

極低フルーエンスフェムト秒レーザー照射による金属表面 ナノメートルスケール改質に関する基礎研究

京都大学 工学研究科
助教 清水雅弘

(平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2012211)

キーワード：フェムト秒レーザー，低フルーエンス，金属加工

1. 研究の目的と背景

近年フェムト秒レーザーの照射によって形成される固体物質表面のナノ構造が注目されている⁽¹⁾. ナノ構造は金属・半導体・絶縁体と材料を問わず、ほぼ全ての固体表面で形成され、固体材料表面の特性を変えることができる. 例えば、金属においては表面摩擦の低減⁽²⁾、吸収率・反射率の制御による表面の着色⁽³⁾⁽⁴⁾、表面のぬれ性制御⁽⁵⁾⁽⁶⁾、表面増強ラマン散乱への応用⁽⁷⁾、生体関連材料への応用⁽⁸⁾が報告されている.

フェムト秒レーザーによって形成される金属表面ナノ構造のうちで代表的なものがナノ周期構造である. 金属のアブレーションが起こるレーザーフルーエンス(単位面積当たりのエネルギー)でフェムト秒レーザーを照射すると、入射レーザー光の波長 λ よりも短い周期 Λ (試料への垂直入射の場合で $\Lambda=0.5\sim 0.85\lambda$ 程度⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾)の縞状の溝構造が、レーザー光の偏光と垂直方向に自己組織的に形成される. 金属におけるナノ周期構造の周期は入射レーザーのフルーエンス⁽⁹⁾、波長⁽¹¹⁾、入射パルス数⁽¹¹⁾によって変化するという特徴をもっている. 現在、ナノ周期構造の形成機構の解釈として入射波と表面プラズマ波との干渉⁽¹²⁾、およびパラメトリック崩壊による表面プラズマ波の発生が提案されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾.

一方、フェムト秒レーザーをアブレーション閾値フルーエンス F_{th} (以下単にアブレーション閾値と呼ぶ)よりも低いフルーエンスにおいて金属に照射した場合でも、縞状のナノ構造が形成されることが報告されている⁽⁹⁾. 縞の間隔は入射レーザー波長の $1/3$ 程度であり、上記のナノ周期構造とは異なる機構で形成されていると考えるのが妥当であるが、その形成機構は未だに解明されていない. 縞構造は複数パルスの入射によって形成されるため、入射パルス毎の表面構造の変化を調べることは、形成機構を解明する上で重要である. 本研究では、アブレーション閾値以下で生じる金属表面のナノ構造の形成機構解明を目的とし、4 種の金属(タングステン、モリブデン、銅、白金)について入射パルス数増加に伴う表面構造の変化を高空間分解能の SEM で観察した.

2. 実験方法

2.1 アブレーション閾値フルーエンスの測定

アブレーション閾値以下でのレーザー照射を行うため、

表面ナノ構造形成実験に先立ちアブレーション閾値を決定した. 中心波長 800 nm、パルス幅 40 fs、繰り返し周波数 10 Hz の光パルスを、研磨した金属基板表面に垂直方向から照射した. 実験は大気中で行った. 照射痕の深さを共焦点レーザー顕微鏡(レーザーテック HL-150)で測定し、各フルーエンスに対するアブレーション率を決定した. アブレーション閾値はフィッティング関数 $I = \alpha^1 \ln(FI/F_{th})$ を用いてフィッティングすることで決定した. ここで I , α , FI , はそれぞれアブレーション率、光吸収率、レーザーフルーエンスである.

2.2 表面ナノ構造形成実験と SEM 観察

ナノ構造の形成には強度空間分布が中央部で平坦(「フラットトップ」と呼ぶ)なビームを用いた. フラットトップの範囲の直径は 35 nm である. フルーエンスをアブレーション閾値より小さい値に固定し、入射パルス数を変化させた. その他の照射条件はアブレーション率測定実験と同様である. 照射後に金属基板表面を白金蒸着した後、照射痕中心付近を FE-SEM(JEOL JSM-6700F)を用いて観察した.

3. 実験結果

3.1 アブレーション閾値フルーエンス

図 1 にアブレーション率の測定結果、アブレーション閾値およびナノ構造形成観察実験に用いたフルーエンスを示す.

3.2 表面ナノ構造の SEM 観察結果

図 2 にアブレーション閾値以下で各種金属に照射した場合の表面構造の入射パルス数依存性を示す. タングステン基板、モリブデン基板、銅基板では入射レーザーパルスの偏光方向に対して垂直な方向を向いたクラックが観察された. これをナノクラックと呼ぶことにする. ナノクラックの数密度は、入射パルス数の増加に伴い増加した. タングステン基板とモリブデン基板では、それぞれ 10000 パルスおよび 20000 パルス照射後に縞状構造が観察された. その形成過程から、明らかに縞状構造はナノクラックの集合体であると判断できる. 縞状構造の隣り合う溝と溝の間隔はタングステン基板とモリブデン基板でそれぞれ 50~200 nm, 50~150 nm であった. また、縞構造の SEM 画像を二次元フ

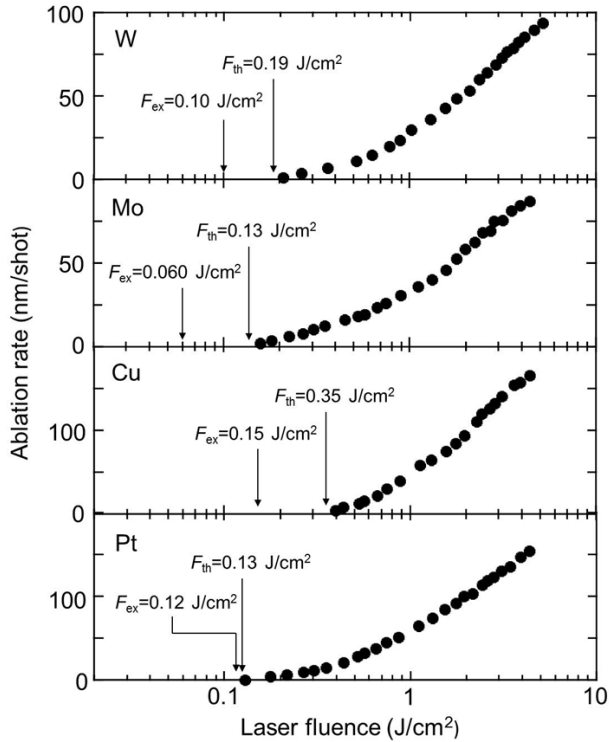


図 1 アブレーション率の測定結果およびアブレーション閾値フルーエンス. F_{th} はアブレーション閾値フルーエンスを表し, F_{ex} はナノ構造観察実験の際のフルーエンスである.

ーリエ変換したところ,そのパワースペクトル中に鋭いピークがなかったため,縞状構造は周期性を持たないことがわかった.銅基板において縞状構造は観察されなかった.白金基板においては 20000 パルス入射後でさエクラックが観察されなかったが,直径 130 nm の穴が観察され,その周囲において,入射パルスの偏光方向と垂直方向で粒子状の構造の生成が確認された.

4. 考察

フラットトップ範囲の直径(35 nm)はナノクラックの長さ (~1 μm もしくはそれより短い)よりも十分に大きい.よってこれらのナノクラックがフルーエンスの不均一性によって生じているわけではない.私は「ナノクラックの形成は金属表面の凹凸に起因する.」という仮説を提案した.そしてこの仮説を検証するために,金属表面にナノスケールの窪み(ナノホール)が存在する時に,その周囲がレーザー照射時にどのような電場強度分布となっているかを,有限差分時間領域法(FDTD 法)によって計算した.使用したソフトウェアは Poynting(富士通)である.計算モデルを図 3(a)に示す.金属の表面に直径 50 nm の半球状の穴を設定し,波長 800 nm, 直線偏光の連続光を垂直方向から 1 V/m の電場振幅で入射させた. タングステン,モリブデン,銅,白金のそれぞれの複素屈折率として,800 nm における

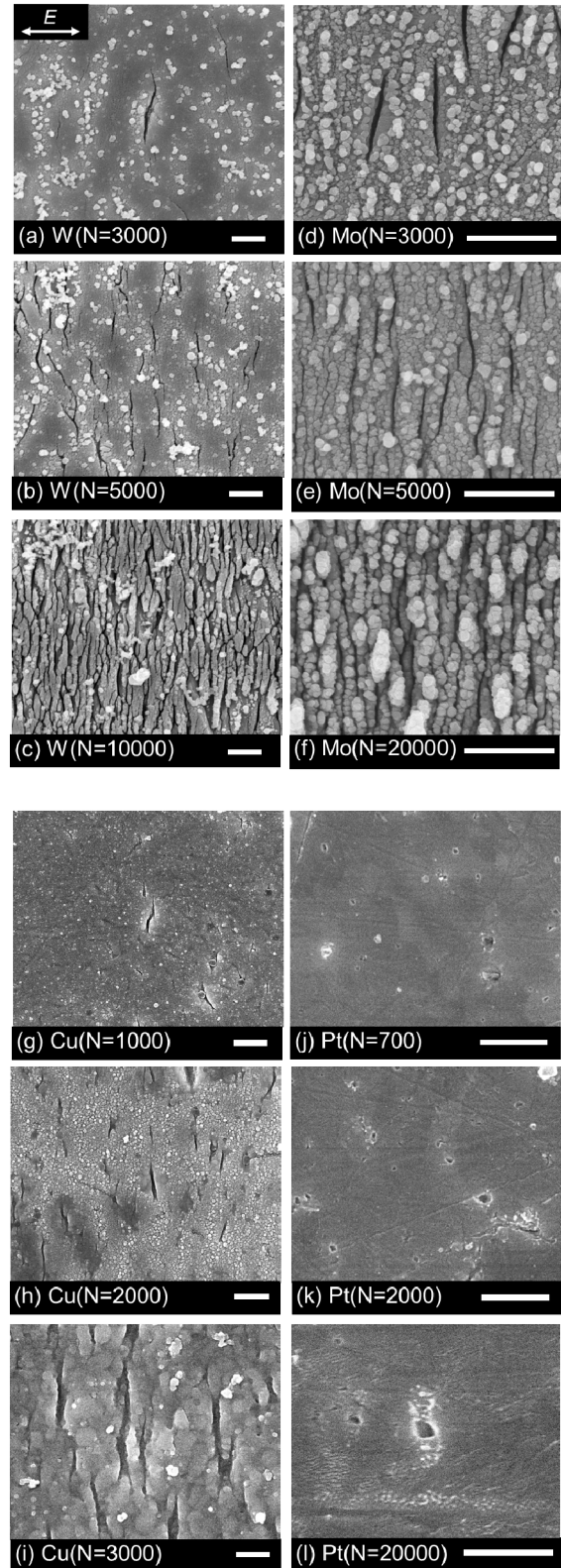


図 2 SEM 観察結果.(a)-(c) タングステン, (d)-(f) モリブデン, (g)-(i)銅, (j)-(l)白金.(a)内の両方向矢印は入射レーザーパルスの偏光方向を表しており,(a)-(l)について同様の偏光方向である.N は入射レーザーパルス数.白いバーは 500 nm を表している.

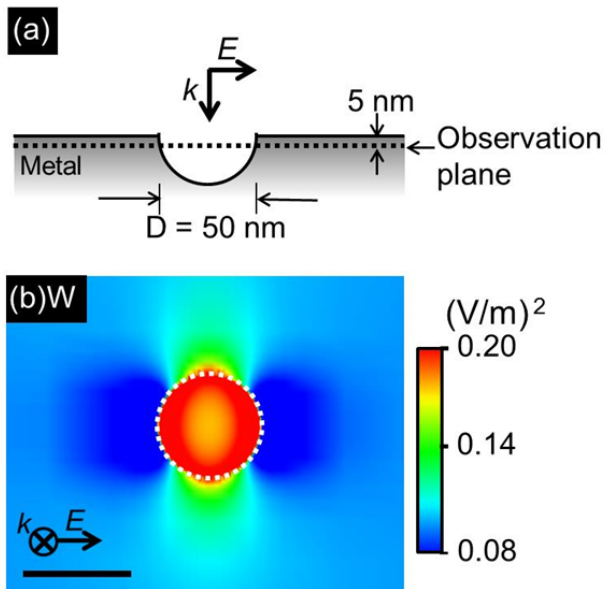


図 3 (a)計算モデル(b)電場強度分布(観測面は表面から 5 nm 内部).(b)の黒いバーは 50 nm を表している.(b)の白い点線はナノホールへのりを表している.

文献値 $3.5+2.7i$, $3.6+3.3i$, $0.24+5.0i$, $2.8+4.9i$ を用いた⁽¹²⁾. 金の表面に 100 fs のパルス幅をもったレーザーパルスが入射し,相互作用している間には金の複素屈折率が変化しないという報告がある⁽¹³⁾.本解析では複素屈折率は変化しないという仮定のもとシミュレーションをおこなった.電場強度分布の観測は金属表面から 5 nm 内部で行った.図 3(b)にタングステン表面における電場強度分布を示す.ナノホールの周囲のうち,入射パルスの偏光に対して垂直な方向で電場強度が高くなっていることがわかった.また,ナノホールの周囲のうち,入射パルスの偏光に対して平行な方向で電場強度が低くなっていることがわかった.同様の電場増強および減少が,モリブデン,銅,白金表面上のナノホール周囲においても観察された.SEM 観察結果におけるナノクラックの方向は,FDTD シミュレーションにおける電場増強方向と同じであり,この偏光依存の電場増強が,タングステン,モリブデン,銅において一軸方向性をもつナノクラックが形成される原因であると考えられる.一方,白金基板においては他の金属と同様の電場増強が起こるにもかかわらずナノクラックは観察されなかった.

以上より,次のようなナノクラック形成機構を提案する.(1)レーザーパルスの入射によって,金属の温度が表面付近のみ急激に上昇することで金属表面に熱応力がかかる.この熱応力により,微小なクラックが発生する.(2)この微小なクラックが,FDTD シミュレーションにおけるナノホールの役割をし,小さなクラックの周囲のうち,入射パルスの偏光方向と垂直方向で電場強度が大きくなる.この電場が増強された場所での温度上昇も大きくなり,大きな熱応力が発生し,微小なクラックはその方向に進展する.(3)次のレーザーパルスが入射し,クラックがさらに進展す

る.(4)これを繰り返すことによりナノクラックが完成する.白金でナノクラックが観察されない理由は明らかでないが,白金がこれら金属の中で最も,延性・展性が大きいために,熱応力発生時に微小クラックを発生しにくいということが考えられる⁽¹⁴⁾.また,微小クラック発生段階において酸化膜の存在が影響している可能性がある.白金以外のタングステン,モリブデン,銅では空气中放置下で自然酸化膜が存在している.レーザー照射中にはパルスの入射ごとに温度上昇が起こり,酸化膜は厚くなっていくと考えられる.この酸化膜の存在の有無が,白金でナノクラックが存在せず,タングステン,モリブデン,銅でナノクラックが存在する原因であるかもしれない.

次に,クラックの長さについて考察する.図 4(a)はタングステンに 5000 パルスおよび 3000 パルス入射させた後に観測したクラック長さの分布のヒストグラムである.クラック長さの分布のピークは 3000 パルス入射時と 5000 パルス入射時で等しく,400~500 nm である.また,5000 パルス入射時と 3000 パルス入射時で 1500 nm 以上の長さを持ったナノクラックは観察されなかった.全体として,長さの分布は変化せず,ナノクラックの数密度が変化しただけである.この傾向を理解するため,進展するクラック端の電

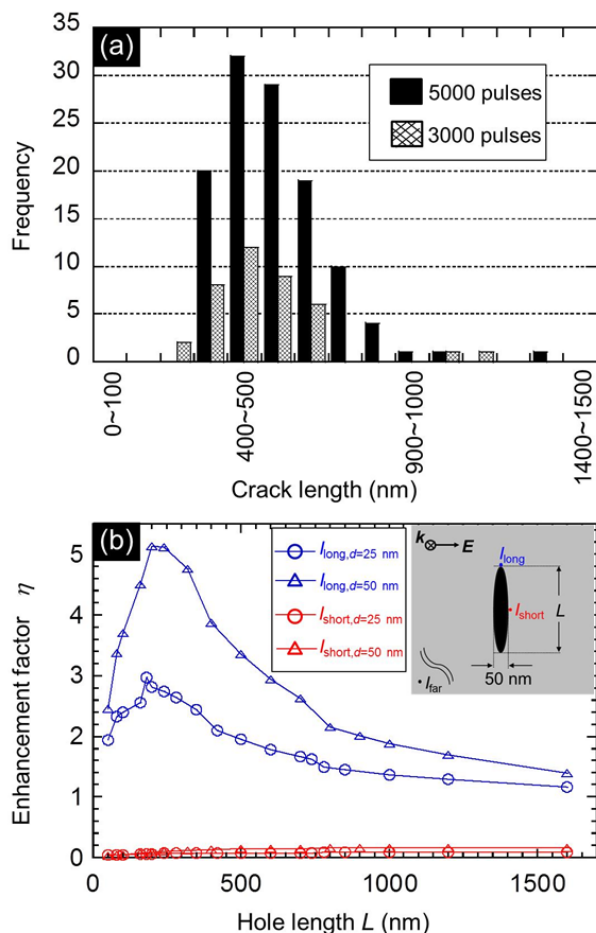


図 4 (a)タングステン基板上に発生した,ナノクラックの長さの分布.(b)ナノクラック周囲の電場増強率.

場強度を FDTD シミュレーションした。計算モデルとして、図 4(b)の挿図のように楕円体を半分にした形状の穴を金属表面に設置することにより、クラックを模した。入射レーザーの偏光は楕円体の短軸方向を向いている。図 4(b)には、楕円体の長軸方向のへりと短軸方向のへりにおける電場強度分布を、クラックから遠く離れた場所における電場強度分布で規格化したものを、「電場増強率」と定義し、プロットした。クラックの長軸方向の端での電場増強率をみるとクラック長さが 200 nm のときが最大となり、その後減少していく。これより、クラックの長さはある長さで頭打ちすることがわかり、これは図 4(a)の結果と矛盾しない。

最後にクラック間の間隔について議論する。図 4(b)に示されるように、クラックの短軸方向では電場増強率が 0 に近いことがわかる。図 3(b)に示すようにこのような低電場強度の領域は数十ナノメートルに渡って広がっている。あるクラックが形成され、次のパルスが入射したときにはこの領域において微小クラックが形成されないと考えられる。よって、これがクラック間の最小間隔を決めていると考えられる。これはアブレーション閾値以上におけるナノ構造形成機構と異なる。すなわちアブレーション閾値以上では、ナノ構造は、入射波と表面プラズマ波との干渉、もしくはパラメトリック崩壊による表面プラズマ波の発生によるものであると考えられており、今回のようなナノ構造由来の局所的な電場増強とは異なるものである。

5. 結論

本研究では、金属表面にアブレーション閾値以下で超短パルスレーザーを照射した際のナノ構造形成機構を、種々の金属種における実験結果と FDTD シミュレーションにより議論した。タングステン、モリブデン、銅ではナノクラックの形成が観察された。一方白金ではナノクラックは観察されなかった。実験結果と FDTD シミュレーション結果の比較により、アブレーション閾値以下では、ナノレベルのくぼみの周囲の局所的な電場増強がナノ構造形成機構において重要な役割を果たすことが示唆された。これはアブレーション閾値以上で観察されるナノ周期構造の形成機構(表面プラズマ波が関与)と異なる。

謝 辞

本研究は天田財団からの一般研究開発助成により進められた。ここに厚く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A.Y. Vorobyev, and C. Guo: "Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications", *Laser & Photonics Reviews* (2012) DOI 10.1002/lpor.201200017.
- 2) 加藤 貴行, 阿部 信行: 「フェムト秒レーザーによる金属ナノ周期構造の形成と摩擦低減加工機への応用」, *レーザー研究*, Vol. 37, No.7 pp. 510-514 (2009)

- 3) A.Y. Vorobyev, and C. Guo: "Enhanced absorptance of gold following multipulse femtosecond laser ablation", *Physical Review B*, Vol. 72, pp. 195422-1~195422-5(2005)
- 4) A.Y. Vorobyev, and C. Guo: "Colorizing metals with femtosecond laser pulses", *Applied Physics Letters*, Vol. 92, pp. 041914-1~041914-3(2008)
- 5) B. Wu, M. Zhou, J. Li, X. Ye, G. Li, and L. Cai: "Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser", *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 61-66(2009)
- 6) A. Kietzig, S.G. Hatzikiriakos, and P. Englezos: "Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces", *Langmuir*, Vol. 25, pp. 4821-4827(2009)
- 7) C. Wang, Y. Chang, J. Yao, C. Luo, S. Yin, P. Ruffin, C. Brantley, and E. Edwards: "Surface enhanced Raman spectroscopy by interfered femtosecond laser created nanostructures", *Applied Physics Letters*, Vol. 100, pp. pp. 023107-1~023107-4(2012)
- 8) E. Fadeeva, S. Schlie, J. Koch, and B.N. Chichkov: "Selective Cell Control by Surface Structuring for Orthopedic Applications", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 24, pp. 2257-2270(2010)
- 9) S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, and K. Okamuro: "Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse", *Physical Review B*, Vol. 79, pp. 033409-1~033409-4 (2009)
- 10) K. Okamuro, M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, and S. Sakabe: "Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation", *Physical Review B*, Vol. 82, pp. 165417-1~165417-5 (2010)
- 11) A.Y. Vorobyev, and C. Guo: "Femtosecond laser-induced periodic surface structure formation on tungsten", *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, pp. 063523-1~063523-3(2008)
- 12) E.D. Palik: "Handbook of Optical Constants of Solids", (Academic Press, Washington, DC, 1985)
- 13) H. Yoneda, H. Morikami, K. Ueda, and R.M. More: "Ultrashort-pulse laser ellipsometric pump-probe experiments on gold targets", *Physical Review Letters*, Vol. 91, 075004(2003)
- 14) S.L. Bazhenov, A. L. Volynskii, V. M. Alexandrov, and N.F. Bakeev: "Two mechanisms of the fragmentation of thin coatings on rubber substrates", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 40, pp. 10-18(2002)