

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

G. Miyaji

宮地 悟代*

1. まえがき

フェムト秒(fs)レーザーを同じ場所に複数パルス重ね て照射すると、アブレーションによってナノ周期構造が形 成されることがよく知られている.その周期は、フルーエ ンスやパルス数、パルス幅、波長のような種々のレーザー パラメーターや媒質の種類により、入射レーザー波長の 10~20%程度(最小で数 10 nm)に達する.そのため、こ の現象を光の回折限界を超えるレーザナノ加工法へと応 用することが試みられてきたのと同時に、未知の物理過程 解明のための報告が数多く行われてきた.

ー連の実験とモデル計算を基に、宮崎と宮地らはこれまでに低フルーエンスのfs レーザーによるナノ周期構造生成には、(1)物質の結合構造変化¹⁾⁻³、(2)線形および非線形光吸収による高密度電子励起と金属様層の形成³⁾⁻⁵、(3)凹凸表面での近接場ナノアブレーション³⁾⁻⁵、(4)表面プラズモン・ポラリトンの定在波モードの励起^{5)-9)の4つの支配的な物理過程が関与していると提案してきた.さらに、この物理過程を基に、レーザーと物質の相互作用過程を制御することにより、図1に示すような溝幅と深さが高いアスペクト比で、かつ、均一な周期を有するナノ周期構造(不均一な構造と区別し、ナノ格子とよんでいる)⁷⁾⁻¹⁰や、断}



図1 フェムト秒レーザーパルスによるアブレー ションで固体表面に形成したナノ周期構造

面形状が鋸波状のナノ構造を形成することに成功している¹¹.

これまで著者らによる研究を含む多くの研究では,用いられてきたピークフルーエンス F は数 100 mJ/cm² から数 J/cm²(ピークパワー密度 I は共通して数 TW/cm²) であり, Fを増加させるとdは増加することが報告されてきた^{12),13)}. 宮崎・宮地らの以前の研究では,この原因は fs レーザー による励起層の厚みが F によって増加するためと結論付 けているが,未だ実証されていない^{6),7)}.

これまでに提案してきたナノ構造生成の物理メカニズ ムを基にすると、IがTW/cm²であれば、低いFでも非線 形光吸収プロセスによってレーザーパルスは表面近傍で 吸収され、薄い励起層を形成できると予想されることから、 ナノ構造生成における励起層の厚さの効果を確かめるこ とができると考えられる.したがって、本研究ではF= 5-12 mJ/cm²の低フルーエンスでI=0.8-2 TW/cm²の高い パワー密度を有する7fsパルスを用い、ダイヤモンド状炭 素(DLC)薄膜表面で生成されるナノ周期構造について報 告する.実験では、d=60-80 nmのナノ構造が生成された こと、dがFによって減少したことが初めて観測された. さらに実験とモデル計算により、金属様層とDLCとの界 面で励起された SPPがナノ構造生成の要因であること、d の減少はFの増加によって薄い金属様層中の電子密度が 増加し、プラズモン波長が減少したことを初めて実証した.

2. 実験方法

図1は、アブレーション実験のための光学系の概要を示 している.本実験では、チタンサファイアレーザー発振器 から出力される直線偏光レーザーパルスを使用した.パル ス幅 Δτ は~7 fs,波長λは680–940 nm、繰り返し率 frep は 80 MHz、パルスエネルギーUpulse は~5 nJ であった.このレ ーザーは電場の振動回数が数サイクルであるため、数サイ クルレーザパルスともよばれている.時間とスペクトルプ ロファイルはスペクトル位相干渉計測による直接電場再 構成法 (SPIDER)とファイバ分光器でモニタした.SPIDER を用いるときには、光路に銀ミラーを挿入した.発振器直 後の出力光は負の群遅延分散を有しており、厚さ1 mm の ビームスプリッタまたは厚さ1 mm のガラス板を通過させ ることによってパルス幅は最短となる.レーザーパルスは

^{*}東京農工大学 大学院工学研究院 准教授



図2 ナノ構造生成のための実験光学系の概要図

1 対の凸面と凹面銀ミラーによって拡大した後に, 倍率 40 倍のシュワルツシルト型反射対物ミラーでターゲット上 に集光される.このとき, 集光スポットの半径は $1/e^2$ 強度 で $w_0 \sim 2 \mu m$ であった.また,レーザーダイオードと CMOS カメラによって焦点面の顕微像を取得している.ピ ークフルーエンスは $F = 2 U_{pulse}/(\pi w_0^2)$ であり,ピークパワ 一密度は $I = F/\Delta \tau$ である.

ターゲットとして, 鏡面研磨された Si 表面に成膜した 厚さ 1.7 μ m の DLC 薄膜を用いた. 走査プローブ顕微鏡

(SPM) で表面形状を測定したところ,表面粗さは $R_a < 1$ nm であった. ターゲットをxy自動ステージに設置し,レ ーザー照射中は一定の速度 $v = 0.1-100 \mu m/s$ で動かした. 照射後の表面形状の変化を,走査電子顕微鏡(SEM)と SPM で観測した. SPM で取得した表面形状を2次元フー リエ変換し, 偏光方向に沿った表面構造の空間周波数分布 を求めた. 照射後の結合構造の変化を顕微ラマン分光(ダ イオード励起単一縦モードで波長532 nm のレーザーを使 用)によって分析した.

3. 結果と考察

図 3(a)-(c)は I = 1 TW/cm2 で F = 6 mJ/cm2 の 7 fs パルス を v = 0.1-10 µm/s で照射した後の DLC 表面の SEM と SPM 画像,空間周波数スペクトルである. v = 100 µm/s で は照射パルス数が少ないため,照射による体積膨張 (swelling) だけが観測され,アブレーションは観測され なかった. $v \ge 10$ µm/s まで下げたとき(すなわち照射パ



図3 *I*=1 TW/cm² で *F*=6 mJ/cm² の 7 fs パルスを照射した後の DLC 表面の SEM (上) と SPM 画像(中),空間周波 数スペクトル(下) である. (a) *v*=10 µm/s, (b) *v*=1 µm/s, (c) *v*=0.1 µm/s. (d) は *I*=0.1 TW/cm² で *F*=6 mJ/cm² の 100 fs パルスを *v*=0.1 µm/s で照射した後の DLC 表面. *E* と *v* の矢印は偏光方向とレーザー掃引方向をそれ ぞれ示す.

ルス数を増加させたとき),図3(a)に示すように,d~50 nm のナノ構造が観測された.線状構造は偏光方向に対して垂 直である. $v \ge 1$ um/s まで下げると、 $d \sim 70$ nm のナノ構 造が, さらに v を 0.1 µm/s まで下げると d~80 nm の深い 周期構造が生成される.比較のために,発振器直後に厚さ 3 mm のガラス板を挿入してパルス幅を 100 fs に伸ばし, 同じFでI=0.1 TW/cm²のfs レーザーをDLC表面に集光 照射した. その結果, 図 3(d)に示すように, アブレーショ ンは生じたもののナノ構造は生成されなかった. DLC を 用いた以前の研究では、チャープパルス増幅システムから 出力される I = 1-2 TW/cm² で F = 100-200 mJ/cm² の 100 fs レーザーによってナノ構造が生成されることが報告され ている 1)-5),14). 図 3 に示す実験結果を以前の議論 3)-7)を用 いて説明すると、Fが低くても高い1によって高密度の電 子励起層が形成され、薄い金属様層と DLC の界面で励起 された SPP と近接場がナノ構造を生成したことを示して いる.

F の増加によって表面層中に生成される自由電子の密 度が増加すると,励起される表面プラズモンの波長が変化 して表面形状の周期dが変化することが予想される.これ を確かめるため, F = 5-12 mJ/cm² (このとき I = 0.8-2TW/cm²) の7 fs パルスをv = 0.1 µm/s で DLC 表面に照射 した.結果を図4に示す.低いFでは $d \sim 85$ nm である一 方,高いFでは $d \sim 60$ nm である.さらに詳しく調べるた め, $F \ge I$ を関数としてdをプロットした結果を図5に示 す.FまたはIの増加によってdは単調に減少しているこ



図4 7 fs レーザーを v = 0.1 μm/s で照射後の DLC 表面の SEM (上) と SPM 画像 (中),空間周 波数スペクトル (下). (a) I = 0.8 TW/cm², F = 5 mJ/cm², (b) I = 2 TW/cm², F = 12 mJ/cm². E と v の矢印は偏光方向とレーザー掃引方向を それぞれ示す.



図 5 7fs パルスを v = 0.1 μm/s.で照射したときに DLC 表面に生成されるナノ構造の周期 d.

とが分かる. これまでの研究において, 例えば DLC や TiN, ステンレス鋼, Ti, Si, GaN のような種々の物質 $^{0-8),14}$ で は, Fの増加によって dは増加したが, 図 5 の結果はこの 傾向とは正反対である. これは高いパワー密度を有する低 フルーエンスの fs パルスが表面形状変化に重要な役割を 果たしていることを示している.

100 fs レーザーを用いた以前の研究では、ナノ構造が生成する前に DLC からガラス状炭素 (GC) へと結合構造が変化することが報告されている³⁾.7 fs レーザー照射後の結合構造変化を調べるため、 $I = 1 \text{ TW/cm}^2$ で $F = 6 \text{ mJ/cm}^2$ の7 fs パルスを $v = 0.1 \mu m/s$ で照射後の DLC 表面のラマンスペクトルを測定した.結果を図 6(a)、(b)に示す.比較のために、未照射の DLC のスペクトルも示している.未照



図6 (a) 未照射 DLC (灰色) と7fs パルス照射後(赤色), 100fs パルス照射後の DLC のラマンスペクトル. F=6 mJ/cm², v=0.1 µm/s. (b) D バンドとG バンド付近の拡大. (c) D ピークとG ピークの信号強度比 Ib/IG. (d) G ピークの位置.赤丸はI=1 TW/cm² で F=6 mJ/cm² の 7 fs パルス,青四角は I = 0.1 TW/cm² で F = 6 mJ/cm² の 100 fs パルスの結果を示す.

射の DLC は 1530 cm⁻¹にピークを有する非対称なスペク トルであり、~1360 cm⁻¹ (Dバンド、disorder) と~1590 cm⁻¹ (G バンド、graphite) の2つの成分が含まれる¹⁵⁾. D ピ ークは六員環状 sp²結合構造の欠陥に、G ピークは六員環 状 sp² 結合構造の面内振動や鎖状炭素に起因する.また, DおよびGピークにおける信号強度の比 Ib/IGとGピーク の位置は、DLC 内の sp²と sp³結合構造の組成比を間接的 に示すことが報告されている 16-18). これらの報告では, ID/IGの増加,ならびにGピーク位置の高周波数側へのシ フトが sp²構造の量の増加を示すと指摘している.図 6(a) と(b)に示すように、7 fs ならびに 100 fs パルスでアブレー ションした後の表面のラマンスペクトルは、1355 cm⁻¹と 1590 cm⁻¹付近にはっきりと2つのピークが見えており, これは欠陥のある炭素,またはGC が含まれていることを 示している¹⁹⁾⁻²²⁾.図6に示すように,7fsパルス照射後の Dピークの強度 IDは、100 fs パルス照射後よりも小さく、 Gピークの位置は7fsパルスの方が低周波数側にピーク位 置が存在する.これらの結果は、7 fs パルス照射後の表面 中には100 fsパルスに比べてGCが少ないことを示してい る.

結合構造変化とアブレーションについて詳細に調べる ため、 $I = 1 \text{ TW/cm}^2$ で $F = 6 \text{ mJ/cm}^2$ の7 fs パルスを、 $v \in$ 0.1-100 µm/s の範囲で変えて照射し、 ラマンスペクトルを 測定した. 比較のために, $I = 0.1 \text{ TW/cm}^2 \text{ } \text{ } \text{ } F = 6 \text{ } \text{ } \text{mJ/cm}^2$ の100 fs パルスを照射した結果も得た. D バンドとGバ ンドのピーク強度と位置をローレンツ関数でフィットし て求めた²³⁾. 図 6(c)は, vを関数としてプロットした ID/IG である. 未照射の DLC は, I_D/I_G~1.25 であった. v=100 μm/s では7 fs パルス, 100 fs パルスともに Ib/IG~1.5 であ る. vを減少させると ID/IG は単調に増加し, 100 fs パルス よりも7fsパルス照射後の方が小さい.図6(d)は、vを関 数としてプロットした G ピークの位置を示す. 未照射 DLC の G ピークの位置は、~1582 cm⁻¹であった. v = 100 µm/s では7 fs パルス, 100 fs パルスともにGピーク位置 は~1590 cm⁻¹である. vを減少させると, G ピーク位置は 高周波側へと単調にシフトし、100 fs パルスよりも7 fs パ ルス照射後の方が低い.これらの結果は表面改質とそれに 続くアブレーションについて 2 つの重要な過程を示して いる. $v = 100 \, \mu m/s$ では、同じFの7fs パルスと100fs パ ルスは体積膨張のみ誘起し、アブレーションは誘起されな かった.これは、図6に示すように、表面中のGCの量が いずれのパルスを用いたときも同じであり, Iに依存しな いことを示している. v≤10 µm/s では,同じFを有する両 方のパルスで結合構造変化だけでなくアブレーションも 生じる一方,高い I を有する 7fs パルスは非線形光吸収過 程によって表面近傍で強く吸収され、薄い GC 層が形成さ れるのと同時にその表面はアブレーションされる.

実験結果と物理メカニズム 5).6).13).24)を基に,Fの増加に よる dの減少の起源を議論する.図7の挿入図に示すよう にモデル化したターゲットを用い,SPP 波長 Aspp を計算し

た. 方法は以前の研究 5,6)と同様である. 複数の fs パルス が大気中でターゲットに入射すると、先のパルスで生成さ れた GC 表面中に高密度の自由電子が励起され、薄い金属 様層が形成される. その層と DLC 界面に SPP が励起され, その近接場によってアブレーションが生じ,ナノ構造が生 成される. SPP の波数は $k_{spp} = k_0 [\varepsilon_{DLC} \varepsilon^* / (\varepsilon_{DLC} + \varepsilon^*)]^{1/2}$ であり, $\lambda_{spp} = 2\pi/\text{Re}[k_{spp}]$ である.ここで、 k_0 は真空中での入射光の 波数, ε^* と ε_{DLC} は金属様の GC, DLC の誘電率である. ε^* はドルーデモデルにより $\varepsilon^* = \varepsilon_{GC} - [\omega_p^2/(\omega^2 + i\omega/\tau)]$ と表せる. ここで、 ε_{GC} は GC 層の誘電率、 $\omega_{p}= [e^2 N_e/(\varepsilon_0 m^* m)]^{1/2}$ はプ ラズマ周波数, ε0 は真空の誘電率, Ne は自由電子の密度, e は素電荷, m は電子の質量, m*=1 は光学比有効質量, τ =1 fs はドルーデダンピング時間^{25),26)}である.7fsパルス に含まれる代表的な3波長を用いて計算した. λ=600 nm では $\varepsilon_{DLC} = 6.9 + i3.8$, $\varepsilon_{GC} = 3.0 + i2.8$, $\lambda = 800$ nm では ε_{DLC} = 8.0 + *i*2.9, ε_{GC} = 3.1 + *i*3.1, λ = 1000 nm CV ε_{DLC} = 8.5 + $i2.6, \epsilon_{GC} = 3.6 + i4.5 \ \columbus trace{5.6}{$ t^{27}$}.$

図 7 は, 波長 λ = 600, 800, 1000 nm において電子密度 Ne を関数として計算したナノ構造の周期 $D = \lambda_{spp}/2 = \pi/(\text{Re}[k_{spp}])$ を示している. 金属様 GC 層と DLC 界面で SPP は Re[ϵ^*] < 0 のとき励起可能であり²⁸), 波長 λ = 600 nm で は $N_e > 1.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, λ = 800 nm では $N_e > 6.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, λ = 1000 nm では $N_e > 5.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である. N_e が増加する と, D は~200 nm から~100 nm へと減少する. N_e は I の増 加によって増加するので, N_e の増加による D の減少は, 図 5 に示すように I および Fの増加による dの減少の実験 結果とよく一致している.

本計算では、低 F の 7fs パルスによる d は D よりも小さ く、高 F の 100 fs パルスによる d⁵は D とほぼ一致してい る.金属薄膜への SPP 励起の研究によると、薄膜の厚さ が減少すると放射損失が増加するため、SPP 波数は増加す ることが知られている²⁸⁾.7 fs パルスを用いたとき、薄い 金属様層が形成されることにより大きな波数の SPP が励



 図 7 GC 層中の N_eを関数として計算した周期 D. 青線は波長 λ = 600 nm,赤線は 800 nm,緑線 は 1000 nm はそれぞれ示す.実線部は Re[ε^{*}] < 0 であり,SPP が励起できる領域を示す.挿入 図は照射表面の概要図である.

起され, Dよりも小さな d が観測されたと考えられる.高密度電子励起層の厚さを考慮した D の計算モデルの構築は今後の検討課題である.

謝 辞

本研究の予備実験は東京農工大学の重野宏侑氏が行った. 東京農工大学大学院の前橋兼三教授に炭素材料のラマン 分光に関する貴重な助言をいただいた.東京農工大学大学 院の畠山温教授,東京農工大学の星田祐大氏にDLC薄膜の 組成分析ならびに貴重な助言をいただいた.本研究の一部 は,公益財団法人天田財団からの2015年一般研究助成, 2017年京都大学エネルギー理工学研究所ゼロエミッショ ン共同研究拠点共同利用(ZE29C-1)の援助により行われた. 皆様に深く感謝いたします.

参考文献

- N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi: Glassy carbon layer formed in diamond-like carbon films with femtosecond laser pulses, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 79, (2004), 425–427.
- K. Miyazaki, N. Maekawa, W. Kobayashi, M. Kaku, N. Yasumaru, and J. Kiuchi: Reflectivity in femtosecond-laser-induced structural changes of diamond-like carbon film, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 80, (2005), 17–21.
- G. Miyaji and K. Miyazaki: Ultrafast dynamics of periodic nanostructure formation on diamond-like carbon films irradiated with femtosecond laser pulses, Appl. Phys. Lett., 89, (2006), 191902.
- G. Miyaji and K. Miyazaki: Nanoscale ablation on patterned diamond-like carbon film with femtosecond laser pulses, Appl. Phys. Lett., 91, (2007), 123102.
- G. Miyaji and K. Miyazaki: Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses, Opt. Express, 16, (2008), 16265–4653.
- G. Miyaji, K. Miyazaki, K. Zhang, T. Yoshifuji, and J. Fujita: Mechanism of femtosecond-laser-induced periodic nanostructure formation on crystalline silicon surface immersed in water, Opt. Express, 20, (2012), 14848–14856.
- K. Miyazaki and G. Miyaji: Nanograting formation through surface plasmon fields induced by femtosecond laser pulses, J. Appl. Phys., 114, (2013), 153108.
- K. Miyazaki, G. Miyaji, and T. Inoue: Nanograting formation on metals in air with interfering femtosecond laser pulses, Appl. Phys. Lett., 107, (2015), 071103.
- G. Miyaji and K. Miyazaki: Fabrication of 50-nm period gratings on GaN in air through plasmonic near-field ablation induced by ultraviolet femtosecond laser pulses, Opt. Express, 24, (2016), 4648–4653.

- 10) 宮地悟代, 宮崎健創: 超短パルスレーザを用いた微細 加工方法、導出装置、加工装置および加工物, 特開 2018-051626.
- G. Miyaji and K. Miyazaki: Shaping of nanostructured surface in femtosecond laser ablation of thin films, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 98, (2010), 927–930.
- 12) J. Bonse and J. Krüger: Femtosecond laser-induced periodic surface structures, J. Appl. Phys., 24, (2012), 042006 とそこに書かれている参考文献.
- 13) K. Miyazaki and G. Miyaji: Mechanism and control of periodic surface nanostructure formation with femtosecond laser pulses, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 114, (2014), 177–185 とそこに書かれている参考文献.
- 14) N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi: Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of TiN and DLC, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 76, (2003), 983–985.
- 15) M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, and A. Ishitani: Raman spectra of diamondlike amorphous carbon films, J. Appl. Phys., 64, (1988), 6464–6468.
- 16) S. Zhang, X. T. Zeng, H. Xie, and P. Hing: A phenomenological approach for the Id/Ig ratio and sp3 fraction of magnetron sputtered a-C films, Surf. Coat. Tech., 123, (2000), 256–260.
- J. Robertson: Diamond-like amorphous carbon, Mat. Sci. Eng., R37, (2002), 129–281.
- 18) F. C. Tai, S. C. Lee, C. H. Wei, and S.L. Tyan: Correlation between *I*_D/*I*_G Ratio from Visible Raman Spectra and *sp*²/*sp*³ Ratio from XPS Spectra of Annealed Hydrogenated DLC Film, Mat. Trans., 47, (2006), 1847–1852.
- F. Tuinstra and J. L. Koenig: Raman Spectrum of Graphite. J. Chem. Phys., 53, (1970), 1126–1130.
- 20) R. J. Nemanich and S. A. Solin: First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, Phy. Rev. B., 20, (1979), 392–400.
- 21) M. Yoshikawa, N. Nagai, M. Matsuki, H. Fukuda, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, and I. Nagai: Raman scattering from *sp*² carbon clusters, Phys. Rev. B., 46, (1992), 7169–7174.
- 22) A. C. Ferrari, and J. Robertson: Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Phys. Rev. B, 61, (2000), 14095–1130.
- 23)M. Wojdyr: Fityk: a general-purpose peak fitting program. J. Appl. Crystal., 43, (2010), 1126–1128.
- 24) G. Miyaji and K. Miyazaki: Role of multiple shots of femtosecond laser pulses in periodic surface nanoablation, Appl. Phys. Lett., 103, (2013), 071910.
- 25) K. Sokolowski-Tinten and D. Linde: Generation of dense electron-hole plasmas in silicon, Phys. Rev. B., 61, (2000), 2643–2650.

- 26) DLC や GC の Drude ダンピング時間は 測定されてい ないので,文献 25)で報告されている Si の値を使用し た. 1–10 fs では 1 fs の計算結果とほぼ変わらないこと を確認している.
- 27) S. A. Alterovitz, N. Savvides, F. W. Smith, and J. A. Woollam: Amorphous Hydrogenated "Diamondlike" Carbon Films and Arc-Evaporated Carbon Films, In Handbook of Optical Constants of Solids, E. D. Palik, Ed., Academic Press: San Diego, USA, (1985), 838–852.
- 28) H. Raether: Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings, Springer-Verlag: Heidelberg, Germany, (1988).