

フェムト秒レーザー加工の加工率向上に関する基礎研究

京都大学 化学研究所 先端ビームナノ科学センター
准教授 橋田昌樹
(平成19年度一般研究開発助成 AF-2007210)

キーワード：フェムト秒レーザー、レーザーアブレーション、金属

1. 研究の目的と背景

固体の熱緩和時間 ($>10^{-12}$ 秒) よりも短いパルス幅のフェムト秒レーザー ($<10^{-13}$ 秒) を固体に照射すると、従来の長パルスレーザー ($>10^{-10}$ 秒) の場合には観られない諸現象が観測されている[1]-[5]。例えば、レーザー波長 (800nm) よりも遥かに短いピッチ (300nm) のナノ周期構造が固体表面に形成できること、また、原子層以下 (<0.1 Å) の加工深さで掘れることが見出されている。これらはいずれもフェムト秒レーザーアブレーション特有の現象であり「ナノアブレーション」と呼んでいる。特に応用面において、このフェムト秒レーザー特有の加工技術が、金属、半導体、絶縁物の全てに適用可能であることから、「物質の高付加価値化に関する研究」を進展させるものとして学界や産業界で注目され、応用研究が盛んに行われている。しかしながら、アブレーション機構は明らかにされておらず、制御性の高いナノ構造形成や高加工率の実現が課題として残されている。これらを背景に我々は、フェムト秒レーザーによる金属アブレーションの物理機構解明を明らかにすることを目的に、固体表面よりイオンが離脱する臨界強度近傍の照射強度において微少飛散するイオンの速度分布や価数分布などの特性を調べることにした。

著者の所属するグループでは、フェムト秒レーザーアブレーションを図1に示した時系列で4つの過程に分類し、レーザーと金属の相互作用物理の解明に取り組んできた。①レーザー吸収過程においては、多光子吸収が支配的に起こっていることを実験的に明らかにし[6]、②レーザー誘起表面プラズマ波形成については、レーザー光の表面プラズマ波へのパラメトリック崩壊過程(バルクプラズマの場合は誘導ラマン散乱と呼ばれる)が起こっているとして④ナノ周期構造形成のレーザーフルーエンス依存性を上手く説明している[7]。しかし、残る③イオン放出過程については、特に申請者が興味のあるアブレーション閾値近傍では、放出イオン数が1レーザー照射当たり1個程度という極めて少ない放出量であり、これまで実験が全く行われていない。そのためイオンのスペクトルは明らかにされておらず、放出過程の詳細な議論されてこなかった。

本研究では低放出量のイオンを検出するシステムを構築し、荷電粒子放出過程を議論するうえで重要なイオンのエネルギー分布を測定することを目的とする。特に、固体表面よりイオンが離脱する臨界強度近傍の照射強度において微少飛散イオンの特性を調べるためパルスカウント

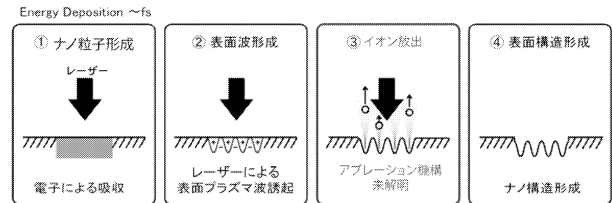


図1 金属のフェムト秒レーザーアブレーション機構

計測による飛行時間スペクトル測定を構築することにした。そして、実験により得られるイオンエネルギー分布のレーザーフルーエンス依存性からナノ周期構造形成過程との関連を議論しフェムト秒レーザーアブレーション機構の解明を試みたので成果を報告する。

2. 実験方法

実験配置を図2に示す。銅ターゲットにT6レーザーシステム[8]から供給されるフェムト秒レーザーを集光照射して、表面から放出するイオンの質量スペクトルとエネルギースペクトルを測定した。レーザーの中心波長は 800nm、パルス幅は 130fsである。レーザーは銅ターゲット垂直軸に対して入射角度 70° で照射した。レーザーは焦点距離 $f=300$ mmの両凸レンズにより、銅表面上に集光した。集光スポットサイズは集光モニターにより測定し、 $50 \times 140 \mu\text{m}^2$ (楕円)であった。レーザー照射により放出するイオン検出器として有効径 40mm ϕ の MCP (Micro channel plate) を用いた。MCP はターゲット垂直方向に距離145cm離れた位置に配置した。すべての実験は 3×10^{-7} Pa 以下の真空度で行った。レーザーエネルギーは波長板と2枚の偏光子対により、 $0.01 - 20 \text{ J/cm}^2$ の範囲で変化させた。

イオンエネルギー測定では、レーザー照射1ショットあたりに放出されるイオン量が数個以下の場合にはパルスカウンティングモードを、数十個以上の場合にはカレントモードでスペクトルを採用し測定を行った。パルスカウンティング測定では、20,000回照射することにより、1つのエネルギースペクトルを得た。

ターゲットには純度 99.96%、多結晶の銅板を用いた。鏡面研磨した銅ターゲットをアセトンで50分間超音波洗浄した。その後、アセトンを CO_2 クリーナーで除去し、さらに、照射チャンバーに設置後スポットサイズ $130 \times 300 \mu\text{m}^2$ 、フルーエンス 200 mJ/cm^2 、10Hz のフェムト秒レーザー (中心波長 800nm・パルス幅 130fs) を1分間

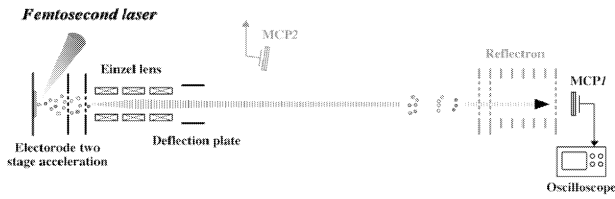


図2 TOF法による放出イオンのエネルギー測定

照射することにより、表面付着物を除去した。ターゲット金属の表面処理を行わなかった場合、炭化水素と思われる成分が多く現れるため表面処理をすることで再現性のよい実験を可能にした。

3. 実験結果と考察

レーザーフルーエンスを 10 mJ/cm^2 から 2 J/cm^2 まで変化させ、放出するイオン種とイオン量を測定した。P 偏光照射の場合は 28 mJ/cm^2 、S 偏光照射の場合は 11.4 mJ/cm^2 から銅イオンの放出を確認した。レーザーフルーエンスを増大させていくと、P 偏光照射の場合 940 mJ/cm^2 以上、S 偏光照射の場合 760 mJ/cm^2 以上において、1 価のみならず多価の銅イオンが放出され、 2.0 J/cm^2 においては最大で 7 価の銅イオン放出を確認した。さらに P 偏光照射、S 偏光照射ともに 60 mJ/cm^2 において水素を除く放出イオンについて銅イオンの占める割合が 8 割以上となることを確認した。

図3 には、銅イオンのみに着目し、P 偏光照射における放出イオン量のレーザーフルーエンス依存性をまとめた。イオンの放出量はレーザーフルーエンスの増大に伴って増加し、測定したフルーエンス（およそ 20 mJ/cm^2 から 2 J/cm^2 ）において放出イオン量は 8 桁変化した。そして銅イオンが放出し始める、いわゆるイオン放出閾値は $F_{th,L} = 0.028 \text{ J/cm}^2$ であった。 0.195 J/cm^2 及び 0.470 J/cm^2 のフルーエンスにおいてイオン放出量が急激な増加（約 1 桁）を示す

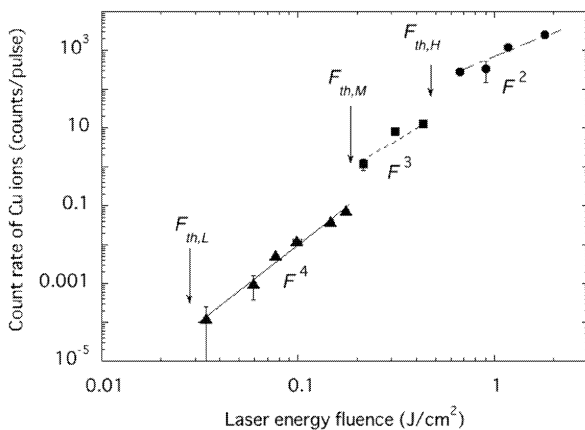


図3 放出イオン量のレーザーフルーエンス依存性

と同時にフルーエンス依存性が異なっている。従って $F_{th,M} = 0.195 \text{ J/cm}^2$ と $F_{th,H} = 0.47 \text{ J/cm}^2$ を異なる機構によるイオン放出閾値とした。放出イオン量 N_i は、 $F_{th,L}$ 近傍において $N_i \propto F^4$ 、 $F_{th,M}$ 近傍において $N_i \propto F^6$ 、 $F_{th,H}$ 近傍において $N_i \propto F^2$ の直線に一致することが見出された。ここで、 F はレーザーフルーエンスを示す。実験結果より、3 つのフルーエンス領域において、銅イオンは非線形吸収過程により生成しているものと推察される。本実験で得られた 3 つのイオン放出閾値は、既に報告されているクレーター分析による閾値 [6] と非常に良い一致を示している（図4）。図に示した中性原子放出のアブレーション閾値は 3 つ存在し、レーザーパルス幅に依存していた。アブレーション閾値は、非線形吸収過程がある場合、パルス幅に依存し次式により表される。

$$F_{th} = \left(\frac{E_{th}}{\xi_m} \right)^{\frac{1}{m}} \tau_p^{m-1} \quad (1)$$

ここで、 ξ_m は m 光子吸収係数、 E_{th} は融解熱、 τ_p はレーザーパルス幅を示す。 $F_{th,L}$ と $F_{th,M}$ はそれぞれ 3 光子と 2 光子吸収過程の結果に一致している。このことから、銅原子放出は m 光子吸収過程が支配的に起こっていることが明らかになった。一方、銅イオン放出は図3に示したように F^{m+1} に依存している。銅のイオン化ポテンシャルは 6.66 eV [9]、仕事関数は 4.65 eV である。従って、波長 800 nm のレーザー (1.5499 eV) では、銅原子をイオン化するには少なくとも 5 光子吸収過程が、銅表面から光電効果により電子放出させには 4 光子吸収過程が必要である。この単純な考察により F^{m+1} の依存性を示した実験結果を説明することは難しい。次に、固体表面に生成するイオンが多光子吸収と表面ポテンシャル障壁低下によるトンネルイオン化によ

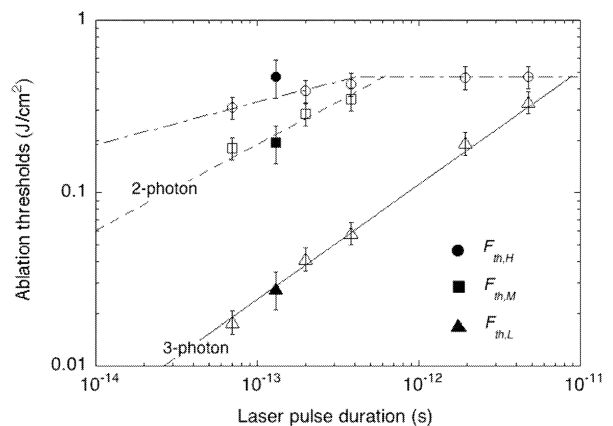


図4 アブレーション閾値のレーザーパルス依存性。本実験により得られたイオン放出閾値を記号 (●、■、▲) に示し、既に報告されているクレーター分析による中性原子放出のアブレーション閾値を記号 (○、□、△) に示した。

り生成されている可能性について考察する。実験では、銅表面に70°の入射角度でP偏光のレーザーを集光照射している。表面に垂直な電場が印加されると金属の仕事関数に変形し自由電子がトンネリングにより真空へ放出される確率が高くなる。固体表面に垂直な電場が印加された時のトンネリング確率はKeldishにより次式[10]で表されている。

$$\gamma = \left(\frac{v_L}{v_t} \right) = \frac{v_L \sqrt{2m_e W}}{eE} \leq 1 \quad (2)$$

ここで、 γ はKeldishパラエータ、 v_L はレーザー角周波数、 v_t トンネル周波数、 m_e は電子質量、 W は仕事関数、 E はレーザー電場振幅、 e は素電荷を示す。 m 光子吸収している電子では、仕事関数は $W - m\hbar\nu$ に置き換える必要があり、次式になる。

$$\gamma = \frac{v_L \sqrt{2m_e (W - m\hbar\nu)}}{eE} \leq 1 \quad (3)$$

ここで、 $v_L = 3.75 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 、 $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、 $W = 7.449 \times 10^{-19} \text{ J}$ (銅)、 $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、 $F_{\text{th,L}} = 0.028 \text{ J/cm}^2$ に対応する電場は $E = 1.27 \times 10^9 \text{ V/m}$ 、 $F_{\text{th,M}} = 0.195 \text{ J/cm}^2$ に対応する電場は $E = 3.36 \times 10^9 \text{ V/m}$ 、 $F_{\text{th,H}} = 0.470 \text{ J/cm}^2$ に対応する電場は $E = 5.21 \times 10^9 \text{ V/m}$ である。

閾値フルーエンスにおいて、Keldishパラエータはそれぞれ、3光子吸収過程の $F_{\text{th,L}}$ において $\gamma_3 = 0.013$ 、2光子吸収過程の $F_{\text{th,M}}$ において $\gamma_2 = 0.47$ 、1光子吸収過程の $F_{\text{th,M}}$ において $\gamma_1 = 0.43$ である。全ての吸収過程 ($m=1, 2, 3$) において、トンネリングによって電子が放出し固体表面にイオンが生成される可能性が極めて高いことを示している (図5)。固体表面から放出される電子数と表面に生成されイオン数は、初期において同じ数だけ存在すると考えられる。放出される電子密度を評価するためFlower-Nordheim(F-N)モデルにより計算した。固体表面に垂直に電場が印加された時に放出される電子密度は次式[11]で表される。

$$J = \frac{A\beta^2 E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{B\phi^{2/3}}{\beta E}\right) \propto E^2 \quad (4)$$

ここで、 $A = 1.5 \times 10^{-6}$ 、 $B = 6.83 \times 10^9$ 、 β は電界増強係数、 ϕ は仕事関数、 E は表面に印加された垂直電場を示す。実験では、レーザー照射により $10^9 \sim 10^{10} \text{ V/m}$ の垂直電場が表面に対して印加される。この電場の範囲において(4)式の指数関数項は1になるため電子密度はレーザーフルーエンスに比例することになる： $J \propto F = E^2$ 。これらより、多光子吸収 $J \propto F^m$ と表面ポテンシャル障壁低下によるトンネルイオン化 $J \propto F$ によりイオンが生成されていると考えれば、その生成量は F^{m+1} に比例すると推察される。実験結果は、この推察により上手く説明することができる。表面に生成されたイオンは互いのクーロン斥力により爆発し、高い運動エネルギーをもって放出されているものと考えられる。イオンのエネルギーを測定すればクーロン

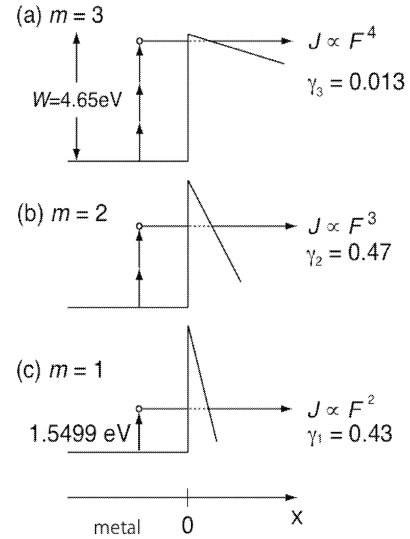


図5 多光子吸収と表面ポテンシャル障壁低下によるトンネルイオン化

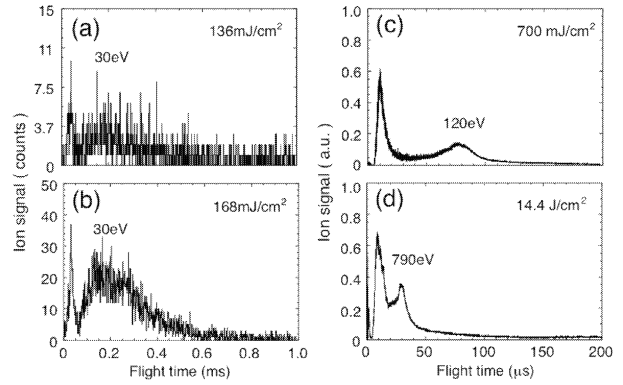


図6 銅イオンのエネルギー分布

爆発の機構を議論することができる。次の実験では、エネルギースペクトルの測定を行った。図6はP偏光照射に測定された典型的なエネルギースペクトルを示す。エネルギースペクトルはダブルピークを示す。速い成分は水素イオンであり、遅い成分は銅イオンを表している。136 mJ/cm²のとき、銅イオンのピークの位置から計算されるエネルギーは30eVであった。このような低いフルーエンスにおいて、30eVもの高エネルギーイオンの放出が確認されたのは初めてである。また14.4 J/cm²のときは790eVであった。レーザーフルーエンスが上がるにつれて、ピークに対応するエネルギー (以下ピークエネルギーと記す) が増大することを確認した。実験では質量スペクトルから、水素イオンを除く全体の放出イオン量に対する銅イオンの量は60 mJ/cm²において80%であった。ピークエネルギーのレーザーフルーエンス依存性を図7にまとめた。実験結果はレーザーによる電場による電場の方がポテンシャルを歪め、イオン放出に重要な要因であると考えられる。

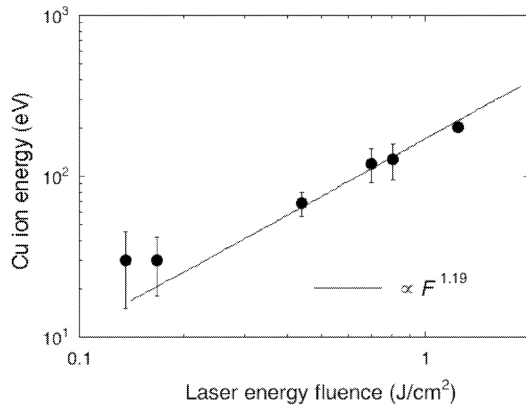


図7 ピークエネルギーのレーザーフルーエンス依存性

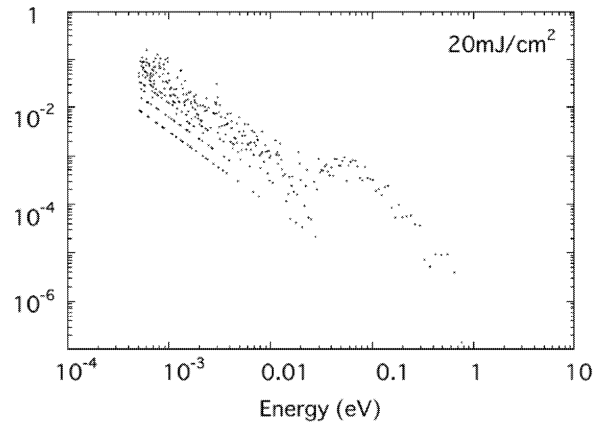


図8 放出電子のエネルギー分布

イオンの放出過程を次の2つのモデルを適用し比較する。

・ シース加速

・ クーロン爆発モデル 1. シース加速モデル

シース加速によるイオン放出過程を考えた場合、レーザーを金属表面に照射するとイオンを牽引するような高エネルギーの電子が放出すると考えられる。電子のエネルギースペクトルを図8に示す。低レーザーフルーエンス $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下では高エネルギー電子の放出は見られなかった。そのため、シース加速によるイオン放出過程は考えられない。電子エネルギーは 1eV 以下であり、先に述べた多光子吸収とトンネル効果により電子が放出している議論とも一致する。

2. クーロン爆発モデルクーロン爆発によるイオン放出過程を考える。フェムト秒レーザーを金属表面に照射すると、表面プラズマ波が誘起されると仮定する。もし、この波がレーザーパルス時間内に殆ど進行しないほど遅い(群速度が小さい)場合、固体表面に電荷の疎密波が形成され、局部的に帯電した場所がクーロン反発力により爆発を起こし、高エネルギーイオンが放出する。微小固体の3次元クーロン爆発モデルにおける放出イオンのエネルギー分布は $dN/dE \sim E^{-n}$ [12]で表され、球状の微小固体では $n = 1/2$ 、円柱状では $n = 0$ 、平面状では $n = -1/2$ になる。定性的な議論をするにあたり、レーザー照射固体表面に誘起されるプラズマ波による電荷分布が周期的な円柱状ワイヤーが並んでいる場合を想定し、それぞれの円柱ワイヤーがクーロン爆発することを考える。この場合、イオンの最大エネルギー E_{max} は以下のように表される。

$$E_{\text{max}} \propto Z^2 e^2 n_i R_0^2 \quad (5)$$

ここで、 Z はイオンの平均電荷、 e は素電荷、 n_i はイオン密度、 R_0 は円柱ワイヤーの半径を示す。ここで R_0 を金属表面に形成されるナノ周期構造のピッチに依存していると仮定する。一方、イオン密度はレーザー生成表面プラズマ波に比例している： $n_i \propto F$ 。

従って、最大イオンエネルギーはレーザーフルーエンスに比例することになる。最大イオンエネルギーのレーザーフルーエンス依存性を図7の直線に示す。図7より明らかのように、実験結果を定性的に説明することが分かった。つまりこの結果は、ピークエネルギーから見積もった局在化したイオンのサイズとナノ周期構造間隔が定性的に一致していることを示している。

4. 結論

本研究はアブレーション閾値近傍において放出するイオンの質量スペクトル及びエネルギースペクトルを測定することにより、フェムト秒レーザーのナノアブレーション機構の解明を目指した。中心波長 800nm 、パルス幅 130fs のレーザーを銅表面に照射し、そこから放出するイオンの特性を調べた。入射角度は 70° 、レーザーフルーエンスは質量スペクトル測定では、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ から $2\text{J}/\text{cm}^2$ まで、エネルギースペクトル測定では、 $136\text{mJ}/\text{cm}^2$ から $14.4\text{J}/\text{cm}^2$ まで変化させ測定を行った。本研究で明らかになった点は以下の通りである[13]。

- ・ 今日までに報告されている金属のアブレーション閾値よりも1桁低いレーザーフルーエンスにおいて、イオンの放出を初めて確認した。
- ・ P 偏光においては、レーザーフルーエンスが $940\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の領域においては1価の銅イオンのみ放出され、それ以上の領域では多価のイオンが放出されることを確認した。
- ・ S 偏光においては、レーザーフルーエンスが $760\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の領域においては1価の銅イオンのみ放出され、それ以上の領域では多価のイオンが放出されることを確認した。
- ・ レーザーフルーエンスを $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ から $2\text{J}/\text{cm}^2$ まで変化させると、放出イオン量は8桁増加することを確認した。
- ・ 銅イオンが放出し始める、いわゆるイオン放出閾値は $F_{\text{th,L}} = 0.028\text{J}/\text{cm}^2$ であった。 $0.195\text{J}/\text{cm}^2$ 及び $0.470\text{J}/\text{cm}^2$ のフルーエンスにおいてイオン放出量が急激な増加(約1桁)

を示すと同時にフルーエンス依存性が異なる。従って $F_{th,M} = 0.195 \text{ J/cm}^2$ と $F_{th,H} = 0.47 \text{ J/cm}^2$ を異なる機能に基づくイオン放出閾値とした。

• 放出イオン量 N_i は、 $F_{th,L}$ 近傍において $N_i \propto F^4$ 、 $F_{th,M}$ 近傍において $N_i \propto F^3$ 、 $F_{th,H}$ 近傍において $N_i \propto F^2$ の直線に一致することが見出された。

レーザーが高強度（多光子吸収が高確率で起こる）、強いレーザー電場（ポテンシャルが歪む）によって生じたトンネル効果により電子を放出し、イオン化していると考えるとイオン量の依存性をうまく説明できることが分かった。

• ピークエネルギーはエネルギーフルーエンスが 136 mJ/cm^2 のとき 30 eV となり、低フルーエンスでも高エネルギーイオンが放出されることを初めて確認した。

• 放出イオンの放出過程は、シース加速によるものではなくクーロン爆発によるものであると推察される。

• 銅イオンのピークエネルギーからクーロン爆発モデルを仮定した場合の局在化したイオンのサイズを見積もると、そのサイズのレーザーフルーエンス依存性は、ナノ周期構造間隔のレーザーフルーエンス依存性と定性的な一致を示した。

謝辞

本研究の一部は、(財)天田金属加工機械技術振興財団の研究助成(平成19年度)により実施されました。ここに明記して深甚な謝意を表します。また、実験の実施にあたり京都大学化学研究所の阪部周二教授、時田茂樹助教、当時の修士課程2年生の難波伸君、修士課程1年生の宮坂泰弘君の多大なる協力を頂きましたことを深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J. Reif, F. Costache, M. Henyk, S. V. Pandelov, Appl. Surf. Sci. **197-198**(2002) 891.
- [2] 橋田昌樹、藤田雅之、節原裕一、光学 **31**, 8 (2002) 621-628.
- [3] 橋田昌樹、長嶋謙吾、藤田 雅之、塚本 雅裕、甲藤正人、井澤 靖和, 9th Symposium on “Microjoining and Assembly Technology in Electronics”, Vol. **9** (2003) 517-522.
- [4] M. Hashida, M. Fujita, Y. Izawa, A. F. Semerok, Proc. SPIE Vol. **4830** (2003) 452-457.
- [5] N. Yasumaru, K. Miyazaki, J. Kiuchi, and H. Magara, Proc. SPIE Vol. **4830** (2003) 521-525.
- [6] M. Hashida, A. Semerok, O. Govert, G. Petite, Y. Izawa, and J. F. Wagner, Appl. Surf. Sci. **197-198**, pp. 862-867 (2002).
- [7] S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, K. Okamuro, Phys. Rev. B **79**(2009) 033409.
- [8] S. Tokita, M. Hashida, S. Masuno, S. Namba, S. Sakabe, Opt. Express **16**(2008) 14876.
- [9] T. A. Carlson, C. W. Nestor Jr., N. Wasserman, and J. D. McDowell, Atomic Data **2**(1970) 63.
- [10] L. V. Keldysh, Sov. Phys. JETP **20**(1965) 1307.
- [11] W.P. Dyke and W. W. Dolan: *Field Emission*, Linfield Colledge Mc Cminn Ville, Oregon, 1956) p. 90.
- [12] S. Sakabe, K. Shirai, M. Hashida, S. Shimizu, S. Masuno, Phys. Rev. A **71**(2006) 043205.
- [13] M. Hashida, S. Namba, K. Okamuro, S. Tokita, S. Sakabe, Phys. Rev. B **81**(2010) 115442.