

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420728

研究課題名(和文)フェムト秒レーザー加工による金属表面の新機能付与

研究課題名(英文) Femtosecond laser material processing for inducing advanced functionalities on metal surface

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒レーザー加工による金属表面の新機能付与を目的とし、レーザーによる非晶質化金属ナノ構造物形成のための基礎データを構築するとともに、その形成解明にも取り組んだ。本研究ではナノ構造のサイズ、構造の向き、及び非晶質性を独立に制御できるレーザー照射条件を明らかにし、種々の金属元素について得られた基礎データについて、これまでに報告されてきた他のグループのデータを編纂することにより次の事を明らかにした。ナノ構造体形成の下限フルーエンスが金属の仕事関数と相関がある。ナノ構造体形成に2光子吸収が寄与している。これらの成果はフェムト秒レーザーによる機能性付与加工の基盤となる。

研究成果の概要(英文)：For inducing advanced functionalities on metal surface with femtosecond laser material processing, we have done the experiment for producing an amorphous metal on nanostructured surface. Additionally, formation mechanism of the nanostructured metal surface has also been investigated. We found that the size of the nanostructures, its orientation direction, and its amorphous state can be controlled by irradiation of the laser pulses with appropriate choice of laser condition. To discuss formation mechanism, all the ablation thresholds for metals previously published were plotted as a function of work function with our obtained data. We found that the ablation thresholds were good correlation with work function of metals. Experimental data suggested that the femtosecond laser ablation is mainly due to multi-photon absorption and optical field ionization. These findings are useful information to produce advanced functionalities on metal surface with femtosecond laser material processing.

研究分野：フェムト秒レーザー加工

キーワード：ナノ構造形成 非晶質化 レーザー加工 金属

1. 研究開始当初の背景

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。この新しい機能性金属ナノ材料作成を目指した研究を、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・室温下で実施し、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 (“Crystal structures on a copper thin film with a surface of periodic self-organized nanostructures induced by femtosecond laser pulses”, M. Hashida, *et. al.*, Phys. Rev. B **83**, 235413 (2011)). 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」となるという新しい知見を得た (“Nonthermal emission of energetic ions from a metal surface irradiated by extremely low-fluence femtosecond laser pulses”, Y. Miyasaka, M. Hashida *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 075431 (2012)). 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。本研究では、実用上重要な金属種 (チタン、金、銀、白金) において「非晶質」と「サイズ」を制御したナノ構造体作成を実証することにより、周期表の元素全てに適用できる非晶質ナノ構造体生成の基盤構築を行う。

2. 研究の目的

機能性金属ナノ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。本課題ではフェムト秒レーザー加工により金属表面上に人工的に微細な「構造体」を形成し、その「結晶」を制御するための実証実験を種々の金属に対して行い結晶制御ナノ構造体形成の基盤構築を目指している。

3. 研究の方法

目的を達成するため2課題をあげ研究に取り組んだ。以下には、それぞれの研究方法について説明する。

[1] ナノ周期構造形成条件の材料種依存性と形成のメカニズム考察

ある閾値フルーエンスを越えるレーザーが金属に照射されるとナノ周期構造が形成する。この閾値はナノアブレーションが起りはじめの閾値フルーエンスと相関がある。そこで、ナノ構造形成機構を議論するためナノアブレーションの現状調査と閾値測定

実験を実施することにした。ナノアブレーション機構解明に向けた基礎研究では、ナノアブレーションがレーザーの入射角度、レーザーパルス幅、レーザー波長、照射パルス数もしくはレーザーフルーエンスに依存することから、いくつかのモデルが立案されている。アブレーション機構を議論するうえで最も重要なパラメータはアブレーション閾値フルーエンスである。立案されたモデルより閾値を決定する材料の物理定数ならびに複数個存在するアブレーション閾値の個数 m は次のようになる

熱的過程によるアブレーション:

融点 T_{melt} , $m=2$

非熱的過程によるアブレーション:

仕事関数 W , $m \geq W/(h\nu_L)$

ここで、 h はプランク定数、 ν_L はレーザーの振動周波数を示し、非熱的過程で起こりえる非線形吸収過程は $n=0, 1, 2, \dots, W/(h\nu_L)$ である。これらのモデルについて特定の金属に対して適用され詳細に議論がなされてきたが、普遍的に種々の金属に適用できるかは今日まで調べられていない。本課題では、医療及び軽量材料として注目されているチタンについて、アブレーション率のレーザーフルーエンス依存性を精密に測定しチタンのアブレーション閾値を評価した。更に、本課題により得られたチタンの閾値フルーエンスとこれまでに報告されてきた種々の金属を編纂し材料種依存性を調べ、既存の n 光子吸収モデルとの対比を行うことでナノアブレーション機構解明に取り組んだ。

[2] 数値シミュレーションによるナノ構造形成機構解明

自己組織的に形成するナノ周期構造は LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure) と呼ばれ今日までに金属、半導体、絶縁体について多くの研究報告がなされてきた。LIPSS は大きくわけて2種類あり、ナノ周期構造の格子間隔がレーザー波長 λ_L に対してどの程度のサイズにあるかによって分類され、ここでは次のように呼ぶことにする。 $0.5\lambda_L \sim 0.9\lambda_L$ のものをナノ周期構造 “LIPSS”、そして $0.5\lambda_L$ 以下のものを微細ナノ周期構造 “Fine LIPSS”。これまでに金属、半導体、絶縁体について形成された2種類のナノ周期構造の格子間隔とその溝の向きについて実験結果が報告されておりナノ周期構造の溝の向きは、対象とする固体材料によりことなるがレーザーの偏光に対して直交 \perp もしくは平行 \parallel になる。一方、その格子間隔はレーザー波長、入射角度、フルーエンス、照射パルス数に依存している。ナノ周期構造が発見されて以降、形成機構を議論するためいくつかのモデルが立案されている。観測手法がないことから現在もまだ明らかになっていない。そこで本課題では数値シミュレーションによりナノ構造形成機構解明に取り組

んだ。そして「双方向励起表面プラズマ波」がナノ構造形成機構に寄与している可能性が高いことを明らかにした。

4. 研究成果

[1] ナノ周期構造形成条件の材料種依存性と形成のメカニズム考察

フェムト秒レーザーを用いたチタンについてアブレーション閾値を精密に測定した。得られたアブレーション閾値は、これまでに測定されてきた種々の金属のアブレーション閾値フルーエンスとともに融点及び仕事関数に対してプロットしたところ、融点ではなく仕事関数に対して相関があることが分かった。実験結果は、Keldish パラメータ $=0.18 \sim 0.4$ の範囲にあり2光子吸収と光電場による電子放出が寄与していると考えればアブレーション閾値が上手く説明されることが明らかになった。つまり金属のフェムト秒レーザーアブレーションは非熱的過程が支配的であることが明らかになった。これにより種々の金属に適用できるナノ周期構造形成のための最適レーザー条件を数値的に計算できる簡易公式が構築された。

[2] 数値シミュレーションによるナノ構造形成機構解明

固体表面にプラズマが存在しておりそこにレーザーが照射される場合を考えPIC(Particle in Cell)シミュレーションを実施した。シミュレーションでは金属表面に固体密度の1/10程度の薄いプラズマを配置し、そこにレーザーが照射された場合に形成される表面プラズマ波の存在が明らかになった。レーザー照射後、数百fsの時間が経過すると初期に存在していたプラズマは吸収されたレーザーエネルギーにより、その温度が上昇し、プラズマの圧力がレーザー光圧より高くなるため、プラズマが吹き出して密度が高くなる。プラズマの密度 n_{es} が $2n_{cr}$ 以上になると、そのプラズマと大気の界面に表面プラズモンポラリトンが励起され表面プラズマ波が形成されると考えられる。ここで、 n_{cr} はレーザー波長800nmにおける臨界密度を示し 1.7×10^{21} 個/cm³である。表面プラズマ波の波数 k_{SPP} は一方向だけではなく $-k_{SPP}$ と $+k_{SPP}$ の二方向が存在し、この二方向の波数により形成される定在波がナノ構造形成に寄与していると考えている。本成果によりシミュレーションより、ナノ周期構造形成には表面に存在する低密度プラズマが寄与していることが明らかになった。

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10件)

(1) M. Hashida, T. Nishii, Y. Miyasaka, H. Sakagami, M. Shimizu, S. Inoue, S. Sakabe: "Orientation of periodic grating structures controlled by

double-pulse irradiation", Applied Physics A Vol.122, pp.484-1-484-5 (2016) 査読有.

DOI: 10.1007/s00339-016-0011-1

(2) A. M. Gouda, H. Sakagami, T. Ogata, M. Hashida, S. Sakabe: "The formation mechanism of the periodic nanograting structure by the Weibel instability", Applied Physics A Vol.122, pp.454-1-454-6 (2016) 査読有.

(3) 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", レーザー研究 第43巻11号, pp.745-751 (2015) 査読有 解説論文.

DOI: 10.1007/s00339-016-9958-1

(4) 橋田昌樹, Laura Gemini, 宮坂泰弘, 坂上仁志, 井上峻介, 阪部周二: "レーザー誘起ナノ周期構造形成": 0 plus E 第37巻, pp.96-99 (2015) 査読無.

(5) 橋田昌樹, 宮坂泰弘, 西井崇也, 清水雅弘, 井上峻介, 阪部周二, "金属におけるフェムト秒レーザーナノアブレーションの閾値フルーエンス", 電気学会論文誌A 135巻10号, pp.575-580(2015) 査読有.

DOI: 10.1541/ieejfms.135.575

(6) L. Gemini, M. Hashida, Y. Miyasaka, S. Inoue, J. Limpouch, T. Mocek, S. Sakabe: "Periodic surface structures on titanium self-organized upon double femtosecond pulse exposures", Applied Surface Science Vol.336, pp.349-353(2015) 査読有.

(7) Y. Miyasaka, M. Hashida, T. Nishii, S. Inoue, and S. Sakabe: "Derivation of effective penetration depth of femtosecond laser pulses in metal from ablation rate dependence on laser fluence, incidence angle, and polarization", Applied Physics Letters Vol.106, pp.013101-1-013101-5(2015) 査読有.

(8) M. Hashida, L. Gemini, T. Nishii, Y. Miyasaka, H. Sakagami, M. Shimizu, S. Inoue, J. Limpouch, T. Mocek, and S. Sakabe: "Periodic grating structures on metal self-organized by double pulse irradiation", Journal of Laser Micro/NanoEngineering Vol.9, pp.234-237 (2014) 査読有.

DOI: 10.2961/jlmn.2014.03.0010

(9) L. Gemini, M. Hashida, M. Shimizu, Y. Miyasaka, S. Inoue, S. Tokita, J. Limpouch, T. Mocek, S. Sakabe: "Periodic nanostructures self-formed on silicon and silicon carbide by femtosecond laser irradiation", Applied Physics A.

Vol.117, pp.49-54(2014)査読有.

DOI 10.1007/s00339-014-8502-4

- (10) L. Gemini, M. Hashida, M. Shimizu, Y. Miyasaka, S. Inoue, S. Tokita, J. Limpouch, T. Mocek, S. Sakabe: "Metal-like self-organization of periodic nanostructures on silicon and silicon carbide under femtosecond laser pulses", Journal of Applied Physics Vol. 114, pp.194903-1-194903-4(2013)査読有.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4832829>
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4905353>

〔学会発表〕(計38件)

- (1) 橋田昌樹, 西井崇也, 宮坂泰弘, 坂上仁志, 井上峻介, 阪部周二: "フェムト秒レーザーによる金属ナノアプレーションの基礎物理とその応用", 日本金属学会第54回材料制御研究会, 徳島大学(2015年9月)【招待講演】.
- (2) M. Hashida, L. Gemini, T. Nishii, Y. Miyasaka, H. Sakagami, S. Inoue, J. Limpouch, T. Mocek, and S. Sakabe: "Orientation of periodic grating structures controlled by double pulse irradiations", Conference on Laser Ablation, Cairns, Australia, (2015年8月).
- (3) M. Hashida, L. Gemini, T. Nishii, Y. Miyasaka, H. Sakagami, S. Inoue, J. Limpouch, T. Mocek, and S. Sakabe: "Laser fluence dependence of periodic structures on metals produced by femtosecond double pulse laser", Conference on Laser and Electro-Optics CLEO 2015, (2015年5月).
- (4) M. Hashida, L. Gemini, T. Nishii, Y. Miyasaka, H. Sakagami, S. Inoue, and S. Sakabe: "Interspace of periodic grating structure dependence on laser fluence for double pulse irradiation", The 4th Advanced Laser and Photon sources, Yokohama, Japan, 2015年4月.
- (5) 西井崇也, 橋田昌樹, 宮坂泰弘, 井上峻介, 阪部周二: "ダブルパルス照射によるフェムト秒レーザー誘起金属表面ナノ周期構造形成", 第35回レーザー学会年次大会・2015年1月.
- (6) 宮坂泰弘, 橋田昌樹, 西井崇也, 井上峻介, 阪部周二: "金属のフェムト秒レーザーナノアプレーション機構 ~斜入射におけるアプレーション率と光の進入長~", 第35回レーザー学会年次大会・2015年1月.
- (7) M. Hashida, L. Gemini, T. Nishii, Y. Miyasaka, H. Sakagami, S. Inoue, and S. Sakabe: "Formation threshold of periodic grating structures on metal self-organized by femtosecond laser pulses", 9th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, Matsue, Japan, 2014年9月.
- (8) 橋田昌樹, Laura Gemini, 西井崇也, 宮坂泰弘, 坂上仁志, 井上峻介, 阪部周二: "フェムト秒レーザーにより自己形成するナノ周期構造~レーザーフルエンス依存性の簡易公式~", 日本物理学会2014年秋季大会・2014年9月.
- (9) 西井崇也, 橋田昌樹, 宮坂泰弘, 井上峻介, 阪部周二: "フェムト秒レーザー照射により自己形成される金属表面ナノ周期構造", 電気学会研究会 光応用・視覚研究会・2014年7月.
- (10) M. Hashida, T. Nishii, Y. Miyasaka, L. Gemini, M. Shimizu, H. Sakagami, S. Inoue, and S. Sakabe: "Nano-ablation of metals and self-organization of periodic grating structures by femtosecond laser pulses", Institute for Chemical Research International Symposium, Kyoto Univ., Japan, 2014年3月. 【Invited talk】
- (11) 橋田昌樹, 西井崇也, Laura Gemini, 宮坂泰弘, 坂上仁志, 井上峻介, 阪部周二: "ダブルパルス照射により形成される金属表面ナノ周期構造", 第34回レーザー学会学術講演会・2014年1月.
- (12) M. Hashida, Y. Miyasaka, M. Shimizu, T. Ogata, H. Sakagami, S. Tokita, and S. Sakabe: "Formation threshold of self-organized periodic grating structures formed on metal surfaces by femtosecond laser ablation", 12th International Conference on Laser Ablation, Ischia, Italy, 2013年10月.
- (13) 橋田昌樹, Laura Gemini, 清水雅弘, 宮坂泰弘, 坂上仁志, 井上峻介, 時田茂樹, 阪部周二: "フェムト秒レーザー照射による固体表面周期構造自己形成機", 第74回応用物理学会・2013年9月.
- (14) 橋田昌樹, Laura Gemini, 清水雅弘, 宮坂泰弘, 坂上仁志, 井上峻介, 時田茂樹, 阪部周二: "フェムト秒レーザーにより自己形成するナノ周期構造: 金属及び半導体", 日本物理学会2013年秋季大会・2013年9月.
- (15) M. Hashida, Y. Miyasaka, M. Shimizu, T. Ogata, H. Sakagami, S. Tokita, and S. Sakabe: "Periodic grating structures on metal surfaces self-formed by femtosecond laser ablation", Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim 2013, Kyoto, Japan, 2013年6月.

(他23件)

〔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

坂上 仁志 (SAKAGAMI HITOSHI)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・教授

研究者番号：30254452

時田 茂樹 (TOKITA SHIGEKI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：20456825