

## 有機薄膜に対するレーザ加工特性の実験的評価

## Experimental Evaluation of Laser Processing Properties for organic thin film

小野 秀介<sup>†</sup>, 角谷 知樹<sup>††</sup>, 中根 孝英<sup>††</sup>, 津田 紀生<sup>††</sup>, 山田 諄<sup>††</sup>, 落合 鎮康<sup>††</sup>  
Shusuke ONO<sup>†</sup>, Tomoki KADOYA<sup>††</sup>, Takahide NAKANE<sup>††</sup>, Norio TSUDA<sup>††</sup>, Jun YAMADA<sup>††</sup>,  
Shizuyasu OCHIAI<sup>††</sup>

**Abstract** Femtosecond and nanosecond laser processing properties of organic thin film are evaluated by observation with laser microscope to study laser patterning technique for organic solar cell. Femtosecond laser processing quality is better and the required laser energy is lower in comparison with nanosecond laser one due to laser processing phenomena. In addition, using assist-gas is not good for micro processing of organic thin film. Because, the micro processing does not achieve in this case. For laser patterning quality, the interaction between laser and plasma and the stage speed also relates for processing quality.

## 1. はじめに

有機薄膜太陽電池は製造時の CO<sub>2</sub> 発生量が少なく、設置場所に制限がなく持ち運びも可能であることから、将来の再生可能エネルギー源としての条件を満足したデバイスであると考えられる。有機薄膜太陽電池のモジュール化にはパターニング加工[1]が必須でありレーザを用いることで集積度の高いデバイスを製作することが出来る。2008年に三菱商事株式会社、独立行政法人産業技術総合研究所及びトッキ株式会社による発表されている。一般に無機太陽電池は活性層の成膜にマスクングを行った後でプラズマ CVD(Chemical Vapor Deposition)法やスパッタリング技術を用いて行われるが有機化合物を用いる場合はこのような手法は好ましくない。有機化合物は遷移温度が無機化合物よりとても低いことから高温高圧の環境下では材料の構造が維持されず吸収波長特性など、一定の品質を維持した成膜ができなると考えられる。従ってパターニングを行う際には有機化合物を直接加工する方法が良いと考えられる。

パルス発振レーザを用いた加工はレーザ光を集光することで高エネルギーを瞬間的かつ局所的に注入することができることからレーザ波長程度の超微細加工が実現

できることが知られている。レーザ加工は光エネルギーを熱エネルギーに変換することで達成される。この過程においてレーザが照射されている領域の周囲へ熱が拡散することによってダメージが生じその結果として加工品質が低下することが問題視される。熱の発生量が増えないようにレーザの照射時間が熱の拡散時間より非常に短いことが必要とされる。近年ではレーザシステム開発技術の発展から CPA(Chirped Pulse Amplification)法によりハイパワーで超短パルスなフェムト秒レーザを用いた加工が利用できるようになった。有機化合物に対してのフェムト秒レーザ加工ではレーザ照射によるダメージ[2]が生じにくいことが調べられている。

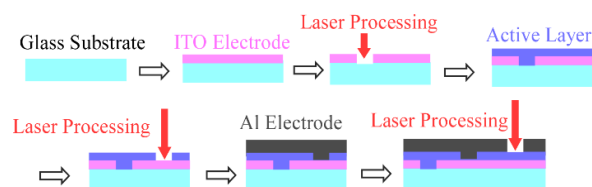


図.1 レーザパターニング加工の模式図

パターニング加工の模式図を図 1 に示す。パターニング加工は図中に示すように ITO(Indium Thin Oxide)電極、活性層、Al 電極線加工に施す。このような加工によって太陽電池のセルが分けられ結果として複数のセルが直並列接続された構成がセル同士に配線をつなぐこと無く達

<sup>†</sup> 愛知工業大学大学院 工学研究科 (豊田市)

<sup>††</sup> 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

成される。活性層の成膜は可溶性のある有機化合物を用いることでスピコート法などの非常にシンプルな成膜技術を用いることが有力視されている。

本論文では活性層に用いられる PCDTBT を用いてレーザーによる加工特性（レーザーフルエンスの変化に対する加工された面積や深さ）、パターンニング加工した結果についてもまとめた。レーザー光源にパルス幅の違う 2 種類のレーザーを用いることで加工現象の違いに基づいて考察した。

## 2. 実験準備

実験手順図を図 2 に示す。フェムト秒レーザーとして THALES LASER 社製の Ti:sapphire レーザ発振システム ALPHA10 を使用した。発振波長は 800nm、レーザーパルス幅は<300fs である。ナノ秒レーザーとして LOTIS 社製の YAG(Yttrium Aluminum Garnet) レーザ発振システム LOTIS TH LS-2135 を用いた。発振波長は 1064nm、レーザーパルス幅は 12ns である。これらのビーム断面内のレーザーエネルギー分布図を図 3-a と図 3-b に示す。どちらも Gaussian 型であることが確認できる。レーザー光が軸外し放物面鏡に集光されることで加工が行われる。加工によって除去された材料が加工領域に再堆積しないように加工ステージは地面に対して垂直に設置した。加工された領域の観察はキーエンス社製のレーザー顕微鏡 VK-X200 を使用した。分解能は Z 方向では 1nm、水平方向では 300nm である。

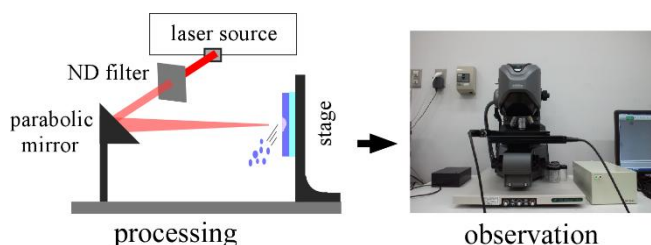


図.2 実験手順図

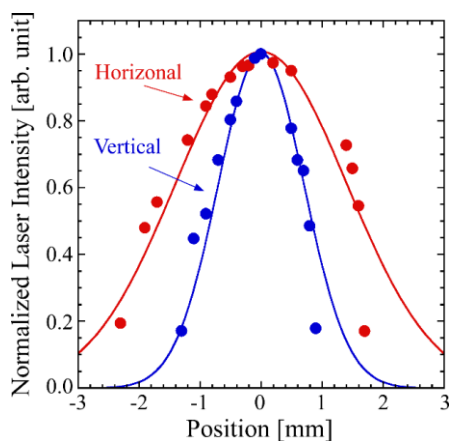


図.3-a フェムト秒レーザービームのエネルギー分布

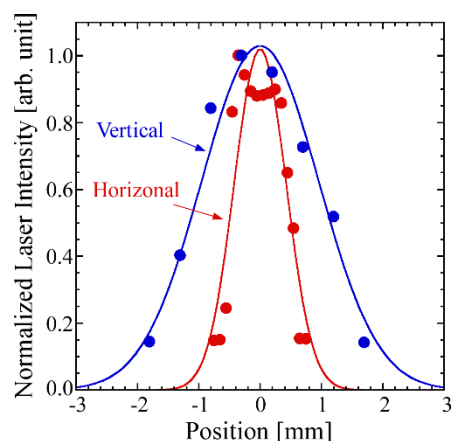
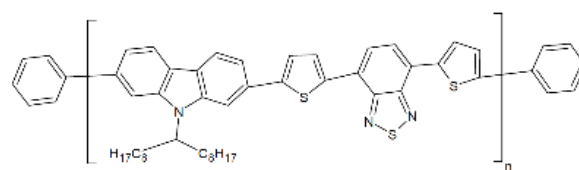


図.3-b ナノ秒レーザービームのエネルギー分布

実験では Poly[[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl] (以下、PCDTBT) を使用した。その分子構造式を図 4 に示す。



PCDTBT

図.4 PCDTBT の分子構造式

PCDTBT は P 型有機半導体でありエネルギーバンドギャップは 1.9eV である。吸収スペクトラムは波長 576nm でピークになる。ここでのバンドギャップは最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位差を指す。

## 3. レーザ加工現象の基礎

レーザー加工現象はレーザーパルス幅によってその物理過程が異なる。レーザーパルス幅の程度はパルスの立ち上がり立ち下りの時間スケールと関連がある。レーザー光による加工が行うことが出来る最小のレーザーパワーは閾値パワーと呼ばれる。この閾値フルエンスを超えるレーザーパワーが注入されている間は加工が行われることになる。閾値以下のレーザーパワーでは材料は加熱されるのみである。これより、フェムト秒レーザー加工では材料がほとんど加熱されないため非熱加工が実現されナノ秒レーザー加工では材料の加熱過程が無視できない熱加工が実現される。レーザーによる加工は除去される領域を高温高压なプラズマ状態にさせ、それが噴出することで成し遂げられる。フェムト秒レーザー加工は非常に短い時間スケールで

光電離と光電界による電荷分離が行われることで電子とイオンのクーロン相互作用に基づくクーロン爆発が主要なプロセスである[3]。ナノ秒レーザ加工ではレーザ電界に誘起された分子振動が伝搬していくことで生じる熱解離過程が主要なプロセスである[4]。

#### A) レーザ加工面積に関するモデル[5]

加工面積の推定はスケール則を用いて行われる。その詳細について以下に示す。

$$\frac{F}{F_{th}} = \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}\right). \quad (1)$$

ここで $F$  [ $J/cm^2$ ]と $F_{th}$  [ $J/cm^2$ ]はレーザフルエンスと閾値レーザフルエンス、 $x$  [mm]と $\sigma_x$  [mm]はレーザビームの半径とガウス分布の拡がりの程度を表す定数である。エネルギー分布から閾値レーザエネルギーを超えた範囲では加工が達成されるという仮定を行うことで加工面積を $x$ と $y$ に関する(1)式を用いて求める。ここで $y$ はビーム面に対して $x$ と垂直な方向の半径である。加工面積は楕円になることが図.3-aと図.3-bから推測される。楕円の面積 $S$ は

$$S = 2S_0 \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right). \quad (2)$$

ここで $S$  [ $mm^2$ ] =  $\pi xy$ 、 $S_0$  [ $mm^2$ ] =  $\pi\sigma_x\sigma_y$ であり $S_0$ はスポット面積である。

#### B) レーザ加工深さに関するモデル

レーザ光の吸収は発色団(chromophore)によって行われる。これらは分子中のC=C、C=N、C=O、C=S結合が含まれる。これらは不飽和結合を含んでいるため $\pi$ 電子を持つ。この $\pi$ 電子が $\pi-\pi^*$ 遷移や $n-\pi^*$ 遷移することでエネルギーが吸収される(ここで $\pi$ は結合性軌道、 $\pi^*$ は反結合性軌道、 $n$ は非結合性軌道である)。

材料が入射光を非線形的に吸収する場合は多光子吸収モデルを用いて加工深さを考慮する必要がある。始めに2光子吸収モデル[6]について紹介する。レーザ光の単位深さあたりの減衰量は線形的な吸収過程と非線形的な吸収過程の重ね合わせで表されるので

$$\frac{dF}{dx} = \alpha F + \beta(1-R)F^2. \quad (3)$$

ここで $\alpha$ や $\beta$ 、 $R$ は1光子吸収係数、2光子吸収係数、エネルギー反射係数である。(4)式を $F$ について $F$ が閾値レーザフルエンス $F_{th}$ に対して大きく上回らない条件で解くと

$$\int_{F_{th}}^F \frac{dF}{\alpha F + \beta(1-R)F^2} = \int_{d_0}^d dx, \quad (4)$$

$$d = d_0 + \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{\alpha F + \beta(1-R)F^2}{\alpha F_{th} + \beta(1-R)F_{th}^2}\right), \quad (5)$$

となる。ここで $d_0$ は光の浸透長である。

古典吸収モデル[7]では(3)式の第2項は無視される。このような条件下では

$$d = d_0 + \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right). \quad (6)$$

が導かれる。

## 4. 実験結果

### A) 加工品質の調査

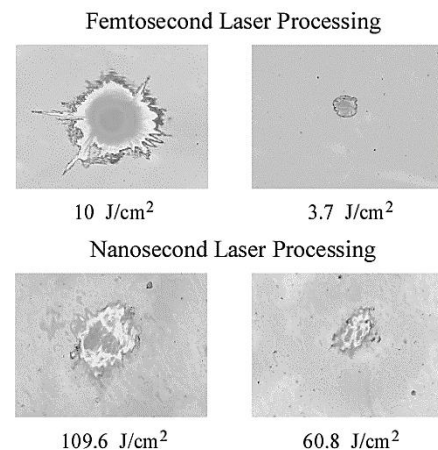


図.5 PCDTBT に対するレーザ加工された表面像

レーザ加工された加工面のレーザ顕微鏡による表面像をレーザ光源に関して比較したものを図.5に示す。レーザ光源に関する加工品質の比較ではプロファイルの明瞭さに関して大きな違いが見られる。加工現象の違いを考慮するとフェムト秒レーザによる加工はビームのエネルギー分布が反映されているような加工がホールを中心付近とエッジ付近での画像の明暗の違いから見られる。ナノ秒レーザ加工ではビームのエネルギー分布が反映された加工が行われているように見えない。ホールのエッジでは溶融の影響が見られており加工品質が悪いことが見られる。加工面のプロファイルを調べると表面像で確認できる面積より大きい加工が行われていることが分かった。加工面の明瞭さに関する閾値を考えるとフェムト

秒レーザー加工では  $3.7\text{J}/\text{cm}^2$  程度であり、ナノ秒レーザー加工では  $60.8\text{J}/\text{cm}^2$  程度であることが見られた。

#### B) フェムト秒レーザー加工特性の測定結果

図 6 にフェムト秒レーザー加工におけるレーザーフルエンスの変化に関する加工面積と加工深さについての実験結果をまとめた図を示す。PCDTBT に対してスケール則と 2 光子吸収モデルを実験結果に適用した。PCDTBT の励起はバンドギャップがそれぞれ  $1.9\text{eV}$  であるのでフェムト秒レーザー光の光子 1 個あたりのエネルギーが  $1.5\text{eV}$  であることより 2 光子吸収モデルが適用できると考えられる。

スケール則を用いて加工面積の変化を評価する。レーザーフルエンスが閾値付近の大きさになるとスケール則が適用できないことが分かり微細加工が行われていることが理解できる。加工深さについては閾値レーザーフルエンス付近では有機薄膜太陽電池の活性層の理想的な厚さである  $200\text{nm}$  程度の加工深さが得られている。

#### C) ナノ秒レーザー加工特性の測定結果

図 7 にナノ秒レーザー加工におけるレーザーフルエンスの変化に関する加工面積と加工深さについての実験結果をまとめた図を示す。加工面積はフェムト秒レーザーのものとは比べてレーザーフルエンスに依らず大きいことが見られる。加工面積をスケール則を用いて評価すると閾値フルエンス付近でも理論に従う結果が得られている。加工深さについてはフェムト秒レーザー加工時より浅いことが見られる。古典モデルを用いて測定結果を評価すると古典モデルに従っていることが見られる。

### 5. パターニング加工技術のための基礎評価

#### A) アシストガスを用いた場合の加工特性

産業におけるレーザー加工では加工面にデブリが再堆積しないようにアシストガスを用いることが一般的である。このようなことから同様の実験配置図で加工中に空気のアシストガス ( $1\text{kg}/\text{cm}^2$ ) を用いた場合の PCDTBT に対する加工特性について調べた。ここでの測定ではより高分解能で測定することが必要であったためテラーホブソン社のレーザー顕微鏡タリサーフ CCI Lite を使用した。Z 方向の分解能は  $0.01\text{nm}$ 、水平方向では  $0.33\mu\text{m}$ 。測定結果について図 8、図 9 に示す。アシストガス使用時でのレーザー加工は非使用時と比べて加工面積が大きくなっていることが見られる。加工深さについてはレーザー光源によって特徴的な違いが見られる。

フェムト秒レーザー加工ではレーザーフルエンスの増加とともに加工面積は増加し加工深さはほとんど変化しないことが見られる。ナノ秒レーザー加工においてはレーザー

フルエンスの増加とともに加工面積は増加し加工深さは減少していくことが見られる。

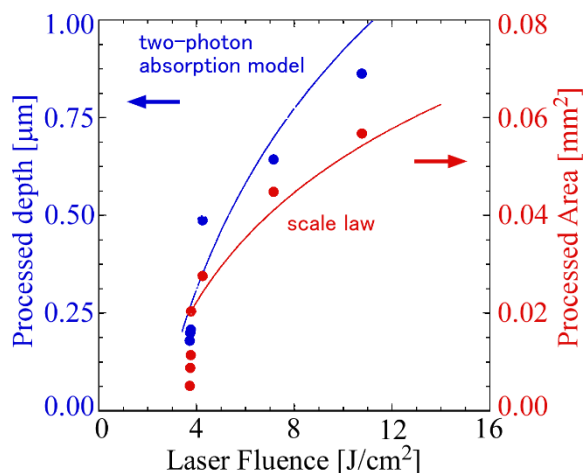


図.6 PCDTBT に対するフェムト秒レーザー加工特性 (アシストガス非使用時)

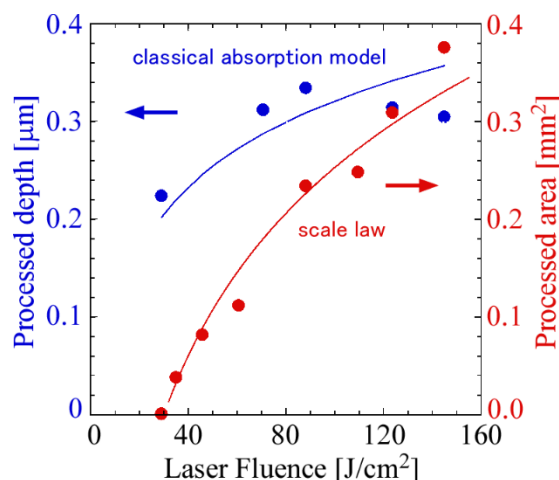


図.7 PCDTBT に対するナノ秒レーザー加工特性 (アシストガス非使用時)

レーザー光の加工材料への照射時間が長時間だと加工時に発生したプラズマがレーザーの入射を妨害するプラズマシールド効果[8]が生じることが知られている。このとき、レーザーエネルギーはプラズマの加熱に費やされる。この理解からナノ秒レーザー加工ではレーザーに加熱された高温のプラズマが加工時に発生しておりアシストガス中の原子も含んだプラズマからの熱伝導によって加工面積が非使用時より増加しプラズマが高密度であることからシールド効果の影響が強くなり、レーザーフルエンスの増加とともに加工深さが浅くなることが考えられる。フェムト秒レーザー光は集光すれば空気をもプラズマ化出来る



ことが確認されているため[9]加工材料上のアシストガスがプラズマ化されることでそのプラズマで加工が行われていることが考えられる。

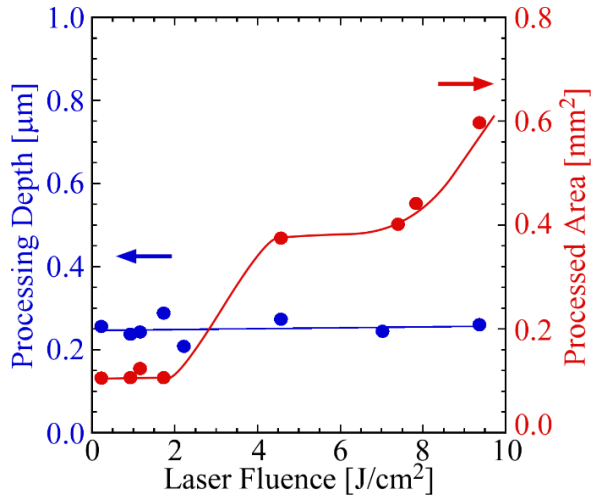


図.8 PCDTBT に対するフェムト秒レーザ加工特性 (アシストガス使用時)

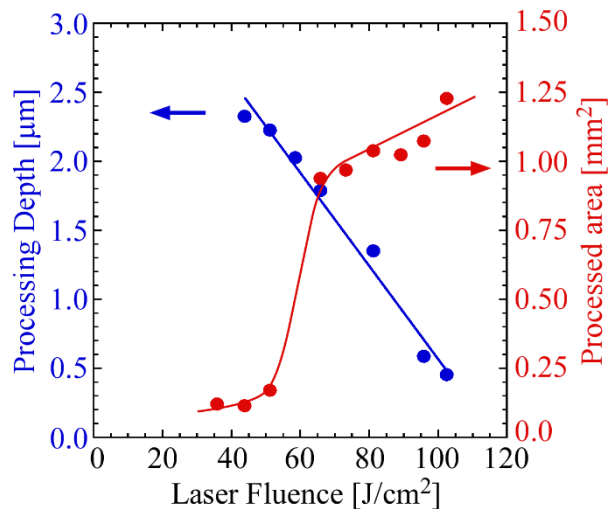


図.9 PCDTBT に対するナノ秒レーザ加工特性 (アシストガス使用時)

## B) パターニング加工特性の評価

レーザパターニング加工特性の評価のために加工ステージを National Instruments 社製の LabVIEW を用いてステージを一定の速度で移動させ、アシストガスを使用せずに加工を行った。レーザパルスは 10Hz で繰り返していることと前述した単パルス加工時での実験結果を基にステージの移動速度を考慮した。

ナノ秒レーザとフェムト秒レーザを用いた場合での

パターニング加工時の表面像を図 10 に示す。ステージの移動速度 1.5mm/s での表面像である。ナノ秒レーザのレーザフルエンスは 67J/cm<sup>2</sup> である。ナノ秒レーザ加工では加工時に発生する衝撃波が加工材料を破損させるので低フルエンスで加工を行った。ステージの移動速度が遅いと加工時に発生したプラズマが連続照射によって長時間暖められることからプラズマで加工している様子が見られ、加工開始時よりも終了時近くの方が加工の線幅が広がっていた。フェムト秒レーザ加工時ではプロフィールは明瞭であることが見られる。

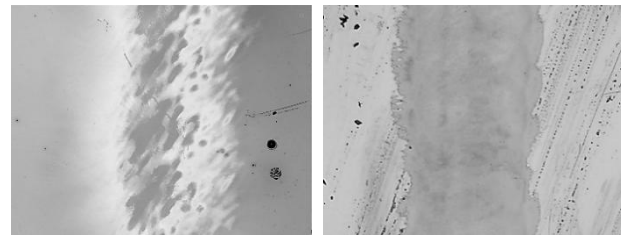


図.10 レーザ照射時間に関するパターニング加工品質 ナノ秒レーザ使用 (左) フェムト秒レーザ使用 (右) (アシストガス非使用時)

フェムト秒レーザを用いた場合でのパターニング加工品質についてステージの移動速度を変化させた時の表面像を図 11 に示す。フェムト秒レーザのレーザフルエンスは 5.4J/cm<sup>2</sup> である。ステージの移動速度が遅いと加工面積の重なりが大きくなりきれいな線状の加工が行われていることが分かる。ナノ秒レーザを用いた場合には衝撃波などの 2 次的作用も加工品質に影響をあたえることからフェムト秒レーザを用いたパターニングは有機薄膜に対して適していることがこれらの結果から考えられる。

## 6. まとめ

本論文ではレーザパルス幅に関する有機薄膜に対する加工特性をレーザ顕微鏡で調査した。レーザパルス幅が加工品質に大きく影響を与えていることが理解された。微細加工にはフェムト秒レーザを用いた加工の方が適していることが実験結果より考えられる。このとき、アシストガスを用いると加工深さを制御することができる。パターニング加工では単発加工での理解の他にレーザプラズマ相互作用過程も加工品質に関連していることが分かった。ナノ秒レーザを用いた加工では加工品質は悪いが加工体積が大きいのでレーザ PVD 法などといった加工以外の用途に適していることが考えられる。

## 謝辞

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

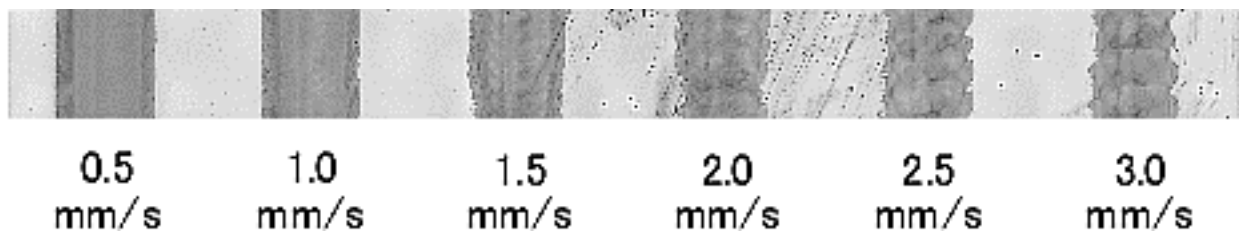


図.11 フェムト秒レーザーレーザーパターニング加工品質のステージスピードを変えた時の加工品質の変化  
(アシストガス非使用時)

を受けて行われた。

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

#### 参考文献

- [1] E.Kymakis et al, Adv.Funct.Mater.**23**(2013)2742.
- [2] T. KURATA et al, Review of the Laser Engineering **41**, 356(2013)
- [3] Puerto D, Siegel et al, J. Opt. Soc. Am. B **27** 2010(1065).
- [4] Schmidt et al, J. Appl. Phys., **83**, (1998)5458.
- [5] Liu J M, Opt. Lett. **7** 1982(196).
- [6] David J. Hwang and Costas P. Grigoropoulos, J. Appl. Phys. **99**, 2006(083101).
- [7] Juha et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 034109(2005).
- [8] 塚本 進ら 溶接学会全国大会概要 第 64 集('99-4)
- [9] S. TZORTZAKIS et al, Phys.Rev **60**, (1999)R3505.

(受理 平成 27 年 3 月 19 日)