

真空紫外—紫外多重励起レーザーアブレーション による石英ガラスの加工

理化学研究所 レーザー物理工学研究室

杉岡 幸次

Machining of Fused Silica by Laser Ablation Using VUV-UV Multiwavelength Excitation

Koji Sugioka

*Laser Technology Laboratory, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)
Wako, Saitama 351-01*

Abstract

Machining of fused silica glass by laser ablation using vacuum-ultraviolet (VUV) and ultraviolet (UV) multiwavelength excitation is reviewed. Simultaneous irradiation of VUV and UV laser beams accomplishes clean ablation of fused silica with little thermal influence. In this process, the VUV beams have the most important role, although their energy is too small to ablate fused silica by themselves. That is, high photon energy of the VUV beam induces electron excitation from the valence band to the conduction band. The excited electrons are easily raised beyond the vacuum level by the UV beam irradiation due to the small electron affinity. Thus, the UV laser beam has strong absorption to the excited-state formed by the VUV laser beam irradiation, resulting in photoionization of constituent atoms and finally leading to clean ablation. The multiwavelength ablation provides great potential for high-quality microfabrication of not only fused silica but also the other wide band-gap materials such as crystal quartz, sapphire, lithium niobate, SiC, and GaN.

1. はじめに

石英ガラスやその他のシリカガラスは、光学や光エレクトロニクス材料として非常に有用であり、位相シフトマスク、レンズ、マイクロレンズ、光導波路デバイス、光集積化デバイスなどへの利用が期待されている。これらのデバイスを実用レベルで作製するためには、シリカガラスの高速精密微細加工技術を開発する必要がある。

ある。シリカガラスの加工法としては、ウェット、プラズマ、イオンエッチング等各種検討されているが、それぞれ問題点がある。例えば反応性イオンエッチング (RIE) は、非常に高い空間分解能を有する低損傷エッチングを実現するが、エッチ速度が遅く、微細パターン構造を形成するにはレジストを用いたリソグラフィ技術が必要となる¹⁾。

近年、固体表面の微細加工法として、短パルスレーザーを用いたアブレーション技術が注目されている。この場合、より精密で微細な加工を行うためには、用いたレーザー光が材料に対

〒351-01 埼玉県和光市広沢 2-1
TEL 048-467-9495
FAX 048-462-4703
E-mail: ksugioka@postman.riken.go.jp

して非常に大きい吸収係数を持つことが重要である。無機材料の場合、光の吸収端はバンドギャップに相当し、これより波長の短い光では大きい吸収が生じる。その結果、価電子帯から伝導帯への電子励起が生じ、構成原子の光解離へと進展し、熱的影響の少ないアブレーションが行える。一般的に、材料に対する光の吸収係数は波長が短いほど大きくなる。また波長が短いほど光子エネルギーは大きくなるので、原子や分子間の光解離も容易になってくる。したがって短波長のレーザーを用いることが、高性能アブレーションを実現するうえで重要である。現在最も手軽に使える短パルスレーザーで波長が短いものは、紫外域に発振線をもつエキシマレーザーである。しかしエキシマレーザーは、その光子エネルギー（4-6.4 eV）が石英ガラスのバンドギャップ（9 eV）より小さいため、石英ガラスにはまったく吸収をもたない。したがってアブレーションが生じたとしても、これは多光子吸収によるため、加工表面には凹凸が生じ損傷やクラックも発生する²⁾。

高性能な加工を行うためにはさらに短い波長、つまり真空紫外域の波長のレーザーを用いることが要求される。Hermanらは、波長157 nmのF₂レーザーを利用し、石英ガラスに対して熱影響のほとんどない光化学的な良好な加工を実現している³⁾。また彼等は、同様の技術によってGeドープシリカガラスを加工し、光導波路を作製している⁴⁾。このようにF₂レーザーは石英ガラスなどの難加工材料の精密微細加工に対して非常に魅力的な光源であるが、発振機自体の問題も指摘されている。つまり現状のF₂レーザーはビームパターンの横モードが非常に不均一で、この不均一性が加工形状にそのまま反映されてしまい、平坦な加工面を得ることができない⁵⁾。またフォトンコストが高いこと、ガス寿命が短いことも実用化の点で問題である。

一方、筆者の研究グループでは、真空紫外レーザー光と紫外レーザー光のカップリングを利

用した多重励起プロセスによる、石英ガラスなどの難加工材料の高性能微細加工技術を開発した^{6)~15)}。本プロセスでは、真空紫外レーザー光は電子励起のみに利用されるため、照射エネルギー密度が小さくてよく、フォトンコストを低減できる。また実際のアブレーションは紫外レーザー光のエネルギーによって生じるため、微細パターニングを行うためには紫外レーザー光をパターン転写すればよい。したがって真空紫外レーザー用の縮小投影光学系は必要なく、通常の紫外レーザーの縮小投影光学系が利用できる。また我々が用いた真空紫外ラマンレーザーは、ビームの質もよく長時間発振も可能である。

2. 真空紫外ラマンレーザーおよびアブレーション加工装置

我々が本研究に用いた真空紫外ラマンレーザーは、励起レーザーであるQスイッチNd:YAGレーザーの4次高調波（266 nm）を水素ガスを数気圧充填したラマンセル内に集光して入射し、ラマン散乱を誘導することによって得られる¹⁶⁾。得られる出力光はFig. 1に示すように、波長133 nmから266 nmを含めて594 nmまで15本の発振ラインを持つ⁶⁾。しかしながら、パルスエネルギーとしては励起光の266 nmが最も強く、波長が短くなるにしたがって指数関数的に減少し、真空紫外域の波長では1 mJ以下と非常に小さい。このような小さいパルスエネルギーでは、石英ガラスなどの難加工材料を効率よく加工するのは困難である。そこで我々は、真空紫外光と紫外光のカップリングによる多重励起効果を利用した新しいアブレーション法を開発した^{6)~15)}。この場合、真空紫外成分のエネルギーは微弱ではあるが、物質の電子励起および光解離に重要な役割を果たしている。つまり、真空紫外光によって励起あるいは分解された材料中の原子・分子が、大きいパルスエネルギーをもつ紫外レーザー光によ

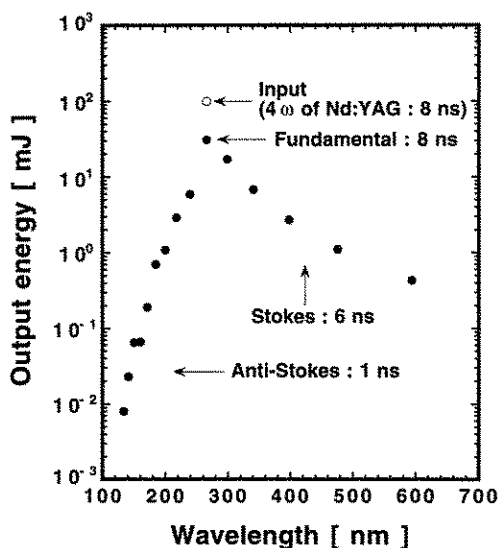


Fig. 1 Energy distribution of each wavelength of the VUV Raman laser. The input energy of fourth harmonic of Nd: YAG laser is converted to 100 mJ.

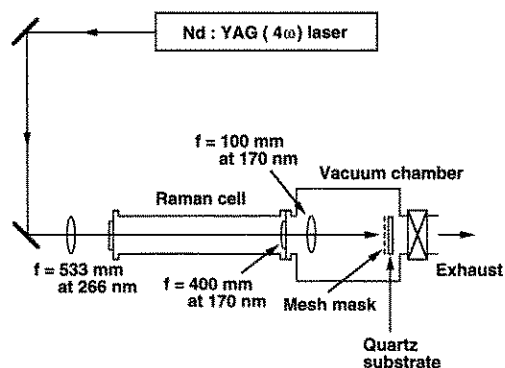


Fig. 2 Schematic illustration of the experimental setup for ablation using VUV Raman laser.

って放出されアブレーションが生じる。

Fig. 2 に、実験装置の概略図を示す。Q-スイッチ Nd: YAG レーザーの 4 次高調波（波長：266 nm，パルス幅：8 ns）を， H_2 ガスを 4 気圧充填した長さ 100 cm のラマンセルに石英レンズで集光して入射した。セル内でのラマン散乱によって得られたパルス光のすべての波長（Fig. 1 参照）を 2 枚の MgF_2 レンズによ

って集光し， 8×10^{-5} Torr 以下の真空中に保持された合成石英ガラス基板（信越石英社製，VIOFIL-SO）に同時に照射した。石英ガラス基板表面には，コンタクトマスクとして $25 \times 25 \mu m^2$ のパターンを有する Ni 製メッシュを密着させてある。繰り返し周波数は 1 Hz 一定で照射を行なった。

3. 石英ガラスの多重励起アブレーション

Fig. 3(a) に、真空紫外ラマンレーザーを用い、レーザーフルエンス（各波長成分の合計） $4.0 J/cm^2$ で 60 パルス照射した試料の走査プローブ顕微鏡（SPM）像を示す。このとき真空紫外成分のレーザーフルエンスは数十 mJ/cm^2 程度であり，266 nm 光が約半分のフルエンスを占める。また Nd: YAG レーザーの 4 次高調波（266 nm 光）のみを用いてアブレーションした試料の SPM 像を Fig. 3(b) に併せて示す。真空紫外ラマンレーザーを用いた場合は，マスクパターンに一致する良好な微細加工が行えている。加工部表面には，規則的なリップル構造が形成されている。これは用いたコンタクトマスクのエッジにおけるレーザー光の回折現象によって形成されたものと考えられる。このことは加工形状がレーザー光の空間的強度分布を強く反映していることを意味し，熱的影響が非常に少ないことを示唆している。また加工部周辺へのデブリーの堆積も極めて少ない。一方，266 nm 光のみで加工した試料は，パターン形状が乱れており，加工部表面には不規則な凹凸が生じている。さらに加工部周辺には多くのデブリーが堆積している。

以上のように，パルスエネルギーは小さいが光子エネルギーの大きい真空紫外光をパルスエネルギーの大きい紫外レーザー光と同時に照射してやると，高性能な加工が実現できる。したがって本プロセスでは微弱な真空紫外光が重要な役割を果たしていることが，容易に推測でき

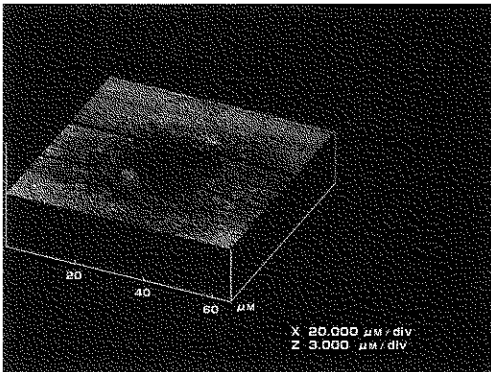
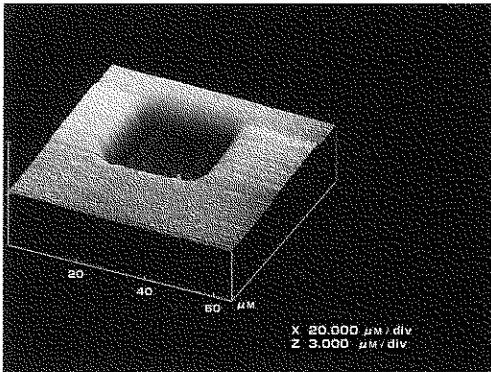


Fig. 3 SPM images of the samples ablated at 4.0 J/cm² and 60 pulses by (a) VUV Raman laser and (b) fourth harmonic of Nd:YAG laser.

る。真空紫外光の同時照射効果を調べるために、真空紫外光照射中の 266 nm 光の石英ガラスに対する透過率変化を計測した⁸⁾。透過率変化は、真空紫外光を同時照射した場合およびしなかった場合の石英ガラスを透過してきた 266 nm 光のパルス波形の強度比を、同一時間において計算することによって求めた。この場合、アブレーションが生じるのを避けるために、測定に用いた 266 nm 光のエネルギーは十分減衰させている。Fig. 4 に、真空紫外光同時照射中の 266 nm 光の石英ガラスに対する透過率変化を測定して結果を実線で示す。また参考のために、同時照射した 160 nm 光のパルス波形も点線で示してある。真空紫外光が照射されていないときは 266 nm 光の透過率は 100% で

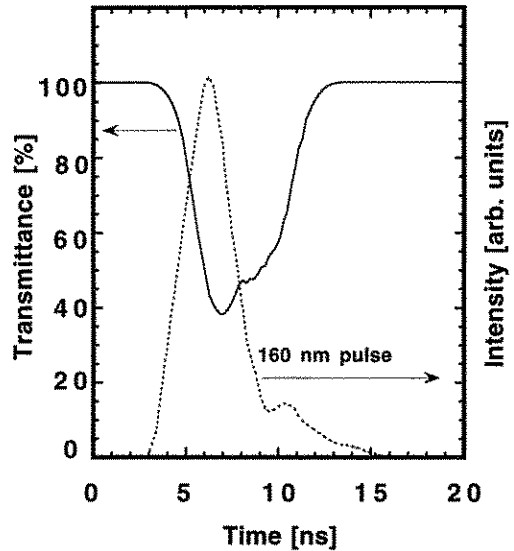


Fig. 4 Temporal variation of the transmittance of 266 nm beams during simultaneous irradiation of the VUV beams. For reference, the pulse form of the simultaneously irradiated 160 nm beam is also shown by the dashed line.

ある（表面反射率は差し引いてある）が、真空紫外光が照射されると即座に透過率が減少し始め、最小で 40% 以下まで低下する。真空紫外光照射後直ちに透過率はほぼ 100% に回復する。

同時照射によって表面反射率に変化が生じないとすれば、真空紫外光照射による 266 nm 光の過渡的吸収率変化は最大で 60% 以上と見積もられる。このような現象は、励起準位による吸収 (Excited State Absorption: ESA) によるものと考えられる。ESA は、Fig. 5 に示す石英ガラスのバンド構造を考えると容易に理解できる。すなわち、石英ガラスのバンドギャップ (9 eV) より大きい光子エネルギーの真空紫外光によって、まず電子が価電子帯から伝導帯に励起される。励起された電子は、電子親和力 (0.9 eV) より大きい光子エネルギーの光によって容易に真空準位外に引き上げられる。したがって、大きいパルスエネルギーを持つ 266

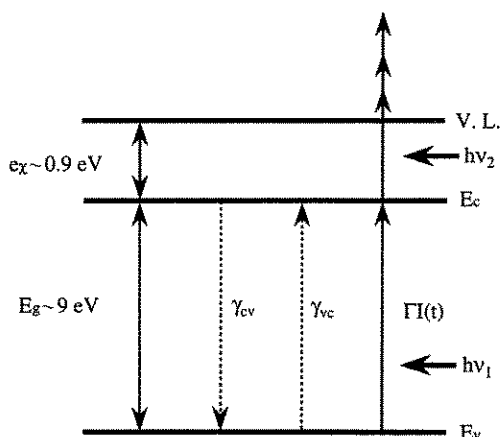


Fig. 5 Band structure of fused quartz. [V. L.: vacuum level, E_c : bottom of conduction band, E_v : top of valence band, E_g : band gap, e_x : electron affinity.]

nm 光 (4.7 eV) は励起状態に強く吸収され、励起電子を真空準位外に引き上げることによって電子を剥ぎ取る。その結果、構成原子の光イオン化や光解離へと進展し、最終的にアブレーションが生じる。

ところでエネルギーギャップの 9 eV は波長 138 nm の光子エネルギーに相当する。もしバンド間遷移のみを考えるならば、真空紫外ラマンレーザーの全波長の中で 9 次の反ストークス光 (133 nm) のみが電子励起に寄与することが可能である。しかし用いた石英ガラスの吸収端は不純物や欠陥のために 170 nm 近辺であり、これらの欠陥レベルを介しての励起も存在するかもしれない。可視や赤外の波長と真空紫外光との組み合わせによるアブレーションの結果は、欠陥レベルを介しての励起の可能性を強く示唆している¹⁰⁾。また伝導帯に励起された電子の緩和時間は、速度方程式による Fig. 4 へのフィッティングより 1.7 ns⁸⁾と見積もられた。一方、真空紫外光と 266 nm 光を分離し 266 nm 光に遅延時間をもたせて照射した実験では、遅延時間約 4 ns 以内に良好なアブレーションが実現でき¹³⁾、緩和時間の計算結果と良好一致を得た。これらの実験結果は、ESA メ

カニズムの妥当性を強く支持している。

4. ま と め

真空紫外レーザー光と紫外レーザー光のカップリングによる多重励起プロセスを利用した、新しいアブレーション加工技術を開発した。本手法を石英ガラスに適応することによって、熱的影響や損傷、クラック等の発生のない良好な微細加工を実現することができた。主たるメカニズムは、真空紫外光照射によって形成された励起準位への紫外レーザー光の強い吸収 (ESA) であり、これによって構成原子・分子が光解離され、アブレーションへと進展する。つまり真空紫外光の役割は励起状態を形成することであり、最終的なアブレーションはパルスエネルギーの大きい紫外レーザー光によって生じる。したがって、真空紫外レーザー光のエネルギーはアブレーションしきい値よりはるかに小さくてよい。実際、本研究における真空紫外成分のレーザーフルエンスは数十 mJ/m^2 程度である。したがって、真空紫外レーザーのみで加工を行う場合と比べてフォトンコストを低減できるとともに、加工領域を広げることができる。また微細パターンニングを行うためには紫外レーザー光をパターン転写すればよく、通常の紫外レーザーの縮小投影光学系が利用できる。真空紫外レーザー光の縮小投影光学系は、現状では技術的に問題点が多く、これを利用しなくてもよいことは大きな利点である。

その他、バンドギャップが真空紫外域に相当する水晶 (8.4 eV)¹¹⁾、サファイア (7.0 eV)¹¹⁾ や、バンドギャップは比較的小さいが原子間結合力が大きく加工の困難なニオブ酸リチウム (4.0 eV)¹¹⁾、SiC (3.0 eV)¹⁴⁾、GaN (3.4 eV)¹⁴⁾ の加工も試み、石英ガラス同様良好な加工結果を得ることができた (カッコ内はバンドギャップ)。

以上のように、本手法はワイドバンドギャップ材料の精密微細加工において非常に有望な技

術である。石英ガラスやその他のシリカガラスの加工に対しては、今後位相シフトマスク、レンズ、マイクロレンズ、光導波路、ファイバークレーティング、マイクロマシーンなどへの応用が期待される。

参考文献

- 1) I. Bennion, D. C. J. Reid, C. J. Rowe, and W. J. Stewart, *Electron. Lett.* **22**, 341 (1986).
- 2) B. Braren and R. Srinivasan, *J. Vac. Sci. Technol.* **B6**, 537 (1988).
- 3) P. R. Herman, B. Chen, D. J. Moore, and M. Canaga-Retnam, *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.* **236**, 53 (1992).
- 4) P. R. Herman, K. Beckley, B. Jackson, K. Kurosawa, D. Moore, T. Yamanishi, and J. Yang, *SPIE Proc.* Vol. **2992**, 86 (1997).
- 5) T. Jitsuno, private communication.
- 6) K. Sugioka, S. Wada, A. Tsunemi, T. Sakai, H. Tashiro, H. Moriwaki, A. Nakamura, H. Tashiro, and K. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 6185 (1993).
- 7) K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda, and A. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **65** 1510, (1994).
- 8) K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda, Y. Ohnuma, and A. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2789 (1995).
- 9) K. Sugioka, S. Wada, Y. Ohnuma, A. Nakamura, H. Tashiro, and K. Toyoda, *Appl. Surf. Sci.* **96-98**, 347 (1996).
- 10) J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, and K. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1422 (1996).
- 11) K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, and K. Toyoda, *Appl. Surf. Sci.* **109/110**, 179 (1997).
- 12) J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, and K. Toyoda, *Appl. Phys.* **A64**, 364 (1977).
- 13) J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, and K. Toyoda, *Appl. Phys.* **A64**, 477 (1977).
- 14) J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, and K. Toyoda, *Appl. Phys. Appl. Surf. Sci.* (to be published).
- 15) K. Sugioka, J. Zhang, S. Wada, H. Tashiro, and K. Toyoda, *Nanotechnology* (to be published).
- 16) H. Moriwaki, S. Wada, H. Tashiro, K. Toyoda, A. Kasai, and A. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **74**, 2175 (1993).