

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289019

研究課題名(和文)近赤外フェムト秒レーザーを用いるシリコンの新奇三次元微細加工技術の開発

研究課題名(英文)Development of three-dimensional micro processing techniques using near-infrared femtosecond laser

研究代表者

松尾 繁樹 (Matsuo, Shigeki)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：20294720

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ガラスなどの透明材料において発達している超短パルスレーザーを用いた内部加工技術を単結晶シリコン基板に応用し、シリコンの新奇三次元微細加工技術の開発を目指した。近赤外波長のレーザーを集光照射することにより、シリコン内部に改質領域を形成することができた。フッ酸と硝酸との混合液(フッ硝酸)を用いることにより、改質領域をある程度選択的にエッチングすることができた。このほか、異なる種類のシリコン基板の非線形光学効果の比較、屈折率が大きな材料における球面収差を減らす照射方法、シリコン表面へのレーザー誘起微細周期構造の形成などについて検討した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed at developing novel three-dimensional micro/nano processing technique of crystalline silicon substrates, by applying the techniques that were developed for transparent materials such as glass using ultrafast lasers. By irradiating focused near-infrared laser pulses, modified region was generated inside silicon substrates. The modified region was, to some extent, selectively etched out with nitric hydrofluoric acid (mixture of nitric acid and hydrofluoric acid). In addition, we investigated comparison of nonlinear optical constant among different types of silicon substrates, new irradiation method for reducing spherical aberration that occurs when laser is irradiated into high-refractive-index materials including silicon, and formation of laser-induced periodic structures on silicon surface.

研究分野：光工学

キーワード：ナノマイクロ加工 シリコン レーザー

1. 研究開始当初の背景

シリコンは現代文明を支える材料であると同時に、微細加工技術が最も進んでいる材料でもある。CPU などの大規模集積回路の作製では、フォトリソグラフィを基盤とする平面プロセスにより 30 nm を切るような微細な加工が行われている。

しかし、現在の微細加工技術が万能というわけでもない。とくに、三次元的な微細加工に関してはまだまだ発展の余地がある。一方で、超短パルスレーザーによる透明固体材料の三次元加工は、ガラスを主な対象として研究が進められている。その代表的な例として、レーザー光の集光照射による材料の局所的な改質と化学エッチングとの組み合わせによる三次元的なマイクロ除去加工がある。ガラスに対して開発された技術をシリコンに応用することができれば、種々の三次元微細加工が可能となり、MEMS やシリコンフォトリソグラフィなどに有用と考えられる。

2. 研究の目的

ガラスに対して開発されているレーザーを用いた三次元微細加工技術を適用し、単結晶シリコン基板の新奇三次元微細加工技術を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

単結晶シリコン基板にレーザー光を集光照射し、基板に生じる変化を観察するとともに、加工部の選択的エッチングを試みた。これに加えて、シリコンへのレーザー照射に係る基礎的な研究、具体的にはシリコン基板の種類による非線形性光学係数の比較、収差を軽減する照射方法なども行った。さらに研究過程で発見したシリコン基板表面に短周期の周期構造が生じる現象についても研究を行った。

レーザー光源としては、波長 1.56 μm 、パルス幅 0.8 ps のもの、および波長 1.064 μm 、パルス幅 0.5 ns のものを用いた。前者は結晶シリコンに対して透明であり、後者はわずかに吸収を持つ。当初は前者を中心に研究を行う予定だったが、故障のため、およびわずかに吸収を持つ波長の方が良い場合もあると考えて、後者も用いた。シリコン基板としては、高抵抗の N 型基板を主に用い、非線形光学効果の比較では低抵抗の N 型・P 型基板も用いた。

4. 研究成果

以下の 5 点についての研究成果を記述する。

- (1) シリコン結晶基板内部への改質領域の形成
- (2) 改質領域に対する選択性のあるエッチング液の検討
- (3) 非線形光学効果の評価
- (4) 収差を減らすレーザー照射方法
- (5) レーザー誘起表面微細周期構造の形成

(1) シリコン結晶基板内部への改質領域の形成

シリコン基板の異なる深さ(表面~内部~裏面)にレーザー光を集光照射し、変化を観察した。どちらのレーザーを用いた場合でも改質を起こすことは可能だった。シリコン基板内部に、表面と平行に形成された改質線の例を図 1 に示す。この図だけでは改質が内部にあるということにはわからないが、透過照明による観察(図 1)と、反射照明による両表面の観察とを組み合わせることにより、内部にあることが認識できる。



図 1 波長 1.064 μm 、パルス幅 0.5 ns のレーザーパルスの照射によってシリコン基板内部に形成された改質線

二つのレーザーを比較すると、パルス幅 0.8 ps のレーザーでは基板の表面または裏面に近い領域以外では改質を形成するのが困難だったのに対し、パルス幅 0.5 ns のレーザーでは内部にも改質を生じることが可能だった。この違いの原因は、レーザーのパルス幅と波長の両方が違うため明確ではないが、文献 [1] ではパルス幅の違いが重要である程度長いパルスの方が改質を用意に形成できることが報告されており、今回の実験結果もそれと一致している。

(2) 改質領域に対する選択性のあるエッチング液の検討

結晶シリコンのエッチングには、水酸化カリウム水溶液(結晶異方性エッチングを行う場合)またはフッ酸と硝酸との混合水溶液(フッ硝酸、等方性エッチングを行う場合)が用いられることが多い。このうちフッ硝酸は、改質領域の選択的除去にも有効(改質領域のエッチングレートが、非改質領域(結晶領域)のエッチングレートよりも高い)ことを見出した。そして、フッ酸(HF)と硝酸(HNO_3)との混合比(体積比)を変えたエッチング液を 9 種類調整し、レーザーで一部を改質した試料をエッチングして、エッチング後の形状を観察した。その結果、HF: HNO_3 の体積比率が 1:5 のエッチング液が、もっとも選択性の高いエッチングを行うことができることを見出した。このエッチング液では、エッチング時間を増加するにつれて穴の深さが深くなり、最長 4 時間のエッチングで深さ約 20 μm の穴を作製することができた。これに対し、それ以外の比率のエッチング液では穴の深さが 10 μm を超えることはなく、また時間と共に穴が深くなる傾向も明確ではなかった。フッ酸と硝酸との比率が 1:5 というのは、一般に知られている単結晶シリコン

のエッチングの場合に比べて硝酸の割合が高く、この違いはレーザー照射による結晶構造の変化（アモルファス化）が原因と考えられる。

（３）非線形光学効果の評価

パルス幅 0.5 ns のレーザーを用いてシリコン基板内部を改質する際には、焦点位置を同一に設定していてもパルスエネルギーによって改質が生じる深さが違うという、非線形光学効果が観察された。具体的には、例えば一発のレーザーパルスを表面からの深さ 230 μm 程度を狙って集光照射した場合には、パルスエネルギーが 10 μJ 程度以下ではおおむね狙った深さに改質が生じるのに対し、約 50 μJ 以上ではそれよりも 50 μm 程度入射面に近い位置を中心に改質が生じた。これは非線形屈折により集光が強まっているためと考えた。その中間のエネルギー領域では改質領域が光軸方向に伸びた。また、改質領域の横方向（光軸に垂直な方向）の広がりも、一発照射の場合にはパルスエネルギーにあまり依存せずに 2 から 3 μm 程度となったが、照射パルス数を増やしていくとパルスエネルギー依存性（正の相関）を持つようになった。もちろんこれらの値は対物レンズによっても異なる。さらに、補正環付の対物レンズを用いた場合には、補正環の調整によっても改質の生じる位置などが変化することが観察された。

シリコン結晶の非線形光学効果について検討するため、z-scan 法の光学系を構築し、実験を行った。とくにここでは電子物性による違いに着目し、電子物性の異なるシリコン基板（P 型 1 種類、N 型で電気抵抗率が異なるもの 2 種）を用意し、非線形光学係数の違いを調べた。

構築した z-scan 法の光学系において、オープンアパーチャー・クローズドアパーチャーのいずれの条件でも、よく知られている典型的な信号波形が得られることを確認した。オープンアパーチャーの実験では、シリコン基板の種類によって吸収の度合いが異なっていたが、電子物性に対する系統的な違いは見られなかった。クローズドアパーチャーの実験では、いずれの試料においても非線形屈折率の値は負であり、N 型に比べ P 型のシリコン基板の非線形屈折率が大きいという結果が得られた。シリコンが負の非線形屈折率を持つという結果は、同じ波長のナノ秒レーザーを用いて測定した文献 [2] と一致したが、非線形屈折率の絶対値は文献値と一致しなかった。電子物性の異なるシリコンで非線形屈折率を比較した研究は調べた限りではこれまでになく、今後、測定方法を改善しながらより多くのデータを集めていきたい。

（４）収差を減らすレーザー照射方法

シリコンの屈折率は、今回の研究で用いたレーザーの波長領域（近赤外）では 3.5 程度であり、極めて高い。そのために、レーザー光を通常の方法でシリコン基板内部に集光照射すると球面収差が生じ、幾何光学的に考えた場合にレーザー光は一点には収束しない。この球面収差は、集光光学系の開口数が大きいほど大きくなる。これはつまり、レーザー光をより小さな点に集光しようとして開口数を大きくすると焦点のボケも大きくなってしまおうという、非常にタチの悪い問題である。

収差を軽減する手法として、空間光変調器あるいはデフォーミブルミラーなどを用いて、収差をあらかじめ補償しておく方法がある。しかしこの方法では、デバイスが高価なこと、デバイスの補正可能な範囲（空間光変調器の場合）や空間分解能（デフォーミブルミラーの場合）といった問題がある。本研究では新たに、光学顕微鏡観察における超解像技術の一種である固定浸レンズの考え方を応用した収差軽減法を考案した。

この方法では、屈折率がシリコンと同程度の材料からなる半球レンズ（ボールレンズの一部を平面状に研磨したもので、厚さが球面の曲率半径よりもわずかに小さい）を用いる。半球レンズの平面側を試料であるシリコン基板に密着させ、球面側から集光したレーザー光を照射する。集光レーザー光の焦点と半球レンズの球面の中心とが一致するようにレーザー光を照射すると、レーザー光は無収差で集光される。このときの開口数は、

$$\left(\frac{\text{半球レンズを除く集光系の開口数}}{\times (\text{シリコンの屈折率})} \right)$$

となり、例えば開口数 0.5 の光学系を用いた場合でも 1.7 を超える開口数を得ることができる。これは、通常の対物レンズでは得られない高い開口数である。すなわち、この手法は、収差がない（少ない）ことに加え、開口数が大きくなることも、利点として持っている。焦点が半球レンズの中心とは一致しない場合でも、中心付近のある程度の範囲では収差を抑制して照射することができることが解析されている。[3] この方法による加工を実際に試み、機能することを確認した。

（５）レーザー誘起表面周期構造の形成

近年、レーザー誘起表面周期構造（Laser Induced Periodic Surface Structures, LIPSS）の研究が盛んである。これは、フェムト秒レーザーを用いることにより、従来のレーザーを用いた場合に比べて周期の短い LIPSS の形成が報告されたことが大きな要因である。本研究では、表面に傷のあるシリコン基板にレーザー光を照射すると、種々の周期構造が形成されることを見出した（図 2(a)）。とくに、パルス幅 0.5 ns のレーザーを照射した際に、波長の半分以下の周期を持

つ LIPSS が傷に沿って形成されることを見出した(図 2(b))。近年の活発な研究の中でも、波長の半分以下の周期を持つ LIPSS を形成した報告でのパルス幅は 80 ps で [4]、0.5 ns というのはこれを超える最も長いパルス幅である。この発見は、短周期 LIPSS の形成メカニズムの解明において、重要な役割を果たすものと思われる。

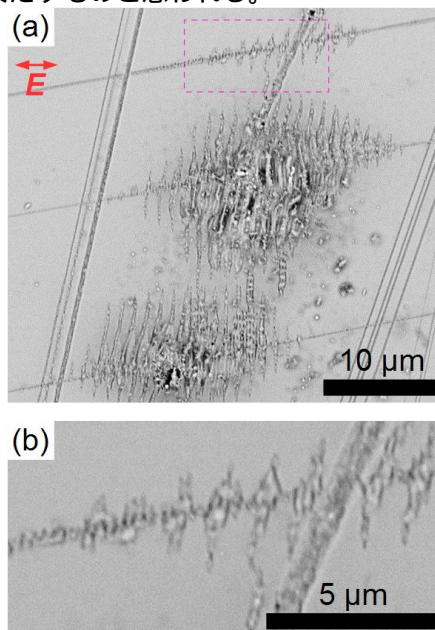


図 2 波長 1.064 μm 、パルス幅 0.5 ns のレーザーパルスの照射によってシリコン基板表面に形成された周期構造

<引用文献>

- [1] P. C. Verburg et al., "Two-photon-induced internal modification of silicon by erbium-doped fiber laser", *Opt. express* 22, 21958 (2014).
- [2] K. Ogusu et al., "Optical nonlinearities in silicon for pulse durations of the order of nanoseconds at 1.06 μm ", *Opt. Express*, 16, 14780 (2008).
- [3] 吉田 正裕 他, "ソリッドイマージョンレンズ (SIL) を用いた近接場蛍光顕微計測法", *応用物理*, 71, 716 (2002).
- [4] E. M. Hsu et al., "Periodic surface structures on gallium phosphide after irradiation with 150 fs · 7 ns laser pulses at 800 nm", *Appl. Phys. Lett.*, 91, 16 (2007).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- (1) Motoharu Hongo and Shigeki Matsuo, Subnanosecond-laser-induced periodic surface structures on prescratched silicon substrate, *Applied Physics Express* 9(6), 062703 (2016).
DOI: 10.7567/APEX.9.062703

- (2) Hiroyuki Degawa, Noriaki Urano, and Shigeki Matsuo, Laser Fabrication of Miniature Internal Thread in Glass Substrate, *Micromachines* 8(2), 48 (2017).
DOI: 10.3390/mi8020048

〔学会発表〕(計 9 件)

- (1) 松尾 繁樹, "フェムト秒レーザーを用いるガラス内部への三次元微細形状除去加工", 2015 年 1 月 14 日 第 82 回レーザー加工学会講演会.
- (2) 松尾 繁樹, "フェムト秒レーザーを用いた透明固体内部加工" 2015 年 3 月 12 日 第 62 回応用物理学会春季学術講演会シンポジウム「レーザーによる 3 次元造形技術の最先端から実用まで」, 12p-B6-4.
- (3) Motoharu Hongo and Shigeki Matsuo, Sub-nanosecond laser induced periodic surface structures on pre-scratched silicon surface, May 24, 2016, 17th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (Xi'an, China), P-9.
- (4) Shigeki Matsuo, Bulk and surface processing of silicon by subnanosecond laser pulses, June 16, 2016, 2nd workshop on Progress on Ultrafast Laser Modifications of Materials (Neuchatel Switzerland).
- (5) Shigeki Matsuo and Shuichi Hashimoto, Intermittent release of stress can form periodic surface holes on glass: subsurface technique in femtosecond laser study, Nov. 7, 2016, International Symposium on Optomechatronics Technology (Itabashi, Tokyo, Japan).
- (6) 出川 洋之, 浦野 徳章, 中川 寛之, 村上 廉和, 松尾 繁樹, "サブナノ秒レーザーを用いた液中アブレーションによるガラスの内部加工", 2017 年 1 月 7 日 レーザー学会学術講演会第 37 回年次大会, D107a 05.
- (7) 杉本 幸大造, 松尾 繁樹, "電子物性の異なるシリコン結晶基板の非線形光学係数の比較と評価", 2017 年 3 月 7 日 第 17 回レーザー学会東京支部研究会.
- (8) 松尾 繁樹, "サブナノ秒レーザーによるシリコン・ガラスの微細加工", 2017 年 3 月 10 日 電気学会 光・量子デバイス研究会, OQD-17-025.
- (9) 林 克幸, 松尾 繁樹, "短パルスレーザーによる PDMS 内部の除去加工", 2017 年 3 月 16 日 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-P1-1.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.sic.shibaura-it.ac.jp/~matsuos/index_j.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

松尾 繁樹 (MATSUO, Shigeki)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：20294720

(2)研究分担者

直井 美貴 (NAOI, Yoshiki)

徳島大学・理工学研究部・教授

研究者番号：90253228

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()