

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06745

研究課題名（和文）レーザー光電界加工による金属表面機能性付与の安定制御

研究課題名（英文）Stable formation of new functionality on metal induced by laser electric field

研究代表者

橋田 昌樹（Hashida, Masaki）

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：50291034

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、フェムト秒レーザー加工により固体表面に自己形成する微細な構造体の「サイズ」とその「結晶」を同時に制御し、新しい機能性付与金属表面加工の基盤を確立することを目的としている。特に、新しい結晶（非晶質）を付与したナノ構造体を作成し、ナノ構造体のサイズとその結晶の関係を明らかにするとともにナノ構造体形成機構の解明を試み非晶質金属ナノ構造体作成の基盤を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来法において実現できなかった金属ナノ材料に対して新しい構造（非晶質）を付与した点に獨創性を有すると考えられる。さらに非晶質金属は、原子配列の無秩序性を反映して張力などの異方的な外力に対して強い、酸などに侵されにくい、軟磁性特性に優れている、放射性損傷を受けにくい、などの種々の性質を示す。特に非晶質金属は、宇宙探査器機、原子力発電、加速器装置などの放射線環境下における長寿命電気機器の素材を提供できることから環境負荷低減による持続可能な安心社会構築を進めていく上で極めて重要な意義がある。

研究成果の概要（英文）：The purpose of the research is development of a new functionality on metal addressed nanostructures size and its crystallinity produced by femtosecond laser processing. We have investigated that the formation mechanisms of the laser induced nanostructures for metals from the view point of the size and the crystallinity. Additionally we have developed the basis of amorphous metal nanostructures.

研究分野：レーザー加工

キーワード：レーザー光電界加工 微細構造形成 機能性付与加工 金属材料 安定制御

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

申請者らは、固体物質の熱緩和時間 ( $10^{-12}$ 秒以上) よりも短いパルス幅をもつフェムト秒レーザー ( $10^{-13}$ 秒以下) を使い、大気・室温下でレーザー波長の約1/2程度の大きさの「ナノ周期構造体」を固体表面に自己形成することに成功している。一方、結晶性については国内外の他の研究者により調べられ室温下においてフェムト秒レーザー照射された金属の表層部が部分的に「非晶質」になることが報告されている。この非晶質が観測された元素を周期表にまとめてみると、従来法 (スパッタリング法、真空蒸着法、遠心急冷法、ロール急冷法、電気メッキ法、高エネルギー粒子線照射法) では作成されなかった元素について非晶質化ができています。しかし、ナノ周期構造体と非晶質の形成条件は、実験条件 (金属種、材料の厚さ、レーザー照射条件) が異なっていることから上記の研究報告の対比から2つを同時に満足する形成条件を推察することは難しい。このため実用上重要な金属について非晶質ナノ構造体の作成には成功していなかった。非晶質に変化した金属ナノ構造体を表面上に作る事ができれば、材料の「かたち」により決まる電気・熱伝導性、磁性、光物性に加え非晶質金属特有の性質を兼ね備えた新しい機能性金属ナノ材料が形成できると発想した。これらを背景に、機能性金属ナノ材料作成を目指した研究に取組み、申請者は、銅薄膜について「非晶質」と「ナノ周期構造体」の両方を達成することに成功し、形成機構を解釈するモデルを立案した。更に、レーザーの照射条件を最適化することで「ナノ周期構造体」のサイズをレーザー波長の約1/10程度の大きさまでスケールダウンでき、かつ形状は「ナノ粒子状」になるという新しい知見を得た。これらの成果は独立に実施されたもので、うまく組み合わせることができれば、種々の金属に対して非晶質を保ったままナノ構造体のサイズを自由に制御でき新機能創成のための要素技術になると着想した。

### 2. 研究の目的

本研究では、フェムト秒レーザー加工により固体表面に自己形成する微細な構造体の「サイズ」とその「結晶」を同時に制御し、新しい機能性付与金属表面加工の基盤を確立することを目的としている。特に、新しい結晶 (非晶質) を付与したナノ構造体を作成し、いくつかの金属に対して、金属種とレーザー照射条件に関する基礎データからレーザー自己形成ナノ構造体のサイズとその結晶の関係を明らかにするとともにナノ構造体形成機構の解明を試み結晶制御された金属ナノ構造体作成の基盤を築く。

### 3. 研究の方法

本研究では、従来まで実現できなかったフェムト秒の時間領域で金属表面の微粒子を加熱-冷却できる特徴に加えて、高エネルギー粒子線、高強光電場状態の金属表面に新しい結晶構造が作り出されている可能性が高い。この複雑にからんだ状態により作り出される結晶構造を精密に制御・形成するため、下記に示す7つの課題を実施し、ナノ構造体形成とその結晶制御の基盤を構築した。加えて、立案したモデルの妥当性を検証するため、シミュレーション (モンテカルロ法、PIC法) を導入し、ナノ粒子の形成機構解明にも取り組んだ。

- (1) フェムト秒レーザー加工による金属表面のナノ構造体形成
- (2) 金属ナノ構造体の結晶評価
- (3) フェムト秒レーザー加工による金属ナノ構造体の結晶制御
- (4) 非晶質化した金属ナノ構造体の組成分析
- (5) フェムト秒レーザー加工により金属表面から放出する荷電粒子のエネルギー測定
- (6) フェムト秒レーザー加工により金属表面から放出する荷電粒子の空間分布測定
- (7) 非晶質化金属ナノ構造体作成の基盤構築

#### 4. 研究成果

本課題で取り組んだ7つの課題について以下に示す成果を得た。

##### (1) フェムト秒レーザー加工による金属表面のナノ構造体形成

微細ナノ周期構造が形成される閾値フルーエンスをいくつかの金属について精密に測定した。得られた結果とこれまでに報告されてきたアブレーション閾値を編纂することで金属のアブレーション閾値が仕事関数と相関があることが明らかになった。

##### (2) 金属ナノ構造体の結晶評価

1) で作成した金属について、その表面近傍の結晶性 (TEM 観察) を調べナノ構造体と結晶性の関係を整理した。

##### (3) フェムト秒レーザー加工による金属ナノ構造体の結晶制御

結晶制御されたナノ構造体形成モデルを提案し金属に適用し、最適レーザー照射条件を計算した。計算に必要な基礎データ (アブレーション率やナノ構造体のサイズ) は実験により収集し、SRIM2010 (モンテカルロシミュレーション) 及び FISCOF2 (PIC シミュレーション) を用いて最適条件を割り出した。

##### (4) 非晶質化した金属ナノ構造体の組成分析

作成されたナノ構造体について、組成分析 (EDX) を行い結晶性と組成の関係を整理した。特に、結晶構造変化に関する基礎データを収集した。

(5) フェムト秒レーザー加工により金属表面から放出する荷電粒子のエネルギー測定飛行時間質量分析法により、蒸発物の成分やエネルギー分布を測定した。蒸発物のイオンに着目し、レーザー照射条件とエネルギー分布及び放射角度分布の関係からレーザー照射金属表面のイオン温度、イオン密度や仕事関数などの基礎物理定数を評価し、単結晶から非晶質へ変化する機構を提案した。

##### (6) フェムト秒レーザー加工により金属表面から放出する荷電粒子の空間分布測定

放出イオンの指向性を調べるとともに、空間分布を測定するためイオンレンズを導入した空間イメージングを行った。空間イメージングに必要な蛍光板付き MCP を飛行時間質量分析法に組み込んだ。イオン放出空間分布と非晶質ナノ構造体の空間分布との対比から非晶質形成機構を考察した。

##### (7) 非晶質化金属ナノ構造体作成の基盤構築

金属上に人工的に微細な「かたち」を形成し、その「結晶構造」を制御するレーザープロセシングの基盤を構築した。2.5cm × 2.5cm の大面積加工が可能になるよう照射系を構築した。また、2つのアパーチャーを駆使し結晶構造変化に適したトップハット形状のレーザー強度分布へ改善した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

Y. Furukawa, R. Sakata, K. Konishi, K. Ono, S. Matsuoka, K. Watanabe, S. Inoue, M. Hashida, S. Sakabe, Demonstration of periodic nanostructure formation with less ablation by doublepulse laser irradiation on titanium, Applied Physics Letters, 査読有、108巻、2016、264101

doi: 10.1063/1.4955035

K. Mori, M. Hashida, T. Nagashima, D. Li, K. Teramoto, Y. Nakamiya, S. Inoue, S. Sakabe, " Directional linearly polarized terahertz emission from argon clusters irradiated by noncollinear double-pulse beams " Applied Physics Letters, 査読有、111巻、2017、241107

doi:10.1063/1.4991736

Takenaka, Keisuke, Tsukamoto, Masahiro; Hashida, Masaki; Masuno, Shinichiro; Sakagami, Hitoshi; Kusaba, Mitsuhiro; Sakabe, Shuji; Inoue, Shunsuke; Furukawa, Yuki; Asai, Satoru, "Ablation suppression of a titanium surface interacting with a two-color double-pulse femtosecond laser beam", Applied Surface Science, 査読有、478巻、2019, 882-886

Doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.051

Mori, Kazuaki; Hashida, Masaki; Nagashima, Takeshi; Li, Dazhi; Teramoto, Kensuke; Nakamiya, Yoshihide; Inoue, Shunsuke; Sakabe, Shuji, "Increased energy of THz waves from a cluster plasma by optimizing laser pulse duration", AIP ADVANCES, 査読有、9巻、2019, 15134.

Doi: 10.1063/1.5075712

Kusaba, Mitsuhiro; Hashida, Masaki; Sakabe, Shuji, "Extremely Low Ablation Rate of Metals Using XeCl Excimer Laser" Journal of Laser Micro Nanoengineering, 査読有、13巻、2018, 17-20.

Doi: 10.2961/jlmn.2018.01.0004

橋田昌樹, "フェムト秒レーザーによる材料のナノアブレーション", プラズマ・核融合学会誌、査読無、94巻、2018, 244-247.

[学会発表](計32件)

升野振一郎, 橋田昌樹, 古川雄規, 草場光博, 井上峻介, 阪部周二, 塚本雅裕, "フェムト秒レーザーダブルパルス照射による 固体材料のアブレーション抑制", レーザー学会 第499回研究会、2016.12.16、鹿児島大学

古川雄規, 寺本研介, 森一晃, 中宮義英, 井上峻介, 橋田昌樹, 阪部周二, "フェムト秒レーザーダブルパルス照射におけるチタンのナノアブレーション", レーザー学会 中国・四国支部、関西支部連合若手学術交流研究会、2016.12.14、兵庫県

M. Hashida, S. Masuno, T. Nishii, H. Sakagami, M. Shimizu, S. Inoue, S. Sakabe, "Nano structuring of metals self-organized by fs double pulse beam(Invited talk)", Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'16), 2016.9.11, Ireland.

Y. Furukawa, R. Sakata, K. Konishi, K. Ono, S. Matsuoka, K. Watanabe, M. Hashida, S. Inoue, and S. Sakabe, "Reduction of ablation rate by double-pulse laser irradiation with sub-nanosecond interval", Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'16), 2016.9.11, Ireland.

古川雄規, 坂田諒一, 小西一貴, 小野滉貴, 松岡周作, 渡邊浩太, 井上峻介, 橋田昌樹, 阪部周二, "サブナノ秒までのパルス間遅延時間におけるダブルパルスレーザー誘起 Ti 表面ナノ構造のアブレーションの性質", 電気学会研究会, 2016.9.21, 大阪産業大学梅田サテライトキャンパス

古川雄規, 寺本研介, 森一晃, 中宮義英, 井上峻介, 橋田昌樹, 阪部周二, "フェムト秒レーザーダブルパルス照射によるチタンのアブレーション抑制", レーザー学会学術講演会 第37回年次大会"2016.1.8, 徳島大学

橋田昌樹, 宮坂泰弘, 清水雅弘, 坂上仁志, 井上峻介, 阪部周二, "フェムト秒レーザーアブレーションにより固体表面に自己組織的に形成するナノ周期構造(招待講演)", レーザー学会学術講演会 第37回年次大会"2016.1.8, 徳島大学

M. Hashida, S. Masuno, Y. Furukawa, M. Kusaba, H. Sakagami, S. Inoue, S. Sakabe and M. Tsukamoto, "Reduction of ablation rate on silicon surface irradiated by a double-pulse beam", The 18th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2017), 2017, 富山

M. Kusaba, M. Hashida, and S. Sakabe, "Extremely low ablation rate of metals Using XeCl excimer laser", The 18th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2017), 2017, 富山

S. Masuno, M. Hashida, Y. Furukawa, M. Kusaba, H. Sakagami, S. Inoue, S. Sakabe and M. Tsukamoto, "Reduction of ablation rate on silicon surface irradiated by double-pulse beam with two color laser", International Conference on Laser Ablation (COLA2017), 2017, France

- M. Kusaba, M. Hashida, and S. Sakabe, " Nano-structures Formed by Low Fluence Irradiation of XeCl Excimer Laser " , International Conference on Laser Ablation (COLA2017), 2017, France
- 古川雄規, 寺本研介, 森一晃, 中宮義英, 井上峻介, 橋田昌樹, 阪部周二, # チタンのアブレーションのフェムト秒レーザーダブルパルス照射による抑制 ", 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017、大阪大学
- 古川雄規, 寺本研介, 森一晃, 中宮義英, 井上峻介, 橋田昌樹, 阪部周二, " フェムト秒レーザーダブルパルス照射による金属表面ナノ構造の形成 ", 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017, 岩手大学
- 古川 雄規, 小島 完興, 寺本 研介, 森 一晃, 井上 峻介, 橋田 昌樹, 阪部 周二, " フェムト秒レーザーダブルパルス照射による金属アブレーションの抑制 ", レーザー学会学術講演会第 38 回年次大会, 2018.1, 京都
- 西野 将伍, 橋田 昌樹, 古川 雄規, 小島 完興, 井上 峻介, 阪部 周二, " 微細構造形成によるチタンのレーザー着色 ", レーザー学会学術講演会第 38 回年次大会, 2018.1, 京都
- 古川雄規, 小島完興, 寺本研介, 井上峻介, 橋田昌樹, 阪部周二, " フェムト秒レーザーダブルパルス照射によるチタンアブレーションの抑制のレーザーフルーエンス依存性 ", 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018、場所
- 西野将伍, 橋田昌樹, 古川雄規, 小島完興, 井上峻介, 阪部周二, " フェムト秒レーザーによる金属表面への着色機構 ", 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018、場所
- M. Hashida, S. Masuno, Y. Furukawa, M. Kusaba, H. Sakagami, S. Inoue, S. Sakabe and M. Tsukamoto, " Suppression of ablation by double-pulse femtosecond laser irradiation (Invited Talk) ", Photonics West 2018, 2018, USA
- 橋田昌樹, " 高強度レーザーによる THz 発生と加工への応用 (招待講演) ", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年、早稲田大学
- 長島 健, 入澤明典, 橋田昌樹, 東谷篤志, 菅 滋正, 阪部周二, " Si 基板表面のテラヘルツ帯 自由電子レーザー誘起周期構造 ", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年、早稲田大学
- 21 M. Hashida, M. Kusaba, F. Nigo, T. Nagashima, A. Irizaiwa, H. Sakagami, A. Gouda, Y. Furukawa, S. Inoue, S. Sakabe, " Threshold fluence of femtosecond laser ablation for metals ", ICPEPA-2018, 2018, Lithuania
- 22 橋田昌樹, " レーザー誘起ナノ周期構造形成とその応用 (招待講演) ", 2018 年度フォトニクス技術フォーラム 第五回研究会 ", 2019 年、大阪科学技術センター
- 23 橋田昌樹, 草場光博, 児子史崇, 長島健, 入澤明典, 坂上仁志, Amany Gouda, 井上峻介, 古川雄規, 阪部周二, " 短パルスレーザー照射された金属のアブレーション閾値 ", レーザー学会学術講演会 第 39 回年次大会, 2019 年 1 月、東京
- 24 竹中啓輔, 塚本雅裕, 橋田昌樹, 升野振一郎, 阪部周二, 井上峻介, 古川雄規, 浅井知, " フェムト秒レーザーの二ビーム複合照射によるチタン表面の高周期性ナノ構造形成 ", レーザー学会学術講演会 第 39 回年次大会, 2019 年 1 月、東京
- 25 西野将伍, 橋田昌樹, 清水雅弘, 古川雄規, 小島完興, 井上峻介, 阪部周二, 塚本雅裕, 竹中啓輔, " 2 波長フェムト秒ダブルパルスレーザー照射による金属へのドット着色 ", レーザー学会学術講演会 第 39 回年次大会, 2019 年 1 月、東京
- 26 古川雄規, 西野将伍, 小島完興, 井上峻介, 橋田昌樹, 阪部周二, " レーザー照射チタン表面の光学特性のアブレーションによる評価 ", レーザー学会学術講演会 第 39 回年次大会, 2019 年 1 月、東京
- 27 S. Nishino, M. Hashida, H. Sakagami, Y. Furukawa, S. Kojima, S. Inoue, S. Sakabe, " Femtosecond laser coloration with nanoparticles formed on titanium plate ", SLPC2018, 2018、横浜
- 28 Y. Furukawa, S. Kojima, K. Teramoto, S. Inoue, M. Hashida, S. Sakabe, " Laser fluence and time-interval dependency of suppression of ablation for titanium by double-pulse femtosecond laser Irradiation ", SLPC2018, 2018、横浜
- 29 細川誓, 橋田昌樹, 長島健, 井上峻介, 阪部周二, " テラヘルツ波誘起周期表面構造形成の高時間分解計測を目指した高強度テラヘルツ光源の開発 ", 日本物理学会 第 74 回年次大会, 2019, 九州大学
- 30 古川雄規, 西野将伍, 小島完興, 井上峻介, 橋田昌樹, 阪部周二, " アブレーションを生じないフルーエンスでのレーザーパルス照射下のチタン表面状態の時間変化測定 ", 日本物理学会 第 74 回年次大会, 2019, 九州大学
- 31 橋田昌樹, 竹中啓輔, 坂上仁志, 升野振一郎, 古川雄規, 井上峻介, 阪部周二, 塚本雅裕, " 二ビーム複合フェムト秒レーザー照射によるチタン表面の高周期性ナノ構造形成 ", 日本物理学会 第 74 回年次大会, 2019, 九州大学
- 32 古川雄規, 西野将伍, 小島完興, 井上峻介, 橋田昌樹, 阪部周二, " フェムト秒レーザーダブルパルス照射によるチタンのアブレーション ", 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2108、同志社大学

〔図書〕(計0件)

該当なし

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

該当なし

取得状況(計0件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://rdb.kuicr.kyoto-u.ac.jp/researchers/view/hashida+masaki>

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当なし

(2) 連携研究者

研究協力者氏名：阪部周二

ローマ字氏名：サカベ シュウジ

研究協力者氏名：坂上仁志

ローマ字氏名：サカガミ ヒトシ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。