

鉄-カオリン傾斜機能材料のエキシマレーザ加工に関する研究

Study on Excimer Laser Processing of Iron-Kaolin Functionally Graded Materials

内田敬久^A, 山田諄^B, 渡辺茂男^C, 林二一^D, 内田悦行^E

Yoshihisa Uchida, Jun Yamada, Shigeo Watanabe, Niichi Hayashi and Yoshiyuki Uchida

Abstract Excimer laser is a powerful laser for the micro-processing. Functionally Graded Materials(FGMs) are expected to be useful materials in industry, which possess a dual characters of two materials. We have to see the best condition in the laser processing for industrial application. Therefore, it is necessary to study the characteristics of ablation plasma and to analyzed the processing mechanism. This paper describes the experimental results of the laser processing and the analysis of the characteristics. Experimental conditions are as follows: laser medium XeCl, wavelength 308nm, pulse energy 500mJ pulse width 30ns. Iron-Kaolin FGMs are produced with ferric oxide powder Fe_2O_3 and kaolin powder $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ by the progressive lamination method. It was concluded that kaolin was processed by the ablation process and iron was processed by the thermal process.

1. はじめに

レーザ加工はレーザが発明された1960年代にすでに提案され、実験が行われている。レーザ光の特徴である大出力で指向性が良いことを利用し、レンズで集光して物質に照射することによりレーザ加工が行われる。レーザ発振器の出力の増大、安定性、ビーム特性の向上、制御系や出力系及び関連分野の技術の発達により多くの産業分野に利用されてきた。

レーザ加工に用いられるレーザには、赤外波長のCO₂レーザ、YAGレーザと紫外波長のエキシマレーザがある。CO₂レーザやYAGレーザによる加工が熱加工であるのに対して、エキシマレーザによる加工は光化学反応を利用した非熱加工である。エキシマレーザは、パルス幅の狭い大出力の紫外線レー

ザで、光子エネルギーが高い。従って、光化学反応によるアブレーションという物質の爆発的除去過程を利用することにより、超精密加工が可能なレーザである。マイクロエレクトロニクスをはじめとする、様々な工学的応用が期待されている。¹⁾

また、近年科学技術の進展に伴い、材料の高機能化の要求が増々高まってきている。そこで近年、高機能材料の一つとして傾斜機能材料が注目を浴びてきている。傾斜機能材料は、原材料の組成を材料内部で任意に傾斜化させることにより機能を傾斜化させ、材料の両面で異なる機能を持たせた材料である。原材料の組み合わせと作製法により多様な産業応用が期待されているが、組成分布が連続的に傾斜しているため、作製後の二次加工が困難という欠点がある。²⁾しかし、エキシマレーザを用いて加工条件を最適化すると、超精密微細加工が可能となる。単一組成のレーザ加工については最適化を図るのは比較的容易であるが、傾斜機能材料のような組成が連続的に変化している材料の加工条件の最適化を図るのは困難である。従って、アブレーションプラズマの特性や加工メカニズムなどの解明が必要である。こ

^A 愛知工業大学大学院電気電子工学専攻 (豊田市)

^B 愛知工業大学電子工学科 (豊田市)

^C 愛知工業大学電気工学科 (豊田市)

^D 愛知工業大学機械工学科 (豊田市)

^E 愛知工業大学情報通信工学科 (豊田市)

のアブレーション生成機構は各種材料により異なり、まだ充分解明されているとはいえない。

本研究の目的は、材料に合わせて加工条件を最適化し、精密微細加工や表面処理に高い精度を実現する技術を確認することである。著者らは、すでに YAG レーザによる切断、エキシマレーザによる表面処理特性³⁾、エキシマレーザによるアブレーション機構の解析⁴⁾などを報告してきた。

本報告では、エキシマレーザを用いた加工システムを構築し、固液濾過分離技術を用いて作製した金属-セラミックス傾斜機能材料を被加工物として、レーザ加工実験と加工特性の解析結果を述べる。

2. 傾斜機能材料

2.1 傾斜機能材料の組成分布と機能特性

傾斜機能材料 (Functionally Graded Materials : FGMs) とは、原材料の組成を材料内部で任意に傾斜化させることにより機能を傾斜化させ、材料の両面で異なる機能を持たせた材料である。金属-セラミックス傾斜機能材料の組成分布ならびに機能特性の一例を図 1 に示す。図 1(a)のようにセラミックスと金属を原材料として作製した傾斜機能材料は、両端面がセラミックスと金属の異質材料から形成されており、また、材料内部では界面がなく、図 1(b)のように組成がなめらかに傾斜している。従って、図 1(c)のように断熱特性や機械的強度特性もなめらかに変化している。金属-セラミックス傾斜機能材料は、セラミックスの断熱特性と金属の機械強度特性を併せ持つ熱応力緩和材料となる。このように、傾斜機能材料は、合金や混合材料のように特性が一方的ではなく、二つの原材料の持つ有用な特徴を併せ持つことが可能な材料である。また、複合材料のように、異質材料を単に張り合わせたものではないので、材料が剥離しにくいという特性も持っている。従って、原材料の組み合わせと作製法により多様な

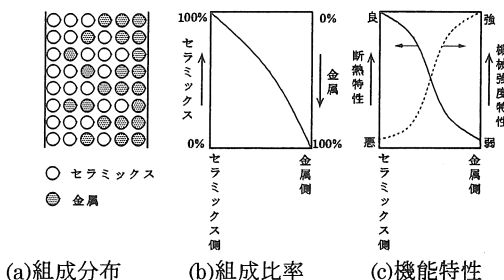


図 1 傾斜機能材料の組成分布ならびに機能特性

産業応用が期待されている。

2.2 傾斜機能材料の作製方法

傾斜機能材料の作製方法について、様々な方法が提案されている。化学蒸着法 (CVD) や物理蒸着法 (PVD) のような気相析出法、薄膜積層法、電解析出法、プラズマ溶射法などは、薄膜の傾斜機能材料の作製に用いられている。比較的厚手の傾斜機能材料の作製には粒子配列・焼結法が用いられるが、産業応用が期待される方法として固液濾過分離技術を利用した段階的添加・圧密・焼結法が提案されている。^{5,6)} 本研究では濾過焼結法で厚手傾斜機能材料を作製する。図 2 に作製のフローチャートを示す。作製方法は、原材料である材料 1 と材料 2 の粉体を設計組成比で混合し、溶媒である超純水に溶かし水中攪拌した後、円筒形シリンダーに入れる。濾紙を敷いたシリンダーの底から、真空ポンプにより吸引濾過し水分を取り除く。次に原材料の組成比を変えて同様に投入し、吸引濾過する。このように組成比を変えて段階的に添加して積層状にする。その後、圧搾圧密し水分を更に除去し、一体ケーキを作製する。次に、自然乾燥させ、還元用電気炉あるいは混合ガス炉で焼成する。その後炉冷して傾斜機能材料を作製する。

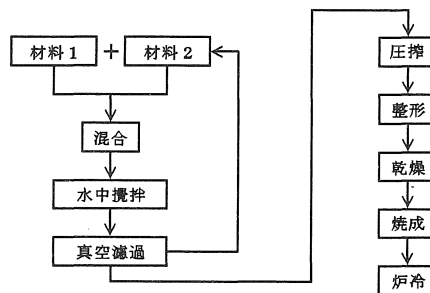


図 2 傾斜機能材料の作成のフローチャート

2.3 鉄-カオリン傾斜機能材料の作製

今回被加工物として用いた傾斜機能材料は、鉄-カオリン傾斜機能材料である。原材料は、酸化第二鉄 (Fe_2O_3) とカオリン ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) を用いた。作製条件は、真空ポンプの排気速度 120l/min、圧搾の圧力 3.6kg/cm^2 で 24 時間、自然乾燥 48 時間、ブタン 70%プロパン 30%の混合ガス、還元開始温度 900°C 、焼成最高温度 1040°C である。傾斜機能材料は、5 ~ 15 層で、直径 60mm の円盤状で、厚さ約 10mm である。また原材料混合時の各層の重

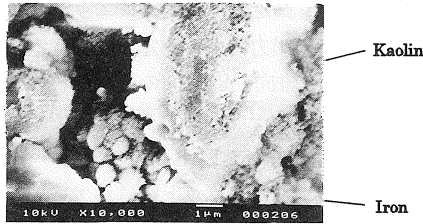


図3 傾斜機能材料側面の混合層のSEM写真

量は 77g 一定である。カオリンは白色，鉄は黒茶褐色である。傾斜機能材料側面の混合層の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の一例を図 3 に示す。写真は，材料側面を一万倍に拡大したものである。鉄粒子とカオリン粒子が各層で共存している様子が観察された。写真で黒い部分は，水の抜けたところである。そして焼成時の熔融温度の違いにより，焼結が完全になされていないところも観測された。また，朝鮮カオリンの粒径は約 $5 \mu\text{m}$ ，酸化第二鉄の粒径は約 $1 \mu\text{m}$ であった。

このように作製された傾斜機能材料は，各層の剥離がなく，ある強度を持つことが確認された。

3. エキシマレーザ加工システム

3・1 エキシマレーザの特性

実験に用いたエキシマレーザ装置は，Lambda Physik 社製の LPX205i である。この装置は 3 軸直交放電励起ガス循環フロー型である。ガスの種類により各種波長で発振させることが可能である。実験では最大出力が得られる XeCl を用いた。

エキシマレーザの特性は，レーザ媒質 XeCl，波長 308nm ，パルスエネルギー最大 500mJ ，レーザパルスの半値幅 30ns ，レーザ光のスペクトルの半値幅 3.6nm ，発振ビームサイズ $11\text{mm} \times 24\text{mm}$ の長方形である。また，繰り返し周波数最大 50Hz であるが，外部からパルス信号を入力することにより単発パルスとして発振させることもできる。レーザパルス波形の一例を図 4 に示す。レーザ光強度の変動率は最大 3% であった。レーザの電源電圧は $16.1\text{kV} \sim 22.0\text{kV}$ に可変できる。レーザ光強度の調整には，光学フィルターを用いた。

3・2 レーザビームスポット形状計測実験

レーザ加工システムでは，レーザ光をレンズで集光し焦点面に被加工物を配置してビーム加工する。

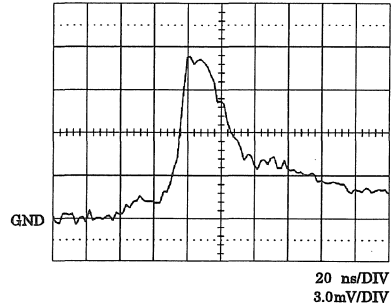


図4 エキシマレーザパルス波形

従って，まず焦点面の位置とビーム形状を計測する。加工システムの一部を取り換えてエキシマレーザのビームスポット形状計測用とした実験装置の概略図を図 5 に示す。XY ステージはステージコントローラにより制御される自動ステージである。XY ステージの 1 ピッチは $0.5 \mu\text{m}$ である。実験においては，レーザは単発パルスで照射した。使用した集光レンズの焦点距離は 100mm である。

始めに，XYZ ステージ上に金箔を置き，その金箔にレーザを照射することにより穴を開け，その穴の大きさを顕微鏡で測定し，焦点面の位置を求めた。Z ステージは，マイクロメータにより変化させた。

次に，XYZ ステージの下にフォトダイオードを配置し，照射レーザ光を受光する。ここで XYZ ステージ上にナイフエッジを設け，X または Y 方向に走査してフォトダイオードの出力を測定する。レーザ光は，ナイフエッジによりさえぎられ積分強度が測定される。このレーザ光強度を微分してレーザビーム形状を求めた。

また，エキシマレーザの発振ビーム形状は長方形であるので，ビームスポットサイズの測定は X 方向及び Y 方向で行った。ここで X 方向は発振ビームの短径方向，Y 方向は長径方向を示す。

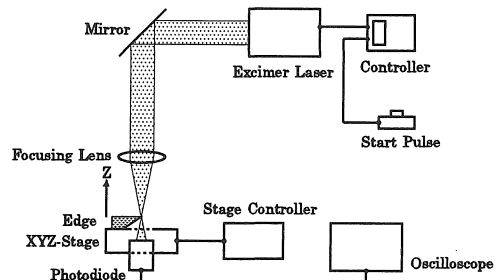


図5 エキシマレーザビームスポット形状計測システムの概略図

3・3 ビームスポット形状計測結果と検討

金箔に穴を開けることによりレーザービームの形状を測定した時のレーザービームスポット形状特性の結果を図 6 に示す。金箔の厚さは、0.02mm であり、レーザーは 3 回照射した。X 方向、Y 方向の両方向において、Z ステージの目盛り $Z=4.6\text{mm}$ 付近で、穴の径は最も小さい値を示した。また、 $Z \leq 3\text{mm}$ および $Z \geq 6\text{mm}$ で穴の径が小さくなっているのは、レーザーのエネルギー密度が小さすぎて穴が開かなかったためである。従って、Z ステージの目盛り $Z=4.6\text{mm}$ を集光レンズの焦点面とした。

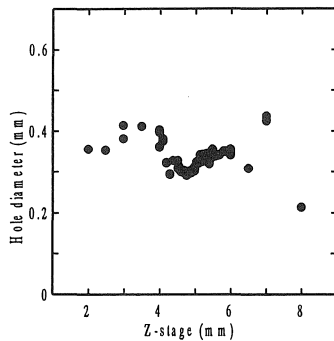


図 6 レーザビームスポット形状特性 (X 方向)

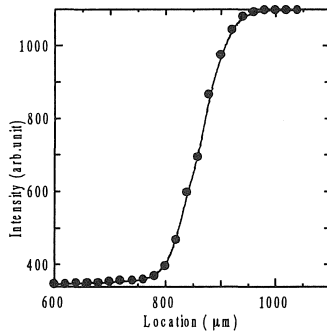


図 7 フォトダイオード出力の測定結果 (X 方向)

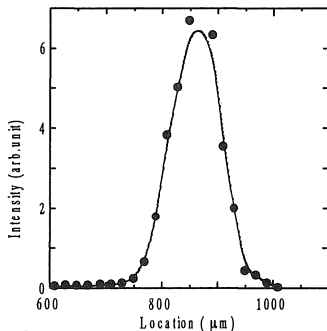


図 8 レーザ強度分布の計算結果 (X 方向)

次に、焦点面におけるビーム形状を測るために、XY ステージを走査してナイフエッジによるフォトダイオードの出力特性を測定した。測定結果を図 7 に示す。X 方向、Y 方向のそれぞれの位置におけるフォトダイオードの出力を微分して求めた。レーザービーム強度分布を図 8 に示す。ビーム強度の半値幅として求めたスポット径は $0.12\text{mm} \times 0.24\text{mm}$ である。

4. レーザアブレーション

4・1 加工プロセス

レーザー加工のプロセスには、熱過程と非熱過程がある。熱過程は、被加工物にレーザービームを照射すると、表面温度が非常に高くなり、被加工物はまず液化しその後気化する過程である。この場合、レーザービームの照射が止まると、溶融状態から急激に冷却し収縮固化する。このときに被加工物内部の応力の変化によるマイクロクラック（微細亀裂）が生じる。また、境界にデブリー（付着残留物）が生成される。従って、この過程では微細加工が困難である。一方、非熱過程は、被加工物が熱によって液化し気化するのではなく、直接分子の結合を切り、その後エネルギーをもらって気化する過程である。従って、マイクロクラックが生じにくく、またデブリーも少なく、微細加工が可能である。⁷⁾

どの過程で加工が行われるかは、レーザーの種類や被加工物の素材によって決められる。CO₂ レーザのように照射レーザーの波長が赤外域にあると、光子エネルギーが小さいので、光化学反応が起こらず熱過程となる。それに対し、エキシマレーザーは短波長領域 (351nm ~ 157nm) の紫外線レーザーであるので、光子エネルギーが数 eV と高い。従って、原子や分子の結合を光子エネルギーで分解することが可能である。また、発振パルス幅が数十 ns と狭く、パルス当たりのエネルギー密度であるフルエンスが数 J/cm^2 から数 kJ/cm^2 と高いので、ほとんど非熱過程で表面層を除去加工できる。従って、エキシマレーザー加工では、被加工物が瞬間的にガス化する非熱光化学反応によるアブレーションプロセスが利用できる。

4・2 アブレーション

一般にアブレーションとは、外部からのエネルギー一注入や化学反応で得たエネルギーが物質を急速に

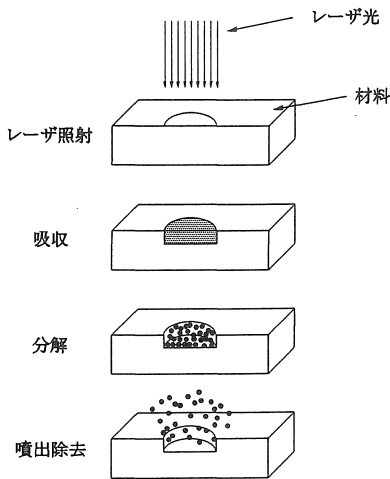


図9 アブレーションプロセスの概念図

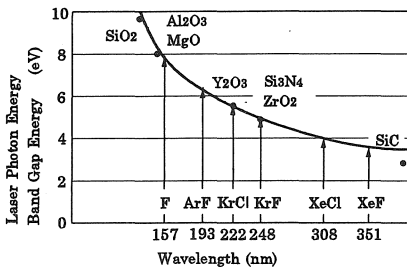


図10 エキシマレーザの光子エネルギーと代表的セラミックス材料のバンドギャップエネルギーの関係

加熱し物質表面が剥離噴出することである。レーザからのエネルギーを被加工物が吸収すると、被加工物は化学的に種々の成分に分解され瞬間的に噴出する。この現象がレーザアブレーションである。レーザアブレーションプロセスの概念図を図9に示す。

4・3 アブレーションメカニズムの解明

アブレーションメカニズムには、レーザの光子エネルギーと被加工物のバンドギャップエネルギーが関係する。照射レーザ光により電子正孔対が生成され、バンドギャップ遷移が誘起される。

熱過程を伴わないアブレーション過程を利用するには、セラミックスのバンドギャップエネルギーに等しい波長のエキシマレーザを選ぶ必要がある。この時、吸収機構は共鳴吸収によって支配される。エキシマレーザの光子エネルギーと代表的セラミックス材料のバンドギャップエネルギーの関係を図10

に示す。⁶⁾ 代表的セラミックスのバンドギャップエネルギーはエキシマレーザの光子エネルギーの領域にあるので、光子エネルギーを材料のバンドギャップエネルギーに一致させれば、パルス幅を短くして、熱効果を最小にしたアブレーション加工が可能となる。

レーザの波長と光子エネルギーの関係は、式(1)で与えられる。

$$E = \frac{h}{c} \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

ここで E は光子エネルギー、h はプランク定数、e は電子の電荷、c は光速、λ は波長である。従って、使用した XeCl エキシマレーザの光子エネルギーは 4.03eV である。また、被加工物であるカオリンのバンドギャップエネルギーを調べると、Al₂O₃ が約 8eV であり、SiO₂ が約 9.6eV である。従って、二光子吸収あるいは三光子吸収によるアブレーション加工が起こると考えられる。また、鉄については、熱過程であると考えられる。

5. レーザ加工実験

5・1 レーザ加工実験システム及び実験方法

本実験に用いたレーザ加工実験システムの概略図を図11に示す。システムは、エキシマレーザ光源部と材料加工部ならびにステージ制御部で構成されている。まず、予めパルスジェネレーターで任意のパルス数と繰り返し周波数を設定しておく。スタートパルスからの信号によりパルスジェネレーターにトリガーをかける。パルスジェネレーターからの信号により、コントローラを通してエキシマレーザからレーザ光が任意のパルス数と繰り返し周波数で発射される。レーザ光はミラーで反射した後、焦点距離 100mm の集光レンズにより集光し、被加工物に

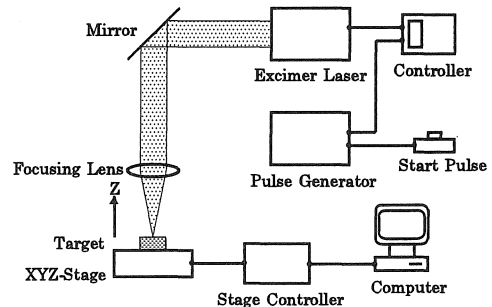


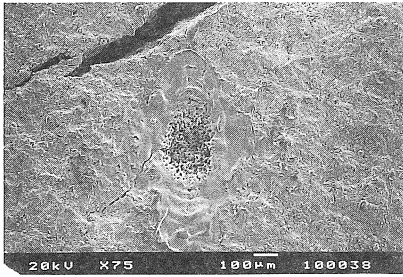
図11 レーザ加工実験システムの概略図

照射される。また, 被加工物は, XYZ ステージ上に固定されており, 加工点は XYZ ステージの制御で位置決めを行った。

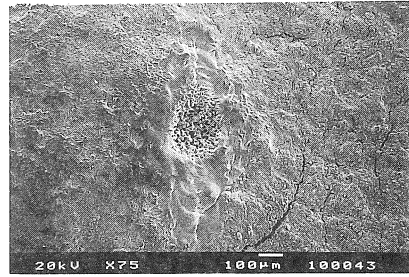
5・2 走査型電子顕微鏡写真による観察

エキシマレーザーによって穴開け加工した鉄-カオリン傾斜機能材料表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の特徴的な結果を図 12, 図 13, 図 14 に示す。写真は, 被加工物表面を 75 倍に拡大したものである。加工条件は, レーザフルエンス $1\text{kJ}/\text{cm}^2$, パルス数 50 回一定で, 繰り返し周波数を 1Hz, 10Hz, 40Hz と変えた。照射レーザービームの強度分布に相当した加工特性が観察された。各

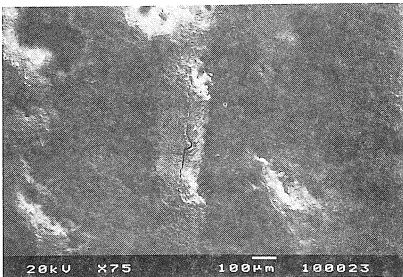
層ともパルス数や繰り返し周波数を増加させても穴の径はあまり変化していない。鉄層がカオリン層に比べ, 穴の径が大きい特性を示した。鉄層では, レーザが照射されていないところと比較して, 照射されている部分の鉄が一度溶けてから固まった様に見える。混合層では, 加工穴付近に凹凸が激しく見られる。これは金属粒子とセラミックス粒子の熔融温度の差により, 場所によって加工速度に差ができたことによると考えられる。カオリン層では, 熔融はあまり見られず, アブレーションによる加工が行われたものと考えられる。このように金属材料とセラミックス材料では, 明らかに異なった加工の様子を示している。



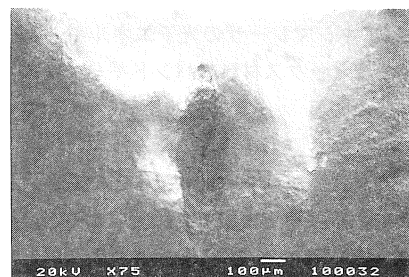
(a) 鉄層 (鉄 100%)



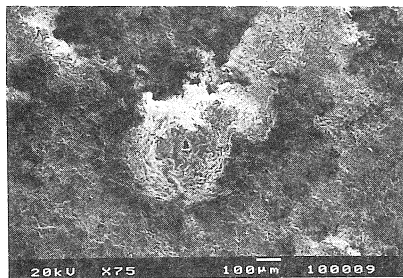
(a) 鉄層 (鉄 100%)



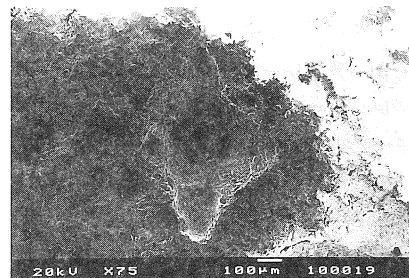
(b) 混合層 (鉄 50%, カオリン 50%)



(b) 混合層 (鉄 50%, カオリン 50%)



(c) カオリン層 (カオリン 100%)



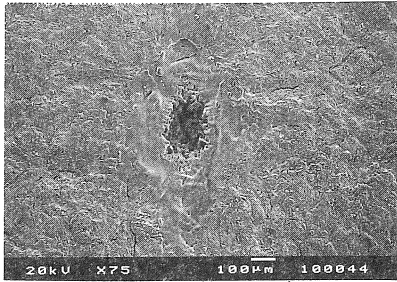
(c) カオリン層 (カオリン 100%)

図 12 SEM 写真

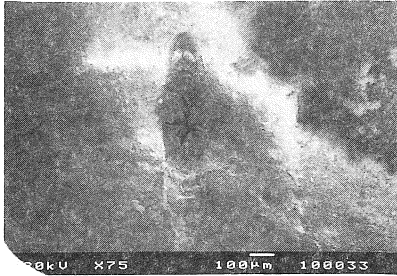
レーザーフルエンス $1\text{kJ}/\text{cm}^2$
パルス数 50 回
繰り返し周波数 1Hz

図 13 SEM 写真

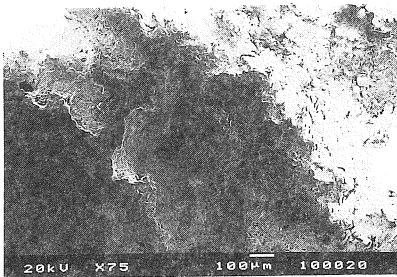
レーザーフルエンス $1\text{kJ}/\text{cm}^2$
パルス数 50 回
繰り返し周波数 10Hz



(a) 鉄層 (鉄 100%)



(b) 混合層 (鉄 50%, カオリン 50%)



(c) カオリン層 (カオリン 100%)

図 14 SEM 写真

レーザフルエンス $1\text{kJ}/\text{cm}^2$
 パルス数 50 回
 繰り返し周波数 40Hz,

5・3 加工穴の深さ特性の結果と検討

加工穴の深さのレーザパルス照射回数依存性の測定結果を図 15 に示す。加工条件はレーザフルエンス $0.5\text{kJ}/\text{cm}^2$ 、繰り返し周波数 10Hz である。加工穴の深さの測定は、接触式のデジタルマイクロメータにより測定した。デジタルマイクロメータの分解能は $1\mu\text{m}$ である。

各層ともパルス数に比例して穴が深くなる特性を示した。また、カオリン層が鉄層より反射率が高いにも関わらず約二倍の深さとなった。これは、カオリン層ではアブレーション加工が行われたのに対し、鉄層では熱伝導率が高いので、エネルギーが被加工

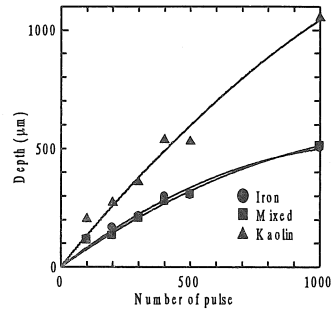


図 15 加工穴の深さのレーザパルス照射回数依存性

フルエンス : $0.5\text{kJ}/\text{cm}^2$
 繰り返し周波数 : 10Hz

物の横方向にも伝搬する熱過程による加工が行われたためと考えられる。従って、穴の径は、鉄層の方が大きい特性を示した。また、混合層は鉄に近い特性を示した。

6. おわりに

本報告では、傾斜機能材料のレーザ加工の最適条件を求めるために、エキシマレーザを用いた加工システムを構築し、固液濾過分離技術を用いて作製した金属-セラミックス傾斜機能材料を被加工物として、レーザ加工実験と加工特性の解明を行った。

鉄-カオリン傾斜機能材料に、波長 308nm のエキシマレーザを照射した時の実験結果から、材料の違いにより加工特性が異なることがわかった。加工プロセスは、カオリン層が光化学反応によるアブレーション加工、鉄層が熱過程の加工であると結論づけることができる。

謝辞

本研究の一部に、文部省科学研究費補助金基盤研究(B), ならびに本学総合技術研究所平成 7 年度公募プロジェクトの助成を受けた。

財団法人大幸財団から学芸奨励生の助成を受けた。

参考文献

- 1) 矢部明, 「分子を切るレーザプロセッシング」電気学会誌 Vol.115 pp.352-355 (1995)
- 2) 傾斜機能材料研究会, 未踏科学技術協会, 「傾斜機能材料」(株)工業調査会 (1993)

- 3) Yoshihisa Uchida et al, "Excimer Laser Processing of Functionally Graded Materials", Functionally Graded Materials, Elsevier Science B.V., (in press)
- 4) Yoshihisa Uchida et al, "Precision Micro-Material Processing by Excimer Laser Ablation", Photonics'96, Vol.1, pp.71-76 (1996)
- 5) Shigeo Watanabe et al., "A New Manufacturing Method for Functionally Gradient Materials and its Applications", Proc. 4th Int. Conf. Properties and Applications of Dielectric Materials, pp.185-188 (1994)
- 6) Niichi Hayashi et al., "A Method of Production for Functionally Gradient Materials of Greater Thickness", Proc. 2nd China-Japan Int. Conf. Filtration and Separation, pp.353-356 (1994)
- 7) 宮崎俊行他, 「レーザ加工技術」産業図書株式会社 (1991)
- 8) Y.P.Kathuria et al, "Excimer Laser Process Technology for Micro-Machining", Proc. 12th Int. Sym. Micro-Machine and Human Science, pp.153-160 (1994)

(受理 平成 9 年 3 月 21 日)