

「三次元光デバイス高効率製造技術プロジェクト」 における京都大学の研究

京都大学大学院 工学研究科

三 浦 清 貴

Recent research of Kyoto University in “High-efficiency processing technology for three-dimensional optical devices project”

Kiyotaka Miura

Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

1. はじめに

NEDO「三次元光デバイス高効率製造技術プロジェクト」における京都大学の役割および研究体制と研究状況については、本機関誌「NEW GLASS」シリアル番号 88, 89 号にそれぞれ掲載している。今回はその第三弾である。本プロジェクトは、平成 21 年度に中間評価を受けており全体の進捗状況と評価結果については同機関誌 92 号（平成 21 年 3 月号）で報告されているので、本稿ではガラス材料へのフェムト秒レーザー集光照射により生じる現象とその発生メカニズムを中心にプロジェクトでの成果について述べる。また、京都大学ではフェムト秒レーザープロセッシングについての基礎研究とともに、浜松ホトニクス（株）において同プロジェクトで開発された液晶空間光位相変調素子（LCOS-SLM）による高効率描画プロセスの検討もしており、その取り組みについても簡単に紹介する。

2. フェムト秒レーザー集光照射による誘起構造

京都大学では、早くよりフェムト秒レーザーにより得られる高い光電場に着目し、不規則構造を有するガラス材料と超短パルス光との相互作用について研究を行うことで、ガラス内部での局所選択的な屈折率変化、イオンの価数変化、金属、半導体や非線形結晶の析出、あるいはナノグレーティングやナノボイドの自己形成等々、様々な誘起構造を報告してきた¹⁻¹⁵⁾。また、ガラス内部へのフェムト秒レーザー集光照射における構造変化の動的過程を観測することで、レーザー集光照射による瞬時的（1 ps 以下）な高温・高圧状態の実現とその結果生じる衝撃波の発生および局所領域における高温状態からの超急冷によるガラス構造の瞬間的な凍結が誘起構造形成において重要な意味を持つことを明らかにした¹⁶⁻¹⁸⁾。ここでは、光デバイスへの応用展開を既に実施している高密度化現象による屈折率制御と、比較的新しい誘起構造として元素分布形成と Si 析出についてフェムト秒レーザーガラスプロセッシングの特徴を交えながら紹介する。

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂 A 3-120

TEL 075-383-2411

FAX 075-383-2410

E-mail: kmiura@collon1.kuic.kyoto-u.ac.jp

2-1. 高密度化による屈折率変化

フェムト秒レーザー照射による瞬間的な高温・高圧状態の実現と圧力波発生を利用することで、レーザー照射領域を高屈折率化させることが可能である。図1はパルス幅130 fs、パルスエネルギー2.5 μJ のレーザーパルスを200 kHzの繰り返し周波数で10倍の対物レンズにより1秒間集光照射した領域の屈折率分布を石英ガラスとGe添加石英ガラスについて測定した結果である。いずれもレーザー照射により直径10 μm の領域で傾斜的な高屈折率化が認められ、中心部では0.01程度の高屈折率化が起こっていることがわかる。紫外線照射によるGe:SiO₂ガラスのGe²⁺の欠陥に起因するガラスの光誘起屈折率変化は良く知られているが¹⁹⁾、フェムト秒レーザーによる光誘起屈折率変化は特定のガラスに限定されず、多くのガラスにおいて観察することができる²⁾。図2はパルス幅:130 fs、パルスエネルギー:1 μJ のレーザーを石英ガラスに照射し、レーザー照射領域と未照射領域とのラマン散乱スペクトルを比較した結果である。いずれのラマンスペクトルも6員環におけるSi-O-Si結合角が異なる複数種のVs(Si-O-Si)対称振動に起因する430 cm^{-1} の幅広いラマン散乱スペクトル(ω_1)と495 cm^{-1} および605 cm^{-1} 付近に鋭いD₁およびD₂バンドを有する石英ガラス特有のラマン散

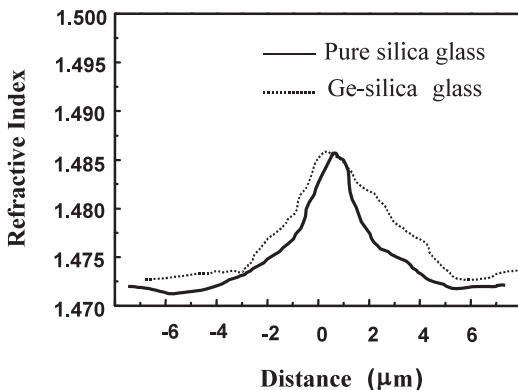


図1 高密度化によるガラス内部の屈折率変化

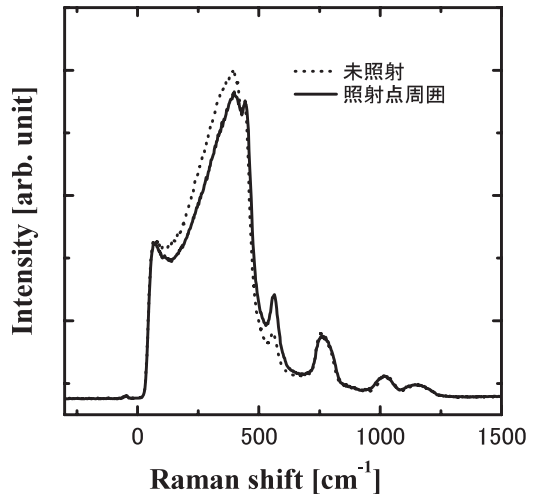


図2 フェムト秒レーザー照射によるラマン散乱スペクトルの変化

乱スペクトルであるが、レーザー照射領域において ω_1 バンドが高エネルギー側にシフトすると同時に、D₁、D₂バンドの相対強度が増加(特にD₂)していることが確認できる。 ω_1 バンドは高密度化に伴い高エネルギー側へシフトすることが知られており²⁰⁾、D₁バンドは同位体置換の結果から、規則正しい4員環構造内に局在化された酸素の対称運動に起因し、D₂は3員環構造に起因した振動であり、高密度化した石英ガラスではこれらのバンドが大きくなることが報告されている²¹⁾。従って、図2の結果は、レーザー照射により4員環や3員環のリング状の欠陥構造の増加により高密度化が起こっていることを示唆する。また、図3は石英ガラスおよびGe添加石英ガラスにおけるレーザー照射領域のESRスペクトルの結果であり、NBOHC (Non-bridging Oxygen hole center, $\equiv\text{SiO}\cdot$)やPOR (Peroxy Radical, $\equiv\text{SiOO}\cdot$)の存在を確認することができる。また、石英レーザー照射領域では紫外～青色励起によりオゾン分子の光化学分解による赤色発光²²⁾も観測される。

フェムト秒レーザーの集光照射による高屈折率化はガラスの局所的な高密度化の結果であ

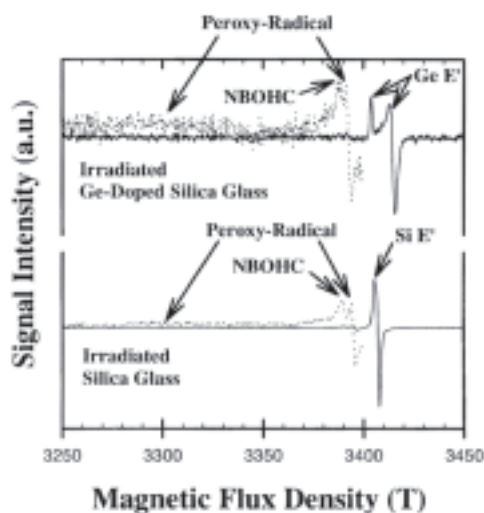


図3 フェムト秒レーザー照射領域における SiO_2 および $3\text{GeO}_2/97\text{SiO}_2$ ガラスの ESR (Electron Spin Resonance) スペクトル

り、そのメカニズムは以下のように考えられる。レーザー集光照射により、音速に近い速度で内部を伝搬する圧力波によりガラス構造が中心から周囲へと押し広げられる。レーザー照射を止めた時点で、圧縮応力がレーザー集光焦点の中心に向かって働く。結果として、傾斜的な高密度領域がガラス内部へ形成される。その状態が超急冷により瞬間的に凍結されることで密度分布が形成され、密度分布に相当する屈折率変化が生じる。このメカニズム故に、フェムト秒レーザーによる屈折率変化は、特定のガラスに限定されるUVレーザー照射による欠陥生成に起因した屈折率変化とは全く異なり、石英ガラスを含む酸化ガラスをはじめ、フッ化物ガラスやカルコゲナイドガラス等、一般に知られている殆どのガラスにおいて誘起させることが可能である。なお、多くのガラスにおいては、仮想温度 (fictive temperature) が高いほど密度が低くなるため急冷効果の高密度化への寄与は小さいと予測されるが、石英ガラスにおいては仮想温度が高くなることで密度が高くなることから、高温融液からの超急冷効果 (3員環や

4員環といった小さなリング構造の割合が大きい高温状態が凍結される) も高密度化に参与している可能性が高い。最終的に形成される屈折率分布はレーザーの照射条件とガラスの種類に依存し、パルスエネルギーが強すぎる場合には中心の粗密化や空洞化現象 (ボイド形成) も起こる。

2-2. 元素分移動による屈折率変化

フェムト秒レーザー1パルス照射後の熱緩和には $10\mu\text{s}$ 程度の時間を要することを前述したが、この結果は、繰り返し周波数が 100kHz 以上のレーザーを連続照射することでの熱蓄積効果を積極的に利用できることを意味する。図4はアルカリシリケートガラスにパルスエネルギー: $2\mu\text{J}$, 繰り返し周波数: 250kHz , パルス幅: 70fs のレーザー照射中における集光点近傍の温度分布を透過顕微鏡像とともに示す。

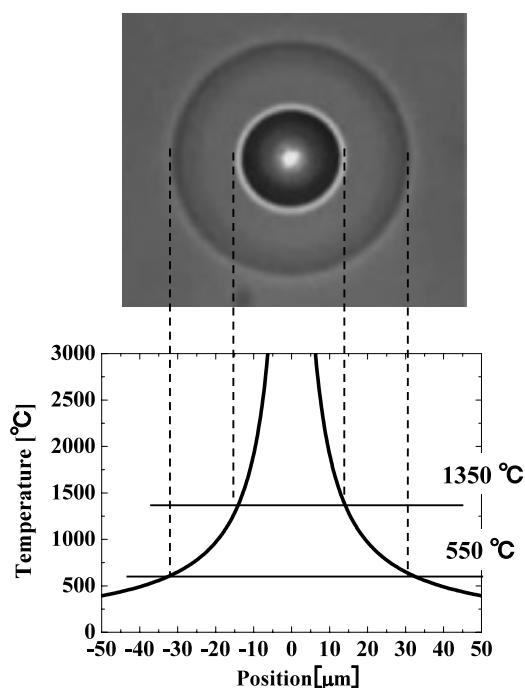


図4 レーザー照射中における集光点近傍の温度分布 (材料: アルカリシリケートガラス、照射条件: パルスエネルギー: $2\mu\text{J}$, 繰り返し周波数: 250kHz , パルス幅: 70fs)

図中において二つの明瞭な境界が存在し、外側の境界近傍の温度はこのガラスのガラス転移温度に近く内側の境界から中心にかけてはガラスが完全に融液状態にある温度に到達していることが確認できる。このような条件下、多成分系ガラスでは元素移動による元素分布が形成される。図5は、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ガラス内部にパルスエネルギー：3 μJ ，繰り返し周波数：250 kHz，パルス幅：70 fs のレーザーを1秒間照射した後、レーザー集光点近傍が表面となるように研磨したサンプルの反射電子像とその領域のEPMAでのガラス構成元素の面マッピングの結果を示す。この結果より、本来均一に分布していた各元素に同心円状の分布が形成されていることがわかる。分布の様子（元素の配置や分布幅等）は、材料を構成している元素の組み合わせにより変化し、 SiO_2 を主成分とするシリケートガラスにおいてはSiが中心に集まる傾向にある。Si濃度の増加は、結果としてレーザー照射領域中心が低屈折率化することを意味する。そこで、網目形成酸化物が異なる様々な組成のガラスについて元素移動を系統的に調べた結果、リン酸塩ガラスとホウ酸塩ガラスにおいて、中心を高屈折率化できる組成があることがわかった。図6は、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ ガラスにおいて、図5と同様な条件でレーザー照射およびEPMA観測した元素分布の結果で、図7は同じ領域の屈折率分布の測定結果を示す。これらの結果から、レーザー照射領域中心に高屈折率化に寄与するGeとGaが集まり、その周囲にPとKが同心円状に分布することで、中心が高屈折率化していることがわかる。元素分布が形成される領域はガラスが融液に近い領域であり、閉じられた空間における高温かつ急峻な温度勾配が元素分布形成において重要であると考えているが、メカニズムを含めその詳細については検討中である。

2-3. SiO_2 系ガラス内部からのSi析出

SiO_2 ガラスをSiに変化させる方法として

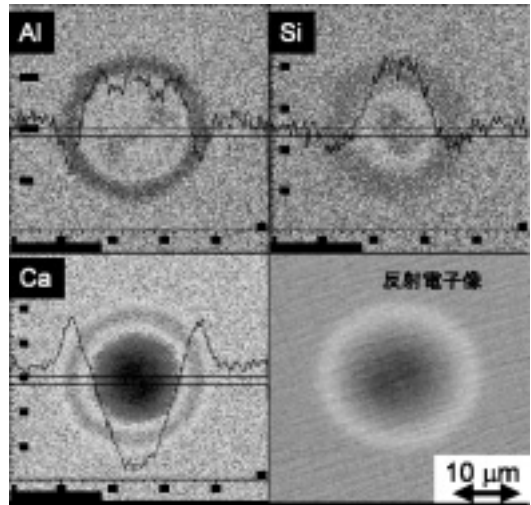


図5 フェムト秒レーザー照射による元素分布形成
(材料： $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ガラス)

は、電子ビーム、イオンビームやX線あるいは γ 線といった高エネルギー源の利用が考えられるが、これらの高エネルギー源はいずれもガラスを透過せず、従ってSi析出は材料表面に限られてしまう。また、フェムト秒レーザー加工ではガラス内部を加工することが可能であるが、 SiO_4 四面体を有している一般的な石英系ガラスにフェムト秒レーザーを集光照射しても、ガラス内部にSiを析出させることは困難である。仮にSi-O結合をレーザーにより切断できたとしても空間的に閉ざされたガラス内部では、切断された大量の酸素イオンを補足する構造が無い。我々は、 SiO_2 系ガラスに出発原料として金属アルミニウムを添加した無色透明のガラスにフェムト秒レーザーを集光照射することで、元素移動により中心領域のSi元素濃度を高くすると同時にSi-Oが切断され、OイオンがAlの酸化により補足されることでSiが凝集析出することを確認している^{11,14)}。図8は金属Al添加シリケートガラス材料内部に析出させたSiナノ粒子のTEM像である。このSiナノ粒子はレーザーによるSiの移動とともにレーザーによりSi-O結合が切断され、OがAlに補足されることでSi同士のクラスター化

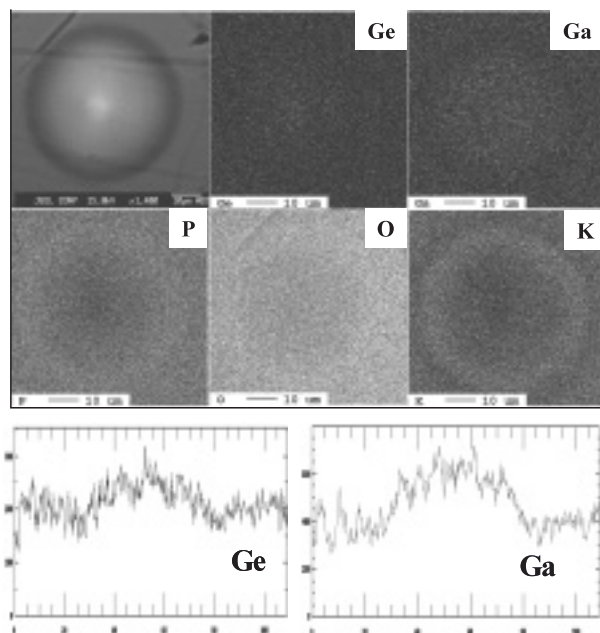


図6 フェムト秒レーザー照射による元素分布形成（材料： P_2O_5 - Ga_2O_3 - CaO ガラス）

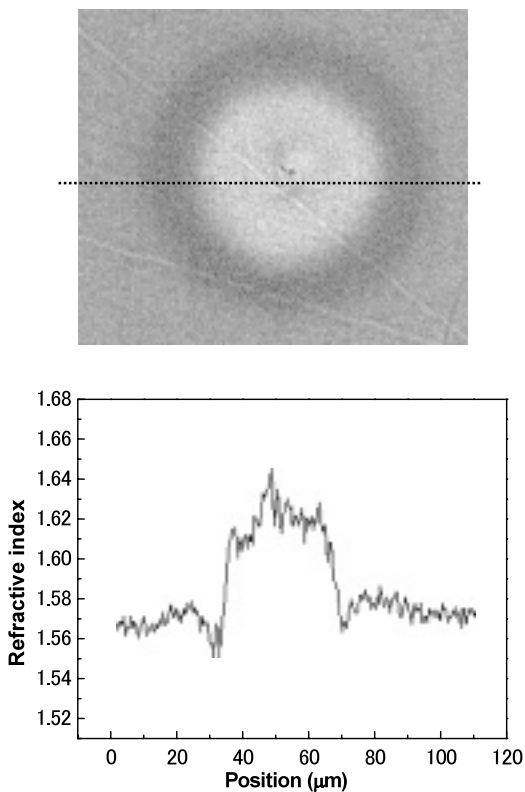


図7 図6の領域のレーザー走査顕微鏡像と反射強度分布

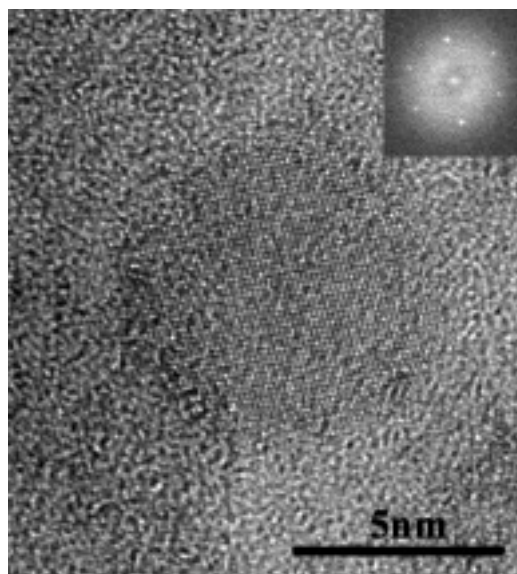


図8 金属Al添加シリケートガラス内部に析出させたSiナノ粒子のTEM像

が促進された結果と考えられるが、元素分布形成と同様にそのメカニズムの詳細は明らかではなく今後の課題である。また、半導体ナノ粒子は量子サイズ効果により粒径を制御することで可視域において発光することが知られており、ガラス材料の優れた成形性と組み合わせることで新しい形態の発光素子が開発できる可能性も期待できる。

更に、Siをガラス内部においてミクロンオーダーのサイズにまで成長させることも可能である。図9は、原料に金属アルミニウムを混合して作製したガラスにフェムト秒レーザーを集光照射し、イオン拡散によりSiとAlを集光点中心近傍に集めると同時に、フェムト秒レーザーをトリガーとしたテルミット反応をガラス中で起こさせることでSiを析出させた例である。図10も同様なSi析出例であるが、こちらはレーザー集光点をラインスキャンしたサンプルを共焦点顕微ラマン分光法によりSiのラマン散乱強度をマッピングした結果で、Siがライン状に析出していることがわかる。Siは酸素に次いで多い元素であり、最もポピュラーな半導体材料であるとともに、石英ガラスのような酸化ガラスに比べ高い屈折率を有している(Si: 3.35, SiO₂: 1.47)。更に、Siは光通信帯域の波長(1.3 μ m, 1.55 μ m)を透過する。この特性を利用すれば、透明ガラス内部へSiフォトニック結晶やSi細線導波路が形成できる可能性があり、フォトニック結晶による光の制御と細線導波路によるミクロンオーダーでの光の三次元空間的な取り回しも夢ではなくなる。

3. 液晶空間光位相変調素子(LCOS-SLM)を利用した一括加工

筆者らは、三次元光デバイスの高効率製造を目指して、空間光位相変調素子を利用した透明固体内部へのフェムト秒レーザー一括加工にも取り組んでいる。図11(a)に液晶空間光位相変調素子(LCOS-SLM)とフェムト秒レーザーを組み合わせた一括加工の光学系例を示す。フ

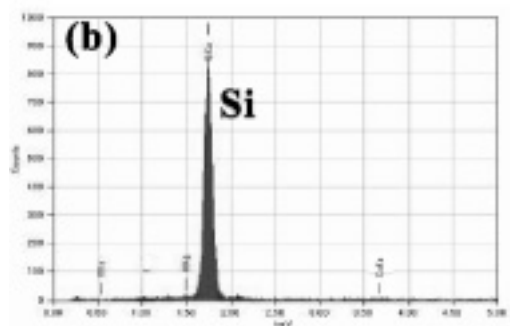
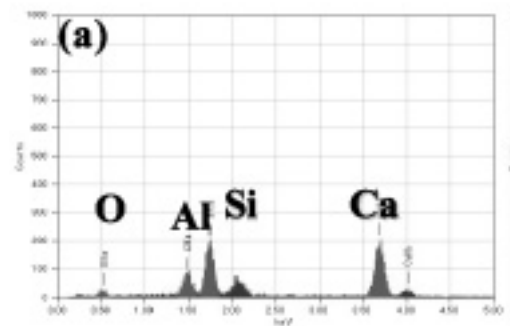
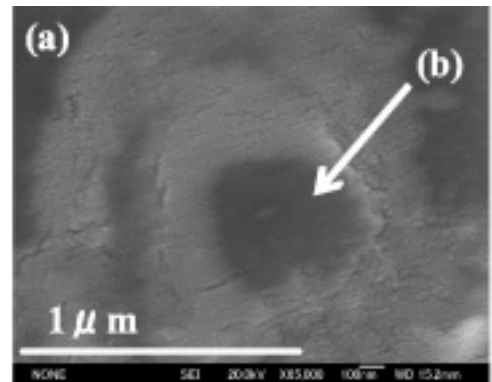


図9 金属Al添加シリケートガラス内部におけるミクロンオーダーのSi析出レーザー未照射領域(a)および照射領域(b)の反射電子像とEPMAによる元素分析

ェムト秒レーザーをSLM (HAMAMATSU; LCOS-SLM X 10468)に入射し、レーザービームの空間位相分布を変調した後、反射ビームをリレーレンズ(L1, L2)で縮小して対物レンズによりガラス内部に集光する。加工の様子は、L3を用いて集光領域の像をCCD面上に結像させることによって観察することができる。SLMに入力するホログラムは、形成した

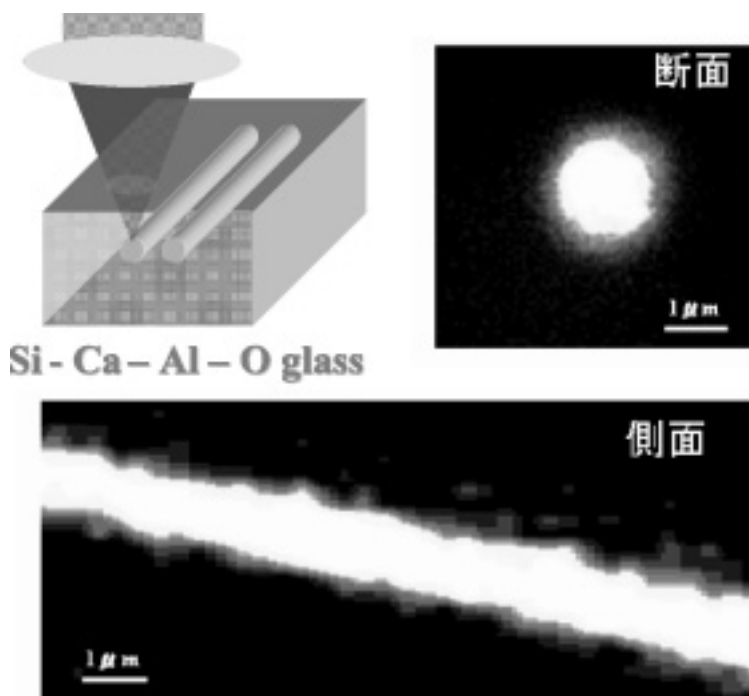


図10 ガラス内部に析出させたSi析出ライン
(共焦点顕微ラマン分光によるSiの面分析結果)

い任意のビームドットパターンを表すビットマップファイルを用いて、フーリエ反復法による数値計算により得ることができる。このシステムでガラス内部に一括加工したダンマングレーティングと実際に1つのビームを36分岐した例を図11 (b) に示す。

最後に、一括加工を利用しナノ細線周期構造(ナノグレーティング)¹¹⁾をガラス内部に形成した例を紹介する。フェムト秒レーザーを石英ガラス内部に集光することで、集光点近傍はプラズマ状態となり、プラズマ電子は伝搬方向に平行な電場成分をもった弾性波(縦波)として伝搬する。このようなプラズマ電子の波は、照射するフェムト秒レーザーの偏光方向と平行な平面に伝搬するときのみレーザー光と相互作用し、結果としてプラズマ電子の密度が周期的に変調することでガラス内部に図12 (a) に示すような周期構造が誘起される。図中の黒い領域(ライン)は、周囲に比べて酸素量が少な

く高屈折率になっており、ラインの幅は約30 nm、ライン間隔は200 nmである。周期構造は、その方向が励起レーザーの偏光方向と垂直であり、方向に依存した複屈折を有する。このようなナノ周期構造を有するミクロンオーダーのドットを照射レーザーの変更方向を照射位置毎に変化させながら図11 (a) のシステムにより世界地図を多点同時描画した。図12 (b) は得られたパターン(世界地図)に偏光した光を照射し、複屈折の方向によって透過光強度が異なることを利用してその向きを計算したもので、屈折率の遅軸の向きにあわせて色分けして表示してある。

従来のフェムト秒レーザー集光照射による誘起構造形成では、レーザービームをガラス内部の一点に集光し、試料を三次元ステージで動かすことによって誘起構造を形成してきた。対して、空間光位相変調素子を用いると、光の回折によって1つのビームを複数のビームに分割し

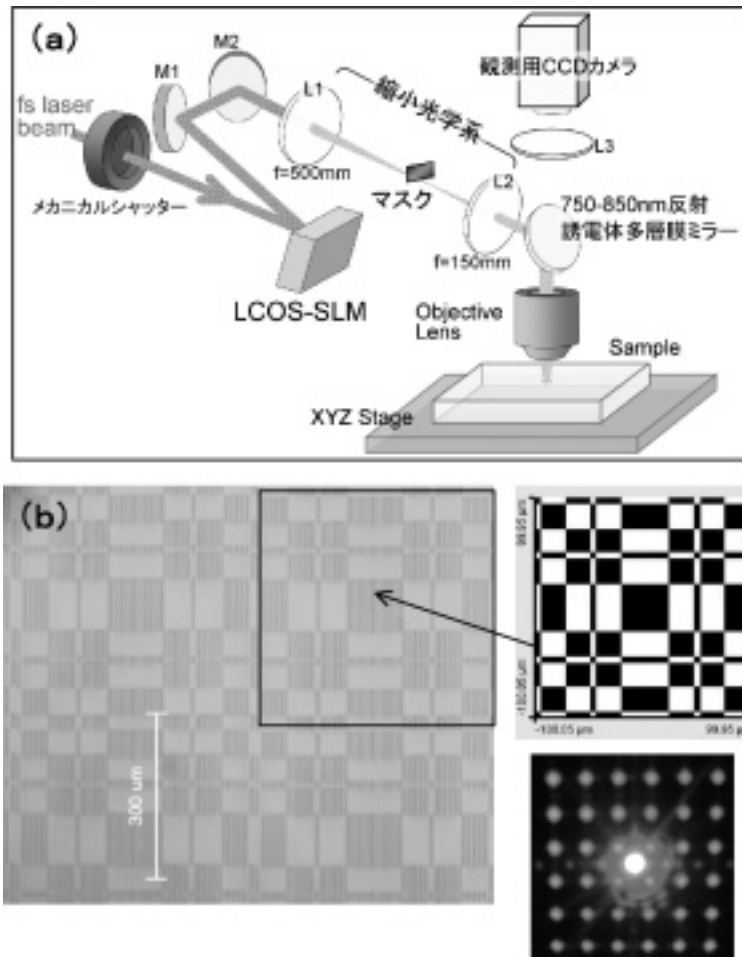


図11 液晶空間光位相変調素子(LCOS-SLM)とフェムト秒レーザーを組み合わせた一括加工の光学系(a)と一括加工したダンマングレーティング(b)

たり、任意のパターンを形成させたりすることが可能となるため、誘起構造を利用した光デバイスの形成効率が格段に向上することが期待される。

4. おわりに

フェムト秒レーザー集光照射によるガラス内部加工の特徴とともにいくつかの誘起構造形成について述べた。また、NEDO「三次元光デバイスの高効率製造技術」プロジェクトにおける重要な課題の一つでもある液晶空間光位相変調素子(LCOS-SLM)とフェムト秒レーザーと

を組み合わせた一括加工について紹介した。ガラス内部という閉ざされた系へのフェムト秒オーダーでのエネルギー注入は、従来の光反応とは異なるプロセスと結果を引き起こす可能性を秘め、基礎研究としての興味とともに、ガラス材料の活用エリアを広げるための手段として非常に興味深い。また、ガラス材料に限らず、金属、半導体、セラミックスからタンパク質や生体細胞にいたるあらゆる物質へのフェムト秒レーザープロセッシングに関する研究も急速に活性化しており、今後も様々な分野でのフェムト秒レーザーによる材料プロセッシングの進展

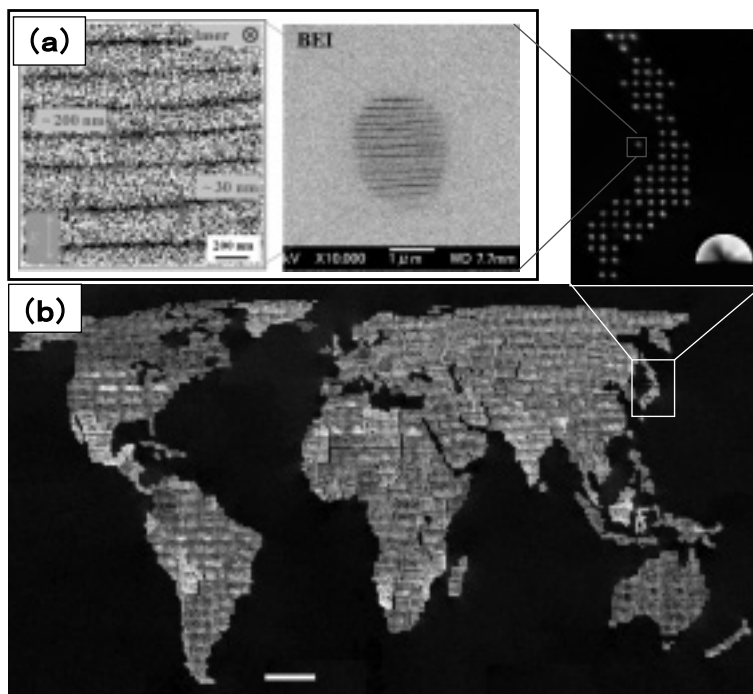


図12 ナノ周期構造で描画した世界地図
(a)石英ガラス内部のナノ細線周期構造、(b)偏光顕微鏡像

が期待される。

謝辞

本研究をささえてくれている京都大学大学院工学研究科教授・平尾一之先生をはじめ同研究室の西正之先生，京都大学産官学連携センター・NEDO 光集積ラボラトリーの下間靖彦先生，坂倉政明先生，兼平真悟先生，富田礼子研究員，田原美紀研究員および（社）ニューガラスフォーラムの澤野勉研究員に感謝します。

また，本研究の一部は，新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）三次元光デバイス高効率製造技術プロジェクト，村田学術振興財団研究助成（2008 年度）の支援を受けていることを付記し謝意を表します。

参考文献

- 1) K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto and K. Hirao, Opt. lett. 21 (1996) 1729.
- 2) K. Miura, J. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuyu and K. Hirao, Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 3329.
- 3) J. Qiu, K. Miura and K. Hirao, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 2263.
- 4) K. Hirao and K. Miura, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 49.
- 5) K. Miura, H. Inouye, J. Qiu and K. Hirao, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 141 (1998) 726.
- 6) K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu and K. Hirao, Proc. SPIE, 3618 (1999) 141.
- 7) K. Hirao, J. Qiu, K. Miura, T. Nakaya and J. Si, United Approaches to Materials Science, 29, No.1 (2004) 3.
- 8) J. Qiu, K. Miura and K. Hirao, Proc. SPIE-The International Society for Optical Engineering 5061 (2003) 82.
- 9) K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu, and K. Hirao, Opt. lett. 25 (2000) 408.
- 10) K. Miura, J. Qiu, S. Fujiwara, S. Sakaguchi and K. Hirao, Appl. Phys. Lett., 80 (2002) 2263
- 11) Y. Shimotsuma, G. P. Kazansky, J. Qiu and K. Hirao, Phys. Rev. Lett., 91, (2003), 247405.
- 12) Y. Yonesaki, R. Araki, K. Miura, K. Fujita and K.

- Hirao, Journal of Non-Crystalline Solids (2005) 885.
- 13) J. Qiu, Y. Shimotsuma, K. Miura, P. G. Kazanski and K. Hirao, SPIE, 5713 (2005) 137.
 - 14) Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu and K. Miura, J. Non-Cryst. Solids 352, 646-656 (2006).
 - 15) K. Miura, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira, M. Hamabe and K. Hirao, Proc. SPIE-The International Society for Optical Engineering 6413, 64130 K-1-13 (2006).
 - 16) M. Sakakura and M. Terazima : Opt. Lett. 29 (2004) 1548.
 - 17) M. Sakakura and M. Terazima : Phys. Rev. B. 71 (2005) 024113.
 - 18) M. Sakakura, M. Terazima, K. Miura and K. Hirao, The Review of Laser Engineering, 35, No. 2 (2007) 109.
 - 19) K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson and B. S. Kawasaki, Appl. Phys. Lett., 32 (1978) 647.
 - 20) F. L. Galeenar and A. E. Geissberger, Phys. Rev. B 27 (1983) 6199.
 - 21) R. A. B. Devine, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 3154.
 - 22) K. Awazu and H. Kawazoe : J. Appl. Phys. 68, 3584 (1990).