

レーザーアブレーションプラームのダイナミクスとアブレーションによる物質合成

岡田 龍雄

Dynamics of Laser-Ablation Plume and Application of Laser Ablation into Material Synthesis

Tatsuo OKADA

This article reviews the fundamental aspect of the laser ablation and the applications of laser ablation into material synthesis. Firstly we describe the dynamics of laser-ablation plume during thin film deposition, nano-particle and nano-tube syntheses by the laser ablation in a background gas by means of a various types of optical methods for the plume diagnostics. Then we describe the recent topics in the thin film deposition and in the synthesis of the nano-structured materials such as nano-particles and nano-tubes.

Key words: laser ablation, thin film, nano-particle, nano-tube, plume dynamics, laser spectroscopy

レーザーアブレーションとは、固体あるいは液体表面（以下ターゲットと略す）を強力なパルスレーザーで照射したとき、ターゲットの構成物質が爆発的に放出される現象である。レーザーアブレーション現象に着目した最初の研究報告は、ルビーレーザーの発明直後にまで遡ることができる。最近、エキシマーレーザーやフェムト秒 (fs) レーザーの実用化に伴って、固体表面形状の微細加工、薄膜の作製、超微粒子の合成など、レーザーアブレーション現象を利用した材料プロセッシングの研究が大変活発に行われている¹⁾。

一方、レーザーアブレーションを利用した材料プロセッシングでは、加工特性や合成された薄膜の特性が、アブレーションで放出された粒子の挙動や組成によって大きな影響を受ける。そこで、レーザーアブレーションのメカニズムの解明や、より高性能なプロセッシングの開発を目指して、アブレーションプラーム中の粒子挙動の研究も多数報告されている。時間・空間的に激しく変化するプラーム中の粒子挙動の計測は、レーザーを用いた光計測、特に画像

計測がその威力を発揮できる格好の対象でもある²⁻⁴⁾。

本稿では、レーザーアブレーションプラームの光学的計測と、それをを用いて明らかになったプラーム中の粒子挙動について述べた後、レーザーアブレーションによる薄膜作製やナノ微粒子・ナノワイヤーの合成について最近の話題を紹介する。

1. アブレーションプラームの光学的計測

1.1 レーザーアブレーションプラームと粒子計測

固体表面にパルスレーザー光を照射したときアブレーションに至る現象は、レーザーのパルス幅や波長に大きく依存する。レーザー光から電子に与えられたエネルギーが固体の格子振動に熱緩和する時間が1 ps程度であるので、レーザーのパルス幅が1 psより長い短いかで現象が大きく異なる。より詳しくは、文献1)を参照いただきたい。なお、本報告での文献は主に文献1)の参考文献以降のものを引用するようにしたことを断っておく。さて、アブレーションプラーム中には、イオン、中性の原子・分子、ク

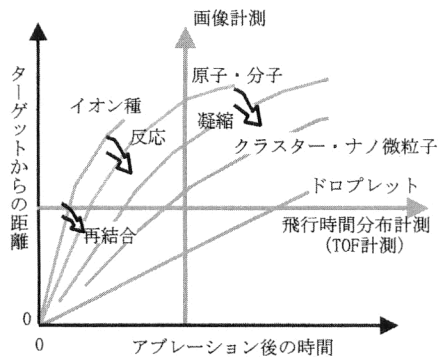


図1 レーザーアブレーションルーム中の粒子と計測法。

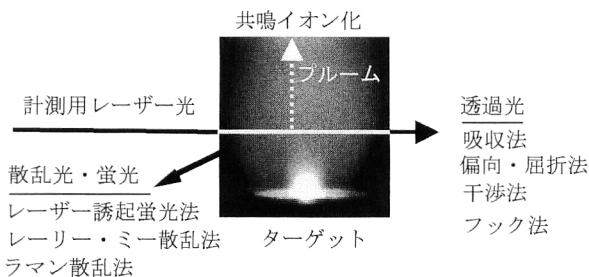


図2 さまざまなレーザー計測法。

ラスタ、大きさがミクロンサイズのドロプレットとよばれる粒子など、さまざまな粒子が含まれる。薄膜作製のように、ナノ秒パルスでアブレーションフルエンスが数百 mJ/cm^2 から数 J/cm^2 の範囲では、中性原子や分子が主要な構成要素と考えられている。

計測の対象は、放出粒子の同定、その速度分布、空間分布などである。これらの計測を通して、ガス中での粒子の輸送反応過程などのダイナミクスの解明が可能になる。その際、図1に示すように、ターゲットから一定の場所でアブレーション後の粒子密度の時間変化を測定する飛行時間分布計測法 (TOF) と、アブレーション後一定の時刻の空間分布を計測する画像計測法に大別できる。真空雰囲気でのアブレーションでは TOF は有用であるが、ガス雰囲気中では粒子速度や密度は時間的にも空間的にも大きく変化するので、画像計測法が特に有効である。

1.2 プルムの光学的計測法

プルム内の粒子の挙動を計測するのに、プルムの自発発光の計測や、図2に示すようなさまざまなレーザー計測法が用いられている。このうち特に重要なのは、高速発光画像計測⁵⁾、レーザー誘起蛍光法 (LIF)^{6,7)}、レイリー・ミー散乱法⁸⁻¹⁰⁾、シャドウグラフやシュリーレン^{11,12)} を用いた画像計測である。これらについては、次節で詳しく述べる。この他には、吸収法¹³⁻¹⁶⁾、キャビティリングダウン法¹⁷⁾、フック法¹⁸⁾、ラマン散乱法などがある¹⁹⁾。

吸収法や発光分光法は、装置構成も簡便で、実際の物質

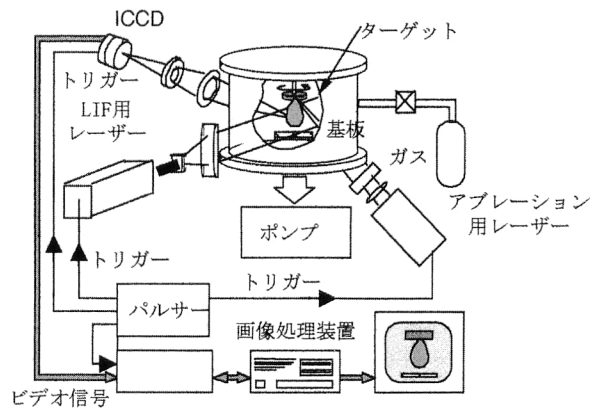


図3 レーザー誘起蛍光法によるプルムの画像計測装置。

プロセスで制御用のモニター装置にも適している。実例としては、半導体レーザーを光源とした吸収分光装置が、レーザーアブレーションによる成膜の速度のモニター用として市販されている。

1.3 プルムの画像計測

プルムの計測には、前節のようにさまざまな方法が適用されているが、ガス雰囲気中の粒子の挙動は時間的、空間的に激しく変化しているため、プルムの挙動を理解するには画像計測が特に有効である²⁰⁾。ここでは、画像計測によるプルム中の粒子挙動の計測について述べる。

図3に、PLD (pulsed laser deposition) による薄膜作製やナノ微粒子の合成プロセスを対象にした LIF 画像計測装置の構成例を示す。適当な雰囲気ガス中で固体ターゲットをアブレーションする。アブレーション用のレーザーには、エキシマーレーザーや $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーの高調波などの紫外ナノ秒パルスレーザーが多く用いられている。LIF による可視化では、測定する粒子の共鳴線に同調した波長可変レーザー光をシート状にしてプルムを輪切りにするように入射し、共鳴励起された粒子の蛍光の空間分布、すなわち粒子密度の空間分布をゲートイメージングテンシファイアー付 CCD (gated-ICCD) カメラで撮像する。この方法では、1回のアブレーションごとに1枚の撮像しかできないため、プルムの時間変化を追跡するには、アブレーションイベントごとにアブレーション用レーザーと計測用レーザーの発振タイミングを変化させて撮像する。

LIF 計測によるプルムの画像測定固有の問題点として、ドップラー効果や蛍光のクエンチングによる画像の歪みがある。図3のようにターゲット面に平行に計測用レーザーを入射する場合、計測用レーザー入射方向の粒子速度に比例して共鳴周波数がドップラーシフトするので励起効率が時間・場所により異なる。図4は、計測用レーザーの

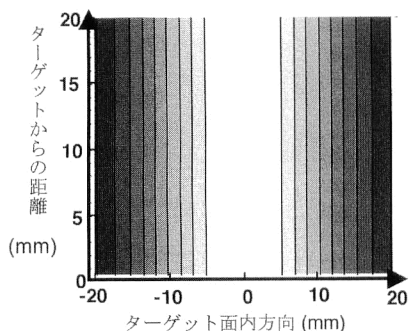


図4 ドップラー効果による画像信号感度の空間分布. 詳しくは本文参照.

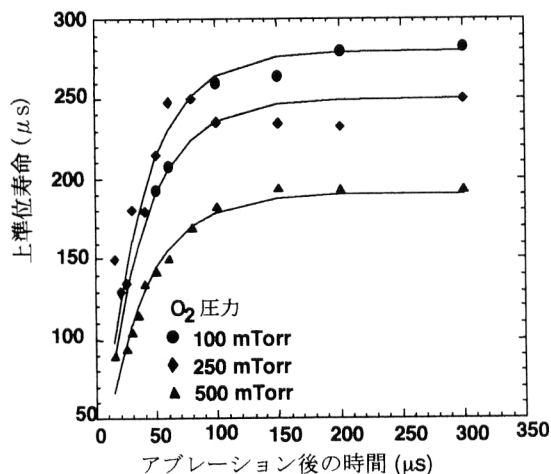


図5 アブレーションプラーム中の BaO 分子の励起準位寿命の時間変化. 雰囲気ガスは酸素, アブレーション直後は頻繁に起こる衝突クエンチングのため寿命が短い.

スペクトルに, 市販の狭帯域波長可変レーザーの典型的値である 0.2 cm^{-1} のガウス型形状を仮定して, 非飽和励起のもとで計算した励起効率を示す. アブレーション後 $5 \mu\text{s}$ での励起効率の空間分布を 10% ごとの感度で示してある. 効率が 10% 以内で均一なのはターゲット面に沿って 5 mm 以内の範囲である.

雰囲気ガス中のアブレーションでは, 衝突クエンチングにより, 蛍光量子収率が時間・場所とともに変化する. 結果的に, これが画像の歪みを引き起こす. 酸素ガス中で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) をアブレーションして生成したプラーム中の BaO 分子の寿命が, アブレーション後の時間とともに変化する様子を図 5 に示す. プラームが衝撃波を駆動しながら膨張するアブレーション後 $100 \mu\text{s}$ までは, クエンチングの影響が非常に大きいことがわかる. 一方, クエンチングにより短くなった蛍光ライフタイムの空間分布をマッピングすれば, 粒子間の衝突が激しく起こっている領域を可視化することもできる²¹⁾.

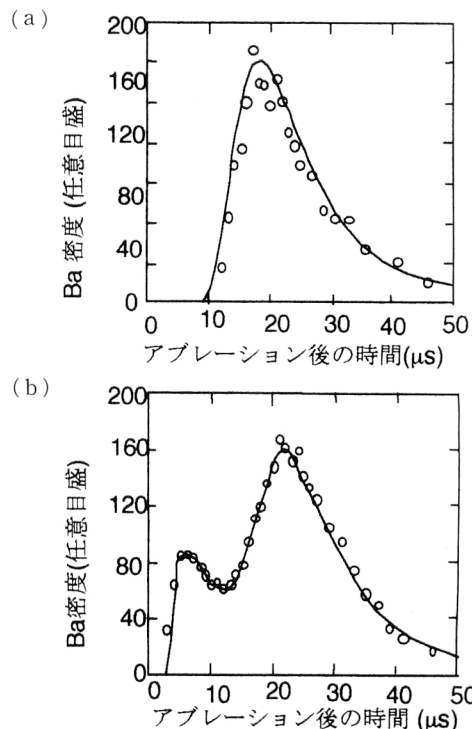


図6 Ba 原子の飛行時間分布例. (a) フルーエンス 0.2 J/cm^2 , (b) フルーエンス 2.2 J/cm^2 . ターゲットから 63 mm の位置で Ba 原子密度のアブレーション後の時間変化を LIF で計測.

1.4 プルーム中の粒子挙動

1.4.1 速度分布

図 6 は, YBCO を真空雰囲気中でアブレーションしたときのターゲットから 63 mm の位置で観測した Ba 原子の TOF 分布例である²²⁾. 図では, アブレーション用の KrF レーザーの照射フルーエンスが 0.2 J/cm^2 と 2.2 J/cm^2 の場合が示してある. フルーエンスが 0.2 J/cm^2 と小さいときでも最速原子のエネルギーは約 30 eV に達し, その分布は図に実線で示してあるようにシフトしたマクスウェル分布で記述できる²²⁾. このような高速の中性粒子の存在がアブレーションプラームの特徴のひとつであり, これが成膜の際に膜面上での粒子のマイグレーションを促進し, 高品位の膜をつくるのに有効に働くと思われる.

フルーエンスが大きくなると, 低速と高速成分の二成分分布になってくる. 最速の粒子の運動エネルギーは 100 eV を超えるようになる. しかし, このような高速中性粒子がどのようなメカニズムで発生するかは必ずしも明確になっていない. 一方, 100 eV を超えるような高速粒子が膜表面に入射すると, 欠陥の生成を通じて膜質を劣化させるとも考えられている.

1.4.2 プルームの膨張と反応

図 7 は, 酸素ガス中で YBCO をアブレーションしたときに基底状態の YO 分子が膨張する様子を示している²³⁾.

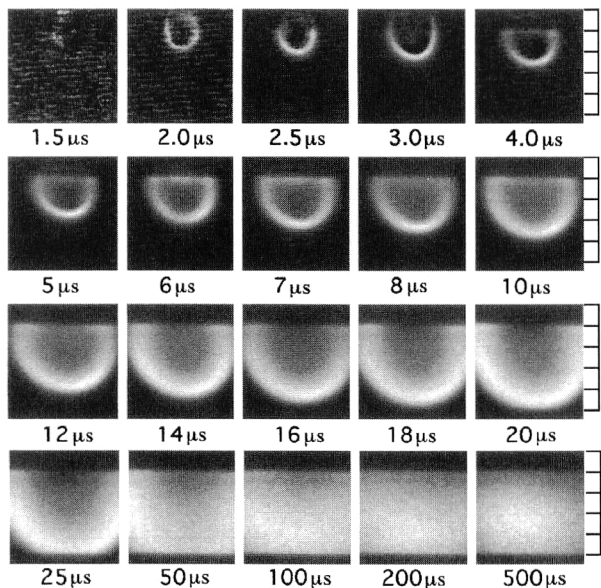


図7 酸素ガス中でYBCOをアブレーションしたときのYO分子の挙動。酸素ガス圧力は50 mTorr、図中の数字はアブレーション後の時間、ターゲットは各写真の上端にあり、斜め下よりレーザー光を照射している（以下プルームの画像に共通）。明るいところが密度の濃い領域に対応、右側の目盛りは1目盛り10 mm。

雰囲気ガスは50 mTorrの酸素ガスである。雰囲気ガスとプルームの間には明瞭な境界が形成されている。このような状態は、アブレーションプルームがちょうどピストンのように周囲ガスを圧縮して膨張しており、雰囲気ガス中には衝撃波が駆動されている。雰囲気ガス圧力が50~100 mTorr程度で、プルームと雰囲気ガスの間に明瞭な境界が形成されるようになる。このプルームの中では、空間平均的にみれば、ターゲットとまったく同じ組成が保持されているはずである。

プルームは膨張に伴って減速し、その際、周囲から雰囲気ガスが拡散によってプルーム中に進入する。雰囲気ガスが酸素などの反応性ガスの場合、雰囲気ガスとプルーム内の原子・分子との化学反応が起こる。ちょうどガスが燃えるように、反応は周囲からプルーム中心部に向かって進行する。この様子は、図7で、YO分子がプルーム周辺部から生成されることからよくわかる。YO分子のこのような振る舞いは、Y原子と酸素との反応が容易に起こりやすいことに起因している。例えば、酸素との酸化反応が起こりにくいCu原子の場合は、ほとんど酸化されることなく数ms以上にわたって気相中に存在している。

1.4.3 凝縮とナノ微粒子の生成

雰囲気ガス圧力が1 Torrを超えるようになると、プルーム内の粒子の凝縮が気相中で顕著に起こるようになる。図8に、YBCOを5 Torrの酸素中でアブレーションしたと

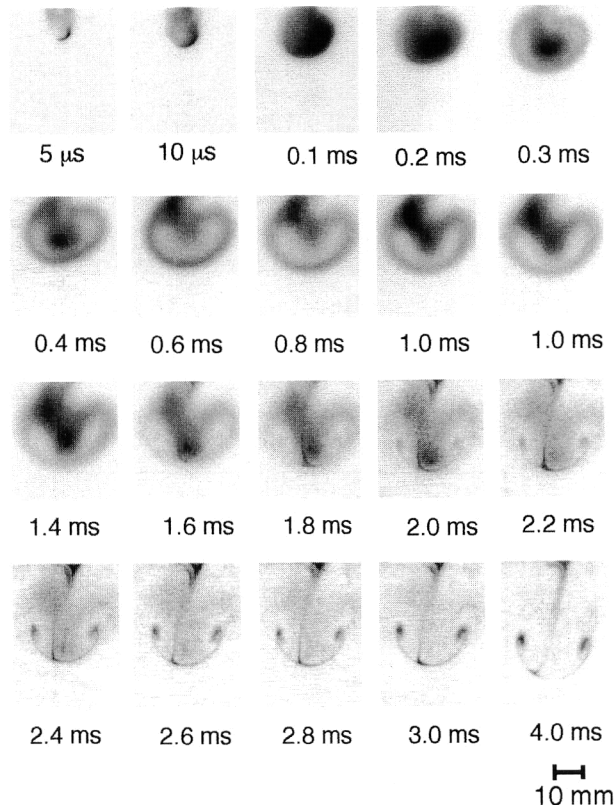


図8 YBCOを5 Torrの酸素ガス中でアブレーションしたときのCu原子の挙動と凝縮による微粒子の生成。この図に限り見やすくするため黒の濃いところが高密度領域を表す。雲状に広がっているのがCu原子、錨型の紐状に渦巻いているのが凝縮ナノ微粒子。

きのCu原子のLIF像と凝縮微粒子からのレイリー散乱画像を示す²⁰⁾。図で、黒いところが密度の濃い領域を表している。雲状に広がった分布をしているのがCu原子である。1.6 ms以降にはっきり見える錨状の細長い分布は、凝縮微粒子からのレイリー散乱像である。

アブレーション後数百μsごろより、プルーム内にはプルーム縁に沿って渦状の流れが誘起され、Cu原子がプルーム内部に巻き込まれる。これに伴って雰囲気ガスがターゲット側からプルーム内に流れ込み、プルームの内部が急激に冷やされて流れに沿って凝縮が起こり、ナノ微粒子が生成される。

プルーム内の渦状の流れは、雰囲気ガスの粘性が小さく、アブレーションされた粒子量が多いほど強い。雰囲気ガスによるSiナノ微粒子の空間分布の違いを図9に示す²⁴⁾。粘性の小さなHeや窒素でみられる錨状の分布に対して、粘性の大きなNeやArではプルーム内への雰囲気ガスの流れ込みが弱く、ターゲット近傍でナノ微粒子が生成されているのがわかる。

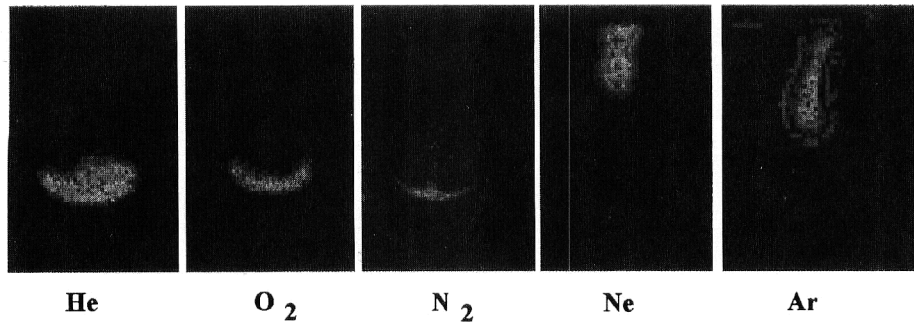


図9 さまざまな雰囲気ガス中で作製したSiナノ微粒子の空間分布。雰囲気気圧力はいずれも10 Torr。雰囲気ガスの粘性により合成後のナノ微粒子の空間分布が異なる。(カラー口絵参照)

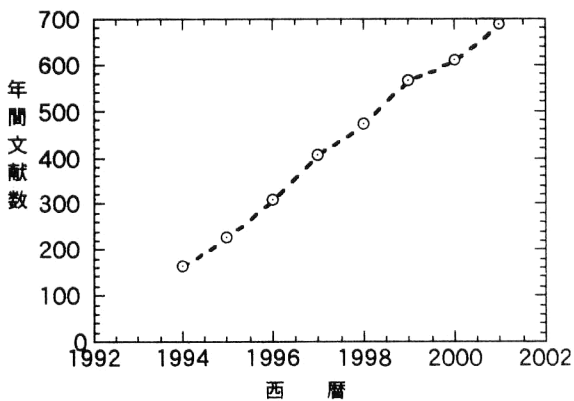


図10 PLD関係の論文数の経年変化。

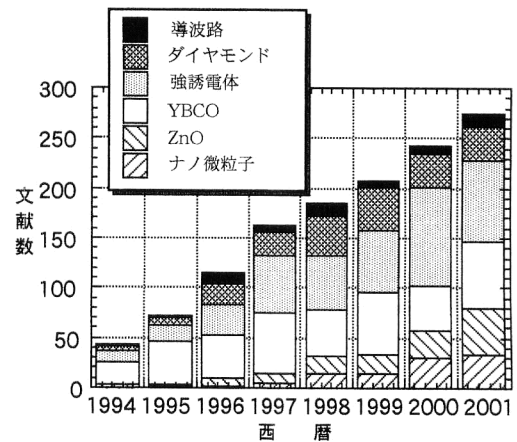


図11 項目ごとの論文数の経年変化。

1.4.4 加熱基板の影響

PLDの場合のように加熱基板が設置されている場合は、プルームの挙動は加熱基板の影響も受ける。基板を加熱すると基板近傍のガス密度が局所的に低下し、加熱していない場合と比べてプルームがより早く膨張する²⁰⁾。通常、雰囲気ガス圧力はプロセス条件を示す代表的なパラメーターとして使用されているが、容器壁で測定した圧力だけでなくヒーターの寸法や形状など装置固有のパラメーターも基板に入射するプルームの挙動に影響を与える。このことが、最適なプロセスパラメーターが装置ごとに異なる一因になっていると考えられる。

基板加熱のもうひとつの効果は、熱泳動によるガス流れの誘起である。この流れは弱いため、原子・分子のプルームの進展自体に影響を与えることはないが、進展が止まって拡散状態にある粒子や凝縮ナノ微粒子の輸送に影響する。熱泳動は高温側から低温側への流れを生じるので、基板の加熱によりナノ微粒子の基板への付着を防ぐことができる²⁵⁾。

2. レーザーアブレーションによる物質合成

2.1 概況

レーザーアブレーションを利用した薄膜の作製は、すでに1960年代にサファイア薄膜の作製の試みが報告されている²⁶⁾。しかし、高温超伝導体で高品位薄膜の作製に成功したことが、今日の隆盛のもとになっている^{27,28)}。当初異論のあったPLDという呼び名も、レーザーアブレーションを利用した薄膜作製を表す言葉として広く流通してきたので、以下ではPLDに統一する。

レーザーアブレーションを利用した薄膜の作製やナノ微粒子等の作製が活発化している様子を、PLD関係の年間発表論文数の年変化として図10に示す。この10年ほぼ同じ割合で増加しており、総論文数は700本/年に達している。一方、図11は、PLDの内訳をいくつかの具体的項目についてみたものである。1990年代当初はYBCO関係の成膜が60%以上を占めていたが、その後は強誘電体の成膜を中心に適用材料が広がり、最近ではZnOやナノ関連物質の創成など材料の種類がさらに多様化している。個別の材料の現状については、2年ごとに開催されている国際会議 Conference on Laser Ablation (COLA) の論文集が参考

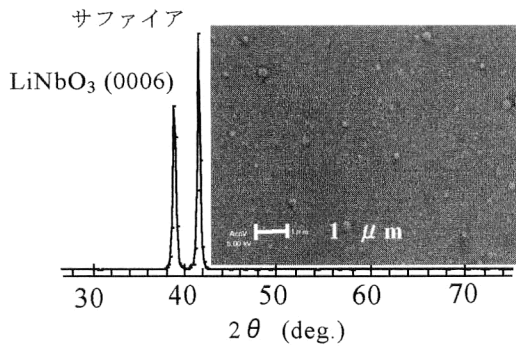


図12 PLDで作製したLiNbO₃薄膜の特性例. XRDとSEM画像.

になる.

では、論文数の増加に比較して産業としての実用化も進んできたかという点、残念ながら、薄膜作製やナノ微粒子の合成で産業として実用化されている例はほとんどないのが実状である。後半では、まずPLDによる薄膜作製の具体例として、PLDの課題が集約されているLiNbO₃光導波路の作製と、実用化研究が進んでいる高温超伝導薄膜の作製を紹介する。次に、アブレーションによる薄膜作製の最近の話題について紹介し、いくつかの事例を参考にPLDやアブレーションによる物質合成について今後の方向を考えてみたい。

2.2 薄膜作製

2.2.1 PLDの課題：LiNbO₃光導波路の作製

LiNbO₃は、光エレクトロニクスの基盤材料のひとつでありPLDによる成膜も1990年代当初から現在まで継続的に報告されている。LiNbO₃で実用上最も興味があるのは、導波路の作製である。導波路の場合は膜厚や組成が膜面内にわたって一定で、ドロップレットのないような膜を得ることがきわめて重要である。しかし、これらの要求はPLDにとってはかなりハードルの高い課題である。これまで、各種の光機能性材料で導波路作製が試みられているが²⁹⁻³²、最も導波損失が小さいものでも1 dB/cm程度、導波路長は1 cm以下である³³。LiNbO₃に関しては数十 dB/cmと大きい³⁴。図12に、LiNbO₃単結晶をターゲットに用いて筆者らの研究室で作製したLiNbO₃薄膜のX線回折(XRD)と表面SEM像を示す。XRDでみる限りよく結晶化しているが、SEM像では200 nm程度の微粒子が多数みられ、大きな導波損失の要因になっていると考えられる。いくつかのドロップレット低減法が提案されているが、完全にドロップレットを除去できる手法は今のところないのが実状である。

PLD法の利点のひとつとして、一般的にターゲットの組成を薄膜に保存転写できることが挙げられる。しかし、

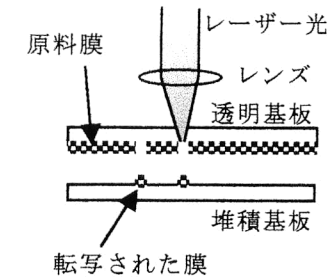


図13 LIFTによる成膜の概念図.

LiNbO₃の場合これは必ずしも正しくなく、Liの欠乏が起こりやすいことが報告されている。Li欠乏の原因は、融点の低いLiが再蒸発によって膜から失われるためと考えられており、同様の現象はLi以外にもKやPb等の低融点金属を含む薄膜で報告されている^{35,36}。この対策として、あらかじめLi/Nbの比を1.5~3.0に大きくした焼結体ターゲットを用いて成膜を行っている^{37,38}。一方、Leeらは、LiNbO₃の結晶ターゲットを用いても、基板温度500°C以下の低温で成膜すればLi/Nb=1.0の薄膜を作製できることを報告している³⁹。しかし、作製条件についても、相反するような報告が現在でもある状況である⁴⁰。

2.2.2 高温超伝導薄膜

PLD法には課題も多いが、導波路の場合ほどの均一性を必要としない応用では、PLD法は大変有用な成膜法である。その典型的な例は高温超伝導体薄膜の作製であり、PLD法で他の方法より高品位な膜を再現性よく作製できるので、実用化に向けた応用研究が進んでいる。高温超伝導体薄膜を用いたSQUID(超伝導量子干渉デバイス)、マイクロ波帯のフィルターやアンテナへの応用化研究が進んでいる⁴¹。また、超伝導電力分野のプロジェクト研究では、PLDによる高温超伝導体の線材化や限流器用の大面積薄膜作製の研究が進められている⁴²。

2.2.3 LIFT

LIFT(laser-induced forward transfer)は、図13のように、透明基板上に堆積させたソース薄膜を基板(ドナー基板)背後からアブレーションし、近接して対向する基板(アクセプター基板)にソース薄膜を転写する方法である。LIFTの最大の特徴は、レーザー光を掃引すれば直接薄膜パターンを描画できることである⁴³。パターンの空間分解能は、照射レーザー光のビーム径とアブレーションされた粒子群の飛行中の広がりによって決まる。フェムト秒レーザーをアブレーションに用いた場合、数μm程度のパターン描画も可能である⁴⁴。

Naval Research LaboratoryのPiqueらは、有機マトリクス中にセラミックス、金属などの各種素材を内包した

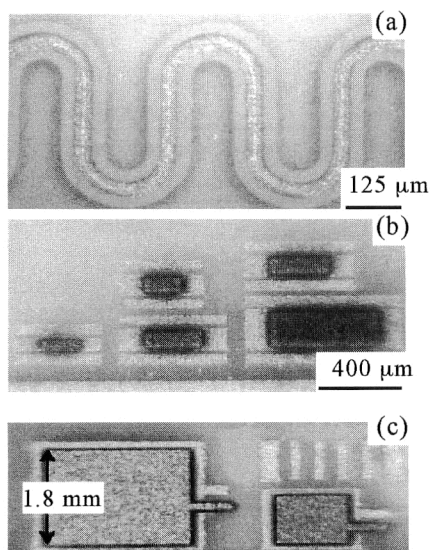


図14 LIFTにより作製された回路部品例。(a) 金配線、(b) キャパシター、(c) 抵抗 (Naval Research LaboratoryのA. Pique氏の好意による)。

ソースフィルムを用いて、抵抗、キャパシターなどの回路部品やセンサーなどを直接描画している。彼らは、この手法をMAPLE-DW (matrix assisted patterned laser evaporation-direct writing) と名づけている⁴⁵⁾。MAPLE-DWで作製した回路素子の例を図14に示す。直接描画は大量生産向きとはいえないが、回路試作の際のプロトタイプングやリペアー手法としての実用化が期待される。

2.2.4 コンビナトリウム

PLD法の利点のひとつは、ターゲットを交換するだけでさまざまな材料で薄膜を作製でき、パルスレーザーによりデジタル的に堆積条件を変化できることである。コンビナトリウム (combinatrium) 成膜法はこれをさらに推し進めて、組成や構造の異なる薄膜を同一基板上に作製する手法である。概念図を図15に示す。複数の材料ターゲットを用いて、条件を変えながら基板上に組成の連続的に異なる薄膜を作製したり、空間スリットを通して成膜することで、同一基板上に条件の異なる薄膜を効率よく作製できる。このとき、基板上の異なる位置の膜はそれぞれ異なる組成や作製条件での膜質に対応するので、面内の特性を解析すれば、大変効率よく作製条件や組成の最適化ができる。コンビナトリウムレーザーアブレーション法は、新材料探索の有力な研究手段になると期待される⁴⁶⁾。

2.2.5 フェムト秒レーザーによる薄膜作製

近年、フェムト秒レーザーを利用した材料プロセッシングが注目されている。特に、フェムト秒レーザーの特徴である多光子励起を利用した透明物質の内部改質や、非熱的アブレーションによる表面微細加工が活発に研究されてい

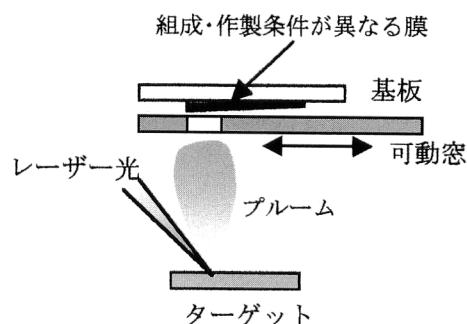


図15 コンビナトリウム成膜の概念図。

る。フェムト秒レーザーによるアブレーションは、ナノ秒レーザーの場合に比べてより高速の粒子や多量のイオン種を含むプルームの発生を期待できる。実際に、ナノ秒とフェムト秒レーザーを用いたZnO薄膜の比較では、高速粒子を生成する効率の違いによると思われる膜質の違いも報告されている⁴⁷⁾。しかし、従来型のPLDではフェムト秒を用いることの顕著な利点は見当たらない。一方、フェムト秒レーザーを用いたLIFT方式では、機能を維持したままDNAをパターン転写した例も報告されており⁴⁸⁾、基礎的なメカニズムと応用面のいずれからも大変興味深い。

2.3 ナノ構造体の創製

カーボンのレーザーアブレーションでフラーレンが発見されたのはよく知られている。その後、シリコンナノ微粒子やカーボンナノチューブあるいはシリコンナノワイヤーなど、いろいろな材料で新規なナノ構造体がレーザーアブレーションにより合成されている。

雰囲気ガス圧1~10 Torr程度の比較的低压のガス中でアブレーションを行うと、粒子径が数nmから10nm程度のナノ微粒子を合成できる。粒子径は、雰囲気ガスの圧力やアブレーションフルーエンスを変化して、ある程度制御できる^{49,50)}。

Siナノ微粒子は、バルクでは発光しないが、Siがナノ微粒子化することで発光素子を作製できることから、特に注目されている。吉田らは、アブレーションで合成したSiナノ微粒子をモビリティアナライザーとよばれる粒子径選別装置で分級して粒子径を揃え、この微粒子をIn₂O₃の透明導電性薄膜内に分散堆積させて発光ダイオードを試作している⁵¹⁾。図16に、試作デバイスの外観と発光スペクトル例を示す。粒子径を制御することで、発光波長帯を制御できると期待されている。

一方、適当な金属触媒を含む圧力数百 Torr、温度1000°C程度の高圧雰囲気中でアブレーションを行うと、カーボンナノチューブやSi、ZnOなどさまざまな物質のナノワイヤーを合成できる^{52,53)}。図17に、カーボンナノチューブを

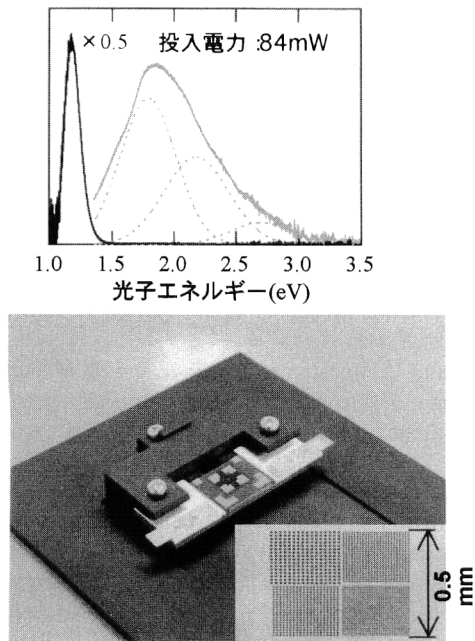
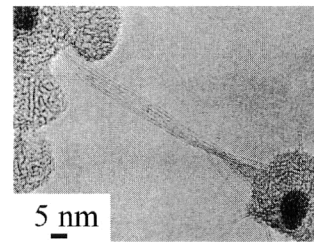


図16 レーザーアブレーションで作製したSiナノ微粒子を使った発光素子の外観と、単一粒径シリコンナノ粒子を活性層とする超高精細表示素子の発光スペクトル。活性領域総面積 $6.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 、消費電力 84 mW。酸化過程の有無で近赤外と可視の発光を選択可能 (松下電器産業(株)先端技術研究所提供⁵¹⁾)。

合成中のプルームの写真と、合成されたカーボンナノチューブのTEM写真を示す⁵⁴⁾。TEM写真で、右下に黒丸状にみえているCo/Niのナノ微粒子を核にして、カーボンナノチューブが伸びている様子がわかる。レーザーアブレーションは、特殊な雰囲気ガス中に高密度の原子気体を容易に注入できるので、新規なナノ構造体合成の大変有力な手段として期待できる。

レーザーアブレーションによる薄膜作製やナノ構造体の合成と、そのプロセス制御に密接にかかわるアブレーションプルーム中の粒子挙動と計測法について述べた。レーザーアブレーションによる材料合成は、新材料開発研究の大変有力な手段である。ここでは述べなかったが、最近では、イオンビーム照射の併用など、レーザーアブレーションと他のプロセスを組み合わせた複合プロセスも盛んに試みられている。しかし、レーザーアブレーションのもつ原理的な特徴、特に (i) 瞬時に気化することでターゲットと同一組成の気相雰囲気を生成できる、(ii) パルスレーザーによるデジタル的動作が可能、(iii) レーザー光さえ伝送できれば、例えばプラズマプロセスなど従来のプロセス手法では扱えないような環境下でも使用可能といった特徴を、さらに突き詰めることも重要であろう。これらの具体的な例としては、コンビナトリウム成膜や高温高圧化におけるさ



(a)

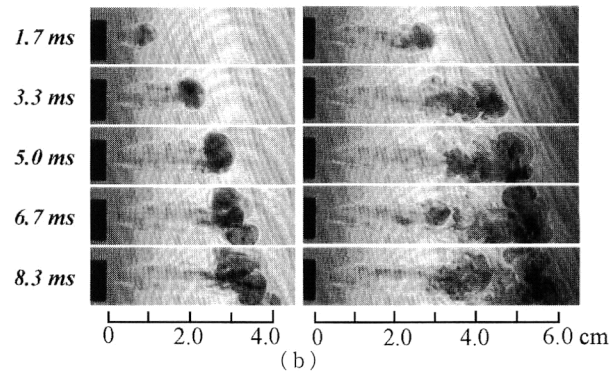


図17 合成されたカーボンナノチューブのTEM像(a)とカーボンナノチューブ合成中のプルームの挙動(b)。シャドウグラフで左はレーザーパワー密度 $1.0 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 、右は $1.3 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 。TEM像で黒くみえる粒子は、Co/Niの粒子。Ar 150 Torrの雰囲気中で作製 ((財)産業創造研究所小海氏のご好意による^{54,55)})。

まざまな材料のナノワイヤーの作製として、具体的な成果が上がりつつある。一方、材料開発の手段としてだけでなく、生産現場へ適用できる技術とするためには、コスト低減やスループットの向上だけでなく、例えばLIFTのようにレーザー光を用いることを生かした新たな手法の開発も不可欠である。その際、プルームダイナミクスの研究成果に基づいて、新たな方向を探る際の示唆が得られることを期待したい。

本報で述べた画像計測の結果は、九州大学前田三男教授、中田芳樹博士との共同研究の成果であり感謝いたします。

文 献

- 1) 電気学会レーザーアブレーションとその産業応用調査専門委員会編：レーザーアブレーションとその応用 (コロナ社, 1999) pp. 11-75.
- 2) 岡田龍雄, 中田芳樹, 前田三男：“レーザーアブレーションプルームの画像レーザー分光計測”, 応用物理, **66** (1997) 472-475.
- 3) 岡田龍雄, 村本准一, 中田芳樹, 前田三男：“レーザーアブレーションによるナノ微粒子生成中の粒子の動的挙動”, レーザー研究, **28** (2000) 333-337.
- 4) 岡田龍雄, 中田芳樹, 前田三男：“ナノ微粒子合成過程のレーザー分光画像計測”, 応用物理, **70** (2001) 677-681.
- 5) D. B. Geohegan and A. A. Puretzky: “Dynamics of laser ablation plume penetration through low pressure background gas,” Appl. Phys. Lett., **67** (1995) 197-199.

- 6) W. K. A. Kumuduni, Y. Nakayama, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: "Transport of YO molecules produced by ArF laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in ambient oxygen gas," *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 7510-7516.
- 7) W. K. A. Kumuduni, Y. Nakayama, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: "Effect of ambient oxygen gas on the transport of particles produced by laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) L271-L273.
- 8) Y. Nakata, J. Muramoto, T. Okada and M. Maeda: "Particle dynamics during nanoparticle synthesis by laser ablation in a background gas," *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 1640-1643.
- 9) D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, G. Duscher and S. J. Pennycook: "Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation," *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 2987.
- 10) J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: "Observation of nano-particle formation process in a laser-ablated plume using imaging spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) L563-L565.
- 11) J. H. Yoo, S. H. Jeong, X. L. Mao, R. Greif and R. E. Russo: "Evidence for phase-explosion and generation of large particles during high power nanosecond laser ablation of silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 783-785.
- 12) F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka and S. Iijima: "Growth dynamics of carbon-metal particles and nanotubes synthesized by CO_2 laser vaporization," *Appl. Phys. A*, **69** (1999) S229-S234.
- 13) K. W. Mah, J. Castro, J. T. Costello, E. T. Kennedy, J. G. Lunney, E. McGlynn, P. van Kampen and J. P. Mosnier: "Comparative study of the expansion dynamics of Ga^+ ions in the laser ablation of Ga and GaN using time-resolved extreme UV absorption spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.*, **168** (2000) 150-153.
- 14) J. A. Chaos, A. Perea, J. Gonzalo, R. W. Dreyfus, C. N. Afonso and J. Perriere: "Ambient gas effects during the growth of lithium niobate films by pulsed laser deposition," *Appl. Surf. Sci.*, **154** (2000) 473-477.
- 15) A. Camposo, F. Cervelli, F. Fuso, M. Allegrini and E. Arimondo: "Mechanisms for O_2 dissociation during pulsed-laser ablation and deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 2402-2404.
- 16) J. S. Hirsch, O. Meighan, J. P. Mosnier, P. van Kampen, W. W. Whitty, J. T. Costello, C. L. S. Lewis, A. G. MacPhee, G. J. Hirst, J. Westhall and W. Shaikh: "Vacuum-ultraviolet resonant photoabsorption imaging of laser produced plasmas," *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 4953-4960.
- 17) I. Labazan and S. Milosevic: "Observation of lithium dimers in laser produced plume by cavity ring-down spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, **352** (2002) 226-233.
- 18) A. D. Sappey, T. K. Gamble and D. K. Zerkle: "Absolute copper atomic density determination in laser-ablated copper plasmas using hook spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 564-566.
- 19) J. Lee, M. F. Becker and J. W. Keto: "Dynamics of laser ablation of microparticles prior to nanoparticle generation," *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 8146-8152.
- 20) T. Okada: "Laser-aided imaging diagnostics of laser ablation plume," *Lasers in Materials Science*, ed. R. P. Agarwala (Trans Tech Publications, Switzerland, 1999) pp. 95-122.
- 21) Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda: "Correction of the quenching effect in two-dimensional laser-induced fluorescence measurement of laser-ablation processes," *Opt. Lett.*, **24** (1999) 1765-1767.
- 22) T. Okada, N. Shibamaru, Y. Nakayama and M. Maeda: "Investigation of behavior of particles generated from laser-ablated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ target using laser-induced fluorescence," *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 941-943.
- 23) Y. Nakata, H. Kaibara, T. Okada and M. Maeda: "Two-dimensional laser-induced fluorescence imaging of a pulsed-laser deposition process of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$," *J. Appl. Phys.*, **80** (1996) 2458-2466.
- 24) Y. Nakata, J. Muramoto, T. Okada and M. Maeda: "Particle dynamics during nanoparticle synthesis by laser ablation in a background gas," *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 1640-1643.
- 25) D. B. Geohegan and A. A. Puretzky: "Gas-phase nanoparticle formation and transport during pulsed laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$," *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 3788-3790.
- 26) H. M. Smith and A. F. Turner: "Vacuum deposited thin films using a ruby laser," *Appl. Opt.*, **4** (1965) 147-148.
- 27) D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Minlee, W. L. Mclean and M. Croft: "Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin-films using pulsed laser evaporation from high-Tc bulk material," *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 619-621.
- 28) D. B. Chrisey and G. K. Hubler eds.: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- 29) K. -M. Wang, B. -R. Shi, N. Cue, Y. -Y. Zhu, R. -F. Xiao, F. Lu, W. Li and Y. -G. Liu: "Waveguide laser film in erbium-doped KTiOPO_4 by pulsed laser deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 1020-1022.
- 30) P. A. Atanasov, R. I. Tomov, J. Perriere, R. W. Eason, N. Vainos, A. Klini, A. Zherikhin and E. Millon: "Growth of Nd:potassium gadolinium tungstate thin-film waveguides by pulsed laser deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 2490-2492.
- 31) L. A. Knauss, K. S. Harshavardhan, H. -M. Christen, H. Y. Zhang, X. H. He, Y. H. Shih, K. S. Grabowski and D. L. Knies: "Growth of nonlinear optical thin films of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ on GaAs by pulsed laser deposition for integrated optics," *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3806-3808.
- 32) M. S. Zhang, P. Zhang, Z. Yin and J. Liu: "Study of optical waveguide of barium sodium niobate films on potassium titanyl phosphate," *Appl. Phys. A*, **69** (1999) 389-395.
- 33) M. B. Korzenski, Ph. Lecoer, B. Mercey, P. Camy and J. -L. Doualan: "Low propagation losses of an $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ planar waveguide grown by alternate-target pulsed laser deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 1210-1212.
- 34) G. Balestrino, S. Martellucci, P. G. Medaglia, A. Paoletti, G. Petrocelli, A. Tebano, F. Gelli, E. Giorgetti, S. Sottini and L. Tapfer: "Epitaxial LiNbO_3 thin films grown by pulsed laser deposition for optical waveguides," *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 1204-1206.
- 35) P. M. Lundquist, H. Zhou, D. N. Hahn, J. B. Ketterson, G. K. Wong, M. E. Hagerman, K. R. Poeppelmeier, H. C. Ong, F. Xiong and R. P. H. Chang: "Potassium titanyl phosphate thin-films on fused quartz for optical waveguide applications," *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 2469-2471.
- 36) J. F. M. Cillessen, M. W. J. Prins and R. M. Wolf: "Thick-

- ness dependence of the switching voltage in all-oxide ferroelectric thin-film capacitors prepared by pulsed laser deposition," *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 2777-2783.
- 37) Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi, M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai: "Epitaxial growth of LiNbO₃ thin films by excimer laser ablation method and their surface acoustic wave properties," *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 1000-1002.
 - 38) C. N. Afonso, J. Gonzalo, F. Vega, E. Dieguez, J. C. C. Wong, C. Ortega, J. Siejka and G. Amsel: "Correlation between optical properties, composition and deposition parameters in pulsed laser deposited LiNbO₃ films," *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 1452-1454.
 - 39) S. -H. Lee, T. K. Song, T. W. Noh and J. -H. Lee: "Low-temperature growth of epitaxial LiNbO₃ films on sapphire (0 0 0 1) substrates using pulsed laser deposition," *Appl. Phys.*, **67** (1995) 43-46.
 - 40) J. A. Chaos, V. Pruneri, J. Gonzalo and C. N. Afonso: "Second harmonic generation in highly textured LiNbO₃ films prepared by pulsed laser deposition," *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 3768-3770.
 - 41) 小林 猛, 斗内政吉: "高温超伝導エレクトロニクスの最近の動向", *応用物理*, **71** (2002) 6-16.
 - 42) M. Fukutomi, K. Komori, K. Kawagishi and K. Togano: "A new laser plume scanning technique for uniform large area YBa₂Cu₃O_{7-x} deposition," *Physica C*, **357-360** (2001) 1342-1345.
 - 43) A. Pique and D. Chrisey eds.: *Direct Write Technologies for Rapid Prototyping Applications* (Academic Press, New York, 2001).
 - 44) I. Zergioti, S. Mailis, N. A. Vainos, C. Fotakis, S. Chen and C. P. Grigoropoulos: "Microdeposition of metals by femtosecond excimer laser," *Appl. Surf. Sci.*, **126** (1998) 601.
 - 45) D. Chrisey, A. Pique, J. Fitz-Gerald, B. Ringeisen and R. Mohdi: "Laser direct writing builds biostructures," *Laser Focus World*, September (2000) 113-116.
 - 46) 川崎雅司, 牧野哲征, 瀬川勇三郎, 鯉沼秀臣: "コンビナトリアル酸化亜鉛超格子研究", *応用物理*, **70** (2001) 523-529.
 - 47) J. Perriere, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J. C. Loulergue and J. Etchepare: "Comparison between ZnO films grown by femtosecond and nanosecond laser ablation," *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 690-696.
 - 48) I. Zergioti, D. G. Papazoglou, N. A. Vainos and C. Fotakis: "Laser microfabrication by ultrashort UV pulses," *Proc. SPIE*, **4426** (2001) 184-186.
 - 49) T. Yoshida, S. Takiyama, Y. Yamada and K. Mutoh: "Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas," *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 1772-1774.
 - 50) L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, S. Giorgio, M. Sentis, W. Marine and S. Giorgio: "Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by pulsed laser ablation," *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 3829-3837.
 - 51) T. Yoshida, N. Suzuki, T. Makino and Y. Yamada: "A new infrared light emitting diode of monodispersed nanocrystallite silicon," *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting 2001* (Washington, 2001) pp. 175-178.
 - 52) Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello and S. T. Lee: "Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature," *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 1835-1837.
 - 53) N. Wang, Y. F. Zhang, Y. H. Tang, C. S. Lee and S. T. Lee: "SiO₂-enhanced synthesis of Si nanowires by laser ablation," *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3902-3904.
 - 54) F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka and S. Iijima: "High temperature viscous carbon flow for the growth of single-wall carbon nanotubes," *J. Phys. D*, **33** (2000) 545-550.
 - 55) F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka and S. Iijima: "Growth of single-wall carbon nanotubes dependent on laser power density and ambient gas pressure during room-temperature CO₂ laser vaporization," *Appl. Phys. A*, **73** (2001) 401-407.

(2002年3月18日受理)