



フェムト秒レーザープロセッシングの最近の進展

杉岡 幸次

理化学研究所 光子工学研究センター(〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1)

Recent Progress of Femtosecond Laser Processing

Koji SUGIOKA

RIKEN Center for Advanced Photonics, Wako, Saitama 351-0198

(Received September 30, 2021)

Distinct characteristics of femtosecond lasers such as ultrashort pulse width and extremely high peak intensity have opened up new avenues for materials processing. Thus, many researchers are currently studying in diverse fields of materials processing using femtosecond lasers, including micromachining, surface nanostructuring, super-resolution nanofabrication, nano and novel materials synthesis, material welding and bonding, three-dimensional and volume processing, and tailored beam processing. Among these subjects, this paper reviews recent progress of three topics on surface nanostructuring, 3D and volume processing, and tailored beam processing that are being investigated by the author's group.

Key Words: Femtosecond laser, Surface nanostructuring, 3D processing, Tailored beam processing, Recent progress

1. はじめに

フェムト秒レーザーは、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^{1,2)}、近年加工分野においてその実用化が加速している。2018年に、Gérard Mourou氏と Donna Strickland氏が、チャープパルス増幅法の発明によりノーベル物理学賞を受賞したが、フェムト秒レーザー加工の実用化も受賞の大きな要因の一つである。実際、フェムト秒レーザー加工は以下の産業分野ですでに実用化されている。

- ・電子・自動車・機械部品等のマイクロマシーニング・トリミング
- ・スマートフォン・ディスプレイ用のガラスやサファイア基板のスクライビング・ダイシング
- ・Si 太陽電池の無反射面形成
- ・CIGS・CIS系太陽電池のスクライビング・パターンニング
- ・マイクロLEDのリペア・エッジ切断
- ・医療用ステントの製造

それに伴い、以下の分野を含む多様な分野でフェムト秒レーザー加工の研究開発も益々活発化している。

- ・マイクロマシーニング(含む、穴あけ、スクライビング、ダイシング、切断)
- ・表面ナノ構造化
- ・超解像ナノ加工
- ・ナノ材料および新奇物質の創成

- ・材料マイクロ接合・溶接
- ・3次元加工
- ・ビーム整形加工

本稿では誌面の都合上全てを紹介できないため、著者のグループが研究を行っている表面ナノ構造化、3次元加工、ビーム整形加工に関して、最近の研究・開発の進展を解説する。

2. 表面ナノ構造化

固体表面にフェムト秒レーザーを照射すると、レーザー光の照射条件や雰囲気調整することにより、表面周期構造^{3,4)}、カリフラワー様構造⁵⁾、スパイク(円錐)構造⁶⁾等、異なるナノ構造を形成することができる。それらの中で最も広く研究が行われているのが表面周期構造で、高空間周波数レーザー誘起表面周期構造(High Spatial Frequency Laser induced periodic surface structure: HSFL)あるいはナノリップル構造と呼ばれる。

HSFLは、直線偏光のフェムト秒レーザーをアブレーション閾値程度の強度で数百パルス照射することにより多様な固体表面に形成される。形成される構造の周期は、レーザー光照射条件や材料に依存するが、波長の1/2~1/10程度である。さらに最近、数サイクルパルス(パルス幅~7 fs)を用いると、周期が100 fsのパルスを用いた場合よりはるかに小さくなり、サブ100 nm周期のナノ構造が作製されることが示された⁷⁾。

HSFLの形成メカニズムは活発に研究が行われており、表面不安定性による自己組織化、発生した高調波の干渉、屈折率変化、表面プラズモンとの干渉等複数提案されている。それらの中で、表面プラズモンが有力な候補となっているが、材料によってメカニズムが異なっている可能性があり、今後も議論が続くものと思われる。

HSFLの応用研究も盛んに行われており、摺動部の摩擦・磨耗低減、微小物体の凝着力低減、表面濡れ性・疎水性制御、細胞培養における配向制御、抗菌・抗ウイルス、氷結防止、無反射面、表面着色、表面増強ラマン散乱(Surface Enhanced Raman Scattering: SERS)基板等、多様な応用が考えられている。Fig. 1に、Cu-Ag表面にフェムト秒レーザーでHSFLを形成し、SERS基板に応用した例を示す⁸⁾。HSFL上でラマン分光計測を行うことにより、 10^{-9} Mのローダミン6G(R6G)の検出に成功している。ラマン散乱増強度は 7.3×10^8 と見積もられた。通常実験的に得られるラマン散乱増強度は $10^5 \sim 10^8$ であり、HSFLを用いると最大級の増強度が得られることが示された。

レーザー直描⁹⁾あるいは多光束干渉露光法¹⁰⁾を用いると、これらの手法によって作製されたマイクロ構造上にHSFLを形成することができる。このようなマイクロ・ナノ階層構造は、固体表面をさらに高機能化する。マイクロ・ナノ階層構造実用化に向け、大面積加工技術の開発もなされている¹⁰⁾。長さ600 mm、直径300 mmの円筒形のニッケル全面にマイクロ・ナノ階層構造を形成し、ロール・ツー・ロール方式により形成した構造をPETポリマーに転写することによりさらに大きな製品を製造できる。

一方、アセトン溶液中でフェムト秒レーザーアブレーションを行うと、IVB-VIB族遷移金属(Ti, V, Nb, Ta, Mo, Wなど)表面に、低空間周波数レーザー誘起表面周期構造(Low SFL: LSFL)が形成され、さらにその中にHSFLより細かい20 nm程度のナノ周期構造(Ultra-High SFL: UHSFL)を有するナノ階層構造が形成されることが

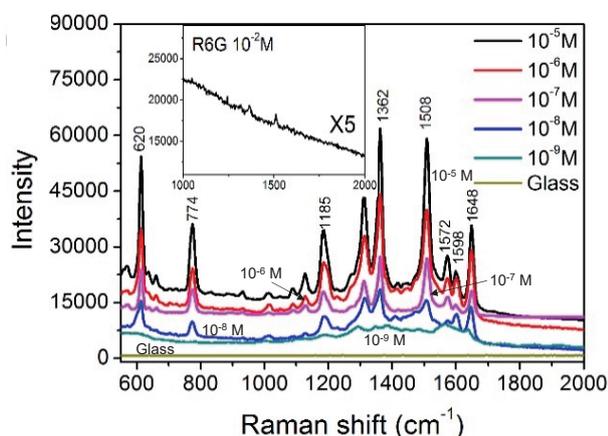


Fig. 1 SERS spectra of R6 G solution with different concentrations on Cu-Ag HSFL. The yellow line corresponds to the spectrum on glass substrate (Inset: Raman spectrum of 10^{-2} M R6 G on glass enlarged by 5 times.).

示された(Fig. 2 右下)¹¹⁾。形成された表面の複合構造は、ゴライアストリバネアゲハの羽の表面構造に極めて似ており(バイオミメティック構造)(Fig. 2 左)、アゲハの羽が有する反射防止機能を再現することに成功した。アセトン溶液中でアブレーションしたことによる遷移金属炭化物表面の生成と、表面ナノ階層構造化の相乗効果により(Fig. 2 右上)、材料自体の本来の反射率に関係なく、紫外-近赤外の広波長域において反射率1%未満を達成した(Ti, V, W表面では、紫外-近赤外域全体で0.2%未満)。UHSFLの形成は、LSFL中で生成されたマランガニ対流によるものと推察されている。

3. 3次元加工

フェムト秒レーザーのエネルギーを調節して透明材料内部に集光すると、集光点でのみ効率的に多光子吸収を誘起でき、透明材料内部の改質・加工を行なうことができる¹²⁾。このような固体内部の直接的な加工は、フェムト秒レーザーに代表される超短パルスレーザーでしかできない加工であり、複雑な3次元マイクロ・ナノ構造の構築を可能にした。フェムト秒レーザー3次元加工には、無変形加工、除去加工、付加工の3つの形態がある。以下に、これらの3つの形態ならびに異なる形態を組み合わせた複合3次元加工について紹介する。

3.1 無変形加工

無変形加工とは、形状の変化を伴わず、レーザー光照射領域の物理的性質・化学的性質を改質することであり、ガラスなどの透明材料内部の屈折率制御がこれに相当する¹³⁾。この技術は、3次元光導波路、光結合・分波器、マッハツェンダー干渉回路、回折光学素子、ブラッググレーティング、導波路レーザーなどの作製に応用されている。

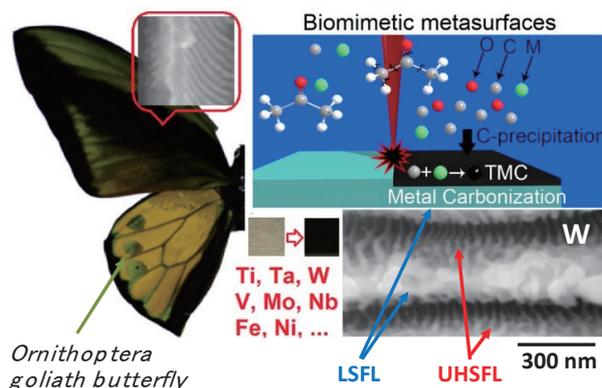


Fig. 2 (left) Inverse V-type structure ridge on the original black wing of the *Ornithoptera goliath* butterfly. (upper right) Scheme of producing biomimetic surfaces by femtosecond laser ablation of metals in acetone, which enables simultaneous metal surface carbonization/C-precipitation and nanostructuring (the black region indicates the ablated region). (lower right) The created structure with UHSFL and LSFL looks very similar to the structure on the butterfly wing.

近年では、量子コンピュータや量子通信のためのコンパクトで堅牢な量子回路チップ作製への応用が注目されている¹⁴⁾。また多次元記録も重要な応用である。固体内部に屈折率増加領域をドット形状に3次元に配置することにより、3次元記録が行える。一方2. で述べたように、直線偏光のフェムト秒レーザーを固体表面に照射すると、ナノリップル構造が形成される。透明材料内部でも同様の現象が生じ、構成原子が再配列したナノリップル構造が形成される。ナノリップル構造の形成により、屈折率の増加とともに複屈折率が生じるが、各ドットの複屈折における遅延軸方向ならびにリタレーションの大きさを制御することにより、5次元記録が実現された¹⁵⁾。

3.2 除去加工

除去加工とは、レーザー光を照射した領域を削り取る加工であり、透明材料内部に3次元中空構造を形成することができる。フェムト秒レーザー3次元除去加工には2つの方法がある。1つは、透明材料の化学的性質を3次元に改質し、その後改質領域を酸溶液等により選択的にエッチングする方法である¹⁶⁾。もう一つは、水中に保持した透明材料の裏面(あるいは側面)にフェムト秒レーザーを集光照射し、固体内部に向けレーザー光を3次元走査してアブレーションする方法である¹⁷⁾。いずれの手法も、マイクロ流体デバイスやバイオチップの作製に応用されている。最近、前者の方法でガラス中に作製された幅900 nmのナノチャネルを用いて、その中をがん細胞が移動する様子が観察された(Fig. 3)¹⁸⁾。がん細胞の大きさは数十 μm 程度であり、ナノチャネルの幅よりはるかに大きい。核および細胞全体をナノチャネルに沿って大きく伸長することによりナノチャネルを通り抜けることができる。ナノチャネルを通り抜けた後、

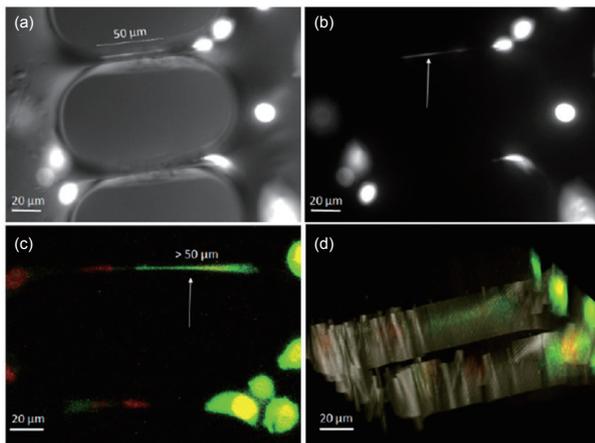


Fig. 3 Cell stretching inside the nanochannels. (a), (b) Grayscale fluorescence microscopy images of mRFP2-histone-expressing cell nuclei invading the narrow regions of the nanochannels. (a) Obtained by merging fluorescence and optical microscope images of cells. The white arrow in (b) shows an elongated cell inside the nanochannel. (c) 2D and (d) 3D confocal fluorescence microscopy images of mRFP2-histone-expressing cells additionally stained for a membrane marker (green).

核も含めた細胞には全く損傷が生じておらず、分裂する機能も保持されていた。用いられた流体デバイスは、生体内を模した構造を有しており、さらなる研究によりがん細胞の転移メカニズム解明に役立つことが期待される。

3.3 付加加工

付加加工は3次元プリンティングとも言われ、フェムト秒レーザー加工では2光子造形がその代表である。2光子造形は、紫外線硬化樹脂やネガ型フォトリソスト中で集光フェムト秒レーザー光を3次元走査することにより、樹脂を硬化(重合)し3次元の構造体を構築する手法で、加工解像度100 nm程度で複雑な構造の3次元ナノ構造体を作製することができる¹⁹⁾。

近年ポリマーの2光子造形は、加工の高解像度化、造形材料の高機能化に加え、応用の探索が活発に行われている。さらに、ポリマー以外の材料である金属²⁰⁾、ハイドロジェル²¹⁾、タンパク質²²⁾等の3次元造形の研究が進められている。フェムト秒レーザー3次元造形では、通常造形したい物質に光活性材(光重合開始材や光増感材)を混合したものが前駆体として用いられる。しかし光活性材を用いることにより、光活性材分子が造形物に混入することを防ぐことができない。造形物を生物学研究に応用しようとした場合、そのような不純物の混入は望ましくない。そこで、光活性材を用いない代わりに、前駆体中のタンパク質分子の濃度を高くし、レーザーの照射強度を大きくするとともに、より短波長(緑色の波長)のレーザー光を用いることにより、純粋なタンパク質の3次元造形に成功した(Fig. 4)²³⁾。

3.4 複合加工

最近より複雑な構造の3次元マイクロ・ナノ構造やより高機能な3次元デバイスを作製することを目的として、異なる形態の3次元加工技術を組み合わせた複合フェムト秒レーザー3次元加工技術が提案されている。例えば、ガラスの3次元流体構造形成と屈折率制御による光導波

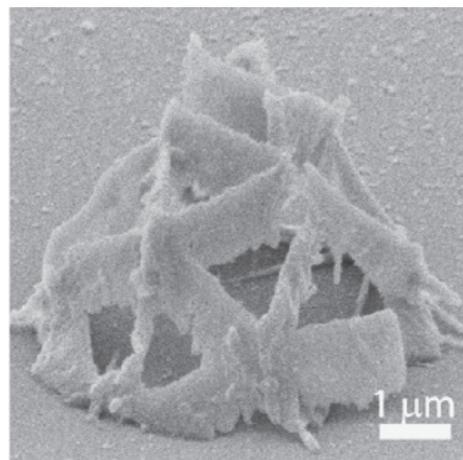


Fig. 4 SEM image of 60°-tilted pure proteinaceous microstructures fabricated from HAS using a glycerol-water-protein precursor, a 100 × N.A. = 1.35 immersion lens, and a 200 kHz fiber laser with pulse width 397 fs.

路形成の組み合わせは、液体試料の微量高感度分析や細胞の操作を可能にするオプトフレイディクス作製の作製に用いられる²⁴⁾。

一方、ガラスの3次元流体構造形成と2光子造形を組み合わせると(フェムト秒レーザーによりガラス内部に3次元流体構造を形成した後、2光子造形により流体構造内部に3次元ポリマーマイクロ機能素子を集積化)、バイオチップの高機能化を図ることができる^{25,26)}。Fig. 5は、本複合加工により、ガラス内部に埋め込まれたY字型マイクロチャンネルに、右に示すポリマー3次元マイクロ構造を集積化したバイオチップを示す。本チップを用いることにより、異なる二液をマイクロチャンネルのごく短い距離で、効率よく混合することに成功した。

またガラスの3次元流体構造形成後、流体チャンネル中にフェムト秒レーザーを用いて選択的に金属薄膜を堆積し、堆積した金属薄膜にHSFLを形成することによりマイクロ流体SERSチップを作製した⁸⁾。作製したマイクロ流体SERSチップを用いることにより、有害物質のリアルタイムセンシングや⁸⁾、10アトモラーの超微量センシングに成功した²⁷⁾。

3.5 4Dプリンティング

3次元加工の進化系として、4Dプリンティングが注目されている。4Dプリンティングとは、3次元造形によって作製した3次元構造体に対し、湿度・温度・pHといった周囲の環境を変化させる、あるいは光や磁場といった外部刺激を与えることにより、時間とともに3次元形状を変化させる技術のことである。ハイドロジェルを用いてフェムト秒レーザー2光子造形によりマイクロサイズの花の構造を作製し、周囲のpHを制御することにより、花が咲きさらに閉じる様子が再現された²⁸⁾。この動作の応答速度は、400ミリ秒よりも早かった。

4. ビーム整形加工

加工の高品質化、高効率化、高解像度化、高機能化においてビーム整形技術は益々重要になっている。ビーム整形技術には、空間整形、時間整形、時空間整形の3種

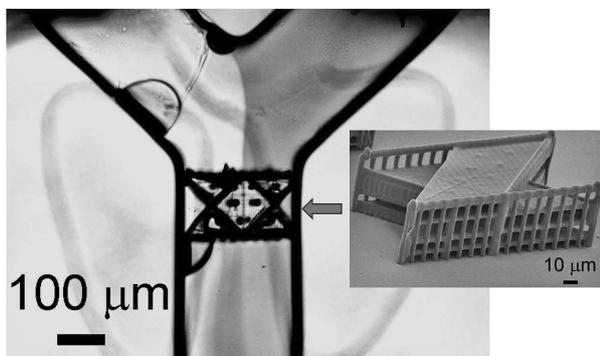


Fig. 5 Integration of 3D polymer microcomponent into 3D glass microfluidic structure by hybrid subtractive and additive femtosecond laser 3D processing for efficient mixing of fluids.

類がある。

空間整形は、レーザービームの空間強度分布を制御することを意味する。加工効率の向上を図るパターン転写、多点照射、多光束干渉等はこれに属する。また大面積を一括して加工する場合、空間強度の均一性が重要になる。空間強度を均一するために、空間光変調器(SLM)に表示したバーチャルな位相グレーティングを整形前ビームに重畳し、抽出(利用)成分と除去成分を分離しフィルタリングを行う新しいビーム整形技術が開発された²⁹⁾。従来のビーム均一化技術は精度が低く、また波面が無秩序になる問題点があったが、本技術は飛躍的な精度と品質の向上を達成した。その他空間制御として近年注目されているのは、ベッセルビームによる高アスペクト比加工である³⁰⁾。ベッセルビームと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。透明材料であれば材料内部でもベッセルビームを維持できるので、高アスペクト比の微小穴あけや切断加工への応用が期待されている。Fig. 6に、Siに対して透明な1.5 μmの波長のフェムト秒ベッセルビームを用い、100 μm厚のSi基板に高品質・高アスペクト比(~15)の貫通穴の2次元アレイを形成した結果を示す³¹⁾。通常ベッセルビームはアキシコンレンズを用いて生成されるが、生成されるベッセルビームはサイドローブのエネルギーが比較的大きく、加工穴周辺に同心円状の損傷を生じさせる。そこでここでは、アキシコンレンズにバイナリー構造の位相板を組み合わせ、サイドローブエネルギーを低減するよう整形し加工を行った結果、サイドローブ損傷のない高品質な加工が実現できた。

時間整形は、パルス波形整形のことであり、ダブルパルス照射やバーストモードもこれに含まれる。バーストモードとは、ごく短い周期の数個~数十個の超短パルス列(バースト)を、数マイクロ秒間隔で照射する手法であり、加工効率を向上する。特に近年、GHzバーストモードによる加工が注目を集めている。アブレーションしきい値以下の強度の超短パルス光をGHzのバーストで照射すると、効率的にエネルギーを材料に蓄積でき、熱が材料内部に拡散し加工部周辺の温度が上昇する前にアブレーションを生じ、発生した熱とともに材料を除去できることが示された(アブレーションクーリング)³²⁾。これにより、象牙質のようなソフト材料であっても高品質に加工できるばかりか、加工効率も飛躍的に向上させることができた。しかしごく最近の研究では、金属に対してはアブレーション効率が減少する結果が得られており³³⁾、GHzバーストモードアブレーションの有効性を評価するにはさらなる研究が必要である。

時空間整形とは、時間的かつ空間的に最短のパルス幅を生成する技術である。時空間ビーム整形を行なうには、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離(チャープ)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。分離された各周波数成分は集光点で重なり合うため、集光点で元のパルス幅が再現される。

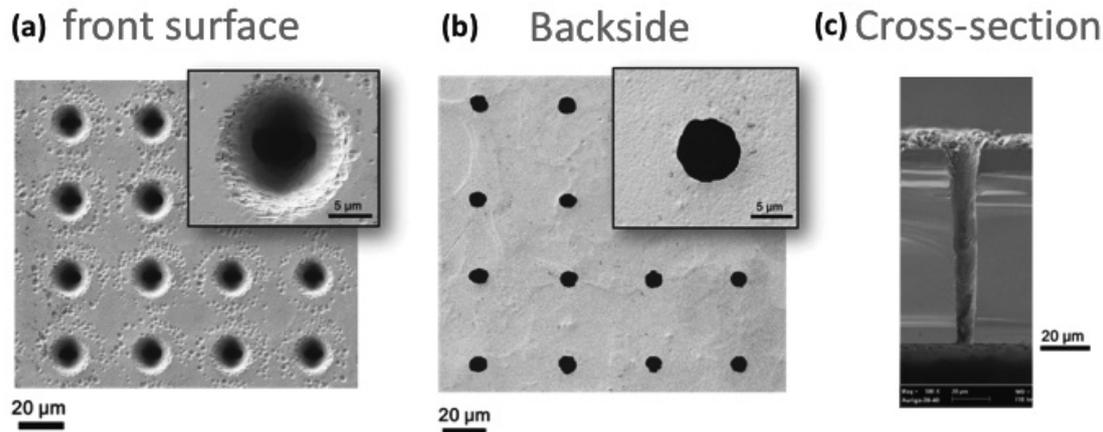


Fig. 6 Fabrication of 2D array of through holes fabricated in 100 μm thick Si substrates by femtosecond Bessel beam tailored with a binary phase plate. SEM images of (a) the front and (b) rear surface, and (c) cross-sectional image of through holes.

すなわち集光点で空間的にも時間的にも最大のピーク強度が得られる。一方、光軸方向に対し集光点からずれてくると、各波長成分の重なりが少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。透明材料の内部改質・加工を考えた場合、集光点でのみ高いピーク強度が得られ、多光子吸収を集光点のみに閉じ込めることができるため、特に光軸方向の加工解像度が改善される³⁴⁾。

5. まとめ

フェムト秒レーザー加工の研究が始まって4半世紀が経過するが、従来のレーザー加工では行なえなかった優れた加工を実現することが認知され、加工分野においてその重要性が増している。研究が行われている分野も、マイクロマシーニング、表面マイクロ・ナノ構造化、超解像度加工、ナノ材料・新奇材料創成、3次元加工等多岐にわたる。またダイヤモンド窒素・空孔中心(NVセンター)の生成³⁵⁾といったような新しい研究も進展しつつある。フェムト秒レーザー加工は、今後も益々研究開発が活発になるとともに、商業化や産業への応用が加速するものと予想する。そのためには、フェムト秒レーザー加工のさらなる高品質化、高効率化、高機能化が必要であり、複合加工、ビーム整形などを含む新たな技術の開発が重要である。

参考文献

- 1) K. Sugioka and Y. Cheng: *Light Sci. Appl.* **3** (2014) e149.
- 2) K. Sugioka: *Nanophoton.* **5** (2016) 17.
- 3) S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, and K. Okamoto: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 033409.
- 4) G. Miyaji and K. Miyazaki: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 191902.
- 5) P. Fan, H. W. M. Zhong, H. Zhang, B. Bai, and G. Jin: *Nanoscale* **8** (2016) 14617.
- 6) T.-H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, and E. Mazur: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1673.
- 7) Y. Iida and G. Miyaji: *Proc. SPIE* **11673** (2021) 116730P.
- 8) S. Bai, D. Serien, A. Hu, and K. Sugioka: *Adv. Funct. Mater.* **28** (2018) 1706262.
- 9) W. Liu, Mi. Cai, X. Luo, C. Chen, R. Pan, H. Zhang, and M.

- Zhong: *J. Laser Appl.* **31** (2019) 022503.
- 10) A. S. Lasagni: *Proc. LPM 2017* (2017) #17-001.
- 11) D. Zhang, B. Ranjan, T. Tanaka, and K. Sugioka: *ACS Appl. Nano Mater.* **3** (2020) 1855.
- 12) K. Sugioka and Y. Cheng: *Appl. Phys. Rev.* **1** (2014) 041303.
- 13) K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao: *Opt. Lett.* **21** (1996) 1729.
- 14) A. Crespi, R. Osellame, R. Ramponi, V. Giovannetti, R. Fazio, L. Sansoni, F. De Nicola, F. Sciarrino, and P. Mataloni: *Nat. Photonics* **7** (2013) 322.
- 15) J. Y. Zhang, M. Gecevičius, M. Beresna, P. G. Kazansky: *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 033901.
- 16) M. Masuda, K. Sugioka, Y. Cheng, N. Aoki, M. Kawachi, K. Shihoyama, K. Toyoda, H. Helvajian, and K. Midorikawa: *Appl. Phys. A* **76** (2003) 857.
- 17) Y. Li, K. Itoh, W. Watanabe, K. Yamada, D. Kuroda, J. Nishii, and Y. Y. Jiang: *Opt. Lett.* **26** (2001) 1912.
- 18) F. Sima, H. Kawano, M. Hirano, At. Miyawaki, K. Obata, D. Serien, and K. Sugioka: *Adv. Mater. Technol.* **5** (2020) 2000484.
- 19) S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada: *Nature* **412** (2001) 697.
- 20) T. Tanaka, A. Ishikawa, and S. Kawata: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 081107.
- 21) A. I. Ciuciu and P. J. Cywiński: *RSC Adv.* **85** (2014) 45504.
- 22) D. Serien and K. Sugioka: *Opto-Electron. Adv.* **1** (2018) 180008.
- 23) D. Serien and K. Sugioka: *ACS Biomater. Sci. Eng.* **6** (2020) 1279.
- 24) A. Crespi, Y. Gu, B. Ngamsom, H. J. Hoekstra, C. Dongre, M. Pollnau, R. Ramponi, H. H. van den Vlekkert, P. Watts, G. Cerullo, and R. Osellame: *Lab Chip* **10** (2010) 1167.
- 25) D. Wu, S. Wu, J. Xu, L. Niu, K. Midorikawa, and K. Sugioka: *Laser Photon. Rev.* **8** (2014) 458.
- 26) D. Wu, J. Xu, L. Niu, S. Wu, K. Midorikawa, and K. Sugioka: *Light Sci. Appl.* **4** (2015) e228.
- 27) S. Bai, D. Serien, Y. Ma, K. Obata, and K. Sugioka: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** (2020) 42328.
- 28) Y. Hu, Z. Wang, D. Jin, C. Zhang, R. Sun, Z. Li, K. Hu, J. Ni, Z. Cai, D. Pan, X. Wang, W. Zhu, J. Li, D. Wu, L. Zhang, and J. Chu: *Adv. Funct. Mater.* **30** (2020) 1907377.
- 29) Y. Nakata, K. Osawa, and N. Miyanaga: *Sci. Rep.* **9** (2019) 4640.
- 30) M. K. Bhuyan, F. Courvoisier, P. A. Lacourt, M. Jacquot, R. Salut, L. Furfaro, and J. M. Dudley: *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 081102.
- 31) F. He, J. Yu, Y. Tan, W. Chu, C. Zhou, Y. Cheng, and K. Sugioka: *Sci. Rep.* **7** (2017) 40785.
- 32) C. Kerse1, H. Kalaycıoğlu, P. Elahi, B. Çetin, D. K. Kesim, Ö. Akçaalan, S. Yavaş, M. D. Aşık, B. Öktem, H. Hoogland, *et al.*: *Nature* **537** (2016) 84.
- 33) K. Obata, F. Caballero-Lucas, and K. Sugioka: *J. Laser Micro Nanoeng.* **16** (2021) 19.
- 34) F. He, H. Xu, Y. Cheng, J. Ni, H. Xiong, Z. Xu, K. Sugioka, and K. Midorikawa: *Opt. Lett.* **35** (2010) 1106.
- 35) T. Kurita, Y. Shimotsuma, M. Fujiwara, M. Fujie, N. Mizuochoi, M. Shimizu, and K. Miura: *Appl. Phys. Lett.* **118** (2021) 214001.