

フェムト秒レーザとナノ秒レーザによる有機薄膜レーザ加工

Organic Thin Film Laser Processing by Femtosecond Laser and Nanosecond Laser

津田 紀生[†], 牧野 佑紀^{††}, 小野 秀介^{†††}, 山田 諄[†]
Norio TSUDA[†], Yuki MAKINO^{††}, Shusuke ONO^{†††}, Jun YAMADA[†]

Abstract Organic thin film is processed by femtosecond and nanosecond laser. Surface properties are evaluated by observation with laser microscope, and processing depth and area is measured. Radiation intensity from laser plasma near surface of organic thin film is observed using a spectrometer. Electron temperature is measured from the ratio of the spectral intensity. Femtosecond laser processing quality is better and the required laser energy is lower in comparison with nanosecond laser one.

1. はじめに

有機薄膜太陽電池は、将来の再生可能エネルギー源として考えられる。有機薄膜太陽電池のモジュール化にはパターンニング加工¹⁾が必須でありレーザを用いることで集積度の高いデバイスを製作することが出来ることが2008年に三菱商事株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所及びトッキ株式会社によるによって発表されている。

一般に無機太陽電池は活性層の成膜にマスキングを行った後でプラズマCVD(Chemical Vapor Deposition)法やスパッタリング技術を用いて行われるが有機化合物を用いる場合はこのような手法は好ましくない。

有機化合物は遷移温度が非常に低いことから高温高圧の環境下では材料の構造が維持されず吸収波長特性など、一定の品質を維持した成膜ができないと考えられる。

有機薄膜太陽電池の実用化には、集積度を高めるためにレーザパターンニング加工を行うことが研究されている。大量生産では品質管理のために加工をモニタリングする必要もある。レーザ加工時に発生するプラズマを構成する物質は除去された材料で構成されているためプラズマを用いた診断技術はより直接的に加工品質を理解することが出来ると期待される。診断にプラズマ分光計測技術を導入

[†] 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

^{††} 愛知工業大学大学院 工学研究科 (豊田市)

^{†††} 前田工業株式会社 (東海市)

すると加工状況やプラズマを乱さない、複雑な計算を必要としない診断が可能である。今回はレーザ誘起プラズマ分光計測法により測定された試料表面位置でのプラズマの温度や加工した深さや面積との関係を調べた。

2. 実験方法

加工時の実験配置図を図1に示す。フェムト秒レーザは、THALES LASER社製のTi:sapphireレーザ、ALPHA10を使用した。フェムト秒レーザの発振波長は800nm、レーザパルス幅は<300fsである。一方、ナノ秒レーザは、LOTIS社製のYAG(Yttrium Aluminum Garnet)レーザ、LOTIS TII LS-2135を用いた。YAGレーザの発振波長は1064nm、レーザパルス幅は12nsである。レーザ光の光強度分布は、どちらもガウス分布である。

レーザ光は、焦点距離150mmの軸外し放物面鏡でターゲットに空气中で集光照射した。加工によって除去された材料が加工領域に再堆積しないように加工ステージは地面に対して垂直に設置した。加工された領域の観察は、キーエンス社製のレーザ顕微鏡VK-X200を使用した。レーザ顕微鏡の分解能は、Z軸方向で1nm、水平方向で300nmである。

実験に使用した有機薄膜は、poly[[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4-

7-diyl-2,5-thiophenediyl](PCDTBT), [6,6]-phenyl-C71-butyric acid methylester(PC₇₁BM) と PCDTBT:PC₇₁BM である。PCDTBT は、P 型有機半導体であり、PC₇₁BM は、n 型有機半導体である。PCDTBT:PC₇₁BM は、それぞれを 1:4 の割合で混ぜ、バルクヘテロ接合した有機半導体である。

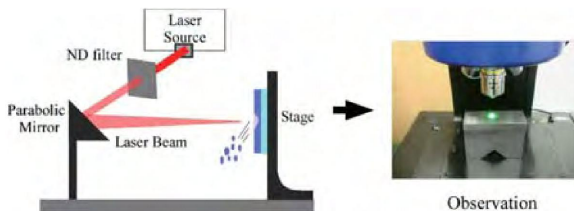


図 1. 実験装置配置図及びレーザー顕微鏡で観測の様子

PCDTBT と PC₇₁BM の分子構造を図 2 に示す。ガラス上にスピコート法で作成したそれぞれの試料の厚さは、1 μ m より厚くした。

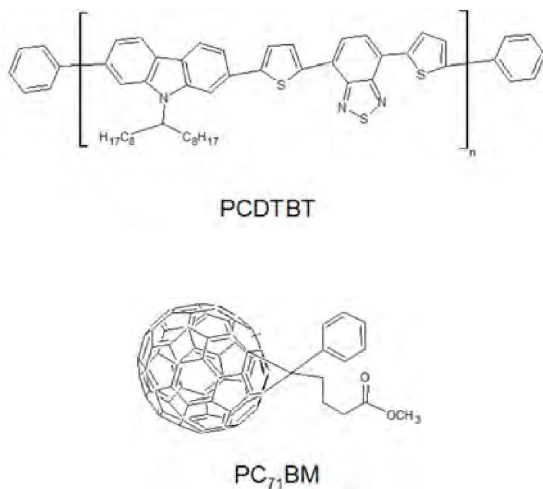


図 2. PCDTBT と PC₇₁BM の分子構造

レーザー加工時に発生するレーザーアブレーションプラズマの温度、プラズマの体積を有機半導体材料の違い、またはレーザーパルス幅に関する違いについてまとめた。試料表面に生成した、プラズマの電子温度を分光測定する時は、Ocean Optics 製のファイバ分光器 HR4000 を用いて行った。この装置は、波長分解能は 0.53nm で測定波長範囲は 350nm~800nm である。測定は 1 秒間での測定値を平均して行った。レーザー発振との同期には HR4-BREAKOUT を使用した。レーザーパワーは、光軸上に ND フィルターを置き、調整した。

3. 加工結果

3.1 加工品質の調査 (フェムト秒レーザー)

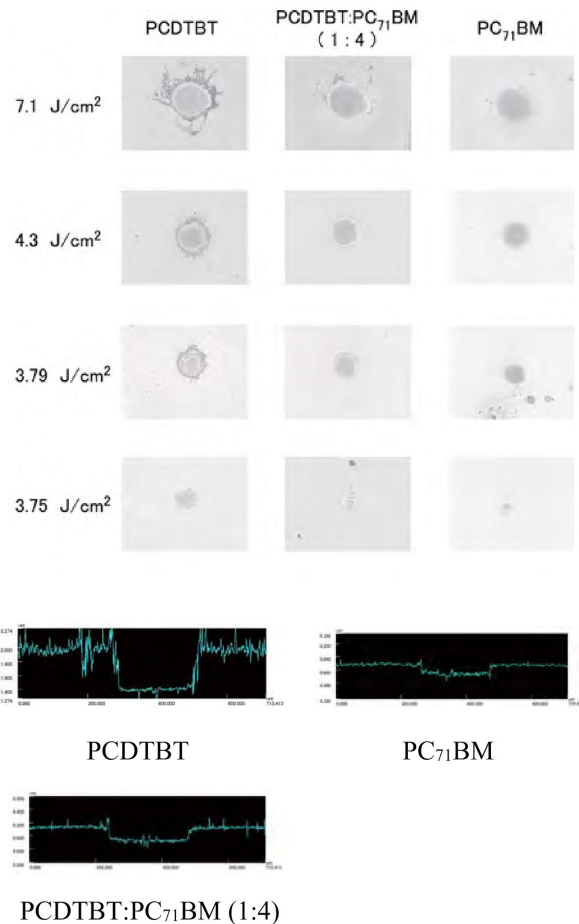


図 3. フェムト秒レーザーで有機薄膜をレーザー加工した時の表面像と断面像

フェムト秒レーザーで有機薄膜を加工した時、加工面をレーザー顕微鏡で調べた結果を試料事に比較したものを図 3 に示す。図より、レーザーフルエンスは、7.1J/cm², 4.3J/cm², 3.79J/cm² and 3.75J/cm² で実験を行った。加工面の周囲を観測することにより、同じレーザーフルエンスでも、PCDTBT と PC₇₁BM の損傷の様子が異なることが分かる。これは、PC₇₁BM は、主にフラーレン構造をしている事によるものと考えられる。フラーレン構造は、400°C までより高い安定性を持ち、加えて C-C 結合エネルギーは、他の結合エネルギーより高い。この為、加工時の損傷は抑えられたと考えられる。次に、PCDTBT:PC₇₁BM と PCDTBT の加工時の損傷を比べてみる。PCDTBT:PC₇₁BM は、PCDTBT 内に PC₇₁BM を 4 倍多く含有させた。それゆえ、PCDTBT:PC₇₁BM の加工時の損傷は、PCDTBT のみの薄膜より、抑えられたと考えられる。

3.2 加工面積と深さ (フェムト秒レーザー)

フェムト秒レーザーによるレーザーフルエンスに対する加工の深さと面積を図4に示す。このグラフは、有機薄膜加工時の熱の影響を抑えるため、図3の実験時より低いレーザーフルエンスで加工した場合のグラフである。レーザー光の焦点の面積は、 0.475mm^2 である。図よりレーザーフルエンスの増加に伴い、加工面積が増加する事が分かった。一方、PCDTBTの加工深さは、レーザーフルエンスの増加に伴い増加するが、PCDTBT:PC₇₁BMとPC₇₁BMの加工の深さは、レーザーフルエンスの増加にほとんど依存しなかった。

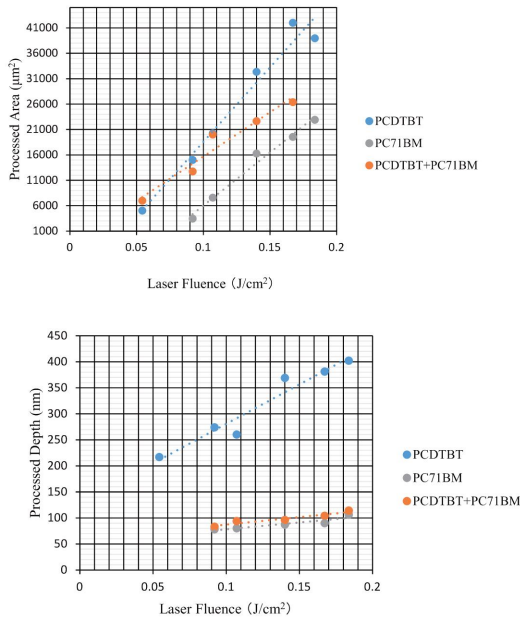


図4. フェムト秒レーザーによるレーザーフルエンスに対する加工の深さと面積

3.3 加工品質の調査 (ナノ秒レーザー)

ナノ秒レーザーで有機薄膜を加工後、加工面をレーザー顕微鏡で調べた結果を比較したものを図5に示す。図より、レーザーフルエンスは、 145.0J/cm^2 、 109.6J/cm^2 、 70.8J/cm^2 、 60.8J/cm^2 で実験を行った。加工面の周囲を観測することにより、どの材質も熱による影響が観測される。これは、加工時に生じたプラズマの熱による影響と考えられる。

3.4 加工面積と深さ (ナノ秒レーザー)

ナノ秒レーザーで加工した加工面積と深さを図6に示す。図より、レーザー照射によって熱の影響を受けている領域も含めるとナノ秒レーザーで加工した方が、加工面積が大きいことが分かった。フェムト秒レーザーとナノ秒レーザーでレーザーフルエンスを同じにする事が出来ないため、ナノ秒レーザーで、熱の影響を受けないように、しきい値近くのレーザーフルエンスでも実験を行った。しかし、低フルエンスでの加工は、レーザー光の光強度分布が不均一な為、正常な加工が行われなかった。

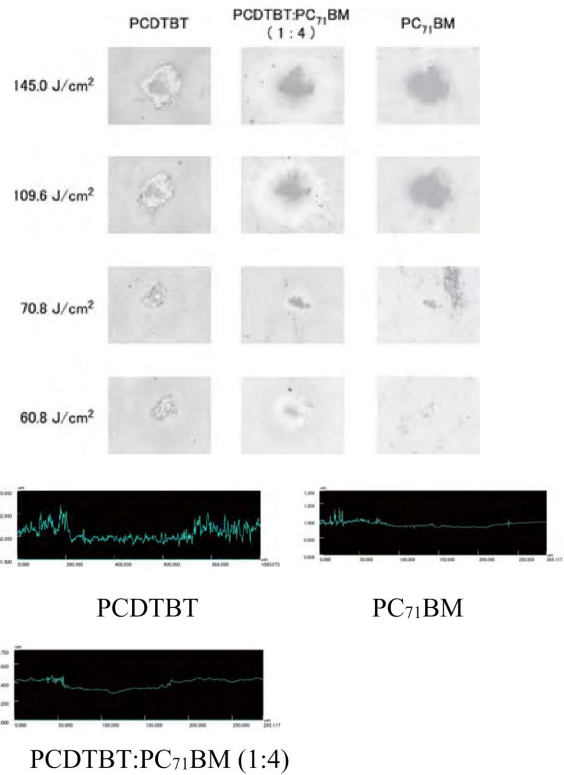


図5. ナノ秒レーザーで有機薄膜をレーザー加工した時の表面像と断面像

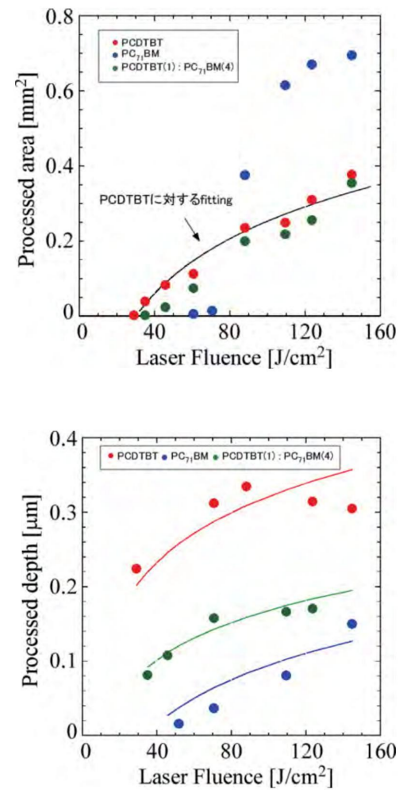


図6. ナノ秒レーザーによるレーザーフルエンスに対する加工の面積と深さ

4. アブレーションプラズマの電子温度

4.1 分光測定結果

試料表面付近におけるアブレーションプラズマの発光スペクトラム分光計測した結果をフェムト秒レーザとナノ秒レーザそれぞれに関して図7に示す。図より、多くのカーボン²⁾のラインが現れている事が分かる。

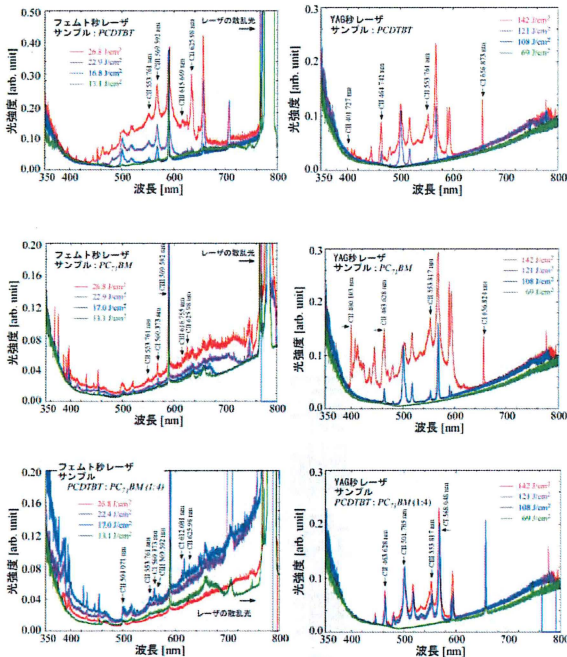


図7. 試料表面位置でのレーザアブレーションプラズマの発光スペクトル

レーザプラズマは、局所熱平衡状態³⁾であると仮定でき、ボルツマン分布していると考えられるので、図7に示すカーボンのスペクトル線⁴⁾の強度比から、ボルツマンプロット図を作成し、その近似直線の傾きから、アブレーションプラズマの電子温度を求めた。その結果を図8、図9に示す。

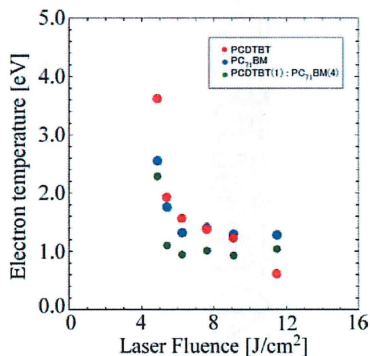


図8. フェムト秒レーザアブレーションにおける電子温度のフルエンスに関する変化

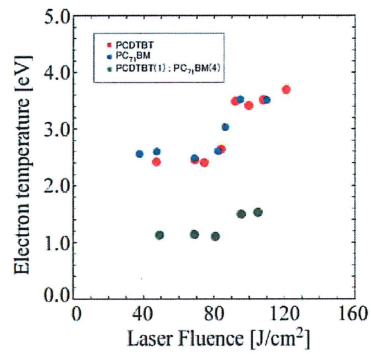


図9. ナノ秒レーザアブレーションにおける電子温度のフルエンスに関する変化

図8、図9についてレーザフルエンスに対する電子温度の変化を見ると、大きな違いが見られる。図より、フェムト秒レーザプラズマについてはレーザフルエンスの増加に伴い電子温度が減少している。これは、レーザフルエンスが増加すると、加工面積が増加する為、電子温度が下がったと考えられる。一方、ナノ秒レーザプラズマではレーザフルエンスの増加に伴い電子温度が増加した。これは、ナノ秒レーザでは、アブレーションプラズマが生成された後も、レーザによりプラズマが加熱される為であると考えられる⁵⁾。次に、有機薄膜の材料により、単一材料と混合材料に関して電子温度に違いがある事が分かる。この理由は混合材料ではレーザ照射によって活性化された原子が再結合することによってレーザエネルギーが消費されているため電子温度が単一材料のもの比べて低くなっているのではないかと考えられる。

5. プラズマの直径の大きさのフルエンス依存性

有機薄膜表面にレーザ光を集光照射した時に、生成したプラズマの直径のレーザフルエンス依存性を図10に示す。プラズマの直径は、プラズマからの発光をストリークカメラで観測する事により求めた。図より、ナノ秒レーザは、フルエンスが増加するとプラズマの直径が大きくなっている事が分かる。

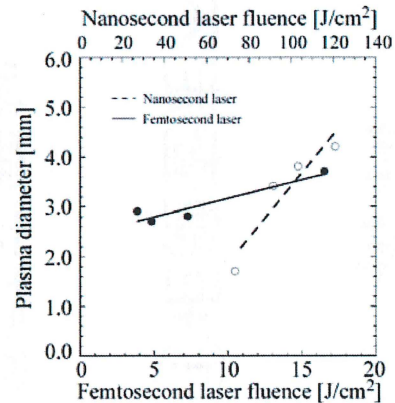


図10. レーザフルエンスに関するプラズマの直径の変化

これは、レーザーのパルス幅が長いので、焦点においてプラズマが生成した後もレーザー光によりプラズマにエネルギーが供給され、プラズマが成長した事を示す。一方、フェムト秒レーザーで生成したプラズマの直径は、ほとんど変わらなかった。これは、フェムト秒レーザーのパルスが短く、レーザーのエネルギーがプラズマの生成にのみ使われ、成長に使われなかった事を示す。

6. まとめ

フェムト秒レーザーとナノ秒レーザーによる有機薄膜レーザー加工時の違いについて加工面の様子を調べ、電子温度とレーザープラズマの直径と加工の深さを測定した。その結果、フェムト秒レーザーを用いる事で、熱に弱い有機薄膜を、熱の影響を極力少なくし、加工出来る事が分かった。

今後は、干渉加工法を行い、有機薄膜でも光の波長程度の微細加工が可能かどうか調べていきたい。

謝辞

本研究は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成プロジェクト#S1001033 及び私立大学研究設備補助金の援助を受けて行われた。

本研究に際してレーザー顕微鏡の使用を許可して頂いた愛知工業大学工学部機械工学科の佐藤一雄教授、武田亘平講師にこの場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) E.Kymakis et al, *Adv.Funct.Mater.***23**(2013)2742.
- 2) M. Tran, Q. Sun, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16** (2001)628.
- 3) N. Tsuda and J. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 3712.
- 4) National Institute of Standards and Technology database at <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- 5) N. Panchenko et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (2011) 385201.

(受理 平成 27 年 5 月 16 日)