

極端紫外線フェムト秒レーザーを用いた高精度材料加工

産業技術総合研究所 計量標準総合センター
澁谷 達則*, 黒田 隆之助, 大島 永康
東京大学大学院工学系研究科 光量子科学研究センター
坂上 和之

High-precision laser processing is becoming more and more important in various fields such as next-generation automobile technology, telecommunication technology, and biotechnology. In general, it has been known that the pulse duration is important for high accuracy and that the shortening of the pulse duration reduces cracks or heat-melted regions. Here, we investigated whether the degree of morphological change in the material could be changed by varying other optical parameters. Furthermore, taking advantage of this contribution, we succeeded in the high-accuracy processing of fused silica, which is difficult to process with a conventional femtosecond laser.

Keywords: extreme ultraviolet, ultrafast X-ray laser, radiation processing, laser material processing

1 はじめに

レーザー加工は、光-電子間および電子-格子間の相互作用がダイナミックかつ複雑に絡みあうことで材料の形状や結晶状態が変化する現象を利用するものであり、近年、自動車技術、通信技術、バイオテクノロジー技術などさまざまな分野への応用が期待されている¹⁻³⁾。このレーザー加工技術を最終的に得られる材料形状(形態的な終状態)から分類すると、溶接技術と切断技術の2つに大別することができる。レーザー

光源におけるパラメータの観点からは、前者は連続波、後者(特に高精度切断)はマイクロ秒以下のパルス幅をもつレーザーを用いることが多い。これは、連続波あるいはパルス幅が長い場合、材料の熱伝導性に応じたレーザーの出力(パワー)調整を行うことで材料の融点と沸点の間の温度を制御することができるためであり(短パルスの場合、材料が急激に沸騰するため温度制御できない)、反対に、パルス幅が短い場合、材料局所への熱付与を効果的に引き起こすことができ、瞬間的に照射部のみに沸点や融点を超える熱エネルギーを付与できるためである。このパルス幅の例のように、さまざまなパラメータ(たとえば、パルス幅や出力、波長など)が、材料形状や結晶状態などに及ぼす影響を明らかにすることができれば、レーザー加工の適用範囲はさらに広がり、最終的には、熱溶解や亀裂が少ない高品質な加工の実現が期待される。

著者らは、光による材料加工の基本的な特性を解明し、従来技術では困難であった材料の加工精度や形状を実現することのできる新しい光源や加工技術に関する研究開発を行っている。本稿では、著者らが世界ではじめて実現したレーザー加工における光学的減衰長の役割の解明、および、この解明したメカニズムに基づいて難加工材料の代表格である石英ガラスの高精度加工に成功した研究結果を報告する。これらの結果は、極端紫外線領域でのフェムト秒レーザー加工という新しい加工法を確立しただけでなく、可視から赤外線領域でのフェムト秒レーザー加工における光学的減衰長の及ぼす影響についての重要な知見を与える。

2 光学的減衰長の役割の解明

レーザー加工では、光エネルギーが、一部、表面で反射され、残りが材料中で特定の減衰長さ程度の領域に吸収される。表面反射に関連した測定はエリプソメトリー法⁴⁾や時間分解過渡反射分光計測⁵⁾によって、精度よく計測することが可能となっている。しかし、

High precision material processing by extreme ultraviolet femtosecond pulses

Tatsunori SHIBUYA*, Ryunosuke KURODA and Nagayasu OSHIMA (National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)), Kazuyuki SAKAUE (Photon Science Center of the University of Tokyo (UT-PSC)),

〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 つくば中央第二事業所
TEL: 029-849-1628, E-mail: t-shibuya@aist.go.jp

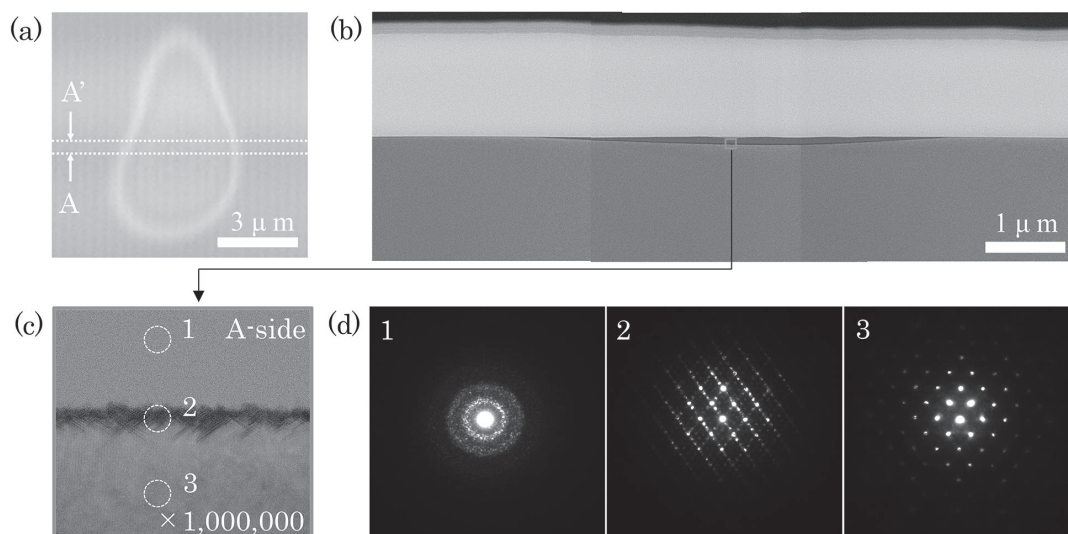


Figure 1. Results of silicon irradiated with the fluence of 0.11 J/cm^2 at the wavelength of 10.3 nm . (a) surface image obtained by laser scanning microscopy. (b) cross-section image from A-A' of (a). (c) enlarged view of the small square gray frame in (b). (d) diffraction images of regions 1, 2, and 3 in (c), which the view of the orientation is 011. (b-d) are obtained using transmission microscopy (TEM).

材料内部で特定の減衰長さ, いわゆる, 光学的減衰長を測定することは材料の内部を直接測定する必要があるため, これまでは極めて困難であった. そこで, 著者が考案したのは, 光学的減衰長が大きく異なり, 他のパラメータがほとんど変化しない2つの条件で照射を行い, 照射後に形状や結晶状態を比較することで, 光学的減衰長の効果のみを抽出するという手法である. 極端紫外線領域では, 内殻電子励起由来の吸収端を挟み込むようにわずかに異なる波長の光を利用することで, 光学的減衰長を大きく変えられることに加え, 可視光や紫外線に比べ, プラズマ遮蔽の影響を受けにくいという利点がある. これらの理由から, 本研究では, 波長 10.3 nm (光子エネルギー 120 eV) と 13.5 nm (光子エネルギー 92 eV) の2つの異なる波長の光を用いて, 単結晶シリコン (L吸収端: 99.2 eV (L3) と 99.8 eV (L2)) を垂直方向から単一パルスで照射し, 照射痕の結晶状態を調査した. シリコンの光学的減衰長は波長 10.3 nm と 13.5 nm の場合, それぞれ 42 nm と 588 nm であり⁶⁾, 一桁以上異なる値を用いて比較を行うことができる. 実験は, パルス幅 70 fs で波長可変な理化学研究所 X線自由電子レーザー施設 SACLA の軟 X線ビームライン BL1 で行った.

照射後, レーザー顕微鏡と透過型電子顕微鏡 (TEM)

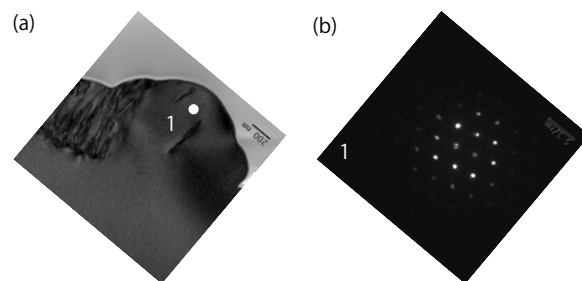


Figure 2. Results of silicon irradiated at the wavelength of 13.5 nm . (a) cross-section image as with Fig. 1(b). (b) diffraction images of region 1 in (a). (a, b) are obtained using transmission microscopy (TEM).

を用いて, 試料を照射面方向および照射部を垂直に縦割りカットした断面方向から観測した結果をそれぞれ Fig. 1 と Fig. 2 に示す. Figure 1 に示したのは波長 10.3 nm の照射結果である. Figure 1(a) は, レーザー走査型顕微鏡の観測像であり, また, 図中に示した A-A' 断面を集束イオンビーム装置 (FIB) を用いて切り出すことで, Fig. 1(b) の断面観測を行った. Figure 1(c) に

は Fig. 1(b) の矢印で示した箇所を、TEM を用いて高倍率 ($\times 1,000,000$) で観察した結果を示す。レーザー照射によって変質した箇所の電子線回折像を取得したところ、1 の箇所でアモルファス構造由来のデバイリングが観測された (Fig. 1(d1))。同様に、波長 13.5 nm の結果を Fig. 2 に示す。Figure 2(a) が TEM 断面像、Fig. 2(b) は電子線回折像である。Figure 2(a) に示した 1 の箇所は Fig. 2(b) を取得した箇所であり、レーザー照射によって形成された熱溶解部に相当する。これらの結果から、波長 13.5 nm では、照射部は単結晶であることがわかった。このような電子顕微鏡を用いた形状や結晶状態の精密な評価はサンプリング数を増やすことが困難であるため、照射部領域の位置依存性の分析には、ラマン分光を適用した。Figure 3(a) には、図中挿入絵のように直線に沿った測定点のうち、0 と 7 の点でのスペクトルを示す。0 の点では典型的な単結晶 (c-Si) に近く、7 の点では典型的なアモルファス (a-Si) に近いスペクトルが得られた。Figure 3(b) には、レーザーラマン顕微鏡で測定したアモルファス層厚さのマッピング結果を示した。ラマン分光を用いた一連の分析は、光学的減衰長がより短いケースである波長 10.3 nm の照射部のみで、広範囲にわたって Si 結晶がアモルファス構造に変化したことを示している。詳細な分析の手順については、参考文献^{7,8)}を参照していただきたい。

フェムト秒パルスのレーザー照射によって形成されたアモルファス構造は、同箇所が高温となった後に急冷されたことを示唆している。また、過去の研究報告例からアモルファス化が起きた場合、その周辺部では熱溶解や亀裂が形成される領域が小さいことが知られている⁹⁾。波長 10.3 nm の光学的減衰長が短い場合、熱溶解や亀裂が観測されなかったのに対して、波長 13.5 nm の光学的減衰長が長い場合、シリコンの熱溶解や亀裂が観測された。光学的減衰長が短いと加工したい局所にのみ限定的にエネルギー付与しやすく、高精度加工に有利に働いたと解釈できる⁸⁾。これらの結果から、光学的減衰長が短い場合、良質な加工特性を得られることが期待される。

3 石英ガラスの精密加工

石英ガラスは、透光性・耐熱性・耐薬品性に優れており、すでにさまざまな製品の部材として利用されているが、脆性材料であるため加工が難しく、高精度加工の実現は、広く産業界から需要がある。そこで、前述した「光学的減衰長が短い場合、加工が高精

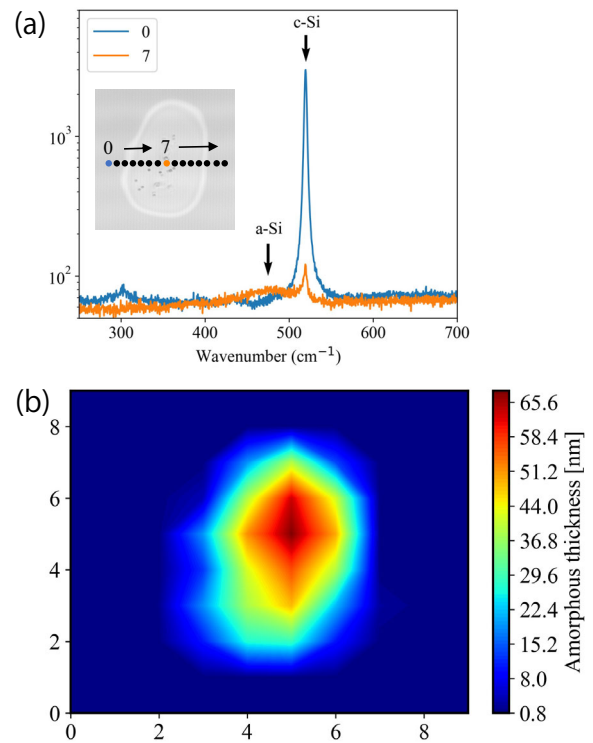


Figure 3. Results of spectroscopy of the point irradiated at the wavelength of 10.3 nm and the fluence of 0.17 J/cm². (a) Raman spectra and an optical image of the analyzed surface. (b) a mapping of amorphization thickness.

度化できる」という事実に基づいて、石英ガラスにも、同様の視点でレーザー加工実験を行った。石英ガラスは波長 10 nm 近傍での光学的減衰長が約 100 nm と短い値をもつ材料であり、高精度に加工できる可能性があった。Figure 4 には波長 13.5 nm で石英ガラス (厚み 0.5 mm) を繰り返し 30 Hz でマルチショットした結果を示す。断面出しは FIB を用いて行い、観測もこのイオンビームを利用した走査型イオン顕微鏡を用いて行った。

ショット数は、それぞれ (a) 80, (b) 100, (c) 200, (d) 400 パルスであった。Figure 4 から明らかなように、材料の一部が吹き飛んで生じた縦穴 (クレーター) は、ショット数の増加とともに深くなった。図には示していないが、ショット数が約 3000 パルスに達した時、厚さ 0.5 mm の石英ガラスを貫通した。いずれのショット数の場合も、熱溶解や亀裂等は観測されず、難加工材料である石英ガラスの高精度加工が実現した¹⁰⁾。さらに、波長 10.3 nm を用いて石英ガラスを照

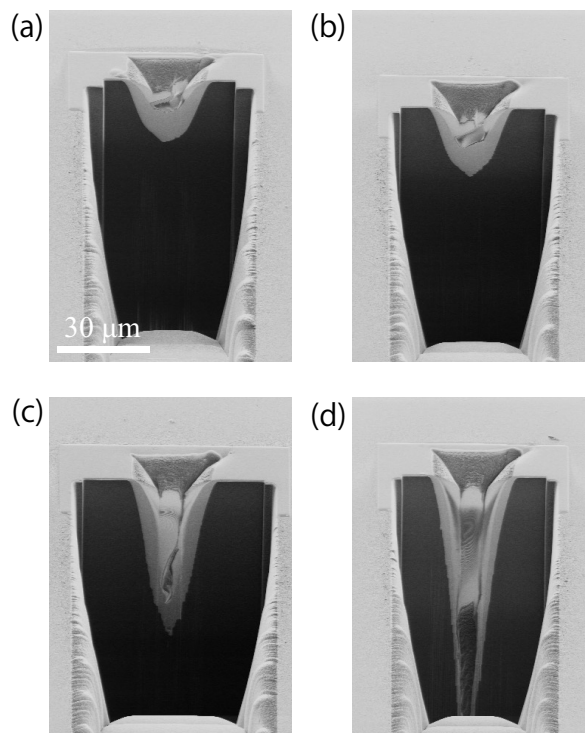


Figure 4. Cross-section images of multiple-shotted crater using a focused ion beam. The number of irradiations is 80 (a), 100 (b), 200 (c), and 400 (d). The black part is silica glass, and the gray-like part is a metal coating, which protects the silica surface from ion beam damage during fabricating the cross-section.

射する実験を行ったところ、波長 13.5 nm と同様に熱溶解や亀裂等は観測されず、シリコンと石英ガラスの双方の加工状態が光学的減衰長に強く依存している結果を得た。

4 まとめ

本研究では、レーザー加工における材料中の光学的減衰長が及ぼす影響について調べるため、フェムト秒パルス幅の極端紫外線レーザーを、光学的減衰長のみが大きく異なり他のパラメーターがほとんど変化しない2つの条件にて単結晶シリコンを照射し、形成された照射痕を電子顕微鏡等を用いて比較分析した。その結果、光学的減衰長が長い条件では、その周囲部に熱溶解や亀裂が確認されたのに対して、光学的減衰長が短い条件では、急冷によるアモルファス化が確認された。さらに、この得られた知見に基づいて、光学的減

衰長が短い条件を用いてレーザー加工を実施することによって、難加工材料である石英ガラスの高精度な加工を実現することに成功した。この研究結果は、極端紫外線フェムト秒レーザー加工の有用性をはじめて示したものである。今後、光源の小型化や機能化が進むにつれ、利用しやすいものになってくると考えられる。特に、レーザープラズマ誘導 X 線レーザーや高次高調波光源などによる極端紫外線フェムト秒レーザー光源の進展が期待される。

〈謝 辞〉

本研究は参考文献^{8,10}の著者を含む多くの研究者によって行われたものである。本研究は NEDO 委託事業「高輝度・高効率次世代レーザー技術開発」の一部として行われた。また、実験の一部は理研共同利用施設 SACLA を用いて行われた。また、実験の一部は産総研 NPF の支援を受けて実施された。関係各位への感謝をここに記す。

〈参 考 文 献〉

- 1) M. Schmidt, M. Zäh, L. Li, J. Dufflou, L. Overmeyer, F. Vollertsen, *CIRP Annals.*, 67 (2018) 719.
- 2) N. Healy, S. Mailis, N. M. Bulgakova, P. J. A. Sazio, T. D. Day, J. R. Sparks, H. Y. Cheng, J. V. Badding, A. C. Peacock, *Nat. Mater.*, 13 (2014) 1122.
- 3) N. Grabow, M. Schlun, K. Sternberg, N. Hakansson, S. Kramer, K.P. Schmitz, *J. Biomech. Eng.*, 127 (2005) 25.
- 4) H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2007.
- 5) D. Satoh, T. Shibuya, E. Terasawa, Y. Moriai, H. Ogawa, M. Tanaka, Y. Kobayashi, R. Kuroda, *Appl. Phys. A*, 126 (2020) 795.
- 6) E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Cambridge, 1998.
- 7) J. Bonse, K.W. Brzezinka, A. J. Meixner, *Appl. Surf. Sci.*, 221 (2004) 215.
- 8) T. Shibuya, K. Sakaue, H. Ogawa, D. Satoh, T.-H. Dinh, M. Ishino, M. Tanaka, M. Washio, T. Higashiguchi, M. Nishikino, A. Kon, Y. Kubota, Y. Inubushi, S. Owada, Y. Kobayashi, R. Kuroda, *Opt. Express*, 29 (2021) 33121.
- 9) Y. Izawa, S. Tokita, M. Fujita, M. Nakai, T. Nori-

- matsu, Y. Izawa, J. Appl. Phys., 105 (2009) 064909.
10) T. Shibuya, T. Takahashi, K. Sakaue, T.H. Dinh, H. Hara, T. Higashiguchi, M. Ishino, Y. Koshiba, M. Nishikino, H. Ogawa, M. Tanaka, M. Washio, Y. Kobayashi, R. Kuroda, Appl. Phys. Lett., 113 (2018) 171902.

〈著者略歴〉

澁谷 達則：産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門 X 線・陽電子計測研究グループ 研究員（現職）。専門：量子ビーム科学，レーザー工学，微細加工技術。

黒田 隆之助：産業技術総合研究所，先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ，ラボチーム長（現職）。専門：加速器物理，レーザー，テラヘルツ，極短パルス X 線発生利用。

大島 永康：産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門 X 線・陽電子計測研究グループ 研究グループ長（現職）。専門：低速陽電子ビーム技術・陽電子計測。

坂上 和之：東京大学大学院工学系研究科 光量子科学研究センター 主幹研究員（現職）。専門：量子ビーム科学。