

液相レーザーアブレーション現象の計測および分析

○高田昇治^{A)}、佐々木浩一^{B)}

^{A)}名古屋大学全学技術センター 工学技術系分析物質、^{B)}名古屋大学工学研究科 電子情報システム専攻

1 背景と目的

レーザーアブレーションは、レーザー光をレンズなどでターゲット材に集光照射することによりターゲット表面から中性粒子、イオン、電子、ラジカルなど様々な粒子が放出され、ターゲット表面がエッチングされる現象である。特に、真空中でパルスレーザーを用いた場合には、誘電体薄膜や高分子薄膜などの高機能性薄膜が製膜されており、パルスレーザー堆積法として知られている。また、反応性ガスを雰囲気ガスとして用いた場合には、放出された粒子との反応が粒子の特性を決める鍵となっている。更に、希ガスを用いた場合には、フラーレンやナノチューブなどが生成されることも良く知られている。このように、レーザーアブレーションは気相雰囲気中で行われるのが一般的である。

これに対して、近年、液相レーザーアブレーションによる研究が数多く報告されている[1-5]。この方法では、生成された全粒子を液体の中で捕獲できるために回収率が高く、気相レーザーアブレーションのように高価な真空排気設備などが不要であること等が利点として挙げられる。液体中のターゲットにレーザー照射を行うと、ターゲット前面に高温のアブレーションプラズマが形成され、ターゲットから放出された高エネルギー状態の粒子は、液相と気相の界面で複雑な相互作用を受ける。物理的に生じる現象に液体の化学的な反応を重畳させることが可能であり、特徴あるナノ粒子を生成する方法として、化粧品、宇宙、医療、食品など様々な分野から注目されている。水中レーザーアブレーションでは、光触媒である酸化チタン微粒子や紫外線発光材料として注目されている酸化亜鉛微粒子などの酸化物ナノ粒子が生成されている[6-7]。しかしながら、レーザーアブレーション現象の詳細な解明や理解はまだ十分ではない。我々は、これまでに、液体の媒体として水及び液体窒素を用いて、レーザーアブレーション現象の計測、表面改質されたターゲット表面や生成された微粒子の分析を行ってきた[8]。本報告では、これまで得られた成果の中で、分析技術を中心として工夫をした点や失敗した点について報告する。

2 実験装置

実験装置の詳細は、文献 [3,4,8] に報告されているのでここでは簡単に述べる。本実験では、液体として液体窒素と水を用いている。液体窒素の実験では、レーザー入射用窓やアブレーションプラズマからの発光を観測するための窓が曇らないように、魔法瓶のような二重構造を有するステンレス容器で構成された実験装置を作製した。レーザーには、波長 1.06 μm の YAG レーザーを使用し、そのレーザー光はレンズを通して液体中のターゲットに集光照射された。YAG レーザーのパルス幅と繰り返し周波数はそれぞれ 6 ns と 10 Hz であった。また、ターゲット表面におけるレーザー光のフルエンスは 1-10 J/cm^2 であった。本報告では、ターゲットとしてチタンとカーボンを用い、ターゲットの損耗を抑えるために、レーザー照射中ターゲットを上下に移動させている。ターゲット前面に形成されるアブレーションプラズマからの発光は、観測窓から ICCD カメラおよび分光器を用いて調べられた。レーザー照射後の発光強度の時間依存性、アブレーションプラズマ中のガス温度や衝撃波の様子などが調べられた。一方、生成された粒子は、液体を自然乾燥させた跡、注意深く回収された。回収した粒子の分析には、XRD、XPS、SEM-EDS、TEM、Hardness meter を用いた。

3 実験結果と考察

液体窒素雰囲気中でチタンをレーザー照射した場合の発光の時間変化を ICCD カメラで観察した結果を図で示している。このときのレーザー強度は 1.7 J/cm^2 であった。レーザー照射後、カメラで発光が観測され始める時間を 0 秒として、左図より 4 ns, 12 ns, 24 ns 経過後の発光の様子を示している。図のサイズは縦横 512 pixel であり、3.6 mm に対応している。図では、各画像の発光強度の最大値は異なっており、その最大値のレーザー照射後の時間変化を左下の図の破線で示している。この図より、レーザー照射から約 12 ns で最大となりその後、減少しているのがわかる。また、各画像の最大発光強度の点を通るように x 軸を設定し、この x 軸に沿った発光強度分布の半値全幅(FWHM)を求め、レーザー照射からの遅れ時間の関数として示したのが左下図の実線である。このグラフより、レーザー照射後数 ns でアブレーションプラ

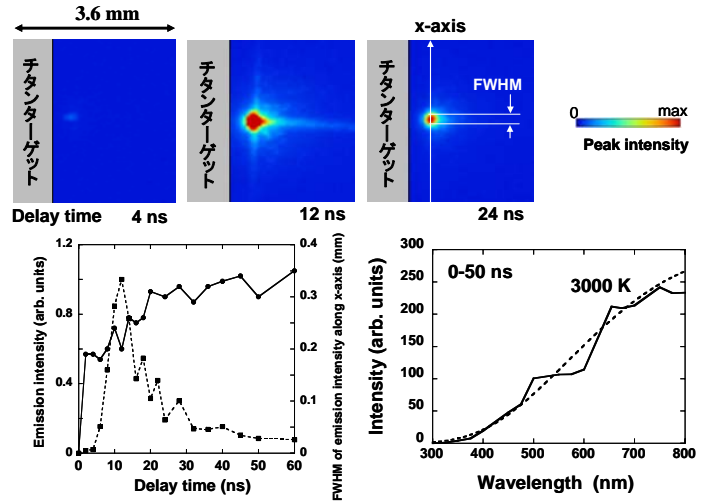


図 アブレーションプラズマの観察

上図: ICCD カメラによって観察されたアブレーションプラズマの発光画像 (左図から発光開始からの遅れ時間は、それぞれ 4 ns, 12 ns, 24 ns.) 左下図: 発光強度の最大値と発光強度分布の半値全幅の時間変化。右下図: アブレーションプラズマのガス温度評価

ズマ領域は急激に広がり、その後緩やかに広がっていくことがわかった。このプラズマ領域の拡大は約 $1 \mu\text{m}$ まで維持されることもわかった。更に、分光器を用いて、発光の分光計測を行った。得られたスペクトルは標準光源を用いて感度の較正が施された。その結果、右下図の実線で示したように、測定波長範囲で線スペクトルは観測されないで、ブロードなスペクトルが観測された。そこで、このスペクトルを、黒体放射によるものと仮定し、プランクの熱輻射式より温度を算出した結果を右下図の破線で示している。レーザー照射後 50 ns までの時間帯において 3000 K という値が得られた。その他のレーザーアブレーション現象の測定や生成された微粒子の分析結果に関する報告は、当日口頭で発表する。

参考文献

- [1] H. Usui, T. Sasaki, and N. Koshizaki: Appl. Phys. Lett. 87, 063105 (2005).
- [2] T. Sakka, K. Saito, Y. H. Ogata: Appl. Surf. Sci. 197-198, 246 (2002).
- [3] N. Takada, H. Ushida, and K. Sasaki: Proc. 8th Int. Conf. Laser Ablation, Banff, 2005, p. 140.
- [4] N. Takada, H. Ushida, and K. Sasaki: to be published in J. Phys. Conf. Series.
- [5] I. Umezu, H. Minami, H. Senoo and A. Sugimura: Proc. 8th Int. Conf. Laser Ablation, Banff, 2005, p. 268.
- [6] H. Ushida, N. Takada, and K. Sasaki: Proc. 8th Int. Conf. Laser Ablation, Banff, 2005, p. 323.
- [7] C.H. Liang, Y. Shimizu, T. Sasaki and N. Koshizaki: Appl. Phys. A 80, 819 (2005).
- [8] N. Takada, H. Ushida, and K. Sasaki, Proc. 6th Int. Conf. Reactive Plasma and 23rd Symposium on Plasma Processing, Sendai, 2006, p. 789.