金属ターゲットの構造変化から見た レーザー・アブレーションのメカニズム

西川 幸男* 吉田 善一*
植杉 雄二** 水口 信一*

*松下電器産業株式会社 中央研究所

**松下電器産業株式会社 生産技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 8 (1994), pp. 936-943

Laser Ablation Mechanism Deduced from Structural Changes of Metal Target

Yukio Nishikawa*, Yoshikazu Yoshida*,
Yuji Uesugi** and Shin-ichi Mizuguchi*

*Central Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Osaka

**Production Engineering Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Osaka

We have studied the changes in the mass and surface structure of metal targets irradiated by the KrF excimer laser beam to classify the characteristics of laser ablation. The ablation energy was estimated from the mass loss and the change in temperature of targets. Changes in the structure of targets were investigated by a scanning electron microscope, an optical microscope, X-ray diffraction and Auger electron spectroscopy. ICP spectroscopy was also carried out to analyze the chemical composition of films deposited by laser ablation technique. The main results obtained are as follows.

The decrease in mass of targets is proportional to the number of laser shots and laser fluence. The average energy of 100~180 eV per atom is required to ablate atomic particles. Belt shaped morphology of the targets becomes prominent as the number of laser shots increases. The resolidified layer is too thin to be observed by an optical microscope. The cold-worked and subsequently laser-ablated targets show the same diffraction pattern as the targets after solution treatment, which suggests that a heat-affected zone with a thickness of 9 μm in this experiment exists in the targets irradiated by the KrF excimer laser beam. Any preferential vaporization of component atoms in the target does not occur during laser ablation and thereby the difference in chemical composition between the target and the deposited film is in the range of a few percent. In this respect, laser ablation is quite different from vapor deposition.

(Received March 9, 1994)

Keywords: laser ablation, excimer laser, metal, alloy, energy, target, weight, surface morphology, solidification, diffraction pattern, chemical compositions

I. 緒 言

1960年に Maiman⁽¹⁾ がルビー・レーザーを発明して以来、レーザー発振器の発達とともに、さまざまな加工法が開発されている。現在、市販されている YAG レーザーや CO₂ レーザー等のほとんどの発振器は1960年代に開発されたもので、レーザー・ビームは熱エネルギーとして溶接・穴明け・切断や表面処理などに用いられている。1970年代に入って紫外光のエキシマ・レーザー発振器が開発され、解離や化学反応を利用したレーザー CVD (Chemical Vapor Deposition) やリソグラフィなどの加工法に用いられている。また近年では、エキシマ・レーザーを代表とする短パルス・レーザーを用いたレーザー・アブレーション (laser ablation) 法またはレーザー・デポジション

ン (laser deposition) 法と呼ばれる薄膜形成法の研究が盛んである。レーザー・アブレーション法はレーザー照射によってターゲットから生成する原子、イオンや分子などの粒子を基板上に堆積させる薄膜形成法で、酸化物超伝導薄膜の形成⁽²⁾に適用されて以来、組成ずれが小さいという特徴を生かして、化合物薄膜の作成法として急速に広まりつつある。また、微細除去加工法として、Ni-Zn フェライト薄膜を線幅 20~50 μm 、深さ 70 μm でパターンニングするために応用された例もある⁽³⁾。

一方、レーザー・アブレーションを加工法として応用するために、レーザー・アブレーションの基礎過程を理解するための研究も進められている。生成粒子を分析するために金属ターゲットに KrF レーザーを照射した著者らの実験によると、中性原子とイオンがプルーム (plume) と呼ばれる発光部となってターゲットから生成する⁽⁴⁾。Cu ターゲットに XeCl レーザーを

照射した Dieleman らの報告では、生成する粒子の99%は運動エネルギーが数 eV の中性原子、1%以下が運動エネルギー数 10 eV のイオンである⁽⁵⁾。粕谷は、Si ターゲットから生成する粒子は通常の蒸発のように単原子が個々に離脱していくのではなく、まず集団のクラスターとして表面を離れ、その後レーザーの励起を受けながら ns の時間域で刻々とその化学種を変えて最終的に単原子へと分解していくとしている⁽⁶⁾。また、Kelly と Rothenberg はレーザー照射後のターゲットの表面形態が材料やレーザー強度によって異なることを示している⁽⁷⁾。レーザー照射後の Al ターゲットでは、表面近傍に高密度の転位組織が観察されているが⁽⁸⁾、この転位組織を衝撃荷重によって形成されたものと比較し、レーザー照射によってターゲット表面に働く圧力が求められている⁽⁹⁾。

しかし加工現象に関しては不明な点も多く、応用の観点から照射エネルギーと生成粒子量やその運動エネルギーの関係、あるいはターゲットの内部組織や組成の変化について明らかにする必要がある。それには単元素のターゲットを用いて実験を行い、その結果を構成元素の複雑な化合物等に適用していくことが有効である。そこで本研究では、磁性材料や電極・配線材料あるいはマルテンサイト変態を利用したマイクロアクチュエータに应用される金属および合金ターゲットを用いて、レーザー照射条件と粒子の生成状態、ターゲットの表面および内部構造の変化とを関連付けることでレーザー・アブレーション過程を検討した結果を報告する。

II. 実験方法

Fig. 1 は実験装置の構成図である。この実験装置は、KrF エキシマ・レーザー発振器から射出したパルス・レーザー・ビームを、レンズによって集光しながら真空チャンパー内のターゲットに照射するものである。レーザー照射によってターゲット表面から明るく発光するプラズマが発生し、ターゲット表面から 55 mm の位置で平行に設置したほう珪酸ガラス基板（コーニング社製7059）上に薄膜を形成する。真空度は 1.3×10^{-3} Pa である。レーザー・ビームの波長は 248 nm、パルス幅は 27 ns、そして照射角度は 45° である。ターゲット表面に集光するレーザー・スポット形状は $2.0 \text{ mm} \times 6.0 \text{ mm}$ の楕円形で、射出口のエネルギーによって加工点のレーザー強度を設定する。レーザー・ビームの照射繰り返し速さは 10 と 20 Hz である。また、ガラス板上のターゲット内部に熱電対を挿入し、レーザー照射中の温度を測定する。

Fig. 1 Schematic illustration of the experimental system.

ターゲット材料として純度99.99%の Cu, Ni, Ni-Fe パーマロイ合金と 18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス SUS304 を用いた。Ni-Fe 合金と SUS304 の組成を **Table 1** に示す。Cu, Ni と Ni-Fe 合金ターゲットは凝固材を冷間鍛造後に冷間圧延したもので、機械加工によって得た形状は $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ である。SUS304 ターゲットには、溶体化処理材と冷間圧延材を用いる。溶体化処理材は 1323 K, 60 min の溶体化処理後、急冷したもので、形状は $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ である。冷間圧延材は厚さ 5 mm の溶体化処理材を 1 mm まで冷間圧延したもので、形状は $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ である。

レーザー照射前後のターゲットの重量を精度 0.1 mg の精密天秤で測定する。さらに、走査電子顕微鏡によるターゲット表面の形態観察、X 線回折法による結晶構造解析、Auger 電子分光分析法による深さ方向の組成変化の測定を行う。また、SUS304 ターゲットの断面組織を調べるため、腐食液 (HF 40 mass%・HNO₃ 20 mass%・グリセリン 40 mass%) で現出したオーステナイト粒界を光学顕微鏡で観察する。形成した薄膜の組成分析には ICP 発光分析法を用いる。

III. 実験結果

Fig. 2 は、強度 15.0 kJ/m^2 , 10 Hz でレーザー照射後の Ni ターゲット表面の走査電子顕微鏡写真である。(a) は 1 パルス照射後、(b) は 2000 パルス照射後の照射スポット中央部、(c) は 2000 パルス照射後の照射スポット端部である。(a) の 1 パルス照射後の表面には、熱影響を受けたような帯状の凹凸状態が認められる。(b) に示す 2000 パルス照射後の照射スポット中央部の表面状態は、1 パルス後の (a) に比べ帯状の形態が明瞭に

Table 1 Chemical compositions of the targets (mass%).

	Ni	Fe	Cr	C	Si	Mn	P	S	Al	Co	Cu	Mg
51Ni-49Fe	50.9	bal.	—	—	0.008	0.001	—	—	0.03	—	—	0.02
58Ni-42Fe	58.2	bal.	—	—	0.006	0.001	—	—	—	—	—	—
70Ni-30Fe	69.9	bal.	—	—	0.001	—	—	—	—	—	0.06	—
80Ni-20Fe	79.7	bal.	0.006	—	0.004	—	—	—	0.001	0.06	—	—
90Ni-10Fe	90.0	bal.	—	—	0.02	0.001	—	—	—	—	—	—
SUS304	8.88	bal.	18.26	0.064	0.45	1.22	0.031	0.004	—	—	—	—

Fig. 2 Scanning electron micrographs showing surfaces of Ni targets after laser ablation under the following conditions. (a) 1 shot, (b) 2000 shots, (c) edge of hole after 2000 shots.

なっている。さらに、レーザー照射を続けるとターゲットは穿孔される。(c)の照射スポットの端部では、穿孔部の壁面から溶融物が噴出したような形跡が見られ、さらにその外側では溶融跡と思われる釣鐘状の盛り上がりが見られる。照射したレ

ーザー・ビームの強度分布は中心が高く、照射スポット端部ではレーザー強度は低いので、ターゲットは温度上昇だけを起こし溶融跡のみを示すと考えられる。照射を繰り返すとターゲットはこのような熱影響を繰り返し受け、表面形態が変化していく。

Fig. 3は、強度 67 kJ/m^2 , 10 Hz でレーザー照射した Cu と Ni ターゲットの重量減少とレーザー照射回数との関係を示す。ターゲットの重量減少はレーザー照射回数に比例し、1 パルス毎で一定である。この重量減少は中性原子やイオンなどの粒子の生成量を示している。

Fig. 4は、Cu と Ni ターゲットの1パルス当たりの重量減少とレーザー強度との関係を示している。1パルス当たりの重量減少は、Cu が9600パルス、Ni が6000パルス照射後の重量減少を照射パルス数で除した値である。Cu ならびに Ni ターゲットの重量減少はレーザー強度に比例して大きくなるが、重量減少を穿孔面積で除した1パルス当たりの平均除去深さは、Cu が $15 \sim 20 \text{ nm}$, Ni が $12 \sim 16 \text{ nm}$ である。レーザー強度が高くなると穿孔面積が広くなり、除去深さはレーザー強度の上昇とともに飽和傾向にあるためと考えられる。

レーザー・アブレーションによって生成する中性原子やイオンは大きな運動エネルギーを持っているが⁽¹⁰⁾、その原因をターゲットの原子に与えられるレーザー・エネルギーから検討する。ターゲットに照射したレーザー・ビームは、一般に一部は表面で反射し、他は吸収または透過する。反射率 R , 吸収率 A と透過率 T の関係式は式(1)で表される。

Fig. 3 Decrease in mass of targets as a function of the number of laser shots at a laser fluence of 67 kJ/m^2 .

Fig. 4 Decrease in mass of targets per shot as a function of laser fluence.

Fig. 5 Laser energy used for raising the temperature of target per shot as a function of laser fluence.

Fig. 6 Average laser ablation energy per atom and kinetic energy of ions as a function of laser fluence.

$$R + A + T = 1 \quad (1)$$

アブレーションの起こらない強度 0.5 kJ/m^2 のレーザー・ビームを照射角度 45° でターゲットに照射することによって反射率 R を求めることができる。Cu と Ni の反射率 R は、それぞれ 0.043 と 0.029 であった。ターゲットは十分厚いので透過率 T を 0 とする。アブレーションが起こるとブルームが発生し、ターゲットは温度上昇する。そのため、ターゲットに吸収されたエネルギーをさらにターゲットを温度上昇させる熱転換エネルギーと粒子を生成させるエネルギーに分けることができる。ターゲットの熱容量と照射によって生じた温度上昇の積を照射パルス数で除すことによって得られる 1 パルス当たりの熱転換エネルギーとレーザー強度との関係を Fig. 5 に示す。ターゲットに吸収され、それを温度上昇させるエネルギーはレーザー強度に比例していることがわかる。この熱転換エネルギーが照射エネルギーに占める比率は、Cu が $0.37 \sim 0.53$ 、Ni が $0.42 \sim 0.49$ で、レーザー強度が高くなると比率は低くなる。

照射したレーザー・エネルギーから反射分、透過分と熱転換エネルギーを除くと粒子を生成させるエネルギーを求めることができる。そして、粒子を生成させるエネルギーを Fig. 4 で求めた重量減少量で除すると、生成する原子状粒子 1 個に与えられたレーザー・エネルギーを求めることができる。Fig. 6 はターゲットから生成した原子状粒子 1 個当たりに与えられた平均レーザー・エネルギーとレーザー強度との関係を示す。図中には著者らの測定した 1 価イオンの運動エネルギー分布の最大値⁽¹⁰⁾を併記している。生成した Ni および Cu の 1 原子に与えられる平均エネルギーは $100 \sim 180 \text{ eV}$ †の範囲にあり、レーザー強度が増加すると 1 原子当たりに与えられるエネルギーは増加するが、レーザー強度が 60 kJ/m^2 を越えると飽和する傾向にある。1 価イオンの運動エネルギーは 60 eV で、レーザー強度によらず一定である。また、中性原子の運動エネルギー

Fig. 7 Chemical compositions of films deposited with Ni-Fe targets using laser ablation and vapor deposition⁽¹²⁾.
 C_f : Concentration of Ni in the film.
 C_t : Concentration of Ni in the target.

ギーは数 eV であると報告されている⁽⁵⁾ので、本実験において 1 原子当たりに与えられたエネルギーと 1 価イオンや中性原子の運動エネルギーとの間に大きな差が存在する。このエネルギー差は励起や電離に用いられたと考えられるが、中性原子が Cu^+ と Ni^+ に電離するためのエネルギーは、それぞれ 7.7 eV と 7.6 eV である⁽¹¹⁾ことから、大きなエネルギー差の原因を励起や電離で説明することはむずかしい。

次に合金ターゲットを用いた結果について述べる。Fig. 7 は組成の異なる Ni-Fe 合金ターゲットを用いてレーザー強度 26.0 kJ/m^2 , 20 Hz で 30 min 間成膜した薄膜の組成の ICP 発光分析の結果である。図中には Brice と Pick⁽¹²⁾が真空蒸着法を用いて形成した薄膜の組成を比較のために併記している。横軸はターゲットの Ni 濃度、縦軸は薄膜とターゲットとの組成の差である。レーザー・アブレーション法で形成した薄膜の組

† $1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$

Fig. 8 Auger profiles of SUS304 targets. (a) before irradiation, (b) after irradiation of 1000 shots at a laser fluence of 67 kJ/m².

成は、ターゲットと比べNi量が数%増加している。また、51Ni-49Feターゲットを用いて形成した薄膜のAuger電子分光分析の結果では、膜厚方向の組成比は一定で変化は見られなかった。一方、真空蒸着法で形成した薄膜の組成はターゲット組成と比べNi量が少なく、組成の差はレーザー・アブレーション法に比べ大きい。真空蒸着法では蒸気圧差に依存してFeの優先蒸発が起こるので、膜中のFe成分が多くなり、組成ずれを生じ易いためと考えられる。

Fig. 8は、ターゲット内の組成変化を調べるために行ったSUS304溶体化処理材ターゲット表面のレーザー照射前後のAuger電子分光分析の結果である。(a)はレーザー照射前、(b)はレーザー強度67 kJ/m², 10 Hzで1000パルス照射後のプロファイルである。(a)と(b)では表面から数nmの深さまで酸化層が存在しているが、それよりも深い所では組成比の変化はない。これは上述した形成膜の組成ずれが小さいことと一致しており、レーザー・アブレーションでは優先蒸発が起こりにくいことを示している。

しかし、レーザー・アブレーションではFig. 2に示したように表面形態が変化していくので、次にターゲットの内部構造の変化を検討する。Fig. 9はレーザー強度67 kJ/m²で1パルス照射したSUS304溶体化処理材ターゲットの照射部断面の光学顕微鏡写真である。レーザー照射部近傍のオーステナイト粒組織は未照射部のものと差はなく、光学顕微鏡では再凝固層を確認できない。2000パルス照射後や圧延材の場合も同様の

Fig. 9 Optical micrograph showing a section of SUS304 target after a shot at a laser fluence of 67 kJ/m².

結果である。

Fig. 10はSUS304冷間圧延材ターゲット表面のレーザー照射前後のX線回折パターンである。(a)はレーザー照射前、(b)はレーザー強度67 kJ/m², 10 Hzで1000パルス照射後の回折パターンである。SUS304を冷間圧延するとマルテンサイト変態が生じるため、(a)のレーザー照射前のパターンには、(220)面の強い回折ピークが見られる。(b)のレーザー照射後の回折パターンでは、オーステナイト相の(111)面の回折ピークが強くなっている。この回折パターンは溶体化処理材のものと同様であった。この結果は、レーザー・アブレーションによ

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of SUS304 targets. (a) before irradiation, (b) after irradiation of 1000 shots at a laser fluence of 67 kJ/m².

って粒子の生成が起こると同時に、ターゲットが温度上昇し少なくとも X 線の侵入深さの $9\text{ }\mu\text{m}$ までの領域の結晶構造が変化することを示している。また、溶体化処理材に Fig. 10 と同じ条件でレーザー照射しても照射前後の回折パターンに差異は認められなかった。

IV. 考 察

1. レーザー・エネルギーと粒子生成

強度 $10\sim 30\text{ kJ/m}^2$ の KrF エキシマ・レーザー・ビームを金属および合金ターゲットに照射した著者らの実験によると、レーザー・アブレーションによって中性原子、1 価イオンと 2 価イオンが生成し、1 価イオンの運動エネルギーはともに 60 eV で同じである⁽¹³⁾。このことから、金属および合金のレーザー・アブレーションでは、同じ機構で粒子が生成すると考えられる。本研究の結果では、これらの粒子を生成させるのに必要なエネルギーは $100\sim 180\text{ eV}$ で、この値は粒子の運動エネルギーに電離や励起のエネルギーを加えた値との間には大きな差のあることを示した。この原因を粒子の生成過程から以下に検討する。

まず、レーザー・エネルギーの供給状態を考えると、ターゲット表面に照射されたレーザー・ビームは吸収係数の逆数で表される吸収長の領域で吸収され、吸収長よりも深い所には熱伝導によりエネルギーが伝達される⁽¹⁴⁾。表面から深さ方向のレーザー強度分布は式(2)で表される⁽¹⁴⁾。

$$I(z) = I(0) \cdot e^{-\alpha z} \quad (2)$$

ここで、 $I(0)$ は表面($z=0$)でのレーザー強度、 α は吸収係数である。波長 250 nm の光に対する Cu と Ni の吸収長は著者らの調査範囲では不明であるが、Al に対する値から 8 nm と仮定する⁽¹⁵⁾。レーザー・ビームがターゲット表面で一部反射された後、穿孔部の深さ 8 nm の吸収長領域で吸収され、周辺へのエネルギー伝達がないと仮定したとき、吸収領域の原子 1 個あたりに与えられる平均エネルギーを求めたものが Fig. 11 である。吸収長の領域の原子 1 個あたりに対して平均で $600\sim 900\text{ eV}$ のエネルギーが与えられ、また式(2)の深さ方向のレーザー強度分布から考えて、表面に近い原子ほど大きなエネルギーを得る。このエネルギーは、粒子を生成させると同時に周辺の領域へも伝達すると考えられる。

レーザー強度 16.0 kJ/m^2 で照射した場合に金属ターゲットの表面温度は 1 ns 後に $1100\sim 1750\text{ K}$ に達する⁽⁴⁾ という著者らの計算結果から、中性原子やイオンの生成はパルス幅の初期に起こると考えられる。これら粒子の生成過程について、レーザー・ビームが照射された固体表面では多光子吸収過程により初期電子が生成し、加速された電子はつぎつぎと中性粒子との衝突電離を経て増加し、プラズマ化が起こるといわれている⁽¹⁶⁾。生成した粒子が上述の数 100 eV のエネルギーを得るには、ターゲットから離脱した後も粒子にレーザー・エネルギーが供給される必要がある。著者らの測定した運動エネルギーが 60 eV の 1 価イオンの質量を M 、速度を v とすると、 $E_k = 0.5 Mv^2$ より求まる速度 v は Cu^+ が $1.35 \times 10^4\text{ m/s}$ 、 Ni^+ が $1.40 \times 10^4\text{ m/s}$ である。レーザー照射開始直後に 1 価イオンが生成するとしても、パルス幅 27 ns の間に、 Cu^+ と Ni^+ はタ

Fig. 11 Energy absorbed per atom in the optical absorption length (10 nm) during laser irradiation.

ーゲット表面からそれぞれ $370\text{ }\mu\text{m}$ と $380\text{ }\mu\text{m}$ 離脱する。この程度の離脱距離であれば、パルス幅の間にはほとんどの生成粒子はレーザー・ビームと交錯する。レーザー・アブレーションにより生成するプラズマの密度は 10^{21} m^{-3} 程度とも報告されており⁽¹⁷⁾、レーザー・ビームと交錯するプラズマは逆制動輻射過程によりレーザー・エネルギーを吸収する。このため、固体表面に到達するレーザー・エネルギーは減少し、レーザー強度を高くしても、本研究で得られた除去深さとレーザー強度の関係のように加工深さは飽和傾向を示すことが多い⁽¹⁸⁾。

ターゲットから離脱した粒子について、江龍らは酸化物超伝導体からの放出粒子を 4 種類の数速度成分に分類し、高速粒子ほど高温・高励起状態にあるとしている⁽¹⁹⁾。この江龍らの測定した最高速度成分の速度は $5.0 \times 10^4\text{ m/s}$ で、この粒子が Cu の質量を有するとすると、 $E_k = 0.5 Mv^2$ より求まる運動エネルギーは 830 eV である。この値は、吸収領域の原子だけに最初に与えられるエネルギーを計算した Fig. 11 の値に近い。著者らも 2 価イオンを検出しているように⁽¹³⁾、表面に近いところから生成する粒子の密度は低く衝突の確率も小さいため、与えられたレーザー・エネルギーを失わず、高速・高励起の粒子として離脱したものと考えられる。一方、少し内部から生成する場合には周囲の粒子密度が高く、このような領域ではイオンが電子と再結合したり、イオンや中性原子は相互にあるいは壁面と衝突する。このような衝突が起こるとアブレーション粒子の運動エネルギーは小さくなり平均化されるため、1 価イオンの運動エネルギーがレーザー強度によらず 60 eV と一定であったり、運動エネルギーが数 eV の中性原子が生成すると考えられる。また、衝突により粒子からターゲット内部にエネルギーが伝達され、レーザー・エネルギーが直接供給されない吸収長より深い領域からも粒子が生成し熱影響層を形成する。

2. ターゲットの内部構造の変化

レーザー・アブレーション後のターゲットは熱影響の跡を示すが、再凝固層や優先蒸発が認められず平衡蒸発過程とは異なる結果を示していた。これらの結果をレーザー・アブレーションによってターゲットに働く圧力、熱伝導と拡散の観点から以下に検討する。

レーザー・アブレーションによってターゲットに働く圧力を Fabbro らは式(3)で求めている⁽²⁰⁾。

$$P_d = 3.93 \cdot I^{0.7} \cdot \lambda^{-0.3} \cdot \tau^{-0.15} \quad (3)$$

ここで、 P_d は圧力(kbars), I はレーザー強度($\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$), λ はレーザー波長(μm), τ はパルス幅(ns)である。レーザー・アブレーション後の冷間圧延材のX線回折パターンが溶体化処理材と同様のパターンを示した Fig. 10 の条件の $I = 2.5 \times 10^{12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ($F = 67 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$), $\lambda = 0.248 \mu\text{m}$, $\tau = 27 \text{ ns}$ の場合、式(3)より求まる圧力は 137 MPa である。SUS304 の耐力は 275 MPa であることから、レーザー・アブレーションによって生じる圧力は耐力より小さく、転位は導入されない。また、同時に発生する熱転換エネルギーによって温度上昇し、溶体化処理材と同様のX線回折パターンを示すと考えられる。しかし、波長 $1.053 \mu\text{m}$, パルス幅 1 ns のガラス・レーザー・ビームをレーザー強度 $2.3 \times 10^{13} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ で焼鈍状態の Mo に照射する場合、式(3)より求まる圧力は 693 MPa である。Mo の耐力は 441 MPa, 引張強さは 480 MPa である。レーザー照射によって生じる圧力は耐力ならびに引張強さより大きく、Mo に約 3×10^{11} の転位が導入されることになる⁽²¹⁾。

また、ターゲット内部への熱転換エネルギーによって起こる最大溶融深さ S_{max} は式(4)で表される⁽¹⁴⁾。

$$S_{\text{max}} = 0.16 \cdot I_0 \cdot (t_v - t_m) / (\rho \cdot L_f) \quad (4)$$

ここで、 I_0 はレーザー強度、 ρ は固体の密度、 L_f は融解潜熱、 t_v はパルス幅である。 t_m は表面が融点になるまでの時間で式(5)で表される。

$$t_m = (\pi/\kappa) \cdot (T_m \cdot K_0 / 2I_0)^2 \quad (5)$$

断面の光学顕微鏡組織に再凝固層が観察されなかった Fig. 9 の条件では、式(4)より求まる最大溶融深さは $0.1 \mu\text{m}$ と薄く、この程度の厚さの再凝固層を光学顕微鏡では確認できない。また、Fig. 8 に示したターゲットの Auger 電子分光分析の結果は、分析深さが 50 nm であることから再凝固層での組成変化が小さいことを示している。ターゲット表面が熱平衡になるには $1 \mu\text{s}$ 以上のレーザー照射時間が必要とされている⁽⁶⁾が、本実験のレーザー・パルス幅は 27 ns の短い照射時間であるため、優先蒸発が起こりにくいと考えられる。

さらに熱転換エネルギーは表面から少なくとも $9 \mu\text{m}$ の深さまで熱影響層を残し、レーザー・アブレーション後の冷間圧延材のX線回折パターンを溶体化処理材と同様のものに変化させる。この領域が繰り返し受ける熱影響により構成元素が拡散して起こる組成変化について以下に検討する。拡散係数(D)を求めるための振動係数(D_0)は、 $\gamma\text{-Fe}$ 中の Ni が $1.08 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, Cr が $1.69 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ である。活性化エネルギーは、Ni が 273 kJ/mol , Cr が 264 kJ/mol である⁽²²⁾。拡散時間を見積もるために、固層で拡散可能な温度幅を 500 K と仮定する。熱影響層とはほぼ同じ厚さ $10 \mu\text{m}$ の $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 合金を 1273

K の溶融状態から急冷した場合の冷却速度は 10^7 K/s ⁽²³⁾である。この加熱冷却速度のときターゲットが拡散温度域にある時間は加熱と冷却を合わせて 10^{-4} s となる。拡散係数に 10^{-4} s を乗じて求まる 1 パルス毎の $\gamma\text{-Fe}$ 中の Ni と Cr の拡散距離はそれぞれ 0.3 nm と 0.5 nm となる。1 パルスの除去深さを 20 nm とすると、深さ $9 \mu\text{m}$ の熱影響領域を除去するのに 450 パルス要する。このパルス数における $\gamma\text{-Fe}$ 中の Ni と Cr の拡散距離はそれぞれ 150 nm と 250 nm となる。次々とレーザー・アブレーションを繰り返しても構成元素の移動量は小さく、また除去過程によって絶えずほぼ元の組成を保った新しいターゲット表面が現れる。そのため、レーザー・アブレーションを繰り返して中性原子やイオンが元の構成元素比を保って生成し、ターゲットや形成膜の組成ずれが小さいと考えられる。

V. 結 論

KrF エキシマ・レーザー・ビームを真空中の金属および合金ターゲットに照射し、レーザー・アブレーションによるターゲットの重量減少、表面形態と内部構造の変化を調べた。得られた結果はつぎのとおりである。

(1) ターゲットの重量減少、すなわち粒子生成量は照射パルス数とレーザー強度に比例する。ターゲットから原子状粒子を生成させるために原子 1 個当たり平均 $100 \sim 180 \text{ eV}$ のエネルギーが必要である。

(2) レーザー・アブレーション後の Ni ターゲットの表面形態は帯状の凸凹状態で、この帯状形態は照射パルス数の増加とともに明瞭になり、ターゲットは穿孔される。また、照射スポットの端部では穿孔部の壁面から溶融物状の噴出跡、さらに外側では釣鐘状の盛り上がりが見られる。

(3) レーザー・アブレーション後の表面の再凝固層は薄く、光学顕微鏡では観察できない。SUS304 冷間圧延材のレーザー・アブレーション後のX線回折パターンは溶体化処理材のものと同様で、これはレーザー・アブレーションによってターゲット表面から少なくとも $9 \mu\text{m}$ 以上の深さの熱影響層が存在することを示している。この熱影響層はレーザー・アブレーションによってターゲットに吸収されたエネルギーの一部が熱に転換して形成されたもので、この熱転換エネルギーはレーザー強度に比例する。

(4) レーザー・アブレーション後のターゲットならびにガラス基板上に形成した薄膜と元のターゲットとの組成の差は数%以下と真空蒸着法より小さく、優先蒸発は起こらない。

終わりに、本研究に関し、御助言をいただきました京都大学工学部 山口正治教授に深く感謝いたします。

文 献

- (1) T. H. Maiman: Nature, **187**(1960), 494.
- (2) D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLeen and M. Croft: Appl. Phys. Lett., **51**(1987), 619.
- (3) A. C. Tam, W. P. Leung and D. Krajnovich: J. Appl. Phys., **69**(1991), 2072.
- (4) 西川幸男, 田中邦生, 吉田善一: 日本金属学会誌,

- 56(1992), 430.
- (5) J. Dieleman, E. van de Riet and J. C. S. Kools: Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992), 1964.
- (6) 粕谷厚生: ナノスケール組織制御材料, 日本金属学会編, (1993), 41.
- (7) R. Kelly and J. E. Rothenberg: Nucl. Instr. and Meth., **B7**(1985), 755.
- (8) B. P. Fairand, B. A. Wilcox, W. J. Gallagher and D. N. Williams: J. Appl. Phys., **43**(1972), 3893.
- (9) O. T. Inal and L. E. Murr: J. Appl. Phys., **49**(1978), 2427.
- (10) Y. Nishikawa, Y. Yoshida and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992), L524.
- (11) 日本真空技術㈱: 真空ハンドブック, (1982), 217.
- (12) J. C. Brice and U. Pick: J. Sci. Instrum., **41**(1964), 633.
- (13) 西川幸男, 吉田善一, 植杉雄二: 日本金属学会誌, **57**(1993), 1192.
- (14) 山中千代衛監著: レーザー工学, コロナ社, (1981), 171, 178.
- (15) M. von Allmen: *Laser-Beam Interactions with Materials*, Ed. by A. Mooradian, Springer Series in Materials Science, (1987), 201.
- (16) 山中龍彦: プラズマ生成技術とその応用, プラズマ・核融合学会編, (1989), 93.
- (17) G. C. Tisone, K. W. Bieg and P. L. Dreike: Rev. Sci. Instrum., **61**(1990), 562.
- (18) 宮本 勇: 第13回レーザー学会学術講演会, (1992), 164.
- (19) 江龍 修, 千葉裕司, 村上浩一, 升田公三: レーザー研究, **19**(1991), 254.
- (20) R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux and J. Virmont: J. Appl. Phys., **68**(1990), 775.
- (21) M. Yamaguchi, Y. Umakoshi, C. Yamanaka, T. Yamane, M. Nakatsuka, S. Sakabe and C. Yamanaka: Phil. Mag., **53**(1986), 653.
- (22) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1993), 20.
- (23) 増本 健, 深道和明: アモルファス合金, アグネ, (1981), 9.