レーザープロセッシングによる物質処理

Laser Materials Processing

豊田浩一（理化学研究所）

TOYODA Koichi(IPCR,RIKEN)

レーザープロセッシングによる物質処理は、光を使った生産技術の基礎を開拓するものであり、これは将来の産業技術の高度化に通じる。プロセス技術の将来の夢は、ここでも多少具体的に触れるが、自己整合性、寸法の自律的決定、自動停止といったような自立性を持つプロセスの実現である。つまり、機械の制御の精度が少々悪くても希望の組成や、寸法が得られる。レーザープロセッシングは、このような夢を実現する可能性を与えてくれるのではないかと期待している。

1. レーザープロセッシングの特長

レーザープロセッシングの特長は、高エネルギー密度で分子結合を切断し、その部分で起きる化学反応を制御することである。他のプロセス技術と比較したとき、レーザーのような高いエネルギー密度は達成されない。また、レーザーによる分子の分解は直接的で効率が高い。

この場合、レーザープロセス応用では、短パルスによる急速なエネルギーデポジションや短波長レーザーによる直接光分解、表面電磁波のような光波長そのものを尺度とするような様々な応用が可能である。さらに、コントラスト比の大きな物性変化を利用した自己整合プロセスへの発展が期待できる。

2. 物質処理

高いエネルギー密度で反応制御する例として、まず、短パルスレーザーの特長を述べる。レーザーアブレーションのパルス幅依存性から、170 fsパルスでは、特徴的にアブレーション体積が大きい。アブレーションの波長依存性に関しては、ポリマフィルムや石英基板に対して真空紫外レーザーの寄与を示した。次に、エキシマレーザー光分解による反応制御を利用して、外部より官能基を導入することで表面が親油性に転換される。これと類似の方法で自己整合的金属化も可能である。自己整合的金属化に関しては、GaAsの場合、レーザードーピング領域への選択的金属堆積を利用して、自己整合的オーミック接触が作成される。レーザー加熱を利用するプロセスでは、通常、波長依存性は少ないとされるが、GaAs上のアルミナ薄膜の場合、ArFとKrFとの僅かな波長の違いでも、大きな差異が観測される。また、この場合の物質選択性は境界面でのエッチングの自動停止ということに現われる。表面電磁波エッチングの応用では、幾何学的な大きさがレーザー波長で自律的に決定される。最近、可変波長レーザーが進んでいるので、この方法を使えば、光波長オーダーの微細加工が自由にできることとなる。

以上、概要を述べたようにレーザープロセッシングでは、レーザー強度、光量子エネルギー、光波長などレーザーの性能を工夫して使えば、特長ある物質処理への応用が可能である。

3. フェムト秒レーザーとポリマアブレーション

フェムト秒レーザーは最近、コンパクトな装置が入手できるようになり、ポリマアブレーションのようなプロセス応用に使用されるようになった。極限的な短パルスによるアブレーションは、従来考えられていた、いろいろの疑問点を解決する。これは、レーザープロセッシング研究の中で最もホットな話題である。われわれのところで開発されたフェムト秒レーザーはパルス幅可変という特長がある。フェムト秒（とは言ってもサブピコ秒といったほうが正確であるが）の場合、瞬間的にエネルギーがデポジットされるので、熱的な影響がなく、理想に近い光分解が起きていることが予想される。

アブレーション深さのレーザーフルエンス依存性（図1）を考察すると、ポリマーを構成するクロモフォールがブリーチングするというモデルの理論で説明される。

フェムト秒レーザーでは、熱伝導やその他のエネルギー損失がないので、長パルスに比べて効率が高いと言われる。そのことを端的に示すデータがある。図2はいろいろのパルス幅でアブレーションしたときの体積をレーザーエネルギーで規格化したものである。パルス幅170 fsの時、最もアブレーション体積が大きくしかも、レーザー強度が低くなくても飽和しないのが特長である。光エネルギーはほぼ100%分子結合の切断に費やされ、熱エネルギーへの転換は僅少である。したがって、周囲への影響は最小に抑えられる。

図1 fsパルスとエッチレート

図2 アブレーション体積

図3 VUV波長依存性

図4 多重波長励起（石英）

図5 テフロン of 接触角

4. 真空紫外レーザーとポリマアブレーション

反ストークスラマンレーザーによって、真空紫外領域でいろいろの波長でレーザーパルスが得られる。これによって、ポリマアブレーションの波長依存性が明らかにされた。図3は、テフロン (PTFE) の場合である。真空紫外レーザー光、波長160nm(7.75eV)では、レーザーフルエンス、0.4 (J/cm²) において、照射回数に比例する。しかし、それより長い波長、171nm、2.6(J/cm²)および184nm、6.5(J/cm²)では、何らの変化も見られない。このように、光量子エネルギーが低くなると、たとえレーザーフルエンスを16倍に増加してもアブレーションは起きない。

5. 石英アブレーションの多重波長励起

石英は結合エネルギーが大きいのでレーザーアブレーションが難しい。反ストークスラマンレーザーの真空紫外線(波長、171nmおよび160nm)を使うことで制御性よくアブレーションされる。真空紫外線を予め石英に照射しておく場合と、同時照射する場合とでは、少し様子が異なるが、いずれの場合も266nmの波長帯に新たな光吸収帯が発生し、光を効率よく吸収するためと考えられる。他のフッ素レーザー(波長、157nm)を用いた研究例では、スレッショールド・レーザーフルエンス、620mJ/cm²、実効吸収係数 2.4×10^5 (/cm)と報告されるが、同時照射の実験では、実効吸収係数 3.4×10^5 (/cm)と、157nmに匹敵する大きな値が得られた。この方法を我々は、多重波長励起と名付けている。予備照射の場合(図4)のエッチレート、4mm/パルスは、同時照射に比べて約10倍以上効率が低い。

6. テフロンの親油性への転換

レーザーアブレーションにおいて、レーザーで固体の分子結合を切断する例をいくつか紹介したが、その応用として、除去加工でなく、もっと積極的に分子結合を利用すると、固体表面の物性をコントロールできる。このような考えから、次にテフロン表面を発油性から親油性に転換した例を紹介する。つまり、分子結合が切断された所に別の官能基を導入することである。図5は、トリメチル硼素の雰囲気においてArFエキシマレーザーを照射した試料のベンゼンに対する接触角変化を示す。レーザーフルエンス25mJで3000回照射したサンプルでは接触角がゼロになる。この条件では、テフロン表面に損傷を与えない。従って、接触角変化は表面分子が修飾された結果であると結論される。

表面修飾を利用すると、金属薄膜をレーザー照射のパターン通りにメッキできる。このような現象は自己整合的に金属化ができることを示す例である。自己整合的プロセスは半導体などの微細加工において魅力ある方法である。特に、パターンサイズがサブミクロンオーダーになると重ね合せ誤差などの問題から、このような物質の組み合わせを見い出すことが重要な課題であるといえよう。

7. アルミナ薄膜の選択エッチング

レーザー熱分解が支配的な場合であってもレーザー波長が問題となることがある。次にその例を紹介する。GaAs上のアルミナ薄膜のレーザーアシストエッチングは、自動停止と波長選択性を示すよい例である。図6は、ArFとKrFによるエッチング特性であるが、前者の場合、スレッショールドは約10mJであるのに対して、後者の場合その3

倍となっている。また、図7は、アルミナ薄膜のエッチングの照射時間の関係である。共に、時間と共に単調増大するがGaAsとの境界面に達すると、それ以上時間をかけてもエッチングは進まない。つまり、エッチングは自動的に停止する。この場合にもArFとKrFとでは大きな違いがある。ArFでは、直線的にエッチング深さが増加するのに対して、KrFの場合、非直線的である。この差異は薄膜光吸収の波長依存性から論じることが出来る。

図6 エッチング深さ 図7 照射時間の関係 (アルミナ) 図8 自己整合合金断面

8. 表面電磁波エッチングによる量子ドット形成

媒質中の光波長が微細構造の大きさを決定するレーザープロセッシングとして、表面電磁波の利用がある。エバネセントウェーブなど表面に拘束された電磁波を利用してサブミクロンサイズのドットが形成される。これは、他のケースでは、反応領域が投影されたパターンの大きさで決定されるのとは様子が違う。西暦2010年までには、70nmリソグラフィーをどのようにして行うかが将来の大きな問題となっている。そのためには、ここで示したような、光の波長をスケールとして用いるプロセスがもっと一般的に明らかにされる必要がある。

9. 自己整合的プロセス

MOS-FETの製作では、ゲート電極をマスクとしてイオン注入し、ソースやドレイン領域が自己整合的に作成され、デバイスプロセスの向上に役立っている。これと類似の自己整合プロセスを見い出して行くことが重要である。GaAsのレーザードーピングでは、ドーピングされた領域に選択的に金属が堆積する。図8は、堆積した金の薄膜の断面プロフィールである。これは一例である。さらにミクロなレベルで自己整合ということがなされれば、レーザーを使った固体表面の分子修飾と言うことも可能になる。

10. 今後の課題

最初に述べた、フェムト秒アブレーションでは熱緩和の寄与が少ないので、そういった、非熱平衡の状態が利用できる。これによって、ミクロレベルでの自己整合ということも可能となる。レーザープロセッシングによる物質処理は、方向としては、そのような極限的な領域へ進んで行くことは間違いない。