

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

Frontier of Nano Ablation with Ultra-Short Pulse Laser

1. はじめに

1. Introduction

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27日)

1960年にレーザーが発明され、現在までに高出力化、短波長化または短パルス化への努力が継続的に行われている。1970-80年代には核融合用の大型レーザーが建設され、レーザー核融合が高強度レーザーを用いる大きなテーマとして注目を集めた。チャープパルス増幅技術の発明以後は、超短パルス、高ピーク強度のレーザーが利用可能となり、現在では実験室規模のレーザー装置が科学研究だけでなく産業界においても広く利用されている。近年ではX線自由電子レーザーや高次高調波、プラズマ軟X線レーザーの開発も進み、いよいよ高出力、超短パルスレーザーの利用応用が加速している。これらのレーザーと物質との相互作用で発生するプラズマは高温・高密度であり、これまでにない高いエネルギー密度の環境を実験室規模で実現できる。このため応用範囲は広く、対象は原子分子から宇宙規模にまで及ぶ。今やレーザーはプラズマを利用した様々な応用が広く展開されている。

高出力レーザーを物質に照射するとプラズマが発生する。それと同時に物質表面を改変することもできる。中でも、フェムト秒やピコ秒のパルス幅をもつ超短パルスレーザーが起こす照射損傷（アブレーション）と呼ばれる物理現象は、物質を直接加工するレーザー加工技術として研究が進められている。アブレーションによって物質表面に永続的な（もとに戻らない）変形や損傷を与える下限のエネルギー密度をアブレーション閾値（しきいち）という。アブレーション閾値を越えるエネルギー密度（レーザーフルエンスという）に調整された超短パルスレーザーを固体表面に照射すると、従来のナノ秒パルスレーザーの場合には観られない諸現象が現れる。この極短パルスレーザー特有

の表面加工は「ナノアブレーション」と呼ばれ、研究が進められてきた。例えば、レーザーの発振波長（800 nm）よりも短いサイズの微細構造物が固体表面に自己組織的に形成されること、1パルス当りの加工深度が原子層以下（ $<0.1 \text{ \AA}$ ）であることが明らかにされてきた。自己組織的に形成する微細構造物は周期性を持つことからLIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure) と呼ばれ、今日までに金属、半導体、絶縁体について研究報告が多くなされている[1]。近年の実験及びシミュレーションの成果から、LIPSSではレーザーとプラズマとの相互作用の物理的機構が微細構造形成解明の鍵を握っていると言われている[1]。加えて、軟X線レーザーによる表面観測技術も構築され、超短パルスレーザーによるアブレーションのダイナミクスを議論する成果が出始めており、今後、本分野の研究がさらに加速することが予想される。本企画では、基礎物理過程に関する実験および理論の各分野で活躍されている先生方に以下の内容で最近の研究成果を中心に紹介をお願いした。

- ・フェムト秒レーザーによる材料のナノアブレーション（第2章）では、固体の熱緩和時間よりも短い時間幅のフェムト秒レーザーパルスによる材料アブレーションに着目し解説する。
- ・ビームマニピュレーションによる超短パルスレーザープロセッシング（第3章）では、レーザー加工の原理と加工事例を紹介する。
- ・フェムト秒パルスレーザーによるガラスへの機能性付与加工（第4章）では、材料内部におけるレーザーと物質との相互作用について現在までに理解されている現象の

Advanced Research Center for Beam Science, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, KYOTO 611-0011, Japan

author's e-mail: hashida@laser.kuicr.kyoto-u.ac.jp

解説と応用について紹介する。

- ・ピコ秒軟X線レーザーアブレーション（第5章）では、ピコ秒軟X線レーザーによって起こるアブレーション現象について実験および理論モデルについて紹介する。
- ・軟X線レーザーによるフェムト秒レーザーアブレーション過程の観察（第6章）では、フェムト秒レーザーアブレーションの動的過程の実時間イメージングについて紹介する。
- ・高強度短パルスレーザー照射下にある絶縁材料の第一原理計算（第7章）では、第一原理計算によるフェムト秒レーザーパルスと絶縁材料との相互作用に関するシミュ

レーションを紹介する。

- ・MDシミュレーションによるレーザーアブレーションダイナミクス解析（第8章）では、金属表面のスパレーション過程について数値シミュレーションによる動的過程の解析について紹介する。

本企画を通じて、超短パルスレーザーによるアブレーション研究の現状について理解し材料の機能性付与などの応用分野を開拓する切っ掛けになれば幸いである。

参考文献

- [1] 橋田昌樹 他：レーザー研究 43,745 (2015).

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。

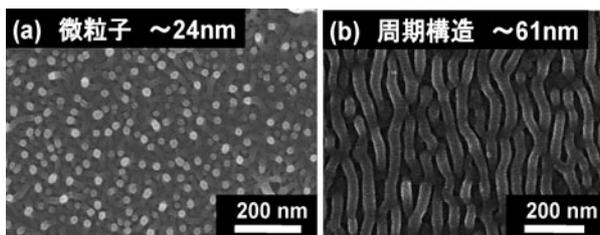


図1 ダブルパルス照射によりチタン表面に形成された微細構造物（レーザー波長：800 nm，パルス幅：40 fs）(a) 1 回照射 (b) 25 回照射。

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), α^{-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].

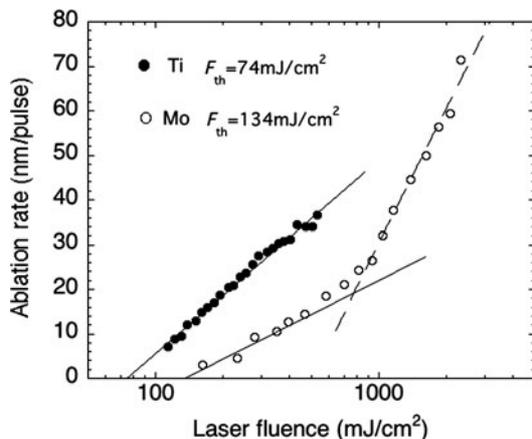


図2 アブレーション率のレーザーフルーエンス依存性 (レーザー波長: 800 nm, パルス幅: 40 fs, 材料: Mo, Ti).

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

ここで、 Γ は加工痕の直径 (μm), a は照射位置におけるレーザービーム直径 (μm), 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、 γ は Keldish パラメータ, ν_L はレーザー周波数, ν_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

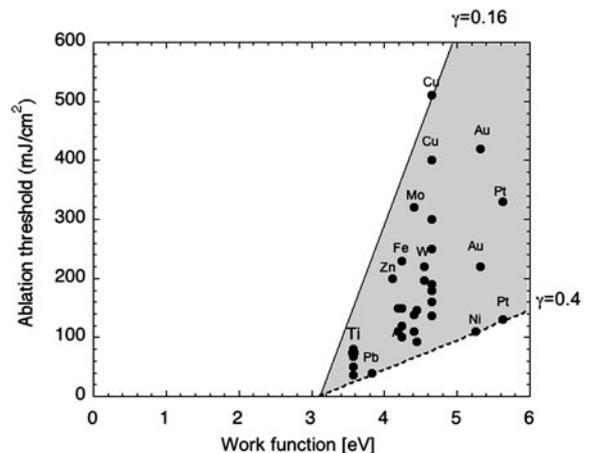


図3 フェムト秒レーザーアブレーション閾値の仕事関数依存性。

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].

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

ここで, ξ_n は n 光子吸収係数, E_{th} は融解熱, τ_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

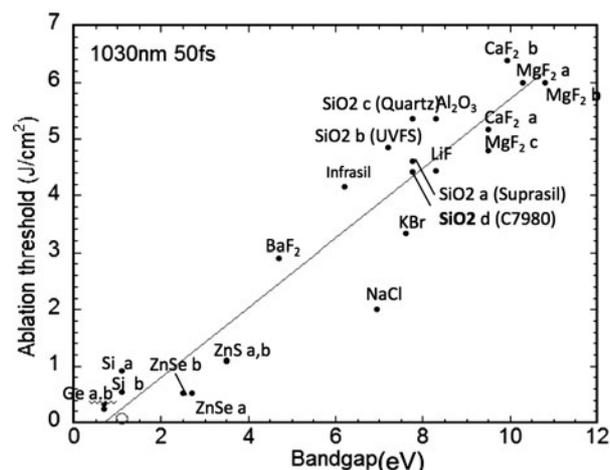


図4 フェムト秒レーザーアブレーション閾値のバンドギャップ依存性.

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).



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

3. ビームマニピュレーションによる 超短パルスレーザープロセッシング

3. Manipulated Beam Processing Using Ultrafast Lasers

杉岡 幸次

SUGIOKA Koji

理化学研究所光量子工学研究センター

(原稿受付：2018年2月5日)

超短パルスレーザー加工は、従来のレーザーでは行えなかった高機能加工を実現する。超短パルスレーザー加工に、ビームマニピュレーション技術を導入することにより、さらにプロセスの高効率化、高品質化、高解像度化を図ることができる。ビームマニピュレーションには、時間的、空間的、時空間的の3つの異なる形態がある。本章では筆者のグループの研究を中心に、各種ビームマニピュレーションによる超短パルスレーザーマイクロ・ナノ加工技術に関して解説する。

Keywords:

ultrafast laser, manipulated beam processing, beam shaping, nanofabrication, microfabrication

3.1 はじめに

超短パルスレーザーは、従来のレーザーではなし得なかった高品質・高解像度・高機能加工を実現するため、近年加工分野において注目を集めている[1]。具体的には、その極短パルス性により加工部周辺に熱影響をほとんど与えることなく、多様な材料に対し高品質な加工を実現する[2]。またピーク強度もきわめて高いため、多光子イオン化あるいはトンネルイオン化に伴う非線形吸収により、透明材料に対しても強い吸収を生じさせることができる。これにより透明材料も高品質に加工を行うことができる[3]。さらに、フェムト秒レーザー光を透明材料内部で集光すれば、集光点でのみ非線形吸収を誘起でき、材料内部の3次元直接加工が可能となる[4]。

さらなる加工の高品質化、高効率化、高解像度化をめざし、近年ビームマニピュレーション(あるいはビーム整形)によるマイクロ・ナノ加工の研究が注目されている。ビームマニピュレーションとは、レーザーの強度分布を時間的、空間的、時空間的に制御する技術のことである。本章では筆者のグループの研究を中心に、最近の超短パルスレーザービームマニピュレーションによるマイクロ・ナノ加工技術に関して解説する。

3.2 時間的マニピュレーションによる加工

超短パルスレーザー加工の重要な特長の一つは、非線形吸収により、ガラスなどの透明材料の加工が行えることである。超短パルスレーザー光を透明材料に照射すると、まず多光子吸収あるいはトンネルイオン化によって電子が価

電子帯から伝導帯に励起される。励起された電子はさらなる光子を吸ってさらに高エネルギー状態に移る。あるいは強度がきわめて強い場合は、レーザー光の強い電界によって自由電子が加速され、周囲の原子に衝突することにより、多数の2次電子(アバランシェ電離)を生成する。これらの生成された自由電子の一部は、数百 fs 程度の時間スケールで緩和して自己捕獲励起子を形成する。そのさらに数百 ps 後、自己捕獲励起子の一部は緩和し定常的な欠陥を形成する。欠陥の形成に寄与しなかった残りの自己捕獲励起子は緩和する。また、自己捕獲励起子を形成しなかった残りの自由電子も価電子帯に緩和する。これらの緩和により数十 ps 後に加熱が生じ、数十 ms 後に室温に戻る。このようにいくつかの電子励起、緩和過程を経て、最終的に加工へと進展する。従来の超短パルスレーザー加工では、シングルパルスで一連のプロセスを誘起していたため、それぞれの電子励起、緩和プロセスを独立して制御することは不可能であった。もしそれぞれの過程を独立して制御できれば、より高効率、高品質、高解像度の加工の実現が期待される。一方、投与するレーザーの強度を時間的に制御できれば、電子励起、緩和過程を独立して制御することが可能となる。

時間的マニピュレーションの最初の実験として、フェムト秒レーザー光のトリプルパルス照射(パルス間隔 0.3 ps)を行うと、クラックの発生のない CaF₂ の高品質アブレーション加工が行えることが示された[5]。さらに、レーザーパルスを隣接した複数のフェムト秒パルス列に整形して石英ガラスに照射すると、照射径が 1 μm 程度にもかかわらず

RIKEN Center for Advanced Photonics, Advanced Laser Processing Research Team, Wako, SAITAMA 351-0198, Japan

author's address:ksugioka@riken.jp

ず直径 100 nm 程度の加工痕が得られることが示された [6].

また、フェムト秒レーザーダブルパルス照射が、ガラスの高効率マイクロ接合に適用された [7]. ガラス基板のマイクロ接合は、光学素子、Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)、オプトフレイディスクなどへの応用への期待から、近年注目を集めている。図 1 に、接合強度の第 1 パルスと第 2 パルスの照射遅延時間依存性を評価した結果を示す。この場合、第 1 パルスと第 2 パルスの偏光方向は直交したものを照射している。接合強度は、遅延時間 0 ps の 10.52 MPa から遅延時間の増加にともない急激に増加し、15 ps では 13.36 MPa に達する (27%増加)。その後接合強度は 30 ps にかけて急激に減少するが、40 ns においても、遅延時間 0 ps より大きい値を示している (シングルパルス照射の場合も示してあるが、その接合強度よりも大きい)。15 ps で接合強度が最大になるのは、第 1 パルスで生成された自由電子に第 2 パルスが効率よく吸収されるためである。30 ps~40 ns 以上の領域において、シングルパルス照射の場合より接合強度が高いのは、自由電子の緩和により、局在準位 (欠陥準位あるいは自己束縛励起子) に捕捉された電子が第 2 パルスを吸収するためと考えられる。

3.3 空間的マニピュレーションによる加工

回折格子等を用いて多光束レーザービームを生成し、それらをレンズにより再び同一平面上で重ね合わせると、干渉により空間強度分布は周期パターンを形成する。この時、ビームの数、強度、位相を制御することにより、多様なパターンを作り出すことができる。この多光束干渉を用いたアブレーションにより、ガラス基板上の金属薄膜にナノサイズの周期構造を一括して作製できることが示された [8].

その他の空間的マニピュレーション技術として、パターン投影加工や多点一括加工があげられる [9, 10]. 例えば、

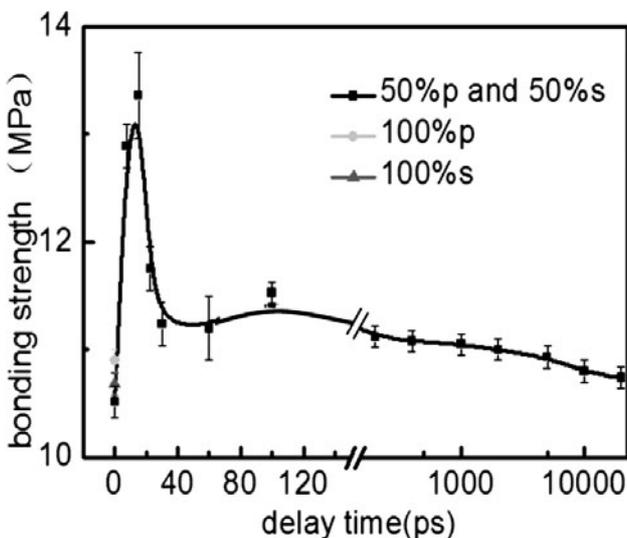


図1 フェムト秒レーザーダブルパルス照射によるガラスの接合強度の遅延時間依存性。

空間光変調器 (SLM) を用いてフェムト秒レーザーの 6 つの集光スポットを生成し、それぞれを独立して走査して 2 光子光造形を行うと、位相の異なる 6 つの正弦波型の構造を一挙に形成することができる [10].

ベッセルビームは深い焦点深度を有する光であり、微小な集光スポットを長い伝播距離にわたって維持することができる非回折光である。ベッセルビームは一般的に円錐形状のアキシコンレンズを用いて生成されるが、SLMによっても実現できる。ベッセルビームで加工を行う場合、ベッセルビームが基板内部でも形成されなくてはならない。基板内部でベッセルビームを形成するには、ベッセルビームのサイドローブが基板内部に侵入する必要がある。レーザー光が基板に対して透明でなくてはならない。近赤外フェムト秒レーザーベッセルビーム (ビーム径 1.5 μm , 焦点深度 150 μm) を用いて、アブレーションにより石英ガラスに孔径 3 μm , 深さ 83 μm の微細深穴の形成に成功している [11].

Si に対しては、フェムト秒レーザーベッセルビームにより高アスペクト比貫通穴加工が試みられている。ここでアスペクト比とは、加工深さと加工径との比である。この場合、Si のバンドギャップに起因する光学吸収端は 1.11 μm であるため、1.5 μm の波長のフェムト秒レーザーが用いられた。フェムト秒レーザーベッセルビームを用いると、厚さ 50 μm の Si 基板に対して、孔径約 3 μm , アスペクト比約 16.7 の貫通穴が形成できた。一方ベッセルビームでは、その周辺に同心円状のエネルギー分布が形成される (サイドローブ)。その結果、図 2 に加工穴の断面電子顕微鏡像を示すように、Si 貫通穴の周辺に、サイドローブエネルギー分布に対応した同心円状の損傷が生じる。そこで、サイドローブによる損傷を抑制するために、バイナリー構造の位相板をアキシコンレンズと組み合わせ、ベッセルビームを最適化することが提案された [12]. 位相板の役割は、サイドローブエネルギーをセントラルローブに移譲し、サイド

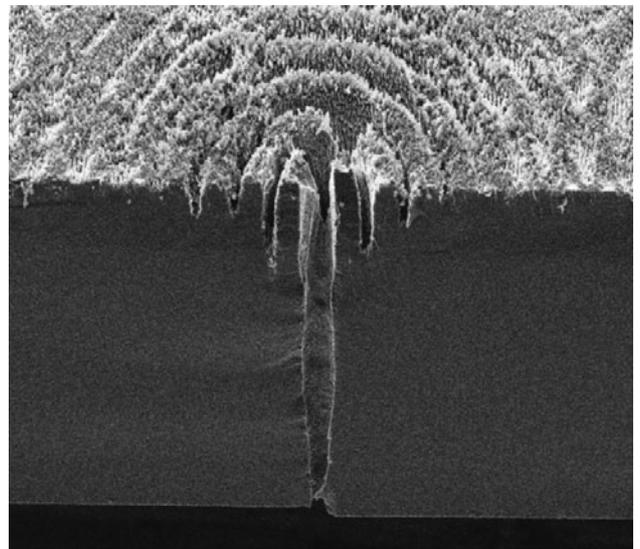


図2 50 μm 厚の Si 基板に対して、パルスエネルギー 280 μJ , 1000 パルスで作製した貫通穴の電子顕微鏡断面写真。

ローブエネルギーを低減することである。

図3に、アキシコンレンズのみによって生成された通常のベッセルビーム (a, c) および位相板により整形したベッセルビーム (b, d) の空間強度分布を、シミュレーションにより計算した結果を示す。通常のベッセルビームの1次のサイドローブエネルギーとセントラルローブエネルギーの比(サイドローブエネルギー比)は、15.6%とかなり大きい。一方位相板を用いることにより、サイドローブエネルギー比を0.6%に低減できる。しかし焦点深度も通常のベッセルビームの12.4 mm から、整形ベッセルビームでは280 μm に減少する。但し焦点深度280 μm は、微細貫通穴の作製に応用するには十分に長い。さらに重要なのは、焦点深度が短くなるとSi貫通穴作製に必要なパルスエネルギーを低減できる点であり、プロセス効率の向上に寄与する。

位相板により整形したベッセルビームにより、100 μm 厚のSi基板に貫通穴を作製することが試みられた。通常のベッセルビームでは、100 μm 厚のSi基板に貫通穴を形成することはできない。これはサイドローブがSi基板表面および内部で多光子吸収を起こし、Si基板内の深い領域でセントラルローブを形成できないためと考えられる。一方、整形したベッセルビームを用いることにより、図4に示すようにサイドローブ損傷の全くない高品質・高アスペクト比(～15)の貫通穴の2次元アレイを作製することに成功した。

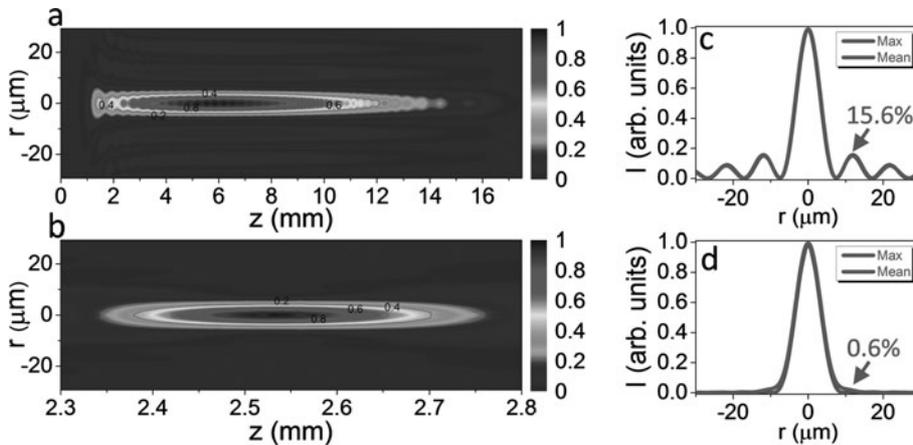


図3 シミュレーションにより求めた通常のベッセルビーム(a, c), 位相板により整形したベッセルビーム(b, d)の空間強度分布。

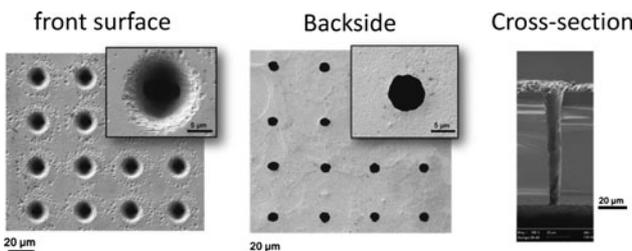


図4 100 μm 厚のSi基板に対し、位相板により整形したベッセルビームを用いて作製した貫通穴の2次元アレイ構造の電子顕微鏡写真(左:表面, 中央:裏面, 右:断面)。

3.4 時空間的マニピュレーションによる加工

フェムト秒レーザーによる透明材料内部加工では、レンズによって集光されたレーザー光の集光径とレイリー長が異なるために、加工の断面形状がZ軸方向(照射レーザー光の光軸方向)にのびた楕円形状になる。この問題を解決する手法として、フェムト秒レーザーの時空間ビームマニピュレーション技術が提案された[13]。

時空間ビームマニピュレーションの原理は、以下の通りである。フェムト秒レーザーパルスは、異なる周波数の発振線の位相をそろえ、空間的に重ね合わせた場合に得ることができる。時空間ビームマニピュレーションを行なうには、まずフェムト秒レーザー光の各周波数成分を空間的に分散し、対物レンズに入射する。対物レンズ入口では各周波数成分は空間的に重なり合っていないので、パルス幅は長くなる。分散された各周波数成分は対物レンズにより集光点で再び重なり合うため、集光点でフェムト秒レーザー本来のパルス幅が復元される。すなわち集光点で時空間的に各周波数成分が一致し、ピーク強度が最大となる。一方、光軸方向に対し集光点から離れていくと、各周波数成分の空間的重なりがなくなり急速にパルス幅が長くなるため、ピーク強度も急速に減少する。

図5に、フェムト秒レーザー時空間ビームマニピュレーションを用いた加工装置の概略図を示す。可変アパチャーを用い、フェムト秒レーザー光(中心波長:800 nm, パルス幅:40 fs, 繰り返し周波数:1 kHz)を任意の径の円形

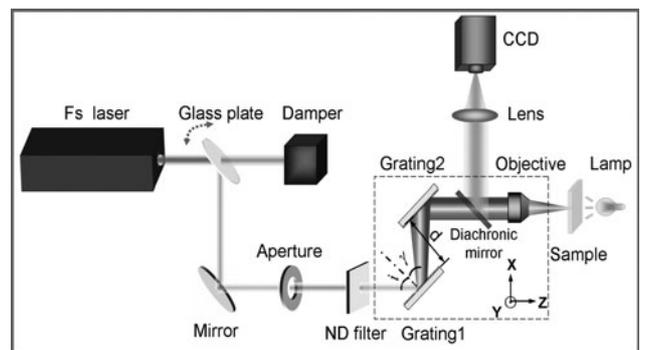


図5 時空間ビームマニピュレーションを用いたフェムト秒レーザーマイクロマシニング装置の概略図。

ビームに整形した後、パルスエネルギー調整用のNDフィルターを通し、グレーティングに入射する。グレーティングは平行に2枚設置されており、入射されたフェムト秒レーザー光の各周波数成分をx軸方向に分散する。空間的に周波数成分が分散されたフェムト秒レーザー光は、対物レンズに入射され、PC制御のxyzステージ上に保持された石英ガラス内部に照射される。ステージを走査することにより、フェムト秒レーザーによる直接描画を行い、石英ガラス内部の改質を行う。改質領域の断面形状を評価するために、レーザー照射後試料を10%のフッ酸溶液に浸すことにより改質領域を選択的にエッチングし、ガラス内部にマイクロチャンネル構造を形成した。

図6(a)に、開口数0.46の対物レンズで集光されたフェ

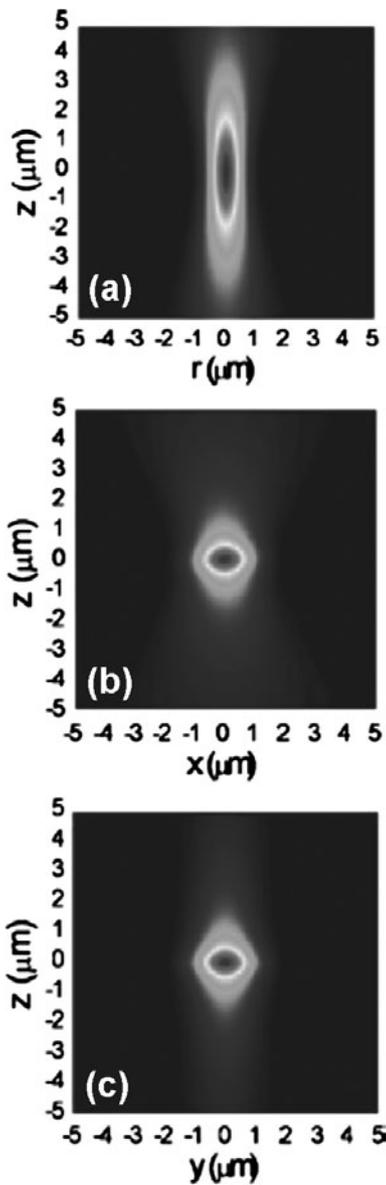


図6 開口数0.46の対物レンズで集光したフェムト秒レーザーのレーザー光伝搬方向に対して水平面内の空間ピーク強度分布の計算結果 ((a)未整形ビーム, (b)時空間マニピュレーションビーム (x-z平面), (c)時空間マニピュレーションビーム (y-z平面))。

ムト秒レーザーの光軸方向に対する空間ピーク強度分布(すなわち時空間整形を行っていない場合の空間ピーク強度分布)の計算結果を示す。一方、図6(b)は図5におけるx-z平面、(c)はy-z平面における時空間マニピュレーションビームの集光点付近の空間ピーク強度分布である。時空間マニピュレーションビームの空間ピーク強度分布の計算においては、実験条件に基づき、スペクトル幅30 nm、入射ビーム径3 mm、2枚のグレーティング間距離180 mm、入射角度は45°、対物レンズの開口数0.46を用いている。時空間マニピュレーションにより、x-z平面、y-z平面とも光軸方向の解像度が飛躍的に改善され、集光点においてほぼ円形の空間ピーク強度(すなわち3次元的にほぼ等方的な強度分布)が得られている。なお、入射ビーム径等のパラメータを変えることにより、ピーク強度の空間分布は制御可能である。

図7(b)~(i)に、時空間マニピュレーションビームを用いて作製したマイクロチャンネルの断面形状を、光学顕微鏡で観察した結果を示す。(b)~(e)はx軸方向に走査した場合、(f)~(i)はy軸方向に走査した場合の結果である。形成されたマイクロチャンネルの断面の形状は照射条件により、アスペクト比が0.8から1.7まで変化している。その中で、ビーム径が3 mm、レーザー平均出力が3.5 mWにおいて、x軸、y軸いずれの方向に走査した場合も、ほぼ円形の断面形状が得られている。このことは、時空間ビームマニピュレーションにおいて照射条件を調整することにより、3次元に等方的な空間加工解像度が得られたことを示している。

3.5 まとめ

超短パルスレーザー加工は、従来のレーザーでは行えなかった高機能加工を実現するため、近年益々研究・開発が盛んになっている。さらにビームマニピュレーション技術の導入は、プロセスの高効率化、高品質化、高解像度化を

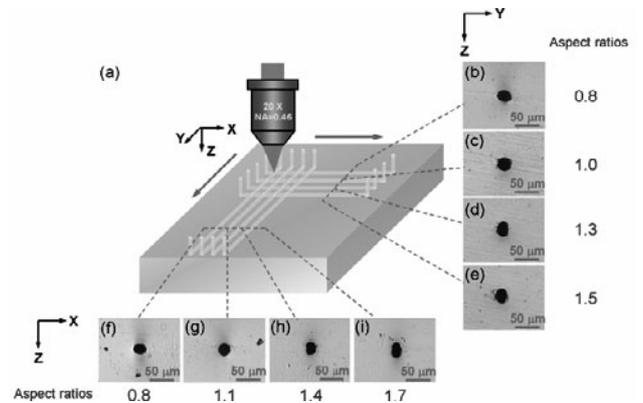


図7 (a)時空間ビームマニピュレーションを用いた石英ガラス内部へのマイクロ流体チャンネル作製模式図。(b)~(i)作製されたマイクロチャンネルをレーザー光走査方向に対して垂直な面で切断し研磨した後、光学顕微鏡で観察した結果。(b)~(e): x軸方向に走査, (f)~(i): y軸方向に走査。(b), (f): ビーム径2 mm, レーザー平均出力4 mW, (c), (g): 3 mm, 3.5 mW, (d), (h): 4 mm, 2 mW, (e), (i): 5 mm, 2 mW)。

もたらした。本章では、超短パルスレーザー加工において、時間的、空間的、時空間的ビームマニピュレーションによる加工のいくつかの事例を紹介した。いくつかのビームマニピュレーションプロセッシングは、超短パルスレーザーに特有な技術ではなく、一般的なレーザーによる加工に対しても適用できる。ビームマニピュレーションプロセッシングは、現在活発に研究が進められており、今後も新たなビームマニピュレーション技術が開発されると期待される。

参考文献

- [1] K. Sugioka and Y. Cheng, *Light Sci. Appl.* **3**, e149 (2014).
- [2] C. Momma *et al.*, *Opt. Commun.* **129**, 134 (1996).
- [3] J. Krüger and W. Kautek, *Appl Surf Sci.* **96-98**, 430 (1996).
- [4] K. M. Davis *et al.*, *Opt. Lett.* **21**, 1729 (1996).
- [5] R. Stoian *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 353 (2002).
- [6] L. Englert *et al.*, *Opt. Exp.* **15**, 17855 (2007).
- [7] K. Sugioka *et al.*, *Opt. Lett.* **36**, 2734 (2011).
- [8] Y. Nakata *et al.*, *Appl. Phys. A* **122**, 532 (2016).
- [9] H. Takahashi *et al.*, *Opt. Exp.* **16**, 16592 (2008).
- [10] K. Obata *et al.*, *Opt. Exp.* **18**, 17193 (2010).
- [11] M.L. Bhuyan *et al.*, *Opt. Exp.* **18**, 566 (2010).
- [12] F. He *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 40785 (2017).
- [13] F. He *et al.*, *Opt Lett.* **35**, 1106 (2010).

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

4. フェムト秒パルスレーザーによるガラスへの機能性付与加工

4. Advanced Functionality of Glass Processed by Femtosecond Laser Pulse

下間 靖彦

SHIMOTSUMA Yasuhiko

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

(原稿受付：2018年1月15日)

ガラス等の透明材料の内部に超短パルスレーザーを集光照射すると、偏光方向に依存したナノ周期構造が空間選択的に自己組織化される。我々はこれまでに光誘起されるナノ周期構造を(1)欠陥構造、(2)歪み構造、(3)相分離構造、の3つのタイプに分類した。このナノ周期構造は、光学的異方性だけでなく、電気および磁気的な性質、熱的な特性において興味深い性質を示し、半永久的な5D光記録、リアルタイム偏光イメージング、熱電変換材料等への応用が期待される。本章では特にガラス内部に形成したナノ周期構造の高機能化について紹介する。

Keywords:

nanostructure, self-assembly, femtosecond laser, optical anisotropy, polarization, glass

4.1 はじめに

高出力超短パルスレーザー光源の進歩にともない、光と物質との相互作用の物理[1]やそれを応用した技術、例えば、レーザー手術[2]、光デバイス[3]、光データストレージ[4]、3Dナノ構造[5,6]等の発展が目覚ましい。特に近年、フェムト秒レーザーパルスとSiO₂ガラスとの相互作用の研究は、レーザー物理や材料化学の観点から、多くの研究者によって行われている。SiO₂ガラスの場合、光誘起される構造は、照射レーザーエネルギーに応じて、(タイプ1)正の屈折率変化、(タイプ2)ナノ周期構造の自己組織化に由来した複屈折発現、(タイプ3)ポイドやクラック等による損傷に大別される。タイプ1は光励起または衝撃波発生後の超急冷による構造の緻密化によってもたらされる[7,8]。これに対し、タイプ3は、逆制動放射過程を経たアバランシェイオン化に由来する[9,10]。タイプ2はこれまであまり注目されていなかったが、大変興味深い性質を持つことが近年明らかになった[11,12]。Birnbaumによるレーザー誘起表面周期構造(Laser Induced Periodical Surface Structure: LIPSS)の発見以来[13]、LIPSSに関する多くの興味深い研究が実験的[14]および理論的[15]な観点から行われている。金属、半導体、誘電体など、様々な材料表面で形成されるLIPSSとは対照的に、材料内部のナノ周期構造(タイプ2)が形成可能な材料は、数種類に限られていた[16,17]。最近、SiO₂ガラス[5]やGeO₂ガラス[18]などの単一組成のガラスだけでなく、多成分ガラス[17,19]、Si結晶[20]やGaP結晶[21]などの間接遷移型半導体内部においてもナノ周期構造の形成が確認された。我々は、光誘起されるナノ周期構造を①欠陥構造、②歪み

構造、③相分離構造、の3つに経験的に分類した。中でもSiO₂ガラス中のナノ周期構造の場合、複屈折を発現するため、書き換え可能な5D光学記憶装置[22]やリアルタイム偏光イメージング[23]への応用が期待されている。さらに、Si結晶中の歪み結晶構造から成るナノ周期構造は、熱電変換材料への応用の可能性を秘めている[20]。ここでは、SiO₂ガラス中のナノ周期構造を化学エッチングすることによって形成したナノ溝に、金属Agナノ粒子または液晶アクリレートポリマー分子を充填することによる複屈折増加について報告する。

4.2 ダブルパルス列照射によるナノ周期構造形成

実験は、パルス幅50 fs、中心波長800 nmの再生増幅チタンサファイアレーザー(コヒレント; RegA 9000)を用いて行った。レーザー光の集光部近傍におけるレーザープラズマ相互作用を介した自由電子の生成を促進するため[24]、パルスエネルギーを等分割(0.25 μJ+0.25 μJ)し、片方を時間遅延したフェムト秒ダブルパルス列を用いた。ダブルパルス列の偏光方向は同一($E=90^\circ$)とし、焦点の掃引方向に対して平行とした。ダブルパルス間の遅延時間(τ_{delay})は、1 psから1700 psまで変化させ、SiO₂ガラス試料(信越化学; VIOSIL-SQ)の表面より約100 μm内部に対物レンズ(ニコン; LU Plan Fluor, 50×, 0.80 N.A.)を用いて集光照射した。パルス繰返し周波数は、パルス間隔時間(τ_{int})が4~100 μsとなるように10~250 kHzで変化させた。照射した総パルス数は、各パルス繰返し周波数における焦点の掃引速度(10~250 μm/s)により1000パルスとなるように調節した。光誘起された構造変化領域における複

Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, KYOTO 615-8510, Japan

author's address:yshimo@func.mc.kyoto-u.ac.jp

屈折由来の位相差(Γ)は、偏光顕微鏡(CRI; LC-Polscope)により評価した。光誘起構造領域の屈折率変化はマイケルソン干渉計により求めた。さらに構造変化領域を含む破断面を電子顕微鏡(日立;SU8000)により観察した。以前我々は、SiO₂ガラス中のナノ周期構造が可視光域の光(400~800 nm)に対して直線二色性を示し、波長板として機能することを報告した[25]。最近、Zhangらはナノ周期構造を透過した光の減衰率が偏光方向に依存することを報告している[26]。偏光子の機能を実現するために、SiO₂ガラス中に形成したナノ周期構造を選択的に化学エッチングすることにより、ナノ溝を形成し、そこに金属Agナノ粒子または液晶アクリレートポリマー分子を充填することによって二色性を向上させることを試みた。このため、SiO₂ガラス中に形成したナノ周期構造を研磨して露出させた後、1M KOH水溶液を用いて80°Cで1時間化学エッチングした[27]。SiO₂ガラスのナノ周期構造は、酸素欠乏欠陥とナノ空孔が周期的に存在するため、これらの領域は優先的にエッチングされる。エッチング後、露出したナノ溝に直径10~20 nmのAgナノ粒子(KGKNANO; AGK103)または液晶アクリレートポリマー分子(大阪有機化学; AKUY)を充填し、ガラス表面に付着した余剰試薬はエタノールにより洗浄除去した。消光比とポアンカレ球は、分光ポラリメーター(東京インストルメンツ; Poxi-spectra)により測定した。図1にフェムト秒ダブルパルス列照射により形成したナノ周期構造由来の複屈折の Γ を示す。

τ_{delay} の増加に伴い、 Γ はわずかに増加し、約10 psで最大に達した。その後、 Γ は徐々に低下し、 $\tau_{\text{delay}}=600$ psにおいて、パルスエネルギーが半分(=0.25 μJ)のシングルパルス列による Γ 値に漸近した。これは第一到着パルスにより励起された自由電子が第二到達パルスの到着前に緩和されたことを示唆している。さらに、エネルギーが半分のシングルパルス列での Γ 値に漸近するのは、準安定な欠陥構造や電子構造の永続的变化に起因したメモリー効果によるものと考えられる[28]。興味深いことに、ダブルパルス列での Γ は、同じパルスエネルギー(=0.5 μJ)であるにもかかわらず、シングルパルス列の場合の約2倍に達した。さらに Γ は τ_{int} にも依存し、20 μs (=50 kHz)のとき最大値を示した。 $\tau_{\text{int}} > 20 \mu\text{s}$ の場合、熱蓄積の効果が顕著

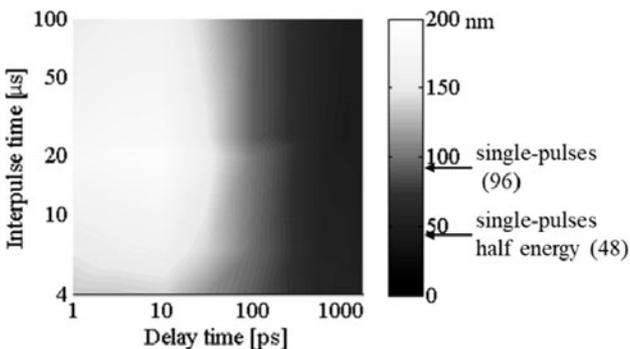


図1 ダブルパルス列照射により形成したナノ周期構造由来の位相差マップ。 τ_{delay} および τ_{int} の関数として示した。カラースケールは、波長546 nmにおける位相差をnm単位で示した。

になり、一旦形成した酸素欠乏欠陥やナノ空孔が消滅し、 Γ が小さくなったと考えられる[22]。一方、 $\tau_{\text{int}} < 20 \mu\text{s}$ において Γ が小さくなるのは、熱励起電子による非線形吸収率の低下に起因すると考えられる。

τ_{delay} を変化させたフェムト秒ダブルパルス列で光誘起されたナノ周期構造を電子顕微鏡により観察した(図2)。

ナノ周期構造形成領域におけるナノ空孔は、その直径(D_{void})と占有面積比(Ψ)をImageJを用いた画像処理により求めた。表1に Γ とともにまとめて示す。図1の Γ の変化と表1には相関がみられ、ナノ空孔量は τ_{delay} により制御可能であることを示している。したがって、光誘起複屈折は、ナノ空孔の大きさとそれによる空隙率が支配要因と考えた。

ダブルパルス列(0.25+0.25 μJ , $\tau_{\text{delay}}=10$ ps, $\tau_{\text{int}}=20 \mu\text{s}$)およびシングルパルス列(0.5 μJ , $\tau_{\text{int}}=20 \mu\text{s}$)によって光誘起した構造変化領域が発現する複屈折を干渉計により測定した結果を表2にまとめて示す。

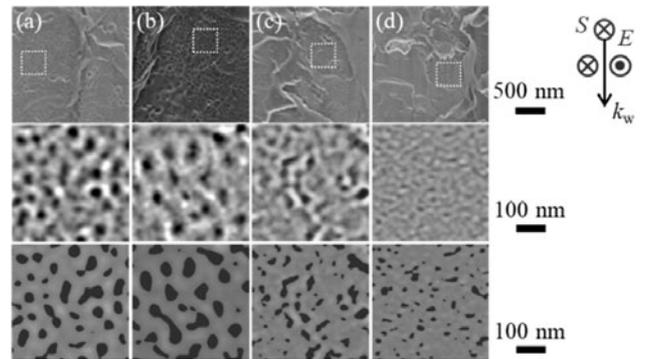


図2 $\tau_{\text{delay}}=(a) 1$ ps, (b) 10 ps, (c) 100 ps, (d) 1000 psでのダブルパルス列照射により光誘起されたナノ周期構造の破断面の電子顕微鏡像。 k_w , E , S はそれぞれレーザー光の伝播方向、レーザー光の偏光方向、レーザー光の焦点位置の掃引方向。 τ_{int} およびパルスエネルギーは、それぞれ20 μs および0.25 + 0.25 = 0.5 μJ 。

表1 ナノ周期構造の電子顕微鏡観察により求めたナノ空孔直径(D_{void})および占有面積比(Ψ)。図1の各レーザー照射条件における位相差(Γ)も併せて示す。

Parameter	double				single
τ_{delay} [ps]	1	10	100	1000	-
D_{void} [nm]	31	46	22	12	19
Ψ [%]	30	38	18	10	16
Γ [nm]	183 ± 5	193 ± 5	110 ± 4	57 ± 3	107 ± 4

表2 干渉計により求めた複屈折率。Lはナノ周期構造の長さ。 δ_x , δ_y は干渉計で測定した位相差。 n_x , n_y は常光および異常光の屈折率。 $\Delta n(=|n_y - n_x|)$ は測定した複屈折率。

Parameter	double	single
L [μm]	15	15
δ_x	-3.11	-1.625
δ_y	-0.915	-0.589
n_x	1.439	1.448
n_y	1.454	1.455
Δn	0.015	0.007

さらに、電子顕微鏡像から次式により複屈折を計算した[18].

$$\Delta n = (n_y - n_x) = \sqrt{fn_1^2 + (1-f)n_2^2} - \sqrt{\frac{n_1^2 n_2^2}{fn_2^2 + (1-f)n_1^2}} \quad (1)$$

ここで、 f はナノ周期構造における酸素欠乏欠陥形成領域(屈折率 n_1) が占める割合である。ナノ周期構造の模式図を図3に示す。屈折率 n_1 の領域の厚み t_1 は、ダブルパルス列およびシングルパルス列によるナノ周期構造の電子顕微鏡像からそれぞれ約50 nm, 20 nmと見積もった。また図2より、これらの厚みがナノ空孔の直径に相当すると仮定した。また、Maxwell-Garnett理論により、 n_1 は次式で与えられる[29].

$$n_1^2 = n_d^2 \left\{ 1 - \frac{3\phi(n_d^2 - n_v^2)}{2n_d^2 + n_v^2 + \phi(n_d^2 - n_v^2)} \right\} \quad (2)$$

ここで、 ϕ はナノ空孔の空隙率、 $n_v (=1)$ 、 n_d はナノ空孔および酸素欠乏欠陥領域の局所屈折率である。ダブルパルス列およびシングルパルス列における屈折率 n_1 領域の ϕ が、それぞれ0.38または0.16であることから(表1)、複屈折を見積もることができる(表3)。表2と表3を比較すると、得られた複屈折の値が良く一致していることがわかる。

4.3 材料充填によるナノ周期構造の偏光子応用

光誘起ナノ周期構造由来の複屈折を高めるためには、選択化学エッチングにより形成したナノ溝を他の材料で充填

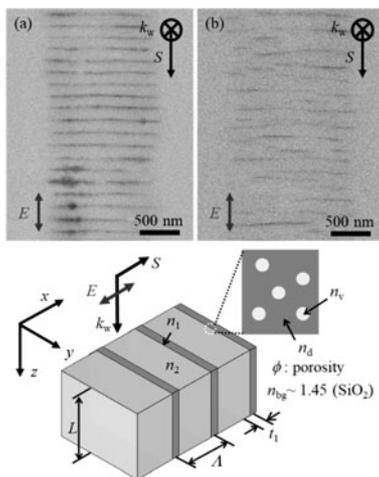


図3 (a)ダブルパルス列(0.5 μJ, τ_{delay} = 10 ps, τ_{int} = 20 μs)および(b)シングルパルス列(0.5 μJ, τ_{int} = 20 μs)により光誘起したナノ周期構造の反射電子像。複屈折率評価のためのナノ周期構造の概略図も示した。

表3 電子顕微鏡観察結果から計算した複屈折率。

Parameter	double	single
t_1 [nm]	50	20
Λ [nm]	200	200
$f = t_1/\Lambda$	0.25	0.10
ϕ	0.36	0.16
Δn	0.011	0.004

することが効果的である。図4に選択エッチング前後のナノ周期構造の反射電子像および二次電子像を示す。Agナノ粒子を充填後、集束イオンビームによりミリングした断面の二次電子像も併せて示す。これらの結果から、Agナノ粒子は、ナノ溝の内部に約2.8 μm以上の深さまで充填されていることがわかった。

一般に偏光子の動作は、吸収、屈折および反射の異方性に起因し、Agナノ粒子を充填したナノ周期構造の場合、ワイヤグリッド偏光子に代表される反射型偏光子として機能することが期待される。一方、液晶性アクリレートポリマー分子を充填すると、直線二色性を示すと考えられる。ナノ周期構造の偏光子としての応用の可能性を明らかにするため、Agナノ粒子または液晶性アクリレートポリマー分子を充填した試料を分光ポラリメーターで評価した。図5に直交ニコル配置を通過した透過光強度に対する平行ニコル配置での透過光強度の比として定義した消光比を示す。消光比の値が大きいほど、偏光子としての性能が高いことを示している。

シングルパルス列と比較してダブルパルス列の消光比が向上した。これは、ダブルパルス列照射によって生成したより大きなサイズのナノ空孔が光透過を妨害したためと考えられる。さらに、ダブルパルス列により形成したナノ周期構造を選択エッチングすると、消光比がさらに向上した。これは単にナノ周期構造の局所屈折率の差が大きく

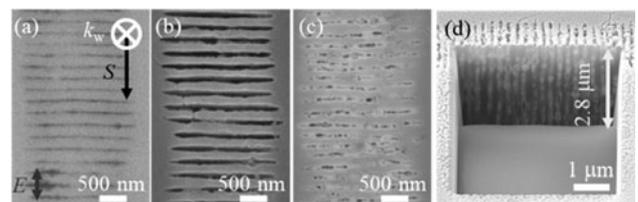


図4 (a)ダブルパルス列(0.5 μJ, τ_{delay} = 10 ps, τ_{int} = 20 μs)の反射電子像、(b)ナノ周期構造を選択的エッチングして形成したナノ溝の二次電子像、(c)Agナノ粒子を充填したナノ溝の二次電子像、(d)(c)の表面をFIBによりミリングした断面の二次電子像。

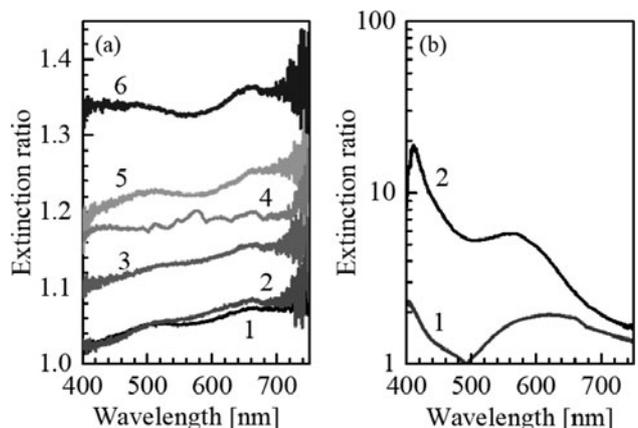


図5 (a)シングルパルス列またはダブルパルス列照射前後のガラス試料の消光比、(b)選択的エッチングにより形成したナノ溝にAgナノ粒子および液晶性アクリレートポリマー分子を充填した試料の消光比。

なったためである。ナノ溝に Ag ナノ粒子を充填した場合、波長 550~650 nm において消光比が約 2 倍に向上した。一方、450~500 nm において消光比が減少したが、これは Ag ナノ粒子の表面プラズモン共鳴によるものと考えられる。一方、液晶性アクリレートポリマー分子を充填した場合、消光比は波長が短くなるにつれて増加し、410 nm で約 20 に達した。さらに、試料を透過した光の偏光状態を評価するために、ポアンカレ球を測定した。図 6 に測定結果を示す。ポアンカレ球表示では、各波長成分の偏光状態を示す点の分布を示しており、測定点が Y 軸上に位置する場合、偏光状態は円偏光、X 軸上に位置する場合、直線偏光であることを意味する。さらに、X 軸上の右端（左端）の場合、直線偏光の方向は検出器の基準軸に対して平行（垂直）となる。今回の測定では、検出器の基準軸をナノ周期構造のナノ溝の方向と平行に設定した。

シングルパルス列照射により光誘起したナノ周期構造とダブルパルス列照射によるナノ周期構造を透過した光の偏光状態を比較すると、ダブルパルス列において、各波長成分の測定結果の分布が小さく、より直線性が高くなった。さらにダブルパルス列によって形成したナノ周期構造を選択エッチングしたナノ溝における透過光の偏光状態は、直線性がわずかに失われた。Ag ナノ粒子を充填したナノ溝の場合、透過光の偏光方向が 90° 回転した。Ag ナノ粒子を充填したナノ溝は、反射型偏光子として機能する可能性を示唆している。一方、液晶性アクリレートポリマー分子を充填したナノ溝の結果は、偏光状態の直線性は他の試料と比較して大幅に向上した。以上の結果から、Ag ナノ粒子や液晶性アクリレートポリマー分子等をナノ周期構造の選択エッチングにより形成したナノ溝に充填することにより、偏光子としての機能を発現できる可能性が期待される。

4.4 まとめ

我々は、フェムト秒ダブルパルス照射によって、SiO₂ ガラス中にシングルパルス列に比べて均質かつ大きな複屈折を示す偏光依存ナノ周期構造が自己組織化されることを見出した。さらに ナノ周期構造を研磨により露出させ、選択的化学エッチングによって形成されたナノ溝内に Ag ナノ粒子や液晶性アクリレートポリマー分子を充填することにより、偏光子としての応用の可能性が示唆された。実用レベルの偏光子としては未だ消光比が小さいものの、ガラス内部に波長板としての機能、さらに表面に偏光子としての機能を兼ね備えた多機能ガラス偏光フィルターとしての応用が期待される。

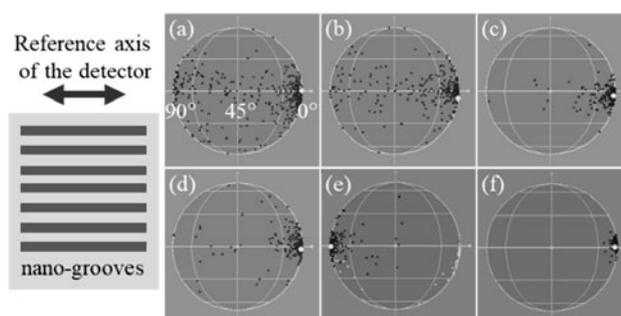


図 6 ポアンカレ球上に表示した偏光状態の測定結果。ナノ溝の方向に対する検出器の基準軸も示した。(a)未処理の初期ガラス、(b)シングルパルス列 (0.5 μ J, $\tau_{\text{int}} = 20 \mu$ s) により光誘起したナノ周期構造、(c)ダブルパルス列 (0.5 μ J, $\tau_{\text{delay}} = 10$ ps, $\tau_{\text{int}} = 20 \mu$ s) により光誘起したナノ周期構造、(d)ダブルパルス列によるナノ周期構造の選択的エッチングして形成したナノ溝、(e)Ag ナノ粒子または (f)液晶性アクリレートポリマー分子を充填したナノ溝。

参考文献

- [1] R.R. Gattas and E. Mazur, *Nat. Photonics* **2**, 219 (2008).
- [2] U.K. Tirlapur and K. Konig, *Nature* **418**, 290 (2002).
- [3] K.M. Davis *et al.*, *Opt. Lett.* **21**, 1729 (1996).
- [4] E.N. Glezer *et al.*, *Opt. Lett.* **21**, 2023 (1996).
- [5] Y. Shimotsuma *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 247405 (2003).
- [6] V.R. Bhardwaj *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057404 (2006).
- [7] J.W. Chan *et al.*, *Appl. Phys. A* **76**, 367 (2003).
- [8] M. Sakakura *et al.*, *J. Appl. Phys.* **109**, 023503 (2011).
- [9] L. Sudrie *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186601 (2002).
- [10] A. Couairon *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 125435 (2005).
- [11] P.G. Kazansky *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2199 (1999).
- [12] L. Sudrie *et al.*, *Opt. Commun.* **191**, 333 (2001).
- [13] M. Birnbaum, *J. Appl. Phys.* **36**, 3688 (1965).
- [14] J. Bonse *et al.*, *J. Laser Appl.* **24**, 042006 (2012).
- [15] J.E. Sipe *et al.*, *Phys. Rev. B* **27**, 1141 (1983).
- [16] Y. Shimotsuma *et al.*, *Mod. Phys. Lett. B* **19**, 225 (2005).
- [17] S. Richter *et al.*, *Opt. Mater. Exp.* **3**, 1161 (2013).
- [18] T. Asai *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **98**, 1471 (2015).
- [19] F. Zimmermann *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 211107 (2014).
- [20] M. Mori *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (A)* **212**, 715 (2015).
- [21] Y. Shimotsuma *et al.*, *Appl. Phys. A* **122**, 159 (2016).
- [22] Y. Shimotsuma *et al.*, *Adv. Mater.* **22**, 4039 (2010).
- [23] T. Ohfuchi *et al.*, *Opt. Exp.* **25**, 23738 (2017).
- [24] K. Sugioka *et al.*, *Opt. Lett.* **36**, 2734 (2011).
- [25] Y. Shimotsuma *et al.*, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **4**, 182 (2013).
- [26] F. Zhang *et al.*, *Opt. Lett.* **38**, 2212 (2013).
- [27] S. Kiyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 11560 (2009).
- [28] V.R. Bhardwaj *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057404 (2006).
- [29] M.M. Braun and L. Pilon, *Thin Solid Films* **496**, 505 (2006).

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

5. ピコ秒軟 X 線レーザーアブレーション

5. Picosecond Soft X-Ray Laser Ablation

石野 雅彦

ISHINO Masahiko

量子科学技術研究開発機構

(原稿受付：2018年1月26日)

本章では、ピコ秒のパルス幅をもつ軟 X 線レーザーが起こすアブレーションについて紹介する。軟 X 線レーザーパルスによるアブレーションは、他のレーザーに比べて低い照射フルエンス ($<30 \text{ mJ/cm}^2$) で起こる。また、物質に対する軟 X 線の侵入長が極めて短いことを反映し、ターゲット表面にはナノメートルスケールの物質特有の特徴的な損傷構造が形成される。軟 X 線レーザーのアブレーションに対する理論研究からは、レーザーの吸収によって発生する内部応力によって表面層が失われる破砕的アブレーション (スパレーション) が起こることが予想されている。軟 X 線レーザーの照射部で観察される複雑な形状のナノメートルスケールの構造は、このスパレーション過程によって形成されることが示唆されている。他のレーザーに比べて低い照射フルエンスで物質表面に損傷を形成可能な X 線レーザーは、材料表面へのナノ構造形成の手法となりえる。

Keywords:

soft x-ray laser, ablation, spallation, threshold, electron temperature, surface modification

5.1 はじめに

前章までに見てきたように、可視・赤外領域のレーザーパルスを固体表面に照射したときアブレーションが起こる。レーザーアブレーションを利用して機能性材料の創製や分析、表面精密微細加工が試みられている[1,2]。例えば、アブレーションによってターゲット表面から噴出する物質を基板上に積層させることで、薄膜を形成させることができる。また、ターゲット表面に形成される損傷を制御することで、物質表面に目的とする三次元構造を出現させることも試みられている[3]。我々は、軟 X 線レーザーパルスをフッ化リチウム (LiF) に照射したときにも、可視・赤外レーザーと同様にアブレーションが起こることを見出した[4]。しかも、図1に示す通り、軟 X 線レーザー (13.9 nm XRL と表示) によるアブレーション閾値は、他の長波長、長パルスレーザーに比べて、格段に小さいことが分かった[5]。アブレーション閾値が低いことは、材料表面の効率的な加工につながる。加えて、軟 X 線の波長は可視光・紫外線に比べて桁短いため、軟 X 線レーザーを用いることで精細な表面加工が可能となる。

本稿では、量子科学技術研究開発機構 (量研, 旧日本原子力研究開発機構) の関西光科学研究所で開発した軟 X 線レーザーが起こすアブレーションの実験結果[6-9]とその理論的考察[10-14]、そして、表面加工への応用について述べる。

5.2 軟 X 線レーザーが起こすアブレーション

5.2.1 アブレーション実験

ここで述べる軟 X 線レーザーは、量研で開発したレーザー生成プラズマを発振媒質とする実験室規模のコヒーレント軟 X 線源を指す。この軟 X 線レーザーの詳細については、本学会誌[15]でも述べているので一読願いたい。

軟 X 線レーザーの発振媒質は、高強度の赤外線レーザーパルスを銀のテーブターゲットに照射することで生じる銀プラズマである。軟 X 線レーザーの発生部は、発振器と増幅器と呼ばれる2つの発振媒質 (プラズマ) から構成されており、第1のプラズマ (発振器) で発生した軟 X 線レー

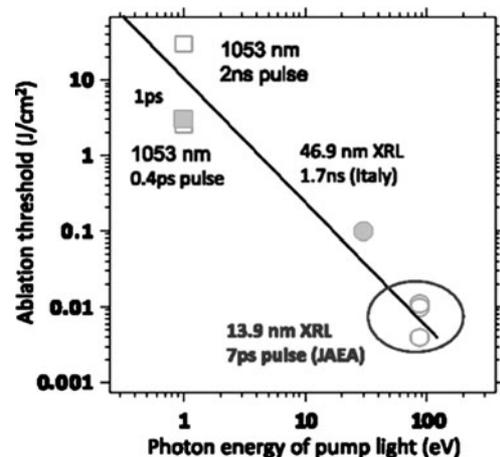


図1 各種レーザーによる LiF のアブレーション閾値の違い [5]。

ザーを第2のプラズマ(増幅器)で増幅する「発振・増幅過程」によって、高い空間可干渉性(コヒーレンス)を実現している。これは量研独自の方法であり、ダブルターゲット方式と呼ばれている。この銀のプラズマから発振波長13.9 nm, パルス幅7 psの空間的にほぼ完全なコヒーレンスを有する軟X線レーザーが発生する。

図2にアブレーション実験の概略図を示す。銀プラズマから発振した軟X線レーザーは、曲率1,000 mmの球面鏡によって試料表面に集光、照射される。球面鏡の表面には、軟X線レーザーの波長と入射角に合わせてデザインされたMo/Si多層膜が反射膜として成膜してある。この球面鏡は光源から約2640 mmの位置に設置してあり、試料表面に光源の縮小像を形成する。集光位置および集光サイズは、軟X線CCDカメラ画像および照射によってLiF結晶に生成される色中心からの蛍光発光強度の観察から測定した[3,7]。実験時の集光径は直径20-30 μm 程度である。光源部と球面鏡の間にはガラス板または複数のジルコニウム(Zr)薄膜の光学フィルターが挿入できるようになっている。Zrフィルターを挿入することによってプラズマ光源からの可視光成分および散乱X線を遮るとともに、厚さや組み合わせを変えることで試料への照射強度が調整できる。アブレーション実験では、おおよそ10-30 mJ/cm^2 程度の強度(照射フルエンス)での照射が可能となっている。一方、ガラス板を挿入した場合、軟X線レーザーは全てガラスで吸収され、銀プラズマの可視光成分のみが試料表面に到達する。アブレーション実験は真空中で行われ、真空の外からは溶融石英の窓を通して試料の照射表面を観察できるようにカメラを設置している。実験時には、このカメラでアブレーション時のプラズマ発光の観察を試みた[9]。

軟X線レーザーの発振波長を含む軟X線(または極端紫外線とも呼ばれる)領域の光は、物質に強く吸収されるため、試料表面に対して垂直に入射する軟X線レーザーは全て吸収される。この点が軟X線レーザーアブレーションと一般のレーザーアブレーションとの大きな相違である。本稿では現在までに得られた成果の中でも、アブレーションを微細加工に応用する上で面白いと思われるナノ構造の形成について紹介する。

図3に軟X線レーザーの単一パルスを照射したアルミニウム(Al)、金(Au)、銅(Cu)の各表面を観察した走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope: SEM)写真を示す。

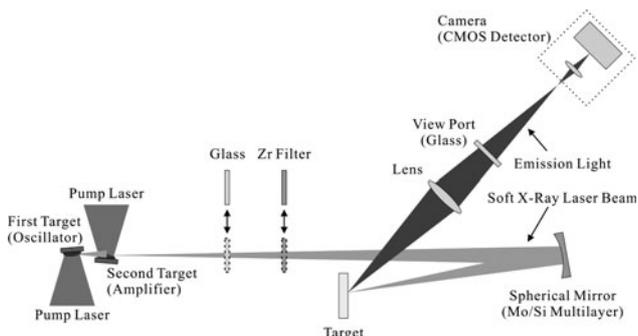


図2 アブレーション実験の概略図[9].

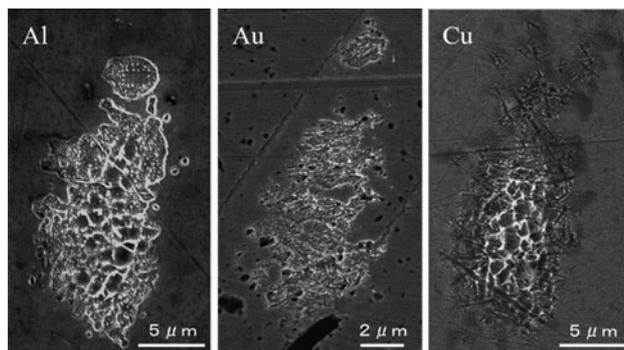


図3 軟X線レーザーの照射(シングルショット)によってAl, Au, そしてCuの各ターゲット表面に出現した損傷痕のSEM写真[8].

す[8]。ターゲット表面の損傷形状は、球面鏡によって縮小されたプラズマ光源部のレーザー利得領域の形状を再現している。Al表面には中央部の穴状構造とその周辺部分に突起状の特徴的な構造をもつ損傷領域が確認できる。中央部の穴状構造は高い照射フルエンスに比例した大きな損傷であり、突起状構造物は周辺部の比較的低い照射フルエンス領域に形成されている。実際、照射フルエンスを小さくしたAl表面では、大きな損傷を低減させ、突起状構造体の相対的な出現領域を増加させることが可能である[7]。一方、AuおよびCuの照射領域には突起状構造物は出現せず、波状の浅い損傷痕が現れている。Alにみられる突起状構造物はAlにのみ確認できる独特の構造物であり、その大きさは数百nmスケールの直径と数十nmの高さを有する[6]。CuおよびAuに現れる波状構造物もナノメートルスケールの浅い損傷領域を形成しており、これら構造物の深さは、軟X線レーザーの各ターゲットへの侵入長(20-40 nm)程度となっている。ここには示していないが、ニッケル(Ni)表面でも同様の損傷構造を確認している[16]。Cu表面にはAlと同様に中央の高照射フルエンス部に穴状の大きな損傷が確認できるが、Au表面には現れず、しかもAuの損傷面積は他に比べて小さい。各ターゲット表面での照射フルエンスは、AlおよびCuの中央部分とAuの損傷領域で20-30 mJ/cm^2 、そしてAlおよびCuの周辺領域で12-14 mJ/cm^2 であった。AlやCuに関しては、20 mJ/cm^2 程度の照射フルエンスを一つの区切りとして、微細な突起状または波状の構造が出現する低照射フルエンス領域と、大きな損傷が出現する領域とに区別することが可能に思える。一方のAuでは、波状構造が現れた領域はAlとCuで大きな損傷が出現した高照射フルエンス領域に一致している。このことから、Auの損傷閾値はAlやCuに比べて高いと判断される。また、Auの結果を他のフェムト秒レーザーの結果との比較から、レーザーパルスの積算照射によって形成される損傷構造は共通であるが、その時の実効的な照射フルエンスは軟X線レーザーの方が低いことが判明している[8]。

図4に軟X線レーザーの照射によってシリコン(Si)表面に形成された損傷のSEM写真を示す[8]。図に示す損傷は、軟X線レーザーを10ショット同じ位置に積算した時に

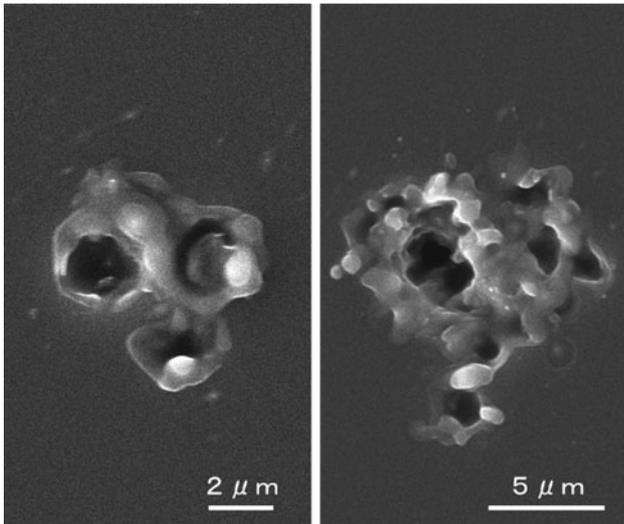


図4 軟X線レーザーの照射(10ショット積算)によってSi表面に出現した損傷痕のSEM写真[8].

現れた構造である。照射に際してZrフィルターは挿入していない。照射によってSi表面に現れた損傷構造は、先に示した金属ターゲットとは全く異なっており、溶けたような構造の中に数百nmにもなる深い穴が開いている。このような深い穴状の損傷が出現する原因として、軟X線レーザーのSi内部への侵入長の長さが挙げられる。すなわち、Siの内殻吸収端(L殻吸収端~12.4 nm)が軟X線レーザーの発振波長の直近にあることから吸収率が小さくなり、その結果、侵入長が長くなる(~590 nm)。このことが深い穴状構造の形成につながっていると考えられる。

図3および図4で示したように、軟X線レーザーの照射によってターゲット表面には、物質特有の構造が形成されることがわかった。レーザーの照射によって出現する損傷の観察は、アブレーション研究の基本である。このような実験的手法と並んで、理論的な考察もレーザーアブレーションの機構を解明するための重要な研究となる。次では、アブレーションの理論的考察について紹介する。

5.2.2 軟X線レーザーアブレーションの理論的考察

理論計算からは、軟X線レーザーのアブレーション、特に照射フルエンスが低い領域においては、破碎的なアブレーション(スパレーション)が提案されている[5, 10]。図5に金属(侵入長~19 nm)を仮定したターゲットに対する軟X線レーザーのスパレーションモデルを示す[6].

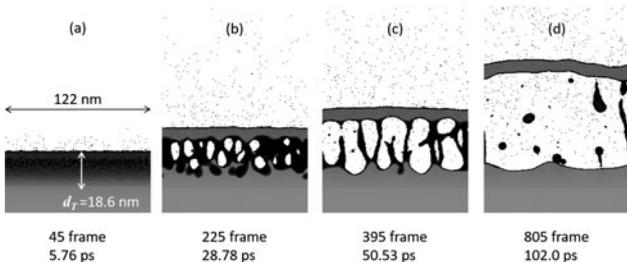


図5 軟X線レーザーによる破碎的アブレーションのモデル計算[6].

モデル計算は以下の様に時間発展する損傷過程を予想している。すなわち、(a)軟X線レーザーの照射(エネルギーの注入)によって、最初に表面直下の電子系がエネルギーを受け取る。先に述べたように軟X線は物質に良く吸収されるので、注入した全てのエネルギーがターゲットに与えられる。図の計算では70 mJ/cm²の照射フルエンスを仮定している[17]。その後、(b)電子-イオン-格子へとエネルギーが移動し、物質表面近傍の浅い領域に「膨張の核」が形成される。そして、(c)形成された核が成長し、(d)最終的にターゲットの表面が吹き飛ばされる様子を示している。核の成長は温度とともに上昇する内部応力がその駆動力となっている。モデル計算によると、この核は軟X線レーザーが照射されている最中の数psの時間で生成が始まると予想しており、しかも、スパレーションはレーザー照射が終わった後も継続し、この一連の過程は数百psまたは数nsにも及ぶと予想されている。図6はモデル計算から導出されるAlとAuの照射フルエンスに対するアブレーション構造の深さと熔融層の厚さを示したグラフである[13]。図5のモデル計算と同様に、図6のグラフが示すアブレーション閾値(曲線1および2と横軸との交点)は、実験結果の倍以上の値(少なくとも65 mJ/cm²[4, 12])となっている。しかし、図6に示す表面の熔融層厚(曲線3および4)が、実験結果とよく一致することが明らかとなった[11]。これらをまとめると、AlやAuの表面に形成されるナノメートルサイズの損傷構造は、熔融した表面層が飛び散ることで形成されたと解釈できる。損傷の面積は、熔融した表面層の広さによって決まり、照射フルエンスが十分大きい場合には、熔融による損傷の中心にアブレーション構造が出現する[13].

最後にアブレーション時に発生するプラズマ発光の観察と電子温度の評価を行ったので、結果を紹介する。実験では図2に示したカメラを用いて発光の観察を試みたが、アブレーションに伴う明瞭な発光は観察できなかった。この

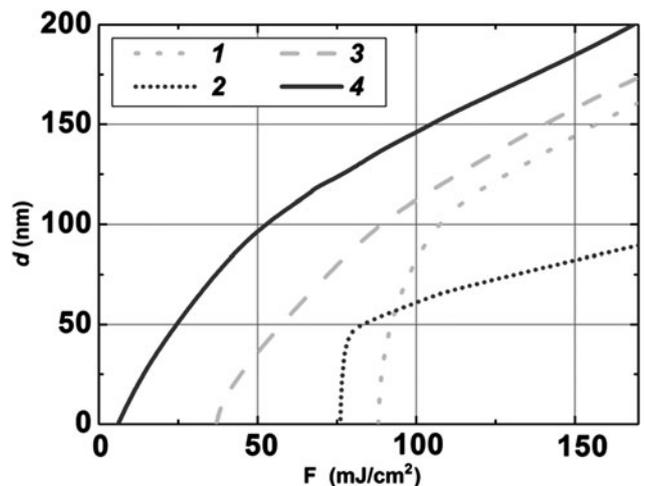


図6 軟X線レーザーの照射フルエンスと表面損傷層との関係[13]。図中の1, 2はAuおよびAlのアブレーション構造(大きな損傷構造)の深さと照射フルエンスの関係、3, 4はAuおよびAlの熔融層の厚さと照射フルエンスとの関係をそれぞれ示している。

事実は、軟 X 線レーザーによるスパレーションは、かなり低い電子温度 (0.4–0.7 eV) で起こる非平衡的な現象であることを示唆している。一方のモデル計算においてもアブレーション時の電子温度が 1 eV 未満と極めて低いことが予想されており、モデル計算と実験結果は一致している。軟 X 線レーザーによるスパレーションは、明瞭なプラズマ発光を伴わない、低温での物理現象であると言える。本実験の詳細に関しては、原著論文[9]を一読願いたい。

5.2.3 表面ナノ加工への応用

軟 X 線レーザーを照射することによって、他の長波長、長パルスレーザーよりも低い閾値で物質表面に損傷を与えることができる。これは低い照射フルエンスで効率的に材料表面に加工ができることを示している。もっとも実用化には大面積化が必要であるので、今後、多くの工夫が必要となるが、軟 X 線レーザーを照射するだけで特徴的なナノ構造が形成されることは大きなメリットと考えられる。

軟 X 線レーザーの特徴として、高い空間コヒーレンスが挙げられる。今までのアブレーション研究ではレーザーのコヒーレンスを議論することはなかった。しかし、アブレーションに軟 X 線レーザーの高い空間コヒーレンスを組み合わせることで、干渉効果を利用する表面加工への展開が考えられる。軟 X 線レーザーの発振波長は、可視・赤外のものに比べて一桁以上短いことから、小さく精細な描画ができる。また、照射によって形成される損傷の深さはナノメートルスケールであることから、軟 X 線レーザーアブレーションを利用することで、目的とするナノ構造物を正確に効率よく形成することが可能となり得る。例えば、波面の干渉効果を利用した三次元構造体の形成など、アブレーションによる消極的な構造形成からコヒーレントを利用する積極的なナノ構造物の創出への展開が考えられる。現在、我々は軟 X 線レーザーのコヒーレンスを利用した材料表面の直接加工の実現に向けた研究を展開している。

5.3 まとめ

本章では、軟 X 線レーザーのアブレーションについて紹介した。波長 13.9 nm、パルス幅 7 ps の軟 X 線レーザーをターゲット表面に集光照射することで、それぞれの物質に特有のナノ構造体が形成されることを示した。

理論的考察からは、軟 X 線レーザーが物質に吸収されることによって温度上昇が起こり、発生する内部応力が物質の結合力を超えたときに表面層が失われるスパレーションが起こることを説明した。また、照射フルエンスが小さい時には表面の溶融した層が飛び散ることでナノメートルサイズの損傷構造ができることも示した。

今後の軟 X 線レーザーによるアブレーション研究としては、損傷発生の時間発展や空間発展の観測や、高感度カメラでのプラズマ発光観察による状態解析を通して、アブレーション機構を解明することをめざしている。アブレーションの時空間計測については、次章に記事「軟 X 線レーザーによるフェムト秒レーザーアブレーション加工過程の観察」が掲載されているので、参考にして頂きたい。

紹介した軟 X 線レーザーの発振波長は可視・赤外レーザーに比べて短いことから、小さなパターンを描くことに優れている。しかも、照射によって形成される損傷構造の深さはナノメートルスケールである。軟 X 線レーザーの特徴(短波長と可干渉性)を最大限利用することで、目的とするナノ構造を正確に効率よく形成することが可能となる。目下、軟 X 線レーザーによる材料表面の直接ナノ加工実現に向けた研究を展開中である。

謝辞

本章で紹介した研究成果は、Prof. Anatoly Faenov, Dr. Tatiana Pikuz, Prof. Nail Inogamov, Dr. Igor Skobelev 他ロシア科学アカデミーの皆様、奈良女子大学の保智己教授、そして、長谷川登博士、錦野将元博士、河内哲哉博士をはじめとする量子科学技術研究開発機構の皆様のご協力により得られたものです。特に故 Faenov 大阪大学教授には研究全般に渡り温かいご支援とご協力をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 岡田龍雄, 杉岡幸次: プラズマ・核融合学会誌 **79**, 1278 (2003).
- [2] 藤田雅之, 橋田昌樹: プラズマ・核融合学会誌 **81** (suppl.), 195 (2005).
- [3] Y. Nakata *et al.*, Appl. Surf. Sci. **274**, 27 (2013).
- [4] A.Ya. Faenov *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 231107 (2009).
- [5] N.A. Inogamov *et al.*, Appl. Phys. A **101**, 87 (2010).
- [6] M. Ishino *et al.*, J. Appl. Phys. **109**, 013504 (2011).
- [7] M. Ishino *et al.*, J. Laser Micro/Nanoengineering **7**, 147 (2012).
- [8] M. Ishino *et al.*, Appl. Phys. A. **110**, 179 (2013).
- [9] M. Ishino *et al.*, J. Appl. Phys. **116**, 183302 (2014).
- [10] N.A. Inogamov *et al.*, Contrib. Plasma Phys. **49**, 455 (2009).
- [11] S.V. Starikov *et al.*, JETP Lett. **93**, 642-647 (2011).
- [12] G. Norman *et al.*, J. Appl. Phys. **112**, 013104 (2012).
- [13] S.V. Starikov *et al.*, Appl. Phys. B **116**, 1005 (2014).
- [14] N.A. Inogamov *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **510**, 012041 (2014).
- [15] FAENOV Anatoly, 石野雅彦, 河内哲哉: プラズマ・核融合学会誌 **92**, 523 (2016).
- [16] N.A. Inogamov *et al.*, Eng. Fail. Anal. **47**, 328 (2015).
- [17] V.V. Zhakhovskii *et al.*, JETP Lett. **87**, 423 (2008).


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

6. 軟X線レーザーによる フェムト秒レーザーアブレーション過程の観察

6. Observation of Femtosecond-Laser Spallative Ablation Dynamics Using Soft X-Ray Laser Probe

長谷川 登, 錦野 将元

HASEGAWA Noboru and NISHIKINO Masaharu

量子科学技術研究開発機構

(原稿受付: 2018年1月31日)

本章では、精密加工用の光源として利用が広まりつつある100フェムト秒以下のパルス幅を有するチタンサファイアレーザーによるアブレーションの過程の観測手法とその事例について紹介する。フェムト秒レーザーアブレーションでは、固体中の電子と格子の衝突によるエネルギーの拡散時間よりもパルス幅が十分に短いため熱的な影響が従来の加工手法と比較して著しく小さくできる特徴がある。特にアブレーション閾値近傍では、表面を層状に剥離させる spallation (破碎) と呼ばれる特殊な現象がシミュレーションから予測されており、新たな微細加工手法として期待されているが、現象そのものが高速かつ微細であるため、ダイナミクスの実験的な理解は未だ十分ではない。物質の表面状態の時間空間分解観測に適した波長 13.9 nm (89 eV) の軟X線レーザーをプローブ光源とすることで、膨張する金属表面 (ablation Front: AF) 及び Spallation により乖離した層 (spallation shell: SS) をピコ秒からナノ秒に掛けて観測を行い、アブレーションによりクレーターが形成されるまでの描像を明らかにした。時間分解計測によりシミュレーションとの直接的な比較が可能となったことで、将来的な加工シミュレーターの開発に繋がるのが期待できる。

Keywords:

Laser ablation dynamics, femto-second laser, spallation, surface modification, soft x-ray laser probe

6.1 はじめに

フェムト秒 (fs) レーザーによるアブレーションを利用した加工は、レーザーの照射時間が固体中の電子と格子の衝突によるエネルギーの拡散時間 (~10ピコ秒) よりも十分に短いため、熱ダレの少ない新しいナノメートル級の精密加工技術として注目されている[1]。特にアブレーション閾値近傍では、通常の熱的な加工 (表面を気体化・イオン化する) とは異なり、表面を固体 (もしくは液体) のまま層状に剥離させる spallation (破碎) [2] と呼ばれる特殊な現象が分子動力学シミュレーションから予測されており、新たな微細加工手法として期待されている。本現象を用いた加工の精密な制御を行うには、そのダイナミクスを観測し、理論モデルとの比較を通じて物理過程を理解することが必要である。本章では、量子科学技術研究開発機構関西光科学研究所で開発した波長 13.9 nm (89 eV) の軟X線レーザー (Soft X-Ray Laser: SXRL) をプローブ光源とした時間空間分解計測システム[3]を用いて観測したフェムト秒レーザーによって生じる金属表面の破砕的アブレーション過程について述べる。

6.2 フェムト秒レーザーによって生じる金属表面の破砕的アブレーション過程の観察**6.2.1 軟X線レーザープローブシステム**

フェムト秒レーザーによるアブレーションは微細 (ナノメートル)、高速 (電子と格子やイオンの相互作用時間: ~10ピコ秒) かつ長時間 (格子が破壊され、移動する時間: 100ナノ秒以上) に渡る現象である。時間空間分解計測の手法としては、超短パルスレーザーを用いたプローブ計測が一般的である。図1にプローブ光の波長と到達可能な空間分解能及び様々な物質に対する侵入長の関係を示す[4]。

光子エネルギー 100 eV 近傍の軟X線は、可視光と比較して到達可能な空間分解能が高いことに加え、固体に対する侵入長が数 nm 程度であることから、固体表面の微細構造観察に最適な波長と考えられる。また、アブレーションに伴い発生する表面プラズマに対する透過力が赤外・可視光よりも高いため固体表面までプローブ光が到達可能であること、表面の状態に極めて敏感 (波長 13.9 nm の場合、面粗さ 4 nm 程度で反射率が半分に減少する) であり、その反射率から局所的な面粗さの評価を行うことが可能であること

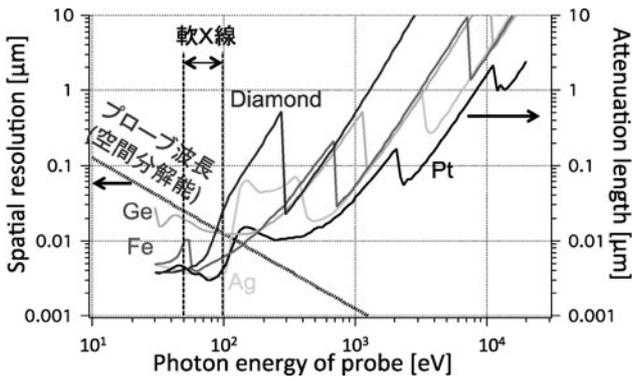


図1 プローブ光の波長と空間分解能の限界及び侵入長の関係 [4].

等、アブレーション面を観測する上で際立った利点がある [5]. これらの利点を活かして、軟 X 線レーザーをプローブ光源とした計測システムを構築した.

図 2 に軟 X 線レーザーをプローブとした時間空間分解計測システムの概略を示す. 軟 X 線レーザーは、線状に集光した高強度の Nd:glass パルスレーザーを固体に照射することで生成されるロッド状 (~50 mφ × 5 mm) のプラズマをレーザー媒質として発振する. ニッケル様銀をレーザー媒質とした場合、波長 13.9 nm、パルス幅 7 ps の軟 X 線レーザーが得られる [6]. アブレーション用の光源であるチタンサファイアレーザーは、波長 795 nm、パルス幅 80 fs、サンプル上での集光径は 100 μm (FWHM) のガウス分布であり、サンプル上の像を空間分解計測することでアブレーションダイナミクスの局所的な照射フルエンスに対する依存性を観測することができる. 光学的な遅延と電気信号による遅延を組み合わせることで、チタンサファイアレーザーが照射されてから最大 100 ms までの現象を観測することが可能である (各レーザーの同期の精度は 2 ps) [7]. サンプルには、初期の面粗さによるアブレーションへの影響を抑えるため、光学研磨をした石英基板上に蒸着した金属膜 (膜厚 100 nm) を使用した. 軟 X 線レーザーはサンプルに対して斜入射角 20° で入射し、サンプル上の像は、Mo/Si 多層膜凹面ミラーにより背面照射型 (Back-illuminated: B.I.) CCD カメラ上に 20 倍の倍率で結像される. 凹面ミラーと CCD カメラの間には、微小な角度 (~0.02 deg) を有する 2 枚の平面ミラーから構成されるダブルロイズミラーを挿入し、軟 X 線レーザーを空間的に分割し、CCD カメラ上で重ね合わせることで干渉計測を実施している. サンプルの鉛直方向の分解能は 1.5 nm、水平方向

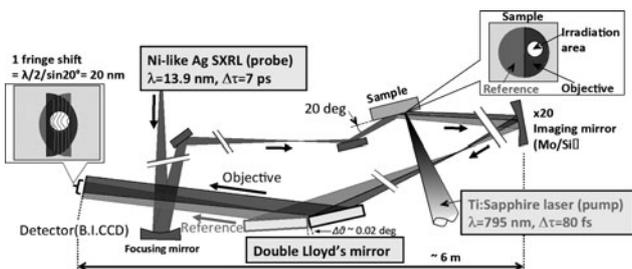


図 2 軟 X 線レーザープローブシステム [3].

分解能は 2 μm である. 参照光側のロイズミラーの角度を変更することで、反射イメージング計測を行うことも可能である.

6.2.2 軟 X 線レーザー干渉計による金の膨張面の観測

図 3 に、金の膨張面 (ablation front: AF) の干渉計測結果の一例を示す [8, 9]. 軟 X 線レーザープローブ光は各干渉像の左側から入射している. 照射強度のピーク値 (照射中心位置での局所的な強度) は 1 ショットで明確なクレーター (深さ約 70 nm) が形成される強度 (~1.3 J/cm²) とした. fs レーザー照射から 78 ps 後 (図 3 (a)) における中央部分の膨張量は約 20 nm であり、これは固体から液体への相変化による体積変化 (100 nm の厚さに対して約 10 nm) よりも膨張量が大きいことから、AF の下層は密度が低い状態であり、ナノバブル等の形成が予想される. fs レーザー照射直後から 4 ns までの計測を行った結果、AF は最大 35 nm 程度 (230 ps) まで膨張した後に縮小に向かうことが明らかになった [9]. なお、図 3 (b) においては、AF 面の膨張に起因する干渉縞に加えて、同心円状の干渉縞が観測されている. この干渉縞については、次節に詳細を記す.

6.2.3 軟 X 線レーザー反射イメージング計測による金の Spallation shell の観測

図 4 (a) は、図 3 と同条件下における金の軟 X 線反射イメージング計測の一例である [10]. 軟 X 線レーザープローブ光は画面左側から入射されている. クレーター形成後 (t = ∞) に観測された暗い円は、クレーター内部の面粗さの成長により、軟 X 線レーザーの反射率が低下したことを示している. fs レーザーの照射後 191 ps から 607 ps にかけて、図 3 (b) において AF の干渉縞に重なって観測されていた同心円状の干渉縞と同様に、同心円状の複数の明線 (多重リング) が観測されている. 明線の本数は、時間の経過と共に増加しており、かつその間隔は一定ではなく、中央部に近づくにつれて広がっている. これは、AF の上方にドーム状の薄膜が存在することを示唆しており、その薄膜は spallation により AF 表面から剥離した spallation shell (SS) であると考えられる. つまり、同心円状の明線は、SS と AF の 2 つの面からの反射光の干渉により発生したニュートンリング (NR) であると考えられる (図 4

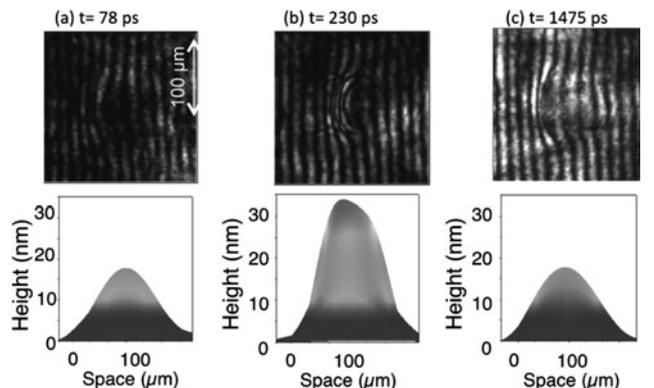


図 3 金の fs レーザーアブレーション過程の軟 X 線レーザー干渉計測の例 [8, 9].

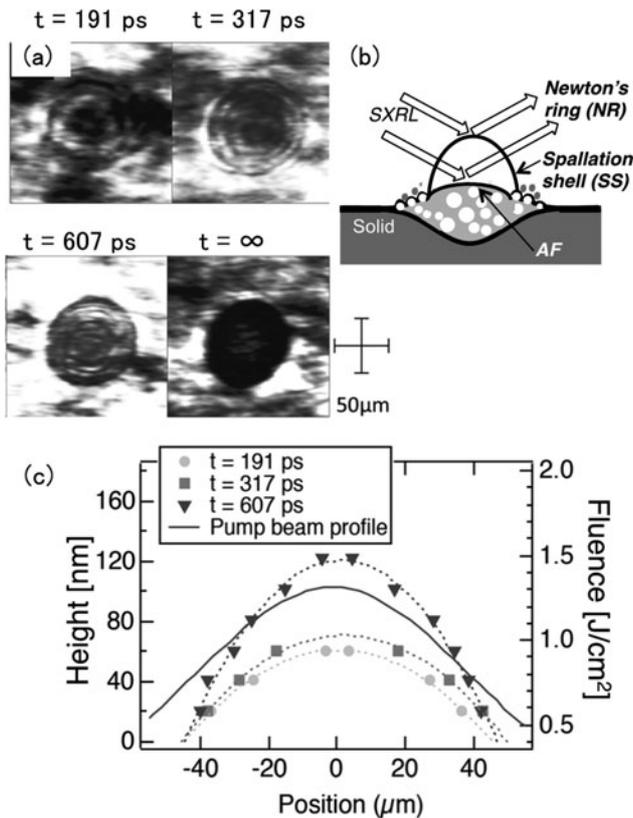


図4 金のfsアブレーション過程の軟X線レーザー反射イメージング計測 ($t < 1$ ns) [10].

(b). ニュートンリングの明線の位置とその本数はSSとAFの間隔によって決定されるため、本結果からAFとSSの間隔の空間分布を求めることが可能であり、図4(c)に示すようにSSは明確なドーム形状をしていることがわかる。更に、ニュートンリングを生成する軟X線レーザーの強度はSSの膜厚及び密度の影響を受けるため、ニュートンリングの可視度 (visibility) を解析することで、SSの状態を見積もることが可能である。SSの密度を金の固体密度の1/2と仮定する(これ以下になるとニュートンリングの可視度は急速に低下する)とSSの膜厚は約35 nmとなり、 $t = 607$ psにおけるSSの質量はクレーター質量の最大25%程度と見積もられる。加えて、明瞭なニュートンリングが観測されるためには、SSドーム内は軟X線レーザーの吸収が小さい必要があることから、ドーム内はほぼ空洞であり、この時点では、最終的に形成されるクレーターの質量の大部分はAF側に留まっていることもわかる。

図5(a)は、fsレーザーの照射から200 ns後の金の軟X線レーザー反射イメージング計測の結果を示している[8]。クレーターの左右に観測されている明度の低い領域

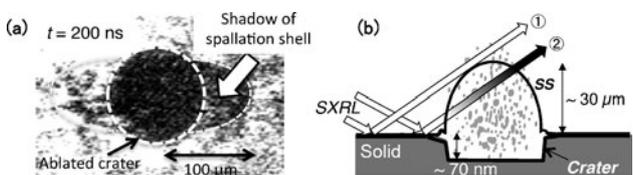


図5 金のfsアブレーション過程の軟X線レーザー反射イメージング計測 ($t = 200$ ns) [8].

(点線で囲まれた領域)は、fsレーザーの照射後45 ns程度から観測されており、時間とともに左右方向に拡大すると共に明度が増加し、500 ns以降は周囲との区別がつかなくなる。これは、図5(b)に示すように、ドーム状の形状を保ちつつ膨張を続けるSSが軟X線レーザープロブに対する吸収体となることでSSの影絵(シャドウグラフ)が観測されていると考えられる。クレーター外で反射した軟X線レーザーのうち、SSを通過しない成分(図中①)は光量が減少せず、通過する成分(図中②)は、SS内の粒子により吸収されるため光量が減少する。したがって、影の形状及び明度を解析することによりSSの形状及び内部の密度情報を得ることが可能である。SSが消失するまでに、深さ70 nmのクレーターの半分以上の質量(最大7割)がSSドーム内部に充満している事が見積もられており、この時点でクレーターの形成はほぼ終了していることが示された。

6.2.4 金のfsレーザーアブレーションの全体像

図6に干渉計測、ニュートンリング、シャドウグラフの解析から得られた金のfsレーザーアブレーションによる膨張表面の高さの時間発展を示す。fsレーザーの照射後200 psに、AFからSSが分離し、AFはその高さをほぼ一定に保持する反面、SSはほぼ等速で長時間にわたり膨張を続け、最終的には高さ100 μm にも達することが明らかになった。ニュートンリングが観測される時間帯(200~800 ps)では、SSは軟X線レーザーに対するビームスプリッターとして機能する程に精度の高い薄膜であり、かつ飛翔した質量はSSに集中していると予想される。SSの面精度が低下し、軟X線レーザーのビームスプリッターとして機能しなくなった時間帯(25~500 ns)ではSSはシャドウグラフとして観測され、AFから粒子が供給され続けることでクレーターの質量の大部分がSSドーム内に充満し、最終的には飛散する(SSが観測されなくなる)ことが示された。フェムト秒レーザーアブレーションの全体像が観測されたことで、シミュレーションに対するベンチマークとしての役割が期待できる。また、SSは過渡的な構

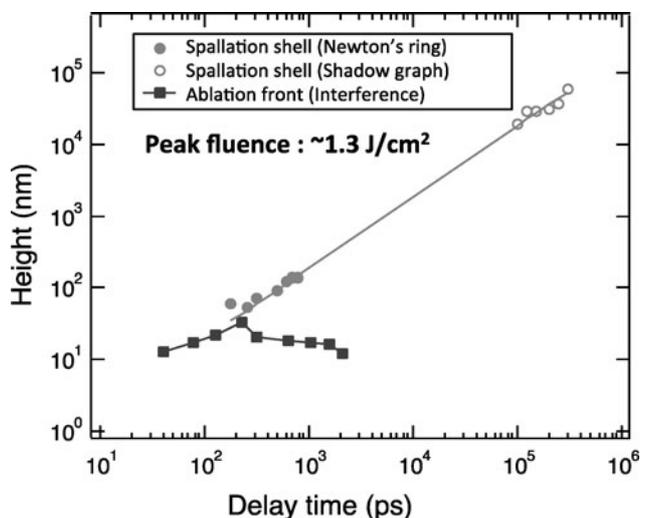


図6 金のfsアブレーション面の膨張量の時間発展。

造であるが、高精度の薄膜であり、軟 X 線光学素子としての利用の可能性も考えられる。

6.2.5 様々な物質への適応に向けた計測装置の改良

軟 X 線波長域における干渉計測と反射イメージング計測を組み合わせることで、高密度の膨張表面である AF に加えて、薄膜である SS に関する情報も得られるようになった。特にニュートンリングが観測されたことで、SS の膜厚、密度等の情報が得られたが、これは金における SS が高精度な薄膜であることに起因しており、他の物質に対しての本手法の適用は単純ではない。図 7 に、軟 X 線レーザーに対する反射特性が金とほぼ等しいプラチナ及び、融点が高く核融合炉壁等への応用が期待されているタングステンにおける fs アブレーション過程の軟 X 線レーザー反射イメージング計測の一例を示す [10]。プラチナ、タングステン共にクレーターの内部が暗く、かつクレーター端の照射強度の弱い部位においてのみニュートンリングが観測されている。これは、AF の面粗さにより軟 X 線レーザーの反射率が低下していることに加え、SS は形成されているが、中央部の照射強度の高い領域では SS の面精度不足によりニュートンリングが発生しないことを示しており、アブレーション過程における SS の観測が困難であることを示している (図 7 (c))。

そこで、軟 X 線レーザープローブシステム (図 2) の光学系の水平方向分解能の向上を図り、ニュートンリングを介した間接的な観測ではなく、干渉計測により直接 SS を観測することを試みた。結像用のイメージングミラーの倍率を従来の 20 倍から 40 倍に改めると共に、軟 X 線レーザーをサンプル上に照射する集光ミラーの調整をすることで、水平方向空間分解能が $0.7 \mu\text{m}$ に向上すると共に干渉縞の可視度が格段に向上した [11]。図 8 に、改良した軟 X 線レーザープローブシステムを用いた、金とタングステンをサンプルとした fs アブレーション過程の干渉計測の結果の一例を示す。図 8 (a) では、通常の AF に加えて、ニュートンリング及び、可視度は低いがシフト量の大きな干渉縞の 3 種類の干渉縞が同時に観測されている [11]。干渉縞の可視度が向上したことにより、AF とニュートンリングを分離した解析の高精度化が可能となった結果、AF の高さ約 70 nm が得られた。可視度の低い干渉縞の示す高さは約 150 nm であり、これが SS であると考えられる。したがって、AF と SS の間隔は 80 nm である。これは、ニュートンリングの解析 (図 4 (c)) から見積もられる SS と AF の間隔 83 nm とよく一致しており、可視度の低い干渉縞がニュートンリングの起因となる SS を直接観測した結果であること示している。図 8 (b) では、AF による通常の干渉縞の上に重なった形で、太くかつシフト量の大きな干渉縞が観測されており、これが SS であると考えられる。加えてこの干渉縞はぼやけていることから、金の場合と比較して SS の膜厚が大きい (軟 X 線レーザーの反斜面が不明瞭) ことが予想される。ニュートンリングの解析と同様に、この干渉縞の可視度を解析することにより、SS の密度、膜厚の情報も得られることが期待される。

軟 X 線レーザープローブ装置の改良により、SS の直接観

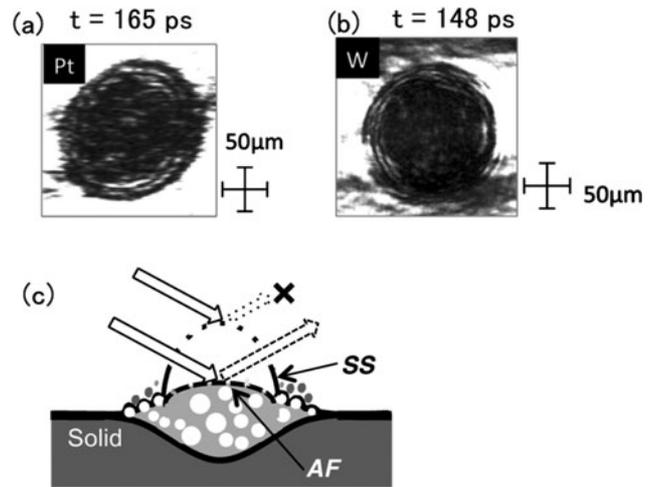


図 7 プラチナ、タングステンの spallation shell の観測例 [10]。

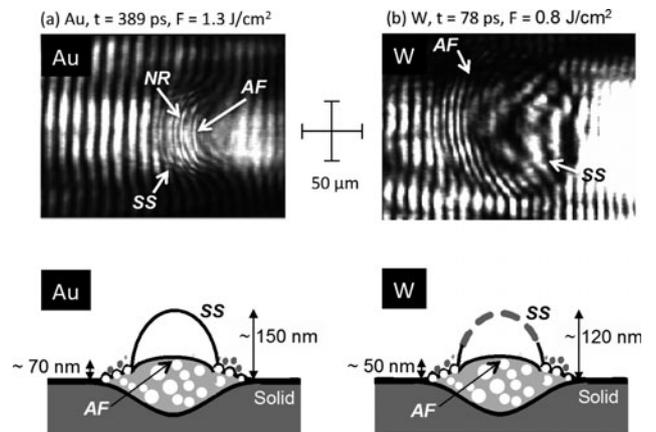


図 8 改良した軟 X 線レーザープローブ装置による、金 [11]、タングステンの SS の干渉計測。

察が可能となったことで、AF 及び SS の 2 つの膨張面のダイナミクスの同時計測が可能となった。更に SS の面精度の不足によりニュートンリングによる観測が不可能であった材質についても SS の観測が可能となった。今後詳細な解析を行うことで、フェムト秒レーザーアブレーションの初期過程の解明が更に進むものと思われる。

6.3 まとめ

本章では、フェムト秒チタンサファイアレーザー照射による金属表面のアブレーション過程について、波長 13.9 nm の軟 X 線レーザーをプローブとした時間空間分解計測の手法及びその結果について紹介した。アブレーション閾値近傍で特異的に生じると予想されている spallation について、干渉計測及び反射イメージング計測 (ニュートンリング、シャドウグラフ) を相補的に組み合わせた計測を行うことで、spallation shell が膜構造を保持したまま長時間に渡り飛翔することを明らかにした。特に、金をサンプルとした場合には、軟 X 線レーザーに対するビームスプリッターとして機能するほどに高精度な薄膜が形成されることが確認され、軟 X 線用の過渡的な光学素子としての応用も考えられる。現在では、軟 X 線レーザープローブ装置

の改良により, spallation shell の直接観察が可能となると共に, タングステンを始めとする他の物質の観測も可能となった. 基本的に表面精度の初期状態が良好で軟 X 線レーザーの反射が可能である物質であれば金属に限らず (Si, SiC ウェハー等) 観測可能である. したがって, 様々な物質に対してアブレーション閾値近傍におけるアブレーションダイナミクスの観測を行うことで, 将来的に基礎物理シミュレーションのベンチマークとすることが可能であり, 加工シミュレーターの開発への貢献が期待される.

謝 辞

本章で紹介した研究成果は, 豊田理化学研究所の末元徹フェロー, 徳島大学の富田卓朗准教授, 南康夫特任准教授, 埼玉医科大学の馬場基芳特任研究員, 東北大学の西直文教授, 核融合研究所の伊藤篤史准教授, ロシア科学アカデミーの Prof. Anatoly Faenov, Dr. Tatiana Pikuz, Prof. Nail

Inogamov, Dr. Igor Skobelev, 並びに量子科学技術研究開発機構の皆様のご協力により得られたものです. ここに深く感謝申し上げます.

参考文献

- [1] B.N. Chichkov *et al.*, Appl. Phys. A **63**, 109 (1996).
- [2] N. A. Inogamov *et al.*, JETP **107**, 1 (2008).
- [3] T. Suemoto *et al.*, Opt. Exp. **18**, 14114 (2010).
- [4] M. Baba *et al.*, JJAP **53**, 080302 (2014).
- [5] T. Tomita *et al.*, Opt. Exp. **20**, 29329 (2012).
- [6] M. Tanaka *et al.*, Opt. Lett. **28**, 1680 (2003).
- [7] N. Hasegawa *et al.*, Proc. SPIE **8140**, 81400G-1 (2011).
- [8] M. Nishikino *et al.*, Proc. SPIE **10091**, 100910O-1 (2017).
- [9] N. Hasegawa *et al.*, JAEA-Conf 2015-001, 17 (2015).
- [10] M. Nishikino *et al.*, AIP Advances **7**, 015311 (2017).
- [11] N. Hasegawa *et al.*, Springer Proceedings in Phys. **202**, 273 (2018).


 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

7. 高強度短パルスレーザー照射下にある 絶縁材料の第一原理計算

First-Principles Calculations for Dielectrics under Intense Short Laser Irradiation

 乙部智仁, 矢花一浩¹⁾, 佐藤駿丞²⁾, 篠原 康³⁾

 OTOBE Tomohito, YABANA Kazuhiro¹⁾, SATO Shunsuke A.²⁾ and SHINOHARA Yasushi³⁾

 量子科学技術研究開発機構, ¹⁾筑波大学計算科学研究センター,

²⁾マックスプランク研究所, ³⁾東京大学大学院工学系研究科

(原稿受付: 2018年1月25日)

高強度レーザーを絶縁体に照射すると非線形過程による電子励起が起こる。電子励起は絶縁体の光学物性を著しく変化させるため高強度レーザーと誘電体の相互作用は電子ダイナミクスを直接解くことでしか理解することができない。本研究では電子ダイナミクスを記述する時間依存密度汎関数理論と電磁場の伝搬を記述するマクスウェル方程式を結合した多階層シミュレーション手法を開発した。この手法を用いて α 水晶のレーザーアブレーション過程を計算することで加工痕の深さを定性的に再現できることが明らかとなった。

Keywords:

TDDFT, Maxwell equation, Multi-scale simulation, laser ablation

7.1 序論

高強度レーザーが絶縁体表面に照射されると多光子吸収またはトンネル過程などの非線形過程による電子励起が起きる。励起電子数が多くなると絶縁体表面はプラズマ化し高エネルギー状態になる。このエネルギーが電子からイオンに移行し物質表面が蒸発する現象はレーザーアブレーションとして基礎、及び応用の両面から精力的に研究が進められている[1, 2]。

光の強度が弱い場合、光と固体の相互作用は物質の線形分極を記述する誘電関数と光の伝搬を記述するマクスウェル方程式の組み合わせによって理解される。しかし光強度が増すにつれて、非線形分極や非線形光吸収によるプラズマ生成に起因した誘電応答の変化などの非線形効果が著しくなり、誘電関数だけでは物質の応答を正しく記述できなくなる。このような物質の強い非線形応答を記述するには、物質内の非線形電子ダイナミクスを考慮する必要がある。

強いレーザー場に晒された固体電子の記述は確率方程式を用いたモデル計算[3]が主である。この際、非線形電子励起過程はケルディッシュ理論[4]で近似されるのが一般的である。しかしケルディッシュ理論はバンド端の構造のみを考慮した理論であり、広いエネルギー範囲で多くの電子遷移が起きるような場合には不十分な理論である。

我々はこれまでに非線形電子励起過程のシミュレーション手法を発展させてきた。これまでに、時間依存密度汎関

数理論 (TD-DFT=Time dependent density functional theory) [5]を用いて誘電体の金属化[6], コヒーレントフォノン生成[7], 電子励起による光学特性変化[8], 超高速光応答を引き起こす動的フランツ-ケルディッシュ効果[9]の記述及びその物理過程を明らかにしてきた。本章では電磁気学 (マクスウェル方程式) と量子力学を連結した新たな多階層シミュレーション手法[10]及び水晶のアブレーション過程の計算結果[11]について紹介したい。

7.2 光と電子の第一原理計算

密度汎関数理論 (DFT=Density functional theory) は物質の基底状態を厳密に取り扱うことのできる理論であり、分子や結晶の構造、及びその電子状態を調べるための手法として広範な分野に応用されている[12]。DFTでは、系の電子状態は、コーン-シャム方程式と呼ばれる電子密度 $n(\vec{r})$ によって決まる一体ポテンシャル $V[n(\vec{r})]$ を含む一体シュレディンガー方程式型の方程式によって記述される。結晶中の電子を対象とする時、コーン-シャム方程式はブロッホの定理により

$$\epsilon_{i,k} u_{i,k}(\vec{r}) = \left[\frac{1}{2m} (\vec{p} + \vec{k})^2 + V[n(\vec{r})] + V_{\text{ion}} \right] u_{i,k}(\vec{r}) \quad (1)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i,k} |u_{i,k}(\vec{r})|^2 \quad (2)$$

となる。引数 i と k はそれぞれバンドとブロッホ波数を表

Kansai Photon Science Institute, Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Kizugawa, KYOTO 619-0215, Japan
corresponding author's e-mail: otobe.tomohito@qst.go.jp

す。一体ポテンシャル $V[n(\vec{r})]$ は電子密度 $n(\vec{r})$ で定義されるハートリーポテンシャル

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3)$$

と交換相関ポテンシャルを含む。交換相関ポテンシャルはDFTの精度を決める重要なポテンシャルであるが、ごく限られた場合を除いて、その厳密な形は未だ解明されていない。そのため、この交換相関ポテンシャルを近似する方法として局所密度近似 (LDA= Local density approximation)、一般化勾配近似 (GGA= Generalized gradient approximation) が良く利用されている。本章で示す計算結果は全て GGA に運動エネルギー密度による補正を与えたメタ GGA [13] を利用している。LDA や GGA では半導体や誘電体のバンドギャップを小さく見積もってしまう問題があるが、本章で利用するメタ GGA はこの問題をある程度解決するポテンシャルである。

TD-DFT は DFT を電子ダイナミクスや電子励起状態を記述できるように拡張したものである。TD-DFT では時間変化する外場によって時間変化する電子密度が中心的役割を果たす。一般に利用されるレーザーの波長は $1 \mu\text{m}$ 程度であり結晶の単位胞の大きさより十分に大きいので、単位胞の中では一様な電場とみなせる。また加工に使われるレーザー強度 ($< 10^{14} \text{ W/cm}^2$) では磁場の効果は無視することができる。レーザー場をベクトルポテンシャルで表すことで時間に依存するプロット関数 $u'_{i,k}$ は以下に示す時間依存コーンシャム方程式で記述される。

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} u'_{i,k}(\vec{r}, t) = \left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \vec{k} + \frac{e}{c} \vec{A}(t) \right)^2 + V[\rho(\vec{r}, t)] + V_{\text{ion}} \right] u'_{i,k}(\vec{r}, t) \quad (4)$$

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{i,k} \left| u'_{i,k}(\vec{r}, t) \right|^2 \quad (5)$$

一方で電磁場のダイナミクスを記述するマックスウェル方程式は、巨視的座標 R でのベクトルポテンシャル \vec{A}_R と電流 \vec{j}_R を用いて

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}_R(t)}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \vec{A}_R(t)}{\partial R^2} = -\frac{4\pi}{c} \vec{j}_R(t) \quad (6)$$

となる。

各点 R での電子ダイナミクスは二つの座標、巨視的座標 R と微視的座標 r に依存している電子ダイナミクスの空間スケールはレーザー電場の波長よりも十分短いため、異なる巨視的座標間での電子ダイナミクスは独立に取り扱うことができる。本章で紹介する手法ではマックスウェル方程式を空間点 R_i で離散化し差分法を用いて解き、各空間点 R_i 毎に微視的なコーンシャム方程式 (5) を同時に解く (図 1)。式 (4) から各点 R での電流 $\vec{j}_R(t)$ がえられ、式 (6) からベクトルポテンシャル $\vec{A}_R(t)$ が得られる。式 (4) と (6) を連立して解くことにより摂動論を仮定せずレ

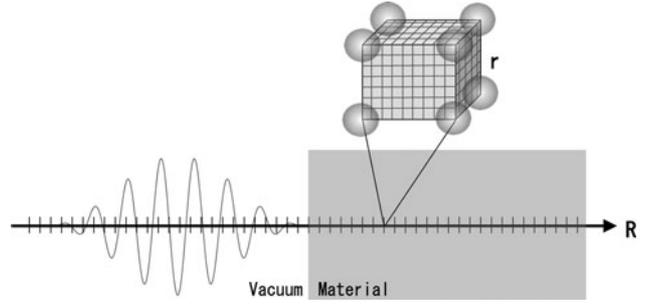


図 1 マックスウェル方程式を記述する座標 R と時間依存コーンシャム方程式を記述する座標 r の関係。

ザーの物質内の伝搬を記述することが可能になる。この電流密度 $\vec{j}_R(t)$ と電場 $\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}_R(t)}{\partial t}$ の間に光学伝導度を導入して線形化することで、よく用いられる線形媒質中のマックスウェル方程式に帰着する。

時間依存コーンシャム方程式のハミルトニアン及び波動関数は格子点で離散化し、高次差分法 [14] を用いて計算する。時間発展についてはテイラー展開の 4 次

$$u'(t+dt) = \sum_{l=0}^4 \frac{(-iH_{\text{KS}} dt)^l}{\hbar^l l!} u'(t) \quad (7)$$

により近似して解くことで高速な計算が可能となる。ここで H_{KS} は時間依存コーンシャム方程式のハミルトニアンである。

電磁場を記述するマクロな空間点で時間依存コーンシャム方程式を計算するため、その計算量は膨大なものになる。「京」に代表される現代的なスーパーコンピュータを駆使することで、こうした物質の応答の非線形性を考慮した光伝播のシミュレーションが現実のものとなった。しかしながら、電磁場を記述するマクロな空間点を 3 次元にしたシミュレーションを行うことは未だ困難であり、次世代のスーパーコンピュータを必要とする。本章で紹介する計算は全てマックスウェル方程式を 1 次元空間、時間依存コーンシャム方程式を 3 次元空間で解いたものである。

7.3 α 水晶のアブレーション深さ評価

この章では代表的な透明材料である水晶のレーザー励起過程について紹介する。実験で用いられるフェムト秒レーザーはチタンサファイア結晶を利用したものが多く波長 800 nm (1.55 eV) であり、光子のエネルギーは水晶のバンドギャップ 9 eV より小さく電子励起には最低でも 6 光子が必要となる。レーザーアブレーションを起こすほどのレーザー強度となると更に高次の非線形現象であるトンネル現象による励起となる。

図 2 に α 水晶にピーク強度 $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ の極短パルスレーザーを照射した時の典型的なシミュレーション結果を示した。図 2 (a) は時刻 $t=0 \text{ fs}$ のレーザー電場を示している。横軸は水晶表面からの距離 R で正の領域が水晶内部、負の領域が真空である。矢印はレーザーの進行方向を示している。レーザーのベクトルポテンシャルは

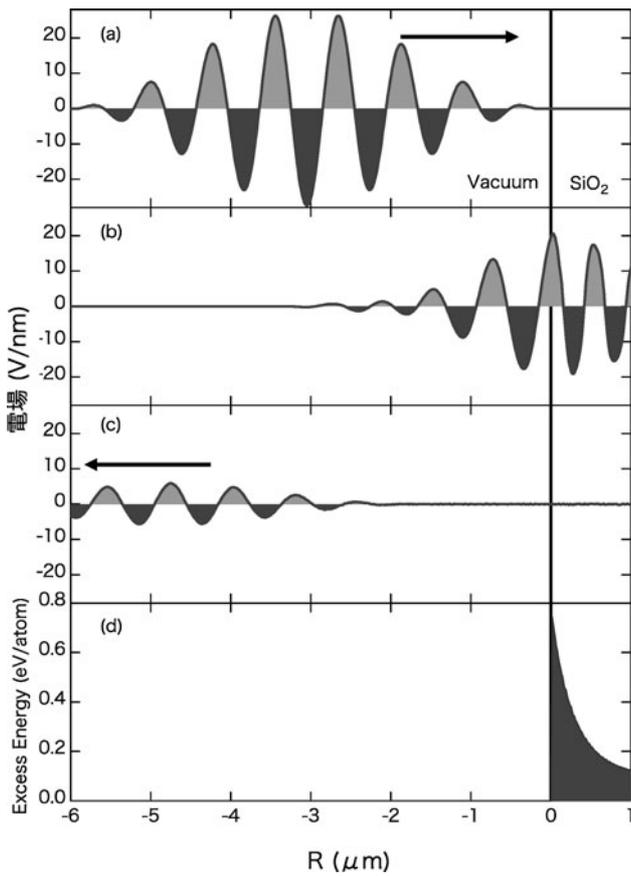


図2 α 水晶に入射した高強度パルスレーザーの伝搬に対するマックスウェル方程式と時間依存コーンシャム方程式による多階層計算の結果。(a)はレーザーが物質に入射する前の初期状態 ($t = 0$ fs), (b)はレーザーが物質に到達し反射と透過が起きている時刻 ($t = 11.6$ fs), (c)は透過波と反射波に別れた後の時刻 ($t = 26.1$ fs) での光電場を表す。(d)は(c)におけるエネルギー分布を表す。

$$\vec{A}_R(t) = \hat{z} A_0 \cos \omega t_R \sin^2 \pi \frac{t_R}{T_P} \quad (8)$$

で定義され、時間範囲 ($0 < t_R < T_P$) でのみ値を持つ。 t_R は空間の場所に依存した時間 $t_R = t - R/c$ である。 ω はレーザーの振動数 (1.55 eV), T_P は 19.2 fs とした。一般にパルス幅 τ は半値全幅で定義される。 T_P と τ は $\tau = 0.364 T_P$ で関係づけられ、この場合 $\tau = 7$ fs である。

図2 (b)は時刻 $t = 11.6$ fs での電場波形である。レーザーが水晶に侵入している様子が見取れる。水晶内部では水晶の屈折率による波長の変化が起きている。

図2 (c)は $t = 26.1$ fs での電場波形である。レーザーは反射波と透過波に別れお互い逆方向に進行している。透過波は図で示している空間より奥に進行しており見えていない。この時の光から電子に移行したエネルギーを図2 (d)に示した。表面付近にレーザー場は存在していないが、電子励起により水晶内部にエネルギー分布が形成されているのがわかる。レーザーから電子へのエネルギー移行は非線形過程のため表面から内部に向けて指数関数的分布となっている。

水晶内部の原子あたりの励起エネルギー分布のレーザー強度依存性を図3に示した。励起エネルギーは電子が感じ

るレーザー電場 $\mathcal{E}_R(t)$ と誘起された電流 $J_R(t)$ から計算されるエネルギー付与

$$E_R = \int dt \mathcal{E}_R(t) J_R(t)$$

から求めている。各線はエネルギーの低い方から 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0×10^{14} W/cm² である。パルス幅は全て $\tau = 7$ fs とした。レーザー強度の上昇に伴い表面近傍でのエネルギー分布が急激に変化していることがわかる。

励起エネルギーと加工を考える上で重要と思われる閾値には融点 (Melting energy) と凝集エネルギー (Cohesive energy) がある。図3の点線はそれぞれ水晶の融点 (0.6 eV/atom) と凝集エネルギー (6 eV/atom) である。各値は Hicks らの論文[15]から引用した。

アブレーション閾値では膜剥がれ (スパレーション) が起きる[16-18]。これは励起された部分で発生する圧力波が表面で反射されることによって引っ張り応力になることに起因しており、形成される穴は比較的平坦で浅い。一方レーザー強度が増して格子系へのエネルギー付与が大きくなると最終的に小さなクラスターや原子が放出される気化過程が起こる。以上のことから、レーザー強度の高い領域では原子間の凝集エネルギーがアブレーションを決める指標になると考えられる。図4に凝集エネルギーと励起エネルギーが一致する深さをアブレーション深さとし、レーザー強度の関数として実線と丸で示した。アブレーション深さは 7 J/cm² 以上では 100 nm 程度になることがわかる。

パルス幅 7 fs, 光子エネルギー 1.55 eV のレーザーによる溶融石英のアブレーション深さの実験値[19]を図4に青で示した。アブレーション深さは 100 nm で飽和しており、我々の計算結果はアブレーション閾値を定性的に再現していることがわかる。

一方で 4 J/cm² 以下では、実験値は我々の計算値より深

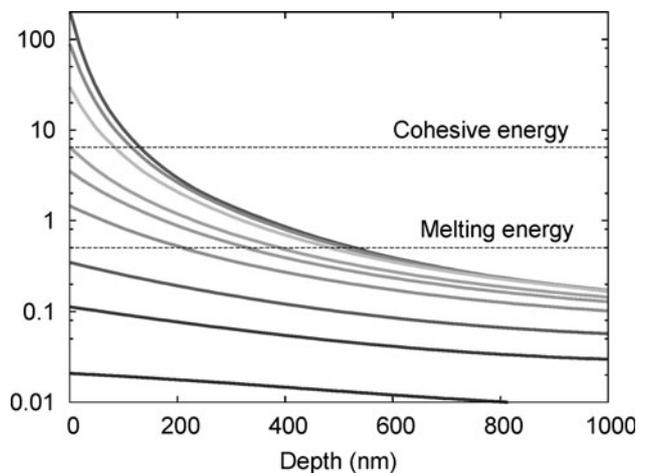


図3 パルスレーザーから α 水晶への移行したエネルギーを、表面からの深さに対して示す。レーザーのピーク強度は下から上 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0×10^{14} W/cm² である。水平線は、 α 水晶の原子あたりの平均した凝集エネルギー (Cohesive energy) と融解エネルギー (Melting energy) を示す。

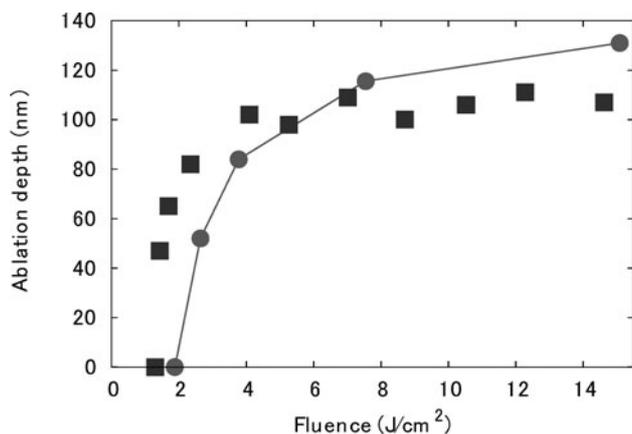


図4 多階層計算で得られたエネルギー移行量が凝集エネルギーと一致する深さから見積もったアブレーション深さ (●) と実験値 (■) の比較。実験値は文献[19]より転載。

い穴が開くことを示している。アブレーション閾値についても多少の差異が見られる。前述のように実際のアブレーションではまずスパレーションが起きている。スパレーションは音響フォノンの波長で決まる厚みの膜を効率的に剥がす過程であるため、凝集エネルギーによる見積もりが合わなくなっていることを示唆している。

7.4 おわりに

本章は、高強度極短パルスレーザーによる絶縁体のアブレーション過程の TD-DFT に基づいた計算手法及び結果について、 α 水晶を例にして紹介した。高強度レーザーを絶縁体に照射すると、数フェムト秒以下の時間で、レーザー電場により物質中の電子は強く励起され、物質の光学特性は基底状態から大きく変化する。物性の変化はレーザーの伝搬を変化させるため電子の運動と光の伝搬を同時に解く必要がある。

我々はマックスウェル方程式と TD-DFT の基礎方程式である時間依存コーンシャム方程式を異なった空間スケールで解く多階層計算手法の理論と計算手法を開発した。本計算手法は現代的なスーパーコンピュータを駆使することで初めて可能となった、きわめて大規模なシミュレーションである。本手法は電子ダイナミクスと光のダイナミクスをナノメートル以下の空間解像度、アト秒の時間解像度で調べる手段を与えている。計算で得られたアブレーション深さは実験と良い一致を見せており、その有用性が示された。計算では任意のレーザーパラメータによる、固体、薄膜ナノ物質といった様々な標的物質の非線形応答を扱うことができる。

電子と光の相互作用の詳細を調べられるようになった一方、未だ解決できていない問題も数多くある。基礎理論として用いている時間依存密度汎関数理論は発展途上にあ

る。電子間の散乱が十分に取入れられておらず、電子緩和過程や電子雪崩といったより時間スケールの長い現象に適応できていない。電子と格子間の相互作用についても十分に解明されておらず、さらなる発展が求められる。加工では最終的に原子のダイナミクスが重要となっているが、本稿で紹介した手法の範囲での記述は現在のところ不可能である。これに関しては分子動力学計算や流体力学計算などと繋いだ新たな多階層計算アプローチを開発していく必要がある。

謝辞

本章の研究内容はワシントン大学の George F. Bertsch 氏との共同研究に基づいており、同氏に感謝する。本章の研究の一部は科学研究費補助金 (15H03674, 特別研究員奨励費26-1511), 文部科学省ポスト「京」重点課題7「次世代を支える新機能デバイス・高性能材料の創生」(CDMSI), 文部科学省ポスト「京」萌芽的課題「複合相関が織りなす極限マテリアル—原子スケールからのアプローチ」, および国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) の研究成果展開事業「センター・オブ・イノベーション (COI) プログラム」の支援によって行われたものである。本章で述べた研究は筑波大学, 東京大学物性研究所のスーパーコンピュータ, 理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」を利用して得られたものである。

参考文献

- [1] R.R. Gattass and E. Mazur, *Nat. Photonics* **2**, 219 (2008).
- [2] J. Reif, *Laser-surface Interactions for New Material Production*, edited by A. Miotello and P.M. Ossi (Springer, Berlin, 2010).
- [3] B. Rethfeld, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 187401 (2004).
- [4] L.V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965).
- [5] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [6] T. Otobe *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 165104 (2008).
- [7] Y. Shinohara *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 155110 (2010).
- [8] S.A. Sato *et al.*, *Phys. Rev. B* **89**, 064304 (2014).
- [9] T. Otobe *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 045124 (2016).
- [10] K. Yabana *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 045134 (2012).
- [11] S.A. Sato *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 205413 (2015).
- [12] R.O. Jones, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 897 (2015).
- [13] A.D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [14] J. Chelikowsky *Phys. Rev. B* **50**, 11355 (1994).
- [15] D.G. Hicks *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 025502 (2006).
- [16] T. Kumada *et al.*, *J. Appl. Phys.* **115**, 103504 (2014).
- [17] T. Kumada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 221605 (2015).
- [18] T. Kumada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 011102 (2016).
- [19] O. Utéza *et al.*, *Appl. Phys. A* **105**, 131 (2011).



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

8. MD シミュレーションによる レーザーアブレーションダイナミクス解析

8. Analysis of Laser Ablation Dynamics by Molecular Dynamics Simulation

大西直文

OHNISHI Naofumi

東北大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻

(原稿受付：2018年3月12日)

極短パルスレーザーアブレーションにより金属表面に形成されるナノ周期構造の再現をめざしたMDシミュレーション手法と、その結果について概説する。アブレーション閾値近傍のレーザーフルエンスでは、入射するフルエンスに強く依存してアブレーションの様子が変化する。特に、spallation と呼ばれる、表面が層状に剥離する特徴的な現象が見られるが、MDシミュレーションによってその様子を再現することができる。アブレーション閾値近傍の原子放出の様子を調べることは、後の表面構造形成の理解に繋がると考えられる。

Keywords:

molecular dynamics simulation, laser ablation, embedded atom method, spallation, nano-grating structure

8.1 レーザーアブレーションの数値シミュレーション

レーザーアブレーションは電磁波と物質の相互作用に始まり、固体からプラズマまでの相変化、物質中の波の伝搬、電磁波の再放射および輸送を伴う再吸収など様々な物理過程を含むため、一般に、全てを網羅する数値シミュレーションは不可能であり、どのような現象を対象とするかで解析手法は異なる。プラズマ化するに十分なエネルギーの付与を前提とし、その後の物質の挙動に興味がある場合は、Particle-In-Cell (PIC) 法や流体近似による数値流体力学の取り扱いが可能となり、実際にそのようなシミュレーションは数多く行なわれている。

しかし、本小特集で扱っている超短パルスレーザーのように、短時間にそれほど大きくないエネルギーを与える場合は、非平衡な相変化がダイナミクスに直接影響し、結晶状態やクラスターが不均一に形成されるため、熱平衡状態を扱う状態方程式などが成り立たず、連続体的な取り扱いは極めて困難になる。また、PICなどの理想的なプラズマを仮定する手法の適用も限定的である。そのため、我々は原子間の相互作用を記述するミクロスケールな手法にまで立ち返らざるを得なくなる。

では、原子スケールのダイナミクスを記述でき、かつ電磁波との相互作用を自己無撞着に再現する手法があるかと問われると、現時点では多数の原子を同時に取り扱う実用的な手法はない。そこでまずできることは、電磁波との相互作用を担う電子の動力学的記述は諦め、古典的な分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法により瞬時的にエネルギー

ギーが与えられた原子系のダイナミクスを追うことである。実際、数 10–100 fs のオーダーで入射される超短パルスレーザーの詳細な吸収過程には立ち入らないとしても、原子のダイナミクスの時間スケールはそれより数オーダー長い場合、それほど悪い近似ではないと思われる。

このような試みは2000年代から行われ、Perezらは、原子間ポテンシャルに Lennard-Jones ポテンシャルを用いて、レーザーアブレーション過程を再現した[1]。また、ZhigileiらはNiやCr等の金属におけるフェムト秒レーザーアブレーションを再現し、レーザーフルエンスに応じた固体内部の温度・圧力について議論している[2,3]。特に、Zhigileiらのグループは極短パルスレーザーアブレーションのシミュレーションにおいて先駆的な研究を続けており、本章でもそれに倣った数値シミュレーション[4]について紹介する。

我が国における極短パルスレーザーアブレーションの数値シミュレーションの試みとしては、Finite-Difference Time-Domain (FDTD) 法によって電磁波との相互作用を取り入れた伊藤らのMD解析[5]や、表面プラズマ波の文脈によるPICを用いたGoudaらの解析[6]が挙げられる。いずれも固体表面のパターン形成を主眼に置いた解析であり、ナノ周期構造の形成過程にある一定の解釈を与えるが、前述のように物理過程を網羅的に追っているわけではないため、異なる視点からの解析も求められる。

8.2 MD シミュレーション手法

ここでは、本章で用いたMD法の概説と、レーザーアブ

レーシヨンのシミュレーションを行う際の、計算条件について述べる。

8.2.1 古典分子動力学法

分子動力学法にもいくつか種類が存在し、分子を構成する電子や原子核も全て量子力学的に解く量子分子動力学法、電子だけを量子力学的に扱い、原子核はニュートン力学に則って解く第一原理分子動力学法などが挙げられる。しかし、レーザーアブレーションのように比較的大規模な解析領域を必要とする問題には、古典分子動力学法が用いられる。古典分子動力学法は、最も広く用いられている分子シミュレーション手法であり、ニュートン力学に従って、粒子の運動方程式を数値積分する時間発展形のシミュレーション手法である。本章では、大規模並列計算用の古典分子動力学シミュレーションコードである LAMMPS [7] を用いた結果を示す。LAMMPS は、様々なポテンシャルと境界条件を利用して原子、高分子、金属などのモデルを作成することができ、変更や拡張が容易なシミュレータである。

古典分子動力学法における粒子の支配方程式は、以下に示す運動方程式である。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i. \quad (1)$$

ここで、 m_i は原子 i の質量、 \mathbf{r}_i は位置ベクトルであり、 \mathbf{F}_i は原子 i に働く力である。ダイナミクスを計算するために必要な情報はポテンシャルエネルギー $U(\mathbf{r})$ から得られ、 \mathbf{F}_i は以下の式で表される。

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}). \quad (2)$$

8.2.2 ポテンシャル関数

原子の運動を決定するポテンシャル関数には様々なモデルが提案されているが、本計算では、金属を表現するのに有効とされる経験的ポテンシャルである Embedded Atom Method (EAM) ポテンシャルを用いる [8]。EAM ポテンシャルは、以下のように、二体間ポテンシャルと埋め込みエネルギーの和で表される。

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i E_i(\rho_i), \quad (3)$$

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} f_j(r_{ij}), \quad (4)$$

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|. \quad (5)$$

ここで、 ρ_i は原子 j から原子 i の距離の関数 $f_j(r_{ij})$ によって決定される電子密度であり、 E_i は埋め込みエネルギーと呼ばれ、原子 i の周囲の電子によるエネルギーを近似的に再現している。そして $\phi_{ij}(r_{ij})$ は、原子 i と原子 j の間の二体間ポテンシャルである。式(3)、式(4)の j に対する和は全ての i 以外の原子についての和として定義されているが、そのままでは膨大な計算時間を要するため、実際はカットオフ距離を設け、それより離れた原子との相互作用は無視している。各々の関数は Zhou らによって一般化されており [9]、二体間ポテンシャルは以下の式で与えられる。

$$\phi(r) = \frac{A \exp[-\alpha(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \kappa)^{20}} - \frac{B \exp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}}. \quad (6)$$

ここで、 r_e は最も近接した原子との平衡状態での距離を表しており、 $A, B, \alpha, \beta, \kappa, \lambda$ は物質によって異なるパラメータである [9]。また、電子密度を決める関数 $f(r)$ は、二体間ポテンシャルの引力項と同様の形式をとり、以下の式で与えられる。

$$f(r) = \frac{f_e \exp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}}. \quad (7)$$

そして、埋め込みエネルギーは式(4)で与えられる電子密度の関数で以下のように表される。

$$E(\rho) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, & \rho < \rho_n, \\ \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, & \rho_n \leq \rho < \rho_0, \\ F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta \right] \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta, & \rho_0 \leq \rho, \end{cases} \quad (8)$$

$$\rho_n = 0.85\rho_e, \quad (9)$$

$$\rho_0 = 1.15\rho_e. \quad (10)$$

式中の $f_e, \rho_e, \rho_s, F_{ni}, F_i, F_e, \eta$ も物質によって異なるパラメータである [9]。

8.2.3 時間積分法とアンサンブル手法

本研究では、数値積分法として速度 Verlet 法を用いる [10]。速度 Verlet 法は二次精度であるが、シンプレクティック性を有しており、長時間のシミュレーションにおいて誤差が増大しない利点を有している。

また、分子動力学法では、温度制御や圧力制御を行うことにより、様々なアンサンブルを実現できる。通常分子動力学法では、NVE, NVT, NTP のいずれかのアンサンブルを使用することが多く、本計算では NVE, NVT アンサンブルを使用する [11, 12]。

8.2.4 レーザーアブレーションの計算条件

本節では、Pt, Au 単結晶へのレーザー照射過程を示す。両金属は結晶状態で面心立方格子 (fcc) 構造となる遷移金属であり、基本的な特性は似ている。

8.2.4.1 結晶構造

図 1 に示すように、表面に平行な方向に x 軸、深さ方向に z 軸、それらに垂直な方向に y 軸をとり、 x - y 平面を (100) 面としてレーザーを照射する。表面積は物質によって変え、深さは Pt では 75 nm, Au では 78 nm を確保する。境界条件は、 x - y 平面に平行な面を自由境界とし、その他の側面は全て周期境界とする。レーザーを照射する前に、検査物体を温度制御 NVT によって 300 K にし、原子の平衡状態を得た。

8.2.4.2 エネルギー吸収条件

レーザーは、Ti:Sapphire レーザーを想定し、波長は $\lambda = 800$ nm とする。パルス幅は 100 fs とし、 x - y 平面に一樣

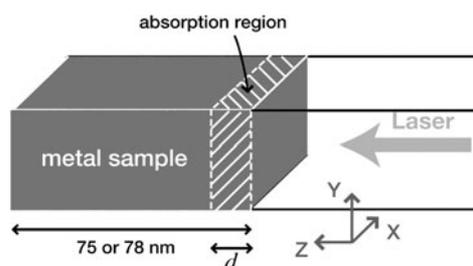


図1 計算領域.

なシングルパルスレーザーを照射する。照射開始時刻を $t=0$ とする。レーザーの浸透深さ d は波長 λ に依存し、次式で表される [13].

$$d = \sqrt{\lambda / (\pi c \mu \sigma)}. \quad (11)$$

ここで、 c は光の速度、 μ は透磁率、 σ は導電率である。物性値を元に、Pt と Au の浸透深さはそれぞれ $d=8.57, 3.87$ nm と見積もられる。エネルギーの吸収は本来、電子がエネルギーを受け取り、原子核と相互作用することで原子が高温になるといった過程を経る。しかし、本計算では電子を取り扱わないため、原子に直接運動エネルギーを与えることとする。レーザーエネルギーの吸収モデルとして Lambert-Beer の法則を適用すると、表面から深さ z までに吸収されるフルエンスは以下のように表せる [13].

$$F(z) = F_0 (1 - e^{-z/d}). \quad (12)$$

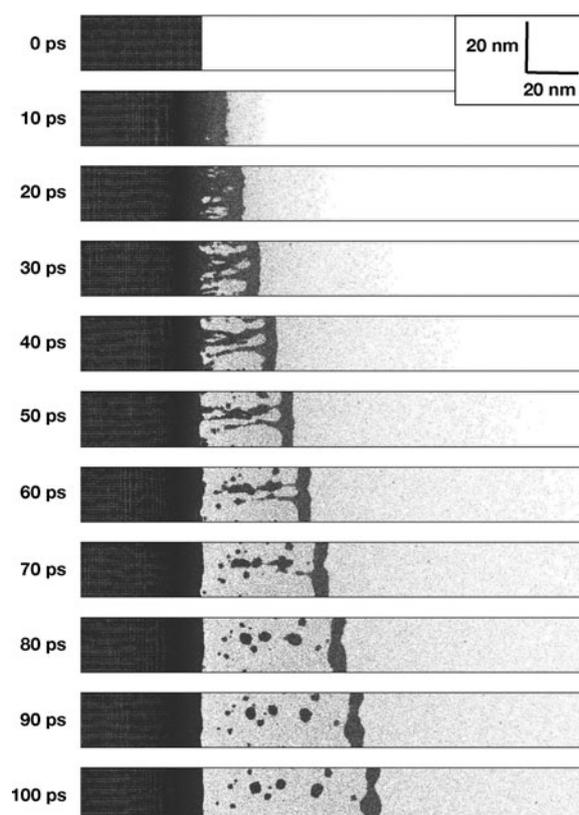
ここで、 F_0 は入射レーザーフルエンスである。このフルエンスをパルス幅で割り、ステップ関数でパルス幅の間原子にエネルギーを与える。レーザー照射後は、NVE アンサンブルによって系のエネルギーを保存させながら、 $\Delta t=1$ fs と設定して時間発展を計算する。

8.3 レーザーアブレーション過程

レーザーアブレーション過程はレーザーフルエンスによって異なる挙動を示すことが報告されているため、Pt 表面に異なるレーザーフルエンスでレーザーを照射し、レーザーアブレーション過程の違いを確認した。まず、レーザー照射面積を 25.1×25.1 nm² に設定し、総原子数 300 万程度の計算を行った。レーザーフルエンスを $F_0=0.05$ J/cm² とすると、図 2 のような固体表面が層となって剥離する特徴的な現象が見られた。このような現象は、アブレーション閾値より少し高いレーザーフルエンスで見られることが知られており、spallation と呼ばれている。Perez らは、アブレーションの挙動は以下の 4 つの状態に分類できると報告している [1].

1. spallation
2. homogeneous nucleation
3. fragmentation
4. vaporization

状態 1 は前述の通り、アブレーション閾値より少し高い領域で現れ、照射表面の原子が層となって剥がれていく。衝

図2 レーザーアブレーション過程のスナップショット ($F_0=0.05$ J/cm²).

撃波の伝搬によって、浸透深さより浅い位置で大きな引張応力が発生することが原因とされている [14]. 状態 2 に関しては、より大きいレーザーフルエンスによって表面が気液混相状態になることで現れる。液状になった表面にナノサイズの均一なクラスタが生成されることが特徴であり、 $F_0=0.15$ J/cm² 程度のときこの状態となった。さらに大きいフルエンスを与えると、膨張に伴ってクラスタが分解・粉砕する。これが状態 3 である。そして、完全に蒸発し、単一の原子が放出され、膨張速度が大きくなるのが状態 4 である。状態 3, 4 は $F_0=0.3$ J/cm² 程度で同時に現れた。

4 つの状態の違いを表面から放出されたクラスタの大きさとその数という観点でまとめた (図 3). 図 3 より、基本的にはクラスタが大きくなるに従って、その数が少なくなることが確認できる。クラスタが小さい時は、クラスタの数は冪乗則に従っていることがわかる。また、レーザーフルエンスに依らず冪数が概ね一定であることもわかる。この関係をクラスタの大きさ C とクラスタの数 Y を用い、 $Y \propto C^\delta$ と表すと、 $\delta \sim -4.3$ と見積もられる。一方で、大きいクラスタは冪乗則から外れているように見える。これは、大きいクラスタは spallation や homogeneous nucleation 等特徴的なアブレーション過程の影響を受けるからと考えられる。ただし、高いレーザーフルエンスの場合 ($F_0=0.30$ J/cm²) に注目すると、 10^2 以降の冪数は、 $\delta \sim -3.6$ と見積もることができた。このように異なる 2 つの冪乗則に従うことは、Zhigilei らによっても確認されている [2].

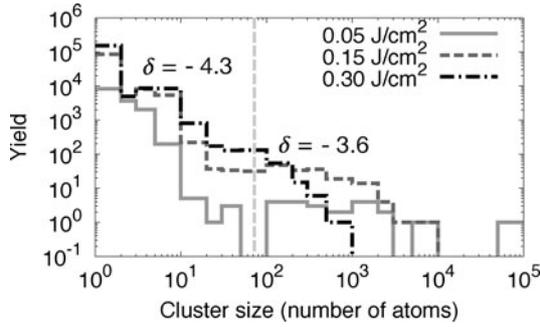


図3 放出クラスタの大きさ分布.

8.4 物質によるアブレーション過程の違い

次に, Au でも同様の計算を行い, Pt との比較を行った. レーザー照射領域を $6.28 \times 6.28 \text{ nm}^2$ とし, レーザーフルエンスを細かに変え, アブレーション後に放出された原子の数について調べる. 図4 (a)にレーザーフルエンスとレーザー照射後 100 ps までに放出された原子の数の関係を示す. また, 図4 (b)にレーザーフルエンスが小さい領域の拡大図を示す. Pt, Au 共に同様の傾向を示していることが確認できる. レーザーフルエンスが小さいと, 放出される原子はほとんどないが, spallation 閾値を超えると, 急激な放出原子の増加が見られる.

また, spallation 領域を超えたレーザーフルエンスにおいて, 第二の不連続な放出原子の増加を図4 (b)の矢印で示した辺りで確認できる. 図5と図6にそれぞれ Pt と Au の第二の不連続を超えた辺りにおけるスナップショットを示す. 放出原子がナノサイズの大きなクラスタとして放出されていることがわかり, homogeneous nucleation になっ

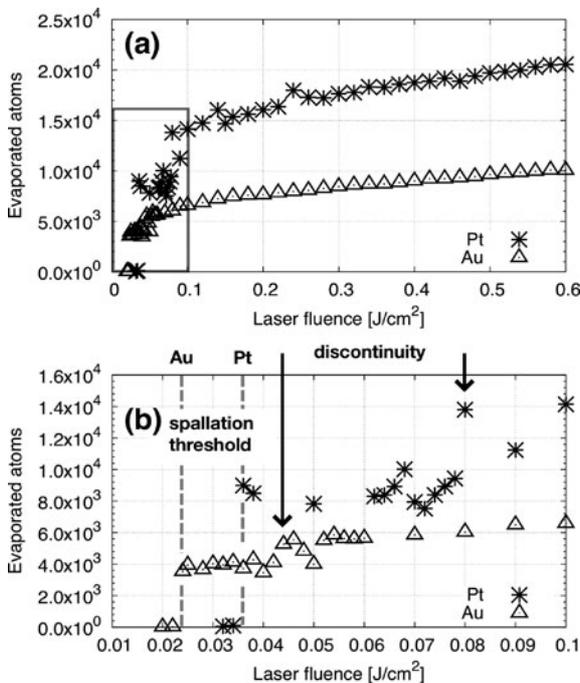


図4 アブレーションによる放出原子数のレーザーフルエンス依存性. (a) $0.01 \leq F_0 \leq 0.6$ の範囲における放出原子数と (b) $0.01 \leq F_0 \leq 0.1$ の範囲を拡大した図.

ている. また, Pt と Au が同様の傾向を示したため, 他の遷移金属にも同様の傾向が見られることが予想される. 実際, Hashida らは Cu へのフェムト秒レーザーアブレーションの実験において, レーザーフルエンスとアブレーションによる掘り深さの関係からアブレーション閾値を 3 つ確認している [15].

ここで, Pt と Au の違いについて議論する. まず, spallation 閾値と spallation が見られる範囲のまとめを表1に示す.

これより, Au の方が spallation 閾値が低く, 発生する範囲が狭いことが確認できる. Au の spallation 閾値が低い理由は, 融点の低さにあると考えられる. また, spallation の範囲の違いは浸透深さの違いによるものと考えられる. Au の方が浸透深さが浅いため, 投入エネルギーの勾配が急になる. そのため, 安定して層状の構造を維持できる領域が狭くなると考えられ, 実際, spallation 時に形成される層の厚さが薄くなる.

8.5 アブレーション後の表面構造

ナノ周期構造は, アブレーション閾値近傍のレーザーフルエンスを照射した際に現れることが報告されているため, Pt の spallation 領域の 0.05 J/cm^2 とアブレーション閾値近傍の 0.032 J/cm^2 について表面の時間変化を調べた. まず, 図7にレーザー照射領域 $25.1 \times 25.1 \text{ nm}^2$ における 70–100 ps の表面の深さ分布を示す. ここでカラーバーは表面の凹凸を表しており, $z=0 \text{ nm}$ が表面の最高点であり, そこからの深さを表している. 表面に一樣なレーザーを与

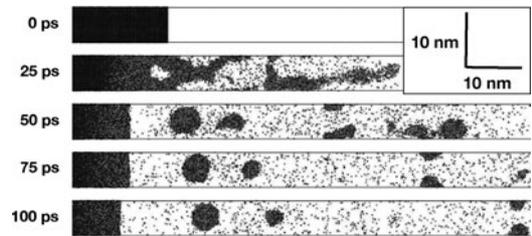


図5 Pt のスナップショット ($F_0 = 0.080 \text{ J/cm}^2$).

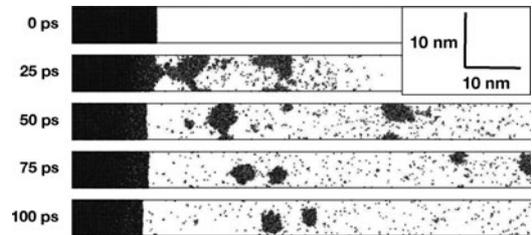
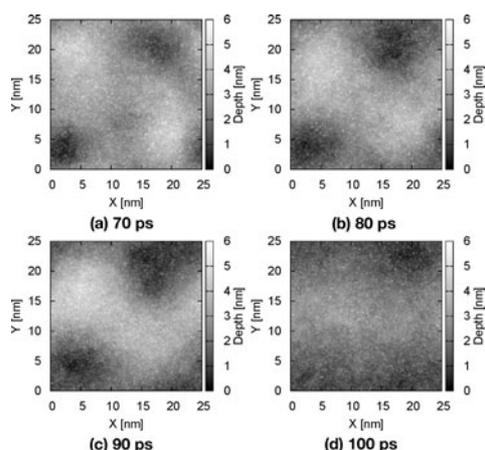
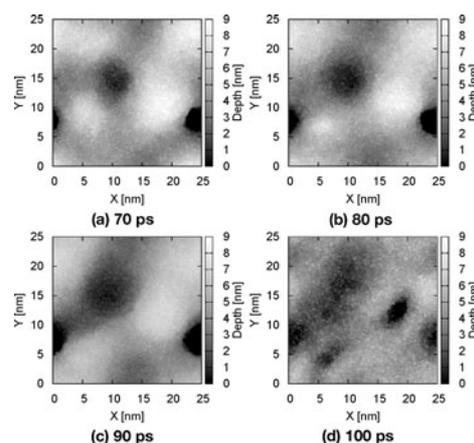


図6 Au のスナップショット ($F_0 = 0.044 \text{ J/cm}^2$).

表1 spallation が確認できるフルエンスの範囲.

target	Pt	Au
spallation lower limit J/cm^2	0.036	0.024
spallation upper limit J/cm^2	0.078	0.042
spallation range J/cm^2	0.042	0.018

図7 表面構造の時間発展 ($F_0 = 0.05 \text{ J/cm}^2$).図8 表面構造の時間発展 ($F_0 = 0.032 \text{ J/cm}^2$).

えたにも関わらず、アブレーション後の固体表面に凹凸が形成されていることが確認できる。ここで改めて図2を見ると、層状のクラスタと共にナノサイズのクラスタが表面から放出されていることがわかる。固体表面の凹凸もナノサイズの大きさであることから、凹凸はクラスタの放出によるものと考えられる。

さらに、アブレーション閾値近傍の 0.032 J/cm^2 の表面の時間発展を図8に示す。 0.05 J/cm^2 の時とは違い、ナノサイズのクラスタ放出がないにも関わらず、表面に凹凸が形成されていることが確認できる。この原因としては、表面の溶融が考えられる。表面が液状となって振動し、表面に構造を形成していると考えられる。表面の構造は時間とともに均されていくが、十分時間が経った後も表面粗さとして残ることが考えられる。比較的大きな構造として表面粗さが残った場合、次に照射されるレーザーパルスと干渉し、周期的なパターン形成に寄与する可能性がある。

8.6 まとめと今後の展望

本章では、古典分子動力学に基づくレーザーアブレーションの数値シミュレーション例を示し、アブレーション閾値の近傍でアブレーションの形態が様々に変化する様子について紹介した。ただし、定量的な議論を行うにはまだモデルの精緻化が必要である。紹介した計算では導入しなかったが、古典分子動力学では電子を連続的に扱う二温度モデルが提案されており、すでに多くの試みがなされている。レーザーから吸収されるエネルギーがまずは電子に伝達されると考えると、そのようなモデルを導入した計算が望ましい。また、実験ではナノ周期構造が単パルスでなく繰り返しパルスで得られていることから、一旦、アブ

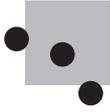
レーションされた表面がどのような状態に落ち着き、その履歴がもう一度レーザーが入射されたときにどのように影響するかも調べる必要がある。その際、FDTDなどを用いた電磁波との相互作用を考慮したシミュレーションが有効になるであろう。

謝辞

本章で紹介した計算および解析は、筆者の研究室の学生だった羽富大起氏によって実施されたものである。氏の取り組みにより、多くの有益な知見を得ることができた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- [1] D. Perez and L.J. Lewis, Phys. Rev. B **67**, 184102 (2003).
- [2] L.V. Zhigilei *et al.*, J. Phys. Chem. C **113**, 11892 (2009).
- [3] E.T. Karim *et al.*, AIP Conf. Proc. **1464**, 280 (2012).
- [4] D. Hatomi *et al.*, Proc. SPIE **8849**, 884918 (2013).
- [5] 伊藤篤史 他：日本物理学会講演概要集 **69.2.4**, 10aAK-8 (2014).
- [6] A.M. Gouda *et al.*, Plasma Fusion Res. **11**, 2401071 (2016).
- [7] S. Plimpton, J. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).
- [8] M.S. Daw and M.I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
- [9] X.W. Zhou *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 144113 (2004).
- [10] G.T. Marthna *et al.*, Mol. Phys. **87**, 1117 (1996).
- [11] 笹井理生：分子システムの計算科学（共立出版，2010）。
- [12] S. Nosé, Progr. Theoret. Phys. Suppl. **103**, 1 (1991).
- [13] 太田浩一：電磁気学の基礎II（シュプリンガー・ジャパン，2007）。
- [14] G. Paltauf and P. E. Dyer, Chem. Rev. **103**, 487 (2003).
- [15] M. Hashida *et al.*, Appl. Surf. Sci. **197-198**, 862 (2002).



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

9. おわりに

9. Summary

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3月14日)

13年ほど前になるがフェムト秒レーザー加工の歴史を調べたことがある[1]。その時の資料を読み返してみると、初めての報告は1980年代前半に出版[2-5]されたものでシリコン表面が融解しアモルファス層形成に関する成果であると記されている。この実験ではパルス幅90 fs、波長620 nm、繰返周波数10 Hzのレーザーが用いられポンプ&プローブ法により結晶Si<111>におけるエネルギー輸送が調べられ、レーザーのフルエンを高くすることで固体から液体への相変化(融解)が0.1 J/cm²程度で起こることを明らかにしている。当時、フェムト秒パルスは色素レーザーのモードロック発振により得られていたため、色素の劣化に伴う出力の低下があり長時間安定したパルスを得ることが困難であった。加えてレーザーの繰返し周波数及び平均出力も低かった。現在では、数μJ~mJ級のパルスエネルギーのフェムト秒レーザーが高繰返し・高平均出力で安定して発振する装置が開発[6]されており周辺技術が整備されれば安定した材料表面及び内部への機能性付与加工ができる状況にある。

本小特集では日本国内における超短パルスレーザーによる加工(ここではナノアブレーションとよびまとめた)の学理に関する実験及びシミュレーションの現状を紹介した。特に固体材料の熱緩和時間よりも短い時間幅(材料にもよるが数ピコ秒以下の時間幅)のパルスレーザーでは従来のナノ秒パルスのアブレーション[7]にはない特有の現象が起こることが示されている。この特有の現象について、その物理機構が解明されればレーザーに対する耐性を高めたり、また、より低いパルスエネルギーで材料加工を行う照射技術が提案できる可能性がある。すでに本号で紹介されているように目的とする材料加工を達成するためにレーザービームマニピュレーション技術を導入したり、可視域よりはるかに高い光子エネルギーのX線レーザーを用いたり、複合パルスを照射したりすることが有効と考えられる。いずれの技術においても、レーザーと物質の相互作用

物理を制御することが重要であり、予備レーザー照射することで材料の表面状態(例えば電子密度など)が変化し主パルス照射により目的とする材料加工を実現ができれば材料の表面もしくは内部への新しい機能性付与加工を高精度に実施できうと考えられる。これら次世代(もしくは次々世代)のレーザー加工を達成するためには一日も早く「ナノアブレーション」の物理を解明することが重要である。

最後に、超短パルスレーザーではアブレーション閾値がナノアブレーションを制御するうえで重要であると考えられる。レーザー照射により材料がなぜ破壊するか?そしてその破壊現象をどのように観察しようとしているのか?破壊した現象を制御しどのような加工が達成できるのか?そしてどのような応用が期待されるのか?について7件の解説記事を通して最新の情報を示した。日本国内には超短パルスレーザー加工に関する実験及びシミュレーション、超短パルスレーザー加工のその場観察に取り組む研究者が揃っている。この分野において世界でリードするためには、この点に在している研究を有機的に連携させ加速することが重要であると考えられる。10年後、本小特集を読み返し、日本の次世代もしくは次々世代レーザー加工技術開発の切っ掛けになっていれば著者として本望である。

参考文献

- [1] 光産業技術振興協会編：光技術応用システムのフィージビリティ調査報告書，“フェムト秒超加工技術”2.6章フェム秒加工の歴史(2005)。
- [2] C.V. Shank *et al.*, Phys. Rev. Lett. **50**, 454 (1983).
- [3] C.V. Shank *et al.*, Phys. Rev. Lett. **51**, 900 (1983).
- [4] D. Hulin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **52**, 1998 (1984).
- [5] J.G. Fujimoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **53**, 1837 (1984).
- [6] P. Russbueltdt *et al.*, IEEE J. Select. Topics Quantum Electron. **21**, 3100117 (2015).
- [7] M. Kusaba *et al.*, J. Laser Micro/Nanoeng. **13**, 17 (2018).

小特集執筆者紹介

はしだ まさき
橋田 昌樹

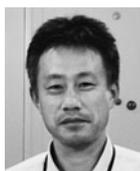
京都大学化学研究所附属先端ビームナノ科学センター・准教授。1996年大阪大学大学院・博士(工学)。レーザー技術総合研究所, CEA Saclay 研究員, 京都大学化学研究所助手を経て, 2006年より現職。専門はレーザーと物質の相互作用物理学, 主に極短パルスレーザーによる材料の飛散現象(アブレーション)の研究。近年は高強度 THz 波と物質の相互作用にも関心を持っており表面微細構造形成物理の分野を開拓しようとしている。趣味は機械工作とソフトボール, 最近ではウインドミル投法の指導・育成にも取り組んでいる。

すぎ おか こうじ
杉岡 幸次

国立研究開発法人理化学研究所, 光量子工学研究センター, 先端レーザー加工研究チーム, チームリーダー。1986年早稲田大学大学院理工学研究科博士課程前期修了。工学博士。大阪大学招へい教授, 東京電機大学客員教授。SIPE, OSA, LIA, IAPLE フェロー。短パルス・短波長レーザーによる微細加工の研究に従事。趣味は, 食べ歩き・飲み歩きと, 週末のジョギング(土日, 30 km 程度走っています), プロ野球観戦(カープファン)。

しも つま やす ひこ
下間 靖彦

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 准教授。
平成8年東北大学大学院工学研究科資源工学専攻修了後, 京セラ株式会社, 京都大学産官学連携本部産官連携准教授を経て, 平成22年より現職。平成17年京都大学にて工学博士(論文)学位取得。専門は, 無機化学, 非線形光学, ナノフォトニクス。

いしの まさ ひこ
石野 雅彦

量子科学技術研究開発機構, 主幹研究員。1998年東北大学大学院工学研究科(修士)。2010年博士(工学)。現在は短パルス X 線レーザーの利用研究に取り組んでいる。最近, 万城目さんの「悟浄出立」を読んで感動した。趣味はフィルムカメラで写真を撮ること。いつか河童を撮りたいと思っている。

はせ がわ のほる
長谷川 登

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構量子ビーム科学研究部門関西光科学研究所主幹研究員, 電気通信大学情報理工学研究科にて工学博士を取得。主な研究分野は, 高強度レーザーの開発及びレーザープラズマ軟 X 線源の開発とその応用研究。最近では, 屋外でも使用可能な高強度レーザーの開発にも従事しており, レーザーを搭載するためのトラックの運転を練習中。

にしきの まさはる
錦野 将元

量子科学技術研究開発機構・量子ビーム科学研究部門・関西光科学研究所・光量子科学研究部・X線レーザー研究グループ・グループリーダー。レーザーアブレーションに関する研究も行っています。主な研究分野についてすぐ答えられない感じで, 日々, 色々なことに挑戦しています。実験室で作業の手際の悪さを指摘されるのが最近の悩み。

おと べ とも ひと
乙部 智仁

量子科学技術研究開発機構 光量子科学研究部 超高速光物性研究グループ,
主な研究分野: 物質と高強度極短パルスレーザーの非線形・非摂動相互作用, 実時間電子ダイナミクスシミュレーション, 経歴: 2004年度筑波大学大学院原子核理論研究室学位 博士(理学), 2005—2008年度 原子力研究開発機構 博士研究員, 2009—2014年度 同上 任期付研究員, 2015年度 同上 主任研究員, 2016年度— 量子科学技術研究開発機構 主幹研究員, 家族: 妻, 子ども(1男2女), 猫(雑種 オス), 犬(ミニチュアシュナウザー メス), 趣味: アルトサックス, 読書, 映画鑑賞, アクアリウム, 近況: 筋トレを頑張っていました, 服のサイズが変わってしまうため最近妻に止められました。

やばな かず ひろ
矢花 一浩

筑波大学計算科学研究センター教授。1987年京都大学大学院理学研究科物理学第二専攻博士後期課程修了。理学博士。新潟大学助手・助教, 筑波大学物理学系助教授を経て2004年より現職。長年, 原子核理論と計算物質科学の2分野で二足の草鞋を履いていたが, 最近では計算科学の方法を用いた光と物質の相互作用に関する研究に専念している。

さとう しゅん すけ
佐藤 駿丞

マックス・プランク物質構造・ダイナミクス研究所博士研究員。2016年筑波大学大学院数理物質科学研究科物理学専攻博士後期課程修了。専門は光物性理論。主に, 第一原理計算を用いて, 非線形・超高速現象に関する理論的研究をしています。最近, 趣味で将棋を指し始めました。

しの ほら やすし
篠原 康

東京大学大学院工学系研究科附属光量子科学研究センター特任研究員。専門は計算物質科学で, 高強度レーザーが照射された物質が示す応答を, スーパーコンピュータを駆使した大規模シミュレーションを通じて調べています。India Pale Ale と讃岐うどんをこよなく愛し, 飲んで食べての毎日です。



おおにし なお ふみ
大西直文

東北大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻教授。2001年3月大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻にて学位を取得(博士(工学))。専門は輻射流体力学, 高温気体力学。今春, 長女が大学に入学したことで, 自分が田舎から大阪に出て行ったことを思い出した。最初に入ったアパートは風呂もなく, 電話も呼び出しだった。そんなころに情報処理演習でNeXTに出会い, ジョブズからの音声メールで歓迎された衝撃は忘れられない。