

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21919

研究課題名(和文)光周波数コム・ラマン散乱による超微細パルスレーザー加工現象の選択的実時間解析

研究課題名(英文)Real time and localized analysis of pulse laser fine-machining mechanism based on Raman scattering with optical frequency comb

研究代表者

高谷 裕浩(Takaya, Yasuhiro)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：70243178

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、超短パルスレーザーによる加工現象をその場計測する手法の確立により、インプロセス加工制御への展開を目的とする。そこで、液中および空気中で、フォトリックナノジェットを用いたアブレーション加工のその場計測を行った。液中では、レーザー照射によって発生するキャビテーションバブルが連続したパルス照射を妨げることを実験的に明らかにした。また、レーザー照射によって発生する衝撃波を、マイクロ球プローブの振動により検出する手法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超短パルスレーザーによるサブマイクロメートルオーダーの加工現象は、液中および空気中ともに未解明な部分が多い。したがって、超短パルスレーザーを用いた加工におけるインプロセス加工制御は未開拓な分野である。本研究の成果である加工現象のその場計測技術の確立は、超短パルスレーザー加工のさらなる現象解明に貢献するのみならず、付加価値の高い表面微細構造の作製手法の確立に貢献することができる。

研究成果の概要(英文)：The novel in-situ measurement method of machining phenomena using ultrashort laser pulses is proposed to establish in-process machining control. In this study, in-situ measurements of laser ablation using a photonic nanojet were conducted. In water medium, it was experimentally clarified that cavitation bubbles generated by laser irradiation interfere with continuous pulse irradiation. We also established a method to detect the shock waves generated by laser irradiation by measuring vibrations of a microsphere probe. The in-situ measurement method for machining phenomena will not only contribute to further clarifying the phenomena of ultrashort laser pulse laser machining, but also to establishing a method for making high-quality micro structures.

研究分野：機械工学・生産工学・加工計測

キーワード：液中超短パルスレーザー加工 フォトリック・ナノジェット 電子増強ラマン散乱効果 光周波数コム・ラマン散乱解析 ナノ局所界面計測

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

環境・エネルギー、医療・バイオや情報通信などの分野における、高精度なナノ微細加工への急速な要求にくわえ、それらの高度な機能を実現するため、マルチマテリアル、メタマテリアルなどの複雑な組成や構造の材料を加工する必要性が増えている。一方、光化学的な非熱的過程や多種材料への適用性、高速性を有することから、特に液中における高品位な超短パルスレーザー加工が活発に研究されている。しかし、水中における加工過程の現象は複雑で未解明な部分が多い。そのため、加工表面層から数 nm の空間における局所界面温度と物質構造変化の時間・空間選択的な計測に基づく加工現象の解明がナノ加工精度実現の鍵となっている。

固体(加工材料)は、レーザーアブレーションによってプラズマ化が起こる直前に、初期電子を放出する。由井ら¹⁾により発見された電子増強ラマン散乱効果(以降、EERS: Electron Enhanced Raman Scattering)は、この初期電子を契機として水分子による電子の雪崩現象が起こり、水中に多量の電子が発生したときに、誘起される。従って、提案する計測原理は、アブレーション直前の数 ps から数百 ps (精確な時間選択性)の時間に、プラズマ化が起こるナノ局所界面(精確な空間選択性)での現象を選択的に捉えることが可能であると考えた。また、光コム(波長間隔)に対応した波長吸収率を利用したナノ深さ分解能をもつラマン散乱解析を導入し、さらに、物質構造だけでなく温度特性にも適用範囲を広げる。

2. 研究の目的

本研究は、研究代表者らが独自に開発したフォトニックナノジェット(以降、PNJ: Photonic Nanojet)

(図1)による超短パルスレーザー加工過程における時間・空間選択的な加工計測手法として、散乱光の高速な時間応答性と励起光照射領域に限定された空間応答性を有するラマン散乱に注目する。すなわち、水分子の分子振動やネットワーク構造、加工表面の格子振動や表面原子構造を鋭敏に反映するラマン散乱特性を利用し、加工過程における温度や物性変化を時間・空間選択的に捉える、新たな加工計測の可能性を探る。

本課題では、近年、由井ら¹⁾により発見された電子増強ラマン散乱効果(EERS)を利用した超高感度化による高い時間・空間選択性に注目し、次の研究課題(P1)~(P3)の達成をめざす。

(P1) EERS スペクトルのナノ局所界面における空間選択的計測手法を開拓する。

(P2) ナノ局所界面における水の EERS スペクトルによる温度計測手法を確立する。

(P3) 加工表面層の光コム EERS スペクトルによる物性計測手法を確立する。

超短パルスレーザー加工過程の解明に関する多くの研究は、加工材料のプラズマ発光計測によって原子組成や温度などを分析する手法であるため、アブレーションの初期現象や液中での水の影響には適用できない。よって、次の(1)、(2)の確立によって(3)に示す卓越した成果が期待できる。

(1) PNJ を用いた新たな電子増強手法の提案：本課題で提案する新たな電子増強手法の原理は、水中に分散させた励起用ナノ粒子を PNJ の強い光電場によってプラズマ化し、継続的で安定した初期電子放出源として利用するという斬新な着想に基づいている。よって、再現性の高い EERS 効果が得られ、ナノ局所界面という不均一な場における EERS 計測の検証実験を可能とする。

(2) EERS を利用した温度計測法への発展：水の温度が上昇すると、水分子の水素結合ネットワーク構造における切断が増え、その結果 OH 伸縮振動の振動数が高波数側にシフトする。この現象が EERS スペクトルに反映することを利用し、EERS を水分子層の温度計測法へ展開する、新たな方法論を提案する。本計測手法は、従来の物質構造解析手法としてのラマン散乱解析法の概念を大きく発展させた、ナノ局所空間温度解析法という新たな考え方の計測法であるといえる。

(3) 新たなアブレーション加工制御原理の創出：インプロセス EERS 計測による、アブレーションが起こるナノ局所界面の精密な実時間制御に基づいた新たな加工原理の発見も期待される。

【引用文献】

- ① H. Yui, Electron Enhanced Raman Scattering and Its Applications in Solution Chemistry, Analytical Sciences, Vol. 23, 2007.

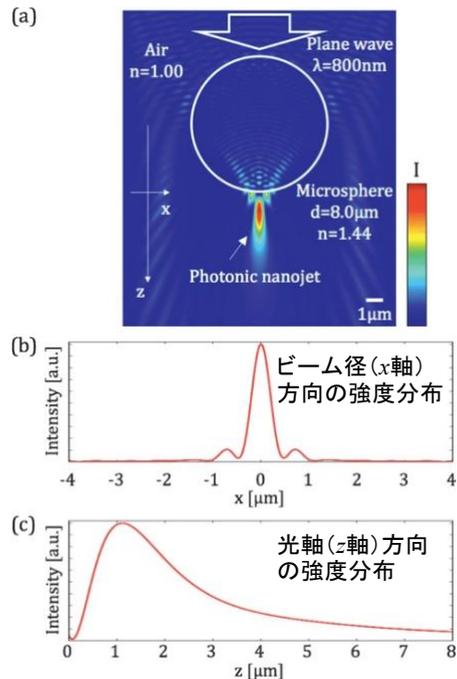


図1 フォトニック・ナノジェットの特性
 ビーム径φ437nm,ビーム長L1.1μm

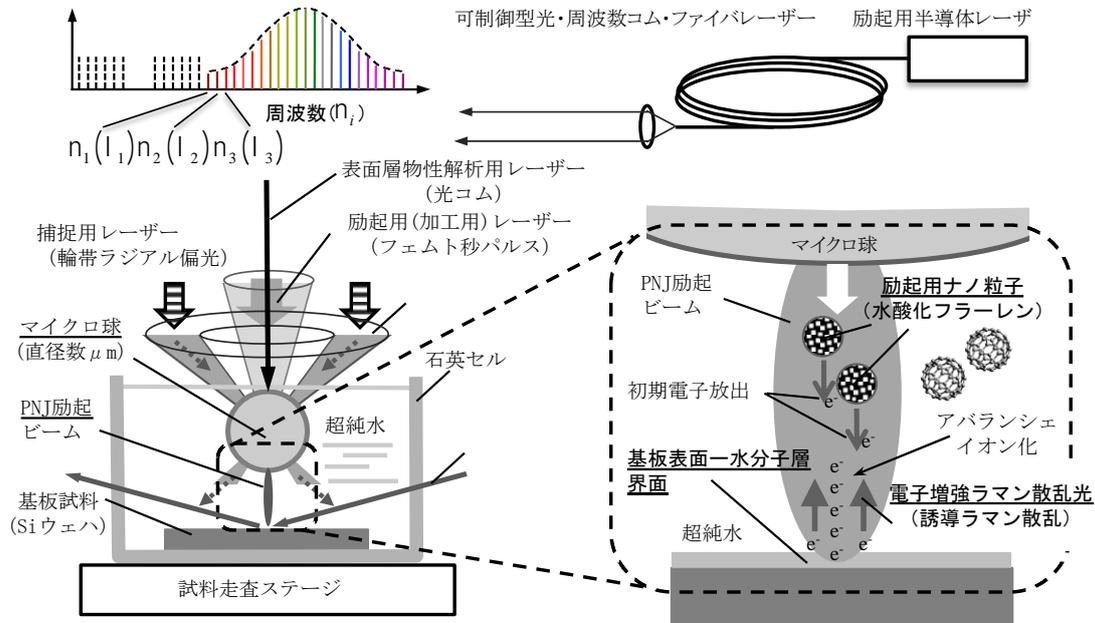


図2 電子増強ラマン散乱によるナノ局所界面温度・表面物性の計測原理

3. 研究の方法

研究全体の基本構想を図2に示す。本研究では、励起用（加工用）フェムト秒パルスレーザーによるPNJ励起ビームを生成する方法として、捕捉用レーザーの光放射圧によって超純水中で保持された直径数マイクロメートルのマイクロ球を利用する。励起用ナノ粒子として、水中でほぼ単分散する水酸化フラーレン分子($C_{60}(OH)_{36}$)を用い、被加工材料として実加工データの豊富なSiウェハをモデルケースとして、本提案手法の実現性を検討する。PNJ励起ビームが形成する光放射圧場に引き込まれた水酸化フラーレン分子は瞬時にプラズマ化される。その時放出される初期電子はレーザーの強電場によって加速され、アバランシェイオン化による大量の電子が基板表面-水分子層界面に向けて放出されると考えられる。界面における数分子程度の水分子層によるEERSが誘起される。そこで、誘導ラマン散乱が放射される後方散乱光を分光装置に導き、EERSスペクトルを計測する。

以上のような構想に基づき、EERSを利用したナノ局所界面における水分子層の選択的な温度・物性計測の基礎データを得るため、液中におけるPNJ生成特性シミュレーションおよび加工現象の詳細な解析を行った。さらに、超短パルスレーザー加工光学系の設計・試作と動作検証およびガラスマイクロクラックの測定実験を遂行し、光コム散乱分光の高速・高分解能分光による表面ラマン計測光学系の検討を行った。

(1) 液中におけるPNJの生成特性を明らかにするため、有限差分時間領域法（以降、FDTD: Finite-difference time-domain）に基づいた、独自のPNJ強度分布解析シミュレータを構築する。純水（屈折率1.33）中において、中心波長800nmのフェムト秒レーザー光を直径8μmのマイクロガラス球（屈折率1.45）に入射したときのPNJ強度分布を解析する。水中における加工実験条件と同様の数値解析モデルを設定し、PNJの特徴がシリコン基板表面における加工エネルギー分布にも反映されることを検証する。

(2) ナノ局所界面計測システムを導入する基本光学系として、PNJの位置制御系を含むレーザー加工系、共焦点光学系による位置検出系、加工点を観察するための顕微鏡観察系の3つの要素から構成される、超短パルスレーザー加工光学系を構築する。それを用いて、短パルスレーザーを高いエネルギー密度で材料に照射するとプラズマが発生し、周囲媒質に衝撃波を発生させる現象の観察を行う。さらに、加工中にマイクロ球の振動とナノ局所界面温度の同時計測によって、加工量のより高精度なリアルタイムモニタリングを行う。

(3) 大気中および液中における加工特性解析、加工制御実験を遂行し、マイクロガラス球と被加工物表面のクリアランスを変化させた加工において加工現象観察を遂行する。水中で加工を行うことで加工時に発生する熱の影響の低減および加工された材料の除去を促すなどの効果について検討し、ナノ局所界面における水分子層の選択的な温度・物性計測に有利な加工条件を明らかにする。水中加工実験に基づいた検証データ収集を行うため、加工の進行とともに変化するマイクロ球の振動状態と加工状態を同時に計測する手法を開発し、系統的な加工実験を遂行する。さらに、衝撃波の伝搬距離に起因するマイクロ球の振動状態変化と吸収・散乱による誘導ラマン散乱光量の減衰を定量的に明らかにするため、マイクロ球の振動状態を共焦点光学系によって測定する。振動に対してロバストで光コムの波長間隔に匹敵する分解能を有するVIPA(Virtually Imaged Phase Array)分光法を利用した分光光学系を構築し、光コムによる回折光の測定実験を行って動作確認を行う。

4. 研究成果

(1) 水中における PNJ アブレーション加工

水中では空気中と比較して、PNJ の作動距離(マイクロ球表面からピーク強度を取る位置までの距離)および焦点深度が長くなることが知られている。平面波を入射したときに空気中および水中で発生する PNJ の強度分布を数値解析した結果を図3(a)に示す。この特徴を利用することで、マイクロ球を加工試料から遠い位置に設置して加工が可能となる。波長 800 nm のフェムト秒レーザーを集光してマイクロ球に入射し、マイクロ球と加工試料であるシリコン基板の間の距離 h を変化させて加工実験を行った。加工結果の電子顕微鏡像を図3(b)に示す。この画像から加工痕の穴径を評価した結果が図3(c)である。水中で発生するマイクロメートルオーダーの焦点深度とサブマイクロメートルオーダーのビーム径を有する PNJ によって、サブマイクロメートルオーダーの加工が PNJ の伝搬方向において $3\mu\text{m}$ と長い距離において実現された。すなわち、PNJ の長い焦点深度と小さいビーム径という特徴を活かした加工が可能であることが実証された。

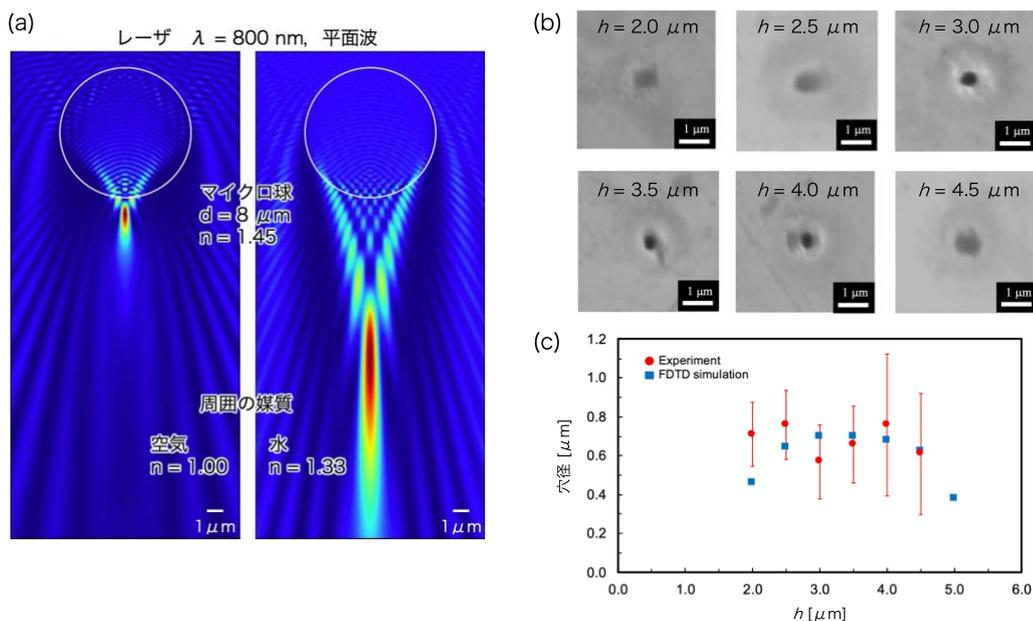


図3 水中における PNJ アブレーション加工

水中で材料に高強度の超短パルスレーザーが照射されると、材料がプラズマ化し、衝撃波が発生する過程でキャビテーションバブルが発生することが知られている。入射パワーが大きいほど、プラズマ化する領域が大きく、大きなキャビテーションバブルが発生する。そこで、PNJ を用いた水中アブレーション加工において、キャビテーションバブルが加工に与える影響を明らかにするために、マイクロ球に入射するパワーを変化させて加工実験を行った。入射パワーを変化させて、それぞれのパワーで 160,000 パルスをシリコン基板に照射したときの加工深さの変化を図4に示す。入射パワーを大きくしたときのほうが、加工深さが小さいという結果が得られた。これは、大きな入射パワーによって発生するキャビテーションバブルが大きく膨張することで、続いて照射されるパルスが材料に照射されるのを妨げたためであると考えられる。したがって、水中のレーザーアブレーション加工における精密な加工制御のためには、水中特有な加工現象に応じた制御が求められることが明らかとなった。

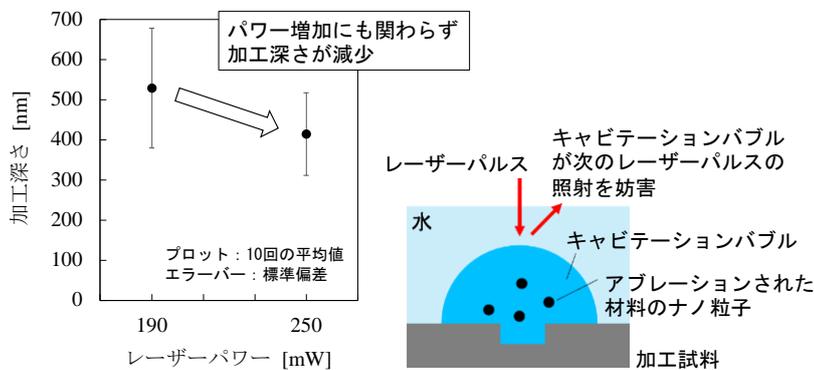


図4 水中アブレーション加工におけるキャビテーションバブルの影響

(2) 空気中のPNJアブレーション加工における衝撃波検出

超短パルスレーザーを用いたアブレーション加工では、材料にレーザーが照射されると、瞬時にプラズマが生成され、そのプラズマの膨張に伴って衝撃波が発生することが知られている。この衝撃波は、加工点における初期圧力に応じて減衰しながら伝搬するため、この圧力を計測することで加工状況の推定が可能になると考えられる。PNJを用いたアブレーション加工では、加工試料と近い位置にマイクロ球を位置決めする必要がある。そこで、マイクロ球をプローブとして衝撃波の検出が可能であるか実験的に検証した。マイクロ球の精密な位置制御のためにマイクロ球をマイクロピペットにより保持している。したがって、下方からマイクロ球に力が加えられると、**図5 (a)**に示すようにマイクロ球は振動すると考えられる。衝撃波の圧力と振動の振幅や周波数には相関があると考えられるため、マイクロ球の振動を検出可能な実験装置を構築した。フェムト秒レーザーを用いたPNJ加工装置にマイクロ球の振動を検出する装置を導入した実験装置を**図5 (b)**に示す。このマイクロ球の振動検出は、共焦点光学系によって実現される。マイクロ球の上端に位置検出用の半導体レーザー(LD)を集光し、その反射光をピンホールが設置された検出器で検出する。対物レンズの焦点とピンホール前のレンズの焦点の位置を共役な位置関係に設定することで、検出器で得られる強度からマイクロ球の位置を計測可能である。

空気中で発生するPNJで加工を行った結果を**図6 (a)**に示す。水中での加工と同様にサブマイクロメートルの加工が実現できている。レーザー照射前後の0.4 s間におけるマイクロ球の振動を検出した結果を**図6 (b)**に示す。時間領域のグラフにおいてレーザー照射直後にマイクロ球の振動の様子が変化している様子がわかる。時間領域の振動検出結果をフーリエ変換して周波数領域で調べたところ、250 Hzあたりにピークが見られた。これは、ピペットで保持されたマイクロ球の共振周波数であると思われる。レーザー照射によって発生した衝撃波を、マイクロ球の振動によって検出可能であることを明らかにした。衝撃波のその場計測は、加工状況のリアルタイムな計測に有効であり、加工現象の詳細な解明および加工の高精度化が期待される。

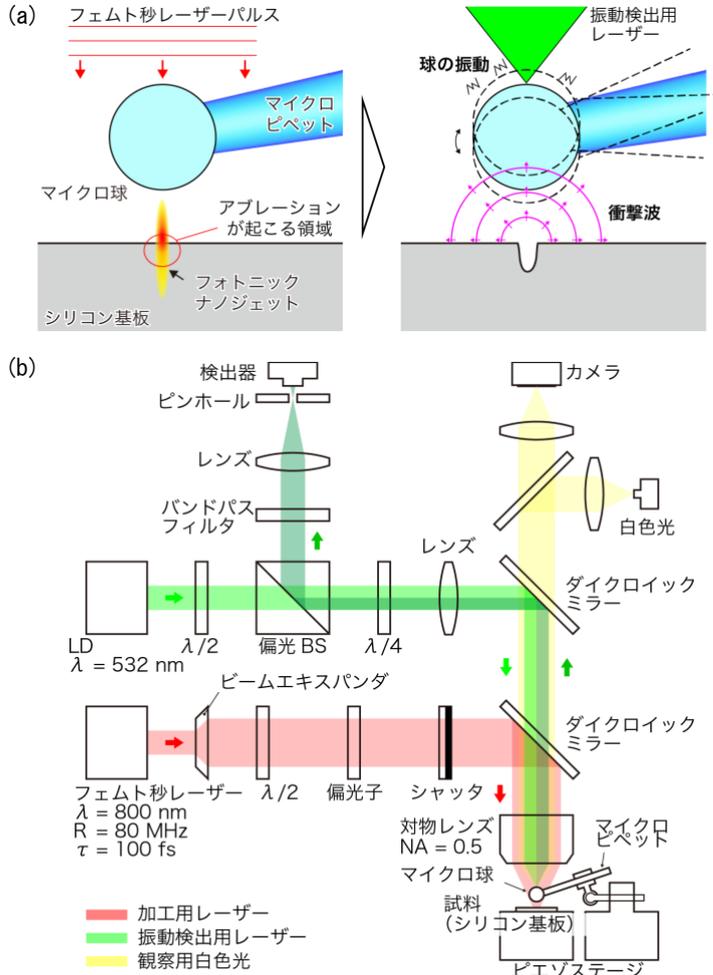


図5 アブレーションにおける衝撃波の発生と検出

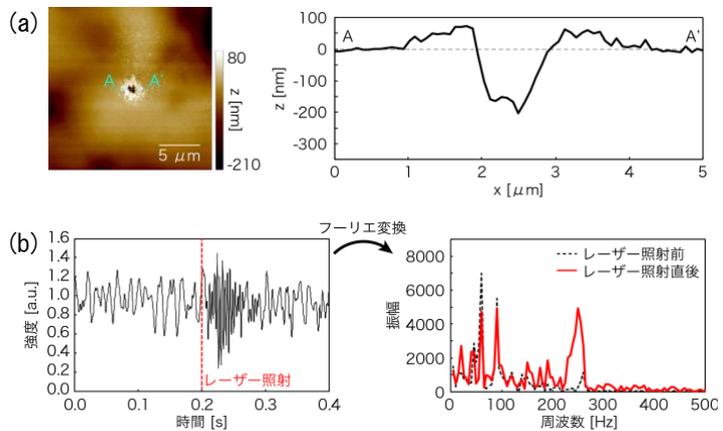


図6 加工結果と衝撃波検出結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 上野原努, 水谷康弘, 高谷裕浩	4. 巻 86
2. 論文標題 フォトニックナノジェットを用いたレーザ微細加工に関する研究 (第1報) フォトニックナノジェットの基本的加工特性	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 精密工学会誌	6. 最初と最後の頁 113 ~ 119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2493/jjspe.86.113	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Uenohara Tsutomu, Mizutani Yasuhiro, Takaya Yasuhiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Comparison of intensity distribution of photonic nanojet according to Gaussian beam and radially polarization beam incidence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Precision Engineering	6. 最初と最後の頁 274 ~ 279
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.precisioneng.2019.07.019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Rahman Reza Aulia, Uenohara Tsutomu, Mizutani Yasuhiro, Takaya Yasuhiro	4. 巻 15
2. 論文標題 First Step Toward Laser Micromachining Realization by Photonic Nanojet in Water Medium	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Automation Technology	6. 最初と最後の頁 492 ~ 502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20965/ijat.2021.p0492	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Tsutomu Uenohara, Yasuhiro Mizutani, Yasuhiro Takaya
2. 発表標題 SUB-MICROMETER SCALE LASER MACHINING USING POSITION CONTROLLED PHOTONIC NANOJET
3. 学会等名 Leading Edge Manufacturing/Materials&Processing (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Reza Aulia Rahman, Tsutomu Uenohara, Yasuhiro Mizutani, Yasuhiro Takaya
2. 発表標題 IN-LIQUID LASER NANOMACHINING BY PHOTONIC NANOJET IN LASER TRAPPING SYSTEM
3. 学会等名 Leading Edge Manufacturing/Materials&Processing (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上野原努, レザアウリアラーマン, 水谷康弘, 高谷裕浩
2. 発表標題 フォトニックナノジェットを利用した液中レーザナノ加工に関する研究(第3報) 長焦点深度特性による加工特性
3. 学会等名 2020年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安田諒, 上野原努, 水谷康弘, 高谷裕浩
2. 発表標題 フォトニックナノジェットを用いたレーザアブレーション加工のリアルタイムモニタリングに関する研究
3. 学会等名 関西学生会2020年度学生員卒業研究発表講演
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Reza Aulia Rahman, Tsutomu Uenohara, Yasuhiro Mizutani, Yasuhiro Takaya
2. 発表標題 In-Liquid Laser Nanomachining by Photonic Nanojet in Optical Tweezers Configuration
3. 学会等名 ISMQC 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsutomu Uenohara, Yasuhiro Mizutani, Yasuhiro Takaya
2. 発表標題 Laser micro machining using a photonic nanojet controlled by intensity distribution of incident laser
3. 学会等名 ISMTII 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上野原努, 高谷裕浩, 水谷康弘
2. 発表標題 フォトニックナノジェットを利用した微細加工に関する研究(第 8 報) ~ マイクロ球に照射する集光ビームパラメータによる加工制御 ~
3. 学会等名 2019年度精密工学会学術講演会秋季大会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 RAHMAN Reza Aulia, UENOHARA Tsutomu, MIZUTANI Yasuhiro, and TAKAYA Yasuhiro
2. 発表標題 Study on In-Liquid Laser Nanomachining by Photonic Nanojet in Optical Tweezers Configuration (1st report) - Investigation on machining realization by numerical simulations -
3. 学会等名 2019年度精密工学会学術講演会秋季大会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田泰成, 上野原努, 水谷康弘, 高谷裕浩
2. 発表標題 フォトニックナノジェットを利用した微細加工に関する研究(第9報) 空間光変調器を用いたフォトニックナノジェットの強度分布制御
3. 学会等名 2022年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤原 勇太, 上野原 努, 水谷 康弘, 高谷 裕浩
2. 発表標題 フォトニックナノジェットによる水中アブレーション加工の特性解明に関する研究
3. 学会等名 2021年度関西学生会卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本 航生, 上野原 努, 水谷 康弘, 高谷 裕浩
2. 発表標題 ホログラフィックフォトニックナノジェットの姿勢制御によるレーザアブレーション加工に関する研究
3. 学会等名 2021年度関西学生会卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上野原 努, 高田 泰成, 水谷 康弘, 高谷 裕浩
2. 発表標題 フォトニックナノジェットを利用した微細加工に関する研究 (第9報) 入射光の振幅分布と位相分布による強度分布の制御
3. 学会等名 2021 年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tutomu Uenohara, Makoto Yasuda, Yasuhiro Mizutani and Yasuhiro Takaya
2. 発表標題 DETECTION OF SHOCK WAVE IN LASER ABLATION USING A PHOTONIC NANOJET
3. 学会等名 XXIIII IMEKO World Congress (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tsutomu Uenohara, Reza Aulia Rahman, Yasuhiro Mizutani and Yasuhiro Takaya
2. 発表標題 LASER MICRO MACHINING USING A PHOTONIC NANOJET IN WATER MEDIUM
3. 学会等名 Proceedings of the ASME 2021 16th International Manufacturing Science and Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	水谷 康弘 (Mizutani Yasuhiro) (40374152)	大阪大学・工学研究科・准教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------