ナノスケール分解能を有する極限レーザー薄膜加工の実現

東北大学　多元物質科学研究所
助教　上杉　祐貴
（2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022204-B2）

キーワード：フェムト秒レーザー加工，薄膜，グラフェン

１．研究の目的と背景

本研究では，筆者らが独自に研究開発を推進してきた薄膜のフェムト秒レーザー加工技術[1]について，加工分解能の追求，極限の薄さを持つ単層グラフェンへの適用，および薄膜加工技術の応用性に関する実験的検証を行った．

フェムト秒レーザーは，数 100 フェムト秒という極短パルス幅を有するため，物質が熱拡散を起こす前に標的にエネルギーを付与し，アブレーションにより物質を除去することが可能である．このため，ナノ秒レーザー加工に見られるような熱影響層はほとんど形成せず，マイクロクラックや再溶融を伴わない非熱的な微細加工が実現できる．自由電子の励起が加工のトリガとなる金属板の加工では，数 10 μm の開孔径制御が一般的であるが，バンドギャップが大きく透明性の高い絶縁体材料においては，多光子吸収やアバランシェイオン化が支配的となり，光強度に対して非線形な応答をする加工が可能となる．これにより，ガラスやフッ化物結晶の材料内部に限局したナノスケール（数 100 nm）の三次元加工が実現されている．

筆者らはこれまで，除去体積が極めて小さい自立薄膜に対象を絞ることで，集束イオンビーム(FIB)でも加工が困難な厚さ 100 nm 以下の薄膜を，フェムト秒レーザーパルスにより効果的に加工可能であることを報告してきた．特に，干渉加工法や高 NA 対物レンズによる集光を活用することで，Sub-μm スケールの二次元薄膜加工の実現を報告している[2,3]．また，自立薄膜における穴あけ加工の形状は，材料固有のアブレーションしきい値（照射フルエンス J/cm²で定義）と，レーザーの強度分布との関係によって決定されることも明らかにしてきた[4]．しかしながら，この手法における加工分解能の限界については，これまで十分に検討されてこなかった[5]．

本研究では，フェムト秒レーザーによるシングルショット加工において，実現可能な最小開孔径（または加工痕径）が，レーザー波長の 1/10 程度となることを報告する．また，研究期間中に実施した自立グラフェン膜へのフェムト秒レーザー照射実験[6]により，ナノ細孔形成に関する知見を得たので紹介する．さらに，Sub-μm スケールの穴あけ加工技術を描画加工へと展開し，10 μm スケールでの高精度な自立薄膜加工が可能であることを実証した．最後に，λ/10 の限界を超えるレーザー加工技術の展望について触れ，本稿のまとめとする．

２．加工分解能向上の追求

２・１　レーザー波長 1040 nm による加工

まず，筆者らが過去に実施した微細穴あけ加工の結果について示す[5]．使用した光源は波長 1040 nm，パルス幅 330 fs，最大パルスエネルギー40 μJ のフェムト秒レーザーパルス光源である．このレーザーパルスを円偏光に変換し，開口数 NA = 0.85（瞳径 3.06 mm）の対物レンズに入射した．入射レーザーのガウスビーム径は 1/e²定義で 6.67 mm であり，対物レンズ透過後の最大パルスエネルギーは 350 nJ であった．このエネルギーは，膜加工に必要なアブレーションしきい値を約 100 倍程度上回る．対物レンズの焦点面における光強度分布の計算結果を図 1 に示す．このときの集光スポット径は，半値全幅(FWHM)で 686 nm であった．

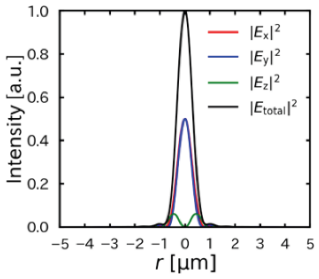

図 1.　対物レンズ焦点面におけるレーザープロファイルの一次元強度分布[7]．集光角が大きいため，ベクトル回折積分に基づいた数値計算によって評価した結果．

試料としては，透過型電子顕微鏡(TEM)用試料ホルダに搭載される，市販の厚さ 10 nm の自立 SiN 膜を使用した．対物レンズの焦点が試料面上に正しく位置していることを同軸の光学観察系を用いて確認しながら，加工しきい値近傍に設定した各種入射パルスエネルギーで，シングルショットで加工を行った．加工後は走査型電子顕微鏡(SEM)によって形成された開孔を観察した．

取得した SEM 像を図 2 に示す．図中右側に示した像は，加工された試料中で観察された最小の開孔であり，スケールバーとの比較から，その直径がおおよそ 100 nm であることが確認できる．レーザー集光スポットの光強度分布の計算結果と比較すると，加工に寄与した領域は強度ピークの 5%未満の範囲に限られることがわかる．

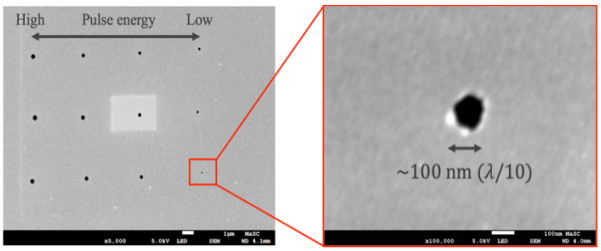

図 2.　波長 1040 nm のフェムト秒レーザーパルスでシングルショット加工を行った自立 SiN 膜の SEM 像. 膜の歪みや傾斜の影響を除くために, 加工ごとに対物レンズの焦点位置を調整して加工を実施した. 右図は実験で得られた最小の加工穴を示す.

2・2　レーザー波長 520 nm による加工

レーザーの集光スポット径は波長に比例して決まるため, より短波長のフェムト秒レーザーを用いて加工光学系を構成すれば, より高い加工分解能が期待できる. しかしながら, 波長が短くなりすぎると, 1 光子あたりのエネルギーが材料のバンドギャップを上回り, フェムト秒レーザー加工における絶縁体材料への非線形加工という特長が失われる. さらに, 波長が紫外域に達すると, 微小スポット形成に必要な高 NA 対物レンズや, 偏光制御に用いる偏光子や波長板などにおいて, 高性能な光学素子の入手性が可視・近赤外域に比べて著しく低下するという問題がある.

そこで本研究では, 2.1 で使用したレーザー光源からの第二高調波によって得られる波長 520 nm の可視域フェムト秒パルスを用い, 穴あけ加工の対照実験を行った. 試料には厚さ 10 nm の自立 SiN 膜を用い, 加工には開口数 NA = 0.8 の対物レンズを使用した. 焦点面における集光スポットの光強度分布の計算によると, 半値全幅(FWHM)は約 790 nm であり, 波長 1040 nm で実施した 2.1 の実験に比べてやや大きい値となった.

加工後の試料について, 取得した SEM 像を図 3 に示す. 入射パルスエネルギーを系統的に変化させながら穴あけ加工を行った結果, 最小で直径約 50 nm の開孔を形成することに成功した. これは, 設計上の集光スポット径が 2.1 の実験（図 2）よりも大きいにも関わらず, 加工された最小開孔径は, 使用波長に比例するように約 1/2 となっていることを示している.

ここで補足しておくべき点として, 図 2 および図 3 のいずれの例においても, 加工は試料のアブレーションしきい値近傍でパルスエネルギーを調整しながら行っているため, レーザーパワーの微小な変動や設定誤差, および試料表面の状態（汚染や傾斜など）の影響を大きく受ける可能性がある. 特に図 2 の結果については, 加工の試行回数が少なかったため, 100 nm よりも小さい開孔の形成に成功する可能性を完全には否定できない.

2・3　ガラス裏面の微細加工

レーザーを高 NA の対物レンズによって大角度で集光すると, 焦点近傍に縦方向の電場成分が生じる[9]. 特に, 径

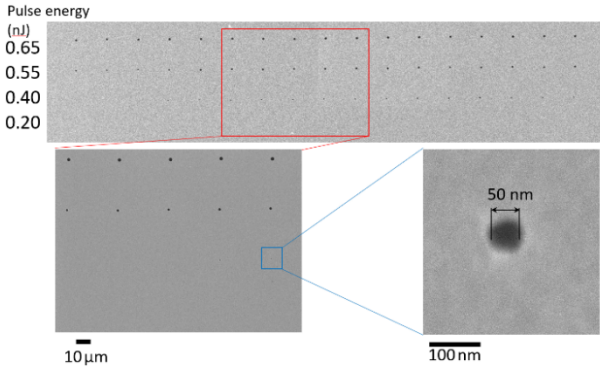

図 3.　波長 520 nm のフェムト秒レーザーで穴あけ加工した自立 SiN 膜の SEM 像[8]. 右下の図に示すように最小で直径約 50 nm の微細穴あけを実現した. 加工穴の直径サイズに系統的な違いが生じているのは試料の傾斜が原因と考えられる（上図中, 右側ほど穴の直径が大きい).

偏光(radial polarization)状態であり, かつ振幅分布が円環状に整形されたレーザービームを集光することで, 縦電場成分の発生を最大化することが可能である. このように形成される縦電場は, 通常の平面波に基づく集光場と比較して, より小さなスポット径を実現できることから[10], レーザーによる微細加工への応用が検証されてきた[11,12].

筆者らの研究室では, レーザーが入射する媒質と加工対象材料との界面に着目し, 縦電場によるレーザー微細加工の特性について検証を行った. その結果, 入射波と界面での反射波が干渉して形成される材料内部の定在波強度分布が, 加工形状に顕著に反映されることを明らかにした[13]. 以下に, この実験において最小の加工痕が得られた条件について説明する.

本実験では, 材料界面における光強度分布と加工現象の対応関係を評価することを目的とし, 2.1 および 2.2 で紹介した加工系とは大きく異なる条件を設定している. 具体的には, 円環状の径偏光フェムト秒パルスを, 開口数 NA = 1.4 の油浸対物レンズを用いて, ガラス板（屈折率 1.52）と空気の界面に集光させた（図 4）. これにより, ガラス基板の裏面にアブレーションが生じ, クレーター状の加工痕が形成される.

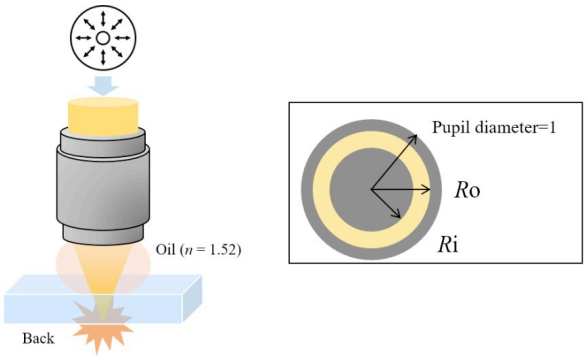

図 4.　ガラス板裏面へのレーザー加工の模式図[14]. 入射レーザーは径偏光. 瞳面(Pupil)において円環形状になるよう R_i, R_o で規定される円環マスクで成形される.

加工後に SEM を用いてガラス裏面を観察した結果，最小で直径 65～67 nm のクレーターが形成されていることを確認した（図 5）．このクレーター径は，使用したレーザー波長 1040 nm に対して約 λ/15.5 に相当するが，ガラスの屈折率 n = 1.52 を考慮して媒質中波長 λ’ = λ/n を用いると，ほぼ λ’/10 に相当する．

試料材料の違い（SiN 膜とガラス基板）や構造形態の違い（自立薄膜と固体界面）はあるものの，シングルショットのフェムト秒レーザー加工で到達可能な加工痕の最小サイズが，異なる加工条件下においても一貫してレーザー波長の約 1/10 で制限されるという事実は，非常に興味深い知見であるといえる．

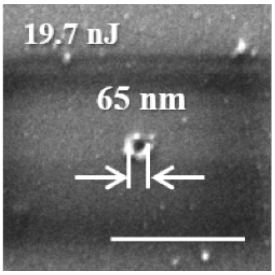

図 5.　ガラス板裏面のフェムト秒レーザー加工で実現した最小のクレーター（加工痕）の SEM 像[14]．文献 6 の解析では直径 67 nm と見積もっている．スケールバーは 1 μm．

３．グラフェン膜へのナノ細孔形成

筆者らはこれまでに，自立 SiN 膜に対して厚さ 5 nm の極薄膜に至るまで，良好なフェムト秒レーザー加工が可能であることを実証してきた[5]．その後，さらに薄い極限的な材料への加工を目指し，自立した単層グラフェン膜を対象としたレーザー加工を実施した[6]．加工に使用したのは，波長 520 nm のフェムト秒レーザー光源であり，その仕様は前節 2.2 で述べたものと同一である．

試料として使用したグラフェンは，化学気相成長法（CVD 法）により成膜された単層グラフェンを銅グリッド上に転写した TEM 用市販グリッドである．このグラフェン膜には，製造過程に由来するマイクロメートルスケールの線状欠陥が含まれており（図 6），シングルショットでレーザー照射を行うと，この欠陥に沿って膜が破断し，穴あけ加工が困難であることが判明した．そこで，シングルショット照射に代えて，パルス強度を低下させた状態での繰り返し照射による加工法を採用した．様々なパルスエネルギーおよび照射回数の条件で加工を施した後，得られたグラフェン膜を SEM により観察した結果，最小で直径約 73 nm の開孔が形成されたことを確認した（図 7）．

このレーザー加工現象の詳細を明らかにするため，高角度環状暗視野（HAADF）による走査透過電子顕微鏡（STEM）観察を行った．得られた HAADF-STEM 像を図 8 に示す．左の図に示すように，直径約 100 nm の開孔が形成されていることが確認できる．また，その周囲には，直径数 nm の細孔が無数に存在していることも明らかとなった（右の図）．加えて，高分解能透過電子顕微鏡（HR-TEM）観察を行った結果を図 9 に示す．

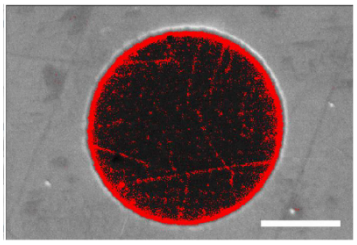

図 6.　実験で用いた自立単層グラフェン膜の SEM 像[15]．線欠陥を強調するために，グラフェン部分のハイライトを赤色で着色している．スケールバーは 1 μm。

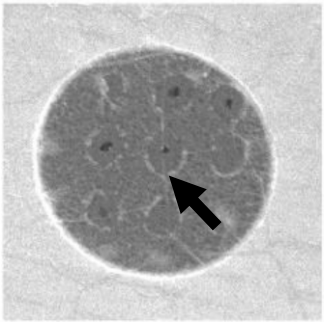

図 7.　フェムト秒レーザーパルスを 100 回照射して得られた，自立単層グラフェン膜の穴あけ加工の結果[15]．図中の矢印に示した開孔の直径は約 73 nm であった．

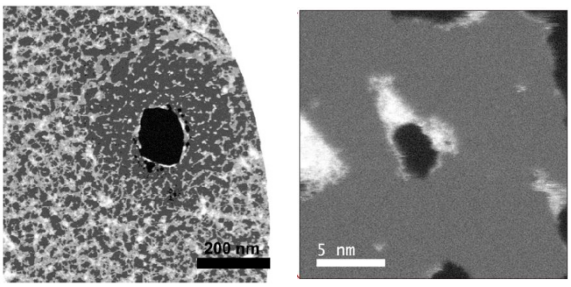

図 8.　レーザー照射したグラフェンの HAADF-STEM 像[15]．
左）グラフェン膜に形成された直径約 100 nm の開孔．
右）開孔の周辺を拡大した様子．直径数 nm の細孔が多数形成されていた．

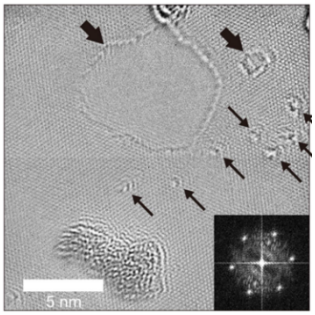

図 9.　フェムト秒レーザーを照射したグラフェン膜の HR-TEM 像[15]．グラフェン結晶にナノ細孔（太矢印）および原子欠陥（細矢印）がいくつも導入されている様子が確認できる．スケールバーは 5 nm．右下の図は電子回折像．

太矢印で示すようなナノ細孔に加え，細矢印で示すグラフェン結晶中の原子欠陥が多数観察された．これらの原子欠陥は，レーザー照射を行っていないグラフェン膜には存在を確認できなかったことから，レーザー照射によって新たに生成されたものであることが示唆された．

観測されたナノ細孔および原子欠陥が，フェムト秒レーザー照射によって導入されたものであることを明確にするために，異なるパルスエネルギーおよび照射回数の条件で作製した複数のサンプルに対し，ラマン分光測定を行った．単層グラフェンは，ラマンスペクトル中の G バンドと呼ばれる波数域にピークを示す．これに結晶欠陥が導入されると，D バンドと呼ばれる波数域にもピークが現れる．このときの強度比I_D/I_Gを縦軸，レーザーパルスエネルギー（照射 1 回）またはパルス照射回数（パルスエネルギー固定）を横軸としたプロットを図 10 に示す．照射エネルギーおよび回数の増加に伴ってI_D/I_Gが増加する様子がわかる．この結果から，フェムト秒レーザー照射によりグラフェン結晶に欠陥が導入され得ることが明らかとなった．また，図 7 で示した穴あけ加工について，レーザーパルス照射によって光強度の高い領域に原子欠陥やナノ細孔が導入され，繰り返し照射によってその密度が増加し，最終的に SEM で可視化可能な 100 nm スケールの開孔へと至った，という一連の加工プロセスが推定された．

本研究とほぼ同時期に，繰り返し 80 MHz，波長 800 nm のフェムト秒レーザーを用いて，シリコン基板上の単層グラフェン膜にナノポアを形成した研究が報告されている[16]．筆者らの実験は，これを自立薄膜環境で実施したものに相当すると考えられる．フェムト秒レーザー照射によるナノポア生成手法は，ナノポアを任意の位置，任意の個数に制御して形成することはできないものの，簡便かつ大面積にナノポアを導入できる特等がある．平均的なナノポア密度の制御生は有しており，今後の応用が期待される．

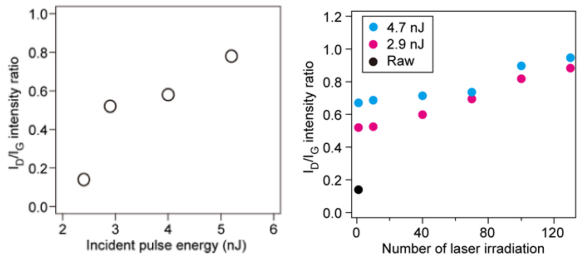

図 10.　レーザーパルス照射とグラフェン結晶中の欠陥密度形成の関係を示すプロット[15]．ラマンピークの強度比I_D/I_G対入射パルスエネルギー（左図）およびパルス照射数（右図）．詳細は本文を参照のこと．

４．薄膜の微細描画加工

フェムト秒レーザーのシングルショット加工による一連の穴あけ加工実験を経て，本技術の実用化を見据えた加工実験を実施した．実験では，波長 520 nm のフェムト秒レーザーを対物レンズで集光し，直径 300 nm の開孔が形成される条件に設定した．この条件では，焦点近傍におけるレーザー強度分布が縦方向に比較的長く伸びており（すなわち焦点深度が長い），これにより薄膜の歪みや傾斜の影響を受けにくく，安定してほぼ均一なサイズの穴あけ加工が可能となる．

自立薄膜への描画加工には，公称 1 nm の閉ループ分解能と 2 cm のストローク長を有するピエゾステッピングモータ直動ステージを用いた．図 11 に加工した薄膜の SEM 像を示す．(a)は厚さ 10 nm の SiN 膜，(b)は厚さ 35 nm の Si 膜に対する加工結果である．PC 制御による自動描画処理により，真円度の高い直径 25 μm の開孔形成に成功した．開孔のエッジ部には一部バリが観察されたが，レーザー描画をもう 1 周繰り返すことで容易に除去できることを確認した．

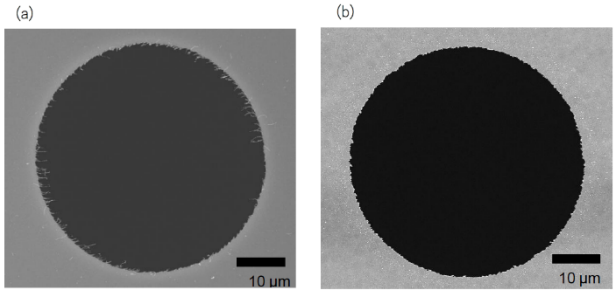

図 11.　フェムト秒レーザーによる薄膜の描画加工の結果の SEM 像[8]．直径 25 μm の円周に沿って集光したフェムト秒レーザーパルスを照射して作製。(a)は厚さ 10 nm の SiN 膜，(b)は厚さ 35 nm の Si 膜に対する加工結果．

本実験に関連して，メンブレン状 MEMS の製造を目的として本レーザー加工法を採用した研究成果も報告されている[17,18]．彼らは，厚さ 100 nm の SiN 膜に対して波長 1030 nm，およびその第二高調波の 515 nm のフェムト秒レーザーを用いて加工を行っている．従来のリソグラフィーによる製造法と比べ，大気中で簡便に MEMS を作製できる点が最大の利点とされる．また，複数の化学薬品を必要とするリソグラフィーと異なり，材料由来の元素以外のコンタミネーションがない点も利点として挙げられている．作製された機械振動子の性能評価においては，大気中で機械共振特性を計測したことによる MEMS 表面のコンタミネーションの影響を除けば，設計通りの特性が得られたと報告されている．

これまで筆者らは，レーザー干渉を用いたパターニング加工技術により，電子位相素子の作製や多数の微小開孔の同時形成を実証してきた．今回，本レーザー加工技術が描画加工に進展したことにより，任意形状のパターンを高精度に形成できるようになった．薄膜に対する二次元構造の自由な設計が実証されたことにより，今後はメンブレン型 MEMS やフォトニック結晶といった先端デバイスへの応用がますます期待される．

５．まとめと展望

筆者らはこれまで，厚さ 100 nm を下回る自立薄膜に対するシングルショットフェムト秒レーザー加工という，従来のレーザー加工分野では十分に注目されてこなかった現象に着目し，その基礎的検討を進めてきた．本研究において，その加工分解能の限界を調査し，レーザー波長の約 1/10 に相当する直径の穴あけ・クレーターを形成できることを実証した．興味深いことに，加工条件が異なっていても，加工分解能がおおむねλ/10 程度に収束する傾向が確認された．この現象が偶然によるものか，あるいは何らかの物理的制約に起因するものか，今後の基礎研究によって明らかにされるべき重要な課題であろう．

また，人類が手にする最も薄い材料であるといえる単層グラフェン膜に対しても，加工の実証に成功した．絶縁体である SiN やガラス，半導体である Si に対する加工も既に実証しており，フェムト秒レーザー加工が本質的に持つ材料適用範囲の広さが，薄膜加工においても有効であることが示された．今後は，金属膜（例えば金や銅）ならびにグラフェン以外の二次元材料への適用可能性についても，詳細な検討が望まれる．

本技術は，電子位相素子の作製や MEMS の構造形成といった分野において，すでに研究室レベルでの応用展開が進められており，実用性の高い加工技術として位置づけられる．今後は，より社会実装に応用の期待できる技術の確立を目指し，対象を自立薄膜から基板上の薄膜にかえて，検証を推進することが重要になるだろう．基板上の薄膜の高精度な微細加工や，グラフェン加工において観察されたナノ細孔の形成技術などは，将来的な応用展開に向けた有望な基盤技術となる可能性が高い．

筆者らは現在，加工分解能のさらなる向上に向けて，チップ先端における近接場増強効果を利用した 10 nm スケールの薄膜加工に関する報告 [19]を参考に，その再現に挑んでいる．今のところ，無機材料に対する同様のアプローチの報告はほとんど見られない．一方で，有機材料を対象とした研究では，原子間力顕微鏡法にレーザー照射を導入した計測・加工手法の研究が進められており [20]，今後のフェムト秒レーザー加工技術の発展に向けた重要な方向性を示しているといえる．

今後，材料科学，レーザー光学，ナノテクノロジーの各分野と連携しながら，フェムト秒レーザー加工技術のさらなる技術革新が進むことが期待される．

謝　辞

本研究成果は，東北大学多元物質科学研究所佐藤（俊）研究室の学生諸氏の協力により実現したものです．修士論文のテーマとして本研究に取り組んでくれた福島涼太さん，佐藤柾さん，三輪泰斗さん，門口尚広さん，小林哲郎さん，津留志音さんに感謝いたします．また，共同研究者である東北大学の長迫実先生には多大なご支援をいただきました．

参考文献

1) 上杉祐貴・小澤祐市・佐藤俊一：化学，21-25 (2023)，78，化学同人．
2) Y. Uesugi, R. Fukushima, K. Saitoh and S. Sato, Opt. Express **27**, 20958 (2019).
3) Y. Uesugi, T. Miwa, N. Kadoguchi, Y. Kozawa and S. Sato, Appl. Phys. A **129**, 101 (2023).
4) Y. Uesugi, R. Fukushima, Y. Kozawa and S. Sato, Opt. Express **28**, 26200 (2020).
5) Y. Uesugi, Y. Kozawa and S. Sato, Proc. SPIE 11674, 1167400 (2021).
6) N. Kadoguchi, Y. Uesugi, M. Nagasako, T. Kobayashi, Y. Kozawa, S. Sato, Nano Lett. **23**, 4893 (2023).
7) 佐藤柾：令和元年度修士論文，(2020)，東北大学．
8) 小林哲郎：令和 5 年度修士論文，(2024)，東北大学．
9) K. S. Youngworth and T. G. Brown, Opt. Express **7**, 77 (2000).
10) Y. Kozawa and S. Sato, Prog. Opt. **66**, 35(2021).
11) C. Hnatovsky, V. Shvedov, W. Krolikowski, et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 123901 (2011).
12) Z. Li, O. Allegre and L. Li, Light: Sci. Appl. **11**, 339 (2022).
13) Y. Tsuru, Y. Kozawa, Y. Uesugi, S. Sato, Opt. Lett. **49**, 1405 (2024).
14) 津留志音：令和 5 年度修士論文，(2024)，東北大学．
15) 門口尚広：令和 4 年度修士論文，(2023)，東北大学．
16) S. Katsiaounis, N. Chourdakis, E. Michail, et al., Nanotechnol. **34**, 105302 (2023).
17) R. Nikbakht, X. Xie, A. Weck, et al., J. Vac. Sci. Technol. B **41**, 023002 (2023).
18) X. Xie, R. Nikbakht, M. Couillard, et al., J. Mater. Process. Technol **318**, 118001 (2023).
19) S. Katsiaounis, N. Chourdakis, E. Michail, et al., Nanotechnology **34**, 105302 (2023).
20) F. Cao, F. Donnarumma and K. K. Murray, J. Phys. Chem. C **124**, 1918 (2020).