

高速スキャンCWレーザーによるナノトレンチ構造の創製

東京工業大学・大学院総合理工学研究科 物質科学創造専攻

教授 吉本 護

(平成23年度 一般研究開発助成 AF-2011204)

キーワード: CWレーザー, 高速スキャン, ナノ周期構造

1. 緒言

ナノスケールで微細構造を作製する技術には、走査型プローブ顕微鏡や自己組織化現象を利用し、原子・分子を積み上げてナノ構造を構築していくボトムアップ的な手法と、電子ビームリソグラフィやドライエッチングを使ってマクロな材料からナノ構造を作り込んでゆくトップダウン的な手法の二つがある¹⁾。半導体加工技術の飛躍的進歩により、マイクロマシンなどの微細構造の作製がされてきた。直径 $100\mu\text{m}$ 程度のモータなどの作製はトップダウン式であるが、これらの微細加工技術は主に小面積・平面を対象としており、被加工材料にも何かと制限がつけられることが多い。一方、自然界でも多くの微細構造が存在している。クジャクの羽の輝きやモルフオ蝶の鮮やかな色は、色素による発色ではなく、表面の微細構造に起因する「構造色」である。また、蓮の葉が水を弾くのも、微細構造による撥水性機能の発現である。

トップダウン的な手法の一つであるレーザーを使った切断や穴あけ加工は、通常大気中で行われ、高度な清浄度は要求されない。また大面積一括の微細加工技術として近年注目されているナノインプリント法では、軟化特性などの材料機能による制約も多いが²⁾、レーザー加工は、それら制約は少ない。レーザーは加工プロセスとしての穴あけや材料切断以外にも、製膜や熱的アニールの出発点としても用いられている。レーザーを使う製膜プロセスとしてはパルスレーザー蒸着法 (PLD法) があり、ナノレベル制御の製膜を可能にしている³⁻⁵⁾。

我々はこれまでレーザーによるシリコン半導体表面アニール処理の最適化実験を行っていた過程で偶然、レーザーアニールの光誘起による周期的ナノ構造の自己組織化現象を見出した⁶⁾。その規則正しい「ナノかたち」からは、構造色による「着色」も観察された。構造色は可視光に近いスケールの周期構造による光の干渉に起因し、構造が壊れない限り「色落ち」しない。本研究での加工技術は、フォトリソグラフィ等のトップダウン的なものとは違い、ボトムアップ的な要素も加味されたナノ表面プロセスである。そこで、本研究では2つの波長の違うCW (連続波) レーザを材料表面に高速スキャン (走査) し

て照射することにより、自己組織的にナノ周期構造を表面形成させる技術を開発することを目的として、種々の条件下でのレーザー照射実験を行った。

2. 実験方法

2. 1 レーザ照射システム

本研究で用いたレーザー照射システムは、スイッチング素子等の裏面活性化のためのレーザーアニール装置として開発されたものを適用した。レーザーアニールではレーザーの侵入する深さ程度でのアニール効果が期待される。また、その侵入長は用いるレーザーの波長により変化する。図1に2つの波長レーザー走査装置の模式図を示した。例えば、本システムで用いた近赤外線 (797 nm) と可視光 (532 nm) の2波長のレーザーのシリコン基板への侵入

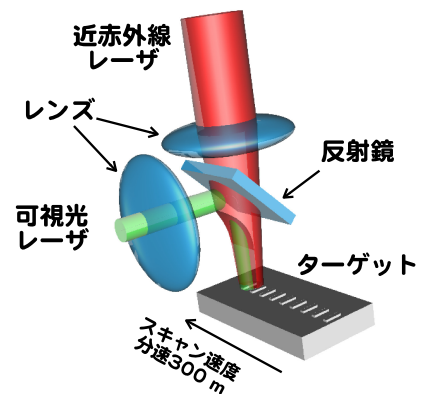


図1. 高速走査型 2 波長 CW レーザ照射システム概略図. 2つのレーザー (近赤外および可視光) が同軸でターゲット表面を毎分300mの速度で走査する (最大走査速度; 900 m/min.).

長は、それぞれ、 $1\mu\text{m}$ と $10\mu\text{m}$ 程度である。2つのレーザーの出力の調整により、アニール効果の中心の深さを制御できる。ナノ周期構造を形成する本システムでは、試料のスキャン速度は分速300mと非常に高速である。可視光と近赤外レーザーには、それぞれ、YV04レーザーと半導体

レーザを用いた。表1に示すように、近赤外線レーザ出力を一定として、可視光レーザ出力のみを変化させた。ターゲットには加速電圧200keVでリンを $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 注入したシリコン基板を用いた。ターゲットへのレーザ照射は空気中で行い、照射後のターゲット表面は原子間力顕微鏡 (AFM) と走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

表 1. レーザ照射条件

レーザ	可視光	近赤外光
波長	532 nm	797 nm
スキャン速度	MAX. 900 m/min.	
照射エネルギー	0 - 36 J/cm ²	32 J/cm ²

2. 2 有限要素法によるレーザ照射時の熱伝導評価

レーザのスキャン照射に伴うターゲット基板の温度上昇を見積るため、有限要素法によるシミュレーションを行った。有限要素法には、三次元にも対応したオープンソースで公開されているFreeFEM3Dを用いている。合計8コアのXeonプロセッサ上で64ビット化してコンパイルした実行ファイルを用いている。用いた三次元熱伝導方程式は、

$$\rho c_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(k(T)\nabla T) = Q(t)$$

で示される。ここで、 ρ はターゲット密度、 c_p と T は温度依存の比熱とターゲットの絶対温度である。 $k(T)$ は温度依存熱伝導率であり、 Q はターゲットに流入するエネルギーであり、2波長のレーザから供給される総熱量である。時間依存の熱量 $Q(t)$ は次式で示すことができる。

$$Q(t) = (1 - R_g) \alpha_g I_g(t) + (1 - R_{ir}) \alpha_{ir} I_{ir}(t)$$

ここで、 $I(t)$ はスキャン速度に応じ移動するレーザ強度分布であり、 R はレーザの反射率である。 g と ir はそれぞれ可視光 (Green) と近赤外光 (InfraRed) レーザを示す。温度依存比熱と熱伝導率は一般的な次式を用いた⁷⁾。

$$k(T) = 0.235 + 4.45 e^{-T/247}$$

$$c_p = 0.81 + 1.3 \times 10^{-4} T - 1.26 \times 10^4 T^{-2}$$

融点での潜熱 L_f (latent heat of fusion) を考慮するため、融点 (T_m) を用いた潜熱を次式のようにガウシアン分布で表した。

$$L_f = \frac{1}{\sqrt{\pi} \delta T} \exp\left(\frac{-(T - T_m)^{0.5}}{\delta T^{0.5}}\right)$$

ターゲットは長さ200 μm 、幅120 μm 、厚さ30 μm とし、照射側のみメッシュを細密 (0.05 μm) に取り裏面は粗くした。時間分解は1 μs として計算を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 表面ナノ構造

2波長CWレーザスキャンにより形成したシリコン基板上の表面ナノ周期構造を図2に示した。フェムト秒レーザで作製されているナノ周期構造は繊維状構造⁸⁾であるが、CWレーザによるナノ構造は凹凸を示し、平坦な底を持つトレンチ構造となっている。フェムト秒レーザによるナノ周期構造は、レーザの入射角により変化することが知られているが、CWレーザによるナノ構造周期はレー

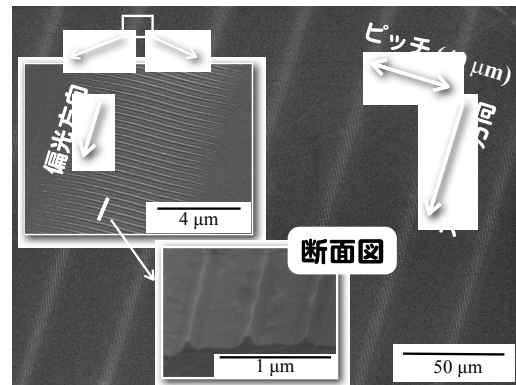
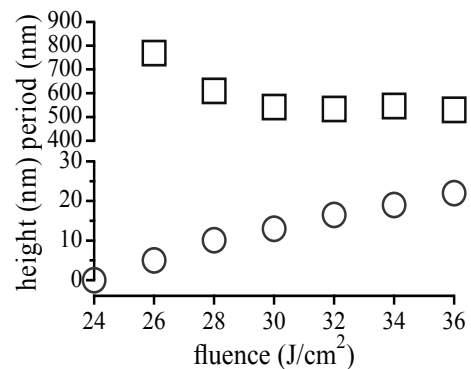


図2. 2波長のCWレーザ高速スキャン照射により自己組織的に形成されたナノ周期構造のSEM像。約40 μm のピッチ間隔で整然と配列した線状トレンチパターンが観察される。



ザ出力で制御可能である。また、ナノ周期構造のトレ

図3. レーザ照射で形成されたナノ構造周期長 (□) とトレンチ高さ (○) の可視光レーザエネルギー密度に対する相関図。可視光 (532nm) レーザ密度に依存して、周期長が500nmから800nmの範囲で変化している。

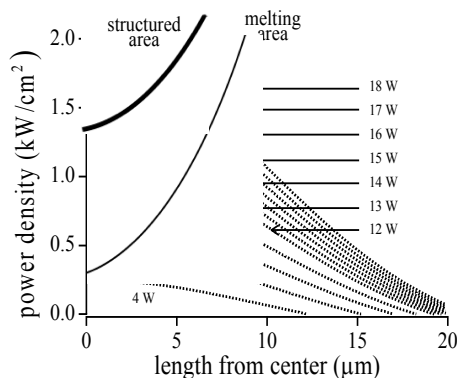


図4. 3次元有限要素法を用いて得られた、種々のパワーのCWレーザー照射時のSi基板表面での熔融領域のシミュレーション結果. 横軸は、レーザー照射点の中心からの距離を示す. ナノ周期構造は熔融領域内に形成された.

ンチの高さもレーザー出力により変化することが分かった. また図3には、ナノ構造周期長(□)とトレンチ高さ(○)の照射レーザーエネルギー密度との相関を示した. 近赤外光レーザーの出力は一定として、可視光レーザーの出力のみを24から36 J/cm²まで変化させている. 図3からも分かるように、レーザー出力による構造周期の変化は350 nmから800 nm程度であり、これは用いている2つのレーザーの波長である532 nmと797 nmに対応していると考えられる.

次に有限要素法を用いてレーザー照射による基板温度の変化を評価した. スキャン速度を毎分300mと一定にし、実験と同じく可視光レーザーのエネルギー出力を変えたシミュレーションにより、ターゲットの一部は熔融していることが分かった.

図4には可視光レーザーの中心からの距離におけるレーザー密度を示してある(破線). また、有限要素法により得られたターゲットの溶ける範囲(melting area)を実線で示してある. レーザー光源の出力が増えると熔融範囲も広がっていることがわかる. 更に太い実線領域では、実験で得られたナノ周期構造の成長した範囲である. この図から、熔融範囲の一部でナノ周期構造が成長していることが分かる. 更に時間依存温度上昇の解析により、ナノ周期構造の成長には、熔融時間に5μ秒から6μ秒のしきい値があることが示唆された.

3. 2 ナノ周期構造による表面機能

本研究での2波長CWレーザー高速スキャン法では、大気中でのラフな位置精度でも周期構造の形成が可能であった. 図5はシリコン基板表面のナノ周期構造による着色(構造色)の例であるが、シリコン試料板はパソコンの冷却ファ

ンに貼付けて回しているだけの簡易なシステムである. 光源には白色光を用いているため、ナノ構造周期による干渉で黄色から青、緑色と着色されている. 冷却ファンの回転でもナノ周期構造が形成され、高さ方向での高い精度も必要としないレーザー加工手法であることがわかった.

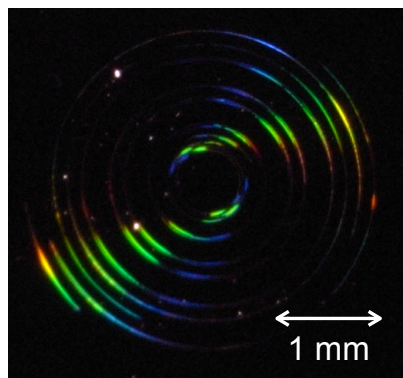


図5. CWレーザー照射によりSi基板表面に形成された周期的ナノトレンチ構造に由来する基板表面の構造発色. レーザー照射時に基板回転させることにより、同心円状のナノトレンチ構造が得られた.

次に、表面機能として撥水性の評価を行った. 接触角と固体面と液滴のなす角であり、トマス・ヤングの式で現される. 表面に凸凹があるとウェンゼルの式やカシーの式^{9, 10)}で近似できるとされている. シリコンは接触角が90度以下であるので、微細構造により接触角は小さくなることが予想される. 実際測定すると、シリコン基板上に形成したナノ周期構造上での接触角はシリコン基板に対して10度から20度小さい値になった.

4. 結論

本研究により、2つの異なる波長のCWレーザーを同時照射する「2波長CWレーザーの高速スキャン」により、シリコン基板表面上にナノ周期構造が形成されることを見出した. 本手法で形成されるナノ周期構造は、フェムト秒で作製される繊維状周期構造とは異なり、平らな底を持つナノトレンチ構造を示していた. また、その構造周期は2つのレーザーの波長域(赤外域の800nmから可視域の500nm)で制御可能であることがわかった. 今後の展開として、紫外光レーザーを用いれば、より幅広いナノ構造周期の制御可能性が考えられ、さらにセラミックスなど種々の材料にも拡張できることが期待される.

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成を

受けて実施したものであり,ここに感謝の意を表します.
また, レーザ照射実験にあたり多大なご協力を頂いた神奈川
県産業技術センターの金子 智博士に謝意を表します.

参考文献

- 1) 「第5版実験化学講座, 第28巻 ナノテクノロジーの化学」、日本化学会編 (丸善), 165 (2005).
- 2) G. Tan, N. Inoue, T. Funabasama, M. Mita, N. Okuda, J. Mori, K. Koyama, S. Kaneko, M. Nakagawa, A. Matsuda and M. Yoshimoto: Appl. Phys. Exp., 7 (2014) 055202.
- 3) S. Kaneko, K. Akiyama, Y. Shimizu, H. Yuasa, Y. Hirabayashi, S. Ohya, K. Saito, H. Funakubo, and M. Yoshimoto: J. Appl. Phys., 97 (2005)103904.
- 4) S. Kaneko, K. Akiyama, H. Funakubo, and M. Yoshimoto: Phys. Rev. B, 74 (2006) 054503.
- 5) M. Yoshimoto, R. Yamauchi, D. Shiojiri, G. Tan, S. Kaneko and A. Matsuda: J. Ceram. Soc. Japan, 121 (2013) 1.
- 6) S. Kaneko, T. Ito, K. Akiyama, Y. Hirabayashi, A. Matsuno, T. Nire, H. Funakubo, and M. Yoshimoto: Nanotechnology, 22 (2011) 175307.
- 7) S. de Unamuno and E. Fogarassy, Appl. Sur. Sci., 36 (1989) 1.
- 8) H. Chen, Huang, F. Zhao, R. Qi, R. Li, Z. Xu, X. He, J. Zhang and H. Kuroda, Phys. Rev. B, 72 (2005) 125429.
- 9) R. Wenzel, J. Phys. Collid. Chem., 53 (1949)1466.
- 10) A. Cassie, Faraday Soc., 3 (1948) 11.