コヒーレントビーム干渉パターンのデザインと 金ナノウィスカーマトリクス構造の作製

中田 芳樹, 松葉 良生, 村川 恵一, 宮永 憲明

大阪大学 レーザーエネルギー学研究センター (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-6)

Designing of Interference Pattern Using Coherent Beams and Fabrication of Gold Nanowhisker Arrayed in Matrix

Yoshiki NAKATA, Yoshiki MATSUBA, Keiichi MURAKAWA, and Noriaki MIYANAGA

Institute of Laser Engineering, Osaka University, 2-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

(Received July 18, 2013)

An interference pattern of ultra-short pulse laser can be transcribed to material surface, and great number of unit structures in matrix can be generated. In this paper, a variety of unit patterns are summarized in the case of four and six beam correlation. The patterns can be controlled by phase and amplitude variation between beams, and with ratio between processing fluence and ablation threshold. In addition, interference patterns with concurrent irradiation of fundamental and second-harmonic generation (SHG), named “mode-locked interference” are shown. “Au nanowhisker”, which is a 3D nanostructure fabricated by SLS (Solid-Liquid-Solid) process induced by interfering femtosecond laser processing, was observed by TEM (transmission electron microscope).

Key Words: Femtosecond laser processing, Interference, SHG, Solid-liquid-solid process, Metamaterial

1. はじめに

微細な周期構造を固体表面や内部に修飾した構造には種々の応用が有る。例えばブラッググレーティング¹⁾やDFBレーザー²⁾などの一次元周期構造、ホログラムなどの二次元構造³⁾などである。一方我々は干渉した超短パルスレーザーを利用し、波長オーダーサイズの単位構造が一次元・二次元周期配列した構造を一括作製する研究を進めている⁵⁻¹³⁾。例えば金属薄膜ターゲットでは、開口が波長オーダーサイズのMHA (Metal Hole Array) などの2次元メタマテリアル⁴⁾がシングルショットで加工でき⁵⁻⁷⁾、さらにSolid-Liquid-Solid (SLS) プロセス¹²⁾を誘起することで3次元金属ナノ周期構造が作製出来る^{8,9-12)}。本手法は、周期ナノ構造を作製出来る新しい手法として注目されている。

本論文では、4光束及び6光束干渉におけるビーム間の位相及び強度変調による干渉パターンの変化を調べ、さらに加工しきい値と加工フルエンスの関係によるデザイン変化を明らかにし、メタマテリアルに代表されるプラズモニクス応用への有用性を明らかにする^{10,13,14)}。さらに、半波長を持つSHG (Second-Harmonic Generation) と基本波を同時に干渉させる“mode-locked interference” (モード同期干渉) という新しい手法を提案する。

一方、金属の流体的挙動によるSLSプロセスを用いる事で3次元ナノ構造が作製できる。本論文では、SLSプ

ロセスで作製されたナノウィスカーの形状及び結晶構造をTEMで詳細に調べた結果を紹介する。

2. 干渉パターンのシミュレーション

2.1 干渉パターンのシミュレーション理論

干渉パターンは以下の式で表される。 k : 波数, ω : 角周波数, φ_n : ビーム間の位相, E_{n0} : 電界強度である。

$$I(x, y, z) = \int \left| \sum_{n=1,2,\dots}^N E_n(x, y, z, \theta_{\text{int},n}, \theta_{\text{rot},n}, \varphi_n, t) \right|^2 dt \quad (1)$$

$$E_n(x, y, z, \theta_{\text{int},n}, \theta_{\text{rot},n}, \varphi_n, t) = E_{n0} \cos(k \cos \theta_{\text{int},n} \times z + k \sin \theta_{\text{int},n} \times (-x \cos \theta_{\text{rot},n} - y \sin \theta_{\text{rot},n}) - \omega t + \varphi_n) \quad (2)$$

以下の小節では、4ビームまたは6ビーム干渉、基本波

Fig. 1 bird's eye view of (a) four beam correlation and (b) six beam correlation.

とSHGのそれぞれ4ビームが干渉する場合に分けて述べる。Fig. 1は4ビーム干渉及び6ビーム干渉の模式図である。干渉角は4ビーム干渉及び6ビーム干渉が $\theta_{int} = 14.6^\circ$ 、2波長干渉では 20.1° とし、波長を $\lambda_{fundamental} = 785 \text{ nm}$ に設定した。膨大な干渉条件の組み合わせの中から一部をピックアップしており、詳細は論文に譲る^{13,14)}。

2.2 4ビーム干渉における干渉パターン

Fig. 2に計算結果を示す。(a)から(e)の干渉条件毎に上から干渉条件の説明図、干渉パターン、しきい値パターン(フルエンスによる加工形状の変化)である。図の右下は位相差・強度比の表記方法、及びしきい値パターンを表す。 F_{max} は干渉パターンにおいて一番高いフルエンスであり、その小数倍を加工しきい値に設定した場合、灰色の部分加工され、黒い部分が加工されない事を意味する。

まず、位相・光強度全て均一の場合をFig. 2 (a)に示す。フルエンスが高いスポットがマトリクス状に並んで

Fig. 2 Interference patterns of four beams at different parameters and ablation thresholds. Illustration on each interference pattern explains phase and amplitude shift parameters, based on the rule shown in right lower-middle sketch. Right low inset explains threshold pattern to its peak fluence.

いることが分かる。フルエンスが比較的低いFig. 2 (a) (vi)の場合は径の小さなメッシュになり、フルエンスと共にメッシュ径が大きくなる。金属薄膜を素材に用いる場合は金属メッシュが形成され、これは異常透過を示すメタマテリアルにおけるMHA構造に相当する⁴⁾。

次に、一本のビームに位相 $\phi_1 = \pi/2, \pi$ を加えた場合をそれぞれFig. 2 (b), (c)に示す。Fig. 2 (b)の場合ピーク間に別の小さなピークが現れており、Fig. 2 (c)では全てのピーク強度が同じになる。この時ピークの数密度は位相差が無いFig. 2 (a) 場合の倍になっている。Fig. 2 (c) (v)ではチェック形状のメタマテリアルになる¹⁵⁾。

次に、ビーム間の強度と位相を変調した場合の干渉パターンをFig. 2 (d)と(e)に示す。それぞれ(v)を見ると、ピーナッツ状の高/低フルエンス部分が配列する。ここで、ロッドが配列した構造が負の屈折率を持つメタマテリアルとして広く用いられており、直接加工では前者、光感光などを用いる場合は後者が利用出来る。

4光束干渉におけるパラメーターの組み合わせは膨大であるが、21のパターンにカテゴライズされる事が解っている¹³⁾。

2.3 6ビーム干渉における干渉パターン

強度・位相シフトの表記、しきい値パターンの配列は4ビームの場合と同じで有るが、4ビームの「光強度」では無く「電界強度」の比を $E = 1.0, 0.5, 0.0$ で変調している。

まず位相・強度全て均一の場合をFig. 3 (a)に示す。六方格子上にピークが並んでいる。フルエンスが高いFig. 3 (a) (i) (ii)では、リング・ナット状の領域が残る。次に、一本に位相 $\phi_1 = \pi$ を加えた場合の干渉パターンをFig. 3 (b)に示す。6光束にもかかわらず六方格子でない配列が現れている。Fig. 3 (b) (i)-(iv)にみられるラインとドットが配列する構造は、負の屈折率を示すメタマテリアルとして知られている¹⁶⁾。Fig. 3 (c) (i)ではDouble SRR (Split-Ring Resonator) が形成されており、偏光のコントロールに有用である¹⁷⁾。Fig. 3 (d)は6光束から4光束を選んだ場合であるが、Fig. 2の場合と $\theta_{tol, int}$ が異なる。しきい値毎に様々な太さのクロスが形成されており、これらも代表的なメタマテリアルである¹⁸⁾。Fig. 3 (e) (ii) (iii)はSingle SRR (Split-Ring Resonator) であり、非線形性の発現などで多用される¹⁹⁾。Fig. 3 (f)は3本のビームが対等に干渉しており、(i), (ii)では三角形がコンタクトして配列した形状が作製される。これは“Bowtie”と呼ばれ、三角形の間隙で巨大な電界集中が起きる形状であることが知られている。Bowtieが2次元配列した構造をシングルショット加工出来れば、SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) における基板として非常に有用であると考えられる²⁰⁾。

6光束干渉におけるパラメーターの組み合わせは膨大であるが、32のパターンにカテゴライズされる事が解っている¹⁴⁾。

Fig. 3 Interference patterns of six beams at different parameters and ablation thresholds.

2.4 基本波とSHGを同時照射する「モード同期干渉」の場合の干渉パターン

レーザーは非線形結晶を用いる事で半波長を持つSHGを発生させることができるが、これら2波長の位相差は固定であり、分散制御技術と組み合わせることで実験においてコントロールすることも可能であり、多波長用で動作する透過型回折格子の研究も進んでいる。本節では、基本波及びSHGを同時に干渉させる技術をモード同期干渉と名付け、その際の干渉パターンを示す。ここでは基本波及びSHGがそれぞれ4本、同じ光路を通して干渉する場合について考える (Fig. 1 (a) (b)).

Fig. 4 (a) 及び (b) はそれぞれ基本波及びSHGの干渉パターン及び $y=0$ におけるクロスセクションであり、干渉角以外は Fig. 2 と同様である。 $E_{\text{fundamental},n} = E_{\text{SHG},n}$ とした。 Fig. 4 (c) は2波長を同時に干渉させた場合である。最大ピーク強度を持つスポットの間隔は基本波のみの場合と同じ約 $1.5 \mu\text{m}$ となり、SHGのみの場合の倍である。一方スポットサイズのFWHMは、基本波とSHG単独ではそれぞれ約 $0.82 \mu\text{m}$ と約 $0.41 \mu\text{m}$ であるのに対し約 $0.53 \mu\text{m}$ となり、両波長の場合の中間に成った。これに

Fig. 4 Interference patterns of four fundamental and four SHG beams. (a) fundamental only, (b) SHG only, (c) fundamental and SHG, (d) (c) with phase shift between the beams.

より、加工間隔を維持しつつ加工サイズを微細化することが可能になった。さらに位相差を加えた Fig. 4 (d) の場合には、ビット状の高フルエンス領域が周期配列しており、シングルショット加工によるメタ材料作製におけるパターンデザインの自由度が広がったと言える。

モード同期干渉によるスポットサイズの微細化及び干渉パターンのデザインは従来にない新しい発想であり、メタ材料のみならず光子科学分野全体において新しい応用を誘起する可能性があり、詳細な調査を進める予定である。

3. SLSプロセスによって形成したナノウィスカー構造のTEMを用いた測定

前章で示した干渉パターンのデザインによる2次元周期配列コントロールに対し、金属の流体的挙動を用いるSLSプロセスを用いる事で、3次元ナノ構造が作製できる。ここでは、SLSプロセスによって作製されたナノ

Fig. 5 TEM and SEM image of an Au nanowhisker. (a) whole view, (b) a selected area diffraction pattern at a point indicated in (a). (c) TEM image of the vertex and the magnified view.

ウィスカーの形状及び結晶構造をTEMで詳細に調べた結果を紹介する。材料はシリカガラス基板に堆積した厚さ57 nmの金薄膜であり、波長785 nm、パルス幅約140 fs、平均フルエンス約136 mJ/cm²のレーザーで4光束干渉加工を行うことでナノウィスカーを形成した。干渉角は $\theta_{\text{int}} = 14.6^\circ$ 、干渉パターンの周期は2.2 μm である。

Fig. 5にTEMを用いた測定結果を示す¹²⁾。Fig. 5 (a)は断面図であり、右上のSEM像では見えないバンプ内部が中空であることが確認された⁵⁾(同じナノウィスカーでは無いため形状が若干異なることに注意)。バンプの最も薄い部分は厚さ7 nmであり、その中心にナノウィ

Fig. 6 Scheme of SLS process.

スカーが基板の上から直立している。ナノウィスカー及びバンプ領域の金の重量はそれぞれ0.21 pg, 0.49 pgであり、元の薄膜のほぼ半分が消失している。ここでナノウィスカー形成メカニズムであるSLSプロセスについて、Fig. 6を用いて説明する。干渉パターンによって周期的にエネルギーが注入され、フルエンスが高い部分ではFig. 6 (a)のように金薄膜が溶融・蒸発し、蒸気圧や熱膨張によって薄膜自体が持ち上がり、さらに温度が低下してフリーズするとナノバンプが形成される⁵⁾。このように固体から流体的挙動を経て固化する一連のメカニズムをSLSプロセスと呼び、他のナノ構造形成メカニズムであるVLS (Vapor-Liquid-Solid)と区別する²¹⁾。フルエンスがさらに高い場合は、Fig. 6 (b)のように流体的挙動と表面張力によってドロップレットが形成され、十分な運動量と融点以上の温度があればターゲットから離れ、残りの部分にナノウィスカーが形成される。

Fig. 5 (b)は(a)において矢印で示した部分のSAED (Selected-Area Electron Diffraction)であり、金のfcc (face-centered-cubic) 構造における(111), (220), (131)面に由来する回折が確認された。Fig. 5 (c)は頂点部分の拡大図であり{111}や{200}のファセットが確認された。以上から、ナノウィスカーは多結晶構造を持っていることが解った。一般的にボトムアップの手法では単結晶が出来やすく、より高い強度を持つ多結晶構造が形成出来る意味は大きい²²⁾。図の右下は頂点部分の拡大図であり、ナノウィスカーの軸とファセットの方向が無関係であり、

また双晶が出来ていることが解る。これらはボトムアップ的手法によるナノマテリアルと大きく異なる点である。頂点の曲率半径は4 nmであり、ボトムアップ的手法で作製された最小ナノロッドの約半分まで微細化されており^{23,24)}、この点ではボトムアップ的手法を超えている。通常ボトムアップ的手法ではナノマテリアルがランダムな場所に形成され、凝集や融合する問題がある²⁵⁾。一方本手法ではナノウィスカーが離れて配列した状態で形成されるため、そのような問題が無い。

4. まとめ

4光束及び6光束干渉において、ビーム間の位相及び強度比を変調することによる干渉パターンの変化を調べた。前者は21パターン、後者は32パターンに及ぶ自由度が有り、さらに加工しきい値と加工フルエンスの関係を利用することで干渉パターンを様々なデザイン出来ることが分かった。さらに基本波とSHGを干渉させた場合は、干渉パターンの周期を保ったままスポットサイズを小さく出来る事が解った。これらの多くはメタマテリアルの形成にそのまま利用可能であり、また干渉条件は光学技術を駆使することで実現可能である。マルチショット加工を行えば複合パターンや異種並列構造も作製でき、さらに多様化が可能である。また、トップダウン的手法であるため多層膜やコンポジットがターゲットに利用でき、ボトムアップ的手法には無い構造が形成出来る。一方、SLSプロセスを誘起する加工条件ではナノウィスカーなどの3次元ナノ構造が作製できる。従来のボトムアップ的手法の場合と異なる構造を持つ多結晶ナノウィスカーが正確に配列しており、特にメタマテリアルやプラズモニクスへの応用が期待出来る。本手法は全く新しい手法であることから、ナノテクノロジー分野の新しい手法や応用を誘起することが今後期待される。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会・基盤研究(B)(no.

23360035)及び文部科学省・新学術領域「電磁メタマテリアル」(no. 23109509)の支援を受けて行われた。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson, and B. S. Kawasaki: Appl. Phys. Lett. **32** (1978) 647.
- 2) C. V. Shank, J. E. Bjorkholm, and H. Kogelnik: Appl. Phys. Lett. **18** (1971) 395.
- 3) B. R. Brown and A. W. Lohmann: Appl. Opt. **9** (1966) 967.
- 4) Y. Qiu, L. Zhan, X. Hu, S. Luo, and Y. Xia: Display **32** (2011) 308.
- 5) Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L1452.
- 6) Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: Appl. Phys. A **77** (2003) 399.
- 7) Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda: Appl. Phys. A **79** (2004) 1481.
- 8) Y. Nakata, N. Miyanaga, and T. Okada: Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 6555.
- 9) Y. Nakata, T. Hiromoto, and N. Miyanaga: SPIE Newsroom, DOI:10.1117/2.1200906.1708 (2009).
- 10) Y. Nakata, T. Hiromoto, and N. Miyanaga: Appl. Phys. A **10** (2010) 471.
- 11) Y. Nakata, K. Momoo, T. Hiromoto, and N. Miyanaga: Proc. SPIE **7920**, DOI: 10.1117/12.881184 (2011).
- 12) Y. Nakata, N. Miyanaga, K. Momoo, and T. Hiromoto: Appl. Surf. Sci. **274** (2013) 27.
- 13) Y. Nakata, K. Murakawa, K. Sonoda, K. Momoo, N. Miyanaga, and T. Hiromoto: Appl. Phys. A **112** (2012) 191.
- 14) Y. Nakata, K. Murakawa, K. Sonoda, K. Momoo, and N. Miyanaga: Appl. Opt. **51** (2012) 5004.
- 15) I. I. Smolyaninov, Y. J. Hung, and C. C. Davis: Phys. Rev. B **76** (2007) 205424.
- 16) U. Huebner, J. Petschulat, E. Pshenay-Severin, A. Chipouline, T. Pertsch, C. Rockstuhl, and F. Lederer: Microelectron. Eng. **86** (2009) 1138.
- 17) B. Kang, E. Choi, H. H. Lee, E. S. Kim, J. H. Woo, J. Kim, T. Y. Hong, J. H. Kim, and J. W. Wu: Opt. Express. **18** (2010) 11552.
- 18) C. M. Soukoulis and M. Wegener: Nature. Photonics **5** (2011) 523.
- 19) W. K. Matthias, M. Wegener, N. Feth, and S. Linden: Opt. Express. **15** (2007) 5238.
- 20) D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, A. Kinkhabwala, P. J. Schuck, G. S. Kino, and W. E. Moerner: J. Chem. Phys. **124** (2006) 061101.
- 21) R. S. Wagner and W. C. Ellis: Appl. Phys. Lett. **4** (1964) 89.
- 22) B. Wu, A. Heidelberg, and J. J. Boland: Nature Mat. **4** (2005) 525.
- 23) S. Link and M. A. El-Sayed: J. Phys. Chem. B **103** (1999) 8410.
- 24) C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, and S. Mann: J. Mater. Chem. **12** (2002) 1765.
- 25) Y. Lu, J. Y. Huang, C. Wang, S. Sun, and J. Lou: Nature Nanotech. **5** (2010) 218.