液体金属のレーザーアブレーションを利用した透明材料の高速レーザー微細加工法の開発

産業技術総合研究所　環境化学技術研究部門
主任研究員　佐藤正健
（平成 21 年度一般研究開発助成 AF-2009214）

キーワード：レーザープロセッシング，表面微細加工，液体金属，ガラス

1．研究の目的と背景

石英ガラス，水晶，サファイヤ，フッ化物結晶などの硬脆性透明材料は光学素子等に利用される．近年の各種光電子関連部品の小型化にともない微細加工によるマイクロレンズアレイなどの微小光学素子作製の需要が高まっている．さらにガラス類の表面微細加工は，近年注目を集めるマイクロ化学チップ作製技術としても重要である．レーザー加工手法は，特にオンデマンド型の微細加工に有用な手段であるが，ガラス等の硬脆性透明材料は堅くて割れやすい物質であり，加工部位の周囲に熱応力による損傷があらわれ易く，従来のレーザー加工手法では近年の微細加工の要求に対して完全に応えることができない状況にある．その解決法の１つとして，我々が開発した手法がレーザー誘起背面湿式加工法（LIBWE 法：Laser-induced backside wet etching，図１）である[1]．

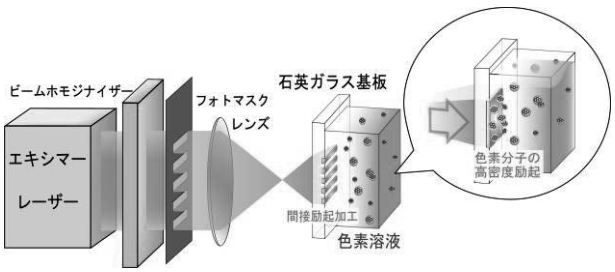

図 1．LIBWE 法によるガラスの微細加工

本手法は，加工対象に直接的にレーザー光のエネルギーを吸収させるのではなく，加工対象である硬脆性透明材料に接するように配置した液体状のレーザー吸収媒質にエネルギーを吸収させる．この吸収に基づいて誘起されるレーザーアブレーションを利用して透明材料の裏面より加工を行う間接的なレーザー加工法である．これまでに紫外エキシマーレーザーと高濃度有機色素溶液の組み合わせによる加工を検討しており，レジスト塗布・露光工程や真空雰囲気が不要でかつ，前処理や後処理が簡便であること，部位の周囲にクラック，チッピングなどのダメージを発生させないこと，高アスペクト比加工が実現すること等，優れた加工特性を明らかにしてきた．この加工法については，海外の研究グループによっても研究が進められ，その可能性が広がっている．中でも注目すべき報告として，ドイツの研究グループによるレーザー吸収媒体として液体状金属を用いた報告がある．この報告では，液体金属を利用することによる加工速度の著しい増大が示されている[2]．ただし，検討は低繰り返しの紫外エキシマーレーザーによる加工の検討にとどまっており，高繰り返しレーザーの適用は検討されていない．LIBWE 加工においては液体中に過渡的に生成する気泡が，一次的な固液界面の消失をもたらすことで高繰り返しレーザーによる加工を制限する可能性がある．そこで本研究では，液体金属と高繰り返しレーザーを組み合わせた加工による高速加工の実現を目的とし，加工時の過渡的現象解明を通じた最適加工条件設定を試みた．

2．実験方法

加工ならびに高速現象観察に用いた実験装置を図２に示す．液体金属としては液体状のガリウムを利用した．金属の反射率は波長が短いほど低下するが，その変化は有機色素の場合と比較すると緩やかであり，可視～近赤外光の適応も可能である．加工用光源にはグリーン DPSS レーザーを用いた．同レーザーのパルス光（Nd:YVO_4 レーザーの第 2 高調波：λ = 532 nm，パルス幅：35 ns，M^2 <1.2）は，ビームエキスパンダーにより拡大した後，ガルバノ走査鏡により方向制御した後，f=200 mm の平凸レンズにより集光した．その焦点位置を厚さ 2 mm の石英ガラス基板と，その裏面に接したレーザー吸収媒体との界面に一致させ，集光スポットをガルバノ走査鏡により高速走査することで溝加工を実施した．レーザー吸収媒体には，45℃に加熱することで液体状としたガリウムを用い，さらに，参照用として有機色素溶液であるローダミン 6G のエタノール／トルエン溶液を用いた．パルスエネルギー，繰り返し周波

数等の照射条件を変えて加工特性を評価した．加工後，有機色素溶液を使用した場合にはエタノールによる洗浄を実施した．液体金属を使用した場合には残留するガリウムを 2 N の希塩酸中での超音波洗浄により除去した．

得られたマイクロ溝構造は，走査型電子顕微鏡(SEM)，レーザー共焦点顕微鏡により観察し，加工形状を評価した．溝構造の底面は必ずしも平坦ではなかったため，溝の深さについては，290 μm 長の領域中で 3 μm 間隔で測定した 91 個のプロファイルを平均して評価した．

加工時の高速現象観察は，過渡反射光強度測定により実施した．プローブ光である cw の He-Ne レーザー光（0.5 mW, TEM_{00}, 0.46 mmϕ）はビームエキスパンダーで 10 倍に拡大した後，f=100 mm のレンズで加工光の集光スポット位置に重なるように集光した．そこからの反射光を干渉フィルターを通して PIN フォトダイオードで検出し，反射率の高速時間変化を測定した．

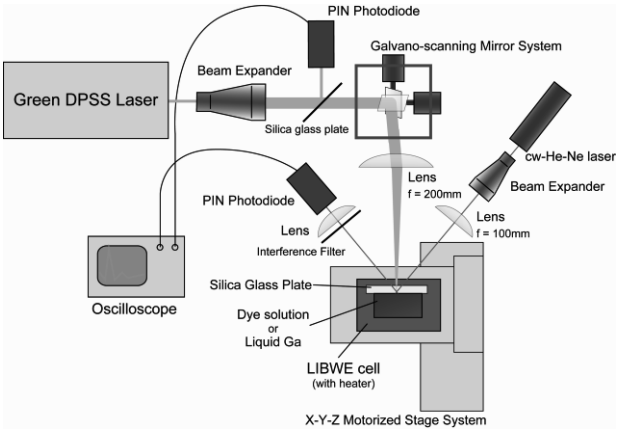

図２．加工および観察のための実験装置

３．研究成果

3・1 波長 532nm レーザー加工用有機色素溶液

はじめに，液体金属による加工検討をする参照条件となる有機色素溶液による LIBWE 加工について検討した．波長 532 nm の LIBWE 加工についての台湾の研究グループによる報告では，有機色素溶液としてローズベンガル色素のアセトン飽和溶液が利用されている [3]．実際に同溶液を用いた加工を実施したが，石英ガラスを加工した場合には未加工部位（レーザーが照射されているが加工が見られない部位）が多数発生することが判明した（図 3(b)）．そこで種々溶液について検討をしたところ，ローダミン 6G 色素をエタノール／トルエンの混合溶媒に溶解した場合に未加工部位発生の無い安定した加工が見られることが分かった．ここで，トルエンは 532 nm レーザー光を吸収しないにも関わらず，LIBWE 加工の閾値を低下させるとともに，未加工部位の発生を抑制する加工促進効果があることが明らかになった [4]．ただし，トルエンのみを溶媒として用いた場合には，ローダミン 6G 色素の溶解度が不十分であるため加工特性が低下した．トルエンとエタノールの混合溶媒を利用することで溶解度が改善して良好な加工が実現した．以下の検討では，LIBWE 法におけるレーザー吸収媒体としてローダミン 6G のエタノール／トルエン溶液を用いた場合と，液体状金属ガリウムを用いた場合を比較した．

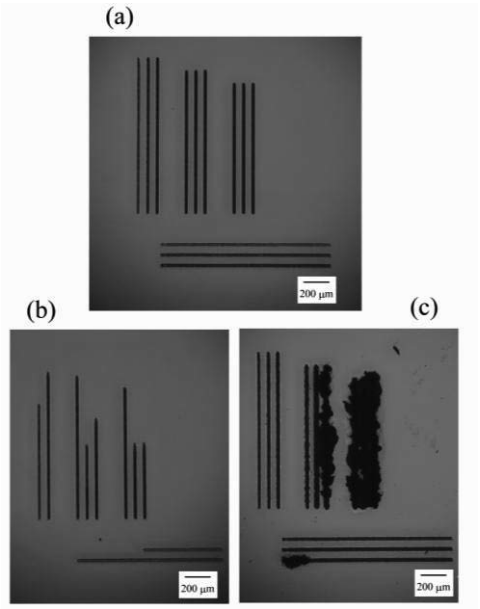

図３．幅 24μm の溝構造によるテスト加工パターン作製，(a) 未加工部位の無い良好な加工，(b) 加工不良が見られる場合，(c) クラック発生が見られる場合．

3・2 色素溶液と液体金属による加工の比較

パルス繰り返し周波数を 5 kHz，集光スポットの走査速度を 13.2 mm/s に設定した溝加工により，レーザー吸収媒体による LIBWE 加工特性の変化を検討した．この照射条件において，レーザーパルスは 2.64 μm 間隔で入射する．ビームの走査は 1 ～ 9 回繰り返した．有機色素溶液をレーザー吸収媒体とした場合には，1 パルスあたりのエネルギーが 36.4 μJ 以上に設定した場合に加工が見られた．図 4 に 1 パルスあたりのパルスエネルギーを 43.6 μJ とした場合に作製されたマイクロ溝深さの走査回数依存性を示す．1 回の走査では加工はほとんど見られていないが，2 回以降の走査では，走査回数に比例した溝深さの増大が見られる．このグラフの傾きから 1 回走査あたりに得られる加工深さが 0.25 μm/scan と求められる．

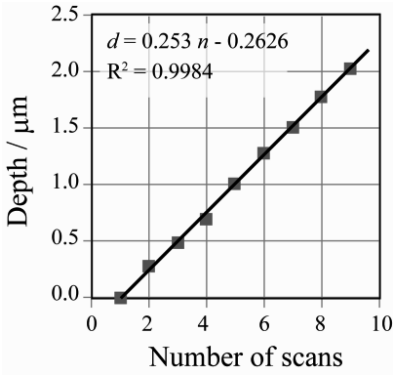

図４. 有機色素溶液をレーザー吸収媒体とした場合に得られたマイクロ溝深さの走査回数依存性

ビーム走査により得られる溝加工の加工速度は, 入射パルスの重なり率によって変化する. 得られた 1 回走査あたりの加工深さに対して，式(1)によりビーム走査時の入射パルスの重なり率を考慮することで 1 パルスあたりの加工量（加工速度 R_{etch}）が算出される.

$$R_{etch} = \frac{d}{(2\omega_0/V) \times f_{rep}} \qquad (1)$$

ここで d は 1 回走査あたりの加工深さ， V はビーム走査速度，$2\omega_0$ は集光スポット径，f_{rep} はパルス繰り返し周波数である. 用いた DPSS レーザーの光はシングルモード (TEM_{00}) のガウシアンビームであり, 集光レンズの焦点距離(F=200 mm)， とレンズに入射するレーザービーム径 (D=3.6 mm) により式(2)によって求められる集光スポット径は 45 μm である.

$$2\omega_0 = \frac{4\lambda}{\pi} M^2 \left(\frac{F}{D}\right) \qquad (2)$$

パルスエネルギーを適切に設定することにより，レーザー吸収媒体として液体金属を用いた場合, 色素溶液を用いた場合の双方でクラック発生のない溝加工を確認することができた．溝の深さが 6 μm 以下と浅い場合には溝の幅は深さとともに増大したが，深さが 6 μm を超えた領域では幅 27 μm でほぼ一定となった．この値は式(2)により求められた集光スポットのサイズである 45 μm より小さく，加工の閾値の大きさを反映していると考えられる．溝幅から得られた 27 μm を実効的な加工径として式(1)に適用した加工速度の算出を行った.

加工速度がほぼ等しくなる条件において，有機色素溶液と液体金属をレーザー吸収媒体とした LIBWE 加工により得られた溝構造の SEM による観察像を図５に示す.

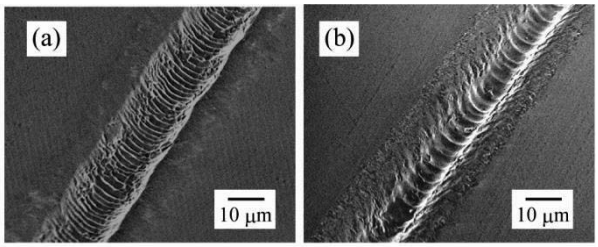

図５. レーザー吸収媒体として(a) 有機色素溶液, および, (b) 液体金属を用いた LIBWE 加工より作製した溝構造の走査型顕微鏡像

それぞれの溝の作製に用いたレーザーパルスのエネルギーは 67μJ（(a) 有機色素溶液）および 23μJ（(b) 液体金属）であり，同じ加工速度を実現するためには，液体金属を用いた場合の方が必要エネルギーが小さい．双方，溝の周囲にクラック，チッピングの発生は見られていないが，ともに加工面の平坦性は良くなかった. レーザー走査速度が速く, パルスの重なりが不十分であることが一因と考えられる．さらに，加工面の形状は用いたレーザー吸収媒体により明瞭に異なった．有機色素溶液を用いた場合には，周期の小さなリップル状の構造が見られるのに対して, 液体金属を用いた場合の構造は周期が大きく滑らかな形状がみられた．特に，滑らかな表面構造は加工時にガラスが溶融状態にあったことを明瞭に示している.

図６にレーザー共焦点顕微鏡により観察した溝の断面構造を示す. 有機色素溶液を用いた場合には溝幅が比較的広く底が丸いのに対して, 液体金属を用いた場合には溝断面形状はよりガウス関数形状に近い鋭い形であり, 溝端には溶融状態の関与を示唆するリムの形成が見られた. 加工形状の違いは, レーザー吸収媒体として有機色素溶液を用いた場合と液体金属を用いた場合では, 加工のメカニズムが異なっていることを示唆している.

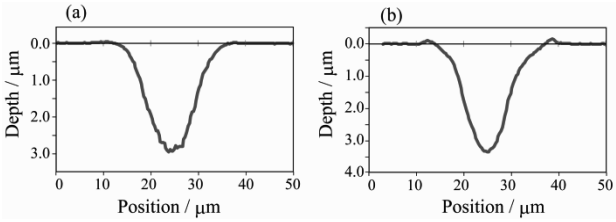

図６. レーザー吸収媒体として(a) 有機色素溶液, および, (b) 液体金属を用いた LIBWE 加工より作製した溝断面のプロファイル（レーザー共焦点顕微鏡により測定）

図６のプロファイル測定時に得られた，レーザー共焦点顕微鏡による反射光量分布図ではさらに興味深い相違がみられた（図７）．液体金属を用いて作製された溝にはレーザーの集光スポット形状を示す円形が連なったパターンが見られたのに対し（図 7(b)），有機色素溶液を用いて作製された溝には同様の円形のパターンは全く見られていない．この違いは，有機色素溶液を用いた場合にはレーザー光を吸収した液体の作用による間接的な加工が起こっているのに対し，液体金属をレーザー吸収媒体として用いた場合には，レーザー光の強度分布を正確に反映した，直接的な現象が関与していることを示している．

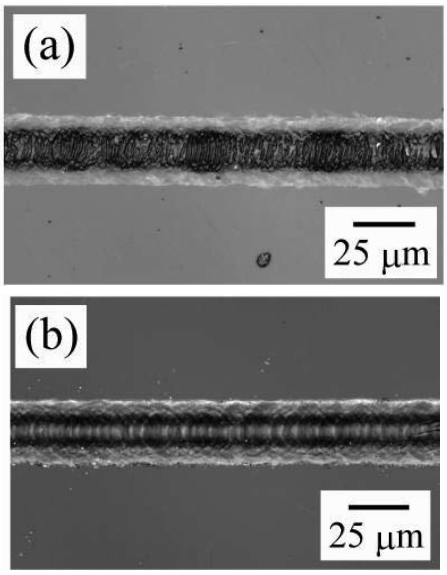

図７．レーザー吸収媒体として(a) 有機色素溶液，および，(b) 液体金属を用いた LIBWE 加工より作製した溝構造の共焦点レーザー顕微鏡像（反射光量分布図）

図８に，レーザー吸収媒体として(a) 有機色素溶液，および，(b) 液体金属を用いて行った溝加工に対する加工速度のパルスエネルギー依存性を示す．液体金属を用いた場合，有機色素溶液を用いた場合の加工閾値は，それぞれ１パルスあたり 9.1 ，および，33 μJ と求められた．これらは実効的な加工サイズに基づき，1.9，および，5.7 J/cm^2 のフルエンスに対応する．液体金属を用いることにより加工に必要なレーザーのエネルギーが大幅に低減することが明らかになった．また，30 μJ のパルスエネルギーで加工を実施した場合，有機色素溶液を用いた場合の加工速度は１パルスあたり 10 nm 程度になるのに対し，液体金属を用いた場合には１パルスあたり 140 nm の加工速度が示されている．液体金属をレーザー吸収媒体として用いた LIBWE 加工では大幅な高速化が実現することが示された．

以上の結果は，f=200 mm と焦点距離が長いレンズを用いたものであり，加工サイズは比較的大きい．このレンズの代わりに倍率５倍の対物レンズを用いた場合には加工サイズが大幅に低下し，4 μm の実効的加工径となることが確認された．

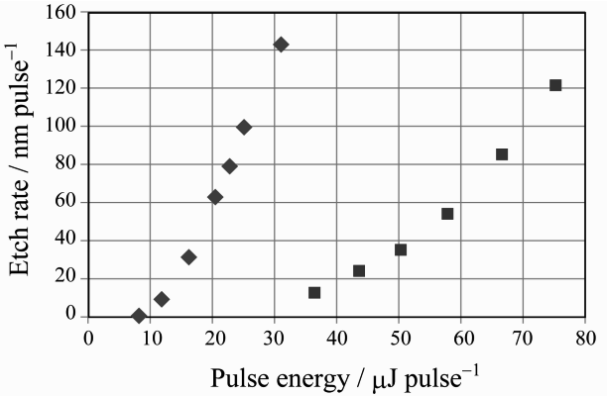

図８．有機色素溶液(■)および液体金属(◆)をレーザー吸収媒体とした場合に得られたマイクロ溝作製時加工速度のパルスエネルギー依存性

3・3　加工時に見られる過渡現象の比較

LIBWE 加工はレーザー吸収媒体によるレーザーエネルギーの吸収によって形成される高温高圧の高エネルギー状態の作用に基づいた現象である．この高エネルギー状態はガラスの加工に寄与するとともに，レーザー吸収媒体として用いた有機色素溶液を気化させるためキャビテーション気泡が生成し，一次的に固液界面が消失することが確認されている[5]．この一次的な固液界面の消失は固液界面での高エネルギー状態形成に基づく LIBWE 加工を阻害する．このキャビテーション気泡の生成・消滅挙動はシャドーグラフ法によって観測されているが，同手法は液体金属をレーザー吸収媒体として用いる場合には適応できない．そこで加工が起こる固液界面における反射光強度の時間変化を観測することでレーザー照射時の高速挙動を観測した．反射光強度測定による気泡生成の高速挙動観察についてはエキシマ―レーザーと有機色素溶液を利用した系について報告があるが[6]，その場合には照射領域のサイズが 720×420μm と大きいため，その測定は比較的容易である．今回実施した加工では，実効的な加工径が 27μm と小さいため，プローブレーザーの光をこのサイズより小さく集光して照射領域内に正確に入射する必要があった．そこでプローブレーザーとして cw の He-Ne レーザーを用い，ビーム径を 10 倍に拡大した後，f=100 mm のレンズで集光した．この条件において式(2)により算出される集光スポット径は 18μm となり，加工用の集光スポットよりサイズが小さくなる．位置合わせにはガラスの裏面に金コート膜を作成して利用した．加工用レーザーの照射により金

のコート膜に 37μm 径の開口部を作製し，同開口部をプローブレーザーが透過するように位置設定を行った．

パワーメーターを使って反射光，透過光の強度を測定して反射率，透過率を求めたところ，液体金属 Ga とガラスの界面は鏡面を形成しており，その反射率は 82%と高いのに対し，ガラスと有機色素溶液の界面での反射率は 13%と低かった．さらに，パワーメーターによる反射率測定ではガラス―空気界面での反射率とガラス―溶液界面での反射率に有意な差は見られなかった．ガラス―溶液の屈折率差はガラス―空気の屈折率差より小さいため，一時的な固液界面消失時によって反射率の増大がみられるはずである．実際の時間変化の計測においては，レーザー入射後の一次的な固液界面の消失時に，有機色素溶液の場合に反射率のわずかな上昇がみられた（図９(a)）．その時間幅より気泡生成による一次的な固液界面の消失時間は 78 μs と求められた．

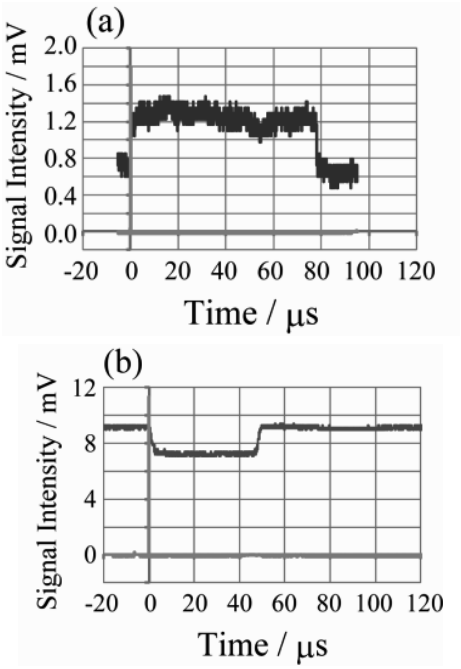

図９．(a) 有機色素溶液，および，(b) 液体金属をレーザー吸収媒体とした加工時にみられる過渡反射強度の時間変化

これに対し，液体金属の場合には一時的な反射率の低下が観測された（図９(b)）．ガリウムの沸点は 2400 ℃と高いが，この変化も液体状ガリウムの気化に基づく気泡発生による固液界面消失によると考えられる．気泡の存在による固液界面の消失時間は有機色素溶液の場合より短く 43 μs であった．固液界面の消失時間が短くなることにより，より高いパルス繰り返し周波数を用いた光速加工が実現する．加工速度のパルスの繰り返し周波数に対する依存性を評価したものを図１０に示す．

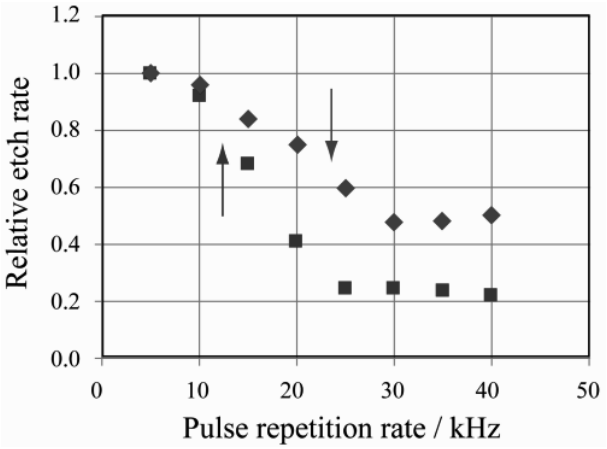

図１０．有機色素溶液(■)および液体金属(◆)をレーザー吸収媒体とした場合に得られたマイクロ溝作製時加工速度のパルス繰り返し周波数依存性．図中の矢印は固液界面消失時間に対応する周波数を示す．

加工速度は有機色素溶液を使用した場合にも，液体金属を使用した場合にもパルス繰り返し周波数の増加にともなって減少した．その減少は有機色素溶液の方が著しく，固液界面消失時間 78 μs に相当する 13 kHz の繰り返し周波数を超えた領域で特に大きな減少が見られている．このことは固液界面の消失による加工の阻害を示している．これに対して，液体金属の場合にもパルス繰り返し周波数の増加に伴う加工速度の減少がみられているが，固液界面消失時間 43 μs に相当する 23 kHz の繰り返し周波数は，すでに 30%程度の加工エネルギー低下が起こっており，固液界面消失時間と加工速度の相関は不明瞭である．液体金属を用いた場合の，~20 kHz のパルス繰り返し周波数でみられる加工速度低下の要因は明らかになっていないが，レーザー吸収媒体による挙動の相違は加工のメカニズムの相違に基づいていると考えられる．固体状金属のアブレーションプルームをガラスに作用させて微細加工をおこなうレーザー生成プラズマ支援アブレーション(LIPAA)法ではアブレーションにより生成する金属イオンがガラス表面にぶつかって欠陥（吸収）サイトを形成し，そこがレーザー光のエネルギーを吸収して直接的な加工が起こるというメカニズムが示されている [7]．液体金属をレーザー吸収媒体として用いた LIBWE 加工では，加工に明瞭なレーザー集光スポット形状がみられる，固液界面の有無と加工速度の相関が小さいというレーザー光の直接的な作用を示す実験結果が得られており，欠陥（吸収）サイト形成に基づいた加工が起こっていると考えられる．

４．結論

固液界面に対するレーザー光集光照射に基づいた間接

的な加工プロセスであるLIBWE法において,有機色素溶液の代わりに液体状金属ガリウムを用いた加工を試みた.液体状金属ガリウムとガラスとの界面は鏡面となり 82%と高い反射率を示したにも関わらず,有機色素溶液をもちいた加工を行った場合と比較して加工閾値の大幅な低下がみられ,同一エネルギーの照射条件下においては,加工速度の著しい増大が明らかになり,液体金属の使用は高速加工の点から非常に有望であることが分かった.また,固液界面に関する高速反射光強度変化測定に基づいて,高沸点の液体金属を用いた場合にもレーザーエネルギーによる瞬間加熱に基づいた一次的な固液界面喪失がおこることが示された.しかし,この界面喪失時間は有機色素溶液の場合と比べても短く,かつ,加工速度を大きく低下させることがないことが判明した.以上の結果より液体金属をレーザー吸収媒体として用いた場合の高速加工性を明らかにすることができた[8].

５．謝 辞

本研究は,（財）天田金属加工機械技術振興財団からの研究助成の交付(AF-2009214)により実施されたものであり,関係各位に厚く感謝の意を表します.

参考文献

1) J. Wang, H. Niino, and A. Yabe: Appl. Phys. A, 68 (1999) 111.
2) K. Zimmer, R. Böhme, D. Ruthe, B. Raushenbach: Appl. Phys. A, 84 (2006) 455.
3) J.-Y. Cheng, M.-H. Yen, T.-H. Young: J. Micromech. Microeng., 16 (2006) 2420.
4) 佐藤，奈良崎，新納，特願 2011-000063.
5) X. Ding, Y. Kawaguchi, H. Niino, A. Yabe: Appl. Phys. A, 75 (2002) 641.
6) R. Böhme, T. Otto, K. Zimmer, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 4392.
7) Y. Hanada, K. Sugioka, K. Obata, S. V. Garnov, I. Miyamoto, K. Midorikawa: J. Appl. Phys., **99** (2006) 043301.
8) T. Sato, Y. Kawaguchi, R. Kurosaki, A. Narazaki, W. Watanabe, H. Niino: J. Laser Micro/Nanoeng.,6 (2011) 204.