波形制御パルス YAG レーザによるアルミ合金の溶接

Welding of Aluminum Alloy Using Shaped Pulses with YAG Lasers

○岡田直忠、山田明孝 (株)東芝 生産技術研究所)

Naotada Okada, Toshitaka Yamada (Manufacturing Engineering Research Center, Toshiba Corp.)

1.はじめに

アルミ合金のレーザシーム溶接は近年、リチウムイオン二次電池等で適用が始まりつつある。酸化膜除去処理が不要で非接触シーム溶接ができるため、アルミ合金の溶接法としては優れた方法の一つである。しかし、クラックが生じやすい、溶接が不安定、鉄に比べて著しく大きなパルスエネルギーが必要、等の問題があるため、安定性や経済性が要求される量産工程には適用が難しかった。本研究では通常使われる矩形パルスに変えて波形制御パルスを用いた場合の効果を調べたので報告する。また、合金組成と溶接性の関係、パージガスの影響についても調べた。

2. 実験方法

レーザ装置としては東芝メカトロニクス製波形制御パルス YAG レーザ LAY806HB(最大平均出力 400W)を使用した。このレーザ装置は波形を分解能 0.1 ms、200 分割で設定でき、波形設定の自由度が高い。レーザ光はファイバで伝送後、スポット径 0.45mm に集光した。突合わせシーム溶接は板厚 0.5 mm のアルミ合金材について行った。

3. 結果および考察

3.1 合金材料とパージガスの評価

各種合金材料について、bead on plate で照射した際のクラック発生状況を調べた結果を表 1 にしめす。パルス幅 3 ms の矩形パルスを用いた。純アルミ以外の合金では、Mg を含まない A3003 がクラックが発生しにくい。また、大気中、N₂ パージ、Ar パージで溶接状態を評価したところ、大気中で行った場合は溶接部断面に気泡が多く発生し、溶接品質が劣ることがわかった。N₂ パージ、Ar パージの場合は良好な溶接状態が得られた。

3.2 パルス波形の評価

A3003 材の突合わせ溶接について、発振開始後 0.8 ms 以内にピークを持ちその後徐々に出力が低下する三角波状の波形制御パルス(パルス幅 3 ms)と矩形波(パルス幅 3 ms)で溶接を行なった。波形制御パルスを用いて行った溶接部の断面写真を図 1 に示す。波形制御パルスにより以下のような効果が得られることがわかった。

(1)矩形パルスを用いると母材温度上昇により溶込みが突然深くなる現象が発生したが、波形制御パルスでは安定した溶け込みが得られた。

(2)矩形パルスで突合わせ溶接を行った場合、マイクロクラックが観察された。bead on plate ではクラックは観察されなかったためこのクラックは突合わせ部に存在する酸化膜起因と思われる。波形制御パルスを用いた場合はマイクロクラックは観察されなかった。

(3)溶込み深さ 0.5 mm を得るためのパルスエネルギーは矩形パルス 6 J に対し波形制御パルスでは 4 J に小さくできた。

4. まとめ

アルミ合金材では A3003 が溶接割れが起こりにくい。Ar または N₂ パージ下で波形制御パルスを用いることにより、安定性、経済性に優れた良好な突合わせシーム溶接ができることがわかった。

表 1 合金種類と凝固割れの発生

材質	凝固割れ	Mg 量 (%)	引張強度 (N/mm ²)
A1050 (純 Al)	○なし	--	70
A1100 (純 Al)	○なし	--	90
A3003 (Al-Mn)	○なし	--	110
A3105 (Al-Mn)	×発生	0.2-0.8	115
A3004 (Al-Mn)	×発生	0.8-1.3	180
A5052 (Al-Mg)	×発生	2.2-2.8	195
A5083 (Al-Mg)	×発生	4.0-4.9	290

図 1 溶接部断面写真。材質 A3003。

大出力 YAG レーザによる水中加工技術の開発

Development of underwater laser processing with high power YAG laser
 上原 実^A、金澤祐孝^A、大脇 桂^A、土屋和之^A、長澤裕二^B、小嶋敏雄^B
 Minoru Uehara, Hiroataka Kanazawa, Katsura Ohwaki, Kazuyuki Tsuchiya,
 Yuji Nagasawa and Toshio Kojima
 (石川島播磨重工業株式会社 ^A技術本部、^Bエネルギー事業本部)
 (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co. Ltd.)

1.はじめに

大出力 YAG レーザ加工技術は、光ファイバによる伝送が可能で、そのアクセス性および自由度の高さから、これまでとは異なった環境下での利用が期待されている。筆者らは、大出力 YAG レーザによる溶接、切断技術を水中環境で適用することを目的とした開発を現在進めている。今回、水中環境下における溶接試験ならびに切断試験を行い、その基本的な特性について調べたので報告する。

2.実験装置

実験では、4 kW YAG レーザ発振器(IHI 製、iLS-YC-40A)を用い、コア径 1.0 mm の光ファイバでレーザー光を水中加工ヘッドまで伝送した。水中加工ヘッドは、レーザー光と同軸に供給するシールドガスあるいはアシストガスによって部分的に気中雰囲気を形成させる局部遮水方式を採用している。

3.試験結果

(1)水中溶接特性

水中で溶接を行う場合、水深の増加によって溶接雰囲気圧力が増加する。この圧力が溶接特性に与える影響を調べるため、加圧水中環境下(～0.4 MPa、水深～30 m 相当)でステンレス鋼(SUS304、板厚 11.5 mm)のビードオンプレート試験を行った。シールドガスにアルゴンを用い、レーザー出力 3.0 kW、溶接速度 0.5 m/min の条件における試験結果を図 1 に示す。雰囲気圧力の増加とともに溶込み深さが減少し、ビード幅は若干増加する傾向にあり、0.4 MPa においては 3.5 mm の溶込みが得られている。

(2)水中切断特性

切断試験は、アシストガスを酸素とし、レーザー出力～3.5 kW の条件で実施した。大気中および水中環境下における SUS304 の切断板厚と切断速度の関係を図 2 に示す。水中環境下では、大気中に比べて切断可能な板厚および切断速度は減少しているが、最大板厚 30 cm の切断が可能であることがわかった。また、アシストガスにエアーおよび窒素を用いた場合、酸素に比べて板厚、切断速度はそれぞれ落ちるが、切断面品質の良好な切断が水中環境下においても可能であることを確認している。

4.まとめ

大出力 YAG レーザを用いて水中環境下における溶接ならびに切断基礎試験を実施し、構造のシンプルな局部遮水方式によって大気中に匹敵する溶接、切断性能および加工品質が得られることがわかった。

図 1 水中溶接特性

雰囲気圧力と溶込み深さ、ビード幅の関係

図 2 水中切断特性

大気および水中における板厚と切断速度の関係

赤外シャドウグラフ法によるレーザー溶接現象の観察

Observation of laser welding phenomena by an infrared shadowgraph method

○高橋邦充^A, 市村久^B, 米山友之^B, 佐藤俊一^A

K.Takahashi^A, H.Ichimura^B, T.Yoneyama^B, S.Sato^A

(^A 産業創造研究所, ^B 東京電機大学)

(A Institute of Research and Innovation, B Tokyo Denki Univ.)

1. はじめに これまで可視光による連続溶接中のシュリーレン観察を行い, Arガスシールド条件下では溶接プラズマを包むように山型の密度変化領域が形成されることがわかった[1]. 通常の溶接プラズマ(電子密度: $\sim 10^{17}/\text{cm}^3$)は可視光に対して殆ど透明であり, 光の屈折は中性粒子の密度変化に起因する. 今回, 溶接プラズマによるレーザービームの屈折の影響を調べるために赤外光によるシャドウグラフ観察を行った.

2. 実験 図1に赤外シャドウグラフによるレーザー溶接プラズマの観察配置図を示す.

レーザー装置には5kW級高速軸流型直流放電励起CO₂レーザー(川崎重工業製AF5L-Mk2)を用いた. 焦点距離250mmの放物面鏡でSUS304ステンレス鋼上に集光し, レーザー出力2.8kWでビードオンプレート溶接を行った. レーザー光の一部(180W)をミラーで分割してシャドウグラフ光源とし, ZnSeレンズで拡大した後観測部を通過させる. プラズマにより屈折を受けた観測レーザー光はZnSeで再集光後, サーマルイメージプレート(Machen Inst.製, model 22-B)上に投影し, その投影イメージをCCDカメラにより撮影しコンピューターで画像強調処理を行った. 溶接速度, 焦点外し距離, シールドガス流量等の溶接条件を変化させ得られる画像の比較を行った.

3. 結果 図2に溶接速度0.5m/min, Arシールドガスで溶接を行った場合の赤外シャドウグラフ画像を示す. 画像に見られる縦縞は可視光遮光用Geウインドウによる干渉縞である. これより画像中心付近には楕円状の領域ができていたのがわかり, これは観測用のビームがArプラズマにより屈折したために形成されたものと考えられる. 楕円先端は丸みを持ち, この位置から入射するレーザー光はディフォーカスされることが予想される. 仮にビーム幅0.5mmの平行光を入射角 1.6° (ビーム半径/焦点距離)でこの領域(電子密度: $10^{17}/\text{cm}^3$, 屈折率: $n=0.995$, プラズマ長4.6mm)を通過させた場合, ビーム面積は1.4倍になると計算される. 楕円先端が球面であるから入射角は更に大きくなりその結果, 加工用ビームのディフォーカス効果も大きくなることが考えられる. 以上より, 溶接中に発生するArプラズマを抑制しなければ, ディフォーカスによるパワー密度の低下を招き, 溶融特性に大きな影響を与えうることが示された.

図1 レーザー溶接中の赤外シャドウグラフ観察配置.

図2 赤外シャドウグラフによるレーザー溶接プラズマの観察結果.

[1] 高橋他, 第17回年次大会講演予講集, p159.

CO₂レーザ加工用ビーム整形レンズの設計

*松原真人、竹中裕司、○西前順一

(三菱電機株式会社 先端技術総合研究所、*名古屋製作所)

1. まえがき

CO₂レーザは、板金の切断を中心に応用が進められてきたが、熔接、焼き入れ、穴開けといった用途も拡がりつつある。これらの加工応用においては、切断加工に比べて、ビームの強度分布がワーク上に刻印されて残るため、ビーム強度分布を加工に適した形に整形する技術が望まれている。従来、ビーム強度分布の均一化を目的としてセグメントミラーやカライドスコープ等が用いられているが、今回非球面レンズによる位相制御を用いたビーム強度分布の均一化を検討したので報告する。

2. 計算手法

非球面レンズが入射ビームに与えるべき位相差は、基本的には停留位相法の考え方に従って求めたが^{[1],[2]}、現実のレーザ加工機に適用する場合には、共振器アパーチャによる回折光の影響等を考慮する必要があることが明かとなったため、フレネル積分による波動計算を併用して整形ビームの均一性を向上させることを行なった。

3. 結果

図1に計算で求められた非球面レンズの表面形状を示す。滑らかな曲面形状を有しており、ZnSe等に対するダイヤモンドターニングで製作可能と考えられる。

図2は発振器から出射され、非球面レンズに到達するビームの形状を示す。主に共振器のアパーチャによる回折の影響によって、理想的なガウシアン分布からのずれが生じている。図2のビームを非球面レンズを通過させた後200mm伝搬させることによって図3に示す強度分布を有するビームが得られることが計算される。カライドスコープ等で知られているような、ビームの重ね合わせに付随する干渉によって発生するヒゲ状の乱れもなく、均一なビーム強度分布が得られている。

図3に示した均一な強度分布を有するレーザビームを用いることによって、焼き入れ加工等において加工品質の向上が期待される。今後、今回設計した非球面レンズを試作し、加工試験を行なっていく予定である。

参考文献 [1] 根本 他：電学論A、115巻8号、平成7年

[2] Phillip H. Maiyak, Appl. Opt. 31 NO.22, 4377-4383(1992)

図1. 非球面レンズ形状

図2. 整形前のビーム強度分布

図3. 整形後のビーム強度分布

短パルスCO₂レーザによるCSP個片化技術の開発
Development of CSP(Chip Scale Package) Singleton Technology
with Short Pulse CO₂ Laser

○野口淑恵、今村兼次、川津昭信、中尾伸
(三菱電機(株) 半導体基盤技術統括部)

○Yoshie Noguchi, Kenji Imamura, Akinobu Kawazu, Shin Nakao
(Manufacturing Technology Division, Semiconductor Group, Mitsubishi Electric Corporation)

1. はじめに

電子機器の小型化トレンドの進展にともない、LSIのベア・チップと同程度の外形サイズの小型ICパッケージであるCSP(Chip Scale Package)の量産化の要求が急速に立ち上がってきている。当社のCSPのフレームに使用されるガラスエポキシ基板(ガラエポ基板)は、比較的廉価であることを特徴としているが、ガラス繊維により強化されているので、切断時に力加わると切断面にクラックが生じる場合がある。そこで、クラックを発生させることなく切断できる、非接触のレーザ切断技術について報告する。

2. ガラスエポキシ基板の切断

切断実験には、短パルスCO₂レーザ⁽¹⁾(シングルモード)を用いた。ガラエポ基板(t0.1mm)およびCu(t15μm)付きガラエポ基板(t0.1mm)を切断したときの切断分離限界を図1に示す。

また、ガラエポ基板は、ガラスとエポキシ樹脂の複合材のため、レーザ切断面に凹凸が生じる。切断面の品質の評価結果一例を表1に示す。表1の熱影響幅は、面粗度を含んだ値である。

	面粗度	熱影響幅
ガラエポ	～50 μm	～80 μm
Cu +ガラエポ	～70 μm	～100 μm

表1 切断品質

図1 レーザ出力V S 切断速度

3. 金型レスパッケージング技術の検討

チップを封止する封止樹脂の外形は、金型で形成されている。レーザ切断技術を封止樹脂の外形形成に適用することにより、品種毎のモールド金型が不要となる。図3に、封止樹脂(t0.6mm)付きガラエポ基板(t0.1mm)の切断面の写真を示す。切断面には熱影響による変色が見られるが、パッケージ表面側には全く損傷を与えずに切断できた。

図2 切断面写真

4. まとめ

クラック発生のない非接触なレーザ切断によるCSPの個片化技術を開発した。今後は、量産導入可能な装置を開発する予定である。

(1) 水野他：三菱電機技報 Vol.71 No.4 1997 p41-46

レーザーアブレーションを用いた透明電極用TiNの反射防止膜形成

Formation of antireflection film for TiN transparent conductor by laser ablation

○松谷 貴臣、松柴 宏明、中山 斌義、久保 宇市

Takaomi MATSUTANI, Hiroaki MATSUE, Takeyoshi NAKAYAMA and Uichi KUBO

(近畿大学 理工学部 電気工学科)

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Science & Technology, KINKI University.)

はじめに

高融点、高強度で化学的に安定な窒化チタン (TiN) は、熱や電気の良い導体であるため、耐久性を要する透明電極膜に用いられている。しかし、半導体型の透明電極 (例えば Indium Tin Oxide等)と比較した場合、金電極同様メタリックな特徴を示すため、その反射率が問題となる。一般には、反射率を低減するため金属酸化物誘電体の付加で解決される。我々は、比較的低真空中で成膜が可能であり、また膜厚の制御が容易であるという特徴を持つパルスレーザーを用いたアブレーション法に着目し、Tiターゲットと雰囲気ガスとの反応を利用したTiN透明電極の作製に従事している。本報告では、TiN透明電極の反射防止膜としてTiO₂薄膜に着目し、TiO₂/TiN/TiO₂三層膜の作製を試みるものである。

実験方法

O₂雰囲気中に置いたTiターゲットにKrFエキシマレーザー ($\lambda=248\text{nm}$, $\tau=23\text{ns}$) を照射し、アブレーション粒子を距離: $d=1\text{mm}$ 離れたSiO₂基板上に室温で堆積させた。照射条件はそれぞれ照射強度を $10\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$ 、繰り返し周波数を 10Hz とした。試料の組成分析には光電子分光法 (XPS) を用いた。作製した試料の透過率の測定には紫外-可視分光光度計を用いた。また窒素雰囲気中 (0.8 Torr) で作製したTiNとTiO₂/TiN/TiO₂三層膜における45°反射率を比較した。

結果および考察

図1は、O₂雰囲気圧力を変化させ作製した試料表面のXPSスペクトルを示す。O₂圧力 $3 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ で成膜した試料では、 454.7 eV にTi-Oを示すピークが優勢であるのに対し、O₂圧力の増加とともに 458.5 eV にTi-O₂の結合を示すピークが顕著になる事が判る。またO₂圧力 1.0 Torr で成膜した試料では、 530.8 eV に現れたO-1s軌道を示すスペクトルと比較した結果、OとTiの成分比が化学量論的にTi:O=1:2を示したことからTiO₂薄膜が形成されている事が判った。図2はO₂圧力 1.0 Torr で成膜した試料の透過率を示す。可視領域の透過率は約90%で、バンドギャップが約3.2eVを示したことから、光学的にも良好なTiO₂膜が形成されている事が判る。図3は、アブレーションによって作製したTiNとTiO₂/TiN/TiO₂三層膜における45°反射率を示す。TiNのみでは約40%の反射を示しているのに対し、三層膜では反射率が10%以下に抑えられている事が判る。詳細は、大会にて報告する。

図1. O₂雰囲気を変化させTiを堆積させた試料のXPSスペクトル

図2. O₂雰囲気中でTiを堆積させた試料の紫外-可視領域における透過率

図3. レーザーアブレーションによって作製したTiNとTiO₂/TiN/TiO₂三層膜における45°反射率

均一化ビームを用いたPLD法によるSi(100)上へのTiN薄膜成長 Growth of TiN film on Si(100) by pulsed laser deposition using a homogenized beam.

○小幡孝太郎[△]、杉岡幸次、高井裕司[△]、緑川克美
○K. Obata[△], K. Sugioka, H. Takai[△], and K. Midorikawa

理化学研究所、東京電機大学工学部[△]
RIKEN, Tokyo Denki University[△]

1. はじめに

パルスレーザーデポジション法(PLD法)を用いることによって堆積させる薄膜の特性は、一般的にレーザービーム照射条件、基板温度、雰囲気などに依存する。特に我々は、ターゲットで起こるアブレーション現象によるレーザーフルエンスなどのレーザービーム照射条件が膜中に混入するパーティクル数や堆積速度などの薄膜の特性に大きく依存していることを解明した¹⁾。そこで本研究では、レーザービームのエネルギー分布に着目し、空間的にエネルギー強度分布を均一化させたビームを用いることによって作成した薄膜と、従来用いられているレーザービームによって作成した薄膜の特性の比較を行った。

2. 実験方法

図1に実験装置図を示す。実験は、TiNターゲットにKrFエキシマレーザー($\lambda=248\text{nm}$, パルス幅:34ns, 繰り返し周波数:5Hz)をホモジナイザーによってターゲット上でのレーザーエネルギーの空間強度分布を均一化した場合(均一化ビーム)と、均一化していない場合(不均一化ビーム)で照射した。基板はSi(100)を用いて、均一化ビームと不均一化ビームを照射面積、照射パターン、照射時間が同一となる条件でターゲットに照射して薄膜を作成し、膜中に混入する粒子の大きさや数、表面形態、結晶性などの違いを検討した。

3. 考察

XRDによる評価では作成した薄膜は均一化ビームでも不均一化ビームでも(200)の配向性をもっており、Si(100)基板上にエピタキシャル成長していることが分かった。一方、図2に、成長した薄膜中に存在するパーティクル数の堆積速度依存性を示す。この図から均一化ビームを用いることによって基板上へ堆積するパーティクル数を低減できることが分かる。

1)小幡他:第58回応用物理学会学術講演会

図1. 実験装置図

図2. パーティクル数の堆積速度依存性

誘電体バリア放電エキシマランプを用いた薄膜形成

Thin Film Preparation with Dielectric-Barrier Discharge Driven Excimer lamps

○竹添法隆, 横谷篤至, 黒澤宏, 佐々木亘, 松野博光*, 五十嵐龍志*

○N. Takezoe, A. Yokotani, K. Kurosawa, S. Sasaki, H. Mastuno and T. Igarashi (Faculty of Eng., Miyazaki Univ., USIO INC*)

1. はじめに

誘電体バリア放電によって励起された希ガスのエキシマ発光を利用した新しい真空紫外光源であるエキシマランプは、密度こそ低いがレーザー発振の難しい波長域で、高エネルギーフォトンを提供できる光源として、その応用研究が活発になってきている。我々はエキシマランプを用いた新しいデバイスプロセスの開発を目的とした研究として、エキシマランプを光源とした光CVD法（室温でできるフォトンプロセス）による薄膜形成を行っている。¹⁾ 今回は生成した薄膜の表面形状についてAFMを用いて詳しく検討した結果について報告する。

2. 実験

Fig. 1に実験装置の概略を示す。ヘッドオン型Xe₂*エキシマランプ（ウシオ電機製：波長=172nm）を光源として用い、窓として用いたMgF₂に基板（水晶orサファイア）を張り付けている。基板下部の環状パイプの孔からバブラーで気化された原料であるTEOS（Si（OC₂H₅）₄）を基板表面に吹き付けながら照射を行った。このときチャンバー内の全圧は1.5 Torrに保った。

3. 結果

基板上に付着性のよい無色透明な薄膜状の物質が堆積し、そのFTIRスペクトルにはSi-O-Si伸縮運動の強いピークが見られたことから、明らかに石英膜が生成されていることが確認できた。その際の反応は、次式にまとめられる。

また、膜の成長速度は約0.8 nm/min程度であり、200分のオペレーションで約160nmの膜が形成できた。Fig. 2にそのサンプル表面のAFM像を示す。Fig. 3には薄膜表面の自乗平均あらさ（Rms）の照射時間特性を示す。照射開始から200分の間に表面あらさは時間とともに減少する傾向にあり、200分後には照射前の水晶基板の表面あらさの値0.134nmに近い値になっていることがわかる。さらにJIS規格の光学面がRms ≤ 0.5 nmであることから、この薄膜が光学面として十分滑らかであることもわかった。

4. まとめ

高エネルギー低密度フォトンの光化学反応を利用したエキシマランプCVDで、高品質のSiO₂膜を作ることができる。現在、活性ガス混合によるさらなる膜質の改善の検討もっており、その他詳細は当日報告する予定である。

(参考文献)

1) A. Yokotani, N. Takezoe and K. Kurosawa, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1339 (1996).

Fig. 1 A schematic drawing of the experimental setup.

Fig. 2 AFM image of the silica film.

Fig. 3 The surface roughnesses of the silica film vs. irradiation time.

ArF エキシマレーザーによるポリイミド表面への銅薄膜形成

ArF Excimer Laser induced photochemical growth of copper Thin film on polyimide surface

○石井茂美、畑尾健、伊藤伸介、池亀忠広、富田雅明、村原正隆（東海大学工学部）

○S.Ishii,K.Hatao,S.Ito,T.Ikegame,M.Tomita,M.Murahara (Tokai University)

1.はじめに

ポリイミドは、現在フレキシブルプリント基板や航空宇宙用材料として広く用いられているエンジニアリングプラスチックで、化学的に安定であり、耐熱性、機械的強度、耐電気絶縁性、耐放射線性など非常に優れた性質を有し、幅広い分野への応用が望まれている。しかし、その優れた性質故に、従来は異種材料との化学的接着など表面加工が困難とされてきた。そこで我々はこれまで、光源に ArF エキシマレーザーや Xe₂⁺ エキシマランプを用い、光化学的にポリイミド表面へ親水基を置換し、接着力を向上させたり、テフロン表面に Cu 薄膜を選択的に形成させてきた。そこで今回は、テフロン上に Cu 薄膜を形成した手法を用いて、ポリイミドフィルム表面に Cu 原子を置換させて核を形成させた後、無電解メッキ処理により、その核上に Cu 薄膜を形成したので報告する。

2.実験方法及び結果

Fig.1 に実験装置図を示す。ポリイミドフィルム表面に硫酸銅水溶液 (CuSO₄ · nH₂O) を滴下し、その上から合成石英ガラスを被せ、毛細管現象を利用して薄液層を形成する。その上から、レンズを介し垂直方向より ArF エキシマレーザーをホモジナイザーに通すことにより均一化して照射する。それにより、薄液層とポリイミドフィルムの両方を光励起させ、その光分解によって生成した H により、H 原子を引き抜き、そこにもう一方の分解物である O 原子を置換する。この O 原子すなわち C-O-Cu 結合により、Cu 原子を結合させる。この銅原子を核として無電解メッキにより、銅を成長させ銅薄膜を形成させる。Fig.2 に銅薄膜形成後の写真を示す。ポリイミド基板と銅薄の付着力には、エネルギー密度、ショット数、養成時間等に互いに依存性がある。Fig.2 の写真には、ある条件下で実験したポリイミド表面には、約 20 μm のきれいな薄膜が形成されており、こすってもはがれず丈夫に結合していることがわかる。

Fig.1 実験装置図

Fig.2 薄膜形成後

- [1] M.Okoshi,K.Toyoda and M.Murahara: Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.397(1996)pp655~660

エキシマーレーザーを用いたペリレン誘導体のアブレーションによる
アモルファス有機半導体薄膜作製

Preparation of Amorphous Organic Semiconductor Thin Films
by Excimer Laser Ablation of Perylene Derivatives

○西尾 悟・間瀬良子・竹中恒詞・松崎章好・佐藤博保(三重大学)

S. Nishio, R. Mase, K. Takenaka, A. Matsuzaki and H. Sato (Mi'e University)

1. **緒言** 我々は、反応制御に長けたエキシマーレーザーを用いたアブレーション (ELA) 法に着目し、波長、出力選択により構造及び物性制御されたアモルファス有機半導体を構築することを目的とした研究を行っている^{1,2)}。本研究ではELA法を用いた3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (PTCDA)をはじめとする、ペリレン系誘導体をターゲットとしたアモルファス有機半導体薄膜を作製し、その構造、及び電気・電子物性の波長、出力及び基板温度依存性について調べた。

2. **実験** Fig. 1 に示したPTCDAをはじめとする数種のペリレン系誘導体をターゲットとして、波長 193nm(ArF)、248nm(KrF) 及び 308nm(XeCl) のエキシマーレーザー光 (フルエンス 250 mJcm⁻²pulse⁻¹) を集光照射しアブレーションさせることにより、温度制御された基板上に薄膜を作製した。

Fig. 1. Structure of PTCDA.

3. **結果及び考察** PTCDAをターゲットとして波長193nm及び248nmのレーザー光を用いて基板温度 20°C で作製した薄膜 (PTCDA(193)及びPTCDA(248))はペリレン骨格が破壊された無定型のものであったのに対して308nmのレーザー光を用いて作製した薄膜 (PTCDA(308))では、ペリレン骨格が保持されることがわかった。そこでこの条件で基板温度を 20°C から 300°C の範囲で制御された基板上に PTCDA(308)を作製した。その結果、FT-IR 測定からFig. 2 に示すように酸無水基に帰属できる1780cm⁻¹のピーク強度が200°C 以上で減少するとともに200°C以下では10⁻⁵Scm⁻¹ 程度であった電導度が急激に上昇し、300°Cで10⁻¹Scm⁻¹ のオーダーに達した。300°Cで作製した薄膜について、Ramanスペクトル測定の結果、Fig. 3に示すように300°C以下の基板温度で作製したものと同様に1280cm⁻¹にペリレン骨格のC-H 面内変角振動に起因するピークが見られることから、ペリレン骨格を保持しつつ側鎖が脱離し、重合が進行することにより、部分的にポリペリナフタレン構造が形成されていると考えられる。

Fig. 2. T_s dependence of the electric conductivity and intensity ratio at 1780 cm⁻¹ against at 1600 cm⁻¹.

Fig. 3. Raman spectra for the films prepared on peak quartz substrates at T_s of 20°C (a), 100°C (b), 200°C (c) and 300°C (d).

References

- 1) S. Nishio et al., *Synth. Met.*, **83**, 67 (1996).
- 2) S. Nishio et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **10**, 176 (1997).

○杉浦 秀^A, 角田 勝則^A, 矢島 博文^A, 石井 忠浩^A, 伊藤 博^B (A 東理大 B 高研)

Masaru Sugiura^A, Katsunori Tsunoda^A, Hirofumi Yajima^A, Tadahiro Ishii^A, Hiroshi Ito^B (A Science University of Tokyo, B KOKEN)

【序】 エキシマーレーザーアブレーションの医療分野への応用の一つとして、エキシマーレーザーを用いた角膜の切除手術が近年実用され始めている。本研究では角膜のエッチングの挙動を調べる目的で主要構成物質であるコラーゲンに着目し、乾燥及び膨潤コラーゲンフィルムについてエキシマーレーザーアブレーションを行い、その照射面の形状からアブレーションへの水の寄与について考察した。

【実験】 サンプルは紫外線架橋を施した(株)高研製アテロコラーゲンフィルムを使用した。膨潤コラーゲンフィルムは乾燥フィルムを飽和膨潤させたものを使用した。レーザーは ArF レーザー(波長 193nm)を用いた。レーザーの照射はコンタクトマスク法により行い、照射面の観察には環境制御型走査電子顕微鏡(ESEM; Nikon ESEM-2700L)及び原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。

【結果・考察】 膨潤フィルムと乾燥フィルムについて様々なフルエンスにおけるエッチングレートのグラフを Fig.1 に示す。これより全フルエンス領域において膨潤系フィルムのエッチングレートは乾燥フィルムのそれよりも約 5 倍大きくなることが分かり、また膨潤フィルムのアブレーション閾値は乾燥フィルムのそれが約 28[mJ/cm²]であるのに対し¹⁾、約 20[mJ/cm²]と小さくなることが分かる。これは、膨潤に伴うフィルムの低密度化によってフィルムの吸光係数が低下し、レーザーの浸透層が深くなり、さらに低密度化に伴うコラーゲンの分子間力の低下によって、膨潤フィルムでは乾燥フィルムより低いエネルギーでアブレーション可能になるためではないかと考えられる。膨潤フィルムについてアブレーションを行なった際の照射面の SEM 像を Fig.2 に示す。すでに報告したように乾燥フィルムではアブレーションによりマスクのパターンがきれいにフィルム表面に転写されたが²⁾、膨潤フィルムではレーザー非照射の部分まで大きくエッチングされかつ照射面のエッジ部はかなり歪んでいることが分かる。また、乾燥フィルムにおいてはレーザー照射面に光の回折パターンおよびレーザーのフルエンスやパルス数によってその形状やサイズが変化する微細構造体が生成するが¹⁾、膨潤フィルムの照射面にはそのような構造体は生成しないことが分かった。このことから、系内に水が存在することにより膨潤フィルムのアブレーション過程は乾燥フィルムの場合とは異なることが示唆された。

1) Y. Tezuka et al, J. Photopolym. Sci. Technol. 9(2), 277-284 (1996)

2) 杉浦 秀, 角田 勝則, 矢島 博文, 石井 忠浩, 伊藤 博 光化学討論会(1997)B133

Fig.1 Etched depth per pulse as a function of laser energy for swelled and dried collagen films irradiated by 193nm excimer laser.

Fig.2 SEM image of swelled collagen film irradiated by 193nm excimer laser at a fluence of 100[mJ/cm²], 500 pulses.

レーザーアブレーションによる金属表面除去加工におけるパルス幅の影響

Influence of pulse width on laser etching characteristics of metal surfaces

清水幸喜, 佐藤俊一

Kouki Shimizu and Shunichi Sato

(産業創造研究所 レーザー研究センター)

(IRI Laser Laboratory)

1. はじめに

近年、放射性物質¹⁾や塗装²⁾の除去、美術品の修復³⁾など、レーザーアブレーションによる各種表面クリーニング技術の開発が盛んに行われている。これらの応用には比較的大きな照射エネルギーが必要とされ、パルス幅としてもnsec以上のパルスレーザーが使用されることが多いが、金属表面の除去深さに与えるパルス幅の影響についてはあまり明らかとなっていない。そこで我々はパルス幅 (nsecオーダー) の異なるQスイッチパルスNd:YAGレーザーを用いて、レーザーアブレーションによる金属表面除去加工におけるパルス幅の影響について調べた。

2. 実験方法

実験に用いたレーザー発振器は、Spectra-Physics社製GCR-150 (パルス幅約10 nsec) とCoherent社製Infinity (パルス幅約3.0nsec) の2台のQスイッチパルスNd:YAGレーザーで、波長は1064 nmの基本波を使用した。試験片には表面研磨した炭素鋼 (SS41) を使用した。実験は各レーザー発振器から出たレーザー光を球面レンズ (f=100mm) で集光、デフォーカスさせた後に試験片に照射した。このときシールドガスとしてHe (15NI/min) を使用した。またレーザー光及びプラズマ光のパルス波形の測定も同時に行った。レーザー照射後、表面粗さ計で照射部の断面曲線を測定し、除去深さを求めた。

3. 実験結果

図1にパルス幅をパラメータとした平均除去深さのフルエンス依存性を示す。同じフルエンスの場合、パルス幅の短い方が除去深さが大きくなっているが、特にフルエンスの高い条件でその差が著しいことがわかる。これは一つにはピークパワー密度の違いによることと、もう一つには、何れのパルス幅においてもプラズマの影響が見られるが、パルス幅が短い場合、プラズマとレーザー光の時間的な重なりが小さくなるため、プラズマによる吸収が少なくなることによるものと考えられる。

参考文献

- 1) S.Sato, K.Shimizu, Y.Takashima and Y.Soman, Trans. IEE of Japan 117-c, 1206 (1997).
- 2) K.Liu and E.Garmire, Appl. Opt. 34, 4409 (1995).

図1 除去深さのフルエンス依存性

有機分子をドーブしたPMMAのレーザーアブレーションの効率
Energy threshold for laser ablation of PMMA doped with organic compounds

○王 俊・新納 弘之・矢部 明 (物質研)

Jun WANG, Hiroyuki NIINO and Akira YABE (NIMC)

1.序 高分子のレーザーアブレーションが1982年に報告されて以来、基礎と応用の両面で、活発な研究が行われている。我々はレーザーアブレーション効率の高いポリマーの開発を目的として、ベンジルをドーブしたPMMA薄膜のレーザー透過率とレーザー強度依存性の測定から、ポリマー表面層の吸光係数を求め、レーザーアブレーションのしきい値における表面層が吸収した光量を求めた。

2.実験 透過率(I_t/I_0)は、右図のようにレーザーパワーメーターで入射レーザー強度(I_0)と透過レーザー強度(I_t)を同時に測定して求めた。透過率測定用の薄膜(膜厚 $d=0.5\mu\text{m}$, ベンジル濃度: $2\times 10^{-4}\text{mol/gPMMA}$)は石英基板にスピコートして作製した。エッチング深さは、パルスごとに入射光の強度をモニタした試料を用いて触針計で測定した。

3.結果と考察

(1) 薄膜の吸光係数のレーザー強度依存性

吸光係数(α)がレーザー強度(I)に依存する場合に、右図に示したように入射レーザー強度 I_0 と透過レーザー強度 I_t の間に I_m が存在し、

$$\alpha(I_m) d = -\ln(I_t/I_0) \quad (1)$$

が成立する。 $\partial\alpha/\partial z \neq 0$, $\partial^2\alpha/\partial z^2 \approx 0$, $(\partial\alpha/\partial z)d^2$ (z : 深さ) が小さい場合に、一次近似として、

$$I_m \approx (I_0 I_t)^{1/2} \quad (2)$$

が得られる。実験では入射レーザー強度を I_0 , 膜厚を d とした薄膜の透過率(I_t/I_0)が測定できる。透過率(I_t/I_0)のレーザー強度依存性から、式(1)と(2)を合わせて吸光係数のレーザー強度依存性 $\alpha=\alpha(I)$ の曲線が得られ、下図(白丸、右軸)に示した。レーザー強度が $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の場合に、強度の増大につれて、吸光係数が小さくなったが、 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上では、強度の増大につれて、吸光係数が大きくなった。吸光係数の変化はベンジルの励起状態や光分解反応などが関与すると考えられる。

(2) $\alpha=\alpha(I)$ の曲線からのエッチング深さ(Z)のフィッティング

入射レーザー強度(I_0)からレーザーアブレーションのしきい値(I_{th})まで減衰する薄膜の深さをレーザーアブレーションのエッチング深さ(Z)とすると、

$$Z \approx \sum (-\Delta \ln I / \alpha(I)) \quad (I: I_0 \rightarrow I_{th}) \quad (3)$$

レーザーアブレーションのしきい値 I_{th} を $130\text{ mJ}/\text{cm}^2$ とした時の Z - I の曲線が右図(実線)に示した。エッチング深さの実験値(黒丸)によく一致する。

このPMMA薄膜のレーザーアブレーションしきい値で吸収した光量が $\alpha(I_{th}) \times I_{th}$ から求められ、 $115\text{mJ}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$ であった。

Figure. Right: Nonlinear absorption coefficient vs laser intensity (empty point). Left: etch depth of PMMA films doped with benzil vs laser intensity (solid point: experimental data; line: simulation data).

レーザー除染に関する理論的評価

Theoretical Estimations on Laser Cleaning

古河裕之, S.I. Anisimov^{A,\$}, 西原功修^A, 今崎一夫, 藤田雅之, 船橋達^B, 二村嘉明^B, 坂岸光二^B,
中西友和^B, 本田茂男^B, 山中千代衛

Hiroyuki FURUKAWA, S.I. Anisimov^{A,\$}, Katsunobu NISHIHARA^A, Kazuo IMASAKI,
Masayuki FUJITA, Satoru FUNAHASHI^B, Yoshiaki FUTAMURA^B, Koji SAKAGISHI^B,
Tomokazu NAKANISHI^B,

Shigeo Honda^B, and Chiyoe YAMANAKA

(財) レーザー技術総合研究所、A大阪大学レーザー核融合研究センター、B (株) アトックス、
\$ランダウ理論物理研究所

Institute for Laser Technology, A) Institute of Laser Engineering, B) Atox,

\$) Landau Institute for Theoret. Phys.

近年、原子力施設の高経年化に伴い、施設の更新が切実な問題となっている。汚染物表面に付着した放射性物質のみを除去してしまえば、廃棄処理の効率は格段に向上する。そのための有効な方法の1つとして、レーザー除染が挙げられる。レーザー除染の場合、遠隔操作が容易であり、作業者にとって極めて安全に除染を行える可能性がある。本研究では、原子力施設内の汚染物表面にレーザーを照射し、レーザーアブレーションにより汚染物表面に付着した放射性物質のみを融解、蒸発し除去する。そのためのレーザーのパルス幅、波長、強度等の最適化をシミュレーションにより行うことを目的とする。

原子力施設の除染のための予備実験として、SUS304の表面に黒錆を作り、レーザーで除染する実験を行った。用いたレーザーはNd:YAGレーザー、波長は1064nmである。用いたレーザーはモードロックレーザーで、マイクロパルス幅20ps、マイクロパルス間隔を11.2ns、マクロパルス幅10μsである。図1は、実験により求めた除去体積とレーザーエネルギー密度の関係である。図1から、単位エネルギー当たりの除去体積は、レーザーのエネルギー密度に逆比例していることがわかる。

厚み方向のみの1次元のシミュレーションを行った。熱伝導方程式を解いて温度分布を決定し、融解、蒸発の効果も取り入れている。シミュレーションにより求めた、単位エネルギー当たりの除去体積を図2に示す

図からわかるように、実験結果とシミュレーション結果は、非常に良い一致を示している。

詳細は、本講演に譲る。

図 1

図 2

MgIn₂O₄ の ArF エキシマレーザーアブレーション粒子の

イオンサイクロトロン共鳴精密質量分析

Ion Cyclotron Resonance Mass Analysis of ArF Excimer Laser Ablation Species of MgIn₂O₄

瀧川靖雄、堀 哲郎、柴田 登 (大阪電通大)、
横谷篤至、黒澤 宏 (宮崎大)、
伊沢靖和 (阪大レーザー研)

Y.Takigawa, T.Hori, N.Shibata (Osaka Electro-Communication Univ.),
A.Yokotani, K.Kurosawa (Miyazaki Univ.),
Y.Izawa (ILE of Osaka Univ.)

(1) はじめに

透明電気伝導体 MgIn₂O₄ (スピネル結晶構造で光学的バンドギャップが約 3.4eV) は現在実用されている ITO よりも可視光短波長域までフラットで透過特性も極めて優れていることから薄膜化が可能になれば次世代の液晶透明電極材料として最も期待できる素材である。そこで、レーザーアブレーションによる薄膜化の条件探索を兼ねて、ArF エキシマレーザー (=6.4eV) アブレーションを行い、プラズマ粒子の質量分析をイオンサイクロトロン共鳴フーリエ変換質量分析法で行った。

(2) 実験

MgO と In₂O₃ 高純度試薬を粉碎混合して、ペレットに圧縮整形したものを真空中 1400℃ で焼結して MgIn₂O₄ の試料を作製した。これを真空中 (2×10⁻⁹ Torr) の均一磁場 (0.7 テスラ) 中に置いて石英窓の外から ArF エキシマレーザーを閾値の 0.1J/cm² で 1 回照射した。照射後磁場中にトラップされたアブレーションイオン種のイオンサイクロトロン共鳴波形をフーリエ変換して質量分析を行った。顕微鏡観察により照射前後の表面状態を、X 線光電子分光により各元素の電子状態を観測した。

(3) 結果

図 1 にアブレーションプラズマイオン種の質量分析結果を示す。横軸は質量電荷比 (m/z)、縦軸は信号強度 (イオン濃度) である。すべてのスペクトルがインジウム (In) 元素の正イオン (1 価、2 価、3 価、4 価および 5 価) だけであり多価イオンとなっている。他のイオンのスペクトルは現れていない。ところで、イオン濃度比が 100 倍を越えると少量のイオン種が見えなくなる。少量イオン種を観測するには多量イオンだけをプラズマ中から排除すれば良い。すべてのイオンが磁場中でイオンサイクロトロン共鳴運動をしているので、In 正イオンに対するサイクロトロン共鳴周波数を外部から加えて In 正イオンの共鳴半径だけを過大に広げて共鳴セル空間から排除し、残りのイオン雲から Mg 正イオンだけを共鳴分離観測する方法を試みた。このようにして観測した質量スペクトルを図 2 に示す。Mg には 2 個の同位体があるがその存在比率の通り 3 本のスペクトルが明瞭に現れ、In 正イオン強度の 1/6 程度の弱い強度で Mg イオンが観測された。同様の方法で酸素イオンを分離したが検出できなかった。MgIn₂O₄ 分子式から各元素比率は、酸素 : In : Mg = 4 : 2 : 1 のモル比率の存在である。もし ArF エキシマレーザー光によるアブレーションプラズマにも傾向に違いがなければ、Mg 正イオンは In 正イオンの 50% の強度で現れ、酸素は In の 200% の強度で現れるはずである。しかし結果は予想通りではない。アブレーションプラズマで中性粒子として存在している可能性もあるので 70 ボルトで加速した電子線衝突によってプラズマをイオン化して質量分析も行った。しかしこの方法でも酸素種のスペクトルは観測できなかった。理由は不明である。

図1 In イオンのみが現れた質量分析

図2 In イオンを排除して Mg イオンを抽出した質量分析

マスマスペクトロメトリーによるポリエーテルスルフォンのレーザーアブレーションの研究
Mass spectrometric studies on laser ablation of polyethersulfone

○小海文夫, 新納弘之, 矢部 明 (物質工学工業技術研究所)

Fumio Kokai, Hiroyuki Niino, Akira Yabe (National Institute of Materials and Chemical Research)

[序] レーザーアブレーションにより, ポリマー表面の修飾やマイクロ周期構造の形成が可能である。我々は, これまでにポリエーテルスルホン(PES)とその誘導体を用いて, ミクロ周期構造の形成について研究を行ってきた¹⁾。今回, PESの分解機構について知見を得ることを目的として, 飛行時間 (TOF) マスマスペクトロメトリーにより検討したので報告する。

[実験] TOF マスマスペクトロメーターに直結した真空チェンバー(1×10^{-7} Torr)中で回転させたPESフィルム(厚さ75 μ m)に対して, 約45°方向からNd:YAGレーザーの第四高調波をレンズで集光後1Hzで照射した。スポットサイズを1mmに設定し, フルエンスとして30から140mJ/cm²を用いた。PESフィルムから64mm離れた位置に飛来する中性生成物を, 10から80 μ sの遅延時間の後, ArFレーザーによりポストイオン化し時間分解検出した。

[結果と考察] 測定されたTOFマスマスペクトルの例を図1(フルエンス30mJ/cm², 遅延時間12から34 μ s)に示す。質量数700程度(飛行時間:90 μ s)までの中性種に対応するピークが観測されているが, 低質量なものがより速く飛来する傾向が見られる。C₃H₃⁺(質量数:39)が最も速く, ピーク飛行速度は 3.8×10^5 cm/sである。C₁₂H₁₀O₃S⁺(234), C₆H₄O₂S⁺(140), C₁₂H₈O₂S⁺(216)等のエーテルスルホンモノマー(232)やその部分構造を反映した生成物に基づくピークが認められるが, 多くのピークは放出されたフラグメント間での再結合反応等を経た生成物に由来するものと考えられる。レーザー光によるモノマーへの分解だけではなく, さらに小さなフラグメントへの分解過程も示唆される。また, フルエンスの増加に伴い, C₃H₃⁺の飛行速度の 5.8×10^5 cm/sまでの増加や相対的なピーク強度の増加が認められた。質量数73のピークが新たに出現し, 分解過程の変化も観測された。

1) H.Niino, A.Yabe, J.Photochem.Photo-biol.A:Chem., 65(1992)303.

図1. TOFマスマスペクトル

Ta_2O_5 薄膜製作のレーザーアブレーションプロセスにおけるプラズマ発光

Emission studies of the laser plume produced during Ta_2O_5 film deposition by PLD method

門中利昭, 井上成美, 栢原茂, 藤本良三^A

Toshiaki Monnaka, Narumi Inoue, Shigeru Kashiwabara and Ryoza Fujimoto^A

(防衛大, ^A日本文理大) (National Defense Academy, ^ANippon Bunri Univ.)

1. はじめに 我々は、ドロップレット低減を目的として、アパーチャー設置型 Off-axis PLD 法を提案したが⁽¹⁾、この方法で製作した薄膜の膜厚分布は、雰囲気気圧の影響を大きく受ける。デバイスへの応用を目指した大面積化及び膜厚の均一化のためには、本方法における薄膜の堆積メカニズムを調べる必要がある。本研究では、ストリークカメラ及び分光によるレーザープラズマの測定を行い、酸素雰囲気気圧によるプラズマの発光強度の変化を調べた。

2. 実験及び考察 測定は、図1に示すようにストリークカメラ又は分光器のスリットを $z=1.2\text{cm}$ のところで x 軸と平行にし、酸素雰囲気気圧を変化させて、アパーチャーを通過したプラズマの発光強度を測定した。図2に3次元表示したストリーク像の一例を示す。この光強度を発光の持続時間にわたって積算した値の酸素圧力依存性を図3に示している。このようにして得られた値は、粒子数に比例すると考えると、アパーチャーを通過した発光粒子数は、300mTorr のときに最大で 500, 100mTorr の順で少なくなることがわかる。この傾向は最大膜厚の酸素圧力依存性⁽¹⁾とよく一致し、プラズマの発光の様子から膜厚分布を予測できる可能性を示している⁽²⁾。図4に、分光測定の結果を示す。図から、アパーチャーを通過した発光粒子は、紫外域の成分が支配的で、高エネルギー準位に励起されているため、結晶性の良い膜を得るためには有効であるといえる。

3. むすび アパーチャー設置型 Off-axis PLD 法によって製作した Ta_2O_5 薄膜のレーザーアブレーションプロセスにおけるプラズマ発光を調べ、アパーチャーを通過する発光粒子は、内部エネルギーの高い紫外域の成分が支配的であること、またその通過粒子数は酸素雰囲気気圧により変化し、300mTorr で最大となるという結果を得た。

参考文献 (1)井上 他：電学論 A.116,552(1996).

(2)門中 他：第58回秋季応物 4pW4(1997).

図1 測定方法

図2 プラズマの3次元ストリーク像

図3 光強度の積算値の酸素圧力依存性

図4 プラズマの発光スペクトル

23pIV4

エキシマレーザー生成アブレーションプラズマの密度計測

Density Measurements of Ablation Plasma Produced by Excimer Laser

内田 敬久 山田 諄 内田 悦行 (愛知工業大学)

Yoshihisa Uchida, Jun Yamada, Yoshiyuki Uchida (Aichi Institute of Technology)

1. はじめに

エキシマレーザーは、紫外線の高出力パルスレーザーなので、超精密微細加工が可能なレーザーである。材料物質にレーザービームを照射すると、アブレーションプラズマが生成される。アブレーション生成機構は各種材料により異なり加工精度に影響するが、まだ充分解明されているとはいえない。我々は今までにアブレーションプラズマの光強度分布を計測してきた。そこで今回は、マッハ・ツェンダー干渉計を用いてアブレーションプラズマの密度計測を行った。

2. 実験方法

今回実験に使用した実験装置の概略図を図1に示す。装置は加工部と計測部から構成されている。

加工部において、図1(a)のように加工システムを構成した。使用したエキシマレーザーの特性は、媒質 XeCl, 波長 308nm, パルスエネルギー最大 500mJ, パルス幅 30ns, 最大繰り返し周波数 50Hz, 発振ビームサイズ 11mm×24mmである。集光レンズは、焦点距離 100mmである。焦点におけるビームサイズは約 110μm×240μmである。試料の加工点は XYZ自動ステージの制御で位置決めを行った。

また計測部において、図1(b)のように Ar⁺レーザー (波長 488nm) を光源とするマッハ・ツェンダー干渉計を構成し、その干渉波形より密度計測を行った。Ar⁺レーザーは、エキシマレーザービームの短径方向から通過するように設置した。

試料として、酸化第二鉄 (Fe₂O₃) と朝鮮カオリン (SiO₂-Al₂O₃) を原材料として混合還元焼成して作製した、金属-セラミックス傾斜機能材料を用いた。

3. 実験結果

図2に観測した干渉波形の一例を示す。この干渉波形のフレンジの時間変化より、レーザー照射時点でのアブレーションプラズマの電子密度を外挿した。電子密度は、各材料とも 10²⁵m⁻³ 程度となった。

図1 実験装置図

図2 干渉波形

レーザーPVD法によるダイヤモンド状炭素成膜
(ハイスピードカメラによるアブレーションプラムの観測)

Synthesis Technique of Diamond-like Carbon Films by Laser PVD Method

(Observation of Ablation Plume by High Speed Camera)

○井上 泰治^A 鈴木 薫^B 中田 順治^B

(A : 日本大学大学院 B : 日本大学理工学部)

1 まえがき: 著者等は、炭素板へのYAGレーザー照射時に発生するアブレーションプラムをイオン源として、DLCを大気圧から低真空な環境条件で成膜する方法を検討している。この方法で成膜したDLCは、雰囲気気圧の条件により成膜基板への堆積状態(膜厚分布や膜質等)が異なることが観測された。この結果は、YAGレーザーを炭素板に照射したときに生じるアブレーションプラムの挙動が、DLCの成膜と密接に関与するものと考えられる。本稿では、雰囲気気圧の条件を変化させたときのアブレーションプラムの発光を、ハイスピードカメラを用いて観測した結果について報告する。

2 実験方法: 実験装置の概略を第1図に示す。DLCの成膜にはパルス発振させたYAGレーザー(東芝製、波長:1.06 μ m)を加工光源とし、焦点距離:120mmの集光レンズで集束させターゲット試料の炭素板(東海カーボン製、G347S)に垂直照射を行っている。集光レンズと炭素板の間にはガラス基板(松波ガラス製、S1214)を成膜基板として設置している。このときに発生したアブレーションプラムの像を第1図のように反転させ、反転させた像の頂点と底辺の位置にフォトトランジスタ(SHARP製、PT501A)を設置し、単安定マルチバイブレーター(TI製IC

第1図 実験装置の概略図

:SN74121Nを用いて設計)を介してパルス信号に整形する。これをハイスピードカメラ(デルフトハイテック株式会社製、NANOCAM:808755、シャッタースピード:5 nsec)の入力トリガとして、アブレーションプラムの発光状態を撮影する。YAGレーザーの照射条件はパルス幅:4.5msec、エネルギー:25J/Pulse、照射回数:1shotとしている。

3 結果と検討: 前述した方法により撮影した写真から、レーザー光を照射してからの経過時間とアブレーションの高さを求め、プラムの進展速度を計算した。表1は、気圧変化によるプラム先端の速度をまとめたものである。また、雰囲気気圧を低くすることによりプラムが拡散していることが確認された。同一気圧条件下においてプラムの先端は、円形から平坦な形状に変形していることが観測され、この原因はショックウェーブによるものと考えられる。プラムの付近の発光していない部分に拡散している粒子の存在も確認された。また低気圧条件下においてはプラム柱に発光部と暗部の存在が認められ、これは放射遷移過程における発光後もプラムがYAGレーザー光を吸収し、再励起したものと考えている。第2図、第3図に大気圧:760torrでのアブレーションプラムの発光写真とシュリーレン写真の一例を示す。

第2図 760torr
(発光写真)

第3図 760torr
(シュリーレン写真)

表1 気圧変化によるプラムの速度変化

気圧条件	760Torr	10Torr	3Torr	1Torr
プラムの速度	127.2m/sec	265.7m/sec	304.9m/sec	359.1m/sec

4 謝辞: 本研究の一部は、日本大学理工学部先端材料科学センターにて行われた。関係者各位に感謝する。

銅蒸気レーザーによる微細加工（２）

Micro-machining using copper vapor laser (2).

○廣田 圭一, 岡崎 幸基^A, 木村 博信^A, 佐野 雄二^A, 小長井 主税^A

K. Hirota, K. Okazaki^A, H. Kimura^A, N. Kobayashi^A, N. Aoki^A, Y. Sano^A, C. Konagai^A

(東芝FAシステムエンジニアリング, A: 東芝)

(Toshiba FA Sys. Eng. A: Toshiba)

1. はじめに

銅蒸気レーザー(CVL: Copper Vapor Laser)の発振ビーム(波長511nm, 578nm)は高い水中透過特性と金属への高い吸収特性を持つ。この特長を活かし、母材への熱影響が小さく、微細な加工が可能なCVL水中加工技術の開発を進めている。今後、より高い精度を求める加工に対応するためには、加工点でのビームの強度分布を均一にすることが必要となる。今回、光ファイバーを適用することを考え、その加工光学系を検討・試作し、特性実験を行った。

2. 実験装置

図1に、試作した加工装置の構成を示す。CVLの緑色光(波長511nm)を光ファイバーに入射し、出射端面のビームパターンを転写レンズにより被加工物上に縮小投影する。コア径:0.6mmφの合成石英製SI型光ファイバーを用い、転写レンズには縮小率:1/20の低収差の顕微鏡レンズを使用して、加工対象母材の裏面位置で30μmφの空間強度分布の均一なビーム投影像が得られる構成とした。

3. 実験結果

この実験装置に光ファイバーを適用する場合には、出射ビームの発散角ができるだけ小さく、転写レンズとの整合性がよいことが重要となる。そこで、入射角を一定(21mrad:半角)としたとき、光ファイバーの長さをパラメータとして出射光の強度分布と発散角の変化を調べた。その結果、光ファイバー長を2m以上としたとき、良好な軸対称性を持つ強度分布となることがわかった。また、図2に示すように、出射光の発散角は、光ファイバー長の増加に伴って増大し、実効伝送効率[=(転写レンズへの入射可能な光強度)/(ファイバー入射強度)]が減少することが確認された。実際の加工実験では光ファイバー長を2mに設定し、その結果、加工光学系全体のビーム利用率は約10%となった。なお、この均一化したビームを用いた加工実験の詳細については講演にて報告する。

図1 装置構成

図2 光ファイバー特性

吸収剤塗布によるレーザー焼入れの特性

Characteristics of the laser hardening with various absorbents

○岩瀬 喜道、石井 雄一、山口 滋、南里 憲三、堀澤 秀之^A、安永 暢男^A、藤岡 知夫、

Yoshimichi IWASE, Yuuichi ISHII, Shigeru YAMAGUCHI, Kenzo NANRI, Hideyuki HORISAWA, Nobuo YASUNAGA and Tomoo FUJIOKA

(東海大学理学部、^A工学部)

(School of Science and School of Engineering, Tokai University)

I. はじめに

レーザー光の吸収率は加工材の金属表面状態に応じて変わるが、CO₂ レーザーの波長では 10% 程度なので吸収率改善のために吸収剤塗布を行い効率を高めることが一般化してきた。ここではレーザー焼入れに用いられる吸収剤についてレーザー光吸収率測定を行い、焼入れ深さについて調べた。そして母材に流動する熱特性について熱伝導論による理論解析を行った。

II. 実験

焼入れに用いた吸収剤はグラファイト (Gr)、窒化硼素 (BN)、炭化珪素 (SiC) の 3 種類である。実験には CO₂ レーザー光を加熱源とする加熱方式の熱特性測定装置を試作し、熱容量、比熱の方程式を使って各種吸収剤の吸収率を求め、比較検討を行った。さらに吸収剤を炭素鋼 SCM445 へ厚さ約 10 μm 塗布し、実際に焼入れを行って焼入れ深さとレーザー出力との関係について調べた。レーザー条件としてパワー密度 2.1 kW/cm²、送り速度 800 ~ 1800 mm/min とした。

以上の測定によって求められた吸収率を考慮し、三次元熱伝導方程式を使って熱伝導のシミュレーションを行った。このときの温度分布は次式⁽²⁾ のように導かれる。

$$T(x, y, z) = \frac{2\alpha^{1/2}W}{\pi^{3/2}\lambda} \int_0^\infty \frac{1}{r^{3/2}(8\alpha r + r_0^2)} \times \exp\left\{-\frac{\lambda^2(x+vt)^2 + 2y^2}{8\alpha r + r_0^2} - \frac{z^2}{4\alpha r}\right\} dr$$

また条件としてガウス型分布熱源が半無限体表面を x 軸に沿って速度 v で移動する場合を想定し、座標の原点を熱源中心にとって、z 軸を深さ方向とした。

III. 結果

- (1) 吸収率測定によって、厚さ約 10 μm の薄膜でも吸収剤を塗布した状態の吸収率は 60~70% と塗布しない場合の 6~7 倍増大することがわかり低いパワー密度でも十分に焼入れ深さを達成できる。
- (2) Fig. 1 はレーザーのパワー密度に送り速度を割って単位体積あたりのエネルギー量に規格化を行ったもので、これより焼入れ深さについて評価した。この結果から吸収剤を同じ厚さに塗布しても、焼入れに必要なエネルギー量や焼入れ深さなどに違いがあり、それぞれの吸収剤の種類によって焼入れ特性が異なる。
- (3) 3 種類の中で最も吸収率が高いのは SiC であったが、十分なエネルギー量を与えなければ焼入れを起こすことができず、吸収剤の吸収率が高くても焼入れ状態が必ずしも良いとは言えない。これは表面吸収率の良い物でも熱伝導率が悪いためにうまく材料への熱を伝えることができないので熱が吸収剤表面に溜まってしまったためと考えられる。

REFERENCES

- (1) 藤岡、池田、他編 レーザプロセス技術ハンドブック 朝倉書店 233 (1992)
- (2) H.S. Carslaw And J.C. Jaeger : CONDUCTION OF HEAT IN SOLIDS, 2nd ed., Oxford Univ. Press, (1959)

Fig.1 レーザ焼入れ評価

酸素引き抜き反応と保護膜形成反応を同時進行させた SiO₂ のレジストレス光エッチング
Resistless photo etching of SiO₂ with deoxidized reaction
and self growing of resist film

○中田公宏、森崇、望月正貴、村原正隆 (東海大学工学部)

○K.Nakada, T.Mori, M.Mochizuki and M.Murahara (TOKAI Univ.)

<はじめに>

現在、Si 半導体製造工程において、絶縁層 SiO₂ は、レジスト塗布、露光、現像を行うリソグラフィ工程の後、パターン状にエッチングされている。もし、このリソグラフィ工程を簡略化して、SiO₂ のエッチングを行うことができれば、プロセス時間を短縮することができる。そこで我々は、エッチャントガスに CHClF₂ ガス、光源として、エキシマレーザーとエキシマランプを用いることで、光化学的に、SiO₂ のパターンエッチングを行い、レジスト塗布の全くないプロセスを可能とした¹⁾²⁾。今回、この反応メカニズムについて報告する。

<実験方法および実験結果>

装置図を Fig.1 に示す。反応セル内に SiO₂ 基板を置き、真空ポンプで真空引きする。その後、CHClF₂ ガスを封入し、基板に対し水平方向から、Xe₂*エキシマランプ(172nm)を照射する。これにより、CHClF₂ ガスが光分解され、Cl*やF*、CF₂*が生成される。これと同時に KrF エキシマレーザーをパターンを介して垂直方向から縮小投影することによって CF₂*が励起され、SiO₂ 表面から O 原子を引き抜き Si が遊離する。ここで、Si は光分解された Cl*、F*と反応して昇華し、エッチングされる。Xe₂*エキシマランプ照射後の CHClF₂ ガスを FT-IR(フーリエ変換赤外分光)測定を行った結果を Fig.2 に示す。この結果、Xe₂*エキシマランプの照射によって、CHClF₂ ガスの持つ、C-H、C-Cl、C-F のピークが減少し、H-Cl と、新たに C-F の結合を持つ分子が生成されたことがわかる。また、未露光部では CF₂*同士は重合し、SiO₂ 基板状に極薄い膜層を形成する。この CF₂ 重合膜を水晶振動子を用いて膜厚測定を行った結果、ガス圧 150Torr の時、約 2.4 Å/sec の堆積速度でテフロン膜(CF₂ 重合膜)が形成されている。この条件下で Xe₂*エキシマランプ光を照射しながら、KrF エキシマレーザー光(270mJ/cm²、20pps、10000shots)を照射したとき得られたエッチング面を非接触三次元表面粗さ計で測定を行った。この時のエッチング深さは、約 1000Åとなった。

Fig.1 実験装置図

Fig.2 CHClF₂ の FT-IR スペクトル

- 1) N.Kamata and M.Murahara : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.397 (1996)
- 2) レーザー学会学術講演会第 16 回年次大会 25pIV3

XeCl エキシマレーザを用いたマスク方式光造形の検討

A study on mask type stereo-lithography with XeCl excimer laser

佐藤三郎, 横川一男, 石峯真佐志, 猪原哲, 山部長兵衛 (佐賀大学理工学部)

S.Satoh, K.Yogawa, M.Ishimine, S.Ihara, C.Yamabe (Saga university)

1. はじめに 光造形では紫外光源として He-Cd や Ar レーザが使用されている. これらのレーザはいずれも発振効率が悪く, 装置が大形で出力も低い欠点がある. これに対し, エキシマレーザは発振効率が 1% を上回り, 次期光造形用光源として有望視されている.

我々は, エキシマレーザを光造形装置に応用するため, マスクを使った照射光学系を提案してきた. 本稿では, その特性について報告する.

2. 実験装置と実験方法 図 1 に実験装置を示す. 光源には XeCl エキシマレーザ (Lambda Physik EMG50E), 出力 5~20mJ/pulse, 繰り返し数 1Hz, ビーム断面積 $9 \times 22\text{mm}^2$ を用いた. 光学系には, 石英レンズ 1 ($f=100\text{mm}$), 2 ($f=300\text{mm}$), ホモジナイザー ($10 \times 10 \times 100\text{mm}$) を用い, サンプル樹脂はシーメット (株) 社製の『アデカラスキュー HS-660』を使用した. この樹脂は 325nm 近辺の波長で使用することを目的に開発されたもので, 透過深度 D_p は 325nm で 0.1mm, 308nm で 0.04mm である.

実験は, 焦点外し距離 D をパラメータとして, 受け皿を移動させながら 10 ショットのレーザ光を樹脂表面に照射し, 得られた硬化物を化学天秤を用いて秤量することにより行った.

3. 実験結果および検討 D に対する単位レーザエネルギー当たりの硬化量を図 2 に, エネルギー密度に対する硬化量を図 3 に示す. 硬化量は D を大きくすることにより増加し, $D=175\text{mm}$, すなわちエネルギー密度 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ で最大 $0.23\text{g}/\text{J}$ が得られた. これを, 樹脂の比重 1.247 を用いて換算すると, 1cm^3 の樹脂を固めるのに要するレーザエネルギーは 5.4J に相当する. この値は樹脂の種類によっても多少異なるが, He-Cd レーザで得られる値とほぼ同等である.

今後, 造形物を製作し, エキシマレーザが光造形用レーザとして優位となる条件を追求する.

最後に, 樹脂を提供頂いたシーメット殿及びご討論頂いた東芝の後藤達美氏に感謝します.

参 考 文 献

- 1) 佐藤, 横川他: 型技術, 11(13), (1996), 62-63.

図 1 光硬化実験装置の概略図

図 2 焦点外し距離 D に対する硬化量

図 3 エネルギー密度に対する硬化量

ガラス基板の内部マーキング

Inner Marking of Glass Plate

林健一 (住友重機械 総合技術研究所)

Ken-ichi Hayashi (R&D Center, Sumitomo Heavy Industries, Ltd.)

1. はじめに

透明ガラス基板のマーキングには炭酸ガスレーザー等が使用されており、視認性はよいが微細粒子の表面付着という問題がある。このため、Nd:YLF レーザーの第2高調波を用いて“Optical Breakdown”により、ガラス内部にマーキングする方法を提案した。さらに、屈折率変化を用いるとクラックなしでマーキング出来る可能性を示す。

2. 方法

レーザー光源にはLD励起Nd:YLFレーザーの第2高調波を使用した。パルス幅は約15ns、エネルギーは0.4mJ/pulseである。ビームを約10mm径に広げた後、2枚のダイクロイックミラーで波長選択し、 $f=28\text{mm}$ のレンズでガラス基板の内部に集光した。

3. 結果と考察

ガラス基板内部の2mm角のマークを実体顕微鏡と透過型光学顕微鏡とで観察した。

- (1) ガラス基板内部には微細なクラックと考えられる構造変化が生じる(図1)。照明光が散乱され輝いて見えるのをマークとして用いる。マークのコントラストを上げるにはクラックを大きくする必要がある、大きすぎるとクラックが表面にまで達する。
- (2) 図2に示すように、1つのマークを複数の点で表現し、個々の点をより小さなクラックとすれば、マークのコントラストを上げ良好な視認性が得られる。
- (3) レーザーエネルギーを減少し、クラックのサイズをより小さくすると、図3のように屈折率変化だけによる微小なマークが得られる。これをマークとして用いれば、微細で、かつクラックのないマーキングが可能になる。

図1 1 dot/mark

図2 4 dots/mark

図3 屈折率変化によるマーク

高強度フェムト秒レーザによる固体内部プロセッシング(I)

- プラズマチャネリングの観察

Processing in solids using a high-intensity femtosecond laser (I)

- Observation of plasma channeling

°趙 聖学*, 横田 勲*, 熊谷 寛, 緑川 克美, 小原 實*

°Sung-Hak Cho*, Isao Yokota*, Hiroshi Kumagai, Katsumi Midorikawa, and Minoru Obara*

理研、慶大理工*

RIKEN, Keio Univ.*

[はじめに]

固体中のプラズマチャネリングの形成は高強度フェムト秒レーザの開発以来、多くの関心を集めてきた^{1,2}。このようなプラズマチャネリングは、光カー効果によって引き起こされる自己収束や自己位相変調と、アバランシェイオン化や多光子イオン化によって引き起こされる自己発散による打ち消し効果の両方が寄与することによって引き起こされることが知られている^{3,4}。しかしながら、今までプロセッシングの観点から、固体中のレーザ誘起プラズマチャネリングの形成とそれによる改質について詳細に検討されてこなかった。そこで我々はレーザ誘起プラズマチャネリングによる固体内部プロセッシングの開発を目標に、チャネリング形成の入力強度依存性を調べることから研究を開始した⁵。本研究ではバルク形状の物質ではなくプラズマチャネリングの進展の径方向からの観察に有利なマルチモード光ファイバを使用し、 10^{11} W/cm²以上のフェムト秒チタンサファイアレーザを通すことによって光ファイバ中でのレーザ誘起自己チャネリングを引き起こした。ここに実験結果を報告する。

[実験結果]

マルチモード光ファイバ中で高強度フェムト秒チタンサファイアレーザによって引き起こされたレーザ誘起自己チャネルプラズマの形成を実験的に観察した。Fig. 1は様々な入力強度における光学的プラズマチャネリングを径方向から観察した顕微鏡観察写真である。チタンサファイアレーザシステム($\lambda_p=790$ nm)のパルス幅は110フェムト秒、最大出力エネルギーは1 mJ/pulse、繰り返し周波数は1 kHzとした。ファイバはコア/クラッド直径が $100/110\mu\text{m}$ のマルチモードシリカファイバを使用した。また様々な入力強度での固体中のプラズマ形成のプロセスとそれに対応するアンチストークス光スペクトルの変化も同時に観察した。その結果、光ファイバ中のプラズマ形成のしきい値は 8×10^{11} W/cm²であること、さらに入力強度が 1.5×10^{12} W/cm²を超えると、光ファイバの入力端から9~10 mmの長さを持つ自己チャネルプラズマの形成を観察した。

References

- [1] J. Kruger et al: Appl. Surface Sci. **9** 6, (1996) 430
- [2] K.M.Davis et al: Opt. Lett. **2** 1 (1996) 1729
- [3] H. Vabel et al: CLEO'97. CThL4 (1997)
- [4] D.V.D. Linde et al: J. Opt. Soc. Am. B. **1** 3, (1996) 216
- [5] S-H Cho et al: Submitted to APL

Fig.1 Microscopic side views of plasma channel

formation by different input intensities

(a) 3×10^{11} W/cm² (b) 8×10^{11} W/cm²

(c) 1.0×10^{12} W/cm² (d) 1.5×10^{12} W/cm².

高強度フェムト秒レーザによる固体内部プロセッシング(II)

-プラズマチャネリング誘起内部改質

Processing in solids using a high-intensity femtosecond laser (II)

- Plasma channeling induced modification

°横田 勲*, 趙 聖学*, 熊谷 寛, 緑川 克美, 小原 實*

Isao Yokota, Sung-Hak Cho*, Hiroshi Kumagai, Katsumi Midorikawa, and Minoru Obara*

理研、慶大理工*

RIKEN, Keio Univ.*

[はじめに]

前報(I)で報告したように、高強度フェムト秒レーザは透明物質中などの固体内部にプラズマチャネリングを生じさせることができ、条件によってそのプラズマチャネリング発生部分に固体内部改質を引き起こせる可能性がある。このような固体内部改質は、従来からのレーザによる表面改質とは異なり、固体内部のみの新たな超精密3次元微細改質手法を提供できることが期待できる^{1,2}。そこで我々はレーザ誘起プラズマチャネリングによる固体内部プロセッシングの開発を目標に、まずはプラズマチャネリング誘起内部改質の研究を行っている。本講演では、固体内部改質の進展が容易に観察できるマルチモード光ファイバ(ステップインデックス)を使用し、ファイバ中の線状の内部改質を観察できたのでここに報告する。

[実験結果]

マルチモード光ファイバ中で高強度(約 10^{12} W/cm²)フェムト秒チタンサファイアレーザによって引き起こされたレーザ誘起内部改質を実験的に観察した。コア/クラッドの直径が 100/110 μ m と 200/220 μ m の2種類のマルチモード光ファイバにおいて、入力強度が 1.7×10^{12} W/cm² で5分間照射した後、バルク改質は直径 5 μ m で長さは約 6 mm になることが観察された。入力強度が約 1.7×10^{12} W/cm² のとき、透過パワーは約 3分 (1.8×10^5 ショット)の間でだいたい 6×10^{11} W/cm² にまで減少する。伝搬するレーザビームは改質が起こった範囲で反射や散乱され、これらの現象によって透過パワーの減少がおこる。改質された領域の径方向からの顕微鏡観察写真を Fig.1(a)に示す。さらに 100/110 μ m のコア/クラッド直径をもつマルチモード光ファイバの導波路構造の効果を調べるために、200/220 μ m のコア/クラッド直径をもつ光ファイバも使用した。Fig.1(a)の場合と同様の照射条件下で 200/220 μ m のコア/クラッド直径のマルチモード光ファイバの改質された領域の径方向からの顕微鏡観察写真を Fig.1(b)に示す。結果として内部改質の領域の直径は 5 μ m で、100/110 μ m のコア/クラッド直径の場合と同様の直径であることがわかり、改質された部分の直径がファイバ径によらないことがわかった。

Fig.1 Microscopic side views of modification region in optical fibers with different core sizes: (a) 100/110 μ m and (b) 200/220 μ m core/cladding diameters.

References

- [1] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, and E. E. B. Campbell, CLEO1997, CTuR3, 161 (1997)
- [2] S-H Cho et al: Submitted to CLEO'98