

# 博士論文

超短パルスレーザー加工における  
アブレーション閾値の精密測定

高橋 孝

# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>序章</b>	<b>1</b>
1.1	研究背景   日本社会が直面する課題とレーザー加工 . . . . .	1
1.2	本論文の位置づけ . . . . .	3
1.3	本論文の構成 . . . . .	3
<b>第 2 章</b>	<b>理論・実験技法</b>	<b>5</b>
2.1	モード同期レーザー . . . . .	5
2.1.1	モード同期とパルス生成 . . . . .	5
2.1.2	モード同期の種類 . . . . .	6
2.1.3	Yb ファイバー . . . . .	9
2.1.4	ANDi レーザー . . . . .	10
2.1.5	Giant-Chirp Osillators (GCOs) . . . . .	11
2.1.6	全偏波保持型モード同期レーザー . . . . .	12
2.1.7	回折格子を用いた分散補償 . . . . .	14
2.1.8	パルス幅測定 . . . . .	15
2.2	光と物質の相互作用 . . . . .	17
2.2.1	超短パルスレーザーの光吸収 . . . . .	18
2.2.2	エネルギー緩和過程 . . . . .	21
2.2.3	マルチパルス照射による蓄積効果 . . . . .	22
<b>第 3 章</b>	<b>アブレーション閾値パルス幅依存性の精密測定</b>	<b>25</b>
3.1	研究背景 . . . . .	25
3.2	パラメータ可変レーザー加工機開発 . . . . .	25
3.2.1	レーザー加工機的设计 . . . . .	25
3.2.2	1 MHz ANDi レーザー開発 . . . . .	27
3.2.3	ファイバー増幅器開発 . . . . .	29
3.2.4	パルス圧縮器開発 . . . . .	33
3.2.5	レーザー加工機開発 . . . . .	33
3.2.6	ビームサイズ測定 . . . . .	35

3.3	アブレーションマッピング . . . . .	36
3.4	重点サンプリング法 . . . . .	37
3.5	アブレーション閾値パルス幅依存性 . . . . .	42
3.6	まとめ . . . . .	43
<b>第 4 章</b>	<b>再現性向上に向けたレーザー加工機開発</b>	<b>44</b>
4.1	閾値測定のリピート性について . . . . .	44
4.2	レーザー加工機の改良 . . . . .	44
4.2.1	Figure-8 ファイバー発振器開発 . . . . .	44
4.2.2	4f 光学系を用いたスペクトル整形 . . . . .	46
4.2.3	ファイバー増幅器開発 . . . . .	48
4.2.4	パルス圧縮器開発 . . . . .	54
4.2.5	空間プロファイル測定 . . . . .	57
4.2.6	レーザー加工機開発 . . . . .	58
4.3	アブレーション閾値パルス幅依存性 . . . . .	58
4.4	アブレーション閾値測定のリピート性 . . . . .	59
4.5	レンズのアライメントが閾値に与える影響 . . . . .	60
4.6	アブレーション閾値のスポットサイズ依存性 . . . . .	64
4.7	まとめ . . . . .	70
<b>第 5 章</b>	<b>アブレーション閾値の材料依存性</b>	<b>72</b>
5.1	アブレーション閾値の材料依存性について . . . . .	72
5.2	アブレーション閾値の材料依存性 . . . . .	72
5.2.1	測定サンプル . . . . .	72
5.2.2	アブレーション閾値測定 . . . . .	75
5.2.3	先行研究との比較 . . . . .	75
5.3	アブレーション閾値の数値計算 . . . . .	79
5.3.1	溶融による反射率減少を考慮した閾値計算 . . . . .	80
5.3.2	バリスティック伝導を仮定した数値計算 . . . . .	86
5.3.3	二温度モデルを用いた格子温度計算 . . . . .	88
5.4	まとめ . . . . .	91
<b>第 6 章</b>	<b>まとめと今後の展望</b>	<b>94</b>
6.1	本研究のまとめ . . . . .	94
6.2	今後の展望 . . . . .	95
	<b>参考文献</b>	<b>98</b>



# 第1章

## 序章

### 1.1 研究背景 | 日本社会が直面する課題とレーザー加工

2021年現在、日本社会はデフレ経済、少子高齢化社会、環境問題など多くの問題を抱えている。その中でも深刻な問題が出生率低下による人口の減少と高齢化社会の進行である。住民基本台帳に基づく人口動態調査 [1] によると、日本人の人口は2009年の1億2707万人を境に2020年まで連続して減少している。2020年1月1日時点での全国の日本人は1億2427万人で前年同月に比べ50万人超の減少となっている。興味深いことに外国人の人口は286万人で前年比で約20万人の増加しており、外国人が全人口に占める割合は2.25%に達する。すなわち減少する人口を外国人で多少補っている構図になっている。

少子化が進むと現役世代(生産年齢人口)が少なくなり、全人口に占める高齢者の割合が高まる。高齢者の多くは年金をもとに生活しており、その年金は現役世代の負担によって支えられている。このまま少子化が深刻化していけば現役世代の負担が増え続け年金制度の崩壊が危惧される。また医療保険制度についても現役世代が高齢者を支える仕組みになっており、今後現役世代、高齢者双方の負担増加が懸念されている。少子化問題解決へのストレートなアプローチは子供を産みやすい環境を整え、出生率を上げることである。日本政府も働き方改革や子育て支援など様々な少子化対策を講じているが、その効果は残念ながら今のところ見られていない。つまり、出生率を増加させ労働人口を増やすことは現状難しいと言わざるを得ない。したがって、労働力が減っていく中、現在の社会保障制度を維持するためには国民一人当たりの生産性を向上しなければならない。

生産性を上げるためには付加価値を向上すること、業務を効率化することが考えられる。付加価値の高い製品を生み出す手段として多品種少量生産という生産方式がある。これは顧客のニーズに合った製品を少量ずつ生産する方法である。身近な例ではスーツのオーダーメイドなどが該当する。多品種少量生産は製品ごとに仕様が違うため、それぞれの製品で生産ラインを調整する必要があり、生産効率が低下するというデメリットがある。つまり、仕様が異なっても同じ生産ラインで製造できれば、生産効率が高いまま高付加価値の製品を製造することができる。それを実現できるのが「レーザー加工」である。

レーザー加工を用いる利点として幅広い材料に対応できること、様々な加工が実現できることが

挙げられる。レーザーで加工できる材料は金属、半導体をはじめガラス、プラスチック、セラミックス、複合材料など多種多様である。特にガラスやセラミックスなどの硬くて脆い材料は機械加工が難しく、レーザーを用いた加工が適していると言える。またレーザーで実現できる加工は切断、穴あけ、マーキング、溶接はもちろん、表面改質で撥水性などの機能性を付与することもできる。つまり、一つのレーザー加工機で多種多様な材料に様々な加工を施すことができ、多品種少量生産を効率的に行うのに適した加工手段だと言える。

それらの加工を実現するには材料や目的によって適切なレーザーパラメータを選択する必要がある。レーザーには波長、フルエンス、パルス幅、繰り返し周波数、ビームプロファイルなど数多くの自由度がある。現在、レーザーパラメータの最適化は加工、評価、パラメータ調整のループを人力で何度も繰り返すことによって行っている。パラメータ最適化には数か月や数年かかることもあり、膨大な時間と労力を要している。そういった状況の中で最適化時間を短縮するため、最適パラメータを予測できるようなシミュレータが待望されている。シミュレータの構築には物理現象のモデル化が必要であり、レーザーがどのように物質に作用し、壊すのかという学理の解明が求められる。

レーザーと物質の相互作用については多くの研究が行われている。先行研究で主張されている物理現象の時間スケールを図 1.1 に図示する。測定方法やサンプルの種類については分類していない。物質にレーザーが照射されると電子励起、電子・電子散乱、電子・フォノン相互作用、フォノン・フォノン散乱など多くの現象が生じる。熱伝導については(準)バリスティック伝導やフーリエの法則に従う熱伝導などが報告されている。これらの先行研究を比較したときに、同じ現象の中でも時間スケールが1桁や2桁異なっている場合があり、論文によって様々な主張が行われていることがわかる。特に1-10ピコ秒は様々な現象が典型的なタイムスケールとして持つと報告されている重要な領域となっている。

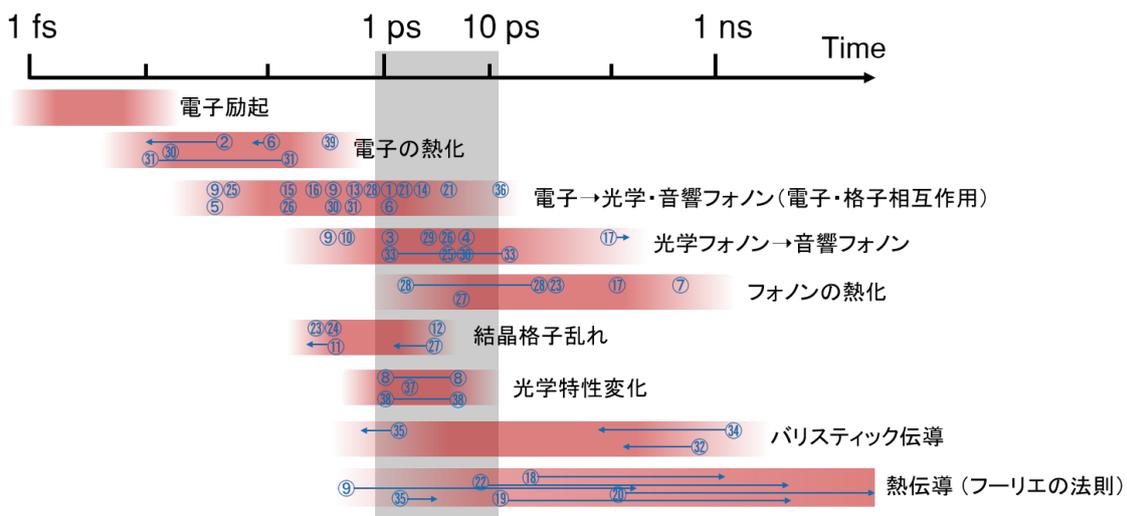


図 1.1 物理現象の時間スケール [2-39]

## 1.2 本論文の位置づけ

本論文では1–10 psの時間スケールにおける高密度励起下での物理現象を議論することを目指した。物理現象を調べる手法としてアブレーション閾値のパルス幅依存性に着目した。実験のコンセプトを図1.2に示す。図1.2(a)は異なるパルス幅のレーザーを照射したときの様子を表している。最初の2つのパルスで表すようにパルス幅が十分に小さいとき、エネルギーの散逸は無視できる。エネルギーには熱と圧力によって引き起こされる機械的影響が含まれている。パルス幅が大きくなるとエネルギーの流入と散逸が競合する。青と緑で表した領域は周辺領域に散逸したエネルギーを表している。図1.2(b)はアブレーション閾値のパルス幅依存性を示している。単光子吸収を仮定すると、エネルギー散逸が無視できるときフルエンス閾値は一定になる。パルス幅が大きくなると散逸したエネルギーの分フルエンス閾値は増加する。図1.2(b)に示した黒点は図1.2(a)に示した4つの場合にそれぞれ対応している。矢印は散逸したエネルギーを示しており、矢印の大きさは図1.2(a)で周辺領域に散逸したエネルギー量に対応する。以上のように閾値の変化から物質内でのエネルギー伝搬を議論することができる。ここでは線形吸収を仮定したが、レーザー照射中に物質の光学特性が変化することも考えらえる。そのときはエネルギーの流入と流出のバランスによって閾値の変化量が決まる。

アブレーション閾値のパルス幅依存性に関する研究は数多く行われている。パルス幅が10 ps (FWHM)より長い場合、アブレーション閾値のパルス幅依存性は熱拡散によって説明できるという報告がある [18–20, 22]。それに対し、より短いパルス幅、特に100 fs以下では材料に依存する非線形励起過程が支配的な役割を果たすことが報告されている [40–44]。これらの議論を行うためには、良質なデータを大量に取得する必要がある。しかし、加工の非線形性や不可逆性によって値の不確かさやデータ点数の少なさに課題があった。それらの課題に対して本論文ではパラメータ可変のレーザー加工機とプラズマ発光を用いたその場観察システムを組み合わせ、大量のデータを効率的に取得することで解決した。また閾値測定の実現性を向上するためにレーザー加工機の改良を行い、パルス幅依存性におけるスポットサイズの影響を明らかにした。さらに異なる材料を用いて閾値測定を行い、材料によって個性的で複雑な振る舞いを観測した。本研究で開発した精密測定手法によりレーザーアブレーションダイナミクスの詳細な議論を行うための土台を築くことができた。

## 1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

**第1章** 本章である。

**第2章** 本研究の理解に必要な理論と実験技法について述べる。

**第3章** パラメータ可変レーザー加工機の開発とアブレーション閾値の精密測定について述べる。

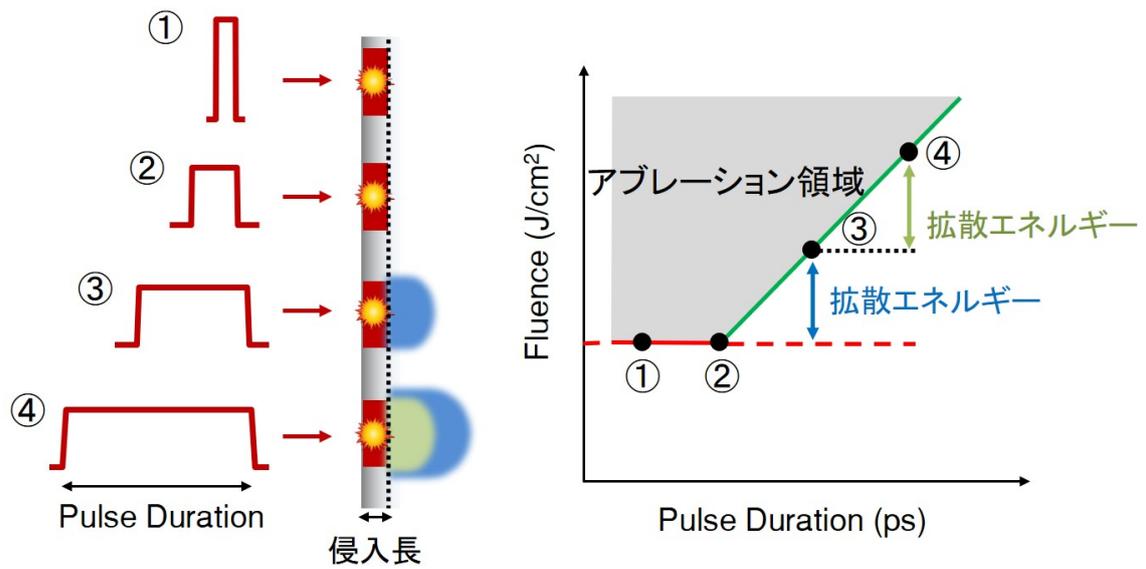


図 1.2 アブレーション閾値とエネルギー流入

第4章 閾値測定の再現性向上に向けたレーザー加工機開発について述べる。

第5章 アブレーション閾値の材料依存性について述べる。

第6章 研究のまとめと今後の展望について述べる。

## 第 2 章

# 理論・実験技法

### 2.1 モード同期レーザー

#### 2.1.1 モード同期とパルス生成

フェムト秒やピコ秒の超短パルスレーザーを生成する方法としてモード同期法がよく用いられる。モード同期とはレーザー共振器内に存在する周波数モードの位相が揃った状態を指し、そのときに短パルスレーザーが生成される。この現象を式を用いて示す。共振器内に存在できる角周波数モード  $\omega_n$  は離散的で中心波長  $\omega_0$ 、モード間隔  $\Delta\omega$  共振器長  $L$ 、光速  $c$  を用いて

$$\omega_n = \omega_0 + n \times \Delta\omega = \omega_0 + n \times \frac{2\pi c}{L} \quad (2.1)$$

で表される。ここで  $n$  は自然数である。発振しているモード数を  $M$  個とし、電場を各モードの重ね合わせとして

$$E(t) = \sum_n^M a_n \exp(-i\omega_n t + i\phi_n) \quad (2.2)$$

と表す。 $a_n$ 、 $\phi_n$  は各モードの振幅と位相である。各モードの位相が揃う、つまり  $\phi_n = \phi = \text{const}$  となるとき

$$E(t) = \sum_n^M a_n \exp(-i\omega_n t + i\phi) \quad (2.3)$$

$$= a \exp(i\phi) \sum_n^M \exp(-i\omega_n t) \quad (2.4)$$

と表すことができる。簡単のため  $a_n$  は  $n$  によらないとした。このときレーザー強度  $I(t)$  は

$$I(t) = |E(t)|^2 \propto \frac{\sin^2(M\Delta\omega t/2)}{\sin^2(\Delta\omega t/2)} \quad (2.5)$$

と書け、1 MHz のときにモード数  $M$  を変えたときのレーザー強度を図 2.1 に示す。これよりモード数が大きいほど短パルスになること、すなわちスペクトルが広いモード同期ほど短パルスのレーザーになることがわかる。

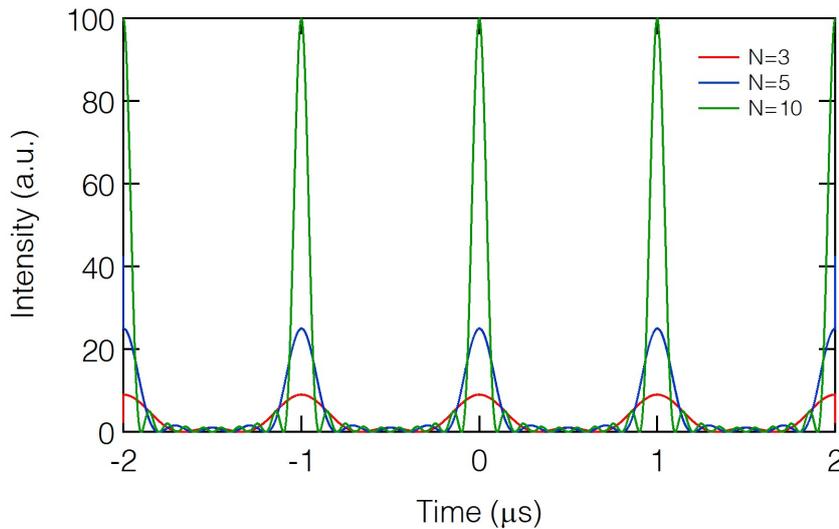


図 2.1 同期したモード数とパルス波形 (1MHz)

モード同期をかけるためには共振器を周回したときにパルスが同じ状態になり、パルスになったときにエネルギー損失が小さくなるような仕組みを取り入れる必要がある。周回したときにパルスが同じ状態になるようにすることを分散補償と呼ぶ。スペクトルが広がると波長によって媒質を伝搬する速度が異なる。つまり、そのままではパルス幅が大きくなり続けモード同期を維持できない。そこで共振器内に分散補償を行う光学素子を設置する。例えば回折格子対やバンドパスフィルターなどが挙げられる。パルスになったときに損失を小さくするためには連続波とパルスでのピーク強度の違いによって生じる現象を利用することが多い。これは非線形光学現象と呼ばれ非線形屈折率変化などが用いられる。モード同期の手法については後述する。

## 2.1.2 モード同期の種類

### 強制モード同期

モード同期の種類には大きく分けて強制モード同期と受動モード同期の2種類がある。強制モード同期は電気光学変調器 (EOM) や音響光学変調器 (AOM) を用いて外部から変調をかけることによって強制的にモード同期をかける方法である。変調器によって振幅変調が加えられると縦モードから変調周波数だけ離れたサイドバンドができる。このサイドバンドが縦モード間隔に一致すると隣り合う縦モードの位相が揃い、これが隣り合うモードで次々と起こることでモード同期がかかる。

### 受動モード同期

受動モード同期は強制モード同期とは異なり強制的な変調をかけずにモード同期をかける方法である。受動モード同期には主に次の4つが挙げられる。

- 可飽和吸収体を用いたモード同期

可飽和吸収体は光強度の高い部分で吸収率が低く、光強度の低い部分で吸収率が高くなるような物質である。過飽和吸収体を共振器内に設置することによってパルス整形される。可飽和吸収体は吸収帯域が狭く短パルスを得るのが難しいという課題があった。近年ではより広い非線形吸収帯が実現できる単層カーボンナノチューブを用いてフェムト秒パルスを生成する研究などが行われている [45]。

- カーレンズモード同期

高強度のレーザー光が非線形媒質に入射するとレーザーの光強度に応じて屈折率の変化が生じる。この非線形光学効果をカー効果と呼ぶ。強度分布が中心で強くなるような場合、この効果は凸レンズのように光を収束させる向きに働く。この収束された部分で利得が大きくなるような共振器に調整するとモード同期がかかる。Ti-sapphire レーザーをはじめとする固体レーザーでよく用いられ、広帯域なスペクトルが得られるため短パルスを生成しやすい [46–48]。

- 非線形偏波回転を用いたモード同期

非線形偏波回転 (Nonlinear Polarization Rotation: NPR) は偏光の回転量が光強度で異なる現象である。図 2.2 に非線形偏波回転のイメージを示す。高強度の光パルスが光ファイバーを通るとファイバーの非線形性によって屈折率変化 (カー効果) が生じる。この屈折率変化によって光強度が高い成分は偏光が大きく変化する。高強度成分と低強度成分は偏光素子 (波長板、偏光ビームスプリッタなど) を用いて分離することができる。パルスになったときに光強度の高い部分だけが生き残るような状態に調整することでパルスになったときに損失が小さくなる状態を作り出すことができる。本研究で用いた ANDi レーザーはこの方法を用いてモード同期をかけている。

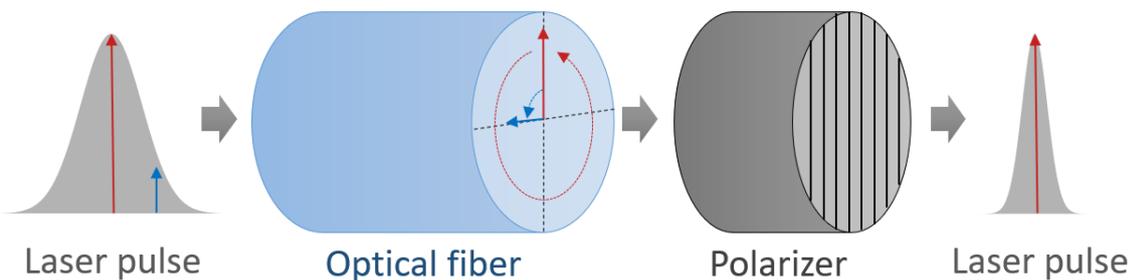


図 2.2 非線形偏波回転の描像

- 非線形光ループミラー、非線形増幅ループミラーを用いたモード同期

非線形光ループミラー (Nonlinear Optical Loop Mirror : NOLM) と非線形増幅ループミラー (Nonlinear Amplifying Loop Mirror : NALM) は干渉を利用したパルス化手法である。NALM のイメージを図 2.3 に示す。主に光ファイバーカップラーとゲインファイバーによって構成される。ゲインファイバーがループに対して非対称に設置されているのがポイントである。カップラーに入射した光は 2 つの出射光に分岐する。その分岐した光がループを一周する間に屈折率変化 (カー効果) による位相変化を受ける。例えば先にゲインファイバーを通るパルスは光強度が高いまま長いファイバーを透過する。そのとき反対側から周回するパルスに比べ大きな位相変化が生じる。再び合流した際に位相が半波長だけずれるように調整すれば光強度の高い成分だけを取り出すことができる。この原理はマイケルソン干渉計を用いると理解しやすい。屈折率変化をミラー位置の変化と捉えることで、ミラーの位置によって透過する光が変化することがわかる。NOLM は NALM のゲインファイバーが無い構成を指す。NOLM は主にカップラーの分岐比とファイバーの長さをモード同期がかかるように調整する。NALM の場合、カップラー分岐比は 50:50 でも可能であるが、55:45 や 60:40 など分岐比の異なるカップラーを用いることもある。NALM のデメリットとしては、構成素子が NOLM より多いためコストがかかること、ループが長いことにより高繰り返し化が難しいことが挙げられる。ループの長さは報告されているもので  $\sim 2\text{m}$  程度で、このとき 100 MHz 以上の繰り返しにすることは難しい。NOLM、NALM の最大のメリットは偏波保持 (PM) ファイバーで使えることである。基本的にファイバーレーザーでモード同期をかけようとする、過飽和吸収体や非線形偏波回転か NALM、NOLM の選択肢がある。さらに PM ファイバーを用いるとなると偏光回転を利用できないため過飽和吸収体と NALM、NOLM のいずれかを選択することになる。例外的な場合では、2 か所の波長切り出しによって広帯域なレーザーを取り出す Mamyshev 発振器が近年報告されており [49]、この方式では PM ファイバーを用いた構築が可能である。

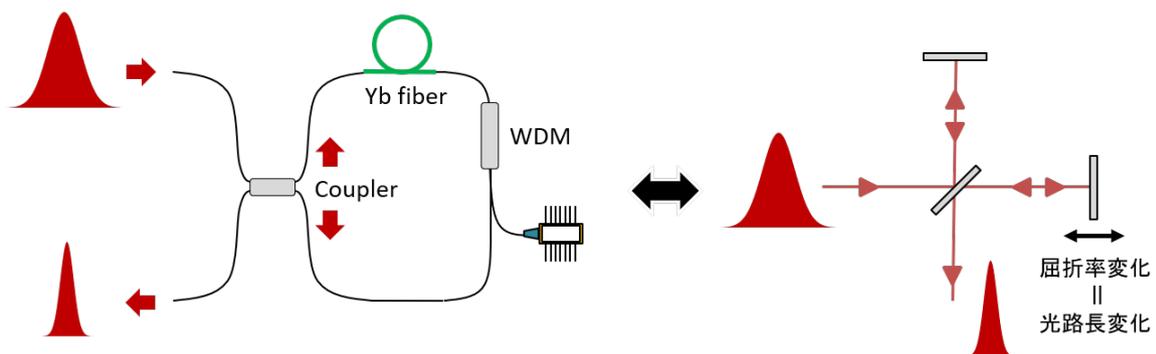


図 2.3 非線形増幅ループミラーの描像

### 2.1.3 Yb ファイバー

ファイバーレーザーではイッテルビウム (Yb)、エルビウム (Er) といった希土類を添加したファイバーを用いて、それらのイオンからの誘導放出によってレーザーを発振させる。今回のレーザーシステムにはハイパワー化が可能な Yb ファイバーを用いた。Yb ファイバーのエネルギー順位を図 2.4 に示す。Yb イオンの電子配置によって Yb ファイバーのエネルギー順位は 2 つしか存在しない。 $^2F_{7/2}$  が 4 つのシュタルク準位、 $^2F_{5/2}$  が 3 つのシュタルク準位で形成されている。Yb ファイバーは 975 nm 付近に大きな吸収断面積ピークがあり、この波長に対応するレーザーダイオードを用いると最も効率的に励起することができる。吸収波長の波長幅は半値全幅で約 1 nm と非常に狭いため、励起用レーザーダイオードの波長スペクトルを狭くする必要があり、FBG (Fiber Bragg Grating) など外部共振器を形成することによって波長スペクトルの狭い光を発生させている。誘導放出断面積は 1035 nm 付近に大きなピークがあり、この付近の光を種光として選ぶと増幅効率が高くなる。しかしこの領域にはわずかに吸収があり、吸収された光が自然放出されるとノイズの原因となる。1050 nm より長波長側の波長を用いると 1030 nm 付近の自然放出増幅光 (ASE) と分離できるためノイズの少ない光源を開発できる。必要とする性能に応じて波長を選択する必要がある。

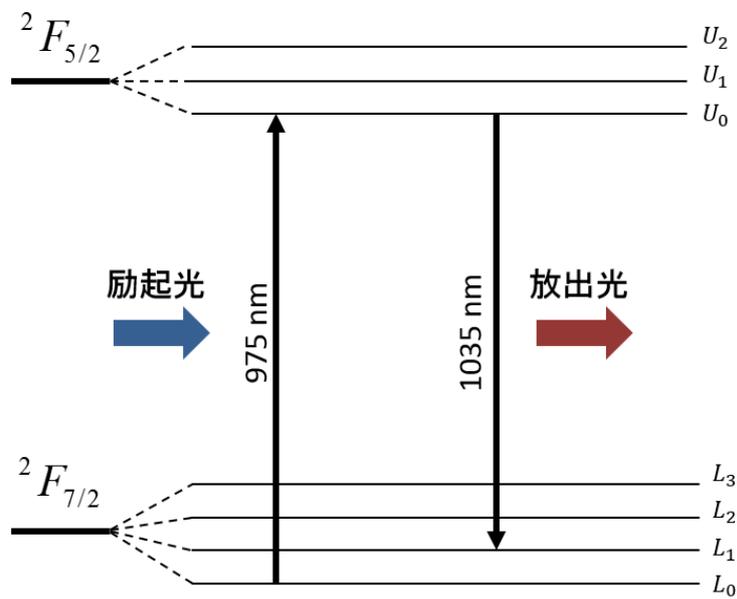


図 2.4 Yb ファイバーのエネルギー準位

### 2.1.4 ANDi レーザー

ANDi レーザーは All-Normal-Dispersion Laser の略で Chong らが開発したファイバーレーザーである [50]。ANDi レーザーはその名の通り正常分散を付与する光学素子のみを用いて構成されたファイバーレーザーを指す。つまり回折格子などを用いた分散補償を行っていない。ここで一般的な Andi レーザーの構成を図 2.5 に示す。ファイバーと偏光素子、アイソレーター、バンドパスフィルター、WDM (Wavelength Division Multiplexing)、レーザーダイオードで構成されている。アイソレーターは順方向の光を透過し、逆方向の光を遮断する光学素子である。WDM は波長の異なる光を 1 本のファイバーに結合するための素子である。用いるバンドパスフィルターは用途によって異なるが、一般的には波長 1030 nm や 1064 nm 中心でバンド幅 10 nm 程度のものを使用することが多い。

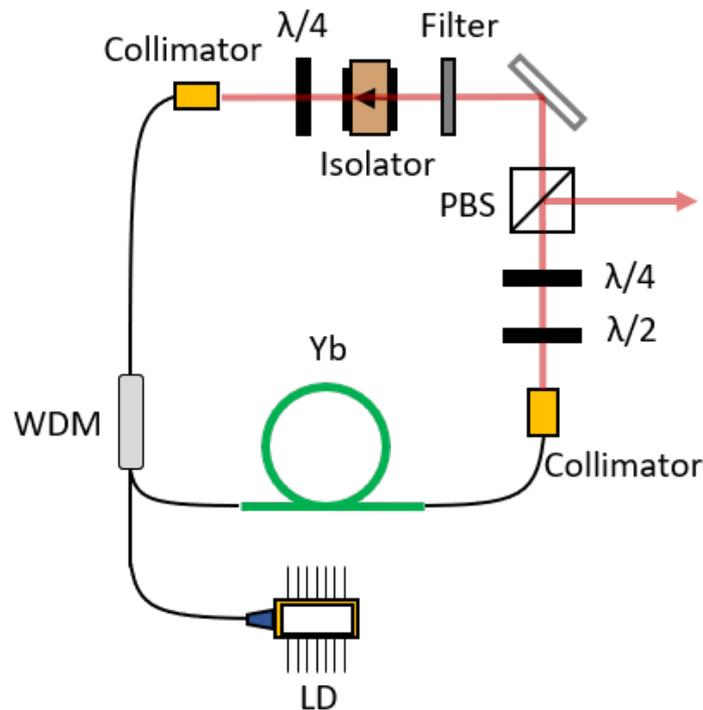


図 2.5 ANDi レーザー

Andi レーザーの大きな特徴として発振器直後で正にチャープしたパルスが得られることが挙げられる。これは正常分散とカー効果によって位相がシフトする自己位相変調 (Self Phase Modulation) による効果である。カー効果による屈折率変化は光強度  $|E(t)|^2$  に比例し

$$n(t) = n_0 + n_2|E(t)|^2 \quad (2.6)$$

と書ける。したがって微小距離  $\Delta z$  をパルスが通過したときの位相変化  $\Delta\phi(t)$  は波数  $k$  を用いて

$$\Delta\phi(t) = -nk\Delta z = -(n_0 + n_2|E(t)|^2)k\Delta z \quad (2.7)$$

と書け、角周波数変化  $\Delta\omega(t)$  は  $\Delta\phi(t)$  の時間微分から求められ

$$\Delta\omega(t) = \frac{\partial\Delta\phi(t)}{\partial t} = -n_2k \frac{\partial|E(t)|^2}{\partial t} \Delta z \quad (2.8)$$

となる。これより自己位相変調による角周波数変化は光強度の時間変化によって決まり、強度分布が進行方向にガウス分布している場合パルスの前方は角周波数が減少し、後方は増加する。つまりパルスの前方が長波長、後方が短波長に波長が分布し正にチャープしたパルスとなる。これが発振器内のファイバーによる分散によってさらにチャープされ、発振器外に取り出される。

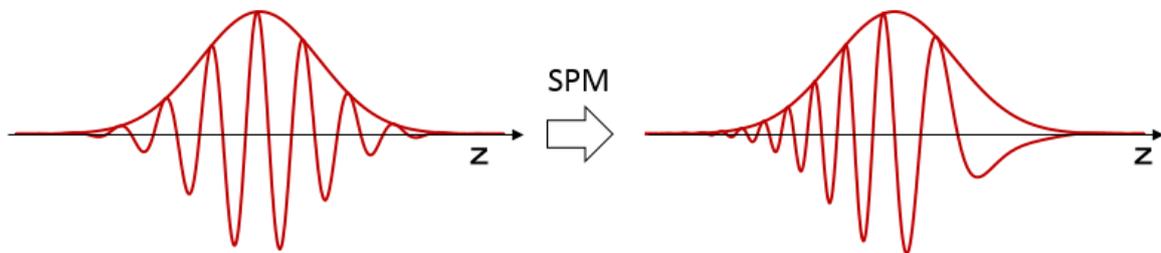


図 2.6 自己位相変調

ANDi レーザーは共振器内に分散補償をする仕組みがないため、そのままではレーザーパルスが周回する毎にパルスが伸長しモード同期がつかない。そこで重要になるのがバンドパスフィルターである。発振器内のパルスは正にチャープしているためバンドパスフィルターを用いてスペクトルを切るとパルス幅が短くなる。つまりバンドパスフィルターが疑似的な分散補償の役割を担っている。

### 2.1.5 Giant-Chirp Oscillators (GCOs)

一般的に Andi レーザーが安定に動作する繰り返し周波数は 10–100 MHz 程度であり、これに対応するファイバー長は 2 から 20 m である。これよりも繰り返しを下げると自己位相変調や誘導ラマン散乱の影響によって不安定になる。しかしサブピコ秒のレーザーを利用したい微細加工や医用イメージングにとっては繰り返し 1 MHz 以下が理想的で、既存の Andi レーザーでは発振器の後に分周期を用いて繰り返しを下げなければいけない。これらの問題点を解決するために低繰り返しの Andi レーザーの研究が行われ、低い繰り返しと大きなパルスエネルギー、大きなパルス幅をもつ発振器 Giant-chirp Oscillators (GCOs) が開発された。GCOs の概念図を図 2.7 に示す。ファイバーの繰り返しを下げるためにファイバー部分を長くすると、そこで分散が付与され、最終的に取り出されるレーザーは大きくチャープされたパルスになる。またパルス幅が大きくなるとパルス

のピーク強度が下がるためより大きなパルスエネルギーを発振器内でもつことができる。高強度かつ短パルスのレーザーを生成する一般的な方法としてチャープパルス増幅（CPA：Chirped Pulse Amplification）があるが、この GCOs を用いると発振器、分周期、パルス伸長器、前置増幅器の役割を発振器のみで担うことが可能である。

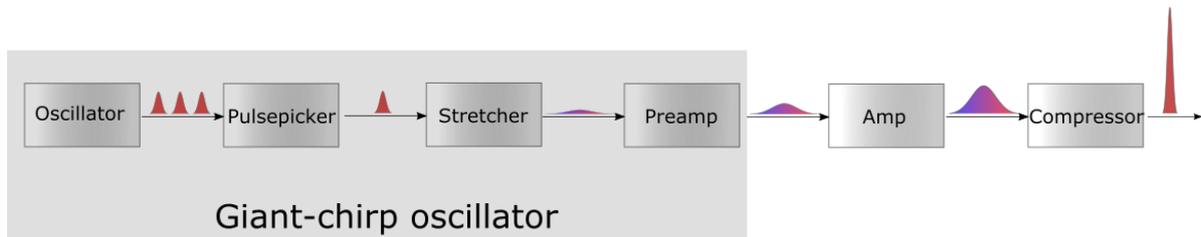


図 2.7 Giant-chirp Oscillator

GCOs は Renninger らが最初に開発した。このグループは Andi レーザーを最初に開発したグループと同一である。彼らは非線形偏波回転を用いた受動モード同期によって繰り返し 3 MHz、スペクトル幅  $\sim 5$  nm のパルスを得ている [51]。その後可飽和吸収ミラーやカーボンナノチューブなどを用いて 100 kHz 近い繰り返しを達成するグループも現れたが得られるパルスのスペクトル幅が  $\sim 1$  nm 程度と非常に狭いことなどからサブピコ秒に圧縮するには難があった [52–56]。近年では非線形増幅ループミラ（NALM）を用いてスペクトル幅を  $\sim 10$  nm に保ったまま繰り返しを 500 kHz にまで下げた発振器なども開発されている [57]。

### 2.1.6 全偏波保持型モード同期レーザー

シングルモードファイバーは円形の断面を持つため、様々な偏光状態の光を伝送できる。しかし、ファイバーを曲げたり、動かしたりするとファイバーにひずみが生じ、ファイバー内に新たな光学異方性が現れる。この現象は光弾性効果と呼ばれる。これにより内部の光の偏光状態が変化する。非線形偏波回転を用いてモード同期をかける発振器ではこの影響が大きい。例えば温度変化が起こるとファイバーが伸び縮みし、偏光状態が変化する。そのためほとんどの場合、温度調整された環境で実験が行われる。

このような影響をなくすために開発されたのが偏波保持ファイバー（Polarization Maintaining Fiber: PMF）である。偏波保持ファイバーは意図的に応力を加え大きな複屈折を持つように設計されている。ファイバーの設計には様々あるが、代表的な PANDA 型の偏波保持ファイバーの断面図を図 2.8 に示す。圧力付与材が丸型のもが PANDA (Polarization-maintaining AND Absorption-reducing) 型、蝶ネクタイ型のもがボウタイ (Bow-tie) 型と呼ばれている。応力付与材を用いてコアの縦横で屈折率を変化させている。こうすることで縦方向に振動する光の偏波と横方向に振動する光の偏波が干渉しないようになっている。性能の指標として Fast 軸または Slow 軸の一方の偏波モードに直線偏光を入射したとき、出射端において入射方向の偏波モードと、それ

と直交する漏洩した偏波モードの消光比で表される偏波クロストークがある。PANDA型は耐偏波クロストーク特性に優れ、比較的低損失という特徴を持つため偏波保持ファイバーの主流となっている。

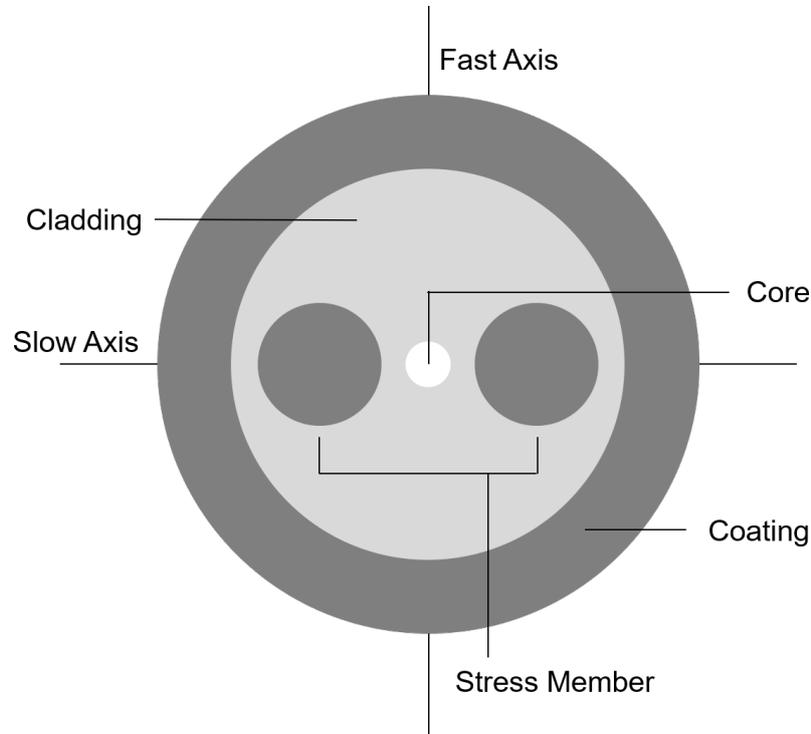


図 2.8 偏波保持ファイバー (PANDA 型)

PM ファイバーを用い、自由空間に出さずファイバーだけで閉じた発振器構成にすることで非常に安定した動作を実現することができる。代表的な発振器構成として Figure 8 と Figure 9 がある。発振器の基本構成を図 2.9 に示す。どちらも NALM を用いた構成を示している。図 2.9(a) に示したのが Figure 8 で 8 の字型の発振器である。NALM によって光強度の高い成分は周回し、連続波などの光強度が低い成分はアイソレータで遮断される。図 2.9(b) に示したのが Figure 9 で 9 の字型の発振器である。Figure 8 との違いは NALM の出口が一か所である点と、NALM 中に非相反位相シフター (Non-reciprocal phase shifter) を導入している点である。非相反位相シフターは光が透過するとき透過する向きで異なる位相シフトを与える光学素子である。この素子が無いと光強度が低い成分が周回する構成になり、NALM が過飽和吸収体として機能しない。非相反位相シフターを用いて位相シフトを与えることで光強度が高い成分が周回するように調整できる。Figure 8 においても非相反位相シフターを導入することがあり、大きな位相シフトを起こす必要がなくなるため安定になることがある。本研究では 1 MHz 程度の低繰り返し発振器が多く報告されている Figure 8 型を採用した。

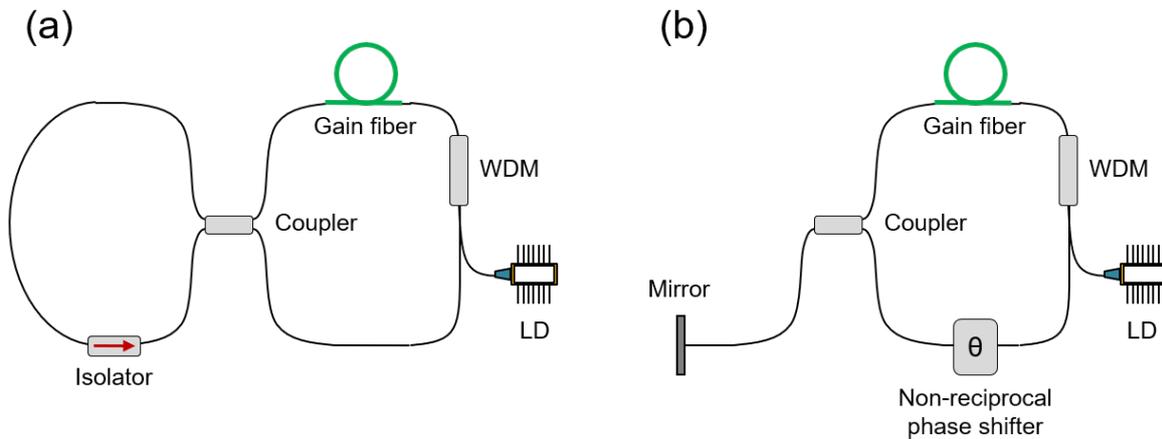


図 2.9 全偏波保持型レーザー (a) Figure 8 (b) Figure 9

### 2.1.7 回折格子を用いた分散補償

ここではレーザーパルスを圧縮する機構を説明をする。Andi レーザーから出てくるパルスは前方が長波長、後方が短波長にチャープしているためパルス圧縮するためには長波長側の光路を長く、短波長側の光路が短くなるような状況を作り出せばよい。この方法としてプリズム対や回折格子対を用いる方法が挙げられる。プリズム対はプリズムをブリュースター角に配置することでエネルギー損失を抑えることができるが、補償できる分散量は小さい。それに対して回折格子対は補償できる分散量が多い。ここでは回折格子対を用いて負分散を与える機構を述べる。

図 2.10 のように各パラメータを定義するとグレーティングによって付与される 2 次分散と 3 次分散は

$$\phi_2(\omega) = -\frac{4\pi^2 c}{\omega^3 d^2} \frac{l_1(\omega)}{\cos^2 \theta_D(\omega)} \quad (2.9)$$

$$\phi_3(\omega) = \frac{12\pi^2 c}{\omega_0^4 d} \frac{l_1(\omega)}{\cos^2 \theta_D(\omega)} \left( 1 + \frac{2\pi c \sin \theta_D(\omega)}{\omega d \cos^2 \theta_D(\omega)} \right) \quad (2.10)$$

と書ける [58]。  $d$  は回折格子の溝本数 (本/mm)、  $l_1$  と  $\theta_D$  はそれぞれ角周波数に依るパラメータである。図のように回折格子対が 1 組だけでは光が空間的に分散したままになってしまうため、一般的にはミラーなどを用いて打ち返し、同じ光路を通すことで空間的な分散を打ち消している。分散補償には回折効率の高い回折格子を用いることが重要である。例えば回折効率を 90% と仮定すると回折格子を 4 回通るため圧縮後の出力は約 65% まで落ちてしまう。式 (2.9) から 2 次分散は回折格子間隔を変えることで分散量を調整できることがわかる。式 (2.10) から回折格子を用いると正の 3 次分散が付与されるため、3 次分散の補償はできない。

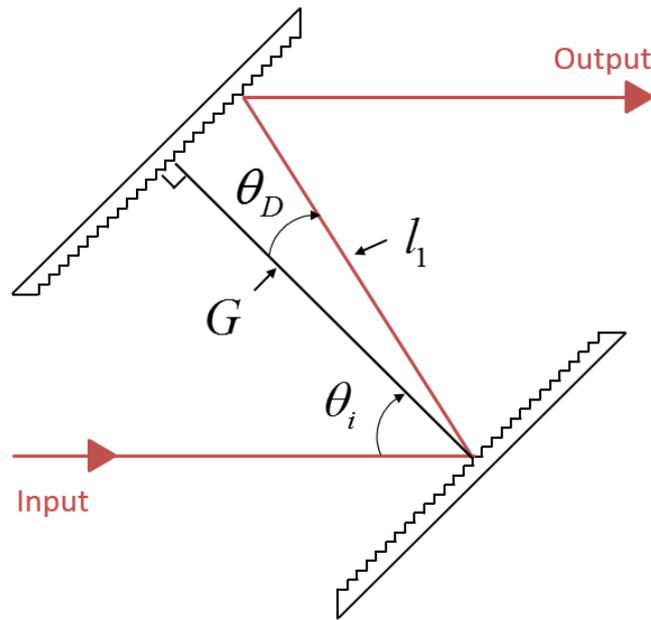


図 2.10 回折格子対

### 2.1.8 パルス幅測定

パルス幅依存性の測定においてパルス幅の評価は不可欠である。パルス幅測定には高速フォトディレクターとオシロスコープを用いて波形を直接観測する方法があるが、これによって測定できるパルス幅は精々数百ピコ秒からナノ秒の時間領域である。フェムト秒からピコ秒の超短光パルスを測定する方法として一般的に自己相関法が用いられる。

オートコリレーターの測定システムを図 2.11 に示す。ビームスプリッターを用いてパルスを半分に分け、片方に遅延をかけて再度合流させる。その後レンズで集光し非線形結晶中で和周波を発生させその光を検出する。非線形結晶には BBO 結晶などが挙げられる。和周波強度は光強度の積で決まるため、2つのパルスの重なり具合で変化する。

パルスの強度  $I(t)$ 、遅延時間  $\tau$  とするとオートコリレーターから得られる自己相関関数  $G(\tau)$  は

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt \quad (2.11)$$

と表される。オートコリレーターで得られるのは自己相関波形のみで元のパルスの強度波形を一意に決めることはできない。したがってオートコリレーターからパルス幅を求める場合には元のパルス波形を仮定し、パルス幅  $\sigma$  と相関幅  $\Delta\tau$  の関係から求める。例えばレーザーの時間波形をガウス分布

$$I_{\text{gauss}}(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\sigma^2}\right) \quad (2.12)$$

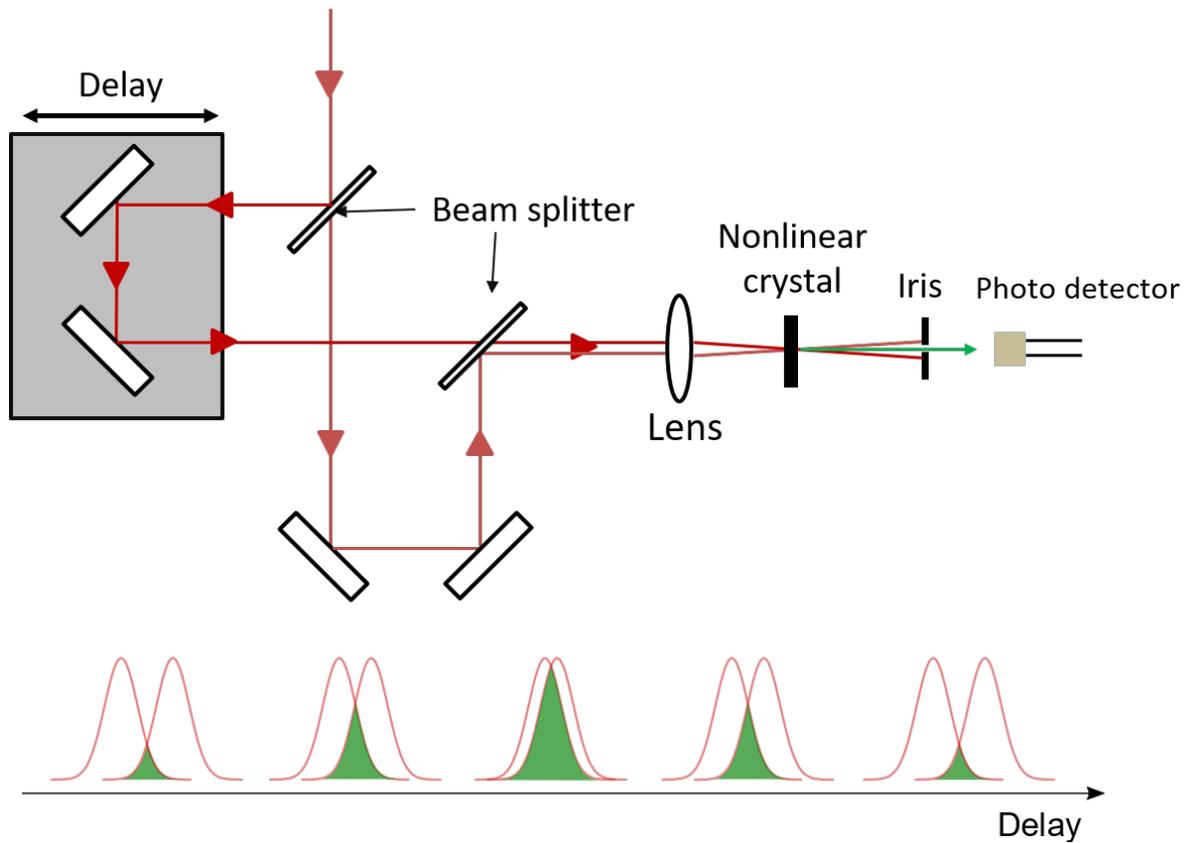


図 2.11 オートコリレーター

で仮定すると、自己相関関数は

$$\begin{aligned}
 G_{\text{gauss}}(\tau) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{t^2}{\sigma^2}\right) \exp\left(-\frac{(t-\tau)^2}{\sigma^2}\right) dt \\
 &= \exp\left(-\frac{\tau^2}{2\sigma^2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{2\left(t-\frac{\tau}{2}\right)^2}{\sigma^2}\right) dt \\
 &\propto \exp\left(-\frac{\tau^2}{(\sqrt{2}\sigma)^2}\right)
 \end{aligned}
 \tag{2.13}$$

と計算することができ、相関幅は  $\sqrt{2}\sigma$  と求まる。したがって、パルス幅  $\sigma$  と自己相関幅  $\Delta\tau$  の関係は

$$\sigma = \frac{\Delta\tau}{\sqrt{2}}
 \tag{2.14}$$

となり、オートコリレーターで得られた相関幅を  $\sqrt{2}$  で除することでパルス幅を求めることができる。

オートコリレーターを用いた手法では元のパルスの強度波形を仮定する必要があり、そこに不確かさが生じる。その不確かさを補う手法として周波数分解光ゲート法 (Frequency-Resolved

Optical Gating: FROG) がある。FROG は自己相関法を用いる点ではオートコリレーターと同じだが、測定するものが和周波の光強度ではなくスペクトルである点が異なる。スペクトルを時間遅延を変えながら取得することで2次元データを取得することができる。時間波形はこの2次元データを用いて、フーリエ変換と逆フーリエ変換の反復計算によって再構築される [59–61]。FROG には時間波形の再構築に時間を要するというデメリットがある。本研究では多くのデータ点で測定を行うため、簡便なオートコリレーターを用いてパルス幅評価を行った。

## 2.2 光と物質の相互作用

本節では物質とレーザーの相互作用について述べる。物質に近赤外やより短波長のレーザーを照射するとまず電子が励起され、そのエネルギーが電子・格子相互作用によって格子系へと移る。物理現象を考える上で時間スケール、すなわちレーザーのパルス幅が重要な指標となる。例えばのパルス幅の長い極限である CW レーザーを物質に照射した場合を考えてみる。このとき電子系のエネルギーは格子系に緩和し、2つの系は定常状態になる。このとき2つの系を分離する必要はなく、ひとまとまりの系として捉えることができる。それに対し、パルス幅が短い極限を考えてみる。主要なエネルギー緩和時間よりも短い超短パルスレーザーを物質に照射すると格子系は冷えたままで電子系だけが加熱された状態が得られる。これらの物理現象を記述するために提案されたのが Two Temperature Model (TTM) である。TTM は電子系と格子系を別々に記述することで電子系だけが高温になるような非定常状態の記述を可能にしている。TTM では一般に電子系と格子系のエネルギーのやりとりはフーリエの法則が仮定され [62]

$$c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = -c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \alpha(T_e - T_L) \quad (2.15)$$

と表すことができる。 $T_e$ 、 $T_L$  は電子系と格子系の温度、 $c_e$ 、 $c_L$  は熱容量を表す。また  $\alpha$  は電子系と格子系の結合定数を表す。局在的なフーリエの法則に加え、熱伝導を考えることで電子・格子温度の空間的な伝搬を考慮することができる。式 2.15 にフーリエの法則に従う熱伝導の効果を加えると

$$c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \text{div}(\kappa_e \nabla T_e) - \alpha(T_e - T_L) + Q \quad (2.16)$$

$$c_L \frac{\partial T_L}{\partial t} = \text{div}(\kappa_L \nabla T_L) + \alpha(T_e - T_L) \quad (2.17)$$

と書き表される。 $\kappa_e$ 、 $\kappa_L$  は電子系と格子系の熱伝導率を表す。 $Q$  はレーザーから付与されるエネルギー ( $\text{W}/\text{cm}^3$ ) である。線形吸収でパルス波形がガウス分布のとき、 $Q$  は次式で表される。

$$Q = \frac{q(t)}{l_p} \exp\left(-\frac{z}{l_p}\right) \quad (2.18)$$

$$q(t) = \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi}} \frac{(1-R)\Phi}{\tau_p} \exp\left\{-4 \ln(2) \left[\frac{(t-t_0)}{\tau_p}\right]^2\right\} \quad (2.19)$$

$z$  は深さ方向の距離、 $l_p$  は侵入長を表す。 $q(t)$  は物質表面を透過する光強度 ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) であり、 $R$  は反射率、 $\Phi$  はフルエンス、 $\tau_p$  はパルス幅 (FWHM)、 $t_0$  はパルス中心を表す。

超短パルスレーザー照射直後の非平衡かつ極限状態において電子・格子相互作用や熱伝導で仮定したフーリエの法則の妥当性は明らかではなく、実験的検証が必要である。次項では超短パルスレーザーの光吸収や電子・格子相互作用、熱拡散に関連する電子-電子散乱、フォノン-フォノン散乱について詳細を述べる。またマルチショットが閾値に与える影響についても述べる。

### 2.2.1 超短パルスレーザーの光吸収

物質による光吸収を考える。 $z$  方向に伝搬する電磁波は

$$E(z, t) = E_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (2.20)$$

と書ける。ここで  $k$  は波数、 $\omega$  は角周波数である。 $E_0$  は  $z = 0$  での振幅を表す。吸収がある媒質では複素屈折率  $\tilde{n}$  を用いて、波数  $k$  と角周波数  $\omega$  の関係は光速  $c$  を用いて

$$k = \frac{2\pi}{(\lambda/\tilde{n})} = \tilde{n} \frac{\omega}{c} \quad (2.21)$$

と表される。ここで複素屈折率  $\tilde{n}$  を

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (2.22)$$

と定義する。式 (2.22) と式 (2.21) を用いて式 (2.20) を書き換えると

$$\begin{aligned} E(z, t) &= E_0 e^{i(\omega\tilde{n}z/c - \omega t)} \\ &= E_0 e^{\kappa\omega z/c} e^{i(\omega n z/c - \omega t)} \end{aligned} \quad (2.23)$$

となる。光強度は電場振幅の二乗に比例する。したがって吸収長  $l_{\text{abs}}$  は

$$l_{\text{abs}} = \frac{2c}{\omega\kappa} \quad (2.24)$$

と表せる。吸収長は複素屈折率の虚部に反比例する。一般的に吸収長は数十ナノメートルオーダーであり、原子層では数百層に相当する。

次にレーザーによって物質に付与されるエネルギーを計算する。光を不透明物質に照射したときに吸収・反射が起こる。このとき吸収率  $A$  と反射率  $R$  はエネルギー保存則より

$$A + R = 1 \quad (2.25)$$

を満たす。また反射率  $R$ 、吸収率  $A$  は式 (2.22) を用いて

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 - \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (2.26)$$

$$A = 1 - R = \frac{4n}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (2.27)$$

と書き表せる。レーザーの光強度を  $I(t)$  と置くと、パルス時間  $t_p$  の間に物質に照射されるフルエンス  $F_p$  は

$$F_p = \int_0^{t_p} I(t) dt \quad (2.28)$$

となる。そのとき物質のエネルギー密度  $W(t_p)$  は吸収率  $A$ 、吸収長  $l_{\text{abs}}$  を用いて

$$W(t_p) = \frac{AF_p}{l_{\text{abs}}} \quad (2.29)$$

から計算できる。この結果から閾値フルエンスを推定することができる。金属の融解熱は数  $\text{kJ}/\text{cm}^2$  のオーダーで吸収長は  $10^{-5}$ – $10^{-6}$   $\text{cm}$  である。したがって、金属の溶融に必要な吸収フルエンスは  $1$ – $10$   $\text{mJ}/\text{cm}^2$  となる。同様の議論でアブレーション閾値も推定することができる。通常、気化熱は融解熱の  $15$ – $20$  倍である。したがって、金属のアブレーション閾値は  $0.1$ – $0.2$   $\text{J}/\text{cm}^2$  と推定できる [63]。

超短パルスレーザー照射直後、吸収されたレーザーエネルギーはほとんど電子系が有している。したがって、エネルギー保存則からレーザー照射直後に到達する最大電子温度  $T_{e,\text{max}}$  を計算することができる。レーザーで温度  $k_B T_e \ll \varepsilon_F$  に電子が励起されると仮定すると電子はフェルミ縮退していると考えられ熱容量は

$$C_e = \frac{\pi^2 k_B^2 T_e}{2\varepsilon_F} \quad (2.30)$$

と表せる。 $\varepsilon_F$  はフェルミエネルギーである。そのとき電子のエネルギー密度は電子数密度  $n_e$  を用いて

$$n_e \int_0^{T_e} C_e dT_e = \frac{\pi^2 n_e k_B^2 T_e^2}{4\varepsilon_F} \quad (2.31)$$

となる。レーザーで付与されるエネルギーは式 (2.29) で与えられるため、電子の最高温度  $T_{e,\text{max}}$  は

$$T_{e,\text{max}}^2 = \frac{4\varepsilon_F AF_p}{\pi^2 n_e k_B^2 l_{\text{abs}}} \quad (2.32)$$

から計算できる。このとき電子の熱拡散や光学特性変化など影響は無視している。

同様に格子についても最大温度を計算することができる。格子温度が最大になるのは電子系のエネルギーが移り、電子温度と格子温度が一致するときである。したがって、エネルギー保存則から

$$n_e \int_0^T C_e dT_e + NC_L T = W(t_p) = \frac{AF_p}{l_{\text{abs}}} \quad (2.33)$$

という関係が成り立つ。 $N$  は原子数密度、 $C_L$  は格子比熱を示す。格子比熱はデュロン=プティの法則より  $C_L = 3k_B$  で近似できる。格子数と電子数はほぼ一致し、格子比熱が電子比熱に比べ十分大きい場合、格子温度は

$$T_{L,\text{max}} = \frac{AF_p}{NC_L l_{\text{abs}}} \quad (2.34)$$

で計算することができる。このとき電子と格子の熱拡散や光学特性変化など影響は無視している。

これまでレーザー照射中の光学特性の変化を無視していたが、レーザーによって電子が励起されたり格子が温められたりすると光学特性が変化することがある。その影響について議論する。式(2.26)と式(2.27)より、反射率や吸収率は複素屈折率から求めることができた。複素屈折率  $\tilde{n}$  は複素誘電率  $\tilde{\epsilon}_r$  と

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}_r \quad (2.35)$$

という関係で表される。ここで複素誘電率を

$$\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.36)$$

と表すと、複素屈折率の実部  $n$  と虚部  $\kappa$  との関係は

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (2.37)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (2.38)$$

そして

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2})^{1/2} \quad (2.39)$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2})^{1/2} \quad (2.40)$$

と書き表せる。

自由電子が光からエネルギーを得るためには散乱などのダンピング過程が必要である。自由電子の散乱過程は電子とイオンの散乱などが挙げられる。自由電子の光吸収過程を表現するのによく用いられるのがドルーデモデルである。ドルーデモデルではイオンとの衝突周波数  $\nu_D$  を用いてダンピング過程を表している。ドルーデモデルを用いるとレーザーの周波数  $\omega_L$  のときの誘電関数  $\epsilon(\omega_L)$  はプラズマ周波数  $\omega_P$  を用いて

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega_L) &= 1 - \left(\frac{\omega_P}{\omega_L}\right)^2 \frac{1}{1 + i\nu_D/\omega_L} \\ &= 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega_L^2 + \nu_D^2} + i \frac{\omega_P^2 \nu_D}{\omega_L(\omega_L^2 + \nu_D^2)} \end{aligned} \quad (2.41)$$

と表せる。ここでプラズマ周波数  $\omega_P$  は、自由電子密度  $n_e$ 、電子の有効質量  $m_e$ 、真空の誘電率  $\epsilon_0$  を用いて

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.42)$$

である。誘電関数の実部、虚部と式(2.39)、式(2.40)の関係を用いれば反射率、吸収率を算出することができる。この結果から物質の光学特性は自由電子密度や衝突周波数に依存することがわかる。半導体や誘電体などの自由電子密度が光励起で大きく変化する物質ではレーザー周波数とプラ

ズマ周波数が一致したときに強い光吸収が起こる [64–66]。そのときの電子密度を臨界密度と呼ぶ。例えば波長  $1\ \mu\text{m}$  のレーザーのとき、臨界密度は  $10^{21}\ \text{cm}^{-3}$  程度の値になる。衝突周波数は一般的に電子温度やフォノン温度、電子数密度の関数である。金属の場合、衝突周波数は  $10^{13}\ \text{Hz}$  程度であり、このときの衝突時間は  $\nu_D^{-1} \sim 100\ \text{fs}$  になる [63]。次項では電子、フォノンの緩和過程について述べる。

### 2.2.2 エネルギー緩和過程

本項では電子・電子散乱、フォノン・フォノン散乱、電子・フォノン散乱過程の定量的な計算について述べる。まず電子・電子散乱過程について考える。電子速度を  $v_e$ 、電子・電子散乱の衝突頻度を  $\nu_{ee}$  と置くと、平均自由行程  $l_{\text{mfp}}$  は

$$l_{\text{mfp}} = v_e / \nu_{ee} \quad (2.43)$$

と書ける。 $v_e$  をフェルミ速度  $\sim 10^6\ \text{m/s}$ 、 $\nu_{ee}$  を  $\sim 10^{16}\ \text{s}^{-1}$  とすると、電子の平均自由行程はオングストロームのオーダーになる。

電子の平均自由行程を実験的に調べた例では、アルミニウムにおいて  $5\ \text{eV}$  ( $v_e = 1.3 \times 10^6\ \text{m/s}$ ) のエネルギーを持つ電子の平均自由行程が  $l_{\text{mfp}} \sim 50\ \text{\AA}$  という報告がある [67]。このとき、電子・電子散乱の衝突時間は  $4\ \text{fs}$  となる。

電子の平均自由行程や衝突時間は電子のエネルギーによって変化する。例えば、Borinson らが行った実験では金の薄膜において電子が  $100\text{--}200\ \text{nm}$  の距離をフェルミ速度に近い速度で伝搬するという報告がある [67]。このようなエネルギーと衝突頻度の関係は計算によって求められており

$$\nu_{ee} = \frac{\omega_p}{1.88} \frac{\epsilon_c}{\epsilon_F} \quad (2.44)$$

で表される [68, 69]。 $\epsilon_F$  はフェルミエネルギーを示す。この関係式は実験結果とも定量的に一致するため、指標として用いるのに有用である。

フォノン・フォノン散乱の場合にも似たような表式で、 $T_L > T_D$  のときフォノンの散乱率を

$$\nu_{\text{ph-ph}} \approx \omega_D \frac{T_L}{T_D} = \frac{3k_B T_L}{2\hbar} \quad (2.45)$$

と書き表すことができる [63]。 $\omega_D$  はデバイ周波数、 $T_D$  はデバイ温度である。一般的な物質のデバイ周波数は  $10\ \text{THz}$  程度であるため、デバイ温度におけるフォノンの衝突時間は  $\sim 100\ \text{fs}$  と見積もることができる。

電子・フォノン散乱の平衡時間についても推定値を計算することができる。衝突率の温度時間依存性を無視するという仮定の下で、電子・フォノン散乱の衝突率は

$$\nu_{\text{e-ph}} \approx \frac{\hbar\omega_D^2}{\epsilon_F} \quad (2.46)$$

と表すことができる [63]。断熱条件  $\omega_D^2 = (m_e/M)^{1/2}\omega_{\text{at}}$ 、 $\hbar\omega_{\text{at}} \approx \epsilon_F$  [70] を用いると衝突率は物

理定数のみを用いて

$$\nu_{e-ph} \approx m_e \frac{\omega_{at}}{M} = \frac{m_e m_e e^4}{M 2\hbar^3} \quad (2.47)$$

と書ける [63]。  $m_e/M \sim 10^{-5}$ 、  $\omega_{at} \sim 2 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  とすると、電子・フォノン散乱の平衡時間は  $\sim 5 \text{ ps}$  と見積もられる [63]。電子・電子散乱やフォノン・フォノン散乱と比較すると電子・フォノン散乱の平衡時間は長いことがわかる。

### 2.2.3 マルチパルス照射による蓄積効果

マルチパルスでレーザー加工を行ったときに、多点照射による蓄積効果を考慮する必要がある。蓄積効果には主に、前のパルスが与えた熱が散逸するまえに次のパルスが照射されることで生じる熱蓄積効果とパルスを照射するたびに閾値フルエンスが低下するインキュベーション効果が挙げられる。

まず熱蓄積効果について述べる。熱拡散率  $D$  の物質を考えると、拡散長は  $\sqrt{Dt}$  で表される。ビーム径を  $R$  とすると、 $\sqrt{Dt} \ll R$  のとき1次元系、 $\sqrt{Dt} \gg R$  のとき3次元系として考えることができる (図 2.12)。

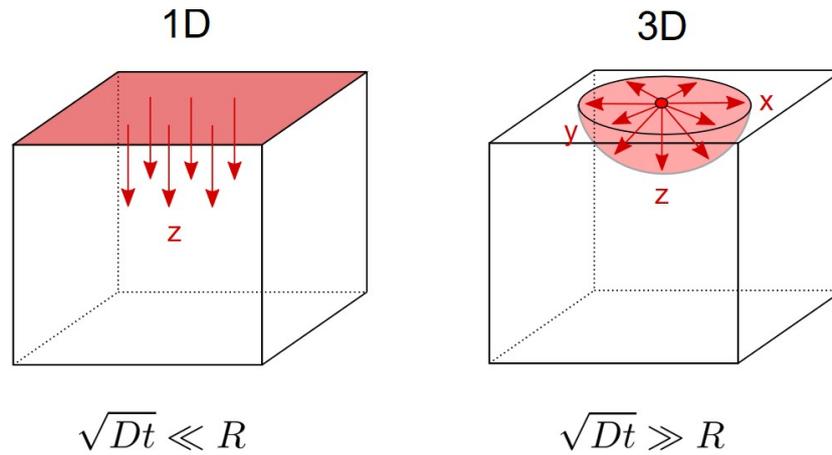


図 2.12 1次元系と3次元系の熱拡散

1次元系、3次元系の拡散方程式はそれぞれ以下のように書ける。

$$1D: \left( \frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) T = \frac{2F}{C} \delta(z) \delta(t) \quad (2.48)$$

$$3D: \left( \frac{\partial}{\partial t} - D \nabla^2 \right) T = \frac{2E}{C} \delta(\mathbf{r}) \delta(t) \quad (2.49)$$

ここで  $C$  は熱容量、 $F$  はフルエンス ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )、 $E$  はエネルギー ( $\text{J}$ ) を表す。 $\mathbf{r}$  は  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

を表す。これら拡散方程式から求められる温度上昇  $\Delta T$  は以下のように書ける。

$$1D: \Delta T = T - T_0 = \frac{2F}{C\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \quad (2.50)$$

$$3D: \Delta T = T - T_0 = \frac{2E}{C(\sqrt{4\pi Dt})^3} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (2.51)$$

マルチパルスでの熱蓄積を考えると、各パルスによる寄与を足し合わせればよい。例えば3次元系で繰り返し周波数  $f$ 、 $N$  パルス目による寄与は次のように表される。

$$\Delta T(t, N) = \frac{2E \cdot \Theta\left(t - \frac{N-1}{f}\right)}{C\left(\sqrt{4\pi D\left(t - \frac{N-1}{f}\right)}\right)^3} e^{-\frac{r^2}{4D\left(t - \frac{N-1}{f}\right)}} \quad (2.52)$$

ここで  $\Theta(t)$  は  $t < 0$  のとき 0、 $t \geq 0$  のとき 1 をとる関数である。 $x = y = z = 0$  における  $N$  発のパルスによる熱蓄積  $\Delta T_{Sum}(t = \frac{N}{f})$  は次式で表される [71]。

$$\Delta T_{Sum}\left(t = \frac{N}{f}\right) = \frac{2E}{C\left(\sqrt{4\pi D/f}\right)^3} \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sqrt{k^3}} \quad (2.53)$$

級数部分がゼータ関数と似た形になる。ゼータ関数は以下の式で表される無限級数である。

$$\zeta(s) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^s} \quad (2.54)$$

ゼータ関数の収束条件は

$$\sum_{k=1}^n \frac{1}{k^s} < 1 + \int_1^n \frac{1}{x^s} dx = 1 + \frac{n^{1-s} - 1}{1-s} \quad (2.55)$$

より、 $1 < s$  のときに級数は収束し、 $n \rightarrow \infty$  のとき

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^s} < 1 + \frac{1}{s-1} \quad (2.56)$$

となる。したがって、3次元拡散では温度に上限値が存在する。

式 (2.53) にスポットサイズの効果を入れると次式で表すことができる。スポット半径を  $w$  とし、侵入長は熱拡散長に比べ十分小さいという仮定を置いている。

$$\Delta T_{Sum}\left(t = \frac{N}{f}, w\right) = \frac{2E}{C} \sum_{k=1}^N \frac{1}{4\pi D \frac{k}{f} + \frac{\pi w^2}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi D \frac{k}{f}}} \quad (2.57)$$

次にインキュベーション効果について述べる。インキュベーション効果はパルスを照射するごとに閾値フルエンスが低下する現象である [72-76]。その原因として、金属などではレーザーによる

加熱、冷却を繰り返すことによる熱疲労が挙げられる [73]。インキュベーション効果による閾値フルエンス変化は先行研究から次式で表される [73]。

$$\Phi_{th,N} = \Phi_{th,1} N^{S-1} \quad (2.58)$$

$\Phi_{th,N}$  は  $N$  発照射したときの閾値フルエンス、 $S$  はインキュベーション係数で物質依存する係数である。この式では照射パルス数を増やすほど閾値フルエンスが減少するが、 $N > 1000$  照射すると閾値フルエンスがほとんど変化しなくなることが実験的に知られている [72, 75, 77]。この飽和閾値を考慮した表式が

$$\Phi_{th,N} = \Phi_{th,\infty} + \Delta\Phi_{th,1} N^{S^*-1} \quad (2.59)$$

である [77]。 $\Delta\Phi_{th,1}$  は  $N = 1$  のときに満たすように

$$\Delta\Phi_{th,1} = \Phi_{th,1} - \Phi_{th,\infty} \quad (2.60)$$

で表される。 $S^*$  は修正されたインキュベーション係数を表す。インキュベーション効果については様々な物質依存性やパラメータ依存性が調べられている。例えば繰り返し依存性 [77] やパルス幅依存性 [76] が挙げられる。

## 第3章

# アブレーション閾値パルス幅依存性の精密測定

### 3.1 研究背景

アブレーション閾値のパルス幅依存性は様々な材料に対して測定が行われている。しかし、先行研究のデータはデータ点数が限られていること、測定の不確かさが大きいなどの理由から物理モデルとの整合性評価が困難であった。様々な材料のアブレーション閾値パルス幅依存性を調べた先行研究をまとめたものを表 3.1 に示す。この他にも数多くの研究が報告されているが、それらの中から代表的なものを抜粋した。ここではレーザーパラメータの定義や試料表面の状態、レーザー照射によるデブリなどによって影響を受ける測定の確度については考慮しない。そういった要素を除いたとき、表 3.1 で示した先行研究における閾値測定の不確かさは約 10% 以上である。その大きな不確かさはアブレーション過程の高い非線形性や破壊という不可現象によって測定回数を稼ぐことが難しいなどの要因に起因している。この不確かさを取り除くためにはデータを大量に取得し、得られたデータを統計処理することが重要である。

本章ではアブレーション閾値の精密測定に向けたデータの大量取得と統計処理について述べる。データの大量取得については自動でパラメータを調整、加工を行うレーザー加工機の構築によって問題解決を図った。さらにその場観察システムを用いて加工結果をモニタリングしながらパラメータ選択を行うことで大量のデータの効率的な取得を行った。大量に得られたデータを統計処理によって加工の不確かさからアブレーション閾値を取り出し、アブレーション閾値測定の精度向上に取り組んだ。以下に詳細を述べる。

### 3.2 パラメータ可変レーザー加工機開発

#### 3.2.1 レーザー加工機的设计

本研究の目的はパルス幅とフルエンスが加工に与える影響を調べることである。したがってレーザー加工機を設計するにあたり目標とするフルエンスとパルス幅を定める必要がある。フルエンス

表 3.1 アブレーション閾値パルス幅依存性の先行研究

Sample	Wavelength (nm)	Pulse duration	Number of data points	Error bar (%)	Reference
Si	1050	0.83–25 ps	129	0.83	This study
Si	1060	400 fs–9 ns	8	54	[40]
Si	780	5–400 fs	5	13	[72]
Si	775	0.15–5.5 ps	10	8.4	[41]
Ge	775	0.15–5.5 ps	5	9.1	[41]
Fused silica	1053	0.45–900 ps	35	9.0	[42]
CaF <sub>2</sub>	1053	0.45–900 ps	21	7.8	[42]
Barium boro-silicate glass	780	20 fs–3 ps	6	23	[43]
Au	780	120–800 fs	4	10	[78]
Ag	780	120–800 fs	4	18	[78]
Cu	780	120–800 fs	4	13	[78]

はレーザーアブレーションを起こすことができる値でなければならない。金属、半導体ではフルエンス

$$1 \text{ J/cm}^2$$

を超えれば多くの材料でアブレーションを起こすことができる。仮に集光径を  $10 \mu\text{m}$  と仮定すると 1 パルスあたり

$$1 \mu\text{J/pulse}$$

のエネルギーとなる。一般的なファイバー増幅器を用いて増幅できる出力は 1 W 程度である。したがってレーザーの繰り返し周波数は出力との兼ね合いで 1 MHz を目標に置いた。

パルス幅については筆者が着目する時間領域の範囲で可変にする必要がある。その時間領域は第 1 章で述べた

$$1\text{--}10 \text{ ps}$$

であり、この時間領域でパルス幅可変のレーザー加工機を目標とした。

その他に加工実験を数多く行うために装置の自動化が必要であり、フルエンスとパルス幅を変えながらターゲットに照射するシステムの構築を目指した。フルエンスは波長版と偏光ビームスプリッターの組み合わせで調整し、パルス幅は回折格子間隔を変えることで調整する。ターゲット位置は 3 軸の電動ステージを用いて制御する。パラメータと照射位置を電動ステージによって調整し、それぞれを連動させることでパラメータ可変の自動加工機構築を目指した。

### 3.2.2 1 MHz ANDi レーザー開発

繰り返し1 MHzのANDiレーザー開発について述べる。レーザー発振器の繰り返し周波数  $f_{rep}$  は光速  $c$  と共振器長  $L$  で決まり

$$c = f_{rep} \times L \quad (3.1)$$

から求められる。またシングルモードファイバーのコアは石英ガラスで作られており屈折率を考慮する必要がある。波長  $1 \mu\text{m}$  での石英ガラスの屈折率  $n \approx 1.45$  より、ファイバー長  $L_{fiber}$  は

$$c = f_{rep} \times 1.45 \times L_{fiber} \quad (3.2)$$

から求めることができる。1 MHzの発振器を構築するには約200 mのファイバーが必要になる。これを踏まえてレーザー発振器の設計を行った。1 MHzレーザー発振器のセットアップを図3.1に示す。レーザー発振器の種類はAndiレーザーで非線形偏波回転を用いたモード同期を採用した。PBSは偏光ビームスプリッター、LDはレーザーダイオード、SMFはシングルモードファイバー、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ はそれぞれ1/2波長版、1/4波長版を表す。バンドパスフィルターの代わりに反射型回折格子とコリメータを用いてスペクトルの切り出しを行った。中心スペクトルは回折格子後のミラーのあおりを調整することで選択でき、スペクトル幅は回折格子とコリメータ間の距離で調整することができる。

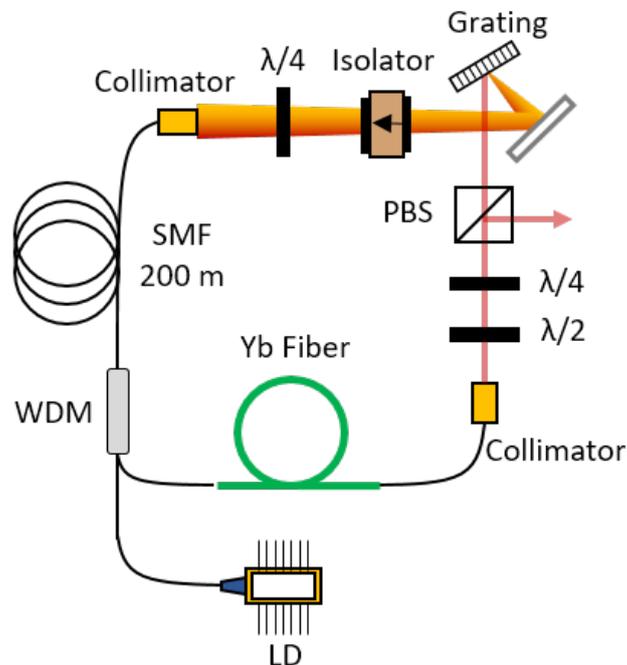


図 3.1 1 MHz ANDi レーザーセットアップ

シングルモードファイバーは温度変化で伸び縮みする。それによりファイバー中を透過するレーザーの偏光が変わり、共振器内の状態が変化する。今回のように200 m という長さになるとその影響は顕著に表れ、長時間の安定動作に支障をきたす。そこでファイバーを巻くスプールを熱伝導性の良い銅で自作し、温度変化による影響を軽減できるようにした。ファイバーを巻くためスプールの側面はファイバーが傷つかないように滑らかである必要があり、旋盤加工機を用いることでこれを克服した。スプール作製の様子とスプールにファイバーを巻いた様子を図3.2に示す。200 m のファイバーを取り付けた1 MHz ANDi レーザー発振器を3.3に示す。ファイバーをコンパクトにまとめることができるため30 cm 四方のブレッドボードに納めることができた。また温度が制御された実験室で実験を行うことで温度変化の影響を抑えた。実験室は $\pm 1$ 度の精度で温度調整されている。

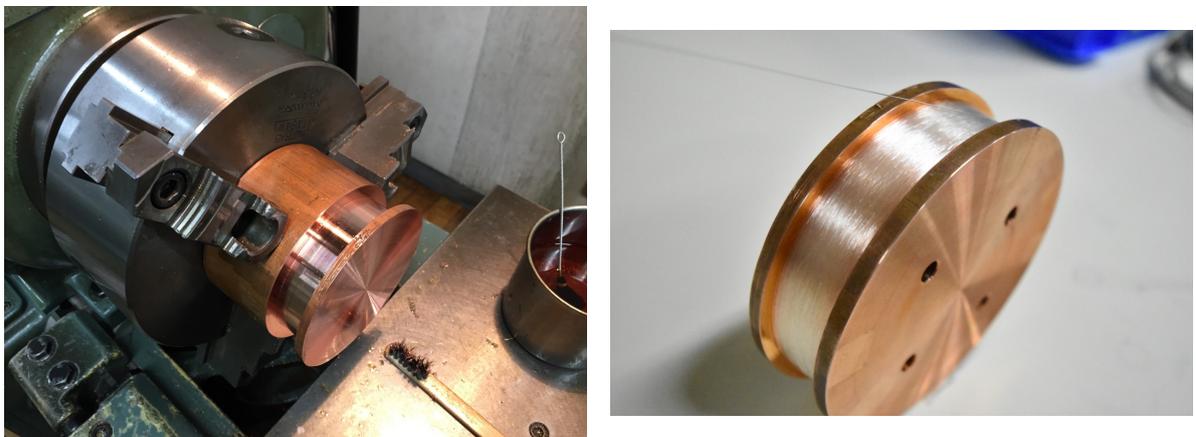


図3.2 スプール作製の様子とファイバーを巻いたスプール

次にモード同期の実験を行った。中心波長は1030 nm に近いほど増幅器での利得が大きい、1030 nm 付近に生じる自然放出増幅光との分離が難しくなるため今回は中心波長1050 nm にスペクトルを調整した。1050 nm でのスペクトル波形とオートコリレーションを用いて測定した自己相関波形をそれぞれ図3.4と図3.5に示す。スペクトル幅は約7 nm でオートコリレーション波形からパルス波形をガウス分布と仮定するとパルス幅は54 ps となった。以上の結果から低繰り返しかつ発振器直後で十分チャープされたパルスが得られる発振器の開発に成功した。

この発振器はスペクトルを切り取るのに回折格子を用いているため、回折格子後のミラーとコリメータを用いて中心波長を変えることができる。中心波長を変えてモード同期をかけたときのスペクトルを図3.6に示す。このときコリメータと回折格子間の距離は変えずにミラーとコリメータのあおりでスペクトルの調整を行った。横軸は波長、縦軸はシグナル強度を表している。スペクトル中心はそれぞれ1064 nm、1060 nm、1050 nm である。中心波長を変えてもモード同期がかかることを確認した。

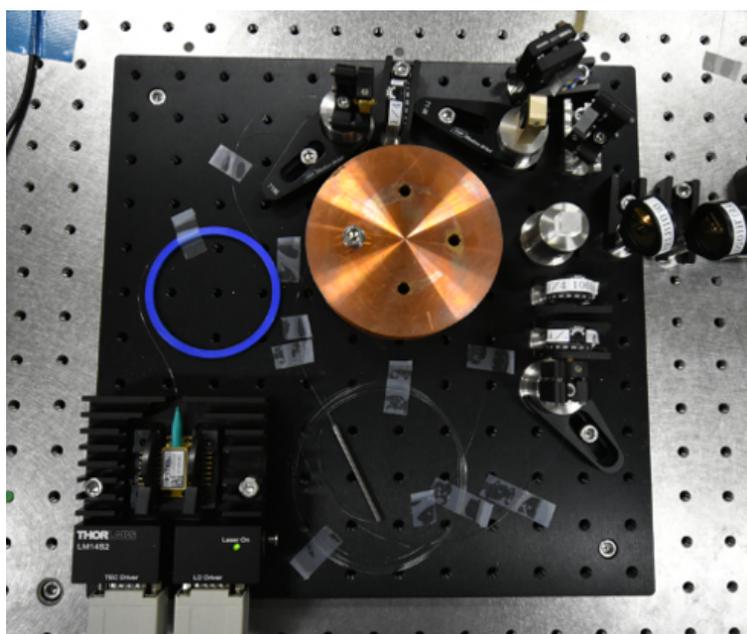


図 3.3 1 MHz 発振器

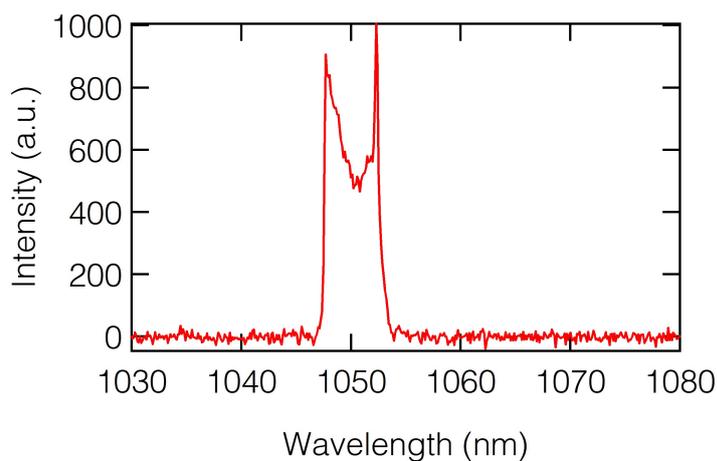


図 3.4 モード同期時のスペクトル波形

### 3.2.3 ファイバー増幅器開発

続いて増幅器の開発に取り組んだ。増幅器にはダブルクラッドファイバーを用いた。ダブルクラッドファイバーとはその名の通りコアの周りを屈折率の異なる2つのクラッドで囲んだファイバーである(図3.7)。励起光をコア系の大きい第1クラッドに入射することができ、コア励起と比べより高強度の励起光を入射することが可能である。またファイバーで構成されているため、固体のレーザー増幅器に比べコンパクトに構築することができる。

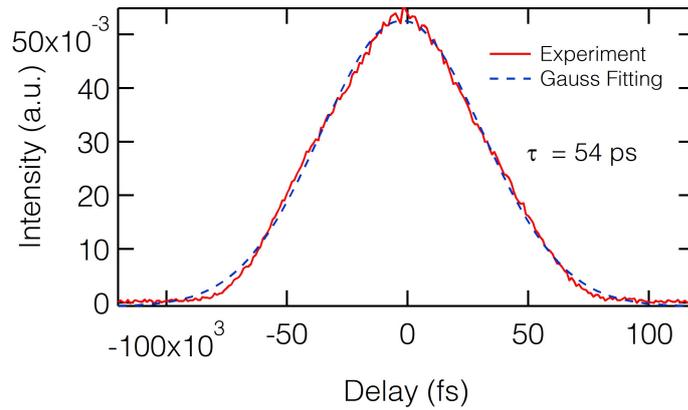


図 3.5 自己相関波形

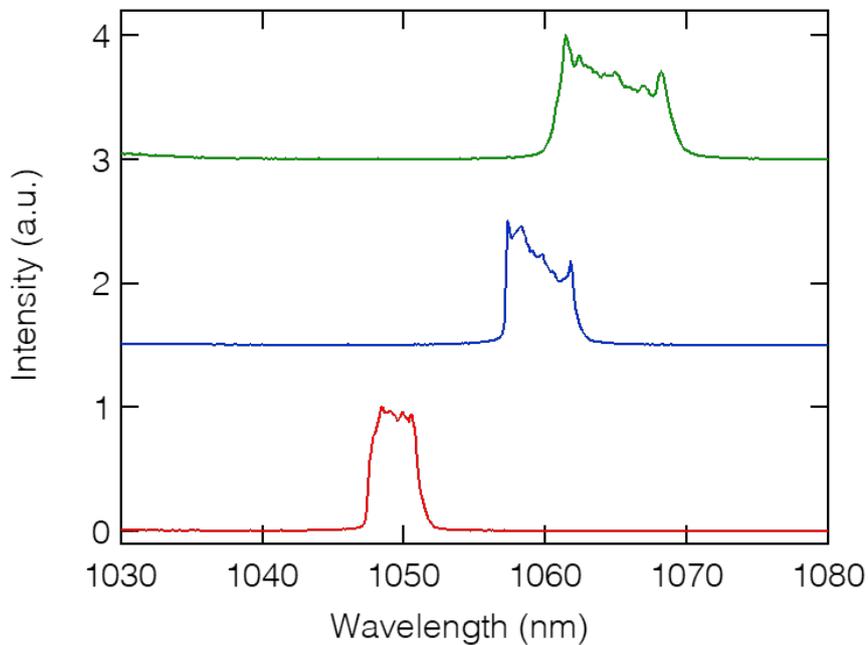


図 3.6 波長可変試験

このダブルクラッドファイバーを用いた増幅器の構成を図 3.8 に示す。増幅器はシード光を入射するためのコリメータと励起用の波長 976 nm のレーザーダイオード、ダブルクラッドファイバー、それらをつなげるコンバイナーで構成されている。増幅後にシングルモードファイバーに通すとそこで非線形現象が生じてしまうため増幅光はダブルクラッドファイバーから直接取り出しレンズを用いてコリメートする方式を採用した。出力光には増幅光と吸収されなかったポンプ光が混ざって出力されるため、波長 1000 nm のロングパスフィルターを用いて波長 976 nm のポンプ光を取り除いている。

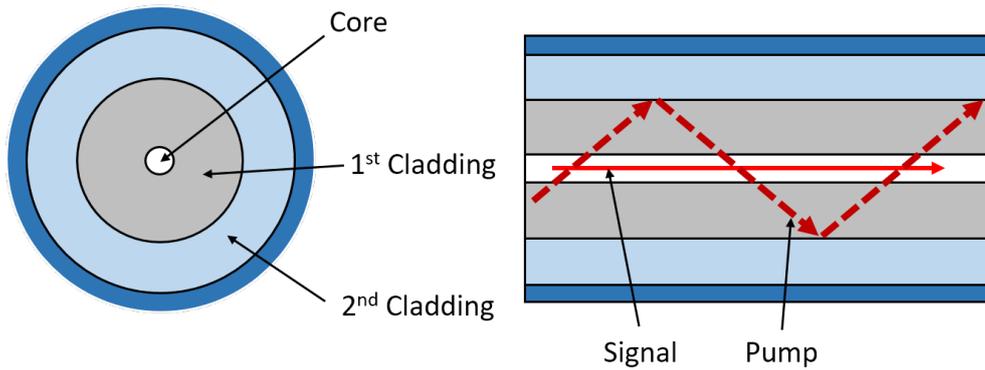


図 3.7 ダブルクラッドファイバー

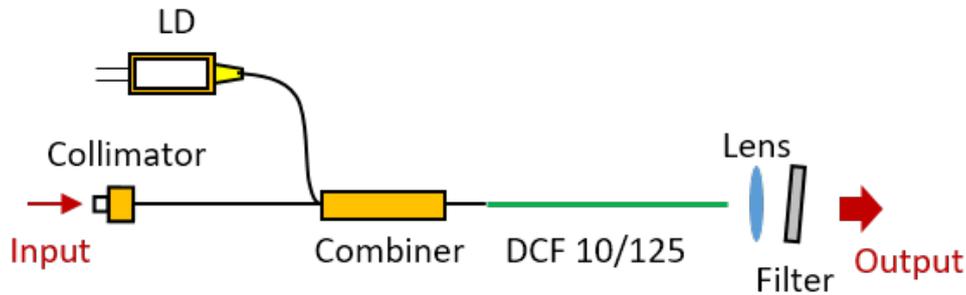


図 3.8 増幅器セットアップ

増幅器を用いて増幅した結果を図 3.9 に示す。左図はポンプパワーを変えたときのパルス圧縮後の出力を測定した結果である。横軸がポンプパワー、縦軸がシグナルの出力を表している。入力のレーザー出力は約 7mW 程度で LD 出力を 3.5W 程度まで上げると当初の目標であった 1W の出力が達成された。右図は増幅前後のスペクトル波形を表している。横軸が波長、縦軸がシグナル強度を表している。青線がレーザー発振器直後のスペクトル波形、赤線が増幅後のスペクトル波形を表している。増幅に伴う大きなスペクトル変化が見られないことから SPM による影響は小さいと考えられる。

次に出力の安定性を評価した。測定方法はパルス圧縮後のレーザー出力をフォトダイオードを用いて測定した。測定結果を図 3.10 に示す。横軸は時間を表しており 5 時間測定を行った。縦軸は出力の平均値で正規化した値をプロットした。インセットには縦軸方向に拡大したグラフをプロットしている。測定結果からレーザー出力は標準偏差で  $\pm 0.8\%$  以下の揺らぎに抑えられていることが分かった。グラフからレーザー出力が約 10 分の周期な変化をしていることが分かる。出力の長期的な揺らぎの要因としては温度変化による偏光の変化や LD の出力変動などが考えられる。

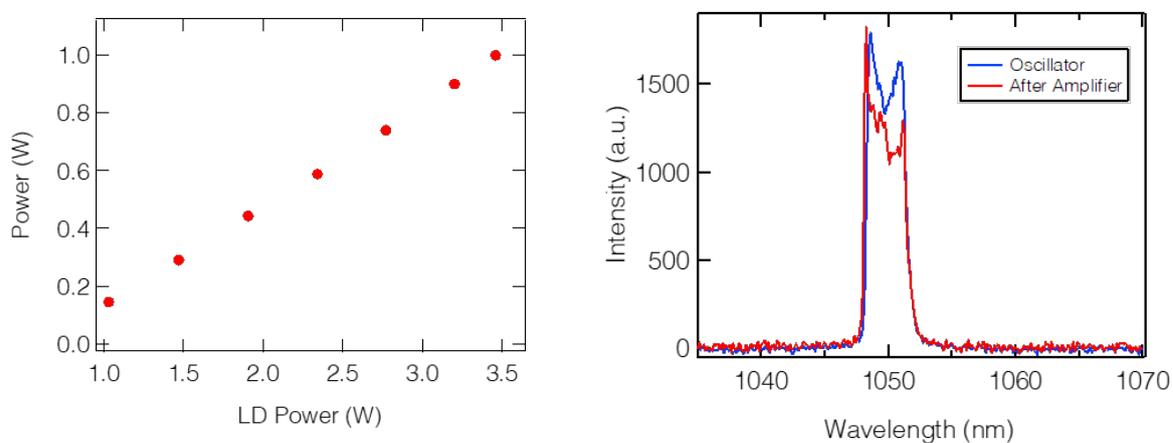


図 3.9 増幅器の出力特性と増幅前後のスペクトル波形

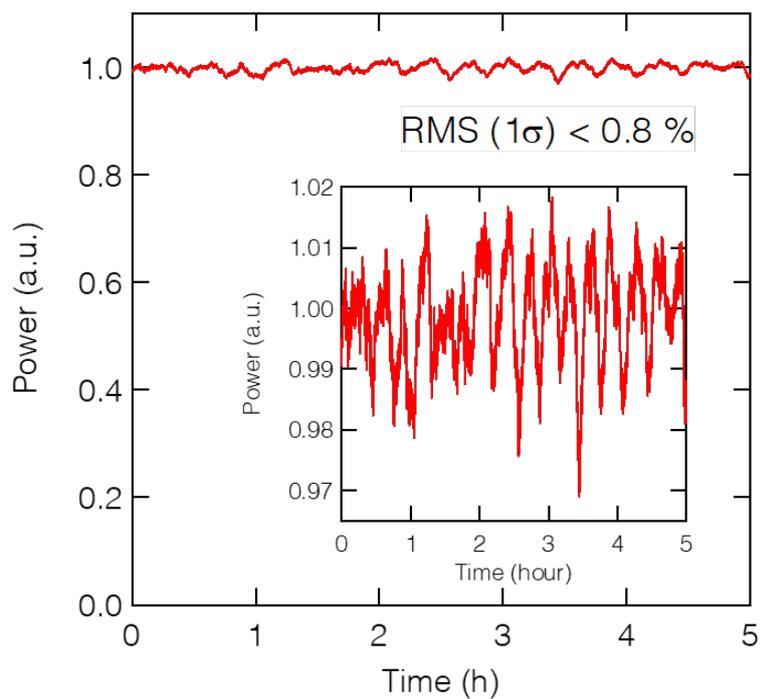


図 3.10 レーザー出力の安定性評価

### 3.2.4 パルス圧縮器開発

続いてパルス圧縮器の開発を行った。回折格子には回折効率の高い透過型回折格子を用いた。透過型回折格子には中心波長が 1060 nm 用で溝本数は 1600 line/mm のものを使用した。回折格子対の片方をステージ上に設置し、回折格子間隔を可変にすることでパルス幅を変えられるようにした。パルス圧縮器の外観を図 3.11 に示す。

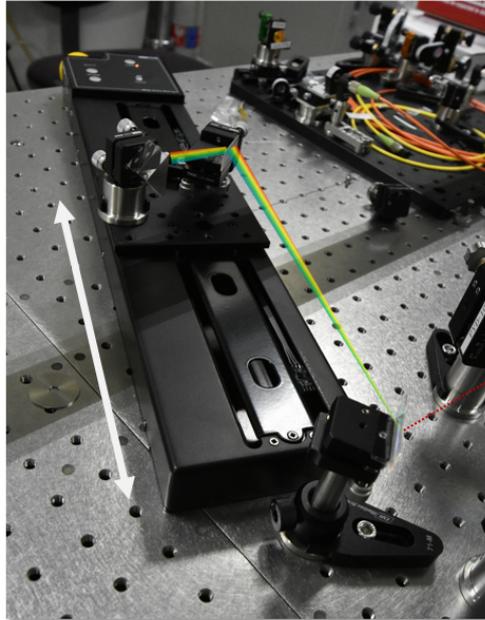


図 3.11 パルス圧縮器

回折格子間隔を変えながらパルス幅測定した結果を図 3.12(a) に示す。横軸が回折格子の位置、縦軸がパルスを表す。横軸は最短パルス幅のときの回折格子位置を原点にとっており、データ数は全部で 131 点である。パルス幅はオートコリレーションで得られた自己相関波形をガウス分布でフィットしたときの半値全幅 (FWHM) を用いた。最短パルス幅で 830 fs であり、回折格子間隔を変えることで 25 ps まで変えることができた。設計値としていた 1 から 10 ピコ秒までのパルス幅可変が可能であることを確認した。自己相関波形の例を図 3.12(b) に示す。赤線が測定値、青線がガウス分布でフィットした結果を表している。スペクトル形状が完全なガウス分布でないため、パルス幅を変化させたときにパルス形状が変わってしまうことがこの結果から分かった。パルスのチャープは長波長側が先頭にくるポジティブチャープになっている。

### 3.2.5 レーザー加工機開発

レーザーパラメータを変えながらターゲットに照射するシステムの開発をおこなった。システムの概要を図 3.13 に示す。発振器から出たレーザー光は増幅器、圧縮器を通過してターゲットに照射

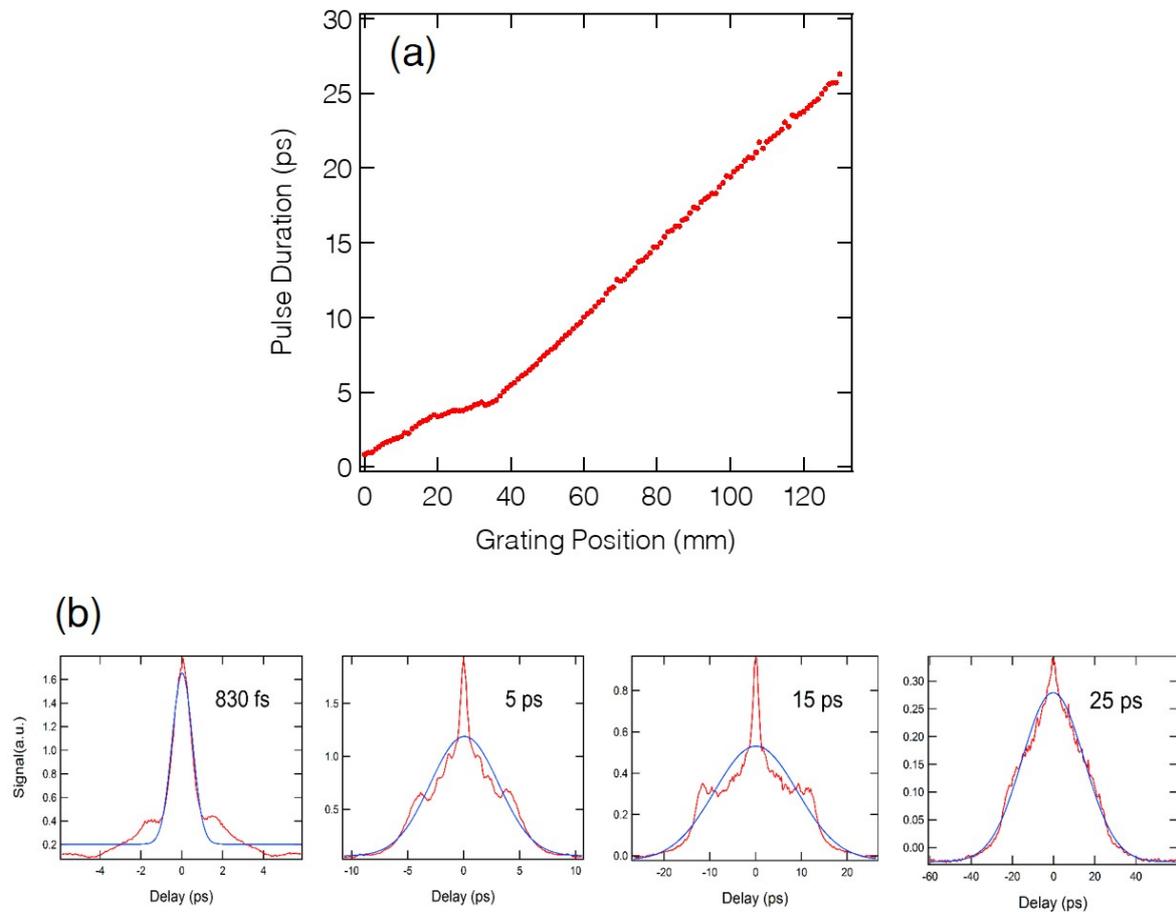


図 3.12 パルス幅測定結果 (a) 回折格子間隔依存性 (b) 自己相関波形

される。パルス幅は前項でも述べたように回折格子対間隔を変えることができ、フルエンスに関しては波長板と偏光ビームスプリッターによって変えることができる。回折格子、波長板、ターゲットはそれぞれ電動ステージで操作できるようになっている。また偏光ビームスプリッター後にメカニカルシャッターを設置しパルスの切り出しを行っている。このメカニカルシャッターの最小開閉時間は 10ms である。シャッターによって切り出されたレーザーパルスを非球面レンズで集光し、試料に照射する。アブレーションの有無はプラズマ発光を用いて判断しており、ダイクロイックミラーを用いて可視光領域の光を取り出し、フォトダイオードを用いて検出している。偏光ビームスプリッターで分けられた片方のレーザー光はオートコリレータや FROG によってパルス幅の状態をモニターできるようにした。回折格子と  $\lambda/2$  波長板、試料が設置されている 3 軸ステージはそれぞれ自動ステージになっておりコンピュータを用いて制御することが可能である。これによりレーザーパラメータを変えながら自動で加工を行うことができる。

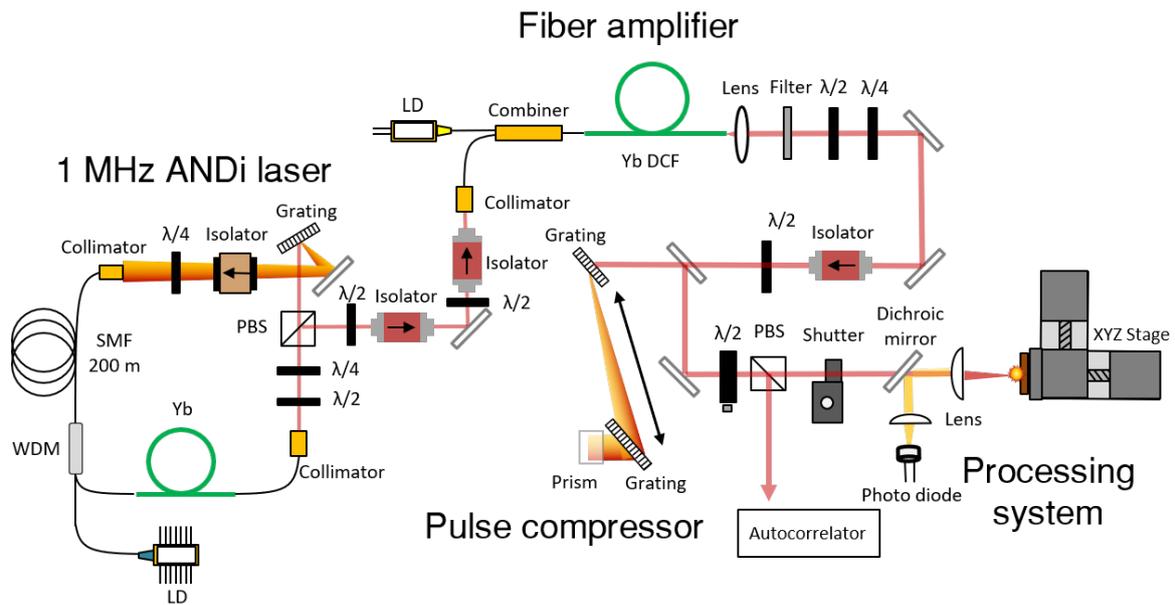


図 3.13 レーザー加工機セットアップ

### 3.2.6 ビームサイズ測定

ターゲット部分でのビームサイズの測定を行った。測定にはナイフエッジ法を用いた。ナイフエッジ法を図 3.14 に示す。ナイフエッジ法はカミソリの刃のような鋭利なものを用いてレーザー光を遮り、その出力変化からビームサイズを測定する方法である [79]。

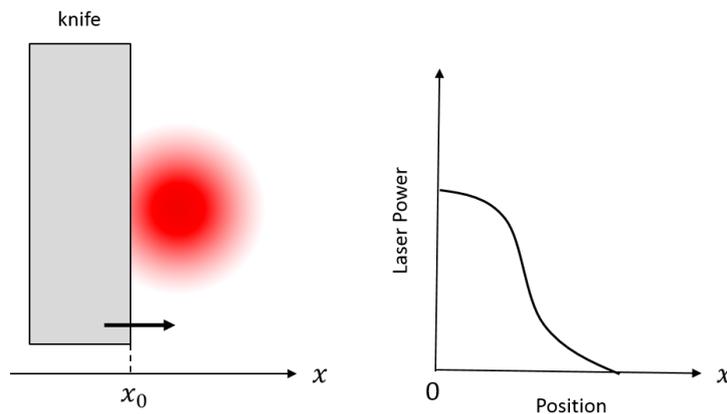


図 3.14 ナイフエッジ法

ナイフエッジ法のフィッティング関数は以下のように求められる。ナイフの位置を  $x_0$  とし、

レーザーの分布を  $f(x)$  と置くと、計測されるレーザーパワー  $I(x_0)$  は

$$I(x_0) = \int_{x_0}^{\infty} f(x) dx \quad (3.3)$$

と表される。ここでレーザーの分布関数をガウス分布

$$f(x) = \frac{a}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-(x-b)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.4)$$

と仮定し、式 3.3 に代入すると

$$\begin{aligned} I(x_0) &= \int_{x_0}^{\infty} \frac{a}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-(x-b)^2}{2\sigma^2}\right) dx \\ &= I_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x_0-b}{\sqrt{2}\sigma}\right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

と求まる。ただし  $\operatorname{erfc}(x)$  は相補誤差関数で

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (3.6)$$

と定義される。

レーザー光の集光には焦点距離 11 mm の非球面レンズを用いた。これは球面レンズで集光すると球面収差の影響で十分に集光することができないからである。ビームサイズを測定した結果を図 3.15 に示す。図 3.15(a) は一番集光されている位置での測定結果である。横軸がナイフの位置、縦軸がフォトダイオードを用いて測定したレーザーパワーを表している。誤差関数を用いてフィットしたところ、ビームサイズは  $1/e^2$  幅で  $8.2 \mu\text{m}$  と求まった。これによって得られる最大の平均フルエンスは 1 W のとき  $1.9 \text{ J/cm}^2$  である。図 3.15(b) はレーザーの伝搬方向にナイフをずらし各点でのビームサイズを測定した結果を示している。横軸が伝搬方向の位置、縦軸が  $1/e^2$  幅のビーム半径を表している。これから求められるレーザーの品質を表すパラメータ  $M^2$  は 1.5 と求まった。

以上の結果から当初目標にしていたフルエンス  $1 \text{ J/cm}^2$ 、パルス幅 1–10 ps を満たし、さらにパラメータを変化させながら自動で加工を行うシステムの開発に成功した。

### 3.3 アブレーションマッピング

アブレーション閾値のレーザーパラメータ依存性を可視化する実験を行った。筆者はこの可視化方法を「アブレーションマッピング」と呼んでいる。アブレーションマッピングは試料表面を 2 次元の格子パターンに分割し、レーザーパラメータを各軸に沿って徐々に変化させながら照射を行う手法である。サンプルには MTI 社で購入した 100 面の単結晶シリコンを用いた。白色干渉顕微鏡で測定した試料の表面粗さは  $4.7 \text{ nm}$  であった。表面が滑らかな試料を用いることでアブレーション閾値に影響する局所的な効果を抑制することができる。この試料にフルエンスとパルス幅を 2 軸に取り、アブレーションマッピングを取得した例を図 3.16(a) に示す。縦軸はフルエンスで  $0.3\text{--}1.1 \text{ J/cm}^2$  の範囲、横軸はパルス幅は  $0.53\text{--}31$  ピコ秒の範囲で変化させている。図 3.16 に示さ

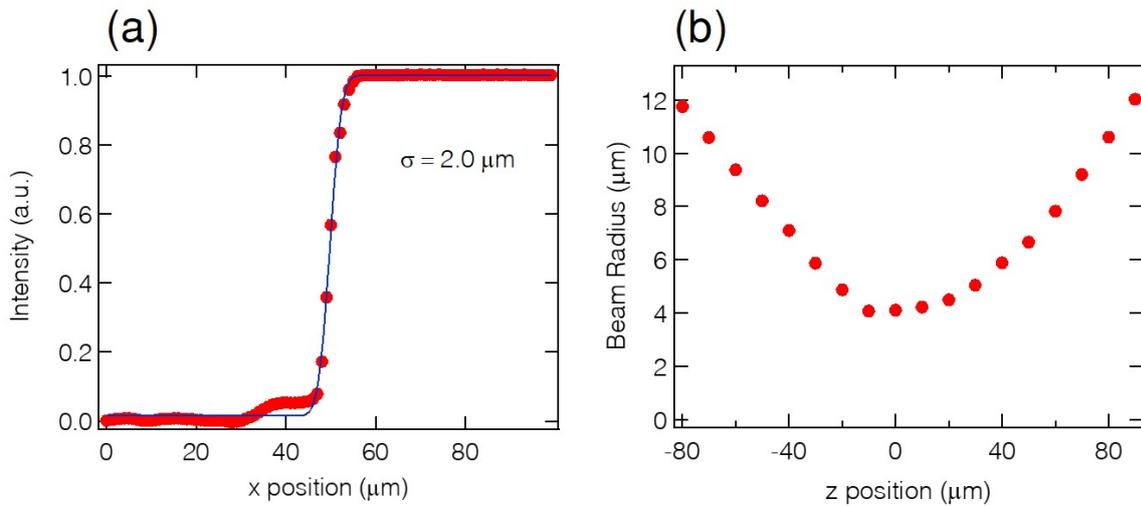


図 3.15 ビームサイズ測定結果

れているフルエンス及びパルス幅の絶対値に関しては自然放射増幅光 (ASE) や時間波形のペDESTALのために完全に正確ではないことに注意されたい。照射点の総数は 1800 点で各点に  $10^5$  パルス照射した。レーザーパラメータがアブレーション閾値を超えるとアブレーションが起これ黒いドットとして残る。縦軸に着目するとフルエンスが高くなるとアブレーションが起これ、横軸に着目するとパルス幅が短いときアブレーションが起これやすいことがわかる。2次元でマッピングすることでアブレーションが生じたパラメータ領域と生じなかったパラメータ領域が明確に分離されていることがわかる。

レーザーアブレーションに伴い多くの物質ではレーザー誘起プラズマ発光が観測される。シリコンにレーザーを照射し、プラズマが発光した様子を図 3.17 に示す。そのプラズマ発光に着目し、プラズマ発光をフォトディテクターを用いて測定した結果を図 3.16(b) に示す。加工痕とプラズマ発光強度が一対一で対応していることが分かる。この結果からアブレーションが起きたかどうかをプラズマ発光の有無で判断できる。本研究ではアブレーションが起これるか否かの境界部分であるアブレーション閾値に着目し、その精密測定に取り組んだ。

### 3.4 重点サンプリング法

アブレーション過程は試料表面の状態に敏感である [80]。特にアブレーション閾値近傍では同じパラメータであっても異なる結果が得られることがある。したがって、アブレーション閾値を精密に測定するためには閾値付近のパラメータ領域で複数回測定を行い統計的な処理を行うことが重要である。本研究ではプラズマ発光をその場観察システムとして用い、重点サンプリングを行った。重点サンプリング法は重要と考えられる領域により大きな重みを置いてサンプルをとる方法であ

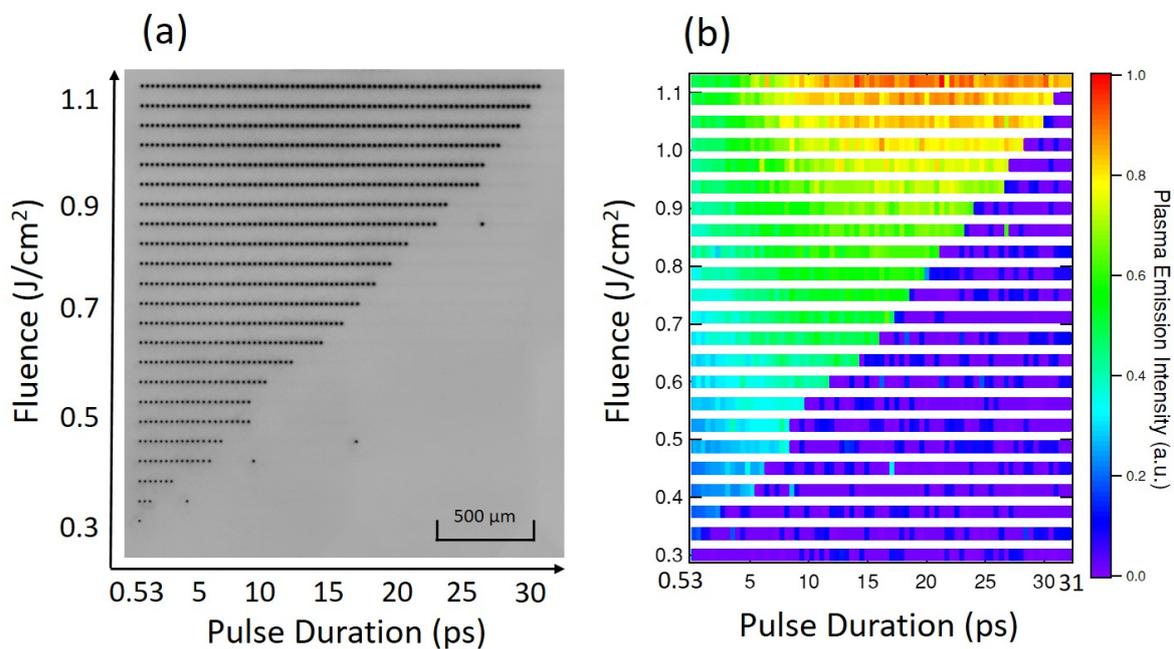


図 3.16 アブレーションマッピング (a) 顕微鏡画像 (b) プラズマ発光測定結果



図 3.17 シリコンのプラズマ発光

る。本研究では閾値近傍のパラメータ領域に重みを置いてサンプリングを行った。サンプリング方法を図 3.18 に示す。パラメータ空間を 2 次元の格子パターンに分割し、あるパラメータでレーザー照射を行う。そのパラメータでアブレーションが起こった場合、フルエンスを一定値小さくする (図 3.18(a))。反対にあるパラメータでアブレーションが起こらなかった場合はフルエンスを一定値大きくする (図 3.18(b))。これにより閾値周辺のパラメータを自動で探索することができる。このサンプリングをパルス幅を変化させながら行うことで、アブレーション閾値のパルス幅依存性を自動で取得することができる。アブレーション閾値が未知な材料についても自動で閾値測定できるのが重点サンプリング法の利点の一つである。

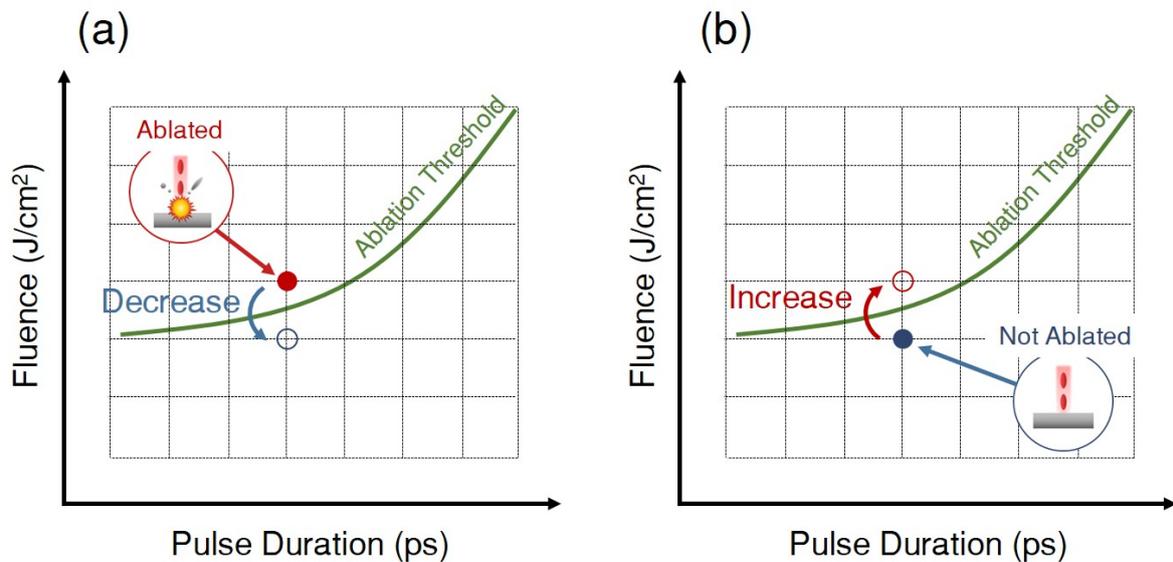


図 3.18 重点サンプリング法

実験では以下の流れで測定を行った。最初に新しい場所に照射できるように 3 軸ステージを用いてサンプルの照射位置を調整する。その場所にプラズマ発光を測定しながらレーザー照射を行った。照射が完了した後にフルエンスを  $11 \text{ mJ/cm}^2$  増減させる。このフルエンスの変化量については筆者が任意に決めた。フルエンスの増減はその場観察システムのシグナルによって変化させた。例えばプラズマ発光が生じた場合はフルエンスを下げ、プラズマ発光が生じなかった場合はフルエンスを上げる操作を行った。これらの操作をパルス幅を固定した状態で 80 回行った。重点サンプリング法を用いたアブレーション閾値測定結果を図 3.19 に示す。これはパルス幅が 830 fs のときの測定結果である。横軸はフルエンス、縦軸はアブレーション確率を表している。アブレーション確立というのは、例えば 10 回照射を行って 4 回アブレーションが起こった場合 0.4 の値をとる。縦軸のエラーバーは各フルエンスでのアブレーション確率の標準偏差 ( $1\sigma$ ) を表している。エラーバーの大きさはデータ数が多くなるほど小さくなる。このエラーバーを小さくすることが、最終的に得られる閾値の精度向上へと繋がる。アブレーション閾値を決定するために誤差関数を用いて

フィッティングを行った。この操作を行うことで加工の非線形性や試料表面の状態などの確率的な揺らぎとアブレーション閾値を分離することができる。図 3.19 の破線で表したのが誤差関数の幅である。誤差関数の幅はその領域で加工結果が変わる加工の揺らぎを表す領域である。アブレーション閾値のエラーバーとしてこの誤差関数の幅を用いられることが多い [41] が、誤差関数の幅で表されるものは加工結果の揺らぎである。それに対し、誤差関数の中央値の揺らぎが表すものがアブレーション閾値の揺らぎである。それら複数の要素を測定回数を増やし、誤差関数のフィッティングによって分離することで精度よく決定することができた。アブレーション閾値には図 3.19 の赤い実線で示したアブレーション確率が 0.5 となる誤差関数の中央値を採用した。またエラーバーにはフィッティングによって求まる中央値の標準偏差 ( $1\sigma$ ) を用いた。

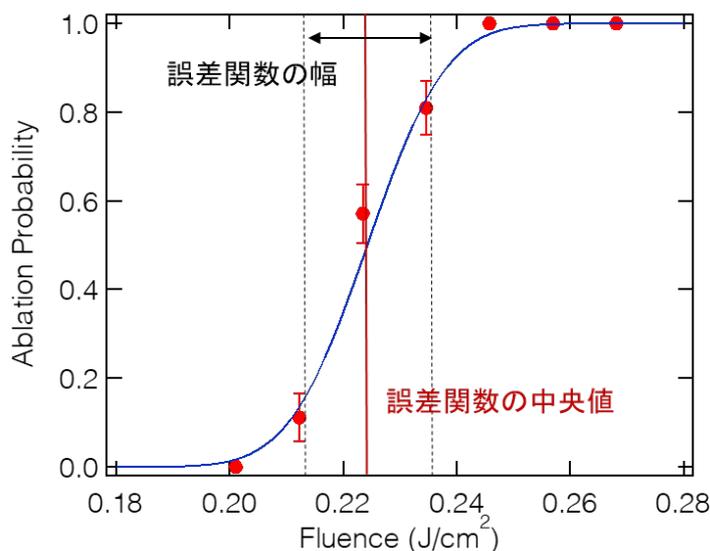


図 3.19 アブレーション閾値測定結果 (830 fs)

閾値測定は  $10^5$  パルスの照射で行った。マルチショット照射ではキャリア寿命や熱蓄積、インキュベーション効果を考慮する必要がある。シリコンのキャリア寿命はドーパ濃度に依存する。本実験で使用した単結晶シリコンはノンドーパであり、そのキャリア寿命はパルス間隔  $1\mu\text{s}$  よりも長いと考えられる [81]。したがって、本実験では前のパルスによって励起されたキャリアが残っていると考えられる。実験的に調べるためにはパルス間隔を変えた閾値測定が挙げられる。

次に熱蓄積について式 (2.53) を用いて計算を行った。計算結果を図 3.20 に示す。計算で用いた物性値は熱拡散率  $0.8\text{cm}^2/\text{s}$  [82]、熱容量  $1.6\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$  [83]、反射率は考慮していない。図 3.20(a) がフルエンス  $0.6\text{J}/\text{cm}^2$  のときの 1 次元系での計算結果である。青色が温度、緑線が融点、黄線が沸点を表している。図 3.20(b) がパルスエネルギー  $0.3\mu\text{J}$  のときの 3 次元系で計算を行った結果で赤線が温度を表す。1 次元系では温度が上昇し続け約  $10\mu\text{s}$  で融点、約  $30\mu\text{s}$  で沸点を超える結果となった。一方、3 次元系では  $0.1\text{ms}$  以内に温度が飽和し、その温度は  $30\text{K}$  となった。さらにスポットサイズの影響を考慮した計算も行った。式 (2.57) を用いて行った計算結果を図 3.21 に示

す。パルスエネルギー  $0.3 \mu\text{J}$ 、ビーム径  $4 \mu\text{m}$  とした。熱蓄積による温度上昇は3次元系である図 3.20(b) の結果とほぼ一致した。

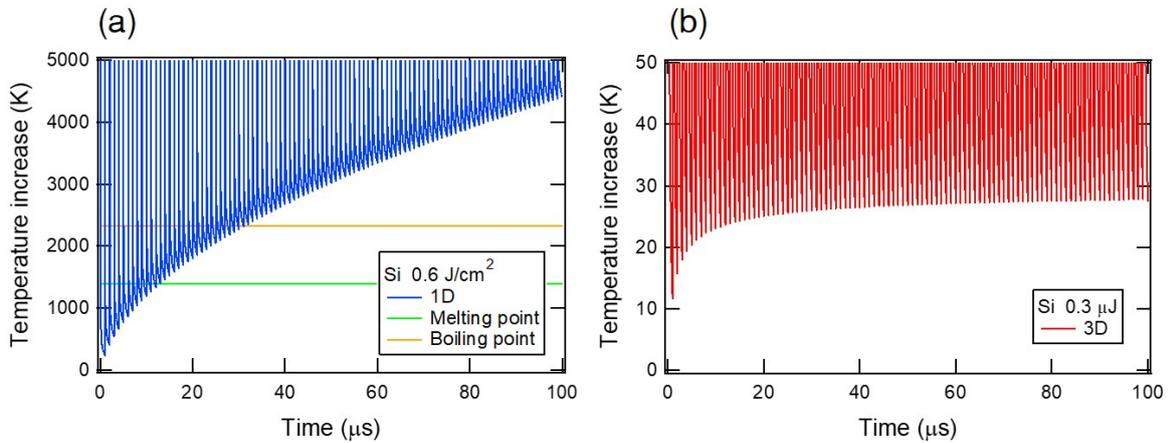


図 3.20 熱蓄積の数値計算 (a)1次元系 (b)3次元系

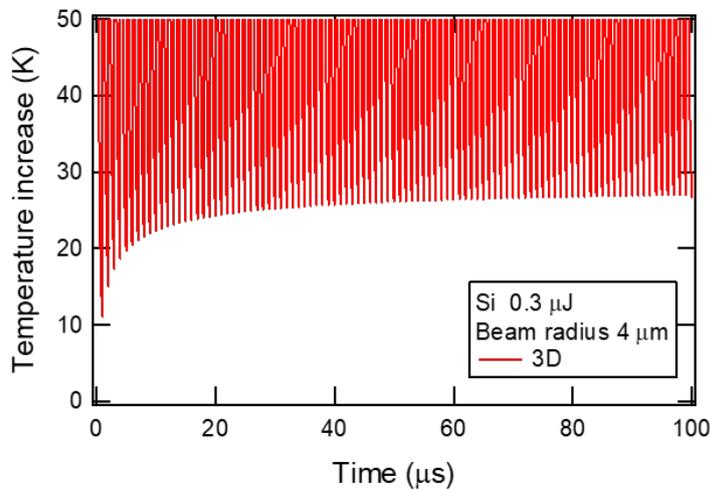


図 3.21 ビーム径を考慮した熱蓄積の数値計算

この計算結果を検証するためにパルス数を変えてアブレーション閾値の測定を行った。測定結果を図 3.22 に示す。横軸がパルス数、縦軸がアブレーション閾値フルエンスを表している。4種類のパルス幅について測定を行った。測定結果から測定を行ったパルス数領域ではパルス数を変えてもアブレーション閾値は変化せず、またパルス幅に依存しないことが分かった。閾値がパルス数依存しないという結果から熱蓄積の効果が飽和していると考察できる。したがって、マルチショットによる熱蓄積の拡散過程は3次元系として扱えることがわかる。また、蓄積した熱は  $30 \text{ K}$  と見積

もられるが実際に測定することは難しい。測定結果はこの熱蓄積の効果を含んだ値であると考えられる。

もう一つの蓄積効果であるインキュベーション効果については十分多くのパルスを照射すると閾値が変化しなくなり定常状態になることが先行研究で報告されている [72, 75, 77]。図 3.22 の実験結果からインキュベーション効果は飽和していることがわかる。したがって、本実験で測定した結果は熱蓄積効果、インキュベーション効果ともに飽和した定常状態での測定を行っている。

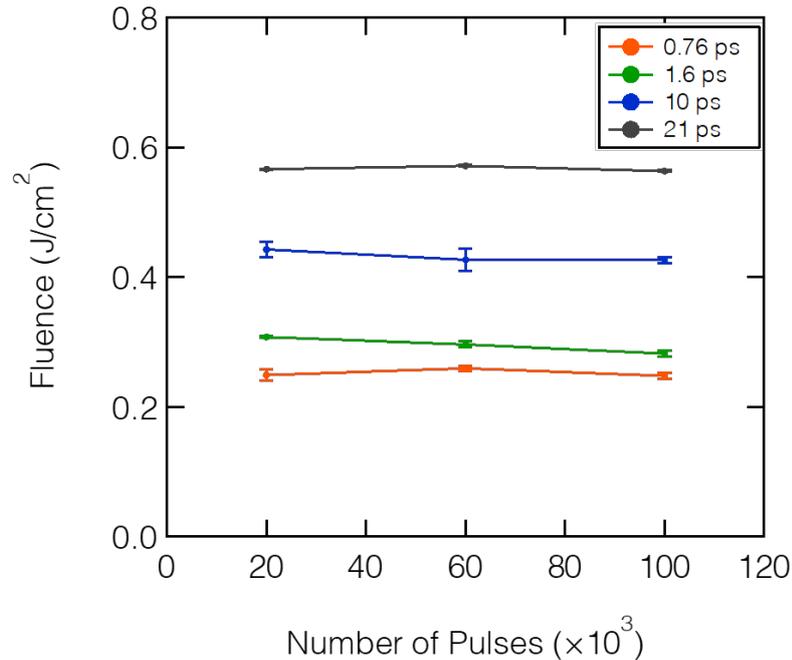


図 3.22 アブレーション閾値パルス数依存性

### 3.5 アブレーション閾値パルス幅依存性

パルス幅を 0.83 から 25 ps の間で徐々に変化させながら 129 点のパルス幅についてアブレーション閾値を取得した結果を図 3.23 に示す。自動加工システムとその場観察システムを組み合わせることにより約一万点のデータを約 10 時間で取得することができた。横軸がパルス幅、縦軸がフルエンスを表している。平均の標準偏差は 0.83 % であり、先行研究と比較して一桁小さい値である。4 ps 以下ではフルエンス閾値があまり変化せず、4 から 13 ps の間で上に凸の折れ曲がりが見られる。13 ps 以上ではフルエンス閾値が単調に増加している。アブレーション閾値を高精度に取得することでこれまでの精度では分からなかった閾値の折れ曲がりについて判別することができるようになった。

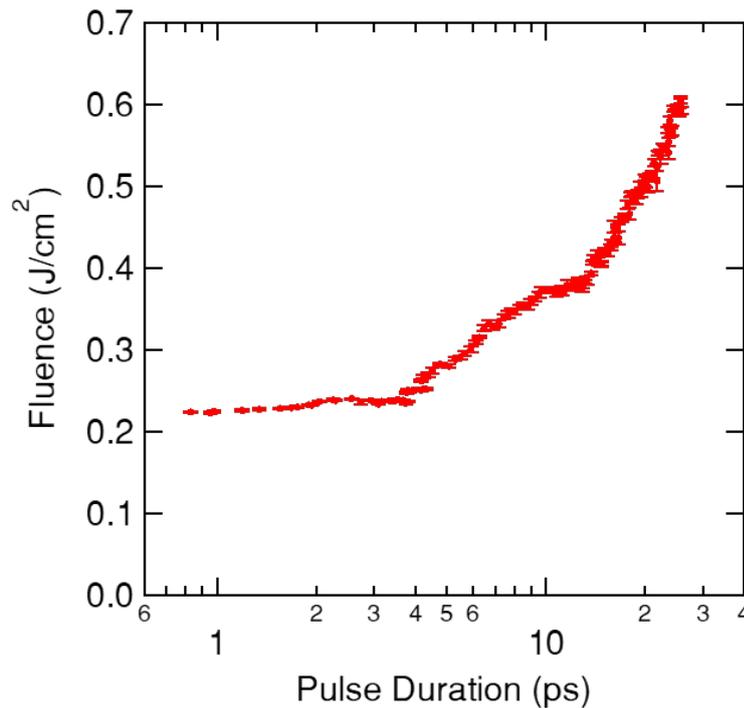


図 3.23 アブレーション閾値パルス幅依存性

### 3.6 まとめ

本章ではパラメータ可変のレーザー加工機の開発について述べた。ファイバーをベースとした発振器、増幅器と集光レンズを用いて金属・半導体を加工するのに必要なフルエンス  $1 \text{ J/cm}^2$  を達成した。また回折格子対を用いたパルス圧縮器を構築し、回折格子対の間隔を変えることで  $0.83\text{--}25 \text{ ps}$  の範囲でパルス幅を連続的に変化させることを可能にした。フルエンスやパルス幅、サンプルの照射位置は自動ステージを用いて制御し、パラメータ可変の自動加工を実現した。

アブレーション閾値を精密に決定するために加工結果のモニタリングシステムと閾値近傍のデータをサンプリングするプログラムの開発に取り組んだ。レーザーアブレーションに伴い多くの物質ではレーザー誘起プラズマ発光が観測される。そのプラズマ発光に着目し、その有無でアブレーションが起きたかどうかを瞬時に判定するその場観察システムを構築した。閾値近傍では照射結果が揺らぐため、結果が揺らぐフルエンス近傍を重点的にサンプリングすることで高精度なデータが取得できる。照射結果から次のパラメータを選択するサンプリングプログラムを用いることで閾値近傍の 1 万点のデータが数時間で取得可能になった。このデータを誤差関数モデルでフィットすると再現よく閾値を決められることが分かり、標準偏差の大きさが 1 % 以下の高精度な閾値測定を実現した。

## 第 4 章

# 再現性向上に向けたレーザー加工機 開発

### 4.1 閾値測定のリ再現性について

アブレーション閾値測定において、報告されている閾値フルエンスの絶対値は論文間で数倍異なることがある。閾値測定のリ再現性を高めることは理論モデルと実験値を比較するうえで重要である。そこで閾値測定のリ再現性向上のためにレーザー加工機の改良を行った。アブレーション閾値のパルス幅依存性にはパルス幅とフルエンスという 2 つのパラメータが存在する。第 3 章で開発したレーザー加工機ではスペクトルが完全なガウス分布ではないためパルス幅を変化させたときにパルス波形が変化してしまうという課題があった。さらに回折格子対を動かしたときに焦点位置での空間プロファイルが変化してしまう懸念があった。本章ではパルス波形をガウス分布に近づけるためにスペクトル形状がガウス分布に近い発振器の開発と回折格子を動かした際の空間プロファイルの影響を抑えたパルス圧縮器の開発について述べる。さらに高安定化・高出力化に向けたファイバ増幅器の開発についても述べる。

### 4.2 レーザー加工機の改良

#### 4.2.1 Figure-8 ファイバ発振器開発

第 3 章で開発した 1 MHz の Andi レーザーを用いた際に以下の問題が浮かび上がった。一つはスペクトルがガウス分布でないことでパルス幅を変えたときにパルス形状が変わってしまうこと。もう一つは非線形偏波回転を用いてモード同期をかけているため、長期的な温度変化などにより偏光状態が変わり、発振器の状態が変化してしまうことである。特に 200 m のシングルモードファイバを用いているため、一般的な 10 MHz の Andi レーザーと比べるとその影響は大きい。その 2 つの課題のうち、安定性についての問題を解決するため偏光保持 (PM) ファイバを用いた Figure-8 発振器の開発を行った。偏光保持ファイバというのはファイバを透過する光の偏光が変わらない特殊なファイバである。このファイバを用いることで温度変化などによる偏光の変

化を抑制することが可能である。偏光保持ファイバーを用いると非線形偏波回転を用いたモード同期が使えないため、NALMを用いたモード同期を採用した。

図4.1に開発した1 MHz Figure-8 レーザー発振器を示す。8の字型のレーザー発振器で発振器の右側がNALMである。発振器の設計にあたって、Bowenらの論文を参考にした[57]。全てファイバーでつながっていて空間にレーザーが出ていないのが特徴である。これによりレーザーのアライメントの必要がなく、長期的にアライメントがずれるといった心配がない。全て偏光保持ファイバーのコンポーネントで構成されている。シングルモードファイバーにはNufernのPM980-XP、YbファイバーにはNufernのPM-YSF-HI-HPを用いた。NALMのカプラーには60:40のものを採用した。モード同期をかけるにあたりこのカプラーの比率が重要で先行研究では50:50や55:45など様々なカプラーを用いた発振器が報告されている[84-86]。またNALMのファイバーの全長もモード同期に効くパラメータであり、本研究では20 mの長さに調整した。バンドパスフィルターを用いてスペクトルの切り出しを行っている。バンドパスフィルターには中心波長1030 nmでバンド幅が1.3 nm (FWHM)のものを使用している。1 MHzのAndiレーザーと同様にスペクトル幅が重要であり、バンド幅2 nmのものを使用した際にはモード同期が安定にかからなかった。アウトプットカプラーは20:80のものを使用し、80%の出力を取り出す構成になっている。この取り出す割合も安定なモード同期を得るのに重要なパラメータとなっている。1 MHzになるように共振器長を200 mに調整し、Fiber Spool 1が80 m、Fiber Spool 2が100 mに分配した。

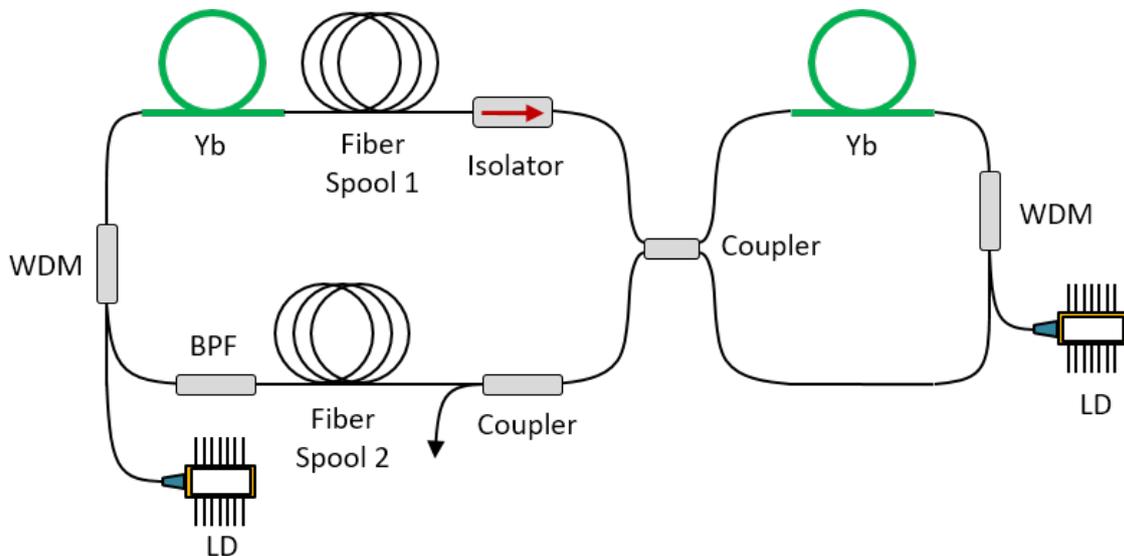


図4.1 Figure-8 発振器

モード同期がかかったときのスペクトル波形とフォトダイオードで測定したパルス列を図4.2に示す。スペクトル形状は三つ山である。レーザー発振器の自由度としては2つのLDの出力のみである。LDの出力を上げていくとスペクトルが広がりモード同期がかかる。スペクトルが広がっ

ていても時間領域で見ると安定なパルス発振ではないことがあるので注意が必要である。オシロスコープで測定したパルス列の時間間隔から 1 MHz の繰り返しになっていることがわかる。このときの LD の出力はメインループが 120 mW、NALM が 120 mW でアウトプットから得られる出力は 23 mW であった。パルスエネルギーに換算すると約 23 nJ である。発振器の長期安定性を調べるため、繰り返し周波数の測定を行った。測定結果を図 4.3 に示す。横軸が測定時間、縦軸が繰り返し周波数を表している。インセットには繰り返し周波数の軸方向に拡大したグラフをプロットしている。4 時間測定を行い、安定に動作することを確認した。繰り返し周波数の変化は 1 Hz 以下に抑えられていることが分かった。繰り返し周波数の変化の原因については、温度変化や LD の出力変動などが考えられる。発振器から得られるパルスのパルス幅を測定した結果を図 4.4 に示す。ガウス分布を仮定したときの半値幅は 32 ps であり、発振器直後で十分チャープしたパルスが得られていることがわかる。

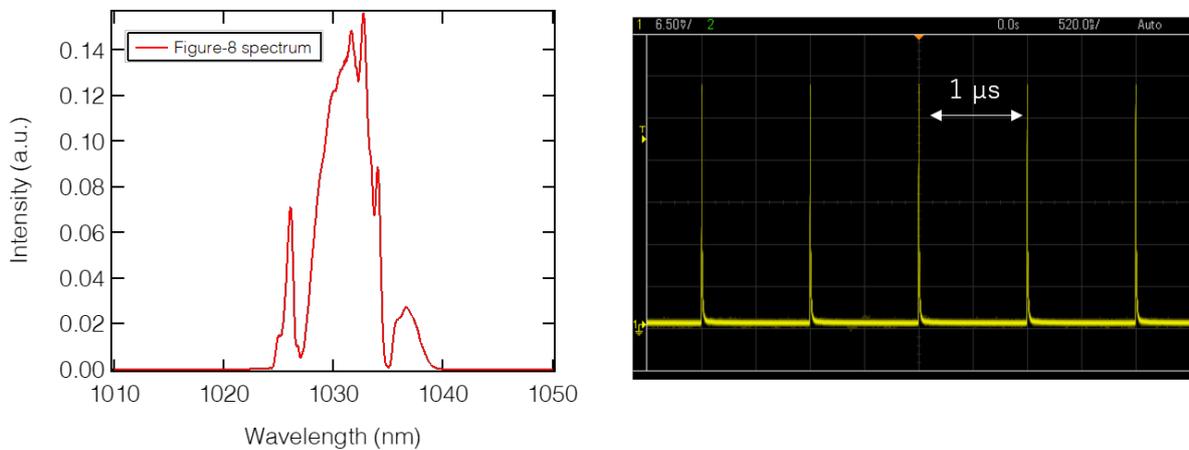


図 4.2 モード同期時のスペクトルとパルス列

以上のように以前よりも安定したレーザー発振器を開発することができた。しかし課題の一つであったガウス分布に近いスペクトル形状を得るとい問題を発振器単体では解決できなかったため、4f 光学系を用いたスペクトル整形を行った。

#### 4.2.2 4f 光学系を用いたスペクトル整形

Figure-8 発振器から得られたスペクトル形状は三つ山であったため、両端の山を除去し中心の山を抽出することができればガウス分布に近いスペクトルが得られる。そこで 4f 光学系を用いたスペクトル整形を行った。実験セットアップを図 4.5 に示す。回折格子には回折効率が高い透過型回折格子 ( $\geq 94\%$ ) を用いた。溝本数は 1000 line/mm で偏光に無依存な回折格子である。焦点距離 100 mm のレンズを用いて集光している。スペクトルの切り出しはスリットを用いて行っており、手動ステージと組み合わせて中心波長とスペクトル幅が調整できるようになっている。レーザーを

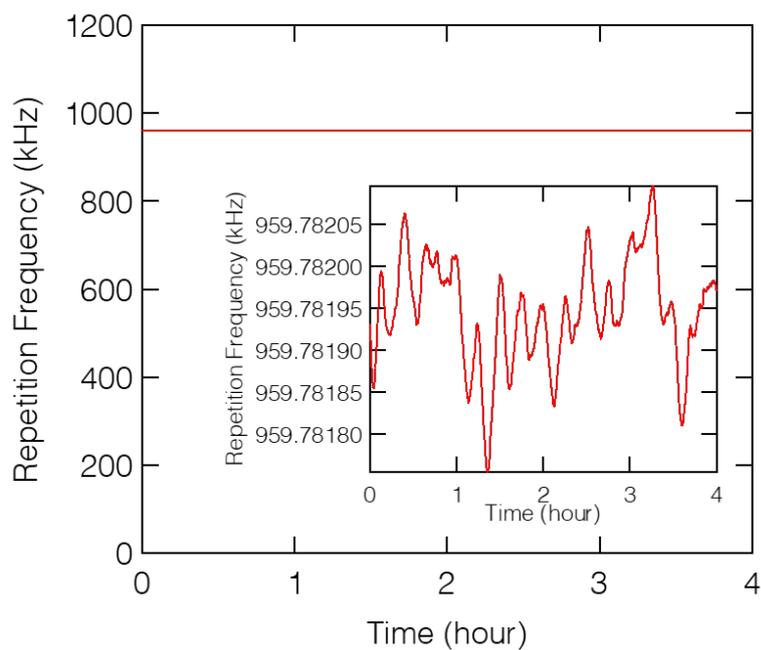


図 4.3 繰り返し周波数測定

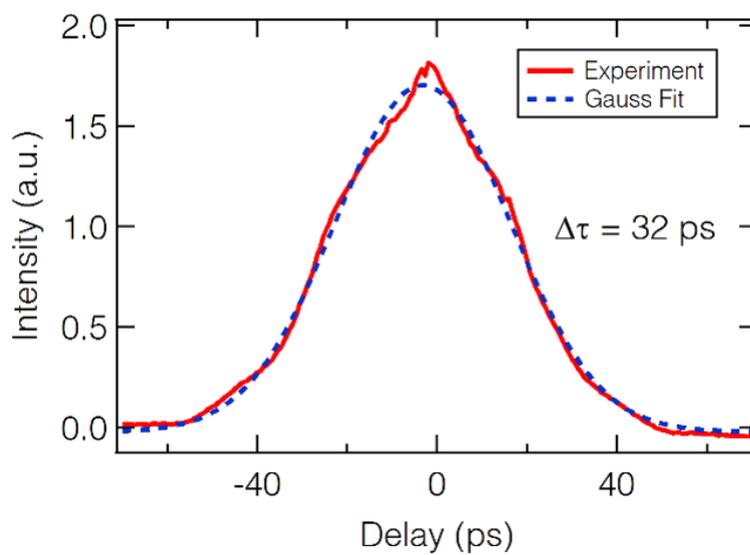


図 4.4 自己相関波形

折り返す際に $\lambda/4$ 板を用いて偏光を90度回転させ偏光ビームスプリッターで取り出している。これにより同軸でアライメントすることができ、レンズや回折格子による収差の影響が小さくなる。

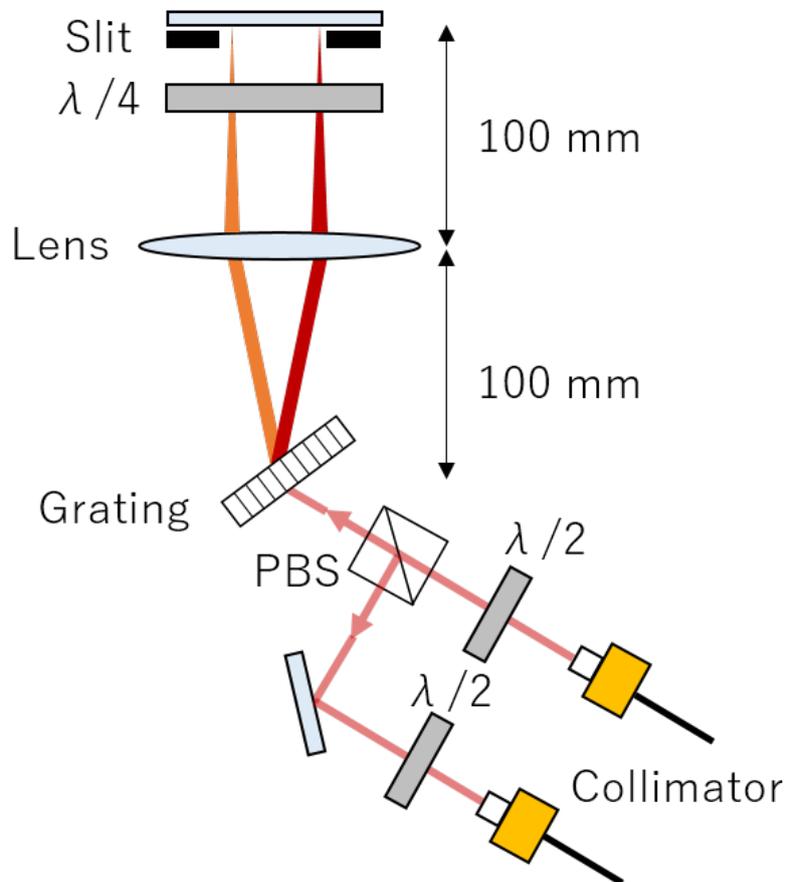


図 4.5 4f 光学系セットアップ

スペクトル整形を行った結果を図 4.6 に示す。赤線がスペクトルを整形する前、青線がスペクトル整形した結果を表す。整形したことによりスペクトル形状がガウス分布に近づいた。スペクトル整形前後の自己相関波形を図 4.7 に示す。この自己相関波形は増幅しパルス圧縮したあとの波形である。スペクトル整形によりパルスの裾部分がなくなり、パルス幅の評価がしやすい形状に改善した。

### 4.2.3 ファイバー増幅器開発

増幅器の高出力化に取り組んだ。ファイバーベースの増幅器の場合、高出力化に伴い生じる問題は自己位相変調による影響である。ファイバー中のエネルギー強度が高くなると自己位相変調により屈折率変化が生じる。自己位相変調はスペクトル拡大による短パルス化などのメリットもあるが、高次の分散が補償しきれずペDESTALの影響が大きくなるというデメリットもある。自己位相変調の影響はエネルギー強度を下げることで解決できる。例えばレーザーパルスを伸長したりファ

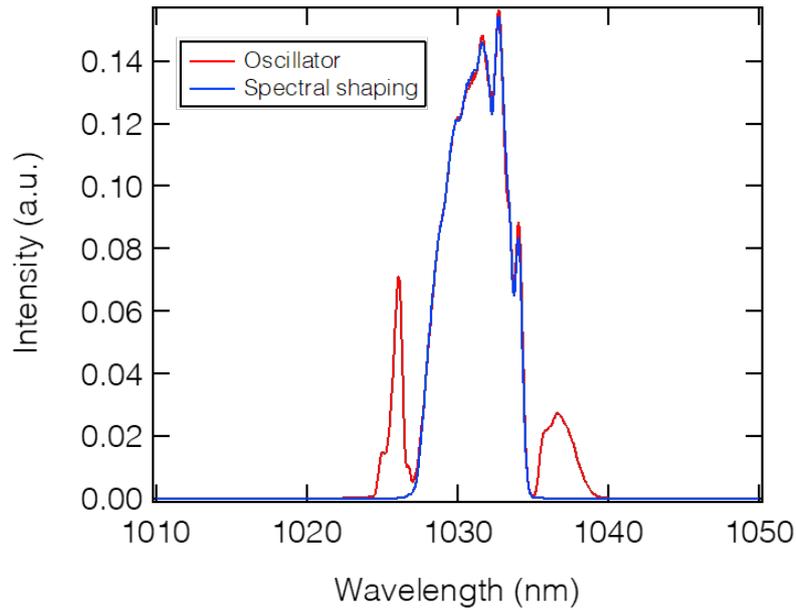


図 4.6 スペクトル整形結果

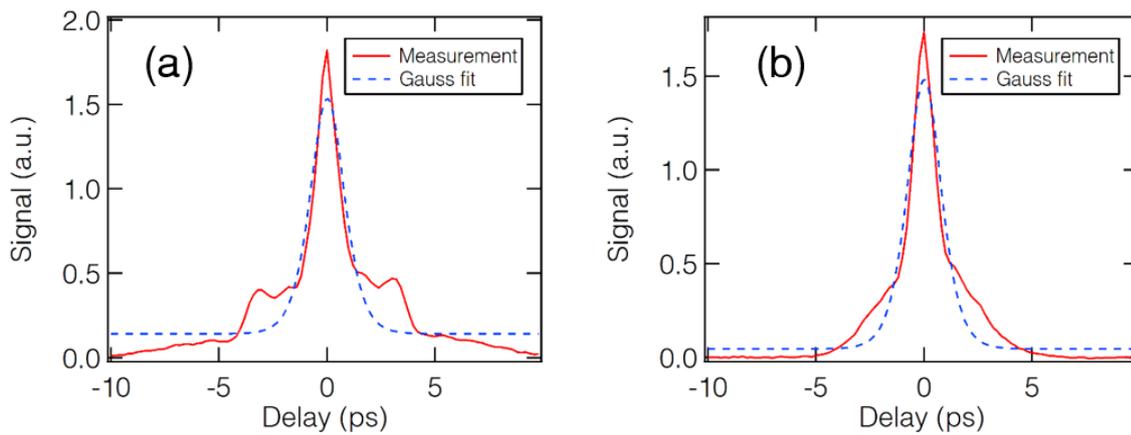


図 4.7 自己相関波形 (a) スペクトル整形前 (b) スペクトル整形後

ファイバーの径を太くしたりすることでピーク強度を下げるができる。本研究ではシンプルな構成でのレーザー加工機の構築を目指しているため、ファイバーの径を拡大することによる高出力化を目指した。ファイバー径を大きくするとポンプ光についてもエネルギー密度が下がり、増幅効率が下がる。したがって、弱い光を径の大きなファイバーで増幅してしまうとシグナルがポンプ光を十分に吸収せず、増幅に使われなかったポンプ光が ASE として放出される。この ASE は 1030 nm 中心の波長を持ち、シグナルと分離することが難しい。この影響を抑えるために前段で径の小さいゲインファイバーで増幅し、後段で径の大きいゲインファイバーで増幅することが一般的である。

本実験ではシンプルな構成を達成するため、複数のファイバー増幅器を組み合わせるのではなく、一つの増幅器でファイバー径の異なる増幅器の構築に取り組んだ。

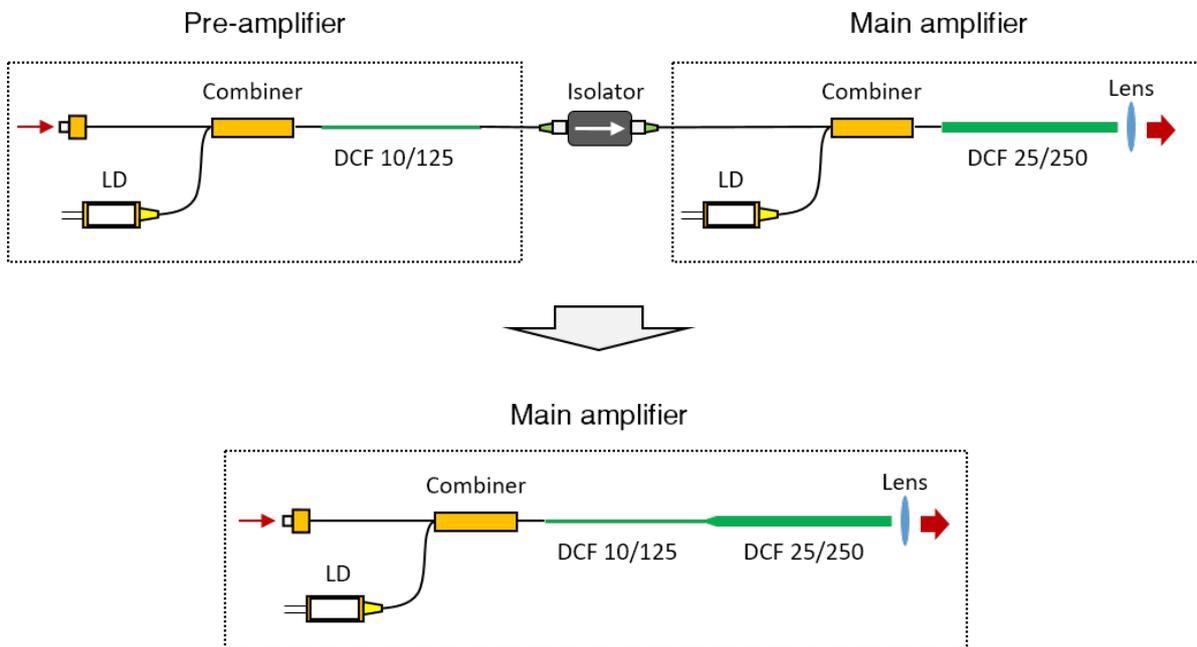


図 4.8 ファイバー増幅器のデザイン

図 4.8 に本実験で開発ファイバー増幅器のデザインを示す。コア径が  $10\ \mu\text{m}$  と  $25\ \mu\text{m}$  のファイバーを用い、テーパ加工を行うことでコア径の異なる 2 つのファイバーを接続する構成になっている。ゲインファイバーは偏波保持のダブルクラッドファイバーを使用した。ポンプ光出力としては  $10\ \text{W}$  を想定し、 $50\%$  の増幅効率を仮定するとシグナルの出力は  $5\ \text{W}$  となる。効率的な増幅を行うために各ゲインファイバーの長さは重要なパラメータとなる。コア径が  $10\ \mu\text{m}$  のゲインファイバーはピーク強度がある閾値を超えると SPM が生じるため、その閾値を超える前にコア径の大きいファイバーへと接続する必要がある。コア径が  $25\ \mu\text{m}$  のゲインファイバーについてはファイバーが長すぎるとシグナルが吸収されはじめ、その光が放出されると ASE の原因となる。したがってコア径  $25\ \mu\text{m}$  のゲインファイバーについても適切な長さでシグナルを取り出す必要がある。

ゲインファイバーの長さを決めるために光増幅のシミュレーションを行った。シミュレーションには RP Photonics 社の RP fiber power を用いた。コア径  $10\ \mu\text{m}$  のゲインファイバーについてシミュレーションを行った結果を図 4.9(a) に示す。赤線がポンプ光出力、青線がシグナル光出力、緑線が ASE の出力を表している。初期のシグナル光出力は  $10\ \text{mW}$ 、ポンプ光出力は  $10\ \text{W}$  とした。シグナルの増幅効率は約  $50\%$  なので実際に得られるシグナル出力はシミュレーション結果の半分程度になる。コア径が  $10\ \mu\text{m}$  のゲインファイバーで SPM が起こり始めるのは第 3 章で構築したレーザー装置でシグナル光出力が約  $1\ \text{W}$  のときだったのでゲインファイバーの長さを  $30\ \text{cm}$  に決めた。その時のシグナル光出力、ポンプ光出力を初期値としてコア径  $25\ \mu\text{m}$  のゲインファイバー

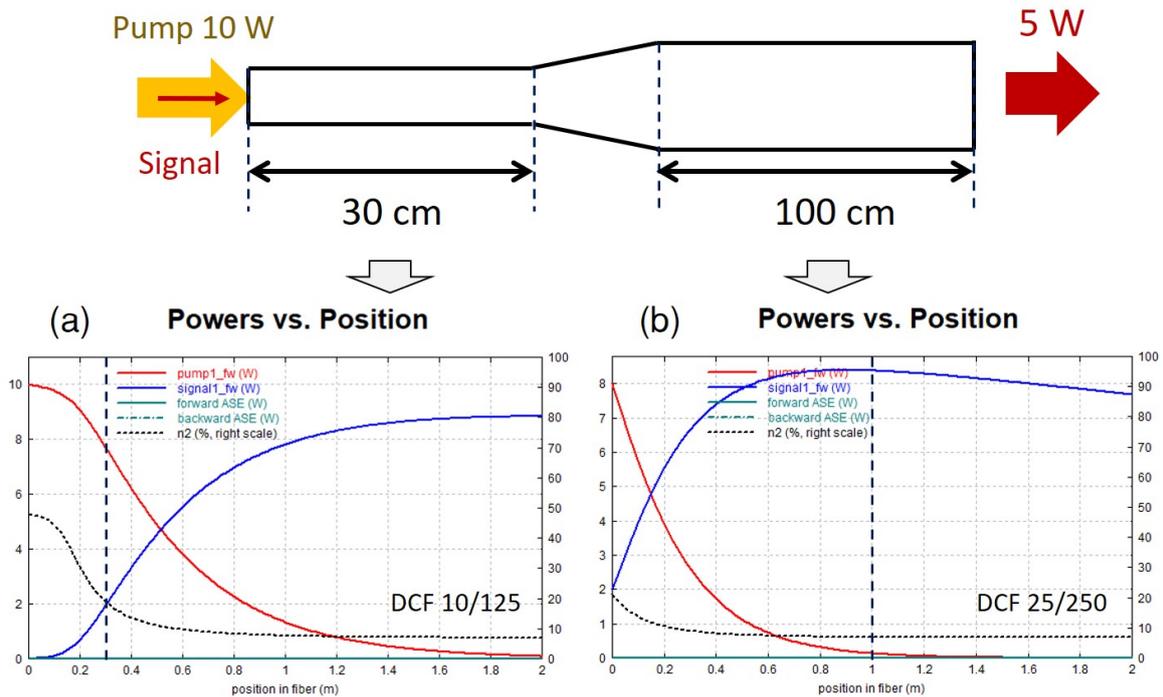


図 4.9 ファイバー増幅器のシミュレーション結果

についてもシミュレーションを行った結果を図 4.9 (b) に示す。シグナル光が十分増幅されるのが 1 m なのでこの値をゲインファイバーの長さとした。ASE はどちらのファイバーにおいても影響は小さいことがわかる。

次に 2 種類のファイバーの結合方法について述べる。結合方法の模式図を図 4.10 に示す。まずコア径 25  $\mu\text{m}$  のゲインファイバーをテーパ加工によって中央部分を細くする。テーパした部分をカットし、コア径 10  $\mu\text{m}$  のゲインファイバーと融着すればコア径 10  $\mu\text{m}$  からコア径 25  $\mu\text{m}$  に徐々に変化するようなファイバーを作製できる。

テーパ加工にはフジクラの CO<sub>2</sub> レーザー融着接続機 LZM-110P+ を用いた。CO<sub>2</sub> レーザーはフィラメントや放電と比べて高出力化が可能であるためテーパ加工の作製などに適している。作製するテーパファイバーのデザインを図 4.11 に示す。テーパ部分の太さはコア径 10  $\mu\text{m}$  ファイバーのクラッド径 125  $\mu\text{m}$  に合うように設計した。テーパ部分の長さはできるだけ長い方が滑らかに接続でき理想的であるが融着接続機によって制限があり本実験ではそれぞれの長さを 5 mm とした。実際にテーパ加工を行った結果を図 4.12 に示す。青線がデザインした形状、赤線と緑線が X 軸、Y 軸方向の形状、水色と茶色の線が X 軸、Y 軸方向のファイバーの中心位置を表している。テーパ加工を行う際はレーザー出力と掃引速度が重要なパラメータとなる。特にレーザー出力が得られるテーパ形状に大きく影響する。それらのパラメータを最適化することでデザインとほぼ一致するようなテーパファイバー形状が得られた。

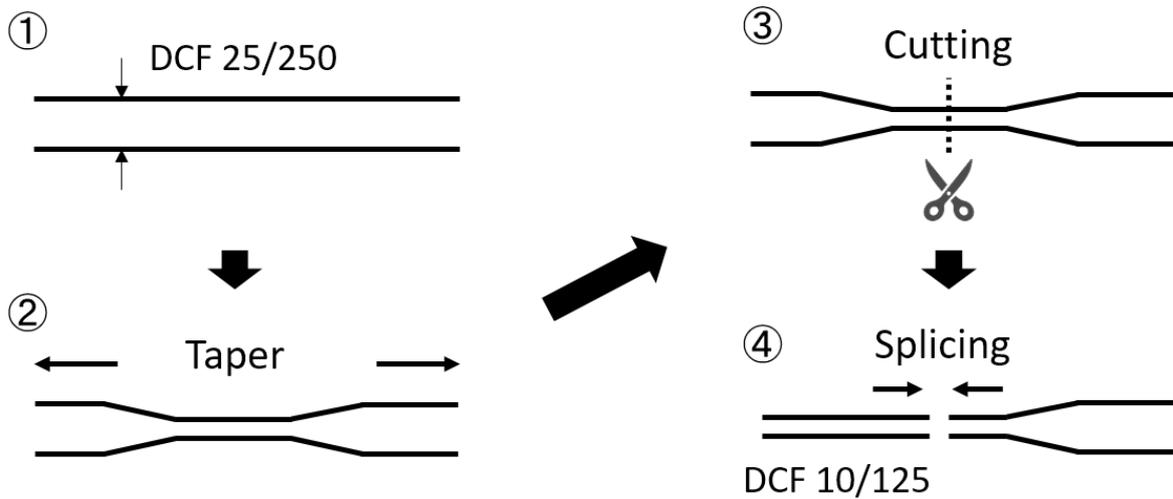


図 4.10 ファイバー作製方法

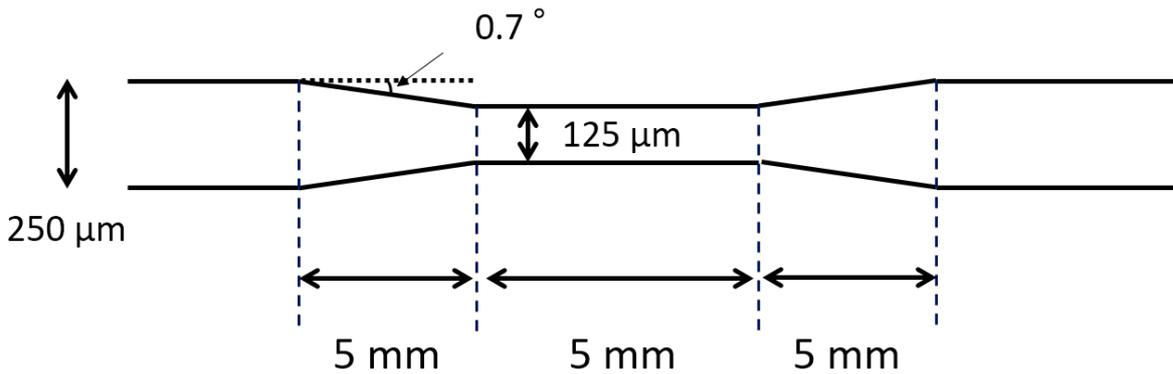
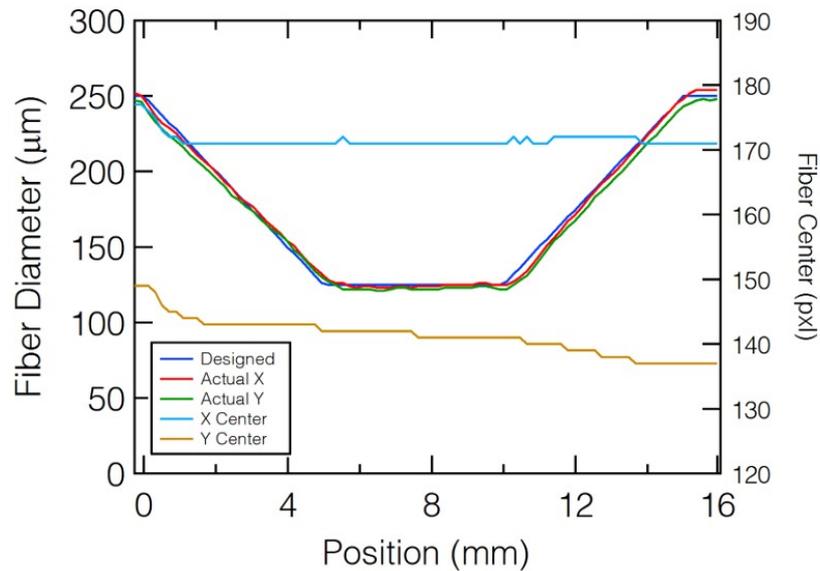


図 4.11 テーパーファイバーのデザイン

次にコア径 10 μm ファイバーとテーパーファイバーの融着を行った。テーパーファイバーは図 4.10 で示したようにテーパー形状の中央で切断を行った。融着機にそれぞれのファイバーを設置したときの写真を図 4.13 (a) に示す。左側がコア径 10 μm のファイバーで右側がテーパーを施したファイバーである。テーパーしたことにより両者のクラッド径がほぼ一致していることがわかる。融着を行った結果を図 4.13 (b) に示す。2つのファイバーが接続されていることが確認できる。

シグナル光の増幅試験を行った。図 4.14 に実験セットアップを示す。シグナル光とポンプ光はコンバイナによって一つのファイバーに結合される。ポンプ光には波長 976 nm の LD を 2 つ用いることで高出力化を行った。アウトプットからはシグナル光 (波長 1030 nm) と吸収されなかったポンプ光 (波長 976 nm) が混ざって出力されるため 1000 nm のロングパスフィルターを用いてシ



Fiber Diameter:	250	<b>TAPER SETTINGS</b>		Rotation:	FALSE
Waist Diameter:	125	Pre-Heat:	0	Rotator Speed:	50
Left Taper Length:	5	Absolute Power:	252	Move mode:	Autofeed
Waist Taper Length:	5	Relative Power:	0	Pulling Speed:	0.5
Right Taper Length:	5	Waist Add:	-12	Sweep motor:	FALSE

図 4.12 テーパー加工結果

グナル光とポンプ光の分離を行った。増幅結果を図 4.15 (a) に示す。横軸がポンプ光出力、縦軸がシグナル光出力を表す。シグナル光はスペクトル整形するまえのパルスを用いている。12 W のポンプ光出力を入力すると 5 W のシグナル光出力を得ることができた。この出力は改良前の 1 W と比べて約 5 倍の出力である。増幅効率は一般的にシグナル光とポンプ光の傾きで表され、測定結果から約 52 % と求めた。この値は一般的なファイバー増幅器の効率と同等である。増幅した際のスペクトル変化を測定した結果を図 4.15 (b) に示す。増幅に伴う大きなスペクトル変化が見られないことから SPM による影響は小さいと考えられる。

レーザー出力の安定性評価を行った。出力測定はフォトダイオードを用いて行い、2 時間動作させたときの出力の揺らぎを測定した。2 時間という時間はアブレーション閾値測定でパルス幅依存性を 1 回測定するのにかかる時間である。測定結果を図 4.16 に示す。横軸が時間、縦軸が出力を示している。出力は平均値で正規化している。出力の揺らぎは標準偏差で 0.4 % 以下であり、出力が安定していることが分かった。この安定性は第 3 章で構築したファイバー増幅器の安定性 (< 0.8 %) よりも向上した。偏光保持ファイバーを用いたことによる偏光の安定化が寄与していると考えられている。出力の揺らぎの長期的な要因としては温度変化による LD の出力変動などが考えられる。

以上のように径の異なる 2 つのファイバーを組み合わせることによってシンプルな構成で高出力化を実現することができた。

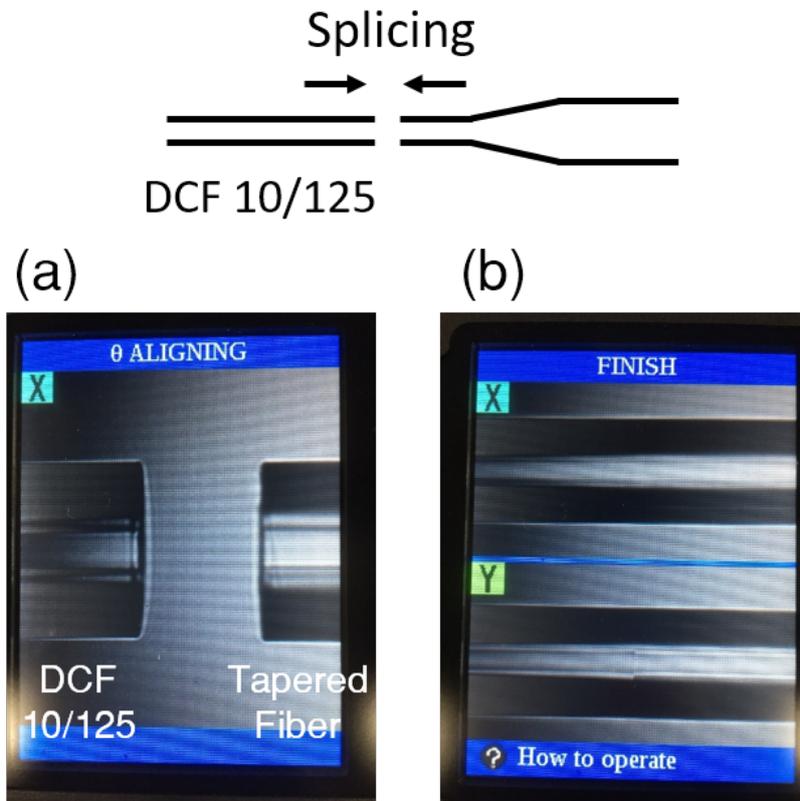


図 4.13 ファイバー融着結果

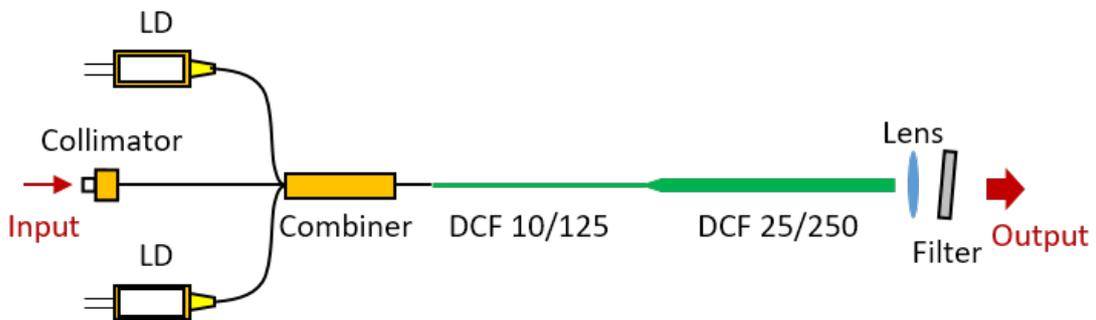


図 4.14 増幅器セットアップ

#### 4.2.4 パルス圧縮器開発

パルス圧縮器の構築を行った。基本構成は第3章で示したパルス圧縮器と同様である。パルス幅を変化させたときに集光点での空間プロファイル変化を抑制するようなパルス圧縮器の設計と光軸調整を行った。パルス圧縮器の設計には吉富氏らのパルス幅可変レーザー加工機を参考に

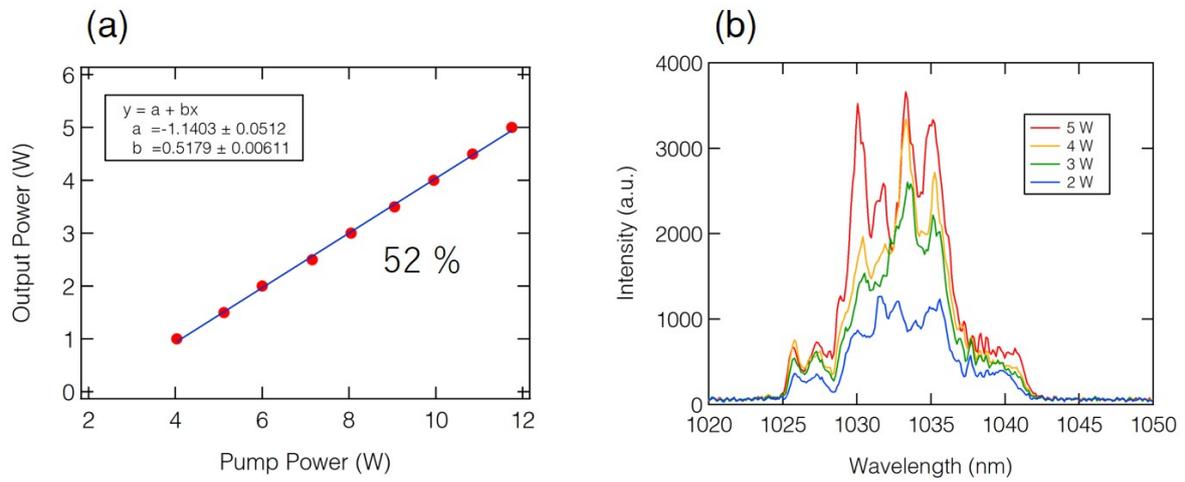


図 4.15 増幅結果 (a) 出力測定結果 (b) スペクトル測定結果

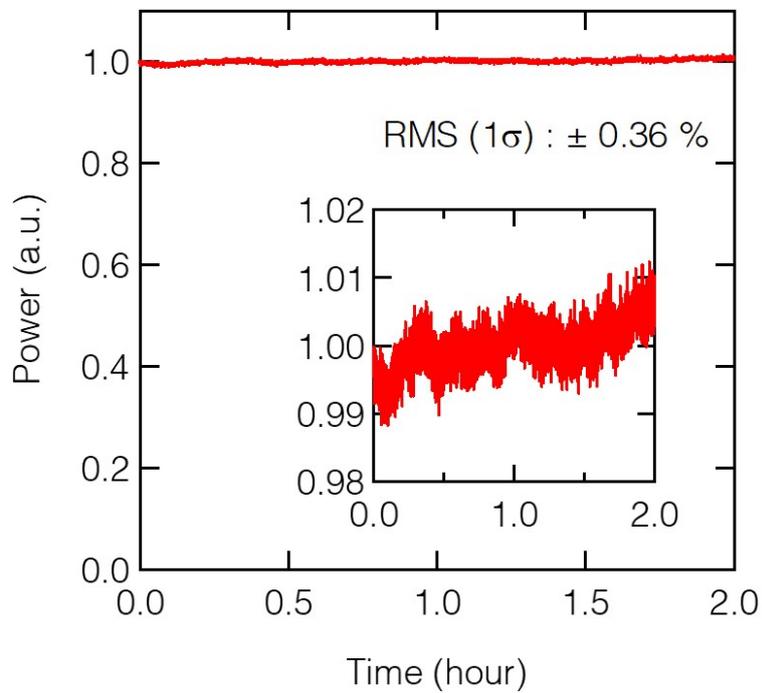


図 4.16 レーザー出力の安定性評価

した [87]。回折格子には回折効率の高い透過型回折格子を用いた。透過型回折格子は中心波長が 1030 nm 用で溝本数は 1600 line/mm のものを使用した。片方の回折格子を自動ステージに乗せ回折格子間隔を変えることでパルス幅の可変が可能である。

回折格子間隔を変えながらパルス幅測定した結果を図 4.17(a) に示す。横軸が回折格子の位置、縦軸がパルス幅を表す。横軸は最短パルス幅のときの回折格子位置を原点としている。パルス幅はオートコリレーションで得られた自己相関波形をガウス分布でフィットしたときの半値全幅 (FWHM) を用いた。最短パルス幅で 650 fs であり、回折格子間隔を変えることで 30 ps まで可変であることを確認した。自己相関波形の例を図 4.17(b) に示す。赤線が測定値、青線がガウス分布でフィットした結果を表している。スペクトルを整形したことにより、ガウス分布から大きくずれることなくパルス幅を変えることができた。パルスのチャープは短波長側が先頭にくるネガティブチャープになっている。

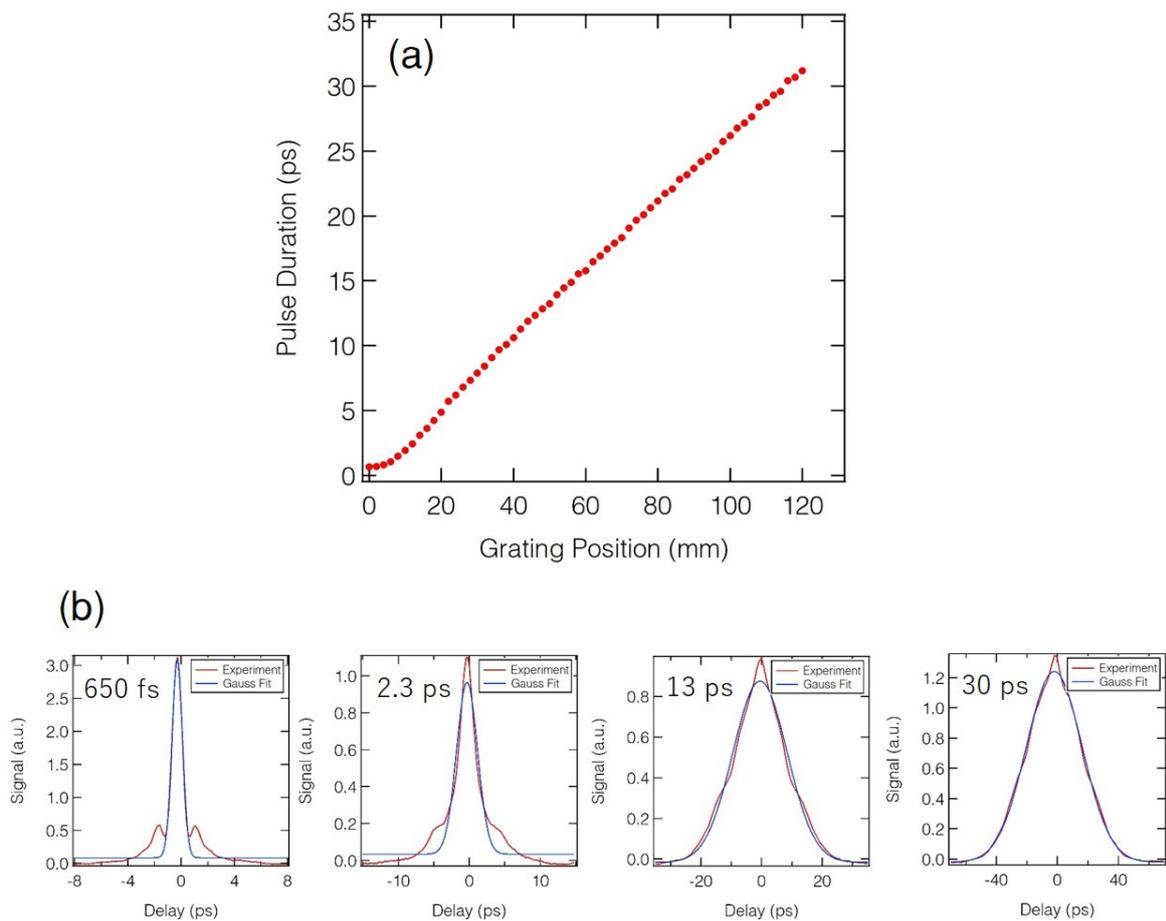


図 4.17 パルス幅測定結果 (a) 回折格子間隔依存性 (b) 自己相関波形

#### 4.2.5 空間プロファイル測定

パルス幅を変えたときの集光位置での空間プロファイル測定を行った。測定には Raspberry Pi Camera Module V2 を用いた。このカメラのピクセルサイズは  $1.12 \mu\text{m}$  でカラーフィルターを除去して測定に使用した。レンズは焦点距離  $20 \text{ mm}$  の非球面レンズを用いた。2次元のガウス分布を仮定し、ビームプロファイルをフィットした結果からビーム径やビーム面積を算出している。焦点位置はカメラの位置をずらしながらプロファイル測定を行いビーム面積が一番小さくなる場所を焦点位置とした。パルス幅が  $650 \text{ fs}$  のときの焦点位置でのビームプロファイルを図 4.18 のインセットに示す。焦点位置でのビームの形状は楕円形であり、X 軸方向、Y 軸方向のビーム径はそれぞれ  $6.6 \mu\text{m}$ 、 $3.8 \mu\text{m}$  だった。パルス幅を変えながらプロファイル測定した結果を図 4.18 に示す。横軸がパルス幅、縦軸がビーム面積を表す。データ点は同じ場所で 5 回測定を行い、そのときの平均値と標準偏差をプロットした。ビーム面積の確度を含めた誤差についてはビームプロファイルが完全なガウス分布ではないためより大きくなると思われる。パルス幅を変えたときの空間プロファイルの揺らぎを標準偏差から評価すると  $\pm 2\%$  以下に抑えることができた。

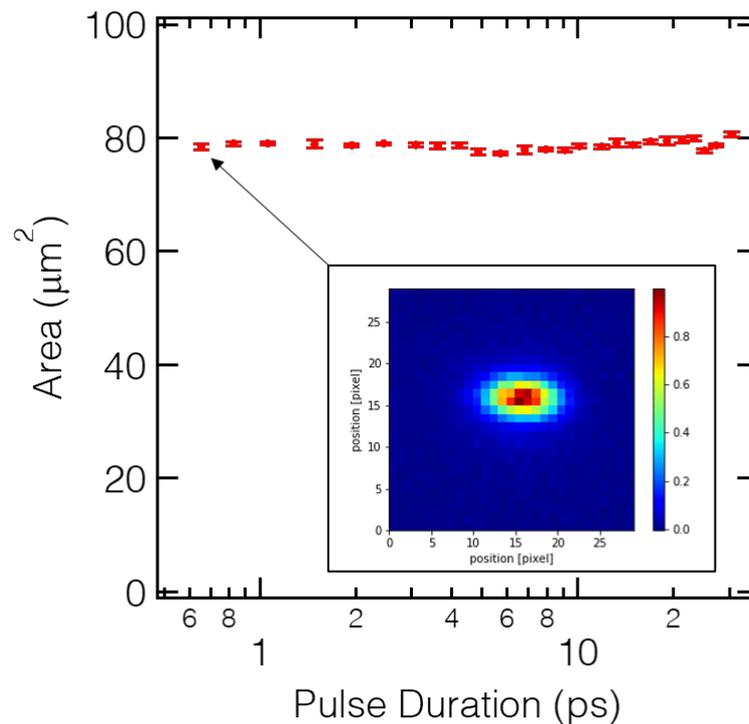


図 4.18 スポットサイズ測定結果

### 4.2.6 レーザー加工機開発

レーザー加工機のセットアップを図 4.19 に示す。Figure-8 発振器から出力されたレーザーパルスは 4f 光学系でスペクトル整形を行う。スペクトル整形されたレーザーパルスはファイバー増幅器によって 1 W 以上の出力まで増幅する。増幅されたレーザーパルスは回折格子対を通してパルス圧縮される。パルス圧縮されたレーザーパルスは  $\lambda/2$  板と偏光ビームスプリッターによって出力の調整を行い、メカニカルシャッターによってパルスの切り出しを行う。このメカニカルシャッターの最小開閉時間は 10 ms である。シャッターによって切り出されたレーザーパルスは非球面レンズで集光し、試料に照射する。アブレーションの有無はプラズマ発光を用いて判断しており、ダイクロイックミラーを用いて可視光領域の光を取り出し、フォトダイオードを用いて検出している。回折格子と  $\lambda/2$  板、試料が設置されている 3 軸ステージはそれぞれ自動ステージになっておりコンピュータを用いて制御することが可能である。これによりレーザーパラメータを変えながら自動で加工を行うことができる。

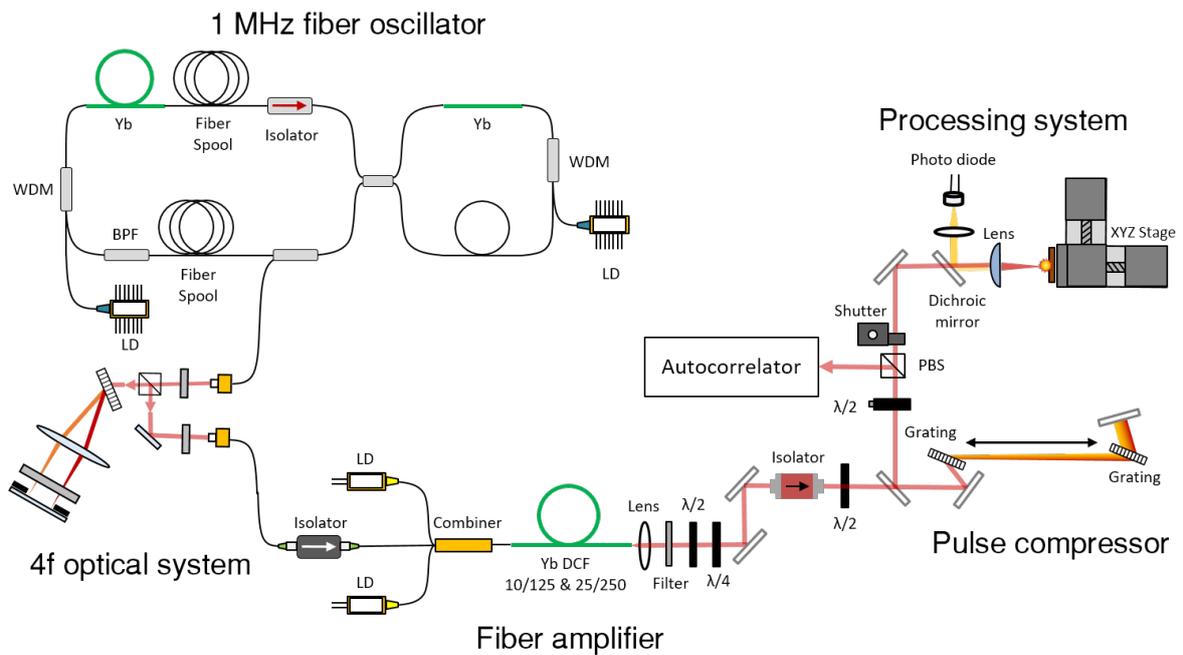


図 4.19 レーザー加工機セットアップ

### 4.3 アブレーション閾値パルス幅依存性

改良したレーザー加工機を用いてアブレーション閾値パルス幅依存性の測定を行った。ターゲットには第 3 章で用いたものと同じ Si ウエハーを用いた。測定結果を図 4.20 に示す。横軸がパルス

幅、縦軸がアブレーション閾値フルエンスを表しており、両対数グラフにプロットしている。青点で示したものが改良後レーザー加工機で取得した測定結果である。データ点は650 fs から 30 ps までの 20 点で測定方法については第3章で述べたものと同様の手法を用いた。20 点の閾値データは約 2 時間の測定で取得することができた。改良後のデータは赤点で示された改良前の測定結果と比較して絶対値が大きくなり、3–13 ps に見られた構造がなくなった。絶対値の変化についてはビームプロファイル測定をナイフエッジ法からカメラを用いた測定に変えたことや後述するレンズのアライメントやビームサイズの影響が考えられる。3–13 ps ピコ秒の構造については時間波形由来のアーティファクトが現れていたと考えている。レーザー加工機の改良後のデータは時間波形や空間プロファイルの改良によりデータの再現性を高めることができたと考えている。

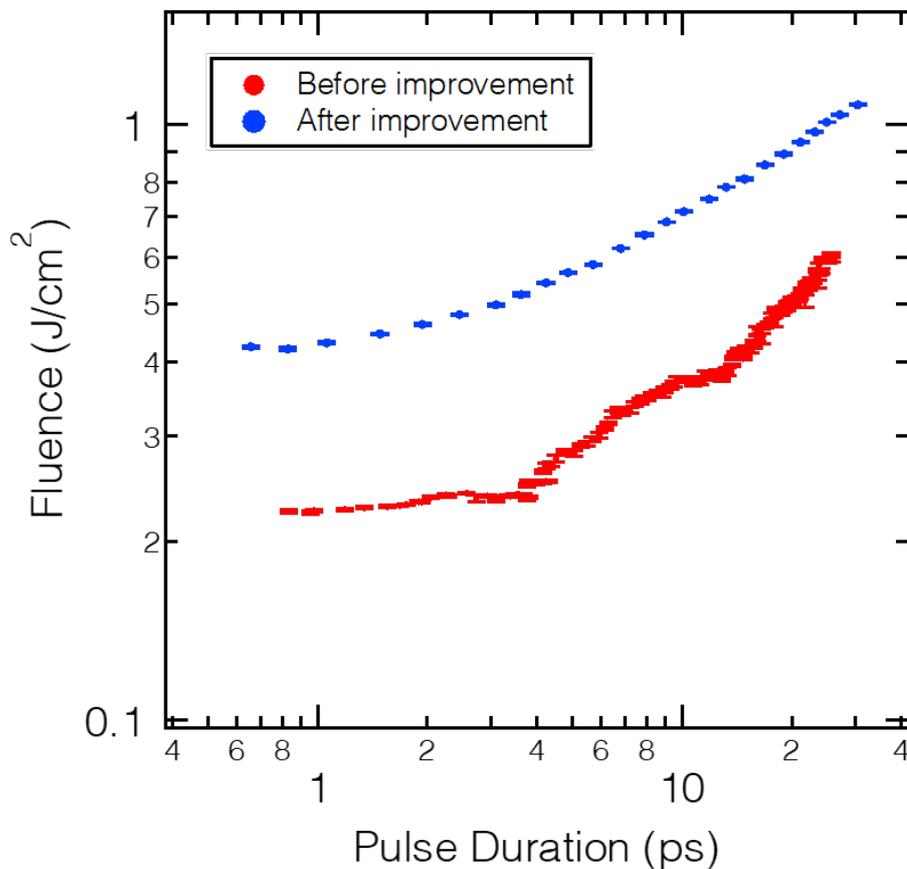


図 4.20 アブレーション閾値パルス幅依存性

#### 4.4 アブレーション閾値測定の再現性

アブレーション閾値測定の再現性について確認を行った。確認方法としては異なる日に 3 回閾値測定を行い閾値の変化を確認した。測定のたびにレーザーの立ち上げ、サンプルの設置し直し、焦点位置出しを行った。異なる日に測定を行うことでレーザーの長期的な安定性がわかる。またサン

プルを置きなおすことで焦点位置出しの不確かさを調べることができる。測定結果を図 4.21 に示す。横軸がパルス幅、縦軸がアブレーション閾値フルエンスを示している。赤が1回目、青が2回目、緑が3回目のデータ点を示している。1回目、2回目はパルス幅が短い方から測定を行い、3回目はパルス幅が長い方から測定を行った。図 4.21 から別日に測定を行っても閾値の傾向は変わらず、パルス幅の順序を反転しても傾向が変わらないことが分かる。絶対値は約4%のばらつきがあり、これは焦点距離が数十マイクロメートルと短いことによるサンプルの設置と焦点位置出し時に生じる不確かさが原因だと考えている。以上の結果から本研究で開発したレーザー加工機は4%の精度で再現できることが分かった。

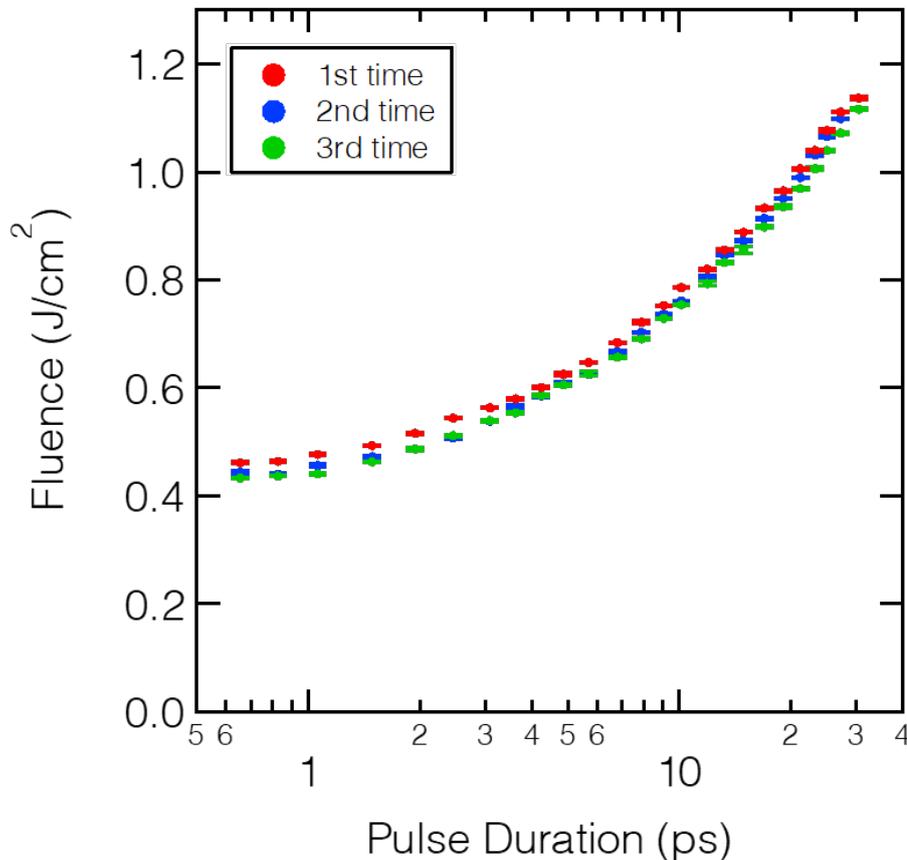


図 4.21 アブレーション閾値測定の実験結果

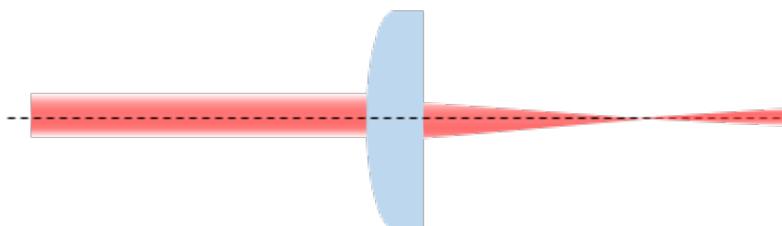
#### 4.5 レンズのアライメントが閾値に与える影響

レンズにミスアライメントがある場合に閾値に与える影響を調べた。集光には焦点距離 20 mm の非球面レンズを用いた。レンズのアライメント条件を図 4.22 に示し、それぞれの条件を以下に記す。

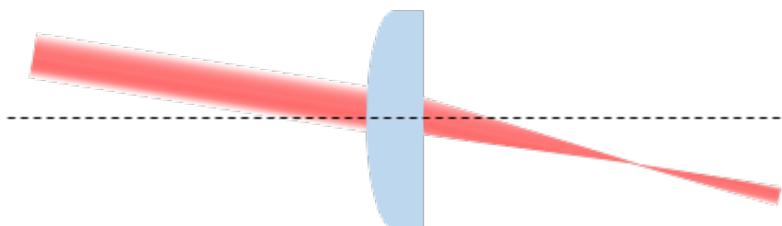
- (a) f20 mm correct : レンズの中心を光軸に平行に入射する。
- (b) f20 mm misalignment 1 : レンズの中心を光軸に対して傾斜して入射する。
- (c) f20 mm misalignment 2 : レンズの中心からずれた位置で光軸に平行に入射する。

(a) は正しいアライメントであり、(b) (c) はレンズがミスアライメントの状態にある条件である。(b) はコマ収差、(c) は球面収差が発生する。

(a) f20 mm correct



(b) f20 mm misalignment 1



(c) f20 mm misalignment 2

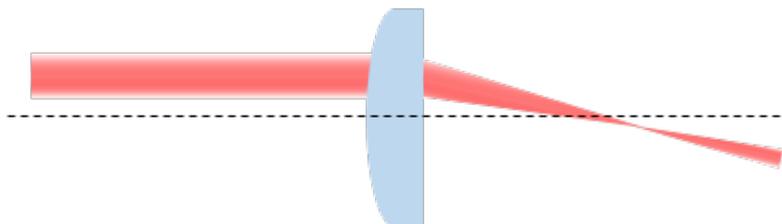
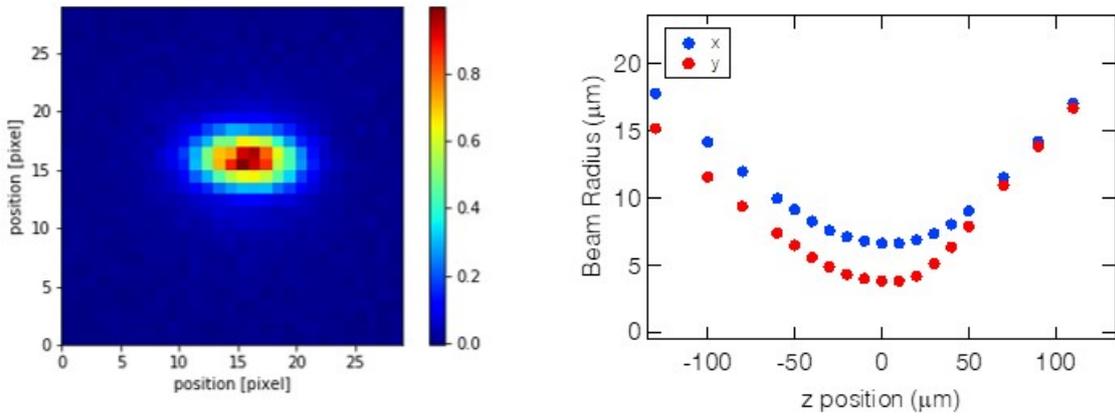


図 4.22 レンズのアライメント条件

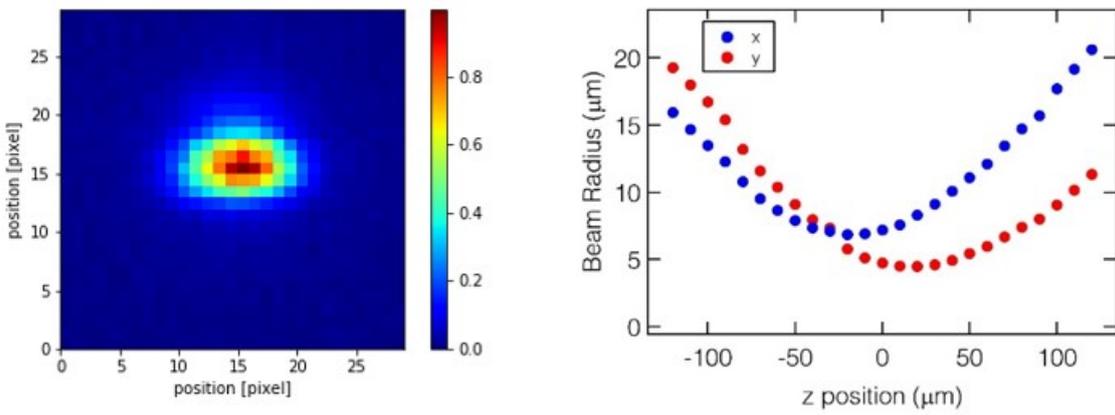
それぞれの条件でビームサイズ測定を行った。測定結果を図 4.23、表 4.1 に示す。ビームサイズはカメラを用いて光軸方向にずらしながら測定を行った。ビームプロファイルを 2 次元ガウス分

布でフィットし X 軸、Y 軸方向のビーム半径を求めた。各条件でビーム面積が最小のときのビームプロファイルを図 4.23 に示す。ビーム面積が最小である位置を原点とし、光軸方向のビーム径変化をプロットしたグラフを図 4.23 に示す。横軸が光軸、縦軸がビーム半径を示している。ビーム径は  $1/e^2$  の値を用いている。(a) はレンズのアライメントが適切なので X 軸、Y 軸の焦点位置が一致している。(b) (c) はミスアライメントにより X 軸、Y 軸の焦点位置に不一致がある。ビーム面積は (c)、(b)、(a) の順番で小さくなった。これら 3 つの条件でアブレーション閾値パルス幅依存性の測定を行った。結果を図 4.24 に示す。横軸がパルス幅、縦軸がアブレーション閾値フルエンスで両対数グラフにプロットしている。フルエンスはそれぞれの条件の最小のビーム面積を用いて算出した。赤色が条件 1、茶色が条件 2、灰色が条件 3 のデータ点である。それぞれの条件で閾値の傾向は変わらないが絶対値が変化することがわかる。アライメントがいいほど閾値が大きく、またビーム径が小さいほど閾値が大きくなっていることがわかる。ビーム径小さくなると閾値フルエンスが増加することはいくつかの先行研究で報告されている [88-90]。本研究においてもビーム径変化の影響を評価するために閾値のビーム径依存性について測定を行った。

(a) f20 mm correct



(b) f20 mm misalignment 1



(c) f20 mm misalignment 2

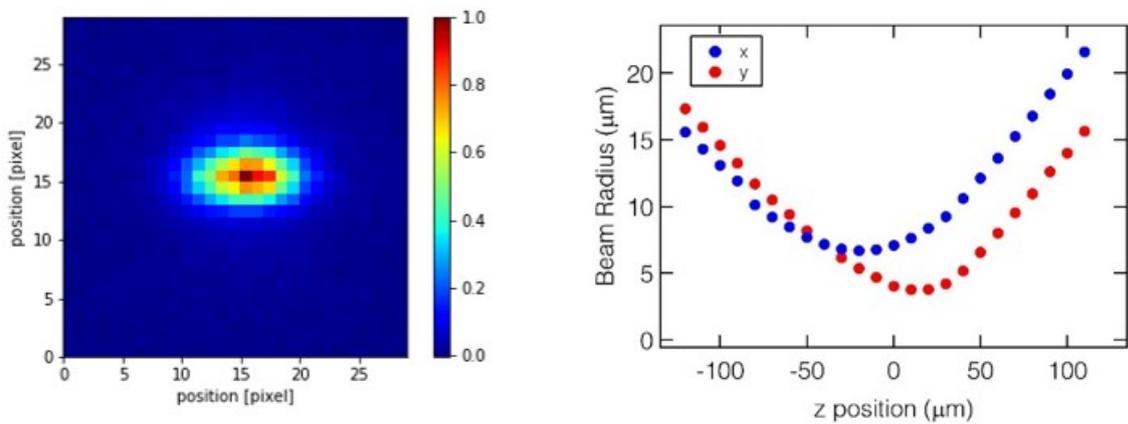


図 4.23 スポットサイズ測定結果

表 4.1 スポットサイズ測定結果 (アライメント依存性)

Experimental condition	x ( $\mu\text{m}$ )	y ( $\mu\text{m}$ )	Area ( $\mu\text{m}^2$ )
f20 mm correct	6.6	3.8	$7.8 \times 10$
f20 mm misalignment 1	7.1	4.0	$9.0 \times 10$
f20 mm misalignment 2	7.1	4.7	$1.1 \times 10^2$

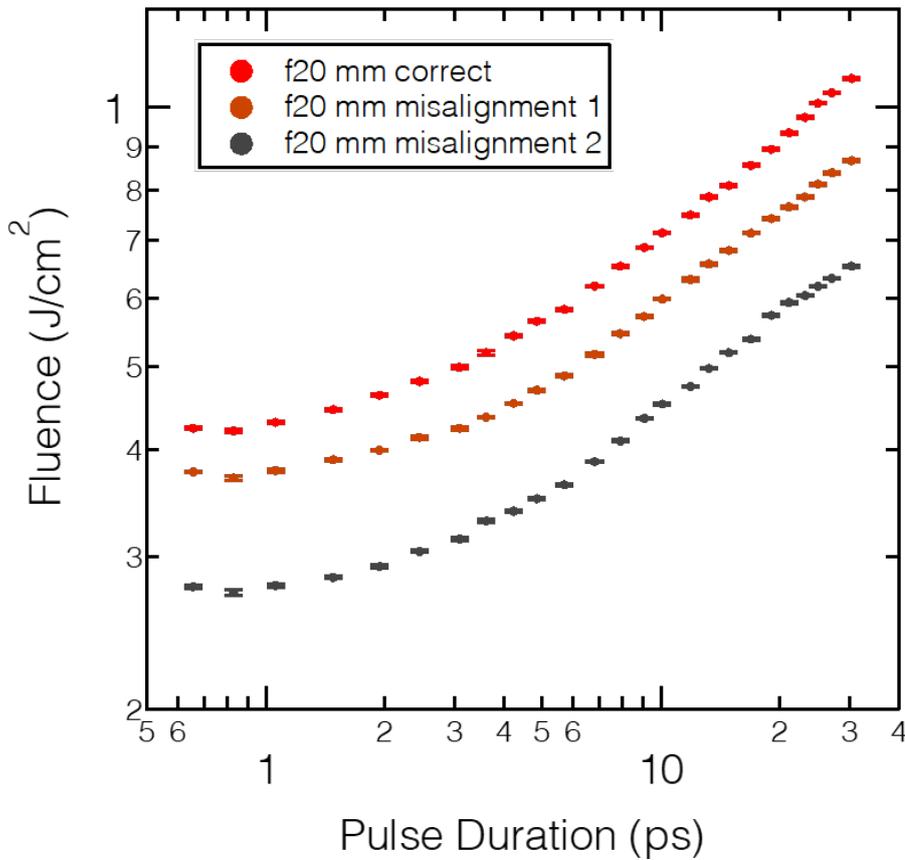


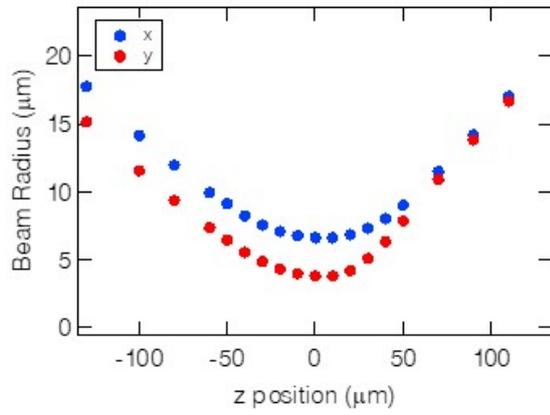
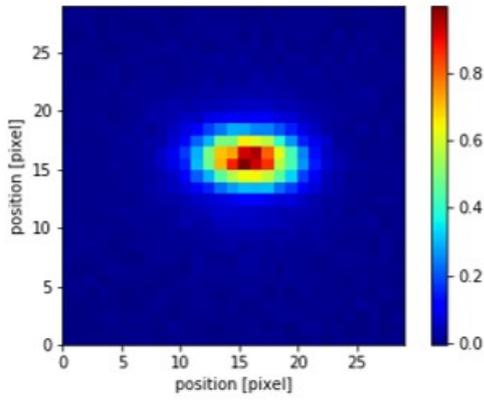
図 4.24 アブレーション閾値測定結果 (アライメント依存性)

### 4.6 アブレーション閾値のスポットサイズ依存性

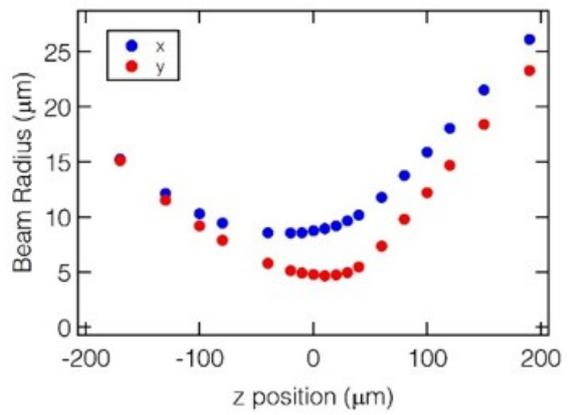
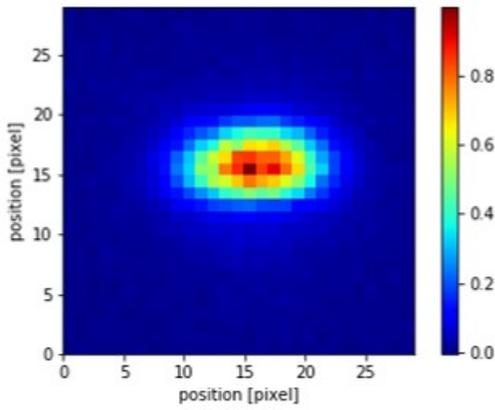
スポットサイズが閾値に与える影響を調べた。スポットサイズはレンズの焦点距離によって変えている。レンズには焦点距離 20 mm, 25 mm, 30 mm の 3 種類の非球面レンズを用いた。ビームプロファイルの測定結果を図 4.25、表 4.2 に示す。レンズの焦点距離を変えることでビーム径が変化していることが確認できる。レンズのアライメントによる影響を抑制するために、それぞれ近い

条件になるようにレンズのアライメントを行った。各スポットサイズでのアブレーション閾値パルス幅依存性を測定した結果を図 4.26 に示す。横軸がパルス幅、縦軸がアブレーション閾値フルエンスを示す。スポットサイズによって閾値の絶対値は変化しているが、傾向については変わらず定数倍で一致することがわかった。閾値フルエンスはビーム径が大きくなるほど減少している。これは先行研究で報告されている傾向と一致する。レンズのアライメントの結果と比べるとビーム径よりアライメントが異なる方が閾値の絶対値の変化が大きい。これは収差によってビームプロファイルがゆがみ、ガウス分布から外れることで測定誤差が大きくなっていると筆者は考えている。いずれの場合も閾値に与える影響は定数倍で補正でき、パルス幅依存性の傾向は変わらない。パルス幅依存性がスポットサイズによってどのように変化するかについては報告がなく、スポットサイズの影響が定数倍で補正できることは新しい知見である。この結果からビーム径が異なってもパルス幅依存性の傾向については議論できることがわかった。さらにスポットサイズ依存性がパルス幅依存しないことは、パルス照射中のビーム径方向への拡散が無視できることを示している。なぜなら、ビーム径方向への拡散があるとパルス幅依存性の傾きが変化すると考えられるからである。この結果は理論モデルの次元を考える際に有用である。以上の結果はパルス幅依存性の結果を議論するための土台を新たに築く成果である。

(a) f20 mm



(b) f25 mm



(c) f30 mm

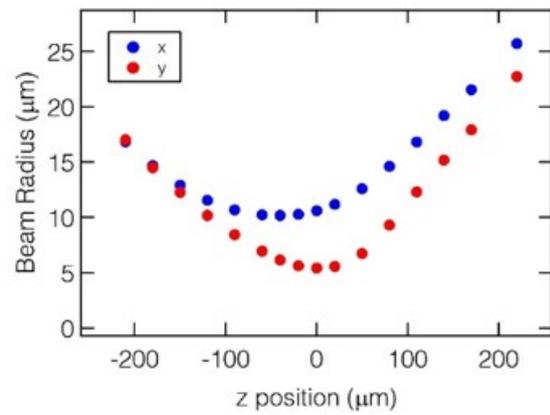
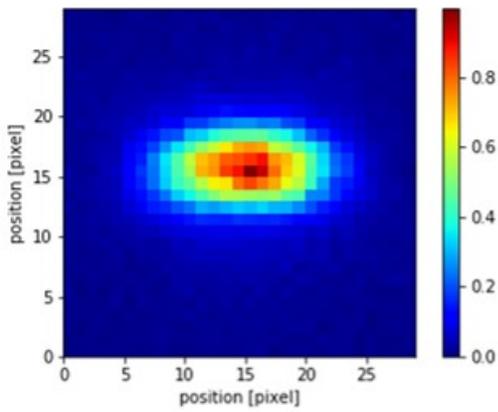


図 4.25 スポットサイズ測定結果

表 4.2 スポットサイズ測定結果 (焦点距離依存性)

Focal length (mm)	x ( $\mu\text{m}$ )	y ( $\mu\text{m}$ )	Area ( $\mu\text{m}^2$ )
20	6.6	3.8	$7.8 \times 10$
25	8.7	4.8	$1.3 \times 10^2$
30	11	5.4	$1.8 \times 10^2$

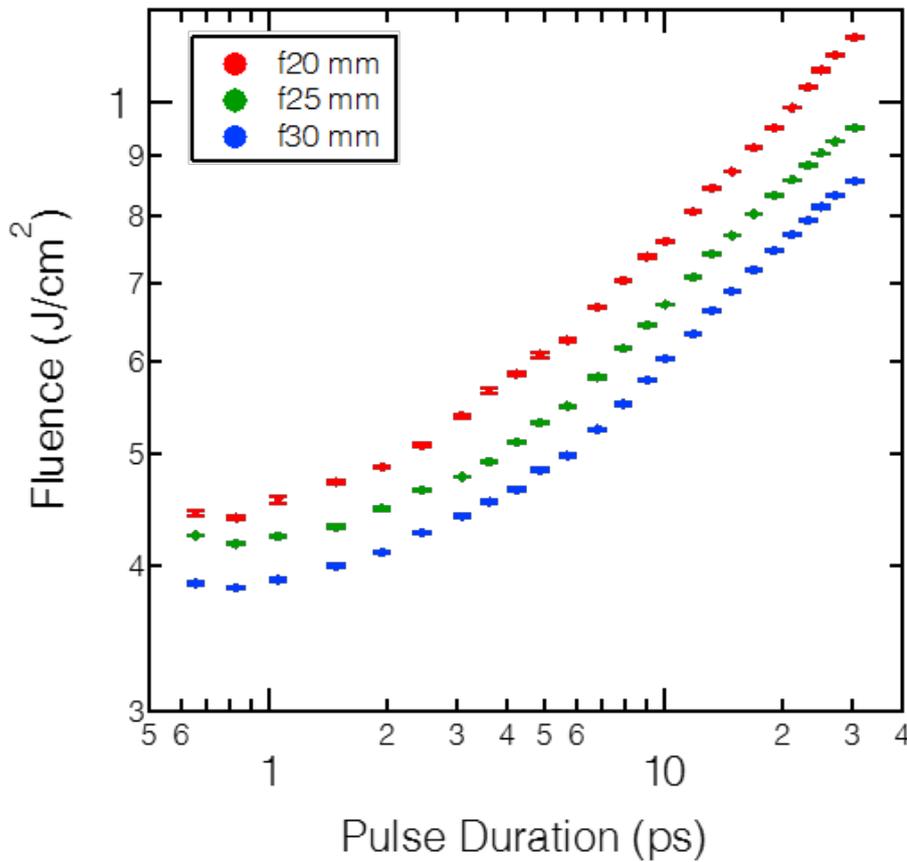


図 4.26 アブレーション閾値測定結果 (スポットサイズ依存性)

スポットサイズ依存性について考察を行う。先行研究では欠陥モデルと熱拡散モデルを用いた議論がなされている [88–90]。まず欠陥モデルの検証を行う。シリコン固有の閾値を  $F_i$ 、欠陥の閾値を  $F_d$ 、欠陥密度を  $\rho$ 、ビーム半径を  $w$  と置く。欠陥がランダムに含まれる、すなわちポアソン分布に従う場合、アブレーション閾値は次式で表すことができる [88]。

$$F_{th} = F_d + (F_i - F_d) \left( \frac{F_i}{F_d} \right)^{-\pi w^2 \rho / 2} \quad (4.1)$$

表 4.3 欠陥モデルパラメータ [88]

$F_i(1)$ (J/cm <sup>2</sup> )	$F_d(1)$ (J/cm <sup>2</sup> )	$\xi_i$	$\xi_d$	$\rho$ (mm <sup>-2</sup> )
1.6	0.27	0.19	0.17	1300

このとき、閾値の標準偏差  $\sigma$  は次式で表される。

$$\sigma^2 = (F_i - F_d)^2 \left( \frac{F_i}{F_d} \right)^{-\pi w^2 \rho / 2} \left[ 1 - \left( \frac{F_i}{F_d} \right)^{-\pi w^2 \rho / 2} \right] \quad (4.2)$$

この標準偏差は閾値のばらつきを表し、本実験における誤差関数の幅に対応する値である。このモデルを用いて実験値との比較を行った。各パラメータは先行研究の値を用いた [88]。パルス数依存性については  $F_i = F_i(1)N^{-\xi_i}$ 、 $F_d = F_d(1)N^{-\xi_d}$  を用いて補正を行い、先行研究での最大パルス数  $N = 10^4$  のときの値を用いた。各パラメータについて表 4.3 に示す。欠陥モデルを用いた計算結果を図 4.27 に示す。横軸がスポット面積、縦軸が閾値フルエンスを表す。赤点で示したのがパルス幅 650 fs の実験値でエラーバーは誤差関数の幅をプロットしている。青点で示したのが欠陥モデルを用いて計算した結果である。赤線は欠陥モデルの  $F_i, F_d$  を定数倍して実験値にフィットした結果である。線の太さは値のばらつき（標準偏差）を表している。傾向は実験値と欠陥モデルで一致しているが、エラーバーの大きさは欠陥モデルの方が大きくなるという結果が得られた。欠陥モデルでの閾値の揺らぎに対し、実験値の揺らぎが小さいということは欠陥モデルが適切でないと考えられる。ただし、今回の計算は先行研究のパラメータを用いて行ったため、その不確かさについては議論の余地がある。今後、より広いパラメータ領域でデータを取得することで欠陥モデルの妥当性について詳細な議論ができると考えている。

次に熱蓄積効果について検証を行う。式 (2.57) より、熱蓄積による温度上昇  $\Delta T_{ac}$  は次式で表せる。 $E$  はパルスエネルギー、 $C$  は熱容量、 $D$  は熱拡散率、 $f$  は繰り返し周波数、 $w$  はスポットサイズ、 $N$  はパルス数である。反射率は考慮せず、侵入長は熱拡散長に比べ十分小さいという仮定を置いている。

$$\Delta T_{ac} = \frac{2E}{C} \sum_{k=1}^N \frac{1}{4\pi D \frac{k}{f} + \frac{\pi w^2}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi D \frac{k}{f}}} \quad (4.3)$$

パルス照射による温度上昇は、熱拡散がないという仮定のもとで、侵入長  $\lambda$  を用いて

$$\Delta T_{pulse} = \frac{2E}{\pi w^2 \lambda C} \quad (4.4)$$

と表せる。 $\Delta T_{ac}$ 、 $\Delta T_{pulse}$  の和が閾値温度  $T_c$  を超えたときにアブレーションが起こると仮定すると

$$\Delta T_{ac} + \Delta T_{pulse} = T_c \quad (4.5)$$

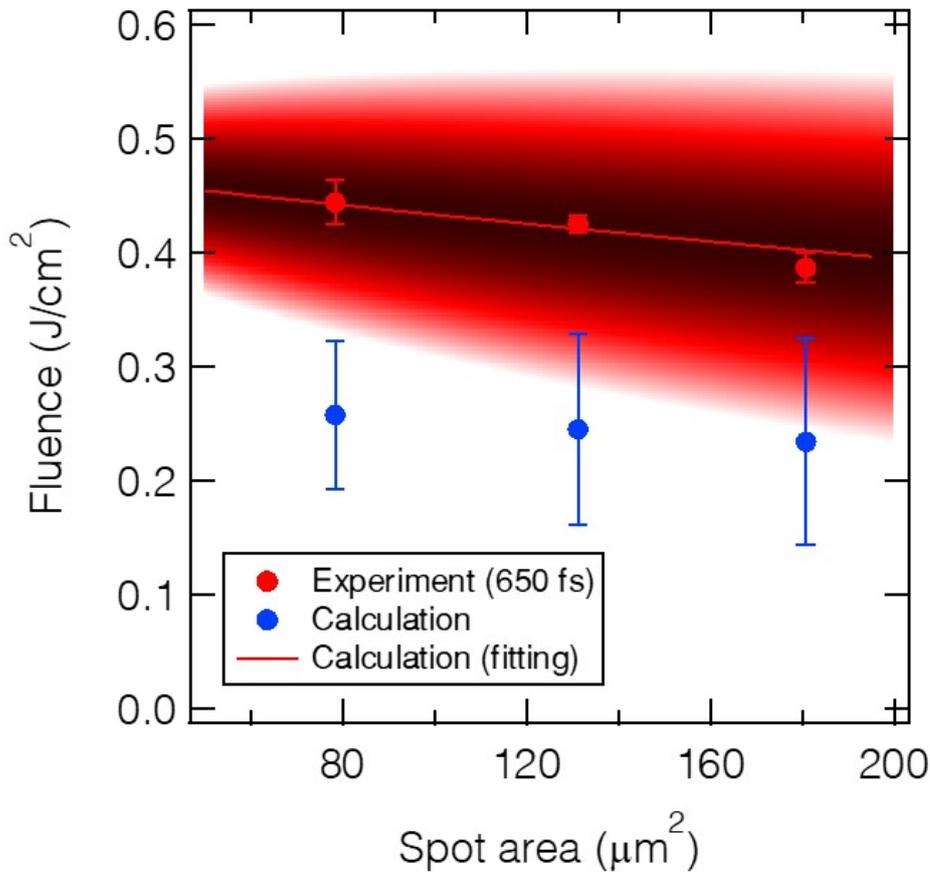


図 4.27 欠陥モデルとの比較 (赤点：実験値 青点：文献値を用いた計算結果 [88] 赤線：実験値に合うように  $F_i, F_d$  を定数倍した結果、幅は標準偏差を表す)

となる。この式を用いて閾値フルエンスのパルス幅依存性を計算した。パルス数は  $N = 10^5$ 、熱容量は  $1.6 \text{ J}/\text{cm}^3\text{K}$  [83] とした。計算結果を図 4.28 に示す。横軸がスポット面積、縦軸が閾値フルエンスを表す。赤点で示したのがパルス幅 650 fs の実験値、青線が熱拡散率  $80 \mu\text{m}^2/\mu\text{s}$  [82] のとき、緑線が実験値に合うように熱拡散率を  $25 \mu\text{m}^2/\mu\text{s}$  としたときの計算結果である。絶対値は実験値に合うように調整している。熱拡散率は温度依存性があり、約 700 K で  $25 \mu\text{m}^2/\mu\text{s}$  を示すことが報告されている [82]。この値の妥当性を調べるために、熱拡散率が  $25 \mu\text{m}^2/\mu\text{s}$  のときの熱蓄積を式 (4.3) を用いて計算した。反射率は考慮せず、実験で用いたパルスエネルギー  $0.35 \mu\text{J}$ 、スポット面積  $180 \mu\text{m}^2$  を用いた結果、熱蓄積による温度上昇は 90 K であった。したがって、700 K まで温度上昇していないと考えられるので、熱蓄積だけではスポットサイズ依存性を説明することはできない。今回、実験データの点数が少ないことから、より広いパラメータ領域においてデータ取得すれば詳細な議論ができる。特に熱蓄積はビーム径が大きくなると 1 次元の熱拡散で近似できるようになり、閾値が単調減少するためビーム径の大きな領域における閾値の振る舞いが重要となる。または、パルス間隔やビームプロファイル（トップハット、ドーナツビームなど）を変えた照射実験を行うことで熱蓄積の効果を検証できると考えている。

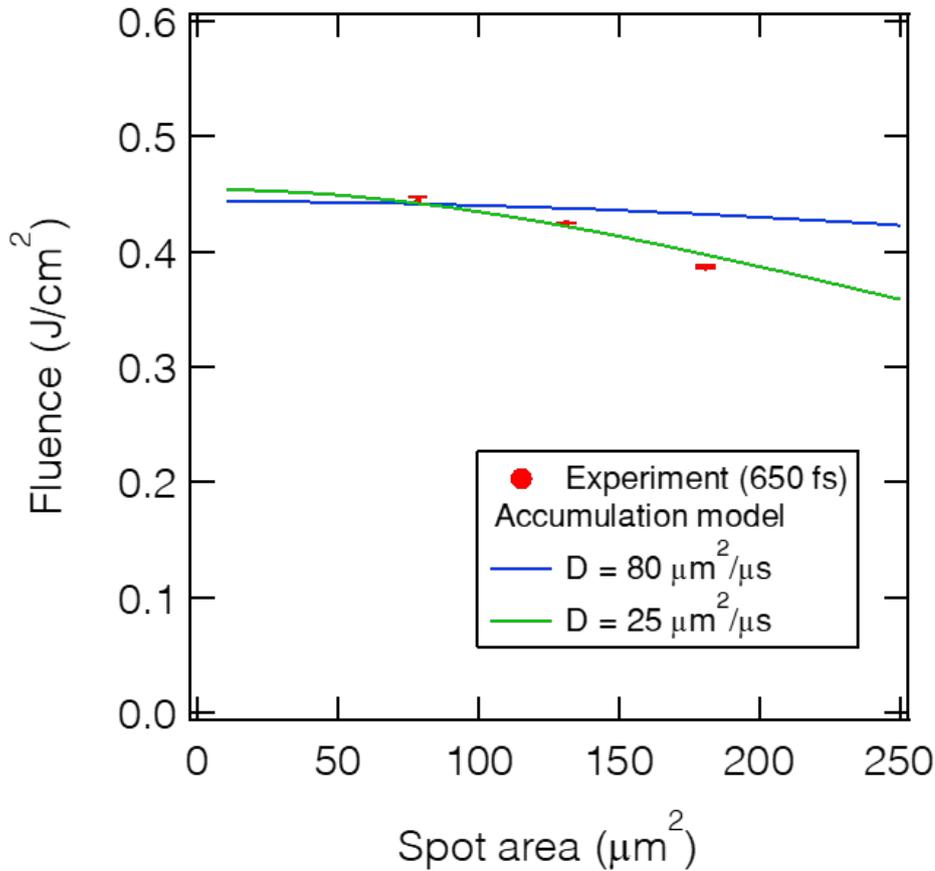


図 4.28 熱蓄積モデルとの比較

## 4.7 まとめ

アブレーション閾値測定のリ再現性向上のためにレーザー加工機の改良を行った。まずパルス波形をガウス分布に近づけるためにガウス分布に近いスペクトルを持つレーザー発振器を新たに開発した。さらに4f光学系を用いてスペクトル形状をよりガウス分布に近づけることでパルス幅を変えたときのパルス形状変化を抑制した。また回折格子を動かしたときに集光点での空間プロファイル変化を抑制するためにパルス圧縮器の改良を行った。改良した加工機を用いてパルス幅依存性のスポットサイズ依存性を測定し、スポットサイズによって絶対値の変化はあるが相対的な傾向は変わらないことを実験的に確かめ、パルス幅依存性の結果を議論するための土台を新たに築くことができた。本実験における再現性を決める要因の一覧と再現性を高める方法、閾値に与える影響を表4.4にまとめる。アブレーション閾値パルス幅依存性測定ではこれらの要因を考慮し、担保することが重要である。

表 4.4 再現性に影響を与える要因

再現性に影響を与える要因	再現性を高める方法	閾値に与える影響 (参照)
時間波形	ガウス分布に近づけるスペクトル整形	～ 20% (図 4.20)
レンズのアライメント	焦点位置にカメラを設置し、カメラを光軸方向にずらしたときにビームの重心が変化しないよう調整	～ 40% (図 4.24)
回折格子を動かしたときの ビームプロファイル変化	光路長が変わらないパルス圧縮器構築	～ 4% (図 4.18)
スポットサイズ依存性	フルエンスに代わる新たな指標の検討	> 20% (図 4.26)
繰り返し周波数の揺らぎ	偏波保持ファイバーを用いたレーザー発振器構築	< 0.001% (図 4.3)
パワーの揺らぎ	偏波保持ファイバーを用いた増幅器構築	< 1% (図 4.16)
サンプルの位置再現性	プラズマ発光を用いた焦点位置調整	～ 4% (図 4.21)

## 第 5 章

# アブレーション閾値の材料依存性

### 5.1 アブレーション閾値の材料依存性について

アブレーション閾値がエネルギーの流入と流出の結果決まると仮定すると、エネルギーの流入は材料の光学的性質、例えば反射率や吸収率に依存すると考えられる。またエネルギーの流出については熱伝導率などの熱的性質、アブレーションが起こる閾値については結合エネルギーや破断応力などの機械的性質などが関係してくると考えられる。しかし、レーザーアブレーションにおいて材料のどのような物性が閾値に影響するかは明らかになっていない。それを調べるうえで障害になっていたのが加工の非線形性や不可逆性であり、これらの影響で複数のサンプルを測定するのに膨大な時間と労力が必要であった。またパルス波形や回折格子、レンズのアライメントなどの影響で閾値の絶対値や傾向が変化するため同じレーザー加工機を用いて同じ条件で閾値測定を行い比較することが重要である。本研究で開発したレーザー加工機は測定を全自動化することで一つのサンプルのパルス幅依存性を数時間で取得することができる。したがって複数のサンプルを測定し、結果を比較することが比較的容易に可能である。本章では典型的なサンプルであるシリコン、銅、アルミニウムについてアブレーション閾値のパルス幅依存性を測定した結果を示す。また熱拡散やバリスティック伝導などの仮定を用いて数値計算を行い閾値の傾向の違いについて考察を行った。

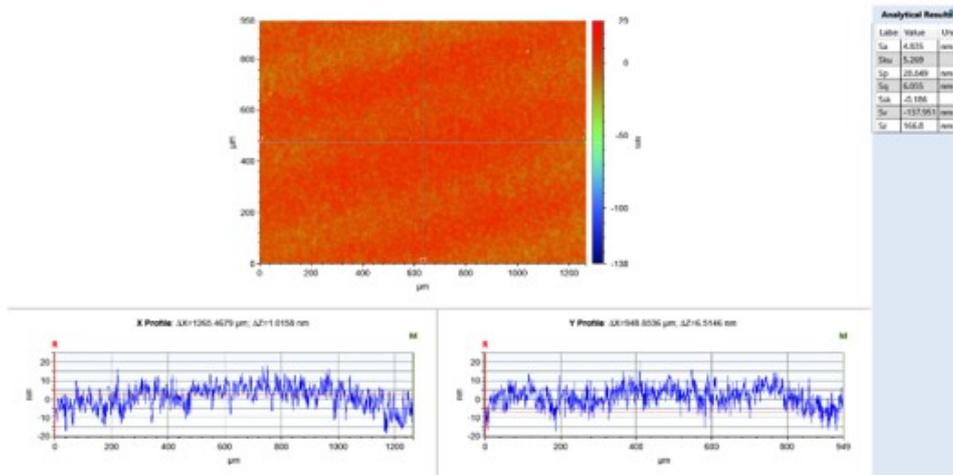
### 5.2 アブレーション閾値の材料依存性

#### 5.2.1 測定サンプル

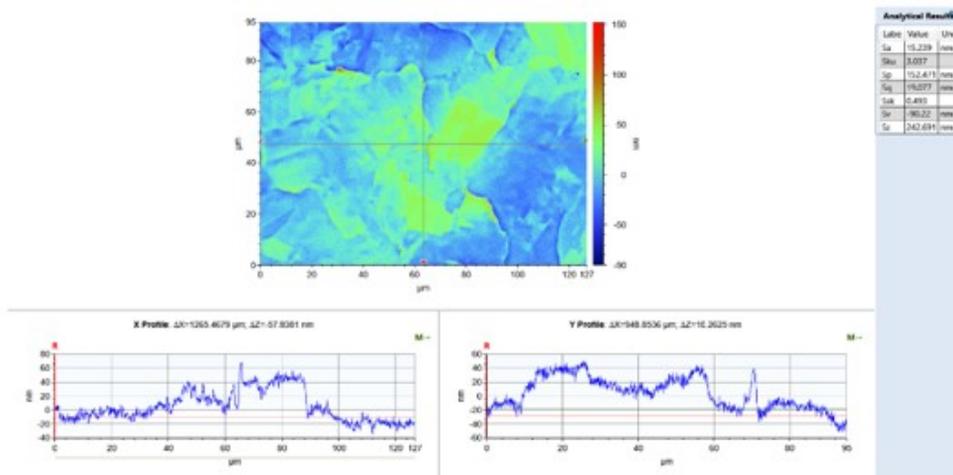
測定に用いたサンプルについて述べる。サンプルには単結晶シリコン、多結晶銅、単結晶アルミニウムを用いた。全て米 MTI 社で購入したサンプルである。単結晶シリコンは第 3 章、第 4 章で用いたものと同じ結晶軸 (100) のサンプルを用いた。単結晶アルミニウムの構造は面心立方格子であり、結晶軸 (100) のサンプルを使用した。それぞれのサンプルの表面粗さについて白色干渉顕微鏡 (Bruker 社 ContourGT-K 3D Optical Microscope) を用いて測定した結果を図 5.1 に示す。シリコンとアルミニウムは単結晶であるため表面は滑らかであるが、銅は多結晶であるため数十ナノメートルの研磨痕が見られる。サンプルについての基本的な情報を表 5.1 に示す。サンプルの厚さ

は 0.5 から 1mm のものを使用した。

(a) Si



(b) Cu



(c) Al

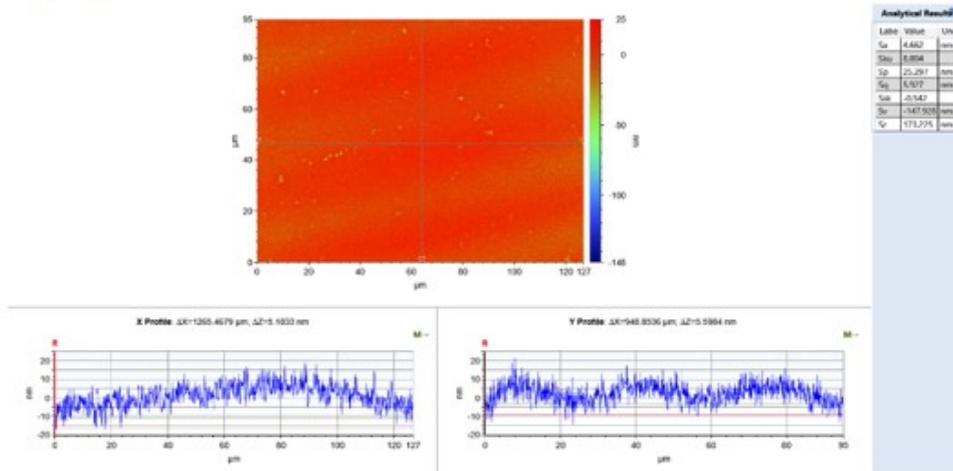


図 5.1 サンプルの表面粗さ測定結果 (a) シリコン (b) 銅 (c) アルミニウム

表 5.1 測定サンプル

Sample	Crystal structure	Surface roughness (Sa)	Size
Si	Single crystal (100)	4.7 nm	Φ2 in × 0.5 mm
Cu	Polycrystalline	15.2 nm	10 × 10 × 0.5 mm
Al	Single crystal (100)	4.7 nm	10 × 10 × 1.0 mm

### 5.2.2 アブレーション閾値測定

シリコン、銅、アルミニウムについてアブレーション閾値パルス幅依存性の測定を行った。結果を図 5.2 に示す。横軸がパルス幅、縦軸がアブレーション閾値フルエンスを表し、両対数グラフにプロットしている。赤点が銅、青点がシリコン、緑点がアルミニウムの結果である。各サンプルのデータは 20 点あり、それぞれ同じパルス幅で測定を行った。1 つの閾値あたり 80 回の照射実験を行い、実験結果を誤差関数でフィットし閾値を求めた。エラーバーには誤差関数の中心位置の標準偏差を用いた。図 5.2 から閾値の絶対値はアルミニウム、シリコン、銅の順番で大きくなっている。それぞれの傾向に着目すると、1 ps 以下はどれも閾値がほぼ一定である。銅に着目すると、3 ps あたりで閾値が大きく変化する点があり、10 ps まで単調に増加し、10 ps 以上ではほぼ一定になる。シリコンに着目すると 1 ps 以上の領域では 30 ps まで単調に増加している。アルミニウムに関しては 1–5 ps の領域で閾値が減少し、5–15 ps の領域では閾値がほぼ一定、15 ps 以上の領域では増加に転じている。以上のように材料によって閾値の傾向が異なることが実験的に示され、特に金属である銅とアルミニウムにおいて閾値の傾向が大きく異なる結果が得られた。

次に誤差関数幅とパルス幅の関係をプロットした結果を図 5.3 に示す。横軸がパルス幅、縦軸が誤差関数幅を表す。誤差関数幅は照射結果の揺らぎを表す値である。図 5.3 から誤差関数幅にはパルス幅依存性がないことがわかる。またシリコンとアルミニウムについては近い値をとっているのに対し、銅は 2 つのサンプルよりも値が大きいことがわかる。これは銅が他のサンプルよりも閾値が高いことや表面が粗いことが原因であると考察できる (表 5.1)。検証する方法として表面の滑らかなサンプルを用意し、表面の粗いサンプルと比較することが挙げられる。表面粗さと誤差関数幅が対応付けられれば、表面粗さの指標として誤差関数幅を用いることが期待できる。

### 5.2.3 先行研究との比較

本研究で得られた実験結果と先行研究で報告されているデータの比較を行った。それぞれのサンプルにおいて比較した結果を図 5.4、図 5.5、図 5.6 に示す。横軸がパルス幅、縦軸がアブレーション閾値フルエンスで両対数グラフにプロットしている。先行研究には本実験で用いた波長 (1030 nm) と近いデータを選んだ。エラーバーは論文のグラフから読み取った値をプロットしているが、そもそもエラーバーが記載されていなかったり、グラフから読み取れなかったりしたものに関して

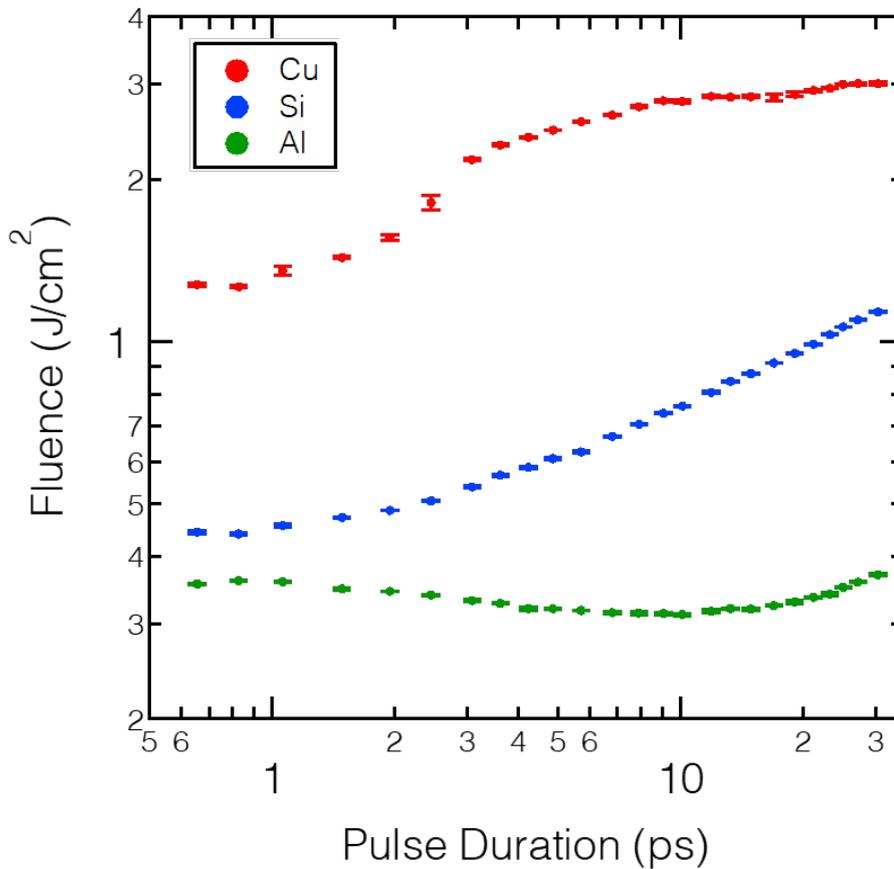


図 5.2 アブレーション閾値材料依存性

はエラーバーがついていない。各先行研究において、閾値の絶対値に影響すると考えられる照射パルス数とビーム径を表 5.2、表 5.3、表 5.4 に示す。照射パルス数は大きいほど閾値は下がり、ビーム径については大きいほど閾値は低下する。グラフを見てみると、どれも絶対値についてはばらつきがある。近い条件で測定を行っている Zayarny らの実験データ [91, 92] と本実験のデータを比較してみる。Zayarny らは波長 1030 nm のレーザーを使用し、 $D^2$  法を用いてシングルショットのアブレーション閾値を測定している。Zayarny らは本研究で使用したサンプル、シリコン、銅、アルミニウムについてパルス幅 300 fs から 10 ps の領域で閾値測定を行っている。5.4、図 5.5、図 5.6 に Zayarny らのデータを黒丸で示した。それぞれのサンプルで Zayarny らの閾値の絶対値が筆者の結果よりも大きくなっている。これについてはシングルショットとマルチショットの違いが閾値の絶対値に影響していると考えている。絶対値の違いを除くと、パルス幅依存性の傾向について、本研究と Zayarny らのデータはエラーバーの範囲内でほぼ一致している。筆者が取得したデータは他の先行研究よりも精度が高く、データ点数が多いため銅の 3 ps で大きく変化するような構造や折れ曲がりの構造が確認できた。アルミニウムは先行研究では傾向が無いデータであったが、本研究の測定精度が高いことで 1 ps 以上で閾値が減少し、10 ps で増加するという傾向が確認できるよ

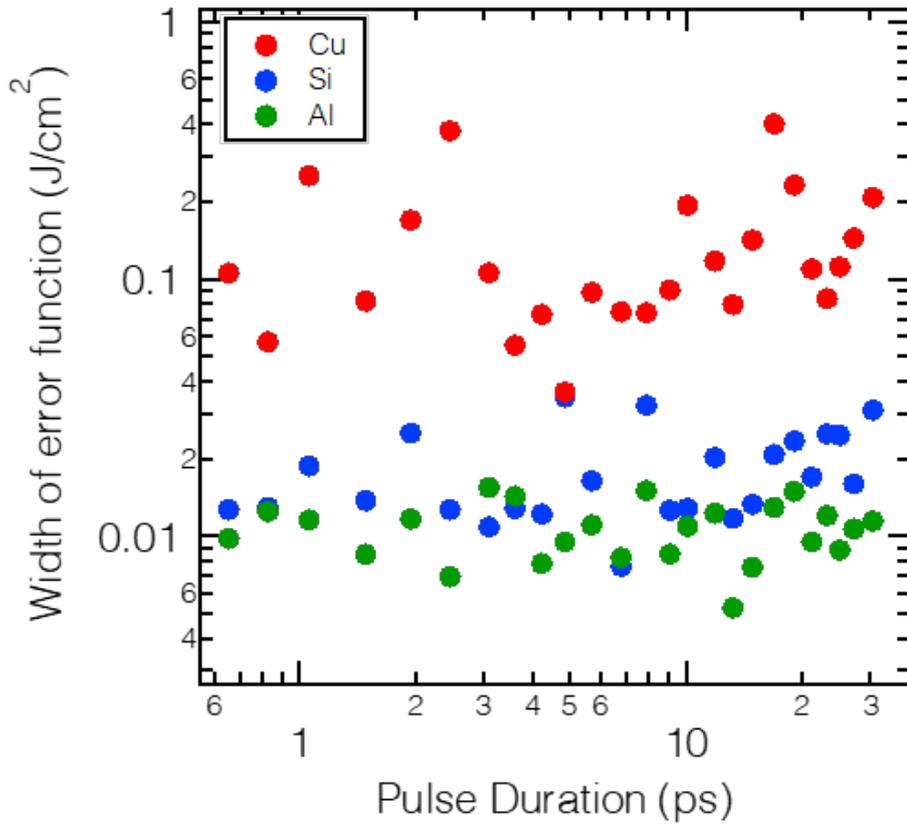


図 5.3 誤差関数幅のパルス幅依存性

表 5.2 レーザーパラメーター (Si)

Symbol	Wavelength	Number of pulses	Beam radius ( $1/e^2$ )	Reference
●	1030 nm	$10^5$	$3.8 \mu\text{m}$ $6.6 \mu\text{m}$	This study
●	1030 nm	single	$22 \mu\text{m}$	[91]
▲	1030 nm	64	$13.5 \mu\text{m}$	[93]
■	1064 nm	single	n/a	[40]
●	775 nm	single	$142 \mu\text{m}$	[41]

うになった。これにより理論モデルとの整合性の議論を詳細に行うことができるようになった。

以上のように筆者が取得したデータは先行研究と比べて傾向が一致し、エラーバーとデータ点数ともに質の高いデータとなっている。次節では材料による閾値傾向の違いについて数値計算を用いた考察を行う。

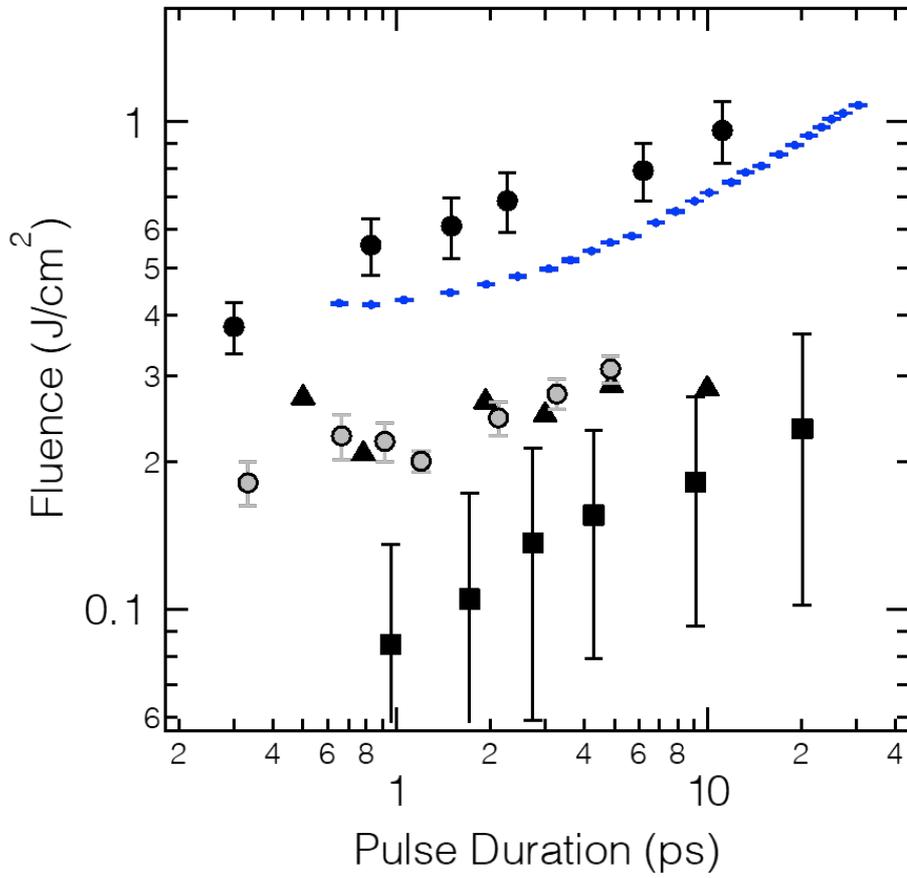


図5.4 先行研究との比較 (Si)

表5.3 レーザーパラメーター (Cu)

Symbol	Wavelength	Number of pulses	Beam radius ( $1/e^2$ )	Reference
●	1030 nm	$10^5$	$3.8 \mu\text{m}$ $6.6 \mu\text{m}$	This study
●	1030 nm	single	$4.4 \mu\text{m}$	[91]
▲	1030 nm	128	$13.5 \mu\text{m}$	[93]
▼	800 nm	1–128 or more	$41.5 \mu\text{m}$ $65.7 \mu\text{m}$	[94]
◆	775 nm	multi-shot	$142 \mu\text{m}$	[95]

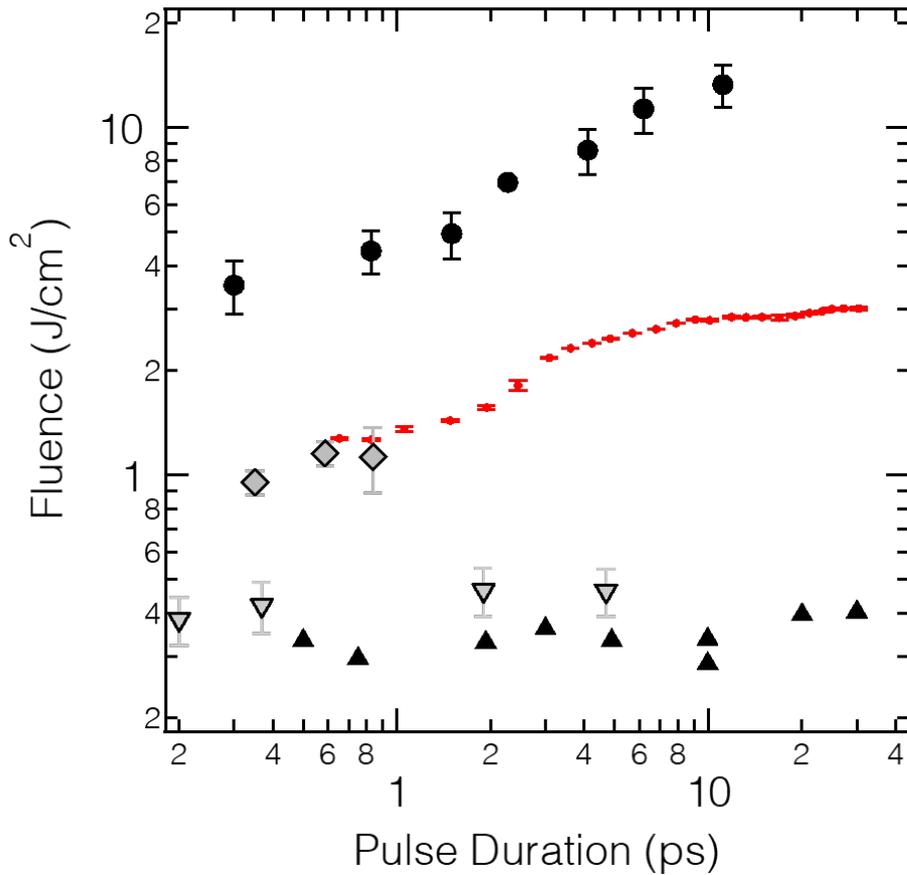


図 5.5 先行研究との比較 (Cu)

表 5.4 レーザーパラメーター (Al)

Symbol	Wavelength	Number of pulses	Beam radius (1/e <sup>2</sup> )	Reference
●	1030 nm	10 <sup>5</sup>	3.8 μm 6.6 μm	This study
●	1030 nm	single	22 μm	[92]

### 5.3 アブレーション閾値の数値計算

エネルギーの流入と流出に関する物理過程を表 5.5 に示す。線形吸収と n 光子吸収は流入に関する物理過程、バリスティック伝導と熱拡散は流出に関する物理過程である。線形吸収では光強度が変わっても流入量は変わらないのでパルス幅依存性への寄与はない。n 光子吸収は光強度に依存するのでパルス幅依存性の傾きを正にする方向に寄与する。バリスティック伝導、熱拡散の流出過

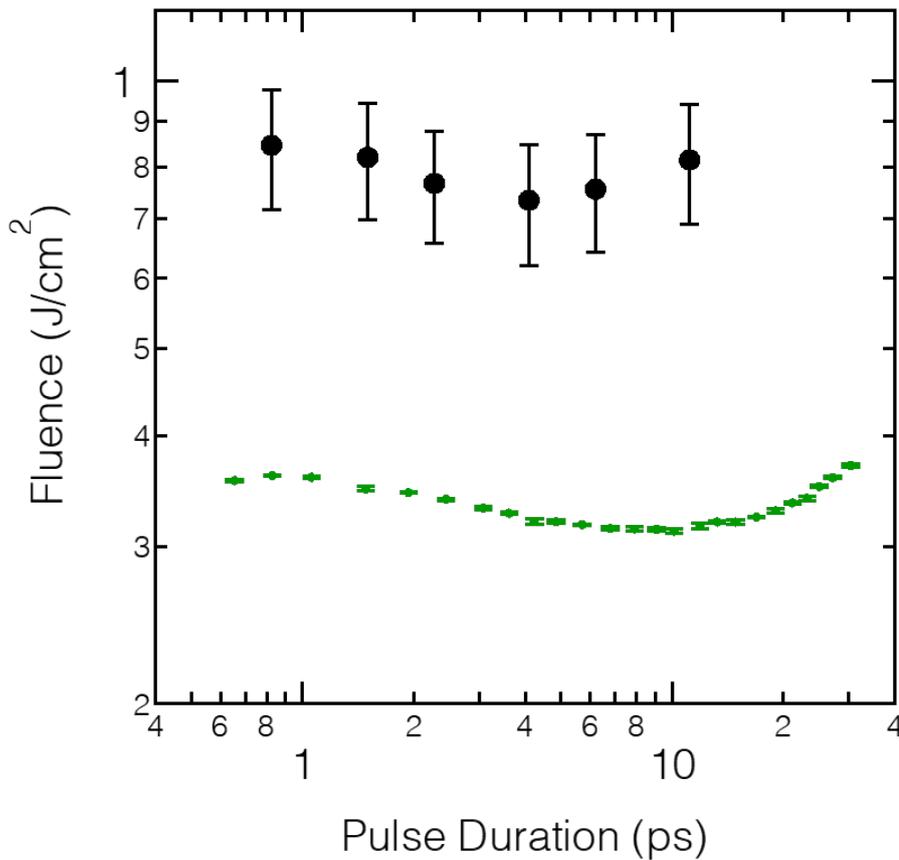


図 5.6 先行研究との比較 (Al)

程については拡散した分のエネルギーを投入しなければいけないため、どちらもパルス幅依存性の傾きを正にする方向に寄与する。いずれの物理過程も依存する物理量があり、その変化によってパルス幅依存性への寄与が変わる。物理量が電子、格子温度や相変化によって閾値の傾きにどう寄与するかを表 5.6 に示す。例えば、金属は一般的に溶融すると反射率が低下する。反射率の低下は閾値を減少させる方向に寄与する。

アルミニウムは 1 ps 以上で閾値の傾きが負になる。流出についてはバリスティック伝導、熱拡散のどちらも傾きには正の寄与はしない。金属であることから線形吸収だと考えると、閾値の負の傾きは反射率、吸収係数の変化によるものだと考察できる。反射率、吸収係数のなかで閾値の傾きを負にする要因は多く考えられるが、ここではアルミニウムの融点が低いという点に着目し溶融による反射率減少を考慮したモデルによる考察を行った。

### 5.3.1 溶融による反射率減少を考慮した閾値計算

本項では溶融による反射率減少を考慮した数値計算について述べる。まず、一温度モデルを用いた閾値計算を行った。計算モデルを図 5.7 に示す。一温度モデルなので電子系がレーザーから受け

表 5.5 物理現象

物理過程	流入・流出のパルス幅依存性	依存する物理量
線形吸収	なし	反射率・吸収係数
n 光子吸収	正	反射率・n 次非線形吸収係数
バリステック伝導	正	音速
熱拡散	正	電子拡散長・熱伝導率

表 5.6 物理量の状態依存性（電子・格子温度及び相変化）

物理量	原因	増減	傾きへの影響	理由・参考文献
反射率	固液転移	減少	負	[96]
反射率	電子温度	減少	負	電子散乱レートが増加
反射率	格子温度	減少	負	電子-格子散乱レートが増加
吸収係数	電子温度	増加	負	電子散乱レートが増加
吸収係数	格子温度	増加	負	電子-格子散乱レートが増加
音速	固液転移	減少	負	固体と液体の伝播速度の違い
熱伝導率	電子・格子温度	減少	負	[97]
熱伝導率	固液転移	減少	負	固体と液体の伝播速度の違い

取ったエネルギーは瞬時に格子系に伝わる。格子系の温度が融点に達したときに反射率変化が起こり、沸点に達したときにアブレーションが起こるという条件をおく。物質中の熱伝導については 1 次元の熱拡散を仮定して計算を行った。計算に用いた物性値を表 5.7 に示す。物性値は理科年表や先行研究の値を用いた [98–100]。

一温度モデルを用いた計算結果を図 5.8 に示す。アルミニウムに閾値フルエンス、パルス幅 10 ps のパルスを照射したときのエネルギー流入と温度変化、相変化を示している。図 5.8(a) が溶融による反射率低下がない場合、図 5.8(b) が溶融による反射率低下がある場合を表す。図 5.8(a.1) はエネルギー流入を表しており、赤線がレーザー強度、紫線が格子系のエネルギーを表す。溶融による反射率変化がないとき、レーザー強度の定数倍のエネルギーが格子系に伝達している。図 5.8(a.2) の青線は温度、赤の破線が相状態を表す。固体から液体に変わるとき潜熱により温度が一定になる。完全に液化すると再び温度が上昇し沸点に達したときにアブレーションが起こる。図 5.8(b) は溶融による反射率変化を考慮しており、融点に達したときに反射率が減少しエネルギー流入量が増加していることがわかる。

一温度モデルを用いた閾値計算の結果を図 5.9 に示す。アルミニウムの物性値を用いて計算を行った。青線が溶融による反射率低下がない場合、赤線が溶融による反射率低下がある場合を示している。一温度モデルでは反射率低下が生じても全体的にシフトするだけで傾きが負にならないこ

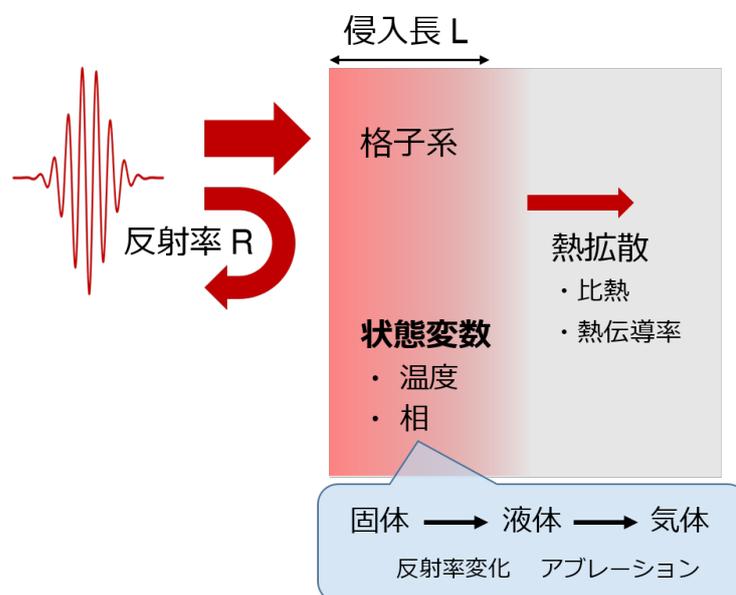


図 5.7 一温度モデル

表 5.7 物性値 [98–100]

Physical property	Cu	Al
Evaporation temperature(K)	2844	2792
Melting temperature(K)	1358	933
Specific heat(J/kg K)	386	900
Density(g/cm <sup>3</sup> )	8.9	2.7
Thermal conductivity(W/m K)	403	236
Reflectivity@solid	0.97	0.95
Reflectivity@liquid	n.a.	0.79
Latent heat(kJ/mol)	13.3	10.7
Heat of evaporation(kJ/mol)	300	294
Atomic weight	63.5	27
Optical penetration depth(nm)	12	8
Electron-phonon relaxation(fs)	free param	free param

とがわかる。これはどのパルス幅でも同じようなパスで溶融が起こるため、パルス幅による吸収の違いが生じないことが原因だと考えられる。

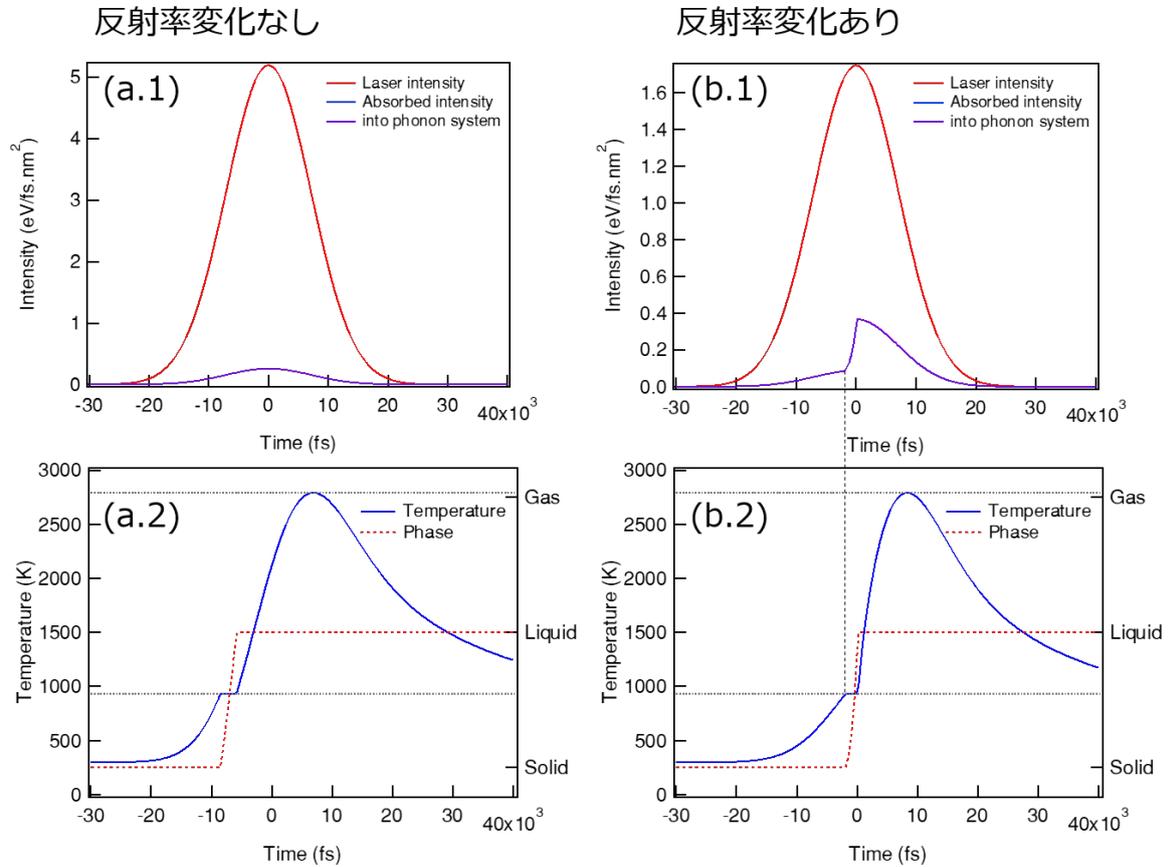


図 5.8 一温度モデル (a) 溶融による反射率変化なし (b) 溶融による反射率変化あり

次に二温度モデルを用いた閾値計算を行った。計算モデルを図 5.10 に示す。レーザーのエネルギーを電子系が受け取り、緩和時間  $\tau$  で格子系にエネルギーを伝える。電子系から格子系へのエネルギー伝搬については

$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) & t \geq 0 \end{cases} \quad (5.1)$$

を電子系へのエネルギー流入と畳み込み計算を行うことで格子系へのエネルギー流入を求めている。

二温度モデルを用いた計算結果を図 5.11 に示す。アルミニウムに閾値フルエンス、パルス幅 10 ps のパルス照射したときのエネルギー流入と温度変化、相変化を示している。緩和時間は違いをわかりやすくするために 5 ps に設定した。図 5.11(a) が溶融による反射率低下がない場合、図 5.11(b) が溶融による反射率低下がある場合を表す。図 5.8(a.1) はエネルギー流入を表しており、赤線がレーザー強度、青線が電子系のエネルギー、紫線が格子系のエネルギーを表す。緩和時間の

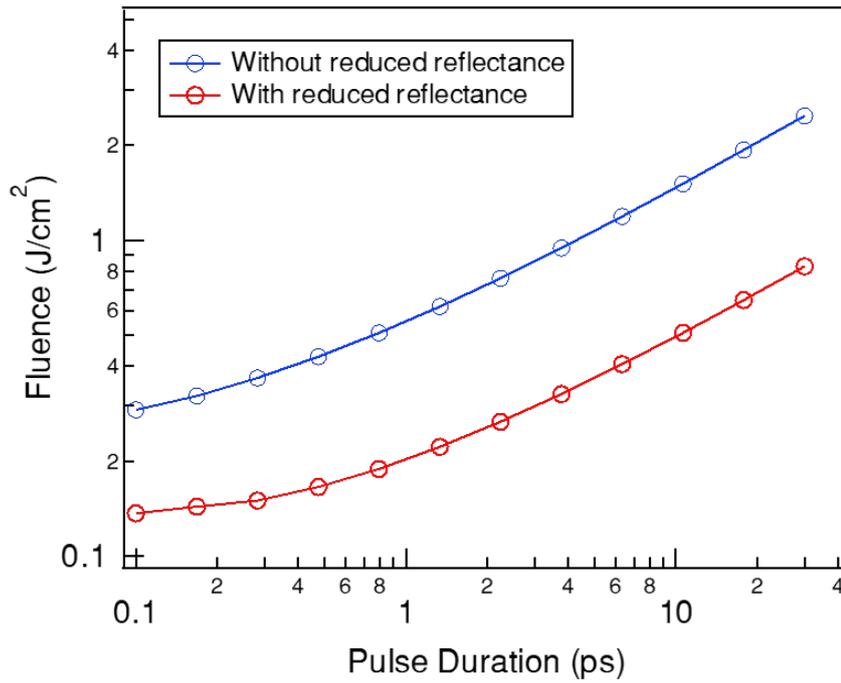


図 5.9 一温度モデルを用いた閾値計算

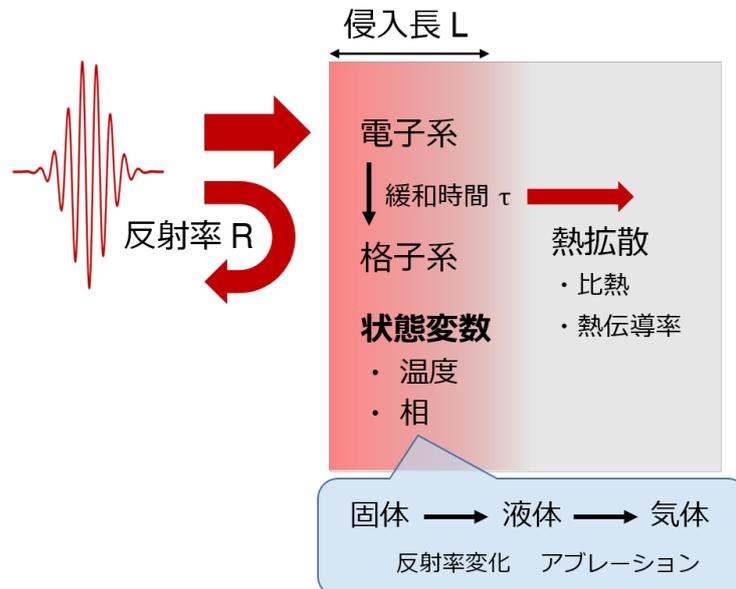


図 5.10 二温度モデル

効果を入れたことにより格子系が受け取るエネルギーに遅延が生じていることがわかる。図 5.8(b) は溶融による反射率変化を考慮しており、融点に達したときに反射率が減少し電子系へのエネルギー流入量が増加していることがわかる。

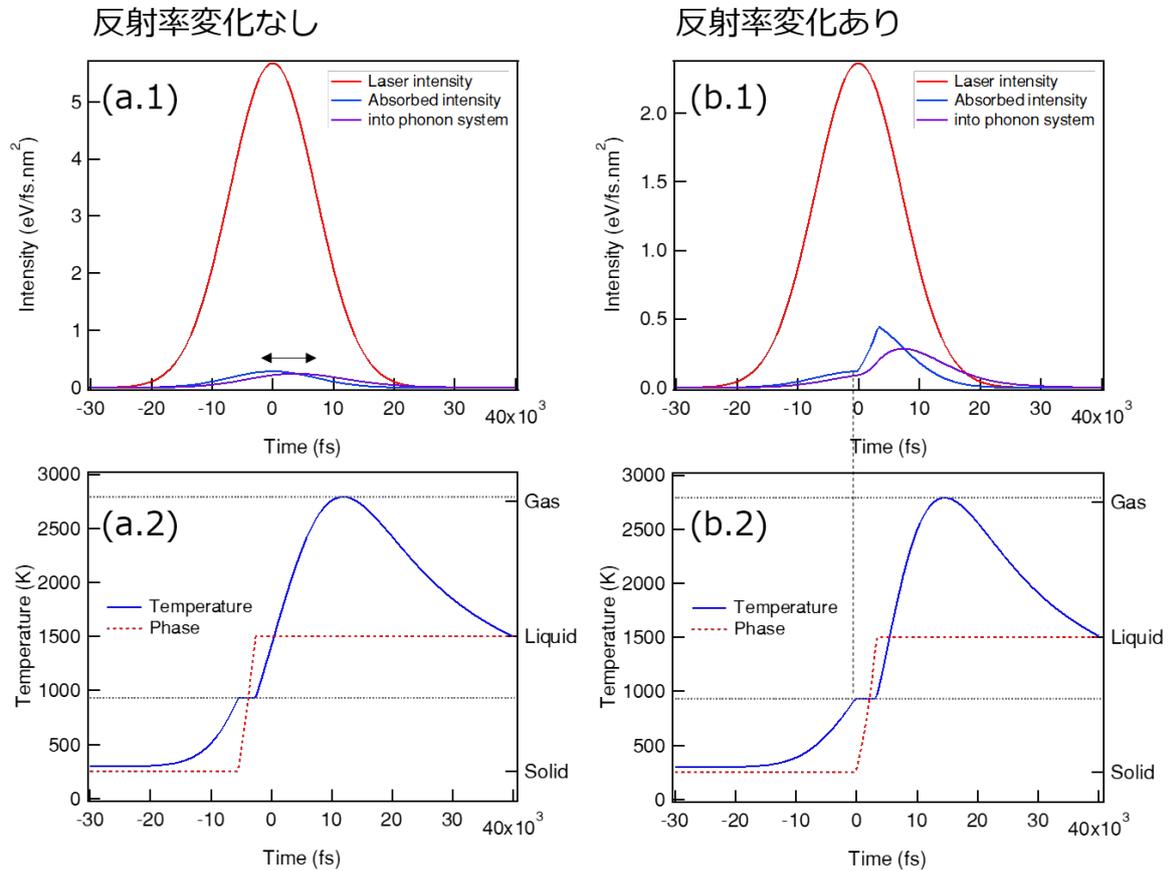


図 5.11 二温度モデル (a) 溶融による反射率変化なし (b) 溶融による反射率変化あり

二温度モデルを用いた閾値計算の結果を図 5.12 に示す。アルミニウムの物性値を用いて計算を行っており、緩和時間は違いがわかりやすいように 5 ps に設定した。青線が一温度モデルで溶融による反射率低下がない場合、緑線が二温度モデルで溶融による反射率低下がない場合、橙線が二温度モデルで溶融による反射率低下がある場合を示している。一温度モデルと二温度モデルを比較すると、短パルス側の閾値が上がり一定になることがわかる。これは緩和時間以下ではどのパルス幅でも同じ影響を与えるからである。二温度モデルに溶融による反射率低下を加えると溶融が始まる時間スケールで閾値が低下していくことがわかる。以上の結果から、二温度モデルかつ溶融による反射率低下の影響を考慮すると閾値の傾きが負になるということがわかった。

次に実験結果と二温度モデルを用いた計算結果の比較を行った。比較したものを図 5.13 に示す。白丸が計算結果を表している。実験結果の傾向から銅は溶融による反射率変化がない場合、アルミニウムは溶融による反射率変化がある場合で計算を行った。物性値は表 5.7 の値を用い、緩和時間

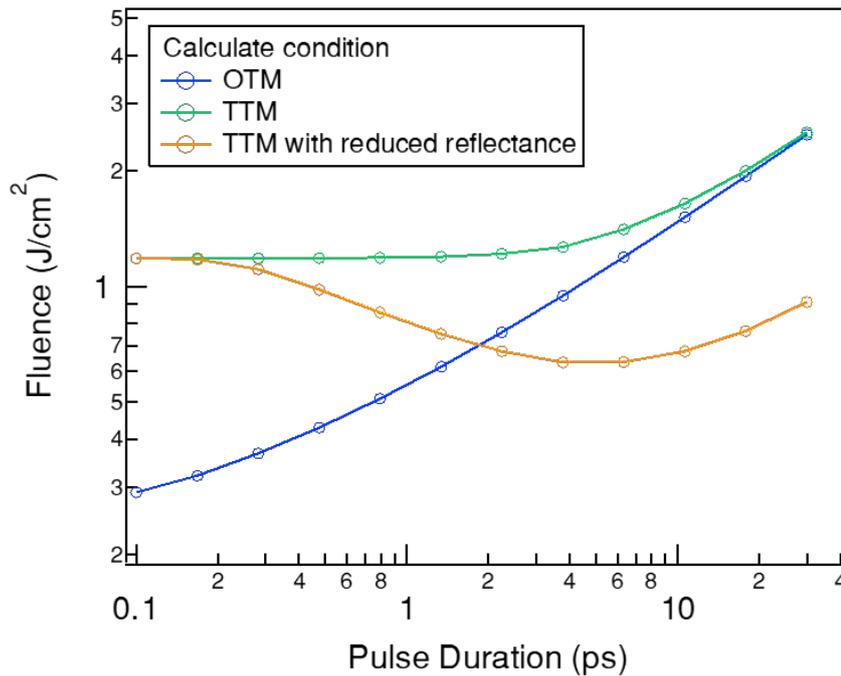


図 5.12 二温度モデルを用いた閾値計算

は実験結果の傾向に合うように銅 1 ps、アルミニウム 10 ps とした。絶対値の違いについてはビーム径依存性や蓄積効果の影響が考えられるため、閾値の傾向に着目する。アルミニウムは実験結果と計算結果で似た傾向を示している。それに対し、銅は 2 ps までは閾値の傾向と一致しているが、3 ps 以上で実験値の傾きが計算値よりも大きくなっている。銅の傾向が計算と異なる要因について次項で考察を行う。

### 5.3.2 バリスティック伝導を仮定した数値計算

銅の閾値の傾向について考察を行う。前項で熱拡散を仮定した計算では実験結果の傾きの方が大きくなるという結果が得られた。表 5.5 と表 5.6 を見ると閾値の傾きを小さくする要因は多くあるが、傾きを大きくする要因は少ない。銅は金属なので線形吸収と仮定すると、閾値の傾きを大きくする要因はバリスティック伝導しかなくなる。したがって本項ではバリスティック伝導を仮定した閾値計算と実験結果の比較を行った。

計算モデルを図 5.14 に示す。前項と同様に深さ方向の 1 次元系を仮定し、光吸収は線形吸収を仮定した。バリスティック伝導はフォノンの音速でのエネルギー輸送と考えられるので、付与されたエネルギーが音速で移動するという仮定を置いた。音速の輸送の表現方法については時間ステップを 50 fs、空間ステップを

$$\Delta x = c \Delta t \tag{5.2}$$

の関係から決定し、時間ステップ毎にエネルギーが隣のセルに移動するという計算を行った。c は

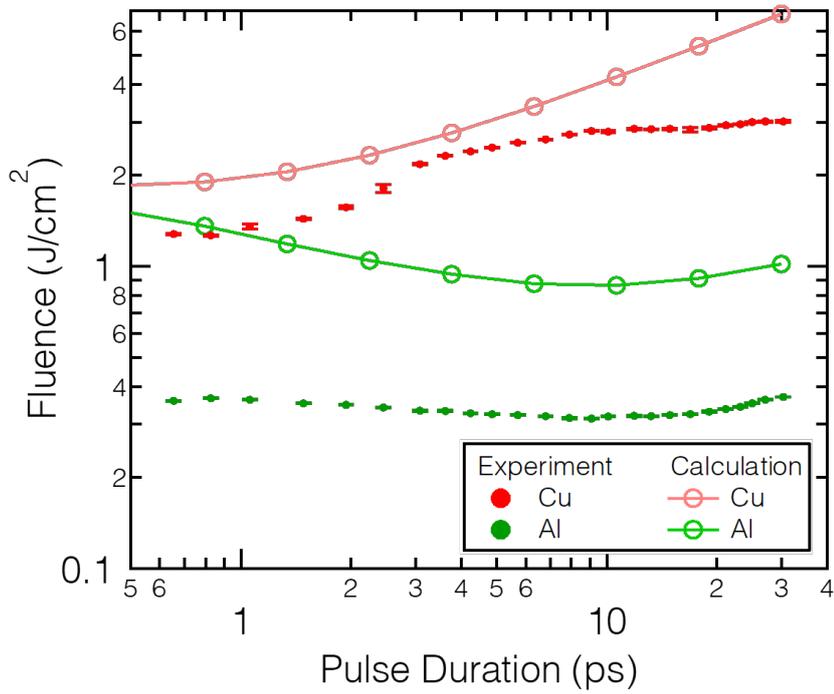


図 5.13 実験結果と二温度モデルを用いた計算結果との比較

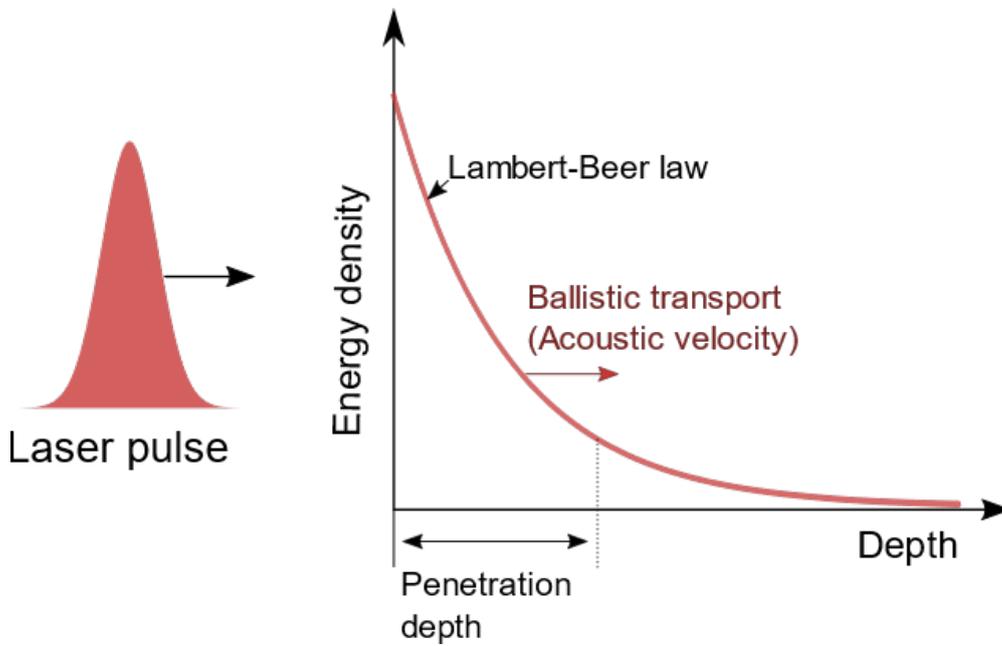


図 5.14 バリスティック伝導を仮定した数値計算

表 5.8 物性値 (バリスティック伝導)

Material	Acoustic velocity $c$ (nm/ps)
Cu	5.0
Al	6.4

音速 (m/s) を表し、銅とアルミニウムの音速を表 5.8 に示す。音速の値は理科年表 [98] を参照した。侵入長内のエネルギー密度がある閾値に達したときにアブレーションが起こるという仮定を置いた。フィッティングパラメータは閾値エネルギーと侵入長とした。

図 5.15 に計算結果を示す。赤の破線で示したのが銅の侵入長を光侵入長である 12 nm としたとき、赤の実線で示したのが銅の実効的な侵入長を 18 nm としたときの計算結果である。実効的な侵入長はエネルギーが伝達する距離であり、光の侵入長と電子の拡散長を含めた距離を指している。緑の実線で示したのがアルミニウムの侵入長を光侵入長である 8 nm としたときの計算結果である。アルミニウムは計算結果と大きく傾向が異なっていることがわかる。銅に関しては実効的な侵入長を 18 nm とすると実験結果の振る舞いと一致する。このように実効的な侵入長を考えると銅の 3 ps までの振る舞いをバリスティック伝導によって説明することができる。3 ps 以上の閾値の傾きが小さくなる振る舞いについてはバリスティック伝導から拡散への変化や溶融による反射率変化など表 5.5、表 5.6 に挙げた様々な要因が考えられる。

### 5.3.3 二温度モデルを用いた格子温度計算

銅とアルミニウムで閾値の傾向が大きく異なる理由を考える。表 5.7 で示した物性値を見ると、拡散係数や光学特性はほぼ変わらない。一方で融点に着目してみるとアルミニウムは銅に比べて融点が高いことがわかる。この融点の違いが閾値の傾向の違いを生み出していると考え、二温度モデルを用いた格子温度の計算を行った。

数値計算に用いる条件を 5.16 に示す。照射条件は強度一定の矩形波を仮定し、照射時間によって格子温度がどう変化するかを計算した。電子系、格子系はそれぞれ熱伝導による拡散を仮定した。

計算式は式 (2.16) と式 (2.17) を用いた。計算で用いた物性値を以下に示す。 $c_e$ 、 $c_L$  はそれぞれ電子系と格子系の熱容量 ( $\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$ )、 $\kappa_e$ 、 $\kappa_L$  はそれぞれ電子系と格子系の熱伝導率 ( $\text{W}/\text{mK}$ )、 $\alpha$  は電子格子結合定数 ( $\text{W}/\text{m}^3\text{K}$ ) を表す。 $\kappa_e$  は式 2.30 を用いて求めた。ここでは簡単のため室温での値を用いた。 $\kappa_e$ 、 $\kappa_L$ 、 $\alpha$  の値は [101, 102] を参考にした。その他の物性値については表 5.7 の値を用いた。

計算には中心差分法を用い、安定性条件を満たすように時間ステップを 2 fs、空間ステップを 10 nm に設定した。最表面の格子温度の変化を計算した。温度の初期条件は 300 K とした。

計算結果を図 5.17 に示す。縦軸が格子温度、横軸は照射時間を表している。レーザーの照射強

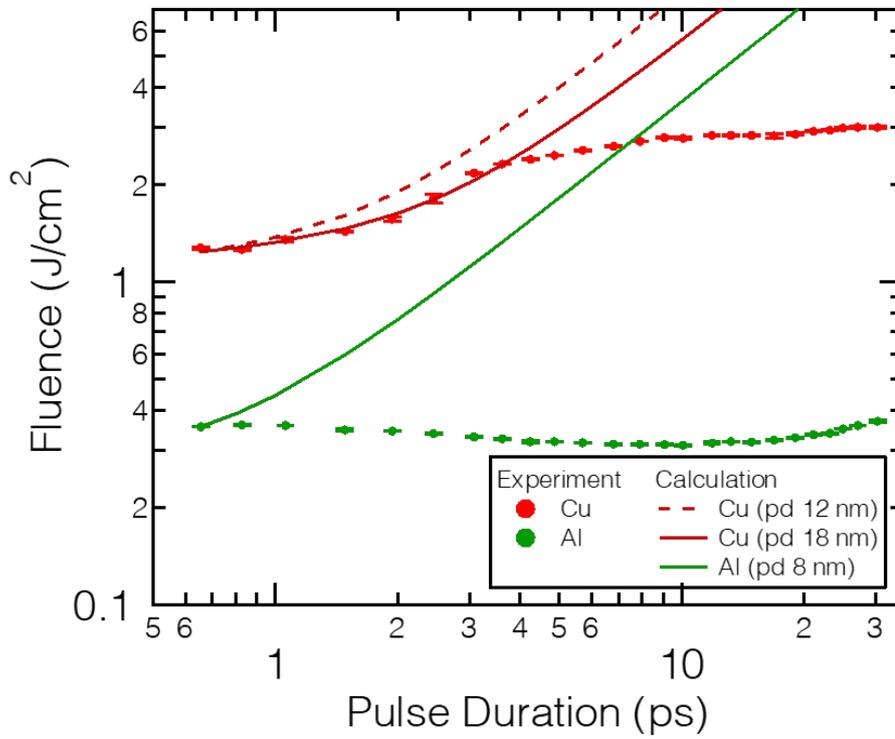


図 5.15 バリスティック伝導を仮定した数値計算結果

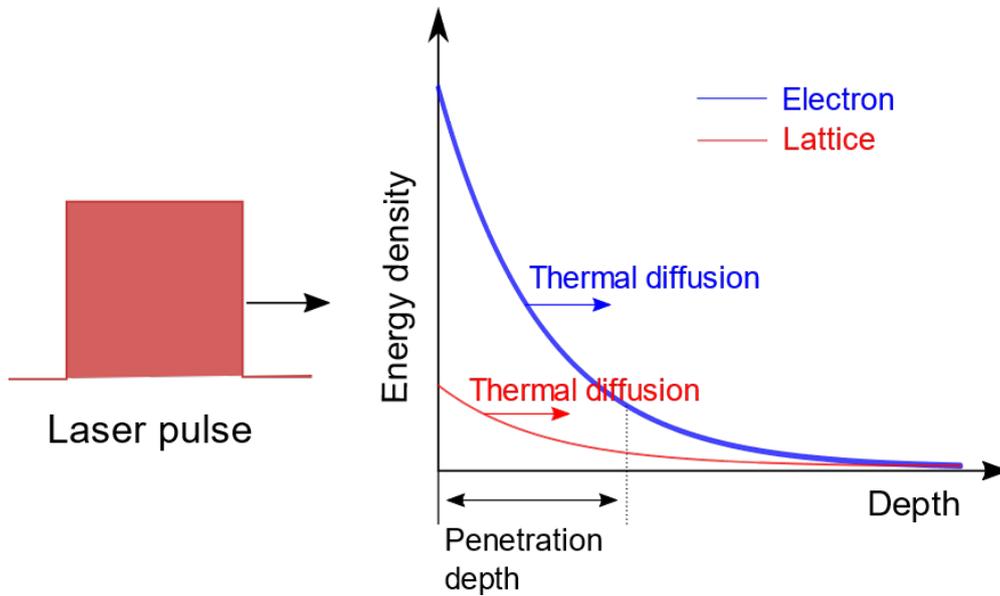


図 5.16 二温度モデルを用いた数値計算

表 5.9 物性値 (二温度モデル)

Material	$c_e$ (J/cm <sup>3</sup> K)	$c_L$ (J/cm <sup>3</sup> K)	$\kappa_e$ (W/mK)	$\kappa_L$ (W/mK)	$\alpha$ (10 <sup>17</sup> W/m <sup>3</sup> K)
Cu	$2.1 \times 10^{-2}$	3.5	361.32	17.42	1.0
Al	$2.7 \times 10^{-2}$	2.5	232.53	8.95	2.5

度は 0.2 TW/cm<sup>2</sup> とした。赤い実線が銅、緑の実線がアルミニウムの計算結果である。赤い破線は銅の融点、緑の実線はアルミニウムの融点を表し、それぞれ 1358 K と 933 K である [98]。アルミニウムは銅に比べて格子温度の上昇スピードが速い。表 5.9 の物性値を見ると、アルミニウムは銅に比べ熱容量と熱伝導率が小さく、電子格子結合定数が大きい。そのためアルミニウムは銅よりも格子系が温まりやすいと考えられる。銅とアルミニウムが融点に達する時間はそれぞれ約 3.5 ps と約 450 fs で、アルミニウムは銅に比べ約 7 倍速く融点に達する。融点に達すると液体となり、パリストティック伝導が拡散へと変化する。アルミニウムは早い時間に溶融するため銅のような閾値上昇の振る舞いが見られなかったと考察できる。

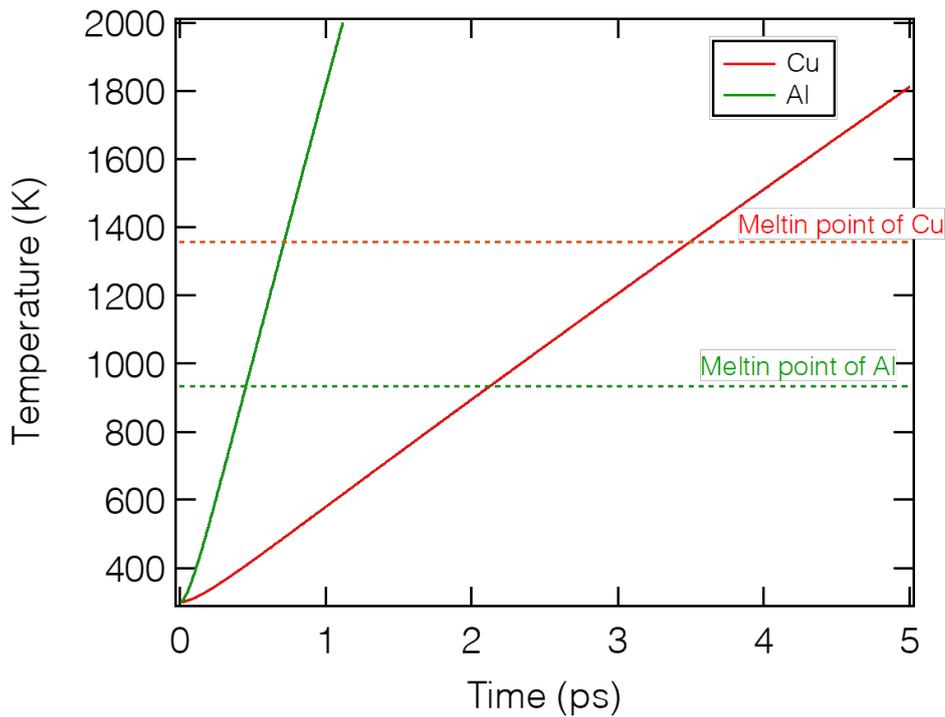


図 5.17 格子温度計算結果

## 5.4 まとめ

光学的、熱的、機械的性質などの物性が閾値に与える影響を調べるために典型的なサンプルであるシリコン、銅、アルミニウムのアブレーション閾値測定を行った。材料によって閾値の傾向は異なり、特に金属サンプルにおいて、これまで考えられていたような熱伝導で支配されるアブレーション閾値の依存性よりはるかに個性的で複雑な振る舞いの観測に成功した。さらに精度の高いデータが取得できるようになったことで、様々な物理モデルの妥当性を検証することが可能になった。実験結果と数値計算から考えられるエネルギー流入過程を図 5.18、図 5.19 に示す。

まず銅について、パルス幅が 1 ps 以下の十分短い領域では電子系が高温になり、格子系にはまだエネルギーが伝わっていない。つまり、流入が一定で熱散逸がないため閾値が一定になる。パルス幅が 1-3 ps の領域では物質中でバリスティックな伝導が起こる。侵入長の領域からエネルギーが逃げていくため、その分余分なエネルギーを注入する必要がある、閾値は増加する。3 ps 以上の領域では主に次の 2 つの可能性が考えられる。1 つは溶融によりバリスティックな伝導が熱拡散に変わることである。これにより伝達速度が遅くなり閾値の変化が小さくなる。もう 1 つの可能性は流入の変化である。銅は温度上昇や溶融で反射率が低下する。それによりエネルギー流入が増え閾値変化の減少が生じる。したがって、3 ps 以上の領域ではバリスティック伝導から拡散への変化または反射率の低下、もしくはそれら両方の効果により閾値の変化が小さくなっていると考察できる。

次にアルミニウムについて述べる。アルミニウムは初めから溶融し、熱の散逸が拡散へと変わっていると考えられる。溶融による反射率低下のため、1 ピコ以上では入熱が増加し閾値が低下する。10 ピコ秒以上の領域では 2 つの可能性が考えられる。1 つは熱拡散によってエネルギーが散逸することである。これにより拡散エネルギーが増加し閾値が増加する。もう 1 つの可能性はアルミニウムが溶融しなくなることである。パルス幅が長くなることで光強度が下がり、格子温度が上昇しなくなる。溶融しないと反射率が低下しないため、より多くのエネルギーが必要になる。このように高精度なデータ取得により物理過程の詳細を議論することが可能になった。

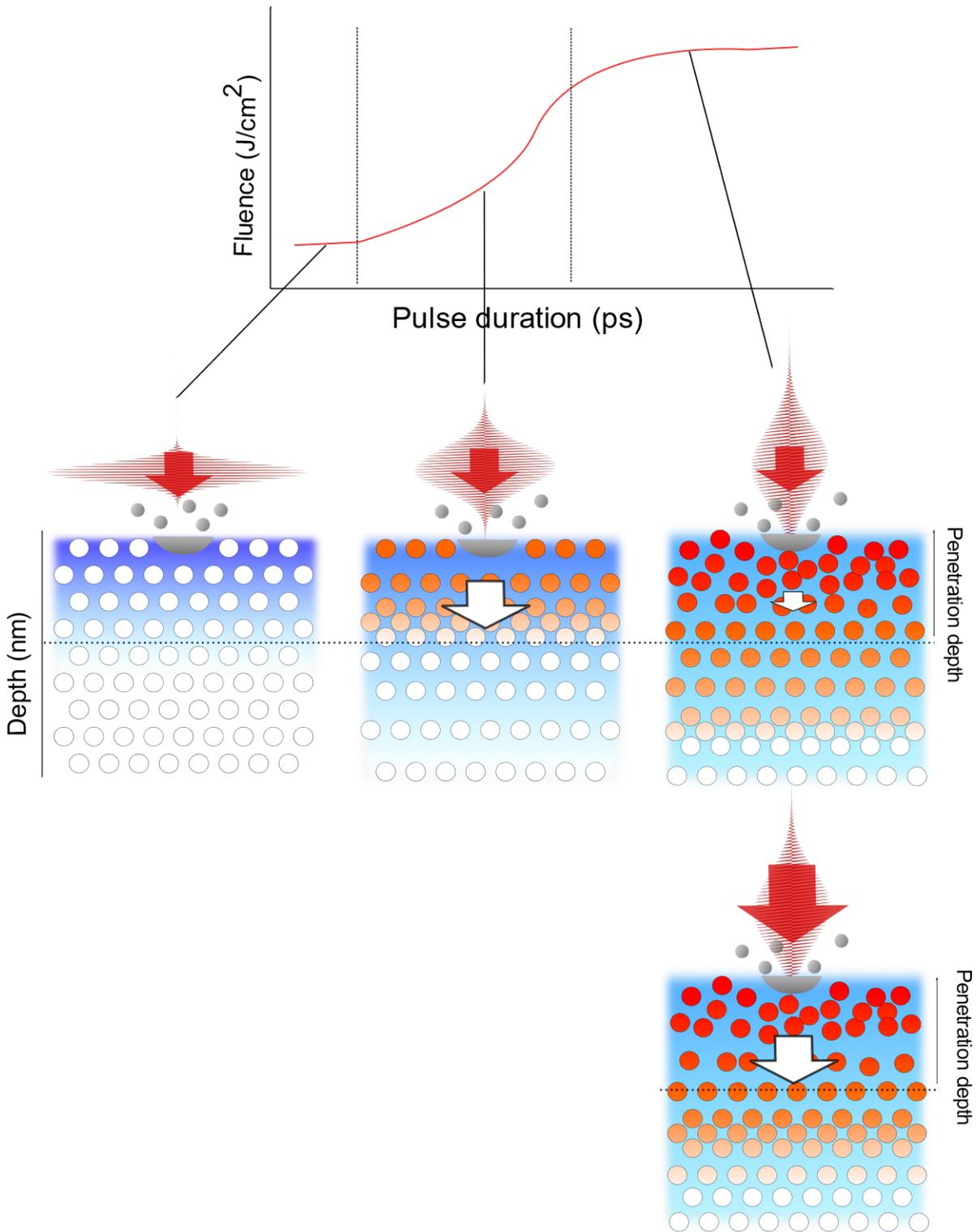


図 5.18 実験結果から考えられるエネルギー流出入過程 (Cu)

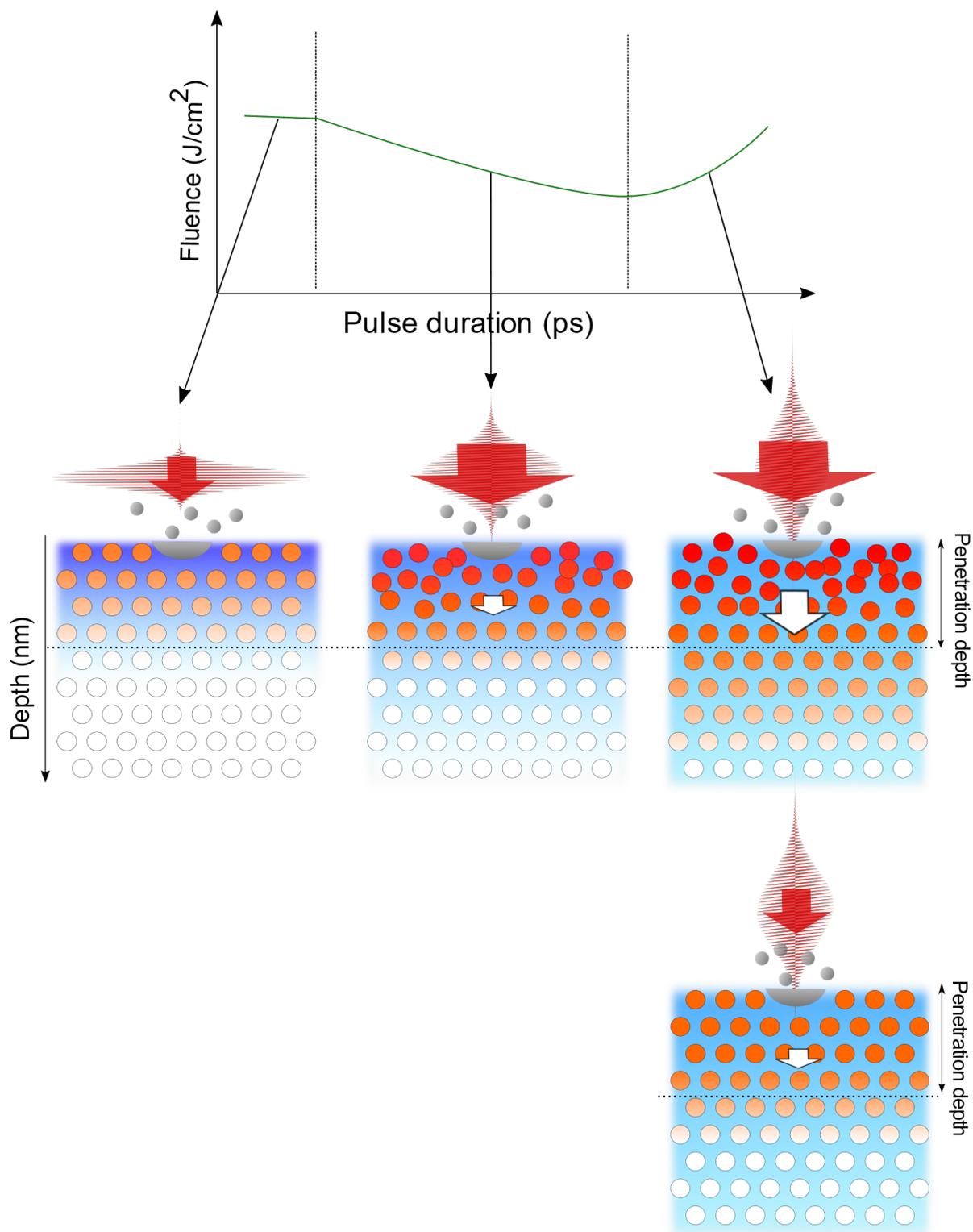


図 5.19 実験結果から考えられるエネルギー流出入過程 (A1)

## 第 6 章

# まとめと今後の展望

本論文での成果と今後の展望を以下にまとめる。

### 6.1 本研究のまとめ

本論文では高密度励起下でのエネルギー伝搬過程を調べるためにアブレーション閾値のパルス幅依存性に着目した。加工の非線形性や不可逆性による値の不確かさやデータ点数の少なさなど課題に対して、パラメータ可変のレーザー加工機とプラズマ発光を用いたその場観察システムを組み合わせ、大量のデータを効率的に取得した。その結果、標準偏差で標準偏差の大きさが 1% 以下の高精度な閾値測定を実現した。閾値測定の再現性を向上するためにレーザー加工機の改良を行い、パルス幅依存性におけるスポットサイズの影響を明らかにした。また異なる材料を用いて閾値測定を行い、材料によって個性的で複雑な振る舞いを観測した。本論文で開発した精密測定手法によりレーザーアブレーションダイナミクスの詳細な議論が可能になった。

#### パラメータ可変レーザー加工機とアブレーション閾値精密測定手法の開発

パラメータ可変のレーザー加工機の開発に取り組んだ。ファイバーをベースとした発振器、増幅器と集光レンズを用いて金属・半導体を加工するのに必要なフルエンス  $1 \text{ J/cm}^2$  を達成した。また回折格子対を用いたパルス圧縮器を構築し、回折格子対の間隔を変えることで  $0.53 - 31$  ピコ秒の範囲でパルス幅を連続的に変化させることを可能にした。フルエンスやパルス幅、サンプルの照射位置は自動ステージを用いて制御でき、パラメータを変えながら自動で加工することができる。アブレーション閾値を精密に決定するために加工結果のモニタリングシステムと閾値近傍のデータをサンプリングするプログラムの開発に取り組んだ。レーザーアブレーションに伴い多くの物質ではレーザー誘起プラズマ発光が観測される。そのプラズマ発光に着目し、その有無でアブレーションが起きたかどうかを瞬時に判定するその場観察システムを構築した。閾値近傍では照射結果が揺らぐため、結果が揺らぐフルエンス近傍を重点的にサンプリングすることで高精度なデータが取得できる。照射結果から次のパラメータを選択するサンプリングプログラムを用いることで閾値近傍の 1 万点のデータが

数時間で取得可能になった。このデータを誤差関数モデルでフィットすると再現よく閾値を決められることが分かり、標準偏差の大きさが1%以下の高精度な閾値測定を実現した

### アブレーション閾値測定の再現性向上に向けたレーザー加工機開発

アブレーション閾値測定において、報告されている閾値フルエンスの絶対値は論文間で数倍異なることがある。閾値測定の再現性を高めることは理論モデルと実験値を比較するうえで重要である。そこでアブレーション閾値測定の再現性向上のためにレーザー加工機の改良を行った。まずパルス波形をガウス分布に近づけるためにガウス分布に近いスペクトルを持つレーザー発振器を新たに開発した。さらに4f光学系を用いてスペクトル形状をよりガウス分布に近づけることでパルス幅を変えたときのパルス形状変化を抑制した。また回折格子を動かしたときに集光点での空間プロファイル変化を抑制するためにパルス圧縮器の改良を行った。改良した加工機を用いてパルス幅依存性のスポットサイズ依存性を測定し、スポットサイズによって絶対値の変化はあるが相対的な傾向は変わらないことを実験的に確かめ、パルス幅依存性の結果を議論するための土台を新たに築くことができた。

### アブレーション閾値の材料依存性

アブレーション閾値は材料の光学的、熱的、機械的性質などに依存すると考えられる。そこで典型的なサンプルであるシリコン、銅、アルミニウムを用いてアブレーション閾値の物質依存性を調べた。物質によって閾値の傾向は異なり、特に金属サンプルにおいて、これまで考えられていたような熱伝導で支配されるアブレーション閾値の依存性よりはるかに個性的で複雑な振る舞いの観測に成功した。銅の3ピコ秒以下の振る舞いは音速でのバリスティック伝導を仮定すると説明でき、3ピコ秒以上の振る舞いは溶解やフォノンの熱化によるエネルギー散逸の減少などが考えられる。アルミニウムは閾値が減少しているため、液化による吸収率増加によって入熱が変化していることなどが考えられる。以上の成果は、高密度励起下でのエネルギー伝搬過程について本研究で開発した手法が有用であることを示している。

## 6.2 今後の展望

本論文での結果を踏まえ、今後の展望を以下に記す。

### エネルギー流入と散逸の分離

本研究で測定したアブレーション閾値のパルス幅依存性の変化はエネルギーの流入と散逸のバランスから決まる。そのため閾値変化が流入と散逸どちらの変化によってもたらされたかということまではわからない。そこで、どのような実験を行えば流入と散逸を分離できるかについて述べる。まず考えられるのは反射率測定である。方法としてはポンププローブ法などが考えられる。もしくは照射パルスの反射した成分を取り出すことができれば一つのパルスで物質に流入したエネルギーを測定することができる。反射率の他に重要な光学的性質が吸収率である。吸収率は侵入長などに影響する物理量である。金属や半導体などの不透明

物質の吸収率を測定する方法としてエリプソメトリーがある。近年、時間分解エリプソメトリーを用いてアブレーション中の光学特性変化を測定する研究が報告されている [8, 37, 38]。その他にも侵入長は  $D^2$  法を用いて測定することができる。 $D^2$  法とダブルパルス照射を組み合わせ、レーザー照射による侵入長の減少を報告している例もある [103]。これらの手法と閾値のパルス幅依存性を組み合わせることができればエネルギーの流入と散逸を分離でき、アブレーションダイナミクスの議論がさらに進むことが期待できる。

### 蓄積効果の分離

本研究ではマルチショットのアブレーション閾値を測定した。マルチショットはアブレーションの有無を判断しやすいという利点があるが、物理現象を議論するときにマルチショットによる蓄積効果が障害となる。蓄積効果には主に熱蓄積とパルス数によって閾値が変化するインキュベーション効果の2つがある。熱蓄積を取り除くにはシングルショットか繰り返しを下げて実験を行うことが考えられる。シングルショットでの測定の場合、壊れているか判定するのが困難になる。一般的に用いられている判定方法として、照射前後での表面形状測定 [80] やレーザーをプローブとして反射光や散乱光をモニタリングする方法 [41, 104] が挙げられる。繰り返しについては一般的に 100 kHz 以下の繰り返しでは熱影響を抑えることができると考えられている [71]。繰り返し周波数を細かく変えることができれば、アブレーション閾値の繰り返し周波数依存性を測定することで熱蓄積効果について評価することができる。マルチショットによる熱蓄積効果を調べるためには照射直後の試料温度を測定することが素直である。しかし、レーザー加工はスポットサイズが小さいため温度を直接測定することは困難である。間接的に調べる方法として、アブレーション閾値の温度依存性を用いることが挙げられる。試料の温度によってアブレーション閾値が変化するという先行研究が報告されており [105]、温度と閾値の関係がわかれば閾値から温度を推定することができる。インキュベーション効果については様々な材料依存性やパラメータ依存性が調べられている [72–76]。インキュベーション効果はレーザーによる加熱・冷却がもたらす金属疲労が原因であると考えられている。インキュベーション効果を排除するためにはシングルショットでの測定が考えられるが、見た目は壊れていなくても歪みなどが生じている場合もある。そういった歪みを含めて測定する場合は閾値が変化しなくなるまでパルス照射するほうが適切だと考える。目的によって適切な実験条件を選択することが重要である。

### 欠陥が閾値に与える影響の検証

本論文で述べたようにアブレーション閾値にはスポットサイズ依存性がある [88–90]。スポットサイズ依存性の原因として主にビーム径方向への熱拡散モデルと欠陥モデルが提唱されており、先行研究では欠陥モデルで説明できるという結果が多い。この欠陥モデルを検証する方法として品質の異なる試料の閾値測定が考えられる。例えばシリコンウエハーには様々な品質の試料があり、容易に手に入れることができる。品質によってアブレーション閾値が変化すれば欠陥モデルの検証ができる。品質によって熱拡散率が変わり、それによる閾値変化も考えられるがパルス幅依存性を同時に取得することで散逸過程についても検証でき

る。これは本研究で開発した手法が生かせる実験だと考えられる。

#### ビーム径方向へのエネルギー散逸の検証

レーザー照射の際に深さ方向のみの1次元かビーム径方向も含めた3次元で考えるかは熱影響領域を考えたり、計算コストを考えたりするうえで重要な問題である。一般的に金属では侵入長が数十ナノメートルでビーム径がミクロンオーダーなので超短パルスレーザーでは深さ方向のみの1次元で考えることが多い。しかし、どのくらいのビーム径またはパルス幅からビーム径方向も考慮しなければいけないかについては明らかではない。それを検証する方法としてアブレーション閾値の膜厚・パルス幅依存性が考えられる。例えば、膜厚が侵入長と同程度である10ナノメートルの膜厚試料を用意すれば深さ方向への散逸を制限することができる。この試料でパルス幅依存性を取得すれば閾値変化からエネルギーの散逸が議論できる。また膜厚を徐々に変えながらパルス幅依存性測定を行えば深さ方向へのエネルギー散逸についても検証できると考えられる。閾値の膜厚依存性については先行研究で調べられている[106, 107]が、パルス幅依存性を同時に測定している例は筆者が調べた限りない。これらは短時間で大量にデータ取得できる本研究の手法が生かされる実験であると言える。

#### 表面粗さ依存性

レーザー照射結果は試料の表面粗さに大きく左右される。例えば表面が粗い試料では照射結果が大きく揺らぐ。そのため本研究では表面がきれいに研磨された試料を用いた。しかし、実際に産業でレーザー加工を行う材料は研磨されていない材料がほとんどであると考えられる。そういった場面を考えたときに表面粗さによってどの程度加工結果が揺らぐのかを調べることは目的の加工形状を得るために有益である。本研究で開発した閾値測定手法では誤差閾数幅がその加工の揺らぎに相当する。誤差閾数幅の表面粗さ依存性を取得することで表面粗さと加工の揺らぎを関係づけられると考えている。

以上のように、本研究で開発した手法に改良を施したり、他のパラメータ依存性を調べたりすることで新たな知見が得られると期待している。

## 参考文献

- [1] 政府統計の総合窓口 (e-Stat) 住民基本台帳に基づく人口、人口動態及び世帯数. <https://www.e-stat.go.jp/stat-search/files?page=1&layout=datalist&toukei=00200241&tstat=000001039591&cycle=7&tclass1=000001039601&tclass2val=0>.
- [2] WH Knox, DS Chemla, G Livescu, JE Cunningham, and JE Henry. Femtosecond carrier thermalization in dense fermi seas. *Physical review letters*, Vol. 61, No. 11, p. 1290, 1988.
- [3] Kwangu Kang, Taner Ozel, David G Cahill, and Moonsub Shim. Optical phonon lifetimes in single-walled carbon nanotubes by time-resolved raman scattering. *Nano letters*, Vol. 8, No. 12, pp. 4642–4647, 2008.
- [4] D Von der Linde, J Kuhl, and H Klingenberg. Raman scattering from nonequilibrium lo phonons with picosecond resolution. *Physical Review Letters*, Vol. 44, No. 23, p. 1505, 1980.
- [5] Theodore Sjodin, Hrvoje Petek, and Hai-Lung Dai. Ultrafast carrier dynamics in silicon: A two-color transient reflection grating study on a (111) surface. *Physical review letters*, Vol. 81, No. 25, p. 5664, 1998.
- [6] JR Goldman and JA Prybyla. Ultrafast dynamics of laser-excited electron distributions in silicon. *Physical review letters*, Vol. 72, No. 9, p. 1364, 1994.
- [7] Isabel Klett and Baerbel Rethfeld. Relaxation of a nonequilibrium phonon distribution induced by femtosecond laser irradiation. *Physical Review B*, Vol. 98, No. 14, p. 144306, 2018.
- [8] Stephan Rapp, Michael Kaiser, Michael Schmidt, and Heinz P Huber. Ultrafast pump-probe ellipsometry setup for the measurement of transient optical properties during laser ablation. *Optics express*, Vol. 24, No. 16, pp. 17572–17592, 2016.
- [9] Isabel Klett and Baerbel Rethfeld. Relaxation of a nonequilibrium phonon distribution induced by femtosecond laser irradiation. *Physical Review B*, Vol. 98, No. 14, p. 144306, 2018.
- [10] Jeffrey J Letcher, Kwangu Kang, David G Cahill, and Dana D Dlott. Effects of high carrier densities on phonon and carrier lifetimes in si by time-resolved anti-stokes raman scattering. *Applied physics letters*, Vol. 90, No. 25, p. 252104, 2007.
- [11] Maher Harb, Ralph Ernstorfer, Christoph T Hebeisen, Germán Sciaini, Weina Peng,

- Thibault Dartigalongue, Mark A Eriksson, Max G Lagally, Sergei G Kruglik, and RJ Dwayne Miller. Electronically driven structure changes of si captured by femtosecond electron diffraction. *Physical review letters*, Vol. 100, No. 15, p. 155504, 2008.
- [12] Bradley J Siwick, Jason R Dwyer, Robert E Jordan, and RJ Dwayne Miller. An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction. *Science*, Vol. 302, No. 5649, pp. 1382–1385, 2003.
- [13] Rogier HM Groeneveld, Rudolf Sprik, and Ad Lagendijk. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in ag and au. *Physical Review B*, Vol. 51, No. 17, p. 11433, 1995.
- [14] HE Elsayed-Ali, TB Norris, MA Pessot, and GA Mourou. Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper. *Physical Review Letters*, Vol. 58, No. 12, p. 1212, 1987.
- [15] JA Kash, JC Tsang, and JM Hvam. Subpicosecond time-resolved raman spectroscopy of lo phonons in gaas. *Physical review letters*, Vol. 54, No. 19, p. 2151, 1985.
- [16] AJ Sabbah and D Mark Riffe. Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics. *Physical Review B*, Vol. 66, No. 16, p. 165217, 2002.
- [17] Y Ishida, H Masuda, H Sakai, S Ishiwata, and S Shin. Revealing the ultrafast light-to-matter energy conversion before heat diffusion in a layered dirac semimetal. *Physical Review B*, Vol. 93, No. 10, p. 100302, 2016.
- [18] BC Stuart, MD Feit, AM Rubenchik, BW Shore, and MD Perry. Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses. *Physical review letters*, Vol. 74, No. 12, p. 2248, 1995.
- [19] D Du, X Liu, G Korn, J Squier, and G Mourou. Laser-induced breakdown by impact ionization in sio<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs. *Applied physics letters*, Vol. 64, No. 23, pp. 3071–3073, 1994.
- [20] PB Corkum, F Brunel, NK Sherman, and T Srinivasan-Rao. Thermal response of metals to ultrashort-pulse laser excitation. *Physical review letters*, Vol. 61, No. 25, p. 2886, 1988.
- [21] M Ligges, I Rajkovic, P Zhou, O Posth, C Hassel, G Dumpich, and D Von Der Linde. Observation of ultrafast lattice heating using time resolved electron diffraction. *Applied Physics Letters*, Vol. 94, No. 10, p. 101910, 2009.
- [22] PP Pronko, SK Dutta, J Squier, JV Rudd, D Du, and G Mourou. Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm. *Optics communications*, Vol. 114, No. 1-2, pp. 106–110, 1995.
- [23] Antoine Rousse, Christian Rischel, S Fourmaux, Ingo Uschmann, Stéphane Sebban, G Grillon, Ph Balcou, Eckhart Förster, Jean-Paul Geindre, Patrick Audebert, et al. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. *Nature*, Vol. 410, No. 6824, pp. 65–68, 2001.

- [24] Klaus Sokolowski-Tinten, Christian Blome, Clemens Dietrich, Alexander Tarasevitch, M Horn Von Hoegen, Dietrich von der Linde, Andrea Cavalleri, J Squier, and Martin Kammler. Femtosecond x-ray measurement of ultrafast melting and large acoustic transients. *Physical Review Letters*, Vol. 87, No. 22, p. 225701, 2001.
- [25] Kunie Ishioka, Muneaki Hase, Masahiro Kitajima, Ludger Wirtz, Angel Rubio, and Hrvoje Petek. Ultrafast electron-phonon decoupling in graphite. *Physical Review B*, Vol. 77, No. 12, p. 121402, 2008.
- [26] GC Cho, W Kütt, and H Kurz. Subpicosecond time-resolved coherent-phonon oscillations in gaas. *Physical review letters*, Vol. 65, No. 6, p. 764, 1990.
- [27] Ralph Ernstorfer, Maher Harb, Christoph T Hebeisen, Germán Sciaini, Thibault Dartigalongue, and RJ Dwayne Miller. The formation of warm dense matter: experimental evidence for electronic bond hardening in gold. *Science*, Vol. 323, No. 5917, pp. 1033–1037, 2009.
- [28] Pablo Maldonado, T Chase, AH Reid, X Shen, RK Li, K Carva, T Payer, M Horn von Hoegen, K Sokolowski-Tinten, XJ Wang, et al. Tracking the ultrafast nonequilibrium energy flow between electronic and lattice degrees of freedom in crystalline nickel. *Physical Review B*, Vol. 101, No. 10, p. 100302, 2020.
- [29] Isabella Gierz, Matteo Mitrano, Hubertus Bromberger, Cephise Cacho, Richard Chapman, Emma Springate, Stefan Link, Ulrich Starke, Burkhard Sachs, Martin Eckstein, et al. Phonon-pump extreme-ultraviolet-photoemission probe in graphene: Anomalous heating of dirac carriers by lattice deformation. *Physical Review Letters*, Vol. 114, No. 12, p. 125503, 2015.
- [30] Markus Breusing, Claus Ropers, and Thomas Elsaesser. Ultrafast carrier dynamics in graphite. *Physical review letters*, Vol. 102, No. 8, p. 086809, 2009.
- [31] Paul A George, Jared Strait, Jahan Dawlaty, Shriram Shivaraman, Mvs Chandrashekar, Farhan Rana, and Michael G Spencer. Ultrafast optical-pump terahertz-probe spectroscopy of the carrier relaxation and recombination dynamics in epitaxial graphene. *Nano letters*, Vol. 8, No. 12, pp. 4248–4251, 2008.
- [32] Cyril Jean, Laurent Belliard, Thomas W Cornelius, Olivier Thomas, Maria Eugenia Toimil-Molares, Marco Cassinelli, Loic Becerra, and Bernard Perrin. Direct observation of gigahertz coherent guided acoustic phonons in free-standing single copper nanowires. *The journal of physical chemistry letters*, Vol. 5, No. 23, pp. 4100–4104, 2014.
- [33] Sridhar Sadasivam, Maria KY Chan, and Pierre Darancet. Theory of thermal relaxation of electrons in semiconductors. *Physical review letters*, Vol. 119, No. 13, p. 136602, 2017.
- [34] Mark E Siemens, Qing Li, Ronggui Yang, Keith A Nelson, Erik H Anderson, Margaret M Murnane, and Henry C Kapteyn. Quasi-ballistic thermal transport from nanoscale interfaces observed using ultrafast coherent soft x-ray beams. *Nature materials*, Vol. 9,

- No. 1, pp. 26–30, 2010.
- [35] Junichiro Shiomi and Shigeo Maruyama. Non-fourier heat conduction in a single-walled carbon nanotube: Classical molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, Vol. 73, No. 20, p. 205420, 2006.
- [36] AM Lindenberg, I Kang, S Lee Johnson, T Missalla, PA Heimann, Z Chang, Jörgen Larsson, PH Bucksbaum, HC Kapteyn, HA Padmore, et al. Time-resolved x-ray diffraction from coherent phonons during a laser-induced phase transition. *Physical review letters*, Vol. 84, No. 1, p. 111, 2000.
- [37] Jan Winter, Stephan Rapp, Maximilian Spellaue, Constanze Eulenkamp, Michael Schmidt, and Heinz P Huber. Ultrafast pump-probe ellipsometry and microscopy reveal the surface dynamics of femtosecond laser ablation of aluminium and stainless steel. *Applied Surface Science*, Vol. 511, p. 145514, 2020.
- [38] Jan Winter, Stephan Rapp, Michael Schmidt, and Heinz P Huber. Ultrafast laser processing of copper: A comparative study of experimental and simulated transient optical properties. *Applied Surface Science*, Vol. 417, pp. 2–15, 2017.
- [39] C-K Sun, F Vallée, L Acioli, EP Ippen, and JG Fujimoto. Femtosecond investigation of electron thermalization in gold. *Physical Review B*, Vol. 48, No. 16, p. 12365, 1993.
- [40] PP Pronko, PA VanRompay, C Horvath, F Loesel, T Juhasz, X Liu, and G Mourou. Avalanche ionization and dielectric breakdown in silicon with ultrafast laser pulses. *Physical Review B*, Vol. 58, No. 5, p. 2387, 1998.
- [41] Paul Allenspacher, Bernd Huettner, and Wolfgang Riede. Ultrashort pulse damage of si and ge semiconductors. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2002 and 7th International Workshop on Laser Beam and Optics Characterization*, Vol. 4932, pp. 358–365. International Society for Optics and Photonics, 2003.
- [42] B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, pp. 2248–2251, Mar 1995.
- [43] Wolfgang Kautek, Jörg Krüger, Matthias Lenzner, Sasa Sartania, Christian Spielmann, and Ferenc Krausz. Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20 fs and 3 ps. *Applied physics letters*, Vol. 69, No. 21, pp. 3146–3148, 1996.
- [44] A Rämmer, O Osmani, and B Rethfeld. Laser damage in silicon: Energy absorption, relaxation, and transport. *Journal of Applied Physics*, Vol. 116, No. 5, p. 053508, 2014.
- [45] Khanh Kieu and Masud Mansuripur. Femtosecond laser pulse generation with a fiber taper embedded in carbon nanotube/polymer composite. *Opt. Lett.*, Vol. 32, No. 15, pp. 2242–2244, Aug 2007.
- [46] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett. 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked ti:sapphire laser. *Opt. Lett.*, Vol. 16, No. 1, pp. 42–44, Jan 1991.

- [47] Melanie T. Asaki, Chung-Po Huang, Dennis Garvey, Jianping Zhou, Henry C. Kapteyn, and Margaret M. Murnane. Generation of 11-fs pulses from a self-mode-locked ti:sapphire laser. *Opt. Lett.*, Vol. 18, No. 12, pp. 977–979, Jun 1993.
- [48] R. Ell, U. Morgner, F. X. Kärtner, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi, M. J. Lederer, A. Boiko, and B. Luther-Davies. Generation of 5-fs pulses and octave-spanning spectra directly from a ti:sapphire laser. *Opt. Lett.*, Vol. 26, No. 6, pp. 373–375, Mar 2001.
- [49] Zhanwei Liu, Zachary M Ziegler, Logan G Wright, and Frank W Wise. Megawatt peak power from a mamyshev oscillator. *Optica*, Vol. 4, No. 6, pp. 649–654, 2017.
- [50] Andy Chong, Joel Buckley, Will Renninger, and Frank Wise. All-normal-dispersion femtosecond fiber laser. *Opt. Express*, Vol. 14, No. 21, pp. 10095–10100, Oct 2006.
- [51] William H. Renninger, Andy Chong, and Frank W. Wise. Giant-chirp oscillators for short-pulse fiber amplifiers. *Opt. Lett.*, Vol. 33, No. 24, pp. 3025–3027, Dec 2008.
- [52] E. J. R. Kelleher, J. C. Travers, E. P. Ippen, Z. Sun, A. C. Ferrari, S. V. Popov, and J. R. Taylor. Generation and direct measurement of giant chirp in a passively mode-locked laser. *Opt. Lett.*, Vol. 34, No. 22, pp. 3526–3528, Nov 2009.
- [53] Claude Aguergaray, David Méchin, Vladimir Kruglov, and John D. Harvey. Experimental realization of a mode-locked parabolic raman fiber oscillator. *Opt. Express*, Vol. 18, No. 8, pp. 8680–8687, Apr 2010.
- [54] Sergey Kobtsev, Sergey Kukarin, and Yurii Fedotov. Ultra-low repetition rate mode-locked fiber laser with high-energy pulses. *Opt. Express*, Vol. 16, No. 26, pp. 21936–21941, Dec 2008.
- [55] R. I. Woodward, E. J. R. Kelleher, T. H. Runcorn, S. Loranger, D. Popa, V. J. Wittwer, A. C. Ferrari, S. V. Popov, R. Kashyap, and J. R. Taylor. Fiber grating compression of giant-chirped nanosecond pulses from an ultra-long nanotube mode-locked fiber laser. *Opt. Lett.*, Vol. 40, No. 3, pp. 387–390, Feb 2015.
- [56] Xiaolong Tian, Ming Tang, Xueping Cheng, Perry Ping Shum, Yandong Gong, and Chinlon Lin. High-energy wave-breaking-free pulse from all-fiber mode-locked laser system. *Opt. Express*, Vol. 17, No. 9, pp. 7222–7227, Apr 2009.
- [57] Patrick Bowen, Miro Erkintalo, Richard Provo, John D. Harvey, and Neil G. R. Broderick. Mode-locked yb-doped fiber laser emitting broadband pulses at ultralow repetition rates. *Opt. Lett.*, Vol. 41, No. 22, pp. 5270–5273, Nov 2016.
- [58] ANDREW M. WEINER. *Ultrafast Optics*. WILEY, 2009.
- [59] Rick Trebino. *Frequency-resolved optical gating: the measurement of ultrashort laser pulses*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [60] KW DeLong, Rick Trebino, J Hunter, and WE White. Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation. *JOSA B*, Vol. 11, No. 11, pp. 2206–2215,

- 1994.
- [61] Rick Trebino and Daniel J Kane. Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses: frequency-resolved optical gating. *JOSA A*, Vol. 10, No. 5, pp. 1101–1111, 1993.
- [62] Philip B Allen. Theory of thermal relaxation of electrons in metals. *Physical review letters*, Vol. 59, No. 13, p. 1460, 1987.
- [63] Eugene G Gamaly. The physics of ultra-short laser interaction with solids at non-relativistic intensities. *Physics Reports*, Vol. 508, No. 4-5, pp. 91–243, 2011.
- [64] J.Paul Callan, Albert M.-T. Kim, Li Huang, and Eric Mazur. Ultrafast electron and lattice dynamics in semiconductors at high excited carrier densities. *Chemical Physics*, Vol. 251, No. 1, pp. 167 – 179, 2000.
- [65] J. P. Callan, A. M.-T. Kim, C. A. D. Roeser, and E. Mazur. Universal dynamics during and after ultrafast laser-induced semiconductor-to-metal transitions. *Phys. Rev. B*, Vol. 64, p. 073201, Jul 2001.
- [66] A. M.-T. Kim, J. P. Callan, C. A. D. Roeser, and E. Mazur. Ultrafast dynamics and phase changes in crystalline and amorphous gaas. *Phys. Rev. B*, Vol. 66, p. 245203, Dec 2002.
- [67] Helmut Kanter. Slow-electron mean free paths in aluminum, silver, and gold. *Physical Review B*, Vol. 1, No. 2, p. 522, 1970.
- [68] John J Quinn and Richard A Ferrell. Electron self-energy approach to correlation in a degenerate electron gas. *Physical Review*, Vol. 112, No. 3, p. 812, 1958.
- [69] David Pines. *Elementary excitations in solids*. CRC Press, 2018.
- [70] Yu A Il’Inskii and Leonid Veniaminovich Keldysh. *Electromagnetic response of material media*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [71] Rudolf Weber, Thomas Graf, Peter Berger, Volkher Onuseit, Margit Wiedenmann, Christian Freitag, and Anne Feuer. Heat accumulation during pulsed laser materials processing. *Optics express*, Vol. 22, No. 9, pp. 11312–11324, 2014.
- [72] Jörn Bonse, Steffen Baudach, Jörg Krüger, Wolfgang Kautek, and Matthias Lenzner. Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology. *Applied Physics A*, Vol. 74, No. 1, pp. 19–25, 2002.
- [73] Yong Jee, Michael F Becker, and Rodger M Walser. Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces. *JOSA B*, Vol. 5, No. 3, pp. 648–659, 1988.
- [74] Jeppe Byskov-Nielsen, Juha-Matti Savolainen, Martin Snogdahl Christensen, and Peter Balling. Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates. *Applied Physics A*, Vol. 101, No. 1, pp. 97–101, 2010.
- [75] D Ashkenasi, M Lorenz, R Stoian, and A Rosenfeld. Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation. *Applied*

- Surface Science*, Vol. 150, No. 1-4, pp. 101–106, 1999.
- [76] Chandra SR Nathala, Ali Ajami, Wolfgang Husinsky, Bilal Farooq, Sergey I Kudryashov, Albena Daskalova, Irina Bliznakova, and Andreas Assion. Ultrashort laser pulse ablation of copper, silicon and gelatin: effect of the pulse duration on the ablation thresholds and the incubation coefficients. *Applied Physics A*, Vol. 122, No. 2, p. 107, 2016.
- [77] Beat Neuenschwander, Beat Jaeggi, Marc Schmid, A Dommann, A Neels, T Bandi, and Guido Hennig. Factors controlling the incubation in the application of ps laser pulses on copper and iron surfaces. In *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVIII*, Vol. 8607, p. 86070D. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [78] K Furusawa, K Takahashi, H Kumagai, K Midorikawa, and M Obara. Ablation characteristics of au, ag, and cu metals using a femtosecond ti: sapphire laser. *Applied Physics A*, Vol. 69, No. 1, pp. S359–S366, 1999.
- [79] Hans R Bilger and Taufiq Habib. Knife-edge scanning of an astigmatic gaussian beam. *Applied optics*, Vol. 24, No. 5, pp. 686–690, 1985.
- [80] Shuntaro Tani and Yohei Kobayashi. Pulse-by-pulse depth profile measurement of femtosecond laser ablation on copper. *Applied Physics A*, Vol. 124, No. 3, p. 265, 2018.
- [81] Jesús A del Alamo and Richard M Swanson. Modelling of minority-carrier transport in heavily doped silicon emitters. *Solid-State Electronics*, Vol. 30, No. 11, pp. 1127–1136, 1987.
- [82] HR Shanks, PD Maycock, PH Sidles, and GC Danielson. Thermal conductivity of silicon from 300 to 1400 k. *Physical Review*, Vol. 130, No. 5, p. 1743, 1963.
- [83] P Flubacher, AJ Leadbetter, and JA Morrison. The heat capacity of pure silicon and germanium and properties of their vibrational frequency spectra. *Philosophical Magazine*, Vol. 4, No. 39, pp. 273–294, 1959.
- [84] YS Fedotov, AV Ivanenko, SM Kobtsev, and SV Smirnov. High average power mode-locked figure-eight yb fibre master oscillator. *Optics express*, Vol. 22, No. 25, pp. 31379–31386, 2014.
- [85] Miro Erkintalo, Claude Agueraray, Antoine Runge, and Neil GR Broderick. Environmentally stable all-pm all-fiber giant chirp oscillator. *Optics express*, Vol. 20, No. 20, pp. 22669–22674, 2012.
- [86] Antoine FJ Runge, Claude Agueraray, Neil GR Broderick, and Miro Erkintalo. Raman rogue waves in a partially mode-locked fiber laser. *Optics letters*, Vol. 39, No. 2, pp. 319–322, 2014.
- [87] 吉富大, 高田英行, 鳥塚健二, 小林洋平. 最適加工条件探索のためのパラメータ可変高出力フェムト秒ファイバーレーザーシステム. 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 名古屋国際会議場, 2018.

- [88] Oskar Armbruster, Aida Naghilou, Markus Kitzler, and Wolfgang Kautek. Spot size and pulse number dependence of femtosecond laser ablation thresholds of silicon and stainless steel. *Applied Surface Science*, Vol. 396, pp. 1736–1740, 2017.
- [89] Sven Martin, Andreas Hertwig, Matthias Lenzner, Jörg Krüger, and Wolfgang Kautek. Spot-size dependence of the ablation threshold in dielectrics for femtosecond laser pulses. *Applied Physics A*, Vol. 77, No. 7, pp. 883–884, 2003.
- [90] N Sanner, B Bussiere, O Utéza, A Leray, T Itina, M Sentis, JY Natoli, and M Commandré. Influence of the beam-focus size on femtosecond laser-induced damage threshold in fused silica. In *Commercial and Biomedical Applications of Ultrafast Lasers VIII*, Vol. 6881, p. 68810W. International Society for Optics and Photonics, 2008.
- [91] DA Zayarny, AA Ionin, SI Kudryashov, SV Makarov, AA Kuchmizhak, OB Vitrik, and Yu N Kulchin. Surface ablation of aluminum and silicon by ultrashort laser pulses of variable width. *JETP Letters*, Vol. 103, No. 12, pp. 752–755, 2016.
- [92] Dmitry A Zayarny, Andrey A Ionin, Sergey I Kudryashov, Sergey V Makarov, Alexander A Kuchmizhak, Oleg B Vitrik, and Yury N Kulchin. Pulse-width-dependent surface ablation of copper and silver by ultrashort laser pulses. *Laser Physics Letters*, Vol. 13, No. 7, p. 076101, 2016.
- [93] Beat Neuenschwander, Beat Jaeggi, Marc Schmid, Vincent Rouffiange, and Paul-E Martin. Optimization of the volume ablation rate for metals at different laser pulse-durations from ps to fs. In *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVII*, Vol. 8243, p. 824307. International Society for Optics and Photonics, 2012.
- [94] M Hashida, A.F Semerok, O Gobert, G Petite, Y Izawa, and J.F-Wagner. Ablation threshold dependence on pulse duration for copper. *Applied Surface Science*, Vol. 197-198, pp. 862 – 867, 2002. COLA'01 SI.
- [95] K. Furusawa, K. Takahashi, H. Kumagai, K. Midorikawa, and M. Obara. Ablation characteristics of au, ag, and cu metals using a femtosecond ti:sapphire laser. *Applied Physics A*, Vol. 69, No. 1, pp. S359–S366, Dec 1999.
- [96] J Xie, A Kar, et al. Laser welding of thin sheet steel with surface oxidation. *WELDING JOURNAL-NEW YORK-*, Vol. 78, pp. 343–s, 1999.
- [97] Grace Baysinger, Lev I Berger, RN Goldberg, HV Kehiaian, K Kuchitsu, G Rosenblatt, DL Roth, and D Zwillingner. Crc handbook of chemistry and physics. *National Institute of Standards and Technology*, 2015.
- [98] 国立天文台. 理科年表. 丸善, 2015.
- [99] Lev Aleksandrovich Akashev and Vladimir Ivanovich Kononenko. Optical properties of liquid aluminum and al–ce alloy. *High Temperature*, Vol. 39, No. 3, pp. 384–387, 2001.
- [100] Yiming Zhang, Julian RG Evans, and Shoufeng Yang. Corrected values for boiling

- points and enthalpies of vaporization of elements in handbooks. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 56, No. 2, pp. 328–337, 2011.
- [101] Zhen Tong, Shouhang Li, Xiulin Ruan, and Hua Bao. Comprehensive first-principles analysis of phonon thermal conductivity and electron-phonon coupling in different metals. *Physical Review B*, Vol. 100, No. 14, p. 144306, 2019.
- [102] Nikita Medvedev and Igor Milov. Electron-phonon coupling in metals at high electronic temperatures. *Physical Review B*, Vol. 102, No. 6, p. 064302, 2020.
- [103] Yuki Furukawa, Masaki Hashida, Sadaoki Kojima, Shunsuke Inoue, and Shuji Sakabe. Optical properties of titanium induced by below-ablation-threshold irradiation. *Applied Surface Science*, Vol. 515, p. 146047, 2020.
- [104] DM Simanovskii, HA Schwettman, H Lee, and AJ Welch. Midinfrared optical breakdown in transparent dielectrics. *Physical review letters*, Vol. 91, No. 10, p. 107601, 2003.
- [105] Jostein Thorstensen and Sean Erik Foss. Temperature dependent ablation threshold in silicon using ultrashort laser pulses. *Journal of Applied Physics*, Vol. 112, No. 10, p. 103514, 2012.
- [106] E Matthias, M Reichling, J Siegel, OW Käding, S Petzoldt, H Skurk, P Bizenberger, and E Neske. The influence of thermal diffusion on laser ablation of metal films. *Applied Physics A*, Vol. 58, No. 2, pp. 129–136, 1994.
- [107] J Güdde, J Hohlfeld, JG Müller, and E Matthias. Damage threshold dependence on electron–phonon coupling in au and ni films. *Applied Surface Science*, Vol. 127, pp. 40–45, 1998.

# 研究発表リスト

## 論文

1. Takashi Takahashi, Shuntaro Tani, Ryunosuke Kuroda and Yohei Kobayashi, "Precision measurement of ablation thresholds with variable pulse duration laser," Applied Physics A 126, 582 (2020)

## 国際会議

1. Takashi Takahashi, Shuntaro Tani, Ryunosuke Kuroda and Yohei Kobayashi, "Energy flow measurement during pulse laser ablation enabled by high-precision threshold determination," COLA 2019, Maui, USA, September 2019
2. Takashi Takahashi, Shuntaro Tani, Ryunosuke Kuroda, Kazuyuki Sakaue, Masakazu Washio and Yohei Kobayashi, "The impact of fluence and intensity on the pulse laser ablation," the 19th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM 2018), Mon-4-OR8, Edinburgh, June 2018

## 国内会議

1. 高橋孝, 谷峻太郎, 黒田隆之助, 小林洋平, "種々の材料に対するレーザーアブレーション閾値パルス幅依存性精密測定," 第81回応用物理学会秋季学術講演会 同志社大学 (2020.9)
2. 高橋孝, 谷峻太郎, 黒田隆之助, 小林洋平, "誘電体に対するレーザーアブレーション閾値のパルス幅依存性精密測定," 第67回応用物理学会春季学術講演会 上智大学 (2020.3)
3. 高橋孝, 谷峻太郎, 黒田隆之助, 小林洋平, "パルス幅可変高出力レーザーによる表面改質のパラメータ依存," 第80回応用物理学会秋季学術講演会 北海道大学 (2019.9)
4. 高橋孝, 谷峻太郎, 黒田隆之助, 坂上和之, 鷺尾方一, 小林洋平, "レーザーアブレーション閾値のフルエンス・パルス幅依存性精密測定," 第79回応用物理学会秋季学術講演会 名古屋国際会議場 (2018.9)
5. 高橋孝, 谷峻太郎, 黒田隆之助, 坂上和之, 鷺尾方一, 小林洋平, "レーザーアブレーション

閾値のフルエンス・パルス幅依存性.” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 早稲田大学 (2018.3)

## 学会誌

1. 小林洋平, 高橋孝, 谷峻太郎, ”レーザーアブレーションの学理解明と次世代レーザー加工に向けた自動計測技術開発,” 応用物理, Vol.89, No.12, p719-723 (2020)

## 受賞

1. 第 44 回 (2018 年春季) 応用物理学会 講演奨励賞受賞

# 謝辞

本論文は東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士課程において東京大学物性研究所小林研究室で行った研究をまとめたものです。本研究にあたり、非常に多くの方のご指導、ご協力をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

指導教官である小林洋平教授には修士1年半、博士3年間、大変お世話になりました。小林先生にはレーザー加工機を作り、そのレーザーを使って加工するという他の研究室では味わえない経験をさせていただきました。「作れないものは買ってはいけない」ということを言われたときは衝撃を受けましたが、自分で作るとこれまでブラックボックスだったものが明瞭になり、世界が開けて見えました。この全てを把握するという姿勢が研究者として重要なのだと気づかされました。今後は研究者としてではなくマネジメントという形で研究と関わりますが、小林研で培った知識や経験を生かしていきたいと思います。何かの機会と一緒に仕事できるのを楽しみにしています。長い間ありがとうございました。

同じく小林研助教の谷峻太郎氏にも大変お世話になりました。一を聞いたら十返ってくるその知識量には驚かされるばかりで、自分がまだまだ未熟であることを日々痛感させられました。私が素直ではなかったためにイラつかせてしまったこともあり、申し訳なく思います。最終的には谷さんの言っていたとおりになることが多く、感服することが多々ありました。谷さんのサポートのお陰で博士論文をまとめることができました。心から感謝致します。

同じく小林研特任助教の櫻井治之氏にも大変お世話になりました。1年という短い間でしたが、歳が近いということもあり大変親しくしていただきました。こまめにメンタル面を気遣っていただき何度も助けられました。今後は私が櫻井さんのメンタルをサポートできたらと思います。ありがとうございました。

産業技術総合研究所の黒田隆之介氏にも大変お世話になりました。黒田さんは私と出身高校とが同じで、鷺尾研出身だったということもあり不思議な縁を感じておりました。黒田さんには研究に専念するための環境を整えていただいたり、RAとして雇用して頂いたりなど大変お世話になりました。今後はプロジェクトをマネジメントする立場で研究者の力になれたらと思います。今後も宜しくお願い致します。

OPERANDO-OIL 先進コヒーレント光プロセスチームの鳥塚健二氏、田中真人氏、小川博嗣氏、盛合靖章氏、佐藤大輔氏、澁谷達則氏、寺澤英知氏、牛窪大樹氏にも大変お世話になりました。ミーティングでの有意義な議論、有益なアドバイスにより研究を円滑に進めることができました。特に盛合さん、澁谷さんには実験などで困ったときに相談に乗っていただきとても助かりました。

この場を借りて御礼申し上げます。

小林研 OB の中村卓磨氏（現 NIST）、乙津聡夫氏（現スペクトロニクス）、小菅淳氏（現原研）にも大変お世話になりました。レーザーに関して素人だった私にレーザーの基礎から応用まで大変多くのことを教えていただきました。乙津さんにはよくご飯に連れて行っていただき感謝しています。乙津さんがいなくなってからは外食する機会が減り、研究生活の楽しみの一つが失われてしまいました。小菅さんは日ごろから気さくに声を掛けていただき、また適切なアドバイス、適度なプレッシャーを掛けていただきました。小菅さんから受け継いだ観葉植物は枯らしてしまい大変申し訳なく思います。お三方の研究面、生活面でのサポート、ありがとうございました。

小林研技術職員の伊藤功氏、産業技術総合研究所の吉富大氏にも大変お世話になりました。伊藤さんには日々の研究サポートをしていただき大変感謝しております。特に実験室の空調については、何度もお手を煩わせました。私の研究が行えたのは伊藤さんが整えてくださった実験環境のお陰です。吉富さんはレーザーや測定に関するプロフェッショナルであり、参考になる部分がたくさんありました。特にレーザーを改良する際に吉富さんのアイデアがとても役立ちました。お二方ありがとうございました。

小林研同期の木村祥太氏にも大変お世話になりました。過酷な博士課程において、気軽に話しかけたり、相談したりすることができる同期の存在は大きく、精神的にも助けられることが多かったです。どちらかが欠けることなく、二人で卒業できること大変嬉しく思います。

小林研の学生メンバーである場本圭一氏、遠藤翼氏、島原光平氏、佐藤達郎氏、徐天予氏、石塚悠也氏、住谷大志氏とは楽しい研究生活を送らせていただきました。学生との何気ない会話に癒され、元気ももらっていました。みんなでやった卓球は楽しい思い出です。

事務の面では柴田亜矢子さん、三浦真帆さん、河野智恵美さんに大変お世話になりました。たくさん発注してしまい、お手を煩わせたと思います。多くの伝票処理や事務処理ありがとうございました。

田丸博晴特任准教授、芦原聡教授、石川顕一教授、三尾典克教授には本論文の審査委員を務めて頂きました。本論文をまとめる上で大変貴重なご助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

最後に、これまで経済的、精神的に支えてくれた家族に感謝いたします。