

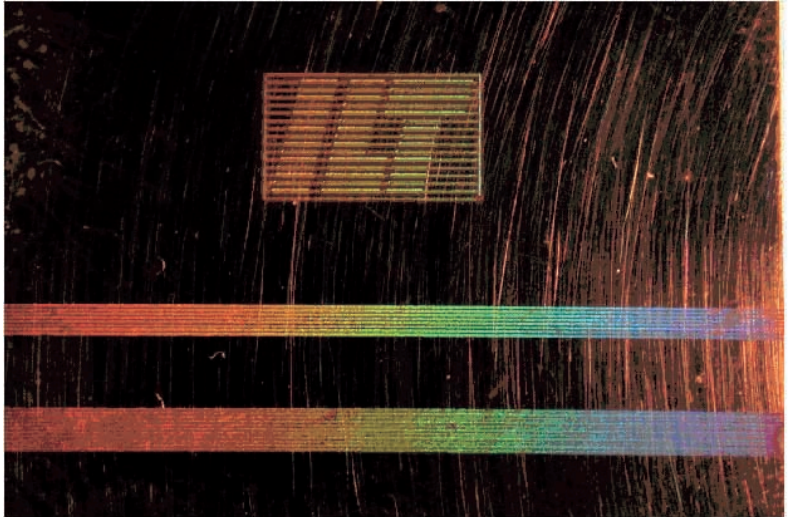
2003, Apr.

No. 181

CONTENTS

- フェムト秒加工によるナノ構造物形成
- レーザー誘起蛍光によるプラスチック類識別法の開発
- 『光と蔭』科学技術研究計画の評価

【写真】フェムト秒加工で形成されるナノ周期構造。周期構造に白色光を照射すると、回折格子と同じように光分散があるため虹色に見える。
(物質; 銅, レーザーパルス幅; 100fs, レーザー波長; 800nm)



フェムト秒加工によるナノ構造物形成

レーザー環境応用計測研究チーム 研究員 橋田昌樹

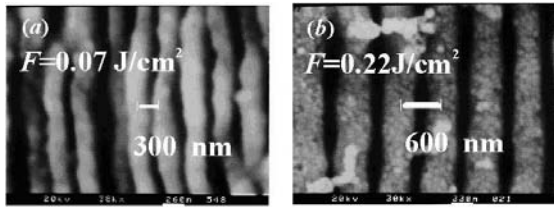
近年、フェムト秒レーザーアブレーションによる加工(フェムト秒加工)では、加工表面にレーザー波長以下の周期性を持つナノ構造が形成され注目を集めている。ナノ構造¹⁻³⁾は、金属、TiN、DLC(Diamond Like Carbon)、BaF₂の固体材料について形成例が報告されてきた。本手法の特徴は、同じ強度を持つ2つのレーザーパルスを、時間的および空間的に重ね合わせるレーザー干渉露光法とは異なり、ただ1つのパルスをレンズで固体表面に集光照射するだけで形成できる点にある。物理的な形成機構は不明であるが、レーザー波長以下の周期構造はレーザーの偏光方向に依存して変化し、アブレーション閾値近傍で安定して形成されている。ここでは、フェムト秒加工によるナノ構造形成について紹介する。

フェムト秒レーザーアブレーションのデータベースが重要金属(Cu, Al, Fe, Ni, Mo, Zn, Pb⁴⁾)についてフェムト秒レーザーアブレーションの基礎実験を行い照射レーザーのフルエンス、パルス幅をパラメーターとして、アブレーション閾値やアブレーション率を詳しく調べデータベースの構築を行ってきた。データベースをもとに詳しく分析し、測定したすべての金属について、アブレーション閾値が3つ存在することを見いだした。そして、アブレーション率はフルエンスを変化させることで加工深さを1レーザー照射当たり100nm/shot~0.1 /shot⁴⁾と広い範囲にわたって安定に制御できることも分かった。特に低フルエンスでは、ナノ秒やピコ秒レーザーにはみられない平均的に0.1 /shotの低いアブレーション率を示しており、超微細加工の可能性を示唆していた。この低いアブレーション率を示すフルエンスの範囲はこれまでに報告がないことから新加工領域と呼ぶことにした。新加工領域は2つのアブレーション閾値にまたがったフルエンス範囲にある。光の吸収過程から、低い側にあるアブレーション閾値を第3アブレーション閾値($F_{3,th}$)、高い側にあるものを第2アブレーション閾値($F_{2,th}$)と定義した。特にこの領域に着目し、フェムト加工された表面、蒸発物を回収し詳しく調べた。

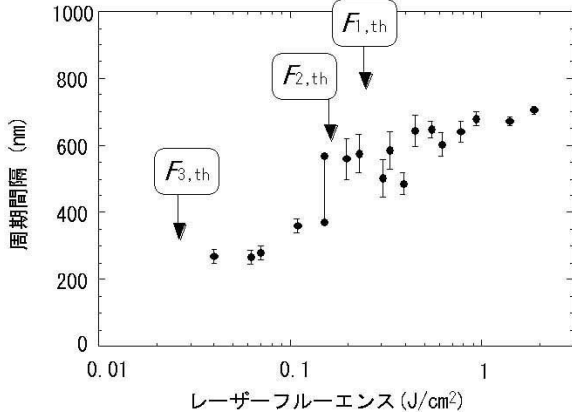
アブレーション閾値近傍で形成されるナノ周期構造

図1には、レーザーのフルエンスをアブレーション閾値近傍に調整し、フェムト秒加工でできた表面形状の電子顕微鏡写真(SEM)を示す。表面にできた構造の周期間隔は $F_{3,th}$ 近傍のフルエンスで 300 ± 40 nm、 $F_{2,th}$ 近傍のフルエンスで 600 ± 40 nmであった。形成されたナノ周期構造の形状は原子間力顕微鏡(AFM)を使って調べ、断面構造から深さが150~200 nmにあることをことが分かった。ナノ周期構造の周期間隔は断面形状の最大値から隣接する最大値までの距離とした。図2には、周期間隔のレーザーフルエンス依存性を示す。結果より、レーザーフルエンスを低下させることで周期間隔が短くなることが分かった。周期間隔は、レーザーフルエンスの可変範囲内でいずれもレーザー波長($\lambda=800$ nm)より短く、最小間隔は約 $\lambda/3$ であった。

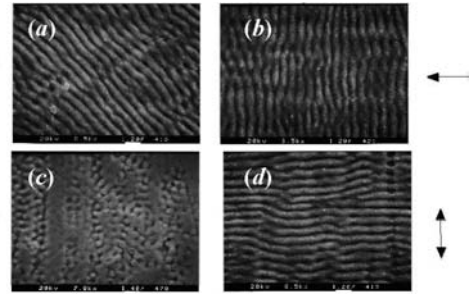
次ページへつづく▶



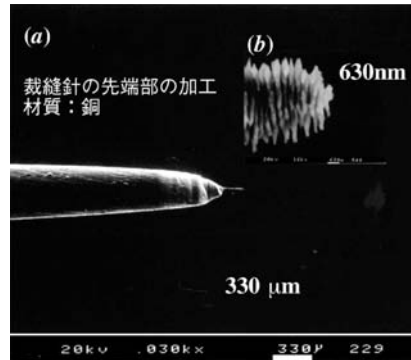
【図1】アブレーション閾値近傍のフェムト秒加工で形成される周期構造 (a) 第3アブレーション閾値近傍 (b) 第2アブレーション閾値近傍 (物質；銅, パルス幅；100fs, 波長；800nm)



【図2】フェムト秒加工で形成されるナノ周期構造のレーザーフルーエンス依存性 (物質；銅, パルス幅；100fs, 波長；800nm)



【図3】ナノ周期構造のレーザー偏光方向依存性 (物質；銅, パルス幅；100fs, 波長；800nm)



【図4】フェムト秒加工によるマイクロネジの作成 (パルス幅；100fs, 波長；800nm)

図3にはレーザーの偏光方向を回転させた時に周期構造の形状が変化する様子を示した。図中の横に示した矢印がレーザーの偏光方向を示している。図より明らかなように直線偏光(図3(a)(b)(d))の場合、周期構造は偏光方向に対して直交する方向にナノ構造が形成され、円偏光の場合(図3(c))には、ドット状になっている。ドット状の周期間隔は、直線偏光でできるものと同じであった。周期構造はレーザーの偏光方向に依存していることから偏光による形状制御ができる。その他の金属材料(Fe, Al, Mo, Ni, Pb)についても実験を行い材料による依存性を調べた。形成される構造の周期間隔はフェムト秒レーザーフルーエンスを新加工領域に調整することでレーザー波長よりも短くでき、周期構造のレーザーフルーエンス依存性はCuのものと同じ傾向を示した。新加工領域で形成された周期構造の最小間隔は、いずれの金属も約 $1/3$ であった。

ナノ構造物形成機構を記述する物理モデル

周期構造の間隔がレーザー波長より短くなることは、既存の物理モデル⁵⁾のみでは説明がつかない。以下に、これまでの物理モデルでその理由を示す。ナノ秒レーザー加工で形成される周期構造は、一般的に入射レーザー光と表面にできるプラズマ波もしくは散乱波との干渉によりできる定在波が起因しており、偏光方向にも依存するとしてうまく説明されてきた。この場合、周期構造の間隔 d は、レーザーの入射角 θ に依存し $d = \lambda / (1 \pm \sin \theta)$ の関係にある。フェムト秒加工では、入射角 $\theta = 0^\circ$ 、レーザー波長 $\lambda = 800 \text{ nm}$ で行った。ゆえに、間隔 d は照射レーザー波長と同程度、つまり800 nmになるはずである。しかし、加工面にできたナノ構造は800 nm以下を示しており、レーザーフルーエンスにも依存していることから既存の物理モデルのみで説明することは難しい。

新加工領域の第3アブレーション閾値が、3光子吸収過程によるアブレーションとしてうまく説明されることをこれまでに示してきた⁴⁾。この閾値近傍で形成されるナノ構造の周期間隔(約 $1/3$)と3光子吸収過程とが何らかの関連を示していると著者らのグループでは推測している。

ナノ構造物形成法を使って作られたマイクロネジ

新加工領域に調整したレーザーを裁縫針(銅製)の先端に照射した。針はレーザー旋盤⁶⁾の原理を使って回転させながらフェムト秒加工し先端部を長さ200 μm にわたって細線化することを試みた。裁縫針の先端は加工前に曲率半径約50 μm のものを用いた。図4には、直径3 μm 、長さ200 μm に加工した針先の走査型電子顕微鏡観察写真を示す。図4(b)は先端部分をさらに拡大したもので、直径3 μm の部分は周期的な構造を持つマイクロネジが作成された。このネジのピッチは約260 nm、深さは約500 nmで、ピッチはレーザー波長の約 $1/3$ に相当している。新加工領域のアブレーション率は、極めて小さく微小化する部分への反作用は小さいことを利用してマイクロネジを作成した。レーザー旋盤を高機能化することで、さらに微細化できる能力がある。

レーザー波長以下のナノ構造を使った応用技術への展望

データベースをもとに新加工領域を見だし、この領域における加工の特徴を活かした制御加工を行ってきた。今後、ナノ構造物形成による構造変化などを調べ、応用面からその効果の有用性が提示されれば、ナノ周期構造を形成する本技術は、通信微小デバイス、トライボロジー制御、触媒材料の表面積増大、半導体結晶化制御、高輝度放射線発生材料などにおいて大きな発展をもたらせるものと予想される。

参考文献

- 1) 橋田昌樹、長嶋謙吾、藤田雅之、塚本裕、甲藤正人、井澤靖和、金属のフェムト秒レーザーアブレーション- 新加工現象の特徴とナノ構造形成 -, 9th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", Vol.9, (2003), pp.517-522.
- 2) N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi, and H. Magara, Femtosecond-laser-induced nanostructures formed on hard coatings of TiN and DLC, Proc. SPIE Vol.4830 (2003)pp.521-525.
- 3) J. Reif, F. Costache, M. Henyk, S. V. Pandelov, Ripple revisited : non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics", Appl. Surf. Sci., Vol.197-198, (2002), pp.891-895.
- 4) M. Hashida, A. Semerok, O. Gobert, G. Petit, and J.-F. Wagner, Ablation threshold dependence on pulse duration for copper, Appl. Surf. Sci., Vol.197-198, (2002), pp.862-867.
- 5) E.E.B. Campbell, D. Ashkenasi and A. Rosenfeld, "Ultra-short-pulse laser irradiation and ablation of dielectrics," Material Science Forum, Vol.301, (1999), pp. 123-144.
- 6) 河村良行, 竹中篤司, 5軸マイクロレーザー加工装置の開発, レーザー研究, Vol.27,(1999), pp.45-47.

レーザー誘起蛍光によるプラスチック類識別法の開発

レーザービーム伝送チーム 研究員 本越伸二

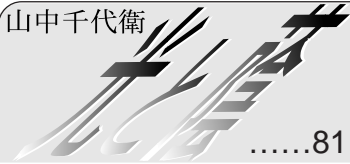
幅広い産業に応用されるプラスチックに着目

プラスチック類は加工のしやすさ、コスト、豊富な種類等、優れた特徴を有し、そのため電化製品をはじめ、食品包装類、自動車部品、建築材、医療機器等、幅広く利用されている。その一方で、それらの製品を廃棄する際に発生する大量のプラスチック材は、年間900万トンを超えている。しかも、その最終処分は、一部の材料を除いて、埋め立てであり、十分なりサイクルには至っていない。その理由は、種類が豊富であることから、一様なりサイクルができないこと、また焼却時に有毒ガス

を排出する材料もあることから環境への影響も危惧されているためである。そのため、豊富なプラスチック類の識別を行い、材料リサイクルすることが望まれている。

従来、プラスチック類の識別法としては、加熱法が一般的であり、直接材料に火を近づけ、煙、溶け方により材料を判別するものである。簡単かつ廉価な手法ではあるが、識別できる種類は限られ、しかも経験が必要とされている。工場ラインとしては、比重法が使用されている。これは、材料を細かく粉碎し、液体の中に入れ、比重により材料種を分けるものである。

山中千代衛



科学技術研究計画の評価

科学技術基本法が機能して、わが国の科学技術研究資金の量は急増し、誠に喜ばしいことである。科学技術基本計画が動き出し、第1次5ヵ年計画で17兆円、現在第2次5ヵ年計画24兆円の研究費支出がすすめられている。重点は学術的な研究支援よりは産業育成への指向が重視されている。注意すべきはこの研究資金はすべてが新規財源ではなく、従来からの一般予算をスキーズして積み上げたもので、その意味から圧迫を蒙った所もある。配分は情報、環境、バイオ、ナノテク・材料の四大テーマに集中している。最近若干手直しが行われエネルギー、製造技術、その他革新技術なども考慮されるようになったがやはり起業指向が主体で、基礎科学には目が行き届かないようである。

問題はこれら膨大に増加した資金の配分方法である。役所では手がまわりかねる上、しかるべき判断も出来ないから、アドホックにレビュー委員会を作り、審査をお願いすることになる。

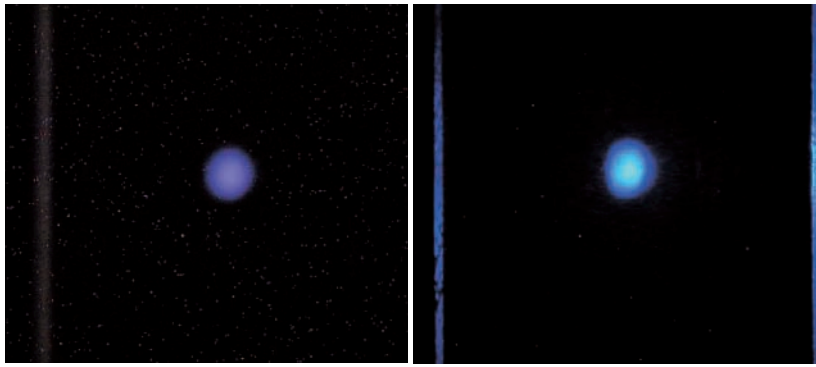
経済社会では格付け会社があり、日本の実力は30位とかとんでもない評価を下している。これに比べても科学技術研究資金の受け手の評価はなかなか問題が多い。評価者と申請者が混在する上、責任の所在が明確でない。

申請者側の立場に立つと、とにかく四大推奨テーマに関与する作文を書かなければならない。自説を適性化して対応しないと資金は当たらない。次から次へと異なる研究推進事業から募集が舞い込むから、実際の研究を脇において提案を書き続ける必要がある。申請の合間に研究するのが真面目な対応となる。競争的資金の宿命だ。

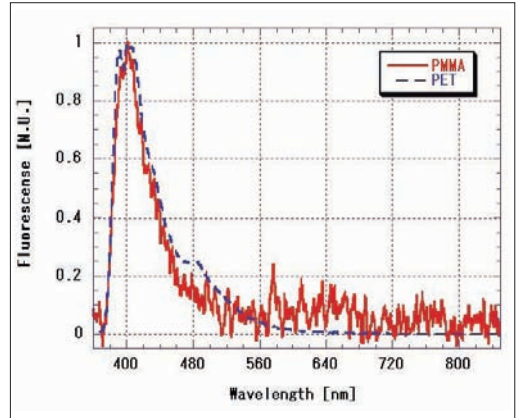
評価者の方は広い分野に対処し自らの専門外にも判断を下さねばならないから、多大の時間を費やすことになり、しかもかならずしも正確な判定にならない。

わが国の科学技術行政で最も弱い点がこの評価機構にある。JSPSやJSTやNEDOは事務機関だからもともと評価の能力はない。この仕事を本業にする科学技術評価院でも設け、責任のある専門家を多数養成することが望まれる。

【(財)レーザー技術総合研究所 研究所長】



【写真】透明プラスチック樹脂に波長355nmのレーザー光を照射した場合の蛍光の様子。左：アクリル樹脂、右：PET樹脂



【図】波長355nmで励起した場合のアクリル樹脂とPET樹脂の蛍光スペクトル(規格値)

装置が大型かつ高価であり、また前準備が必要である。最近では、赤外波長域の光学吸収を利用した識別法が商品化されている。従来よりコンパクトではあるが、いまだ高価であり、多くの材料に対するデータベース化が必要である。また、透過光による吸収では、複雑な形状、表面の状態、不純物や色素の含有等により、全てに対応できるわけではない。

ILTでは、近畿大学(甲藤正人講師：4月より宮崎大学へ転任)と協力して、紫外光を照射した場合に発生する蛍光に着目し、レーザー誘起蛍光法によるプラスチック識別について研究・開発を進めている。

レーザー誘起蛍光法の利点

レーザー誘起蛍光法は、材料内の不純物等の微量分析法として既に確立しており、その感度も実証されている。材料の識別では不純物よりはるかに多い構成元素、分子構造による特有の蛍光を対象とするため、その蛍光は容易に観測され、低出力のレーザーでも可能である。材料内を透過する吸収測定とは異なり、試料の前準備も必要なく、複雑な形状および表面状態、また小さな試料においても測定することが可能である。光源としては、紫外ランプでも蛍光は観測されるが、照射面積、輝度、蛍光の光量等を考慮するとレーザー光の方が優れている。また、単色光源であることから、材料から放出される蛍光との分離が容易である。

蛍光測定は、励起レーザー光を試料表面に照射し、その表面から放出される蛍光を捕集レンズでマルチチャンネル分光器のファイバに集光する。励起レーザー光のエネルギーが試料を励起するのに十分であれば、試料表面に集光する必要はない。また蛍光捕集用レンズは、色収差の少ない対物レンズを用いた。誘起蛍光を観測する場合の注意点は、表面でプラズマを発生させないことである。プラズマが発生すると、プラズマの発光の方が輝度が高くなり蛍光を観測できない。また、レーザー光がプラズマにより吸収、屈折される。そのため、レーザー光のエネルギーは低く抑える必要がある。

より簡単に、より高精度に

実験例を示す。上の写真は、見た目は同じ透明材料であるアクリル樹脂とPET樹脂にNd:YAGレーザー光の第三高調波(355nm)を照射したときの発光の様子を示している。2つの発

光の違いは、蛍光光量とスペクトルにある。アクリル樹脂に比べてPET樹脂の方が強い蛍光を発光している。また、アクリル樹脂が紫色であるのに対して、アクリル樹脂では緑色がはっきり確認できる。このように複雑な測定系を用いなくても、蛍光を目視するだけでこれらの材料を分離することができることが分かる。

より高精度に評価するために、これらの蛍光の分光測定したものを図に示す。蛍光光量が数十倍異なるので、比較のためピーク強度で規格化した。どちらも400nm付近に蛍光のピークを示している。しかしながら、分光測定の場合、励起光の散乱を除くために、380nm以下をカットするフィルターを挿入したため、本当のピークはさらに短い波長にあり、異なる可能性もある。アクリル樹脂は400nm以上の波長では減衰し、僅かに640nm付近に蛍光を示す。それに対してPET樹脂では480nm付近にもう一つのピークを持つ。この発光が目視で緑色を示すことが分かった。例えば、これら2つの材料を識別、分離する場合、蛍光全体の光量に加え、400nm、480nm、640nmの波長に対して測定を行えば、自動的に識別することが可能である。

同様の評価をNd:YAGレーザー光の第四高調波(266nm)でも進めているが、第三高調波では比較しにくい材料に対しても明確な違いが表れている。波長に対する蛍光の違い、精度についても検討を進めている。

実用化へのデータベース化と低コスト化

プラスチック類識別に対してレーザー誘起蛍光法が、十分に実用的であることが実証されたが、プラスチック樹脂の蛍光については、いまだ不明な点が多い。一つは、分子構造では発光しないと思われる材料についても蛍光が確認されていること。さらには、添加される色素等により僅かな波長のシフトが起こることである。言い換えると、材料を合成するために使用される僅かな添加物により、厳密には蛍光特性が異なることを意味している。この添加物は材料メーカーによりそれぞれ異なるため、それらを統合した形のデータを収集する必要がある。また、この識別法を実用化するためには、システムの単純化、レーザーの低コスト化が重要である。そのため、窒素レーザーなどのガスレーザーによる励起や、ファイバ伝送、測定系の開発が今後の課題である。