

超臨界二酸化炭素中レーザー加工による 金属材料の深穴加工

吉木 啓介*

K. Yoshiki

1. 研究の目的と背景

不透明材料の深穴レーザー加工は加工穴入射時のレー ザー光の導入効率,深穴底面への加工光の伝送における伝 送効率,そして,加工後は加工くずの輩出効率等の影響を 受け,表面加工に比べて難易度が高い加工である.

超臨界二酸化炭素雰囲気中で加工することにより,透明 材料において従来技術の10倍以上の深穴加工が可能で あることを確認した1). 超臨界二酸化炭素とは二酸化炭素 を 7.4MPa, 31℃以上に圧縮加熱したもので, 超臨界二酸 化炭素中で背面照射によるレーザー深穴加工を行うこと で、少なくとも水中、空気中の10倍以上の深さの穿孔が 可能となり、穴径も安定していた.加工メカニズムは、加 工時の焦点近傍における超臨界二酸化炭素の化学反応と, 超臨界二酸化炭素の対流による超臨界加工くずの効率的 な排出によるものが考えられる.まず,前者は加工点近傍 の超臨界二酸化炭素が集光点において還元されて炭素が 生成され,それが光吸収を促進することで加工促進が起こ っている可能性がある.また,深穴においては穴内の自然 対流の大きさを表す尺度であるレイリー数が非常に低く, 穴径の4乗に比例し,穴深さに反比例する²⁾.よって,微 細深穴加工においては,空気,水等の雰囲気中では対流流 動はおこらないと考えて良い.しかし,超臨界流体におい ては、レイリー数のパラメーターのうち、流体物性に依存 する係数が極めて大きくなり,激しい対流が生じることが 分かる²⁾.これにより、加工くずが効率的に排出され、深 穴加工に寄与していると思われる.

このように、化学的、熱流体力学的観点から加工能力の 向上が説明されるが.本研究では、これを金属等の不透明 材料に適用することによって、同じく深穴加工の加工性能 の向上が期待されるかどうかを調査し、超臨界二酸化炭素 の特性を利用した加工方法を考案することによって、極め て深い穴あけ加工の実現可能性を検証した.また、それを 実現するための軸対称ベクトルビームであるラジアル偏 光を生成するレーザー加工用液晶素子を開発し、その高出 力光に対する耐性を調査した.また、本液晶素子は製品化 を行う流れができており、製造メーカー、代理店、製品に 対する国内外の大学、企業からのいくつかの引き合いを得 ており、最後に本製品の紹介も行う.

2. 理論

2.1 加工穴内環境のオープンサイフォン熱交換系とし ての熱流体力学的解釈



図 1 加工中の加工穴周辺のオープンサイフォン 熱交換系の流線,光路(a),および対流の明 視野像(b).

透明材料加工においては加工物背面からの光入射が可 能であるため,光の入射に影響を与える外乱は少ない.し かし,金属のような不透明材料では背面照射が行えず,穴 の開口部側から加工を行う必要がある.このとき,加工穴 内外の流体が,対流により屈折率分布をもち,入射光の光 路が変わることで加工に影響を与える.その様子を図1 に示す.加工を行うと流体の温度差から対流が生じ,その 流動形態は穴内と穴外で異なる.穴開口部の外で流動する 穴外対流は,加工穴内部や穴周辺から激しい対流が生じ, それが加工ビーム光路を乱し,加工穴への導入効率を低下 させる.よって,不透明材料の加工においては,超臨界流 体の激しい対流が加工に不利に働く.

一方,穴内における対流は深穴レーザー加工に有利に働く.加工中の穴は熱交換系としての分類上,閉塞穴内壁に 熱源をもつオープンサイフォン熱交換器に分類される.壁 面で温められた流体は浮力によって穴壁面に沿って上昇 し,穴外へ排出され,代わりに穴外の冷たい流体が穴中心 を通って穴底まで到達する.このように,穴の中心軸に対 して軸対称な対流の流れ場が生じることによって,図1に 示す軸対称な温度分布と屈折率分布が形成される.すなわ ち,中心付近に屈折率が高い領域が生じ,壁面近傍には屈 折率が低い高温領域が形成され,これは光ファイバのよう に導波路としての役割を担う.この導波路は壁面が高温を 保つ限り存在し続け,壁温が低下し,導波路が破れると, そこから加工光が侵入し壁面を再加熱することで,自己修 復的に導波路は保たれる.この導波路の持続可能な穴深さ を Lighthill の理論から導く.

れ内の熱交換において,対流発生の指標となるパラメー ターは

$$t_1 = \frac{\alpha g}{\nu \kappa} \frac{(T_0 - T_1)a^4}{l} \qquad \qquad \cdot \cdot \cdot \text{Eq. 1}$$

のように表される.ここで、 α :体積膨張率、g:重力加 速度、 ν :動粘度、 κ :温度拡散率、a:穴半径、l:穴深さ、 T_0 :母材温度、 T_1 :流体温度となる.これはLighthillの 論文中では無次元化温度とも呼ばれるが、無次元数として は浮力と温度拡散率の比を表すレイリー数に相当し、理論 的には t_1 の大きさによって、穴内の流れの状態が決まる. t_1 が 227を超えれば穴底まで対流が及び、3770を超えると 明確な境界層が現れ、182000を超えると乱流化して輸送 効率が落ちる.そのため、光導波路が形成されるには、 3770< t_1 <182000の範囲が最適な流動条件となる.

本式のうち, αgv⁻¹κ⁻¹は流体の物性に依存するパラメー ターであり,この値を二酸化炭素の温度圧力に対してプロ ットすると図2のようになる.水は10⁸オーダー,空気10⁶ オーダーといった値と比べて桁違いに高い値を持ってお り,温度と圧力で制御が可能である,特に臨界点近傍では 極めて大きな極大値をもつ.



そのため、a=0.1 mm,流体と母材の温度差 T_0-T_1 が 500 °C程度ある条件では、水も空気もほとんど対流は生じ ない. 一方、二酸化炭素の場合 500 mm の穴深さでも臨界 点近傍ではt=10000程度の層流流れが得られる.しかし、 このような対流が起こりやすい特性は逆に浅い穴におい ては加工に不利に働き、t>182000となり流れが乱流化し てしまう.また、穴外部においても乱流を伴う強い対流を おこし、加工を阻害する結果となる.このため、穴可能の 進行に追従して $\alpha gv^1\kappa^1$ 値を温度と圧力に制御することで、 t1の値を3770<t1<182000の範囲に保ちながら加工を行う.

例えば, a=0.1 mm, の穴あけ加工を想定し, 図1に示す 9つの温度圧力条件を切り替えながら加工する加工法を 理論的に導く.まず,加工開始時は条件9で穿孔し、乱流 の発生を抑える.本条件では乱流は起こらないが l=0.1 µm 程度まで加工が進むと対流が穴底まで到達しなくなる. そ のため、条件3まで等温昇圧して $\alpha gv^{-1}\kappa^{-1}$ を上昇させた後、 *I*=1 mm 程度まで穿孔する. その後,条件6まで徐々に等 温でリークしながら加工することで I=100 mm まで加工を 進め、次に、条件5まで温度を下げながら、最終的に 1=1 mまで加工を進める.これにより,理論上はアスペクト比 5000 となる. この方法で加工を行った時, 穴内の流速が 穴の伸長とともにどのように推移していくかを計算した グラフが図3である. 穴深さが進展するとともに, 温圧条 件が9,3,6,5の順で推移していくと同時に、流速が 増しており, 穴内の流体の交換にかかる時間が, 穴の深さ に関わらずほぼ一定であることを示している.



図3 穴の深さと穴内対流の流速の関係

また,本例は a=0.1 mm の例であるが,a=0.2 mm なら $l=5 \text{ m}(\mathcal{P} \land \mathcal{A} \land \mathcal{P} \land \mathcal{P}$

2.2 対流による穴内導波路の形成

対流の分布からレーザー加工における導波路形成を予 測するためには、穴内流体の温度分布から屈折率分布を求 める必要がある. Lorentz-Lorenz の式から求められる二酸 化炭素の密度と屈折率の関係はおおよそ線形と考えて差 し支えなく、図4に示す計算結果となる. この関係から、 実際に穴内に形成される温度分布から屈折率分布を計算 することができ、それに基づいて光路追跡法によって穴内 の加工レーザーの光路を予測することができる.



図4 二酸化炭素の屈折率の温度,圧力に対する依関係

なお,入射光は穴開口部の穴中心軸上に集光されるとする.そのため,導波路内の伝搬光路は光路が導波路中心軸 を含む平面内を通過するメリジオナル光線に限定する.また,穴は真直穴を仮定した.

計算例として, a=0.1 mm の加工穴を想定した穴内の温 度分布と入射光線の光路を図5に示す.穴中心に対して1 から30度まで1度刻みで入射角を変化させたときの光路 を示している.光路は反射,もしくは屈折の結果,光線が 中心軸方向へ伝搬方向を転換した瞬間までを表示し,穴内 壁に衝突しない光線のみを表示している.



全ての光線は穴中心から入射とし、図5(a)および(b)が 条件6,図5(c)および(d)が条件9の結果を表し、図5(a) および(c)は穴開口部付近,図5(b)および(d)は穴底付近で の温度分布から計算した光路となる.条件6と9の温度分 布は類似しているように見えるが,前者は屈折率が急変す る境界層を持ち,後者はそれがなく連続的な屈折率分布を 示す. そのため, 前者は屈折率の不連続面において面反射 に近い光路を辿る.ただ、入射角がある値を超えると反射 面を透過し、その先の連続的な屈折率勾配で緩やかに軌道 変化する.後者は連続的な屈折率勾配により,連続的な軌 道変化が得られる.また、屈折率差が大きいほど穴内を伝 搬できる許容入射角が大きくなる. ここで, Lighthill の理 論では穴底付近では穴開口部より温度境界層が薄いが,穴 内壁温度は一定と仮定されているため, 穴中心部と穴壁面 近傍の屈折率差は変わらない. そのため穴内を伝搬できる 許容入射角は計算上同じだが,境界層が薄いため,穴表面 の凹凸の影響によっては反射しないこともある.しかし理 想的な加工状態では穴底の温度の方が高いため,穴底の許 容入射角は大きくなり境界層も厚くなる.

また、このような境界層における反射・屈折特性は偏光 の影響を受け、p 偏光とs 偏光で反射率、透過率の入射角 依存性が異なる. 穴のような軸対称な加工においては、ラ ジアル偏光がp 偏光、アジマス偏光ならs 偏光入射となる. ここで、p 偏光は入射角によって透過率が大きく変わり、



図6 加工用圧力容器および入射パルス

ブリュースター角から臨界角までで無反射から全反射ま で反射率が変わる.よって,加工ビームにラジアル偏光を 採用し反射率を最適化できれば,穴内を加工穴底まで無減 衰で光を到達させることができる.具体的には図1におい て高屈折率領域から低屈折率領域へ向かう屈折率境界が 穴外と穴内にそれぞれあるが,その反射率を,それぞれ 0%,および100%に近づける必要がある.そのために は穴外対流の形状が重要であり,対流が上昇する際に流れ 場が細く収束していく流線が形成されるのが望ましい.そ れにより,穴外の屈折率境界への入射角をなるべく小さく する.加えて,適切な入射角でラジアル偏光入射すると, 穴外境界層おける透過率を最大化できる.一方で,穴内の 導波路の境界層では入射角がより大きくなるため,既に述 べた全反射となり,カップリング効率も伝送効率もほぼ1 00%とすることが理論的には可能である.そのため,穴 外対流の形状制御は加工にとって極めて重要である.その ため,穴外対流に着目して,加工を阻害しない加工条件の 探索を行った.また,偏光の制御に対しては,液晶偏光変 換素子の開発を行った.

3. 実験方法

加工装置として、図 6 に示す圧力容器を制作した.本 装置は上下に加工用レーザーを入射する窓,水平方向に加 工状態を観察する窓,そして,電熱加熱を行うための電極 ポートも備えられている.容器の圧力,温度の安定度はそ れぞれ 0.2 MPa,および 0.5 ℃以内となった.加工用レ ーザーはパルス幅 120 ns のナノ秒パルスレーザー光源



図7 加工動態観察機構

(LP-S500 FAYb レーザーマーカー, Panasonic) を用い, NA 0.03 の集光レンズで集光した. 波長: 1064 nm, パル スエネルギー1 mJ, 繰り返し周波数は 1 kHz, もしくは 10 kHz, 間欠周期は 0.1 s とした. 一度の間欠照射で入射 するパルス数(間欠パルス数)は 1 から 100 パルスまでを試 みた. 間欠周期は, 高速度カメラにより間欠照射間で相互 に影響が出ない十分な冷却時間を採用し, 0.2 s とした.

観察は、高速度カメラによるフリー撮影以外にレーザ ーパルスとの同期撮影も行った. 図 7 にそのシステム構 成を示す.レーザーパルスに同期したパルス信号にデジタ ル遅延発生機によって任意の遅れを与え、パルス照射,間 欠照射開始時から任意のタイミングで撮影を行った. 露光



図8 流動可視化のための穴断面観察機構

時間は 50 µs とした.

試料は金型用プリハードン鋼(日立金属製, FDAC)を 用いた.また,穴内対流を観察するための試料として,図 8 に示す観察装置を製作した.本装置は,カンタル板,幅 10 x 10 mm,厚み 0.5 mm に幅 200 µm,長さ 3 mmの 貫通溝をワイヤー放電加工で制作し,石英ガラス窓を耐熱 接着剤で接着して挟み込んだものである.本装置には上部 からレーザー入射ができるほか,外部電線ポートから電源 を接続し,電熱加熱を行うことによって対流を発生させる ことができる.また,対流の観察は発光微粒子(根本特殊 化学製,LumiNova-GLL-300FF)を超臨界中に分散させ, その追跡によって穴内の対流の有無,およびその流速を計 測した.



図9 加工穴内を移動する浮遊粒子.電熱加熱時 (a)、およびレーザー加熱時(b).

4. 実験結果

4.1 対流観察

電熱加熱で得られ図1中条件3⁴⁾,6⁵⁾,9⁶⁾の雰囲気内 での対流の様子を動画に示す.発熱量は26.6 Wとなってい る.条件3,6の条件において明視野で対流が明らかに観 察された.条件9に関しては濃淡が見えにくいが,高速な 流れが生じていることがわかった.また,条件6の雰囲気 中において5 W⁷⁾,12.5 W⁸⁾,25 W⁹⁾のレーザー出力で発 生した対流の動画を示す.同等の発熱量,雰囲気^{5,9)}で比 較すると,電熱加熱は主に穴内で対流が発生しているのに 対し,レーザー加熱では穴開口部周辺の穴外対流が強い. 電熱加熱では比較的母材全域が加熱される一方,レーザー は穴外対流で散乱された光が母材表面を加熱した結果で あると予想される.これらの所見から,対流の制御は電流 等,材料を均一に加熱する方法が有効な可能性がある.

次に粒子を分散し,穴外から粒子が侵入・排出される様 子を観察した.まず,26.6 Wの電熱加熱下,条件3¹⁰⁾, $6^{11)}$ で観察を行った.その結果,条件3では粒子が23 mm/s 程度の速度で穴内を下降,上昇した.一方,条件6では下 降する粒子のみで上昇する粒子は確認できなかった.これ は,条件3,6における密度がそれぞれ0.79 g/cm²,およ び0.47 g/cm²であるため,後者は重力に逆らって粒子を 上昇させることができなかったと考えられる.次に,条件 6において,26.6 W電熱加熱下¹¹⁾と25 Wレーザー入射時 ¹²⁾の粒子の動態を比較した.図9に示すとおり,いずれも 粒子が穴内に侵入する様子が確認できた.ただし,レーザ ー入射時のみ,粒子の下降のみで上昇は観察されなかった. これは,電熱加熱下の方が熱が穴内対流に多く費やされた 結果と考えられる.このため,電熱加熱が効率的な穴内対 流発生法として優れていることがわかり,実加工において は有用であることが示唆された.

4.2 パルス周波数の最適化

事前検証によって、パルスの繰り返し周波数が 50 kHz の場合、全く加工ができないことがわかっている.これは パルスエネルギーが減少しても同様である.

一方,繰り返し周波数 10 kHz 以下では加工が可能となった.そこで,繰り返し周波数の最適化を図るため,単一パルスの照射後の噴流の様子を観察した.パルスエネルギーは1 mJとし,その結果を図 10 に示す.

本結果より,加工後のプルーム噴流の成長は,パルス 入射後 60 µs 程度までおよそ 50 m/sの速度で噴流高さが 増大していき,100 µs で停止し,およそ 500 µs から1 ms 程度で噴流は熱伝導,拡散によって消滅する.



図 10 超臨界二酸化炭素中レーザー加工の噴流成長過程

このことから, 50 kHz の繰り返しパルスでは成長中の 噴流と加工レーザーが干渉することを意味している. 一方, 加工が可能となり始める 10 kHz 以下では,噴流は消失過 程にあるため,加工を阻害しない.よって,これらの結果 は従来の加工実験の知見と合致し,非定常流れの噴流を回 避しながら,定常的な対流を利用する加工条件が重要であ る.

4.3 間欠照射条件の最適化

加工パルスの繰り返しを 10 kHz, 1 kHz とし, さらに, 間欠入射パルス数を 100, および 10 としたときの加工結 果を図 11 に示す. それぞれ条件 3, 6, および 9 で加工 し,間欠照射の繰り返し周期は 0.2 s である.入射したパ ルスの総和は 120 万発に統一した.

本結果より,間欠照射を行った時,間欠パルス数が加工 に影響することが分かった.多すぎるとパルス周波数に関 係なく加工に失敗する傾向がある.比較的対流の影響を受 けにくい条件 9 が唯一安定した加工結果を得ていること からも、これは噴流ではなく対流の影響によるものである と考えられる.



(a) 間欠パルス数 10, 繰り返しパルス 10 kHz



(b) 間欠パルス数 10, 繰り返しパルス 1 kHz



(c) 間欠パルス数 100, 繰り返しパルス 10 kHz



(d) 間欠パルス数 100, 繰り返しパルス 1 kHz

図 11 間欠パルス照射における加工穴外観



本実験では間欠照射間の冷却時間は十分であるため,間 欠照射中の熱の蓄積と,それによって生じる対流が影響し ている可能性がある.そこで,間欠照射パルス数を変えて 加工結果の比較を行った.本実験では,入射パルスの総数 27000 発に固定した.









(b)穴深さ

(c)アスペクト比

図13 雰囲気条件によるレーザー穴加工の結果

その結果,条件3のとき10発,条件6のとき5発,条件9のとき20発の間欠パルス数において,最もアスペクト比が高い加工ができた.穴深さについては条件3のとき10発,条件6のとき50発,条件9のとき20発の時最大となった.また,条件3が最も高いアスペクト比と穴深さを得ることができた.

これは、雰囲気条件によって対流の起こりやすさが異な り、対流がレーザーを阻害し始めるまでの時間が異なるた めだと考えられる.そして、対流の悪影響を避け、加工穴 に効率的にレーザービームをカップリングできる条件を 整えれば、穴内対流の効果により、より効果的な深穴加工 が可能となることを示している.なお、条件6は条件3よ り更に対流が起こりやすく、本実験条件の範囲では対流の 阻害を防ぐ条件が無かったものと考えられ、パルスエネル ギー等を変更して最適条件を探索する必要がある.また、 理論でも述べたように、これらの雰囲気条件は、加工によ る穴形状の変化に応じて変えていく必要もあり、実際に穴 加工が進展すると、加工穴から噴出する対流が観察されな くなる.

5. まとめ・考察

最後に、二酸化炭素中の各温圧条件における最良の結果 を空気中での加工結果と比較した結果を図 13 にまとめる. 図 13(a)に開口部の穴径,図 13(b)に穴深さ,図 13(c)に アスペクト比をそれぞれ示す.これらの結果より、二酸化 炭素の雰囲気条件中では、穴径、および穴深さが、空気中 に比べ、最大でそれぞれ7倍、および3.2倍となっており、 除去能力が向上していることがわかる.アスペクト比も3 倍近く上昇しており、明瞭に効果が確認された.ただし、 条件6の効果に関してはまだ最適化する必要があり、加工 の動態観察からは、加工穴外の対流に阻害されている様子 が確認された.Lighthillの対流の理論に基づくと、本条件 では、より深い穴において、効果を発揮すると思われる.

また,本研究の意義は,不透明材料の超臨界二酸化炭素 中におけるレーザー加工の加工技術としての可能性を実 験的に見いだせた点である.当初,超臨界状態ではない条 件9でも,同一加工条件の空気中加工に比べて数倍の深穴 加工が可能であることは容易に確認できたが、これはあく まで気体に近い環境であり, 超臨界状態以上の温度, 圧力 下での効果が長らく確認できなかった. その理由は, 条件 3,6のような超臨界二酸化炭素のもつ極めて複雑な対流 である. 超臨界流体は気液界面が存在しないが, 密度が急 激に変化する Widom line とも呼ばれる境界が存在し、流 体の温度勾配により密度はもちろん,流体物性にも大きな 不均一を生じるため、流れが乱れやすくレーザー加工が難 しかった.しかし本研究で加工条件を最適化することで, 従来の成果を上回る成果が超臨界二酸化炭素で得られた ことは大きな成果であり, 穴内の対流や屈折率分布も明ら かに認められた.しかし、未検証のパラメーターはまだ多 く残っていおり、今後は、例えばパルス幅や1パルスあた りのエネルギーなどをパラメーターに加え,最適な加工条 件をさらに探索することが課題となる.そして,最終的に これらの加工条件を連続的に変えながら加工を行うこと により,理論に迫るより深い穴あけ加工の実現を目指す.

また,本実験によって明らかになった,超臨界流体中の 加工現象の特徴は,加工に関係する流動として,加工初期



図 14 偏光モード変換器の外観(a)と,高出力 レーザー入射時の素子温度(b),および ビーム径に与える変化

に生じるプルーム噴流(速度: 30~50 m/s, 観測時間: 100 µs ~1 ms),定常対流(速度: 50 mm/s, 観測時間: 1 ms~ 100ms)といった,時間スケールが異なる現象の組み合わ せで発生していることである.超臨界中のレーザー加工現 象を研究した例は Saitow ら¹³⁾, Terashima ら^{14,15)}のナ ノ粒子生成の研究があるが,これらは更に短い µs スケー ル以下の時間スケールの研究であり,本研究はその後の現 象がどのように進むかを明らかにする点に価値がある.

また,実験を進めていくうちに,通常の雰囲気流体中の 加工においても対流が大きく影響している可能性も示唆 された.例えば,明らかに超臨界二酸化炭素の対流による 阻害によって失敗した場合の加工痕と,不活性気体中の加 工失敗事例の一部が極めて似通っていた.よって,超臨界 流体中で起こる問題は,その他の雰囲気流体中で起こる問 題と共通点がある.このような一般的な加工の諸問題の基 礎研究として,流動が1桁程度遅く,動態を視認しやすい 超臨界二酸化炭素は,一般的な加工現象の解明にとっても 有用である.

6. 今後の見通し

加工条件を動的に変えることによって加工に進展に合わせた加工条件の最適化を試みる.具体的な条件は,温度, 圧力,および,加工レーザーのパルスエネルギーや,パルス幅,そして偏光も活用していく.現在,ビームの偏光分布を自由に変換できる透過型液晶デバイスを開発しており,位相をふくめてジョーンズベクトルのフルコントロールができる¹⁶⁾.また,高出力光にも対応でき,100 W レーザーの耐久試験でも問題なく使用できた.図14(a)にその外観,図14(b),(c)に,それぞれ,高出力 CW レーザー を入射したとき温度上昇,熱レンズ効果によるビーム径の 変化をそれぞれ示す.本素子はサファイア基板を使用して おり,一般的な液晶基板より高い熱伝導率によって効率的 な冷却を行い,加工用レーザーに対しても均質・低温であ り,熱レンズ効果も小さい.これにより,図1に示した導 波路効果を実現すに欠かせないラジアル偏光を生成し,さ らに乱れやすい超臨界中の流動に追従して,動的に偏光分 布を微調整することで,環境の変動に左右されずに安定し た加工デバイスを目指す.また,穴内からの戻りビーム光 の偏光分布から穴内の光の伝搬状態を計測するモニタリ ング用デバイスとしても活用していきたい.本液晶素子は, 偏光モード変換器という製品名で製品化中であり,オオア サ電子株式会社による製造を今後行っていく.

謝 辞

本研究は(公財)天田財団重点研究開発助成を受けて遂 行しました.ここに深く御礼申し上げます.

参考文献・動画リンク

- 1) K. Yoshiki: Proc. of SPIE, **10092** (2017), 100921K.
- M. Lighthill: Quart. J. Mech. Appl. Math., 6 (1953), 398-439.
- S. Haasegawa, K. Nishikawa, and K. Yamagata: Bulletin of JSME, 6 (1963), 230-250,
- 4) K. Yoshiki: Youtube, https://youtu.be/EcbujNXa6EO.
- 5) K. Yoshiki: Youtube, https://youtu.be/Q4dzsakYdQM.
- 6) K. Yoshiki: Youtube, https://youtu.be/kk-Q1VFg9WY.
- 7) K. Yoshiki: Youtube, https://youtu.be/GQVocxUZ5dE.
- 8) K. Yoshiki: Youtube, https://youtu.be/DT1EFrQmnoc.
- 9) K. Yoshiki: Youtube, https://youtu.be/GGloF_60pjU.
- 10) K. Yoshiki: Youtube, https://youtu.be/nJLYvzG8-Is.
- 11) K. Yoshiki: Youtube, https://youtu.be/Pd760n68kU8.
- 12) K. Yoshiki: Youtube, <u>https://youtu.be/webWH7J6URo</u>.
- K. Saitow, T. Yamamura, and T. Minami: J. Phys. Chem. C, **112** (2008), 18340-18349.
- 14) T. Kato, S. Stauss, S. Kato, K. Urabe, M. Baba, T. Suemoto, and K. Terashima: Appl. Phys. Lett., 101 (2012), 224103.
- 15) K. Urabe, T. Kato, S. Stauss, S. Himeno, S. Kato,H. Muneoka, M. Baba, T. Suemoto, and K. Terashima:J. Appl. Phys., **114** (2013), 143303.
- 16) K. Yoshiki, M. Hashimoto Japan Patent Kokai 2018-087885 (2017).