

レーザーにより誘起される局所的な光吸収を
利用した透明材料内部の微細加工

2023 年 2 月

千葉大学大学院 融合理工学府
基幹工学専攻 機械工学コース

徳永 大二郎

(千葉大学審査学位論文)

レーザーにより誘起される局所的な光吸収を
利用した透明材料内部の微細加工

2023 年 2 月

千葉大学大学院 融合理工学府
基幹工学専攻 機械工学コース

徳永 大二郎

Microfabrication inside transparent materials using local optical absorption induced by laser

Daijiro TOKUNAGA

Abstract

Laser processing of diamond and glass, which are difficult materials to process, was studied. A novel slicing method for a large-diameter diamond is necessary to produce a diamond wafer. The formation of arbitrarily shaped refractive-index-changed regions or holes in glass is required to develop glass-based devices.

Ultrashort pulsed laser irradiation creates a conductive a-C modified region inside a diamond. However, the effects of laser irradiation conditions on the shape and conductivity of the modified region have not been clarified, and there are few examples of its application.

The continuous wave laser backside irradiation (CW-LBI) method is an internal processing technique for glass. A metallic foil placed on the backside of glass as a light absorber is heated by a CW laser to generate a fiber fuse. This method forms microscopic holes from the sample surface or creates regions with refractive index altered inside the glass. However, in existing techniques, the starting point of processing is limited to the metal foil used as an absorber.

In this paper, I studied the problem of the internal processing of these transparent materials and their application. Two types of slice processing of diamond were attempted, utilizing the electrical conductivity of the modified region or the cracks generated in the surrounding area.

For the method using conductivity, I first clarified the effect of laser irradiation conditions on the shape and conductivity of the modified region. The shape was consistent with the laser fluence distribution, and the conductivity increased with laser scanning speed as long as it wasn't too fast. When too fast, the disconnected modified region, which didn't show conductivity, was fabricated. The mechanism of this effect was elucidated in relation to the laser fluence distribution. The modified regions with higher electrical conductivity were better removed by etching.

In the method using cracks, the laser conditions were clarified in which the cracks were

continuous in a plane shape. The laser power of 2.0 μJ and the laser pitch of 20 μm was appropriate. Slicing $300 \times 400 \mu\text{m}^2$ diamond was succeeded by applying an external force to the planar cracks.

For glass processing, I proposed a novel method to generate a fiber fuse from the plasma generated inside the glass by a pulsed laser. Initiating the fiber fuse from an arbitrary position inside diamond was succeeded by changing the output power and irradiation position of the pulsed laser.

Key words: laser, diamond, glass, ultrashort pulse laser, fiber fuse, internal processing

目次

第1章 緒論	1
第1節 背景.....	1
第2節 目的.....	8
第3節 本論文の構成.....	9
第2章 実験装置・実験方法	15
第1節 緒言.....	15
第2節 各実験に用いる実験系および観察系.....	17
第3節 実験試料.....	21
第4節 ピコ秒レーザ開発.....	22
第5節 結言.....	33
第3章 変質線形状と導電性計測による変質生成メカニズム推定	34
第1節 緒言.....	34
第2節 実験方法・実験条件.....	35
第3節 変質部.....	37
第4節 変質線.....	42
第5節 変質線への電解エッチング.....	49
第6節 結言.....	58
第4章 内部変質間に生じる亀裂を用いたスライス加工手法の開拓	59
第1節 緒言.....	59
第2節 実験方法.....	61
第3節 加工出力の影響.....	63
第4節 変質線による加工点出力の低下.....	65
第5節 変質面作製.....	66
第6節 亀裂面によるスライス加工.....	76
第7節 結言.....	81
第5章 ガラス内部のファイバーヒューズ現象の制御	82
第1節 緒言.....	82
第2節 実験方法.....	84
第3節 提案手法の加工結果.....	85
第4節 パルスエネルギーの影響.....	88
第5節 焦点位置の影響.....	90
第6節 結言.....	91
第6章 結論	92
第1節 本論文の結論.....	92
第2節 今後の展望.....	96

参考文献	98
------------	----

第1章 緒論

第1節 背景

1960年にルビーレーザーのパルス発振やCO₂レーザーによる連続波(CW: Continuous Wave)発振が確認されてから、光技術は急速に発展してきた。ガラスや各種結晶などの固体物質でレーザー発振が実証され、ファイバレーザー技術の進展によって、安定して高出力のレーザーを出力できるようになった。また金属蒸気レーザーやエキシマレーザー、CO₂レーザーなどの気体レーザー、特に、高出力なCO₂レーザーの開発が行われた。高出力レーザーの実用化により、金属¹、高分子材料²、ガラス³などさまざまな材料のレーザー加工が可能になった。

光技術の進歩において、特に超短パルスレーザーの技術革新が目覚ましい⁴。超短パルスレーザーとは、パルス幅が数ピコ秒(10⁻¹²秒)以下のパルス発振レーザーである。同じ平均出力であれば、パルス幅を短くすることで、ピークエネルギーが高くなり、瞬間的に高出力の光を生成できる。2018年にノーベル物理学賞の受賞対象となったチャープパルス増幅法により、発振器の材料耐力を超えるピークエネルギーのフェムト秒レーザーが実現された⁵。チャープパルス増幅法の発明とファイバレーザー技術の進展によって、高ピークエネルギーの超短パルスレーザーを比較的安価に、安定的に利用できるようになり、超短パルスレーザー加工の研究が進展した。超短パルスレーザーによる加工の特徴は、加工時の熱影響が小さいことである。通常、電子が光を吸収し、格子にエネルギーを伝えて、周囲に熱伝導するまでにピコ秒オーダーの時間を要する。超短パルスレーザー加工では、この熱伝導に必要な時間よりも早くレーザーパルスの照射が終わるため、周囲への熱影響による溶融などが抑えられる(非熱加工と呼ばれることもある)。そのため、フェムト秒レーザーによる高精度、高品質な穴あけ、切断技術が実現している⁶。

超短パルスレーザーを集光することで、透明材料の内部加工が可能である。プラスチックやガラス、ダイヤモンドといった透明材料の内部加工を行う場合、試料に対して透過な波長のレーザーを用いて、かつ内部で局所的に吸収させる必要がある。そのためレーザー焦点近傍の高エネルギー密度な領域で、非線形光学吸収を発生させるため、ピークエネルギーの高いパルスレーザーを用いるのが主流である。ピークエネルギーが十分に大きい場合、電子に対して n 個の光子が照射レーザーの強度の n 乗に比例して吸収(多光子吸収)され、試料に対して透過な波長の光であっても光が吸収される。その後、放出された電子は効率的にレーザーからエネルギーを吸収し、他の電子に衝突することで、次の電子を雪崩的に放出する(アバランシェイオン化)。その後、電子から格子へエネルギーが移動し、局所的に材料が溶融してプラズマ化する。プラズマによる衝撃波や周囲の材料によって急冷される際に高温時の結合状態が維持されることで、材料密度を変化させる。その結果、屈折率変化や微細変質構造が生成される。出力が十分な場合、自由電子密度が急

上昇し、爆発的に内圧が高まることで周囲に衝撃波を生むため、微小空孔が生成される⁷。ガラスやプラスチック、また結晶材料などのさまざまな材料で変質領域を利用したデバイス開発が報告されている⁸⁻¹⁰。また、内部加工を利用して試料を成型する技術がある。例えば、ガラス¹¹、Si¹²、SiC^{13,14}内部にパルスレーザを集光することで生成される変質領域および亀裂を利用して、試料のスライス加工が可能である。

これらレーザを用いた透明材料の内部加工の肝要は、透明な材料に対して、光を局所的に吸収させることにある。このメカニズムの根底には、多光子吸収過程による自由電子の生成がある。しかし上述のように、特にピコ秒パルス以上のレーザを用いた場合、発生した自由電子に光が効率よく吸収され雪崩的に周囲にエネルギーを伝えるため、加工の主要因となり得る。つまり、透明材料内部に生じた不透明な領域がレーザ光を吸収することで、材料内部を効率よく加工することができる。本論文では、この透明材料内部に局所的に生成される不透明領域を利用した効率的加工手法を研究する。

レーザによる加工対象として、本研究ではダイヤモンドと石英ガラスを扱う。これらの材料は、硬度が高く、脆性があるため、機械的加工が困難な難加工材料である。特に、後述するようにダイヤモンドは、人工ダイヤモンドの製造技術が進歩しているが、未だ高価な材料である。そのため、レーザによる微細な加工が適している。以下にそれぞれの材料について、その有用性や課題を述べる。

1.1.1 ダイヤモンド

ダイヤモンドは宝飾用として古くから親しまれてきたが、工業的にも有用性が高い。硬度、耐摩耗性に優れており、モース硬度は10と、自然界に現存する材料で最も固い。また幅広い波長帯域で高い光透過性を有し、表面での反射率が高い。化学的にも非常に安定であり、耐薬品性を有する¹⁵。熱伝導性に優れており、高純度の単結晶ダイヤモンドの熱伝導率は2000 W/(cm·K)と全ての固体物質中で最も大きい熱伝導率を有する¹⁶。電気的には、高い絶縁耐圧を有するが、ホウ素やリンなどのイオンをドーピングすることで半導体として機能するなど、多くの優れた物性を持つ¹⁷。

高い硬度を活かして、特に研磨砥粒や工具刃先などに利用されてきた。例えば、工具刃先の中でも、ダイヤモンドが単結晶であることを利用して、刃先を原子レベルで調整された精密加工用の工具として使用される¹⁸。さらに、上記の優れた物性を利用した窓¹⁹、ヒートシンク²⁰、半導体²¹などの、光学的、熱的、電気的な性質を利用した応用開発など幅広い研究がある。

ここで、ダイヤモンドの半導体としての応用に着目する。ダイヤモンドは、次世代の半導体材料として期待されるSiCやGaN、Ga₂O₃などの材料を上回る究極の半導体材料として注目されている。表1.1に各半導体材料の物性を示す¹⁶。

引用文献より一部抜粋した。次世代の半導体材料、特にパワーエレクトロニクス分野に用いられる半導体に求められる性質は、主に絶縁体圧が高く、熱伝導性に優れることである。例えば、新幹線や変圧器などに実装されつつある SiC と現在の主流な半導体材料である Si を比較すると、絶縁体圧は約 9 倍、熱伝導率も 3 倍程度高い。ダイヤモンドの熱伝導率は、SiC と比較してさらに 5 倍近く高い。このような優れた物性を生かし、パワーエレクトロニクスで使用する半導体、例えば変電所などの大電流を扱う電子部品への応用が期待されている。半導体材料への応用では、ウエハから切り出せる半導体素子の数はウエハの大きさに依存するため、より大型なダイヤモンドの生成により工業的な有用性が高まる。そのため、大型な人工ダイヤモンドの研究が盛んである。

1955 年に General Electric 社は高温高圧 (HPHT : High Pressure High Temperature) 下で人工ダイヤモンドの合成に成功したと発表し、その 2 年後には商品化している^{22,23}。これによりダイヤモンドの研究は飛躍的に発展した。静的合成である HPHT ダイヤモンドに対して、衝撃波を利用したダイヤモンドの動的合成手法 (爆轟法) も開発されている²⁴。しかし、これらの手法は共通して、生成される試料サイズが小さいという問題がある。

ダイヤモンド合成技術の 1 つに CVD (Chemical Vapor Deposition) 法がある。これは、炭素原子を含むガスをプラズマ化して、反応性に富んだ炭素物質を種結晶である基板上に堆積させることで、ダイヤモンドを合成する手法である。無機材質研究所より 1981 年に熱フィラメント法、1982 年にマイクロ波プラズマ法による CVD ダイヤモンドの合成が実証された^{25,26}。CVD 法では、基板による形状や結晶方位の制御、大型結晶の作製などが行えるため、HPHT ダイヤモンドなどと比べて、応用先の幅が広く、特に半導体用の大型ウエハの製造が期待されている。

しかし、ダイヤモンド基板の大口径化は困難を極めており、他の半導体材料と比べて大口径化への遷移速度が小さいことが問題視されていた²⁷。これは、ホモエピタキシャル成長では、成長基板の大きさにより結晶サイズが制限されるためである。結晶成長の方向を成長途中で入れ替えて、再度ホモエピタキシャル成長させることによる大型化が試みられている²⁸。しかし近年、ダイヤモンド半導体の需要に合わせて、大型 CVD ダイヤモンドの作製技術が急速に発展してきた。2011 年に産業技術総合研究所から複数のダイヤモンドを整列させて基板にすることで、ホモエピタキシャル成長により 1 インチ角のダイヤモンドが報告されたが²⁹、2021 年には、アダマンド並木精密宝石 (株) により 2 インチサイズのダイヤモンドが生成された。これは、サファイアを成長基板としたヘテロエピタキシャル成長技術の進歩によるものである^{30,31}。これにより、近年のダイヤモンド試料大口径化の成長速度は、かつての Si ウエハの成長速度にまで発展した。

これら合成ダイヤモンドの技術は日本が世界を牽引しており、ダイヤモンド

半導体事業の国産化を急ぐ声が上がっている。しかし、CVD ダイヤモンドの作製には、多くの時間（約 100 μm /時）²⁸と資金を要するため、未だ高価な素材である。また、硬脆材料であるため、機械加工は困難であり、効率的な加工手法は確立されていない。1960 年代に直径が 20 mm 程度であった Si ウエハが、現在では直径 450 mm 程度まで生産できることを考慮すると、ダイヤモンドウエハの大きさも数十年後には現在の 10 倍（数百 mm）近くになることが予想される。Si ウエハの加工ではワイヤーソーによるスライシングが一般的な手法だが、硬度の高いダイヤモンドの機械加工は困難である。このような大口径ダイヤモンドウエハを高効率で加工する手法の開発は必須課題である。先行研究では、ダイヤモンドの表面からイオンビームによりダイヤモンド結合を崩すことで、アモルファスカーボン領域を作製した。またこの領域に対して、レーザ照射することで、任意物性の変質領域の生成が試みられている。アモルファスカーボン領域はダイヤモンドに比べてエッチングレートが高いため、加熱によるドライエッチングや、酸によるウェットエッチング、また電解エッチングによりこの領域の選択的な除去加工が試みられている。イオンドープしたダイヤモンドを基板としてホモエピタキシャル成長した試料に対しエッチングすることで、ダイヤモンドウエハが作製できる。しかし、試料表面からイオンドープするため、加工位置が表面から数マイクロメートル程度に限定されるという問題があった³²⁻³⁴。

ここで、ダイヤモンドにおいても、透過波長（主に近赤外）の超短パルスレーザを集光することで、試料内部に変質領域が生成されることが分かっている。ダイヤモンドにはカラーセンターや欠陥等が多く存在するため、様々な光吸収メカニズムが考えられるが、レーザによる内部変質現象の支配的な吸収要因は多光子吸収であると考えられている³⁵。この変質領域は、ガラスなどその他材料の変質領域と異なり、黒色である点に特徴がある。つまり、一度変質した領域は、光を効率よく吸収するため、ダイヤモンド内部を効率的に加工できる。さらに、変質領域は sp^3 結合のダイヤモンドが一部 sp^2 結合のグラファイトに変質したアモルファスカーボン（a-C）であり、その組成により幅広い導電性を持つ点に特徴がある^{36,37}。炭素の安定相はグラファイトであるためレーザによる加熱、冷却によりグラファイトが生成される。しかし実際には、急熱急冷の反応であるため、完全なグラファイトではなく a-C が生成される³⁸。変質時に体積膨張して 10 GPa 以上の内部応力が加わるため、実際の反応メカニズムは不明なことが多い。この導電性により、内部変質現象はダイヤモンドの有用性を高めており、高電圧用微細配線や、各種ダイヤモンド電気デバイスのプラットフォームとして期待されている。また上述のように、局所的にアモルファス化した変質領域からダイヤモンドのスライス加工が試みられてきた。その際、変質領域形状の自由度や、試料へのダメージが問題であったが、レーザを用いた内部変質現象では、透過波長に

よる局所的な加工であるためダメージが少ない。またレーザ焦点を試料内部で走査することで、3次元的にさまざまな形状の変質領域が生成可能である^{39,40}。さらに、高い導電性を利用した電解エッチングによる除去加工が期待できる。

これらの応用に向けて、より高い導電率を有する線状の変質（変質線）の生成が求められている。しかし、a-Cの生成に伴う体積膨張による内部応力は、ダイヤモンド内部に亀裂を生成する^{41,42}。この亀裂により、多くの問題が発生する。以下にダイヤモンド内部変質現象の現状と課題を示す。

変質現象の理解や導電メカニズムの解明に向けて、TEM（透過型電子顕微鏡）やSSRM（走査型広がり抵抗顕微鏡法）を用いた断面観察により、変質線の詳細な形状が報告されている。図 1.1 (a) に変質線の明視野での観察（透過光像）、(b) に結晶面に依存する断面形状の一例を模式図で示す。(a) のように変質線は明視野では黒色の線状である。しかし、変質線は断面観察により (b) のようにナノスケールの亀裂が連なった形状であり、その間にダイヤモンドが多く残留している。この亀裂の形状は結晶面に依存する。このように亀裂周囲の a-C の分布形状など、正確な変質形状が明らかになりつつある⁴³⁻⁴⁵。レーザは (b) に示したように先端の黒色変質に効率よく吸収され、結晶面の方向に応じた亀裂が成長することで、変質線になる。そのため変質線形状の理解は、生成メカニズム解明には重要である。しかし (b) 示した亀裂はサブマイクロ程度の大きさであるため、その物性を正確に観察・計測することは困難である。そのため変質・導電メカニズムの詳細は未解明である。

上述の理由から、変質・導電メカニズムの解明は困難を極めるが、照射条件を変化させることで、変質挙動の推定や物性の制御が試みられている。例えば出力や走査速度、結晶面の影響が調査されている^{36,46}。また導電率の制御に関して、変質線に対してレーザを複数回重ねて走査することで、1度の走査による変質線と比較して高い導電率が得られている³⁶。これらの特性がフェムト秒やピコ秒レーザを用いて報告されている。しかし、パラメータ変化による物性の調査を行う際には、近年明らかになってきたパルス幅の影響を十分に考慮する必要がある。一般的に、パルス幅の小さいフェムトレーザによる加工では、ピコ秒レーザと比較してピークエネルギーが高いため透明材料内部をより高い分解能で加工することができる。しかし、変質線の生成時にある条件下（特にレーザの走査速度が遅い場合）にフィラメンテーションのような形状（先端が複数に分かれる形状）で変質する。図 1.2 に枝分かれする変質形状を示す。多くの論文では、使用しているレーザ出力がフィラメンテーションの閾値よりも明らかに小さく、フィラメンテーションは起きないと推測されている。そのためこの先端が複数に分かれる変質現象については未解明であるが、一般にフェムト秒レーザによる研究での報告が多い。

ここで、枝分かれ現象はフィラメンテーションが原因とすると、よりパルス幅の大きいピコ秒レーザを用いることで、フィラメンテーションの発生閾値を上げることができる⁴⁷。また近年、ピコ秒レーザはより効率的にダイヤモンド内部をグラフィイト化することが分かっている⁴⁸。これは、非線形吸収過程に比べ、自由電子によるレーザ吸収の影響が大きくなるためと考えられている。効率的なグラフィイト化は、より高い導電率を有する変質線の生成可能性を示している。

このように、様々なパラメータにより物性(特に導電率)が計測されてきたが、この枝分かれ現象や近年明らかになったパルス幅の影響は十分に考慮されておらず、また断面形状の複雑さにより、レーザ出力や周波数などパラメータの影響ですら統一的な理論はない。そのため、導電性を制御した報告も限られており、変質領域を利用したデバイス開発の報告は少ない。変質線の物性変化に関する理解や、変質領域の形状や導電性を制御する手法の開発は必須課題である。

1.1.2 ガラス

ガラスは古くから光透過性材料の代表として、幅広く研究されている。特に石英ガラスは化学的安定性や耐熱性に優れており、半導体製造分野や、エレクトロニクス分野に欠かせない代表的な透明材料である。そのため、レーザを用いた内部加工についても多くの研究報告がある。ガラス内部への超短パルスレーザの照射により屈折率を変化させ、光導波路や⁴⁹ フォトニック結晶⁵⁰の作製が報告されている。またガラス内部にドープした金属イオンは、超短パルスレーザ照射により還元され、析出する。これによりガラスが着色される⁵¹。石英ガラスは光透過性が高いため、これらの内部加工には主に超短パルスレーザ照射が起こす多光子吸収が利用される。この際の加工原理は上述したように、格子による熱伝導の影響を極力抑えた加工(一般によく非熱加工と呼ばれる)になる。しかし、高繰り返し周波数の超短パルスレーザにより、加工部に熱が蓄積することで、変質領域の作製が報告されている⁵²。これにより、超短パルスレーザの加工が、完全に周囲への熱影響を無視できる非熱加工ではないことが分かる。

ここで、上述した高繰り返し周波数のパルスレーザを用いた蓄熱による内部加工のメカニズムに注目する。これは、ガラス内部のある領域に選択的に多光子吸収を起こし、高繰り返し周波数レーザの照射により、熱伝導による冷却よりも早く蓄熱することで、材料を変質させる手法である。内部での吸収であるため、パルスレーザによる多光子吸収過程が必要である。しかし、一般に蓄熱による加工はパルスレーザではなく、平均パワーの高いCWレーザを用いた方が効率的である。

高温のガラスは光を吸収するという特性を利用して、CWレーザにより透明なガラス内部を加工する手法が提案されている。これは、光ファイバ内で発生する

ファイバーヒューズと呼ばれる現象をバルクガラス試料の内部に応用する加工手法である。ファイバーヒューズは、高温のガラスが光を吸収することで発生する光ファイバの破損原因の1つである。ファイバ端面の汚れが光を吸収すると、その付近のガラスの温度が上昇し、ファイバの素材であるガラス自体が光を吸収し始める。光が高出力な場合、光を吸収したガラスがプラズマ化するほど劇的に温度上昇する。プラズマの光照射側は熱伝導により周囲のガラスが加熱され、光を吸収し始める。一方、反対側はプラズマが光を遮るため冷却される。これらを繰り返すことで、光源に向かってプラズマが光ファイバ内を伝搬する^{53,54}。

ファイバーヒューズをバルクガラス内部で起こすことで、ガラスを加工する手法が提案されている。バルクガラスにファイバーヒューズを発生させるステップは以下の通りである。図 1.3 に模式図を示す。ガラスの片面に吸収体として機能する金属箔を設置する。(a) ガラス越しに CW レーザを金属箔に照射する。その結果、金属箔上のレーザ照射点の温度が上昇し、熱伝導により近傍のガラスの温度が上昇する。(b) 高温になったガラス自体が光を吸収し始め、プラズマ化する。(c) このプラズマ領域は、ファイバーヒューズと同様の原理でレーザ光源に向かって伝搬する。(d) プラズマが試料表面に到達すると、高圧のプラズマが表面から飛散し、穴が生成される。この際、高出力のレーザを用いることで、よりアスペクト比の高い穴あけ加工が行える⁵⁵。またこれまでに (a) ~ (d) の過程の調査⁵⁶、プラズマが通過した後の変質領域の調査⁵⁷、数値計算によるシミュレーション⁵⁸などを行っている。しかし、金属箔を吸収体とするため、加工開始点は金属箔によって制限される。この現象をバルクガラス内部の任意位置から発生させる、つまりガラスの任意位置に光を吸収する領域を作製することで、ガラス内部に任意形状の穴や屈折率の異なる変質領域を作製可能になる。これによりマイクロチャネルやフォトニック結晶などガラスを用いたさまざまなデバイスへの応用が期待できる。

第2節 目的

上記した課題に対して、以下 A~C を目的として、研究を行う。

A：図 1.4 にレーザを図の左側からレーザを照射し、レーザ焦点を試料の裏面から表面にかけて走査して線状に作製した変質（以下、走査した場合を変質線と表記する）を示す。黒色の線が a-C に変質した領域である。ピコ秒レーザを用いることで効率的に変質線を作製し、その直径や導電率などの物性に影響する要因を特定する。これにより、変質線の物性を制御する手法を見出す。

この手法を用いて変質線の物性を変化させることで、従来方法と比較して高効率なダイヤモンドのスライス手法の開発を行う。図 1.5 に本研究で提案するダイヤモンドのスライス手法の概要を示す。ダイヤモンド内部に図 1.4 で示したような変質線を複数本連ねることで、面状の変質領域（以下、変質面と表記する）を作製する。a-C はダイヤモンドに比べてエッチングレートが高くまた導電性があるため、この変質面に対して電解エッチングすることで選択的に変質面を除去し、ダイヤモンドをスライスする。

B：変質時の体積膨張に伴う亀裂を利用した、ダイヤモンドのスライス加工手法が検討されている^{59,60}。そこで、図 1.5 (b) のように、変質線周囲に生成される亀裂の形状を制御し、面状に連続させて、外力を加えることで剥離を試みる。

C：透明材料であるガラスの内部に CW レーザを照射することで、ファイバーヒューズ現象を利用した加工を行う。従来手法では、加工開始位置がガラス試料裏面に設置する金属箔に加工開始点が制限されるという問題がある。これに対して、ガラス内部にパルスレーザを照射することでプラズマを生成し、局所的に不透明な領域を生成する。このプラズマを加工の起点として、任意位置からファイバーヒューズを発生させる新技術を開発する。図 1.6 にガラス内部からファイバーヒューズを発生させる手法の模式図を示す。

第3節 本論文の構成

本論文では、硬脆性をもち、光透過性の高い材料であるダイヤモンドおよびガラスのレーザを用いた加工手法について研究する。特に、ダイヤモンドに関して、「A：変質線の導電性率制御およびエッチングによるスライシング」、「B：変質線周囲の亀裂を用いたダイヤモンドスライシング」、またガラスに関して、「C：バルクガラス内部のファイバーヒューズ現象の制御」を行う。以下に本論文の構成を示す。

第1章では、緒論を述べた。レーザ技術の向上により難加工材料の加工や透明材料内部での加工が可能になったことを紹介し、本研究の研究対象であるダイヤモンドとガラスについて、その有用性や加工時の課題を提示した。本論文の研究目的を述べたのちに、本論文の構成を示した。

第2章では、実験の概要を述べた後に、各章で用いる実験系を説明する。特に、ダイヤモンドの加工で用いたピコ秒パルスレーザの構成や仕様について、詳細に示す。

第3章では[A：変質線の導電性制御およびエッチングによる除去加工]を行う。Kononenko と Ashikkalieva は、変質線生成時の変質成長速度を測定することで、ダイヤモンド内部の変質生成モデルを報告している^{35,61}。さらに、レーザの照射パラメータを変化させることで、多様な形状や導電率を有する変質線を作製している^{36,37}。しかし、変質線物性の制御は困難を極めており、また変質線の直径・導電率とレーザパラメータとの詳細な関係についてはこれまで研究されていない。高アスペクト比かつ導電性に優れた変質線を作製することは、エレクトロニクス部品への応用に不可欠であり、本研究の目的である電解エッチングに対しても重要なパラメータである。本論文では、ピコ秒レーザの照射により生成される変質領域の形状とレーザのフルエンス分布の関係を調べる。この結果を用いて、変質線の直径と導電率の関係をモデル化する。その後、異なる導電率の変質線に対して電解エッチング処理を施すことで、変質線除去率への影響を明らかにする。

第4章では[B：変質周囲の亀裂を用いたダイヤモンドスライシング]を行う。著者の所属する研究室での先行研究において、ダイヤモンド内部に変質線を連ねることで、変質面を作製し、変質線周囲に生じる亀裂を連続させることで、ダイヤモンドを剥離することに成功している⁶²。しかし、この剥離方法では、変質面の生成段階で亀裂を連続させることができず、生成した変質面に対して、図1.7に示すように面とは垂直な方向から再度レーザを照射することで、亀裂を成長させる工程が必要である。加工時間の短縮および、カーフロスの低減には、変質面を作製した際に亀裂が連続することが望ましい。

本研究では、ダイヤモンド内部に超短パルスレーザを照射した際に生じる変

質線周囲の亀裂を利用することで、一度のレーザ照射のみで亀裂を面状に連続させる手法の開発を試みる。作製した変質線の周囲に生成される亀裂の挙動を観察し、隣り合わせた変質線間で亀裂が連続するように制御する。断面観察によって亀裂の形状を観察して、その連続性を評価する。変質面を偏光カメラで観察し、光弾性法を用いて応力状態を明らかにする。その後、変質面を作製することで、連続した亀裂面を作製し、亀裂面に対して外力を加えることで、ダイヤモンドの剥離を行った。

第 5 章では[C: バルクガラス内部のファイバーヒューズ現象の制御]を行う。ガラス基板内部に集光した高ピークパワーのパルスレーザ照射は、集光点近傍に多光子吸収を起点としたプラズマが形成される⁶³⁻⁶⁵。本手法では、従来手法で吸収体とした金属箔の代わりに、パルスレーザ照射によりガラス内部に誘起されるプラズマが吸収体として作用する手法を提案する。プラズマに CW レーザを照射して、プラズマを維持することで、多光子吸収によるプラズマを起点としたファイバーヒューズの発生を試みる。高速度カメラによりプラズマ発生過程を観察する。

第 6 章では、それぞれの章で得られた知見をまとめ結論および今後の展望を述べる。

Table 1.1 Material properties and FOMs for various semiconductors,
 [16] Umezawa, H. Recent advances in diamond power semiconductor devices.
Materials Science in Semiconductor Processing. 78, 147-156 (2018).

	Si	4H-SiC	GaN	Ga ₂ O ₃	Diamond
Bandgap [eV]	1.10	3.20	3.45	4.9	5.47
Breakdown field [MV/cm]	0.3	2.8	5	8	10–22
Thermal conductivity [W/mK]	150	490	130	23	2200

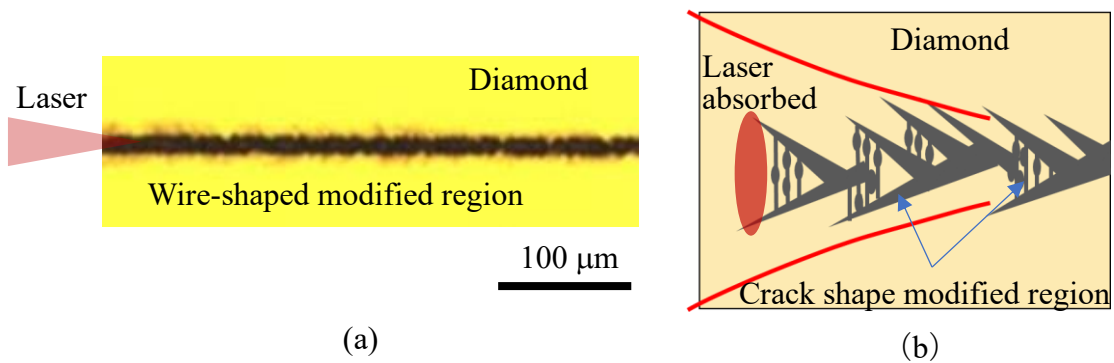


Fig. 1.1 Shape of modified region: (a) through light image of wire-shaped modified region, (b) illustration of cross-section.

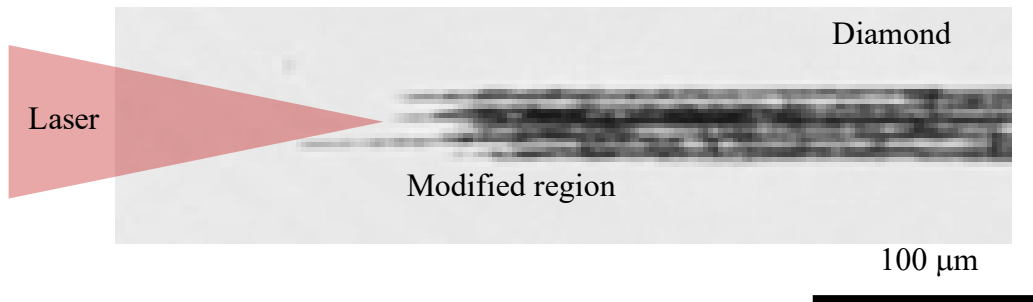


Fig. 1.2 Micrograph of branched modified region

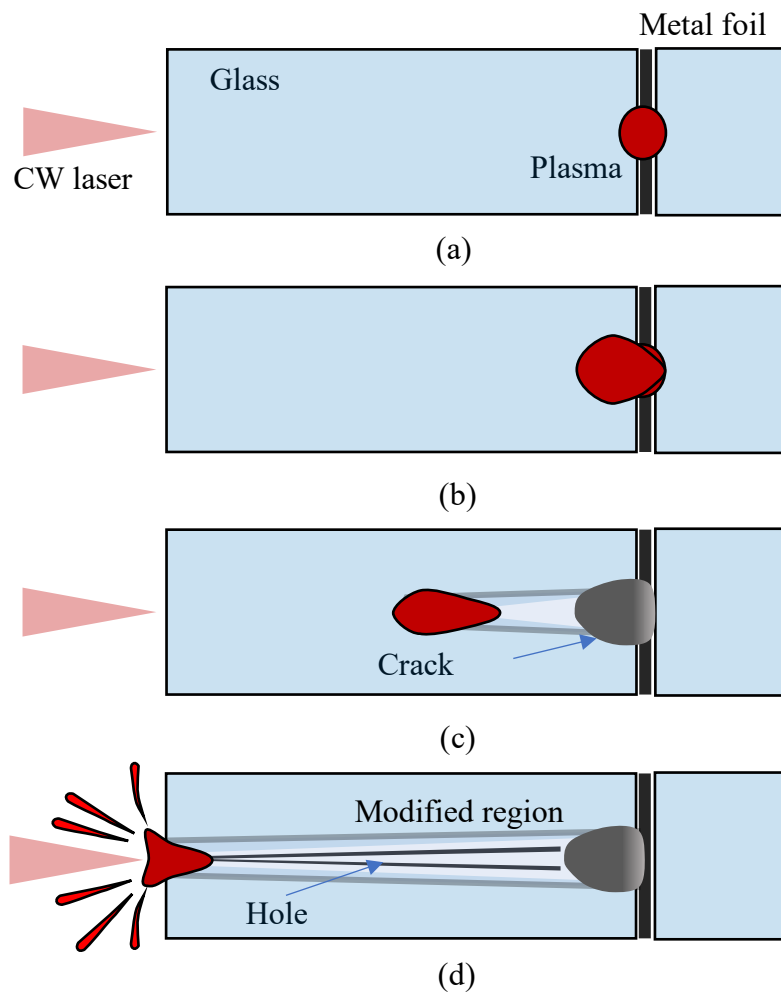


Fig. 1.3 Illustration of fiber fuse process inside bulk glass: (a) metal foil absorb laser light and heat surrounding glass, (b) heated glass starts to absorb laser light and becomes plasma, this plasma heats surrounding glass (c) plasma starts to move toward laser source, (d) the holes are drilled at the same time plasma is emitted from the glass surface.

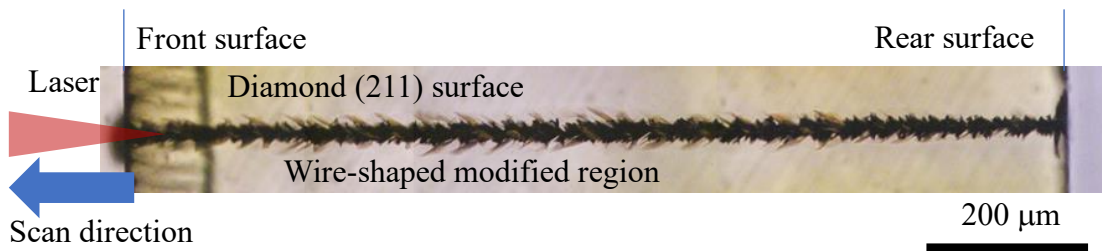


Fig. 1.4 Micrograph of wire-shaped modified region.

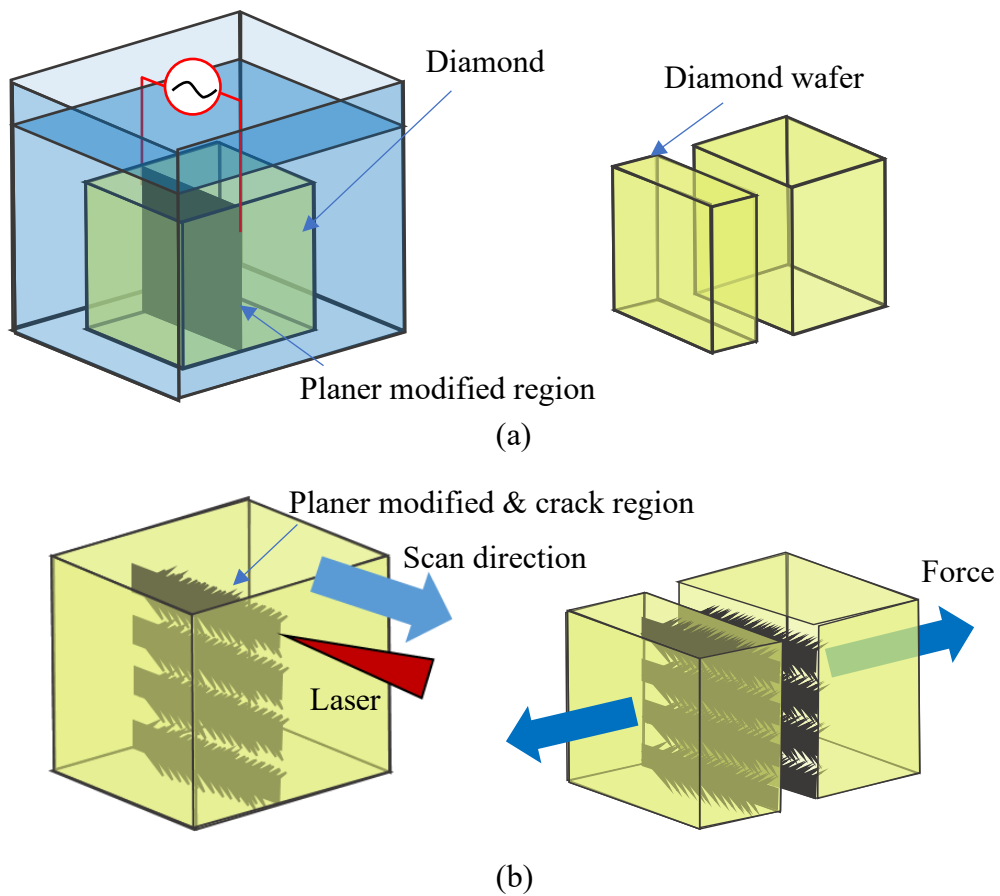


Fig. 1.5 Diamond slicing method: (a) etching the planer modified region, (b) external force loading to the planer cracks region fabricated with planer modified region.

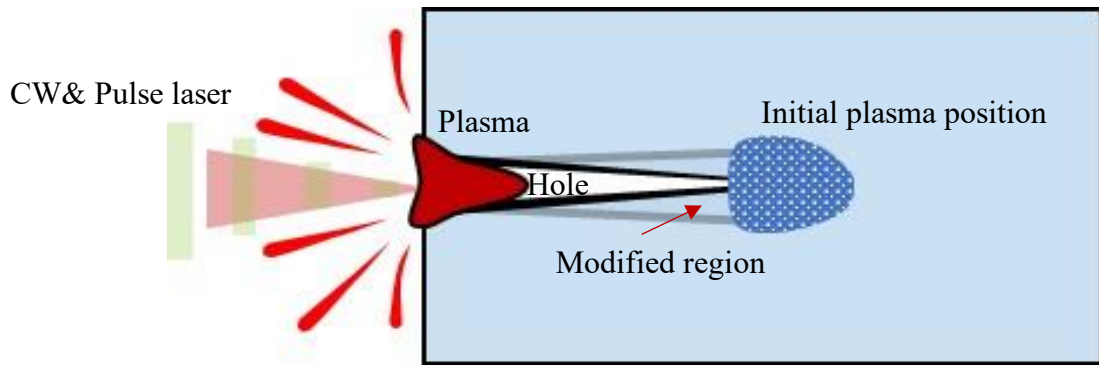


Fig. 1.6 Novel method to ignite fiber fuse inside a glass.

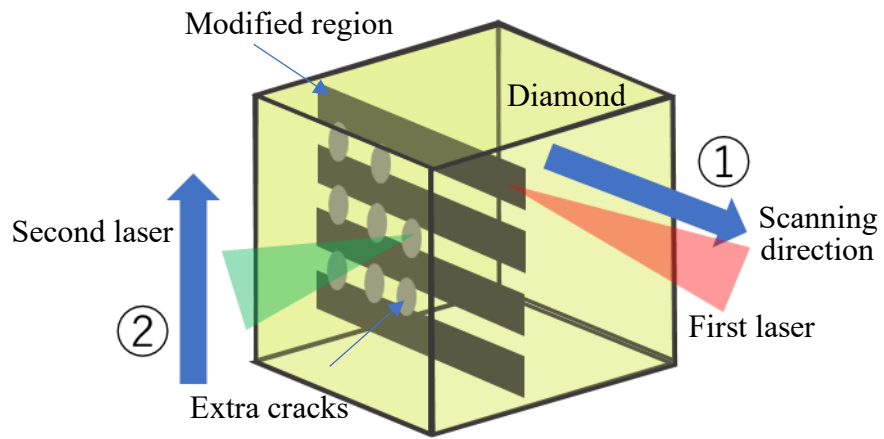


Fig. 1.7 Diamond slicing with extra laser illumination.

第2章 実験装置・実験方法

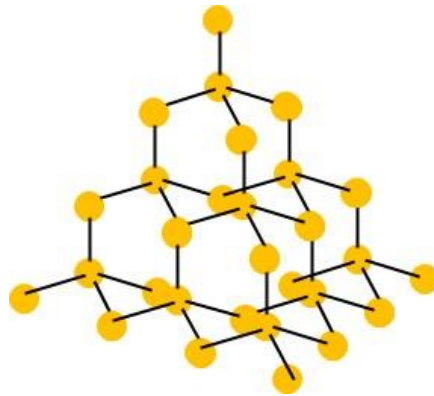
第1節 緒言

本章では、各章の実験で用いる実験装置および実験方法の概要を示す。実験装置の選定理由に関して、実験の概要を以下に示す。特に、ダイヤモンド内部の加工に用いたピコ秒パルスレーザは自作であるため、第4節で詳細に示す。

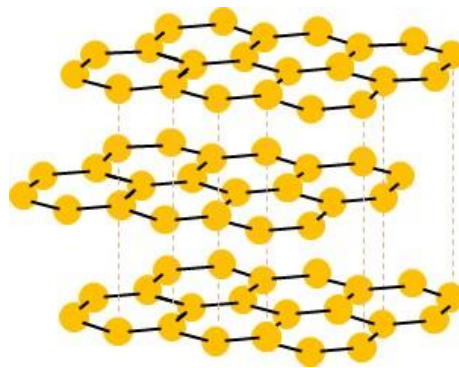
超短パルスレーザ照射によってダイヤモンド内部に生成される変質領域は、ラマン分光法を用いた観察によって、アモルファスカーボン (a-C) であると報告されている^{36,66}。ここで、炭素の同素体について以下に示す。図2.1 (a) に示すダイヤモンドは、炭素の sp^3 結合によるダイヤモンド構造をとる。そのため、高密度、高硬度、高熱伝導率という特徴がある。また基本的に紫外から遠赤外の光に対して透明である¹⁵。炭素の同位体として、図2.1 (b) に示すグラファイトが知られている。炭素の sp^2 結合による6員環のシートが積み重なった形状であり、自由電子を含むため導電性を示し、黒色である。また、密度は 2.0 g/cm^3 程度であり、ダイヤモンドの密度 3.5 g/cm^3 に対して低い。図2.1 (c) に a-C の構造を示す。この a-C は DLC 膜として広く研究されており、 sp^3 結合と sp^2 結合をどちらも含むため、物性は sp^3 結合と sp^2 結合の結合比に依存して変化することが知られている^{67,68}。

a-C であるダイヤモンド内部変質領域においても、 sp^3 結合と sp^2 結合の結合比によって物性が変化すると予想される。例えば、 sp^2 結合の割合が多くグラファイトに物性が近い場合、導電性が上昇する。本研究では、レーザパラメータを調整することで、ダイヤモンド内部に生成される変質領域の導電性や、変質領域周囲に生成される亀裂を制御する。変質領域の結合比を実測することは困難であり、また亀裂によるミクロな断続性を考慮した変質領域の導電メカニズムは未解明である。そのため、導電率の高い変質領域はより sp^2 結合比が高いとみなす。

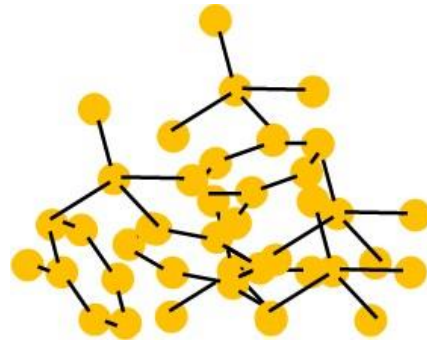
またガラスは深紫外から遠赤外までの幅広い光に対して透明なことが知られており、光学素子として利用されている。ガラス内部でのプラズマ生成には、透過波長のパルスレーザによって多光子吸収を起こす必要がある。レーザの格子エネルギーが高いほど、吸収される光子の数が少なくても反応が起きる。そのため、石英ガラスに対して高い透過性があり、かつ近赤外レーザに比べて光子エネルギーの高い第2高調波レーザをガラス内部でのプラズマ生成用の光源とする。



(a) Diamond (sp^3)



(b) Graphite (sp^2)



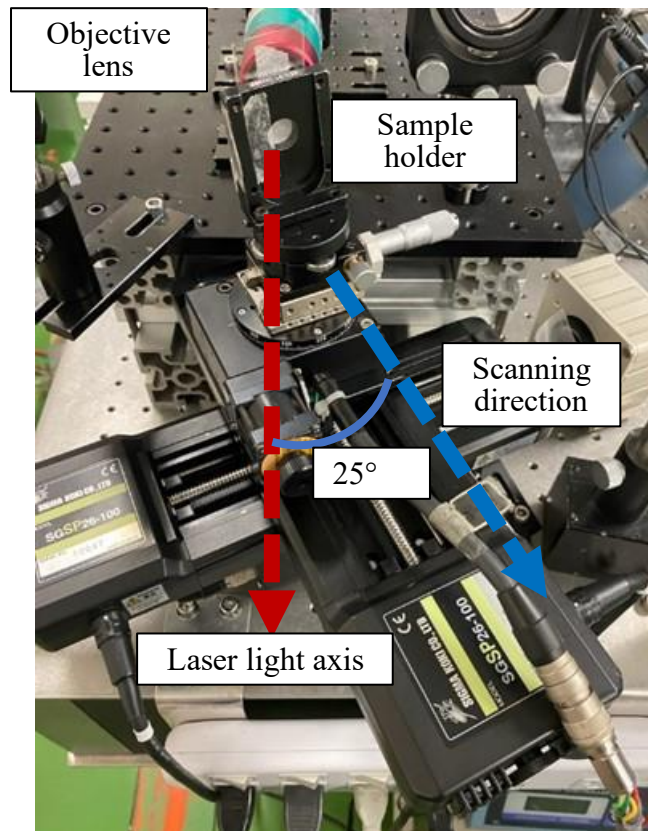
(c) a-C (modified region)

Fig. 2.1 Illustration of each band of diamond/graphite/a-C.

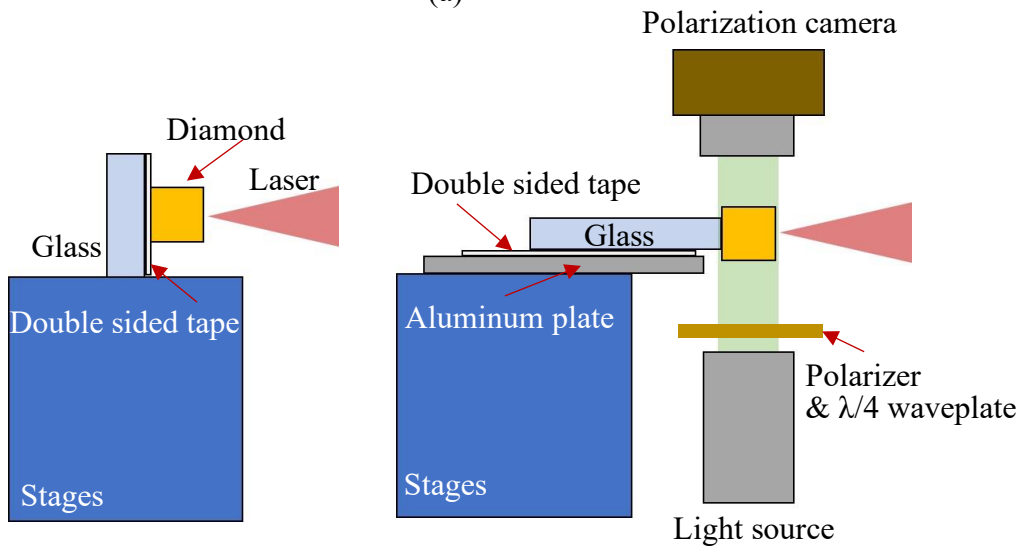
第 2 節 各実験に用いる実験系および観察系

2.2.1 ダイヤモンドの加工装置

図 2.2 (a) にレーザー走査の実験系を示す. 自動ステージ (SGSP26-100, シグマ光機 (株)) 上に手動の α - β - θ ステージを設置した. 同図 (b) のようにダイヤモンド試料をサンプルホルダに両面テープで設置し, α - β - θ ステージによって試料を光軸に対して平行とした. 自動ステージにより, 試料内部でレーザー焦点を走査した. 第 3 章の実験では, 自動ステージを光軸に対して平行に設置して走査した. しかし, 変質線を連ねるとき, 先に作製した変質線にレーザーが吸収されるため, 加工が不安定になる. この現象については, 第 4 章で述べる. そのため, 第 4 章では図 2.2 (a) のように自動ステージを光軸に対して傾けて設置することで, 先に引いた変質線へのレーザーの干渉を抑制した. 本研究では開口数 $NA=0.4$ (広がり角は約 23°) の対物レンズでレーザーを集光したため, ステージをレーザー光軸に対して 25° 傾けた. 図 2.2 (c) は第 4 章の偏光高速度カメラで試料を観察する際の試料固定方法である. ステージを光軸に対して傾けるため, 試料上下から波長 532 nm の観察光源 (Sugar CUBE 38000-M03-003, USHIO, America, inc.) および円偏光にするための波長板と偏光高速度カメラ (Fast Cam MC2.1, (株) フォトロン) を設置する必要がある. そこで, 自動ステージ上の移動するプレートからアルミニウム製の治具およびスライドガラスを用いて, ダイヤモンド試料の下に自動ステージが干渉せず, 光源を設置できる空間ができるようダイヤモンドを設置した. ダイヤモンドの固定には接着剤を用いた.



(a)



(b)

(c)

Fig. 2.2 Experimental apparatus for diamond: (a) overview (b) sample holder (c) sample holder for polarization camera observation.

2.2.2 光弾性実験による位相差計測手法

ダイヤモンド内部変質領域の周囲には体積膨張による内部応力がかかる。本実験では、内部応力の可視化に光弾性法を用いた。光弾性法は、平面応力状態の主応力差を、複屈折による位相差として計測する手法である。図 2.3 に光弾性法の模式図を示す。光の偏光は直交した 2 つの波のベクトル合成により表現できる。偏光カメラの観察光源として用いる円偏光は、(a) のように 2 つの波の位相が $\lambda/4$ ずれた状態である。円偏光を応力のかかった試料に透過させると、光弾性を持つ材料では、応力により一般に式 2.1 に従って異方的に屈折率が変化し、偏光の成分に位相差が生じる。ここで δ は位相差、 C は光弾性定数、 t は試料厚さ、 σ_x は主応力である。これにより、(b) のように透過光は円偏光から楕円偏光に変化し、偏光板を回転させて透過光の出力分布を計測することで、位相差を計測することができる。本実験で用いた偏光高速度カメラは、内部に 135 度まで 45 度ずつ傾いた直線偏光子を各セルに有しており、偏光板を回転させることなく異なる偏光状態を検出可能である。

$$\delta = Ct(\sigma_1 - \sigma_2) \quad (2.1)$$

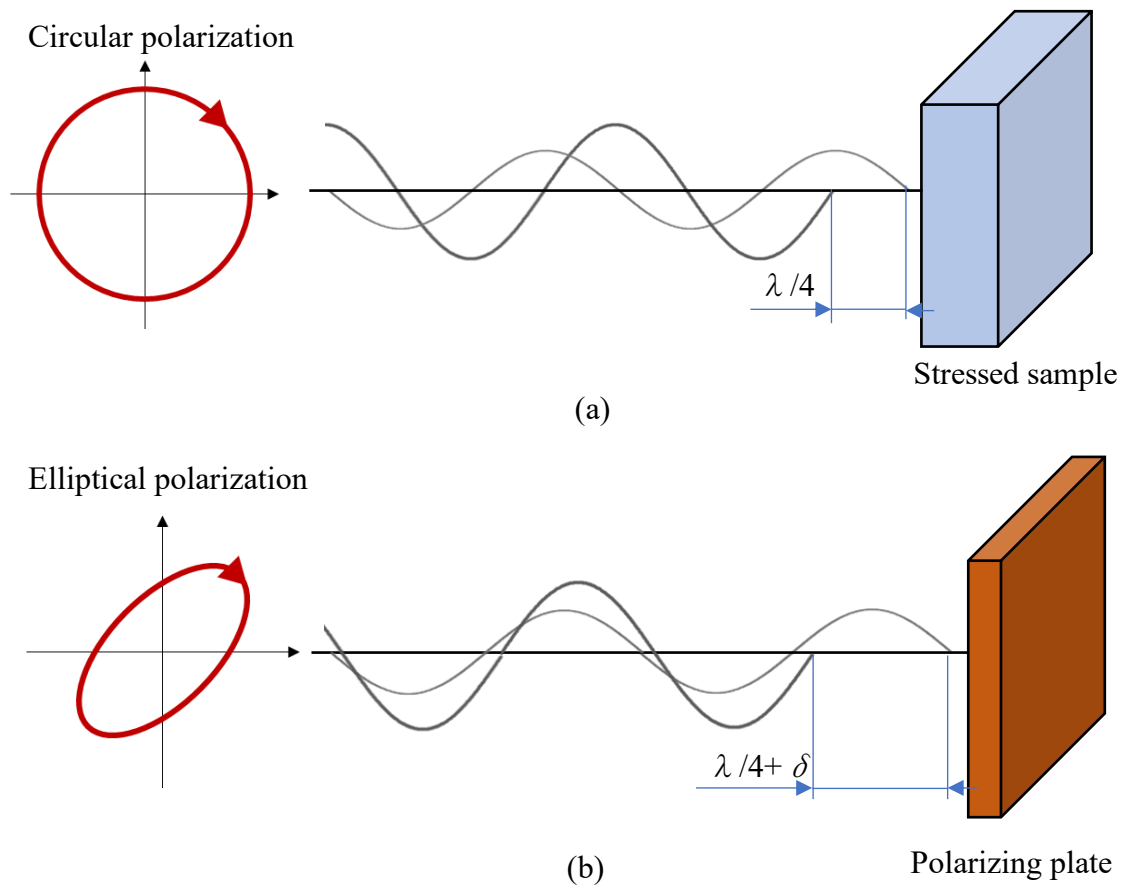


Fig. 2.3 Photoelasticity method: (a) Light source toward sample, (b) light transmitted through the sample.

2.2.3 ガラスの加工装置

図 2.4 にガラスの加工に用いた実験装置の模式図を示す。レーザは 2 種類の発振器を使用した。1 台は波長 532 nm, パルス幅 3~5 ns のナノ秒パルス Nd: YAG レーザ (Surelite SL III-10, Continuum, CA, USA) の第 2 高調波であり, ファイバーヒューズの起点となるブレイクダウンを発生させる際に用いた。パルスレーザのビーム品質 M^2 の測定値は 1.5 であった。もう 1 台は, 波長 1064 nm の CW Nd: YAG レーザ (AONano 1064-50-CW, Advanced Optowave Corp., NY, USA) で, ブレイクダウンへの照射によりファイバーヒューズを発生させることに用いた。2 本のレーザビームを同軸で照射し, 対物レンズ (M Plan Apo NIR 5X, NA: 0.14, (株) ミットヨ) を用いて集光した。低パルスエネルギーのパルスレーザ照射において, 材料内部で反応光が観察された点を焦点位置とした。図 2.4 に示した寸法 L は, 焦点位置と光源側のガラス面との距離である。高速度カメラ (Phantom V7.3 Vision Research, Inc., Wayne, NJ, USA) でレーザ光軸に垂直な方向から加工を記録した。フレームレートは毎秒 20,000 フレームで一定とした。

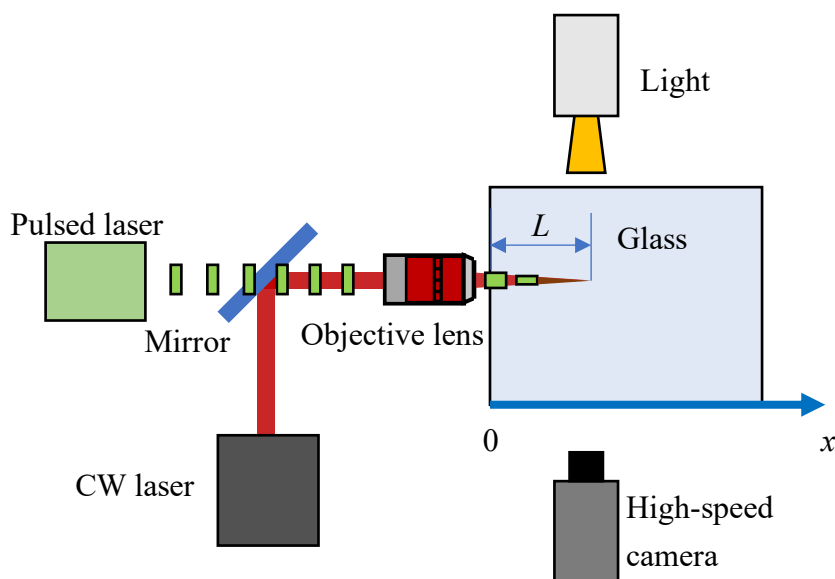


Fig. 2.4 Illustration of experimental apparatus for glass.

第3節 実験試料

ダイヤモンド試料として、結晶方位の異なる2種類のHTHPダイヤモンドを使用した。図2.5に模式図を示す。(a)は、表面が(211)面と(111)面を有する試料(SUMICRYSTAL PD1140K, (株)住友電工)を示す。(111)面はへき開面であり、(211)面はへき開面に対して90°傾いている。(b)は、すべての表面が(100)面の試料(SUMICRYSTAL UP282512, (株)住友電工)である。試料の物性は、密度 3.515 g/cm^3 , 熱伝導率 $2000 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 抵抗率 $10^{14} \Omega \text{ cm}$, 窒素含有量(分散) 10^2 , 屈折率 $2.41 (\lambda = 656.3 \text{ nm})$ である⁶⁹。図2.6にスペクトロメータ(Lambda 900, PerkinElmer, Inc., MA, USA)で計測した、端面が(100)面のダイヤモンドの透過・反射スペクトルを示す。波長 900 nm 付近は、装置が光源を切り替える際に発生するノイズであり、校正困難である。波長 1064 nm に対して透過率 72% , 反射率 14% である。

ガラス試料として、 $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}$ の石英ガラス基板を使用した。石英ガラスは密度 2.2 g/cm^3 , 熱伝導率 0.014 W/cm K , 軟化点 1873 K である⁷⁰。

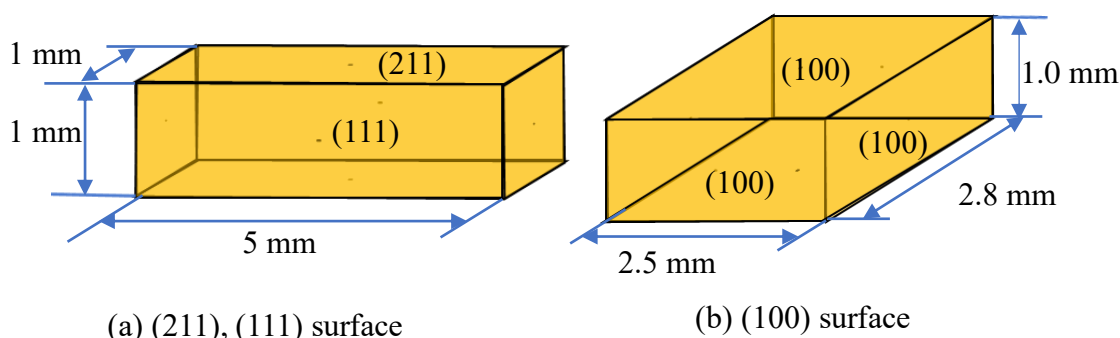


Fig. 2.5 Illustration of HPHT diamond sample.

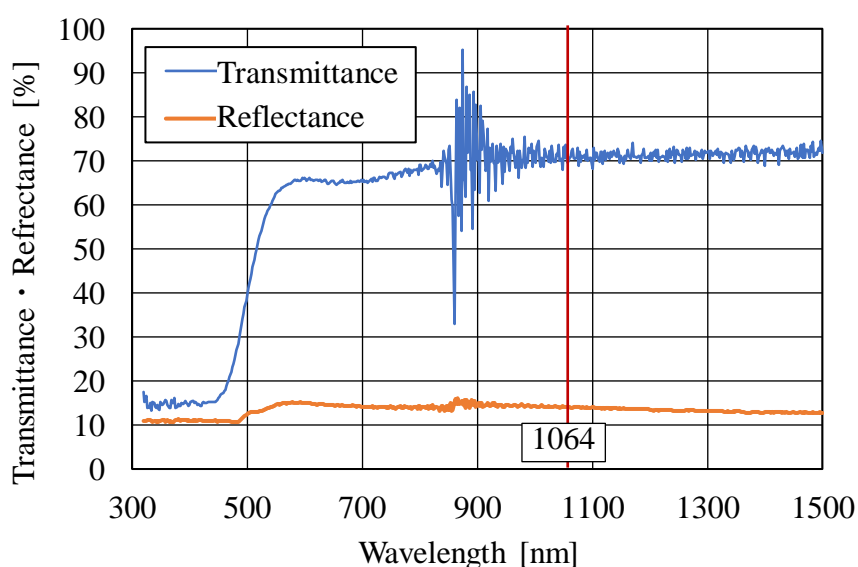


Fig. 2.6 Transmittance and reflectance spectrum of diamond of Fig. 2.5 (b).

第4節 ピコ秒レーザー開発

ダイヤモンド内部変質現象は、ダイヤモンドに対して透明な波長の超短パルスレーザーの焦点近傍で生じる。超短パルスレーザーはそのパルス幅に応じた高ピークエネルギーをもつため、ダイヤモンド内部で非線形光学吸収が発生し、変質領域が生成される。本研究が目的とする微細かつ高い導電性を有する変質領域を効率的に作製するためには、適切な波長・パルス幅を有するレーザーの選定が重要となる。

導電性を有する変質領域を作製するためには、特にレーザーのパルス幅が重要となる。本研究の目的は高効率なダイヤモンドスライス加工の実現であるため、より微細な加工痕が望まれる。フェムト秒レーザーを照射することで熱伝導による加工領域の拡大が抑制され、加工痕の大きさを微細に制御できる。しかし、ピコ秒レーザーの照射による効率的な変質領域の生成が報告されており⁴⁸、生成されるsp²結合の割合を大きくするためには、ピコ秒レーザーが適すと考えられる。さらに、300 ps以上のパルス幅のレーザーを照射すると、変質領域周囲に大きく割れが発生するため、安定した線状の変質領域の作製が困難であると報告されている³⁵。以上より、ダイヤモンド内部変質に必要なレーザーパルス幅は、数ピコ~300ピコ秒である。これらを踏まえて、適切なパルス幅を持ったレーザー発振器を作製した。レーザーを自作することにより加工条件を柔軟に変化させられる利点がある。本研究では、以上の仕様を満たすため、近赤外（基本波）ピコ秒パルスレーザーを作製する。パルス幅は10 ps程度、パルスエネルギーは数μJ程度を目指した。

2.4.1 発振器の概要

図 2.7 に装置外観，図 2.8 に模式図，表 2.1 に模式図中の素子の名称を示す．レーザ媒質に Nd:YVO₄ を使用した LD 励起固体レーザ (DPSS laser: diode pumped solid-state laser) を作製した．

発振器内部は共振器部分，パルスピックアップ部分，アンプ部分で構成した⁷¹．共振器部分には可飽和吸収ミラー (SESAM: semiconductor saturable absorber mirror) を用いることで受動モード同期を発生させ，光パルス (以下シード光とする) を発振した．パルスピックアップ部分では音響光学素子 (AOM 3200-1113, Gooch & Housego) を用いてパルスを間引くことで，繰り返し周波数を制御した．ピックアップされたパルスはアンプ部分で Nd:YVO₄ 側面励起バウンス増幅器により増幅され，装置外に射出される．赤点線枠の部分は図 2.11 にて後述する．アンプ後のレーザは，シリンドリカルレンズを用いたコリメータにより，レーザプロファイルの縦横比を調整した．偏光ビームスプリッタ (PBS: polarization beam splitter) と 2 分の 1 波長板・4 分の 1 波長板を用いることで，アッテネータおよびアイソレータを構築した．そのため，加工点の偏光は円偏光である．

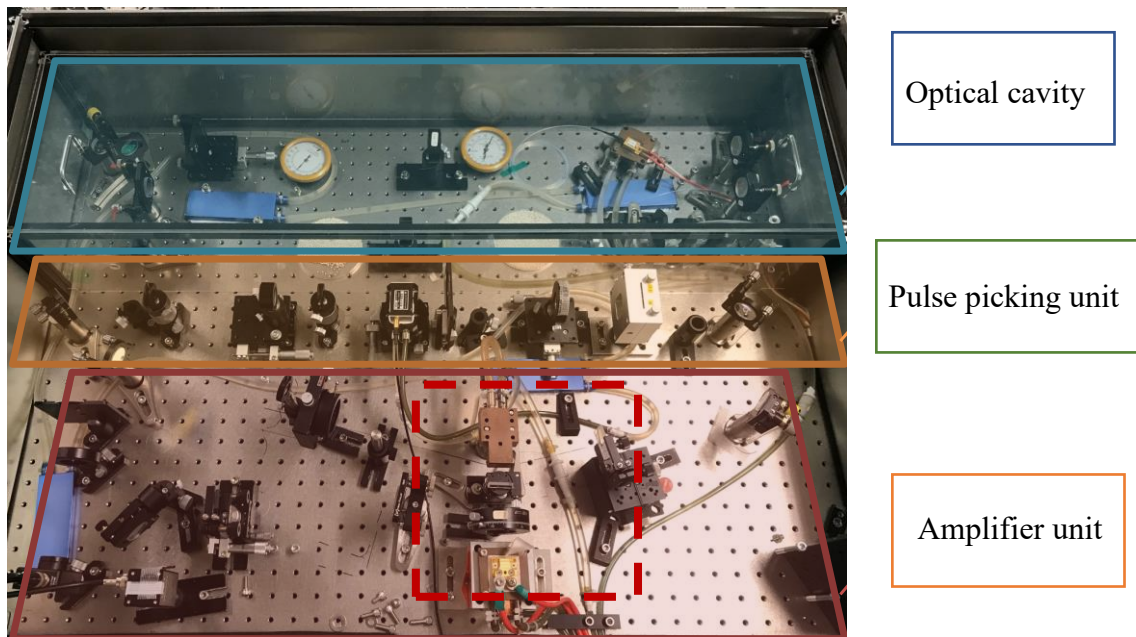


Fig. 2.7 The photograph of the picosecond laser.

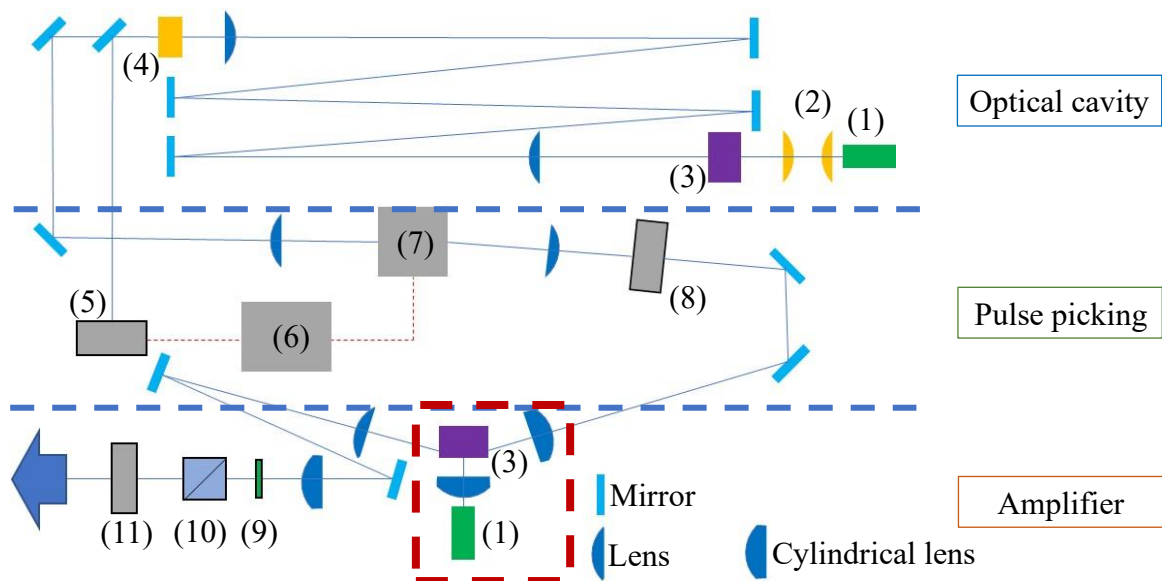


Fig. 2.8 Illustration of picosecond laser.

Table 2.1 The relationship between number and item in Fig. 2.6.

No.	Item
(1)	LD laser
(2)	Aspherical lens
(3)	Laser medium
(4)	SESAM
(5)	Photo detector
(6)	Delay generator
(7)	AOM (acousto-optical device)
(8)	Beam block
(9)	Half wavelength plate
(10)	PBS (polarization beam splitter)
(11)	Quarter wavelength plate

2.4.2 光学系設計

2.4.2.1 共振器部分

図 2.9 に共振器の構成を示す。LD レーザ光を非球面レンズによってレーザ媒質に集光することで、結晶を励起状態にした。高反射コーティングを施したレーザ媒質端面をリアミラー、SESAM をフロントミラーとして共振器を構成した。本稿では共振器から発振されるレーザ光をシード光と呼称する。シード光の周波数 f は共振器長に依存し、式 (2.1) で表せる。

$$f = \frac{c}{2nL} \quad (2.1)$$

c は真空における光速、 n は伝搬媒質の屈折率、 L は共振器長である。

ここで、シード光の出力や周波数は、パルスピッキング部分で使用する AOM の立ち上がり時間や破壊閾値などの仕様を満たし、レーザパルス 1 つをピッキング可能な値にする必要がある。AOM の立ち上がり時間を t_r とすると、レーザの各パルスを独立してピッキングするには以下の式を満たす必要がある。

$$T = \frac{1}{f} < t_r \quad (2.2)$$

T はパルス周期である。本レーザで使用する AOM は最小立ち上がり・立ち下がり時間 $t_{rmin} = 10 \text{ ns}$ である。したがって真空における光速を $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ 、伝搬媒質（空気）の屈折率を $n = 1$ とした場合、式 (2.2) より、共振器長 $L > 1.5 \text{ m}$ を満たせばよい。パルスピッキングを容易に可能にするため、本レーザの共振器長を $L = 3.5 \text{ m}$ とし、シード光の周期をフォトディテクタにより測定した結果、 $T = 24 \text{ ns}$ であった。シード光出力は $P = 400 \text{ mW}$ であった。

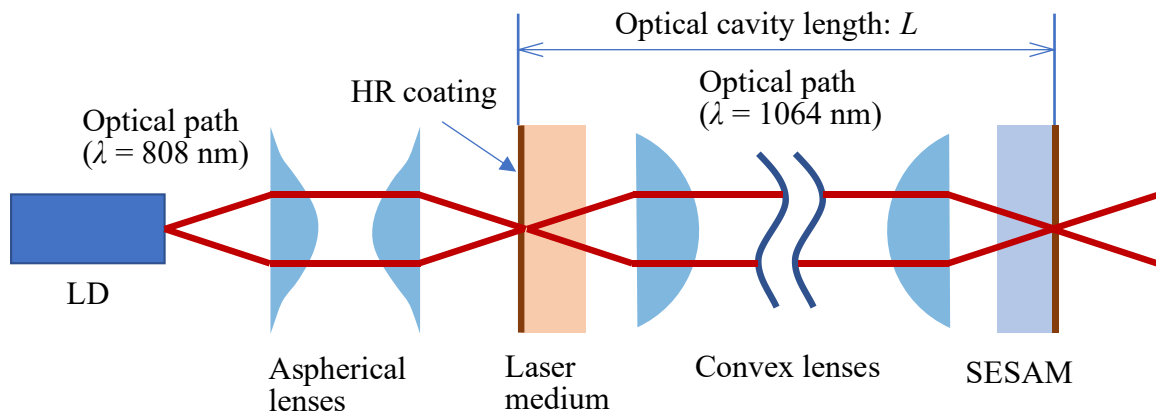


Fig. 2.9 Optical cavity unit.

2.4.2.2 パルスピックアップ部分

本レーザではパルスピッカーとして音響光学素子 AOM を使用した。図 2.10 にパルスピックアップ部分の構成を示す。AOM は音響波によりレーザ光を回折させ、駆動時にレーザの光路を変えることでピックアップを行う。シード光パルス位置と AOM の駆動による音響波の位置を同期させるため、図に示すようにシード光をフォトディテクタにより検出し、制御信号ユニットとして遅延信号発生器 (DG: delay generator) と RF ドライバを通して AOM を駆動した。レンズを用いて AOM 内にビームを集光し、0 次回折光はビームシャッターにより遮断した。1 次回折光はアンプ部分に伝搬させることでパルスピックアップを行った。

高周波数 (41 MHz) で発振するパルスレーザから AOM によりパルス 1 つを正確にピックアップするには、AOM 内部のレーザスポット径を適切な値にする必要がある。そのため、適切なビーム径 d を計算し、集光レンズを選定した。集光レンズの選定にあたり AOM の破壊閾値、立ち上がり時間を考慮する必要がある。AOM は破壊閾値 : 50 MW/cm², Acoustic velocity : 4.2 mm/ms, 立ち上がり時間 : 10 ns (ただしレーザ径により変動) である。

ここで、シード光のピークパワー密度 F_{peak} は式 (2.3) で表せる。

$$F_{peak} = \frac{P}{f\tau A} \quad (2.3)$$
$$A = \frac{\pi d^2}{4}$$

AOM の破壊閾値より $F_{peak} < 50 \text{ MW/cm}^2$ を満たす必要がある。シード光の出力 $P = 400 \text{ mW}$, 繰り返し周波数 $f = 41 \text{ MHz}$, パルス幅 $\tau = 11.3 \text{ ps}$ とした場合、式(3.3)よりビーム径の値は $d > 47 \mu\text{m}$ を満たす必要がある。

AOM では音響波が伝搬している領域がレーザ光を回折させる。そのため、AOM の立ち上がり時間 t_r は音響波波面の端部がビームを横切る時間を示す。AOM の立ち上がり時間 t_r を式 (2.4) に示す^{72 73}。

$$t_r = \beta \frac{d}{V} \quad (2.4)$$

β はビーム形状パラメータ、 V は媒質における音速である。ビーム形状パラメータはビーム横モードによる値で、TEM₀₀ の場合 $\beta = 0.66$ である。個々のパルスのピックアップを正常に行うには式 (2.2) を満たす必要がある。したがって、式 (2.2), (2.4) よりビーム径の値は $d < 153 \mu\text{m}$ を満たせば良い。ただし、シード光のパルス周期 $T = 24 \text{ ns}$, ビーム形状パラメータ $\beta = 0.66$, 媒質における音速 $V = 4.2 \text{ mm}/\mu\text{s}$ として算出した。

以上の結果から、AOM 内部でのビーム径は $43 \mu\text{m} < d < 153 \mu\text{m}$ の範囲が適している。焦点距離 125 mm のレンズを用いてシード光を集光し、音響波進行方

向のウエスト径 $82.5 \mu\text{m}$, 垂直方向のウエスト径 $203 \mu\text{m}$ のビームを AOM に集光した結果, 任意の繰り返し周波数で光パルスをピックアップできた. パルスピックアップ後の繰り返し周波数 $f = 500 \text{ kHz}$, シングルパルスの条件で回折効率 η を測定した結果, $\eta = 71.8\%$ であった. 仕様書より, 本 AOM では回折効率 $\eta = 80\%$ 程度が得られるため, 今回の条件および光学系の構成により, 仕様上の回折効率の 9 割程度の値が得られた. これにより, 正しくパルスピックアップできたと言える.

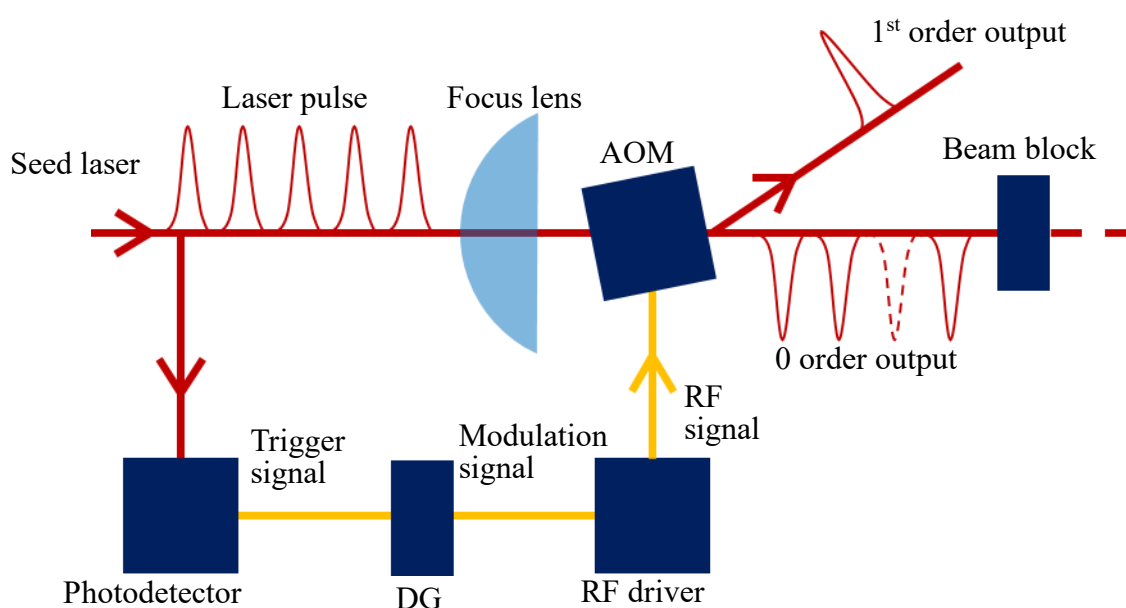


Fig. 2.10 Illustration of pulse picking unit.

2.4.2.3 アンプ部分

図 2.11 に図 2.7 および図 2.8 に赤点線枠により示した，アンプ部分の構成を示す．(a) はシード光が全反射するレーザ結晶の面（全反射面と呼称），(b) はアンプ部分の全体像を示す．本レーザでは Nd:YVO₄ 側面励起バウンス増幅器によりシード光のアンプを行った．LD からの励起光をシリンドリカルレンズにより全反射面に集光して，線状の励起領域を生成した．シード光はシリンドリカルレンズを用いて線状の励起領域に沿うように横長のビームに集光し，全反射および誘導放出を発生させた．

シード光の結晶内部での光路はビーム品質に影響すると考えられる．また，全反射面における励起領域とシード光のビーム径との相互関係によって増幅量が変化すると考えられる．そこで，図 2.11 (b) に示した，シード光を集光するシリンドリカルレンズの焦点距離を変化させてアンプを行い，レーザ出力の増幅量とビーム品質 M^2 を計測することで，本実験系に適切な集光レンズとして，焦点距離 150 mm のものを選定した．

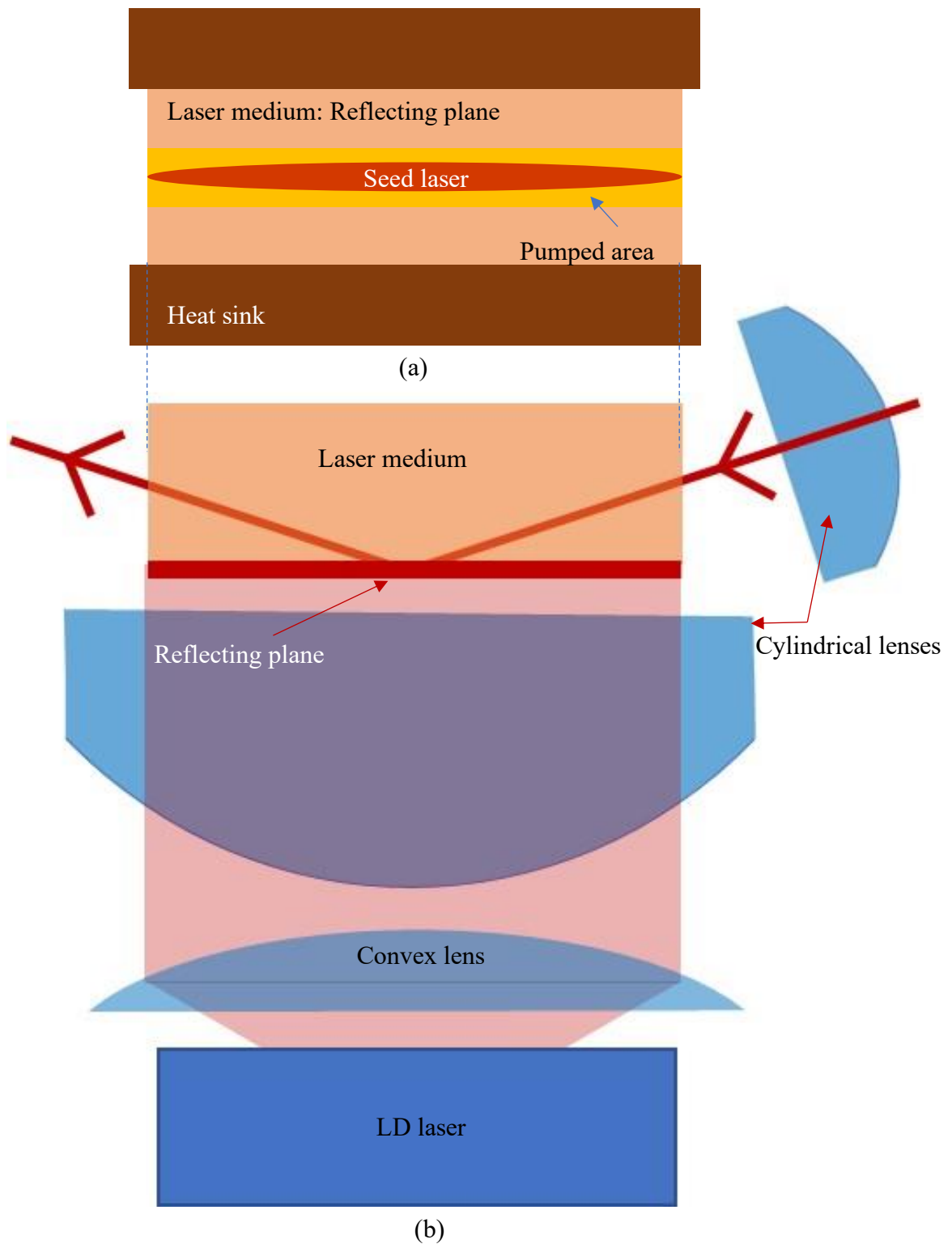


Fig. 2.11 Amplifier unit: (a) total reflection surface in a direction of LD propagation and (b) overall view.

2.4.3 出力自動調整機能

本研究で作製したレーザは、ビニールハウス内部で湿度と温度を管理され、また除振台に載せた環境下で使用されている。しかし、パワーメータによりレーザ出力を計測した場合、数分間に出力が上下することが確認されている。これは、作業員の体温による室温の上昇（作業員 1 人、1 時間程度の作業で 1~2 K 程度室温が上昇する）や作業時の振動および空気の流れなどが原因である。長時間のレーザ出力安定性の向上は、実験の再現性や信頼性向上につながる。特に、ダイヤモンドに対する大面積の加工を行う場合には、1 つのダイヤモンドに対して数百本（条件により加工時間は数分~数時間）の内部変質を作製するため、長時間の出力安定性は必須である。実験室雰囲気をより精度よくコントロールするためには、レーザを封じきる、高性能な空調を取り付けるなどが考えられるが、実現は困難である。そこで、出力減衰器に自動ステージを併用して、python を用いて出力をフィードバック制御することで、長時間にわたって出力を安定させることを目指した。

図 2.12 に本実験装置で用いた出力自動調整機構の構成を示す。可変減衰器は半波長板（HWP: half-wave plate）と偏光ビームスプリッタ（PBS: polarizing beam splitter）で構成した。レーザ出力は可変減衰器により制御した。可変減衰器通過後、ビームサンプラによりサンプリングしたレーザの出力を制御用パワーメータにより測定した。加工点手前で計測しビームサンプラ後で計測した出力の比を取り、加工中はビームサンプラ後の出力を計測することで、加工点での出力をリアルタイムで算出した。制御用パワーメータの信号をもとに制御ユニットを用いて、加工点での出力が設定値となるように可変減衰器内の HWP の角度を制御した。

図 2.13 に出力の制御結果を示す。発振器の出力 $P_{laser_measured}$ はビームサンプラによりサンプリングした値を示している。ここで、出力制御性能を評価するため、 $P_{laser_measured}$ で計測される発振器出力を意図的に変動させた。発振器出力 $P_{laser_measured}$ および制御出力 P_{con} の変動係数はそれぞれ 9.3 %、0.46 %であった。したがって、本プログラムによってレーザ出力を制御できたといえる。

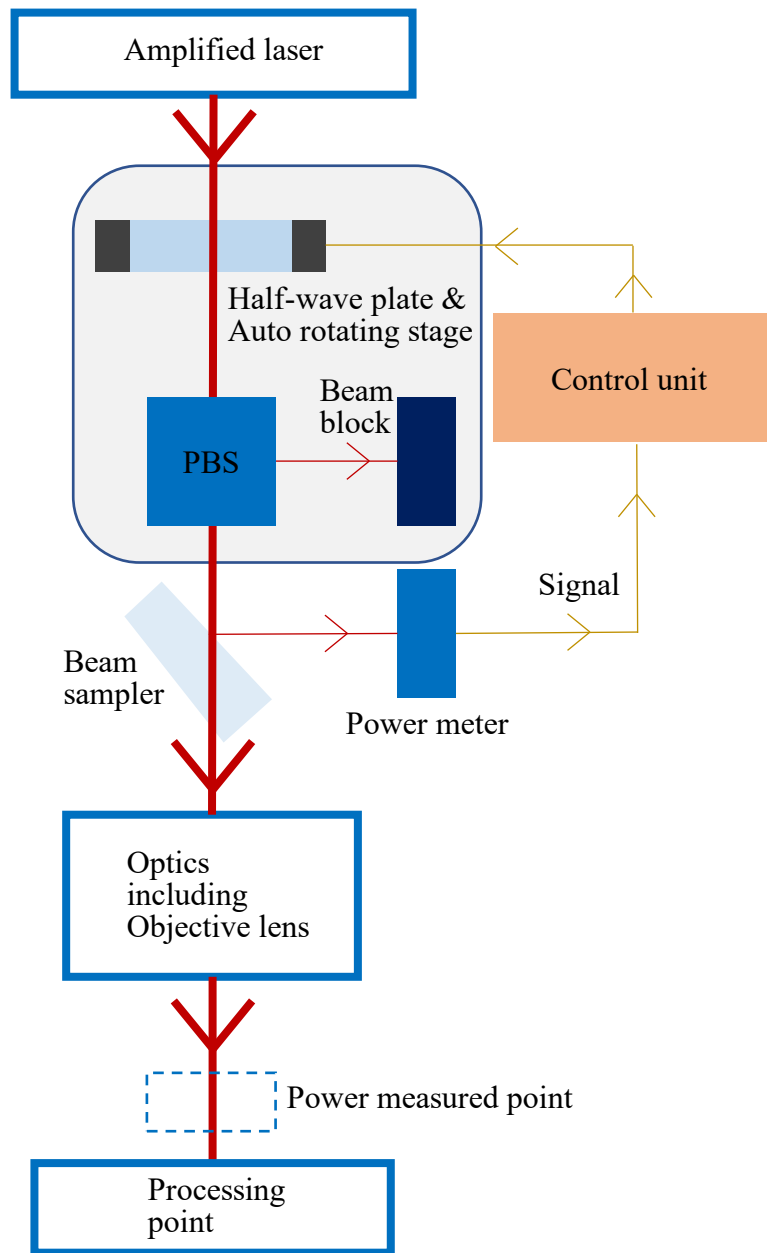


Fig. 2.12 Illustration of laser power control configuration.

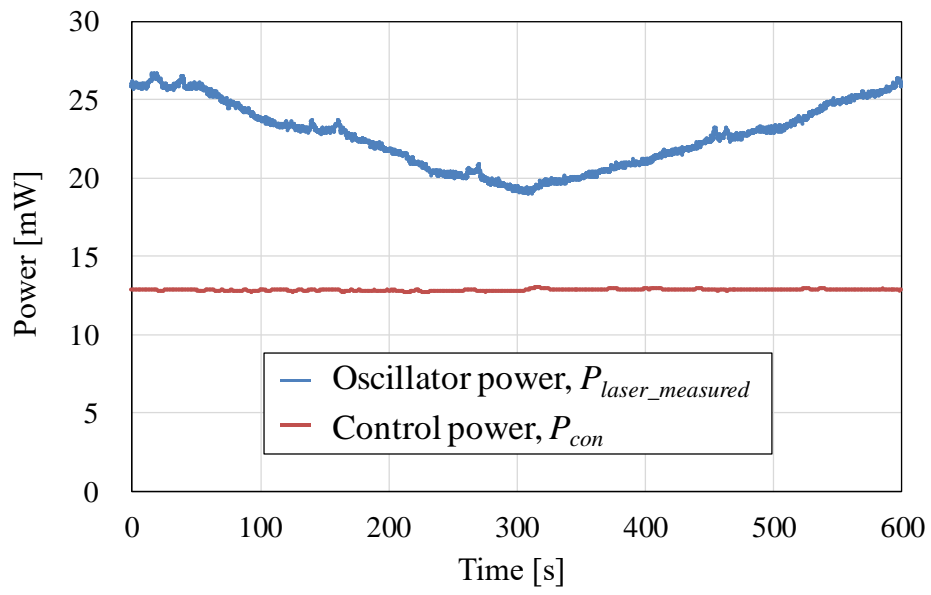


Fig. 2.13 The relationship between laser power and time.

第5節 結言

本章では、各実験に用いる実験装置の選定手法およびその構造を示した。また、自作したピコ秒パルスレーザの構成を詳細に述べた。表 2.2 に開発したレーザの仕様を示す。波長はレーザ媒質による発振波長の典型的な中心波長を示している。パルス幅は自作のオートコリレータを用いて測定した⁷⁴。M²は参考文献をもとに、ビームアナライザで計測したレーザ径により算出した⁷⁵。繰り返し周波数はパルスピッカーの制御信号ユニットにより制御できるため可変である。長時間出力安定性は3時間における出力の変動を示した。自作プログラムである自動出力制御プログラムを使用した場合、長時間出力安定性は±0.13 %rmsであった。特に出力において、本実験で使用する対物レンズによってレーザを集光した場合、経験的にパルスエネルギーが数μJであればダイヤモンド内部変質領域を作製できるため、十分な性能のピコ秒パルスレーザを作製できたといえる。

Table 2.2 Characteristics of picosecond laser.

Beam characteristics	
Wavelength [nm]	1064
Pulse width [ps]	11.4
Repetition rate [Hz]	1 ~ 500 kHz
Power [W]	~ 1.3
Pulse energy [μJ]	~ 25
Spatial mode	TEM ₀₀
Beam quality	M ² < 1.5
Beam diameter	~ 6 mm
Polarization	Circular
Power stability [%rms]	±0.13

第3章 変質線形状と導電性計測による変質生成メカニズム推定

第1節 緒言

本研究は、難加工材料であるダイヤモンド内部に導電性を持つ a-C を作製し、電解エッチングにより除去することで、高効率なダイヤモンド成形加工、特にスライス加工の実現を目的の 1 つとしている。電解エッチングによる除去には、変質領域の形状や導電率などを制御する必要がある。変質線の直径や形状はレーザー走査速度により制御が試みられている^{76,77}。また走査方向や集光レンズを適切に制御することで、3 次元的に変質形状を制御することができる^{39,40}。また、導電率に関しても高い伝導率を有する変質線の生成手法や、断面形状との関係が研究されている^{36,37}。しかし、レーザー照射条件による変質線の形状と導電率の変化メカニズムは未解明である。そのため、変質領域のデバイスへの応用例は少ない。筆者の所属する研究室では、変質領域を電解エッチングにより除去することで、ダイヤモンドの成型加工を試みてきたが、導電率を制御することができず、除去加工は困難であった。

本章では、変質線の物性を変化させる要因を特定し、その制御を可能にする。まずレーザー焦点を走査しないで作製した変質領域の形状とレーザーフルエンス分布の関係を調査する。次に様々なレーザー走査速度で変質線を作製し、その直径と導電率の関係からレーザーフルエンスが変質線生成挙動に与える影響を明らかにする。また直径や導電率を制御した変質線を電解エッチングすることで、除去率に影響する物性を推定する。

第2節 実験方法・実験条件

ダイヤモンド試料は、図2.5 (b) に示した表面が(100)面のものを用いた。本章では、以下の2種類の手法でダイヤモンドを変質させた。1つ目は、レーザを走査せずにダイヤモンド試料内部に集光することで、多光子吸収を起点とした変質部を作製した(以後、変質部と表記する)。ダイヤモンド試料表面から700 μm の内部にレーザ焦点を固定し、変質が成長しなくなるまでレーザ光を照射した。レーザ照射条件は繰り返し周波数を100 kHz、パルスエネルギーを0.5 ~ 2.0 μJ にした。また本章は変質部形状とレーザのフルエンス分布を比較しやすくするため、レーザを紙面の右方向から照射している。他の章では、紙面左方向から照射する。

2つ目は、レーザ焦点を走査することで変質線を作製した。図3.1に加工の模式図を示す。走査速度の影響については、ステージ走査速度 V およびレーザ繰り返し周波数 f それぞれ影響が考えられ、様々な組み合わせが考えられる。しかし3.4.1で後述するように、ステージ走査速度 V およびレーザ繰り返し周波数 f の組み合わせによらずパルス当たりの焦点移動距離 (V_f) で一定であれば、形成できる変質線に違いがないことが明らかになったため、パルス当たりの焦点移動距離 (V_f) で評価した。ステージ走査速度 V およびレーザ繰り返し周波数 f を変化させることによって、 V_f を0.0242~19.4 $\mu\text{m}/\text{pulse}$ の範囲で変化させた。光学顕微鏡による観察画像から変質線太さ d を測定した。変質線太さは、試料裏面付近と表面付近で異なるため、両面から200 μm の位置で計測した値の平均値とした。

図3.2に変質線抵抗値の計測方法を示す。試料表面に露出している変質線の大きさは~数十 μm^2 であるため、計測用のプローブを接触させることは困難である。そこで、赤外ナノ秒パルスレーザ(YLP-RA-1-50-30-30, IPG フォトニクスジャパン(株))を用いて、変質線端面に大きさ20 \times 20 μm^2 の電気伝導性を有するアブレーション痕を作製することでアブレーション痕を介し、変質線の抵抗値を計測した。ここで、アブレーション痕の抵抗値は~200 Ω であった。この値は変質線の抵抗値~数十k Ω と比較して十分に小さいため無視できる。

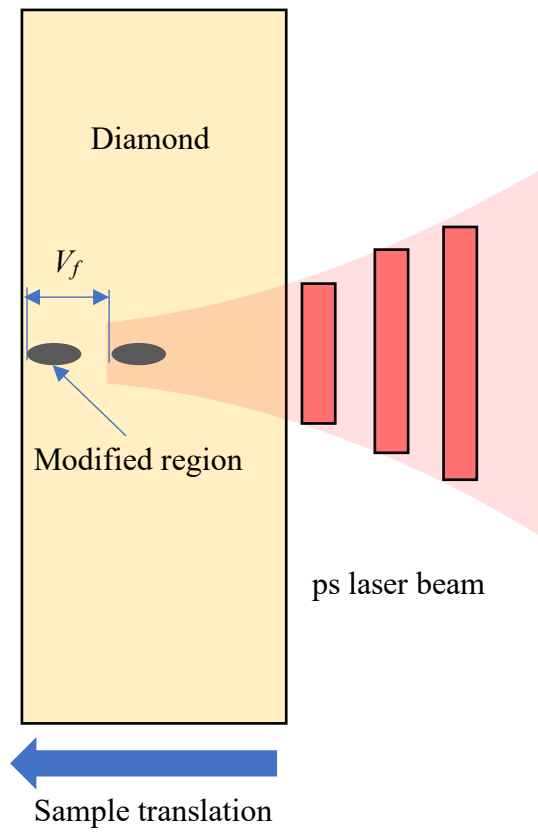


Fig. 3.1 Schematic illustration of experimental apparatus.

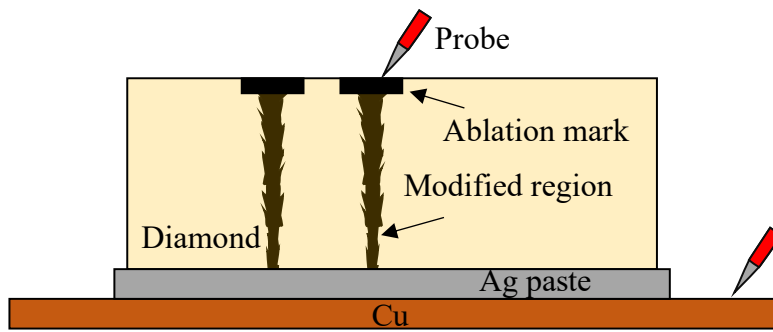


Fig. 3.2 Schematic illustration of a sample conductivity measurement.

第3節 変質部

3.3.1 変質部形状

図3.3に、ダイヤモンド内部に生成した変質部の光学顕微鏡画像を示す。黒色に観察される部分が変質部で、レーザー照査方向に向かって紡錘状に生成されている。図3.3 (e) に、変質部太さ d とデフォーカス量 z の測定方法を示す。赤点線は計測した直径ではなく、黒色変質領域と変質時に生成される亀裂の境界の概形を示している。黒色変質領域と変質先端部の位置を焦点 ($z=0$) とし、焦点から任意の測定部までの距離をデフォーカス量とした。

変質部の直径と長さは毎回ほぼ同じであり、3回作製した結果、変質部の平均値からのずれはそれぞれ $0.8\ \mu\text{m}$ 、 $1.5\ \mu\text{m}$ であった。この値は変質部の大きさに対して十分に小さい。そのため、今後の図では、形状に関するエラーバーを省略している。

図3.4に、変質部太さ d とデフォーカス量 z の関係を示す。図よりパルスエネルギーに関わらず、変質部は先細りの形状であり極大値 d_{max} をもつ。変質の成長が止まったデフォーカス位置を z_{thre} とした。表3.1に各パルスエネルギーにおける変質部太さの極大値 d_{max} 、変質生成デフォーカス閾値 z_{thre} の値をまとめる。

なお今回の実験では $0.5\ \mu\text{J}$ が内部加工の閾値であった。そのため、 $0.5\ \mu\text{J}$ の加工における変質先端部位置はレーザー焦点位置と一致している。パルスエネルギーを大きくしても、変質先端部位置はほぼ一定であった。そのため、変質部の加工開始位置は常にレーザー焦点である確認できたため、その形状をレーザー焦点からデフォーカス位置のフルエンス分布と比較できると判断した。

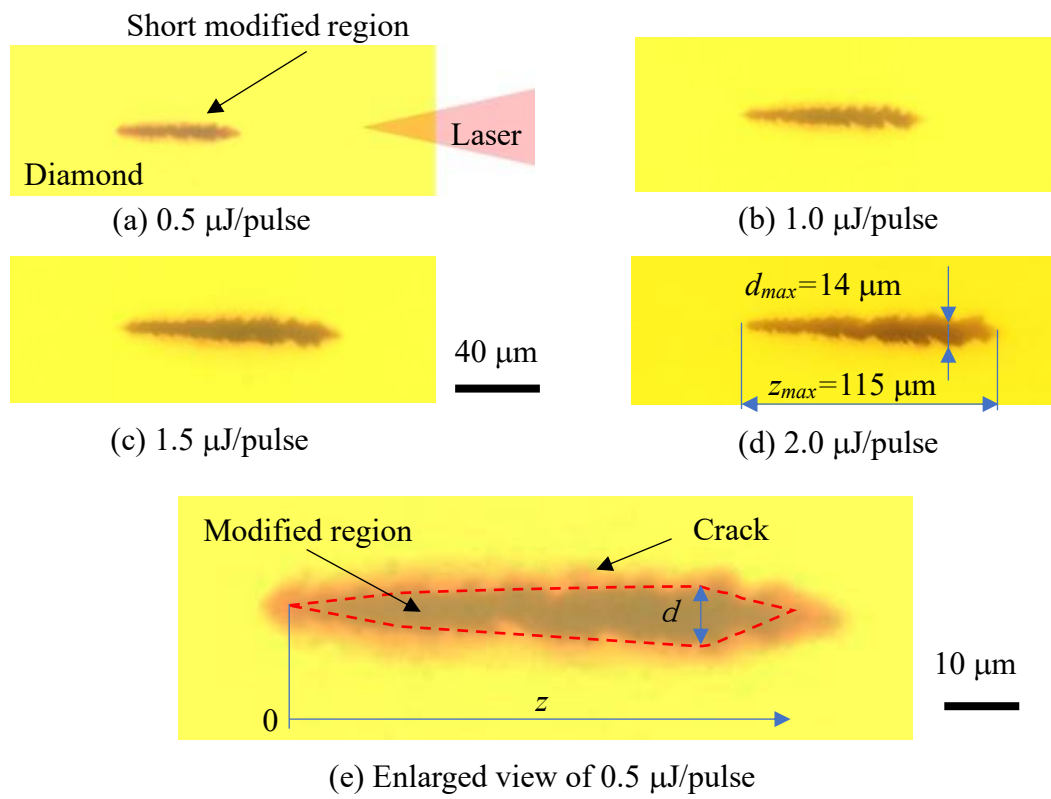


Fig. 3.3 Micrographs of short modified regions.

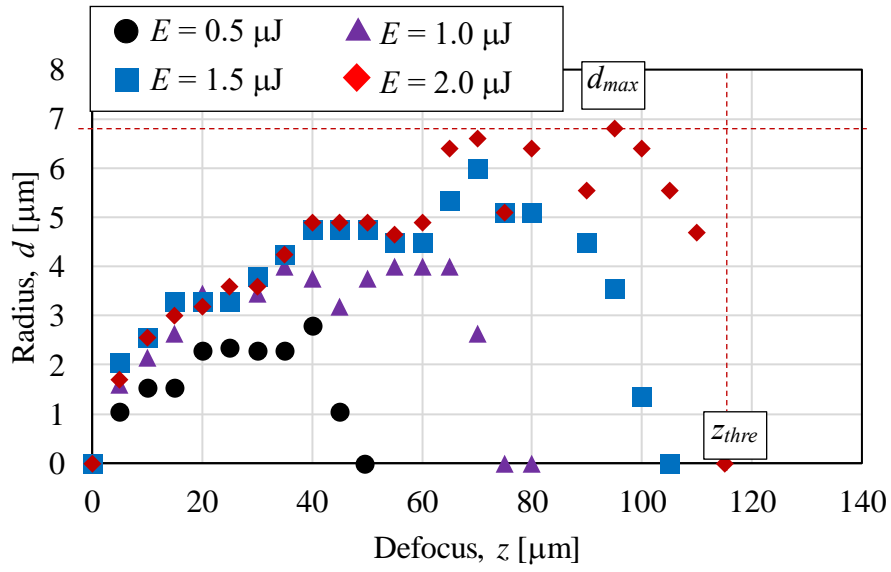


Fig. 3.4 Radius distribution of short modified regions as a function of defocus position.

Table 3.1 Relationship between pulse energy and d_{max} , z_{thre}

Pulse energy E [μJ]	Max diameter d_{max} [μm]	Fabrication stom point z_{thre} [μm]
0.5	6	57
1.0	10	87
1.5	12	104
2.0	14	117

3.3.2 変質部形状とフルエンスの関係

変質部太さ d の分布とレーザフルエンス分布の関係を調査するため、ダイヤモンド内部のレーザフルエンス分布を計算した。計算に用いるビーム外形は光線追跡ソフトreZonatorにより求めた。レーザエネルギー分布の計算は、ガウシアンビーム、ビーム品質 $M^2=1.5$ 、ダイヤモンドの屈折率 $n=2.42$ 、レンズ開口数 $NA=0.4$ とした。参考文献で使用されている対物レンズの $NA\sim 1.5$ に比べて小さいため、開口数に依存する収差については考慮していない。図3.5に、ダイヤモンド内部を伝搬するビームのエネルギー分布と図3.4に示した変質部半径の関係を示す。

ここで、光軸上における変質部先端とフルエンスとを比較した。図3.4の変質生成デフォーカス閾値 z_{thre} における光軸上のエネルギーの値を求め、変質線成長に必要なフルエンス閾値 F_{thre} を算出することができる。ガウスビームのデフォーカス量 z におけるビーム半径が $w(z)$ の時、同一面上における光軸を中心とする半径 r の位置に与えられるフルエンス F の値は式(3.1)で表せる。

$$F = \frac{E}{\pi r^2} \left[1 - \exp\left(\frac{-2r^2}{w(z)^2}\right) \right] \quad (3.1)$$

ビーム半径は $w(z_{thre})$ とし、半径 $r=0$ で極限を取った。図3.6にパルスエネルギーと算出した変質生成フルエンス閾値 F_{thre} の関係を示す。図より、パルスエネルギーに関わらずフルエンス閾値はほぼ一定である。

光軸以外の位置においても、図3.5の等高線は算出したそれぞれのフルエンス閾値 F_{thre} を表している。変質部直径のプロットと等高線の形状はよく一致している。

以上の結果から、変質形状はフルエンス分布形状に依存するため、各パルスによる変質生成時のデフォーカス量 z が変化することにより、変質部太さ d が変化した。また、変質生成フルエンス閾値の値は $F_{thre} = 0.33 \text{ J/cm}^2$ 程度であった。これは参考文献³⁵の値に近く妥当であると判断した。

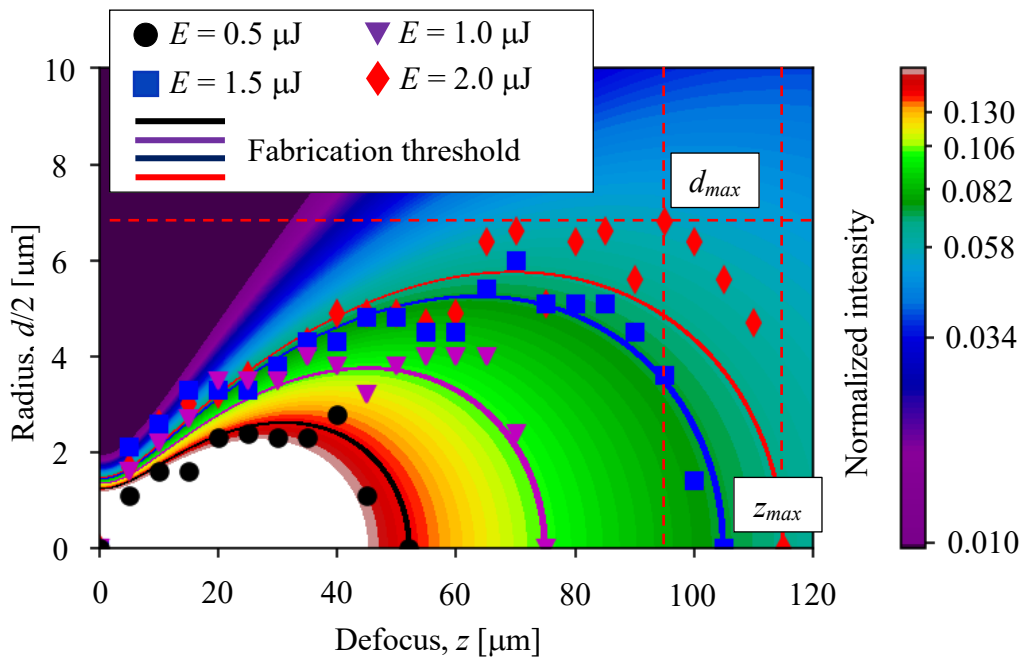


Fig. 3.5 Diameter distribution of beam fluence and short modified region.

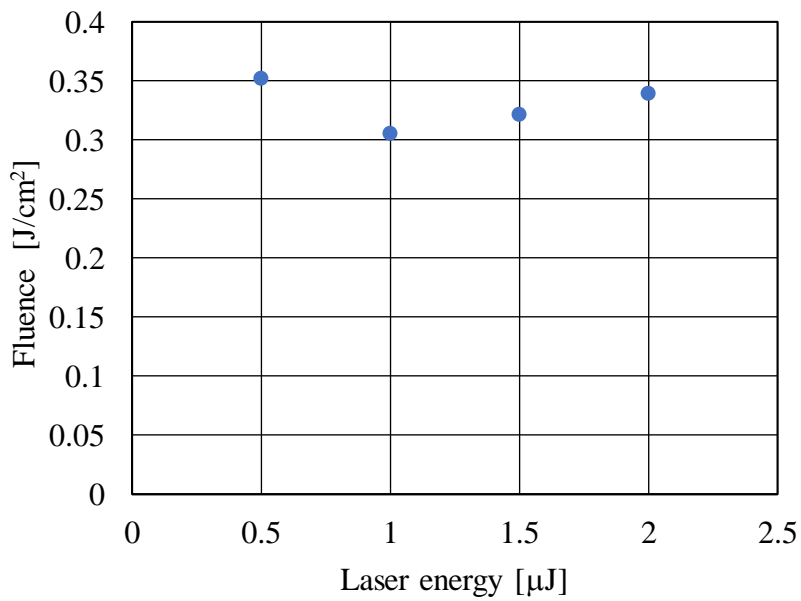


Fig. 3.6 The relationship between pulse energy and fluence threshold.

第4節 変質線

3.4.1 レーザ繰り返し周波数の影響

本論文では、パルス毎のレーザ焦点移動距離 V_f の値を加工パラメータにしている。この V_f は繰り返し周波数とステージ走査速度の組み合わせによって決まるが、片方を固定すると設定できる範囲に制約があるため、両方のパラメータを変更する方が、より幅広いレーザ焦点移動距離 V_f の影響を評価できる。

しかし、繰り返し周波数を増加させることで、熱の蓄積による変質線への熱影響が報告されている⁵²。そこで、本実験で用いるレーザ繰り返し周波数が変質線の形状や物性に影響を与えるか調査する。

繰り返し周波数を10~400 kHzの範囲で変化させ、1パルス当たりの焦点移動距離 $V_f=0.48 \mu\text{m}/\text{pulse}$ で一定となるように走査速度を調節した。図3.7に、繰り返し周波数と変質線直径、導電率の関係を示す。導電率のプロットは、3回の実験の平均値を示し、エラーバーは最大値と最小値を示している。図より、変質線径、導電率は共にレーザの周波数によらず一定であることが分かる。したがって、変質線をさまざまな V_f で作製する際に、10~400 kHzの範囲では、周波数の影響は無視できる。

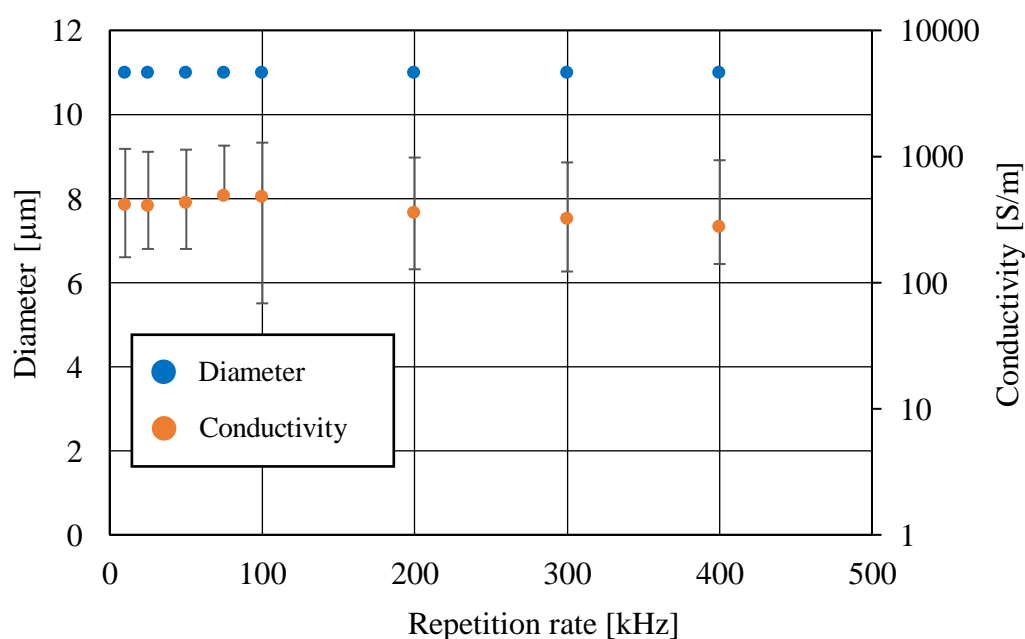


Fig. 3.7 The relationship between pulse repetition rate and diameter and conductivity of wire-shaped modified region under several focus scanning rate.

3.4.2 変質線物性

図3.8に様々な V_f で作製した代表的な変質線の光学顕微鏡画像を示す。(a)~(c)にかけて V_f の増加と共に変質線直径は減少している。また(d), (e)に(a), (c)の拡大図を示す。(e)より, 焦点移動速度の増加によって変質部同士の間隔が広がり, 断続的な変質線が生成された。この際の断続的変質の距離は $19.7\ \mu\text{m}$ であり, 加工時の V_f とよく一致したため, 各ドット状の変質領域はレーザ焦点で作製されたことが分かる。

図3.9に横軸を V_f として変質線の直径, 抵抗値, 導電率の関係を示す。プロットはそれぞれ青色が直径, オレンジ色が導電率, 緑色が抵抗値を示す。また凡例の●~■は, それぞれの値を一定として, 周波数や走査速度を変えることで V_f を所定の値に変化させたことを示している。抵抗値はデバイスへの応用を考慮した場合には重要な情報である。しかし, 直径などと考察した場合, 抵抗値は直径との関係を含まないため, 考察は困難である。そこで, 直径と導電率の傾向から変質線の生成メカニズムを推定する。

まず, 図3.9に青いプロットで示した太さの傾向に着目する。変質線太さの値は, $0.161\ \mu\text{m}/\text{pulse}$ 以下では最大値(約 $15\ \mu\text{m}$)で一定値を示し, $V_f=0.161\ \mu\text{m}/\text{pulse}$ 以降は V_f の増加と共に単調減少し, $V_f=9.68\ \mu\text{m}/\text{pulse}$ 以上では下限値(約 $6\ \mu\text{m}$)で一定になった。変質直径が下限値を示すのは, 図3.8(e)のように, 変質部がそれぞれ独立した状態で生成されているためである。この際の変質部生成時のデフォーカス量の値は $z=0\ \mu\text{m}$ である。3節で示したように, 変質部形状はレーザフルエンス分布に依存する。そのため, 独立した変質線は, レーザ焦点位置($z=0\ \mu\text{m}$)で作製されたため, 直径が下限値で一定になる。また, 同一パルスエネルギーにおける変質線太さの上限と3節で示した変質部の最大太さはそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ と $14\ \mu\text{m}$ でよく一致した。図3.9は, 上述した直径の変化挙動からArea 1~3に分類している。Area 1では, 直径は最大値で一定である。Area 2では単調減少を示し, Area 3では下限値で一定となる。

次に導電率は, Area 1から2にかけて約 $100\sim 1400\ \text{S}/\text{m}$ まで単調に上昇した。この上昇幅は多くの参考文献による導電率の分布と比較して数倍程度であり, また最大値は, 1度のレーザ走査によって作製される変質線の中では, 筆者の知る限り世界最高値である。これにより, V_f を変化させることで, 直径および導電率を幅広く制御できることを示した。しかし, 導電率はArea 3付近で 10^{-3} 倍程度, 著しく減少した。この際の抵抗値は~数十 $\text{M}\Omega$ であり絶縁体とみなせる。ここで, Area 1とArea 2の直径と導電率の傾向に着目すると, Area 1では導電率が上昇しているのに対し, 直径は等しい。また, 図の右側に向かうにつれて V_f は増加するため, 単位長さあたりに照射されるレーザパルス数は少ない。つまり導入総エネルギー量が小さいことを示している。変質生成時の導入エネルギーが少ないにも関

わらず導電率が上昇するという特異な状態であることが分かった。

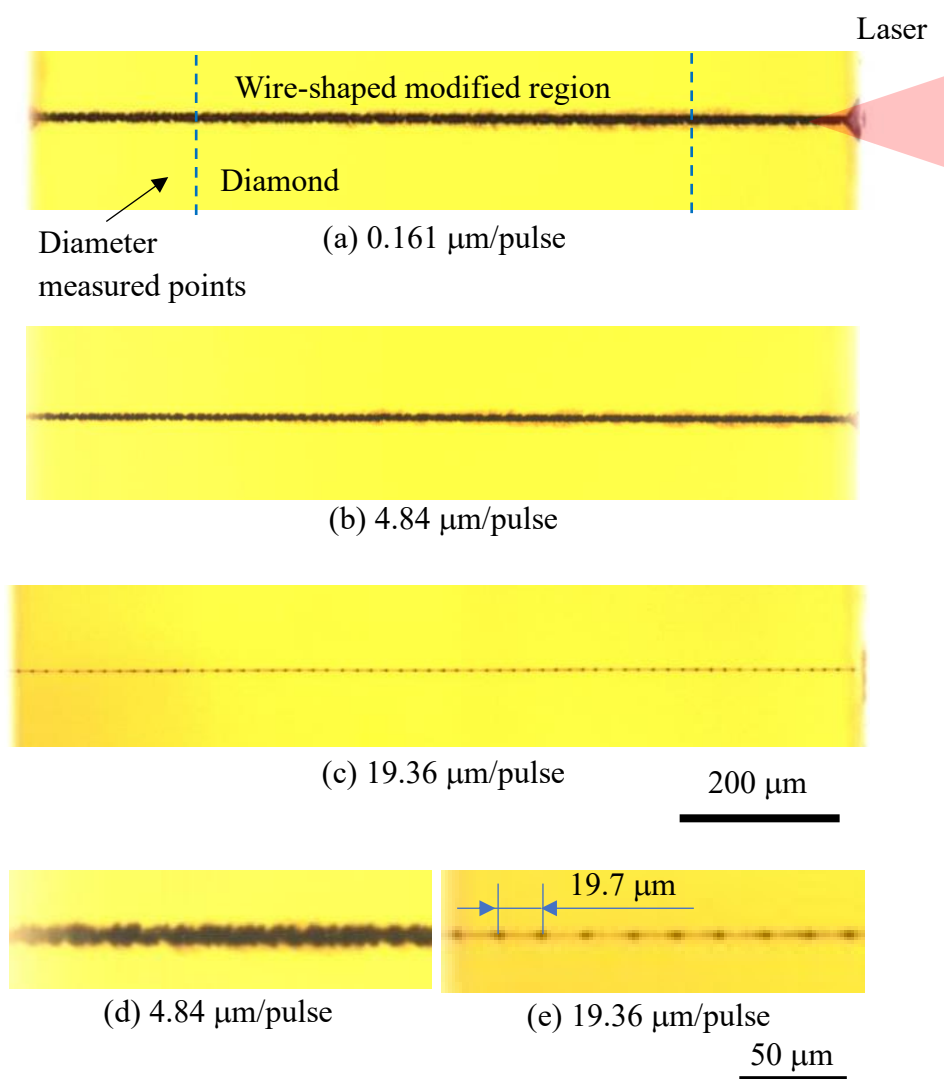


Fig. 3.8 Micrographs of typical wire-shaped modified regions fabricated by different V_f : (a) 0.16 $\mu\text{m}/\text{pulse}$, (b) 4.84 $\mu\text{m}/\text{pulse}$ and (c) 19.36 $\mu\text{m}/\text{pulse}$. (d) and (e) are enlarged view of (b) and (c), respectively.

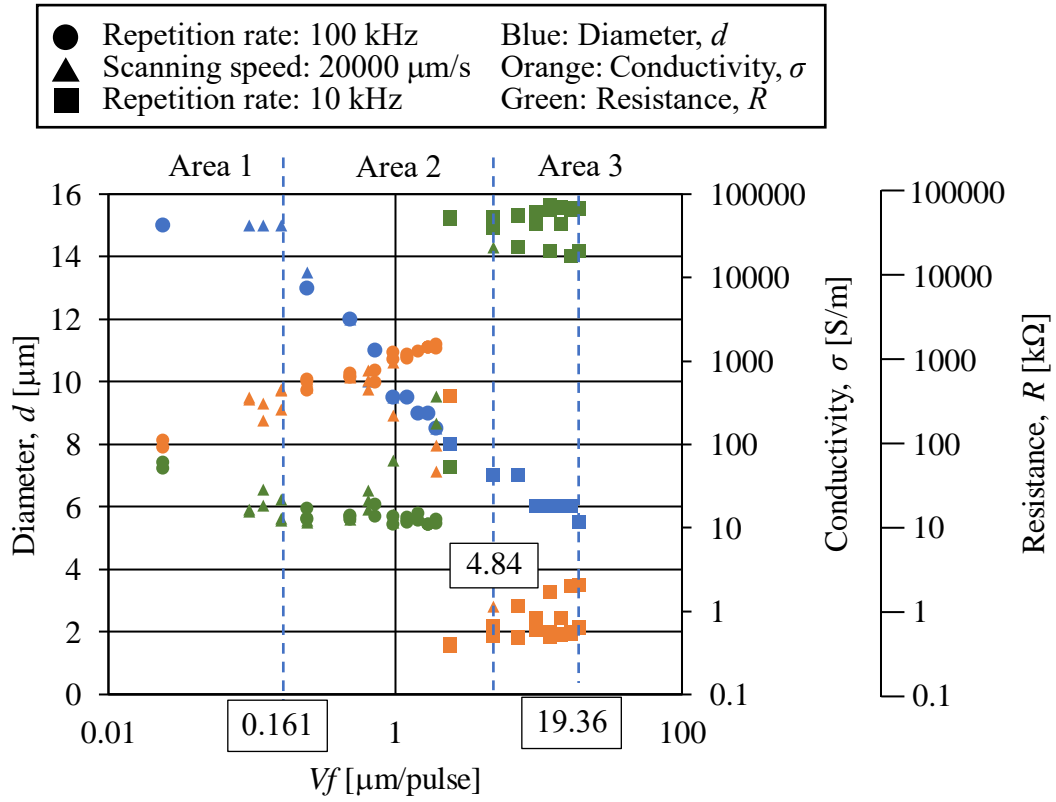


Fig. 3.9 Relationship between V_f and the diameter/conductivity of wire-shaped modified regions.

3.4.3 変質線生成モデル

Kononenko らは、各レーザパルスの変質生成挙動を *in-situ* 観察することで、レーザパルスあたりの変質の成長長さ (V_g) を報告している。この研究によると、 V_g はレーザのフルエンスとともに増加する⁴³、すなわち、 V_g はレーザフルエンスに依存し、レーザ焦点で最大値を持ち、変質生成停止点 F_{thre} で最小値を取る。本研究では、パルス当たりの焦点移動距離 V_f の値を変質線生成の実験パラメータとした。変質線の形状は連続している場合では、変質線内で変質太さがほぼ均一であったため、Area 1, 2 における変質生成時は V_f と V_g が平衡状態であると言える。つまり、 V_f の増加とともに V_g の値が大きくなるため、加工点はレーザ焦点に近くなる。図 3.10 に、各 Area における変質線の成長の様子を模式的に示す。図 3.5 に示すように、変質部の形状は、加工閾値のフルエンス分布に依存することが確認されているため、図 3.10 はレーザのフルエンス分布と変質の関係を示している。フルエンスは焦点位置の光軸上で最も大きく、フルエンスが大きいかほど V_g も大きくなるためレーザ光軸上で最大値 V_{gMax} をとる。光軸から離れるにしたがってフルエンスが小さくなるため、図 3.10 (a) の青色四角で示したレーザの端では最小値 V_{gMin} になる。以下に Area ごとの変質生成メカニズムを示す。

Area 1

図 3.10 (a), (b) はそれぞれ Area 1, Area 1 と Area 2 の境界での変質過程を示している。これらの条件では、 V_f が十分に小さいため、レーザ焦点は前のパルスで作られた変質領域の内側に位置している。変質領域は黒色で光を効率よく吸収するため、レーザ光は変質領域の先端、つまりレーザのデフォーカス位置で吸収される。なお、多くの参考文献は、この Area 1 の走査速度領域で実験を行っている。

図 3.10 (a) の場合、 $V_{gMin} > V_f$ であるため、次に変質領域を生成するレーザパルスはフルエンスが加工閾値を超える範囲の最大直径 (F_{dMax}) を示す位置に吸収され、変質させる。図 3.10 (b) では、 $V_{gMin} = V_f$ であるため、(a) と同様に F_{dMax} で変質する。ここで、参考文献より、特に V_g が小さい場合は V_g が数倍程度の誤差を持つと報告されている。しかし、 V_f が十分に小さいため、常に F_{dMax} の位置で変質領域が上書きされる。その際、変質線先端で吸収されるレーザのデフォーカス位置は、 V_f が大きいほどレーザ焦点に近い確率が高くなるため、 V_{ga} , V_{gb} をそれぞれ図 3.10(a), (b) における V_g とすると、 $V_{gb} > V_{ga}$ となる。したがって、図 3.10 (b) の変質は、図 3.10 (a) よりもレーザ焦点に近い、すなわち、高いレーザフルエンスで生成されたため、より sp^3 結合から sp^2 結合への変質が多くなり、導電率が高くなると考えられる。

以上をまとめると、Area 1 における変質線の直径は、 V_f の値に関わらず、最大値で一定であることがわかった。一方、導電率は V_f の 1 パルスあたりの焦点移動距離に応じて増加したが、これは V_f が大きいほど高いレーザフルエンスで変質が生成されたためである。

Area 2

図 3.10 (c) に示すように、Area 2 においては、 $V_{gMax} > V_f > V_{gMin}$ であるため F_{dmax} で変質は生成されない。また (a), (b) と比べて、レーザの焦点に近い位置で変質したため、フルエンス分布形状に依存して、変質線の直径は減少した。さらに、より高いレーザフルエンスで変質が生成されたため、導電率も上昇した。

Area 3

さらに V_f が大きくなり、 $V_f > V_{gmax}$ となると、図 3.10 (d) に示すようにレーザの焦点は前のパルスによって形成された変質と重ならず、変質はレーザパルスを受けない。そのため図 3.8 (e) に示すように、ドット状の変質領域が断続的に作製された。ドット状の変質領域の直径は、レーザ焦点における変質閾値のフルエンス分布の形状に依存するため、 V_f の値に関わらず、最小値で一定となった。また、変質部が繋がらないため、導電性が大きく低下した。

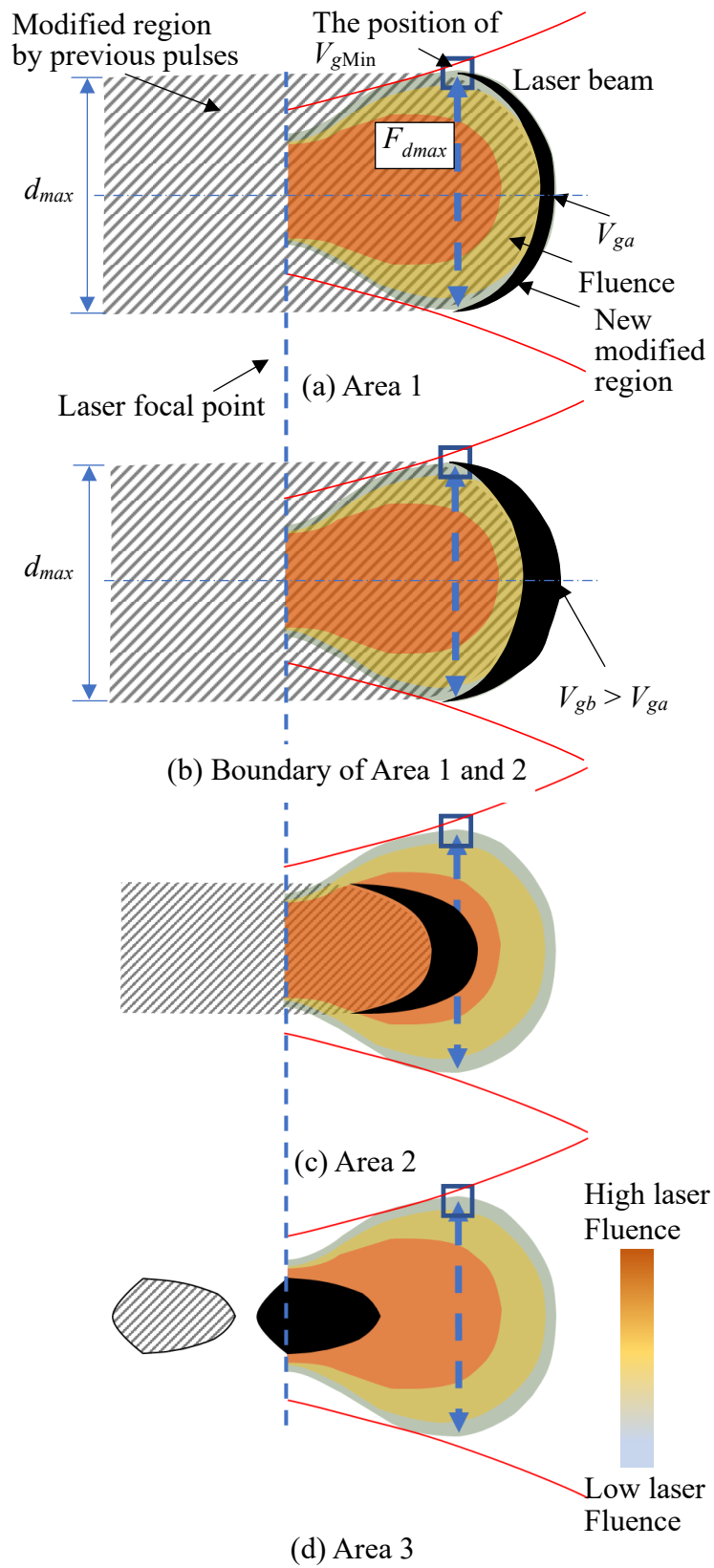


Fig. 3.10 Schematic illustrations of fabrication process of a wire-shaped modified region fabricated at each area shown in Fig. 3.9.

第5節 変質線への電解エッチング

本研究の目的の1つは、変質面に対して電解エッチング処理を施し、選択的に変質を除去することで、ダイヤモンドをスライス加工することである。しかし、本研究室での先行研究により、現手法で作製される変質面へのエッチングでは、均一なエッチングは困難であることが経験的に分かっている。そのため、まず1次元である変質線に対して電解エッチング処理を行い、よりエッチングに適した変質線の条件を検討する。

本節では導電率の異なる変質線に対してエッチング処理を施し、その除去量を2値化処理することで評価した。図3.11に変質線の観察画像を示す。(a)は光学顕微鏡画像、(b)は画像処理後の変質線抽出画像である。以下に画像処理手法を示す。

図3.12に、図3.11の画像をグレースケール化したヒストグラムを示す。試料ごとの撮影時に生じる明るさの誤差補正については後述する。青線は図3.11(a)の画像全体のヒストグラム、赤線は図3.11(a)の赤点線で囲われたダイヤモンド部分のヒストグラムを表す。ピクセル値は0が黒、255が白を表す。図3.12より、ヒストグラムは2つのピークを持ち、その間にブロードなバンドが生成されている。このブロードな領域は、黒色の変質線、透過なダイヤモンドと比較して、変質領域周辺の亀裂である。

ピクセル値75付近のピーク周りが変質領域を表している。しかし、実験条件によってはこのピークが観察できず、ブロードなグラフになる。そのため、亀裂と考えられる領域と変質領域を区別する必要がある。ここで、図3.12に示した亀裂領域を表すブロードな領域の幅を亀裂マージンと表記する。図3.12の赤線で示すように、ダイヤモンドはシャープなピーク値を示すため、青線でダイヤモンドピークが十分緩やかになる領域（ダイヤモンドピークから変質領域の立ち上がりまでの中心）までを亀裂マージンと定義した。これにより、亀裂マージン下限のピクセル値以下の総ピクセル数を変質領域の幅として、エッチング前後の減少比率を評価した。

ここで、試料の撮影には透過光を用いており、試料の設置状況によって、撮影画像の明るさに誤差が出る。図3.13(a)に異なる明るさで撮影した変質線画像、(b)にヒストグラムを示す。変質線撮影時の明るさにより変質線のヒストグラムが変化していることがわかる。ヒストグラムのピクセル値に対する変化は2種類に大別できる。1つ目は画像全体の明るさ変化によるピークシフト、2つ目はコントラスト変化によるダイヤモンドおよび変質領域ピーク間隔の変化である。上記の亀裂マージンを利用した変質領域の抽出方法では、コントラスト変化が変質量評価に影響する。そこで、エッチング前後の試料観察におけるコントラスト変化に対応した亀裂マージンの値を取得するため、ダイヤモンド内部に電解

エッチングによる影響を受けない変質をリファレンスとして作製した。図 3.14 にリファレンスとして作製した変質部の光学顕微鏡画像を示す。変質部はダイヤモンド内部で隔絶されており、電解エッチングにより脱色されない。エッチング前後の画像で変質リファレンスの総ピクセル数が同一になるように、亀裂マージンの値を調整することで撮影環境の変化に対応させた。

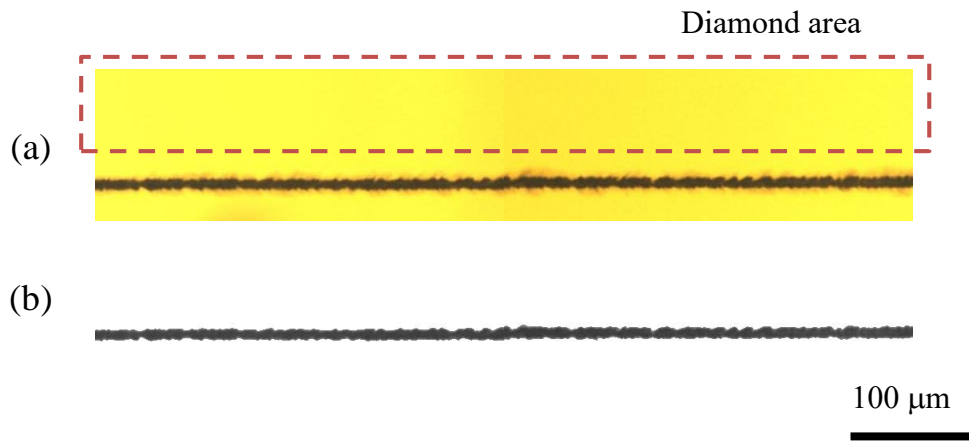


Fig. 3.11 Modified line: (a) original and (b) after image processing.

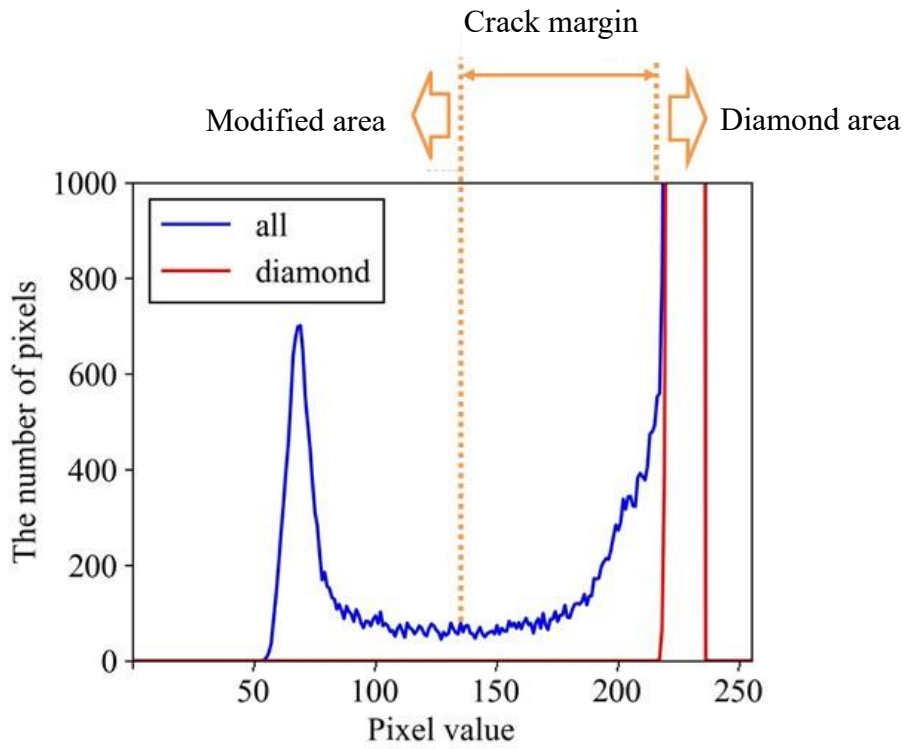


Fig. 3.12 Histogram of the original image and diamond area.

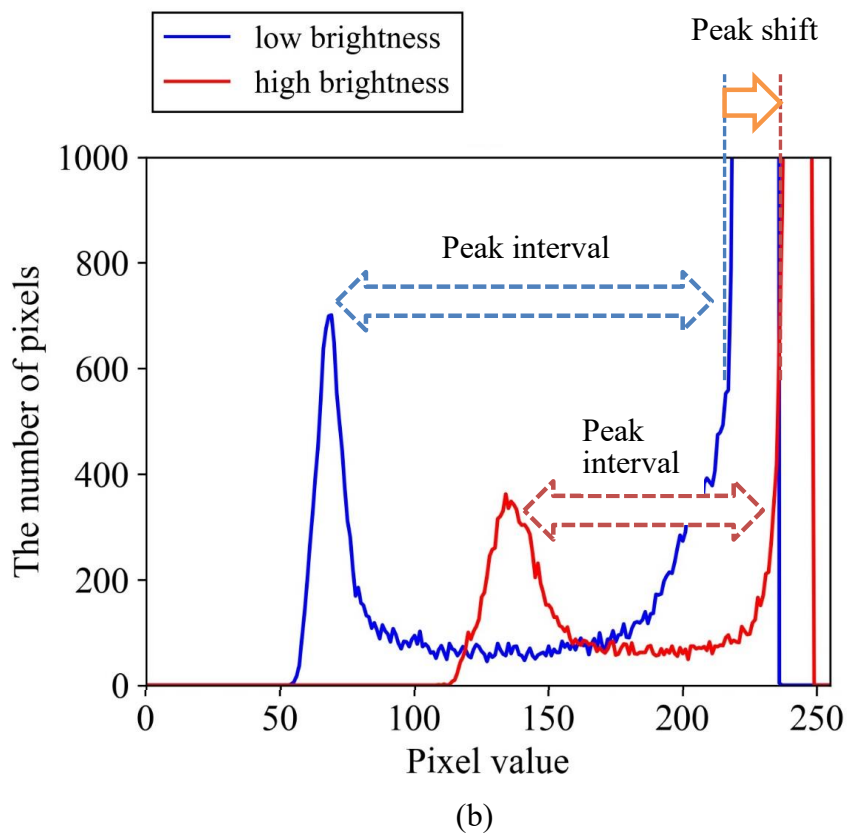
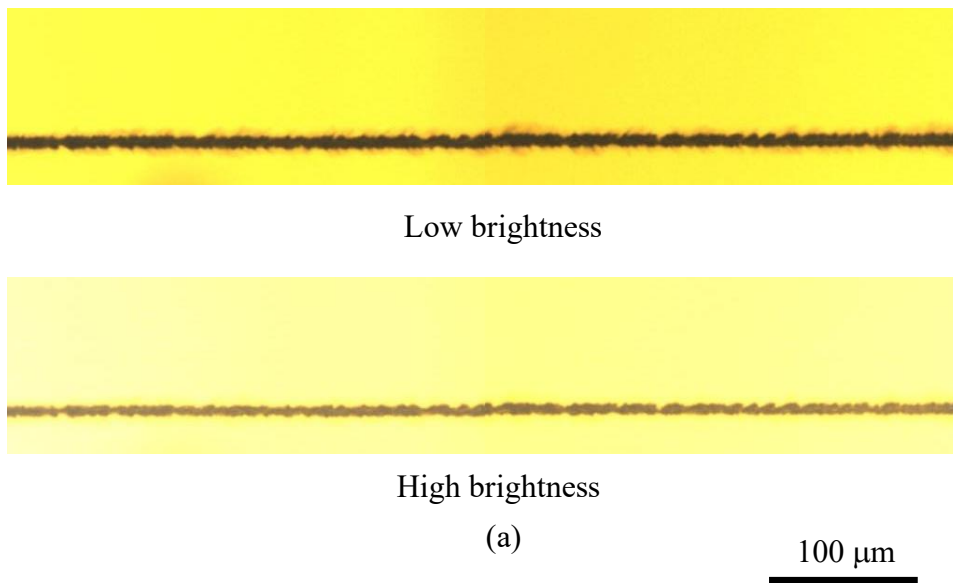
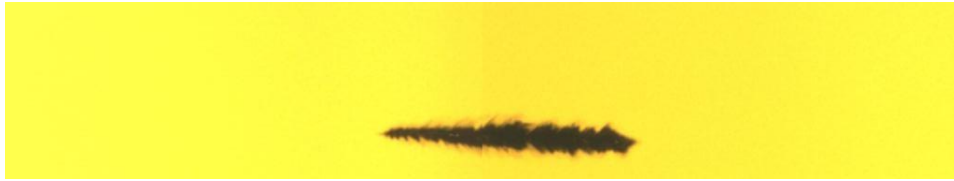


Fig. 3.13 (a) Modified lines under various brightness and (b) histograms under various brightness.



100 μm

Fig. 3.14 Short modified region for reference.

3.5.1 実験方法

V_f を 0.0151~1.94 $\mu\text{m}/\text{pulse}$ で変化させることで、様々な導電率の変質線を作製した。各条件を表 3.2 に示す。その他の実験条件は第 4 節と同様にした。作製した試料に対して、産業技術総合研究所にてエッチングを依頼した。この際の加工条件は産業技術総合研究所の独自の手法により、アニーリング工程を含んだ最適条件によるエッチングである。上述の画像処理を用いて、エッチングによる除去率を評価した。

Table 3.2 fabrication condition

Sample No.	Focus scanning rate V_f [$\mu\text{m}/\text{pulse}$]	Stage scanning rate V [$\mu\text{m}/\text{s}$]	Rep rate f [kHz]
A	0.0151	625	100
B	0.0303	1250	100
C	0.0605	2500	100
D	0.121	5000	100
E	0.242	10000	100
F	0.484	20000	100
G	0.968	40000	100
H	1.94	80000	100

3.5.2 変質線生成条件と除去率の関係

図 3.15 に各条件で作製した変質線の試料中央付近のエッチング前と後の画像を示す。(a) ~ (h) に表 3.2 の (A) ~ (H) の加工条件によるそれぞれの導電率 σ を示している。図 3.16 にグレースケール化した変質線のピクセル値とピクセル数のヒストグラムを示す。代表例として焦点移動速度 $V_f = 1.94 \mu\text{m/pulse}$ を示した。ピクセル値は小さいほど、輝度が小さいことを示す。図より、エッチング前に対してエッチング後のヒストグラムは、ピクセル数のピークが小さくなりかつピクセル値の大きい右側にシフトしていることがわかる。これは、変質領域が除去されることで、黒色から透明になったことを示している。

図 3.17 に変質線直径と除去率の関係を示す。図より変質線直径が増加すると、変質線除去率が低下していることが分かる。エッチング時、試料はエッチング液に浸漬される。そのため、変質線直径が大きいほど多くの微細な亀裂を含んでおり、エッチング液がより浸透するように思われるが、予想に反する結果となった。

図 3.18 に変質線の導電率と変質線除去率の関係を示す。導電率が増加すると除去率が増加することが分かる。しかし、 1000 S/m 以上では、導電率に関わらず、除去率は一定である。 1000 S/m 以上のプロット数が少ないため、この原因は現在調査中である。

これにより、電解エッチングを行う際には変質線の導電率を適切な値にする必要があるが、除去量をさらに増加させるには、変質線の連続性などその他の条件も最適化する必要がある。

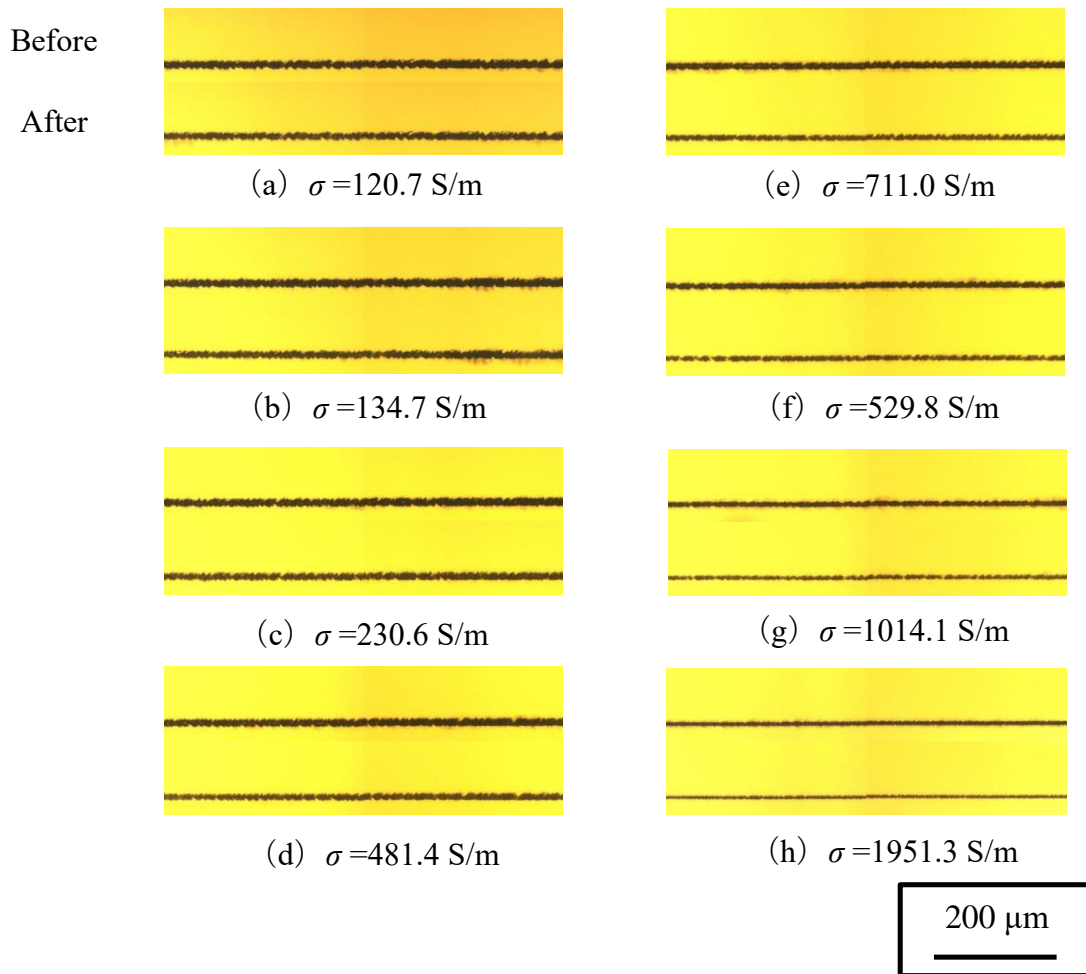


Fig. 3.15 Wire-shaped modified regions before and after etching:(A)~(H) fabricated with condition of Table 3.2.

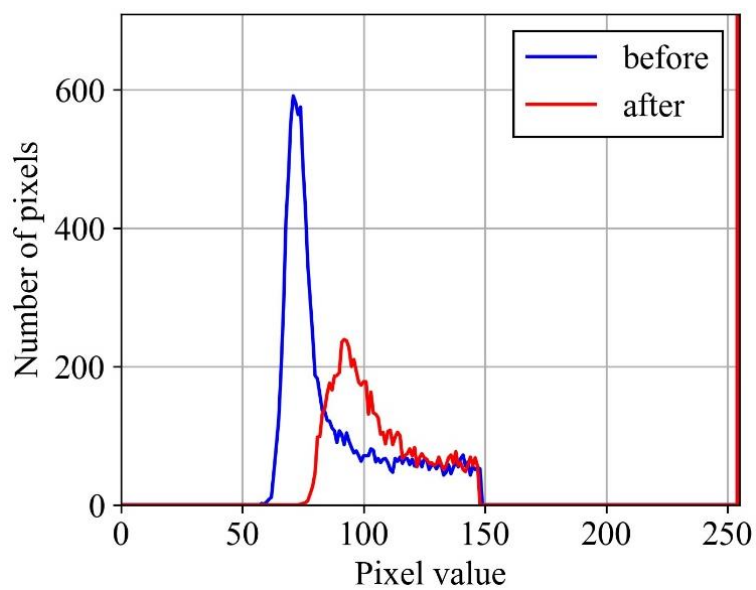


Fig. 3.16 Pixel value of gray scaled modified region by $V_f = 1.94 \mu\text{m/pulse}$.

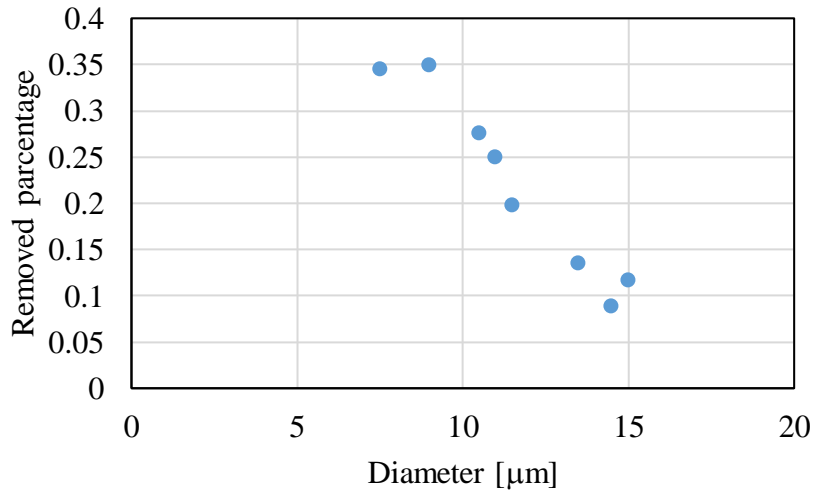


Fig. 3.17 Relationship of wire-shape modified region's diameter and removed percentage.

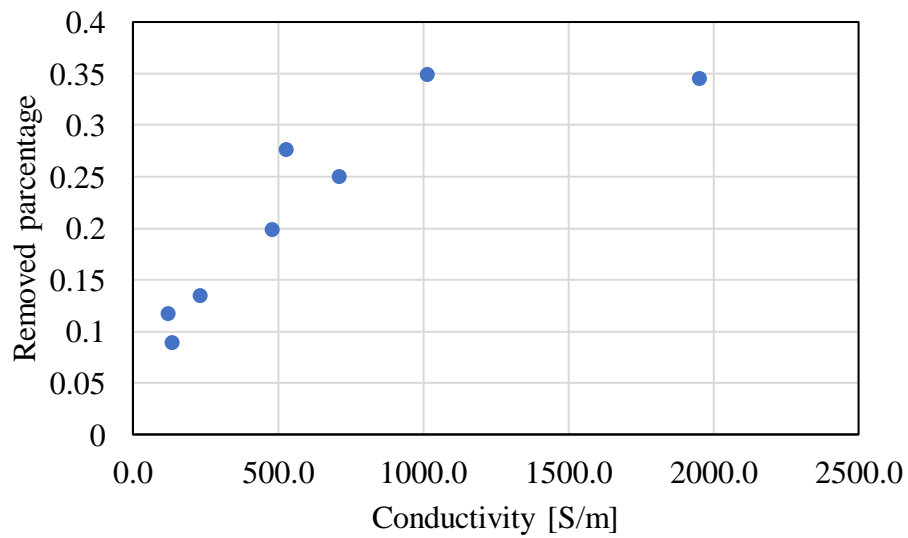


Fig. 3.18 Relationship of wire-shape modified region's conductivity and removed percentage.

第6節 結言

超短パルスレーザー照射により作製される変質領域の導電性に着目し、成形加工への応用を目指した。変質領域の直径と導電率に与えるレーザーパラメータの影響を明らかにすることで、変質線物性の制御手法を確立し、電解エッチングによるダイヤモンドの選択的除去加工に与える変質線物性の特定を目的とした。

まず、変質部の形状とレーザーフルエンス分布との比較により、変質部の形状はフルエンス分布に依存する。次に、パルス当たりのレーザー焦点の移動距離 V_f を変化させることで、変質線を作製し、その直径と導電率への影響を明らかにした。この際、繰返し周波数 10~400 kHz は変質の物性に影響を与えない。直径は 0.161 $\mu\text{m}/\text{pulse}$ 以下では最大値（約 15 μm ）で一定値を示し、 $V_f = 0.161 \mu\text{m}/\text{pulse}$ 以降は V_f の増加と共に単調減少し、 $V_f = 9.68 \mu\text{m}/\text{pulse}$ 以上では下限値（約 6 μm ）で一定になった。この際、変質は断続的になり、導電率も著しく減少することが判明した。直径の最大値は、変質部直径の最大値と一致しており、変質線直径はレーザーフルエンス分布に影響を受けると考えられる。

また導電率に関して、単一のパラメータ (V_f) を変化させることで、変質線の導電率を 100~1400 S/m 程度の幅で変化させることに成功した。この幅は参考文献と比較して数倍程度の幅である。さらに最大値は、1度のレーザー走査で作製される変質線としては、筆者調べでは世界最高値である。これら直径や導電率の挙動をモデル化することで、レーザーフルエンス分布が変質直径および導電率に与える影響を明らかにした。

また、上記の物性制御手法により様々な直径と導電率を有する変質を作製し、電解エッチングを行った。これにより、変質線の直径が小さく、また導電率が高いほどエッチングによる除去率は上昇することを明らかにした。

第4章 内部変質間に生じる亀裂を用いたスライス加工手法の開拓

第1節 緒言

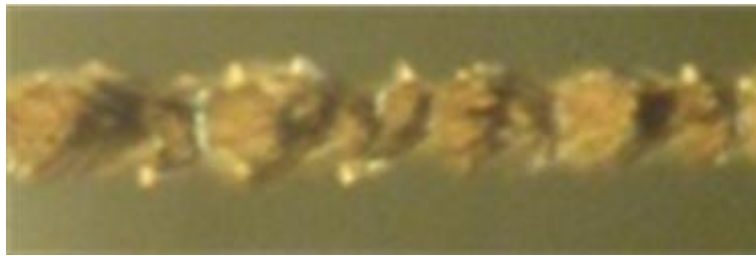
ダイヤモンド内部変質領域は a-C であるため、変質時に密度が低下して、体積膨張する。その際、変質領域の周囲に 10 GPa 程度の応力がかかることが報告されている⁴³。これにより変質領域の周囲には、亀裂が生成される。図 4.1 に変質線の一部を明視野（透過光像）と暗視野で観察した画像を示す。透過光像では、3 章で示したような黒色の変質領域が観察される。暗視野像では、変質線は黒色の変質領域に加えて、その周囲の光を散乱する領域が観察される。この光を散乱する領域は、a-C の変質領域ではなく、変質時の体積膨張により生成される亀裂であると考えられる。この亀裂は、変質時の体積膨張による形成されるため、レーザー照射条件によって変質領域の物性を制御することで、亀裂の大きさや方向を制御できると考えた。

本研究室の先行研究において、ダイヤモンド内部に変質線を連ねることで、変質面を作製し、変質周囲に生じる亀裂を連続させることで、ダイヤモンドを剥離することに成功している⁶²。しかし、図 1.7 に示したように、この剥離方法では、変質生成段階で亀裂を連続させることができず、生成した変質面に対して、面とは垂直な方向から、パルス幅の異なるレーザーを再度照射することで、亀裂を成長させる工程が必要であった。加工時間の短縮および、カーフロスの低減には、変質面を作製した際に亀裂が連続し垂直な方向から別のレーザーを照射することなく、剥離できることが望ましい。

本章では、変質線と共に生成される亀裂を用いて、1 度のレーザー照射のみでダイヤモンドをスライスする手法を開発した。変質線の周囲に生成される亀裂の挙動を実験的に把握し、隣り合わせた変質線間で亀裂が連続する条件を模索する。また変質の断面観察によって、亀裂の形状を明らかにする。偏光高速度カメラにより、複数の変質線の間で生じる亀裂の生成挙動を詳細に観察する。その後、変質線を連ねて変質面を作製することで、連続した亀裂面を作製し、亀裂面に対して外力を加えることで、ダイヤモンドのスライス加工を実現する。



(a)



(b)

20 μm



Fig. 4.1 Micrograph of wire-shape modified region observed with: (a) bright field, (b) dark field.

第2節 実験方法

実験試料には図 2.4 (a) の試料を用いた。変質線の生成には、図 4.2 (a), (b) に示した 2 種類の焦点走査方法を用いた。(a) はレーザー光軸と走査方向が平行、(b) はレーザー光がすでに作製した変質線に干渉しないように、レーザーの広がり角を考慮して、走査方向に対して、光軸を 25° 傾けて走査した。レーザー焦点の経路を図 4.2 (a) の実線と点線で示す。実線ではレーザーを照射し、点線ではレーザー照射を停止することで、試料裏面から表面にかけて生成される変質線をピッチ方向に連ねた。図 4.2 (c) に示すように、試料 (111) 面に対して、試料端から $150\ \mu\text{m}$ の位置にレーザーを照射し、(111)面に垂直に走査した。加工出力は $2\sim 80\ \mu\text{J}$ 、繰り返し周波数は $10\ \text{Hz}\sim 100\ \text{kHz}$ 、ステージ走査速度は $800\sim 20000\ \mu\text{m/s}$ 、加工ピッチを $5\sim 30\ \mu\text{m}$ で変化させることで、安定して亀裂が面状につながるレーザー照射条件を摸索した。

亀裂の形状を観察するために、クロスセクションポリッシャ (E-3500, (株) 日立ハイテクノロジーズ) により試料の断面を出し、観察した。クロスセクションポリッシャは試料端から $100\ \mu\text{m}$ 程度しか加工できないため、試料表面から離れた部分の断面観察には変質線付近までナノ秒レーザー (YLP-RA-1-50-30-30, IPG フォトニクスジャパン (株)) を用いて試料を切断したのち、断面を表出した。

スライスする際は、変質線を 20 本作製することで変質面を形成した。周囲をナノ秒レーザーで除去することで、被剥離試料と剥離試料の接合部を亀裂による $300\times 400\ \mu\text{m}$ 程度の面のみとした後、くさびにより外力を加えることで剥離を試みた。試料の表面粗さの計測にはレーザー顕微鏡 (LEXT OLS4000, オリンパス (株)) を用いた。

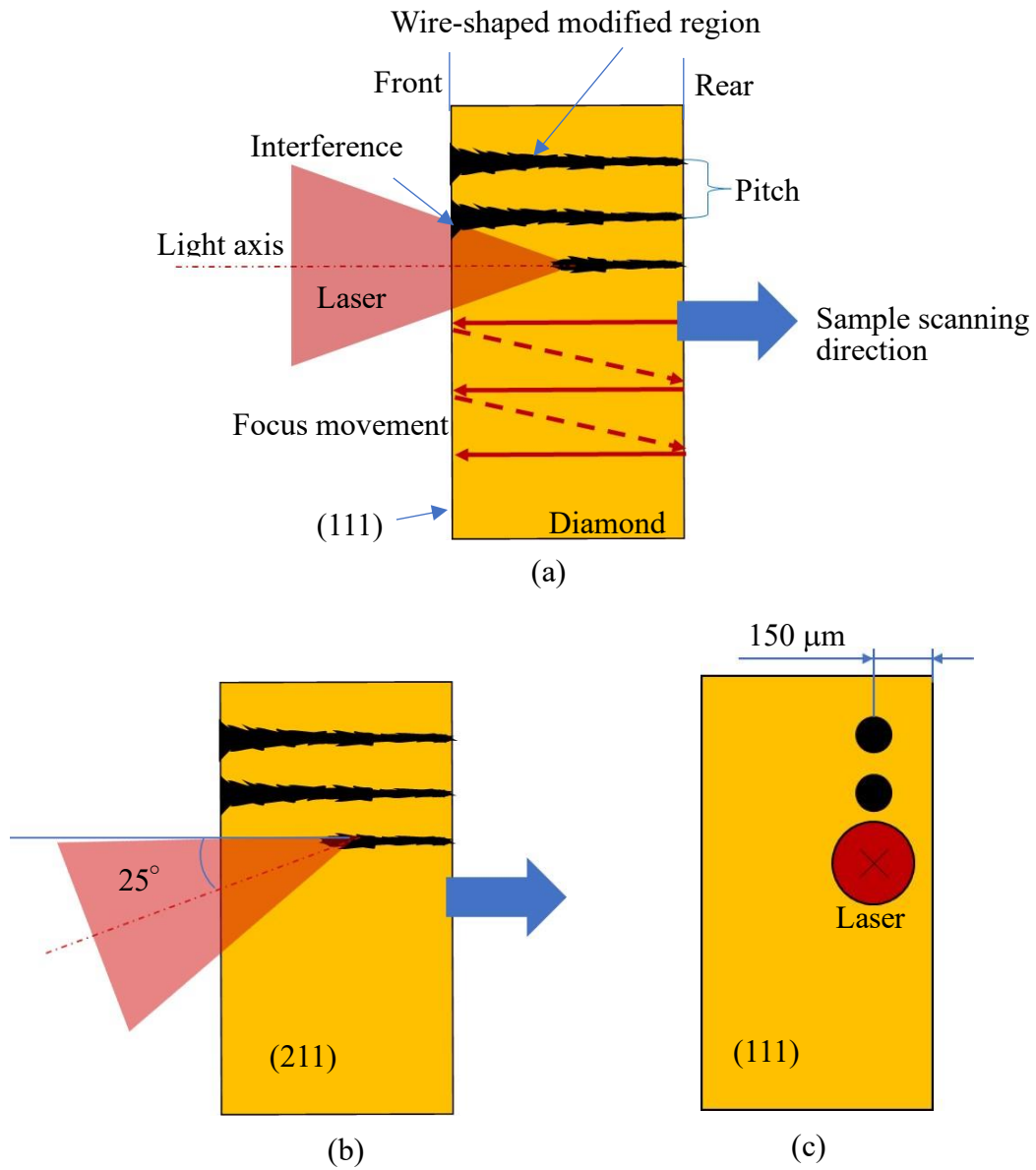


Fig. 4.2 Illustrations of laser scanning methods: (a) scanning sample parallel to the light axis, (b) scanning at an angle to the light axis, (c) observed from (111) plane.

第3節 加工出力の影響

図 4.3 (a) ~ (d) に周波数 10 kHz, 走査速度 800 $\mu\text{m/s}$, レーザ出力 4~22 μJ で作製した変質線のレーザ照射面付近の観察画像を示す. 焦点走査方法は図 4.2(a) を用いた. 出力が大きいほど, 変質線の直径は大きくなっている. レーザエネルギーが大きいほど, sp^3 結合が sp^2 結合に変態する割合が大きくなり, 体積膨張による亀裂は大きくなると考えられる. そのため, 加工出力の大きい方が, 亀裂を用いた剥離には適している. しかし, 図 4.3 (a) の赤丸で示すように, 高出力では 1 度の焦点走査で複数の変質線が同時に作製されることから, 不必要な変質が生じる. そのため, レーザ出力を下げて, 図 4.3 (b) のように安定して 1 本の変質線を作製できる条件が好ましいと考えた. この際, 変質生成の加工閾値は 0.5 μJ 程度で, 2 μJ 以上の出力で, 安定して変質線が形成したことから, 以後の実験ではパルスエネルギーを 2 μJ 以上とした. 図 4.3 (e) に (a) のレーザ照射面の観察画像, (f) にクロスセクションポリッシャにより表出した断面の観察画像を示す. 試料表面はアブレーションおよび割れが発生している. この大きさは, 図 4.3 (a) に示した内部の変質直径と比較して大きい. これにより, 隣接して変質線を作製する際には, 試料表面のアブレーション痕がレーザを吸収し, 加工点までレーザが届かなくなることが懸念される. 次節で検証する.

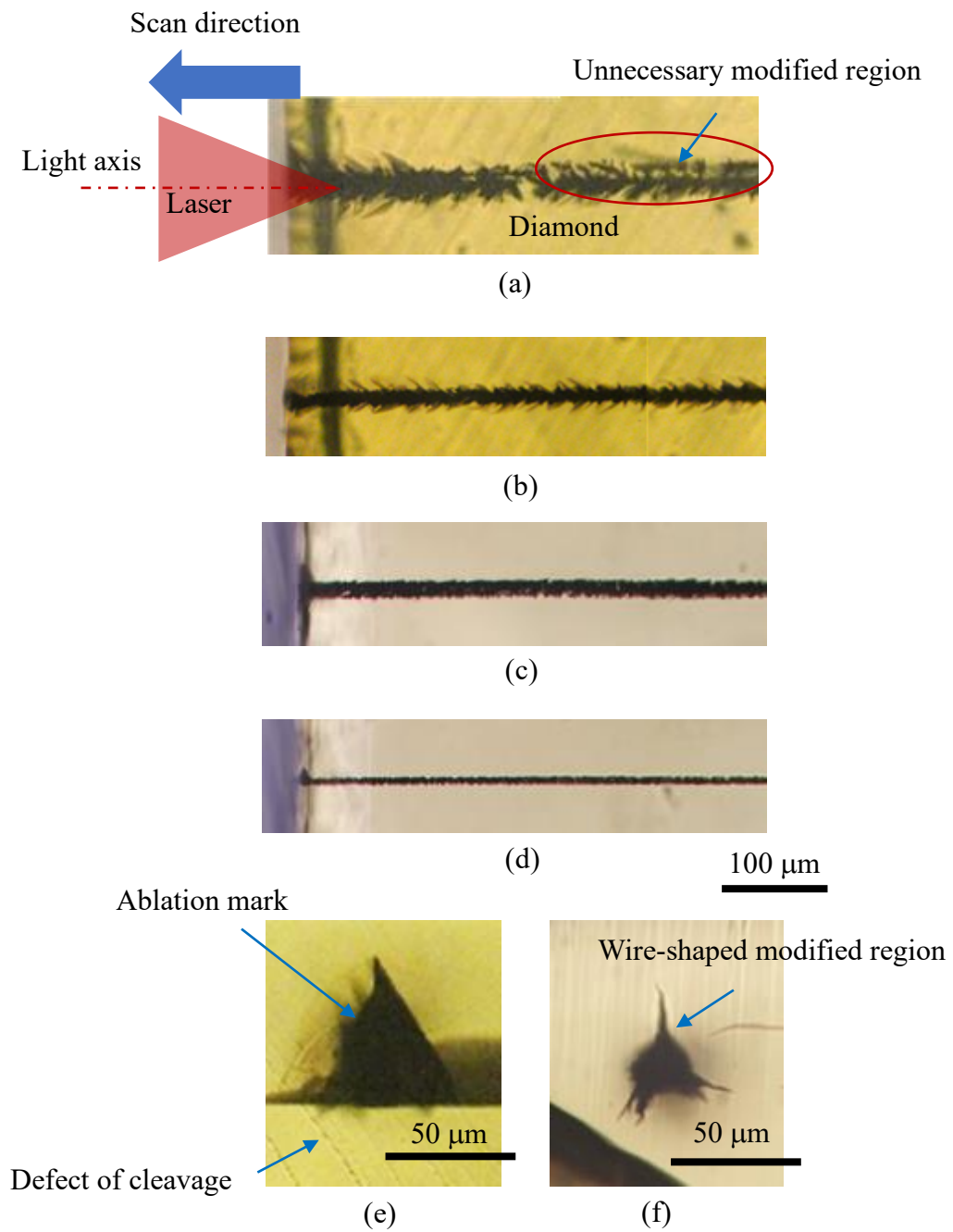


Fig. 4.3 Wire-shaped modified region with various laser power: (a)~(d) laser power 22, 4, 2, 0.5 μJ , respectively, (e) micrograph of surface, (f) cross-section.

第4節 変質線による加工点出力の低下

本実験で用いているレーザーの焦点径は $2.5\ \mu\text{m}$ 、広がり角は 46 度程度である。そのため、複数本の変質線を連ねて面状の変質を作製する際に、図 4.2 (a) の手法を用いて焦点を試料裏面から表面にかけて走査した場合、試料表面でのレーザースポット径は $170\ \mu\text{m}$ 程度であり、隣に引いた変質線および表面のアブレーション痕に干渉する。そのため、加工開始点に比べて変質線の生成が不安定になる。図 4.4 に周波数 $10\ \text{kHz}$ 、走査速度 $40000\ \mu\text{m/s}$ 、出力 $2\ \mu\text{J}$ 、変質線ごとのピッチ $12.5\ \mu\text{m}$ として 15 本連ねて作製した変質面の画像を示す。この加工条件は安定した変質線の加工閾値に近い値であり、1 本の変質線を作製する際にも連続しない場合がある。試料端面である裏面は、加工閾値が低いため、変質領域が若干生成されているが、その後は連続していない。図 4.4 の上から加工を開始して、下に向かって変質線を連ねた。変質線を連ねると、赤矢印で示すように、最初に作製した変質線に比べて加工開始点が試料表面付近に移動する。これは、作製した変質線にレーザーが遮られ、試料裏面付近では、レーザー出力が変質作製閾値を下回ったためである。そこで、図 4.2 (b) に示したようにレーザー光軸を試料に対して対物レンズの広がり角（半角 23 度）程度傾けることで、レーザーの干渉を避けられると考えた。以降の実験は図 4.2 (b) の焦点走査手法を用いた。

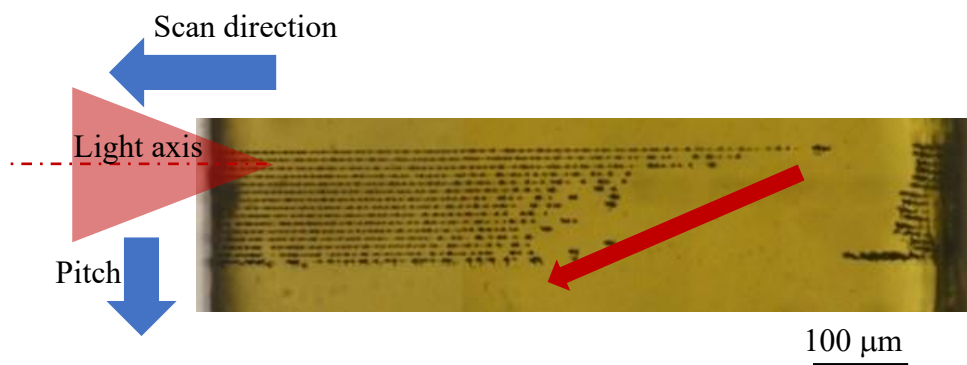


Fig. 4.4 Effect of laser interfered by pre-made wire-shaped modified region.

第5節 変質面作製

4.5.1 ピッチごとの変質面作製

図 4.5 にレーザ照射ピッチを 5~30 μm で作製した内部変質の光学顕微鏡による観察画像 (a:透過光像, b:暗視野像) を示す. 周波数 100 kHz, 走査速度 20000 $\mu\text{m/s}$, 出力 3.5 μJ とし, レーザ走査を 5 回行った. 図 4.5 (a-1') に (a-1) の拡大図を示す. レーザ走査を 5 回行ったため, 5 本分の変質線が観察されるはずである. しかしピッチが 10 μm 以下では同図 (a-1), (a-2) に示すように 5 本の変質線は観察されず, かわりに (a-1') の赤矢印で示すように 1 本の変質線からピッチ方向に伸びる変質領域が多数観察された. これは, 隣に引いた変質線周囲の亀裂を起点として, 変質するためである. 変質領域はフルエンスが高いレーザ焦点付近で生成される. しかし, 亀裂にレーザが照射された場合, 未変質領域に比べて低いフルエンスでも変質する¹³. そのため, レーザ焦点から離れたデフォーカス位置まで, 広い範囲で変質領域が生成される. レーザ走査方向に変質線が断続的になるのは, 加工閾値を超えるレーザの範囲で, 亀裂に対して不規則に変質され, 一度変質されると, その黒色変質領域によりレーザが遮られるためである. 次のレーザ照射では, 生成された断続的変質領域に再度レーザが吸収されるため, ピッチ方向に選択的に変質される. これにより, ピッチが小さい場合は, 各加工で独立した変質線を作製できず, 亀裂を緻密に連続させることは困難である.

図 4.5 (a-3), (a-4) に示すように, ピッチが 20 μm 以上の場合, 5 本の変質線が独立した線になる. これにより, 変質線を連ねても試料裏面から安定した変質線が作製できる条件を見出した. 図 4.5 (b-3), (b-4) より, ピッチ 20 μm と 30 μm のどちらも, 黒色の変質線同士の間には亀裂による散乱光が確認できる. 図 4.5 (b-3') に (b-3) の白枠で示した位置の拡大図を示す. 30 μm の試料は, 裏面側で亀裂が連続していないことがわかる. そのため, 亀裂を用いたダイヤモンドのスライス加工には 20 μm 程度のピッチが適していると判断した.

図 4.5 (b-4) において, レーザ照射面付近では亀裂が生成されるにもかかわらず, 裏面で亀裂が生成されていない. これは, 試料表面付近に比べて裏面付近の変質線の太さが数 μm 程度細いためである. この太さの違いが生じた原因として, 大気中からダイヤモンド中に入射した際の屈折により生じる収差の影響が試料表面付近に比べて, 裏面付近で大きくなり, スポット径が大きくなっているためだと考えられる. また, 裏面付近では, 1 本の変質線周囲に亀裂による反射光がほとんど観察できないが, 照射面付近では, 変質線間を埋めるほど大きく亀裂が生成されている. このことから, 1 本の変質線周囲に生成される亀裂長さよりもピッチが大きい場合でも, 変質線を連ねた際に変質線で亀裂が進展することで, 亀裂が連続すると考えられる.

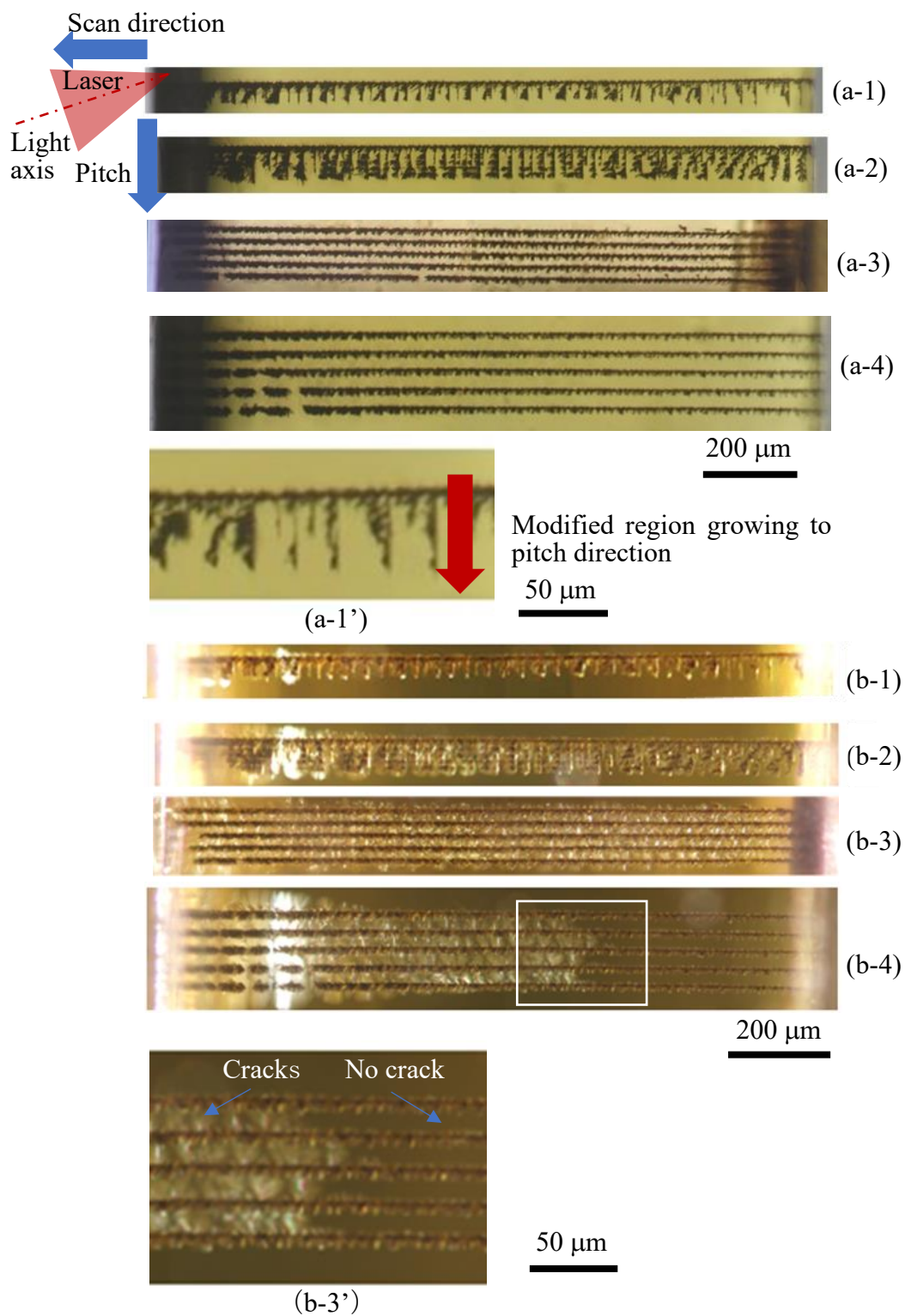


Fig. 4.5 Micrographs of planer modified regions: (a-1)–(a-4) 5, 10, 20, 30 μm observed with bright field, (a-1') enlarged view of (a-1), (b-1)–(b-4) observed with dark field, (b-3') enlarged view of (b-3).

4.5.2 断面観察

図 4.6 に変質面の断面観察画像を示す。図 4.6 (a) に亀裂面のイラストとクロスセクションポリッシャにより加工した位置を赤点線により示す。 α の位置の断面を露出させる際は、試料をナノ秒レーザーにより切断した。そのため、図 4.6 (b) と (c) は、図 4.5 (b-3) の条件で作製した異なる試料の観察画像である。図 4.6 (b) に示した α 断面の観察より、亀裂が変質線から斜め上方向に成長しており、その角度は 72° 程度であった。これは、レーザー照射面である (111) 面とへき開面である (-111) 面のなす角度とよく一致しており、変質の作製によりへき開面の方向に亀裂が生成されたことがわかる。次に、図 4.6 (c) に示した β 断面の観察により、亀裂は変質線間で連続しており、面状であることがわかる。図 4.6 (d) に (b) の模式図を示す。カーフロス (加工により切りくずとして除去される幅) に関わる変質線太さと斜め上方向の亀裂高さの合計は $15 \mu\text{m}$ 程度である。

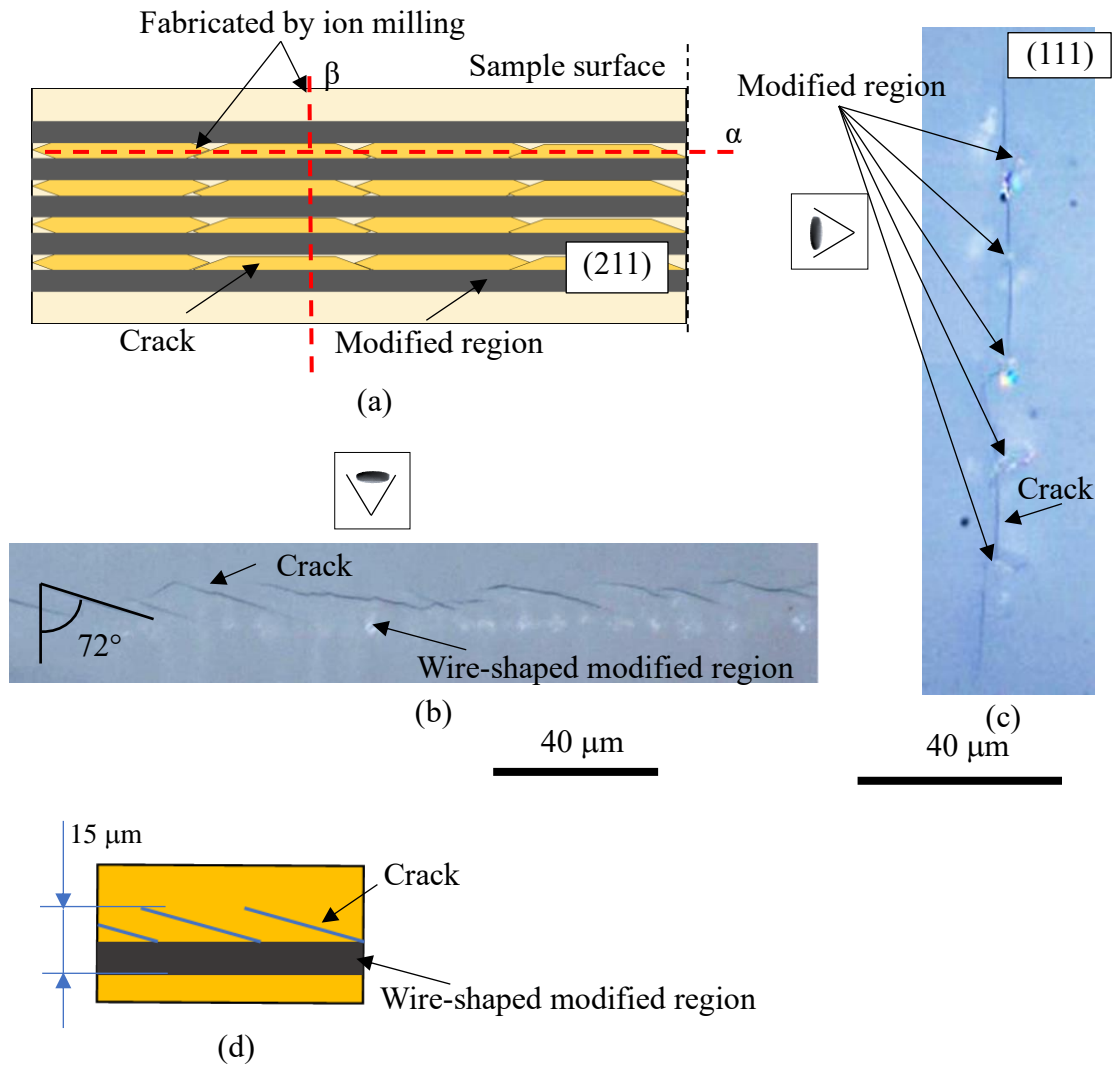


Fig. 4.6 Cross-section micrograph of planer modified region: (a) illustration of planer modified region, (b) cross-section image at line α , (c) cross-section image at line β , (d) illustration of (b).

4.5.3 偏光高速カメラによる亀裂の応力観察

図 4.5 からわかるように、暗視野で変質線を観察することで、変質は光を吸収する黒色部と光を散乱する亀裂で構成されていることが分かる。この亀裂をスライス加工に利用するため、上記の実験から得た条件を参考に、亀裂が面状に生成されるように変質面を作製する。この際、安定して亀裂面を生成するためには、変質線間での亀裂進展挙動の解明が不可欠である。そこで、本節では、変質面生成挙動を偏光高速カメラによって観察し、光弾性法を用いて変質線間での応力状態を明らかにする。

4.5.3.1 単線およびピッチごとの応力観察

図 4.7 に 1 本の変質線の (a) 透過光像 (b) 暗視野像 (c) 偏光カメラによる試料表面付近の観察画像を示す (c) のカラーバーは位相差を示す。(a) より、変質線周囲には、とげのように同じ方向かつ周期的な構造が生成されている。(b) よりこの周期構造は光を散乱しているため、亀裂であることが分かる。(c) より、変質線周囲の亀裂部分では赤く、位相差が大きい。変質線内部で観察される赤い部分は、変質線が断続的になっているため、亀裂が生成されていると考えられる。図 4.7 (d) は (c) のグレーの枠で示した領域の拡大図である。周囲のダイヤモンドと比較して位相差の大きい領域が観察できる。変質線は複数のレーザーパルスによる変質領域が連なった状態であるため、位相差は変質線に沿った方向に一様に分布しないことが分かる。図 4.7 (b), (c) の比較により、位相差を示す領域と同形状の亀裂は確認できないため、この位相差は内部応力によると考えられる。なお亀裂進展の程度に寄与する圧縮・引っ張り応力の判断は、本画像からは困難である。

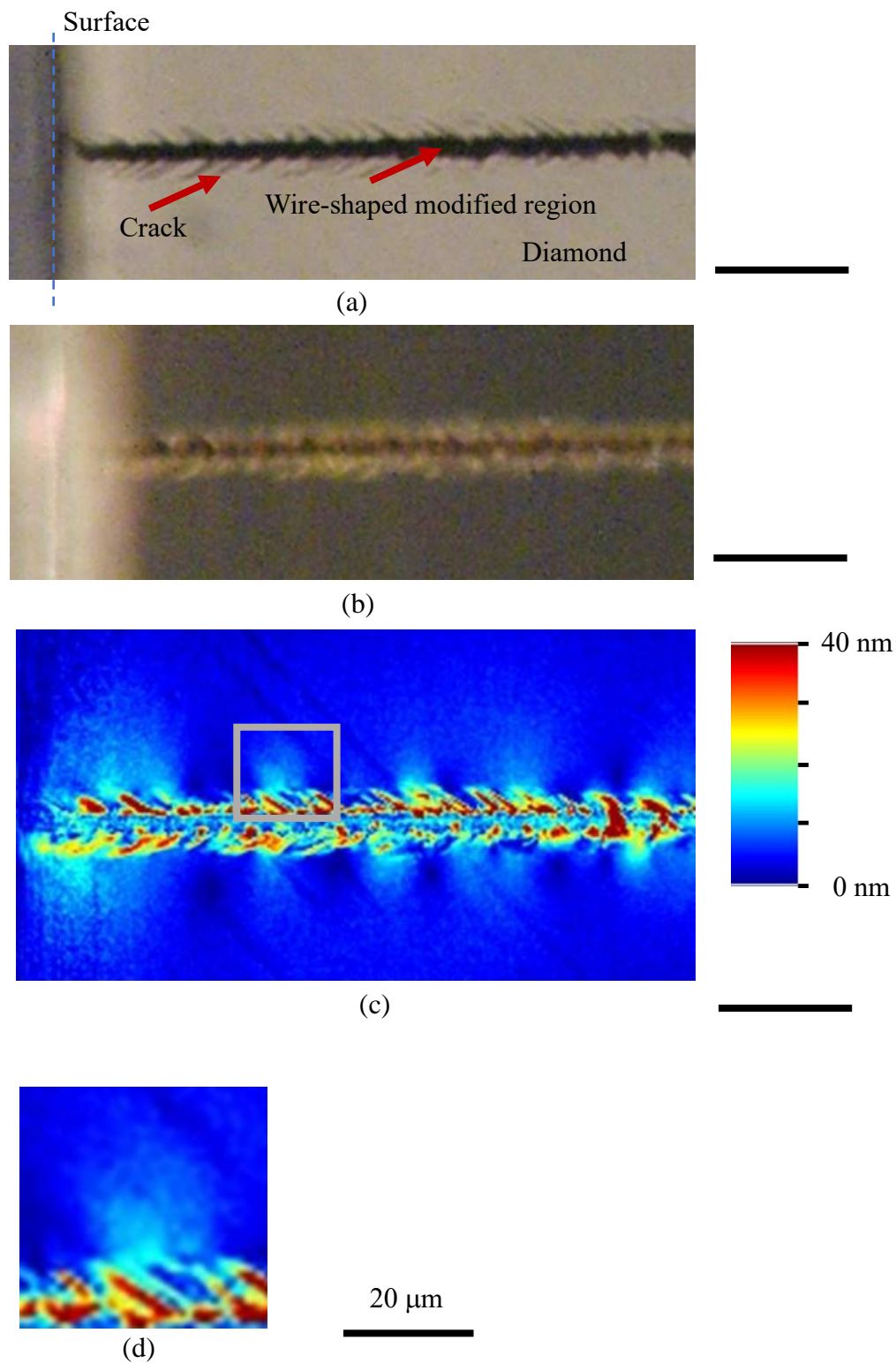


Fig. 4.7 Wire-shaped modified region: (a) observed in bright field, (b) dark field, (c) polarization camera, (d) enlarged view of (c).

4.5.3.2 亀裂が非連続な条件での応力観察

4.5.1 の実験を参考に、変質線間で亀裂が連続しない条件を用いて、その間の位相差を観察した。図 4.8 にピッチ $40\ \mu\text{m}$ で作製した 2 本の変質線の (a) 暗視野像, (b-1)・(b-2) 偏光カメラによる画像を示す。(a) より、変質線間には亀裂が連続していない。次に、(b-1) と (b-2) を比較する。(b-1) ではグレーの枠内で変質線周囲に位相差がみられる。(b-2) では、亀裂は連続しないにもかかわらず、この位相差が変質線間に大きく広がっていることがわかる。これにより、亀裂の生じない距離であっても変質線間では応力が互いに影響していると言える。

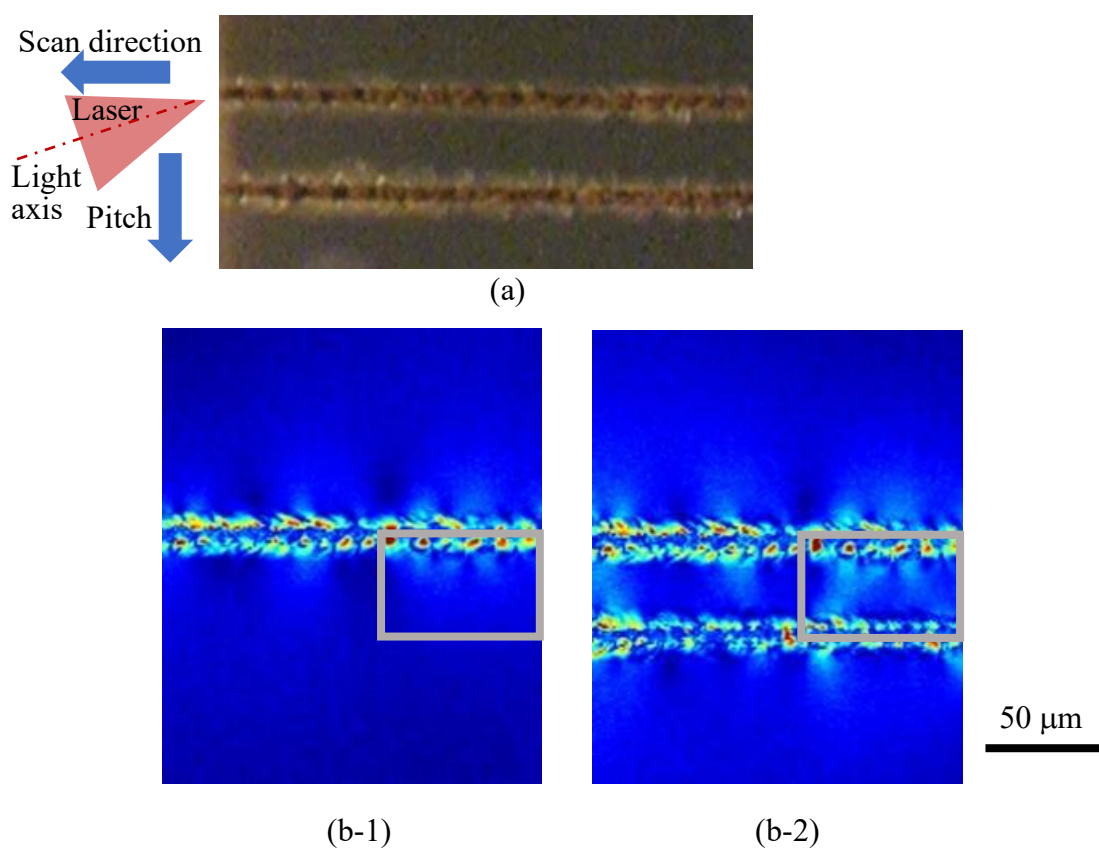


Fig. 4.8 Wire-shaped modified regions fabricated at pitch $40\ \mu\text{m}$: (a) observed in dark field, (b-1) firstly and (b-2) secondly fabricated modified region observed with polarization camera.

4.5.3.3 変質面の応力観察

図 4.9 に変質線の間で亀裂を生じる条件を用いて作製した変質面の偏光高速カメラによる観察画像を示す。(a-1) ~ (a-5) は、変質線を 1 本ずつ連ねて、5 本の変質面を作製した画像である。また (b) に暗視野像を示す。図 4.9 (a-1) と (a-5) のグレーの枠で示した位置を比較すると、(a-5) では面状の位相差が確認できる。(a-5) と (b) の比較により、この位相差は亀裂ではなく、内部応力による領域である。これにより、変質線を複数本連ねることで、変質線周囲の応力状態が変化することがわかる。

図 4.9 (c-1), (c-2) に (b) の上面・下面の拡大図を示す。(c-2) は比較のために上下反転している。図より、変質面の変質線を連ねる方向に生成される亀裂は、変質線を連ねることで大きくなる。これは、(a-5) で見られた位相差によると考えられる。ダイヤモンドは変質領域の生成に際して体積膨張するため、変質線周囲の円筒座標系を考えると、その円周方向に引張応力がかかる。変質線を連ねる際は、変質線によって材料内部に蓄積した引張応力により、亀裂の生成に要する応力が低下する。これにより 1 本目に比べて、変質線を連ねた際に生成される亀裂の方が大きくなる。また図 4.9 (a-1) ~ (a-5) より、変質線を連ねることで、位相差を示す領域が拡大しており、応力が徐々に蓄積していると考えられる。これらは、変質線を連ねて大面積の変質面を作製する際に、安定性を妨げる要因になる。

図 4.10 に変質線を 20 本連ねて変質面を作製した画像を示す。図の上部から変質線を作製して、下に連ねている。(a) の点線で示した位置までは、安定して 1 本の変質線が生成できているが、それ以降では、変質が線状になっていないことが観察できる。これは変質線を連ねることで蓄積した応力が、ある位置で生成された変質線の亀裂により解放され、図 4.10 (b) に示すように、不規則に大きな亀裂が生成されるためである。一度大きく亀裂が生成されると、その後の加工痕はその亀裂形状に依存して生成されるため、ピッチ方向に亀裂が成長する。これにより、変質線を複数本連ねることで、周囲の応力領域が徐々に広がり、次に作製する変質線に影響を与えることが確認された。

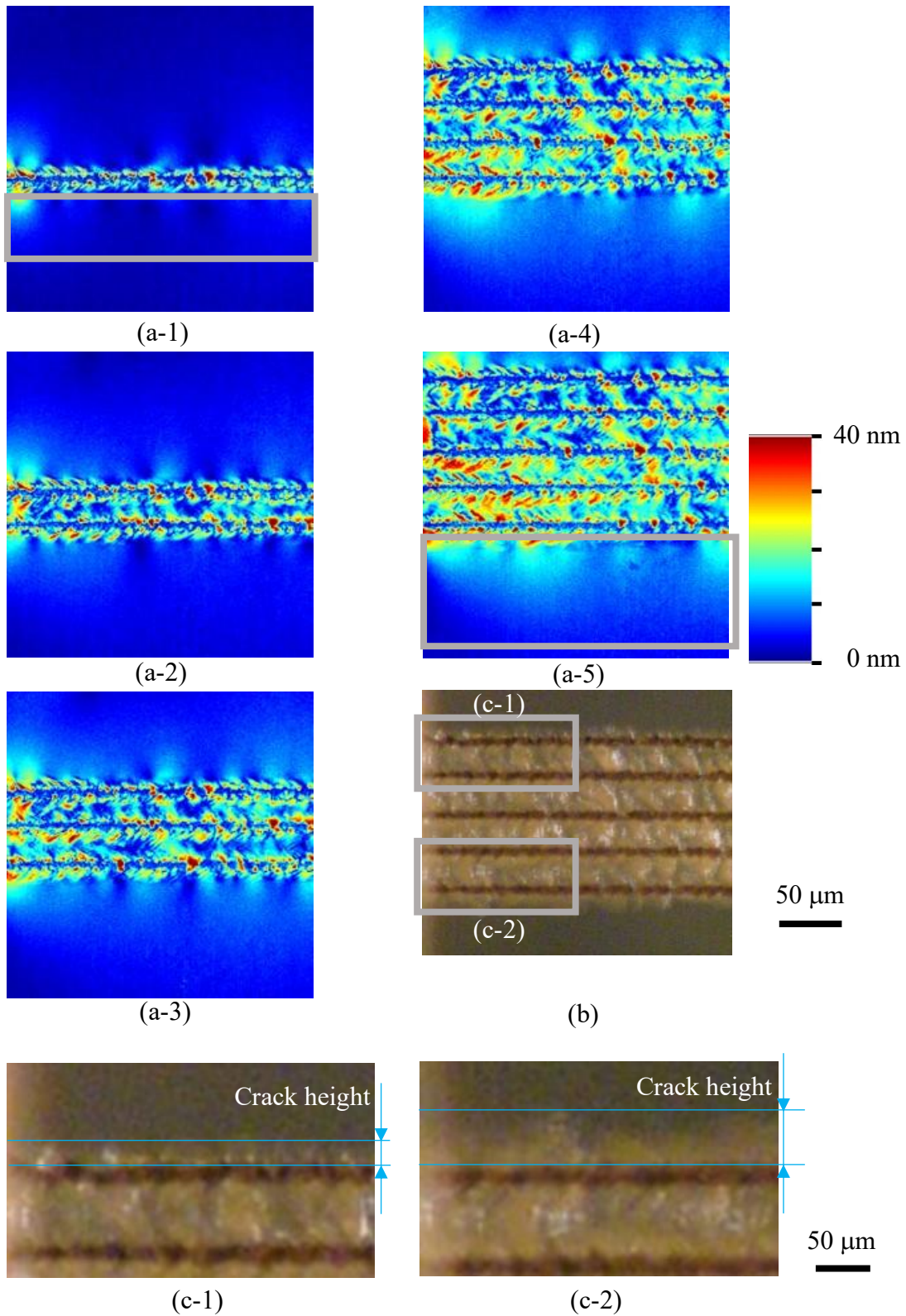


Fig. 4.9 Planer modified region: (a) snap shots of each wire-shape modified region observed with polarization camera, (b) in dark field, (c-1)/(c-2) enlarged view of gray frame shown in (b).

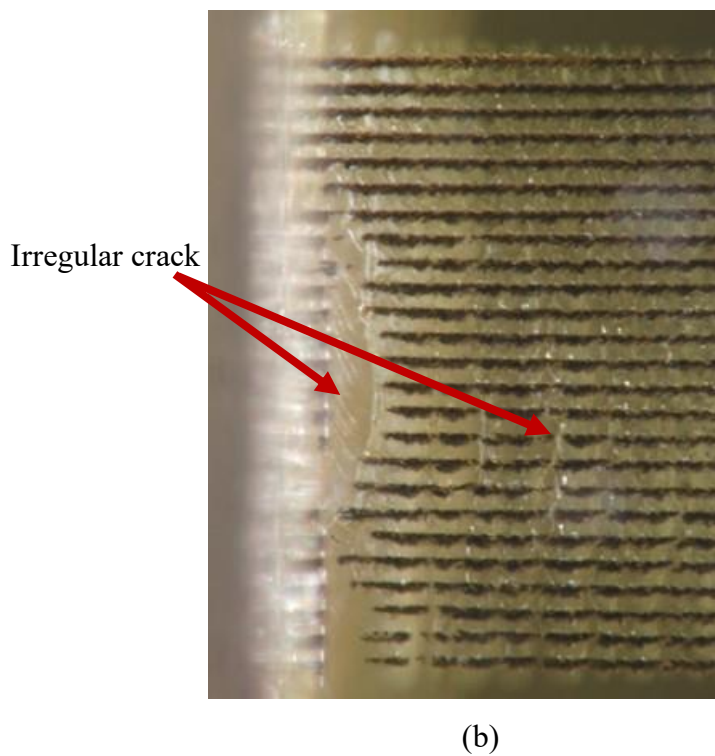
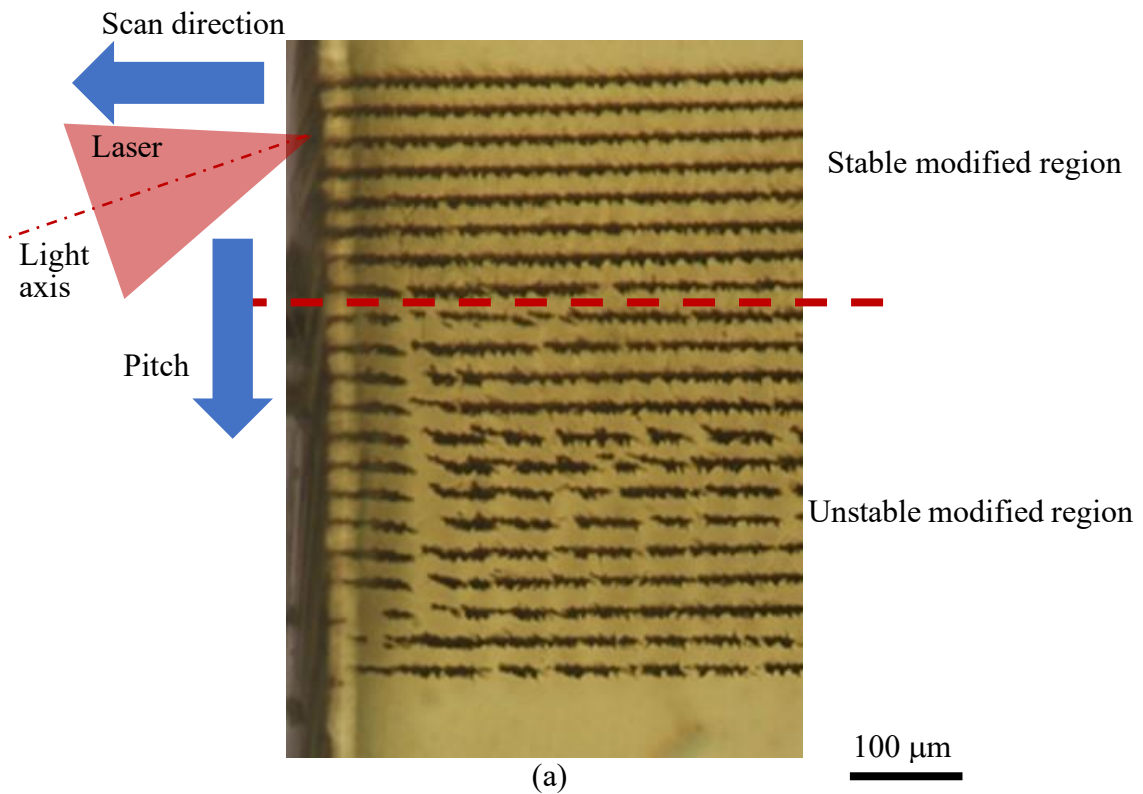


Fig. 4.10 Planer modified region include unstable modified region: (a) observed with bright field, (b) dark field.

第 6 節 亀裂面によるスライス加工

スライス加工用に周波数 100 kHz, 走査速度 20000 $\mu\text{m/s}$, 出力 2.0 μJ として, 変質面を作製した. 図 4.11 (a) に作製した変質面の暗視野像を示す. また (b) に (a) の青枠を拡大した画像, (c) に変質面を試料の (111) 面方向 (レーザー照射面方向) から観察した画像を示す. (c) で観察できる白い線は試料生成時のへき開による傷であり, レーザ加工によるものではない. これらの画像より, 亀裂による散乱光が面内で広く観察できるため, 変質面内部で亀裂面が作製できていることがわかる. 試料表面付近は, 上述のように亀裂が不安定な部分が目立ち, また裏面付近はダイヤモンドの研磨痕により観察困難であるため, 変質面の中心付近を剥離させるように残して, 除去加工を行った. ここで, 図 4.2 (c) で示した位置に作製した, 亀裂面により剥離される厚さ 150 μm のウエハとして応用するダイヤモンド試料を「剥離試料」, 剥離試料に対して母材としたダイヤモンドを「被剥離試料」と表記する.

図 4.11 (a) の青枠で示した位置以外をレーザーにより除去加工した. 図 4.12 に加工の模式図を示す. 図 4.12 黒色部はナノ秒レーザーを用いて除去した部分である. 図 4.12 の断面部分で示すように亀裂面より深く除去加工を行うことで, 剥離試料と被剥離試料の間に, 亀裂面がはさまれている状態にした. 露出した剥離試料に対してくさびを当て, ハンマーで外力を加えることで, 試料が剥離された.

図 4.13 (a) に剥離試料, (b) に被剥離試料の光学顕微鏡画像を示す. 見やすさのため, (a) は上下反転している. (a), (b) どちらの試料表面にも黒色の変質線が確認されたため, 作製した亀裂面から剥離されたことがわかる. これにより 300 \times 400 μm^2 のダイヤモンド試料のスライスに成功した. 図 4.14 (a) (b) は図 4.13 (a) の赤点線 (α) (β) で示した位置の粗さ曲線をレーザー顕微鏡により計測した結果である. 試料の端面付近は荒れているため省略した. 図 4.14 (a) の断面は (b) に比べて粗いことがわかる. これは, 図 4.6 (b) (c) で観察された, 変質線間に平行な亀裂と変質線から剥離試料に向かって生成された斜め方向の亀裂によって, 粗さに差が出たと考えられる. また剥離面の最大面粗さ S_z は約 30 μm であった. 図 4.6 (d) に示した変質と亀裂の高さの合計である 15 μm 程度の表面粗さが予想されたが, 実際にはその倍に近い値になった. 原因として, 図 4.6 (b) のように α 面方向から観察した亀裂が不連続であるため, 外力を加えた際に亀裂が剥離試料方向に進展することで面状の亀裂になり, 剥離したと考えられる. また図 4.13 の赤丸で示した位置は, レーザピッチ方向に連続する亀裂が複数本確認できる. この亀裂は, 上述した不規則に発生する亀裂である.

今後の課題として, カーフロスをさらに抑えるため, レーザ周波数などを適切にすることで, 剥離方向に進展する亀裂高さを制御する. また, 複数本の変質を連ねた際の亀裂進展挙動を応力観察から明らかにすることで, 不規則に発生す

る亀裂の原因を特定する.

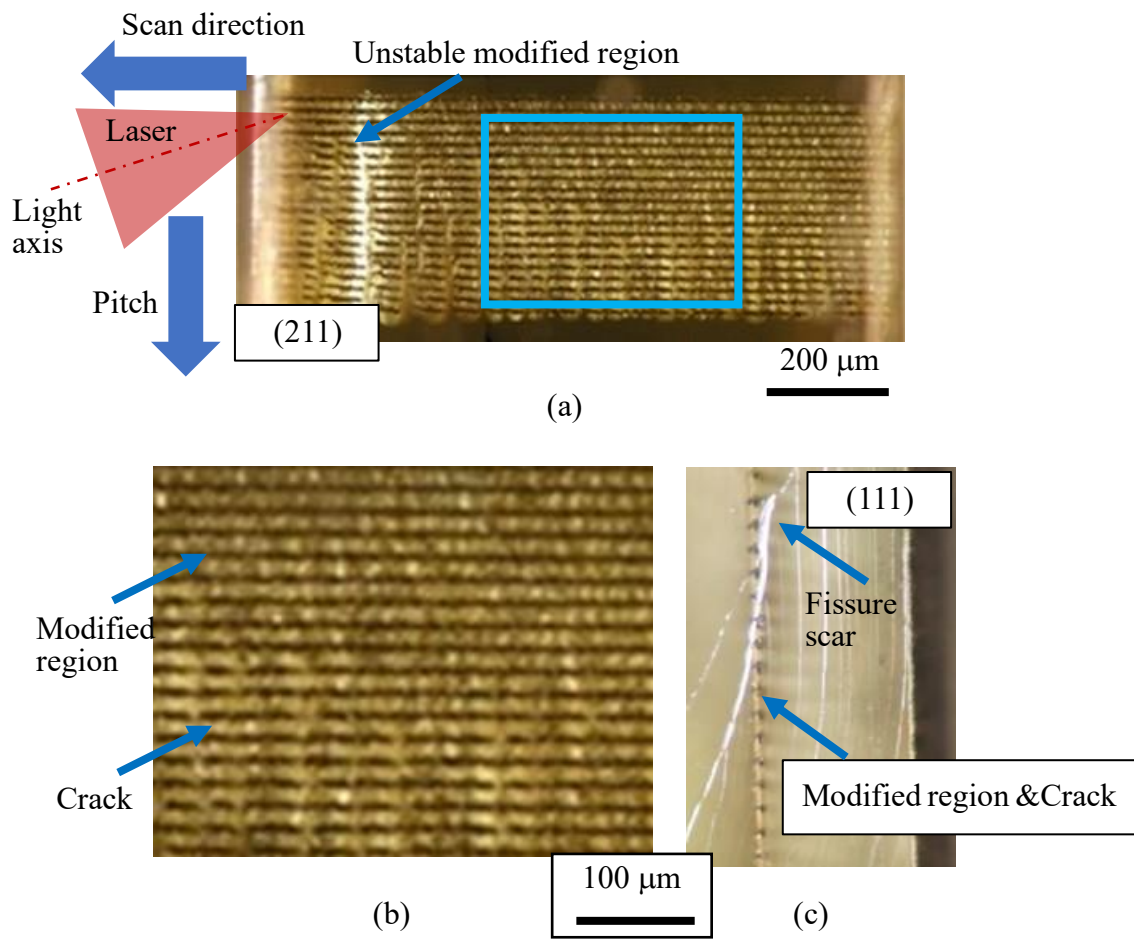


Fig. 4.11 Planer modified region: (a) observed in dark field, enlarged vie of red frame shown in (a), (c) micrograph of (111) plane.

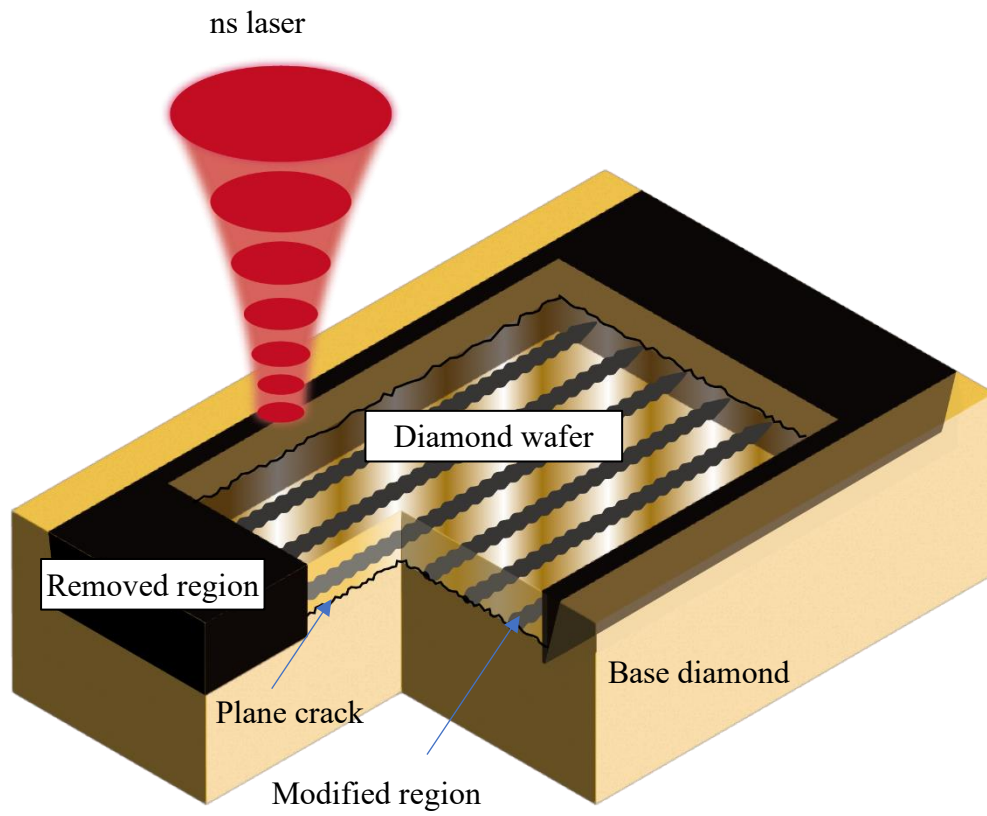


Fig. 4.12 Illustration of diamond sample removed around with planer crack by ns laser.

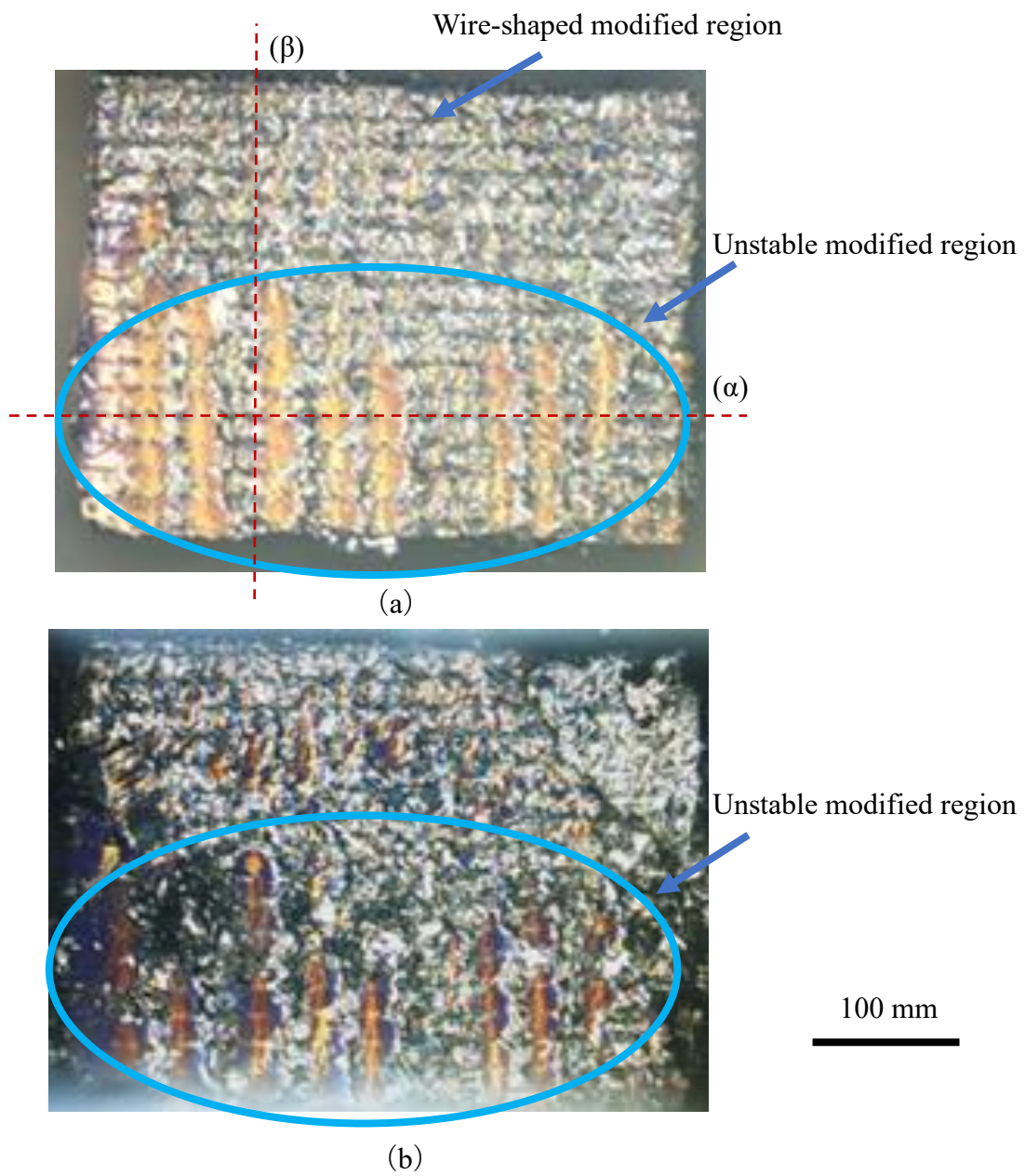
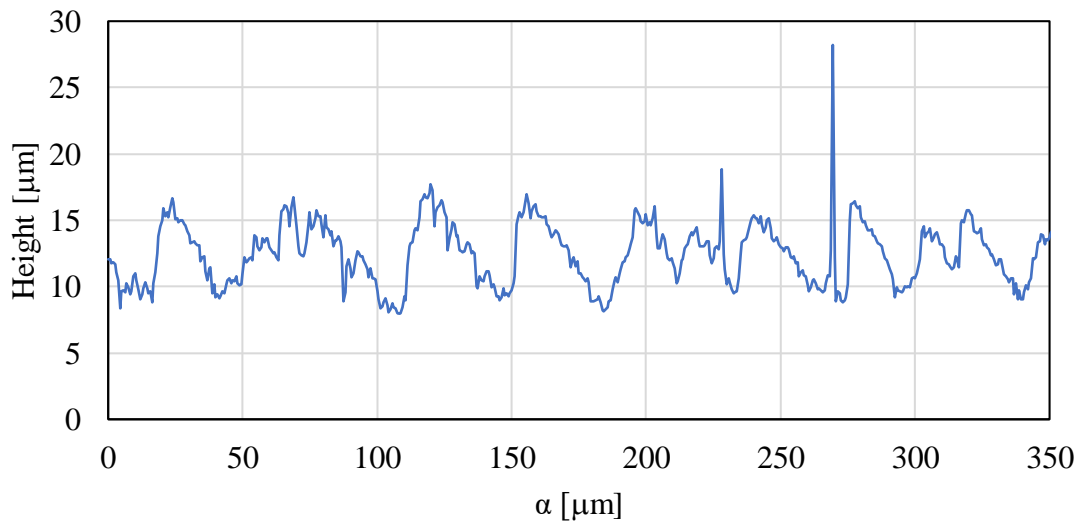
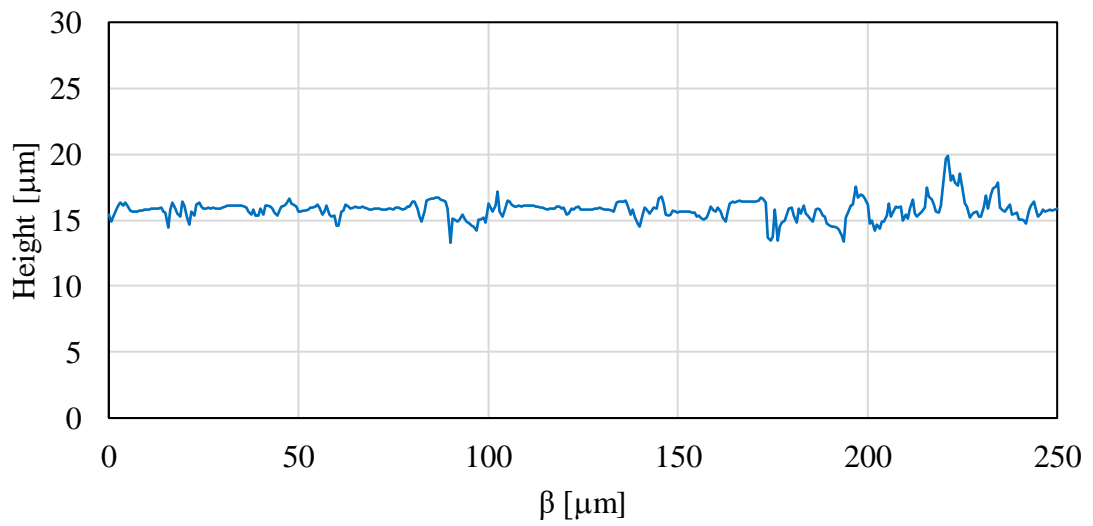


Fig. 4.13 Micrographs of sliced sample: (a) sliced sample, (b) base diamond.



(a)



(b)

Fig. 4.14 Roughness of sliced diamond at the red lines on Fig. 4.13(a): (a) α line, (b) β line.

第7節 結言

ダイヤモンド内部変質領域の周囲に生成される亀裂を用いて、1度のレーザ走査によるスライス加工の実現を目指した。また断面や偏光カメラを用いた観察によって、亀裂の形状や生成挙動を観察することで、安定した亀裂面の作製を試みた。

その結果、レーザ出力を変えることで、安定した変質線の生成に適切なレーザ出力は2 μJ 程度であり、出力を上昇させすぎると、複数の変質が同時に作製され、変質の形状が不安定になることが判明した。ステージ走査方向を光軸からレーザ広がり角程度傾け、20 μm のピッチで変質面を作製することで、安定した亀裂面の作製に成功した。断面の観察により、亀裂が劈開面である(111)面に沿って連続して生成されていることを明らかにした。偏光カメラによって変質面周囲の応力を観察して、変質線を連ねるごとに変質線を連ねた方向に応力が蓄積して、位相差領域が面状に広がることを明らかにした。これは、変質面生成時に不規則な亀裂を生む原因であると考えられる。また作製した亀裂面を300×400 μm^2 の範囲で切り出すことで、ダイヤモンドのスライス加工に成功した。スライスした試料の最大表面粗さ S_z は30 μm 程度であり、アブレーション加工などによる切しろ～数百マイクロと比較して、切しろの小さいダイヤモンドのスライス加工が実現された。

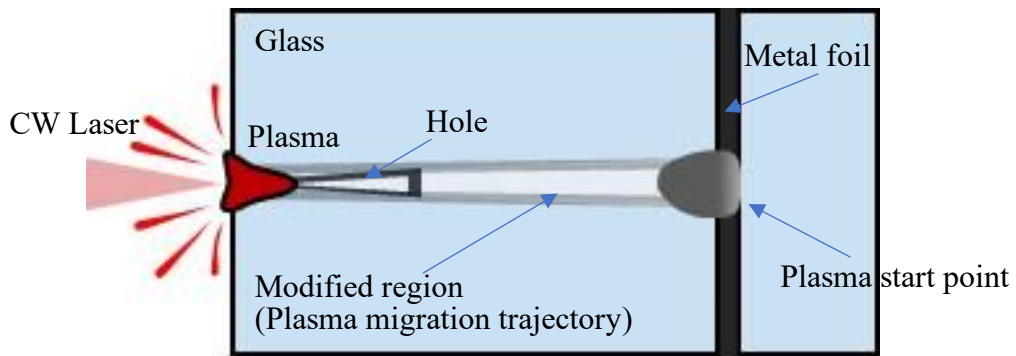
第5章 ガラス内部のファイバーヒューズ現象の制御

第1節 緒言

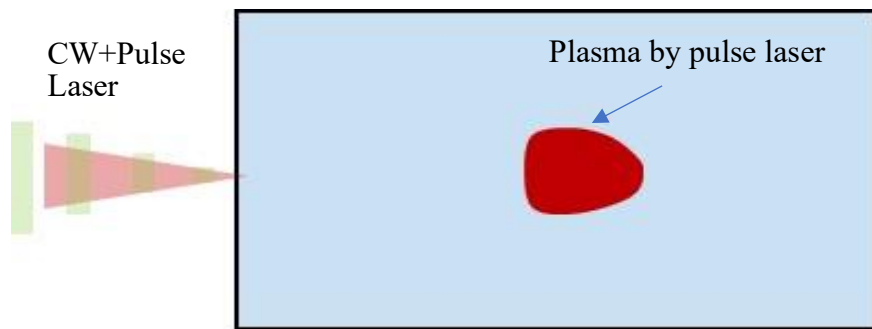
ガラスは代表的な光透過性材料として様々な光学部品に使用されている。常温では光を透過するガラスでも、高温下では光を吸収する。このガラスの特性は、光ファイバ内部で発生するファイバーヒューズ現象を引き起こし、光ファイバを破損させる。光ファイバで高出力の光を伝搬した際に、ファイバ端面に汚れがあると、光を吸収して加熱される。熱伝導によりその付近のガラス温度が上昇し、高温のファイバ（ガラス）自体が光を吸収し始めて、光吸収部が光源に向かって移動する。この現象がファイバーヒューズと呼ばれる。

著者が所属する研究室が先行研究により提案したバルクガラス内部でファイバーヒューズを発生させる技術は、高アスペクト比の穴をワンステップで加工ができる長所を持つ。その一方で、金属箔が必要であること、金属箔と表面から空く穴端部との間に変質部分が残るというデメリットがある。本研究では、この2つのデメリットを回避するため、ファイバーヒューズの斬新な生成手法を提案する。図 5.1 に従来手法と本手法の模式図を示す。図 5.1 (a) は従来手法であり、ガラス試料の裏面に金属箔を設置して、ガラス試料で挟むことで固定している。

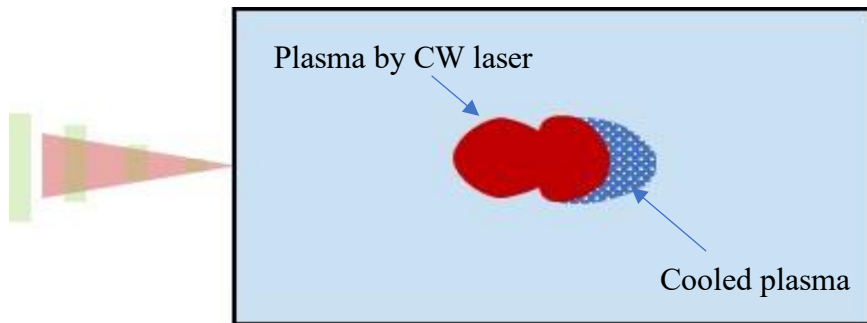
ここで、ガラス内部に集光した高ピークパワーパルスレーザを照射することで、ブレイクダウンにより集光点近傍にプラズマ領域が形成される^{64,65,78}。このプラズマは光を吸収するため、金属箔の代わりに光吸収材として利用できると考えた。そこで、本手法では、図 5.1 (a) に示す金属箔の代わりに、図 5.1 (b-1) ようにパルスレーザ照射によりガラス内部に誘起されるブレイクダウンを光吸収材として利用する。(b-2) のように、CW レーザをブレイクダウン領域に照射すると、プラズマが誘起され、一度発生したプラズマは、上述のメカニズムと同様に、バルクガラス内を伝搬すると考えられる。その後 (b-3) のようにガラス試料表面からプラズマが噴出する。本論文では、高速度カメラによるプラズマ発生過程を観察し、提案手法の有用性を調べた。



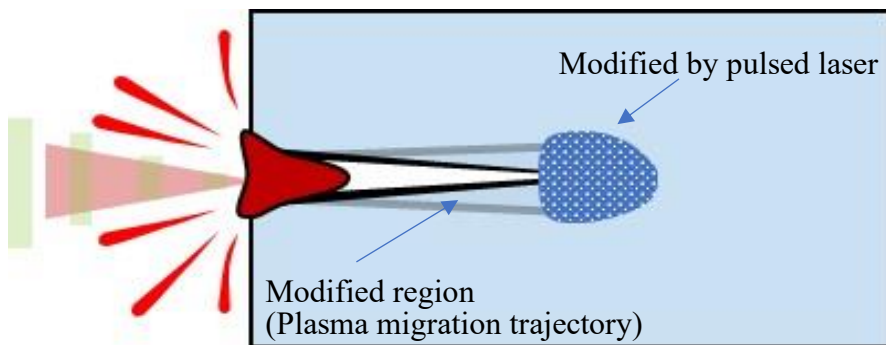
(a)



(b-1) Plasma by pulsed laser



(b-2) Plasma starts to propagate by CW laser



(b-3) Plasma ejected from surface

Fig. 5.1 Illustration of the method to trigger the fiber fuse, (a) existing (b) novel method.

第2節 実験方法

CW レーザの照射開始後、数秒以内にパルスレーザを照射した。CW レーザのレーザパワーは 50 W とした。各レーザの以下の条件で照射した。パルスレーザにおいて、単一パルスで最大レーザエネルギーは 4.7 mJ であった。ビームスポット半径は 2.1 μm 、レイリー長は 27 μm であり、ビームスポットでの最大レーザフルエンスは 33 J/mm^2 であった。CW レーザにおいて、ビームスポット半径は 27 μm 、レイリー長は 3.3 mm、パワー密度は 22 kW/mm^2 であった。高速度カメラを用いて加工の様子を観察した。パルスレーザと高速度カメラは同期しており、パルスレーザが照射された瞬間を 0 秒とした。

まず本手法での加工の可否を調査した。その後、パルスレーザのパルスエネルギーと焦点位置を変え、加工形状との関係を調査した。パルスエネルギーを 0.9~4.7 mJ、レーザ焦点の表面からの距離 L を 500~3000 μm で変化させた。

第3節 提案手法の加工結果

図 5.2 にパルスレーザのエネルギーを 1.8 mJ, 試料表面からの焦点位置 L を 1000 μm として、ブレイクダウンを利用した加工のスナップショットを示す。図中の破線はガラス試料表面を示す。図 5.2 (a) にパルスレーザのみを照射した場合の観察画像を示す。このとき、集光点近傍でブレイクダウンが発生した。0 μs ではブレイクダウンの発光が確認された。50 μs ではすでにプロセスが終了し、発光は消失した。図 5.2 (b) に CW レーザとパルスレーザを同時に照射した際のスナップショットを示す。パルスレーザによる変質部の生成とともに、球状の変質部が白く発光しており、(a) の画像と比較すると、パルスレーザにより生じたプラズマが CW レーザにより維持されていることが分かる。この発光は、350 μs までは消滅せず、光源に向かって伸びている。発光長が約 540 μm に達したとき、すなわち 850 μs のとき、発光の後方部分が薄くなり、その後、発光はその長さを維持しながら光源に向かって伝搬し始めた。発光の伝搬速度は、850 μs から 2050 μs までの移動長さから算出すると、約 430 mm/s であった。なお、伝搬中に破線の左側に明るい領域が観測された。これはプラズマではなく、ガラス表面で反射した仮想的な像である。

図 5.2 (b-9) の赤丸に示すように、発光の最前線がガラス端面に到達すると、発光するプラズマ領域が高温高压であるため爆発的に放出された。これにより、ガラス試料表面から穴が開いた。図 5.2 (b-11) に示すように、射出の完了とともに、プラズマは消失した。しかし、穴の入り口と穴内部の一部は、最後のフレーム (図 5.2 (b-11)) まで、CW レーザの光を散乱させて発光した。

図 5.3 は、加工したガラス基板の光学顕微鏡写真である。図 5.3 (a) は、CW レーザを用いないパルスレーザ照射後の側面図である。同図より、パルスレーザ照射により、基板に球状と線状の 1 つながりの変質が形成されることがわかった。レーザ照射側には、直径 27 μm の球状の変質領域が確認された。球状変質部の周囲には、直径約 200 μm の範囲でクラックが観察された。反対側には、直径 10 μm 、長さ 420 μm の線状の変質が生成された。パルスレーザと CW レーザの照射により、図 5.3 (b) のように、球状変質部の中心から光源に向かって伸びる変質部が形成された。また、図 5.3 (c) のようにレーザ光源側からの観察により、試料表面に穴あけが行われることがわかった。穴の直径は 30 μm 、長さは 400 μm 程度である。先行研究では、直径 100 μm 、長さ 5 mm 以上の穴あけが実証され、CW レーザの出力が増加すると穴の長さが直線的に増加することが示されている⁵⁵。本章で説明した新しい方法においても、CW レーザの出力が高くなれば、同じように穴の長さが長くなることが予想される。なお、今回使用した発振器のパワーは、参考文献⁵⁵よりも低いものであった。

本実験で用いたナノ秒パルスレーザの照射では、穴の底付近でクラックが観

察された. さらにパルス幅の短いパルスレーザを用いることで, クラックを発生させずにブレイクダウンを起こすことができるため, クラックのない穴あけが可能になると考えられる⁶⁴.

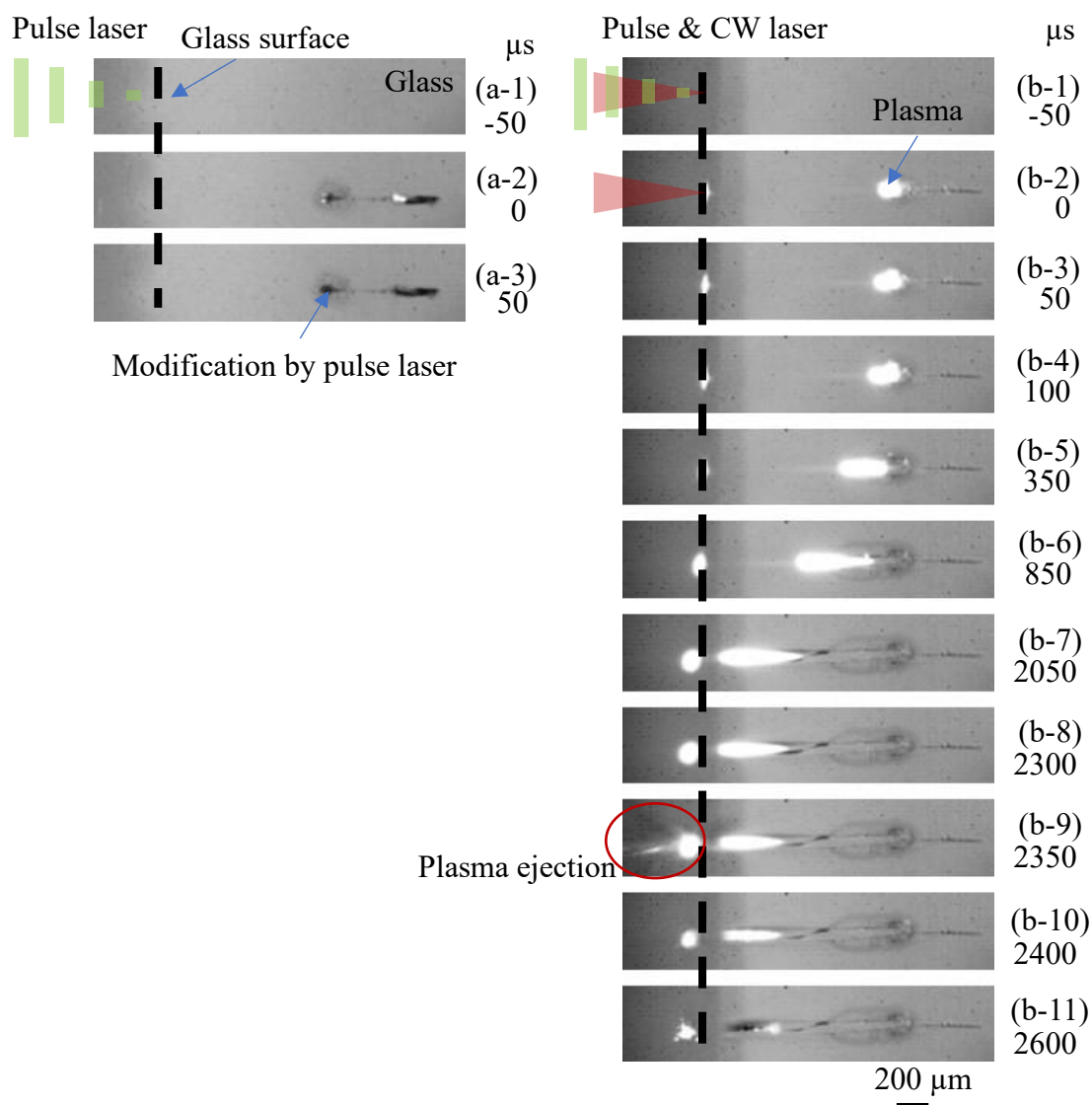


Fig. 5.2 Snapshots of high-speed camera observations. (a) Only pulsed laser illumination. (b) Both pulsed and CW laser illumination. The pulse energy of pulsed laser was 1.8 mJ (Laser fluence at the beam spot was 13 kJ/mm²). The length between the focal position and the glass surface of the light source side, L , was 1000 μm.

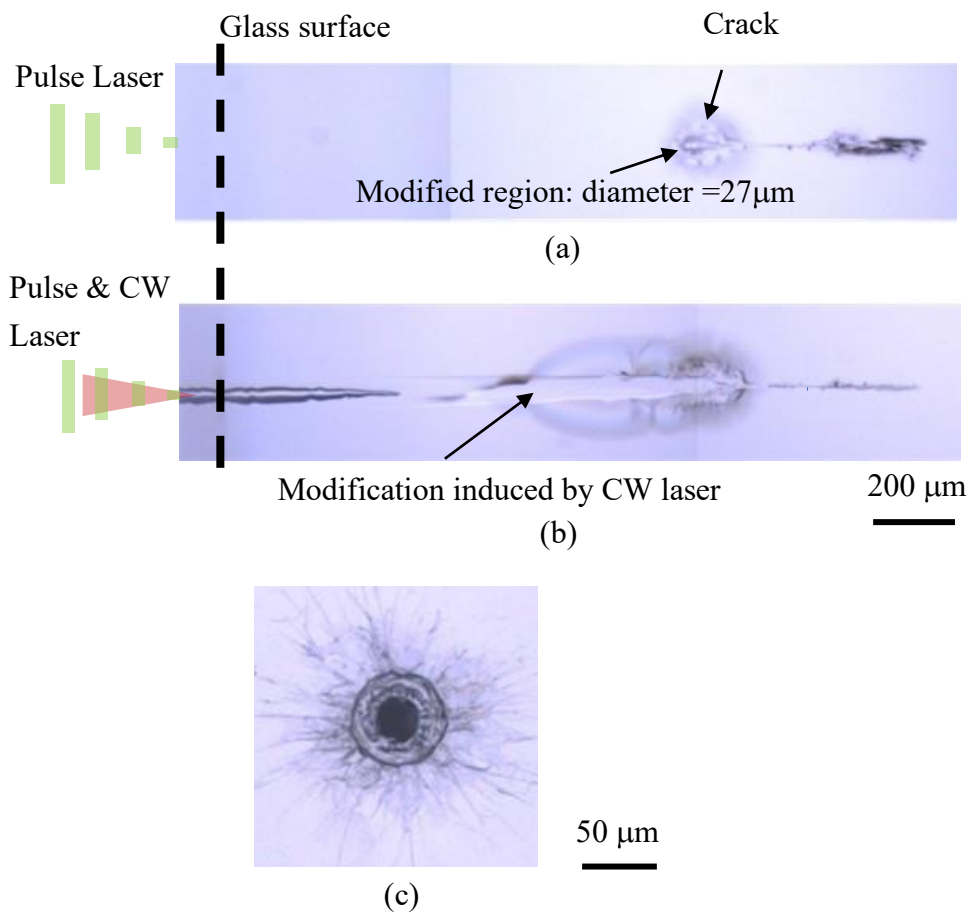


Fig. 5.3 Micrographs of a processed silica glass substrate with a pulse energy of 1.8 mJ (Laser fluence at the beam spot was 13 kJ/mm²): (a) only pulsed laser illumination, (b) both pulsed and CW laser illumination, (c) hole entrance.

第4節 パルスエネルギーの影響

パルスレーザーのエネルギーが加工に与える影響を調査した。図 5.4 に結果を示す。図 5.4 (a) ~ (c) は、パルスエネルギーをそれぞれ 4.7 mJ, 1.2 mJ, 0.9 mJ とした結果である。また、(a-8), (a-8) は CW レーザを照射したファイバーヒューズによる加工痕、(a-9), (b-9) は CW レーザを照射しない場合の観察画像である。いずれの条件でも、パルスレーザー照射による変質部が観察された。またパルスエネルギーが大きいほど、加工痕が大きくなった。ファイバーヒューズは (a), (b) の条件では発生したが、(c) では発生しなかった。

図 5.4 (a-6), (b-6) はいずれも試料表面にプラズマが到達した際の画像である。パルスエネルギーが大きいほど、短時間でファイバーヒューズが試料表面に到達した。これは、プラズマが試料表面に達する速度の差によると考えられる。パルスエネルギーが小さいとき、パルスレーザーによるプラズマが発生する場所はよりフルエンスの高い焦点に近い場所となり、パルスエネルギーが大きいときと比較してレーザー端面から遠くなるためである。

パルスレーザーのエネルギーが 0.9 mJ の場合、CW レーザなしのパルスレーザー照射では、試料に加工痕は見られなかった。しかし、CW レーザ照射を併用することで、限定的に微小な変質部が生成された。また図.5.4 (c-2), (c-3) にみられるように、このパルスエネルギーでは、ファイバーヒューズは発生しなかった。これにより、パルスレーザーの照射のみではガラスを加工することはできないが、一時的に光を吸収する領域が生成され、併用した CW レーザがその領域に吸収されることで、変質が生成されたと考えられる。この際のプラズマによる CW レーザの吸収がファイバーヒューズの閾値より低かったため、パルスレーザーの焦点付近で微細な変質のみ生成された。

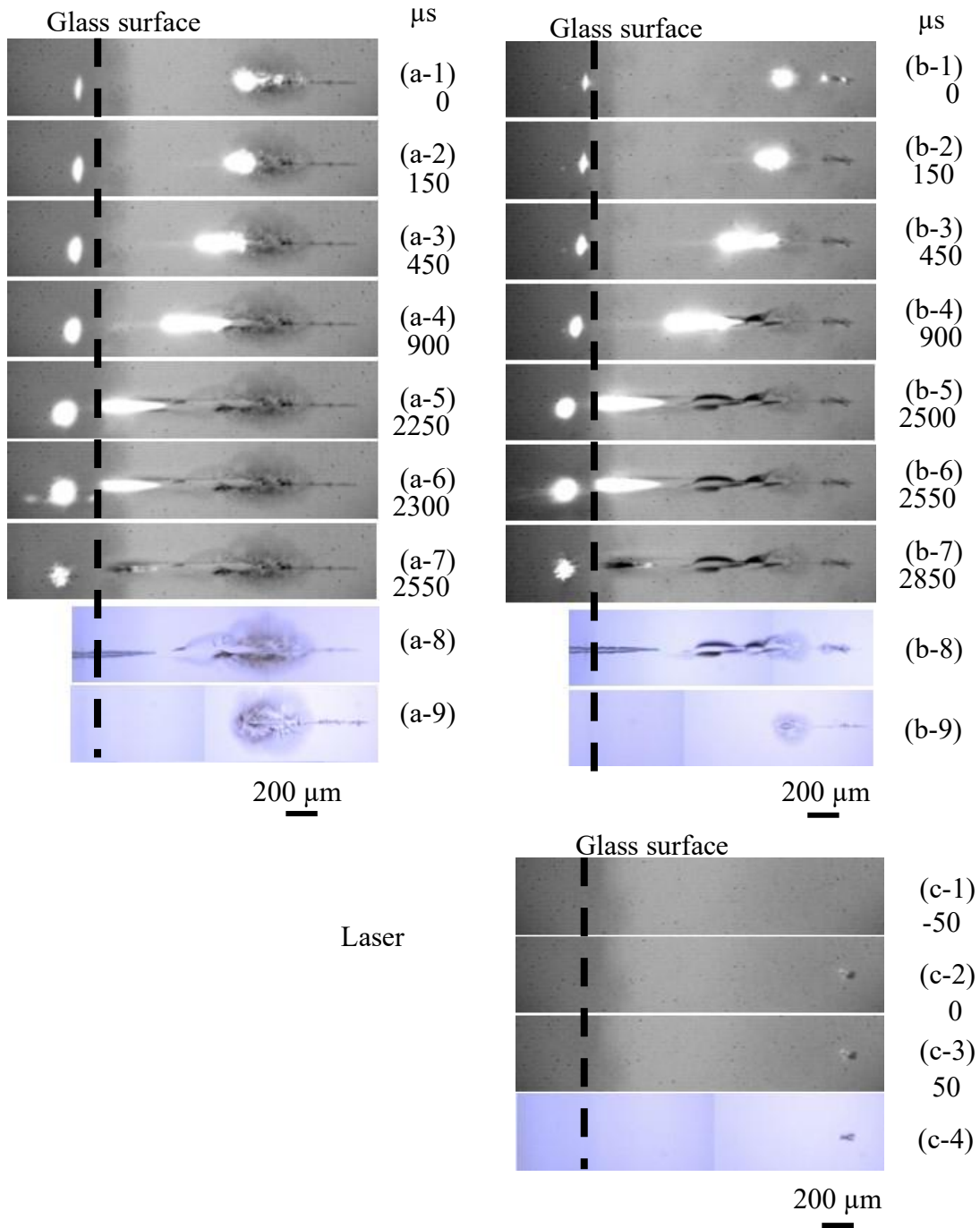


Fig. 5.4 Dependence on the pulse energy. (a-1)–(a-7) pulse energy was 4.7 mJ (Laser fluence at the beam spot was 33 J/mm²), (b-1)–(b-7) pulse energy was 1.2 mJ (Laser fluence was 8.3 kJ/mm²), (c-1)–(c-3) pulse energy was 0.9 mJ (Laser fluence was 6.3 kJ/mm²) snapshots of high-speed camera observations. (a-8), (b-8), (c-4) micrographs of both pulsed and CW laser irradiation. (a-9), (b-9) only pulsed laser irradiation.

第5節 焦点位置の影響

図 5.5 (a) に $L=500\ \mu\text{m}$, (c) に $L=3000\ \mu\text{m}$ に焦点位置を変えた加工結果を示す. パルスエネルギーは $1.8\ \text{mJ}$ とした. ファイバーヒューズの開始点は, 図.5.5 (b), (d) の光学顕微鏡画像より, 焦点位置に対応するように加工の開始点が変わることがわかった. つまり, 焦点位置を制御することで, 任意の位置でファイバーヒューズを起こせることが示唆された.

ここで, 図 5.5 (a-1) ではロリポップ状の加工痕が観察されるが, (c-1) では, 加工形状が異なった. 原因として, 試料表面からの距離に依存する, レーザ入射面の大気とガラスの屈折率差による収差の影響が考えられる.

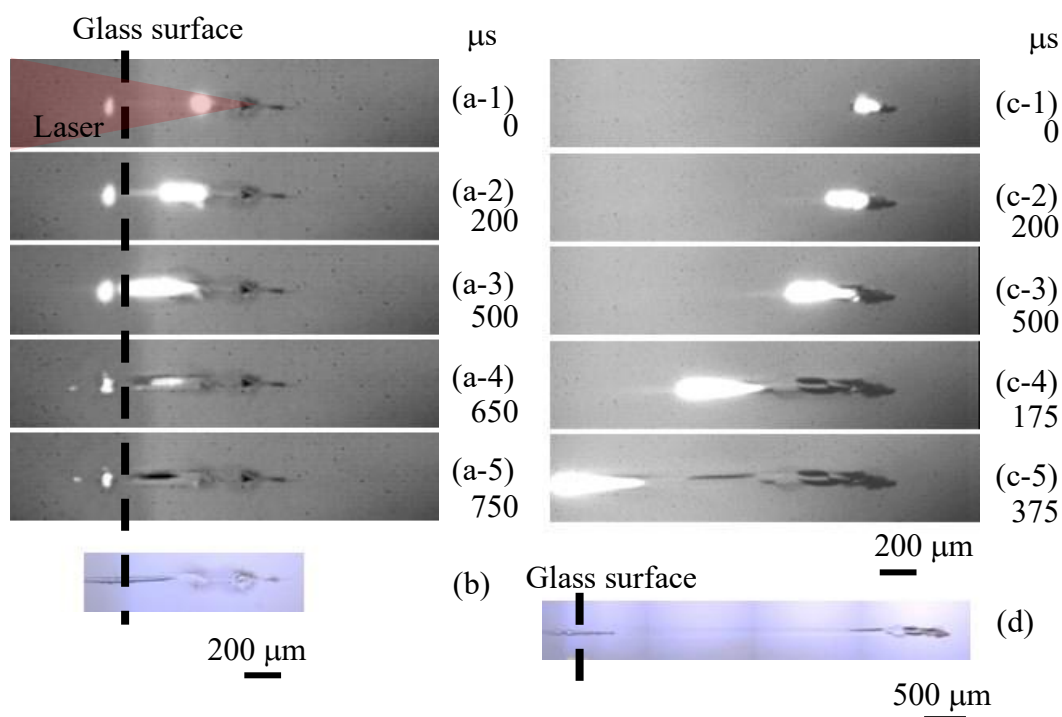


Fig. 5.5 Dependence on focal position. The length between the focal position and the glass surface of the light source side, L , was (a), (b) $500\ \mu\text{m}$ and (c), (d) $3000\ \mu\text{m}$. (a), (c) Snapshots of high-speed camera observations. (b), (d) Micrographs. Pulse energy was $1.8\ \text{mJ}$.

第6節 結言

パルスレーザと CW レーザを併用することで、ガラス内部のファイバーヒューズのトリガを容易にする新たな手法の開発を目的とした。

その結果、CW レーザを照射した同軸からパルスレーザによりプラズマを生成し、ガラス内部に不透明な領域を作製することで、ファイバーヒューズが発生した。また先行研究と同様に、試料のレーザ照射面からの穴あけ加工に成功した。これにより、本手法がファイバーヒューズを利用したガラス加工に適していることを示した。パルスレーザのパルスエネルギーや照射位置を変えることで、ファイバーヒューズの発生に閾値があることがわかった。また加工深さ 3000 mm までの任意の位置からファイバーヒューズを発生させることに成功した。高出力の CW レーザを用いることで、穴深さは増加することが判明しているため、本技術を併用することで、ガラスに任意深さの穴あけ加工が可能と考えられる。

第6章 結論

第1節 本論文の結論

難加工材料であるダイヤモンドとガラスの光透過性を利用した、レーザによる内部加工技術に着目した。ダイヤモンドに関して、超短パルスレーザ照射により生成される黒色の a-C 変質領域を利用したダイヤモンドのスライス加工手法を研究した。この変質領域は導電性を示すためさまざまな応用が研究されているが、レーザ照射条件がその形状と導電性に与える影響は明らかになっておらず、デバイス開発の事例は少ないという課題があった。

また、ガラス内部への加工に関して、CW レーザ照射によるファイバーヒューズ現象を利用した加工を研究した。この手法では、ガラス裏面に吸収体として設置する金属箔に加工開始点が制限されるため、ガラス内部の任意位置への加工が困難であるという課題があった。

これらの問題を解決するために、本論文の第1章では、加工に用いるレーザ技術を紹介し、ダイヤモンドとガラスそれぞれについての課題および研究目的を明確にした。第2章では、実験試料や実験装置について、特に自作したピコ秒パルスレーザの詳細を説明した。第3章では、ダイヤモンド内部変質領域の形状や導電率に与えるレーザの影響を明らかにした。また変質線に対する電解エッチング処理を行い、その除去率を計測した。第4章では、ダイヤモンド変質線周囲に生成される亀裂を利用した、ダイヤモンドのスライス加工手法を開発した。第5章では、パルスレーザと CW レーザを併用することで、ガラス内部の任意個所からファイバーヒューズを発生させる手法を開発した。

本章では、3~5章で得られた知見および成果を述べる。

【3章：内部変質形状と導電性計測による変質生成メカニズム推定】

第2章で作製したピコ秒パルスレーザを用いて、ダイヤモンド内部に変質領域を作製し、その形状と導電性に対してレーザフルエンス分布が与える影響の解明を行った。これにより物性の異なる変質線を作製し、エッチング処理による変質領域の除去量を比較した。

まずレーザ焦点を試料内部で固定して作製した変質部形状とレーザフルエンス分布の形状を比較して、変質領域の形状がフルエンス分布と同形であることを明らかにした。次に、レーザ焦点を走査することで作製した変質線の直径と導電率を計測して、その挙動が3つの領域に分類できることを示した。これにより、パルス毎のレーザ焦点移動距離 (V_f) が大きい場合、つまり単位長さ当たり導入される総エネルギー量が小さいほど導電率が上昇する特異な V_f の領域を発見した。また、この領域以上の V_f で作製した変質線は、導電率が著しく低下することを明らかにした。これらの特異な現象は、変質領域がレーザフルエンス分布の形状に依存することより、3つの領域における変質領域生成挙動のモデル化を行うことで説明された。 V_f が大きいほど導電率が大きくなる領域では、 V_f の増加と共に、レーザ焦点に近い位置で変質線が生成されることで加工時のフルエンスが大きくなり、導電率が上昇した。また V_f が大きすぎると、変質線が断続的なドット形状になるため、導電率が著しく低下する。これらより、先行研究と比較して数倍程度幅広く、また1度のレーザ走査による変質線において世界最高値の導電率を有する変質線の作製に成功した。

本実験で得た知見を利用して、さまざまな導電率の変質線を作製し、電解エッチングを行った結果、変質線直径が小さく、また導電率が大きいほど、除去量が増加することを明らかにした。

【4章：変質周囲の亀裂を用いたダイヤモンドスライシング】

3章の結論により、レーザ照射条件によって、変質領域の導電率を幅広く制御できることがわかった。変質領域周囲に生成される亀裂は、変質時の体積膨張によるため、変質領域の物性によって亀裂の大きさが変化する。この亀裂を面状に連続させ、外力によるダイヤモンドのスライスを行った。

まず、レーザ出力ごとの変質線の形状を調査したところ、安定した変質線の生成には2 μJ 程度のパルスエネルギーが適切である。この際、出力が大きすぎる場合、複数の変質線が同時に生成されるため、変質線の形状が不安定になることを示した。次に、ピッチごとに変質線を連ねることで面状の変質を作製した。この際に、ダイヤモンドを動かすステージの角度をレーザの広がり角程度（本研究では25°程度）光軸から傾けることで、安定した変質線の生成を実現した。変質線間で亀裂を連続させるには、変質線同士のピッチは20 μm 程度が適切である。断面亀裂形状の観察により、カーフロスに関する亀裂高さが15 μm 程度である。変質面の作製時の応力状態を観察することで、変質線を連ねるごとに、変質面周囲の応力が面状に広がり、また生成される亀裂も大きくなることを明らかにした。これらを参考に亀裂面を作製することで、最大面粗さ30 μm 程度の300×400 μm^2 の高効率なダイヤモンドの剥離に成功した。

【5章：バルクガラス内部のファイバーヒューズ現象の制御】

パルスレーザー照射によりガラス内部で生成されるプラズマをファイバーヒューズの起点として用いる新技術の開発を行い，高速度カメラによりその挙動を観察した．

まず，ガラス内部にパルスレーザーと CW レーザを同軸から集光することで，パルスレーザーにより生じたプラズマが CW レーザにより維持され，光軸方向に移動した．これにより，パルスレーザーによるプラズマの生成位置からファイバーヒューズを発生させることに成功した．またパルスレーザーのパルスエネルギーや焦点位置の影響を明らかにした．その結果，パルスエネルギーの出力を 0.9 mJ まで下げた場合は，ファイバーヒューズが発生しないことを示した．またガラス試料表面から 500~3000 μm の範囲の任意位置からファイバーヒューズの発生に成功した．

第2節 今後の展望

ダイヤモンドに関して、形状と導電率の挙動を明らかにしたため、直径が等しく、導電率の異なる変質線の作製が期待できる。これにより、エッチングに与える変質線の物性や、変質領域の組成比を明らかにできると考えられる。また、変質領域の導電性を利用した高電圧用の微細配線など、ダイヤモンド電子デバイスの開発が期待できる。特に、エッチングによる変質領域の除去加工を達成することで、ダイヤモンドの効率的スライス加工が実現できる。

筆者が推定する理想的な変質線を図 6.1 に示す。図 6.1 (a) は図 1.1 に示した既存の変質線の断面形状に微細な変質領域を追記した。図に示すように、亀裂形状の変質領域周囲に、ごくまれに亀裂を伴わない変質領域の生成が報告されている。また、ダイヤモンド内部には、ナノスケールで劈開面の方向に波打つ亀裂が生成可能である。これらにより図 6.1 (b) に理想的変質線の形状を示す。上図は (a) と同様のスケールであり、下図は拡大図である。このように、規則的に配列したナノスケールの亀裂周囲に導電性を有する領域が生成されることが理想である。規則的な形状により、生成や導電メカニズムの推定が容易になり、また全ての變質領域が電気伝導に携わるため、エッチングによる除去が可能と考えられる。作製条件に関しては、亀裂周囲の変質領域の生成条件が明確ではないため、推測ではあるが、2段階の加工が必要であると考えている。1つ目はダイヤモンド内部にナノスケールの亀裂を線状に生成する工程、2つ目はこの亀裂に対してレーザを再度照査することである。亀裂の周囲は変質の閾値が下がっているため、選択的な変質領域の作製が可能であると考えられる。

ガラスの内部加工に関して、任意位置からファイバーヒューズを利用した加工が可能になった。ファイバーヒューズを利用した技術では、その移動方向の制御や高アスペクト比の穴あけ加工が実現されている。本研究による技術を応用することで、バルクガラス内部に任意形状の穴や屈折率の異なる変質領域を作製し、デバイス開発への応用が期待できる。

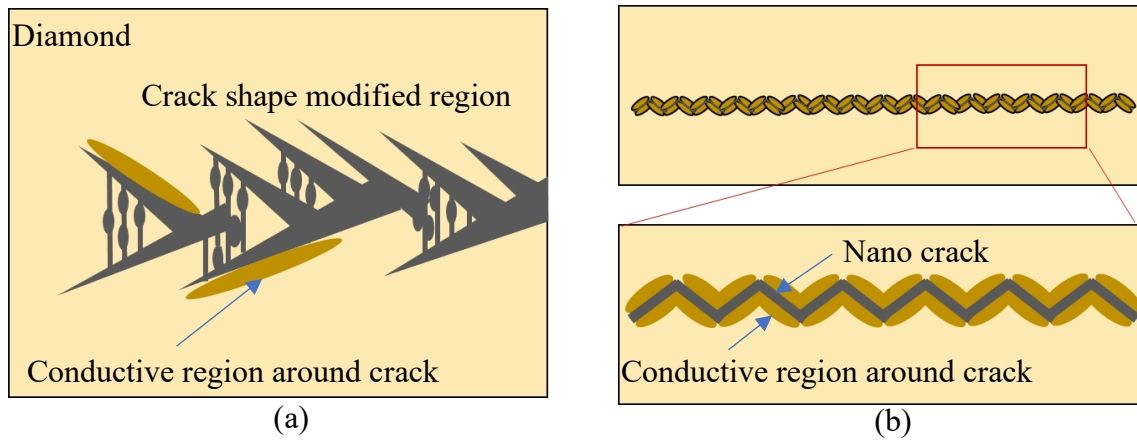


Fig. 6.1 Illustration of ideal modified region: (a) existence modified region, (b) suggested modified region.

参考文献

1. Miroslav, R. & Milos, M. Experimental investigations of CO2 laser cut quality: A review. *Nonconventional Technologies*. **4**, 35-42 (2011).
2. Dyer, P. E. Excimer laser polymer ablation: twenty years on. *Applied Physics A*. **77**, 167-173 (2003).
3. Salman, N., Lin, L. & Sheikh, M. A. Laser Glass Cutting Techniques - A Review. *Journal of Laser Applications*. **25** (2013).
4. Fermann, M. E. & Hartl, I. Ultrafast Fiber Laser Technology. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. **15**, 191-206 (2009).
5. Strickland, D. & Mourou, G. Compression of amplified chirped optical pulses. *Opt. Commun.* **55**, 219-221 (1985).
6. Sugioka, K. & Cheng, Y. Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing. *Light: Science & Applications*. **3**, e149-e149 (2014).
7. Glezer, E. N. & Mazur, E. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 882-884 (1997).
8. Okhrimchuk, A. G., Shestakov, A. V., Khrushchev, I. & Mitchell, J. Depressed cladding, buried waveguide laser formed in a YAG:Nd³⁺ crystal by femtosecond laser writing. *Opt. Lett.* **30**, 2248-2250 (2005).
9. Torchia, G. A. *et al.* Highly efficient laser action in femtosecond-written Nd:yttrium aluminum garnet ceramic waveguides. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 111103 (2008).
10. Feng Chen & J. R. Vázquez de Aldana. Optical waveguides in crystalline dielectric materials produced by femtosecond-laser micromachining. *Laser Photonics Rev.* **8**, 251–275 (2014).
11. Ahmed, F., Lee, M. S., Sekita, H., Sumiyoshi, T. & Kamata, M. Display glass cutting by femtosecond laser induced single shot periodic void array. *Applied Physics A*. **93**, 189-192 (2008).
12. Kumagai, M. *et al.* Advanced dicing technology for semiconductor wafer -Stealth Dicing. *2006 IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing*, 215-218 (2006).
13. 山田, 洋平, 池田, 知陽, 池野, 順一 SiC の精密レーザスライシング 第1報: カーブrossを考慮したスライシング法の検討. *砥粒加工学会誌*. **64**, 635-642 (2020).
14. 山田, 洋平, 池田, 知陽, 小松崎, 伶美, 池野, 順一 SiC の精密レーザスライシング 第2報: 走査方向とへき開伸展・連結の関係性. *砥粒加工学会*

- 誌. **65**, 549-555 (2021).
15. Field, J. E. *The Properties of diamond* (Academic Press, 1979).
 16. Umezawa, H. Recent advances in diamond power semiconductor devices. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **78**, 147-156 (2018).
 17. Kalish, R. Doping of diamond. *Carbon*. **37**, 781-785 (1999).
 18. Ikawa, N. *et al.* Ultraprecision Metal Cutting — The Past, the Present and the Future. *CIRP Annals*. **40**, 587-594 (1991).
 19. Altukhov, A. A. *et al.* Application of Diamond in High Technology. *Inorganic Materials*. **40**, S50-S70 (2004).
 20. Kidalov, S. V. & Shakhov, F. M. Thermal Conductivity of Diamond Composites. *Materials*. **2**, 2467-2495 (2009).
 21. Satoshi, K., Hitoshi, U., Julien, P. & Mariko, S. *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors* (Woodhead publishing, 2018).
 22. Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M. & Wentorfjun, R. H. Man-Made Diamonds. *Nature*. **176**, 51-55 (1955).
 23. ニューダイヤモンドフォーラム. ダイヤモンドの歴史 <https://jndf.org/pdf/history.pdf> (Accessed 2022, 10月22日).
 24. Decarli, P. S. & Jamieson, J. C. Formation of Diamond by Explosive Shock. *Science*. **133**, 1821-1822 (1961).
 25. Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M. & Setaka, N. Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane. *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (1982).
 26. Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S. & Setaka, N. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *J. Cryst. Growth*. **62**, 642-644 (1983).
 27. SiC, GaN and other wider-bandgap materials present new choices for power electronics. *Semiconductor Today*. **9** (2015).
 28. 茶谷原, 昭義, 杵野, 由明, 坪内, 信輝, 山田, 英明 単結晶ダイヤモンド・ウェハの開発. *Synthesiology*. **3**, 272-280 (2010).
 29. Yamada, H. *et al.* Developments of elemental technologies to produce inch-size single-crystal diamond wafers. *Diamond and Related Materials*. **20**, 616-619 (2011).
 30. Kim, S., Kawamata, Y., Takaya, R., Koyama, K. & Kasu, M. Growth of high-quality one-inch free-standing heteroepitaxial (001) diamond on (11 2 $\bar{0}$) sapphire substrate. *Appl. Phys. Lett.* **117**, 202102 (2020).
 31. Kim, S.-W., Takaya, R., Hirano, S. & Kasu, M. Two-inch high-quality (001) diamond heteroepitaxial growth on sapphire (1120) misoriented substrate by step-flow mode. *Applied Physics Express*. **14**, 115501 (2021).

32. Hunn, J. D. *et al.* The separation of thin single crystal films from bulk diamond by MeV implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* **99**, 602-605 (1995).
33. Mokuno, Y., Chayahara, A., Yamada, H. & Tsubouchi, N. Improvements of crystallinity of single crystal diamond plates produced by lift-off process using ion implantation. *Diamond and Related Materials.* **19**, 128-130 (2010).
34. Tsubouchi, N., Mokuno, Y., Chayahara, A. & Shikata, S. Crystallinity of freestanding large undoped single crystal diamond plates produced using pre-ion-implanted substrates and lift-off processes. *Diamond and Related Materials.* **19**, 1259-1262 (2010).
35. Kononenko, T. V. *et al.* Microstructuring of diamond bulk by IR femtosecond laser pulses. *Applied Physics A.* **90**, 645-651 (2008).
36. Shimizu, M. *et al.* Periodic metallo-dielectric structure in diamond. *Opt. Express.* **17**, 46-54 (2009).
37. Sun, B., Salter, P. S. & Booth, M. J. High conductivity micro-wires in diamond following arbitrary paths. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 231105 (2014).
38. Bundy, F. P., Bassett, W. A., Weathers, M. S., Hemley, R. J., Mao, H. U., Goncharov, A. F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon.* **34**, 141-153 (1996).
39. Kononenko, T. V. *et al.* Three-dimensional laser writing in diamond bulk. *Diamond and Related Materials.* **20**, 264-268 (2011).
40. Simmonds, R. D., Salter, P. S., Jesacher, A. & Booth, M. J. Three dimensional laser microfabrication in diamond using a dual adaptive optics system. *Opt. Express.* **19**, 24122-24128 (2011).
41. Kononenko, T. V., Khomich, A. A. & Konov, V. I. Peculiarities of laser-induced material transformation inside diamond bulk. *Diamond and Related Materials.* **37**, 50-54 (2013).
42. Lagomarsino, S., Bellini, M., Corsi, C., Fanetti, S., Gorelli, F., Liontos, I., Parrini, G., Santoro, M., Sciortino, S. Electrical and Raman-imaging characterization of laser-made electrodes for 3D diamond detectors. *Diamond and Related Materials.* **43**, 23-28 (2014).
43. Ashikkalieva, K. K. *et al.* Direct observation of graphenic nanostructures inside femtosecond-laser modified diamond. *Carbon.* **102**, 383-389 (2016).
44. Salter, P. S., Booth, M. J., Courvoisier, A., Moran, D. A. J. & MacLaren, D. A. High resolution structural characterisation of laser-induced defect clusters inside diamond. *Appl. Phys. Lett.* **111** (2017).

45. Ashikkalieva, K. K. *et al.* Nanostructured interior of laser-induced wires in diamond. *Diamond and Related Materials*. **91**, 183-189 (2019).
46. Pimenov, S. M. *et al.* Picosecond-laser-induced structural modifications in the bulk of single-crystal diamond. *Applied Physics A*. **105**, 673-677 (2011).
47. Konov, V. Laser nano and microprocessing of diamond materials. *International Photonics and Optoelectronics Meetings*, MTh2A.1 (2012).
48. Kurita, T. *et al.* Efficient generation of nitrogen-vacancy center inside diamond with shortening of laser pulse duration. *Appl. Phys. Lett.* **113** (2018).
49. Martin, A., Peter, D., Graham, D. M. & Michael, J. W. A 100 mW monolithic Yb waveguide laser fabricated using the femtosecond laser direct-write technique. *Opt. Lett.* **34**, 247-249 (2009).
50. 三澤, 弘明 多光子吸収による 3 次元フォトニック結晶の作製. *表面科学*. **22**, 729-734 (2001).
51. 平尾, 一之, 三浦, 清貴 ナノ構造制御・ナノ加工技術による新機能性ガラスの開発と未来. *応用物理*. **75**, 833-842 (2006).
52. Eaton, S. M. *et al.* Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate. *Opt. Express*. **13**, 4708-4716 (2005).
53. Yakovlenko, S. I. Physical processes upon the optical discharge propagation in optical fiber. *Laser Physics*. **16**, 1273-1290 (2006).
54. Todoroki, S. *Fiber Fuse Light-Induced Continuous Breakdown of Silica Glass Optical Fiber* (Springer 2014).
55. Hidai, H., Saito, N., Matsusaka, S., Chiba, A. & Morita, N. Deep drilling of silica glass by continuous-wave laser backside irradiation. *Applied Physics A*. **122**, 277 (2016).
56. Hidai, H., Yoshioka, M., Hiromatsu, K. & Tokura, H. Glass modification by continuous-wave laser backside irradiation (CW-LBI). *Applied Physics A*. **96**, 869-872 (2009).
57. Hidai, H., Yoshioka, M., Hiromatsu, K. & Tokura, H. Structural Changes in Silica Glass by Continuous-Wave Laser Backside Irradiation. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 1597-1601 (2010).
58. Itoh, S., Hidai, H. & Tokura, H. Experimental and numerical study of mechanism of glass modification process by continuous-wave laser backside irradiation (CW-LBI). *Applied Physics A*. **112**, 1043-1049 (2013).
59. 大野, 暁人, 太田, 弘人, 山田, 洋平, 池野, 順一 ダイヤモンドのレーザスライシングに関する研究 材料内部に形成する加工痕の観察. *精密工学会学術講演会講演論文集*. **2017S**, 429-430 (2017).

60. 藤田, 泰次郎, 池田, 遼太, 山田, 洋平, 池野, 順一, 野口, 仁, 鈴木, 秀樹 ダイヤモンドのレーザスライシング~(100)面の剥離の試み~. 砥粒加工学会. **A19** (2021 of Conference).
61. Kononenko, T. V., Zavedeev, E. V., Kononenko, V. V., Ashikkalieva, K. K. & Konov, V. I. Graphitization wave in diamond bulk induced by ultrashort laser pulses. *Applied Physics A*. **119**, 405-414 (2015).
62. Hirai, H. *et al.* Diamond slicing using ultrashort laser-induced graphitization and additional nanosecond laser illumination. *Diamond and Related Materials*. **96**, 126-133 (2019).
63. Sung-Hak, C., Kumagai, H. & Midorikawa, K. In situ observation of dynamics of plasma formation and refractive index modification in silica glasses excited by a femtosecond laser. *Opt. Commun.* **207**, 243–253 (2002).
64. Schaffer, C. B., García, J. F. & Mazur, E. Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser. *Applied Physics A*. **76**, 351-354 (2003).
65. Gattass, R. R. & Mazur, E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nature Photonics*. **2**, 219-225 (2008).
66. Girolami, M. *et al.* Raman investigation of femtosecond laser-induced graphitic columns in single-crystal diamond. *Applied Physics A*. **117**, 143-147 (2014).
67. Hauert, R. A review of modified DLC coatings for biological applications. *Diamond and Related Materials*. **12**, 583-589 (2003).
68. Praver, S. *et al.* Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp²:sp³ composition. *Diamond and Related Materials*. **5**, 433-438 (1996).
69. *Synthetic Single Crystal Diamond SUMICRYSTAL 第 13 版*
<https://www.sumitool.com/downloads/assets/mt-catalog/SUMICRYSTAL.pdf>
(Accessed 2022, 10/11).
70. 山根, 正之 *et al.* ガラス工学ハンドブック (普及版) 493 (朝倉書店, 2010).
71. Yoshino, T., Seki, H., Tokizane, Y., Miyamoto, K. & Omatsu, T. Efficient high-quality picosecond Nd:YVO₄ laser system. *J. Opt. Soc. Am. B*. **30**, 894-897 (2013).
72. ISOMET. *AN0510 Acousto-Optic Modulation* https://isomet.com/App-Manual_pdf/AO%20Modulation.pdf (Accessed 2022, 10/22).
73. OPTO-ELECTRONIC *Acousto-optic 音響光学*.
<http://www.temlaser.com/pdf/aa-optoelectronic/theory.pdf> (Accessed 2022, 10 月

- 22 日).
74. 光響 自己相関法 - オートコリレーター
<https://www.symphotony.com/products/ultrashort/ultrashortmenu/autocorrelator/>
(Accessed 2022 年, 10 月 17 日).
 75. 根本, 承次郎 レーザ工学 (培風館).
 76. Neff, M., Kononenko, T. V., Pimenov, S. M., Romano, V., Lüthy, W., Konov, V. I. Femtosecond laser writing of buried graphitic structures in bulk diamond. *Applied Physics A*. **97**, 543-547 (2009).
 77. Kononenko, T. V. *et al.* Femtosecond laser microstructuring in the bulk of diamond. *Diamond and Related Materials*. **18**, 196-199 (2009).
 78. Cho, S.-H., Kumagai, H. & Midorikawa, K. In situ observation of dynamics of plasma formation and refractive index modification in silica glasses excited by a femtosecond laser. *Opt. Commun.* **207**, 243-253 (2002).

謝辞

本論文を執筆するにあたり、多くの方々にご支援やご指導をいただきました。心より御礼申し上げます。千葉大学大学院，加工物理学研究室の比田井洋史教授には，学部4年から博士3年の6年間にわたり，指導教員としてご指導いただきました。数多くの輪講やミーティング，また日常的に様々な相談にご対応いただき，研究から研究室の運営についてまで数えきれないほどのご指導をいただきました。博士3年の冬にはスイスへの留学を手配していただき，貴重な体験をすることができました。今日の筆者があるのは，ひとえに博士課程に誘ってくださった比田井教授のご尽力によると感じております。心より感謝いたします。

同研究室の森田昇教授に於かれましては，輪講での鋭い指摘から研究の心得に至るまで様々な金言をいただき，筆者の研究姿勢の基盤となりました。またお忙しい中，博士論文の審査員を引き受けていただき誠にありがとうございました。松坂壮太准教授に於かれましては，6年間にわたり輪講やミーティング，またティーチングアシスタントの際にご指導をいただきました。また共通の趣味により公私ともにお世話になり様々な相談に乗っていただきました。深く感謝いたします。また同研究室の伊東翔様には，研究の相談や国際会議での引率などお世話になりました。千葉明教授，松本祐一郎様には技術的なご指導をいただきました。誠にありがとうございました。

中本剛先生に於かれましては，学部，修士，博士課程の長きにわたり論文を審査していただき，誠にありがとうございました。鋭いご質問から，参考すべき論文の紹介など様々なご指導をいただき，大変参考になりました。尾松孝茂教授に於かれましては，学部から博士にいたるまで実験装置の製作や調整に関して多大なるお力添えをいただきました。また数々のシンポジウムや国際会議においてご一緒させていただき，大変勉強になりました。ご多忙の中，博士論文の審査員を引き受けていただき，誠にありがとうございました。

産業技術総合研究所，杵野由明様におかれましては，電解エッチング実験において実験条件のご提案から観察に至るまで尽力していただき，誠にありがとうございました。

また所属研究室にて共に勉学に励んだ学生の皆様，秘書の桂巻歩様には大変お世話になりました。特に，共に研究テーマに励んだ平井はるな氏，佐藤正隆氏，吉田彪人氏，坂本康輔氏，川原一馬氏には，研究の相談から情報共有など日々の活動を共に過ごせたことに感謝いたします。また同研究室の博士課程学生として，西岡宣泰氏，佐藤俊氏，川村拓史氏，今井健太郎氏，稲垣史彦氏，斉藤奈美子氏には研究面，生活面ともに大変お世話になり，心から感謝いたします。また様々な資料の添削や，研究への指摘などに助力いただいた，同研究室の都田海人氏，河野美優香氏にも感謝いたします。最後に，皆様のますますのご発展，ご活躍を祈願しまして，謝辞に代えさせていただきます。ありがとうございました。

令和5年2月

徳永 大二郎