ガラス表面への微細構造創成法のメカニズム解明*

-超短パルスレーザを用いたナノテクスチャリングに関する研究-

柴田章広** 小玉脩平*** 嶋田慶太** 水谷正義** 厨川常元**

Explication for Femtosecond-Laser-Induced Nanostructuring on Glass Surface

Akihiro SHIBATA, Shuhei KODAMA, Keita SHIMADA,
Masayoshi MIZUTANI and Tsunemoto KURIYAGAWA

Generally surfaces with nanometer-sized structures provide various functions to materials. For example, a glass surface with nanostructures reduces the surface reflectance of optical elements such as camera lenses. While this kind of dogma-researches about surface functions are matured, researches on processing methods for general industrial production are still few. As one of cost-effective nanofabrication methods, we had reported the phenomenon that coating process of the light-absorbable glass precursor and irradiation process of femtosecond-laser on the surface could fabricate nanostructures on a glass surface. In this paper, for the sake of clarifying the fabrication process, cross-sectional analyses of the fabricated microstructures were conducted. Cross-sectional analyses were conducted step-by-step on irradiation number of the glass precursor and they revealed that the structuring process is consisted of the 3 steps. At first, laser irradiation induces oxidization and shrinking in glass precursor layer. Secondly periodic cracks generate inside glass precursor layer. Finally grown-up cracks peel off the layer over the crack and periodic structure are revealed on left surface. These 3 steps are significantly singular processes in conventional researches about laser-induced periodic surface structuring.

Key words: nano-sized texturing, glass, femtosecond-laser, poly-silazane, surface plasmon, functional interface

1. 結 言

ガラス表面に微細な凹凸形状を付与することで様々な機能性が発現することが知られている。例えば、光学レンズの表面に使用する波長域以下のサイズの凹凸形状を付与することで反射光を防止できる¹⁾²⁾。また照明用有機 EL デバイスのガラスワーク表面に凹凸形状を付与することで光取り出し効率を向上させることができる³⁾⁴⁾。これらの微細な凹凸形状を付与する方法は、多くの場合リソグラフィプロセスによってなされているが、ワーク形状がウェハなど平面でなければならず、曲面体や段差のあるワークへ適用できないという課題がある。また露光装置や成膜装置など設備投資が高額であるという課題もあり適用分野は未だ多くない。このため複雑なワーク形状に対しても適用でき低コストを実現できる生産性の高い微細形状加工技術の確立が望まれている。

近年、生産性の高い微細凹凸形状加工技術として超短パルスレーザ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（表面プラズモン）とレーザ入射波が干渉して、プラズマの強度分布が形成され、レーザ波長程度のサイズの周期的な凹凸形状が形成される⁵⁾⁶⁾。この現象は Laser-induced periodic surface structures (以下、LIPSS)と呼ばれており、古くより知られていたが、当初はレーザ加工痕を乱す弊害物とみなされ抑制すべき対象であった。近年、レーザ発振器の短パルス化が進ん

だことで熱影響が少なくなり、積極的に LIPSS を制御して利用する研究が進められている⁹⁾。例えば、エンジンシリンダの摺動部の摩擦低減などの応用事例がある⁷⁾⁸⁾。本手法の場合、常温常圧環境下で加工可能なため設備が簡便であり、かつ自由曲面などワーク形状の自由度も向上するため、実用的な観点からも有望な生産手法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検討が進む一方で、ガラス材料への加工は難しく報告例も少ない。原因の一つとしては他の材料と比較してガラス材料は光の透過性が高く、表面プラズモンなど加工に必要な相互作用が発生しにくいことが考えられる。例えば、平尾らはシリカガラス内部に焦点を絞る、200 nm 程度のグレーティング構造を形成できることを報告しているが、 $10^{13} - 10^{14}$ J/cm² という非常に高いレーザエネルギーを照射している⁹⁾。これはガラス加工に高エネルギーが求められることを示唆しており、生産性を大きく阻害している。

このような課題に対し、著者らはこれまでの報告でガラス表面に光吸収性をもつガラス前駆物質を塗布することで光吸収性を高め、低いエネルギーで微細凹凸形状を形成可能となることを示してきた¹⁰⁾。本報では、これまで明らかになっていなかった加工過程に関して、詳細な形状解析を通じて検証した。具体的には加工ワークの形状観察をレーザ照射回数ごとに実施し、かつ元素分析結果と比較することで加工原理について検証した。

2. 実 験 方 法

2.1 ガラス前駆物質の塗布

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

* 原稿受付 平成 27 年 6 月 4 日

掲載決定 平成 28 年 1 月 20 日

** 正会員 東北大学大学院 (仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01)

*** 学生会員 東北大学大学院

Fig.1 Femtosecond laser processing system

で塗布しアニール処理を加えることで簡単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。

本実験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:PHPS)を使用した。PHPSは加熱すると空気中の水分と結合し、次式に示す化学反応によりシリカガラス(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 20 wt% に希釈されている。PHPS を熔融石英ガラスワーク上にパ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、薄すぎると微細凹凸形状が形成できないことを著者らの基礎実験から明らかとしている¹⁰⁾。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照射用のワークとした。

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著者らの研究により明らかにしており、波長 390 nm で 2.7 % 程度の上昇が認められる。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¹¹⁾。したがって効率的にレーザエネルギーを吸収するように、レーザの波長を 390 nm とした。

2.2 フェムト秒レーザの照射

実験に使用したレーザ照射装置と光学系の模式図を図 1 に示す。レーザ発振器にはチタンサファイアレーザの第二高調波を使用し、波長は 390 nm、パルス幅は 190 fs、繰り返し周波数は 1 kHz とした。発振器より射出したレーザは直線偏光であり、 $\lambda/2$ 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。

3. 実験結果と考察

3.1 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 μm 程度の加工痕が確認でき、

2D Laser Power Profile

Horizontal Power Profile

Fig.2 Laser beam profile at irradiated position

(a)

(b)

Fig.3 SEM image of irradiated Surface

(a) x200 of irradiated surface ($N=125$)(b) x30,000 in Red circle of (a) ($F=0.08 \text{ J/cm}^2$)

Fig.4 Cross-section TEM image x30,000 in Red circle of Fig.3(b)

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 200 nm 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とを照合すると、照射したレーザのフルエンス F がおよそ 0.08 J/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 $0.08 - 0.16 \text{ J/cm}^2$ の範囲にある場合に形成された。 F が 0.08 J/cm^2 よりも小さい場合、表面は平坦なままで形状は形成されなかった。一方で、 F が 0.16 J/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 200 nm 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ける凹凸形状の形成過程は、最表面から物質が飛散して徐々に凹凸の深さが増加していくのではなく、PHPS 塗布膜の中間部に発生したクラックから上層部分が剥離することで突如として周期的な凹凸形状が現れるという過程をとると示唆される。

通常、金属や半導体での 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^{7,8)}。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。

3.2 加工進行の様子

次に本加工現象が進行する過程を観察するために、フルエンス $F = 0.08 \text{ J/cm}^2$ 、照射パルス数 $N = 8, 16, 32, 64, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 200$ としたサンプルをそれぞれ作成し、その加工表面と断面を観察した。断面画像の測定は図 4 で使用したワークと同様な方法で行った。図 6(a)に上面から観察した画像、図 6(b)に断面画像を示す。またエネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersive X-ray spectrometry :EDS)によりシリコン(Si)と酸素(O)に関し元素分布のマッピング像を取得した。これらの測定結果を図 6 (c)および (d) に示す。

照射パルス数 N が 8 から 64 までは、PHPS を塗布した状態からほとんど変化が認められなかった。照射パルス数 $N = 90$ においては、PHPS の最表面側から酸素濃度が上昇していることがわかる。神谷らの報告によると塗布した PHPS の膜を H_2O 環境下で高温に晒すと、まず 200°C で Si-N 結合部分が酸化して Si-H、Si-OH ができ、その後、段階的に Si-O になりシロキサン 4 リングになる。

Fig.5 edge of structured area

- (a) SEM image ($F = 0.08 \text{ J/cm}^2$, $N = 125$)
 (b) Cross-section TEM image of red line in (a)

Fig.6 Cross-section TEM image and EDS elemental mapping of laser irradiated surface

$F = 0.08 \text{ J/cm}^2$, $N = 8, 90, 100, 120, 160$

Fig.7 Cross-section TEM image of Surface structure before and after laser irradiation

$$F = 0.08 \text{ J/cm}^2, N = 125,$$

PHPS thickness = (a) 2500 nm (b) 732 nm (c) 366 nm nm

そして 400~500 °C になるとシロキサン 6 リングを形成することで SiO_2 への転化反応が完了するとされている¹²⁾。したがって、照射パルス数 $N = 90$ の段階ではレーザー照射により温度上昇した PHPS が大気中の H_2O や O_2 と反応し、 Si-OH や Si-O 結合を増加させていると考えられる。

照射パルス数 $N = 100$ になると酸素濃度上昇が PHPS 層全域に広がっており、かつ内部に 200 nm 程度の周期的間隔をもつクラックが発生していることがわかる。加えて、PHPS 層の厚みが 10 % 程度収縮していることが確認できる。久保らによると塗布した PHPS の層は酸素と反応してシリカ形成する際に厚みが収縮するとされている¹³⁾。また PHPS の硬化時には収縮により内部応力が増加することが知られており、収縮率は 12 - 20 % 程度で内部応力 5~20MPa になるとされている¹⁴⁾。特に膜厚が 1 μm 以上になると内部応力のためにクラックが発生しやすくなる。このためパルス数 $N = 100$ においては酸素濃度や膜厚収縮から PHPS の反応が進行し内部応力が増加していると考えられ、内部応力が閾値以上に達したことで膜内部にクラックが発生したと考えられる。

発生しているクラックの空間周期性については、不明な点が多く確証を得る理論は構築できていない。シリカガラス内部にフェムト秒レーザー照射で周期的な凹凸形状を形成した例として、平尾らの研究が挙げられる。シリカガラス内部で励起された電子プラズマ波とレーザー入射波が Cherenkov 放射により結合し、140 - 320 nm の周期をもつ干渉波が発生し空間周期的な Si 凝集が起こるとしている⁹⁾。しかし、電子プラズマ波の励起に必要なエネルギーとしてはフルエンス換算で $10^{13} - 10^{14} \text{ J/cm}^2$ 程度を提示しており、本加工のフルエンスを考慮すると合致しにくい。一方で、二宮らは物質表面にフェムト秒レーザーを照射した場合、表面に付着したデブリを起点として散乱波と入射波により干渉が起こり、入射波長程度の周期で選択的なアブレーションが発生するとしている¹⁵⁾。しかし、本加工において入射波長は 390 nm に対し 200 nm 程度の周期であること、表面ではなく PHPS の中層に周期が発生していること、など相違点もあり現象を完全に説明するには至っていない。

い、本加工におけるクラックの周期性に関しては今後の検証が必要となる。

パルス数 $N = 120$ では、クラックが成長し横方向につながり始めていることがわかる。加えてクラックの周囲に特異的に Si が凝集していることがわかる。シリカガラスの内部に局所的にフェムト秒レーザーを集光すると O-Si-O 結合が O-Si=Si-O 結合になり、O-deficient Center と呼ばれる酸素欠乏領域が形成されることが確認されている¹⁶⁾。また、シリカガラス内部にフェムト秒レーザーを集光すると 3000 K の高温と 1 GPa の高压状態になり、そこに衝撃波が発生することで元素の拡散速度の違いから O が拡散し集光照射点は Si 濃度が上昇することが報告されている¹⁷⁾。特に酸素の拡散する空間がある場合は Si 凝集塊が大きく成長する可能性を示唆しており、照射パルス数 $N=120$ の状態ではクラックの発生により空隙があるため、ここに酸素が拡散することで空隙表面に Si 凝集塊が発生していると考えられる。

パルス数 $N = 160$ では、クラックの発生箇所から上側の層がなくなっており、完全に脱離したと考えられる。これはクラックの成長に伴い PHPS 層の構造強度が低下していった結果、レーザー照射に付随する外力により剥離したと考えられる。外力としては、フェムト秒レーザー照射により発生する衝撃波¹⁸⁾などが考えられる。この結果、残された PHPS 層表面に周期的な形状が現れる。

3.3 PHPS 層の膜厚の影響

通常、ガラス前駆物質でシリカ膜を形成する場合、内部応力によるクラック発生を防ぐために厚みを 1 μm 以下にすることが望ましいとされている。膜厚が 0.1 μm 程度の薄膜の場合は厚み方向の収縮のみで全体の形状変化による応力を緩和可能であるが、膜厚が厚くなると通常のバルク体の収縮と同様に 3 次元的な収縮となるためクラックが発生する¹⁹⁾。

3.2 節の実験結果より、本加工現象はクラックの発生を積極的に利用したものであり、塗布する PHPS 層の厚みは加工結果に深く関連していると考えられる。したがって、膜厚が加工に与える影響について評価した。

ワークに塗布する PHPS の厚みを 2500 nm, 732 nm, 366 nm に変えたワークに対しフルエンス $F = 0.08 \text{ J/cm}^2$ 、パルス数 $N = 125$ の条件でフェムト秒レーザーを照射した。得られたワークの表面形状に関して図 6 と同様の方法で測定した断面画像を図 7 に示す。膜厚が 2500 nm では PHPS 層の 500 nm 程度の深さに周期性のある微細凹凸形状が形成されている一方で、732 nm と 322 nm では PHPS 層がほとんどなくなっていることがわかる。

PHPS 膜の反応進行においては、最表面から大気中の H_2O が供給されるため硬化反応は最表面から進んでいく。また、本加工はレーザー照射にて短時間で熱供給が行われるため、急激に反応が進んでおり膜内部への H_2O の拡散が不十分であると考えられる。このため膜内部は未硬化状態であり、蓄積した応力が閾値を超えた時に硬化層と未硬化層の境界付近でクラックが発生し剥離すると考えられる。図 7 から 500 nm 程度までは硬化反応が進んでガラス化していると考えられるが、より深い膜層では反応が進んでいないと考えられる。同図 (a) の膜厚 2500 nm の場合、未硬化層が十分に厚いためクラックが膜厚方向に成長し、微細凹凸形状が形成される。その一方で、膜厚 732 nm と 366 nm の場合には未硬化層が薄いため、クラックが膜厚方向に成長しないまま PHPS 層を剥離するため、微細凹凸形状が形成されないと考えられる。

また厚い膜においてクラックが成長する要因の一つとして、反応の副生成物である NH_3 や H_2 が膜内に蓄積されることが挙げられる。膜厚が薄い場合には副生成物は大气へ拡散していくが、厚

い場合には、それが拡散されずに膜内に残る。すると微細なクラックが発生したときに副生成物が集中して流入し、クラックが成長する要因の一つになると考えられる。

以上より周期的な凹凸形状を形成するには、PHPS 層内でクラックの成長と剥離が行われる必要があると考えられ、そのためには一定以上の膜厚が必要であることが示唆される。

3.4 加工の進展モデル

著者らは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モデルを提案する。この加工モデルの模式図を図 8 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、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 8(b))。クラックは入射レーザ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 8(c))。クラックの大きさが一定値以上に成長するとレーザ照射の衝撃波などがトリガとなってクラックがつながり、上層が剥離し大気中に飛散する (図 8(d))。剥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 になることが著者らの研究にて確認されている¹⁰⁾。

3.3 節でも示した通り、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。本報告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に関しては超短パルスレーザである必要があると考えられる。レーザのエネルギーにて PHPS を硬化させる研究として菱谷らは、ワークにコーティングした PHPS 膜に CO_2 の CW レーザを 60 mJ/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²⁰⁾。著者らのこれまでの研究においても 4.3 psec 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、レーザのパルス幅が十分に短い必要がある¹⁰⁾。これには熱拡散の影響がかかわっていると考えられるが未だ不明な点も多く、周期性の発生メカニズムとも合わせて今後検証が必要となる。

4. 結 言

本研究では、ガラス前駆物質の膜を利用してガラス表面に周期的な微細形状を形成する新たな手法を考案し、その加工原理について検討した。加工工程における詳細な形状解析と元素分析を通じて、ガラス前駆物質の反応収縮による内部クラック発生と剥離により微細凹凸形状が形成される可能性を示した。

本加工手法は、常温常圧環境でかつ低エネルギーのフェムト秒レーザを照射するだけでシリカガラスからなる微細凹凸形状をガラスワーク上に形成できることから、生産性の高い加工手法となることが期待される。

Fig.8 Scheme of nanostructuring process in PHPS

謝 辞

本研究の成果は、独立行政法人科学技術振興機構からの委託を受けて、復興促進プログラム（マッチング促進）の一環として行われたことを記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 田中康弘：ガラス成形による反射防止構造の作製, NEWGLASS 23, 4 (2008).
- 2) 山田和宏, 森登史晴, 笠晴也, 西井準治：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) 788.
- 3) W. Hoekoo et al. : Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles, Nat. photon., 4, (2010) 222.
- 4) 菊田久雄：表面微細構造による光学機能の発現と応用技術, 精密工学会誌, 74, 8 (2008)784.
- 5) J. Reif et al. : Ripples revisited non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics, Appl. Surf. Sci., 891 (2002) 197.
- 6) K.okamuro et.al. : Laser fluence dependence of periodic grating structures formed on metal surfaces under femtosecond laser pulse irradiation, Phys. Rev. B, 82, (2010) 165417.
- 7) 沢田博司, 川原公介, 二宮孝文, 黒澤宏, 横谷敦至: フェムト秒レーザによる微細周期構造の形成, 精密工学会誌, 69, 4 (2003) 554.
- 8) 沢田博司, 川原公介, 二宮孝文, 森淳暢, 黒澤宏: フェムト秒レーザ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.
- 9) Y. Shimotsuma et.al. : Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashortlight pulses, Phys. Rev. Let., 91, 24 (2003) 247405.
- 10) 柴田章広, 金子直人, 鈴木真哉, 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.
- 11) K.Kamiya et.al. : Formation Process of Silica Glass Thin Films from Perhydropolysilazane, Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ., 26 (2001) 23.
- 12) H. Matsuo : 日本国特許 , 3385060 , (1994).
- 13) T. Kubo et al. : Formation of silica coating films from spin-on polysilazane at room temperature and their stability in hot water, J. Mater. Res., 19, 2 (2004) 635.
- 14) T. Fujiwara et.al. : 国際特許 , WO2013118642A1 , (2013).
- 15) 二宮孝文, 沢田博司, 川原公介, 黒澤宏: フェムト秒ダブルパルスレーザ照射による表面周期構造の形成, 精密工学会誌, 71, 7 (2005) 922.
- 16) N. Fukata et.al. : In situ spectroscopic measurement of defect formation in SiO_2 induced by femtosecond laser irradiation, Physica B, 340, (2003) 986.
- 17) K. Miura et.al. : Formation of Si structure in glass with a femtosecond laser, Appl. Phys. A, 93, (2008) 183.
- 18) M. Sakakura et.al. : Initial temporal and spatial changes of the refractive index induced by focused femtosecond pulsed laser irradiation inside a glass, Phys. Rev. B., 71, (2005) 24113.
- 19) 作花済夫: ゼルゲル法応用の展開, シーエムシー出版 , (2008) 78.
- 20) D. Hishitani et.al. : Forming SiO_2 Thin Film by CO_2 Laser Annealing of Spin-On Glass on Polycrystalline Silicon Thin Film, AM-FPD2013, P-18, (2013) 163.