

レーザー三次元造形による石英ガラス回折光学素子の直接創成

公益財団法人レーザー技術総合研究所 レーザー技術開発室
主任研究員・室長 本越 伸二
(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015216)

キーワード：レーザー，三次元造形，光学素子

1. 研究の目的と背景

近年，3D プリンティング (Additive Manufacturing) と称される「三次元造形」技術は大きな注目を集めている。紫外線硬化材料と紫外線ランプ(レーザー)光を用いて，照射，積層する三次元造形の研究は，1980 年代に既に実施されている¹⁾。しかし，レーザー光源が高価であったために広く利用されることはなかった。光源の低価格化，性能向上に加え，制御ソフトや機構部の進歩により一般ユーザーでも容易に利用できるようになり，従来の模型製作から，医療用サンプル，土木・建築部品，さらには宇宙航空機器にまで応用範囲が広がっている。また，製造方法も，光造形だけでなく，安価な熱溶解積層や，金属などの粉末溶融なども行われている。

光学分野において，表面に構造を持つ光学素子，例えばフレネルレンズや回折格子など，は広く利用されている。しかし，これら光学素子の製作は，射出成型やプレス法，エッチング加工で行われている。この方法では，金型やマスクが必要となり，少ロットや試作を行うには不向きである。そのため，光学分野への三次元造形技術の適応が期待されている。

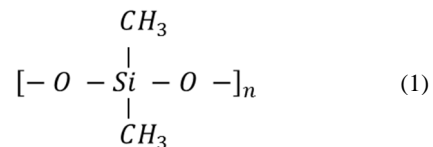
Deubel らは，フォトレジスト膜を積層することにより，三次元構造を持つフォトニッククリスタルの製作を行い，光学分野への可能性を示した²⁾。Kotz らは，紫外線硬化樹脂に SiO₂ 粉末を混ぜた粉末を用いて，紫外線照射により三次元構造を造形し，その後 1300°C に加熱することにより樹脂を蒸散しガラス三次元造形を得ている³⁾。Nguyen らは，SiO₂ ナノ粒子を含んだシリカゲルインクを合成し，サブミリメートルのノズル先端より任意のパターンに書き込み，1500°C に熱処理することにより透明ガラスを形成している⁴⁾。これらの報告はともにガラスの三次元造形を可能にするものであるが，最終的に高温熱処理が必要であり，精密な構造を維持することが困難である。

Murahara らは，シリコンオイルに紫外線ランプを照射することにより，SiO₂ 膜を形成することを報告した⁵⁾。潮解性結晶表面に形成された SiO₂ 膜は保護膜なり，ほぼ水を浸透しない高密度に形成されている。しかしながら，ランプ光であるため，化学反応に時間を要し，また微細な膜形成には至っていない。ランプ光をレーザー光に替えることにより，短時間で SiO₂ が形成することが可能となり，微細な構造形成も期待できる。

本研究は，基板上に塗布したシリコンオイルに紫外線レーザー光を照射することにより，ガラス三次元構造を形成することを目的に，その基礎実験を行った。

2. 反応原理

シリコンオイルの化学構造式は，



で表される。この Si と C の化学結合を切断し，他の Si または O と結合することにより，SiO₂ 構造が形成される。Si と C の結合エネルギーは，105kcal/mol であることから，波長 272nm 以下の紫外光を照射することにより，切断が可能となる。

本研究で使用したシリコンオイルの分光吸収特性を図 1 に示す。波長 400nm 以上では吸収がなく透明なオイルであることが分かる。波長 280nm 付近より吸収が現れ，230nm 以下で急激に吸収係数が増加する。そのため，実験には波長 230nm 以下の紫外光が有用であることが分かった。

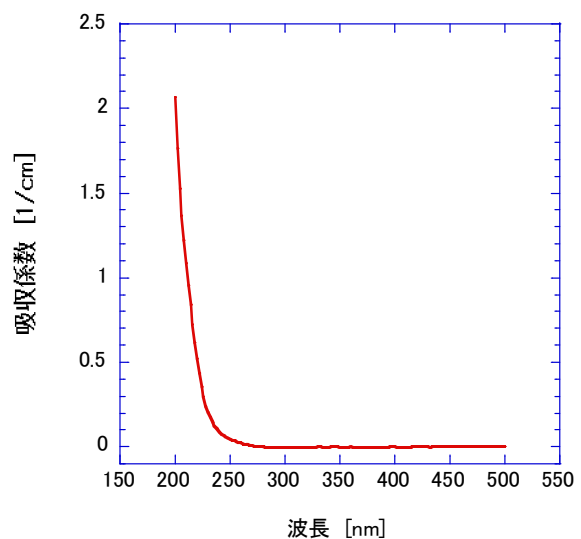


図 1 シリコンオイルの吸収係数

3. レーザー装置

照射レーザー光源には、波長 193nm の ArF エキシマレーザー装置 (LAMBDA PHISIK 社 COMPeX100) を用いた (図 2)。パルス幅 10ns, 繰返しパルス周波数は最大 100Hz まで調整が可能である。パルス最大エネルギーは 75mJ である。出射ビーム径は $10 \times 25\text{mm}^2$ であるため、試料の大きさに合わせて、ハードアパーチャーにより大きさを調整した。



図 2 ArF エキシマレーザー装置外観

4. 実験方法および結果

4.1 SiO₂ 厚膜形成

レーザー光により、短時間で SiO₂ 厚膜を形成することを確認した。シリコンオイルをディップ法により、スライドガラス上に数 μm 厚で塗布し、レーザーパルスを $7.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度でスライドガラス上に照射した。未照射部、5 万パルスと 10 万パルスを照射した部分の分光透過率を測定した。測定結果を図 3 に示す。スライドガラスに比べて、シリコンオイルの屈折率は低いために、可視域において未照射部の透過率は高い値を示した。照射パルス数を増加するに従い、可視域の透過率は減少していることが分かる。これは、レーザー照射により、SiO₂ に変化する屈折率がスライドガラスに近づいたためである。また、特徴的な変化が波長 1200nm, 1400nm, 1700nm 付近に表れている。この波長には水の吸収が存在する。即ち、レーザー照射パルス数の増加に従い試料に水分が増加していることを意味する。

式 (1) に示したシリコンオイルの化学構造式より、レーザー照射により、Si-C 結合が切断され SiO₂ 構造が形成されることを示したが、同時に C-H 結合も切断され、シリコンオイル中、または表面大気内の酸素と反応し、水 (H₂O) が生成されたことが分かる。この結果より、ArF レーザーを用いることにより、短時間で SiO₂ が形成されることが確認された。

形成された SiO₂ 厚膜の厚さを確認するために、スライドガラス上にシリコンオイルを塗布した後、一部をア

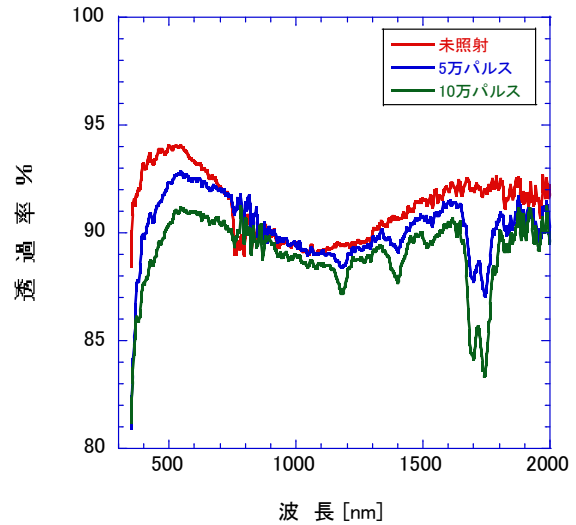


図 3 レーザー照射後のシリコンオイルの分光透過率特性

ルミフィルムで保護した表面に対してレーザー照射 ($7\text{mJ}/\text{cm}^2$, 10 万パルス) を行い、境界面の段差をレーザー顕微鏡を用いて計測した。レーザー照射後残留したシリコンオイルは、有機溶剤を用い除去した。計測した SiO₂ 厚膜の様子と段差結果を図 4 に示す。レーザー照射された部分は SiO₂ となり固化している。またその透過性はスライドガラス下に置かれた ILT マークの細い線もボケることなく確認できることから、散乱、歪みの少ない

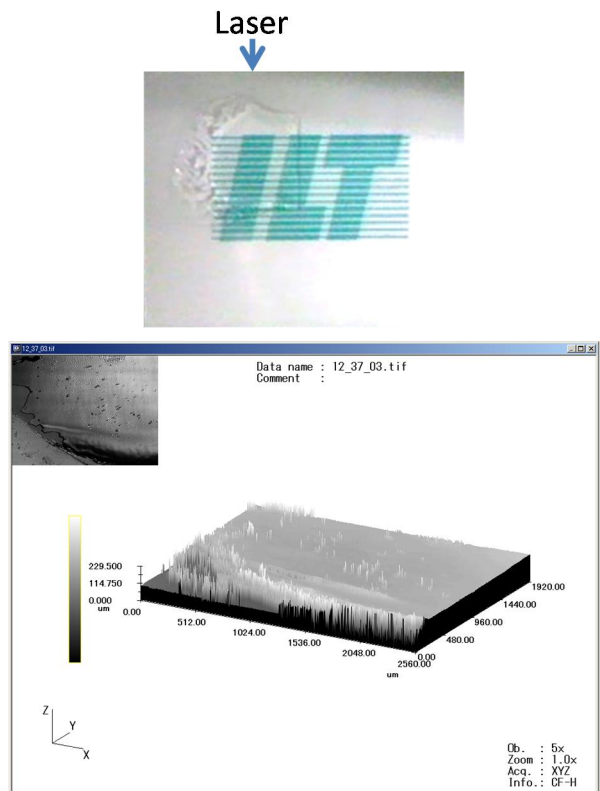


図 4 形成された SiO₂ 厚膜の様子(a)と段差計測結果(b)

い厚膜となっていることが分かる。また、段差計測の結果、約 200nm の厚さの SiO₂ が形成されていることが分かった。

4・2 球面レンズ形成

約 200nm の SiO₂ 厚膜の形成が可能であることが確認されたので、球面レンズの形成を試みた。レーザー装置から出射したレーザー光を直径 7mm のハードアパーチャーにより 1 部を抜き出し、伝搬後シリコンウェハ上に塗布したシリコンオイル上に照射を行った。レーザー照射中のシリコンウェハの様子を図 5 に示す。図の中央部のみ丸くオイル面が変化している部分が確認できる。これはレーザー照射により、SiO₂ の形成が始まり屈折率が変化するためである。エネルギー密度 7mJ/cm² のレーザーパルスを 5 万パルス、10 万パルス照射した後、残留シリコンオイルを除去した表面の様子を図 6 に示す。

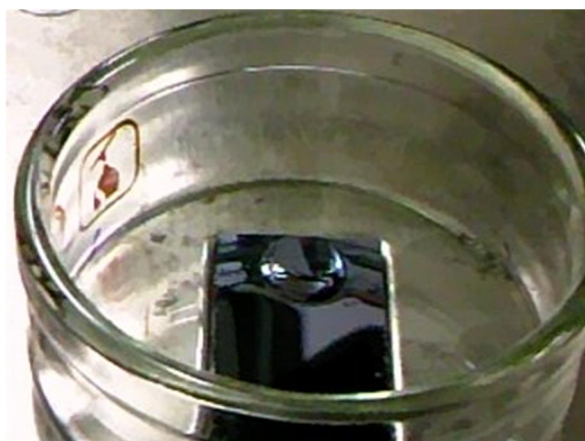


図 5 シリコンウェハ上シリコンオイルへのレーザー照射の様子。写真中央、照射部分だけ屈折率が変化し始めるため歪んで見える。

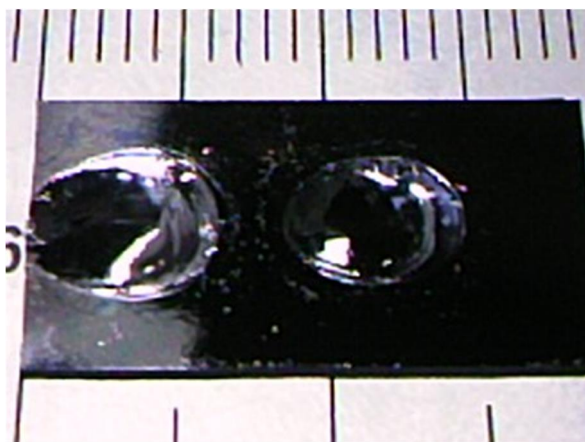


図 6 シリコンウェハ表面に形成された SiO₂ 球面レンズ構造。左：10 万パルス、右：5 万パルス

万パルス、10 万パルス、どちらのパルス数に対しても、綺麗な球面凸レンズ形状が形成された。レンズ形状が形成された理由は、①直径 7mm に抜き出したビームの強度分布、②ハードアパーチャーを通過したことによる回折の影響、が考えられる。またレーザーパターンでは極端な強度分布は確認できなかったことから、照射時の温度分布も反応に寄与したものと考えられる。

干渉計および計測レーザー光により焦点距離（レンズ曲率）の評価を試みたが、正確な数値を求めることができなかった。先の実験より、200nm の厚膜が形成されていることから、凸面の中心厚さを 200nm と見積もることができ、直径 7mm による曲率半径は 30.7mm となり、屈折率 1.46 の媒質による焦点距離は約 33mm が期待できることになる。直径 7mm に対して焦点距離 33mm は、精度のよい測定光学系が必要である。

4・3 回折格子の形成

レーザー光の強度分布に応じて、SiO₂ 厚膜が形成されることから、二光束干渉による格子構造の形成を試みた。実験の概略図を図 7 に示す。目標とする回折格子構造は、比較を可能にするために、600 本/mm とした。波長 193nm に対して、干渉縞の間隔を 1.7μm（600 本/mm の逆数）にするためには、2 本のレーザー光が開き角 13.3° で基板上に照射される必要がある。そのため、分割する 2 枚のミラー間隔を 50mm、ミラーから基板表面までの距離を 216mm に調整し、それぞれのビームが基板上で重なるように配置した。シリコンウェハ上に塗布したシリコンオイルに、10 万パルス照射後、形成された SiO₂ 厚膜を観察したが、格子構造は確認できなかった。レーザー照射条件を変更し同様の試験を行ったが、格子構造形

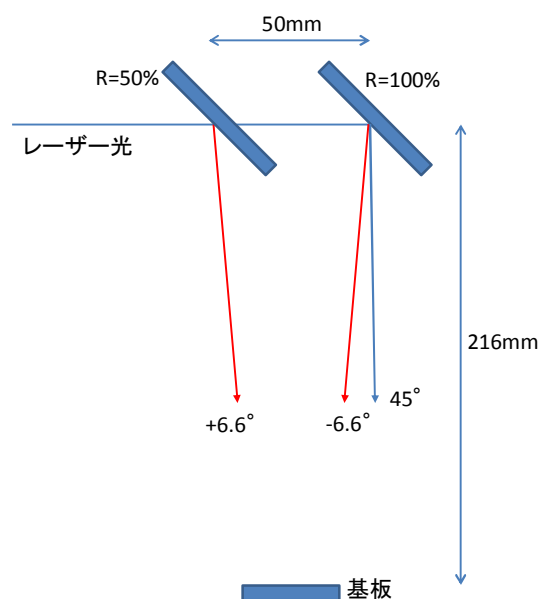


図 7 二光束干渉による格子構造形成実験配置

成には至らなかった。その原因は、レーザー光のビーム品質によるものと考えられる。エキシマレーザー装置はマルチモードと称され、複数の発振（モード）光が合成し得られている。そのため、可干渉性が低くなり、2ビームが重なった基板表面上で干渉縞が形成されなかったと考えられる。

5. 三次元造形による光学素子形成の可能性

シリコンオイルに ArF エキシマレーザー光を照射することにより、SiO₂ 厚膜が短時間で生成可能であることが確認された。

シリコンオイルの塗布する厚さや、レーザーパルスエネルギーの最適化を行うことにより、微細構造で積層する三次元造形は可能であると考えられる。

しかしながら、現状のエキシマレーザーのビーム品質では、可干渉性が低く、微小サイズに集光照射することが困難であることも確認できた。実用化素子開発へは、光源開発も重要な課題と言える。

6. まとめ

本研究では、レーザー三次元造形法を用いて、ガラス回折光学素子の形成を目的として、基礎実験を行った。シリコンオイルを溶媒に用いることにより、熱処理もなく SiO₂ 厚膜が容易に形成でき、ガラス光学素子製造が可能である結果を得た。一方、微細な加工精度が必要となる回折光学素子に対しては、照射するレーザー光源の改善など、重要な課題も明らかになった。

今後、基礎データ取得を更に積み重ねるとともに、光源の開発も行うことにより、任意の構造を持つ三次元光学素子の創成が期待できる。

謝辞

本研究遂行に際して、公益財団法人天田財団より研究助成（一般研究開発助成 AF-2015216）を頂いた。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) 中井孝・丸谷洋二：レーザー研究, 16 (1987) 14.
- 2) M.Deubel, G.V.Freymann, M.Wegener, S.Pereira, K.Busch, C.Soukoulis: Nature Materials **3** (2004) 444.
- 3) F.Kotz, K.Arnold, W.Bauer, D.Schild, N.Keller, K.Sachsenheimer, T.M.Nargang, C.Richter, D.Helmer, B.E.Rapp: Nature **544** (2017) 337.
- 4) D.T.Nguyen, C.Meyers, T.D.Yee, N.A.Dudukovic, J.F.Destino, C.Zhu, E.B.Duoss, T.F.Baumann, T.Suratwala, J.E.Smay, R.D.-Sperars: Adv. Mater. **29** (2017) 1701181.
- 5) M.Murahara, T.Funatsu, Y.Okamoto: Proc. of SPIE **5647** (2005) 224.