

集光フェムト秒レーザーによる 透明材料のナノ加工

徳島大学大学院工学研究科エコシステム工学専攻

三澤 弘明

Nano-fabrication of transparent materials by focused- femtosecond laser beam

Hiroaki Misawa

*Department of Ecosystem Engineering, Graduate School of Engineering,
The University of Tokushima*

はじめに

微小空間に急峻に集光されたレーザービームが形成する高光子密度状態においては、放射圧の発生や、多光子吸収を含む様々な非線形光学現象が誘起される。これらの放射圧や非線形光学現象は、ナノ・マイクロメートルサイズの物質の制御や加工に応用できるため、工学分野における新たな技術革新を生み出す重要な技術シーズになるものと考えられる¹⁾。

一方、1990年代に入って目覚ましい発展を遂げたTi:サファイアレーザーなどの固体フェムト秒レーザー技術は、レーザーを専門としない研究者でも安定したフェムト秒レーザーパルスを簡便に利用できる環境を生み出し、これによりフェムト秒の時間分解能をもった超高速分光計測法に関する研究が著しい発展を遂げたことは周知のとおりである。最近では集光フェムト秒レーザーが実現する時間的・空間的

高光子密度特性をナノ・マイクロ加工に積極的に利用する研究も進められている。たとえば、近赤外波長域のフェムト秒レーザーをシリカガラスやポリマーなどの透明材料に集光照射すると、焦点付近に多光子吸収が容易に誘起され、材料表面はもとより、材料内部においても回折限界を超える加工分解能で材料の物理的・化学的性質を変化させることが可能となる。我々は、集光フェムト秒レーザーを様々な透明材料中に照射し、空間選択的な3次元加工に成功している^{2)~9)}。特に透明材料の内部加工においては、材料表面を損傷させることなく材料内部のみを加工することができるため、従来の電子ビームやイオンビームを用いたビーム加工では実現することのできなかった全く新しい加工技術として認識されつつある。

本稿では、これまでに我々が行った集光フェムト秒レーザー照射によるシリカガラス中への局所的な光学損傷の誘起、およびその現象によりガラス材料中に作製した3次元フォトリソグラフィ結晶やマイクロチャンネルについて紹介する。

集光フェムト秒レーザー照射によるシリカガラスへの局所的な光学損傷の誘起

シリカガラス内部に集光フェムト秒レーザー(0.1~0.2 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 程度)を照射すると焦点付近に屈折率変化が生じる。この屈折率変化がシリカガラスのどのような光物理的、または化学的变化によるものかを明らかにするために、機械研磨を行い照射部位を露出させ、その原子間力顕微鏡(AFM)像を測定したところ、照射部位に直径~250 nm程度の微小空洞が形成していることが確認された⁷⁾。現在のところ、この微小空洞形成のダイナミクスを直接実験的に明らかにするデータは得られていない。しかし、異なる2発のフェムト秒レーザーパルス(0~40 ps)の様々な遅延時間を与えて照射し、空洞を形成させるダブルパルス実験を行ったところ、第1パルス照射後~4 ps以上経過すると、第1パルスの影響がほとんど無くなり、微小空洞を形成するためには第2パルスのレーザーパワーを単一パルスによって空洞形成を行うのと同程度に増大させる必要があることを見出した¹⁰⁾。これらの結果は、集光フェムト秒レーザーの照射により多光子吸収やトンネル効果などの非線形光学効果が誘起されて多数のフリーキャリアが極めて短い時間領域で生成し、照射部位にとり残された正電荷を有する核がクーロン爆発を起こす速いプロセスが空洞形成に寄与していることを示していると考えられる。

一方、微小空洞を形成させたシリカガラスの吸収スペクトル、発光スペクトル、ESRスペクトルの各種分光測定を行ったところ、微小空洞部周辺にシリカガラスの酸素空孔欠陥(未緩和)、E'中心、非架橋酸素ラジカル、過酸化ラジカル、など様々な欠陥が生成していることが明らかになった^{3),7)}。さらに、これらの欠陥種はいずれも400°Cで2時間アニーリングすることにより完全に消滅すること、また形成した微小空洞はアニーリングによって元の状態には

戻らないことも明らかにした⁷⁾。

我々はこのようなフェムト秒レーザーの集光照射による屈折率変化を利用し、ある平面に微小空洞を配列し、さらにこれらの平面を光軸方向に積層して後述する3次元フォトニック結晶のほか、3次元光メモリーに応用できることも示した^{2),4),8),9)}。特にRef. 9はScience, 289, 217 (2000)のEditors' Choiceでも紹介され高い評価を得ている。

集光フェムト秒レーザー照射によるシリカガラスを用いたフォトニック結晶の作製

フォトニック結晶とは屈折率が周期的に変調した構造を持つ機能性光材料であり、その周期が光学波長と同程度になると結晶内における光の伝搬が強く制約され、フォトニックバンドギャップ(PBG)と呼ばれる光の伝搬が禁止される周波数帯が出現する。また、フォトニック結晶中に欠陥を導入すると光の局所場が形成され、その欠陥に光を強く閉じ込めることができ、その現象を利用して微小共振器を作製することも可能となる。さらに、この光局所場を連続的に結合させる構造をフォトニック結晶内に作製すれば、光導波路や光集積回路などを構築することも可能になる。このようにフォトニック結晶は、従来のオプトエレクトロニクス技術を遥かに超える革新的なマイクロフォトニクスデバイス開発の糸口を与えるものである。これまでに半導体加工技術を用いて光波領域にPBGを持つ1次元や2次元のフォトニック結晶の作製が報告されている¹¹⁾。最も光を強く閉じ込めることが可能な3次元フォトニック結晶についても半導体加工技術を利用した試みが報告されているが、半導体加工は薄膜形成とエッチングという2次元加工であるため、その作製には本質的な困難が伴うことは容易に予想できる。

大きなPBGを有するフォトニック結晶を作

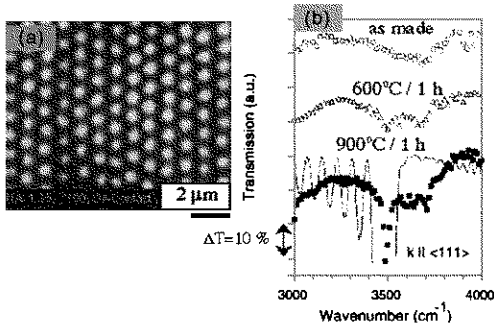


図1 (a): Ge ドープシリカガラス中に作製したフォトニック結晶 (fcc(111))
 (b): Ge ドープシリカガラス中に作製したフォトニック結晶の透過スペクトル

製するためには、屈折率差の大きな周期構造を作製することが必要不可欠であるため、ガラス中に集光フェムト秒レーザーを照射し微小空洞が形成する現象は、フォトニック結晶作製には極めて好都合である。我々はこの微小空洞の形成を利用し、2次元¹²⁾、および3次元フォトニック結晶の作製に成功した¹³⁾。図1はGeを10%ドープしたシリカガラス中に作製したfcc(111)構造を持つフォトニック結晶の光学顕微鏡像である¹³⁾。このfcc構造は、作製に用いたレーザービームの光軸と垂直方向に40 μm×40 μmの広がりを持ち、光軸方向には7層積層している。フェムト秒レーザー照射直後、透過スペクトルを観測するとPBG由来のバンドは観測されないが、900°Cで1時間アニーリングすると3500 cm⁻¹付近にPBG由来のバンドが出現した。

さらに、同様の手法を用いて全方位に対してPBGが開くことがシミュレーションから予測されているダイヤモンド構造を持つフォトニック結晶の作製にも成功した(図2)¹⁴⁾。ダイヤモンド構造を持つフォトニック結晶については半導体微細加工やコロイド溶液などを用いて作製することは極めて困難である。しかし、集光フェムト秒レーザー加工を用いれば簡便に作製できることが示された。また、高屈折ガラスで

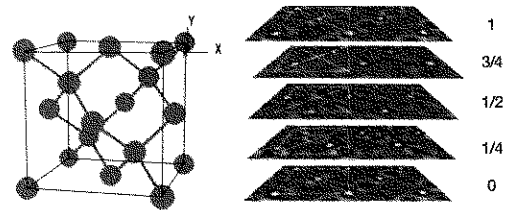


図2 ダイヤモンド構造の模式図(左)とシリカガラス中に作製されたダイヤモンド構造を有する3次元フォトニック結晶(右)

あるテルライトガラスを用いてダイヤモンド構造を有するフォトニック結晶の作製にも成功しており、現在、その光学特性を明らかにする研究を進めている。

シリカガラス、およびサファイアの集光フェムト秒レーザー支援加工

集光フェムト秒レーザービームのスポットが重なるようにシリカガラス中を走査すると、微小空洞の形成を伴う光学損傷によるラインが形成する。このラインを3次的に作製し、ラインの終端をシリカガラスの表面にとどくように加工した後、HFやHF-HNO₃により、ウエットエッチングを行うと、光学損傷を誘起した部位が元のシリカガラスよりも速くエッチングされることを見出した。この現象を用いて直径数μmのマイクロチャンネルを3次的に加工することに成功した¹⁵⁾。

さらに、被加工材料としてサファイアを用いても集光フェムト秒レーザーの照射により焦点付近に屈折率変化を伴う光学損傷が誘起されることを見出した。サファイアの場合、シリカガラスとは異なりレーザー照射によって微小空洞が形成することは認められなかったが、光学損傷部位はアルゴンプラズマによるドライエッチングや、シリカガラスと同様、HF溶液によるウエットエッチングを受けやすいこと、さらにウエットエッチングの選択比が極めて高いことも明らかにした。10%フッ酸を用いたウエツ

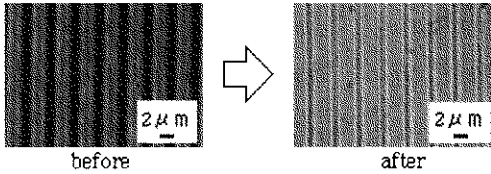


図3 集光フェムト秒レーザーによりサファイア中に形成した光学損傷 (before), 10%HF 処理によりサファイア中に形成した3次元マイクロチャンネル (after)

トエッチングによりシリカガラスの場合と同様、サファイア内部にも光学損傷部位を選択的にエッチングすることが可能であり、図3に示すマイクロチャンネル（直径～500 nm）を形成させることに成功した¹⁶⁾。サファイアのように硬質な透明材料の内部に500 nm程度の直径のマイクロチャンネルを3次元的に加工する方法論は他にはなく、本手法は最近注目されているマイクロマシン技術を用いてチップ上にマイクロチャンネルを作製し、微小化学工場を作製するという“Lab-on-a-chip”作製技術においても極めて重要な要素技術になるものと考えられる。

おわりに

フェムト秒レーザー加工技術は加工の自由度が高く、複雑な3次元構造でも簡便に作製できることを示した。テルライトガラスなど高屈折率ガラス中にダイヤモンド構造を有する3次元フォトニック結晶の作製にも成功しており、今後、これらの詳細な光学特性の解析が進めば完全フォトニック結晶の作製が現実のものになると期待される。また、それらを用いた様々なマイクロフォトニック結晶デバイスの開発も可能になるものと期待される。

本研究は、産業技術総合研究所関西センターの西井準治博士、京都大学化学研究所の横尾俊信教授、高橋雅英博士、徳田陽明氏、および本学の渡邊 満博士、孫 洪波博士(現大阪大学)、V. Mizeikis 博士、S. Juodkazis 博士、A. Marcinkevicius 博士、松尾繁樹博士、和木亮一氏との共同研究の成果であり、ここに記して感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) S. Juodkazis et al., *Nature*, **408**, 178 (2000).
- 2) M. Watanabe et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1527 (1998).
- 3) M. Watanabe et al., *Phys. Rev. B*, **60**, 9959 (1999).
- 4) M. Watanabe et al., *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3957 (1999).
- 5) K. Yamazaki et al., *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1000 (2000).
- 6) S. Juodkazis et al., *Applied Surface Science*, **154** / **155**, 696 (2000).
- 7) H.-B. Sun et al., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3450 (2000).
- 8) M. Watanabe et al., *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 13 (2000).
- 9) M. Watanabe et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 6763 (2000).
- 10) S. Juodkazis et al., *Proc. SPIE*, **4347**, 212 (2001).
- 11) Y. Xu et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, in press (2001).
- 12) H.-B. Sun et al., *Opt. Rev.*, **6**, 396 (1999).
- 13) H.-B. Sun et al., *Opt. Lett.*, **26**, 325 (2001).
- 14) V. Mizeikis et al., 2001年春季応用物理学関係連合講演会, 29p-ZH-6 (2001).
- 15) A. Marcinkevicius et al., *Opt. Lett.*, **26**, 277 (2001).
- 16) 和木亮一 et al., 2001年春季応用物理学関係連合講演会, 30a-ZF-4 (2001).