

干渉フェムト秒レーザー加工による 周期的金属三次元ナノ構造の形成

大阪大学 レーザーエネルギー学研究センター
准教授 中田芳樹
(平成 20 年度一般研究開発助成 AF-2008214)

キーワード：レーザープロセッシング, 干渉, ナノ構造, 金属, 薄膜, メタマテリアル

1. 研究の目的と背景

ナノテクノロジーとはナノサイズの機能性材料を応用する研究分野である。ナノ構造を作製する方法は大きく分けてボトムアップテクノロジーとトップダウンテクノロジーがあり、後者は大きな構造を加工して小さな構造を作製する。そのサイズは加工解像度で制限され、一般的な機械加工では数十ミクロンが限界である。一方ボトムアップテクノロジーは原子・分子等の自律的な集積によるため、1nm 程度の単位構造を持つナノ材料が多数作製されており、その手法もさまざまである。

トップダウンテクノロジーの一つにレーザー加工がある。これはレーザーアブレーション(蒸散)によって物質を加工する手法であり、形状の変化の他に結晶性など物性の変化を伴うことも多い。加工解像度はレーザーの波長で制限され、一般的には波長の数倍、多光子吸収を用いてプロセスと加工対象を最適化した場合に波長以下の解像度での加工が可能となる。また、レーザー照射部位の周辺は熱伝導によって温度が上昇し、熱変性領域が現れ、パルス幅によって範囲や変性の内容が変化する。

パルス幅が比較的短いフェムト秒レーザー($\Delta t \sim 100\text{fs}$)を用いたレーザー加工は熱変性の悪影響が少ない加工法として知られている^{1,2)}。レーザー照射部位周辺の熱変成領域が狭いため、物質表面・内部において優れた微細加工能力を持つ。そのなかで筆者は、フェムト秒レーザーを干渉させて物質を加工する研究を行っている。レーザーを数度~数十度で干渉させた場合の干渉縞の周期は波長の数倍程度である。パルス幅が比較的長いナノ秒レーザーを用いた干渉加工では、干渉縞で物質に注入されたエネルギーが熱伝導で平均化され、加工面に干渉構造が明確に現れにくい。一方フェムト秒レーザー加工では熱伝導の前にエネルギー注入プロセスが終了するため、干渉縞の周期紋様に応じて加工ができる³⁻¹³⁾。これまでに回折光学素子やフォトニック結晶などが作製されており¹⁴⁻¹⁶⁾、将来性のある研究分野となっている。

本論文では、まず干渉理論を用いた干渉縞のパラエティについて紹介する。次に、干渉したフェムト秒レーザーで金属薄膜を加工した際に形成される非常に鋭利なナノ構造を始めとして、様々なナノ構造を紹介する。

2. 実験装置

実験装置について説明する。図1の様に透過型回折格子と2枚の凸レンズからなる、縮小光学系を応用したレーザービーム干渉装置を構成した。透過型回折格子(DOE)によって元のビームが0次光と複数の1次光に分割され、2枚のアクロマティック凸レンズによって物質表面に投影され干渉する。今回の実験では0次光をダンプした。この構成の特徴として、(i)0次光を中心にオプティクスを配置することで、オプティカルディレイの調整が不要になる、(ii)装置構成がシンプル、(iii)光束数の増減が簡単、(iv)大面積での干渉が可能、などが挙げられる。特に、(iii)及び(iv)は装置の加工能力に直接関係するため重要である。本装置は縮小光学系を構成しており、 $M=f_2/f_1$ の倍率に応じてフルエンスと干渉角度を変化させる事が出来る。各一次光にオプティカルディレイ及びフィルターを挿入できるようになっている。今回の実験結果は4本の一次光が同じ角度で干渉する構成を用いた。図2は実験装置の写真である。

光源は一般的なTi:sapphireベースの超短パルスレーザーであり、中心波長は約785nm、パルス幅は約150fsである。被加工材料はシリカガラスまたは結晶サファイア(0001)基板上に蒸着したpolycrystalline金属薄膜である。加工は全て室温の大気中で、シングルショットで行った。被加工形状を電子顕微鏡(SEM)で観察した。

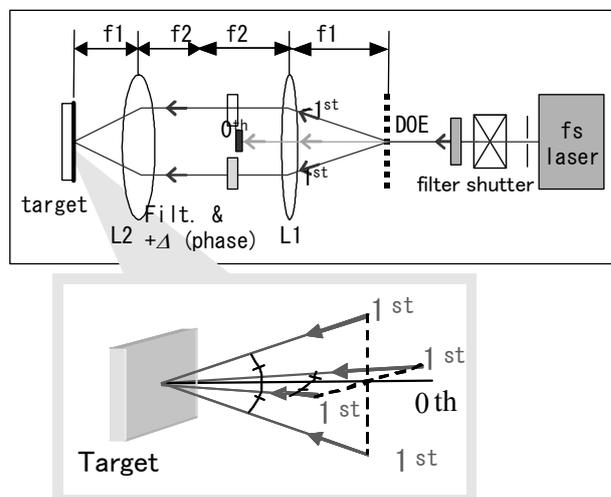


図1 実験装置と4光束干渉模式図

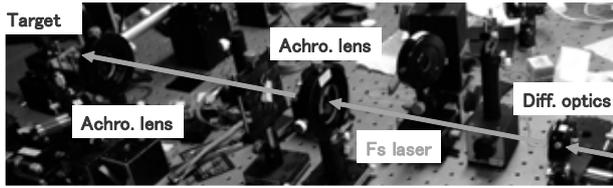


図2 実験装置の写真

3. 干渉理論

レーザー光(平面波)の電界は以下の式であらわされる.

$$E_i = E_0 \cos(k \cos \theta \cdot z \pm k \sin \theta \cdot x - \omega t + \varphi_i) \quad (1)$$

ここで、 E_0 は電界の振幅、 k は進行方向をあらわすベクトル、 φ_i は位相差、 ω は角周波数である. 簡単のため、CW波を想定している. 図3はaからdの4光束の干渉を表す説明図であり、それぞれ0次光と角度 θ で交わる. 図3のように4光束が干渉する場合の干渉縞(エネルギー分布)は次の式で表される.

$$I(x, y, \theta, \varphi) \propto \left| \sum_{i=1}^4 E(x, y, z, \theta, \varphi, t) \right|^2 \quad (2)$$

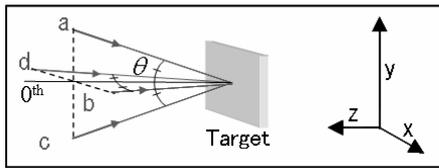


図3 4光束干渉の模式図とビーム名称

図4は実際に式(1),(2)を用いて干渉縞を計算した結果である. ビーム間の位相及び振幅を変調した場合の干渉縞の変化を表している. 光強度をスケールで表しており、白い部分が光強度が強い部分である. 図4(a)は同じ振幅の4光束が同位相で干渉する場合であり、円形のビームスポットがマトリクス上に周期配列する. スポット同士の間隔は $\Delta = \sqrt{2}\lambda / \sin \theta$ である. 図4(b)は同じ振幅の4光束のうち1光束の位相が $5/6\pi$ 進んでいる場合で、図4(a)のスポット間に別のスポットが現れ、全体としては倍密度構造に成っている. スポット同士の間隔は $\Delta = \lambda / \sin \theta$ である. 図4(c)は同じ振幅の4光束のうち1光束の位相が π 進んでいる場合であり、図4(b)のスポットが全て同じ強度になっている. 図4(d)は1光束の振幅が他の2倍で、残りのうち1光束の位相が π 進んでいる場合であり、従来の干渉縞の概念とは大きく異なる模様が見られる. 光強度が強い部分が互い違いの網目状に配列しており、光強度が弱い部分の形は瓢箪型である.

以上のように、4光束同士の位相と強度を変調することにより様々な干渉縞をデザインすることが可能であり、加工形状を様々なコントロールできることが可能である.

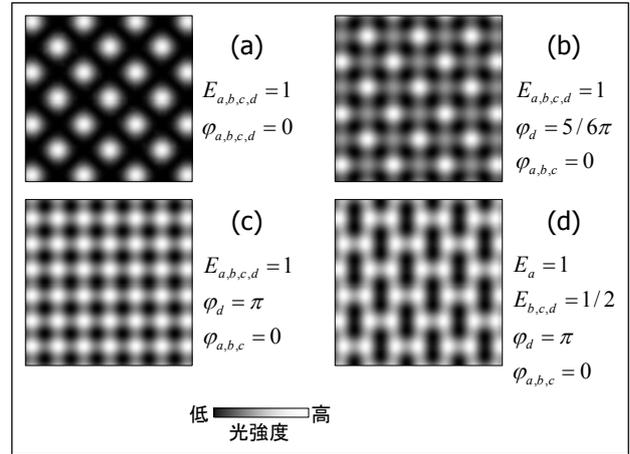


図4 干渉縞の光強度分布シミュレーション結果

4. 実験成果

4.1 強度変調のみを与えた場合の干渉形状

図4(a)の干渉条件で様々なターゲットを加工した結果について示す. 図5は膜厚10nmの金薄膜をシリカガラス基板にスパッタリングで蒸着したターゲットを用いている. 干渉縞の周期は $1.7\mu\text{m}$ になるように調整しており、フルエンス(平均値)をパラメーターとした. ナノからミクロンサイズの開口がマトリクス状に並んだ構造が作製され、これをナノメッシュと名付けた. 開口サイズはフルエンスで変わり、最小で 680nm でフルエンスと共に大きくなり、最終的には開口同士が結合し薄膜がアイランド状に残る.

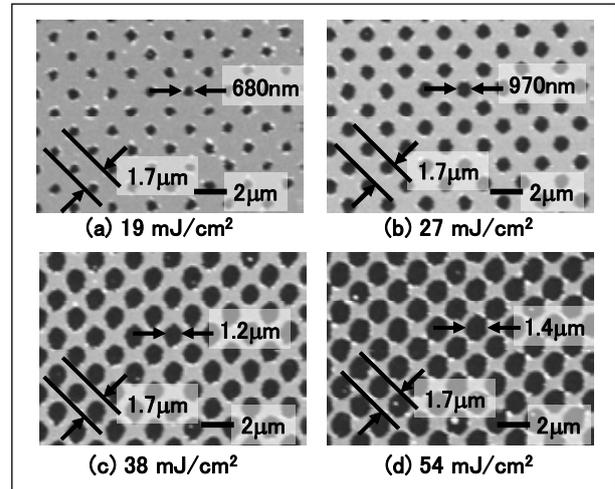


図5 同じ振幅の4光束が同位相で干渉する場合

同じ4光束干渉加工でも、パラメーターを変えることで全く異なる形状が作製される. 図6は厚さ 50nm の銀薄膜をサファイア(0001)基板にスパッタリングで堆積させたターゲットを周期 $2.45\mu\text{m}$ の干渉縞で加工した場合に形成されたナノウィスカーである. フルエンスは 106mJ/cm^2 である. 一般的に膜厚が厚い場合に金属の流

体的プロセスが誘起され、図5とは異なる立体的な形状が作製される場合が多かった。加工プロセスは、スポット的なエネルギーの注入による薄膜の融解、蒸気圧による基板垂直方向への駆動力、表面張力や蒸気圧低下による萎縮、最終的には熱放射や熱伝導による温度低下と固化により形状が固定される^{5,8)}。図6(a)では、平たいバンプの上にウィスカーが直立しており、英語名を” nano-thumbtack” (ナノ押しピン)と名付けた。図6(b)はウィスカー頂点の拡大図であり、頂点曲率半径が6nmより小さいことが分かった。これは従来のトップダウンテクノロジーの解像度を遙かに超えており、またフェムト秒レーザーの多光子吸収による光重合樹脂の固化を利用した数十nmのナノ構造さえも超えている。そのサイズはMWCN(Multi-Walled Carbon Nanotube)の半径に匹敵する。

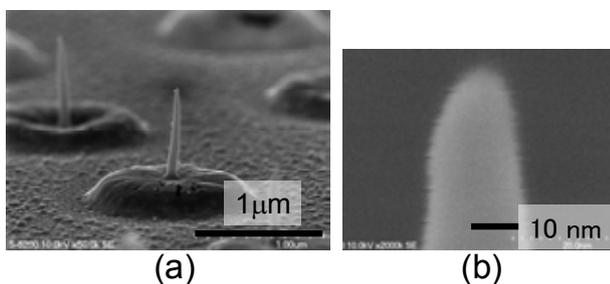


図6 同じ振幅の4光束が同位相で干渉して作製されたナノウィスカー

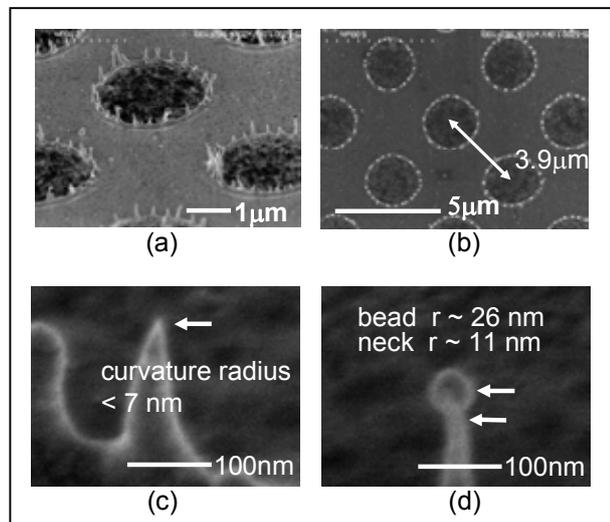


図7 同じ振幅の4光束が同位相で干渉して作製されたナノクラウン

図7はナノクラウンと名付けた形状であり、(a)が鳥瞰図、(b)が真上から見た図である。厚さ50nmの金薄膜をシリコン結晶基板に蒸着し、ターゲットに用いた。干渉縞の周期は3.9μm、フルエンスは350 mJ/cm²である。直径2.6μmほどの加工痕の周囲に流体的形状が直立して並んでいる。図7(c)拡大図では、頂点曲率半径が7nmより

小さな鋭利構造が作製された。また、図7(d)のようなウォータードロップ形状も形成されており、これらが混在している。これらの微細構造のサイズも、ボトムアップテクノロジーで形成されるナノマテリアルのサイズに匹敵する。

上記のナノウィスカー及びナノクラウンはいずれも金属の流体的なプロセスが形成メカニズムであり、このような手法でナノマテリアルを形成したのは、本研究が初めてである。

4・2 ビーム間に位相変調を加えた場合の加工形状

前節で示したように、ターゲットやフルエンス、干渉周期を変えることで単位ナノ構造の形状を変えることが出来る。本節では、ビーム間の位相を変調した場合に、異なる単位ナノ構造が重複して配列した構造が作製できることを示す。ターゲットは10nm厚の金薄膜をサファイア(0001)基板に堆積した構造である。図4(b),(c)に有るとおり、1光束の位相を変調することで多重周期構造が出来る。図8は一例であり、ナノウォータードロップとナノビットが重複した構造が作製された。これは、フルエンスの高低が交互に並んでいることを表している。周期は約0.93μmで、位相変調が無い場合の1.3μmと比較して短周期化されている。簡単に倍密度構造が作製可能であり、しかも異なる単位構造が混在した構造が作製できる。例えば、ターゲットに図5のナノメッシュ形成の場合と同じ物を用いれば、異なるサイズの開口が交互に並ぶ構造が作製されると思われる。

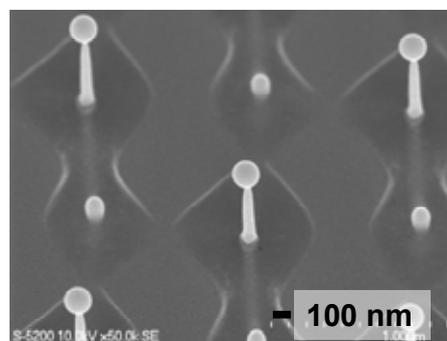


図8 多重周期構造

4・3 ビーム間の位相・強度変調を与えた場合の加工形状

ビーム間の位相と強度を同時に変調することで、さらに異なる構造を作製することが出来る。図9が一例であり、図4(d)に類似する構造が作製できた。ただ、現在は位相と強度を同時に正確に変調するのが難しく、干渉加工装置の改良を試みている。

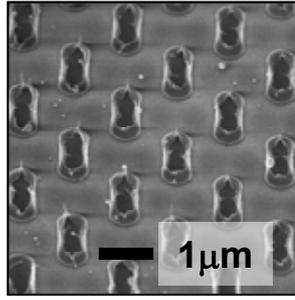


図9 周期紋様構造

4・4 異なる薄膜材質を用いた場合の代表的な形状

シリカガラス基板に異なる金属薄膜材料を異なる厚さで堆積し、干渉加工を行った場合の代表的な形状を図10に示す。また、表1に金属材料の特性を示す。融点・沸点が近い Au, Ag は比較的厚い膜厚でウィスカー構造が出来ており、薄くなるとメッシュ構造となる。一方 Ti では全ての条件でメッシュになり、Pt では厚膜でバンプ、薄い薄膜でメッシュとなった。いずれの場合も、フルエンスが一定以上になるとメッシュが形成される。

以上より、薄膜材料を変えることで単位構造を大きく変えることが出来た。形状を決定するキーパラメーターについては、温度によって変化する粘性など unknown なパラメーターが複数存在し、さらなる実験と検討が必要である。

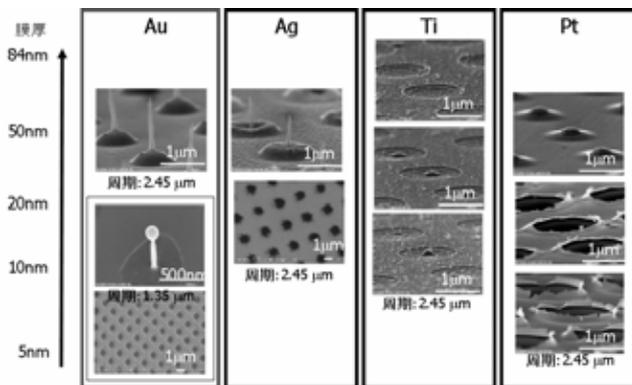


図10 薄膜材料・膜厚と加工形状の関係

表1 薄膜・基板材料と特性

材質	Au	Ag	Ti	Pt	石英	サファイア
融点(°C)	1063	961	1668	1768	1470	2030
沸点(°C)	2970	2210	3260	3825	2230	-
熱伝導率 (cal/sec·cm·°C)	0.743	0.999	0.050	0.166	0.0028	0.055
硬さ(HV)	22	44	~110	41	-	-

5. 結論

本研究ではまず、4 光束干渉加工における干渉縞のコン

トロールについて、波長や角度以外にビーム間の強度比や位相差で干渉縞をコントロール出来ることを示した。次に、フェムト秒レーザー干渉加工においてこれらのパラメーターを変えることで、単一の加工装置から様々な周期・パターン構造が作製出来ることを示した。特にナノウィスカーは頂点曲率半径が 6nm に成っており、これは MWCN に匹敵するサイズである。トップダウンテクノロジーでこのサイズの構造物を作製したのは初めてである。素材が金属であることと周期構造であることから、プラズモニック・メタマテリアル分野での応用が期待される。さらに、干渉するビーム間の位相と振幅を変調することにより、様々なパターンを創出することに成功した。これらのパターン、素材、サイズ等を生かし、ナノテクノロジー研究の新展開として、本研究を発展させていきたい。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、(財)天田金属加工機械技術振興財団助成を頂いた(一般研究開発助成 AF-2008214)。関係各位に厚く感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 「最新レーザプロセシングの基礎と産業応用」:次世代レーザプロセシングとその産業応用調査専門委員会編、電気学会、(2007)、121.
- 2) 「フェムト秒テクノロジー」:平尾一之・邱建榮 編、化学同人、(2006)、163.
- 3) “Generation of superfine structure smaller than 10 nm by interfering femtosecond laser processing”, Y. Nakata, K. Momoo, T. Hiromoto, N. Miyanaga, SPIE Proc., **7920**, 79200B (2011).
- 4) “Generation of complicated or duplicated structure by interfering femtosecond laser processing of metallic thin film”, T. Hiromoto, K. Momoo, Y. Nakata, N. Miyanaga, SPIE Proc., **7920**, 792013 (2011).
- 5) “Effect of target structure on interfering femtosecond laser processing”, Y. Nakata, N. Miyanaga, SPIE Proc., **7854**, OH1-OH6 (2010).
- 6) “Effect of interference pattern on femtosecond laser-induced ripplestructure”, Y. Nakata, N. Miyanaga, Appl. Phys. A, **98**, 401-405 (2010).
- 7) “Generation of nanostructured surfaces by interfering and no-interfering ultra-short pulse laser processing”, Y. Nakata, K. Tsuchida, N. Miyanaga, SPIE Proc., **7201**, 72011F (2009).
- 8) 「フェムト秒レーザー加工を用いた表面ナノ構造作製の新展開」、中田芳樹、廣本拓也、宮永憲明、土田邦夫、レーザー加工学会誌、9、189-193、(2009)。
- 9) 「超短パルスレーザー干渉加工を用いた新しい表面ナノ構造形成技術」、中田芳樹、廣本拓也、宮永憲明、土田邦夫、レーザー研究、37、494-499、(2009)。

- 10) "Liquidly process in femtosecond laser processing", Y. Nakata, K. Tsuchida, N. Miyanaga, H. Furusho, Appl. Surf. Sci., **255**, 9761-9763 (2009).
- 11) "Nano-structured surfaces on Ni-Ti generated by multiple shots of interfering femtosecond laser", Y. Nakata, K. Tsuchida, N. Miyanaga, Opt. Las. Eng., **47**, 847-849, (2009).
- 12) "Nano-Sized and Periodic Structures Generated by Interfering Femtosecond Laser", Y. Nakata, K. Tsuchida, N. Miyanaga, T. Okada, J. Laser Micro/Nanoengineering, **3**, 63-66 (2008).
- 13) Y. Nakata, T. Okada, M. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys., **42**, (2003), L1452.
- 14) "Sub-micron patterning of solid materials with ultraviolet femtosecond pulses", J. H. Klein-wiele, J. Bekesi, and P. Simon, Appl. Phys A **79** (2004) 775.
- 15) "Femtosecond-laser-encoded distributed-feedback color center laser in lithium fluoride single crystal", K. Kawamura, M. Hirano, T. Kamiya and H. Hosono, J. NonCryst. Sol. **352** (2006) 2347.
- 16) "Nano-textured metallic surfaces for optical sensing and detection applications", Y. Yokota, K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, N. Murazawa, H. Misawa, H. Kasa, K. Kintaka and J. Nishii: J. Photochem. Photobio. A: Chem., **207** (2009) 126.

受賞

- 1) SPIE, Best Student Poster in the Photonics West 2011 LASE 7920 conference, Takuya Hiromoto "Generation of complicated or duplicated structure by interfering femtosecond laser processing of metallic thin film" (指導学生)