フェムト秒レーザーによる 精密プロセッシングの研究動向と将来展望*

Femtosecond Laser Micromachining

小原 實**

Minoru OBARA

Key words

femtosecond laser, multi-photon absorption, non-thermal process, laser ablation, photonic device fabrication

1. はじめに

レーザーマテリアルプロセッシングは、現在、産業界において欠かすことのできないツールとして浸透している。従来の連続発振レーザーやナノ秒レーザーを用いたレーザーマテリアルプロセッシングでは、加熱・溶融を介した加工が主であった。これに対し近年注目を集めているフェムト秒レーザーマテリアルプロセッシングでは、多光子吸収を利用したプロセッシングや熱影響を無視できる微細加工が可能であり、次世代の加工ツールとして盛んに研究開発が行われている^{1) 2)}。

フェムト秒レーザーとはそのパルス幅が $10^{-14} \sim 10^{-13}$ s (10 fs $\sim$ 100 fs) 程度の非常に短い時間内にエネルギーが集中しているパルスレーザーを示す。100 fs のパルスのエネルギーを 1 mJ とすると、光パワーは 10^{10} W (10 GW) になる。このパルスを直径 20 μ m に集光すると光強度は約 3×10^{19} W/m² に達し、1 μ J でも約 3×10^{16} W/m² の強度に達するので高強度物理過程が誘起される。この時間幅は物質の電子・格子緩和時間より短いので、まず電子のみが加熱される。電子系の温度と格子系の温度は異なり、二温度モデルでエネルギー状態は記述される。この超短時間性は超高速の物理現象を直接観測するのに有用であり、1999年に Caltech の Zewail がフェムト秒レーザーを用いて分子間結合形成のダイナミクスを明らかにし、「フェムト秒化学」の創成に貢献したことによりノーベル化学賞を受賞したのは記憶に新しい。

フェムト秒レーザーマテリアルプロセッシングの大きな特長は、超短パルスによる非熱的加工、多光子過程によるレーザー波長以下の精密加工、多光子吸収によるレーザー波長で透明な材料の加工の3つが挙げられる。このような特長を併せ持

つ加工ツールはフェムト秒レーザー以外には存在しないため、次世代の加工ツールとして理化学研究のみならず、産業界からの期待も極めて大きい。今日では半導体、金属、誘電体、バイオ・生体など様々な先端材料のフェムト秒レーザープロセッシングが行われており、従来の加工ツールでは実現できないユニークなプロセッシングが実現されている^{3) 4)}。

この特集では5つの最前線の成果が報告されているので、ここではフェムト秒レーザープロセッシングの物理を中心に最近の動向と展望を述べたい。

2. フェムト秒レーザーによるマテリアルプロセッシングの物理

フェムト秒レーザーによるマテリアルプロセッシングに関する研究は1990年代中頃から盛んになり、金属、半導体、誘電体、生体材料など様々な材料の優れた加工特性が明らかにされてきた。市販されているチタンサファイアレーザーの中心波長が800 nm 付近のフェムト秒レーザーが主に用いられてきた。フェムト秒レーザー精密加工特性は、パルス幅、照射強度（フルエンス、ピーク強度）、集光系、プロセッシング環境など様々なパラメータに大きく依存するので、それぞれ最適な条件に調整することが重要である。

2.1 レーザパルス幅とフルエンス依存性

フェムト秒レーザーを用いたマテリアルプロセッシングの特長の1つは、パルス幅が電子格子緩和時間よりも短いため電子系と格子系が熱平衡状態になる前に物質にエネルギー注入が可能であり、熱影響のほとんどない加工が可能なことである。ここでは誘電体、金属、半導体、および生体材料のフェムト秒レーザーアブレーション加工のパルス幅とフルエンス依存性について述べる。

図1に示すように、誘電体である熔融石英 (α -SiO₂) のレーザーアブレーション閾値がパルス幅 τ が 10 ps 以下になると $\tau^{1/2}$ 則から逸脱することが、1994年に Mourou らによって実験的に確認された⁵⁾。Mourou らのモデルでは多光子吸収は種になる電子を生成するだけに過ぎず、電子密度の増大はアバランシェイオン化（古典吸収と衝突イオン化を含む）が支配的になるためである。アバランシェイオ

*原稿受付 平成 18 年 6 月 6 日

**慶應義塾大学理工学部電子工学科（横浜市港北区日吉3-14-1）

小原 實

1976 年慶應義塾大学大学院博士課程修了 工学博士。研究内容は、高出力レーザーとその応用研究、高強度フェムト秒レーザーの開発と先端的物質プロセッシングなど。産学連携にも注力。OSA Fellow, IEEE Fellow.

図1 アブレーション閾値フルエンスのパルス幅依存性⁵⁾

ン化による自由電子生成レートはレーザーのピーク強度の1/2乗に比例する。これに対して、1996年にStuartらは溶融石英のアブレーション閾値をより詳細に調べ、パルス幅10 ps以下の領域においてアブレーション閾値はパルス幅の減少と共に増加しないという結果を得た⁶⁾。彼らはアバランシェイオン化による自由電子生成レートはレーザーのピーク強度に線形に比例するというモデルを提案し、次の非線形レート方程式によって誘電体のフェムト秒レーザーアブレーションの閾値をモデル化した。

$$\frac{dn}{dt} = \gamma(I)n + P(I) \quad (1)$$

ここで n は自由電子密度、 γ はアバランシェイオン化レート、 P は多光子吸収レートである。このモデルでは自由電子密度が臨界プラズマ密度($n_c = 10^{21} \lambda^{-2} \text{ cm}^{-3}$, λ (μm)はレーザー波長)に達したときをアブレーション閾値と仮定している。StuartらはこのモデルとKeldyshによる多光子吸収理論⁷⁾を組合せ、パルス幅100 fs以下の誘電体のフェムト秒レーザーアブレーションにおいては、自由電子の生成はアバランシェイオン化の寄与はほとんど無視でき多光子吸収が支配的であると結論した。Stuartらのモデルではパルス幅10 ps以下の領域においてアブレーション閾値はパルス幅の減少と共になだらかに減少する。この問題は、Krauszらによって最短5 fsのフェムト秒レーザーを用いたアブレーション実験で解決した⁸⁾。

パルス幅20 ps以下のレーザーによる誘電体のアブレーションの特長は、そのアブレーション領域は入射レーザービーム断面のピーク部分のみに限られており、熱影響層など周囲への影響はほとんど生じないことである⁹⁾。この理由は、多光子吸収の閾値を超える部分だけで吸収が起こり、かつ電子系と周囲の格子系の温度が非平衡状態にありながらアブレーションが起こるためである。パルス幅が20 ps以上のアブレーションの場合は、アブレーション領域に熱影響層が現れるため精密な加工が難しくなる。

2.2 誘電体のアブレーション過程

上述の誘電体のレーザーアブレーションの場合には、最初に多光子吸収によって種となる自由電子が生成され、その後自由電子による古典吸収と衝突イオン化によってプラズマ密度が上昇する。多光子吸収はピーク光強度に依存する非線形光吸収過程であり、ピーク強度が高い程、多光子吸収レートは高くなる。例えば、溶融石英のバンドギャップは約

図2 フェムト秒レーザーアブレーション過程のエネルギー移動の概略図(二温度モデル)

9.0 eVであるので、波長800 nm (1.55 eV)の光に対して溶融石英では六光子吸収過程が起こる。このためパルス幅が十分短い場合、誘電体のアブレーション閾値は決定論的に決まり、パルス幅が長く光強度が低下すると多光子吸収レートは低くなるため、不純物に起因する欠陥を介してのイオン化に影響されるようになり確率論的となる¹⁰⁾。Kautekらは、パルス幅5 fsと220 fsのフェムト秒レーザーを用いて溶融石英とボロシリケートガラスのアブレーション加工形状を調べたところ、パルス幅5 fsの場合の方が再現性と制御性の高いアブレーションが可能であることを実証した¹¹⁾。

伝導帯の電子の電子・格子緩和時間は物質の電子・格子の結合の強さに依存する。結合の強い溶融石英では150 fsと非常に短時間で起こる。一方サファイア(Al_2O_3)や酸化マグネシウム(MgO)は50 ps以上であることが知られており、アブレーションの起こる時間も電子・格子緩和時間に依存する。

2.3 金属のアブレーション過程

誘電体と異なり、金属の場合は初めから十分な自由電子(伝導電子)が存在しているため主に古典吸収によってレーザーパルスのエネルギーが金属に吸収される。従来の1 ns以上のパルス幅のレーザーを用いて金属をアブレーションした場合は、金属の高熱伝導率のため熱影響層が現れ、精密加工は困難であった。ところがフェムト秒レーザーでは、図2に示すように電子系と格子系が熱平衡状態に達する前にエネルギー注入が完了する。その結果、溶融が起こる前にアブレーションが生ずるため熱影響層がほとんど現れない。金属のレーザーアブレーション閾値のパルス幅依存性はNolteらによって二温度モデル¹²⁾を用いて説明された¹³⁾。フェムト秒レーザーパルスを用いた場合のアブレーション閾値は次式で表される。

$$F_{th} \cong \rho \Omega / \alpha \quad (2)$$

ここで ρ は物質の密度、 Ω はアブレーションに必要な熱量、 α は光吸収係数である。(2)式から、アブレーション閾値はパルス幅に依存せず物質の特性のみに依存することがわかる。一方、ナノ秒レーザーパルスを用いた場合のアブレーション閾値は次式で表される。

$$F_{th} \cong \rho \Omega \sqrt{D \tau_L} \quad (3)$$

ここで D は熱拡散係数、 τ_L はレーザーパルス幅である。(3)式から、ナノ秒レーザーアブレーションの場合、アブレーション閾値は $(D \tau_L)^{1/2}$ に比例する。

以上から金属のレーザアブレーション閾値は材料によって異なり、電子・格子緩和時間によって説明される。金属のフェムト秒レーザアブレーション過程については古典的分子動力学法と二温度モデル解析が報告されている¹⁴⁾。

2.4 半導体のアブレーション加工

半導体におけるフェムト秒レーザパルスエネルギー吸収のメカニズムは自由電子による吸収過程の金属とは異なる。シリコン半導体のバンドギャップは1.14 eVであり、波長800 nmのチタンサファイアフェムト秒レーザのフォトンエネルギーが1.55 eVであるため、一光子吸収過程で価電子帯から伝導帯へ電子が励起される。シリコンの光吸収過程をレート方程式で示す。

$$\frac{dn(t)}{dt} = \alpha I(t) + \frac{1}{2} \beta I^2(t) \quad (4)$$

ここで $n(t)$ は自由電子密度、 $I(t)$ はレーザパルスの光強度である。シリコンの線形吸収係数は $\alpha = 3.42 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ であり、二光子吸収係数は $\beta = 50 \pm 10 \text{ cm}^2/\text{GW}$ である。100 fs、1 μJ のパルスを直径20 μm に集光すると光強度は約 $3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ になるので、 $\beta I = 1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ となり、一光子吸収係数の約22倍になる。この倍率は光強度に依存する。これはフェムト秒レーザを用いてアブレーションが起こるようなレーザ光強度では二光子吸収過程が支配的であることを示している。一般に二光子吸収係数は小さいが、フェムト秒レーザのように TW/cm^2 (10^{12} W/cm^2) オーダの高強度照射することで、線形吸収を持つ物質であっても非線形吸収過程の方が支配的となるという非常に興味深い結果が得られる。

GaAs 半導体基板にフェムト秒レーザを照射したときの熔融状態の経時変化が、pump-probe 法によって観測されている。パルス幅100 fsのパルスを照射すると急速な熔融と比較的遅い熔融の2種類の熔融がおこる。レーザ照射開始時から電子が励起状態となり“非熱的な熔融”が起こり、100 ps 程度までは“非均一的な熔融”が起こる。照射後100 ps 程度経過するとナノ秒レーザ照射の熔融と同じメカニズムの“均一的な熔融”が起こる。この均一的な熔融は音速と同じ程度の速度で生ずる。

2.5 生体材料の加工

フェムト秒レーザアブレーションは従来のナノ秒レーザアブレーションに比べてアブレーション閾値が小さく周囲への熱影響が小さいため、生体物質のように大部分が水分で構成される脆弱な材料の加工に最適である。従来、レーザの臨床応用ではナノ秒と連続発振 Nd:YAG レーザが多く用いられており、パルス幅が10 ns 程度と長いこと微細加工は困難であった。この理由は生体材料にレーザを照射した場合、水の急激な加熱により衝撃波が発生し、周囲組織へ損傷を与えるためである。この効果はパルスエネルギーとパルス幅に比例して大きくなるため、フェムト秒レーザを用いると、熱影響層と衝撃波の効果が低減でき、精密加工が達成できる^{15)~19)}。これまで多光子吸収によるフェムト秒レーザアブレーションを利用して視力矯正のための

角膜の整形 (LASIK)¹⁵⁾ や、ヒト染色体の切断¹⁶⁾ が行われている。またヒトの歯のフェムト秒レーザアブレーションでは、熱影響や機械的な損傷のない精密加工が実証されている¹⁷⁾。また歯や骨の主成分であるハイドロキシアパタイトのフェムト秒レーザアブレーション後の化学的特性は、入射パルス幅が50 fs ~ 2 psの間ではアブレーション前と変化がないことが実証されている^{18) 19)}。

2.6 照射パルス数と照射フルエンス依存性

照射パルス数と照射フルエンスはフェムト秒レーザアブレーションの加工形状に大きな影響を与える。照射フルエンスがアブレーション閾値近傍の場合、アモルファス化、微小結晶化が金属で起こることが分かっている。アブレーション閾値よりわずかに大きい照射フルエンス領域でアブレーションした場合、照射パルス数が増すにつれてアブレーション閾値が徐々に減少していくインキュベーション効果が現れる。この効果は誘電体などのワイドバンドギャップ物質のアブレーションの場合は欠陥生成に起因する²⁰⁾。これはレーザパルスが物質に照射されるたびに欠陥密度が上昇し、それに伴い光吸収が増えるためである。ナノ秒レーザアブレーションにおいてもインキュベーション効果は観測されているが²¹⁾、フェムト秒レーザアブレーションの場合効果が大きく現れ、熔融石英の場合にはわずか20パルス照射後にアブレーション閾値は30%低下する²²⁾。フェムト秒レーザ照射による欠陥生成は次のように理解されている。多光子吸収によって電子-正孔対が100 fs 程度の時間スケールで生成され²³⁾、その寿命は自己束縛励起子 (エキシトン) やフレンケル対を生成するまでの150 fs から数 ps 程度である。フレンケル対は再結合せずに色中心を形成する²⁴⁾。またもう1つのメカニズムとして伝導帯に励起された電子の直接捕獲も考えられ、この捕獲電子数密度は自由電子数密度と初期に存在する欠陥数密度に比例する。これらのプロセスによって新しい準位が形成され、レーザパルスの光吸収が促進される。

Stoian らは Al_2O_3 、Si、Au のフェムト秒レーザアブレーション過程を TOF (Time of Flight) を用いて調べ、 Al_2O_3 の場合のみレーザパルス照射からサブピコ秒の間に Al^+ イオンが放出されることを確認した。これはレーザパルス照射によって光電子放出が起こり、照射部の電気的中性が破られることでイオン同士がクーロン力により反発しクーロン爆発 (Coulomb explosion) が起こるためである。金属の場合は電子の移動度が大きいため、電気的中性が破られても瞬時に回復しクーロン爆発は起こらない。インキュベーション効果が現れる前のアブレーション過程では、アブレーション形状は滑らかであり、ナノメートルオーダの精密加工が可能である²⁵⁾。ところが、インキュベーション効果が起こるとアブレーションレートは一桁以上大きくなり、加工形状は粗になる²⁶⁾。また熱伝導率の高い金属においては低フルエンス領域と高フルエンス領域においてアブレーションレートが異なる領域が現れる^{27) 28)}。低フルエンス領域の場合、物質によるレーザパルスのエネルギー

ギーの吸収は光吸収長によって決まり、高フルエンス領域では熱拡散長によって決まるためである。

レーザパルスを金属、半導体、誘電体に複数パルス照射した場合、リップル状やスパイク状の周期構造が形成されることが知られている^{29) 30)}。これはレーザアブレーション閾値近傍の場合、入射するレーザと物質表面で散乱された光が干渉を起こし、アブレーション閾値を超えた領域のみ加工が起こるため形成されると考えられている。これはナノ秒レーザなどパルス幅の長いレーザを用いたアブレーションにおいても観測されている。周期構造における興味深い現象として、シリコン基板にマイクロスパイク構造を作製したところシリコンのバンドギャップ以下の波長である $1.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ に吸収が現れることが報告されている³¹⁾。これは光ディテクター用材料として高価な化合物半導体に替わるものとして期待されている。このマイクロストラクチャーシリコンの近赤外吸収はマイクロスパイク作製時の雰囲気ガスに大きく依存しており、 SF_6 ガス雰囲気中で作製した場合に最も大きな吸収を持つ。

3. ま と め

フェムト秒レーザプロセシングは上述したように魅力的で従来にないプロセシングを開拓してきた。科学的な観点からのフェムト秒レーザと物質との新規な相互作用研究と計測技術研究は今後益々発展するであろう。フェムト秒レーザプロセシングの産業応用は端緒についたばかりである。レーザによる精密加工技術はレーザの短波長化によって発展してきた。超高集積度電子デバイス(ULSI)の加工技術の変遷を遡れば明らかである。これとは対照的にフェムト秒プロセシングは非線形プロセス技術であり、近赤外レーザの照射光強度を制御することで新規精密加工技術を技術革新させるものである。産業応用を飛躍的に発展・定着させるには、産業用フェムト秒レーザ加工機の発展に期待したい。

参 考 文 献

- 1) J. C. Diels, and W. Rudolph: Ultrashort Laser Pulse Phenomena, Academic Press, San Diego, (1996).
- 2) C. Rullière: Femtosecond Laser Pulses, Springer-Verlag, Berlin, (1998).
- 3) D. Dausinger, F. Lichtner, and H. Lubatschowski: Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications, Springer-Verlag, Berlin, (2004).
- 4) D. Bäuerle: Laser Processing and Chemistry, Third Edition, Springer-Verlag, Berlin, (2000) 259.
- 5) D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squire, and G. Mourou: Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO_2 with pulse widths from 7 ns to 150 fs, Appl. Phys. Lett., **64**, (1994) 3071.
- 6) B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry: Optical ablation by high-power short-pulse lasers, J. Opt. Soc. Am. B., **13**, (1996) 459.
- 7) L. V. Keldysh: Sov. Phys. JETP., **20**, (1965) 1307.
- 8) M. Lenzner, J. Kruger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz: Femtosecond optical breakdown in dielectrics, Phys. Rev. Lett., **80**, (1998) 4076.
- 9) B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry: Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses, Phys. Rev. Lett., **74**, (1995) 2248.
- 10) X. Liu, D. Du, and G. Mourou: Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses, IEEE. J. Quantum. Electron., **33**, (1997) 1706.
- 11) M. Lenzner, J. Kruger, W. Kautek, and F. Krausz: Precision laser ablation of dielectrics in the 10-fs regime, Appl. Phys., **A68**, (1999) 369.
- 12) S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man: Emission of electrons from the surface of metals induced by ultrashort laser pulses, Sov. Phys. JETP., **39**, (1974) 375.
- 13) B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann: Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, Appl. Phys., **A63**, (1996) 109.
- 14) Y. Hirayama, and M. Obara: Heat-affected zone and ablation rate of copper ablated with femtosecond laser, J. Appl. Phys., **97**, (2005) 064903-1.
- 15) T. Juhasz, F. H. Loesel, R. M. Kurtz, C. Horvath, J. F. Bille, and G. Mourou: Corneal refractive surgery with femtosecond lasers, IEEE. J. Select. Topics Quantum Electron., **5**, (1999) 902.
- 16) K. König, I. Riemann, and W. Fritzsche: Nanodissection of human chromosomes with near-infrared femtosecond laser pulses, Opt. Lett., **26**, (2001) 819.
- 17) J. Krüger, W. Kautek, and H. Newesely: Femtosecond-pulse laser ablation of dental hydroxyapatite and single-crystalline fluoroapatite, Appl. Phys., **A69**, (1999) S403.
- 18) K. Ozono, and M. Obara: Tailored ablation processing of advanced biomedical hydroxyapatite by femtosecond laser pulses, Appl. Phys., **A77**, (2003) 303.
- 19) M. Kamata, T. Imahoko, K. Ozono, and M. Obara: Material processing by use of a Ti:sapphire laser with automatically-adjustable pulse duration, Appl. Phys., **A79**, (2004) 1679.
- 20) D. Bäuerle: Laser Processing and Chemistry, Third Edition, Springer-Verlag, Berlin, (2000) 250.
- 21) L. D. Merkle, M. Bass, and R. T. Swimm: Multiple laser-induced bulk damage in crystalline and fused quartz at 1.064 and $0.532 \mu\text{m}$, Opt. Eng., **22**, (1983) 405.
- 22) D. Ashkenasi, M. Lorenz, R. Stoian, and A. Rosenfeld: Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation, Appl. Surf. Sci., **150**, (1999) 101.
- 23) G. Petite, P. Daguzan, S. Guizard, and P. Martin: Time-resolved studies of carriers dynamics in wide band gap materials, Nucl. Instr. Meth. B, **107**, (1996) 97.
- 24) E. Eva, and K. Mann: Calorimetric measurement of two-photon absorption and color-center formation in ultraviolet-window materials, Appl Phys. **A62**, (1996) 143.
- 25) R. Stoian, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, I. V. Hertel, N. M. Bulgakova, and E. E. B. Campbell: Surface charging and impulsive ion ejection during ultrashort laser ablation, Phys. Rev. Lett., **88**, (2002) 97603.
- 26) R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, and E. E. B. Campbell: Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al_2O_3 , Phys. Rev., **B62**, (2000) 13167.
- 27) K. Furusawa, K. Takahashi, H. Kumagai, K. Midorikawa, and M. Obara: Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti: sapphire laser, Appl. Phys., **A69**, (1999) S359.
- 28) S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, and A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wllegehausen, and H. Welling: Ablation of metals by ultrashort laser pulses, J. Opt. Soc. Am., **B14**, (1997) 2716.
- 29) J. Bonse, S. Baudach, J. Kruger, W. Kautek, and M. Lenzner: Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology, Appl. Phys., **A74**, (2002) 19.
- 30) Q. Wu, Y. Ma, R. Fang, Y. Liao, and Q. Yu, X. Chen, and K. Wang: Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film, Appl. Phys. Lett., **82**, (2003) 1703.
- 31) T. -H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, and E. Mazur: Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses, Appl. Phys. Lett., **73**, (1998) 1673.