

多光子吸収による 3 次元フォトニック結晶の作製

三 澤 弘 明

徳島大学大学院工学研究科エコシステム工学専攻 ☎ 770-8506 徳島県徳島市南常三島町 2-1

(2001 年 7 月 16 日受理)

Fabrication of 3 D Photonic Crystals by Multiphoton Processes

Hiroaki MISAWA

Department of Ecosystem Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokushima
2-1 Minamijyosanjima, Tokushima 770-8506

(Received July 16, 2001)

Photomodification of transparent dielectric materials, induced by tightly focused laser beams, can be utilized for the fabrication of 3 D photonic crystal (PhC) structures. The photomodification occurs in the focal region of the beam due to multiphoton absorption. Nonlinearity of this process allows to reduce the size of the photomodified region even below the diffractive limit of the focusing optics. We utilize two types of photomodification for the PhC fabrication: (i) damage in silica glass that leaves empty voxels, and (ii) polymerization in liquid resins that leaves solid voxels. By damaging/solidifying the initial materials at precisely controlled periodic locations, we have recorded 3 D PhC structures. Using the (i) process we have recorded PhCs in silica with 3 D fcc lattice types, which exhibit clear signatures of photonic bandgaps in the near IR spectral region. With (ii) process we have recorded log-pile PhC structures, which exhibit photonic bandgaps and microcavity effects in the same spectral region.

1. 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。我々は、これまでに集光レーザービームによる放射圧を用い、高分子ゲルを構成するナノサイズの高分子鎖の相互作用を制御してゲルの体積相転移を可逆的に発現させることに成功している¹⁾。これは集光レーザービームテクノロジーが、ナノサイエンス・テクノロジーを支える要素技術として重要であることを強く示唆するものである。他方、1990 年代に入って Ti : サファイアレーザーなどの固体フェムト秒レーザーに関する技術開発が急速に進展し、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することができるようになった。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。しかし、これまで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利用する研究はほとんど展開されていない。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を容易に誘起できる。この多光子吸収によって、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である。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、空間選択的な三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。

E-mail: misawa@eco.tokushima-u.ac.jp

本稿では、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や、焦点付近にのみ誘起される光硬化性樹脂の固化を利用した3次元フォトニック結晶の作製について述べるとともに本手法により3次元フォトニック結晶中に簡便に欠陥を導入する手法についても紹介する。さらに、最近我々が開発したフェムト秒レーザーを干渉させ3次元フォトニック結晶を作製する方法論についても言及する。

2. フェムト秒レーザー加工装置

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方法(以下、顕微レーザー加工)と、レーザー光の干渉を利用する方法との2つを用いている。ここでは、紙面の関係上、顕微レーザー加工のシステムを示した(Fig. 1)⁷⁾。多光子励起用パルスレーザーとしては、再生増幅したTi:サファイアレーザー(波長: 400 nm または 800 nm, パルス幅: 120 fs, 繰り返し周波数: 1 kHz)を用いた。このレーザービームを光学顕微鏡の油浸対物レンズ($\times 100$ 倍, NA: 0.8~1.35)を用いてほぼ回折限界にまで集光し、三軸ピエゾアクチュエーターによって構成されるステージにセットしたシリカガラス(日本石英: ED-C)や光硬化性樹脂(サンノブコ: ノブコキュア 800)などの透明材料に照射した。また、3次元構造の作製の様子はCCDカメラとビデオによってその場観測した。さらに、加工部位周辺の欠陥生成や構造変化などは、顕微鏡に装着した各種分光計測装置を用いて測定し解析した。

3. 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(数 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ 程度)を照射すると焦点付近の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、その表面の原子間力顕微鏡(AFM)像を測定した(Fig. 2)。図から明かなように照射部位に直径 ~ 250 nm程度の微小空洞が形成していることを確認した⁷⁾。また、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計測からこの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を明らかにした^{3, 7)}。さらに、これらの欠陥種はいずれも400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⁾。

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、Fig. 3に示すようにガラス中のある平面に微小空洞を配列することに成功した。このような平面を光軸方向に積層し、後述する3次元フォトニック結晶のほか、3次元光メモリーの構築などに成功した^{2, 4, 8, 9)}。

4. 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

フォトニック結晶は屈折率の周期的構造を有し、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所場が形成され、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

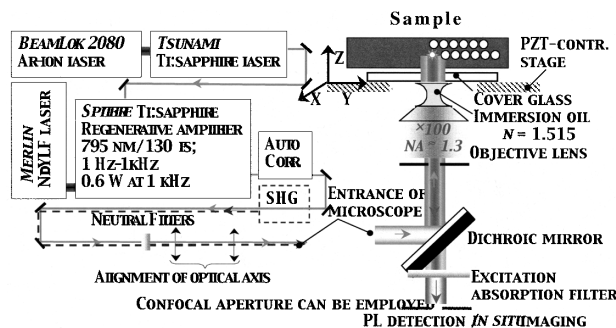


Fig. 1 Experimental setup.

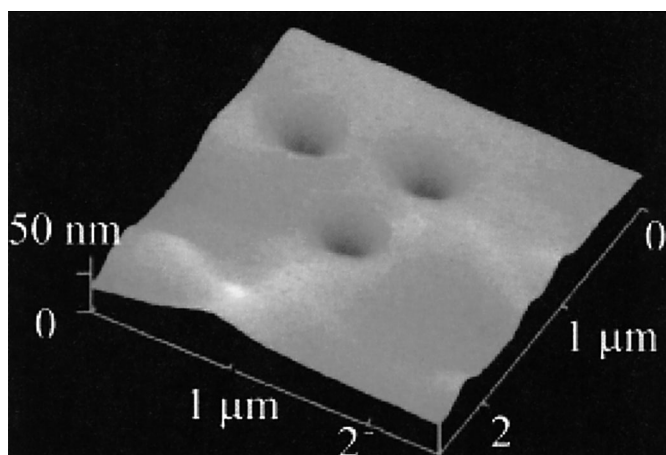


Fig. 2 AFM image of focused femtosecond laser beam induced damages in vitreous silica by single pulse shots. For AFM scanning, the sample was polished.

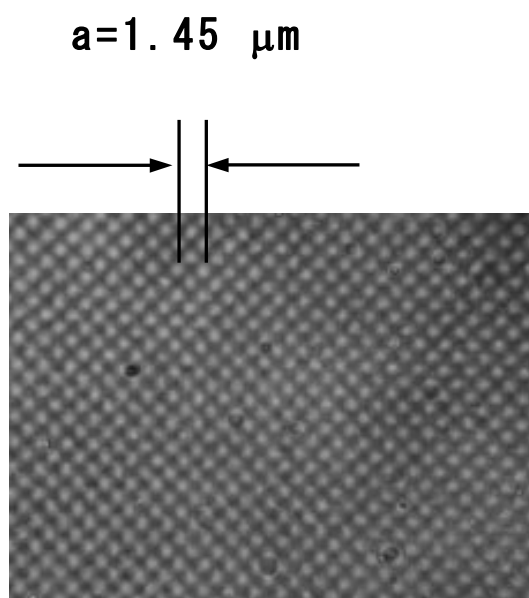


Fig. 3 Optical microscope image of damaged voxels.

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。

大きな PBG を有するフォトニック結晶を作製するためには、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、シリカ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できる現象は、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¹¹⁾、および 3 次元フォトニック結晶の作製を行った¹²⁾。Fig. 4 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。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 $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ 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 で 1 時間アニーリングすると $3500\ \text{cm}^{-1}$ 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¹³⁾。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単に作製できることが示された。今後、高屈折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が進めば、全方位に対して完全な PBG が開くフォトニック結晶が現実のものになると考えられる。

5. 集光フェムト秒レーザーによる光硬化樹脂の固化を用いたフォトニック結晶の作製

我々は、前述したシリカガラスと同様、集光フェムト

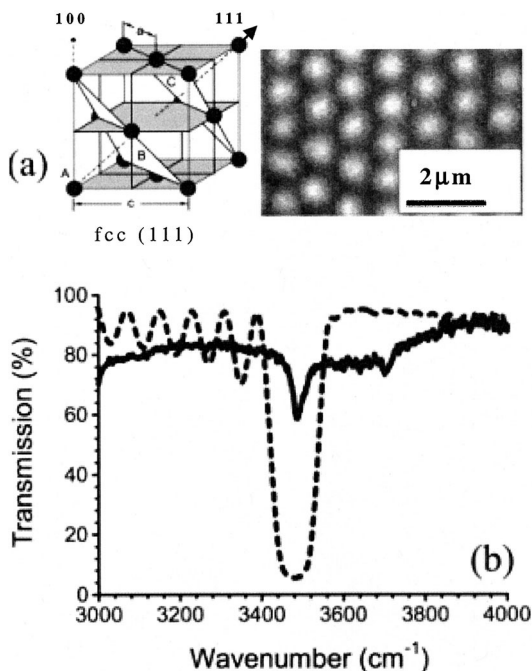


Fig. 4 Photonic crystal of the fcc lattice fabricated in Ge-doped silica. (a) Schematic of the spatial voxel array, where a and c denote voxel spacing in (111) planes and the lattice constant, respectively. (b) Measured and simulated transmission spectra.

秒レーザービームを紫外波長領域にしか吸収を持たない光硬化性樹脂に照射し、2光子吸収によりマイクロ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^{14, 15)}。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¹⁶⁾、その直後に Cumpston ら¹⁷⁾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ヤ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。Fig. 5 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¹⁶⁾。(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周期依存性である。透過率が極小となる波数が周期が小さくなると共に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。Fig. 6 にその欠陥を導入し

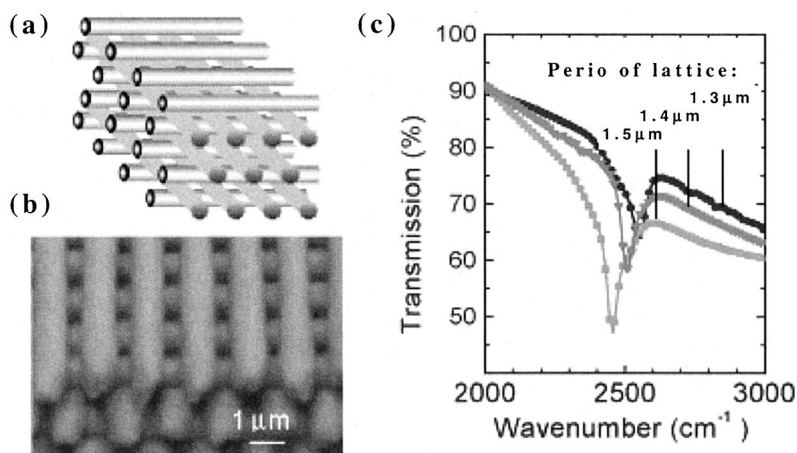


Fig. 5 (a) Schematic of the layer-by-layer structure. (b) SEM image of a cross section of the layer-by-layer structure. (c) Transmission characteristics of typical solidified layer-by-layer structure.

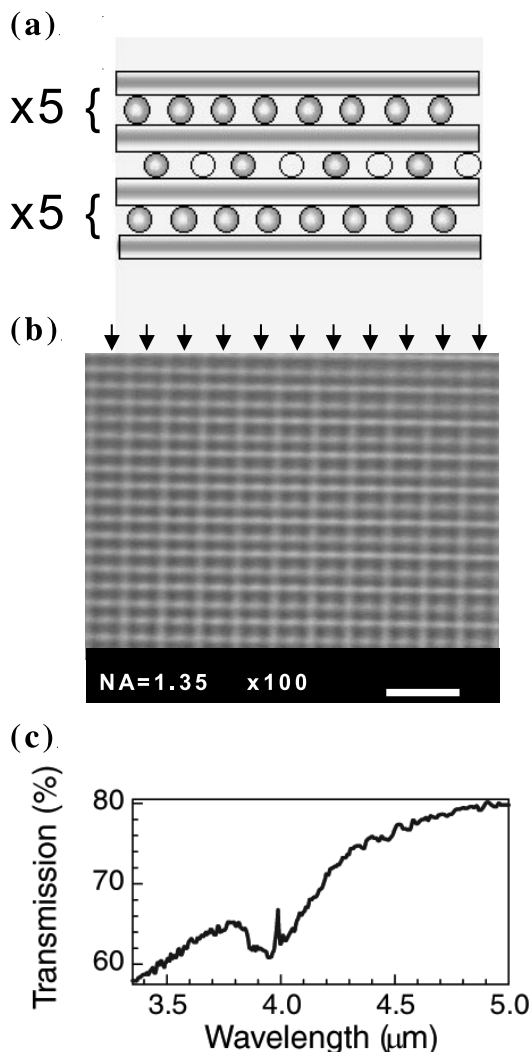


Fig. 6 (a) Schematic of the log-pile structure and (b) optical micrograph of the layer with the defect (top view) in the log-pile photonic crystal. (c) Measured transmission spectrum of the photonic crystal with a defect.

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¹⁸⁾。

6. フェムト秒レーザーの干渉によるフォトニック結晶の作製

我々は多光子過程による光造形を念頭において、フェムト秒レーザーパルスを使った干渉による周期構造の作製を行った。100 fs 程度のパルス幅を有する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、

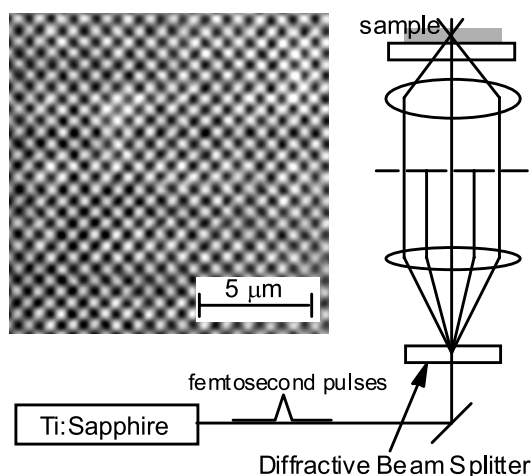


Fig. 7 Confocal microscope image of the 2D photonic crystal made by interference of femtosecond laser pulses, and its optical setup which utilize a diffractive beam splitter.

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。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¹⁹⁾。Fig. 7 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。図に見られるような規則正しい周期構造が広範囲(数百マイクロメートル程度)に渡って作製された。

7. 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次元構造を簡便に作製することが可能であることを示した。今後、より屈折率の高い透明材料を用いて3次元フォトニック結晶を作製することによって深いフォトニックバンドを有する結晶を作製することが可能になり、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が開発されるものと期待される。

謝 辞

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、本学の孫 洪波博士(現大阪大学)、V. Mizeikis 博士、S. Juodkakis 博士、松尾繁樹博士、近藤敏明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。

文 献

- 1) S. Juodkazis, N. Mukai, R. Wakaki, A. Yamaguchi, S. Matsuo and H. Misawa: *Nature* **408**, 178 (2000).
- 2) M. Watanabe, H.-B. Sun, S. Juodkazis, T. Takahashi, S. Matsuo, Y. Suzuki, J. Nishii and H. Misawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L 1527 (1998).
- 3) M. Watanabe, H.-B. Sun, S. Juodkazis, S. Matsuo and H. Misawa: *Phys. Rev. B* **60**, 9959 (1999).
- 4) M. Watanabe, S. Juodkazis, H.-B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa, M. Miwa and R. Kaneko: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3957 (1999).
- 5) K. Yamazaki, S. Juodkazis, M. Watanabe, H.-B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1000 (2000).
- 6) S. Juodkazis, M. Watanabe, H.-B. Sun, S. Matsuo, J. Nishii and H. Misawa: *Appl. Surf. Sci.* **154/155**, 696 (2000).
- 7) H.-B. Sun, S. Juodkazis, M. Watanabe, S. Matsuo, H. Misawa and J. Nishii: *J. Phys. Chem. B* **104**, 3450 (2000).
- 8) M. Watanabe, S. Juodkazis, H.-B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 13 (2000).
- 9) M. Watanabe, S. Juodkazis, S. Matsuo, J. Nishii and H. Misawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 6763 (2000).
- 10) Y. Xu, H.-B. Sun, J.-Y. Ye, S. Matsuo and H. Misawa: *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 1084 (2001).
- 11) H.-B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa: *Opt. Rev.* **6**, 396 (1999).
- 12) H.-B. Sun, Y. Xu, K. Sun, S. Juodkazis, M. Watanabe, S. Matsuo, J. Nishii and H. Misawa: *Opt. Lett.* **26**, 325 (2001).
- 13) V. Mizeikis, S. Juodkazis, K. Sun, S. Matsuo, H. Misawa, M. Miwa and R. Kaneko: 2001 年春季応用物理学関係連合講演会 29 p-ZH-6 (2001).
- 14) M. Horiyama, H.-B. Sun, M. Miwa, S. Matsuo and H. Misawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L 212 (1999).
- 15) H.-B. Sun, T. Kawakami, Y. Xu, J.-Y. Ye, S. Matsuo, H. Misawa, M. Miwa and R. Kaneko: *Opt. Lett.* **25**, 1110 (2000).
- 16) H.-B. Sun, S. Matsuo and H. Misawa: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 786 (1999).
- 17) 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: *Nature* **398**, 51 (1999).
- 18) H.-B. Sun, V. Mizeikis, Y. Xu, S. Juodkazis, J.-Y. Ye, S. Matsuo and H. Misawa: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1 (2001).
- 19) T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis and H. Misawa: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 725 (2001).