

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360299

研究課題名(和文)非線形光リソグラフィを駆使した立体的表面加工手法の高度化とマイクロ流体素子応用

研究課題名(英文)Three-dimensional microstructuring using femtosecond laser nonlinear lithography and its application to microfluidic devices

研究代表者

西山 宏昭(Nishiyama, Hiroaki)

山形大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：80403153

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：立体的表面加工手法の高度化のため、フォトリソグラフィおよび金属ナノ構造と、フェムト秒レーザーとの相互作用について研究を行った。低開口数レンズでレジスト内に集光したフェムト秒レーザーパルスは、特異的にチャンネル伝搬し、その起源が、高繰り返しパルス由来の蓄熱効果であることを明らかにした。また、ある種の金属ナノ構造上では、フェムト秒レーザー光がプラズモンモードに結合し、局所的に強電場を生み出し、金属上の光還元反応に強く影響することを実験と理論両面から明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated interaction between femtosecond laser pulses and materials including photoresists and metallic nanostructures. When highly-repetitive focused femtosecond laser pulses with low-NA lenses, specific channel propagation could be observed. We revealed that the origin of such propagation was heat accumulation effect. In addition, femtosecond laser pulses induced plasmonic modes on metallic nanostructures, resulting strong electromagnetic field on metal surfaces. Optical experiments and theoretical analysis show that such strong electromagnetic fields affect multi-photon reduction in AgNO₃ solution.

研究分野：光工学

キーワード：フェムト秒レーザー 金属ナノ構造 プラズモン

1. 研究開始当初の背景

リソグラフィは、エレクトロニクスやフォトニクス、MEMS などの幅広い分野におけるデバイス形成手法として利用されている。現状、リソグラフィは数十 nm からシングル nm オーダの極めて高い露光分解能を有するが、その特性を発揮できるのは、平坦な基板上に限られている。段差や立体構造上では、塗布したフォトレジストの膜厚が表面張力によって不均一となる。フォトリソグラフィでは光エネルギー、電子ビームリソグラフィでは電子エネルギーは、ランバートピア則に従って、レジスト表面から吸収されていくため、この膜厚の不均一分布は、露光特性を著しく劣化させる。立体基板上で均一レジスト膜厚を得るための手法として、過去にスプレーコート法が報告されているが、露光分解能は 20 μm ほどである。申請者らは、フェムト秒レーザー多光子リソグラフィとプラズマエッチングの複合プロセスによるマルチスケール構造を集積化した立体微細素子の開発に取り組んできた。フェムト秒レーザー光を透明誘電体内に集光すると、焦点近傍でのみ多光子反応が進行することが報告されている。このユニークな特性を用いれば、表面からの露光エネルギー吸収といった問題を回避できるため、立体基板での構造形成に有用である。実際、これまでに、 SiO_2 屈折 - 回折複合マイクロレンズ開発や数十 μm オーダの段差上での微細構造形成に成功し、その有用性を確認している。

2. 研究の目的

フェムト秒レーザーリソグラフィとプラズマエッチングの複合プロセスは、立体的表面構造形成に有用であるが、同複合プロセスでは、基板選択自由度を高めるために低開口数レンズでのレーザー集光が有用である。

本研究では、透明誘電体であるフォトレジストへの低開口数レンズでフェムト秒レーザーを集光した際に生じる特異的なチャンネル伝搬現象の機構解明、および、電界集中などを起こしやすい金属材料上での、フェムト秒レーザー - 金属間相互作用について実験および解析の両面から評価を行う。特に、後者では、種々の光学的機能を有する金属構造周辺におけるフェムト秒レーザーパルスの伝搬/反応挙動について詳細な評価を行う。

3. 研究の方法

上述の複合プロセス用の光源としてフェムト秒ファイバーレーザー (中心波長 780 nm、パルス幅 127 fs、繰り返し周波数 100 MHz) を用いた。フォトレジストは主として KMPR および SU8 に集光し、PC 制御されたステージシステムでパターン露光を行った。金属微細構造の作製は、電子ビームリソグラフィおよびプラズマエッチングで作製した SiO_2 構造への金属成膜で行った。

4. 研究成果

(1) フェムト秒レーザーパルスのチャンネル状伝搬

高繰り返し周波数を有するフェムト秒レーザー光を低開口数レンズでフォトレジスト内に集光すると、チャンネル状の光伝搬が生じる場合があり、同時に露光分解能が著しく劣化する。光回折実験から、光改質部の屈折率変化量は 10^{-3} オーダもの大きな値が見積もられた。実験では化学増幅型レジストを用いており、露光だけでは通常、触媒酸が生成されるだけで、屈折率変化を伴う架橋反応はほとんど生じることはない。しかしながら、高繰り返しレーザー照射では、二光子プロセスによる光反応に加え、熱蓄積効果によって架橋反応までが生じたと考えられた。このことを確認するため、フーリエ赤外分光法で測定を行ったところ、照射部では、ポストベイク処理無しであっても、架橋反応が進行したことが明らかとなった。

理論解析から、照射部で生じたこの屈折率変化領域を光導波路コアと見なすと、後続のレーザー光は、改質部の導波モードに高効率に結合し、チャンネル伝搬することが明らかとなった。また、同様の解析から、入射光と導波モード間の電界分布を変調することで、結合効率を大きく抑制し得ることが分かった。実際、高開口数レンズで集光した際には、チャンネル伝搬は観測されず、理論解析での予測とも整合した。

(2) 金属表面構造とフェムト秒レーザー光の相互作用

金属膜はリソグラフィにおいて、犠牲層や配線材料として多用されている。一方で、金属表面構造は、光との相互作用に大きな影響を与える。異なる表面粗さを有する金属膜上に感光性樹脂を塗布し、フェムト秒レーザーを照射すると、ある条件範囲では、感光に要するパワー閾値が変動する。この起源を明らかにするため、予め、表面に規則構造を有する金属膜を作製し、フェムト秒レーザー光との相互作用を調べた。評価のため、硝酸銀溶液に金属周期構造を浸し、金属構造直上での銀イオンの光還元反応を誘起した。レーザー波長と金属誘電率を考慮し、周期 500 nm の Au 周期構造を作製し、溶液中でフェムト秒レーザー集光照射を行った。照射部では、二光子還元を経て Ag 構造が析出したが、析出に要するレーザーパワーは、Au 平板上に比べて、数分の一にまで低減され、析出物サイズは 2 ケタ程度小さくなった。図 1 は、析出部の光学顕微鏡像を示している。ライン状に析出物が現れたことが分かる。光学解析から Au 周期構造では、入射角度 12 度付近で表面プラズモン共鳴が生じることが明らかになった。このとき、光還元に必要な閾値レーザーパワーの差から Au 周期構造上での電場増強度はおよそ 150 倍

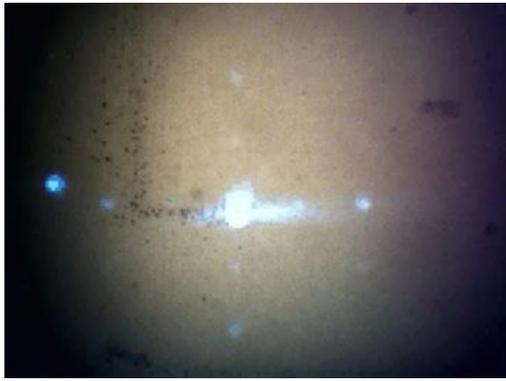


図1 レーザ走査による光析出.

と見積もられた。同様の傾向は、Ag 構造上でも観測された。析出物のサイズは、数十 nm であり、プラズモン共鳴によって電場が集中した領域サイズに近い。強電場が生成された領域で局所的に還元反応が進行し、しかも強電場領域の重なりがないため、析出物の結合や凝集がほとんど生じなかったと推察された。これに対し、Au 平板では、主として、照射したレーザー光の電場分布に応じて反応が進行するため、析出物が容易に凝集し、ミクロンスケールの析出物が形成されたと考えられた。

(3) 基板形状変化による光 - 金属相互作用の制御

前項での研究から、フェムト秒レーザーを照射する場合、基板上的の微細構造が、その直上での光 - 材料相互作用に強く影響することが明らかとなった。そこで、基板上的の微細構造を外部信号によって制御し、動的に光 - 材料相互作用を変調することを検討した。金属周期構造を柔軟なポリジメチルシロキサンを用いたダイアラム構造を作製した。ダイアラム下部からの液圧で半球状に変形し、この変形によって、プラズモン波への結合効率が大きく変動する。図2は、ダイアラムの作製プロセスを模式的に示している。金属周期構造上で誘起されるプラズモン共鳴は、光回折を利用する。そのため、光の入射角度がプラズモン励起効率に大きく影響する。また、Q 値の高い共振器として振る舞うため、類似構造を持つ光回折格子に比べ、入射角度依存性は遥かに強い。このダイアラム構造は、従来報告されている可変構造では実現が困難な面内プラズモン励起効率の変調に成功している点も強調しておきたい。ポリジメチルシロキサン上に Ag 周期構造を形成し、非圧縮性流体で加圧したところ、光学実験から、プラズモン励起効率は、位相整合状態から大きく変調された。改良した厳密結合波解析プログラムを開発し、基板面内での結合効率

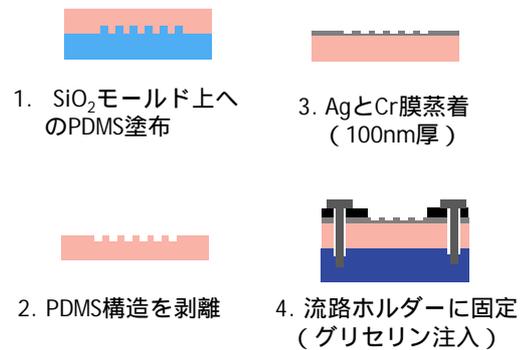


図2 可変プラズモニック構造の作製プロセス.

分布の変化を算出したところ、定性的な予測と概ね合致し、また、光学実験から得たダイアラムからの反射率変化の傾向を説明することが出来た。今後、この動的プラズモン構造を利用することで、金属 - フェムト秒レーザー間相互作用の外部信号による動的制御の実現と新しいリソグラフィプロセスへの展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

西山宏昭 “高機能マイクロナノデバイスのためのフェムト秒レーザープロセッシング”, 精密工学会誌, 2015年8月号(印刷中)(査読有).

H. Nishiyama, Y. Ohzeki, "Femtosecond laser materials processing using metallic nanocavities", レーザ加工学会論文集, 第1巻(2015)82-85. (査読有)

<http://www.jlps.gr.jp/lecture/information/index.html>

D.X. Wei, Y. Koizumi, H. Nishiyama, A. Yamanaka, M. Yoshino, S. Miyamoto, K. Yoshimi, A. Chiba, "Nanoplastic deformation on Ti-39 at.% Al single crystals for manipulation of every single lamella", Acta Materialia, 76(2014)331-341. (査読有)

DOI: 10.1016/j.actamat.2014.05.031

H. Nishiyama, Y. Abe, T. Ichimura, Y. Ohzeki, Y. Saito, "Tunable plasmonic filters using laser-polymerized 3D micro-springs", Proc. JSME/ASME International conference on materials and processing, 1 (2014) art. no. icmp5034-1-3. (査読有).

H. Nishiyama, T. Iba, Y. Hirata, "Carbon nanotube growth on a pointed bulk electrode using femtosecond laser nonlinear lithography", Applied Physics A,

Vol. 113 (2013) 341-346. (査読有)
DOI: 10.1007/s00339-013-7588-4
H. Nishiyama, S. Okamoto, "Laser induced nanoparticle precipitation on plasmonic metal structures for highly sensitive detection", レーザ加工学会論文集, 第 79 巻(2013)89-93.(査読有)
<http://www.jlps.gr.jp/lecture/information/index.html>
西山宏昭, 柴田千尋, "ダイアフラム構造による可変プラズモニックグレーティングの作製", 第 30 回センサマイクロマシンと応用システムシンポジウム論文集, 1 (2013) art. no. 5PM-PSS-1-4. (査読有)

〔学会発表〕(計 7 件)

齋藤泰登, 西山宏昭, "プラズモニック素子内包アルギン酸ゲルによるグルコースセンシング", 第 62 回春季応用物理学学会学術講演会, 2015/03/13, 東海大学(神奈川県, 平塚市).

西山宏昭, 大関透典, "プラズモン援用フェムト秒レーザナノ還元の前波依存性制御", 第 62 回春季応用物理学学会学術講演会, 2015/03/11, 東海大学(平塚市, 神奈川県).

西山宏昭, "金属ナノ共振器を用いたレーザプロセッシングと高感度光センシングへの応用"(依頼講演), 第 82 回レーザ加工学会, 2015/01/14, 産総研臨海副都心センター(東京都江東区).

H. Nishiyama, Y. Ohzeki, "Femtosecond laser fabrication of hybrid plasmonic nanostructures", 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2014/11/7, Hilton Fukuoka Sea Hawk (Fukuoka, Jpn).

H. Nishiyama, Y. Abe, T. Ichimura, Y. Ohzeki, Y. Saito, "Tunable plasmonic structures on multi-photon polymerized 3D micro-springs", 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2014/11/7, Hilton Fukuoka Sea Hawk (Fukuoka, Japan).

西山宏昭, 大関透典, "フェムト秒レーザで作製した複合プラズモニック構造と高感度センシング", 第 6 回マイクロナノ工学シンポ, 2014/10/21, くにびきメッセ(松江市, 島根県).

西山宏昭, 阿部祐真, 市村琢朗, 大関透典, 齋藤泰登, "3D スプリングを用いた可変プラズモニック構造とその光学特性", 第 75 回秋季応用物理学学会学術講演会, 2014/09/18, 北海道大学(札幌市, 北海道).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西山 宏昭(NISHIYAMA, Hiroaki)
山形大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 80403153

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号:

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号: