

# フェムト秒レーザーを用いる固体材料中の三次元金属配線

徳島大学 工学部 光応用工学科

准教授 松尾繁樹

(平成 21 年度 一般研究開発助成 AF-2009211)

キーワード：フェムト秒レーザー，エッチング，金属充填

## 1. 研究の目的と背景

フェムト秒レーザーパルスを集光照射することによって、ガラス等の透明固体材料を改質することができるが、多くの研究によって示されている。この技術は、光軸に対して垂直な方向のみならず光軸方向にも局所的（サブマイクロ～マイクロメートルスケール）な領域を改質することができる、すなわち三次元局所的に改質することができることが特徴である。その代表的な例が屈折率を改変することであり、これは固体材料内部に光導波路を描画したり、レンズ等の光学素子を描画したりすることに用いられている。

改質に伴う化学反応性の変化を、除去加工に応用する技術も研究されている。改質によって材料のエッチングレートが増大するならば、局所的に改質した試料全体をエッチング溶液に浸漬することにより改質部分を選択的に溶かし出し、固体材料内部に三次元的に任意の形状を持つ空洞を形成することができる。マイクロメートルスケールで三次元的に任意の形状を持つ空洞を形成することが出来る技術は、おそらくこの技術が唯一と思われる。申請者らはこの技術をフェムト秒レーザー支援エッチングと呼び、研究を継続して行っている。

フェムト秒レーザーパルスを用いた改質によって電気伝導性を変化させることも試みられている。固体材料内部において局所的に電気伝導性を変化させることができれば、例えば基板を貫通する微小な電気配線を作製したり、コイル等の電気回路部品を作製したりなど、多くの応用が考えられる。このような発想のもとに実験が行われ、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )<sup>1)</sup>、シリコンカーバイド ( $\text{SiC}$ )<sup>2)</sup>などの材料において電気伝導度の向上が報告されている。

さらに、固体材料内部において局所的に電気伝導性を向上させることに関しては、直接改質することだけでなく、前述の除去加工と組み合わせて、空洞化した領域に金属材料を堆積することも試みられている。例えば、線状に空洞化した領域（マイクロチャンネル）の内壁部分に透明導電体である Indium Tin Oxide (ITO) を析出さ

せる<sup>3)</sup>、ガラス基板表面に掘った溝の中に金属を析出させる<sup>4)</sup>などの試みが報告されている。

本研究では、ガラス材料内部の空洞に金属を堆積することで局所的に電気伝導性を付与し、三次元配線を作製することを試みた。

フジクラ電子デバイス研究所の山本らは、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ように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するを報告している<sup>5)</sup>。充填には独自技術である熔融金属吸引法を用いている。この方法により分岐を持つ比較的複雑な形状の貫通孔への Au-Sn 合金の充填がなされ、しかも気密性が十分に高いことが報告されている。そこで、本研究では、山本らの技術と競合しないような、両端部が基板の同じ面にあるような空洞とそこへの金属充填を試みた。

しかしながら、研究の過程で、エッチングレートがレーザー照射時の走査方向に依存するという、予期しがたい奇妙な現象が見つかった。これは、フェムト秒レーザー加工を実用化の上では障害となる。そこで本研究ではこの現象の把握も目指した。

## 2. 実験方法

### 2.1 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

フェムト秒レーザー支援エッチングによる空洞形成の模式図を図 1 に示す。この加工の第一段階では、フェムト秒レーザーパルスを集光照射しながら試料を走査し、線状の改質領域を試料内部に形成する。この研究では、試料の走査方向は 45 度ごとの 8 方向とした。レーザーの繰り返し周波数と試料の走査速度を調整することで、隣接照射点間の距離（ピッチ）を 0.075 から 1.0  $\mu\text{m}$  の間で調節した。また、パルスエネルギーは 0.4 から 1.2  $\mu\text{J}$  の間で調節した。光源としては、波長 800 nm、パルス幅 130 fs、最大繰り返し周波数 1 kHz のチタンサファイア再生増幅器（スペクトラフィジックス, Spitfire）を用いた。照射には光学顕微鏡（オリンパス, IX-70）を用い、

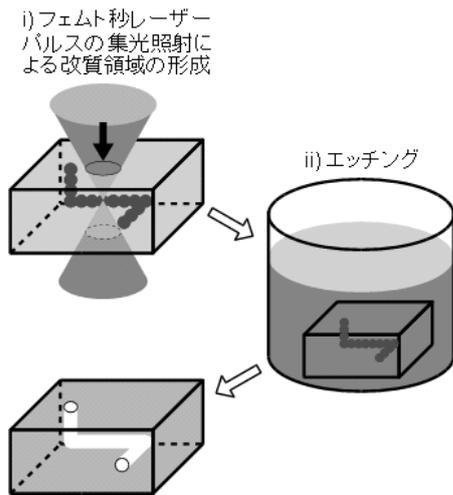


図1 フェムト秒レーザー支援エッチングによる固体内部への空洞形成の模式図

倍率 40 倍，開口数 0.6 の対物レンズを用いて集光した。試料にはシリカガラスを用いた。偏光は，すべての走査方向において等価となるように，円偏光とした。

第二段階では試料のエッチングを行う。エッチング液としては濃度 1M の水酸化カリウム (KOH) 水溶液を用い，80°C でエッチングを行った<sup>6,7)</sup>。試料がエッチングされる様子をその場観察し，線状の改質に沿ったエッチングレートを求め，そこからエッチングレートの各種パラメータ依存性を評価した。

## 2.2 固体材料内部の三次元金属配線

前節の方法で空洞化した領域に金属を堆積し，電気伝導性を向上することを試みた。空洞化する領域の形状としては，図 2 に示すような，両端が基板の同じ面にある，取っ手型の形状とした。フェムト秒レーザーの照射は，前節の実験で求めた走査方向依存性が少ないパラメータで行った。照射により取っ手型の改質領域を作製した後に，エッチングを行った。その場観察しながらエッチングを行うことで，取っ手型の部分が確実に貫通空洞となるようにした。エッチングには KOH 水溶液とフッ酸 (HF) 水溶液を用いた。

金属を堆積する方法としては，片面からコーティング

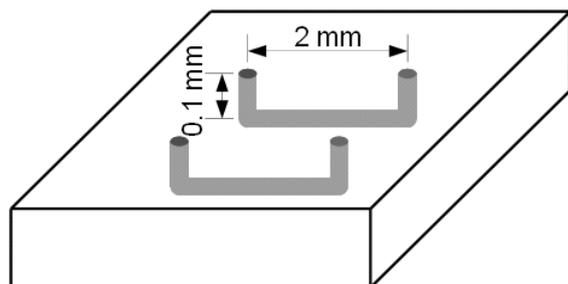


図2 三次元金属配線形成形状の模式図

できしかも狭い領域への回り込みがいい方法として，オスミウムコーティング (ネオオスミウムコータ，メイワフォーシス) を用いた。これは走査電子顕微鏡観察試料の前処理などに用いられる方法である。その後，空洞の両端間の電気伝導度を測定した。コーティングの際，基板表面を導電性粘着テープで区切り，コーティング後にテープを外した。これにより基板表面のコーティングを通じて両端部が導通することを防いだ。電気抵抗は，マイクロプローバーを用いて二端子法で測定した。

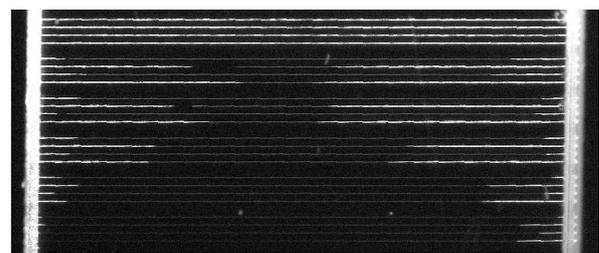
## 3. 実験結果と考察

### 3.1 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

図 3 に，エッチング後の試料の顕微鏡写真を示す。これは，パルスエネルギーと走査方向を変えて線状に照射した後にエッチングしたものであり (ピッチは 0.1  $\mu\text{m}$  固定)，図の左右の端からエッチングが進んでいる。白線部が改質に沿ってエッチングされた領域である。この図では，4 本の線のまとまりが 5 つある。それぞれのまと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  $\mu\text{J}$  である。そして，各まとまりの中では，照射時のレーザー走査方向を交互に変えている。図からわかるように，2 つ目から 4 つ目のまとまり (パルスエネルギー 0.8, 0.7, 0.6  $\mu\text{J}$ ) では，1 本目と 3 本目でエッチング領域が短く，2 本目と 4 本目でエッチング領域が長くなっており，その差は大きい。これは，線状改質領域のエッチングレートにレーザー照射方向依存性があることを，明確に表している。

エッチングレートの走査方向依存性の測定結果を図 4 に示す。この条件では，E 方向でエッチングレートが最大，その反対の W 方向でエッチングレートが最小となっており，その間ではエッチングレートは徐々に変化している。

ピッチとパルスエネルギーを変化させ，かつ 8 方向に走査して測定したエッチングレートについてまとめると，以下のようになる。



500  $\mu\text{m}$

図3 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。

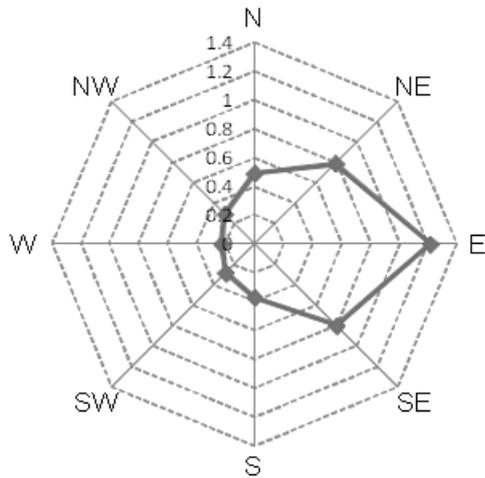


図4 エッチングレートのレーザー走査方向依存性を示すレーダーチャート。ピッチ  $0.1 \mu\text{m}$ 、パルスエネルギー  $0.7 \mu\text{J}$ 。エッチングレートの単位は  $\mu\text{m/s}$ 。

まず、エッチングレートが大きい—小さいの軸は、常に **W-E** 方向だった。図4では **E** 方向のエッチングレートが最大であるのに対し、パルスエネルギーを変化させた場合には逆に **W** 方向のエッチングレートが大きくなることもあったが、**W-E** 方向でエッチングレートの差が最大になるということは変わらなかった。ピッチに対しては、ピッチが小さい（およそ  $0.15 \mu\text{m}$  以下）ときにはエッチングレートの走査方向依存性が大きく、ピッチがこれより大きくなると（およそ  $0.15$  から  $0.6 \mu\text{m}$ ）、走査方向依存性が小さくなった。ピッチがこれ以上に大きくなるとエッチングが進みにくくなり、やがて全く進まなくなってしまう。

エッチングレートの走査方向依存性に関してはこれまでに報告はないが、一般的に、フェムト秒レーザー照射による線状改質部の性質が走査方向に依存するという事は、これまでに報告されている<sup>8-13)</sup>。その最初は **Kazansky** らによるもので、「改質領域の光軸方向の長さ」と「光学顕微鏡での見え方」において、方向依存性が見られると報告した<sup>8)</sup>。**Kazansky** らは、この走査方向依存性の原因として、フェムト秒レーザーパルスのパルスフロントチルトを提案している。今回の実験配置において、レーザーの構造から予想されるパルスフロントチルトが生じる方向は、図4の **WE** 方向である。すなわち、**WE** 方向でエッチングレートの差が大きいという実験結果は、**Kazansky** らの説を支持している。しかしながら今回の実験ではパルスフロントチルトを実際に測定したわけではない。今後、この現象の理解を深めていくためには、パルスフロントチルトを正確かつ簡便に測定する方法を確立する必要がある。

一方、実用的な観点からは、走査方向依存性を小さくするためにはピッチをある程度大きくすればいいということがわかった。しかも、このようなピッチ領域では、エッチングレートの値自体も大きく、今回の実験条件ではおよそ  $5 \mu\text{m/s}$  となった。さらに、同じ条件で照射した線の中でのばらつきも小さくなった。これらのことから、このピッチ領域は実際的な応用に適していると言える。近年は、強力かつ高繰り返し（繰り返し周波数数百  $\text{kHz}$ ）のフェムト秒レーザーが普及しているが、走査速度が数  $\text{cm/s}$  のスキャナーあるいはステージと組み合わせて用いれば、数百  $\text{nm}$  のピッチを実現することができる。

### 3.2 固体材料内部の三次元金属配線

図5に、オスミウムコーティング後の試料の写真を示す。オスミウムがコーティングされている部分は暗くなっており、コーティングされていない部分は明るくなっている。取っ手型領域の位置は矢印で示されている。取っ手型空洞の両端部が明るい領域（絶縁領域）で区切られていることがわかる。

このような試料を用い、電気抵抗を測定した。図6にプローブによる測定の様子を示す。2本のプローブを試料に押し当て、その間の電気抵抗を測定する。まず、同じ暗い領域に2本のプローブを押し当てたところ、数百  $\Omega$  程度の値が得られた。次に、図6のように貫通空洞を挟んだ領域間の抵抗を測定したところ、導通が全くなく、抵抗は測定不能 ( $>200 \text{ M}\Omega$ ) だった。

空洞内壁に理想的にオスミウムがコーティングされた

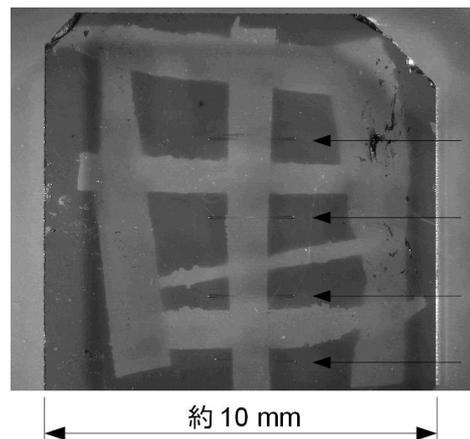


図5 オスミウムコーティング後の試料の様子。基板の幅は約  $10 \text{ mm}$ 。暗く見える部分はオスミウムがコーティングされた部分。明るく見える部分はテープが貼付してあった部分であり、オスミウムがコーティングされていない。矢印は取っ手型の空洞が形成されている部分を示す。

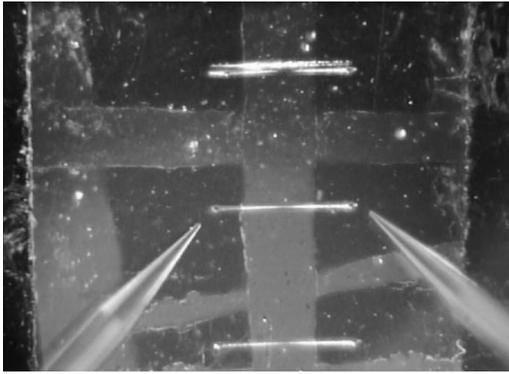


図6 プローバーを用いた電気抵抗の測定。左右の黒い部分は、試料ガラス基板を固定するために用いたテープである。

場合の電気抵抗は、膜の厚さ、空洞領域の幾何形状、オスミウムの抵抗率から見積もることができる。膜の厚さを 20 nm (経験値)、空洞領域の長さとしてそれぞれ 2.2 mm と 10  $\mu\text{m}$ 、抵抗率を  $8.1 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$  (文献値<sup>14)</sup>) とすると、抵抗値はおよそ  $6 \times 10^3 \Omega$  程度となる。これは、測定限界に比べてはるかに小さい。つまり、抵抗が測定不能という実験結果は、取っ手型の空洞の内壁にオスミウムがコーティングされていないことを示している。これは、オスミウムコーターの持つ高い回り込み能力(影になる領域にもコーティングする能力)を考えると、意外な結果である。

エッチングに何らかの問題があるのではないかと考え、KOH 水溶液に加え HF 水溶液でもエッチングを試みたが、同様の結果が得られた。うまくコーティングできなかった原因はよくわからないが、オスミウムコーターの特性が空洞の形状に適していないのではないかと考えている。

この他、異なる黒い領域間の電気抵抗は、貫通空洞の有無に関わらずすべて測定不能だった。これは、粘着テープによる絶縁領域の形成はうまく機能したことを示している。

#### 4. 結言

フェムト秒レーザー支援エッチングによりガラス基板内部に線状の空洞を作製し、そこに金属を充填することにより配線を形成することを試みた。研究の中で、フェムト秒支援エッチングによるエッチングレートにレーザー照射時の走査方向依存性があることを見出し、この現象について検討した。その結果、走査方向依存性にはピッチが大きく影響し、ピッチを適度に大きくとることによって依存性を少なくすることができることがわかった。また、この原因がパルスフロントチルトにあることを示唆する結果が得られた。

配線に関しては、基板の同じ面に両端がある、取っ手型形状配線の作製を試みた。しかし、内壁へのオスミウムコーティングがうまくできなかったため、配線は実現できなかった。今後、コーティング方法の改善およびマイクロチャンネル形状の見直しにより、コーティングを実現していきたいと考えている。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、(財)天田金属加工機械技術振興財団助成を頂きました(一般研究開発助成 AF-2009211)。ここに心より感謝の意を表します。また、本研究は、徳島大学先端技術科学教育部大学院生の梅田善文君、奥本裕希君、同ソシオテクノサイエンス研究所の菅野智士氏、柳谷伸一郎助教、富田卓朗助教、橋本修一教授など、多くの方にご協力をいただきました。厚くお礼を申し上げます。

#### 参考文献

- 1) M. Tsukamoto, N. Abe, Y. Soga, M. Yoshida, H. Nakano, M. Fujita, and J. Akedo, *Applied Physics A*, **93** (2008) 193-196.
- 2) T. Ito, M. Deki, T. Tomita, S. Matsuo, S. Hashimoto, T. Kitada, T. Isu, S. Onoda, and T. Oshima, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, **7** (2012) 16-20.
- 3) S. Beke, L. Kőrösi, K. Sugioka, K. Midorikawa, and I. Dékány, *Applied Physics A*, **102** (2011) 265-269.
- 4) Y. Liao, J. Xu, Y. Cheng, Z. Zhou, F. He, H. Sun, J. Song, X. Wang, Z. Xu, K. Sugioka and K. Midorikawa, *Optics Letters*, **33** (2008) 2281-2283.
- 5) 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*, **129** (2009) 14-21.
- 6) S. Kiyama, S. Matsuo, S. Hashimoto, and Y. Morihira, *Journal of Physical Chemistry C*, **113** (2009) 11560-11566.
- 7) S. Matsuo, H. Sumi, S. Kiyama, T. Tomita, and S. Hashimoto, *Applied Surface Science*, **255** (2009) 9758-9760.
- 8) P.G. Kazansky, W. Yang, E. Bricchi, J. Bovatsek, A. Arai, Y. Shimotsuna, K. Miura, K. Hirao, *Applied Physics Letters*, **90** (2007) 151120.
- 9) W. Yang, P. G. Kazansky, Y. Shimotsuna, M. Sakakura, K. Miura, and K. Hirao, *Applied Physics Letters*, **93** (2008) 171109.
- 10) W. Yang, P. G. Kazansky, and Y. P. Svirko, *Nature Photonics*, **2** (2008) 99.
- 11) B. Poumellec, M. Lancry, J.-C. Poulin, and S.

- Ani-Joseph, *Optics Express*, 16 (2008) 18354.
- 12) D. N. Vitek, E. Block, Y. Bellouard, D.E . Adams, S. Backus, D. Kleinfeld, C. G. Durfee, and J. A. Squier, *Optics Express*, 18 (2010) 24673.
- 13) Y. Bellouard and M.-O. Hongler, *Optics Express*, 19 (2011) 6807-6821.
- 14) 国立天文台編, 理科年表, (2010), 408, 丸善。