

フェムト秒レーザーによる物質プロセッシング

橋田 昌樹^{*,***}・藤田 雅之^{*}・節原 裕一^{**}

Material Processing with Femtosecond Laser

Masaki HASHIDA^{*,***}, Masayuki FUJITA^{*} and Yuichi SETSUHARA^{**}

Femtosecond lasers are promising tools for micro-machining requiring high surface quality and reliability, and new applications of lasers in industry are being developed at rapid pace. In some aspects, the femtosecond laser changes the mechanisms of laser-matter interaction. A technique to control the femtosecond laser-matter interaction and these recent results are reviewed briefly. Future possibility of material processing is discussed.

Key words: femtosecond laser, metals, laser ablation, micro-machining

フェムト秒レーザーの特徴は、短いパルス幅、高強度の点にある。絶縁体や半導体にこのような高強度レーザーを照射すると、多光子吸収過程の結果伝導電子が増え、金属と同じような振る舞いをし、波長より小さな領域に加工が行える。この加工技術は、高密度三次元光メモリー、次世代光通信用デバイスを製作できることから、透明材料¹⁻⁵⁾について精力的に研究が進められ、また医療関係^{6,7)}において、近視矯正、虫歯治療などで有力なツールとなることからその利用範囲は拡大している。金属、半導体、セラミックスといった材料についても、微細加工のための基礎データや物理モデルの構築が進められ、ナノメートルサイズの加工例が報告されており、それらを利用しうる応用分野の拡大、開拓の時期にさしかかろうとしている。

現在、課題とされている物理モデル構築⁸⁻¹²⁾については着実に進んでいるが、パラメーター（レーザー波長、パルス幅、レーザーフルエンス、標的物質、標的の表面状態）の多さが問題を複雑にしている。今後、実験データが蓄積されれば、さらに解明が進むものと考えられる。レーザーアブレーションで対象となる固体は金属、半導体、絶縁体に分類されるが、ここでは、その過程が他のものにも

共通している金属を中心にフェムト秒レーザーと物質の相互作用、精密加工制御のための計測手法を概観し、将来有望な応用研究について紹介する。

1. フェムト秒レーザーアブレーションの物理とその特徴

1.1 レーザーと物質との相互作用

レーザーと物質との相互作用は、ピコ秒の時間スケールを境に熱的過程、非熱的過程の領域に区分される。境界となる時間は自由電子から格子イオンへの衝突緩和時間 (τ_{e-p}) により決まるもので、対象物質、加熱温度により異なる。衝突緩和時間は電子-フォノンカップリングパラメーター¹³⁾から計算され、金属の場合、数ピコ秒程度⁸⁾と報告されている。衝突緩和時間よりも長いパルス幅のレーザーが物質に照射された場合、電子と格子イオンは平衡状態にあり、ともに同じ温度経過を示し熱的過程となる。一方、衝突緩和時間よりも短いパルス幅のレーザーでは、電子温度が格子イオン温度よりも十分に高い非平衡状態（2温度分布）を経て、レーザーが照射された後に格子イオンの加熱が始まる非熱的過程となる。図1には、銅をターゲット

* (財)レーザー技術総合研究所 (〒565-0871 吹田市山田丘 2-6)

** 京都大学大学院工学研究科 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

*** E-mail: hashida@ile.osaka-u.ac.jp

表1 金属元素の緩和時間と物理定数.

元 素	$\gamma \times 10^{10}$ ($\text{W cm}^{-3} \text{K}^{-1}$)	T_m (K)	k_0 ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_i ($\text{J cm}^{-3} \text{K}^{-1}$)	C_e' ($\mu\text{J cm}^{-3} \text{K}^{-2}$)	τ_{e-p} (ps)
Al	56.9	933.52	2.38	2.43	135	1.12
Cu	4.87	1356.55	3.97	3.45	96.7	17.49
Ni	36	1726.15	0.885	3.871	1070	9.63
Pb	11.7	600.65	0.349	1.482	131	3.3
Mo	13	2890.15	1.37	2.519	201	12.5
Au	2.27	1337.58	3.155	2.379	64.3	25.3
W	25.2	3683.15	1.174	2.586	136	6.1
Cr	42.95	2130.15	0.913	3.183	202.9	3.6
Nb	387.43	2741.15	0.541	2.273	720.8	0.73
Ti	188.78	1933.15	0.216	2.346	320.9	0.83

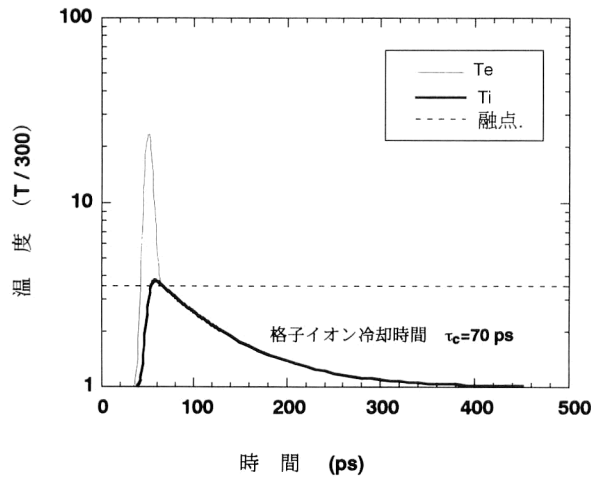


図1 衝突緩和時間より短い10 psのパルスレーザーを銅に集光照射したときの電子温度 T_e と格子イオン温度 T_i の時間経過.

として、衝突緩和時間より短い10 psのパルスレーザーを照射したときの、表面電子温度と格子イオン温度の時間経過⁸⁾の様子を示す。一般に、金属にとって短パルスとは、衝突緩和時間よりも短いパルス幅のレーザーをいう。表1には、電子-フォノンカップリングパラメーターが実験的に調べられている金属元素について、衝突緩和時間と物理定数をまとめた。表より、フェムト秒レーザーは、各元素の衝突緩和時間よりも短いパルス幅の領域にある。表中の衝突緩和時間 τ_{e-p} は、格子イオン温度 T_i を融点 T_m まで加熱したときのもので、次式から計算できる。

$$\tau_{e-p} = C_e' T_e / \gamma \quad (1)$$

$$T_e^2 = 2C_i / C_e' (T_m - T_0) \quad (2)$$

式(1),(2) および表中に示した記号はそれぞれ、 k_0 [$\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$] は熱伝導率、 C_i [$\text{J cm}^{-3} \text{K}^{-1}$] は格子イオンの熱容量、 T_m [K] は融点、 T_0 [K] はレーザー照射前の格子イオン温度、 T_e [K] は電子の加熱温度、 γ [$\text{W cm}^{-3} \text{K}^{-1}$] は電子-フォノンカップリングパラメーター、 C_e' [$\text{J cm}^{-3} \text{K}^{-2}$] は電子比熱を示す。電子温度がフェルミ温度以上にな

ると、上式では評価できなくなるので注意しなければならない。

パルスレーザーにより物質を融点¹⁴⁾を超える温度に加熱すると蒸発が起こり、加熱部が除去され“アブレーション”が起こる。アブレーション閾値は、金属の場合、融点に関係があることが報告されている。

1.2 熱拡散長

フェムト秒レーザーの特徴は熱拡散長を低減できる点にある。フェムト秒レーザーパルスを表面に照射したとき、熱拡散長 x_0 は電子温度の冷却時間を考慮¹⁵⁾して次式で表される。

$$x_0 = \left\{ \frac{128}{\pi} \right\}^{1/8} \left\{ \frac{k_0^2 C_i}{T_i \gamma^2 C_e'} \right\}^{1/4} \quad (3)$$

ここに、 T_i [K] は格子イオンの加熱温度を示す。例えば、銅を融点付近 ($T_i = T_m = 1356 \text{ K}$) までフェムト秒レーザーで加熱すると $x_0 = 329 \text{ nm}$ になる。一方、パルス幅が10 nsのレーザーによる加熱では、パルス照射中の熱拡散が無視できず熱拡散長は $x_{th} = 1.5 \mu\text{m}$ となり、フェムト秒レーザーのものより1桁程度長くなる。この拡散長 x_{th} は、パルス幅を τ_p として $x_{th} = (2k_0 \tau_p / C_i)^{0.5}$ の関係で表される。このことから、フェムト秒レーザーは熱影響部を最小限にできるため、微細加工で有力なツールとして利用されている。

1.3 多光子吸収過程

フェムト秒パルスレーザー光を集光すると高強度を実現でき、強い電磁場を形成できる。例えば、 $300 \mu\text{J}$ 、 100 fs のパルスを $20 \mu\text{m}$ にまで集光すると、 $10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ になる。パルス幅が10 nsのレーザーで同様の高強度を得るためには、 30 J のエネルギーを必要とする。真空中での光の電場の振幅 E [V m^{-1}] は、光強度 I [W cm^{-2}] により

$$E = 2.74 \times 10^3 \sqrt{I} \quad (4)$$

と表される。 $10^{15} \text{ W cm}^{-2}$ のレーザー強度は $8.6 \times 10^{10} \text{ V m}^{-1}$ に相当する。絶縁体や半導体にこのような高強度レー

レーザーを照射すると、多光子吸収過程（アバランシ過程よりも支配的）により価電子帯にある電子が伝導帯へ遷移し、伝導電子が増え金属と同じような振る舞いをする。\$m\$ 次の多光子吸収が起こった場合、その吸収係数 \$\xi_m\$ [cm\$^m\$ W\$^{-(m-1)}\$] がわかれば固体内のレーザー強度の減衰は侵入深さ \$z\$ [cm] に対して、

$$\frac{dI}{dz} = -\xi_m I^m \quad (5)$$

が成立する。時間的に矩形なパルスを仮定し、そのパルス幅 \$\tau_p\$ [s] とレーザーフルーエンス \$F\$ [J cm\$^{-2}\$] = \$I\tau_p\$ の関係から、アブレーション率 \$L_m\$ [cm shot\$^{-1}\$] は解析的に解くことができ

$$L_m = \frac{1}{(m-1)\xi_m} \left\{ \left(\frac{E_{th}}{\tau_p \xi_m} \right)^{(1-m)/m} - \left(\frac{F}{\tau_p} \right)^{1-m} \right\} \quad (6)$$

と表される。ここで \$\xi_m\$ [cm\$^m\$ W\$^{-(m-1)}\$] は多光子吸収係数、\$E_{th}\$ [J cm\$^{-3}\$] は融解熱で単位体積の固体を融解させるのに必要なエネルギーを表す。\$L_m=0\$ となる条件がアブレーション閾値 \$F_{th}\$ である。

$$F_{th} = \left(\frac{E_{th}}{\xi_m} \right)^{1/m} \tau_p^{(m-1)/m} \quad (7)$$

多光子吸収過程があるとアブレーション閾値はパルス幅に依存しその傾きから多光子吸収係数を得ることができる。また、パルス幅が短くなればなるほど、アブレーション閾値は低下し効率のよいアブレーションが実現できる。Preussら¹⁶⁾は、PTFE(polytetrafluoroethylene)、テフロンレーザーアブレーションに 500 fs, 248 nm のレーザーを使用し、二光子吸収係数 \$\xi_2=9.8\times 10^{-9}\$ cm W\$^{-1}\$, 融解熱 \$E_{th}=2500\$ J cm\$^{-2}\$ を得ている。金属についても、アブレーション閾値のパルス幅依存性から多光子吸収過程の可能性¹⁷⁾が指摘されている。図2には、銅のアブレーション閾値のパルス幅依存性を示す。アブレーション閾値は3つ (\$F_{1,th}\$,

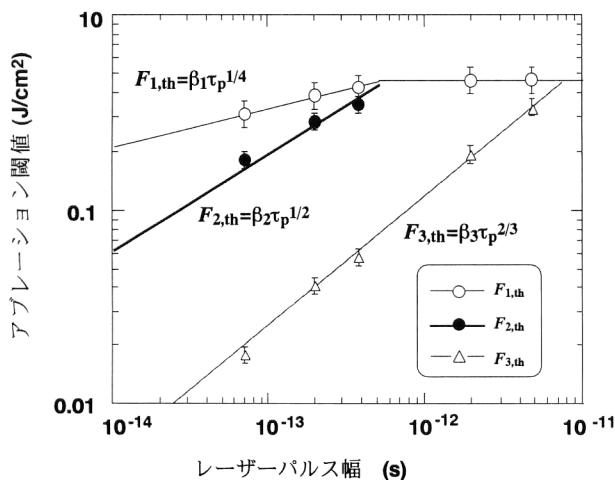


図2 アブレーション閾値のレーザーパルス幅依存性 (物質: 銅, 波長: 800 nm)。

\$F_{2,th}\$, \$F_{3,th}\$)あり、いずれもパルス幅に依存しており、\$F_{2,th}\$, \$F_{3,th}\$ は多光子吸収過程によるものとしてうまく説明される。金属の場合、多光子吸収の最高次数は仕事関数で決まっている。

2. プロセッシング制御のための計測法とシミュレーション

フェムト秒レーザーによる物質プロセスを制御するために、過渡的に変化する表面温度を精密に計測する手法が提案され、相互作用物理の議論も含めて飛躍的な進歩をもたらしてきた。ここでは、プロセッシング制御のための代表的な計測法について述べる。

2.1 クレーター分析法¹⁸⁻²¹⁾

本手法は、レーザーアブレーションによりできた金属表面の加工痕跡（クレーター）を顕微鏡観察し、レーザーフルーエンス、照射回数をパラメーターにして、その深さ、口径の変化から、微細加工のためのアブレーション率やアブレーション閾値を求めるものである。次の2つの手法が用いられる。

アブレーション率は1レーザーパルス照射当たりのクレーターの深さを意味し、次式で表記される¹⁹⁻²¹⁾。

$$L = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{E}{F_{th}} \right) \quad (8)$$

ここに、\$\alpha^{-1}\$ [cm] は光侵入長、\$F\$ [J cm\$^{-2}\$] は入射レーザーフルーエンスを示す。式(8)から、アブレーション閾値 \$F_{th}\$ は \$L=0\$ なるレーザーフルーエンスより評価される。

レーザーの空間プロファイルがガウス関数で表される場合、アブレーション閾値 \$F_{th}\$ [J cm\$^{-2}\$] は^{18,19,21)}

$$\Gamma = a \left\{ \ln \left(\frac{F}{F_{th}} \right) \right\}^{1/2} \quad (9)$$

で表される。ここに、\$F\$ [J cm\$^{-2}\$] は入射フルーエンス、\$a\$ [cm] は入射レーザービーム径を示す。アブレーション閾値 \$F_{th}\$ は \$\Gamma=0\$ なるレーザーフルーエンスから評価される。

図3には、金属の中で実験報告例が多く、かつ詳細に調べられている銅の実験報告^{19,21)}をまとめた(図中の●, ○で示した実験結果)。銅の結果は、傾きの異なる3つの対数成分からなっており、アブレーション閾値は3つ (\$F_{1,th}\$, \$F_{2,th}\$, \$F_{3,th}\$)あることが報告されている。また、アブレーション閾値のパルス幅依存性(図2)から、吸収過程についても議論されている。

本手法では、非常に地道な作業を必要とするが、加工制御のための重要な情報を得るだけでなく、吸収過程についての考察も行える。

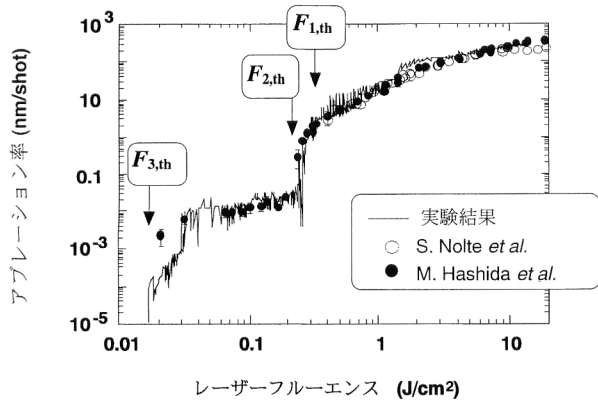


図3 アブレーション率のレーザーフルーエンス依存性 (物質: 銅, 波長: 800 nm).

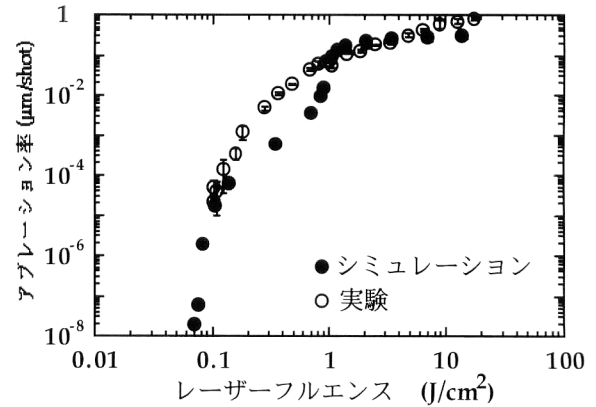


図5 アブレーション率のレーザーフルーエンス依存性 (物質: アルミニウム, パルス幅: 70 fs, 波長: 800 nm).

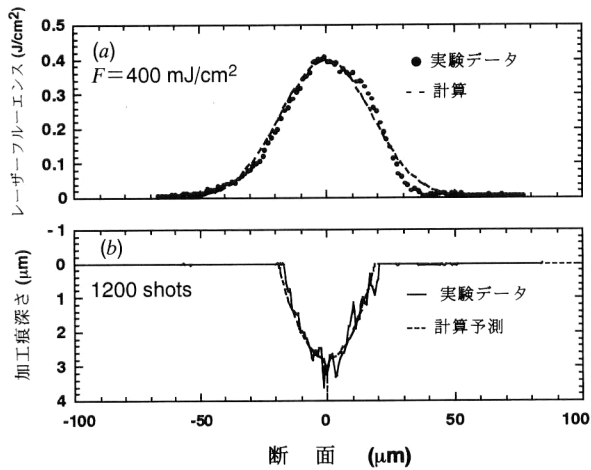


図4 加工痕形状の予測と実験結果. (a) レーザー空間プロファイルの断面, (b) 加工形状の断面 (物質: 銅, パルス幅: 70 fs, 波長: 800 nm).

最近注目されている手法^{11,22)}では、数時間でアブレーション率のレーザーフルーエンス依存性を得ることができる (図3中の実線)。これは、レーザーの空間プロファイルとクレーター形状を比較するもので、原理的には1つのクレーター形状から、アブレーション率のレーザーフルーエンス依存性を得ることができる。このレーザービームによりできるクレーター痕跡の空間プロファイルは、アブレーション率のレーザーフルーエンス依存性そのものとなる。この手法は、熱拡散の影響が無視できるほど小さくなるフェムト秒レーザーパルスの場合に有効なものである。これにより、実験条件 (レーザー波長, パルス幅, レーザーフルーエンス, 標的物質, 標的の表面状態, 雰囲気ガス種) が異なる場合でも、アブレーション閾値, アブレーション率を短時間に高精度測定を可能にした。結果から、銅のアブレーション閾値は3つ ($F_{1,th}$, $F_{2,th}$, $F_{3,th}$) があることが再確認された。

レーザーアブレーションによりできるクレーター形状

は、実験結果 (アブレーション閾値, アブレーション率) を使って予測することができる。ここで、集光スポットでのレーザーの空間プロファイルは、径が $50 \mu\text{m}$ のガウス関数を仮定 (図4(a)の破線) している。図4(b)の破線は、銅表面の加工形状の予測結果を示す。その正しさを確かめるための実験結果を図4(b)の実線で示す。実験結果は、アブレーション閾値フルーエンス (0.25 J cm^{-2}) を超える位置で明白なアブレーションが起こっており、予測した加工形状と非常に一致を示している。その他の金属元素 (Cu, Al, Fe, Ni, Mo, Zn, Pb) について実験結果を得ており、加工形状は予測どおりであることが報告されている。

2.2 シミュレーションコードの開発

フェムト秒アブレーション解析コードの開発は、実験結果をもとに改良が加えられ日々進歩している。理論解析で基礎となる有名な論文²³⁾は、自由電子と格子イオンの2温度モデルにより、超短パルスの効果を取り入れた解析である。この解析は、自由電子がレーザーを吸収し、自由電子と格子イオンの熱緩和により格子イオンの温度が上昇するというもので、融解、蒸発、潜熱の効果を取り入れておらず、フェムト秒レーザーアブレーションの解析には十分とはいえなかった。そこで、自由電子と格子イオンの2温度、レーザー電場による自由電子の強制振動、格子イオンの振動によるアブレーション、融解、蒸発、潜熱の効果、熱電子発生、プラズマの運動、内殻電子によるレーザー光の吸収を取り込んだ、フェムト秒レーザーアブレーションコードの開発が行われている。図5には、フルーエンスを変化させたときのアブレーション率を、実験およびシミュレーションコード²⁴⁾により評価し比較したものである。フルーエンスが 0.7 J cm^{-2} 程度以下の範囲になると、格子振動を考慮したモデルでは、フルーエンスが $0.3 \sim 0.7 \text{ J}$

cm⁻²程度の範囲で実験との差違がみられるが、閾値は非常によく一致している。コードのさらなる改良が必要であるが、着実に前進している。

3. フェムト秒レーザーの応用研究

3.1 元素分析

LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) 法による元素分析は固体、液体、粉末物質に利用できるため、放射性廃棄物の元素分析、MOX 燃料の品質管理、金属廃棄物の分別法の分野で注目されている²⁵⁾。現状では、レーザーとして、出力安定性、高出力の観点から、ナノ秒のパルス幅のものが使われている^{26,27)}。分析感度は最高で0.001%濃度で混合物質の成分分析結果が報告されている。これまでの問題点として、用いるレーザーのパルス幅が長いために、LIBS法により生成されるプラズマとレーザーとの相互作用の結果、分析感度が数パーセントにまで低下することがあった。近年、すべての元素においてより高い分析感度(数パーセント以下)を得るために、フェムト秒レーザーに置き換えることが検討されている²⁸⁾。フェムト秒レーザーの場合、プラズマが生成される時間(10⁻¹² s)よりもパルス幅が十分に短いため、プラズマによる測定感度の低下を無視でき、元素に関係なく高い分析感度を実現できる。また、フェムト秒レーザーでは、ナノ秒レーザーに比べて、きわめて低いレーザーエネルギーで同等の測定感度を実現できる。図6(a)には、LIBS法による銅合金の元素分析結果の一例を示す。図6(b)には、性能比較のため走査型電子顕微鏡を使ったX線分光(銅のK- α 線)法による結果を示す。LIBS法とは、レーザーを対象物質表面に集光照射して、生成されるプラズマの発光を分光器を使ってスペクトル分解し、物質の成分分析を行うものである。レーザーによるLIBS法の特徴は、空気中で実施できる点にある。このため、対象とする物質の大きさには制限はない。また、レーザービームをレンズで集光すれば、6 μ mの範囲にまで絞れるため、マイクロ成分分析できる。一方、

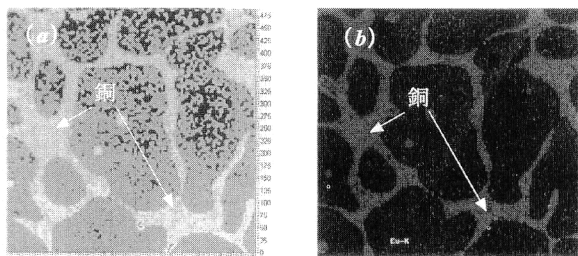


図6 銅合金の元素分析結果。(a) レーザーアブレーションプラズマ分光法 LIBS, (b) 走査型電子顕微鏡を使ったX線分光法。(カラー口絵参照)

集光せずに照射した場合、数ミリメートルの範囲のマクロ(平均的)成分分析に使える。この2つの手法により、MOX 燃料の品質管理がより高い信頼度でできる。放射性廃棄物の元素分析、金属廃棄物の分別法についても強力なツールになりうる。

3.2 精密加工

精密機器には、高精度の加工技術を使ってつくられた部品が用いられている。フェムト秒レーザーでナノメートルサイズの部品を安定につくれるようになれば、精密機器のサイズをマイクロサイズにまでミニチュア化することができる。近年、フェムト秒レーザーを使ったナノメートルサイズの加工例が報告されている。

フェムト秒レーザーによるアブレーション精密加工は、光学系の最適化により、集光スポット径よりも小さな径(レーザー波長以下)の加工を可能にしている。この精密加工は、熱的な影響を軽減できるフェムト秒レーザー特有の現象を利用したものである。Pronko ら²⁹⁾は、フェムト秒レーザーで集光スポット径よりもはるかに小さい直径の加工痕のできることを最初に観測した。レーザーフルエンスを閾値近傍に調整したフェムト秒レーザー(波長800 nm, パルス幅200 fs)を銀フィルム表面に集光照射(集光径3000 nm)し、口径300 nm加工痕を得ている。加工痕の口径はレーザー波長800 nmよりも十分小さく、フェムト秒レーザーの精密加工の精度は波長や集光径に制限されない。透明媒質についても同様の結果³⁰⁾が得られており、アブレーションのモデル化も試みられている。図7には、アブレーション精密加工によりできた金薄膜の穴あけ加工形状を示す。加工痕の直径は約580 nmであった。加工痕の直径はレーザーのスポット径50 μ mよりもはるかに小さい。パラメーター(レーザー波長, パルス幅, 集光光学径など)の最適化を行えば、さらに小さなナノオーダーの加工を可能にすると考えられるが、どこまで小さくできるかはわかっていない。

フェムト秒レーザーは、フルエンスを変化させることで、加工深さを1レーザー照射当たり100 nm shot⁻¹ ~ 0.1 Å shot⁻¹¹⁹⁻²¹⁾と広い範囲にわたって安定に制御す

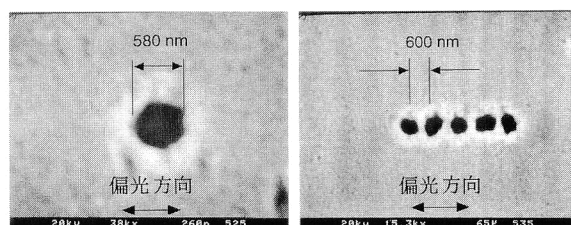


図7 金薄膜の微細加工(パルス幅:100 fs, 波長:800 nm)。

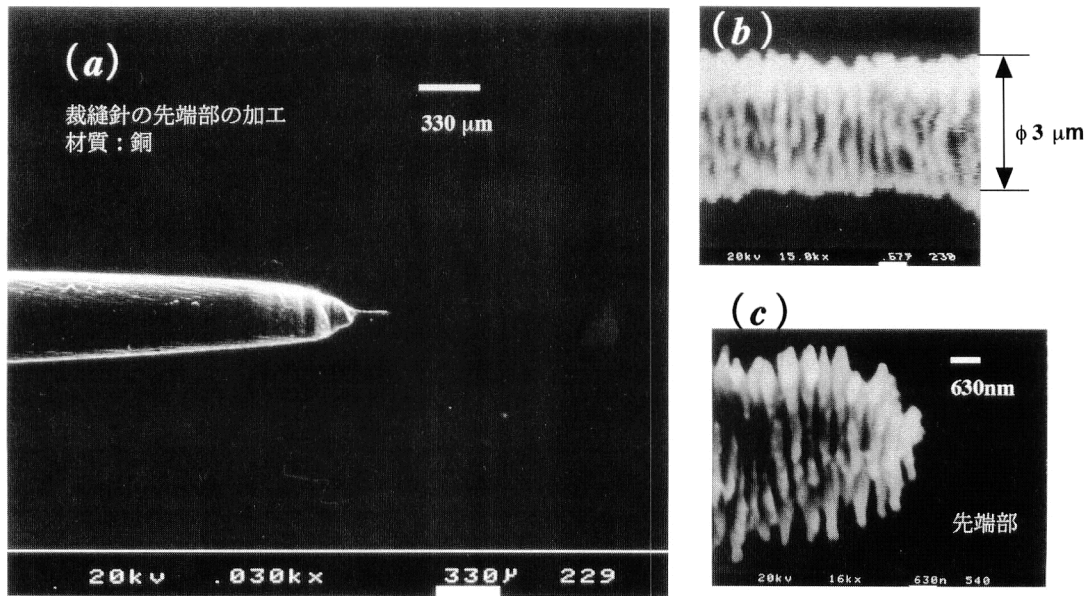


図8 銅の微細加工 (パルス幅：100 fs, 波長：800 nm).

ることができる。特に低フルーエンスでは、ピコ秒～ナノ秒のレーザーではみられない非常に浅い加工深さの領域があり、原子レベルでの加工の可能性を示唆している。この浅い加工深さの領域を使って、銅針の先端にレーザー旋盤³¹⁻³³⁾の原理で細いボルト状の細線の製作を試みた。図8には、製作された直径3 μm、長さ200 μmのボルト状細線の走査型電子顕微鏡観察写真を示す。図8(c)は先端部分を拡大したもので、ボルト状細線のピッチは、約260 nm、深さ約500 nmであった。フェムト秒レーザーの特徴を生かして、ナノスプリングや三次元構造物³⁴⁾の製作も行われている。

3.3 レーザーアブレーションによる周期構造

固体表面に高強度のレーザーを集光照射し、表面にできた加工痕の底面に周期的構造ができることは、ルビーレーザーによる半導体のダメージを分析して明らかにされた³⁵⁾。それを機にさまざまな固体物質について、レーザー波長、パルス幅をパラメーターとして多くの研究報告がなされてきた。周期構造は、入射光と表面にできるプラズマ波³⁶⁾もしくは散乱波³⁷⁾との干渉によりできる定在波が起因しており、また偏光方向にも依存することが報告されている。これまで報告³⁸⁾されている周期構造の間隔 d は、レーザーの入射角 θ に依存し、 $d = \lambda / (1 \pm \sin \theta)$ の関係で変化する。 $\theta = 0^\circ$ の入射角で、間隔 d は照射レーザー波長 λ と同程度で、それ以下になることはなかった。しかし、金属材料 (Cu, Fe, Al, Mo, Ni) について周期構造作製を行い、フェムト秒レーザーのフルーエンスを制御することで、製作される構造の周期間隔を波長よりも短くできるこ

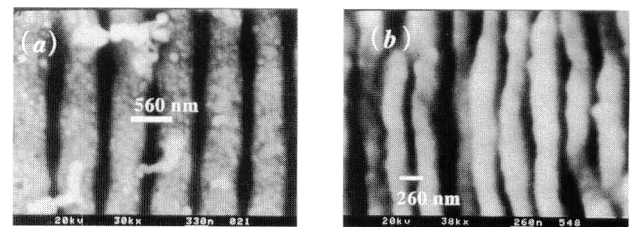


図9 アブレーション閾値近傍で観測される周期構造。(a) $12 \mu\text{J pulse}^{-1}$, (b) $3 \mu\text{J pulse}^{-1}$ (物質：銅, パルス幅：100 fs, 波長：800 nm)。

とが報告されている (図9)。フェムト秒レーザーを用いれば、金属表面の周期間隔を離散的 (約 $\lambda/2$, 約 $\lambda/3$) に変化させることができ、これまでにない結果である。この周期構造を利用した応用研究の模索が必要である。

3.4 レーザーアニーリング

フェムト秒レーザーは、トランジスタの微細化に必要とされている極浅接合を形成するための半導体不純物の新しいドーピング技術³⁹⁾としても有効と考えられる。従来のアニーリング技術は熱平衡状態での固相拡散を利用するもので、不純物ドーパ層の活性化自体には有効であるが、拡散長を短く抑制することは困難で基板に深く侵入してしまう問題があった。フェムト秒レーザーを用いて熱的に非平衡状態で直接格子振動を誘起できれば、20 nm程度の浅い領域に不純物イオンの拡散を促進することができるものと予想されている。新技術としての可能性を検討するため、100 fs, 800 nmのレーザーでSiの直接格子振動誘起が試みられている。本研究は始まったばかりであり、結果を解釈するため、レーザー強度などをパラメーターとして

さらに詳しい実験が遂行されている。浅い領域に不純物イオンの拡散を抑えることができれば、本手法は、超 LSI デバイスの高性能化と高集積化のための次世代技術となるであろう。

3.5 薄膜作製

フェムト秒レーザーを薄膜作製に用いる効果として、放出される荷電粒子の運動エネルギーが高いことがあげられる。ナノ秒のレーザーに比べて運動エネルギーは数十倍高く、容易に 700~1000 eV が得られる。Qian ら⁴⁰⁾ は、250 fs, 780 nm のレーザーでグラファイト表面をアブレーションさせ、ダイヤモンド様炭素膜 (diamond like carbon) を作製している。作製された膜の特性 (バンドギャップ, sp^3 結合状態割合) は、レーザー強度により変化し、最大で 1.2 eV のバンドギャップ, 60% の sp^3 結合状態割合であった。

フェムト秒レーザーを凝固アセトンに照射し、炭素系薄膜の作製も試みられている^{41,42)}。この手法の特長は、薄膜作製のための基板加熱がいらぬ点と、多光子吸収過程により選択的に凝固アセトンのみをアブレーションできる点にある。130 fs, 790 nm のレーザーで、凝固アセトンをターゲットとして、41% の sp^3 結合状態割合でダイヤモンド様炭素膜が作製されている。

フェムト秒レーザーは、固体を局所的に急加熱、急冷するもので、他の手法にはない特長をもっている。この特長は、加熱モデルを使って 30 年ほど前から予測されていたが、フェムト秒レーザーの出現によって、微細加工で明らかにされてきた。最近の研究報告では、周期構造にみられるようにレーザー偏光などにも依存していることから、偏光制御によるナノ加工技術として利用されるものと考えられる。また、レーザーアニーリング技術はトランジスターの微細化にも有効であることから、エレクトロニクス、ナノテクノロジーに貢献できる新技術として期待が高まっている。フェムト秒レーザーを使った応用研究は、氷山の一角が報告されている状況で当分目を離せない。

文 献

- 1) M. Watanabe, S. Joudkaizs, S. Matsuo, J. Nishii and H. Misawa: "Crosstalk in photoluminescence readout of three-dimensional memory in vitreous silica by one- and two-photon excitation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) 6763-6767.
- 2) 三澤弘明: "フェムト秒超加工による透明誘電体材料の機能化", *レーザー研究*, **30** (2002) 239-243.
- 3) E. N. Glezer, M. Milpsavljevic, L. Huang, R. J. Finlay, T.-H. Her, J. P. Callan and E. Mazur: "Three-dimensional optical storage inside transparent materials," *Opt. Lett.*, **21**

(1996) 2023-2025.

- 4) K. Kawamura, N. Sarukura, M. Hirano, N. Ito and H. Hosono: "Periodic nanostructure array in crossed holographic gratings on silica glass by two interfered infrared-femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 1228-1230.
- 5) 河村賢一, 平野正浩, 細野秀雄: "フェムト秒レーザーのシングルパルス干渉露光による無機材料の微細加工とその応用", *レーザー研究*, **30** (2002) 244-250.
- 6) J. M. Hopkins, W. Sibbett: "フェムト秒の新たな革命「フェムト秒技術」", *日経サイエンス*, 11月号 (2000) 20-31.
- 7) J. Neev, L. B. D. Silva, D. Feit, M. D. Perry, A. M. Rubenchik and B. C. Stuart: "Ultrashort pulse lasers for hard tissue ablation," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **2** (1996) 790-800.
- 8) S. I. Anisimov and B. Rethfeld: "On the theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal," *Proc. SPIE*, **3093** (1997) 192-203.
- 9) B. S. Lik'yanchuk, S. I. Anisimov and Y. F. Lu: "Dynamics of subpicosecond laser ablation, example by moments technique," *Proc. SPIE*, **4423** (2001) 141-152.
- 10) M. Libenson: "Non-equilibrium heating and cooling of metals under action of super short laser pulse," *Proc. SPIE*, **4423** (2001) 1-7.
- 11) E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davis and V. T. Tikhonchuk: "Ablation of solids by femtosecond lasers; Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics," *6th Int. Conf. on Laser Ablation 2001* (Tsukuba, 2001) p. 31.
- 12) S. I. Anisimov, N. A. Inogamov, A. M. Orpartin, B. Rethfeld, T. Yabe, M. Ogawa and V. E. Fortov: "Pulse laser evaporation: Equation-of-state effects," *Appl. Phys. A*, **69** (1999) 617-620.
- 13) S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: "Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon cooling constant λ in metallic superconductors," *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 2172-2175.
- 14) C. Chaleard, V. Detalle, S. Kocon, J.-L. Lacour, C. Nouvellon, P. Mauchien, B. Salle and A. Semerok: "Experimental investigation of laser ablation efficiency of metals," *Proc. SPIE*, **3404** (1998) 432-440.
- 15) P. B. Corkum, F. Brunel and N. K. Sherman: "Thermal response of metals to ultrashort-pulse laser excitation," *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 2886-2889.
- 16) S. Preuss, M. Spath, Y. Zhang and M. Stuke: "Time resolved dynamics of subpicosecond laser ablation," *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 3049-3051.
- 17) D. M. Riffe, X. Y. Wang, M. C. Downer, D. L. Fisher, T. Tajima and J. L. Erskine: "Femtosecond thermionic emission from metals in the space-charge-limited regime," *J. Opt. Soc. Am. B*, **10** (1993) 1424-1435.
- 18) J. Jandeleit, G. Urbasch, H. D. Hoffmann, H. -G. Treush and E. W. Kreutz: "Picosecond laser ablation of thin copper films," *Appl. Phys. A*, **63** (1996) 117-121.
- 19) M. Hashida, A. Semerok, O. Gobert, G. Petit and J. -F. Wagner: "Ablation thresholds of metals with femtosecond laser pulses," *Proc. SPIE*, **4423** (2001) 178-185.
- 20) K. Furusawa, K. Takahashi, S. Cho, H. Kumagai, K. Midorikawa and M. Obara: "Pulse duration dependence of

- metal ablation using femtosecond titanium sapphire laser,” Proc. SPIE, **3885** (2001) 509-516.
- 21) S. Nolte, C. Momma, H. Jacobes, A. Tunnermann, B. N. Chichikov, B. Wellegehausen and H. Welling: “Ablation of metals by ultrashort laser pulses,” J. Soc. Am. B, **14** (1997) 2716-2722.
 - 22) 橋田昌樹, 古河裕之, 藤田雅之: “金属のフェムト秒レーザーアブレーション”, ILT 2001 年報 ((財)レーザー技術総合研究所, 2001) pp. 41-45.
 - 23) S. I. Anisimov, A. M. Bonch-Bruevich, M. A. El’Yanhevich, Y. A. Imas, N. A. Paulenko and G. S. Romanov: “Effect of the powerful light fluxes on metals,” Sov. Phys. Tech. Phys., **11** (1967) 945.
 - 24) H. Furukawa and M. Hashida: “Simulation on femtosecond laser ablation,” *6th Int. Conf. on Laser Ablation 2001* (Tsukuba, 2001) p. 161.
 - 25) P. Fichet, P. Mauchien and C. Moulin: “Determination of impurities in uranium and plutonium dioxides by laser-induced breakdown spectroscopy,” Appl. Spectrosc., **53** (1999) 1111-1117.
 - 26) C. Geertsen, J. L. Lacour, P. Mauchien and L. Pierrard: “Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminium samples,” Spectrochim. Acta B, **51** (1996) 1403-1416.
 - 27) B. Salle, M. N. Libenson, P. Mauchien, G. Petite, A.-F. Semerok and J.-F. Wagner: “Laser plasma limiting effects at nanosecond laser microablation,” Proc. SPIE, **3882** (1999) 56-67.
 - 28) B. Salle, O. Gobert, P. Meynadier, M. Operix, G. Petite and A. Semerok: “Femtosecond and picosecond laser microablation: Ablation efficiency and laser microplasma expansion,” Appl. Phys. A, **69** (1999) S381-S383.
 - 29) P. Pronko, S. K. Dutta, J. Squier, J. V. Rudd, D. Du and G. Mourou: “Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm,” Opt. Commun., **144** (1995) 106-110.
 - 30) S. Guizard, A. Semerok, J. Gaudin, M. Hashida, P. Martin and F. Quere: “Femtosecond laser ablation of transparent dielectrics: Measurement and modelisation of crater profiles,” Appl. Surf. Sci., **186** (2002) 364-368.
 - 31) 河村良行, 豊田浩一: “レーザー旋盤による微小立体形状加工法の研究開発”, レーザー研究, **23** (1995) 676-683.
 - 32) 河村良行: “レーザー旋盤加工法”, レーザー研究, **24** (1996) 460-466.
 - 33) 河村良行, 竹中篤司: “5軸マイクロレーザー加工装置の開発”, レーザー研究, **27** (1999) 45-47.
 - 34) D. Bauerle ed.: *Laser Processing and Chemistry*, 3rd edition (Springer-Verlag, 2000) pp. 262-394.
 - 35) M. Birnbaum: “Semiconductor surface damage produced by ruby laser,” J. Appl. Phys., **36** (1965) 3688-3689.
 - 36) A. M. Bonch-Bruevich, M. N. Libenson, V. S. Markin and V. Trubaev: “Surface electromagnetic waves in optics,” Opt. Eng., **31** (1992) 718-730.
 - 37) D. C. Emmony, R. P. Howson and L. J. Willis: “Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm ,” Appl. Phys. Lett., **23** (1973) 598-600.
 - 38) E. E. B. Campbell, D. Ashkenasi and A. Rosenfeld: “Ultra-short-pulse laser irradiation and ablation of dielectrics,” Mater. Sci. Forum, **301** (1999) 123-144.
 - 39) Y. Setsuhara, B. Mizuno, M. Takase, M. Hashida, M. Fujita and S. Adachi: “Coherent phonon excitation as nonequilibrium dopant activation process for ultra-shallow junction formation,” *Extended Abstracts of the 2nd Int. Conf. on Junction Technology* (2001) pp. 103-106.
 - 40) F. Qian, R. K. Singh, S. K. Dutta and P. P. Pronko: “Laser deposition of diamondlike carbon films at high intensities,” Appl. Phys. Lett., **67** (1995) 3120-3122.
 - 41) M. Okoshi, S. Higuchi and M. Hanabusa: “Femtosecond laser ablation of frozen acetone for deposition of diamond-like carbon films,” J. Appl. Phys., **86** (1999) 1768-1770.
 - 42) M. Okoshi, S. Higuchi and M. Hanabusa: “Deposition of diamond-like carbon films by femtosecond laser ablation using frozen acetone target,” Appl. Surf. Sci., **154/155** (2000) 376-381.

(2002年5月17日受理)