

感光性ゾル ゲル材料の フォトリソグラフィ特性と光導波路への応用

Photolithographic Properties of Photosensitive Sol-Gel Materials and Their Application to Optical Waveguides

玉木研太郎 宇高友広 高瀬英明 江利山祐一 宇加地孝志
Kentarou Tamaki Tomohiro Utaka Hideaki Takase Yuuichi Eriyama Takashi Ukachi

Novel photosensitive sol-gel materials, which are comprised of siloxane oligomers and a photo acid generator (PAG), have been developed. The spectroscopic studies led to the observation that sol-gel reaction was affected by a balance of between PAG and amine content added as catalysts. Additionally, the balance strongly influenced the line pattern profile formed with exposure, which indicated that the photolithographic properties changed from negative to positive tone with the amine content. An optical channel waveguide based on sol-gel materials was fabricated through photolithographic processing and showed low propagation losses that were 0.3dB/cm and 0.6dB/cm at 1.31 μ m and 1.55 μ m, respectively, in addition to excellent long-term reliability.

1 緒言

光通信ネットワークの家庭への普及には、光学特性が良好で安価な光導波路の開発が必須とされている。現行の石英光導波路は、化学気相堆積法(CVD)や火炎堆積法(FHD)を用いた高温での石英膜の形成とレジストを併用した長時間の反応性イオンエッチング(RIE)で微細加工するため、生産性が低くかつ高価であるという問題があった¹⁾。

これに対し、近年、近赤外領域において透明性の高い有機ポリマー材料や金属アルコキシドを出発原料とするゾルゲル材料を用いて、CVDやFHDを用いない光導波路の製造が検討されている²⁾。しかしながら、これらの材料は光導波路の加工にRIE技術を必要とするため生産性が低いという課題を有していた³⁻⁵⁾。

ゾルゲル法は金属アルコキシドを出発原料とするセラミックスの低温合成法として知られ、分子レベルでの組成制御が容易という特徴をもつ⁶⁾。このことから、無機ネットワー

ク中に分子レベルで有機官能基を導入した有機/無機ハイブリッド材料が従来から光学や電子分野へ応用されてきた。そのような有機/無機ハイブリッド材料の中で、感光成分をゾルゲル材料に導入することで光加工性を付与した材料に関する研究が近年注目されており、無機材料としての優れた耐熱性や透明性とレジストやRIEを用いない直接光微細加工の可能性から特に光導波路材料としての応用が期待されている。

本論文では、新規に開発した感光性ゾルゲル材料の反応機構、特に光酸発生剤(PAG)とアミン化合物の量比とフォトリソグラフィ性について検討し、本材料を用いて作製した光導波路の特性について評価した結果を報告する。

2 実験

2.1 材料

感光性ゾルゲル材料は有機官能基を含んだシロキサ

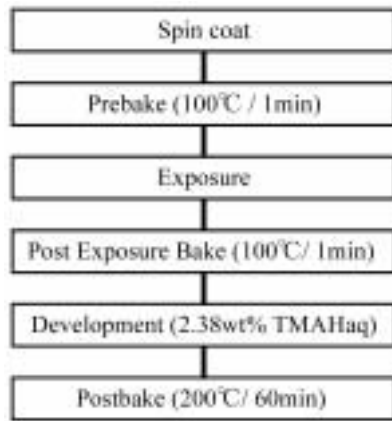


Fig. 1 Sample preparation procedure for photolithographic property.

ンオリゴマーに0.1wt%のPAG、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルから調製した。また、フォトリソグラフィ特性の検討においては酸捕捉剤として、アミン化合物を添加調製した。シロキサンオリゴマーはアルキルまたはアリールアルコキシシランの加水分解および縮合を経て合成した⁷⁾。

光導波路の作製に用いた感光性ゾルゲル材料としては、JSRオプスターPJ5007とPJ5010をそれぞれコア材料、クラッド材料として用いた。材料の屈折率はシロキサンオリゴマー中の有機置換基の種類、組成により調整し、コア材料(PJ5007)の屈折率はクラッド材料より0.4%高い1.469になるように設計した。

2.2 ゾルゲル反応の分析

図1に示した各プロセス後のゾルゲル反応の進行はBio-Rad社製FTS-6000FT-IRを用い、シリコンウェハ上に2 μ mの膜厚に製膜した試料のIR透過スペクトルを測定することにより行った。

2.3 フォトリソグラフィ特性

フォトリソグラフィ特性は、半導体加工用のフォトレジストで通常行われる図1のような加工工程を経て、得られたコアラインのパターン形状とライン幅の評価を電子顕微鏡(SEM)観察することにより行った。試験片の作製手順は、まず、シリコンウェハにスピコート法により10 μ m厚に成膜し、100 $^{\circ}$ Cで1分間プレベイク、その後ライン/スペース=10/30 μ mのフォトマスクを介し365nmのUV光にて100mJ/cm²の光量で露光した。照射後、その試験片を100 $^{\circ}$ Cで1分間ベイクし、2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド(TMAH)水溶液で現像した。さらに、200 $^{\circ}$ Cで60分間ベイクし、得られたラインパターン及びライン/スペース幅をSEMにて観察した。

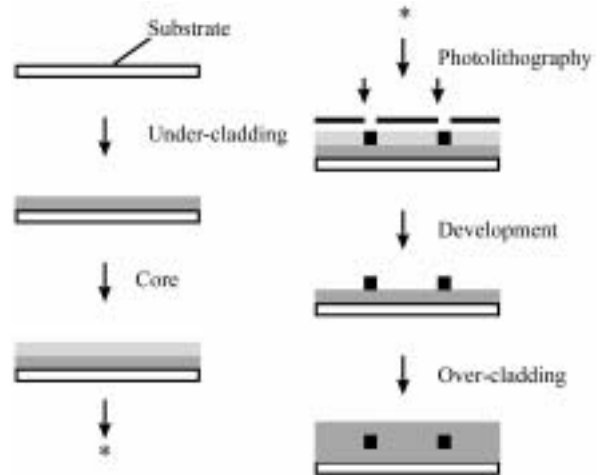


Fig. 2 Schematic diagram of fabrication process for optical channel waveguides.

2.4 光導波路の作製

チャンネル型直線光導波路はPJ5007とPJ5010を用いて図2に示す方法にて作製した。アンダークラッド層はPJ5010を用いシリコンウェハにスピコート法により成膜し、120 $^{\circ}$ Cで10分間プレベイクし、溶剤を乾燥させた。そのサンプルは、500mJ/cm²のUV光にて露光し、200 $^{\circ}$ Cで60分間焼成した。PJ5007はアンダークラッド層の上にスピコート、プレベイク後、前述したフォトマスクを介して露光した。100 $^{\circ}$ Cで1分間の露光後ベイク(PEB)を行い、前述のTMAH水溶液にて現像し、200 $^{\circ}$ Cで60分間焼成した。最後にアンダークラッドを作製した同じ工程でPJ5010を用いてオーバークラッドを作製した。

2.5 光導波路特性

作製した光導波路の光学伝送損失はフォースペクトルアナライザーを用いて近赤外領域の光強度を測定することにより行った。光情報通信帯域の1.31 μ mと1.55 μ mについては、カットバック法により各波長での伝送損失の測定を行った。

光導波路の長期信頼性はコア材料とクラッド材料其々の塗膜を85/85%RHの環境下に保管し、プリズムカプラー(METRICON Model 2010)を用いて各時間での室温での屈折率を測定した。

3 結果と考察

3.1 ゾルゲル反応メカニズム

PAGの含有量が0.1wt%の酸捕捉剤のアミン化合物を添加しない試料では、アルコキシ基の加水分解によって発生したシラノール(Si-OH)に帰属される3,300cm⁻¹付近で

ブロードなピークがIRスペクトルで検出された。このピークは100 でプレバイクした後も同強度で観測された(図3(a))。このピークの強度は露光工程およびPEB工程を行った後には顕著に減少し、それに伴い1,100cm⁻¹付近のシロキサン構造(Si-O-Si)に帰属されるピークが新たに出現することから、シラノール基の縮合が露光によって発生した酸によって促進されたことを示す(図3(b))。一方、未露光部分ではPEB工程の後でもシラノールピークの減少が見られない。この結果から、露光工程なしではシラノール基の縮合反応が起きていないことが確認できた(図3(c))。

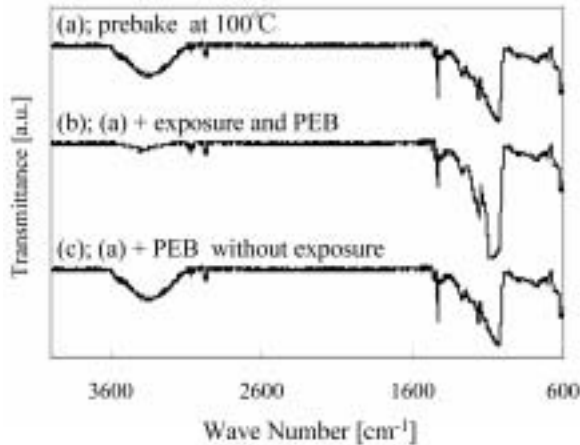


Fig. 3 IR spectra of the sol-gel material with 0.1 wt% PAG.

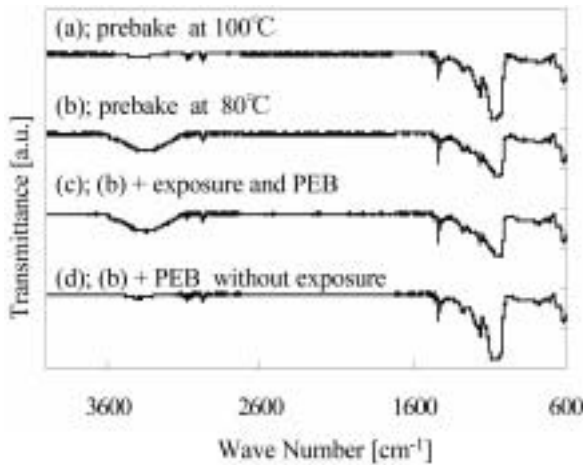


Fig. 4 IR spectra of the sol-gel material with 0.1 wt% PAG and 0.025 wt% amine.

この試料にアミン化合物を添加した場合、100 でプレバイクを行うとシラノールピークは減少し、縮合が進行することを示すが、プレバイクを80 まで下げると縮合が抑えられている結果となっている(図4(a, b))。以上の結果からシラノール基は高い温度でアミン触媒の存在下で縮合反応が進行することが明らかになった。一方、この試料を80 でプレバイクし露光工程、PEB工程後のIRスペクトルを比較すると、シラノール吸収強度は同一であった。露光によって発生した酸が塗膜内に存在するアミン化合物と中和反応を起こした為、シラノールの縮合が抑制した結果と考えられる(図4(c))。さらに、露光なしで100 のバイクを行った場合、シラノールピーク強度は減少し、縮合反応が進行することを示した(図4(d))。以上から、試料中のシロキサンオリゴマーは図5に示すように、酸性及び塩基性触媒いずれもポリシロキサンネットワークを形成することが明らかになった。アミン存在下のシラノールの縮合は酸に比べより高温で進行した結果より、本材料におけるシラノールの縮合反応に関するの酸の触媒効率率はアミンより高いと考えられる。添加したアミン化合物は、酸捕捉剤として機能するだけでなく単独では硬化触媒としても作用していることを示した。

3.2 フォトリソグラフィ特性

多くの化学増幅型レジストはパターン形状をコントロールするためにアミン化合物のような酸の捕捉剤を添加することが知られている。このアミン化合物の添加は、PAGから発生した酸の露光部から未露光部への拡散を阻止する事でパターン形状を制御する重要な役割を演じている。表1

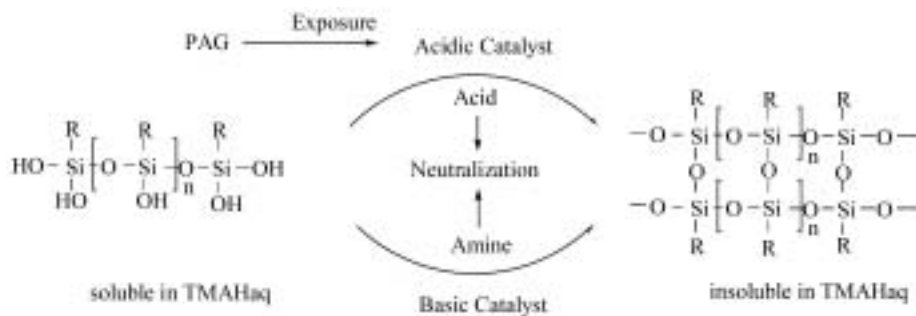


Fig. 5 Reaction mechanism of photosensitive sol-gel materials.

Table 1 Photolithography type of sol-gel materials containing different amount of amine.

Amine/wt%	Type of photolithography	Exposed area	Unexposed area
0 ~ 0.015	negative tone	insoluble	soluble
0.020	-	soluble	soluble
0.025 ~ 0.030	positive tone	soluble	insoluble

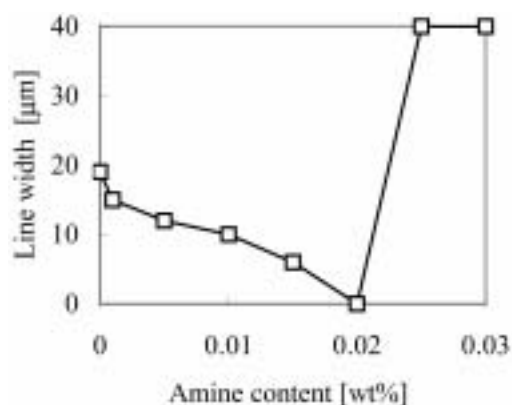


Fig. 6 Relationship between line width and amine content for the sol-gel materials with 0.1 wt% PAG at the exposure dose of 100 mJ/cm².

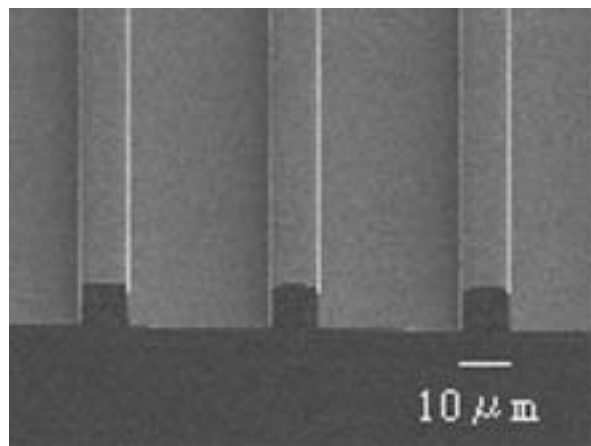


Fig. 7 Cross sectional SEM image of line pattern profile using negative type sol-gel materials with 0.01 wt% amine.

に、本感光性ゾルゲル材料に添加したアミン化合物の量とフォトリソグラフィ特性との関係を示す。アミン化合物を0.015wt%まで添加したとき、露光部は発生した酸によってシロキサンオリゴマーの縮合が進行し、TMAH水溶液に対して不溶であった。一方、未露光部は縮合が不充分的なため、TMAH水溶液に溶解した。その結果、このアミン化合物の添加領域では、ネガ型フォトリソグラフィ特性を示した。一方、アミン化合物を0.02wt%添加したときは、露光部と未露光部のどちらの領域でもTMAH水溶液に対し

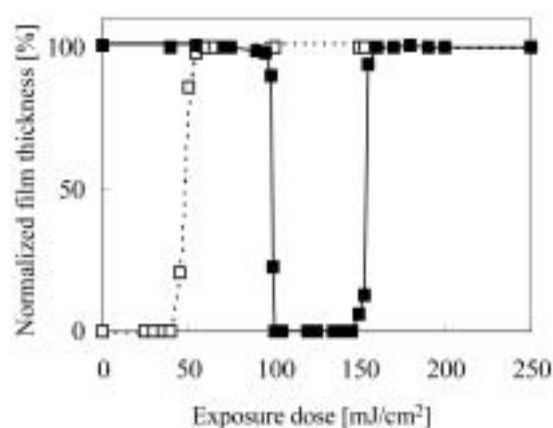


Fig. 8 Sensitivity curves for the sol-gel materials without amine (□) and with 0.025 wt% amine (■).

て可溶であるが、0.025wt%まで添加すると、露光部はTMAH水溶液に溶解、未露光部はTMAH水溶液に対して不溶となり、ポジ型フォトリソグラフィ特性を示した。これは、未露光部では光照射を行わなくてもアミンの触媒作用によりシロキサンオリゴマーの縮合が進行し、露光部ではPAGから発生した酸はアミン化合物との中和反応に消費され、シロキサンオリゴマーの縮合を行う量に達しなかったためと考えられる。図6に添加したアミン化合物とライン幅の関係を示す。ライン幅はアミン化合物の添加量増加につれて細くなる。0.01wt%のアミン化合物を添加したときに得られたライン形状を図7に示す。0.02wt%のアミン化合物を添加したときは露光部、未露光部とも完全にTMAH水溶液に溶解した。0.02wt%以上のアミン化合物を添加した場合、未露光部(30μmのスペース)においても塗膜はTMAHに溶解しない。以上の結果から、本材料はアミン化合物の添加量を制御するだけでフォトリソグラフィタイプをネガ・ポジと変化させる注目すべき特性を有することがわかった。露光量が感光性材料のライン形状を変化させることはよく知られている現象である。図8にアミン化合物が0%と0.025%における感光性ゾルゲル材料の感度曲線を縦軸に規格化した現像後の膜厚、横軸を露光量でプロットした結果を示す。図中の点線ラインに示すようにアミン化合物を含まない場合、55mJ/cm²以上の露光量で塗膜

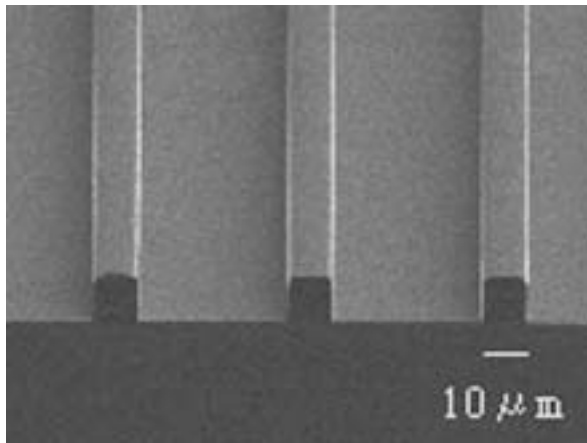


Fig. 9 Cross sectional SEM image of line pattern profile of the positive type sol-gel materials with 0.025 wt% amine.

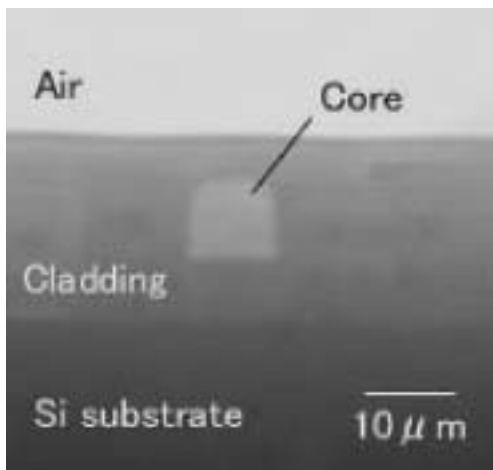


Fig. 10 Microscopic photograph of cross section of channel waveguide fabricated with PJ5007/PJ5010.

は硬化しネガ型の挙動を示した。一方、図中の実線ラインに示す0.025wt%のアミン化合物を含む材料は100mJ/cm²未満では発生した酸による触媒作用が優先の為、ネガ型挙動を示すが、100~150mJ/cm²の範囲で膜厚0%、すなわちポジ型フォトリソグラフィ特性を示した。この組成では100~150mJ/cm²の範囲で、酸と塩基が現像特性に関して中和されていると理解される。さらに、150mJ/cm²以上の露光を行うとアミン化合物の触媒作用より酸の作用が優勢となり、酸触媒によるシラノールの硬化反応が進行したと理解される。アミン化合物を0.025wt%添加した試料の感度曲線は、TMAH水溶液に対して高い可溶/不溶のコントラストを示すポジ型フォトリソグラフィ特性を有し、図9に示す光導波路として良好なライン形状を得た。

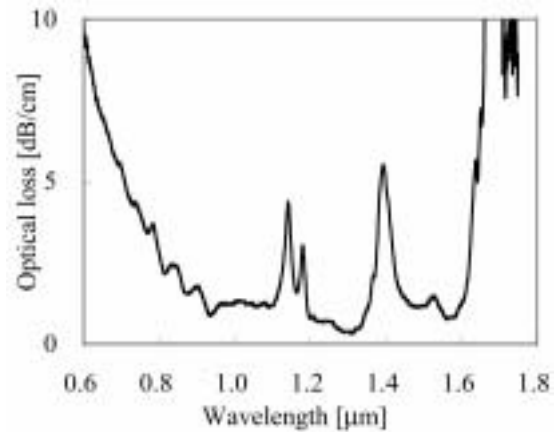


Fig. 11 Loss spectrum of the optical channel waveguide fabricated with PJ5007/PJ5010.

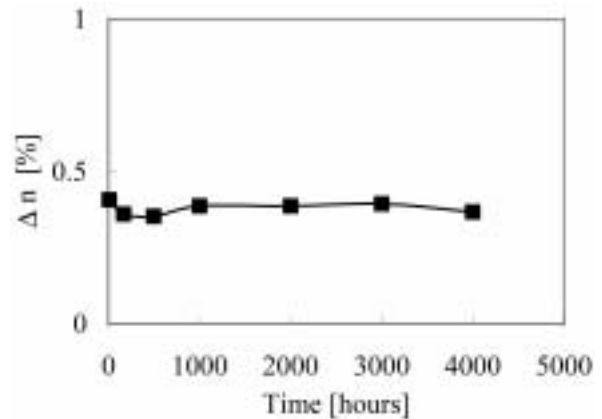


Fig. 12 Δn change in refractive indices of PJ5007/PJ5010.

3.3 光導波路の作製

PJ5007とPJ5010を用いて作製したチャンネル型光導波路(コア径10 μ m \times 10 μ m)の断面光学写真を図10に示す。図においてはクラッド層中にコア層が埋め込まれている状態が示されている。

3.4 光導波路特性

図11に光導波路1cm当たりの光学損失スペクトルを示す。スペクトル中の波長1.13、1.17、および1.64 μ mの吸収はC-H伸縮振動の倍音であり、また1.39 μ mの吸収はC-H結合の倍音とO-H結合の変角振動の結合音として帰属される。光通信で使われる1.31および1.55 μ mの波長領域では吸収が比較的低いことがわかる。両波長における材料の伝送損失を光導波路のコアと光ファイバーの接続損失を分離して評価するカットバック法を用いて評価した結果、波長1.31 μ mでは0.3dB/cm、波長1.55 μ mでは0.6dB/cmの値を得た。また、光導波路材料としての光学特

性で重要な特性の一つである偏波依存性は0.1dB/cm以下と極めて良好である結果を得た。一方、材料としての長期信頼性を高温高湿条件(85℃/温度85%/湿度)で評価した結果を図12に示す。図中、縦軸はコア材料/クラッド材料の比屈折率差の変化、横軸に保管時間をプロットした結果であり、比屈折率は、4,000時間の試験後においてもほとんど変化なく、高い信頼性をもつことを示した。

4 結論

シロキサンオリゴマーと光酸発生剤を含む新しい感光性ゾルゲル材料を開発した。架橋ゲルを形成するシラノールの縮合は、光酸発生剤から発生する酸と添加したアミン化合物の量比によって制御できることを検証した。この結果に基づきネガ型とポジ型フォトリソグラフィ特性をアミン化合物の添加量を制御するだけで設計ができることを明らかにした。本材料を用いて実際にチャンネル型光導波路を全湿式プロセスで作製し、本導波路が実用光通信波長の1.31 μ mと1.55 μ mでそれぞれ0.3dB/cm、0.6dB/cmと低い伝送損失と低い偏波依存性を示すことを確認した。また、長期の高温湿熱試験により信頼性が高いことを明らかにした。以上から、本感光性ゾルゲル材料は光導波路材料として光学特性のみならず製造工程を簡略化できる生産性の高い材料として有用であることを明らかにした。

発表誌

J. Photopolym. Sci. Technol., **15**, 103-108 (2002)

本論文は2003年Photopolymer Science and Technology Award “The Best Paper Award of The Year”を受賞しました。

参考文献

- 1) L. A. Hornak, “*Polymer for Lightwave and Integrated Optics :Technology and Applications*”, Marcel Dekker Inc. (1992).
- 2) T. Matsuura, S. Ando, S. Matsui, S. Sasaki and F. Yamamoto, *Electron. Lett.*, **27**, 2107 (1993).
- 3) M. Sakata, T. Ito, M. Kosuge and Y. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **5**, 181 (1992).
- 4) K. Suzuki, M. Yamashita, N. Kawakami and A. Nakaue, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 6517 (1996).
- 5) N. Yamada, I. Yoshinaga and S. Katayama, *J. Appl. Phys.*, **85**, 2423 (1999).
- 6) J. Brinker and G. W. Scherer, “*SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*” Academic Press, Inc. (1990).
- 7) 特開平13 288364 .