

光ナノプロセス技術

三澤 弘明

Photomanoprocess

Hiroaki MISAWA

Fabrication of dielectric materials such as crystals, glasses (silica-related or polymers), and liquid polymerizable resins by femtosecond (~ 150 fs) irradiation is summarized. The fabrication was carried out by employing tight focusing optics with numerical aperture typically $NA > 0.8$. This allows to produce 3D photonic crystals (PhC) by implementing a principle of the focal spot scanning inside silica glass or negative photoresist. PhCs can be also fabricated by encoding the 3D hologram in negative photoresist.

Key words: femtosecond laser, photonic crystals, nanofabrication, photoresist, dielectric materials

サブマイクロメートルオーダーの精密加工を可能にしたフォトリソグラフィー技術は、一括加工であるため、きわめて高いスループットを達成している。しかし、光の回折による制約のため、加工分解能を 100 nm 以下にすることは容易ではない。現在、半導体産業においては、100 nm 以下の加工分解能を達成するために、F₂ エキシマーレーザー(157 nm)，電子線投影露光(EPL)，極紫外線露光(EUVL)などの新しいリソグラフィー技術の開発が模索されている。しかしながら、これまで進められてきた光源の短波長化、すなわち水銀灯から、より短波長のエキシマーレーザーへ光源を変換することによって加工分解能の向上を進めてきた従来の流れは、もはや解像性能向上の原理的な限界に近づいている。また、従来のフォトリソグラフィーは二次元加工技術であり、マイクロマシンやナノマシン作製に必要不可欠な三次元加工に適用することも難しい。

筆者らは、光の回折限界を打ち破り、加工分解能を向上させると同時に立体的な加工を可能にする、多光子プロセスを用いた微細加工法について研究を進めてきた。多光子プロセスは、きわめて高い尖頭出力を有するフェムト秒レーザーを微小空間に絞り込み、空間的にも時間的にも高光

子密度状態を形成し、物質と相互作用させることにより観測される。これまでに可視、または近赤外波長域のフェムト秒レーザービームをシリカガラス、サファイア、ダイヤモンド、高分子フィルム、紫外線硬化樹脂などの透明材料中に集光照射し、多光子吸収により焦点付近にのみ光化学的変化や光物理的変化を誘起し、回折限界を超える加工分解能によってさまざまな三次元微小構造物を作製することに成功した。

本稿においては、筆者らが行ったフェムト秒レーザーによるフォトニック結晶作製に関する研究を中心に紹介する。

1. フォトニック結晶、およびそれを用いたフォトニックデバイス

フォトニック結晶およびその応用全般に関しては、すでにさまざまな書籍や総説があり¹⁻⁷⁾、詳述されているので、ここでは簡単に触ることにする。フォトニック結晶の示す性質でもっとも重要なのは、ある波長領域の光の伝播を禁止することである。そのような波長領域をストップバンドと呼び、特にあらゆる方向・偏光で禁止する波長領域を

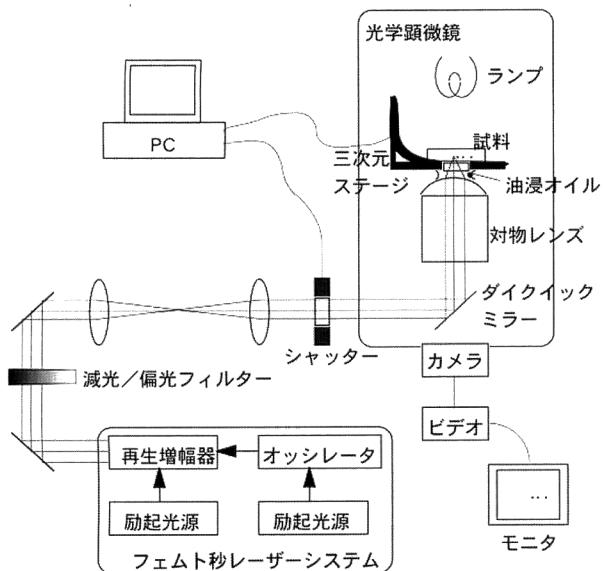


図1 集光レーザー加工光学系の模式図。

フォトニックバンドギャップ (PBG) と呼ぶ（広義には、前者をフォトニックバンドと呼ぶ場合もある）。この性質を生かした光導波路は、フォトニック結晶の応用として、もっとも直感的でわかりやすいものである。二次元あるいは三次元フォトニック結晶中に線欠陥を導入することにより、欠陥に沿って光を導波させることができる。これを用いると、光ファイバーなどでは不可能な急峻な曲げを実現できると予測されることから、光集積素子の小型化に貢献するものと考えられ、多くの研究がなされている。フォトニック結晶導波路の研究は既存の半導体加工技術が適用しやすい二次元系^{8,9)}が中心であるが、新しい加工技術の導入により、三次元結晶についても研究が行われている¹⁰⁾。

実際の応用面では、現時点ではフォトニック結晶ファイバーがもっとも進んでいるといえる。これは、光ファイバーのクラッド部に周期構造をもたせたもので、コアは用途によって空気（空洞）のものとガラスのものがある。波長分散特性、非線形性、偏光伝播特性などを制御することができ、それらを生かして広帯域白色光の発生などさまざまな応用が考えられ、一部は実用化されはじめている。また、コアが空洞のフォトニック結晶ファイバーは、超低損失の光伝送を実現する可能性があるのが大きな魅力であり、製造技術の向上が図られている。

フォトニック結晶の顕著な偏光特性を生かした偏光素子も、有力な応用のひとつである。特に、東北大学のグループによって開発・発展された自己クローニング法と呼ばれる技術を核にした偏光分離素子は、ベンチャー企業が設立され、サンプル出荷をはじめている。

このほか、共振器構造を必要としない小型・低閾値レー

ザーや、フォトニック結晶の特異な群速度分散によって生じる現象を利用したスーパープリズムなど、幅広い領域の応用が考えられている。

2. 集光フェムト秒レーザー加工によるフォトニック結晶の作製

レーザー光を、顕微鏡対物レンズを用いて強く絞り込むことにより、光の波長であるサブマイクロメートル程度の小さな焦点を形成することができる。特に、光源としてフェムト秒パルスレーザーを用いると、光のエネルギーを時間的空間的にこの小さな焦点に集中することができる。このような光子密度の高い焦点を、用いるレーザーの波長において透明な材料中に形成させると、非線形光学効果、特に多光子吸収が容易に誘起され、空間分解能が高い三次元加工が可能になる。筆者らは、このような加工技術を用いて、光造形、三次元光メモリー、三次元マイクロ流路など各種の微細加工を行ってきたが、このすぐれた三次元加工特性はフォトニック結晶の作製にも応用可能であると考え、研究を行っている。

光学系の模式図を図1に示す。強度を調節したレーザーパルスを顕微鏡に導入し、対物レンズで集光して、三次元ステージ上に試料を設置する。ステージとシャッターをパソコンで制御することにより、デザインした任意の構造を作製することができる。作製の様子は、CCD カメラを用いて、その場観察できるようになっている。小さな焦点を得るために、対物レンズは開口数が大きな油浸対物レンズを使用する。

使用した材料のひとつは、光硬化性樹脂である。紫外光で硬化する樹脂に対し、400 nm あるいは 800 nm の可視・近赤外光を集光照射することにより、多光子吸収に基づく加工を行った。多光子吸収を用いた光造形によるフォトニック結晶の作製は、最初に筆者らのグループ¹¹⁾、次に Cumpston ら¹²⁾によって、相次いで発表された。最近、筆者らが作製した、ログパイル構造と呼ばれるフォトニック結晶の SEM 像と光学特性を図2(a) および図2(b) に示した¹³⁾。図からわかるように、規則的な構造をもつフォトニック結晶が作製されている。また、反射および透過スペクトルにおいて、波長 $2.3 \mu\text{m}$ と $4.4 \mu\text{m}$ 付近に反射率と透過率が、それぞれ増大および低下するバンドが観測された。さらに、これらのバンドは、構造の周期が長くなると、透過スペクトルにおいて透過率が低下する波長域が長波長にシフトすることも確認され、フォトニック結晶由来のストップバンドであることが示された（透過スペクトルにおいて波長 $3.4 \mu\text{m}$ 付近に観測されるバンドは、周期には関

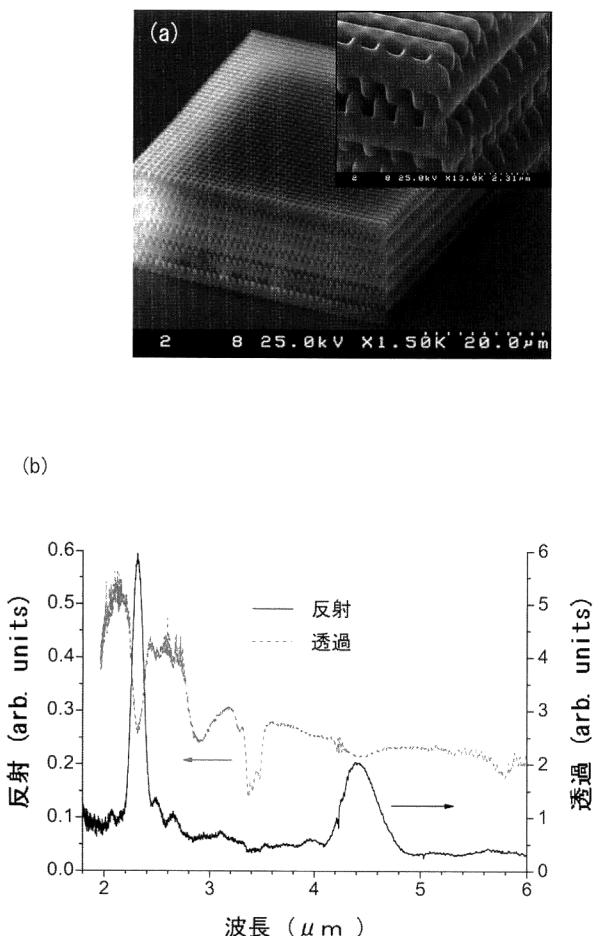


図2 (a) 顕微レーザー加工により作製したlayer by layer (またはwoodpile) 型フォトニック結晶のSEM像, (b) 作製したフォトニック結晶の反射スペクトルと透過スペクトル。

係なく、用いた試料 SU-8 の吸収帯である). また、この方法の利点は、規則的な周期構造だけでなく、デザインされた任意の欠陥を構造の中に埋め込むことができる。筆者らは、“欠陥”を導入したフォトニック結晶の作製にも成功しており、その透過スペクトルを観測したところ、透過率が減少している波長領域中に透過率が高い部分が出現し、欠陥モードが形成されていることを明らかにした¹⁴⁾.

このような感光性材料の加工に加え、感光性をもたない透明固体材料の加工も可能である。例えば、超短パルスレーザーをシリカガラスなどの透明物質内部に集光照射すると、その焦点付近で何らかの改質が生じ、光学的に観測可能なスポットが形成される場合がある。これは、三次元的にレーザーの波長オーダーの限定された領域で生じるため、三次元的なメモリーに応用できると考え、研究を行ってきた。このような現象、広い意味での内部改質は、筆者の試したことでは、ほとんどの透明材料で観測される。ただし、その原因となる変化は材料によっても異なる

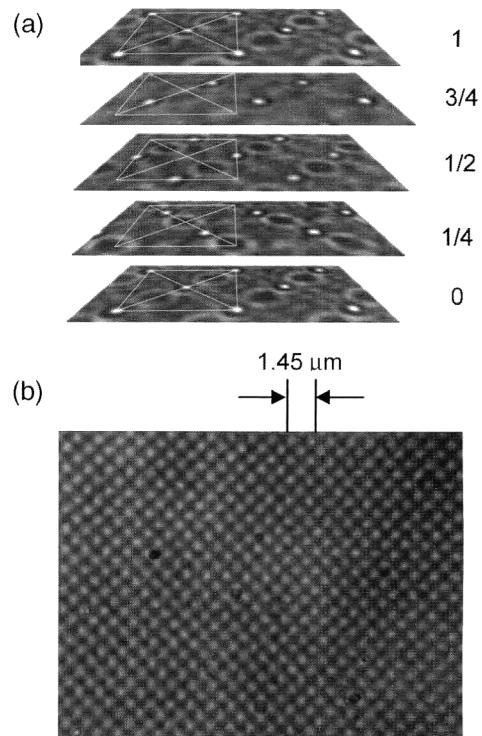


図3 シリカガラス中に作製したダイアモンド構造フォトニック結晶の光学顕微鏡像。(a) 連続する5面によって構成される単位格子, (b) 一つの面の広い領域。

ようであり、明らかでないものが多い。シリカなどの一部のガラスでは、焦点で微小空洞が形成されると考えられている。

このような内部加工技術は、三次元構造をもつフォトニック結晶の作製に有効である。三次元的な構造物を作製する場合、通常はそれぞれの部品が他の部品で支持されている必要があるが、固体の内部に構造を作製していく方法では、構造を支持する部分を作製する必要がないため、自由度が非常に高い。そのため、フォトニックバンドギャップを形成するのに適しているものの作製は難しいダイアモンド構造フォトニック結晶など、種々の構造を作製することができる。図3に、ガラス中に作製したダイアモンド構造のフォトニック結晶の光学顕微鏡像を示す¹⁵⁾。図3(a)は、連続する5つの面の拡大図で、ダイアモンド構造の炭素原子の位置にスポットが形成されていることが確認できる。このような構造が、図3(b)からわかるように、数十周期にわたって形成されている。透過スペクトルの測定から、この構造がフォトニック結晶として働き、透過率が低下している波長領域が存在することが示された。

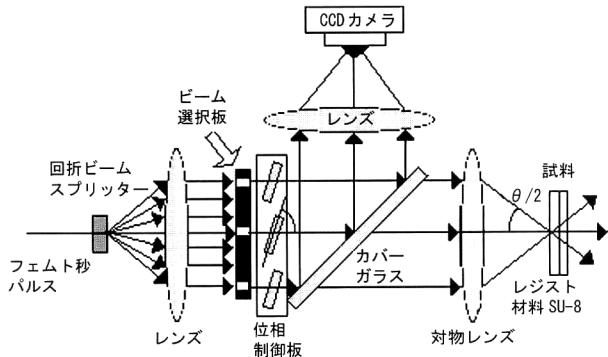


図4 回折ビームスプリッターを用いた干渉光学系の模式図。

3. フェムト秒レーザー干渉加工によるフォトニック結晶の作製

レーザー光（平行光）を干渉させることにより、周期的な光強度変調を得ることができる。これを物質に照射し、光強度分布に対応した屈折率変調、あるいは形状を作製すれば、フォトニック結晶が得られる。大がかりな装置が不要であり、しかも比較的簡単な操作で大きな三次元周期構造を作製できることが、フォトニック結晶の作製技術としてすぐれている点である。作製に要する時間も一般的に短い。

多くの場合、干渉は、レーザー光をビームスプリッターで2光束に分割する操作を繰り返し、それらの光をミラーで干渉領域に導くことにより行われる。フォトニック結晶を作製するためのこのような干渉の実験は、最初に Campbell らによって報告された¹⁶⁾。この実験では、ナノ秒パルスを4光束に分けて干渉させることにより、面心立方格子構造の周期構造を得た。さらに、これを鋳型としてその裏返し構造をとり、酸化チタンのフォトニック結晶の作製も行った。Shoji らは、最初に二次元の周期構造を作製し、次に残る一方向への周期構造を作製するという2段階の干渉露光により、三次元の周期構造を作製した¹⁷⁾。この方法では、各方向の周期を柔軟に選択できるという利点がある。Tondiglia らは、液晶-ポリマー混合系でレーザー光を干渉させ、相分離を利用してフォトニック結晶を作製し、液晶に電圧を印加することにより、フォトニックバンドを制御できる可能性を示した^{18,19)}。Miklyaev らは、独自デザインのプリズムを利用することにより、単純に平面基板に塗布した試料に対しては不可能な、正確な入射角度の設定を行った²⁰⁾。

ビームスプリッターを用いない方法として、Berger らは、1枚の透明基板に複数の透過型グレーティングをつくり込み、それぞれの箇所から回折した光を干渉させることにより、二次元のフォトニック結晶を作製した²¹⁾。この方

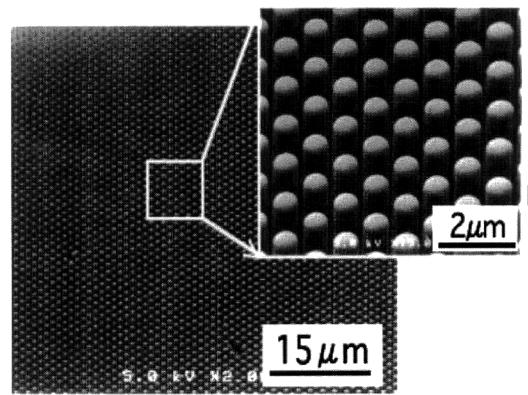


図5 回折ビームスプリッターを用いた干渉光学系により作製された周期構造物のSEM像。

法では、構造選択の自由度は少ないが、1枚の光学素子で作製できるという簡便さが利点である。この方法によるフォトニック結晶の作製は、他の複数のグループからも報告されているが、最近になって Divlansky らは、基板を透過した0次光も干渉に加えることによって三次元のフォトニック結晶を作製した²²⁾。

筆者らは、簡潔さと構造制御の自由度をあわせもつ方法として、回折ビームスプリッターを用いてビームを多数の光束に分割し、2個のレンズを用いて必要なものを重ね合わせることによるフォトニック結晶の作製を行っている²³⁻²⁵⁾。その光学系を図4に示す。レーザー光は、回折ビームスプリッターによって分割され、レンズによって平行化される。干渉させる光束を選択した後、レンズによって再び集光され、干渉パターンをつくる。この方法では、1本のレールに設置した少数の光学素子のみからなるシンプルな光学系で作製することができ、しかもレンズや干渉させるビームを選択することにより、周期や構造を柔軟に選択することができるという利点をもっている。また、各光束の光学的光路長が等しくなるため、フェムト秒パルスレーザーを用いても、連続発振のレーザーと同様に干渉させることができるという利点をもつ。実際に、フェムト秒レーザーを用いた多光子吸収プロセスによる作製を実現した。

この方法で作製した周期構造の例を図5に示す。4光束の干渉により、図にみられるようなマイクロメートルオーダーの二次元周期構造が作製された。これらはすべてチタンサファイアレーザーの基本波である800 nmの光を用いたもので、多光子吸収によって作製されたことを示している²⁵⁾。

なお、前の章とも関係するが、ビームスプリッターで分割した2光束のフェムト秒パルスを干渉させることにより、透明固体内部に一次元周期的な屈折率変調を形成させ

る研究が報告されている^{26,27)}。一次元の周期構造はフォトニック結晶には含めないことが多いものの、フォトニックデバイスとしては有用性がある。

作製技術としてみた場合、本稿で紹介した2種類のレーザー加工技術は相補的な特徴をもっている。干渉法のすぐれている点は大きな周期構造を一気に作製できることであり、一方、集光レーザー加工のすぐれている点は任意の構造を作製できることである。この2つをうまく結びつけることができれば、生産性が高くデザインされた欠陥の導入も可能な、すぐれたフォトニック結晶の作製技術となりうる。

応用面から考えると、フォトニック結晶の重要なパラメーターは、構成する材料間の屈折率比である。PBGを得るためにには、2以上の屈折率比が必要とされる。ガラス中に空洞(屈折率~1)を作製することは、屈折率比を大きくするという意味では望ましい。しかし、シリカガラスなど一般的なガラスの屈折率は1.5程度であり、PBGを得るためにには十分でないため、透明高屈折率材料を直接加工できるような技術の開発が求められる。また、光硬化性樹脂などを加工する場合でも、市販品の屈折率は1.5~1.7程度にとどまっている。屈折率比を高くする方法としては、構造を作製した後に空隙にTiO₂などの高屈折率材料を充填する方法のほか、有機-無機ハイブリッド材料など、新しい高屈折率の感光性材料を開発することが考えられる。

フォトニック結晶の応用の中には、PBGを必要としないものも多い。そこで、別の方向性として、屈折率比が低くても実現でき、しかもこれらのレーザー加工技術に適した応用を考えることも重要である。

本稿で紹介した研究成果は、徳島大学大学院工学研究科助教授の松尾繁樹博士、北海道大学電子科学研究所助教授のSaulius Juodkazis博士、博士研究員のVygantas Mizeikis博士、孫洪波博士(現大阪大学大学院工学研究科助手)、大学院生の近藤敏彰氏らとの共同研究によるものであり、ここに記して感謝の意を表したい。

文 献

- 1) J. D. Joannopoulos, R. D. Meade and J. N. Winn: *Photonic Crystals* (Princeton University Press, Princeton, 1995). 藤井寿崇、井上光輝訳: フォトニック結晶(コロナ社, 2000).
- 2) K. Sakoda: *Optical Properties of Photonic Crystals* (Springer, Berlin, 2001).
- 3) 野田 進、馬場俊彦、納富雅也編: フォトニック結晶研究の現状と将来展望—改訂版—(光産業技術振興協会, 2002).
- 4) 特集「フォトニック結晶」, O plus E, 21 (1999) 1524-1582.
- 5) 特集「フォトニック結晶」, 光技術コンタクト, 40, No. 8

(2002) 1-41.

- 6) Feature section on photonic crystal structures and applications, IEEE J. Quantum Electron., 38 (2002) 724-963.
- 7) 特集「フォトニック結晶」, O plus E, 25 (2003) 146-203.
- 8) S.-Y. Lin, E. Chow, V. Hietala, P. R. Villeneuve and J. D. Joannopoulos: "Experimental demonstration of guiding and bending of electromagnetic waves in a photonic crystal," Science, 282 (1998) 274-276.
- 9) N. Fukaya, D. Ohsaki and T. Baba: "Two-dimensional photonic crystal waveguide with 60° bends in a thin slab structure," Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 2619-2623.
- 10) A. Chutinan and S. Noda: "Highly confined waveguides and waveguide bends in three-dimensional photonic crystal," Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 3739-3741.
- 11) H.-B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa: "Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin," Appl. Phys. Lett., 74 (1999) 786-788.
- 12) B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Rockel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder and J. W. Perry: "Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication," Nature (London), 398 (1999) 51-54.
- 13) V. Mizeikis, K. Seet, S. Juodkazis and H. Misawa: "Three-dimensional woodpile photonic crystal templates for infrared spectral range," Opt. Lett., 29 (2004) 2061-2063.
- 14) H.-B. Sun, V. Mizeikis, Y. Xu, S. Juodkazis, J.-Y. Ye, S. Matsuo and H. Misawa: "Microcavities in polymeric photonic crystals," Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 1-3.
- 15) V. Mizeikis, H.-B. Sun, A. Marcinkevicius, J. Nishii, S. Matsuo, S. Juodkazis and H. Misawa: "Femtosecond laser micro-fabrication for tailoring photonic crystals in resins and silica," J. Photochem. Photobiol. A, 145 (2001) 41-47.
- 16) M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning and A. J. Turberfield: "Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography," Nature, 404 (2000) 53-56.
- 17) S. Shoji and S. Kawata: "Photofabrication of three-dimensional photonic crystals by multibeam laser interference into a photopolymerizable resin," Appl. Phys. Lett., 76 (2000) 2668-2670.
- 18) V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, R. L. Sutherland, D. Tomlin and T. J. Bunning: "Holographic formation of electro-optical polymer-liquid crystal photonic crystals," Adv. Mater., 14 (2002) 187-191.
- 19) R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, S. Chandra, D. Tomlin and T. J. Bunning: "Switchable orthorhombic F photonic crystals formed by holographic polymerization-induced phase separation of liquid crystal," Opt. Express, 10 (2002) 1074-1082.
- 20) Yu. V. Miklyaev, D. C. Meisel, A. Blanco, G. von Freymann, K. Busch, W. Koch, C. Enkrich, M. Deubel and M. Wegener: "Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: Fabrication, optical characterization, and band-structure calculations," Appl. Phys. Lett., 82 (2003) 1284-1286.
- 21) V. Berger, O. Gauthier-Lafaye and E. Costard: "Photonic band gaps and holography," J. Appl. Phys., 82 (2003) 60-64.
- 22) I. Divlansky, T. S. Mayer, K. S. Holliday and V. H. Crespi: "Fabrication of three-dimensional polymer crystal structures using single diffraction element interference lithogra-

- phy," Appl. Phys. Lett., **82** (2003) 1667-1669.
- 23) T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis, and H. Misawa: "Femtosecond laser interference technique with diffractive beam splitter for fabrication of three-dimensional photonic crystals," Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 725-727.
- 24) S. Matsuo, T. Kondo, S. Juodkazis, V. Mizeikis and H. Misawa: "Fabrication of three-dimensional photonic crystals by femtosecond laser interference," Proc. SPIE, **4655** (2002) 327-334.
- 25) T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis, V. Mizeikis and H. Misawa: "Multiphoton fabrication of periodic structures by multibeam interference of femtosecond pulses," Appl. Phys. Lett., **82** (2003) 2758-2760.
- 26) K. Kawamura, M. Hirano, T. Kamiya and H. Hosono: "Holographic writing of volume-type microgratings in silica glass by a single chirped laser pulse," Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 1137-1139.
- 27) Y. Li, W. Watanabe, K. Yamada, T. Shinagawa, K. Itoh, J. Nishii and Y. Jiang: "Holographic fabrication of multiple layers of grating inside soda-lime glass with femtosecond laser pulses," Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 1508-1510.

(2004年6月28日受理)