

Title	フェムト秒レーザ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	https://doi.org/10.18910/26206
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	Ĺ
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)
1.5 レーザ加工時の品質信頼性14	1
1.6 レーザを用いた除去加工の課題14	1
1.7 本論文の構成	3
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)
2.2 加工材料のナノ効果を利用した加工現象24	1
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	7
3.1 緒言	7
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)
3.2.2 実験方法と測定方法)
3.3 実験結果と考察	Ĺ
3.3.1 穴あけ加工プロセス	1
3.3.2 CO2 レーザ反射光の強度測定	3
3.3.3 レーザ加工時の発光現象34	1
3.3 モニタリング技術への展開39)
3.4 結言	l
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	3
4.1 緒言	3
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	1

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
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
4.3.4 InGaN への加工性評価
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
4.7 結言
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
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
5.3.2 加工用基板
5.3.3 加工用基板の評価方法
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
5.4.1 石英ガラスの直接加工結果
5.4.2 銅薄膜付石英ガラスの加工結果
5.4.3 円偏光での加工結果
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
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
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
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
5.8 結言

β6章 結論
参考文献
射辞113
は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¹⁾。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





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 θ_1 で入射し、屈折率 n_2 の材質に出射角 θ_2 となる場合、

$$r = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}$$

$$t = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}$$

$$(1-1)$$

で表され、その結果、反射率R、透過率Tは、

$$R = r^{2}$$

$$T = t^{2} \frac{n_{2} \cos \theta_{2}}{n_{1} \cos \theta_{1}}$$
(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 *θ*。は、

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1} \tag{1-3}$$

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2)、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³⁻⁴⁾。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⁵⁻¹³⁾。具体的には、 Fig.1-2 で示 すようなディスプレィの前面 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、MEMS¹⁴⁻¹⁷⁾ や μ TAS (Micro-Total Analysis System) に利用できる¹⁸⁻¹⁹⁾。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





Anti-reflection structure (Moth Eye Anti-reflective Nano-structure)

Diffraction grating

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 µ 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^{14-16,20)}、気密接 合としてはガラスの直接接合が研究され²¹⁻²³⁾、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 ²⁴⁻²⁷⁾。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^{16,28-31)}。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³²⁾。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。

4

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ーン樹 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、加工雰囲気の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		Chamierl	Processing characteristic				
	Trans -missivity	Refractive index	Temperature change	insulation properties	strength	stability	Molding time	Molding temperature	Mold cost	Mold life
Glass	0	Ø	Ø	0	Ø	Ø	Δ	Δ	×	Δ
Resin	0	0	×	Δ	Δ	Δ	0	0	0	0

		Laser processing	Etching processing	Molding processing (Imprint)	Mechanical processing
Processing 1	Modification processing (Functionalization)	0	0	×	×
	Removal processing	0	0	×	0
orm	Fusion/Junction processing	0	Δ	ο	×
Processing feature	Micro fabrication	O Nano size	O Nano size	Δ Sub μ size	× μ size
	Stress by processing	0	Δ	Δ	×
	Processing atmosphere	0	Δ	0	0
Cost		Δ	×	0	0
Tact time		Tact time		0	×

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

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³³⁾。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、圧子の高さと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1µm 程度が限界である。ただ、プロセスは極めてシンプルなため、大面 積への適用も比較的に容易であり、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 φ 200nm、高さ2µm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 indentation³³⁾.



Fig. 1-4 Relation between the etching depth and the height of intenter³³⁾.

ている³⁴⁾。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 pattern³³⁾. (Width: 1μ m ,Height:500 nm)



Fig. 1-6 Capacitive coupled plasma- reactive-ion-etching equipment³⁴⁾.

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152µm、加 工深さ15µmを形成するとき、直径0.4mmのボールエンドミルを用いて、回転 数20,000rpm、送り速度0.48mm/minで加工している¹⁶⁾。工具を傾斜させ ることで加工表面粗さ Ra は 0.07µm 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 ²⁷⁾.



Fig. 1-8 Smoothness of processing surface by difference in the angle of a tool gradient²⁷⁾.

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 ³⁵⁻³⁷⁾。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³⁸⁾。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2μm で 10nm 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³⁹⁾。 レジストに直径 70nmの穴を形成し、反応性ガス CHF₃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) ³⁸⁾.
 (a)CHF3 gas (b)CHF3 gas+O₂;3sccm

いものを選定する。二つ目はレーザパルス幅の短い超短パルスレーザ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。

ーっ目の方法では、石英ガラスの場合、吸収波長領域のレーザである紫 外線レーザを用いる方法が挙げられる。例えば、波長 157nm の F₂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⁴⁰⁻⁴²⁾。また、さらに短波長の軟 X線による加工に関 しても研究されている⁴³⁻⁴⁴⁾。しかし、F₂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 パルスレーザとして用 いられるフェムト秒 レーザでは、極 めて 短時間にフォトンを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 ーザと同等の加工を行うことが可能となる 45)。フェムト秒レーザとは、レーザ 発 振 のパルス幅 がフェムト秒 オーダのレーザであり、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、レーザ光の振幅の位相をそろえ ることにより、レーザ発振を安定化させ、非常に短いパルスのレーザ光を生 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 46-47)を用 いる。フェムト秒 レーザを用 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 48-51)やプラズマによるレーザ光吸収のモデル 52)などがある。これ らから、レーザ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

11

ては、Fig. 1-10 に示すようなレーザビーム搬送経路で 2 分岐し、その後、 集光したレーザ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 ⁵³⁻⁶³⁾が、フェムト秒レーザ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、レーザ光の進行 方向の長さが 30µm となるため、干渉加工領域は 45µm 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 ⁶⁴⁻⁸⁹⁾。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 laser⁵³⁾.



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

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 ⁹⁰⁻⁹⁴⁾。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 µm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

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⁹⁷⁻¹⁰⁷⁾。



Fig. 1-12 Experimental setup of laser induction back wet etching method (LIBWE method), and observation photograph of processing diffraction rating⁹²⁾.

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¹⁰⁸⁾や加工時の 発光現象¹⁰⁹⁻¹¹¹⁾や加工用レーザの反射光を観測¹¹²⁻¹¹⁴⁾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 115)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、加工時のの発光現象は、レーザ加工時の加 エ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 優位性を持っことが必要である。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、

14

レーザ加工の特徴である、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 エエッチングレートを一致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、µm~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 に伝播するときに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µm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である エキシマレーザ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。

Chapter 1			
Introduction			
1. Background			
2. Purpose			
3. Processing technology in the	conventional multilayer structure		
Chapter 2	▼		
Laser beam machining phenomenon in multilayer struc	ture		
1. Processing phenomenon using difference of absorp	tive of process material, and thermal conductivity		
2. Processing phenomenon using nano effect	+		
Chapter 3	▼		
Processing form quality control according to monitoring	ng the laser processing phenomenon		
1. Remains mechanism of the absorbent material on re	flective material		
2. In-line monitoring of laser processing quality contr	ol		
3. Laser processing monitoring technology for CO2 las	ser VIA hole processing		
Chapter 4	Chapter 5		
Diffraction control by micro three-dimensional fine structure	No reflective optical control by nano three-dimensional fine structure		
1. Micro structural design for diffraction control	1. Nano structure design for no reflective optical control		
2. Laser machining by fine structure formation on optical surface,	2. Interaction phenomenon of laser and a nano metallic particle		
and processing depth control	3. Transparent material surface nano processing technology		
3. Multi-Light Flux Interference Processing	by surface plasmon polariton		
4. Effect verification by surface treatment of LED chip	4. Effect verification by surface treatment of optical device		
Chapter 6	Ţ		
Conclusion	·		
<u></u>			

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 μ 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 ω 。は、

$$\omega_p = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_0}} \tag{2-1}$$

で表される。ここで、光の周波数 ν 、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 ϵ_0 とする。プラズマ振動の各周波数に対応 する波長 λ_0 は、

$$\lambda_p = \frac{c}{v} = 2\pi c \bigg/ \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \varepsilon_0}}$$
(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 λ_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 λ_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+ik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、

$$E = E_0 \exp t \left[\left(n + tk \right) \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) z - \omega t + \phi \right]$$

= $E_0 \exp t \left[n \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) z - \omega t + \phi \right] \times \exp \left[-k \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) z \right]$ (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/e² 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 αは、

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

で表される。また、反射率rは、

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

で表される。光の吸収率はレーザ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

Metal	λ (nm)	Refractive	Disappearance	Invasion	Reflectance
	220			54	(70)
Ag	220	1.52	1.29	54	23.1
8	500	0.05	2.87	55	97.9
Δ1	220	0.14	2.35	30	91.8
AI	546	0.82	5.99	29	91.6
A	200	1.427	1.215	52	22.5
Au	500	0.84	1.84	86	50.4
Cu	200	0.94	1.51	42	37.8
Cu	500	0.88	2.42	66	62.5
Ea	367	1.95	3.53	33	63.1
ге	510	3.19	3.86	42	60.7
Ga	207	1.27	2.38	28	53.0
Ge	516	4.71	2.00	82	48.5
In	500	1.019	2.0805	76	51.5
	200	0.20	1.40	45	76.5
wig	546.1	0.57	2.32	75	70.9
D4	257	1.17	2.83	29	63.2
Pl	589	2.63	3.54	53	59.1
<u> </u>	206	1.14	2.83	23	63.8
	515	4.16	0.10	1639	37.5

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



Fig. 2-1 Absorptivity of various metal materials in laser wavelength¹¹⁶⁾.



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、

22

$$Tz, t = \frac{2P}{\pi a^2} \frac{\sqrt{xt}}{K} \left(ierfc(\frac{z}{2\sqrt{xt}}) - ierfc(\frac{\sqrt{z^2 + a^2}}{2\sqrt{xt}}) \right)$$
$$ierfc(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - x \cdot erfc(x)$$
(2-7)
$$erfc(x) = 1 - \int_0^x e^{-y^2} dy$$

で表される¹¹⁷⁾。ここで、レーザパワーを P(J/s)、熱拡散率を $x = K/\rho \cdot C$ (cm²/s)、熱伝導率を $K(J/cm \cdot s \cdot K)$ 、密度を ρ (g/cm²)、比熱をC(J/gK)、 レーザ照射時間を t(s)、レーザビーム径を a(cm)とする。レーザ照射時間と 共にレーザ照射部の温度は上昇し、レーザ照射部表面の中心の温度は、 最終的に温度 $T_{0,\infty}$

$$T_{0,\infty} = \frac{P}{\pi Ka} \tag{2-8}$$

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1µm 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、レーザ光を材料表面に照 射した際の侵入深さに対するレーザエネルギー密度は、

 $F(z) = F_0 \exp(-\alpha z) \tag{2-9}$

で表される。ここで、材料表面の中心のけるレーザピークエネルギー密度を F₀、光の吸収係数をα、表面からの距離をzとする。このとき、レーザ加工エ ネルギー密度 Fが材料の加工閾値 F_{tb}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 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、

 $a = 4\lambda f / \pi w \tag{2-10}$

で表される。ここで、レーザ光の波長をん、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等 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 一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⁹⁷⁾。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 ϵ (ω)の誘電関数、周囲の媒質は ϵ_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、

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

で表される¹¹⁸⁾。金属の誘電関数 $\epsilon(\omega)$ は ω 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、

$$\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m \tag{2-12}$$

となる場合である。金属球形ナノ粒子に一様な光を照射すると、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φは、

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

で表される¹¹⁹⁾。電場 Eは $E = -\operatorname{grad} \phi$ 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ると、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¹²⁰⁾⁻¹²⁸⁾、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¹²⁹⁾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µm オー ダ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

27



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

要素技術の1つであり、CO₂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、CO₂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て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¹³⁰⁾。今回は、各種センサを用いてレーザ加工時の 発光や CO₂ 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 µm)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 µm)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 CO₂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 CO₂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 μ m となるように



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

縮小結像させた。 CO2 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 CO₂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=100µs としたときの CO₂ レーザからの発振パルス波形を示す。トリガ入力 から約 10µs 遅れてレーザ発振が始まり、レーザ出力は約 25 µs 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、CO2 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 CO₂ laser drilling.



Fig. 3-4 Waveform of CO_2 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、樹脂の除去闘エネルギーを Gとすると、

 $h = K \times (F - G) \tag{3-1}$

で与えられる¹³¹⁾。*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、 $K=2.05 \times 10^{-4}$ cm³/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 µm 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. 3-7 Relation of the thickness of the resin which remains at the bottom of VIA holes and the laser fluence.

は、レーザフルエンスに比例して減少しているが、厚さが薄くなると除去速度 は低下し、1 µm~2µm 程度の樹脂が残存する。これは、内層銅箔に接した エポキシ樹脂は熱伝導率の高い銅箔への熱拡散により熱を奪われ、十分 に昇温されないためであると考えられる。

3.3.2 CO₂レーザ反射光の強度測定

Fig. 3-3 に示すように加工中の基板からの CO₂ レーザの反射光強度を HgCdTe センサで測定した。Fig. 3-8 に *T_P*=100µs のレーザを照射した場合 の CO₂ レーザの反射光強度曲線を示す。反射光強度はレーザ照射を開始 した約 55 µs後から検出され始めている。エポキシ樹脂からの反射はほとんど 無視することができると考えられるため、検出された反射レーザは内層銅箔 からの反射であると考えてよい。すなわち、エポキシ樹脂の厚さがある程度以 上に薄くなると、その中を通過する CO₂ レーザの減衰量は小さくなり、内層 銅箔からの反射が検出されるようになると推定される。また、粗化処理基板



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CO₂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~50µs の間は発光形状が撮影されなかったが、光源としてCO₂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 μ mの基板に T_P =100 μ 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2µm~3µm 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_o 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 µs 時点から、100 µs 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 ϵ 、熱伝導率をk、レーザ照射が終了する時刻 t=100 µs としたとき、

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

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

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

$$(100 \mu s < t)$$

$$(3-2)$$

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、2µm 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 µs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で止まるため、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

Surface treatment	Black oxide (Normal process)	Black oxide (Short process)	Black oxide (Short process)	Reduction
Absorption rate on Cu surface@10.6µm	36.2%	29.4%	23.3%	21.4%
Surface compositions	CuO	CuO,Cu	CuO,Cu	Cu ₂ O,Cu
O signal peek / Cu signal peek 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	0	×	×	×
Cu surface's color change by laser processing	Black→Cu color	No change	No change	No change

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



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 µm 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 µm 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2µm 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-θ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

40



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 光の波長と発光現象の波長が異なることに起因する f-θ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-θ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、CO₂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条件、銅箔内層処理で行った。レーザ加工中の発光やCO₂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、CO₂レーザによる穴あけ加工において、レーザ照射 時に強い発光が確認された。

- 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¹³²⁾。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¹³³⁾。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 ¹³⁴⁾⁻¹³⁷⁾。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^{134)-137)。} 発光層の InGaN の屈折率は 2.5、サファイアは 1.7、シリコーン封止樹脂は 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¹³⁵⁾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¹³⁶⁾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¹³⁷⁾は、サファ

43

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とが考 えられる ¹³⁸⁾。 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 n₁、入射角をθ₁、出射側の 媒質の屈折率を n,、出射角をθ,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°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°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、

44

InGaN 内部から光を 0~89°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 In GaN が最表面となっているサファイア剥離 LED チップ
- 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°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 μ m、深さ 1.1 μ 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.



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 In GaN 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¹³⁹⁾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 4~6mJ/mm²、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¹⁴⁰⁾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 5mJ/mm²、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¹⁴¹⁾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 3mJ/mm²、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クスを用いた結像加工と加工位置補正により LED チップサイズのみにレーザを照射する。
- サファイアと In GaN の界面へのレーザ照射時に発生する衝撃波による In GaN 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、レーザ照射した後には、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¹⁴²⁾。

 $2 \operatorname{GaN} \rightarrow 2 \operatorname{Ga+N}_2$

(4-1)

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

(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。

レーザ剥離加工条件

レーザ種類:KrFエキシマレーザ(波長 248nm、パルス幅 30ns) 加工条件 :エネルギー密度 8.0 mJ/mm² 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~ 4.0µm 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 エキシマレーザを用いた。

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

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(λ 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 1.47mJ/mm²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 0.75~0.85mJ/mm²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 3.4eV程度であり、エキシマレーザの波長 248nmの光子エネルギー4.9eV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 エレートを算 出した結 果を示している。 その結果、加 エエネルギー密度 1.12mJ/mm^2 では加 エレート 7.7 nm/shot、 7.8mJ/mm^2 では 57 nm/shot であった。測定結果を近似することにより 約 70 nm/shotまでの加 エ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(μ -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 μ 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°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. 4-11 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、ウエ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 ¹⁴³⁾⁻¹⁴⁴⁾。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。マトリックス構造を 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 表面にマトリックス 周期構造形成を行った結果、加工エネルギー密度7.8mJ/mm²一定として、 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。 ϕ 60 μ m エリアに加工穴径 ϕ 1.8 μ m、周期ピッチ2.5 μ 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7.8mJ/mm²の場合、10



Fig. 4-12 Optical setup with Schwarzshild optics.



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



(b) Proseccing enegy density:7.8mJ/mm² Pulse number : 10



(d) Proseccing enegy density:7.8mJ/mm² Pulse number : 30



(c) Proseccing enegy density:7.8mJ/mm² Pulse number : 20



(e) Proseccing enegy density:7.8mJ/mm² 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±30nm、20 ショットで加工深さ 1140±50nm、30 ショ ットで 1700nm 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 ϕ 1.8 μ m、加工穴ピッチ 2.5 μ m、加工穴深さ1.14 μ 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ので、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、 ϕ 60 μ m の干渉加工領域を繰り返し形成することで、



(a) Processing energy density: 7.6mJ/mm², 30pulse/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 処理後にも発光波長のず 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 characterlistic.

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 2.5µm 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、光取り出し効率の向 上は1.62倍であり¹³⁷⁾、設計されたマイクロ構造がより高い光取り出し効 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による InGaN 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±10µm 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 ϕ 60µm と小さいので加工面積を大きくするため、ピコ秒 レーザを用いることや、繰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 300µmと拡大し、 また、レーザ発振器の繰り返し周波数を1kHz にすることで、□1mm 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。

- 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。
- 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 ザ加工が適している。
- 3. In GaN 層は 4µm 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が有望であり、ナノ秒レーザに比べ

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. In GaN 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
 In GaN-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 デバイスー般に、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^{39),145)}。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 コーン樹 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¹⁷⁾。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の制約がある。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¹⁴⁵⁾。

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^{53),64),146),147)}。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 では、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°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

62



Fig. 5-1 Relation of the transmission rate to degree of incidence angle and hight 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、φ3.5mmのアパーチャーによりレーザビームを成形し、焦点距離 150 mm 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 µs の間 に消 失 する¹⁴⁸⁾。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 20 Pa 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	Spec	cification	of	laser	oscillator	used	for	the	experiment.
1 00 10 10	~ -	~ ~ ~ ~		· ·		0.0.0			· · · ·	p

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¹⁴⁹⁾。レーザはガウス分布をして おり、中心からの距離をx[µm]、レーザビーム径をa [µm]としたとき、エネル ギー密度 F[J/m²]は、

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

と表される¹⁴⁹⁾。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 ϕ 83 μ 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 J/m²を得た。レーザエネルギー密度が22500 J/m²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 $\rm J/m^2.$


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





スにダメージが発生しなかったレーザエネルギー密度が15000 J/m²以下と、 比較として石英ガラスの加工閾値以上の22500 J/m²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 ×10⁻⁵ Pa、窒素流量0.10 Pa·m³/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℃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。

Number	Material	Copper	Glass	Situation	Copper nano
		Thchness		Situation	particle size
1	SiO2	0 nm	1 mm		
2	SiO2 with coated copper	10 nm	1 mm	As deposition	
3		50 nm	1 mm	As deposition	
4		300 nm	1 mm	As deposition	
5	SiO2 with copper particle	5 nm	1 mm	Annealed	Heght:18nm
					Width:159nm
6		10 nm	1 mm	Annealed	Heght:33nm
0					Width:321nm
7		72.7 nm	1 mm	Annealed	Heght:418nm
/					Width: 1900nm

Table 5-2 Substrates for laser irradiation process.



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



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

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

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。フェムト秒レーザを用いた自己組 織的な金属表面へのナノ周期構造形成⁶⁴⁾では、レーザの偏光方向に対し 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が確認された。また、加工エネ



Fig. 5-8 SEM imags 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 37000J/m²の場合では、銅薄膜の厚みを増すことでも間隔が 拡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 偏光のレーザで加工した場合の周期 間隔と同等の170 nm 程度であった。形成されたナノ構造はレーザの偏光方 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溶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¹⁵⁰⁾。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鋼が配 置されたモデルでのレーザ照射時の電解強度の解析である。その結果、サ イズが φ 200nmのとき強度比3倍以上の電界がガラス表面に形成され、鋼 サイズが φ 100nmのときには、強度比は約4倍となる。しかし、φ 1000nm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、鋼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 φ 159nm、φ 321nm、φ 1900nm の3種類のサイズで鋼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 ザエネルギー密度を 15000J/m² で実験を行った。これらの加工用基板のレ ーザ照射部は、銅の膜厚が 50 nm 以下では 1 パルス照射でほぼすべての



Laser energy density: 15000 J/m², Laser polarization:

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¹⁵¹⁾、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パルスのみの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/m²の条 件でレーザ照射を行った。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 φ 159nm、φ 321nm 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 はレーザエネルギー 密度 15000J/m² 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 nm の 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φ 159nm、φ 321nm 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 15000J/m²、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



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 φ159nmの 加工用基板において 30nm と最大となり、粒子径の大きい平均サイズ φ 1900nmの加工用基板で26nm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照射により除去していく過程を確認するため、レーザ照射パルス数を 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 300nm、レーザ照射中心部でのレーザエネルギー密度は 15000 J/m²で、レーザ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μm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



Laser energy density: 15000 J/m², Copper thichness: 300 nm, Laser polarization:

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 µm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 µm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、照射レーザの偏光方向に対して垂直方向の凹



(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 ¹⁵²⁾。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 µm サイズの銅粒子が形成される。表 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.

irradiation.



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/m²、15000 J/m²、22500 J/m² 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



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/m²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/m2 では膜厚が 10~300 nm の範囲で、 エネルギー7500 J/m2 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/m2、 15000J/m2 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 $k_{sp}[/m]$ 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 [/m]、誘電率を $\epsilon_{a,b}$ [F/m]、プラズマ振動数を ω_p [/s]、 レーザ光の振動数を ω [/s]、電荷密度を N_e [/cm³]、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、

$$k_{sp} = k_0 \left(\frac{\varepsilon_a \varepsilon_b}{\varepsilon_a + \varepsilon_b}\right)^{1/2}$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{Cu} - \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)$$
(5-2)
(5-3)



(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 thichness 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¹⁵³⁾。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 *A*_{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 $\epsilon_{Cu} = 0.27 + 3.41 i$ 、 $\epsilon_{b} = \epsilon_{fused silica} = 4.0$ 、 $N_e = 8.5 \times 10^{22}$ / cm³ を代入し得られた波数 k_{sp} から、 $\lambda_{sp} = 324$ nm を得る。 ν ーザを照射 することにより N_e は上昇 するため、 λ_{sp} >324 nm となる。そのため *え_{sp}* /2=162nm 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/m² 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/m2 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/m²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/m² 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 7.5nm 残っていた。しかし、銅 膜 厚 50 nm の石 英 ガラス基 板 に 30000 J/m² 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/m² 照射した基板は、銅膜厚 50 nmの石英ガラス基板に30000 J/m²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、それにともなって電荷 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/m² 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10nmの時は加工周期が0.2



(b) Relation of energy and amount of remaining Cu when 15000 J/m² 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.

μm であるのに対して、銅膜厚が 300nm の場合には周期ピッチが 0.32μm に広くなっている。以上のことから、周期ピッチはレーザ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 J/m²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⁹⁵⁾。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

91

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。
- 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。
- 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。
- 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 λ_{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 *A sp* = 350 nm であった。レーザ照射により電荷密度は上昇するため、*A_{sp}* > 350 nm 以上

となるので、 λ_{sp} /2=165nm 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、CO₂レーザ 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。CO₂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条件、銅箔 内層処理で行った。レーザ加工中の発光や CO,レーザの反射光、発光形

状を観察した。その結果、黒化処理品では、CO₂レーザによる穴あけ加工に おいて、レーザ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 パルスレーザを用いて、数 μ 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加工が適し ている。更には、InGaN 層は 4 μ 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が有望であり、ナノ秒 レーザ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加工技術を確立し、ガラスの表

95

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 λ sp は電 荷 密 度 によって決 まり、λ sp /2=165nm 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。

96

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
- 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

- 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.Isur ugi, 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 microfluidicstructures 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 12th 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 12th 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.Dubowske, "Self-organized nano-conearrays in InP/InGaAs/InGaAsP microstructures by

irradiation with ArF and KrF excimer lasers", Proceedings of LPM 2011 - the 12th 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 12th 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 nest generation optical devices", Proc.SPIE, 6834, (2007), 683403
- 33) 斉藤靖弘,日高猛,"マイクロインテンテー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 LaserIrradiation and Ablation of Dielectrics", Materialsscience Forum, 301, (1999), pp.123-144
- 46) D.Stricland and G.Mourou, "Compression of amplified chirped optical pulses", Opt.Commun., 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, "Intertial 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", Appl Aurf 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 SiO2 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 Irradeation 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 Matals", 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 nanostructrures 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,渡邉歴,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, Ryozo 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.Joudkazis, 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 12th 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 12th 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 femtoseconf laser pulses", Optcs 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 自動車部品レーザ溶接への応用",第30回レーザ熱加工研究会論文 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プ

リント基板用炭酸ガスレーザ穴あけ加工機の開発", 5th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics", (1999), pp.203-208

- 113) 神谷眞好, "フェムト秒レーザ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回レーザ加工学会講演論文集, (2009), pp.113-118
- 114) 神谷眞好,青島紳一郎, "フェムト秒レーザ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, "レーザ加工技術", 産業図書, (1991), p.18
- 117)森昌幹, "レーザ応用技術ハンドブック",レーザ協会編,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, "CO₂レーザによるプリント基板の穴あけ加工", レーザ
 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 CO₂ 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加工応用の現状-ビアホール 加工---", レーザ熱加工研究会誌, 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, "CO2 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 CO₂ 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 CO₂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,
 "Inproved 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 SubwavelengthStructured 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
- 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, Limitied, 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、CO2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、CO2 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AIS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

113

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AIS社主事の山内規裕様、フェム ト 秒 エ キ シ マ レ ー ザ 加 工 実 験 に 協 力 し て 頂 き ま し た Laser Labratrium Gottingen e.V. O 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 、 G M の 嶋 田 恭 博 博 士 、 G M の 請 川 信 様 、 G M 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、薮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

114

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 CO₂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

- ①T.Nakayama, T.Sano, I.Miyamoto, K.Tanaka, Y.Uchida, "Study on CO₂ Laser Drilling of Printed Wirin g Boards and Development of In-process Monitoring System", Photonics WEST 2000, Proceeding of SPIE, 3933, (2000), pp.379-386
- ②Masao 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)
- ③K.Tanaka, Y.Izawa, M.Fujita, M.Kubo, M.Nakai and T.Norimatsu, "Femtosecond-laser-induced periodic structures on SiO₂ surface with copper coating ", The 12th International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2005, (2005), pp.2025-2028