

極短波長レーザーによる物質プロセッシング

杉 岡 幸 次

Material Processing by Ultra-Short Wavelength Lasers

Koji SUGIOKA

Vacuum ultraviolet (VUV) lasers are very attractive tools for high-quality microfabrication of high-function materials such as fused silica, GaN and teflon due to their ultra-short wavelength and high photon energy. In this paper, some examples of ablation and modification of these materials by F_2 laser, which is commercially available VUV laser, are reviewed. In addition, VUV-UV multiwavelength excitation process, which has been developed by RIKEN to overcome the present drawbacks of F_2 laser processing, is introduced.

Key words: vacuum ultraviolet laser, F_2 laser, multiwavelength excitation process, ablation, refractive index modification

レーザーアブレーションは、精密微細な加工を高効率に行うのに非常にすぐれた手法であり、多様な材料に対して広く研究が行われている。レーザーアブレーションによって物質を精密微細に加工するためには、加工対象材料がレーザー光に対して非常に大きい吸収係数をもつことが要求される。基本的に波長が短くなればなるほど、吸収係数は増加する。そこで多くの材料のアブレーション加工に対して、波長が短い紫外域のナノ秒パルスを発するエキシマーレーザーが用いられている。エキシマーレーザーは、ポリイミドやPMMA(ポリメチルメタクリレート)などの有機材料、光学ガラスなどに対しては高品質な加工が実現されている。一方、近年は、テフロン、石英ガラス、サファイアなどの高機能材料の微細加工が要求されるようになってきた。しかし、これらの材料は、真空紫外域以下の波長で吸収が生じるため、エキシマーレーザーを用いた場合高品質な加工は実現されていない。

このような材料の高品質加工を行うために、さらに短い波長の真空紫外レーザーを用いる必要がある。真空紫外レーザーとして最も一般的なものは、波長 157 nm の F_2 レー

ザーであり、すでにパルスエネルギー数十 mJ のものが市販されている。 F_2 レーザーは、その極短波長性から、ほとんどの材料に対して大きい吸収係数をもつ。吸収係数が大きいということは、レーザー光のエネルギーがほとんど表面近傍で吸収されることを意味する。その結果 1 パルス当たりのエッチング速度は小さくなるが、結果としてエッチング深さの制御を厳密に行え、かつより平坦な加工面を得ることができる。また、光子エネルギーも非常に大きいため物質内の原子・分子結合の光解離や電子励起も誘起でき、熱的な影響を低減した加工が行える。

本稿では、 F_2 レーザーを用いた材料のアブレーション加工や改質の事例を紹介する。また、筆者らが F_2 レーザープロセスの短所を克服するために開発した、真空紫外-紫外多重波長励起プロセスに関しても解説を加える。

1. F_2 レーザーアブレーション

ソーダガラスや光学ガラス (BK-7) は DUV (深紫外) 領域において吸収係数が非常に大きいため、ArF エキシマーレーザー (193 nm) で十分良好なアブレーション加工を

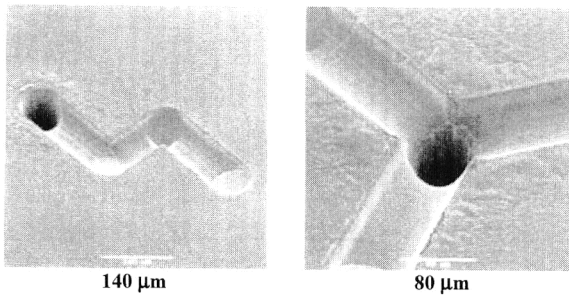


図1 F₂ レーザーアブレーションによって石英ガラスに形成された三次元的なマイクロチャンネル構造。

行うことができる¹⁾。一方、石英ガラスはバンドギャップが7.9 eVと大きく、光学吸収端も170 nm付近であるために、ArFエキシマーレーザーの波長は吸収されない。そこで、石英ガラスのアブレーション加工に、さらに波長の短いF₂レーザー(157 nm)が用いられた。

F₂ レーザーを用いて石英ガラスをアブレーションした場合、加工表面は比較的平坦でクラックなども発生しない¹⁾。アブレーション速度はレーザーフルエンスにもよるが、おおむね数〜数十 nm/パルスである。

アブレーションによってエッチング加工した場合、その加工特性として重要なのは加工表面の平坦性である。石英ガラスアブレーション加工では、加工表面の粗さは800 nm程度と報告されている²⁾。応用分野によってはさらに平坦性を向上させる必要があるが、この粗さの一番の原因は、レーザー光の空間強度分布に起因する。すなわち、F₂ レーザーはエキシマーレーザーに比べるとコヒーレンシーがよいために、ビームパターンにスペckルノイズが発生する。これによって加工部表面に細かいリップル状の構造が形成され、平坦性を悪化させる要因となっている。したがって、F₂ レーザーのリップルノイズを取り除くことが、高品質な加工を行ううえで重要である。もうひとつの問題点は、F₂ レーザーの石英ガラスに対する吸収係数がそれほど大きくない点である。石英ガラスのバンドギャップは約9 eVであり、F₂ レーザーの光子エネルギーの7.9 eVよりわずかに大きい。そのため、F₂ レーザーの石英ガラスへの吸収は、欠陥や不純物に起因した欠陥準位によって生じる。より高品質な加工を行おうとするならば、バンドギャップより大きい光子エネルギーをもつレーザーを用いる必要がある。Arエキシマーレーザーがその条件を満たすが、放電励起による発振ははまだ実現されていない。

ところで、石英ガラスのマイクロ加工の応用分野のひとつは、オブティクスやオプトエレクトロニクスである。その例として、F₂ レーザーアブレーションによって石英ガラスにフレネルレンズ³⁾や、マイクロレンズ⁴⁾が作製されて

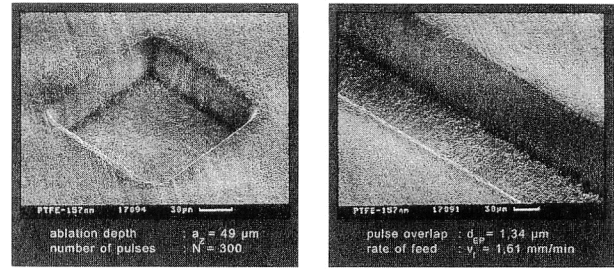


図2 F₂ レーザーによるテフロンのアブレーション加工。

いる。また、現在最も注目されている応用分野は、DNAチップ、マイクロ流路デバイス、マイクロ化学分析システム(μTAS: micro total analysis system)といった微小化学分析用マイクロチップの作製である。これを用いると、遺伝子・タンパク質解析、医用検査、新薬開発などが高効率・高感度で行えると期待されている。石英ガラスは、化学的に安定なこと、過酷環境下でも利用できること、不純物がほとんどないこと、紫外吸収やレーザー誘起蛍光等の分析が直接行えることなど、マイクロチップ基板として非常に魅力的である。図1に、マイクロチップデバイスへの応用を目的として、F₂ レーザーアブレーションによって石英ガラスに三次元的なマイクロチャンネル構造を形成した例を示す⁴⁾。

F₂ レーザーアブレーションは、石英ガラス以外の高機能材料の精密微細加工にも応用される。図2にテフロンを加工した例を示す。テフロンはF₂ レーザーの発振波長に近い160 nm付近に強い吸収をもち、その結果きわめて高品質な加工が実現できている³⁾。

2. F₂ レーザーによる屈折率制御

ガラス材料の空間選択的屈折率制御は、光導波路や光学グレーティングなどフォトニックデバイスへの応用として非常に重要な技術である。真空紫外レーザーを用いれば、石英ガラス、ゲルマノシリケートガラス、イオン交換ガラスに対しても高効率な屈折率制御が行える。実際、これらの材料に対して、上記デバイスを作製するのに十分な10⁻²〜10⁻³程度の屈折率増加が得られている⁵⁻⁷⁾。

F₂ レーザーとよく比較されるフェムト秒レーザーを用いた石英ガラスの屈折率制御は、レーザープロセッシング分野における近年のトピックスである⁸⁻¹⁰⁾。特にフェムト秒レーザーを用いた場合の特長は、多光子吸収過程を利用したバルク材料内部の改質であるが、ごく最近F₂ レーザーでも同様な内部改質が可能であることが示された¹¹⁾。フェムト秒レーザーの場合は非線形な多光子吸収過程を利用している。一方、F₂ レーザーの場合、吸収は線形な一光子

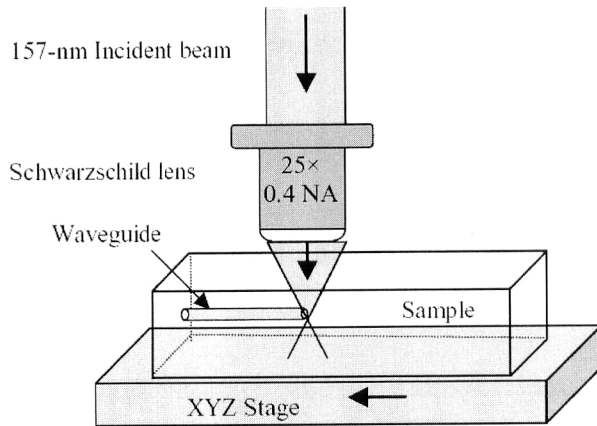


図3 F₂レーザーによる石英ガラス内部へのシングルモード光導波路書き込み実験の概略図。

吸収であり、レーザー照射強度による反応の大きさの違いを利用して、つまり、前述のように石英ガラスに対するF₂レーザーの吸収係数はそれほど大きくないため、吸収長は数百μm~1mm程度に達する。F₂レーザー光を高NAの対物レンズで石英ガラス内部に集光すれば、集光点近傍のみ光子密度をきわめて高くすることができる。屈折率の増加量は投入した総光子数に大きく依存するので、この集光領域の屈折率を大きく増加することができる。その実験の概略図を図3に示す。本手法によって、石英ガラス内部にシングルモードの光導波路を書き込むことに成功した¹¹⁾。

3. 真空紫外-紫外多重波長励起プロセス

3.1 アブレーション加工

上述のように、F₂レーザーは、高機能材料の精密微細加工を行うのに非常に魅力的なツールである。しかし、産業応用を考えた場合、フェムト秒レーザー同様、現状では多くの問題が残されている。すなわち現在市販されているF₂レーザーのパルスエネルギーはたかだか数十mJ程度であり、石英ガラスなどのアブレーション加工を行う場合、照射スポットを1mm²以下にしないといけない。また、パターン加工を行う縮小投影光学系も開発途上である。このような問題を解決するために、筆者らは、真空紫外-紫外多重波長励起プロセスを開発した¹²⁻¹⁴⁾。本プロセスでは、F₂レーザー光と紫外エキシマーレーザー光を同時に試料に照射することによってアブレーション加工を行う。このときのF₂レーザー光の照射強度は数十~百mJ/cm²程度である。この値は、F₂レーザーのみを用いてアブレーションを行う場合の照射強度より1~2桁程度小さい。また、同時に照射されるエキシマーレーザー光の照射強度は数J/cm²である。微細パターン加工を行うには、紫外レーザー光の

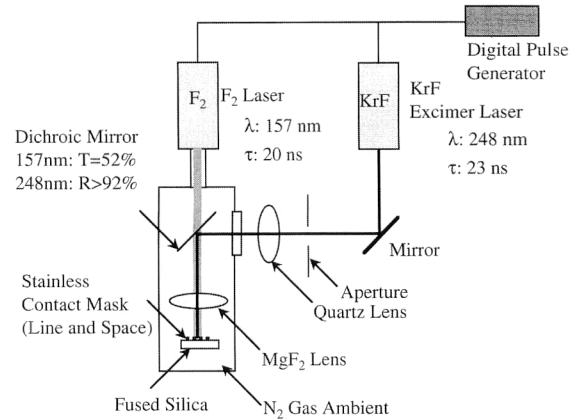


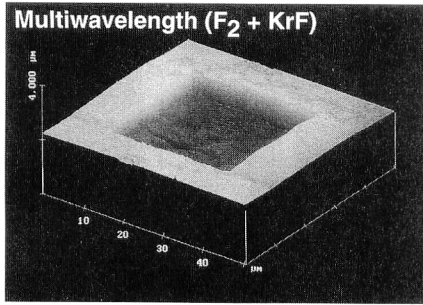
図4 真空紫外-紫外多重波長励起プロセスの実験装置概略図。

みをパターン状に照射すればよい。これからわかるように、本プロセスは、F₂レーザー光のみによる単一波長を用いたプロセスに比べると多くの長所を有する。すなわち、F₂レーザー光のエネルギーは、単一波長でアブレーションを行う場合よりはるかに小さくてよいので、単一波長プロセスと比べるとフォトンコストを低減できるとともに、加工領域を広くすることができる。また、微細パターンニングを行うためにはエキシマーレーザー光をパターン転写すればよく、既存のエキシマーレーザー縮小投影光学系が利用できる。

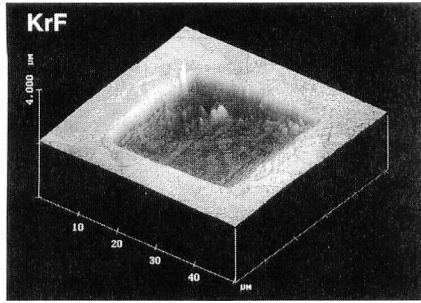
図4に、真空紫外-紫外多重波長励起プロセスの実験装置の概略図を示す。窒素雰囲気中に置かれた試料に対し、F₂レーザーとKrFエキシマーレーザー光を同時に照射する。2つのレーザー光を同軸から照射するため、F₂レーザー光を透過し、KrFエキシマーレーザー光を反射するダイクロイックミラーを用いている。

図5(a)に、F₂-KrFエキシマーレーザー多重波長励起プロセスによってアブレーション加工された石英ガラスの走査プローブ顕微鏡(SPM)像を示す。また、比較のために図5(b)に、KrFエキシマーレーザーのみで加工を行った結果も併せて示す。このときのKrFエキシマーレーザーのフルエンスは双方とも4.0J/cm²で、多重波長励起プロセスの場合はさらに0.23J/cm²のF₂レーザーを同時に照射した。図より明らかなように、非常に小さいフルエンスのF₂レーザー同時照射によって、KrFエキシマーレーザーのみを用いた場合に比べると大幅に加工特性が改善されていることがわかる。

加工メカニズムは、励起準位による吸収(excited-state absorption: ESA)であると考えられる。前述のように、F₂レーザーを石英ガラスに照射すると、バンドの禁制帯中の7.3eV(光学吸収端170nmに対応)より上のエネルギー位置に存在する欠陥準位に吸収される。したがって、価電子



(a)



(b)

図5 アブレーション加工された石英ガラスの走査プローブ顕微鏡 (SPM) 像。(a) F₂-KrF エキシマーレーザー多重波長励起プロセス、(b) KrF エキシマーレーザーアブレーション。

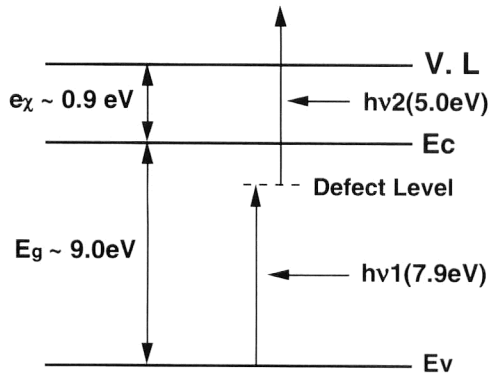


図6 F₂ レーザーと KrF エキシマーレーザー同時照射による石英ガラス内の電子励起過程。

帯からこれらの準位へ電子が励起される。欠陥準位に捕獲された電子は、欠陥準位から伝導帯までのエネルギー差 (<1.7 eV) と電子親和力 (0.9 eV) の和 (<2.6 eV) より大きい光子エネルギーの光によって、容易に真空準位外に引き上げられる。したがって、大きいパルスエネルギーをもつ KrF エキシマーレーザー光 (5.0 eV) は欠陥準位に捕獲された電子に強く吸収され、励起電子を真空準位外に引き上げることによって電子を剥ぎ取る。その結果、構成原子の光イオン化や光解離へと進展し、最終的にアブレーションが生じる。この様子を図6に示す。

本プロセスは、水晶、サファイア、SiC、GaN などその他の高機能材料へも適用可能である。図7に、サファイア

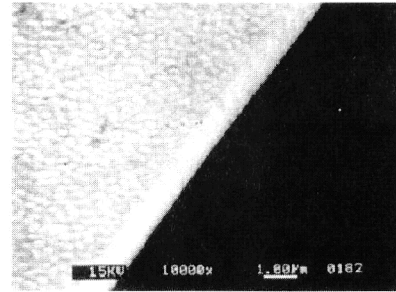
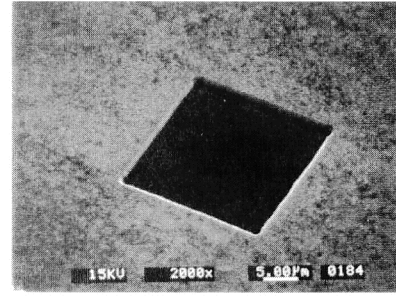


図7 真空紫外-紫外多重波長励起プロセスによりサファイア基板にエピ成長された GaN のアブレーション加工。

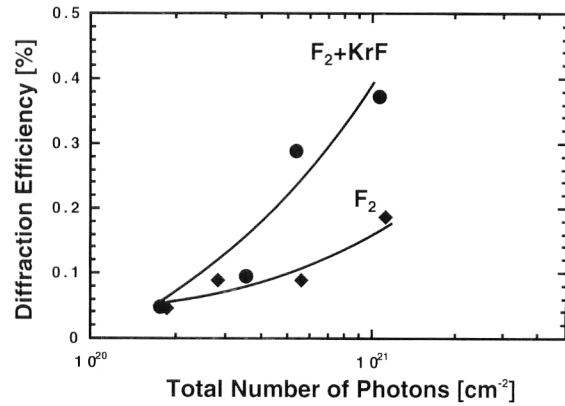


図8 多重波長励起プロセスおよび F₂ レーザー照射のみで屈折率の制御を行った試料の回折効率の投入総光子数密度依存性。

基板上にエピ成長された GaN を加工した結果を示す。多パルス照射によって、GaN 薄膜はサファイア基板上から完全に除去されている。この場合、サファイア基板もアブレーションされているが、非常に平坦な表面が形成されている。また、加工された GaN の側壁もきわめて急峻で平坦である。このような高品質の加工側壁は、青色発振 GaN レーザーダイオードの共振器面として応用が期待される。

3.2 屈折率制御

筆者らはさらに、多重波長励起プロセスを石英ガラスの屈折率制御に応用した¹⁵⁾。図8に、多重波長励起プロセスおよび F₂ レーザー照射のみで屈折率の制御を行った試料の回折効率の投入総光子数密度依存性を調べた結果を示

す。投入総光子数密度は、1パルス中の単位面積当たりの光子数と照射パルス数の積によって求まる。一般に回折効率は投入された総光子数によって一義的に決定されることが報告されている⁹⁾。多重波長励起プロセスにおいては、総光子数はF₂レーザーおよびKrFエキシマーレーザーのそれぞれの総光子数の和に相当する。F₂レーザーとKrFエキシマーレーザーのフルエンスはおおの200および120 mJ/cm²であり、各パルス中の光子数が同数になるように設定されている。つまり、総光子数の半分はKrFエキシマーレーザーの光子である。多重波長励起プロセスのほうが同じ総光子数において、より大きい回折効率の増加を示しており、総光子数10²¹ cm⁻²においてはF₂レーザーのみを照射した場合の約2倍の値が得られている。

このような多重波長励起プロセスによる高効率な回折効率増加は、ESAをもとにした共鳴光イオン化様プロセスに起因すると考えられる。F₂レーザーのみを照射した場合は、まず電子が欠陥準位に捕獲される。捕獲された電子の一部は同じパルス中のF₂レーザー光子によって真空準位上にさらに励起されるが、励起電子の緩和時間が1.7 nsと非常に短いため¹²⁾、多くは価電子帯に緩和する。一方、多重波長励起プロセスの場合、KrFエキシマーレーザー光は励起された電子にのみ吸収をもつため、不純物準位に捕獲された電子を真空準位上に効率よく励起する。この共鳴光イオン化様プロセスが高効率な光解離を誘起し、大きい回折効率が得られたと考えられる。

実際の屈折率の変化量はエリプソメーターを用いて評価した。この場合は、F₂レーザーおよびKrFエキシマーレーザーの各フルエンスは75および50 mJ/cm²とし、40 Hzで90分間照射した。多重波長励起プロセスの屈折率増加量は8.6×10⁻³であり、F₂レーザーのみを用いた場合の4.6×10⁻³に比べて1.8倍大きい値が達成された。

F₂レーザーは、波長がきわめて短く光子エネルギーが大きいことから、多くの材料に強い吸収をもち、これまで加工が困難であった石英ガラス、テフロン、GaNなどの高機能材料の高品質な精密微細加工を実現した。一方、実用化のためには装置および周辺技術の発展および確立が急務である。これを解決するために、筆者らは真空紫外-紫外多重波長励起プロセスを開発し、その有用性を示した。今後は、F₂レーザーを含めた極短波長レーザー光を用いたプロセスの研究がますます盛んになることが予想される。

文 献

- 1) J. Fair, E. Mayer, M. Scaggs and D. Basting: "A study of micromachining wide band-gap materials using VUV laser light," *Lambda Physik Highlights*, No. 56 (2000) p. 8.
- 2) U. Stamm, A. Ostendorf and T. Temme: "Micro-processing of innovative materials using 157 nm excimer laser radiation," *Proc. of 1st Int. WLT-Conf. on Lasers in Manufacturing* (2001) pp. 303-311.
- 3) H. Ender, M. Kauf, E. E. Mayer, M. J. Scaggs, J. H. Fair and D. Basting: "Microstructuring with 157 nm laser light," *Proc. SPIE*, **3618** (1999) 413-417.
- 4) A. Ostendorf: "Micro-structuring with 157 nm-laser radiation," *Lambda Physik Highlights*, No. 56 (2000) p. 3.
- 5) K. Sugioka, J. Zhang, S. Ruschin, S. Wada, H. Tashiro and K. Toyoda: "Vacuum-ultraviolet laser-induced refractive index change of fused silica," *Appl. Surf. Sci.*, **127-129** (1998) 843-847.
- 6) J. Zhang, P. Herman, C. Lauer, K. P. Chen and M. Wei: "157-nm laser-induced modification of fused-silica glasses," *Proc. SPIE*, **4274** (2001) 125-132.
- 7) S. Ruschin, K. Sugioka, G. Yarom, T. Akane and K. Midorikawa: "Modification of refractive index in Ag/Na ion-exchanged glasses by vacuum-ultraviolet pulse laser irradiation," *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 1844-1846.
- 8) 平尾一之: "フェムト秒レーザーで描く三次元光導波路", *応用物理*, **67** (1998) 950-952.
- 9) K. Miura, J. Qie, H. Inoue, T. Mitsuyu and K. Hirao: "Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser," *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 3329-3331.
- 10) D. Ashkenasi, R. Rosenfeld, H. Varel and E. E. B. Campbell: "Application of self-focusing of ps laser pulses for three-dimensional microstructuring of transparent materials," *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 1442-1444.
- 11) X. M. Wei, K. P. Chen, D. Coric, P. R. Herman and J. Li: "F₂-laser microfabrication of buried structures in transparent glasses," *Proc. SPIE*, **4637A** (2002) 251-257.
- 12) K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda, Y. Ohnuma and A. Nakamura: "Multiwavelength excitation by vacuum-ultraviolet beams coupled with fourth harmonics of a Q-switched Nd: YAG laser for high-quality ablation of fused quartz," *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 2789-2791.
- 13) K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro and K. Toyoda: "Multi-wavelength irradiation effect in fused quartz ablation using vacuum-ultraviolet Raman laser," *Appl. Surf. Sci.*, **96-98** (1996) 347-351.
- 14) K. Obata, K. Sugioka, T. Akane, K. Toyoda and K. Midorikawa: "Influence of laser fluence and irradiation timing of F₂ laser on ablation properties of fused silica in F₂-KrF excimer laser multi-wavelength excitation process," *Appl. Phys. A*, **73** (2001) 755-759.
- 15) K. Obata, K. Sugioka, T. Takane, N. Aoki, K. Toyoda and K. Midorikawa: "Efficient refractive index modification of fused silica by resonance photoionization-like process using F₂ and KrF excimer lasers," *Opt. Lett.*, **27** (2002) 330-332.

(2002年3月14日受理)