



M. Terakawa

レーザプロセッシングによる 金属ナノ表面構造の作製

寺川 光洋*

1. はじめに

金属表面に2次元ナノ構造を作製すると、バルクの寸法では得られない新しい機能を付与することができる。こうしたナノ表面構造から成る光機能表面構造は、光センサー、太陽電池の高効率化、メタマテリアル、微量分子計測といった広範な応用が期待されている¹⁻³⁾。光機能表面構造を活用した新規光学デバイス、電子デバイス、分子分析デバイス作製に向けて、工程数の少ないドライナノプロセッシング技術は必要不可欠であり、簡便で安定性の高い技術が希求されている。

レーザプロセッシングは、既に産業のあらゆる分野において活用されているだけでなく、更なる微細化への挑戦と高スループットプロセッシングへの挑戦が絶えることなく精力的に進められている。ただし、一般に伝搬光によるレーザプロセッシングでは回折限界による制限を受けるため、使用する波長と同程度のプロセッシング精度しか得られない。このため、レーザプロセッシングをナノスケールで行うためには何らかの方法で相互作用領域を回折限界よりも小さく局在させる必要がある。また、このスケールでは、熱影響層(Heat Affected Zone, HAZ)の考慮も極めて重要となる。

本研究では、金属ナノ粒子や誘電体ナノ粒子にフェムト秒レーザを照射すると、近接場および遠方場のプラズモン散乱場が励起されることに着目した。非伝搬性の近接場光の増強部はナノ粒子近傍にナノスケールで局在するため、この局在増強近接場光を用いることで相互作用領域を回折限界よりも小さい空間分解能とすることができる⁴⁾。また、特筆すべきはフェムト秒レーザの有する(1)非熱的プロセスによる熱影響層のほとんどない加工、および(2)ワイドバンドギャップを持つ透明材料も多光子吸収過程により加工可能といった特長である。本研究では、ナノスケールの相互作用領域局在とフェムト秒レーザプロセッシングの上記特長の融合により、ナノ表面構造作製技術を創出することを目的とした。まず微粒子支援フェムト秒レーザプロセッシングによるナノホール加工の制御性を調べた。次に、遠方場のプラズモン散乱場による周期ナノ構造の作製を試みた。

2. 微粒子支援増強近接場光を用いた表面加工のアスペクト比制御⁵⁾

金属材料表面に誘電体微粒子を配置してフェムト秒レーザを照射すると、非伝搬性の近接場光の増強部を金属材料表面において得ることができる。ここでは、まず加工対象となる基板内部の光増強度分布を調べることで、フェムト秒レーザにより励起した増強近接場光によるプロセッシングにより作製されるナノホールの形状の制御およびアスペクト比の最大値を理論的に解析した。次に、得られた計算結果を基に、基板上に配置した微粒子にフェムト秒レーザを照射する実験を行い、作製されたナノホールの形状を調べた。

基盤内部の光強度分布は、Maxwellの方程式を差分化(Finite Difference)し、時間領域(Time Domain)で解く、いわゆる時間領域差分(FDTD: Finite-Difference Time-Domain)法により求めた。本研究ではシリコン基板(屈折率 $n = 3.673$, 消光係数 $k = 0.005$)上に単一誘電体微粒子を配置した系において、微粒子周囲および基板内部の光増強度分布を計算した。計算領域の中心を座標の原点とし、 $z < 0$ nmの領域をシリコン基板とした。最小セルサイズは $10 \times 10 \times 10$ nm³とした。また、微粒子周囲は空気($n = 1$)とし、微粒子の上方からTi:sapphireフェムト秒レーザの基本波の中心波長を想定した波長800 nm、平面波、 x 方向の直線偏光を入射した。入射光の強度は x 方向の電界振幅を1 V/mに設定した。計算領域の境界条件は、Murの吸収境界条件を適用した。計算では、誘電体微粒子の直径 D を400 nmから1000 nm、屈折率 n を1.4から3.0まで変化させた。作製されるナノホールの形状および寸法を計算結果から評価するために、光増強領域を定義した。図1にその概念図を示す。図1(a)は、シリコン基板上に直径800 nm、屈折率1.8の単一誘電体微粒子を配置した場合の、微粒子直下の基板内部($z = -5$ nm)で得られる光増強度分布(黒色実線)を示している。破線は微粒子と基板の境界を表している。ここで光増強度分布のピーク値(最大光増強度)を

$$|E/E_0|_{\max}^2$$

とする。ただし E_0 は入射光の電界強度、 E は近接場光によって発生した増強電界である。また図1(b)は、同粒子条件における光増強領域を示している。基板内部の光増強度が最大光増強度の半値以上を示す領域

*慶應義塾大学理工学部電子工学科 准教授

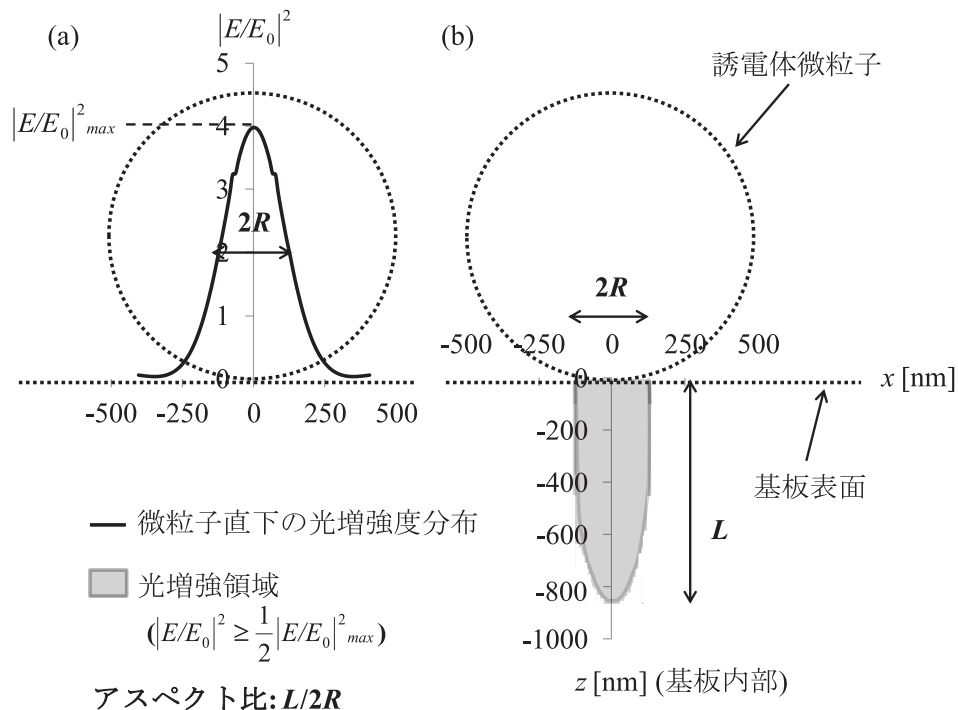


図1 (a)微粒子直下の光増強度分布 (黒色実線) および(b)光増強度領域 (灰色)。

$$|E/E_0|^2 \geq \frac{1}{2}|E/E_0|^2_{max}$$

を光増強度領域と定義した。以下、本研究ではこの光増強度領域のアスペクト比を評価する。ここでアスペクト比とは、光増強度領域の基板表面における x 軸方向の最大寸法に対する基板内部の z 軸方向の最大寸法の割合を示す。光増強度領域の x 軸方向の最大寸法を直径 $2R$ 、 z 軸方向の最大寸法を深さ L とすると、アスペクト比は $L/2R$ で表わされる。

図2(a)に粒子径 600 nm、粒子屈折率 2.0 の単一誘電体微粒子を配置した場合の微粒子周囲および基板内部の FDTD 計算結果を示す。図2(b)に粒子径 600 nm、粒子屈折率 2.7 の単一誘電体微粒子を配置した場合の結果を示す。図2(b)では、基板内部の光増強度分布は二股に分かれることが確認できる。図中の黒色破線上で得られる光増強度分布を図3に示す。粒子屈折率の増加に伴い、基板内部の光増強度が急激に減衰していることがわかる。これは粒子屈折率の変化に伴う微粒子周囲のモードの変化が基板の内部の光増強度分布形状に作用したためと考えられる。本研

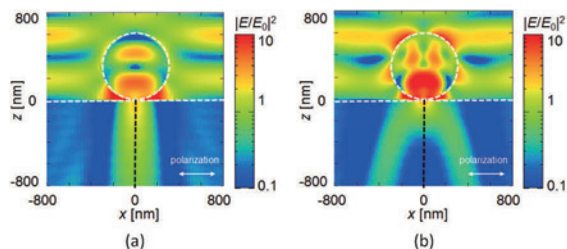


図2 (a) $\lambda = 800$ nm, $D = 600$ nm, $n = 2.0$ における光増強度分布。(b) $\lambda = 800$ nm, $D = 600$ nm, $n = 2.7$ における光増強度分布。

究は加工形状の制御を目的としているため、基板内部の光増強度領域が二股に分かれるまでの粒子屈折率を評価の対象とした。また、図3の破線は、基板内部において光が増強される境界

$$|E/E_0|^2 = 1$$

を示している。微粒子支援レーザー誘起増強近接場光加工では、基板のアブレーション閾値以下の入射光強度のレーザーを用い、微粒子下部で生じる増強近接場により選択的にアブレーション加工を行う。そのため本研究では、微粒子直下の最大光増強度が 1 未満の粒子条件では評価の対象外とした。

図4は異なる粒子径における微粒子直下の最大光増強度の粒子屈折率依存性を示している。全ての粒子径におい

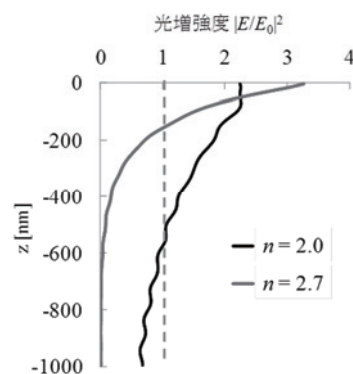


図3 図2の球体中心軸 (黒破線) に沿った光増強度分布の比較。基板はシリコン基板。破線は、基板内部で入射光が増強される境界を表す。

て、ある粒子屈折率でピーク値を示すことが確認できる。これは微粒子をナノレンズと考えた時に、ピークを示す粒子屈折率においてレンズによる集光位置が微粒子下部から微粒子内部へ移動したためであると考えられる。微粒子直下の最大光増強度が1以上の粒子条件のみを考慮し、異なる粒子径における光増強領域のアスペクト比の粒子屈折率依存性を求めた結果を図5に示す。ここから、低屈折率微粒子を使用することで高アスペクト比のナノ加工が行えることがわかる。また粒子径が大きいほど、粒子屈折率の増加に伴ってアスペクト比が急激に減少していることが確認できる。この結果から、光増強領域のアスペクト比を一定に保持する粒子径と粒子屈折率の関係が明らかになった(図6)。例えば粒子径400 nm、粒子屈折率2.6の微粒子と、粒子径600 nm、粒子屈折率2.3の微粒子は、どちらも光増強領域のアスペクト比は1.4を示す。つまり、適切な粒子径と粒子屈折率を選択することで基板内部の光増強領域のアスペクト比を制御することができると思われる。以上の結果から、微粒子支援レーザー誘起増強近接場加工において、使用する微粒子の直径と屈折率が基板内部の光増強領域のアスペクト比の制御において重要なパラメータであると言える。

実験では、光源に Ti:sapphire フェムト秒レーザー (波長 800 nm、パルス幅 80 fs) を使用した。焦点距離 $f=400$ mm

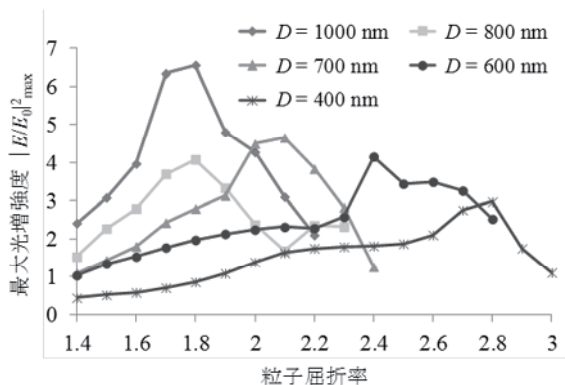


図4 異なる粒子径に対する微粒子直下の最大光増強度の粒子屈折率依存性。

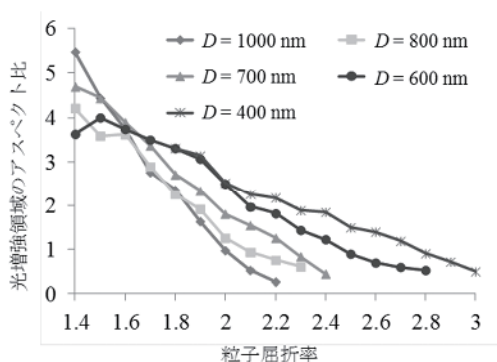


図5 異なる粒子径における光増強領域のアスペクト比 (L/2R) の粒子屈折率依存性。

のレンズを用いて集光し、誘電体微粒子を散布したサンプル表面に対して垂直に照射した。照射フルエンスは、それぞれの微粒子直下で得られる増強近接場光強度が等しくなる (312 mJ/cm^2) ように、FDTD 計算によって得られた微粒子直下の最大光増強度から算出した。加工形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。また、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いてナノホールのホール径とホール深さを調べた。AFM の探針には、先端半径が約 20 nm、高さが約 $2.9 \mu\text{m}$ のものを使用した。

図7に、作製したナノホールのSEM像およびAFM計測結果を例示する。また、表1にFDTD計算結果より求めた光増強領域のアスペクト比、および実験結果で得られたナノホールのアスペクト比 (ホール径に対するホール深さの割合) を示す。表1のナノホールのアスペクト比 (実験値) は、各サンプルに対して12個のナノホールのAFM計測結果を取得し平均化したものである。光増強領域のアスペクト比 $L/2R$ とナノホールのアスペクト比を比較すると、実験により作製されたナノホールのアスペクト比は計算結果に比べて非常に小さくなっていることがわかる。そこで、光増強領域とナノホールの深さと径をそれぞれ独立に比較した。まず光増強領域とナノホールの深さ

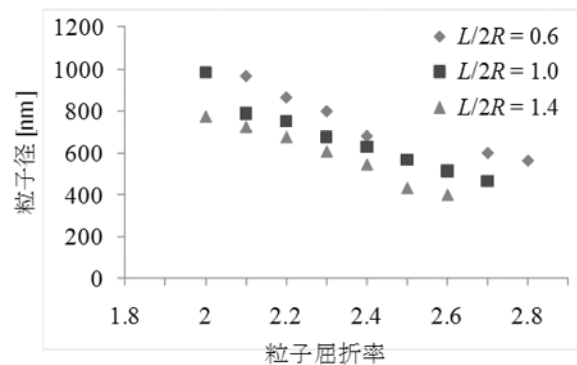


図6 光増強領域のアスペクト比 (L/2R) を一定に保持する粒子径と粒子屈折率の関係。

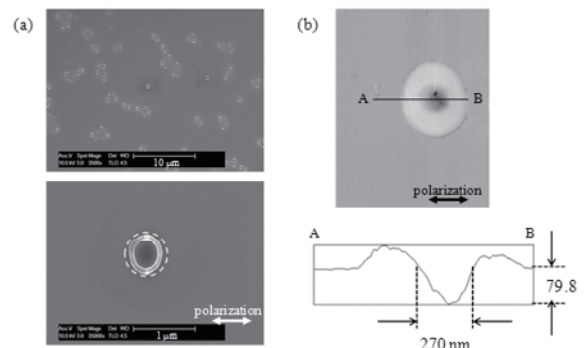


図7 直径700 nmのポリスチレン微粒子を配置したサンプルにレーザーを照射することで作製したナノホールの(a)SEM像および(b)AFM計測結果。照射フルエンス 175 mJ/cm^2 。

材質 (直径 D , 屈折率 n)	シリカ (1000 nm, 1.40-1.46)	シリカ (700 nm, 1.40-1.46)	ポリスチレン (700 nm, 1.58)
光増強領域のアスペクト比	($n = 1.45$ では) 4.70	($n = 1.45$ では) 4.55	3.89
ナノホールのアスペクト比	0.42 ± 0.05	0.35 ± 0.03	0.33 ± 0.03
光増強領域 (赤) および ナノホール (緑) の 断面図の比較			

表 1 光増強領域のアスペクト比とナノホールのアスペクト比の比較

を比較すると、実験結果の方が非常に浅い。これはフェムト秒レーザと基板との非線形相互作用による。本研究で使用した FDTD 法では電磁界分布の計算のみでアブレーションの非線形相互作用は計算していないため、深さ方向については実験結果と計算結果に大きな違いが見られる。一方、光増強領域とナノホールの直径を比較すると、両者は近い値を示していることがわかる。つまり、微粒子直下の基板表面 (内部) で得られる光増強度分布は、計算結果と実験結果に相関があることを確認した。本実験では、上述した通り実験を行う際に微粒子直下で得られる増強近接場光強度が等しくなるようにそれぞれの入射フルエンスを設定している。そのため、それぞれの基板内で生じる非線形相互作用の影響に大きな違いはないと考えられる。実験結果と計算結果いずれもシリカ微粒子の直径が減少するとアスペクト比が減少した。また同じ粒子径において屈折率が増加した場合にも、実験結果と計算結果のアスペクト比は共に減少した。以上のように、粒子パラメータ (直径または屈折率) に対するナノホールのアスペクト比の変化は、計算結果と相関することを明らかにした。これより、誘電体微粒子支援フェムト秒レーザ誘起増強近接場加工において、使用する微粒子の直径と屈折率が、作製されるナノホールのアスペクト比の制御において重要なパラメータであることが理論および実験的に示された。

3. 干渉遠方場による金属ナノワイヤグレーティングの作製

金属表面にレーザを照射すると、近接場だけでなく遠方場のプラズモン散乱場も励起される。フェムト秒レーザをアブレーション閾値前後のレーザフルエンスで照射すると、基板表面に表面微細構造が作製できることが知られて

おり、それらはレーザ誘起表面微細周期構造 (laser-induced periodic surface structure, LIPSS) として知られている^{6,7)}。本研究では、近接場および遠方場のプラズモン散乱場の研究より得られた知見を軸として、ナノスケールの周期金属グレーティング構造の作製を試みた。これは LIPSS 様の構造であるが、同一材料表面の凹凸ではなく金属と誘電体が交互に現れることを特徴とする⁸⁾。

実験では、厚さ 1 mm の熔融石英基板上にイオンスパッタリングにより白金薄膜 (膜厚 48 nm ~ 5 μm) を堆積させた。中心波長 800 nm、パルス幅 500 fs のガウシアン分布のレーザパルスを白金薄膜表面に照射した。レーザパルス照射後、SEM により表面形状を、エネルギー分散型 X 線分光法 (energy X-ray spectroscopy, EDX) により元素分析を、AFM により表面構造の観察を行った。

図 8 に膜厚 576 nm の白金薄膜にレーザフルエンス 160 mJ/cm² にて 10 パルス照射した際に作製された構造の SEM 像を示す。レーザ強度の高い加工痕中心部にレーザ波長程度の周期を持つ低空間周波数白金ナノワイヤグレーティングが作製された。加工痕中心部から遠ざかるに従い、高空間周波数 LIPSS が作製された。すなわち、レーザ強度

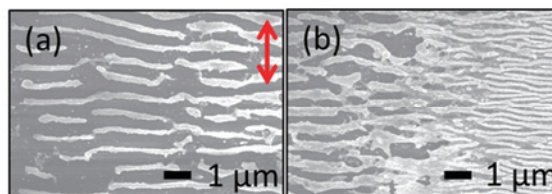


図 8 膜厚 576 nm、レーザフルエンス 160 mJ/cm²、10 パルスの条件にて作製した構造の SEM 像。図中の赤矢印はレーザの偏光方向を示す。(a) 加工痕中心部 (b) 加工痕周縁部。

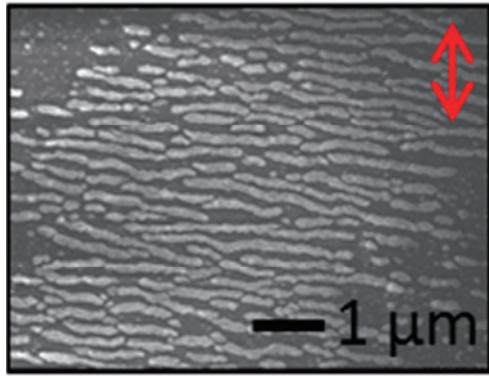


図9 膜厚 48 nm、レーザーフルエンス 160 mJ/cm²、30 パルス、の条件にて作製した構造の SEM 像。図中の赤矢印はレーザーの偏光方向を示す

により作製される構造の周期が変化することがわかる。図9に膜厚 48 nm の白金薄膜にレーザーフルエンス 160 mJ/cm²にて30パルス照射した際に作製された構造のSEM像を示す。レーザー波長の半分以下の周期である高空間周波数白金ナノワイヤグレーティングが作製された。同条件下では、低空間周波数白金ナノワイヤグレーティングは観察されなかった。これらの結果において特筆すべきは、ナノワイヤグレーティングが材料除去のみにより作製されたような構造ではなく、熱影響により若干の溶融が認められ、表面張力が寄与したようなワイヤ構造になっていることである。詳細な生成メカニズムは継続して研究中であるが、遠方場による材料除去と、近接場増強に起因する可能性のある極短時間の溶融・変形の両者により生成したものと考察している。

4. まとめ

ナノ粒子にフェムト秒レーザーを照射することで励起した近接場を用いた加工技術につき、ナノホール加工のAspect Ratio制御の理論的および実験的研究を行った。さらに、遠方場による金属ナノワイヤグレーティングの作製を実証した。近接場と遠方場による金属ナノ表面構造の作製は材料除去 (subtractive manufacturing) だけでなくナノスケールの変形 (deformation) といった展開をみせており、今後の更なる表面構造作製技術の進展が期待される。

謝 辞

微粒子支援近接場による金属ナノ加工は、公益財団法人天田財団の平成 22 年度一般研究開発助成のご支援の下に実施されました。また、上記研究期間終了後、発展として金属ナノワイヤグレーティングの研究を実施しました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) E. J. Smythe, E. Cubukcu, F. Capasso : Optical properties of surface plasmon resonances of coupled metallic nanorods, *Opt. Express* 15 (2007) 7439.
- 2) H. A. Atwater, A. Polman : Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nat. Mater.* 9 (2010) 205.
- 3) V. M. Shalaev, W. Cai, U. K. Chettiar, H. -K. Yuan, A. K. Sarychev, V. P. Drachev, A. V. Kildishev : Negative index of refraction in optical metamaterials, *Opt. Lett.* 30 (2005) 3356.
- 4) N. N. Nedyalkov, S. Imamova, P. A. Atanasov, Y. Tanaka, M. Obara : Interaction between ultrashort laser pulses and gold nanoparticles: nanoheater and nanolens effect, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 2181.
- 5) I. Fujimura, M. Terakawa: High aspect ratio of near-field nano-lens for deep nano-crater patterning, *Proc. SPIE* 82431F/1-10 (2012) 8243.
- 6) J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld : Femtosecond laser induced periodic surface structures, *J. Laser Appl.* 24, (2012) 042006.
- 7) R. Buividas, M. Mikutis, S. Juodkazis : Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: recent advances, *Prog. Quantum Electron.* 38 (2014) 119.
- 8) Y. Nakajima, N. Nedyalkov, A. Takami, M. Terakawa : Formation of periodic metal nanowire grating on silica substrate by femtosecond laser irradiation, *Appl. Phys. A* 119 (2015) 1215.