

非晶質 GeS₂ 薄膜でのフォトドーピング効果を利用したマイクロ光学系製作のためのマイクロ加工/観察装置の開発

金井 美一^{*1} 村上 佳久^{*1} 外館 史善^{*2} 飯島 崇弘^{*2} 若木 守明^{*3}

Development of Micro-fabrication / Micro-observation System for the Fabrication of Micro-optical Systems using Photodoping Phenomenon in GeS₂ Amorphous Films

by

Yoshikazu KANAI^{*1}, Yoshihisa MURAKAMI^{*1}, Fumiyoshi SOTODATE^{*2}, Takahiro IIJIMA^{*2} and Moriaki WAKAKI^{*3}

(Received on Sep. 27, 2010 and accepted on Jan. 12, 2011)

Abstract

Photodoping phenomenon of Ag is one of the light induced phenomena in GeS₂ amorphous chalcogenide films. It is a potential process to fabricate photonic structure such as wave guides and micro-optics, but its fabrication method is still under research. A dual functional laser scanning system, integrating micro-fabrication and micro-scope systems, was developed for this application. The optical system is optimally designed for applications at two wavelengths of UV (He-Cd laser; 325.0nm) and VIS (He-Ne laser; 632.8nm). An UV laser, effective for photodoping phenomenon, is used to manipulate doping patterns, and a VIS laser, not influential upon the material, is used to observe the fabricated patterns. In-situ nano scale manipulation and observation processes are possible under same setup in one system. Photonic structures with arbitrary fine doped patterns could be fabricated. As a typical photonic pattern, diffraction gratings of Ag/ GeS₂ were fabricated and optical performances were evaluated. It can be expected that these results give the feasibility of forming micro-optical systems for the light propagating through the doped layer in the Ag/ GeS₂ material system. This system will open new device fabrication and help to advance the research of nanostructures and photonic crystals.

Keywords: Photodoping, Nano-structure, Laser microfabrication, Laser microscope, GeS₂ amorphous film

1. 緒言

カルコゲナイドガラスが示す光誘起現象として、光黒化(Photo darkning), 光漂白(Photo bleaching), 光重合(Photo polymerization), 光添加(Photo doping)等が良く知られている¹⁻⁸⁾。本研究では、この中の光添加(フォトドーピング)現象を対象とした。フォトドーピング現象は、カルコゲナイドガラス(As₂S₃, GeS₂, GeSe₂等)と金属(Ag, Cu等)の2層膜に光を照射することにより生じる。カルコゲナイドガラスはその非晶質中に金属が拡散することによって、その光学的、電気的、化学的、そして機械的性質が著しく変化する。Ag/a-GeS₂ 2層構造のフォトドーピング現象に関する機構は詳細に研究されてきている^{9,10)}。フォトドーピング現象を利用した光メモリーや光リソグラフィ等、様々な応用が提案されてきているが、微細加

工手法とその応用に関しては研究されていない。

ドーピング現象は多くの場合、計測中にも進行してしまうため、そのドーピング状態を観察する計測手法もまた注意を払う必要がある。さらに、要求される形状精度と品質を達成するための製造プロセスの一助として、その場観察が大いに期待されている。将来の実用的な応用のためには、製作手法と観察手法の両方を確立することが次の重要な課題となっている。パターン形成の一般的な製作手法の一つはマスク転写法であり、ホログラフィック法もまた最近の有力な製作手法である^{11,12)}。しかし、それらは多種多様なパターンの作製に対応できるような柔軟性に欠けている。

本研究では、一度のセットアップで任意のドーピングパターン製造とドーピングパターン観察を可能とする複合レーザー走査微細加工/観察装置を提案した。フォトニック結晶やナノ構造材料等様々な種類の光学素子を研究するために開発した独自の共焦点レーザー走査顕微鏡を応用/改良して、ドーピング加工が可能な複合型レーザー

*1 理工学研究科総合理工学専攻博士課程

*2 工学研究科光工学専攻修士課程

*3 工学部光・画像工学科教授

走査マイクロ加工/マイクロ観察装置の開発を目指した。光学系は紫外光 UV (He-Cd レーザー; 325.0nm) と可視光 VIS (He-Ne レーザー; 632.8nm) 2つの波長において収差の小さい結像性能を有している¹³⁻¹⁶。紫外レーザー光をフォトリソグラフィ加工に使用し、可視レーザー光をドーピングパターンの観察に使用する。

この複合レーザー走査微細加工/観察装置を使用して、各種ドーピングパターンの作製を試みるとともに、レーザー照射条件の最適化を探索した。それらに基づき、代表的な光学素子として回折格子をその場観察しながら製作し、その光学特性を評価した。

2. フォトリソグラフィ

As₂S₃, As₂Se₃, GeS₂およびGeSe₂等のカルコゲナイドガラス薄膜上に積層したAgやCuなどの金属層に光を照射すると、Fig.1に示すように金属がカルコゲナイドガラス層の内部に異常拡散する。ドーピングに必要な光のフォトンエネルギーはカルコゲナイドガラスの光学バンドギャップより大きい必要がある。この金属の異常拡散はフォトリソグラフィと呼ばれる。ドーピングの特徴は拡散領域中での均一密度分布と幾つかの異なる拡散段階をもつことにある。光メモリーやフォトリソグラフィ等様々な応用が提案されてきたが、ドーピング機構の解明と製造方法の開発が不十分のため僅かな実現例にとどまっている¹⁷⁻¹⁹。

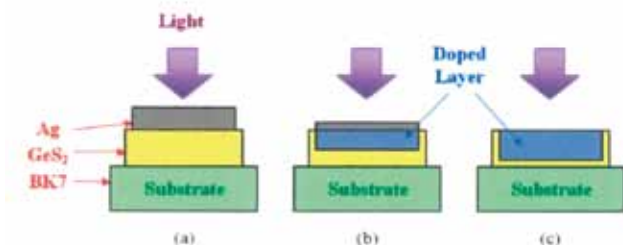


Fig. 1. Schematic diagram to illustrate the photodoping process. When a metal layer of Ag deposited on the GeSe₂ amorphous chalcogenide film (a) is illuminated by light (b), the metal diffuses abnormally into the amorphous chalcogenide layer (c).

3. 装置構成

開発した複合レーザー走査微細加工/観察装置は、紫外光と可視光のレーザー光源、光学系、スキャナー、ピエゾステージ、検出器、電気系、コンピュータ、そして制御ソフトで構成される。装置の光学系全体の構成を Fig.2に示し、仕様を Table1に示す。光学的空間分解能は走査領域 50x50um において、加工時 207nm、観察時 306nm である。

He-Cd レーザー (波長 325.0nm, 紫外光) と He-Ne (波長 632.8nm, 可視光) は、それぞれ加工用および観察用

光源として使用される。He-Cd レーザーおよび He-Ne レーザーからの出力は、それぞれ 8mW と 7mW であり、ビーム径はどちらも 1mm である。レーザー光は 2つのガルバノ走査鏡で走査され、走査鏡上の像は 2組のリレーレンズを用いて対物レンズの入射瞳上に結像される。この装置に最適化した対物レンズ (NA0.95, 焦点距離 2.5 mm) を専用に設計/製作して使用した。観察時は試料からの反射光をスリット後方に配置した光電子増倍管で検出し、その出力信号は増幅回路を経由してデータ取得ユニットに接続される。

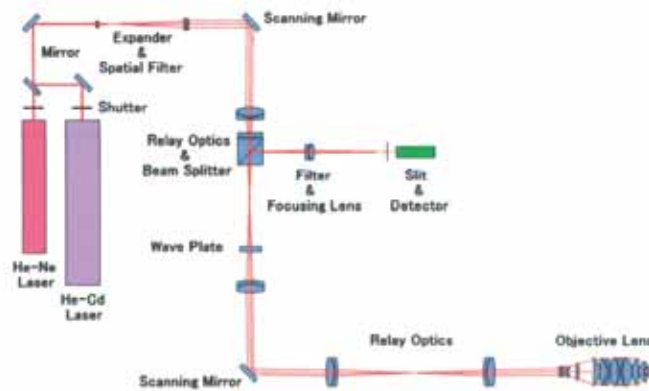


Fig. 2. Optical configuration of the developed dual laser scanning micro-fabrication / micro-scope system. It consists of UV / VIS laser sources, an optical system, galvano scanners, a piezo stage, a detector unit, a control / data acquisition unit, a PC and software. A He-Cd laser and A He-Ne laser are used for processing and observation, respectively.

Table 1. Specification to be attained by the developed dual laser scanning system.

Optical specification of the system		
	Processing	Monitoring
Wavelength	UV 325.0nm (He-Cd Laser)	VIS 632.8nm (He-Ne Laser)
Scanning area	50um x 50um	50um x 50um
Beam spot size	207nm dia.	-
Spatial resolution	-	306nm

4. 実験

4.1 実験手順

ドーピング実験に適した試料として、GeS₂カルコゲナイド薄膜の上に Ag 薄膜を積層させた基板を用意した。紫外レーザー光を走査して試料に照射し、サブミクロンサイズの微細な任意パターンのドーピング領域を生成し、その状態を可視レーザー光を走査して詳細にその場観察した。Fig.3にその過程を示す。その後、製作した素子の光学性能を評価した。

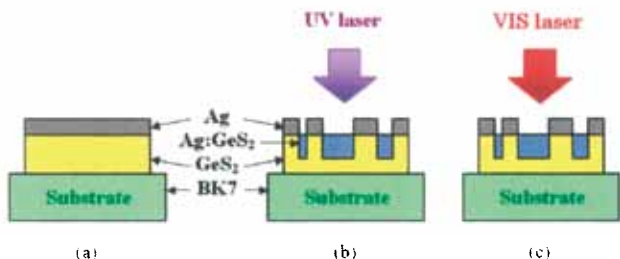


Fig. 3. Schematic diagram to illustrate the photo-doping process by UV laser (b) and the monitoring process by VIS laser (c). Initial state of the photodoping system used in this experiment is shown at (a).

所望のパターンを描くには2種類の走査モードがある。Fig. 4に示すように、1つはドーピング加工に適したベクトル走査モードであり、もう1つは観察に適したラスタ走査モードである。ドーピングされた線は点描画の重ね合わせで形成される。

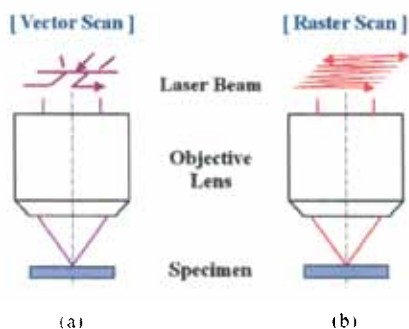


Fig. 4. Schematic diagram of two types of scanning mode using the developed dual laser scanning system. (a) vector scan mode for manipulation and (b) raster scan mode for observation.

4.2 試料準備

BK7 ガラス基板の上に GeS_2 を成膜速度 $1\sim 2\text{nm/sec}$ にて 200nm の膜厚に蒸着した。そしてその上にフォトドーピング用の Ag を成膜速度 0.1nm/sec にて 70nm の膜厚に蒸着した。安定したバルクガラス構造に近づけた薄膜とするために、 GeS_2 薄膜を基板に蒸着した後に、 Ar ガス雰囲気中において 160°C の温度で2時間熱処理した。熱処理の後に、遮光環境下において GeS_2 膜の上に Ag 膜を蒸着した^{20,21)}。

4.3 各種ドーピングパターンの加工と観察

開発した複合レーザー走査微細加工/観察装置を用いて、数種類のドーピングパターンを作製してその場観察した。紫外レーザー光によるドーピング加工モードを用いて、例として「光」という文字、導波路に応用可能な屈曲線、および回折格子を作製した。これらのパターンを可視レーザー光による計測モードを用いてその場観察した。作製して観察したパターンを Fig. 5 に示す。

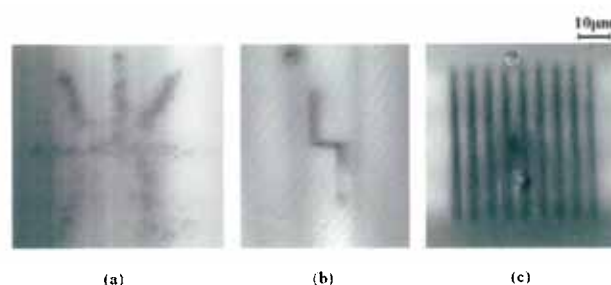


Fig. 5. Fabricated and observed images of photo-doped samples in $\text{Ag}:\text{GeS}_2$ amorphous thin films. Chinese character “light” (a), bended waveguide (b) and diffraction grating (c) were written by the He-Cd laser and the images were read by the He-Ne laser.

4.4 回折格子の作製と光学性能評価

本手法による光学素子の製作可能性を評価するために、代表的な光学素子として良く知られた微小回折格子を試作した。Fig. 6に示すように、それぞれ異なる溝本数(83, 186 および 392 本/mm)を持つ3種類の回折格子を作製してその場観察した。紫外レーザー光の照射時間とドーピング線幅の関係を調べるために、また格子間隔に応じた線幅とするために、溝本数毎に異なる条件を設定した。照射時間は、それぞれ1点あたり1.0, 0.5, 0.2秒とした。これらのライン描画速度は1.0, 2.0, 5.2 $\mu\text{m/s}$ となる。フォトドーピングによる屈折率の変調度合いを確認するため、ヘリウムネオンレーザーを用いた評価実験をおこなった。レーザー光を $30\mu\text{m}$ のビーム径に集光して微小な回折格子領域を照射した。Fig. 7に示す回折パターンが観察され、各回折次数が明瞭に認識された。各回折格子の溝幅、回折角、および回折効率の測定結果を Table 2 に示す。

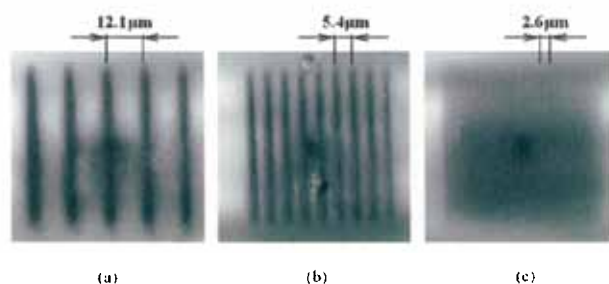


Fig. 6. Fabricated micro gratings. Gratings with 83 lines per mm (line pitch: $12.11\ \mu\text{m}$) (a), 186 lines per mm (line pitch: $5.38\ \mu\text{m}$) (b) and 392 lines per mm (line pitch: $2.55\ \mu\text{m}$) (c) observed by the system are shown.

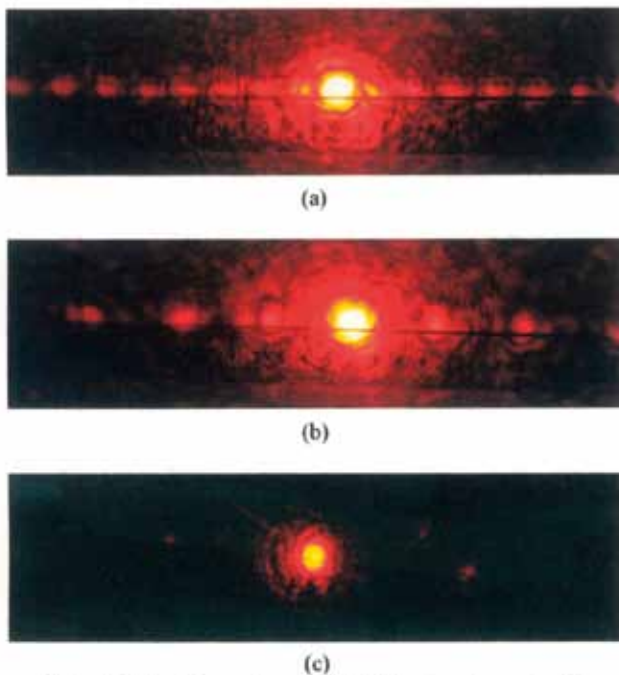


Fig.7. Diffraction patterns of He-Ne laser beam by the fabricated micro gratings with the lattice constants of 12.11 μm (a), 5.38 μm (b) and 2.55 μm (c).

Table 2. Observed groove widths, diffraction angles, diffraction efficiencies at the first order for each grating.

Line pitch	Linewidth	Diffraction angle	Diffraction efficiency
[μm]	[μm]	[deg.]	[%]
12.1	3.4	3.2	0.61
5.4	2.3	6.8	0.66
2.6	1.3	15.4	0.12

5. 考察

5.1 フォトドーピング加工とその場観察

Fig.5(a)に示す「光」という文字の加工結果は、要求される任意の形状を作製する能力を実証している。Fig.5(b)に示す明瞭な微細屈曲線のドーピング結果は、光導波路形成に応用可能な精密微細パターンの作製能力を実証している。作製した回折格子により発生した回折パターンは、フォトドーピングによって作製された光学素子の光学性能を実証している。これら3つの実験結果から、レーザー走査フォトドーピングによるマイクロ光学素子製作の実現可能性と、同時にまた、その場観察が可能なが実証された。

5.2 回折格子の光学特性

Fig.7に示すように回折格子からの回折パターンが観察され、各回折次数が明瞭に識別できた。回折角は格子間隔に依存し、その関係は、式(1)で表わされる。

$$m\lambda = d(\sin \alpha \pm \sin \beta) \quad (1)$$

ここで、 m は回折次数、 λ は波長、 d は格子間隔、 α は入射角、 β は回折角である。この式を用いて、その場観察によって寸法測定した格子間隔から回折角を計算すると、3種類の格子間隔 12.1, 5.4, および 2.6μm に対して、それぞれ 3.0, 6.8 および 14.4 度となり、実験で得られた各回折角度に対応する値となっている。この結果からフォトドーピング法によって作製したマイクロフォトニック素子の光学的機能が検証された。

回折効率には多くの要因が関係している。作製した回折格子構造の場合、回折効率は式(2)で近似される。

$$\eta_m = \left| \frac{1}{d} \int_0^d \exp\{j\Phi(x)\} \exp\left(-j \frac{2\pi mx}{d}\right) dx \right|^2 \quad (2)$$

ここで、 η は回折効率、 d は格子間隔、 Φ は位相シフト関数、 m は回折次数である。位相シフト関数は、回折格子の形状に依存する。作製した回折格子は屈折率変調によって構成されているため、単純なバイナリ素子と仮定した。この形状の場合、格子の溝深さが回折効率に影響する1つの大きな要因となっていて、作製した回折格子は、屈折率差により生じる光路差が溝深さに対応する。本実験では従来からフォトドーピング実験で実績のある膜厚条件を用いた。以前の実験で分光エリプソメトリー法による膜厚測定により、Ag 膜厚 20nm の条件においてドープ深さ 55nm という結果が得られている。また干渉法による屈折率測定により、ドープ領域の屈折率 3.5、非ドープ領域の屈折率 2.8 が得られている。ドープ深さが Ag 膜厚に比例すると仮定すると 193nm と推定され、屈折率を適用して計算される光路差は 135nm となり、最大効率が得られる条件に比較して短い値となっている。また各回折角の周囲には強い散乱光が見られる。これは試料表面および境界面の粗さと欠陥により生じたものと考えられ、回折効率減少の一因となっている。これらの条件から回折効率を計算して見積ると 1% 以下となり、実験値とオーダーレベルで一致する。今後ドープ層の深さを測定して検証することが必要である。本実験により、フォトドーピング法で作製したマイクロ回折格子の回折機能が確認され、また回折角度と効率の推定計算値との対応が確認できた。

5.3 回折格子の線幅

加工された線幅は Table2 に示すように、格子間隔 12.11, 5.38 および 2.55μm に対して、それぞれ 3.4, 2.3 および 1.3μm であった。観測された線幅は加工レーザーの集光スポット直径 0.2μm に比較して大きい寸法となっている。また、レーザー光照射時間と線幅の関係は Fig.8 のように得られている。レーザー光の照射時間に応じて線幅が

広くなるという結果から、レーザー光が面内方向に広がっていると推定される。Fig.9に大きなNAで集光された場合のドーピング現象を説明するモデルを提案する。Ag:GeS₂ ドープ層と GeS₂ 非ドーブ層および BK7 基板の屈折率はそれぞれ 3.5, 2.8 および 1.52 であるため、各層の境界面での入射角度が臨界角度を越えると内部全反射を生じる。Agの表面は高い反射率を持っているため、レーザー光は Ag:GeS₂ と GeS₂ との境界面の内側で反射する。さらに Fig.10 に示すように、フォトドーピング過程において Ag が GeS₂ アモルファス層の狭い空隙に入り込み、その境界で部分的に拡散して粗い面を形成する²¹⁾。その結果、入射したレーザー光は光軸と直角方向に屈折と散乱を生じる。上記の現象が組み合わさり、レーザー光は3つの境界面で反射して Ag:GeS₂ ドープ層と GeS₂ 非ドーブ層の中を導波路のように伝播して面内領域に広がり、線幅が拡大したと考えられる。

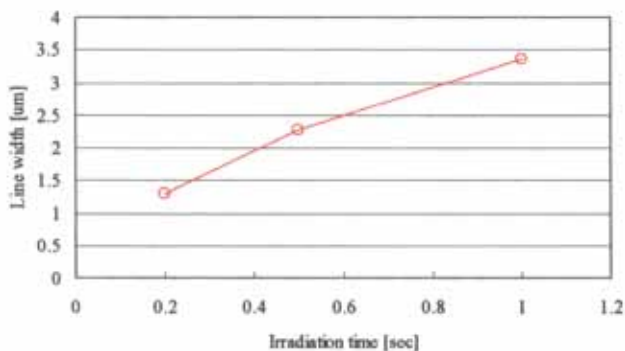


Fig. 8. Observed line width vs laser irradiation time.

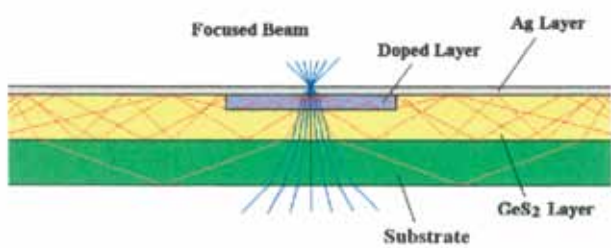


Fig. 9. Simulated light propagation model within the doped layer and GeS₂ layer to explain the enhanced doped width compared with the laser beam spot size. Solid lines show the direct beam from the microscope and broken lines show the scattered light occurred at the interfaces. Laser light reflects among three boundaries and propagates within the doped layer and the GeS₂ layer.

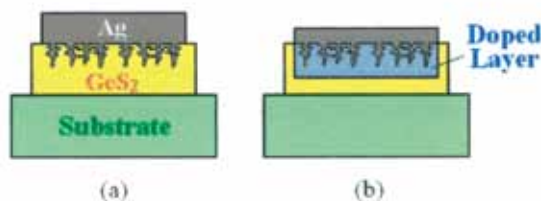


Fig. 10. Schematic diagram to illustrate the diffusion behavior of Ag. At the first stage, Ag dissolves through the narrow void in the GeS₂ amorphous layer and diffuses partially at the boundary between Ag and GeS₂ layers (a). At the end of doping, homogeneous doped layer is formed to the depth depending on the relative thickness of Ag and GeS₂ layer (b).

5.4 今後の研究と課題

レーザー光照射中のドーピング機構を詳細に分析し、レーザー走査微細加工装置を用いたドーピング手法によりマイクロデバイスを製作した。今後の課題は、更に細かい任意の線幅での加工を可能とすることである。改善策として、Ag および GeS₂ 膜厚の最適化と照射時間の最適化そして最適な基板材料の選択によって実現できると見込まれる。特に照射時間に関係したドーピング層の幅と深さに関する機構解明が重要となる。実験と並行して、提案したモデルでの解析計算をおこない検証したい。ドーピング層は非ドーブ層よりも屈折率が高いため、ドーピング手法により形成された構造は光導波路への応用が有望である。今後、任意パターンの光導波路の作製とその光学特性の評価を計画している。

6. 結言

開発した複合レーザー走査微細加工/観察装置を用いて、任意の微細ドーピングパターン加工およびその場観察に初めて成功した。紫外レーザー光を走査して Ag/GeS₂ 薄膜をマイクロ加工し、導波路と回折格子を試作するとともに、可視レーザー光を走査してそのパターンを観察した。試作した回折格子の光学特性を評価し、その機能を検証した。これらの結果は、Ag/GeS₂ 構造のドーブ層内を伝播する光導波路への応用の実現可能性を示している。今後レーザー照射条件とドーピング状態に関する機構解明を進めて、装置の完成度を高めることを検討している。この装置が新しいマイクロ光学素子製作とその場観察の可能性を開き、ナノ構造の研究に役立つものと期待される。

参考文献

- 1) M.T. Kostyshin, E.V. Mikhailovskaya, and P.F. Romanenko: Photographic Sensitivity Effect in Thin Semiconducting Films on Metal Substrates, Sov. Phys. Solid State 8, pp.451-452 (1966).

- 2) A. V. Kolobov and S.R. Elliott: Photodoping of amorphous chalcogenides by metals, *Adv. Phys.* 40.5, pp.625-684 (1991).
- 3) H. Sakuma, I. Shimizu, H. Kokada, and E. Inoue: A New Method for Producing Low-electrical-resistivity Patterns in Insulating Chalcogenide Glasses, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44, pp.1723 (1971).
- 4) J. Dersner and G.B. Stringfellow: Electronic Processes in The Photo-crystallization of Vitreous Selenium, *J. Phys. & Chem Solids* 29, pp.303-311 (1968).
- 5) L. Shimizu, H. Sakuma, H. Kokada, and E. Inoue: The Photo-doping of Metals into Solids for New-type Imaging Systems, *Bull. Chem. So. Jpn.* 44, pp.1173 (1971).
- 6) T. Wagner, M. Frumar, and L. Benes: Photoenhanced Dissolution and Diffusion of Ag in As₂S_x Layers, *J. Non-cryst. Solids* 90, pp.517-520 (1987).
- 7) J.S. Berkes, S.W. Ing. Jr., and W.J. Hillegas: Photodecomposition of Amorphous As₂Se₃ and As₂S₃, *J. Appl. Phys.*, 42, pp.4908-4916 (1971)
- 8) K. Tanaka, M. Kikuchi, and H. Mizuno: Kinetics of photo-induced edge shift in optical transmission of amorphous As₂S₃ film, *Solid State Commun.*, 12, pp.195-198 (1973)
- 9) J. Lee, T. Ogawa, H. Kudo and T. Arai: Volume Expansion and Ag Doping Amounts in the Photodoping Process in Amorphous As₂S₃, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, pp.5865-5869 (1994).
- 10) Y. Murakami, T. Ogawa, M. Wakaki, and S. Kawabata: In-Situ Ellipsometric Observations of Thickness Change in the Layers of Ag/a-As₂S₃ Film System with Progression of Photodoping, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, pp.509-510 (2000).
- 11) H. Ashley, and G. T. Sincerbox: Holographic data storage, *IBM J. Res. Develop.*, Vol.44, No.3, pp.341-368 (2000).
- 12) L.Y. Ju, K.H. Nam, H. Choi, and H.B. Chung: Developing recordable medium with amorphous chalcogenide material for HDDS, *IEICE Technical Report ED2007-95, SDM2007-100*, pp.197-200 (2007).
- 13) P. Davidovits, and A.M.D. Egger: Scanning Laser Microscope for Biological Investigations, *Appl. Opt.* 10, pp.1615-1619 (1971).
- 14) T. Wilson and C.R.J. Sheppard, *Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy*, Academic, London (1984).
- 15) Y. Kanai, Y. Kanzaki, M. Wakaki, and N. Takeyama: Design and development of multi functional confocal laser scanning microscope with UV / VIS laser source, *Proc. SPIE* 58781D-1 (2005).
- 16) Y. Kanai, Y. Kanzaki, and M. Wakaki: Development of multi functional confocal laser scanning microscope with UV/VIS laser source, *Proc. The school of engineering of Tokai university Vol.46 No.2*, pp.23-28 (2006).
- 17) T. Wagner, M. Frumar, and V. Suskova: Photoenhanced dissolution and lateral diffusion of Ag in amorphous As-S layers, *J. Non-cryst. Solids* 128 pp.197-207 (1991)
- 18) I. Shimizu, H. Sakuma, H. Kokado, and E. Inoue: Metal-chalcogenides systems as imaging materials, *Photogr. Soc. Eng.* 16, pp.291-295 (1972).
- 19) A. Yoshikawa, O. Ochi, H. Nagai, and Y. Mizushima: Dry development of Se - Ge inorganic photoresist, *Appl. Phys. Letters*, 36, pp.107-109 (1980).
- 20) Y. Murakami, Y. Sata, and M. Wakaki: Research of Ag photodoping phenomenon in GeS₂ chalcogenide glass film, *Proc. The school of engineering of Tokai university Vol.48, No.1*, pp.33-40 (2008).
- 21) Y. Murakami, M. Wakaki, and S. Kawabata: In-situ observation of photodoping phenomena in chalcogenide glass by spectroscopic ellipsometry, *Physical status solids, (c)* 5, No. 5, pp.1283-1286 (2008).