レーザアブレーションにおける蒸発粒子の飛散*

大村悦二** 福本一郎*** 宮本勇†

Scattering of Evaporation Particles in Laser Ablation

Etsuji OHMURA, Ichirou FUKUMOTO and Isamu MIYAMOTO

Laser ablation process of aluminum with the fourth harmonics of Nd:YAG laser is simulated using the modified molecular dynamics, which has been developed previously by Ohmura and Fukumoto. Scattering velocities and their angles of ablation particles are visualized using vectors. Distribution and its transition of both scattering angles and velocities are investigated quantitatively. Transition of the number of ablation atoms and particles is also studied. The authors have already clarified that there are two types in laser ablation process. In this study, it is cleared that distribution of scattering angles and velocities of ablation particles depends on these ablation types. Transition of the number of ablation atoms and particles also depend on the ablation types. On the other hand, it is independent of the ablation types that the scattering angles have almost normal distribution and the number of particles increases little by little during the scattering process because large ablation particles are decomposed to smaller ones.

Key words: computer simulation, molecular dynamics, laser materials processing, laser ablation, ultrashort-pulse laser, evaporation, scattering

1. 緒言

高エネルギー密度の短パルスレーザを照射すると、材料表面は瞬間的に熔融・蒸発する。このレーザアブレーションの高繰返しにより、アスペクト比の高い微細な穴あけ加工がなされる。また、表面から飛散する原子やイオン、分子、超微粒子などを堆積させることで薄膜を形成するパルスレーザデポジション(PLD)もレーザアブレーションの応用の一つである。

レーザアブレーションプロセスでは、蒸発粒子が上方に飛散するとともに、その一部は表面に再付着する。穴の周囲には熔融金属が堆積する。衝撃波が材料内を伝播し、固相内にはすべり面や空孔が生成する。これらアブレーションに関わる諸現象は、相互に関係しながら極短時間に局所領域で生じるので、一般に計測や観察が難しい。特にps以下のオーダーで生じるアブレーション現象の実験的解析はほとんどなされていないのが現状である。

大村と福本ら¹⁾⁻³⁾は、レーザアブレーションに関わる様々な現象を、分子動力学法を用いて系統的に解析してきた。金属を対象とした分子動力学計算では、熱伝導現象が非現実的であるという問題がある。これについては、自由電子による熱伝導を補正しながら分子動力学計算を行う改良型分子動力学法^{4,5)}を開発することで、金属のアブレーション現象のより現実的なシミュレーションを可能にした。これら一連の研究で、レーザアブレーションプロセスが視覚的に明らかになるとともに、照射条件によるアブレーション形態の相違⁶⁾、強度分布が異なるレーザビームを照射したときの、表面近傍の温度分布やダメージしきい値のパルス幅依存性⁵⁾、蒸発原子数と粒径分布、粒子速度、蒸発エネルギー、蒸発のしきい値フルエンス⁷⁾、衝撃波の伝播とそれに伴う転位の生成と挙動など⁸⁾が明らかになってきた。

ここでは、ガウシアンビームを照射したときの蒸発粒子の飛散について、飛散角度分布、粒子速度分布、それらの時間推移など

を、改良型分子動力学法を適用して解析した。

2. シミュレーション方法

結晶の(111)面を解析領域として、表面に平行に1層あたり400個の原子を深さ方向に400層、統計 1.6×10^5 個配置し、二次元改良型分子動力学シミュレーションを行った。解析領域の側面は温度指定境界条件、表面と相対する底面は近傍の温度を外挿によって与える自然境界条件とした。原子間にはモースポテンシャル⁹⁾を仮定した。

レーザには、これまでの研究と同様にNd:YAGレーザの第4次高調波(波長266nm)を想定し、この波長に対するAlの吸収係数として 1.50×10^8 1/mを用いた¹⁰⁾。ここで、赤外線レーザでなく紫外線レーザを想定したのは、MDシミュレーションでは扱える原子数が少ないことから、解析領域に対してレーザ光の吸収深さをできるだけ小さくしたかったためである。ちなみに、波長1064nmに対するAlの吸収係数は 1.28×10^8 1/mである¹⁰⁾。近年では、Ti:sapphireレーザ(波長約800nm)に代表される超短パルスレーザでも、非線形光学結晶を用いたSHG, THGによって、青色や紫外域へ変換する研究もなされている¹¹⁾。ここで想定している波長は、Ti:sapphireレーザの第3次高調波ともいえる。なお、初期原子配列の作成方法とレーザ光吸収モデルの詳細は文献1), 2)に示している。

蒸発粒子の粒径 D は、既報^{5,7)}と同様に、

$$D = 2 \sqrt{\frac{nS}{\pi}} \quad (1)$$

により算出した。ここで、 n は蒸発粒子を構成している原子数、 S は、絶対零度の完全結晶で、二次元解析領域を占有する原子1個の面積(いわゆる原子球の大円の面積)である。

3. シミュレーション結果および考察

3.1 蒸発粒子飛散速度のベクトル表示と飛散角度分布

著者ら^{6,7)}は、既にレーザアブレーション過程には二つの型があることを明らかにしている。一つはパルス幅が極めて短いときに生じる爆発的なアブレーションであり、もう一つはパルス幅が長

* 原稿受付 平成13年3月26日

** 正会員 大阪大学大学院(吹田市山田丘2-1)

*** 正会員 日本原子力研究所(寝屋川市三井南町25-1)

† 大阪大学大学院

Fig. 1 Ablation process shown by velocity vectors of scattering particles (power density 10 GW/cm², pulse width 3 ps)

Fig. 2 Ablation process shown by velocity vectors of scattering particles (power density 1 GW/cm², pulse width 30 ps)

いときに生じる穏やかなアブレーションである。図1、図2にそれらの典型例を再掲する。溶融領域やすべり面もわかりやすくするため、ここでは原子配列のパターンを三つに分類してグレーレベルで表示するとともに⁸⁾、蒸発粒子の速度ベクトルを線分で表示した。

図1は平均パワー密度 $P=10$ GW/cm²、パルス幅 $\tau=3$ ps のとき、図2は $P=1$ GW/cm²、 $\tau=30$ ps のときのアブレーション過程であ

る。図1ではほぼ垂直上向きに飛散しているのに対して、図2では広い角度にわたって飛散している。蒸発粒子の飛散の様子をより明らかにするため、蒸発粒子の初期表面ビーム中心（以下、照射中心と呼ぶ）からの距離と飛散角度の関係を、時刻を追って調べた結果を図3に示す。飛散角度は、粒子の速度ベクトルを極座標表示したときの角度で定義するものとし、鉛直線上向きを角度0度として、紙面で右回りを正、左回りを負とする。

(a) $P=10\text{ GW/cm}^2$, $\tau=3\text{ ps}$

(b) $P=1\text{ GW/cm}^2$, $\tau=30\text{ ps}$

Fig. 3 Relationship between distance from the irradiated center of the surface and scattering angle of ablation particles

(a) $P=10\text{ GW/cm}^2$, $\tau=3\text{ ps}$

(a) $P=10\text{ GW/cm}^2$, $\tau=3\text{ ps}$

(b) $P=1\text{ GW/cm}^2$, $\tau=30\text{ ps}$

(b) $P=1\text{ GW/cm}^2$, $\tau=30\text{ ps}$

Fig. 4 Scattering angle distribution of ablation particles

Fig. 5 Probability distribution of scattering angle of ablation particles

(a) $P=10 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=3 \text{ ps}$ (b) $P=1 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=30 \text{ ps}$

Fig. 6 Scattering angle distribution of ablation atoms

図3(a)は図1に対応している。照射終了時の時刻3 ps あたりで蒸発がはじまり、約15度方向を中心に、-20度～40度の角度領域に集中して飛散している。時刻30ps では新たな蒸発は見られず、時刻45 ps には300 nm 付近の高さまで粒子が到達している。一方、図2に対応する図3(b)では、蒸発の初期から-90度～90度の比較広い範囲にわたって飛散している。ただし、0度方向、つまり鉛直上方への飛散距離が最も長く、速度的にはこの方向の飛散速度が最大であることがわかる。この場合は、時刻45 ps あたりまで蒸発しているようである。

なお図3において、表面近傍(照射中心からの距離が数十 nm 以下)の粒子で、飛散角度の絶対値が90度より大きいものが時間の経過とともに表面に再付着したときは、それ以後図示していない。

飛散角度をより定量的に評価するため、表面から上方(つまり-90度～90度の方向)への飛散角度分布を調べた。結果を図4に示す。ここでは、各時刻に15度ごとの角度範囲内に飛散する粒子数を棒グラフで表す。図3で見たように、図4(a)では、-15度～30度(厳密には-22.5度～37.5度、以下同様)の角度領域に比較集中して飛散しているのに対して、図4(b)では、広い範囲にわたって飛散している。これらの飛散角度分布を確率的に評価するため、各時刻において、15度ごとの角度範囲内に飛散する粒子数をその時刻の全蒸発粒子数で除して図5に示す。各時刻の飛散角度の平均と標準偏差を求め、正規分布も図示した。

図5(a)において、パルス終了時では、全蒸発粒子が0度～30度の範囲のみに、平均角度17.3度の方向へ飛散している。しかし、時刻6 ps 以降の角度分布はほぼ正規分布になっている。特に時刻15 ps 以降の角度分布は大きくは変化しておらず、定常化している。飛散角度の正規分布は粒子の飛散方向のランダム性を意味し、分布の定常化は粒子間の相互作用がなくなったことを意味する。図5(b)では、レーザ照射中の時刻15 ps のとき角度分布に若干ばらつきはあるが、パルス終了時以降の角度分布はほとんど変化しておらず、ほぼ正規分布している。

(a) $P=10 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=3 \text{ ps}$ (b) $P=1 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=30 \text{ ps}$

Fig. 7 Probability distribution of scattering angle of ablation atoms

(a) ablation particles

(b) ablation atoms

Fig. 8 Transition of standard deviation of scattering angles of ablation atoms and particles

3.2 蒸発原子の飛散角度分布

蒸発粒子には、図1、図2で見たように、様々な粒径のものがあ。大きな粒子は多くの原子を含む。粒子を構成する原子は、粒内で不規則に振動しながら、相対的にはその粒子の飛散方向に移動している。したがって、原子の相対飛散角度分布を調べれば、

(a) $P=10 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=3 \text{ ps}$ (b) $P=1 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=30 \text{ ps}$

Fig. 9 Transition of standard deviation of ablation atoms and particles

(a) time 15 ps

(b) time 45 ps

Fig. 10 Relationship between particle velocity and scattering angle ($P=10 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=3 \text{ ps}$)

(a) time 30 ps

(b) time 60 ps

Fig. 11 Relationship between particle velocity and scattering angle ($P=1 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=30 \text{ ps}$)

粒径の大小も配慮した蒸発粒子の飛散角度分布を論じることができることになる。図4に対応する原子の相対飛散角度分布を図6に示す。図4(a)と比較して、図6(a)では、 $-15^\circ \sim 15^\circ$ の角度範囲に蒸発原子数が顕著に集中している。この方向に大きな粒子が飛散するためである(図1(b), (c)参照)。一方、図6(b)は、図4(b)と比較して、分布がよく似通っている。これは、図2で見られたように、比較的小さい粒子が飛散することを示している。このように、図4、図6の評価法によって、図1、図2で示される様々な粒径の粒子が飛散の様子を定量化することができる。

図5と同様に、蒸発原子の飛散角度分布を確率的に評価するため、各時刻において、 15° ごとの角度範囲内に飛散する原子数をその時刻の全蒸発原子数で除したものを図7に示す。ここでも、各時刻の飛散角度の平均と標準偏差を求め、正規分布も図示した。

図7(a)では、時刻3 psのとき0度方向、時刻6 psのとき15度方向に特に高い確率をとるなど、時刻15 psまでは $0 \sim 15^\circ$ の範囲に極端に偏り、そのため、図4(a)と比較して標準偏差も小さい。時刻30 ps以降は分布が定常化している。図7(b)では、時刻15 psのとき -15° 方向に高い確率が見られるが、おおむね図5(b)と同様な分布となっている。

ここで、図5、7で求めた標準偏差の時間推移を図8に示す。爆発的な蒸発が起こる $P=10 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=3 \text{ ps}$ のときは、粒子については3 ps~6 psで、原子については15 ps~22.5 psで急激な増加が見られ、それ以降は定常化する。これに関しては、次節において、蒸発粒子数や蒸発原子数の時間推移との関係で考察する。比較的穏やかな蒸発が起こる $P=1 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=30 \text{ ps}$ のときは、蒸発が始まってから標準偏差の変動が少ない。蒸発当初から、比較的広い範囲にわたって粒子が飛散すること、それらの粒径が比較的小さいことがその理由である。

3.3 蒸発粒子数と蒸発原子数の時間推移

図1、2のアブレーションプロセスにおいて、蒸発する粒子数と原子数の時間推移を図9にそれぞれ○と●示す。

図9(a)は図1に対応するもので、蒸発が顕著に始まる時刻6 psあたりで蒸発原子数が一気に増加している。これは、図1(b)で見られたように、表層部分が大きな塊となって飛び出すためである。その後、時刻9 ps, 18 psでも蒸発原子数に顕著な増加が見られるが、これらも元の表層部がちぎれて大きな塊となって飛散するときに相当する(図1(c)~(e)参照)。このように、元の表層部がちぎれ

(a) $P=10 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=3 \text{ ps}$ (b) $P=1 \text{ GW/cm}^2$, $\tau=30 \text{ ps}$

Fig. 12 Relationship between velocity of ablation particles and distance from the irradiated center

て飛び散るたびに蒸発原子数が一気に増加するが、蒸発粒子数は時間にはほぼ比例して増加していく。微小な粒子が一定の割合で蒸発しているためである。これらの現象が、図 8 の標準偏差の時間推移に反映されている。

蒸発原子数は時刻 24 ps をピークに、その後わずかなずつ減少している。このことから、蒸発はほぼ時刻 24 ps で終了し、蒸発原子の一部がデブリとして材料表面に再付着することがわかる。蒸発粒子数のその後の時間推移を見ると、増加率は次第に小さくなるものの、依然増加の傾向を示している。これは、蒸発粒子の構成原子の運動エネルギーが大きいため、いったん塊となって飛散した比較的大きな粒子がその大きさを維持できず、徐々に小さい粒子に分裂していくためである。この現象は、アブレーションプロセスのアニメーションで確認している。

図 9(b)は図 2 に対応している。この場合は、図 9(a)と異なり、蒸発粒子数も蒸発原子もほぼ同様な増加傾向を示している。蒸発原子の増加は、時刻 18 ps から 24 ps にかけて顕著で、その後の 6 ps 間は、レーザ照射中にもかかわらず、増加率がやや小さくなっている。この原因としては、その間も粒子数は時間とともに増加しており、蒸発粒子によりレーザ光が吸収され、材料表面に到達するエネルギーがそれだけ小さくなったことが考えられる。照射終了後は、蒸発粒子数、蒸発原子数とも増加率は次第に小さくなり、蒸発原子数は時刻 45 ps で最大となる。つまり、蒸発はこの時点で終了したと考えられる。

その後は、図 9(a)と同様に、蒸発原子数はわずかなずつ減少、蒸発粒子数はわずかなずつ増加の傾向を示す。この場合も、蒸発原子の一部がデブリとして材料表面に再付着するとともに、比較的大きな蒸発粒子が徐々に微小な粒子に分裂する現象として説明される。

3.4 蒸発粒子の速度と粒径

図 1、図 2 における蒸発粒子の速度と飛散角度の関係をそれぞれ図 10、図 11 に示す。蒸発粒子の速度はいずれも最大 7 km/s 程度である。フルエンスが 50 mJ/cm^2 で一様な強度分布のレーザビームを照射したときの粒子速度が最大 10 km/s 未満であったから⁷⁾、蒸発粒子の速度はほぼ数 km/s であるといえる。図 10(b)の平均速度は約 2.9 km/s であるのに対して、図 11(b)の平均速度は約 2.7 km/s と大きな違いはないが、パワー密度の高い図 10 の方が若干速い。実際、爆発的な蒸発をする図 1 では、粒径 5 nm 以上の比較的大きな粒子でも、4~5 km/s の速度で飛散している。なお、図の時刻ではレーザ照射は終了しており、蒸発原子を大きく加速する要因は

ない。したがって、時刻による顕著な変化は見られない。

蒸発粒子の速度の絶対値と初期表面の照射中心からの距離の関係を図 12 に示す。図では、レーザ照射開始から 15 ps ごとの速度分布を示している。図 12(b)において、レーザ照射中の時刻 15 ps では最大速度は約 4 km/s であるが、レーザ照射終了時の時刻 30 ps には最大速度が約 7 km/s まで増加している。それ以降は速度に大きな変化はなく、粒子はほぼ等速運動している。図 12(a)も同様である。粒子速度が照射中心からの距離に比例して増加しているのは、速い粒子ほど遠くまで飛散するためである。

4. 結 言

改良型分子動力学法を適用して、強度がガウス型分布のピコ秒パルスレーザ照射による Al のアブレーション現象を、特に蒸発粒子の飛散に注目して解析した。これまでの研究で、アブレーションプロセスには二つの形態があることを既に明らかにしている。一つはパルス幅が極めて短いときに生じる爆発的なアブレーションであり、もう一つは、パルス幅が比較的に長いときに生じる穏やかなアブレーションである。ここでは、この二つのアブレーション形態と粒子の飛散現象の関係を検討した。得られた主な結論は以下のとおりである。

- (1) 飛散角度の標準偏差の時間推移もこれらのアブレーション形態によって異なり、パルス幅が短い方が標準偏差は小さい。これらは爆発的なアブレーション現象に深く関わっている。
- (2) アブレーション形態が異なっても飛散角度はほぼ正規分布し、蒸発粒子の飛散速度はほぼ数 km/s である。
- (3) 爆発的なアブレーションで生じた比較的大きな粒子は、時間とともに徐々に小さな粒子に分裂していく。このため、レーザ照射終了後もしばらくは蒸発粒子数が時間とともに増加する。

ここでは金属を対象としているので、自由電子による熱伝導を補正しながら計算を進める改良型分子動力学シミュレーションを行った。自由電子による熱伝導が考慮されない従来型の分子動力学法をそのまま適用した場合、アブレーション現象にどのような差異が生じるかは興味深い。これについては今後検討してみたいと考えている。

謝 辞

本研究は平成 9 年度、平成 10 年度、平成 11 年度文部省科学研究費助成金(基盤研究 B(一般))ならびに同(基盤研究 B(展開))の交付を受けていることを付記し、謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 大村悦二, 福本一郎: レーザ照射による金属の溶融蒸発シミュレーション, 高温学会誌, **20**, (1994) 228.
- 2) 大村悦二, 福本一郎: レーザ照射による fcc 金属の溶融・蒸発過程の研究 - 分子動力学シミュレーション -, 精密工学会誌, **61**, 10 (1995) 1433.
- 3) 大村悦二, 福本一郎, 宮本 勇: 金属およびシリコンのレーザアブレーションの分子動力学シミュレーション, 精密工学会誌, **64**, 6 (1998) 886.
- 4) E. Ohmura and I. Fukumoto: Modified Molecular Dynamics Simulation on Laser Ablation of Metal, Int. J. Japan Soc. Prec. Eng., **31**, 3 (1997) 206.
- 5) 大村悦二, 福本一郎, 宮本 勇: 超短パルスレーザによるマイクロ加工の分子動力学シミュレーション, 精密工学会誌, **65**, 10 (1999) 1486.
- 6) E. Ohmura, I. Fukumoto and I. Miyamoto: Molecular Dynamics Simulation on Laser Ablation of Metal and Silicon, Int. J. Japan Soc. Prec. Eng., **32**, 4 (1998) 248.
- 7) 大村悦二, 福本一郎, 宮本 勇: 超短パルスレーザアブレーション現象の分子動力学解析, 精密工学会誌, **66**, 10 (2000) 1606.
- 8) 大村悦二, 福本一郎, 宮本 勇: レーザ衝撃現象の分子動力学シミュレーション, 精密工学会誌, **66**, 4 (2000) 635.
- 9) L. A. Girifalco and V. G. Weizer: Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals, Phys. Rev., **114** (1959) 687.
- 10) E. D. Palik ed.: Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, San Diego, (1985) 369.
- 11) 宮崎健創: 超短パルスレーザの基礎, レーザ加工学会誌, **8**, 3 (2001) 274.

編 集 後 記

最近, 学会誌の特集記事として, “モノづくり”と題するものが多く取り上げられています。それは, 日本の発展のための基本があらためてモノづくりにあるという認識と, 現在の経済状態や産業・工業の状態に対する危機感から, モノづくりをなんとか活性化したいという思いが強いからであると思われます。精密工学会は日本のモノづくりの最も重要な学術的な支柱となる学会であります。その読者の多くは, モノづくりに携わる技術者や研究者であり, それぞれの専門とする分野において専門家を自負する人の集まりであります。このモノづくりに対して閉塞感のただよう事態を開拓するために, どうしても自分の専門分野とその周辺だけで解決策を考えて努力しようとし, 往々にして自分の先入観や時流のもとで議論することが多いと思われます。このような場合, 専門分野をさらに深く追求すること, または先端的と言われる技術を追うことが, 如何にも現状を開拓できる手段と考えてしまうことがあります。または時代の流れにしたがって製造現場の海外移転といった安易な解決策にひきずり込まれ, 他に解決策はないと思い込んでしまうことが多いと思われます。

この特集では, これまでの特集とは異なり, より広い観点からの打開策の指針を提言していただけるに適任と思われる方々に執

筆をお願いしました。経済や経営など工学と異なる分野の方々からも, 我々工学技術にどっぷりとつかっているものには気付かない提言をしていただくことをお願いしました。また技術分野にしながらも, 日頃独自の考えをもっておられる方々から, これまでの技術屋の常識的な発想から生まれるものと異なる提案をしていただきました。

執筆者はそれぞれたいへん忙しく第一線で活躍されており, 執筆を引き受けていただけるかどうか心配でしたが, どの方からも快諾のもとに今回の特集号をまとめることができました。これはそれぞれの方がそれぞれの立場で, 現状を開拓し, この21世紀に日本が活力を持ち直すことを強く願っておられるからだと思います。

最後に, お忙しいにもかかわらず執筆を担当していただいた方々に, 紙面をお借りしてお礼を申し上げます。また, 精密工学会としてはこの異例と思われる特集号が, これからの日本のモノづくりを戦略的に広い立場から考えていただくきっかけになんらかの貢献をすれば, 企画したものとしてたいへんうれしく思います。

(吉村允孝)