

博 士 論 文

傾斜機能材料のエキシマレーザ加工
に関する研究

愛知工業大学大学院工学研究科博士課程電気・材料工学専攻

内 田 敬 久

目 次

第1章	序論	1
	1.1 本研究の背景と目的	1
	1.2 本論文の構成	4
第2章	エキシマレーザーシステム	6
	2.1 エキシマレーザー	6
	2.1.1 エキシマレーザーの特徴	6
	2.1.2 エキシマレーザー装置	7
	2.2 ビームスポット形状	9
	2.2.1 実験方法	9
	2.2.2 実験結果	11
	2.3 まとめ	15
第3章	傾斜機能材料とレーザー加工特性	16
	3.1 傾斜機能材料	16
	3.1.1 傾斜機能材料の特徴	16
	3.1.2 傾斜機能材料作製方法	18
	3.1.3 段階添加法	19
	3.1.4 被加工材料（セラミックスー金属系傾斜機能材料）	21
	3.2 傾斜機能材料加工実験	23
	3.2.1 実験方法	23
	3.2.2 穴あけ加工実験	25
	3.2.3 走査加工実験	29
	3.3 まとめ	32
第4章	アブレーションプラズマの光強度特性	33
	4.1 アブレーション	33
	4.1.1 加工プロセス	33

4.1.2	アブレーション	34
4.1.3	アブレーションメカニズム	35
4.2	実験方法	37
4.2.1	実験システム	37
4.2.2	システムの基本特性	39
4.3	実験結果と検討	42
4.3.1	アブレーションプラズマの成長特性	42
4.3.2	アブレーションプラズマの生成開始時間特性	46
4.3.3	アブレーションプラズマの成長初速度特性	49
4.3.4	アブレーションプラズマの レーザビーム光軸方向の大きさ	49
4.3.5	アブレーションプラズマの レーザビームに対して垂直方向の大きさ	51
4.4	まとめ	54
第5章	アブレーションプラズマの電子密度特性	55
5.1	プラズマ電子密度の各種計測	55
5.1.1	プラズマ電子密度の計測方法	55
5.1.2	レーザ干渉計測法	56
5.1.3	位相差の測定	56
5.1.4	フリッジの移動数と電子密度の関係	57
5.2	実験方法	59
5.2.1	実験システム	59
5.2.2	電子密度の計算方法	61
5.3	実験結果と検討	61
5.3.1	干渉波形特性	61
5.3.2	電子密度の時間経過特性	63
5.3.3	電子密度のフルエンス特性	63
5.3.4	電子密度の位置特性	63
5.4	まとめ	67

第6章	アブレーションプラズマの分光特性および電子温度特性	68
6.1	実験方法	68
6.2	実験結果と検討	70
6.2.1	分光波形特性	70
6.2.2	分光出力波長特性	73
6.3	プラズマ電子温度の計測	76
6.3.1	電子温度の計測方法	76
6.3.2	線スペクトル強度による電子温度の導出	76
6.3.3	連続光強度による電子温度の導出	79
6.4	電子温度の測定結果と検討	79
6.4.1	電子温度のフルエンス特性	79
6.4.2	電子温度の時間経過特性	81
6.4.3	電子温度の空間分布特性	81
6.4.4	線スペクトル強度による電子温度と 連続光強度による電子温度の比較	81
6.5	まとめ	84
第7章	アブレーションプラズマの吸収特性	85
7.1	実験方法	85
7.2	実験結果と検討	87
7.3	吸収係数からの吸収率の計算	90
7.4	実験結果と計算結果の比較	90
7.5	まとめ	91
付録	レーザ光吸収における電子密度分布の影響	92
第8章	総括	93
	参考文献	96
	謝辞	101
	学位論文に関する研究発表論文リスト	102

第1章 序論

1.1 本研究の背景と目的

21世紀を間近に控え、スペースプレーン（宇宙往還機）が世界的に脚光を浴びてきており、その基盤研究が行われている。スペースプレーンの開発には、技術的多くの課題が山積している。とりわけ超耐熱材料の開発は、最も重要な課題の一つである。スペースプレーンにおいて、大気圏再突入時には、機体表面近傍の希薄空気が急激に圧縮され摩擦発熱で高温になり、機体表面の温度は、1,000K~2,000K に達する。また、内燃エンジンの燃焼室内のガス温度も3,000K を越える。したがって、機体外表面およびエンジン内壁は超高温の酸化性雰囲気、また冷却側は極低温にさらされており、材料の厚さ方向には大きな温度差とそれに伴う熱応力が発生する。さらに、耐久性と長寿命性も要求される。従来の材料では、これらの要求をすべて満たすことは困難であり、新しい超耐熱材料の開発が期待されている。

このようなニーズに応えるために、提案されたのが「傾斜機能材料¹⁾」である。傾斜機能材料とは、材料内部の組成や微視的組織を連続的に傾斜分布化させることで任意の材料機能を持たせた材料である。傾斜機能材料は、1986年に日本で提案された材料で、その後、1987年~1991年にかけて大学や国公立研究機関、企業から多数の研究者が参加した科学技術振興調整費による研究プロジェクト「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究」で材料開発の研究が行われ、現実の材料として誕生した。さらに、1993年より発足した第二期では傾斜構造のMHD発電、熱電変換、地熱発電、燃料電池用などのエネルギー変換材料開発に着手している。そして、気相抽出法、プラズマ溶射法、電解抽出法、粉末成型法など傾斜機能材料の作製方法が各種提案・研究されている¹⁻⁷⁾。

また、近年科学技術の進展に伴い、材料の高機能化の要求がますます高まってきた。主に合金や化学処理および熱処理等による素材物質の高機能化の研究が行われてきたが、それにも限界がみられる。そこで最近、高機能材料の一つとして傾斜機能材料が注目を浴びてきている。傾斜機能材料は、超耐熱性材料として航空宇宙産業に用いられるだけでなく、金属やセラミックスなど

各種の原材料の組み合わせと作製法を選択して任意の機能を持たせることにより、広範な分野で応用の可能性を持った材料である。当初の研究は熱応力緩和型傾斜機能材料が中心であり、セラミックスー金属系傾斜機能材料が主流であった。しかし、現在では、さまざまな応用が試みられており、材料系も多岐にわたっている。例えば、電気電子的機能として圧電材料、半導体、電子部品、磁氣的機能として磁気記録、トランス、磁石、医学的機能として人工骨、光学的機能として光ファイバ等がある。

このように多くの可能性を持った傾斜機能材料を実用化するにあたり、解決しなければならない課題がある。材料の自由度が大きいため最適な組み合わせ、合成条件の決定が難しい。異なる組成の物性を把握し制御する必要がある。さらに加工についていえば、従来の均一材料に対する加工法を用いるのは困難である。これらの課題の解決が待たれているところである。

一方、T. H. Maiman によって1960年にレーザが発明されてから、その高エネルギー密度、指向性、可干渉性などの特徴を生かして、加工、計測、通信など広範囲の分野で用いられてきた。そして、発振器の出力の増大、安定性、ビーム特性の向上、制御系や出力系および関連分野の技術の進歩に伴い、多くの産業応用を生んできた。これらの中でも加工の研究が盛んであり、研究発表や実験報告が多く発表されている⁸⁾。レーザ加工は、機械加工と比べ装置のコストが高いが、次のような特徴を持つ。①レーザビームを高エネルギー密度の微小スポットに集光でき微細加工が可能である。②非接触で加工するので変形しやすい薄板材やゴムなどにも加工が可能である。③任意の雰囲気中で加工が可能である。④加工点以外の熱影響が小さいなど時間的空間的局所加工が可能である。⑤指向性が良いので離れたところから加工が可能である。⑥タイムシェアリングで使用可能である。

レーザ加工がレーザ関連産業として発展し始めたのは1970年代中頃で、1980年代に入り急速に発展した。現在、レーザ加工に用いられるレーザは、主に YAG レーザ、CO₂レーザ、エキシマレーザである。

YAG レーザ⁹⁾は、Yttrium Aluminum Garnet の頭文字をとったもので、YAG 結晶に Nd³⁺、Er³⁺、Ho³⁺、Yb³⁺などの活性イオンをドーピングすることにより各波長で発振に成功している。現在、実用化されているものは、発振波長1.06 μ m の

Nd:YAG レーザがある。YAG レーザは、発振形態が CW 発振、パルス発振、Q スイッチパルス発振と多様であり、CW 発振で数 kW、Q スイッチパルスでピークパワー数 MW と高い。また、非線形光学素子により波長変換が容易である。半導体や電子部品の加工に用いられている。

CO₂レーザ⁹⁾は、発振波長10.6 μ m の赤外領域にあり、CW 発振で数十 kW、パルス発振で10GW と高い、大出力のレーザである。しかし、YAG レーザに比べ装置は大型である。鋼板の切断など高速加工に用いられる。

エキシマレーザは、発振波長が紫外領域にあり、現状ではパルス発振のみで、ArF、KrF、XeCl などがある。パルス幅が短く、ピークパワーは数十 MW に達する。表面改質、アブレーション加工など微細加工が容易である。そして、さらに薄膜の作製¹⁰⁻¹³⁾ やリソグラフィ用光源など、さまざまな工学的応用がある。

加工プロセスには熱過程と非熱過程がある。熱過程とは、材料がレーザのエネルギーを吸収して、固体から液体、気体へと変化し加工される過程である。YAG レーザ、CO₂レーザなどの加工は、この過程である。それに対し、非熱過程は、光化学反応を利用した過程で、レーザのエネルギーにより直接化学的に分子の結合を小さな断片にいたる種々の成分に分解し、瞬間的に噴出させる過程である^{14,15)}。エキシマレーザのような短波長で、しかもパルス幅が短く、高いピークパワーが得られるレーザで可能となる過程である。この過程は、光化学反応によるアブレーション過程とも呼ばれ、加工面で熱的影響が生じない特徴を持つ。

一般に、アブレーション (ablation)¹⁶⁾とは、外部からのエネルギー注入や化学反応で得たエネルギーが物質を急速に加熱し、物質表面が剥離噴出することである。アブレーションは、R. Srinivasan らにより名付けられ¹⁷⁾、非接触の微細除去加工法として研究が行われるようになった。アブレーション加工現象の観察、およびそのモデリングの研究は、開始されたばかりで、まだ十分なされていない。薄膜作製時のアブレーション物性の研究、鉄やセラミックスなどの単一材料や均一材料のアブレーション加工の研究¹⁸⁻²²⁾など、各方面で研究が始まっている。

エキシマレーザを用いることにより、傾斜機能材料の精密微細加工の可能性が生まれた。傾斜機能材料のような組成が連続的に変化している材料の加工条

件の最適化を図るには、アブレーションプラズマの特性や加工メカニズムなどの解明が必要である。アブレーション生成機構は、照射レーザ波長、強度、パルス幅、雰囲気アシストガスならびに各種材料により異なり、まだ充分解明されているとはいえない。

本研究の目的は、傾斜機能材料の各種材料に合わせて加工条件を最適化し、精密微細加工や表面処理に高い精度を実現することである。そのために、精密微細加工が可能といわれているレーザ加工法に注目し、特に発振波長が紫外線領域にあり1光子当たりのエネルギーが大きく、高出力が得られるエキシマレーザを用いて傾斜機能材料を加工することを試みた。

特に本研究では、加工対象として傾斜分布の両端で機能の大きく異なるセラミックスー金属系傾斜機能材料をとりあげ、種々の組成の材料に対し波長308nmのエキシマレーザで加工を行い、加工特性を明らかにした。組成比の違いにより加工特性が異なることから、精密微細加工のためのモニタリングとして、加工時に発生するアブレーションプラズマの計測等を行い、考察を加えた。

1.2 本論文の構成

本論文では、傾斜機能材料のレーザ加工の最適条件を求めるため、まずエキシマレーザを用いて傾斜機能材料の穴あけ加工を行い、その加工品質を評価し、次にレーザ加工時に発生するアブレーションプラズマの計測と加工プロセスの解明結果について述べる。実験内容としては、エキシマレーザを用いた加工システムとレーザアブレーションプラズマ計測システムを構築し、固液分離技術を用いた段階添加法で作製したセラミックスー金属系傾斜機能材料を被加工材料として、加工特性の測定とアブレーションプラズマの計測について述べる。レーザエネルギーがどのように加工に利用されているかについて、アブレーションプラズマ物性の解析から考察を加え、傾斜機能材料に対して精密加工の見通しを得た結果についてまとめる。各章の構成は以下のようなものである。

第1章では、本研究の背景と目的および本論文の構成について述べる。

第2章では、エキシマレーザが精密加工に有用であることについて述べる。エキシマレーザは、パルス発振、大出力、短波長の紫外線レーザである。この章では、エキシマレーザの特徴と研究に用いたXeClエキシマレーザの加工ビーム

特性について述べる。

第3章では、近年注目を浴びてきている傾斜機能材料について説明し、被加工材料として用いた傾斜機能材料の作製方法と特性について述べる。また、構築したレーザ加工実験システムと実験結果、すなわち顕微鏡写真による被加工材料表面の観察結果および接触式マイクロメータによる加工の深さ特性について述べる。

第4章では、レーザ加工時に生成するアブレーションプラズマの基本特性について述べる。加工メカニズムとアブレーションプロセスを理論的に考察し、エキシマレーザの有効性について述べる。構築したアブレーションプラズマの形状計測システムとストリークカメラによるアブレーションプラズマの成長過程の観察結果について述べる。

第5章では、干渉計測法を用いたプラズマパラメータの計測方法について述べ、システムを構築し、アブレーションプラズマの電子密度の計測結果について述べる。そして、エネルギー伝達特性を電子密度から検討した結果について述べる。

第6章では、構築したアブレーションプラズマの分光特性計測システムについて述べ、アブレーションプラズマの分光特性について述べる。そして、分光特性から評価した電子温度について述べる。

第7章では、構築したアブレーションプラズマの吸収特性計測システムについて述べ、アブレーションプラズマによる照射レーザ光吸収特性について述べる。

第8章では、本論文の総括と本研究の将来展望について述べる。

第2章 エキシマレーザーシステム

エキシマレーザーは、パルス発振の高効率・大出力の紫外線レーザーであるので、精密微細加工が可能なレーザーである。この章では、まずエキシマレーザーの特徴について述べ、次に研究に用いた XeCl エキシマレーザーのビーム特性について述べる²³⁾。

2.1 エキシマレーザー

2.1.1 エキシマレーザーの特徴

エキシマレーザーは、パルス発振の高効率・大出力の紫外線レーザーとして、広範囲な応用が期待されている。その応用は微細加工をはじめとし、リソグラフィ用光源や、電子部品などの各種部品・材料への高品位薄膜形成、高速表層改質、材料の合成・精製など化学産業への適用、同位体分離などの分光学的応用、あるいは医療用など多岐にわたる²⁴⁾。

エキシマ (excimer) とは “excited dimer” の略語であり、その語源が示すように、励起状態でのみ強い結合を有し、安定に存在する2原子分子である。一般にレーザーは波長の3乗に反比例して発振が困難になるといわれていた。しかし、エキシマのように下準位がないレーザーで、初めて紫外線領域で効率よく発振するレーザーが実用化された。エキシマレーザーの発振原理を Fig.2.1に示す。Ar, Kr, Xe などの希ガス (R) は最外殻に電子が充満しているため難反応性で、他の原子との化合物を作りにくい原子である。しかし、これが電子ビームや放電などにより励起されたりイオン化されると、反応性が著しく増し、フッ素や塩素などのハロゲン原子 (X) あるいは分子と結合し、励起状態でのみ存在する分子 (RX^*)、すなわちエキシマを形成する。励起状態でのエキシマの寿命は3~5ns程度ときわめて短く、紫外光を自然放出して即座に基底状態に落ちる。この遷移は bound-free 遷移 (束縛-自由遷移) あるいはエキシマ遷移と呼ばれ、基底状態で希ガスとハロゲンガスの結合が弱く、解離して再びもとの状態 ($R+X$) にもどる。したがって、これらの準位間に、容易に反転分布が形成され、ArF, KrF, XeCl などのエキシマレーザーが発振する。そして、レーザー遷移の下準位である基底状態にエキシマが存在しないために高い利得が得られる。また電子遷移の準

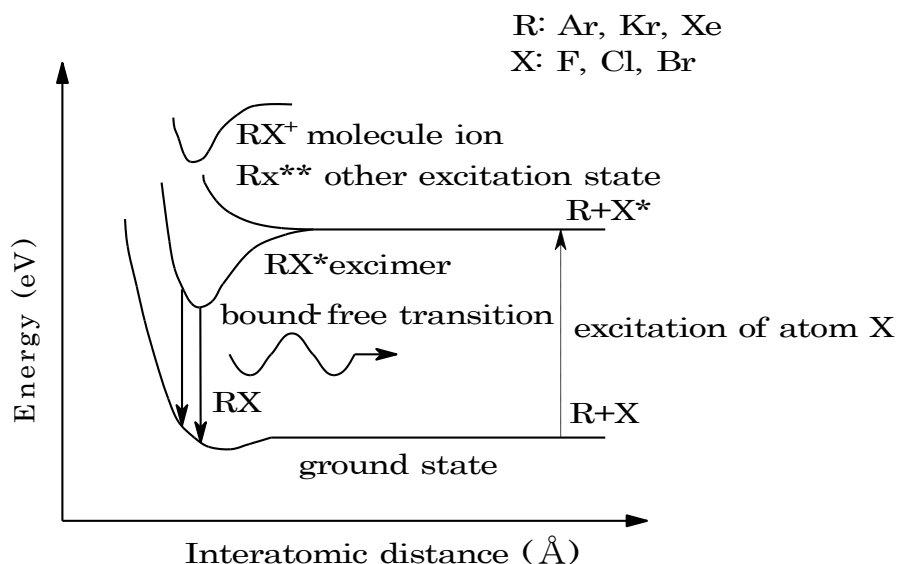


Fig.2.1 Principle of the excimer laser oscillation.

位を利用するため、波長が紫外域にあり、高効率・大出力のレーザである¹⁶⁾。

2.1.2 エキシマレーザ装置

実験に用いたエキシマレーザ装置は、Lambda Physik 社製の LPX205i である。この装置は3軸直交放電励起ガス循環フロー型である。ガスの種類により各種波長で発振させることが可能である。本実験には最大出力が得られる XeCl を用いた。

エキシマレーザの特性は、レーザ媒質 XeCl, 波長308nm, パルスエネルギー最大500mJ, レーザパルスの半値幅30ns, レーザ光のスペクトルの半値幅3.6nm, レーザ装置出力端のビームサイズ11mm×24mm の長方形である。また、繰り返し周波数最大50Hz であるが、外部からトリガーパルス信号を入力することにより単発パルスとして発振させることもできる。レーザパルス波形の一例を Fig.2.2 に示す。受光器にはフォトダイオードを用い、オシロスコープで観測した。フォトダイオードは紫外感度増強で高速応答タイプの浜松ホトニクス株式会社製 S1722-02, オシロスコープは LeCroy 社製9362を用いた。レーザの電源電圧は

16.1kV-22.0kV の間で調節可能である。レーザ光強度の変動率は、単発パルスで最大3%、繰り返し周波数50Hz で最大5%であった。繰り返し周波数によるレーザ強度の変動は、ほとんどみられなかった。レーザ光強度は、エキシマレーザと集光レンズの間に光学フィルターを置くことにより変化させた。フィルターはシグマ光機株式会社製の SCF-50S-7019を使用した。レーザヘッド内のガスはレーザ発振の回数が多くなると、劣化してレーザ光強度が低くなる。このため、レーザ強度が初期出力の2/3以下に低下した場合は、レーザヘッド内のガスを新しいガスに交換した。ガスの交換作業は、ミニコントローラによって自動的に行った。

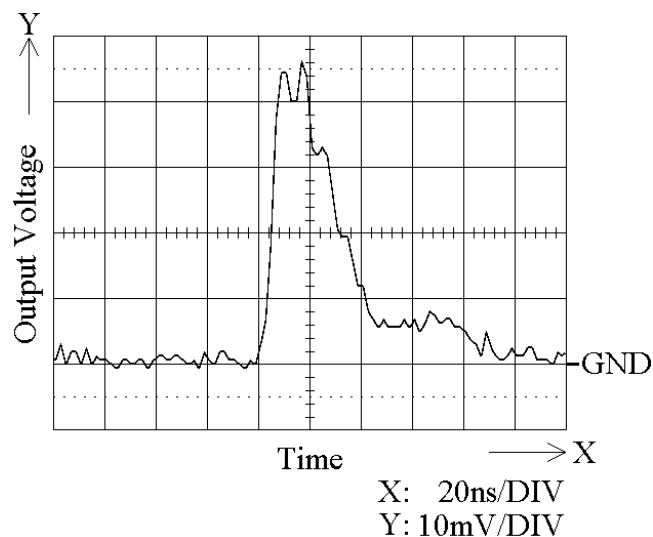


Fig.2.2 Pulse waveform of the excimer laser measured using photodiode and oscilloscope.

2.2 ビームスポット形状

2.2.1 実験方法

加工に影響するエキシマレーザのビームスポット形状をナイフエッジスキヤニング法を用いて測定した。本実験に用いたエキシマレーザのビームスポット形状計測システムの概略図を Fig.2.3に示す。このシステムは、エキシマレーザ光源部およびビームスポット計測部で構成されている。

エキシマレーザ光源部は、コントローラとエキシマレーザから構成されている。スタートパルスからの信号によりコントローラを通して、エキシマレーザからレーザ光が発射される。本実験においては、単発パルスでレーザを照射した。

ビームスポット計測部は、集光レンズおよびXYZステージから構成されている。エキシマレーザビームを集光レンズにより集光し、焦点面に水平に配置した試料材料に上方から垂直に照射する。集光レンズはシグマ光機株式会社製のSLSQ-30-100Pを用い、直径30mm 焦点距離100mm である。XYステージはステージコントローラにより制御される自動ステージであり、パソコンのプログラムによって制御している。XYステージ(MINI-60X)およびステージコントローラ(MINI-5P)は、シグマ光機株式会社製であり、1ピッチ0.5 μm である。Zステージは、手動式マイクロメータにより変化させた。また、試料雰囲気は大気中である。

始めに、XYZステージ上に金箔を置き、その金箔にレーザを照射することにより穴をあけ、その穴の大きさを顕微鏡で測定し、ビームスポットの形状を測定した。

次に、XYZステージの下にフォトダイオードを設置し、照射レーザ光を受光する。ここでXYZステージ上にナイフエッジを設けておき、X方向またはY方向に走査してフォトダイオードの出力を測定する。したがって、レーザ光の一部もしくは全ては、エッジにより遮蔽されることになる。このレーザエネルギーの変化からレーザビームの形状を求めた。フォトダイオードは紫外感度増強・高速応答タイプのS1722-02を用いた。

また、エキシマレーザの発振ビームサイズは11mm \times 24mm と長方形であるので、ビームスポットサイズの測定はX方向およびY方向で行った。ここでX方向は

発振ビームの短径方向，Y 方向は長径方向を示す。また，光軸方向を Z 方向とする。

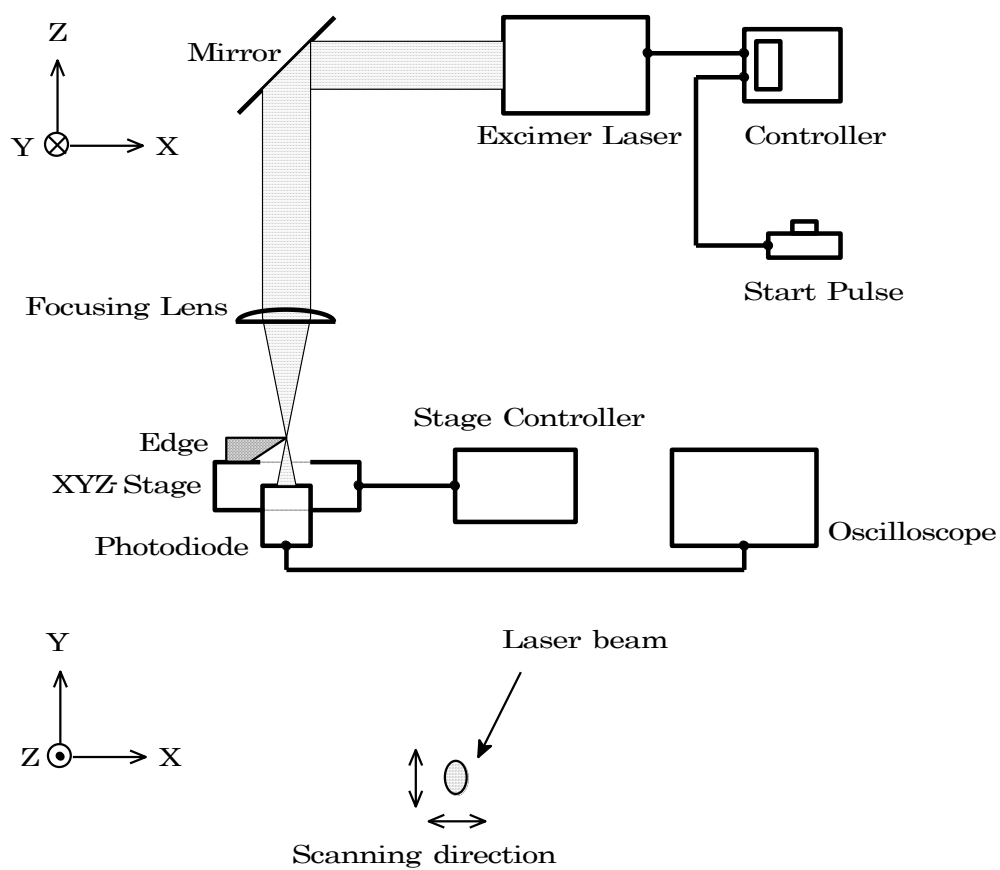
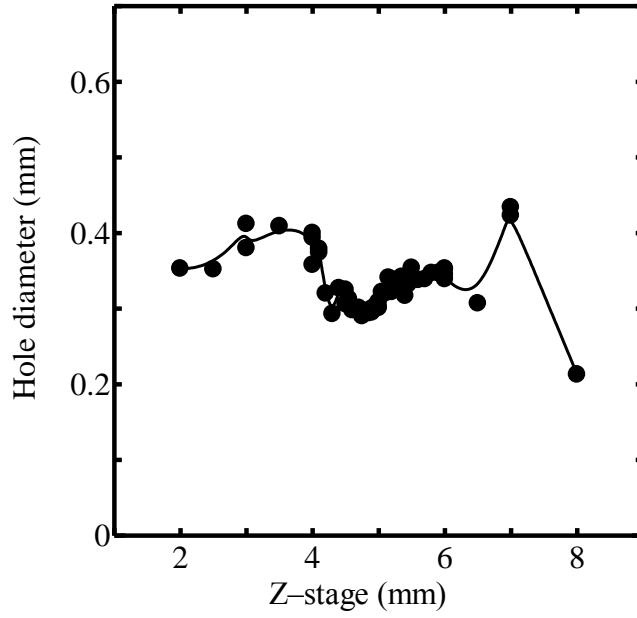


Fig.2.3 Schematic diagram of the excimer laser beam spot measurement system.

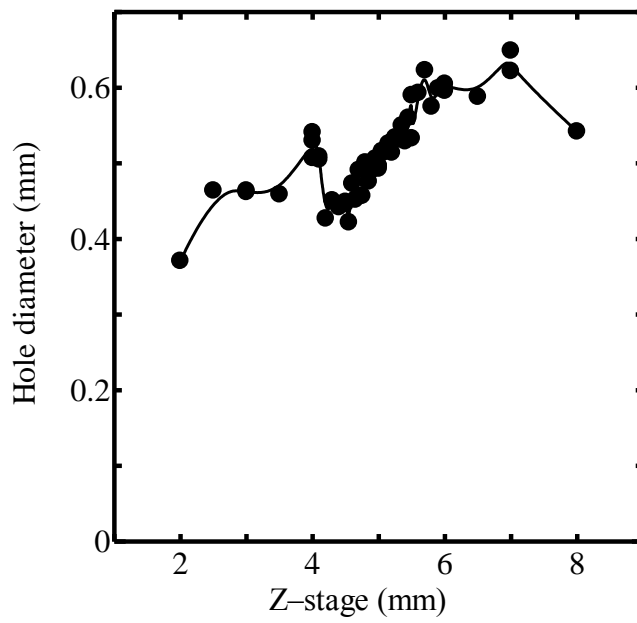
2.2.2 実験結果

金箔に穴をあけることによりレーザービームの形状を測定した時のレーザービームスポット形状特性の結果を Fig.2.4に示す。(a)に X 方向, (b)に Y 方向の測定結果を示す。金箔の厚さは, $20\mu\text{m}$ であり, レーザは3回照射した。X 方向, Y 方向の両方向において, Z ステージの目盛り $Z=4.6\text{mm}$ 付近で, 穴の径が減少する特性を示した。 $Z=3\text{mm}$ 以下および $Z=6\text{mm}$ 以上で穴の径が小さくなっているのは, レーザのエネルギー密度が小さくなったためとみられる。

次に, レンズの焦点と思われる $Z=4.6\text{mm}$ 付近において, ナイフエッジスキヤニング法でビームスポットを測定した。フォトダイオードの出力の測定結果を Fig.2.5に示す。(a)に X 方向, (b)に Y 方向の測定結果を示す。Fig.2.5は, レーザビーム内の光エネルギーの積分値を表している。したがって, このフォトダイオードの出力を微分することにより, X 方向, Y 方向のそれぞれの位置におけるレーザービーム強度を求めた。レーザービーム強度分布の計算結果を Fig.2.6に示す。 $Z=4.6\text{mm}$ のときの強度分布が最もピーク値が高く, またビーム幅が小さい特性を示した。したがって, Z ステージの目盛り $Z=4.6\text{mm}$ を集光レンズの焦点とし, 改めてこの点を Z 方向の原点 ($Z=0$) とした。Fig.2.6より, レーザビーム分布の強度 $1/e$ 以上に相当する領域を集光ビーム面積として求めると, X 方向約 $110\mu\text{m}$, Y 方向約 $240\mu\text{m}$ であった。したがって, 以下の実験では, スポット径を $110\mu\text{m}\times 240\mu\text{m}$ として単位面積当たりのエネルギーであるフルエンスを表示した。

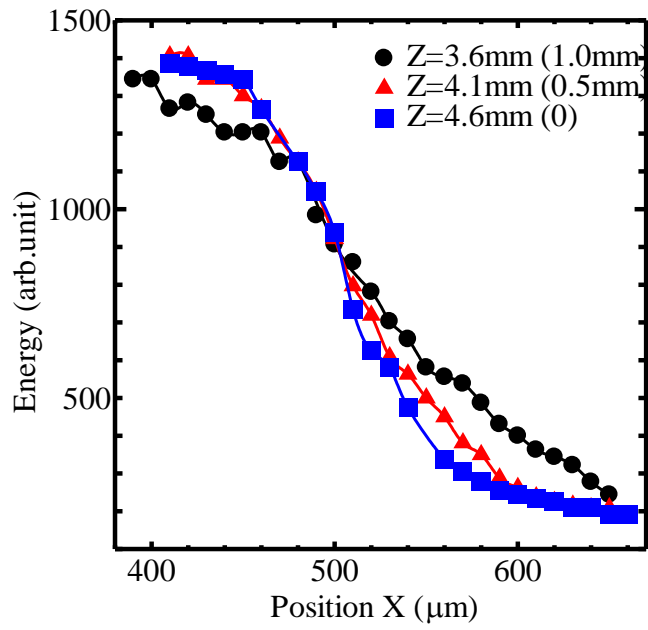


(a) X direction.

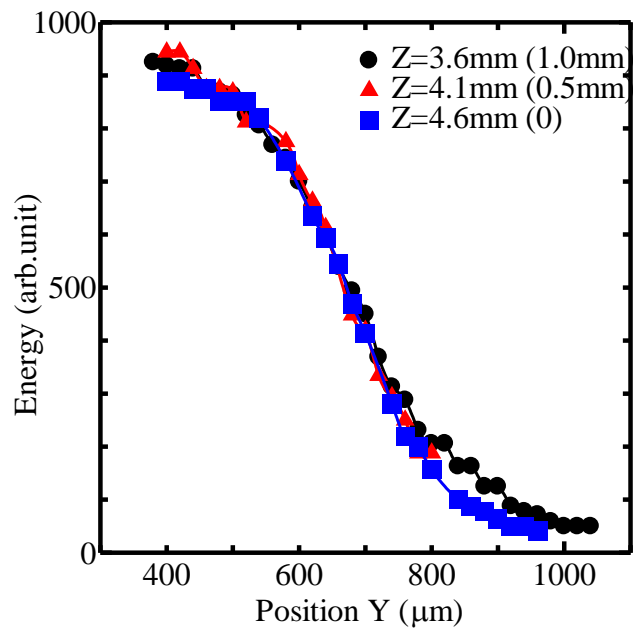


(b) Y direction.

Fig.2.4 Characteristics of laser beam spot.

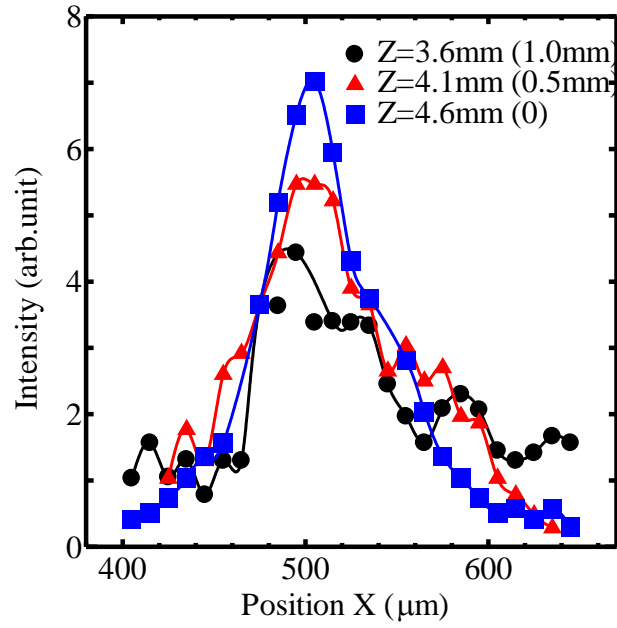


(a) X direction.

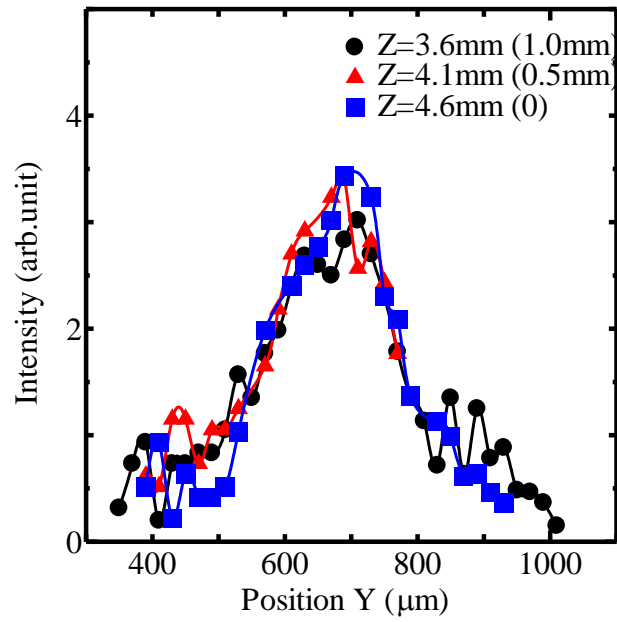


(b) Y direction.

Fig.2.5 Variation of integrated energy.



(a) X direction.



(b) Y direction.

Fig.2.6 Distribution of the laser beam intensity.

2.3 まとめ

この章では、エキシマレーザーの特徴および構築したビームスポット形状計測システムと計測結果について述べた。パルス発振、大出力、短波長の紫外線レーザーであるエキシマレーザーが精密加工に有用であることについて述べた。レーザービームの径方向の強度分布特性について述べた。エキシマレーザーのビームスポット形状は、焦点距離100mmの集光レンズの焦点において約 $110\mu\text{m}\times 240\mu\text{m}$ の楕円形であった。

第3章 傾斜機能材料とレーザ加工特性

この章²⁵⁻³⁰⁾では、まず近年注目を浴びてきている傾斜機能材料の特性と作製方法について述べ、次に加工に供したセラミックスー金属系傾斜機能材料の特性について述べる。また、構築したレーザ加工実験システムについて述べ、レーザ加工実験の顕微鏡写真による傾斜機能材料表面の形状の観察結果と、接触式マイクロメータにより測定した加工の深さ特性について述べる。

3.1 傾斜機能材料

3.1.1 傾斜機能材料の特徴

近年、科学技術の進展に伴い材料の高機能化の要求がますます高まってきている。合金や化学処理および熱処理による素材物質の高機能化が行われてきたが、材料の両面で電気導電率や熱伝導率が極端に異なるような性質を併せ持つ材料を作製するには限界がある。異種の材料を組み合わせるのには Fig.3.1(a)のように材料全体を均一に混ぜ合わせて作製する均一材料や、Fig.3.1(b)のように単一材料同士を張り合わせる接合材料が考えられてきた。しかし、均一材料では材料のそれぞれの特性が損なわれる、接合材料では界面で剥離するなどの欠点が生じる。そこで最近、高機能材料の一つとして傾斜機能材料が注目を浴びてきている。

傾斜機能材料 (Functionally Graded Materials : FGM)¹⁾とは、原材料の組成を材料内部で任意に傾斜化させることにより機能を傾斜化させ、材料の両面で異なる機能を持たせた材料である。セラミックスー金属系傾斜機能材料の組成分布ならびに機能特性を Fig.3.2に示す。例えば、Fig.3.2(a)のようにセラミックスと金属を原材料として作製した傾斜機能材料は、両端面がセラミックスと金属の異質材料から形成されており、また、材料内部では界面がなく、Fig.3.2(b)のように組成が厚さ方向になめらかに傾斜している。したがって、Fig.3.2(c)のように断熱特性や機械的強靱特性もなめらかに変化している。セラミックスー金属傾斜機能材料は、セラミックスの断熱特性と金属の機械的強靱特性を併せ持つ優れた熱応力緩和材料となる。このように、合金や混合材料のように特性が面的ではなく、二つの原材料の持つ有用な特徴を引き出すことが可能な材料で

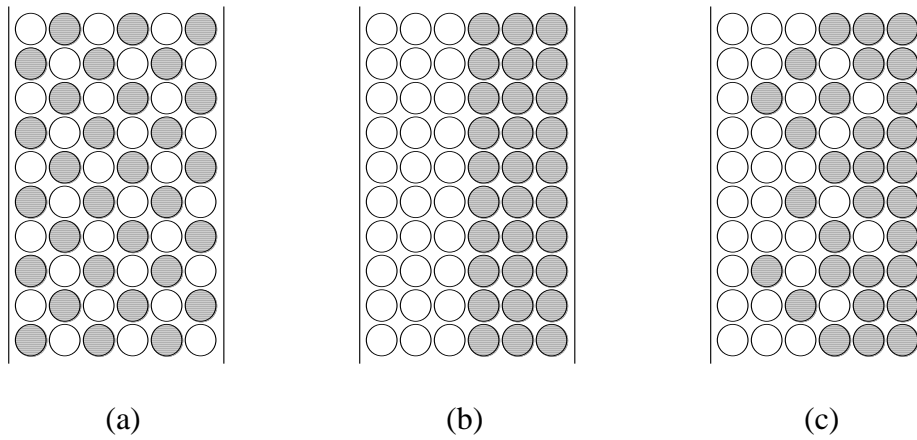


Fig.3.1 Component distribution of materials.

- (a) Compound flat material.
- (b) Connected material.
- (c) Functionally graded material.

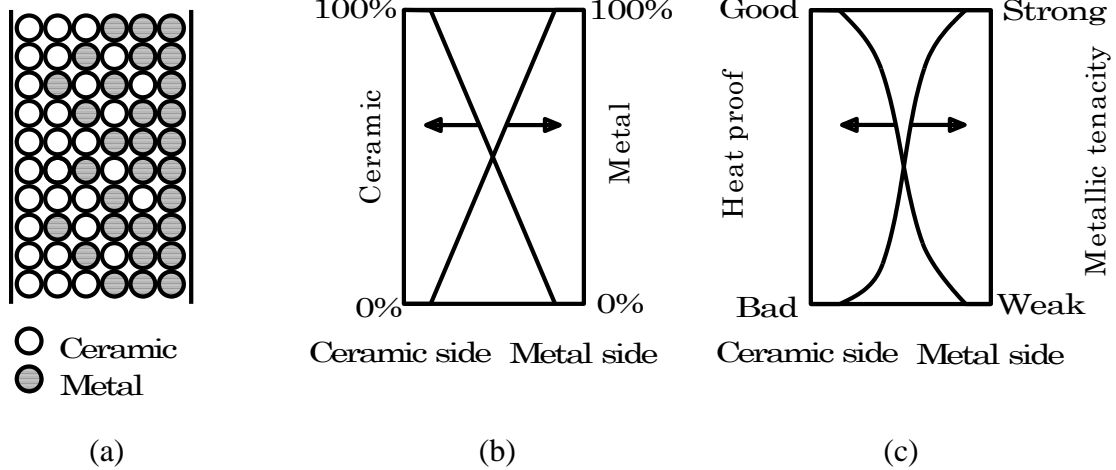


Fig.3.2 Characteristics of functionally graded material.

- (a) Components distribution.
- (b) Ratio of distribution.
- (c) Functional characteristics.

ある。また、接合材料のように、異質材料を単に張り合わせたものではないので、材料が剥離しにくいという特性も持っている。したがって、原材料の組み合わせと作製法を選ぶことにより多様な産業応用が期待されている。

3.1.2 傾斜機能材料作製方法

傾斜機能材料の作製方法については、さまざまな方法が提案されている。例えば、気相析出法、プラズマ溶射法、電解析出法、粉末成型法などがある¹⁾。

気相析出法^{1,3,4)}には、化学蒸着法（CVD）や物理蒸着法（PVD）がある。化学蒸着法は、原料ガスを反応炉内で反応させ基板上に成長させる方法である。物理蒸着法は、固体を加熱し蒸発させたり、固体に粒子を衝突させて飛散させたりして、基板上に堆積させる方法である。これらの方法は、薄手の傾斜機能材料の作製に有効である。

プラズマ溶射法^{1,2)}は、溶射材料を溶射トーチノズルより噴出するプラズマジェット中に吹き込み、基材面に溶射積層させる方法である。この方法は、条件の設定が困難である。

電解析出法¹⁾は、金属イオンを含む電解質溶液中に基材電極を浸漬し、電気分解を行うことで金属イオンをカソード上に還元析出する方法である。この方法は、原材料が金属に限定される。

粉末成型法^{1,5)}には、粒子配列法や薄膜積層法がある。粒子配列法は、材料粉末を組成傾斜させ積層充填または連続充填する方法である。薄膜積層法は、材料からいったん薄膜を作製しそれを積層する方法である。これらの方法は、厚手の傾斜機能材料の作製が可能であるが、積層しているため界面が存在する。

気相析出法をはじめとして、薄膜など薄手の傾斜機能材料の作製には一定の成果を上げている。しかし、現在、厚手の材料の作製は困難であり、まだ十分とはいえない。

そこで本研究では、比較的厚手のものを作製することが可能である粉末成型法に類似した湿式の段階添加法^{6,7)}を用いて傾斜機能材料を作製した。

3.1.3 段階添加法

段階添加法による傾斜機能材料の作製方法について述べる。作製のフローチャートを Fig.3.3に示す。原材料である材料1と材料2の粉体粒子を設計組成比で混合し、溶媒である水に溶かして攪拌し懸濁状（スラリー：Slurry）にした後、円筒形シリンダーに入れる。濾紙を敷いたシリンダー底部から真空ポンプにより吸引濾過する。次に原材料の組成比を変えて同様の操作を繰り返す。このように組成比を変えて段階的に添加していき積層する。その後、シリンダーにピストンを挿入し機械的圧力を加え圧搾圧密し一体ケーキを作製する。これを、自然乾燥させ、混合ガス炉あるいは電気炉で焼成する。一定温度からは還元焼成し、その後炉を冷して焼結傾斜機能材料を作製する。

この方法は、粉末を直接添加する方法よりも、材料粉末を溶液に溶かしスラリー状にすることにより、粉末が一様で緻密に分布した状態を得ることができる。さらに、積層しながらスラリーを添加することにより各層の界面をなくすことが可能であり、剥離が生じにくく厚手の傾斜機能材料作製に適した方法であるといえる。

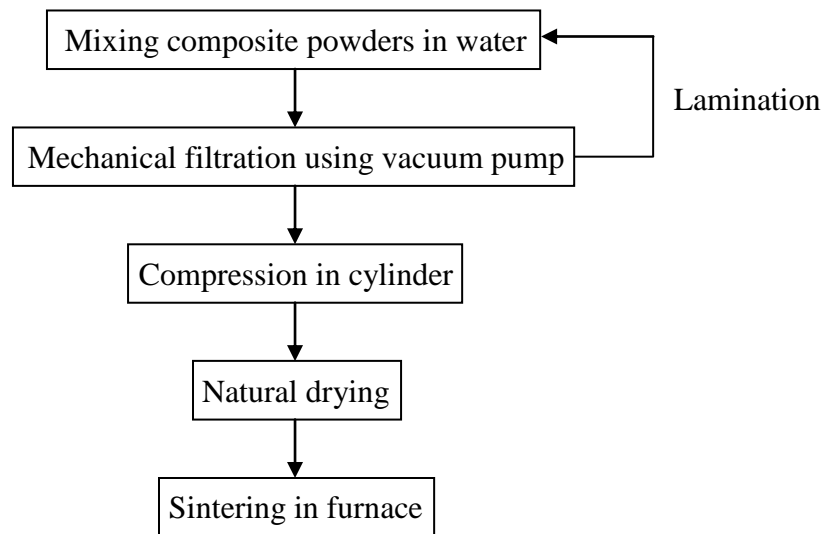


Fig.3.3 Production process of functionally graded material by a progressive lamination method.

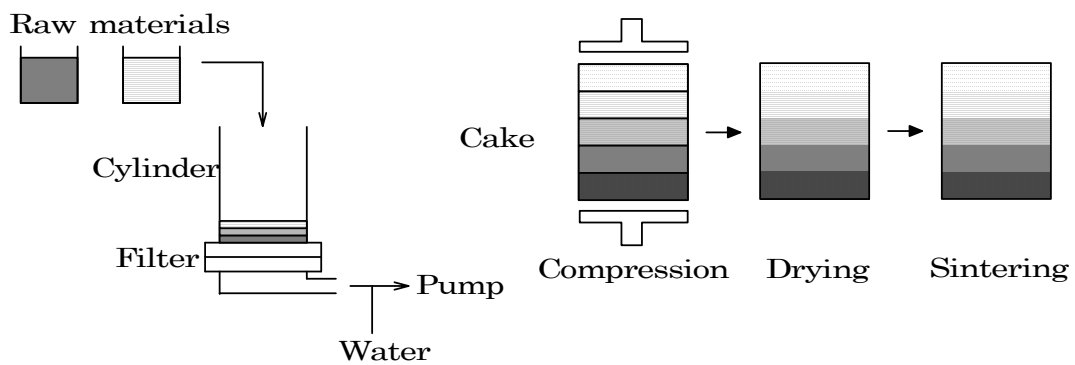


Fig.3.4 Production method of the functionally graded material by progressive lamination method.

3.1.4 被加工材料（セラミックスー金属系傾斜機能材料）

本研究で被加工材料として用いた傾斜機能材料は、セラミックスー金属系傾斜機能材料である。原材料は、金属系に酸化第二鉄（化学式: Fe_2O_3 ）をセラミックス系に朝鮮カオリン（化学式: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）を用いた。平均粒径は、朝鮮カオリン約 $5\mu\text{m}$ 、酸化第二鉄約 $1\mu\text{m}$ である。傾斜機能材料の作製装置の概略図を Fig.3.4 に示す。装置は、シリンダー・圧縮部（上部シリンダー、下部シリンダー、ピストン、濾紙、多孔板）と真空濾過部（真空トラップ、真空タンク、真空ポンプ）から構成されている。上部シリンダーは、内径 $60\text{mm}\phi$ 、外径 $130\text{mm}\phi$ 、高さ 95mm 、下部シリンダーは、厚さ 40mm である。ピストンは、 $60\text{mm}\phi$ で、上部に空気穴を備えている。多孔板は、シリンダー用 $66\text{mm}\phi$ とピストン用 $55\text{mm}\phi$ でそれぞれ厚さ 5mm である。炉は、ガス炉を用い、株式会社内田洋行製のウチダ焼窯 CP-700E である。作製条件は、真空ポンプの排気速度 120l/min 、圧搾の圧力 $3.5 \times 10^5\text{Pa}$ で24時間、自然乾燥48時間、混合ガスブタン70%プロパン30%、還元開始温度 900°C 、焼成温度 1040°C 、焼成時間約6時間である。傾斜機能材料のブロック図を Fig.3.5に示す。傾斜機能材料は、5-15層で、直径 60mm の円盤状であるが、焼成前に加工しやすいように整形し、縦 10mm 、横 30mm 、厚さ約 10mm の大きさに切断した。カオリンは白色、酸化第二鉄は黒茶褐色である。

傾斜機能材料の X 線分析から、還元焼成により酸化第二鉄の一部が四酸化第三鉄（マグネタイト: Fe_3O_4 ）に還元されていることが得られた。傾斜機能材料側面の混合層の走査型電子顕微鏡（SEM）写真の一例を Fig.3.6に示す。走査型電子顕微鏡は、日本電子株式会社製の JSM-5200である。写真は、材料側面を3,500倍に拡大したものである。マグネタイト粒子とカオリン粒子が各層で混合し共存している様子が観察された。写真で黒い部分は、水の抜けたところである。空隙率は、約20~30%である。そして焼成時の熔融温度の違いにより、溶解が完全になされていないところも観測された。このように作製条件を選べば傾斜機能材料は、各層の剥離がなく十分な強度を持つ特性を示した。

試料は、特徴的組成をもつ3つの均一材料と傾斜機能材料とを用いた。試料1は酸化第二鉄100%の均一材料、試料2はカオリン100%の均一材料、試料3は重量比50%ずつの酸化第二鉄50%カオリン50%の均一材料、試料4は組成比を10%ずつ変化させて作製した傾斜機能材料である。以下、酸化第二鉄100%層を酸化第二

鉄層，カオリン100%層をカオリン層，重量比50%ずつの酸化第二鉄50%カオリン50%層を混合層と呼ぶこととする。

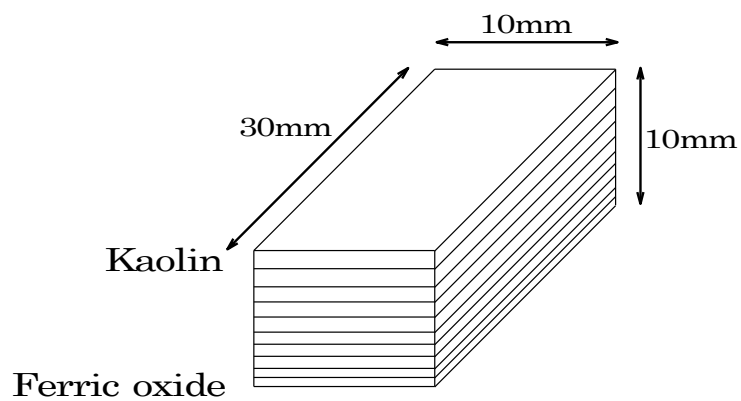


Fig.3.5 Schematic diagram of the functionally graded material.

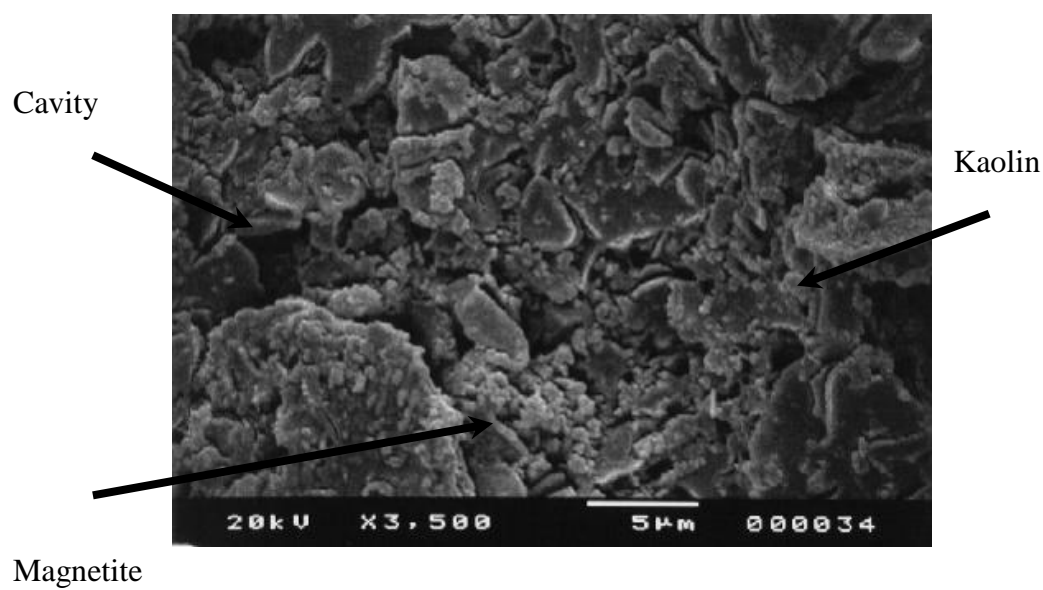


Fig.3.6 SEM image of the functionally graded material.

3.2 傾斜機能材料加工実験

3.2.1 実験方法

本実験に用いたレーザ加工実験システムの概略図を Fig.3.7に示す。システムは、エキシマレーザ光源部および材料加工部で構成されている。

エキシマレーザ光源部は、エキシマレーザとコントローラおよびパルスジェネレータから構成されている。まず、予めパルスジェネレータで任意のパルス数と繰り返し周波数を設定しておく。スタートパルスからの信号によりパルスジェネレータにトリガーをかける。パルスジェネレータからの信号により、コントローラを通してエキシマレーザからレーザパルス光が任意の繰り返し周波数で任意のパルス数だけ発射される。

材料加工部は、集光レンズと XYZ ステージおよび被加工材料から構成されている。エキシマレーザビームを直径30mm 焦点距離100mm の集光レンズにより集光し、焦点面に水平に配置した試料材料に上方から垂直に照射し、被加工材料の加工を行う。被加工材料は、マイクロメータ付き XYZ ステージ上に固定されており、加工点は XYZ ステージの制御で位置決めを行う。ステージコントローラはパソコンのプログラムによって制御する。被加工材料の任意の位置で加工を行うことが可能である。走査加工はステージを走査することにより行う。また、光軸上にマスクパターンを置くことにより、任意の形状、大きさに加工することができる。試料雰囲気は大気中である。実験では、穴あけ加工と走査加工を行った。

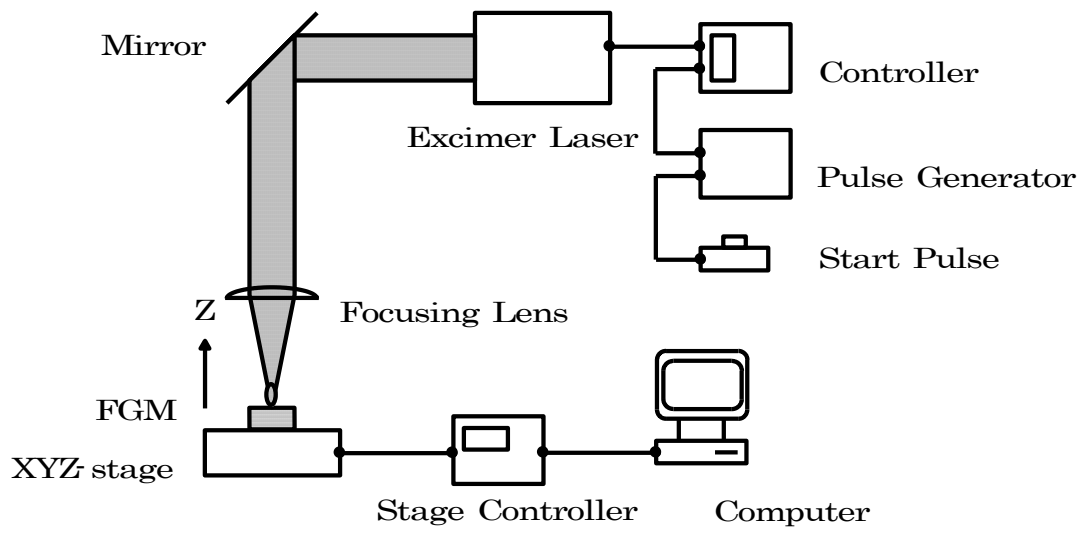


Fig.3.7 Schematic diagram of the excimer laser processing system.

3.2.2 穴あけ加工実験

各試料を被加工材料として、エキシマレーザによって穴あけ加工した。試料1, 2, 3の加工面の特徴的な走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の一例を Fig.3.8に示す。写真は、被加工材料表面を75倍に拡大したものである。加工条件は、レーザフルエンス 1.0 kJ/cm^2 、パルス数50回、繰り返し周波数1Hzである。各試料ともパルス数や繰り返し周波数を増加させても、穴の径にはあまり変化がみられなかった。金属粒子が熔融再凝固したような跡があるのがわかる。また、カオリン試料の加工穴の直径がレーザビームの径とほぼ等しいのに対し、酸化第二鉄試料の加工穴の直径がレーザビームの径より大きい特性を示している。カオリンより酸化第二鉄の方が熱伝導率が高く、酸化第二鉄試料のレーザパルス幅の時間における熱拡散距離は、熱伝導率から計算すると $10\mu\text{m}$ 程度であり、熱拡散の影響も考えられる。混合試料では、ほぼ酸化第二鉄試料に近い特性が得られている。金属粒子による熱的影響が大きいことを示している。混合試料では、加工穴付近に凹凸が多く見られた。これは金属粒子とセラミックス粒子が均一に混合されていないために、場所によって加工速度に差ができたことによると推察される。カオリン試料では、熔融は見られず、光化学反応による加工が行われたものと推察できる。このように金属材料とセラミックス材料では、明らかに異なった加工の様子が観測された。

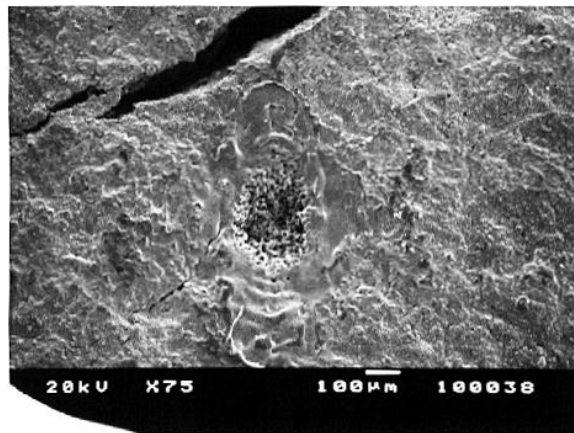
試料4の傾斜機能材料の混合層部分を穴あけ加工した時の顕微鏡写真を Fig.3.9に示す。写真撮影には、株式会社モリテックス製の SCOPEMAN, MS9000Pro を用いた。穴から噴出除去された粒子が穴の周囲にデブリ (付着残留物 : debris) として観測された。

レーザパルス照射回数に対する加工穴の深さの特性を Fig.3.10に示す。加工条件は、レーザフルエンス 0.5 kJ/cm^2 、繰り返し周波数10Hzである。穴の深さの測定は、接触式のデジタルマイクロメータにより測定した。デジタルマイクロメータの分解能は、 $1\mu\text{m}$ である。

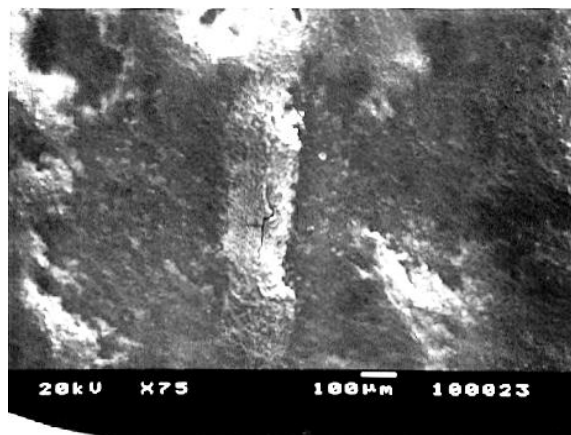
各試料ともパルス数に比例して穴が深くなる特性を示した。また、カオリン試料が酸化第二鉄試料に比べて約1.5倍の深さとなった。照射パルス数が数百回の領域での加工速度は、酸化第二鉄試料と混合試料で約 $0.5\mu\text{m/pulse}$ 、カオリン試料で約 $1.0\mu\text{m/pulse}$ である。この理由として、カオリン試料において光化学反

応によるアブレーション加工が行われたのに対し、酸化第二鉄試料においては熱伝導率が高いため、エネルギーが被加工材料の横方向にも広がるためと考えられる。また、混合試料は酸化第二鉄試料に近い加工深さ特性が得られた。

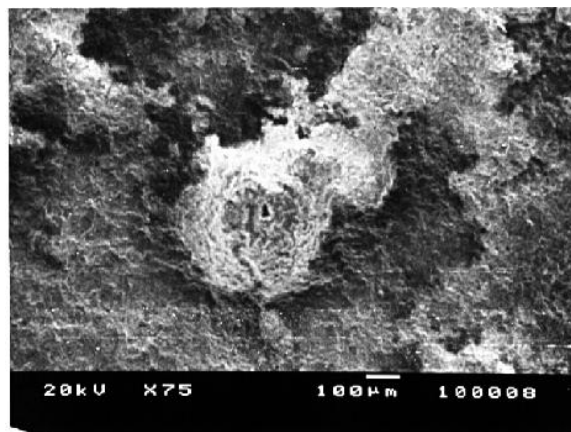
また、パルス数が少ない時はほぼ回数に比例して深さも増加して行くが、回数が多くなってくると飽和傾向を示した。これは、レーザの集光特性によるものと考えられる。つまり、加工が進んでいくと加工点がレーザの焦点からずれていくためエネルギー強度が下がるので加工速度が遅くなると考えられる。



(a) Ferric oxide 100%.



(b) Ferric oxide 50%, kaolin 50%.



(c) Kaolin 100%.

Fig.3.8 SEM images of the laser processed test pieces.

Laser fluence: 1.0 kJ/cm², repetition frequency: 1Hz,
number of pulse: 50.



Fig.3.9 Photograph of the laser processed functionally graded material.
 50%-50%layer, laser fluence: 1.0 kJ/cm², repetition frequency: 10Hz,
 number of pulse: 400.

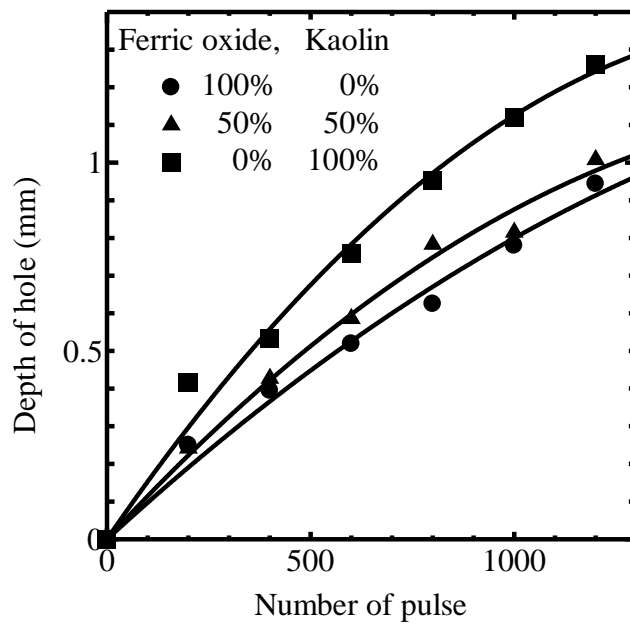


Fig.3.10 Depth of hole versus number of laser pulse.
 Laser fluence: 0.5 kJ/cm², repetition frequency: 10Hz.

3.2.3 走査加工実験

試料4をエキシマレーザーにより走査加工したときの走査加工面の写真を Fig.3.11に示す。(a)に材料の全体写真を示す。左から右への直線状の黒い部分がレーザービームで走査加工した部分である。左側が酸化第二鉄側で、右側がカオリン側である。走査方向はレーザーの長径方向 (Y 方向) で、走査スピードは、①200 $\mu\text{m/s}$ 、②150 $\mu\text{m/s}$ 、③100 $\mu\text{m/s}$ で、レーザーパルスの繰り返し周波数は50Hzである。レーザーは紙面に垂直に照射した。穴あけ加工同様、酸化第二鉄側の方が加工溝から離れた所まで変色している。(b)に混合部分の拡大写真を示す。シャープな加工と噴出粒子による近傍へのデブリが観察された。加工部分の周りが黒くなっているのが分かる。これは加工のメカニズムの違いによると思われる。

レーザービームで走査加工した傾斜機能材料の断面写真の一例を Fig.3.12に示す。走査速度30 $\mu\text{m/s}$ 、走査方向はビーム長径方向である。レーザービームは写真の上方から照射し、カオリン層から酸化第二鉄層へと走査した。傾斜機能材料の組成比により、同じ加工条件にもかかわらず、異なる深さに加工されることが分かる。

傾斜機能材料の組成比に対する深さの加工特性を Fig.3.13に示す。加工速度は組成比によって異なり、カオリン層の加工速度が酸化第二鉄層に比べて速い。また、組成比に対する加工特性は直線的ではなく、特異な特性を示した。このように、材料内部で組成が連続的に変化している傾斜機能材料の加工には、単一材料の加工と比べ、より詳細な加工条件の制御が必要となる。このため、傾斜機能材料のレーザー加工時におけるモデリングやモニタリング手法の確立が強く望まれる。

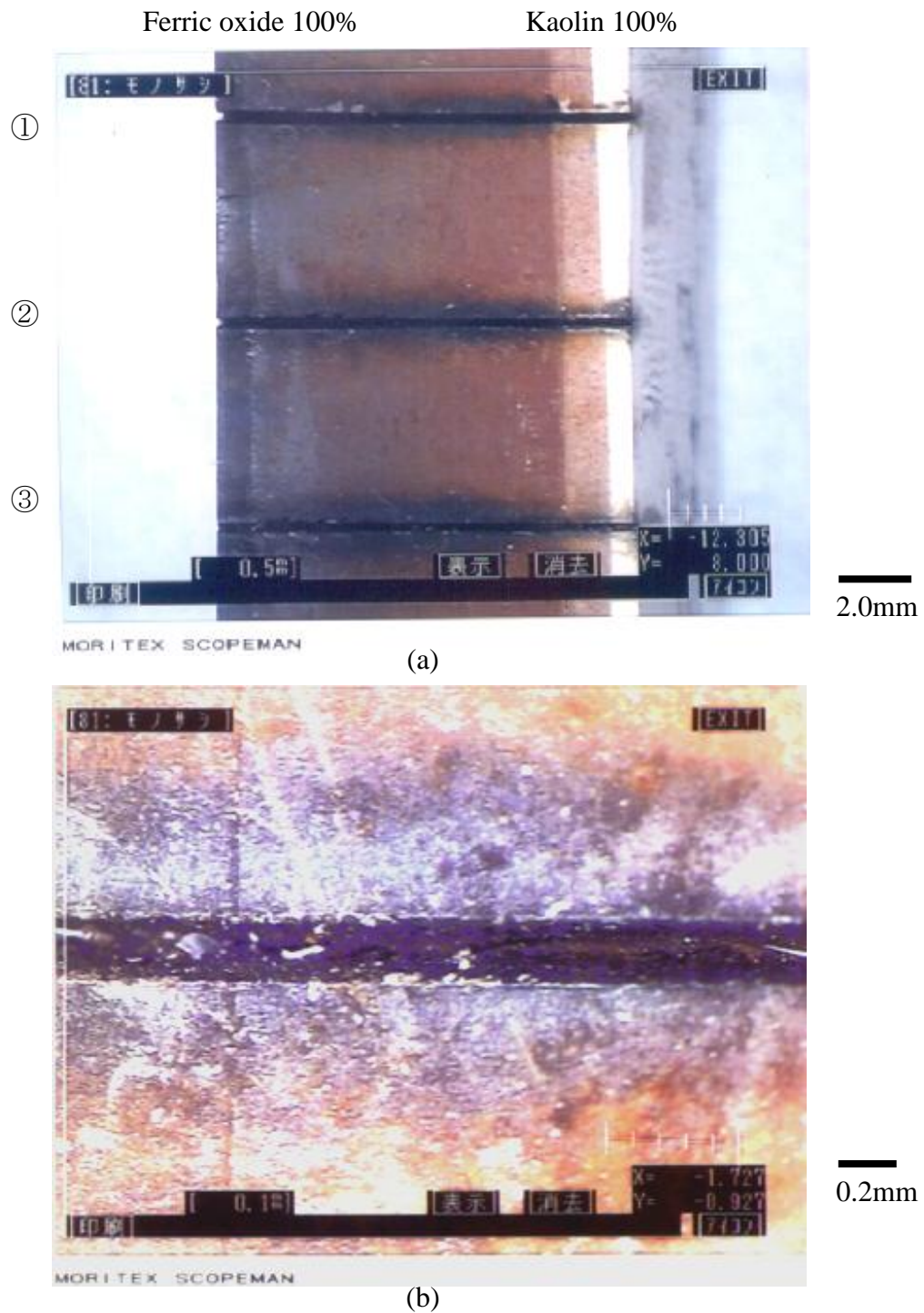


Fig.3.11 Photograph of the functionally graded material.

Laser fluence: 1.0 kJ/cm^2 , repetition frequency: 50Hz.

(a) Photograph of the laser processed functionally graded material.

Scan speed: ① $200 \mu\text{m/s}$, ② $150 \mu\text{m/s}$, ③ $100 \mu\text{m/s}$.

(b) Enlarged photograph. 50%-50% layer, scan speed: $100 \mu\text{m/s}$.

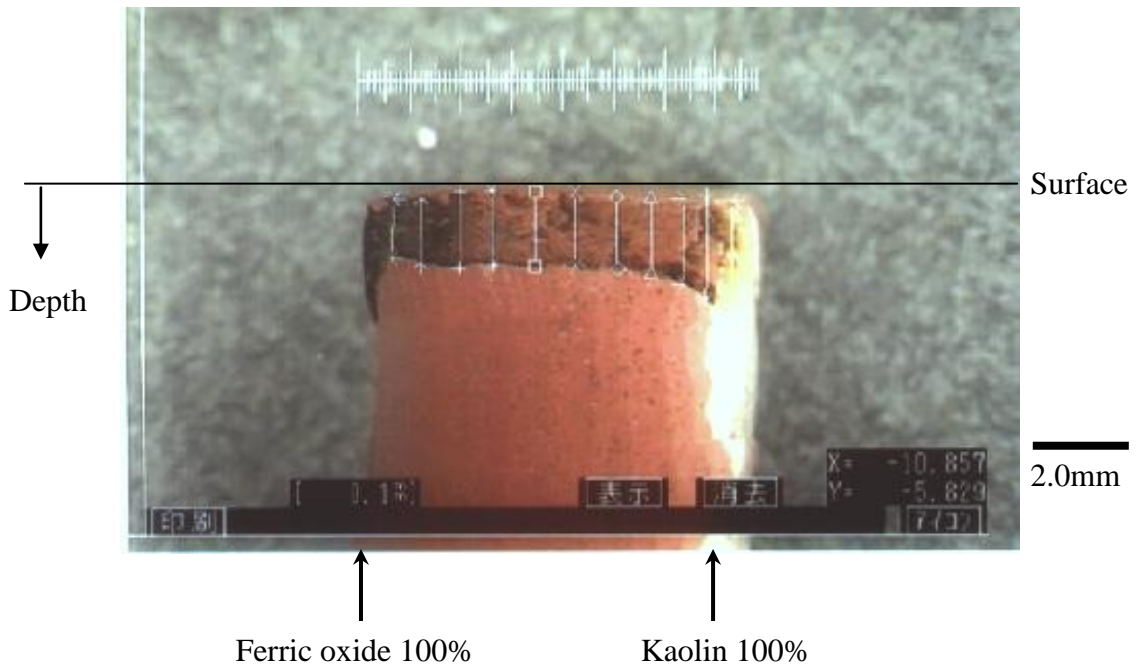


Fig.3.12 Photograph of cross section of the laser processed functionally graded material.
Laser fluence: 1.0 kJ/cm², repetition frequency: 20Hz.

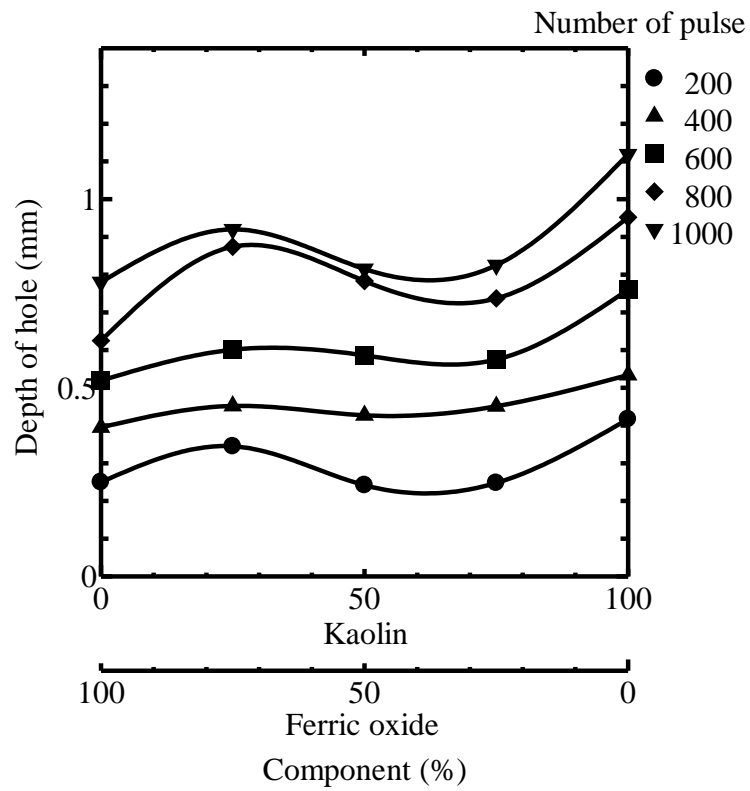


Fig.3.13 Depth of hole versus composition ratio of the functionally graded material.
Laser fluence: 1.0 kJ/cm², repetition frequency: 10Hz.

3.3 まとめ

この章では、まず傾斜機能材料の特性と作製方法および加工に使用したセラミックスー金属系傾斜機能材料について述べた。作製した傾斜機能材料において、マグネタイト粒子とカオリン粒子が各層で混合し共存している様子が SEM 写真により観察された。段階添加法による作製の有効性を示した。

次に、構築したレーザ加工実験システムおよび顕微鏡写真による被加工材料表面の形状の観察結果と接触式マイクロメータにより測定した加工深さ特性について述べた。

顕微鏡写真と加工特性の結果から、材料の違いにより加工穴や被加工材料表面の形状に明らかな違いが見られた。加工プロセスは、カオリン層がシャープな加工で熱の影響を最小にした光化学反応によるアブレーション加工、酸化第二鉄層が熱過程の加工であると考えられるそれぞれ異なる加工特性を示した。加工速度が組成比により複雑に変化していることを示した。このように加工特性が異なるので、組成が内部で連続的に変化している傾斜機能材料を精密に加工するには、加工条件を詳細に制御することが必要となることが分かった。

第4章 アブレーションプラズマの光強度特性

アブレーションプラズマの光強度は、加工精度や加工速度の重要なパラメータである。この章^{26,31-35)}では、加工プロセスとアブレーションメカニズムを考察し、エキシマレーザ加工の有効性について述べる。次に、加工プロセスやアブレーションメカニズムを解析するために、まず構築したアブレーションプラズマの形状計測システムについて述べ、ストリークカメラにより得られたストリーク像の測定結果とアブレーションプラズマの特性について述べる。

4.1 アブレーション

4.1.1 加工プロセス

加工プロセスには、熱過程と非熱過程ならびに疑似熱過程がある⁹⁾。熱過程は、被加工材料にレーザビームを照射すると、表面温度が非常に高くなり、被加工材料はまず液化しその後気化する過程である。この場合、レーザビームの照射を停止すると、溶けた境目が急激に冷却し収縮固化する。このときに被加工材料の内部応力の変化によるマイクロクラック（微細亀裂：micro crack）が生じ易くなる。また、デブリも多い。したがって、この過程では、加工断面のシャープな微細加工は困難である。非熱過程は、被加工材料が熱によって液化し気化するのではなく、直接分子の結合を切り、その後エネルギーを受けて気化する過程である。したがって、マイクロクラックが生じにくく、またデブリも少なく、微細加工が可能となる。疑似熱過程は、熱過程と非熱過程の中間の過程、あるいは両方の効果が同時に現れる過程である。

どの過程で加工が行われるかは、レーザの種類や被加工材料の組成によって決まる。CO₂レーザのように照射レーザの波長が10.6 μm と赤外域にあると、光子エネルギーが小さいので、光化学反応が起こらず熱過程となる。それに対し、エキシマレーザは短波長領域（351nm~157nm）の紫外線レーザなので、光子エネルギーが数 eV と高い。したがって、原子や分子の結合を光子エネルギーで分解することが可能となる。また、発振パルス幅が数十 ns と狭く、パルス当たりのエネルギー密度であるフルエンスが数 J/cm²から数 kJ/cm²と高いのでほとんど熱過程がなく表面層を除去加工できる。したがって、エキシマレーザ加工では、

被加工材料が瞬間的にガス化する非熱過程で、光化学反応によるアブレーションプロセスが利用できる。

4.1.2 アブレーション

アブレーション¹⁶⁾とは、外部からのエネルギー注入や化学反応で得たエネルギーが物質を急速に加熱し、物質表面が剥離噴出することである。レーザアブレーションプロセスの概念図を Fig.4.1に示す。レーザからのエネルギーを被加工材料が吸収すると、被加工材料は化学的に種々の成分に分解され瞬間的に噴出する。この現象がレーザアブレーションである。このアブレーションプロセスを利用することにより微細加工が可能となる。

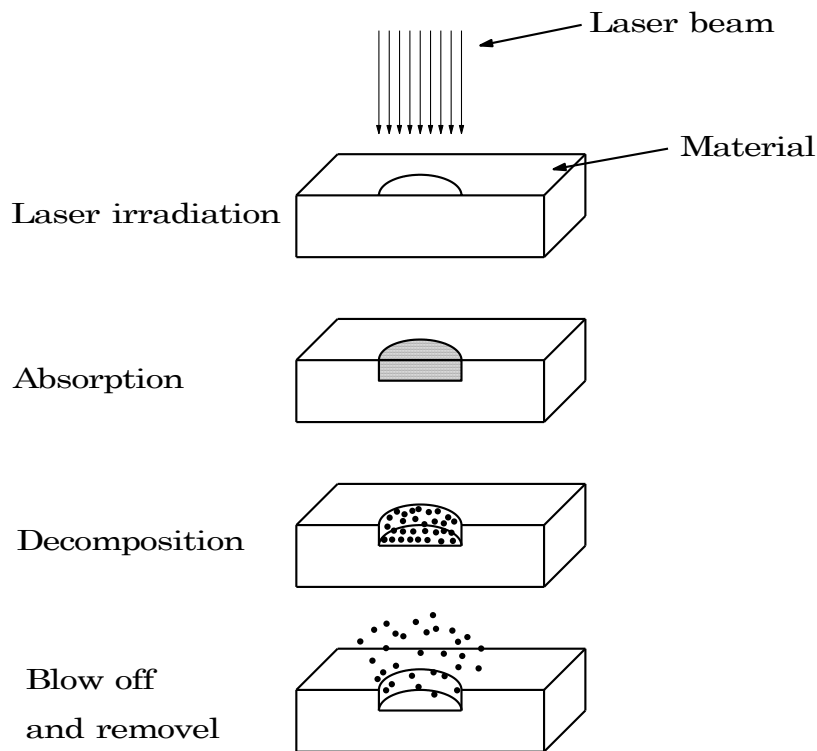


Fig.4.1 Schema of ablation process.

4.1.3 アブレーションメカニズム

アブレーションメカニズムには、レーザの光子エネルギーと被加工材料のバンドギャップエネルギーが関係する。照射レーザ光が電子正孔対を生成し、バンドギャップ遷移を誘起する。

熱過程を伴わないアブレーション過程を利用するには、セラミックスのバンドギャップエネルギーに等しい波長のエキシマレーザを選ぶ必要がある。この時、吸収機構は共鳴吸収によって支配される。また、この他に多光子吸収も利用できる。代表的なセラミックス材料のバンドギャップエネルギーとエキシマレーザの光子エネルギーの関係を Fig.4.2に示す³²⁾。エキシマレーザなどの紫外線レーザは、光子エネルギーが数 eV と高いので、代表的なセラミックス材料のバンドギャップエネルギーは、エキシマレーザの光子エネルギーの領域にある。したがって、光子エネルギーを材料のバンドギャップエネルギーに一致させれば、パルス幅を短くし、熱効果を最小にしたアブレーション加工が可能となる。

レーザの波長と光子エネルギーの関係は、式(4.1)で与えられる。

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$

ここで、 E は光子エネルギー、 h はプランク定数、 c は光速、 λ は波長である。今回使用したエキシマレーザはレーザ媒質 XeCl で波長308nm であり、光子エネルギーは4.03eV である。また、被加工材料であるセラミックスのバンドギャップエネルギーは、朝鮮カオリンの化学式 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ から、Fig.4.2で示すように Al_2O_3 では約8eV であり、 SiO_2 では約9.6eV である。したがって、 Al_2O_3 については二光子吸収によるアブレーション加工が起こると考えられる。また、マグネタイト (Fe_3O_4) については、熱過程であると考えられる。

したがって、エキシマレーザ照射によるセラミックスと金属の傾斜機能材料の加工には、金属を含むので熱過程を伴うが、熱的影響の少ない高品質の加工が期待できる。

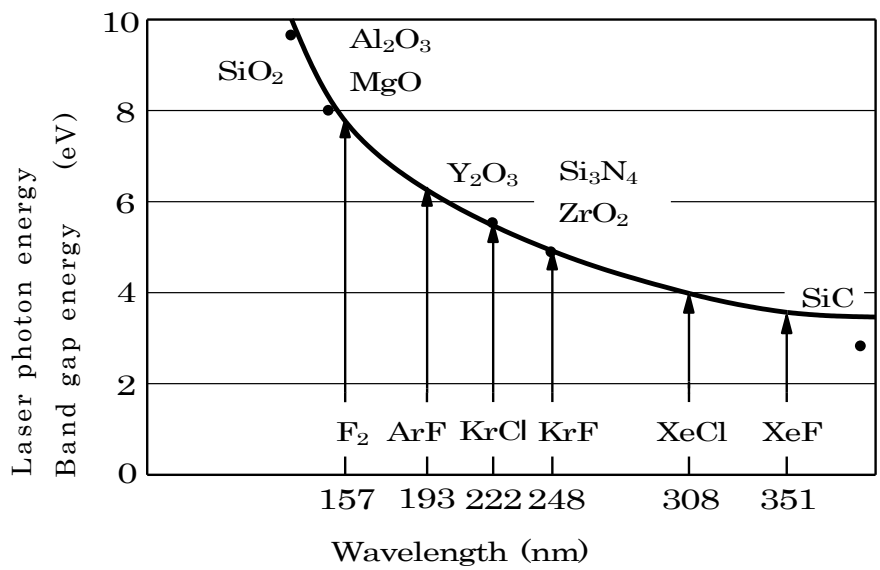


Fig.4.2 The relation between the photon energy of excimer laser and the band gap energy of ceramics.

4.2 実験方法

4.2.1 実験システム

構築したアブレーションプラズマ形状計測システムの概略図を Fig.4.3に示す。システムは、エキシマレーザ光源部と材料加工部およびアブレーションプラズマ形状計測部で構成されている。

エキシマレーザ光源部は、コントローラとエキシマレーザから構成されている。スタートパルスからの信号によりコントローラを通して、エキシマレーザからレーザ光が発射される。本実験においては、単発のレーザパルスを照射した。

材料加工部は、集光レンズと XYZ ステージおよび被加工材料から構成されている。レーザ光を集光レンズにより集光照射し、被加工材料の加工を行う。

アブレーションプラズマ形状計測部は、ストリークカメラ、CCD カメラ、画像処理装置、コンピュータ、およびフォトダイオードから構成されている。被加工材料からの生成アブレーションプラズマを、リレーレンズを通して光軸方向と直角方向に置いた高速ストリークカメラ (C2830) で撮影する。そして、ストリークカメラの結像面に CCD カメラ (C3140-60) を取り付けてストリーク像を撮影し、画像処理装置 (C3366) により光強度分布をモニタ上に表示する。アブレーションプラズマ像の発光強度分布は、24階調でモニタ上に可視化される。リレーレンズは焦点距離100mm であり、ストリークカメラのスリット上でプラズマと像が1:1になるように配置した。ストリークカメラはレーザビームの長径方向 (Y 方向) から観察した。スリット方向は、光軸に平行な方向および垂直方向の二方向に設置することができ、ストリーク像はこの二方向から観察した。ここで用いたストリークカメラ、CCD カメラ、画像処理装置は浜松ホトニクス株式会社製である。ストリークカメラは、波長200nm~850nm に分光感度を持ち、最大時間分解能は10ps である。アブレーションプラズマとリレーレンズの間にマイクロメータ付微動移動台に乗せた全反射ミラーを置き、観測できるプラズマの X 方向の位置を移動できるようにした。ここで X 方向とは、レーザビームの短径方向を示す。

また、スタートパルスからの信号を遅延させて、ストリークカメラのトリガーに用いた。ストリーク像の画像上でレーザ光の位置を特定するため、レーザ

光の一部をスプリッタにより反射させフォトダイオードで受光し、その出力とストリークカメラの出力をオシロスコープで測定した。フォトダイオードには紫外感度増強・高速応答タイプの S1722-02 を用いた。

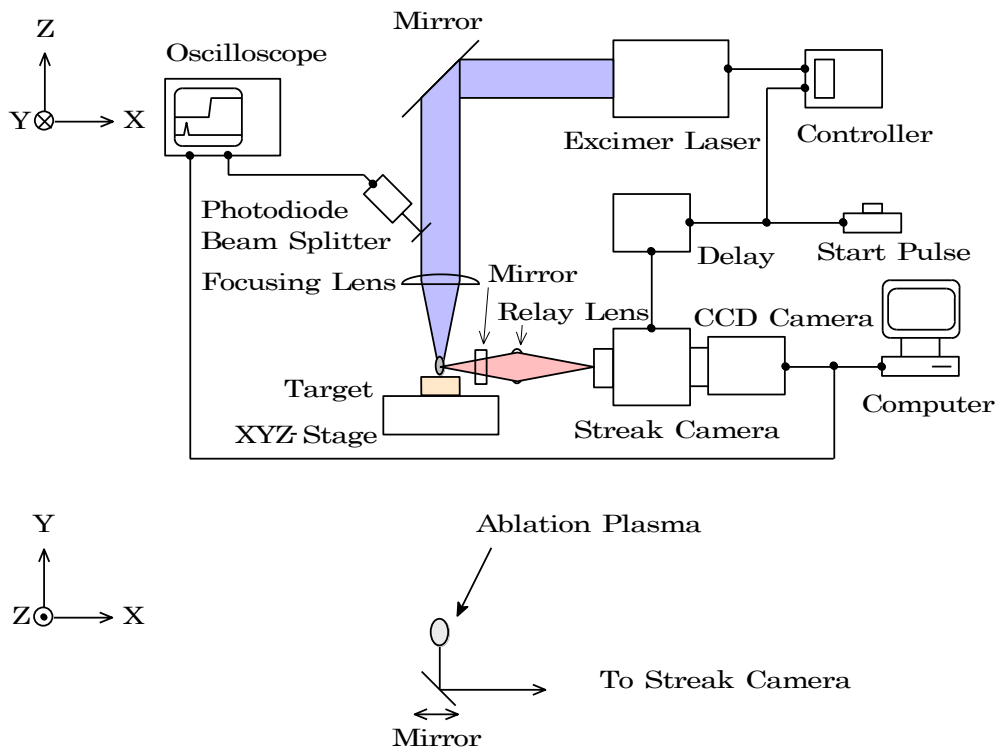


Fig.4.3 Schematic diagram of the excimer laser ablation measurement system.

4.2.2 システムの基本特性

アブレーションプラズマの時間特性を測定するために、レーザ光とストリーク像の時間関係を知る必要がある。

実験システムのフローチャートを Fig.4.4に示す。スタートパルスからの信号を二分割し、一つはコントローラへ、もう一つは遅延回路へ送る。コントローラに送られた信号は、レーザ光の発射のトリガーとして用いる。レーザ光の一部はフォトダイオードによって検出しオシロスコープに表示する。オシロスコープはフォトダイオード出力でトリガーされている。また、遅延回路に送られた信号は、アブレーションの生成時間に合うようにある一定時間遅らせた後、ストリークカメラのトリガーとして用いる。ストリークカメラの出力パルスをオシロスコープに表示する。

エキシマレーザ装置では、スタートパルスからレーザ光が照射されるまでの時間に20ns程度のジッターがある。したがって、レーザ光とストリークカメラの画像検出開始時間との時間差 t_1 は毎回変動することになるので、レーザ光の照射がストリーク像のどの時間から始まっているのかをスタートパルスから決定することはできない。そこで次のようにしてレーザ光照射時間とアブレーションプラズマ生成時間の関係を求めた。

オシロスコープとストリーク像のタイミングチャートを Fig.4.5に示す。スタートパルス信号を Fig.4.5(a)、フォトダイオードによって検出されたレーザ光のモニタ信号を Fig.4.5(b)、ストリークカメラの出力パルス信号を Fig.4.5(c)に示す。まず、被加工材料の位置にミラーを配置し、レーザ光を直接ストリークカメラで撮影する。ストリークカメラによって観測されたレーザ光のストリーク像を Fig.4.5(d)に示す。フォトダイオードで検出されたレーザ光のモニタ信号の立ち上がり時間とストリークカメラの画像検出開始時間との時間差 t_1 、フォトダイオードで検出されたレーザ光のモニタ信号の立ち上がり時間とストリーク画面上に表示された観測レーザ光の立ち上がり時間の差 t_2 およびストリーク画面上における表示開始時間からの観測レーザ光の遅れ時間 t_3 との間には次の関係がある。

$$t_2 = t_1 + t_3 \quad (4.2)$$

ここで、 t_2 は実験システムによって決まり一定である。これは何回測定しても同じ値を示したので、実験結果からも一定といえる。

次に、被加工材料にレーザを照射して、アブレーションプラズマを撮影する。アブレーションプラズマのストリーク像を Fig.4.5(e)に示す。この t_1 を毎回測定し、 t_3 を計算することにより、ストリーク画面上におけるレーザ光とストリーク像との時間軸上の関係を求めることができる。したがって、レーザ光を直接観測しなくても、レーザ光の照射パルス時刻が分かる。このようにしてストリーク像の時間特性を求めた³⁵⁾。

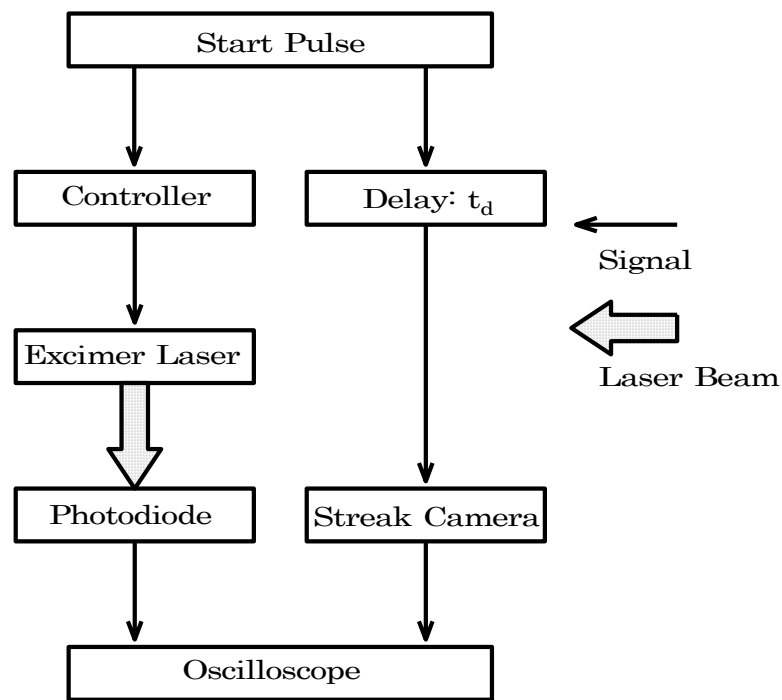


Fig.4.4 Flowchart of the measurement system.

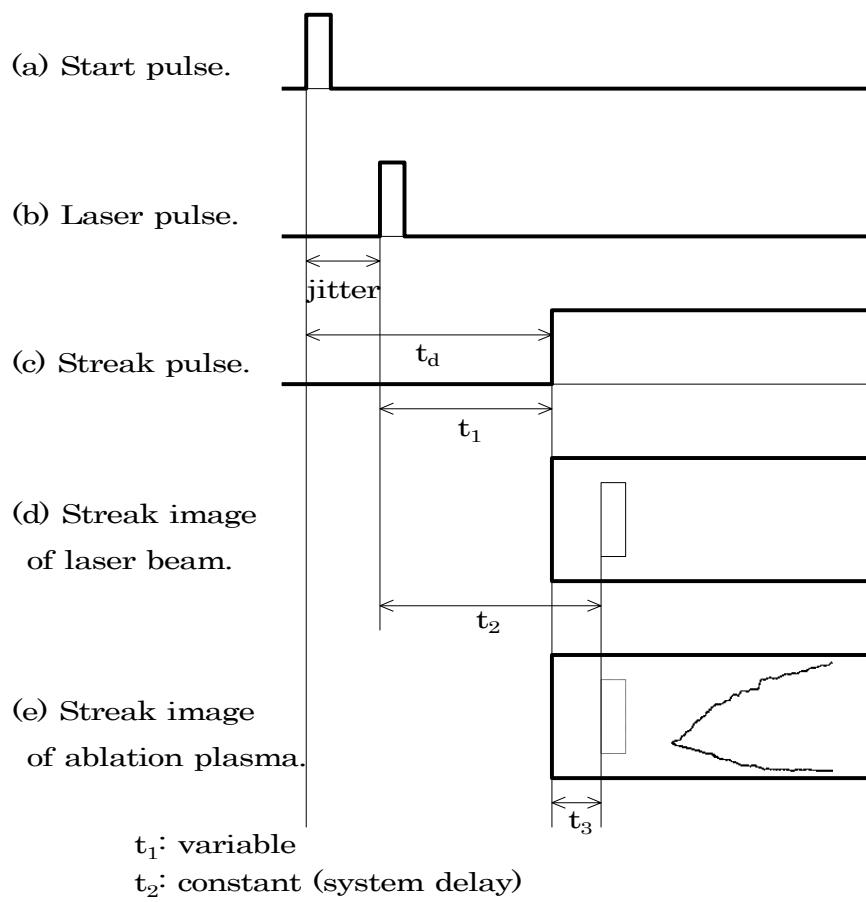


Fig.4.5 The time chart of measurement system.

4.3 実験結果と検討

4.3.1 アブレーションプラズマの成長特性

試料表面から発光しているアブレーションプラズマを写真撮影した。発光特性の一例として酸化第二鉄層面にレーザを照射したときの写真とその模式図を Fig.4.6に示す。水平に配置された試料に、上方から垂直にレーザが照射されている。実験は酸化第二鉄層、混合層およびカオリン層について行った。

混合層にレーザパルス照射したときにストリークカメラで観測されたアブレーションプラズマの疑似カラー表示ストリーク像の一例を Fig.4.7に示す。ストリークカメラのスリット方向を照射レーザの光軸方向にし、レーザフルエンス 1.0 kJ/cm^2 の時の結果である。被加工材料表面からの距離 (Z 方向) を縦軸に示し、時間の経過を横軸に示している。レーザ光は上から下へ照射されており、時間は左から右へ掃引されている。観測結果では、アブレーションプラズマの中心部分が周辺部より明るい特性を示している。Z<0の領域からの光は光学系に起因するもので、後でその理由を述べる。

この特性を定量的に示すために、アブレーションプラズマの発光強度を縦軸として Fig.4.8に示す。被加工材料は混合層、レーザフルエンスは 1.0 kJ/cm^2 である。横軸は試料表面からの高さを示す。ここで、レーザ光は、試料表面に向けて横軸の右から左に照射されている。奥行き方向のステップは時間軸で、レーザの照射後の時間経過を 15 ns 間隔で示す。

本論文では、アブレーションプラズマの境界を最大強度の $1/e$ として解析を行った。アブレーションプラズマの境界の測定結果を Fig.4.9に示す。被加工材料表面からの距離 (Z 方向) を縦軸に示し、時間の経過を横軸に示している。横軸の基準時刻は、レーザパルスが試料に照射され始めた時刻としている。レーザフルエンス 1.0 kJ/cm^2 の時の結果である。(a)に酸化第二鉄層、(b)に混合層、(c)にカオリン層の結果を示す。レーザパルスの照射中にアブレーションプラズマが被加工材料表面から発生し、光軸方向へ急激に膨張(成長)し、その後ゆっくり成長していく様子を示している。レーザが照射されてから約 40 ns 後にアブレーションプラズマの成長が止まっている。アブレーションプラズマの消滅時間は、ストリークカメラの掃引時間のレンジを大きくして測定したところ各層とも数 μs であった。アブレーションプラズマが最後に消滅しているのは、被加

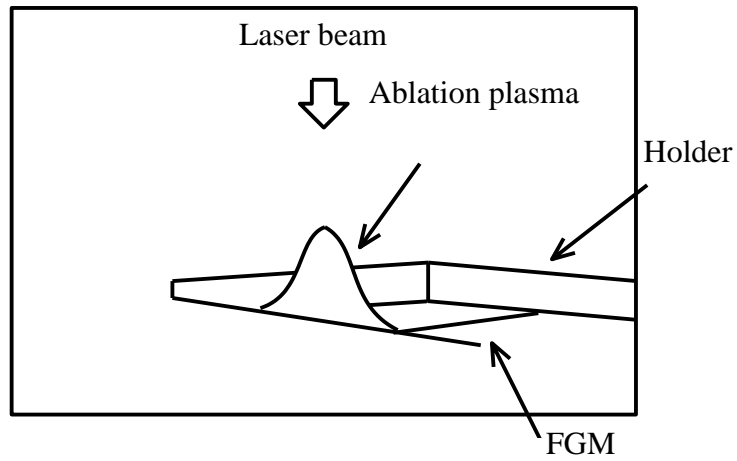
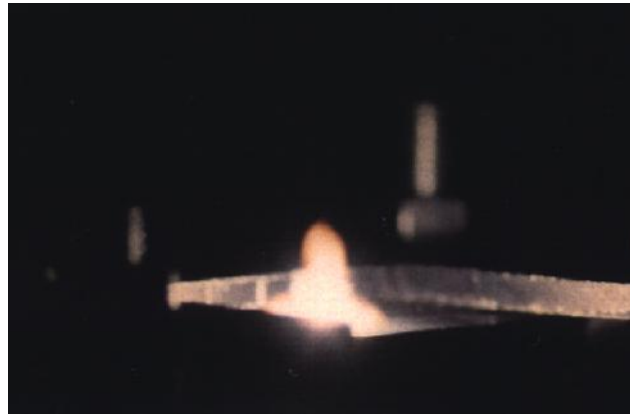


Fig.4.6 A photograph of the ablation plasma and a schematic diagram.

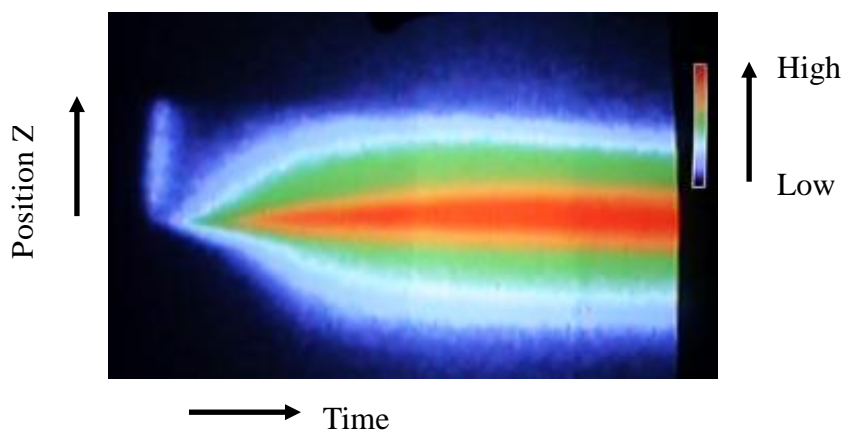


Fig.4.7 Intensity distribution of streak image of the ablation plasma when laser pulse is shot on the surface of a 50%-50% composition layer.

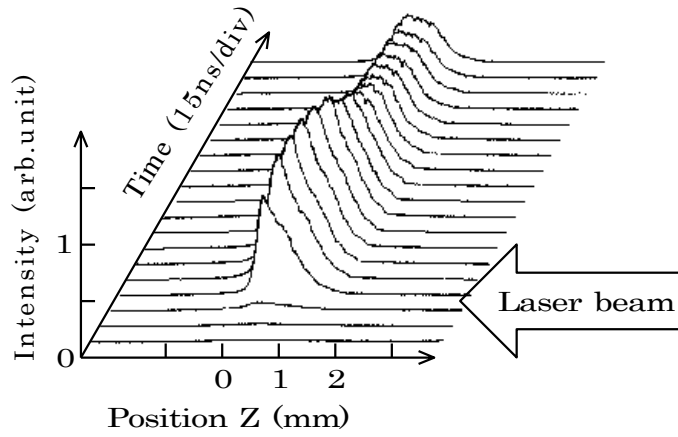


Fig.4.8 Three dimensional streak image of the ablation plasma.

Laser fluence: 1.0 kJ/cm^2 , step time: 15ns, 50%-50% layer.

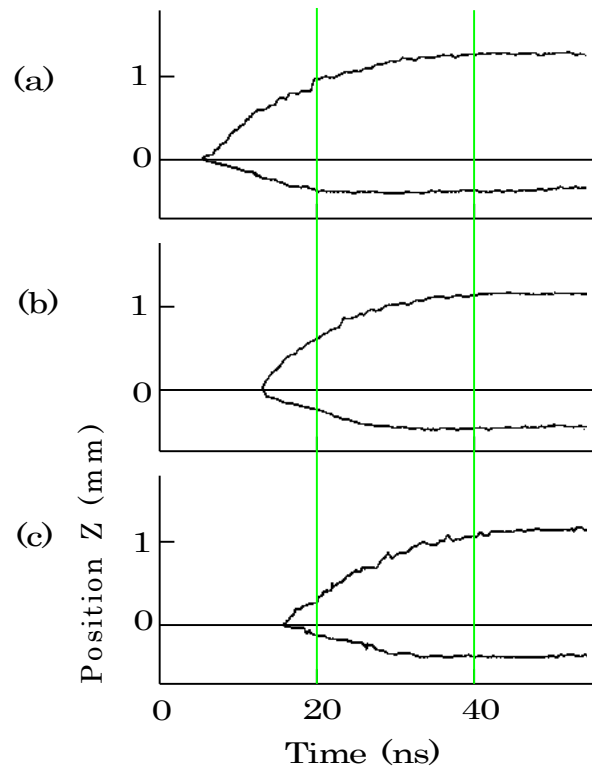


Fig.4.9 Streak image growth of the ablation plasmas.

Laser fluence: 1.0 kJ/cm^2 , Z-direction.

(a) Ferric oxide layer. (b) 50%-50% layer. (c) Kaolin layer.

工材料表面ではなく、表面と最大成長点の間付近であった。材料と組成の違いによってアブレーションプラズマの発光強度特性に違いが見られた。

また、被加工材料表面より下方 ($Z < 0$) にもアブレーションプラズマが表示されたが、これは光学系に起因するものと考えられる。Fig.4.10に概略図を示す。アブレーションプラズマが Fig.4.6に示すようにレーザ光軸と直角方向に有限の幅を持つため、アブレーションプラズマのリレーレンズ寄りの位置から出た光のうち、リレーレンズ上端を通過した光がスリット面上でレンズ光軸より上を通過するためと考えられる。実際、リレーレンズの上半分を遮光すれば下方 ($Z < 0$) の像はなくなる特性を示している。したがって、本論では被加工材料表面より上方 ($Z \geq 0$) の特性について解析した。

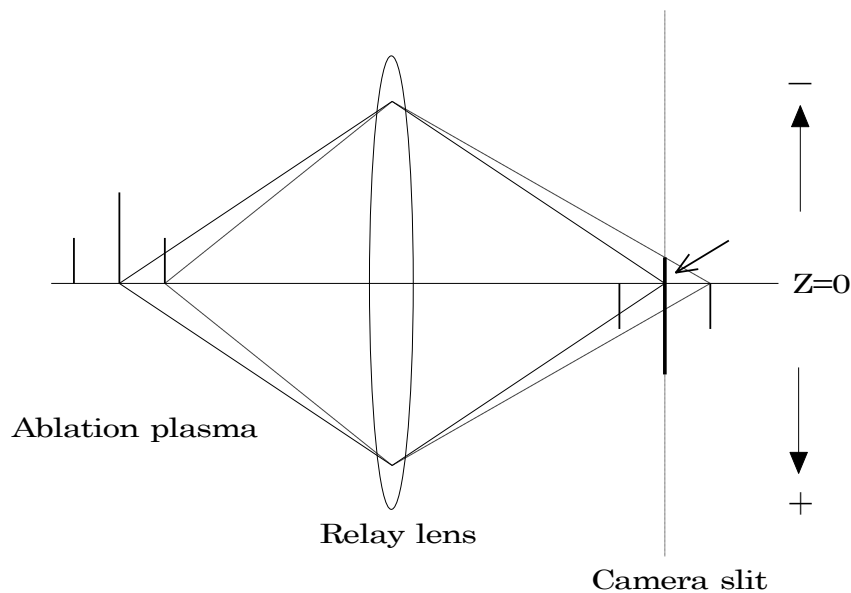


Fig.4.10 Blooming of the object with finite radius.

4.3.2 アブレーションプラズマの生成開始時間特性

単発レーザーパルスを試料に照射し始めた時刻を基準にして、アブレーションプラズマの生成開始時間とレーザーフルエンスの関係を Fig.4.11 に示す。この基準時刻として、照射レーザーパルスの強度が最大値の10%となる立ち上がり時刻を選んだ。測定されたアブレーションプラズマの生成開始時間は、各層ともフルエンスが低いときはフルエンスの増加とともに急激に短くなるが、フルエンスが大きい領域では緩やかに短くなる。また、材料により異なり、酸化第二鉄層の方がカオリン層や混合層より短い特性を示している。アブレーションプラズマが発生されるまでに、照射されたレーザーエネルギー積算値をアブレーションプラズマ生成しきい値とすると、酸化第二鉄層のしきい値がカオリン層に比べて低い特性を示している。すなわち、アブレーションプラズマは、酸化第二鉄層の方が低いエネルギーで生成するといえる。混合層はカオリン層に近い値となった。また、それぞれの材料に対する反射強度を測定したところ、その強度の比は、酸化第二鉄：カオリン層=5：7であった。酸化第二鉄層の方がカオリン層よりレーザー光を良く吸収していると考えられる。したがって、材料の種類や色による吸収係数の違いが生成開始時間に影響していると考えられる。

上述のように、アブレーションプラズマは単発のレーザーパルスによって発生するが、周期的に発生するレーザーパルス列を照射した場合、1パルス毎の影響が材料に蓄積されるため、 n 個のパルスによるアブレーションプラズマの生成開始時間と $n+1$ 個のパルスによるアブレーションプラズマの生成開始時間は異なってくる。Fig.4.12は、この様子を示したものである。図では、レーザーの繰り返し周波数を10Hz、1個のパルスのフルエンスを 0.5 kJ/cm^2 に固定し、横軸に照射パルス数を、縦軸に n 個目のレーザーによるアブレーションプラズマの生成開始時間をプロットしてある。照射回数が増加するにつれ生成時間は遅くなっている。この理由は、照射回数が増加するにつれ被加工材料にあいた穴が深くなるので、見かけ上生成時間が遅くなるからといえる。つまりここでの生成時間とは、被加工材料表面 ($Z=0$) 上にプラズマが観察できる時間のことである。したがって、照射回数1回目の生成時間からの遅れ時間は、プラズマが生成されてから被加工材料の穴の中を膨張している時間と考えられる。

加工穴の深さは、Fig.3.10に示したように、照射回数100回するとき酸化第二鉄層

および混合層では約120 μm 、カオリン層では約200 μm である。また、Fig.4.12から、照射回数100回における穴の中を膨張する時間は、酸化第二鉄層および混合層では約5.5ns、カオリン層では約10ns である。したがって、この間のプラズマの膨張速度は酸化第二鉄層および混合層では約 $2.2 \times 10^4 \text{m/s}$ 、カオリン層では約 $2.0 \times 10^4 \text{m/s}$ となった。材料によるプラズマの膨張速度の違いは、あまり見られなかった。

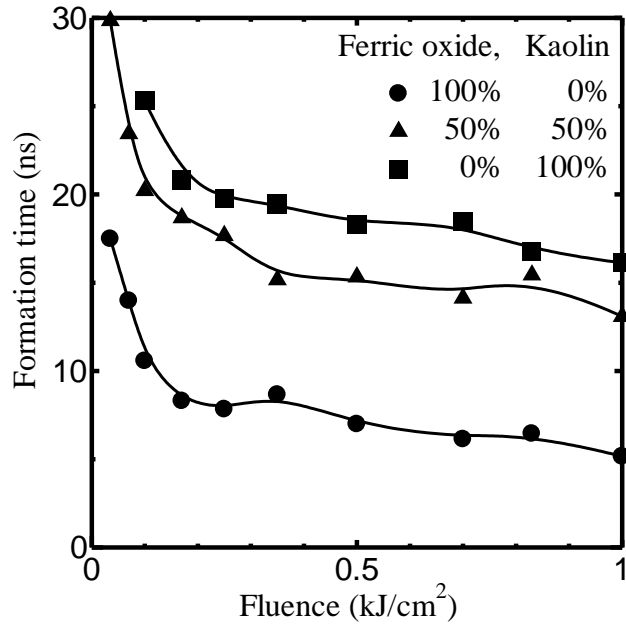


Fig.4.11 Formation time of ablation plasma versus laser fluence.

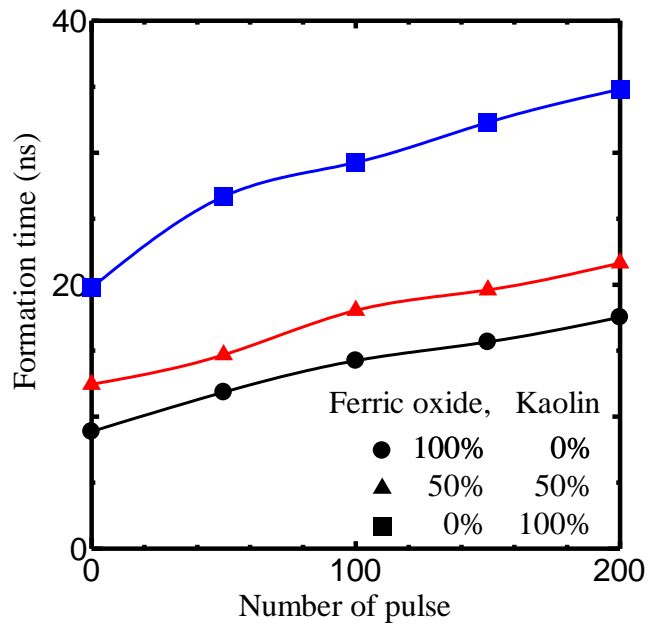


Fig.4.12 Formation time of ablation plasma versus number of laser pulse.

4.3.3 アブレーションプラズマの成長初速度特性

アブレーションプラズマ先端の成長初速度は、Fig.4.9に示したストリーク像の立ち上がりの傾きから求める。アブレーションプラズマ先端の成長初速度とレーザーフルエンスの関係を Fig.4.13に示す。アブレーションプラズマ先端の成長初速度は、レーザーフルエンスの増加とともに増加する傾向を示している。成長初速度は、酸化第二鉄層が速くカオリン層が遅い特性を示している。これは、材料の吸収係数に加え、粒子の質量の違いが影響していると考えられる。混合層では、フルエンスが低いときにはカオリン層に近く、フルエンスが増加するに従い酸化第二鉄層に近づく特性を示している。

放出粒子は酸素雰囲気中では衝撃波として発生することが報告されている¹¹⁾。アブレーションプラズマの特性は、この衝撃波の発生と類似の特性を示している。実験結果は薄膜作製時に観測されている速度約 10^4m/s と同程度を示している¹⁰⁻¹³⁾。

4.3.4 アブレーションプラズマのレーザービーム光軸方向の大きさ

レーザーフルエンスに対して生成アブレーションプラズマのレーザービーム光軸方向の大きさを Fig.4.14に示す。生成アブレーションプラズマのサイズは、Fig.4.9に示すストリーク像の高さの最大値、すなわち光軸上の大きさを示す。生成アブレーションプラズマのサイズは、レーザーフルエンスが低いときはフルエンスの増加とともに急激に増加するが、フルエンスが高くなると飽和傾向を示した。酸化第二鉄層がカオリン層より大きい特性を示した。酸化第二鉄層がカオリン層より生成時間が早く、その分エネルギーがアブレーションプラズマの成長に使われると考えられる。混合層では、フルエンスが 0.5kJ/cm^2 以下と低いときには酸化第二鉄層に近い特性を示し、フルエンスが増加するに従いカオリン層のサイズに近づく特性を示している。

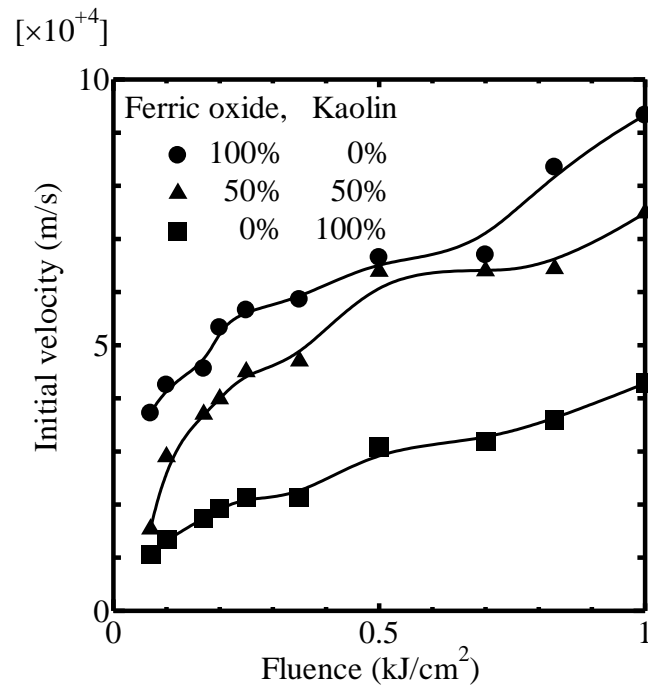


Fig.4.13 Initial velocity of ablation plasma versus laser fluence.

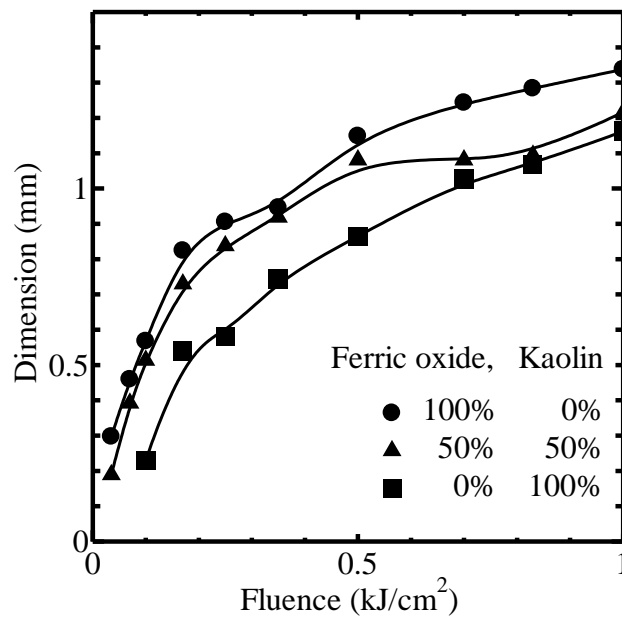


Fig.4.14 Dimension of ablation plasma along Z direction versus laser fluence.

4.3.5 アブレーションプラズマのレーザービームに対して垂直方向の大きさ

ストリークカメラのスリット方向を照射レーザーの光軸に垂直方向すなわち試料面と平行にし測定を行った。アブレーションプラズマの境界の測定結果の一例を Fig.4.15に示す。横軸が試料表面の位置 (X 方向) を表し、縦軸が時間の経過を示している。加工条件は、レーザーフルエンス 1.0 kJ/cm^2 、試料表面 ($Z=0$) の結果である。アブレーションプラズマは、時間の経過とともにビーム中心からほぼ左右対称に生成しているのが分かる。

酸化第二鉄層にレーザーフルエンス 1.0 kJ/cm^2 の条件でレーザーパルス照射した場合について、X-Z 面上のアブレーションプラズマ形状の時間変化の様子を Fig.4.16に示す。試料表面から Z 方向に 0.2mm 間隔で各位置でのストリーク像を観測し、これらのストリーク像からレーザーパルス照射後の経過時刻を 5ns 毎に選り、各時刻でのアブレーションプラズマの X-Z 位置をプロットしてある。

Fig.4.16は、生成アブレーションプラズマの大きさがレーザー照射点を中心として、レーザーパルス照射時刻から 30ns までは時間の経過に対して急激に膨張し、レーザー照射の終了時刻であるほぼ 30ns でその成長速度が飽和することを示している。レーザーパルス幅が 30ns であることから、レーザーが照射されている時間内ではレーザー光のエネルギーを吸収し、アブレーションプラズマが成長するものと考えられる。また、レーザーパルス終了後にもアブレーションプラズマは拡散によりゆっくりと広がっていく。X 方向についてこの様子を Fig.4.17に示す。各組成の材料とも数 μs までにおいて、ほぼ一定の速度で拡散していることが分かる。

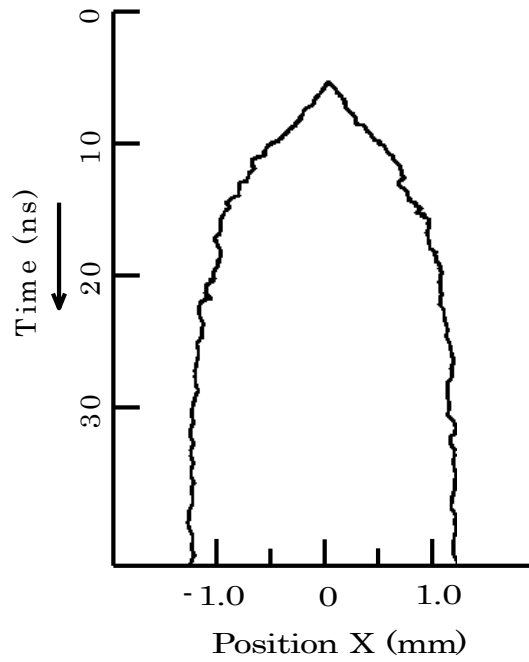


Fig.4.15 Streak image growth of the ablation plasma.

Ferric oxide layer, laser fluence: 1.0 kJ/cm^2 , X-direction.

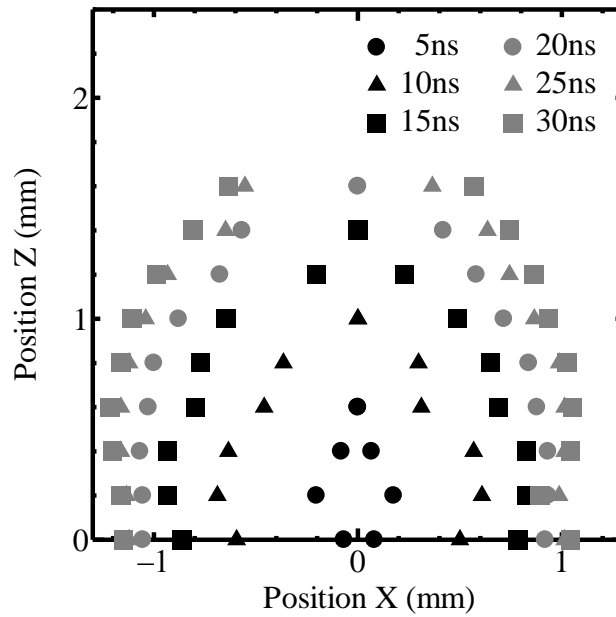


Fig.4.16 Distribution of the ablation plasma for ferric oxide layer.

Laser fluence: 1.0 kJ/cm^2 .

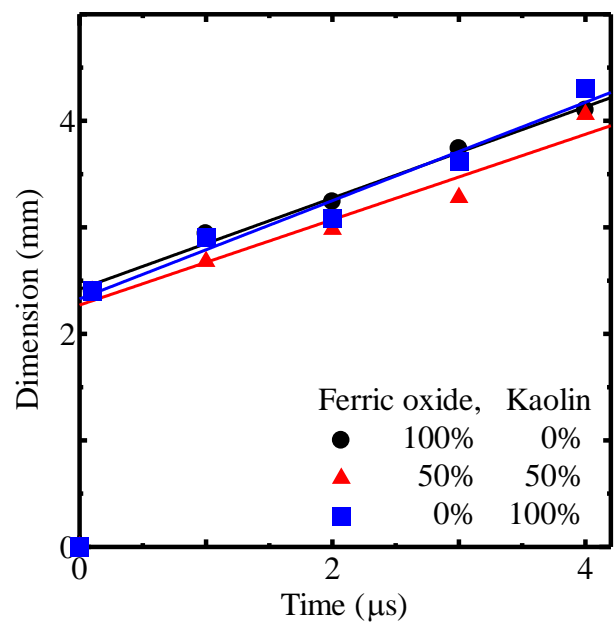


Fig.4.17 Dimension of the ablation plasma along X direction versus time.
Laser fluence: 1.0 kJ/cm².

4.4 まとめ

この章では、加工プロセスとアブレーションメカニズムを考察し、エキシマレーザ加工の有効性について述べた。エキシマレーザを加工用光源に用いることにより、光化学反応によるアブレーションプロセスの利用が可能となる。さらに、光子エネルギーを材料のバンドギャップエネルギーに一致させれば、パルス幅を短くして、熱効果を最小にしたアブレーション加工が可能となることを示した。

次に、構築したアブレーションプラズマの形状計測システムおよびストリークカメラにより得られたストリーク像の測定結果とアブレーションプラズマの特性について述べた。エキシマレーザ生成アブレーションプラズマを計測する高速ストリークカメラ画像計測システムを構築し、アブレーションプラズマの時間経過ストリーク像を観測した。この特性から、アブレーションプラズマの生成しきい値、生成時間、初速度、サイズのデータが得られた。アブレーションプラズマの生成時間は、フルエンスの増加とともに早くなった。また、酸化第二鉄層の場合がカオリン層の場合より早く生成され、混合層の場合はほぼその中間の特性を示した。アブレーションプラズマの大きさは、材料の種類や色による吸収係数ならびに質量の違いにより、酸化第二鉄層の方がカオリン層より大きい特性を示した。プラズマ膨張の初速度は、約 10^4m/s であり、酸化第二鉄層の方がカオリン層より速い特性を示した。混合層では酸化第二鉄層に近い特性を示した。

これらの特性を解析して、加工試料であるセラミックスー金属系傾斜機能材料の各層の組成に対する時間空間分解情報が得られた。これらの情報は、アブレーション生成機構解明の有力な手段になることを示した。

第5章 アブレーションプラズマの電子密度特性

アブレーションプラズマの電子密度は、加工精度や加工速度の重要なパラメータである。この章³⁶⁾では、マッハ・ツェンダー干渉計を用いた干渉法によるアブレーションプラズマの電子密度計測方法を述べ、計測したアブレーションプラズマの電子密度の測定結果について述べる。

5.1 プラズマ電子密度の各種計測

5.1.1 プラズマ電子密度の計測方法

プラズマ電子密度の計測には、電氣的計測法、探針測定法、粒子計測法、分光測定法、電磁波計測法などの方法がある。

電氣的計測法³⁷⁾は、放電管を電気回路の一部として取り扱い、プラズマ内部に印加される電圧や流れる電流からプラズマの電子密度を求める方法である。この方法は、プラズマ生成を維持する方法を利用するものであるが、被測定量が放電ノイズに埋もれ、測定が困難になることが多い。

探針測定法^{38,39)}は、プラズマに針状の電極を挿入して、プラズマパラメータを測定する方法である。プラズマが高温であるため探針材料が破損したり、探針の挿入によりプラズマを乱してしまうため、限られた条件下でなければ計測できない。主に低温低密度の領域での測定に用いられる。

粒子計測法^{40,41)}は、プラズマから逸失する粒子またはプラズマに打ち込んだ各粒子へのプラズマの影響を検出することにより計測する方法である。電磁波による方法と並んで特に高温高密度のプラズマにおいて有効な方法である。

分光測定法^{38,42-44)}は、プラズマからの光の強度を波長ごとに測定する方法である。原子やイオンや分子の分光から、イオンの振る舞いやイオン温度の測定に用いられる。

電磁波計測法³⁷⁾は、プラズマによるレーザやマイクロ波の干渉や散乱を用いて計測する方法であり、干渉計測法と散乱計測法がある。特に、プラズマが高温、高密度になってくると、探針測定法は適用不能となり、マイクロ波も電子密度の上昇とともにプラズマ中を伝搬しなくなり、マイクロ波干渉計測も使用できない。このような場合、レーザが用いられる。

本実験においては、計測時にプラズマを乱さずに局所的に計測でき、計測が簡単な電磁波計測法の一つであるレーザ干渉計測法を用いた。

5.1.2 レーザ干渉計測法

電磁波が真空中を伝搬するときと比べてプラズマ中を伝搬するときには、電磁波の強度 I あるいは位相 ϕ が変化する。強度 I の変化分 ΔI と位相 ϕ の変化分 $\Delta\phi$ は、主としてプラズマ電子密度によって決定される。したがって、逆に ΔI 、 $\Delta\phi$ からプラズマ電子密度を求めることができる。このことを利用してプラズマ電子密度を計測するのが干渉計測法である。

5.1.3 位相差の測定

プラズマ中の電磁波の分散関係式は、

$$\omega^2 = \omega_{pe}^2 + K^2 c^2 \quad (5.1)$$

で与えられる。ここで、 ω は電磁波の角周波数、 ω_{pe} はプラズマ角周波数、 K は波数、 c は真空中の光速である。また、プラズマ角周波数 ω_{pe} は、次式で表される。

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad (5.2)$$

ここで、 e は電子の電荷、 n_e は電子密度、 ϵ_0 は真空の誘電率、 m_e は電子の静止質量である。一方、角周波数 ω の電磁波の真空中での波数は $K_0 = \omega/c$ である。したがって、プラズマ中の波数 K と K_0 の差 $\Delta K = K_0 - K$ は次式で表される。

$$\Delta K = \frac{\omega}{c} - \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2}} \quad (5.3)$$

プラズマに角周波数 ω_0 の電磁波を入射すると、プラズマ長 L を伝搬した時点での電磁波電界は

$$E = E_0 \exp \{j[K_0 L - \omega t + \phi_0 + (\Delta K)L]\} \quad (5.4)$$

となる。ただし E_0 、 ϕ_0 はプラズマ入射点での電界の振幅および位相である。式(5.4)は、プラズマ長 L を伝搬後の電磁波の位相が、同じ長さの真空中を伝搬した場

合に比べて $\Delta\phi=(\Delta K)L$ だけの位相差を生ずることを示している。したがって、 $\Delta\phi$ は

$$\Delta\phi=(\Delta K)L=\frac{\omega L}{c}\left(1-\sqrt{1-\frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2}}\right) \quad (5.5)$$

となる。 $\omega^2 \gg \omega_{pe}^2$ とすると

$$\Delta\phi \approx \frac{2\pi L}{\lambda} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \quad (5.6)$$

と近似される。ただし、 $\lambda=2\pi c/\omega$ は、真空中の波長である。

位相差 $\Delta\phi$ を用いるプラズマの測定法では、同強度・同位相の電磁波の一方をプラズマ中に、他方をプラズマと同じ長さの真空中に伝搬させ、それらを合成、干渉させる。その際、 $\Delta\phi=(2m+1)\pi$ なら

$$E=0 \quad (5.7)$$

となり、強度が0となる。また、 $\Delta\phi=2m\pi$ なら

$$E=2E_0 \exp j(K_0 L - \omega_0 t + \phi_0) \quad (5.8)$$

となり、強度が最大となる。

したがって、 $\Delta\phi=2\pi$ ごとに電磁波強度が最大になり、縞(fringe)が現れる。すなわち、フリッジ間隔を与える条件式として、 $\Delta\phi=2\pi$ とおくと次式が得られる。

$$\frac{L}{2\lambda} \cdot \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} = 1 \quad (5.9)$$

5.1.4 フリッジの移動数と電子密度の関係

プラズマの屈折率を μ とすると、長さ L のプラズマ中を通過する電磁波と真空中を同じ長さだけ通過した電磁波の位相差 $\Delta\phi$ は次式のように表される。

$$\frac{\Delta\phi}{2\pi} = \frac{L}{\lambda} - \frac{\mu L}{\lambda} \equiv F \quad (5.10)$$

F はフリッジ数を表しており、式(5.10)は次のように書き直すことができる。

$$F = \frac{(1-\mu)L}{\lambda} = \frac{X}{\lambda} \quad (5.11)$$

ただし,

$$X = (1 - \mu)L \quad (5.12)$$

であり, X はプラズマを通過したレーザ光と真空中を通過したレーザ光の実効光路差を表している。ここで, プラズマの屈折率 μ は定義により $\mu = K/K_0$ で与えられる。これに式(5.1)を代入すると, μ は次式のようになる。

$$\mu = \sqrt{1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2}} \quad (5.13)$$

特に $\omega_{pe} \ll \omega$ のとき,

$$\mu \approx \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \quad (5.14)$$

と近似できるので, フリンジの移動数 F は

$$F = \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \cdot \frac{L}{2\lambda} \quad (5.15)$$

となる。この値は式(5.6)を 2π で割った値に等しい。したがって, 電子密度 n_e は

$$n_e = \frac{8\pi^2 m_e \epsilon_0 c^2}{e^2} \cdot \frac{F}{L\lambda} = 2.23 \times 10^{15} \frac{F}{L\lambda} \quad [\text{m}^{-3}] \quad (5.16)$$

となる。

プローブレーザの波長 λ とプラズマ中のレーザの光路長 L が分かれば, 式(5.16)を用いてフリンジの移動数から電子密度を求めることができる。

5.2 実験方法

5.2.1 実験システム

使用した実験装置の概略図を Fig.5.1に示す。装置はエキシマレーザ光源部と材料加工部および電子密度計測部から構成されている。

エキシマレーザ光源部は、Fig.5.1(a)のようにコントローラとエキシマレーザから構成されている。スタートパルスからの信号によりコントローラを通して、エキシマレーザからレーザ光が発射される。本実験においては、単発のレーザパルスを照射した。

材料加工部は、集光レンズと XYZ ステージおよび被加工材料から構成されている。レーザ光を集光レンズにより集光照射し、被加工材料の加工を行う。

電子密度計測部は、Fig.5.1(b)のようにマッハ・ツェンダー干渉計で構成されている。Fig.5.1(b)は上から見た図である。レーザ干渉計の光源としてアルゴンイオンレーザを用いた。アルゴンイオンレーザは NEC 製の GLG3050A で、発振出力10mW、発振波長488.0nm である。アルゴンイオンレーザをハーフミラーIにより二分し、一方はアブレーションプラズマ中を通過させ、他方は空気中を通過させた後、ハーフミラーIIにより合成し、光電子増倍管により受光・増幅し観測する。光電子増倍管は、浜松ホトニクス社製の R761である。ここで、レーザ光だけを受光するため、光電子増倍管の前に分光器を設置した。分光器は、ニコン製の CR-1000形回折格子分光器である。アルゴンイオンレーザのビーム径は約2mm であるが、分光器の入射スリットの直前に設置した0.4mm ϕ のピンホールを通過させることにより、空間分解能を向上させた。全反射ミラーIをマイクロメータ付微動移動台の上に乗せることにより観測できるプラズマの Y 方向の位置を移動できるようにした。アルゴンイオンレーザは、エキシマレーザビームの短径方向を通過するように設置した。また、エキシマレーザ光の一部をスプリッタにより反射させフォトダイオードにより受光し、オシロスコープのトリガーとレーザ光のモニタに用いた。

プラズマの発生により二光束レーザ光が干渉しフリンジが変化する。フリンジの移動量から電子密度を算出する。

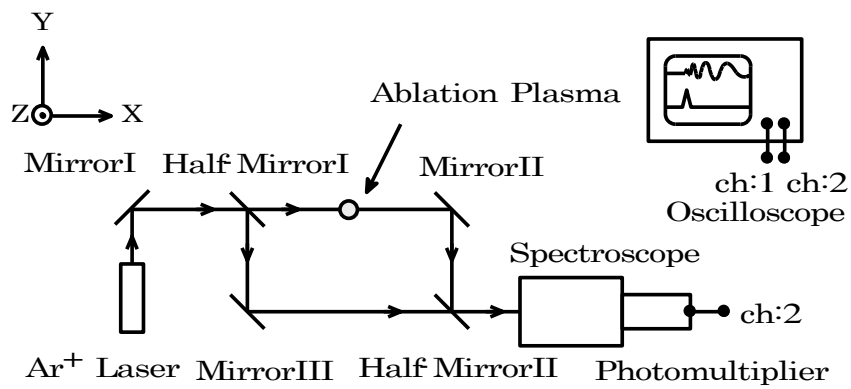
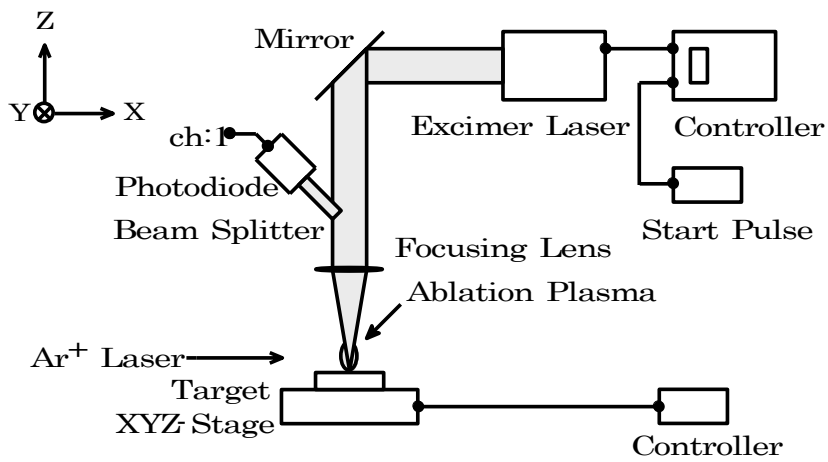


Fig.5.1 Schematic diagram of the electron density measurement system.

(a) The excimer laser processing system.

(b) The ablation measurement system.

5.2.2 電子密度の計算方法

電子密度は式(5.16)を用いて求めることができる。

$$n_e = 2.23 \times 10^{15} \frac{F}{L\lambda} \quad [\text{m}^{-3}] \quad (5.17)$$

本実験では、アルゴンイオンレーザの波長 λ は、 $4.880 \times 10^{-6} \text{m}$ である。また、プラズマ中のアルゴンイオンレーザの光路長 L は、アブレーションプラズマの大きさに相当する。アブレーションプラズマの大きさは、レーザの照射後時間経過で変化する。このため、Fig4.17からプラズマ中の有効光路長 L_{eff} を算出した。また、プラズマは一様分布しているのではなく勾配をもっているが、本測定法では、光路長 L に沿っての平均値が測定される。

5.3 実験結果と検討

5.3.1 干渉波形特性

Fig.5.1に示されている光電子増倍管の出力電圧 $V(t)$ は、干渉波のパワーに比例して、次式で表される。

$$V(t) = V_0 \cos\{\Delta\phi(t) + \delta\} + \text{直流成分} \quad (5.18)$$

ここに、 V_0 は、干渉にあずかる二つの光波の振幅、光路中における減衰割合、および光電子増倍管の量子効率等の積に比例した量である。

電子密度 n_e が時間的に変化すると、式(5.6)により $\Delta\phi(t)$ も変化するので、 $V(t)$ は振動波形となる。このとき、1回の振動が1つのフリンジに対応する。

観測した干渉波形の一例を Fig.5.2に示す。図の横軸は時間の経過を表し、縦軸は出力電圧を表す。干渉波形を(a),(b),(c)に、エキシマレーザ光波形を(d)に示す。被加工材料は、カオリン層である。(a)がレーザフルエンス 0.1 kJ/cm^2 、(b)が 0.3 kJ/cm^2 、(c)が 1.0 kJ/cm^2 の条件で照射した際の結果である。照射レーザ光強度が強くなるに従い、干渉縞の数が増加していることが分かる。

プラズマはレーザ光照射により生成され成長し、その後減少する特性を示すので、フリンジも一度増加した後減少する特性を示すはずである。しかしながら、プラズマが高密度となるとアルゴンイオンレーザ光がプラズマ中で吸収されて、Fig.5.2のようにフリンジの折り返し点の観測は困難である。そこで電子密

度の減衰過程によるフリッジのみを計測した。すなわち、フリッジの変化が無くなったところから (図の右側から) 順次干渉縞の山と谷になる時刻を測定し、式(5.17)から $F=1/2$ に対応する電子密度の時間変化を求めた。

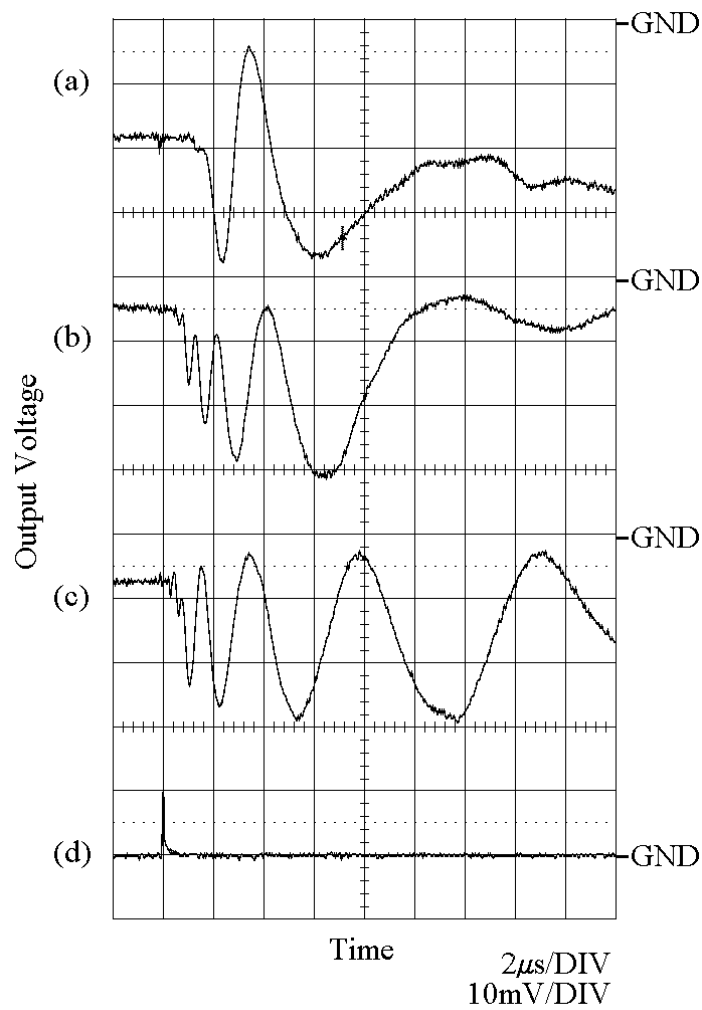


Fig.5.2 Typical waveforms of interference (a), (b) and (c), and laser beam (d).
Kaolin layer, laser fluence: (a) 0.1 kJ/cm^2 , (b) 0.3 kJ/cm^2 , (c) 1.0 kJ/cm^2 .

5.3.2 電子密度の時間経過特性

電子密度の時間経過特性を Fig.5.3に示す。横軸が時間経過、縦軸が電子密度を示す。レーザの照射開始時間を時間軸の原点とした。被加工材料は、カオリン層である。

電子密度を対数でプロットすると測定点がほぼ一直線上に乗っている。また、Fig.5.2の干渉波形より、電子密度は減衰過程を計測している。したがって、時間経過特性より、アブレーションプラズマの電子密度を外挿し、電子密度の最大値を求めた。光軸上の位置によりプラズマの生成時間が異なるので、干渉信号に変化が現れる時刻まで外挿し、電子密度の最大値を算出した。

5.3.3 電子密度のフルエンス特性

レーザフルエンスに対する電子密度の特性を Fig.5.4 に示す。横軸がフルエンス、縦軸が電子密度の最大値を示す。計測条件は、Z=0mm（試料表面）である。電子密度の最大値は、各組成比ともフルエンスが約 0.2 kJ/cm² 以上では、ほぼ一定値を示した。これは、ある一定以上のレーザのエネルギーは電子密度の増加に使われるのではなく、主にアブレーションされる被加工材料の量、すなわちプラズマの大きさを大きくするのに用いられるためと考えられる。

また、実験結果の電子密度は、1 気圧の気体の標準状態における分子数 $2.7 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ (1atm, 25°C) に近い値となった。

5.3.4 電子密度の位置特性

電子密度の最大値の光軸方向の特性を Fig.5.5 に示す。横軸が Z 方向の位置、縦軸が電子密度を示す。計測条件は、フルエンス 1.0 kJ/cm² である。電子密度は、酸化第二鉄層および混合層で Z=0.7mm、カオリン層で Z=0.5mm で最大となり、その後、試料から離れるに従い減少する特性を示した。このピークはフルエンスにより変化し、フルエンスが高くなるにつれ試料表面から離れている。フルエンスが 0.5 kJ/cm² および 0.1 kJ/cm² の時の位置依存性の結果をそれぞれ Fig.5.6 および Fig.5.7 に示す。フルエンスが低くなると電子密度は試料表面で最大となり、試料表面から離れるにつれて減少傾向を示した。照射レーザ光のエネルギーの一部は、7章で詳しく述べるがアブレーションプラズマによって吸収される。

また、フルエンスが高くなるほどアブレーションの生成が早くなりアブレーションプラズマに吸収されるレーザーのエネルギーも多くなる。このエネルギーが電子密度の増加に使われると考えられる。したがって、フルエンスが低いとアブレーションプラズマの生成も遅くエネルギーの吸収も少ないので試料表面で電子密度が最大となるが、フルエンスが高くなるとレーザーのエネルギー吸収が多くなり、フルエンスが 1.0 kJ/cm^2 のとき $Z=0.7\text{mm}$ で最大となる特性を示すものと考えられる。

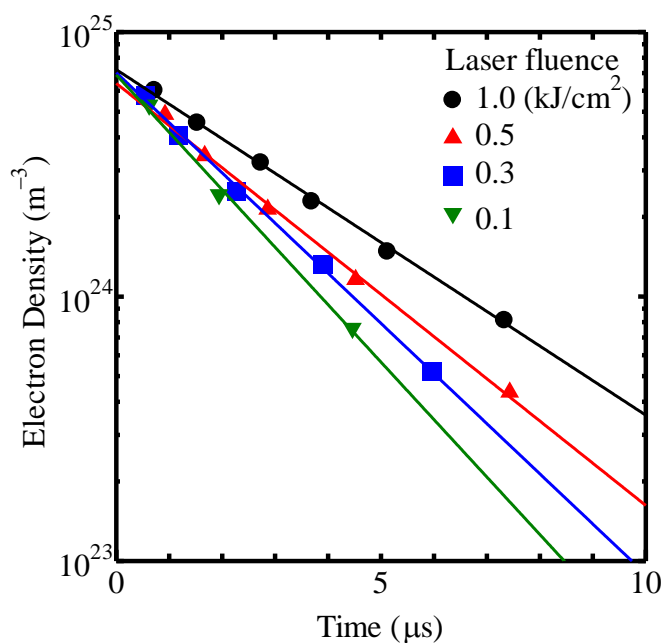


Fig.5.3 The electron density versus time. Ferric oxide layer.

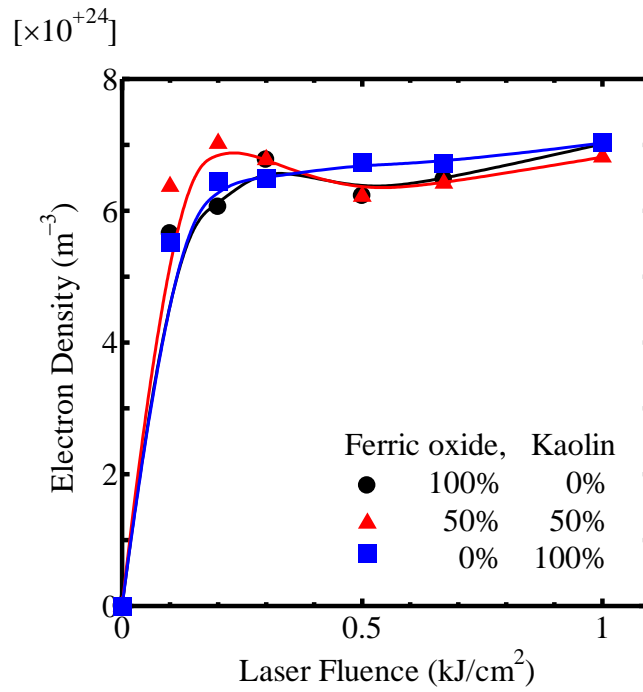


Fig.5.4 The electron density versus laser fluence. $Z=0$

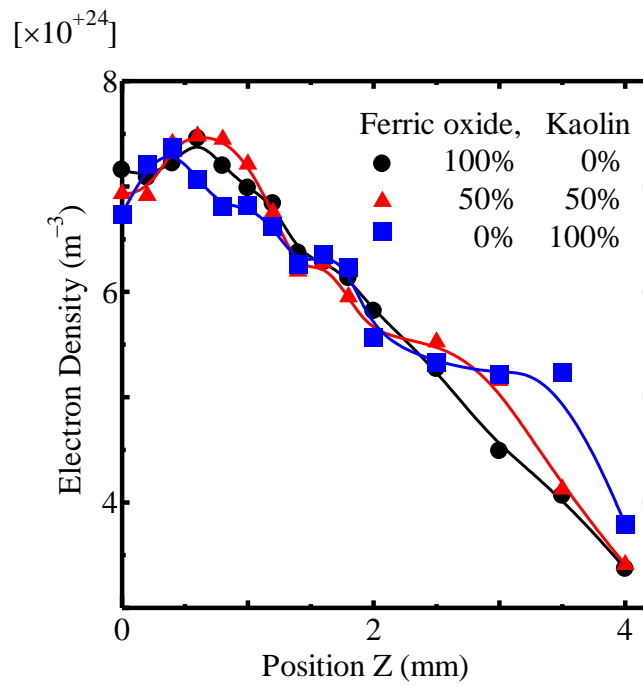


Fig.5.5 The electron density distribution versus the position on the optical axis.

Laser fluence: 1.0 kJ/cm^2 .

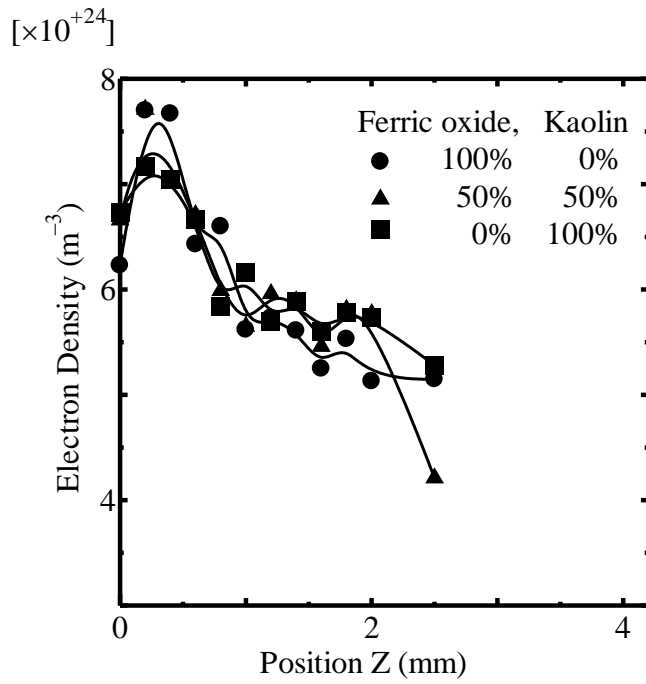


Fig.5.6 The electron density distribution versus the position on the optical axis.

Laser fluence: 0.5 kJ/cm^2 .

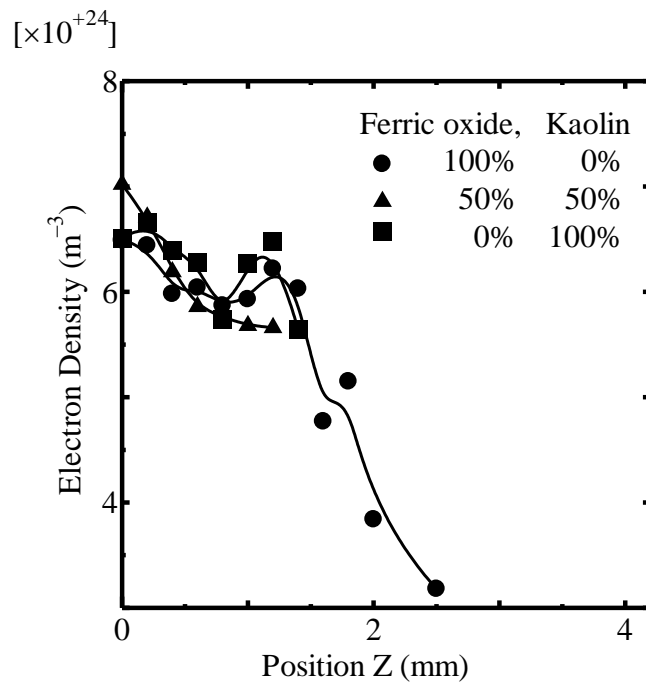


Fig.5.7 The electron density distribution versus the position on the optical axis.

Laser fluence: 0.1 kJ/cm^2 .

5.4 まとめ

この章では、レーザ干渉計測法を用いたプラズマ電子密度の計測方法について述べ、次に、構築したアブレーションプラズマの電子密度計測システムと計測結果について述べた。マッハ・ツェンダー干渉計を構成することにより、干渉波形から電子密度を得た。電子密度は、組成比が異なってもフルエンスが増加するとほぼ一定値を示し、約 10^{25}m^{-3} となった。これは、1 気圧の気体の標準状態における分子密度 $2.7 \times 10^{25}\text{m}^{-3}$ (1atm, 25°C) に近い値となった。また、アブレーションプラズマによるレーザエネルギーの吸収のために、電子密度は、フルエンス 1.0kJ/cm^2 において、 $Z=0.7\text{mm}$ で最大となり、その後、試料から離れるに従い減少する傾向を示した。

第6章 アブレーションプラズマの分光特性 および電子温度特性

アブレーションプラズマの分光測定から得られる噴出粒子の同定や電子温度は、加工精度や加工速度の重要なパラメータである。この章⁴⁵⁾では、構築したアブレーションプラズマの分光特性計測システムについて述べ、アブレーションプラズマの分光特性について述べる。また、分光特性から評価した電子温度について述べる。

6.1 実験方法

使用した実験装置の概略図を Fig.6.1に示す。装置はエキシマレーザ光源部と材料加工部および分光特性計測部から構成されている。

エキシマレーザ光源部は、コントローラとエキシマレーザから構成されている。スタートパルスからの信号によりコントローラを通して、エキシマレーザからレーザ光が発射される。本実験においては、単発のレーザパルスを照射した。

材料加工部は、集光レンズと XYZ ステージおよび被加工材料から構成されている。レーザ光を集光レンズにより集光照射し、被加工材料の加工を行う。

分光特性計測部は、分光器および光電子増倍管で構成されている。被加工材料からの生成アブレーションプラズマの光を分光器に導き、その分光出力を光電子増倍管により受光・増幅し観測する。分光器は日本分光工業株式会社製の CT-100形回折格子分光器で、焦点距離1000mm、半値幅で分解能0.016nm である。光電子増倍管は、浜松ホトニクス社製の R761であり、波長感度範囲は200nm~800nm である。プラズマからの光は、分光器の入射スリット上に1:1になるように焦点距離100mm のリレーレンズで結像されている。また、レーザ光の一部をスプリッタにより反射させフォトダイオードにより受光し、オシロスコープのトリガーとレーザ光のモニタに用いた。

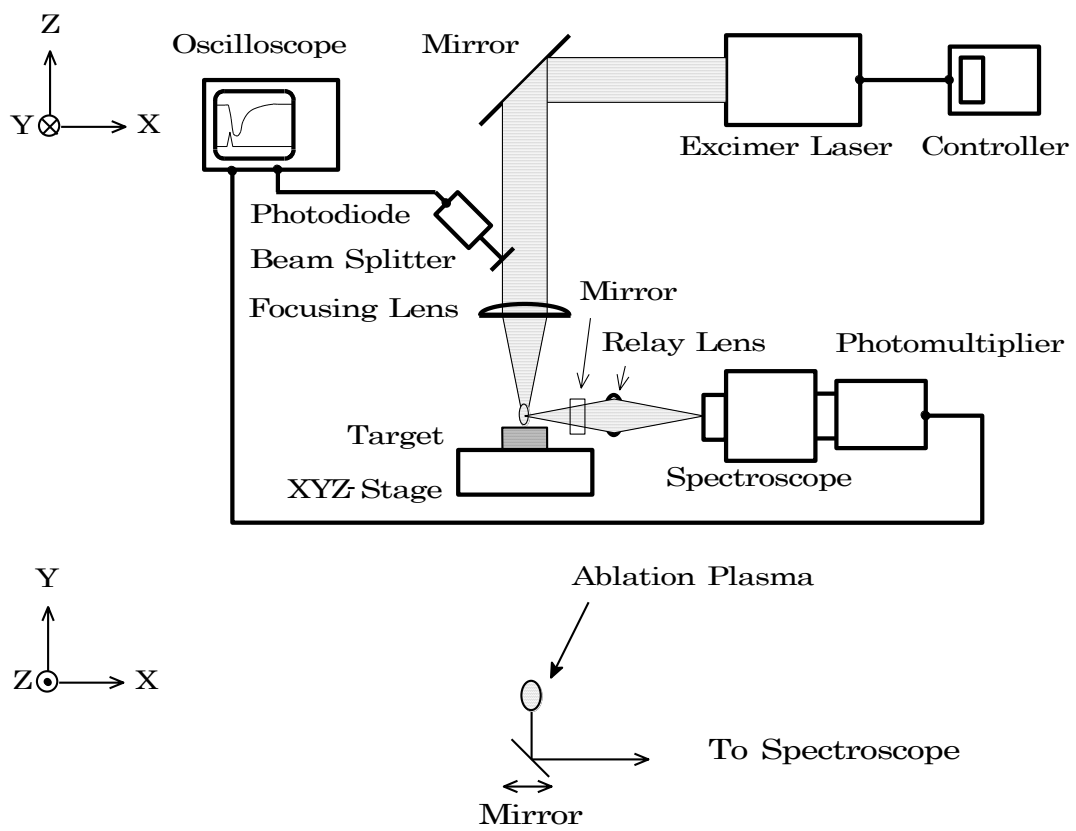


Fig.6.1 A schematic diagram of the spectral measurement system.

6.2 実験結果と検討

6.2.1 分光波形特性

入射レーザー光の一部をフォトダイオードで受光した信号（以下レーザー光波形）と、プラズマからの光を分光器を通して光電子増倍管で受光した波形（以下分光波形）の一例を Fig.6.2に示す。オシロスコープの観測は、10回の平均値を用いた。傾斜機能材料の酸化第二鉄層にレーザーフルエンス 1.0 kJ/cm^2 を照射した時の結果である。分光出力光の波長は、 450.0nm である。分光波形はレーザー光波形の立ち上がりよりも少し遅れて立ち上がり、ピークに達した後、ゆっくりと減少していく特性を示している。分光波形の立ち上がりの遅れは、測定系の遅れ時間とプラズマが生成されるまでの生成時間に相当するものと考えられる。測定系の遅れ時間はレーザー光を直接分光器に入射させることで測定でき、 33ns の値を得ている。

波長 $\lambda=410\text{nm}$ の分光波形の時間・空間特性の測定結果を Fig.6.3および Fig.6.4に示す。Fig.6.3は、レーザービームの短径方向（X方向）の各位置において分光波形がピークに達する時間（ピーク時間）を示したもの、Fig.6.4は、X方向の各位置における分光波形のピーク強度を示したものである。レーザーの照射点から離れるに従い、ピーク時間は遅くなっている。光軸上で一番出力が強く、光軸上から離れるに従い、ピーク出力は小さくなっている。また、Fig.6.3の傾きからX方向の拡散速度を計算したところ、各層ともほぼ $9 \times 10^3 \text{ m/s}$ の値となった。これは、アブレーション成長初速度より一桁ほど小さい値となった。

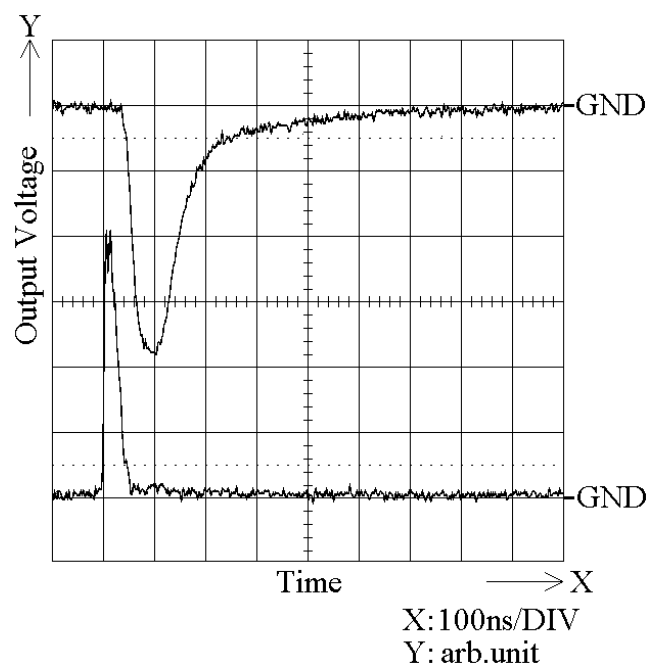


Fig.6.2 The spectroscopical waveform (a) and the laser beam waveform (b).
 Ferric oxide layer, laser fluence: 1.0 kJ/cm², wavelength: 450nm.

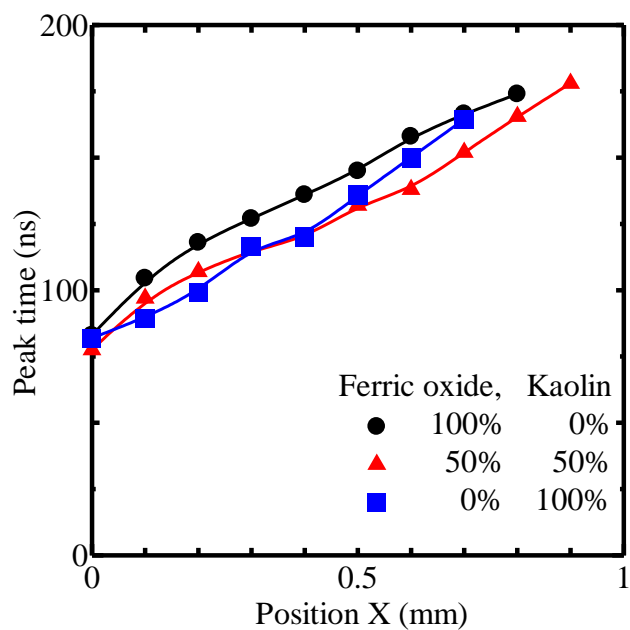


Fig.6.3 The peak time of the spectroscopical signal versus the position along the X direction. Laser fluence: 1.0 kJ/cm², wavelength: 410nm.

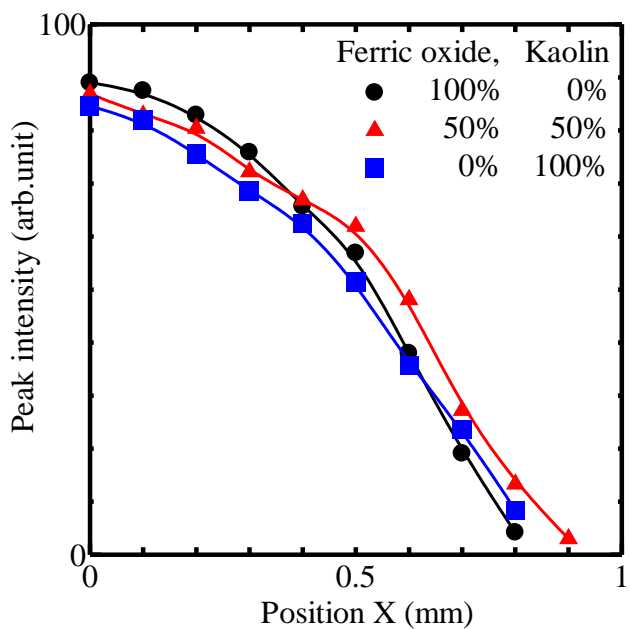


Fig.6.4 The peak intensity of the spectroscopical signal versus the position along the X direction. Laser fluence: 1.0 kJ/cm², wavelength: 410nm.

6.2.2 分光出力波長特性

酸化第二鉄層に対してフルエンス 1.0 kJ/cm^2 のレーザ光を照射したときの $Z=0\text{mm}$ における分光出力のピーク値の波長特性の測定結果を Fig.6.5に示す。測定を行った波長の範囲は、分光器や光電子増倍管の波長感度域である $380\text{nm}\sim 720\text{nm}$ の間である。Fig.6.5は、プラズマからの光がいくつかの線スペクトル成分と連続光スペクトル成分とからなることを示している。連続スペクトルとみなせる部分を滑らかな実線で示した。連続スペクトル成分は、波長が長くなるとともに連続光出力のピーク値は減少している。これはプランクの放射法則に従うものであると考えられる。式(6.1)にプランクの放射則を示す⁴⁶⁾。

$$\rho(f) = \frac{8\pi hf^3}{c^3} \frac{1}{\exp(hf/kT) - 1} \quad (6.1)$$

ここで、 $\rho(f)$ はエネルギー密度、 h はプランク定数、 f は周波数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

本研究の場合、後述のように電子温度が数 eV と推定できる⁴⁵⁾。この時、連続光のピークはプランクの放射則を計算することにより、 200nm 付近であることが分かる。したがって、 $380\text{nm}\sim 720\text{nm}$ の間では分光出力のピーク値は波長の増加とともに減少する。

また、連続光に重なり多くの線スペクトルが観測された。これらの線スペクトルを同定したところ、ほとんど材料原子 (I) の線スペクトルでありイオン (II) の線スペクトルはほとんど同定されなかった。分光測定は、 380nm から 1nm おきに波長を変化させた。予備的にとった分光写真とデータブックによりあらかじめ調べておいた原子 (I) の線スペクトルの前後 10nm を、さらに 0.2nm おきに波長を変化させた。 500nm 付近における線スペクトルの分光出力特性の一例を Fig.6.6に示す。この線スペクトルの幅は $3\text{nm}\sim 5\text{nm}$ 程度である。測定に用いた原子 (I) の線スペクトルの波長、上下準位エネルギー、遷移準位、遷移確率、上準位の統計的重みを Table 6.1⁴⁷⁻⁴⁹⁾に示す。

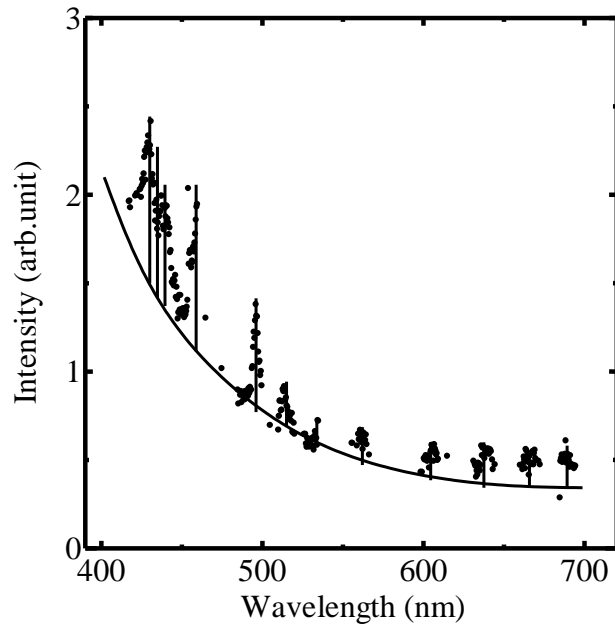


Fig.6.5 The peak value of spectroscopical intensity versus the wavelength.
 Ferric oxide layer, laser fluence: 1.0 kJ/cm².

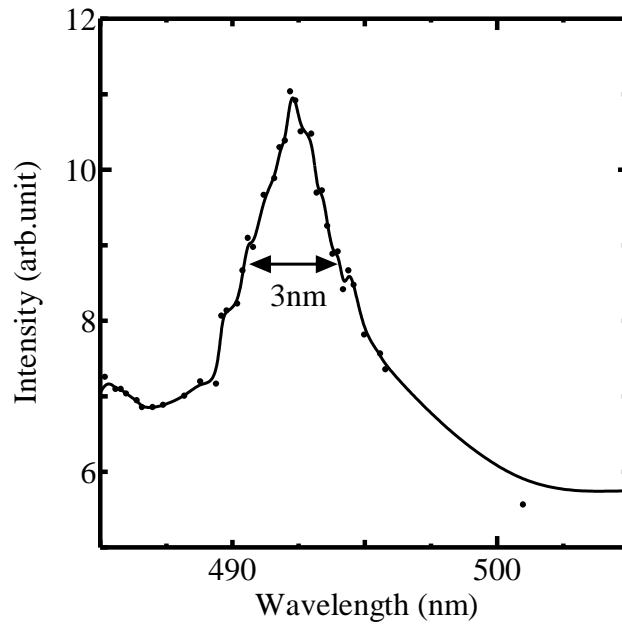


Fig.6.6 Spectral distribution of a single line peaking at $\lambda=492.05\text{nm}$.
 Ferric oxide layer, fluence: 1.0 kJ/cm².

Table 6.1 Spectrum of Fe, Si and Al.

Fe I line spectral

Wavelength	Excitation energy		Energy level		Transition probability	Statistical weight
	λ_{ij} (nm)	E_i (eV)	E_j (eV)	Transition		
					$A_{ij}(10^8 s^{-1})$	g_i
430.79	4.44	1.56	$a^3F-z^3G^o$	3-4	0.34	9
432.58	4.47	1.61	$a^3F-z^3G^o$	2-3	0.51	7
438.35	4.31	1.48	$a^3F-z^5G^o$	4-5	0.46	11
446.66	5.6	2.83	$b^3P-x^3D^o$	2-3	0.13	7
452.86	4.91	2.18	$a^5P-x^5D^o$	3-4	0.063	9
492.05	4.32	2.28	$z^7F^o-e^7D$	5-4	0.35	9
516.75	3.13	1.2	$a^3F-z^3D^o$	4-3	0.02	7
526.95	3.21	0.86	$a^5F-z^5D^o$	5-4	0.0127	9
561.57	6.54	3.33	$z^5F^o-e^5D$	5-4	0.17	9
602.41	6.61	4.56	$y^3F^o-f^5G$	4-5	0.13	11
639.36	4.37	2.43	$a^3H-z^5G^o$	5-4	0.0044	9
667.80	4.55	2.7	$a^3G-y^3F^o$	5-4	0.0056	9
694.52	4.21	2.43	$a^3P-z^3P^o$	1-2	9.12	5

Si I line spectral

Wavelength	Excitation energy		Energy level		Transition probability	Statistical weight
	λ_{ij} (nm)	E_i (eV)	E_j (eV)	Transition		
					$A_{ij}(10^8 s^{-1})$	g_i
390.55	5.08	1.91	$3p^{21}S-4s^1P^o$	0-1	0.118	3
410.29	4.93	1.91	$3p^{21}S-4s^3P^o$	0-1	0.0016	3
562.22	7.13	4.93	$4s^3P^o-5p^3S$	1-1	0.016	3
587.38	7.04	4.93	$4s^3P^o-5p^1P$	1-1	0.00047	3
633.20	7.04	5.08	$4s^1P^o-5p^1P$	1-1	0.0001	3
672.19	7.71	5.86	$4p^1P-6d^1D^o$	1-2	0.034	5
697.65	7.73	5.95	$4p^3D-6d^3F^o$	1-2	0.023	5
700.36	7.73	5.96	$4p^3D-6d^3F^o$	2-3	0.024	7
701.67	7.73	5.96	$4p^3D-6d^3F^o$	2-2	0.0042	5

Al I line spectral

Wavelength	Excitation energy		Energy level		Transition probability	Statistical weight
	λ_{ij} (nm)	E_i (eV)	E_j (eV)	Transition		
					$A_{ij}(10^8 s^{-1})$	g_i
396.15	3.14	0.01	$3p^2P^o-4s^2S$	3/2-1/2	0.98	2
555.79	5.37	3.14	$4s^2S-6p^2P^o$	1/2-1/2	0.00425	2
669.60	4.99	3.14	$4s^2S-5p^2P^o$	1/2-3/2	0.0169	4
669.87	4.99	3.14	$4s^2S-5p^2P^o$	1/2-1/2	0.0169	2
708.40	5.77	4.02	$3d^2D-8f^2F^o$	3/2-5/2	0.0029	7

6.3 プラズマ電子温度の計測

6.3.1 電子温度の計測方法

分光測定から電子温度を求めるための種々のモデルが提案されている。本実験では、線スペクトル強度による方法^{37,43,44,50-53})と連続光強度による方法^{37,43,44,51})の二つの方法で電子温度の評価を行った。

6.3.2 線スペクトル強度による電子温度の導出

プラズマからの線スペクトル放射のうち、上準位 i と下準位 j 間の遷移に伴う成分の光強度 I_{ij} は、上準位密度 n_i 、遷移確率 A_{ij} 、1光子当たりのエネルギー hf_{ij} との積として式(6.2)で与えられる。

$$I_{ij} = n_i A_{ij} h f_{ij} \quad (6.2)$$

一般に熱平衡にある系では、 n_i はボルツマン分布にしたがうので、温度の関数となる。したがって、二つの異なる準位からの線スペクトル強度比から温度を知ることができる。本研究では、測定した電子密度が十分高密度であるため、高密度のときに適用される局所熱平衡モデルを用いて電子温度を評価した⁵⁰。

高密度プラズマ中では、衝突過程が支配的で放射過程が無視できる。局所熱平衡モデルは、放射過程が衝突過程に比べ無視できるで、各準位間の分布が衝突過程のみで決定されるモデルである。即ち、自由電子と原子との衝突による励起と、電子との衝突による脱励起がつり合い、自由電子との衝突電離は三体再結合とつり合っているという詳細均衡が仮定されている。この時、原子・イオンにおける励起準位の電子分布は、ボルツマン分布で表される。

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i}{U(T_e)} \exp\left\{-\frac{E_i}{kT_e}\right\} \quad (6.3)$$

ここで、 n_i は電子が準位 i に励起された状態にある原子・イオンの単位体積当たりの個数[cm^{-3}]、 n は原子・イオンの単位体積当たりの全個数[cm^{-3}]、 E_i は基底状態から準位 i への励起エネルギー、 g_i は準位 i の統計的重み、 k はボルツマン定数、 T_e は電子温度である。 $U(T_e)$ は分配関数で、次式で与えられる。

$$U(T_e) = \sum_i g_i \exp\left\{-\frac{E_i}{kT_e}\right\} \quad (6.4)$$

したがって、準位 i から j への遷移による線スペクトル強度 I_{ij} は、

$$I_{ij} = A_{ij} h f_{ij} n \frac{g_i}{U(T_e)} \exp\left\{-\frac{E_i}{kT_e}\right\} \quad (6.5)$$

となる。遷移準位を任意に選び、準位 i から j への遷移による光強度 I_{ij} と準位 k から l への遷移による光強度 I_{kl} の線スペクトル強度比は、

$$\frac{I_{ij}}{I_{kl}} = \frac{A_{ij} g_i f_{ij}}{A_{kl} g_k f_{kl}} \exp\left\{-\frac{E_i - E_k}{kT_e}\right\} \quad (6.6)$$

と与えられる。したがって、式(6.6)の対数をとると

$$\ln\left\{\frac{I_{ij} A_{kl} g_k \lambda_{kl}}{I_{kl} A_{ij} g_i \lambda_{ij}}\right\} = -\frac{E_i - E_k}{kT_e} \quad (6.7)$$

となる。したがって、線スペクトル波長 λ_{ij} , λ_{kl} と励起エネルギー E_i , E_k 遷移確率 A_{ij} , A_{kl} と統計的重み g_i , g_k がわかれば、線スペクトル強度比 I_{ij}/I_{kl} から電子温度 T_e を決定することができる。

この際、どの準位間のスペクトルを用いるかで電子温度の精度が決まる。励起準位のうち、エネルギー間隔の大きい準位間では、衝突による平衡が成り立ちにくい。一般に実験室プラズマにおいては、プラズマからの放射は外部へ散逸するのみであり、放射過程に対してはその逆過程との間でつり合う詳細均衡が成立しない。したがって、局所熱平衡が成り立つためには、衝突過程に比べ放射過程が無視できるほど高密度でなければならない。

衝突割合が放射の割合に対して10倍以上大きいときには電子密度 n_e に対して、次式が与えられている⁵⁰⁾。

$$n_e \geq 10^{20} T_e^{1/2} (E_i - E_j)^3 \quad [\text{m}^{-3}] \quad (6.8)$$

ここで、最大のエネルギー間隔 $E_i - E_j = 10\text{eV}$ 、電子温度 $T_e = 5\text{eV}$ とすると、電子密度 $n_e > 2 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ とかなり高密度となる。

このように、局所熱平衡状態が成立するためには極めて高い電子密度が必要である。しかし、これより低い電子密度でも、主量子数の大きい高エネルギー準位間、すなわちエネルギー間隔が狭く励起と脱励起の係数が大きい準位間では、部分的に局所熱平衡が成り立つことが多い。この場合、エネルギー間隔 $E_i - E_k$ が狭いので、線スペクトル強度比 I_{ij}/I_{kl} の変化が小さく、電子温度 T_e の測定誤差

が大きくなる。

そこで誤差を低減させる方法としてボルツマンプロット法^{50,53)}を選ぶ。式(6.5)の対数をとると、

$$\ln\left\{\frac{I_{ij}\lambda_{ij}}{A_{ij}g_i}\right\} - \ln\left\{\frac{nhc}{U(T_e)}\right\} = -\frac{E_i}{kT_e} \quad (6.9)$$

となる。いくつかの線スペクトル強度を測定し、 $\ln(I_{ij}\lambda_{ij}/A_{ij}g_i)$ を E_i に対しプロットし、その直線の傾き($-1/kT_e$)から電子温度 T_e を求める。また、実測値が直線に乗れば局所熱平衡が成り立つことにもなる。測定には Table 6.1に示したそれぞれの原子の線スペクトルを用いる。Fig.6.7に Fe I line に対するプロットの一例を示す。横軸が上準位のエネルギー、縦軸が光強度を対数スケールで取ったものである。測定点を最小二乗近似で直線を引くと Fig.6.7のように、実測値はほぼ直線に乗っている。また、試料の組成比を変えても同様に直線に乗る結果が得られている。このことから局所熱平衡が成り立つことが分かる。この直線の傾きから電子温度が求められる。

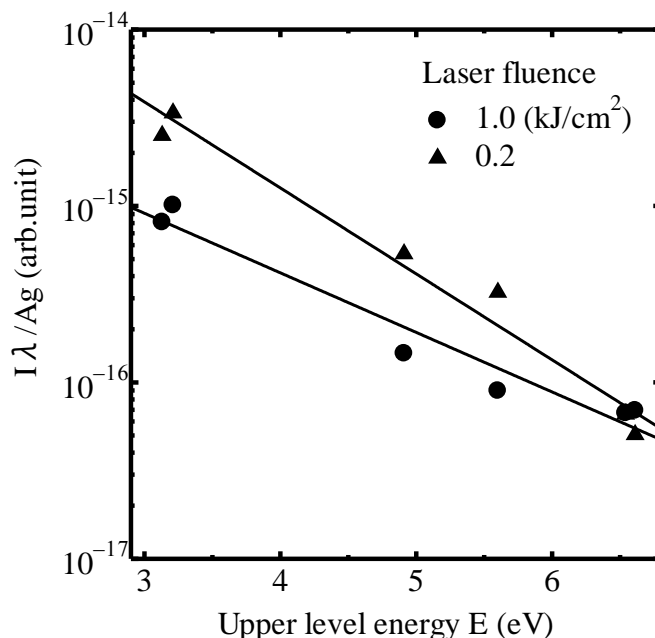


Fig.6.7 The line spectral intensity versus the upper level energy for Fe I line.

Ferric oxide layer.

6.3.3 連続光強度による電子温度の導出

温度 T_e における放射平衡にある黒体のプランクの放射法則は、式(6.1)で示している。分光器は波長 λ で目盛られているので、実験値と理論値を比較するため式(6.1)を $\rho(f)df = \rho(\lambda)d\lambda$ により λ の関数に変換した式は、式(6.10)となる⁵⁴⁾。

$$\rho(\lambda) = \frac{C_1}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T_e}\right) - 1} \quad (6.10)$$

ここで、 C_1 および C_2 は定数であり、それぞれ $C_1 = 8\pi^5 h^6 c^3 / 15 = 4.99 \times 10^{-24} (\text{Jm})$, $C_2 = hc/k = 1.44 \times 10^{-2} (\text{mK})$ である。したがって、電子温度が決まれば、その電子温度における連続光強度の波長特性がわかる。

電子温度をパラメータとして、波長に対する光強度特性を Fig.6.8 に示す。ここで線スペクトルが観測されず、連続光出力のみの出力と考えられる波長 470nm で、縦軸を規格化している。測定結果の線スペクトルが観測されていない連続光出力のみの部分を Fig.6.8 に示した計算結果と比較し、最も適合する理論曲線を選ぶことにより電子温度を求められる。

6.4 電子温度の測定結果と検討

本研究では、多くの線スペクトルが観測されたので、線スペクトル強度によるアブレーションプラズマの電子温度の評価を行った。次に連続光強度による評価を行い、線スペクトル強度から評価した値との比較検討を行った。

6.4.1 電子温度のフルエンス特性

線スペクトル強度から求めた電子温度のフルエンス特性を Fig.6.9 に示す。電子温度は各組成比とも 1eV のオーダーとなった。電子温度は各組成比ともフルエンスの増加とともに増加して行くが、フルエンスが高くなると緩やかに飽和傾向を示した。これは、ある一定以上のレーザーのエネルギーは電子温度の増加に使われるのではなく、主にプラズマのサイズを大きくするのに用いられるためと考えられる。また、カオリン層より酸化第二鉄層の電子温度が高い特性を示した。酸化第二鉄層の方がカオリン層より材料の吸収率が大きく、生成時間が短いために、より加熱されたためと考えられる。

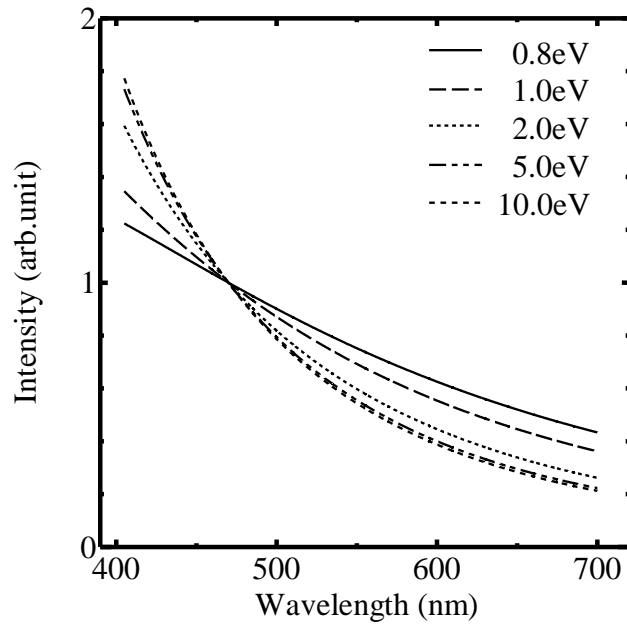


Fig.6.8 The simulated continuous spectrum versus the wavelength.

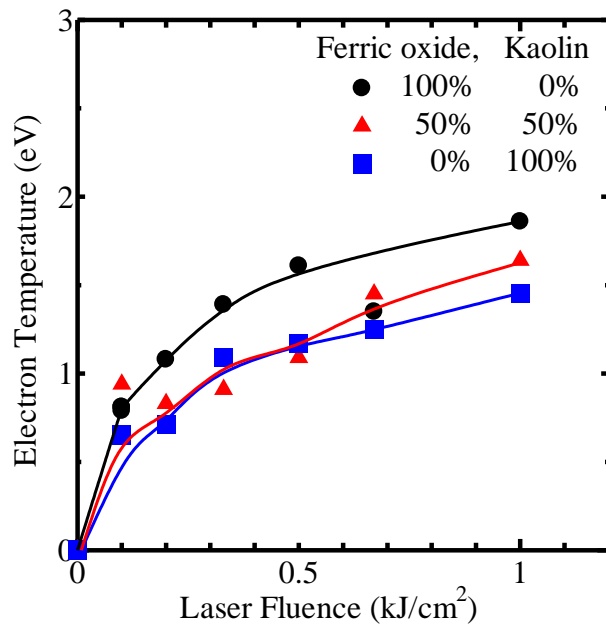


Fig.6.9 The electron temperature versus the laser fluence.

6.4.2 電子温度の時間経過特性

線スペクトル強度から求めた電子温度の時間経過特性を Fig.6.10に示す。Z=0mm のときの結果である。電子温度は時間の経過とともに増加しピークに達した後、減少する特性を示した。この特性は分光波形の時間経過特性に一致する。

6.4.3 電子温度の空間分布特性

線スペクトル強度から求めた電子温度の X 方向の空間分布特性を Fig.6.11に示す。横軸は光軸に垂直方向の位置 (X 方向) である。電子温度は、レーザの照射位置から離れるに従い減少する特性を示した。

線スペクトル強度から求めた電子温度の Z 方向の空間分布特性を Fig.6.12に示す。横軸は光軸方向の位置 (Z 方向) である。X 方向と同じく、電子温度は、レーザの照射位置から離れるに従い減少する特性を示した。しかし、X 方向に比べ Z 方向がレーザ照射点から離れても、電子温度の減少は小さい。これはアブレーションプラズマが照射レーザ光のエネルギーの一部を吸収して、そのエネルギーが電子温度の増加に使われるためと考えられる。

6.4.4 線スペクトル強度による電子温度と連続光強度による電子温度の比較

連続光強度の測定結果を Fig.6.8に示した種々の電子温度に対する計算結果と比較し、測定結果に最も適合すると考えられる理論曲線を Fig.6.13に示す。適合させる際、以下のことを考慮した。①短波長側では、隣り合う線スペクトルのスカートの部分が重なり合うため、測定値は理論値よりも大きめに観測される。②長波長側では、ノイズレベルの影響が現れるので、やはり大きめに観測される。したがって、連続光強度の見積もり方により電子温度は変化するので、連続光強度による電子温度の評価は、線スペクトル強度による評価より誤差が大きくなった。

酸化第二鉄層にレーザフルエンス 1.0 kJ/cm^2 を照射した場合の線スペクトル強度から求めた電子温度は約 1.8eV であり、連続光強度より求めた電子温度は Fig.6.13より 2.0eV である。線スペクトル強度より連続光強度から求めた電子温度の方がやや高い値を示したが、誤差10%内ではほぼ一致した。

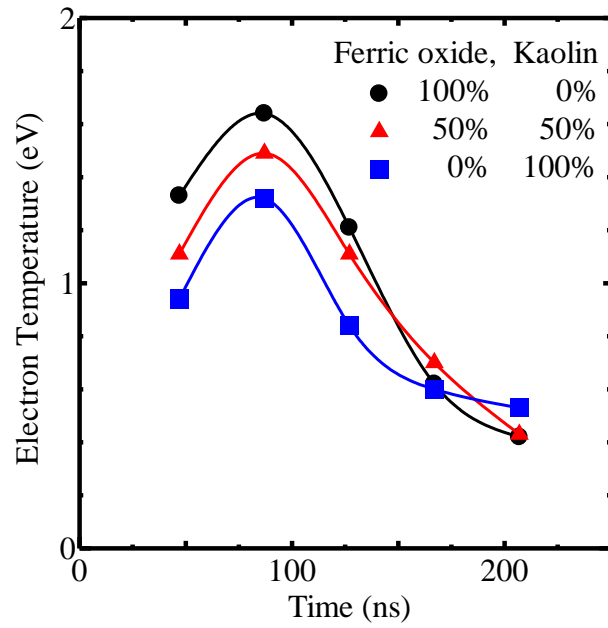


Fig.6.10 The electron temperature versus time as observed at X=0, Z=0.

Laser fluence: 1.0 kJ/cm².

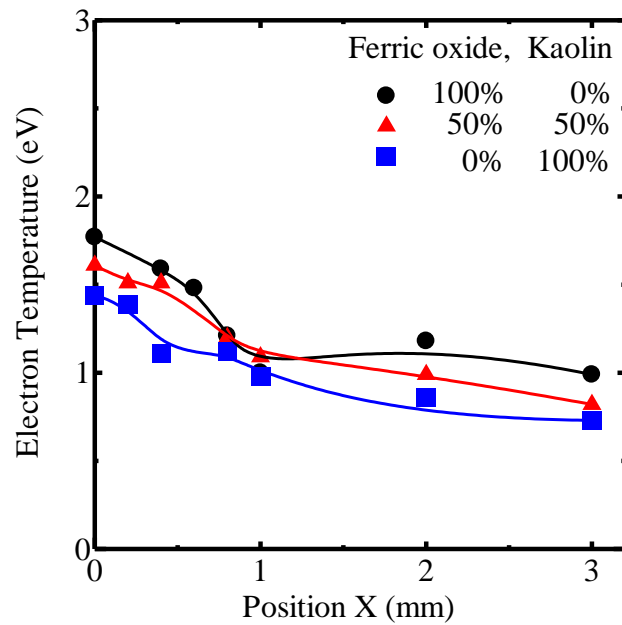


Fig.6.11 The maximum electron temperature versus the position along the X direction as observed at Z=0. Laser fluence: 1.0 kJ/cm².

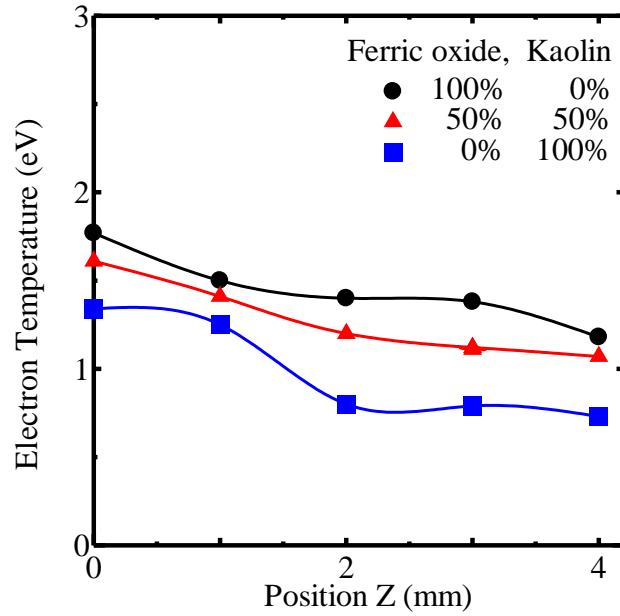


Fig.6.12 The maximum electron temperature versus the position along the Z direction as observed at X=0. Laser fluence: 1.0 kJ/cm².

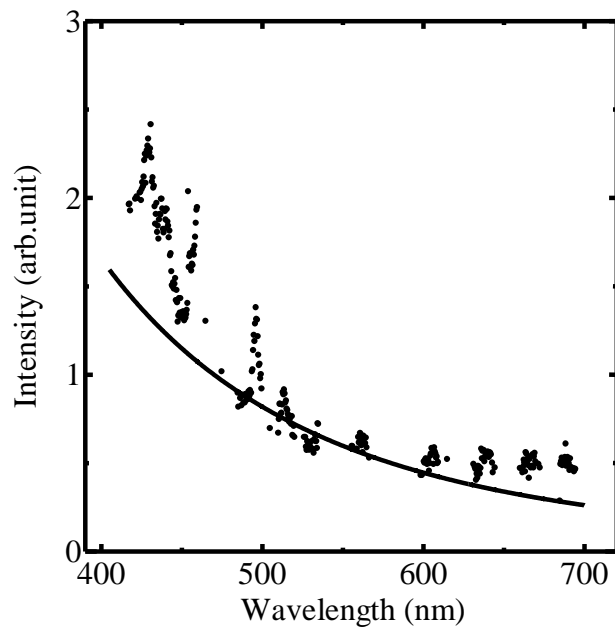


Fig.6.13 The experimental spectrum and the simulated continuous spectrum versus the wavelength. Ferric oxide layer, laser fluence: 1.0 kJ/cm².

6.5 まとめ

この章では、構築したアブレーションプラズマの分光特性計測システムと計測結果について述べた。アブレーションプラズマの波長特性が得られた。波長が長くなるに従い、連続光強度は減少する特性が得られた。連続光強度に重なり材料原子の線スペクトルが観測された。

次に、分光測定の結果から電子温度を求め、電子温度の評価結果について述べた。線スペクトル強度から電子温度を求めたところ、各組成比とも1eV程度となった。また、酸化第二鉄層がカオリン層より電子温度がやや高い特性を示した。この特性は、酸化第二鉄層の方がカオリン層より材料の吸収率が大きく、生成時間が短いために、強く加熱されたためと考えられることを示した。連続光強度から評価した電子温度もほぼ同様の結果が得られた。

第7章 アブレーションプラズマの吸収特性

アブレーションプラズマのレーザ光の吸収特性は、加工効率や加工速度の重要なパラメータである。この章では、アブレーションプラズマのレーザ光の吸収特性について述べる。

7.1 実験方法

アブレーションプラズマにより吸収されるエキシマレーザのエネルギーを計測した。構築したエキシマレーザの吸収特性計測システムの概略図を Fig.7.1に示す。システムは、エキシマレーザ光源部と材料加工部ならびに吸収特性計測部で構成されている。

エキシマレーザ光源部は、コントローラとエキシマレーザから構成されている。スタートパルスからの信号によりコントローラを通して、エキシマレーザからレーザ光が発射される。本実験においては、単発のレーザパルス照射した。

材料加工部は、集光レンズと XYZ ステージおよび被加工材料から構成されている。レーザ光を集光レンズにより集光照射し、被加工材料の加工を行う。

吸収特性計測部は、全反射ミラーおよびフォトダイオードから構成されている。プローブレザとして、エキシマレーザビームの一部をビームスプリッタにより取り出し全反射ミラーIおよびIIで反射させた後、アブレーションプラズマ中を通過させる。その透過光をフォトダイオードIにより受光する。プローブレザビームは、焦点距離60mmの集光レンズにより集光している。プローブレザビームの位置調整は、レーザビームの吸収特性が最大となるように全反射ミラーIIIを調節することにより行った。アブレーションプラズマが発生していない時のプローブレザ光の波形とアブレーションプラズマ透過後の波形の差から吸収特性を測定した。アブレーションプラズマが発生していない時のプローブレザ光の波形は、ビームスプリッタと被加工材料の間に遮蔽板を設置し、被加工材料にレーザ光が照射されないようにすることにより測定した。また、ビームスプリッタでレーザビームの一部を反射させフォトダイオードIIで受光し、オシロスコープのトリガーと時間軸調整用として用いた。

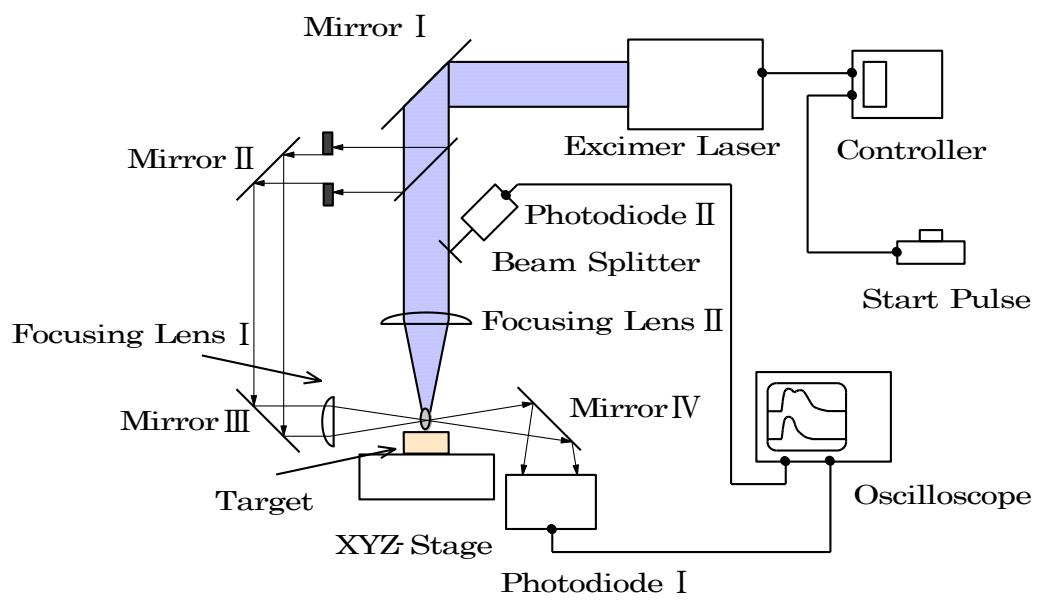


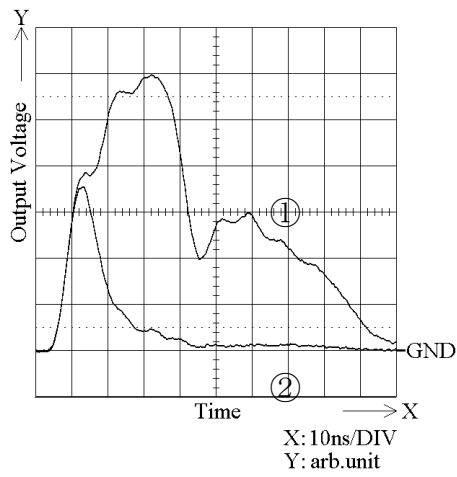
Fig.7.1 A schematic diagram of ablation plasma absorption measurement system.

7.2 実験結果と検討

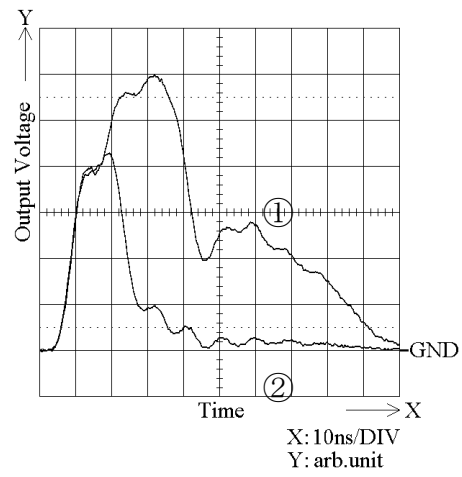
プローブレザ光の波形の一例を Fig.7.2に示す。横軸は10ns/DIV, 縦軸は任意表示で表している。①はアブレーションプラズマが生成していない時のレーザ光, ②はアブレーションプラズマが生成している時の透過レーザ光である。Fig.7.2(a),(b),(c)および(d)は照射レーザ光のフルエンスをそれぞれ1.0 kJ/cm², 0.5 kJ/cm², 0.2 kJ/cm², および0.1 kJ/cm²にして, いずれも酸化第二鉄層に照射した場合を示した。Fig.7.2(e),(f)はフルエンスを1.0 kJ/cm²として, それぞれ混合層, カオリン層に照射した場合である。傾斜機能材料の各層でフルエンスを変化させるとアブレーションプラズマによる吸収によって照射レーザ光が減少するのが分かる。

アブレーションプラズマの吸収特性を Fig.7.3に示す。酸化第二鉄層, フルエンス1.0 kJ/cm²において, アブレーションプラズマによるレーザ光の吸収は, レーザの照射開始後数 ns から始まり, 20ns 後にほぼ100%吸収される特性を示している。フルエンスが小さくなるにつれ吸収の立ち上がり時間が遅くなる。また, 30ns 以降では照射レーザエネルギーが減少するため測定誤差が増大し, 吸収率が変動している。

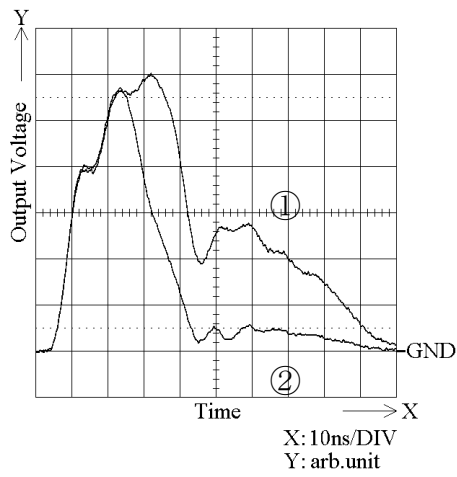
このように照射レーザ光がアブレーションプラズマに吸収されるので, レーザエネルギーが加工に有効に利用されていない。効率よく加工を行うためには, パルス発振でレーザパルス幅を狭くする, 生成したアブレーションプラズマを適当なガスを吹き付けることにより吹き飛ばすなどの方法が必要となる。



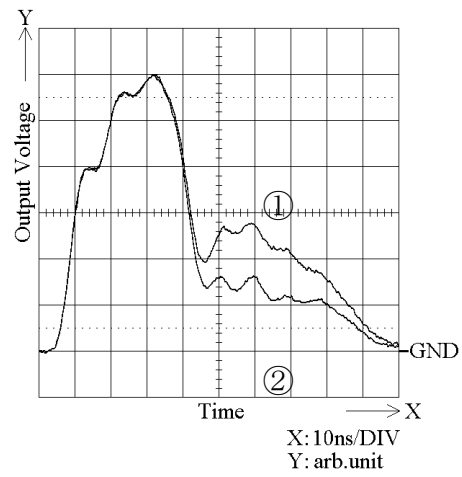
(a) Ferric oxide100%, 1.0 kJ/cm².



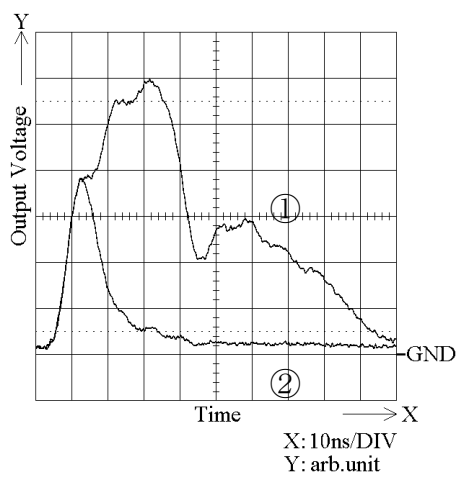
(b) Ferric oxide100%, 0.5 kJ/cm².



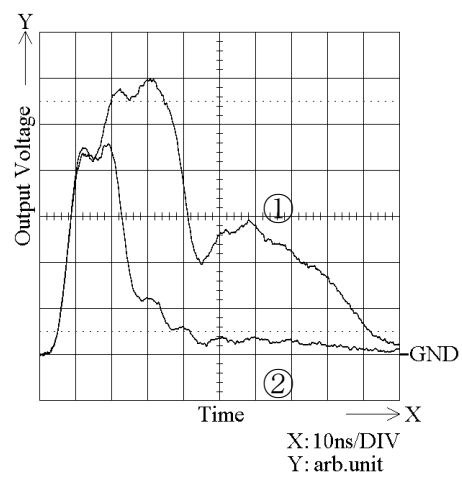
(c) Ferric oxide100%, 0.2 kJ/cm².



(d) Ferric oxide100%, 0.1 kJ/cm².



(e) 50%50%, 1.0 kJ/cm².



(f) Kaolin100%, 1.0 kJ/cm².

Fig.7.2 Laser beam waveform through ablation plasma.

① Non ablation plasma, ② through ablation plasma.

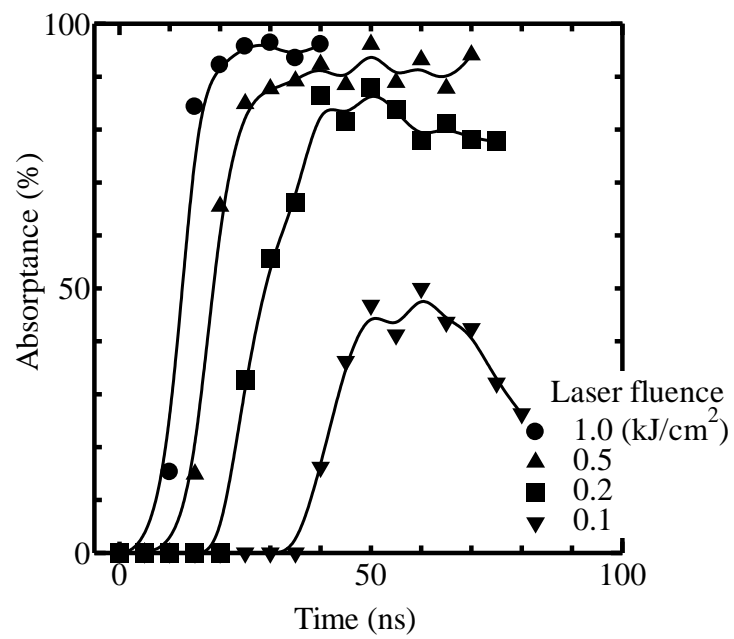


Fig.7.3 Absorption characteristics of ablation plasma.

7.3 吸収係数からの吸収率の計算

プラズマによるレーザー光の吸収には、電子と中性原子の衝突による逆制動放射と、電子とイオンの衝突による逆制動放射が考えられる。それぞれのプラズマの吸収係数は、次式で表わされる⁵⁵⁾。

$$k_{\text{en}} = \frac{4.8h^3}{m_e^3 c f^2 \pi^2} n_e n_g = 6.58 \times 10^{-49} n_e n_g \quad [\text{m}^{-1}] \quad (7.1)$$

$$k_{\text{ei}} = \frac{4}{3} \left(\frac{2\pi}{3kT_e} \right)^{1/2} \frac{Z^2 e^6}{h c m_e^{3/2} f^3} n_i n_e = 3.99 \times 10^{-47} \frac{n_i n_e}{\sqrt{T_e}} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (7.2)$$

ここで、 k_{en} は中性原子と電子による逆制動放射の吸収係数、 k_{ei} はイオンと電子による逆制動放射の吸収係数、 h はプランク定数、 Z はイオンの電荷、 m_e は電子の質量、 f は周波数、 n_e は電子密度、 n_g は中性原子密度、 n_i はイオン密度、 T_e は電子温度である。

したがって、プラズマの吸収係数は、電子と中性原子の衝突による逆制動放射による吸収係数と、電子とイオンの衝突による逆制動放射による吸収係数の和で与えられる。

$$k = k_{\text{en}} + k_{\text{ei}} \quad (7.3)$$

吸収率は、入射光を I_0 、透過光を I とすると、吸収係数 k をもつ長さ L の媒質中に対して次式の関係にある。

$$\text{吸収率} \equiv 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - \exp(-kL) \quad (7.4)$$

本実験において、プラズマの長さ L は Fig.4.14 で与えられ、電子密度 n_e は Fig.5.4 の測定値で求められる。中性原子密度 n_g を1気圧の標準状態の分子密度 ($2.7 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$) に等しいと仮定すると吸収率が計算される。レーザーフルエンス 1.0kJ/cm^2 のときに、吸収率は約30%となる。

7.4 実験結果と計算結果の比較

吸収特性の結果は、7.2節で示したように、レーザー光がアブレーションプラズマ中でほぼ100%吸収されている。それに対し、吸収係数から計算した結果では、30%程度の吸収率にとどまっている。

実験による吸収特性の結果に比べ、吸収係数から求めた吸収率は低い値となった。この理由として、 n_g の値を計算においては1気圧の標準状態の分子密度に等しいと仮定したが、アブレーション発生時には圧力が1気圧より高いものと考えられる。また、プラズマの幅がストリークカメラによる光強度の結果を用いているので小さめに評価されているのではないかと考えられる。実際、電子密度を中性原子密度とほぼ等しく $2.7 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ 、プラズマの長さ L を4.0mm とすると吸収率は90%以上となる。

7.5 まとめ

この章では、構築したアブレーションプラズマの吸収特性計測システムと計測結果について述べた。プラズマによるレーザー光の吸収は、レーザーの照射開始後数 ns から始まり約 20ns 後にほぼ 100%吸収される特性を示した。加工効率を向上させるためには、レーザーパルス幅を更に狭くするか、あるいは外部から適当なガスを吹き付けてプラズマを除去する方法が有効なことを述べた。

付録 レーザ光吸収における電子密度分布の影響

電子密度 n_e が位置 x に依存するとして,

$$k_{\text{en}} = k_0 n_e(x) \quad (\text{A.1})$$

とおく。ここで $k_0 = 6.58 \times 10^{-49} n_g$ である。 k_{en} は x の関数となるので、レーザ光強度 $I(x)$ は次の微分方程式を満たす。

$$\begin{aligned} dI(x) &= -I(x)k_{\text{en}}(x)dx \\ &= -I(x)k_0 n_e(x)dx \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{dI(x)}{I(x)} = -k_0 n_e(x)dx \quad (\text{A.3})$$

$$\ln \frac{I(x)}{I_0} = -k_0 \int_0^x n_e(x)dx \quad (\text{A.4})$$

$x=L$ のとき,

$$\begin{aligned} \frac{I(L)}{I_0} &= \exp\left(-k_0 \int_0^L n_e(x)dx\right) \\ &= \exp(-k_0 \bar{n}_e L) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

ここで、 \bar{n}_e は平均値であり、次式で与えられる。

$$\bar{n}_e = \frac{1}{L} \int_0^L n_e(x)dx \quad (\text{A.6})$$

したがって、電子密度 n_e の位置 x 依存性を考慮しても I/I_0 は影響しない。

第8章 総括

科学技術の進展に伴い、材料の高機能化の要求がますます高まってきており、高機能性材料の一つとして傾斜機能材料が注目を浴びてきている。傾斜機能材料は、超耐熱性材料として航空宇宙産業に用いられるだけでなく、金属やセラミックスなど各種の原材料の組み合わせと作製法を選ぶことにより、任意の機能を持たせることができるので、広範な分野での応用が期待される材料である。

このようにして作製された材料を実際に使用するに当たっては、必要な形状に加工する工程が必要となる。従来から、単一の材料を加工するには、その材料に適した加工法が確立されているが、傾斜機能材料のように各種の材料の組み合わせで作られた材料に対しては、未だ最適加工法が確立されているとは言い難い。

本研究では、精密微細加工が可能といわれているレーザ加工法に注目し、特に1光子当たりのエネルギーが大きく、高出力が得られるエキシマレーザを用いて傾斜機能材料を加工することを試みた。また、加工プロセスを解明するためには、傾斜機能材料を構成する各種材料についても良く特性の調べられたものを用いる必要がある。このため、本研究では、傾斜の両端に酸化第二鉄と朝鮮カオリンを採用し、固液分離技術を用いて段階添加法で作製した傾斜機能材料を被加工材料として用いた。

加工プロセスではレーザに照射された部分から材料の剥離が起こり、プラズマが発生する。本研究では、このように発生したアブレーションプラズマの形状、プラズマの電子密度、ならびに電子温度などの計測を行い、最適加工に必要な知見を得た。

本論文は、8章から構成されている。以下に各章の概要と得られた結果をまとめる。

第1章では、本研究の背景と目的および本論文の構成について述べた。

第2章では、パルス発振、大出力、短波長の紫外線レーザであるエキシマレーザが精密加工に有用であることについて述べた。レーザビームの径方向の強度分布特性について述べた。焦点距離100mmの集光レンズの焦点におけるレーザ

ビームスポット径を計測し、 $110\mu\text{m}\times 240\mu\text{m}$ を得た。

第3章では、傾斜機能材料の特性と作製方法ならびに作製したセラミック-金属系傾斜機能材料について述べた。SEM 写真から段階添加法の有効性を示した。構築したレーザ加工実験システムおよび顕微鏡写真による被加工材料表面の結果と接触式マイクロメータによる深さ特性について述べた。実験結果から、カオリン層が光化学反応によるアブレーション加工、酸化第二鉄層が熱過程の加工と考えられるそれぞれ異なる加工特性を示した。加工速度が組成比により複雑に変化していることを示した。組成が内部で連続的に変化している傾斜機能材料を精密に加工するには、加工条件を詳細に制御することが必要となることを示した。

第4章では、加工メカニズムとアブレーションプロセスを考察し、エキシマレーザの有効性について述べた。エキシマレーザを用いることにより、光子エネルギーを材料のバンドギャップエネルギーに一致させれば、光化学反応により熱効果を最小にしたアブレーション加工が可能となる。構築したアブレーションプラズマの形状計測システムおよびストリークカメラによる結果とアブレーションプラズマの特性について述べた。アブレーションプラズマの生成時間はフルエンスの増加とともに早くなった。また、酸化第二鉄層の場合がカオリン層の場合より早く生成され、混合層の場合はほぼその中間の特性を示した。アブレーションプラズマの大きさは、フルエンスの増加とともに最初急激に増加し、その後飽和傾向を示した。また、酸化第二鉄層のアブレーションプラズマの大きさがカオリン層より大きい特性を示した。アブレーションプラズマの膨張の初速度は、 10^4m/s のオーダーであり、酸化第二鉄層の方がカオリン層より速い特性を示した。

第5章では、レーザ干渉計測法を用いたプラズマ電子密度の計測方法について述べ、次に、構築したアブレーションプラズマの電子密度計測システムと計測結果について述べた。マッハ・ツェンダー干渉計を構成することにより、干渉波形から電子密度を得た。電子密度は、組成比が異なってもフルエンスが増加するとほぼ一定値を示し、 10^{25}m^{-3} 程度となった。また、電子密度分布は、フルエンス 1.0kJ/cm^2 において、試料からの高さ $Z=0.7\text{mm}$ で最大となり、それ以上高くなると減少する傾向を示した。

第6章では、構築したアブレーションプラズマの分光特性計測システムと計測結果について述べた。そして、分光特性から評価した電子温度について述べた。線スペクトルから電子温度を求めたところ、各組成比とも1eV程度となった。酸化第二鉄層の場合がカオリン層の場合より電子温度がやや高い特性を示した。この特性は、酸化第二鉄層の方がカオリン層より吸収率が大きく、生成時間が短いために、強く加熱されるためと考えられることを述べた。また、連続光強度から評価した電子温度もほぼ同様の結果が得られた。

第7章では、構築したアブレーションプラズマの吸収特性計測システムと計測結果について述べた。プラズマによるレーザー光の吸収は、レーザーの照射開始後数 ns から始まり約20ns 後にほぼ100%吸収される特性を示した。加工効率を向上させるためには、レーザーパルス幅を更に狭くするか、あるいは外部から適当なガスを吹き付けることによりプラズマを除去する方法が有効なことを示した。

以上のように、本研究では、傾斜機能材料の一例としてセラミックス-金属系傾斜機能材料をとりあげ、これに波長308nm のエキシマレーザーを照射した場合について、材料組成、照射レーザーのフルエンス等を可変パラメータとして加工実験を行った。その際、加工時に発生するアブレーションプラズマの光強度分布、電子密度分布、電子温度分布およびプラズマによるレーザーエネルギーの吸収率等を測定し、加工の程度、表面状況との関係を明らかにした。本研究によって最適加工条件を見出すための有用な知見が得られた。すなわち、熱過程とは異なる光化学反応によるアブレーション過程を利用することが有効であること、加工効率を向上させるためには、レーザーパルス幅を更に狭くすること、発生するアブレーションプラズマを制御する、あるいは適当なガスを吹き付けてプラズマを除去する方法が有効であることを得た。これらの知見は将来材料加工におけるエキスパートシステムの構築に寄与するものと期待される。また、材料の組成分布が傾斜した傾斜機能材料の二次加工をレーザー加工で実現することにより、傾斜機能材料が多くの産業に応用できる展望を得た。

今後の課題は、傾斜機能材料の新産業創生に向けて各種材料の加工データの収集とモデリングにより、レーザー加工エキスパートシステムを開発し、精密微細加工を実現することである。

参考文献

- 1) 傾斜機能材料研究会, 未踏科学技術協会, 「傾斜機能材料」, 工業調査会, 1993.
- 2) 古賀政雄, 赤井純治, 「最近のジェットエンジン部品の表面処理」, ターボ機械, Vol.7, No.5, pp.296-302, 1979.
- 3) 平井敏雄, 浅倉寛行, 佐々木真 「炭化珪素の CVD・コーティング装置」, 日本金属学会会報, Vol.26, No.8, pp.809-817, 1987.
- 4) 逢坂哲弥, 二瓶公志, 「最新機能成膜プロセス技術」, 広信社, 1987.
- 5) 渡辺龍三, 川崎亮, 村橋紀昭, 「Mo-ジルコニア系熱応力緩和型焼結傾斜機能材料の試作」, 素材物性学雑誌, Vo.1, No.1, pp.36-44, 1988.
- 6) S. Watanabe, N. Hayashi, Y. Kinoshita, A. Ohashi, Y. Uchida, D. Dykes and G. Touchard, “A New Manufacturing Method for Functionally Gradient Materials and its Applications”, Proc. 4th Int. Conf. Properties and Applications of Dielectric Materials, pp.185-188, 1994.
- 7) N. Hayashi, S. Watanabe, Y. Uchida, T. Ohshima, K. Azuma, P. L. Fang, M. Shirato and G. Touchard, “A Method of Production for Functionally Gradient Materials of Greater Thickness”, Proc. 2nd China-Japan Int. Conf. Filtration and Separation, pp.353-356, 1994.
- 8) 最新レーザ加工技術総覧編集委員会, 「最新レーザ加工技術総覧」, 産業技術サービスセンター, 1994.
- 9) 宮崎俊行, 宮沢肇, 村川正夫, 吉岡俊朗, 「レーザ加工技術」, 産業図書, 1991.
- 10) T. J. Geyer and W. A. Weimer, “Spectral Characteristics of Plasma Emission during ArF Excimer Laser Ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ”, Appl. Phys. Lett., Vol.54, No.5, pp.469-471, 1989.
- 11) K. Scott, J. M. Huntley, W. A. Phillips, J. Clarke and J. E. Field, “Influence of Oxygen Pressure on Laser Ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ”, Appl. Phys. Lett., Vol.57, No.9, pp.922-924, 1990.
- 12) 神成文彦, 藤井健雄, 「有機薄膜形成法としてのレーザーアブレーションの可能性」, レーザー研究, Vol.23, No.8, pp.625-639, 1995.
- 13) 権田俊一, 「薄膜作製応用ハンドブック」, エヌ・ティー・エス, 1995.

- 14) 矢部明, 新納弘之, 「レーザー光化学プロセッシング」, 材料科学, Vol.26, No.3, pp.115-121, 1989.
- 15) 山中康弘, 「産業用エキシマレーザー」レーザー協会会報, Vol.14, No.5, pp.21-26, 1989.
- 16) レーザー学会, 「レーザーハンドブック」, オーム社, 1982.
- 17) R. Srinivasan and V. Mayne-Banton, “Self-Developing Photoetching of Poly (Ethylene Terephthalate) Films by Far-Ultraviolet Excimer Laser Radiation”, Appl. Phys. Lett., Vol.41, No.6, pp.576-578, 1982.
- 18) 矢部明, 「分子を切るレーザープロセッシング」, 電気学会誌, Vol.115, No.6, pp.352-355, 1995.
- 19) 中村和人, 「エキシマレーザーによるセラミックス材料の超微細穴加工」, 電気学会論文誌 E, Vol.117, No.1, pp.15-19, 1997.
- 20) 林健一, 桑原尚, 徳永康夫, 「エキシマレーザーによるセラミックスの加工」, 電気学会論文誌 C, Vol.117, No.9, pp.1187-1193, 1997.
- 21) R. Jordan and J. G. Lunney, “Investigation of Excimer Laser Ablation of Iron”, Appl. Surf. Sci., Vol.127/129, pp.968-972, 1998.
- 22) B. Salle, C. Chaleard, V. Detalle, J. L. Lacour, P. Mauchien, C.Nouvellon and A. Semerok, “Laser Ablation Efficiency of Metal Samples with UV Laser Nanosecond Pulsers”, Appl. Surf. Sci., Vol.138/139, pp.302-305, 1999.
- 23) 内田敬久, 「鉄-カオリン傾斜機能材料のエキシマレーザー加工に関する研究」, 愛工大研究報告, Vol.32B, pp.23-30, 1997.
- 24) レーザー学会, 「レーザープロセッシング」, 日経技術図書, 1990.
- 25) Y. Uchida, J. Yamada, Y. P. Kathuria, N. Hayashi, S. Watanabe, S. Higa, H. Furuhashi and Y. Uchida, “Excimer Laser Processing of Functionally Graded Materials”, Functionally Graded Materials 1996, Elsevier Science B.V., pp.337-342, 1997.
- 26) Y. Uchida, J. Yamada, S. Watanabe, N. Hayashi, H. Furuhashi, Y. Uchida, Y. P. Kathuria and G. Touchard, “Behaviour of Ablation Wave from Functionally Graded Materials by Excimer Laser”, J. Electrostatics, Vol.40 & 41, pp.741-746, 1997.
- 27) Y. Uchida, J. Yamada, A. Tsuboi, S. Ochiai and Y. Uchida, “Micro Material

- Processing by Excimer Laser Ablation”, Proc. 2nd China-Japan Symp. Mechatronics, pp.275-279, 1997.
- 28) Y. Uchida, J. Yamada, N. Hayashi, S. Watanabe, H. Furuhashi and Y. Uchida, “Characteristics of Laser Ablation Processing for Metal-Ceramic Compound Materials”, J. Fluid Machinery, Vol.25, No.10, pp.390-394, 1997.
- 29) Y. Uchida, J. Yamada, N. Hayashi, S. Watanabe and Y. Uchida, “Laser Processing for Functionally Graded Metal-Ceramic Compound Materials”, Advanced Materials-4, pp.166-169, 1998.
- 30) Y. Uchida, J. Yamada, H. Furuhashi, S. Watanabe, N. Hayashi, S. Higa and Y. Uchida, “Excimer Laser Processing of Ceramic-Based Functionally Graded Materials”, Materials Science Forum, Vol.308-311, pp.77-82, 1999.
- 31) Y. Uchida, J. Yamada, S. Higa, Y. P. Kathuria, A. Tsuboi, S. Watanabe, N. Hayashi, H. Furuhashi and Y. Uchida, “Precise Micro-Material Processing by Excimer Laser Ablation”, Photonics-96, Vol.1, pp.71-76, 1996.
- 32) Y. Uchida, J. Yamada, H. Furuhashi and Y. Uchida, “Characteristic Properties of Ablation Plasma Plumes from Materials Produced by an Excimer Laser”, Rep. Inst. Fluid Science, Tohoku Univ., Vol.10, pp.203-208, 1997.
- 33) Y. Uchida, J. Yamada, H. Furuhashi, S. Higa and Y. Uchida, “Visualization of Ablation Plasma Plumes Produced by an Excimer Laser”, Lux Pacifica '97, pp.F18-23, 1997.
- 34) 内田敬久, 山田諄, 渡辺茂男, 内田悦行, 「傾斜機能材料のエキシマレーザー加工時に生成するプラズマの時間空間分解特性」, レーザー研究, Vol.26, No.11, pp.816-820, 1998.
- 35) Y. Uchida, J. Yamada and Y. Uchida, “A Measurement System of Spatial and Temporal Distribution of Ablation Plumes Produced by an Excimer Laser”, Proc. 4th Asian/Pacific Int. Symp. Instrumentation, Measurement and Automatic Control, pp.68-72, 1999.
- 36) Y. Uchida, J. Yamada, H. Furuhashi and Y. Uchida, “Characteristics of Electron Density in Ablation Plasma Produced by an Excimer Laser from Functionally Graded Materials”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, Part 1, No.7B, pp.4400-4403, 1999.

- 37) プラズマ・核融合学会, 「プラズマ診断の基礎」, 名古屋大学出版会, 1990.
- 38) R. H. Huddleston and S. L. Leonard, "Plasma Diagnostic Techniques", Academic Press, 1965.
- 39) 雨宮宏, 坂本雄一, 「プローブ法による低温プラズマの診断」, 真空, Vol.28, No.4, pp.177-192, 1985.
- 40) 宮本健郎, 「核融合のためのプラズマ物理」, 岩波書店, 1987.
- 41) 小間篤, 八木克道, 塚田捷, 青野和正, 「表面物性工学ハンドブック」, 丸善, 1987.
- 42) W. Lochte-Holtgreven, "Plasma Diagnostics", North-Holland, 1968.
- 43) 田幸敏治, 辻内順平, 南茂夫, 「光測定ハンドブック」, 朝倉書店, 1981.
- 44) 工藤恵栄, 「分光の基礎と方法」, オーム社, 1985.
- 45) Y. Uchida, J. Yamada and Y. Uchida, "Spectroscopical Measurements of Ablation Plasma from Functionally Graded Materials Produced by Excimer Laser", Proc. Int. Conf. Phenomena in Ionized Gases, pp.113-114, 1999.
- 46) 桜庭一郎, 「レーザ工学」, 森北出版, 1984.
- 47) A. R. Striganov and N. S. Sventitskii, "Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms", Plenum Press, 1968.
- 48) W. L. Wiese, M. W. Smith and B. M. Glennon, "Atomic Transition Probabilities Hydrogen Through Neon", NSRDS-NBS 4, 1966.
- 49) W. L. Wiese, M. W. Smith and B. M. Miles, "Atomic Transition Probabilities Sodium Through Calcium", NSRDS-NBS 22, 1969.
- 50) J. Yamada, "Plasma Diagnostics from Light Emitted by Plasma", J. Plasma and Fusion Research, Vol.69, No.7, pp.784-792, 1993.
- 51) 村岡克紀, 前田三男, 「プラズマと気体のレーザ応用計測」, 産業図書, 1995.
- 52) N. Tsuda, Y. Uchida and J. Yamada, "Spectroscopic Measurement of High-Pressure Argon Plasma Produced by Excimer Laser", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, Part 1, No.7B, pp.4690-4694, 1997.
- 53) 松縄朗, 「分光分析法によるレーザプラズマ物性の計測」, 溶接学会誌, Vol.68, No.2, pp.6-10, 1999.
- 54) 原島鮮, 戸田盛和, 市村浩, 橋爪夏樹, 「統計力学」, 岩波書店, 1978.

55) P. F. Browne, "Mechanism of Gas Breakdown by Lasers", Proc. Phys. Soc., Vol.86, pp.1323-1332, 1965.

謝辞

指導教授として本研究を行う機会を与えてくださり，ご指導をいただきました愛知工業大学電子工学科工学博士山田諄教授に深く感謝いたします。また，本論文の査読をし，ご教示下さいました電子工学科理学博士築島隆繁教授，電気工学科工学博士大橋朝夫教授，機械工学科工学博士林二一教授にお礼申し上げます。

傾斜機能材料の作製評価に関してご指導ご助言をいただきました愛知工業大学電気工学科工学博士渡辺茂男教授，建築学科工学博士比嘉俊太郎教授にお礼申し上げます。レーザ加工に関してご指導ご助言をいただきました愛知工業大学情報通信工学科工学博士内田悦行教授，工学博士古橋秀夫助教授にお礼申し上げます。

電子工学科工学博士津田紀生助手にはご指導ご助言をいただきました。ここにお礼申し上げます。また，山田研究室の大学院生および学生には，討論や実験に協力していただきました。ここにお礼申し上げます。本研究を遂行するにあたり学内外の多くの方々のご指導ご協力をいただきました。ここにお礼申し上げます。

学位論文に関する研究発表論文リスト

[論文題名]	[学会誌名等, 巻号頁, 年月]	[著者名]
I. 学会誌等学術論文		
1 Behavior of Ablation Wave from Functionally Graded Materials by Excimer Laser	Journal of Electrostatics, Vol. 40 & 41, pp. 741-746, 1997. 6	Yoshihisa Uchida Jun Yamada Shigeo Watanabe Niichi Hayashi Hideo Furuhashi Yoshiyuki Uchida Y. P. Kathuria Gerard Touchard
2 傾斜機能材料のエキシマレーザー加工時に生成するプラズマの時間空間分解特性	レーザー研究, Vol. 26, No. 11, pp. 816-820, 1998. 11	内田敬久 山田 諄 渡辺茂男 内田悦行
3 Characteristics of Electron Density in Ablation Plasma Generated from Functionally Graded Material in Excimer Laser	Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, Part 1, No. 7B, pp. 4400-4403, 1999. 7	Yoshihisa Uchida Jun Yamada Hideo Furuhashi Yoshiyuki Uchida
II. 国際会議等学術論文		
1 Excimer Laser Processing of Functionally Graded Materials	4th International Symposium on Functionally Graded Materials, (Tsukuba, Japan), No. P-33-A, Abstracts, p. 138, 1996. 10 Functionally Graded Materials 1996, Elsevier Science B. V., pp. 337-342, 1997. 9	Yoshihisa Uchida Jun Yamada Y. P. Kathuria Niichi Hayashi Shigeo Watanabe Shuntaro Higa Hideo Furuhashi Yoshiyuki Uchida
2 Precise Micro-Material Processing by Excimer Laser Ablation	International Conference on Fibre Optics and Photonics, (Madras, India), No. 01b. 7, Photonics-96, Vol. 1, pp. 71-76, 1996. 12	Yoshihisa Uchida Jun Yamada Shuntaro Higa Y. P. Kathuria Akihiko Tsuboi Shigeo Watanabe Niichi Hayashi Hideo Furuhashi Yoshiyuki Uchida

- | | | | |
|---|--|--|---|
| 3 | Behavior of Ablation Wave from Functionally Graded Materials by Excimer Laser | 8th International Conference on Electrostatics, (Poitiers, France), No.P6-22, 1997.6 | Yoshihisa Uchida
Jun Yamada
Shigeo Watanabe
Niichi Hayashi
Hideo Furuhashi
Yoshiyuki Uchida
Y. P. Kathuria
Gerard Touchard |
| 4 | Characteristic Properties of Ablation Plasma Plumes from Materials Produced by an Excimer Laser | International Symposium on Plasma and Flow Simulation for Materials Processing, (Sendai, Japan), No.P9, Book of Abstracts, pp.49-50, 1997.7, Reports of the Institute of Fluid Science, Tohoku University, Vol.10, pp.203-208, 1997.11 | Yoshihisa Uchida
Jun Yamada
Hideo Furuhashi
Yoshiyuki Uchida |
| 5 | Micro Material Processing by Excimer Laser Ablation | 2nd China-Japan Symposium on Mechatronics, (Chengdu, China), No.B16, Proceedings, pp.275-279, 1997.9 | Yoshihisa Uchida
Jun Yamada
Akihiko Tsuboi
Shizuyasu Ochiai
Yoshiyuki Uchida |
| 6 | Visualization of Ablation Plasma Plumes Produced by an Excimer Laser | 3rd Pacific Basin Lighting Congress, (Nagoya, Japan), No.F1-05-P, Lux Pacifica '97, pp.F18-23, 1997.10 | Yoshihisa Uchida
Jun Yamada
Hideo Furuhashi
Shuntaro Higa
Yoshiyuki Uchida |
| 7 | Characteristics of Laser Ablation Processing for Metal-Ceramic Compound Materials | 3rd China-Japan International Conference on Filtration and Separation, (Wuxi, China), No.H06-022, Journal of Fluid Machinery, Vol.25, No.10, pp.390-394, 1997.10 | Yoshihisa Uchida
Jun Yamada
Niichi Hayashi
Shigeo Watanabe
Hideo Furuhashi
Yoshiyuki Uchida |
| 8 | Laser Processing for Functionally Graded Metal-Ceramic Compound Materials | 4th Special Symposium on Advanced Materials, (Nagoya, Japan), No.CM11, Advanced Materials-4, pp.166-169, 1998.5 | Yoshihisa Uchida
Jun Yamada
Niichi Hayashi
Shigeo Watanabe
Yoshiyuki Uchida |
| 9 | Characteristics of Electron Density in Ablation Plasma Produced by an Excimer Laser from Functionally Graded Materials | 4th International Conference on Reactive Plasmas and 16th Symposium on Plasma Processing, | Yoshihisa Uchida
Jun Yamada
Hideo Furuhashi
Yoshiyuki Uchida |

- (Maui, Hawaii, USA),
No. KW2. 06,
Extended Abstracts,
pp. 281-282, 1998. 10
- 10 Excimer Laser Processing of Ceramic-
Based Functionally Graded Materials 5th International Symposium
on Functionally Graded
Materials,
(Dresden, Germany), No. 27-5,
Abstracts,
p. 99, 1998. 10
Materials Science Forum,
Vol. 308-311, pp. 77-82,
1999. 6 Yoshihisa Uchida
Jun Yamada
Hideo Furuhashi
Shigeo Watanabe
Niichi Hayashi
Shuntaro Higa
Yoshiyuki Uchida
- 11 Spectroscopical Measurements of
Ablation Plasma from Functionally
Graded Materials Produced by Excimer
Laser International Conference on
Phenomena in Ionized Gases,
(Warsaw, Poland), No. P-187,
Proceedings, Vol. 2,
pp. 113-114, 1999. 7 Yoshihisa Uchida
Jun Yamada
Yoshiyuki Uchida
- 12 A Measurement System of Spatial and
Temporal Distribution of Ablation
Plumes Produced by an Excimer Laser 4th Asian/Pacific
International Symposium on
Instrumentation, Measurement
and Automatic Control,
(Beijing, China), No. SAP2-3,
Proceedings, pp. 68-72,
1999. 8 Yoshihisa Uchida
Jun Yamada
Yoshiyuki Uchida

Ⅲ. 紀要論文

- 1 鉄-カオリン傾斜機能材料のエキシマレー
ザ加工に関する研究 愛知工業大学研究報告,
Vol. 32B, pp. 23-30, 1997. 3 内田敬久
山田 諄
渡辺茂男
林 二一
内田悦行

Ⅳ. 学術講演会等論文 (口頭発表論文)

- 1 エキシマレーザによるセラミックスの微細
加工 平成7年電気学会全国大会,
(北海道大学), No. 940,
講演論文集, Vol. 4, p. 4-435,
1995. 3 内田敬久
山田 諄
Y. P. Kathuria
坪井昭彦
内田悦行
- 2 セラミックスのエキシマレーザアブレーシ
ョン 平成7年電気学会産業応用部門
全国大会,
(日立シビックセンター), 内田敬久
坪井昭彦
Y. P. Kathuria

- | | | |
|---------------------------------------|---|---|
| | No. T-45,
講演論文集, Vol. 2, p. T-45,
1995. 8 | 山田 諄
内田悦行 |
| 3 傾斜機能材料のレーザー加工 | レーザー学会学術講演会第16回
年次大会,
(パシフィコ横浜会議センター),
No. 24aⅢ1,
講演予稿集, p. 143, 1996. 1 | 内田敬久
山田 諄
林 二一
Y. P. Kathuria
坪井昭彦
渡辺茂男
比嘉俊太郎
古橋秀夫
内田悦行 |
| 4 モアレ3Dカメラによる傾斜機能材料のレーザー加工面の解析 | 照明学会光放射の応用・関連計
測研究専門部会若手研究者公開
研究会,
(照明学会第一会議室),
No. AR-96-Y08,
講演論文集, pp. 15-16, 1996. 2 | 内田敬久
山田 諄
比嘉俊太郎
内田悦行 |
| 5 傾斜機能材料のレーザー切断ならびにレーザー表面改質 | 平成8年電気学会全国大会,
(早稲田大学工学部),
No. 985,
講演論文集, Vol. 4, p. 4-421,
1996. 3 | 内田敬久
山田 諄
林 二一
渡辺茂男
Y. P. Kathuria
坪井昭彦
古橋秀夫
内田悦行 |
| 6 鉄-カオリン傾斜機能材料のエキシマレーザー加工 | 平成8年電気学会産業応用部門
創立10周年記念全国大会,
(仙台国際センター), No. T-43,
講演論文集, Vol. 2, p. T-43,
1996. 8 | 内田敬久
山田 諄
渡辺茂男
林 二一
内田悦行 |
| 7 ストリークカメラによるエキシマレーザー生成アブレーションプラズマの計測 | 平成8年度電気関係学会東海支
部連合大会,
(豊田工業高等専門学校),
No. 51,
講演論文集, p. 26, 1996. 10 | 内田敬久
山田 諄
古橋秀夫
内田悦行
Y. P. Kathuria |
| 8 傾斜機能材料の作製とレーザー処理 | 平成8年度日本セラミックス協
会東海支部学術研究発表会,
(愛知厚生年金会館), No. C15,
講演要旨集, p. 54, 1996. 11 | 内田敬久
濱口幸久
林 二一
渡辺茂男
古橋秀夫
比嘉俊太郎
山田 諄
内田悦行 |

- | | | | |
|----|---|--|------------------------------|
| 9 | エキシマレーザー生成アブレーションプラズマの特性 | レーザー学会学術講演会第17回
年次大会,
(京都市サテライトパーク),
No. 23a11,
講演予稿集, p. 139, 1997. 1 | 内田敬久
山田 諄
古橋秀夫
内田悦行 |
| 10 | エキシマレーザー生成アブレーションプラズマブルーム計測システムの構築 | 電気学会東海支部第5回若手セミナー「インテリジェント計測システム」若手研究者研究発表会,
(名城大学), No. YS-5-14,
講演資料, pp. 27-28, 1997. 2 | 内田敬久
山田 諄
内田悦行 |
| 11 | エキシマレーザー生成アブレーションブルームの特性 | 1997年度精密工学会春季大会学術講演会,
(日本工業大学), No. M49,
講演論文集, Vol. 2,
pp. 839-840, 1997. 3 | 内田敬久
山田 諄
古橋秀夫
内田悦行 |
| 12 | エキシマレーザー生成アブレーションプラズマの計測 | 平成9年電気学会全国大会,
(同志社大学田辺キャンパス),
No. 155,
講演論文集, Vol. 1, p. 1-184,
1997. 3 | 内田敬久
山田 諄
渡辺茂男
内田悦行 |
| 13 | 傾斜機能材料のエキシマレーザー生成アブレーションプラズマブルームの時間空間分解特性 | 平成9年電気学会産業応用部門全国大会,
(ハイブ長岡), No. 143,
講演論文集, Vol. 3,
pp. 127-132, 1997. 8 | 内田敬久
山田 諄
渡辺茂男
内田悦行 |
| 14 | ストリークカメラによるレーザーアブレーションプラズマブルームの解析 | 平成9年度電気関係学会東海支部連合大会,
(愛知工業大学), No. 33,
講演論文集, p. 17, 1997. 9 | 内田敬久
山田 諄
内田悦行 |
| 15 | エキシマレーザー生成アブレーションプラズマの密度計測 | レーザー学会学術講演会第18回
年次大会,
(筑波第一ホテル), No. 23pIV4,
講演予稿集, p. 171, 1998. 1 | 内田敬久
山田 諄
内田悦行 |
| 16 | エキシマレーザー生成アブレーションプラズマの密度特性 | 平成10年電気学会全国大会,
(慶応大学日吉キャンパス),
No. 71,
講演論文集, Vol. 1, p. 1-80,
1998. 3 | 内田敬久
山田 諄
内田悦行 |
| 17 | エキシマレーザー生成アブレーションプラズマの電子密度特性 | 電気学会東海支部平成10年度第1回プラズマエレクトロニクス若手セミナー, | 内田敬久
山田 諄
内田悦行 |

- (名城大学), 1998. 8
- | | | | |
|----|------------------------------------|---|---|
| 18 | 傾斜機能材料のエキシマレーザ生成アブレーションプラズマの電子密度特性 | 平成10年電気学会産業応用部門全国大会,
(秋田市文化会館), No. 273,
講演論文集, Vol. 3,
pp. 295-296, 1998. 8 | 内田敬久
山田 諄
古橋秀夫
内田悦行 |
| 19 | 傾斜機能材料のXeClレーザ加工時に生成するプラズマの電子密度測定 | 平成10年度電気関係学会東海支部連合大会,
(三重大学), No. 8,
講演論文集, p. 4, 1998. 9 | 内田敬久
山田 諄
古橋秀夫
内田悦行 |
| 20 | セラミックス傾斜機能材料のエキシマレーザ加工特性 | 1998年度精密工学会秋季大会学術講演会,
(北海道大学), No. C33,
講演論文集, p. 112, 1998. 9 | 内田敬久
山田 諄
林 二一
渡辺茂男
内田悦行 |
| 21 | セラミックス系傾斜機能材料の作製と評価 | 平成10年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会,
(愛知厚生年金会館), No. B9,
講演要旨集, p. 25, 1998. 12 | 内田敬久
山田 諄
林 二一
渡辺茂男
比嘉俊太郎
内田悦行 |
| 22 | 傾斜機能材料のエキシマレーザアブレーションプラズマ中の電子密度特性 | レーザー学会学術講演会第19回
年次大会,
(名古屋国際会議場),
No. 28pVI-1,
講演予稿集, p. 85, 1999. 1 | 内田敬久
山田 諄
古橋秀夫
内田悦行 |
| 23 | 傾斜機能材料のエキシマレーザ生成アブレーションプラズマの分光測定 | 平成11年電気学会全国大会,
(山口大学), No. 139,
講演論文集, Vol. 1, p. 1-175,
1999. 3 | 内田敬久
山田 諄
内田悦行 |
| 24 | エキシマレーザアブレーションプラズマの分光計測 | 平成11年度日本分光学会春季講演会,
(東京工業大学), No. 28,
講演要旨集, p. 81, 1999. 6 | 内田敬久
山田 諄
内田悦行 |
| 25 | エキシマレーザアブレーション発光柱の特性と傾斜機能材料加工への応用 | 平成11年度第32回照明学会全国大会,
(四国電力株式会社総合研修所),
No. 134,
講演論文集, p. 221, 1999. 7 | 内田敬久
山田 諄
比嘉俊太郎
内田悦行 |
| 26 | 傾斜機能材料のエキシマレーザ加工特性 | 平成11年電気学会産業応用部門
全国大会, | 内田敬久
山田 諄 |

- | | | |
|---------------------------------------|---|--------------------------------------|
| | (ルネサンス長崎伊王島),
No. 385,
講演論文集, Vol. 3,
pp. 585-586, 1999. 8 | 渡辺茂男
林 二一
内田悦行 |
| 27 傾斜機能材料のエキシマレーザ生成アブレーションプラズマの電子温度測定 | 平成11年度電気関係学会東海支部連合大会,
(中部大学), No. 17
講演論文集, p. 9, 1999. 9 | 内田敬久
山田 諄
内田悦行 |
| 28 セラミックス金属傾斜機能材料のエキシマレーザ加工特性 | 1999年度精密工学会秋季大会学術講演会,
(東北大学), No. L04
講演論文集, p. 464, 1999. 9 | 内田敬久
山田 諄
林 二一
渡辺茂男
内田悦行 |
| 29 傾斜機能材料のエキシマレーザ生成アブレーションプラズマ発光柱の解析 | 溶接学会溶接構造シンポジウム'99,
(大阪大学),
講演論文集, p. 203-298,
1999. 12 | 内田敬久
山田 諄
内田悦行 |