

フェムト秒レーザーによるナノ薄膜加工と高品質な電子位相 ホログラムの実現

東北大学 多元物質科学研究所
助教 上杉 祐貴
(2019年度 一般研究開発助成 AF-2019203-B2)

キーワード：フェムト秒レーザー，レーザー干渉加工，薄膜，電子位相ホログラム

1. 研究の目的と背景

1980年代にチャープパルス増幅法¹⁾が開発されて以降、高いピークパワーを有するピコ秒～フェムト秒の超短パルスレーザーが実用化され、それに伴い様々な材料加工・改質技術が実現された。近年では、それらの先端技術が産業的にも普及し始め、レーザーアブレーションによる高品質な機械加工や、材料表面にナノ周期構造を形成して撥水・親水性を付与する表面改質技術などが登場している。

超短パルスレーザーによる加工は、従来用いられてきた大出力の連続レーザーやナノ秒レーザーによる材料加工技術とは異なる、いくつかの優れた特性を有している。レーザーパルスの持続時間が材料の熱伝導や格子振動の時間スケールと同じ程度か、それより短時間であるため、材料を構成する原子を瞬時にプラズマ化して除去する、レーザーアブレーションを引き起こす。これにより、材料加工における熱影響部やリキャスト層およびクラックの発生を最小化することができ、優れた加工品質を実現できる。

超短パルスレーザーのもう一つの特徴は、その非常に高いピークパワーに起因して、材料とレーザー光の間に非線形な相互作用が生じる点である。通常であれば、材料物質が吸収しない低エネルギーの光子（長波長の光）であっても、多光子励起過程による各種反応が生じ、材料を加工することが可能である。例えば、波長800–1100 nm程度の超短パルスレーザーを、高い開口数（NA）をもつ対物レンズでガラスの内部に集光すると、光の密度が高い焦点付近の小領域でのみ、選択的に加工を行うことができる。多光子励起過程が生じる領域とそれよりも光密度が低い領域との境界は、光強度に応じてしきい値的に現れ、結果としてレーザー波長よりもずいぶん小さな100 nm以下の加工分解能を達成することができる^{2,3)}。以上に述べたレーザーアブレーション加工の特徴を要約すると次のようになる。

- 1) 材料に対する負荷が小さい高品質な加工が得られる。
- 2) 非線形性を利用してナノスケール分解能が得られる。

レーザー光に対して不透明な金属や半導体などの材料に対する加工現象の研究は、超短パルスレーザーが普及する1990年代から多くの研究者によって実施されてきた。その多くは実用性の観点から、ある程度の厚さのあるバルク材に深穴や切断加工を施するような用途が主であり、材料内部にレーザーの集光スポットを形成することが出来ないこれらの材料では、達成される加工分解能は10 μ m程

度であった。つまり、2の特徴は非透明材料に対してはほとんど期待されないのが普通である。しかし、もし材料の厚さが集光したレーザーの焦点深度よりも十分に小さい場合には、どのような加工結果が得られるだろうか？

筆者らは初め、電子顕微鏡法の分野で用いられる透過型電子位相ホログラムを作製することを目的に、レーザーアブレーションによる薄膜加工技術の開発に取り組んだ⁴⁾。このホログラムは、電子ビームの透過損失を最小に抑えつつ、空間位相変調作用を与えて電子ビームの波面を操作するために、厚さがわずかに数10 nm材料で作製する必要があった。具体的には、電子の加速電圧が200 kVの場合、電子ビームに位相差 π を与えるのに必要なシリコン（Si）および窒化シリコン（SiN）の厚さは、それぞれ36 nmと26 nmである。さらに、このホログラムは支持基板なしに真空中で自立した形状をとる必要があった。

電子顕微鏡用のホログラムや回折格子などの電子光学素子は、ナノスケール分解能の精度が要求されるため、一般に集束イオンビーム（FIB）を用いて作製されることが多い。しかし、高エネルギー（1–50 keV）のイオンビーム照射は、材料に無視できない程の機械的ストレスを与える。そのため、厚さが100 nmに迫るような薄膜材料の加工においては、試料にダメージを与えずに目標の構造を作製するのは、非常に大きな技術的困難を伴うことになる。

ここで、筆者らが開発し採用したレーザーアブレーション加工法と従来のFIB法による薄膜加工とを比較すると、以下のような利点があることが分かる。まず、光パルス自体が試料に与える圧力（光圧）は無視できるほど小さいため、ナノメートルの厚さの薄膜材料であってもダメージを与えることなく加工することができる。次に、2本のレーザービームを試料表面上で干渉することで、レーザー干渉縞によるホログラフィックパターンを、試料面上に焼き付けるようにアブレーション加工することができる。つまり、入射レーザーのビームサイズに対応した面積を、シングルショットで加工することが可能であり、FIBの描画加工に比べて圧倒的に高速の加工が実現される。また最後に、レーザー加工は大気中で施すことができるため、試料準備や加工を手軽に実施することができるのも特徴である。

レーザーアブレーションを駆使した本薄膜加工法は、FIB法などの従来の微細加工技術では取り扱えない薄い材料—「ナノ薄膜」—を加工可能な唯一の手法であるとい

える。そのため、本技術の高度化を図り、微細加工技術として確立することができれば、基礎科学はもとより将来の産業応用にも幅広い貢献が期待できる。これを達成するために本研究では、「レーザー干渉加工の高分解・高解像化」、「薄膜に対するアブレーション加工条件の系統的な調査」、「高 NA 対物レンズを使った微細穴あけ加工試験」に取り組んだ。その成果について、本論文において順に結果を示す。また、論文の最後において本研究のまとめと将来展望について述べる。

2. 電子ホログラムの高解像化

電子顕微鏡法の分野では、2010年代から電子渦と呼ばれる螺旋状の等位相面を有する電子ビームの研究が着目されるようになった^{5,6)}。電子渦は軌道角運動量を有するユニークな電子ビームであり、軌道-スピン角運動量間の相互作用を通じて、材料のもつキラリティや表面上のトポロジカルな構造を計測するプローブとして利用が期待されている。電子渦を発生するには、ビーム軸中央に位相特異点構造をもった、フォーク状の電子ホログラムを用いるのが一般的である。筆者らはこれまでに、厚さ 35 nm の Si 薄膜を用いて、軌道角運動量 $m = \pm 1$ の電子渦を高効率で発生可能な電子位相ホログラムの開発に成功した⁴⁾。その後、 $m = \pm 2$ の高次電子渦を発生するホログラムの作製に取り組んだが、位相特異点を再現するためのホログラム中央のフォーク状構造を、解像度よく作製することができずに、電子渦の発生効率が著しく低下してしまった。

作製した $m = \pm 1$ および $m = \pm 2$ のホログラムの様子と、これらのホログラムを使って電子顕微鏡内で発生した電子渦のビームプロファイルを、それぞれ図 1 に示す。透過電子顕微鏡 (TEM) の明視野像において、ホログラム中央の直径 8 μm の領域が照明されている。 $m = \pm 2$ のホログラムでは、照明された領域の大部分で加工が施されていないのがわかる。これは、加工に用いたレーザー干渉縞が中央部分で不明瞭であったことが原因である。得られた電子回折像では、それぞれ主に 3 つのビームプロファイルが観測さ

れた。中央のプロファイルは、入射電子ビームがそのまま透過したもの (0 次回折) を示しており、その両側に ± 1 および ± 2 次の回折ビームが現れ、これが電子渦である。 ± 2 次の回折ビームは発生効率が低いうえに、プロファイル形状が歪んでおり、電子渦を発生するにあたってホログラムの性能が十分ではないことがわかる。

ホログラムの性能を改善するためには、回折格子の間隔をより密にし、かつ中央部分まで分解能良くフォーク構造を形成する必要がある。そのために、加工に利用するレーザー干渉縞を明瞭かつ高解像化するための光学系の改良に取り組んだ。図 2 に構築した光学系の概念図を示す。まず、レーザー波長を第二高調波発生 (SGH) によって、レーザー光源出力の 1040 nm から 520 nm に変換した。これにより、形成される干渉縞の間隔を半分にすることができる。次に、入射レーザーにホログラム波面を付与するのに使用する空間光変調器 (SLM) 面上において、レーザーのビーム直径を 2 mm から 10 mm に拡大した。これに合わせて、SLM から試料表面までの 1 枚の凸レンズと対物レンズとからなる縮小投影系の倍率を、1/75 から 1/250 に変更した。これにより、試料表面上に形成される干渉縞パターンの解像度を向上することができる。

改良した光学系を用いて作成した $m = \pm 2$ のホログラムを、以前に作製したものと同じ縮尺で並べた様子を図 3 に示す。フォーク構造の中央部分の未加工領域が狙い通り減少していることが確認できる。また回折格子の間隔がおおよそ半分になっている様子もわかる。このように、光学系の結像倍率やレーザー波長などのパラメータを最適化することで、より高品質な電子位相ホログラムを作製できることが確認できた。

3. 薄膜アブレーション加工条件の系統調査

前節の結果で達成されたホログラムの格子間隔は 740 nm であった。これは入射レーザーの波長と 2 ビームの交差角度で決定する干渉縞間隔そのものであり、光学設計で決まる制約である。一方で、図 3 の結果を見ると格子間隔

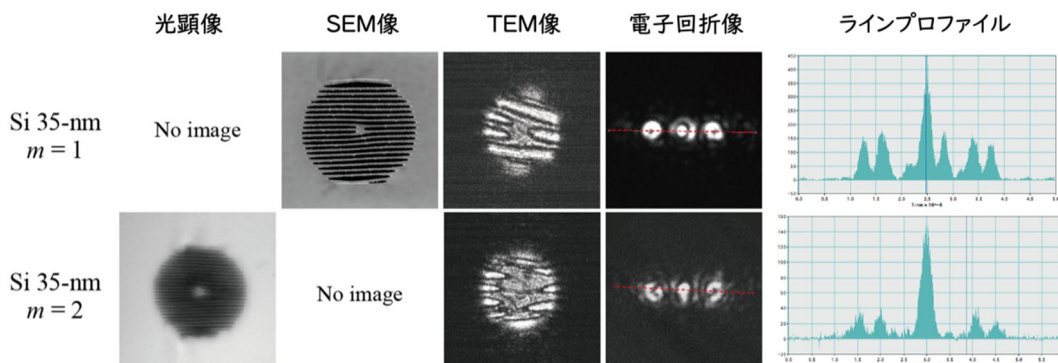


図 1. 作製した $m = 1$ および $m = 2$ のフォーク状電子位相ホログラム。左から光学顕微鏡および走査電子顕微鏡による、ホログラムの表面観察の結果を示す。ホログラムの直径はともに約 30 μm であった。TEM 像とあるのは、ホログラムを電子渦発生用の透過電子顕微鏡にインストールし取得した明視野像。電子ビームはホログラムの中央の直径約 8 μm の領域を照明している。電子回折像は同じ電子ビームの照射条件で取得した。この図中の赤破線上の電子強度分布を、ラインプロファイルとして一番右に示した。

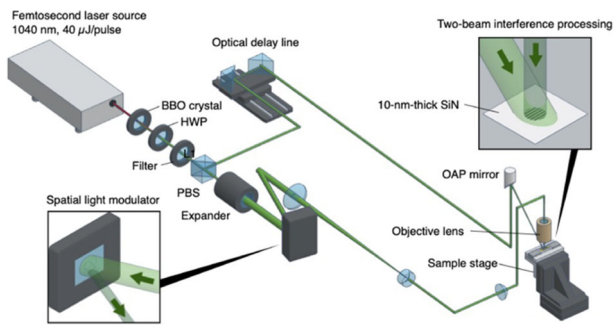


図 2. 本研究において開発した波長 520 nm のレーザー干渉加工光学系. 詳細については本文および文献 7 を参照されたい.

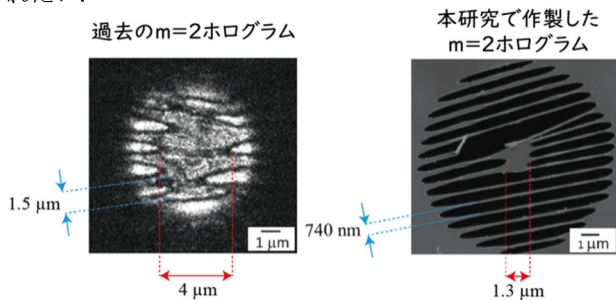


図 3. 過去に作製した $m = \pm 2$ の電子位相ホログラムと本研究で新たに作製したホログラムの比較. 左図は図 1 に示した画像を比較のために再掲したもの.

740 nm のうちスリット幅と格子幅が均等に分配されているわけではなく、かなり細かい格子構造が実現していることがわかる。レーザー加工の条件を変えることで格子幅を 100 nm 以下に制御したり、逆にスリット幅を狭く制御することは可能であろうか？この疑問に答え本技法の加工分解能の限界を調査するために、様々な加工パラメータで系統的な薄膜加工を実施した。

図 4 に、様々な入射レーザーパルスエネルギーで加工を施した厚さ 10 nm の SiN 薄膜の SEM 像を示す。2 本の入射レーザービームは共に平面波状であり、実現した加工構造はストライプ状の複スリットになった。この結果から、照射パルスエネルギーが大きくなるにつれて、形成されるスリット幅が系統的に大きくなる様子が確認できる。図中最大の 6.4 μJ のパルスエネルギーを照射した際には格子がいくつか歪み割れてしまっている。これは、試料に用いた SiN 膜が加工前にすでに歪み、波打った形状をしていたことが原因であったと考えられる。

得られた実験結果を現象論的に説明するために、照射レーザーの試料面上のフルーエンス F (J/cm^2) と SiN 膜のアブレーションしきい値の情報を用いて、図 5 に示す加工モデルを提案した。材料には固有のレーザーアブレーションが生じるしきい値フルーエンス F_{th} が存在する。試料表面上に形成されたレーザーの強度分布のうち、そのしきい値を超える領域では物質が取り除かれ、それ以外の場所では一切の加工・損傷を受けない、という簡単な仮定を導入した。これは本加工が入射レーザー強度に対して非線形な現

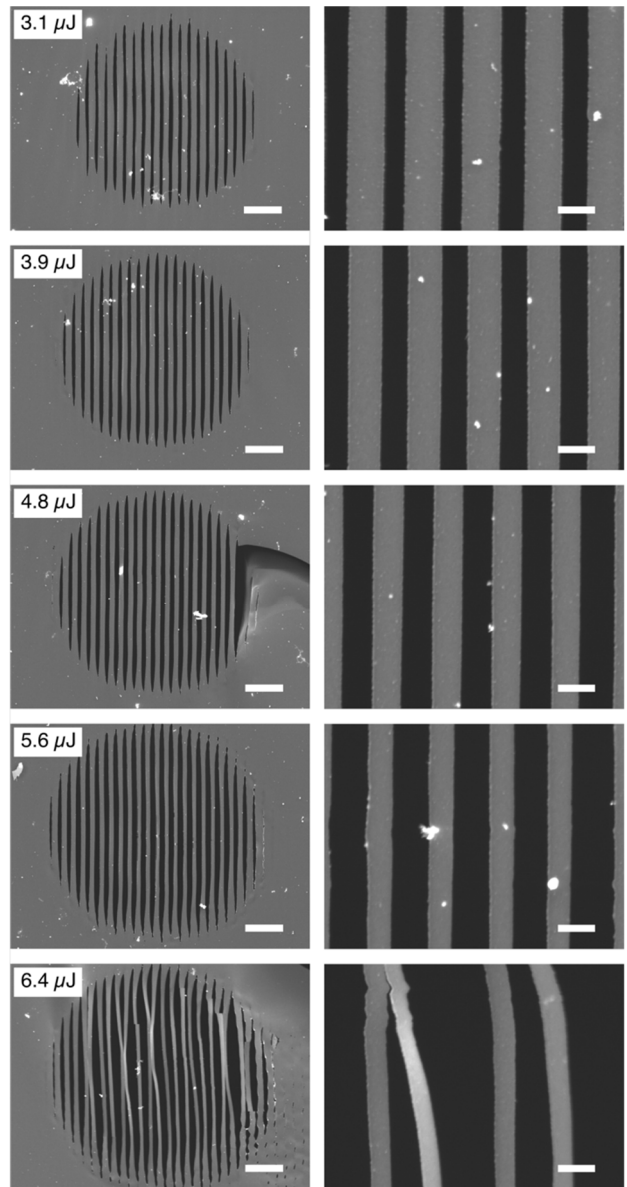


図 4. 異なる入射パルスエネルギーで干渉加工した厚さ 10 nm の SiN 薄膜の SEM 像. 左上に示した値はそれぞれの加工における入射パルスエネルギー. スケールバーは左列が 3 μm であり、右列が 500 nm である.

象であることを示している。これに従うと、入射レーザーのパルスエネルギーを調整することで、原理的には無限小さなスリット幅から格子間隔である 740 nm といったスリット幅まで制御できることになる。実際の実験結果ではもちろん有限のスリット幅および格子幅が観測され、その最小値はスリット幅において 113 nm、格子幅において 43 nm という結果を得た。

この実験によって、薄膜のレーザーアブレーション加工において加工形状を決定する主要なパラメータは、材料固有のしきい値フルーエンスと、入射レーザーの試料面上での強度分布の 2 つのみであることが分かった。そして、しきい値近傍に調整した入射レーザーパルスを用いることで、100 nm に迫る加工分解能が得られることを示された。

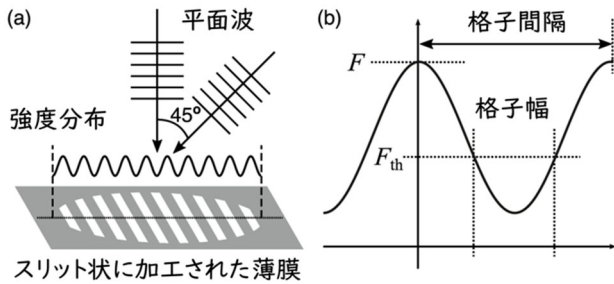


図 5. 入射パルスエネルギーに応じて格子幅およびスリット幅が変化する原理. (a) 本光学系におけるレーザー入射条件を単純化したモデル. (b) 試料表面上のレーザーフルーエンス F と材料のしきい値フルーエンス F_{th} の関係. 横軸は干渉縞に垂直な面上の 1 方向を示す.

4. 微細穴あけ加工試験

2本のフェムト秒レーザーによる干渉加工実験では、レーザー波長 520 nm に対して 1/5 の大きさの微細構造を作製することができた。これは、超短パルスレーザーを使用したレーザー加工特有の非線形性によるものである。透明材料に超短パルスレーザーを強く集光して照射すると、100 nm 以下の高い空間分解能の加工が実現できるように、非透明材料についても、それがナノ薄膜であれば非常に高い加工分解能を達成できることが示唆される。

薄膜レーザー加工で達成可能な空間分解能を調査するために、波長 1040 nm のフェムト秒レーザー 1 本を NA=0.95 の光学顕微鏡用対物レンズで集光する加工系を用意して、微小穴あけ加工の試験を行った。レーザー光は対物レンズの大きさに等しいフラットトップな強度分布で対物レンズに入射する。焦点におけるレーザーのスポット径は回折限界に近い ~ 500 nm であった。このような高 NA 下の集光では、スポット形状が偏光の向きに依存することが知られているため、入射レーザーは円偏光にして使用した。

レーザーの入射パルスエネルギーを変えながら厚さ 10 nm の SiN 膜に加工を行った結果を図 6 に示す。入射レーザーのピークフルーエンスが加工のしきい値に最も近い条件で、直径約 100 nm の微細穴あけ加工を達成した。この直径はレーザー波長の実に 1/10 の大きさであり、回折限界のスポット径よりもさらに小さな加工穴を実現することが出来た。照射レーザーのスポット径は波長に比例するため、本結果を単純に外挿すると、倍波の波長 520 nm のフェムト秒レーザーを使用すれば 52 nm の穴あけ加工が、さらに倍波をとって 260 nm のフェムト秒レーザーとすれば、26 nm という FIB に迫る微細穴あけ加工が実現すると期待できる。

もちろん、実際にはレーザー波長が短くなると多光子励起過程が生じなくなるから、上記のような単純な外挿は適用できないだろう。一方で、先端の光学研究では、対物レンズに入射するレーザーの強度分布や位相分布および偏光分布を制御することで、単純な開口回折の限界を超えた

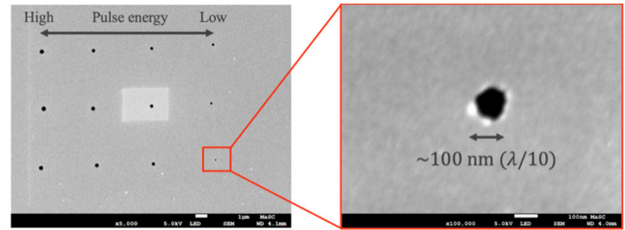


図 6. 高 NA の対物レンズで集光した近赤外レーザーによる微細穴あけ加工. 各パルスエネルギーの条件ごとに 3 回加工を施している.

超分解能の光スポット形成を達成する手法が複数提案されている。そのような高度に構造化されたレーザービームを利用することで、波長を変えなくとも加工分解能の向上を図ることができる可能性もあり、今後も調査を続ける必要があるだろう。

5. まとめ

超短パルスレーザーを使ったレーザーアブレーション加工は、FIB 法などの従来の微細加工手法では加工することが困難であった、厚さ 100 nm 以下のナノ薄膜を容易に加工できる唯一の手法である。本研究において、薄膜レーザー加工法の進展に取り組み、以下の成果を得た。

まず、2本のフェムト秒レーザーを試料表面上で干渉させるレーザー干渉加工の手法において、使用するレーザー波長を 1040 nm から 520 nm へ短波長化しつつ、結像光学系の縮小倍率を最適化することで、光の集光限界を大幅に超える高分解能・高解像度の微細加工を達成した。次に、レーザーの入射パルスエネルギーを調整して試料表面上のフルーエンスを制御することで、得られる薄膜の加工形状を任意に制御できることを見出した。また、近赤外域波長のレーザー光を 1 本のみ、高 NA の対物レンズで強く集光することによって、波長の 1/10 の直径 (100 nm) の微細穴あけ加工を達成した。扱う薄膜試料の厚さも 10 nm にまで達した。加工パラメータを適切に調整することで、比較的広い入射パルスエネルギーの範囲で、ダメージのない薄膜加工を実現することが出来た。

本研究により、非透明材料のナノ薄膜加工においては、透明材料の超短パルスレーザー加工と同様に、非線形性を利用したナノスケールに高い空間分解能が得られることが示された。本レーザー加工技術は、FIB 等の既存のナノ加工技術が不得意とした材料の取り扱いを補完することができる、唯一無二の材料エンジニアリングの手法であると言える。先端の電子顕微鏡法研究で要求される電子プログラムなどの素子に加えて、微細化の進む先端半導体産業やグラフェンなどの二次元結晶材料を用いる量子科学研究においても、将来的な応用展開が期待される新しい要素技術であるといえる。

謝 辞

電子渦発生実験において名古屋大学の齋藤晃先生に多大なご支援をいただきました。レーザー加工光学系の設計および構築にあたり東北大学の小澤祐市先生と佐藤俊一先生に多くのアドバイスをいただきました。

参考文献

- 1) The Nobel Prize in Physics 2018, Nobel Foundation. Retrieved, 2 October 2018.
- 2) M. K. Bhuyan *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 081102 (2010).
- 3) A. Rodenas *et al.*, Nat. Photonics **13**, 105 (2019).
- 4) Y. Uesugi, R. Fukushima, K. Saitoh and S. Sato, Opt. Express **27**, 20958 (2019).
- 5) M. Uchida and A. Tonomura, Nature **464**, 737 (2010).
- 6) J. Verbeeck, H. Tian, and P. Schattschneider, Nature **467**, 301 (2010).
- 7) Y. Uesugi, R. Fukushima, Y. Kozawa and S. Sato, Opt. Express **28**, 26200 (2020).