

レーザーアブレーション概説

玉木 哲也

1 はじめに

レーザーアブレーションとは一般的に、固体（または液体）材料にある大きさ（しきい値）以上の強度を持ったレーザー光を照射したとき、材料表面を構成する物質が原子、分子、イオン、クラスター、電子などの様々な形態で爆発的に放出され材料表面が除去される現象の総称である。このレーザーアブレーションの応用は材料加工（ミクロンオーダーの穴あけや切断）、材料製作（薄膜形成や微粒子・クラスターの作製）、分析（固体試料のサンプリング）、医療（角膜形成術や血管形成術）、エネルギー（レーザー核融合）、光源（真空紫外光～X線の発生）と多岐にわたる¹⁾。レーザーの短波長化、短パルス化、高出力化や周辺デバイスの高機能化はもとより、レーザー発振器の安定化や低価格化といった光技術の発展がこれらの応用技術の実用化に大きく寄与している。本稿ではレーザーアブレーションのメカニズムを概説し、関連するレーザーパラメータの解説を行う。

2 レーザーアブレーションのメカニズム

レーザーアブレーションは光と物質の相互作用により生じる。その原理は実際に用いるレーザー（光）の特性と材料（物質）の特性により複雑である。レーザーにおいては波長、パルス幅、エネルギー密度など、材料においては吸収係数、表面状態、組成などがレーザーアブレーションによって生じる挙動を決定する重要なパラメータとなる。レーザーアブレーションのメカニズムはこれらのパラメータに依存して多様に変化するため、包括的に解説することは容易ではない。本稿では対象物質として金属や半導体材料を想定してレーザーアブレーションのメカニズムについて概説する。

材料にレーザーが照射されたとき、レーザー光は材料と相互作用することで、反射、吸収、透過される。その割合は、材質だけではなく、レーザーの波長、パルス幅、エネルギーなどに強く依存する。材料が金属の場合、価電子帯に自由電子が多数存在し、レーザー光は波

長によらず自由電子によって強く吸収される。これに対し半導体や誘電体ではレーザー光の光子エネルギーがそのバンドギャップより大きい場合に強く吸収される。一般に光子エネルギー E と光の振動数 ν 、波長 λ には式 (1) のような関係がある。

$$E = h\nu = hc/\lambda \dots\dots\dots (1)$$

ここで h はプランク定数、 c は光速である。この式から波長が短いほど光子エネルギーは大きいことがわかる。光子エネルギーがバンドギャップよりも大きければ、1光子による励起が生じる（図1 (a)）。一方、レーザーのパルス幅がフェムト秒オーダーの超短パルスとなると、図1 (b) のように光子エネルギーがバンドギャップより小さくても、短い時間間隔で入射する複数の光子により電子が励起され吸収が生じる場合がある。このような現象を多光子吸収という。

光子エネルギーを吸収した電子は、そのエネルギーをフォノンを介して原子（格子）に伝達し、格子振動が励起される（温度が急激に上昇する）。温度が融点に達すると熔融層ができ、さらに温度が上昇すると格子を構成する原子の蒸発が起こる。これらに次いで、一部原子のイオン化により誘起プラズマが生成され、同時に発生する圧力波により熔融層が飛散し材料表面が除去される。電子・格子の衝突緩和時間は数ピコ秒（ps）以内であるため、それよりも短い時間のパルス幅を持つレーザーを照射した場合は、電子温度が格子温度よりも高い非平衡状態となる。

このように光子吸収以降の過程はレーザー光のパルス

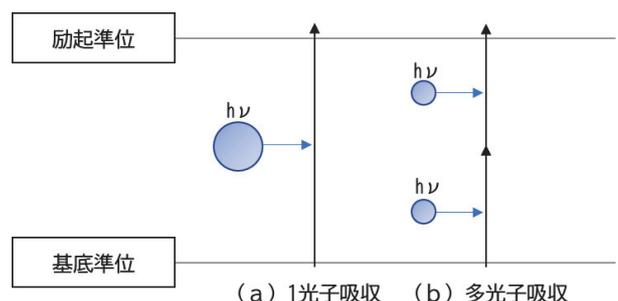


図1 光子吸収過程の概念

幅により異なるが、いずれも急激な温度上昇により固体から液体、気体と相変化が生じ、アブレーションが起こる。レーザー光のパルス幅の違いにより熱拡散や誘起プラズマによるエネルギー損失の度合いが異なるためパルス幅はレーザーアブレーションにおいて最も重要なパラメータの一つである。

3 レーザーアブレーションにおけるパラメータ

レーザーアブレーションにおけるパラメータは(1)レーザー特性のパラメータ、(2)集光系および走査系のパラメータに大別される。光技術の進歩により、材料特性や目的に合わせた多様なパラメータを選択することが可能となった。多くのレーザーアブレーション装置では上記のパラメータがある範囲内で変更できる構成になっているが、当然ながら搭載しているレーザー発振器やデバイスの能力を超えたパラメータを選択することはできない。装置選定の段階で目的に見合ったパラメータ設定が可能な装置を選ぶことが重要となる。本章では装置選定およびパラメータ決定の一助となるよう各種パラメータの解説を行う。

3.1 レーザー特性のパラメータ

3.1.1 波長

レーザーアブレーションで用いられるレーザーの波長は短いもので193nmの紫外域(ArFエキシマレーザー)、長いもので1064nmの赤外域(YAGレーザー)である。チタンサファイアやイッテルビウム(Yb)をドープしたレーザー媒質を使用したフェムト秒レーザーは、それぞれ800nm、1030nm付近の赤外域に中心波長をもつ。非線形結晶を用い波長変換を行うことで波長を1/2、1/3、1/4、1/5と短くすることができる。波長変換を行う前の光を基本波、波長変換を行った光をそれぞれ第2高調波、第3高調波、第4高調波、第5高調波と呼ぶ。図2にレーザーアブレーションで一般的に

用いられるレーザーと波長を示す。

前述の通り、波長が短い光の方が光子エネルギーが大きく、多くの材料に対して吸収率の優位性が見られる。また波長が短いほど回折限界集光スポット径(理想的なレンズで集光した際の最小スポット径)が小さくなる。つまり空間分解能という点でも波長が短い方が優位であるといえる。しかし、波長変換を行う際、基本波の有するエネルギーをそのまま保持して波長を短くできるわけではなく、変換効率はおおむね第2高調波で50%、第3高調波で25%、第4高調波で10%程度に減弱する。短波長かつ高パルスエネルギーを持つレーザーは装置コストおよび装置サイズの増大につながるため、ターゲットとなる材料のアブレーションしきい値と集光スポット径を考慮して、必要なスペックの装置を選定することが重要である。

3.1.2 パルス幅

レーザーはその発振動作から、CW(Continuous Wave)レーザーとパルスレーザーとに分類される。図3に示す通り、CWレーザーは一定のパワーで連続してレーザーが出力され、パルスレーザーは一定の周期で断続的にレーザーが出力される。レーザーアブレーションでは高強度のレーザー光を要するために、パルスレーザーが用いられる。断続的に照射されるレーザー1パルスの発光時間を示すものがパルス幅であり、通常、半値全幅を用いて表す(図3(c))。

レーザーアブレーション装置でよく用いられる、YAGレーザーやエキシマレーザーは1~10ナノ秒(ns)程度のパルス幅を有し、チタンサファイアやYb系のレーザー媒質を用いたフェムト秒(fs)レーザーは200fs程度のパルス幅を有する。

レーザーアブレーションにおいて、パルス幅の影響が最も大きく現れるのが熱的影響である。電子・格子の衝突緩和時間は数ps以内であるため、パルス幅がそれよ

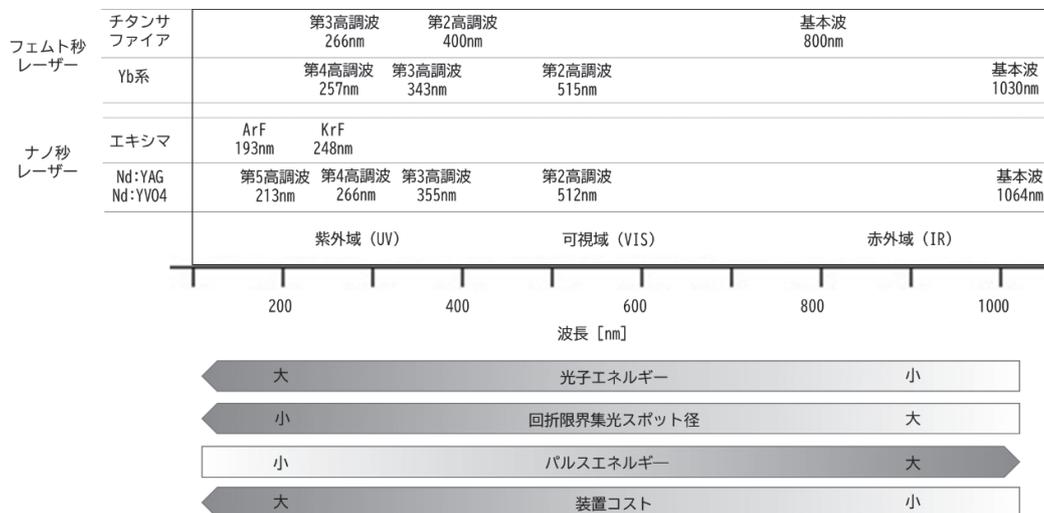


図2 レーザーアブレーションに用いるレーザーと波長

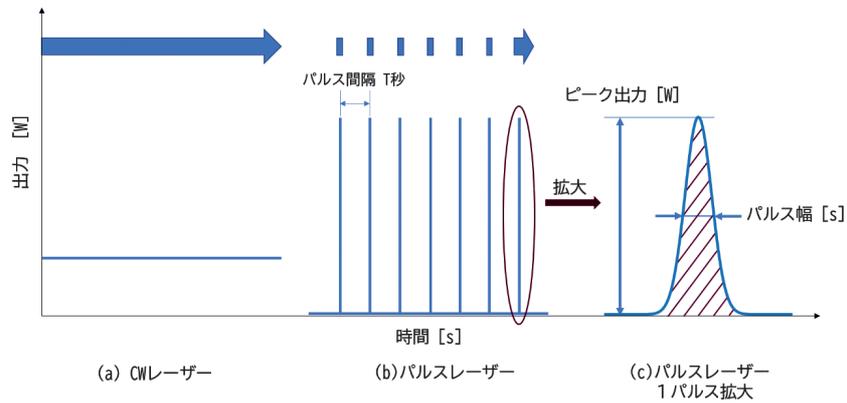


図3 発振方式によるレーザーの違い

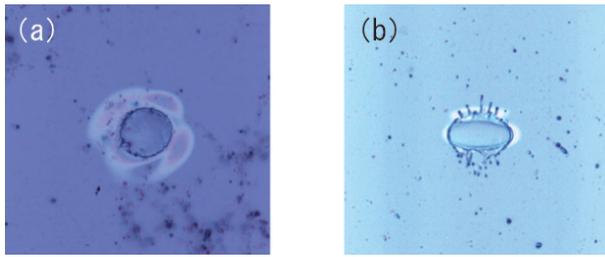


図4 (a) フェムト秒レーザーと (b) ナノ秒レーザーによるSiのアブレーション

りも短い場合は熱伝導によるエネルギー損失を無視できる。図4にパルス幅200 fsと1 nsのレーザーをSiに照射した時の試料表面の様子を示す。波長はいずれも260 nm近傍の紫外領域のレーザーを用いている。ビーム形状の違いにより穴形状に差異が生じているが、注目すべきは照射部周囲の状態である。フェムト秒レーザーではレーザー照射部と非照射部の境界が比較的明瞭になっているが、ナノ秒レーザーでは熔融層の飛散が見とれる。熔融・飛散により生成した“液滴”は大きなサイズを持つため信号の不安定化の原因や、マトリックス効果の増大の原因となる²⁾。図5にフェムト秒レーザーとナノ秒レーザーでガラス標準物質 (NIST SRM614) をアブレーションした時にICP-MSで観測される信号強

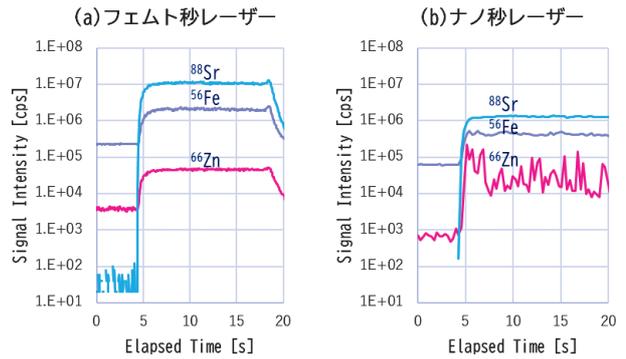


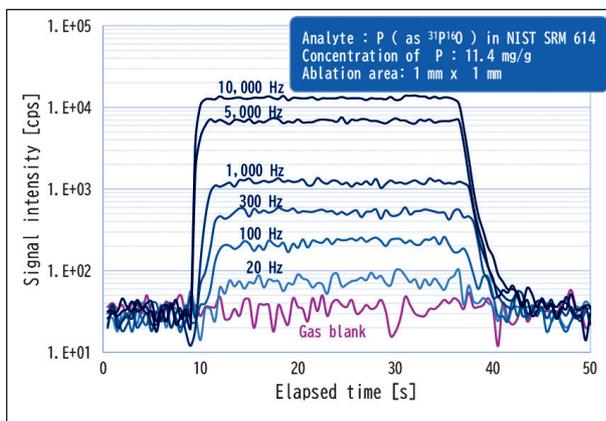
図5 NIST SRM614の信号強度プロファイル比較

度プロファイルの比較を示す。特に垂鉛ではフェムト秒レーザーの方が信号が安定していることが見てとれる。

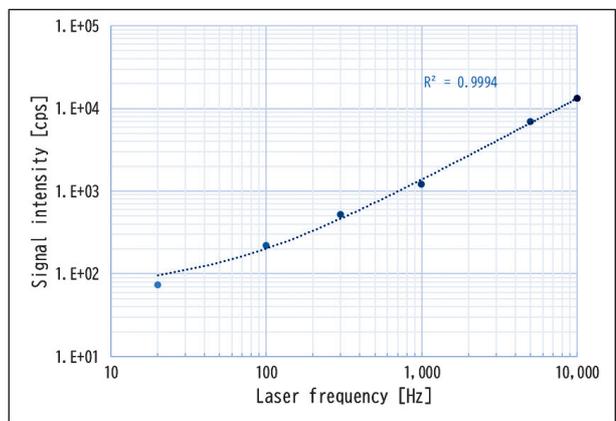
フェムト秒レーザーのコストは数年前と比較し、かなり下がってきてはいるが、ナノ秒レーザーと比べると高価である。ターゲットとする試料や元素、信号安定性に応じてパルス幅を選定することで装置コストを抑制できる可能性がある。

3・1・3 繰り返し周波数

パルスレーザーにおいて、1秒間に出力されるパルス数を表す。1秒間に100パルス出力するものは繰り返



(a) 繰り返し周波数変更時の信号強度



(b) 繰り返し周波数と信号強度の関係性

図6 繰り返し周波数と信号強度の関係
NIST SRM614中のリン(含有量11.4 mg/g)の測定

し周波数が 100 Hz でパルス間隔は 10 ms, 10000 パルス照射するものは繰り返し周波数が 10 kHz, パルス間隔が 100 μ s となる. パルス間隔 T と繰り返し周波数 f の関係は $f=1/T$ となる. 同じエネルギーで比較した場合, 繰り返し周波数が高い方が単位時間当たりの照射パルス数が多く, アブレーションによる試料の除去体積も大きくなる. 質量分析 (LA-ICP-MS など) においては, これは分析時間の短縮につながるだけでなく, 低濃度成分の分析にも有効である (図 6). 繰り返し周波数は一定範囲内で変更可能な装置が多いが, 繰り返し周波数の変更と同時に最大パルスエネルギーも変化する場合が多い. このとき, 一般的に繰り返し周波数が高くなると最大パルスエネルギーが低くなる傾向にある. 高調波を利用している場合, 変換効率の低下にもつながるので特に注意が必要である.

3・1・4 パルスエネルギー

一つのパルスについてのパワーと時間の積分, すなわちパルスの面積を表す. 図 3 (c) の斜線部がパルスエネルギーを表す. レーザーアブレーションにおいてパルスエネルギーはアブレーション深さや熱影響に係る重要なパラメータであるが, 照射スポット径は考慮されていない. 同じパルスエネルギーでも照射スポット径が大きいものと小さいものではエネルギー密度が異なり (図 7) アブレーションの結果に差異が生じることに注意されたい.

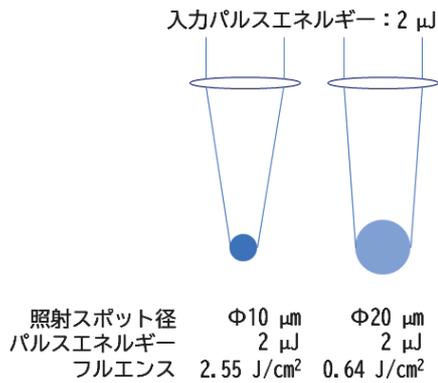


図 7 パルスエネルギーとフルエンス

3・1・5 フルエンス

パルスエネルギーを照射スポット面積で割ったものをフルエンスといいエネルギー密度を表す. フルエンスはアブレーションしきい値を示す際やアブレーション効率を評価する際に用いられる. アブレーションしきい値は材料, パルス幅, 波長により異なり, 小さいものでは 0.2 J/cm² 程度, 大きいものでは 5.0 J/cm² 程度のフルエンスとなる. フェムト秒レーザーとナノ秒レーザーを用いて Si のアブレーション効率 (1 パルスで掘削される深さ) を比較した結果を図 8 に示す. 中心波長はいずれも 260 nm 近傍の紫外領域である. フルエンスが小さい領域では, ナノ秒レーザーは熔融により材料の大部分を除去するためアブレーション効率は高くなる. フルエンスが大きくなるとフェムト秒レーザーでも熱影響の増大に伴う熔融が生じ, アブレーション効率に大きな差がなくなる.

3・1・6 出力

レーザーにおいて出力は, 平均出力とピーク出力の 2 種類が存在する. 平均出力 (P_{ave}) は 1 秒間のエネルギーの積算値を表し, パルスエネルギー E , 繰り返し周波数 f としたとき $P_{\text{ave}} = Ef$ となる. ピーク出力はパルスエネルギーをパルス幅で割ったものである. パルスエネルギーを 10 μJ としたとき, パルス幅 200 fs と 1 ns での時間的エネルギー分布とピーク出力の違いを現したのが図 9 である. 一般的に出力というと平均出力を指すことが多い.

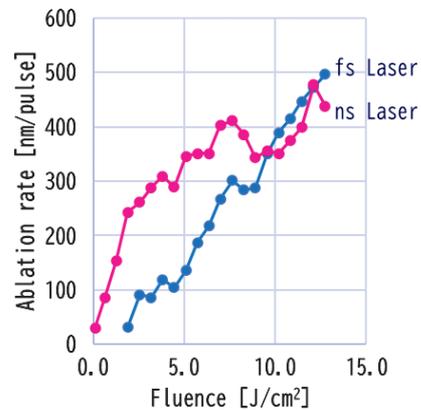


図 8 アブレーション効率

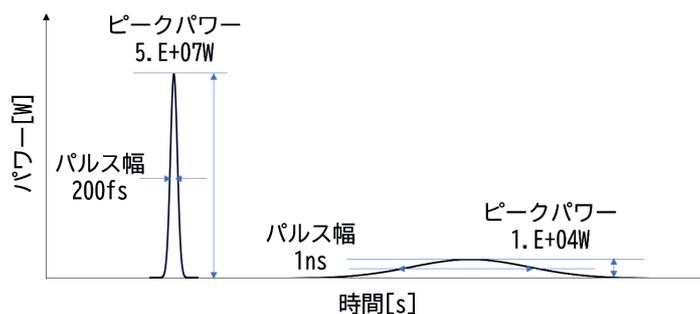


図 9 フェムト秒レーザーとナノ秒レーザーのピーク出力比較

3・1・7 ビーム特性

一般的にレーザーは理想的なガウス分布に沿った放射強度プロファイルを持つガウシアンビームである。この時、ビーム品質の指標として M^2 値が用いられる。 M^2 が 1 の時、集光したビームは回折限界スポット径となり、値が大きくなると集光スポット径も大きくなる。 M^2 が 1.3 の場合、集光スポット径は回折限界スポット径の 1.3 倍となる。また図 6 のようにアブレーションにより除去される試料表面の形状はビームの強度分布に依存するため、分析や加工において高い空間分解能が求められる場合には、強度分布およびビーム形状にも留意する必要がある (図 10)。縦横比の異なる楕円形状のビームを照射した場合、図 4 (b) のように除去形状も楕円となる。

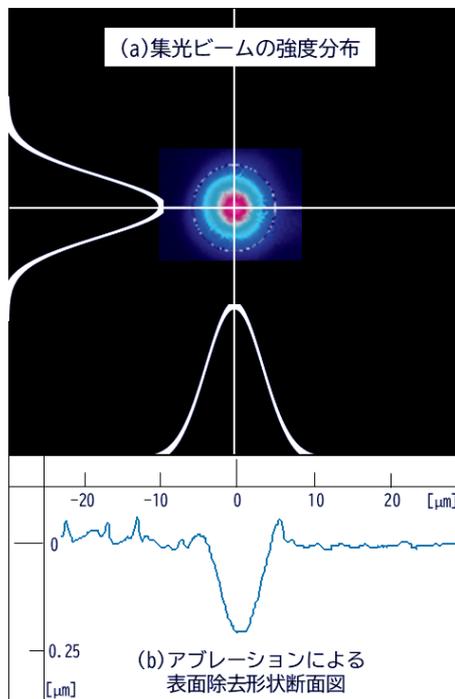


図 10 集光ビームの強度分布 (a) とアブレーションによる表面除去形状 (b)
(材料: Si, パルス幅: 200 fs, 波長: 256 nm)

3・2 集光系および走査系のパラメータ

3・2・1 集光スポット径

レーザーアブレーションはしきい値以上のフルエンスを持つレーザー光を材料に照射することにより生じる。フルエンスはパルスエネルギーを集光スポット面積で割ったものであるため、集光スポット径は重要なパラメータとなる。また分析においても集光スポット径は平面分解能に寄与する重要なパラメータとなる。ただし、集光スポット径が小さくなると 1 パルスでの除去体積が小さくなり、検出器に導入される微粒子 (エアロゾル) の量も減少し、信号強度が低下する点も考慮する必要がある。

ガウシアン近似の強度分布を持つレーザー光では集光

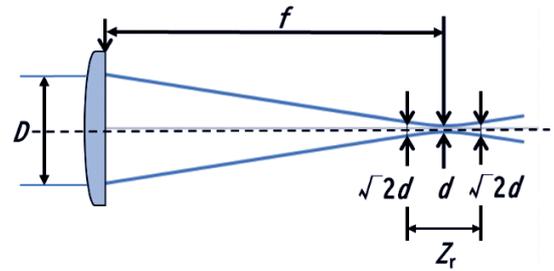


図 11 集光スポット径とレイリー長

スポット径 d は波長 λ 、レンズ焦点距離 f 、集光前のビーム径 D とすると以下の式 (2) で求められる。

$$d = 4\lambda f M^2 / \pi D \dots\dots\dots (2)$$

この式から、波長が短く、ビーム品質が良いレーザー光を大きく広げ、焦点距離の短いレンズで集光することにより小さい集光スポット径のレーザー光を作ることができることがわかる。波長 (λ) およびビーム品質 (M^2) はレーザー発振器に固有と想定した場合 (波長は可変の場合もあり)、レンズへの入射ビーム径調整および集光レンズの焦点距離を選択することで任意の集光スポットサイズを得ることができる。複数の集光スポット径を用いる場合、集光レンズの切り替え (f の変更) やレンズへの入射ビーム径 (D) を変更する機構を有する装置を選定する必要がある。

集光スポット径が小さくなるとレイリー長 (Z_r) も小さくなる。レイリー長はビームの断面積が集光点における断面積の 2 倍になる位置とビームの集光点との距離の 2 倍で以下の式 (3) で求められる。

$$Z_r = \pi d^2 / \lambda \dots\dots\dots (3)$$

レイリー長は焦点深度と同義で、短いほどレーザー照射位置が集光点からずれた時の影響が大きくなる。材料表面に凹凸がある場合や深さ方向への分析を行う際はレイリー長が長い方が優位となる。

ここまで集光光学系での集光スポット径調整に関して述べてきたがレーザーアブレーション装置の多くはマスク結像により集光スポット径調整を行っている。電動のステージまたはレボルバーに任意のサイズのマスクを複数搭載することで集光スポット径を可変とする方式である。この方式は容易に集光スポット径を変更できる利点があるがマスクによるエネルギー損失という欠点がある。

また最近では回折光学素子 (DOE: diffractive optical element) や屈折光学素子 (ROE: refractive optical element)、または LCOS (liquid crystal on silicon) のような空間光位相変調器を用い、集光スポット径や形状、強度分布を制御する方式が実用化されている。コスト面や耐久性、汎用性等それぞれの方式で一長一短があるため目的に応じ方式を選択すると良い。

3・2・2 走査方式

集光したレーザー光を材料表面上で移動させる方式として、(1) レーザー光は固定して材料を動かすステージ走査方式と (2) 材料を固定してレーザー光を動かすレーザー走査方式がある。レーザー走査方式では一般的にガルバノスキャナが用いられる。二つの方式の特長を表1にまとめる。この二つの方式を複合することも可能である。

表1 ステージ走査方式とレーザー走査(ガルバノスキャン)方式の比較

走査方式	ステージ走査	レーザー走査
走査速度	低速	高速
走査範囲	数十 mm ~ 100 mm	数十 mm
集光方式	対物レンズ	θ レンズ
集光スポット径	サブ μm ~ 数百 μm	数 μm ~ 数十 μm
焦点深度	浅い	深い

3・2・3 走査速度, スポット間距離, 移動速度

レーザーアブレーションで用いるパルスレーザーは繰り返し周波数により決められた周期でレーザーを照射する。走査方向に対して材料表面上にどの間隔でレーザーを照射するか(スポット間距離)を決めるパラメータが走査速度となる。走査速度 V (mm/s), 繰り返し周波数 f (Hz) としたとき, スポット間距離 S_d (mm) は以下の式 (4) で求められる。

$$S_d = Vf \dots \dots \dots (3)$$

スポット間距離が集光スポット径より大きい場合, レーザーが照射されずに除去されない箇所が残る。また, レーザー照射面にレーザー光の強度分布に応じた凹凸が生じ面精度(平面度)が悪くなる。逆にスポット間距離が集光スポット径より小さい場合はスポット同士が重なり各点での除去深さが増大する(図12)。

ガルバノスキャナを用いた技術では, 複数の試料に対し短時間内にレーザー照射を行い, アブレーションにより生じた微粒子を混合する手法(solid nebulization)も

報告されている³⁾⁴⁾。これは, 濃度の異なる標準試料を任意の比率でアブレーションし, 生じた微粒子を混合することで, 固体試料に対して標準添加法や内標準法の適用を可能にするというものである。アブレーションにより生じる微粒子を均一に混合するためには試料間を高速で移動できるガルバノ光学系が必須である。

3・3 照射条件の最適化

ここまでレーザーアブレーション装置の各種パラメータの解説を行ってきた。多くのパラメータは装置固有の調整範囲を持つため装置選定を誤ると目的の分析や加工を行うことができないので注意が必要となる。

パルス幅はナノ秒レーザーではほぼ固定, フェムト秒レーザーの多くは数百 fs ~ 数 ps の範囲で可変のものが多く, パルス幅を延伸するメリットが少ないため最小値で使用するのが良い。ナノ秒レーザーとフェムト秒レーザーのどちらを使用するかは熱影響および材料の光吸収特性を考慮し, 選択する。波長も複数の高次高調波を取り出すことができるレーザー発振器が存在するが, 集光レンズや出力を制御するアッテネータ, ビーム径を調整するエキスパンダ等の構成部品を広帯域(広波長域)に対応させるとコストとエネルギー損失の増大につながるため最短波長に固定するのが良い。

集光スポット径は平面分解能に合わせて選定する。ただし平面分解能と分析時間はトレードオフの関係にあり大面積を高分解能で分析する場合, 数十時間を要する場合もあるので事前に処理時間を見積もり許容できる範囲にあるか確認を行うことが必要である。集光スポット径を分析や加工の目的に応じて変更したい場合は, 集光レンズの切り替え機構やビーム径の可変機構, マスク結像によるビーム整形機構を適用する。またガルバノスキャナにより任意の範囲内に均等かつ高速にレーザー照射することで集光スポット径を拡大することと同等の効果が期待できる。

集光スポット径が決まれば材料固有のアブレーション効率に応じて必要なフルエンスとなるようパルスエネルギーを決定する。アブレーション効率は材料, パルス

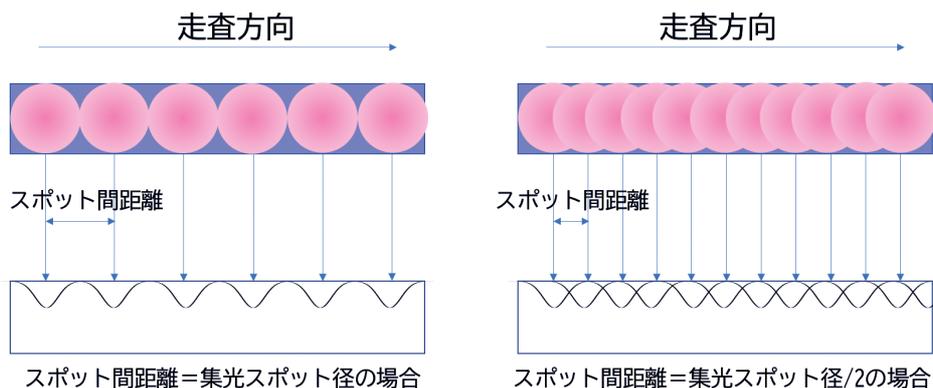


図12 スポット間距離の最適化

幅、波長により異なるため実測により確かめるのが好ましい。フルエンスを大きくすると除去深さも大きくなるがある範囲を超えると熱影響が生じる場合がある。そのため深さ方向に分析を行う場合、フルエンスを上げるのではなく同じ範囲を複数回繰り返し照射する方法で行う。繰り返し周波数は単位時間あたりの信号強度に影響するため測定精度を考慮して最適化を行う。最後に集光スポット径と繰り返し周波数に応じて目標のスポット間距離となる走査速度を決定する。

4 ま と め

本稿ではまずレーザーアブレーションのメカニズムに関して簡易的なモデルでの概説を行った。レーザーアブレーションはレーザー特性および材料特性により大きく異なるため、詳しくは文末の参考文献を参照されたい。次にレーザーアブレーションにおけるパラメータに関して、一部分分析データを交えて解説を行った。レーザーアブレーションは同一条件での再現性が高い。このため一度最適なパラメータが決まれば同じ条件を用いて繰り返し安定した測定を行うことが可能である。また近似の条件であれば既存パラメータの一部を変更しただけで簡単に最適化を行うことができる。今後、照射条件のデータベースやシミュレータによりパラメータの最適化に要する時間を短縮することが望まれる。レーザー発振技術は

日進月歩である。最近 10 年でレーザー装置は様々な機器分析装置の性能向上に大きく貢献してきた。レーザーの進歩は、微量成分の高感度・高精度分析において大きな役割を演じ、最先端の分析手法を誰もが活用できることにも大きな貢献を果たしている。今後も最先端分析機器の性能向上に、レーザー技術が広く活用されるものと考えられる。

文 献

- 1) 堀田和明：“レーザーアブレーションとその応用”，電気学会編，(1999)，(コロナ社)。
- 2) T. Hirata, Y. Makino, M. Fujimoto, Y. Kuroki, K. Takahashi : *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **67**, 161 (2019)。
- 3) T. D. Yokoyama, T. Suzuki, Y. Kon, T. Hirata : *Analytical Chemistry*, **83**, 8892 (2011)。
- 4) Y. Makino, Y. Kuroki, T. Hirata : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **34**, 1794 (2019)。



玉木 哲也 (Tetsuya TAMAKI)
ファブインスツルメンツ株式会社 (〒153-0063 東京都目黒区目黒 1-4-16 目黒 G ビル 7F).
E-mail : tamaki@fab-inst.com

会 員 の 拡 充 に 御 協 力 を !!

本会では、個人（正会員：会費年額 9,000 円＋入会金 1,000 円，学生会員：年額 4,500 円）及び団体会員（維持会員：年額 1 口 79,800 円，特別会員：年額 30,000 円，公益会員：年額 28,800 円）の拡充を行っております。分析化学を業務としている会社や分析化学関係の仕事に従事している人などがお知り合いにおられましたら、ぜひ本会への入会を御勧誘くださるようお願い致します。

入会の手続きなどの詳細につきまして、本会ホームページ (<http://www.jsac.jp>) の入会案内をご覧ください。

◇〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号 (公社)日本分析化学会会員係

[電話：03-3490-3351, FAX：03-3490-3572, E-mail：memb@jsac.or.jp]