

「新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製」
平成13年度採択研究代表者

三澤 弘明

(北海道大学 電子科学研究所 教授)

「量子相関光子ビームナノ加工」

1. 研究実施の概要

従来のフォトリソグラフィーが有する高いスループットを活かし、かつ光の回折による制約を受けないナノ加工技術の開発は、ナノテクノロジーの産業応用を図る上で重要である。これに対応すべく多光子プロセスや近接場光による方法論も提案されているが、飛躍的な加工分解能の向上は原理的に望めない状況である。

このような状況をブレイクスルーし、高スループットを保ちつつ真のナノメートルスケールの光加工技術を構築するために、新しい光物理現象である「量子相関を有するもつれ合い光子」を用い、回折限界をはるかに超える高い加工分解能を実現する多光子ナノ加工技術の開発を目指している。

本年度は、もつれ合い光子による2光子吸収干渉パターンに関する理論的解析と基礎的な実験、高密度もつれ合い光子ビームシステム、高感度多光子吸収材料、多光子反応増強場の構築などに関する研究を行った。

2. 研究実施内容

「量子相関を有するもつれ合い光子」を用いた多光子ナノ加工技術について、昨年度に引き続きもつれ合い光子の干渉や高密度もつれ合い光子の発生に関する理論解析ならびに原理検証のための実験を行うとともに、高感度多光子吸収材料の開発や金属ナノ構造体による多光子反応増強場の構築について研究を進めた。

もつれ合い光子による2光子吸収干渉パターン形成の理論解析・実験 (北大)

量子リソグラフィーを実現するためには、高効率かつ2光子干渉性の良い量子相関光子発生用の光源が必要となるため、実験的な光源の評価はもちろんの事、解析的な評価方法の構築も非常に重要な課題である。よって昨年度は汎用性の高い、パラメトリック蛍光対の空間伝搬特性を数値解析的に計算可能な手法の開発を行い、これまでに得られた実験結果との比較を行うことによって、その有効性について検討を行った。本手法によって、様々な条件に対するパラメトリック蛍光対の伝搬特性を数値解析的に予測できるようになった。この事は、量子リソグラフィーシステムの構築の上で非常に重要な結

果であると考えている。

本手法は、結晶厚や励起光のビームプロファイルに起因したパラメトリック蛍光対の位相不整合量の影響も加味したチューニングカーブに対して、検出用光学系や検出器の空間的、周波数的な透過率の関数を定義し、順次チューニングカーブにかけ算を行うと

言った単純なスキームによってパラメトリック蛍光対の空間伝搬特性を計算する手法である。図1にtypeIIパラメトリック蛍光対に対する本手法の概念的なスキームの図を示す。(a)は計算モデル、(b)は結晶厚、ビーム径を考慮したチューニングカーブを示している。干渉フィルター透過後のチューニングカーブ(c)は、周波数に対する干渉フィルターの透過率をチューニングカーブに加味している。また、開口の影響を検出角に対して矩形関数型の透過率関数をカーブ(c)に更にかけて、開口径を通過する光子と相関を持つ光子のみを残したものがカーブ(d)である。この結果、開口径を通過した後に同時計数される光子数のチューニングカーブが得られる。

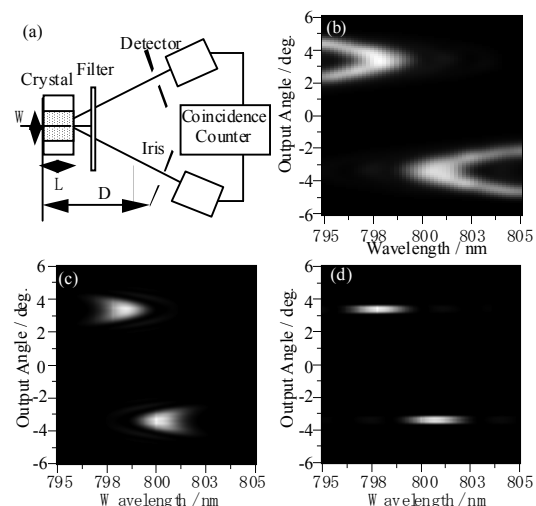


図1 チューニングカーブフィルタリング法の概念的な図。(a)計算に用いたモデル。ビーム径： w 、結晶厚： L 、結晶、開口間の距離： D 。(b) $w=500\mu\text{m}$ 、 $L=5\text{mm}$ 、 $D=40\text{cm}$ 、励起波長 400nm とした時のチューニングカーブ。(c)干渉フィルター(中心波長 800nm 、半値全幅 2nm)を考慮した場合のチューニングカーブ。(d)異常光線の光路に開口径 3mm の開口を設置した場合の同時計数率分布。

以上のような手法により、実験条件と同じパラメーターを用いて、一光子計数率と同時計数率の開口径依存性を計算し、実験結果と比較を行った結果を図2に示す。図2は結晶からの距離 40cm において(a)一光子計数率および(b)同時計数率の開口径依存性を示しており、実線で示された計算結果と丸で示された実験結果がよく一致している事が分る。この結果より、既知の実験条件より最適な測定条件をあらかじめ数値解析から予測する事が可能となった。

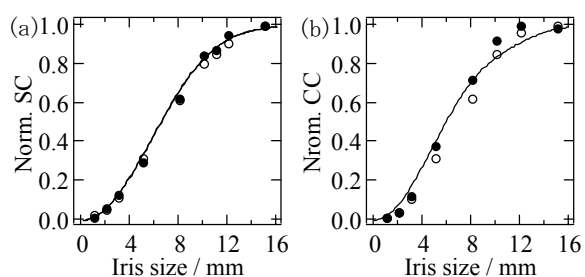


図2 TypeIIパラメトリック蛍光対の(a)一光子計数率と(b)同時計数率の開口径依存性。常光線(○)、異常光線(●)に対する実験結果と図1のチューニングカーブフィルタリング法を用いて計算した結果(実線)。

現在、TypeIの実験結果の解析を行っており、以上の結果から、TypeIおよびTypeIIのパラメトリック蛍光対のどちらが光源としてより適切であるかを今後評価する予定である。また、解析終了後に、干渉部の光学系の構築を進め、得られる2光子数状態の空間

特性について精査すると共に、相関を持った2光子励起に関する実験を行う予定である。

高密度もつれ合い光子ビームシステムの構築 (北大)

1) ポンプビームを非線形結晶であるBBO結晶に入射して、Type-IIパラメトリック下方変換によりリング状のsignal光ビームとidler光ビームを発生させた場合、得られる光子対は、論理的に位相がそろっており、かつ図3 (a)に示すようにsignal光およびidler光の波動ベクトル (k_s , k_i) は、ポンプ光に対して幾何学的に対称的な配置となる。ここで、signal光ビームとidler光ビームを空間的に完全に重ね合わせて空間モードを一致させ、高効率に量子相関光子対を発生させることが可能な光学系の構築を試みた。図3 (b)に示すようにリングの一方を光学反転させることにより重ねあわせを行った。

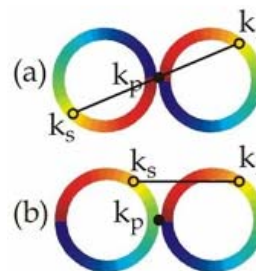


図3 もつれ合い多光子ビームシステム概念図

図4 (a) に用いた光学系を示した。また、リングを反転するためのモードインバーターを図4 (b) に示した。本研究では、フェムト秒Ti:Sapphireレーザー (パルス幅 100 fs, 中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 80 MHz) の2倍波 (中心波

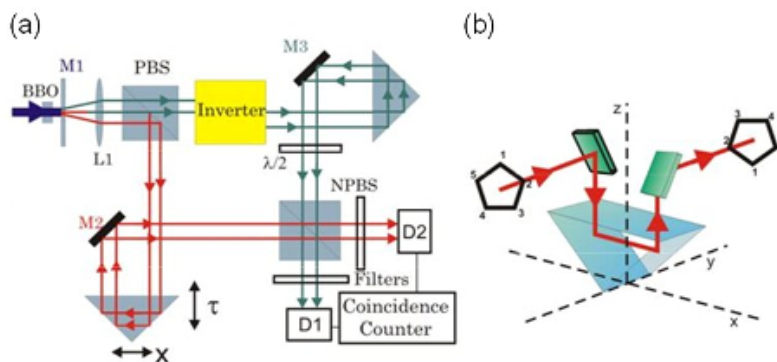


図4 (a) 量子相関光子発生光学系 (b) インバーター略図

長 400 nm, 出力 115 mW) をBBO結晶に入射した。モードインバーターは、2枚のミラーとプリズムから構成され、モードインバーターを透過した光は、図4 (b)の五角形の例で示すように180°反転する。

次に、二つの偏光がそろったリング状のsignal光ビームとidler光ビームは、無偏光ビームスプリッター上で重ね合わせる。二つのビームの相対的な位相は、光学遅延によって制御され、量子相関光子発生の評価を、光学遅延を変化させたときの2本のビームの同時計数周波数をモニターすることにより行った。

図5に得られた結果を示した。図から明らかのように、本システムによるもつれ合い光子対の発生効率は42%であり、 $1.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ の発生量

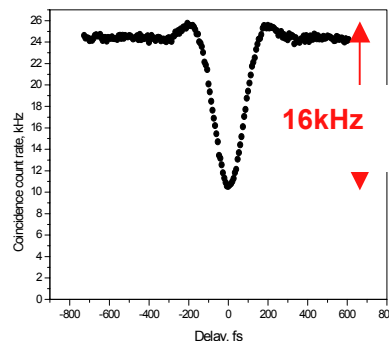


図5 光学遅延を変化させたときの2本のビームの同時計数周波数

であった。この値は、ビーム状のType-II BBO 結晶を用いた報告による結果よりも100倍程度、Type-I のBBO 結晶を用いた報告より少なくとも30 倍は高い効率であり、本手法が高密度もつれ合い多光子ビーム発生に有効であることを示した。

2) さらに、高密度のもつれ合い光子対を発生させるためにBBO結晶に対して図6に示す8の字型共振器を構成し、量子相関光子対の増幅を試みた。まず、ポンプ光のフェムト秒レーザーパルス（上述したポンプ光源と同様）をBBO結晶に導入し、発生したそれぞれの量子相関光子対ビームを光軸上で交差させてポンプ光と同期し、BBO結晶に最初の入射方向とは逆側より戻してこれを「8の字」で繰り返すことによって増幅を行った。

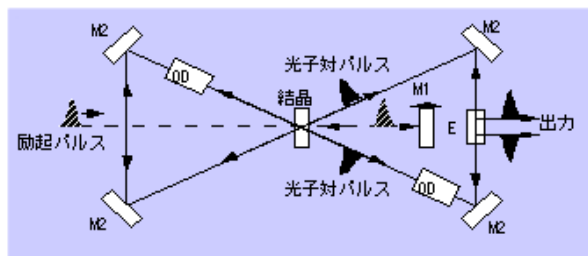


図6 8の字型共振期の光学系

8の字共振器に関する増幅システムの開発においては、当初の8の字共振器構造以外に図7に示す共振器などを用いてその増幅効果を検討しているが、共振器内の損失を低減することが容易ではなく、現在までに量子相関光子対増幅を観測するには至っていない。ポンプビームパルスの尖頭値をより大きくすることにより増幅効果の増強が得られる可能性があるため、それらの検討を進めている。

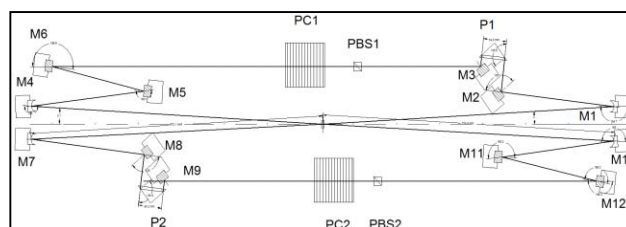


図7 量子相関光子増幅のための共振器

高感度多光子吸収材料の開発（北大・産総研・松下電工）

量子相関光子ビームによるナノ加工を実現するためには、高強度の光源開発と共に、量子相関多光子吸収プロセスにより高感度に反応する材料の開発が必要不可欠である。前年度までの検討において、高い2光子吸収断面積を有する色素分子（2光子吸収分子）を使用した材料の設計開発が重要であると結論づけられた。本年度は、この2光子吸収分子を固定化および配向させた材料を作製し、高感度多光子吸収材料としての評価を行った。

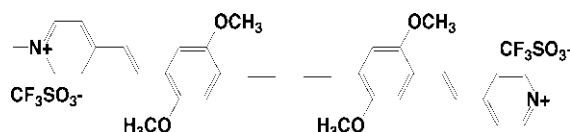


図8 MPPBTの構造式

2光子吸収色素の固定化媒体としては、無機ナノ層状構造体の一種であるカチオン交換性粘土を選定し、これまで開発してきたジカチオン型2光子吸収色素MPPBT（図8）を吸着・複合させた後、乾燥させることでMPPBT/粘土複合体薄膜を作製した。粘土は分子レベルの観点で広い2次元平面を有し、これが吸着した2光子吸収色素分子の運

動抑制や配向制御に寄与する可能性があり、溶液や有機ポリマー中に単分散させた場合に比べて、大きな2光子吸収特性を獲得することが期待される。粘土媒体との対照として、ジメチルスルホキシド(DMSO)均一溶液や有機ポリアニオン(PSS; poly(sodium-p-styrenesulfonate))を取り上げた。それぞれの試料の線形光学(1光子)特性は、透過吸収スペクトルならびに、蛍光スペクトルの測定を、非線形光学(2光子吸収)特性は再生増幅モードロックTi:サファイアレーザーおよび、それによって励起された光パラメトリック増幅器からのフェムト秒パルス(パルス幅:110-120 fs)を光源としたopen aperture Z-scan法を用いた。

1光子透過吸収スペクトル測定より、MPPBT均一DMSO溶液(λ_{max} :452 nm)およびMPPBT/PSS複合体薄膜(λ_{max} :478 nm)に比べて、MPPBT/粘土複合体薄膜(λ_{max} :508 nm)において特に大きな吸収極大の長波長シフトが観測された。また1光子励起蛍光スペクトル測定より、MPPBT/粘土複合体はMPPBT均一溶液と比較して、6倍以上もの蛍光量子収率の増大が確認された。

Z-scan法により求められる2光子吸収断面積は、“GM”(=[10^{-50} cm⁴ s molecule⁻¹ photon⁻¹])で表される。現在までのところMPPBT均一DMSO溶液ならびに、MPPBT/粘土複

合体薄膜試料について、2光子吸収を示す良好な非線形吸収特性が観測された。得られている、それぞれの試料におけるMPPBTの2光子吸収断面積の波長依存性(2光子吸収スペクトル)を図9に示す。1光子透過吸収測定における吸収極大の大幅な長波長シフトに対応して、MPPBT/粘土複合体における2光子吸収極大もMPPBT均一DMSO溶液に比べて長波長シフトする傾向にある。また、MPPBT/粘土複合体の2光子吸収断面積は、全波長に渡りMPPBT均一DMSO溶液の値を上回っている。特に、現在他のグループで開発している量子相関光子ビーム源の波長、800 nm付近においては最大5倍程度の2光子吸収断面積増大を観測した。この原因の1つとして、粘土を用いた系では、粘土層間の高い2次元平面性がMPPBT分子のコンフォメーション固定ならびに、分子配列性に大きく作用していることが考えられる(図10)。

無機ナノ層状構造体への固定化の

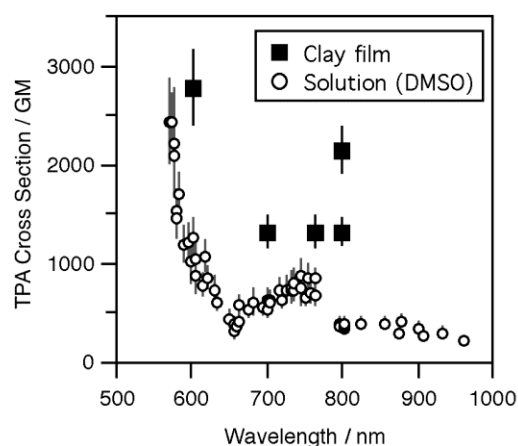


図9 粘土およびDMSO溶液中における、MPPBTの2光子吸収断面積の波長依存性(2光子吸収スペクトル)

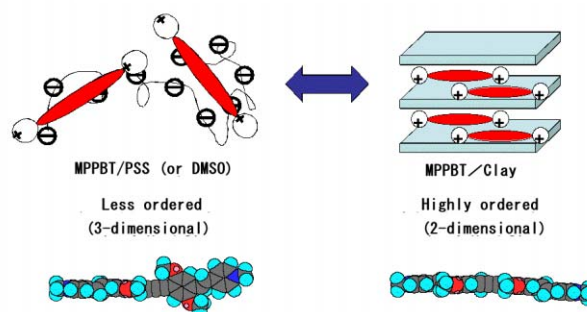


図10 各媒体におけるMPPBT分子の配向および分子内コンフォメーション(概念図)

みで、既存の2光子吸収色素の2光子吸収断面積を大幅に増大できる可能性があることが示された。現在、各試料のさらに詳細な2光子吸収スペクトルを測定している。2光子吸収断面積と分子コンフォメーション・分子配列性との関係を明らかにし、新たな材料開発へのフィードバックとする予定である。また、今回のMPPBT/粘土複合体薄膜においては強い蛍光性が認められることから、量子相関光子ビームによる2光子干渉パターン形成の実証も可能ではないかと思われる。

金属ナノ構造体による多光子反応増強場の構築（北大）

量子リソグラフィを実現するためには、高密度の量子相関光子ビーム源の開発や多光子吸収レジスト材料の開発が不可欠だが、さらにもつれ合い光子対によって効率的な多光子反応が誘起される反応場の設計と開発が極めて重要である。したがって、本年度から金属ナノ構造体によるプラズモン共鳴に基づく電場の増強現象を高効率な多光子反応場に応用することを目的として研究を着手した。金ナノ構造体を光反応増強場として応用するためには、効率的なプラズモン共鳴が必要である。つまり、多光子反応を誘起するビーム源の波長とプラズモン吸収波長が重なることが重要となる。したがって、金属ナノ構造体の局在プラズモン共鳴の吸収波長を構造体の設計により制御することを行った。

ロッド状の金ナノ構造体は、金属構造体の誘電率の異方性のために、縦軸・横軸それぞれのプラズモン共鳴を示し、また、その縦横の長さの違い（アスペクト比）により吸収波長が変化することが知られている。本研究では、その特徴を利用して半導体微細加工技術により構造体の設計に基づいた局在プラズモンの吸収波長を幅広い波長領域で制御する

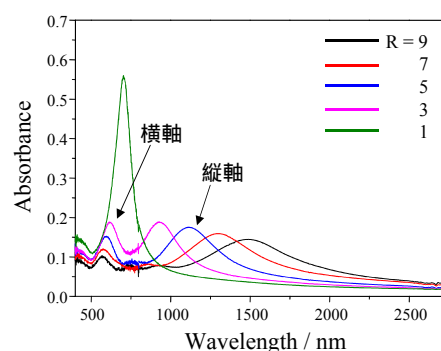


図1.1 さまざまな金ナノ構造体のアスペクト比 (R) における吸収スペクトル

ことに成功した（図1.1）。さらに、構造体のサイズや偏光・金の厚みなどによっても光学特性を制御可能であることを確認している。

金ナノ構造体の構造間の距離が限りなく小さくなると双極子-双極子相互作用により多重極子が励起され電場

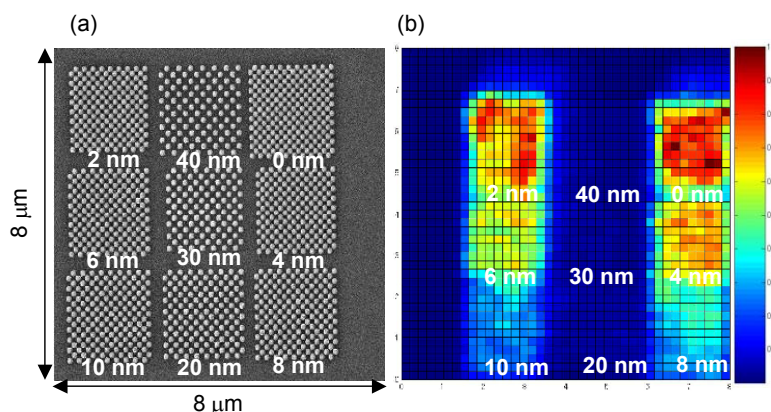


図1.2 (a)さまざまな構造間距離の金ナノブロック構造体 (100 nm x 100 nm x 40 nm) の電子顕微鏡写真, (b)金ナノブロック構造体の発光強度のマッピング結果 (マッピング測定 200 nmステップ 1600箇所)

強度が著しく増大する。そこで、本研究では図 1 2 (a) の電子顕微鏡写真に示すように、金ナノ構造体の構造間距離を制御したナノブロック構造体を作製し、金ナノ構造からの 2 光子励起発光の増強効果について検討を行った。2 光子励起発光の強度は、図 8 (b) の発光強度のマッピング測定結果に示すように構造間の距離が極めて小さいパターンほど高い発光強度であり、高い電場増強が誘起されていることが示唆された。また、局在プラズモンの吸収波長が入射レーザー光の波長と重なるときに高い発光強度を示すことも実験的に確認している。

以上の実験手法により、金属ナノ構造体によるプラズモン共鳴を利用した電場の増強効果を局在プラズモン共鳴とナノメートルオーダーの構造間距離の制御により系統的に明らかにすることに成功し、もつれ合い光子を用いる多光子反応増強場を構築するための設計の指針が得られた。今後は、量子相関光子による電場の増強効果・金属構造体近傍の分子系からの多光子反応増強効果について研究を進める予定である。

3. 研究実施体制

三澤グループ

- ① 研究分担グループ長：三澤 弘明（北海道大学電子科学研究所 信号処理分野、教授）
- ② 研究項目：量子相関光子を用いたナノ加工技術の開発

笹木グループ

- ① 研究分担グループ長：笹木 敬司（北海道大学電子科学研究所 光システム計測分野、教授）
- ② 研究項目：量子相関光子ナノ加工の理論的解析

松嶋グループ

- ① 研究分担グループ長：松嶋 朝明（松下電工(株) R&D企画室 TMC担当 主幹研究員 参事）
- ② 研究項目：量子相関光子を用いたナノ加工のための材料開発

鎌田グループ

- ① 研究分担グループ長：鎌田 賢司（独立行政法人 産業技術総合研究所 関西センター 光技術研究部門）
- ② 研究項目：量子相関光子による多光子吸収過程およびその発生を実現するための分子材料開発

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- O. Efimov, S. Juodkazis, and H. Misawa ,
“Intrinsic Single and Multiple Pulse Laser-induced Damage in Silicate Glasses in the Femtosecond-to-nanosecond Region”,
Phys. Rev. A, 69, 042903 (2004).
- S. Juodkazis, H. Okuno, N. Kujime, S. Matsuo and H. Misawa,
“Hole Drilling in Stainless Steel and Silicon by Femtosecond Pulses at Low Pressure”,
Appl. Phys. A, 79, 4-6, 1555-1559 (2004).
- S. Juodkazis, K. Yamasaki, V. Mizeikis, S. Matsuo, and H. Misawa,
“Formation of Embedded Patterns in Glasses Using femtosecond Irradiation”,
Appl. Phys. A, 79, 4-6, 1549-1553 (2004).
- H. Segawa, S. Matsuo and H. Misawa
“Fabrication of Fine-Pitch TiO₂-organic Hybrid dot Arrays Using Multi-photon Absorption of Femtosecond Pulses”,
Appl. Phys. A., 79, 3, 407-409 (2004).
- V. Mizeikis, K. K. Seet, S. Juodkazis, and H. Misawa,
“Three-Dimensional Woodpile Photonic Crystals Templates for Infrared SpectralRange”
Opt. Lett., 29, 17, 2061-2063 (2004).
- Y. Hayasaki, H. Takagi, A. Takita, H. Yamamoto, N. Nishida and H. Misawa,
“Processing Structures on Human Fingernail Surfaces Using a Focused Near-Infrared Femtosecond Laser Pulse”,
Jpn. J. Appl. Phys., 43, 12, 8089-8093 (2004).
- J. Y. Ye, S. Matsuo, V. Mizeikis and H. Misawa,
“Silicon-based Honeycomb Photonic Crystal Structures with Complete Photonic Band Gap at 1.5 μ m Wavelength”,
J. App. Phys., 96, 11, 6934-6936 (2004).
- S. Juodkazis, Igor Maksimov and H. Misawa,
“Thermal Accumulation Effect in Three-Dimensional Recording by Picosecond Pulses”,
App. Phys. Lett., 85, 22, 5239-5241 (2004).
- K. Ueno, M. Hayashida, J-Y. Ye, and H. Misawa
“Fabrication and Electrochemical Characterization of Interdigitated Nanoelectrode Arrays”
Electrochemistry Communications, 7, 2, 2161-165 (2004).

- T. Masuda, A. Yamaguchi, F. Oi, S. Matsuo and H. Misawa
 “Visualization of DNA Hybridization on Gold Thin Film by Utilizing the Resistance Effect of DNA monolayer”
 Sensors and Actuators B: Chemical, 105/2, 556-561(2005).
- S. Matsuo, S. Juodkazis and H. Misawa,
 “Femtosecond Laser Microfabrication of Periodic Structures using a Microlens Array”, Applied Physics A80, 683-685, (2005).
- V. Jarutis, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa,
 “Ultra-Bright Femtosecond Source of Bi-Photons Based on Spatial Mode Inverter”,
 Opt. Lett., 30, 3, 317-319 (2005).
- K. K. Seet, V. Mizeikis, S. Matsuo, S. Juodkazis and H. Misawa,
 “Three-Dimensional Spiral-Architecture Photonic Crystals Obtained by Direct Laser Writing”,
 Adv. Mater., 17, 5, 541-545 (2005).
- A. Chiba, H. Fujiwara, J. Hotta, S. Takeuchi and K. Sasaki
 “Resonant frequency control of a microspherical cavity by temperature adjustment”
 Jpn. J. Appl. Phys., 43, 9A, 6138-6141 (2004).
- H. Fujiwara and K. Sasaki
 “Observation of upconversion lasing within a thulium-ion-doped glass powder film containing titanium dioxide particles”
 Jpn. J. Appl. Phys., 43, 10B, L1337-L1339 (2004).
- H. Yan, H. Fujiwara, K. Sasaki and K. Tsujii
 “Rapid swelling/collapsing behavior of thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) gel containing poly(2-(methacryloyloxy)decyl phosphate) surfactant”
 Angew. Chem. Int. Ed., 44, 13, 1951-1954 (2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：6件（CREST研究期間累積件数：12件）