

「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

「量子相関光子ビームナノ加工」

三澤 弘明

(北海道大学 電子科学研究所・教授)

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ークスルーし、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形成に関する理論的解析・実験、高密度もつれ合い光子ビームシステムの構築、高感度多光子吸収材料の開発、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。本年度は、昨年度に引き続いて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数値シミュレーション手法の開発を行い、パルス励起条件における高強度もつれ合い光子の発生ならびに光子対の伝搬特性について検討を行った。また、これと平行して量子リソグラフィの原理検証のための実験システムを構築し、回折限界を越えたもつれ合い光子の干渉縞の発生およびその直接観測を目指した研究を行った。

(1) Tuning Curve Filtering Methodのパルス励起条件への拡張

昨年度まで、CW励起により発生したType-IおよびIIのパラメトリック蛍光対の伝搬特性を数値解析的に計算可能な手法を提案し、実験結果との比較を行うことによって、その有効性を示してきた。一方、非線形結晶においてパラメトリック蛍光対の発生効率を単純に高めるためにはピーク値の高いパルス励起を用いるのが良いことが知られているが、量子相関まで考慮した光子対発生について考えると、励起光のスペクトル帯域の広がりによって、CW励起に比べて観測面において必ずしも高い品質の相関光子対を得られるとは限らない。このため、Tuning curve filtering法をパルス励起に対応するように拡張し、パルス励起における光子対の伝搬特性や時間相関特性の解析を試みた(図1)。特に、Type-II spontaneous down-conversion (SPDC)の場合、励起光の各周波数成分によって発生するIdler, Signal光が結晶中において異なる屈折率を感じるため、その広がり方はCWの場合とは大きく異なる。現在、手法の開発が終了し、最適な発生条件について検討を行っている段階である。本手法を用いて励起光の集光入射やチャージング技術等を駆使し、広がりを抑制する方法について検討を行っており、パルス励起による高効率SPDCのメリットを損なう事無く、高強度・高品質

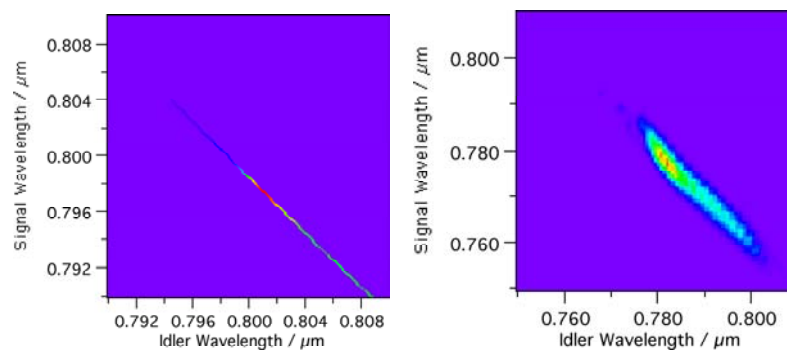


図1 光子対の2光子波動関数の数値シミュレーション結果. 左図: CW励起の場合、右図: パルス励起の場合.

な光子対発生条件の探索を行っている。

(2) 回折限界を越えた干渉縞の発生と直接測定

もつれ合い光子を用いて回折限界を越えた干渉縞が発生する事を確認するための光学系を構築し、研究を進めている。従来の報告では実際に波長以下のサイズの干渉縞を作製し、観測した報告は皆無であり、リソグラフィを行う上で波長以下のサイズの干渉縞の確認を行う事が重要であると考えた。本年度は、この干渉縞を長時間にわたり安定に発生・観測する為の光学系を構築し、古典光を用いてその安定性について検討を行った。本光学系では、複屈折結晶と2枚のBBO結晶から出射する直交した偏光成分を持つ光子対を用いる事により対物レンズ下において波長オーダーの干渉縞を作製し、45°の偏光成分を持つ光子のみをSNOM用探針を用いて検出する事により干渉縞を測定できる(図2)。光学系中では、異なる偏光成分をもつ光子対の光路がほぼ同じ経路をたどる事から、外部の温度変化や振動に起因した光路長差が生じないため、安定な干渉縞の発生が可能となる。出力安定化He-Neレーザーを用いて波長オーダーの干渉縞を発生させ、干渉縞の安定性を確認したところ、2-3時間の連続観測にも関わらず、干渉縞が安定に得られる事を確認した(図3)。今後、もつれ合い光子発

生部の量子トモグラフィ測定による光源としての評価を行った後、He-Neレーザーをもつれ合い光子に置き換え、回折限界を越えた干渉縞の発生・直接測定の実験を行う予定である。

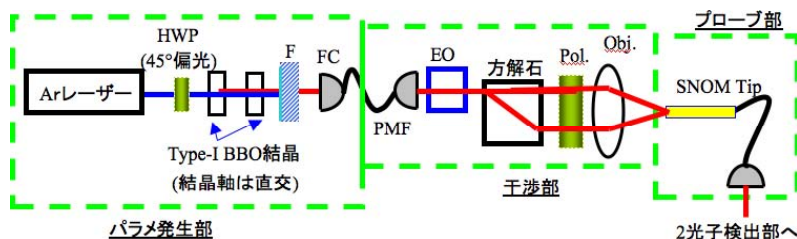


図2 干渉縞観測用光学系。(F:フィルター、FC:ファイバカプラー、PMF:偏波保存ファイバー、HWP:半波長板、EO:EO モジューレーター、Pol.: 検光子、Obj.:対物レンズ)

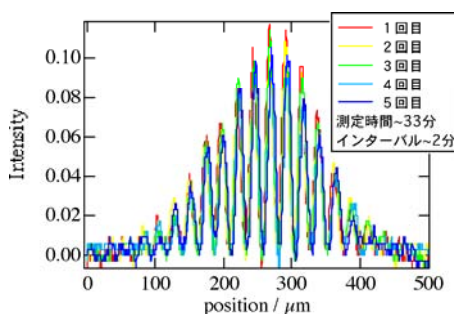


図3 古典光を用いた干渉縞の安定性。

高密度もつれ合い光子ビームシステムの構築 (北大)

量子リソグラフィを
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。平成
16年度は、Type II パラ
メトリック下方変換によ
り発生させたリング状の
signal 光ビームと idler
光ビームを、モードイン
バーターを用いてそれぞ
れのビームの空間モード

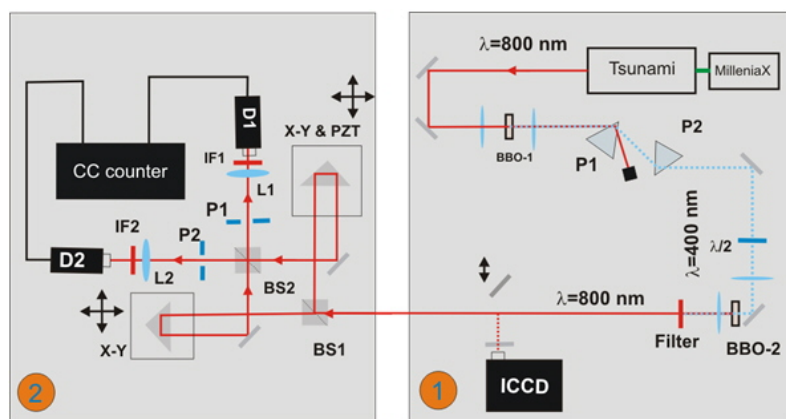


図4 Type I パラメトリック下方変換による高密度もつれ合い光子ビーム生成のための光学系 ①量子相関光子源、②Mach-Zender 干渉計

を一致させ、高効率なもつれ合い光子ビーム源を生成する光学系の構築に成功した。平成 17 年度は、高密度もつれ合い光子ビーム源の構築とそのビームを 2 光子吸収媒質に照射した際に観測される量子相関多光子吸収プロセスを計測するための光学系の構築を行った。Type I パラメトリック下方変換を用いた高密度もつれ合い光子ビーム生成のための光学系を図4に示す。厚さ 1 mm の Type I BBO 結晶に、波長 400 nm、パルス幅 140 fs のフェムト秒レーザー (80 MHz, 0.2 W) を集光し、結晶を通過後の光をビーム直径 2.5 mm となるようにコリメートした。ICCD カメラにより観察されたもつれ合い光子ビームのプロファイルを図5に示す。この結果から、得られたもつれ合い光子ビームの強度は 5 pW であることがわかった。また、

量子相関光子発生の評価を行うために、Mach-Zender 干渉計を用いて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したところ、光学遅延 0 fs において強いディップが観測され、質の高い量相関光子ビームが発生されていることを確認した。これらの結果から、非常に単純な光学系であるが、効率的なもつれ合い光子ビームを発生するシステムを構築することができ、2 光子吸収や量子リソグラフィの実験に有用であることがわかった。

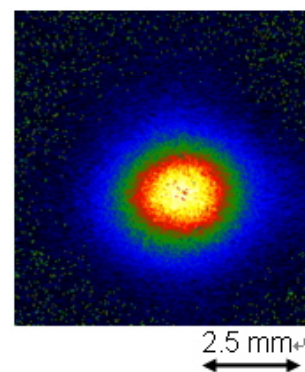


図5 もつれ合い光子ビームのプロファイル

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。前年度は、高い 2 光子吸収断面積を有する色素を、分子レベルで 2 次元平面化が可能な材料（カチオン交換性粘土）に固定化し、2 光子吸収色素分子の運動抑制や配向制御に基づいた分光学的特性について検討した。2 次元平面化が可能な材料中の 2 光子吸収スペクトルは、溶液中や有機ポリマーに単分散させた場合に比べて大きな 2 光子吸収特性を有することが示唆された。また、材料中におけるスペクトルは、均一 DMSO 溶媒中に比べて長波長シフトすることが明らかになった。本年度は、これらの分光学的性質について、分子コンフォメーション変化に基づいた分子軌道計算により検討を行った。

図 6 に実験に用いた 2 光子吸収色素である MPPBT の構造式を示す。シート状構造を有する粘土材料に MPPBT を導入した場合、図に示すようなジアセチル基を軸とした回転が抑制されることが期待される。

したがって、MPPBT 分子をモデルに複数の回転角において ab initio 分子軌道法により分子エネルギーを検討したところ、図 7 に示すよ

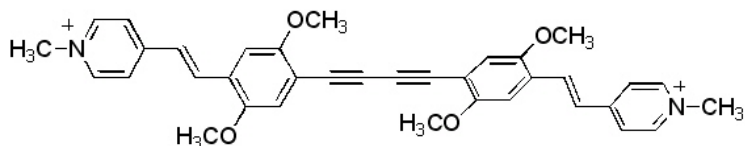


図6 MPPBT の構造式

うに両端のピリジルスチリル基が反対側にあるトランス型において、他の回転角に比べて 0.67 kJ/mol ほど安定化することがわかった。この計算結果から、2 光子吸収断面積を増大させる実験結果を再現することが可能となった。しかしながら、本計算では 2 光子吸収スペクトルのピーク波長が長波長シフトする結果については再現することが出来ていない。これは、計算簡略化のためにアニオンを無視しているためではないかと考えられ、今後粘土のアニオンサイトとの相互作用をモデルに取り入れた計算が必要になると考えている。

金属ナノ構造体による多光子反応増強場の構築（北大）

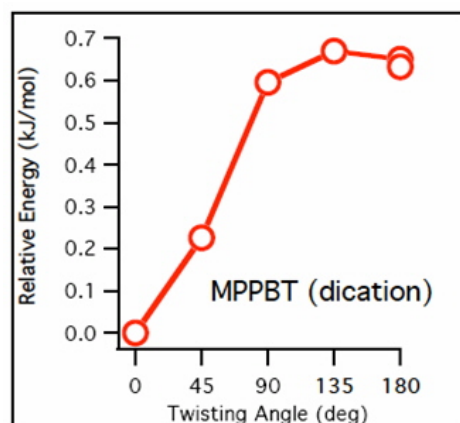


図7 分子軌道計算により求めた相対分子エネルギーの回転角依存性

量子リソグラフィー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であるが、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も極めて重要となる。本年度も引き続き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進めた。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とそれによる極めて大きな光電場増強の誘起が必要である。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りに関しては、昨年度基礎的な知見を得ることに成功している。本年度は光電場増強に関して着目し研究を進めた。

金属ナノ構造体間の距離がナノメートルオーダーで近接した場合、そのギャップ空間において著しい電場強度の高揚が得られることが理論的に示されている。シングルナノメートルの非常に小さいギャップ空間においては、入射光電場の $10^4 \sim 10^5$ 倍増強すると予測されている。これまで実験的には示されていなかったこれらの光電場増強に関して、我々は、シングルナノメートルの加工分解能により構造間距離を制御したナノギャップ金 2 量体構造を作製し、その光学特性および光電場増強について世界にさきがけ実験的に明らかにすることに成功した。

金属ナノ構造体の作製方法は、昨年度の報告書に示した方法と同様である。図 8 (a) (b) に作製したナノギャップ金 2 量体構造の電子顕微鏡写真を示す。図 8 (a) は、一辺が 100 nm 厚みが 40 nm のナノブロック構造が互いに 3.5 nm オーバーラップした構造で、図 8 (b) は 3.5 nm 離れた構造体である。これらの構造体に 2 量体構造に対して平行な偏光で光を構造体に導入して測定を行った吸収スペクトルの結果を図 8 (c) に示す。2 量体構造に対して垂直な偏光の場合は、データはここでは示さないがスペクトルは構造間距離に依存しないのに対し、平行な偏光で光を入射した場合は、図 8 (c) に示すように構造間距離の変化に伴い吸収スペクトルの顕著なシフトが観測された。図 8 (c) 中の吸収スペクトルの高エネルギー側のバンドは、個々の構造体由来のプラズモンバンドで、低エネルギー側のバンドは 2 量体構造由来の双極子共鳴によるプラズモンバンドである。どちらのプラズモンバンドにおいても、構造間距離の設計サイズを 0.9 nm 変化させると、規則的なスペクトルの変化が観測されている。このことから、精密にナノギャップ構造が作製できていることが示された。このスペクトルのシフトについて詳細に検討するために、個々の構造体由来のプラズモンバンドを構造間距離に対してプロットしたグラフを図 8 (d) に示す。このグラフから 2 量体構造に対して垂直偏光ではピークエネルギーは構造間距離が変化してもシフトしないが、平行な偏光ではプラズモンによる相互作用が誘起されるために（双極子-双極子相互作用）、構造間距離が小さい 3-4 nm 程度においてピークエネルギーが低エネルギー側にシフトすることが明らかとなった。また、このプラズモンカップリングに基づく相互作用は、100 nm 程度まで影響することが示された。注目すべき点は、相互作用の最大値が 0.9 nm ではなく 3-4 nm 付近にある点である。FDTD 計算によると 1 nm のギャップ空間において入射光電場の 10^4 倍電場が増強していることが求められた。実験に使用している光源は、ハロゲン光を使用しているが、1-2 nm の構造間距離においては非常に高い電場強度、つまり高い電子密度状態が光学的な導通を誘起しているため 0.9 nm で極大を持たないのではないかと現在のところ推察している。

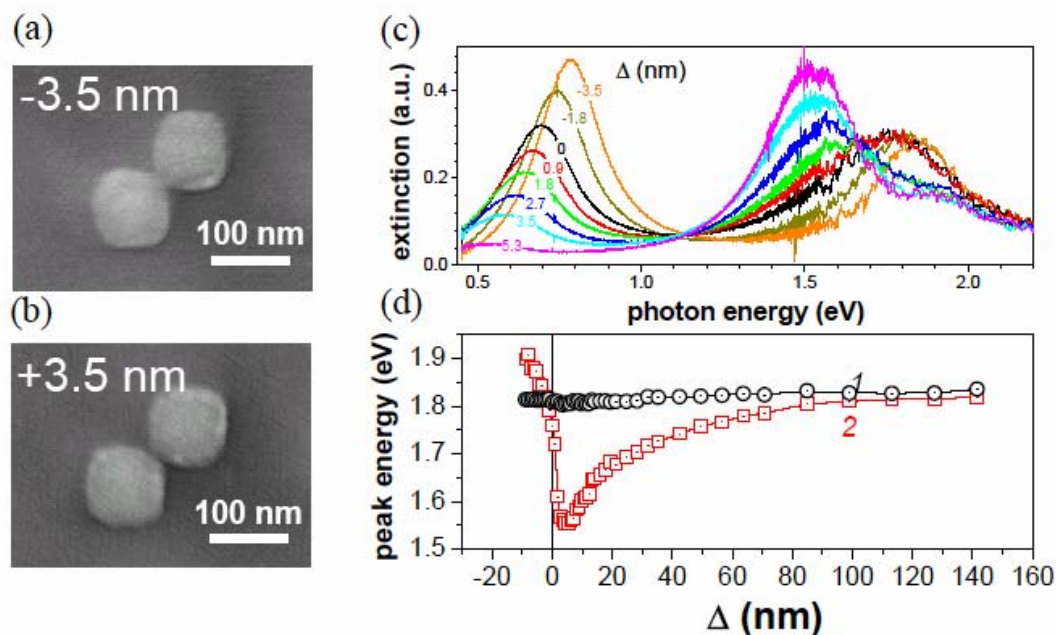


図8 (a)(b)ナノブロック構造体の電子顕微鏡写真, (c)ナノギャップ金ナノブロック構造体の吸収スペクトル, (d)プラズモンバンドの構造間距離依存性

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、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、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）、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）産業技術総合研究所関西センター、主任研究員）

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（原著論文）発表

○ V.V.Datsuyk, S.Juodkazis, H.Misawa

“Properties of a laser based on evanescent-wave amplification”

J. Opt. Soc. Am. B: 22,7,1471-1478(2005)

- N.Murazawa, S.Juodkazis, S.Matsuo, H.Misawa
 “Control of the molecular alignment inside liquid crystal droplets by use of laser tweezers”
 Small: 1,6,656–661(2005)
- E.Vanagas, J-Y.Ye, M.Li, M.Miwa, S.Juodkazis, H.Misawa
 “Analysis of stress induced by a three-dimensional recording in glass”
 Applied Physics A: 725–727(2005)
- S.Juodkazis, V.Mizeikis, K.K.Seet, M.Miwa, H.Misawa
 “Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist”
 Nanotechnology: 16,846–849(2005)
- N.Murazawa, S.Juodkazis, H.Misawa
 “Characterisation of bipolar and radial nematic liquid crystal droplets using laser-tweezers”
 J.Phys.D:Appl.Phys. :38,2923–2927(2005)
- A.Takia, H.Yamamoto, Y.Hayasaki, N.Nishida, H.Misawa
 “Three-dimensional optical memory using a human fingernail”
 Optics Express: 13,12,4560–4567(2005)
- K.Ueno, V.Mizeikis, S.Juodkazis, K.Sasaki, H.Misawa
 “Optical Properties of Nanoengineered Gold Blocks”
 Opt.Lett. :30,16,2158–2160(2005)
- V.V.Datsyuk, S.Juodkazis, H.Misawa
 “Comparison of the Classical Rate and the Einstein Coefficient for Spontaneous Emission in a
 Light-absorbing Cavity”
 Phys.Rev.A: 72,028803,1–3(2005)
- T.Mizuno, K.Yamasaki, H.Misawa
 “Three-Dimensional Optical Memory in a Photoacid-Induced Recording Medium”
 Jpn.J.Appl.Phys : 44,9A,6596–6595(2005)
- K.Ueno, M.Hayashida, J-Y.Ye, H.Misawa
 “Fabrication and Electrochemical Characterization of Interdigitated Nanoelectrode Arrays”
 Electrochemistry Communications: 7,61–165(2005)
- M.Hayashida, A.Yamaguchi, and H.Misawa,
 “High Sensitivity and Large Dynamic Range Surface Plasmon Resonance Sensing for DNA
 Hybridization using Au-Nanoparticle-Attached Probe DNA”,
 Jpn.J.Appl.Phys.,: 44, 50, 1544–1546(2005)
- E.Gaizauskas, E.Vanagas, V.Jarutis, S.Juodkazis, V.Mizeikis and H.Misawa,
 “Discrete Damage Traces from Filamentation of Bessel-Gauss Pulses”
 Opt. Lett., 30,1, 80–82 (2006).
- T.kondo, S.Juodkazis and H.Misawa,
 “Reduction of Capillary Force for High-Aspect Ratio Nanofabrication”,
 Applied Physics A, 81, 1583–1586 (2005).
- K.K.Seet, V.Mizeikis, S.Juodkazis and H.Misawa,
 “Spiral Three-Dimensional Photonic Crystals for Telecommunications Spectral Range”,

- Appl.Phys.A, 82, 4, 683–688 (2006)
- N.Murazawa, S.Juodkazis, V.Jarutis, Y.Tanamura and H.Misawa,
“Viscosity Measurement Using a Rotating Laser-Trapped Microsphere of Liquid Crystal”,
Europhysics Lett., 73(5), 800–805 (2006)
 - S.Juodkazis, E.Gaizauskas, V.Jarutis, J.Reif, S.Matsuo and H.Misawa,
“Optical Third Harmonic Generation during Femtosecond Pulse Diffraction in a Bragg
Grating”,
J. Phys. D : Appl. Phys. 39, 50–53 (2006)
 - N.Murazawa, S.Juodkazis, Y.Tanamura and H.Misawa,
“Rheology Measurement at the Liquid–Crystal Water Interface using Laser Tweezers”,
JJAP, 45,1, 2A, 977–982 (2006).
 - T.Mizuno, Y.Tanamura, K.Yamasaki and H.Misawa,
“Three-Dimensional Optical Recording in tert-Butoxycarbonyl-Protected Quinizarin
Methacrylate Polymers”,
JJAP, 45, 3A, 1640–1647(2006).
 - N.Murazawa, S.Juodkazis and H.Misawa,
“Laser Manipulation based on a Light-induced Molecular Reordering”,
Opt. Exp., 14, 6, 2481–2486(2006).
 - H.Fujiwara, K.Sasaki and H.Masuhara,
“Enhancement of Forster energy transfer within a microspherical cavity”,
Chen. Phys. Chem, 6,11,2410–2416(2005).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 6 件 (CREST 研究期間累積件数 : 18 件)