

研究課題別評価

1 研究課題名: 2光子誘起高分子化に伴うフォトニック結晶の作製とその応用

2 研究者氏名: 孫 洪波

ポストドク研究員 庄司 暁 (研究期間 平成 14 年 10 月 ~ 平成 17 年 3 月)

3 研究の狙い:

2光子誘起高分子化によって、世界に先駆けて有機材料のフォトニック結晶作製に成功した。この技術によって、サブミクロンの3次元構造を自由自在に加工できる。これによって、多機能性を備えた光制御特性を持つフォトニック結晶材料の設計と製造を行いさらに有機光デバイスへの応用を試みる。

4 研究成果:

(1) 2光子吸収光重合反応に関する基礎研究:

2光子吸収光重合加工法の基本原理は、フェムト秒レーザーを光硬化性樹脂中に回折限界で収束させ、レーザーの集光スポットをあらかじめデザインしたCADデータに従って3次的に走査するものである。描画後、未反応の液体樹脂を洗浄し、固体の3次元構造を得る。本研究ではまず、2光子吸収光重合反応の基本的な特性を深く理解し、2光子吸収光重合加工法の加工分解能の限界を追求した。

回折限界で集光したレーザー光を光硬化性樹脂に入射するとき時間的・空間的にどのように光重合反応が進行するのかを、ナノレベルでかつ3次元で評価した。光重合反応の3次元ダイナミクスをナノレベルで評価するためには既存の光学顕微技術では困難であるが、上昇走査法による加工単位体積(voxel)の加工とその電子顕微鏡観察によって可能にした。レーザー光強度、レーザー照射時間、温度、重合禁止剤・重合開始剤の添加濃度などのパラメーターを最適化することにより約50nmの加工分解能を達成することができた。また、3次的に対称なvoxel形状が得られる条件など、ナノレベルでの高精度な3次元加工を実現するための露光条件の最適化を行った。加えて、レーザー光強度と照射時間とではvoxelのスケール則がことなっていること、偏光によってわずかにvoxelの形状に異方性が生じることなど新たな非線形現象を見いだした。

(2) 機能性材料の開発とレーザーナノ加工技術への応用

ポリマーに以下に示す数種の機能性材料をドープした新たな材料の開発を行い、機能性フォトニック結晶への応用を検討した。

(2-1) 光硬化性樹脂中に金属イオンをドープし、レーザー光照射によって光重合反応と共に光還元反応が誘起される材料系を開発した。これによって、金属ナノ粒子を内包する3次元構造の作製を可能とした。

(2-2) 光硬化性樹脂中に有機チタン化合物を導入した光硬化性樹脂を作製した。これは、レーザー光で作製した3次元構造をその後熱処理すると、ポリマー内部で酸化チタンのナノ粒子が析出する。酸化チタンは近赤外領域で高い屈折率を持っており、フォトニック結晶応用に注目される材料であるが、ナノ粒子をポリマーに均一に分散することは非常に困難であった。本研究で開発した手法では酸化チタンナノ粒子の理想的な分散導入が可能で、ポリマーフォトニック結晶の最大の課題とされる屈折率の向上を解決する糸口を見いだした。(特許出願中)

(2-3) 蛍光色素と液晶分子による1次元フォトニック結晶を作製した。2光子励起によりフォトニック結晶内部でレーザー発振させることに成功した。

(3) 複雑格子フォトニック結晶のピンポイント描画形成

これまでフォトニックバンドギャップ特性を持つことを理論的に予言されている構造は3次元的な対称構造を持つものが多く、そのため既存の微細加工技術では作製が不可能なものが多い。本研究ではその中でも最も理想的な結晶構造とされるダイヤモンド結晶を2光子光重合加工法によって加工し、光学特性の評価を行った。ダイヤモンド型フォトニック結晶を光波長域で加工したのは本研究が世界で初めてである。また、結晶の隙間を様々な溶液で満たす、加熱する、光異性化材料をドーピングする、の3つの手法を検討しチューナブルなフォトニック結晶の開発を行った。

(3-5)フォトニック結晶ファイバー。わずかに集光したレーザー光を材料に入射すると強い自己収束効果によって細線が形成されることを見いだした。一カ所だけ抜けた状態で細線を六方格子上に配列させた構造を作製した。この構造はフォトニック結晶ファイバーとしての機能を持つ。

(4) 多光束干渉パターンニング

集光スポットの3次元走査とは対照的に、光学系を走査することなく瞬時に3次元の周期構造を作製する手法を提案した。提案した手法では、多光束のコヒーレントなレーザー光線によって光硬化性樹脂中に干渉パターンを形成し、光強度分布に従った多数の格子による光重合フォトニック結晶を数秒間の間に形成する。4光束の干渉パターンを用いてログパイル格子およびヤプロノバイト格子を作製した。さらに、フェムト秒レーザーを用いたピンポイント描画とレーザーアブレーションによって、フォトニック結晶内部にドナー/アクセプタタイプの格子欠陥を導入する手法を開発した。

多光束干渉パターンニングでは、プロセスの過程で50~80nmのポリマー細線によるネットワーク構造の自己形成現象を見いだした。この現象は、光重合した部分のあいだの隙間に存在する未硬化の樹脂が、溶媒による洗浄の際に表面張力によって残るために生じる。露光条件および洗浄プロセスの条件を制御すると、ポリマーのナノ細線が3次元的に非常に均一に張り巡らされた微細構造が自己形成される。フォトニック結晶のほか、生体分子フィルターなどへの応用も考えられる。

5 自己評価:

現在、レーザーマイクロ/ナノ加工技術が唯一、任意の3次元加工を可能とする微細加工技術であり、マイクロ/ナノフォトニックデバイス、光エレクトロニックデバイス、メカニカルデバイスの作製とその集積化への応用に非常に魅力的な技術である。しかしまだ10年にも満たない新技術であり、加工法そのものを理解するために必要な課題が未だ数多くある。本研究では、フェムト秒レーザーによって誘起されるマイクロ/ナノスケールでの光化学反応のダイナミクスの広く深い理解を目指した。得られた知見を基礎として、任意の格子形状のフォトニック結晶を作製した。原子-光格子のコンセプトはフォトニック結晶デバイスの実際的设计や作製に重要となると考える。また、化学系の研究者との広い交流を通じて、材料の機能性付加とフォトニック結晶への応用を目指した様々な可能性を追求した。その中で、蛍光放射、高屈折率化などに成功した。レーザー光干渉パターンニング加工についても成果を上げた。多光束-多重照射のアプローチによって工業応用にさらに実用的な技術となった。以上の結果から、我々は当初の予定より以上の成果を上げることができたと考えている。もうしばらく研究期間がつづけば、光通信で用いられている近赤外波長で機能するフォトニック結晶デバイスを実現することができたと考えているが、これは今後の研究ターゲットとしたいと思う。

6 研究総括の見解:

2光子誘起高分子化によって、サブミクロンの大きさで3次元構造を自由自在に加工できる技術を開発した。それによって、多機能性を備えた光制御特性を持つフォトニック結晶を作り、有機光デバイスへの応用を試みた。

まず、2光子吸収光重合反応に関する基礎研究から入った。光重合反応の3次元ダイナミクスを

ナノレベルで評価する技術を開発し、レーザー光強度、レーザー照射時間、温度、重合禁止剤・重合開始剤・添加濃度などのパラメーターを最適化し、約50nmの加工分解能を達成した。次に機能性開発に向けて、金属ナノ粒子を内包したり、ポリマー内部で酸化チタンのナノ粒子を析出させて、高屈折率化を行った。更に、多光束干渉パターンニングを用いて、光学系を走査することなく瞬時に3次元周期構造を作製する手法を提案している。

有機光デバイスの応用に向けての進歩は見られるが、まだ具体的機能のデモンストレーションには至っていない。今後は、河田プロジェクトの中で、具体的な機能性をもつデバイスが作製されることを期待したい。

7 主な論文等：

“さきがけの成果を発表した論文、特許、受賞、招待講演等のうち主要なもののみをそれぞれ分けて(論文、特許、受賞、招待講演等に分類して)記載してください。”

1. 主な論文

01. T. Tanaka, H.-B. Sun and S. Kawata, Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system, *Appl. Phys. Lett.* 80, 312, 2002.
02. H.-B. Sun, T. Tanaka and S. Kawata, Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3763, 2002.
03. (Invited) H.-B. Sun and S. Kawata, Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems, *J. Lightwave Technol.* 21, 624, 2003.
04. S. Shoji, H.-B. Sun and S. Kawata, Photofabrication of wood-pile three-dimensional photonic crystals using four-beam laser interference, *Appl. Phys. Lett.* 83, 608, 2003.
05. H.-B. Sun, M. Maeda, K. Takada, J. W. M. Chon, M. Gu, and S. Kawata, Experimental investigation of single voxels for laser nanofabrication via two-photon photopolymerization, *Appl. Phys. Lett.* 83, 819, 2003.
06. H.-B. Sun, K. Takada, M. S. Kim, K. S. Lee, and S. Kawata, Scaling laws of voxels in two-photon photopolymerization nanofabrication, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1104, 2003.
07. K. Kaneko, H.-B. Sun, X.-M. Duan, and S. Kawata, Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1426, 2003.
08. K. Kaneko, H.-B. Sun, X.-M. Duan, and S. Kawata, Sub-micron diamond-lattice photonic crystals produced by two-photon laser nanofabrication, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2091, 2003.
09. H.-B. Sun, A. Nakamura, S. Shoji, X.-M. Duan and S. Kawata, Three-Dimensional Nano-network assembled among photopolymerized rod array, *Adv. Mater.* 15, 2011, 2003.
10. (Invited) S. Kawata, S. Shoji, H.-B. Sun, Pinpoint two-photon writing and multi-beam interferential patterning of three-dimensional polymer photonic crystals, *IEICE Trans. Electron.* E87C, 378, 2004.
11. K. Shirota, H.-B. Sun and S. Kawata, Two-photon lasing of photonic crystal lasers, *Appl. Phys. Lett.* 84, 1632, 2004.
12. (Invited) H.-B. Sun and S. Kawata, Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication, *Adv. Polymer Sci.* 170, 169, 2004
13. H.-B. Sun, T. Suwa, K. Takada, Remo Proietti Zaccaria, M. S. Kim, K.-S. Lee and S. Kawata, Shape precompensation in two-photon laser nanowriting of photonic lattices, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3708, 2004.
14. J. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H.-B. Sun and S. Kawata, Multiple-spot parallel processing for laser micro-nanofabrication, *Applied Physics Letters*, 85, 044102, 2004.
15. K. Takada, H.-B. Sun and S. Kawata, Improved spatial resolution and surface roughness in

pinpoint laser written polymer micro-nanostructures, Applied Physics Letters, 86, 071122, 2005

2. 受賞

平成 13 年度光科学技術研究振興財団研究賞

題目: レーザナノ加工

受賞日: 2002 年 3 月 6 日

3. 研究紹介

1. 閾値効果を有する材料における回折限界を超えたレーザーマイクロ・ナノ造形に関する研究 (T. Tanaka, H.-B. Sun, and S. Kawata, Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system, Appl. Phys. Lett. 80, 312, 2002)は、表題「Two-Photon Absorption Enables Microfabrication」で、Photonics Spectra(Issue of May, 2002)に紹介されました。
2. (a) 2光子光重合反応を用いた微細光造形のための実験的調査 (H.-B. Sun, M. Maeda, K. Takada, J. W. M. Chon, M. Gu, and S. Kawata, Experimental investigation of single voxels for laser nanofabrication via two-photon photopolymerization, Applied Physics Letters, 83, 819, 2003)、(b) 2光子光重合反応を用いた微細光造形におけるシングルボクセルのスケーリング則(H.-B. Sun, K. Takada, M. S. Kim, K. S. Lee, and S. Kawata, Scaling laws of voxels in two-photon photopolymerization nanofabrication, Applied Physics Letters, 83, 1104, 2003)、(c) ポリマー中での金属微粒子グレーティングの2光子光還元(K. Kaneko, H.-B. Sun, X. M. Duan, and S. Kawata, Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix, Applied Physics Letters, 83, 1426, 2003)に関する研究は、表題「Subtleties of Two-Photon Polymerization Emerge」で、Laser Focused World(Vol. 39, No.11, 2003)に紹介されました。
3. マイクロレンズアレイを用いたパラレルレーザーマイクロ加工技術 (J. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H.-B. Sun and S. Kawata, Multiple-spot parallel processing for laser micro-nanofabrication, Applied Physics Letters, 86, 044102, 2004) に関する研究は Laser Focused World 4月号に紹介される予定です。
4. マイクロレンズアレイを用いたパラレルレーザーマイクロ加工技術 (J. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H.-B. Sun and S. Kawata, Multiple-spot parallel processing for laser micro-nanofabrication, Applied Physics Letters, 85, 044102, 2004) に関する研究は Photonic Spectrum の4月号に紹介される予定です。
5. 加工分解能のブレイクスルーとレーザー走査表面の平滑度の向上 (K. Takada, H.-B. Sun and S. Kawata, Improved spatial resolution and surface roughness in pinpoint laser written polymer micro-nanostructures, Applied Physics Letters, 86, 071122, 2005)に関する研究は Laser Focused World の4月号に紹介される予定です。

4. 国際会議招待講演

01. H.-B. Sun, "Development of micro/nanofabrication technologies and their applications to photonic crystals," p.105. Proceeding of Focus on Microscopy 2002, Kaohsiung, April, 2002.
02. S. Kawata and H.-B. Sun, "Two-photon absorption for three-dimensional micro-nanofabrication and data storage," SPIE's 47th Annual Meeting, Seattle, July, 2002.
03. H.-B. Sun and S. Kawata, "From electronic band engineering to photonic band engineering: development of photonic crystal fabrication technologies for three-dimensional micro-nano devices," , Asia-Pacific Optical and Wireless Communications, APOC 2002, Shanghai, October,

- 2002.
04. H.-B. Sun and S. Kawata, "Tailoring micro-nano structures using femtosecond laser from single voxels," pp.9-10. Japan-Taiwan Joint Symposium on Nanophotonics Technology, Osaka, November 5-6, 2002,
 05. S. Kawata and H.-B. Sun, "Two-photon laser micro-nano fabrication, understanding from single-voxel level," 2002 Fall Meeting Material Research Society (MRS), Boston, December 2-6, 2002.
 06. S. Kawata and H.-B. Sun, "Two-photon micromachining," SPIE 's 48th Annual Meeting, San Diego, August 3 8, 2003.
 07. H.-B. Sun, "Laser nanofabrication for functional photonic crystals," Asia-Pacific Optical and Wireless Communications (APOC 2003), Wuhan, November 2-6, 2003
 08. H.-B. Sun, "Nanostructuring by self-organization, e-beam lithography, and laser atom cooling" The structure and Physical Properties of Nano-Materials Workshop 2003, Taipei, December 15-17, 2003.
 09. H.-B. Sun, "Femtosecond laser nanofabrication" The structure and Physical Properties of Nano-Materials Workshop 2003, Taipei, December 15-17, 2003.
 10. H.-B. Sun and S. kawata, "Two-photon photopolymerization for functional micronanodevices" International Conference on Photonic Materials and Devices with 1st Korea-France Joint Symposium on Photonic Materials and Devices. Busan, Korea, February 16-21, 2004.
 11. H.-B. Sun and S. Kawata, "Laser nanofabrication for three-dimensional photonic crystals and micro-nanomachines" The 10th International Symposium on Advanced Physical Fields, March 7-10, 2005, Tsukuba.
 12. H.-B. Sun, K. Kaneko, S. Kawata, Metal nano-shelled three-dimensional photonic lattices, 50th SPIE Annual Meeting, San Diego, July 31-August 4, 2005.
 13. H.-B. Sun and S. Kawata, Laser micro-nanofabrication based on two-photon-induced photopolymerization, Progress in Electromagnetics Research Symposium, August 22-26, Hangzhou, China.
 14. (Keynote Talk) H.-B. Sun, "Femtosecond laser prototyping and its applications to micro-nanodevices" 2nd International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, Leiria, Portugal, September 28-October 1, 2005.