

## 小特集 超短パルスレーザーによるナノアブレーション研究の最前線

# 2. フェムト秒レーザーによる材料のナノアブレーション

## 2. Nano Ablation of Materials Interacted with Femtosecond Laser Pulses

橋田 昌樹

HASHIDA Masaki

京都大学化学研究所先端ビームナノ科学センター

(原稿受付：2018年2月13日)

本章では、固体の熱緩和時間 ( $>10^{-12}$ 秒) よりも短い時間幅のフェムト秒レーザー ( $<10^{-13}$ 秒) パルスによる材料アブレーションに着目し解説する。特に、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であるアブレーション閾値フルーエンスが材料のどの物理定数に関係しているかについて著者の成果を中心に紹介する。

### Keywords:

femtosecond laser, nano-ablation, ablation threshold, metals, dielectrics, semiconductors, electron-phonon coupling

### 2.1 はじめに

近年、次世代の先端材料加工として注目されている数百フェムト秒程度の極めて短いパルス幅をもつ超短パルスレーザーによる加工（以下、フェムト秒レーザー加工とよぶ）は、従来のレーザーではできなかったレーザー波長よりも遥かに小さいサイズの微細構造物の作成を可能にする。このフェムト秒レーザー加工特有の微細構造形成法をナノアブレーション[1-3]と呼んで研究が進められてきた。

フェムト秒レーザー ( $<10^{-13}$ 秒) は、固体の熱緩和時間 ( $>10^{-12}$ 秒) よりも短いパルス幅をもつため固体を非熱的に飛散（以下、アブレーションということにする）させ局所的な加工を実現している。アブレーションの結果、金属材料の表面に原子サイズ程度の深さの微細加工が可能であること[4]、またレーザー波長よりも短い格子間隔の周期構造が自己組織的に固体表面[5,6]に形成されるためナノメートルスケールの加工として注目を集めている。近年では予備パルスとメインパルスからなる複合パルスを用いることで更に小さいスケールの微細構造形成に成功している（図1）。予備パルスはアブレーション閾値をわずかに低いフルーエンスに調整されておりこのパルスが照射されるこ

とで表面のプラズマ状態が変化し形成される微細構造のサイズに影響を及ぼしていると考えている[7]。表面に微細構造形成された材料では、生体適合性が向上することから細胞伸展制御実験などに用いられるほか[8,9]、ナノ周期構造物が摺動面の摩擦低減[10]や、タンパク質凝集過程解明のための反応場（光合成など）[11]において有用性が示されるなど、新しい機能性の付与が報告されている。ナノ周期構造はアブレーション閾値近傍で形成されることからフェムト秒レーザー加工において、この閾値が重要なパラメータとなる。本章ではアブレーション閾値が材料のどの物理定数に関連するかを解説する。

### 2.2 材料のナノアブレーション

#### 2.2.1 アブレーション閾値フルーエンス

そもそもレーザーアブレーションは一体なぜ起こるのだろうか？アブレーション閾値を超えるレーザーを材料に照射すると材料の結合を切断していることは間違いなさそうであるが熱的に結合が切れているのだろうか？それとも非熱的に切断されているのだろうか？切断する時間スケールはいったいどれぐらいなのか？フェムト秒レーザーが登場して以降この素朴な疑問に答えるべく基礎研究が続けられきたが未だ明確な答えにたどり着いていない。現在は、実験のみならずシミュレーションも実施されアブレーションに関する研究が進められているがアブレーション閾値と材料の何に関係しているかを議論している論文はほとんどない。材料の結合を切断するうえで最も重要と考えられるパラメータがアブレーション閾値フルーエンスであろう。これまでにアブレーション閾値に関する論文が多く出版されてきた。これらの論文を編纂することでアブレーション閾値についてある傾向が見えてきている。

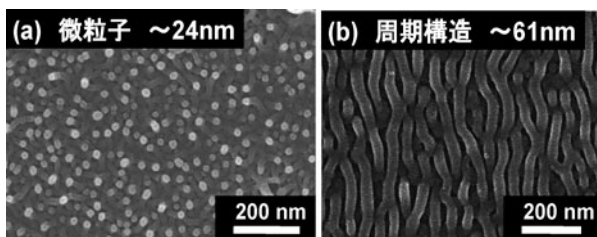


図1 ダブルパルス照射によりチタン表面に形成された微細構造物（レーザー波長：800 nm，パルス幅：40 fs）(a) 1 回照射 (b) 25 回照射。

アブレーション閾値には、シングルショットアブレーション閾値とマルチショットアブレーション閾値があり評価方法として次に示す違いがある。シングルショットアブレーション閾値は、1つの箇所にもパルスレーザーを1回照射し加工痕跡が形成される下限のレーザーフルーエンスから求められる。マルチショットアブレーション閾値は1箇所にもパルスレーザーを複数回照射し加工痕跡が形成する下限フルーエンスより求められる。この論文ではマルチショットアブレーション閾値を「アブレーション閾値フルーエンス」として現状の成果をまとめている。

2.2.2 アブレーション閾値フルーエンスの求め方

アブレーション閾値は、レーザー照射により形成される加工痕の深さや口径から次に示す2つ方法により求められる。

- ① アブレーション率のレーザーフルーエンス依存性  
アブレーション率は1レーザーパルス照射当たりの加工痕の深さを意味し、そのフルーエンス依存性は式(1)で表される[12, 13].

$$R = \alpha^{-1} \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right) \tag{1}$$

ここで、 $R$  はアブレーション率 (nm/pulse),  $\alpha^{-1}$  は光の侵入長 (nm),  $F$  はレーザーフルーエンス ( $J/cm^2$ ),  $F_{th}$  はアブレーション閾値 ( $J/cm^2$ ) を表す。実験結果を式(1)でフィッティングすることで、アブレーション閾値フルーエンスが求められる。図2には40 fsのレーザーにより得られたチタン及びモリブデンに対するアブレーション率のレーザーフルーエンス依存性の一例[14]を示す。実験により得られたアブレーション率を(1)でフィッティングした結果をそれぞれ実線に示す。実線を外挿しアブレーション率が0になるフルーエンスがアブレーション閾値で、チタンは  $F_{th} = 74 \text{ mJ/cm}^2$ , モリブデンは  $F_{th} = 134 \text{ mJ/cm}^2$  であった。

- ② 加工径のレーザーフルーエンス依存性  
照射ビームがガウシアン形状で表される場合、加工径のレーザーフルーエンス依存性は式(2)で表される[4, 15].

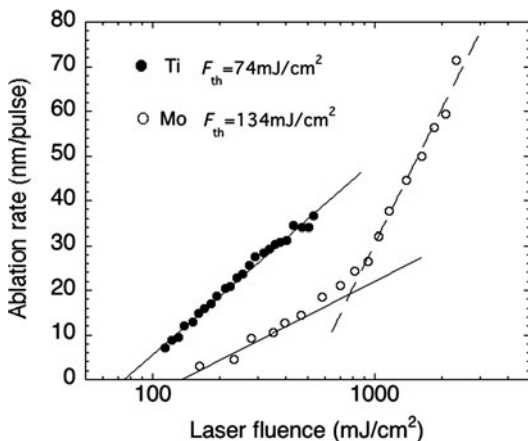


図2 アブレーション率のレーザーフルーエンス依存性 (レーザー波長: 800 nm, パルス幅: 40 fs, 材料: Mo, Ti).

$$\Gamma = a \sqrt{\ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right)} \tag{2}$$

ここで、 $\Gamma$  は加工痕の直径 ( $\mu\text{m}$ ),  $a$  は照射位置におけるレーザービーム直径 ( $\mu\text{m}$ ),  $F$  はレーザーフルーエンス ( $J/cm^2$ ),  $F_{th}$  はアブレーション閾値 ( $J/cm^2$ ) を表す。実験結果から加工痕の直径が0になるレーザーフルーエンスを外挿することでアブレーション閾値が求められる。

2.2.3 アブレーション閾値の材料種依存性 (金属)

金属のアブレーション閾値フルーエンスが種々の材料に対して調べられてきた。これまでに報告されている閾値フルーエンスを編纂[16]した結果を図3に示す。編纂に当たっては、レーザー波長が800 nm (1.55 eV) 付近であること、パルス幅は160 fs以下40 fs以上であること、マルチパルス照射により得られるアブレーション閾値フルーエンスであることとした。図3には最新の出版論文に示されているアブレーション閾値[17-22]もプロットしている。図より測定された金属のアブレーション閾値は仕事関数と相関があることが明らかになっている。実験結果はハッチで示した直線と破線の範囲に分布している。図中の実線と破線は、2光子吸収と光電場による電子放出がアブレーションに寄与していると考えた場合に予測されるアブレーション閾値フルーエンスを示している。電子はトンネル効果により放出されるため、異なるトンネリングパラメータ  $\gamma = 0.16$  (実線) 及び  $\gamma = 0.4$  (破線) におけるアブレーション閾値の計算結果が図に示されている。実験結果はこのパラメータ  $\gamma = 0.16 \sim 0.4$  の範囲内に分布していた。

固体表面に垂直な電場が印加された時の電子のトンネリング確率は Keldish により次式(3)で表される[23].

$$\gamma = \left(\frac{\nu_L}{\nu_t}\right) = \frac{\nu_L \sqrt{2m_e W}}{eE} \leq 1 \tag{3}$$

ここで、 $\gamma$  は Keldish パラメータ,  $\nu_L$  はレーザー周波数,  $\nu_t$  はトンネル周波数,  $m_e$  は電子質量,  $W$  は仕事関数,  $E$  はレーザー電場振幅,  $e$  は素電荷を示す。n光子吸収している電子では、仕事関数は  $W - nh\nu$  に置き換える必要があり次

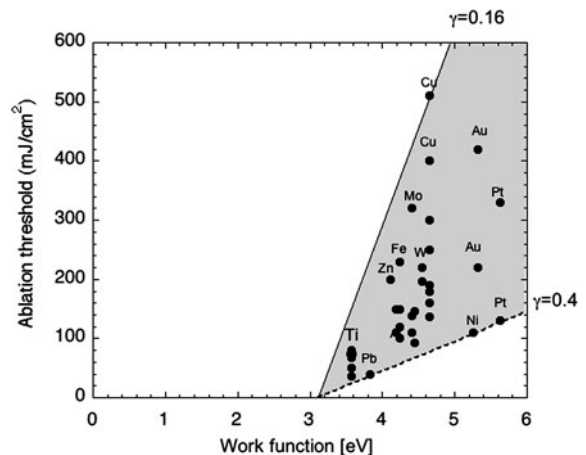


図3 フェムト秒レーザーアブレーション閾値の仕事関数依存性。

式(4)になる[24].

$$\gamma = \frac{\nu_L \sqrt{2m_e(W - nh\nu_L)}}{eE} \leq 1 \quad (4)$$

ここで,  $\nu_L = 3.72 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ,  $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ,  $W = 5.719 \times 10^{-19} \text{ J}$  (Ti),  $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,  $F_{th} = 0.074 \text{ J/cm}^2$  に対応するレーザーの電場はパルス幅を40 fs とすると  $E = 3.73 \times 10^9 \text{ V/m}$  である. 上式において  $\gamma \leq 1$  が満足するとき, トンネル周波数がレーザーの周波数よりも十分に高くなりトンネル効果により電子が放出されることを意味している. 図2に示すチタンの閾値フルーエンス ( $F_{th} = 0.074 \text{ J/cm}^2$ ) において Keldish パラメータは, 2光子吸収過程 ( $n=2$ ) とすると  $\gamma = 0.23$  となりトンネリングによって電子が放出し固体表面にイオンが生成される可能性が極めて高いことを示している(図3).

フェムト秒レーザーによる金属のアブレーション閾値フルーエンスはプラズマ形成閾値フルーエンスと関係していることが報告[25]されている. 特に, 種々の金属についてプラズマ形成閾値を調べたところ金属の仕事関数と相関[26]があることが明らかになっており, フェムト秒レーザーアブレーションには金属の仕事関数が重要なパラメータでありそうだ.

#### 2.2.4 アブレーション閾値のパルス幅依存性

$n$  光子吸収過程が支配的に起っている場合のアブレーション閾値は, パルス幅に依存し次式(5)により表される[4, 27].

$$F_{th} = \left( \frac{E_L h}{\xi_n} \right)^n \tau_L^{\frac{n-1}{n}} \quad (5)$$

ここで,  $\xi_n$  は  $n$  光子吸収係数,  $E_{th}$  は融解熱,  $\tau_L$  はレーザーパルス幅を示す.  $F_{th}$  は2光子吸過程が寄与しているとするとパルス幅の1/2乗に比例することになる. 銅ではアブレーション閾値がパルス幅の1/2乗になっていることが報告[4]されている. 図3に示したアブレーション閾値は  $\gamma = 0.16 \sim 0.4$  の範囲内に分布していたが, これはパルス幅の広がり(40 fs - 160 fs のデータを編纂している)による影響も含まれていると考えられる. 系統的にアブレーション閾値の実験を進めることが求められる.

#### 2.2.5 アブレーション閾値の材料種依存性(半導体, 絶縁体)

図4には, Gallais らが報告[28]している種々の半導体や絶縁体のアブレーション閾値のバンドギャップの関数である. なお, 我々の結果[29]もプロットしている. 図には Gallais らのものについてはファイバーレーザー1030 nm, 500 fs によるアブレーション閾値を示している. バンドギャップが大きくなるとアブレーション閾値が大きくなる傾向を示している. なお, 実線はアイガイドである. 図よりアブレーション閾値は, バンドギャップと相関があることを示しているが物理的考察のもと数式化するまでには至っていない.

同論文では, レーザー波長を短くすると全ての材料においてアブレーション閾値が低下[30]することが示されている. 絶縁体や半導体においても電子の非線形吸収がアブ

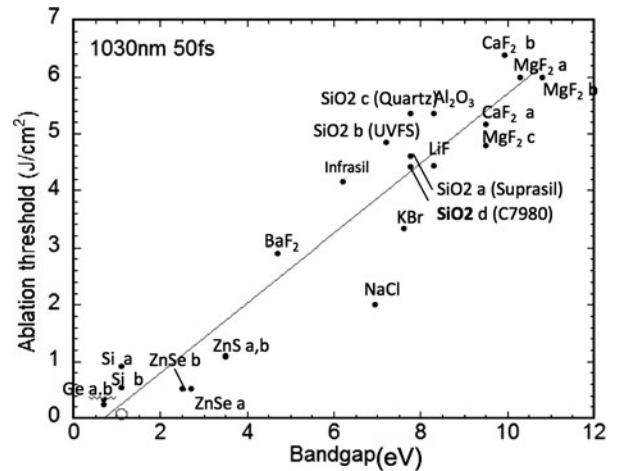


図4 フェムト秒レーザーアブレーション閾値のバンドギャップ依存性.

レーション閾値に影響していることは間違いなさそうである.

### 2.3 おわりに

アブレーション閾値を超えるフェムト秒レーザーが開発されて以来, 種々の材料に対してアブレーション閾値が求められ多くの研究報告がなされてきた. これまでの報告されてきたアブレーション閾値を編纂することで, 金属については仕事関数がアブレーションに関係していることが明らかになった. 絶縁体や半導体についてはバンドギャップがアブレーション閾値と関係していることが報告されている. 本章では, これらの最新の成果を中心にまとめたものである. 現在は, 高強度 THz 波による金属・半導体の表面アブレーション[31-33]や金属にダブルパルス照射することでアブレーションが抑制される効果[34, 35]が報告され始めている. 特に, アブレーションが抑制される物理的理由として第一パルス照射された材料表面の電子密度が変化し実効的な光の侵入長が長くなり[36]アブレーション閾値が実効的に高くなることが関係していると推察している. 今後, アブレーション閾値を制御する方法が確立すれば高耐光学部品の開発や高効率微細加工技術の構築において有益な知見となる. アブレーション閾値フルーエンスの物理解明とその制御に関する研究は当分続きそうである.

### 謝辞

本章を執筆するにあたり, 京都大学化学研究所の阪部周二教授, 井上峻介助教, 摂南大学の長島 健准教授, 大阪産業大学の草場光博教授, 大阪大学接合科学研究所の塚本雅裕教授, 升野振一郎研究員には実験データに関する情報提供及び多大なる協力をいただきましたことを深く感謝申し上げます.

### 参考文献

- [1] 橋田昌樹 他: レーザー研究 33, 514 (2005).
- [2] K. Sugioka, Nanophotonics 6, 393 (2017).
- [3] G. Miyaji *et al.*, Appl. Phys. Lett. 103, 071910 (2013).

- [ 4 ] M. Hashida *et al.*, *Al. Surf. Sci.* **197-198**, 862 (2002).
- [ 5 ] 橋田昌樹 他：レーザー研究 **43**, 745 (2015).
- [ 6 ] J. Bonse *et al.*, *J. Laser Applications* **24**, 042006 (2012).
- [ 7 ] M. Hashida *et al.*, *J. Laser Micro-Nano/Eng.* **9**, 234 (2014).
- [ 8 ] T. Shinonaga *et al.*, *Al. Surf. Sci.* **288**, 649 (2014).
- [ 9 ] R.-A. Barb *et al.*, *Appl. Phys. A* **117**, 295 (2014).
- [10] 沢田博司：レーザー研究 **33**, 525 (2005).
- [11] S. Matsumoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3840 (2007).
- [12] B. N. Chichkov *et al.*, *Appl. Phys. A* **63**, 109 (1996).
- [13] S. Preuss, and M. Stuke, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 338 (1995).
- [14] M. Hashida *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 174106 (2013).
- [15] J. Jandeleit *et al.*, *Appl. Phys. A* **63**, 117 (1996).
- [16] 橋田昌樹 他：電気学会論文誌 A **135** 575 (2015).
- [17] K. Furusawa *et al.*, *Appl. Phys. A* **69**, S359 (1999).
- [18] N. N. Nedialkov *et al.*, *Thin Solid Films* **453-454**, 496 (2004).
- [19] J. B. Nielsen *et al.*, *Appl. Phys. A* **101**, 97 (2010).
- [20] M. E. Saheen *et al.*, *J. Appl. Phys.* **114**, 083110 (2013).
- [21] M. Saghebfar *et al.*, *Appl. Phys. A* **123**, 28 (2017).
- [22] B. Gakovic *et al.*, *J. Appl. Phys.* **122**, 223106 (2017).
- [23] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
- [24] M. Hashida *et al.*, *Phys. Rev. B* **83**, 235413 (2011).
- [25] . Pronko *et al.*, *J. Appl. Phys.* **78**, 6233 (1995).
- [26] M. L. Claros *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* **30**, 1730 (2015).
- [27] S. Preuss *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3049 (1993).
- [28] L. Gallais and M. Commandré, *Al. Opt.* **53**, A186-A196 (2014).
- [29] 川本晃平 他：電気学会研究会資料 LAV-17-014, 5 (2017).
- [30] D. Douti *et al.*, *Opt. Engineering* **53**, 122509 (2014).
- [31] A. Irizawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 251602 (2017).
- [32] K. Makino *et al.*, *Sci. Report* **8**, 2914 (2018).
- [33] M. Shalaby *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 182903 (2016).
- [34] Y. Furukawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 264101 (2016).
- [35] M. Hashida *et al.*, The 18th International Symposium on Laser Precision Microfabrication(LPM2017), Tech. Digest. 177 (2017).
- [36] S. Ra *et al.*, *Opt. Exp.* **24**, 17586 (2016).