

フェムト秒パルスレーザーによる 石英ガラス三次元積層造形技術の開発

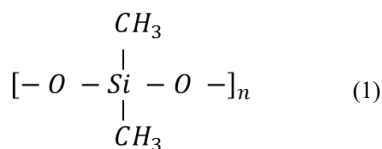
レーザー技術総合研究所 レーザー技術開発室
主任研究員・室長 本越 伸二
(2019年度 一般研究開発助成 AF-2019208-B2)

キーワード：レーザー，三次元造形，石英ガラス

1. 研究の目的と背景

三次元造形（3D プリンティング）技術は、現在、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。また従来のプラスチック樹脂だけでなく、金属や半導体材料などの利用も進み、今後更に応用が広がることが期待されている。しかしながら、光学分野、特に光学素子への適応は未だ行われていない。射出成型やプレス法、エッチング加工により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。これらが三次元造形技術により加工できれば、マスクや金型が不要になり低コスト化が可能になるだけでなく、従来技術では不可能であった複雑な構造形成も可能になり新しい光学設計が拓かれる。

我々はシリコンオイルのメチル基を酸素に置換することにより石英ガラスになることに着目し、紫外レーザーによるガラス化に取り組んできた。



Si と C の結合エネルギーは、105 kcal/mol であり、波長 272 nm 以下の紫外光を照射することにより切断が可能である。結果、紫外レーザー光を照射することにより、シリコンオイルのガラス化は確認したが、微細な構造形成まで至らなかった。

本研究では、レーザー照射によりシリコンオイルのガラス化に伴った光学特性の変化を評価し、ガラス化に必要なレーザー条件を明らかにするとともに、フェムト秒パルスレーザーによる多光子吸収過程を用いて紫外レーザーと同様のガラス化が可能であることを明らかにした。

2. 光学特性の評価方法と測定光学系

レーザー照射に対するシリコンオイルのガラス化を評価するため、干渉分光法を用いて表面反射光の計測および解析を行い、屈折率および厚さを評価した^{2,3)}。

図 1 に干渉分光法による反射光計測の光学配置図を示す。タングステンランプから出射した白色光はコリメートレンズを通った後、試料表面に照射される。試料からの反

射光は捕集レンズにより光ファイバ（コア径 200 μm）に集光され分光器へと導かれる。捕集レンズの焦点距離 50 mm と、試料とレンズ間、レンズとファイバ端面の間の距離から、試料表面上の空間分解能は 800 μm と求めた。また二つのレンズの距離と、試料までの距離から、白色光は約 10° で試料に入射される。

シリコンオイル塗布前の基板のみの反射率 R はフレネルの式より

$$R = \left(\frac{n_s - n_0}{n_s + n_0} \right)^2 \quad (1)$$

で表される。ここで n_s , n_0 はそれぞれ基板および空気の屈折率を示す。シリコンウエハの屈折率はデータベースが存在するため、シリコンウエハ基板からの理論的な反射率は求まる。ランプの発光スペクトル、光学系の損失、検出器の感度特性に依存する反射スペクトルをシリコンウエハ基板の理論反射率によって校正した。

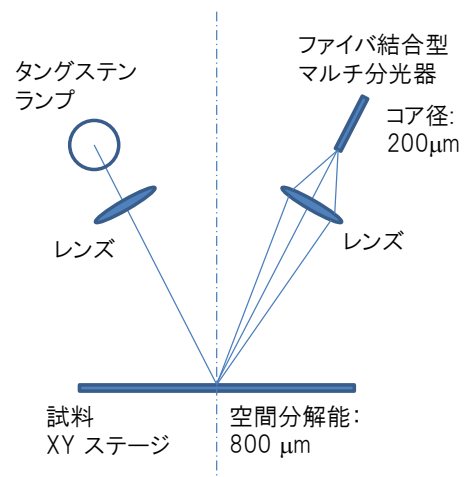


図 1 干渉分光法による反射光計測配置図

厚さ d のシリコンオイルを塗布した時の反射率は、

$$R = \frac{\rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2\cos 2\delta}{1 + (\rho_1\rho_2)^2 + 2\rho_1\rho_2\cos 2\delta} \quad (2)$$

で表される。ここで

$$\rho_1 = \frac{n_{oil} - n_0}{n_{oil} + n_0}$$

$$\rho_2 = \frac{n_s - n_{oil}}{n_s + n_{oil}}$$

$$\delta = \frac{2\pi n_{oil}d}{\lambda}$$

である。 n_{oil} はシリコンオイルの屈折率であり、 λ は光の波長である。シリコンオイルの厚さや屈折率が一定であっても、光の波長により位相 δ が変化するため反射率が周期的に変化することを示している。言い換えると、波長に対する反射率の変化からシリコンオイルの屈折率、膜厚を求めることができる。図 2 にスピンのコーターを用いて、シリコンウェハ上にシリコンオイルを塗布した時の反射率特性を示す。比較のために、シリコンウェハ基板表面の反射率特性も示す。上述したように、シリコンオイルの反射率は波長に対して周期的に変化をする。式(2)を用いてフィッティング解析を行うことによりシリコンオイルの屈折率と膜厚を求めた。ここで注目する点は、シリコンオイル反射率のピーク部分がシリコンウェハ表面反射率よりも高くなっている点である。これはシリコンオイル屈折率が不均一であることを示している。空気と接するシリコンオイルは大気を取り込むことにより低屈折率になったと予想される。そのため、シリコンオイルの屈折率 n_{oil} は空気側 (Outer) と基板側 (Inner) で異なるものとして解析を行った。例えば、図 2 の反射率特性を解析した結果、シリコンオイルの屈折率は 1.305 (Outer) と 1.424 (Inner)、膜厚は 1168 nm として求めた。

3. 紫外レーザー照射装置

シリコンオイルをガラス化するための紫外レーザー装置には、波長 193 nm の ArF エキシマレーザー (LAMBDA PHISIK 社 COMPeX100) を使用した。出射したレーザー光は開口径 10 mm のアパーチャーにより様な強度分布を取り出し、焦点距離 500 mm のレンズを用いて試料上で約 5 mm^φ になるように調整した。照射レーザー光のエネルギーは、レーザー装置の印加電圧により調整し、ビームスプリッターの反射光をエネルギーモニター (OPHIR 社) で計測した。レーザーパルスの繰返し周波数は 5Hz に固定し、照射パルス数およびエネルギーをパラメータに照射後のシリコンオイルの光学特性を評価した。

シリコンオイル試料は、シリコンウェハ基板上にスピ

ンコーターを用いてコートした。スピンのコーターの回転数および回転時間は、7000 rpm、100 秒で固定し、コート後の一様性、時間的安定性は干渉分光法により確認した。またレーザー照射後、スピンのコーターと有機溶剤により残留したシリコンオイルを除去した後、試料表面の光学特性を測定した。

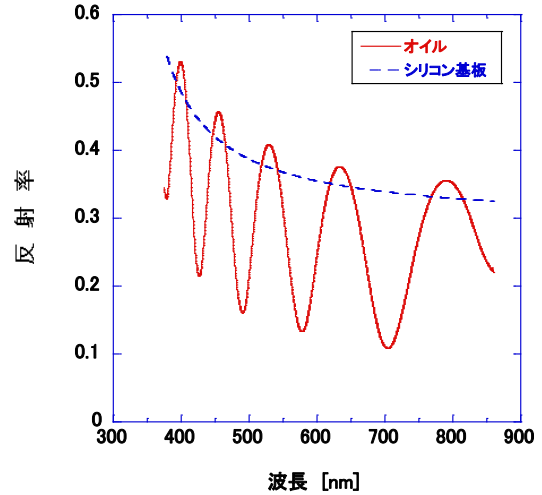


図 2 シリコン基板上シリコンオイルの反射率特性

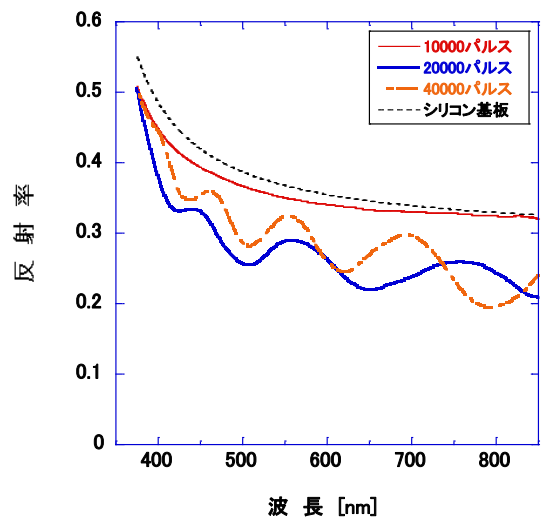


図 3 レーザー照射後のシリコンオイル反射率特性。照射エネルギー密度 8mJ/cm²

4. 紫外レーザー照射結果

照射エネルギー密度を 8 mJ/cm² に固定し、照射パルス数 10,000~40,000 パルスに変えた場合の試料表面の反射率特性を図 3 に示す。残留したシリコンオイルは除去されているので、レーザー照射されていない部分の反射率特性はシリコン基板 (点線) と一致する。照射 10,000 パル

スではシリコン基板の反射率よりも僅かに低下したが周期的な反射率変化が確認できない。この結果、10,000 パルス照射でガラス化されたシリコンオイルは有機溶剤により除去され、シリコン表面の改質または荒れにより反射率が低下したものと考えられる。パルス数20,000パルス、40,000パルスでは、周期的な反射率変化も確認され、有機溶剤で除去されずにガラス化したシリコンオイルが存在していることが分かる。これら2つの反射率特性から求められた屈折率、膜厚を表1にまとめた。基板側の屈折率 (Inner) はパルス数の増加に従い低下した。また空気側 (Outer) については大気に近い屈折率となった。石英ガラスの屈折率は 1.46 であり、レーザー照射によってガラス化されたシリコンオイルはポーラス状態であると考えられる。一方、厚さは 20,000 パルスで一度薄くなったが、40,000 パルスで厚くなった。ガラス化することで薄くなることを予想していたが厚くなることは更に解析が必要である。また、照射エネルギー密度を 4 mJ/cm^2 とした場合には、同じ 40,000 パルスでも洗浄後にガラス化された痕跡は残らなかった。

表1 レーザー照射後のシリコンオイル屈折率と膜厚

パルス数	屈折率		膜厚 [nm]
	Outer	Inner	
照射前	1.305	1.424	1168
20,000	1.059	1.315	956
40,000	1.081	1.215	1216

5. 積層試験

積層が可能であることを確認するために、図4に示すように、照射位置を1mmずつ移動してレーザー照射を行い、屈折率および膜厚を評価した。照射レーザーエネルギー密度は 8 mJ/cm^2 、1回の照射パルス数は20,000パルスで一定とした。基板にはシリコンウェハを使用し、有機溶剤で洗浄した後、シリコンオイルを約 $1 \mu\text{m}$ スピンコーターにて塗布し、レーザー照射を行った。照射後、有機溶剤にて残留オイルを除去し分光反射率を測定。その後、再度シリコンオイルを約 $1 \mu\text{m}$ 塗布した後、1mm照射位置をずらしてレーザー照射を行った。これを4回行い最終の分光反射率を測定した。

図5に分光反射率から解析された(a)Inner屈折率と(b)膜厚の結果を示す。それぞれの横軸は分光反射率計測時の試料位置を移動することにより一次元の空間分布として示した。1回目照射では屈折率1.2をピークにした凸分布が形成されていることが分かった。その屈折率分布は、2回目照射により最大1.31まで増加し、照射位置を1mm移動したことによりガラス化した部分の幅も広がった。3回目、

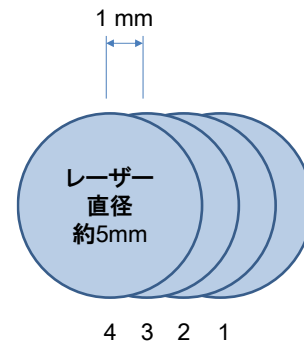


図4 積層試験レーザー照射位置

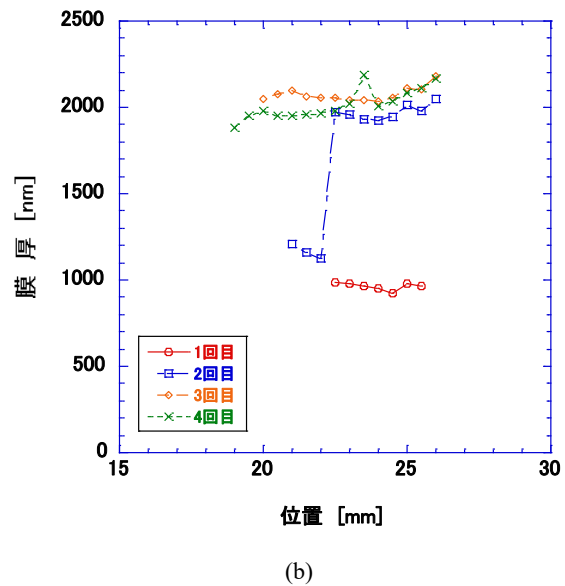
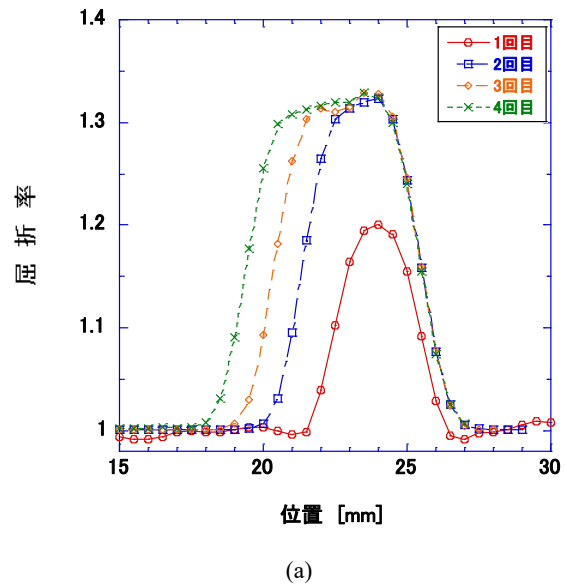


図5 積層照射による(a)屈折率と(b)膜厚

4回目と照射を繰り返した結果、照射位置の移動量に従いガラス化部分も広がった。しかしながら、ピークの屈折率は1.31以上に大きくならないことが分かった。これは照射レーザービーム径約5mmに比べて、ガラス化した幅が4mm程度しかないため、1回目照射と3回目照射ではビームの重なりが少なかったためと考えられる。膜厚は屈折率が1.05以上の位置について示した。1回目の照射では4mmの幅に対して厚さ約1000nmでガラス化していることが分かる。屈折率の分布と重ねるとガラス化による凝縮などはなくシリコンオイルからSiO₂へ組成変化(屈折率変化)のみが起こっていることが伺える。2回目照射により膜厚は約2000nmまで厚くなる。これはスピコートによる塗布された厚さ(約1μm)がそのまま積層されていることを意味している。しかしながら、3回目、4回目照射では僅かな増加に留まっている。この原因は、シリコンオイルの塗布方法がスピナーコートであるため約2μmの凸部には十分にオイルが残らなかったこと。また屈折率変化の場合と同様にビームの重なりが少なかったためと考えられる。

図6に微分干渉顕微鏡により観察した積層部分の像を示す。図の下部はシリコンウェハ表面であり、2回目照射と3回目照射の間の位置のイメージである。右から1回目照射、2回目照射と順番に層が重なってガラス化している様子が確認できる。



図6 積層ガラス化したシリコンオイル

6. フェムト秒パルスレーザーによるガラス化

数100fs以下のレーザーパルスの場合、多数の光子エネルギーを短時間に材料に照射することができるために、材料の持つバンドギャップエネルギーを越えて電子エネルギーを遷移することが可能である。例えば、波長800nmの光の光子エネルギーは1.55eV(35.73kcal/mol)である。3つの光子によりシリコンオイル内のSi-C結合エネルギー(105kcal/mol)を越え切断できる。

これを確認するために、波長800nm、パルス幅100fsのチタンサファイアレーザー装置を用いシリコンオイル

のガラス化を確認した。スピナーコートでシリコンウェハ上に約1μm塗布したシリコンオイルに対して、約50mJ/cm²のレーザーパルスを200万パルス照射した。照射後、干渉分光法により屈折率を評価した。図7に一次元の屈折率分布、図8に微分干渉顕微鏡による観察像を示す。幅約3mmにわたりシリコンウェハ表面にガラス化した膜が残っていることが確認できた。注目する点は、ビーム中心(位置28.5mm)で最大屈折率1.47を得たことである。これは石英ガラスの屈折率とほぼ同じであり、先述のUVレーザー照射では得られていない。顕微鏡像では、ガラス化した部分の境界がはっきり確認できる。しかし、境界の周りも黒く位相が変わっている部分がある。これはシリコン基板がフェムト秒パルスレーザーにより改質したためと考えられる。波長800nmの光に対してシリコンオイルは透明であり、3光子吸収が起こらない低強度の部分

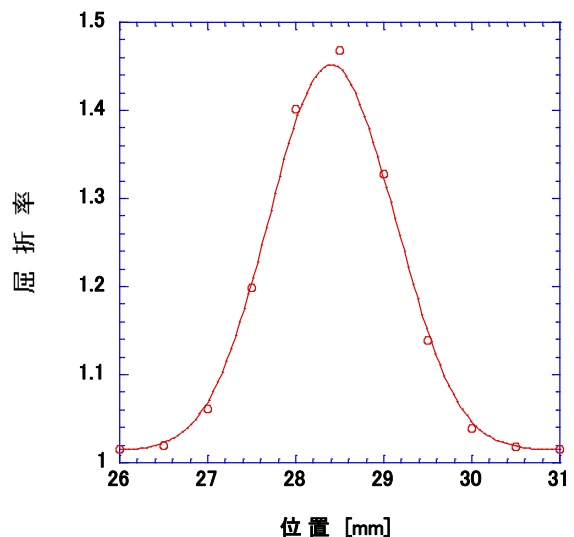


図7 フェムト秒レーザー照射によるガラス化したシリコンオイルの屈折率(約50mJ/cm², 200万パルス)

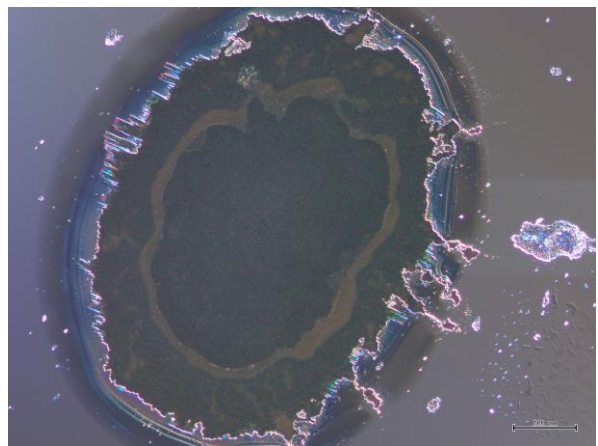


図8 フェムト秒パルスレーザーによるガラス化したシリコンオイル

では光は透過する。一方、基板であるシリコンは可視領域では数 10% 吸収するため表面改質が起こったと考えられる。また、ガラス化した部分のシリコン表面もまた改質していると考えられるため、屈折率の解析に影響を及ぼしたと思われる。今後ガラス基板のシリコンオイルに対して照射実験を行い、正確な屈折率変化を求める必要がある。

7. 考察およびまとめ

本研究では、レーザー造形法を用いて、石英ガラス表面に構造を形成することを目的に、レーザー照射によるシリコンオイルの屈折率変化を干渉分光法により評価した。またフェムト秒パルスレーザーを用いて、多光子吸収過程により紫外光と同様にシリコンオイルのガラス化が可能であることを実証した。

以下の知見が得られた。

①レーザー照射によるシリコンオイルのガラス化を評価するために、分光反射光計測光学系を構築し、干渉分光法による屈折率解析を確立した。シリコンウェハ上のシリコンオイルの変化については高精度と高安定性で評価が可能であることが分かった。また試料を移動することにより屈折率および膜厚の空間分布も評価可能である。今後、高分解能、オンラインモニタへと発展が期待できる。

②波長 193 nm の紫外レーザー光により、ガラス化されたシリコンオイルの屈折率は最大 1.3 であり、ポーラス状になっていると考えられる。またシリコンオイルの塗布と照射を繰り返すことにより、積層しガラス化が可能であることを示した。これにより当初の目標であるガラス三次元造形が可能であることが実証できた。

③フェムト秒パルスレーザーによる多光子吸収を利用し、シリコンオイルの Si-C 結合を切断、ガラス化が可能であることを初めて実証した。この結果、ビーム品質の良いフェムト秒パルスレーザーを用いることにより微小スポットに集光照射が可能となり、微細な構造形成が可能である。

今後、更にレーザー照射条件に対するガラス化の精度、再現性等を評価しながら、透過型回折格子の形成に挑戦する予定である。

謝 辞

本研究は、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-2019208-B2）により行われた。ここに謝意を表します。

また本研究の一部は大阪大学レーザー科学研究所の共同研究として実施された。大阪大学藤岡加奈准教授、近畿大学吉田実教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 本越伸二：天田財団助成研究成果報告書 2018，AF-2015216
- 2) H.A.Macleod: Thin-Film Optical Filters（訳小倉繁太郎他，1989年）p.13.
- 3) 小檜山光信：光学薄膜の基礎理論（オプトロニクス社，2002年）p.52.