

結晶材料へのフェムト秒レーザー照射における ミクロな状態変化のダイナミクス理解

名古屋工業大学 工学研究科
助教 宮川 鈴衣奈

(平成 29 年度 奨励研究助成 A (若手研究者) AF-2017235)

キーワード：レーザープロセッシング，フェムト秒レーザー，半導体結晶材料

1. 研究の目的と背景

高強度で安定な超短パルスレーザーの実現により，材料への熱的ダメージの抑制，非線形光学効果の発現を活かしたレーザープロセッシングが可能になった．フェムト秒レーザーを結晶表面に多積重照射することで，レーザーの波長より短い周期の構造 (Laser-Induced Periodic Surface Structure: LIPSS) が形成されることが知られている．従来の微細加工手法と比べ，マスクやレジストプロセスなどが不要でレーザー照射のみで形成されるシンプルなプロセス，波長の制限を超えた微細化が可能であることなどから，新たな微細加工手法として期待できる．新手法として確立するためには，形成過程の理解，構造の評価，構造の形成制御が重要である．LIPSS 形成には，表面プラズモンポラリトンの励起¹⁻³⁾ や光パラメトリック崩壊過程⁴⁾，第 2 次高調波発生^{5,6)} などの寄与が示されている．構造の評価については，周期など形状の評価はなされているが，結晶状態の評価に関する報告はまだ少ない．

本研究は，フェムト秒レーザー照射による材料への効果をダイナミクスとして定量的に調べ，フェムト秒レーザーの特徴を活かしたプロセッシングの実現と新たな可能性を探ることを目的とする．LIPSS の形状や結晶状態を決定付けるレーザーパラメータや被照射材料の物性を明らかにすることで，自在制御に繋げる．

2. 実験方法

2.1 レーザー照射

レーザーパルス幅の影響を調べるため，同程度の波長でパルス幅の異なるレーザー発振器，IMRA America 社の FCPA μ jewel D-10K (波長 $\lambda=1045$ nm, パルス幅 $T_p=450$ fs, 繰り返し周波数 $f=100-1000$ kHz), トルンプ株式会社の TruMicro 5070FE ($\lambda=1030$ nm, $T_p=0.9$ ps, $f=100$ kHz) 及び TruMicro 5050FE ($\lambda=1030$ nm, $T_p<10$ ps, $f=100$ kHz), 分子科学研究所・理化学研究所の平等拓範教授研究室のジャイアントパルス幅可変マイクロレーザー ($\lambda=1064$ nm, $T_p=0.5-9$ ns, $f=100$ Hz) を用いて照射実験を行った．いずれのレーザー発振器も直線偏光で，被照射基板表面にレーザー光をレンズで集光し照射した．また，同一箇所へのレーザーパルス積重数とそのパルスの間隔を変え，LIPSS の構造変化の過程を調べた．

レーザー照射前後に，アセトン，フッ酸，超純水，IPA の

順で基板洗浄を行った．被照射材料として，パワーデバイスや光デバイス应用到有用な SiC, GaN, Si, GaAs, Sapphire を用いた．それぞれの材料物性を表 1 に示す．

表 1 各基板の材料物性値⁷⁻¹¹⁾

	SiC (6H)	GaN	Sapphire	Si	GaAs
Bandgap [eV]	3.02	3.39	8.1-8.6	1.12	1.42
Electron mobility [cm ² /Vs]	100(∥c) 450(⊥c)	1200	2200	1500	8500
Breakdown electric field [MV/cm]	3.0	3.3	48	0.3	0.4
Thermal expansion coefficient ($\Delta a/a$) [$10^{-6}/K$]	3.9	5.59	7.5	3.59	6.0
Thermal conductivity [W/cmK]	4.9	2.1	0.42	1.5	0.5
Thermal diffusivity [cm ² /s]	2.2	0.43	0.1	0.8	0.31
Melting point [K]	2793	>2000	2030	1414	1240
Refractive index	2.7	2.5	1.7	3.42	3.66

2.2 LIPSS の構造評価

LIPSS の形状と結晶状態は，走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) と透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) で評価した．TEM 観察サンプルは，集束イオンビーム (Focused Ion Beam :FIB) で薄片化してから観察した．

3. 結果と考察

3.1 レーザーパルス幅の影響

LIPSS 形成に関する報告は主に，フェムト秒オーダーのパルス幅のレーザーによるものであったが，ピコ～ナノ秒幅のパルスレーザーでも LIPSS の形成を確認した．その形状や結晶状態を調べた．被照射材料として 6H-SiC 基板を用いた．レーザーパルス幅を縦軸，レーザーパルス積重数を横軸にした表面 SEM 像を図 1 に示す．ここでは，LIPSS の周期がレーザー波長より僅かに小さいものを Low-spatial-frequency LIPSS (LSFL)，波長の半分以下のものを High-spatial-frequency LIPSS (HSFL) と呼ぶ．表面 SEM 像より，単パルス照射では LIPSS は形成せず，多積重パルスによって LIPSS を形成したことが分かる．これまでの報告から，LIPSS の形成方向はレーザー偏光に依存しており，ここで示す SiC 上の LIPSS は図中に E で示したレーザーの偏光方向に対して垂直方向に形成していることが分

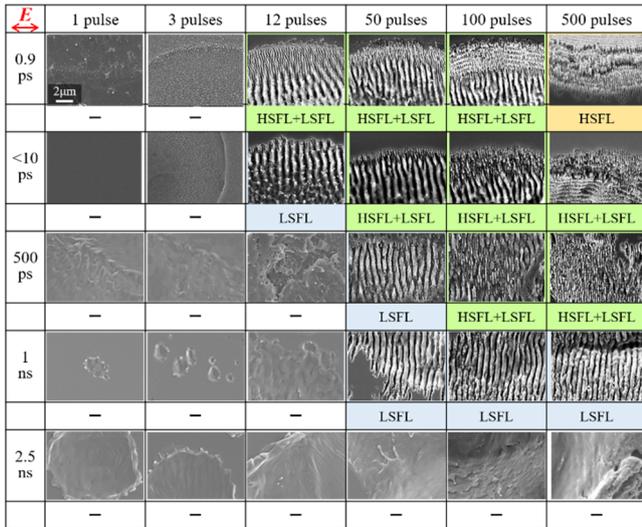


図1 レーザパルス幅とパルス積重数を変えてレーザ照射した SiC 基板の表面 SEM 像

かる. LIPSS を形成し始めるより前の積重数では, 表面にナノサイズの粒状構造を形成した. この粒状構造は LIPSS に比べ周期性や規則性が低い, LIPSS 形成の起源となる構造であると考えられる. LIPSS 形成の初期段階では LSFL を形成し, 積重数を増すと LSFL に加え HSFL を形成し始め, さらに積重数を重ねると HSFL の占める領域が増した. また, パルス幅が狭いほど, 低積重数で LIPSS を形成し始め, LSFL から HSFL に移行する積重数が小さい傾向が見られた. この条件下では, パルス幅 2ns での LIPSS の形成は確認できなかった.

それぞれのパルス幅のレーザで形成した LIPSS の, 積重数変化による LIPSS 周期の推移を図 2 に示す. 積重数の増加に伴い, LSFL の周期は 900-1000nm から約 600nm へと小さくなるのに対し, HSFL の周期は 200-300nm 程度で積重数に依らないことが分かる. この傾向は他の材料でも同様の結果が得られている^{12,13}. また他機関からも, レーザパルスの積重により材料表面での電子状態や熱分布が変わるため, LIPSS の周期が変わることが報告されている¹⁴.

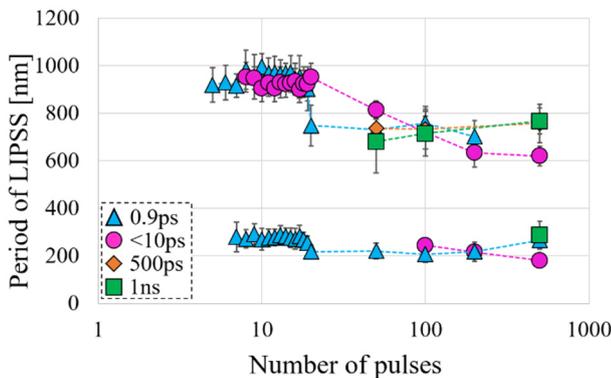


図2 レーザパルス幅と積重数変化による LIPSS 周期の変化 (SiC)

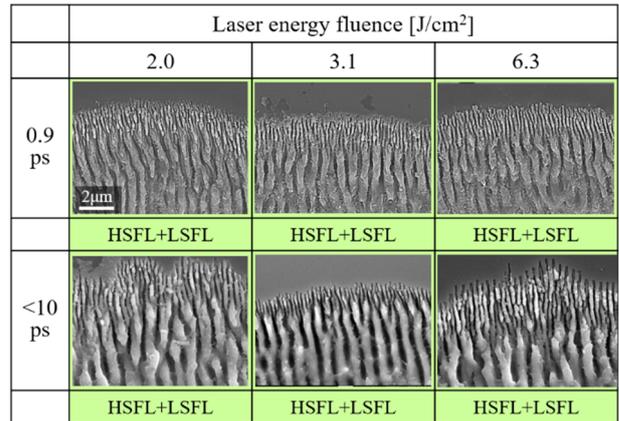


図3 レーザエネルギーフルエンスを変えて形成した LIPSS の表面 SEM 像 (SiC)

次に, レーザのエネルギーフルエンスが与える影響を調べた. レーザパルス幅が 0.9ps 及び<10ps, パルス積重数が 50 パルスにおいて, レーザエネルギーフルエンスが 2.0~6.3 J/cm^2 のときのそれぞれの表面 SEM 像を図 3 に示す. ここで, 2.0 J/cm^2 はこの条件下においておおよそ LIPSS を形成し始めるレーザエネルギーフルエンスに相当する. SEM 像から分かるように, いずれの条件においても約 750nm 周期の LSFL と約 200nm 周期の HSFL を形成しており, その周期や形状状態に大きな違いは見られなかった. この結果から, LIPSS の形状や周期へのレーザエネルギーフルエンスの影響は小さいと言える.

450fs から 1ns のパルス幅のレーザで形成した LIPSS 及び 2.5ns のパルス幅のレーザ照射領域の, SEM 像と TEM 像を図 4 に示す. パルス幅が 450fs のレーザで形成した LIPSS は, 基板から原子配列乱れない結晶質を維持しており, この詳細については過去に報告している¹⁵. 0.9~10ps のパルス幅では, 結晶質は維持しているものの, LIPSS 内部において局所的な電子回折分布が発生していることが分かる. 500ps~1ns のパルス幅では, TEM 像で黒く見える LIPSS の凸部に相当する領域は結晶質を維持しているのに対し, その周辺は 10~40nm サイズの結晶粒子の集合である多結晶状態であった. さらに, LIPSS

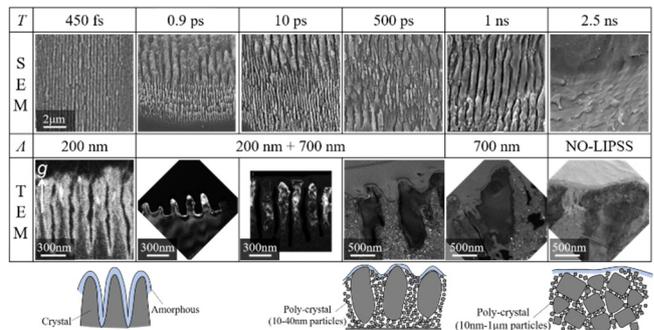


図4 レーザパルス幅変化による SiC-LIPSS の結晶状態変化

の形成は確認できなかった 2.5ns のパルス幅で照射した領域は、サイズの異なる 10nm~1 μ m の結晶粒子の集合体である多結晶状態であった。パルス幅が広がるほど、結晶状態が結晶質から多結晶状態になっていることが分かる。ps オーダー以上のパルス幅において、結晶の配列乱れが発生し多結晶化し始めた結果は、格子振動を誘起し始めるとされる数 ps と同程度であることから、このパルス幅周辺が熱的・非熱的な現象の境界になると考える¹⁶⁻¹⁸⁾。LIPSS 形成におけるレーザのパルス幅の影響は、その形成可能性や周期のみならず、結晶状態に大きな違いを発生させることが分かった。LIPSS 応用の用途に依り、その所望の結晶状態を制御可能である。

3・2 レーザパルス間隔の影響

レーザパルスの積重により LIPSS を形成すること、またパルス積重を増すと LIPSS の周期が変化することを示した。その機構をより深く理解するため、被照射基板の同一箇所に照射されるレーザのパルス間隔とパルス積重数の影響を調べた。ここでは、被照射基板として GaAs 基板を使用し、パルス幅 450fs のレーザを用いて照射した結果を示す。最初のレーザパルスが照射されてから次のレーザパルスが照射されるまでの時間であるパルス間隔は、0.42s 及び 10 μ s で (2.4Hz 及び 100kHz に相当)、レーザエネルギーフルエンスは約 1J/cm² である。

図 5 にパルス間隔とパルス積重数を変えてレーザ照射した GaAs 基板表面の SEM 像を示す。1 パルス照射では、ビーム形状に沿った円状の照射痕が確認できるが、LIPSS の形成は見られなかった。パルス間隔の広い 0.42s では、2 パルス照射で表面に粒状のナノ構造を形成した後、4 パルス以上においてそのナノ構造を基に約 900nm 周期の LIPSS を形成し始めた。これに対し、パルス間隔の狭い 10 μ s では 2 パルス以上で周期性の高い LIPSS を形成した。約 900nm 周期の LSFL を形成した後さらにパルス積重数を増すと、HSFL に変化した。

それぞれの LIPSS の周期を図 6 にまとめた。積重数を増すと LSFL の周期は約 900nm から約 500nm に小さくなった。HSFL を形成し始める 60 パルス以上では、積重数

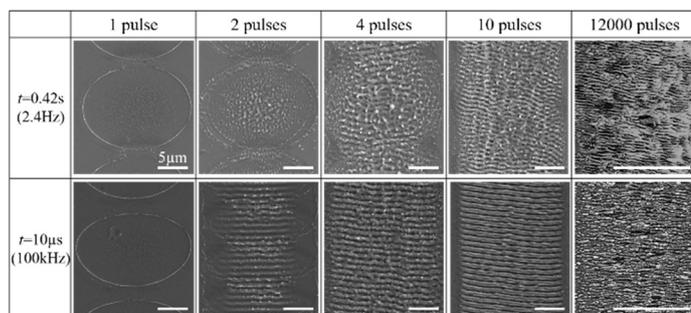


図 5 レーザパルス間隔とパルス積重数を変えてレーザ照射した GaAs 基板の表面 SEM 像

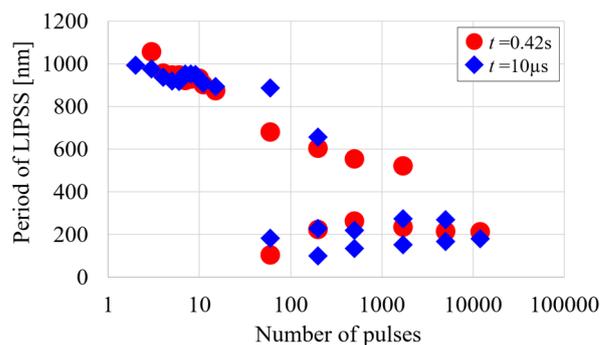


図 6 レーザパルス間隔とパルス積重数変化による LIPSS 周期の変化 (GaAs)

とともに HSFL の占める領域が大きくなり、5000 パルス以上では、照射領域に形成される LIPSS は全て HSFL になった。また、図 1 で示した SiC への結果と同様、LSFL は積重数とともに周期が小さくなるのに対し、HSFL の周期は積重数の増加で大きな変化は無いものの、その周期は 100~250nm 程度とばらつきがあった。パルス間隔の違いにより、LIPSS を形成し始めるパルス積重数に違いが見られたが、その周期変化の傾向に大きな違いは見られなかった。パルス間隔の違いは、パルス積重数の小さい LIPSS 形成の初期段階において、被照射材料の励起状態に影響を与える結果と言える。

3・3 被照射材料種の影響

LIPSS の周期に被照射材料依存があることはこれまでも報告されてきたが¹⁹⁾、ここでは特に LIPSS の結晶状態の違いに着目して調べた。表 1 に示した 6H-SiC, GaN, Sapphire, Si, GaAs 結晶基板に、パルス幅 450fs のレーザを用いてレーザ照射した結果を示す。パルス積重数はいずれも約 3000 パルスである。被照射材料によって LIPSS を形成するレーザパワーの閾値が異なるため、レーザパワーと材料との相互作用の直接的な比較は困難であるが、ここではそれぞれの材料に対して安定して LIPSS を形成する照射条件で形成した LIPSS で比較した。

SiC 基板に形成した LIPSS は、3・1 で示した通り約 200nm の周期で結晶質であった。高分解 TEM 観察により、基板から原子配列乱れのない高結晶性であることを確認した。次に、図 7 に Si 基板に形成した LIPSS の SEM 像と TEM 像を示す。この LIPSS の周期は約 650nm で、SiC と比べ大きかった。図 7(b), (c) で示した断面 TEM 像より、LIPSS の各構造の中心部は数 10nm サイズの結晶粒子の集合体である多結晶状態で、その多結晶領域をアモルファス状態の層が覆っていることが分かる。アモルファス層の厚さは約 200nm であったが、照射するレーザパワーを大きくすると、このアモルファス層が厚くなった。この結晶状態は、Si が一度溶融して再結晶化したと考える。

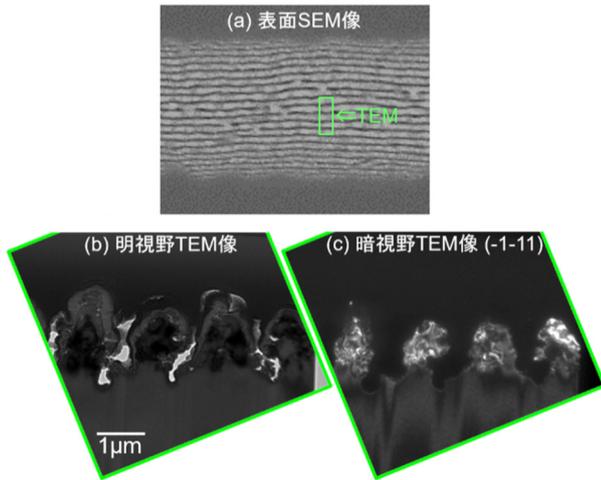


図7 Si基板に形成したLIPSSの(a)表面SEM像, (b)断面明視野TEM像, (c)断面暗視野TEM像

同様に、各結晶基板に形成したLIPSSの周期、断面TEM像(明視野: Bright-field (BF), 暗視野: Dark-field (DF))と、そのTEM観察結果から作成した結晶モデル図を図8に示す。GaN基板に形成したLIPSSは、約200-250nm周期で、結晶質であることが分かる。しかし、モデル図で示している様に、LIPSS部において数10nm粒子状の局所的な回折乱れが生じた。回折パターンでは結晶配向が確認できたことから、レーザー照射による瞬間的なエネルギーにより結晶回転で歪が発生したのだと考える。

Sapphire基板に形成したLIPSSは、200-300nm周期で、結晶質であった。GaNと同様の粒子状の結晶回転が見られた。この結晶回転は数10nm~100nmサイズで、GaNの場合と比べて大きかった。また、c面内方向に転位も発生した。GaAs基板に形成したLIPSSは、LIPSSの各構造の中心部は数10nmサイズの結晶粒子の集合体である多結晶状態で、Siの類似した結晶状態であった。しかしながらGaAsの場合には、その多結晶領域の周辺は結晶質な層であった。

	SiC	GaN	Sapphire	Si	GaAs
<i>P & f</i> of laser	0.5W, 1000kHz	0.1W, 100kHz	4W, 1000kHz	0.075W, 100kHz	0.2W, 100kHz
BF-TEM					
DF-TEM					
Model	Amorphous (20nm) Crystalline	Crystal rotation Crystalline	Dislocation Crystalline	Amorphous Poly-crystal Crystalline	Poly-crystal Crystalline
Period	200 nm	200-250 nm	200-300 nm	650 nm	60, 450, 700nm

図8 各結晶基板に形成したLIPSSの断面明視野・暗視野TEM像と結晶モデル

これらの結果から、被照射材料種によってLIPSSの周期だけでなく結晶状態にも違いがあることが明らかになった。LIPSSの周期は、誘電率や材料のバンドギャップの違いが大きく起因していると言われているが、結晶状態はそれらの物性に加え融点や熱伝導度に依ると考える。本研究では主に半導体結晶基板でその材料物性がLIPSSの形状や結晶状態に与える影響を調べたが、今後はより幅広い物性の材料で調査することで理解を深めていく。

4. まとめ

フェムト秒レーザーをはじめ、超短パルスレーザーの照射による結晶材料への効果を理解するため、LIPSSの形成過程と結晶状態の変化を調べた。LIPSSは単パルスレーザー照射ではなく、パルスの積重により形成した。その初期課程ではレーザー波長よりやや小さい周期のLSFLを形成し、その後パルスの積重を増すと波長の半分以下の周期のHSFLを形成した。また、パルス積重に伴いLSFLは周期が小さくなる傾向になるのに対し、HSFLの周期はパルス積重数に依らなかった。さらに、被照射材料の違いにより、形成されるLIPSSの周期だけでなくその結晶状態が異なることを明らかにした。得られた結果から、LIPSSの周期や結晶状態は被照射材料の誘電率や熱伝導度などに依存していると考えられるが、より詳細な解明と自在制御を今後の課題とする。

謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団平成29年度奨励研究助成(課題番号: AF-2017235)、ならびに科学研究費助成を受けて遂行しました。レーザー照射においては、IMRA America Inc., トルンプ株式会社, 分子科学研究所・理化学研究所の平等拓範教授の研究室にご協力いただきました。また、TEM観察の一部は、東北大学金属材料研究所の共同利用により、大野裕先生に観察していただきました。みなさまに、深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) G. Miyaji, and K. Miyazaki, Opt. Express, 16, 16265 (2008).
- 2) T. J.-Y. Derrien, T. E. Itina, R. Torres, T. Sarnet, and M. Sentis, J. Appl. Phys., 114, 083104 (2013).
- 3) G. Miyaji, K. Miyazaki, K. Zhang, T. Yoshifuji, and J. Fujita, Opt. Express, 20, 14848 (2012).
- 4) S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, and K. Okamuro, Phys. Rev. B, 79, 033409 (2009).
- 5) A. Borowiec, and H. K. Haugen, Appl. Phys. Lett., 82, 4462 (2003).
- 6) T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, J. R. Qiu, R. X. Li, Z. Z. Xu, X. K. He, J. Zhang, and H. Kuroda, Phys. Rev. B, 72, 125429 (2005).
- 7) T. Kimoto and J. A. Cooper, Fundamentals of Silicon

Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications, John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd., (2014).

- 8) 高橋清(監修), 長谷川文夫, 吉川明彦(編著), ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, 森北出版,(2006).
- 9) 赤崎勇(編著), III族窒化物半導体, 培風館, (1999).
- 10) L. Liu and J. H. Edgar, *Mater. Sci. and Eng. R*, 37, 61 (2002).
- 11) F. A. Ponce, B. S. Krusor, J. S. Major Jr., W. E. Plano, and D. F. Welch, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 410 (1995).
- 12) 宮川鈴衣奈, 第90回レーザー加工学会講演会 (2018).
- 13) 松浦英徳, 宮川鈴衣奈, 江龍修, 第66回応用物理学会春季学術講演会, 9a-W631-3 (2019).
- 14) M. Zamfirescu, M. Ulmeanu, F. Jipa, O. Cretu, A. Moldovan, G. Epurescu, M. Dinescu, and R. Dabu, *J. Laser Micro/Nanoeng.*, 4, 7 (2009).
- 15) R. Miyagawa, Y. Ohno, M. Deura, I. Yonenaga, and O. Eryu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 57, 025602 (2018).
- 16) S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, and K. Okamuro, *Phys. Rev. B*, 79, 033409 (2009).
- 17) T. J.-Y. Derrien, T. E. Itina, R. Torres, T. Sarnet, and M. Sentis, *J. Appl. Phys.*, 114, 083104 (2013).
- 18) W. Zhang, G. Cheng, Q. Feng, and L. Cao, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 9452 (2012).
- 19) J. Bonse, J. Kruger, S. Hohn, and A. rosenfeld, *J. Laser Appl.*, 24, 042006 (2012).