

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 31日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560724

研究課題名（和文） 超短パルスレーザーを用いた新機能セラミックス三次元構造体の創製

研究課題名（英文） Formation of three dimensional structures in functional ceramics with ultra-short pulse laser

研究代表者

塚本 雅裕 (TSUKAMOTO MASAHIRO)

大阪大学・接合科学研究所・准教授

研究者番号：90273713

研究成果の概要（和文）：

単結晶酸化チタン板内部におけるフェムト秒レーザーの集光位置を裏面から表面まで走査できる集光位置制御システムを製作した。本システムによる走査後、酸化チタン板の表面と裏面の電気抵抗を測定した。その結果、表面と裏面が導通していることがわかり、フェムト秒レーザー照射により集光領域の電気抵抗が減少していることが示された。これらの結果より透光性機能性セラミックスである酸化チタン板内に導電性を有した三次元構造体を創製できることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Scanning system of femtosecond laser focusing spot in single crystal of  $TiO_2$  was developed. The focusing spot was moved from the back side to the front side of the  $TiO_2$  with the scanning system. Results of measurements of electrical resistance between the both sides indicated that the electrical resistance was decreased due to the femtosecond laser irradiation. It was found that three dimensional structures with lower electrical resistance could be obtained by using this technology.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工

キーワード：レーザー加工

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始前に得られた実験結果からフェムト秒レーザーによって酸化チタン膜表面の形状を変化させずに局所的に電気抵抗制御が可能であることがわかり、さらに酸化チタン材料の内部においても同様な制御が可能であることが示唆された。これらの結果を基

に酸化チタン等の機能性セラミックス材料中にフェムト秒レーザーを集光及び集光位置を走査することで、三次元的に材料特性を変化させることができるのではないかと考えるに至った。

## 2. 研究の目的

フェムト秒レーザー集光照射により固体内

部に酸素欠陥等の結晶構造欠陥誘起現象を引き起こし集光照射領域の材料特性を三次元的に変化させることで、「新機能セラミックス三次元構造体」を創製するための基礎的技術開発を行うことを本研究の目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) レイリー長が長い光学系を用いた酸化チタン結晶へのフェムト秒レーザー照射

フェムト秒レーザーとしてチタンサファイアフェムト秒レーザーシステム (Clark-MXR 社製, CPA2110) を使用した。波長、パルス幅及び繰り返し周波数は、それぞれ 775 nm、150 fs 及び 1 kHz である。レーザーエネルギーは、1/2 波長板と偏光子から構成されるエネルギー減衰器を用いて調節した。レーザーは、焦点距離 100 mm の集光レンズを用いて酸化チタン結晶表面上に集光させた。酸化チタン結晶表面上でのレーザービーム径は、直径約  $60 \mu\text{m}$  (ピークレーザー強度の  $1/e^2$ ) を有する円形である。酸化チタン結晶は、コンピュータに接続された XY ステージに取り付けた。図 1 のように酸化チタン結晶表面上にレーザーを集光させ、 $1.0 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$  の領域を  $0.1 \text{ mm/s}$  の速度で掃引した。このときのレーザー強度は  $2.7 \text{ TW/cm}^2$ 、 $4.0 \text{ TW/cm}^2$ 、 $5.3 \text{ TW/cm}^2$ 、 $6.7 \text{ TW/cm}^2$  である。また同じ条件で裏面にフェムト秒レーザーを照射した。次に、二端子法を用い表面照射部の電気抵抗値と表面照射部から裏面までの電気抵抗値の測定をした。電気抵抗値測定実験概略図を図 2 に示す。

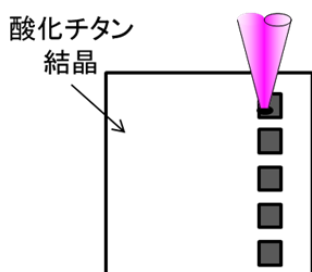


図 1 レーザー掃引照射概略図

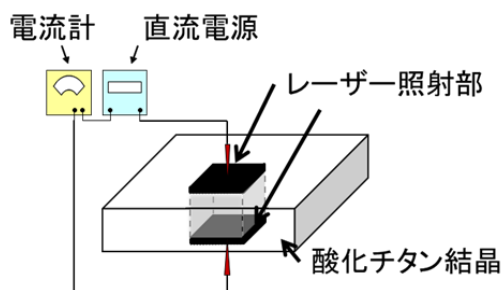


図 2 電気抵抗測定実験概略図

#### (2) レイリー長が短い光学系を用いた酸化

#### チタン結晶へのフェムト秒レーザー照射

倍率 100 $\times$ 、 $f=2 \text{ mm}$ 、 $\text{NA}=0.9$  の対物レンズを用い、酸化チタン結晶にフェムト秒レーザーを照射した。酸化チタン結晶裏面にレーザー光を集光させ、Z 軸ステージを用い集光部を掃引速度  $0.01 \text{ mm/s}$  で掃引させた。Z 軸ステージを用いた掃引照射概略図を図 3 に示す。この時のスポット径を  $1 \mu\text{m}$  とした場合、レーザー強度は  $1.4 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ 、 $2.8 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$  であった。次に表面と裏面のレーザー照射部に金スパッタを行い、二端子法を用い電気抵抗値を測定した。二端子法を用いた電気抵抗値測定概略図を図 4 に示す。

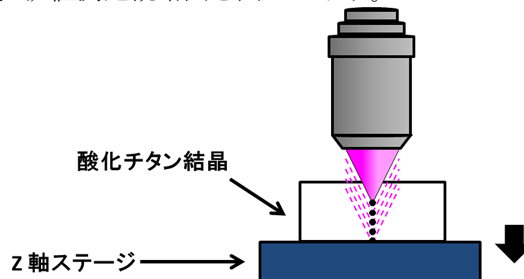


図 3 Z 軸ステージを用いたレーザー掃引照射概略図

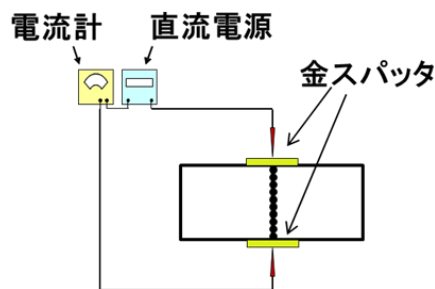


図 4 二端子法を用いた電気抵抗測定概略図

### 4. 研究成果

#### (1) レイリー長が長い光学系を用いた酸化チタン結晶へのフェムト秒レーザー照射

レーザー強度を  $2.7 \text{ TW/cm}^2$ 、 $4.0 \text{ TW/cm}^2$ 、 $5.3 \text{ TW/cm}^2$ 、 $6.7 \text{ TW/cm}^2$  としてレーザー照射を行い、照射部の電気抵抗値を二端子法を用いて測定した結果をまとめたものを図 5 に示す。図 5 の横軸はレーザー強度 ( $\text{TW/cm}^2$ )、縦軸は  $\log$  スケールの電気抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{m}$ ) を示している。電気抵抗率は図 5 より電気抵抗率はレーザー強度の増加に伴い減少していることがわかる。

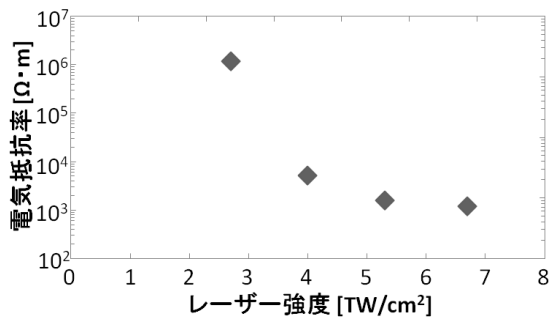


図5 電気抵抗率のレーザー強度依存性

(2) レイリー長が短い光学系を用いた酸化チタン結晶へのフェムト秒レーザー照射

レーザー強度を  $1.4 \times 10^{16}$  W/cm<sup>2</sup>、 $2.8 \times 10^{16}$  W/cm<sup>2</sup> としてレーザー照射を行った。酸化チタン結晶表面の照射部から裏面の照射部までの電気抵抗値を二端子法により測定した結果をグラフにまとめたものを図6に示す。図6の横軸はレーザー強度 ( $\times 10^{16}$  W/cm<sup>2</sup>)、縦軸は log スケールの電気抵抗値 (Ω) を示している。図6よりレーザー強度が高いときレーザー照射部の電気抵抗値が低くなるということがわかった。

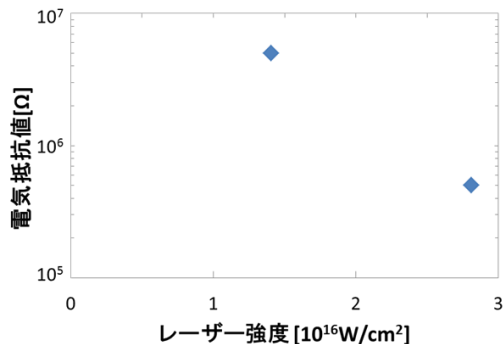


図6 電気抵抗率のレーザー強度依存性

#### 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 4 件)

1. T. Shinonaga, M. Tsukamoto, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, Formation of TiO<sub>2</sub> Film with Lower Electrical Resistance by Aerosol Beam and Fiber Laser Irradiation, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., (2012)、査読有、On Line、10.1007/s00339-012-7182-1
2. M. Tsukamoto, T. Shinonaga, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, Photoconductive Properties of Titanium Dioxide Film Modified by Femtosecond Laser Irradiation, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process., (2012)、査読有、679-682、

10.1007/s00339-012-7185-y

3. 塚本 雅裕、篠永 東吾、堀口 直人、吉田 実、藤田 雅之、阿部 信行、フェムト秒レーザー照射による酸化チタン膜の光触媒機能変化、高温学会誌、(2011)、査読有、Vol.37, No.6、311-315
4. Masahiro Tsukamoto, Togo Shinonaga, Nobuyuki Abe, Masanari Takahashi, Minoru Yoshida, Hitoshi Nakano and Masayuki Fujita, Rewriting Process of Lower Electrical Resistance Lines on TiO<sub>2</sub> Film using Methods of Whitening with Electric Furnace and Darkening with Femtosecond Laser, Journal of Laser Micro/Nanoengi Neering, (2011)、査読有、Vol.6, No.2、p164-p167

[学会発表] (計 24 件)

1. N. Horiguchi, M. Tsukamoto, M. Yoshida, T. Shinonaga, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, Development of Visible-Light Activated Titanium Dioxide Films with Femtosecond Laser, SPIE Photonics West 2013, 2013.2.3, San Francisco, CA, USA
2. 堀口 直人, 塚本 雅裕, 吉田 実, 篠永 東吾, 原 一之, 高橋 雅也, 藤田 雅之, 阿部 信行、ナノ秒レーザー照射による酸化チタン膜の電気抵抗変化、(一社)レーザー学会学術講演会第33回年次大会、2013.1.30、姫路
3. 西井 諒介, 塚本 雅裕, 篠永 東吾, 堀口 直人, 高橋 雅也, 中野 人志, 阿部 信行、フェムト秒レーザーによる酸化チタン結晶の内部加工、(一社)レーザー学会学術講演会第33回年次大会、2013.1.30、姫路
4. N. Horiguchi, M. Tsukamoto, M. Yoshida, T. Shinonaga, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, Variation of Photocatalytic Activity in Titanium Dioxide Film Modified by Femtosecond Laser Irradiation, Proc. 31st Int. Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics (ICALEO)、2012.9.25, Anaheim, CA, USA
5. 堀口 直人, 塚本 雅裕, 吉田 実, 篠永 東吾, 高橋 雅也, 藤田 雅之, 阿部 信行、フェムト秒レーザー照射による酸化チタン膜の光触媒機能変化 -レーザー波長依存性-, 2012年(平成24年)秋季第73回応用物理学関係連合講演会、2012.9.11、愛媛
6. T. Shinonaga, M. Tsukamoto, M. Takahashi, H. Furukawa and N. Abe, Control of Electrical Resistance of TiO<sub>2</sub> Film by Local Heating with CW Fiber Laser, 13th Int. Symp. on Laser Precision Microfabrication (LPM2012)、2012.6.14、Washington DC, USA
7. 篠永 東吾, 塚本 雅裕, 堀口 直人, 高橋 雅也, 古河 裕之, 阿部 信行、CW ファイ

バーレーザを用いた局所加熱による酸化チタン膜の電気抵抗制御、第 73 回応用物理学学会、2012. 3. 16、早稲田大学 (東京)

8. 堀口 直人, 塚本 雅裕, 吉田 実, 篠永 東吾, 高橋 雅也, 藤田 雅之, 阿部 信行、フェムト秒レーザー照射による酸化チタン光触媒の作用波長変化、第 73 回応用物理学学会、2012. 3. 16、早稲田大学 (東京)

9. 堀口 直人, 塚本 雅裕, 吉田 実, 篠永 東吾, 高橋 雅也, 藤田 雅之, 阿部 信行、フェムト秒レーザー照射による可視光応答型光触媒の開発、第 73 回応用物理学学会、2012. 3. 15、早稲田大学 (東京)

10. 篠永 東吾, 堀口 直人, 塚本 雅裕, 阿部 信行, 高橋 雅也, 藤田 雅之、CW ファイバーレーザー照射による酸化チタン膜の電気抵抗制御、レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会、2012. 2. 1、TKP 仙台カンファレンスセンター (仙台)

11. 堀口 直人, 篠永 東吾, 塚本 雅裕, 阿部 信行, 高橋 雅也, 藤田 雅之、フェムト秒レーザーを用いた酸化チタン膜の光触媒機能変化、レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会、2012. 1. 31、TKP 仙台カンファレンスセンター (仙台)

12. 山下 智史, 谷川 大地, 塚本 雅裕, 阿部 信行, 高橋 雅也, 藤田 雅之、短パルスレーザー照射による酸化亜鉛の材料特性変化 I - 電気抵抗のフェムト秒レーザー波長依存性 -, レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会、2012. 1. 31、TKP 仙台カンファレンスセンター (仙台)

13. 谷川 大地, 篠永 東吾, 山下 智史, 堀口 直人, 塚本 雅裕, 阿部 信行, 高橋 雅也、短パルスレーザー照射による酸化亜鉛の材料特性変化 II - 透明導電膜へのフェムト秒レーザー照射 -, レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会、2012. 1. 31、TKP 仙台カンファレンスセンター (仙台)

14. 村木 祐, 吉田 実, 塚本 雅裕, 阿部 信行, 篠永 東吾, 高橋 雅也, 藤田 雅之、フェムト秒レーザー及び CW ファイバーレーザー照射による酸化チタン膜の電気抵抗制御 -, レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会、2012. 2. 1、TKP 仙台カンファレンスセンター (仙台)

15. 村木 祐, 吉田 実, 塚本 雅裕, 阿部 信行, 篠永 東吾, 高橋 雅也, 藤田 雅之、フェムト秒レーザー及び CW ファイバーレーザー照射による酸化チタン膜の電気抵抗制御、第 76 回レーザー加工学会講演会、2011. 12. 5、東京大学 (東京)

16. T. Shinonaga, N. Horiguchi, M. Tsukamoto, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, Formation of Tio<sub>2</sub> Film with Lower Electric Resistance by Aerosol Beam and Fiber Laser Irradiation, The 11th Int. Conf.

on Laser Ablation (COLA2011)、2011. 11. 17、カンクン (メキシコ)

17. M. Tsukamoto, T. Shinonaga, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, Photoconductive Properties of Titanium Dioxide Film Modified by Femtosecond Laser Irradiation, The 11th Int. Conf. on Laser Ablation (COLA2011)、2011. 11. 17、カンクン (メキシコ)

18. T. Shinonaga, M. Tsukamoto, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, Titanium Dioxide Film with Lower Electric Resistance Formed by CW Fiber Laser Irradiation, The 15th Int. Conf. on Thin Films (ICTF-15)、2011. 11. 11、京都テルサ (京都)

19. 篠永 東吾, 堀口 直人, 塚本 雅裕, 阿部 信行, 高橋 雅也, 藤田 雅之、CW ファイバーレーザーを用いた酸化チタン膜の電気抵抗変化、2011 年 (平成 23 年) 秋季 第 72 回応用物理学学会学術講演会、2011. 8. 31、山形大学 (山形)

20. 堀口 直人, 篠永 東吾, 塚本 雅裕, 阿部 信行, 高橋 雅也, 藤田 雅之、フェムト秒レーザー照射による酸化チタン膜の透過スペクトル変化、2011 年 (平成 23 年) 秋季 第 72 回応用物理学学会学術講演会、2011. 8. 31、山形大学 (山形)

21. T. Shinonaga, M. Tsukamoto, M. Takahashi, M. Fujita and N. Abe, Variation of Electric Resistance of Functional Ceramics by Short Pulse and CW Laser Irradiation, 12th Int. Symp. on the Laser Precision Microfabrication (LPM2011)、2011. 6. 10、香川国際会議場 (香川)

22. 堀口 直人, 篠永 東吾, 塚本 雅裕, 阿部 信行, 高橋 雅也, 藤田 雅之、フェムト秒レーザー照射及び電気炉加熱による酸化チタン皮膜の電気抵抗制御、第 75 回レーザー加工学会講演会、2011. 5. 11、関西大学 (大阪)

23. 篠永 東吾, 堀口 直人, 塚本 雅裕, 阿部 信行, 高橋 雅也, 藤田 雅之、酸化チタン膜の電気抵抗制御のための短パルス及び CW ファイバーレーザー照射、第 75 回レーザー加工学会講演会、2011. 5. 11、関西大学 (大阪)

24. 堀口 直人, 塚本 雅裕, 篠永 東吾, 吉田 実, 高橋 雅也, 藤田 雅之, 阿部 信行、酸化チタン膜裏面へのフェムト秒レーザー照射 - 黒色化領域の形成・特性評価 -, (社)レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会、2011. 1. 9、電気通信大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

塚本 雅裕 (TSUKAMOTO MASAHIRO)

大阪大学接合科学研究所・スマートビーム  
プロセス学分野・准教授  
研究者番号：9 0 2 7 3 7 1 3