



日本原子力研究開発機構機関リポジトリ  
Japan Atomic Energy Agency Institutional Repository

Title	レーザーによる半導体・誘電体の励起過程の観測とその利用の新展開,2; 膜剥離ダイナミクスから見た透明材料のフェムト秒レーザーアブレーションにおける非熱効果の研究
Author(s)	熊田 高之
Citation	プラズマ・核融合学会誌,96(4),p.176-180
Text Version	Published Journal Article
URL	<a href="https://jopss.jaea.go.jp/search/servlet/search?5067255">https://jopss.jaea.go.jp/search/servlet/search?5067255</a>
DOI	2021.05.26 現在なし
Right	プラズマ・核融合学会

## 小特集 レーザーによる半導体・誘電体の励起過程の観測とその利用の新展開

# 2. 膜剥離ダイナミクスから見た透明材料のフェムト秒レーザーアブレーションにおける非熱効果の研究

## 2. Study of Non-Thermal Effects on Femtosecond Laser Ablation of Transparent Dielectrics Through the Measurements of Spallation Dynamics

熊田 高之

KUMADA Takayuki

日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター

(原稿受付：2020年1月17日)

フェムト秒レーザーを用いた精密加工技術の高度化をめざす上で、高密度電子励起によって生じる圧力が引き起こす剥離現象（非熱効果）の理解は欠かせない。我々は破壊測定ながら1測定当たり数万ショットの積算ができる時間分解反射率装置を開発し、透明材料における膜剥離現象を新たに観測することに成功した。大方の予想に反し、剥離は耐熱材料である熔融石英のみならず熱耐性の低い透明高分子材料においても明瞭に観測された。両材料においては、熱効果による断片化 (Fragmentation) が高い粘性により抑制された結果、非熱効果による膜剥離現象が顕在化したものと考えられる。

### Keywords:

femtosecond laser ablation, precision processing, non-thermal effect, time-resolved reflectivity, transparent dielectrics, polymer

### 2.1 はじめに

高強度のフェムト秒レーザーパルスを物質表面に集光照射すると、瞬時かつ局所的に付与された高密度の熱エネルギーが熱拡散するのを待つことなく照射部位を飛散させる。そのため、加工部周辺の熱変成（熱だれ）を抑制した精密加工が実現できるというのが一般的なフェムト秒レーザー加工の説明である。ところがその後、このような熱効果のみならず局所的な高密度電子励起に伴って生じる膨張波が照射部位を引きちぎるという非熱効果の寄与が議論されるようになった[1-4]。非熱効果を上手く用いれば、少ないエネルギー入力で熱変成をより抑制した精密加工が実現できる。特に、熱に弱い高分子などの化学系材料の加工や外科手術に利用する際に恩恵は大きく、その開発が期待されている。

しかしながら、非熱効果は熱効果と常に共存しておりその両者を識別することは難しい。そのため、フェムト秒レーザー加工における非熱効果の存在そのもの、もしくは寄与の大きさに懐疑的な意見も少なくないのが現状である。非熱効果の存在を支持する直接的な実験証拠は、照射直後に生じる剥離膜の観測である。図1に示すように、レーザーパルスの照射により試料に付与されるエネルギー密度は、深さ方向に向かって指数関数的に減少する。それに伴い、試料温度も深さ方向に向かって連続的に低くなる。そのため、熱効果では試料最表面を凝集状態に保った

まま深い部位で剥離がおきるという現象を説明できない。一方、試料最表面の圧力は境界条件によって常にゼロ（大気下では大気圧）であり、表面からレーザーパルスの侵入長程度奥まったところに試料面と平行に面状に広がる高圧帯を作る。この高圧帯からは、試料の表面方向と深部方向に進む圧縮波が生じる。そのうちの表面方向に向かう圧縮波は、試料表面で自由端反射して膨張波となり深部方向に進む。その膨張波の振幅が最大となるレーザーパルス侵入長付近で試料が母体から膜状に引き剥がされるのが非熱効果による膜剥離のメカニズムである。

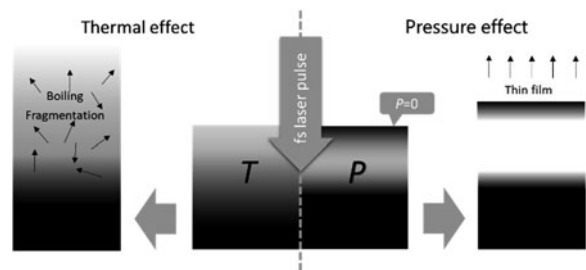


図1 フェムト秒レーザーパルス照射による固体試料表面近傍の温度（中央左）および圧力（中央右）分布。試料温度は表面に近づくほど高くなるため、熱による気化や破断は表面ほど激しく起きる（左）。一方、圧力は試料最表面では常にゼロであり、レーザーパルス侵入長程度奥まった深さで面状に広がる高圧帯を作る。非熱効果ではその膨張圧により膜状に剥離する（右）。

これまで、膜剥離現象は時間分解顕微鏡法によって観測されてきた。Tintenら[5]は、剥離膜の生成に伴って金属・半導体試料表面に生じるニュートンリングを観測した。最近では、錦野ら[6-8]が時間分解X線レーザー顕微鏡法を用いて干渉像だけでなく剥離膜の実像観測にも成功している。その一方で、顕微鏡法では反射率がある程度高い試料でないと剥離膜を観測できないという強い制約がある。そこで我々は、積算測定によって統計精度の高いデータが得られる高感度時間分解反射率装置を開発して、新たに透明材料における剥離膜の生成を観測することに成功した。本章ではその実験手法および主な結果について紹介するとともに、材料の種類によって異なる非熱効果を材料物性の見地から論じる。

2.2 実験装置

図2に本研究で用いた時間分解反射率測定装置の概略図を示す[9-11]。Ti:Sapphireレーザーおよび再生増幅器(Thales  $\alpha$ 10US-A)によって生じた波長795 nm, パルス幅60 fs, 繰り返し10 Hzのフェムト秒レーザーパルスをポンプ・プローブパルスに分割し, s波ポンプパルスを真空チャンバー内に設置した試料に対し  $\theta_{\text{pump}} = 45^\circ$ , p波プローブパルスを透明材料のブリュスター角に近い  $\theta_{\text{probe}} = 55^\circ$  の入射角で入射している。本装置の最大の特徴は、測定中に試料を面内方向上下左右に動かすことでショット毎に常に新しい照射面からの反射信号を測定し積算できるようにしていることである。ポンプパルスに対するプローブパルスの遅延時間  $t$  を変化させながら、ショット毎に入射ポンプパルス  $F_{\text{pump}}$ , 入射プローブパルス  $F_{\text{probe,in}}$ , 反射プローブパルス  $F_{\text{probe,out}}$  のフルエンスを測定し, 反射率  $F_{\text{probe,out}}/F_{\text{probe,in}}$  の時間発展を  $F_{\text{pump}}$  毎に分けて積算できるようにしている。

2.3 結果

図3(a)は、全データを積算したポリカーボネートの時間分解反射率を示したものである。時間  $t = 0$  ps における反射率の急激な増加は、価電子帯から伝導帯への高密度電

子励起により絶縁破壊(ブレイクダウン)が起きたことを示している。反射率はその後数百ピコ秒のうちに振動しながら減衰しているように見えるが不明瞭である。ところが、図3(b)のように  $F_{\text{pump}}$  の範囲毎に各ショットの反射率を分けて積算したところ、図3(c)のような  $F_{\text{pump}}$  によって周期の異なる明瞭な振動が観測された。本振動の見張るべき特長は、何といてもその振幅の大きさである。特に  $F_{\text{pump}} < 2 \text{ J/cm}^2$  においては、振幅の極小値はもっとも大きな極大値の1/10程度でポンプパルス照射以前のフレネル反射率と同程度である。

図4黒線は、熔融石英の時間分解反射率を2種類のプローブパルス波長  $\lambda_{\text{probe}}$  で測定したものである。 $\lambda_{\text{probe}} = 795 \text{ nm}$  において、反射率はブレイクダウン後2 ns以上にわたり等間隔の振動を繰り返しながら指数関数的に減衰している。また、細線で示すように  $\lambda_{\text{probe}}$  を半分にするると振動周期  $t_{\text{period}}$  が半分になっている。一方、灰線で示すようにソーダ石灰ガラスでは、 $F_{\text{pump}}$  によらず反射率の振動は一切観測されなかった[9]。

図5は、時間分解反射率を材料および  $F_{\text{pump}}$  ごとに比較したものである[9, 10]。振動は照射材料によって大きく異なっていることがわかる。 $\lambda_{\text{probe}} = 795 \text{ nm}$  で測定したポリカーボネートや熔融石英の振動周期は、 $\lambda_{\text{probe}} = 398 \text{ nm}$  の

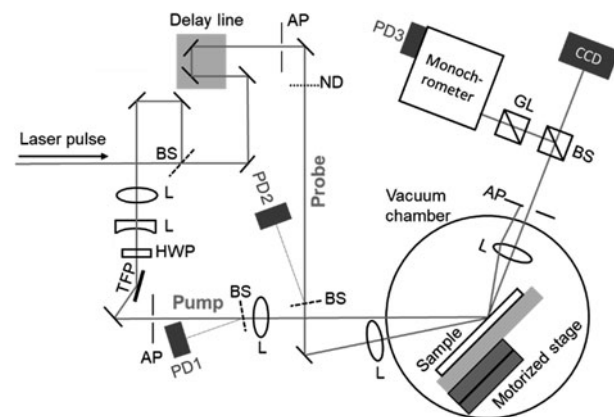


図2 時間分解反射率測定装置概略図。BS, ビームスプリッター; L, レンズ; HWP, 半波長板; TFP, 薄膜偏極子; AP, aperture; ND, 中性濃度フィルター; PD, フォトダイオード; GL, グランレーザー偏光子, CCD, CCDカメラ。

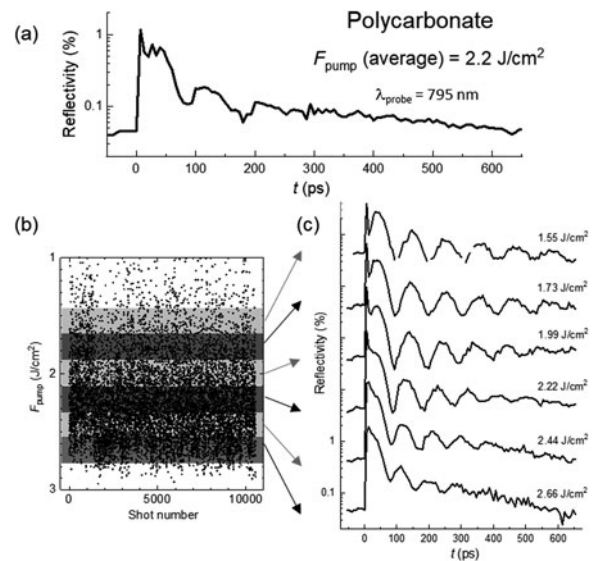


図3 (a)全データを積算したポリカーボネートの時間分解反射率。(b)ショット毎の  $F_{\text{pump}}$ 。(c)  $F_{\text{pump}}$  ごとに区分けて積算した時間分解反射率。

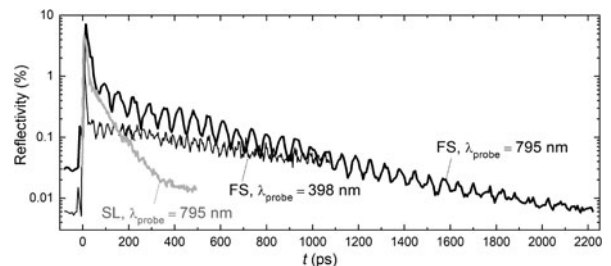


図4 熔融石英(FS, 黒,  $F_{\text{pump}} = 5.9 \text{ J/cm}^2$ )とソーダ石灰ガラス(SL, 灰,  $F_{\text{pump}} = 6.5 \text{ J/cm}^2$ )の時間分解反射率曲線。一部文献[9]より引用。

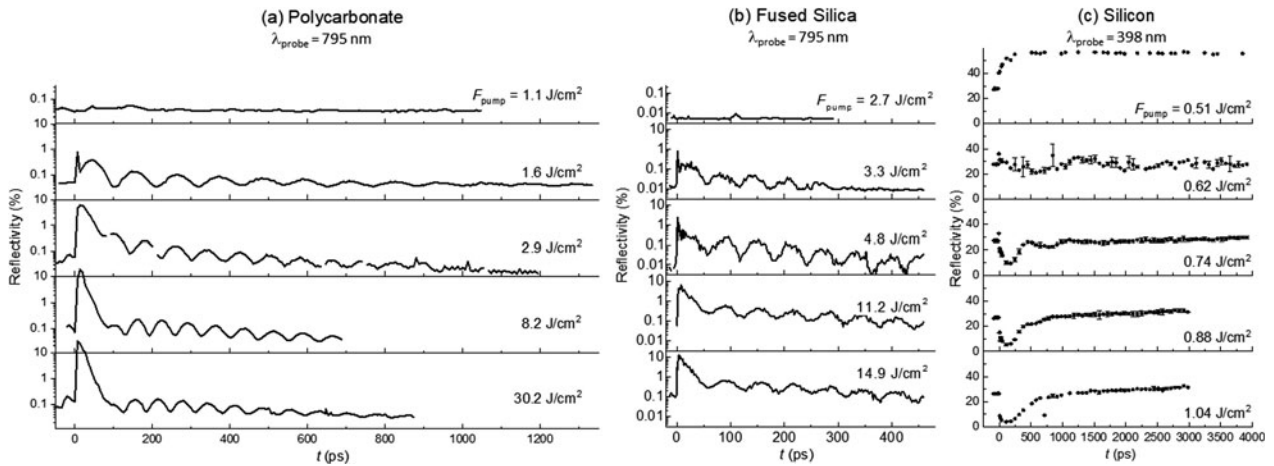


図5 (a)ポリカーボネート, (b)熔融石英, (c)シリコンの時間分解反射率曲線. 一部文献[9,10]より引用.

シリコンの周期に比べておおよそ1/10であり, 同じ  $\lambda_{\text{probe}} = 398 \text{ nm}$  を使った図4のデータと比較するとその比はさらに小さくなる. ポリカーボネートとシリコンでは  $F_{\text{pump}}$  の増加とともに振動周期は短くなるが, 熔融石英ではわずかながら長くなっている. シリコンではアブレーション閾値  $F_{\text{th}}$  の2倍の強度のポンパルスを入力すると振動は消失するが, 熔融石英では5倍, ポリカーボネートでは20倍のポンパルスを入れても振動は残存している.

## 2.4 考察

### 2.4.1 振動を担う反射体

図4の  $\lambda_{\text{probe}}$  を半分にすると  $t_{\text{period}}$  も半分になるという結果は, 反射率の振動が試料の物理的な振動ではなくプローブパルスの干渉によって引き起こされたことを示している. アブレーションを扱う本実験においては, ポンパルス照射によって生じた二つの面からの反射波が面間距離の変化に応じて正負干渉を繰り返したものと考えられる. 振動の極小値が極大値と比較して非常に小さいということは, 二つの面からの反射強度が同程度であり互いをよく打ち消しあっていることを意味する. 一方, 極大値がポンパルス照射前の反射率よりはるかに大きいということは, 二つの反射面はともに高密度電子励起していることを示す. 振動周期が一定であるということは二つの反射面双方または片方が等速直線運動をしていることを示す. 振動がナノ秒にわたって継続することは, 反射面はともにガスプラズマのようなものではなく凝集体であることを示唆している. これらの考察から, 二つの反射面は非熱効果によりポンパルス侵入長付近で切り離された剥離膜側と試料母体側の面であると考えられる[9]. 後述するように, 本モデルを用いてシリコンの反射率の振動から求めた剥離体飛行速度  $0.2\text{--}0.9 \text{ km/s}$  は時間分解顕微鏡法によって得られた値 ( $\leq 1 \text{ km/s}$ [5]) とほぼ一致していることから, 解釈は妥当であると考えられる.

### 2.4.2 剥離膜の飛行速度

速度  $V_{\text{film}}$  で離れる剥離膜と試料母体側の二つの反射面においてプローブパルスがそれぞれ固定端・自由端もしくは自由端・固定端反射する時, 負干渉の条件は Bragg の式から

$$2V_{\text{film}}t \cos \theta_{\text{probe}} = n\lambda_{\text{probe}} \quad (n \text{ は整数}) \quad (1)$$

で表される. 振動の極小は  $t = nt_{\text{period}}$  であらわれており, これを代入すると,

$$2V_{\text{film}}t_{\text{period}} \cos \theta_{\text{probe}} = \lambda_{\text{probe}} \quad (2)$$

となり  $t_{\text{period}}$  から  $V_{\text{film}}$  を決定することができる[9]. 図6(a)は  $t_{\text{period}}$  と式(2)から求めた透明高分子, 熔融石英, シリコンの  $V_{\text{film}}$  を  $F_{\text{pump}}$  に対してプロットしたものである. 図5の結果を言い換えただけではあるが, 透明高分子と熔融石英の  $V_{\text{film}}$  はシリコンに比べてけた違いに大きい. また, 透明高分子とシリコンにおいて  $V_{\text{film}}$  は  $F_{\text{pump}}$  とともに顕著に増加する一方熔融石英においては僅かながら減少し,  $F_{\text{pump}} \approx 10 \text{ J/cm}^2$  を境に透明高分子とシリコンで大小関係が逆転するという結果が得られた[10].

時間分解顕微鏡測定[5-8]によると, チタン, アルミニウム, 金, ガリウム砒素における  $V_{\text{film}}$  は全てシリコンと同程度である. 透明高分子と熔融石英に限ってなぜこれほど顕著に高いのだろうか? 筆者らはポンパルスが前者では電子のバンド内励起, 後者ではバンド間励起を引き起こしているためではないかと考えた. チタン, アルミニウム, 金だけでなくシリコンやガリウム砒素も高強度光照射下では金属に相転移する[12]. 金属において主に光吸収を担うのは伝導帯電子でありバンド内励起を引き起こす. 一方, 透明高分子や熔融石英のような透明材料において光吸収を担うのは価電子帯から伝導帯へのバンド間励起である. バンド間励起にともなう電子軌道の広がりやバンド内励起に比べて顕著である. 凝縮相内における電子軌道の広がりや, 隣接原子と電子軌道の重なりを生み, それが斥力となる. 透明材料では, バンド間電子励起による電子軌道の顕著な広がりや強い斥力となって剥離膜を強く押し出したのだろう.

熔融石英で  $F_{\text{pump}}$  が上昇するにつれて  $V_{\text{film}}$  が減少するという結果は奇異に感じる. ポンパルスからより高いエネルギーが試料に入力されれば, それに呼応して励起電子密度も増加して剥離膜はより強く押し出されより速い速度で飛び出しそうなものである. そうではなく  $V_{\text{film}}$  の上限値を

決める何らかのメカニズムがあるのかもしれない。そのような考えの下、我々は図6(a)の透明高分子と熔融石英における $V_{\text{film}}$ が(b)に示す音速のほぼ2倍になっていることに着目した。さらに、図6(b)では熔融石英における衝撃波速度(圧力下の音速) $V_{\text{shock}}$ が圧力 $P$ とともに少しずつ減少する一方で透明高分子においては顕著に増加している結果は[13]、(a)の $V_{\text{film}}$ の $F_{\text{pump}}$ 依存性とよく似ている。図6(a)と(b)では横軸が異なるが、 $F_{\text{pump}}$ とともに励起電子密度が増加すれば高压帯の圧力は増加することから並べて比較することに意味はあるだろう。高压帯からやってきた圧縮波が試料表面で折り返されて膨張波として深部方向に進んでいく。その折り返し時の速度ベクトルの変化量は圧力(圧縮波・膨張波の振幅)が小さいときには音速の2倍、GPa以上では圧縮波と膨張波の $V_{\text{shock}}$ の和である。このことから運動量保存則に基づいて剥離膜の飛行速度はその速度ベクトルの変化量を上限とする何らかのメカニズムがあるのかもしれない。

### 2.4.3 剥離膜の生成条件

冒頭で述べたように、フェムト秒レーザー加工において非熱効果は熱効果と常に共存する。しかしながら、非熱効果によって剥離膜が生成するのは $F_{\text{pump}} \approx F_{\text{th}}$ の時のみであり、 $F_{\text{pump}} \gg F_{\text{th}}$ では剥離膜も含めて照射部位は熱で激しくバラバラに吹き飛んでしまうと考えられてきた(Fragmentation)[2-4]。実際、シリコンや金属の時間分解顕微鏡測定において剥離膜が観測されているのは $F_{\text{pump}} \approx F_{\text{th}}$ のみであり[5-8]、図5(c)のシリコンでも $F_{\text{pump}} \approx 2F_{\text{th}}$ である $1 \text{ J/cm}^2$ 以上になると振動は見えなくなる。図4のようにソーダ石灰ガラスでも $F_{\text{pump}} > F_{\text{th}} \approx 3 \text{ J/cm}^2$ 以上のあらゆる $F_{\text{pump}}$ において振動は観測されていない[9]。一方、図5(a)(b)のように熔融石英においては $F_{\text{pump}} \approx 5F_{\text{th}}$ でも振動は残存しており、透明高分子に至っては $F_{\text{pump}} \approx 20F_{\text{th}}$ においてもなお明瞭な振動が観測されている。これらの結果は $F_{\text{pump}} \gg F_{\text{th}}$ でも剥離度が保持されていることを示す。耐熱材料である熔融石英はともかく、耐熱性の低い高分子材料などは非熱効果の出番を待つまでもなく熱効果でバラバラに吹き飛んでしまいそうなものである。この剥離膜の耐性はどこから来るものなのだろうか？

我々は高分子や熔融石英が高温でも気化することなく高

い粘性を維持するためではないかと考えた。石英を熱しても気化しない。高分子も熱で溶けやすく熱分解もしやすいが気化はしない。粘性も高い。例えば、 $1600^\circ\text{C}$ 付近における石英の粘性 $10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [14]はソーダ石灰ガラスの $10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [14]に比べて7桁、シリコンや金属の $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [15]に比べて10桁高い。高分子において粘性を決めるのは絡み合った高分子鎖同士のほつれであるが、1 ns以下の時間スケールではその効果は無視してよい。シリコン、金属、ソーダ石灰ガラスに数 $\text{J/cm}^2$ 以上のフェムト秒レーザーパルスを打ち込むと剥離膜が形成される間もなく気化もしくはFragmentationがおきる一方、高分子や熔融石英では気化することもなく高い粘性がFragmentationを防いでいるのだろう。

では、熱分解はどうであろうか？高分子材料は数百度以上に熱すると溶けるだけでなく分子鎖が切断されて分解してしまう。照射部位の温度は数千度に達することから、剥離膜を含めた照射部位全体は分子鎖切断によってバラバラに解離しそうなものである。ところが、熱分解反応はアレニウス則に従って確率的に起こるものである。例えばポリメチルメタクリレートの熱分解時間は $338^\circ\text{C}$ で300秒、 $463^\circ\text{C}$ で2秒[16]であり、アレニウス則に従って外挿しても $1000^\circ\text{C}$ でマイクロ秒、 $2000^\circ\text{C}$ でナノ秒を要する計算になる。時間分解反射率の測定時間中は剥離膜をFragmentationさせるほど熱分解が進んでいないのではないだろうか？この予測を検証するため、照射後の試料を原子間力顕微鏡で測定したところ、熔融石英試料では照射部位に生じる穴(Crater)の深さが $5 \text{ J/cm}^2 < F_{\text{pump}} < 18 \text{ J/cm}^2$ で150 nm程度[17]しかないのに対して、透明高分子では $F_{\text{th}}$ の2倍ほどの $F_{\text{pump}} \approx 3 \text{ J/cm}^2$ ですでに $1 \mu\text{m}$ 以上に達していた[10]。本研究で用いた透明高分子のバンドギャップは熔融石英の半分程度であり、熔融石英ではバンド間励起に $\lambda_{\text{pump}} = 795 \text{ nm}$ のポンパルス5光子を要するのに対し透明高分子では2-3光子しか要さない。そのため、透明高分子のポンパルス侵入長が熔融石英の値(ブレイクダウン時で約100 nm程度[18, 19])に比べて短くなることはあっても長くなることはない。冒頭で述べたように非熱効果はこの侵入長で引き起こされる。そのため、深さ $1 \mu\text{m}$ のアブレーションは非熱ではなく熱効果によるものであり、その深さまで侵入したポンパルスおよび表面付近からの熱拡散により加熱された高分子材料が熱分解時間後にFragmentとなって飛び出していったものと考えられる。剥離した膜も最終的に熱分解されFragmentになるのではないだろうか？このように、剥離膜が観測されたから非熱効果が存在しているというのは間違いではないが、非熱効果がCraterの最終形状を決めていると考えるのは早計である。石英の理論計算[18, 19]でも、 $F_{\text{pump}} \approx 2F_{\text{th}}$ においてCraterの形状は熱効果だけで説明されてしまいそこに非熱効果の出番はない。今回の高分子の結果もこれに倣うものである。非熱効果が重要となるのは、あくまで熱効果だけではアブレーションを引き起こせない $F_{\text{pump}} \approx F_{\text{th}}$ の時である。

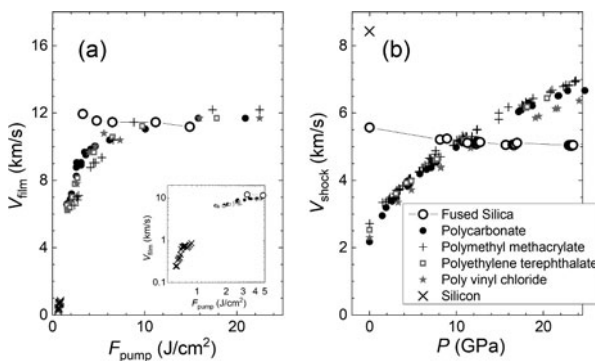


図6 (a)時間分解反射率の振動周期から求めた $V_{\text{film}}$ [10]. (b)衝撃波速度の圧力 $P$ 依存性[13].  $P = 0 \text{ GPa}$ の値は縦波の音速。

## 2.5 まとめ

高強度フェムト秒レーザーパルス照射した透明高分子および熔融石英において非熱効果の寄与を示す剥離膜の観測に成功した。これまでに報告されている金属・半導体とは異なり、

- ① 透明高分子・熔融石英においては剥離膜が  $F_{\text{pump}} \gg F_{\text{th}}$  においても明瞭に観測される一方、ソーダ石灰ガラスでは一切観測されなかった。
- ② 透明高分子・熔融石英における剥離膜の飛行速度は金属・半導体に比べ桁高く、 $F_{\text{pump}} \approx F_{\text{th}}$  で音速の約2倍に達する。
- ③ 透明高分子では  $F_{\text{pump}}$  の増加とともに剥離膜の飛行速度は増加するが、熔融石英ではむしろわずかながら減少する。その傾向がそれぞれの衝撃波速度の圧力依存性と類似する。

という特徴的な結果が得られた。①は高分子および石英の粘性が非常に高く熱効果による Fragment になりづらいためであると考えられる。②③は、運動量保存則に基づいて剥離膜の飛行速度は圧縮波が試料表面で折り返されて膨張波となる際の速度ベクトルの変化量を上限とするメカニズムがあることを示唆している。今後は本研究によって得られた非熱効果の知見に基づき、非熱効果をうまく利用した高精度精密加工技術が実現されることを願う。

## 謝辞

本章で紹介した研究は、筆者が現在の量子科学技術研究

開発機構関西光科学研究所在籍時に行ったものです。同機構の赤木 浩氏、乙部智仁氏、板倉隆二氏、錦野将元氏、長谷川登氏の協力で深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] G. Paltauf and P.E. Dyer, *Chem. Rev.* **103**, 487 (2003).
- [2] L.V. Zhigilei *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 11892 (2009).
- [3] C. Wu and L. V. Zhigilei, *Appl. Phys. A* **114**, 11 (2014).
- [4] 大西直文：プラズマ・核融合学会誌 **94**, 270 (2018).
- [5] K. Sokolowski-Tinten *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 224 (1998).
- [6] M. Nishikino *et al.*, *Proc. SPIE* **10091**, 100910O-1 (2017).
- [7] M. Nishikino *et al.*, *AIP Advances* **7**, 015311 (2017).
- [8] 長谷川登, 錦野将元：プラズマ・核融合学会誌 **94**, 261 (2018).
- [9] T. Kumada *et al.*, *J. Appl. Phys.* **115**, 103504 (2014).
- [10] T. Kumada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 221605 (2015).
- [11] T. Kumada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 011102 (2016).
- [12] H.W.K. Tom *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1438 (1988).
- [13] S.P. Marsh, *LASL Shock Hugoniot Data* (Univ. California Press, Berkeley, 1980).
- [14] E.B. Shand, *Modern Materials* **6**, 247 (1968).
- [15] I. Battezzati and A. L. Greer, *Acta Metall.* **37**, 1791 (1989).
- [16] A. Barlow, R.S. Lehrle, J.C. Robb, and D. Sunderland, *Polymer* **8**, 537 (1967).
- [17] O. Utéza *et al.*, *Appl. Phys. A* **105**, 131 (2011).
- [18] S.A. Sato *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 205413 (2015).
- [19] 乙部智仁 他：プラズマ・核融合学会誌 **94**, 266 (2018).