

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289244

研究課題名(和文) 高輝度コヒーレント軟X線による新しい超微細レーザー加工技術の確立

研究課題名(英文) Development of new technique of laser fine fabrication by use of coherent intense soft x-rays

研究代表者

河内 哲哉 (Kawachi, Tetsuya)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・室長代理

研究者番号：40343941

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,400,000円

研究成果の概要(和文)：近年、高輝度軟X線パルスを物質に照射した際の物質のアブレーションしきい値が光学レーザーに比べて極端に低くなることや、低照射強度領域で試料表面に均一なナノ構造が形成されることなど、従来のレーザー加工の枠を打ち破る可能性を持つ全く新しい現象が発見されている。しかし、これらの現象の根幹となる軟X線と物質の間の詳細な物理プロセスはまだ解明されていない。本研究では、これまでの我々の研究を更に進め、高輝度軟X線と物質の相互作用を定性的に明らかにすることで材料表面のナノ構造形成プロセスを解明する。

研究成果の概要(英文)：Recently new phenomena on the interaction of EUV light sources with matter such as extremely low ablation threshold of the substances illuminated by high brilliant soft x-ray pulse and nano-scale surface modification of substances under the low intensity exposure of the soft x-rays have been discovered, and they have a potential to strongly improve the existing laser fabrication techniques. However, the mechanism of these interesting phenomena has not been understood yet. In this study, we will proceed our research activity to understand qualitatively the fundamental process in the interaction between soft x-rays and matter and to clarify the decisive mechanism of the generation of nano-scale structure on the surface.

研究分野：高強度レーザー

キーワード：材料加工 量子ビーム 高性能レーザー 高輝度X線

1. 研究開始当初の背景

レーザーによる微細加工技術は、これまで、可視・赤外域のレーザーを用いて調べられてきた。レーザー微細加工の精度を更に高める方法のひとつは、より短波長の光、すなわち軟X線～X線領域の光を利用することであり、この波長域を用いたレーザー加工技術を確立すれば、従来の枠を超えた超微細加工が可能になる。一方、近年の超短パルスX線源の急速な発達、ピコ秒(10^{-12} s)からフェムト秒(10^{-15} s)領域の高輝度軟X線の利用を可能にしており、今まさに、これらの光源と物質の相互作用の研究や、材料加工への応用を行う土壌が整いつつある。

可視・赤外レーザーによる物質のアブレーションが、初期の光吸収で加熱された表面が更にレーザーの逆制動放射過程で加熱され、格子結合が切れた個々の原子が蒸発していく描像なのに対して、軟X線の特徴は、(1)物質への侵入長が極端に短い(~ 10 nm)ことと、(2)物質との相互作用は主に光電離過程であり、その際に100 eV程度の高エネルギーの光電子が生成されることの二点である。したがって、超短パルス軟X線を試料に照射すれば、試料表面付近の非常に狭い領域に瞬時のうちに高温状態を作り出すことができる。我々は、この点に着目し、波長13.9 nm、パルス幅7 psの軟X線レーザーパルスをLiFおよびSi等の試料に照射した。その結果、アブレーションに必要な照射フルエンス(しきい値)が可視域のレーザーの場合に比べて2～3桁小さくなる(5 mJ/cm²)ことを世界で初めて見いだした。更に、様々な材料への軟X線レーザー照射実験を行い、アルミ等のある種の金属試料を低フルエンス($5-10$ mJ/cm²)で照射した際に、試料表面にほぼ均一に80-120 nmの大きさの円柱構造が形成されるなど、全く新しい現象も発見した。しかしながら、その根幹となる高輝度軟X線と物質の相互作用は、十分に理解されておらず、これらの新しい現象のメカニズムを説明するまでには至っていない。

上記の結果は、高輝度軟X線を利用することで、全く新しい物質加工技術が生み出される可能性を示している。例えば、可視・赤外の超短パルスレーザー加工の精度は、レーザーの集光サイズ(波長～数 μ m)と、照射直後の熱伝導による集光領域周辺の改変(銅の場合で300 nm程度)で決まるが、超短パルス軟X線レーザーの場合には、(1)波長が短いので集光径を1/10以下にできるうえに、(2)加工に必要な照射フルエンスが2～3桁も小さいので、照射直後の周辺への熱伝導の影響を小さくすることができる。その結果100 nmを切る超微細加工が可能となる。更に、低照射フルエンス領域でのアルミ等の材料表面に形成されるナノ構造形成は、従来にない微細構造を作り出す表面加工技術となる可能性を秘

めている。これらの可能性を実用的な技術として世界に先駆けて具現化するためには、最小の加工幅や所定の加工深さを得るための最適な軟X線照射条件の確立や、精密な実験と理論計算との詳細な比較によるアブレーション過程の全体像の解明等、高輝度軟X線による新しい超微細加工技術の確立を早急に行う必要がある。

2. 研究の目的

近年、高輝度軟X線パルスを物質に照射した際の物質のアブレーションしきい値が光学レーザーに比べて極端に低くなることなど、従来のレーザー加工の枠を打ち破る可能性を持つ全く新しい現象が発見されている。しかし、これらの現象の根幹となる軟X線と物質の間の詳細な物理プロセスはまだ解明されていない。本研究では、これまでの我々の研究を更に進め、高輝度軟X線と物質の相互作用を明らかにすることで材料表面のナノ構造形成プロセスを解明する。

3. 研究の方法

本研究では、

- (1)軟X線による超微細レーザー加工の実証、
- (2)軟X線と物質の相互作用の解明、

の2点にテーマを絞り研究を行う。

(1)においては、我々の開発した軟X線レーザーを光源として金属試料(Au, Al, Cu, Ni)に照射したときの照射フルエンスに対する加工深さ、加工精度の関係を明らかにする。(2)に関しては、軟X線レーザーの照射フルエンスを詳細に変えたときの表面改変状態(アブレーション痕)の観察に加え、照射時の試料表面の発光分光や実験結果と理論シミュレーションとの比較を通じて、高輝度軟X線によるアブレーション初期過程からクレータ形成(またはナノ構造形成)に至る現象全体の描像を明らかにするとともに、ナノ構造形成の制御法に関する指針を得る。

4. 研究成果

- (1)軟X線による超微細レーザー加工の実証、

図1のような実験配置によりアルミニウム、金そしてフッ化リチウムなどの試料に対して軟X線レーザービームを集光照射した。軟X線レーザーの試料上でのエネルギーは200 nJ程度であり、単位照射面積当たりのエネルギー(エネルギーフルエンス)は集光径の調整により10-50 mJ/cm²程度に可変であった。試料上のアブレーション痕から、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて深さ方向の情報を得るとともに、表面構造については走査型顕微鏡(SEM)にて観察を行った。

フルエンスが20 mJ/cm²以上の場合には、AFMによる観察からアブレーション痕の周辺部分が溶融している様子が観察された。

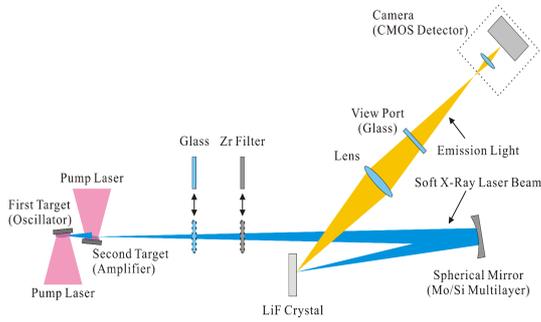


図1 実験配置図。軟X線レーザー(波長 13.9nm)を球面鏡で集光し、試料に照射するとともに、その時の可視域の発光を分光計測装置で観測した。

図2に軟X線レーザー照射により得られたアブレーション痕の例を図2に示す。試料は膜厚 200 nm のアルミニウムをシリコン基板上に蒸着したものであり、軟X線レーザービームの集光スポット径における照射フルエンスは、 30 mJ/cm^2 であった。

図よりアブレーション痕のクレータ底部に 100 nm 程度の太さの突起状の構造が確認できる。また、クレータ周辺のリム幅又は表面改変された領域の大きさは 30-50 nm 程度であり、EUV レーザーを用いることで周辺部への熱影響が非常に少ない加工ができていくことが分かる。

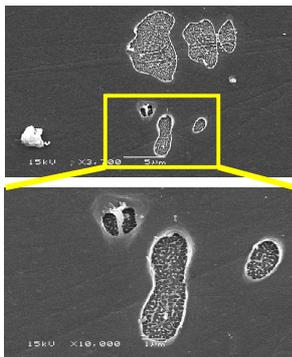


図2. アルミニウム試料に軟X線レーザーパルス照射した際のクレータの観察例。照射フルエンスは 14 mJ/cm^2 程度。クレータ底部に 100 nm 程度の太さの突起状の構造が見える。また、クレータ周辺のリム幅又は表面改変された領域の大きさは 30 - 50 nm 程度である。

照射フルエンスを変化させることで、各々の場合において AFM により溶融している部分の深さ(溶融深さ)を測定した。その結果を図3に示す。図3において上2つがアルミニウムの場合、下2つが金の場合であり、照射フルエンスは上から、 30 、 14 、 60 、そして、 21 mJ/cm^2 になる。

照射フルエンスに対する加工深さ及び加工精度の関係の導出を試みた。アルミの場合は照射フルエンス 30 mJ/cm^2 に対して最大の溶融深さは 450 nm であり、その半分のフルエンスにあたる 14 mJ/cm^2 では、150 nm 程度になる。金の場合、アルミよりも溶融領域

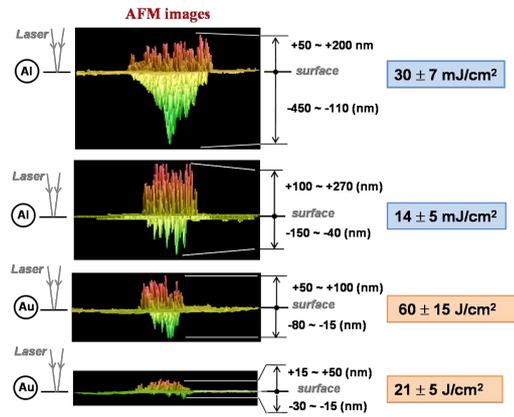


図3. 分子動力学シミュレーションによる破砕的アブレーションの計算例。表面層が吹き飛ばす際に柱状構造が形成されることが示されている。

の深さは小さくなる傾向にあった。照射フルエンスがアブレーション閾値の5倍以上の高い場合には、試料表面の深い領域までが溶融し、結果として試料表面からモルテン状の構造が表面に現れている(図4)。一方でアブレーション閾値付近(2倍程度まで)の低い照射フルエンスの場合には、試料内部の溶融はあまり起きていないにもかかわらず、図2のクレータ底部に見られる 100 nm 程度の突起状構造物が試料表面から飛び出している。この構造物が形成される照射フルエンスは $10\text{-}14 \text{ mJ/cm}^2$ であり、それを超えると熱的なプロセスが無視できなくなり、表面構造もモルテン状に変化することが分かった。なお、この突起状構造の形成プロセスについての詳細な解析は、次章で述べることにする。

(2) 軟X線と物質の相互作用の解明

低照射フルエンス時にアルミニウム等の表面にナノスケールの突起状構造体が形成される原因を定性的に明らかにするために、分子動力学計算と実験結果との比較を行った。分子動力学計算はロシアの共同研究グループが中心となって実施したもので、計算の詳細は本研究成果に係る論文()に記述されている。図5にその計算結果の一例を示す。

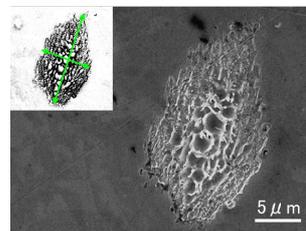


図4. 照射フルエンス 30 mJ/cm^2 の場合のアルミニウム表面の様子。溶融したモルテン状の構造物が形成されている。

分子動力学計算と実験結果の比較から以下のナノスケールの突起状構造体形成に係る知見が得られた。1) 軟X線レーザー照射による表面近傍の金属内部に溶融層が生成し、その領

域の温度上昇に伴う圧縮応力波が発生し、表面層(10 nm程度)を真空中に押し出す。2)表面層がバルクから破砕的に剥がれる際に、熔融層の粘性によりナノスケールの柱状構造が形成される。3)表面層が吹き飛んだ時に柱構造が切断され突起状構造がクレータ内部に残存する。

また、分子動力学による計算結果では、破砕的に表面層が剥がれる際の表面層及び剥離する領域は固相または液相であり、表面温度も数1000K以下と低いことが示されている。このことを間接的に検証するために、軟X線レーザー照射時の試料表面からの可視光領域の発光計測を試みた(図1)。EUV レーザーの照射フルエンスは 30 mJ/cm² 以下とし、試料は、アルミニウム、金、そしてフッ化リチウムとした。実験結果は、試料表面からのレーザーの散乱光のみが観察され、自発光の光量は検出限界以下であった。

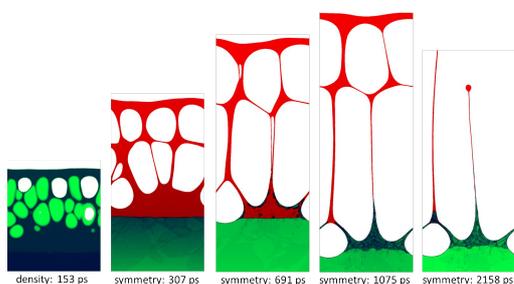


図5 . 分子動力学シミュレーションによる破砕的なアブレーションの計算例。表面層が吹き飛ばす際に柱状構造が形成されることが示されている。試料は金、EUV レーザーの照射フルエンスは 15 mJ/cm² を仮定している。

図6は、表面発光が黒体輻射に近く、時間的な発光プロファイルがガウス型であるという仮定のもと、可視領域の輻射エネルギーを表面電子温度の関数として示したものである。発光時間幅については、40 ps から 1 ns を仮定している。今回の計測系の検出限界もグラフに付け加えている。なお、実験における分光領域が可視光領域のため、自然放出確率の大きさから発光時間が 1ns 程度になることが予想されるので、試料表面電子温度は、ピークにおいても 0.4eV 以下と見積もることができる。このような低温状態のプラズマでは、試料表面の原子が部分的には蒸発～電離している可能性があるが、多くは電荷的に中性であり、しかもアルミや金の沸点が 0.3eV 程度であることを考えると、沸点を超える時間帯は非常に短く、試料表面は液相～固相を維持していると考えられる。これは上述のナノスケールの突起状構造形成過程において試料表面が破砕的にバルクから剥離する説明や、表面層の全ての原子を蒸発させる場合に必要なエネルギーに比べて、破砕的なアブレーション閾値が非常に小さくなることに対する説明とも合致する。

(3) まとめと今後の方向性

今回の研究により EUV 領域の超短パルスレー

ザーを用いれば、照射部周辺の熱影響部分の大きさを 30-50 nm 以下に抑えることができることが分かった。また、比較的低い照射フルエンスの条件下で生じるナノスケールの柱状構造形成メカニズムを分子動力学計算との比較から定性的に説明することに成功した。

今後の方向性としては、本研究で明らかになった EUV レーザーによる破砕的なアブレーション機構のより詳細な裏付けとして、時間分解顕微鏡により、破砕的に剥がれる表面層の実時間ダイナミクスを計測することが望まれる。今後の展開として検討を行うこととしたい。

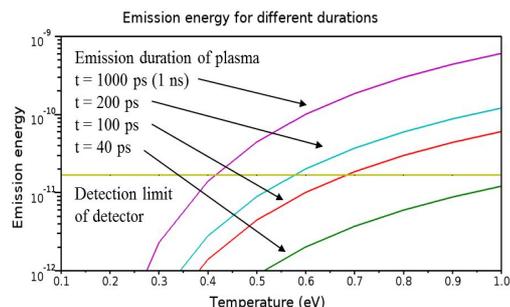


図6 . 原子の kinetics モデルに基づく、発光量と試料表面温度の関係。いくつかの発光の時間幅に対して計算を行っている。今回の計測系による検出限界も付け加えている。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

T. Pikuz, A. Faenov, T. Matsuoka, S. Matsuyama, K. Yamauchi, N. Ozaki, B. Albertazzi, Y. Inubushi, M. Yabashi, K. Tono, Y. Seto, H. Yumoto, H. Ohashi, S. Pikuz, A. Grum-Grzhimalo, M. Nishikino, T. Kawachi, T. Ishikawa and R. Kodama, "3D visualization of XFEL beam focusing properties using LiF crystal X-ray detector", Scientific Reports, 査読有, 5, 2015, 17713-1-7. DOI: 10.1038/srep17713

A. Faenov, J. Colgan, S. Hansen, A. Zhidokov, T. Pikuz, M. Nishiuchi, S. Pikuz, I. Skobelev, J. Abdallah, H. Sakaki, A. Sagisaka, A. Pirozhkov, K. Ogura, Y. Fukuda, M. Kanasaki, N. Hasegawa, M. Nishikino, M. kando, Y. Watanabe, T. Kawachi, S. Masuda, T. Hosokai, R. Kodama and K. Kondo, "Nonlinear increase of X-ray intensities from thin foil irradiated with a 200TW femtosecond laser", Scientific Reports, 査読有, 5, 2015, 13436-1-10. DOI: 10.1038/srep13436

N. Inogamov, V. Zhakhovsky, N. Hasegawa, M. Nishikino, M. Yamagiwa, M. Ishino, M. agranat, S. Ashitokov, A. Faenov, V. Jhokolov, D. Ilnitski, Yu. Petrov, K. Migdal, T. Pikuz, S. Takayoshi, T. Eyama, N. Kaihori, T. Tomita, M. Baba, Y. Minami,

T. Suemoto and T. Kawachi, "Hydrodynamics driven by ultrashort laser pulse: simulations and the optical pump, x-ray probe experiment", Applied Physics B, 査読有, online, 2015, 1-7.
DOI: 10.1007/s00340-015-6039-7

M. Ishino, N. Hasegawa, M. Nishikino, T. Pikuz, I. Skobelev, A. Faenov, N. Inogamov, T. Kawachi and M. Yamagiwa, "Very low temperature in warm dense matter formed by focused picosecond soft x-ray laser pulse", Journal of Applied Physics, 査読有, 116, 2014, 183302-1-5.
DOI: 10.1063/1.4901943

N. Inogamov, V. Zhakhovsky, S. Ashitokov, Yu. Emirov, A. Faenov, T. Pikuz, M. Ishino, M. Kando, N. Hasegawa, M. Nishikino, T. Kawachi, M. Agranat, A. Andriash, S. Kuratov and I. Oleynik, "Surface nano-structure produced by spallation of metal irradiated by ultrafast laser pulse", Journal of Physics: Conference series, 査読有, 500, 2014, 112070-1-6.
DOI: 10.1088/1742-6569/500/11/112070

N. Inogamov, V. Zhakhovsky, V. Khokholov, S. Ashitokov, Yu. Emirov, K. Khichshenko, A. Faenov, T. Pikuz, M. Ishino, M. Kando, N. Hasegawa, M. Nishikino, P. Komarov, B. Demaske, M. Agaranat, S. Anisimov, T. Kawachi and I. Oleynik, "Ultrafast lasers and solid in highly excited states: results of hydrodynamics and molecular dynamics simulations", Journal of Physics: Conference series, 査読有, 510, 2014, 012041-1-15.
DOI: 10.1088/1742-6569/510/1/012401

S. Starikov, A. Faenov, T. Pikuz, I. Skobelev, V. Fortov, S. Tamotsu, M. Ishino, M. Tanaka, N. Hasegawa, M. Nishikino, T. Kaihori, T. Imazono, M. Kando and T. Kawachi, "Soft picosecond X-ray laser nanomodification of gold and aluminum surfaces", Applied Physics B, 査読有、online, 2014, 1-12.
DOI: 10.1007/s00340-014-5789-y

S. Magnitskiy, N. Nagorskiy, A. Faenov, T. Pikuz, M. Tanaka, M. Ishino, M. Nishikino, Y. Fukuda, M. Kando, T. Kawachi and Y. Kato, "Observation of X-ray mirage", Nature Communications, 査読有, 2923, 2013, 1-7.
DOI: 10.1038/ncomms2923

M. Ishino, A. Faenov, M. Tanaka, S. Tamotsu, N. Hasegawa, M. Nishikino, T. Pikuz, T. Kaihori and T. Kawachi, "Observation of surface modification induced by the multiple pulse irradiation using a soft picosecond x-ray laser beam", Applied Physics A, 査読有, 110, 2013, 179-188. DOI: 10.1007/s00339-012-7100-6

M. Nishikino, M. Baba, T. Suemoto, N. Hasegawa, M. Ishino, T. Kaihori, T. Kawachi, and M. Yamagiwa, "Development of soft x-ray microscopy using Fresnel zone plate for observation of laser-induced surface dynamics", Springer proceedings in Physics, 査読有, 147, 2013, 199-202.
DOI: 10.1007/978-3-319-00696-3

牧村哲也、錦野将元、河内哲哉、「軟 X 線による物質アブレーション」レーザー研究、査読有 42, 2013, 45-49. DOI:なし

T. Kawachi, A. Sasaki, M. Nishikino, M. Ishino, N. Hasegawa, T. Imazono, Y. Ochi, M. Tanaka, A. Faenov, T. Pikuz, A. Pirozhkov, T. Esirkepov, T. Nakamura, M. Kando, S. Bulanov, K. Kondo, K. Janulewicz, C. Kim, H. Stiel, G. Norman, T. Suemoto, T. Tomita, K. Namikawa, M. Yamagiwa and Y. Kato, "Source development of novel coherent x-rays and their applications in JAEA", Springer proceedings in Physics, 査読有, 147, 2013, 143-150. DOI: 10.1007/978-3-319-00696-3

M. Ishino, A. Faenov, M. Tanaka, T. Pikuz, S. Tamotsu, N. Hasegawa, M. Nishikino, S. Starikov, V. Stegailov, G. Norman, V. Fortov, I. Skobelev, T. Kaihori and T. Kawachi, "Nano-meter size modification of metal surfaces induced by soft x-ray laser single pulse", Springer proceedings in Physics, 査読有, 147, 2013, 121-124. DOI: 10.1007/978-3-319-00696-3

M. Ishino, A. Faenov, M. Tanaka, S. Tamotsu, T. Pikuz, N. Hasegawa, M. Nishikino, N. Inogamov, I. Skobelev, V. Fortov, G. Norman, S. Starikov, V. Stegailov, T. Kaihori, T. Kawachi and M. Yamagiwa, "Nano-meter-scale modification on metal surfaces induced by soft x-ray laser pulse irradiations", SPIE, 査読有, 8849, 2013, 88490F-1-8. DOI: なし

M. Nishikino, N. Hasegawa, T. Tomita, Y. Minami, R. Takei, M. Baba, T. Eyama, S. Takayoshi, T. Kawachi, D. Hatomi, N. Ohnishi, M. Yamagiwa, and T. Suemoto, "Observation of the nano-scale surface

dynamics of femtosecond laser ablation by time-resolved soft x-ray imaging technique", SPIE, 査読有, 8849, 2013, 88490E-1-6. DOI: なし

〔学会発表〕(計 13 件)

M. Nishikino et al., "Source development of plasma-based soft x-ray laser and the applications for probing nano-scale dynamics of laser ablation", Compact EUV and X-ray Sources, 2016 年 3 月 20 日、米国 Berkeley

石野雅彦等、「軟 X 線レーザーパルスの集光照射によるアルミニウム表面での損傷構造の形成」日本物理学会第 71 回年次大会、東北学院大、宮城県仙台市 2016 年 3 月 16 日

錦野将元等、「X 線レーザープローブを用いた fs レーザー薄膜アブレーションの観測」レーザー学会第 36 回年次大会、名城大学、愛知県名古屋市、2016 年 1 月 21 日(招待講演)

T. Kawachi et al., "Plasma soft x-ray laser for probing nano scales dynamics of femto-second laser ablation", The 7th Asian Workshop on Coherent X-ray Radiation (AWCXR), 2015 年 8 月 31 日、韓国、光州(招待講演)

石野雅彦等、「軟 X 線レーザーの集光照射による表面ナノ加工」第 62 回応用物理学会春季学術講演会、東海大学、神奈川県平塚市 2015 年 3 月 11 日

T. Kawachi, "source development and applications of coherent x-rays and energetic particle beam using high peak power lasers", The 17th Zvenigorod international Conference on plasma physics and controlled fusion, 2015 年 2 月 11 日、ロシア、Zvenigorod (招待講演)

T. Kawachi et al., "Zeeman splitting of laser-driven soft x-ray laser line by the enhancement of magnetic field in plasma", The 22nd International Conference on Spectral Line Shapes, 2014 年 6 月 6 日、米国テネシー(招待講演)

M. Nishikino et al., "Observation of Weakly excited ablation dynamics with femtosecond laser by using time-resolved soft x-ray laser imaging technique", The 14th International Conference on X-ray Lasers, 2014 年 5 月 30 日、米国 Fort Collins (招待講演)

T. Kawachi et al., "Progress and Prospects of Coherent X-ray Research

using High Power Lasers in JAEA", The 14th International Conference on X-ray Lasers, 2014 年 5 月 26 日、米国 Fort Collins (招待講演)

M. Nishikino et al., "Observation of the nano-scale surface dynamics of femtosecond laser ablation by time-resolved soft x-ray imaging technique", SPIE Optical Engineering and Applications, 2013 年 8 月 27 日、米国 San Diego

M. Ishino et al., "Nanometer-scale modification on metal surfaces induced by soft x-ray laser pulse irradiations", SPIE Optical Engineering and Applications, 2013 年 8 月 27 日、米国 San Diego

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河内 哲哉 (KAWACHI Tetsuya)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・室長代理
研究者番号：40343941

(2) 研究分担者

石野 雅彦 (ISHINO Masahiko)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究副主幹
研究者番号：80380410

ピクズ タチアナ (PIKUZ Tatiana)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・リサーチフェロー
研究者番号：20619978 (H26 まで)

長谷川 登 (HASEGAWA Noboru)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究職
研究者番号：50360409

錦野 将元 (NISHIKINO Masaharu)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究副主幹
研究者番号：70370450