

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360034

研究課題名(和文)超短パルスレーザー励起ナノ構造生成のアト秒ダイナミクスとその応用

研究課題名(英文)Dynamic process of ultrashort-pulse laser pumped nanostructure formation in attosecond time scale and its application

研究代表者

宮崎 健創 (MIYAZAKI, KENZO)

京都大学・エネルギー理工学研究所・研究員

研究者番号：50293957

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,000,000円、(間接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒レーザーパルス照射によって誘電体、半導体、金属の表面に形成されるナノ周期構造の成長過程を超高時間分解追跡し、周期構造が表面プラズモン・ポラリトン(SPP)の励起で形成されることを実証した。構造形成の物理モデルを構築し、SPP励起過程を制御して大気中でナノ格子を能動的に創製できる新規のアブレーション手法の開発に成功した。また、同手法を基に短波長のレーザーを用いてナノ周期構造が微細化できることを検証した。以上により、レーザーを用いて、回折限界を超えるサイズのナノ格子を製作できる新規ナノプロセッシングの基礎を確立した。

研究成果の概要(英文)： We have demonstrated that periodic nanostructure formation on dielectric, semiconductor, and metal surfaces irradiated with femtosecond laser pulses is dominated by the excitation of surface plasmon polaritons (SPPs), through the time-resolved measurements. Modeling the physical process of nanostructuring, we have developed a new ablation technique to control the excitation of spatial SPP wave modes and directly imprint a homogeneous nanograting on solid surfaces in air. It is also shown, based on the mechanism, that the nanograting period can be reduced by making use of shorter-wavelength lasers. Thus this project has successfully developed the fundamental principle and technique of a new nanoprocessing that can fabricate nanogratings with lasers beyond the diffraction limit.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：フェムト秒レーザー アブレーション ナノ周期構造 表面プラズモン・ポラリトン 近接場 ナノ格子 アト秒 レーザープロセッシング

## 1. 研究開始当初の背景

光を用いて回折限界以下での微細加工はできない。しかし、代表者らを初め多くの研究者が、高出力フェムト秒(fs)レーザーを照射すると、固体表面にレーザー波長 $\lambda$ の1/10~1/5のナノ周期構造を生成できることを観測してきた。このレーザーによる微細な周期構造形成の発見は、伝搬光による初めてのナノプロセッシングの可能性を示唆していたため、多くのグループによって現象の解明が進められてきた。しかし、ナノ領域での超高速相転移現象であること、報告データが実験によって著しく発散していること等のため、物理過程は未解明のままであった。

代表者らは実験結果を基に、fsレーザー照射によって表面に発生する高強度な近接場がナノサイズのアブレーションを誘起すること、及び周期構造の形成が表面での過渡的な表面プラズモン・ポラリトン(SPP)励起によることを解明し、モデル構築を進めてきた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、fsレーザー照射による固体表面でのナノ周期構造形成について、世界に先駆けて構築してきた独自モデルを実験的に検証することにより、回折限界に制約されないレーザーナノプロセッシングの基礎を開拓することである。そのため、fsレーザーと表面との超高速相互作用をフェムト秒からアト秒域の超高時間分解能で追跡できるポンプ・プローブ計測法を開発し、表面プラズモン・ポラリトン励起による過渡的な周期近接場の発生がナノ周期構造形成の主要な物理過程であることを検証すると共に、物理モデルを構築する。結果を応用し、物性の異なる誘電体、半導体、及び金属の表面にfsレーザーを照射して、周期サイズ50~200 nmのナノ格子を設計・製作できるナノプロセッシングの基礎学理を構築する。

## 3. 研究の方法

(1) 励起用レーザーとしてパルス幅100 fs (10 Hz)及び5 fs (1 kHz)の高出力超短パルスを出力するTi:sapphireレーザー増幅システムを用いた。後者は搬送波包絡線位相(CEP)を安定化できる。ナノ周期構造は、(単一ショットでのアブレーションしきい値 $F_1$ 以下の)低いフルエンス $F$ で、 $N$ ショットの複数パルスを重畳照射することによって形成できる。そのため、波長板と偏光子を用いて標的面上の $F$ を精密に制御した。表面の形態変化は、走査型電子顕微鏡(SEM)、走査型プローブ顕微鏡(SPM)、走査型透過電子顕微

鏡(STEM)で観測した。

標的として、物性の異なる誘電体(DLC, GaN等)、半導体(Si, GaAs等)、及び金属(SUS, Ti等)を用い、主に大気中で照射実験を行ったが、照射環境による構造形成特性を調べるため、溶液中や真空中での実験も実施した。

(2) fsレーザーを用いたポンプ・プローブ計測装置を開発し、半導体を主な標的として、ポンプパルス照射に伴う表面の反射率変化を時間分解測定することにより、ナノ周期構造の成長過程と注入エネルギーの緩和過程を追跡した。

(3) 解明した構造生成過程を基に物理モデルを構築し、超高速相互作用を制御して空間的に一様なナノ格子を創製するための手法を検討した。SPPの空間モードの成長過程を制御する方法として、2ステップアブレーション、及び干渉ビームアブレーションによる手法の開発を進めた。

(4) 開発手法を用いて、誘電体や半導体とは物性が大きく異なる金属表面でのナノ周期構造生成過程の解明と制御の研究を行った。

(5) CEP安定化レーザーパルスをポンプパルス、高次高調波をプローブパルスとするポンプ・プローブ計測装置の開発を行い、高次高調波スペクトルを高時間分解観測できる装置を完成した。

## 4. 研究成果

(1) 半導体表面での周期構造形成過程の解明

誘電体での実験結果を基に、 $F < F_1$ における多重 $N$ パルス照射により、半導体(Si, GaAs, InP, InAs)を標的として照射実験を行い、ナノ周期構造形成の主要な機構を突き止めた。特に結晶Si(c-Si)について詳細な実験を行い、以下を解明した。c-Si表面に低い $F$ で $N$ ショットを照射すると、c-SiからアモルファスSi(a-Si)への構造転移が誘起されてa-Si層が形成される。a-Si層の大きな光吸収のため、多重パルス照射でアブレーションが始まり、ランダムな凹凸が表面に生じる。その結果、表面での散乱光と入射光の干渉等により、比較的大きな周期( $d \sim 400$  nm)でアブレーション痕が形成される。a-Si密度が大きくなるとa-Si層とc-Siとの界面でSPPが励起され、微細なナノ周期構造( $d \sim 150$  nm)が形成されるようになる。

モデルによってSiでの構造周期 $D$ を計算すると $D = 100 \sim 200$  nmが得られ、実験値とよく一致した。また、他の半導体についても実験結果とモデル計算は良い一致を示した。

(2) 非熱的過程の検証

fsレーザーパルスの照射からアブレーション開始までに $\Delta t = 10 \sim 100$  psの時間遅延がある。

ナノ周期構造形成におけるこの間の現象は全く未解明であった。そこで、水中の c-Si についてポンプ・プローブ法による反射率の測定によって構造形成のダイナミクスを追跡し、以下を説明した。

励起パルスが表面に照射されると、表面の電子密度  $N_e$  が増大して反射率  $\eta$  が急速に低下し、極小値  $\eta_m$  を示す。相互作用の後、 $N_e$  が緩和して格子温度の上昇や表面の相転移が生じる。 $F$  が小さいと一定のパルス数  $N$  まで  $\eta_m$  はほとんど変化しないが、 $N$  がさらに大きくなると、 $\eta$  は急速に上昇して最大値  $\eta_{max}$  に達する。この時、表面でアブレーションが始まる。この現象は、 $F < F_1$  であっても  $N$  と共に a-Si 密度が増加して実効的なアブレーションしきい値が低下したことを示している。

$F$  を変えて  $\eta_{max}$  を遅延時間  $\Delta t$  の関数として測定すると、微細なナノ周期構造が形成される低い  $F$  では、表面温度は a-Si の融点  $T_m \sim 1420$  K 以下に維持されていた。一方、ナノ構造が形成されない大きい  $F$  では、表面温度は  $T_m$  以上になる。大気中でも同様であった。水中では大きな熱伝導率によって  $T_s < T_m$  が維持されている。

結果から、ナノ周期構造形成にとって非熱的な相互作用が必須であることが解った。

### (3) 物理過程の制御によるナノ格子創製

明らかにしたナノ周期構造形成過程とそのモデルを基に、相互作用を制御して一様な周期間隔を持つナノ格子を創製するための2ステップアブレーション法を開発した。標的として GaN 結晶を使用した。

第一ステップではレーザービームを2分割し、再び標的面で一致させ、単一ショットのアブレ

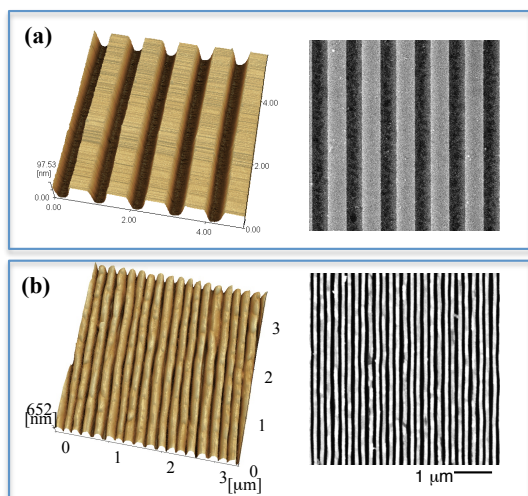


Fig. 1. (a)第一ステップで形成した干渉パターンのSPM像(左)とSEM像(右)で溝間隔 $\Lambda \sim 947$  nm, (b)第二ステップで作製されたナノ格子のSPM像(左)とSEM像(右)で格子間隔は $d \sim 187$  nm.

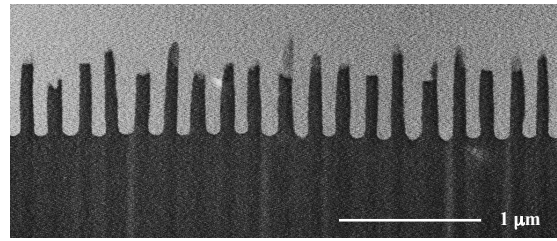


Fig. 2. ナノ格子のSTEM像.

ーションで干渉縞パターン[Fig. 1(a)]を作製する。第二ステップでは、単一のビームだけを用いて、この干渉パターンに低い  $F$  で  $N$  ショットを照射する。入射パルスは表面とコヒーレントに結合して SPP が励起されるが、干渉パターンによって空間モードが制限される。その結果、単一の SPP 定在波モードを励起でき、一様な間隔  $d$  を持つナノ格子を形成できる[Fig. 1(b)]。

Fig. 1 において、(a)の干渉縞の溝間隔は $\Lambda = 937$  nm で、(b)のナノ格子間隔は正確に  $d \sim \Lambda/5$  になっている。少し大きい  $F$  では  $d \sim 234$  nm  $\sim \Lambda/4$  になった。この  $d \sim \Lambda/q$  ( $q$  は整数)の格子形成は、初期の干渉縞で SPP の空間定在波モードが制限されること、及び  $F$  に依存して異なる SPP モードが励起されたことを示している。

Fig. 2 は、Fig. 1(b)のナノ格子のSTEM像である。周期構造中の突起の高さ  $h = 530 \sim 730$  nm は均一ではないが、突起の底部は横一直線上で等間隔にアブレーションされている。すなわち、大きなピーク強度を持つ単一モードの SPP 定在波が励起され、底部だけを選択的かつ一様にアブレーションしたことを示している。

モデルを作成して SPP 波長を計算した。励起表面層と結晶との界面での SPP を想定すると、構造周期  $D = 150 - 320$  nm となって実験結果と良く一致する。また、この値は、SPP による構造周期  $d \sim \Lambda/q$  が  $150 \text{ nm} < \Lambda/q < 320 \text{ nm}$  に制限されることを示している。すなわち、 $\Lambda = 947$  nm の初期構造に対しては  $q = 3, 4, 5$  でなければならないことを意味している。

SPP 波長はレーザー波長に依存するため、短波長の fs レーザーを用いることによって格子間隔を微細化できるはずである。

Ti:sapphire レーザーの第3高調波( $\lambda \sim 267$  nm, 300 fs)を光源とし、同じ方法でナノ格子を生成したところ、GaN 表面の格子間隔は  $d = 50 - 60$  nm になった。この結果はモデル計算と良く一致した。

以上の結果から、SPP の空間定在波の励起がナノ格子形成の主要な過程であると結論できる。

### (4) 金属表面でのナノ構造形成とその制御

金属表面においてもナノ周期構造を形成でき

るが物理過程は全く理解されていなかった。そこで、SUS と Ti について構造生成機構の解明とナノ格子形成法の開発を行った。

まず、2 ステップアブレーション法を用いてナノ格子形成を行ったところ、SUS では  $d = 223 - 350 \text{ nm}$  ( $= \lambda/4$ )の格子が形成できたが、Ti については作製不可能であった。原因は Ti に特有な現象で、微細な凹凸による近接場アブレーションが優先的に生じるためであった。

そこで新たに、 $F < F_1$ の干渉ビームパルスで  $N$  ショット重畳照射してナノ格子を形成する方法を開発した。周期的な強度分布を持つ干渉ビーム ( $F < F_1$ ) が多重照射されると、まず干渉縞の形状でアブレーションが起こり始める。その初期のアブレーション痕によって SPP の空間モードが制限されると共に、照射されていない干渉縞暗部でも SPP の周期近接場でアブレーションが誘起されてナノ周期構造が形成される。この方法は SUS についても有効であった。

いずれの方法においても、ナノ周期構造を形成するのは SPP の周期近接場である。モデル計算を行った結果、ナノ周期サイズは、SUS 及び Ti での実験結果とよく一致した。金属についても、SPP 励起がナノ周期構造の主要な物理過程であると結論できる。

#### (5) 結論

ナノ周期構造形成過程の解明とそのモデル構築により、相互作用過程を制御するための手法を開発し、レーザーによる初めてのナノプロセッシング手法の基礎を確立した。

### 5. 主な発表論文等

#### ①雑誌論文 (計 17 件)

1. K. Miyazaki and G. Miyaji, “Mechanism and control of periodic surface nanostructure formation with femtosecond laser pulses”, *Appl. Phys. A*, Vol. **114**, No.1, 177–185 (2014). 査読有, [DOI: 10.1007/s00339-013-8130-4].
2. K. Miyazaki and G. Miyaji, “Nanograting formation through surface plasmon fields induced by femtosecond laser pulses”, *J. Appl. Phys.*, Vol. **114**, No.15, 153108/1–6 (2013). 査読有, [DOI: 10.1063/1.4826078].
3. G. Miyaji and K. Miyazaki, “Role of multiple shots of femtosecond laser pulses in periodic surface nanoablation”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. **103**, No.7, 071910/1–4 (2013). 査読有, [DOI: 10.1063/1.4818818].
4. N. Yasumaru, E. Sentoku, K. Miyazaki, and J. Kiuchi, “Femtosecond-laser-induced nano-

structure formed on nitrided stainless steel”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. **264**, 611–615 (2013). 査読有, [DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.10.076].

5. K. Miyazaki and G. Miyaji, “Periodic nanostructure formation on silicon irradiated with multiple low-fluence femtosecond laser pulses in water”, *Phys. Proc.*, Vol. **39**, 674–682 (2012). 査読有, [DOI: 10.1016/j.phpro.2012.10.088].
  6. 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*, Vol. **20**, No.14, 14848–14856 (2012). 査読有, [DOI: 10.1364/OE.20.014848.]
  7. G. Miyaji, K. Zhang, J. Fujita, and K. Miyazaki, “Nanostructuring of Silicon surface with femtosecond-laser-induced near-field”, *J. Laser Micro/Nanoengineering*, Vol. **7**, 198–201 (2012). 査読有, [DOI: 10.2961/jlmm/2012.02.0012].
  8. N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi, and E. Sentoku, “Frictional properties of diamond-like carbon, glassy carbon and nitrides with femtosecond-laser-induced nanostructure”, *Diamond & Related Materials*, Vol. **20**, No.4, 542–545 (2011). 査読有, [DOI: 10.1016/j.diamond.2011.02.010].
  9. K. Miyazaki, G. Miyaji and K. Yoshii, “Ultrafast dynamics in strong-field interactions with molecules and solid surfaces - High-harmonic generation and nanostructuring -”, *Proc. SPIE*, Vol. **7747**, 774702/1-12 (2011). 査読有, [DOI: 10.1117/12.881821].
  10. K. Yoshii, G. Miyaji, and K. Miyazaki, “Retrieving Angular Distributions of High-Order Harmonic Generation from a Single Molecule”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **106**, No.1, 013904/1-4 (2011). 査読有, [DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.013904].
- (他7件)

#### ②学会発表 (計 42 件)

1. K. Miyazaki and G. Miyaji, “Direct patterning of a nanograting with femtosecond laser pulses”, *34th Prog. in Electromagnetics Res. Symp.* (15 Aug. 2013, Stockholm, Sweden).
2. K. Miyazaki and G. Miyaji, “Imprinting of Nanogratings with Femtosecond-Laser-Induced Surface Plasmon Polaritons”, *14th Int. Symp. on*

- Laser Precision Microfabrication 3* (25 July 2013, Niigata).
3. K. Miyazaki and G. Miyaji, “Imprinting of a Homogeneous Nanograting with Femtosecond Laser Ablation”, *10th Conf. on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim* (2 July 2013, Kyoto).
  4. K. Miyazaki and G. Miyaji, “Patterning of a homogeneous periodic nanostructure with femtosecond laser pulses”, *Int. Symp. on Nanoscale Pattern Formation at Surfaces*, (27 May 2013, Copenhagen).
  5. K. Miyazaki and G. Miyaji, “Nanograting Imprinted with Femtosecond-Laser-Induced Plasmonic Near-Field”, *European Conf. on Lasers & Electro-Optics* (15 May, 2013, Munich, Germany).
  6. 宮崎健創, ”極短パルスレーザーによる周期ナノ構造形成のダイナミクスと応用”, 第8回応物学会励起ナノプロセス研究会 (2012年12月18日, 大阪大学).
  7. K. Miyazaki and G. Miyaji, “Periodic nanostructure formation on silicon irradiated with multiple low-fluence femtosecond laser pulses in water”, *7th Int. Conf. on Photonic Tech.* (15 Nov. 2012, Fürth, Germany).
  8. K. Miyazaki and G. Miyaji, “Ultrafast Dynamics of Periodic Nano-pattern Formation with Femtosecond Laser Pulses”, *Int. Conf. on Electronic Mat. 2012* (24 Sep. 2012, Yokohama).

9. K. Miyazaki and G. Miyaji, “Periodic Nano-pattern Formation on Si with Femtosecond-Laser- Induced Surface Plamon Polaritons”, *13th Int. Symp. on Laser Precision Microfabrication* (15 June 2012, Washington DC, USA).
10. K. Miyazaki, “Near-field ablation for periodic nanostructure formation on solid surfaces with femtosecond laser pulses”, *Second France-Japan Workshop on Nanophotonics* (8 Nov. 2011, Toba).

(他 32 件)

③図書 (計 0 件)

④産業財産権

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

⑤その他

なし

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

宮崎 健創 (MIYAZAKI KENZO)

京都大学エネルギー理工学研究所・研究員

研究者番号：50293957

(2)研究分担者

宮地 悟代 (MIYAJI GODAI)

東京農工大学・工学 (系) 研究科 (研究院)・准教授

研究者番号：30378905