

研究種目： 基盤研究 (A)  
 研究期間： 2006～2008  
 課題番号： 18206010  
 研究課題名(和文)： 超短パルスレーザーによる表面ナノ構造生成・制御手法の確立  
 研究課題名(英文)： Development of technology for formation and its control of nanostructures on solid surfaces with ultrashort pulse lasers  
 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・教授  
 研究者番号： 50293957

## 研究成果の概要：

フェムト秒レーザーパルスによるナノ周期構造生成・制御に関する研究を行い、世界に先駆けてその物理過程を解明することに成功した。アブレーションによるナノ周期構造の生成を担っている主要な物理過程が、表面の微小凹凸面での「局所場（近接場）」の発生、及び凹凸面を介して入射光電場と表面を結合する「表面プラズモン・ポラリトン」による周期増強電場の発生であることを突き止めた。この物理モデルは、誘電体、半導体、及び金属に対しても適用できることを確認した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	23,500,000	7,050,000	30,550,000
2007年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	37,700,000	11,310,000	49,010,000

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： 光プロセッシング, フェムト秒レーザー, ナノ周期構造, アブレーション, 近接場, 表面プラズモン・ポラリトン

## 1. 研究開始当初の背景

レーザーのような伝搬光による物質制御プロセスでは、回折限界のために波長サイズを大幅に越えるような微細化は原理的に不可能であることが知られている。しかし、数年前、研究代表者らは、低フルーエンスのフェムト秒(fs)レーザーパルスダイヤモンド状炭素(Diamond-like carbon: DLC)やTiN等のセラミック硬質膜に照射すると、表面のアブレーションによって、レーザー波長の1/5から1/10に達するナノ構造を形成でき、この構造とサイズをレーザーの偏光、波長、及びフルーエンスで制御できることを発

見した。

この現象は伝搬光を用いた初めてのナノ加工技術へ発展する可能性を示唆していたため、「ナノ構造生成過程の解明とモデル構築に関する研究」(H15-17年度科研費基盤研究B)を進め、誘電体表面でのナノ構造形成のための詳細な実験条件とそれに付随する選択的な結合構造転移等の現象を明らかにした。この研究による成果は多くの研究者の関心を集め、種々の固体物質表面について行われたfsレーザーアブレーション実験で類似のナノ構造生

成の観測が数多く報告されるようになった。

しかし、多くの研究にも係らずナノ構造生成の物理過程は全く未解明のままであった。代表者らは、自グループの研究結果を基に、硬質薄膜表面のナノ構造生成が、表面のメゾスコピック域での局所的な電磁相互作用に起因していることに気づき、従来のレーザーアブレーション理論では全く考慮されていない励起過程に着目した研究を開始していた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、低フルーエンスでの超短パルスレーザーアブレーションによって物質表面に形成できるナノ周期構造が、局所的な電磁相互作用、すなわち、極限時間域でのコヒーレントな表面電子励起とそれに付随する局所場の発生・増強等に起因することを実験的・理論的に検証すると共に、物理過程に関するモデルを構築すること、及び誘電体だけでなく半導体や金属にも適用できるようにナノ構造生成手法を高度化することによって、伝搬光による初めてのナノプロセッシングの基盤を確立することである。

## 3. 研究の方法

上記目的のため以下の方法で研究を進めた。

- (1) ナノ構造の生成は、低フルーエンスの fs レーザーパルスの多重照射でのみ誘起される。したがって、物理過程の研究には、レーザーのパルス出力と時間波形を安定化することが必須であり、レーザーシステムの高性能化を行った。
- (2) アブレーションしきい値近傍でナノ構造生成に最も寄与している主要な励起素過程を特定することを目的として、アブレーションを誘起するポンパルスと相互作用を検出するためのプローブパルスからなるポンプ・プローブ法を用いて、ナノ領域の物質系に特徴的な光学応答を超高時間分解計測できる手法を開発した。同手法を用いてナノ構造生成の超高速ダイナミクスの観測を行った。
- (3) 標的表面の微細な凹凸構造によって発生が期待できる局所的な電磁相互作用を特定し、ナノ周期構造生成への寄与を調べるため、表面に nm レベルのパターンを持つ Si 基板を製作した。基板上に成長させた DLC 薄膜、TiN 薄膜、金属薄膜について、低フルーエンスでの fs レーザーパルス照射実験を行った。
- (4) アブレーション過程でナノ構造の周期性が発現する物理過程を特定するため、表面の凹凸が著しく小さい (< ~ 1 nm) 硬質薄膜を直線偏光と円偏光の fs レーザーパルスで照射し、ナノ構造の初期成長過程を調べた。また、照射レーザーパルスの標的への入射角度を変化させることによって、ナ

ノ構造の表面形状の変化を観測することによって構築モデルの検証を試みた。

- (5) DLC 以外の TiN 等の誘電体、Si 等の半導体、Pt 等の金属膜について、同方法を用いてナノ構造生成過程を実験的に調べ、提案モデルの有効性を検証した。
- (6) 励起波長の 1/5 ~ 1/10 に達するナノ構造生成過程を時間分解測定するため、励起用 fs レーザーパルスの高次高調波発生を利用したコヒーレント軟 X 線パルス光源の研究を行った。特に、fs レーザーパルスで生成できる配向分子に着目し、コヒーレント軟 X 線の強度変調、周波数特性、偏光・パルス制御等の研究を行った。

## 4. 研究成果

- (1) 薄膜表面上での相互作用ダイナミクスの詳細を解明するため、励起用フェムト秒レーザーの高機能化を行い、パルス出力と波形の変動を数%以下に安定化すると共に、スペクトル特性を精密に制御できるようにした。その結果、ナノ構造生成の再現性を著しく改善することができ、パルス数やフルーエンスに依存する構造成長を高精度で測定できるようにした。
- (2) 同レーザーパルス出力を用いて、Si 基板上の DLC 薄膜についてポンプ・プローブ法を用いた反射率測定実験を行い、DLC からガラス状炭素(glassy carbon: GC)への選択的結合転移( $sp^3 \rightarrow sp^2$ )に続いてナノ構造生成が逐次的に誘起されることを突き止めた。その結果、nm 域での局所場(近接場)の発生を基礎にした具体的物理モデルの構想を得た。
- (3) 局所場の発生に伴ってナノサイズのアブレ

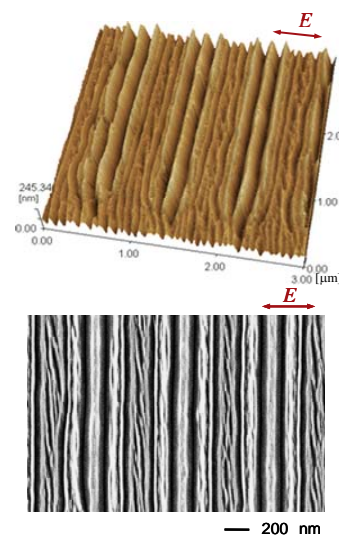


図1. fs レーザーパルスによって DLC のパターン上で形成された直線ナノ構造。フルーエンス、70 mJ/cm<sup>2</sup> ; パルス数、1000。

ーションが優先的に誘起されることを検証するため、Si 基板に電子ビーム露光とリフトオフ・プロセスによって製作された微細な線状凹凸パターンを持つ標的を開発した。この標的を用いて低フルーエンスでのアブレーション実験を行った。その結果、曲率が大きいパターン表面で微細なアブレーションが始まること、レーザーの偏光方向と素直方向にこのアブレーション痕が成長すること、表面パターンの突起部では平坦部に比べて実効的な電場が大きくなっていること、等を観測した。図 1 は、走査型プローブ顕微鏡と電子顕微鏡で観測したナノ構造の例である。パターン上では、直線間隔~180 nm、深さ~150 nm の直線構造が生成されている。実験結果から、表面での局所場の発生がナノ構造生成の初期過程を担っていることを実証した。

- (4) ナノ構造の周期性を支配している物理過程を解明するため、直線偏光及び円偏光の fs パルスを用いて、表面の凹凸が 1 nm 以下の平滑 DLC 薄膜についてナノ構造の初期成長過程を実験的に調べた。その結果、ナノ構造が成長する前に、DLC から GC への結合構造転位( $sp^3 \rightarrow sp^2$ )が先行して誘起されること、この結合構造転移は体積膨張を必然的に伴い、表面にナノレベルの凹凸が生じること、その後、偏光に依存する周期的ナノ構造が形成されること等を解明した。実験結果から、この表面の微細な凹凸形状によって、表面プラズモン・ポラリトン(surface plasmon polariton: SPP)励起の条件が過渡的に満たされ、表面と照射レーザーパルスとのコヒーレントな結合が生じて、周期的なナノ構造が生成されることを突き止めた。
- (5) 以上の結果から、次のナノ構造生成モデルを構築することに世界で初めて成功した。DLC 膜では、①結合構造転移により微細な突起が表面に生成し、突起部で局所場(近接場)が発生する。②入射光電場は局所場によって増強され、nm 域でアブレーションが誘起される。③生成した nm レベルの凹凸によって入射パルスと SPP との結合が生じ、周期的な増強電場によるアブレーションで周期構造が形成される。このモデルは、これまで観測・報告してきたナノ構造生成の特性を良く説明すると共に、モデルに基づいて計算したナノ周期サイズも観測結果と良く一致する。図 2 は、大気/GC、及び GC/DLC の界面で発生する SPP の波長 $\lambda_{sp}$ を電子密度の関数として計算した結果である。GC/DLC 境界面で $\lambda_{sp} \sim 150$  nm まで小さくなるのが解る。局所場は $\lambda_{sp}/2$  で周期的に極大を持つため、構造周期の観測結果と良く一致する。
- (6) 同モデルによれば、標的への入射角度の変化によってナノ周期構造の表面形状の変化を予測で

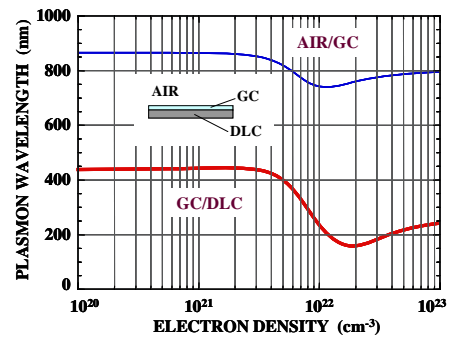


図 2. GC/DLC 及び大気/GC 界面で発生する表面プラズモン・ポラリトンの波長の電子密度依存性。

- きる。DLC について入射角を変化させた実験を行った結果、ナノ構造の表面角度を水平に対して約 60°まで傾斜可能であることを確認した。
- (7) Si の平滑面とナノパターンを有する Si 基板上に成長させた TiN 薄膜について、アブレーション実験を行った。導電性を有する TiN 膜では、DLC 膜とは若干異なるナノ構造成長過程を示すが、基本的には、局所場と SPP によるモデルで理解できることを明らかにした。
- (8) 金属(Pt)膜については、一般的には SPP 励起の条件が満たされないため、DLC と同じ物理過程でナノ周期構造を生成することは困難であることを確認した。
- (9) ナノ構造生成モデルを半導体に適用するため Si 基板について実験を行った。その結果、ナノ構造成長過程において融解などの競合過程が加わるため、ナノ構造生成の条件が著しく制約されることを明らかにした。しかし、ナノ構造生成を担う主要な物理過程は同じであり、SPP によって形成されるナノ周期構造の周期が、レーザーパルス数やフルーエンスに大きくは依存しないことを観測し、構築モデルで説明できることを示した。
- (10) 研究成果を基に、半導体や金属のような自由電子密度の大きな物質についてもナノ構造生成・制御の手法を開発するためには、表面励起のための相互作用時間を可能な限り短縮することが必須である。そのため、ナノ構造生成の超高速ダイナミクスを光サイクルレベルで解明すると共に、物性の異なる各種物質についてもナノ構造生成・制御の手法を開発するため、パルス幅 8 fs の発振器をベースにしたチャープパルス増幅装置を開発した。
- (11) fs レーザーによる超高速ナノ構造生成過程を、ポンプ・ローブ法を用いて実時間で光学的に観測するため、直線偏光や円偏光パルスを発生できる極短波長光源として、配向分子からの高次高調波発生を利用したコヒーレント軟 X 線

光源を開発した。高次高調波特性の詳細を理論的・実験的に解明すると共に、偏光制御のための指針を得た。同光源をナノ構造生成過程の実験研究に応用するための準備を進めた。

以上により、fs レーザーによるナノ構造生成過程のほぼ全容を解明し、世界に先駆けて物理モデルを構築した。この成果によりほぼ所期の研究目的を達成できた。今後、任意の物質・材料についてナノ構造生成・制御のための条件と物理過程を明確にすると共に、ナノプロセッシング技術として具体的な素子開発等に応用するための研究開発を行う。

## 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 20 件)

- ① K.Yoshii, G.Miyaji and K.Miyazaki, "Measurement of molecular rotational temperature in a supersonic gas jet with high-order harmonic generation", *Opt. Lett.*, Vol.**34**, No.11, 1651-1653 (2009). 査読有.
- ② G.Miyaji and K.Miyazaki, "Nanostructure formation processes in femtosecond laser ablation of thin film surfaces", *Proc. of SPIE*, Vol.**7201**, pp. 720102/1-11 (2009). 査読有.
- ③ S.N.Volkov, A.E.Kaplan, and K.Miyazaki, "Evanescent field at nanocorrugated dielectric surface", *Appl. Phys. Lett.* Vol.**94**, 041104/1-3 (2009). 査読有.
- ④ G.Miyaji and K.Miyazaki, "Nanostructuring Process in Femtosecond Laser Ablation of Patterned Thin Film Surfaces", *Rev. Laser Engineering, Suppl. Volume*, 1210-1213 (2008). 査読有.
- ⑤ K.Yoshii, G.Miyaji, and K.Miyazaki, "Angular Dependence of High-order Harmonic Generation from Nonadiabatically Aligned Molecules", *Rev. Laser Engineering, Suppl. Volume* 1012-1015 (2008). 査読有.
- ⑥ K.Yoshii, G.Miyaji, and K.Miyazaki, "Dynamic Properties of Angle-Dependent High-Order Harmonic Generation from Coherently Rotating Molecules", *Phys. Rev. Lett.* Vol.**101**, No.18, 183902/1-4 (2008). 査読有.
- ⑦ G.Miyaji and K.Miyazaki, "Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses", *Optics Express* Vol.**16**, No.20, 16265 - 16271 (2008). 査読有.
- ⑧ 吉井一倫, 宮地悟代, 宮崎健創, "配向 N<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub> 分子からの高次高調波発生の角度依存性", *レーザー研究*, Vol.**36**, No.5, 294 - 298 (2008). 査読有.
- ⑨ G.Miyaji and K.Miyazaki, "Nanostructuring with Femtosecond Laser Pulses on Patterned DLC Surface", *J. Laser Micro/Nanoengineering* Vol.**3**, No.2, 84 - 87 (2008). 査読有.
- ⑩ N.Yasumaru, K.Miyazaki, and J.Kiuchi, "Control of tribological properties of diamond-like carbon films with femtosecond-laser-induced nanostructuring", *Appl. Surf. Sci.* Vol.**254**, No.8, 2364-2368 (2008). 査読有.
- ⑪ G.Miyaji and K.Miyazaki, "Nanoscale ablation on patterned diamond-like carbon film with femtosecond laser pulses", *Appl. Phys. Lett.* Vol.**91**, No.12, 123102/1-3 (2007). 査読有.
- ⑫ G.Miyaji, W. Kobayashi, and K.Miyazaki, "Femtosecond-laser-induced nanostructure formation and surface modification on diamond-like carbon film", *Electrochimica Acta* Vol.**53**, No.1, 167-170 (2007). 査読有.
- ⑬ G.Miyaji and K.Miyazaki, "Nanostructure formation process in low-fluence femtosecond-laser ablation of thin film surface", *Ch. Optics Letters*, Vol.**31**, pp.S201-S203 (2007). 査読有.
- ⑭ K.Miyazaki, G.Miyaji, M.Kaku, and K.Yoshii, "Fundamental properties of high-order harmonic generation from field-free-aligned molecules with intense femtosecond laser pulses", *Ch. Optics Letters*, Vol.**31**, pp.S139-S142 (2007). 査読有.
- ⑮ N.Yasumaru, K.Miyazaki, J.Kiuchi, and K.Komai, "Tribological properties of diamond-like carbon films with surface nano-structure formed by femtosecond laser pulses", *J. Laser Micro/Nanoengineering* Vol.**2**, No.2, 162 - 165 (2007). 査読有.
- ⑯ G.Miyaji, W.Kobayashi, and K.Miyazaki, "Reflectivity change in nanoscale modification of DLC film with femtosecond laser pulses", *J. Laser Micro/Nanoengineering* Vol.**2**, No.2, 146 - 151 (2007). 査読有.
- ⑰ F.H.M.Faisal, A.Abdurrouf, K.Miyazaki, and G.Miyaji, "Origin of Anomalous Spectra of Dynamic Alignments Observed in N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>", *Phys. Rev. Lett.* Vol.**98**, No.14, 143001/1-4 (2007). 査読有.
- ⑱ 安丸尚樹, 宮崎健創, 木内淳介, "フェムト秒レーザーによるナノ加工とトライボロジー

特性の制御", 月刊トライボロジー, No.234, 2007年2月号, pp.26-28. 査読有.

- ⑱ A.Mizuno, T.Honda, J.Kikuchi, Y.Iwai, N.Yasumaru, and K.Miyazaki, "Friction Properties of the DLC Film with Periodic Structures in Nano-scale", *Tribology Online*, Vol.1, No.2, 44-48 (2006). 査読有.
- ⑳ G.Miyaji and K.Miyazaki, "Ultrafast dynamics of periodic nanostructure formation on diamond-like carbon films irradiated with femtosecond laser pulses", *Appl. Phys. Lett.* Vol.89, No.19, 191902/1-3 (2006). 査読有.

〔学会発表〕(計20件)

- ① 宮崎健創, (依頼) フェムト秒レーザーによる微細構造の形成と相互作用", 第56回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「ナノフォトニクスにおけるナノ加工の最前線と理論基礎」(筑波大, 2009).
- ② G.Miyaji and K.Miyazaki, (Invited) "Nanostructure formation processes in femtosecond laser ablation of thin film surfaces", *SPIE Photonics West, Laser Applications in Microelectronics and Optoelectronic Manufacturing XIV* (San Jose, 2009).
- ③ 宮地悟代, 宮崎健創, (招待講演) "フェムト秒レーザー誘起ナノ構造生成のメカニズム", レーザー学会学術講演会第29回年次大会(徳島大, 2009).
- ④ K.Miyazaki, (Invited) "Nanostructuring of thin film surfaces on femtosecond laser ablation", *Australia Japan Nanophotonics Workshop* (Canberra, 2008).
- ⑤ 宮地悟代, 張開鋒, 宮崎健創, "フェムト秒レーザーによる硬質薄膜表面の周期ナノ構造形成の入射角依存性", 第69回応用物理学会学術講演会(中部大, 2008).
- ⑥ 宮谷佳孝, 宮地悟代, 宮崎健創, "フェムト秒レーザーによるTiN薄膜表面のナノ構造形成過程", 第55回応用物理学関係連合講演会(日大, 2008).
- ⑦ G.Miyaji, Y.Miyatani, and K.Miyazaki, "Nanostructuring process in femtosecond laser ablation of patterned thin film surfaces", *The 6th Asia Pacific Laser Symp.* (Nagoya, 2008).
- ⑧ K.Yoshii, G.Miyaji, and K.Miyazaki, "Angular dependence of high-order harmonic generation from nonadiabatically aligned molecules", *The 6th Asia Pacific Laser Symp.* (Nagoya, 2008).
- ⑨ 宮崎健創, (依頼) "超短パルスレーザーによる薄膜表面のナノ構造生成と物理過程", 量子理工学研究実験センター第8回公開シンポジウム(京大, 2007).

- ⑩ 宮地悟代, 宮谷佳孝, 宮崎健創, "DLC 薄膜表面におけるフェムト秒レーザー誘起ナノ構造生成の偏光依存性" 第68回応用物理学学術講演会(北海道工業大, 2007).
- ⑪ G.Miyaji and K.Miyazaki, "Femtosecond-laser-induced nanostructures on a patterned diamond-like carbon film", *CLEO/Pacific Rim 2007* (Seoul, 2007).
- ⑫ F.H.M.Faisal, A.Abdurrouf, K.Miyazaki and G.Godai, (Invited) "A theory of molecular high harmonic generation from coherently rotating molecules and interpretation of recent pump-probe experiments", *CLEO/Pacific Rim 2007* (Seoul, 2007).
- ⑬ K.Miyazaki, (Invited, Plenary) "Nanostructuring and modification of thin film surfaces with femtosecond laser pulses", *The 8th Mediterranean Workshop and Topical Meeting on Novel Optical Materials and Applications, NOMA 2007*, (Cetraro, 2007).
- ⑭ A.E.Kaplan and K.Miyazaki, "Laser-induced surface nano-ripples as manifestation of Wigner excitons", *CLEO/QELS 2007* (Baltimore, 2007).
- ⑮ N.Yasumaru, K.Miyazaki, J.Kiuchi and K.Komai, "Tribological Properties of the DLC Film with femtosecond-laser-induced nanostructure", *The 8th Int. Symp. Laser Precision Microfabrication* (Wien, 2007).
- ⑯ 宮崎健創, (依頼) "超短パルスレーザーによる硬質薄膜表面のナノ構造生成・制御", 第5回ナノフォトニクスセミナー(東大, 2007).
- ⑰ 宮地悟代, 宮谷佳孝, 宮崎健創, "パターンを付けたDLC薄膜表面でのフェムト秒誘起ナノ構造生成" 第54回応用物理学関係連合講演会(青山学院大, 2007).
- ⑱ 宮崎健創, 宮地悟代, 加来昌典, (招待講演) "超短パルスレーザー誘起配向分子からの高次高調波発生", レーザー学会第27回年次大会(宮崎市, 2007).
- ⑲ 安丸尚樹, 宮崎健創, 木内淳介, (招待講演) "フェムト秒レーザーによる次世代表面設計技術—薄膜表面のナノ加工と改質—", 第67回レーザー加工学会講演会(東大, 2006).
- ⑳ 宮地悟代, 宮崎健創, "DLC薄膜表面におけるフェムト秒レーザー誘起構造変化と反射率", 第67回応用物理学会学術講演会(立命館大, 2006).

〔図書〕(計1件)

- ① K.Miyazaki, "Nanostructuring of thin film surfaces in femtosecond laser ablation", in

*Nanophotonics and Nanofabrication*, ed. by M.Ohtsu (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2009), Chap.10, ページ数 22 (193-214).

#### [産業財産権]

○出願状況 (出願中, 計 1 件)

① 特願2005-357064

名称: 摺動材及びその製造方法

発明者: 安丸尚樹, 宮崎健創, 木内淳介

出願人: (独)科学技術振興機構, (株)アイテック.

○取得状況 (計 2 件)

① 名称: 超短パルスレーザーを用いた微細加工方法及びその加工物

発明者: 安丸尚樹, 宮崎健創, 木内淳介

権利者: (独)科学技術振興機構, (株)アイテック.

種類: 特許

番号: 第4263865号

取得年月日: 平成21年2月20日

国内外の別: 国内

② 名称: 炭素薄膜の加工方法及び製造方法

発明者: 安丸尚樹, 宮崎健創, 木内淳介

権利者: (独)科学技術振興機構, (株)アイテック.

種類: 特許

番号: 第4284152号

出願年月日: 平成21年3月27日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ:

<http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/ksoshiki/laser.html>

#### 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・教授

研究者番号: 50293957

(2) 研究分担者

安丸 尚樹 (YASUMARU NAOKI)

福井工業高等専門学校機械工学科・教授

研究者番号: 90158006

宮地 悟代 (MIYAJI GODAI)

京都大学エネルギー理工学研究所・助教

研究者番号: 30378905