Nd:YAG レーザと KOH 液による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ セラミックスのレーザアシストエッチング*

小 薮 国 夫** 渡 辺 純 二**

Laser-assisted Etching for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ Ceramics with Nd:YAG Laser and KOH Solution

Kunio KOYABU and Junji WATANABE

Laser-assisted etching (LAE) combining an Nd:YAG laser ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$) machining with etching using KOH solution has been applied to such ceramics as $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$, which are hard and difficult materials for machining. The fundamental mechanism of LAE processing for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ is that areas of a specimen irradiated by laser beams become chemically active melting substances having different components from the previous specimen, and that these substances react with KOH and are removed. The removal rates of LAE are, therefore, found to be dependent on both the laser power and the etchant concentration. LAE also induces little thermal influence resulting in the restraint of cracks compared with conventional laser processing, because the specimen is immersed in the KOH solution. Experimental results confirm that LAE is an effective technique for the micromachining of such ceramics as $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$.

Key words: Laser-assisted etching, Nd:YAG laser, KOH solution, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ ceramics, micromachining

1. は じ め に

レーザとエッチングを組み合わせたレーザアシストエッチング(LAE)は、レーザ加工の局所選択性とエッチングによる化学反応を利用した新しい加工技術である。この加工法ではレーザの役割として熱作用だけでなく光化学作用も利用できるので、 $\text{CO}_2^{1)}$, Nd:YAG, Ar^+ , そしてエキシマレーザ²⁾など多種類のレーザが適用されており、その波長は $10.6 \sim 0.193 \mu\text{m}$ と広い範囲にわたっている。このため適当なレーザとエッチング用の化学液または反応性ガスを組み合わせることにより、半導体や金属等いろいろな材料に適用できる。

一方、高純度の粒子を焼結して形成されるファインセラミックスは機械的性質や化学的安定性に優れているだけでなく、絶縁性や圧電性、磁性等の機能材料としても優れており、多くの機能部品への応用が期待されている。一方で、セラミックス特有の性質のうちには、加工を難しくしているものもある。実際、セラミックスを小形(例えば 1 mm 以下)で複雑な形状を有する部品に加工することは、従来の加工技術では困難で

ある。

ここでは、ウェット方式のレーザアシストエッチングを $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ セラミックに適用し、加工上の特徴、加工機構および加工特性について実験で得られた結果とセラミックスのマイクロ形状加工技術としての適用可能性について述べる。

2. 実 験 方 法

本加工法の装置構成は図1に示すように、レーザの発振器とその光学系、エッチング液の循環系、試料の移動によってビームを走査するためのXYステージから構成されている。加工方法は循環しているエッチング液中に試料を固定し、その表面に集光したビームを垂直に照射する。TV モニタはビームの焦点合わせと加工の位置決めに用いている。

実験に用いた主な条件を表1に示す。この加工法では加工領域から多量の気泡が発生し、ビームはこの気泡によって散乱される。エッチング液の循環は気泡を加工領域から速やかに除去し、ビームの散乱を防止するために必要な条件であるが、エッチング液の新旧交換による加工の安定化にも効果がある。実験に用いた試料 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ は Al_2O_3 と TiC の粒子を HIP で焼結したセラミックで、化学分析による組成は Al_2O_3

* 原稿受付 昭和61年8月12日, 昭和58年度精機学会秋季大会学術講演会(昭和58年10月14日)にて発表

** 正 会 員 日本電信電話(株)(武蔵野市緑町3-9-11)

Fig. 1 Construction of LAE apparatus

Table 1 Experimental conditions

Laser	Nd:YAG($\lambda=1.06\ \mu\text{m}$), Power: 0.1-20 W, Type of beam: cw, Q_{sw} , single-mode, $Q_{sw} +$ single-mode, Lens: $f=25\ \text{mm}$
X-Y stage	Speed: 1.5-10 mm/min Microprocessor-controlled
Etching solution	KOH, Concentration: 0.5-50 wt% Room temperature, Circulation
Specimen	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ ceramics

(63.7 wt%), TiC(24.6 wt%), 結合剤等その他(11.7 wt%)であった。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ は沸点にある KOH 液(20 wt%)に 10 h 浸漬していても、ほとんどエッチングされなかった。

3. レーザアシストエッチングの特徴

LAE の特徴は加工表面の状態に現れる。図 2 は同じビーム条件で溝を形成したときのレーザー加工と LAE による加工表面状態を比較したものである。レーザー加工では波状で凹凸のある溶融物が浅い溝の表面全体を被覆し、溝の周囲には多量の溶融物が飛散している。これに対し LAE の場合、深い溝が形成されており、そ

Fig. 3 Difference of thermal influence between laser and LAE processing

の加工面は粗さが構成粒子の大きさに対応した粗面になっているが、溶融物の付着やクラックの発生は全く認められない。

図 3 はあらかじめ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ の一部にレーザを照射して溶融帯を表面に形成し、次にこの溶融帯と材料素地の二つの領域に対して、LAE で加工したときの表面状態を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察したものである。レーザ加工と LAE を受けた溶融帯領域では多数のクラックが現れているのに対し、LAE だけの材料素地領域では全くクラックが発生していない。この結果は通常のレーザ加工の場合、加工面の近傍ではクラックが発生するほど大きい熱応力が材料に生じるのに比べ、LAE では熱の影響がかなり小さいことを示している。これは LAE を微細加工に適用する場合に有利な条件となる。

図 4 は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 以外のセラミック材料に LAE を適用したときの加工表面状態を示したものである。TiC では溶融物のない粒子状の粗面をもった深い溝が形成できており、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ の場合と同じ結果が得られている。一方、 Al_2O_3 に加工した溝はその表面が多孔質の溶融物で被覆され、深さも一定になっていない。KOH 液を水に代えても加工表面の状態は多孔質の溶融物から変化しなかった。したがって、 Al_2O_3 の場合 KOH 液はエッチング液として作用しなかったと考えられる。

以上より、LAE には次の特徴があることがわかる。

- (1) 加工表面は溶融物やクラックの存在しない粒子状の粗面になる。
- (2) 加工時において、熱応力等による材料への影響が小さい。
- (3) エッチング液によっては LAE の適用できない材料がある。

(a) Laser processed surface (b) LAE processed surface

Fig. 2 Comparison of processed surface between laser processing and LAE

Fig. 4 TiC and Al_2O_3 surface applied LAE

Fig. 5 Dependence of processed surfaces on KOH concentrations

4. 加工機構

4.1 KOH の作用

LAE における KOH 液の作用を明らかにするため、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ の加工表面状態と KOH 濃度の関係を図 5 に示す。加工液が単なる水の場合、ビーム照射部には溶融物が形成されるだけで、溝は形成されていない。しかし、加工液を 0.5 wt% の KOH 液に代えると、ビーム照射部は溶融物 LAE の特徴である粒子状の粗面が混在した状態に変化する。この表面の状態は KOH 濃度を上げていくと、溶融物が減少し粒子状の粗面が増加するように変化する。そして、KOH 濃度を

約 5 wt% 程度にすると、ビーム照射領域は完全な粒子状の粗面となり、溶融物は全く存在しなくなる。これ以上 KOH 濃度を増加しても粒子状態の粗面であることに変わりはなく、図 2 (b) に示すような深い溝が形成されるだけである。したがって図 5 から、KOH 液はレーザの熱で生成した溶融物を選択的にエッチング除去しているものと考えられる。この場合、溶融

物は当然 KOH と反応しやすい物質になっていなければならない。

図 6 は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ の溶融物と素地の LAE に対する加工性を比較したものである。小さいパワーのビームを用いているので、素地の部分はわずかにビームの照射されたことを示す痕跡が認められるだけであるが、溶融物は明らかに除去されており、材料の素地よりも LAE で加工されやすくなっていることがわかる。

表 2 は雰囲気条件を変えてビームを照射した表面を、試料の主成分である Al, Ti, 炭素, 酸素の 4 つの元素について EPMA (Electron Probe Micro Analysis) で分析した結果である。LAE の加工面は未加工の領域とほぼ同じ元素の構成になっていることから、LAE で加工した面は常に元の素地が現れていると判断される。これに対して水中および空气中でレーザを照射し

Fig. 6 Dependence of solubility between an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ matrix and these molten substances

Table 2 Elementary analysis of laser and LAE processed surfaces by EPMA wt%

Processed surface		Element			
		Al	O	Ti	C
Nonprocessed		38	30	19	4
LAE		32	24	24	6
Laser	in water	27	25	20	~0
	in air	25	23	20	~0

(a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ processed surface using an Ar laser (1W) (b) using a YAG laser (6W)

Fig. 7 Comparison of LAE processed surfaces between a YAG laser with high power and an Ar laser with low power

た試料の加工面はどちらも同じ組成になっているが、未加工の試料と比べて、炭素が著しく減少している点で大きな相違が認められる。そして水中と空気中でレーザを照射した試料の表面は、図1(a)と図5(a)で示したように溶融物で被覆されていたことから、この結果は溶融物の元素分析にはかならない。すなわち、この溶融物は Al_2O_3 と TiC とを単純に混合溶融した組成とは異なっており、元の安定な組成からずれたことおよび高温溶融状態にあることから、化学的に活性な状態になっていると推定される。

4.2 レーザの作用

これまでの検討から、レーザの基本的な作用はその熱エネルギーによって、化学的に活性な溶融物を形成することにあると考えられる。しかし、溶融物を形成しないような低パワーのビームを長時間照射しても加工は起きる。図7は Ar^+ レーザ (1W) を長焦点レンズを通し 25 min 間かけて $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ に加工した穴の表面と、高パワーの YAG レーザで加工した表面を比較したものである。後者の表面は鋭い角をもった粒子からなる緻密な状態であるのに対し、前者は丸味のある粒子と特定の粒子が脱落したような空隙の多い多孔質の表面になっており、両者の特徴は明らかに異なる。そして Ar^+ レーザを用いた加工では数 s 程度のビームを照射しても試料表面に変化が現れなかったことから、レーザのエネルギーにより溶融物の生成がなかったことを確認した。なお、低パワーの YAG レーザを用いても図7(a)のような表面状態が得られる。

5. 加工機構モデル

これまでの検討結果から、LAE による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ の加工機構として溶融物の生成を伴う機構と溶融物の生成を伴わない機構の二つが考えられる。

1) 溶融物の生成を伴う加工機構

この機構は図8(a)に示すような過程を経て加工が進む。まず高パワーのビームを吸収して材料の一部に溶融物が生成する。次に溶融物の炭素が酸素と結合して材料から抜ける結果、元の安定な組成が化学的に不安定な組成に変化する。そしてこの不安定溶融物が KOH と反応して、エッチングが進む。

この加工機構では溶融物を生成するだけでも化学的に活性となるが、不安定な

組成への変化を伴うところにその特徴がある。

2) 溶融物の生成を伴わない加工機構

この機構ではレーザパワーが小さいので、レーザのエネルギーを吸収しやすい粒子や粒界部分のみが化学的に活性となり、溶融物は生成されない。このため特定粒子のエッチングあるいは粒界の選択エッチングによる粒子の脱落が起きて、図8(b)のような除去加工が進行する。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ の場合、 Al_2O_3 は YAG レーザの吸収が悪いので、 TiC がこの機構の特定粒子に対応している。

6. 加工特性

6.1 加工速度

LAE の加工速度はレーザの照射条件とエッチング液に強く影響される。図9に溝加工におけるレーザパ

Fig. 8 Processing mechanisms of LAE for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$

Fig. 9 Relation between the laser power and groove sizes

Fig. 10 Dependence of the groove depth on KOH concentrations

ワーと溝寸法の関係を示す。レーザパワーが小さいと試料の表面で加工は起きないが、一定のパワーになると急に加工が始まる。そしてパワーの増大とともに溝の幅や深さも比例して大きくなっており、加工速度のパワー依存性がよくわかる。さらにパワーを上げていくと、加工面に図2(a)に示したような波状の凹凸が現れて、加工形状や表面の平坦性が低下し、微細加工や高精度加工への適用は困難となる。このため、LAEで使用できるレーザパワーには、加工が起きるための最小パワーと加工面に凹凸が発生しないような最大パワーとで制限される範囲が存在する。

KOH 濃度と溝深さの関係を図10に示す。KOH によるエッチング作用がはっきり現れる 5 wt% 以上の濃度において、レーザパワーを一定にすると溝の深さは明らかに KOH 濃度に比例する傾向がある。20 wt% 以上の濃度に対しても増加の仕方は少し低くなるが、溝の深さは KOH 濃度に対する依存性を示す。したがって、エッチング液の濃度も LAE の加工速度に強く関与している。なお KOH の高濃度化は加工速度の促進だけでなく、レーザパワーの上限を緩和して、よ

Fig. 11 Dependence of the groove depth on the beam scanning speed

Fig. 12 Relationship between groove size and laser incident conditions

り大きいパワーが使えるようになるので加工能率の向上に効果が期待できる。

図11はビームの走査速度と溝深さの関係を示したグラフである。走査速度が大きくなるにつれて溝深さは浅くなり、両者は反比例の関係にあることから、加工速度はビームの照射量に比例することがわかる。そしてこのときの溝幅は溝深さに比べてあまり大きな変化を示さない。これは同一線を繰り返しビーム走査しても、溝幅を広げることなく深い溝が容易に形成できることを意味し、低パワーのビームを使う微細加工において、深い加工を行う場合に有利である。

以上の実験結果から、深さ方向の加工速度 R (mm/min) は

$$R = a \frac{p \cdot C}{S}$$

と表せる。ここで p (1~16 W) はパワー密度、 C (5~20 wt%) は KOH 濃度、 S (1.5~10 mm/min) はビームの走査速度、そして a は比例定数である。

6.2 レーザの発振条件と溝加工形状

YAG レーザはシングルカマルチモードのビームを連続 (cw) または Q スイッチをかけたパルスビームにして発振することができる。このようにレーザの発振

Fig. 13 Groove cross-sections of LAE with multi-scanning on the same line

条件を変えると、エネルギー分布も変わるため加工溝の形状が変化する。図 12 にレーザの発振条件と加工溝の寸法との関係を示す。溝幅の増加はレーザパワーを上げるにより行った。cw ビームの特徴は溝深さ d は溝幅 W より小さくなり、その形状比 d/W は 1 より小さくなるのに対し、Q スイッチビームの形状比は 1 より大きくなることである。これより、面積を対象とした加工では cw ビームが、深さを優先する加工では Q スイッチビームがそれぞれ有利で、加工溝幅をできるだけ小さくする必要のある微細加工には Q スイッチをかけたシングルビームが最適である。図 13 は cw ビームと Q スイッチビームをそれぞれ同一線上を繰り返して走査して加工した溝の断面形状で、発振条件に依存した溝形状の相違がよくわかる。

7. 微細加工への応用

これまでの結果から、ビームの照射条件や基板の状態を変えることにより、いろいろな加工が可能になることが予想される。図 14 に幾つかの加工例を示す。

- (1) Q スイッチビームを短時間照射するだけで、化学エッチングやレーザ加工では形成困難な直径 $100\mu\text{m}$ 以下の深い微細な穴が加工できる。
- (2) cw ビームを適当な間隔で走査すると、一定領域に平坦平面が形成できる。
- (3) 厚さ $50\sim 100\mu\text{m}$ 程度の薄い基板上でビームを適当に走査すると、所望の形状をしたバタンの打抜き加工ができる。(Q スイッチ+シングル) ビームを用いると $10\sim 20\mu\text{m}$ の微細な穴や溝の加工が可能になる。

これらの加工例から LAE はセラミックスの微細加工技術として有望と考えられる。

(1) Deep holes

(2) A flat plane

(3) A ceramic stencil

Fig. 14 Examples applied LAE processing

8. ま と め

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ を対象として、LAE の特徴、加工の機構とその特性、そして微細加工への応用について検討し、次の結果を得た。

- (1) LAE はレーザの熱とエッチング液の化学反応を利用した複合加工技術で、その加工面は溶融物やクラックの存在しない粒子状の粗面になるという特徴がある。
- (2) LAE の基本的な加工機構は、レーザの熱で化学的に活性な溶融物を生成し、この溶融物と KOH が反応してエッチングされることにより、加工が進む。
- (3) LAE の加工速度はレーザパワー、ビーム走査速度、KOH 濃度に依存する。また加工溝の断面形状はビームの発振条件によって変化する。微細加工には (Q スイッチ+シングル) ビームが最適である。

本研究を進めるにあたり、有益なご指導、助言をいただいた NTT 電子機構技術研究所、前材料加工研究室長、上野嘉之氏に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch: Laser Chemical Technique for Rapid Direct Writing of Surface Relief in Silicon, Appl. Phys. Lett., 38, 12, (1981) 1018.
- 2) P. Brewer, S. Halle and R. M. Osgood, Jr.: Photon-assisted Dry Etching of GaAs, Appl. Phys. Lett., 45, 4, (1984) 475.