

レーザー造形法によるシリカガラス構造形成

¹本越伸二・²吉田実・³藤岡加奈

¹レーザー総研・²近畿大学・³阪大レーザー研

初めに

近年、3Dプリンティング (Additive Manufacturing) と称される「三次元造形」技術は大きな注目を集めている。紫外線硬化材料と紫外線ランプ (レーザー) 光を用いて、照射、積層する三次元造形の研究は、1980年代に既に行われている[1]。しかし、レーザー光源が高価であったために広く利用されることはなかった。光源の低価格化、性能向上に加え、制御ソフトや機構部の進歩により一般ユーザーでも容易に利用できるようになり、従来の模型製作から、医療用サンプル、土木・建築部品、さらには宇宙航空機器にまで応用範囲が広がっている。また、製造方法も、光造形だけでなく、安価な熱溶解積層や、金属などの粉末熔融なども行われている。

光学分野において、表面に構造を持つ光学素子、例えばフレネルレンズや回折格子など、は広く利用されている。しかし、これら光学素子の製作は、射出成型やプレス法、エッチング加工で行われている。この方法では、金型やマスクが必要となり、少ロットや試作を行うには不向きである。そのため、光学分野への三次元造形技術の適応が期待されている。

Deubelらは、フォトリソ膜を積層することにより、三次元構造を持つフォトニッククリスタルの製作を行い、光学分野への可能性を示した[2]。Kotzらは、紫外線硬化樹脂にSiO₂粉体を混ぜた粉体を用いて、紫外線照射により三次元構造を造形し、その後1300°Cに加熱することにより樹脂を蒸散しガラス三次元造形を得ている[3]。Nguyenらは、SiO₂ナノ粒子を含んだシリカゲルインクを合成し、サブミリメートルのノズル先端より任意のパターンに書き込み、1500°Cに熱処理することにより透明ガラスを形成している[4]。これらの報告はともにガラスの三次元造形を可能にするものであるが、最終的に高温熱処理が必要であり、精密な構造を維持することが困難である。

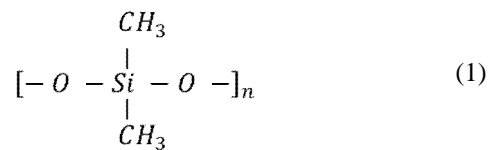
Muraharaらは、シリコンオイルに紫外線ランプを照射することにより、SiO₂膜を形成することを報告した[5]。潮解性結晶表面に形成されたSiO₂膜は保護膜なり、ほぼ水を浸透しない高密度に形成されている。しかしながら、ランプ光であるため、化学反応に時間を要し、また微細な膜形成には至っていない。ランプ光をレーザー光に替えることにより、短時間でSiO₂が形成することが可能となり、微細な構造形成も期待できる。

本研究は、基板上に塗布したシリコンオイルにレーザー光を照射することにより、ガラス三次元

構造を形成することを目的に、その基礎実験を行った。

反応原理

シリコンオイルの化学構造式は、



で表される。このSiとCの化学結合を切断し、他のSiまたはOと結合することにより、SiO₂構造が形成される。SiとCの結合エネルギーは、105kcal/molであることから、波長272nm以下の紫外光を照射することにより、切断が可能となる。

本研究で使用したシリコンオイルの分光吸収特性を図1に示す。波長400nm以上では吸収がなく透明なオイルである。波長280nm付近より吸収が現れ、短波長になるに従い増加する。そのため、本研究では波長193nmのArFエキシマレーザーと、波長800nm、パルス幅100fsのTiサファイアレーザーの多光子吸収過程を用い、シリカガラス形成の確認を行った。

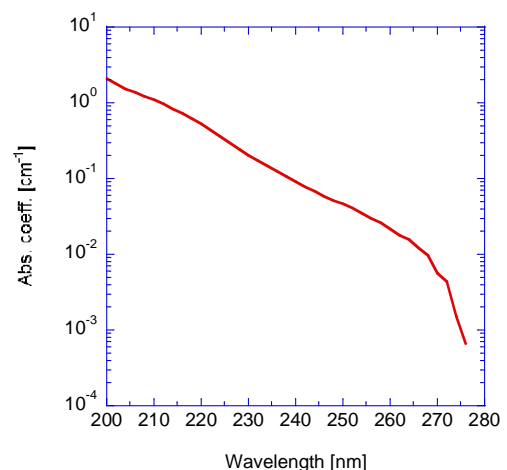


図1 シリコンオイルの吸収係数

ArFエキシマレーザー照射

照射レーザー光源には、波長193nmのArFエキシマレーザー装置 (LAMBDA PHISIK社 COMPeX-

100) を用いた。パルス幅 10ns, 繰返しパルス周波数は最大 100Hz まで調整が可能である。パルス最大エネルギーは 75mJ である。出射ビーム径は $10 \times 25\text{mm}^2$ であるため、試料の大きさに合わせて、ハードアパーチャーにより大きさを調整した。

シリコンオイルをディップ法により、シリコンウェハ上に数 μm 厚で塗布し、レーザーパルスを $7.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で 5 万パルス照射した。照射後、残留したシリコンオイルを有機溶剤で洗浄除去した結果を図 2 に示す。直径約 5mm ϕ の凸レンズが形成されている。シリコンオイルはシリコン表面上に一様に塗布されていたことから、照射エキシマレーザー光の強度分布により固化した厚さが異なり、凸状のガラスが形成されたものと考えられる。



図 2 ArF エキシマレーザー照射によりシリコンウェハ表面に形成されたシリカレンズ

フェムト秒レーザー照射

レーザー装置には、中心波長 800nm, パルス幅 100fs の Ti:サファイアレーザー装置 (Spectra Physics 社 Hurricane) を使用した。出射したレーザーパルスは、再生増幅器によりエネルギーを増加した後、複数のミラーで集光レンズ ($f=150\text{mm}$) に導かれた。レンズ透過後のエネルギーは 135mW (繰返し周波数 1kHz) であり、大気中の集光点でのエネルギー密度は $1.7\text{J}/\text{cm}^2$ と求まった。

シリコンオイル 3.5g を満たしたサンプル管 ($12\phi \times 35\text{mm}$) に、レーザーパルスをオイル液面法線から照射した。レーザー照射の集光点は、オイル液面より下 5 mm の位置に設定し、30 分間照射した。図 3 にレーザー照射後のサンプル管の様子を示す。オイル全体に茶色の霧が掛かり、液面上部には更に濃い物質が存在していることが確認できる。またレーザー照射 (図中の輝点はアライメントレーザー) 位置には黒色化した物質の存在が確認できる。レーザー照射により、黒色化した原因は、①Si または C ナノ粒子の生成、②オイル中不純物の燃焼が考えられる。照射後さらに 30 分放置すると、上部に浮遊していた黒色 (茶色) の物質がオイル下に沈殿す

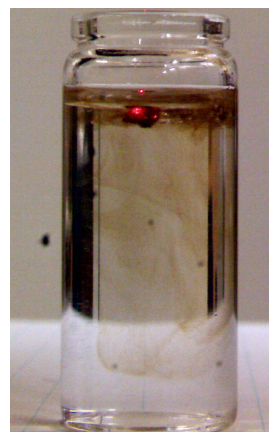


図 3 フェムト秒レーザー照射によるシリコンオイル変質

ることが確認できた。レーザー照射により生成された SiO_2 を含めたナノ粒子は、オイルの粘性により、すぐに凝集し、ゲル状になったと言える。結果として、超短パルスレーザー光により多光子吸収過程により、シリコンオイルを分離し、 SiO_2 を生成することが可能であることが確認された[6]。 SiO_2 以外にも、Si 粒子、C 粒子の存在も考えられるため、照射レーザーの条件等最適化が必要である。

まとめ

本研究は、レーザー三次元造形法により、ガラス光学素子形成の可能性を確認するために行われた。今後、レーザー条件の最適化とともに、微細構造形成の試験を行う。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人日本板硝子材料工学助成会および公益財団法人天田財団より助成を頂いた結果が含まれています。

大阪大学レーザー科学研究所共同研究により実施されました。

参考文献

- [1] 中井孝・丸谷洋二：レーザー研究, 16 (1987) 14.
- [2] M.Deubel, G.V.Freyman, M.Wegener, S.Pereira, K.Busch, C.Soukoulis: Nature Materials 3 (2004) 444.
- [3] F.Kotz, K.Arnold, W.Bauer, D.Schild, N.Keller, K.Sachsenheimer, T.M.Nargang, C.Richter, D.Helmer, B.E.Rapp: Nature 544 (2017) 337.
- [4] D.T.Nguyen, C.Meyers, T.D.Yee, N.A.Dudukovic, J.F.Destino, C.Zhu, E.B.Duoss, T.F.Baumann, T.Suratwala, J.E.Smay, R.D.-Sperars: Adv. Mater. 29 (2017) 1701181.
- [5] M.Murahara, T.Funatsu, Y.Okamoto: Proc. of SPIE 5647 (2005) 224.
- [6] 特願 2018-193247