近接場光による自己組織的ナノ光加工技術

八 井 崇

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻およびナノフォトニクス研究センター
〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16

(2009 年 7 月 30 日受理)

An Optical Nanofabrication with Self-assemble Manner using Optical Near-field

Takashi YATSUI

Department of Electrical Engineering and Information Systems,
also with Nanophotonics Research Center, The University of Tokyo
2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(Received July 30, 2009)

This article reviews the recent development of optical nanofabrication with self-assemble manner based on the non-adiabatic chemical reaction. In the first part of this article, we propose a new polishing method that uses near-field etching based on a non-adiabatic process, with which we obtained ultra-flat silica surface that had a minimum roughness of 1.37 Å. We believe our technique can be applied not only to flat substrates but also to three-dimensional substrates that have convex or concave surfaces. In the second part, we demonstrate the selective photochemical etching of Si in a self-organized manner, which strongly depends on the distribution of the optical near-field. This dependence was described by the virtual exciton-phonon-polariton model. The photoluminescence (PL) spectra from the etched Si exhibited a blueshifted PL peak at 1.8 eV, corresponding to Si nanocrystals of 2.8 nm diameter. Since, both method are based on the photochemical reaction they are compatible with mass-production and can be applicable to other materials.

KEYWORDS : dressed photon, nonadiabatic process, self-assembly, size and position control

1. ま え が き

近接場光を用いた微細加工方法の原理確認として、プローブを用いて近接場光を発生させ、そのプローブを走査することで任意形状の物質を堆積する手法が行われている。この手法により、加工寸法を光の回折限界以下の微小寸法精度で実現可能となった（量的変革）だけでなく¹⁾、近接場光の持つ寸法依存共鳴現象の発見など質的変革が達成された²⁾。この結果、従来いわゆる一筆書き加工であった微細加工の分野において、一括大面積加工の可能性をもたらした³⁾。本節では近接場光の特徴のうち、非断熱光化学反応⁴⁾の特長を積極的に活かした一括加工技術について紹介する。

2. 原理：非断熱光化学反応

本節ではナノフォトニクス特有な反応である非断熱光化学反応について概説する。まず、ナノ寸法物質に光を照射したときに発生した分極が、周囲に大きな機械的ひずみを誘起し、その結果、コヒーレントフォノンを局所的に生成する場合がある (Fig. 1 (a))⁴⁾。これは熱源とはならず、励起子ポラリトンとフォノンとの混合状態である励起子フォノンポラリトン、言い換えるとナノ寸法物質間の近接場光相互作用を媒介する仮想励起子フォノンポラリトン（ドレスト光子）を形成する。すなわち、ナノ寸法物質の励起子ポラリトンのエネルギーとフォノンのエネルギーが、近接するナノ寸法物質に移動可能となる。

このエネルギー移動を使うと、入射光の光子エネルギーが近接するナノ寸法物質中の電子を励起準位に励起さ

Fig. 1. (color online). (a) Schematic of the generation of the dressed photon. (b) Nonadiabatic excitation.

せるほど高くなくとも（すなわち断熱過程による光化学反応が起こらなくとも）、フォノンのエネルギー移動により近接物質中の分子振動が誘起され、分子振動エネルギー準位を介した多段階励起により電子が励起される（非断熱励起過程，Fig. 1 (b)）。したがって，従来の加工で使われる紫外光などの短波長光源が不要となる。さらには，ドレスト光子が励起されるナノ物質の周りのみで反応が励起されるため，従来の伝播光加工において必要であった近接場光発生用のためファイバプローブやマスクが不必要となり，高効率に一括加工を実現することが可能となる。

3. 非断熱光化学反応によるオングストローム平坦化⁵⁾

近年の光産業は目覚ましい発展を遂げており，この発展を支えるレーザ機器において，高出力化，短波長化，短パルス化への要望が強まっている。このような産業界の要請に答えるためには，レーザ機器を構成するレンズやミラー等の光学素子の高性能化を達成する必要がある。光学素子の高性能化にとって現在一番の問題となるのが表面粗さ（以下 R_a 値）の低減である。これは，表面粗さが大きいと，

①光学素子表面での散乱損失が大きくなる

②レーザ損傷閾値が上げられない

などの問題が生じるためである。ここで， R_a 値は平均線（面）からの絶対値偏差の平均値として下記の式（1）で表される（Fig. 2）。

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx \quad (1)$$

$$\cong \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |f(x_i)|$$

（ l ：測定長さ， dx ：AFM 測定時の面内分解能に対応， $|f(x)|$ ：平均線からの表面高さの絶対値， n ：評価時の測定点数）

しかしながら，市販されている光学素子の R_a 値は 2～5 Å 程度であり，近年，下げ止まりを余儀なくされている。その原因のひとつは，光学素子の製造方法にあ

Fig. 2. (color online). The definition of R_a .

る。現在，光学素子は機械化学方式と呼ばれる方法により製作されており，その手法は，研磨パットの間に，被研磨材料であるガラスを挟み，研磨剤（酸化セリウム等）を流しながら擦る。この方法では，研磨パットの平坦性や研磨剤の粒径などの制限から， R_a 値は 2 Å 程度が限界になっている。さらに，細かい領域での凹凸だけでなく，大面積に渡る溝（スクラッチ）や数十 nm の穴（ディグ）が発生する。以上の現状より，光学素子の高性能化（ R_a 値低減）のためには，全く新しい手法による研磨方法が必要となっている。上記の問題を解決するために，従来の化学機械的手法ではなく，近接場光エッチングを使うことにより，次世代レーザ用光学素子向けの平坦化基板を実現する技術について説明する。

紫外領域を中心に，ミラー基板として最も需要の大きい合成石英を用いて，近接場光エッチングの詳細を紹介しよう。合成石英をエッチングする気体としては塩素ラジカル（ Cl^* ：塩素分子が分解されたもの）がある。合成石英とは反応しない不活性な塩素分子（光吸収端波長 400 nm⁶⁾）雰囲気中に基板を導入し，レーザ光（波長 532 nm）を照射する（Fig. 3 (a)）。この光の波長は光吸収端波長より長いので，塩素分子に吸収されず基板とは反応しない。一方，この光により，基板表面の局所的な凹凸部に近接場光が発生すると非断熱光化学過程^{5,7,8)}により塩素分子は分解し，塩素ラジカルが発生する（Fig. 3 (a)）。その結果，この塩素ラジカルが合成石英表面と反応し，凹凸構造のみがエッチングされ基板が平坦化される（Fig. 3 (b)）。そして，最終的に基板に凹凸部がなくなると近接場光は発生しなくなるため，反応が自動的に停止し余計なエッチングを防ぐことが可能となる（Fig. 3 (c)）。

R_a 値の評価方法には，原子間力顕微鏡（AFM）を用いる。従来， R_a 値の観測には，白色干渉計が用いられているが，横分解能が波長程度と大きく，また R_a 値の測定限界能が 5 Å 程度であるため，横分解能が 10 nm 程度で，凹凸の分解能が 0.1 Å 程度である AFM を使用する。AFM では走査範囲が 10 μm と狭いため，測定領域による誤差が大きくなる。そこで，平行平面基板の中心

Fig. 3. (color online). Schematic of the near-field etching.

Fig. 4. (color online). Schematic of (a) the scanning and (b) experimental set-up.

付近9点を100 μm ピッチでAFMにより測定を行い (Fig. 4 (a)), 各エリアで算出される表面粗さ $(R_a)_i$ の値を得る。その値を平均した

$$\overline{R_a} = \sum_{i=1}^9 (R_a)_i \quad (2)$$

によってその基板の表面粗さ R_a 値を決定する。基板エッチングのためのガスには塩素を選択し、塩素導入後のチャンバーの圧力を100 Paとする。照射光源についてはレーザ (波長532 nm) を使用する (Fig. 4 (b))。

Fig. 4は近接場光エッチング前後のAFM像の比較を示している。この比較像より表面の凹凸が低減することが明らかである。さらに、Fig. 5 (a) に示されるように、近接場光エッチング前には多く見られたスクラッチ (白楕円の内側) がなくなっていることがわかる。このAFM図の変化をより詳細に比較するために、白破線を通る断面図をFig. 5 (c) に示す。この図からピーク-バレー値が近接場光エッチングによって1.2 nm から0.5 nm に減少していることがわかる。

最後に R_a 値の平均値のエッチング時間依存性を Fig. 6 (a) に示す。この結果より、基板への光照射時間に応じて単調に表面粗さ R_a 値が減少する結果となっている。光照射時間120分では、 R_a 値は1.4 Åまで減少する。この値は9点での平均であり、その中で得られた R_a 値として、最小1.1 Åである。また、各照射時間における R_a 値の分散 (Fig. 6 (b)) も光を照射することで減少する

Fig. 5. (color online). Typical AFM images of the silica substrate (a) before and (b) after nonadiabatic optical near-field etching. (c) Cross-sectional profiles along the white dashed lines in (a) and (b). Curve A and B correspond to the profile after and before etching, respectively.

Fig. 6. (color online). The etching time dependence of (a) the average R_a ($\overline{R_a}$) and (b) the standard deviation of R_a (ΔR_a).

ことがわかる⁶⁾。

本手法は光化学反応を利用したものであるため、平坦基板のみならずレンズやミラーなどの曲率を有する基板や、中空レンズの内壁の平坦化など、従来の研磨技術では全く不可能な加工法への応用にも展開が期待される。

4. 非断熱光化学反応による寸法・位置制御加工⁹⁾

数ナノメートルの量子ドットによって構成されるナノ

フォトニックデバイス^{10,11)}を実現させるためには、量子ドットの寸法を nm 以下の精度で制御し、さらにはその堆積位置を同じく nm 以下の精度で堆積させる必要がある。

上記目的を達成するために、非断熱光化学反応と、半導体の量子サイズ効果を用いた、位置・寸法制御方法について詳細を紹介しよう。シリコンを光化学エッチングによって加工すると、シリコンの寸法はエッチングとともに減少する。その寸法の減少にともなって、シリコンの吸収端エネルギーは量子サイズ効果によって増大する。そして、シリコンの大きさが小さくなり、その吸収端エネルギーが、光化学エッチングに用いる光子エネルギーよりも、大きくなると光が吸収されなくなるので、光化学エッチングはストップする。つまり、照射する光のエネルギーによって作製する量子ドットの寸法が制御可能となる¹²⁾。

量子ドットの形成位置を制御するために、近接場光発生源としてピラミッド構造を作製した (Fig. 7 (a))¹³⁾。光化学エッチングは HF (50%) : H₂O₂ (30%) = 1 : 1 溶液を用い、光照射には光子エネルギー 1.8 eV (26 mW/cm², 照射スポット 500 μm) を使用した。上記の条件により、以下のように光化学エッチングが進行する¹⁴⁾。

- (1) レーザ照射によりシリコン中に電子・正孔対が生成される (Fig. 7 (b))。
- (2) 生成された正孔と水によりシリコンが酸化され、この部分が HF によって溶出する。
- (3) H₂O₂ により基板から電子が抜き出され、H₂O₂

と H⁺ が反応して水となる (Fig. 7 (c))。

- (4) 残ったシリコンが棒状に繋がったナノ結晶を形成する (Fig. 7 (d))。

近接場光強度は、基板形状に対する偏光方向によって大きく変化するため、波長板を通して光化学エッチングの実験を行った。

Fig. 7 (e) および 7 (f) に示すように、3 分間光を照射することで、照射位置の表面が黒く変化した。この表面の変化の原因を知るために、室温において光励起による発光 (Photoluminescence: PL) を測定した (Fig. 8, 励起光子エネルギー 3.81 eV)。その結果、発光のピークエネルギーが 1.8 eV であり、シリコンナノ結晶の大きさとして直径 2.8 nm に対応することがわかった。また、このピークエネルギーが光化学エッチングに用いた照射エネルギーと対応することから、作製された量子ドット

Fig. 8. (color online). Room temperature PL spectra of the photo-chemically etched Si illuminated for 3 min (curve A) and 10 s (curve B).

Fig. 7. (color online). (a) SEM image of pyramidal Si. (b)-(d) A schematic of the formation of bridging Si nanocrystals. (e) and (f) SEM images of pyramidal Si after dipping in the etching solution for 3 min with illumination.

の寸法が光のエネルギーによって制御可能であることが示された。

次に、照射光の偏光依存性の結果を示す。Fig. 9 (a) および 9 (b) はそれぞれ、x 軸に対して 45 度偏光 (P_{45})、および x 軸に対して平行偏光 (P_0) によるエッチング後 (10 秒照射) の結果である。黒い楕円破線が示すように P_{45} では、偏光に沿った二つのエッジが黒く変化し、 P_0 では 4 つの全てのエッジが黒く変色したことがわかる。Fig. 9 (b) の結果に対応して、近接場光学顕微鏡による発光分布を測定した結果が、Fig. 9 (c) (形状像) および 9 (d) (1.8 eV における発光像) である。Fig. 9 (b) と 9 (d) の対応関係から、局所的に黒く変化した場所のみ、光化学エッチングされたことが示され、偏光による加工位置制御が可能であることがわかる。

上記の偏光依存性の原因を説明するために、光強度分布 ($I(r)$) および、強度分布に強度勾配をかけた値 ($INF = I(r) \times dI(r)/dr$) の計算結果をそれぞれ、Fig. 10 (a) (P_{45}) および 10 (b) (P_0)、Fig. 11 (a) (P_{45}) および 11 (b) (P_0) に示す (光子エネルギー 1.8 eV)。ここで、

$$\frac{dI(r)}{dr} = \sqrt{\left\{ \frac{\partial I(x, y, z)}{\partial x} \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial I(x, y, z)}{\partial y} \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial I(x, y, z)}{\partial z} \right\}^2} \quad (3)$$

である。いずれの結果もシリコンピラミッドの頂点からシリコン側に 250 nm 下がった位置での分布を示してい

Fig. 9. (color online). SEM images after 10 s photochemical etching with polarization (a) P_{45} and (b) P_0 . (c) Topographical image of the pyramidal Si. (d) Spatial distribution of near-field PL intensity at 1.8 eV.

る (Fig. 10 (c)). この (3) 式で示される強度勾配に光強度をかけた値 INF は、仮想励起子フォノンポラリトン (Virtual exciton-phonon-polariton: EPP) の分布と一致しており、この強度の大きい場所において非断熱光化学反応が促進される^{7,8,15)}。まず、 $I(r)$ の分布から、偏光方向に対して、構造のエッジ部 (角 B・D (Fig. 10 (a)))

Fig. 10. (color online). The spatial distribution of the electrical field intensity, $I(r)$, 250 nm below from the Si tip with polarization (a) P_{45} and (b) P_0 , respectively. (c) Schematic of the pyramidal Si.

Fig. 11. (color online). The spatial distribution of $I(r) \times dI(r)/dr$ at the 250-nm below the Si tip with polarization (a) P_{45} and (b) P_0 , respectively. (c) Cross sectional profiles along the dashed lines in Fig. 9 (b) (curve I) and Fig. 10 (b) (curve INF). $INF(r) = I(r) \times dI(r)/dr$.

および辺 $AB \cdot CD$ (Fig. 10 (b)) での増大が見られるが、この分布と実験結果 (Fig. 9 (a) および 9 (b)) が一致していないことがわかる。これに対して、 $INF(r)$ の分布から、 P_0 偏光の場合において、辺ではなく 4 つの角 (A, B, C および D) において局在して強度が強くなっていることがわかる (Fig. 11 (b) および 11 (c))。つまり、シリコンピラミッドの 4 つの角において EPP が強く励起され、この EPP による非断熱光化学反応によってシリコンの光化学エッチングが促進されたことを示している。

5. む す び

本稿ではナノフォトニクスにおいてのみ観測可能な現象と、それを用いてナノ寸法の精度を持ち一括可能な近接場光加工について解説した。いずれの手法も光化学反応を利用したものであるため、ここで示した合成石英、シリコン以外の材料 (金属, アモルファス材料, 他の半導体材料) などの加工にも応用可能である。さらに、形状に起因して局在する近接場光の性質を用いることは、これまでナノ寸法加工に必要とされていたプローブやマスクが不要となるため、多品種多量生産が求められる将来の社会的要求に答えられる革新的な技術である。

謝 辞

本稿で紹介させていただいたオングストローム平坦化の研究についてデータをご提供下さった多幡能徳, 平田和也 (シグマ光機株式会社) の各氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) T. Yatsui, T. Kawazoe, M. Ueda, Y. Yamamoto, M. Kourogi and M. Ohtsu : Appl. Phys. Lett. **81**, 3651 (2002).
- 2) T. Yatsui, S. Takubo, J. Lim, W. Nomura, M. Kourogi and M. Ohtsu : Appl. Phys. Lett. **83**, 1716 (2003).
- 3) T. Yatsui, W. Nomura and M. Ohtsu : Nano Lett. **5**, 2548 (2005).
- 4) T. Kawazoe, K. Kobayashi, S. Takubo and M. Ohtsu : J. Chem. Phys. **122**, 024715 (2005).
- 5) T. Yatsui, K. Hirata, W. Nomura, Y. Tabata and M. Ohtsu : Appl. Phys. B : Lasers and Optics **93**, 55 (2008).
- 6) R. Kullmer and D. Buerle : Appl. Phys. A **43**, 227 (1987).
- 7) T. Kawazoe, M. Ohtsu, Y. Inao and R. Kuroda : J. Nanophotonics **1**, 011595 (2007).
- 8) H. Yonemitsu, T. Kawazoe, K. Kobayashi and M. Ohtsu : J. Luminescence **122/123**, 230 (2007).
- 9) T. Yatsui and M. Ohtsu : Appl. Phys. Lett. **95**, 043104 (2009).
- 10) T. Yatsui, S. Sangu, T. Kawazoe, S.J. An, J. Yoo and G.-C. Yi : Appl. Phys. Lett. **90**, 223110 (2007).
- 11) T. Yatsui, S. Sangu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, M. Ohtsu, J. Yoo and G.-C. Yi : Appl. Phys. Lett. **94**, 083113 (2009).
- 12) H. Koyama and N. Koshida : J. Appl. Phys. **74**, 6365 (1993).
- 13) T. Yatsui, M. Kourogi, K. Tsutsui, J. Takahashi and M. Ohtsu : Opt. Lett. **25**, 1279 (2000).
- 14) A.G. Cullis and L.T. Canham : Nature **353**, 335 (1991).
- 15) K. Kobayashi, S. Sangu, H. Ito and M. Ohtsu : Phys. Rev. A. **63**, 013806 (2001).