

# レーザー誘起相変化を利用した選択的加工技術の開発

宮崎大学 研究・産学地域連携推進機構

准教授 甲藤 正人

(2021 年度 一般研究開発助成 AF-2021223-B3)

キーワード：超短パルスレーザー，レーザープロセッシング，相変化

## 1. 研究の目的と背景

レーザー加工において、穿孔・ドリリング、溝掘り・スクライビングや切断・カッティングなどの材料加工へ様々なパラメーターのレーザーが活用されている。パルスレーザーを用いた加工においては、特に微細な領域の加工が要求される場合が多い。レーザー光が加工対象に照射された際、材料内の電子の振動として光のエネルギーが吸収され、電子の振動エネルギーが材料の格子振動エネルギー、つまりは熱エネルギーへと変化し、レーザーが照射された材料においては、熔融を経てアブレーションが生じる。

パルス幅がピコ秒以下である超短パルスレーザーにおいては、電子のエネルギーが熱エネルギーへと移譲する時間より早く、全てのレーザーエネルギーが材料に注入される。このため、照射材料が照射周辺部も含めての熱平衡状態を経ることなく、照射部のみ温度が上昇する非平衡状態でプロセスが進行する。したがって、超短パルスレーザープロセスは照射部周辺への熱の影響が小さく、レーザー照射部近傍のみの加工が実現でき、非熱的な加工プロセスと呼ばれる。

また、超短パルスレーザーを照射した際に生成された非平衡での熔融状態は、レーザーパルスが終了した後は急冷されるため、レーザー照射部分にのみ相変化が誘起されるという特長がある。大阪大学の井澤らのグルー

プは結晶シリコン (Si) 表面に Ti:S レーザーの照射によりアモルファス相を形成し、再度の照射で再結晶化することに成功している<sup>1,2)</sup>。

図 1 に結晶 Si ならびにアモルファス Si の光学定数<sup>3)</sup>から計算により求めた吸収係数を示す。Ti:S レーザーの波長である 800 nm においても、アモルファス相は結晶相に比べて約 1 桁高い吸収係数を有していることが分かる。この差は、1.2  $\mu\text{m}$  より長波長域ではさらに顕著になる。この様に、アモルファス相は結晶相に比べ、高い吸収係数を持つことが予想される。つまり、再結晶化のみならず、アモルファス部のみを選択的に加工することも可能であり、再結晶化させるか、アブレーション加工を行うかは、照射するレーザーのパラメーターで選択できる。このアモルファス相を起点とした選択的加工技術の実現を目指して、研究開発に着手した。

本研究においては、新しい加工手法として、超短パルスレーザーによる相変化を起点とした加工を提案し、実験的に可能性を検討することを目的とした。

本報告においては、超短パルスレーザーである Ti:S レーザーを単結晶 Si 表面に照射した際の加工の様子を観測し、アモルファス化の条件を実験的に求めた。その結果を基に、線状アモルファス部を形成し、再結晶化の条件を実験により求め、相変化を起点とした選択的加工技術の基礎的な知見を得た。

## 2. 実験方法

本研究においては、近赤外フェムト秒チタンサファイア (Ti:Sapphire, Ti:S) レーザー (Spectra Physics Spitfire Ace,  $\lambda = 800 \text{ nm}$ , パルスエネルギー  $< 5 \text{ mJ}$ , パルス幅  $> 120 \text{ fs}$  @ 1 kHz) を用いた。

図 1 に実験装置の概略を示す。波長 800 nm の Ti:S レーザー出力 (パルス幅 129 fs, 繰り返し周波数 1 kHz) を、半波長板とポラライザーを用いてパルスエネルギーを調整し、焦点距離  $f = 30 \text{ cm}$  のレンズで集光し、試料表面に照射した。レーザーのパルスエネルギーはレンズを透過した直後のパワーメーターで実測し調整した。また、焦点位置でのレーザーの集光径は減光後に CCD カメラを用いて実測し、 $143 \mu\text{m} \times 155 \mu\text{m}$  と求められた。また、レーザーと同期した信号により高速電磁シャッターを開閉することにより、照射するパルスを設定した個数だけ切り出した。これにより、常に同じタイミングで設定したパルス数だけを試料に照射することを可能とした。

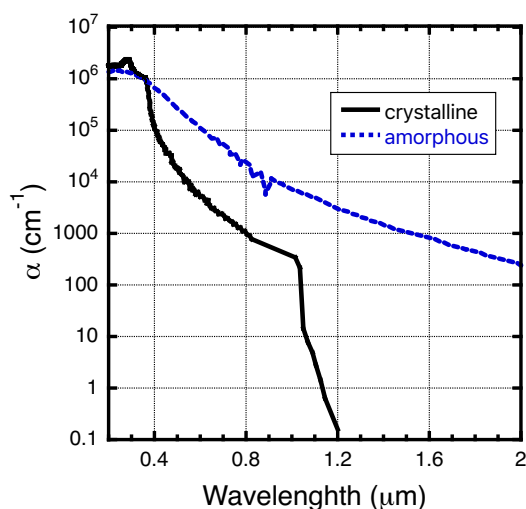


図 1 結晶ならびにアモルファス Si の吸収係数

試料には半導体であるシリコン (Si) 単結晶基板を用いた。試料は、レンズから試料表面までの距離が、試料の厚みに関わらず同じとなるように作製した治具を用いて、二軸の自動ステージ上に固定され、パーソナルコンピューターにより試料表面での任意の座標ならびに移動速度を設定してステージを移動させ、照射箇所を制御した。

照射後に、光学顕微鏡と CCD カメラを用いて加工痕を観察した。

### 3. 結果・考察

#### 3.1 Ti:S レーザーによる Si 加工プロセスの初期過程

本実験においては、真性半導体（ノンドープ）で表面

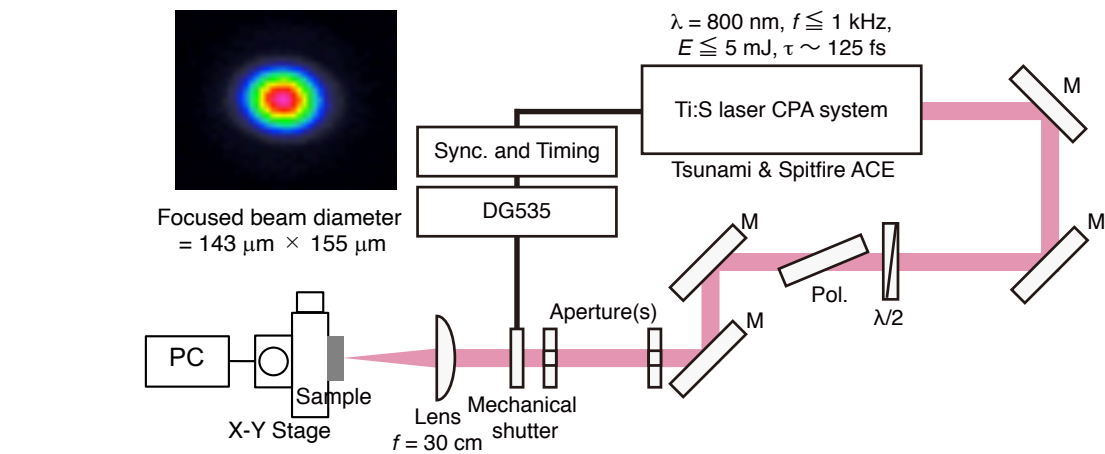


図2 Ti:S レーザー照射系

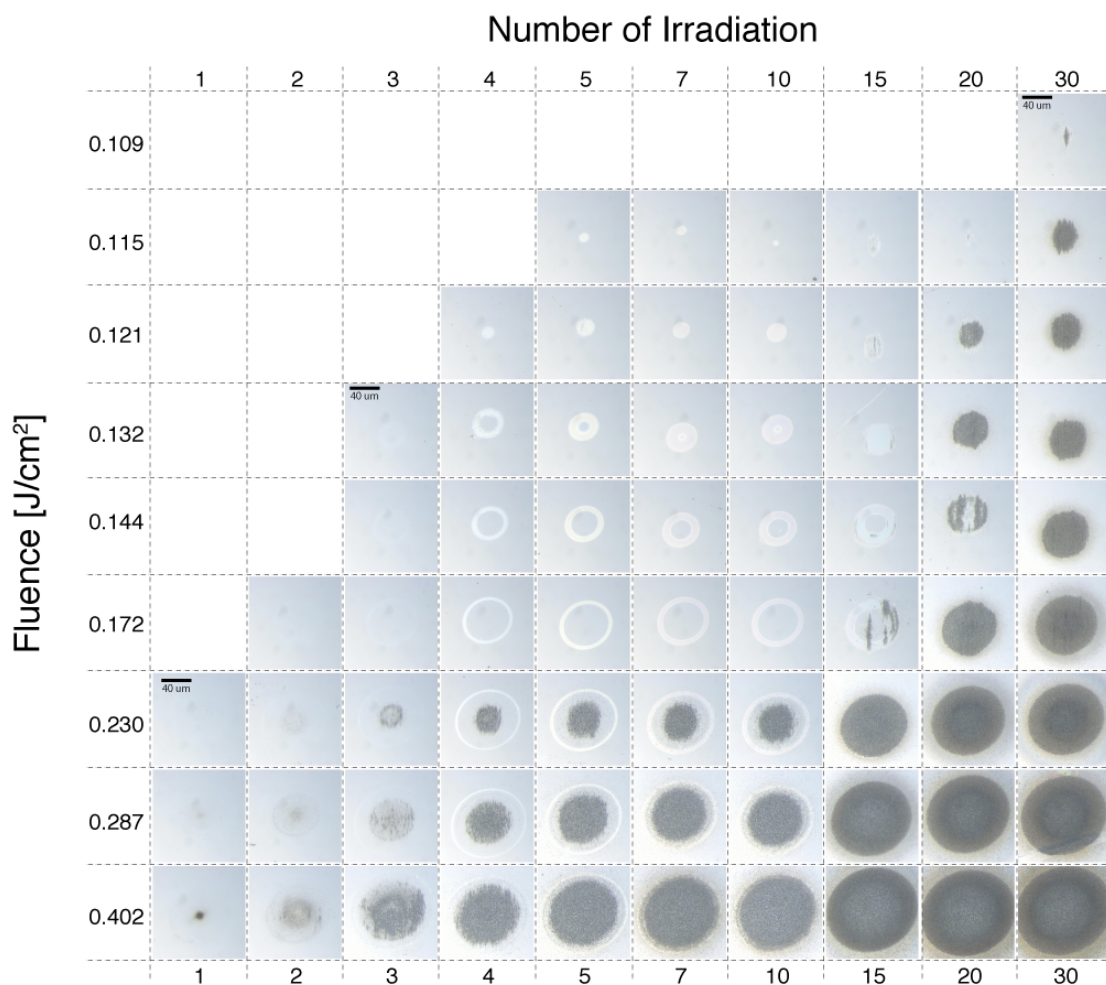


図3 Ti:S レーザーのフルーエンスと照射パルス数を変えた際の Si(100)表面の加工痕

の面方位が (100) と (111) の単結晶 Si 基板を用い、照射フルーエンスと照射回数を変化させて表面の様子を観測した。

図 3 にノンドープ単結晶 Si (100) 基板を用いた場合のレーザーフルーエンスと照射回数における加工痕の様子を示す。低フルーエンスの  $0.115 \text{ J/cm}^2$  で 5 ショットを超える照射において、表面に加工痕が観測され始め、白いアモルファス相が形成されている様子が見られた。また、照射回数が 30 ショットになるとアブレーションが観測された。フルーエンスが  $0.132 \text{ J/cm}^2$  以上では円環状のアモルファス相が形成された。これは、ビーム強度の高い中心部においては再結晶化していることを示している。このため、アモルファス相の形成においては、 $0.121 \text{ J/cm}^2$  として、同一箇所にも 10 ショット程度が照射される条件が好ましいことが明らかとなった。また、フルーエンスを

$0.144 \text{ J/cm}^2$  とした場合においては、アモルファスがリング状に観測され、照射回数が 15 から 20 においては、リング部分にアブレーションが観測されている。これは、アモルファス部分がアブレーションの吸収が高く、アブレーションのしきい値が低いことが要因であると考えている。フルーエンスを  $0.172 \text{ J/cm}^2$  とし、10~15 回照射した場合においても、同様の現象が観測されている。それより高フルーエンスになると、レーザービーム中心部の強度が高く、少ない照射回数からアブレーション加工として進行している様子が見られる。

表面面方位 (110) を持つ単結晶基板を用いた場合も図 3 に示した (100) の結果と同等であった。

図 4 にノンドープ単結晶 Si (111) 基板を用いた場合のレーザーフルーエンスと照射回数における加工痕の様子を示す。(100) 表面に比べて、低いフルーエンスならび

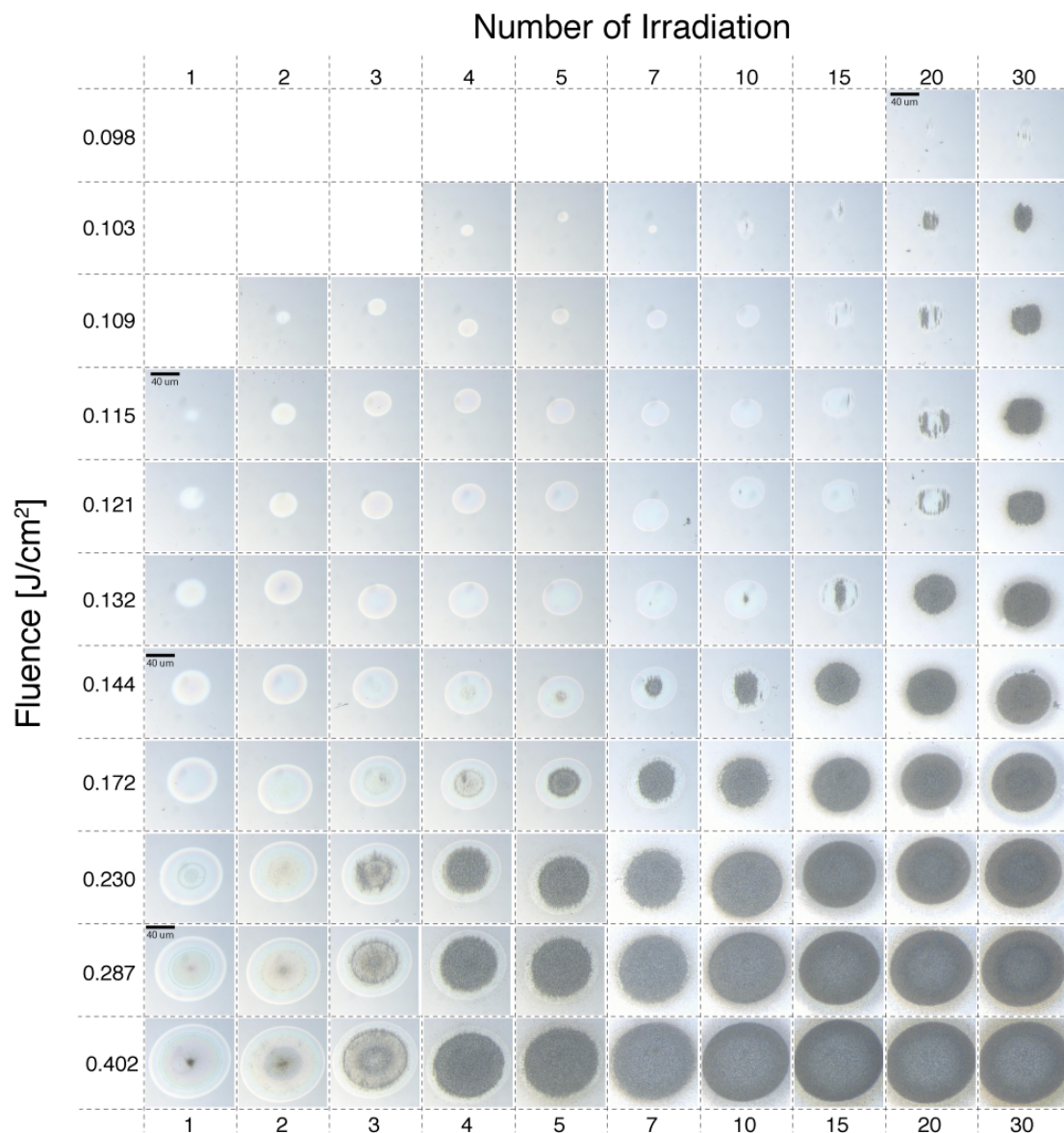


図 4 TiS レーザーのフルーエンスと照射パルス数を変えた際の Si (111)表面の加工痕



に少ない照射回数でアモルファス化が観測されていることがわかる。また、円環状のアモルファス形状は観察されず、同心円状に変色の濃淡、周辺部は濃く、中心部は薄い様子が見られた。Si 結晶について、例えばエッチングや放電加工の際に面方位による異方性が原因で加工速度が変わることが知られており、これは熱伝導率の異方性によるものであることが示唆されている<sup>4,5)</sup>。〈111〉方向、つまりは Si (111) 基板における深さ方向への熱伝導率が最も低く、〈100〉方向の 1/5 程度である<sup>9)</sup>。これによって、Si (111) 基板の場合は、熱エネルギーが照射面に蓄積しやすく、アモルファス化が顕著に見られ、また熱伝搬の方向性からアモルファス化の環状パターンが形成されたのではないかと推測している。

この結果から、表面面方位 (111) 基板においては、追加工による再結晶化は困難であることが明らかとなった。

### 3.2 線状アモルファス部の形成と追加工

アモルファス層を Si 表面に線状に連続して形成し、そこに追加工を行う実験を行った。本実験においては、Si 基板には (100) と同じ特性を持つ (110) 基板を用いた。図 3 の結果から、照射フルエンスを  $0.1 \text{ J/cm}^2$  付近として、1 カ所あたりに 10 shot 照射した際に、均一な円形のアモルファス層が形成されていたことから、レーザーの照射エネルギーは  $12 \sim 14 \mu\text{J}$  の範囲で、走査速度を  $1000 \sim 3000 \mu\text{m/s}$  の範囲で、それぞれ段階的に変化させ最適な走査照射条件を実験により求めた。

図 5 に照射パルスエネルギーならびに基板走査速度を段階的に変化させた際に得られた Si (110) 単結晶基板表面における加工痕をそれぞれ示す。左右に線状の白色部分がアモルファス部である。低速での走査照射は低いパルスエネルギーにおいても、アブレーションに移行している箇所が観察される。一方、高速での走査ではアモル

ファス部が形成されていない、あるいは不均一な形成になってしまっていた。高いパルスエネルギーである  $14 \mu\text{J}$  になると、真ん中部分が再結晶化した状態となった。これらの結果から、線状のアモルファス部を作成するのに最適な条件としては、基板走査速度  $2500 \mu\text{m/s}$  とし、パルスエネルギーを  $13 \mu\text{J}$  とした場合であった。

この条件で作成した線状アモルファス部に直交する方向で、再度 TiS レーザーを照射し、追加工を行った。今回は走査速度を  $300 \mu\text{m/s}$  と固定し、パルスエネルギーを  $5 \sim 9 \mu\text{J}$  で  $1 \mu\text{J}$  毎に変えた。

図 6 に各パルスエネルギーでの TiS レーザーを、線状アモルファス部に照射した際の変化の様子を示す。

再照射のパルスエネルギーが  $5 \mu\text{J}$  の際においても、白色部のアモルファスが若干灰色に戻り、再結晶化していることがわかる。パルスエネルギーを  $6 \sim 10 \mu\text{J}$  で再照射した場合は、直交部がはっきりと再結晶化している様子が観測された。 $11 \mu\text{J}$  では交差部も含めて、直交走査部全般にアブレーションが観測された。

アモルファスならびに再結晶化した箇所を顕微ラマン分光により測定し、結晶度の評価を行った。ラマンスペクトルの測定結果の一例を図 7 に示す。波数が  $515 \sim 525 \text{ cm}^{-1}$  のピークが結晶 Si であり、 $305 \sim 515 \text{ cm}^{-1}$  のブロードなピークがアモルファスのピークである。この各ピークの面積を求め、結晶度  $r$  をピーク面積の比として、次式で求めた<sup>7)</sup>。

$$r = A_{350-515} / (A_{350-515} + A_{515-525})$$

求めた各再照射エネルギーに対する結晶度の変化を図 8 に示す。観測された結果と同様に、 $5 \mu\text{J}$  での再照射部はアモルファスに近く、 $6 \sim 10 \mu\text{J}$  では結晶部に近づいていることが分かる。

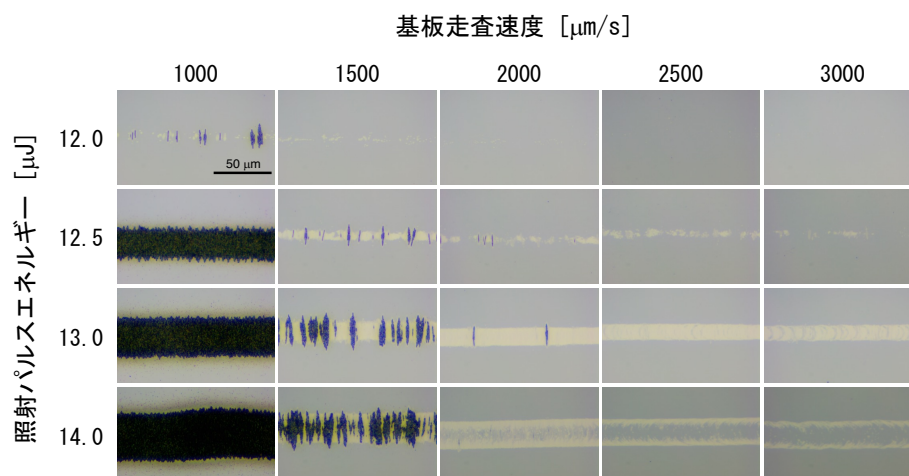


図 5 TiS レーザー走査照射による作成した線状アモルファス部

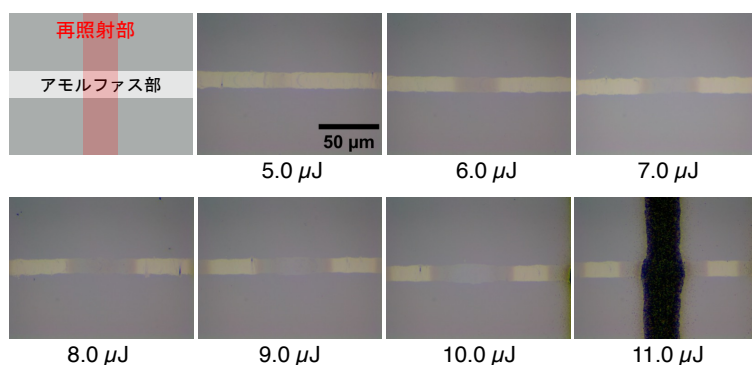


図6 アモルファス部への TiS レーザー走査照射による追加工

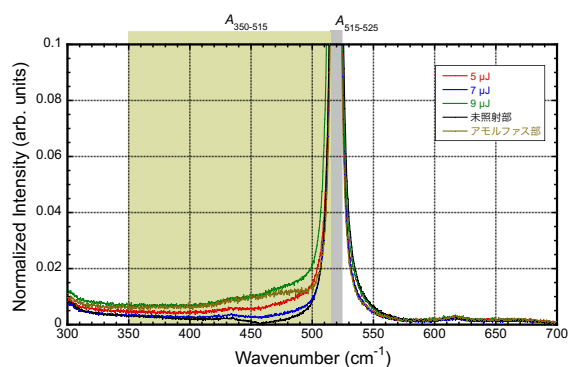


図7 TiS レーザー照射部ラマンスペクトルの一例

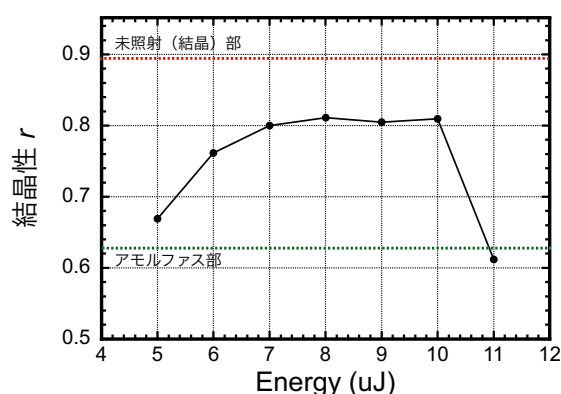


図8 追加工部の結晶度

#### 4. まとめと今後

チタンサファイア超短パルスレーザーの照射の条件を適当に設定してやることで、Si 表面に相変化を誘起し、誘起した部分を再結晶化することに成功した。

現在は再照射において、パルスエネルギーのみならず、走査速度を最適化することにより、アモルファス部のみをアブレーション加工することも可能であると考え、実験を継続している。また、この技術を応用し、新しい Si 加工技術へと展開する計画である。

#### 謝 辞

本研究において使用したレーザー装置は 2006～2008 年度文部科学省特別研究推進事業（大学間連携）ならびに 2012 年度文部科学省特別研究経費を基に設置された。また、2016 年度一般財団法人一樹工業技術奨励会研究助成金により支援を受けて整備を実施した。ここに謝意を表す。

本研究は、天田財団平成 29 年度一般研究開発助成 AF-2017212 の成果を基に起案し、2019 年 JSPS 科学研究費助

成金 19K05081 ならびに本研究開発助成により実施した。ここに謝意を表す。

また、研究の遂行に協力頂いた宮崎大学加来昌典准教授と研究室学生諸氏に謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) Y. Izawa, Y. Setuhara, M. Hashida, M. Fujita and Y. Izawa, Jpn. J. of Appl. Phys. **45**, 5791 (2006).
- 2) 井澤友策、藤田雅之、O plus E **30**, 475 (2008).
- 3) E.D. Palik, Handbook of optical Constants in Solids, Academic Press
- 4) 甲藤正人、天田財団平成 29 年度一般研究開発助成 AF-2017212
- 5) 甲藤正人、横谷篤至、加来昌典、大久保友雅、塚本雅裕、レーザー学会第 546 回研究会報告「フォトンクス・ワークショップ in 九州」、RTM-20-06～11, 1 (2022).
- 6) 橋本敬史、川上太一、国枝正典、2007 年精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 p.502.
- 7) 閻 紀旺、公益財団法人天田財団助成研究成果報告書 **25**, 177 (2012)