

平成22年 5月31日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760033

研究課題名（和文） サイクルパルスによる表面ナノ構造の制御に関する研究

研究課題名（英文） Study on control of surface nanostructures with cycle pulses

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：

これまで、フェムト秒レーザーを用いて硬質薄膜上に、光の回折限界以下の周期ナノ構造を生成してきたが、この現象は超高速の非線形相互作用であるため、その物理過程の詳細は不明であった。本研究では、(1)誘電体及び半導体表面にフェムト秒レーザーを照射することで励起される局所場及び表面プラズモン・ポラリトンによりナノ構造が生成されること、及び、(2)局所場の分布を制御することによってナノ構造の形状を制御できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We have formed periodic nanostructure on hard thin films with femtosecond laser pulses, of which size is below diffraction limit of light. This phenomena was not understood in detail because it was ultrafast nonlinear interaction between matter and light. In this study, I demonstrated that (1) the nanostructure was formed on dielectric materials and semiconductors by local fields and surface plasmon polaritons excited with femtosecond laser pulses and (2) the shape of the nanostructure could be controlled by changing the distribution of the local fields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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

## 1. 研究開始当初の背景

ナノメートルオーダーの微細加工技術の開発が、次世代の先端科学と持続的な産業界

発展のための基盤として位置付けられている。その要素技術の一つとして、フェムト秒(fs)レーザーを用いた微細加工が注目され、

近年活発に研究が行われているが、レーザーのような伝搬光による光プロセスにおいて、加工サイズの微小化は原理的に回折限界によって光の波長 $\lambda$ 程度に制限されてしまう。しかし、研究代表者の所属するグループを始め国内外の研究者らが、fs レーザーパルスの照射エネルギーとパルス数を媒質に応じて精密に制御することにより、その表面にレーザー波長の1/10~1/5の大きさ(最小30 nm)の表面周期構造が生成できることを観測した[N.Yasumaru, K.Miyazaki, and J.Kiuchi, Appl. Phys. A 76, 983-985 (2003)]。この新現象は伝搬光を用いた初めてのナノ加工技術の可能性を示唆していることから、研究代表者らはダイヤモンド状炭素(DLC)や窒化チタンなどの硬質薄膜を用い、詳細なナノ構造生成条件と生成過程を求めた結果、この物理メカニズムが薄膜表面のナノ領域における超高速の局所場発生とそれによるナノメートルサイズの剥離(アブレーション)によることを世界で初めて明らかにし、さらに、それが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電子状態励起とコヒーレント過程であることを提唱した。しかし、この現象は光の振動周波数オーダーで発現する超高速の物理現象であるため、電子状態励起からコヒーレント過程、表面アブレーション過程を分離して検出することができず、ナノ周期構造生成に寄与する物理過程の特定には至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、時間幅が数サイクルの超短パルス光(サイクルパルス)を用いて、回折限界を超える光プロセスの制御に必要な超高速かつメゾスコピックな相互作用過程を明らかにすることを目的とするため、以下の課題に取り組んだ。

- (1) 高強度サイクルパルスレーザーシステムのための要素技術を開発する。
- (2) 物質表面に励起された自由電子のコヒーレント振動過程を明らかにする。
- (3) 局所場の分布を空間的に制御し、それにより表面構造を制御できることを実証する。
- (4) 励起するコヒーレント振動過程を照射環境により制御し、半導体表面にナノ構造を形成できることを実証する。

## 3. 研究の方法

研究目的を達成するため、以下の方法で行った。

- (1) 高強度サイクルパルスレーザーシステム(パルス幅 10 fs, パルスエネルギー 2 mJ)のためのパルス伸張器、増幅器、パルス圧縮器を開発した。
- (2) DLC 薄膜表面に繰り返しパルス照射することでアブレーションする程度の低いフル

ーエンスを大気中にて垂直照射し、ナノ構造生成過程を詳細に精密に観測した。具体的には、パルス幅 100 fs, 中心波長 800 nm, 繰り返し 10 Hz の fs レーザーパルスを、フルエンス  $F = 80 - 150 \text{ mJ/cm}^2$ , パルス数  $N = 10 - 3000$  で変化させた。照射後の表面形態変化を走査電子顕微鏡(SEM)または走査プローブ顕微鏡(SPM)で観察し、その画像を2次元フーリエ解析し、空間周波数を求めた。得られた結果と、ドルーデモデルを用いた表面プラズモン・ポラリトンのプラズモン波数の計算結果と比較した。

(3) 同レーザーパルスを、入射角度を変えて DLC 薄膜表面に照射した。照射後の表面形態変化を SEM または SPM で観察した。得られた結果と、FDTD 法による電磁場空間分布の計算結果と比較した。

(4) 同レーザーパルスを、水中にてシリコン表面に照射した。照射後の表面形態変化を SEM で観察した。得られた画像を2次元フーリエ解析し、空間周波数を求めた。得られた結果と、ドルーデモデルを用いた表面プラズモン・ポラリトンのプラズモン波数の計算結果と比較した。

## 4. 研究成果

本研究では以下の研究成果を得た。

- (1) Ti:sapphire レーザー発振器からの出力光(パルス幅 8 fs, 繰り返し周波数 81 MHz, 中心波長 810 nm, 波長幅 300 nm, 出力 450 mW)のパルス幅を、4f タイプのパルス伸張器により~400 ps まで伸張した。このパルス光を再生増幅器にシード光として入力した。再生増幅器は2枚の広帯域ミラー(反射率 100%, 波長 350 - 1000 nm)とポッケルスセル、薄膜偏光子、Ti:sapphire 結晶(直径 6.4 mm, 長さ 20 mm)、利得狭帯域化を防ぐためのスペクトルフィルタ(波長 750 - 850 nm で透過率が減少し 800 nm で最小透過率 77%)で構成された。ポンプ光源として Q スイッチ Nd:YAG レーザー(波長 532 nm, 出力パルスエネルギー 170 mJ, 繰り返し 10 Hz)を使用した。増幅されたパルス光(パルスエネルギー 0.8 mJ)をファラデーアイソレータで出力し、さらに2パス Ti:sapphire 増幅器でパルスエネルギー 5.1 mJ まで増幅後、圧縮器によってパルス幅をフェムト秒まで圧縮した。

圧縮後のパルスエネルギーは 2.6 mJ, ビーム直径 5 mm, 繰り返し 10 Hz であった。中心波長は 800 nm, 波長幅は 30 nm であった。さらに、周波数分解光ゲート法により測定したパルス幅は ~50 fs であった。再生増幅器内の Ti:sapphire 結晶の励起密度とスペクトルフィルタの入射角度によって、増幅されるパルス光の波長幅が変化するため、これを最適化することで波長幅 ~100 nm(フーリエ変換限界パルスの場合 ~10 fs)のレーザーパルスを

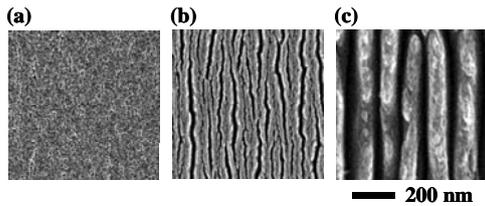


図1 直線偏光レーザーパルスを100パルスDLC表面に照射した後のSEM画像。フルエンスは(a) 80 mJ/cm<sup>2</sup>, (b) 100 mJ/cm<sup>2</sup>, (c) 150 mJ/cm<sup>2</sup>。偏光方向は紙面に対して横方向である。

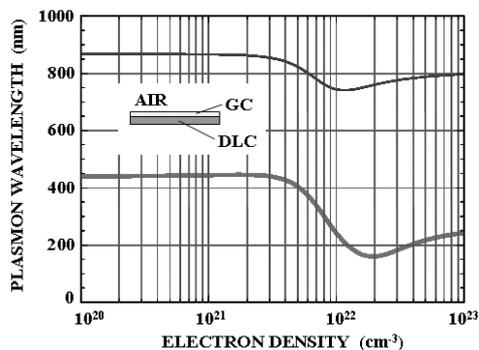


図2 電子密度の関数として計算したプラズモン波長。下部の曲線はGC/DLC界面, 上部は大気/GC界面で励起される表面プラズモン・ポラリトンを想定している。

発生させることが可能である。  
 (2) これまでの研究結果により, 表面にナノレベルの凹凸が分布していると, 同領域でナノスケールのアブレーションがランダムに誘起されることが分かっている。本実験によって, このランダムなアブレーション痕は,  $F$  または  $N$  を増加させると共に, 図1に見られるように, 周期構造へ発展することが分かった。実験結果を基に周期構造が生成される過程として, 表面プラズモン・ポラリトン (surface plasmon polaritons; SPP) の励起を想定して周期構造のサイズを計算し, 特性を実験結果と比較した。一般に, 完全な平面に入射するレーザーパルスでSPPを励起することはできない。しかし,  $\lambda$  以下の表面粗さによって, 入射電場とSPPの結合は可能になる。SPPは表面電荷密度の周期的空間変調であり, それによって周期的な局所場が発生してアブレーションを誘起し, ナノ周期構造が形成されると考える。実験結果から計算できる局所場の振幅とドルーデモデルを基に, fsレーザーによって表面に励起された電子密度  $N_e$  を計算すると, アブレーション時には  $N_e = 0.7 - 6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  となった。 $\lambda \sim 800 \text{ nm}$  での臨界密度  $N_C = 1.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  を越えているが,  $N_e > N_C$  は, 表面層で急速に減少するエヴァネッセン

ト場で生成される。その結果  $N_e$  の大きいGCとDLCの2層から構成されると考えて良い(図2挿入図)。表面の凹凸があると, GC/DLCの界面, 及び大気/GCの界面でSPP励起が可能になる。図2は,  $N_e$  に対してプラズモン波長  $\lambda_{sp}$  を計算した結果である。 $N_e = 0.7 - 6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  に対して, GC/DLC界面では  $\lambda_{sp} = 150 - 340 \text{ nm}$  である。発生する局所場の周期は  $\lambda_{sp}/2 = 75 - 170 \text{ nm}$  と考えられ, 観測したナノ構造の周期間隔  $d$  とほぼ一致した。ここ

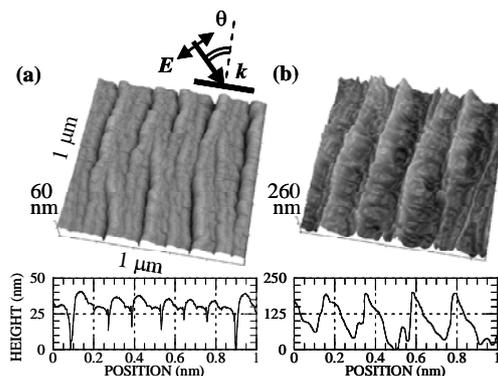


図3  $p$ 偏光レーザーパルスを入射角40°で照射後のDLC表面のSPM画像。フルエンスは100 mJ/cm<sup>2</sup>, パルス数は(a) 300, (b) 1000。偏光方向と波数ベクトルをそれぞれ  $E$  と  $k$  で示している。

で, 最小値  $d \sim 75 \text{ nm}$  では, 2層の誘電率の絶対値は等しく, かつ互いの符号が反転しており, SPPは共鳴状態にある。このモデルにより,  $d$  がレーザー波長  $\lambda$  にほぼ比例することも説明できた。

(3) 局所場の分布を空間的に制御できれば, それに付随して加工形状が制御できる。図3は,  $p$ 偏光のfsレーザーを入射角度  $\theta = 40^\circ$  で照射したときのアブレーションの結果である。 $N$ ,  $F$ , 及び入射角  $\theta$  に依存して, 傾きの異なる鋸歯形状のナノ構造を形成できた。この結果は, 入射パルスの特性制御によって,

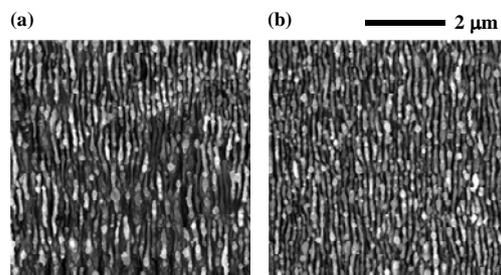


図4 直線偏光レーザーパルス在水中にてシリコン表面に垂直照射した後のSEM画像。フルエンスは60 mJ/cm<sup>2</sup>, パルス数は(a) 500, (b) 1000である。偏光方向は紙面に対して横方向である。

ナノ構造の形状も制御できることを示唆している。

(4) 図 4 に示すように、水中で照射した場合にシリコン表面に周期  $d \sim 140$  nm のナノ構造が生成された。また、レーザーの照射条件を変えて実験を行ったところ、フルエンスが低く、1000 パルスを超える重畳パルス数のときのみナノ構造生成を観測した。ナノ構造のサイズは表面プラズモン・ポラリトンの波長の半値にほぼ一致することから、半導体でも同物理過程によりナノ構造が生成されることを明らかにした。また、水中で fs レーザーを照射した場合にのみナノ構造生成が観測されたことから、大気中ではナノ構造生成するプロセスよりも支配的なプロセスが存在すること、及び水がその競合プロセスを抑制できることが分かった。以上の結果より、誘電体・半導体表面に fs レーザーを照射することで励起される局所場及び表面プラズモン・ポラリトンによって、ナノメートルサイズの微細加工を行うことができることを明らかにした。

#### 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 7 件)

- ① G.Miyaji and K.Miyazaki, Shaping of nanostructured surface in femtosecond laser ablation of thin films, Appl. Phys. A, Vol. 98, 927-930 (2010), 査読有.
- ② G.Miyaji and K.Miyazaki, Control of Surface Shape in Nanostructure Formed with Femtosecond Laser Pulses, J. Laser Micro / Nanoengineering, Vol. 5, 86-89 (2010), 査読有.
- ③ G.Miyaji and K.Miyazaki, Nanostructure formation process in femtosecond laser ablation of thin film surfaces, Proc. SPIE, Vol. 7201, 720102/1-11 (2009), 査読有.
- ④ G.Miyaji and K.Miyazaki, Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses, Opt. Express, Vol. 16, 16265-16271 (2008), 査読有.
- ⑤ G.Miyaji and K.Miyazaki, Nanostructuring with Femtosecond Laser Pulses on Patterned DLC Surface, J. Laser Micro / Nanoengineering, Vol. 3, 84-87 (2008), 査読有.
- ⑥ G.Miyaji, Y.Miyatani, and K.Miyazaki, Nanostructuring Process in Femtosecond Laser Ablation of Patterned Thin Film Surfaces, The Review of Laser Engineering Suppl., 1210-1213 (2008), 査読有.

[学会発表] (計 9 件)

- ① 宮地 悟代, 藤田隼也, Ravi Bhushan, 宮崎 健創, フェムト秒レーザーによる半導体表面のナノ構造生成過程, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2010 年 3 月 17 日.
- ② 宮地 悟代, Ravi Bhushan, 張 開鋒, 宮崎 健創, 水中におけるシリコン表面のフェムト秒レーザー誘起ナノ構造生成, レーザー学会学術講演会第 30 回年次大会, 千里ライフサイエンスセンター, 2010 年 2 月 4 日.
- ③ 宮地 悟代, Ravi Bhushan, 張 開鋒, 宮崎 健創, 水中でのフェムト秒レーザー照射によるシリコン表面のナノ構造生成, 第 70 回応用物理学学会学術講演会, 富山大学, 2009 年 9 月 8 日.
- ④ G.Miyaji and K.Miyazaki, Control of surface shape in nanostructure formed with femtosecond laser pulses, LAMP2009, Kobe, 2009 年 6 月 29 日.
- ⑤ (招待講演) K.Miyazaki, G.Miyaji, Nanostructuring of solid surfaces ablated with femtosecond laser pulses, 19th International Conference, Lasers in Manufacturing (LiM 2009), Germany, 2009 年 6 月 15 日.
- ⑥ 張開鋒, 宮地悟代, 宮崎健創, フェムト秒レーザーによるシリコン表面のナノ構造生成, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 4 月 1 日.
- ⑦ (招待講演) G.Miyaji and K.Miyazaki, Nanostructure formation processes in femtosecond laser ablation of thin film surfaces, Photonics West 2009, San Jose (USA), 2009 年 1 月 24 日.
- ⑧ (招待講演) 宮地悟代, 宮崎健創, 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, 徳島大学, 2009 年 1 月 12 日.
- ⑨ 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 回応用物理学学会学術講演会, 中部大学, 2008 年 9 月 4 日.

[その他]

ホームページ等

(研究者データベース)

[http://jglobal.jst.go.jp/detail.php?JGLOBAL\\_ID=200901079992102130](http://jglobal.jst.go.jp/detail.php?JGLOBAL_ID=200901079992102130)

(研究所ホームページ)

<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

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
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