レーザアブレーションフラグメントの堆積*

神 尾 崇**

戸 倉 和***

Observation of Collected Fragments Generated by Excimer Laser Ablation

Takashi KAMIO and Hitoshi TOKURA

This paper describes collection of laser ablation fragments. Polyimide was ablated by an ArF excimer laser. Firstly, emission of laser ablation was examined by spectrophotometry and ablated fragments were captured on cellophane sheets. From SEM observation of captured fragments, the diameter of fragment was classified into four groups approximately 50nm, 100nm, 200nm and 500nm. Secondly, fragment collection on tungsten needles was tried. Electric fields were applied to needles which were set 1mm spacing. As a result fragments were collected on both electrodes and the amount of collected fragments was almost equal. The amount was in proportion to the intensity of electric field and the number of laser pulses. Silica glass and Teflon were also tried in similar manner. Then, fragments from silica glass were collected on both electrodes similarly to polyimide, while fragments from Teflon were mainly collected on anode.

Key words: laser ablation, excimer laser, fragment, polyimide, electric field, tungsten needle

1. は じ め に

高分子膜へエキシマレーザ光を照射すると、光励起によりアブレーションが起こる。これは高分子にあるしきい値以上の強度のレーザ光を照射すると、レーザ光を吸収し光熱的反応により温度が上昇し、発光を伴いながら超音速でフラグメントが飛散する現象である。アブレーションによるレーザ集光部分の除去作用を利用し、各種材料のエッチング加工や表面改質など^{1)~3)}が行われている。

ところで、ポリイミドなどの高分子のアブレーションにより飛散したフラグメントの一部が電荷を持つことが知られている。この性質を利用した手法に、エッチング加工時のコンタミネーションを電界で軽減させる試み⁴⁾や、再付着したフラグメントによる表面電位を利用しためっき⁵⁾などがある。

本研究では、アブレーションの飛散フラグメントの帯電性に着目した。フラグメントは微小な粒子であるため、その質量に対する電荷量が相対的に大きく、外部電界により粒子の運動を制御し、堆積させることが可能であると考えた。

微粒子の帯電性を利用した例には、帯電した微粒子の除去法として静電集塵⁶⁾や、噴霧塗装において粒子を帯電させる静電塗装、また接触帯電によって静電加速を利用した微粒子ビーム⁷⁾などがある。しかしアブレーションによる帯電したフラグメントを堆積させる試みは報告されていない。またレーザスパッタリングによる基板への堆積⁸⁾⁾とは異なり、電極を基板として用いることで所望の位置へ堆積させる応用も考えられる。

本論文は、レーザアブレーションによる帯電したフラグメントを電界を印加することで積極的に操作する手法の可能性を検討するもので、はじめにポリイミドアブレーション時の発光、飛散フ

ラグメントの様子、形状について観察し、発光とフラグメントとの相関を明らかにする。次いで大きな電界が得られる針を電極として用い、帯電したフラグメントを堆積させる方法について検討する。また電界強度および照射条件が堆積にどのように影響するか観察し、ターゲット材料、照射雰囲気から堆積条件を検討し考察する。

2. レーザ光照射条件

図1のように、集光したレーザ光をポリイミド膜に垂直に照射した。表1に照射条件を示す。エキシマレーザは LAMBDA-PHYSIK 社製 LEXTRA200 で、レーザガスに ArF を使用し波長 193nm、パルス幅 23ns で最大 17MW の尖頭値出力を得ることができる。レーザ光の形状は発振器出口で 5×23mm であり、長辺方向にほぼ均一、短辺方向にガウス分布に近いエネルギー分布を有する。マスクを通り、平凸レンズによって集光された焦点面積 S は、0.5×2.8 mm であった。フルエンス E (エネルギー密度) は、パルスエネルギーを F とし $E=F/S$ より計算した。

使用したポリイミドは宇部興産社製 Upilex-S で膜厚は 50 μm である。ホルダはチャンバ内に設置されており雰囲気を変化させることができる。

3. アブレーションによる粒子の飛散

3.1 アブレーションによる発光

アブレーション時の発光を観察した。外部光を遮断し、カメラのシャッターを開放して 5 パルス照射したときの様子を撮影した。大気中での様子を図2(a)に、減圧下での様子を同図(b)に示す。

大気中ではポリイミド膜より 10mm 付近まで発光している。同様にアルゴン中でもこのような発光が観察された。一方 100Torr の減圧下では表面より 20mm 以上広がって発光している。この結

* 原稿受付 平成 12 年 3 月 2 日

** 学生会員 東京工業大学大学院 (東京都目黒区大岡山 2-12-1)

*** 正 会 員 東京工業大学大学院

Fig.1 Illustration of the irradiation setup

Table 1 Experimental conditions for irradiation

ArF excimer laser	
Wavelength	193 nm
Pulse length	23 ns
Fluence	2 J/cm ²
Focal point	0.5 × 2.8 mm (v × h)
Atmosphere	Air (760, 100 Torr) Argon, helium (760 Torr)
Target	Polyimide

 Fig.2 Emissions under different pressure
(angle 0°, $E = 2 \text{ J/cm}^2$, $P = 5$ pulses, Target: polyimide)

果から発光範囲は雰囲気圧力に影響され、雰囲気圧力が小さいほど大きいことがわかる。

レーザ光をポリイミドに垂直に照射すると、図2のように雰囲気によらず表面からほぼ垂直方向に発光している。入射角を45°、70°とした時の減圧下での観察結果を図3に示す。発光はレーザ光の入射角によらず、いずれもポリイミド膜に対して垂直方向に生じている。

発光をポリクロメータで調べた。大気中では主に C_2 、 O_2 によるシャープなピークと、発熱によるブロードなピークが観察された。一方アルゴンおよび減圧下では主に C_2 によるピークが観察された。よって C_2 が何らかの形で発光に関与していると考えられる。また大気中での O_2 、発熱によるピークは、ポリイミドによるものではなく、大気中の酸素が大きく影響したと思われる。

3.2 フラグメントについて

上述した発光は外部光を遮断した状態で観察されたものである。この発光とは別に発光しない粒子が存在すると思われるので、外部から照明光を導入して減圧下での飛散粒子を観察する。10パルス照射した場合について、外部光遮断したときの様子を図4(a)に、また上部よりタングステンランプを照明光として導入したときの様子を同図(b)に示す。このように両者で明るく観察される範囲が異なり、照明光を導入した方が広範囲に明るく観察されることから、発光範囲外にもフラグメントが飛散していることがわかる。

そこでフラグメントをセロハンに衝突付着させて捕集すること、飛散分布および形状を観察した。捕集はまず減圧下で行うこ

 Fig.3 Emissions at different incident angle
($E = 2 \text{ J/cm}^2$, $P = 5$ pulses, Target: polyimide, 100 Torr)

 Fig.4 Difference of emissions with lighting
(angle 0°, $E = 2 \text{ J/cm}^2$, $P = 10$ pulses, Target: polyimide, 100 Torr)

ととし、セロハンの配置は、照射中の様子を撮影して決めることにした。照明光を導入し、繰返し周波数 10Hz で 30 パルス照射したときの様子を図5に示す。このようにフラグメントは表面より 40mm 付近まで存在すると思われるため、セロハンはポリイミド膜と平行に、それぞれ 5, 10, 20, 30, 40mm 離れた位置に設置した。600 パルス照射後、セロハン表面上に付着したフラグメントの SEM 観察結果を図6(b)に示す。このように主に観察された粒径により 500nm, 200nm, 100nm, 50nm の4つの大きさに分類する。またセロハン表面上でこれらの粒子が観察された境界位置を調べ、図6(a)のようにそれぞれプロットする。

図6(a), (b)で粒子の大きさおよびその分布の関係について考察する。図6(b)の①, ②では粒径 500nm, 200nm の粒子が多量に積み重なって付着している。このことから焦点より 20mm ほどの領域ではこれらの粒子が多量に存在し、粒子の密度は大きいことがわかる。また図6(b)の③, ④では粒径 100nm, 50nm の粒子がまばらに付着していることから、これらの粒子は焦点から 40mm ほど飛散するが、密度は小さいことがわかる。

次に図5の照射中の様子と同図6(a)の飛散分布との相関について考察する。図5において明るい部分は①および②の領域とほぼ一致し、粒径 200nm 以上の粒子が多く存在していることがわかる。一方光の弱い部分は③の領域とほぼ一致し、粒径 100nm の粒子が存在していることがわかる。しかし④の領域は照明光の下で粒子が観察された範囲を超えており、粒径 50nm の粒子はかなり広範囲に飛散していると思われる。

減圧下でのレーザ照射されたポリイミド膜のレーザ光照射部近傍を観察した結果を図7に示す。黒く観察される部分は付着物であり、照射部より 4mm 程度の範囲まで付着物が認められる。この部分には粒径 50nm から 500nm の粒子が様々に混在していた。

同様にセロハンを用いた捕集を大気圧下でのレーザ照射の場合についても試みた。しかしセロハンを 5mm の位置においた場合でもほとんど捕集できなかった。大気中での照射によるポリイミド膜への再付着の様子を観察した。その結果を図8に示す。同図(a)

Fig.5 Emissions with lighting
(angle 0°, $E = 2 \text{ J/cm}^2$, $P = 30$ pulses, Target: polyimide, 100 Torr)

(a) Distribution in size of fragments

① 500 nm

② 200 nm

③ 100 nm

④ 50 nm

(b) SEM micrographs

($E = 2 \text{ J/cm}^2$, $P = 600$ pulses, Target: polyimide, 100 Torr)

Fig.6 Fragments captured on cellophane

のように大気中では減圧下に比べて濃くかつ焦点から 1 mm ほどのせまい範囲に付着している。同図(b)に示すように粒径は 50 nm から 500 nm の粒子が様々に混在していることからフラグメントの形状は雰囲気圧力に依存しないと言える。

雰囲気によるポリイミド膜の除去量について調べた。300 パルス照射した後、除去深さをそれぞれ測定した。大気中での深さを基準にすると、各雰囲気では表 2 のような割合になった。この結果、空気雰囲気では圧力によらずほぼ同様の除去深さであるといえる。しかしヘリウム、アルゴンの場合、空気雰囲気と比べて約半分と小さかった。これは雰囲気での酸素の存在の影響と考えられる。

大気中でポリイミド膜表面に再付着したフラグメントの体積抵抗率を、4 探針抵抗測定計 (三菱油化社製 LONESTA AP MCP-

Fig.7 Deposited fragments on polyimide at laser ablation (100 Torr)

Fig.8 Deposited fragments on polyimide at laser ablation (760 Torr)

Table 2 Etch rate of polyimide at different atmosphere as against under 760 Torr of air

Atmosphere	Air (760 Torr)	Air (100 Torr)	Helium (760 Torr)	Argon (760 Torr)
%	100	113	60	43

T400) で測定したところ、再付着部分の厚さが $5 \mu\text{m}$ の部分で $1.26 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。ポリイミドは室温で $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の抵抗率を有していることから、再付着したフラグメントはポリイミドと性質が異なる。

4. 電界によるフラグメントの堆積

4.1 電界による堆積

前章でフラグメントの飛散状況が明らかになったので、電界によりフラグメントを堆積させることを試みる。

帯電しているフラグメントを電界により引き寄せ堆積させることが出来るかどうかを明らかにするため、減圧下(図 7)および大気圧下(図 8)でポリイミド膜に再付着物のほとんど観察されないレーザ照射部から光軸と直交方向に 2 mm ほど離れた位置に針を左右に対向させ配置した。この様子を図 9 に、また照射条件を表 3 に示す。針先端の間隔は 1 mm とした。使用した針はタングステン製で外径 0.66 mm、先端角度 5° 、先端半径 $2.5 \mu\text{m}$ である。電圧は 0~1000 V まで印加可能で一方の針を陽極、他方の針を陰極とし GND につないだ。針の観察は照射後に SEM で行った。以下に大気圧下での結果について述べる。

電界の大きさが堆積にどのように影響するかを知るために、0 V から 1000 V まで印加電圧を変化させ、フルエンス 500 mJ/cm^2 、1000 パルス照射したときの両極の様子を調べた。ここで 0 V の場合を図 10(a) に、また 1000 V の場合を同図(b)に示す。

0 V の場合、両極ともに飛散により直接付着したと思われるフラグメントがわずかに観察される。一方 1000 V の場合、両極ともに針の先端付近にフラグメントが多量に堆積している。念のため極性を変えて行ったが同様の結果が得られた。陽極の堆積状態を針

Fig.9 Illustration of the experimental setup for fragment collection on needle electrodes

Table 3 Experimental conditions for fragment collection

ArF excimer laser		
Fluence	E	500 mJ/cm ² , 2 J/cm ²
Number of pulses	P	1 – 1500 pulses
Repetition rate		10 Hz
Applied voltage	V	0 – 1000 V
Atmosphere		Air (760, 100Torr) Argon, helium (760Torr)
Needle		
Material		Tungsten
Diameter		0.66 mm
Angle of head	θ	5°
Radius of a needle		2.5 μm
Distance of needles	d	1 mm
Target		Polyimide, silica glass, Teflon

の先端方向から観察したところ、両極とも図 10(c)に示すように周囲に偏りなく堆積していた。また針の先端付近ほど堆積量は多く、先端から遠ざかるほどまばらな状態で、約 5mm 程度まで堆積していた。堆積物の付着力を調べたが、ガーゼで拭き取るとはがれてしまう程度で小さかった。堆積状態を高倍率で観察すると、図 10(d)に示すように粒径 100nm 程度の粒子が堆積している。

ここで図 9 の針と針を向き合わせた配置で、針の先端付近に発生する電界強度を計算した。針の形状を回転双曲線と仮定すると、先端付近の電界強度は式 (1)

$$E(x)=\frac{f \cdot V}{\left(f^2-x^2\right) \cdot \ln \{\cot (\theta / 4)\}} \quad (1)$$

ここで、 $f=d / (2 \cos (\theta / 2))$

のように、印加電圧 V に比例し、針の先端角度 θ および針と針の間隔 d に反比例する。図 10(b) の条件、すなわち印加電圧 1000V、針の先端角度 5°、針と針の間隔 1mm ($x=0.5$) では、先端付近の電界強度はおおよそ 2.7×10^5 V/mm と見積もれる。

印加電圧 300, 500V の場合、陽極の観察結果を図 11 に示す。このように堆積量は印加電圧によって変化し、電界が大きいくほど多く、帯電したフラグメントは電界に依存して堆積していることがわかる。また印加電圧 300V 以下の場合、堆積がほとんど観察されなかったことから、式(1)より堆積には最低 8×10^4 V/mm ほどの電界強度が必要と考えられる。

以上大気圧下での結果について述べた。次いで 100Torr の減圧下で同様の試みをしたところ、堆積は両極ともにほとんど観察されなかった。これは減圧下ではフラグメントが図 6 (a) に示した分布のように飛散するので針近傍に存在するフラグメントの密度が小さいこと、あるいは減圧下での気体の密度が小さくフラグメントと気体の摩擦による帯電量が小さいことが理由として考えられ

(a) Without electric field (0 V)

(b) With electric field (1000 V)

(c) Top of needle (d) Fragments on needle

Fig.10 SEM micrographs of fragments captured on needles ($E=500$ mJ/cm², $P=1000$ pulses, $d=1$ mm, Target : polyimide, 760 Torr)

Fig.11 SEM micrographs of fragments captured on needles ($E=500$ mJ/cm², $P=1000$ pulses, $d=1$ mm, Target : polyimide, 760 Torr)

る。

4.2 レーザ光照射条件の影響

照射パルスの増加にともなう堆積の変化を観察した。印加電圧を 1000V とし、1 パルス照射したときの陽極の様子を図 12(a) に示す。このように堆積は 1 パルス照射後から確認できる。また 100, 1500 パルス後の陽極の様子を同図 (b), (c) に示す。このようにパルス数の増加により堆積が変化し、1 パルスごとにフラグメントの堆積量が増えていることがわかった。

4.3 材料による帯電の違い

ポリイミドでは堆積が両極に観察されたが、他の材料でも帯電するか、またその場合の極性について調べた。ターゲットを無機材料の石英ガラスと高分子材料のテフロンとし、ポリイミドの場合と同様に針をレーザ光照射部から光軸と直交方向に 2mm 程度離れた位置に置き、大気圧下でフルエンス 2J/cm² で 1000 パルス照射した。その結果、石英ガラスではポリイミドと同様に両極の針にフラグメントが堆積した。しかしテフロンでは主に陽極側に堆積し、陰極では堆積がほとんど観察されなかった。よってフラ

Fig.12 SEM micrographs of fragments captured on needles ($E = 500 \text{ mJ/cm}^2$, $V = 1000 \text{ V}$, $d = 1 \text{ mm}$, Target: polyimide, 760 Torr)

グメントの帯電はポリイミドに限らず他の絶縁体材料でも起こることが明らかとなり、また材料によってその極性に違いがあることがわかった。

4.4 雰囲気の影響

これまで大気中における堆積について調べた。帯電要因の一つとして、フラグメントの電子が酸素分子へトラップされる影響⁹⁾などが報告されている。ここで帯電の要因が大気中の酸素の影響だけによるものか確認するため、大気以外の雰囲気で行った。

雰囲気を不活性ガスのアルゴン、ヘリウムにした場合、大気中と同様に両極に堆積した。他の気体雰囲気でも堆積することから、帯電の要因は酸素の影響だけによらないといえる。また気体によって堆積量が異なり、大気中、ヘリウム、アルゴンの順に減少していた。これは表2のように除去量、つまり飛散量に依存して堆積量が変化していることが考えられる。

材料をテフロンとし雰囲気を変化させたと、アルゴン中では大気中に比べ陰極の堆積量が増加した。このことから気体の種

類によって、材料の極性に何らかの影響を与えていることが考えられる。また極性が気体雰囲気により変化することから、飛散粒子と気体分子との摩擦も帯電の一要因と推測されるが、詳しいことは今後の課題である。

5. ま と め

ポリイミドにエキシマレーザ光を照射した際のアブレーション現象について調べ、さらにフラグメントの帯電性を利用してその堆積を試みた結果、以下のことが明らかになった。

- (1) レーザアブレーションによるポリイミドの飛散フラグメントを電界により堆積させることができる。またフラグメントは両極性を帯びており、堆積量はほぼ同量である。
- (2) 堆積量は電界強度およびレーザパルス数によって変化し、電界強度が大きいほど、また照射パルス数が多いほど多い。
- (3) フラグメントの帯電はポリイミドの他、石英ガラス、テフロンでも確認された。

参 考 文 献

- 1) R. Srinivasan, B. Braren: Ultraviolet Laser Ablation of Organic Polymers, Chem. Rev., **89**, 6 (1989) 1303.
- 2) 新納弘之, 矢部 明: エキシマレーザーによるポリマー膜の表面改質, 機能材料, **9**, 11 (1989) 12.
- 3) P. E. Dyer and R. J. Farley: Dynamics of Laser-induced Periodic Surface Structures in Excimer Laser Ablation of Polymers, J. Appl. Phys., **74**(2), 15 (1983) 1442.
- 4) R. J. von Gutfeld and R. Srinivasan: Electrostatic Collection of Debris Resulting from 193nm Laser Etching of Polyimide, Appl. Phys. Lett., **51**(1), 6 (1987) 15.
- 5) 矢部 明, 新納弘之: エキシマレーザープロセスによる高分子材料の表面改質, 物質工学工業技術研究所報告, **2**, 4 (1994) 383.
- 6) K. H. Yoo, J. S. Lee and M. D. Oh: Charging and Collection of Submicron Particles in Two-stage Parallel-plate Electrostatic Precipitators, Aerosol Sci. Technol., **27**-3, 9 (1997) 308.
- 7) 井川直哉, 森 勇蔵, 井出 徹: 粉末粒子ビーム銃における帯電現象 (第2報) 粉末粒子の静電加速による特殊加工法の研究, 精密機械, **43**, 3 (1977) 363.
- 8) M. Yoshimoto, T. Arakane and T. Asakawa: Pulsed Laser Deposition of C_{60} Thin Films with Atomically Smooth Surface, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 4 (1993) 1081.
- 9) 森野 貴, 小野寺勇人, 高橋義美, 池田正幸: ArF エキシマレーザーアブレーション法によるセラミックス超薄膜の形成, 精密工学会誌, **65**, 11 (1999) 1589.

編 集 後 記

最近「ISO」や「標準」という言葉をよく耳にするようになりました。これは環境問題に対する世間の関心が高まっていることも一つの要因かもしれませんが、「標準」についても、昨年(1999年)末に物理基礎定数の改定が行われたこともあり、世間の標準に対する意識が高まってきているように思います。特に産業界においては、生産工程やプロセス管理などといった部門を中心として、この認識は必要不可欠であり、また日常的にかかわっているのではないでしょう。

標準については、最近の測定法の改善や実験装置の改良により、従来よりも高い精度の測定が行われるようになってきており、その進展が注目されているところです。このような状況にあって、標準(研究)の現状や今後の課題について、「精密工学」との関連に視点を当てながら、ここで見直してみることに意義があると考え、取り上げさせていただきます。

標準というと、まずSI(国際単位系)が頭に浮かんできます。SIでは7つの基本単位(m, kg, s, A, K, mol, cd)が定義されています。これら7つの基本単位について、それぞれを取り上げて考えてみることも意味があると思われますが、本特集では「組立単位」

も視野に入れて「精密工学」に特にかかわりの深い、実用的な標準についてまとめてみました。テーマの性質上、基本的なところで多くの読者諸兄に共通する事項や興味深い内容が含まれており、親しんで読んでいただけないかと思えます。また標準(の研究)には光干渉技術など、多くの精密測定技術が基本的なところで重要な技術として関与しており、このような技術の「標準の改善」への役割についても見逃すことができません。そしてこれがまた、産業界を始めとする多くの技術分野の進展に貢献するものと思われる。

今回は標準研究の第一線で活躍なさっている専門の研究機関の研究者の方々を中心に執筆をお願いいたしました。紙面の都合上、実用的な標準について、すべてを取り上げることはできませんでしたが、読者諸兄には本特集号を読み進めていただくことによって、個々の標準について、より身近に感じていただくと共に、その経緯や現状について理解を深めていただけたらと思います。またこれを機会に今後、標準の関係機関やその研究者と、これを活用する産業界を始めとする各分野の研究者、技術者が積極的に交流を深め、互いの意志疎通を図ることができるような場が、ますます増えていくことを期待する次第です。最後にご多忙のところ、快くご執筆いただいた著者の方々に、この場をお借りして深く御礼申し上げます。(南波昭宏)