

「連続発振レーザーを用いるサブ-50nm 精度の低コストレーザー加工法の開発」
 神戸市立工業高等専門学校機械工学科 瀬戸浦 健仁

1 研究の背景と目的

1960年にレーザーが発明されて以来、レーザーを機械加工に用いる研究は盛んに行われ、すでに産業界にもレーザー加工は広く浸透している。レーザー加工の研究における主目的の一つは、加工分解能の向上である。しかし根本的に、光とは波動であり回折限界があるため、どれだけ高倍率の対物レンズを用いて集光しても、照射スポットの直径はレーザー波長の半分程度である 300 ~ 500 nm が限界となってしまう、加工分解能もこれを超えることは出来ない。

他方でフェムト秒レーザーなど、極めて高価な超短パルス光源を用いると、非線形光学現象（多光子吸収など）によってわずかに加工分解能が向上するが、それでも 200 nm 程度が限界である。よってもし安価（50万円程度）なレーザー光源で、50 nm 以下の分解能を有するレーザー加工法を開発できれば、技術的に大きなブレイクスルーに成り得る。

レーザー加工を古典的に捉えると、光のエネルギーをバルク物質が吸収して発熱し、沸騰・蒸発するだけの現象である。しかしここに、吸収以外の光応答と優れた物性のナノ材料を導入することで、従来のレーザー加工における分解能の限界を打ち破ることを目指すのが本研究の独創性および先端性である。

具体的には、光応答として「放射圧」を、ナノ材料には「プラズモニックナノ粒子」をそれぞれ用いる。放射圧とは、空間を伝搬する波動である光が進行方向に作用させる微弱な圧力であり、ピコ～ナニュートン程度の力しか物質に作用させることは出来ないが、直径数ミクロン以下の微粒子であれば弾き飛ばすまたは捕捉するなどの操作が可能である (Fig. 1a)。プラズモニックナノ粒子とは、直径が 10 ~ 100 nm 程度の金属微粒子で、「局在プラズモン」という電子の集団振動によって超高効率に光エネルギーを吸収して熱に変換するため、ナノサイズの点熱源として利用できる (Fig. 1b)。本研究では、レーザー光の放射圧によって単一ナノ粒子を非接触に捕捉しつつ 3 次的に走査し、同時にナノ粒子を光熱変換によって 3000 °C 以上に加熱して熱源として用いることで、ナノスケールのレーザー加工が可能なことを実証する。

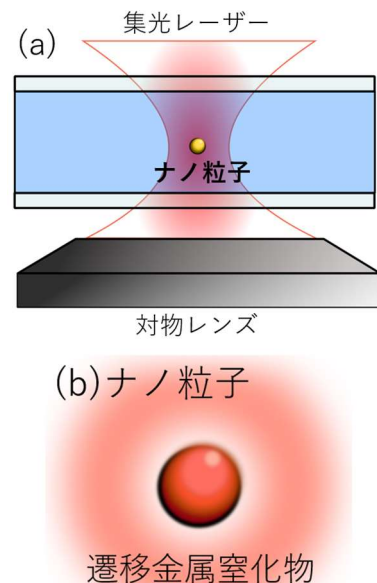


Fig. 1 (a) 放射圧による捕捉
 (b) ナノ粒子の光熱変換

2 研究方法・研究内容

本研究の目的は、光加熱されている単一ナノ粒子をレーザー光の放射圧で捕捉・走査し、ナノスケールの熱加工を達成することである。このために、本研究を下記の三段階に分けて実施することを計画した。第一段階では、まずナノ熱源として用いるために最適なナノ粒子の材質を実験的に検討する。第二段階では、金属・ガラス・ポリマーなどを対象として実際にナノスケールの加工を行い、加工原理を実証する。第三段階では、単一ナノ粒子を空気中にて捕捉し、ナノメートル精度で 3 次的に走査できる低コストな光学系を自作し、ナノスケール精度の 3 次元加工を実現する。各段階での具体的な実施計画については、以下の研究方法に記述する。

2. 1 ナノ粒子の材料評価

レーザー照射による加熱で対象を加工するためには、レーザー照射スポットをその材料の融点または沸点以上にする必要がある。例えば最も一般的な加工対象の一つと考えられる鉄では、融点、沸点はそれぞれ 1538°C、2862°Cである。よってまず、加工対象を選ばない汎用性のある加工法を目指すために、この温度域でも物理・化学的に安定かつ高い光熱変換効率を示すナノ粒子を探索する。

局在プラズモンとは金属ナノ粒子の自由電子の集団振動である。この集団振動は、ある特定の波長の光のみによって共鳴的に励振されることで、強い光吸収を示す。この吸収波長帯はプラズモンバンドと呼ばれ、金属の反射率スペクトル、ナノ粒子のサイズ、および形状という 3 つの因子に依存して定まる。最も重要なのは金属固有の反射率スペクトルで、これによってプラズモンバンドがどの波長帯に現れるか、およびその吸収効率がおおよそ決まる。例えば、金ナノ粒子は波長 530 nm 付近に、銀ナノ粒子は波長 400 nm 付近にそれぞれプラズモンバンドを示す (Fig. 2)。

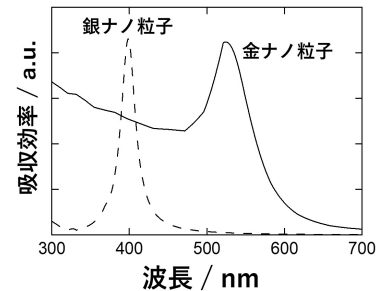


Fig. 2 金および銀ナノ粒子のプラズモンバンド

これまでの局在プラズモンに関する研究で、金や銀などの貴金属ナノ粒子は、光吸収の効率は高いが、500°C以上の高温になると、表面融解や表面蒸発といったナノ粒子特有の現象によって破壊されてしまうことが報告されていた。そこで本研究では、光熱変換に適したプラズモニック材料として、遷移金属窒化物である窒化ジルコニウム(ZrN)を有望な候補とした。まず ZrN は、バルクの融点が 2980°Cと極めて高く、多くの材料の加工に使用できると考えられる。そして ZrN は金に類似した金属光沢を示すため、わずかに光吸収効率は金ナノ粒子に劣るものの、ナノ粒子化した際には波長 600 nm 付近にプラズモンバンドを示す。しかし ZrN の局在プラズモンの特性は未解明の部分が多いため、光学顕微鏡と分光計測を組み合わせた実験系を構築し、多数の ZrN ナノ粒子を一粒子ごとに計測して局在プラズモンについての知見を得ることとした。

2. 2 レーザーナノ加工の実証実験

本研究の第二段階として、実際に単一の ZrN ナノ粒子をレーザーで加熱し、加工することが可能か検証する。この実験では、Fig. 3 に示すように、ガラスなどの基板上に保持されたナノ粒子に、対物レンズで集光されたレーザーを照射して数千°Cまで加熱し、基板の変形および破壊を評価する。

2. 3 捕捉・走査光学系の製作

ここまでの段階で得られた知見をもとに、3次元でのレーザーナノ加工を実現する光学系を開発する。このためには、長作動の対物レンズか非球面レンズなどで、ナノ粒子を空気中で捕捉できる光学系を開発する。また、レーザーの照射位置を自在に変えるために、ガルバノスキャナなどでレーザー焦点を走査できる実験系も製作する必要がある。

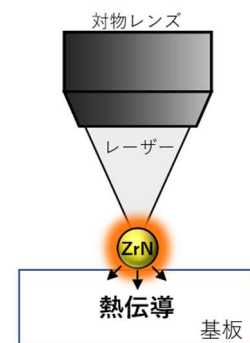


Fig.3 基板のレーザー加工

3 研究成果

3.1 ナノ粒子の材料評価

ZrN ナノ粒子の局在プラズモン共鳴を1粒子毎に計測するために、Fig. 4 に示す光学系を構築した。この光学系は、倒立型の光学顕微鏡(IX73, Olympus)をベースとして、照明系には暗視野コンデンサを用い、回折限界以下のサイズであるナノ粒子の散乱光を観察可能となっている。ナノ粒子をレーザー加熱するためには、波長 664 nm のレーザーを導入している。そして、ナノ粒子の散乱光を分光計測するためには、ファイバカップル型の小型分光器 (Silver nova, Stellar net) を使用した。ZrN ナノ粒子は、平均粒径が 80 ~100 nm のものを Nanoshell LLC (www.nanoshell.com) より購入した。顕微鏡観察のために、数ミリグラムの ZrN ナノ粒子の粉末をひとまず純水に分散させてコロイド溶液とし、このコロイド溶液をカバースリップに数 μL 滴下して蒸発させることで試料とした。

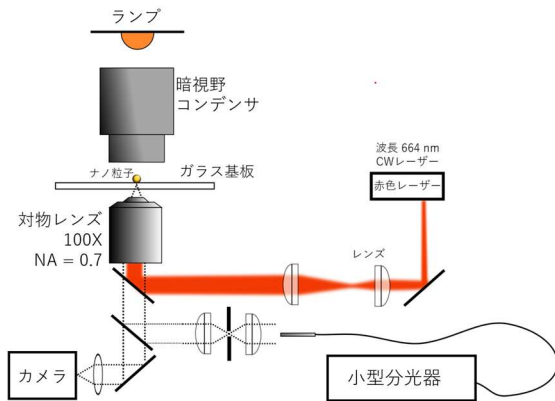


Fig. 4 ナノ粒子観察のための光学系

Fig. 5a に、単一 ZrN ナノ粒子の散乱スペクトルを示す。スペクトルのピーク波長は 600 nm 付近であった。この実験結果のスペクトルが、局在プラズモン共鳴に由来するか検証するために、Boundary element method による電磁場の数値解析[1]で、立方体状の ZrN ナノ粒子(周囲環境：空气中、ガラス基板上)の散乱スペクトルを計算した。その結果を Fig. 5b に示す。計算では、一辺が 80 nm の ZrN ナノ粒子はピーク波長が 540 nm 付近、一辺が 100 nm の物はピーク波長が

590 nm 付近、そして一辺が 120 nm の ZrN ナノ粒子はピーク波長が 610 nm 付近に現れた。よって、Fig. 5a のスペクトルは、一辺が 110 nm 程度の立方体状の ZrN 粒子であったと考えられる。このように、ZrN ナノ粒子の局在プラズモン共鳴を計測・評価することに成功した。

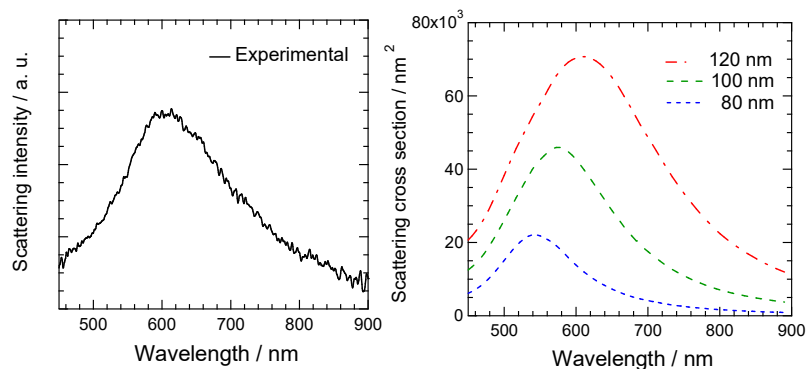


Fig. 5(a) 単一 ZrN ナノ粒子の散乱スペクトル
(b) 数値計算で得た ZrN ナノ粒子の散乱スペクトル

3.2 レーザーナノ加工の実証実験

まず、ZrN ナノ粒子が 3000°C のレーザー加熱まで耐えられるのかを検証するために、Fig. 5a の ZrN ナノ粒子に、回折限界まで集光した波長 664 nm の連続発振 (CW) レーザーを、レーザー強度を変数として、5 秒間継続して照射した。その結果、レーザー強度が 10 mW (サンプル位置で計測) 以下の場合には、レーザー照射前後で散乱スペクトルに変化は観測されなかった。

定量的な考察のために、定常熱伝導の理論式[2]に基づいて簡単に ZrN ナノ粒子の温度を計算すると、照射強度が 10 mW の際の粒子温度は、約 3200°C であると見積もられた。よって、ZrN 粒子は、貴金属のナノ粒子よりも高温域での加工などの応用に適することが裏付け

られた。

上記の実験をいくつかの ZrN ナノ粒子に対して繰り返し行っていると、より高いレーザー強度の照射で、興味深い散乱スペクトルの変化が引き起こされた (Fig. 6)。Fig. 6 では、レーザー照射前の散乱スペクトルのピーク波長は約 580 nm なので、ZrN ナノ粒子のサイズは 90 nm 程度と考えられる。この粒子に 13 mW で 5 秒間レーザーを照射すると、散乱スペクトルは強度が増加し、ピーク波長が長波長にシフトした (Fig. 6, 緑の実線)。そして、さらにレーザー強度を増加させ 15 mW で照射した後には、スペクトルは更に強度が増加し、ピーク波長もより長波長にシフトした (Fig. 6, 赤の実線)。

この一連のスペクトルの変化は、ナノ粒子が保持されているガラス基板が溶融し、粒子がガラス中に埋没したことによると考えられる。ナノ粒子の局在プラズモン共鳴は、その粒子のサイズ・形状が一定でも、周囲媒質の屈折率が増加すると、スペクトルの強度が増加し、ピーク波長が長波長にシフトすることが知られている。空気は屈折率: $n = 1.003$ で、カバーガラスは $n = 1.52$ である。よって Fig. 6 の散乱スペクトルの変化は、レーザーで加熱された ZrN ナノ粒子の周囲のガラスが溶融し、ナノ粒子が基板中に埋没したことによって引き起こされたと推測される。よってこの結果から、ZrN ナノ粒子をレーザー加熱することによって、ガラスなどの基板を熱的に加工することが可能であることが示唆された。

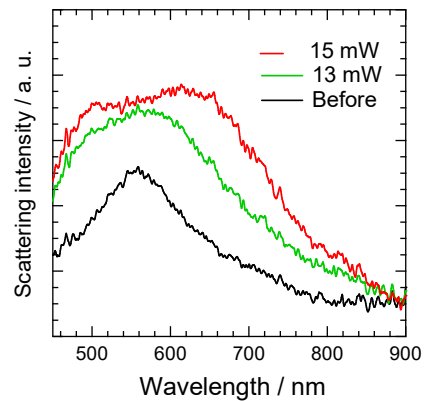


Fig. 6 レーザー加熱による ZrN ナノ粒子のガラス基板への埋没

3. 3 捕捉・走査光学系の製作

現在、長作動の対物レンズを用いることによって、水中に分散している ZrN ナノ粒子を、光ピンセットで捕捉することに成功している。今後、さらに研究を継続することで、空気中での捕捉も可能になる予定である。レーザー焦点を走査できる実験系も、現在製作を進めている。

4 生活や産業への貢献および波及効果

冒頭で述べたように、一般的には、高精度なレーザー加工を行うためには、フェムト秒レーザーなどの高額なレーザー光源が必要である。これに対して本研究では、ZrN ナノ粒子を「ナノ熱源」として用いることで、サブ-50nm の加工分解能を有するレーザー加工技術の開発を目指した。本研究の結果として、ZrN ナノ粒子がレーザー照射によって 3000°C まで昇温可能であること、さらに原理的にはガラス基板を加工できることが実証された。そして重要な点として、本研究の結果は、比較的安価 (60 万円前後、最高出力 ~ 250 mW) な赤色波長の半導体 CW レーザーを加熱用の光源として用いて得られたものである。3次元のナノ加工のための光学系の完成までには至らなかったが、本研究の成果は、「より低コストで、ナノスケールの精度を実現する」ための新たなレーザー加工の方法論であると言える。

参考文献

- [1] J. Waxenegger, A. Trügler, and U. Hohenester, *Comp. Phys. Commun.* 193, 138 (2015).
- [2] G. Baffou, and H. Rigneault, *Phys. Rev. B* 84, 035415 (2011).