

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560720

研究課題名（和文）フェムト秒レーザー加工による非晶質金属薄膜ナノ周期構造形成

研究課題名（英文）Amorphous structures on metal thin film with a surface of periodic self-organized nanostructures induced by femtosecond laser processing

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

研究成果の概要（和文）：金属表面にできるナノ周期構造と結晶の関係を明らかにするため高空間分解能の電子顕微鏡により結晶構造を観察した。レーザー照射条件 $F=0.08-0.64\text{J}/\text{cm}^2$ において形成されるナノ構造は、 $F>0.35\text{J}/\text{cm}^2$ 及び $F<0.2\text{J}/\text{cm}^2$ では多結晶となり、 $0.23\text{J}/\text{cm}^2$ では著しい結晶性の消失（非晶質化）がみられた。結晶性が消失する機構としてレーザー照射時に放出される高エネルギーイオンが寄与している可能性が高いことをシミュレーションにより明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The precise measurement for crystal degree was performed on copper thin film with transmission electron microscope. We have analyzed the electron diffraction patterns in the laser fluence of $0.08 - 0.64\text{ J}/\text{cm}^2$ where the grating structure is formed on thin films. It is found that the crystal structures are transformed depending on laser fluence; polycrystalline structures at $< 0.2\text{ J}/\text{cm}^2$, amorphous at $\sim 0.23\text{ J}/\text{cm}^2$, and polycrystalline structures again at $> 0.35\text{ J}/\text{cm}^2$. The mechanism of crystal structure transformation by femtosecond laser pulses is conceptually proposed, that is induced by the injection of energetic ions generated in the process of self-formation of periodic structures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
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：材料工学、材料加工・処理

キーワード：結晶・組成制御、ナノ周期構造

1. 研究開始当初の背景

機能性薄膜材料の設計製作では、材料の「構造、結晶、組成」が重要な役割を果たしていることが知られている。しかし、金属薄膜上に人工的に微細な「構造」を形成し、その「結

晶」を制御するには、実用的な薄膜として使用するうえで、大気・低温下でのプロセス技術が極めて重要である。我々は、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よりも遥かに短いピッチのナノ周期構造を固体表面に形成することに成功している。一方、結晶構造については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 (Au, Ag, Cu, Fe) の表層部が部分的に非晶質になる観測結果が近年報告されている。この非晶質構造が観測された元素を周期表に示してみると、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) では作成例のなかった元素の非晶質化ができていいる。非晶質に変化したナノ周期構造を薄膜上に作ることができれば、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薄膜材料が形成できる。しかし、ナノ周期構造と非晶質構造の形成条件は、実験条件 (材料の厚さ、基板材料種、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薄膜の状態において非晶質ナノ周期構造の作成には成功していない。

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金属表面に微細な「構造」を形成すると同時にその「結晶」を制御し、新しい機能性金属薄膜作成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) を付与したナノ周期構造形成を目指し、従来法において非晶質化が形成されなかった銅といった実用上最も重要な金属に対して、金属膜厚、基板材料種、レーザー照射条件に関する基礎データからレーザー誘起ナノ周期構造とその結晶の関係を明らかにするとともに形成機構の解明を試み非晶質金属薄膜作成の基盤を築く。

3. 研究の方法

(1) フェムト秒レーザー加工による金属薄膜のナノ周期構造形成

ナノ周期構造付与金属を薄膜の状態で分離するため、NaCl 等の固体基板上に銅を蒸着し単結晶化を試みた。単結晶化するための最適基板温度を調べた。作成した単結晶銅薄膜にレーザーを照射しナノ周期構造形成のためのレーザー照射条件を整理した。

(2) ナノ周期構造金属薄膜の結晶評価

レーザー照射した金属薄膜について、結晶性 (TEM 観察) を調べナノ周期構造と結晶性の関係を整理した。特に、結晶構造変化 (多結晶、非晶質) に関する基礎データを収集し、①ナノ周期構造形成②非晶質形成③非晶質ナノ周期構造形成しているレーザー照射条件を調べた。

(3) フェムト秒レーザー加工により薄膜表面から放出する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そのエネルギー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考察した。

(4) フェムト秒レーザー加工により薄膜表面から放出する粒子の空間分布測定

- ・放出イオンの指向性を調べるため、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、デジタルCCD カメラ、定電圧源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レーザー照射条件 (偏光) の関係からイオン放出に寄与するレーザーパラメータを考察した。

(5) 金属薄膜の非晶質化の形成機構解明と基盤構築

- ・ナノ周期構造形成機構を提案するとともに非晶質化プロセスとの関連を明確にした。これにより金属薄膜上に人工的に微細な「かたち」を形成し、その「構造」を制御するレーザープロセッシングの基盤を構築した。

4. 研究成果

(1) フェムト秒レーザー加工による金属薄膜のナノ周期構造形成

結晶銅薄膜は温度調整 (350°C) された NaCl 基板上に銅原子を 300nm 蒸着することにより作成した。基板上に作成された銅薄膜にレーザー (160fs, 800nm) を集光照射し、表面の極表層部をアブレーションさせナノ周期構造を形成すると共に、膜厚が 20 nm 程度になるように照射回数を制御した。銅薄膜ではナノ周期構造が形成されるレーザーフルエンス範囲は 0.08-0.64 J/cm²であることを明らかにした。

(2) ナノ周期構造金属薄膜の結晶評価

薄膜 Cu 単結晶の照射前後の回折像を比較し、 $F > 0.35 \text{ J/cm}^2$ 及び $F < 0.2 \text{ J/cm}^2$ のレーザー照射では多結晶となり、0.23 J/cm²では著しい結晶性の消失 (非晶質) を示すことが明らかになった。これにより①ナノ周期構造形成②非晶質形成③非晶質ナノ周期構造形成しているレーザー照射条件が明らかになった。

(3) フェムト秒レーザー加工により薄膜表面から放出する粒子のエネルギー測定

ナノ周期構造が形成されるレーザーフルエンスにおいて金属表面から飛散するイオンのエネルギーを飛行時間質量分析法により測定した。非晶質化の著しいレーザーフルエンス $F=0.23 \text{ J/cm}^2$ において、金属表面から 30eV のイオンが放出されていること

が分った。放出イオンエネルギーはレーザーのフルエンスの 1.2 乗に比例して増加していた。

(4) フェムト秒レーザー加工により薄膜表面から放出する粒子の空間分布測定

レーザーアブレーションにより飛散する銅イオンは固体表面に対して垂直方向が最も多く、放出分布は $\cos^6\theta$ であった。次に放出イオン量のレーザー偏光方向依存性を調べた。イオン放出量は p 偏光において最大を示したが s 偏光では観測されなかった。このことからレーザーアブレーションにより放出される金属イオンは固体表面に垂直に印加される光電場が寄与していることが明らかになった。

(5) 金属薄膜の非晶質化の形成機構解明と基盤構築

フェムト秒レーザーを適切なフルエンスで金属に照射すると、表面に波長以下の格子間隔をもつナノ周期構造が自己形成され、その格子間隔は、レーザーフルエンスに依存していた。ナノ構造の形成機構解明では表面プラズマ波へのパラメトリック崩壊を提案し、このモデルが、種々の金属 (Cu, Ti, Pt, Mo, W) に適用できること明らかにした。

ナノ周期構造形成時に、固体表面から 30eV の高エネルギーイオンが放出されていることを明らかにし、このイオンが結晶性消失に寄与している可能性が高いことをモンテカルロシミュレーションにより明らかにした。

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 4 件)

- (1) Y. Miyasaka, M. Hashida, Y. Ikuta, K. Otani, S. Tokita, and S. Sakabe: "Nonthermal emission of energetic ions from a metal surface irradiated by extremely low fluence femtosecond laser pulses", Physical Review B Vol. 86, pp. 075431-1-075431-5 (2012) 査読有 .
<http://prb.aps.org/pdf/PRB/v86/i7/e075431>
- (2) M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, K. Otani, S. Tokita, and S. Sakabe: "Periodic nano-grating structures produced by femtosecond laser pulses for metals with low- and high-melting points", Journal of Laser Micro/Nanoengineering Vol. 7, No. 2, pp. 194-197 (2012) 査読有.
<http://www.jlps.gr.jp/jlmn/upload/5372fba805aa9aaa30daf185bed3d222.pdf>

- (3) M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, and S. Sakabe: "Crystal structures on a copper thin film with a surface of periodic self-organized nanostructures induced by femtosecond laser pulses", Physical Review B Vol. 83, pp. 235413-1-235413-5 (2011) 査読有 .
<http://prb.aps.org/pdf/PRB/v83/i23/e235413>
- (4) K. Okamuro, M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, and S. Sakabe: "Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation", Physical Review B Vol. 82, pp. 165417-1-165417-5 (2010) 査読有.
<http://prb.aps.org/pdf/PRB/v82/i16/e165417>

[学会発表] (計 33 件)

- (1) 橋田昌樹, 宮坂泰弘, 清水雅弘, 時田茂樹, 阪部周二, "短パルスレーザーナノレーザーアブレーションによる金属の微細構造形成", 第 78 回レーザー加工学会講演会, 【特別講演】, pp. 87-90, 2012. 12. 14, アクティビティー浜松コンgresセンター
- (2) M. Hashida, M. Miyasaka, M. Shimizu, T. Ogata, H. Sakagami, S. Tokita, and S. Sakabe: "Mechanism of femtosecond laser nano-ablation for metals", Advanced Laser technologies (ALT2012), 【Plenary Talk】, 2-6, September 2012, pp. 140-141, Thun Switzerland.
- (3) M. Hashida, M. Miyasaka, Y. Ikuta, T. Ogata, H. Sakagami, S. Tokita, and S. Sakabe: "Periodic Grating Structures Self-formed by Femtosecond Laser Ablation for Metals", 13th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2012), 15 June 2012, Washington, DC
- (4) M. Hashida, M. Miyasaka, Y. Ikuta, T. Ogata, H. Sakagami, S. Tokita, and S. Sakabe: "Periodic grating structures on metals induced by femtosecond laser pulses", The 8th Asia Pacific laser Symposium (APLS2012), 27-30 May, 2012, Huangshan, China.
- (5) M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita and S. Sakabe: "Mechanism for crystal structure transformation on metal surface by femtosecond laser pulses", 11th International Conference on Laser Ablation (COLA2011), pp. 34-35, 14 November 2011, México.
- (6) 橋田昌樹, 生田美延, 宮坂泰弘, 時田茂樹, 阪部周二, "フェムト秒レーザー誘起

ナノ周期構造の結晶構造”，第 72 回応用物理学会学術講演会，pp.04-218，2011.8.31，山形大学

- (7) M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita and S. Sakabe:” Periodic nano-grating structures produced by femtosecond laser pulses for metals with low- and high-melting points”, International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2011), pp.136, 9 June 2011, Takamatsu.
- (8) M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, and S. Sakabe:” Dependence of the periodic structure interspaces on laser fluence for metals irradiated with femtosecond laser ”, Conference on lasers and Electro Optics 2011 (CLEO2011), pp. JTuI110, 3 May 2011, Baltimore, USA.
- (9) 橋田昌樹，生田美延，宮坂泰弘，時田茂樹，阪部周二，” フェムト秒レーザー照射による金属薄膜の結晶構造観察 II” 第 58 回応用物理学関係連合講演会，【量子エレクトロニクス分科内招待講演】，2011.3.26，神奈川工科大学
- (10) 橋田昌樹，生田美延，宮坂泰弘，時田茂樹，阪部周二，” フェムト秒レーザー照射による金属表面周期構造自己形成機構”，日本物理学会 2010 年秋季大会，pp.884，2010.9.26，大阪府立大学
- (11) 橋田昌樹，岡室皇紀，生田美延，宮坂泰弘，時田茂樹，阪部周二，” フェムト秒レーザーによる金属表面周期構造自己形成機構の解明IV～各種金属に対する周期構造間隔のフルーエンス依存性～”，第 71 回応用物理学会学術講演会，pp.04-265，2010.9.14，長崎大学
- (他 22 件)

[図書] (計 2 件)

- (1) 日本化学会編，「レーザーと化学」，共立出版 (2012) pp.90-91 執筆
- (2) (社)レーザー学会編，「先端固体レーザー」，オーム社 (2011) pp.263-271，pp.275-277 執筆

[その他]

ホームページ等

<http://laser.kuicr.kyoto-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者

阪部 周二 (SAKABE SHUJI)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号：50153903
時田 茂樹 (TOKITA SHIGEKI)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：20456825
小川 哲也 (OGAWA TETSUYA)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：40224109
根本 隆 (NEMOTO TAKASHI)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：20293946