

# 光渦レーザーを用いた機能性ナノ・マイクロ粒子合成技術の開発

九州大学 大学院システム情報科学研究院  
准教授 中村 大輔

(2020 年度 一般研究開発助成 AF-2020223-B3)

キーワード：光渦，レーザーアブレーション，ナノ・マイクロ粒子

## 1. 研究の目的と背景

レーザーアブレーションとは、レーザー光を物質に照射した際に瞬間的に物質が蒸発・プラズマ化する現象であるが、この現象は表面掘削、切断、穴あけといったいわゆる材料加工から、極端紫外光生成、薄膜堆積などさまざまな技術に応用されている。また、レーザーアブレーションの際の熱的効果によってドロップレットが生成・放出される場合もある。我々は、このドロップレットから結晶粒子が合成されることを見出し、これまでに大気中にて Si や ZnO といった半導体に Nd:YAG レーザーを集光照射することでマイクロ結晶粒子を合成することに成功している<sup>1)</sup>。さらに、ZnO マイクロ結晶粒子に関しては光励起による紫外ウィスパーリングギャラリーモード (Whispering-Gallery-Mode: WGM) レーザー発振を実証している。本手法は原理的に光吸収をもつあらゆる物質に適用できるうえ、ターゲットの急速な加熱・冷却過程を利用することでさまざまな半導体や合金、不純物添加結晶粒子の合成が期待できる。実際のところ、不純物元素を含んだターゲットを用いることで不純物添加 ZnO マイクロ結晶粒子の合成を達成し<sup>2)</sup>、p 型電気特性や WGM レーザー発振波長の短波長化を実証した。一方で、従来のレーザーアブレーション

応用では光の波長・強度分布・パルス幅が主に重要視されており光の幾何学的位相・偏光の活用は未開拓な状況である。その中で近年、螺旋波面をもつ光波 (= 光渦) によるツイストニードルの創製<sup>3)</sup>、ドロップレット直線飛翔<sup>4)</sup>など従来のレーザー光では実現できない微細加工現象が発見され、新たなレーザープロセス技術の進展が重要視されている。ところが、光波の幾何学的位相や偏光が物質加工に与える効果は未解明な点があるうえ、現在の研究の主な関心は加工後の表面形状であり、加工過程や放出粒子に関する研究は少ない。そこで、本研究では光渦レーザー光源を構築し、物質加工における光渦と物質との相互作用を解明し、新しいレーザー微粒子合成技術の開発を目指して研究を行った。実験では光渦変換に使用する光学系による想定しない偏光の歪み等が生じる可能性も十分に考えられるため、光渦と物質の相互作用を理解するためには光波の実測評価が重要となる。その点も考慮し、具体的には発光する半導体を主な対象として、(1) 幾何学的位相と偏光を独立に制御可能な光渦レーザー光源の構築と光波の実測評価、(2) 機能性ナノ・マイクロ粒子合成、(3) 円環状強度分布レーザー加工現象の理解のための 2 次元輻射流体シミュレーション、(4) 光渦を駆使したマイクロ粒

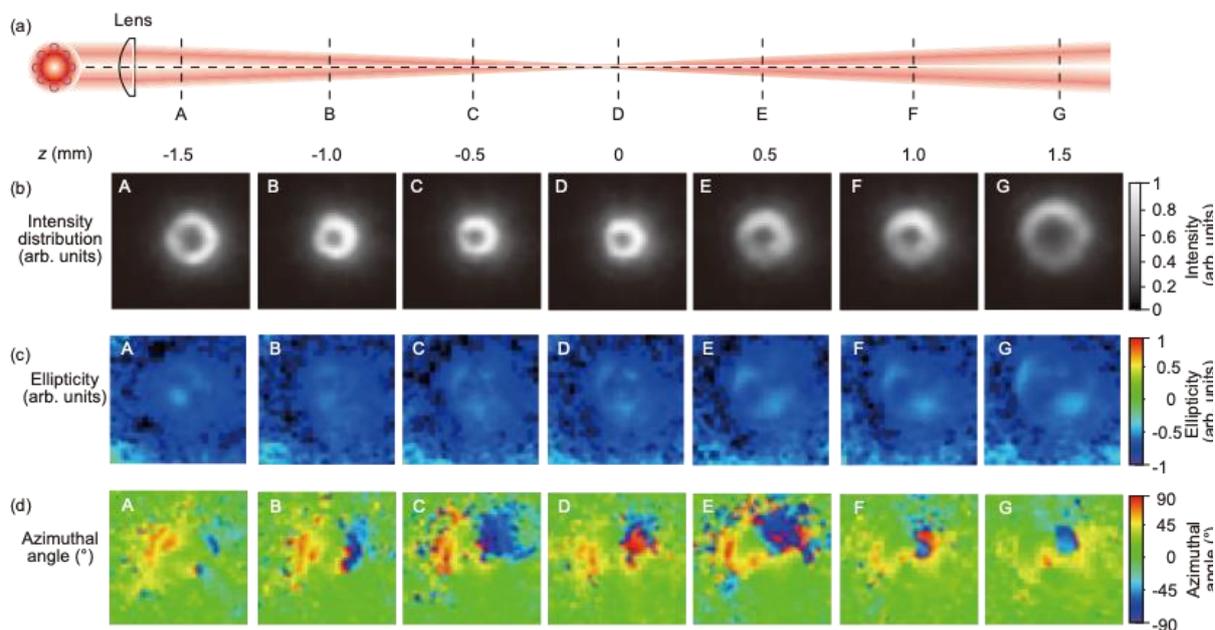


図1 集光する光渦レーザー光において (a) イメージセンサで取得・解析した位置図および各取得位置の (b) 強度分布、(c) 楕円率、(d) アジマス角。

子の合成と制御を試みた。

## 2. 実験

### 2.1 幾何学的位相と偏光を独立に制御可能な光渦レーザー光源の構築と光波の実測評価

レーザー光源には Spectra Physics 社製の Nd:YAG レーザー (Quanta-Ray, LAB-150) の基本波 (波長 1064 nm, 17 ns) を用いた。光渦生成には螺旋位相板 (VPP: Vortex phase plate) と 1/4 波長板 (QWP: Quarter wave plate) を用いた。光学定盤上にレーザー装置を設置し、出射される直線偏光ガウスプロファイルのレーザーパルスを VPP に通すことで直線偏光光渦に変換し、QWP を用いることで円偏光光渦に変換した。ここで、光渦の全角運動量  $J$  は、軌道角運動量を示すトポロジカルチャージ  $l$  と円偏光に由来するスピン角運動量を示すスピン量子数  $s$  から決定される。いずれも整数で表現され、符号は角運動量の回転方向に対応する。実験では  $l = s = -1$  に固定し、焦点距離  $f=50$  mm のレンズを用いて集光した。このとき、焦点付近のレーザー光の偏光状態、楕円率、アジマス角を 1 つの QWP と偏光子およびイメージセンサを用いて解析することが可能である<sup>5)</sup>。そこで、図 1(a) に示すようにレンズで集光した際の焦点を含む前後のデフォーカス位置の断面プロファイルを取得し解析した。その結果、図 1(b) に示すように円環状強度分布がデフォーカス位置に応じて変化することを確認した。さらに図 1(c), (d) に示すようにわずかに楕円偏光となっているものの、集光過程で偏光状態はほぼ一定であることがわかった。さらに、自作構築した Yb 添加ファイバーを用いたモードロックレーザー (1030 nm, 2.5 ps) を種光とした再生増幅器についても同様に VPP を用いて光渦に変換した際の強度分布を図 2 に示す。ps パルスについても ns パルスの場合と同様に円環状強度分布が得られたことから正しく光渦に変換されていることを確認した。

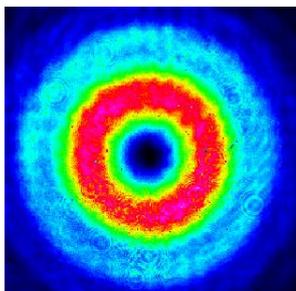


図 2 ps パルス光渦の強度分布

### 2.2 ナノ・マイクロ粒子合成

ZnO や Si および  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}$  に対してレーザー照射することで合成された粒子の SEM 像を示す。ナノ粒子については、球形とは異なるいびつな形状も存在した。球形粒子に

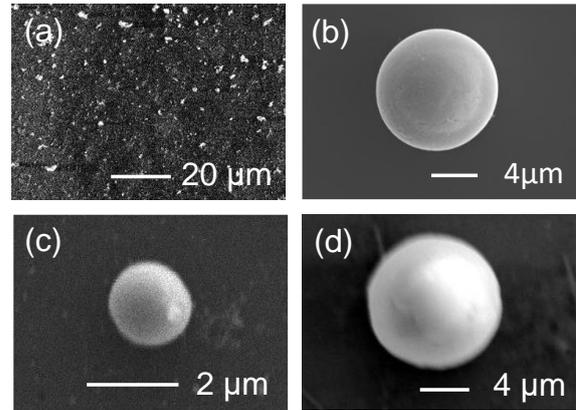


図 3 ナノ・マイクロ粒子の SEM 像. (a) ZnO ナノ粒子, (b) ZnO ナノ粒子, (c) Si マイクロ粒子, (d)  $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}$  マイクロ粒子.

については、熔融した材料が飛散過程で表面張力で球形となり固化することで形成されたと考えられる。一方、ナノ粒子については、レーザーアブレーションによって原子レベルに分解された粒子が大気中にて凝集することで形成されたものと考えられる。球状粒子については結晶構造をもつ粒子であることを確認し、照射条件を制御することでナノ・マイクロ粒子の合成に成功した。ZnO マイクロ粒子については、光励起することでバンド端である近紫外波長帯においてウィスパリングギャラリモードレーザー発振することを確認しており、高感度センサ等への応用が期待される。 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Nd}$  については、近赤外波長帯の応力発光材料であり、生体応力マッピング等への応用が期待される。

### 2.3 円環状強度分布レーザー加工現象の理解のための 2 次元輻射流体シミュレーション

円環状強度分布をもつナノ秒パルスを照射した際のレーザー生成プラズマのダイナミクスを解析するため、2 次元輻射流体シミュレーションを行った。計算に用いたコード star2d は、レーザー光線追跡、電子やイオンの熱伝導や輻射輸送といった物理過程を統合している<sup>6)</sup>。Si に照射することを想定し、Si の現実的状態方程式として SESAME データテーブルを用いた<sup>7)</sup>。シミュレーションでは真空中にてパルス幅 17 ns (FWHM) の円環状強度分布レーザーパルスを Si に対して垂直入射させた際の Si 密度、電子温度、圧力の 2 次元分布のダイナミクスを可視化できる。図 4 にレーザーパルスのピーク時における Si 密度分布と電子温度分布を示す。図 4 (a) からわかるように Si 表面に円錐状構造物の形成が確認される。これは、円環状強度分布の高い強度領域に生成したプラズマによる圧力が熔融した Si を中心に向かわせることで形成されたものと考えられ、円錐構造物の隆起高さは実験結果に近い値であった。さらに、Si 表面に形成されるレーザー生成プラズマによって入射したパルスエネルギーの一部が遮蔽されていることも明らかとなった。

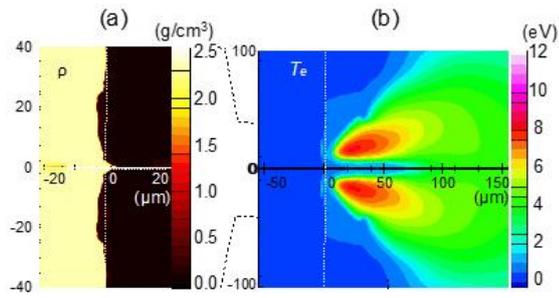


図4 円環状強度分布のレーザーパルスがSi表面に照射された際のパルスピーク時における(a)密度分布と(b)電子温度分布。

#### 2・4 光渦を駆使したマイクロ粒子の合成と制御

次に、光渦照射によって放出するSiドロップレットに着目し、高速度カメラ(Photron社製、FASTCAM SA-X2、フレームレート540,000 fps、シャッター速度0.29 μs)で観察した。このとき、Nd:YAGレーザーのパルスエネルギーは25 μJであった。図5(a)には光渦のビームプロファイルと高速度カメラ像を示す。カメラ像では左側面にSiウェハが配置してあり、右側からSi表面に垂直に光渦が照射された際の様子であり、各像上部の数値はレーザー照射からの経過時間を示す。レーザーパルス照射後にプラズマ発光を確認し、その後、照射痕中心からドロップレットが垂直方向に直線的に飛翔していく様子を確認できた。飛翔しているドロップレットの輝度値が周囲の輝度値よりも高いことから、ドロップレットは熔融状態にあり、熱放射によって発光していると考えられる。ドロップレット直線飛翔のメカニズムとしては、前述の通り光渦照射によってSiが熔融し、照射痕中心に集められることでニードル状に変形し、最終的に表面張力波の不安定性によりニードル先端が分断してドロップレットとして直線的に放出されると考えられる。その際に、光渦の持つ角運動量がドロップレットに伝達し、自転運動しながら放出されるため

直線飛翔に影響を与えていると考えられる。従来のガウスビームを用いた場合には、ランダムな方向にマイクロ粒子が放出されるため粒子を配置するといった制御は不可能であるが、光渦を用いることで配置制御が可能となる。実際のところ、Siウェハの上部250 μmの位置に透明基板を置き、飛翔する粒子を捕集したところ、直径40 μm以内に付着していることを確認した。

さらに、垂直方向以外の角度に飛翔させることを狙い、VPPを光軸中心からシフトさせた。VPPのシフト量0.3 mmおよび0.5 mmの際の円環ビームプロファイルを図5(b), (c)に示す。この非対称なビームプロファイル光渦をSiウェハに単発照射した際の高速度カメラのコマ画像も合わせて示す。斜め下方向に飛翔するドロップレットが確認され、シフト量が大きいほど放出角度も大きくなることを確認した。これらは、非対称な円環ビームによって熔融したSiを移動させる圧力に偏りが生じたためと考えられる。VPPのシフトによる円環ビームプロファイルの非対称性をy軸ラインプロファイルの2つのピーク比で表し、ピーク比に対する飛翔角度の変化を図6に示す。実験では最大で約60°の飛翔角度変化を確認した。

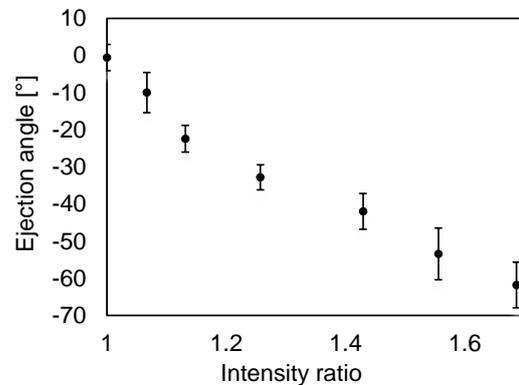


図6 光渦の非対称性(ピーク比)に対するドロップレット飛翔角度の変化。

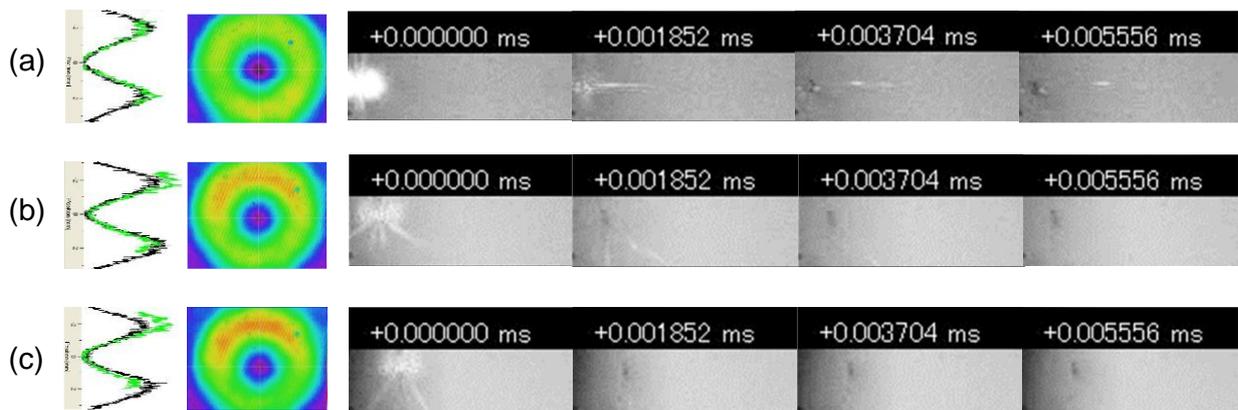


図5 VPPのシフト量に対する光渦のビームプロファイル変化(左)とその際のドロップレット飛翔の高速度カメラ像。VPPシフト量(a) 0 mm, (b) 0.3 mm, (c) 0.5 mm。

次に、マイクロ粒子の粒径制御を試みた。パルスエネルギーを 0.1~0.7 mJ の範囲で変化させた際のマイクロ粒子直径の変化を図 7 に示す。パルスエネルギーが大きいほど材料表面の熔融体積が増え、放出されるドロップレット体積も増えると考えられ、結果としてほぼ線形に粒径制御可能であることを確認した。なお、Si においては ns パルス、ps パルスともにドロップレットの生成を確認した一方で、照射痕表面の中心部に形成される円錐構造について、ns パルスの場合にはねじれ構造が形成される場合があったが、ps パルスの場合には確認されなかった。

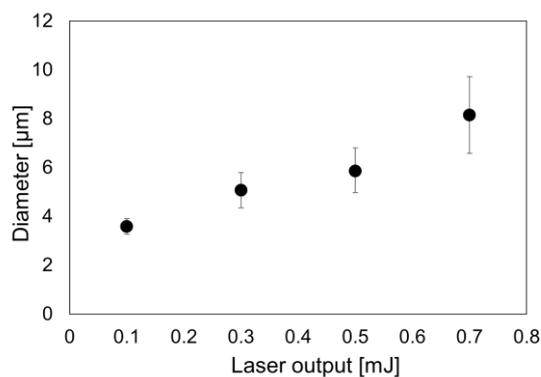


図 7 パルスエネルギーの違いによるマイクロ粒子直径の変化。

### 3. まとめ

本研究では光渦と物質との相互作用を解明し、新しいナノ・マイクロ粒子合成技術の開発を目指して、偏光分布を評価した光渦を用いて Si や ZnO 等への照射を行い、さらに Si に関して 2 次元輻射流体シミュレーションを行った。その結果、さまざまな半導体材料のナノ・マイクロ粒子の合成に成功した。円環状強度分布レーザー光照射シミュレーションにおいて、熔融材料が中心部に向かって隆起する様子が得られ、実験結果に対応することを確認した。また、高速度カメラを用いた観察において、Si ドロップレットの直線飛翔を確認し、非対称光渦を用いることでドロップ

レットの飛翔角度制御の可能性を示した。さらに、レーザー光のパルスエネルギーによってマイクロ粒子の粒径制御を実証した。以上のことから、光渦は従来のレーザーでは困難なマイクロ粒子合成と制御を実現する新しいレーザープロセス技術として展開できる可能性を十分に有していることが示された。

### 謝 辞

本研究の実施に多大なご支援をいただいた公益財団法人天田財団に御礼申し上げます。また光波の偏光および幾何学的位相計測には研究協力者である宇都宮大学の東口武史教授、埼玉医科大学の若山俊隆教授に協力をいただき、2 次元輻射流体シミュレーションには Purdue 大学の砂原淳教授に協力いただきました。ここに深く感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) K. Okazaki, T. Shimogaki, K. Fusazaki, M. Higashihata, D. Nakamura, N. Koshizaki, and T. Okada, *Appl. Phys. Lett.* 101, 211105 (2012).
- 2) F. Nagasaki, T. Shimogaki, T. Tanaka, T. Ikebuchi, T. Ueyama, Y. Fujiwara, M. Higashihata, D. Nakamura, and T. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 08RE07 (2016).
- 3) K. Toyoda, K. Miyamoto, N. Aoki, R. Morita, and T. Omatsu, *Nano Lett.* 12, 3645 (2012).
- 4) F. Takahashi, K. Miyamoto, H. Hidai, K. Yamane, R. Morita, and T. Omatsu, *Sci. Rep.* 6, 21738 (2016).
- 5) Toshitaka Wakayama, Takeshi Higashiguchi, Hiroki Oikawa, Kazuyuki Sakaue, Masakazu Washio, Motoki Yonemura, Toru Yoshizawa, J. Scott Tyo, Yukitoshi Otani, *Sci. Rep.* 5, 9416 (2015).
- 6) A. Sunahara, T. Asahina, H. Nagatomo, R. Hanayama, H. Tanaka, K. Mima, Y. Kato, S. Nakai, *Plasma Phys. Control. Fusion* 61, 025002 (2019).
- 7) S. P. Lyon, J. D. Johnson, *Tech. Rep. LA-UR-92-3407*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA, 1992.