

# フェムトパルスレーザーによる コヒーレントフォノン励起加工に関する研究

九州大学大学院工学研究院機械工学部門  
准教授 林 照剛  
(2014年度 一般研究開発助成AF-2014220 )

キーワード: フェムト秒レーザー, 表面励起加工, アブレーション, ダブルパルス

## 1. 研究の目的と背景

ピコ秒～フェムト秒のパルス幅を持つ超短パルスレーザーを用いたレーザーアブレーション加工は、その熱影響層が小さく微細加工に適する[1]。また、フェムト秒レーザーでの加工が期待される材料には、透明体材料、ワイドバンドギャップ半導体、超硬材料、セラミックスなどの焼結系材料があげられ、その応用分野は、例えば、透明材料については、アブレーション加工、光導波路、回折格子の形成、また、バルク材料内部の選択的エッチング、レーザー溶接などがあり[2,3,4]、また、半導体製造分野では、ワイドバンドギャップ半導体材料のステルスダイシング[5,6]などに応用されている。

筆者らは、これらの難加工性材料の表面、また、透明な材料についてはその表面および内部を局所的に光励起し、その光励起領域を低照度フェムト秒レーザーで選択的に加工する技術を提案し、研究を進めている。

提案技術の特徴として、局所的な領域を低照度ビームで加工するため、加工精度の向上や加工領域周辺の加工変質層や損傷領域の抑制が見込まれる点が挙げられる。また、産業応用の観点からは、低照度レーザーによる加工の実現が見込まれることから、加工装置の光源部分の小型化とそれに伴う低コスト化、省エネルギー化が期待できる。

フェムト秒レーザーを照射した場合に生じる光励起現象には、照射面で励起される電子によって生成されるキャリアの励起現象[7]や量子化された格子振動(フォノン)の励起現象[8]などが挙げられる。さらに、キャリアおよびフォノンの励起は、キャリアおよびフォノンの振動位相が全体的に揃ったコヒーレント励起と、位相の揃っていないインコヒーレント励起に分類される。

コヒーレントフォノンは、位相の揃った原子の集団行動によって現れるフォノンモードであり、試料表面にフェムト秒レーザー光が照射され、格子振動の固有振動数よりも短い時間幅で高強度電界が形成される場合に現れることが知られている[9, 10]。

従って、コヒーレントフォノン励起面では、格子の振動の位相、周波数が一致した状態が形成されると考えられ、その励起面にレーザーを照射すれば、レーザー加工条件が安定化し、従来加工技術より制度の良い加工が実現することが期待される[10, 11]。

また、フェムト秒レーザーの高強度電場に対する加工材料の応答を利用した加工技術が確立すれば、物質本来の材料特性を光照射によってコントロールし、より加工に適した条件で加工が行えることが期待され、その工業的価値は高いと考えられる。

助成申請時の研究計画では、格子イオンのコヒーレントな励起現象に分類されるコヒーレントフォノン励起面を加工した場合の影響を調査するための研究計画を立案している。しかし、超短パルス光を物質に照射し、その高強度電界によって、加工対象表面が光励起される場合、その励起効果

は、インコヒーレントな励起とコヒーレントな励起が重畳したものになると考えられる。

そこで、本報告では、インコヒーレント光励起とコヒーレント励起の影響を峻別し、コヒーレントフォノン面の加工現象を解明するため、まず、インコヒーレント励起の影響、特に、その影響が一番大きいと考えられる導電帯に励起される電子密度の変化によって生じる過渡的な変化とその加工に及ぼす影響について調査した結果についてまとめる。

## 2. 実験方法

フェムトパルスによって瞬間的に励起された領域の光励起と減衰の影響および、光励起領域の空間的な存在範囲について調査するため、パルスレーザーを最も単純な形で実現したダブルパルスレーザーを用いた実験を遂行する。

具体的には、加工対象半導体基板の損傷閾値以下の照度の励起用の第一パルスと加工用の第2パルスからなる、パルスレーザー(ダブルパルスレーザー)を構成し、2つのパルス間隔を変化させて、基板表面の光励起加工実験を遂行した。

その実験の遂行のために、構築したダブルパルス表面励起加工システムの基本構成を図1に示す。

フェムト秒レーザー光源を偏光ビームスプリッター(PBS)で第1パルス(Initial pulse)と第2パルス(Second pulse)2つに分割し、光遅延光路(Delay line)を利用して、第2パルスに時間遅延を与え、パルスの照射タイミングをコントロールする。分割されたビームは、偏光ビームスプリッターを介して再び同じ光路に重ねられ、2つの時間的に近接したパルスがレンズ(L1)によって集光され、サンプルを加工する。それぞれのパルスの強度はパワーメーター(Photo Detector)によって、計測され、また、2つのパルスの時間間隔は、分光器(Spectrometer)上のスペクトル干渉縞を計測することで計測している。使用した光源の波長は794nm、パルス幅は70fs、

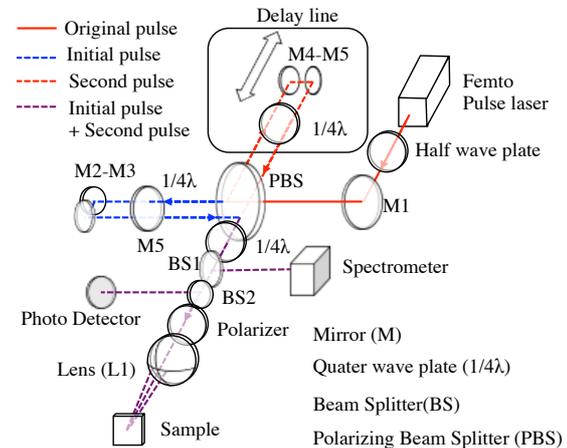


図1 ダブルパルス表面励起加工システムの構成

偏光は、直線偏光、加工用のサンプルは、4H-SiC 研磨面 (Si 面 (0001) ), オフ角は 4°である。

上の加工システムを用いて、試料表面の光励起加工実験を行うためには、照射パルスの時間間隔を 10fs のオーダーで制御する必要がある。そこで、構築したシステムには、第1パルス(IP)と第2パルス(SP)の照射タイミング(パルス間隔)を IP と SP のスペクトル干渉波形から計測する機構を

まず、パルス遅延時間の測定方法について述べる。フェムト秒レーザーの周波数-電界振幅スペクトルに対応する数列  $A_k$  を用いて、IP の電界を式(1)に、SP の電界を式(2)に示す。ただし、光源となるフェムト秒レーザーのスペクトル幅を  $\Delta\lambda$  とした時、 $\Delta\lambda$  を  $2n$  で分割し、そのスペクトルの中心から波長が長くなる方向に変化幅  $\Delta\lambda/2n$  で増加する数列を  $\lambda_k$ 、短くなる方向に減少する数列を  $\lambda'_k$  と定め、フェムト秒レーザーの波長が  $\lambda_k$  となる時の、光波のその周波数における振幅を表す数列を  $A_k$  と定める。また、 $t$  は時間、 $\phi$  は初期位相、 $\delta$  は、IP と SP の光路長差とする。

$$E_{IP} = \sum_{k=-n}^n E_k = \sum_{k=-n}^n A_k \exp j \left( \frac{2\pi}{\lambda_k} t + \phi \right) \quad (1)$$

$$E_{SP} = \sum_{k=-n}^n E'_k = \sum_{k=-n}^n A_k \exp j \left( \frac{2\pi}{\lambda'_k} t + \phi + \frac{2\pi\delta}{\lambda_k} \right) \quad (2)$$

フェムト秒レーザーの周波数強度プロファイルがガウス分布となる時、数列  $A_k$  は、 $k=0$  を中心として対称、かつ、その振幅の  $A_0$  に対する比を示す関数  $B(k)$  ( $B(n)=A_k/A_0$ ) は  $k$  を変数とする標準正規分布で表現できる。この時、そのスペクトル干渉の時間平均値  $I$  は式(3)で表される。

$$I = \langle (E_{IP} + E_{SP})(E_{IP}^* + E_{SP}^*) \rangle = \text{Re} \left[ \sum_{k=-n}^n A_k^2 \left( 1 + \exp j \frac{2\pi}{\lambda_k} \delta \right) \right] \quad (3)$$

ただし、式中の\*は複素共役、 $\langle \rangle$  は、時間平均を意味する。

理想的な干渉スペクトル波形では、光路長差  $\delta=0$  の時にスペクトル干渉のパターンは、光源のスペクトル波形に従って、ガウス分布となり、 $\delta$  の値に伴って、スペクトル干渉波形が変化することから、スペクトル波形と  $\delta$  の関係を用いて、IP と SP の周波数干渉スペクトルから IP と SP の遅延時間  $\tau$  を求めることができると考えられる。

以下に、IP と SP の遅延時間  $\tau$  が 0 となる時間原点の求め方、および、遅延時間  $\tau$  の算出方法についてまとめる。

IP と SP の波長分解スペクトルは、ガウス分布と完全に一致しない場合、時間原点の同定には、IP と SP の電界強度の周波数スペクトルを計測し、その合計となるスペクトル和を求める。

次に、分光器上で IP と SP を重ねて計測する周波数スペクトル干渉波形と IP と SP のスペクトル和の残差を周波数ごとに求めて合計し、図 2 に示すように、スペクトル干渉波形に

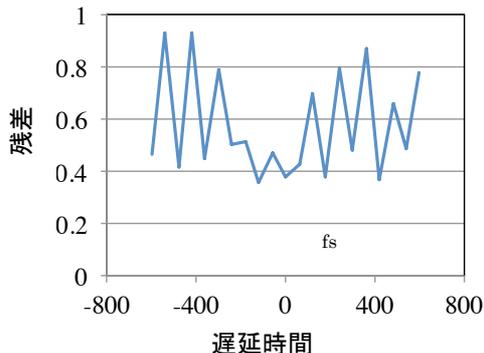


図 2 時間原点と残差の関係

おいて、その残差が最も小さくなる点を時間原点と定める。

さらに、式(3)から、IP と SP の光路長差が 0 となる時、そのスペクトル波形から、IP と SP の間の遅延時間を測定するには、まず、図 2 で求めた時間原点を図 1 の稼動ミラー-M4-M5 の基準点とし、その点からの稼動ミラー-M2 の移動量を  $d$  とし、一連の  $d$  に対するスペクトル波形の変化を計測する。

次に、図 3 に示すように IP と SP の光路長差  $\delta$  が変化した場合のスペクトル干渉波形を計測する。この波形を、式(6)で求めるスペクトル干渉パターンと比較し、スペクトル干渉波形(図 3)と同じ特徴を持つスペクトル波形(ピーク数、ピークの高さの比、ピーク位置とピーク間隔)を選択し、ミラーの移動量  $d$  と IP と SP の光路長差  $\delta$  の校正を行う。その後、ミラーの移動量  $d$  に基づいて定まる  $\delta$  の値から、IP と SP のパルス間隔  $\tau$  を定めることができる。

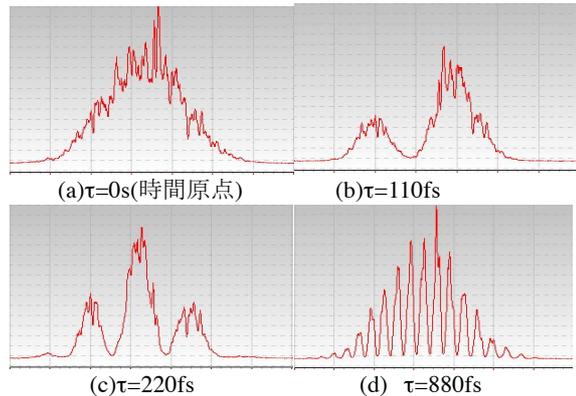


図 3 スペクトル干渉波形の変化

上述の方法によって、第1パルスと第2パルスの時間間隔を精密に制御し、第一のパルスにより励起された光励起領域の励起効果の減衰について調査し、アブレーション加工領域の損傷閾値を計測した。この実験では、第2パルスによって、基板表面が加工される場合の損傷閾値がパルスの時間間隔によって変化する量を計測し、第1パルスの励起効果の減衰量を SiC ターゲットの損傷閾値の変化として、定量的に計測している。

また、光励起領域の空間的な範囲とその領域の時間的な変化を確認するため、ダブルパルスによって加工された基板表面の加工形状を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて計測した。

### 3. 研究の成果

図 4 に、パルス間隔が 1ps のダブルパルスビームによって、SiC ターゲットを加工した結果 (AFM 像とその断面プロファイル) を示す。

第1パルス、第2パルスともに SiC の損傷閾値である  $990\text{mJ}/\text{cm}^2$  を下回る  $\text{Max } 800\text{mJ}/\text{cm}^2$  の照度のレーザーで加工を行っており、第1パルス、第2パルスを時間間隔を 100ms 以上にして複数回照射してもターゲット表面に、加工痕は確認されないが、時間間隔を 400ps 以下にした場合は、試料表面を加工することができることが確認された。

このことは、第1のパルスが照射後、400ps までの間には、時間的に減衰する表面励起効果が現れていることを意味している。また、レーザー加工の加工領域の断面プロファイルの計測結果から、その領域は空間的には、 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$  の照射強度のビームにおいては、深さ 30nm の範囲に空間的に局在していることが確認できる。

次に、図 5 にシングルパルスビームのピーク照度を変化させて SiC ターゲットを加工した場合の損傷閾値を示す。

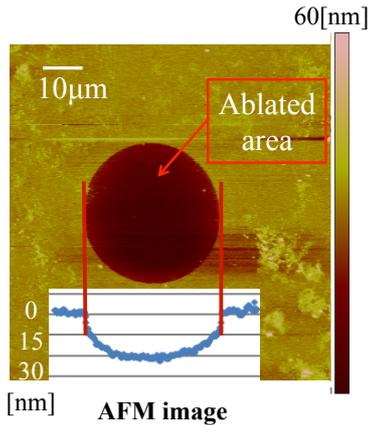


図4 SiC ターゲットの加工結果

ターゲット表面の照射位置で、ガウス分布のエネルギープロファイル(空間的な分布)を持つレーザーに対して、その照度のピーク値を  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$  から  $1600\text{mJ}/\text{cm}^2$  の照度範囲で変化させた場合、ダメージの損傷閾値は平均で  $990\text{mJ}/\text{cm}^2$  である。このことから、ターゲットの損傷閾値から一定の照度範囲のパルス照射する場合は、パルスのピーク強度にかかわらず、その損傷閾値は変化しないことが確認できる。

フェムト秒レーザーを半導体材料の表面に照射すると、その高強度電界によって、電子が励起され、キャリアを形成し、その後、電子の脱励起プロセスを経て、その励起効果は減衰すると考えられる。

ここで、電子と格子イオンの相互作用が始まるまでの時間のオーダーでは、電子励起のエネルギーは、光照射領域に閉じ込められ、また、その時間のオーダーでは、励起電子の拡散領域が小さな領域に限定される。従って、強い電界強度のレーザーを照射すると、時間的に短い時間、空間的に小さな表面領域に高いエネルギーを持つ電子が閉じ込められた光励起場が形成されると考えられる。

そこで、上述の励起領域を加工する場合に、パルス間隔の増加による励起効果の減衰が、加工結果に及ぼす影響を調査した。図6に、ダブルパルスのパルス間隔を変化させて(400fs から 100ps)、SiC ターゲットの損傷閾値を計測した結果を示す。

図6のグラフにはあわせて、SiC ターゲットをシングルパルス照射し、同じ条件で損傷閾値を計測した結果を青の実線(アニーリング)と赤の実線(アブレーション)で示している。

ダブルパルスビームによるSiCターゲット加工において、第2パルスによる加工における損傷閾値の計測結果は、全てシングルパルスの加工による損傷閾値を下回り、その差分が第1パルスの励起効果によるものだと考えられる。

図6のグラフにおいて、ターゲットの損傷閾値が低いこと

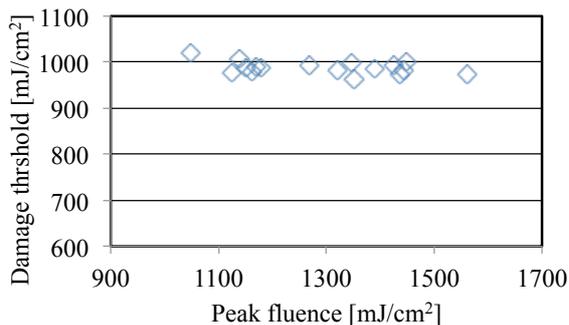


図5 SiC ターゲットの損傷閾値(シングルパルス照射)

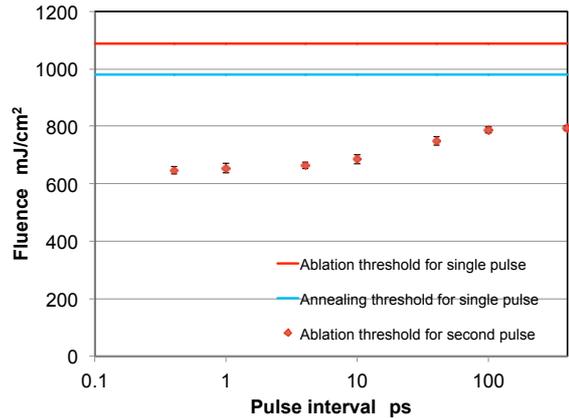


図6 パルス間隔と損傷閾値の関係

は、第1パルスの励起効果がより高いことを意味している。従って、第一パルス照射後、その励起効果は、1ps以降、パルス間隔の増加とともに失われていくこと、1psまでの時間範囲では、その励起効果はほとんど失われないことが確認できる。

図7、および図8に光励起表面の加工結果と、シングルパルスビームによるレーザー加工結果を、パルス間隔を変化させて比較した結果を示す。

図7(a)ならびに図8の黄線が、シングルパルスビームを用いてSiCターゲットを加工した結果を示す。ビームの強度は、エネルギーの釣り合いをとるため、後述のダブルパルスビームによる加工を行う場合の、第1パルスと第2パルスの合計値としており、今回、励起用の第1パルスと加工用の第2パルスの照度は等しいことから、加工用の第2パルスの2倍のパワーでの加工結果となる。

次に図7(b), (c), (d)は、励起用の第1パルスと同じ照度のレーザーで、光励起面を加工した結果であり、第1パルスと第2パルスの時間間隔はそれぞれ、1ps, 10ps, 100psに設定している。また、図8には、図7に示した加工痕の断面プロフィールを重ねて記載している。

図7の加工痕について、シングルパルスビームとダブルパルスビームで等量の合計エネルギーとなるようにビームを照射した場合、加工痕の大きさ、深さは、シングルパルスビー

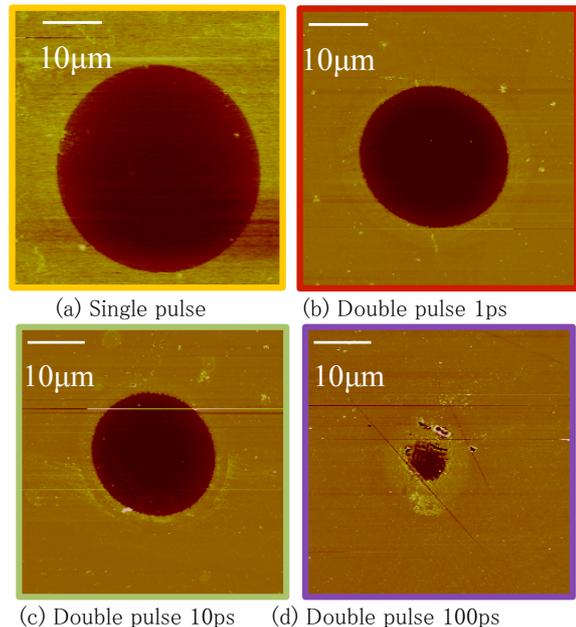


図7 パルス間隔の変化による励起加工領域の変化

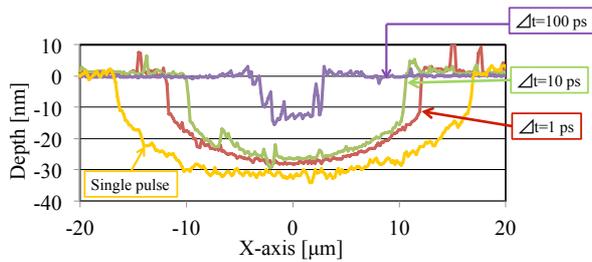


図8 表面励起加工領域の断面プロファイルの比較

ムのほうが、ダブルパルスビームを照射する場合に比べて大きくなる事が確認される。

これは、例えば、シングルパルス照射で合計2のエネルギーをダブルパルスでは、それぞれが1のエネルギーを持つパルスに分割して照射することが原因で、照射パルスの電界強度の強さに依存する非線形光励起効果が、より強いエネルギーを照射するシングルパルス照射時に大きくなるためであると考えられる。

次に、ダブルパルスビームの照射結果において、パルス間隔が1psの場合と10psの場合を比較するとその差異がほとんどないが、これは、第1パルス照射後に価電子帯から導電帯に励起した電子が、10ps程度の時間までは、励起電子の再結合などによりそのエネルギーを失わず励起された状態を保っていることを意味しており、この結果は、Sundaramらの報告[11]にある電子の励起とキャリア散乱、キャリアフォノン散乱の過程を経た電子の励起状態から脱励起の過程の時間オーダーと良く一致する。

第1パルスの照射後、10ps以降の時間オーダーでは、オージェ発光による再結合、放射再結合などが発生し、励起電子は、正孔と再結合し、脱励起が加速される。その結果は図7(d)ならびに、図8の結果からも確認でき、フェムト秒レーザーによる表面励起効果は、10psまでの時間までは、ほぼ初期の励起状態を維持し、その後100psまでの間にその励起効果が大きく失われることが確認できる。

しかしながら、図6、図7および図8の結果から、ダブルパルスビームによる光励起過程を利用すると、シングルパルスビームのターゲット損傷閾値を下回る照度のレーザー光で、ターゲットの加工が可能であることがわかり、また、パルス間隔の調整によって、その励起領域を減衰させるなどして調整することによって、空間的に、また時間的に限られた領域に存在する光励起領域を低照度レーザー光で加工できることが確認できる。

以上の実験結果から、パルストレーンビームによる加工を行うことによって、時間的にまた空間的に局在する光エネルギーによる励起場を、半導体基板表面に形成し、その領域を精密に加工できる可能性を示唆した。

今後は得られた知見を基に、詳細な励起メカニズム、加工メカニズムについて検証を行い、コヒーレント励起現象であるコヒーレントフォノン励起[9]、表面プラズモン励起について、その加工影響を検討し、光表面励起技術を利用した精密加工技術の確立[10,11]に向けた研究を継続する予定である。

## 謝 辞

本研究の遂行に際して、研究に関するご助言、実験装置の構築等にご助言、ご協力をいただきました量子科学技術研究開発機構関西光学科学研究所長谷川 登様、錦野将元様に謝意を示します。本研究は、科研費(課題番号25289017, 26630028)ならびに、公益財団法人 天田財団2014年度一般研究開発助成(課題番号 AF-2014220)の助成を受けて実施されたことをここに記し謝意を示します。

## 参 考 文 献

- [1] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Alvensleben, and A. Tünnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 63, no. 2, pp. 109–115, Aug. 1996.
- [2] K. Sugioka, Y. Cheng, and K. Midorikawa, Three-dimensional micromachining of glass using femtosecond laser for lab-on-a-chip device manufacture, *Appl. Phys. A*, 81, 1 (2005).
- [3] Liao, Yang, et al. Femtosecond laser nanostructuring in porous glass with sub-50 nm feature sizes, *Optics letters* 38.2 (2013): 187-189.
- [4] Juodkazis Saulius, and Hiroaki Misawa. Laser processing of sapphire by strongly focused femtosecond pulses, *Applied Physics A* 93.4 (2008): 857-861.
- [5] Lee, Jae-Hoon, et al. Enhanced extraction efficiency of InGaN-based light-emitting diodes using 100-kHz femtosecond-laser-scribing technology, *IEEE Electron Device Letters* 31.3 (2010): 213-215.
- [6] Zhang, Yiyun, et al. Light extraction efficiency improvement by multiple laser stealth dicing in InGaN-based blue light-emitting diodes, *Optics express* 20.6 (2012): 6808-6815.
- [7] Y. Shinohara, S.A. Sato, K. Yabana, J.-I. Iwata, T. Otobe, and G.F. Bertsch, Nonadiabatic generation of coherent phonons, *J. Chem. Phys.* 137, 22A527 (2012)
- [8] K. Yabana et. al.: Real-time and real-space density functional calculation for electron dynamics in crystalline solids, *Procedia Comput. Sci.*, 4 (2011) 852.
- [9] M. Hase et. al.: Dynamics of coherent phonons in bismuth generated by ultrashort laser pulses, *Phys. Rev. B*, 58, 9 (1998) 5448.
- [10] 林 照剛, 福田悠介, 道畑正岐, 高谷裕浩, パルストレーンビームを用いたコヒーレントフォノン励起加工に関する研究(第一報)ーコヒーレントフォノン励起加工システムの構築ー, (2014), 精密工学会誌, Vol. 80, No.9, pp. 867-872
- [11] Yusuke, Fukuta, Terutake Hayashi, Masaki Michihata, and Yasuhiro Takaya, Development of a Novel Surface Processing System Using Femtosecond Pulse Train, *Key Engineering Materials Vols. 523-524* (2012), pp. 220-225.
- [12] S. K. Sundaram and E. Mazur, "Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses.," *Nat. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 217–24, Dec. 2002.