

高出力レーザー用液晶素子と超臨界流体中レーザー加工を用いた 金属の高効率超深穴加工

兵庫県立大学大学院工学研究科 機械工学科

助教 吉木 啓介

(平成 28 年度 重点研究開発助成 B 課題研究 AF-2016203)

キーワード：超臨界二酸化炭素，高出力光対応液晶，穴あけ加工

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。

既に我々は、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。超臨界二酸化炭素とは二酸化炭素を 7.4MPa、31°C 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¹⁾。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 LIBWE 法 (Laser-induced backside wet etching) に近い原理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

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、穴開口部から加工を行う必要がある。このとき、入射光が屈

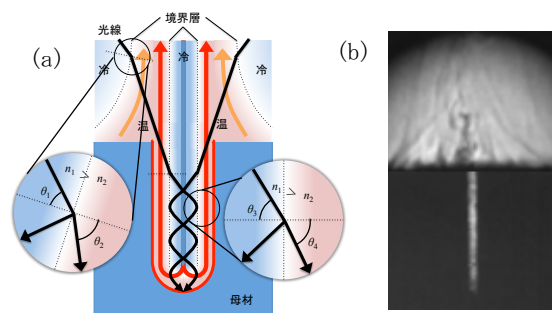


図 1 加工中の加工穴周辺のオープンサイフォン熱交換系の流線、光路 (a)、および対流の明視野像 (b)。

折率分布をもった流体の作用により光路が変わり、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はたらく。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に分類される。その理論によると、壁面で温められた流体は浮力によって上昇し、穴外へ排出され、穴外の冷たい流体は穴中心を通過し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による軸対称な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。

孔内の熱交換において、対流発生の指標となるパラメータは

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

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、 $\alpha g \nu^{-1} \kappa^{-1}$ は流体の物性に依存するパラメータであり、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 10^8 オーダー、空気 10^6 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。

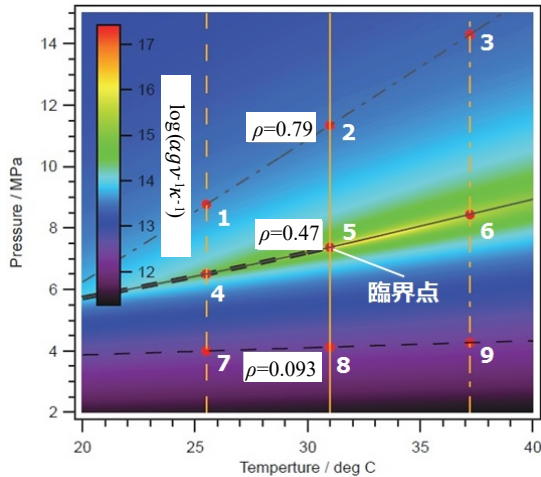


図 2 二酸化炭素の $\alpha g \nu^{-1} \kappa^{-1}$ 値の温度圧力依存性

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 $t_1=10000$ 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、 $t_1 > 182000$ 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、穴可能な進行に追従して $\alpha g \nu^{-1} \kappa^{-1}$ 値を温度と圧力に制御することで、 t_1 の値を $3770 < t_1 < 182000$ 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 $l=0.1$ μ m

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 $\alpha g \nu^{-1} \kappa^{-1}$ を上昇させた後、 $l=1$ 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 $l=100$ 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 $l=1$ 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。

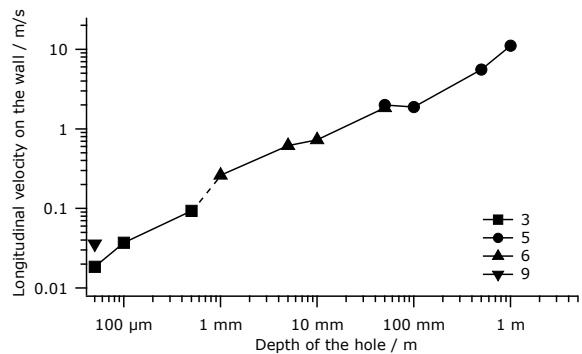


図 3 穴の深さと穴内対流の流速の関係

また、本例は $a=0.1$ mm の例であるが、 $a=0.2$ mm なら $l=5$ m (アスペクト比 12500)、 $a=0.05$ mm ならば $l=100$ mm (アスペクト比 1000) まで層流流れが保たれる。なお、これらの結果は穴内の流動に限定した理論であり、穴外流れと連動した理論は展開されていない。また、Hasegawa らによる実験検証によって、Lighthill の理論は層流では概ね正しいものの、 $t_1 > 182000$ の乱流域、および、 $t_1=3770$ 付近の遷移領域で予測された特徴は観測されないなど、実際と異なる部分も指摘されている³⁾。

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。

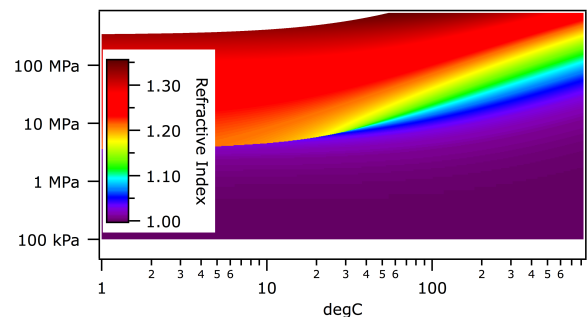


図 4 二酸化炭素の屈折率の温度、圧力に対する依関係

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。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、 $a=0.1\text{ mm}$ 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。

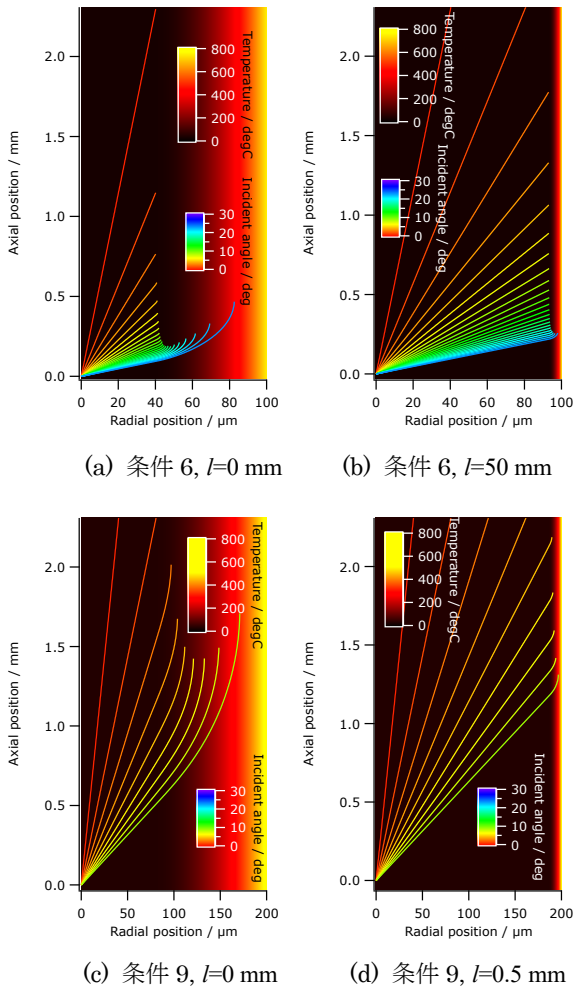


図5 加工穴内の温度分布と光路

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。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、境界層が薄い場合、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、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化する。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、穴外境界層に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100%とすることが可能である。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に示す压力容器を制作した。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 °C以内となった。加工用レーザ

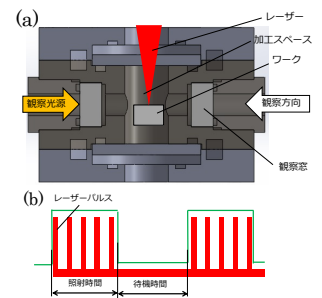


図6 加工用压力容器および入射パルス

ーはパルス幅 120 ns のナノ秒パルスレーザー光源(LP-S500 FAYb レーザーマーカ、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。露光時間は 50 μ s 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 μ m, 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。

4. 実験結果

4.1 対流観察

電熱加熱で得られた条件 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、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

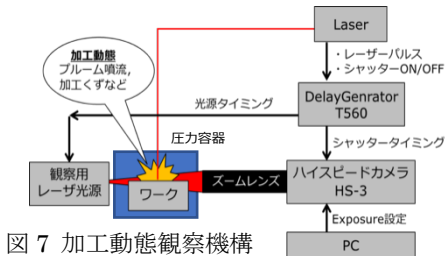


図 7 加工動態観察機構

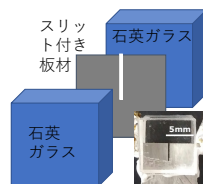


図 8 流動可視化のための穴断面観察機構

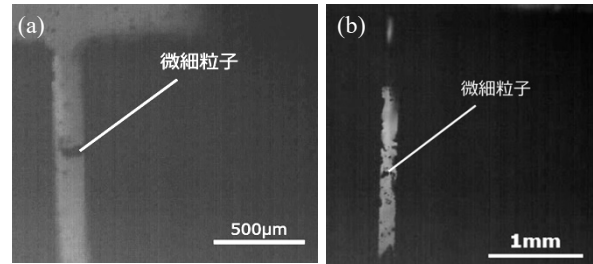


図 9 加工穴内を移動する浮遊粒子.電熱加熱時(a), およびレーザー加熱時(b).

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⁾, 6¹¹⁾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/cm³, および 0.47 g/cm³ 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現象しても同様である。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。

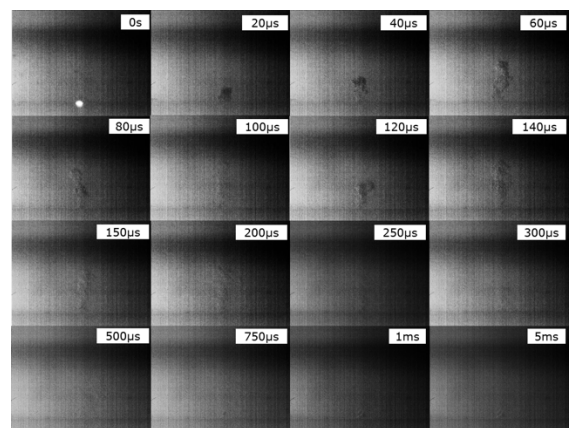
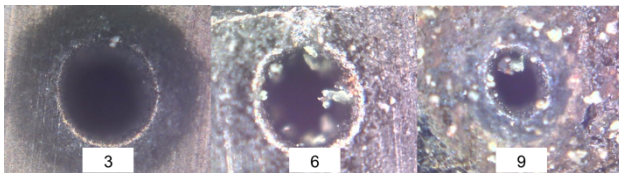


図 10 超臨界二酸化炭素中レーザー加工の噴流成長過程

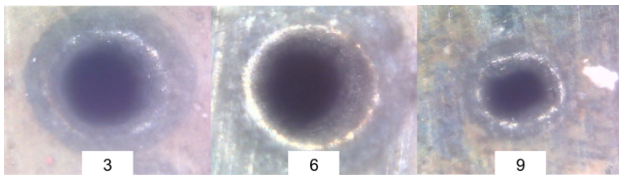
本結果より、加工後のプルーム噴流の成長は、パルス入射後 60 μs 程度までおよそ 50 m/s の速度で噴流高さが増大していき、100 μs で停止し、およそ 500 μs から 1 ms 程度で噴流は熱伝導、拡散によって消滅する。このことから、50 kHz の繰り返しパルスでは成長中の噴流と加工レーザーが干渉することを意味している。一方、加工が可能となり始める 10 kHz 以下では、噴流は消失過程にあるため、加工を阻害しない。よって、これらの結果は従来の加工実験の知見と合致し、非定常流れの噴流を回避しながら、定常的な対流を利用する加工条件が重要である。

4・3 間欠照射条件の最適化

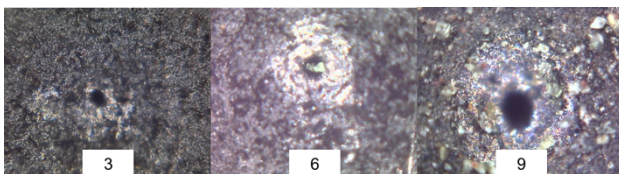
加工パルスの繰り返しを 10 kHz, 1 kHz とし、さらに、間欠入射パルス数を 100, および 10 としたときの加工結果を図 11 に示す。それぞれ条件 3, 6, および 9 で加工し、間欠照射の繰り返し周期は 0.2 s である。入射したパルスの総和は 120 万発に統一した。



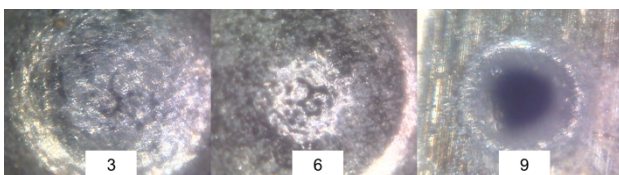
(a) 間欠パルス数 10, 繰り返しパルス 10 kHz



(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、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。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

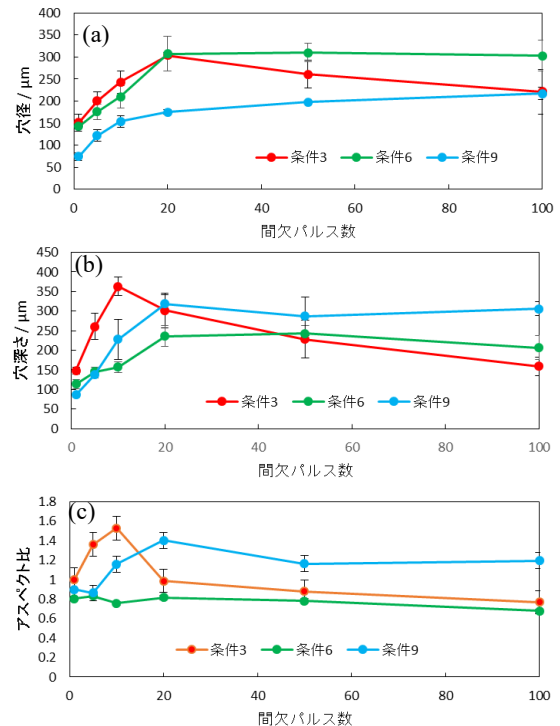


図 12 間欠パルス数による加工穴形状の変化

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。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. 考察・結論

本実験によって明らかになったことは、加工に関する流動としては、加工初期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。これは、気体と比べると一桁程度現象の進行速度が遅い。また、現象

を支配する力としては前者が粘性、後者は粘性と浮力が関与しこれも気体、液体との違いである。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、本加工方法の加工技術としての可能性を実験的に見いだせた。超臨界状態ではない条件9でも、同一加工条件の空气中加工に比べて2~3倍の深穴加工が可能であるが、これはあくまで気体に近い環境であり、超臨界状態では効果が薄かった。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る。未検証のパラメータはまだ多く残っているため、加工条件のさらなる最適化により、高アスペクト比深穴加工を実現していく。

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障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、流動が遅く、視認しやすい超臨界二酸化炭素で得られた知見は有用である。

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交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13(a)にその外観、図13(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

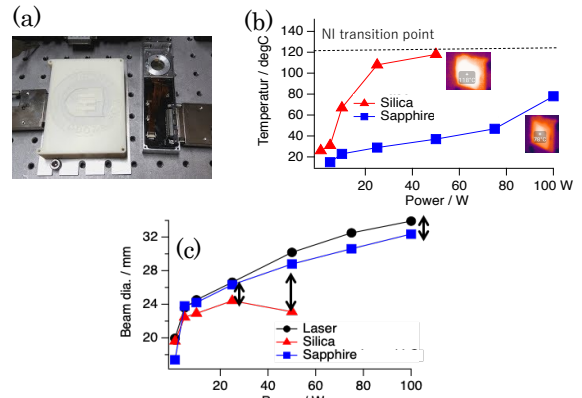


図 13 偏光モード変換器の外観(a)と、高出力レーザー入射時の素子温度(b)、およびビーム径に与える変化

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.
- 2) M. Lighthill: Quart. J. Mech. Appl. Math., **6** (1953), 398-439.
- 3) S. Haasegawa, K. Nishikawa, and K. Yamagata: Bulletin of JSME, **6** (1963), 230-250.
- 4) K. Yoshiki: Youtube, <https://youtu.be/EcbujNXa6E0>.
- 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/DT1EFrQmnc>.
- 9) K. Yoshiki: Youtube, https://youtu.be/GG1oF_60pJL.
- 10) K. Yoshiki: Youtube, <https://youtu.be/nJLYvzG8-Is>.
- 11) K. Yoshiki: Youtube, <https://youtu.be/Pd760n68kU8>.
- 12) K. Yoshiki: Youtube, <https://youtu.be/webWH7J6URo>.
- 13) 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).