

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289010

研究課題名(和文) シリカ薄膜創成と超短パルスレーザー照射を複合したガラス表面への微細構造創成法の開発

研究課題名(英文) Development of Femtosecond-Laser-Induced Nanostructuring on Glass Surface

研究代表者

厨川 常元 (Kuriyagawa, Tsunemoto)

東北大学・医工学研究科・教授

研究者番号：90170092

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ガラス材料の表面に微細構造を加工するための新たな超短パルスレーザー加工法を提案し、その加工プロセスの妥当性を実験的に検証したものである。具体的には光吸収性を有する前駆物質を含む表面に超短パルスレーザーを照射する手法であり、本手法により石英ガラス表面に対して無反射機能を有する微細な構造体を創成することに成功した。また、本手法の工業的応用にむけた大面積加工システムの開発も行っており、その結果、20 mm × 20 mmの面積の石英ガラス表面に反射率0.44%の低反射率を持つ微細構造を加工可能であることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Nanostructure processing method with high productivity is desired for many practical uses. As one of high productive process, femtosecond laser process is expected now. By irradiating femtosecond laser to the polished target surface, it is possible to form a nanostructure on laser irradiation entire area. But this method cannot be easily applied to glass substrate because this method needs to generate surface plasmon polariton by laser irradiation. Our research group invented a new method for forming a nano-sized texturing on a glass by using light absorbable metal nanoparticles and glass precursor. We made nano-sized surface structure on the glass sample, and showed the anti-reflection effect.

研究分野：ナノ精度機械加工学

キーワード：成膜 レーザ 機能性インターフェース 微細構造 ガラス

1. 研究開始当初の背景

物質の表面に 1 μm 以下の大きさの微細な凹凸構造を付与することで様々な表面機能を発現できることが知られており、機能発現に最適な材料設計や構造設計に関する研究が進んでいる。その一方で、設計された微細構造を製造するための加工技術に関しては、多くの制限があり工業的応用の拡大においてボトルネックとなっている。

そこで近年、生産性の高い微細構造の加工技術として超短パルスレーザー照射による加工が注目されている。この方法では、ピコ秒以下のパルス幅を有するレーザーをワークに照射することにより、表面に発生するプラズマ波とレーザー入射波が干渉して、電界の強度分布が形成され、入射したレーザー波長程度の周期的な凹凸構造が形成される。

本手法は、常温常圧環境下でワークにレーザーを照射するという簡便なプロセスであるため、生産設備が簡便であるという特徴があり、かつ加工対象も大型で複雑形状のワークを扱うことができる。このため広範囲の分野への工業的応用に向けて有望な生産加工技術となる可能性を有している。しかし、本手法は金属や半導体などの材料への適用は進む一方で、光の透過性が高く、かつ金属のように自由電子をもたないガラス材料への適用は困難とされている。

2. 研究の目的

本研究では、ガラス材料の表面に微細構造を加工するための新たな超短パルスレーザー加工法を提案し、その加工プロセスの妥当性を実験的に検証することを目的としている。具体的に提案するのは光吸収性を有する前駆物質を含む表面に超短パルスレーザーを照射する手法である。また、本手法の工業的応用にむけた大面積加工システムの開発も行う。

3. 研究の方法

ガラス前駆物質とは液状の高分子材料であり、ワークに常温で塗布しアニール処理を加えることで簡便にガラス系材料の膜を得ることができる材料である。Spin On Glass (SOG)とも呼ばれ近年電子デバイスの封止や半導体デバイスの平坦化などの用途に応用が検討されており注目されている。

本研究ではガラス基材表面に塗布するガラス前駆物質としてパーヒドロポリシラザン(PerHydroPolySilazane: 以下 PHPS)を使用した。PHPS は加熱すると空気中の水分と結合し、シリカガラス(SiO_2)へ変化する性質を持つ。

供試した PHPS 材料はジブチルエーテル溶媒により 20wt%に希釈されている。PHPS を熔融石英ガラスワーク上にバーコーティング法で均一に塗布し、膜厚は溶剤揮発状態で 2-3 μm となるように塗布条件を調整した。なお、膜厚が厚すぎるとクラックが発生し、薄すぎると

と微細凹凸形状が形成できないことを本研究の基礎実験から明らかとしている。塗布したガラス基材を一日大気中に静置し、溶剤を十分に揮発させたものをレーザー照射用のワークとした。

また、PHPS を塗布したワークは通常のガラスワークに比べ、短波長領域で光吸収率が高いことを本研究により明らかにしており、波長 390nm で 2.7%程度の上昇が認められる¹⁾。これは PHPS のポリマーの一部に Si-Si 結合がミクロ的に存在し、短波長領域で吸収を示すためとされている²⁾。したがって効率的にレーザーエネルギーを吸収するように、本研究ではレーザーの波長を 390nm とした。

実験に使用したレーザー照射装置と光学系の模式図を図 1 に示す。レーザー発振器にはチタンサファイアレーザーの第二高調波を使用し、波長は 390nm、パルス幅は 190fs、繰り返し周波数は 1kHz とした。発振器より射出したレーザーは直線偏光であり、 $\lambda/2$ 波長板の角度により偏光方向を制御した。ワークに照射するパルス数はメカニカルシャッターの開放時間で制御した。ビームプロファイルは直交する二つのシリンドリカルレンズにより成形した。図 2 にワーク照射ポイントにおけるビームプロファイルを示す。ビームプロファイルの測定は、まず減衰フィルタで十分に強度を下げたレーザーを CCD 式プロファイラにて相対値と形状を測定し、次にパワーメータで得た出力で補正することで絶対値を得た。

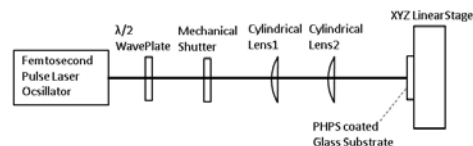


図 1 レーザ照射装置と光学系の模式図

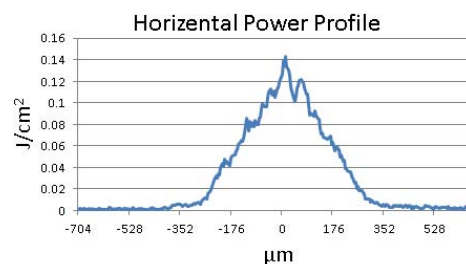
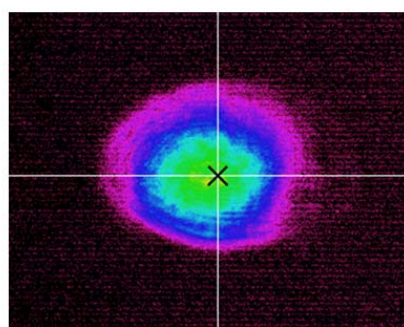


図 2 レーザ照射ポイントのビームプロファイル

4. 研究成果

(1) レーザ照射面の形状観察

照射パルス数 $N = 125$ のレーザ照射後のワークの表面を走査型電子顕微鏡により観察した結果を図 3 (a)に示し、その拡大図を同図 (b)に示す。同図より、直径 $100\mu\text{m}$ 程度の加工痕が確認でき、その範囲内にレーザ偏光方向と直交する方向に沿って周期 200nm 程度の凹凸形状が確認できる。この凹凸形状が存在している範囲とレーザプロファイルを照合すると、照射したレーザのフルエンス F がおよそ $0.08\text{J}/\text{cm}^2$ 以上の範囲で加工されていることがわかる。同様の凹凸形状は F が $0.08\text{--}0.16\text{ J}/\text{cm}^2$ の範囲にある場合に形成された。 F が $0.08\text{J}/\text{cm}^2$ よりも小さい場合、表面は平坦なままで凹凸形状は形成されなかった。一方、 F が $0.16\text{ J}/\text{cm}^2$ よりも大きい場合、塗布した PHPS の層がすべて飛散してガラスワークが露出し、周期的な凹凸形状も形成されなかった。

次に図 3 (b)のワークの断面方向の形状を測定した結果を図 4 に示す。断面形状を測定する際、まずワーク表面をプラチナスパッタした後、包埋用樹脂にて埋入した。その後、収束イオンビーム加工装置により断面剥片を作成し、それを透過型電子顕微鏡にて断面像を観測した。断面を観察すると、ワーク上に塗布された PHPS 層の表面に 200nm 程度の周期的な凹凸形状が形成されていることが確認できる。

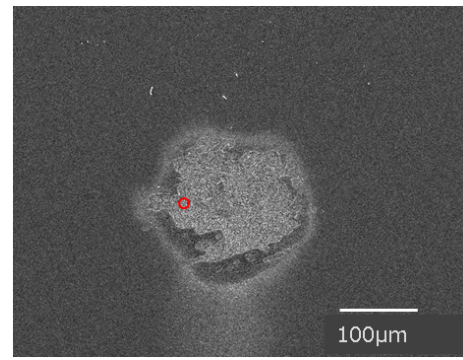
図 5 に凹凸形状のある範囲とない範囲の境界部分の拡大図を示す。境界部分において、PHPS の層内でクラックが入っており、PHPS の最表面層がワークから脱離している様子が確認できる。ここで重要な点として、クラックにて分割される両方の界面において周期的な形状がみられることが挙げられる。すなわち剥離していく最表面層の裏面と剥離後のワーク表面の両方に周期的な凹凸形状が形成されている。このことから本加工においては、凹凸形状は表面から徐々にアブレーションで飛んでいくのではなく、PHPS 塗布膜の中間部に発生したクラックから剥離し、界面部分に周期的な凹凸形状が現れるという過程をとっているものと考えられる。

通常、金属や半導体でのレーザ誘起表面周期構造 (LIPSS) 加工の工程では、最表面から材料が選択的にアブレーションされていき、パルス数が増えるごとに徐々にその凹凸形状の深さが増加していくとされている³⁾⁴⁾。しかし、本加工では図 5 で示されたように塗布材料層の中間部から剥離して形状が現れるという特徴的な加工工程を辿るといえる。

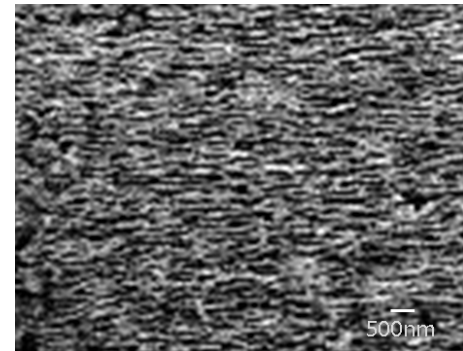
(2) 加工の進展モデル

本加工の加工現象を説明する仮説として、PHPS の内部応力によるクラック発生のモデルを提案する。この加工モデルの模式図を図 6 に示す。

具体的には、まずワークに塗布された PHPS 層にレーザが入射することで熱が発生する。レーザの入射エネルギーが増加すると、



(a)



(b)

図 3 レーザ照射面の SEM 観察像

(a) 倍率 $\times 200$ ($N=125$)

(b) (a)赤丸分の拡大図 $\times 30,000$ ($F=0.08\text{ J}/\text{cm}^2$)

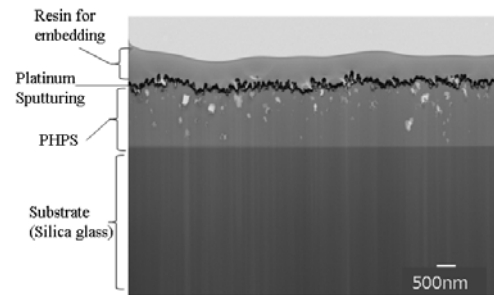
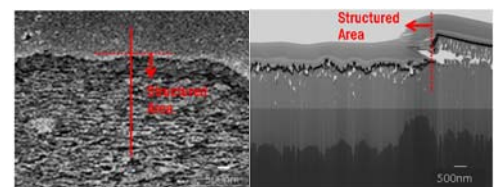


図 4 TEM による図 3 (b)部の断面観察像



(a)

(b)

図 5 レーザ照射ポイント境界部の観察

(a) SEM 観察像 ($F = 0.08\text{J}/\text{cm}^2$, $N = 125$)

(b) TEM による(a)赤線部の断面観察像

大気中からの H_2O の供給が多い表層から PHPS の硬化反応が進行する。硬化が表層から一定の深さまで進むと反応収縮による内部応力の蓄積が進み、かつ層内に閉じ込められた NH_3 や H_2 など

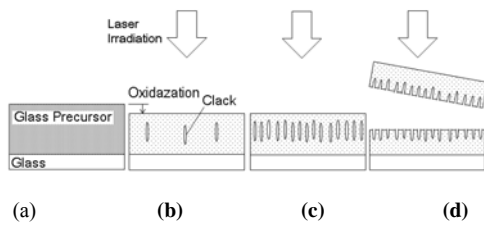


Fig.6 微細周期構造の加工モデル

の反応副生成物が増加することで、層内に微小なクラックが発生する (図 6 (b))。クラックは入射レーザー光や電子プラズマ波の干渉により、偏光方向と垂直な方向に沿って周期的に成長する (図 6 (c))。クラックの大きさが一定値以上に成長するとレーザー照射の衝撃力などがトリガとなってクラックがつながり、上層が脱離する (図 6 (d))。脱離した後に周期的な微細凹凸形状が残る。この微細凹凸形状はアニール処理することで SiO_2 になることを本研究にて確認している。

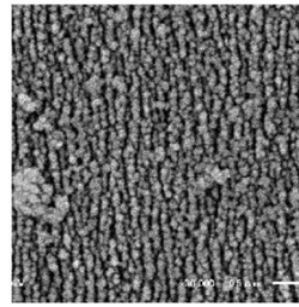
本加工手法では塗布したガラス前駆物質膜の反応収縮による内部応力とクラックの形成が重要であると考えられる。本研究ではガラス前駆材料として PHPS を用いたが、反応収縮を伴いシリカガラスに転化する材料であれば同様の微細凹凸形状加工ができる可能性があるといえる。このような材料として例えば、テトラエトキシシランなどが挙げられる。

また照射するレーザーに関しては超短パルスレーザーである必要があると考えられる。レーザーのエネルギーにて PHPS を硬化させる研究として菱谷ら⁵⁾は、ワークにコーティングした PHPS 膜に CO_2 の CW レーザを $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で照射することで加熱反応が生じ、シリカ膜が得られることを報告しているが、微細凹凸形状は形成されていない。申請者らのこれまでの研究においても 4.3 ps 以下でのみ周期性の高い微細凹凸形状が形成されることがわかっており¹⁾、レーザーのパルス幅が十分に短い必要がある。

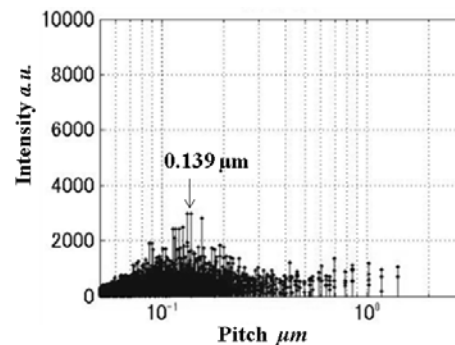
(3) レーザ照射面の詳細分析

本手法で形成された表面構造の周期を計測するために、電子顕微鏡画像を解析した。図 7 (a)は、パラジウム微粒子を添加した PHPS を塗布したガラスに $F 0.14\text{ J}/\text{cm}^2$ のレーザーを照射したサンプルの電子顕微鏡画像である。本画像を水平方向の軸でフーリエ変換し、周期成分の強度を算出したグラフを図 7 (b)に示す。同図より、最も高いピークは 139nm のピッチとなっている。モスアイ効果と呼ばれる反射防止効果を得るには 300nm 以下のピッチが望ましいとされており、本構造がその条件を満たすことが確認された。

次に、ガラス前駆物質 (PHPS) のシリカガラス (SiO_2) への化学反応が完了していることを確認するために表面の元素分析を実施した。図 8 に EDS 分析による元素分析結果を示す。PHPS は SiH_2NH の重合体であるため、未反



(a) 微細周期構造の SEM 観察像



(b) 微細周期構造の溝ピッチ

図 7 FFT 解析による微細周期構造の溝ピッチ測定

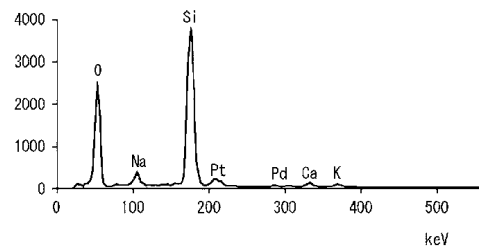


図 8 レーザ照射面の元素分析 ($N = 300$)

応状態ではシリコン (Si) と窒素 (N) が観測される。図 8 の結果からは、窒素 (N) が消失しており PHPS が完全に消失していると考えられる。また、新たに酸素 (O) が発生していることから SiO_2 の産生が確認できた。なお、本グラフ中のナトリウム (Na)、カルシウム (Ca)、カリウム (K) はコンタミネーションのため考慮しない。白金 (Pt) およびパラジウム (Pd) は、観察のためのスパッタ膜に使用した元素に由来している。

(4) 微細周期表面構造の光学特性

本手法で形成した微細構造の反射防止効果を実証するために反射特性を測定した。測定するサンプルは、パラジウム微粒子を添加した PHPS を塗布した白板ガラスに $F 0.14\text{ J}/\text{cm}^2$ のレーザーを照射し、その後アニールして作成した。測定においては分光光度計を使用し、サンプルの裏面反射の影響を防ぐために裏面に黒色テープを貼合した。

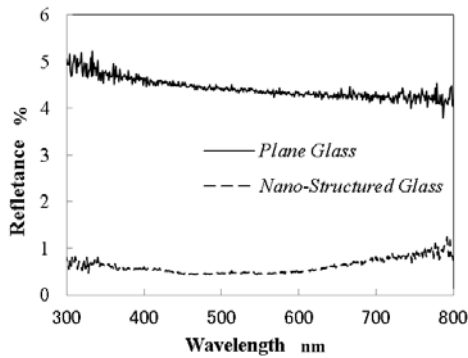


図9 レーザ照射面の分光反射率

図9は、未処理の平滑な白板ガラスと本手法で形成した微細構造付き白板ガラスの分光反射率を示す。同図より、平滑な白板ガラスでは可視光波長300-800nmの全域において4.0%以上の反射率である一方で、表面に微細構造を付与したガラスにおいては可視光領域で反射率が1.0%以下であり、特に550nmでは0.44%まで反射率が低減されていることが確認された。物質の界面に可視光波長以下の凹凸がある場合、法線方向の屈折率の変化が緩やかになり界面の反射を低減する。これはモスアイ効果と呼ばれているが、本手法で形成した微細構造は可視光波長以下の良好な周期性をもつためモスアイ効果を発現し、ガラス表面の反射を低減したと考えられる。

(5) 大面積ガラス材料への応用

本研究では、本手法の工業的応用を見据えて大面積のガラス材料へ適用するための加工システムについて、ガラス前駆物質の塗布工程、レーザー走査工程、加工後の着色解消工程に着目してその有効性の検証を行った。その結果、ガラス前駆物質の均一な塗布を可能にするコーティング条件と、加工領域内で形状誤差を一定にする加工手法を見出すとともに、加工後の着色という課題についても、その原因を詳細に解析し、熱処理により解消可能となることを明らかにしている。また、それらの工程を踏まえた加工により、石英ガラス基材表面に20mm×20mmの面積に対して反射率0.44%の低反射率を持つ無反射構造体を創成することに成功している。これは、本手法の実用性という観点から有益な知見であるといえる。

<引用文献>

- 1) 柴田章広, 金子直人, 鈴木眞哉, 小玉脩平, 嶋田慶太, 水谷正義, 厨川常元: フェムト秒レーザーによるガラス材料表面へのナノ構造加工, 精密工学会誌, **81**, 9 (2015) 866.
- 2) K.Kamiya et.al.: Formation Process of Silica Glass Thin Films from Perhydropolysilazane, Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ., **26** (2001) 23.

- 3) 沢田博司, 川原公介, 二宮孝文, 黒澤宏, 横谷敦至: フェムト秒レーザーによる微細周期構造の形成, 精密工学会誌, **69**, 4 (2003) 554.
- 4) 沢田博司, 川原公介, 二宮孝文, 森澤暢, 黒澤宏: フェムト秒レーザーによる微細周期構造のしゅう動特性に及ぼす影響, 精密工学会誌, **70**, 1 (2004) 133.
- 5) D. Hishitani et.al.: Forming SiO₂ Thin Film by CO₂ Laser Annealing of Spin-On Glass on Polycrystalline Silicon Thin Film, AM-FPD2013, P-18, (2013) 163.

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 3 件) (全て査読有り)

- ① Kodama S., Shibata A., Suzuki S., Shimada K., Mizutani M. and Kuriyagawa T.: “Fabrication and control of fine periodic surface structures by short pulsed laser”, International Journal of Automation Technology. (掲載決定).
- ② 柴田章広, 小玉脩平, 嶋田慶太, 水谷正義, 厨川常元: “ガラス表面への微細構造創成法のメカニズム解明 -超短パルスレーザーを用いたナノテクスチャリングに関する研究-”, 精密工学会誌, **82**, 5, (2016), 443-447.
- ③ 柴田章広, 金子直人, 鈴木眞哉, 小玉脩平, 清水純, 嶋田慶太, 水谷正義, 厨川常元: “フェムト秒レーザーによるガラス材料表面へのナノ構造加工”, 精密工学会誌, **81**, 9, (2015), 862-866.

[学会発表] (計 4 件)

- ① Kodama S., Shibata A., Suzuki S., Shimada K., Mizutani M. and Kuriyagawa T.: “Fabrication and Control of Fine Periodic Surface Structures by Short Pulsed Laser”, The 8th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century, 2015年10月19日, Kyoto Research Park, Kyoto.
- ② 小玉脩平, 柴田章広, 嶋田慶太, 水谷正義, 厨川常元: “短パルスレーザーによる表面微細周期構造創成”, 2014年度精密工学会東北支部学術講演会, 2014年11月29日, 弘前大学 (青森).
- ③ A. SHIBATA, N. KANEKO, S. SUZUKI, K. OGURI, J. SHIMIZU, K. SHIMADA, M. MIZUTANI, and T. KURIYAGAWA: “Femtosecond-Laser-Induced Nanofabrication on Glass”, The 15th International Conference on Precision Engineering, 2014年7月23日, Hotel Nikko-Kanazawa, Kanazawa.
- ④ 小栗健, 柴田章広, 小玉脩平, 嶋田慶太, 水谷正義, 厨川常元: “超短パルスレーザーによる表面微細周期構造の創成”, 2014年度精密工学会春季大会学術講演会, 2014

年 3 月 19 日，東京大学（東京）。

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 5 件）

- ① 名称：微細加工方法
発明者：柴田章広，厨川常元
権利者：同上
種類：公開特許公報
番号：特願 2013-155937
出願年月日：2013 年 7 月 26 日
国内外の別：国内
- ② 名称：微細加工方法
発明者：柴田章広，金子直人，厨川常元
権利者：同上
種類：公開特許公報
番号：特願 2013-155938
出願年月日：2013 年 7 月 26 日
国内外の別：国内
- ③ 名称：微細加工方法
発明者：柴田章広，金子直人，厨川常元
権利者：同上
種類：Application
番号：PCT070383
出願年月日：2013 年 7 月 26 日
国内外の別：国外
- ④ 名称：微細構造体及びその製造方法，並びに微細構造体製造用組成物
発明者：金子直人，柴田章広，櫻井恭子，厨川常元
権利者：同上
種類：公開特許公報
番号：特願 2013-243947
出願年月日：2013 年 11 月 26 日
国内外の別：国内
- ⑤ 名称：微細構造体及びその製造方法，並びに微細構造体製造用組成物
発明者：金子直人，柴田章広，櫻井恭子，厨川常元
権利者：同上
種類：公開特許公報
番号：特願 2014-005756
出願年月日：2014 年 1 月 16 日
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等 該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

厨川 常元 (KURIYAGAWA, Tsunemoto)
東北大学・大学院医工学研究科・教授
研究者番号：90170092

(2) 研究分担者

水谷 正義 (MIZUTANI, Masayoshi)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50398640

嶋田 慶太 (SHIMADA, Keita)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30633383

今野 豊彦 (KONNO, Toyohiko)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：90260447

(3) 連携研究者

該当なし