

平成 22 年 6 月 10 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20860095
 研究課題名（和文）
 超短パルスレーザーを用いた透明材料内部への強磁性微粒子析出に関する研究
 研究課題名（英文） Precipitation of ferromagnetic nanoparticles inside transparent materials using ultra-short pulse laser
 研究代表者
 中嶋 聖介（Nakashima Seisuke）
 独立行政法人理化学研究所・緑川レーザー物理工学研究室・基礎科学特別研究員
 研究者番号：40462709

研究成果の概要（和文）：ソーダ石灰ガラスに磁性イオンを段階的にドーピングしたガラス試料を作製し、レーザー照射による強磁性相誘起を試みた。基本波長に設定したフェムト秒レーザーを対物レンズを用いて集光照射したところ、照射の前後において磁化の増加を観測した。また、超短パルスレーザープロセス技術を用いた半導体材料の微細加工に関する研究に取り組み、化学溶液支援フェムト秒レーザーアブレーション法を用いることで加工痕径 200nm の加工解像度を実現した。

研究成果の概要（英文）：Magnetic ion-doped soda lime glass was irradiated with near-infrared femtosecond laser. Magnetization of irradiated glass was enhanced compared with as-prepared glass sample. We also tried to fabricate semiconductor materials using ultra-short pulse laser processing technique. By using wet-chemical-assisted femtosecond laser ablation, nano craters as small as 200 nm was formed on GaN substrate.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	920,000	276,000	1,196,000
2009 年度	400,000	120,000	520,000
総計	1,320,000	396,000	1,716,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：フェムト秒レーザープロセス、強磁性体、
 スピントロニクス、レーザー誘起現象、
 ナノ微粒子析出、青色 LED、フォトニック結晶

科学研究費補助金研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

近年、超高密度記録用磁気デバイス、マイクロ磁気デバイスやマイクロ磁気光学デバイス、さらにそれらを集積した磁気MEMS(Micro-Electro-Mechanical Systems)への関心が高まっている。これにはナノテクノロジーやマイクロ加工等の最先端技術を背景として、高効率化や省電力化を図るためのデバイスの微小化が深く関連している。現在、磁性体材料を微小デバイスとして加工するには、多くの場合フォトリソグラフィ技術を用いる。フォトリソグラフィではステッパーを用いて縮小投影することで 100nm に迫る高い加工解像度を実現できる一方で、レジストの除去など多くの煩雑な工程が必要となる。また、平面露光過程による 2 次元パターンニング加工に限られ、原理的に 1 工程での 3 次元加工を行うことは困難である。今後、さらに複雑化するデバイスの作製に向けて、より自由度の高い加工や構造改質の可能な新しい技術を模索することが求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、複雑な 3 次元マイクロ磁気デバイスを作製するための基盤技術として、ガラスなどの磁性を示さない透明材料内部へ位置選択的に強磁性物質を形成させる技術を確立させることである。その手法には、現在幅広い分野で注目を浴びているフェムト秒レーザー集光プロセッシング技術を採用する。高強度超短パルス光であるフェムト秒レーザーを用いると、透明材料内部に多光子吸収を引き起こし、様々な構造変化やそれに伴う物性変化を誘起させることができる。これまでに、この技術を用いたガラス材料への成果として次のような研究報告例がある。例えば、(a)材料内部への光導波路の形成、(b)部分選択的な Si 析出、(c)活性イオンの価数変化誘起、(d)金属微粒子の析出などである。(a)ではレーザー光によって誘起される屈折率変化を利用しており、三次元光集積回路や三次元光メモリーなどへの応用が期待されている。また、(b)~(d)では主にガラス中に

存在するイオンの選択的な光還元反応に起因した現象である。こうした光化学反応を利用することで、ガラスなどの透明材料内部に強磁性金属微粒子や強磁性化合物結晶を形成できる可能性が高い。これまで、透明材料内部においてレーザー光を用いた強磁性物質の選択的析出に成功した研究報告は、申請者の知るところでは皆無である。

フェムト秒レーザーによって誘起される多光子吸収は、レーザー光強度がある閾値を超えた場合に生じる。そのため、レーザー光のエネルギーを調整することで、マイクロナノメートルオーダーの範囲において吸収が起こる領域のサイズを変化させることができる。これにより、微粒子の析出領域の制御が可能となるのと同時に、大小様々なサイズの 3 次元構造が作製できる。一方で、結晶のサイズはその磁気的性質に対して大きな影響を与える。すなわち、強磁性結晶がナノサイズ化することでバルク結晶にはない機能を発現する可能性がある。例えば、通常半磁性を示す Au は、ナノ微粒子化することによって磁気分極を示すことが報告されている。Au イオンと Fe や Ni などの磁性元素をドーピングしたガラス内部にフェムト秒レーザーを集光照射することで、Au と磁性元素を同時に還元することができれば、元素がクラスタリングする過程で合金化され、超高密度記録に適した強磁性ナノ微粒子材料が得られると期待できる。また強磁性ナノ磁石同士が磁気的に相互作用しあう距離で析出させることができれば、スピニングラスやクラスタガラスなどの特殊な磁性を発現する可能性もあり、学術的に大変興味深い。

3. 研究の方法

磁性金属酸化物 (Fe_2O_3 , NiO) 及び貴金属酸化物 (Au_2O_3 , PtO_2) を等量 (<1~2 mol%) ずつ SiO_2 - CaO - Na_2O の混合粉末に加え、高温電気炉にて 1500°C で熔融した後、室温まで急冷しガラス試料とする。これをレーザー照射に適した平行な端面が得られるまで両面を研磨する。本手法で用いるフェムト秒レーザーの波長は 775 nm、パルス幅は 150fs、繰返し周波数は 1 kHz である。ガラス試料内部にフェムト秒レーザー光を集光照射することで集光点付近に Au および Fe 原子を析出させる。その後、電気炉にて種々の温度で熱処理を施し、Au および Fe の結晶核が合金を形成しながら核成

長するのを促す。得られた試料に対して、超伝導量子干渉計(SQUID)、磁気力顕微鏡(MFM)、透過電子顕微鏡(TEM)などによる各種評価及び観察を行う。

また、フェムト秒レーザーのパルス幅は電子-格子緩和時間より短く、熱効果の影響を押しさえることができる。しかしながら、高繰返しのフェムト秒レーザー光を用いた場合、蓄積された熱の効果が顕著となる。すなわち、集光点付近において局所的な温度上昇が起こり、圧力場が生じることで機能性結晶を析出する可能性がある。これまでの研究報告例としては、BaO-Al₂O₃-B₂O₃系ガラスにおいて非線形光学結晶であるβ-BaB₂O₄の析出が認められている。またBaO-TiO₂-SiO₂系ガラスにおけるBaTiO₃結晶やLi₂O-Nb₂O₅-SiO₂系ガラスに対するLiNbO₃結晶の析出がフェムト秒レーザー照射による誘起現象も報告されている。本実験では、析出を目指す対象物質としてNd₂Fe₁₄BやSmCo₅に代表される希土類磁石を選択する。まず、ホストガラスとしてSiO₂-B₂O₃にNd₂O₃およびFe₂O₃をドープしたもの、あるいはAl₂O₃-SiO₂にSm₂O₃およびCoOをドープしたガラスを熔融法により作製する。これにフェムト秒レーザー集光プロセスを適用して希土類磁石の析出を試みる。前項のナノ微粒子析出に必要とされるレーザーパワーは数十μJ以下であるのに対し、非線形光学結晶などの析出には数百μJ程度のパワーが必要である。したがって、希土類磁石の析出に関しても同程度の強度が必要であると考えられる。また、先述したように高い繰返し周波数が必要であることから、本実験では繰返し周波数200kHzのフェムト秒レーザーを用いる予定である。

4. 研究成果

ソーダライムガラスに磁性イオンを段階的にドープしたガラス試料を熔融法により作製した。Ptるつぼを用いて、熔融温度1500℃において60min 熔融した後、流しだし実験試料とした。これに対して、フェムト秒レーザー(ClarkMXR社製CPA2001)を対物レンズ(40倍、NA:0.46)により試料内部に集光照射し試料全体を走査した。さらに後処理として電気炉において熱処理を

行った。一方で、レーザー照射を行わず熱処理を加えた試料についても比較試料として評価を行った。まず、吸光度測定において、レーザー照射および熱処理試料では可視光の短波長領域において吸収ピークが現れた。直接観察においてもレーザー照射領域に限定して着色が見られた。金属的な導電性をもつナノ微粒子に基づいた局在表面プラズモン吸収であると予想されるが、確証は得られていない。これに対して、熱処理のみの試料では光学的な変化は見られなかった。次に室温における磁化の磁場依存性を-1~1Tの範囲で測定したところ、レーザー照射を行った試料においてのみ増加が観測された。以上のことから強磁性金属ナノ微粒子が析出したと考えられるが、直接的な観察による証左は得られておらず、今後取り組む予定である。また、本内容は現在未発表であり、発表準備中であるため、詳細な組成、パラメーター等に関して割愛してある。

一方で、超短パルスレーザープロセス技術を用いた半導体材料の微細加工に関する研究に取り組んだ。現在、青色または紫外領域における発光デバイスに应用されている窒化ガリウムに対して、低コストかつ高効率な新しいプロセス技術の開発が望まれている。従来手法とは異なる加工技術として、化学溶液支援フェムト秒レーザーアブレーション法を提案した。本手法では、フェムト秒レーザーの局所的な加熱現象が引き起こすアブレーション反応を酸溶液中において行うことで、周辺部分における改質領域、および反応時に生成するアブレーションデブリの効率的な除去により、高品質な加工が達成される。シングルパルスを用いることで最小加工痕径200nm以下の加工が可能となった。また、微小な加工痕を半導体発光デバイス表面に周期的に配置した光取り出し効率を向上させる機能をもつフォトニック結晶の試作を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

Nakashima S., Sugioka K., Midorikawa K.: "Fabrication of microchannels in single-crystal GaN by wet-chemical-assisted femtosecond-laser ablation", Applied Surface

Science, **255**, 9770 (2009) (査読有り)

[学会発表] (計1件)

Nakashima S., Sugioka K., Midorikawa K.:” Periodical micro/nano-structuring on GaN substrates by wet-chemical-assisted femtosecond laser ablation for blue/uv LED”, 10th International Conference on Laser Ablation, Singapore, Nov. (2009)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中嶋 聖介 (Nakashima Seisuke)

独立行政法人理化学研究所・緑川レーザー物
理工学研究室・基礎科学特別研究員

研究者番号：40462709