

# レーザー誘起圧力波を利用した固体内部加工技術の開発

京都大学 産官学連携本部

産学官連携助教 坂倉政明

(平成19年度一般研究開発助成 AF-2007213)

キーワード:レーザー加工, 熱応力, 透明固体材料

## 1. 研究の背景と目的

1990年以降、比較的安定に発振する高強度のフェムト秒レーザーが出現するようになってから、様々な固体の精密加工にフェムト秒レーザーを利用することが注目されている<sup>1)</sup>。フェムト秒レーザー加工では、照射領域周囲に熱影響による損傷が少なく、非常に鋭い穴を空けることが可能である。特に、レーザー光に対して透明な固体を対象にすると集光点のみで起こる非線形光吸収を利用した三次元内部加工が可能である。例えば、ガラス内部にフェムト秒レーザーを集光照射することにより、内部に三次元の光回路を作ることができる<sup>2)</sup>。最近、報告者らは、ガラスのフェムト秒レーザー加工におけるダイナミクスを観測し、次のような過渡現象を見出した<sup>3,4)</sup>。

- ① レーザー照射領域の高速高温化
- ② 約100ピコ秒での熱応力の緩和と圧力波の発生
- ③ レーザー照射領域の急速冷却

そこで見出された現象は、フェムト秒レーザー加工に特有なものであるにも関わらず、それらを積極的に制御し、利用した研究例はほとんどない。

本研究では、フェムト秒レーザーをガラスや透明結晶などの内部に集光照射することによって生じる圧力波や熱を利用した加工方法を開発し、その応用方法を探索した。フェムト秒レーザー誘起圧力波は、幅が1 $\mu\text{m}$ 前後、約100ピコ秒で成長する、100 MPaに近い圧力での圧縮、固体中の音速(1ナノ秒に2-10 $\mu\text{m}$ )で伝播する。固体中の複数の場所で応力波を異なるタイミング発生させることができれば、圧力波の干渉位置を制御することができ、構造変化を制御できると期待される。そのような圧力波の方法に基づき、レーザー誘起圧力波・発生熱の干渉による加工の基礎を確立し、応用方法を見出した。具体的には、

(1)レーザー誘起圧力波・熱干渉照射のための光束分岐遅延混合装置の開発

(2)様々なレーザー加工への応用(レーザー誘起元素分布の位置制御、結晶での転位やクラックの形成領域の制御など)

を行った。また、それらの研究の基礎データとして重要なレーザー照射時の温度分布計測や応力波発生過程の観測も行ったので、合わせて報告する。

## 2. 光束分岐遅延混合装置

図1(a)に、本研究で開発したレーザー誘起圧力波・熱干渉照射装置の概略図を示す。光源からのレーザービームがM1で反射され、光束分岐遅延混合装置に導入される。レーザービームはビームスプリッターBS1で二つに分割され、一方は光学遅延ステージ上のレトロフレクタRで反射し、半波長板で偏光面が回転した後、偏光ビームスプリッターBS2を用いてもう一方のレーザービームと再び混合される。この装置を用いて圧力波や熱を干渉させるため、混合後の二つのレーザービームの光路をわずかにずらせるように、M4, M5, M2, BS2を用いてビームの位置調整を独立して行えるようにした。半波長板と偏光ビームスプリッターBS2は二つのレーザービームの強度を等しくするために用いた。本装置での光学遅延ステージによる最大遅延時間は1.6ナノ秒程度である。この装置では、点線で囲んだ部分がモジュールになっており、いくつかの加工装置(例えば、1kHzフェムト秒レーザー加工装置、250kHzフェムト秒レーザー加工装置、時間分解観測レーザー加工装置など)に容易に組み込めるようにしている。図1(b)に点線で囲んだ部分の写真を示した。

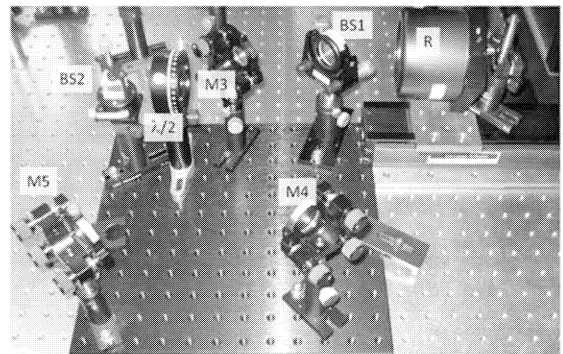
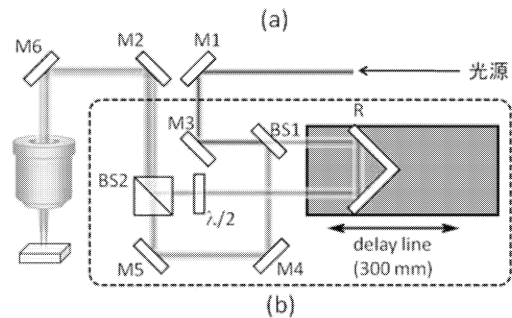


図1. (a) レーザー加工機に組み込んだ光束分岐遅延混合装置の概略図 (b)(a)で点線で囲んだ部分の写真。

### 3. 結果

#### 3.1. ガラス中の二点レーザー照射とイオン移動現象の制御

あらゆる分子は光励起すると別の状態に変化あるいは元の状態に戻る時に原子核の振動エネルギーや光エネルギーとして吸収した光のエネルギーの一部を放出する。振動エネルギーは熱として光励起領域の周囲の温度を上昇させる。フェムト秒レーザー加工は「非熱加工」と呼ばれるが、通常の光励起過程と同じく吸収された光エネルギーの一部が熱エネルギーに変わるために光励起領域の温度が上昇する。レーザーパルスの繰り返し十分に遅い場合、熱拡散により光励起領域は数マイクロ秒で冷却されるが、熱拡散の時間スケールと同じ繰り返しでレーザーパルスを照射すると、熱蓄積が起こって光励起領域周辺の温度が上昇し、ガラスが熔融状態になる。熔融状態になった領域では、ガラスの組成変動が起こることが知られており、例えば、CaO-SiO<sub>2</sub>ガラスでは、Caが集光点から離れた位置に偏析する一方で、Siが集光点付近に集まることが分かっている<sup>9)</sup>。組成変動の傾向は構成元素のイオンの価数、原子量などで簡単に説明できず、レーザー照射後の圧力波発生や温度分布によって影響すると考えられている。本研究では、圧力波干渉や干渉による過渡圧力分布や温度分布の違いが組成変動に及ぼす影響を調べ、組成変動を制御する方法を探索した。

光束分岐遅延混合装置を用いて、ソーダライムガラス内部の二か所にフェムト秒レーザーをわずかな時間差で集光し、発生した圧力波や熱を干渉させることによって組成変動を起こした。

図 2(a) にアルミノケイ酸塩ガラス (SiO<sub>2</sub>:33mol%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:12%, CaO:12%, Li<sub>2</sub>O:25%, Na<sub>2</sub>O:18%) に 250kHz の繰り返しで 2 μJ のフェムト秒レーザーを N.A.=0.45, 20 倍の対物レンズで集光照射して生じた構造変化の顕微鏡写真を示す。中心には半径が約 5 μm のはっきりとした円環が見られ、さらに外側に薄い円形の境界が観察された。このガラスを研磨し、集光領域を露出した後、Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA) により、組成の分布を分析した。図 2(b) に Si の濃度分布、図 2(c) に Ca の濃度分布を示す。組成分布変化は中央の円環の内側で起こり、Si はレーザー集光点の方へ、Ca は円環付近に偏析することが分かった。このことから、レーザー照射中に内側の円環の内部でガラスが流動できる状態になっており、一方、円環より外側では、流動性のない高粘度の状態であることが考えられる。このことは、3.2.での温度分布解析によって明らかにする。

アルミノケイ酸塩ガラスでは、Si はガラス構成元素であり、Ca は修飾イオンであることから、結合の弱い Ca<sup>2+</sup> がレーザー誘起圧力波によってレーザー集光点から離れたところに移動するといくメカニズムが提案された<sup>6)</sup>。そのメカニズムを検証するために、二点同時照射によって圧力波を干渉させ、さらに光束分岐遅延混合装置により圧力波の干渉位置を変えれば、Ca の分布が変化するはずである。異なる遅延時間でアルミノケイ酸塩ガラス中に約 15 μm 離れた二点にフェムト秒レーザーを集光照射した後の EPMA による Ca のマッピングを図 2(d), (e), (f) に示した。アルミノケイ酸塩ガラス中での

音速は約 6 μm/ns であるから、遅延時間が 1000 ps の場合、同時照射に比べて圧力波の干渉位置が約 12 μm だけ移動するはずである。図中に圧力波の干渉位置を点線で示した。異なる遅延時間で圧力波の干渉位置が変わるにも関わらず Ca の分布がほとんど変化しなかったことは図から明らかである。Ca の分布は温度分布を反映したような形状になっていることから、ガラスのレーザー誘起組成変動は温度分布によって支配され、圧力波の寄与は小さいと考えられる。

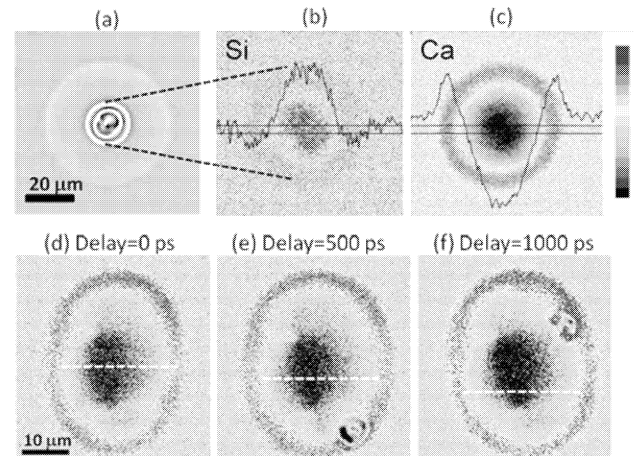


図 2. (a) 250 kHz, 2 μJ のフェムト秒レーザーをアルミノケイ酸塩ガラス内部に集光照射した時の構造変化の顕微鏡像、(b) (a) の中央領域での Si の分布、(c) Ca の分布。(d), (e), (f) アルミノケイ酸塩ガラス内部の約 15 μm 離れた二点にフェムト秒レーザーを集光照射した後に EPMA によって分析した Ca の分布。それぞれ、二つのレーザーパルスが到達する遅延時間が異なるため、圧力波の干渉位置 (白い点線) も異なる。

#### 3.2. 二点同時レーザー照射中の温度分布計測

3.1. の実験により、高繰り返しフェムト秒レーザー照射によるガラス内部での組成変動では、圧力波よりも温度分布や温度勾配が組成分布を決める要因となることが示唆された。しかし、組成変動が起こっている領域での温度や、ガラス内部への高繰り返しフェムト秒レーザー照射で生じる特徴的なリング構造を形成する温度やメカニズムはこれまでに明らかになっていない。そこで、高温加熱ステージを用いたレーザー照射実験と熱拡散シミュレーションによる解析から、レーザー照射中の温度分布と外側の境界が生じるメカニズムを明らかにし、さらに二点同時レーザー照射での温度分布も明らかにした<sup>7)</sup>。

温度制御ステージに置いた Sodalime ガラス内部に 20 倍の対物レンズを用いてフェムト秒レーザー (800nm, 70 fs, 250 kHz) を 1 秒間だけ集光し、最も外側の構造変化の境界の半径  $R_b$  を光学顕微鏡によって測定した。図 3(a) に構造変化の半径  $R_b$  と試料の雰囲気温度  $T_s$  との関係を示した。 $T_s$  が高いほど構造変化が大きくなることから分かる。これは、構造変化が起こる温度閾値  $T_{out}$  があり、雰囲気温度が高いほど  $T_{out}$  を超える領域が大きくなることで説明できる。 $T_s$  と  $R_b$  の関係を解析するために、熱拡散方程式か

ら次のモデル関数を得た。

$$T(R_b, T_s) = \frac{A}{(R_b - R_0)^2 + B} + T_s = T_{out} \quad (1),$$

$$R_b(T_s) = R_0 + \left( \frac{A}{T_{out} - T_s} - B \right)^{1/2} \quad (2).$$

式(1)は雰囲気温度  $T_s$  での温度分布を表わし、式(2)は構造変化の半径と雰囲気温度の関係を表す。式(2)によって  $T_s$  と  $R_b$  の関係をフィッティングすることにより、温度分布を表わすためのパラメータ  $R_0$ ,  $A$ ,  $B$  と構造変化の温度閾値  $T_{out}$  を得ることができる。その結果、 $T_{out}$  がパルスエネルギーに依存せず、 $560^\circ\text{C}$  ( $\pm 20^\circ\text{C}$ ) であることが分かった。 $T_{out}=560^\circ\text{C}$  の物理的な意味を明らかにするために、単純な粘弾性モデルを用いて、レーザー照射時間(1秒)でのガラスの応力緩和の割合を計算した。その結果、図 3(b) で示すように  $T_{out}=560^\circ\text{C}$  はレーザー照射中に応力緩和が完了した領域と全く応力緩和が起こっていない領域の境界に相当する温度であることが明らかになった。このことから、光励起領域周辺での熱膨張によって生じた応力により、粘度が高くて応力緩和が起こっていない領域に歪みが生じたために、外側の円形の境界が生じたと解釈できた<sup>7)</sup>。

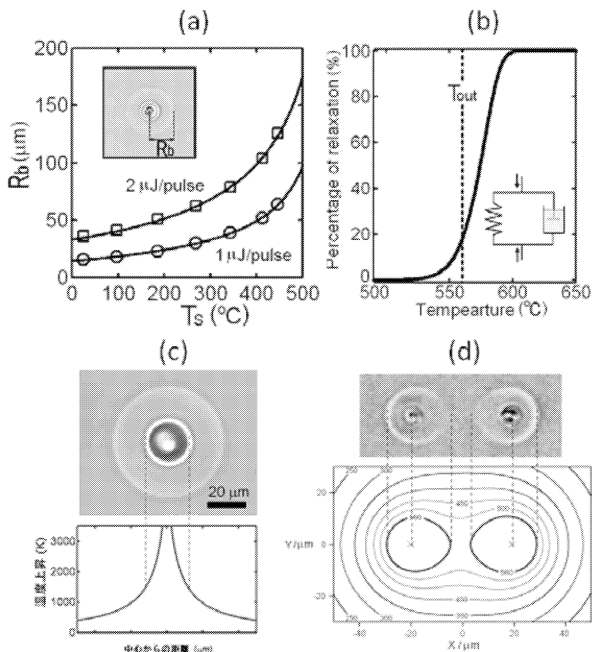


図 3 (a) 構造変化の外側の半径  $R_b$  と試料の雰囲気温度  $T_s$  の関係。実線は式(2)によるフィッティングである。(b) 1 秒間加熱したソーダライムガラスの緩和割合を粘弾性体モデル(Voigt-Kelvin model)で計算した結果。横軸を加熱温度、縦軸を緩和割合として示した。構造変化の温度閾値が緩和割合が大きく変化する温度領域にあることが分かる。(c)  $R_b$  と  $T_s$  の関係の解析から得たレーザー照射中の温度分布と構造変化との比較。(d) 二点同時レーザー照射での温度分布と構造変化との比較。

さらに、 $R_b$  と  $T_s$  の関係のフィッティングから得られたパラメータ  $R_0$ ,  $A$ ,  $B$  を用いて計算したレーザー照射中の温度分布を図 3(c)

に示した。赤い点線に挟まれた領域で組成移動が起こるが、温度は  $1200^\circ\text{C}$  以上になっており、ガラスの成分が自由に動ける状態になっていることが組成移動に不可欠であり、また、温度勾配が  $100^\circ\text{C}/\mu\text{m}$  以上であることから、温度勾配が組成移動の駆動力となっていることが示唆される。同様にして得た二点同時レーザー照射中の温度分布を図 3(d) に示した。二点同時照射時に特徴的な形状が構造変化の温度閾値の等高線ではほぼ正確に再現されており、解析方法が正しいことを支持している。

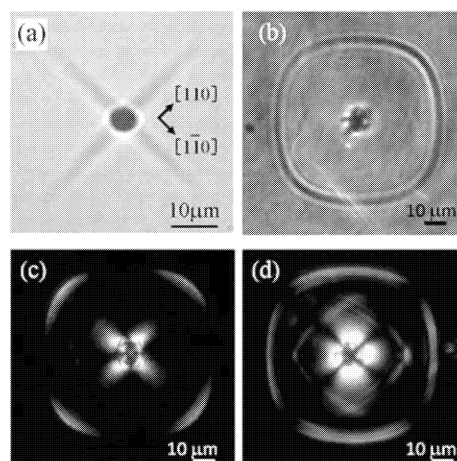


図 4 (a) フェムト秒レーザーを集光照射した後の  $\text{MgO}$  結晶中の構造変化の顕微鏡写真。クロス状暗い領域では、結晶面のすべりによる転位が密集している。(b) フェムト秒ポンププローブ法により撮影した、 $\text{MgO}$  結晶中にフェムト秒レーザー集光後 4000 ピコ秒での透過顕微鏡像。(c),(d) (b) と同じ照射条件で撮影したクロスニコル像。プローブ光の偏光は、(c) では  $[100]$ 、(d) では  $[110]$  であるため、それぞれ  $\langle 110 \rangle$  と  $\langle 100 \rangle$  方向に歪みが生じている部分で透過光が増大して明るく見える。

### 3.3. 岩塩型結晶中のレーザー誘起応力波の観測

等方的なガラスと異なり、結晶は原子配列方向に起因した変形を起こす。最近、我々は岩塩型結晶構造を有する単結晶( $\text{MgO}$ ,  $\text{LiF}$ )の内部に(001)面に垂直な方向からフェムト秒レーザーを集光照射すると、集光点を中心に  $\langle 110 \rangle$  方向に結晶面のすべりが誘起され、高密度転位領域が形成されることを見出した(図 4(a))<sup>8)</sup>。また、レーザーエネルギーを強くすると、 $\langle 100 \rangle$  方向にクラックが生じることも確認した。このような構造変化ではレーザー照射後の応力緩和過程<sup>3)</sup>が重要な役割を果たしていると考えられる。本研究では、時間分解透過イメージングによる応力波伝播の観測と応力分布の計算により、レーザー照射後の応力分布と転位やクラックの形成との関連を調べた。

波長 800 nm、パルス幅 100 fs のレーザーパルスを 40 倍の対物レンズ ( $\text{NA}=0.55$ ) を用いて  $\text{MgO}$  (001) 単結晶内部に集光照射し、転位形成を引き起こした。時間分解観測のために光束分岐遅延混合装置を利用して、光学遅延ステージに入ったレーザーパルスから第二高調波を発生させ、それを用いてレーザー集光領域を照明し、その透過光を CCD カメラで観測した。

図 4(b) に、時間分解透過イメージングにより得られた、レーザー集光後 4000 ピコ秒での集光点付近の様子を示す。集光部での変形の他に、約  $40 \mu\text{m}$  外側に応力波による圧縮領域が観察された。

応力波の丸みを帯びた四角い形状は MgO 中の音速の異方性によるものである。さらに応力の方向を明らかにするために、検出器の前に検光子を置き、ひずみによる複屈折で光が透過するクロスニコル像を得た。図4(c)、図4(d)が図4(b)と同じ照射条件で観察したクロスニコル像である。プローブ光の偏光がそれぞれ $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ であるので、 $\langle 110 \rangle$ と $\langle 100 \rangle$ 方向に応力が生じた領域が明るく見える。図4(c)から、 $\langle 110 \rangle$ 方向への応力波で大きなせん断応力がかかっていることが分かった。また、図4(d)から、レーザー集光点から 30  $\mu\text{m}$  付近で引っ張り応力がかかっていることが分かった。これらのことは、時間分解弾性方程式によるシミュレーションからも確認できた。この時間分解観測から、レーザー誘起応力波によって生じた剪断応力が高密度転位領域を誘起し、引っ張り応力がクラックを生じるといった構造変化のメカニズムが考えられる<sup>9)</sup>。

### 3.4. 応力波干渉を利用した結晶加工の制御

3.3.の結果により、レーザー誘起応力波による応力分布が結晶中の転位やクラックの形成に関わっていることが明らかになった。このことは、応力分布を変えることによって転位やクラックの生じ方を制御できることを示唆している。そこで、光束分岐遅延混合装置を用いて、レーザー光を結晶中の二点で応力波を発生させ、照射の遅延時間を変えることで応力波干渉による過渡応力分布を変化させることによる転位形成への影響を調べた。

図5に、レーザー照射後の構造変化の透過顕微鏡像を示す。 $\langle 100 \rangle$ 方向に並べた2点照射では、二つの集光点から等距離の位置(図5中の点線で囲んだ領域)で転位形成領域が交差した構造が見られた。同時照射と1ナノ秒の時間差照射で違いが見られ、前者では転位形成領域が交差した点で止まっているのに対して、後者では先に光励起された点からの転位領域のみが交差点を超えて形成された。レーザー照射後の応力分布のシミュレーションを行ったところ、シングルビーム照射の場合、集光点から $\langle 110 \rangle$ に沿った位置での応力の方向は $\langle 110 \rangle$ であるが、二点同時照射の場合、応力波の干渉位置で $\langle 100 \rangle$ 方向に変化することが分かった。また、照射の遅延時間が1ナノ秒の場合、先に発生した応力波による集光点から $\langle 110 \rangle$ に沿った位置での応力の方向が、常に $\langle 110 \rangle$ 方向であるが、後から発生する応力波の方向は $\langle 100 \rangle$ 方向に変化することが分かった。このことから、同時照射では、応力波による応力の方向が変わったために転位形成領域の伸びが阻害され、1ナノ秒の遅延時間照射では、先に発生した応力波の応力方向が変わらないために転位形成領域が伸びたと考えられる<sup>10)</sup>。

応力波干渉によって転位形成領域が変わったことから、転位領域を様々な応力波干渉法を用いることで制御することができる。本研究で開発した光束分岐遅延混合装置では遅延時間を調整できるが、3つ以上のパルスになると装置が複雑になってしまう。現在、応力波干渉の自由度をさらに向上させるために、計算機プログラム

と液晶空間光変調素子を用いた複数点同時照射<sup>11,12)</sup>を試みており、結晶のレーザー誘起構造変化の制御を目指して研究中である。

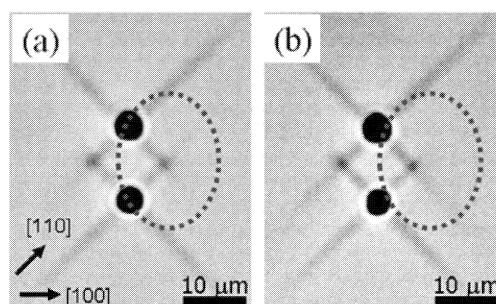


図5. MgO 結晶内部の約10  $\mu\text{m}$  離れた二点にフェムト秒レーザーを集光照射した後の構造変化の顕微鏡画像。(a)では、2か所の光励起の時刻は0.1 psの誤差で同時であるが、(b)では、下の点が上の点に比べて1ナノ秒遅れて光励起された。

### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、平成19年度天田金属加工機械技術振興財団研究開発助成の御支援を賜りました。ここに記し、深く感謝いたします。また、ガラスの分析技術等で御指導いただきました京都大学の平尾一之教授、三浦清貴准教授、下間靖彦産学官連携准教授、また、実験データの解析にご協力いただいた清水雅弘氏、朽尾孝哉氏に感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 例えば、OPTRONICS, No. 328, (2009)
- 2) K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, *Opt. Lett.* **21** (1996) 1729.
- 3) 坂倉政明, 寺嶋正秀, 三浦清貴, 平尾一之, *レーザー研究* (2007) vol. 35, No.2, pp. 109-115.
- 4) M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, *Optics Express* (2007) vol 15, p 5674-5686.
- 5) S. Kanehira, K. Miura, K. Hirao, *Applied Physics Letters*, Vol.93 (2008) pp.23112-23114.
- 6) 三浦清貴, 下間靖彦, 坂倉政明, 平尾一之, *未来材料* (2008年) Vol.8, 14-21.
- 7) M. Sakakura, M. Shimizu, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* (2008) 93, 231112
- 8) S. Kanehira, K. Miura, K. Fujita, K. Hirao, J. Si, N. Shibata, Y. Ikuhara *Applied Physics Letters*, Vol.90 (2007) p.163110.
- 9) 坂倉政明, 柴田壮亮, 兼平真悟, 下間靖彦, 三浦清貴, 平尾一之, 2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会講演予稿集
- 10) 朽尾孝哉, 坂倉政明, 兼平真悟, 下間靖彦, 三浦清貴, 平尾一之, 2010年春季第57回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集
- 11) Y. Hayasaki, T. Sugimoto, A. Takita, and N. Nishida, *Appl. Phys. Lett.* **87** 031101 (2005)
- 12) M. Sakakura, T. Sawano, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 126507 (2009).