

# 難加工材 SiC セラミックスのレーザアブレーションと レーザ加工に関する研究

量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所

主任研究員 宮坂 泰弘

(2019 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2019234-C2)

キーワード: SiC セラミックス, レーザアブレーション, ナノ周期構造

## 1. 研究の目的と背景

シリコンカーバイド (SiC) セラミックスは高い剛性や耐摩耗性を有しており、温度上昇にともなう機械強度の低下が小さいことから、摺動部品や耐熱部品、ガラスレンズ成型部品など工業的に幅広く用いられている。我々は、SiC セラミックスがガラスに比べて 100 倍以上高い熱伝導率を有することに着目して、SiC セラミックスを基板とした熱負荷に強い光学素子の開発に関する研究を進めている。これまでに、金ミラーの基板に SiC セラミックスを用いることで、加熱時の表面精度の劣化がガラス基板を用いた場合の半分以下に抑制されることや、ホルダーに工夫をすることで温度上昇を極めて小さくできることなど、SiC セラミックス基板の熱負荷に対する優位性を実験的に明らかにしてきた<sup>1)</sup>。今後、SiC セラミック基板を加工して構造を付けたり、内部に流路を形成して内側からの冷却を行うことで、さらなる熱負荷耐性の向上が期待される。

一方で、SiC セラミックスは硬度が極めて高い難加工材として知られ、機械加工に多くの時間と費用を要することから、レーザによる高効率な加工が期待されている。しかし、SiC に関するレーザ加工は SiC 結晶を対象とした報告が主流で、SiC セラミックスについては加工 (ダメージ) 閾値フルーエンスやアブレーション率 (レーザ 1 照射あたりに掘れる深さ) のレーザフルーエンス依存性などの加工に重要な特性の詳細に関する報告は極めて少ないという現状にある。

本研究では、パルスレーザに対する SiC セラミックスのレーザ加工特性を明らかにすることを目的として、化学気相成長 (CVD: Chemical vapor deposition) SiC セラミックスと焼結 SiC セラミックスに対してそれぞれレーザを集光照射し、ダメージ閾値フルーエンスとアブレーション率のレーザフルーエンス依存性を求める実験を行った。CVD-SiC セラミックスは焼結 SiC セラミックに比べて粒径が小さく、また粒子の中身が詰まっているため、鏡面研磨によってより平滑で欠陥の少ない平面を得ることができる。また、実験に用いた CVD-SiC セラミックスと焼結 SiC セラミックスの熱特性を比べると、比熱、熱膨張

率に関しては差がほとんど無いが、熱伝導率は CVD-SiC セラミックスが焼結 SiC セラミックスに比べて約 1.7 倍大きい (表 1)。

## 2. 実験方法

本研究の実験配置を図 1 に示す。自作の高安定 Nd:YAG レーザ<sup>2)</sup>から供給された波長 1064 nm、パルス幅 360 nm、繰り返し周波数 10 Hz のレーザパルスを、鏡面研磨を施した CVD-SiC セラミックスと焼結 SiC セラミックス上に焦点距離 100 mm のレンズを用いて垂直に集光照射した。それぞれの SiC セラミックスを二軸並進自動ステージに取り付けたミラーホルダに固定して、ステージ動作時に SiC セラミックス表面の位置がレーザ集光点に対して変化しないように、レーザ変位センサーの値を確認しながらミラーホルダの角度を調整した。シャッターを用いて 1 回の照射で複数パルス連続照射し、照射が終わるごとにステージを駆動させて未照射面に移動した。集光プロファイルはガウシアンで、ターゲット上での集光サイズは 51  $\mu\text{m}$  (1/e 値全幅) であった。レーザのパルスエネルギーを半波長板と偏光ビームスプリッタを用いて調整することで照射フルーエンス 0.5-40 J/cm<sup>2</sup> まで変化させ、1 回の照射におけるエネルギー変化の標準偏差は最大で  $\pm 0.8$  パーセント以内であった。共焦点レーザ顕微鏡を用いて照射痕の中央部分の深さを測定し、照射回数で割ることでアブレーション率を求めた。レーザフルーエンスごとに複数箇所照射し、照射回数は照射痕の深さをレーザ顕微鏡で測定できるようにレーザ照射フルーエンスごとに 20-6400 回の範囲で調整しており、各フルーエンスで異なる照射パルス数を 2-4 倍変化させた場合の照射痕をそれぞれ観測した。He-Ne レーザを加工レーザ照射位置に重なるように斜めに照射して、反射光をレンズと CMOS カメラを用いて SiC セラミックス表面を常時観察することで、照射中のアブレーションの進行を確認し、誤照射を防止した。

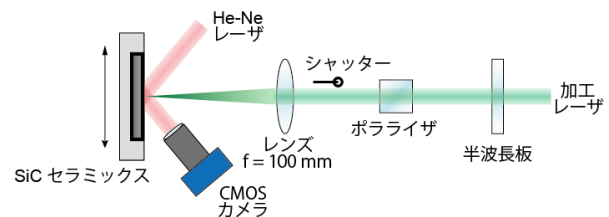


図 1 実験配置

表 1 SiC セラミックスの熱特性

|  | CVD-SiC | 焼結 SiC |
|--|---------|--------|
| 熱伝導率 [W/(m·K)]                                 | 300     | 181    |
| 比熱 [J/(cm <sup>3</sup> ·K)]                    | 2.1     | 2.1    |
| 熱膨張率 [ $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ] | 3.8     | 3.7    |

### 3. 実験結果・考察

図 2 に CVD-SiC セラミックスと焼結 SiC セラミックスのアブレーション率のフルーエンス依存性を示す。いずれの SiC セラミックスもフルーエンスが  $30\text{--}40\text{ J/cm}^2$  ではアブレーション率のばらつきが大きく、フルーエンスに対してほぼ横ばいとなっていた。そこからフルーエンスが下がるとともにアブレーション率も急激に低下していくが、 $15\text{ J/cm}^2$  付近でアブレーション率の傾きが緩やかになり、 $3\text{ J/cm}^2$  まではいずれの SiC セラミックスもフルーエンスに対して同様のアブレーション率で低下していった。しかし、 $3\text{ J/cm}^2$  以下ではアブレーション率が増加に転じ、焼結 SiC セラミックスが CVD-SiC セラミックスよりも高いアブレーション率を示した。さらにフルーエンスを下げると、焼結 SiC セラミックスは  $1.1\text{--}2.0\text{ J/cm}^2$  の間でアブレーション率が一定となるが、 $1.1\text{ J/cm}^2$  以下になるとフルーエンスとともに再びアブレーション率が低下していった。照射部に変化が起こらないアブレーション閾値は  $0.53\text{ J/cm}^2$  となった。一方、CVD-SiC セラミックスの場合は、 $2.0\text{ J/cm}^2$  以下になると照射痕が形成されるときとされないときに分かれた。照射痕が形成されるときのアブレーション率は、焼結 SiC セラミックスと同様にフルーエンスの変化に対してほぼ一定となった。 $1.4\text{ J/cm}^2$  以下では照射痕が形成されず、焼結 SiC セラミックスのようなフルーエンス低下に伴いアブレーション率が減少していく変化は見られなかった。

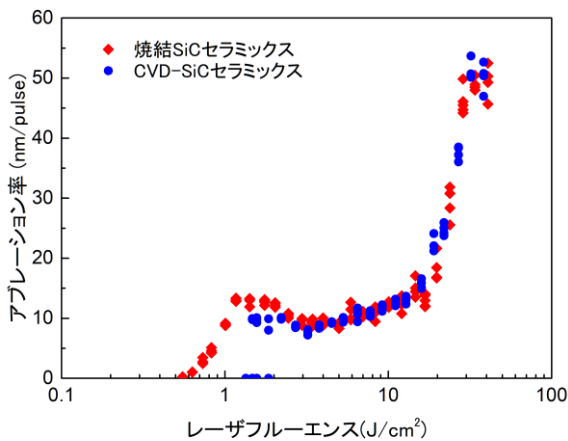


図 2 焼結 SiC セラミックスと CVD-SiC セラミックスにおけるアブレーション率のフルーエンス依存性

図 3 に CVD-SiC セラミックスに形成された照射痕を、共焦点レーザ顕微鏡を用いて観察した輝度画像を示す。なお、焼結 SiC セラミックスにも同様の照射痕が形成されていた。アブレーション率の傾きが大きい高フルーエンス領域では、図 3 (a) のように溶けて固まったような領域が支配的で照射痕全面が明るい。フルーエンスが下がると溶けたような明るい領域が中央に寄って狭くなっていく様子が見て取れる。照射フルーエンスが強いところ

で輝度が高くなっていることから、輝度が高い領域は熱による影響を受けているのではないかと考えられる。また、輝度の高い領域の外側には図 4 に見られるようなレーザの偏光に垂直な方向に周期的溝構造を持つレーザ誘起表面周期構造 (Laser induced periodic surface structure: LIPSS) が形成されており、アブレーション率がほぼ一定となる  $1.1\text{--}2.0\text{ J/cm}^2$  ではほぼ全面にわたって LIPSS が形成されていた。LIPSS の周期は約  $800\text{ nm}$  と、レーザ波

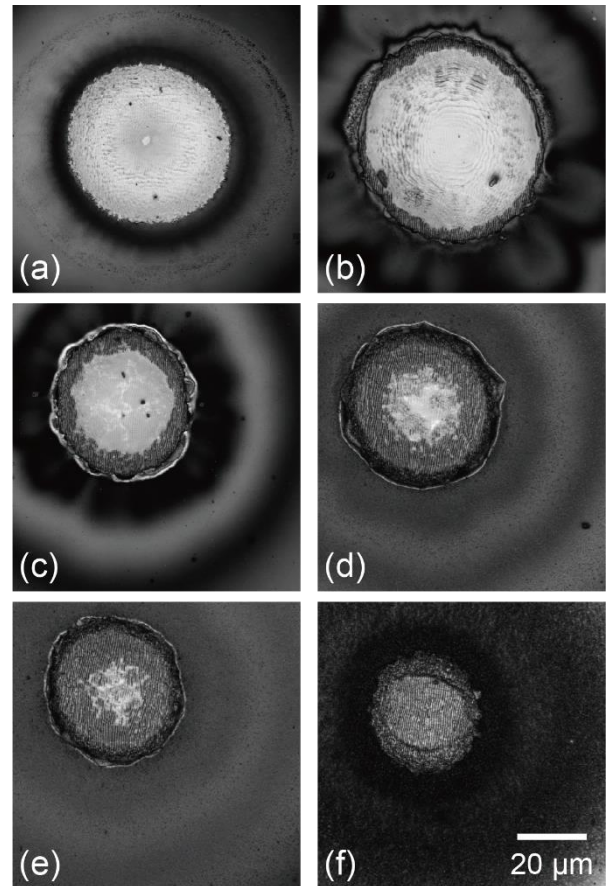


図 3 CVD-SiC セラミックスに形成された照射痕の共焦点レーザ顕微鏡観察輝度画像。スケールは各画像で共通  
(a)  $22\text{ J/cm}^2$ 、30 回照射 (b)  $9.2\text{ J/cm}^2$ 、100 回照射  
(c)  $5.3\text{ J/cm}^2$ 、100 回照射 (d)  $3.2\text{ J/cm}^2$ 、200 回照射  
(e)  $2.7\text{ J/cm}^2$ 、200 回照射 (f)  $1.6\text{ J/cm}^2$ 、400 回照射

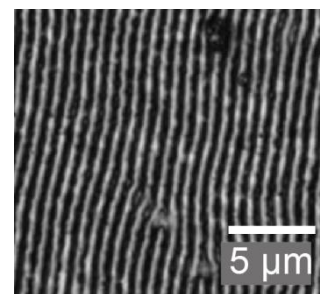


図 4 レーザの偏光に対して垂直な方向に形成された、レーザ波長の  $0.75$  倍程度の LIPSS

長の 0.75 倍であった。SiC 結晶や金属にフェムト秒レーザーを照射すると、レーザーの波長よりも長い周期を持つ LIPSS や、波長の半分以下の周期を持つ fine-LIPSS が生じることが報告されているが<sup>3,5)</sup>、本実験で用いたレーザーのパルス幅は 360ps とフェムト秒レーザーに比べて 3-4 桁もパルス幅が長いにも関わらず同様の LIPSS が形成されることが明らかになった。図 5 に CVD-SiC セラミックスを 5.3 J/cm<sup>2</sup> で 200 回照射して形成された照射痕中央部の輝度が高い部分を示す。周辺部と同様のレーザー偏光に垂直な方向の LIPSS に加え、レーザー偏光に平行な方向にも同程度の周期間隔の LIPSS が形成されており、それぞれが重なり合うことで、四角い形状の周期的構造が形成されている様子が見て取れる。サブナノ秒レーザー照射においてこれらの LIPSS がどのように SiC セラミックスに形成されるか、メカニズムも含めて今後議論を深めていきたい。

それぞれのフルーエンスにおける CVD-SiC セラミックスの照射痕中心を通る部分の深さラインプロファイルを図 6 に示す。それぞれのラインプロファイル縦軸のスケールは各画像で異なるため、ラインプロファイルに関してはその形状にのみ着目されたい。図 6 (a) のように全面に輝度の高い照射痕が形成されている場合は、照射痕中心を通るラインプロファイルは全体的に下に凸でのお椀型をしており、ビームプロファイルを反映するような照射痕が形成されている。しかし、フルーエンスが下がっていくと、図 6 (b) のように照射痕の周辺部に LIPSS が見え始め、輝度が高い部分の周辺部よりも LIPSS ができている部分のほうが深く掘れていることがラインプロファイルから見て取れる。さらにフルーエンスが下がると、図 6 (c) のように周辺部の LIPSS の面積が大きくなり、輝度が高い部分は中央のみ存在するようになる。ラインプロファイルはダブリュー型となり、輝度の高い部分は LIPSS が形成される領域よりもアブレーション率が低いことが見て取れる。フルーエンスがさらに下がると輝度の高い部分が形成されなくなり、図 6 (d) のように全面が LIPSS 構造に覆われた照射痕が形成されて、ラインプロファイルもフラットになる。このことから、図 2 において、3-15 J/cm<sup>2</sup> にかけてアブレーション率が低下した後に、3 J/cm<sup>2</sup> 以下でアブレーション率が増加に転じた理由は、輝度が高い部分に比べて LIPSS が形成された部分のアブレーション率が高く、またフルーエンスの減少によって照射痕中央部に輝度の高い部分が形成されなくなったためであることが

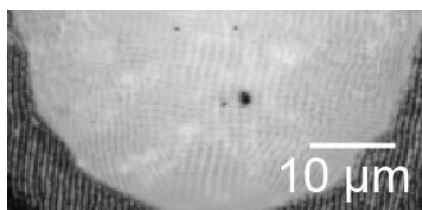


図 5 CVD-SiC セラミックスに形成された照射痕中央の輝度が高い部分 (5.3 J/cm<sup>2</sup>、200 回照射)

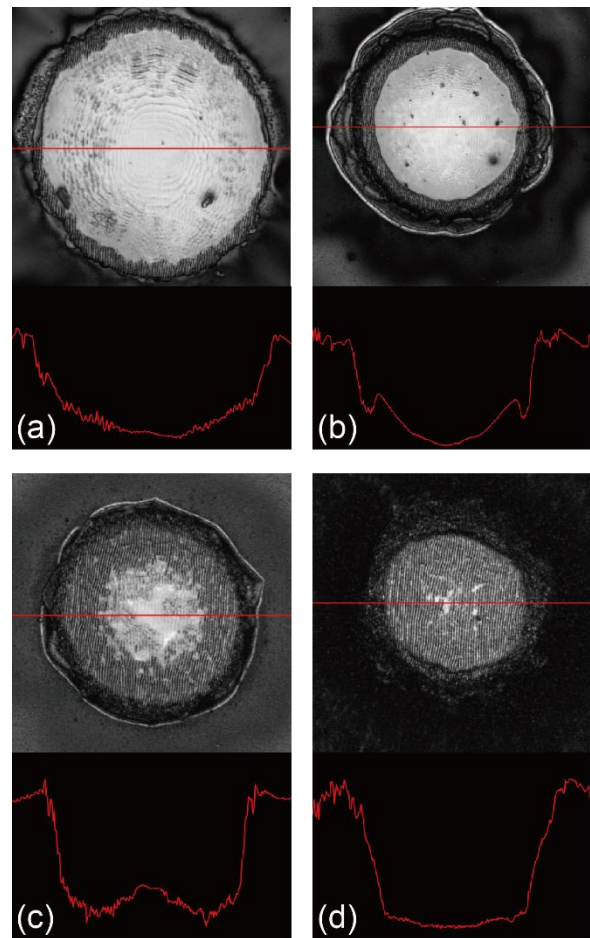


図 6 CVD-SiC セラミックスに形成された照射痕の輝度像と深さプロファイル。照射痕画像のスケールは各画像で共通、深さプロファイルは任意単位

(a) 9.2 J/cm<sup>2</sup>、100 回照射 (b) 6.5 J/cm<sup>2</sup>、300 回照射  
(c) 3.2 J/cm<sup>2</sup>、300 回照射 (d) 2.2 J/cm<sup>2</sup>、600 回照射

明らかになった。また、輝度が高い部分は、レーザーの吸収が LIPSS 形成部分や素地の部分よりも低いと考えられ、これによりアブレーション率が低下したのではないかと考えられる。SiC 結晶にフェムト秒レーザーを照射すると、アモルファス化した領域が形成されることが報告されており<sup>6)</sup>、SiC セラミックスにおいても高輝度部分の組成や結晶構造を調べることで、高輝度部形成のメカニズムについて今後検討していきたいと考えている。全面に LIPSS が形成されている図 6 (d) ではラインプロファイルの底が平らになっている。これは図 2 において 1-2 J/cm<sup>2</sup> でアブレーション率がほぼ一定になっていることと一致している。このフルーエンス領域で SiC セラミックスを加工することで、LIPSS は形成されるが、平らな面を出しながらのレーザー加工が可能であることが明らかになった。一方、フルーエンスが 2 倍程度異なるこのフルーエンス領域で、なぜアブレーション率が一定になるのかは今後の課題である。

CVD-SiC セラミックスでは  $1.4 \text{ J/cm}^2$  以下のフルーエンスでは急に照射痕が形成されなくなったが、焼結 SiC セラミックスではフルーエンスを下げるにつれてアブレーション率が低下し、照射痕のサイズも小さくなっていった (図 7)。焼結 SiC セラミックスアブレーション閾値は  $0.53 \text{ J/cm}^2$  となり、CVD-SiC セラミックスと比べるとアブレーション閾値フルーエンスが 2 倍以上異なる。CVD-SiC セラミックスと焼結 SiC セラミックスの違いとして、表 1 に示した熱伝導率があげられる。CVD-SiC セラミックスは熱伝導率が良いため、基板の温度上昇が生じにくくなることで、アブレーション閾値に差がつくことは考えられるが、熱伝導率の違いだけでは、CVD-SiC セラミックスのアブレーションがフルーエンスの低下に対して急激に生じなくなることは説明できず、CVD-SiC セラミックスでも徐々にアブレーション率が 0 に近づいていく方が自然である。図 8 にレーザ顕微鏡で観察したそれぞれの SiC セラミックス基板のレーザ未照射面の輝度像を示す。

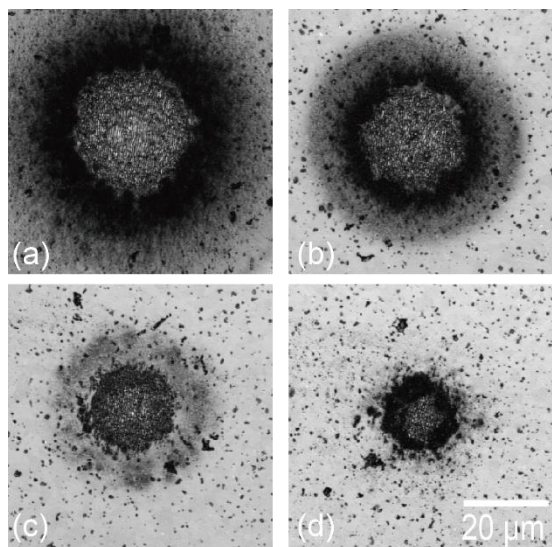


図 7 焼結セラミックスに形成された照射痕の共焦点レーザ顕微鏡観察輝度像。スケールは各画像で共通  
(a)  $1.2 \text{ J/cm}^2$ 、200 回照射 (b)  $0.83 \text{ J/cm}^2$ 、400 回照射  
(c)  $0.73 \text{ J/cm}^2$ 、800 回照射 (d)  $0.63 \text{ J/cm}^2$ 、1600 回照射

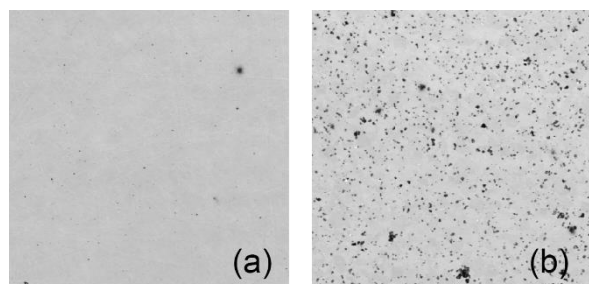


図 8 (a) CVD-SiC セラミックスと、(b) 焼結 SiC セラミックスのレーザ未照射面のレーザ顕微鏡輝度像

鏡面研磨を施した表面の粗さはそれぞれの SiC セラミックスで大きく異なる。CVD-SiC セラミックスは粒径が小さく、また粒子の中まで SiC が詰まりやすいため、鏡面研磨を施しても欠陥が生じにくい。一方で、焼結 SiC セラミックスは SiC の粒径が大きく、粒子も中空の物ができやすいため、鏡面研磨を施したときに粒子がかけ落ちたり、中空の部分が面として出てきたりしてざらざらした表面になってしまう。焼結 SiC セラミックスは表面の欠陥が多くて吸収が増えることでアブレーションが生じやすくなり閾値も低くなっている可能性が考えられる。

#### 4. まとめ

SiC セラミックスのレーザ加工特性を明らかにすることを目的として、CVD-SiC セラミックスと焼結 SiC セラミックスに対して波長  $1064 \text{ nm}$ 、パルス幅  $360 \text{ nm}$  のレーザを集光照射し、アブレーション閾値フルーエンスとアブレーション率のレーザフルーエンス依存性を明らかにした。それぞれの SiC セラミックスにおいて、 $3 \text{ J/cm}^2$  以上のフルーエンスではフルーエンスが小さくなるにしたがってアブレーション率も減少し、同様のアブレーション率や照射痕を形成した。照射痕中央部には高輝度の高い構造が現れ、フルーエンスの低い照射痕周辺部にはフェムト秒レーザを SiC 結晶や金属に照射したときと同様の LIPSS が形成された。フルーエンスが低くなると、輝度の高い部分よりも LIPSS 部分のアブレーション率が大きくなることから、照射痕の中央が盛り上がる掘れ方をすることが明らかになった。 $3 \text{ J/cm}^2$  以下では、輝度の高い部分が形成されなくなることでアブレーション率が増加し、照射痕全面に LIPSS が形成された。LIPSS が形成される  $1\text{-}2 \text{ J/cm}^2$  では広いフルーエンスに渡ってのアブレーション率が一定になり、フラットな加工が可能であることが分かった。CVD-SiC セラミックスでは  $2 \text{ J/cm}^2$  を下回るとアブレーションが生じないことがあったが、焼結 SiC セラミックスでは  $1 \text{ J/cm}^2$  以下になるとフルーエンスの減少にともなってアブレーション率が減少していき、照射痕も小さくなっていった。高輝度部分は溶けて固まったようにも見えているが、SiC 結晶にフェムト秒レーザを照射したときに見られるのと同様に、アモルファス化などの可能性が考えられる。今後、高輝度部分の組成や結晶構造を調べたり、異なるパルス幅や波長のレーザを用いて照射実験を行ったりすることで、SiC セラミックスのアブレーションや LIPSS 形成のメカニズム、加工特性の向上についての研究を行っていきたい。

#### 謝 辞

本研究の一部は公益財団法人天田財団 (2019 年度奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2019234-C2) より助成を受けて行われました。

### 参考文献

- 1) Y. Miyasaka, K. Kondo, and H. Kiriyama, "High-thermal-conductivity SiC ceramic mirror for high-average-power laser system," *Crystals*, 10(9), 831 (2020).
- 2) Y. Miyasaka, K. Kondo, M. Kishimoto, M. Mori, M. Kando, and H. Kiriyama, "Highly stable sub-nanosecond Nd:YAG pump laser for optically synchronized optical parametric chirped-pulse amplification," *Optics Express*, 29(20), 32404-32411 (2021).
- 3) T. Tomita, R. Kumai, K. Kinoshita, S. Matsuo, S. Hashimoto, H. Nagase, M. Nakajima, and T. Suemoto, "Femtosecond Laser-Induced Surface Patterning on 4H-SiC," *Materials Science Forum*, 600-603, 879-882 (2008).
- 4) R. Miyagawa, Y. Ohno, M. Deura, I. Yonenaga, and O. Eryu, "Characterization of femtosecond-laser-induced periodic structures on SiC substrates," *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(2), 025602 (2018).
- 5) K. Okamuro, M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, and S. Sakabe, "Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation," *Physical Review B*, 82, 165417 (2010).
- 6) M. Yamaguchi, S. Ueno, R. Kumai, K. Kinoshita, T. Murai, T. Tomita, S. Matsuo, and S. Hashimoto, "Raman spectroscopic study of femtosecond laser-induced phase transformation associated with ripple formation on single-crystal SiC," *Appl. Phys. A* 99(1), 23-27 (2010).