

フェムト秒レーザーにより誘起される局所電場を利用したナノ加工

京都大学エネルギー理工学研究所
助教 宮地悟代
(平成 22 年度一般研究開発助成 AF-2010213)

キーワード：フェムト秒レーザー，ナノ加工，レーザーアブレーション

1. 研究の目的と背景

加工対象物質及び加工環境に左右されにくい汎用性の高い加工技術としてレーザープロセッシングが広く利用されている。多くの場合、レーザー光を集光したときのエネルギー密度分布を利用しているため、加工分解能はレーザー光の集光スポットサイズに大きく依存する。したがって、分解能の向上はスポットサイズの微小化を意味するが、これは光の回折限界により波長程度に制限されてしまう。

筆者らの所属するグループでは、フェムト秒 (fs) レーザーパルスの照射条件を加工ターゲット (主に誘電体および半導体) に応じて精密に制御することにより、レーザー波長の 1/10 の大きさで、最小 30 nm の周期ナノ構造を生成できることを発見した[1,2]。これまでに、ナノ構造生成の物理過程解明に関する基礎研究を研究を行った結果、フェムト秒オーダーの超高速の電子励起によって、ナノメートルサイズの表面凹凸周辺で発生する局所電場 (近接場) がアブレーションを起こしていることを観測し、さらにその周期サイズがレーザー波長に大きく依存した表面プラズモン・ポラリトン (SPP) に起因していることを明らかにした[3-6]。

この物理モデルを利用し、レーザー光と近接場・SPPの空間的なコヒーレント結合を制御すると、狙ったサイズのナノ構造を均一に形成できると考えられる。本研究では、これを実証することを目的としてアブレーション実験を行った。その結果、表面研磨された窒化ガリウム (GaN) 基板表面に中心波長 800 nm の fs レーザーを大気中で複数パルス重ねて照射するだけで、特定の周期を持った直線性の良いナノ格子を直径数 100 μm の照射スポット全体に均一に作製すること、及び、その周期をレーザーの照射条件によって制御することに成功したので報告する。

2. 実験方法

加工ターゲットには鏡面研磨されたバルクの GaN (0001) 基板を使用した。図 1 に実験光学系の概略図を示す。Ti:sapphire レーザーシステムから出力される直線偏光の fs レーザーパルス (パルス幅 100 fs, 中心波長 $\lambda = 800$ nm, 繰り返し 10 Hz) を 2 つに分け、一つ (ビーム 1 とよぶ) を表面に垂直に、もう一つ (ビーム 2 とよぶ) を角度 θ で入射した。それぞれのビームを、ターゲット表面に焦点距離 500 mm のレンズを使って大気中で集光・照射した。2 ビームの偏光方向は共に水平方向であった。焦点での空間

強度分布を CCD カメラで観測したところ、2 ビームとも最低次のガウシアン分布に良く合っており、ターゲット表面での垂直方向の集光スポット直径は 250 μm であった。パルスエネルギーはそれぞれ 1 対の半波長板と偏光子によって調節した。

これらの 2 ビームを使用し、以下に述べる 2 ステップでのアブレーションプロセスにより GaN 表面にナノ格子を作製した。まず、ターゲット表面に時間的・空間的に重ね合った 2 ビームをそれぞれ 1 パルスだけ照射し、干渉縞による周期溝を作製した。このとき干渉縞の間隔 Λ は、

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (1)$$

で与えられる。次のステップでは、作製した干渉パターンの中にビーム 1 のみを複数パルス重ねて照射してナノ格子を形成した。

表面形状の変化を走査型電子顕微鏡 (SEM) と走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で観測し、断面形状と結晶構造を走査型透過顕微鏡 (STEM) で測定した。また、SEM 画像の $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ の領域を 2 次元フーリエ解析し、そのパワースペクトルから表面構造の空間周波数分布を求めた。

3. 結果と考察

まず、GaN 表面に fs レーザーを複数パルス照射したときに生成される周期ナノ構造の形成過程について調べるため、干渉パターンを形成せずに、ビーム 1 のみを複数パルス照射した。図 2 は、GaN 表面にフルーエンス $F = 400$ mJ/cm^2 および 480 mJ/cm^2 のビーム 1 のみを、パルス数 $N = 100$ 照射した後の SEM 画像とその空間波長分布を示して

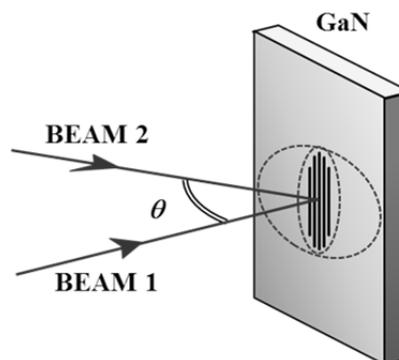


図 1. 実験光学系の概略図。

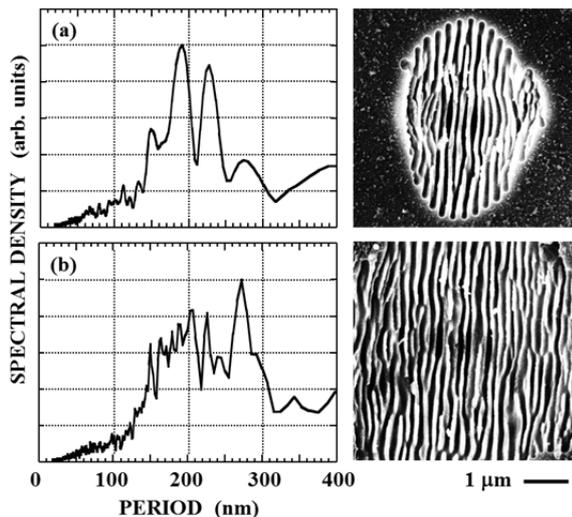


図2. GaN 表面に生成された周期ナノ構造の例. SEM 画像(右)とその空間波長分布(左). レーザーの照射条件は, (a) $F=400 \text{ mJ/cm}^2$, $N=100$. (b) $F=480 \text{ mJ/cm}^2$, $N=100$. 偏光方向は水平方向である.

いる. 空間波長分布は最大値で規格化した. この図より, $F=400 \text{ mJ/cm}^2$ ではアブレーション痕の中には周期 $d=150-250 \text{ nm}$, $F=480 \text{ mJ/cm}^2$ では $d=150-300 \text{ nm}$ の不均一で不連続な線状構造が偏光方向に対して垂直方向に生成していることが分かる. また, F の増加とともに d が増加することは, これまでに観測したナノ構造の形成過程[2]と同様である.

ナノ格子の形成過程を調べるため, 入射角 $\theta=59^\circ$, 2ビームのフルーエンス F をともに $F=400 \text{ mJ/cm}^2$ にし, それぞれ 1 パルスだけをターゲット表面に同時に照射した. 図 3(a)に加工痕中心の SEM 画像を示す. 図中の明と暗のストライプは周期構造の山と谷を示している. SPM によって断面形状を測定したところ, 周期 $\Lambda \sim 937 \text{ nm}$, 幅 $\sim 520 \text{ nm}$, 深さ $\sim 75 \text{ nm}$ の溝が形成されていた. 形成された干渉パターンは Λ は, 式(1)によって求めた値 933 nm とほぼ一致している.

次に, 干渉パターン上に $F=400 \text{ mJ/cm}^2$ のビーム 1 を, パルス数 $N=10, 20, 40$ ショット照射した. 図 3(b-d)に, これらの SEM 画像と, 画像から求めた空間周波数分布を示す. ここで, 各 SEM 画像は干渉パターンの溝があった位置をそろえて示している. この図より, $N=10$ では干渉パターンの溝内からアブレーションしはじめ, これにともなって, $156, 187, 234, 312 \text{ nm}$ の空間周波数成分が現れることが分かる. パルス数が $N=20$ まで増加すると溝の周辺もアブレーションし, $156, 187, 234 \text{ nm}$ の周波数成分が増加するとともに, $\Lambda \sim 937 \text{ nm}$ に位置する干渉パターンの成分が著しく減少する. さらに, N を増加させると, $N=40$ では 187 nm に鋭い空間周波数ピークを持つ均一なナノ格子が形成された. これらのピークの空間波長は q を整数

とすると, Λ/q に一致する. $N=40$ で形成されたナノ格子は $q=5$ であり, これは干渉パターンの 1 周期において, 電場が 5 カ所で増強されたことを示している.

周期電場の発生過程を調べるため, 図 3(d)に示すナノ格子の断面形状を観測し, 結晶構造を解析した. 図 4(a), (b)に STEM 画像を示す. 図中の明暗は, 保護のための樹脂層と GaN を示している. 図 4(a)より, ナノ格子は高さ $450-740 \text{ nm}$ (平均 610 nm), 幅 $80-140 \text{ nm}$ (平均 100 nm) の突起で構成されていることが分かる. 突起の高さは一様ではないが, 突起間の溝底部はほぼ一直線上に形成されている. これは, 溝底部でピーク強度の均一な周期近接場が発生してアブレーションが生じたためと考えられる. 次に, 突起の中央と, 突起間にある溝底部, GaN 基板の 3 カ所で電子回折像を測定した. いずれの場所でも同様の回折像が観測されたため, 例として突起の中央の結果を図 4(c)に示す. 同図は基板と同様の結晶性・方位を示しており, このことは相互作用過程で突起内部は損傷を受けず, 溝底部で優先的・局所的なアブレーションが生じてナノ格子が形成されたことを示している. さらに, 格子像を観測したところ, 突起の先端では 8 nm , 底部では 1 nm 以下の薄いアモルファス層 (または微結晶層) が見られた. 以上の結果により, 低フルーエンスの fs レーザーを複数パルス照射す

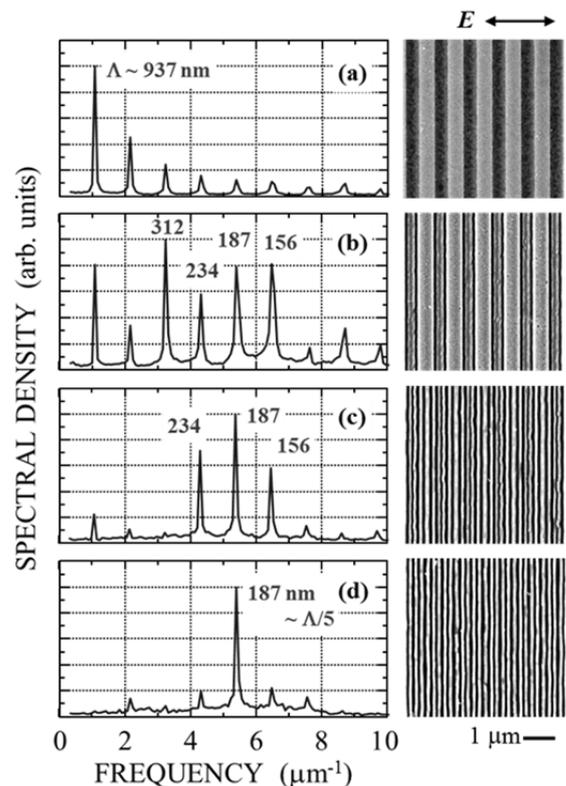


図3. GaN 表面に生成された(a)干渉パターンと(b-d)ナノ格子. SEM 画像(右)とその空間周波数分布(左). 追加照射した $F=400 \text{ mJ/cm}^2$ のビーム 1 のパルス数は, (a) $N=0$, (b) $N=10$, (c) $N=20$, (d) $N=40$. 矢印は偏光方向を示している.

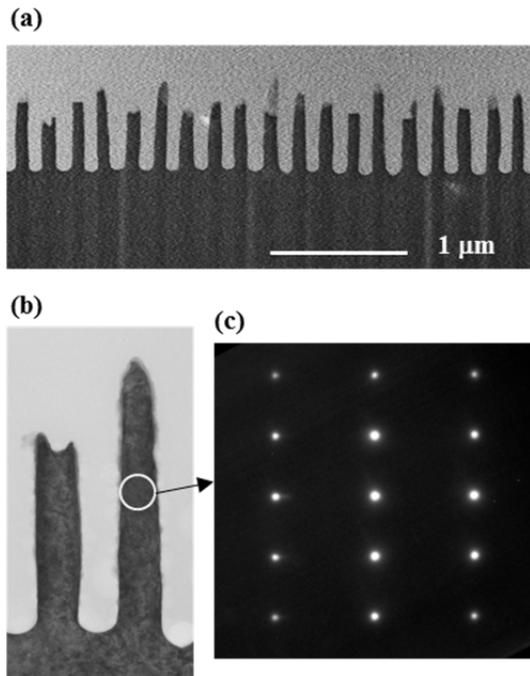


図4. GaN 表面に生成されたナノ格子の断面形状と結晶構造. (a)STEM 像と(b)その拡大図, (c)円で囲まれた部分の電子回折像. 図3(d)に示したナノ格子を観測した.

ることにより, まず薄いアモルファス層が GaN 表面に形成され, その層で吸収されたレーザーエネルギーが高密度電子を励起し, それによって発生した近接場がナノスケールのアブレーションに重要な役割を果たしていることを示している.

これまでに多くの物質において観測されてきた表面周期ナノ構造は, F によって変化することが報告されている[2]. したがって, F によってナノ格子の周期 d を制御で

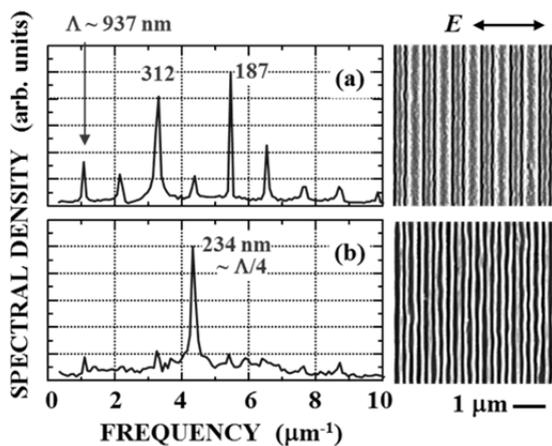


図5. GaN 表面に生成されたナノ格子. SEM 画像(右)とその空間周波数分布(左). 追加照射した $F = 480 \text{ mJ/cm}^2$ のビーム1のパルス数は, (a) $N = 10$, (b) $N = 30$. 矢印は偏光方向を示している.

きるか調べるため, ビーム1の F を変えてアブレーション実験を行った. 図5は, 図3(a)に示す干渉パターン上に $F = 480 \text{ mJ/cm}^2$ のビーム1をパルス数 $N = 10, 30$ ショット照射したときの SEM 画像と, 画像から求めた空間周波数分布を示している. この図より, $N = 10$ では $F = 400 \text{ mJ/cm}^2$ のときと同様に, 干渉パターンの溝の底部からアブレーションしはじめることが分かる. N を $N = 30$ まで増加させると, $d \sim 234 \text{ nm}$ に鋭い空間周波数ピークを有する均一なナノ格子が生成される. N の増加によるナノ格子の形成過程を図3に示す $F = 400 \text{ mJ/cm}^2$ と比較すると, N の増加によって干渉パターンの空間周波数成分は減少し, ある周波数にのみピークを有するナノ格子が形成されることは同じであるが, 干渉パターン1周期内で増強される場の数が F を増加させることにより $q = 4$ に減少している.

以上の実験結果と, これまでに構築した周期ナノ構造生成の物理モデル[5,6]を基に, ナノ格子の形成過程を議論する. 図6に, GaN 表面で励起された電子密度を関数として計算したナノ格子の周期と, 自由電子励起層の表皮深さを示す. 同図挿入図に示すように, 大気中で GaN 表面に低フルーエンスの fs レーザーを複数パルス照射することによって, 高密度自由電子層が生成され, 大気/励起層および励起層/GaN 界面に SPP が励起されると仮定する. 図中の灰色で塗られた領域 (電子密度 $N_e > 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) で励起層の誘電率は負となり SPP が励起される. さらに, アモルファス層の厚さが励起層の表皮深さと同じである ($N_e < 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) とすれば, レーザー光は励起層/GaN 界面にまで十分に侵入しこの界面でも SPP が励起される. したがって, この図よりこれらの条件を満たす電子密度 $N_e = 1.7 - 10 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ではナノ構造の周期は $d = 140 - 320 \text{ nm}$ となることが分かる. 以上の結果は, 図2に示すように平坦な GaN ターゲットに形成されたナノ構造の d

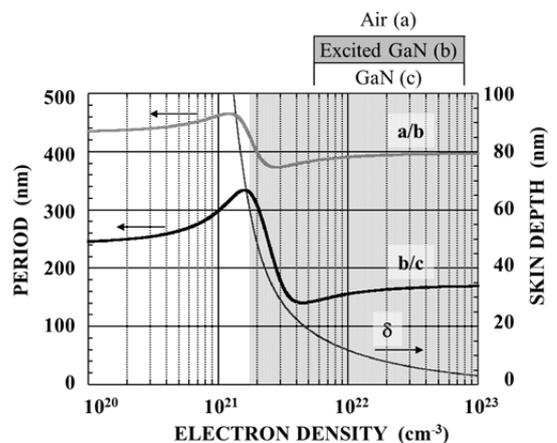


図6. GaN 表面で励起された電子密度を関数として計算したナノ格子の周期と自由電子励起層の表皮深さ. 挿入図は fs レーザーを照射したときの GaN 表面の概略を示す. SPP は励起層の誘電率が負となる $N_e > 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ でのみ励起される (灰色部分).

とほぼ一致する。さらに、図中の曲線はいずれも電子密度に対して緩やかに変化しているので d は一定ではなく、多くのモードの SPP が励起されていると考えられる。

ナノ格子が生成される時、干渉パターンを構成する周期的な溝が腹（もしくは節）となった SPP の定在波が発生していると考えられる。定在波の半波長の整数倍が $d = 140 - 320 \text{ nm}$ を満たすと、 $\lambda \sim 937 \text{ nm}$ では、半波長の 4 倍 ($937/4 = 234 \text{ nm}$)、もしくは 5 倍 ($937/4 = 187 \text{ nm}$) のモードのみ限定されることが考えられる。さらに、図 4(a) に示す断面形状は、この定在波が溝底部で励起されていることを示唆している。

4. 結論

フェムト秒レーザーを用いて、空間的に制御された近接場および表面プラズモン・ポラリトンによるナノアブレーションを利用することにより、均一で直線性のよいナノ格子を形成することに成功した。フェムト秒レーザーで誘起される近接場を、レーザーのパラメータ（波長、パルス幅、位相）によってさらに制御し、ナノ構造の形状・大きさをデザインできれば、汎用性の高いナノ加工技術として、MEMS 用の表面加工、ナノインプリント用造型型やナノ工具製造、広帯域の無反射表面形成、X 線用光学素子作製等への応用が期待できる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたりご支援いただきました公益財団法人天田財団助成（一般研究開発助成 AF-2010213）に心より感謝申し上げます。また、本研究にご協力いただきました宮崎健創教授に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi, *Appl. Phys. A* **76**, 983-985 (2003).
- 2) K. Miyazaki, *Nanophotonics and Nanofabrication*, ed. by M. Ohtsu (Wiley-VCH, Weinheim, 2009), Chap. 10.
- 3) G. Miyaji and K. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 191902/1-3 (2006).
- 4) G. Miyaji and K. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 123102 (2007).
- 5) G. Miyaji and K. Miyazaki, *Opt. Express* **16**, 16265-16271 (2008).
- 6) G. Miyaji, K. Miyazaki, K. Zhang, T. Yoshifuji, and J. Fujita, *Opt. Express*, **20**, 14848-14856 (2012).