

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	短パルスレーザ時空間プロファイル変調技術の開発とレーザ微細除去・積層加工プロセス高度化への応用
Title(English)	Development of temporal and spatial laser beam shaper for applications of advanced laser subtractive/additive processing
著者(和文)	キム ビョンギ
Author(English)	Byunggi Kim
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10464号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:伏信 一慶,佐藤 勲,花村 克悟,齊藤 卓志,平田 敦
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10464号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

東京工業大学 平成28年度 博士論文

**短パルスレーザ時空間プロファイル変調技術の開発と
レーザ微細除去・積層加工プロセス高度化への応用**

指導教員 伏信 一慶 准教授

理工学研究科 機械制御システム専攻
KIM BYUNGGI



Tokyo Institute of Technology
Department of Mechanical and Control Engineering
Energy Phenomena Laboratory

凡例

本論文では記号等は各章ごとに初めて用いられた場所にて適宜した. 引用文献は各章ごとにまとめた. また, 学術誌等にすでに出版された論文の情報は目次の該当箇所に記載した.

目次

第 1 章	緒論	1
1.1	レーザによる微細加工プロセス	2
1.1.1	微細加工プロセスにおけるレーザの利用	2
1.1.2	レーザパルス幅の選択	4
1.2	ナノ秒パルスレーザ加工プロセスの特徴	4
1.2.1	加工のメカニズムと加工不良の発生	8
1.2.2	ビームシェイパーの利用	9
1.2.3	アブレーション手法の選択	10
1.3	本研究の目的	10
1.4	引用文献	12
第 2 章	液体光学素子を用いた時空間ビームシェイパー	14
2.1	はじめに	15
2.1.1	液体光学素子の作動原理	15
2.2	液体光学素子における自然対流の発生と制御	19
2.2.1	自然対流によるビームプロファイルの歪み	26
2.2.2	デュアルビーム系における検討	30
2.3	液体光学素子によるナノ秒パルスシェイピング	34
2.3.1	ナノ秒パルスレーザによる液体の屈折率変化	35
2.3.2	ナノ秒焦点位置変調への応用	38
2.4	まとめ	42
2.5	引用文献	43
- 第 2 章出版論文：		
1. B. Kim, R. Inoue, H.D. Doan, and K. Fushinobu, “Pulse-shaping of nanosecond pulse laser by means of thermal lens effect”, <i>Transactions of the JSME</i> (in Japanese), Vol.80, No.815, 2014.		
2. B. Kim, H.D. Doan, and K. Fushinobu, “Influence of natural convection on beam propagation in fluidic optical device”, <i>International Journal of Heat and Mass Transfer</i> , Vol. 90, 605-612, 2015.		
第 3 章	TCO 薄膜のナノ秒パルスレーザスクライビングの高度化	44
3.1	はじめに	45
3.2	TCO 薄膜の除去メカニズム	48
3.2.1	加工しきい値と加工品質	49
3.2.2	照射方向に対するプラズマ遮蔽の影響	53

3.3	ベッセルビームによる薄膜スクライビングの高度化.....	63
3.3.1	加工分解能とロバスト性の高度化.....	66
3.3.2	ベッセルビームによるアブレーションレートの向上.....	68
3.4	まとめ.....	75
3.5	引用文献	76
- 第3章出版論文：		
1.	B. Kim, R. Iida, H.D. Doan, and K. Fushinobu, “Mechanism of TCO thin film removal process using near-infrared ns pulse laser: plasma shielding effect on irradiation direction”, <i>International Journal of Heat and Mass Transfer</i> , Vol.102, 77-85, 2016.	
2.	B. Kim, R. Iida, H.D. Doan, and K. Fushinobu, “Nanosecond pulse laser scribing using Bessel beam for single shot removal of transparent conductive oxide thin film”, <i>International Journal of Heat and Mass Transfer</i> , Vol.107, 829-835, 2017.	
第4章	単結晶 4H-SiC のレーザ除去加工メカニズムの解明	78
4.1	はじめに	79
4.2	実験装置及び手法.....	82
4.3	結果及び考察	84
4.3.1	4H-SiC の光吸収メカニズム	84
4.3.2	穴の形状.....	88
4.3.3	ドリリング深さ.....	94
4.3.4	金薄膜支援スクライビング加工.....	98
4.4	まとめ.....	101
4.5	引用文献	102
第5章	エバネッセントベッセル光発生素子の開発	104
5.1	はじめに	105
5.2	光学素子の構成	107
5.3	Sub- μm オーダの樹脂硬化加工への応用	110
5.4	まとめ.....	112
5.5	引用文献	113
第6章	結論	114
6.1	各章のまとめ	115
謝辞		118

第1章

緒 論

1.1 レーザによる微細加工プロセス

1.1.1 微細加工プロセスにおけるレーザの利用

レーザは発明されてからわずか 50 年程度しか経過していないが、高密度の選択された波長の光子を非常に小さなスポットに局所・瞬間的に照射できるデバイスとして利用価値は非常に高く、その応用技術は加工・計測分野を中心に急速に発展してきた。Figure 1.1 にレーザプロセスに関する出版物数の変化を示す[1.1]. “レーザ加工”という言葉は“レーザマシニング(Laser machining)”の直訳であり、レーザによる溶接・切断等の従来のレーザ応用技術を指す場合が多い。しかし、このような機械加工の代替から広範囲の技術に適用されるにつれて、レーザプロセス(laser process)と称されるようになってきた。このように、レーザプロセスはレーザによる材料加工および処理技術の総称となっている。

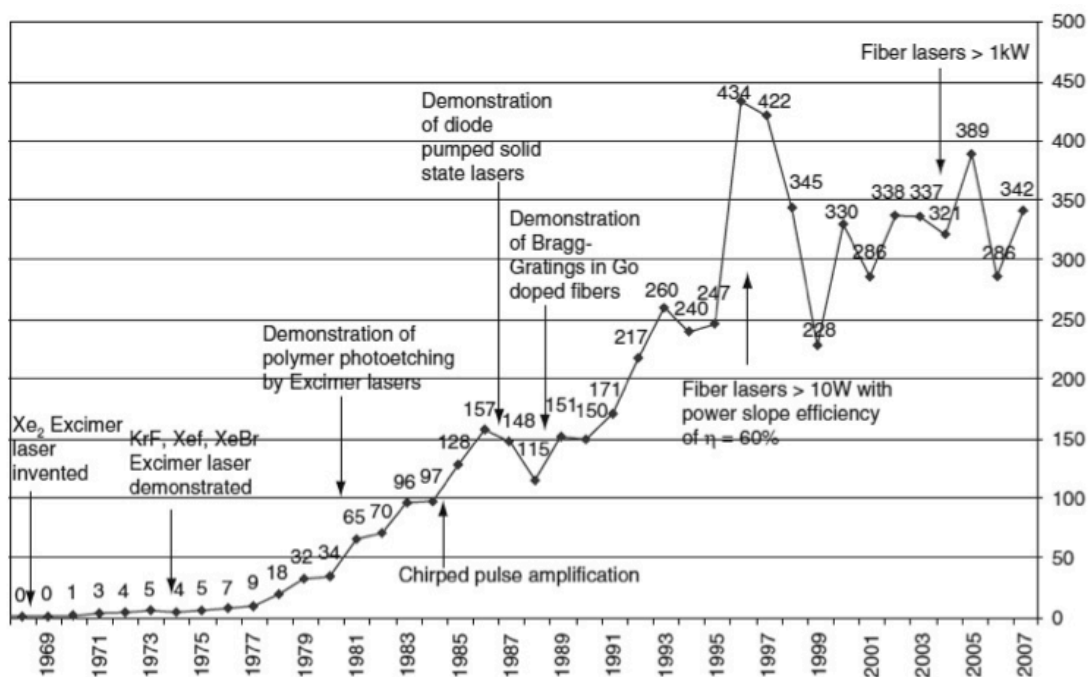


Figure 1.1 The number of worldwide publications per year that mention laser material processing in the title or abstract with relevant developments noted [1.1]

微細加工プロセスにて利用される一般的なレーザのスポットサイズは数 μm から数百 μm であり、プラズマエッチング、フォトリソグラフィ等のすでに普及された微細加工技術に比べて加工分解能面では劣る場合が多い。しかし、室温大気中で加工システムの構築が可能で、殆どの場合マスクとレジストが要らないため廃液が少なく、加工速度も優れているため、太陽電池パネルやガラス基板等、サイズの大きいデバイスの加工へ応用されることが多い。特に加工速度はパルス照射周波数の大きい光源が開発されるにつれて大幅に進展してきており、焦点深度が深いサブ mm オーダの深い加工にも向いている。例えば、穴あけ加工の場合は従来の微細加工技術に比べて 10^4 倍以上となっている[1.2]。

レーザプロセスはドリリング、パターニング等の除去プロセスだけではなく、レーザ・ダイレクト・ライティング(Laser direct writing) [1.3]、樹脂硬化[1.4-5]、パルスレーザ薄膜成長(Pulsed laser deposition)等の積層加工へも応用可能である。マスクレス加工が可能のため、自由自在な形状の作製が効率的にできる。また、ピコ秒・フェムト秒レーザ等の超短パルスレーザで誘起される非線形光学現象を用いることで透明材料の内部へ直接加工を施すことも可能[1.6-7]である。そのため、近年注目を浴びてきている薄膜太陽電池やフレキシブルデバイス等、透明基板と多層の薄膜から構成されるデバイスの加工に対する応用価値が非常に高い。Figure 1.2 に多層薄膜デバイスの作製においてレーザが応用可能なプロセスを概略的に示す。基板のドリリング・カッティングから薄膜成長、パターニング、電極の作成、アニーリング、選択的スクライビング(Selective scribing)まで、ほぼすべてのプロセスでレーザを応用することが可能であることが分かる。そのため、フレキシブル・デバイスの加工にはレーザを用いた革新的なロール・トゥ・ロール(Roll to roll)プロセスも可能となると考えられる。

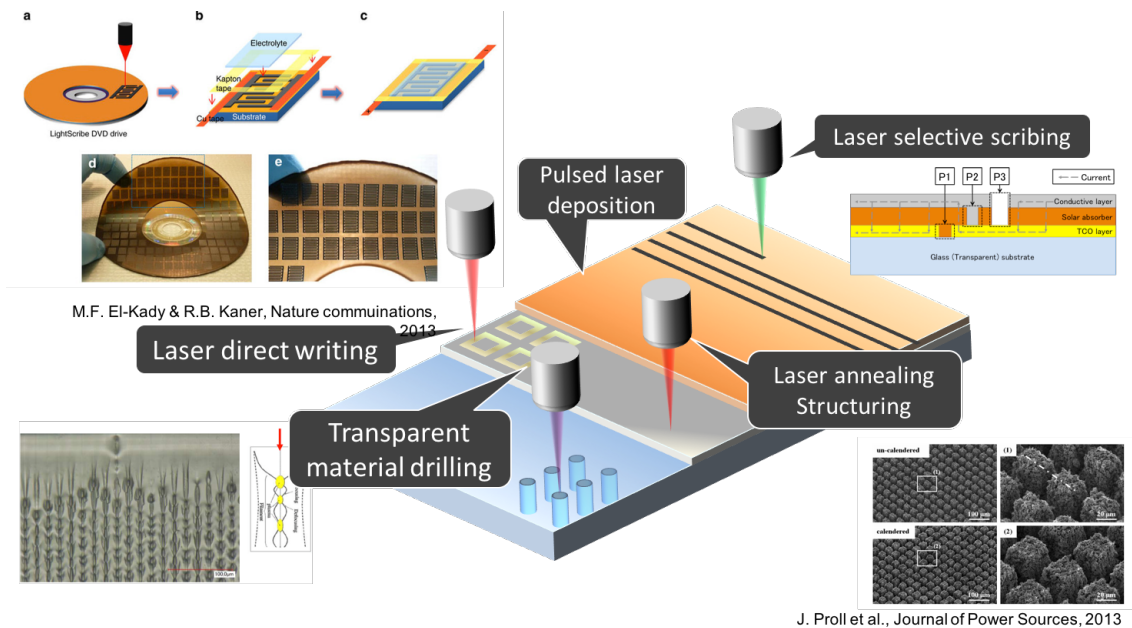


Figure 1.2 Schematic illustration of laser assisted processes for fabrication of thin film device on transparent/flexible substrate [1.3-5,8]

1.1.2 レーザパルス幅の選択

レーザプロセスにおけるキーパラメータは波長とパルス幅である。レーザプロセスは光子と材料の相互作用を解明し、それを応用する技術であるため、材料の吸収特性と密接に関係している波長とパルス幅の選択から始まるとも言える。波長によって材料の光吸収や光化学反応が異なる。一般的に UV は材料の吸収が大きいため、小さいフルエンスでも加工が可能となる。また、スポット径は波長が小さいほど小さくなるため、IR や可視光に比べて精密な加工が可能となる。しかし、光学浸透長さが小さいため、加工速度が劣る短所はある。一方、可視光や IR は光学浸透深さが大きく、パルスあたりに加工深さが大きいメリットがある。また、多光子吸収等の吸収メカニズムを用いた高度な加工に応用できるので、今後利用価値が非常に高いと言える。もちろん、深い光学浸透深さは熱影響領域(Heat affected zone; HAZ)等を広げる原因となり、波長が長いほどプラズマの影響が顕著になる[1.9]問題も存在する。

レーザ光が照射されて材料が加工されるまでの過程について概略的に説明する。まず、集光レーザビームが加工物に照射され、加工物の温度が上昇する。熱工学的な観点から見たとき、材料の除去プロセスは主にパルス幅がナノ秒オーダー以上のときの熱アブレーション(Thermal ablation)とピコ秒オーダー以下のときの非熱アブレーション(Cold ablation)で分類することができる。この分類の基準となる時間スケールは光子を直接吸収する自由電子から格子イオンへの衝突緩和時間である。衝突緩和時間は電子-フォノンカップリングパラメータ[1.10]から計算され、金属の場合数ピコ秒程度[1.11]と報告されている。衝突緩和時間よりも十分長いパルス幅を持つレーザ光が物質に照射された場合、パルス吸収中電子と格子イオンは平衡状態と見かけられ、同じ温度変化を示し熱的アブレーションとなる。一方、衝突緩和時間よりも短いパルス幅のレーザでは、電子温度が格子イオン温度よりも十分大きい非平衡状態(2 温度系)を経て、レーザパルスが終了してから格子イオンの加熱が始まる非熱的過程となる。

Figure 1.3 [1.12]にレーザパルス幅とパワーに対する応用分野の概略的にまとめた例を示す。様々な加工が 10^2 J/cm^2 から 10^4 J/cm^2 のフルエンス領域で行われることが分かる。材料のレーザ光吸収による熱プラズマの生成時間は一般的に数十ピコ秒とされており、ナノ秒パルスレーザの場合は熱プラズマの影響が必然的に現れる。多くの場合、プラズマの発生は表面の酸化やクラックの発生につながり、逆制動放射はパルスエネルギーを消費してしまうなど悪影響を及ぼす。フェムト秒レーザ等の場合は、非常に短い時間に光エネルギーが集中されるので、多光子吸収等の非線形光学現象が起こりやすい。多光子吸収では材料のバンドギャップより小さい光子エネルギーでもバンド間吸収が起こり、インテンシティの大きい部分のみが局所的に加工され、透明材料等の内部加工にも用いることが可能となる。さらに、仕事関数より大きなエネルギーで表面を励起することも可能となり、クーロン爆発を用いてコールドアブレーションによる材料の除去も可能となる。この場合、ナノ秒パルスレーザ等による熱アブレーションとは異なるが、材料表面の電離によりアーリープラズマが形成され、超短パルス光の吸収に影響することが知られている[1.13]。

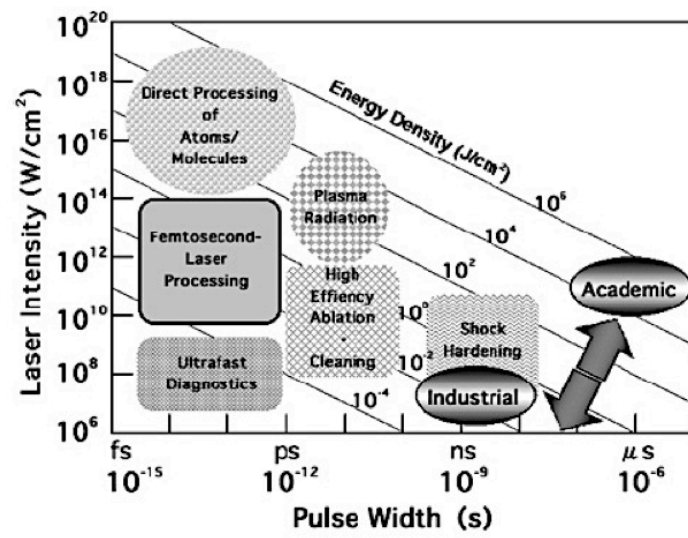


Figure 1.3 Industrial applications of the short and ultra short pulsed lasers based on pulse width and laser intensity [1.12]

1.2 ナノ秒パルスレーザ加工プロセスの特徴

このように、比熱加工と非線形吸収が可能で、熱影響領域等の小さいため加工の質や精密さ、応用技術の多様性の面で優れている超短パルスレーザが次世代レーザプロセスのツールとして注目されていることが現状である。Figure 1.4 に超短パルスレーザ開発の沿革を示す。1960 年代以降の急速な短パルス化技術の発展に伴い、パルス幅は数フェムト秒以下まで小さくなってきた。近年はアト秒レーザの応用も報告されてきている。しかし、光源自体の不安定性やコストは未だにその産業的な普及を妨げる要因となっている。近年、ドーピングされたファイバーで発信するフェムト秒パルスレーザ等、新たな光源技術が開発されてきており、超短パルスレーザの産業的な普及のための動きが活発になっているが、まだ光源レベルの研究開発段階であり、それを用いた大規模な加工は難しくなっている。

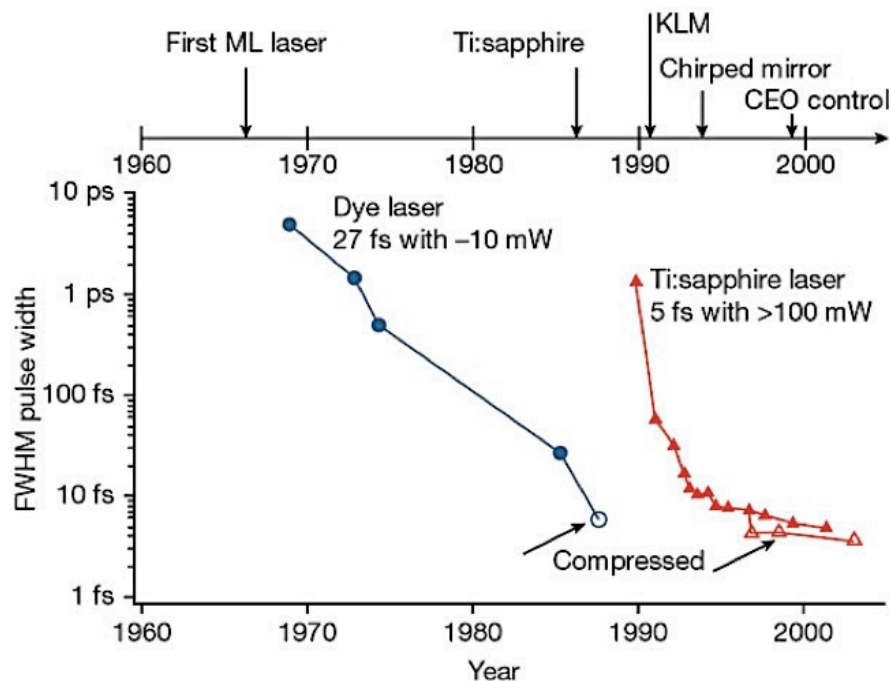


Figure 1.4 Development history of short-pulsed/ultrashort-pulsed lasers

一方、ナノ秒パルスレーザは光源の安定性やコスト面で非常に優れており、すでに様々な産業分野で広く応用されている。レーザビームの光学的パラメータは非常に多様であり、それぞれが深く関係しているため、材料プロセスにおいてその影響を解明することでナノ秒パルスレーザプロセスを高度化する余地はいくらでもあり、固有のプロセス手法の開発も可能である。材料によってレーザアブレーションのメカニズムは様々で、まだ深く調べられていない加工メカニズムや手法もたくさん存在する。本研究では、産業的に応用分野の広いナノ秒パルスレーザプロセスの高度化を目指し、光学パラメータをいじることができるビームシェイパーの開発、加工メカニズムの解明に励んだ。以下、ナノ秒パルスレーザの課題とその解決策について簡略に述べる。

1.2.1 加工のメカニズムと加工不良の発生

ナノ秒パルスレーザアブレーションは非常に広い温度範囲で瞬間的に起こるため、様々な熱力学的な現象が起こり、機械的な負荷も随伴する。Figure 1.5 にナノ秒パルスレーザアブレーションによる加工欠陥の発生を図解的に示す。材料を溶融、沸騰させる熱アブレーションであるため、アブレーション中メルトから固体材料への熱伝達により熱影響領域が形成される。また、非常に大きな温度分布が形成されるため、特にセラミックス材料やガラス材料の場合は熱応力によるクラックの発生も顕著となる。大気中の加工の場合は材料表面に酸化物が形成されることも多い。蒸発した材料の温度は非常に高く、さらにレーザを吸収すると電離し熱プラズマが形成される。プラズマブルームは逆制動放射でレーザ光を吸収してより高密度となり、ナノ秒オーダーで断熱膨張するため、材料に非常に大きな圧力を与えることになる。これにより、メルトが噴射されるメルト・イジェクションが起こり、アブレーションレートを大きくする効果もあるが、飛ばされたメルトが加工部周りに付着し、デブリとして残ることにもなる。特に、穴あけ加工等、一箇所のスポットに多数のパルスを照射するプロセスの場合、デブリの形成は次のパルスの吸収と伝搬を妨げる原因ともなる。また、材料を深く加工するほど、加工部にはテーパが形成され、均一なドリリングはレーザプロセスにおいて非常に難しい課題となっている。

つまり、ナノ秒パルスレーザアブレーションの向上は熱プラズマの影響を小さくして材料中の温度分布を制御する課題に帰着する。特に穴あけ加工等は材料の化学的な変化も顕著となるため、アブレーション現象の材料依存性が非常に強く、その解析は非常に難しい。また、高温過程では材料やブルームの屈折率分布も大きくなるので、レーザ光の伝搬に関する知見も必要となる。このように、ナノ秒パルスレーザプロセスは、熱工学・材料科学・光学の様々な観点からアプローチする必要のある分野と言える。

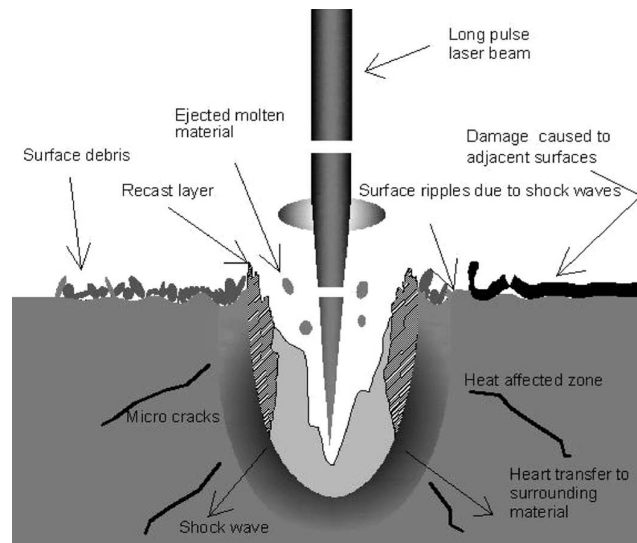


Figure 1.5 Effects of ns pulses on the materials

1.2.2 ビームシェイパーの利用

ナノ秒パルス光の時空間ビームプロファイルは加熱する熱源の形状となり，その制御を施すビームシェイパーの利用が近年注目を浴びている．一般的に集光レーザービームはガウス強度分布を持つため，ビームの中心部と周辺部における余計な加熱は加工欠陥の発生に直結する．そのため，平坦な強度分布を持つトップハットビーム(スーパーガウシアンビーム)に対する需要が高まってきている．Figure 1.6 にガウシアンビームとトップハットビームによる薄膜除去加工のイメージ図を示す．ガウシアンビームの場合，中心部にしきい値を超えたエネルギーを投入することになり，熱プラズマが高密度化し加工対象以外にダメージを与えることになる．また，加工しきい値より小さなフルエンスを持つビーム周辺部も材料を加熱することになる．一方，トップハットビームの場合は中心部と周辺部の余分の加熱を最小化するし，加工欠陥を減らすことが可能となる．

トップハットビーム以外にも，焦点制御素子，ダブルパルスシェイパー，偏光利用素子等への期待が高くなっている．一例として焦点制御素子はパルス持続中のインサイチュー焦点制御とパルス毎の焦点制御として分類することが可能である．前者の場合は透明材料の加工にて材料の裏面に焦点を合わせたとき，パルスあたりの加工範囲を大きくする用途として応用できる．後者の場合はステージやレーザーヘッドを動かさずに材料の厚み方向に加工していくとき活用できる．

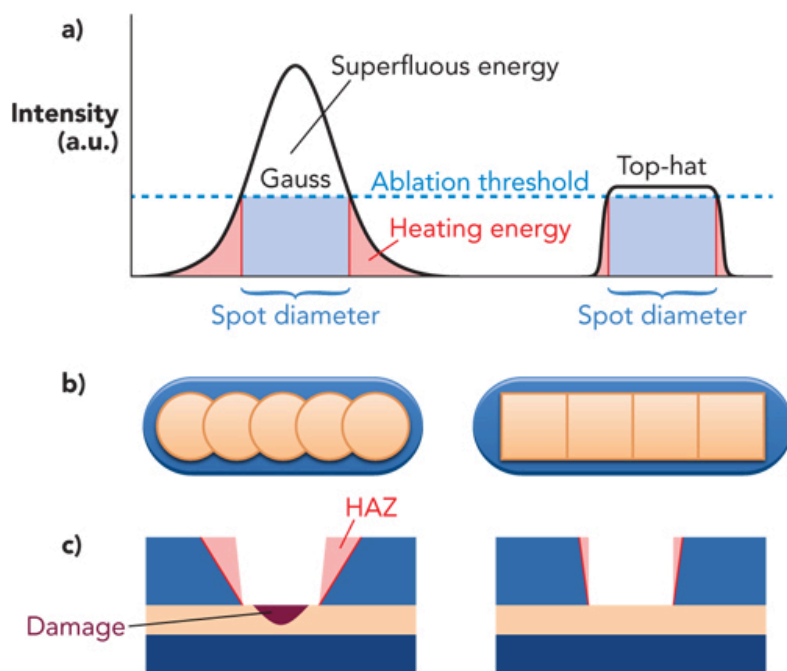


Figure 1.6 Schematic illustration of comparison between Gaussian beam and top-hat beam process

このように様々なビームシェイピング手法を用いてレーザービームのパラメータを積極的に変化させることで加工品質を改善できる。我々のグループで開発してきたビームシェイパーである液体光学素子の場合、時空間プロファイルともにビームシェイピングが可能でパラメータの変調も極めてフレキシブルである。本研究では、ナノ秒パルスレーザーによる加工に応用する前段階として液体光学素子の高度化のために、実験・数値的な検討を行った。特にナノ秒パルスシェイパーとしての液体光学素子の利用価値は非常に高いとされており、その応用技術について議論を行った。

1.2.3 アブレーション手法の選択

ここで言うアブレーション手法の選択は材料とレーザーの相互作用をしっかりと把握した上で新たな加工手法を提案することを意味する。例えば、近年薄膜太陽電池の加工における多層薄膜の選択的スクライビングには“Stress-assisted ablation”という手法が広く用いられている。薄膜と基板、あるいは薄膜と薄膜の界面を局所的に加熱し、熱応力やブームの膨張による圧力で沸騰させずに2次加工を施す手法であり、熱影響領域を抑え、基板へのダメージを小さくすることが可能である。その詳しいメカニズムは第3章で改めて説明する。それ以外にも一般的に加工品質に悪影響を与えるとされる熱プラズ

マを有効に用いるプロセスも数々存在する．代表的な例としてプラズマの大きな膨張圧力でマーキングを施すレーザピーニング，レーザ誘起プラズマエッチング[1.14-16]，パルスレーザ薄膜成長等が挙げられる．

レーザと材料との相互作用に関する熱工学・材料科学的な研究は学問的にも非常に興味深い分野であるが，ビームプロファイルの変調等を応用することにより産業的にも非常にニーズの高い技術が生み出されることになる．光源レベルの技術発展が著しい超短パルスレーザが一般的に普及されると，微細加工プロセス分野においてレーザ関連技術の占める比重が大きくなることは自明である．このような過渡期に，ナノ秒パルスレーザを用いた手法的な検討を行うことは物理現象を理解するにとっても光学素子応用技術を提案するにとっても極めて重要な課題であると考えられる．

1.3 本研究の目的

以上の背景を踏まえて、産業的に広く利用されているナノ秒パルスレーザプロセスを中心に、レーザ加工品質向上と応用技術展開に向けた時空間ビームシェイピング技術開発と微細加工プロセスの高度化に関する研究課題を遂行した。

第 2 章では時空間ビームシェイパーとして開発した液体光学素子の作動特性を解明し、その応用技術を提示する。まず、CW 励起液体光学素子の動作阻害要因となる自然対流の発生特性について実験・理論的に調べるとともに、液体光学素子へのビーム伝搬モデルを示す。また、ナノ秒パルスレーザ励起液体光学素子の屈折率変化の振舞を表す数値モデルを用い、ナノ秒オーダーにおける焦点制御素子としての応用可能性について論じる。

第 3 章ではオプト・エレクトロニクス・デバイスの発展とともに近年需要が高まってきた TCO 薄膜を材料とし、ベッセルビームを用いた加工品質と加工システムの向上を示す。この章では材料の除去メカニズムについて調べた上でビームの伝搬特性を積極的に利用して加工の高度化を図る。

第 4 章では次世代半導体基板材料として注目されている単結晶 4H-SiC を材料として選び、3D 半導体パッケージングのキーテクノロジーである TSV 加工の高度化のための実験的な検討を行う。加工環境・波長・ビームプロファイル等の様々なパラメータの影響を調査し、加工欠陥の発生メカニズムについて深い考察を行うことで新たなプロセスを提案することを目的とした。

第 5 章では積層造形分野で注目されているエバネッセントベッセル光発生素子を開発するための基礎研究を示す。対物レンズの要らないアキシコンレンズベースの独自の光学素子を提案し、今後 sub- μm オーダーの樹脂硬化加工に応用するにあたっての基本的な検討を行う。

以上の複数の研究課題を遂行することにより、様々な種類のレーザプロセスのメカニズムを解明するとともに、加工品質とシステムの高度化にビームシェイピング技術をどのように応用するかに関する知見を得ることを目的とした。

1.4 引用文献

- [1.1] K. Sugioka, M. Meunier, and A. Pique, “Laser Precision Microfabrication”, *Springer-Verlag* (2010)
- [1.2] B. Pecholt, S. Gupta, and P. Molian, *J. Laser Appl.* **23**, No.1 (2011)
- [1.3] M.F. El-Kady, and R.B. Kaner, *Nat. Commun.*, 1475 (2013)
- [1.4] J. Fischer, and M. Wegener, *Opt. Mater. Express* **1**, No.4, 614-624 (2011)
- [1.5] J. Fischer, and M. Wegener, *Laser Photon. Rev.* **7**, No.1, 22-44 (2013)
- [1.6] M.K. Bhuyan, F. Courvoisier, P.-A. Lacourt, M. Jacquot, L. Furfaro, M.J. Withford, and J.M. Dudley, *Opt. Express* **18**, No.2, 566-574 (2010)
- [1.7] M.K. Bhuyan, O. Jedrkiewicz, V. Sabonis, M. Mikutis, S. Recchia, A. Aprea, M. Bollani, and P. Di Trapani, *Appl. Phys. A* **120**, 443-446 (2015)
- [1.8] J. Proll, H. Kim, A. Pique, H.J. Seifert, and W. Pfleging, *J. Power Sources* **255**, 116-124 (2014)
- [1.9] A.E. Hussein, P.K. Diwakar, S.S. Harilal, and A. Hassanein, *J. Appl. Phys.* **113**, 143305 (2013)
- [1.10] S.D. Brorson, A. Kazeroonian, J.S. Moodera, D.W. Face, T.K. Cheng, E.P. Ippen, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2172 (1990)
- [1.11] S.I. Anisimov, and B. Rethfeld, *Proc. SPIE* **3093**, *Nonresonant Laser-Matter. Interaction* (NLMI-9), 192 (1997)
- [1.12] M. Fujita, and M. Hashida, *J. Plasma Fusion Res.* **81**, Suppl. 195-201 (2005)
- [1.13] X. Zhao, and Y.C. Shin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 335501 (2013)
- [1.14] J. Wang, H. Niino, and A. Yabe, *Appl. Phys. A* **69**, 271-273 (1999)
- [1.15] R. Bohme, A. Braun, and K. Zimmer, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 276-281 (2002)
- [1.16] Y. Hanada, K. Sugioka, K. Obata, S.V. Garnov, I. Miyamoto, and K. Midorikawa, *J. Appl. Phys.* **99**, 043301 (2006)

第2章

液体光学素子を用いた時空間ビームシェイパー

2.1 はじめに

Gordon ら[2.1]が液体の過渡的な熱レンズ効果を報告した以来、熱レンズ効果を用いた分光法は吸収の小さい液体試料の物性を調べることに使われてきた。CW レーザで励起される熱レンズ分光法を用いた線形的な光熱物性を調べた例や[2.2-5]、短パルス・超短パルスレーザを用いた非線形光学的な現象・物性を調べた例[2.6-11]等があげられる。これらの研究を進展に伴い、熱レンズ効果に対する理解が深まり、材料の応答やレーザビームの変調を記述する多くの有用な理論モデルが提案されてきた。これら材料の物性の測定に関する研究から、近年はレーザビーム変調自体に注目した研究も増えてきている。我々の研究グループでは熱レンズ効果を用いた液体光学素子を用いてフレキシブルなビームシェイパーを開発してきた[2.12-14]。この液体光学素子の大きな特徴として、時間と空間ビームシェイピング両方に応用できることが挙げられる。Doan ら[2.12-13]は熱レンズ効果を用いた液体光学素子による空間ビームシェイパーの原理を示し、ベッセルビームの生成システムまでにその応用を拡張した。著者らの開発した液体光学素子は、励起光のパワーのみを可変パラメータとしスーパーガウシアン、ア・ニューラーベッセルまで様々なビームプロファイルを生成している。一方、著者と著者の研究グループ[2.14]ではナノ秒パルスレーザを用いた時間パルスシェイピング技術を報告している。ナノ秒パルスビームに対して 21.7%のパルス圧縮率が得られており、熱レンズ分光を用いた単パルスレーザの新たな発振技術が提案された。

これらの研究では、それぞれのアプリケーションに対して様々な励起光が用いられてきた。屈折率場の生成プロファイルは様々な光学パラメータ(パルス幅、励起光パワー、ビーム径、液体サンプルの形状)に強く依存する。ここで、特に励起光パワーは光学系の複雑な変調がなくても非常に簡単に制御できる。そのため、これら光学パラメータの適切な組み合わせとデザインにより液体光学素子はフレキシブルなビームシェイパーとして働くことになる。

2.1.1 液体光学素子の作動原理

我々の研究グループで開発した液体光学素子の作動原理について簡単に述べる。Figure 2.1 に液体光学素子の基本的な組み合わせと作動原理のイメージ図を示す。液体光学素子は励起レーザ、励起レーザに吸収特性を持つ液体試料、検出レーザから構成される。ここに固体光学素子を適切に組み合わせることで様々なビームシェイピングを施すことになる。励起レーザが液体試料に吸収されると、光軸付近の温度が上昇し密度変化が生じる。一般的に液体の屈折率変化はこの密度変化に支配され、温度が上昇すると密度が小さくなるため屈折率も小さくなる。そのため、光軸付近の屈折率が小さくなり、液体

試料は凹レンズの働きをすることになる．検出光と励起光を同軸に照射することで，検出光空間強度分布の変調が可能となる．ワーキング・ディスタンスの調整や励起光強度の変調等，簡単な操作を行うことによりフラットビームや環状ビームに空間強度分布を変調することが可能となる．このとき，Doan ら[2.13]は Durnin [2.15]の実験に着目し，この環状ビームを凸レンズで収束させてベッセルビームを形成した．

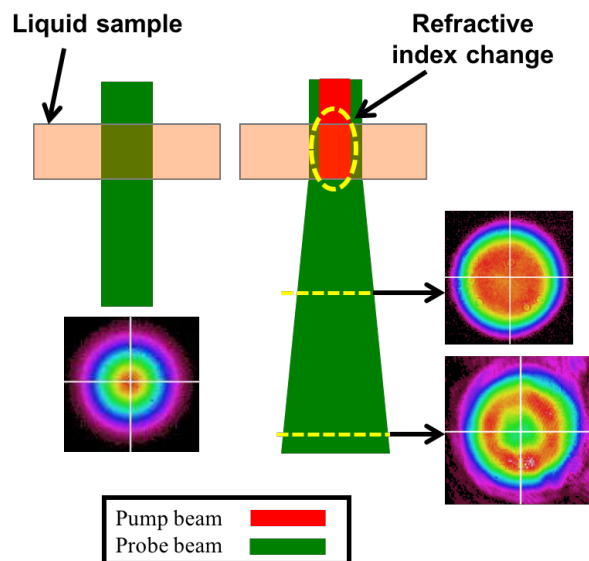


Figure 2.1 Principle of fluidic optical device. Left: without pump laser, right: with pump laser. Local density field at the vicinity of optical axis make liquid sample work as defocusing lens.

ここで，励起光をパルスレーザにすると試料内の屈折率は非常に時間的に変化し，過渡レンズ効果が引き起こされる．単純に温度変化による線膨張のみを考慮する場合，パルスレーザの吸収と伴って温度が上昇し，屈折率変化もパルス持続時間とほとんど同時に立ち上がることになる．しかし，ナノ秒パルスを用いる場合，光軸付近の急速な密度変化により密度波が発生することになり，線膨張のみが密度変化に影響を及ぼす場合に比較して急峻な屈折率変化が生じることになる[2.8-10]．著者と著者の研究グループでは，この過渡的な屈折率変化のナノ秒パルス時間プロファイル変調に応用した[2.14]．

このように，液体光学素子はフレキシブルなビームシェイパーとしての利用価値が非常に高く，レーザ微細加工への応用も期待されている．一例として，我々の研究グループでは CW 励起液体光学素子で生成されるナノ秒パルスベッセルビームを太陽光パネル用 TCO 薄膜のスクライビング加工に用い，ロバスト性の高い加工系の構成に成功した[2.16]．

しかし、液体光学素子を積極的に活用するためには未だに数ある課題が存在する。本章では、このような背景に踏まえて、液体光学素子の励起光として CW レーザとナノ秒パルスレーザを用いる液体光学素子の開発に向けて、以下のような検討を行った。

CW レーザ励起液体光学素子の代表的な課題として挙げられることが自然対流の発生である。Figure 2.2 に自然対流の発生とその影響を受けたビームプロファイルの一例を示す。励起レーザの吸収と液体サンプルの加熱が局所的に行われるため、大きな温度勾配が生じてしまう。そのため、自然対流が発生し、温度場が歪んでしまうため検出光のビームプロファイルも光軸周りの対称性を失うことになる。このように自然対流は液体光学素子によるビームシェイピングに阻害要因となる。Akhmanov ら[2.17]が初めて単一レーザビームを用いて液体を透過した後のビームの自己変調挙動について報告した以来、自然対流の過渡的な発生に関する実験・理論的な検討が多く研究者により行われてきた[2.18-20]。最近には、Karimzadeh [2.20]によりレーザビームの過渡的な自己位相変調に関する理論的なアプローチが提案された。Karimzadeh はフレネル-キルヒホッフ回折積分を用いて、吸収係数の小さい液体試料への CW レーザビームの伝搬とビームプロファイル変調を計算した。しかし、レーザビームの伝搬について数値解析を用いて計算した厳密な検討例は殆どない。ここで本研究では、ビーム伝搬法を用いて自然対流場へのビームの伝搬をシミュレーションし、自然対流がビームプロファイルの変調に及ぼす影響を評価した。

また、ナノ秒パルスレーザ励起液体光学素子の場合はまだ微細加工への応用には至らず、その応用 についてさらなる検討が必要となっている。ここで、本研究では時間プロファイルを変調したナノ秒パルスビームを再び集光することで、ナノ秒オーダーにおける焦点制御が可能であることを示し、微細加工中のフレキシブルな焦点制御素子としての応用可能性について述べる。

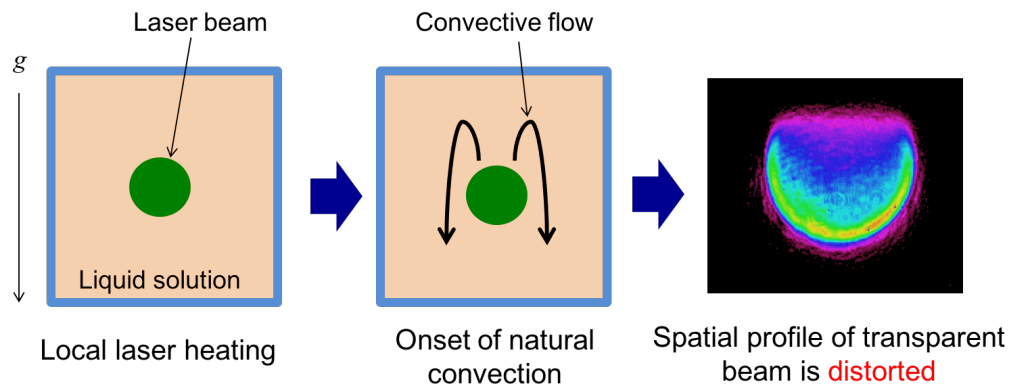


Figure 2.2 Onset of natural convection in fluidic optical device and distortion of the laser beam profile. Local heating by laser lead to onset of natural convection. As liquid with high temperature, which has smaller refractive index, flows inverse to gravitational direction, laser beam is refracted to the direction of gravitational direction. Therefore, beam intensity of lower semicircle becomes stronger so that axial symmetry of the round beam is lost.

2.2 液体光学素子における自然対流の発生と制御

a) 熱レンズシステム

熱レンズ効果を用いる光学系では励起光と検出光として異なるビームを用い、光学系に柔軟性を与え検出光の信号を大きくすることが一般的である。CW レーザ励起熱レンズシステムでは、屈折率変化は温度場に強く依存する。一般的に液体は負の dn/dT を持つため[2.8]、検出光は強い分散を経験する。Figure 2.3 に本節で用いられた熱レンズシステムの概略図を示す。 dn/dT が大きく、毒性のないエタノールを液体媒質とし、励起光波長(488 nm)を吸収する色素を溶解させた溶液を用いた。色素は Sunset-Yellow といい、その吸収スペクトルを Figure 2.4 に示す。この溶液を高軸方向に厚さ L のガラスキューベットに注入しサンプルとして用いた。重力方向に大きな温度分布を持たせるために、ビームは地面に対して平行に照射された。

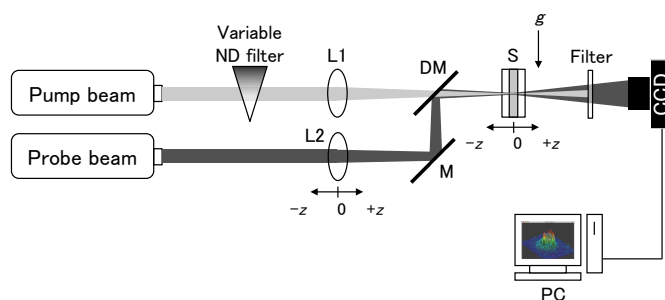


Figure 2.3 Schematic illustration of the dual beam thermal lens system: Natural convection in the cuvette leads to asymmetry of the transmitted beam profiles. It depends significantly on optical parameters of the system.

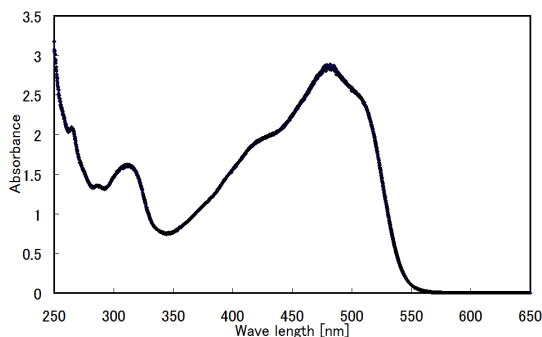


Figure 2.4 Absorption spectra of Sunset-yellow. It has strong absorption on wavelength of the pump beam 488 nm in the present context.

b) 自然対流の発達とビームの伝搬

- 自然対流の発達

CW レーザ吸収による温度上昇はわずか数ケルビンであるため、ブシネ(Boussinesq)近似が使える。2つのガラス壁で囲まれた計算領域を Figure 2.5 に示す。3次元直交座標系を用い、 z 方向を光軸方向に、 y 方向を重力方向にした。 x - y 平面上の計算領域は $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ の四角形にし、レーザビームがその中心を通るようにした(実際のサンプルの x - y 平面上サイズ: $24\text{ mm} \times 30\text{ mm}$)。ガラスの厚さは 1.5 mm であり、計算領域の光軸方向の長さは 4 mm であった。支配方程式を以下にまとめる:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.1)$$

$$\rho(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \rho \beta (T - T_0) \mathbf{g} \quad (2.2)$$

$$\rho c_p (\mathbf{v} \cdot \nabla) T = k \nabla^2 T + S \quad (2.3)$$

式(2.1-3)はそれぞれ連続の式, 運動量保存則, エネルギー保存の式を表し, $\mathbf{v}$, ρ , p , η , β , T_0 , $\mathbf{g}$, c_p , k はそれぞれ流速ベクトル, 密度, 圧力, 粘度, 線膨張係数, 初期温度(周囲気体温度), 重力加速度, 比熱, 熱伝導率を示す。ガウシアン空間強度分布を持つ CW レーザの加熱による加熱項 S はランベルト・ベール(Lambert-Beer)の法則を用いて以下の式で表すことができる:

$$S = \alpha \exp(-\alpha z) \times \frac{2P_0}{\pi w_0^2} \exp\left[-2\frac{(x^2 + y^2)}{w_0^2}\right] \quad (2.4)$$

ここで α , P_0 , w_0 はそれぞれ吸収係数, ビームのパワー, ビームの半径を示す。実際にはレーザビームが集光されているため, ビーム半径と強度分布はキュベットの内部で変化する。しかし, 次のような理由でこのような光軸方向の変化は考慮しなかった。

- 焦点深度(116 mm)に比べサンプル厚さが小さく($L = 1\text{ mm}$), キュベットの中のビーム半径の変化が無視できる。

- サンプルの吸収係数($\alpha = 1.65 \text{ cm}^{-1}$)と励起光のパワー($P_0 = 2.0\text{-}14.0 \text{ mW}$)が小さいため、キュベット内部のビームプロファイル変化は無視できる。

また、液体中以外の領域では吸収係数は 0 とした。

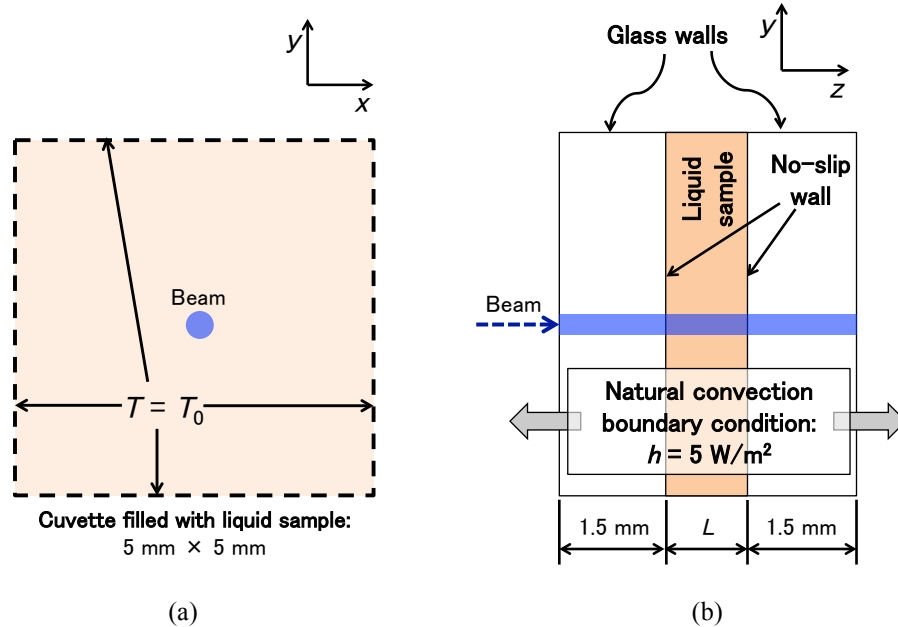


Figure 2.5 Calculation region and boundary conditions: (a) x - y plane: x - y region was selected as $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ size around the beam at the center. Temperature boundary condition was set on cut cross sections. (b) y - z plane: Glass walls were considered as no-slip wall. Natural convection boundary condition was considered at the interface between the cuvette and ambient air.

ガラス壁は no-slip 壁とし、周囲気体との間には熱伝達係数 5 W/m^2 の自然対流境界を設定した。また、Figure 2.5(a)に示すように、ビームから離れた x と y 方向遠方の境界は周囲気体温度と同様な温度境界($T = T_0$)と設定した。ビーム径($380 \mu\text{m}$)に対して計算領域が十分大きかったため、温度境界を用いることで計算のパフォーマンスが向上する。式(2.1-4)は市販の ANSYS 15.0 Fluent を用いて計算した。ここで、式(2.4)の加熱項は udf を用いて定義した。液体サンプルの物性は Table 2.1 に示すエタノールの物性を用いた。

Table 2.1 Thermal properties of the ethanol at 300K [2.21]

Parameter	Unit	Value
Refractive index of the ethanol		1.36
Refractive index change, dn/dT	$\times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	3.6 [2.8]
Density, ρ	kg/m^3	783.5
Viscosity, η	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	1.045
Coefficient of thermal expansion, β	mK^{-1}	1.073
Specific heat, c_p	$\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	2.451
Thermal conductivity, k	$\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$	166

レーザビームが重力方向と平行な方向に、厚さの小さいキュベットに照射される場合は、重力方向の温度勾配が小さくなり浮力の影響が無視できる。したがって、温度分布の計算において、式(2.2)の右辺の第2項が必要なくなる。流体の流れ自体が存在しない場合は式(2.3)のエネルギー保存則のみで温度分布が求められることになる。

- 屈折率場

定常状態における液体の屈折率分布は温度分布に強く依存する。温度と屈折率の関係をは以下の簡単な式により表される：

$$n = n_0 + \Delta T \frac{dn}{dT} \quad (2.5)$$

温度場は式(2.1-4)を解くことにより得られ、 dn/dT は物性として決まるので屈折率分布は簡単に求められる。

- ビーム伝搬法

(1.1)オーダのパデ(Padé)近似を用いた数値的な解法を用いて電場の伝搬を解く。パデ近似を用いたビーム伝搬法を用いると、3次元直交座標系にてビームの強い集束と発散を計算することが可能で、近似のオーダが大きくなるほどその誤差は小さくなる[2.22-23]。この数値計算に用いられる方程式の導出は伝搬するビームの電場の変化を表す以下のベクトル波動方程式から始まる：

$$\nabla^2 E(x, y, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(x, y, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (2.6)$$

ここで、 E は電場、 c は真空での光速である．ベクトル場の挙動がスカラー量として表現できると仮定すると、電場をスカラー場として以下のように表現できる N[21]：

$$E(x, y, t) = \hat{i} \varepsilon(x, y) \exp(-j\omega t) \quad (2.7)$$

ここで、 $\hat{i}$ 、 ω はそれぞれ単位ベクトル、角振動数である．平面波であると仮定すると、修正電場 ε は更に簡単に書くことが可能である：

$$\varepsilon(x, y, z) = \Psi(x, y, z) \exp(-jk_0 n_0 z) \quad (2.8)$$

ここで、 j 、 k_0 、 n_0 はそれぞれ虚数単位、真空での波数、参照屈折率である．式(2.7)と式(2.8)を式(2.6)に代入すると時間に依存しないスカラー波動方程式が得られる：

$$-\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + 2jk_0 n_0 \frac{\partial \Psi}{\partial z} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + k_0^2 [n^2(x, y, z) - n_0^2] \Psi \quad (2.9)$$

ここで、 z 方向の電場の変化が大きいとする Slowly varying envelope approximation を用い、 z 方向の2階微分を無視すると：

$$2jk_0 n_0 \frac{\partial \Psi}{\partial z} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + k_0^2 [n^2(x, y, z) - n_0^2] \Psi \quad (2.10)$$

となる．この波動方程式を(1.1)オーダのパデ近似を施すと再帰形式に書き直される：

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} = -\frac{\frac{j\hat{P}}{2k_0 n_0}}{1 + \frac{\hat{P}^2}{4k_0^2 n_0^2}} \Psi \quad (2.11)$$

ここで

$$\hat{P} = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + k_0^2 [n^2(x, y, z) - n_0^2] \right] \quad (2.12)$$

である. z 軸方向を時間軸とみなし, クランク・ニコルソン法を用いて差分化を行うと, 式(2.10)は以下の線形五角な方程式に変形される.

$$\begin{aligned} & \delta(-)[\Psi_{ix-1, jy}^{iz} + \Psi_{ix+1, jy}^{iz} + \Psi_{ix, jy-1}^{iz} + \Psi_{ix, jy+1}^{iz}] + [\gamma\delta(-) + 4k_0^2 n_0^2 \Delta x \Delta y] \Psi_{ix, jy}^{iz} \\ &= \delta(+)[\Psi_{ix-1, jy}^{iz+1} + \Psi_{ix+1, jy}^{iz+1} + \Psi_{ix, jy-1}^{iz+1} + \Psi_{ix, jy+1}^{iz+1}] + [\gamma\delta(+) + 4k_0^2 n_0^2 \Delta x \Delta y] \Psi_{ix, jy}^{iz+1} \end{aligned} \quad (2.13)$$

ここで

$$\delta(\mp) = 1 \mp j k_0 n_0 \Delta z \quad (2.14)$$

$$\gamma = k_0^2 \Delta x \Delta y [n^2(x, y, z) - n_0^2] - 4 \quad (2.15)$$

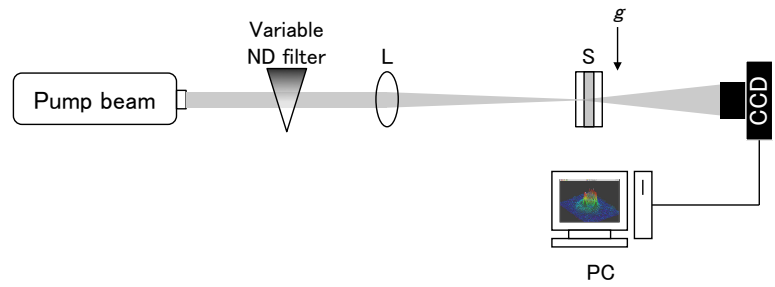
である. 線形五角行列方程式を用いて式(2.13)を解くことにより電場が求められる. ビームのインテンシティは電場から以下の式より求められる.

$$I = \frac{cn\epsilon_0}{2} \Psi^2 \quad (2.16)$$

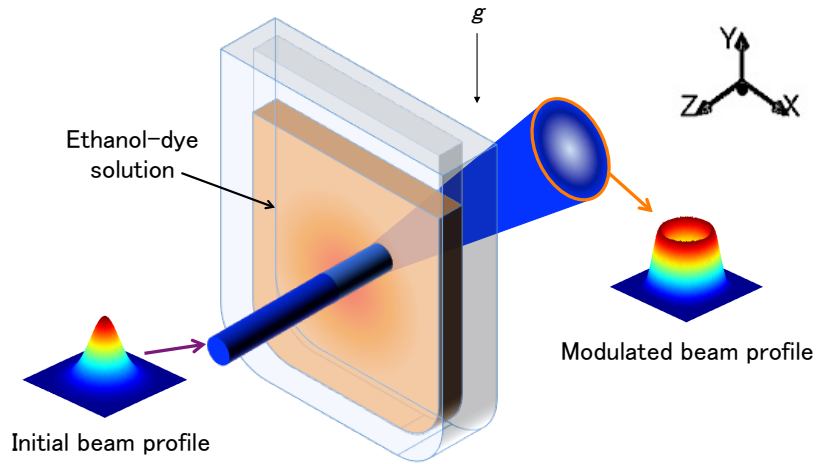
c) 実験装置及び手法

Figure 2.6 に実験系の概略図を示す. a)で述べた熱レンズシステムをベースにした. ここでは, Figure 2.3 で示したように励起光と検出光を分けずに一つのレーザビームの自己プロファイル変調を調べた. 波長 488 nm のアルゴンイオンレーザとエタノール-色素 (Sunset-yellow) 溶液が用いられた. Figure 2.6 に示すシングルビーム実験系では, ビームのパワーの一部がサンプルに吸収され, 透過するビームがその熱レンズ効果を経験することになる. 凸レンズの焦点深度は 240 mm であり, 焦点におけるビーム径は 190 μm であった. キュベットの中心とビームの焦点が一致するように調整した. 液体サンプル

の内部でビームが集光されているため、急峻な温度分布が得られ、透過ビームのプロファイルは Figure 2.6(b)で示すようにガウシアンからアニュラーに変調される．変調されたビームプロファイルを CCD ビームプロファイラーで計測し、PC でインテンシティ分布を定量化する．励起光のパワーは可変 ND フィルターを用いて 2.0 mW から 14.0 mW まで変化させた．温度上昇はわずか数ケルビンと小さいため、沸騰や蒸発は考慮されなかった．実験条件を Table 2.2 にまとめる．すべての実験は大気中室温で行われ、定常状態において計測を行った．



(a)



(b)

Figure 2.6 Schematic illustration of the single beam thermal lens system. (a) Experimental apparatus, (b) Configuration of the single beam fluidic optical device. Thermal self-action of the single cw beam was investigated.

Table 2.2 Experimental conditions

Parameter	Unit	Value
Wavelength, λ_e	nm	488
Original beam radius, r_0	mm	0.4
Pump beam power, P_0	mW	2.0 ~ 14.0
Beam quality factor, M^2	-	< 1.02
Cuvette thickness, L	mm	1
Absorption coefficient of the liquid sample, α	cm ⁻¹	1.65
Focal length of the lens, f	mm	240

2.2.1 自然対流によるビームプロファイルの歪み

Figure 2.7 にキュベットから 70 mm 伝搬したビームの y 軸上のインテンシティ分布を示す. 自然対流が発生した場合, 実験結果とシミュレーション結果は良い一致を示すことが分かる. ビームは中心部が凹レンズ効果を経験し, 2つの大きなピークを持つことが分かる. しかし, 自然対流の方向により, 重力方向のピークがより大きくなっており, きれいなアニュラービームは得られなかった. ビームのパワーがなればなるほど, このようなビームの歪みは顕著になった.

実験とシミュレーションの誤差に関しては, 以下のような原因が考えられる.

- I. 色素溶液であるのに溶媒のエタノールの物性を用いたこと
- II. 熱レンズ効果によるキュベット内部のビームプロファイル変化
- III. パデ近似の低いオーダー

I と II はサンプルの色素濃度が非常に薄いことから排除できるとすると, III が最も大きな影響を及ぼしていると考えられる. より濃度の高いサンプルを用いたり, ビームのパワーを強くする場合は, 激しい屈折率分布を経験することになるので, パデ近似のオーダーを大きくする必要があると考えられる. また, 実験においてビーム径はキュベットの出口にてスポット径より 3%程度大きかった. 数値計算ではビーム径が変化しないとしたため, パワーが強くなればなるほど誤差が大きくなる原因となったと考えられる.

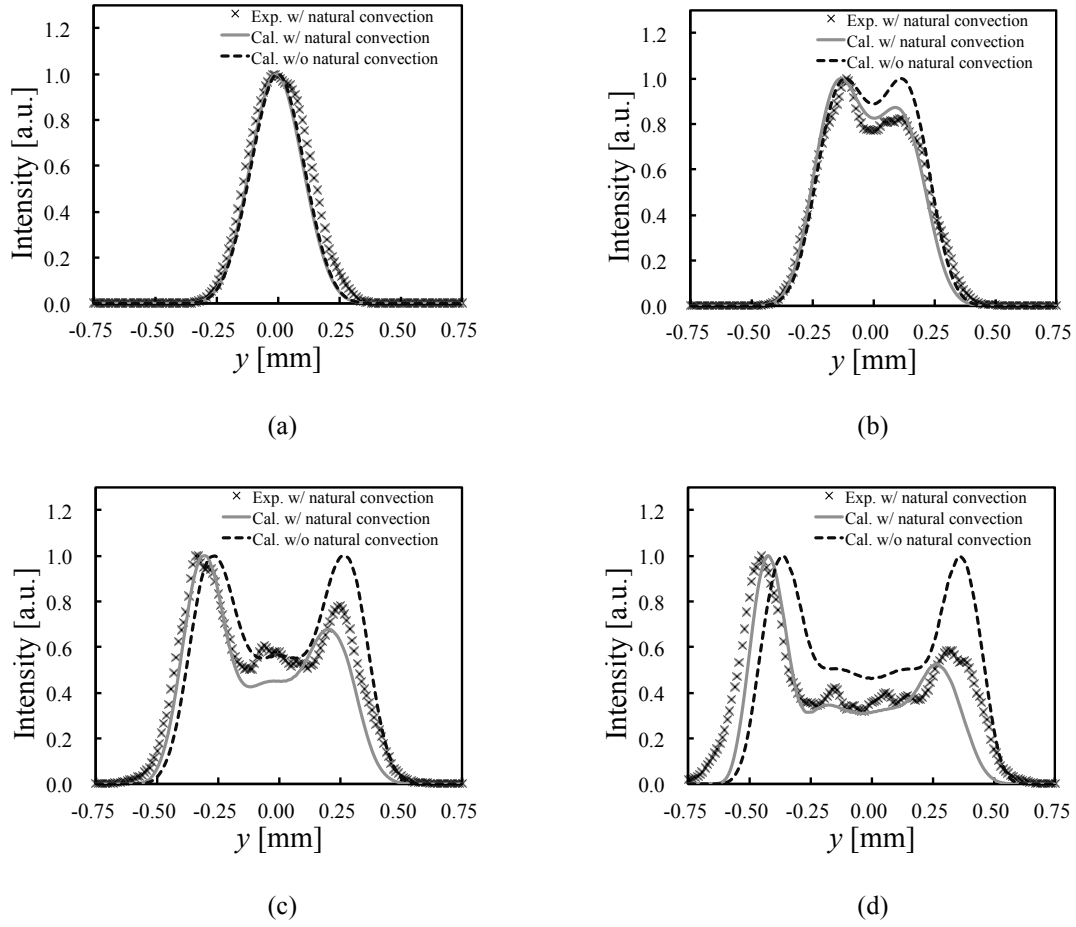


Figure 2.7 Shaped intensity distribution. (a) $P_0 = 2.0$ mW, (b) $P_0 = 4.7$ mW, (c) $P_0 = 9.3$ mW, (d) $P_0 = 14.0$ mW. Experimental results with natural convection (cross mark), and calculated results with and without natural convection (solid line and dotted line, respectively) are indicated in each figure. The numerical model well represents modulation and distortion of the beam affected by natural convection.

Figure 2.8 に y 軸上における屈折率勾配の絶対値とビーム強度分布を示す。自然対流がないときに比べ、自然対流が存在するときの屈折率勾配は $y = 0$ を中心に対称性を大きく失っている。また、対流の有無にかかわらず、大きな屈折率勾配はビーム径より広い範囲に形成されている。こよ理由で、シングルビーム熱レンズシステムではビームシェイピングの効率が悪くなってしまう。したがって、大きな屈折率勾配をより効率よく利用するためには、検出光を分けることが望ましい。

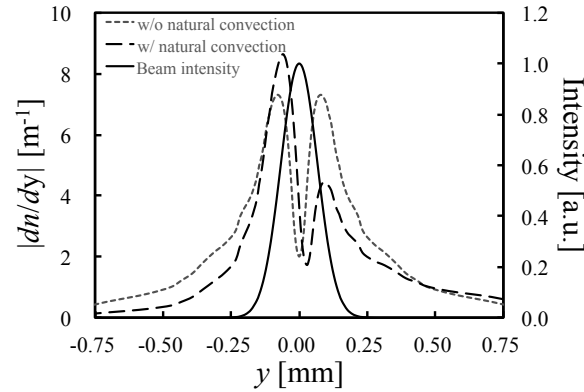
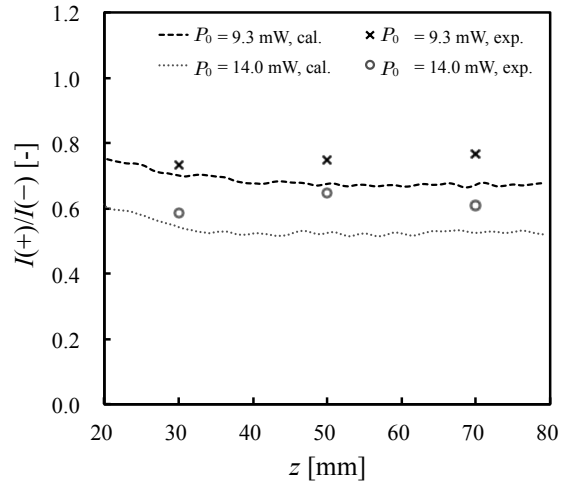


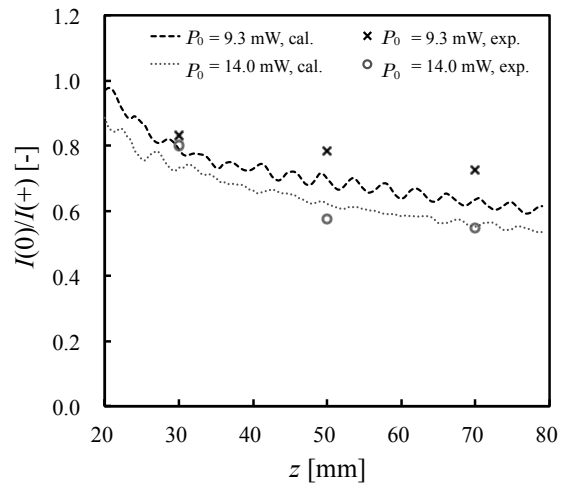
Figure 2.8 Size of the refractive index gradient and the beam intensity in the cuvette: $P_0 = 14.0$ mW. Dotted line and dashed line indicate size of the refractive index gradient with and without natural convection respectively. Solid line indicates the beam intensity profile. Figure well demonstrates the influence of the convective flow in terms of the refractive index field that propagating beam experiences.

Figure 2.7(c)と(d)の $P_0 = 9.3$ mW と $P_0 = 14.0$ mW の場合に見られる2つの大きなピーク強度を用いて、新しいパラメータ $I(+)/I(-)$ と $I(0)/I(+)$ を定義した。これらパラメータを用いてアニュラービームの品質と対称性を評価する。ここで、 $I(+)$ は $y > 0$ におけるピーク強度で、 $I(-)$ は $y < 0$ におけるピーク強度である。 $I(0)$ は $y = 0$ のピーク強度である。 $I(+)/I(-)$ は自然対流が発生しない場合1となり、大きな自然対流が発生してビームの対称性が失われるほど小さくなる。一方、中心強度が低くなりアニュラービームの品質が良くなるほど $I(0)/I(+)$ は小さくなる。Figure 2.9に光軸方向における $I(+)/I(-)$ と $I(0)/I(+)$ の変化を示す。Figure 2.9(a)からビームのパワーが大きくなるほど、対称性が小さくなることが分かる。 $I(+)/I(-)$ を用いることでビームの対称性に関する z と P_0 の影響がよく評価された。ビームの伝搬距離が 30 mm を超えたところでは、 $I(+)/I(-)$ が定常状態に達することが分かる。しかし、Figure 2.9(b)から分かるように、ビームの中心強度は本研究で調べた範囲では距離が長くなればなるほど小さくなり、より品質のよいアニュラービームが形成されることが分かる。Doan ら [2.13]が示したアニュラービームの集光実験においては、伝搬距離を大きくすることでよりベッセルビームに近いビームプロファイルが得られると考えられる。

これらの結果から、このモデルが実験結果を許容可能な誤差範囲で表していることが分かった。次節ではモデルを用いてデュアルビーム系のシミュレーションを施すことで自然対流の影響について検討を行う。



(a)



(b)

Figure 2.9 Asymmetry of the beam along propagating direction. (a) variation of $I(+)/I(-)$, (b) variation of $I(0)/I(+)$. Dashed, and dotted lines indicate calculation data of $P_0 = 9.3$ mW, and $P_0 = 14.0$ mW respectively. Experimental data of the indicated cases are represented as cross mark, and circle. These parameters can be used for the evaluation of the annular-like beam shaped by fluidic optical device.

2.2.2 デュアルビーム系における検討

ここでは Figure 2.3 で示すデュアルビーム系における数値的な検討を行う．Figure 2.8 で分かるように，シングルビームシステムではビーム径より屈折率分布が生成される領域の大きさが大きかった．そのため，ここでは検出光ビーム径を独立的に設定した．集光ガウシアンビームの半径は以下の式で表される：

$$W(z) = W_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

但し，

$$W_0 = \frac{M^2 f \lambda}{\pi r_0} \quad (2.18)$$

$$z_R = \frac{\pi W_0^2}{\lambda} \quad (2.19)$$

ここで， W_0 ， z_R ， λ ， r_0 はそれぞれスポット半径，レイリー長さ，波長，集光前の半径である．光学系の実装を考慮し，検出光半径は集光前の半径，レンズ2の z 位置等の制御可能なパラメータにより調整した．計算条件を Table 2.3 にまとめる．シングルビームシステムとの比較のために，パワー以外の励起光パラメータは Table 2.2 から変えなかった．励起光パワーはシングルビームシステムにてアニュラープロファイルを生成しながら対称性が 14.0 mW の場合(Figure 2.7(d))よりよく保たれていた 9.3 mW(Figure 2.7(c))とした．レンズ2の z 位置を変化させることで励起光と検出光の焦点が一致しないモード不一致 z スキャンが実装される．このとき，検出光のビーム径はキュベットの中で変化することになる．レンズ2の z 位置は2つのビームの焦点がキュベット中心で一致しときに $z=0$ とした．レンズ2の z 位置と2つのビームの半径の関係を Table 2.4 に示す．

Table 2.3 Calculation conditions

Parameter	Unit	Value
Wavelength of probe beam, λ_p	nm	1064
Original probe beam radius, R_0	mm	1.0
Pump beam power, P_0	mW	9.3
Beam quality factor, M^2		1.00
Focal length of the lens 2, f	mm	240
z position of the lens 2	mm	-60, -30, 0, 30, 60

Table 2.4 Variable parameters

z position of the lens 2 [mm]	Probe beam radius in the cuvette [μm]	Pump radius in the cuvette, w_0 [μm]
-60	263	95
-30	149	
0	81	
30	149	
60	263	

Figure 2.10 にキュベットから 30 mm 伝搬したときのビームプロファイルの計算結果を示す。シングルビームシステムに比べ、ビームの中心強度が大幅に減少し、アニュラービームの品質が向上したことが分かる。 $z = 0$ のときは、キュベット内部の検出光径が小さすぎ、屈折率場を経験しなかったためビームシェイピングが行われなかったと考えられる。また、 z 位置が負のとき、アニュラービームが大きく広がっている。このことから、すでに広がる位相を持った状態で屈折率場を経験するとより大きなアニュラービームが形成されやすいことが分かる。

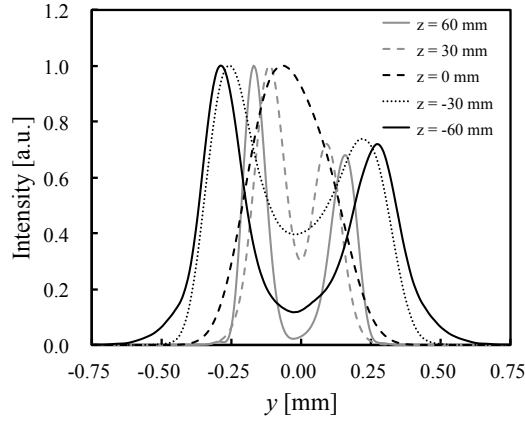


Figure 2.10 Shaped intensity distribution: Gray solid line, dashed line, black dashed line, dotted line, and solid line indicate the beam profile when z position of the lens 2 is 60 mm, 30 mm, 0 mm, -30 mm, and -60 mm respectively. The shaped beam profile depends heavily on radius and phase of the probe beam in the cuvette.

$z = 60$ mm のとき, 2.2.1 で設定したパラメータ $I(+)/I(-) = 0.718$, $I(0)/I(+) = 0.167$ であった. シングルビーム径と比較し, $I(0)/I(+)$ は大きく減少したが, $I(+)/I(-)$ は改善されていないことが分かる. ここで, Figure 2.8 で屈折率場が y 方向にシフトしていることに着目し, 光軸を y 方向にシフトをする調整を行った. 実験的に可能な光学調整を考慮し, 検出光の光軸を y 方向に $5 \mu\text{m}$ ずつ移動させた. Table 2.5 にシフトされたビームの $I(+)/I(-)$ と $I(0)/I(+)$ を示す. Figure 2.11 に Table 2.5 に示したケースのビームの断面強度分布と y 軸上インテンシティプロファイルを示す. Table 2.5 と Figure 2.11 には比較のためにシングルビームシステムの結果も併記した. 光軸がシフトすることにつれて, $I(+)/I(-)$ は 1 に近い値になっている. 特に, $20 \mu\text{m}$ シフトさせたとき最も完全なアニュラービームに近いビームプロファイルが得られた. これらの結果によりデュアルビームシステムにおいて光軸のシフトを考慮することで自然対流の影響を最小にすることが可能であることが明らかになった.

Table 2.5 Variation of $I(+)/I(-)$ and $I(0)/I(+)$ associated with shift of optical axis

Shift [μm]	$I(+)/I(-)$	$I(0)/I(+)$
0 (Single/pump beam)	0.70	0.79
0	0.72	0.17
5	0.77	0.16
10	0.84	0.16
15	0.90	0.15
20	0.97	0.15
25	1.05	0.15

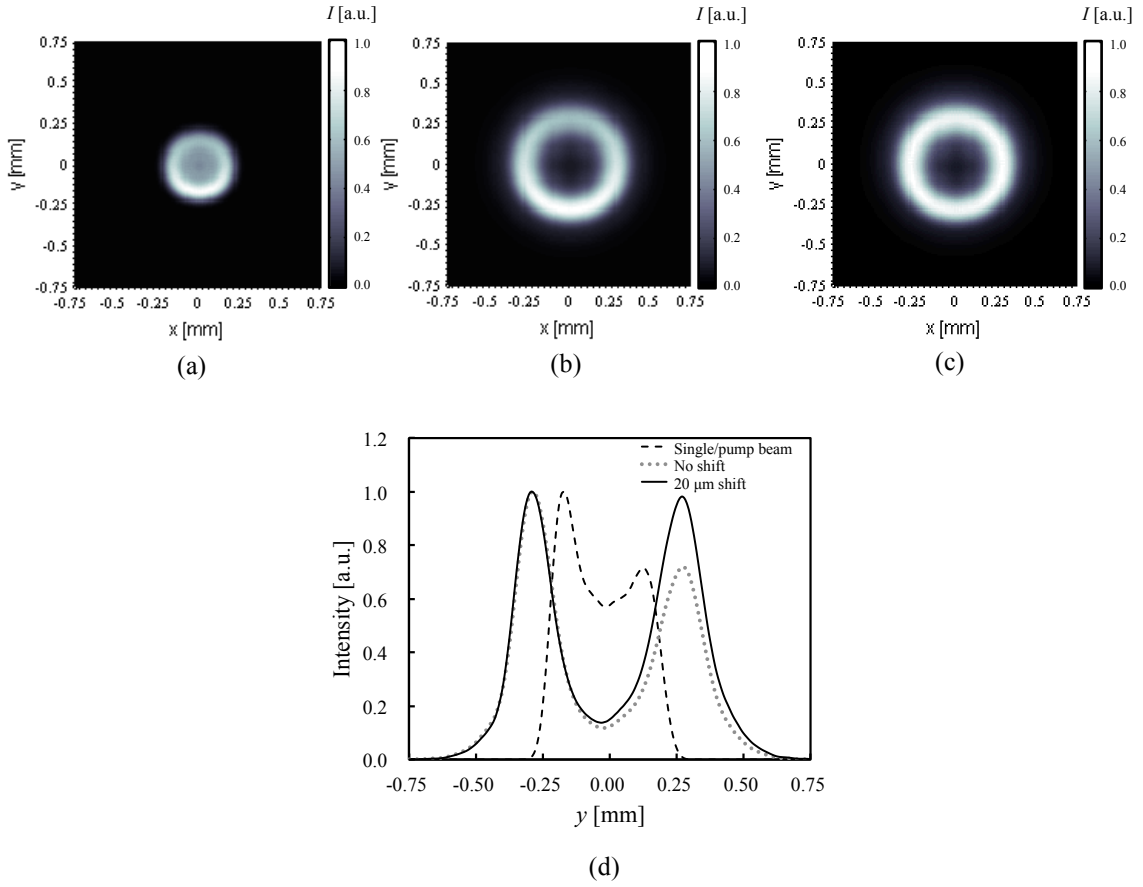


Figure 2.11 Shaped beam profiles associated with shift of optical axis: (a) ~ (c) show cross sectional profile of the beams after 30 mm of the cuvette. (a) Single beam system (pump beam in the dual beam experiment), (b) Dual beam system without shift of optical axis, (c) Dual beam system with 20 μm shift of optical axis. (d) Intensity distribution of the beams (a) ~ (c) on y axis. Dashed line, dotted line, and solid line indicate the intensity distribution of (a) ~ (c) in order. Well-shaped annular beam with symmetry can be obtained by adjusting optical axis.

2.3 液体光学素子によるナノ秒パルスシェイピング

液体光学素子の過渡的な屈折率変化は液体サンプルキュベットの形状と励起光照射パラメータに強く影響される。既存の研究によりキュベットの光軸方向厚みと励起光ビーム径を小さくすることで屈折率変化を小さくすることが可能であることが実験および数値計算で示された[2.14]。Figure 2.12 に本研究で用いられてきたナノ秒パルスレーザ励起液体光学素子実験系の概略図を示す。ナノ秒パルス Nd:YAG レーザを励起光とし、液体試料にナノ秒オーダーで屈折率変化を引き起こす。液体の屈折率変化が温度上昇のみに支配されるとみなせる CW レーザ励起に比べ、ナノ秒パルスレーザ励起の場合密度波の挙動により屈折率変化は時間的により複雑複雑になる。本研究では 2 つの検出光を用いた閉口時分解計測を行い、屈折率変化の理論モデルを用いることで液体光学素子の振舞について考察してきた。CW アルゴンイオンレーザは光軸上の屈折率変化を連続的に計測するために用いられる。また、ナノ秒パルスダイオードレーザは Nd:YAG レーザと時間同期されており、液体光学素子によるナノ秒パルス光の時間プロファイルの変化を計測するために用いられる。既存の研究[2.14]では、励起光よりパルス幅の長いナノ秒パルス検出光のパルス圧縮機構について実験および理論的な検討を行った。ここでは、励起光と検出光の適切な組み合わせによる時間焦点変調への応用についての数値的な検討を行う。

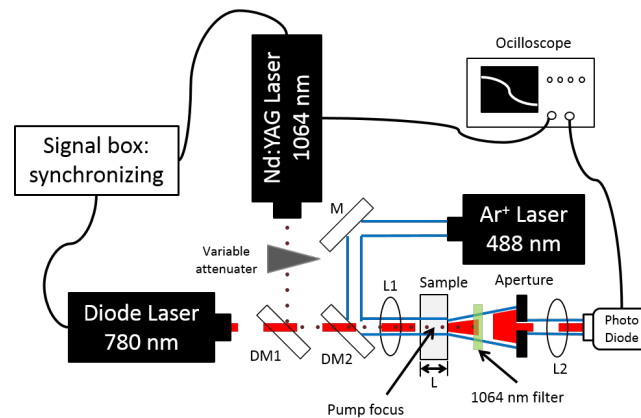


Figure 2.12 Schematic illustration of closed-aperture time-resolved measurement setup for nanosecond pulse-shaping using fluidic optical device. ns pulse of Nd:YAG laser induce thermal lens effect in fluidic optical device. CW argon ion laser is used to measure continuous change of refractive index on axis. Temporal profile change of ns pulse of diode laser, which is synchronized with Nd:YAG laser, is detected as well.

2.3.1 ナノ秒パルスレーザによる液体の屈折率変化

a) 屈折率変化のモデルとビームの伝搬

ここでは，ナノ秒オーダーにおける液体の挙動を用いるため，自然対流の影響は無視できる．したがって，光軸周りの対称性を用いて 2 次元円筒座標系にて数値モデル化を行った．液体試料内の屈折率変化は，流体力学における質量保存則，運動量保存の式(ナビエ・ストークス方程式)，エネルギー保存の式の 3 つの支配方程式を用いて液体の密度変化と温度変化に関する方程式で表すことができる[2.8]．ここではその導出について簡略に述べる．強度 I のレーザによる熱の影響と電歪効果による圧力を考慮すると，時間 t に対する液体試料の密度変化に関する以下の式が得られる：

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 \Delta \rho}{\partial t^2} - v_s^2 \nabla^2 \Delta \rho \right) = \frac{v_s^2 \beta \alpha}{c_p} \nabla^2 I - \frac{\gamma^e}{2nc} \frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 I \quad (2.20)$$

ただし， v_s, β, γ^e, c はそれぞれ音速，熱膨張率，電歪係数，真空での光速を示す．電歪係数 γ^e はローレンツ・ローレンツの法則より以下の式で見積ることが可能である[2.24]：

$$\gamma^e = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \quad (2.21)$$

式(2.20)は光エネルギー吸収と電歪効果の 2 つの効果による密度摂動の波動方程式となっている．今回のように吸収媒体が液体である場合は，光エネルギー吸収の影響に比べ電歪効果の影響は十分小さい．よって，式(2.20)の右辺の第 2 項は無視することができる：

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 \Delta \rho}{\partial t^2} - v_s^2 \nabla^2 \Delta \rho \right) = \frac{v_s^2 \beta \alpha}{c_p} \nabla^2 I \quad (2.22)$$

一方，熱レンズ効果における屈折率の変化は密度 ρ と温度 T の変化に関係していると考えられる：

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T \Delta \rho + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_\rho \Delta T = \frac{\gamma^e}{2n\rho} \Delta \rho + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_\rho \Delta T \quad (2.23)$$

前述のように，液体の屈折率変化は温度変化より密度変化の影響を大きく受けるため，式(2.23)の温度変化依存項を無視し，以下のように書き直すことができる：

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T \Delta \rho = \frac{\gamma^e}{2n\rho} \Delta \rho \quad (2.24)$$

式(2.22)と(2.24)を組み合わせることにより，熱レンズ効果による屈折率変化の波動方程式を導出することができる：

$$\frac{\partial^2(\Delta n)}{\partial t^2} - v_s^2 \nabla^2(\Delta n) = \frac{\gamma^e}{2nc} \frac{\beta v_s^2}{c_p} \int_{-\infty}^{\infty} \nabla^2[\alpha I(r, t)] dt \quad (2.25)$$

本研究では，ガウス-ザイデル法を用いて式(2.25)を数值的に解くことで屈折率場を求めた．2.2 で述べたビーム伝搬法を用いて液体光学素子の非定常屈折率場の影響を受けたビームの伝搬が計算できる．

パルス幅 τ_p に対して，励起光パルスの時間ピークは時刻 $2\tau_p$ のときとした．励起光と液体光学素子パラメータを Table 2.6 にまとめる．励起光フルエンスは媒質のエタノールが沸騰しないように調整した．

Table 2.6 Calculation conditions

Parameter	Unit	Value
Wavelength of pump beam, λ_e	nm	1064
Pump beam fluence, F_e	J/cm ²	12
Pump beam radius, w_e	μm	5-25
Pump beam pulse width, τ_p	ns	5
Sound velocity of liquid, v_s	m/s	1.36
Absorption coefficient, α	m ⁻¹	1000
Cuvette thickness, L	μm	150

b) 屈折率変化の様子

Figure 2.13 にパルス幅 5 ns, ビーム径 5 μm のときの液体光学素子内部の密度波の半径方向伝搬の計算結果を示す. パルスの吸収が終了する前に屈折率変化が立ち上がり, 密度波が半径方向に伝搬していることが分かる. この密度波による屈折率変化と温度上昇による密度変化が重なり, ナノ秒オーダーで非常に大きな時間的な屈折率変化を起こしていることが分かる.

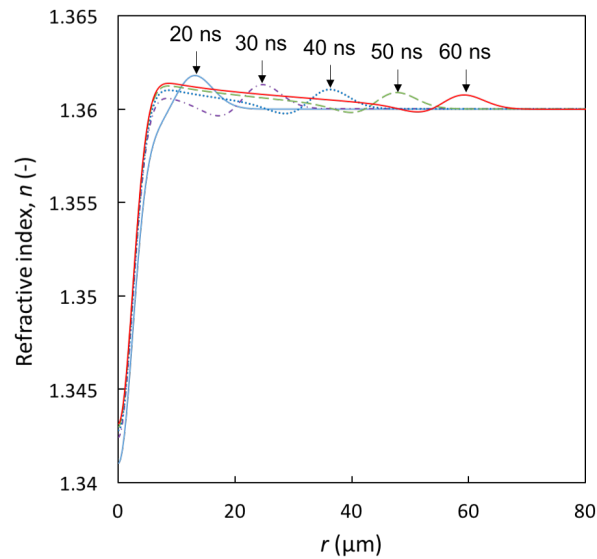


Figure 2.13 Temporal variation of refractive index on radial direction. The compressional wave propagates in radial direction. Wavelength of the compressional wave strongly depends on spot size of pump beam.

Figure 2.14 はビーム径と光軸上屈折率変化の関係を示している. 屈折率変化の立ち上がり時に密度波によるピークが立つことが分かる. ビーム径が小さいほどその立ち上がり時間は早くなることが見られる. 屈折率変化の立ち上がりが密度波の伝搬速度は音速であり, ビーム径によって決まる温度分布に依存してその波長が定まる. そのため, ビーム径が小さいほど振動数が大きくなり, 光軸上での屈折率変化の立ち上がりも速くなる. 一方, ピークの大きさは温度上昇の影響を受けた屈折率変化との重なりで決まる. 温度上昇による屈折率変化の立ち上がりが密度波による屈折率変化の立ち上がりより遅く, ビーム径が小さいほど半径方向の熱伝導による温度低下も顕著になるので, ビーム径が大きくなるにつれてピークの大きさは多少大きくなると考えられる.

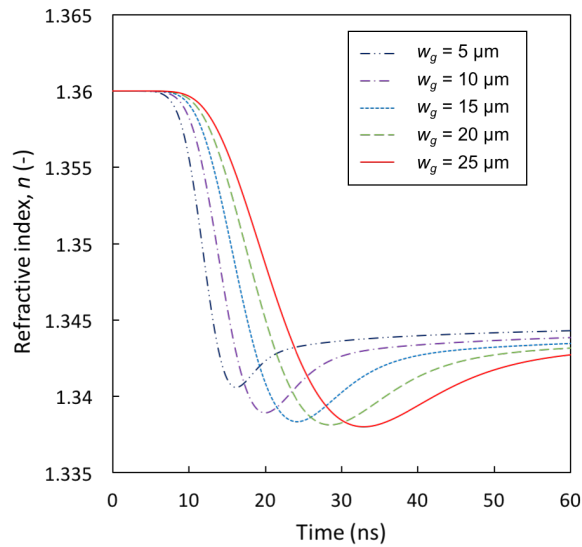


Figure 2.14 Temporal change of axial refractive index with respect to spot size of pump beam. As spot size of pump beam gets larger, rising time of refractive index becomes faster. On the other hand, peak size becomes larger with increasing pump beam spot size.

2.3.2 ナノ秒焦点位置変調への応用

微細加工プロセスにてレーザパルス持続時間中焦点を制御できると、パルスあたりのアブレーションレートを向上できると期待される。Figure 2.15 にナノ秒インサイチュー焦点制御の応用原理を図解的に示す。ビームを材料の表面に集光する場合は、一度表面にアブレーションを起こした後、さらに深くに焦点を結ぶことでアブレーションレートの向上が期待される。ナノ秒パルスレーザ励起液体光学素子の場合は密度波の影響で光軸付近の屈折率変化が更に大きくなるため、検出光は大きく広がることになる。その広がったビームを集光する光学系を作成すると、焦点距離を時間的に長くすることが可能である。しかし、ナノ秒パルスレーザによるアブレーションのとき一度表面にアブレーションプルームが生成されるとビームの伝搬自体が難しくなるため、このような焦点位置変調は応用可能性が低いと考えられる。一方、Figure 2.15(b)のように透明材料の加工においてビームを裏表面に集光する場合を想定すると、焦点距離が時間的に短くなるとアブレーションプルームに影響されずにアブレーションレートの増加に資することになる。

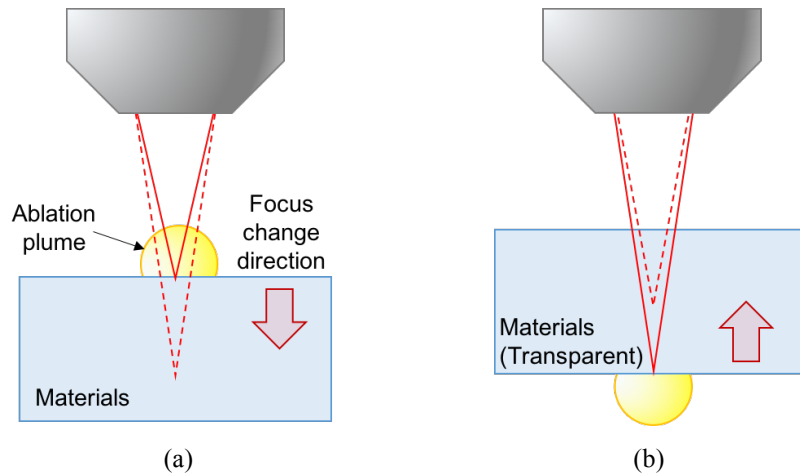


Figure 2.15 Nanosecond in-situ focus modification for materials processing. (a) Forward modification, (b) backward modification. As ablation plume disturbs propagation of the beam in the nanosecond regime, backward modification can be more useful for practical applications on transparent materials.

Figure 2.13 に示すようにビームの中心部周りには屈折率が逆に増加する領域が存在し、液体光学素子を透過しビームは単純に広がるとは断定的に言えない。つまり、ビームの伝搬を数値的に厳密に検討することでさらなる応用技術を提案することが可能である。ここで、Figure 2.16 に示すようにキュベットを検出光が集光される途中に設置する光学系について検討を行った。Table 2.7 に計算条件を示す。

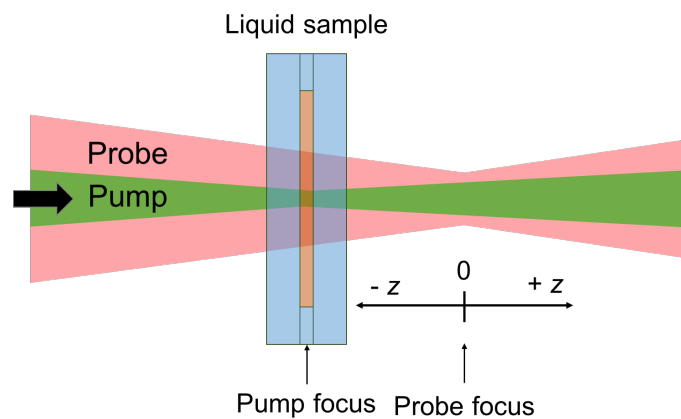


Figure 2.16 Schematic illustration of experimental apparatus. Focal position of the probe beam is shifted to propagation direction.

Table 2.7 Calculation conditions

Parameter	Unit	Value
Wavelength of pump beam, λ_e	nm	1064
Pump beam fluence, F_e	J/cm ²	12
Pump beam radius, w_e	μm	10
Pump beam pulse width, τ_p	ns	5
Wavelength of probe beam, λ_p	nm	1064
Probe beam focal radius, w_p	μm	20
Absorption coefficient, α	m ⁻¹	1000
Cuvette thickness, L	μm	150
Cuvette z -position	mm	5

検出光の焦点をそのピークインテンシティが最も高くなる位置と定めたとき、焦点位置の変化を Figure 2.17 に示す。焦点距離は屈折率変化が立ち上がるとともに時間的に急峻に小さくなる事が分かる。9 ns から 28 ns の間に 95 μm も変化しており、ナノ秒パルス持続時間中に有効な焦点変調が可能であると考えられる。Figure 2.18 に焦点における空間ビームプロファイルの時間変化を示す。液体光学素子の屈折率変化を経験した後のビームプロファイルはベッセルビームの高次ピークを持つことが分かる。つまり、密度波の生成で屈折率が増加した部分とビーム中心部の屈折率が減少した部分を透過した波面同士が干渉し、元の焦点よりも近い位置でベッセルビームを生成して結像していると考えられる。また、密度波が r 方向遠方へ伝搬してしまい、検出光に影響しなくなると、液体光学素子の凹レンズとしての働きにより焦点距離が長くなることも分かる (49 ns)。本研究ではシミュレーションによる検討のみを示しているが、今後実験による実証を施すことで、高速焦点制御素子としての展開が期待される。

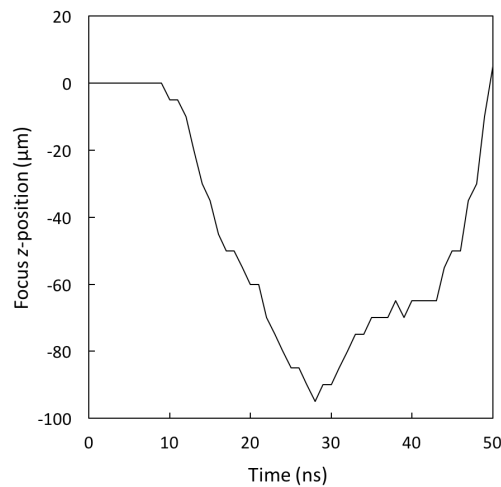


Figure 2.17 Temporal change of z -position of focus. As Bessel beam is generated by compressional wave, fluidic optical device works as convex lens instantly in the early nanosecond regime.

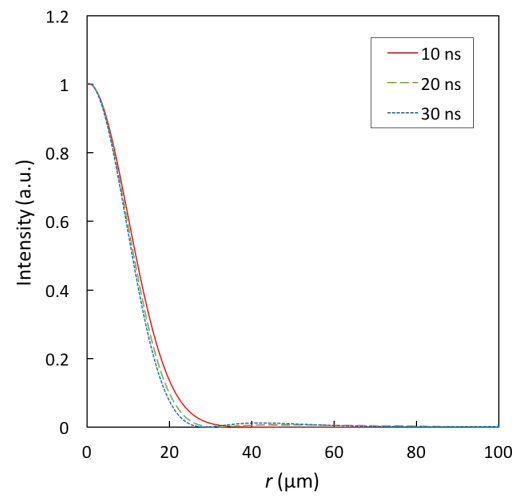


Figure 2.18 Temporal change of spatial intensity profile. Bessel-like beam is generated as refractive index rises to change.

2.4 まとめ

本章ではフレキシブルな時空間ビームシェイパーとして期待されている液体光学素子の作動特性と応用技術について実験・理論的な検討を行った。以下，得られた知見をまとめる。

- CW 励起液体光学素子の動作を阻害する自然対流の発生について実験・理論的な検討を行った。CFD により自然対流場を解き，ビーム伝搬法を用いたシミュレーションを施した結果，シングルビームシステムを用いた実験をよく予測できることが明らかになった。この理論モデルを用いてデュアルビーム系におけるシミュレーションを施した結果，励起光と検出光の光軸位置と焦点位置を調整することで自然対流の影響を抑制できることが分かった。
- ナノ秒パルスレーザ励起液体光学素子における屈折率変化を，密度変化の波動方程式として表現する理論モデルを用いて解いた。その結果，密度波の振舞を明らかにすることが可能であった。また，このモデルを用いてナノ秒オーダーにおけるインサITCHュー焦点制御素子としての応用可能性について示した。今後，実験的に検証が行われると，微細加工プロセス分野で非常に利用価値の高い技術となると考えられる。

2.5 引用文献

- [2.1] J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, and J.R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* **36**, No.1, 3-8 (1965)
- [2.2] C. Hu, and J.R. Whinnery, *Appl. Opt.* **12**, No.1, 72-79 (1973)
- [2.3] J. R. Whinnery, *Acc. Chem. Res.* **7**, No.7, 225-231 (1974)
- [2.4] S. J. Sheldon, L.V. Knight, and J.M. Thorne, *Appl. Opt.* **21**, No.9, 1663-1669 (1982)
- [2.5] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, *Chem. Phys.* **165**, No.2-3, 385-396 (1992)
- [2.6] M. Sheik-bahae, A.A. Said, and E.W.V. Stryland, *Opt. Lett.* **14**, No.17, 955-957 (1989)
- [2.7] M. Sheik-bahae, A.A. Said, T.-H. Wei, D.J. Hagan, and E.W.V. Stryland, *J. Quant. Electron.* **26**, No.4, 760-769 (1990)
- [2.8] P. Brochard, and V. Grolhier-Mazza, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, No.2, 405-414 (1997)
- [2.9] D.I. Kovsh, S. Yang, D.J. Hagan, and E.W.V. Stryland, *Appl. Opt.* **38**, No.24, 5168-5180 (1999)
- [2.10] S.S. Yang, T.H. Wei, T.H. Huang, and Y.C. Chang, *Opt. Express* **15**, No.4, 1718-1731 (2007)
- [2.11] X. Zheng, B. Jia, X. Chen, and M. Gu, *Adv. Mater.* **26**, 2699-2703 (2014)
- [2.12] H.D. Doan, Y. Akamine, and K. Fushinobu, *Int. J. Heat Mass Transfer* **55**, No.11-12, 2807-2812 (2012)
- [2.13] H.D. Doan, Y. Akamine, N. Iwatani, M. Kohno, and K. Fushinobu, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. (in Japanese)* **79**, No.803, 1354-1362 (2013)
- [2.14] B. Kim, R. Inoue, H. D. Doan, and K. Fushinobu, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. (in Japanese)* **80**, No.815 (2014)
- [2.15] J. Durnin, J.J. Miceli, J.H. Eberly, *Phys. Rev. Lett.* **58**, No.15, 1499-1501 (1987)
- [2.16] B. Kim, R. Iida, D.H. Doan, and K. Fushinobu, *Int. J. Heat Mass Transfer* **107**, 829-835 (2017)
- [2.17] S.A. Akhmanov, D.P. Krindach, A.V. Migulin, A.P. Sukhorukov, and R.V. Khokhlov, *J. Quant. Electron.* **4**, No.10, 568-575 (1968)
- [2.18] R.D. Boyd, and C.M. Vest, *Appl. Phys. Lett.* **26**, No.6, 287-288 (1975)
- [2.19] S. S. Sarkisov, *J. Appl. Phys.* **99**, 114903 (2006)
- [2.20] R. Karimzadeh, *J. Opt.* **14**, 095701 (2012)
- [2.21] The Japan Society of Mechanical Engineers ed., "JSPS Data Book: Heat Transfer", *JSME (in Japanese)*, 350 (1986)
- [2.22] J.V. Roey, J.V.D. Donk, and P.E. Lagasse, *J. Opt. Soc. Am.* **71**, No.7, 803-810 (1981)
- [2.23] G.R. Hadley, *Opt. Lett.* **17**, No.20, 1426-1428 (1992)
- [2.24] J.M. Heritier, *Opt. Commun.* **44**, No.4, 267-273 (1983)

第3章

TCO 薄膜のナノ秒パルスレーザスクライビングの高度化

3.1 はじめに

タッチスクリーン，液晶ディスプレイ，太陽電池などの様々なオプト-エレクトロニクス技術の発展と普及に伴い，透明導電薄膜(Transparent Conductive Oxide thin film; TCO thin film)の利用が急増している．TCO として主に利用される材料としてはインジウム酸化スズ(Indium Tin Oxide; ITO)，フッ素ドープスズ(Fluorine doped Tin Oxide; FTO)，酸化亜鉛(Zinc Oxide; ZnO)が挙げられる．TCO 薄膜は高い電気伝導率を保証すると同時に，光学窓として利用されるため高い光学透過率を持たせなければならない，ナノメートルオーダーの厚さに加工される．TCO 薄膜は近赤外領域から可視領域までの広いスペクトルに渡って透明であるため，一般的な加工用レーザの光学浸透長さより膜厚が薄くなることが多い．そのため，シングルパルス照射による膜の除去が TCO 薄膜へのスクライビング加工に有効に利用できる．さらに，産業界にて低コストで容易に実装される波長 1064 nm/532 nm のナノ秒レーザは m/s オーダーの加工速度を持つため[3.1-5]，太陽電池パネルのように大きなデバイスのスクライビング加工に非常に有効に用いられる．

Figure 3.1 に薄膜型アモルファスシリコン太陽電池の断面構造の概略図を示す．太陽電池パネルにスクライビング加工を施しセルを分けることで，低電流/高電圧デバイスの実装が可能となる．このために P1, P2, P3 といった最小 3 種類の選択的スクライビングが必要となる．一方，スクライブ領域は太陽光が照射されても発電ができないデッドエリア(Dead area)となるため，スクライビング幅はなるべく小さくならなければいけなく，これは太陽電池モジュールの変換効率を決める重要な要素となる．もちろん，ナノ秒パルスレーザによる加工中に形成される熱影響領域がデッドエリアの形成に及ぼす影響も考慮されなければならない．したがって，薄膜除去のメカニズムを理解することはデッドエリアを最小にし，熱影響領域の影響を抑えることに直結するため，最適なセルのデザインにおいて大変重要な課題であることには疑問の余地がない．

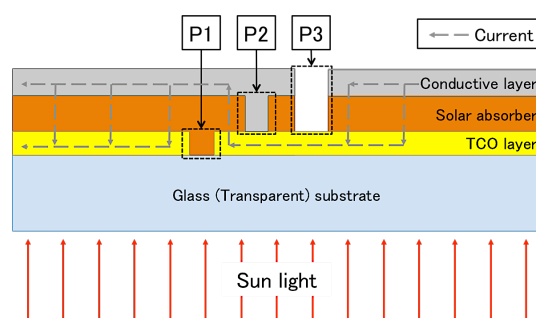


Figure 3.1 Cross-sectional schematic of thin film photovoltaic cell

しかし、一般的な集光ガウシアンビームの場合回折限界により数十マイクロメートル程度のスポットサイズを持つことになり、多層薄膜により構成される太陽光パネルデバイスの場合デッドエリアの幅は 100 マイクロメートル程度にもなる。2014 年、S. Krause ら[3.6]によってフェムト秒パルスレーザを用いた幅数マイクロメートルのスクライビング実験が報告された。フェムト秒パルスレーザを用いると非常に強度の高いレーザビームと材料表面の電子との相互作用を用いるコールドアブレーションを用いるため、加工品質と分解能の面で優れた結果が得られる。しかし、フェムト秒パルスレーザはナノ秒パルスレーザに比べて実装コストが非常に大きく光学系の構成とメンテナンスも複雑であることが光源レベルにおいて普及のネックとなっている。ここで我々の研究グループではビームプロファイルを中心にした光学パラメータを制御することに注目し、ナノ秒パルスレーザを用いたスクライビングプロセスの高度化を図ってきた[3.7-9]。

一般的に吸収係数の高い薄膜が透明基板に成長されている場合は基板側照射を用いると薄膜/基板界面、あるいは高吸収薄膜/低吸収薄膜界面に急激な温度分布を形成し応力支援除去を施すことで単発照射による膜の除去が可能であることが知られている。膜除去したい部分全体を沸騰させる必要もないため、熱影響領域も低減できる。Figure 3.2 にそのメカニズムの概略図を示す。この場合、比較的小さいフルエンスにより界面付近に熱膨張を起こすことになる。諸研究者によりこの応力支援アブレーションのメカニズムに関する理論的な検討が行われてきた。個体の熱膨張によるモデル[3.10-12]、界面における相変化によるマイクロ/ナノバンプを考慮したモデル[3.13-14]、照射部を円盤に近似した熱弾性モデル[3.1,13-14]等が代表的である。また、レーザ誘起熱プラズマによるターゲット材料のリフトオフ(lift-off)やピーニングに関する実験・理論的検討も広く行われてきた[3.15-16]。このとき、液体や透明基板による束縛が熱プラズマの断熱膨張時にプルームの外側へ加えられる圧力を非常に大きくする効果があることがよく知られている[3.15-21]。

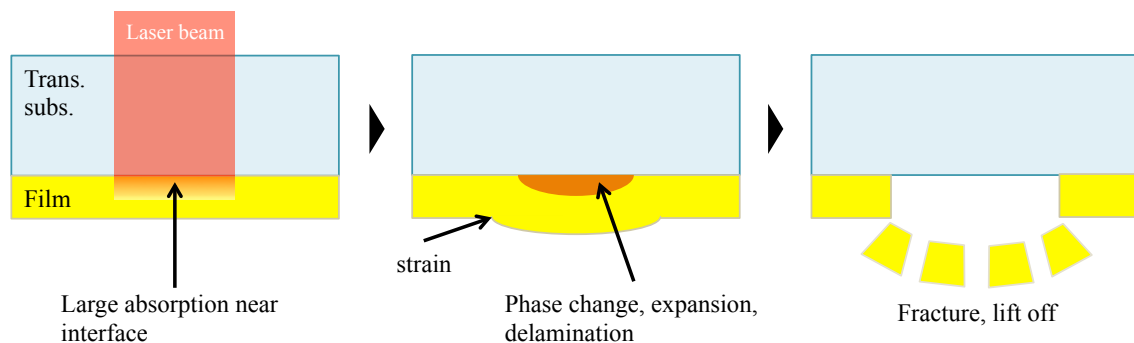


Figure 3.2 Schematic illustration of basic mechanism of thin film removal processing by substrate side irradiation. For the thin film with high absorption coefficient, most illuminated laser beam is absorbed at the vicinity of the interface. Local thermal ablations such as vaporization and formation of plasma lead to stress assisted removal of thin film by a single shot.

しかし、TCO 薄膜の場合、上述のように光学浸透長さが膜厚にくらべ大きいため、膜側照射と基板側照射において膜厚方向の温度分布が大きく異ならなく、薄膜と透明基板の界面付近に大きな温度勾配を形成することが出来ない。そのため TCO 薄膜のレーザアブレーションにおいては応力支援アブレーションが用いられなくなる。諸研究者らによると[3.3,22]、膜側照射の場合薄膜の除去により大きいフルエンスが必要となり、さらにシングルパルス照射により形成されるクレーターの形状も照射方向により大きく異なる。Wang ら[3.4]は熱弾性モデルを用いて主応力が材料の強度を超えると膜厚方向の温度分布が一定でも TCO 薄膜が除去されると示した。しかし、照射方向の影響に関しては実験的に不明なことが残っており、膜側照射の場合にシングルパルス照射による膜の完全な除去が不可能な理由についてはさらなる検討が必要とされていた。

本章では、TCO 薄膜除去プロセスの高度化に取り組むために、薄膜除去メカニズムについて照射方向の影響から実験・理論的な検討を行った。その上、軸対称干渉パターンであるベッセルビームを TCO 薄膜除去加工に用いた。ベッセルビームは回折限界を超えた集光が可能で非常に深い焦点深度を持つため基板材料の穴あけ加工への応用が期待されているビームプロファイルである。このベッセルビームが TCO 薄膜除去加工の高度化に資することについても述べる。

3.2 TCO 薄膜の除去メカニズム

Figure 3.3 に実験系の概略図を示す．ナノ秒パルスレーザを平凸レンズを用いて集光ガウシアンビームにして TCO 薄膜がガラス基板に成長されているサンプルに照射する光学系を構成した．TCO 薄膜サンプルとしては，低廉であり可視光の透過性が優れているため太陽電光パネル用 TCO 薄膜として広く用いられる FTO 薄膜がソーダライムガラスに成長されたもの(Asahi type-VU)を用いた．薄膜表面には light trapping を施すために粗さ 20-30 nm のテキスチャ構造が形成されている[3.23]．加工用レーザとしてはパルス幅 5-7 ns の Nd:YAG レーザの基本波長が用いられた．エキスパンダーとアパーチャを用いることで，平凸レンズ($f = 100$ mm)に照射される前にビームのプロファイルを円形に整え，強度分布に軸対称性を持たせた．集光ガウシアンビームのスポット径は $24\text{ }\mu\text{m}$ であった．一度 TCO 薄膜のダメージしきい値が分かると，フルエンスを徐々に増加させながらフルエンスと材料表面のクレーター形状の関係について調べた．今後，本章で記すフルエンスはすべてガウシアンビームのピークフルエンスである．

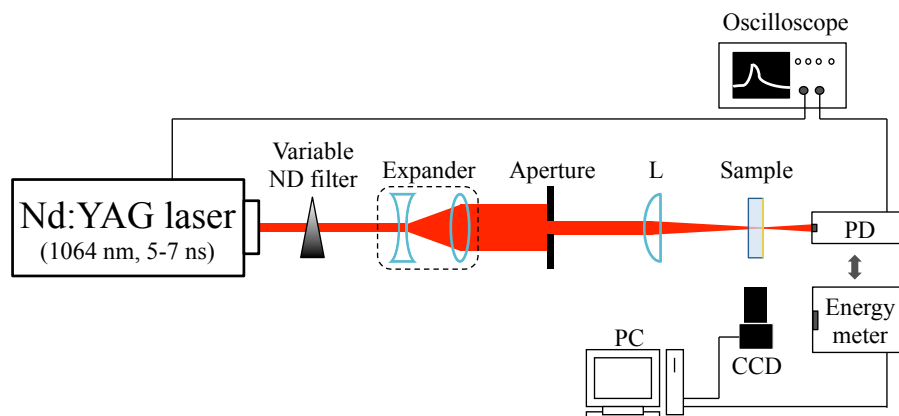


Figure 3.3 Schematic illustration of experimental apparatus. Photodiode and energy meter were prepared to detect effects of plasma shielding.

立ち上がり時間 <2 ns のフォトダイオードとエネルギーメータは材料加工後の透過パルスの時間プロファイルとエネルギー透過率を計測するために用いられた．これらの計測はナノ秒パルスレーザにより誘起されるプラズマ遮蔽の影響を計測するために用いることが可能である．もし，プラズマ遮蔽が顕著であるならば，パルスの後方がプラズマに吸収され，材料を透過した後のパルスの透過率は大幅に減少し，時間プロファイルの変化も大きく変化する[3.24-27]．特に時間プロファイルに関してはパルスの後方がプラズマに吸収されるため，透過ビームのパルス幅の減少が見られることになる．これらすべての実験は室温大気中で行われた．実験条件を Table 3.1 にまとめる．

Table 1. Experimental parameters

Parameter	Unit	Value
Wavelength, λ	nm	1064
Pulse width, t_p	ns	5-7
Focal length, f	mm	100
Beam radius at focus, w_0	μm	12
FTO thickness, h	nm	600 - 700
Substrate thickness	mm	1.8

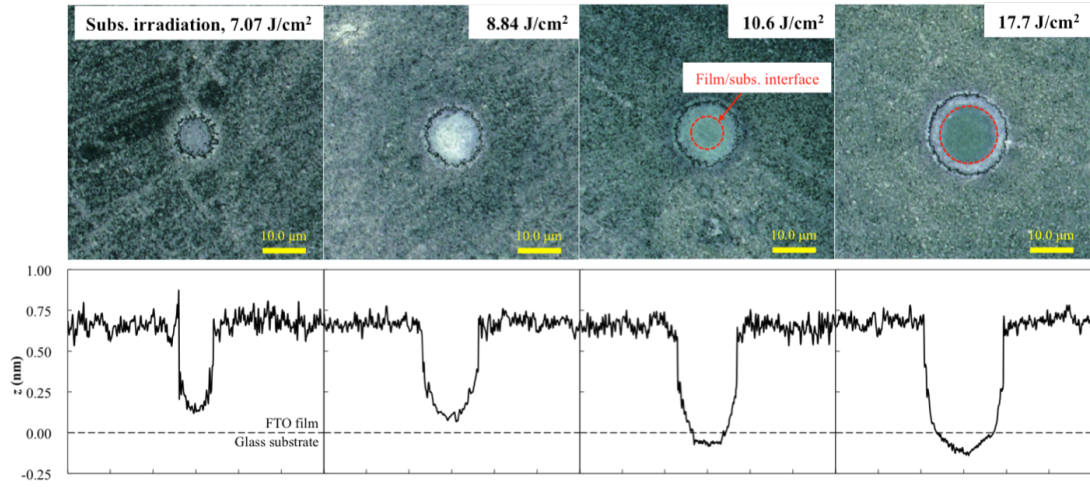
3.2.1 加工しきい値と加工品質

Figure 3.4 にシングルパルス照射により加工された薄膜表面の共焦点顕微鏡画像と断面プロファイルを示す。クレーターは滑らかなテーパを持っており、IR レーザによる FTO 薄膜加工を示した Canteli ら[3.3]の結果と同様な形状を示している。Canteli らによると、IR レーザによる加工の場合、材料が溶融して再凝固することにより湾曲な断面を持つクレーターが加工されることになる。シングルパルス照射による完全な除去が行われなかった場合、クレーターの底には FTO サンプル表面と同様なパターンが現れている。これは表面のテクスチャ構造が膜厚方向の光の吸収プロファイルに影響しているためであると考えられる。また、材料の再凝固の際にこのようなパターンが形成される可能性も考えられるが、本論文では除去のメカニズムについて論じるため、議論の対象外とした。

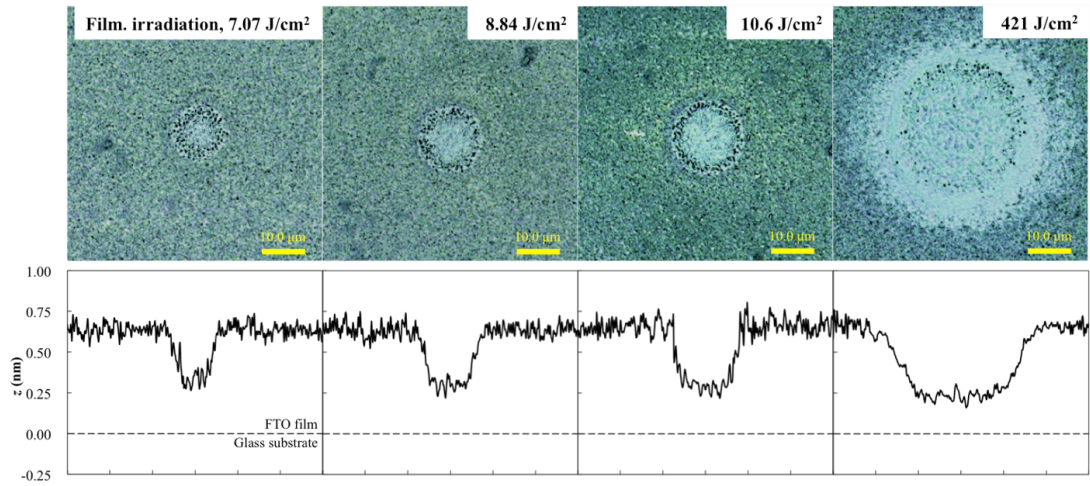
ここで、照射方向にかかわらず、薄膜はその表面から除去されることがわかる。これは材料の温度上昇、溶融、沸騰からなる熱アブレーションが主な除去プロセスであるとすると、以下より説明可能である。

- (a) ナノ秒オーダーでは薄膜表面から周囲への自然対流による熱伝達は無視できるほど小さいことに比べ、薄膜から基板への熱伝導による熱伝達は無視できない。
- (b) レーザの照射方向にかかわらず、膜厚方向に沿って光の吸収はほぼ均一である。
- (a)で述べた理由で薄膜と基板の界面付近の温度が低下するため、薄膜表面の温度が相対的に高くなる。
- (c) よって、薄膜はその表面から除去されることになる。

熱アブレーションが表面から起こるため、フルエンスの増加によりクレーターの深さが大きくなり、ダメージしきい値よりシングルパルス照射による薄膜の完全除去しきい値が大きくなる。



(a)



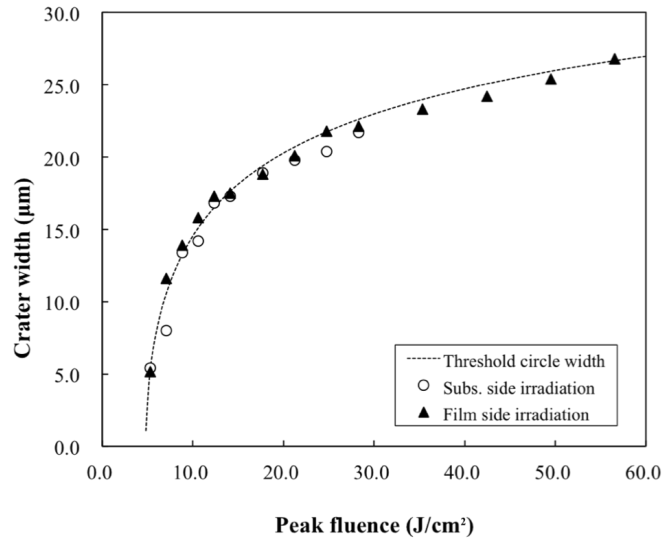
(b)

Figure 3.4 Confocal microscope images and cross-sectional profiles of fabricated craters. Upper row (a) and under row (b) show the results by substrate side and film side irradiations respectively. Thin film was ablated from the surface regardless of irradiation direction. Substrate side irradiation needed only 10.6 J/cm^2 to achieve complete film removal, while film side irradiation could not achieve complete film removal with 421 J/cm^2 .

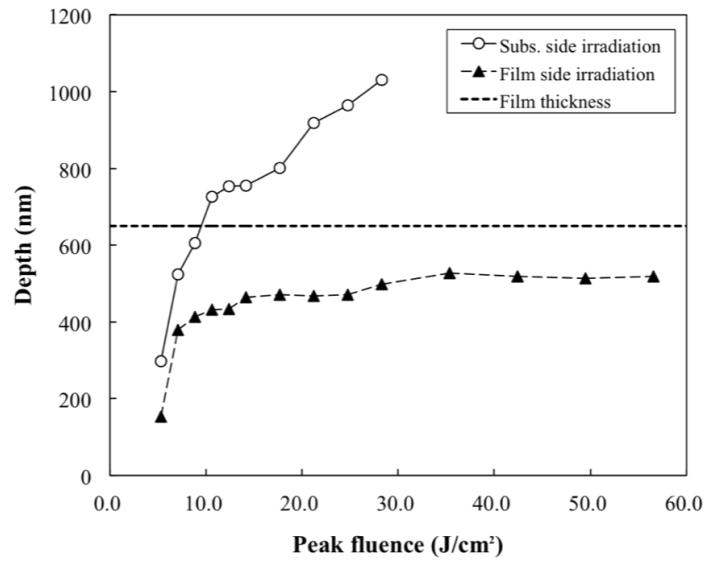
照射方向に関わらず、薄膜のダメージしきい値は 4.8 J/cm^2 であった。一方、シングルパルス照射による薄膜の完全除去しきい値は基板側照射の場合 10.6 J/cm^2 であったことに対し、膜側照射の場合はフルエンスを 421 J/cm^2 まで大きくしても完全除去はできなかった。このように、熱アブレーションであることからダメージしきい値は同様でも、照射方向によって膜厚方向のアブレーションレートは照射方向に強く依存することが分かる。

Figure 3.5 にフルエンスに対するクレーター径と深さの変化を示す。クレーター径は照射方向に関わらず、フルエンスの増加とともに大きくなることが分かる。Figure 3.5 (a) にダメージしきい値フルエンスに囲まれる円の直径を示す。クレーター径とダメージしきい値に囲まれる円の直径はよい一致を示しており、ダメージしきい値よりフルエンスが大きい領域のみが加工されたことが分かる。この結果は、熱伝導の小さいナノ秒オーダーにおいて投入エネルギーと温度上昇が比例し、材料が熱アブレーションにより除去されていることの強い根拠になる。

基板側照射の場合、クレーターの深さはフルエンスの増加とともに徐々に大きくなり、フルエンスが 10.6 J/cm^2 以上の場合はガラス基板まで加工されている。TCO 薄膜からの熱伝導により界面付近のガラスの温度がガラス転移点 (Table 3.2 参照) よりも大きくなるため、ガラス基板もダメージを受けていると考えられる。そのため、パルスエネルギーは熱伝導による基板の損傷を防ぐために最適化される必要がある。しかし、膜側照射の場合は $500\text{-}530 \text{ nm}$ 以上深くは除去されなかった。このような照射方向の影響については次節で詳しく述べる。



(a)



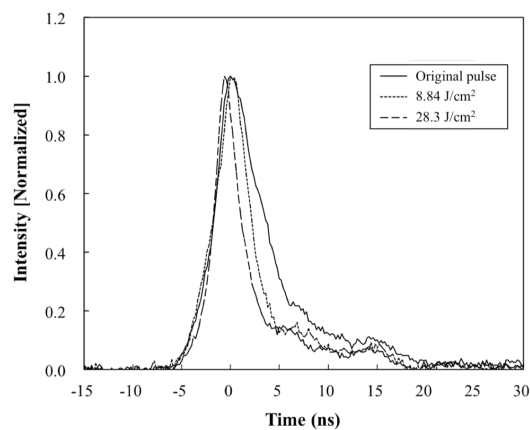
(b)

Figure 3.5 Parameters of the fabricated craters. (a) Width of the craters. (b) Depth of the craters. The width of the craters well agreed with that of threshold circles. Ablation depth of the substrate side irradiation increased with the fluence to reach and damage the glass substrate.

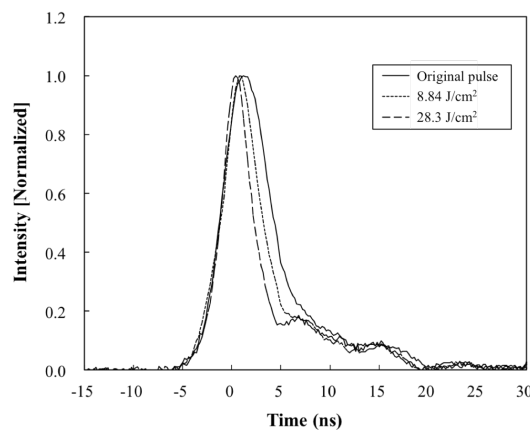
3.2.2 照射方向に対するプラズマ遮蔽の影響

a) 加工後のパルス時間プロファイルと透過率の変化

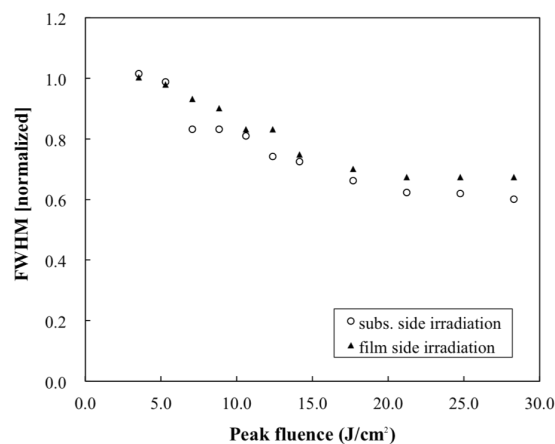
Figure 3.6 に加工後サンプルを透過した第一パルスの時間プロファイルの変化とパルス幅の変化を示す。Figure 3.6 (a)と(b)には元のパルスの時間プロファイルが比較のために示されており、すべてそれぞれのピーク強度で規格化されている。基板側照射(a)と膜側照射(b)のどの場合でも加工後の時間プロファイルに急峻な立ち下がりが見られ、パルス幅の減少につながっている(c)。これらの結果は Wolff-Rottke ら[3.24-25]と Mao ら[3.27]により示されたプラズマ遮蔽の効果と一致している。ここで、フルエンスが大きいほどプラズマの立ち上がるタイミングが早くなり、プラズマ遮蔽の影響を受けはじめるタイミングも早くなるためパルス幅がより小さくなる。実際に、光学系の調整用 CCD カメラでも 8.84 J/cm^2 以上のフルエンスで照射した場合に白く光る半球体のプラズマプルームが照射方向に関係なく薄膜の表面にて観測された。



(a)



(b)



(c)

Figure 3.6 Variation of the laser pulse temporal profile after processing. Normalized pulse temporal profiles compared with the original profile with (a) substrate side irradiation and (b) film side irradiation. In (a) and (b), solid line indicates original pulse temporal profile. Dotted line and dashed line indicate pulse temporal profile of 8.84 J/cm² and 28.3 J/cm² respectively. In both cases, declining part of the pulses was steepened by inverse Bremsstrahlung. (c) Pulse duration change after processing. Circle and colored triangle indicate results of substrate side irradiation and film side irradiation respectively. As plasma rises quickly with large fluence, pulse duration gradually became shorter with increase of fluence.

プラズマは薄膜の表面で形成されるため、膜側照射の場合にプラズマ遮蔽はパルス持続時間中レーザビームの材料への吸収に影響を与えることになる。しかし、基板側照射の場合はレーザパルスがプラズマに到達する前に材料に到達するので、吸収にはほとんど影響されないことになる。したがって、TCO 薄膜のようにレーザの浸透深さが膜厚より大きい場合はレーザ誘起裏側アブレーション(Laser induced backward ablation)によりプラズマ遮蔽に影響されず材料の完全除去がより容易となる。

Figure 3.7 は照射パルス数に対する透過率の変化を示す。FTO 薄膜のアブレーションを引き起こす最初の数パルスはその後のパルスに比べ小さなエネルギー透過率を持つことが分かる。ここで、照射方向によって最初の数パルスの透過率が大きく異なることが分かる。基板側照射の場合、シングルパルス照射により完全除去が可能のため、エネルギー透過率は 2-3 パルスの照射で定常に達する。2 パルス目で定常状態に達しないことは、クレーターにテーパがあるためクレーターの底に残存した FTO にアブレーションを引き起こすためであると考えられる。一方、膜側照射の場合はフルエンスにかかわ

らず最低 4 パルス以上照射した後に定常状態に達し、プラズマ遮蔽の影響により膜除去の効率が顕著に低下することが分かる。ここで、膜側照射の場合 2 パルス目の透過率が最も小さいことが分かる。これは 1 パルス目の照射により残存した FTO の光学物性が変化したためであり、再凝固した FTO の吸収係数が元の FTO の吸収係数より大きいためであると予想される。

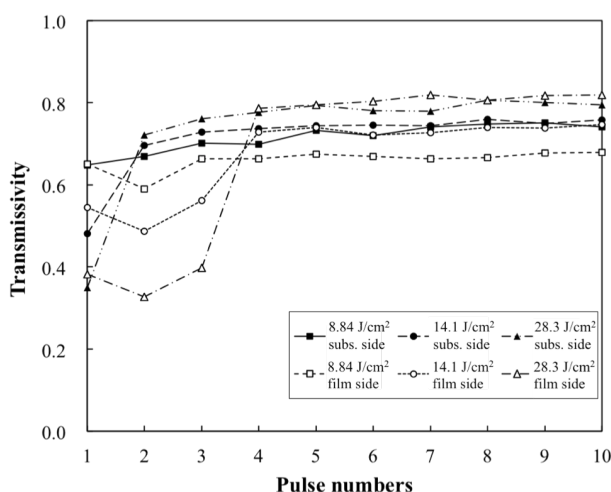


Figure 3.7 Variation of transmissivity of the laser pulse through the sample by means of number of illuminated pulses. Solid rectangular, solid circle, solid triangle indicate the substrate side irradiation cases of 8.84 J/cm², 14.1 J/cm², and 28.3 J/cm², respectively. Hollow rectangular, solid circle, solid triangle indicate the film side irradiation cases of 8.84 J/cm², 14.1 J/cm², and 28.3 J/cm² respectively. Film side irradiation requires more pulse numbers to steady state than substrate side irradiation because film is not completely removed by the first pulse illumination.

b) 加工中の温度分布の解析

-支配方程式

3.2.1 節, 3.3.2 a)では照射方向に関係なく薄膜がその表面から除去されることを示し、表面に形成されるプラズマの遮蔽により膜側照射の場合はシングルパルス照射による完全除去が不可能であることを実験的に示した。この膜除去アブレーションの過程に説得力を持たせるために、2次元円筒座標系における非定常熱伝導方程式を解くことで加工中の温度分布を計算し、クレーターのプロファイルと比較検討を行った。数値計算領域の概略図を Figure 3.8 に示す。

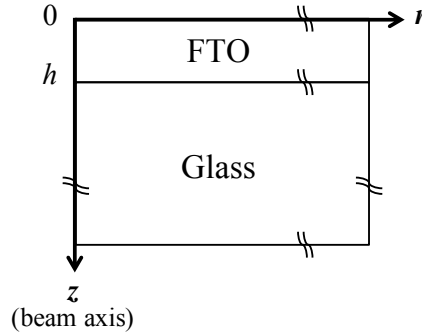


Figure 3.8 Schematic illustration of modeling region. Axial symmetry of a laser beam provides the implementation of cylindrical coordinates system.

ナノ秒パルスレーザによるパルスレーザアブレーション(Pulsed laser ablation)のモデル化のために、熔融と沸騰の相変化を考慮し、プラズマ遮蔽の影響を加熱項に取り入れた[3.28-31]. 2次元円筒座標系における温度分布は以下の熱伝導方程式により支配される：

$$\rho [c_p + L_m \delta(T - T_m)] \left(\frac{\partial T}{\partial t} - v_s \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + S \quad (3.1)$$

ここで c_p , ρ , L_m , T_m , v_s , k , S はそれぞれ比熱，密度，熔融潜熱，熔融温度，蒸発による表面後退速度，熱伝導率，加熱項を示す．表面後退速度は蒸発した材料の流れは Hertz-Knudsen の式に支配され，表面上の蒸気圧は Clausius-Clapeyron の式により見積ることが可能と仮定すると以下の式により求められる：

$$v_s = (1 - \beta) \left(\frac{M}{2\pi k_B T_s} \right)^{1/2} \frac{p_0}{\rho} \exp \left[\frac{ML_v}{k_B} \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \quad (3.2)$$

ここで， M , k_B , T_s , p_0 , L_v , T_v はそれぞれ原子質量，ボルツマン定数，表面温度，参照圧力，沸騰潜熱，沸点を示す． β は蒸気が液化する割合を示す再付着係数(Sticking coefficient)といい，一般的に 0.18 と仮定される[3.28-29]. 加熱項 S は空間分布・時間分布ともにガウス分布を持つレーザビームの吸収を表しており，以下の式により表される：

$$S_s = \alpha(1 - R_{Glass/Air})(1 - R_{Glass/TCO}) \frac{2E_p}{\pi w_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right) \cdot \frac{2\sqrt{\ln 2}}{t_p \sqrt{\pi}} \exp\left[-4 \ln 2 \cdot \left(\frac{t - 2t_p}{t_p}\right)^2\right] \cdot \exp[\alpha(z - h)] \quad (3.3)$$

$$S_f = \alpha(1 - R_{TCO/Air}) \frac{2E_p}{\pi w_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right) \cdot \frac{2\sqrt{\ln 2}}{t_p \sqrt{\pi}} \exp\left[-4 \ln 2 \cdot \left(\frac{t - 2t_p}{t_p}\right)^2\right] \cdot \exp[-\alpha z] \cdot \exp(-A \cdot dZ - B \cdot E_a) \quad (3.4)$$

ここで、式(3.3)と式(3.4)はそれぞれ基板側照射と膜側照射の場合を示す。また、 $\alpha, R, E_p, L, h, dZ, E_a$ はそれぞれ吸収係数、反射率、パルスエネルギー、計算領域におけるガラス基板の厚さ、膜厚、蒸発した厚さ、プラズマブームに吸収されたビームのフルエンスを示す。反射率の下付き文字はその反射率が適用される界面を示す。パルスの時間ピークは時刻 $2t_p$ になるように設定された。式(3.4)において $\exp(-A \cdot dZ - B \cdot E_a)$ を乗じることにより、膜側照射の場合のプラズマ遮蔽によるフルエンスの減少が計算できる。基板側照射の場合はプラズマに到達する前に材料を透過するのでこの項は考慮しなかった。 A と B はプラズマの吸収係数であり、それぞれ蒸発した材料の量の寄与とブームが吸収したレーザエネルギーの寄与を示す。 A と B はフィッティングパラメータであり、実験結果を用いて決めることができる。プラズマの吸収メカニズムが確立されている特殊な場合は、 A と B を理論的に見積ることが可能である M[26]。

式(3.1)に戻り、クロネッカーのデルタ関数を用いた左辺の項 $L_m \delta(T - T_m)$ は以下のように表される：

$$\delta(T - T_m, \Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left[-\frac{(T - T_m)^2}{2\Delta^2}\right] \quad (3.5)$$

この項を用いることで固体と液体の界面の位置の数値的な見積が可能となる[3.29-31]。相変化の温度範囲 Δ は温度勾配によって 10-100K の範囲で設定される。最低 3 個の格子が Δ に含まれるようにする必要がある[3.28]。ここでは、 Δ は 50K と設定した。

-境界条件

今回用いられたレーザのパワー密度は 10^9 W/m^2 であったことに對し，ナノ秒オーダーにおける自然対流，ふく射による固体表面からの熱伝達の熱流束は $10^4\text{-}10^5 \text{ W/m}^2$ であるため無視できる．そのため薄膜表面からは沸騰によるエネルギー流束のみが考慮された [3.31]．また，円筒 2 次元座標系では軸対称であるため光軸に垂直な方向には熱流束が 0 である．ガラス基板と FTO 薄膜の界面はカップリングされているとした．軸方向，半径方向遠方は初期温度の 300K の温度境界とした．これら境界条件は以下の式の形で適用される：

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = \rho \nu_s L_v, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad k_{FTO} \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=h} = k_{Glass} \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=h}, \quad T(W, z) = T(r, 0) = 300\text{K} \quad (3.6)$$

差分化には有限差分法を用い，ガウス-ザイデル法により数値計算を行った．Table 3.2 に材料の物性をまとめる．温度依存性が知られた物性は温度依存性を考慮した [3.32-33]．吸収係数 α は透過率をサンプルの透過率を計測した上，吸収率 Ab ，透過率 τ ，反射率 R の間の以下の関係を用いて求めた．

$$A = 1 - (R + \tau) \quad (3.7)$$

Table 3.2 Physical properties of materials

Parameter	Unit	SnO ₂ [3.32-33] (Temperature (K))	Glass
Density	kg/m ³	6950	2520
Specific heat, c_p	J/kg·K	$3520 \times 10^{-4} \cdot T + 200$ (250 < T < 1000) $7750 \times 10^{-5} \cdot T + 475$ (1000 < T < 1800) 614 (1800 < T)	837
Latent heat of melting, L_m	J/kg	3.17×10^5	-
Melting temperature, T_m	K	1898	722 (softening)
Latent heat of vaporization, L_v	J/kg	2.08×10^6	
Boiling temperature, T_v	K	2273	
Thermal conductivity, k	W/m·K	$\frac{30}{4540/T^{0.88}}$ ($T = 300$) (300 < T < 2000) 5 (2000 < T)	1
Absorption coefficient, α^*	m ⁻¹	1.5×10^5	-
A^{***}	m ⁻¹	1.5×10^6	
B^{***}	m ² /J	9.2×10^{-4}	
Half range of phase change, Δ	K	50	-
Film thickness, h^{**}	nm	650	-
Refractive index, n	-	1.6 [3.4] at 1064 nm	1.51 at 1064 nm

*Based on measurement in this study

**Based on sample specification

***Based on experimental results in this study

-計算結果

Figure 3.9 にフルエンス 10.6 J/cm^2 のときの光軸上温度の時間変化を示す。照射方向にかかわらず、ガラスへの熱伝導により、薄膜表面の付近の温度に比べガラス薄膜/基板界面付近の温度が 100K 以上、大幅に低くなっていることが分かる。これは薄膜表面からアブレーションが始まることを示唆する。また基板側照射の場合、薄膜表面より内部の温度が大きくなっていることが分かる。このため、熔融は薄膜の内部から始まると考えられるが、薄膜内部の最高温度部の温度上昇が熔融潜熱により遅くなってくるため、表面温度との温度差が徐々に小さくなり、アブレーション自体は表面から始まると予想される。この温度分布により Figure 3.4 と Figure 3.5(b) に示す実験結果の一部が説明できる。Figure 3.4 では、膜側照射に比べ基板側照射で加工されたクレーターのテーパが小さい。また、Figure 3.5(b) では、シングルパルス照射による膜の完全除去しきい値 (10 J/cm^2) より小さいフルエンスで加工を行った場合、クレーターのより深いことが分かる。これらは基板側照射中に薄膜内部の温度が高くなることから起因すると考えることができる。

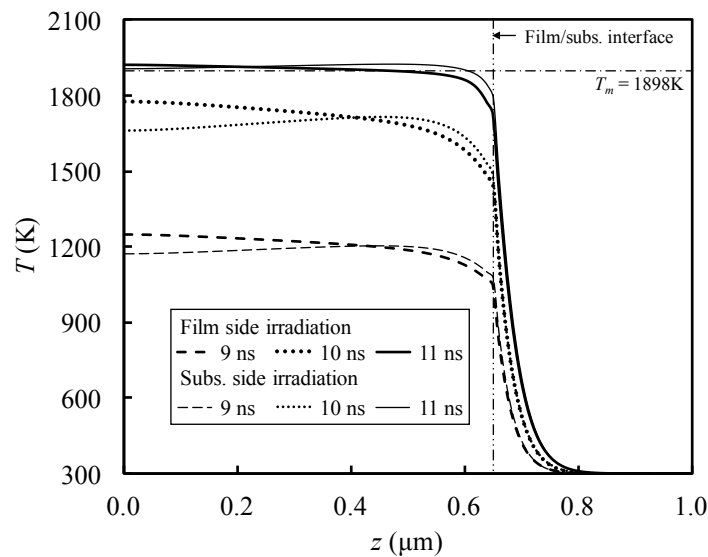
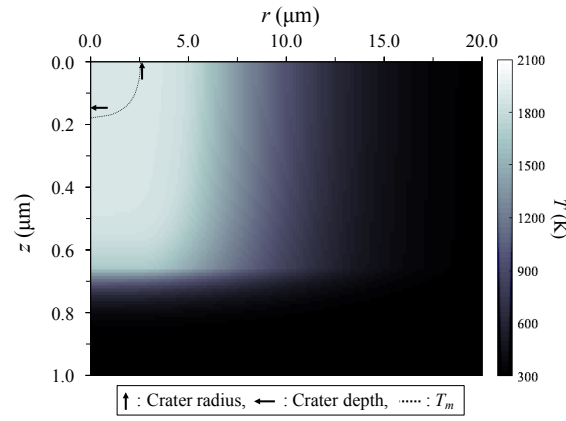


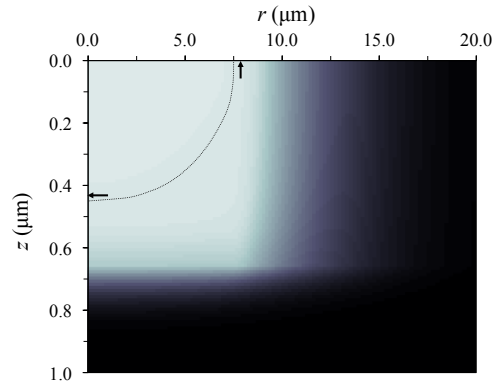
Figure 3.9 Calculation results of transient change of axial temperature at 10.6 J/cm^2 . Bold lines and narrow lines indicate the case of film side irradiation and substrate side irradiation respectively. Dashed, dotted, and solid lines indicate the results at 9 ns, 10 ns, 11 ns respectively. Temperature at the vicinity of the interface does not increase significantly due to conduction to the substrate.

熱アブレーションによる材料除去は蒸発とプルーム等が膨張するときに加えられるリコイル・プレッシャー(Recoil pressure)によるメルト・イジェクション(Melt ejection)で行われる。そのため、ここでは溶融した部分がすべて除去されたと仮定し、固体/液体界面の位置とクレーターのプロファイルの比較を行う。Figure 3.10 に殆どのパルスエネルギーが吸収され、かつ熱伝導による温度減少が小さい 16.5 ns における 2 次元温度分布を示す。広い範囲のフルエンスにおいて、溶融深さと幅はそれぞれ実験で得られたクレーターの深さと幅によい一致を示している。すなわち、このモデルにより温度分布によるクレーターのプロファイルの予測が可能であることが分かる。より正確なクレータープロファイルの予測のためには、再凝固やメルト・イジェクションに関する高度なモデル化が必要となり、さらに高フルエンスになるとメルト中のフェイス爆発(Phase explosion)とプラズマの挙動に対する考慮も必要となる[3.34]。また、複数のパルスにより加工が行われる場合は材料の光学特性が変化することも考慮する必要があるため、材料によっては非常に難しいモデル化が必要となる。しかし、シングルパルス照射の熱アブレーションによる薄膜除去加工の場合は、プラズマの影響を簡略化したこのモデルでもかなり正確な除去プロファイルの予測が可能である。

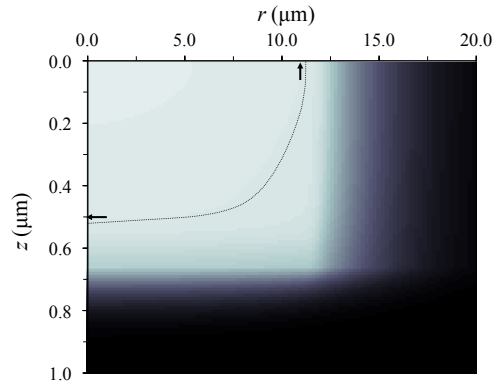
これら計算結果から分かるように、ナノ秒パルスレーザによるアブレーションの場合、透明基板には温度が熱伝導の影響でガラス転移点を大幅に超える部分が存在する。そのため、TCO 薄膜のレーザ除去プロセスをデザインする場合は基板のダメージについて十分考慮する必要がある。



(a)



(b)



(c)

Figure 3.10 Calculation results of 2-dimensional temperature distribution at 16.5 ns in the case of film side irradiation. (a) 5.3 J/cm², (b) 10.6 J/cm², (c) 28.3 J/cm². Dotted contour lines indicate melting temperature. Arrows indicate experimentally obtained radius and depth of craters. Color bar next to (a) is applied for (a)–(c). Most of melting area may be ablated during the process.

c) シングルパルス照射による TCO 薄膜除去のメカニズム

ここまで、TCO 薄膜除去加工ではプラズマ遮蔽が照射方向の影響の原因であることを実験・計算により示した。Figure 3.11 に TCO 薄膜除去加工のプロセスに対する照射方向の影響を概略的に示す。ナノ秒パルスレーザのシングルパルス照射による透明薄膜除去メカニズムについて以下のようにまとめる。

- I. 薄膜の光学浸透長さが膜厚より大きいため、膜厚方向にほぼ均一な吸収はプラズマを随伴する膜表面からのアブレーションにつながる。
- II. 基板側照射の場合はプラズマに影響される材料への吸収が続けられるが、膜側照射の場合はプラズマブルーム逆制動放射と反射から代表されるプラズマ遮蔽により材料への吸収が阻害される。
- III. よって、基板側照射の場合、シングルパルス照射による薄膜の完全な除去が膜側照射に比べ容易となる。

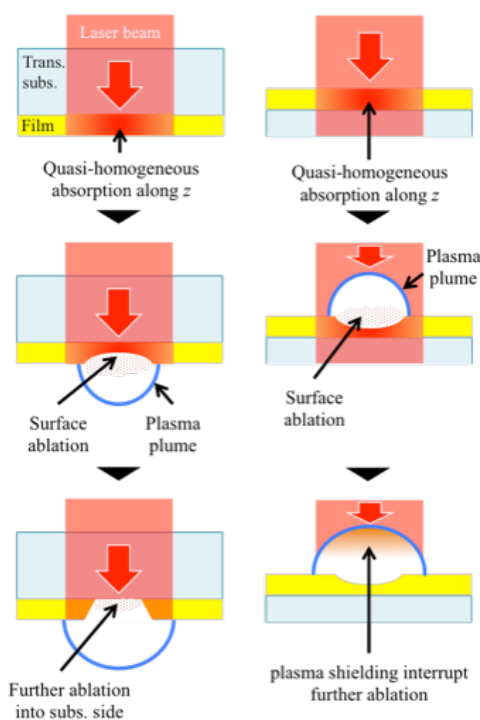


Figure 3.11 Mechanism of the TCO thin film removal in laser scribing process. Plasma shielding disturbs development of thermal ablation toward substrate in the case of film side irradiation.

3.3 ベッセルビームによる薄膜スクライビングの高度化

a)ベッセルビームの応用

3.1 で述べたように、ナノ秒パルスレーザスクライビングはその加工システムの構築が容易で太陽電池パネルのような大きなデバイスの加工に向いているに対し、加工分解能が劣る問題がある。ここで、干渉パターン的一种であり、回折限界を超えた集光が可能なベッセルビームを用いることで精密な加工に取り組んだ。また、3.2 では膜側照射の場合シングルパルス照射による完全除去が不可能であることについて検討を行った結果、基板側照射の場合加工品質は向上することがわかった。しかし、加工システムの構築において薄膜表面がステージに接することになる問題が生じる。ここで、ベッセルビームの自己再構築(Self-reconstruction)という伝搬特徴に注目した。

Figure 3.12 にアキシコンレンズによるベッセルビームの生成原理とベッセルビームの自己再構築のイメージ図を示す。ガウシアンビームより生成されるベッセルビームは第1種0次ベッセル関数で近似される空間強度分布を持つ。光軸周りに大きな入射角を持ち、非回折ビームであるため、伝播経路に障害物があっても再び波面同士に干渉し合いベッセルビームが再構築される。ここで、その障害物が膜側照射中のプラズマ遮蔽であるとしたら、薄膜の中でベッセルビームが自己再構築し、膜内部で再び加熱が行われると考えた。本節ではその実験・理論的な検証を行った。

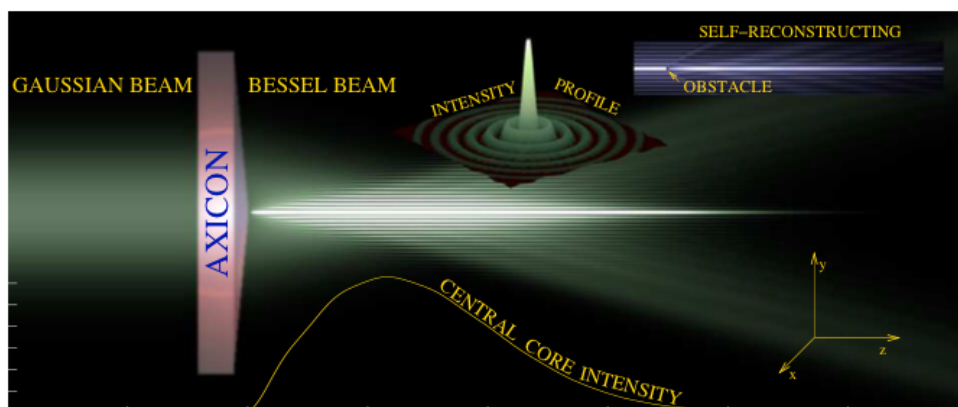


Figure 3.12 Schematic image of a non-diffracting Bessel beam generated by an axicon illuminated by a Gaussian beam. The generated beam has mainly properties of the ideal Bessel beam - radial intensity profile is done by the zero-order Bessel function and the width of the central core is constant over the whole Bessel beam existence. However, its intensity is influenced by illuminating Gaussian beam (see the bottom plot). The top-right part shows the property of self-reconstructing - the ability of non-diffracting beams to reconstruct itself after passing an obstacle [3.35].

b) 実験装置および手法

Figure 3.13 にベッセルビームを用いたレーザスクライビング光学系を示す。3.2 でと同様に、ナノ秒パルス Nd:YAG レーザの基本波を用いて実験を行った。アキシコンレンズに照射する前になるべく平坦な波面と均一な強度分布を得るために、エキスパンダーでビームを拡大しアパーチャに通した。ここで、アキシコンレンズに直接元のビームを照射する場合、アキシコンレンズの先端が完璧に尖っていないことでベッセルビームの品質が悪化してしまう[3.36]。このようなアキシコン先端の影響を最小化するために、またベッセルビームの径を小さくし品質を向上するためにアキシコンレンズ-凸レンズ-凸レンズで構成される Demagnifying telescope が用いられることがある[3.35-37]。本研究では、第2凸レンズをもう1個のアキシコンレンズに変えてアキシコンレンズ-凸レンズ-アキシコンレンズで構成される変形 Demagnifying telescope を構成した。この手法により形成されるベッセルビームの場合波面が多少曲率を持つことになり、ベッセルビームの0次ピークのビーム径が光軸方向上で多少変化する。だが、この変形 Demagnifying telescope は非常に深い焦点深度を保証し、2つの凸レンズの複雑な光学系調整が不要となるメリットがある。したがって、光学系のロバスト性向上のために、この変形 Demagnifying telescope を用いた。

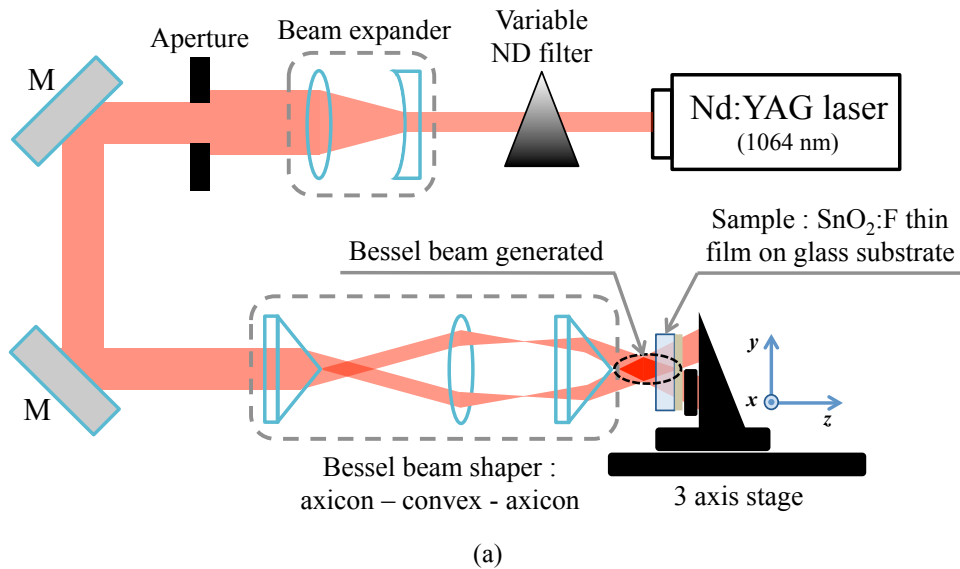


Figure 3.13 Nanosecond pulse laser scribing system using high-quality Bessel beam generated by modified demagnifying telescope. The Bessel beam generated by the modified demagnifying telescope has significantly large focal depth and simplifies optical adjustment.

Figure 3.14 に本実験で生成されたベッセルビームの空間強度分布と光軸上のピーク強度変化を示す. 実際のベッセルビームはその 0 次ピークと 1 次ピークが完璧に分離されていないので, $1/e^2$ ビーム径を求めることが難しいため, ここでは空間強度分布に対しても半値幅(Full Width at Half Maximum: FWHM)を用いることにする. 生成されたベッセルビームの半値幅は $1.3\text{-}2.0\text{ }\mu\text{m}$ であり, 一般的なガウシアンビームの数十 μm のビーム径より大変小さくなっていることが分かる. また, 最も大きなピークフルエンスを持つ z 位置を焦点とし, ピーク強度がその半分になる範囲を焦点深度とすると, 11.5 mm の焦点深度を持つことが分かる. 一般的なガウシアンビームの場合, 数十-サブ mm オーダの焦点深度を有することに対して非常に深い焦点深度を有することが分かる. 本研究で用いられたガウシアンビームのビーム径と焦点深度がそれぞれ $24\text{ }\mu\text{m}$ と 1 mm であった.

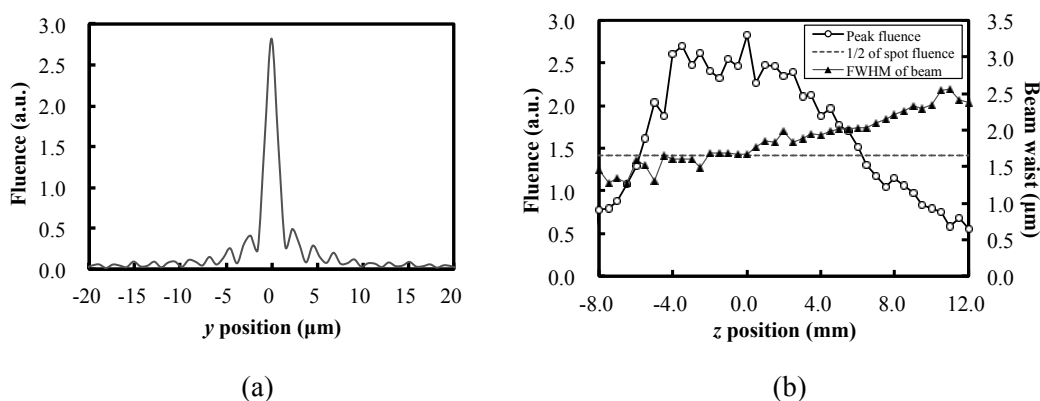


Figure 3.14 Spatial profiles of the Bessel beam in the present context. (a) Bessel beam profile at focal point, (b) Bessel waist and peak fluence along optical axis. The spatial FWHM and focal depth of the beam were measured as $1.3\text{-}2.0\text{ }\mu\text{m}$ and 11.5 mm respectively.

FTO 薄膜にシングルパルス照射をスキヤニングすることで溝加工を行った. このとき, シングルパルス照射間のピッチをパラメータとした. また, 光軸上のサンプルの z 位置を変化させながら, 加工された溝の電気伝導度を測定し, 光軸上の有効 Working distance を調べた. 走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscopy; SEM)と共焦点光学顕微鏡を用いて加工された溝の正常とプロファイルを調べた. すべての実験は大気中室温で行われた. 実験条件を Table 3.3 に示す.

Table 3.3 Experimental parameters

Parameter	Unit	Value
Wavelength, λ	nm	1064
Pulse width, t_p	ns	5-7
Focal length, f	mm	100
Beam radius at focus, w_0	μm	12
FTO thickness, h	nm	600 - 700
Substrate thickness	mm	1.8

3.3.1 加工分解能とロバスト性の高度化

Figure 3.15 にフルエンス 9.0 J/cm^2 , 12.0 J/cm^2 , 15.0 J/cm^2 のベッセルビームの基板側照射で加工された溝の SEM 図と断面プロファイルを示す. それぞれのフルエンスに対してシングルパルスの照射ピッチは $0.5 \mu\text{m}$, $1.0 \mu\text{m}$, $1.0 \mu\text{m}$ であった (9.0 J/cm^2 の場合はシングルパルスにより除去される面積が小さくて $1.0 \mu\text{m}$ のピッチでスクライビングされた溝の場合は導通してしまったため). それぞれの溝上の任意の 10 箇所測定した溝幅の平均は $2.3 \mu\text{m}$, $3.3 \mu\text{m}$, $3.0 \mu\text{m}$ であった. 一般的なガウシアンビームにより加工される溝の幅が数十 μm であることに対し, ベッセルビームを用いることで非常に小さい幅の溝が得られた. フルエンスを小さくすることで溝幅を小さくし, ガラス基板が加工されることを防ぐことは可能であるが, 絶縁性を確保するためにシングルパルスの照射ピッチも小さくしなければならないことが分かる.

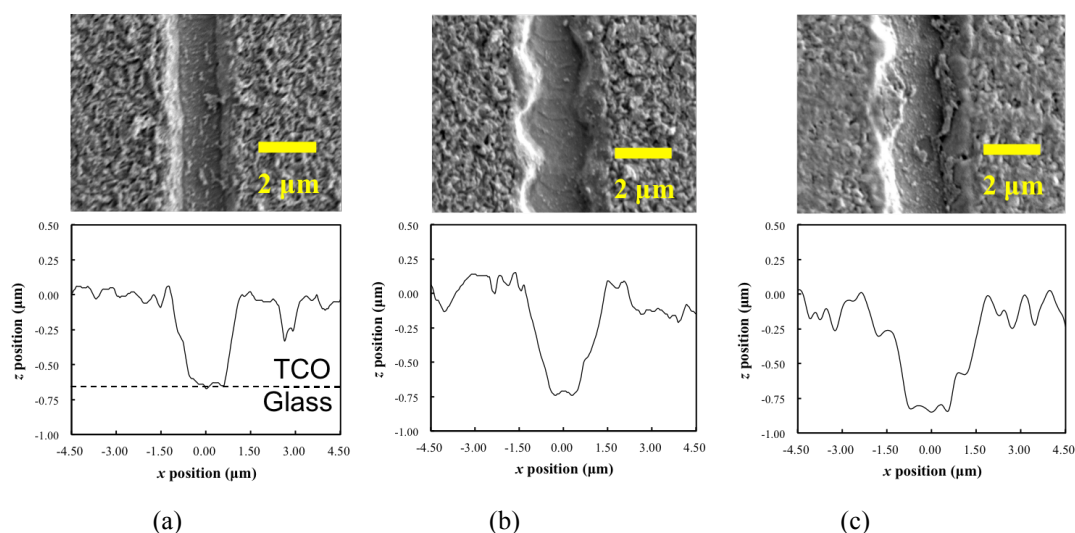


Figure 3.15 SEM images and crosssectional profile of grooves fabricated by Bessel beam with substrate side irradiation. (a) 9.0 J/cm^2 , (b) 12.0 J/cm^2 , (c) 15.0 J/cm^2 . Considerably narrow scribing with $2.3 - 3.3 \mu\text{m}$ width was achieved.

フルエンスの増加の伴い、溝の縁でベッセルビームのサイドローブの加熱によるステップ構造が顕著に現れる。実際に、微細加工分野においてベッセルビームの最大の弱点はサイドローブによる加熱であり、普及を妨げる要素となっている。その対策として、2つのアニュラービームの干渉を用いてベッセルビームを生成し、サイドローブのインテンシティを抑制する手法が森[3.38]により提案されている。

Figure 3.14(b)に示したように、本研究で生成されたベッセルビームの場合 11.5 mm という非常に深い焦点深度を持つ。光軸上サンプルの位置決めのロバスト性を調べるために、Figure 3.15 に示した加工条件においてサンプルの z 位置を変えながら作られた溝の絶縁性を調べた。Figure 3.16 は各照射条件においてサンプルの z 位置に対する溝の絶縁性を示すマッピングである。条件によって異なるが、電氣的に絶縁性を持つ溝が光軸方向 6-11 mm 範囲で得られたことが分かる。上述のように、一般的なガウシアンビームは数十 μm からサブ mm の焦点深度を持つため、加工可能領域が焦点付近の数十~数百 μm の範囲に限られてしまう。したがって、ベッセルビームを用いることで光軸上のサンプル位置決めのロバスト性が大幅に改善されると考えられる。

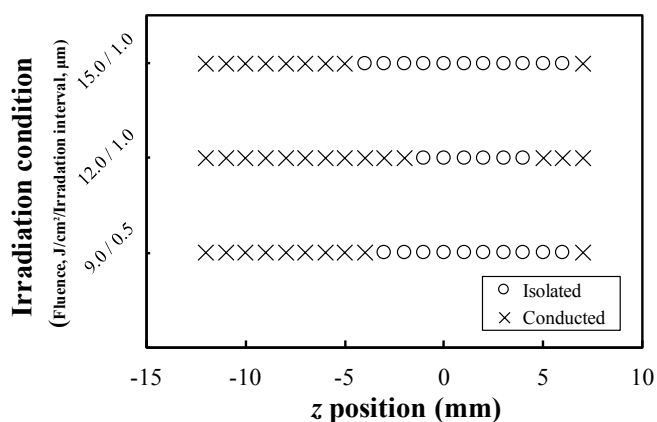


Figure 3.16 Mapping of electrical isolation with respect to z position of the sample. Fluence/irradiation pitch of the indicated cases is 9.0 J/cm²/0.5 μm , 12.0 J/cm²/1.0 μm , and 15.0 J/cm²/1.0 μm respectively. Electrical isolation was confirmed in 6 ~ 11 mm range of axial direction.

3.3.2 ベッセルビームによるアブレーションレートの向上

a) ビームの伝搬を考慮した温度分布解析手法

ベッセルビームの自己再構築が TCO 薄膜の除去加工に及ぼす影響を明らかにするために、3.2 で用いたプラズマ遮蔽を考慮したモデルにビーム伝搬の考慮を加えて Opto-thermal モデリングを行った。Figure 3.17 にビーム伝搬を考慮した計算領域を示す。プラズマ遮蔽の後のビームの強度分布を計算することでより正確な温度分布が求められようにした。ガウシアンビームとベッセルビームを用いて膜側照射におけるビームプロファイルの影響を調べることが目的であったため、材料除去のメカニズムが簡単に蒸発とメルト・イジェクションと挙げられる膜側照射の場合のみについて数値解析を行った。

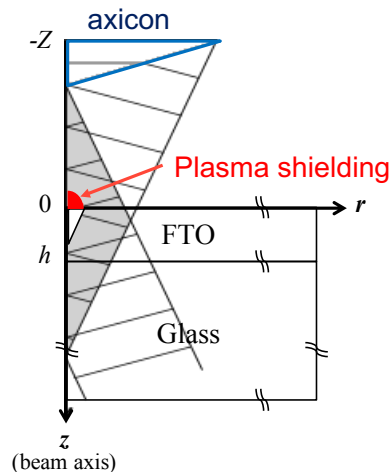


Figure 3.17 Schematic illustration of region of opto-thermal modeling. Beam propagation behind plasma shielding can be taken into account for precise prediction of temperature distribution.

- 温度分布の支配方程式・境界条件

基本的には 3.2.2 b) 節で述べられた計算領域、支配方程式、境界条件を用いた。膜側照射における加熱項を表す式(3.4)は材料表面に到達するレーザービームのインテンシティを I とすると以下のように書き直すことができる。

$$S = \alpha(1 - R) \cdot I(r, z) \cdot \exp(-\alpha z) \cdot \frac{2\sqrt{\ln 2}}{t_p \sqrt{\pi}} \exp \left[-4\ln 2 \cdot \left(\frac{t - t_p}{t_p} \right)^2 \right] \quad (3.8)$$

ここでインテンシティ I は

$$I(r, 0) = I_0 \cdot \exp(-A \cdot dZ - B \cdot E_a) \quad (3.9)$$

である．ここで， I_0 は元のビームプロファイルを示す．このビームインテンシティ I をビーム伝搬法を用いて計算する．詳細な計算手法については次の小節にて述べる．

- レーザアブレーション中のビームの伝搬

電場の伝搬計算にフーリエ光学(Fourier optics)における自由空間への伝搬モデルが用いられた．ここで，Figure 3.13 に示すベッセルビームシェイパーは平面波の入射角 $\theta = 17^\circ$ とする一つの秋齒根レンズとして仮定した．アキシコンレンズの先端の z 位置を $-Z$ とすると，初期電場は以下の式で表すことができる：

$$E(r, -Z) = E_0 \exp\left(-\frac{r^2}{w_0^2}\right) \cdot \exp(-ikr \sin \theta) \quad (3.10)$$

ここで， w_0 と k はそれぞれアキシコンに照射される前のビーム半径と波数を示す．2次元円筒座標系にて光軸回りの対称性を持つため，2次元フーリエ変換は0次元ハンケル変換(Hankel transform)に簡略化できる．電場のハンケル変換は以下の形で表される：

$$S_i^{-Z} = k \sum_{j=1}^N E(r_j, -Z) r_j \Delta r_j J_0(k \mathcal{R}_i r_j) \quad (3.11)$$

$$S_i^Z = S_i^{-Z} \exp\left(ikz \sqrt{1 - \mathcal{R}_i^2}\right) \quad (3.12)$$

ここで， $\Delta r_j = r_{j+1} - r_j$ は半径方向 j 番目と $j+1$ 番目の格子点間の距離を， $\mathcal{R}$ は規格化された波動ベクトルの r 座標への投影を示す($\mathcal{R} = r/r_{max}$)． S の上付き文字と下付き文字はそれぞれ z 座標と半径方向へのステップ番号を示す．電場はこの式(3.12)を逆ハンケル変換することにより求められる：

$$E_i^Z = k \sum_{j=1}^N \mathcal{R}_j \Delta \mathcal{R}_j S_j^Z J_0(k \mathcal{R}_j r_i) \quad (3.13)$$

ここで， $\Delta \mathcal{R}_j = \mathcal{R}_{j+1} - \mathcal{R}_j$ である．プラズマ遮蔽による減衰項の $\exp[(-A \cdot dZ(r) - B \cdot E_a(r))/2]$ の平方根が薄膜表面 $z = 0$ で式(3.13)に乘じられる．最後に，ビームのインテン

シティは電場を用いて以下のように求められる：

$$I = \frac{cn\epsilon_0}{2} E^2 \quad (3.14)$$

ここで、 c , n , ϵ_0 はそれぞれ自由空間での光速，屈折率，真空の誘電率を示す．式(3.14)を式(3.8)に代入することにより，薄膜表面でプラズマ遮蔽の影響を受けたビームの伝搬が加熱項に考慮されることになる．

3.2 と同様に，差分化には有限差分法を用い，ガウス-ザイデル法により熱伝導方程式の数値計算を行った．ビーム伝搬法は毎時間ステップごとに更新し，陽解的に加熱項に代入した．毎時間ステップにおける計算のアルゴリズムを Figure 3.18 に示す．

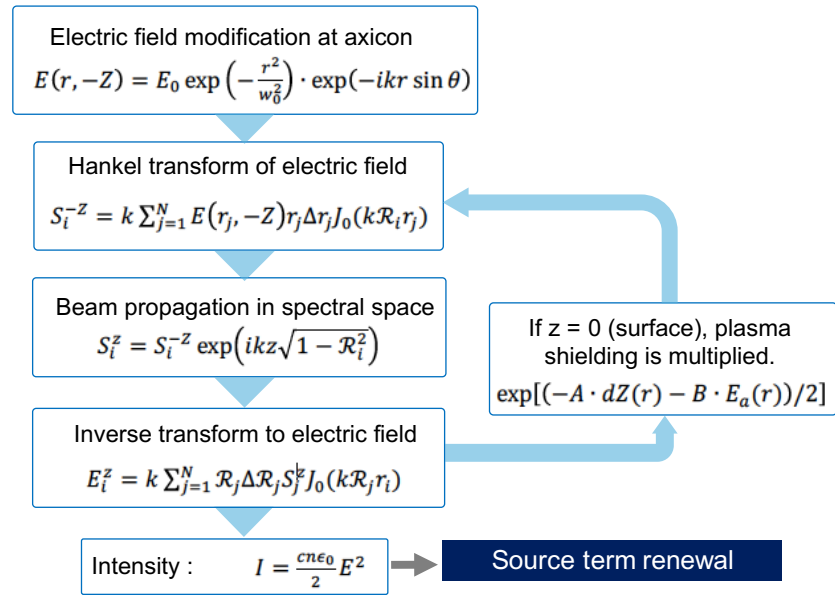


Figure 3.18 Numerical algorithm for calculation of source term of each time step considering beam propagation in the direction of optical axis. The attenuation factor of the plasma shielding is multiplied to decrease magnitude of electric field at the film surface.

b) ベッセルビームの再構築が薄膜除去深さに及ぼす影響

3.2 で述べたように、膜側照射の場合プラズマ遮蔽のためフルエンスを非常に強くしても除去される深さは増加しなくなる。Figure 3.19 にガウシアンビームとベッセルビームのシングルパルス照射により加工されるクレーターの深さを示す。計算結果は、殆どのレーザービームが吸収され熱伝導による温度低下がまだ小さい時刻 $t = \tau_p$ のものを用いている。図中影の部分にはサンプル仕様上の FTO 薄膜/ガラス基板の間の界面の位置を示している。ビームプロファイルにかかわらず、基板側照射の場合フルエンスが 10.6 J/cm^2 以上のとき FTO 薄膜が完全に除去された。しかし、膜側照射の場合、ビームプロファイルへの依存性が明らかに見られる。ガウシアンビーム照射の場合はフルエンスを 354 J/cm^2 まで大きくしても深さ 530 nm 以上は加工されなかった。一方、ベッセルビームを用いる場合はフルエンス 16.0 J/cm^2 以上であるとシングルパルス照射により薄膜が完全に除去された。式(3.9)のプラズマの吸収係数 A と B がガウシアンビームの実験結果よりフィッティングされたにもかかわらず、ベッセルビームの計算結果も実験結果に良い一致を示した。基盤材料のアブレーションは考慮しなかったため計算結果における最大深さは膜厚以上にならなかった。また、このモデルはメルト・イジェクションとクレーター形状に関する厳密な解析は行っていない。そのため、特に低フルエンス領域にて実験結果と計算結果の誤差が生じていることが見られる。低フルエンス領域ではプルームの膨張によるメルト・イジェクションが顕著ではないため、メルトと固体の界面の位置として定めたクレーターの深さが計算結果でより深く評価されていると考えられる。

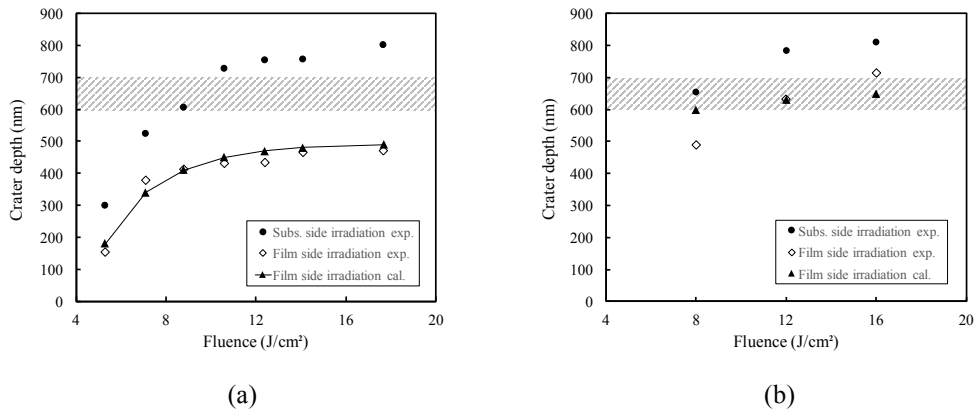


Figure 3.19 Crater depth obtained by single shot irradiation and calculated melting depth. (a) Gaussian beam irradiation, (b) Bessel beam irradiation. Film side irradiation of Bessel beam leads to complete removal of the film by single shot. The numerical model in which plasma shielding and beam propagation are coupled well predicted crater depth in terms of melting depth.

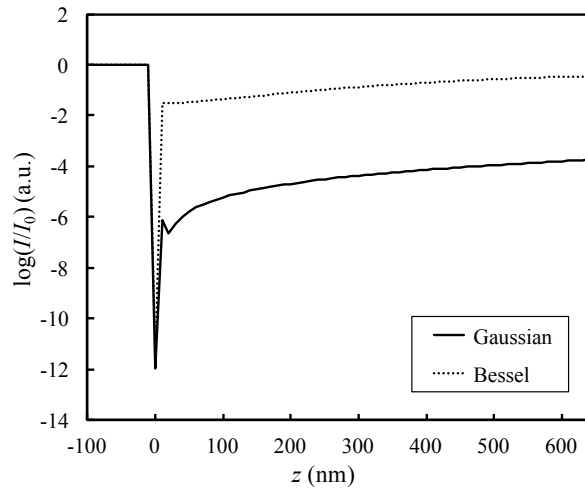


Figure 3.20 Axial intensity of Gaussian beam and Bessel beam inside the film with fluence of 16.0 J/cm^2 at $t = 0$. Intensity of the Bessel beam is reconstructed behind the film surface while that of the Gaussian beam decreased critically.

このモデルによってベッセルビームの場合でも実験結果が許容可能な誤差範囲で予測されたことから、ベッセルビームの自己再構築が膜側照射においてシングルパルスによる膜除去に支配的な役割を果たしていると考えられる。Figure 3.20 にパルスの時間ピーク ($t = 0$) における高軸方向のビーム強度分布を示す。ガウシアンビームの場合、膜表面におけるプラズマ遮蔽により強度が急激に落ちた後、表面強度の 10^{-5} 倍程度と、ほとんど再構築されないことが分かる。しかし、ベッセルビームの場合は膜の奥側の強度は表面強度の 10^{-1} 以上に回復され、薄膜内部を続けて加熱していることが分かる。

Figure 3.21 にフルエンス 16.0 J/cm^2 , $t = 0$ におけるガウシアンビームとベッセルビームの FTO 薄膜内部強度分布を示す。それぞれのカラーマップはプラズマ遮蔽を経験する直前のピーク強度で規格化されている。一般的に、アキシコンにより生成されるベッセルビームは開口数の極めて大きい対物レンズで集光されるガウシアンビーム以外のほとんど集光ガウシアンビームより大きな入射角を持つ。さらに、ガウシアンビームの場合、光軸付近の光線はほとんど光軸に平行に伝搬する。したがって、ベッセルビームの方が障害物からの伝搬距離が長くなくても極めて強く自己再構築することになる。Figure 3.22 にプラズマ遮蔽の後方における波面の干渉による自己再構築のイメージ図を示す。薄膜除去に利用する場合は極めて薄い膜厚内部での自己再構築が必要となるため、単純に幾何光学的な自己再構築ではなく、プラズマの後方に回り込む回折

によるインテンシティの回復が重要な役割を果たす. これは Figure 3.21(b)の右下にもよく示されている.

既に述べたように, 基板側照射は薄膜がステージに接触しないようにする必要があるため, その工業的な実装は非常に難しい. 基板の縁のみを支えるステージを用いることなどが対策として考えられるが, 近年フレキシブル基板材料と注目されているポリマーの場合この手法が用いられない. さらに, 基板側照射は基盤材料の吸収スペクトルにも敏感である. 本研究により従来基板のドリリング加工分野のみにて注目されていたベッセルビームの応用を, 透明薄膜の効率的な除去加工に拡張したと言えるであろう.

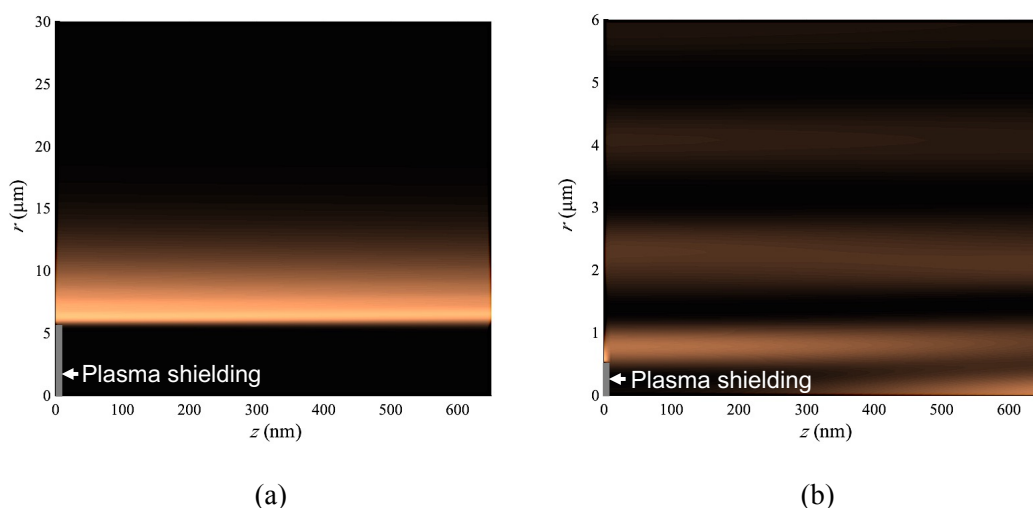


Figure 3.21 Intensity distribution of (a) Gaussian beam and (b) Bessel beam inside the film with fluence of 16.0 J/cm^2 at $t = 0$. Significant intensity was obtained by self-reconstruction followed by diffraction of the Bessel beam (right bottom of the (b)) becomes significant just behind the obstacle of which size is smaller than area of 0th order lobe.

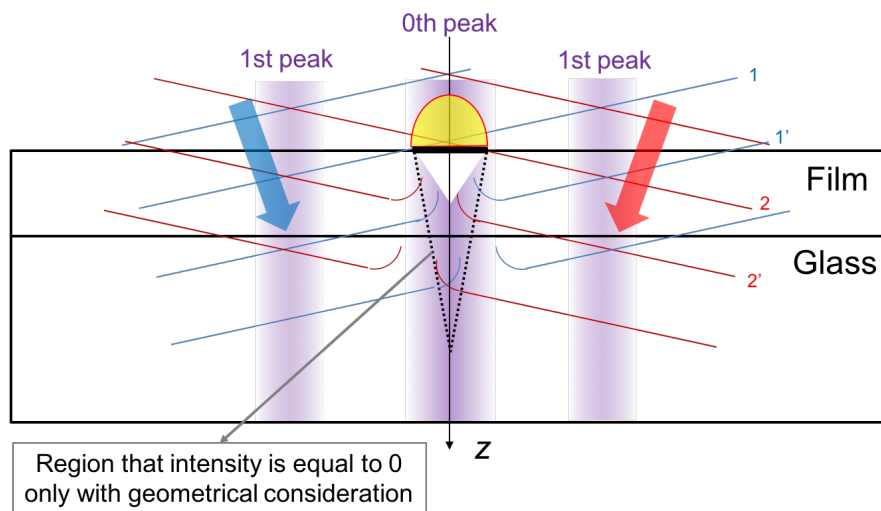


Figure 3.22 Schematic illustration of self-reconstruction of Bessel beam inside the transparent thin film by interference of the wavefronts followed by diffraction behind the plasma. Diffraction of the edge of the wavefronts leads to self-reconstruction at critically short distance behind the plasma.

3.4 まとめ

本章では近年オプト・エレクトロニクス・デバイスに活発に利用されている TCO 薄膜のレーザスクライビング加工のメカニズムを解明し、ベッセルビームによる加工系の高度化について実験・理論的な検討を行った。以下、得られた知見をまとめる。

- 照射方向によって加工結果が異なることに着目した。TCO 薄膜の場合光学的に透明なため、レーザの吸収が膜厚方向にほぼ均一であり照射方向にかかわらず薄膜表面からアブレーションされることが分かった。その際表面に生成される熱プラズマの影響で膜側照射の場合はシングルパルス照射では膜の完全な除去が不可能であることが分かった。
- ベッセルビームを用いてスクライビング加工を施した結果、TCO 薄膜に電氣的な絶縁性を保証しながら幅 2.3-3.3 μm の極めて細い P1 スクライブを作製することに成功した。これはフェムト秒による加工例の報告にも比肩される結果である。また、極めて長い焦点深度を有することから、サンプルの光軸上の位置決めロバスト性が大幅に改善することを実験的に示した。
- ビーム伝搬法と熱伝導方程式をカップリングした **Opto-thermal modeling** を行い、ナノ秒パルスレーザアブレーション中のビームの伝搬が加工プロファイルに及ぼす影響について検討した。このモデルによりベッセルビームの自己再構築によりプラズマ遮蔽後にも膜の内部が加熱され、膜側照射でもシングルパルス照射による完全な膜の除去が可能であることが示された。

3.5 参考文献

- [3.1] J. Bovatsek, A. Tamhankar, R.S. Patel, N.M. Bulgakova, and J. Bonse, *Thin Solid Films* **518**, 2897-2904 (2010)
- [3.2] D. Canteli, S. Fernandez, C. Molpeceres, I. Torres, and J.J. Gandía, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 9447-9451 (2012)
- [3.3] D. Canteli, I. Torres, J.J. García-Ballesteros, J. Càrabe, C. Molpeceres, and J.J. Gandía, *Appl. Surf. Sci.* **271**, 223-227 (2013)
- [3.4] H. Wang, S.T. Hsu, H. Tan, Y.L. Yao, H. Chen, and M.N. Azer, *J. Manuf. Sci. Eng.* **135**, 051004 (2013)
- [3.5] S.F. Tseng, W.T. Hsiao, D. Chiang, C.K. Chung, and J.L.A. Yeh, *Opt. Lasers Eng.* **52**, 212-217 (2014)
- [3.6] S. Krause, P.-T. Miclea, F. Steudel, S. Schweizer, and G. Seifert, *J. Renew. Sustain. Ener.* **6**, 011402 (2014)
- [3.7] D.H. Doan, R. Iida, B. Kim, I. Satoh, and K. Fushinobu, *J. Therm. Sci. Tech.-JPN.* **11**(1), (2016)
- [3.8] N. Iwatani, H.D. Doan, and K. Fushinobu, *Int. J. Heat Mass Transfer* **71**, 515-520 (2014)
- [3.9] B. Kim, R. Inoue, H.D. Doan, and K. Fushinobu, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.* **80**(815), (in Japanese, 2014)
- [3.10] S. Kiyama, Y. Hirono, H. Hosokawa, T. Moriguchi, S. Nakano, and M. Osumi, *JSPE* **56**, 1500-1506 (in Japanese, 1990)
- [3.11] N. Angelucci, N. Bianco, and O. Manca, *Int. J. Heat Mass Transfer* **40**, 4487-4491 (1997)
- [3.12] S. Avagliano, N. Bianco, O. Manca, V. Naso, *Int. J. Heat Mass Transfer* **42**, 645-656 (1999)
- [3.13] Y.P. Meshcheryakov, and N.M. Bulgakova, *Appl. Phys. A* **82**, 363-368 (2006)
- [3.14] Y.P. Meshcheryakov, M.V. Shugaev, T. Mattle, T. Lippert, and N.M. Bulgakova, *Appl. Phys. A* **113**, 521-529 (2013)
- [3.15] R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, and J. Virmont, *J. Appl. Phys.* **68**, 775-784 (1990)
- [3.16] W. Zhang, Y.L. Yao, and I.C. Noyan, *J. Manuf. Sci. Eng.* **126**, 10-17 (2004)
- [3.17] P. Zhang, Y. Qin, J. Zhao, B. Wen, Y. Cao, and Z. Gong, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 225302 (2009)
- [3.18] P. Peyre, and R. Fabbro, *Opt. Quant. Electron.* **27**, 1213-1229 (1995)
- [3.19] S. Zhu, Y.F. Lu, and M.H. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1396-1398 (2001)
- [3.20] S. Zhu, Y.F. Lu, M.H. Hong, and X.Y. Chen, *J. Appl. Phys.* **89**, 2400-2403 (2001)
- [3.21] R. Karimzadeh, J.Z. Anvari, and N.Mansour, *Appl. Phys. A* **94**, 949-955 (2009)
- [3.22] V.V. Matylitsky, H. Huber, D. Kopf, *Proc. ICALEO 2011*, M903 (2011)
- [3.23] M. Kambe, N. Taneda, A. Takahashi, T. Oyama, *Res. Reports Asahi Glass Co., Ltd.* **60** (in Japanese, 2010)
- [3.24] B. Wolff-Rottke, J. Ihlemann, H. Schmidt, and A. Scholl, *Appl. Phys. A* **60**, 13-17 (1995)
- [3.25] J. Ihlemann, A. Scholl, H. Schmidt, and B. Wolff-Rottke, *Appl. Phys. A* **60**, 411-417 (1995)
- [3.26] R.K. Singh, *J. Electron. Mater.* **25**, 125-129 (1996)
- [3.27] X. Mao, and R.E. Russo, *Appl. Phys. A* **64**, 1-6 (1997)
- [3.28] S.P. Zhvavyi, and G.D. Ivlev, *J. Eng. Phys. Thermophys.* **69**, 608-611 (1996)
- [3.29] N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov, and L.P. Babich, *Appl. Phys. A* **79**, 1323-1326 (2004)
- [3.30] N.M. Bulgakova, and A.V. Bulgakov, *Appl. Phys. A* **73**, 199-208 (2001)
- [3.31] M. Stafe, A. Marcu, and N. Puscas, "Pulsed Laser Ablation of Solids: Basics, Theory and Applications", *Springer* (2013)
- [3.32] G.V. Samsonov, "The Oxide Handbook", *IFI/Plenum* (1982)
- [3.33] A. Berthelot, F. Gourbilleau, C. Dufour, B. Domengès, and E. Paumier, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **166-167**, 927-932 (2000)
- [3.34] N.M. Bulgakova, A.B. Evtushenko, Y.G. Shukhov, S.I. Kudryashov, and A.V. Bulgakov, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 10876-10882 (2011)
- [3.35] T. Čižmár, Ph.D. thesis, *Masaryk University in Brno* (2006)
- [3.36] V. Karásek, O. Brzobohatý, and P. Zemánek, *J. Opt. A: Pure App. Op.* **11**, 034009 (2009)
- [3.37] X. Tsampoula, V. Garcés-Chávez, D.J. Stevenson, B. Agate, C.T.A. Brown, F. Gunn-Moore, and

- K. Dholakia, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053902 (2007).
- [3.38] S. Mori, *Precision Engineering* **39**, 79-85 (2015)

第4章

単結晶 4H-SiC のレーザ除去加工メカニズムの解明

4.1 はじめに

マイクロエレクトロニクスデバイスの成功は MEMS (Micro-electro-mechanical systems) 分野の飛躍な成長を牽引した。主役として活躍してきている材料はシリコンであるが、シリコンの物性の限界を超える過激な環境で作動可能なデバイスへの需要が高まってきているのが現状である。このような背景に踏まえて、優れた物性を持つ SiC, GaN 等への期待が高まってきている。SiC と GaN のバンドギャップは Si のそれに比べ約 3 倍であり、高飽和ドリフト速度、高熱伝導率、低拡散率等の優れた物性を持つため、パワー半導体デバイス用として注目されている。このような大きなバンドギャップは可視光領域における光学透過性も保証することになる。特に SiC は、非常に大きな硬度を持ち、化学的にも安定しているため、過激な運転条件でも活躍できる材料である。Figure 4.1 に 2014 年における SiC 市場規模の予測を示す。ハイブリット・電気自動車、船舶、航空機、エンジン、タービン等のパワーデバイス、オイルドリリング等における SiC デバイスの実装が期待されている分野は多い[4.1]。

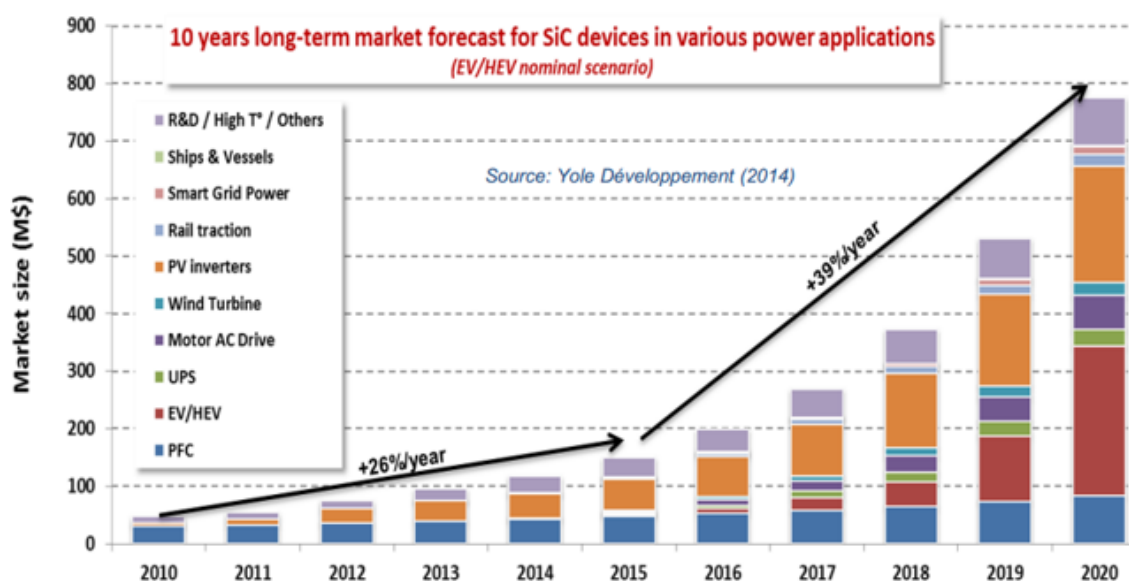


Figure 4.1 Long-term market forecast for SiC devices in various power applications

このような半導体デバイスの実装とデザイン関連分野で、近年活発に研究・開発が進められている技術が IC チップを基板から垂直方向に積み上げる 3D パッケージングである。その要素技術として半導体ウエハにドリリングを施す TSV (Through silicon via, Through substrate via)が近年注目を浴びてきている[4.2-3]。Figure 4.2 に示すように、3次元実装に TSV を用いることで、ボンディング・ワイヤーが不要となり、デバイスの小型化が可能となる。また、ボンディング・ワイヤーを使わなくなることでデバイスの熱・機械的な耐久性も向上する。TSV は電気伝導用途以外にも、3D-IC スタックにマイクロチャンネルを作製することによる冷却性能の向上にもよく応用されている[4.4-7]。

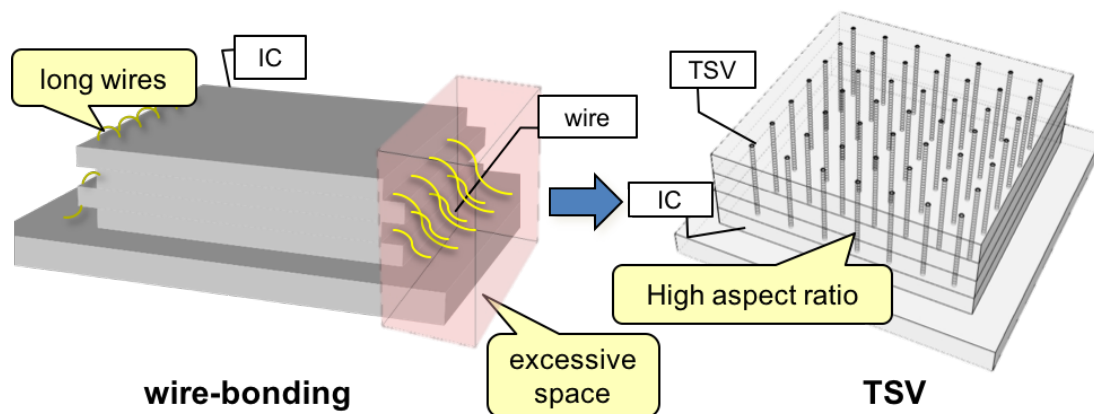


Figure 4.2 Wire-bonding vs. TSV on 3D-IC stack. The use of TSV leads to saving excessive space and improvement of thermal/mechanical durability of the package.

一方、SiC の優れた安定性は微細加工と MEMS 応用分野にてネックとなっている。優れた化学的安定性を持つため、従来のドライ・ウェットエッチングの加工速度は非常に遅い。F₂-や Cl₂ 基盤プラズマエッチングの一般的なエッチングレートは 0.2 μm/min から 1.3 μm/min である[4.8-11]。これらに比べ、SiC のレーザアブレーションによるエッチング速度は極めて早く、プロセスステップを簡単にすることが可能である。Table 4.1 に SiC のレーザアブレーションレートの報告例をまとめる[4.1]。多くの研究者によりフェムト秒からナノ秒までのパルスレーザの様々な波長を用いた SiC のドリリング加工例が報告されてきている。レーザドリリングは光源のパルス発振周波数によってエッチングレートが大幅に変化するが、一般的に数百 μm/min の加工速度を示すことが分かる。

Table 4.1 Laser ablation rates for silicon carbide [4.1]

Material	Wavelength (nm)	Pulse width	Fluence (J cm^{-2})	Ablation rate (nm/pulse)	Repetition rate (Hz)	Temporal ablation rate ($\mu\text{m/min}$)	Atmosphere	Reference
3C-SiC	248	14 ns	2	40	100	240 ^a	8.00×10^{-10} Torr	4.12
	248	34 ns	8	100	100	600 ^a	Air	
	193	25 ns	8	100 ^a	100	600 ^a		4.13
	1026	400 fs	1.2	60 ^a	–	–		
	1040	300 fs	10.60	–	–	600–900		
4H-SiC	–	<200 fs	105–180	–	50 000	33 000–15 600	–	4.14
	1060	30 ns	–	470–1800 ^a	8	229–870	N ₂ flow	4.15–17
	248	30 ns	–	230	100	1380 ^a	Air	4.18
	800	120 fs	20	250	–	–	Air	4.19
	355, 532, 1064	–	–	–	60×10^3	3000	Air	4.20
6H-SiC	355, 532, 1064	30 ns	–	–	8	120–840	–	4.21
	266	8 ns	1.06	35	1	2.10	1.00×10^{-4} Torr	4.22–24
	308	15 ns	2.20	60	100	360 ^a	1.00×10^{-6} Torr	4.25–26
a-SiC	193	5 ns	–	200 ^a	100	1200 ^a	Air	4.18

産業的に実装が容易なナノ秒パルスレーザの場合、加工分解能、欠陥、ドリリング深さの向上が課題となっている。加工欠陥の多くは過加熱、プラズマの発生、材料の酸化が原因であるため、多くの研究者によって液体支援プロセスの応用が試されてきた[4.13,25,27-28]。これらの研究によって、液体支援プロセスを用いることで HAZ、マイクロクラック、材料の再付着、テーパ等が改善できることが報告されてきた。一方、加工された穴内部の多重反射とレーザの液体中の自己発散の影響で、液体支援プロセスの方が深い穴は得られなかった[4.28]。また、ガウシアンビームを用いている以上、穴径を小さくすることは非常に難しい課題となっている。

第3章で述べたように、ベッセルビームはスポット径が小さく焦点深度が極めて長い。ため TSV のような基板ドリリング加工への応用が期待されている[4.29-31]。松岡ら[4.30]はステンレス鋼のドリリングにナノ秒パルスレーザのベッセルビームを用い、照射回数が大きくなるほどベッセルビームの波面が基板の置くまで伝搬しなくなり、干渉できなくなるため深いドリリングが困難であることを示した。ここで、単結晶 SiC は大きなバンドギャップを有することから、可視光、近赤外光に対してよい透過性を持つため、ベッセルビーム波面の加工穴周りからの透過性が高く、深いドリリングが可能であろうと考えた。

本章では、他の単結晶 SiC に比べて大きいキャリア移動度を持つためマイクロエレクトロニクスへの応用が期待されている 4H-SiC を材料とし、TSV においてビームプロファイルを含めた光学パラメータ、加工条件等が及ぼす影響について調べた。4H-SiC に対して大きな透過性を有する Nd:YAG レーザの基本波(1064 nm)と第2高調波(532 nm)を用い、各加工パラメータと材料の応答との相関関係について検討することを目的とした。

4.2 実験装置及び手法

ナノ秒パルス Nd:YAG レーザ(パルス幅:5.5 ns, 発振周波数:10 Hz)の基本波(1064 nm)と第2高調波(532 nm)を用い, 厚さ 330 μm の 4H-SiC 基板に貫通加工におけるパラメトリックな検討を行う. 実験パラメータを以下にまとめる.

- ・ 波長 : 1064 nm, 532 nm
- ・ ビームプロファイル : ガウシアン, ベッセル
- ・ 周囲雰囲気 : 室温大気, 室温水

Figure 4.3 にベッセルビーム実験系の概略図を示す. アキシコンレンズを用いて Figure 4.3(b)に示すビームプロファイルを持つ空間 FWHM1.5 μm のベッセルビームを生成した. また, ガウシアンビームは凸レンズにより集光した. その空間 FWHM は 32 μm であり, 焦点深度は 1064 nm の場合 1 mm, 532 nm の場合 2 mm 以下であった. 水中加工はガラスセルを用いて行い, 試料の前の水の厚みは 1.5 mm とした. 水とガラスセルによるビームの分散は照射前に考慮して光軸上の試料位置を調整した. 4H-SiC は窒素原子で n ドープされており, 二次イオン質量分析法を用いてドーピング濃度を調べた結果, 窒素原子の濃度は $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった. ビームは 4H-SiC の c 軸に平行に照射した. 実験条件を Table 4.2 にまとめる. また, 4H-SiC の物性を Table 4.3 にまとめる.

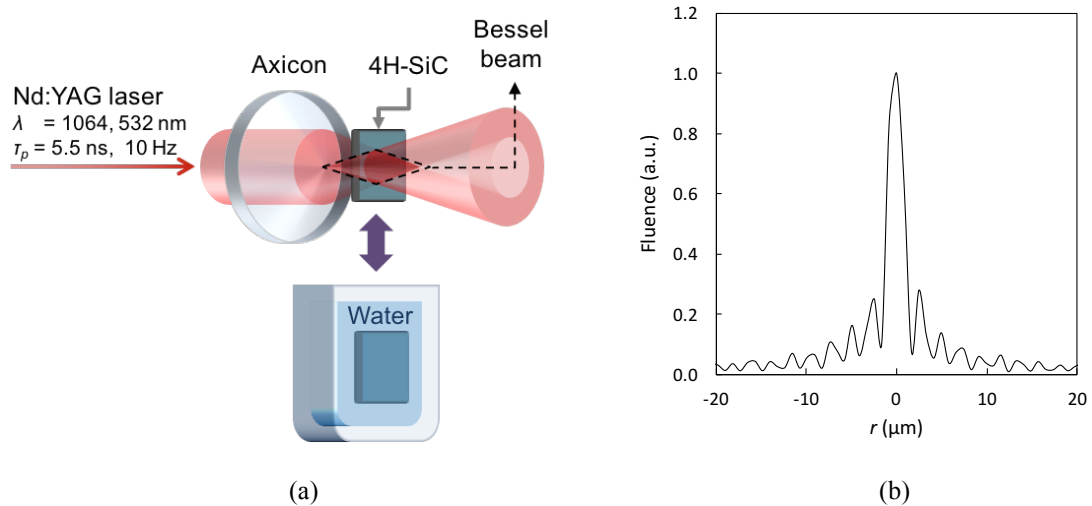


Figure 4.3 Schematic illustration of experimental apparatus. (a) Bessel beam irradiation setup, (b) Bessel beam spatial profile.

Table 4.2 Experimental conditions

Parameter	Unit	Value
Wavelength, λ	nm	1064, 532
Pulse width, t_p	ns	5.5
Bessel beam width	μm	1.5
Gaussian beam width	μm	32
4H-SiC thickness	μm	330
Water thickness	μm	1.5

Table 4.3 Physical properties of 4H-SiC [4.32-35]

Property	Unit	Value
Density, ρ	kg/m^3	3211
Specific heat, c_p	$\text{J/kg} \cdot \text{K}$	690
Thermal conductivity, k	$\text{W/m} \cdot \text{K}$	116000/ T
Melting temperature, T_m	K	2973
Latent heat of melting, L_m	J/kg	1.55×10^6
Vaporization temperature, T_v	K	3538
Latent heat of vaporization, L_v	J/kg	9.55×10^6
Band gap, E_g	eV	3.23 (at 300K)
Effective electron mass parallel with c axis, m_{eff}	$(m_0)^*$	0.19
Effective density of states masses, m_{efs}	(m_0)	1
Doping concentration, N_d	cm^{-3}	1.3×10^{19}
Refractive index, n	-	2.6

* m_0 : electron mass

4.3 結果及び考察

ナノ秒オーダーでは熱伝導が顕著ではないため、除去された面積はビームのしきい値を超える部分とよく一致する。したがって、材料の純粋なアブレーションしきい値は、まだ材料に科学反応や熱処理がされていない状態で最初のパルスの照射により除去された面積から求めることが可能である。しきい値フルエンス F_{th} は 1064 nm に対して 30 J/cm², 532 nm に対して 6 J/cm² と求められた。以下、まず 4H-SiC のレーザ吸収機構について述べた上、複数のパルスを照射したときの穴の形状と性状に対する諸光学パラメータの影響について論じる。

4.3.1 4H-SiC の光吸収メカニズム

2 種類の波長ともに、その光子エネルギー(1.17 eV for 1064 nm, 2.33 eV for 532 nm)は室温における 4H-SiC のバンドギャップ(3.23 eV)より小さい。そのため、主な吸収のメカニズムは自由キャリア(自由電子)による吸収と考えることができる。温度依存自由キャリア吸収係数は以下のように書くことが可能である[4.36-38]：

$$\alpha = \frac{n_e e^3 \lambda^2}{4\pi^2 m_{eff}^2 \varepsilon n \mu c_0^3} \quad (4.1)$$

ここで、 $e, \lambda, m_{eff}, \varepsilon, n, c_0$ はそれぞれ電気素量、波長、有効電子質量、真空の誘電率、屈折率、真空中の光速を示す。温度依存自由キャリア密度 n_e は以下のように表される：

$$n_e = \frac{n_d}{2} + \sqrt{\left(\frac{n_d}{2}\right)^2 + n_i^2} \quad (4.2)$$

ここで n_d と n_i はそれぞれイオン化された不純物濃度、熱励起キャリア密度である。以下の方程式のより n_d と n_i を計算することができる：

$$n_d = N_d \frac{-1 + \sqrt{1 + 4g_c \frac{N_d}{N_c} e^{\frac{E_D}{kT}}}}{2g_c \frac{N_d}{N_c} e^{\frac{E_D}{kT}}} \quad (4.3)$$

$$N_c = 2.513 \times 10^{19} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{1.5} \times \left(\frac{m_{effs}}{m_e}\right)^{1.5} \quad (4.3-1)$$

$$n_i = 2 \times \left(\frac{m_{eff} kT}{2\pi\hbar} \right)^{1.5} \times e^{-\frac{E_g}{2kT}}. \quad (4.4)$$

$$E_g = E_g(T = 300K) - a \times \frac{T^2}{b+T}. \quad (4.4-1)$$

ここで N_d , g_c , E_d , k , $\hbar$ はそれぞれドーピング濃度, 縮退度, イオン化エネルギー, ボルツマン定数, ディラック定数を示す. 温度依存状態密度 N_c は式(4.3-1)で与えられる. また, 温度依存バンドギャップは経験式(4.4-1)により表され, 4H-SiC の場合フィッティングパラメータの値は $a = 6.5 \times 10^{-4}$ eV/K, $b = 1300$ K である[4.32]. ドナーの窒素は 50 meV の hexagonal site 準位と 80 meV の cubic site 準位に同じ濃度でドーピングされていると仮定した[4.37,39].

温度依存移動度 μ はフィッティングパラメータ $\gamma = 0.76$ [4.40]を用いて以下の式で計算することができる:

$$\mu = \mu_{min} + \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + \left(\frac{N_d}{N_{ref}} \right)^\gamma} \quad (4.5)$$

$$\mu_{max} = 950 \times \left(\frac{T}{300} \right)^{-2.4} \quad (4.5-1)$$

$$\mu_{min} = 40 \times \left(\frac{T}{300} \right)^{-0.5} \quad (4.5-2)$$

$$N_{ref} = 2 \times 10^{17} \times \left(\frac{T}{300} \right) \quad (4.5-3)$$

ただし, μ_{max} は純粋半導体の格子散乱のみが存在するときの移動度, μ_{min} はドーピング濃度が高く不純物散乱が大きいとき下限移動度である. N_{ref} は移動度が μ_{max} と μ_{min} の中間値であるときのドーピング濃度である.

Figure 4.4 に波長 1064 nm の温度依存自由キャリア吸収係数を示す. 温度上昇に伴い, 吸収係数が大幅に増加していることが分かる. 2300 K 程度まではドナーの熱励起による

イオン化で吸収係数が増加している。2300 K からは価電子帯の電子が励起され、伝導帯の自由電子濃度が急に増加するため、吸収係数も急峻な増加を示す。したがって、レーザービームを吸収するほど材料の温度は高くなると考えることができる。

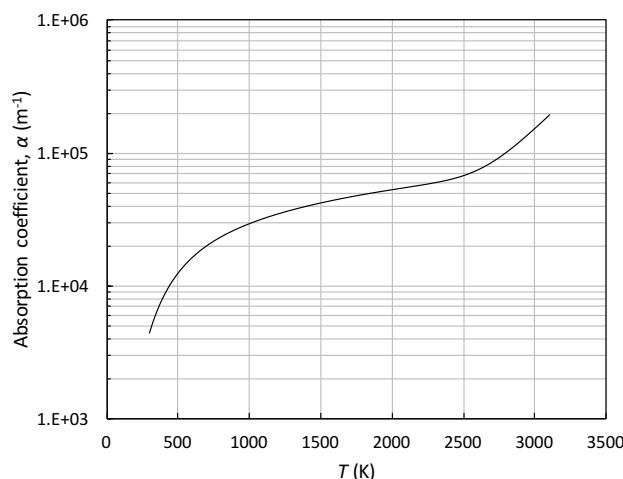


Figure 4.4 Temperature-dependent free carrier absorption coefficient of n-doped 4H-SiC for 1064 nm. The absorption coefficient increases with rising temperature. Under 2300 K, ionization of dopant leads to increase of free carrier concentration. Over 2300 K, thermal activation of electron from valence band drives drastic increase of free carrier concentration.

Figure 4.5 に熱伝導を無視した場合の温度上昇に必要なフルエンスの温度依存性を示す。 dF/dT を 300 K から 3100 K まで積分して得られた 1064 nm のしきい値フルエンスは 28 J/cm^2 であり、実験値とよく一致していた。このことより 1064 nm の場合自由キャリア吸収により材料が加熱されていると確認された。材料が高温になるほど、温度上昇に必要なフルエンスは小さくなる。つまり、高温領域では小さいエネルギーでも急に温度上昇するため、レーザー光源の発振エネルギーの揺れが加工領域の大きさに甚大な影響を及ぼすことになる。Figure 4.6 に $F = 40 \text{ J/cm}^2$ のときのパルス数に対する穴径の変化を示す。パルス数が少ないほど、加工部大きさの誤差が顕著であることが分かる。しかし、パルス数が多くなるほど加工部大きさの揺れは小さくなる。穴あけ加工の場合は一つのスポットに対するパルス数が多くなるため、加工部の大きさの誤差は大きくならないと考えられる。一方、自由キャリア吸収に支配される波長のレーザーを用いてスクライビング加工等を施す場合は、加工の安定性が大幅に低下することになると考えられる。

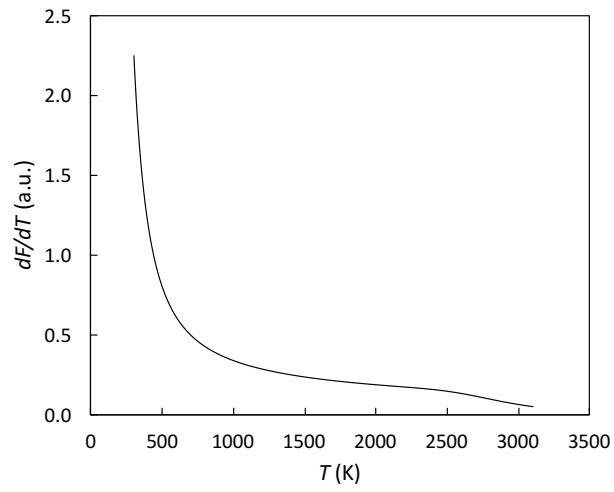


Figure 4.5 Fluence needed to rise temperature. As materials temperature increases, energy needed to increase materials temperature gets smaller.

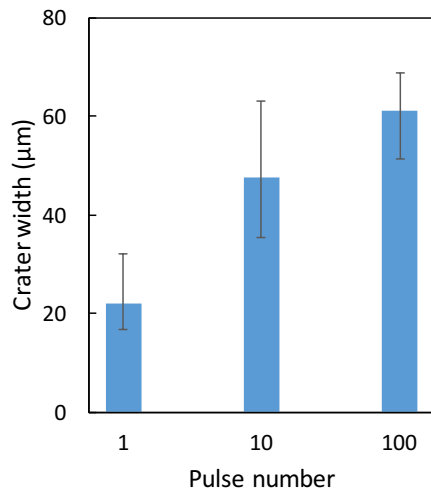


Figure 4.6 Variation of crater width with respect to pulse number. In the case of free carrier absorption, size of fabricated spot fluctuates significantly at first several pulses.

ここで、532 nm の吸収機構に関しては、バンドギャップの温度依存性に注目する必要がある。波長 1064 nm、532 nm の光子と温度依存バンドギャップ(式(4.4-1))との関係を Figure 4.7 に示す。温度上昇につれ、バンドギャップは 2300 K あたりで 532 nm の光子エネルギーより小さくなることから分かる。すなわち、波長 532 nm の光子の吸収メカニズムが 2300 K より低温で自由キャリア吸収からバンド間吸収(Inter-band absorption)に変わる領域があり、4H-SiC の 532 nm に対する吸収係数が急激に増加することになる。そのため、532 nm の温度依存吸収係数は 2 つの吸収メカニズムをカップリングしたさらに複雑なモデリングが必要となる。これが 532 nm の加工しきい値(6 J/cm^2)が 1064 nm のそれ(30 J/cm^2)より大幅に小さくなる原因である。

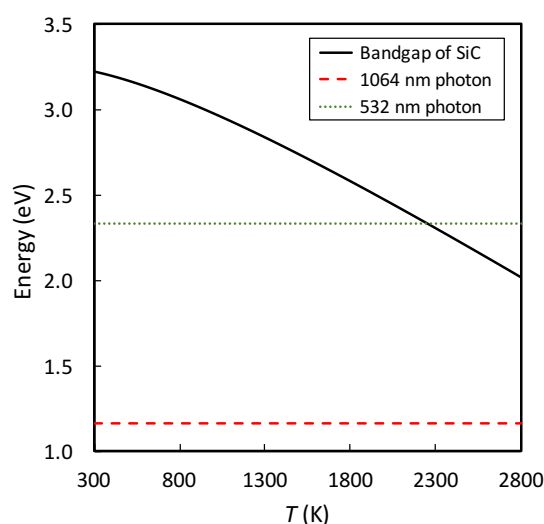


Figure 4.7 Temperature dependence of the band-gap of 4H-SiC and photon energy of 1064 nm and 532 nm. As band-gap of 4H-SiC decreases with increasing temperature, photon energy of 532 nm becomes larger than the band-gap, while photon energy of 1064 nm remains smaller.

4.3.2 穴の形状

a) 穴径の拡大

Figure 4.8 に 1064 nm のフルエンス 60 J/cm^2 により加工された穴の SEM 像を示す。水中加工では空気中加工に比べて、デブリー、リキャスト等の熱欠陥と残骸が顕著に少なくなっていることが分かる。しかし、水中のガウシアンビームによる加工の場合、クラックの発生が激しくなっていることが分かる。クラックの発生機構については次節で述べる。ベッセルビームの場合、クラックの発生は激しくなかった。しかし、穴の大きさはパルス数が増えるにつれて急に大きくなり、ベッセルビームのサイドローブのパター

ンが明らかに現れていることが分かる．ここで、サイドローブのフルエンスは 4H-SiC のアブレーションしきい値よりはるかに小さかったのにもかかわらず、この部分は熔融したモルフォロジーを示していることが分かる．

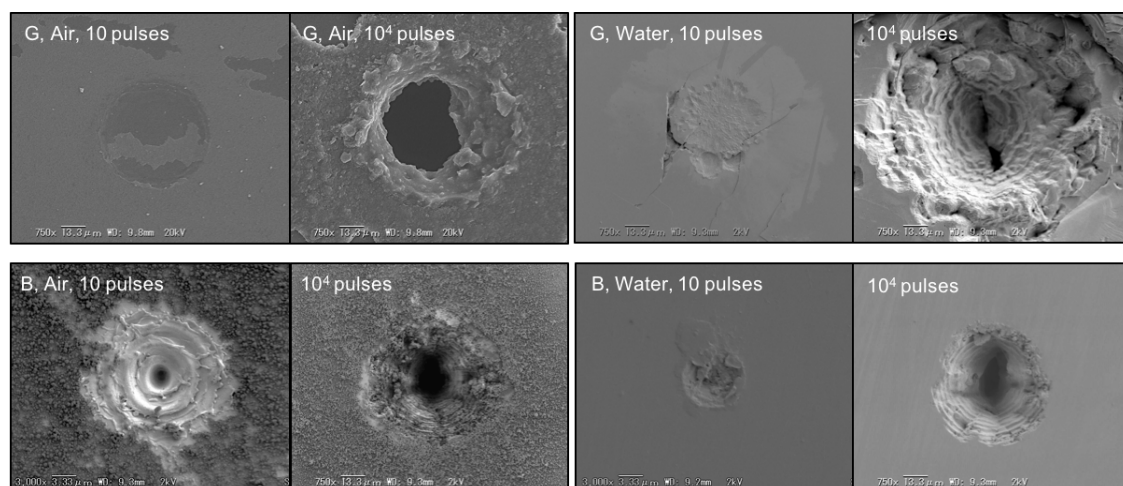


Figure 4.8 SEM images of top view of drilled craters with $F = 60 \text{ J/cm}^2$ of 1064 nm irradiance. In the case of Bessel beam irradiation, entrance of the hole enlarged with increasing pulse numbers affected by side lobes heating. Gaussian irradiation under water environment led to formation of cracks.

様々な実験条件に対するパルス数と穴径の関係を Figure 4.9 に示す．波長 1064 nm のガウシアンビームによる水中加工の場合はクラックの発生が顕著であったため比較対象外とした．波長と周囲雰囲気に関係なく、ベッセルビームのパルス数が増加するにつれて、ビーム径で規格化された穴径の増加が顕著であることが分かる．そのため、ベッセルビームを用いることで期待していた高アスペクト比の穴を得ることが出来なかった．ここで、パルスを複数回照射する場合、前のパルスのサイドローブの照射が、次のパルスの吸収やアブレーションに影響していると予測することができる．SiC の融点は 3100 K と非常に高く、特にレーザ加熱の場合は融点に達する前に表面で不合同な昇華が起こる[4.36,41-50]．Salama ら[4.41]は Nd:YAG レーザの基本波と第 2 高調波による加熱で SiC 表面に C リッチ層が作られることを示した．彼らによるとこれら波長は小さい光子エネルギーを持つため Si の昇華等の熱的效果が引き起こされる．Adelmann と Hellmann [4.36]は SiC の表面炭化が 1350K 程度で始まり、吸収係数が急増することを実験的に示した．サイドローブのフルエンスは SiC 格子の熔融しきい値より小さくても、高温のメルト等からの熱伝導によりサイドローブ照射部の温度も上昇し、炭化しやすくなる．今回用いた波長に対し、グラファイト、ダイヤモンド・ライク・カーボン

(Diamond-like carbon; DLC), グラフエン等, 炭化により形成される炭素析出物は SiC に比べて吸収係数が大きい. したがって, パルス数が増えるにつれて加工穴周りの炭化が進み, 吸収係数が大きくなり, サイドローブでも加工されることになると考えられる. また, 水中加工でもこのような炭化の影響を抑えることはできなかったことが分かる.

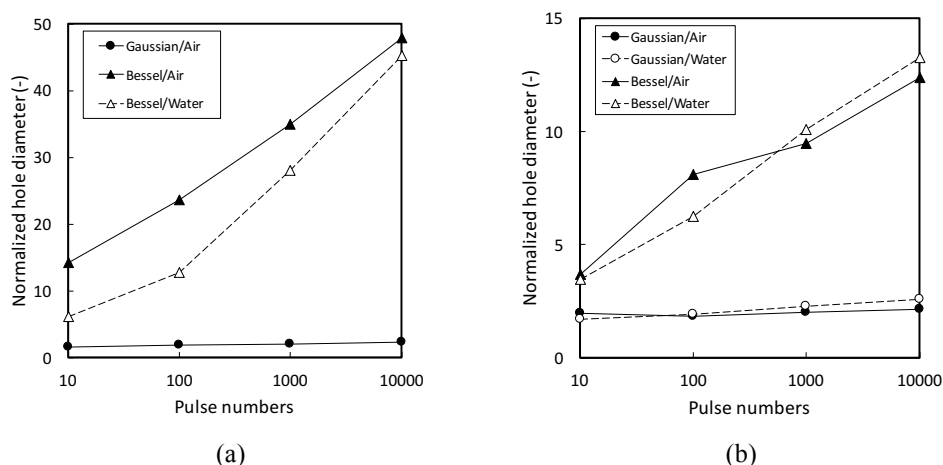


Figure 4.9 Variation of the ratio of hole diameter over beam width. (a) 1064 nm with 60 J/cm², (b) 532 nm with 16 J/cm². Bessel beam irradiation indicated critical ablation of side lobes, especially for 1064 nm.

ここで, 炭化の影響を確かめるために, 加工表面のラマン分光分析を行った. Figure 4.10 に SiC 表面と 1064 nm で加工した穴周りのラマンプロファイルを示す. 加工穴の縁のすぐ外側の加工されていない部分に波長 532 nm のレーザを照射し, ラマンプロファイルを得た. ガウシアンビームで加工された場合はクリーンな 4H-SiC 表面とほとんど同様なラマンプロファイルが得られた. 一方, ベッセルビームで加工された場合は C-C 結合の D バンド(1350 cm⁻¹)と G バンド(1580 cm⁻¹)のピークが見られる. 特にこのラマンスペクトルは DLC のそれと考えられ, 格子加工しきい値より小さいフルエンスを持つ波長 1064 nm の照射により表面に DLC 層を形成するアニーリングへの応用も可能であると考えられる.

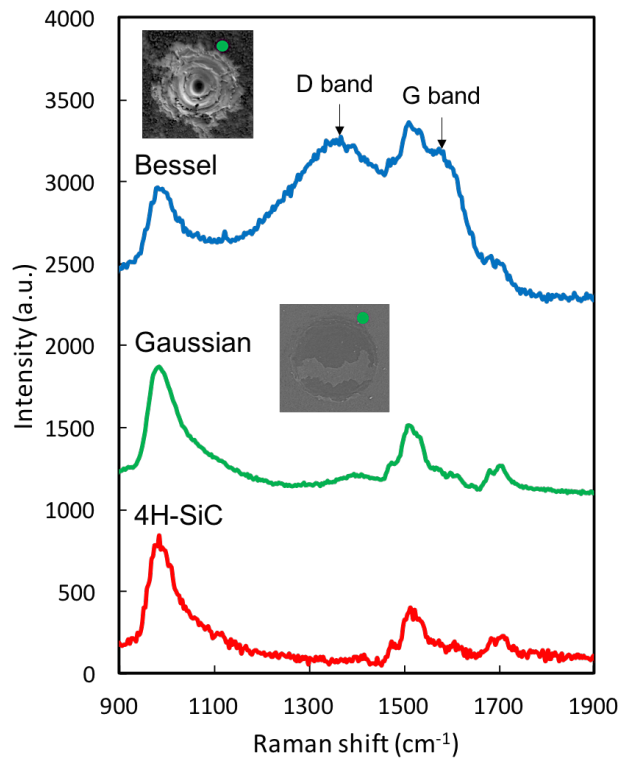


Figure 4.10 Raman profile at the surface of SiC irradiated with 60 J/cm^2 of 1064 nm under air environment. Red line: clean surface of 4H-SiC, green line: outer border of crater made by Gaussian beam, blue line: outer border of crater made by Bessel beam. Raman peaks indicating C-C bond of graphite exist in the case of Bessel beam.

b) クラックの発生

Figure 4.8 では波長 1064 nm ガウシアンビームによる水中加工の場合，円周方向にクラックが発生していることが確認された．特に，クラックは段差を持つ構造をしていることがわかる．このようなクラックは，各パルスの照射で生成された熱プラズマが水で束縛され，プルームの断熱膨張のとき穴の径方向に大きな圧力を加えることから形成されていると考えられる[4.54-61]． 532 nm の場合は，加工雰囲気にかかわらず，加工しきい値 6 J/cm^2 より遥かに大きなフルエンスである 40 J/cm^2 以下のフルエンスではクラックが発生しなかった．

Figure 4.11 にガウシアンビームの空气中照射によるクラックの発生例の光学顕微鏡図を示す．空气中照射の場合も円周方向にクラックが発生する場合があるが，水中加工の場合とは異なる特徴を持つ．水中加工の場合はクラックの内側がほとんど飛散していることに対し，空气中の場合はヒビとして残っていることが分かる．

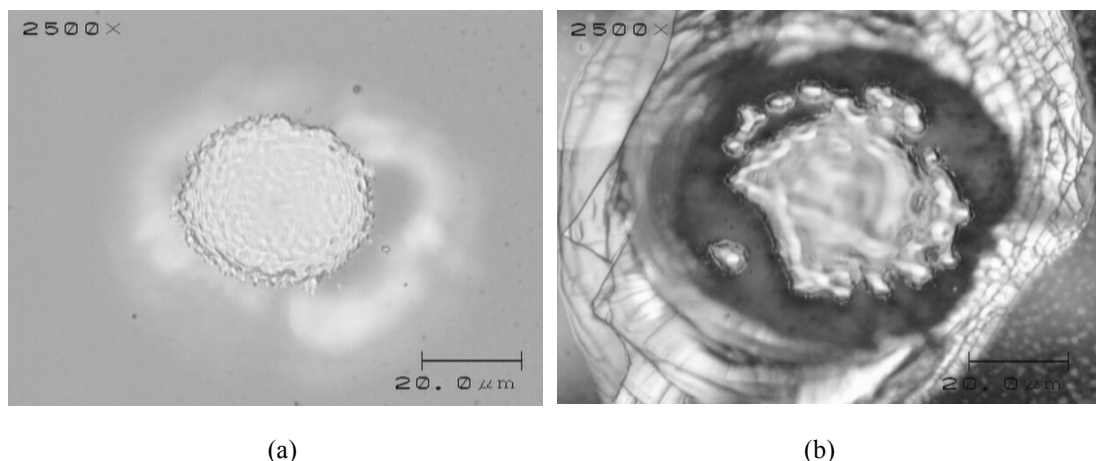


Figure 4.11 Crack formation in the case of 1064 nm Gaussian irradiation with fluence of 60 J/cm^2 in air environment. (a) 1 pulse irradiation, (b) 10 pulses irradiation. Re-solidified melt fixes the hot and expanded surface of SiC during ns ablation. Therefore, the circumferential crack is formed by strong residual tensile stress along radial direction.

SiC のレーザアブレーション中には、液体 Si がメルトとして残留し、炭素が析出することが報告されている[4.34,51-53]. Figure 4.11 から穴に再凝固物が固まっていることが分かるが、これに対してラマン分析を行った. Figure 4.12 に穴の中心部ときれいな SiC 表面のラマンスペクトルを示す. 穴の中心部には、Figure 4.10 でも見られた DLC のピークに加え、さらに 510 cm^{-1} に強いピークが現れることが分かる. これは Si-Si 結合の存在を証明しており、再凝固物はシリコンと DLC で構成されていると考えられる. また、 770 cm^{-1} 付近の SiC のピークが非常に弱くなっていることが分かる. このことから、メルト厚い再凝固層が形成されていると考えることができる. ここで、メルトの再凝固物と空气中照射の場合のクラック発生との関係について以下のように考えた.

- I. レーザ吸収中、高温になった SiC は熱膨張する. ここで、本研究で用いられたレーザ波長は SiC に対して光学浸透長さが深く、溶融層が大きくなりメルトが大量生成される.
- II. メルトは溶融しなかった周りの SiC の熱膨張により盛り上がる. レーザの吸収が終わると冷え始め、すぐに再凝固する. この再凝固層が非常に厚いため、溶融しなかった周りの SiC を接着することになる.
- III. そうすると、熱膨張した固体 SiC は冷却時に縮小できなくなり、残留応力が発生し、クラックが発生する.

このメカニズムの概略図を Figure 4.13 にまとめる．UV 加工の場合は光の浸透長さが小さく、メルトの量が少ないためクラックが発生しなかったと考えられる．したがって、光学浸透長さが大きいとクラックの発生に対するメルトの影響が顕著になると予測することができる．高温領域で吸収係数が非常に大きくなる 532 nm の場合、1064 nm に比べてメルトの厚さが小さくなるため、クラックが発生しにくくなったと考えられる．

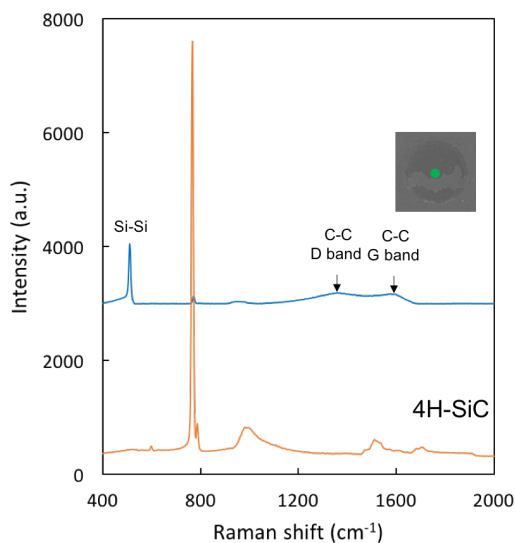


Figure 4.12 Raman profile at the center of the crater. Re-solidified region has strong Raman peak at 510 cm^{-1} , which demonstrates existence of Si-Si bond. Furthermore, peaks of D band and G band of C-C bond are also seen.

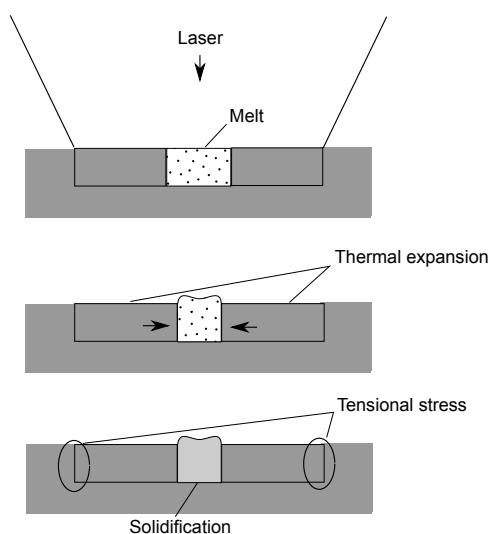


Figure 4.13 Mechanism of crack formation due to re-solidification of melt.

4.3.3 ドリリング深さ

Figure 4.14 に加工条件と穴深さの関係を示す．ここで、波長 1064 nm のガウシアンビーム照射の場合はクラックの発生が顕著であったため、比較対象外とした．波長にかかわらず、ベッセルビームよりガウシアンビームを用いた場合、深いドリリングが可能であることが分かる．特に、532 nm を用いた場合、フルエンス 6 J/cm^2 以上では 10000 パルス照射で貫通していることが分かる．4.3.2 で示した穴入口の拡大も含め、ベッセルビームを用いることで期待していたアスペクト比の高い TSV 加工はできなかった．以下、穴の深さに対するレーザパラメータの影響とその加工メカニズムについて述べる．

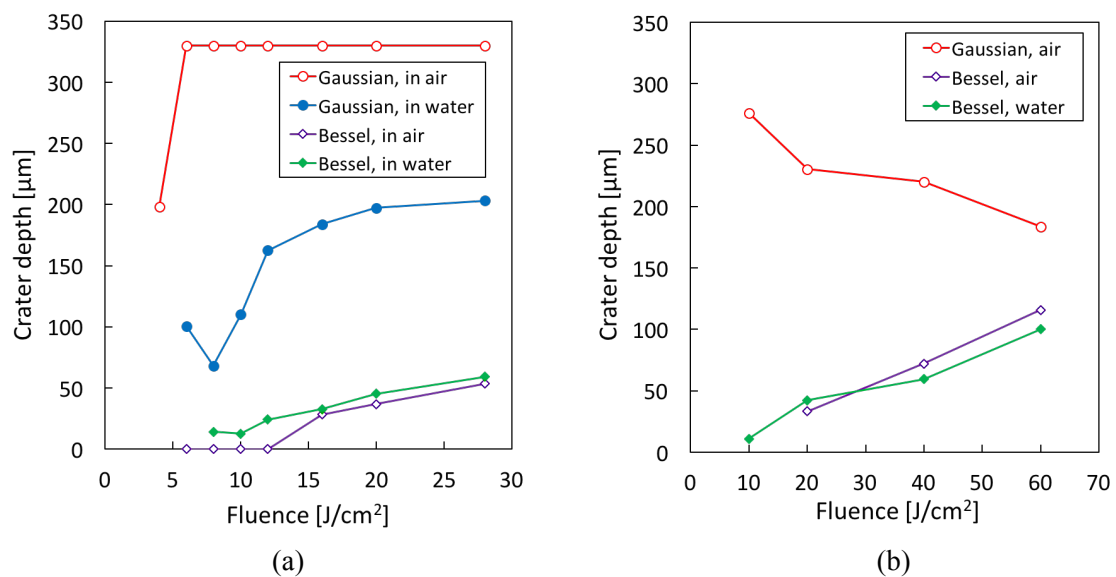


Figure 4.14 Crater depth vs. fluence. (a) 532 nm, (b) 1064 nm. Crater drilled by 1064 nm Gaussian beam under water condition was not of interest as generation of crack was critical.

a) ビームプロファイルの影響

Figure 4.15 にガウシアンビームとベッセルビームの波面の穴奥への伝搬のイメージ図を示す．ガウシアンビームの場合、波面は既に加工された穴の上から伝搬し、穴底面まで到達することになる．一方、ベッセルビームによる穴あけ加工の場合は、レーザビームの波面が穴の上からではなく、穴周りの材料から伝搬し、穴底面に干渉パターンを結ぶことになる．これを踏まえて材料への透過性の高い波長を選択しているが、4.3.1 で示したように材料を透過しながら加熱するほど吸収係数が高くなり、より伝搬しにくくなるため、穴の奥になるほど干渉パターンの強度は急激に低下することになる．また、4.3.2 で示した穴径の拡大も大きな影響を示していると考えられる．サイドローブ

により加工された部分にはメルトが形成され、炭素が析出するため、波面の透過率が低下する。すなわち、炭化による穴入口の拡大が穴の深さにも影響することになる。特に、大量のメルトが生成され、炭化による入口の拡大が 532 nm より顕著な 1064 nm はナノ秒パルスベッセルビームによる SiC の TSV には不向きであると考えられる。

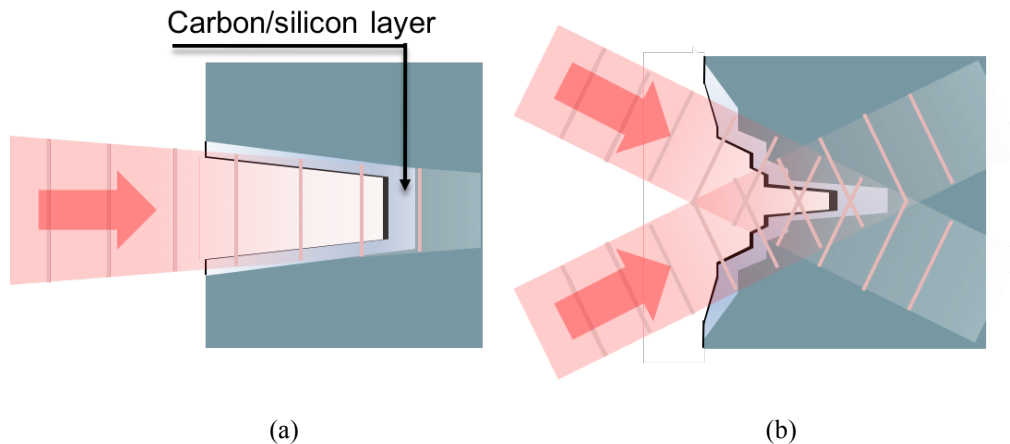


Figure 4.15 Schematic illustration of wave propagation into the crater. (a) Gaussian beam, (b) Bessel beam. Gaussian beam can reach to bottom of the crater directly. On the other hand, Bessel beam propagates through the area affected by side lobe heating. Therefore, intensity and profile of the Bessel beam breaks at the bottom of the crater.

- ガウシアン-ベッセルビームのダブルパルスによる TSV 加工の高度化への提案

ベッセルビームによる穴あけ加工は、このようなサイドローブの影響により広く普及されないのが現状である。He ら[4.62]はフェムト秒レーザベッセルビームを用いた Si の TSV 加工において透過性の高い近赤外波長を用いたが、材料での非線形吸収により深い穴が得られないことを示した。He らはその解決策として多重円環スリットである多重フェイスプレート(Binary phase plates; BPPs)を開発し、ベッセルビームのサイドローブを抑制しながら、穴径 10 μm 以下、深さ 100 nm の TSV を施している。

ここで、本論文では 532 nm のガウシアン-ベッセルビームのダブルパルス照射による新たな加工手法を提案する。本論文での調査によると、ベッセルビームはサイドローブによる加工部と温度上昇した材料への透過性が悪いいため TSV が難しいと考えることができる。しかしながら 532 nm の場合、穴径は 20 μm 以下に抑えることが可能で、ガウシアンビームを用いると簡単に貫通穴は形成される。ここで、532 nm の吸収係数の温度依存性が非常に大きくことに着目した。Figure 4.16 にその実験系のイメージ図を示す。

1 つめのベッセルビームで照射スポットを加熱すると、吸収係数が急峻に増加すると予測できる．そこで、温度が低下する前に炭化しきい値よりフルエンスの小さい 2 つめのガウシアンビームパルス照射すると、高温かつ吸収係数の高い照射部は局所的に加工される．穴の深さが深くなっても、フルエンスが小さいため透過性が高く、1 つめのパルスは穴の底面付近だけ加熱する役割を果たし続け、2 つめのパルスは吸収係数の高い部分のみを除去することになると考えられる． 1064 nm に比べて炭化も顕著ではなく、フルエンスも小さいため高アスペクト比を持つベッセルドリリングが可能であると予想される．このとき、1 つめのパルスで加熱されたスポットからの熱伝導は 2 つめのパルスの透過率を低下させる要因となるため、2 つのパルスの照射間隔はナノ秒オーダーにする必要があると考えられる．

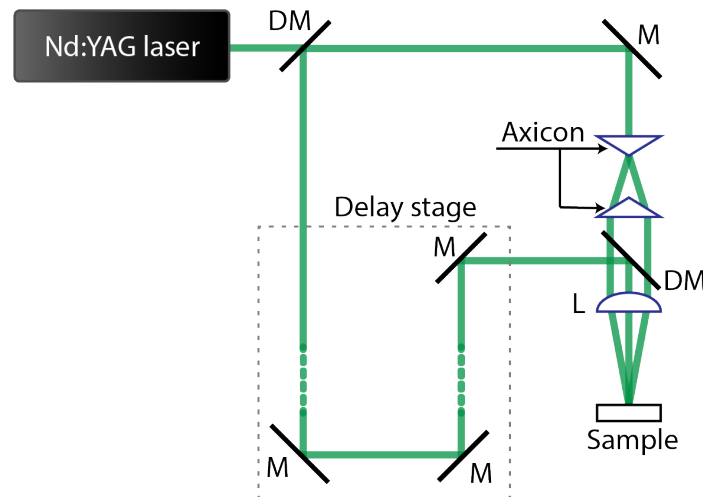


Figure 4.16 Schematic illustration of experimental setup for Bessel-Gaussian beams double pulse drilling of SiC in conjunction with absorption coefficient modulation.

b) 1064 nm における低フルエンス貫通加工

Figure 4.13(b)から、1064 nm のガウシアンビームで加工される場合フルエンスが大きくなるほど穴の深さが小さくなる傾向が見られた．フルエンスの範囲をより広くし、穴の深さの計測を行った結果を Figure 4.17 に示す．1000 パルスまではフルエンスが大きくなるほど穴の深さも深くなるのが分かる．しかし、10000 パルス照射の場合は SiC の溶融しきい値フルエンスよりも小さい 12 J/cm^2 で最も深い穴が得られたことが分かる．これは、フルエンスが大きくなるほどメルトと再凝固層の厚さが大きくなるためであると考えられる．炭化物が析出したシリコン再凝固層は透明な SiC に比べて吸収係数

が非常に高く、その下の SiC への光の透過を阻害する遮蔽効果を果たすことになる。シリコン層の厚さはパルス数が増えるほど大きくなるので、10000 パルスではフルエンスの増加につれて加工深さが減少する傾向を示すことになる。

一方、SiC の溶融しきい値よりも小さいフルエンス領域では、炭化した表面を加熱して SiC の温度を上昇させることになる。実際に、フルエンスが 10 J/cm^2 のとき、最初の 100-1000 パルス照射までは SiC の表面で熱プラズマのスパークが観察されなかった(初めて熱プラズマが見られるパルス数に揺れがあるのは炭化が不合同に起こるためであると考えられる[4.1])。そのため、1000 パルスまではフルエンスが大きい場合に比べ加工速度が小さく、穴の深さが小さくなっているが、10000 パルスでは再凝固層の遮蔽が小さいためより深い穴が得られたと考えられる。フルエンスが 10 J/cm^2 の場合、15000 パルスの照射で貫通した穴を Figure 4.18 に示す。入口付近では基板中心部よりテーパが厳しくなっており、深さ $100 \mu\text{m}$ 以下からは径 $20 \mu\text{m}$ 以下の貫通穴が形成されていることが分かる。このように、炭化アシストによる低フルエンス穴あけ加工を用いると、適切な研磨を施すことで、入口径 $20 \mu\text{m}$ 以下、出口径 $7 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 15 程度の TSV が可能であると考えられる。

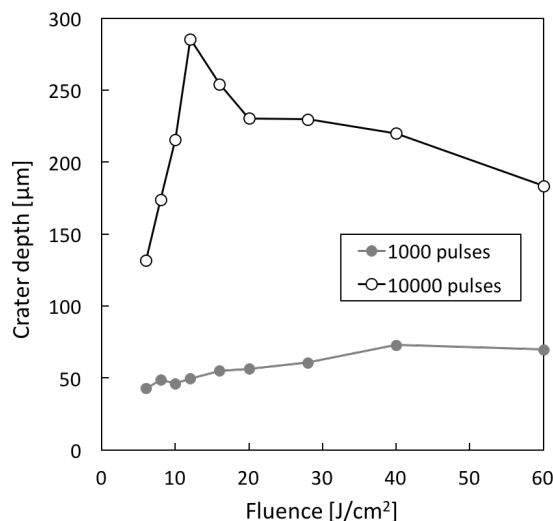


Figure 4.17 Crater depth vs. fluence with 1064 nm-wavelength Gaussian beam. The deepest crater depth was obtained with fluence under the ablation threshold of 1064 nm, 30 J/cm^2 .

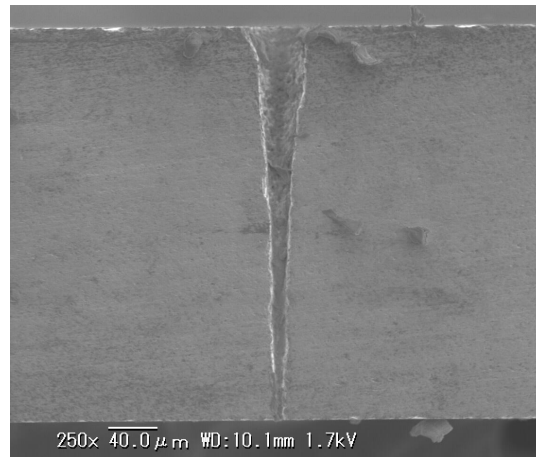


Figure 4.18 Cross-sectional profile of TSV hole fabricated by 1064 nm Gaussian beam with fluence of 10 J/cm^2 . Under $100 \text{ }\mu\text{m}$ under upper surface, TSV with small taper was obtained with entrance width of $<20 \text{ }\mu\text{m}$ and aspect ratio over 10. If upper surface is grinded as a post process, carbonization assisted drilling can lead to TSV with significantly high aspect ratio.

4.3.4 金薄膜支援スクライビング加工

前述のように半導体の自由キャリア吸収の場合、常温のときに比べ、高温ときには小さいレーザエネルギーでも温度上昇しやすくなる。そのため、ベッセルビームの小さいビーム径を活用するためには、SiC 表面で高温にさらされるスポットサイズを制御する必要がある。ここで、4H-SiC より大きな吸収係数を有する金薄膜を蒸着し、小さいフルエンスで金薄膜を加熱する手法を考案した。Figure 4.19 に金薄膜支援 4H-SiC レーザエッチングプロセスのイメージ図を示す。4H-SiC の加工しきい値より小さいフルエンスを持つ最初のパルスで金属薄膜を加熱すると、加熱された金属薄膜直下の 4H-SiC の温度が熱伝導等により上昇し、アブレーションされる。一般的に自由キャリア吸収半導体に比べて金属のレーザアブレーションが安定的であるため、4H-SiC のアブレーションも安定的に起こることになる。また、2 パルス目以降の照射でも、1 パルス目の照射で炭化(アニーリング)されるため、アブレーションが生じることになる。このとき、サイドローブのフルエンスは炭化を起こすほど大きくないため、照射部はパルス数が増えても拡大しなくなる。また、低フルエンスであるためクラックも生じなくなる。本研究では、エタノール等の有機溶媒で簡単に除去できるため、金を用いた。

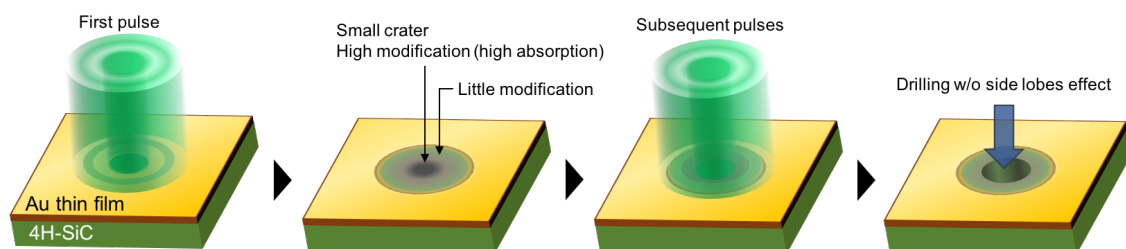
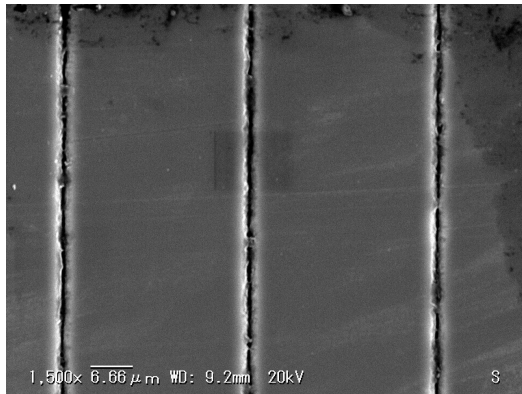
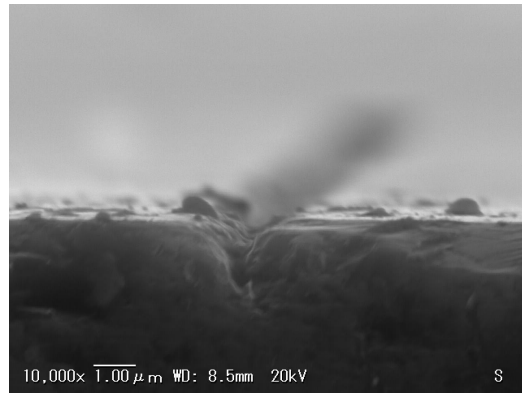


Figure 4.19 Schematic illustration of Bessel beam etching on SiC with Au thin film deposited. Temperature of 4H-SiC is increased by heat transfer from Au film illuminated by Bessel beam with low fluence. Subsequent pulse does not enlarge entrance of the crater as fluence is critically low.

Figure 4.20 にそのスクライビング加工例の SEM 図を示す。照射フルエンスは 2 J/cm^2 であり、金薄膜は除去された後の画像である。幅 $1 \mu\text{m}$ 程度の非常に細いスクライビング加工が可能であった。また、この手法を用いる場合、スクライビング幅も一定であり、ナノ秒パルスレーザーによる半導体パターニング結果としては非常に精密である。本研究では、試験段階として吸収係数の高い金薄膜を用いており、1 パルス目の照射部周りの残存した金が 2 パルス目以降の波面の深い伝搬を阻害する要因となったため、深いドリリング加工には応用できなかった。だが、適切な薄膜材料を選定したり、1 パルス目照射後薄膜を除去する等のさらなる加工プロセスデザインを施したりすることで、薄膜アシストレーザーアブレーションを高度化することが可能であると考えられる。そのことにより、スクライビング(パターニング)加工だけではなく、基板深さ方向の加工にもさらなる展開が期待される。



(a)



(b)

Figure 4.20 Au thin film assisted Bessel beam scribing on 4H-SiC surface. (a) Top view, (b) slanted view. Significantly narrow scribing with constant width was demonstrated.

4.4 まとめ

本章では次世代半導体基板材料として注目を浴びている単結晶 4H-SiC のレーザ除去加工のメカニズムを解明し、ビームプロファイルを含めた様々な光学パラメータの影響について述べた。以下、得られた知見をまとめる。

- ベッセルビームを用いる場合、サイドローブの照射による表面の炭化アニーリングにより吸収係数が他なくなり、加工穴入口が拡大することが確認された。特にこの傾向は 1064 nm の場合 532 nm のときより顕著であった。
- 光学浸透長さが大きい波長の場合熱アブレーションによって大量のメルトが生成される。このメルトはシリコンであり、その表面に DLC が析出する。その再凝固物は熱膨張した SiC に大きな熱応力を与える事になり、クラックが発生する原因となる。また、水中加工の場合は束縛プラズマの大きな圧力によってもクラックが発生し、飛散することになる。
- 表面に形成されるメルトの再凝固物は SiC に比べて非常に大きな吸収係数を持つため、ベッセルビームの波面が材料の奥まで伝搬出来なくなる。そのため、ガウシアンビームに比べて深いドリリングが不可能である。そこで本研究では 532 nm のダブルパルス加工を提案する。
- 1064 nm の場合は光学浸透長さが大きく、再凝固物の厚さも大きいと考えられる。そのため、フルエンスが大きくなるほどドリリング深さが小さくなる。ここで、4H-SiC の純粋な溶融しきい値より小さなフルエンスで加工したとき、表面炭化アシスト加工が行われ最もドリリング深さが大きくなる。この炭化アシスト加工の場合表面付近のみに大きなテーパがつくため、適切に研磨を施すことで入口径 20 μm 以下、アスペクト比 15 程度の TSV が可能となる。
- 4H-SiC 表面に金薄膜を蒸着し、金薄膜の強い吸収を用いて薄膜直下の SiC の除去する金薄膜アシストスベッセルビームクライビング加工を示した。その結果、幅 1 μm の均一なスクライビングが可能であることが確認された。

4.5 引用文献

- [4.1] B. Pecholt, S. Gupta, and P. Molian, *J. Laser Appl.* **23**, No.1 (2011)
- [4.2] T. Yoshinaga, and M. Nomura, *Science & Technology Trends Quarterly Rev.* **037**, 26-39 (2010)
- [4.3] K. Takahashi, and M. Sekiguchi, *Symposium on VLSI Circuits*, 89-92 (2006)
- [4.4] D. Sekar, C. King, B. Dang, T. Spencer, H. Thacker, P. Joseph, M. Bakir, and J. Meindl, *International Interconnect Technology Conference*, 13-15 (2008)
- [4.5] G.Y. Tang, S.P. Tan, N. Khan, D. Pinjala, J.H. Lau, A.B. Yu, K.Vaidyanathan, and K.C. Toh, *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* **33**, No.1, 184-195 (2010)
- [4.6] A. Sridhar, A. Vincenzi, M. Ruggiero, T. Brunschwiler, and D. Atienza, *Proc. ICCAD*, 463-470 (2010)
- [4.7] N. Khan, L.H. Yu, T.S. Pin, S.W. Ho, V. Kripesh, D. Pinjala, J.H. Lau, and T.K. Chuan, *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.* **3**, No.2, 221-228 (2013)
- [4.8] P.H. Yih, and A.J. Steckl, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 312-319 (1995)
- [4.9] J.R. Flemish, K. Xie, and J.H. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2315-2317 (1994)
- [4.10] H. Cho, P. Leerungnawarat, D.C. Hays, S.J. Pearton, S.N.G. Chu, R.M. Strong, C.M. Zetterling, M. Östling, and F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 739-741 (2000)
- [4.11] J.J. Wang, E.S. Lambers, S.J. Pearton, M. Ostling, C.M. Zetterling, J.M. Grow, F. Ren, and R.J. Shul, *J. Vac. Sci. Technol.* **A16**, 2204-2209 (1998)
- [4.12] P.E. Pehssorn, and R. Kaplan, *J. Matter. Res.* **4**, 1480-1490 (1987)
- [4.13] S. Zoppel, M. Farsari, R. Merz, J. Zehetner, G. Stangl, G. A. Reider, and C. Fotakis, *Microelectron. Eng.* **83**, 1400-1402 (2006)
- [4.14] M. Farsari, G. Filippidis, S. Zoppel, G.A. Reider, and C. Fotakis, *J. Micromech. Microeng.* **15**, 1786-1789 (2005)
- [4.15] S. Kim, B.S. Bang, F. Ren, J. Dentremond, W. Blumenfeld, T.Cordock, and S.J. Pearton, *J. Electron. Mater.* **33**, 477-480 (2004)
- [4.16] S. Kim, B.S. Bang, F. Ren, J. Dentremond, W. Blumenfeld, T.Cordock, and S.J. Pearton, *J. Semicond. Technol. Sci.* **4**, 217-221 (2004)
- [4.17] J.S. Shor, and A.D. Kurtz, *J. Appl Phys.* **81**, 1546-1551 (1997)
- [4.18] E.W. Kreutz, R. Weichenhain, R. Wagner, and H. Alexander, *RIKEN Rev.* **50**, 83-86 (2003)
- [4.19] B. Pecholt, M. Vendan, Y. Dong, and P. Molian, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **39**, 239-250 (2007)
- [4.20] A. Medvid, *Mater. Sci. Forum* **457-460**, 411-414 (2003)
- [4.21] T. Anderson, F. Ren, S.J. Pearton, M.A. Mastro, R.T. Holm, R.L. Henry, C.R.J. Eddy, J.Y. Lee, K.-Y. Lee, and J. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 2246-2249 (2006)
- [4.22] J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda, and K. Midorikawa, *Appl. Surf. Sci.* **127-129**, 793-799 (1998)
- [4.23] J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, and K. Toyoda, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **64**, 367-371 (1997)
- [4.24] K. Sugioka, and K. Midorikawa, *First International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, 110-117 (2000)
- [4.25] R. Reitano, P. Baeri, and N. Marino, *Appl Surf. Sci.* **96-98**, 302-308 (1996)
- [4.26] R. Reitano, and P. Baeri, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **116**, 369-372 (1996)
- [4.27] R.F. Wood, and D.H. Lowndes, *Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater.* **12**, 475-497 (1985)
- [4.28] N. Iwatani, H.D. Doan, and K. Fushinobu, *Int. J. Heat Mass Transfer* **71**, 515-520 (2014)
- [4.29] M. Kohno, and Y. Matsuoka, *JSME Int. J., Ser. B* **47**, No.3, 497-500 (2004)
- [4.30] Y. Matsuoka, Y. Kizuka, and T. Inoue, *Appl. Phys. A* **84**, 423-430 (2006)
- [4.31] S. Mori, *Precision Engineering* **39**, 79-85 (2015)
- [4.32] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, and M.S. Shur, "Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe", Wiley (2001)
- [4.33] G.L. Harris, "Properties of silicon carbide", *INSPEC* (1995)
- [4.34] L. Fedorenko, A. Medvid, M. Yusupov, V. Yukhimchuck, S. Krylyuk, and A. Evtukh, *Appl. Surf. Sci.* **245**, 2031-2036 (2008)
- [4.35] M. Ruff, H. Mitlehner, and R. Helbig, *IEEE Trans. Electron Devices* **41**, No.6, 1040-1054 (1994)
- [4.36] B. Adelmann, and R. Hellmann, *App. Phys. A* **122**, No.642 (2016)
- [4.37] H.D. Doan, N. Iwatani, and K. Fushinobu, *Int. J. Heat Mass Trasnfer* **65**, 713-718 (2013)
- [4.38] M. Fox, "Optical Properties of Solids", 2ed., Oxford University Press (2001)
- [4.39] C.J. Scozzie, F.B. McLean, and J.M. McGarrity, *J. Appl. Phys.* **81**, 7687-7689 (1997)

- [4.40] M. Roschke, and F. Schwierz, *IEEE Trans. Electron Devices* **48**, No.7, 1442-1447 (2001)
- [4.41] I.A. Salama, A. Kar, and N.R. Quick, *MRS Proceedings*, **764**, C2.10 (2003)
- [4.42] S.I. Dolgaev, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, C.F.-B. Ammar, J.-M. Themlin, A. Cros, and W. Marine, *Appl. Surf. Sci.* **109-110**, 559-562 (1997)
- [4.43] G.A. Shafeev, L. Bellard, J.-M. Themlin, C.F.-B. Ammar, A. Cros, and W. Marine, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 773-775 (1996)
- [4.44] G.A. Shafeev, L. Bellard, J.-M. Themlin, C.F.-B. Ammar, A. Cros, and W. Marine, *Surf. Coat. Technol.* **80**, 224-228 (1996)
- [4.45] P.E. Pehrsson, and R. Kaplan, *J. Mater. Res.* **4**, 1480-1490 (1989)
- [4.46] L. Muehlhoff, W.J. Choyke, M.J. Bozack, and J.T. Yakes, *J. Appl. Phys.* **60**, 2842-2853 (1986)
- [4.47] Y. Song, and F.W. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3061-3063 (2002)
- [4.48] W.-H. Soe, and K.-H. Rieder, *Phys. Rev. B* **70**, 115421 (2004)
- [4.49] S. Adachi, M. Mohri, and T. Yamashina, *Surf. Sci.* **161**, 479-490 (1985)
- [4.50] J.J.J. Bellina, *Appl. Surf. Sci.* **380**, 380-390 (1998)
- [4.51] T. Wernicke, O. Krüger, M. Herms, J. Würfl, H. Kirmse, W. Neumann, T. Behm, G. Irmer, and G. Tränkle, *Appl. Surf. Sci.* **253**, No.19, 8008-8014 (2007)
- [4.52] P. Rudolph, K.-W. Brzezinka, R. Wäsche, and W. Kautek, *Appl. Surf. Sci.* **208-209**, 285-291 (2003)
- [4.53] D. Sciti, S. Guicciardi, and A. Bellosi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 621-632 (2001)
- [4.54] B. Wu, and Y.C. Shin, *J. Appl. Phys.* **101**, 103514 (2007)
- [4.55] L. Berthe, R. Fabbro, P. Peyre, L. Tollier, and E. Bartnicki, *J. Appl. Phys.* **82**, 2826 (1997)
- [4.56] P. Peyre, R. Fabbro, *Opt. Quant. Electron.* **27**, 1213-1229 (1995)
- [4.57] R. Fabbro, J. Fourneir, P. Ballard, D. Devaux, and J. Virmont, *J. Appl. Phys.* **68**, 775 (1990)
- [4.58] R. Karimzadeh, J.Z. Anvari, N. Mansour, *Appl. Phys. A* **94**, 949-955 (2009)
- [4.59] S. Zhu, Y.F. Lu, and M.H. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1396 (2001)
- [4.60] S. Zhu, Y.F. Lu, M.H. Hong, and X.Y. Chen, *J. Appl. Phys.* **89**, 2400 (2001)
- [4.61] W. Zhang, Y.L. Yao, I.C. Noyan, *Trans. ASME* **126**, 10-17 (2004)
- [4.62] F. He, J. Yu, W. Chu, Z. Wang, Y. Tan, Y. Cheng, and K. Sugioka, *Proc. of SPIE* **9735**, 973506 (2016)

第5章

エバネッセントベッセル光発生素子の開発

5.1 はじめに

光が高屈折率側から低屈折率側へ臨界角より大きな入射角で照射され、全反射される
とき、低屈折率側に染み出す光が存在する．この光の強度は式(5.1)で表される染み出し
厚みで $1/e$ に減衰し[5.1]，低屈折率側では伝搬しない．この光のことをエバネッセント
光と呼ぶ．

$$\Lambda = \frac{1}{k_l \sqrt{\left(\frac{n_h}{n_l}\right)^2 \sin^2 \theta - 1}} \quad (5.1)$$

ここで、 k , n , θ はそれぞれ波数，屈折率と入射角を示し，下付き文字の h と l は高屈折
率側と低屈折率側を指す．この染み出し厚みは波長オーダーであり，全反射界面の低屈折
率側で局所的にしか観察できない．この性質を用いた利用例として全反射蛍光顕微鏡，
工具先端の高精度位置センシング[5.2]，Sub- μm オーダの積層造形[5.3]，半導体微細回
路上の異物検査[5.4]，TPV 発電の効率向上[5.5]等が挙げられる．Figure 5.1 に示すよう
に，レーザビームでエバネッセント光を発生する手法には大きく分けて“プリズム方式”
と“対物レンズ方式”の 2 種類がある．エバネッセント光を計測に用いる場合，プリズム
方式ではエバネッセント光による蛍光等を計測するために別の観察素子を必要となる
ことに比べ，対物レンズ方式では対物レンズ一つでエバネッセント光の発生と計測が同
時にできる利点がある．そのため，現在は対物レンズ方式が主流となっている．

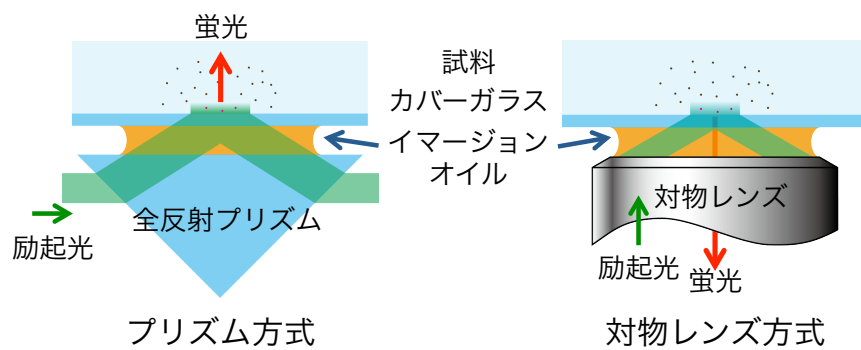


Figure 5.1 Schematic illustration of evanescent light generating devices. Example for total internal reflection fluorescence microscopy. Left: total internal reflection prism, Right: object lens. Object lens can be used for measurement of fluorescence as well.

ここで、特にエバネッセント光の空間強度分布がベッセル関数で近似できるとき、エバネッセントベッセル光と呼ぶ。エバネッセント光の染み出し厚みとベッセルビーム径ともに波長オーダーであるため、エバネッセントベッセル光は半径方向、軸方向ともに非常に小さいスポットサイズを持つ。このエバネッセントベッセル光は開口数の大きい対物レンズに円環状のビームを照射することで作られる場合が多い。ここで、ベッセルビームを金属薄膜に照射して表面プラズモンを誘起する手法[5.6-7]と、レーザビームを直接エバネッセント光にする手法に分けることが可能である。後者の場合は全反射蛍光顕微鏡によく使われる手法で、対物レンズの開口数は 1 以上である必要があり、さらに n_l が大きくなるほど開口数も大きくする必要がある。ここで液浸対物レンズ等が広く用いられるが、その導入コストが非常に高いのが現状である。

本章では、複数のアキシコンレンズで形成される対物レンズフリーなエバネッセントベッセル光発生素子を提案する。この素子の諸特徴について実験・理論的な検討を行い、Sub- μm 3D 積層造形への応用可能性について調べた結果を示す。

5.2 光学素子の構成

Figure 5.2 に本研究で考案したアキシコンレンズを用いるエバネッセントベッセル光発生素子のイメージ図を示す. レーザビームは第 1 アキシコンレンズと第 2 アキシコンレンズにより平行に進行するアニュラービームになる. このアニュラービームを円錐台レンズに照射し, その斜面と台面で 2 回全反射させる. そうすると, 台面にてエバネッセントベッセル光が生成される. ここで, 実際のアキシコンレンズの先端は完璧には尖っていないので, 光軸付近で漏れ光が発生する. この漏れ光は円錐台まで伝搬すると台面に直接入射されることになり, 全反射しなくなる. そのため, 第 2 アキシコンと円錐台の間に中心部遮光フィルターを置き, 漏れ光を遮蔽する.

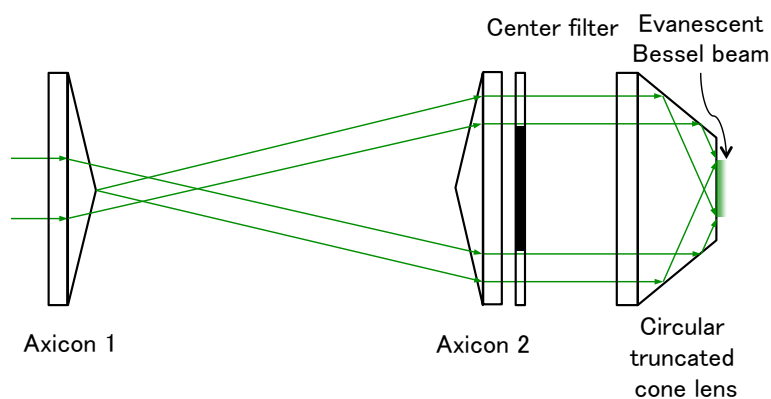


Figure 5.2 Evanescent Bessel light shaper using axicons and a circular truncated cone lens. Center filter is used to shield the light leaking through the round tip of the axicon 1.

a) 高屈折率試料への対応性

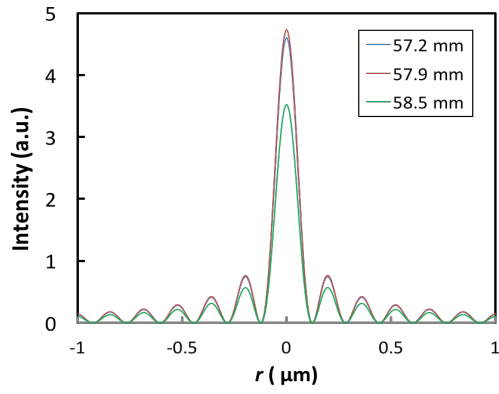
円錐台レンズはアキシコンレンズの先端を切断した構造をしており, その頂角を θ_{apex} とすると, 幾何学的にアニュラービームの入射角も θ_{apex} となる. この入射角は円錐台の形状だけに依存し, 波長に影響されないため, 光学系の設計が容易になる. 円錐台の台面上に液体試料等を置く場合を考えると, 円錐台の屈折率は大きくする必要がある. 本研究では $\theta_{apex} = 68^\circ$, $n = 1.78$ の円錐台レンズを制作した. この場合, スネルの法則から $n = 1.65$ の高屈折率試料まで全反射可能となる.

b) 光学系のロバスト性

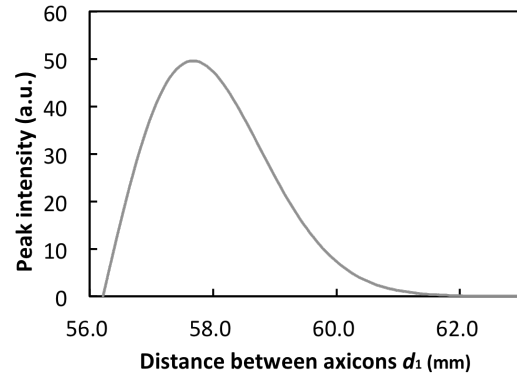
円錐台の斜面での全反射はアキシコンレンズによる光軸対象屈折と同様な作用をする．ガウシアンビームをアキシコンレンズに照射して生成されるベッセルビームの強度分布 I は以下のような理論式で表すことができる[5.8-9]：

$$I(r, z) = \frac{4Pk \sin \alpha}{w_0} \frac{z}{z_{max}} J_0^2(kr \sin \alpha) \exp\left(-\frac{2z^2}{z_{max}^2}\right) \quad (5.2)$$

ここで、 P , α , w_0 , J_0 , z_{max} はそれぞれビームパワー、屈折後のビームの入射角、ガウシアンビームの半径、幾何学的にベッセルビームが生成される z 軸上の長さ($z_{max} = w_0/\tan(\alpha)$)を示す．前述のように、この光学系の場合 $\alpha = \theta_{apex}$ となる．エバネッセント光が生成される台面の位置は固定されており、第1アキシコンと第2アキシコンの距離を変えることでエバネッセント光のピーク強度は変化することになる．半径 $50 \mu\text{m}$ 、波長 488 nm のガウシアンビームを照射したとき、2つのアキシコンレンズ間の距離とエバネッセント光の強度分布との関係を Figure 5.3 に示す．ビーム径 200 nm のベッセルプロファイルが得られ、アキシコンレンズ間の距離を mm オーダで変化させてもプロファイルには変化がなく、ピークインテンシティの変化も小さいことが分かる．従来の対物レンズ方式の場合は厳しく集光された光を用いるため、その焦点距離が数十 μm と非常に小さい．本研究で開発された光学素子を用いることで、a)で述べたように波長依存性がないことも含め、光学系構成のロバスト性が大幅に向上したことが分かる．また、第2アキシコンレンズと円錐台レンズの間はいくらでも長く距離とることが可能であり、アニュラービームは平面波になっているため、ダイクロイックミラー等を設置してもアニュラービームの位相のズレは生じない．したがって、マルチビームを用いるなど、様々な光学系の構成も可能となると考えられる．



(a)



(b)

Figure 5.3 Effect of distance between the axicons on intensity profile of evanescent Bessel light at upper surface of the circular truncated cone lens. (a) spatial profile, (b) axial profile. Intensity profile and peak intensity have great robustness on the distance between two axicons.

5.3 Sub- μm オーダの樹脂硬化加工への応用

本研究で提案されたエバネッセントベッセル光発生素子は極めて小さなビーム径と染み出し厚みを持つため、極めて小さいスポットに照射し、光励起反応を起こすことが可能である。ここではその応用例として樹脂硬化加工への応用可能性について検討を行った。Figure 5.4 に円錐台面における樹脂硬化実験系を示す。円錐台面に円錐台と同様な屈折率を有する高屈折液と高屈折率カバーガラスを置き、カバーガラス上の光硬化性樹脂をエバネッセントベッセル光で硬化させる実験を行った。波長 488 nm のアルゴンイオンレーザと、波長 565 nm 以下の可視光に反応する硬化樹脂を用いた。樹脂の屈折率は 1.51 であり、カバーガラスと樹脂の界面では常に全反射することになる。実験条件を Table 5.1 にまとめる。

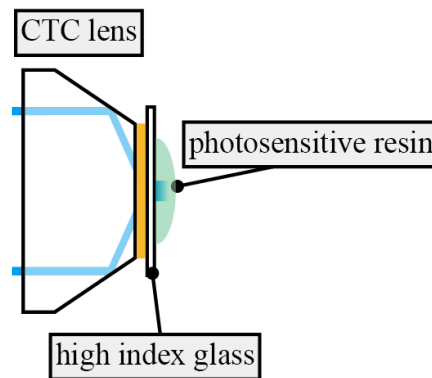


Figure 5.4 Schematic illustration of experimental setup for resin curing. High index glass was connected with the upper surface of the CTC lens by using high index oil which has same refractive index with CTC lens and high index glass.

Table 5.1 Experimental conditions

Parameter	Unit	Value
Wavelength, λ	nm	488
Beam power, P	mW	0.05
Exposure time	sec	15
Refractive index of high index glass and oil	μm	1.78
Refractive index of photosensitive resin (cured)	μm	1.51

Figure 5.5 にカバーガラス上で硬化された樹脂の光学顕微鏡図と断面プロファイルを示す。微細な領域で楕円形の硬化物が得られ、硬化厚みと全反射面方向大きさはそれぞれ 310 nm, $3.0\ \mu\text{m} \times 3.5\ \mu\text{m}$ であった。エバネッセント光の小さい染み出し厚みから、硬化物の厚みも非常に小さくなっていることが分かる。しかし、式(5.1)と(5.2)を用いて計算される理論上の露光部の大きさは厚さ 70 nm, 直径 200 nm であったため、硬化物の大きさはそれより大きかった。今回用いられた樹脂は光潜在性重合開始剤を含んだエポキシ系樹脂である。光開始剤がレーザ光を吸収するとラジカルになりモノマー同士のポリマーネットワークの形成につながる。ポリマーネットワークの形成は 3 次元方向に広がる性質を持つ。特に、光カチオン開始剤同士をエポキシド樹脂の重合に用いる場合は、開始剤同士にも反応しなく、樹脂内に混合している酸素分子とも反応しないため、レーザ光が遮光された後にも樹脂硬化を進めることになる(Dark polymerization) [5.10]。今回用いた樹脂の光開始剤に関する情報は欠けているが、ラジカルになった開始剤の拡散およびポリマーネットワークの拡張のため、露光部分より大きな硬化スポットサイズが得られたと考えられる。また、カバーガラス表面にはエバネッセント光で照射された部分以外にもランダムで小さな硬化物が存在することが分かる。これらはガラス内部や高屈折率液の散乱に影響されたと考えられる。

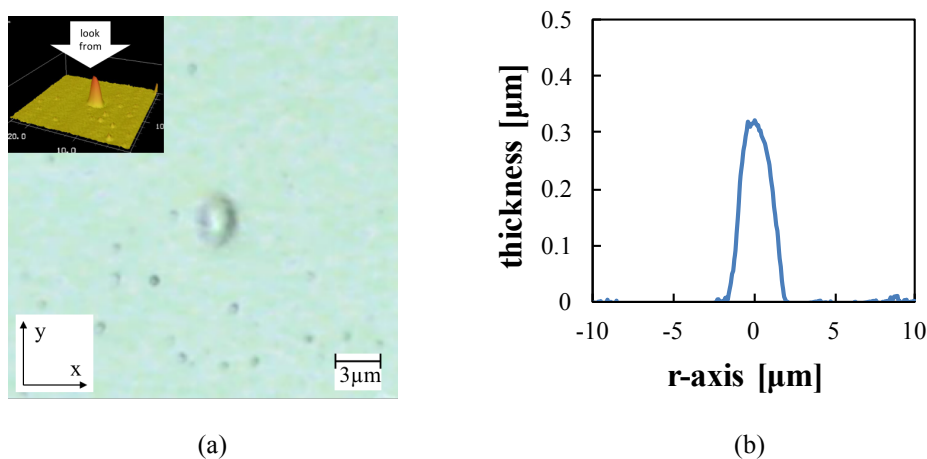


Figure 5.5 Example of cured resin illuminated by evanescent Bessel light. (a) Top view of confocal optical microscopy, (b) cross-sectional profile. Size of the cured resin is larger than theoretical illumination area of the evanescent Bessel light.

5.4 まとめ

本章では、独自のエバネッセントベッセル光ビームシェイパーを作成し、光学系の特性と樹脂硬化への応用可能性について調査を行った。その結果、適切な材料選択を行うことで、高精度 3D プリンター用素子としての応用価値があることが示された。以下、得られた知見をまとめる。

- アキシコン-アキシコン-高屈折率円錐台レンズで形成される対物レンズフリーなエバネッセントベッセル光発生素子を提案した。円錐台面に生成されるエバネッセントベッセル光の強度分布の理論式を用いて、光学系構成のロバスト性と自由度が非常に高いことを示した。
- この光学素子を用い、光硬化性樹脂の重合加工を行った。エバネッセントベッセル光のスポットサイズは sub- μm であり、厚み方向に 310 nm、径方向に 3.0-3.5 μm の硬化物を得ることができた。
- スポットサイズより大きな効果物が得られた原因としては、光開始剤がラジカルになってモノマー同士のポリマーネットワークを形成し、重合領域が 3 次元に広がるためであると考えられる。

5.5 引用文献

- [5.1] 大津元一, 小林潔, “近接場光の基礎: ナノテクノロジーのための新光学”, オーム社 (2003)
- [5.2] 横尾一将, 柿沼康弘, 青山藤詞郎, 松村隆, 角野充彦, 2006 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, M73 (2006)
- [5.3] 梶原優介, 稲月友一, 高橋哲, 高増潔, 精密工学会誌 **72**, No.11 (2006)
- [5.4] 中島隆介, 高橋哲, 三好隆志, 高谷祐浩, 精密機械工学会誌 **69**, No.9 (2003)
- [5.5] 芦田友祐, 吉田純, 花村克悟, “エバネッセント波効果を利用した GaSb 熱光起電力発電”, 日本機械学会論文集 **79**, No.799, 299-233 (2013)
- [5.6] Q. Zhan, *Opt. Lett.* **31**, No.11 (2006)
- [5.7] W. Chen, and Q. Zhan, *Opt. Lett.* **34**, No.6 (2009)
- [5.8] T. Čižmár, Ph.D. thesis, *Masaryk University in Brno* (2006)
- [5.9] O. Brzobohatý, T. Čižmár, P. Zemánek, *Opt. Express* **16**, No.17, 12688 (2008)
- [5.10] C. Decker, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **151**, 22-28 (1999)

第6章

結 論

6.1 各章のまとめ

本研究ではレーザ微細加工プロセスの高度化に向けて、光学素子の開発とレーザアブレーション現象の解明という2つの観点からアプローチし、複数の研究課題を遂行した。主に産業的に広く用いられているナノ秒パルスレーザプロセスを研究対象にしたが、近年著しい成長を示している積層造形における応用技術も扱った。各章において得られた結果と知見を以下のようにまとめる。

第2章 液体光学素子を用いた時空間ビームシェイパー

CW レーザ励起液体光学素子の作動阻害要因である自然対流の発達について実験・解析により検討した。CFD とビーム伝搬法をカップリングした数値モデルによるシミュレーション結果はシングルビーム系における実験結果とよく一致しており、液体光学素子の動作に対する自然対流の影響を検討するにあたって有効な手法であることが明らかになった。数値モデルを用いてデュアルビーム系における自然対流の影響を検討した結果、励起光と検出光の焦点位置と光軸位置を適切に調整することによって自然対流の影響を最小化しつつ高度なアニュラービームが生成できることが示された。

ナノ秒パルスレーザ励起液体光学素子は既存の我々の研究によりナノ秒パルス圧縮技術として応用可能であることが明らかになっていた。本研究では密度波の挙動を示す数値モデルを用いて液体光学素子における非定常屈折率変化について検討を行った。密度波の挙動を積極的に利用した光学系を提案し、ナノ秒オーダーにてインサイチューな焦点制御が可能であることを数値的に示した。透明材料の除去加工において、非常に応用価値の高い技術であると考えられる。今後、実験による検証が期待される。

第3章 TCO 薄膜のナノ秒パルスレーザスクライビングの高度化

ナノ秒パルスレーザを用いた微細加工プロセスの代表例の一つである太陽光パネルスクライビングの一種である TCO 薄膜の除去メカニズムを実験的に解明し、理論モデルを用いて検証を行った。TCO 薄膜のように光学浸透長さが膜厚より大きい場合は、熱アブレーションにより膜の除去が行われることが分かり、加工結果に対するレーザ照射方向の影響は表面でのプラズマ遮蔽から起因することが明らかになった。

この知見を用いてベッセルビームを用いた加工システムを提案した。ベッセルビームは回折限界を超えた集光が可能であるため幅 $2.3\ \mu\text{m}$ と非常に精密なスクライビングが可能であった。また、極めて長い焦点深度を持つためサンプル位置決めのロバスト性の向上にも資することを実験的に示した。さらに、ベッセルビームの自己再構築を用いてプラズマ遮蔽の影響を抑えながら単パルスによる TCO 薄膜の完全除去が可能であるこ

とを実験および数値モデルを用いて明らかにした．表面のプラズマ遮蔽を考慮した理論モデルの加熱項に，フーリエ光学のビーム伝搬法をカップリングし，より厳密にナノ秒パルスレーザアブレーションのシミュレーションが可能であることが示された．

第4章 単結晶 4H-SiC のレーザ除去加工メカニズムの解明

次世代半導体基板材料として注目を浴びている単結晶 SiC の貫通穴加工の高度化を目指し，パラメトリックな調査を行った．波長・ビームプロファイル・加工雰囲気等の影響を調べた結果，多数のパルス照射する場合 SiC の表面に DLC 層が形成され，しきい値よりも小さいフルエンスで加工されることが分かった．そのため，ベッセルビームの高次ローブでも加工されてしまい，微細かつアスペクト比の高い加工には繋がらなかった．また，光学浸透長さの大きい波長ではシリコンメルトの再凝固によりクラックの発生が顕著となり，次のパルスの吸収が妨げられることが示された．

波長 532 nm は吸収機構が温度上昇に伴い自由電子吸収からバンド間吸収に変換されるため，吸収係数が温度上昇によって非常に大きくなることが分かった．ベッセルビームは波面が穴入口の周りから伝搬するので，一般的にこのような強い温度依存性は加工を阻害する要因となる．ここで，しきい値フルエンスより小さいフルエンスのダブルパルス照射する加工手法を提案する．この場合，波面が材料中を伝搬するときのエネルギー損失が小さくなり，1 パルス目はスポットのみの吸収係数を高くし 2 パルス目はそのスポットで吸収されアブレーションを引き起こすことになる．

一方，1064 nm の場合しきい値より低いフルエンスで加工すると，DLC 層の形成を積極的に用いながら再凝固シリコン層を小さくすることが可能で，大きなフルエンスを用いる場合に比べて微細かつ深いドリリングが可能であることが分かった．この場合表面付近のテーパが基板内部のテーパより大きい場合，適度表面研磨を施すことでアスペクト比 15 程度の貫通穴が得られると考えられる．

第5章 エバネッセントベッセル光発生素子の開発

複数のアキシコンレンズを用いて独自のエバネッセントベッセル光発生素子を開発した．対物レンズが必要なく，アキシコンレンズを用いる全反射光学系であるため非常に廉価でロバスト性の高い光学素子であることを示した．その応用の試みとして積層造形に向けた樹脂硬化実験を施した．その結果，厚み方向に 310 nm，幅 3 μm の非常に微細な硬化物を作成することに成功した．理論上のエバネッセントベッセル光のスポットサイズより大きな硬化物が得られたことは，光開始剤がポリマーネットワークを形成するからであると考えられるためであると考えられる．

以上より，様々なレーザプロセスの高度化に関する深い知見が得られた．材料の特性を理解し，レーザビームの伝搬特性を積極的に活用することで，加工品質を大幅に向上させレーザ加工システム自体の高度化にもつなげることが可能であった．本論文で述べられたように，レーザアブレーションにおける物理現象の理解，材料の特性の検討，レーザパラメータ変調を積極的に活用することで革新的なレーザプロセスの提供が可能となる．今後ピコ秒およびフェムト秒パルスレーザプロセスの展開においても，当然このような総合的なアプローチは有効であると考えられる．

謝辞

長らく5年間伏信研究室に所属して本研究を進めるにあたり、お世話になった皆様に感謝の意を表します。

本論文を作成するにあたり、指導教員の伏信一慶准教授から大変丁寧かつ熱心なご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。誠にありがとうございました。研究以外でも、研究者として仕事の取り組み方についても非常に貴重なご指導を賜りました。今後とも私が研究者として活躍するにあたり、お互い発展的な交流をしていきたいと存じます。どうぞよろしくお願い申し上げます。

本研究の審査員を務めていただいた、佐藤勲先生、花村克悟先生、平田敦先生、齊藤卓志先生に感謝の意を表します。誠にありがとうございました。

科研費の執行や学会出張の手続きなどにおいてお世話になった吉田まどか補佐員、後任の佐藤真美補佐員に感謝の意を表します。誠にありがとうございました。おかげさまで研究に集中することが出来ました。

日本学術振興会特別研究員として所定の生活費と科研費(15J10556)を受給し、非常に自由度の高い研究ができました。ここに感謝の意を表します。

大岡山分析部門の多田大氏には化学分析の背景知識の薄い私に対して、基礎から応用まで非常に丁寧にご指導いただきました。ここに感謝の意を表します。誠にありがとうございました。

株式会社ナックイメージテクノロジーの佐々木裕康氏、松村哲氏、柳澤康平氏には、可視化実験でお世話になりました。研究の内容を深めるとともに、最先端の技術に触れる大変貴重な機会でありました。ここに感謝の意を表します。誠にありがとうございました。

レーザ班のドクさん、田村さん、飯田君、渡邊君、清川君には研究と一緒に遂行するにあたり、大変お世話になりました。ドクさんはいつも新しいアイディアを出してください、研究結果の考察等についても非常に貴重なご意見を賜りました。田村さんは研究に関するディスカッションをよくしてください、非常に勉強になりました。飯田君とは特に一緒に行った実験が多く、実験結果について頭を合わせて考察した記憶が沢山残っております。飯田君の根性ある努力があったからこそ多くの意味深い研究成果が得られたと思います。社会人になってからも頑張ってください。渡邊君にはドクさんと私が勝手に思い出した光学素子を用いて様々な実験に取り組んで頂きました。研究に対する能動的な態度には感銘を受けてきました。今後、つづけて頑張ってください。清川君はま

だ学部4年生であるにもかかわらず、研究に対する熱意が偉くて驚いております。今後の発展を心の深いところより期待しております。

研究分野は異なりますが、日頃一緒に研究室で生活したチュックさん、羽毛田君、伊藤君、木村君、ロフィ君、中野さん、テイ君、井黒君、マティアス、ヤン君、サブリンさんとは色々な会話をしたり、食事を一緒にしたり出来ました。特に伊藤君、井黒君、テイ君とは一緒にスポーツをすることが多く、思い出がたくさんできました。皆様今後学業をつづけるにしても就職するにしても心より応援しております。続けて頑張ってください。

先に卒業された先輩、同期、後輩、研究生の皆様にも感謝の意を表します。誠にありがとうございました。

ご家族の皆様はいつも変わらぬ様々な面で私を暖かく見守っていただきました。ここに感謝の意を表します。誠にありがとうございました。今後ともよろしく願いいたします。

最後に、本研究と私の生活を支えて下さった友人達、東京工業大学の職員様達を含めすべての環境に感謝の意を表します。その御蔭で私は長期間自分のやりたい研究を進めることが出来ました。誠にありがとうございました。

2016年12月19日

金丙琦