



S. Matsuo

フェムト秒レーザーを用いたガラス内部の 三次元除去加工と、そこで生じる特異な現象

松尾 繁樹*

1. はじめに

レーザーは、他の方法では不可能な特殊な加工を実現する。その一つに、化学エッチングと組み合わせた透明材料内部の三次元除去加工がある。フェムト秒レーザーパルスを用いたガラスなどの透明材料に集光照射し、その焦点付近を局所的に改質する。そして、試料あるいはレーザー光を走査することにより、改質領域を所望のデザインに沿って配列する。その後、試料全体をエッチング液に浸漬したときに、改質領域が母体に比べて十分速くエッチングされるならば、選択的な除去加工が可能となる。この模式図を図1に示す。この記述は、1999年に感光性ガラスを用いて最初に報告され¹⁾、その後2001年に感光性を持たないシリカガラスでも同様の加工が可能なが報告された²⁾。この加工技術を筆者らはフェムト秒レーザー支援エッチング (femtosecond laser-assisted etching) と呼んでいるが、In-volume Selective Laser Etching (ISLE) あるいは Femtosecond Laser Irradiation and Chemical Etching (FLICE) など他の名称で呼ばれることもある。

固体材料内部の任意の点に直接影響を与えられるというのは、光学技術ならではのことである。さらに、内部の任意の小さな (マイクロ・サブマイクロメートル) 領域に限定して影響を与えられるというのは、フェムト秒レーザーを用いることで非線形光学現象を容易に誘起できると

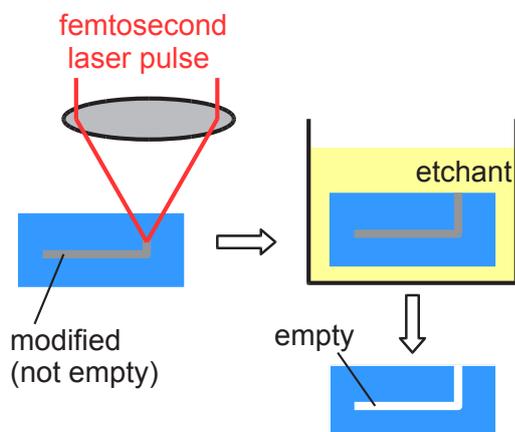


図1 フェムト秒レーザー支援エッチングの実験手順の模式図

いうことが大きい。

フェムト秒レーザーによる三次元微細加工の代表例に、光硬化性樹脂の三次元加工がある³⁾。これは、レーザーを照射した焦点部位が硬化するもので、フォトレジストでいうとネガ型にあたる。これに対し、フェムト秒レーザー支援エッチングはポジ型ということになる。マイクロメートルの空間分解能で三次元的に自由な形状を除去できるというのは、機械加工や放電加工なども含めて、他の加工技術には無い独自のものである。

本稿では、この加工技術の基本的な特性と、これまでに報告されている特異な (意外な) 現象について、筆者らの研究を中心に紹介する。

なお、フェムト秒レーザー支援エッチングと同様の三次元加工特性を持つ手法には、集光フェムト秒レーザーパルスを用いたガラス-水界面に集光して内部に加工を進める方法がある⁴⁾。また、ナノスケールの多孔質ガラスという特殊な材料に対する加工⁵⁾も報告されている⁶⁾。

2. 実験方法

フェムト秒レーザー支援エッチングは、すでに述べたように、フェムト秒レーザーパルスの集光照射と化学エッチングの二段階から成る加工技術である。

第一段階のレーザー照射では、レーザーの焦点位置をガルバノミラー等で、あるいは試料を自動ステージ等で掃引することにより、所望のデザインに沿ってレーザー光を照射する。パルスエネルギー、照射点と次の照射点との間隔 (ピッチ)、偏光、光学系の開口数などがパラメータとなる。もちろんパルス幅も重要である。長いパルス (例えばナノ秒) を照射すると、クラックが発生しやすく、改質 (物性の変化) だけを誘起することは難しい。

第二段階のエッチングでは、当然ながらエッチング液の種類がまず問題になる。母体物質 (非改質部) はなるべくエッチングせずに、改質部だけをエッチングすることが望ましい。改質部と非改質部とでのエッチングレートの比を選択比と呼び、エッチング特性を評価するパラメータとなる。エッチング液としてこれまでに主に用いられているのはフッ酸水溶液である。われわれは、水酸化カリウム (KOH) 水溶液を用いた方がエッチングの選択性が高くなることを報告した^{7),8)}。ただし、KOH 水溶液はフッ酸水

* 芝浦工業大学工学部機械工学科 教授

溶液に比べてエッチングが遅い。この対策としては温度を上げることが有効である。

作製する空洞形状の制約としては、まず除去部(空洞部)が表面につながっていないといけないことがある。これは原理上の制約である。次に、エッチングの選択比で決まるアスペクト比の限界、さらに、表面に近い除去部がレーザーによる改質部に比べて大きくなること(マイクロチャンネルにおけるテーパの発生)などがある。最後に挙げた制約は、これをあらかじめ考慮して改質領域をデザインすることにより緩和することが可能である。

また、この加工が適用できる材料としては、感光性ガラスに加え、感光性をもたない材料では、シリカガラスを始めとするガラス材料、サファイア、水晶、YAG 結晶、フッ化カルシウム結晶などがある。

3. 代表的な実験結果・応用例

フェムト秒レーザー支援エッチングで作製されることが多いのは、マイクロチャンネル(線状の空洞)である。ガラス基板内部に直径サブマイクロから数百マイクロメートル程度のマイクロチャンネルが形成される。レーザーを用いない一般的な技術では、マイクロチャンネルは、基板表面に形成されるか、表面に形成したものを別の基板と貼り合わせることによって作製されることが多い。マイクロチャンネルを基板内部に直接作製するのは、接着が不要で高圧や環境の変化に強い、貼り合せでは困難な三次元流路が作製できるなどの利点がある。わかりやすい三次元形状の例として、パイレックスガラス中に作製した立体交差型のマイクロチャンネルを図2に示す。ガラス基板内部の深

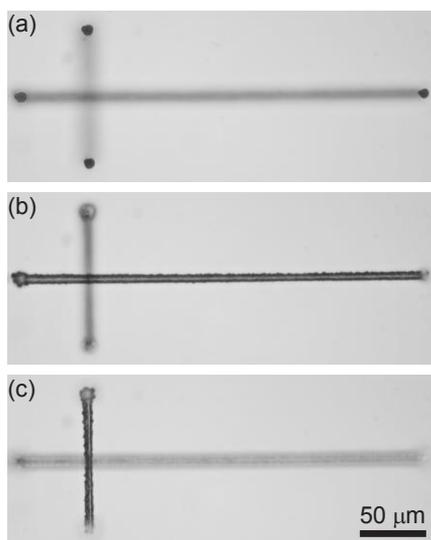


図2 フェムト秒レーザー支援エッチング加工によりパイレックスガラス中に作製した立体交差型のマイクロチャンネル。(a)は表面、(b)は約20 μm内部、(c)は約40 μm内部の光学顕微鏡写真。

さ約20 μm、40 μmのところ、マイクロチャンネルが作製されている。(b)では左右方向、(c)では上下方向のマイクロチャンネルが明確に観察されており、マイクロチャンネルが異なる深さに作り分けられていることがわかる。これらの基板表面に平行なマイクロチャンネルの両端は、基板表面に垂直なマイクロチャンネルで表面につながっており、その開口部が(a)で観察されている。なお、図2(b)をよく見ると、マイクロチャンネルの中央が左右に比べてやや細くなっている(テーパがある)ことが認識できる。三次元構造の別の例として、二つの入り口から流し込んだ液体同士の混合を促進するための mixer 構造が作製されている⁹⁾。マイクロチャンネル中では流れが層流になりやすく混合が起こりにくいため、アクティブな素子を付加することなく混合を促進する技術は重要である。

図3には、フッ化カルシウム結晶中に作製した流路の例を示す¹⁰⁾。これは硝酸でエッチングしたものだが、塩酸や硫酸でも同じように選択的なエッチングが可能だった。しかし、選択性はそれほど高くなく、(a)の平面図ではテーパ形状がはっきりとわかる。図3(b)はエッチングの起点となった端面の写真である。結晶方位によるエッチングレートの違いを反映していると思われる、多角形的な形状となっている。同様の現象は水晶でも観察された¹¹⁾。

空間的に拘束され後から埋め込んだり取り外したりできないような可動構造物を作製できるというのも、本技術の面白い特徴である。例えば、固体基板中のマイクロキャビティ(箱状の空洞)に内包され外に出ることができない可動構造物が作製されている。可動構造物を作製するというよりも、可動構造物が残るようにマイクロキャビティを作った、というのが正確である。可動構造物として、マイクロキャビティ中にある空圧で動く物体¹²⁾や光圧で回転する物体¹³⁾、軸に固定され外すことができない歯車¹⁴⁾などが作製されている。

空洞を作製するだけでなく、そこに金属などの他の物体を充填することも、もちろん可能である。山本らは、フェムト秒レーザー支援エッチング技術を用いてガラス材料基板を厚さ方向に貫通するマイクロチャンネルを形成し、そこへ Au-Sn 合金を充填し貫通配線を作製した¹⁵⁾。充填

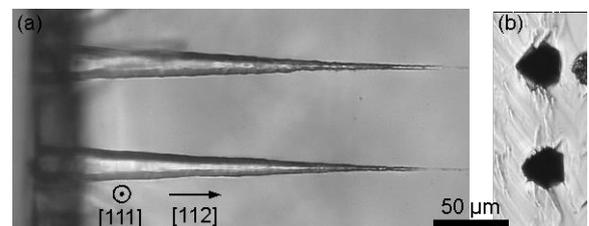


図3 フェムト秒レーザー支援エッチング加工によりフッ化カルシウム中に作製したマイクロチャンネル。室温の0.5Mの硝酸中で27時間エッチングした。(a)は平面図、(b)は断面(入り口、(a)の左端)の写真。

には、独自に開発した技術である熔融金属吸引法を用いている。この方法により、屈曲や分岐など複雑な形状を持つ細いマイクロチャンネルへの Au-Sn 合金の充填がなされ、しかも気密性が十分に高いと報告されている。また、らせん状のマイクロチャンネルを作製してそこに金属を充填することにより、マイクロコイルを作製したという報告もある¹⁶⁾¹⁷⁾。

フェムト秒レーザー加工支援エッチングの応用として広く研究されているのは、種々のマイクロ分析チップである。この技術が適用される材料は原理的に透明材料であり、光学的な分析との相性が良い。また、フェムト秒レーザー加工技術をシリカガラスなどのガラス材料に適用すると、空洞だけでなく光導波路を作製することもできる。これらの特徴を生かした研究の例を二つ挙げる。

Osellame らは、Optical Stretcher と呼ばれる分析装置を開発した^{18),19)}。Optical Stretcher とは、マイクロチャンネル中に流した細胞を光学的に捕捉・変形し、その変形の度合いから細胞の状態に関する指標を得るものである。一般的な装置は顕微鏡の観察ステージ前面に広がる大掛かりなものである。Osellame らは、マイクロチャンネルと光導波路とをフェムト秒レーザー加工によって一枚のシリカガラス基板内に作製することにより、これを大幅に小型化した。

Bellouard らは、沼などから採取した水中の“藻”を迅速に分析する装置を開発した²⁰⁾。これも前の例と同様に、一枚のシリカガラス基板内にマイクロチャンネルと光導波路とを作製する。マイクロチャンネル中に採取した水を流し、そこに光導波路を通して光を照射し、回折光を四分割フォトダイオードで検出する。四分割フォトダイオードに現れるパターンを学習することにより、迅速に藻を同定することが可能となった。

4. 注意すべき特異な現象

この章では、フェムト秒レーザー支援エッチングを実際に利用するときの、技術的な注意点を挙げる。

4.1 照射の最適化

フェムト秒レーザー支援エッチングは、レーザー照射による改質とその後のエッチングとから成るプロセスであり、直感的には、強いパルスを高密度に照射して改質するほど改質部のエッチングレートは速くなりそうである。しかし、実際にはそのようにならないことが多い。

まず、レーザー照射のピッチに関しては、ピッチを短くしていくとエッチングレートがむしろ小さくなるのが、最初はサファイア²¹⁾、後にシリカガラス²²⁾で報告された。筆者の知る限りこれを否定する報告は無く、多くの材料に共通すると思われる。もちろんピッチが大きいほどエッチングが速くなるということではなく、ピッチが大きすぎるとエッチングは全く進まなくなるので、その中間にある最適値を見つける必要がある。

パルスエネルギーに関しても、同じように、大きくなりすぎるとエッチングレートが小さくなることが報告されている²³⁾。

4.2 偏光依存性

直線偏光のレーザーパルスによりレーザーの光軸に垂直方向のマイクロチャンネルを作製する場合、マイクロチャンネルの方向と偏光方向の相対関係によって、改質部のエッチングレートに大きな差が出るのが報告されている²⁴⁾。マイクロチャンネルの方向と電場の振動方向が垂直な場合には、マイクロチャンネルと平行に伸びるナノグレーティングが形成され、それに沿ったエッチングは速く進む。さらに、この方向の場合には、エッチングしなくても液体が浸透していく場合があることも報告されている²⁵⁾。直線偏光フェムト秒レーザーパルスの集光照射によってグレーティングが形成されることはこの以前にも報告されていたが²⁶⁾、これがエッチングレートにも影響することが明らかになった訳である。エッチングレートの方向による違いを避けるためには、円偏光を用いるのが有効である。

4.3 走査方向依存性

前項の偏光依存性以上に驚くべきことに、マイクロチャンネルの方向は変わらなくても、改質部を作製する時の走査方向によってエッチングレートが変化するという現象も報告されている。

走査方向を反転することによって改質部の様相が変わるという現象は、Kazansky らによって初めて報告された²⁷⁾。この原因は偏光依存性ほど明らかではないが、フェムト秒レーザーパルスのパルス面傾斜が原因と推測されている。

筆者らは、これがエッチングレートにも影響することを報告した²⁸⁾²⁹⁾。図4がその一例である。左右方向に改質線

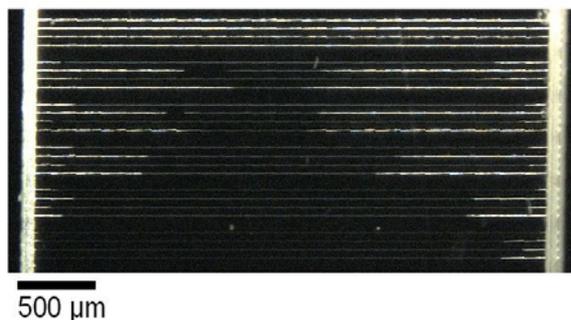


図4 フェムト秒レーザー支援エッチングにおけるレーザー走査方向依存性。4本の線のまともまりが5つある。それぞれのまともまりの中ではパルスエネルギーが一定となっており、上から1.1, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4 μJ である。そして、各まともまりの中では、照射時のレーザー走査方向を交互に変えている。

が形成され、両端からエッチングが行われた。白く光って見える部分がエッチングされた領域を示している。四本ごとの同じパルスエネルギーのまとまりの中で、一本ごとに走査方向を反転しているが、パルスエネルギーによっては走査方向に対応して一本ごとにエッチング領域の長さが大きく変化している。パルスエネルギーがあることがわかる。図5は、特定条件でのエッチングレートの走査方向依存性をレーダーチャートにまとめたものである。このデータでは、W-E方向に著しい走査方向依存性が見られる。これは、レーザーの調整などの微妙な状態に依存するようであり、再現性はあまり良くないが、走査方向依存性があることは間違いない。まだ定量的なデータは無いが、エッチャントとしてフッ酸水溶液を用いたときに比べ KOH 水溶液を用いたときの方が、走査方向依存性は大きいようである。

この現象はもちろん望ましいことではないが、意図して起こしているものではないので、取り除くのは難しい。筆者らの経験では、§4.1で述べた、パルスエネルギーとピッチの最適化が有効である。ピッチが短いときにはエッチングレートが小さくなるが、このときには走査方向依存性は大きい。もちろん、ピッチが大きすぎるとエッチングは進まなくなる。『最適なピッチ』は、われわれの実験条件（波長 800 nm, 対物レンズの開口数 0.6）では、およそ 0.15 から 0.6 μm 程度だったが、これは条件によってかなり変わるものと思われる。また、パルスエネルギーに関しても、大きすぎても小さすぎても走査方向依存性が現れやすい。走査方向依存性が現れないパルスエネルギーと、エッチングレートが大きくなるパルスエネルギーは、おおむね一致しているようである。これは実用上は非常にうれしい一致である。

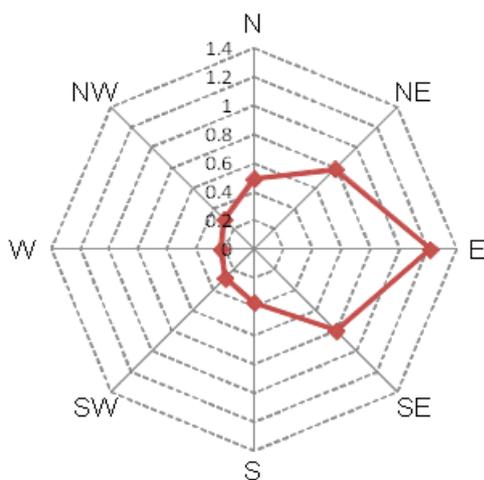


図5 エッチングレートのレーザー走査方向依存性を示すレーダーチャート。ピッチ 0.1 μm , パルスエネルギー 0.7 μJ 。エッチングレートの単位は $\mu\text{m/s}$ 。

5. おわりに

フェムト秒レーザー支援エッチングは、現時点では、そしておそらく将来にわたって、レーザーを用いない技術では不可能なユニークな加工を実現する技術である。本稿では、この技術について、特異な現象を含めて説明した。しかしながら、まだわかっていないこともいろいろある。例えば用いるレーザーの波長依存性は、あまり研究されていない。さらには、パルス幅依存性についても、十分に解明されているとは言えない。とくに、パルス幅を長くしていったときにこの加工が可能な限界はどこにあるのかというのは、加工コストを考える上では重要な問題である。加えて、この加工技術の特徴を生かした応用を広げていくことも重要である。

謝辞

本研究にご支援をいただきました財団法人天田金属加工機械技術振興財団（現 公益財団法人天田財団）に感謝の意を表します。加えて、本研究を推進していたときに筆者が在籍していた徳島大学の学生・大学院生・教職員の方々に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Y. Kondo, J. Qiu, T. Mitsuyu, K. Hirao and T. Yoko: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**-10A, (1999) L1146.
- 2) A. Marcinkevičius, S. Juodkazis, M. Watanabe, M. Miwa, S. Matsuo, H. Misawa and J. Nishii: *Opt. Lett.* **26**-5, (2001) 277.
- 3) 丸尾昭二: *FORM TECH REVIEW* **25** (2015) 95.
- 4) Y. Li, K. Itoh, W. Watanabe, K. Yamada, D. Kuroda, J. Nishii and Y. Jiang: *Opt. Lett.* **26**-23, (2001) 1912.
- 5) Y. Liao *et al.*: *Opt. Lett.* **35**-19, (2010) 3225.
- 6) 松尾繁樹: 第82回レーザー加工学会講演論文集 (2015), 167.
- 7) S. Kiyama, S. Matsuo, S. Hashimoto and Y. Morihira: *J. Phys. Chem. C* **113**-27, (2009) 11560.
- 8) S. Matsuo, H. Sumi, S. Kiyama, T. Tomita and S. Hashimoto: *Appl. Surf. Sci.* **255**-24, (2009) 9758.
- 9) Y. Liao *et al.*: *Lab Chip* **12**-4, (2012) 746.
- 10) S. Matsuo, K. Iwasa, T. Tomita, S. Hashimoto and T. Okada: *J. Laser Micro/Nanoengineering* **6**-3, (2011) 245.
- 11) S. Matsuo, Y. Tabuchi, T. Okada, S. Juodkazis and H. Misawa: *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **84**-1, (2006) 99.
- 12) M. Masuda, K. Sugioka, Y. Cheng, T. Hongo, K. Shihoyama, H. Takai, I. Miyamoto and K. Midorikawa: *Appl. Phys. A* **78**-7, (2004) 1029.
- 13) S. Matsuo, S. Kiyama, Y. Shichijo, T. Tomita, S. Hashimoto, Y. Hosokawa and H. Masuhara: *Appl. Phys. Lett.* **93**-5, (2008) 51107.
- 14) J. Gottmann, M. Hermans and J. Ortmann: *Phys. Procedia* **39** (2012) 534.
- 15) 山本 敏, 額賀 理, 脇岡 寛之, 末益 龍夫, 橋本 廣

- 和: 電気学会論文誌. E, センサ・マイクロマシン準部門誌 **129**-1, (2009) 14.
- 16) S. He *et al.*: J. Micromechanics Microengineering **22**-10, (2012) 95001.
- 17) F. Chen *et al.*: Opt. Lett. **38**-15, (2013) 2911.
- 18) N. Bellini, K. C. Vishnubhatla, F. Bragheri, L. Ferrara, P. Minzioni, R. Ramponi, I. Cristiani and R. Osellame: Opt. Express **18**-5, (2010) 4679.
- 19) F. Bragheri, L. Ferrara, N. Bellini, K. C. Vishnubhatla, P. Minzioni, R. Ramponi, R. Osellame and I. Cristiani: J. Biophotonics **3**-4, (2010) 234.
- 20) A. Schaap, Y. Bellouard and T. Rohrlack: Biomed. Opt. Express **2**-3, (2011) 658.
- 21) M. Mazilu, S. Juodkazis, T. Ebisui, S. Matsuo and H. Misawa: Appl. Phys. A **86**-2, (2007) 197.
- 22) S. Rajesh and Y. Bellouard: Opt. Express **18**-20, (2010) 21490.
- 23) X. Yu, Y. Liao, F. He, B. Zeng, Y. Cheng, Z. Xu, K. Sugioka and K. Midorikawa: J. Appl. Phys. **109**-5, (2011) 53114.
- 24) C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner and P. B. Corkum: Opt. Lett. **30**-14, (2005) 1867.
- 25) C. Hnatovsky, E. Simova, P. P. Rajeev, D. M. Rayner, P. B. Corkum and R. S. Taylor: Opt. Lett. **32**-11, (2007) 1459.
- 26) Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu and K. Hirao: Phys. Rev. Lett. **91**-24, (2003) 247405.
- 27) P. G. Kazansky, W. Yang, E. Bricchi, J. Bovatsek, A. Arai, Y. Shimotsuma, K. Miura and K. Hirao: Appl. Phys. Lett. **90**-15, (2007) 151120.
- 28) S. Matsuo, Y. Umeda, T. Tomita and S. Hashimoto: J. Laser Micro / Nanoeng. **8**-1, (2013) 35.
- 29) S. Matsuo, K. E. Y. Umeda and S. Hashimoto: in *MATEC Web of Conferences* **8** (2013) 01006.