



Title	フェムト秒レーザー微細加工による材料表面の透過率制御
Author(s)	田中, 健一郎
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/26206">https://doi.org/10.18910/26206</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

フェムト秒レーザー微細加工による  
材料表面の透過率制御

田中 健一郎

2013年7月

大阪大学大学院工学研究科

## 目次

第 1 章 緒論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 透明材料の選定	5
1.3 微細構造の形成手段	5
1.4 レーザ加工の特徴	10
1.5 レーザ加工時の品質信頼性	14
1.6 レーザを用いた除去加工の課題	14
1.7 本論文の構成	16
第 2 章 積層構造体におけるレーザ加工現象	19
2.1 加工材料の吸収率と熱伝導率の差による加工現象	19
2.2 加工材料のナノ効果を利用した加工現象	24
第 3 章 レーザ加工時モニタリングによる加工形状品質管理	27
3.1 緒言	27
3.2 Cu 薄膜上のエポキシ樹脂の加工技術	29
3.2.1 供試材料	29
3.2.2 実験方法と測定方法	29
3.3 実験結果と考察	31
3.3.1 穴あけ加工プロセス	31
3.3.2 CO <sub>2</sub> レーザ反射光の強度測定	33
3.3.3 レーザ加工時の発光現象	34
3.3 モニタリング技術への展開	39
3.4 結言	41
第 4 章 マイクロ三次元微細構造付与による回折光学制御	43
4.1 緒言	43
4.2 光学表面への微細構造形成による全反射抑制構造設計	44

4.3 InGaN 積層薄膜のレーザ加工技術	47
4.3.1 加工サンプル	47
4.3.2 InGaN 薄膜表面への凹凸加工技術	49
4.3.3 フェムト秒 KrF エキシマレーザ	50
4.3.4 InGaN への加工性評価	50
4.4 LED チップへの微細凹凸構造の形成	55
4.5 加工 LED チップの光取出し評価	56
4.6 今後の課題	59
4.7 結言	59
第5章 ナノ三次元微細構造付与による無反射光学制御	61
5.1 緒言	61
5.2 光学表面への微細構造形成によるフレネル反射抑制構造設計	62
5.3 石英ガラス表面への微細構造のレーザ加工実験	64
5.3.1 実験装置	64
5.3.2 加工用基板	69
5.3.3 加工用基板の評価方法	69
5.4 石英ガラスへのレーザによる微細周期構造形成技術	71
5.4.1 石英ガラスの直接加工結果	71
5.4.2 銅薄膜付石英ガラスの加工結果	71
5.4.3 円偏光での加工結果	73
5.5 石英ガラス表面に堆積した銅を用いた微細加工メカニズムの考察	73
5.5.1 ガラスへの微細加工メカニズム	73
5.5.2 銅の薄膜化により形成された表面プラズモンポラリトンによる微細周期構造 形成メカニズムの検証	76
5.5.3 銅の表面凹凸形成により形成された局在プラズモンによる微細周期構造形成 メカニズムの検証	77
5.6 銅薄膜形成された石英ガラス表面への微細加工メカニズムの考察	80
5.6.1 照射パルス増加による加工の進行	80
5.6.2 加工形状を決めるパラメータ	83
5.7 光学特性の評価結果	90
5.8 結言	93

第6章 結論 .....	95
参考文献 .....	97
謝辞.....	113
本論分に関する著者の論文.....	116

# 第 1 章 緒論

## 1.1 研究の背景

現在、世界的な環境問題や資源枯渇問題が、緊急かつ重大で解決していかなければならない状況となっている<sup>1)</sup>。特に、省エネルギー化は重要であり、それらを解決すべくキーデバイスの開発が盛んにおこなわれている。近年、各社にて研究開発されている LED (Light Emitting Diode) 光源、有機 EL (Electroluminescence, Organic light-emitting diodes : OLEDs) 光源、太陽電池などのキーデバイスは積層構造体であり、その表面および界面において、光の透過率が重要な機能指標である。その構成される材料の表面や界面の特定層に三次元構造を付与することで、デバイスとしての機能向上を創出しており、その加工方法の選定も重要となっている。Fig. 1-1 は屈折率の異なる材料界面における光の透過・反射を示したものである。光学界面での反射は、フレネル反射と全反射が挙げられる。フレネル反射とは屈

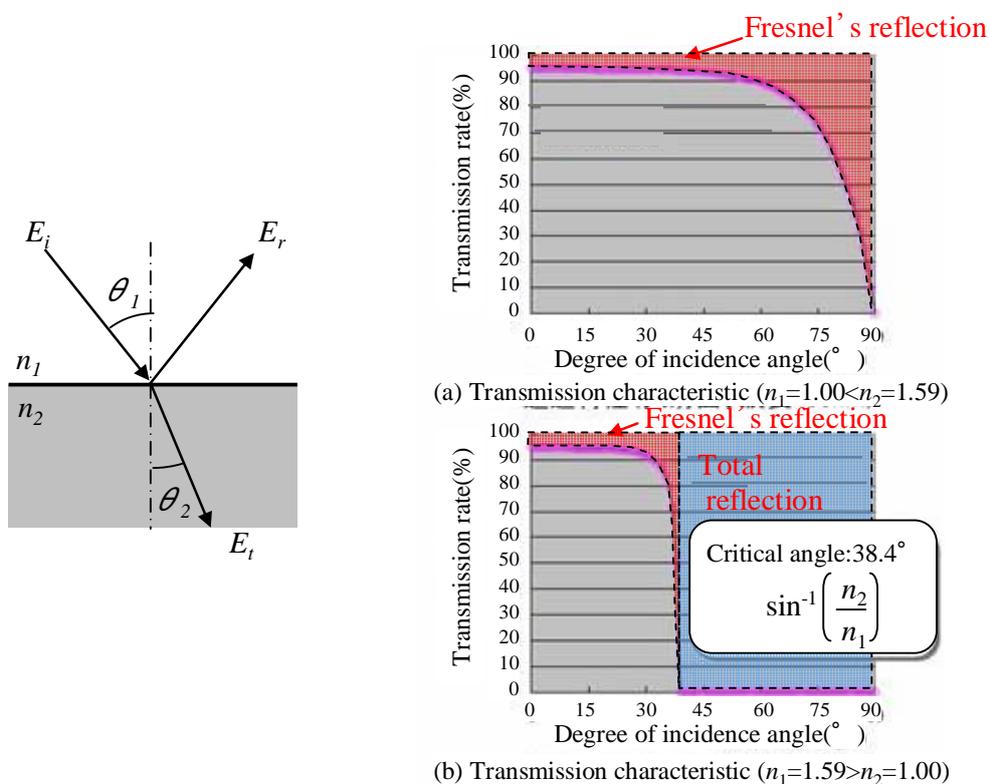


Fig. 1-1 Transmissivity and reflectance characteristic of light at optical interface.

折率が異なる界面における反射であり、屈折率が高い材質から低い材質、屈折率が低い材質から高い材質のどちらにおいても発生する。フレネルの式は、屈折率  $n_1$  の材質から入射角  $\theta_1$  で入射し、屈折率  $n_2$  の材質に出射角  $\theta_2$  となる場合、

$$\begin{aligned} r &= \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \\ t &= \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \end{aligned} \quad (1-1)$$

で表され、その結果、反射率  $R$ 、透過率  $T$  は、

$$\begin{aligned} R &= r^2 \\ T &= t^2 \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} \end{aligned} \quad (1-2)$$

で表される。全反射は、屈折率が高い材質から低い材質の場合にのみ発生する。ある角度以上で入射した光は、全反射する。その角度を全反射角といい、全反射角  $\theta_c$  は、

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1} \quad (1-3)$$

で表される。

実デバイスで光の透過率向上が課題となるのは、透明材質中からの光を効率よく取り出す場合と、透明材質に光を効率よく入射させる場合とがある。つまり、透明材質からの光取り出しとは、主に屈折率が高い材質から低い材質への透過率を向上させることであり、その反射損失となる要因としては、屈折率の異なる材質界面で発生するフレネル反射と界面に対して斜め方向からの光に対して全ての光が反射する全反射角以上の光に対して生じる全反射損失がある。また、透明材質への光入射とは、主に屈折率の低い材

質から高い材質への透過率を向上させることであり、その反射損失となる要因としては、屈折率の異なる材質界面で発生するフレネル反射がある。この2つの反射損失を低減させることが、透過率を向上させることに対して重要となる。一つ目の全反射損失を改善させるためには、界面での回折光を利用したものが有効である。もうひとつのフレネル反射損失を低減させるためには、界面の屈折率の変化をなだらかにすることで、無反射構造にすることができる。全反射損失を低減させる回折光を発生させる構造としては、波長サイズから波長の10倍程度の凹凸構造が必要である。また、フレネル反射損失を低減させる無反射構造としては、光の入射方向に対して屈折率に傾斜を付けることが求められ、たとえば、波長の1/2サイズ以下の微細な周期構造を付与することで可能となる。フレネル反射では、反射低減シート<sup>2)</sup>、多層膜によるものもあるが、入射角度に対して透過率が敏感に変化し、高範囲の入射角に対しては、効果を得ることが困難である。そこで、表面での反射損失を低減させることを狙いとして、微細構造を形成することが研究されている<sup>3-4)</sup>。また、サブ波長構造は平均的な屈折率を持った構造であるので、場所によって構造を変化させることで屈折率を領域ごとに異なった機能や、複屈折を活用した機能を創出することが可能である<sup>5-13)</sup>。具体的には、Fig.1-2で示すようなディスプレイの前面パネル、デジタルカメラやビデオカメラ、DVD駆動装置などのレンズをはじめとする様々な光学部品、MEMS<sup>14-17)</sup>や $\mu$ TAS(Micro-Total Analysis System)に利用できる<sup>18-19)</sup>。また、表面にナノメートルサイズのグレーティングを形成し、回折光を発生させる分光素子

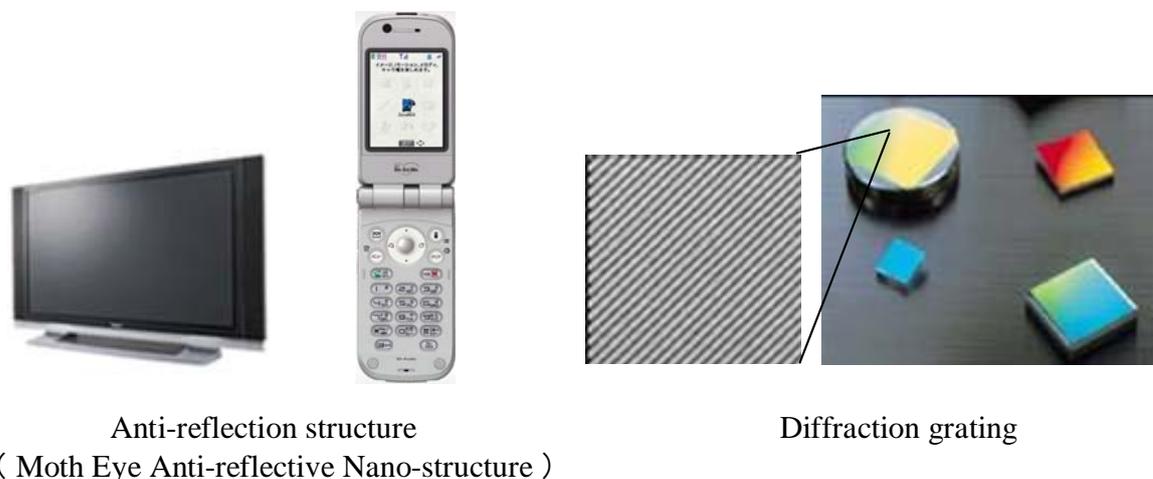


Fig. 1-2 Application of surface processing of optical glass.

などの検討も行われている。これらの機能設計された構造を光学デバイスへの損傷を与えることなく、構造付与する加工技術が必要である。

これらのキーデバイスにおいて注目されている加工技術として、表面加工や切断加工、接合加工が挙げられる。LED デバイスでは、サファイアや SiC、GaN 基板上に InGaN 結晶を積層成長された構造であり、サファイアや InGaN 結晶の表面に微細構造を形成する加工や、基板ウエハを数 100  $\mu$  m～数 mm 角のチップに切断する際、内部が脆弱な構造を有するので、低ストレスでありドライでゴミの発生しないダイシング方法が望まれている。また、有機 EL デバイスでは、LED デバイスと同様に表面や界面に微細構造を形成する加工や、発光材料が水分を吸収することで特性が劣化するため、ガラス基材の気密接合方法が望まれている。また、このような積層構造のダイシング方法としては、レーザ加工を用いた手法が開発され<sup>14-16,20)</sup>、気密接合としてはガラスの直接接合が研究され<sup>21-23)</sup>、レーザパターニングも開発されている。太陽電池では、拡散プロセスによる寄生抵抗の増大を防止するエッジアイソレーションやレーザパターニングといった加工が開発されている<sup>24-27)</sup>。特にデバイス性能として重要となっていることが、光学特性としての表面や界面の光透過率の制御である。LED デバイスでは、サファイアなどの透明基板の表面に凹凸構造を形成して光取出し効率を向上させる加工、積層された透明基板の剥離加工などが開発されている<sup>16,28-31)</sup>。有機 EL 光源や太陽電池では、ガラス基板表面への凹凸構造形成による光の表面および界面の透過率の向上が挙げられる。この加工形態としては、表面除去加工、透明材料の内部加工が考えられ、この中でも表面除去加工は加工形状の制御性が求められ、設計された構造を忠実に、周囲への損傷なく、具現化することが必要となり、精密な加工技術が望まれている。

また、上記デバイスの加工対象材料としては、ガラスなどの透明材料が多く、現在のデバイスに最も多く用いられている透明材料である<sup>32)</sup>。一般的な透明光学材料として用いられるガラスは、光学透過性、電気絶縁性、化学的安定性などの点で優れ、広い分野で利用されている。透明光学材料の代表的な機能として、高い透過率が挙げられる。

## 1.2 透明材料の選定

透明材料としては、ガラス以外に PMMA、ポリカーボネイトやシリコン樹脂などが多用されている。Table 1-1 はガラスと樹脂の特性を比較し、定性的な評価判定した結果である。樹脂の特性でも十分なターゲットはあり、アプリケーションによって材料を使い分けることが必要となる。ガラスを直接加工せずにポリマーの微細構造を形成することでも光学的な特性を得ることは可能であるが、製品に組み込む際、その構造の強度が必要であり、ポリマーでは不足する場合が多いことや、化学的な安定性においてポリマーはガラスに劣っており、この点でもガラスへの直接加工は必要とされている。また、直接製品に用いられない場合でも、ガラスの微細加工の用途はある。例えば、光硬化性ポリマーを用いた微細構造を形成する際、金型成形プロセスを用いて構造形成をする場合には、成形時に UV 光を光硬化性ポリマーに照射することが必要である。その時に用いる金型としてガラスを用い、金型ガラス越しに UV 光を照射して、ポリマーを硬化させる。

以上の点から、脆性材料であり、難加工性のガラス材料に対して、微細構造を形成する必要性は高く、産業界において、低コスト、タクトタイムの短い、損傷なく安定したプロセスが必要とされている。

## 1.3 微細構造の形成手段

積層構造体の三次元微細加工の手段としては、蒸着、エッチング、機械加工、レーザなどが用いられる。Table 1-2 はこれらの加工方法を微細加工性、加工時の応力発生、加工雰囲気を選択性に関する比較を示したものである。

Table 1-1 Comparison of the characteristics of optical glass and resin.

	Optical characteristic			Electrical insulation properties	Mechanical strength	Chemical stability	Processing characteristic			
	Trans-missivity	Refractive index	Temperature change				Molding time	Molding temperature	Mold cost	Mold life
Glass	○	◎	◎	○	◎	◎	△	△	×	△
Resin	○	○	×	△	△	△	○	○	○	○

Table 1-2 Comparison of three-dimensional processing method for optical glass.

		Laser processing	Etching processing	Molding processing (Imprint)	Mechanical processing
Processing form	Modification processing (Functionalization)	○	○	×	×
	Removal processing	○	○	×	○
	Fusion/Junction processing	○	△	○	×
Processing feature	Micro fabrication	○ Nano size	○ Nano size	△ Sub $\mu$ size	×
	Stress by processing	○	△	△	×
	Processing atmosphere	○	△	○	○
Cost		△	×	○	○
Tact time		△	×	○	×

エッチング加工では、溶液によるウェットエッチングと、気相プラズマによるドライエッチングがある。ガラスのウェットエッチングでは、Fig. 1-3、1-4 で示すようなマイクロインデンテーションとフッ酸によるエッチング方法が提案されている<sup>33)</sup>。石英ガラスを洗浄した後に、圧子を用いて圧力印加して高密度な領域を形成する。

高密度化された石英ガラス表面は耐エッチング性が向上する。酸溶液に石英ガラスを浸漬させると、高密度になって領域以外がエッチングされ、構造が形成される。その結果、圧子の高さで石英ガラスのエッチング量は比例関係になる。そのため、Fig. 1-5 で示すとおり、圧子によりガラス表面を高密度化した後にフッ酸エッチングにより微細構造を形成することが可能である。しかし、圧子の圧力印加を利用するため、微細化には不向きであり、そのサイズは1 $\mu$ m程度が限界である。ただ、プロセスは極めてシンプルのため、大面積への適用も比較的容易であり、今後の改良によっては量産プロセスにも展開できると考えられる。石英ガラスのドライエッチングをFig. 1-6 で示すような代表的な加工装置である平行平板型反応性イオンエッチング装置(RIE)を用いて、直径 $\phi$ 200nm、高さ2 $\mu$ mのアスペクト比10の加工を達成し

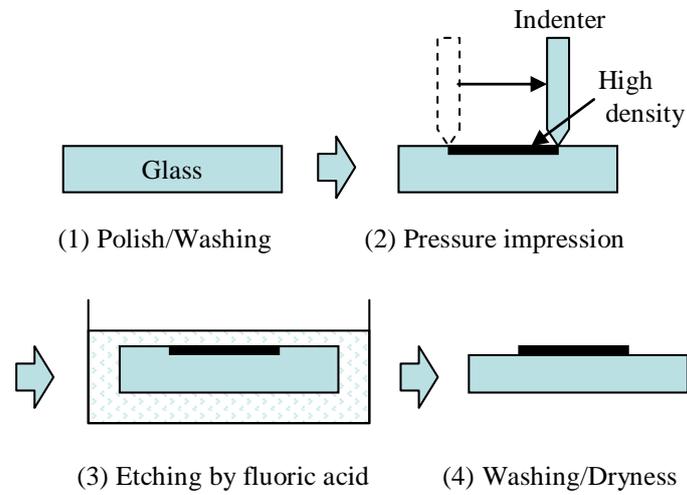


Fig. 1-3 Basic process of micro fabrication using etching and micro indentation<sup>33)</sup>.

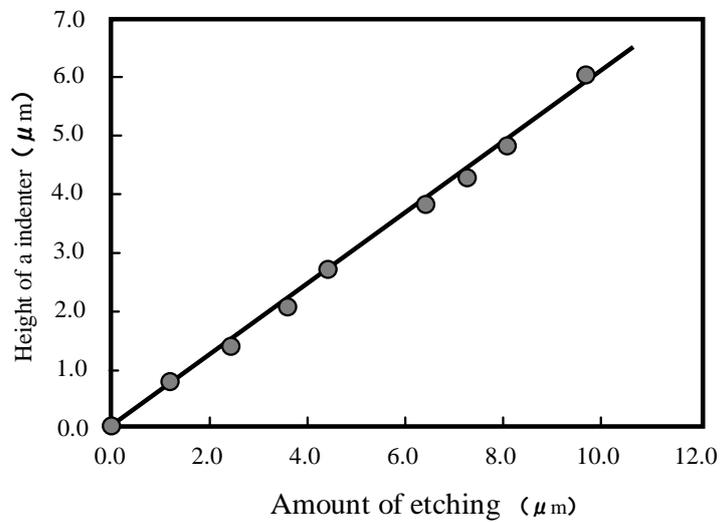


Fig. 1-4 Relation between the etching depth and the height of indenter<sup>33)</sup>.

ている<sup>34)</sup>。ナノ構造を形成するために電子線直接描画方法を用いて電子線レジストのパターニングを行っている。つまり、加工時間が長く、また、加工対象物ごとに直接描画する必要があり、量産工法としては不向きである。

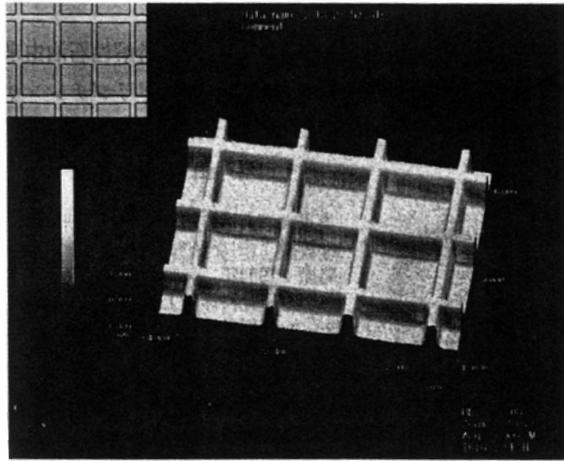


Fig. 1-5 Structure of a lattice-like pattern<sup>33)</sup>.  
(Width:  $1\ \mu\text{m}$  ,Height:500 nm)

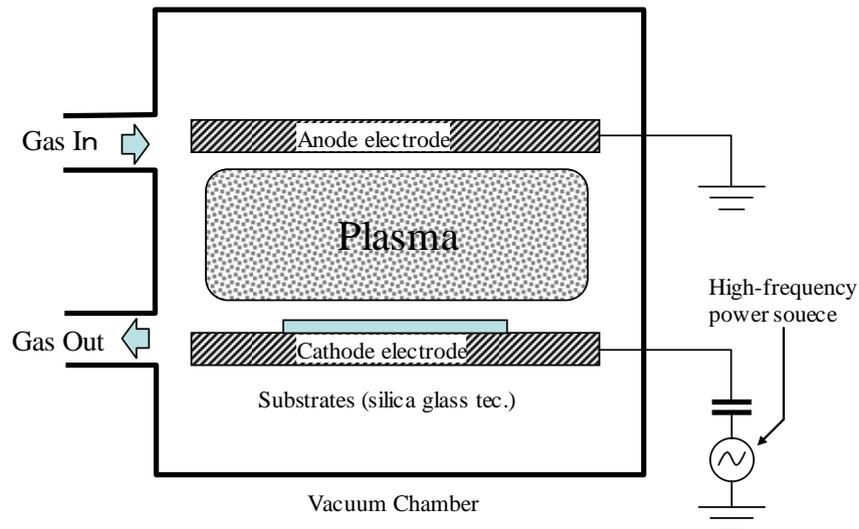


Fig. 1-6 Capacitive coupled plasma- reactive-ion-etching equipment<sup>34)</sup>.

機械加工では、ツールサイズによって加工サイズが決定される。例えば、Fig. 1-7、1-8、で示すとおり、ガラスの溝切削加工では、加工幅  $152\ \mu\text{m}$ 、加工深さ  $15\ \mu\text{m}$  を形成するとき、直径  $0.4\ \text{mm}$  のボールエンドミルを用いて、回転数  $20,000\ \text{rpm}$ 、送り速度  $0.48\ \text{mm/min}$  で加工している<sup>16)</sup>。工具を傾斜させることで加工表面粗さ  $R_a$  は  $0.07\ \mu\text{m}$  を得ることができ、光学表面として用いることが可能なレベルになる。エンドミルによる微細加工においては、工具の

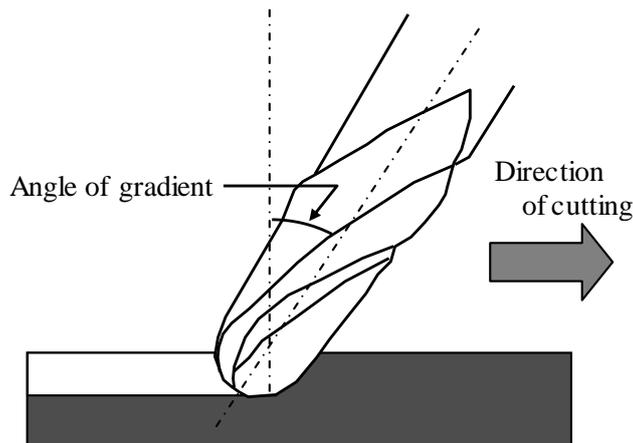


Fig. 1-7 Processing posture inclined in the sending direction <sup>27)</sup>.

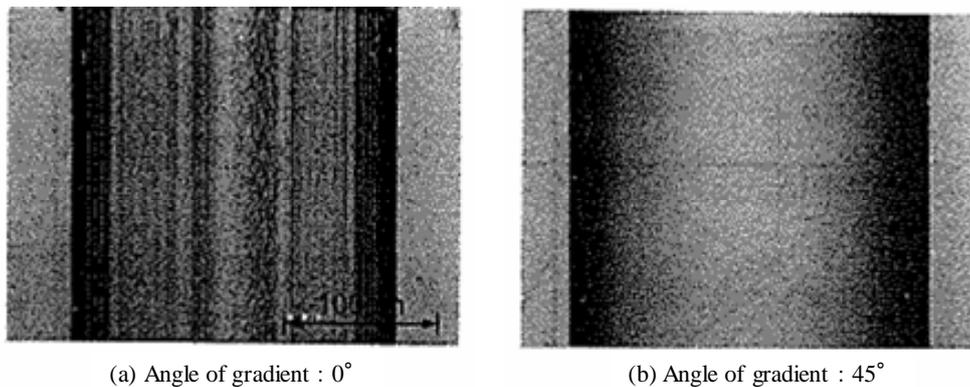


Fig. 1-8 Smoothness of processing surface by difference in the angle of a tool gradient <sup>27)</sup>.

干渉回避、工具と材料の接触検出や工具の磨耗などの課題が残っている <sup>35-37)</sup>。また、機械加工は、単品製造であり、加工自由度が高く、単品加工では短納期で低価格なプロセスであるが、量産工程としては同時に多数個を加工することが困難であり、また、加工ツールの微細化も困難なため、ナノサイズの加工には不向きなプロセスである。

ナノインプリント加工では、ガラスを成形するために CVD(気相合成)ダイヤモンドを型として用いると、成形材料と型との融着を低減させることが可能である。CVD ダイヤモンドは硬度が高いため、型形状を形成する手段として、Ga イオンビームによる FIB 加工が提案されている <sup>38)</sup>。イオンビームのドーズ量を最適化することで金型表面の粗さ Ra を凹深さ  $2\mu\text{m}$  で  $10\text{nm}$  以下にす

ることが可能である。この金型でパイレックスガラスに成形した結果、金型の深さと同じ凸形状が転写されている。このときの成形温度は 670℃、離型温度 510℃、成形圧 1MPa であった。

また、金型として WSi マスクを介したドライエッチングにより SiC の微細加工を行ったものを用いたリン酸塩系ガラスへのインプリントが提案されている<sup>39)</sup>。レジストに直径 70nm の穴を形成し、反応性ガス CHF<sub>3</sub> への酸素添加を制御することで SiC 型の加工形状最適化を行った。その結果、Fig. 1-9 に示すように構造周期 300nm、構造高さ 200nm の成形形状を得ている。この方法では、金型作製に時間とコストが必要となることと、成形材料に制約があるため、汎用的に用いることが困難である。

#### 1.4 レーザ加工の特徴

レーザー加工では、加工対象として透光性の高いガラスを用いた場合、加工材料にレーザー光がほとんど吸収されないため、精密加工することが困難である。加工性を向上させる方策として、大きく3つの加工方法が挙げられる。一つ目は、加工用レーザー光源の波長として、加工材料の分光吸収率が高

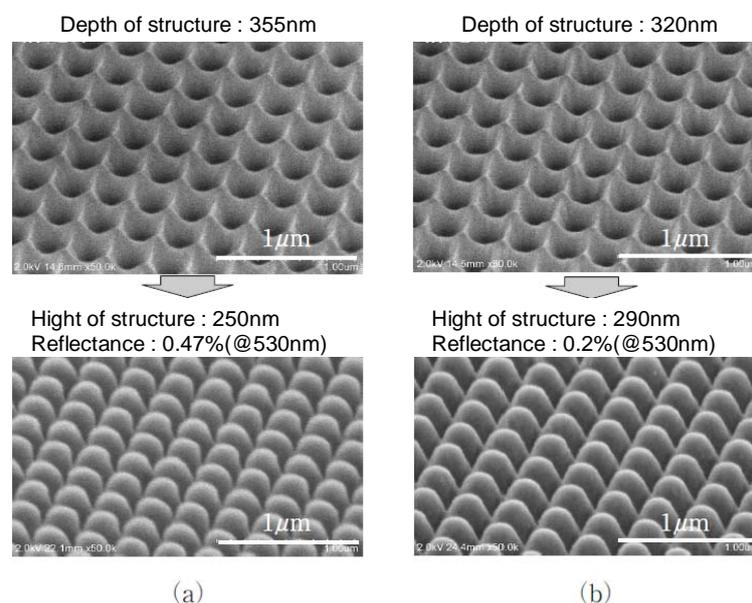


Fig. 1-9 SEM photograph of SiC mold structure (upper row) and transcription pattern to phosphate system glass (lower berth)<sup>38)</sup>.

(a) CHF<sub>3</sub> gas (b) CHF<sub>3</sub> gas+O<sub>2</sub>;3sccm

いものを選定する。二つ目はレーザーパルス幅の短い超短パルスレーザーを用いる方法がある。三つ目は、加工支援材料を用いて、レーザー光を一旦、この材料に吸収させ、その際に発生した熱や化学反応などを利用し、加工対象材料を処理するものがある。

一つ目の方法では、石英ガラスの場合、吸収波長領域のレーザーである紫外線レーザーを用いる方法が挙げられる。例えば、波長 157nm の  $F_2$  レーザを用いれば、石英ガラスに対して熱影響がほとんど無い光化学的な良好な直接加工を実現している<sup>40-42)</sup>。また、さらに短波長の軟 X 線による加工についても研究されている<sup>43-44)</sup>。しかし、 $F_2$  レーザはガス寿命、出力、ビーム品質やフォトンコストが高く、量産に用いることができるレーザーは現在のところ、無いのが実状である。

二つ目の超短パルスレーザーとして用いられるフェムト秒レーザーでは、極めて短時間にフォトン加工対象物に照射でき、光子エネルギーが低い波長 800nm のレーザーであっても多光子吸収を利用することで、波長 157nm のレーザーと同等の加工を行うことが可能となる<sup>45)</sup>。フェムト秒レーザーとは、レーザー発振のパルス幅がフェムト秒オーダーのレーザーであり、近赤外線から紫外線までの波長で発振させることが可能となっている。レーザー発振にはモードロックと呼ばれる現象を用いる。モードロックとは、レーザー光の振幅の位相をそろえることにより、レーザー発振を安定化させ、非常に短いパルスのレーザー光を生成する現象である。このモードロックにより得られたレーザー光を高出力化する方法が、チャープパルス増幅である。モードロックからのレーザー光をそのまま増幅するとピーク強度が大きすぎて、増幅系の光学素子を破壊してしまう。そこで、パルス幅をストレッチャと呼ばれる装置により伸張した後に増幅し、その後、パルス幅をコンプレッサと呼ばれる装置により圧縮するチャープパルス増幅方式<sup>46-47)</sup>を用いる。フェムト秒レーザーを用いた加工現象は、単純な加工メカニズムで説明することが困難である。例えば、レーザー波長、パルス幅、ピーク出力など関与するパラメータは多岐にわたっている。金属のアブレーションによるレーザー加工のパルス幅依存性については、物質の温度変化と熱拡散のモデル<sup>48-51)</sup>やプラズマによるレーザー光吸収のモデル<sup>52)</sup>などがある。これらから、レーザーパルス幅が長くなると、プラズマとの相互作用が長くなり、逆制動輻射による熱加工が支配的となる。また、微細構造を形成する方法とし

ては、Fig. 1-10 に示すようなレーザービーム搬送経路で 2 分岐し、その後、集光したレーザービームを重ね合わせる干渉露光法を用いることが提案されている<sup>53-63)</sup>が、フェムト秒レーザーの干渉露光法では加工ビームサイズが大きく影響し、Fig. 1-11 に示すようにパルス幅が 100fs の場合、レーザー光の進行方向の長さが 30 $\mu\text{m}$  となるため、干渉加工領域は  $\phi$  45 $\mu\text{m}$  程度となるので、大面積加工には不向きである。また、橋田らはフェムト秒レーザーを金属表面に照射する際、加工エネルギー密度をアブレーション閾値近傍で行うことで、照射面表面に加工レーザー波長程度の微細周期構造が形成されることを見出している<sup>64-89)</sup>。この加工方法では、金属に対しては容易に加工することができるが、石英ガラスに対して適用が検討されているが、加工条件が極めて

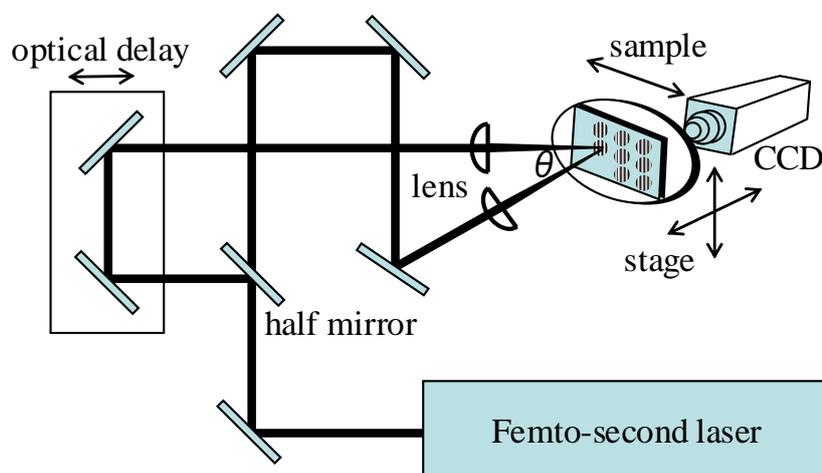


Fig. 1-10 Experimental setup of single pulse 2 light-flux interference processing using femtosecond laser<sup>53)</sup>.

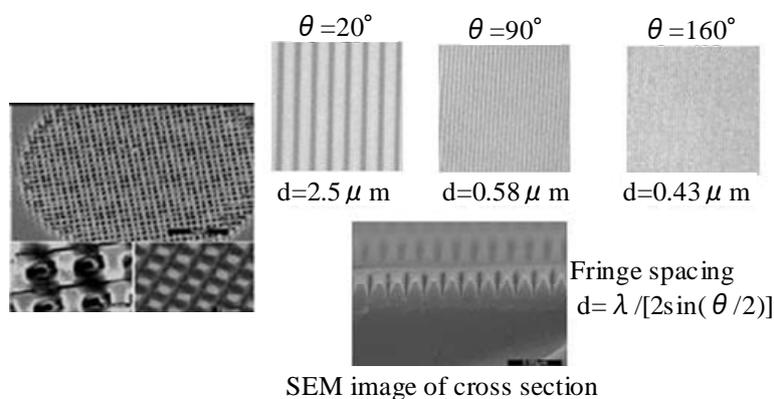


Fig. 1-11 Photographs of processing structure by femtosecond laser single pulse interference exposure<sup>53)</sup>.

狭く、安定な加工を行うことが困難である。

三つ目の方法では、紫外線波長のレーザを用いてガラス表面に微細構造を加工する際、レーザ光を吸収する溶液を加工面に配置して背後からレーザ照射するレーザ誘起背面湿式エッチング法 (LIBWE 法) が挙げられる<sup>90-94)</sup>。この加工装置図と加工形状写真を Fig. 1-12 に示す。結像加工のため、微細化には限界があり、数  $\mu\text{m}$  程度が限界である。この方法では、必ず背面に溶液を配置する必要があり、加工材料側からレーザを照射しなければならないといった設備的な課題が多くある。また、フェムト秒レーザを用いた加工で加工支援材料を用いた事例として、ガラス表面に微細周期構造を形成する際に金属薄膜を用いることが提案されている。この加工では、金属材料がアブレーションされる際に表面プラズモンポラリトンが寄与していると推察されているが、詳細な加工メカニズムが解明されていない。金属のナノ構造体に光が照射されると局在表面プラズモン共鳴が励起され、光電場を回折限界よりもはるかに小さい領域に局在化させることが可能である<sup>95-96)</sup>。

また、表面プラズモンポラリトンを用いた加工例として、ナノサイズの金属球体を配置したり、ナノサイズのスリットを形成したりする例はあるが、産業用途というレベルではなく、表面プラズモンポラリトンを用いた加工現象の解明をおこなっているレベルである<sup>97-107)</sup>。

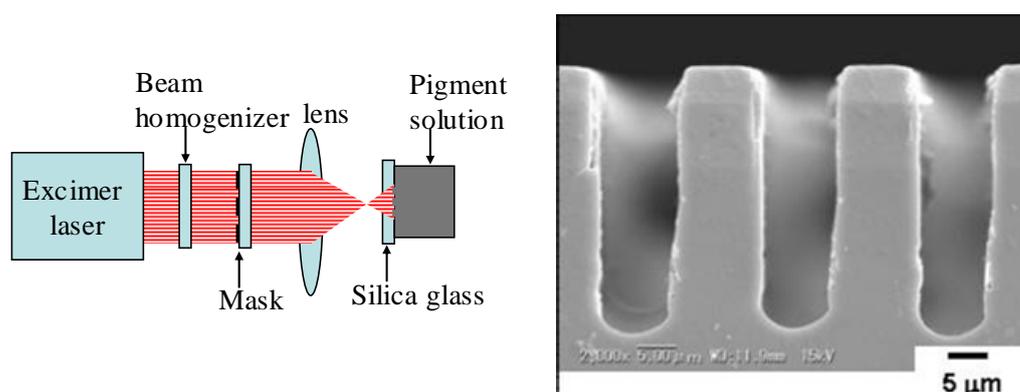


Fig. 1-12 Experimental setup of laser induction back wet etching method (LIBWE method), and observation photograph of processing diffraction rating<sup>92)</sup>.

## 1.5 レーザ加工時の品質信頼性

産業界のプロセスとして利用する場合には、加工特性のほか、加工品質を確保することも重要である。特に、非接触加工であるレーザ加工は、加工状態を検出することが困難であり、加工安定性を確保することが課題である。そこで、レーザ加工現象をインプロセスでモニタリングし、その検出結果を加工条件にフィードバックすることで、安定した加工を得ようとする研究が行なわれている。例えば、加工材料の特性変化を検出する方法<sup>108)</sup>や加工時の発光現象<sup>109-111)</sup>や加工用レーザの反射光を観測<sup>112-114)</sup>する方法がある。また、加工時に生成されるプラズマの電位を検出方法<sup>115)</sup>などもある。加工材料の特性として、屈折率の変化をモニタリングする場合、屈折率を測定するもう一つの光源を用いることになり、モニタリング装置として大きなコストアップになり、また、計測光学系が常に加工部位を計測していることを求められ、その精度が課題となる。また、プラズマ電位を検出する場合も同様である。反射光を計測することは一番安易な方法であるが、単純な加工深さを計測する場合などでは有効と考えられるが、積層構造などでは加工対象材料が加工進行によって異なるため、反射光のみで判定するには情報が不足している場合がある。その点、加工時の発光現象は、レーザ加工時の加工メカニズムを理解し、発光現象と相関関係を抽出することで、精度の良い判定が可能となる。

## 1.6 レーザを用いた除去加工の課題

産業用途として実用されるためには、コストやタクトタイムといった観点でも優位性を持つことが必要である。一般的には、機能(F;ファンクション)、品質(Q;クオリティー)の点においてはレーザ加工が優位性を保有するが、コスト(C;コスト)、タクトタイム(D;デリバリー)では必ずしも最適とは言えない。例えば、加工装置の設備価格について考えると、必ずしもレーザ加工装置は安いとはいえない。また、タクトタイムについてもガラスはレーザ光を吸収しにくく、除去加工するためには大きな出力を要するため、限られたレーザ出力で加工するには、集光加工することが必要となるので、大面積を加工するためには加工時間が長くなり、レーザ加工が優位とは必ずしも言えない。そこで、コストやタクトタイムを考慮したレーザ加工方法の開発が望まれている。つまり、

レーザー加工の特徴である、非接触加工、雰囲気を選ばないなどの加工自由度が高く、加工時の応力を低減した加工ができることに加えて、光と材料との相互作用を最適に選定することで、高品質加工が可能となり、脆弱かつ高精度な薄膜積層構造を持つデバイスにも適用可能な技術である。特に、短波長、短パルスレーザーを用いた加工技術は、単なる除去加工ではなく、高品質化、高生産性、さらに新機能創出を実現でき、次世代のコア技術になりうるものである。レーザー加工特性を基礎から把握することで、材料が持つポテンシャルを引き出し、安心・安全な製品を創出し、システム化により産業的に高品質で高生産性を確保することが可能である。

レーザーを用いて光学部材の表面に微細構造を形成する場合、加工周囲へのダメージはもちろんのこと、積層材料であれば積層された上下の材料へのダメージも抑えることが必要である。このとき、下層に配置された材料の特性としてレーザー光の吸収率および透過率の関係が重要であり、加工制御性に大きく影響する。積層構造の下層材料のレーザー光に対する吸収、透過、反射の組合せに対する加工時の課題対象を示す。

#### [Case1]

吸収率：上層≧下層) > (透過率：上層≧下層、反射率：上層≧下層

上層材料と下層材料の吸収率、透過率、反射率の特性がほぼ同一であり、ほとんど吸収する材料において、三次元形状を形成する場合には、加工エッチングレートを一様させることにより加工形状精度を確保することが容易となる。上層と下層の加工エッチングレートが異なると、上層と下層の界面において、加工形状が異なってくる。具体的には、加工エッチングレートを材料と加工条件を制御することで一致させて、光導波路のミラー形成などが行なわれている。

#### [Case2]

吸収率：上層 > 下層、透過率：上層 < 下層

Case1と同様に上層材料を加工する際に発生した熱が下層材料に熱影響を生じることがある。特に、透明材であるガラスなどは熱伝導率が低いことが多く、上層材料を加工した熱が下層材料との界面に留まり、下層材料が

損傷することがあるので、下層近傍の上層材料を加工する際の加工条件を適切に制御することが必要である。ガラスなどの表面に残存した異物の除去加工やガラスなどの表面に積層された材料を加工することが挙げられる。

## 1.7 本論文の構成

本研究では、光学表面での透過率を向上させる構造として、 $\mu\text{m}\sim\text{nm}$  サイズでの微細周期構造の形成に関して研究する。Fig. 1-13 は、本論分の構成を示している。特に、レーザーによる除去加工に着目し、その加工技術と生産性向上と品質確保に関するものである。除去加工においては、加工深さが重要な管理パラメータであり、その加工深さを高精度に制御することが必要となる。また、加工材料の中には加工困難な脆性材料もあり、加工時に周囲へのダメージを抑制することが必要となる。したがって、下記の3点について、研究を行う。

### 1) レーザ加工時モニタリングによる加工形状品質管理

材料表面の除去加工においては、加工深さを管理することが特に重要である。レーザー加工時の発光現象に着目し、その挙動を検出して加工形状との相関を得ることで高品質な加工が可能となる。積層構造の界面に加工品質を確保するために加工状態を検出可能とする検出層を形成することで、その加工管理方法に関して研究する。

### 2) マイクロ三次元微細構造付与による回折光学制御

光学表面における反射成分として、屈折率が大きい材料から小さい材料に伝播するとき発生する全反射がある。全反射による透過率低下を改善するため、光学表面に $\mu\text{m}$  サイズの微細周期構造を形成し、回折光を発生させることで反射光を低減させる。その微細周期構造を積層された吸収材を加工する場合、目的形状を形成するには、加工深さを制御し、かつ下層へのダメージを回避することが重要である。従来の加工方法と比較して、進歩性を有する加工方法として、パルス幅がフェムト秒の紫外線レーザーであるエキシマレーザーで面加工を検討する。その三次元形状を形成する方法は多光束干渉加工を用いて、加工性とその応用について検証する。

### 3) ナノ三次元微細構造付与による無反射光学制御

光学表面における反射成分として、屈折率が異なる界面を伝播するときには発生するフレネル反射がある。フレネル反射による透過率低下を改善するため、光学表面に光の波長以下となる nm サイズの微細周期構造を形成することで反射光を低減させる。脆性材料など加工困難な材料を加工する場合、レーザ光の直接加工では加工材料の周囲にダメージが発生することが考えられる。このような場合には、加工材料表面に加工援用材料を配置させることが有望である。加工援用材料のひとつとしてナノ金属粒子が挙げられる。ナノ金属粒子にレーザを照射するとナノ金属粒子の複素屈折率に起因する表面プラズモンポラリトンが形成され、脆性材料表面でレーザの電界が増強される。その結果、脆性材料表面は非常に微細な構造を形成することが可能となる。その加工援用材料を形成する方法と脆性材料表面への三次元微細加工方法に関して研究する。

これらの加工技術、品質管理技術を用いることで、高機能、高品質の商品を高生産性で創出していくことに貢献することが可能となる。

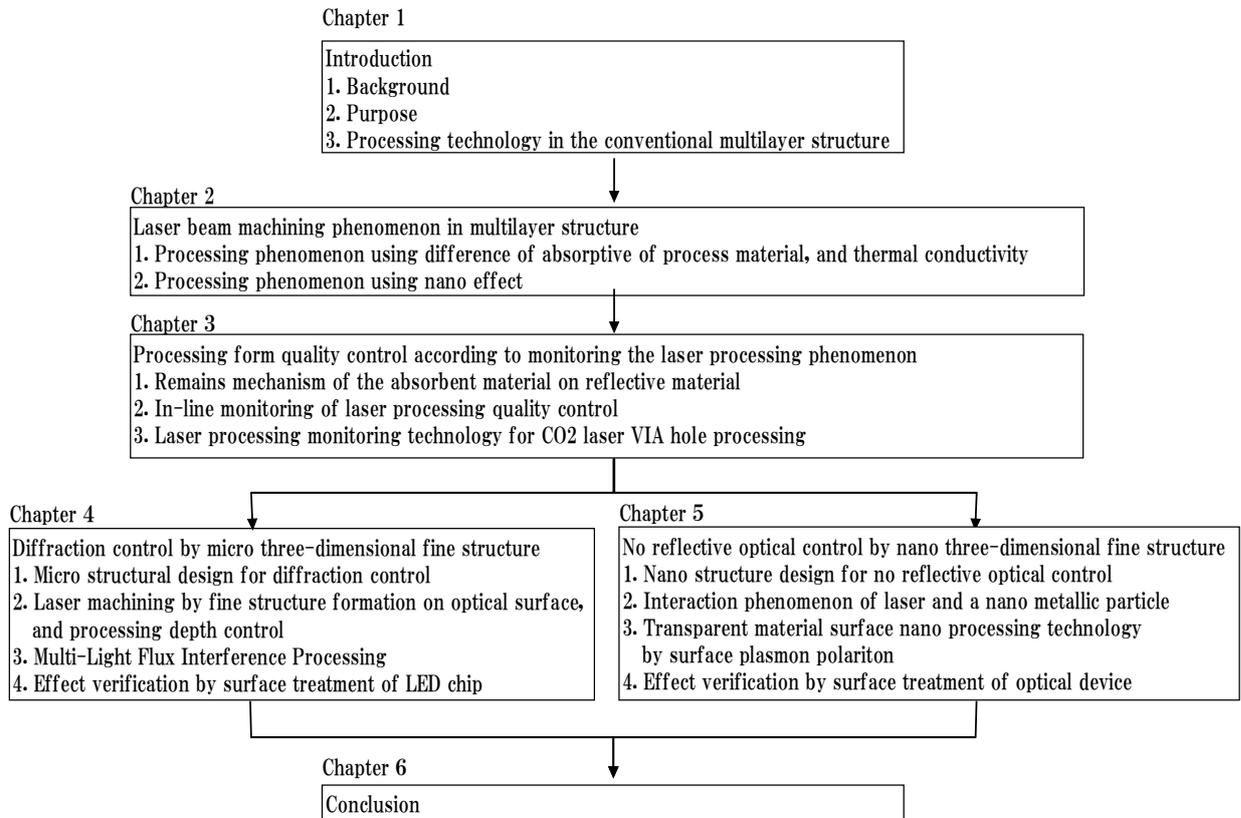


Fig. 1-13 Flow chart of this study.

## 第 2 章 積層構造体におけるレーザ加工現象

### 2.1 加工材料の吸収率と熱伝導率の差による加工現象

レーザを用いて積層構造体に三次元形状を形成する際に注意する点としては、レーザ加工時の光侵入による影響と熱拡散による影響 (HAZ: Heat-affected zone) であり、これらは材料特性と光の相互作用によって決定されるものである。材料表面に照射されたレーザ光は、反射光、透過光、吸収光に分けられる。つまり、入射レーザ光を1とした場合、反射率を $r$ 、透過率を $t$ 、吸収率を $\mu$ とすると、 $r+t+\mu=1$ となる。このパラメータの中でアブレーション加工において、特に重要なものが吸収率である。物質に光が照射された場合、光の電場によって物質中の自由電子が移動され、偏りが発生する。これを元に戻すように自由電子は全体的に振動する。この振動をプラズマ振動といい、物質中への光の侵入を遮蔽する作用をもっている。その結果、光は反射されることになる。プラズマ振動の角周波数 $\omega_p$ は、

$$\omega_p = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0}} \quad (2-1)$$

で表される。ここで、光の周波数 $\nu$ 、自由電子密度 $N$ 、電化素量 $e$ 、電子の有効質量 $m^*$ 、真空の誘電率 $\epsilon_0$ とする。プラズマ振動の各周波数に対応する波長 $\lambda_p$ は、

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu} = 2\pi c / \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0}} \quad (2-2)$$

で表される。ここで、真空の光速度 $c$ 、とする。プラズマ振動の角周波数に対応する波長 $\lambda_p$ よりも長い波長の光は、遮蔽されて物質内部に入ることができず、ほとんどが反射される。つまり、波長 $\lambda_p$ よりも短い波長の光は侵入できることになり、物質で吸収される。光の吸収率は、複素屈折率 $n+i k$ を用いて表すことができる。複素屈折率を用いると、吸収性の物質中の光の電場は、

$$\begin{aligned}
E &= E_0 \exp i \left[ (n + ik) \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) z - \omega t + \phi \right] \\
&= E_0 \exp i \left[ n \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) z - \omega t + \phi \right] \times \exp \left[ -k \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) z \right]
\end{aligned}
\tag{2-3}$$

と表すことができ、後半の項が吸収を示している。物質内部での光の侵入距離として、光強度が  $1/e^2$  になる深さは、

$$z = \frac{\lambda}{k\pi} \tag{2-4}$$

と表すことができる。Table 2-1 は、各種金属材料の屈折率および光学諸特性を表している。たとえば、波長 500nm のレーザー光を Cu 表面に照射した場合、光強度が  $1/e^2$  となる侵入深さは、65.8nm、波長 200nm の場合は、42.2nm となる。

おおよそ光の波長が短いほうが、金属表面からの光の侵入深さが浅いことがわかる。また、電場の減衰を2乗すると光の減衰となり、吸収係数  $\alpha$  は、

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k \tag{2-5}$$

で表される。また、反射率  $r$  は、

$$r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{2-6}$$

で表される。光の吸収率はレーザー波長により大きく異なる。例えば、Fig. 2-1 は、金属材料のレーザー波長と吸収率の関係を示したものであり、波長が短いほど吸収率が高くなっていることが分かる。Fig. 2-2 は、透明光学部品によく用いられるガラスなどの材料のレーザー波長と透過率の関係を示したものである。可視光領域で透過率が高い材料であっても、短波長の紫外線領

Table 2-1 Metaled complex index of refraction, invasion depth, and reflectance of metal material in each wavelength.

Metal	$\lambda$ (nm)	Refractive index n	Disappearance coefficient k	Invasion Depth (nm)	Reflectance (%)
Ag	220	1.32	1.29	54	25.1
	500	0.05	2.87	55	97.9
Al	220	0.14	2.35	30	91.8
	546	0.82	5.99	29	91.6
Au	200	1.427	1.215	52	22.5
	500	0.84	1.84	86	50.4
Cu	200	0.94	1.51	42	37.8
	500	0.88	2.42	66	62.5
Fe	367	1.95	3.53	33	63.1
	510	3.19	3.86	42	60.7
Ge	207	1.27	2.38	28	53.0
	516	4.71	2.00	82	48.5
In	500	1.019	2.0805	76	51.5
Mg	200	0.20	1.40	45	76.5
	546.1	0.57	2.32	75	70.9
Pt	257	1.17	2.83	29	63.2
	589	2.63	3.54	53	59.1
Si	206	1.14	2.83	23	63.8
	515	4.16	0.10	1639	37.5

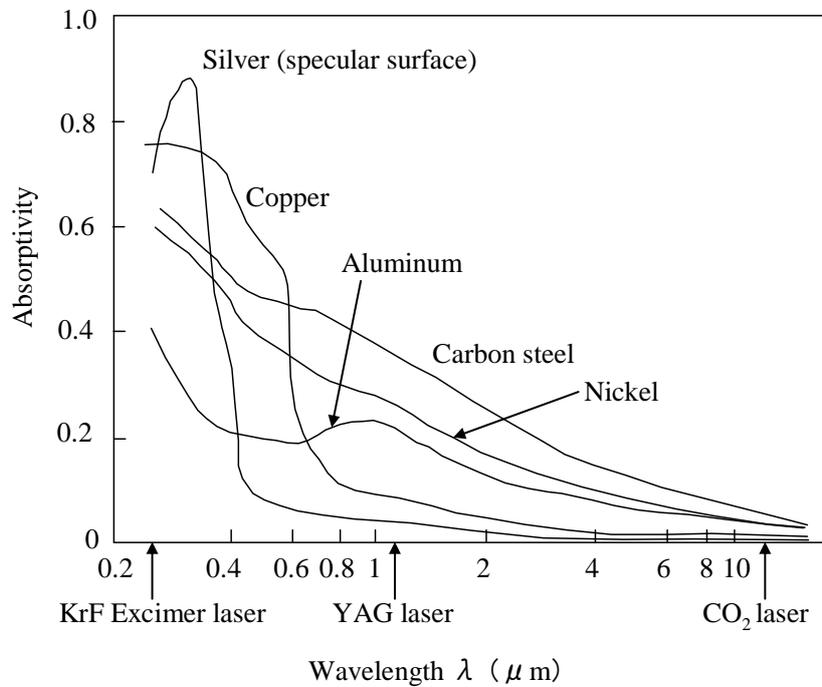


Fig. 2-1 Absorptivity of various metal materials in laser wavelength<sup>116)</sup>.

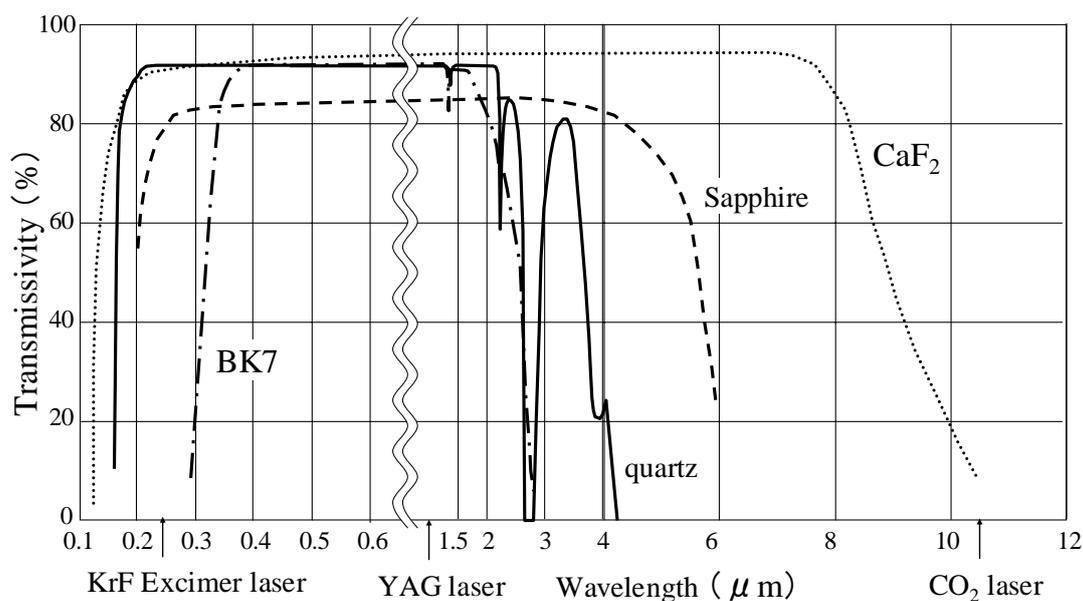


Fig. 2-2 Transmissivity of various optical materials in laser wavelength.

域では吸収され、金属と同様のことが言える。透明材料では、長波長の赤外線領域でも吸収される特性があり、加工用途に応じて用いるレーザ波長を選定する。しかし、薄膜加工や表面のみの加工においては、レーザ光の侵入深さの短いものが適している。

次に、レーザ照射時の温度上昇が加工材料に対する拡散について検討する。レーザを照射した際に、照射対象物質に吸収されたレーザのエネルギーがすぐに熱に変換されるわけではない。物質に吸収された光エネルギーは、まず物質を構成する原子・分子の電子に吸収され、励起状態に移る。その後、平均時間として、100ps から 100ns 程度の間、励起状態でとどまり、その後緩和する。光の照射から 10ps 程度経過すると、励起状態の緩和が顕著となり、周囲への振動エネルギー(熱エネルギー)の形で放出して、物質が加熱される。このようにナノ秒より長いパルス幅のレーザ照射では、熱加工が支配的になり、微細加工を行う場合には、熱拡散の制御が重要となる。

レーザ加工時の熱拡散に関しては、既に各研究がなされている。半無限体上でビーム径  $a$  の一様な強度分布のレーザ光が吸収された場合のレーザビーム中心  $z$  軸上での温度分布  $T_{x,t}$  は、

$$T_{z,t} = \frac{2P}{\pi a^2} \frac{\sqrt{xt}}{K} \left( \operatorname{ierfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{xt}}\right) - \operatorname{ierfc}\left(\frac{\sqrt{z^2 + a^2}}{2\sqrt{xt}}\right) \right)$$

$$\operatorname{ierfc}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - x \cdot \operatorname{erfc}(x) \quad (2-7)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \int_0^x e^{-y^2} dy$$

で表される<sup>117)</sup>。ここで、レーザーパワーを  $P$ (J/s)、熱拡散率を  $\alpha = K/\rho \cdot C$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )、熱伝導率を  $K$ (J/cm $\cdot$ s $\cdot$ K)、密度を  $\rho$  (g/cm $^2$ )、比熱を  $C$ (J/gK)、レーザー照射時間を  $t$ (s)、レーザービーム径を  $a$ (cm)とする。レーザー照射時間と共にレーザー照射部の温度は上昇し、レーザー照射部表面の中心の温度は、最終的に温度  $T_{0,\infty}$

$$T_{0,\infty} = \frac{P}{\pi K a} \quad (2-8)$$

で飽和する。このように熱伝導率  $K$  が大きい材料では、表面温度が上昇しにくい反面、深さ方向に熱が伝わり、内層構造体への熱影響が懸念される。例えば、金属の場合、 $t$  を 10ns とすると拡散長は 1  $\mu$  m 程度、 $t$  を 100fs とすると 10nm となり、パルス幅の短いフェムト秒レーザーを用いると実質的には熱拡散のない微細な加工が可能となる。つまり、レーザー光を材料表面に照射した際の侵入深さに対するレーザーエネルギー密度は、

$$F(z) = F_0 \exp(-\alpha z) \quad (2-9)$$

で表される。ここで、材料表面の中心のけるレーザーピークエネルギー密度を  $F_0$ 、光の吸収係数を  $\alpha$ 、表面からの距離を  $z$ とする。このとき、レーザー加工エネルギー密度  $F$ が材料の加工閾値  $F_{th}$ となる深さ  $z$ までアブレーション加工されることになる。レーザー加工エネルギーが高い場合には熱伝導で過熱された領域がアブレーションされるが、レーザー加工エネルギーがアブレーションまで至らない低い場合には、光侵入により過熱された領域が徐々にアブレーションに変化していく。

以上から、積層構造体において下層材料へのダメージを与えることなく狙いの構造形成を行なうには、レーザのパルス幅が短く、かつ吸収係数が大きく極表面のみで吸収が生じる短波長レーザを用いることが望ましい。つまり、フェムト秒紫外線レーザを用いた加工が理想である。

## 2.2 加工材料のナノ効果を利用した加工現象

積層構造体において、下層材料へのダメージを与えることなく加工するために極表面のみにレーザ加工エネルギーを注入する方法として、光の拡がりがある nm オーダである近接場光を活用する方法が考えられる。近接場光を生成するためにはナノサイズの金属材料を用いて、その周囲に発生させる。通常、レーザを用いて微細加工する場合、レーザ光を集光する方法が一般的である。レーザ光を集光した際、集光レーザ光のスポットサイズ  $a$  は、

$$a = 4\lambda f / \pi w \quad (2-10)$$

で表される。ここで、レーザ光の波長を  $\lambda$ 、レンズの焦点距離を  $f$ 、レンズに入射するビーム径を  $w$  とする。したがって、一般的なパルス幅がナノ秒のレーザでは、レーザ光の波長サイズ程度の微細加工が限界であり、ナノサイズの微細加工を行なうことは困難である。しかし、フェムト秒レーザを用いるとパルス幅が短いため、集光することにより高強度なレーザエネルギー密度を得ることができ、通常では吸収されない波長であっても、2個以上の光子が吸収され、見かけ上で2倍以上の光子エネルギーをもつ波長で加工を行なうのと同程度の多光子吸収が発生する。この  $n$  個の光子吸収は、エネルギー密度の  $n$  乗に比例して生じるため、効率よく加工を行なうには可能なかぎりパルス幅が短く、より集光サイズを微小化することが良い。多光子吸収を用いた加工では、式 2-4 で表したスポットサイズよりも微細な加工が可能となる。つまり、フェムト秒レーザなどの超短パルスレーザ加工で多光子吸収が生じるエネルギー密度となるビームサイズをスポットサイズ以下に設定すると、回折限界以下の加工が可能となる。このように、非常に微細な加工が可能であるが、1点毎の加工であるため、加工速度を向上させることが極めて困難である。そこで、加工材料表面に金属ナノ粒子を配置したナノ効果を利用した加工が

提案されている<sup>97)</sup>。ナノ効果とは、ナノサイズの金属にレーザを照射した際に生じる表面プラズモンポラリトンを活用し、レーザの電界強度を増強させることである。光の波長より十分小さな金属ナノ粒子を想定する。ここにレーザ光が照射されると、時間的に分極状態が反転を繰り返すようになり、電場の振動とともに振動するような電気双極子光が誘起される。金属ナノ粒子は  $\varepsilon(\omega)$  の誘電関数、周囲の媒質は  $\varepsilon_m$  の誘電率を持っているとすると、レーザ光により生じた分極を打ち消すように金属ナノ粒子表面に反対の電場が生じる。つまり、反電場は電子の変位を押し戻す力が発生する。これにより、ナノ粒子内の表面プラズモンポラリトンの振動数を決定している。ナノ粒子内に誘起される電気双極子  $P$  は、

$$P = \frac{3}{4\pi} \left[ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right] E_{in} \quad (2-11)$$

で表される<sup>118)</sup>。金属の誘電関数  $\varepsilon(\omega)$  は  $\omega$  の関数であり、つまり光の波長によって分極の状態は変化する。電子双極子  $P$  が最大となる条件は、式2-11で分母が最大となる条件であり、

$$\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m \quad (2-12)$$

となる場合である。金属球形ナノ粒子に一樣な光を照射すると、電場を  $E_{in}$ 、ナノ粒子の半径を  $R$  とすると、球形ナノ粒子外部の静電ポテンシャル  $\phi$  は、

$$\phi = -E_{in} r \cos \theta + \left[ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right] \frac{R^3}{r^3} E_{in} r \cos \theta \quad (2-13)$$

で表される<sup>119)</sup>。電場  $E$  は  $E = -\text{grad } \phi$  から、金属球形ナノ粒子の極表面で球形ナノ粒子の外部では増強された電場が形成され、最表面では、増強度が100倍に達する場合もある。また、表面から遠ざかると増強度は減衰し、 $r^{-6}$  の依存性がある。このように局在型表面プラズモンポラリトンが励起されたときに、光の場の局在と増強が発生する。この光の局在化と増強を積層構

造体の加工に用いることが極めて有効な手段であると考えられる。

## 第 3 章 レーザ加工時モニタリングによる加工形状品質管理

### 3.1 緒言

レーザを用いた加工は、非接触加工のために加工の良否判定は、通常、加工完了後に形状観察などで行われる。しかし、多数の加工形状を形成する場合、加工完了後に1つでも不良が見つかり、その加工デバイスは不良となり、歩留まりの低下に大きく影響する。そこで、レーザ加工と同時に良否判定を行い、加工形状が設計公差から外れている場合には、即時に追加加工を行い、設計どおりの加工を行うことが望まれている。そこで、レーザ加工時の加工現状を観察し、計測結果から加工条件を最適化して設計形状の加工が可能なモニタリング加工について検討する。

たとえば、電子機器の高機能化、小型化、薄型化に伴い、それに用いられるデバイスの高密度化や微細化が進んでいる。携帯電話を始めとする多層配線板<sup>120)-128)</sup>、近年ではディスプレイや照明器具に用いられるLEDデバイスや各種センサに用いられているMEMSデバイス<sup>129)</sup>などが挙げられる。これらの高密度化、微細化に対応するためのプロセスとして、レーザ加工は次の点で適している。一つ目として、光を集光することで加工サイズを $\mu\text{m}$ オーダーまで微細化することが可能である。二つ目として、非接触加工が可能となるので、複雑な加工部位や奥まった部位など、加工ツールが届かない場合にも加工可能である。このような特徴から、レーザ加工は非常に多岐にわたって用いられている。しかし、これらの特徴がある一方、加工品質の確保が課題となっている。つまり、非接触であるために加工の良否を判定することが容易にできず、現状としては加工条件の最適化に頼るところが大きい。特に、部材が積層された構造のデバイスでは、下層の状態を外観から判定することはできず、抜き取りでの破壊評価に依存している。たとえば、多層配線板の小径VIAホール加工が挙げられる。

ビルドアップ型の多層配線板の製造プロセスの概要をFig. 3-1に示す。ビルドアップ多層配線板は、従来の多層配線板上に樹脂付き銅箔を積層し、VIAホールを形成した後、パネルめっきを施して外層回路を形成する。この工程を繰り返すことにより、ビルドアップ層を表裏1層ずつ積み上げることができる。VIAホール加工はビルドアップ多層配線板を高密度化するための

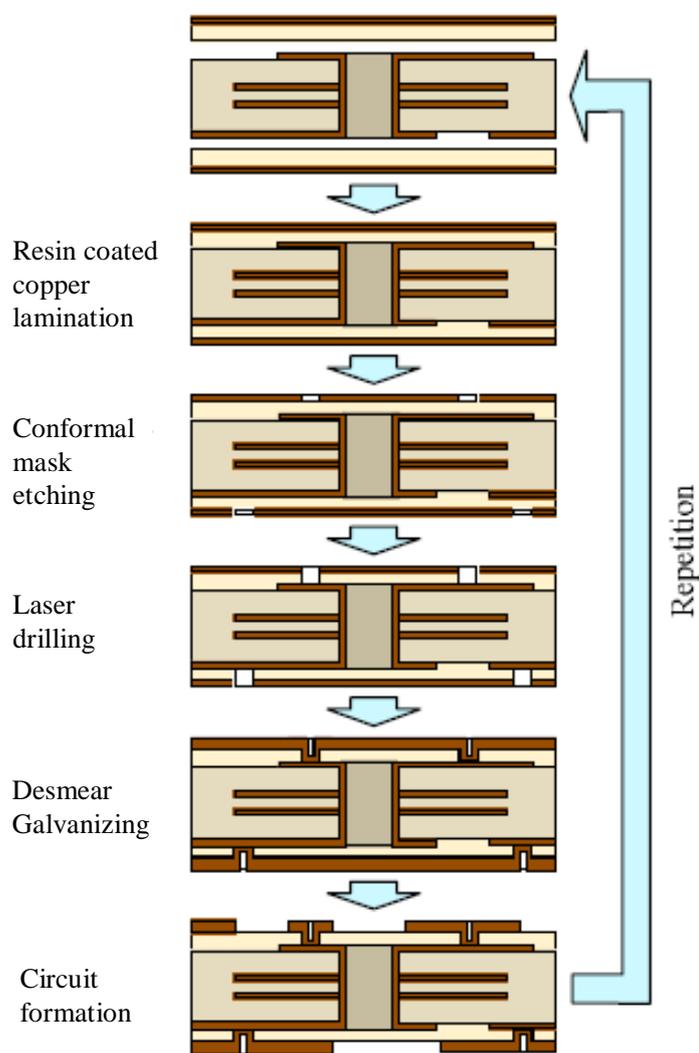


Fig. 3-1 Production process of buildup multi-layer printed-wiring boards(PWBs).

要素技術の1つであり、CO<sub>2</sub> レーザを用いた方法が主流である。しかし、内層銅箔との接続部である穴底に樹脂が残存するという問題があり、後工程の化学的処理により樹脂を除去する必要がある。この化学的処理で残存樹脂を確実に除去するには、レーザ加工時の残存樹脂の厚さを一定値以下に抑える必要があるため、CO<sub>2</sub> レーザによる樹脂除去プロセスの解明と残存樹脂の厚さ検出技術の開発が望まれていた。

更に、加工速度が極めて高く穴数が多いことを考えるとインプロセスでの検出が期待されている<sup>130)</sup>。今回は、各種センサを用いてレーザ加工時の発光やCO<sub>2</sub> レーザの反射光を測定し、これらと加工穴の断面観察などから

穴あけ加工現象についての解析を進めた。また、それらの結果を用いてレーザ加工のインプロセスモニタリングの可能性について検討を行い、これを実現できる技術を開発する。

## 3.2 Cu 薄膜上のエポキシ樹脂の加工技術

### 3.2.1 供試材料

実験に用いた基板材料はガラスエポキシ両面板(銅箔厚さ:約 18  $\mu\text{m}$ )の銅箔に表面処理を施し、樹脂付き銅箔のエポキシ樹脂タイプ(パナソニック製、品番 R-0880/樹脂厚さ 80  $\mu\text{m}$ )を積層させた基板である。その構成を Fig. 3-2 に示す。一般的な VIA ホール形成は、Fig. 3-1 で示すとおり、VIA ホールを形成する位置の最外層銅箔をエッチングにより除去した後、エッチング部より大きなサイズ径のレーザビームを照射して加工する。ここでは観察を容易にするため、マスク結像加工を行うので、最外層銅箔は全面エッチングにより除去している。また、内層銅箔表面の影響を評価するため3種類用いており、酸化処理を施して針状結晶を成長させた黒化処理基板、黒化処理を通常よりも短い時間で処理を施し、銅箔表面の酸化状態を不十分な状態とした基板と、黒化処理を行った後に還元処理した基板を用いた。

### 3.2.2 実験方法と測定方法

Fig. 3-3 に  $\text{CO}_2$  レーザによる穴あけ加工の実験装置を示す。RF 励起スラブ型  $\text{CO}_2$  レーザ(Coherent 社製 Diamond G-100)からのパルスレーザビームを使い、マスク結像法により基板上でのビーム径が約 100  $\mu\text{m}$  となるように

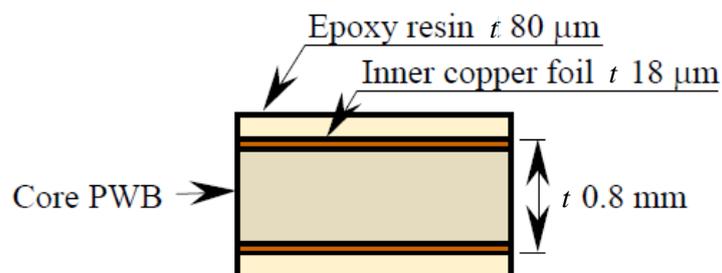


Fig. 3-2 Configuration of PWB used for experiment.

縮小結像させた。CO<sub>2</sub> レーザの平均出力はパワーメータを用いて、発振波形は HgCdTe 光導電素子を用いて測定した。HgCdTe 素子は CO<sub>2</sub> レーザ加工時の基板からの反射光測定にも使用した。Fig. 3-4 にパルス指令値  $T_p = 100\mu\text{s}$  としたときの CO<sub>2</sub> レーザからの発振パルス波形を示す。トリガ入力から約 10 $\mu\text{s}$  遅れてレーザ発振が始まり、レーザ出力は約 25  $\mu\text{s}$  まで急激な増加が認められ、それ以降はなだらかに高くなっている。レーザ加工部からの発光は、CO<sub>2</sub> レーザの光軸上に設置したダイクロイックミラーにより光軸外に取り出し、フォトセンサを用いて測定した。発光強度が比較的小さいため石英レンズで加工部の像を受光面に結像させた。これらの測定信号はサンプリング周波数 2MHz で測定し、A/D 変換後パソコンに記録した。レーザ加工によって発生する発光形状は最小ゲート時間 3ns のイメージインテンシファイアにより撮影した。このとき、噴出樹脂を可視化するために He-Ne レーザを光源として用い、その散乱光を撮影した。レーザ発振とイメージインテンシファイアのゲート開閉のタイミングはパルスジェネレータで制御し、レーザ照射後の様々な遅れ時間において撮影を行った。穴底残存樹脂の厚さは、VIA ホール断面の顕微鏡観察により測定した。

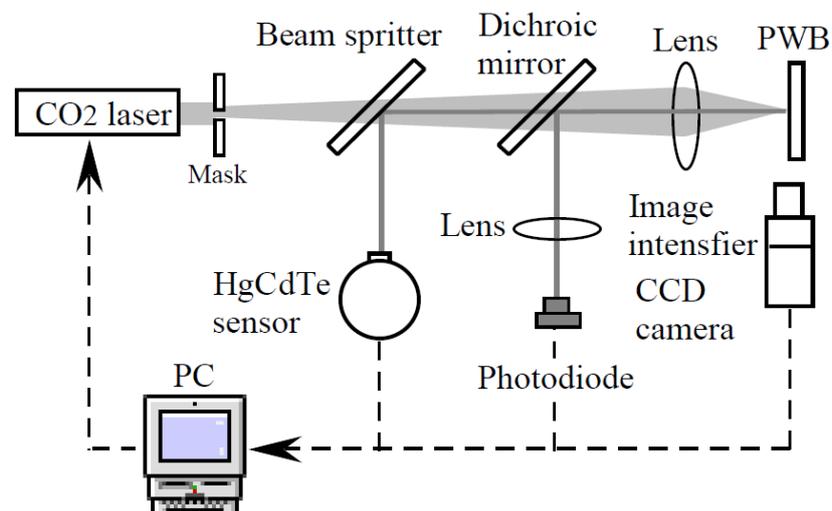


Fig. 3-3 Experimental setup for monitoring system of CO<sub>2</sub> laser drilling.

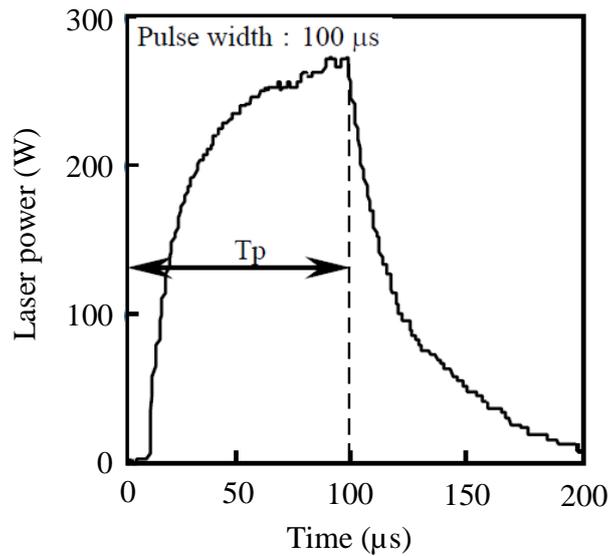


Fig. 3-4 Waveform of CO<sub>2</sub> laser used for the monitoring experiment.

### 3.3 実験結果と考察

#### 3.3.1 穴あけ加工プロセス

レーザによる樹脂の除去速度を求めるため、種々のパルス幅の1ショット照射による穴加工を行い、穴の深さを測定した。穴加工プロセスの進行状況をより正確に把握するため、縮小倍率は所定値よりも大きく設定した。Fig. 3-5 にレーザフルエンスと穴の中央部における加工穴深さの関係を示す。内層銅箔付近までは、入射レーザフルエンスにほぼ比例して穴の深さが直線的に増加している。エポキシ樹脂の熱伝導を無視すると、穴深さ  $h$  は、レーザフルエンスを  $F$ 、樹脂の除去閾エネルギーを  $G$  とすると、

$$h = K \times (F - G) \quad (3-1)$$

で与えられる<sup>131)</sup>。  $K$  は図の近似曲線の直線部から算出した係数で、樹脂の除去速度を表し、 $K = 2.05 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$  となった。Fig. 3-6 はレーザ照射時間を変更させたときのVIAホール断面写真である。穴中央部がほぼ内層銅箔層に到達すると底部に数  $\mu\text{m}$  の樹脂層を残したまま穴は横方向に広がっていく。Fig. 3-7 にレーザフルエンスと穴底残存樹脂の厚さの関係を示す。レーザフルエンスは、パルス幅とショット数により変化させた。残存樹脂の厚さ

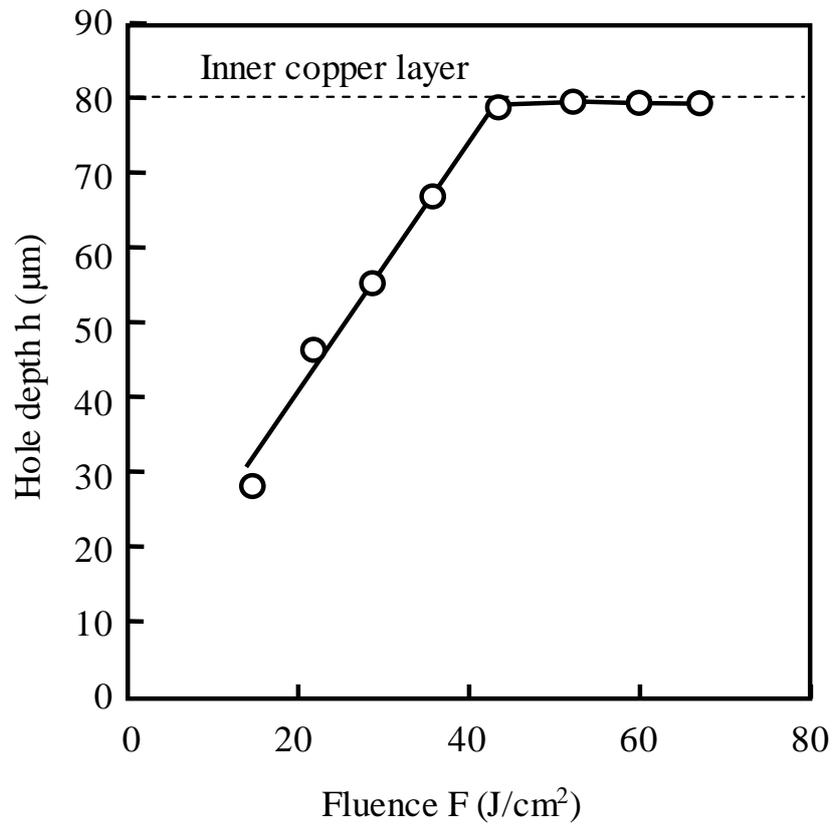


Fig. 3-5 Relation of the depth of VIA hole and laser fluence.

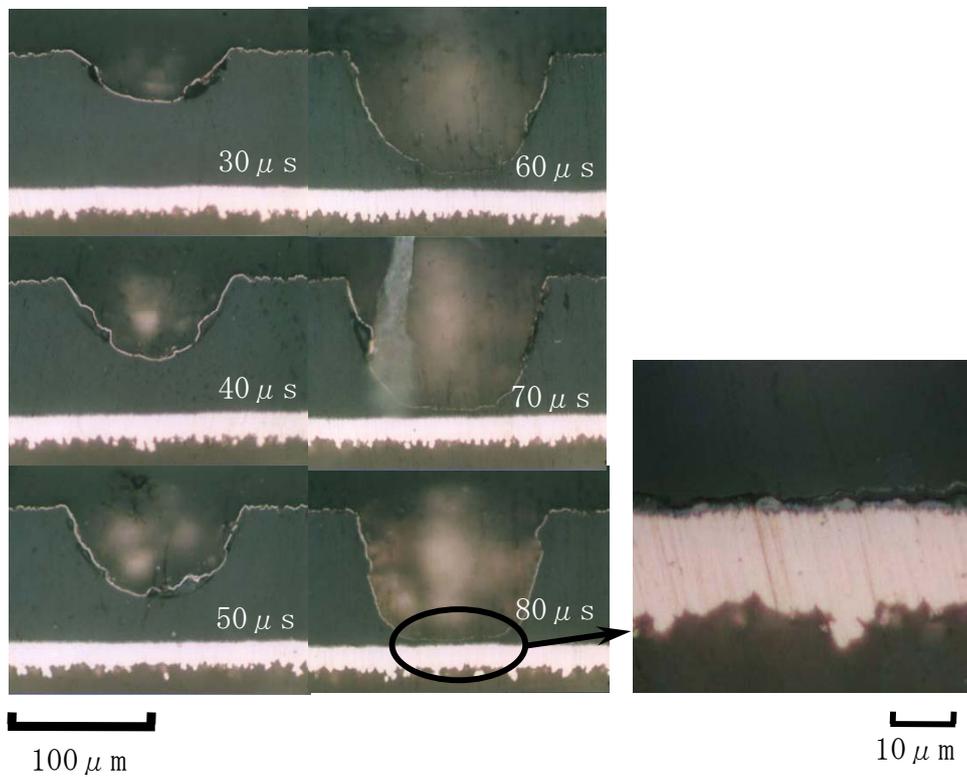


Fig. 3-6 VIA hole cross sections accompanying laser irradiation time.



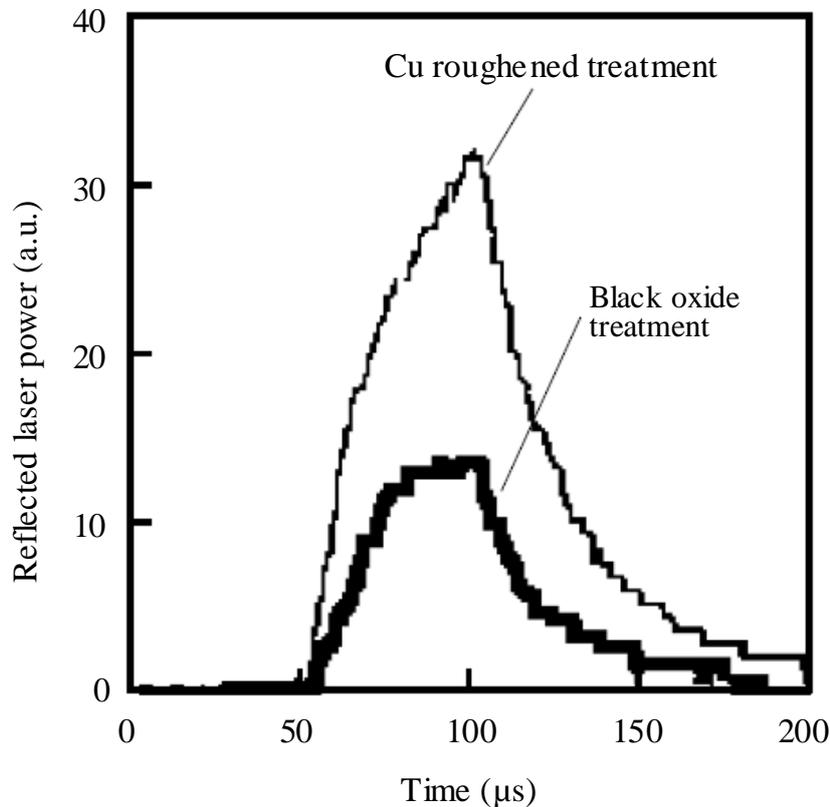


Fig. 3-8 Time variation of reflected laser power from inner Cu surface of VIA hole.

からの反射強度が黒化処理基板よりも高くなっているのは、両者のCO<sub>2</sub>レーザの反射率の差によるものと考えられる。

### 3.3.3 レーザ加工時の発光現象

レーザ加工部からの発光強度の測定と発光形状の撮影を行った。その結果、強い発光が認められた。Fig. 3-9 はイメージインテンシファイアによりゲート時間 1 μs で撮影した発光形状の撮影像である。エポキシ樹脂のバルク加工中である 0 μs ~ 50 μs の間は発光形状が撮影されなかったが、光源として CO<sub>2</sub> レーザ光軸と同軸に設置した He-Ne レーザを照射した場合は、その散乱光によってエポキシ樹脂の噴出が撮影された。除去された樹脂からの発光が観測されなかったことより、樹脂の分解は低温で生じていると考えられる。また、レーザ照射後 53 μs 後から輝度の高い発光形状が撮影された。

Fig. 3-10 は樹脂厚さ約 80 μm の基板に  $T_p = 100 \mu s$  のレーザを照射した

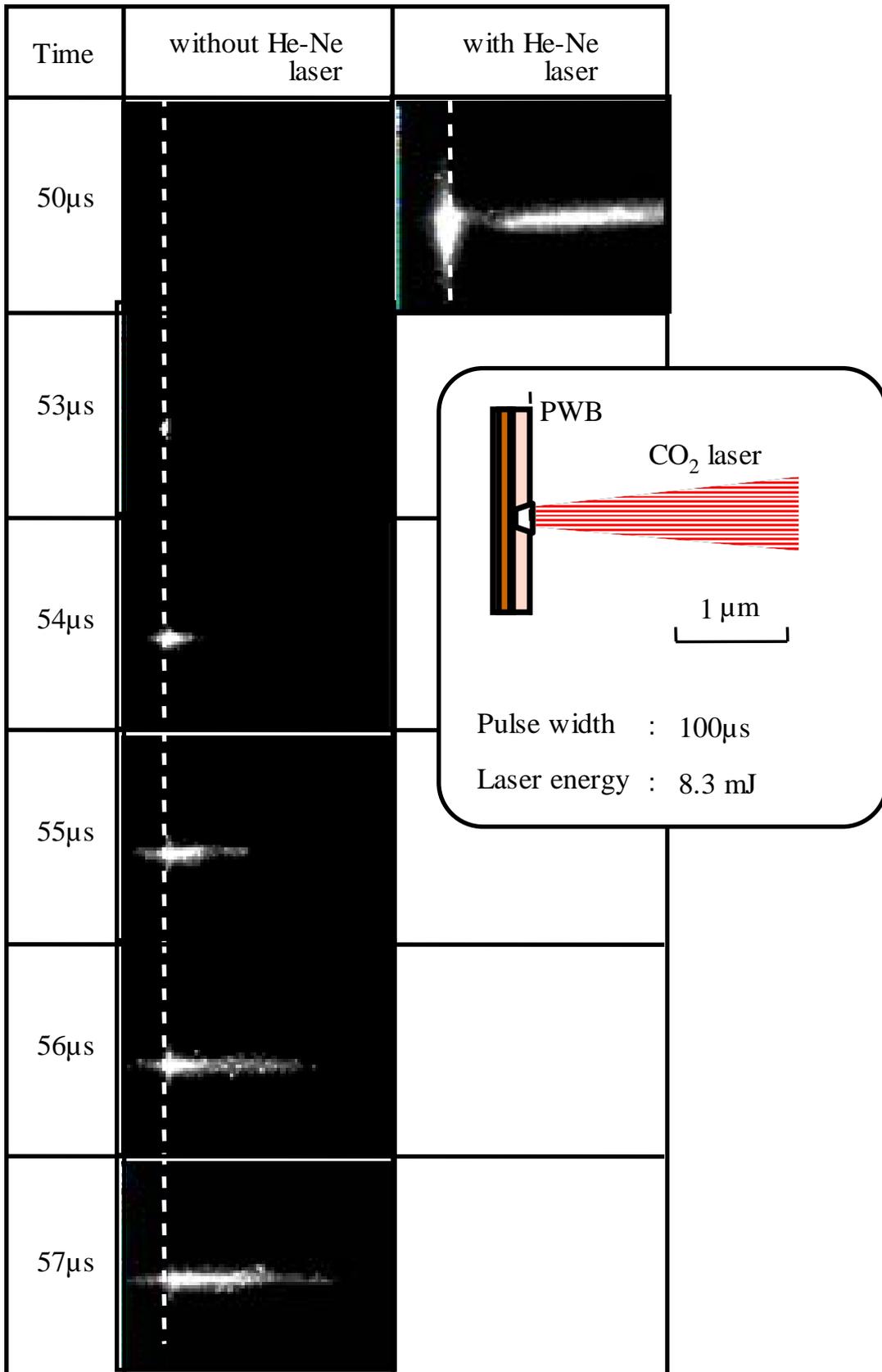


Fig. 3-9 Emission side view images during laser drilling.

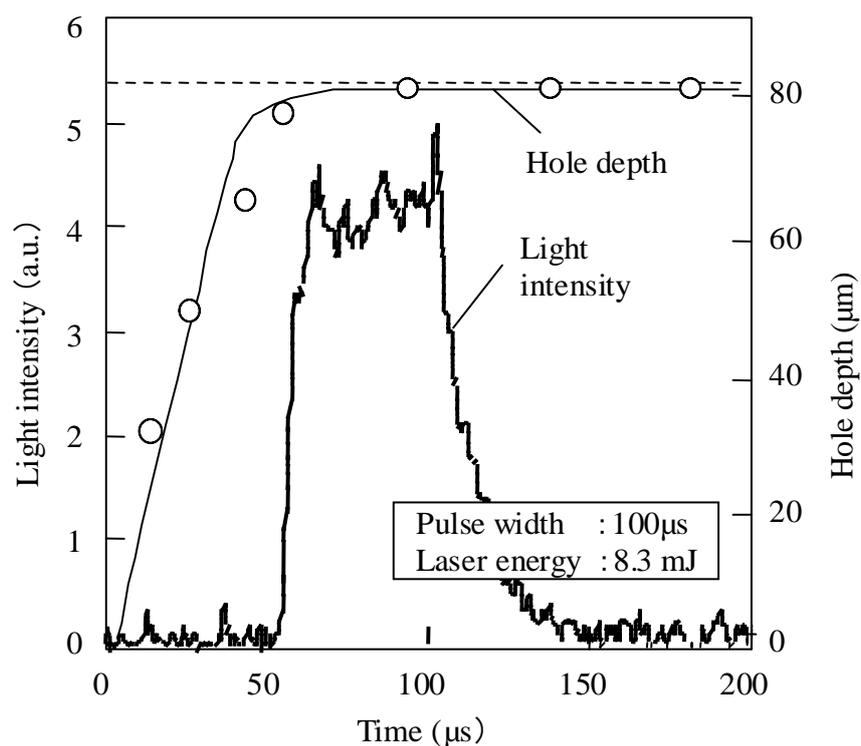


Fig. 3-10 Light intensity from a bottom of VIA hole and hole depth during laser drilling.

場合の発光強度の測定結果である。ただし、図中に示している加工穴の深さは、レーザ照射時間を調整し、加工した穴の断面形状から求めた。発光は、加工穴が内層銅箔に到達するまで検出されず、残存樹脂が  $2\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$  と薄くなってから始まり、レーザパルスのピーク付近で最大となっている。この現象は、反射光測定、発光形状観察の結果とも一致している。

この場合の発光は銅箔の表面温度を捉えていることによるとも考えられるため、レーザ照射時の銅箔表面の温度上昇を計算により推定した。前提条件として、半無限板の銅箔表面に半径  $a$ 、中心出力強度  $W_0$  のガウス分布レーザが照射されるものとした。計算上の照射時間は、実際のレーザ照射開始後、レーザが穴底に到達する  $50\ \mu\text{s}$  時点から、 $100\ \mu\text{s}$  時点までとした。Fig. 3-4 から分かるようにこの間でのレーザ出力はほぼ一定とみなせるので、計算上のレーザの時間波形は矩形波とした。このとき、レーザ照射の中心部での温度上昇は、レーザ吸収率を  $\varepsilon$ 、熱伝導率を  $k$ 、レーザ照射が終了する時刻  $t=100\ \mu\text{s}$  としたとき、

$$T = \varepsilon \frac{W_0 \cdot a}{k} \tan^{-1} \frac{2}{a} \sqrt{kt}$$

( $50\mu s \leq t \leq 100\mu s$ )

$$T = \varepsilon \frac{W_0 \cdot a}{k} \left( \tan^{-1} \frac{2}{a} \sqrt{kt} - \tan^{-1} \frac{2}{a} \sqrt{k(t-\tau)} \right)$$

( $100\mu s < t$ )

(3-2)

で表される。Fig. 3-11 は式 3-2 から求めた内層銅箔の中心温度から熱輻射時の発光強度を計算した結果である。発光が銅箔表面の熱輻射によるものとするれば、その強度は温度の 4 乗に比例する。しかし、検出された発光強度は発光開始と同時に急激に増加している。すなわち、発光は銅箔表面の熱輻射とは異なる現象によって生じているものと推測される。

そこで、実際レーザ加工時の発光を分光分析した結果を Fig. 3-12 に示す。穴加工が内層銅箔に到達するまでは、Fig. 3-9 で示したとおり、発光現象が観測されないので、分光スペクトルも検出されない。一方、穴加工が内

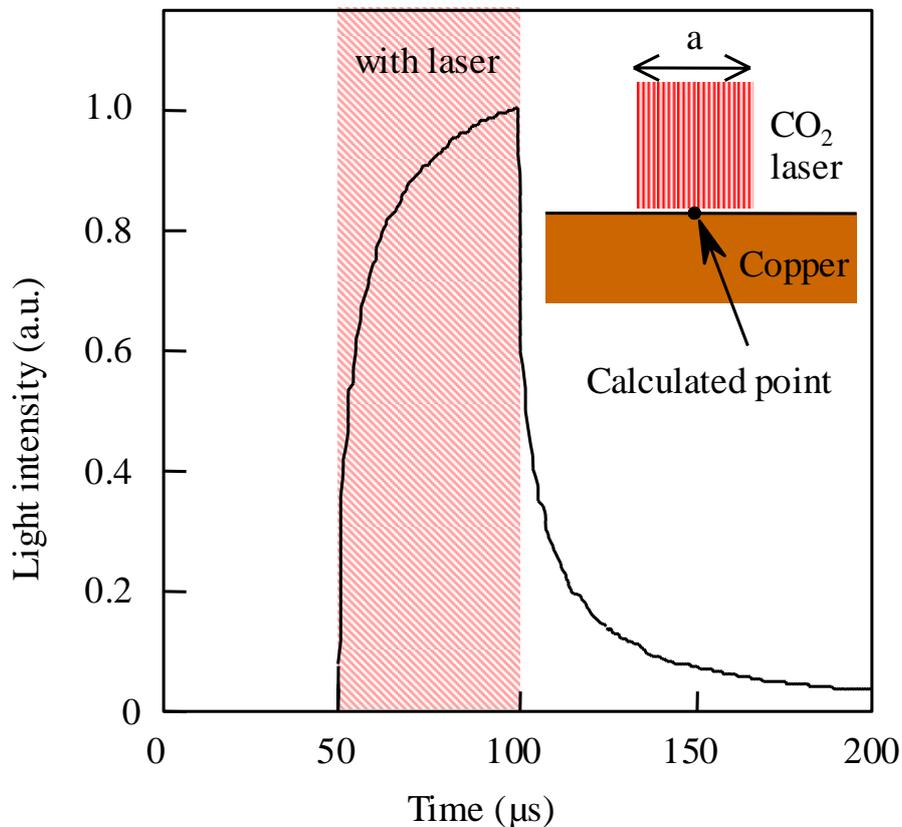


Fig. 3-11 Calculation result of radiation by heating caused by laser irradiation.

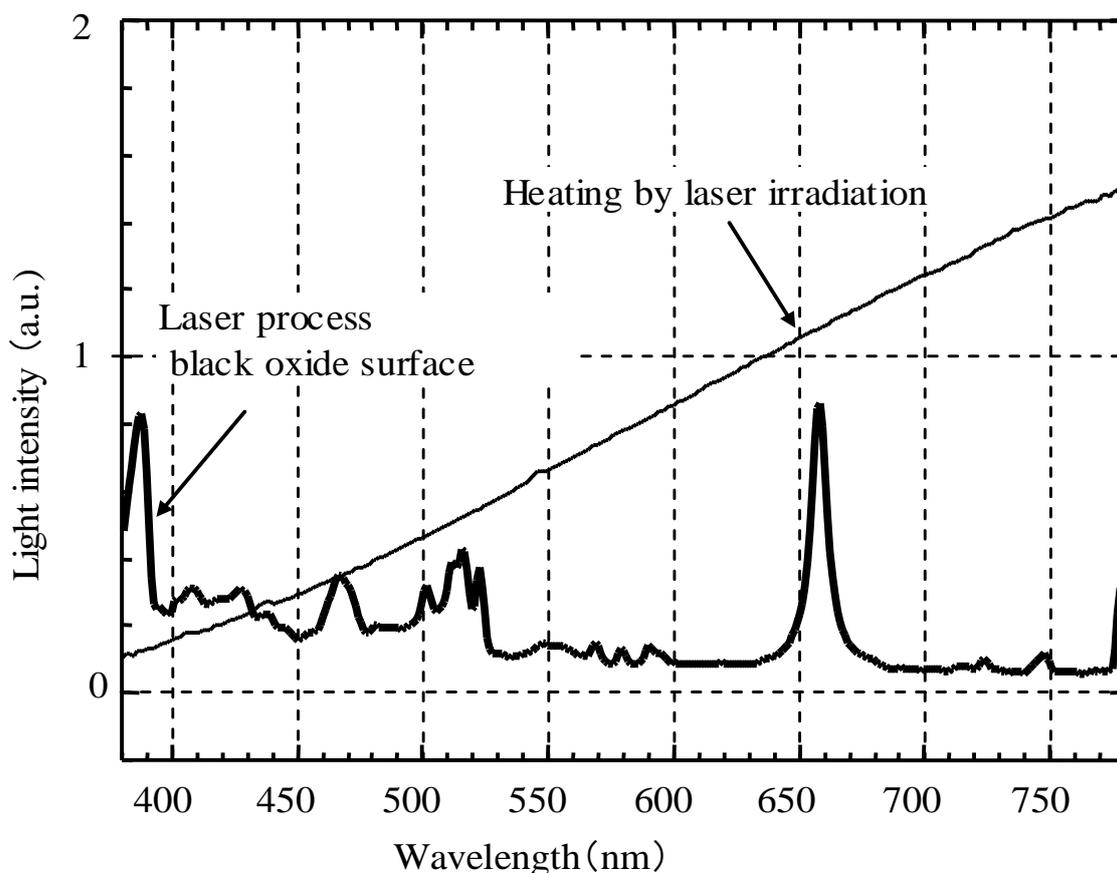


Fig. 3-12 Measurement result of the spectrum by the radiation at the time of heating by laser irradiation, and the emission spectrum by laser irradiation from black oxide surface.

層銅箔に到達したときの発光は、特定の波長(660nm など)において高いピークが観測された。一方、レーザを同一部分に照射し続けて内層銅箔の表面温度を上昇させると、なだらかに変化する連続的な波長スペクトルが観測された。黒化処理基板の表面では、局所的に針状突起が生じているため、その先端部は急激に加熱される。その結果、単なる温度上昇ではなく、銅箔表面の黒化処理層に化学反応が生じ、主たる発光スペクトルの波長が660nm となる反応が発生していると考えられる。そこで、黒化処理の酸化銅が還元されて発光現象を生じていることが原因と考えられるので、銅箔表面の状態を通常の黒化処理したもの、黒化処理を十分に行わず酸素濃度を低く処理したもの、黒化処理品に還元処理を施したものでレーザ加工時の発光現象を観察した。その結果、通常の黒化処理品のみにおいて、発光

が観察された。また、その穴底に残存する樹脂を断面観察した結果、発光が認められなかったものは、2 $\mu$ m 以上の樹脂残渣が確認された。さらに、穴底の銅箔表面の状態は、発光が観察されたもののみ、銅色に変色していた。Table 3-1 に、各表面処理での表面吸収率、銅箔表面での銅検出量に対する酸素検出量の比、レーザ照射時の銅箔表面の推定温度を示す。銅箔表面での吸収率が高いものほど、銅箔表面でレーザ光が吸収されて酸化銅の分解温度以上まで昇温し、酸化銅が還元分解されて発光現象が観察されると考えられる。これは、酸化銅が分解される温度まで昇温した結果、穴底での樹脂残渣が低減されている。以上より、この発光強度を計測することで、穴底に残存する樹脂を判定することが可能となる。

### 3.3 モニタリング技術への展開

Fig. 3-13 にレーザのショット数を変化させた時の観測発光波形を示す。発光は、レーザが穴底付近に到達した時に観測される。1ショット目の約 50  $\mu$ s 時にレーザは穴底に到達し、発光が観測され始める。その後、ショット数を増やしていくと、徐々に穴底径が増加するので、発光は観測されるが、ショット数を重ねるごとに穴底径は一定の大きさに止まるため、発光強度は小さくなっていく。このとき、発光が観測されるのは、穴底に残存する樹脂が一定の厚み以下になる場合である。したがって、発光強度をモニタし、その強度

Table 3-1 Observation result in each Cu surface treatment condition.

Surface treatment	Black oxide (Normal process)	Black oxide (Short process)	Black oxide (Short process)	Reduction
Absorption rate on Cu surface@10.6 $\mu$ m	36.2%	29.4%	23.3%	21.4%
Surface compositions	CuO	CuO,Cu	CuO,Cu	Cu <sub>2</sub> O,Cu
O signal peak / Cu signal peak by EDX analysis	0.33	0.23	0.20	—
Calculated temperature of Cu surface by laser processing	3368 K	2735 K	2168 K	1991 K
Light emission by laser processing	○	×	×	×
Cu surface's color change by laser processing	Black→Cu color	No change	No change	No change

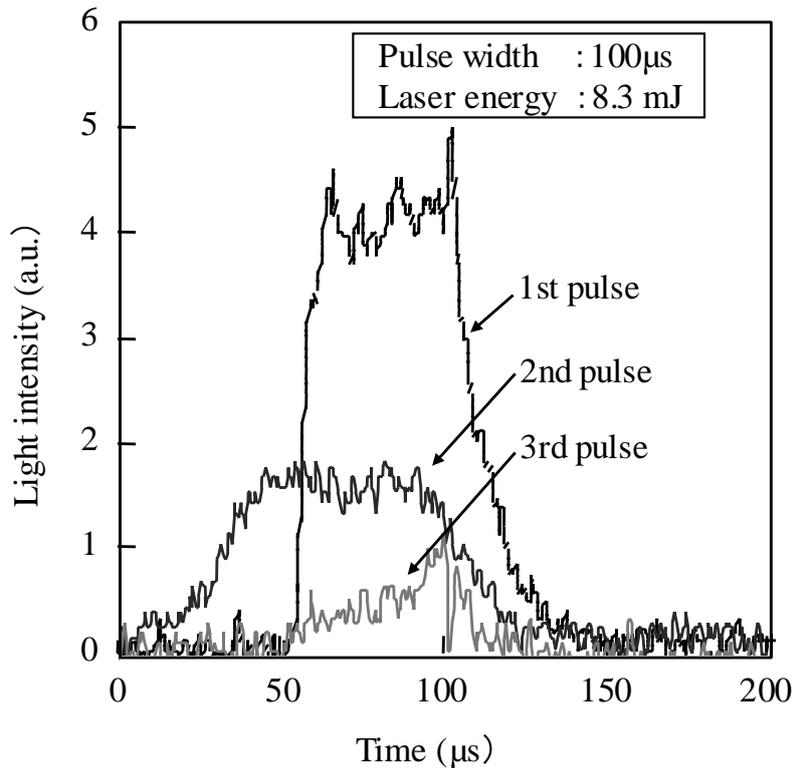


Fig. 3-13 Change of Light intensity by the number of laser pulses.

変化をとらえることにより穴底残存樹脂の厚さを管理することが可能である。パルス幅やショット数などのレーザ照射条件による発光強度波形変化の影響を抑えるために、発光強度の積分値に注目してデータをまとめた。Fig. 3-14 にパルス幅およびショット数を変化させて黒化処理基板の加工を行ったときの発光強度の積分値と穴底面積の関係を示す。発光強度の積分値は Fig. 3-11 に示すような発光強度曲線から求めた値を用いている。穴底面積は、残存樹脂の厚さが  $2 \mu\text{m}$  以下になっている範囲の面積とした。この結果から、発光強度は穴底面積に比例していることが分かった。したがって、発光強度を検出すれば残存樹脂が  $2 \mu\text{m}$  以下となっている穴底面積が推定でき、加工穴品質をインプロセスでモニタすることが可能である。仮に、残存樹脂が  $2 \mu\text{m}$  以下となっている穴底面積が小さい場合でも、さらにレーザ照射を追加することで、穴底面積を確保することが可能となり、導通信頼性を得ることが可能である。

これらのモニタリング技術を固定光学系で行ってきたが、量産設備では、通常、 $f-\theta$  レンズを用いたガルバノミラースキャニングによるエリア加工が行わ

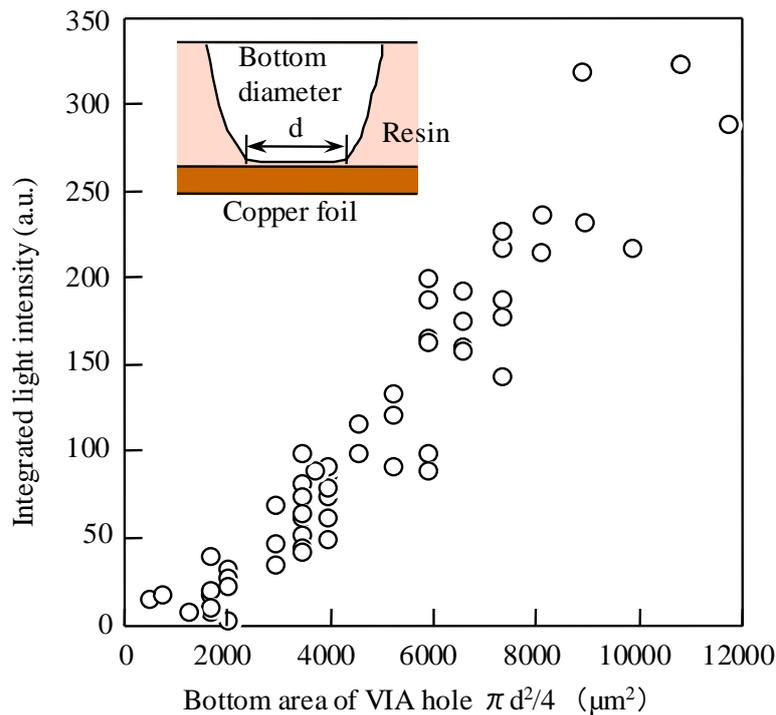


Fig. 3-14 Relation between the integrated light intensity which is measured at the time of VIA hole processing, and the hole bottom area of VIA hole.

れる。ガルバノミラースキャニングを用いた光学系においては、加工用レーザー光の波長と発光現象の波長が異なることに起因する  $f-\theta$  レンズでの色収差が課題となる。また、ガルバノミラーで走査した周辺部位を加工したときの発光は、 $f-\theta$  レンズに全て入射しないため、検出光強度の低下も発生する。そこで、色収差補正、スキャンエリアに対応した発光強度補正などを実施することで、量産設備においても本システムが適用可能となり、加工品質を確保することが可能となると考えられる。

### 3.4 結言

本研究では、 $\text{CO}_2$  レーザによるビルドアップ多層配線板の穴あけ加工を異なるレーザー条件、銅箔内層処理で行った。レーザー加工中の発光や  $\text{CO}_2$  レーザの反射光、発光形状を観察し、以下の結論が得られた。

1. 黒化処理品では、 $\text{CO}_2$  レーザによる穴あけ加工において、レーザー照射時に強い発光が確認された。

2. 発光は、加工穴の先端が内層銅箔近傍に到達してから始まることが判明した。
3. 発光強度をインプロセス観測することによって穴底に残存する樹脂の厚さや穴底面積を計測することが可能となった。

## 第 4 章 マイクロ三次元微細構造付与による回折光学制御

### 4.1 緒言

近年、地球温暖化に伴い省エネルギーへの取り組みが活発化しており、家庭でのエネルギー消費の 1/7 程度を占める照明器具は、特に省エネルギー化が望まれている<sup>132)</sup>。その結果、エネルギー消費の少ない LED 照明器具の普及が加速し、ベース主照明まで展開されようとしており、その発光効率は蛍光灯に迫ってきている。LED を用いれば、省エネルギー化が図れると共に寿命が長くなるため、光源の交換頻度を大幅に低減することができるといった特徴もある。その LED 照明では、LED チップに印加した電力を光に変換して取り出されているが、その効率はまだ 50% 程度である<sup>133)</sup>。そこで、各社とも LED チップの高効率化技術開発として、LED 発光層での変換効率の向上や LED チップからの光取り出し向上に関して研究を推進している<sup>134)-137)</sup>。透過率が低くなる主な要因としては、第 1 章でも述べたとおりフレネル反射損失と全反射損失がある。その中でも LED チップなどに代表される光学デバイスでは、全反射損失が、最も大きな要因である。全反射損失を低減させて透過率を向上させるのに有用な手段としては、回折光を利用することが挙げられる。

青色～紫色の LED チップ の場合、一般的に結晶成長基板はサファイア、発光層は InGaN を用いる。発光層から発せられた光は、サファイアを通過して、封止樹脂、大気へと取り出される。しかし、これらの材質の屈折率は異なり、界面では反射による光の閉じ込めが生じ、効率を低下させる<sup>134)-137)</sup>。発光層の InGaN の屈折率は 2.5、サファイアは 1.7、シリコン封止樹脂は 1.4、大気は 1.0 と光は屈折率の高い部材から低いものに取り出されていく。発光層で形成された光は全方位に放射されるため、屈折率が異なる界面では、フレネル反射と全反射が発生する。これらの反射を抑制するため、Yamada ら<sup>135)</sup>は、InGaN とサファイアとの界面に凹凸を形成することで発光層からサファイアへの光伝播を改善している。また、Fujii ら<sup>136)</sup>は InGaN 発光層からサファイア基板を剥離して、マイクロキャビティー構造を形成し、n-GaN 表面を光アシストウエットエッチングで 500nm 程度の円錐状のランダム凹凸構造を形成することで光取出しを改善している。Huh ら<sup>137)</sup>は、サファ

イア基板上に形成した発光層の最表面である p-GaN に Pt クラスターを形成してエッチングし、500nm のサイズのランダム凹凸を形成することで光取出しを改善している。そこで、従来から検討されているランダムな凹凸構造ではなく、形状設計された凹凸構造を GaN 発光層に形成することによる光取出し効率の改善を検討した。回折光学シミュレーションを用いて、各界面に周期構造を形成した場合の透過光の計算を行った。周期構造の加工形状と加工位置を検討した結果、InGaN 発光層からサファイア基板を剥離し、その InGaN 表面に凹凸形成することで光取出し効率を改善することが可能と推測されたので、その検討について詳細に述べる。

#### 4.2 光学表面への微細構造形成による全反射抑制構造設計

屈折率の異なる界面では、フレネル反射と全反射が発生する。このうち、フレネル反射を抑制するためには、界面に無反射構造を形成することが考えられる<sup>138)</sup>。無反射構造とは、界面での屈折率が徐々に変化する構造であり、反射率  $R$  は、入射側の媒質の屈折率を  $n_1$ 、入射角を  $\theta_1$ 、出射側の媒質の屈折率を  $n_2$ 、出射角を  $\theta_2$  とすると、反射率  $R$  は、式 1-1 および 1-2 で示すことができる。界面に対して入射角  $0^\circ$  の場合、屈折率が 2.5 から大気へのフレネル反射は式で示したとおり、18.4% 程度である。一方、全反射は、式 1-3 で示した角度よりも大きい入射光成分は反射される。つまり、屈折率が 2.5 から大気への全反射角度は、 $23.6^\circ$  となり、これより大きな角度で入射する光は界面で反射され、発光層側に戻ってしまう。発光層で発生した光は、全方位に放射されるとすると、界面に照射される光は角度が大きいほど、立体角が大きくなり総光線数は多くなる。このとき、入射角度と立体角を掛け合わせると、透過する割合は 5.3% となり、この反射損失は非常に大きい。そこで、全反射角度以上の光を取り出すため、形状設計された凹凸構造を InGaN 発光層に形成することで、回折光を発生させて光取出し効率の改善を検討した。

回折光学シミュレーション RCWA 法 (Rigorous Coupled Wave Analysis 法; 厳密結合波解析法) を用いて回折光の透過率計算を行い、多層材質の屈折率を変化させて光取り出し効率を推定した。計算条件は、界面形状をサインカーブ形状、界面への入射偏光はランダム偏光を仮定して、

InGaN 内部から光を  $0\sim 89^\circ$  の範囲で変化させ、それぞれの角度における大気中への透過率を求めた。計算モデルは、Fig. 4-1 に示すように 3 通りでおこなった。シミュレーションの前提条件として、InGaN 層の屈折率を 2.5、樹脂を 1.4 とし、光源からは光取出し面（大気との界面）方向のみに放射され、各界面で反射された光は損失とした。

- ① InGaN が最表面となっているサファイア剥離 LED チップ
- ② サファイア剥離 LED チップの InGaN 表面に凹凸形成
- ③ サファイア剥離 LED チップの InGaN 表面に凹凸を形成し、樹脂で封止

大気に取り出される光をシミュレーションした結果、光源から放射される角度における透過率と立体角を考慮したときの透過効率を Fig. 4-2 に示す。Fig. 4-2(a)は表面への入射角度に対する透過率を、(b)には光源から全方向に放射されたときに表面に照射される角度成分の積算値を考慮した光取り出し効率を示している。その結果、サファイア基板が剥離されているが、InGaN 表面に凹凸周期構造が形成されていない場合は、表面への入射角度が  $23^\circ$  よりも大きな成分は、表面で全反射され、光を取り出すことができなくなっており、Fig. 4-2(b)の角度に対する光取り出し効率の積分値は、5.3%であった。一方、凹凸サファイア基板が剥離された InGaN 表面に周期ピッチ  $2.5\ \mu\text{m}$ 、深さ  $1.1\ \mu\text{m}$  の凹凸周期構造を形成した場合、全反射角度以上の光が取り出され、光取り出し効率が 5.3%から 11.8%(2.2 倍)に改善されることが分かった。また、樹脂により封止することで、更に高効率化が

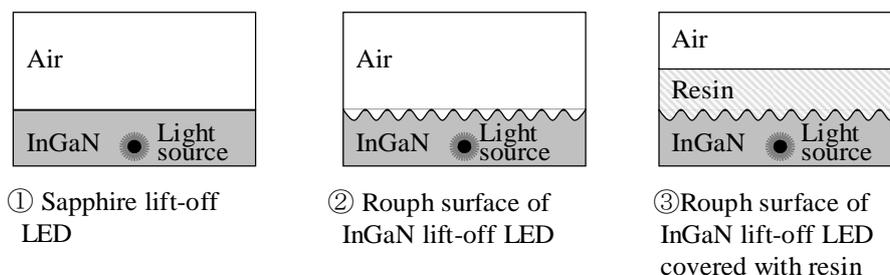
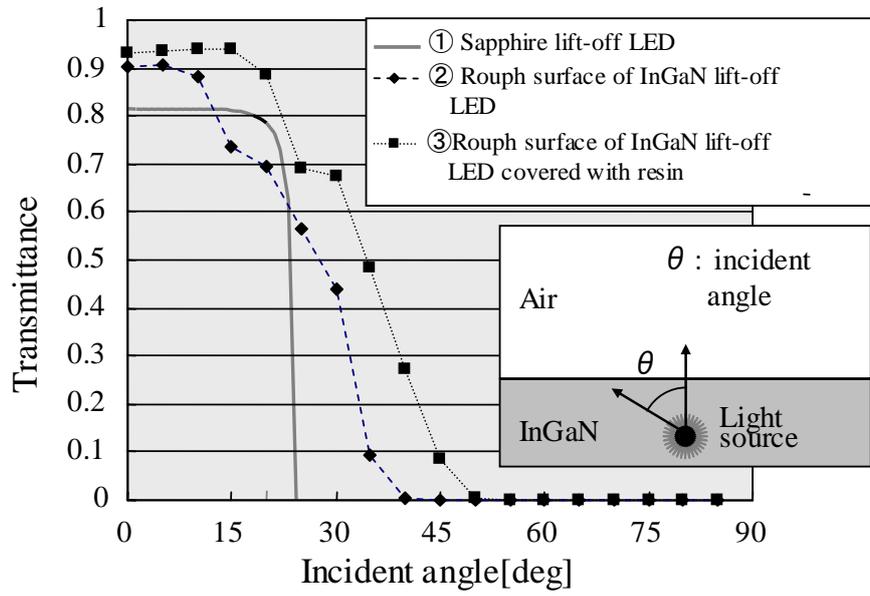
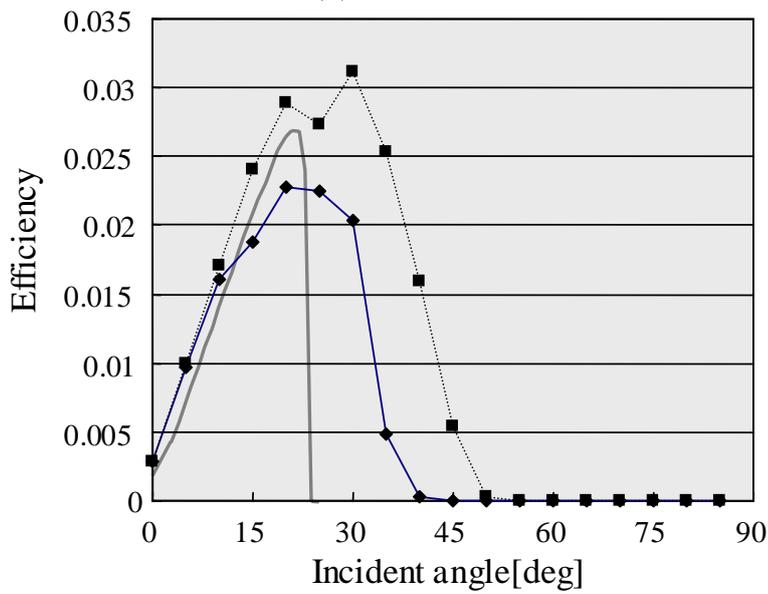


Fig. 4-1 Models of simulation for light extraction efficiency.



(a) Transmittance



(b) Efficiency

Fig. 4-2 Results of light transmittance and light extraction efficiency by simulation.

可能となり、18.3% (3.45 倍) まで改善することが期待される。LED チップからサファイア基板の剥離加工とサファイア基板を剥離した InGaN 表面への微細凹凸加工を行い、実サンプルでの光取出し効率向上の検証を行う。

### 4.3 InGaN 積層薄膜のレーザ加工技術

#### 4.3.1 加工サンプル

InGaN 積層薄膜の加工検証を行うのに、Fig. 4-3 に示す実装済み LED チップからサファイア基板を剥離加工したサンプルを用いた。LED チップからサファイア基板を剥離加工する方法として、従来から紫外線レーザを用いた方法がある。例えば、W.S.Wong ら<sup>139)</sup>は、発振波長 248nm の KrF エキシマレーザを用いて、エネルギー密度  $4\sim 6\text{mJ}/\text{mm}^2$ 、パルス幅 38ns、ショット数 1 で剥離加工している。また、M Kneissl ら<sup>140)</sup>は、発振波長 308nm の XeCl エキシマレーザを用いて、エネルギー密度  $5\text{mJ}/\text{mm}^2$ 、パルス幅 20ns、ショット数 1 で剥離加工している。また、M.K.Kelly ら<sup>141)</sup>は、サファイア基板上に積層された InGaN の発光層を基板から剥離する際、発振波長 355nm の THG-YAG レーザを用いて、エネルギー密度  $3\text{mJ}/\text{mm}^2$ 、パルス幅 5ns、ショット数 1 でサファイア/InGaN 界面を加工し、剥離している。我々は、発振波長 248nm の KrF エキシマレーザを用いて、既にパッケージ基板へフリップチップ実装された LED チップへのサファイア剥離加工を行った。実装済みの LED チップからサファイア基板を剥離する際の課題としては、次のようにあげられ、それぞれについて対策を行った。

#### 1) LED チップ以外へのレーザ照射による実装基板の損傷

→LED チップと相似形のマスクを用いた結像加工と加工位置補正により LED チップサイズのみレーザを照射する。

#### 2) サファイアと InGaN の界面へのレーザ照射時に発生する衝撃波による InGaN 発光層への損傷

→Fig. 4-4 で示すとおり実装基板に金バンプを形成し、LED チップの電

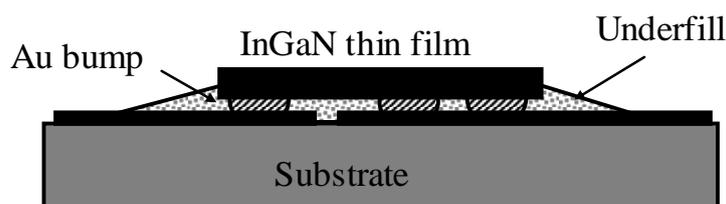


Fig. 4-3 LED sample without sapphire for experiment.

極が実装基板面を向いたフリップチップ実装を行い、実装基板とLEDチップの間に樹脂を充填して、金バンプ部以外の衝撃波を緩和する。

### 3) 加工時に発生する InGaN 表面への残存物

→InGaN にレーザを照射した断面観察を Fig. 4-5 に示す。断面サンプル加工には、収束イオンビーム加工装置(日本電子(株)製 JEM-9310、加速電圧 30kV、イオン種 Ga+)を、断面観察には、透過型電子顕微鏡(TEM:日本電子(株)製 JEM-2100F、加速電圧 200kV)を用いた。その結果、レーザ照射した後は、GaN-サファイア界面に約 25nm の中間層が生成していた。

この中間層は界面付近の GaN がレーザ照射時の熱により次の反応(熱分解)をすることによって生成される Ga 金属層である<sup>142)</sup>。



この Ga 金属層によって光の取り出しが遮られるため発光強度が低減している可能性が高く、発生した Ga 金属を、基板剥離後に HCl 溶液で除去する。

上記課題に対して、対策検討した結果、下記の条件で加工し、LEDチップ表面に損傷を与えることなく、サファイアを剥離できた。このときの LED チップの光出力を加工前後で測定した。測定には、10 インチの積分球

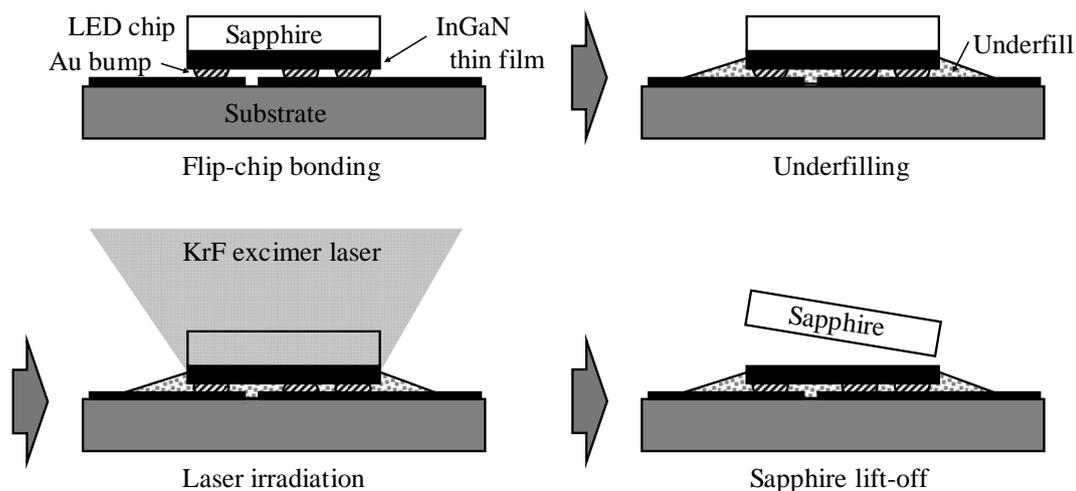
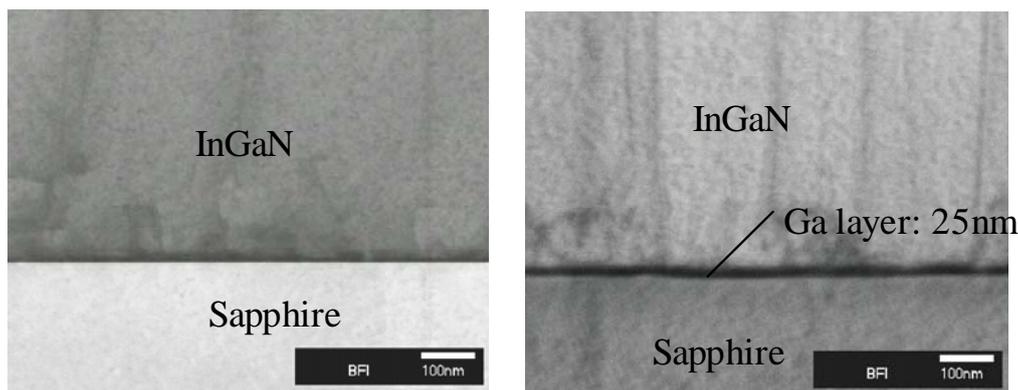


Fig. 4-4 Fabrication step for laser lift-off process to eliminate sapphire layer.



(a) Before laser irradiation      (a) After laser irradiation

Fig. 4-5 TEM bright field images of cross sections of InGaN/sapphire interface.

(Labshere LMS-100)、分光器 (Labshere Diode Array Spectrometer) を用いて、全放射束を測定した。その結果、加工前が 74mW であったのに対して、加工後では 66mW であった。サファイアを除去加工することで光出力が 10% 低下しているが、こればサファイアを除去したために、InGaN (屈折率 2.5) と大気 (屈折率 1.0) の中間屈折率であったサファイア (屈折率 1.7) が無くなることにより、フレネル反射が増大するため、透過率が 90.7% に低減することに起因するものである。

#### レーザー剥離加工条件

レーザー種類 : KrF エキシマレーザー (波長 248nm、パルス幅 30ns)

加工条件 : エネルギー密度 8.0 mJ/mm<sup>2</sup>

Ga 除去条件 : 19% HCl 溶液に 3 分間浸漬

#### 4.3.2 InGaN 薄膜表面への凹凸加工技術

サファイア基板が剥離された実装済み LED チップの InGaN 薄膜への凹凸形成には、薄膜の厚みが 4μm と非常に薄く、また、加工形状として、2.0~4.0 μm の凹凸周期、1.1μm 程度の深さの構造を得るためには、厚み方向へのダメージを低減させることが必要となるので、パルス幅がフェムト秒の紫外線 KrF エキシマレーザーを用いた。

#### 4.3.3 フェムト秒 KrF エキシマレーザ

パルス幅がフェムト秒オーダーである KrF エキシマレーザは、Laser Labratorium Goettingen e.V.(L.L.G.) 保有のものを用いた。フェムト秒の KrF エキシマレーザは、Fig. 4-6 に示したように、Ti サファイヤレーザ( $\lambda$  790nm)を波長変換材料である THG 素子にて紫外線の波長に変換し、KrF アンプにより増幅する。その結果、波長 248nm、パルス幅 500fs、パルスエネルギー 30mJ のレーザ光を得ることが可能となる。

#### 4.3.4 InGaN への加工性評価

パルス幅がフェムト秒の KrF エキシマレーザを用いて、InGaN 表面の加工特性を評価した。加工時に発生するデブリ対策として、ヘリウム雰囲気での加工を行った。その結果、今回の加工範囲では比較的堆積物は少なかった。

まず、InGaN の加工閾値を算出した。その結果を Fig. 4-7 に示す。各レーザ照射数で加工したとき、エネルギー密度を増加させると加工深さも大きくなっている。それぞれのレーザ照射数で近似して加工閾値を求めた。ナノ秒レーザでの加工閾値は  $1.47\text{mJ}/\text{mm}^2$  程度であるのに対して、今回のフェムト秒レーザ加工では  $0.75\sim 0.85\text{mJ}/\text{mm}^2$  であった。フェムト秒レーザ加工は、ナノ秒レーザ加工に比べて、約半分程度のエネルギー密度で加工することが可能であり、レーザ光のエネルギーを有効に加工現象に用いていることが分かる。加工に寄与していないエネルギーは熱となるので、フェムト秒レーザは熱影響を低減した加工が可能となる。InGaN のバンドギャップは  $3.4\text{eV}$  程度であり、エキシマレーザの波長 248nm の光子エネルギー  $4.9\text{eV}$  を用いた加工では、1光子で InGaN を分解することが可能となり、また、フェムト秒レーザを用いることで熱の拡散を抑制することが可能である。したがって、加工面には熱影響の発生を抑制された InGaN 面を形成することが可能であると考えられる。

次に Fig. 4-8 は Fig. 4-7 から加工レートを算出した結果を示している。その結果、加工エネルギー密度  $1.12\text{mJ}/\text{mm}^2$  では加工レート  $7.7\text{nm}/\text{shot}$ 、 $7.8\text{mJ}/\text{mm}^2$  では  $57\text{nm}/\text{shot}$  であった。測定結果を近似することにより約  $70\text{nm}/\text{shot}$  までの加工レートを得ることは可能であると考えられる。

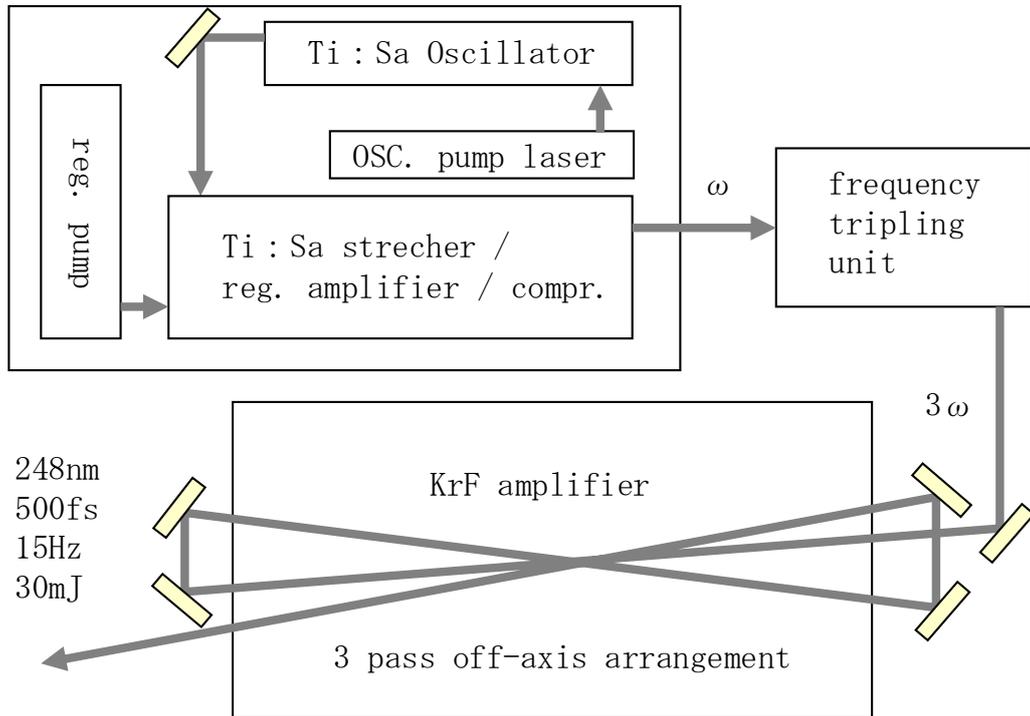


Fig. 4-6 Composition of femtosecond excimer laser oscillator for experiment.

次に、レーザ加工 InGaN 表面に残存する Ga 層への影響を確認する。フェムト秒レーザにより InGaN 表面を加工した時、表面に残存する Ga をオージェ電子分光分析した結果を Fig. 4-9 に示す。フェムト秒レーザ加工と比較するため、ナノ秒レーザ加工についても同様の分析を行った。フェムト秒レーザ加工とナノ秒レーザ加工では、加工しきい値、加工レート共に異なるため、加工深さを同一にして評価を実施した。その結果、ナノ秒レーザ加工時には約 17nm の厚みの Ga が残存していたのに対して、フェムト秒レーザでは約 7nm であった。予想通りにフェムト秒レーザ加工の方が残存 Ga の量は少なかった。しかし、一般的にフェムト秒レーザで加工した際、加工表面の組成変化がないバルク材と同等の組成とするような加工は達成できていない。これは、InGaN の窒素が外的要因により容易に抜ける性質のためであり、レーザ加工時の表面 Ga 残存を無くすことは困難であると考えられる。したがって、フェムト秒レーザおよびナノ秒レーザのどちらにおいてもレーザ加工後に表面残存 Ga のエッチング工程は必要となる。

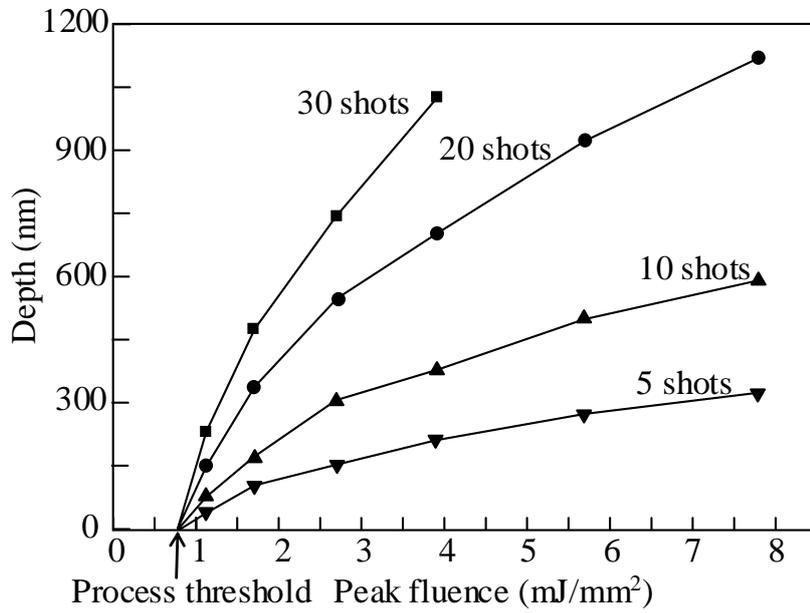


Fig. 4-7 Relation of etching depth to processing energy density.

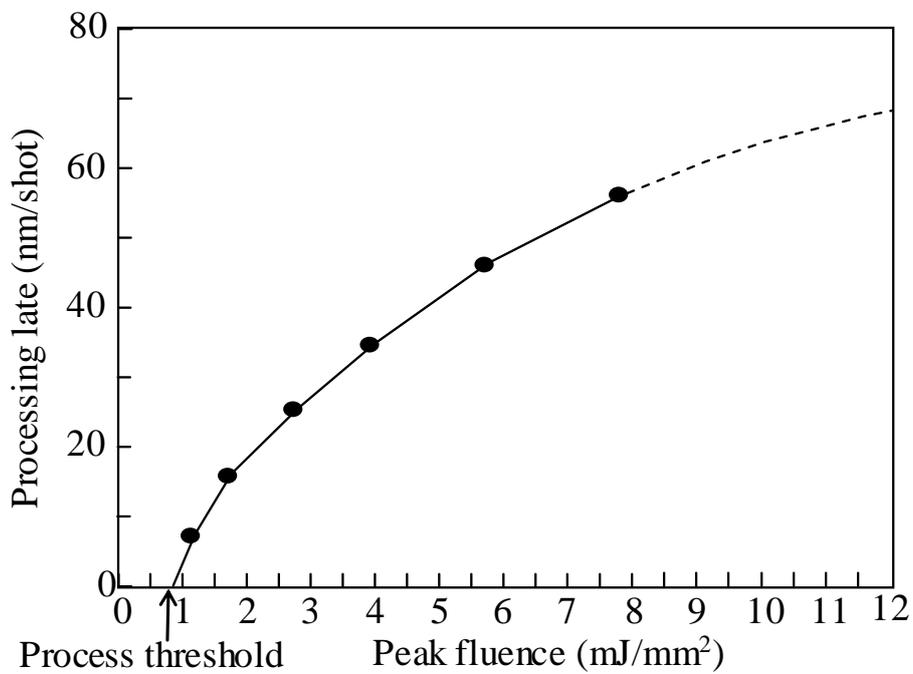


Fig. 4-8 Relation of etching rate to processing energy density.

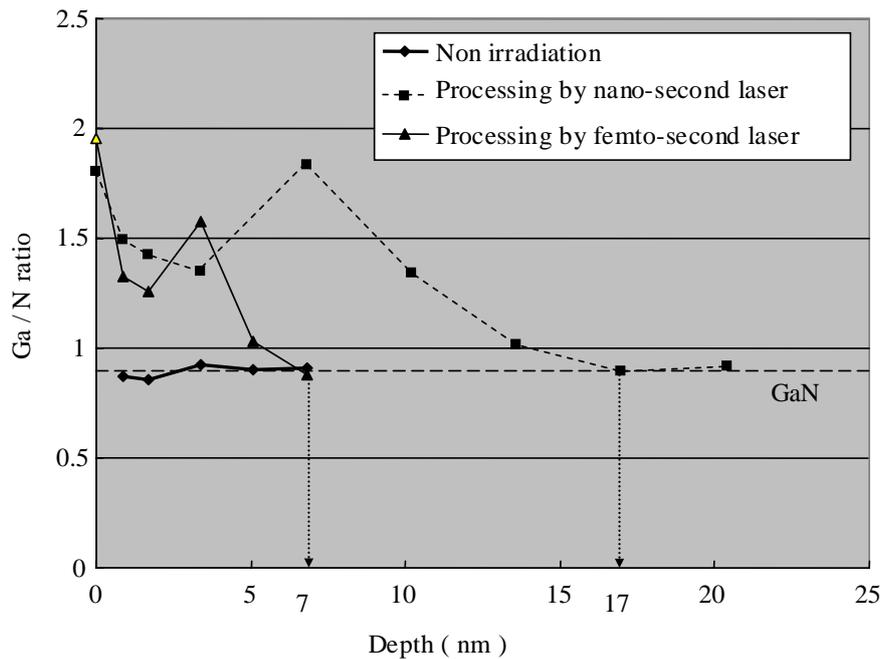


Fig. 4-9 Comparison analysis results in depth by Auger electron spectroscopy analysis.

次にレーザ加工による母材結晶の損傷についてマイクロX線回折 ( $\mu$ -XRD)による結晶性評価を行った。その結果を Fig. 4-10 に示す。InGaN 膜厚は  $4 \mu\text{m}$  と非常に薄いので、このとき入射 X 線は測定試料に対して  $5^\circ$  の入射角度で照射し、出来る限り表層部分の分析を実施した。その結果、未加工 InGaN 層、ナノ秒レーザ加工 InGaN 層、フェムト秒レーザ加工 InGaN 層ともに結晶性の相変態はなかった。したがって、ナノ秒レーザ、フェムト秒レーザ共に、特性を保ったまま加工できることが分かった。

また、発光層の劣化状態を評価するため、時間分解フォトルミネッセンス測定を行った。その結果を Fig. 4-11 に示す。InGaN 発光層が劣化、損傷などにより欠陥が増加した場合、非発光遷移が増加するため、発光強度の時間変化が急激に減衰する。したがって、発光強度の時間変化を測定することで発光層の損傷評価を実施することが可能である。測定した結果、レーザ加工により InGaN 発光層が損傷し、発光層の欠陥が増加している結果は観られなかった。フェムト秒レーザ加工された InGaN の発光スペクトルにおいて、励起直後の急激な発光強度の減衰は実装部材である実装基板

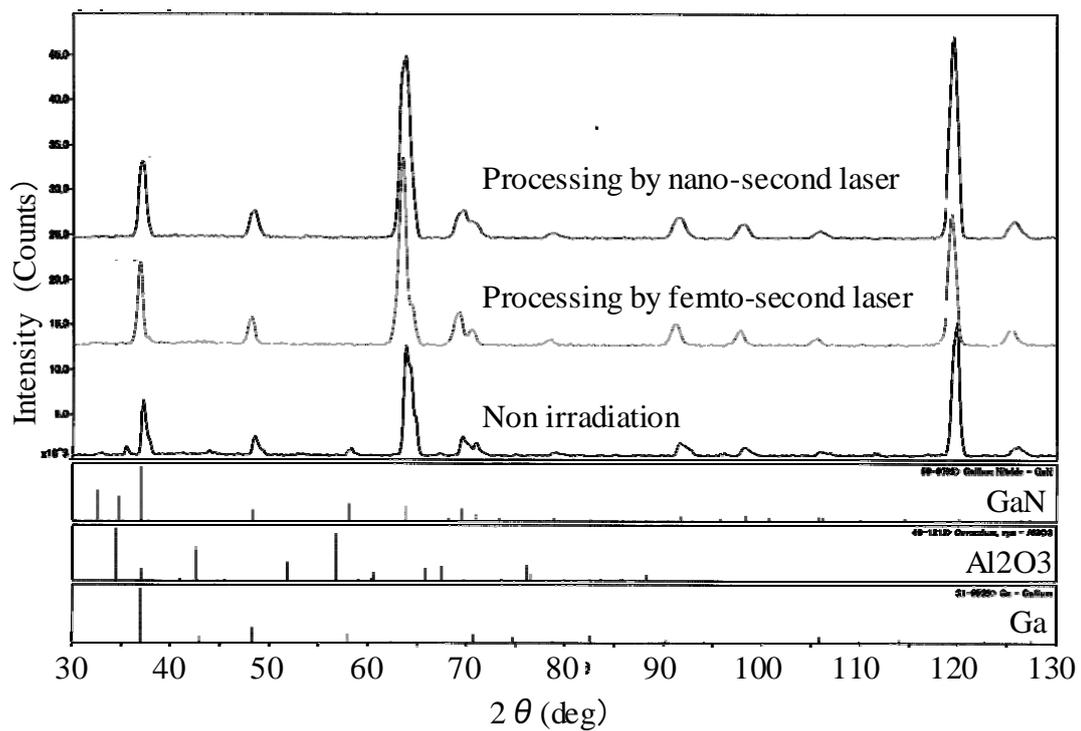


Fig. 4-10 Evaluation of crystalline by  $\mu$ -XRD.

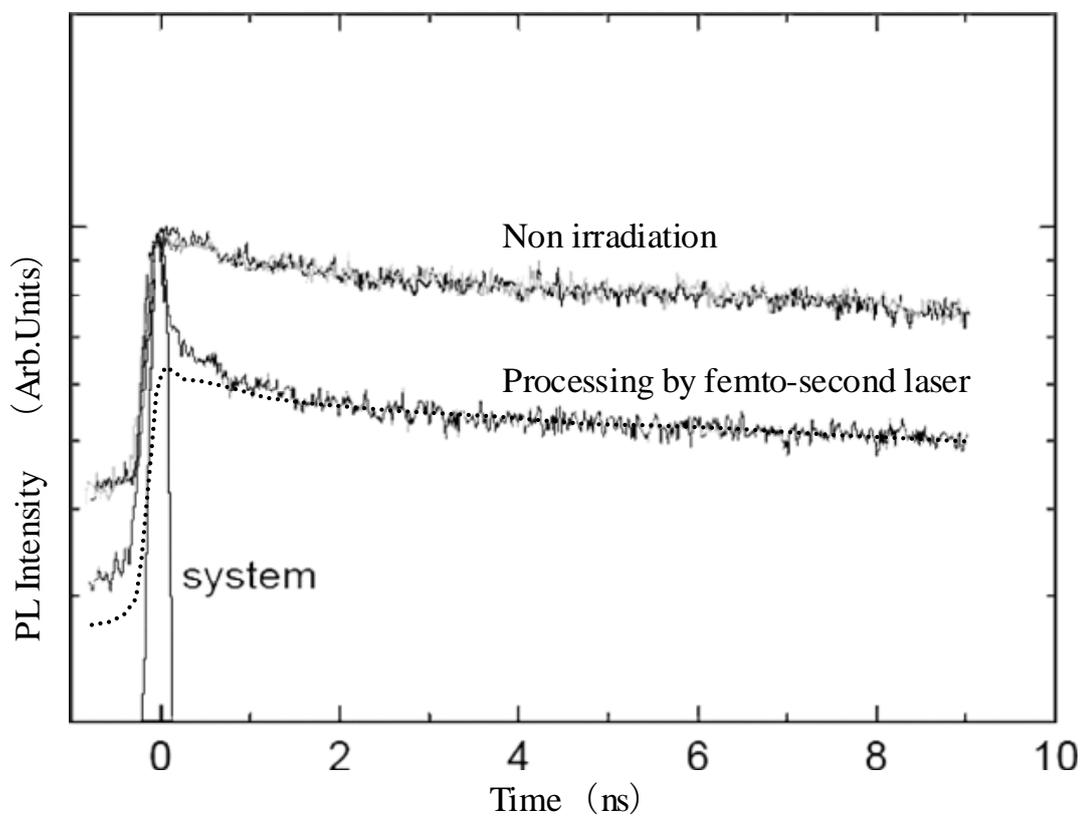


Fig. 4-11 Evaluation of crystalline by time-resolved photoluminescence.

のアルミナからの発光である。このとき、比較対象としたレーザ未照射サンプルは、アルミナ基板に実装されたものではなく、ウェハ状態で測定した結果である。その発光を考慮し、2ns 以降の減衰曲線の形を比較すると差が無いことが分かる。したがって、今回加工した条件内ではレーザ加工により InGaN 発光層は損傷しないと結論付けられる。

#### 4.4 LED チップへの微細凹凸構造の形成

加工特性からフェムト秒エキシマレーザによる凹凸加工を検討する<sup>143)-144)</sup>。LED チップの InGaN 表面全てに周期構造を形成するため、一括加工が可能な干渉露光を用いた加工方法を検討する。マトリクス構造を形成するため、レーザビームを 4 分岐した干渉加工を行った。光学系構成を Fig. 4-12 に示す。位相マスク(回折格子)を用いて 1 次回折光を発生させ、0 次光を遮断して 1 次回折光のみを反射対物レンズ(Schwarzshild telescope)により集光し、干渉露光を行う。その際、干渉加工点よりも手前に形成される集光点での空気のブレイクダウンを回避するため、He 雰囲気とした。4 光束干渉エキシマフェムト秒レーザを用いて GaN 表面にマトリクス周期構造形成を行った結果、加工エネルギー密度  $7.8\text{mJ}/\text{mm}^2$  一定として、加工ショット数を変化させたときの SEM 観察結果を Fig. 4-13 に示す。 $\phi 60\ \mu\text{m}$  エリアに加工穴径  $\phi 1.8\ \mu\text{m}$ 、周期ピッチ  $2.5\ \mu\text{m}$  の格子状周期構造を形成することが可能であった。ショット数を増すことにより加工深さが深くなっていることが分かる。10 ショット、20 ショット、30 ショット照射したときの加工深さを AFM により測定した結果、加工エネルギー密度  $7.8\text{mJ}/\text{mm}^2$  の場合、10

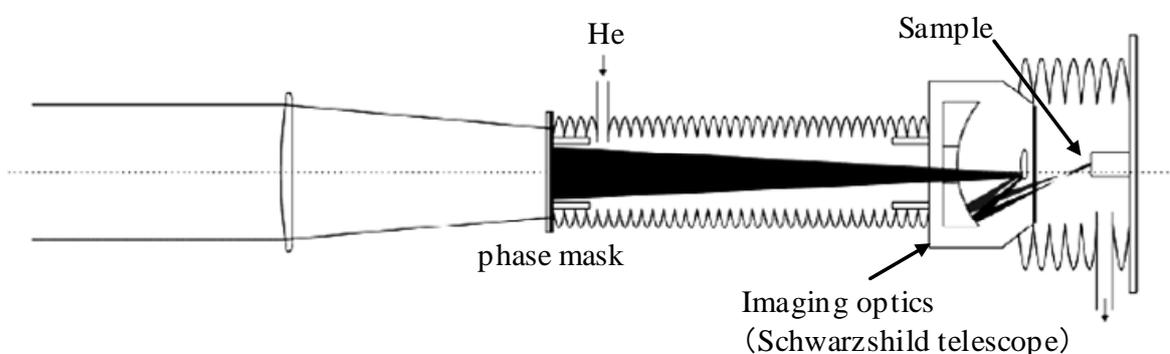
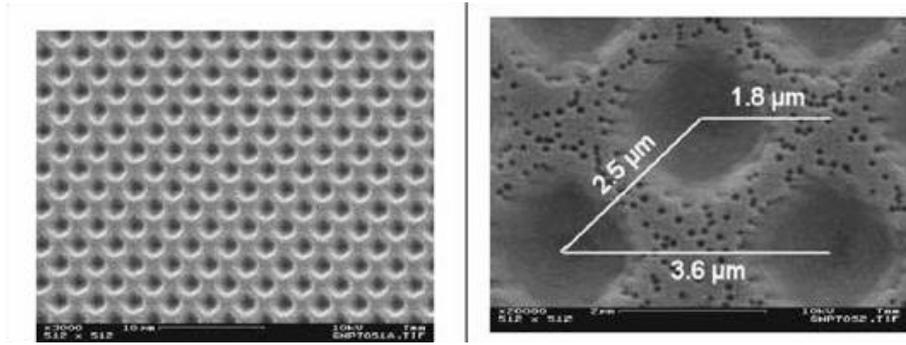
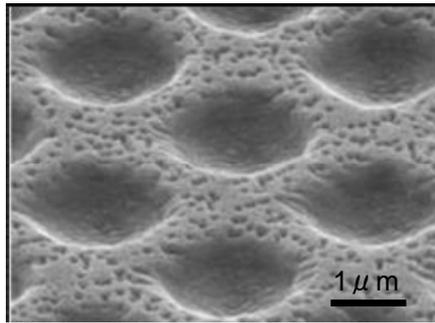


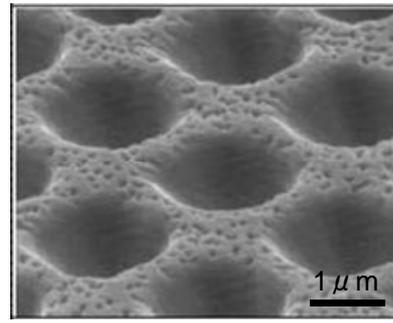
Fig. 4-12 Optical setup with Schwarzshild optics.



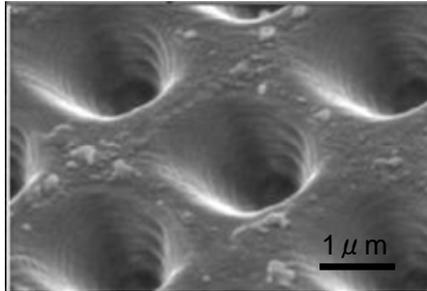
(a) SEM images of processing structure by 4 beam interference.



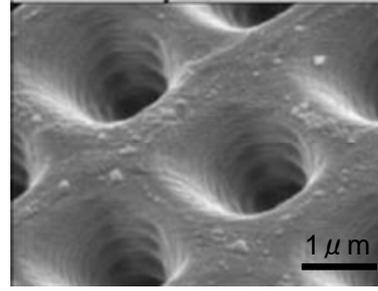
(b) Processing energy density:  $7.8 \text{ mJ/mm}^2$   
Pulse number : 10



(c) Processing energy density:  $7.8 \text{ mJ/mm}^2$   
Pulse number : 20



(d) Processing energy density:  $7.8 \text{ mJ/mm}^2$   
Pulse number : 30



(e) Processing energy density:  $7.8 \text{ mJ/mm}^2$   
Pulse number : 40

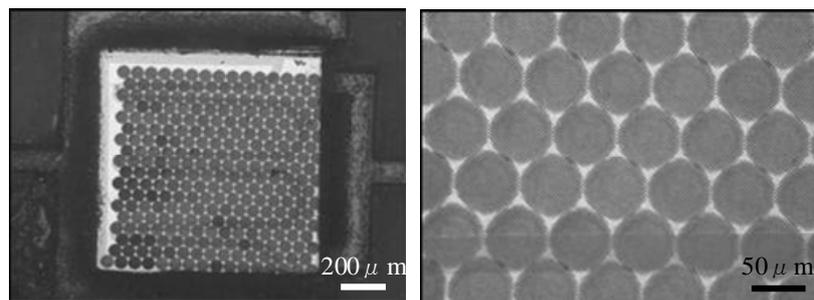
Fig. 4-13 SEM images of InGaN surface structure by 4 beam interference processing and change of surface structure by the number of laser irradiation pulses.

ショットで加工深さ  $580 \pm 30 \text{ nm}$ 、20 ショットで加工深さ  $1140 \pm 50 \text{ nm}$ 、30 ショットで  $1700 \text{ nm}$  を達成している。

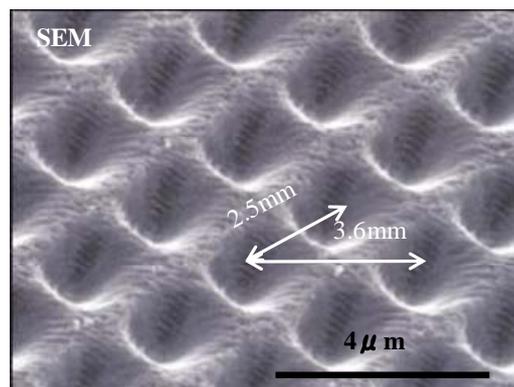
#### 4.5 加工 LED チップの光取出し評価

サファイア基板をリフトオフ加工した実装済み LED チップの InGaN 表面にフェムト秒エキシマレーザを用いて、4 光束干渉法により加工した。加工形

状は、穴径  $\phi 1.8 \mu\text{m}$ 、加工穴ピッチ  $2.5 \mu\text{m}$ 、加工穴深さ  $1.14 \mu\text{m}$  である。この加工サンプルの発光強度を測定した。光束測定には、10 インチの積分球 (Labshere LMS-100)、分光器 (Labshere Diode Array Spectrometer) を用いた。レーザ加工時に表面に Ga が析出され、発光強度が低下している可能性があるため、HCl 処理を行った。HCl 溶液は 19% 水溶液で 3 分間浸漬処理した。Fig. 4-14 および Table 4-1 に加工形状とその効率測定結果を示す。その結果、 $\phi 60 \mu\text{m}$  の干渉加工領域を繰り返し形成することで、



(a) Processing energy density:  $7.6 \text{mJ}/\text{mm}^2$ , 30 pulse/spot



(b) Observal result of SEM

Fig. 4-14 SEM images of LED chip InGaN surface structure by 4 beam interference processing.

Table 4-1 Measurement result of light intensity.

	Light intensity (mW)	Ratio to initial value
Before lift-off processing	52.6	1.00
After laser surface processing and cleaning	90.9	1.73
With resin covered	150.2	2.86

□1mm の LED チップの InGaN 表面のほぼ全域に細構造が形成できた。InGaN 表面加工前に比べ、1.73 倍の発光強度を観測した。このとき、Fig. 4-15 に示すように、レーザ加工前後および HCl 処理後も発光波長のずれは観測されず、レーザ加工による InGaN 層へのダメージはほとんど無いものと考えられる。また、電流-電圧特性を測定した結果からも発光層は損傷していないことが推定される。この LED チップに屈折率 1.4 の樹脂レンズで

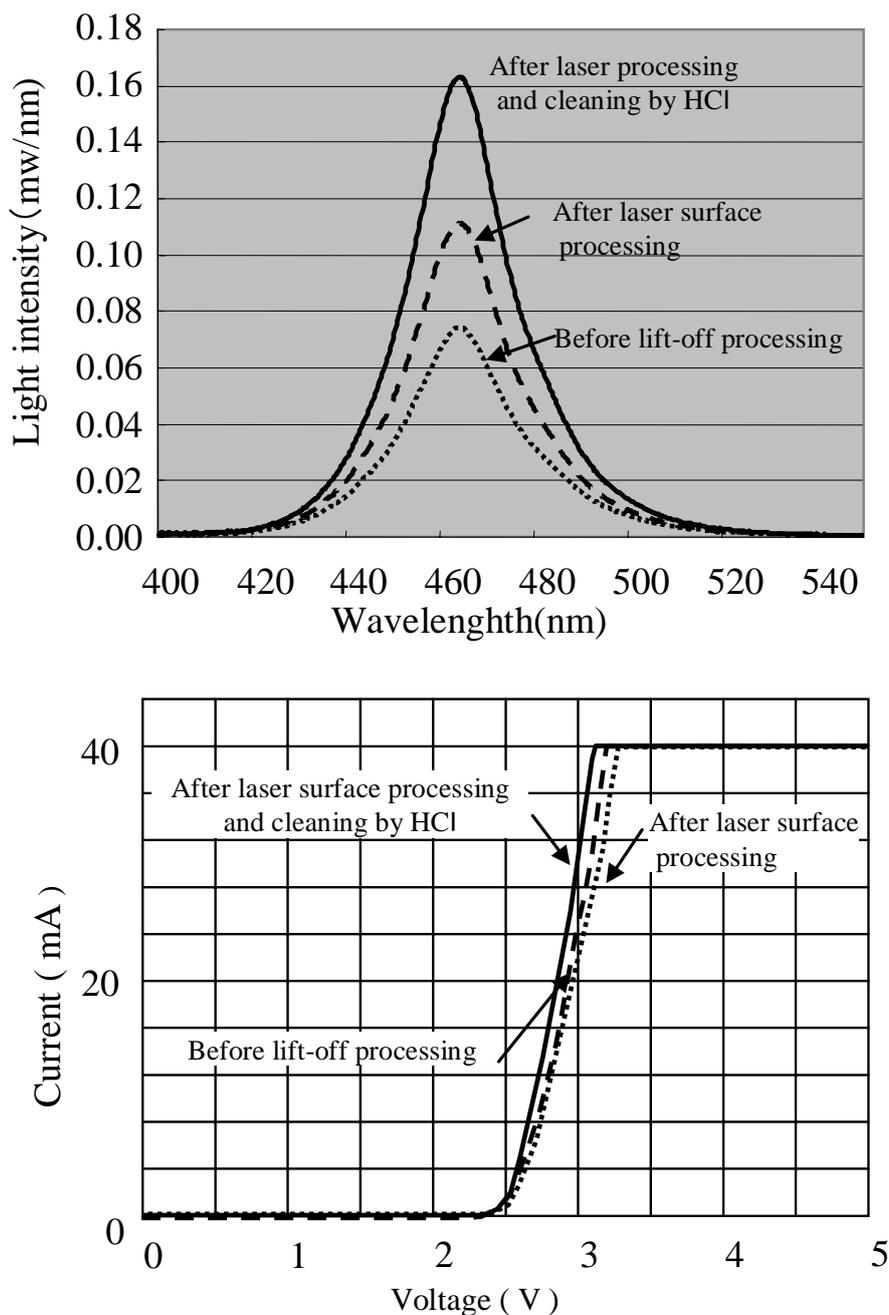


Fig. 4-15 Emission spectrum and current / voltage characteristic.

封止した結果、更に 1.65 倍の発光強度を観測した。つまり、ピッチ 2.5 $\mu\text{m}$  の周期構造を形成することで 2.9 倍の光取出し効率の向上が期待することが可能である。従来のナノサイズのランダム構造では、光取出し効率の向上は 1.62 倍であり<sup>137)</sup>、設計されたマイクロ構造がより高い光取出し効率の向上が得られている。

#### 4.6 今後の課題

フェムト秒エキシマレーザーによる InGa<sub>N</sub> 表面への周期的な微細凹凸形成による光取出し効率向上を実用化するためには、加工安定性や加工速度などを改善することが必要である。加工安定性としては、今回の加工では、加工焦点深度が  $\pm 10\ \mu\text{m}$  程度あり、わずかな加工対象のばらつきにより所望の加工を得ることが困難となる。最適設計された光学系では、加工焦点深度を確保することが可能である。次に、加工速度としては、今回の 1 パルスでの加工サイズが  $\phi 60\ \mu\text{m}$  と小さいので加工面積を大きくするため、ピコ秒レーザーを用いることや、繰り返し照射の速度を向上させた加工が必要となっている。光学系の最適化により 1 パルスでの加工エリアを  $300\ \mu\text{m}$  と拡大し、また、レーザー発振器の繰り返し周波数を 1kHz にすることで、 $1\ \text{mm}$  エリアを 1.6 秒で加工することが可能となる。

#### 4.7 結言

本研究では、積層された機能薄膜に光学機能を付与する加工方法として、大面積で一括処理が可能なフェムト秒エキシマレーザーを用いて、実デバイスに構造付与し、特性評価した結果、以下の結論が得られた。

1. サファイア基板を剥離した InGa<sub>N</sub>-LED チップの表面に周期的な微細凹凸形成をすることで、光取出し効率を 1.75 倍～2.8 倍まで改善できることを確認した。
2. 既の実装基板に実装された LED チップの表面に周期的な微細凹凸を加工することが可能であり、周囲への損傷や位置精度を考慮するとレーザー加工が適している。
3. InGa<sub>N</sub> 層は  $4\ \mu\text{m}$  と非常に薄く、その薄膜表面に凹凸を形成するには、パルス幅の短いフェムト秒エキシマレーザーが有望であり、ナノ秒レーザーに比べ

て約半分の加工エネルギーで精密に薄膜加工することが可能であった。

#### 4. InGaN 表面に周期的な微細凹凸形成されたサファイア基板剥離

InGaN-LED チップを樹脂封止することで、初期値に比べて約3倍の光取出し効率を得ることが可能と分かった。

#### 5. 今後、この方式を実用化するにあたって、加工安定性や加工速度などを改善していくことが必要である。

## 第5章 ナノ三次元微細構造付与による無反射光学制御

### 5.1 緒言

光学デバイス一般に、透明光学材料として用いられる石英ガラスは、光学透過性、電気絶縁性、化学的安定性に優れ、高強度で熱膨張率が低いという特性があるため幅広い用途に活用されている。さらに、ガラス表面に微細周期加工を施すことによって反射を低減させるなどの機能を付加することができ、MEMS(Micro Electro Mechanical System)、高効率の太陽電池、ディスプレイの前面パネルやカメラのレンズなど次世代の適用が期待されている。微細周期構造はガラス表面の屈折率をなだらかに変化させるため、フラットな表面と比べてフレネル反射は低減し、反射率の低い表面を形成できる<sup>39),145)</sup>。しかし、ガラスは硬く脆いという特性があるため、微細加工が困難であるという問題を抱えている。ガラス以外の透明材料としては、シリコン樹脂やPMMAなどの樹脂材料がある。これらは、ガラスよりも加工性は良好であるため、光学材料として広く用いられているが、光学透過性、電気絶縁性、化学的安定性に関してはガラスが最も優れている<sup>17)</sup>。そのため、光学材料の次世代産業への発展を実現するには、ガラスの表面に損傷のない微細周期加工を大面積に低コストで安定したプロセスで行うことが必要不可欠である。

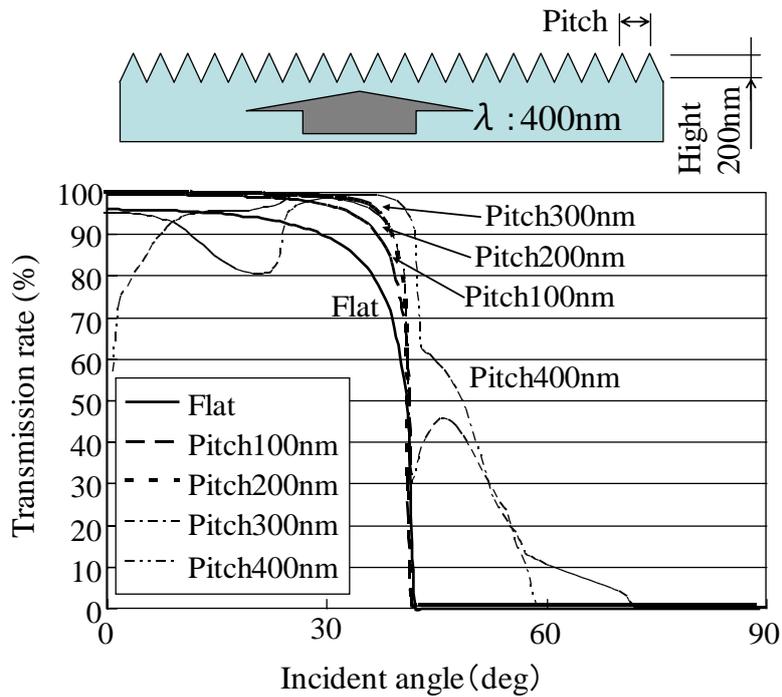
現在使用されているガラスの加工方法としては、エッチング加工、ナノインプリント加工、機械加工などが挙げられる。しかし、このような加工プロセスには真空が必要など雰囲気制約がある。さらに、ナノインプリントや機械加工では、圧子をガラス表面に直接接触させて加工するため、その応力によりガラスに表面に傷が入り割れやすくなるという問題もある<sup>145)</sup>。

そこで、高エネルギーで周囲への熱影響を抑えながら非接触加工が可能なフェムト秒レーザーを用いてガラス表面に微細周期構造を形成する方法が提案されている<sup>53),64),146),147)</sup>。この方法は、単一材料表面への微細周期構造の形成手段としては良く知られているが、加工対象材料の加工閾値以上でのアブレーション加工によるものである。特にガラス表面を加工する場合には、加工エネルギー密度を高くすることが必要となり、レーザービームを集光するため、加工範囲が狭いためタクトタイムが長くなり、高コストという課題が

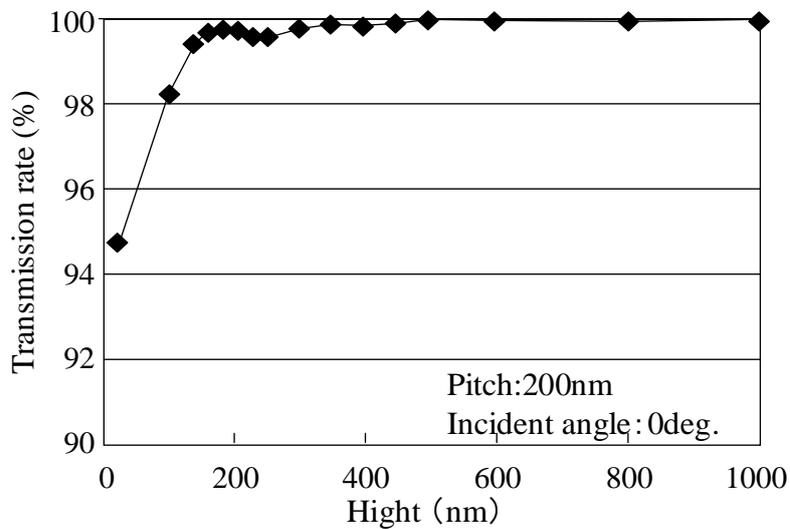
ある。解決方法としては、フェムト秒レーザー光の波長における光の吸収率がガラスに比べて高い銅を、数百ナノメートルの厚みで薄膜形成したガラス表面にレーザーを照射する方法がある。これにより、低エネルギーでの微細周期構造の形成が可能となることが示されており、大面積への加工にも適用でき、タクトタイムも短縮することができる。しかし、銅が表面に堆積された石英ガラスにフェムト秒レーザーを照射することにより微細加工を行う際、銅がどのように影響を及ぼしているのかというメカニズムはまだ明確にされていない。銅が表面に堆積された石英ガラス表面への微細構造の形成メカニズムに関して、特にレーザーを1パルス照射したときの加工現象、および、銅薄膜形成された石英ガラス表面への微細周期構造形成において、銅の薄膜が除去される過程における石英ガラス表面への微細構造の形成メカニズムに関して検討する。また、石英ガラス表面に微細凹凸構造を形成した際の実デバイスを想定した効果検証も検討する。

## 5.2 光学表面への微細構造形成によるフレネル反射抑制構造設計

石英ガラス表面では、第1章の Fig. 1-1 で示したとおり、屈折率の異なる界面で生じるフレネル反射が発生する。これを低減させるために、表面に微細周期構造を形成し、その微細構造を光の波長よりも小さいサイズにすることで、その構造自体を光が認識できなくなり、表面での屈折率の平均値、たとえば、ある面での材料占有面積が半分となると、その面での見かけ上の屈折率は、材料の屈折率と空気の屈折率の平均値となる。したがって、屈折率が徐々に変化することになり、見かけ上、屈折率の界面がなくなったようになる。その結果、フレネル反射は低減される。Fig. 5-1 は、微細周期構造のピッチ、高さを変化させたときの透過率のシミュレーション結果を示している。Fig. 5-1(a)は入射光の波長を 400nm、微細周期構造の高さを 200nm としたときの、周期構造のピッチを変化させたときの入射角度に対する透過率を示している。また、Fig. 5-1(b)は周期構造のピッチを 200nm としたときの周期構造の高さを変化させたときの垂直入射成分の透過率を示している。その結果、微細周期構造がない場合は、入射角度  $0^\circ$  で約 95%の透過率であり、約 5%程度の反射率であることが分かる。微細周期構造のピッチが入射光の波長に対して、 $1/2$  である 200nm まではフレネル反射が低減されてい



(a) The relation of the transmission rate to degree of incident angle in each pitch.



(b) The relation of the transmission rate to height of nano-periodical structure.

Fig. 5-1 Relation of the transmission rate to degree of incidence angle and height of nano-periodical structure.

る。しかし、周期構造のピッチが 300nm 以上の場合には、回折光が生成されるため、低角度領域でも反射成分がある。ただし、全反射角度より大きい角度で回折光による透過率の向上が認められている。したがって、フレネル

反射を防止する構造としては、透過率を向上させたい光の波長の1/2以下のサイズの微細周期構造を形成することが必要となる。また、Fig. 5-1(b)から、そのときの周期構造の高さとしては200nm以上であれば、反射がほとんどなくすることが可能となる。

波長400~780nmの可視光でのフレネル反射の低減を検討するので、必要となる微細周期構造のピッチは200nm以下となる。したがって、石英ガラス表面への200nm以下の周期ピッチを持つ微細周期構造の形成について検討する。

### 5.3 石英ガラス表面への微細構造のレーザ加工実験

#### 5.3.1 実験装置

Fig. 5-2はレーザ微細加工実験に用いた装置の構成を示したものである。レーザ発振器は、Table 5-1に示した仕様のSpectra-Physics社製フェムト秒レーザSpitfireを用いた。レーザの偏光状態は、直線偏光を主として用いたが、透過率評価用のサンプル加工時には円偏光での加工実験も行った。加工用基板に対して、レーザ加工エネルギーおよびレーザ照射パルス数を変化させ、 $\phi 3.5\text{mm}$ のアパーチャーによりレーザビームを成形し、焦点距離150mmのレンズを用いて集光照射した。8~1000パルス照射する際には、メカニカルシャッターを用いて照射パルス数を制御した。8パルス以下で照射する際には、加工用基板を設置しているXYテーブルを移動させ、同一位置に対する照射パルス数を制御した。Fig. 5-3はXYテーブルを走査させたときのレーザ加工装置の構成を示したものである。また、加工部の雰囲気は大気中で行った。従来のレーザのアブレーション過程では、アブレーションされた材料はプラズマの影響を受ける。しかし、フェムト秒レーザでは、パルス幅が短いため、プラズマが生成しても数 $\mu\text{s}$ の間に消失する<sup>148)</sup>。そのため、プラズマの熱影響や、発生したプラズマと照射したレーザとの相互作用はほとんどないと考えられる。そこで、実際に気圧20Pa以下の減圧下と大気圧下でレーザを照射して加工形状の違いを確認した。Fig. 5-4は銅基板および銅薄膜を表面に形成した石英ガラス基板の減圧下と大気圧下でのSEMによる加工表面形状の観察結果を示している。加工表面形状は、ほとんど

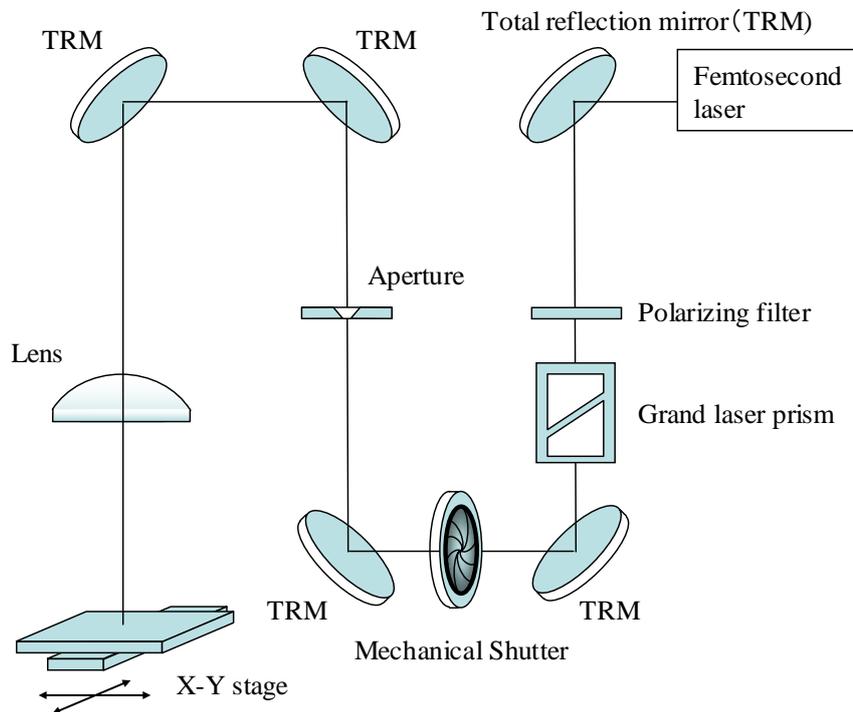


Fig. 5-2 Experimental setup of laser processing by femtosecond laser.

Table 5-1 Specification of laser oscillator used for the experiment.

Parameter	Conditions
Wavelength	800 nm
Pulse duration	100 fs
Repetition	1 kHz
Beam shape	Gaussian
Polarization	Linear
Laser energy	1 W

違いはみられなかった。Fig. 5-5 はレーザ照射により形成された表面構造の加工径および形成された微細周期構造のピッチを示している。加工径および微細周期構造のピッチについてもほぼ同一の値となり、プラズマの影響はないと考えられる。したがって、本研究ではレーザ照射時に加工部の雰囲気

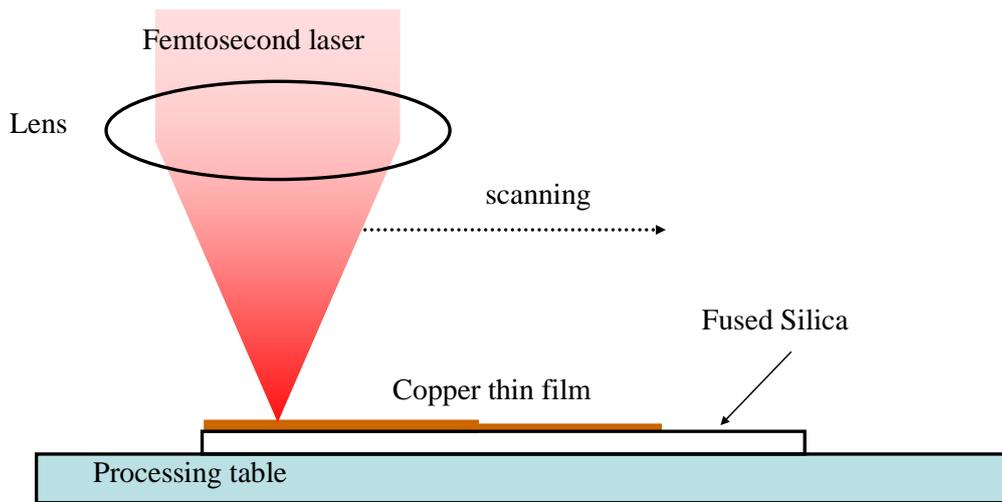


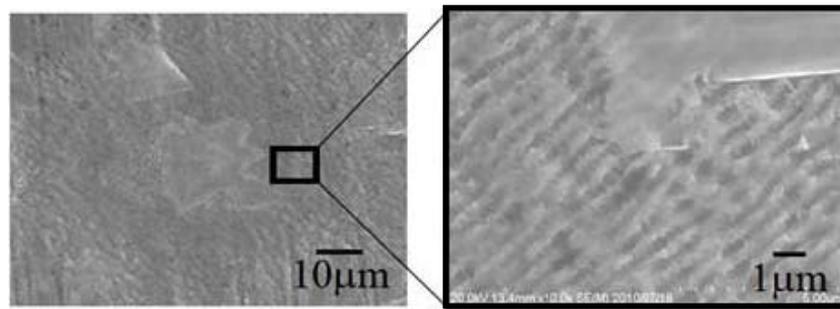
Fig. 5-3 Experimental setup of scanning laser processing by femtosecond laser.

に形成されるプラズマの影響については考慮しないことにした。

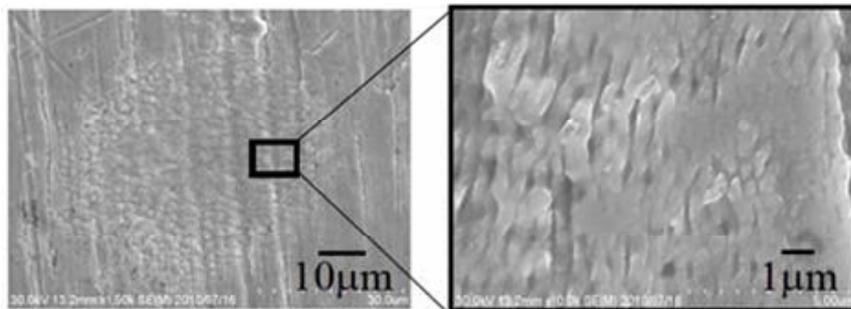
さらに、レーザの加工面でのビームプロファイルは、銅表面を加工したときに形成される加工痕跡（クレーター）の形状を測定し、その深さ、口径および銅の加工閾値から次に示すとおりに求めた<sup>149)</sup>。レーザはガウス分布をしており、中心からの距離を  $x$  [ $\mu\text{m}$ ]、レーザビーム径を  $a$  [ $\mu\text{m}$ ]としたとき、エネルギー密度  $F$  [ $\text{J}/\text{m}^2$ ]は、

$$F = F_{\max} \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right) \quad (5-1)$$

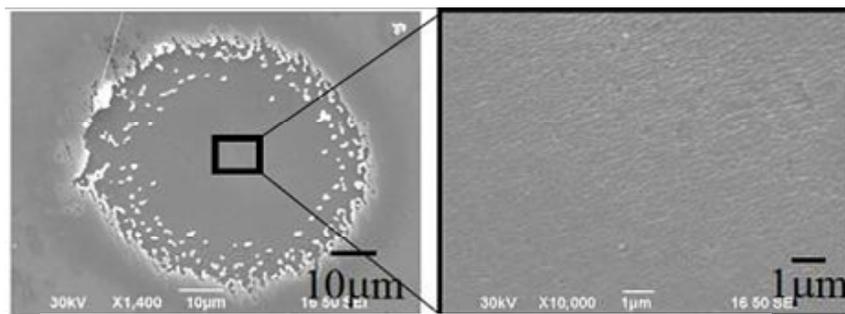
と表される<sup>149)</sup>。今回の実験でのレーザエネルギー密度よりレーザ光を照射したときの照射中心部（式5-1において、 $x = 0$ ）でのレーザエネルギー密度を求めた。Fig. 5-6はレーザエネルギーに対する照射位置のレーザビーム径  $\phi$   $83 \mu\text{m}$ での照射中心部のレーザエネルギー密度を示している。実際に石英ガラスへの直接加工の加工閾値  $F_{th}$ を各レーザ出力での加工痕跡の外径でのレーザエネルギー密度を算出すると、Fig. 5-6中に示したとおり  $F_{th} = 18000 \text{ J}/\text{m}^2$ を得た。レーザエネルギー密度が  $22500 \text{ J}/\text{m}^2$ 以上では、石英ガラスを直接加工されてしまう。表面に堆積された銅を活用することで石英ガラス加工閾値以下での加工現象メカニズムを検証するため、石英ガラ



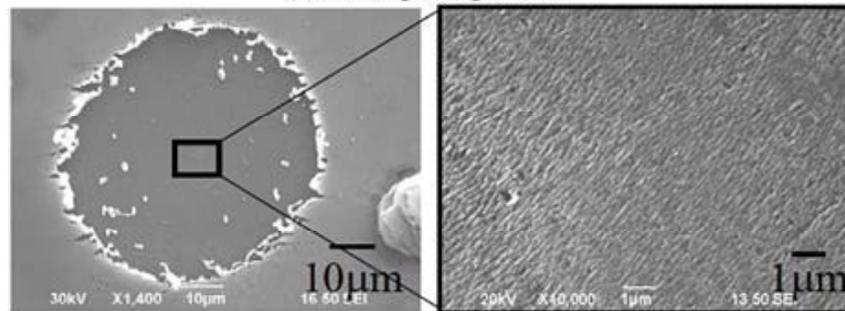
(a) Copper irradiated in atmosphere pressure



(b) Copper irradiated in less or equal 20Pa.



(c) Fused silica with coated copper irradiated in atmosphere pressure



(d) Fused silica with coated copper irradiated in less or equal 20Pa.

Fig. 5-4 SEM images of laser irradiated samples by femtosecond laser with laser energy density  $15000 \text{ J/m}^2$ .

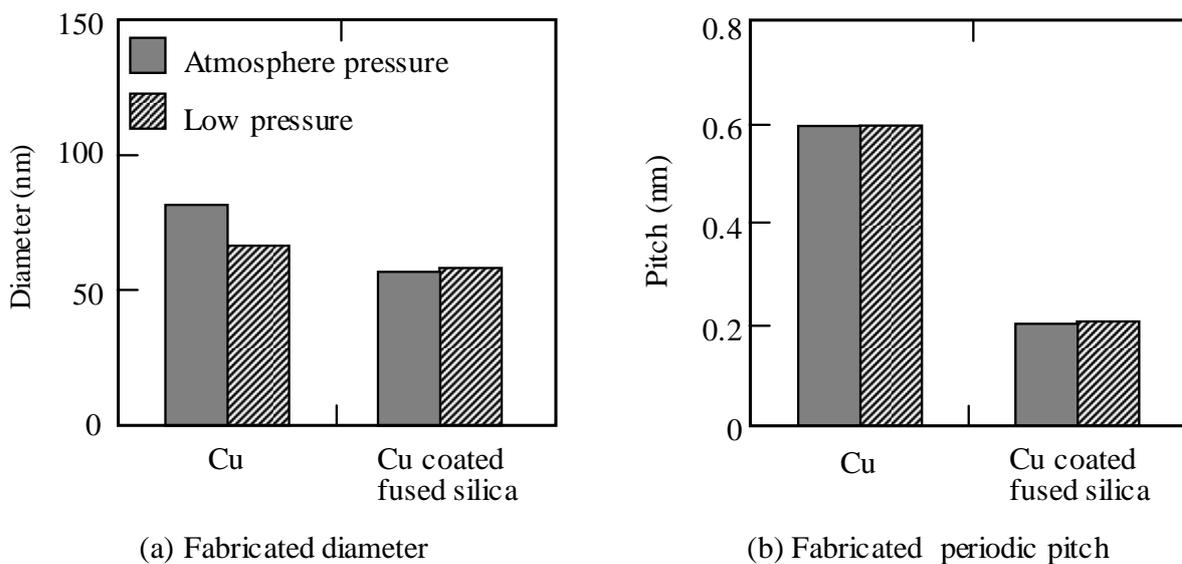


Fig. 5-5 Fabricated diameter and periodic pitch depending on pressure of processing atmosphere.

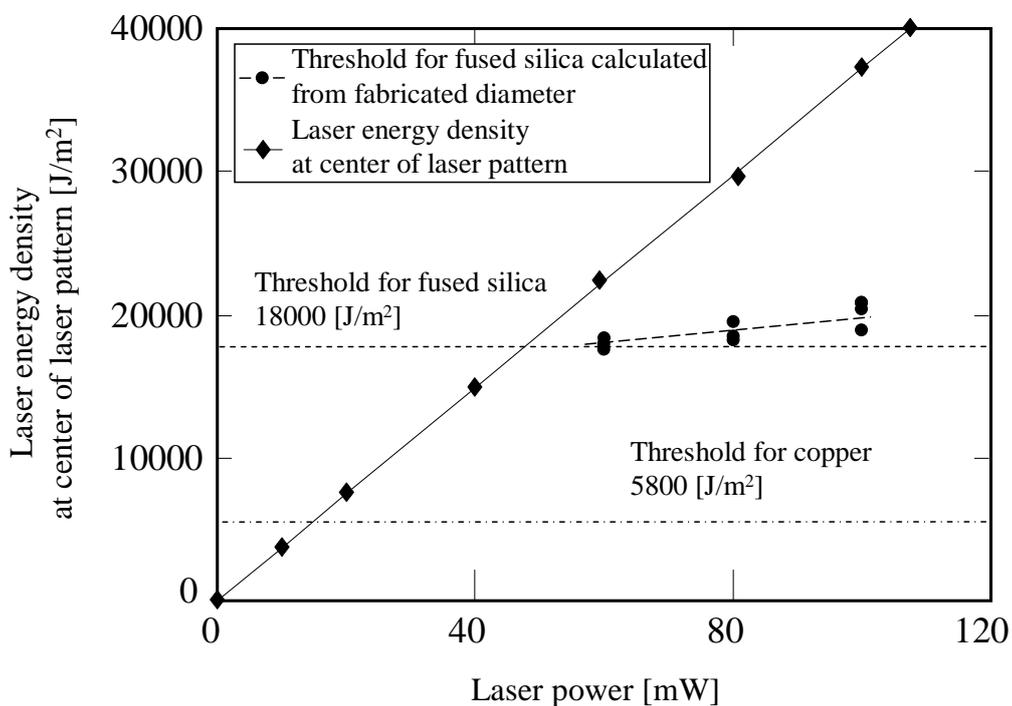


Fig. 5-6 Fused silica threshold which calculated from fabricated diameter.

スにダメージが発生しなかったレーザーエネルギー密度が 15000 J/m<sup>2</sup> 以下と、比較として石英ガラスの加工閾値以上の 22500 J/m<sup>2</sup> の条件で加工実験を行った。

### 5.3.2 加工用基板

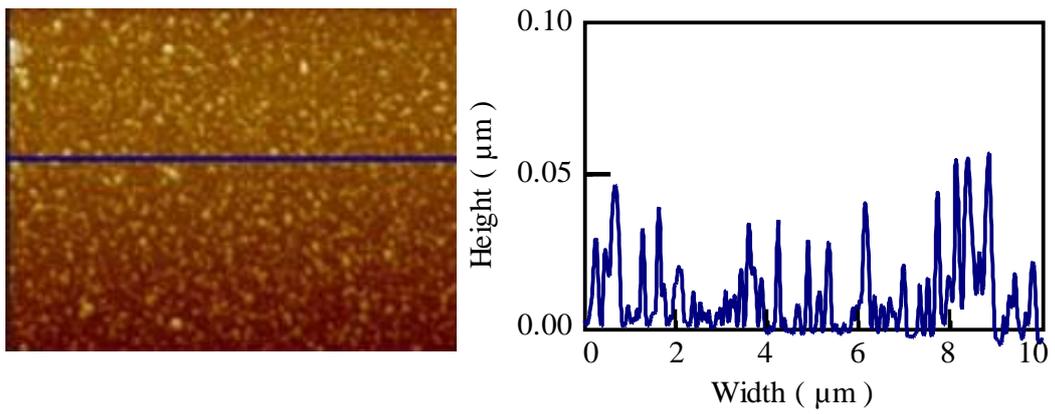
加工実験に用いた基板は、石英ガラス基板を用いた。その石英ガラス上にマグネトロンスパッタリング蒸着装置により銅膜を形成し、膜厚は成膜時間によって調整した。さらに、銅膜を形成したガラス基板を窒素ガス圧力  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa、窒素流量  $0.10 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$  の窒素雰囲気下でアニールすることで、ガラス基板上に銅のナノ粒子が分散した基板を作製した。アニール条件は、常温から  $850^\circ\text{C}$  までを 15 分で昇温し、30 分保持した後に、15 分で常温まで冷却させた。Table 5-2 は実験に用いた加工用基板を示しており、Fig. 5-7 はガラス表面にナノ粒子を分散させた加工用基板の表面を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観測した結果である。

### 5.3.3 加工用基板の評価方法

加工用基板の表面観察には日本電子データム社製の走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM-6390A と、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) JSM-6320F を、表面構造の周期間隔や高さの形状測定にはキーエンス社の原子間力顕微鏡 (AFM) VN-8000 を用いた。表面に残存している元素の特定には、エネルギー分散型 X 線分析 EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) を用いて定量分析を行った。

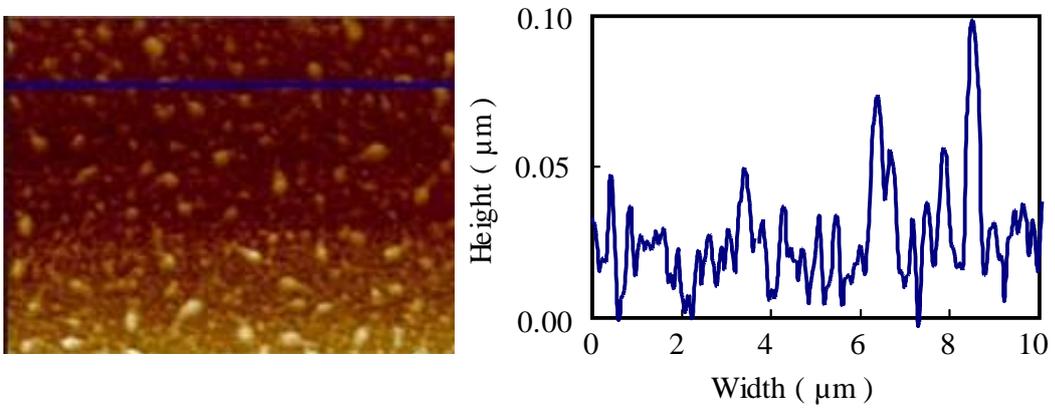
Table 5-2 Substrates for laser irradiation process.

Number	Material	Copper	Glass	Situation	Copper nano particle size
		Thchness			
1	SiO <sub>2</sub>	0 nm	1 mm	————	————
2	SiO <sub>2</sub> with coated copper	10 nm	1 mm	As deposition	————
3		50 nm	1 mm	As deposition	
4		300 nm	1 mm	As deposition	
5	SiO <sub>2</sub> with copper particle	5 nm	1 mm	Annealed	Heght:18nm Width:159nm
6		10 nm	1 mm	Annealed	Heght:33nm Width:321nm
7		72.7 nm	1 mm	Annealed	Heght:418nm Width:1900nm



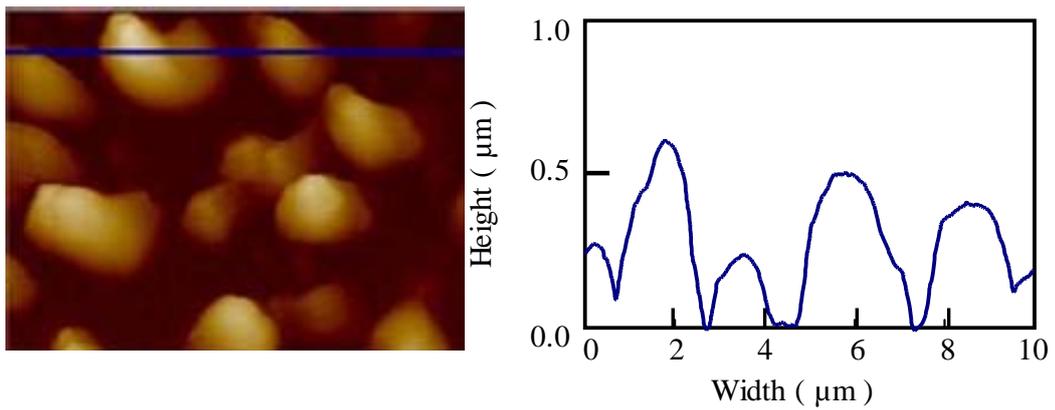
Average height : 18nm Average width : 159nm

(a) Sample No.5



Average height : 33nm Average width : 321nm

(b) Sample No.6



Average height : 418nm Average width : 1900nm

(c) Sample No.7

Fig. 5-7 AFM images of Cu particles on fused silica.

## 5.4 石英ガラスへのレーザーによる微細周期構造形成技術

### 5.4.1 石英ガラスの直接加工結果

はじめに、銅薄膜を形成せずに固定光学系で石英ガラス表面を加工した。表面形状観察結果をFig. 5-8に示す。SEM観察より石英ガラス表面に形成された周期構造はレーザーの偏光方向に対して同一方向に形成され、その周期間隔は 650 nm 程度であった。フェムト秒レーザーを用いた自己組織的な金属表面へのナノ周期構造形成<sup>64)</sup>では、レーザーの偏光方向に対して垂直方向に形成されていたが、石英ガラスに直接形成された周期構造は偏光方向と同一方向であり、異なる加工メカニズムで形成されていると推測される。

### 5.4.2 銅薄膜付石英ガラスの加工結果

次に石英ガラス表面に銅薄膜を形成し、走査光学系で表面加工を行った。石英ガラスの加工表面と同一条件で加工した銅表面の観察結果をFig. 5-9に示す。レーザー照射により石英ガラス上の銅薄膜はすべて除去され、石英ガラス表面に照射レーザーの偏光方向に対して垂直方向の周期構造が形成されている。銅薄膜の厚みおよびレーザー加工エネルギー密度を変化させたときの周期間隔をFig. 5-10に示す。周期構造の間隔は加工エネルギー密度を増化させることにより拡がることを確認された。また、加工エネ

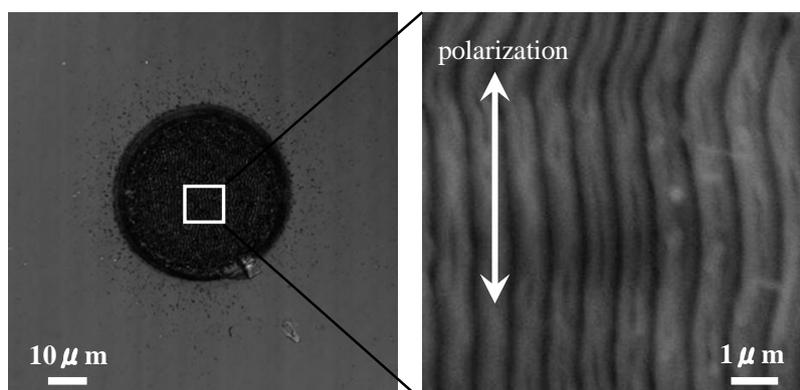


Fig. 5-8 SEM images of fused silica surface irradiated by femtosecond laser.(Processing of fused silica without copper film)

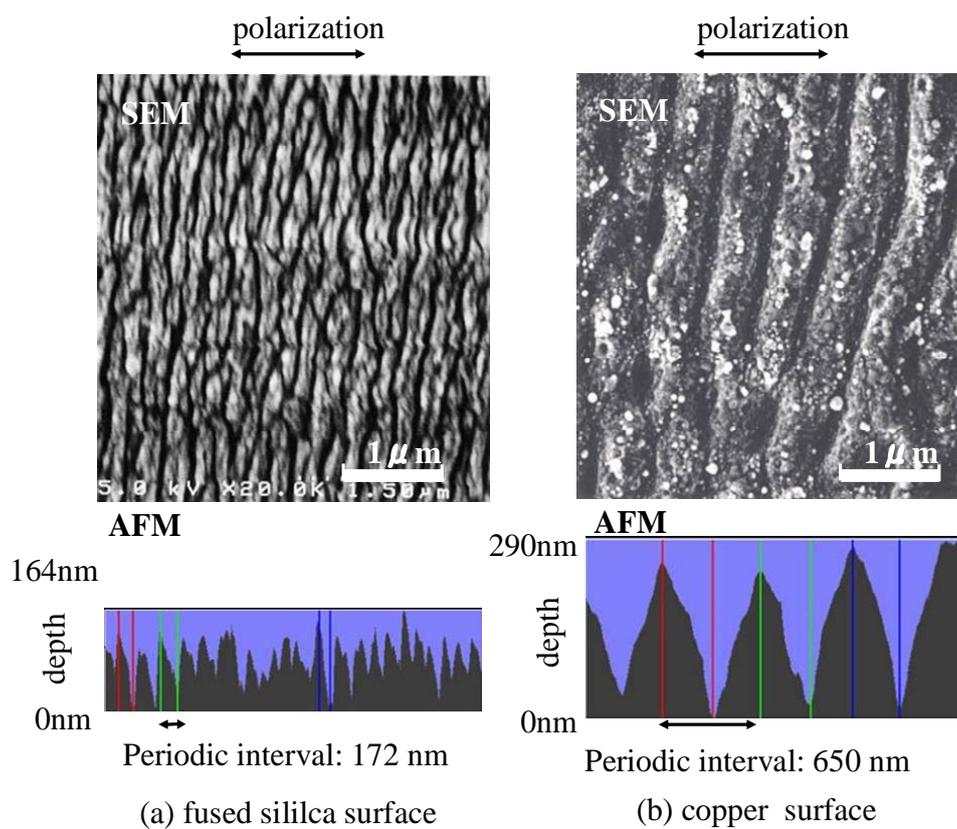


Fig. 5-9 SEM images of fused silica and copper surface irradiated by femtosecond laser.

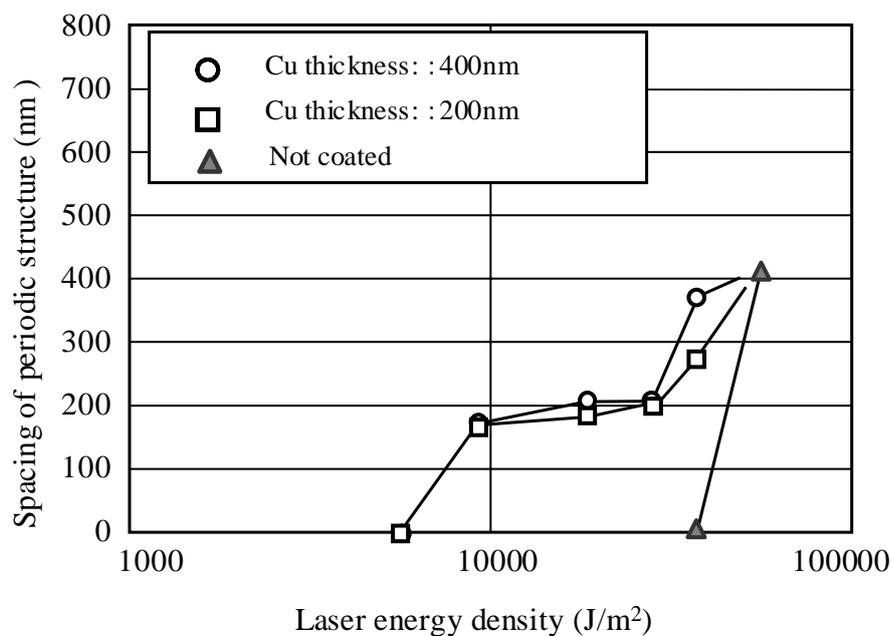


Fig. 5-10 Relation of the irradiated laser energy density and nano-sized periodic structure.

ルギー密度が  $37000\text{J}/\text{m}^2$  の場合では、銅薄膜の厚みを増すことでも間隔が広がることが確認された。この結果より、加工エネルギー密度、および銅薄膜の厚さにより制御することが可能であることが示された。

#### 5.4.3 円偏光での加工結果

次に円偏光フェムト秒レーザーで同様の加工を行った。石英ガラスの加工表面を観察した結果を Fig. 5-11 に示す。直線偏光のレーザーで加工したときとは異なり、円偏光で加工した場合には石英ガラスの表面にドット形状が加工された。そのドットのサイズは直線偏光のレーザーで加工した場合の周期間隔と同等の  $170\text{ nm}$  程度であった。形成されたナノ構造はレーザーの偏光方向に依存していることが確認され、偏光により形状制御できることが分かった。

### 5.5 石英ガラス表面に堆積した銅を用いた微細加工メカニズムの考察

#### 5.5.1 ガラスへの微細加工メカニズム

銅を表面に堆積したガラスへの微細加工のメカニズムとして以下の2種類の仮説が考えられる。

一つは、まず銅がアブレーションされる過程で光の進入長以下にまで薄膜

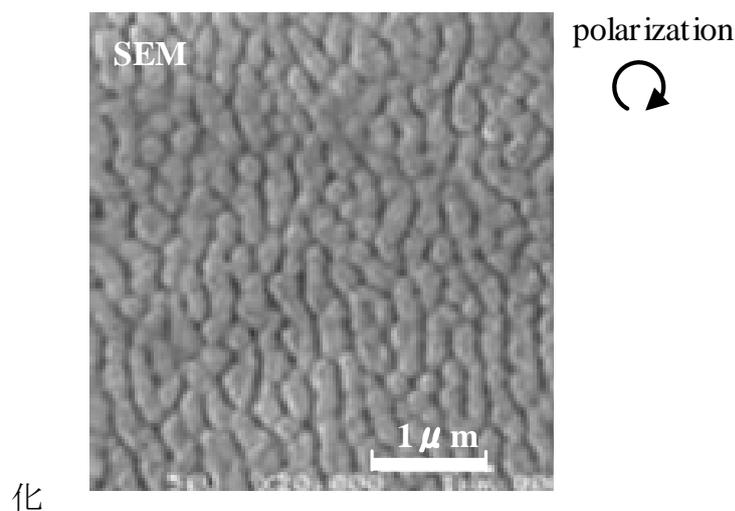


Fig. 5-11 SEM image of fused silica surface irradiated by femtosecond laser of circular polarization.

され、銅から染み出した光がガラスと銅の界面で表面プラズモン振動を起こして電場が増強され、アブレーション加工されると仮定したときのものである。Fig. 5-12 は銅とガラスの界面に生成された表面プラズモンポラリトンによる微細加工メカニズムのモデルを示している。銅膜が表面に形成されたガラスをフェムト秒レーザーにより加工した際、銅膜が徐々にアブレーションされて膜厚が薄くなっていくことや、アブレーション過程で薄い熔融部ができて冷却された銅がガラス表面にごく薄くコートされることが考えられる。この薄く形成された銅の厚みが、光の進入長以下になると、照射されたレーザー光の一部が銅とガラスの界面に到達し、界面に表面プラズモンポラリトンが発生すると考えられる。その結果、分極化が起こり、電場が増強され、イオンが過剰な部分はクーロン爆発を誘発されてアブレーションされる<sup>150)</sup>。このメカニズムを検証するために、ガラス表面に厚みの異なる銅膜を形成し、銅の膜厚を 0～300nm まで変化させたときのレーザー照射部の表面加工形状から検証を行った。

もうひとつは、レーザー照射により銅がアブレーションされてガラス表面に銅の凹凸が形成されると、そこから発生する局在表面プラズモンポラリトンにより電場が増強され、アブレーションされている可能性がある。局在表面プラズモンとは、負の誘電率をもつ金属材料の微粒子が、レーザー光を照射すること

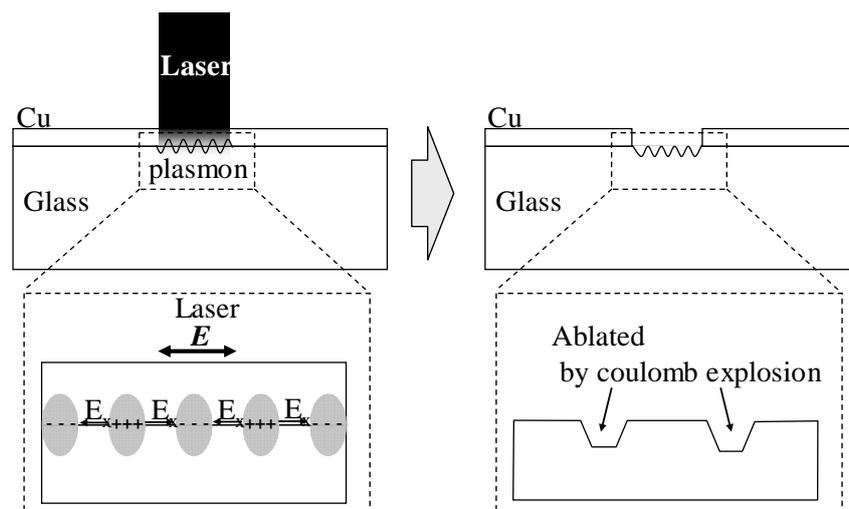


Fig. 5-12 Model of processing mechanism by plasmon generated in interface of copper and fused silica with femtosecond laser irradiation.

で直接励起されることによって発生する電子振動のことである。Fig. 5-13 は局在表面プラズモンが形成されてガラス表面に微細構造が形成されるメカニズムのモデルを示している。Fig. 5-14 はガラス表面にナノサイズの銅が配置されたモデルでのレーザー照射時の電界強度の解析である。その結果、サイズが  $\phi 200\text{nm}$  のとき強度比 3 倍以上の電界がガラス表面に形成され、銅サイズが  $\phi 100\text{nm}$  のときには、強度比は約 4 倍となる。しかし、 $\phi 1000\text{nm}$  では銅による散乱が支配的になり、ガラス表面の電界強度は約 0.7 倍となる。この結果からも、銅のナノ粒子がガラス表面に分散することによって電場が増強されガラスの閾値以下のエネルギーでガラス表面に微細周期加工が形成されると考えられる。そこで、ガラス表面に  $\phi 159\text{nm}$ 、 $\phi 321\text{nm}$ 、 $\phi 1900\text{nm}$  の 3 種類のサイズで銅のナノ粒子を形成した加工用基板を用いて、1 パルス照射時の加工表面形状を観察し、局在表面プラズモンによる加工メカニズムの検証を行った。

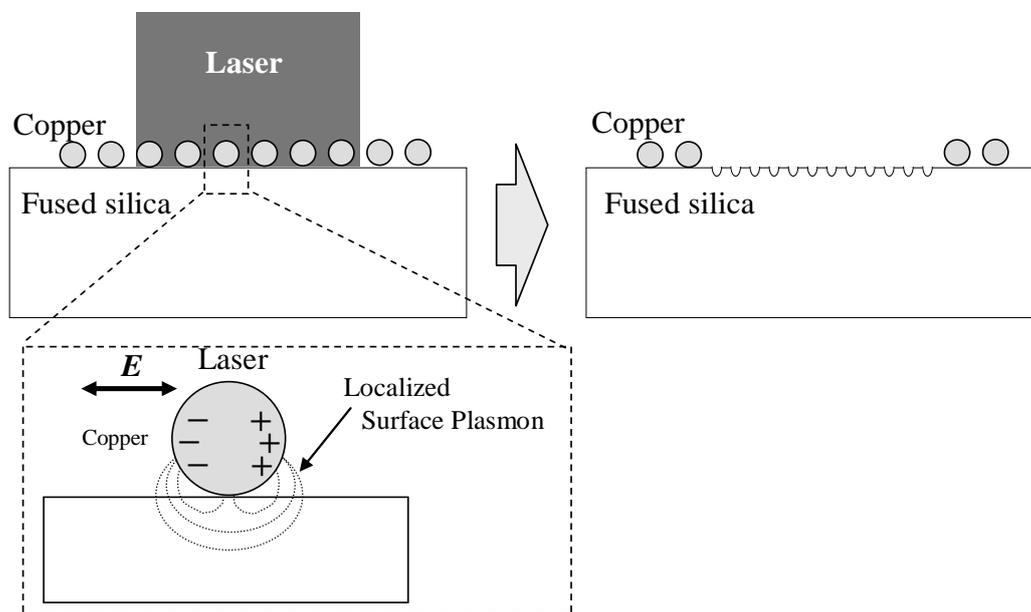


Fig. 5-13 Model of mechanism showing localized surface plasmon formed on fused silica surface by copper nano particle with femtosecond laser irradiation.

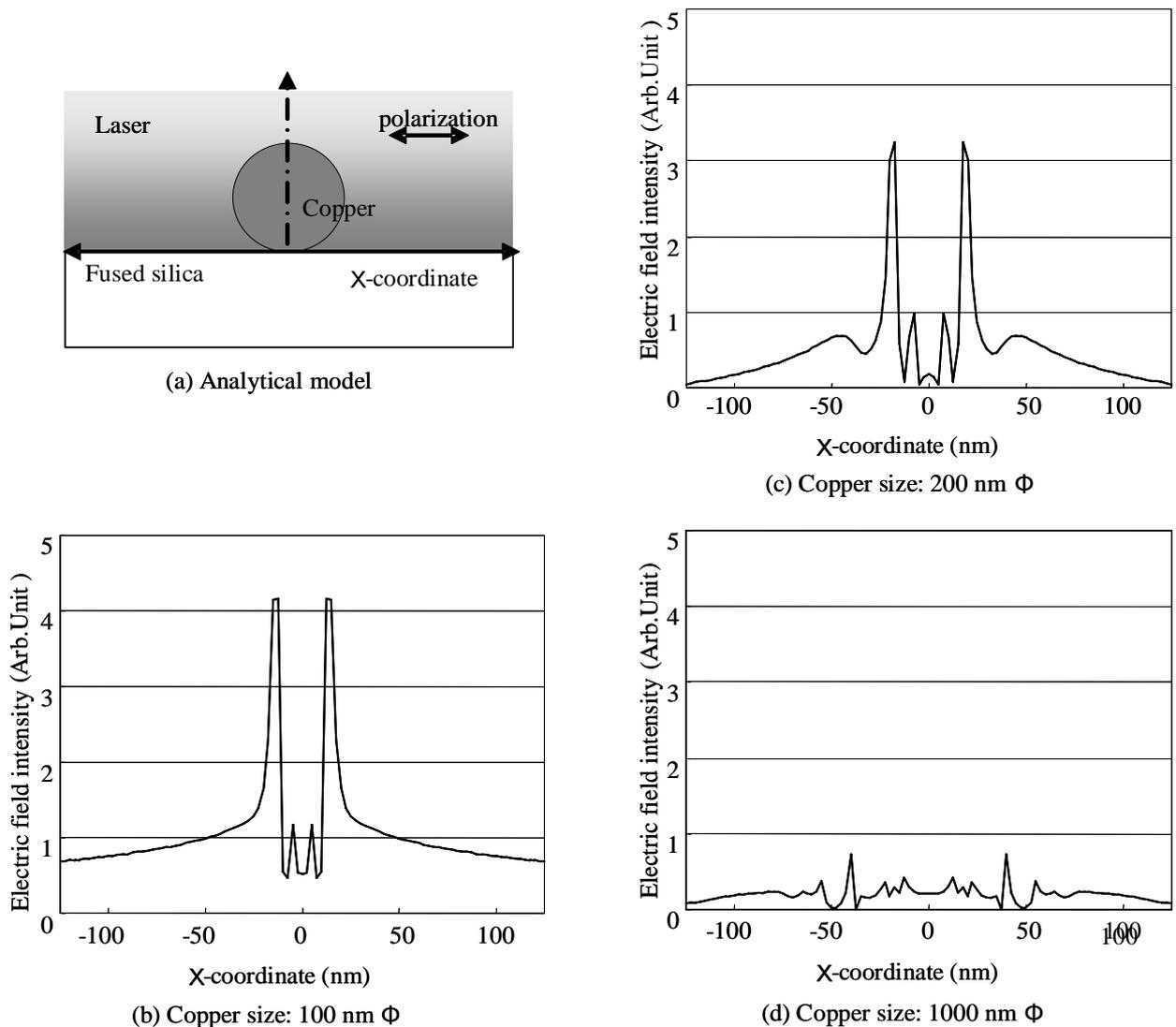


Fig. 5-14 Electric field intensity calculation results by FDTD method.

### 5.5.2 銅の薄膜化により形成された表面プラズモンポラリトンによる微細周期構造形成メカニズムの検証

銅の薄膜化により、微細周期構造が形成されるのであれば、初期の銅の膜厚によっては、1 パルス照射でガラス表面への微細周期構造を形成することが可能になると考えられる。そこでガラス上の銅の膜厚を変化させて、レーザー照射実験を行った。Fig. 5-15は加工表面のSEM観察結果を示したものである。銅の膜厚を10 nm、50 nm、300 nmで形成したガラス基板でレーザーエネルギー密度を  $15000\text{J/m}^2$  で実験を行った。これらの加工用基板のレーザー照射部は、銅の膜厚が50 nm以下では1パルス照射でほぼすべての

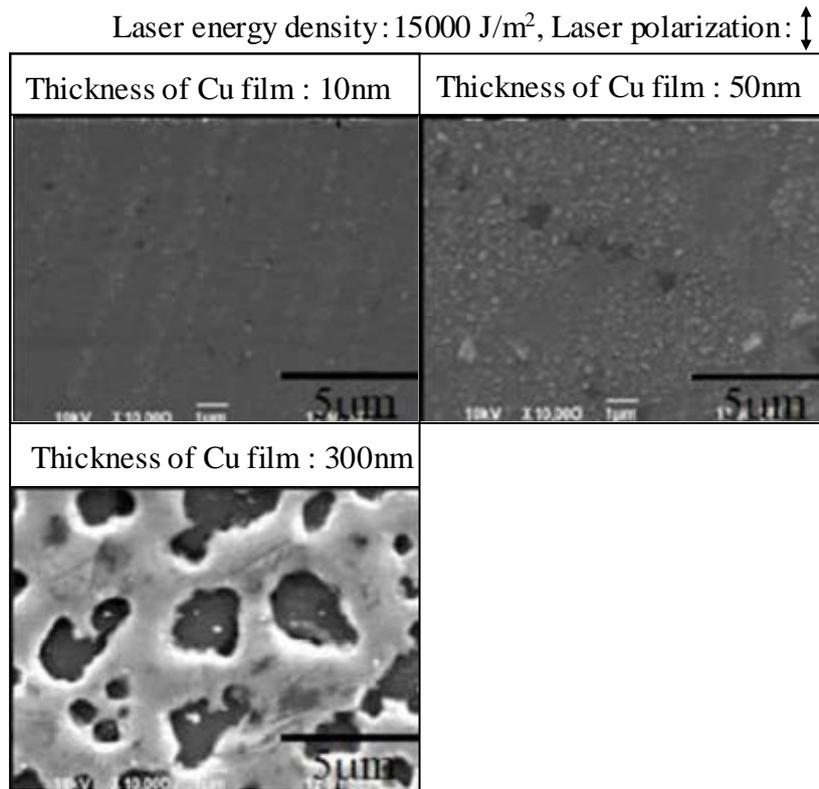


Fig. 5-15 SEM image of fused silica surface with thin Cu film irradiated by femtosecond laser.

銅が除去されているが、ガラス表面は加工されなかった。レーザ光の波長 800nm における銅の光の進入長は 12 nm であるが<sup>151)</sup>、膜厚が 10 nm の場合でもガラス表面に微細周期構造が観察されなかったため、銅膜とガラスの界面ではプラズマ振動が生成されることによるアブレーション加工は生じていないと考えられる。つまり、表面プラズモンが生成されて加工されているとは言えない。

### 5.5.3 銅の表面凹凸形成により形成された局在プラズモンによる微細周期構造形成メカニズムの検証

ガラス表面に形成された銅のナノ粒子にレーザを照射し、銅のナノ粒子が点在した凹凸構造によって発生する局在プラズモンにより電場が増強され、アブレーションされているのであれば、1 パルスのみレーザ照射によってガラス表面への微細構造の形成が可能になると考えられる。そこで、ガラス表面に銅のナノ粒子を分散させた基板にレーザエネルギー密度 15000J/m<sup>2</sup> の条

件でレーザー照射を行った。Fig. 5-16 は加工表面の SEM 画像を示したものである。銅のナノ粒子の平均サイズが  $\phi 159\text{nm}$ 、 $\phi 321\text{nm}$  の加工用基板において、ガラスへの加工が観察され、粒子サイズが小さいほど、加工痕が多く観察された。これは、粒子径が減少するにつれて発生する電界強度が増強するという解析結果とも一致するため、銅のナノ粒子による局在プラズモンの生成が加工に寄与していると考えられる。Fig. 5-17 はレーザーエネルギー密度  $15000\text{J/m}^2$  の条件で照射したパルス数を 2~15 パルスと重ねた場合の加工表面状態の進行を観察した SEM 画像である。銅の膜厚  $300\text{nm}$  の加工用基板と銅ナノ粒子が平均高さ  $418\text{nm}$ 、平均径が  $\phi 1900\text{nm}$  で形成した加工用基板では、周期構造が観察されるまでに、その他の基板に比べてより多くのレーザー照射パルス数を必要とした。銅の体積が大きい加工用基板においては、2~3 パルスの照射では残った銅の粒子径が大きいため、表面プラズモンポラリトンによる電界強度の増強が十分に生成されなかったためと考えられる。銅のナノ粒子の平均サイズが  $\phi 159\text{nm}$ 、 $\phi 321\text{nm}$  の加工用

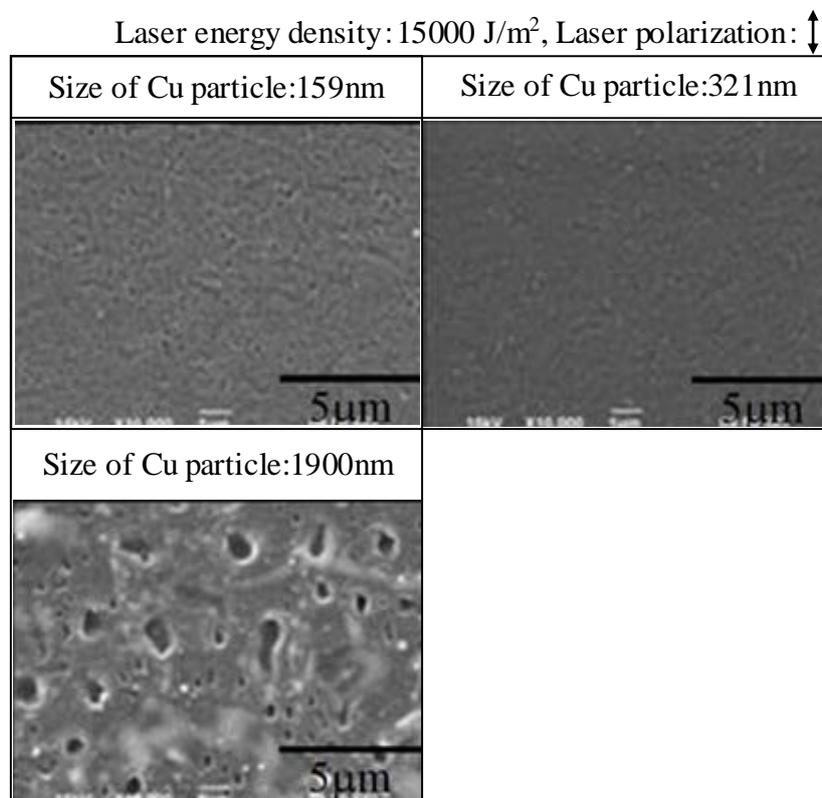


Fig. 5-16 SEM images of fused silica surface with Cu nano particle irradiated by femtosecond laser.

基板においては、1 パルスで基板表面への加工痕が観察され、パルスが増加するにしたがって加工痕が増え、それらが徐々につながって周期構造が形成されている。Fig. 5-18 はレーザエネルギー密度  $15000\text{J/m}^2$ 、15 パルスの条件で照射し、形成された微細周期構造を比較した結果である。微細

Laser energy density:  $15000\text{J/m}^2$ , Laser polarization:  $\downarrow$

	Thickness of Cu film:300nm	Size of Cu particle:1900nm Height of Cu particle:418nm	Size of Cu particle:321nm Height of Cu particle:33nm	Size of Cu particle:159nm Height of Cu particle:18nm
2 pulses				
5 pulses				
10 pulses				

Fig. 5-17 SEM images of fused silica surface with Cu nano particle irradiated by femtosecond laser.

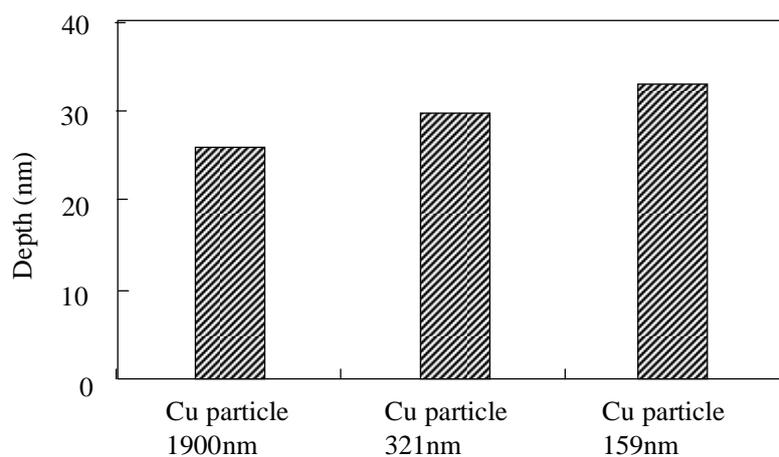


Fig. 5-18 Relation of depth of slot on the fine structure and Cu particle size.

構造の加工深さは、銅のナノ粒子径が最も小さい平均サイズが  $\phi 159\text{nm}$  の加工用基板において  $30\text{nm}$  と最大となり、粒子径の大きい平均サイズ  $\phi 1900\text{nm}$  の加工用基板で  $26\text{nm}$  と最小になった。これは、Fig. 5-14 で示したシミュレーション結果の粒子径が小さくなるにつれて発生する電界強度が増強するという解析の結果と一致する。

以上のことにより、ガラスの微細構造形成にはアブレーションで微小化された銅のナノ粒子にレーザー光が照射されることで局在プラズモンポラリトンが形成され、電場が増強されることがガラス表面への微細構造形成に寄与していると考えられる。

## 5.6 銅薄膜形成された石英ガラス表面への微細加工メカニズムの考察

### 5.6.1 照射パルス増加による加工の進行

石英ガラス表面に形成した銅膜をレーザー照射により除去していく過程を確認するため、レーザー照射パルス数を 1~15 パルスで変化させたときの加工表面形状を観察した。Fig. 5-19 は SEM によりレーザー加工中心部の表面観察した結果で、表面形状は 2 次電子像で、石英ガラス表面の銅の残存状態を反射電子像で観察した。ガラス表面に形成された銅膜厚みは  $300\text{nm}$ 、レーザー照射中心部でのレーザーエネルギー密度は  $15000\text{ J/m}^2$  で、レーザーの偏光方向は上下方向であった。1 パルス照射時では石英ガラス表面に粒径が数  $\mu\text{m}$  の銅粒子が形成され、さらに 2~4 パルス追加照射していくと、その銅

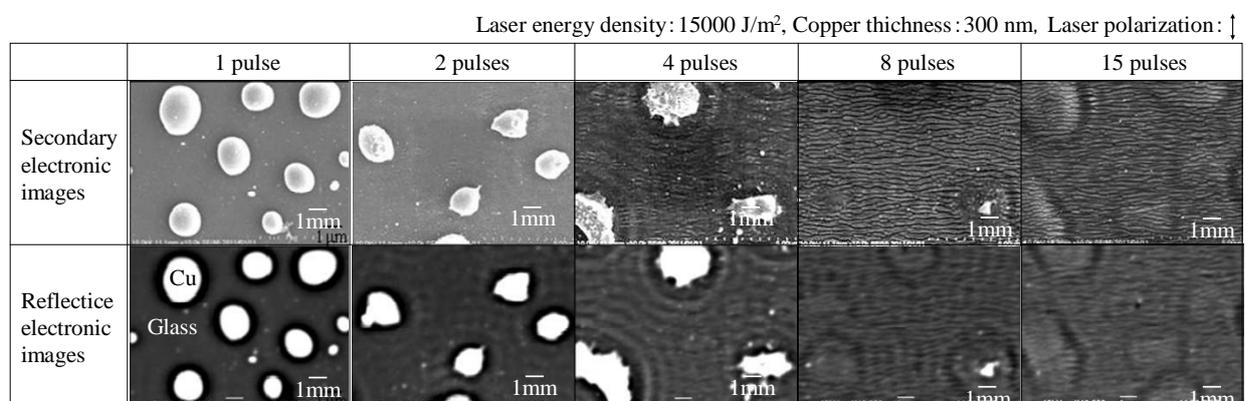
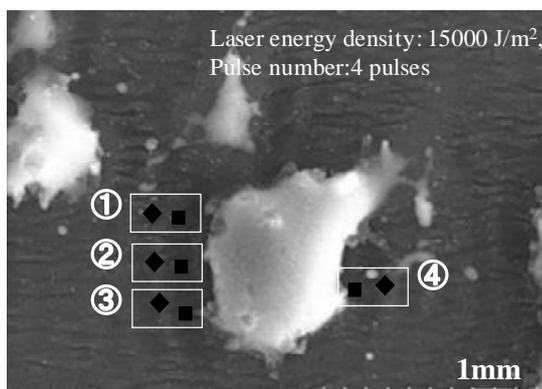


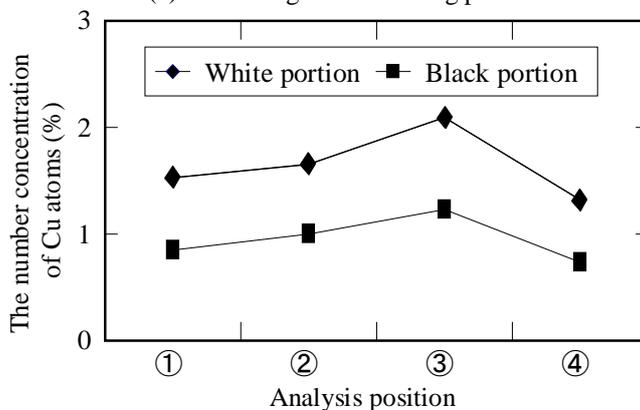
Fig. 5-19 SEM images of fused silica surface with thin Cu film irradiated by femtosecond laser.

粒子を中心に周期が 800 nm 程度の凹凸構造が形成された。さらにパルスを追加照射していくと、照射レーザーの偏光方向に対して直交方向の微細構造が石英ガラス表面の全面に形成された。

まず、2 パルス照射以降に観察された 800nm 程度の周期構造について表面分析した。Fig. 5-20 は反射電子像で数  $\mu\text{m}$  の大きさで残存している銅粒子の周辺部で白く観察される部分と黒く観察される部分を EDX により定量分析を行った結果を示している。反射電子像で観察された白い部分は、黒い部分に比べて銅が多く残存していた。また、Fig. 5-21 は AFM を用いて表面形状を計測した結果を示している。残存している数  $\mu\text{m}$  の銅粒子の周辺で 800 nm 周期の凹凸が観察された。この結果と反射電子像を照らし合わせると、残存している銅粒子を囲むように凹凸が形成され、その凸部には銅が局在的に残留していることがわかる。このように周期構造の凸部に銅が局在的に残留していると、照射レーザーの偏光方向に対して垂直方向の凹



(a) SEM image of measuring position



(b) Difference of the amount of Cu by position.

Fig. 5-20 Measurement results of amount of Cu on fused silica surface by EDX.

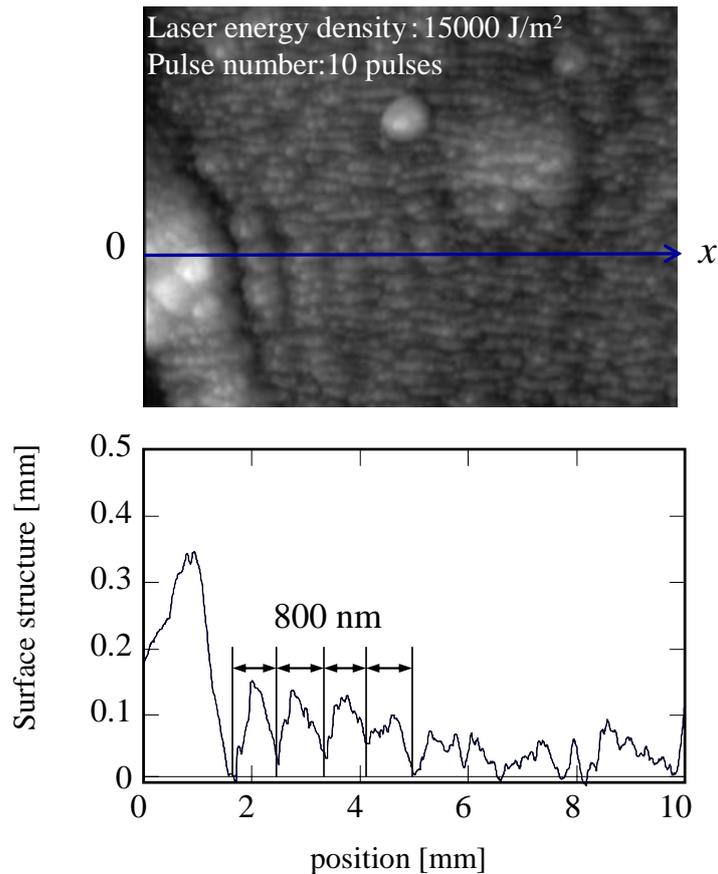


Fig. 5-21 AFM image of fused silica surface with thin 300nm Cu film irradiated.

凸では、表面プラズモンによる電場の増強が生成される。この電場の増強は表面凹凸の曲率半径が小さいほど大きくなりアブレーションが進行するため、レーザの偏光方向に対して水平方向の凹凸構造が消失したと考えられる<sup>152)</sup>。Fig. 5-22 は銅薄膜を用いた微細周期構造の推定加工メカニズムを示している。加工過程は大きく2つの段階に分けられる。まず、はじめにナノ周期構造を形成するために、残存する銅粒子の周辺に凹凸構造を形成する段階があり、その後、凹凸構造の凸部に残存している銅と入射レーザ光の相互作用により局在表面プラズモンポラリトンが形成され、入射レーザの偏光と直行する方向にナノ周期構造が形成される。詳細に説明すると、銅薄膜が形成された石英ガラス表面にレーザを照射すると、徐々にアブレーション除去が進み、数  $\mu\text{m}$  サイズの銅粒子が形成される。その銅粒子により、表面にほぼ平行な入射レーザの散乱波が生成される。散乱光と入射レーザとが干渉することで周期が 800nm 程度の凹凸構造が形成される。この周期構

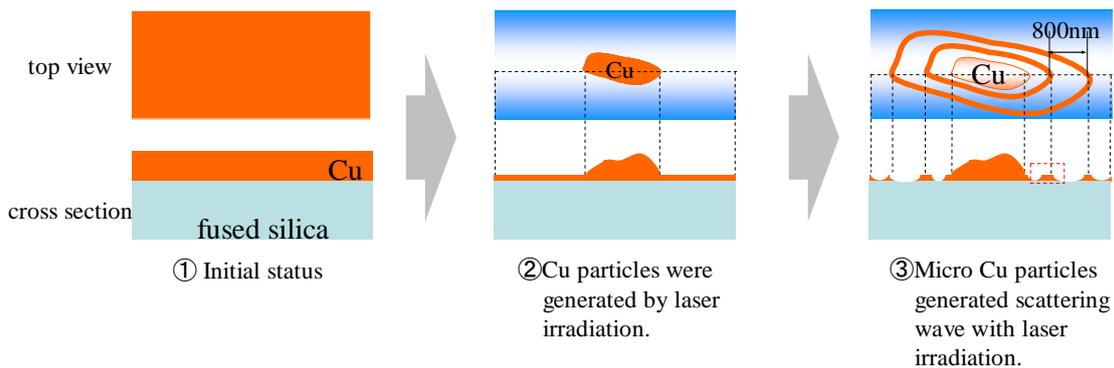


Fig. 5-22 Cu localized process by femtosecond laser processing fused silica coated copper.

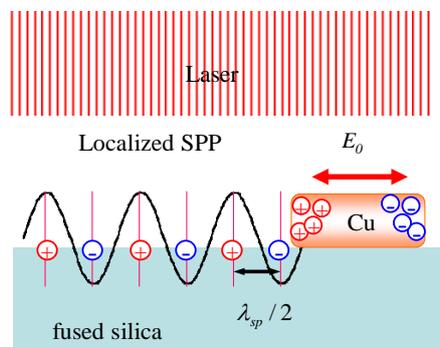


Fig. 5-23 Mechanism of nano periodical structure by surface plasmon induced by about 800nm convex structure.

造の凸部に銅が局在化して残存することが確認できている。次に、800nm程度の凹凸構造の凸部に残存した銅は、入射レーザと相互作用することにより、表面プラズモンポラリトンが生成される。そのときの模式図を Fig. 5-23に示す。その結果、表面プラズモンのプラズマ振動数によって決定される周期で電場が増強され、ナノサイズの微細周期構造が形成されると考えられる。このとき、増強される電場はレーザの偏光方向に対して垂直に生成され、レーザの偏光方向とは垂直な方向にナノ周期構造が形成できる。

### 5.6.2 加工形状を決めるパラメータ

Fig. 24 は銅膜厚が 0 nm、5 nm、10 nm、50 nm、3 00 nm の石英ガラスにレーザをエネルギー密度 7500 J/m<sup>2</sup>、15000 J/m<sup>2</sup>、22500 J/m<sup>2</sup> で照射し形成される微細周期構造を観察した結果を示している。石英ガラス表面に形成される微細周期構造の加工形状を決める因子と細周期構造が観察さ

Cu thickness	Laser energy density : 7500 J/m <sup>2</sup>		15000 J/m <sup>2</sup>		22500 J/m <sup>2</sup>	
	8pulses	125pulses	8pulses	125pulses	8pulses	125pulses
300nm						
50nm						
10nm						
5nm						
0nm						

↑ laser polarization ↓

Fig.5-24 SEM images of glass surface with thin Cu film irradiated with femtosecond laser.

れた。しかし、レーザ照射パルス数を増加すると、周期間隔が 800nm 程度の偏光方向と平行方向に周期構造が形成され、さらにレーザ照射パルス数を増加すると、この周期構造も観察されなくなった。これはレーザエネルギー密度が 22500 J/m<sup>2</sup> 以上の中心部では、レーザエネルギー密度が石英ガラスの加工閾値を超えており、照射パルスを増加させることで表面に残存している銅がすべてアブレーションされ、表面プラズモンポラリトンの発生がなくなり、銅膜を形成していない石英ガラスと同様の加工がなされたものと考えられる。

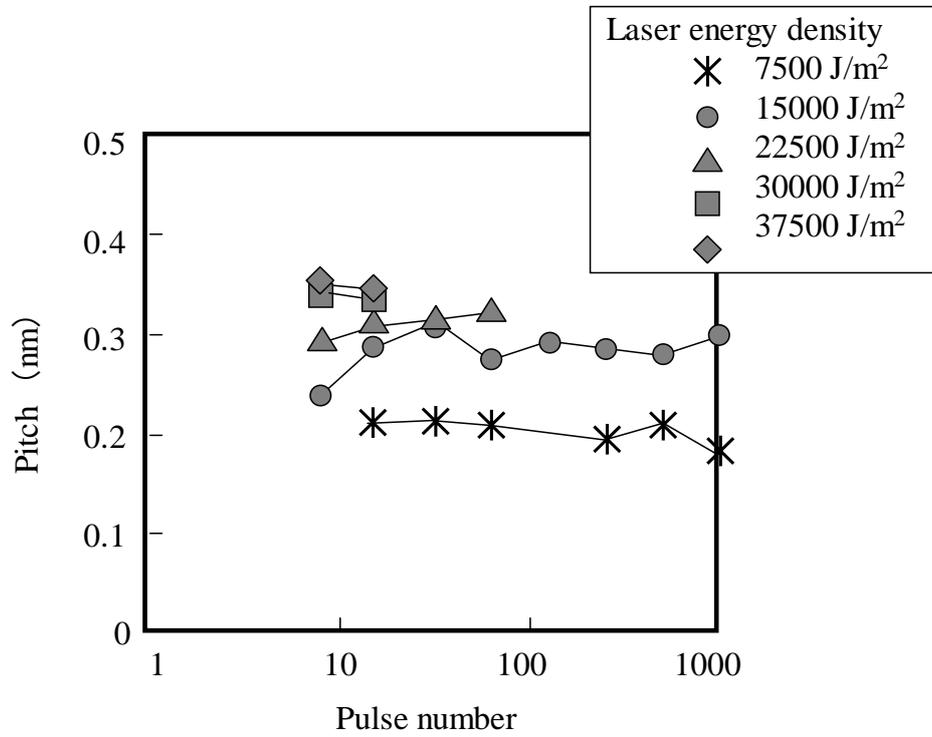
レーザエネルギー密度 15000 J/m<sup>2</sup> では膜厚が 10~300 nm の範囲で、エネルギー 7500 J/m<sup>2</sup> では、膜厚が 50、300nm の基板において、偏光方向に垂直方向の微細周期構造だけが観察された。これは、7500 J/m<sup>2</sup>、15000J/m<sup>2</sup> では最大エネルギー密度が、石英ガラスの加工閾値を超えないため、微細周期構造の加工だけが促進されたと考えられる。そのため微細周期構造形成を行うには、石英ガラスの加工閾値以下のエネルギー密度で加工を行うことが望ましい。このとき AFM を用いて観察された各レーザエネルギー密度におけるレーザ照射パルス数と微細周期構造の周期間隔の関係を Fig. 5-25 に、レーザエネルギー密度と形成された微細周期構造の周期間隔の関係を Fig. 5-26 に示す。Fig. 5-26 でのレーザ照射パルス数は、パルス数を増加させたときに形成された周期構造の間隔で最大値を示す。パルス数を増加させても微細周期構造の周期間隔は変化しなかった。一方、照射したレーザエネルギー密度により周期間隔が変化している。また、銅の膜厚が増大することでも周期間隔が長くなっている。これは表面プラズモンの波数を決める要因である表面の電荷密度が関係していると考えられる。

表面プラズモンの波数  $k_{sp}$  [1/m] は材料の誘電率で決まる値であり、照射レーザ光の波数を  $k_0$  [1/m]、誘電率を  $\epsilon_{a,b}$  [F/m]、プラズマ振動数を  $\omega_p$  [1/s]、レーザ光の振動数を  $\omega$  [1/s]、電荷密度を  $N_e$  [1/cm<sup>3</sup>]、電気素量を  $e$  [C]、質量を  $m$  [kg] とすると、表面プラズモンの波数  $k_{sp}$  は、

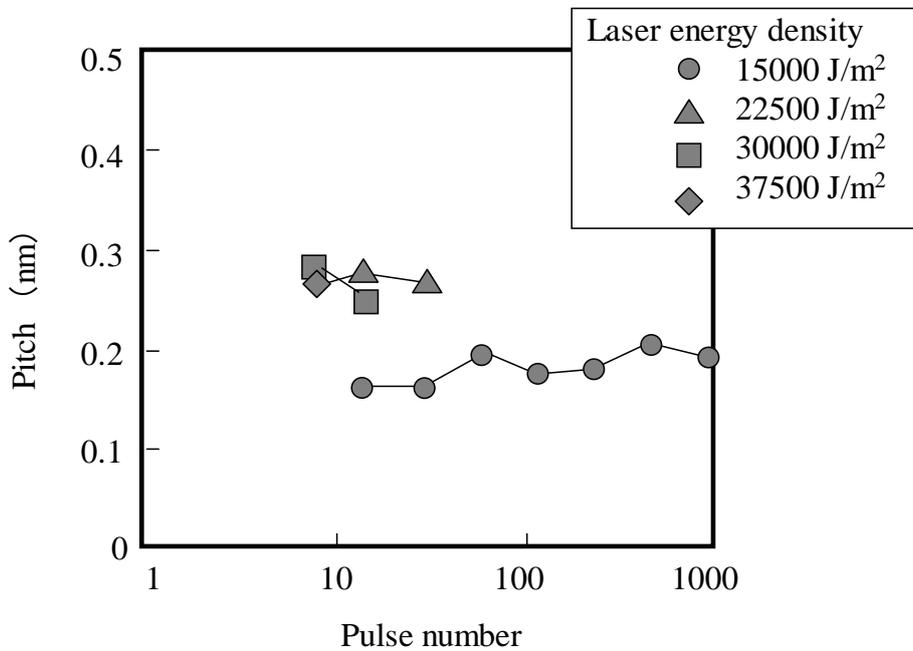
$$k_{sp} = k_0 \left( \frac{\epsilon_a \epsilon_b}{\epsilon_a + \epsilon_b} \right)^{1/2} \quad (5-2)$$

$$\epsilon_a = \epsilon_{Cu} - \left( \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (5-3)$$

$$\omega_p = \left( \frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-4)$$



(a) 300nm Cu coated glass substrate.



(b) 50nm Cu coated glass substrate.

Fig. 5-25 Relations of pulse number and pitch by femtosecond laser irradiation.

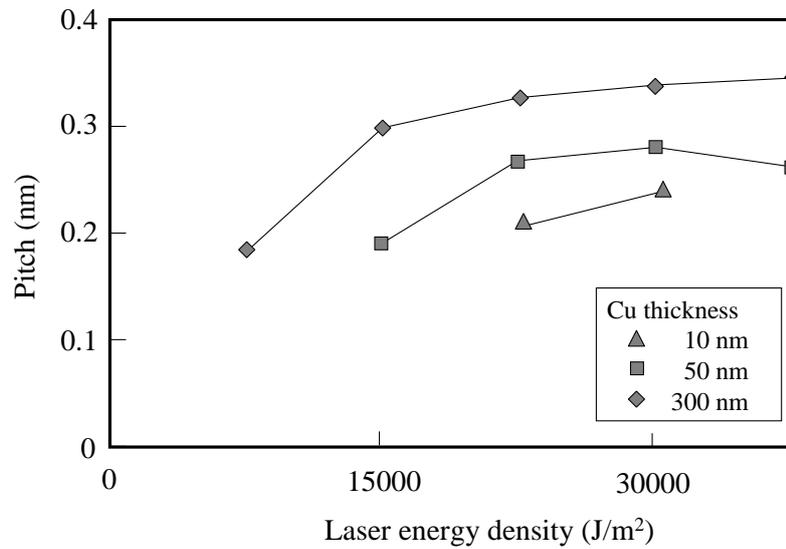


Fig. 5-26 Effect of Cu thickness on relationship of energy density and pitch fabricated on fused silica with femtosecond laser

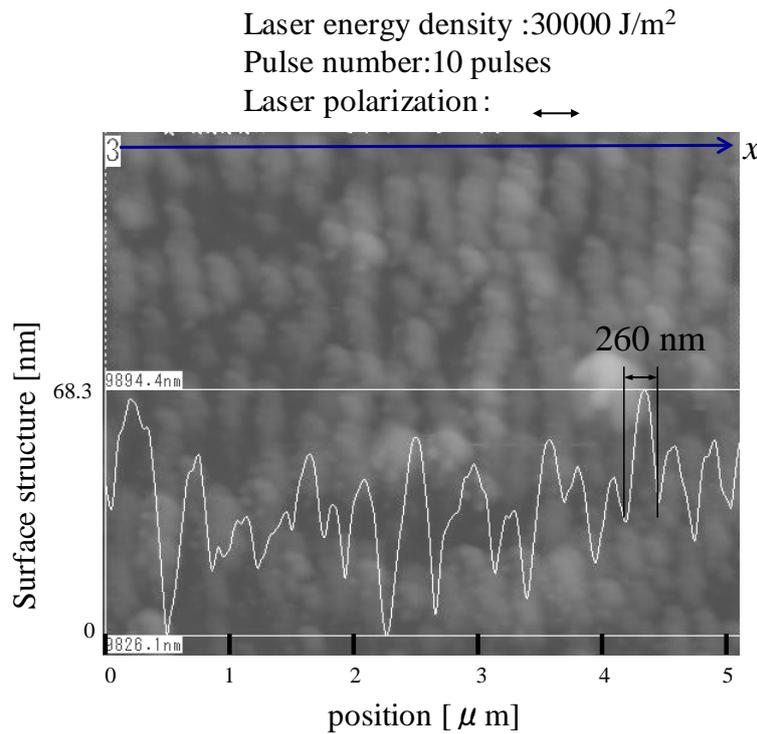
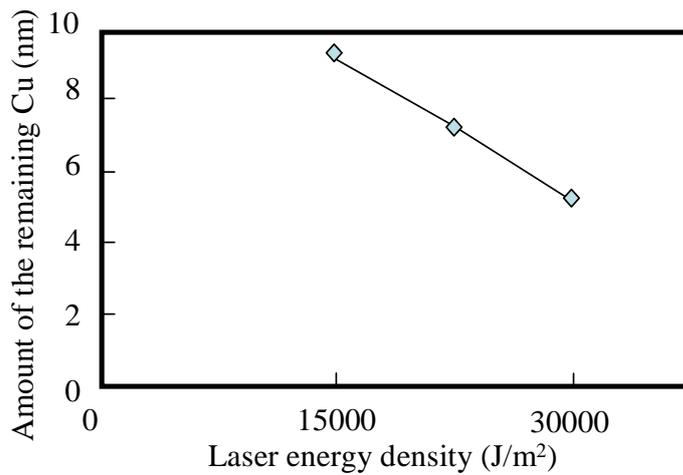


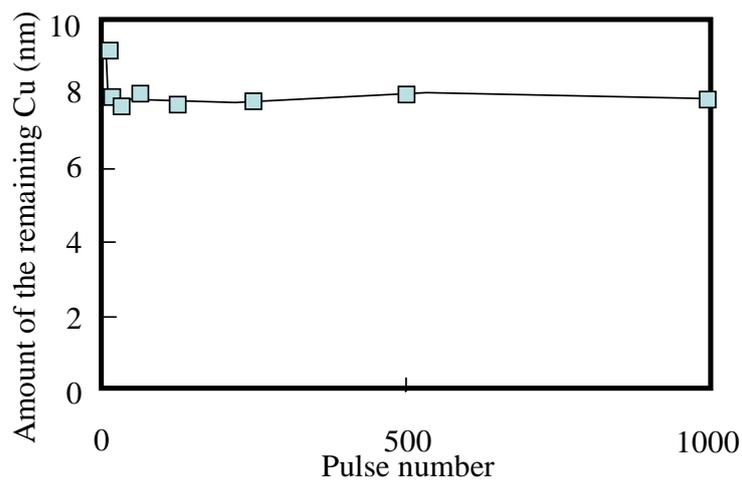
Fig. 5-27 AFM image of fused silica surface with thin 50nm Cu film irradiated.

で表される<sup>153)</sup>。レーザが照射されて励起された自由電子により  $N_e$  が増加することで、銅の誘電率の値は減少して  $k_{sp}$  が減少する。それにより表面プラズ

モンの波長  $\lambda_{sp}$  が長くなる。微細構造が形成されるのは、この表面プラズモンにより電場が最も強められる部分であり、これは Fig. 5-23 に示すように、その周期は表面プラズモンの波長の 2 分の 1 の周期間隔で形成される。レーザの照射されていない静止材料においての銅と石英ガラスの表面プラズモンの波長を、式 5-2、5-3、5-4 に  $\epsilon_{Cu} = 0.27 + 3.41i$ 、 $\epsilon_b = \epsilon_{fused\ silica} = 4.0$ 、 $N_e = 8.5 \times 10^{22} / \text{cm}^3$  を代入し得られた波数  $k_{sp}$  から、 $\lambda_{sp} = 324 \text{ nm}$  を得る。レーザを照射することにより  $N_e$  は上昇するため、 $\lambda_{sp} > 324 \text{ nm}$  となる。そのため  $\lambda_{sp} / 2 = 162 \text{ nm}$  以下の微細周期構造は形成されない。Fig. 5-27 で示した例のように本実験で得られた周期間隔の範囲も 170 ~ 350 nm であり、162 nm 以下の周期間隔の周期構造は観察されなかった。Fig. 5-25 の結果からほぼ同程度の周期間隔が形成された銅膜厚 300 nm の石英ガラスに 15000 J/m<sup>2</sup> のレーザを照射した基板と、銅膜厚 50 nm の石英ガラスに 30000 J/m<sup>2</sup> のレーザを照射した基板とで、石英ガラス表面に残った銅量から考えられる表面電荷を比較する。銅量は表面の EDX 測定結果から算出し、その結果を Fig. 5-28 に示す。Fig. 5-28 (a) は銅薄膜の厚み 50 nm の石英ガラス基板に 1 パルス照射したときの、レーザエネルギー密度と残された銅量の関係を示し、Fig. 5-28 (b) は銅膜厚 300 nm の石英ガラス基板に 15000 J/m<sup>2</sup> のエネルギーでパルスを重ねたときのパルス数と残された銅量の関係を示す。銅膜厚 300 nm の石英ガラス基板に 15000 J/m<sup>2</sup> 照射すると、15 パルス以降は銅量がほとんど変化せず、250 パルス照射した時点で銅が 7.5 nm 残っていた。しかし、銅膜厚 50 nm の石英ガラス基板に 30000 J/m<sup>2</sup> のレーザを 1 パルス照射した基板では、すでに銅量が 5 nm 程度になっている。石英ガラス基板上に銅が点在しているとして、表面積を比較すると、銅膜厚 300 nm の石英ガラス基板に 15000 J/m<sup>2</sup> 照射した基板は、銅膜厚 50 nm の石英ガラス基板に 30000 J/m<sup>2</sup> 照射した基板よりも 2 倍近い値になる。このため、レーザ光と相互作用をする面積も倍になり、それにとまって電荷密度が増加する。しかし、銅膜厚 50 nm の石英ガラス基板には 2 倍のエネルギーが照射されているため、電荷密度が銅膜厚 300 nm の石英ガラス基板に 15000 J/m<sup>2</sup> 照射した基板と同程度になる。Fig. 5-29 は銅膜厚に対する微細周期構造の周期ピッチの関係を示している。銅膜厚が大きいほど電荷密度が高くなると考えられるので、銅膜厚が 10 nm の時は加工周期が 0.2



(a) Relation of energy and amount of remaining Cu when 1 pulse was irradiation of fused silica coated 500 nm copper.



(b) Relation of energy and amount of remaining Cu when 15000 J/m<sup>2</sup> was irradiation of fused silica coated 300 nm copper.

Fig. 5-28 Amount of remaining Cu when changing laser energy density and the number of pulses.

$\mu\text{m}$  であるのに対して、銅膜厚が 300nm の場合には周期ピッチが  $0.32\ \mu\text{m}$  に広がっている。以上のことから、周期ピッチはレーザーエネルギー密度と銅の膜厚から決まることがわかった。

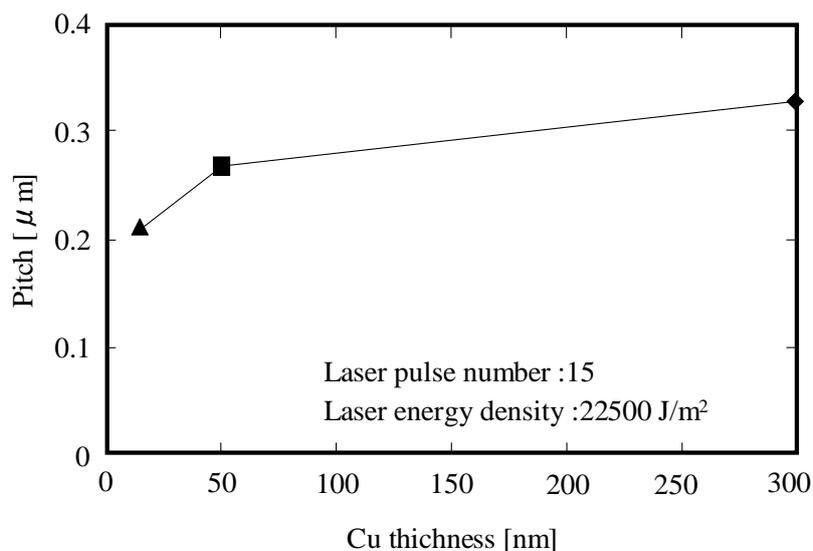


Fig. 5-29 Relation of Cu thickness and pitch of fine periodical structure.

次に、加工深さは決める要因について述べる。Fig. 5-30 に銅薄膜の厚み 300nm、エネルギー $15000 \text{ J/m}^2$  で1~15 パルス照射したときのパルス数と加工深さの関係を示す。加工深さは、形成された周期構造の1周期の深さである。この結果からパルス数 3~10 の範囲において、パルス数が増加すると加工深さが大きくなることがわかった。これは、石英ガラス表面に残存している銅によって増強された電界は、石英ガラス表面を徐々にアブレーションすることで加工深さがパルス数と共に大きくなったと考えられる。その結果、3パルスでは加工深さが 13nm であるが、10 パルスでは 45nm に深くなっている。また、10 パルス以上での加工深さは、ばらつきがあるものの大きな変化はなく約 40nm となっている。石英ガラス表面に残存する銅によって生成される表面プラズモンポラリトンの電界分布は、残存している銅の表面から離れた位置の電界強度は、表面からの距離の 6 乗に反比例して減衰することが理論的に知られている<sup>95)</sup>。そのため加工深さは残存している銅のサイズと比べて、小さい値となると想定される。加工深さが 40nm であることから石英ガラス表面に残存している銅のサイズは 100nm 程度と想定される。

## 5.7 光学特性の評価結果

本手法を用いて、表面に周期間隔が 200 nm 程度のナノ周期構造を形成した石英ガラスの光学特性評価を行った。加工有無による透過率の変

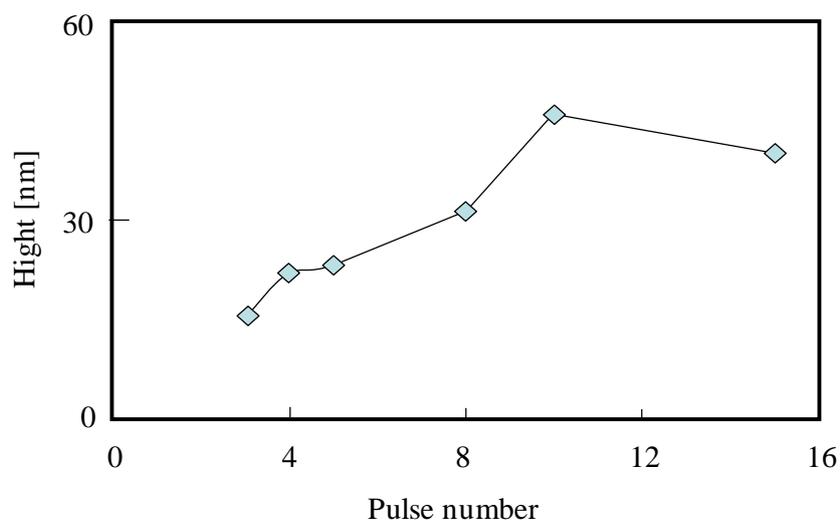


Fig. 5-30 Relation of fabricated height and pulse numbers.

化を測定した結果を Fig. 5-31 に示す。波長 670 nm における透過率は、加工なしの場合が 93.7 % (理論計算値 : 93.1 %) であったのに対して、加工ありの場合は 96.2 % (理論計算値 : 96.5 %) であった。今回、評価に用いた加工サンプルは片面のみに加工を施しているため、透過率の向上が 2.5 % であったが、両面に加工を施すことにより反射損失を 6.3 % から 1.3 % に低減させることが可能である。また、波長 600 nm よりも短い波長では徐々に透過率の向上が低下している。これは、周期構造の間隔に対して波長が短くなり、回折光が発生し、直進透過光が減少したためであると考えられる。この評価サンプルに白色光を照射し、観察した結果を Fig. 5-32 に示す。その結果、緑色～紫色の光が観察され、波長 600 nm 以下において回折光が発生していることが確認でき、分光素子としての展開可能性もあることが示唆された。

また、Fig. 5-31 には円偏光レーザーで加工した石英ガラスの透過率を測定した結果も示している。波長 600 nm 以上での透過率は直線偏光で加工した場合と同等であったが、波長 600 nm 以下では直線偏光の場合に生じた透過率の低下は起こりにくく、波長 450 nm での透過率は 95.7 % であり、加工なしの場合に測定された透過率 93.3 % よりも 2.4 % 向上できた。波長 450 nm での直線偏光で加工した場合は、透過率が 93.7 % であり、円偏光のレーザーを用いることで波長の短い領域での透過率の減少を抑制させることが

可能であることが分かった。

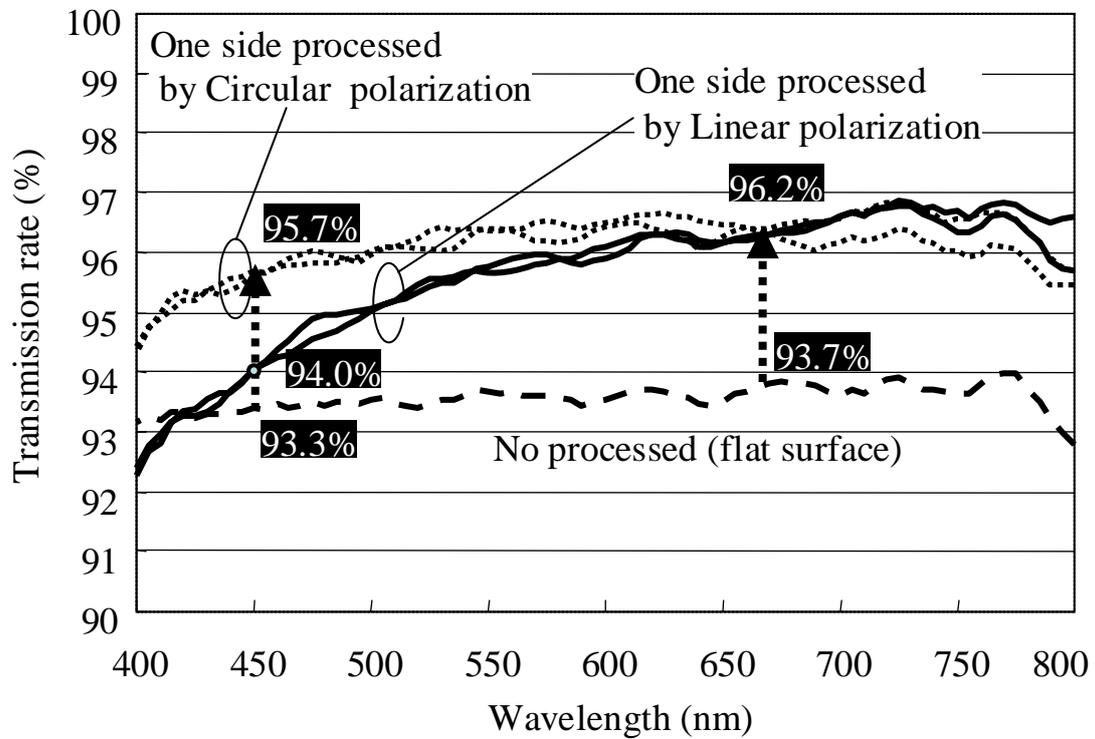


Fig. 5-31 Transmission rate measurement result by spectroscope.

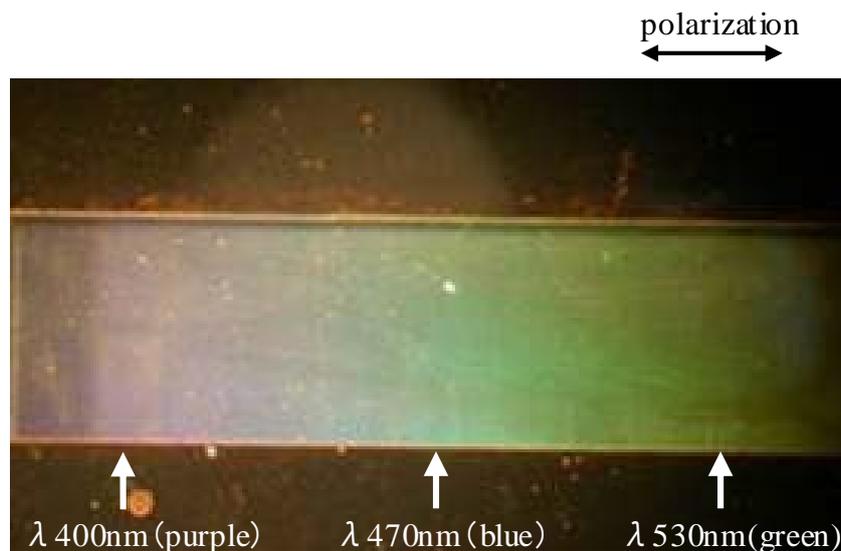


Fig. 5-32 Diffraction light image on surface of fused silica with nano structure.

## 5.8 結言

本研究では、効率的でかつ大面積への適用可能な石英ガラスへの微細周期構造の形成方法の確立を目的として、銅を堆積した石英ガラスの微細構造メカニズムの解明を行い、以下の結論が得られた。

1. フェムト秒レーザを用いて表面ナノ周期構造を形成する際、透明光学材料の表面に銅薄膜を形成することにより、ナノ周期構造を安定に低パワーで形成できる技術を確認した。本方式では、材料を直接レーザ照射加工するために必要なエネルギー密度以下で加工することができる。したがって、対象物への損傷を与えることなく、生産性の高い微細構造形成が可能となる。
2. 石英ガラス表面への微細構造形成は、石英ガラス表面に形成されたナノサイズの銅が寄与しており、その銅粒子により形成される表面プラズモンにより電場が増強されて石英ガラス表面に凹凸構造が形成されることを明らかにした。
3. フェムト秒レーザを用いて、銅薄膜が形成された石英ガラス表面への微細構造形成では、銅とガラス表面の界面に表面プラズモンポラリトンが生成されて微細構造が形成されたとは考えにくい。
4. 石英ガラス表面に形成される微細構造の深さは、石英ガラス表面にある銅粒子のサイズによって制御できることを明らかにした。
5. 石英ガラス上の銅膜のアブレーション過程で銅の凹凸が形成されるのは、アブレーションの際、数マイクロの銅粒子が形成され、その粒子の散乱波とレーザ光による干渉で、銅のアブレーションに分布が生じていることを明らかにした。
6. 石英ガラス表面に形成される微細周期構造において、周期間隔は照射エネルギーと銅体積によって制御でき、加工深さはレーザ照射パルス数によって制御できることを明らかにした。
7. 銅薄膜が形成された石英ガラス表面には銅と石英ガラスの界面に生じる表面プラズモンポラリトンにより、電場が強められた部分で微細周期構造が形成されるが、この表面プラズモンの波長  $\lambda_{sp}$  は電荷密度によって決まり、レーザ照射されていない静止材料において算出した  $\lambda_{sp} = 350 \text{ nm}$  であった。レーザ照射により電荷密度は上昇するため、 $\lambda_{sp} > 350 \text{ nm}$  以上

となるので、 $\lambda_{sp} / 2 = 165\text{nm}$  以下の微細周期構造は形成されないことを明らかにした。石英ガラスに直接、周期構造を形成した場合、約 400nm ピッチの周期構造が形成され、それ以下の周期ピッチの構造を得るには、非常に狭い加工条件となるが、本方式では、レーザ加工条件を広く確保することが可能である。

8. 本手法で石英ガラス表面を加工し、透過率の改善に適用した結果、表面における反射損失を低減することが可能となり、透過率を 93.7 % から 96.2 % に改善することを実現した。これらの表面加工技術を各種光学部品表面に適用し、今後さまざまな用途に展開していく予定である。

## 第6章 結論

本研究により、材料表面における微細構造形成することで表面での光学特性を制御する技術および加工品質を確保する技術に関して明確にした。

第3章では、プリント多層配線板のVIAホール加工を例として、CO<sub>2</sub>レーザーを用いて、積層界面にモニタリング可能な処理を施したインプロセスモニタリング技術を用いて、安定した加工品質を確保できることを示した。CO<sub>2</sub>レーザーによるビルドアップ多層配線板の穴あけ加工を異なるレーザー条件、銅箔内層処理で行った。レーザー加工中の発光やCO<sub>2</sub>レーザーの反射光、発光形状を観察した。その結果、黒化処理品では、CO<sub>2</sub>レーザーによる穴あけ加工において、レーザー照射時に強い発光が確認され、発光は加工穴の先端が内層銅箔近傍に到達してから始まることが判明した。この発光強度をインプロセス観測することによって穴底に残存する樹脂の厚さや穴底面積を計測することが可能となった。

第4章では、LEDチップにおけるサファイア剥離加工、およびLEDチップにおける多層積層InGaN表面への微細周期構造加工に関して、短波長短パルスレーザーを用いて、数 $\mu\text{m}$ と非常に薄いInGaN発光層に損傷を与えることなく、微細周期構造を形成し、光取り出し効率の向上を達成した。サファイア基板を剥離したInGaN-LEDチップの表面に周期的な微細凹凸形成をすることで、光取り出し効率を1.75倍に改善できることを確認した。既に実装基板に実装されたLEDチップの表面に周期的な微細凹凸を加工することが可能であり、周囲への損傷や位置精度を考慮するとレーザー加工が適している。更には、InGaN層は4 $\mu\text{m}$ と非常に薄く、その薄膜表面に凹凸を形成するには、パルス幅の短いフェムト秒エキシマレーザーが有望であり、ナノ秒レーザーに比べて約半分の加工エネルギーで精密に薄膜加工することが可能であった。また、InGaN表面に周期的な微細凹凸形成されたサファイア基板剥離InGaN-LEDチップを樹脂封止することで、初期値に比べて約3倍の光取り出し効率を得ることが可能と分かった。

第5章では、非常に加工困難な石英ガラスの表面に銅を堆積させ、表面プラズモンポラリトンを活用した新規な低エネルギー大面積加工が可能で、加工安定性にも優れているフェムト秒レーザー加工技術を確立し、ガラスの表

面での反射を低減し、透過率を向上させることを達成した。効率的でかつ大面積への適用可能な石英ガラスへの微細周期構造の形成方法として、フェムト秒レーザを用いて表面ナノ周期構造を形成する際、透明光学材料の表面に銅薄膜を形成することにより、ナノ周期構造を安定に低パワーで形成できる技術を確立した。本方式では、材料を直接レーザ照射加工するために必要なエネルギー密度以下で加工することができる。したがって、対象物への損傷を与えることなく、生産性の高い微細構造形成が可能となる。石英ガラス上に銅を堆積することで、表面プラズモンにより電場が増強されて石英ガラス表面に凹凸構造が形成されることを明らかにした。また、その石英ガラス表面に形成される微細周期構造において、周期間隔は照射エネルギーと銅体積によって制御でき、加工深さはレーザ照射パルス数によって制御できることを明らかにした。この微細周期構造は、表面プラズモンの波長  $\lambda_{sp}$  は電荷密度によって決まり、 $\lambda_{sp} / 2 = 165\text{nm}$  以下の微細周期構造は形成されないことを明らかにした。石英ガラス表面を加工し、透過率の改善に適用した結果、表面における反射損失を低減することが可能となり、透過率を 93.7 % から 96.2 % に改善することを実現した。

以上のとおり、透過率を向上させる構造を加工する手法として、レーザ加工、特に超短パルスレーザであるフェムト秒レーザを用いることは有用であり、フェムト秒レーザ加工特有のエキシマレーザでの干渉加工、表面プラズモンを活用した微細加工を考案し、具体的な対象で有効性を確立した。また、非接触加工であるレーザ加工において、加工品質を可能とするインプロセスモニタリング技術についても有効性を確立した。

## 参考文献

- 1) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Forth Assessment Report (2007)
- 2) T.Taguchi, H.Hayash, A.Fujii, K.Tsuda, N.Yamada, K.Minoura, A.Isurugi, I.Ihara, Y.Itoh, "Ultra-low reflective 60-in.LCD with uniform moth-eye surface for digital signage", Society for Information Display (SID) Symposium Digest, 41, 1, (2010), pp.1196-1199
- 3) H.Toyoya, K.Takahara, M.Okano, T.Yotsuya, H.Kikuta, "Fabrication of Microcone Array for Antireflection Structured Surface Using Metal Dotted Pattern", Jpn.J.Appl.Phys., 40, (2001), pp.L747-749
- 4) S.Wilson, M.Hutley, "The optical properies of 'moth eye' antireflection surfaces" Optica Acta, 29, 7, (1982), pp.993-1009
- 5) G.P.Nordin, P.C.Deguzman, "Boroadband Form Birefringment Quarter-Wave Plate for the Mid-Infrared Wavelength Region", Opt. Express, 5, 8, (1999), pp.163-168
- 6) W.Lu, K.Sato, H.Kikuta, T.Konishi, T.Yotsuya, "Synthesis of Wave PlatesUsing Multilayered Subwavelenghth Structure", Jpn.J.Appl.Phys., 43, 4A, (2004), pp.L439-L441
- 7) Yasufumi Fukuma, Yoshio Okazaki, Takashi Shioiri, Yukio Iida, Hisao Kikuta, Motohiro Shirakashi, Kiyoshi Yaoeda, Haruki Abe, Kazuhiko Ohnuma, "Retinal nerve fiber layer retardation measurements using a polarization-sensitive fundus camera", Journal of Biomedical Optics, 16, 7, (2011), 076017
- 8) M.Suzuki, A.Takada, T.Yamada, T.Hayashi, K.Sasaki, E.Takahashi, S.Kumagai, "Low-reflective wire-grid polarizers with absorptive interference overlayers", Nanotechnology, 21, 17, (2010), 175604
- 9) 菊田久雄, "サブ波長光学素子開発の現状と課題", レーザー研究, 35, 5, (2007), pp.333-338

- 10) H.Kikuta, H.Toyota, W.Yu, "Optical elements with subwavelength structured surfaces", 10, 2, (2003), pp.63-73
- 11) 前納良昭, "次世代ナノモールド技術(サブ波長構造を有する光学素子作製技術)", 第9回光技術シンポジウム予稿集,(2006), pp.59-65
- 12) T.Taguchi, H.Hayashi, A.Fujii, K.Tsuda, N.Yamada, K.Minoura, A.Isurugi, I.Ihara and Y.Itoh, "Ultra-low reflective 60-in. LCD with uniform moth-eye surface for digital signage", Society for Information Display (SID) Symposium Digest, 41, 1, (2010), pp.1196-1199
- 13) T.Yanagishita, K.Nishio, H.Masuda, "Anti-reflection structures on lenses by nanoimprinting using ordered anodic porous alumina", Applied Physics Express, 2, (2009), 022001
- 14) 藤田雅之, "複合・多層材料のレーザー加工", 第74回レーザー加工学会講演論文集, (2010.12), p.189
- 15) M.Fujita, Y.Izawa, Y.Tsurumi, S.Tanaka, H.Fukushi, K.Sueda, Y.Nakata, M.Esashi, N.Miyaznaga, "Debris-free Low-stress Hight-speed Laser-assisted Dicing for Multi-Layered MEMS", IEEE J.Trans.SM, 130, 4, (2010), pp.118
- 16) 藤田雅之, 井澤友策, 鶴見洋輔, 末田敬一, 中田芳樹, 宮永憲明, 福士秀幸, 江刺正喜, 田中秀治, "積層MEMSのためのパルスレーザー支援デブリフリー低ストレスダイシング技術の開発", 電気学会光・量子デバイス研究会資料, OQD-08, 17-23, (2008), pp.1-6
- 17) 杉岡幸次, "超短パルスレーザーによる微細加工技術の進展", レーザ加工会誌, 16, 2, (2009), pp.124-129
- 18) 松尾繁樹, "フェムト秒レーザー支援エッチングによる透明材料内部加工", レーザ加工学会誌, 16, 3, (2009), pp.176-181
- 19) Y.Liao, Y.F.Ju, C.N.Liu, Y.Cheng, Z.Z.Xu, K.Sugioka and K.Midorikawa, "3D microfluidic structures directly fabricated in mesoporous glass by water-assisted femtosecond laser direct writing", Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0155, (2011),

pp.1-4

- 20) Junji Okuma, "Stealth Dicing Technology and The Trend", Proceedings of LPM 2011 - the 12<sup>th</sup> International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0097, (2011), pp.1-5
- 21) T.Tamaki, W.Watanabe, J.Nishii and K.Itoh, "Welding of transparent materials using femtosecond laser pulses," Jpn. J. Appl. Phys., 44, (2005), pp.L687.
- 22) I.Miyamoto, A.Horn and J.Gottmann, "Local melting of glass material and its application to direct fusion welding by ps-laser pulses", J.Laser Micro/Nano-engineering, 2, (2007), pp.7
- 23) Isamu Miyamoto, Kristian Cvecek and Michael Schmidt, "Simulation model of nonlinear absorptivity in internal modification of glass using USPL", Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0189, (2011), pp.1-9
- 24) Wataru Shinohara, Youichirou Aya, Mitsuoki Hishida, Akinao Kitahara, Haruki Yoneda, Akira Terakawa and Masahiro Iseki, "Technological trends and applications for solar panels", Proceedings of LPM 2011 - the 12<sup>th</sup> International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.1003, (2011), pp.1-7
- 25) Paulius Gecys, Gediminas Raciukaitis, Anja Wehrmann, Klaus Zimmer, Alexander Braun and Steffen Ragnow, "Scribing of thin-film solar cells with picosecond and femtosecond lasers", Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0131, (2011), pp.1-5
- 26) 近藤道雄, "太陽電池に向けたレーザ加工技術", 第72回レーザ加工学会講演論文集, (2009), pp.97-98
- 27) 岩間誠司, "薄膜 Si 対尾用電池のレーザパターンニング加工", 第72回レーザ加工学会講演論文集, (2009), pp.103-108
- 28) Neng Liu, Lhalid Moumanis, Jan J.Dubowski, "Self-organized nano-cone arrays in InP/InGaAs/InGaAsP microstructures by

- irradiation with ArF and KrF excimer lasers”, Proceedings of LPM 2011 - the 12<sup>th</sup> International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0132, (2011), P1-7
- 29) W.S.Wong, T.Sands, N.W.Cheung, M.Kneissl, D.P.Bour, P. Mei, L.T.Romano and N.M.Johnson, ” Fabrication of thin-film InGaN light-emitting diode membranes by laser lift-off”, Appl. Phys. Lett., 75, 10, 6 (1999), pp.1360-1363
- 30) Junji Okuma, ”Stealth Dicing Technology and The Trend”, Proceedings of LPM 2011 - the 12<sup>th</sup> International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0097, (2011), p.1-5
- 31) 木山直哉, ”硬脆性材料のレーザスクライビング加工開発”, 第74回レーザ加工学会講演論文集, (2010), pp.197-201
- 32) J.Nishii, ”Nano-glass imprinting technology for next generation optical devices”, Proc.SPIE, 6834, (2007), 683403
- 33) 斉藤靖弘, 日高猛, ”マイクロインテンションとウェットエッチングによるガラス表面の微細加工”, 日本接着学会誌, 45, 9, (2009), pp.23-27
- 34) 北野延明, ”石英ガラスの微細加工技術”, 化学装置, 2004年9月, pp.97-101
- 35) 松村隆, ”ガラスの高精密加工”, 機械の研究, 第60巻, 第1号, (2008), pp.121-128
- 36) 森重功一, ”エンドミル加工における干渉回避”, 精密工学会誌, 77, 8, (2011), pp.742-745
- 37) 松村隆, ”エンドミルによる微細加工”, 精密工学会誌, 77, 8, (2011), pp.746-750
- 38) 森雅晴, 内山裕陽, 武部博倫, 楠浦崇央, 前川忠彦, 小林和椒, ”ダイヤモンドモールドを用いたガラスマイクロ・ナノインプリント加工法の研究”, 小日本機械学会 [No06-34] 第6回生産加工・工作機械部門講演会講演論文集, pp.29-30
- 39) 山田和宏, 森登史晴, 笠晴也, 西井淳治, ”ガラスインプリント法による微細構造形成技術”, 精密工学会誌, 74, 8, (2008), pp.785-788

- 40) 杉岡幸次, Jie Zhang, 和田智之, 田代英夫, 緑川克美, ”オプトエレクトロニクス材料へのレーザープロセッシング”, 電子情報通信学会技術研究報告 LQE98-18, (1998-06), pp.19-24
- 41) P.R.Herman, B.Chen, D.J.Moore and M.CanagaRetnam, Proc.Mater.Res.Soc.Symp., 236, (1992), pp.53
- 42) H.K.Tonshoff, F.von Alvensleben, A.Ostendorf, K.Korber and C.Kulik, ”3-D Micro-Structuring with F2 Lasers”, Proceedings of SPIE, 4075, (2000), pp.159-166
- 43) N.Stojanovic, D.von der Linde, K.Sokolowski-Tintena, U.Zastrau, F.Perner, E.Förster, R.Sobierajski, R.Nietubyc, M.Jurek, D.Klinger, J.Pelka, J.Krzywinski, L Juha, J.Cihelka, A. Velyhan, S.Koptyaev, V.Hajkova, J.Chalupsky, J.Kuba, T. Tschentscher, S.Toleikis, S.Düsterer and H.Redlin, “Ablation of solids using a femtosecond extreme ultraviolet free electron laser”, Appl. Phys. Lett., 89, 241909, (2006), pp.1-3
- 44) 牧村哲也, 鳥居周一, 新納弘之, 村上浩一, “レーザープラズマ軟 X 線によるシリカガラスのアブレーション”, 第75回レーザ加工学会講演論文集, (2011), pp.59-62
- 45) E.E.B.Campbell, D.Ashkenasi and Rosenfeld, “Ultra- Short -Pulse Laser Irradiation and Ablation of Dielectrics”, Materials Science Forum, 301, (1999), pp.123-144
- 46) D.Strickland and G.Mourou, “Compression of amplified chirped optical pulses”, Opt.Comm., 56, (1985), pp.219-221
- 47) P.Maine, D.Strickland, P.Bado, M.Pessot and G.Mourou, “Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification”, IEEE J.Quantum Electron., 24, (1988), pp. 398-403
- 48) S.Nolte, C.Momma, H.Jacobes, A.Tunnermann, B.N.Chichkov, B.Wellegehausen and H.Welling, “Ablation of metals by ultrashort laser pulses”, J.Soc.Am.B, 14, (1997), pp.2716-2722
- 49) 橋田昌樹, 藤田雅之, 節原裕一, “フェムト秒レーザーによる物質プロセッシング”, 光学, 31, (2002), pp.621-628

- 50) B.C.Stuart,M.D.Feit,A.M.Rubenchik,B.W.Shore and M.D.Perry,  
 "Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to  
 subpicosecond pulses", Phys.Rev.Lett, 74, (1995),  
 pp.2248-2251
- 51) B.C.Stuart, M.D.Feit, S.Herman, A.M.Rubenchik, B.W.Shore and  
 M.D.Perry, "Optical ablation by high-power short-pulse lasers",  
 J.Opt.Soc.Am.B, 13, (1996), pp.459-468
- 52) J.J.Duderstadt and G.Y.Moses, "Inertial Confinement Fusion"  
 (John Wiley & Sons, NewYork,1982), pp.136-152
- 53) M.Hirano, K.Kawamura and H.Hosono, "Encoding of holographic  
 grating and periodic nano-structure by femtosecond laser pulse",  
 ApplAurf Sci , 197/198, (2002), pp.688-698
- 54) Ken-ichi Kawamura, Nobuhiko Sarukura, Masahiro Hirano and  
 Hideo Hosono, "Holographic encoding of fine-pitched micrograting  
 structures in amorphous SiO<sub>2</sub> thin films on silicon by a single  
 femtosecond laser pulse", Appl. Phys. Lett., 78, 8 , (2006),  
 pp.1038-1040
- 55) Kazuhiko Yamasaki and Takeshi Mizuno, "Fabrication of Gallium  
 Nitride Grating by Interferometric Irradiation Using Focused  
 Femtosecond Laser", Japanese Journal of Applied Physics,  
 45, 8A, 2006, pp.6279-6284
- 56) Keiji Tsunetomo and Tadashi Koyama, "Direct formation of a  
 surface-relief grating on glass by ultraviolet laser irradiation",  
 Optics Letters, 22, 6, (1997), pp.411-413
- 57) Bogdan VOISIAT, Mindaugas GEDVILAS, Simonas INDRIŠIŪNAS  
 and Gediminas RAČIUKAITIS, "Flexible Microstructuring of Thin  
 Films Using Multi-beam Interference Ablation with Ultrashort  
 Lasers", Proceedings of LPM2011 - the 12th International  
 Symposium on Laser Precision Microfabrication, 0169, (2011),  
 pp.1-6
- 58) Z.Huang, J.E.Carey, M.Liu, X.Guo, E.Mazur and J.C. Campbell,

- Appl. Phys. Lett., 89, (2006), 033506.
- 59) T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis and H. Misawa,  
Appl. Phys. Lett., 79, (2001), pp.725
- 60) T.Kondo, S.Juodkazis, V.Mizeikis and H.Misawa, Opt. Express,  
14, (2006), pp.7943
- 61) Y.Nakata, T.Okada and M.Maeda, Appl. Phys. Lett., 81, (2002),  
pp.4239
- 62) K.Paivasaari, J.J.Kaakkunen, M.Kuittinen and T.Jaaskelainen,  
Opt. Express, 15, (2007), pp.13838
- 63) T.Kondo, S.Matsuo, S.Juodkazis, V.Mizeikis and H.Misawa,  
“Multiphoton fabrication of periodic structures by multibeam  
interference of femtosecond pulses“, Appl. Phys. Lett., 82, 17,  
(2003), pp.2758-2760.
- 64) M.Hashida, M.Fujita, M.Tsukamoto, A.F.Se-merok, O.Gobert,  
G.Petite, Y.Izawa and J.F.Wagner, ”Femtosecond Laser Ablation of  
Matalas”, Precise Measurement and Analytical Model for Crater  
Profiles, Proc. of SPIE 4830, (2003), pp.452-457
- 65) Masaki Hashida, Yasuhiro Miyasaka, Yoshinobu Ikuta, Kazuto  
Otani, Shigeki Tokita and Shuji Sakabe, ”Periodic nano-grating  
structures produced by femtosecond laser pulses for metals with low  
and high-melting points”, Proceedings of LPM2011 - the 12th  
International Symposium on Laser Precision Microfabrication,  
No.0031, (2011), pp.1-4
- 66) J.Wang and C.Guo, Appl. Phys. Lett., 87, (2005), pp.251914
- 67) S.Sakabe, M.Hashida, S.Tokita, S.Namba and K.Okamuro,  
Phys. Rev. B 79, (2009), pp.033409.
- 68) S.Tokita, M.Hashida, S.Masuno, S.Namba and S.Sakabe,  
Opt. Express, 6, (2008), pp.14875.
- 69) Mourad Bounhalli, Marco Muth, Olga Varlamova, Juergen Reif,  
Tzanimir Arguirov, “Femtosecond Laser Ablation from Silicon and  
Ripples Formation : Evolution of Surface Excitation”,

- Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0172, (2011), pp.1-5
- 70) T.-H.Her, R.J.Finlay, C.Wu, S.Deliwala, E.Mazur, Appl. Phys. Lett., 73, (1998), pp.1673
- 71) A.Borowiec, H.K.Haugen, Appl. Phys. Lett., 82, (2003) ,pp.4462
- 72) T.Tomita, K.Kinoshita, S.Matsuo, S.Hashimoto, Appl. Phys. Lett., 90, (2007), pp.153115
- 73) T.Okada, K.Ochi, H.Kawahara, T.Tomita, S.Matsuo, M.Yamaguchi, K.Higashimine, T.Kimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 45, (2006), pp.7625
- 74) G.Miyaji, K.Miyazaki, Appl. Phys. Lett., 91, (2007), pp.123102
- 75) Olga Varlamova, Sergej Varlamov, Michael Bestehorn, Juergen Reif, “The Role of Anisotropic Excitation in Self-Organized Nanostructure Formation upon Femtosecond Laser Ablation”, Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0174, (2011), pp.1-5
- 76) T.H.Her, R.J.Finlay, C.Wu, S.Deliwala, E.Mazur, Appl. Phys. Lett., 73, (1998), pp.1673
- 77) A.Borowiec, H.K.Haugen, Appl. Phys. Lett., 82, (2003), pp.4462
- 78) T.Tomita, K.Kinoshita, S.Matsuo, S.Hashimoto, Appl. Phys. Lett., 90, (2007), pp.153115
- 79) G.Miyaji, K.Miyazaki, Appl. Phys. Lett., 91, (2007), pp.123102
- 80) D.C.Emmony, R.P.Howson, L.J.Willis, Appl. Phys. Lett., 23, (1973), pp.598
- 81) C.H.Crouch, J.E.Carey, J.M.Warrender, M.J.Aziz and E.Mazur, Appl. Phys. Lett., 84, (2004), pp.1850
- 82) Md. Shamim Ahsan, Yeong Gyu Kim and Man Seop Lee, “Formation of Nanostructures on the Stainless Steel Surface by Femtosecond Laser Pulses”, Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0076, (2011), pp.1-6
- 83) J.Wang and C.Guo, Appl. Phys. Lett., 87, (2005), pp.251914.

- 84) Y.Vorobyev and C.Guo, *Opt. Express*, 14, (2006), pp.2164.
- 85) Y.Vorobyev and C.Guo, *Opt. Express*, 14, (2006), pp.13113.
- 86) Y.Vorobyev and C.Guo, *Appl. Phys. Lett.*, 86, (2005), pp.011916.
- 87) Vass, K.Osvay and B.Hopp, *Opt. Express*, 14, (2006), pp.8354.
- 88) Tsung-Fu Yao, Ping-Han Wu, Chung-Wei Cheng, Tzong-Ming Wu and Sen-Yeu Yang, "Fabrication of Anti-Reflective PC Films using Hot Embossing with a Template Structured by Femtosecond Laser", *Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, No.0011, (2011), pp.1-5
- 89) B.Dusser, Z.Sagan, H.Soder et al., "Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking," *Optics Express*, 18, 3, (2010), pp.2913-2924
- 90) Ximing Ding, Tadatake Sato, Yoshizo Kawaguchi and Hiroyuki Niino, "Laser-Induced Backside Wet Etching of Sapphire", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, (2003), pp.L176-L178
- 91) X.Ding, Y. Kawaguchi, T.Sato, A.Narazaki, R.Kurosaki and H.Niino, "Micron and ubmicron-sized surface patterning of silica glass by LIBWE method", *J Photochem Photobiol A*, 166 -1/3, (2004), pp. 129
- 92) 新納弘之,川口喜三,佐藤正健,渡邊歴,奈良崎愛子,黒崎諒三, "レーザ誘起背面湿式加工 (LIBWE) 法による石英ガラスなどの微細加工技術", 第74回レーザ加工学会講演論文集, (2010), pp.183-187
- 93) Tadatake Sato, Yoshizo Kawaguchi, Ryoza Kurosaki, Aiko Narazaki, Wataru Watanabe and Hiroyuki Niino, "Variation in the etch rate of LIBWE fabricating deep microtrenches", *Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication*, No.0193, (2011), pp.1-5
- 94) Ji-Yen Cheng, Mansoureh Z. Mousavi, Chun-Ying Wu and Hsieh-Fu Tsai, "Blue Light Plasma Emission During LIBWE Using 532 nm Q-switched Nanosecond Laser", *Proceedings of LPM2011 the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication*,

- No.007, (2011), pp.1-6
- 95) 林真至, “表面プラズモンとは?”, 応用物理学会誌, 80, 1, (2011), pp.66-70
- 96) K.Ueno, V.Mizeikis, S.Joudkakis, K.Sasaki and H.Misawa, “Optical Properties of Nano-engineered Gold Blocks”, Opt.Lett., 30, (2005), pp.2158
- 97) Keita Muraoka, Tatsuya Shoji, Kazushi Yamada, Hiroyuki Sugimura, Noboru Kitamura and Yasuyuki Tsuboi, “Nano Porous Films Processing of Polymer Films Based on Localized Surface Plasmon Resonance of Au Nanoparticles”, Proceedings of LPM2011 - the 12<sup>th</sup> International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0017, (2011), pp.1-4
- 98) 宮地悟代, 宮崎健創, “フェムト秒レーザーアブレーションによる固体表面へのナノ構造形成”, 第75回レーザー加工学会講演論文集, (2011), pp.67-71
- 99) Godai Miyaji, Kaifeng Zhang, Junya Fujita and Kenzo Miyazaki, “Nanostructuring of Silicon Surface with Femtosecond-Laser-Induced Near-field”, Proceedings of LPM2011 - the 12<sup>th</sup> International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0167, (2011), pp.1-4
- 100) 上野貢生, “プラズモン増強場を用いた光ナノ加工技術”, 第75回レーザー加工学会講演論文集, (2011), pp.167-171
- 101) S.Nolte, B.N.Chichkov, H.Welling, Y.Shani, K.Lieberman and Terkel, “Nanostructuring with spatially localized femtosecond laser pulses”, Optics Letters, 24, 13, (1999), pp.914-916
- 102) H.Takada and M.Obara, “Fabrication of Hexagonally Arrayed Nanoholes Using Femtosecond Laser Pulse Ablation with Template of Subwavelength Polystyrene Particle Array”, J.J.Appl.Phys, 44, 11, (2005), pp.7993-7997
- 103) A.Moroki, R.Kitano, M.Obara and H.Tsuda, “Femtosecond Laser Processing Using Subwavelength Thin Metal Slit Arrays”, Japanese

- Journal of Applied Physics, 44, 12, (2005), pp.8753-8758
- 104) S.Nolte, B.N.Chichkov, H.Welling, Y.Shani, K.Lieberman and H.Terkel, "Nanostructuring with spatially localized femtosecond laser pulses", Opt. Lett., 24, 13, (1999), pp.914-916
- 105) Alex Heltzel, Arvind Battula, J.R.Howell and Shaochen Chen, "Nanostructuring Borosilicate Glass With Near-Field Enhanced Energy Using a Femtosecond Laser Pulse", J.Heat Transfer, 129, Issue 1, (2007), pp.53-59
- 106) Nikolay Nedyalkov, Tetsuo Sakai, Tomoya Miyanishi and Minoru Obara, "Near field distribution in two dimensionally arrayed gold nanoparticles on platinum substrate", Appl. Phys. Lett., 90, (2007), pp.123106
- 107) A.Chimmalgi, T.Y.Choi, C.P.Grigoropoulos and K. Komvopoulos, "Femtosecond laser aperturless near-field nanomachining of metals assisted by scanning probe microscopy", Appl. Phys. Lett., 82, (2003), pp.1146
- 108) Kazuhiro Yamada, Wataru Watanabe, Tadamasa Toma and Kazuyoshi Itoh, "In situ observation of photoinduced refractive -index changes in filaments formed in glasses by femtosecond laser pulses", Optics Letters, 26, 1, (2001), pp.19-21,
- 109) 川人洋介,船見浩司,岡田俊治,片山聖二, "純銅のレーザーマイクロスポット溶接におけるインプロセスモニタリングと適応制御", レーザー研究, 31, 2, (2003), pp.231-235
- 110) 森清和,坂元宏規,宮本勇,丸尾大, "インラインモニタリング技術の自動車部品レーザー溶接への応用", 第30回レーザー熱加工研究会論文集, (1993), pp.235-244
- 111) M.Doubenskaia, M.Pavlov, Yu.Chivel and I.Smurov, "Comprehensive optical monitoring of Selective Laser Melting", Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0170, (2011), pp.1-7
- 112) 唐崎秀彦,伊左次和英,木下久,加藤真, "アクティブ制御機能付ブ

- プリント基板用炭酸ガスレーザー穴あけ加工機の開発”，5th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics”，(1999)，pp.203-208
- 113) 神谷真好，“フェムト秒レーザー加工における加工開始の検出と穴深度のリアルタイム計測”，第72回レーザー加工学会講演論文集，(2009)，pp.113-118
- 114) 神谷真好,青島紳一郎，“フェムト秒レーザー加工における加工穴深度のリアルタイムモニタリング”，レーザー研究，33，10，(2005)，pp.85-689
- 115) Cinthya Toro, Carlos Lasorsa and Carlos Rinaldi, “Detecting plasma produced by laser in a micromachining system as inprocess control”，Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, No.0134, (2011)，pp.1-5
- 116) 宮崎俊行,村川正夫,宮沢肇,吉岡俊朗，“レーザー加工技術”，産業図書，(1991)，p.18
- 117) 森昌幹，“レーザー応用技術ハンドブック”，レーザー協会編，朝倉書店，(1984)，p.71
- 118) 藤井萬寿夫,大津元一，“光ナノテクノロジーの基礎”，オーム社(2003)
- 119) C.F.Bohren and D.R.Huffman, ”Absorption and Scattering of Light by Small Particles”，(2003)
- 120) 吉岡浩一，田中健一郎，“マイクロビアホールの形成とビルドアップ多層配線板”，第55回マイクロ接合研究委員会資料，(1998)，pp.59-67
- 121) T.Karasaki, ”CO<sub>2</sub>レーザーによるプリント基板の穴あけ加工”，レーザー熱加工研究会誌，5，2，(1998)，pp.5-11
- 122) S.Takeno, S.Moriyasu and S.Hiramoto, “Laser drilling by high peak CO<sub>2</sub> laser”，Proc.Laser materials Processing Conference, ICALEO1992.LIA, 78, (1992), pp.459-468
- 123) 門屋輝慶，“プリント基板へのレーザー加工応用の現状—ビアホール加工—”，レーザー熱加工研究会誌，5. 2, (1998), pp.32-33

- 124) 竹野祥瑞, 森安雅治, 葛本昌樹, “ガラスエポキシ基板のレーザ穴あけ”, 第42回レーザ熱加工研究会論文集, (1997), pp.71-80
- 125) 竹野祥瑞, “プリント基板に穴あけ加工”, レーザ熱加工研究会誌, 6, 2, (1999), pp.26-29
- 126) 門屋輝慶, “CO<sub>2</sub>レーザによる微細穴加工の実際”, 機械と工具, 5, 2, (1999), pp.32-33
- 127) 横山博義, 岡村寿郎, “レーザBVHを用いた高密度配線板”, 回路実装学会誌, 13, 1, (1998), pp.50-53
- 128) 荒井邦夫, “レーザ穴あけ技術”, 回路実装学会誌, 3, 2, (1998), pp.79-84
- 129) 松嶋朝明, 山内規祐, 山江和幸, 田中健一郎, 久保雅男, 和佐清孝, 神野伊策, “強誘電体PZT薄膜のレーザ転写技術”, Mate2010, (2010), pp.407-410
- 130) H.Karasaki, K.Isaji, H.kinoshita, “Development of CO<sub>2</sub> laser drilling system controlled by concurrent in-line inspection monitoring for printed wiring boards”, Proc.Laser Materials Processing Conference, ICALEO'98. LIA, 85, (1998), pp.G50-G57
- 131) 丸尾大, 宮本勇, 荒田吉明, “アクリルによる集光CO<sub>2</sub>レーザビームの分布測定”, 溶接学会論文集, 第3巻, 第1号別冊, (1985), pp.185-190
- 132) 資源エネルギー庁 平成16年度電力需要の概要(平成15年度推定実績)
- 133) Philipslumileds カタログ LUXEON Rebel Direct Color. Color : Royal-Blue, LXML-PR01-0500 など
- 134) Takashi Mukai, Motokazu Yamada and ShujiNakamuram, “Characteristics of InGaN-Based UV/Blue/Green/Amber/Red Light-Emitting Diodes”, Jpn. J. Appl. Phys., 38, (1999), pp. 3976-3981
- 135) Motokazu Yamada, Tomotsugu Mitani, Yukio Narukawa, Shuji Shioji, Isamu Niki, Shinya Sonobe, Kouichiro Deguchi, Masahiko

- Sano and Takashi Mukai, "InGaN-Based Near-Ultraviolet and Blue-Light-Emitting Diodes with High External Quantum Efficiency Using a Patterned Sapphire Substrate and a Mesh Electrode", Jpn. J. Appl. Phys., 41, Part 2, 12B, (2002), pp.L1431-L1433
- 136) Tetsuo Fujii, Aurelien David, Carole Schwach, Paul Morgan Pattison, Rajat Sharma, Kenji Fujito, Tal Margalith, Steven P. Denbaars, Claude Weisbuch and Shuji Nakamura, "Micro Cavity Effect in GaN-Based Light-Emitting Diodes Formed by Laser Lift-Off and Etch-Back Technique", Jpn. J. Appl. Phys., 43, (2004) pp.L411-L413
- 137) Chul Huh, Kug-Swung Lee-Jeong Kang and Seong-Ju Park, "Improved light-output and electrical performance of InGaN-based light-emitting diode by microroughening of the p-GaN surface", J.Appl.Phys., 93, 11, (2003), pp.9383-9385
- 138) Hisao Kikuta, Hiroshi Toyota and Wanji Yu, "Optical Elements with Subwavelength Structured Surfaces", Optical Review, 10, 2, (2003), pp.63-73
- 139) W.S.Wong, T.Sands and N.W.Cheung, "Damage-free separation of GaN thin films from sapphire substrates", Appl. Phys. Lett., 72, 5, (1998), pp.599-601
- 140) Michael Kneissl, William S.Wong, David W.Treat, Mark Teepe, Naoko Miyashita and Noble M. Johnson, "CW InGaN multiple-quantum-well laser diodes on copper and diamond substrates by laser lift-off", Mat Sci Eng. B, 93, (2002), pp.68-72
- 141) W. S.Wong, Y.Cho, E.R.Weber, T.Sands, K.M.Yu, J.Krüger, A.B.Wengrow and N.W.Cheung, "Structural and optical quality of GaN/metal/Si heterostructures fabricated by excimer laser lift-off", Appl. Phys. Lett., 75, 13, (1999), pp.1887-1889
- 142) 田村聡之,藤本康弘,小川雅弘,石田昌宏,上田哲三,油利正昭, "レーザーリフトオフによるGaN系面発光デバイスの作製"電子情報通信学会技術研究報告, 103, 341, (2003), pp.49-53

- 143) P.Simon, J.Ihleman, “Machining of submicron structures on metals and semiconductors by ultrashort UV-Laser pulses”, Applied Physics, A63, (1996), pp.505-508
- 144) Jan-Hendrik KLEIN-WIELE, Jozsef BEKESI and Peter SIMON, “Nano-fabrication of solid materials with UV femtosecond pulses”, Part2, Proc. of SPIE 5662 Fifth International Symposium on Laser Precision Microfabrication, (2004), pp.728-736
- 145) H.Toyota, K.Takahara, M.Okano, T.Yotsuya, H.Kikuta, “Fabrication of Microcone Array for Antireflection Structured Surface Using Metal Dotted Pattern”, Jpn.J.Appl.Phys., 40, (2001), pp.L747-749
- 146) 小池 章夫, “ガラスの破壊:ガラスにおけるクラック生成と成長の制御”, Research reports Asahi Glass Company, Limited, 59, (2009), pp.39-44
- 147) 岡田 龍雄, 杉岡 幸次, “レーザアブレーション応用の現状と今後の展開”, Journal Plasma Fusion Research, 79, 12, (2003), pp.1278-1280
- 148) Adela Ben-Yakar, Anthony Harkin, Jacqueline Ashmore, Robert L Byer and Howard A Stone, “Thermal and fluid processes of a thin melt zone during femtosecond laser ablation of glass: the formation of rims by single laser pluses”, Journal of Physics D:Applied physics, 40, (2007), pp.1447-1459
- 149) 藤田 雅之, 橋田 昌樹, “フェムト秒レーザー加工”, J. Plasma Fusion Res. 81, Suppl., (2005), pp.195-201.
- 150) 永島 圭介, “表面プラズモンの基礎と応用”, Journal plasma fusion research, 84, 1, (2008), pp.10-18
- 151) Yoichi Hirayama, Minoru Obara, “Heat effect of metal ablated with femtosecond laser pulses”, Applied surface science, 197-198, (2002), pp.741-745
- 152) 河村 賢一, 平野 正浩, 細野 秀雄, “フェムト秒レーザーのシングルパルス干渉露光による無機材料の微細加工とその応用”, レーザー研究,

30, (2002), pp.244-250

153) Godai Miyaji, Kenzo Miyazaki, "Origin of periodicity in nanostructure on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulse", Optics express, 16-20, (2008), pp.16265-16271

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、終始御指導、御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授の藤本公三博士に心からお礼申し上げます。また、研究会等を通じて御指導、御助言を頂きました大阪大学大学院工学研究科准教授の福本信次博士、大阪大学大学院工学研究科助教の松嶋道也博士、フェムト秒レーザ加工実験を行うにあたり多大なご協力を頂いた大阪大学大学院工学研究科准教授の佐野智一博士に心から感謝いたします。また、フェムト秒レーザ装置を使用するにあたり、快く了解頂きました大阪大学大学院工学研究科教授の廣瀬明夫博士に心から感謝いたします。

フェムト秒レーザを用いた銅薄膜をコーティングしたガラス表面へのナノ構造形成メカニズムに関する実験研究を共同で推進して頂きましたヤンマー株式会社の寺田ルリ子様（大阪大学大学院修士課程 2011年3月修了）に心から感謝いたします。また、フェムト秒レーザ加工に関して技術指導を頂きましたレーザー技術総合研究所主席研究員の藤田雅之博士、京都大学先端ビームナノ科学センター准教授の橋田昌樹博士に心から感謝いたします。また、CO<sub>2</sub>レーザ加工モニタリング技術に関して、ご指導頂きました大阪大学大学院工学研究科名誉教授の宮本勇博士、教授の大村悦二博士、フェムト秒レーザ加工技術に関して、ご指導頂きました大阪大学大学院工学研究科名誉教授の小林紘二郎博士に心から感謝いたします。

レーザ加工に関する研究推進をご指導して頂きましたパナソニック株式会社エコソリューションズ社エナジーシステム事業部R&Dセンター長の久保雅男様、パナソニック出光OLED株式会社社長の鎌田策雄様、京都大学次世代低炭素ナノデバイス創製ハブ特定研究員の松嶋朝明博士、博士課程進学にご協力頂きましたパナソニック株式会社エコソリューションズ社R&D企画室長の藤岡透様、主幹研究員の菰田卓哉博士、CO<sub>2</sub>レーザ加工のモニタリング技術開発にご協力頂きましたパナソニック株式会社A I S社参事の内田雄一様、エキシマレーザを用いたLEDチップのレーザリフトオフ加工の実験推進にご協力して頂きましたパナソニック株式会社エコソリューションズ社デバイス開発セン

ター主事の山江和幸様、LEDチップからの光取出し設計にご協力して頂きましたパナソニック株式会社解析センター主幹技師の太田智浩博士、ガラスへの銅薄膜形成などのサンプル試作にご協力頂きましたパナソニック株式会社A I S社主事の山内規裕様、フェムト秒エキシマレーザー加工実験にご協力して頂きました Laser Labratrium Gottingen e.V.の Mr.Jan-Hendrik KLEIN-WIELE、Dr.Peter SIMON に心から感謝いたします。また、会社での主たる業務推進に少なからずとも影響があったにもかかわらず、理解をもって博士課程にいかせて頂きましたパナソニック株式会社エコソリューションズ社デバイス開発センター長の竹山博昭様、GMの岡本剛様、GMの椿健治博士、知的財産グループGMの佐藤勝己様、ライティング事業部 R&D センター所長の今井崇之様、GMの塩見務様、GMの嶋田恭博博士、GMの請川信様、GMの西浜伸通様、デバイス開発センター、R & Dセンター企画グループおよびデバイス技術開発グループ各位、特に LED モジュール開発チームのメンバーに心から感謝いたします。

さらに、藤本研究室で様々なことでお世話になった2012年度に博士号取得された藤野純司博士、2009年度に博士号取得された大田皓之博士、2010年3月修士課程修了の有光拓史様、獅子原祐樹様、田中篤志様、藤江裕之様、2011年3月修士課程修了の清水悠矢様、副田輝様、松浪弘貴様、2012年3月修士課程修了の井上宗様、西岡智志様、南匡彦様、宮崎高彰様、2013年3月修士課程修了の中島功康様、藤本高志様、舟引喜八郎様、脇元亮一様、現在、在学中の藤本研究室の博士課程の久田隆史様、修士課程の平木尊士様、松尾圭一郎様、三宅乾太様、山本悠斗様、加藤裕太様、山内浩平様、学部生の多田羅哲様、一松拓馬様、深田健太郎様、藪田康平様にも厚くお礼申し上げます。

最後に、会社での仕事に加えて大学博士課程が加わり、実験や論文執筆などで休日に家を留守にしたり、夜に作業することが多く3人の子供の世話や家事に負担をかけ、尽力していただいた妻の美也子、休日に勉強をみたり、遊び相手にもなれずに不満もあったと思

う長女の優奈、遊びたい盛りに相手をできずに寂しい思いをさせた次女の彩音、三女の樹里、そして両親、姉および祖父母に対して、心から感謝の意を表します。

## 本論分に関する著者の論文

### 1) 論文

- ① 田中健一郎, 山江和幸, 太田智浩, 久保雅男, Jan-Hendrik KLEIN-WIELE, Peter SIMON, “LED チップ InGaN 薄膜表面へのエキシマフェムト秒レーザ加工による微細凹凸構造の形成と光取出しの高効率化”, 精密工学会誌, 77, 4, (2011), pp.400-404
- ② 田中健一郎, 久保雅男, 内田雄一, 宮本勇, “インプロセスモニタリングを用いた CO<sub>2</sub> レーザによる VIA ホールの高信頼加工技術”, エレクトロニクス実装学会誌, 15, 1, (2012), pp.59-65
- ③ 田中健一郎, 寺田ルリ子, 藤本公三, “銅の堆積とフェムト秒レーザ光照射を用いた石英ガラス表面へのナノ構造形成メカニズムに関する研究”, エレクトロニクス実装学会誌, 15, 6, (2012), pp.476-482
- ④ 田中健一郎, 寺田ルリ子, 藤本公三, “フェムト秒レーザによる銅薄膜コーティング石英ガラスへの微細周期構造の形成メカニズムに関する研究”, スマートプロセス学会誌, 1, 6, (2012), pp.274-281

※スマートプロセス学会論文賞 授賞

### 2) 国内重要会議論文

- ① 田中健一郎, 山江和幸, 太田智浩, 久保雅男, Jan-Hendrik KLEIN-WIELE, Peter SIMON, “フェムト秒エキシマレーザ加工による微細凹凸構造の形成とLEDチップの光取出しの高効率化”, Mate2011 第17回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム論文集, (2011), pp.293-298  
※技術開発論文賞 授賞
- ② 田中健一郎, 内田雄一, 久保雅男, 宮本勇, 佐野智一, 中山敬之, “ビルドアップ基板における高信頼性レーザ VIA ホール加工技術の開発”, Mate2001 第7回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム論文集, (2001), pp.227-232
- ③ 田中健一郎, 井澤友, 久保雅男, 藤田雅之, 中井光男, 乗松孝好, “フェムト秒レーザによる金属膜コーティング石英ガラスへのナノ周期構造

形成“, Mate2006 第12回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム論文集, (2006), pp.495-500

### 3) 国際会議

- ① T.Nakayama, T.Sano, I.Miyamoto, K.Tanaka, Y.Uchida, “Study on CO<sub>2</sub> Laser Drilling of Printed Wiring Boards and Development of In-process Monitoring System“, Photonics WEST 2000, Proceeding of SPIE, 3933, (2000), pp.379-386
- ② Masao Kubo, Yuichi Uchida, Ken'ichiro Tanaka, Isamu Miyamoto, Tomokazu Sano, Takayuki Nakayama, “In-process Monitoring Technology for VIA Hole Laser Processing for Printed Wiring Boards”, The 2nd International Symposium on Laser Precision Microfabrication, (2001)
- ③ K.Tanaka, Y.Izawa, M.Fujita, M.Kubo, M.Nakai and T.Norimatsu, “Femtosecond-laser-induced periodic structures on SiO<sub>2</sub> surface with copper coating“, The 12th International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2005, (2005), pp.2025-2028