レーザ誘起熱化学反応を利用した セラミックスの加工*

—CF₄ ガス雰囲気中での加工特性—

土屋 八郎** 後藤 英和** 森 勇 蔵***
宮崎 眞** 安田 光宏† 河原 康 司††

Laser-Induced Thermo-Chemical Etching of Ceramics
—Etching Characteristics in CF₄ Gas—

Hachiro TSUCHIYA, Hidekazu GOTO, Yuzo MORI, Makoto MIYAZAKI,
Teruhiro YASUDA and Koji KAWAHARA

CO₂ laser was used to induce localized thermo-chemical etching of ZrO₂, Al₂O₃ and Si₃N₄ in CF₄ gas, and the etching characteristics were investigated. The etching rate obtained in CF₄ gas was several times greater than the one obtained in air. The etched hole was not accompanied by surface cracks and melted materials, and the crystal grain was observed on the etched surface.

Key words: carbon-dioxide laser, laser etching, carbon tetrafluoride gas, zirconia, alumina, silicon nitride

1. 緒 言

固体材料を除去加工する方法の一つとして、レーザ加工法があり、現在種々の材料に対して適用されている¹⁾。従来のレーザ加工法は、高エネルギー密度のレーザを材料に吸収させることにより、材料を局部的に加熱・熔融、蒸発させることによって除去加工を行っている。そのため、材料自身のレーザの吸収率が低い場合、あるいは材料構成原子間の結合エネルギーが大きい場合には、より高いエネルギーのレーザが要求され、エネルギー的な加工効率が低下する。特にファインセラミックスは、一般的に高融点のぜい性材料であり、上述のような加工効率の問題点のほかに、熱による割れの発生、熔融再凝固層の形成などによる加工精度の低下、および材料自身の物性の破壊という問題点がある²⁾³⁾。以上のような問題は、材料表面の化学反応を利用することによって、ある程度解決されと考えられ

る。すなわち、レーザ照射により形成される高温場において、何らかの熱化学反応を誘起させてやり、揮発性の高い反応層を形成すれば、その加工効率は向上し、また従来の方法に比べて低いパワーのレーザで加工できるため、材料物性への熱的損傷を軽減できると考えられる。このような加工法の一例として、KOH 水溶液を用いる方法があるが^{4)~7)}、これは、数種のセラミックス材料に対してのみ有効であり⁸⁾、特に、Al₂O₃ や ZrO₂ などの金属酸化物セラミックスに対する有効な方法は報告されていない。そこで本研究では、雰囲気ガスとして四ふっ化炭素ガス(以下 CF₄ ガスと略す)を用い、ZrO₂, Al₂O₃, Si₃N₄ の3種類のセラミックスの CO₂ レーザ加工に適用し、空気中での加工と比較することによって、その効果について検討した。

2. 実験方法および試料

図1に実験装置の概略を示す。使用した CO₂ レーザは最高出力 30 W であり、ビーム広がり角(全角)は 3×10^{-3} rad である。レーザは、焦点距離 60 mm の ZnSe レンズを通して、試料容器内へ導かれ、試料表面にスポット径約 180 μm で集光される。CF₄ ガスは、試料上方約 1 mm の高さに設置された直径 2 mm の穴から、約 40 cm³/min の流量で試料容器内へ流入

* 原稿受付 昭和62年4月11日。昭和62年度精密工学会春季大会学術講演会(昭和62年3月28日)にて発表

** 正会員 京都工芸繊維大学工学部(京都市左京区松ヶ崎御所海道町)

*** 正会員 大阪大学工学部(吹田市山田丘2-1)

† 学生会員 京都工芸繊維大学大学院

†† 松下冷機(株)(東大阪市高井田本通3-22)

Fig. 1 Experimental apparatus

する。加工実験は、まず容器内を真空ポンプで数百 Pa まで排気した後、 CF_4 ガスを導入して大気圧とし、その後所定の流量でガスを流しながらレーザを照射することにより行った。

試料は、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 の 3 種類のセラミックスを用いた。一辺 5 mm の正方形で、厚さは 2 mm、ただし、 Si_3N_4 のみ厚さは 1.3 mm である。 ZrO_2 の表面粗さは $5\text{ }\mu\text{m}$ で、少量の Y_2O_3 を含んでいる。 Al_2O_3 の表面粗さは $2\text{ }\mu\text{m}$ で、 SiO_2 が含まれている。そして Si_3N_4 の表面粗さは $2\text{ }\mu\text{m}$ で、 Al_2O_3 が含まれている。

加工後の試料は超音波洗浄した後、光学顕微鏡と表面粗さ計を用いて、加工孔深さと加工孔直径を測定し、同時に走査型電子顕微鏡による加工面の観察を行った。ただし、ここで加工孔とは、初期表面より低くなった領域のことと定義し、空気中での加工に見られるような加工孔周辺の盛り上がった部分は含まないとする。従って加工孔直径はそのような領域の大きさを表している。また、 CF_4 ガスと同じ流量で空気を流しながら、空気中での加工も行い、 CF_4 ガス中での加工結果と比較した。

3. 実験結果と考察

3.1 加工特性

図 2 (a) に ZrO_2 に対するレーザパワーと加工深さの関係、(b) にレーザパワーと加工孔直径の関係を示す。レーザ照射時間は 10 s であり、空気中での加工結果も同時に示した。また、 Al_2O_3 に対する結果を図 3 (a), (b) に、 Si_3N_4 に対する結果を図 4 (a), (b) に示す。レーザパワーと加工深さの関係をみると、各試料とも CF_4 ガス中で加工することによって、空気中での加工に比べて、その加工深さは数倍増大しており、ガスの効果が認められる。ただし、 CF_4 ガス中においても、加工を開始させるのに必要なレーザパワーは、空気中での加工に必要なレーザパワーに比べて数%小さいだけであり、試料表面の温度を少なくとも融点、ま

(a)

(b)

Fig. 2 Laser-induced etched depth and etched hole diameter on ZrO_2 as a function of CO_2 laser power; (a) etched depth; (b) etched hole diameter

たは昇華点近傍まで上昇させなければ、 CF_4 ガスの効果が認められないことがわかる。

次に、レーザパワーと加工孔直径の関係をみると、各試料ともレーザパワーに従って加工孔直径が増加している。また、 CF_4 ガス中での加工孔直径は、空気中でのものと比べて、最大 1.5 倍程度増大していることがわかる。

3.2 加工孔形状と加工面性状

図 5 (a) に、 ZrO_2 に形成された CF_4 ガス中での加工孔、(b) に空気中での加工孔の SEM 写真を示す。空気中での加工孔にみられる加工孔周辺部の盛り上がりや割れが、 CF_4 ガス中ではみられず、形状的に優れた加工を行えることがわかる。次に、図 6 に加工面の拡大図を示す。(a) が CF_4 ガス中、(b) が空気中である。空

Fig. 3 Laser-induced etched depth and etched hole diameter on Al₂O₃ as a function of CO₂ laser power; (a) etched depth; (b) etched hole diameter

Fig. 4 Laser-induced etched depth and etched hole diameter on Si₃N₄ as a function of CO₂ laser power; (a) etched depth; (b) etched hole diameter

Fig. 5 Laser-induced etched hole on ZrO₂; (a) in CF₄ gas, 11.0 W, 10 s; (b) in air, 9.61 W, 10 s

Fig. 6 Laser-induced etched surface of ZrO_2 ; (a) in CF_4 gas, 9.61 W, 5 min; (b) in air, 9.61 W, 10 s

気中での加工面は、熔融再凝固面のようにになっており、割れもみられるが、 CF_4 ガス中の加工面は、焼結粒子が露出しており、割れもみられない。従って、空気中での加工と比較して、材料の物性的破壊が軽減された加工面を形成することが可能であることがわかる。 Al_2O_3 、 Si_3N_4 についても全く同様の結果が得られた。また、エレクトロンマイクロプローブ分析 (EPMA) によって、加工後の試料表面の元素分析を行ったところ、加工孔周辺部にふっ素原子の存在が確認された。これは、表面に残存したふっ化物によるものと考えられ、レーザ加工中に、 CF_4 ガスが材料表面上で分解し、材料構成原子と再結合することによりふっ化物が形成されることを示唆している。また、このようにして形成された材料表面上のふっ化物の揮発性が高いために、空気中での加工に比べて加工量が増加し、加工面に熔融再凝固層が残らないのではないかと考えられる。

3.3 CF_4 ガスの効果に対する考察

ここでは、気中放電によって分解、励起された CF_4 ガスを用いた、セラミックスのレーザ加工と、ガス中の活性種密度に関する測定を行った。そして、その結果より、 CF_4 ガス中のレーザ加工における、 CF_4 ガスの効果に対する考察を行った。

図7は、マイクロ波放電によるプラズマ発生装置を備えたレーザ加工装置の概要である。マグネトロンの高周波出力は500 W、マイクロ波周波数は2.45 GHzであり、円筒導波管内で H_{11} モードで共振する。ガスプラズマは、導波管に挿入された石英ガラス管内で発生し、試料表面へ導かれる。試料表面には、 CO_2 レーザを焦点距離127 mmのZnSeレンズで、スポット径約380 μm に絞って照射した。

Fig. 7 Experimental apparatus for CF_4 gas plasma assisted laser etching

Fig. 8 Laser-induced etched depth in CF_4 gas plasma as a function of CO_2 laser power

図8は、 Al_2O_3 を試料とした場合の、レーザパワーと、加工孔深さの関係である。比較のために、空気中あるいは空気プラズマ中で実験を行い、図中に示した。空気中では、加工孔形成が不可能な低いレーザパワーでも、 CF_4 プラズマ中では加工孔の形成が可能となっ

Fig. 9 Laser-induced etched depth in CF_4 gas plasma as a function of CF_4 gas pressure

ており、 CF_4 プラズマによって試料表面層の揮発性が高くなることがわかる。また、加工面は、 CF_4 ガス中のレーザ加工の場合(図6)と同様、焼結粒子が露出しており、加工孔周辺部にも、盛上がりや割れは観察されなかった。

次に、 CF_4 ガス圧力の変化に対する加工量と活性種密度の変化を測定した。

CF_4 プラズマ中では、一例として次式に示すような、励起分子同志の衝突緩和によるプラズマ発光が考えられる⁹⁾。

このようなプラズマ発光の強度は、その原因となる活性種の密度と相関していると考えられる。従って本研究では、ガス圧力の変化に対する 3.5 eV の発光強度変化を、モノクロメータと光電子増倍管で測定することによって、中性活性種密度の変化を求めた。

また、 CF_4 プラズマ中には、中性活性種のほかにも、 CF_3^+ 、 CF_3^- 、 F^- などの各種イオンが存在する⁹⁾。このうち、 CF_3^+ の密度はダブルプローブ法によって測定することができる¹⁰⁾。プローブは、図7の試料位置に挿入し、ガス圧力の変化に対するイオン密度の変化を測定した。

図9に、 Al_2O_3 を試料として用いた場合の、 CF_4 ガス圧力の変化に対する加工孔深さの変化を示す。また、図10には、 CF_4 ガス圧力の変化に対する 3.5 eV のプラズマ発光強度の変化を、図11には、ダブルプローブ法によって測定した CF_3^+ 密度の変化を示す。図9、10、11より、 CF_4 ガス圧力が増加するに従って、加工孔深さとプラズマ発光強度はあまり変化していないのに対して、 CF_3^+ 密度は、著しく減少しているのがわかる。従って、 CF_4 プラズマ中の活性種の中で、セラミックスの加工を促進しているものは、 CF_3^+ など

Fig. 10 Peak intensity of 355 nm emission from CF_4 gas plasma as a function of CF_4 gas pressure

Fig. 11 CF_3^+ density as a function of CF_4 gas pressure

のイオンではなく、 CF_4 ラジカル、 CF_3 、 CF_2 などの中性活性種であると考えられる。

以上の測定結果から次のことが結論できる。すなわち、 CF_4 ガス中におけるセラミックスのレーザ加工においては、まず CF_4 ガス分子が試料のレーザ照射面と衝突し、分解、励起されることによって中性活性種が生成する。そして、これが試料表面と反応し、揮発性の高い表面層となるため、高効率で加工が進行し、加工面に熔融再凝固層も残らない。

4. 結 言

ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 の3種類のセラミックスに対して、 CF_4 ガス中において CO_2 レーザを照射し、熱化学反応を誘起させることによって穴あけ加工を行った。そして、その加工特性、加工孔形状、加工面性状を空気中での加工孔と比較することによって評価し、本加

工法の可能性について検討した。その結果、以下のことがわかった。

- (1) CF_4 ガス中で加工することによって、空気中の場合に比較して、加工速度が数倍増加する。
- (2) 加工孔直径は、空気中の場合に比べて、最高約 1.5 倍増加する。
- (3) 空気中での加工の場合にみられる、加工孔周辺部の盛上がりや割れが全くみられず、良好な形状の加工孔が形成される。
- (4) 加工面には、熔融再凝固面や割れがみられず、焼結粒子が露出しており、空気中での加工と比べて物性的な破壊が軽減された加工面を得ることができる。
- (5) 加工効率が向上し、加工面に熔融再凝固層が残らないのは、 CF_4 ガスによって揮発性の高い表面層が形成されるためである。
- (6) 揮発性の高い表面層は、 CF_4 ガス分子が加工面に衝突し、分解・励起されて生じる中性活性種によって形成される。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、試料を提供していただいた日本化学陶業株式会社技術開発部、河波利夫部長、SEM 観察において御協力いただいた京都工芸繊維大学工芸学部生産機械工学科、福田正成教授、およびプラズマを用いた実験において御助力いただいた湯浅電

池株式会社、小畑尚基氏に深く感謝の意を表します。

また、本研究は昭和 61 年度文部省科学研究費補助金（奨励研究 A、課題番号 61750106）の援助により行われました。

参 考 文 献

- 1) 川澄博通：レーザ加工技術，日刊工業新聞社（1985）。
- 2) 岡野啓作，堤 千里，村田良司，高水一成：セラミックスの CO_2 レーザ穴あけ加工，昭和 62 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集（1987）445。
- 3) 兼松 渉，酒井清介，伊藤 勝，山内幸彦，大司達樹，伊藤正治：ホットプレス窒化ケイ素のレーザ加工——加工変質層，窯業協会誌，94，7（1986）671。
- 4) 土屋八郎，後藤英和，森 勇蔵，広瀬喜久治，遠藤勝義，山内和人，宮崎 眞，安田光宏： CO_2 レーザによる Si および Si_3N_4 表面酸化反応層の形成と表面層の除去機構，昭和 61 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集（1986）549。
- 5) R. J. von Gutfield and R. T. Hodgson: Laser Enhanced Etching in KOH, Appl. Phys. Lett., 40, 4, (1982) 352.
- 6) 小薮国夫，渡辺純二，大平文和，唐木俊郎：レーザアシストケミカルエッチング，昭和 48 年度精機学会秋季大会学術講演会講演論文集（1983）129。
- 7) 森田 昇，石田修一，長野幸隆：セラミックスのレーザ加工，昭和 60 年度精機学会春季大会学術講演会講演論文集（1985）161。
- 8) 松井伸介，小薮国夫，渡辺純二：レーザアシストケミカルエッチング（第 5 報）——種々のセラミックスに対する加工特性，昭和 60 年度精機学会春季大会学術講演会講演論文集（1985）125。
- 9) 菅野卓雄：半導体プラズマプロセス技術，産業図書（1980）23。
- 10) R. A. Morgan: Plasma Etching in Semiconductor Fabrication, Elsevier, Amsterdam, (1985) 143.

●——精密工学会刊行図書のご案内

精機学会創立 50 周年記念出版委員会編「精密機械設計便覧」

本書は、設計の教育用としても実務用としても有用なことをねらいとして編集されています。そのために、設計の基礎知識や、精密機械の機能面からの設計手法の体系化を図り、製造技術との関連にも配慮しつつ、各企業から提供いただいた実際の生きた多数の事例を収集、整理しています。特に個々の設計事例について当該設計者のコメントを併載していますので、具体的な設計指針を得ることができます。

内 容	第 1 章 精密機械設計学	第 4 章 精密機械機能要素の設計事例
	第 2 章 精密機械部品の設計	第 5 章 精密機械および機械システムの設計
	第 3 章 精密機械要素の設計	

A 4 判，724 ページ＋資料編，定価 17 000 円，会員価格 13 600 円，送料 1 000 円