

フェムト秒レーザーを用いた材料の微細加工

*北海道大学・電子科学研究所
**科学技術振興機構・さきがけ研究員

三澤 弘明*・瀬川 浩代**

Micro-fabrication of amorphous materials by femtosecond laser beam

Hiroaki Misawa*, Hiroyo Segawa**

*Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University

**Japan Science and Technology Corporation

はじめに

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持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。さらに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積極的に微細加工へ利用する研究も進められるようになった。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、焦点付近に非線形光学現象である多光子吸収が容易に誘起される。とくに透明材料の加工においては、この多光子吸収により回折限界を超える加工分解能で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可能となる^{1)~8)}。これは、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。

以前、「集光フェムト秒レーザーによる透明材料のナノ加工」と題して本誌にフェムト秒超加工によるシリカガラス中への局所的な光学損傷の誘起、およびシリカガラスを用いた3次元フォトリソグラフィの作製について紹介した⁹⁾。本稿では、シリカガラスの光学損傷を利用したメモリの作製について紹介するとともに、光硬化性樹脂や光感応性有機-無機ハイブリッド材料を対象にして、フェムト秒レーザー特有の高いコヒーレンス性及び高強度を利用して作製したフォトリソグラフィについて解説する。

シリカガラスの光学損傷を利用したメモリ

フェムト秒レーザー加工に関して我々はレーザー光を光学顕微鏡に導入し、その焦点において加工を行う顕微レーザー加工法と、レーザー光の干渉を利用する方法との二つを用いている。ここではまず、顕微レーザー加工のシステムを用いたメモリの作製について述べる。

シリカガラス内部に集光フェムト秒レーザー（波長：800 nm、レーザー光強度：0.05~0.2 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 程度）を照射すると焦点付近の直径300 nm程度の空間に屈折率変化が誘起され

〒001-0021 札幌市北区北21条西10丁目
北海道大学創成科学研究棟内電子科学研究所
TEL 011-706-9358
FAX 011-706-9359
E-mail: misawa@es.hokudai.ac.jp

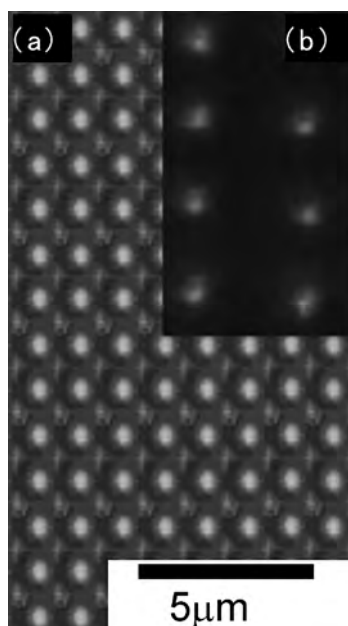


図1 集光フェムト秒レーザーの照射により配列したシリカガラス中の微小空洞の透過顕微鏡像(a)とその蛍光顕微鏡像(b)

る。図1(a)は、屈折率変化した部位をシリカガラス内部のある平面に配列させ、光学顕微鏡で観測した様子である。機械研磨より露出した照射部位の表面の原子間力顕微鏡(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明らかとなった⁶⁾。

これらを詳細に検討したところ、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イオン化などの非線形光学現象や量子現象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、照射部位に取り残された正電荷を有する核がクーロン爆発を起こす早いプロセスが、空間形成に寄与していると予想された。また、この微小空洞部周辺にシリカガラスの酸素欠乏欠陥(未緩和)、E'センター、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を確認した^{2),6)}。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事によって消滅するが、微小空洞は元の状態には戻らないことも明らかにした⁶⁾。

このような任意の微小空間に屈折率変化を誘起したり、発光性欠陥が生成する現象を利用したりすることによって、我々は高密度3次元光メモリを作製することに成功した。図1(b)は、微小空洞が形成した部位周辺からの2光子励起による発光を画像化したものであり、この発光による読み出しを用いれば、 1.2 T bits/cm^3 の記録密度が得られる⁸⁾。

光硬化性樹脂を用いたフォトニック結晶の作製

フォトニック結晶は屈折率の周期的構造を有する人工結晶であり、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)と呼ばれる光伝搬が禁止される周波数帯が出現する。また、このフォトニック結晶中に欠陥を導入すると光の局在化が生じ、その欠陥に光を強く閉じ込めることが可能となり、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、この光局在化を利用し、欠陥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¹⁰⁾。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。

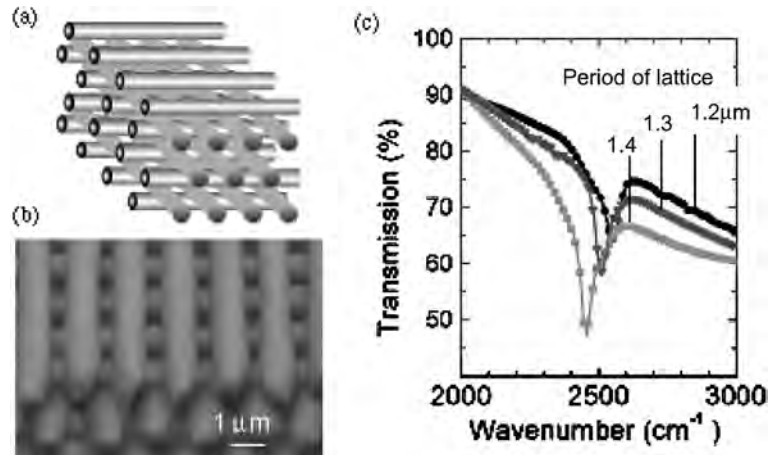


図2 (a)Layer-by-Layer 構造フォトニック結晶の模式図, (b)作製した Layer-by-Layer 構造フォトニック結晶のSEM 像, (c)作製した Layer-by-Layer 構造フォトニック結晶の透過スペクトルの格子間隔依存性

我々は、以前に報告したシリカガラスの場合⁹⁾と同様、顕微レーザー加工システムを用いて紫外波長領域にしか吸収を持たない光硬化性樹脂に集光フェムト秒レーザービームを照射し、2光子吸収によりマイクロギアホイールなどの微小構造物を作製することに成功している^{11~13)}。フォトニック結晶の作製においても、光硬化性樹脂の2光子吸収を利用した手法が、最初に我々のグループ¹⁴⁾、その直後に Cumpton ら¹⁵⁾によって報告された。我々は、3軸ピエゾアクチュエータに乗せたサンプルに集光フェムト秒レーザービームを照射し、そのサンプルを連続的に走査することにより照射部位を棒状に固化させ、これをあたかもキャンプファイアーの薪のように周期的に積み上げていくことにより、フォトニック結晶を作製した。図2に作製した Layer-by-Layer 構造フォトニック結晶とその光学特性を示した¹⁴⁾。(a)が Layer-by-Layer 構造の模式図であり、1層目はX方向、2層目はY方向、3層目は再びX方向というように一層ごとに直交する方向に置かれ、しかも1層目と3層目とでは棒の位置が半周期ずれている。(b)は実際に作製したフォトニック結晶(20層積層)の断面の走査型電子

顕微鏡(SEM)像であり、設計通りに製作されていることがわかる。(c)はその透過スペクトルの格子間隔依存性である。格子間隔が小さくなると共に透過率が極小となる波数が高波数側へシフトしていることから、フォトニック結晶としての特徴を有していることが確認された。

さらに、本手法を用いてフォトニック結晶中に欠陥の導入を試みた。光硬化性樹脂の2光子吸収により作製された Layer-by-Layer 構造のフォトニック結晶(ロッドの直径800 nm, ロッド格子間隔1.3 μm, 20層積層)の第10層目の格子間隔を他の格子間隔の2倍、すなわち2.6 μmとして欠陥を導入した。図3にその欠陥を導入したフォトニック結晶の透過スペクトルを示した。図から明らかなように PBG 中に欠陥モードによるピークが出現している¹⁶⁾。

多光束干渉によるフォトニック結晶の作製

顕微レーザー加工のシステムを用いる光造形法の他に、光の干渉を利用した造形法によっても周期的な微小構造物を作製することが可能である。干渉による光造形の利点は、ビームを走査することなく大きな領域に周期構造を短時間に

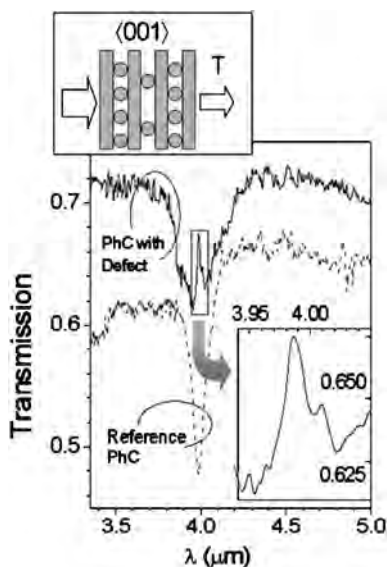


図3 欠陥を導入した Layer-by-Layer 構造フォトニック結晶の透過スペクトル

形成できることにある。我々は、これまでに干渉させたフェムト秒レーザーの1光子吸収、または多光子吸収による光造形を行い、マイクロメートルからサブマイクロメートルに至る2次元周期構造の作製に成功している。

パルス幅が 100 fs 程度のフェムト秒レーザーは、光が存在する空間が 30 μm 程度であり、それらを干渉させる場合にはその時間的・空間的な重なりを得るために通常は複雑な光学系が必要になる。しかし、我々は、回折光学素子を用いることにより、極めて単純な光学系で多数のフェムト秒パルスを干渉させ、周期構造を作製することに成功した¹⁷⁾。図4にこの手法で4パルスの干渉によって作製した2次元フォトニック結晶の共焦点顕微鏡像と光学系の模式図を示した。ここで用いた材料はSU-8と呼ばれるポジ形のフォトレジスト材料であり、照射フェムト秒レーザーの波長は、SU-8が1光子吸収により光化学反応を示す 380 nm である。図に見られるような規則正しい周期構造が広範囲（数 100 μm 程度）に渡って作製された。また、800 nm のフェムト秒レーザービームを4

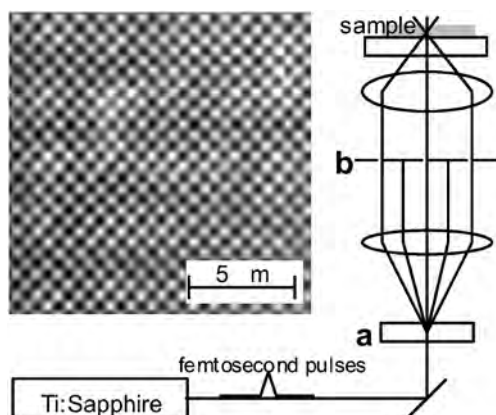


図4 フェムト秒レーザーの干渉によって作製した2次元フォトニック結晶の共焦点顕微鏡像と用いた光学系の模式図；(a)回折ビームスプリッタ，(b)空間フィルタ

光束干渉させ多光子吸収により2次元フォトニック結晶を作製することにも成功した¹⁸⁾。

これらの手法は、 $\text{C}=\text{C}$ や β -ジケトンなどの光感応性を有する有機-無機ハイブリッド材料に対しても有用である¹⁹⁾。特に、高屈折率な材料をフォトレジストとして用いることがフォトニック結晶の光学特性を改善する上で重要なことから、高屈折率な TiO_2 を無機材料として導入したハイブリッド材料を対象に材料の探索と、2次元フォトニック結晶の作製を試みた。

TiO_2 系ハイブリッド材料は、Tiアルコキシドと β -ジケトン（ジベンゾイルメタン）を原料としてゾル-ゲル法により作製した²⁰⁾。この材料のUV-VISスペクトルを測定したところ、400 nm 付近に吸収ピークが確認された。このピークは図5に示すような、アルコキシドに β -ジケトンが配位して形成されたキレート環に帰属されるものである。この材料の紫外線に対する光感応性を検討したところ、紫外線照射によって吸収ピークが減少することが確認され、図5に示すようにキレート環が分解し、Ti-O-Tiの結合が形成することが予測された。この構造変化を利用することによって、マイクロメートルオーダーの微細加工が可能であるこ

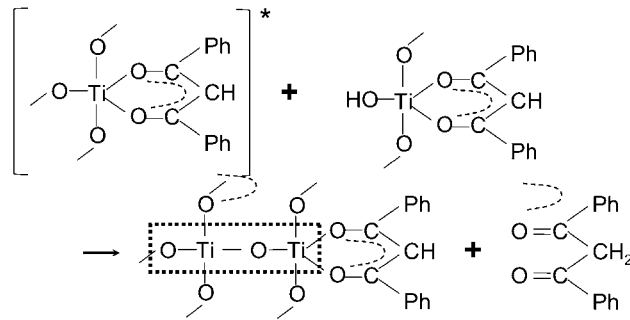


図5 Ti アルコキシドと β -ジケトンからなるキレート環と光化学反応過程

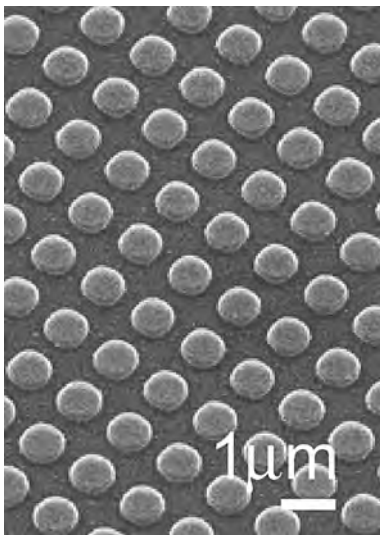


図6 TiO_2 系ハイブリッド材料を用いて作製した2次元周期構造体のSEM像

とが確認された。また、この材料の屈折率は 150°C の熱処理のみで1.72程度となった。

この材料を用いたフォトニック結晶の作製を干渉による光造形法を用いて行った。800 nm の波長のフェムト秒レーザーを露光することによるキレート環の変化を UV-VIS スペクトルにより確認したところ、400 nm 付近のピークが減少したことから、多光子吸収によって紫外線露光の場合と同様の構造変化が起こることが明らかになった。未露光部を現像処理によって除去することによって得られた構造体の SEM

像を図6に示した。各構造物の高さが $1\mu\text{m}$ 以下と2次元フォトニック結晶としては不十分であるものの、格子間隔 $1.2\mu\text{m}$ の2次元周期構造体を作製出来た。さらに、この材料を 450°C 以上で熱処理したところ、屈折率が2以上となることを確認した。

これら干渉法によって形成されるフォトニック結晶の構造は、干渉させるビーム数、それぞれのビームの入射角などによって1次元、2次元、3次元と変化し、構造周期や結晶系などもこれらのパラメータによって制御することが可能であることがシミュレーションより明らかにされている²¹⁾。

おわりに

フェムト秒加工は、加工の自由度が高く、複雑な3次元構造をサブマイクロメートル次元で簡単に作製することが可能であることを示した。このような加工技術は非晶質材料を半導体産業分野、電子・光デバイス分野、バイオ関連分野など幅広い分野に応用できる可能性を有しているものと考えられる。

参考文献

- 1) M. Watanabe, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) L1527.
- 2) M. Watanabe, et al., Phys. Rev. B, 60 (1999)

- 9959.
- 3) M. Watanabe, et al., Appl. Phys. Lett., 74 (1999) 3957.
- 4) K. Yamazaki, et al., Appl. Phys. Lett., 76 (2000) 1000.
- 5) S. Juodkazis, et al., Applied Surface Science, 154/155 (2000) 696.
- 6) H.-B. Sun, et al., J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 3450.
- 7) M. Watanabe, et al., Appl. Phys. Lett., 77 (2000) 13.
- 8) M. Watanabe, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 6763.
- 9) 三澤弘明, NEW GLASS 16 (2001) 38.
- 10) Y. Xu, et al., J. Opt. Soc. Am. B, 18 (2001) 1084.
- 11) M. Horiyama, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) L212.
- 12) H.-B. Sun, et al., Opt. Lett., 25 (2000) 1110.
- 13) M. Miwa, et al., Appl. Phys. A, (DOI) 10.1007/s003390100934 (2001).
- 14) H.-B. Sun, et al., Appl. Phys. Lett., 74 (1999) 786.
- 15) B. H. Cumpston, et al., Nature, 398 (1999) 51.
- 16) H.-B. Sun, et al., Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 1.
- 17) T. Kondo, et al., Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 725.
- 18) T. Kondo, et al., Appl. Phys. Lett., 82 (2003) 2758.
- 19) H. Segawa, et al., J. Sol-Gel Sci. Tech., 26 (2003) 1023.
- 20) H. Segawa, et al., J. Am. Ceram. Soc., 86 (2003) 761.
- 21) S. Matsuo, et al., Proc. SPIE, 4655, (2002) 327.