

# 干渉フェムト秒レーザーにより誘起された局所蒸気圧を用いた ナノ塑性加工

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 17 年度奨励研究助成 AF-2005026)

キーワード：金属薄膜，フェムト秒レーザー，干渉，ナノ塑性加工

## 1. 研究の目的と背景

ナノテクノロジーに関する基礎・応用研究が進められている。金属材料においても種々のナノ構造形成法の開発と応用研究が進められている。ナノ構造を形成する手段は大きく分けて「トップダウンテクノロジー」「ボトムアップテクノロジー」に分けられ、前者はバルクを加工して微細構造を形成し、後者は原子・分子等の単位構造を組み上げる事でナノ構造を形成する。従来のナノテクノロジーでは後者が主流である。一方前者の代表的な手法としてリソグラフィがあり、電子回路のみならず MEMS (Micro-Electro-Mechanical System) 等が作製されており、一部は既に応用フェーズにある。ただ、これら従来の手法共通の欠点として「素材に限られる」事があり、またそれぞれ配列の問題、大面積加工、プロセス時間、集率などに問題があった。よって、ナノテクノロジーのポテンシャルはまだ十分に発揮されていないと言える状況にある。

一方、フェムト秒レーザーを用いた微細加工に関する研究が 1990 年代中盤から活発になった。超短パルスレーザーを用いた場合、熱プロセスの排除や多光子吸収過程を利用する事で非常に微細な加工形状が得られ、現在ではナノテクノロジーにおけるトップダウン加工の一分野として発展している。更に近年、フェムト秒レーザーの可干渉性を応用した物質加工に関する研究が注目を浴びている。この場合フェムト秒レーザーの超微細加工能力を生かし、干渉縞に応じた波長オーダーサイズの周期を持つ微細構造が一括加工できる。中田らは 2001 年から該当分野の研究を開始し、その中で金属薄膜を加工した場合に独特の形状が形成される事を発見した<sup>1-11)</sup>。種々の物質表面のナノ修飾はナノテクノロジーにおいて非常に重要である。実用化のためには形状の多様性や素材の汎用性を確認する必要がある。

本研究では金属薄膜を対象とした干渉フェムト秒レーザー加工を行う事で、様々な表面ナノ修飾を行った。条件探索によって得られた様々な構造、特にトライボロジカル

な応用の可能性がある表面ナノ修飾について報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 フェムト秒レーザー干渉装置

フェムト秒レーザーを干渉させる場合、波長が短いため干渉範囲が幾何学的に制限されるという問題があり、大面積一括加工に適用できないという問題点があった。これを解決する手法について説明する。

図 1(a) の様な一般的なビーム干渉装置では反射型ビームスプリッターとミラーによってビームの分割と干渉が行われる。一方、透過型回折格子と 2 枚の凸レンズからなるフーリエ光学系でビーム干渉装置を構成することが出来る。この装置では、図 1(b) の様に透過型回折格子によって元のビームを 0 次光と複数の回折光に分割し、2 枚の凸レンズによって干渉させる。本構成の特徴として、(i) オプティカルディレイの調整が不要、(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。ここで、(iv) の干渉範囲について、反射型ビームスプリッターを用いた手法との違いを説明する。図 2(a) 及び (b) はそれぞれ反射型ビームスプリッターを用いたビーム干渉装置とフーリエ光学系を用いた場合の干渉領域を図示している。前者の場合、光路差により図 2(a) の様に波面に傾きが生じるため、波長が短いフェムト秒レーザーでは干渉領域が制限されてしまう。その幅は  $w = ct/\sin(\theta/2)$  となり、典型的なパラメータとしてパルス幅  $\tau = 100$  fs、干渉角  $\theta = 10^\circ$  を代入した場合  $w \sim 340$   $\mu\text{m}$  となり、この範囲外では干渉が起こらない。一方後者の場合は図 2(b) の様に波面が平行となるため干渉範囲に制限が無く、大面積加工に適している。ここで、フェムト秒レーザーを大面積で干渉させるためにフーリエ光学系を用いるというアイデアは Maznev らによって 1998 年に論文発表されている<sup>12)</sup>。本手法ではフルエンスを高めるために、図 1(c) の様に縮小光学系を用

いる方法、及び図 1(d)の様に円柱レンズと組み合わせる方法を用いた<sup>3,4)</sup>。前者ではビームの形が光学系の倍率  $M=f_2/f_1$  に応じて縮小され、フルエンスが  $1/M$  倍になる。ここで透過型回折格子の周期を  $\Lambda$  とした場合、干渉構造の周期は  $L=M\Lambda/2$  となる。後者ではビームの  $x$  軸方向を縮小することでフルエンスが向上する。また、前者のフルエンスが  $L^2$  で制限されるのに対し、後者では線状に絞ることですさらにフルエンスを向上させることが出来る。

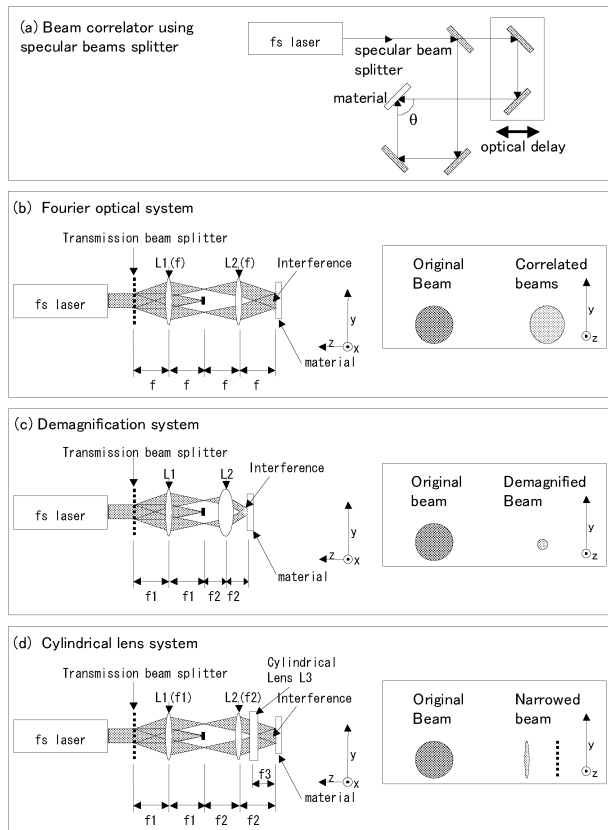


図 1 ビーム干渉装置

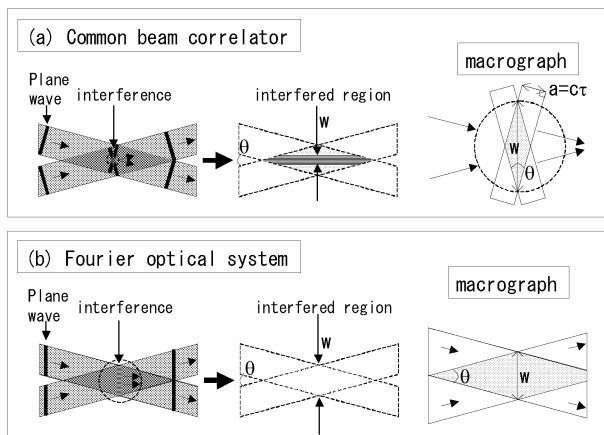


図 2 干渉領域の違い

## 2・2 実験方法

光源は一般的な Ti:sapphire ベースのフェムト秒レー

ザーであり、中心波長は約 800nm、パルス幅は 100fs から数 ps 程度である。本論文で紹介する被加工材料は金属薄膜であり、基板材料はシリカガラスまたはシリコンである。堆積装置には市販のマグネトロンスパッタリング装置、及びパルスレーザーデポジション装置を用いた。加工は全て室温の大気中で行った。加工形状は電子顕微鏡 (SEM) や原子間力顕微鏡 (AFM) などで評価した。

## 3. 実験結果

### 3・1 ナノバンプアレーの形成

図 1(c)の光学系で比較的低いフルエンスで薄膜加工を行うことで作製される、中空ナノバンプ等の興味深い構造について述べる<sup>1)</sup>。まず 4 光束干渉を用い、フルエンスをパラメータとして加工を行った。被加工材料はシリカガラスに蒸着した厚さ 50nm の金薄膜である。図 3 (a)から (e) はフルエンスに対する形状変化を表す。SEM 観察における試料傾斜角は約  $80^\circ$  である。図 3 (a)の比較的低フルエンスが低い  $77\text{mJ}/\text{cm}^2$  の場合には、配列されたナノバンプがシングルショットで作製された。また、それより高いフルエンスの  $89\text{mJ}/\text{cm}^2$  では、図 3 (b)の様比較的大きなバンプが形成された。ここで、バンプの 3 次元的な形状を明らかにするために、バンプを作製した後の薄膜を剥離し、背面を AFM で観察した所、バンプの背面は穴状になっており、総合すると中空ナノバンプが形成されていることが分かった。形成メカニズムとしては、干渉光による金薄膜の局所的な過熱による軟化、剥離及び蒸発する金の蒸気圧による薄膜の膨張、すなわち「ナノ塑性加工」が考えられる。ここで、一般的にフェムト秒レーザーを用いた物質加工は熱的プロセスの影響が小さいと考えられているが、本研究のように低いフルエンスでは局所的な熱的プロセスが誘起され、ナノバンプなどの特徴的な形状が形成される。また、図 3 (b)では形状が半球形ではなく円錐になっているが、これは頂点付近ほど温度上昇や蒸発で薄膜が薄くなっていることにより、その部分が伸びやすくなっていることを示している。

さらにフルエンスが高い  $97\text{mJ}/\text{cm}^2$  では、図 3 (c)の様にバンプの頂点にビーズ状の突起が形成される。これは、バンプの頂点部分が上方に伸びているか、頂点からのガス放出を経て収縮する際に上部が癒着することで形成された形状と思われる。突起部分の直径は約 200nm である。図 3 (d)の  $110\text{mJ}/\text{cm}^2$  では、ビーズがナノホール周辺に立ったような構造が作製され、さらに図 3 (e)の  $114\text{mJ}/\text{cm}^2$  では、レーザーブレーションによって物質が除去され、ナノホールのみが形成される。図 3 (f) は図 3 (c)を真上から観察したものである。ナノ構造が干渉縞に応じて正確にマトリクス状に並んでいる事が分かる。

ここで、ナノ秒レーザーではパルス照射時間内における熱伝導距離が数十マイクロンとなるため、たとえ干渉光であ

っても被加工物表面の温度が均一化してしまう。よって本手法のような局所的な熱的プロセスを経て周期構造を作製するためには、フェムト秒レーザーなどの超短パルスレーザーが必須であることに注意する必要がある。一方、 $1.2\mu\text{m}$  間隔の加工も可能であった<sup>1)</sup>。よって、バンプ形成が始まる時間は、熱伝導によって  $1.2\mu\text{m}$  間隔の温度分布が均一化される時間より十分短いことを表しており、非常に早い塑性加工プロセスを暗示している。

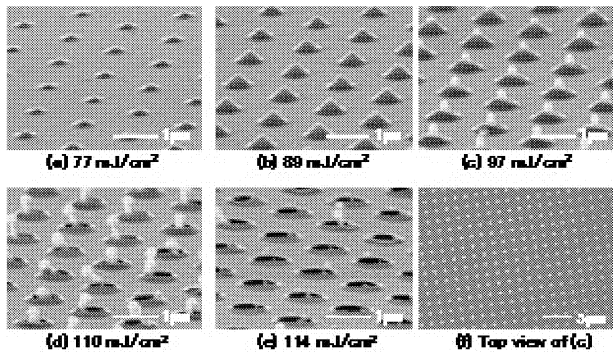


図 3 4 ビーム干渉によって形成された表面ナノ構造。(a) (b) ナノバンプアレー, (c) ビードオンバンプ, (d) スタンディングビードオンホール, (e) ナノホールアレー, (f) (c) のトップビュー。

### 3・2 ナノウォータードロップの形成

フルエンスだけでなくパルス幅も同時にコントロールすることでもナノバンプの基本構造を変えることが出来る。図 4 はパルス幅  $2.4\text{ps}$ 、フルエンス  $190\text{mJ}/\text{cm}^2$  で形成された液滴構造である<sup>14)</sup>。高さは約  $1\mu\text{m}$ 、ベース部分の直径は  $890\text{nm}$  であり、図 3 の場合よりもアスペクト比が高い構造が形成された。ピン状に伸びている構造に注目すると、最も細い部分で直径  $50\text{nm}$ 、その上に乗っているビーズ状構造物の直径が  $120\text{nm}$  である。前出の図と合わせると、パルス幅が短い場合にバンプ形成プロセスが膨脹的になり、長くと液状になると想像される。パルス幅の伸張は基本的に温度分布の均一化につながるはずであり、他のパラメーターによっても同様の形状が形成出来る可能性がある。

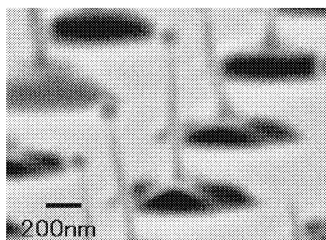


図 4 液滴構造

### 3・3 ナノクラウン構造の形成

前節ではパルス幅とフルエンスによる構造変化を示した。一方、加工対象物も重要なパラメーターである。ここでは、シリコン基板を用いた加工結果について述べる。薄膜は厚さ  $5\text{nm}$  の Cr 薄膜と厚さ  $50\text{nm}$  の AuSb からなる二層構造である。図 5 に加工結果を示す。フルエンスは約  $0.2\text{J}/\text{cm}^2$  である。クラウン状の形状が形成されていることが分かり、前節の場合とは大きく異なっていることが分かる。加工された穴の周りにはスパイク形状が形成されており、その高さは最大で約  $700\text{nm}$ 、幅は  $80\text{nm}$  程である。シリカガラスとシリコンの最も大きく異なるパラメーターは熱伝導率(前者  $0.0028\text{cal}/(\text{sec}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C})$  に対し後者  $0.39\text{cal}/(\text{sec}\cdot\text{cm}\cdot^\circ\text{C})$ ) とレーザー光の透過率であるが、プロセス解明のためには詳細を調べる必要がある。

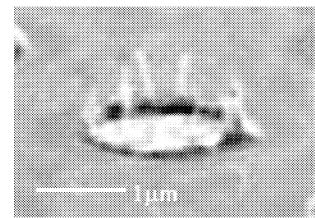


図 5 ナノクラウン構造

### 3・4 多重周期構造の形成

フェムト秒レーザーのシングルビームをアブレーションしきい値付近で繰り返し照射することにより、偏光と直交方向に波長より短い準周期構造が作製出来ることが知られている。これを我々の手法に応用することにより、2つの周期が混在した構造を作製することが出来る。図 12 に膜厚  $44\text{nm}$  のクロム薄膜を  $54\text{mJ}/\text{cm}^2$  のフルエンスで 25 ショット照射した加工形状を示す。横に並んだ大きな周期構造の周期が  $1.2\mu\text{m}$  であり、2 光束レーザービームの干渉による構造である。その中に見られる小さな周期構造はマルチショットによって偏光方向と垂直に形成される構造であり、形成メカニズムは入射光と表面プラズマまたは散乱波との干渉が考えられている。周期は平均で  $160\text{nm}$  である。このような混合周期構造の形成は例が無く、その表面物性に興味を持たれる。

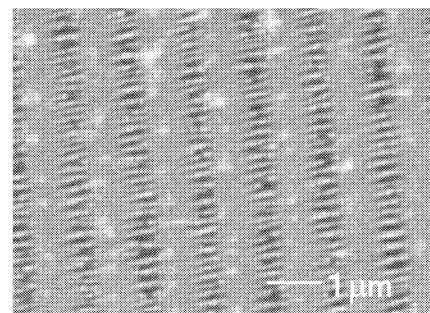


図 6 多重周期構造

#### 4. 結論

金属薄膜の干渉フェムト秒レーザーを用いたナノ塑性加工において、種々のパラメーターコントロールにより従来に無い構造をシングルプロセスで形成することに成功した。本手法のようなトップダウン型の表面ナノ修飾法は形状及び配列のコントロール性が優れており、薄膜素材の自由度にも優れる。本手法の特徴を生かし、金属のナノ塑性加工技術という、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

本研究遂行資金の一部を提供して頂いた天田金属加工機械技術振興財団様に心より御礼を申し上げます。

#### 参考文献

- 1) "Nano-sized hollow bump array generated by single femtosecond laser pulse", Y. Nakata, T. Okada, M. Maeda, JPN J APPL PHYS 2 **42** (12A): L1452-L1454 DEC 2003
- 2) "Fabrication of dot matrix, comb, and nanowire structures using laser ablation by interfered femtosecond laser beams", APPL PHYS LETT **81** (22): 4239-4241 NOV 25 2002
- 3) "Lines of periodic hole structures produced by laser ablation using interfering femtosecond lasers split by a transmission grating", APPL PHYS A-MATER **77** (3-4): 399-401 AUG 2003
- 4) "Formation of periodic structure inside silica glass and acryl by interfering femtosecond laser", JPN J APPL PHYS 2 **42** (4A): L379-L380 APR 1 2003
- 5) "Lithographical laser ablation using femtosecond laser", APPL PHYS A **79**: 1481-1483 (2004).
- 6) "Micromachining of a thin film by laser ablation using femtosecond laser with masks", OPTICS and LASERS ENGINEERING **42**: 389-393 (2004).
- 7) "Effect of pulse width and fluence of femtosecond laser on the size of nanobump array", APPLIED SURFACE SCIENCE **253**: 6555-6557 (2007).
- 8) 中田芳樹・その他: フェムト秒テクノロジー, 163-169, (2006), 化学同人
- 9) 中田芳樹その他 (共著): 「レーザーマイクロ・ナノプロセス」, シーエムシー出版, pp. 237-249, 2006.
- 10) 中田芳樹その他 (共著): 「最新レーザープロセッシング基礎と応用」, 電気学会, 2007.
- 11) 中田芳樹: 干渉フェムト秒レーザーを用いた薄膜加工による表面ナノ修飾とナノマテリアル創製, 190-194 (2006), オプトロニクス
- 12) "How to make femtosecond pulse overlap",

A. A. Maznev, T. F. Crimins, K. A. Nelson, OPT LETT **23**: 1378 (1998)