

# サイクルパルスレーザー励起表面プラズモンポラリトンを利用したナノ加工

東京農工大学 大学院工学研究院

准教授 宮地 悟代

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015204)

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，表面プラズモンポラリトン，近接場

## 1. 研究の目的と背景

高強度のフェムト秒レーザー光を固体表面に複数パルス照射すると、ナノメートルサイズの周期構造がアブレーションによって生成される。このナノ構造の周期サイズは光の回折限界よりも小さいため、本現象を利用した新しいレーザーナノ加工技術の開発に注目が集まっている。この現象の物理メカニズムは未知であったため、これまでに多くの研究者から種々の固体物質に生成されるナノ構造の物理メカニズムが報告されてきた。その中で、一連の実験とモデル計算によって、非線形光吸収過程による高密度電子の発生と、光近接場によるナノアブレーションと表面プラズモンポラリトン (SPP) の励起が、ナノ構造生成の支配的な物理プロセスであると提案してきた[1,2]。

非線形光吸収過程の1つである多光子吸収過程は、レーザー電場の大きさに大きく依存することから、レーザー光のピークパワー密度  $I$  がナノ周期構造生成を誘起するための最も重要な現象発生条件だと考えられる。しかし、ピークパワー密度に着目した研究報告は少なく、物理プロセスの詳細だけでなく、ナノ構造の形状制御法も不明である。

そこで本研究では、ピークパワー密度  $I$  の高いレーザー光を用いることにより、 $I$  で変化するナノ構造の物理プロセスについて理解することを目的とした。そこで、 $I$  の高いレーザー光として、電磁場の振動回数が数回程度の中心波長 800 nm、パルス幅 7 fs のレーザーパルス (数サイクルレーザーパルスとよばれる) を用いてアブレーション実験を行い、 $I$  の低いパルスとの結果と比較した。

ここで、加工ターゲットとして、ダイヤモンド状炭素 (DLC) 薄膜を使用した。実験の結果、同じピークフルーエンスでもピークパワー密度の高い 7 fs レーザーでのみ明瞭なナノ周期構造の生成が観測された。この結果はフェムト秒レーザー照射による多光子吸収過程によって、表面近傍に瞬間的に金属に匹敵するほどの高密度な自由電子が発生し、SPP が励起されたことを示している。これはナノ周期構造生成の発現条件がレーザー光のフルーエンスではなく、ピークパワー密度であることを示している。

さらに、フルーエンスの増加によってナノ構造の周期が減少することを観測した。これは形成された改質層が薄くなったため、フルーエンスの増加によって SPP が励起される改質層と基板界面の電子密度が増加し、その結果 SPP 波長が短くなったと考えられる。

数サイクルレーザーパルス発振器を用いたナノ加工の前例はなく、本研究によって初めて発振器によってレーザーナノ加工できることを示した。得られた物理プロセスを基に本加工現象を制御できれば、大規模な増幅器が不要なレーザーナノ加工装置が実現できることを示している[3]。

## 2. 実験方法

図1にアブレーション実験の光学系の概略を示す。高いピークパワー密度  $I$  を持っている低いピークフルーエンス  $F$  のレーザーパルスとして、Ti:sapphire レーザー発振器から出力されるパルス幅  $\Delta\tau \sim 7$  fs、波長  $\lambda = 680\text{--}940$  nm、繰り返し率 80 MHz、パルスエネルギー  $U_{\text{pulse}} \sim 5$  nJ のレーザ

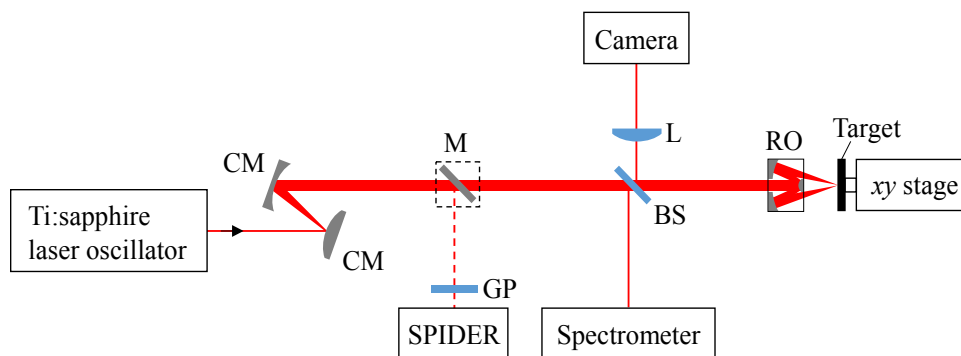


図1. 実験光学系の概略図。CM:平凸または平凹銀ミラー，M:銀ミラー，BS:ビームスプリッター，GP:ガラス板，L:レンズ，RO:反射型対物レンズ。

ーパルスを使用した。時間とスペクトルプロファイルをスペクトル位相干渉計 (SPIDER) とファイバー分光器でそれぞれ測定した。時間プロファイルを測定するときには、光路に銀ミラーを挿入し、SPIDER にレーザー光を入射した。発振器の出力パルスには負の群速度分散が与えられているため、厚さ 1 mm のビームスプリッターもしくは、厚み 1 mm のガラス板によってパルス幅が最小となるように群速度分散を補償した。発振器から出力されるレーザーパルスのビーム径を平凹、平凸の銀ミラーのペアで拡大し、反射型対物レンズ (40 倍) で直径  $w_0 \sim 4 \mu\text{m}$  でターゲット上に集光した。ここで、ターゲット表面でのビームパターンを CMOS カメラによって観測した。対物レンズの直後で fs パルスの  $U_{\text{pulse}}$  を測定し、ピークフルエンスを  $F = 2U_{\text{pulse}}/(\pi w_0^2)$  で、ピークパワー密度を  $I = F/\Delta\tau$  で見積もった。

ターゲットとして、Si 基板に成膜した厚さ  $1.7 \mu\text{m}$  のダイヤモンド状炭素 (DLC) 薄膜を使用した。ターゲットを  $xy$  自動ステージに設置し、レーザー光を照射中に一定の掃引速度  $v = 0.1\text{--}100 \mu\text{m/s}$  で動かした。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) で測定した。取得した SPM 画像を 2 次元フーリエ変換し、アブレーション後に形成した構造の空間周波数分布を解析した。レーザー照射後のターゲット表面の結合構造の変化を顕微ラマン分光装置 (波長 532 nm の単一縦モードのレーザー光を使用) を使って解析した。

### 3. 結果と考察

図 2(a)-(c)は、DLC 表面に  $I = 1 \text{ TW/cm}^2$ ,  $F = 6 \text{ mJ/cm}^2$  の 7 fs レーザーを  $v = 0.1\text{--}10 \mu\text{m/s}$  で掃引照射した後の SEM 画像, SPM 画像, および空間周波数スペクトルを示している。  $v = 100 \mu\text{m/s}$  では表面はアブレーションしなかったが、結合構造変化によるとみられる体積膨張 (swelling) が観測された。掃引速度を  $v = 10 \mu\text{m/s}$  まで遅くすると、ターゲット表面に照射される fs パルスのパルス数が増加するため、図 2(a)に示すように DLC 表面はアブレーションし、周期  $d \sim 50 \text{ nm}$  の周期構造が生成された。この直線状の構造体は偏光方向に対して垂直である。掃引速度を  $v = 1 \mu\text{m/s}$  にすると、図 2(b)に示すように、周期  $d \sim 70 \text{ nm}$  の明瞭な周期構造が形成される。さらに  $v = 0.1 \mu\text{m/s}$  まで遅くすると、深いアブレーション痕が周期  $d \sim 80 \text{ nm}$  で生成される。一方、発振器の出力直後に、厚さ 3 mm のガラス板を挿入することによってパルス幅 100 fs で同じ  $F = 6 \text{ mJ/cm}^2$  を有するチャープパルス (このとき  $I = 0.1 \text{ TW/cm}^2$  となる) で同様のアブレーション実験したところ、図 2(d)に示すように、DLC 表面はアブレーションするものの周期構造は観測されない。

これまでの DLC を用いたナノ構造生成に関する研究では、Ti:sapphire チャープパルスレーザー増幅システムから出力される  $I = 1\text{--}2 \text{ TW/cm}^2$ ,  $F = 100\text{--}200 \text{ mJ/cm}^2$  の 100 fs レーザーを用いたときに形成されるナノ周期構造について報告されてきた[1]。図 2 の結果が示すナノ構造の生成過

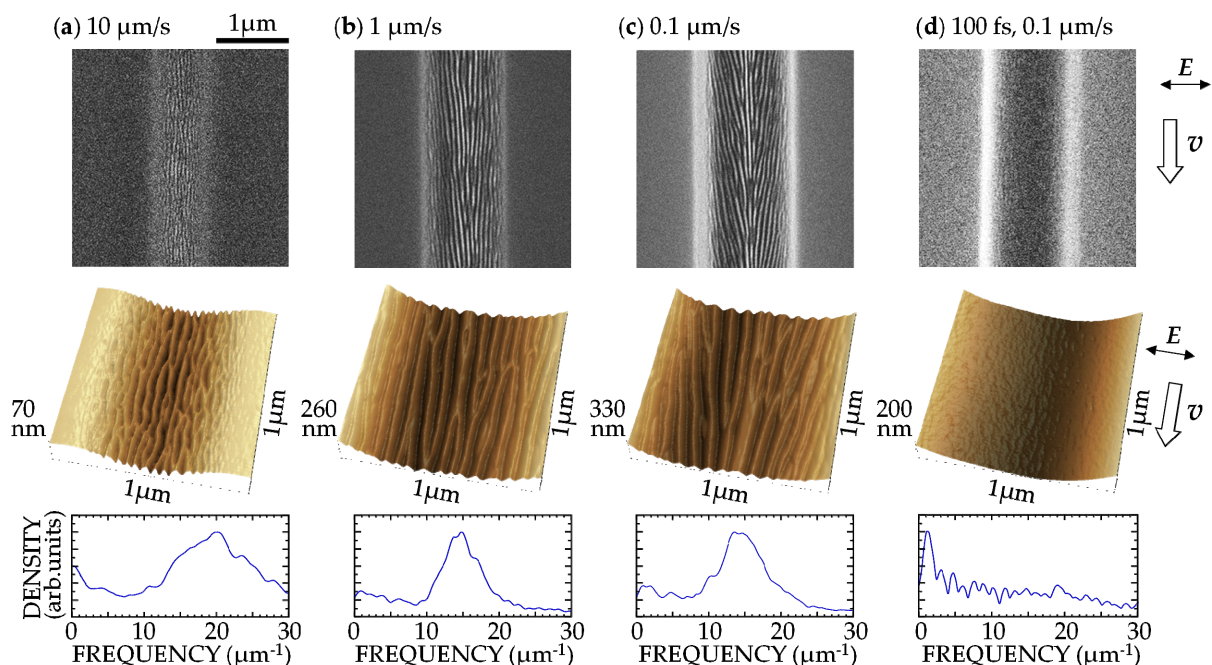


図 2. fs レーザー照射後の DLC 表面の SEM (上段), SPM 画像 (中段) とその空間周波数 (下段).  $I = 1 \text{ TW/cm}^2$ ,  $F = 6 \text{ mJ/cm}^2$  の 7 fs レーザーを (a)  $v = 10 \mu\text{m/s}$ , (b)  $v = 1 \mu\text{m/s}$ , (c)  $v = 0.1 \mu\text{m/s}$  で掃引照射した. (d) 比較のために  $I = 0.1 \text{ TW/cm}^2$ ,  $F = 6 \text{ mJ/cm}^2$  の 100 fs レーザーを  $v = 0.1 \mu\text{m/s}$  で掃引照射した.  $E$  と  $v$  の矢印はそれぞれレーザーの偏光方向と掃引方向を示す。

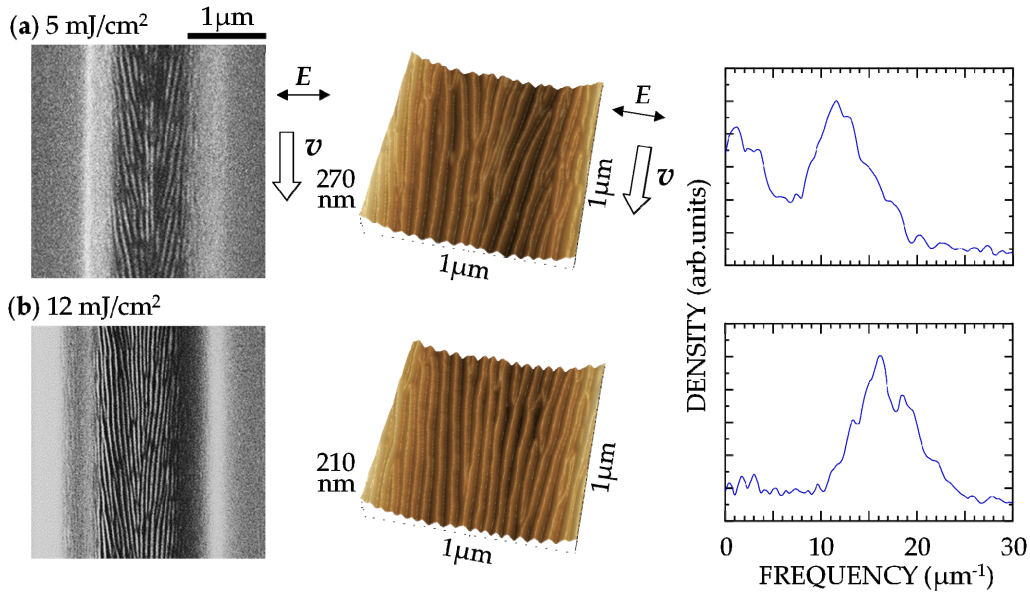


図3. 7 fs レーザー照射後の DLC 表面の SEM (左), SPM 画像 (中央) とその空間周波数 (右). (a)  $I = 0.8 \text{ TW/cm}^2$ ,  $F = 5 \text{ mJ/cm}^2$ , (b)  $I = 2 \text{ TW/cm}^2$ ,  $F = 12 \text{ mJ/cm}^2$ . 掃引速度はいずれも  $v = 0.1 \mu\text{m/s}$ .  $E$  と  $v$  の矢印は, それぞれレーザーの偏光方向と掃引方向を示す.

程は, これらの研究で議論してきた相互作用プロセス (表面改質, 高密度電子生成, 近接場によるアブレーション, SPP の励起による周期性の発現) で説明することができる.

そこで, 7 fs レーザーパルスの  $F$  の増加によってターゲット表面中で生成される自由電子の密度が増加し, それにともなって変化する SPP によって表面形状が変化したと仮定する. この仮定を確かめるため, 7 fs レーザーパルスを  $F = 5\text{--}12 \text{ mJ/cm}^2$  ( $I = 1\text{--}2 \text{ TW/cm}^2$ ) で変化させ,  $v = 0.1 \mu\text{m/s}$  で DLC 表面に照射した. 結果を図3に示す. 低い  $F$  では, 複数のレーザーパルスによって  $d \sim 85 \text{ nm}$  のナノ構造が生成される一方で, 高い  $F$  では,  $d \sim 60 \text{ nm}$  の構造が

生成される. 図4は  $F$  と  $I$  を関数としてプロットしたナノ構造の  $d$  を示している.  $F$  を増加させると,  $d$  は  $60\text{--}85 \text{ nm}$  で単調に減少する. これまで多くの研究者が, DLC だけでなく, Si, GaN, ステンレス鋼, TiN の表面に,  $I = 1\text{--}4 \text{ TW/cm}^2$ ,  $F = 100\text{--}400 \text{ mJ/cm}^2$  の 100 fs レーザーを照射したときに形成されるナノ構造は,  $F$  の増加にともなって  $d$  も増加することを報告してきた. 本研究で観測された  $d$  のふるまいはこれまでの研究結果と逆の傾向にある. これらの結果は, 高い  $I$  を持った低い  $F$  の 7 fs パルスが, 表面形態変化に特有で本質的な役割を果たしていると考えられる.

複数の fs レーザーパルスの重畳照射によって, DLC はガラス状炭素 (GC) に変化し, さらに fs パルスを照射するとナノ周期構造が生成されることが分かっている. 7 fs レーザーを照射した DLC 表面の結合構造変化を調べるため, ラマンスペクトルを測定した. 結果を図5に示す. 未照射の DLC 薄膜は,  $1530 \text{ cm}^{-1}$  に単一のピークを持った非対称なスペクトルを有する. このスペクトルは  $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  と  $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ鋭いピークを有する D バンドと G バンドから構成される. D バンドと G バンドのピーク強度をそれぞれ  $I(D)$  と  $I(G)$  とすると, その比  $I(D)/I(G)$  と G バンドのピーク位置の増加は間接的に  $sp^2$  と  $sp^3$  結合の組成比を示すことが知られている. 図5に示すように, 7 fs レーザーおよび 100 fs レーザー照射後のターゲット表面のスペクトルには,  $1355 \text{ cm}^{-1}$  と  $1590 \text{ cm}^{-1}$  に明瞭なピークが見られ, いずれのパルスにおいても GC が増加したことを示している. 一方で, 図5(b)に見られるように, 7 fs レーザー照射後の表面は, 100 fs レーザー照射後と比べると  $I(D)/I(G)$  は小さく, G ピークの位置も小さい. これらの結

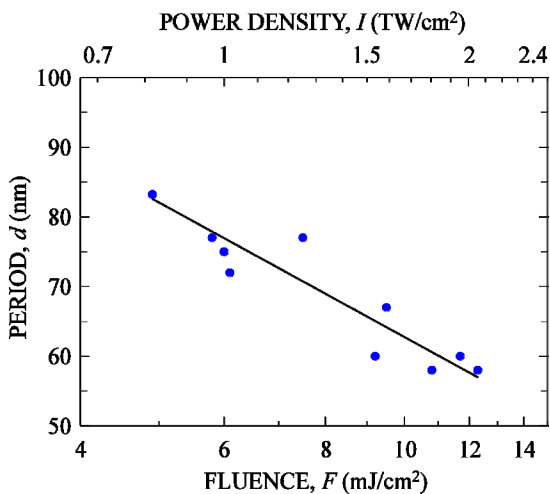


図4. 7 fs レーザー照射後に DLC 表面に形成されるナノ構造の周期  $d$  のフルーエンス  $F$  依存性. 掃引速度は  $v = 0.1 \mu\text{m/s}$ .

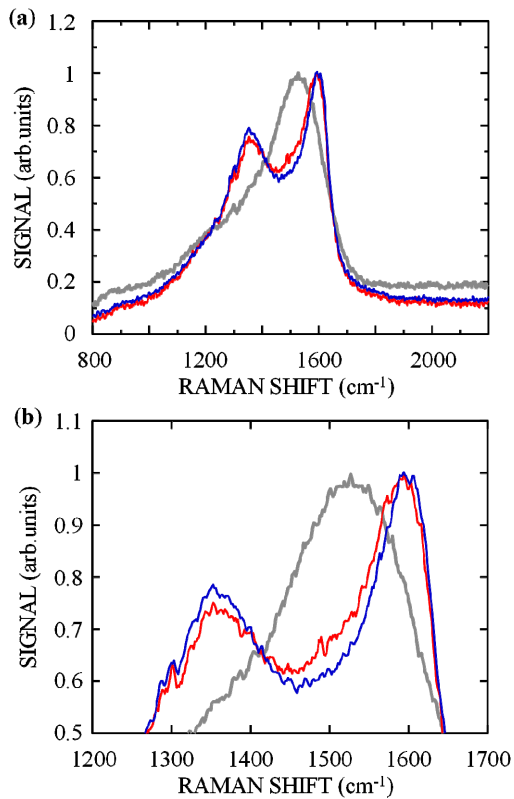


図 5. (a)  $F = 6 \text{ mJ/cm}^2$  の 7 fs レーザー (赤線) と 100 fs レーザー (青線) を  $v = 0.1 \text{ }\mu\text{m/s}$  で照射した後の DLC 表面のラマンスペクトル. 比較のために, 未照射の DLC のスペクトルを示す (灰色線). (b) D バンドと G バンド付近の(a)の拡大.

果は, 7 fs レーザー照射後のターゲット表面には GC が少ないことを示している.

結合構造の変化とアブレーションの詳細を調べるため,  $I = 1 \text{ TW/cm}^2$ ,  $F = 6 \text{ mJ/cm}^2$  の 7 fs レーザーパルス を  $v = 0.1\text{--}100 \text{ }\mu\text{m/s}$  で DLC に照射し, その表面のラマンスペクトルを測定した. 比較のために  $I = 0.1 \text{ TW/cm}^2$ ,  $F = 6 \text{ mJ/cm}^2$  の 100 fs パルスを照射した後のラマンスペクトルも測定した. これらのスペクトルをローレンツ関数の重ね合わせによるピークフィッティングを行い, D バンドおよび G バンドのピーク位置とピーク強度を求めた. 図 6(a) は,  $v$  を関数としてプロットした  $I(D)/I(G)$  を示している. ここで, 未照射の DLC は  $I(D)/I(G) \sim 1.25$  であった.  $v = 100 \text{ }\mu\text{m/s}$  では, 7 fs および 100 fs パルスともに  $I(D)/I(G) \sim 1.5$  に増加する.  $v$  を減少させると,  $I(D)/I(G)$  は単調に増加する一方で, 7 fs パルスの方が 100 fs パルスに比べて小さい. 次に, 図 6(b) に  $v$  を関数としてプロットした G バンドのピーク位置を示す. 未照射の DLC は  $1582 \text{ cm}^{-1}$  であった.  $v = 100 \text{ }\mu\text{m/s}$  では, 7 fs および 100 fs パルスともに  $1590 \text{ cm}^{-1}$  に増加する.  $v$  を減少させると, ピーク位置は単調に増加する一方で, 7 fs の方が 100 fs パルスに比べてその移動量小さい. これらの結果は, 同じフルーエンスの場合 7 fs の方が 100 fs パルスよりも薄い GC 層を形成することを明確に示している. この薄い GC 層によって波長の短い SPP

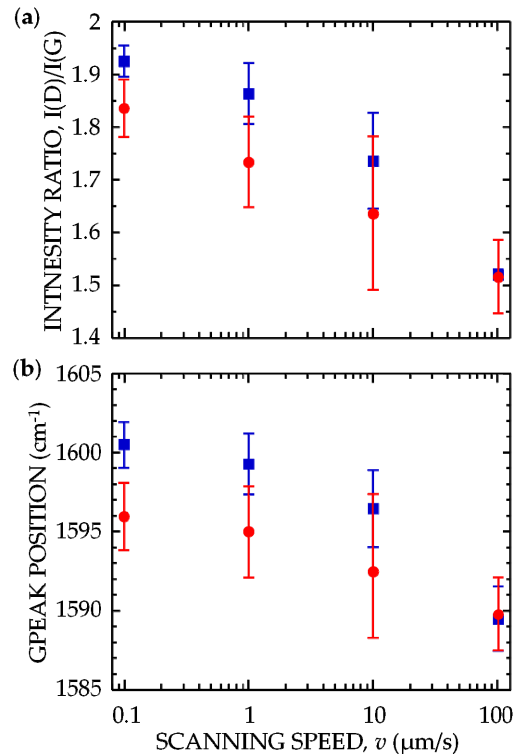


図 6.  $F = 6 \text{ mJ/cm}^2$  の 7 fs レーザー (赤線) と 100 fs レーザー (青線) を  $v = 0.1 \text{ }\mu\text{m/s}$  で照射した後の DLC 表面のラマンスペクトルより求めた (a) D バンドと G バンドのピーク強度の比  $I(D)/I(G)$  と (b) G バンドのスペクトルの位置.

が励起され, 小さい  $d$  のナノ周期構造が生成されたと考えられる.

#### 4. 結論

発振器から出力される低いフルーエンスの 7 fs レーザーパルスで DLC 表面にナノ周期構造を形成することに初めて成功し, その物理過程を考察した. DLC 表面に生成された薄い改質層中に励起される SPP が, ナノ構造生成現象を支配的な物理過程であることを示した[3].

#### 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に心より感謝申し上げます.

#### 参考文献

- 1) G. Miyaji and K. Miyazaki, Opt. Express 16, 16265–16271 (2008).
- 2) G. Miyaji, K. Miyazaki, K. Zhang, T. Yoshifuji, and J. Fujita, Opt. Express, 20, 14848–14856 (2012).
- 3) S. Nikaido, T. Natori, R. Saito, and G. Miyaji, *submitted*.