

平成 30 年 5 月 14 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04706

研究課題名(和文) 軟X線レーザー時間分解小角散乱法によるフェムト秒レーザーアブレーションの研究

研究課題名(英文) Femtosecond laser ablation studied by time-resolved soft X-ray small-angle scattering using X-ray laser

研究代表者

熊田 高之 (KUMADA, Takayuki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・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物質科学研究センター・リーダー

研究者番号：00343939

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：フェムト秒レーザーアブレーションにおける非熱効果は、周辺組織の熱損傷を抑制した高精度加工技術確立の要となる。我々はそのダイナミクス解明に向けて、短パルス軟X線レーザー光をプローブとした斜入射X線小角散乱法の開発に取り組んだ。開発した装置からは回折格子のような周期表面構造を持つ試料からは明瞭な散乱信号を得た。一方、照射欠陥ような周期性に乏しい試料からの信号は検出器の熱ノイズに隠れてしまった。

また、フェムト秒レーザーによるダブルポンプパルスを用いた時分割紫外・赤外反射率測定を成功させた。さらに、ソフトマテリアルのレーザー損傷の研究に向け偏極中性子と水素核偏極試料を用いた反射率測定手法を確立した。

研究成果の概要(英文)：The non-thermal effect on femtosecond laser ablation has been focused on for development of high-precision micromachining technique. We focus on a time-resolved grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GI-SAXS) technique to study the ablation dynamics. We have developed the GI-SAXS system and measured the image of the Bragg peak from a gold-deposited optical grating sample on CCD camera. In contrast, scattering from a post-ablated crater on a gold plate was hidden in thermal noise of the camera.

Whereas the GI-SAXS measurement is limited by the noise of the camera, we succeeded time-resolved ultraviolet and near-infrared reflectivity measurements using double pump pulse. In addition, we also succeeded reflectivity measurement using polarized neutrons and proton-polarized sample, which reveal surface and interface structure of multi-layered film. We believe this technique would be used to reveal chemical change of femtosecond-laser-irradiated polymer surface.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：X線レーザー小角散乱 フェムト秒レーザーアブレーション 時分割反射率測定 核偏極中性子散乱

1. 研究開始当初の背景

近年の分子動力学計算では、フェムト秒レーザーアブレーションにおいては、熱効果だけでなく、高密度電子励起に伴って生じる圧力波が引張応力を生み、物質を機械的に引きちぎるといった非熱効果の寄与が指摘されている。この非熱効果の寄与を最大化できるようになれば、熱損傷を今以上に抑制した高精度加工が実現され、熱耐性の低いソフトマテリアルの加工や医療技術の高度化に寄与することが期待される。

2. 研究の目的

我々は、軟 X 線レーザーを用いたピコ秒時間分解小角散乱法により、アブレーション部位に生じる Void の形状・構造を実時間観測することで、非熱効果を定量的に評価する手法を確立しようと考えた。

3. 研究の方法

当初の計画では、初年度に軟 X 線レーザー斜入射 X 線小角散乱装置(GI-SAXS)を開発した後、次年度以降にポンプ光と組み合わせた時間分解 GI-SAXS 実験を行い、アブレーション部位に生じる Void の形状・構造を実時間観測する予定であった。しかし、後述の理由により GI-SAXS 測定は初年度のみとして、近赤外光プローブパルスを用いたダブルポンプパルス時間分解反射率測定に研究の軸足をシフトした。また、ソフトマテリアル試料のアブレーション痕測定を目指した核偏極中性子散乱測定法の開発を行った。

4. 研究成果

図 1 に回折格子と金薄膜の GI-SAXS イメージを比較した。回折格子のような周期構造を持つ試料では非鏡面反射が観測された。一方、フェムト秒レーザー照射によって金薄膜上に生じた照射欠陥のような周期構造の弱い試料では非鏡面反射成分が散逸し CCD カメラのノイズレベルに隠れてしまった。その対策は今後の課題である。

図 2 はフェムト秒ダブルポンプパルスと近赤外線プローブパルスを用いた石英試料の時間分解反射率測定の結果を示したものである。図中の Δt に示すダブルポンプパルスの間隔を広げると、試料母体と剥離膜表面で反射した光の干渉による反射率の振動が消えることを見出した。本結果は、試料母体とは異なり熱散逸パスを持たない剥離膜が第 2 ポンプパルスにより破壊されたことを示すものである。 Δt に対する振動強度の減衰から、剥離膜の生成時間は 10 ps 程度であることを見出した。

図 3 は水素核偏極した高分子薄膜試料の偏極中性子反射率の散乱波数 Q 依存性

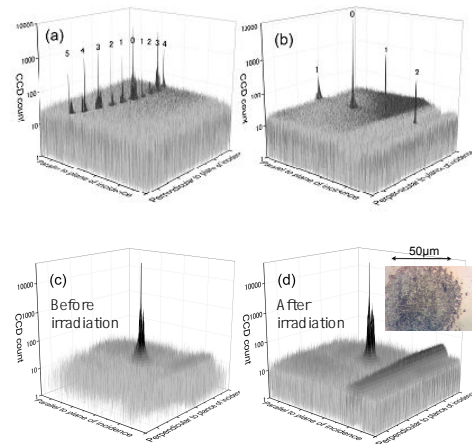


図 1. (a)(b) 回折格子からの GI-SAXS イメージ (c)照射前、(d)照射後金薄膜からのイメージ。

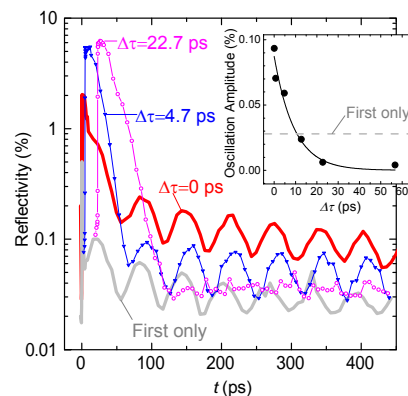


図 2. ダブルポンプパルスを照射した石英試料の時間分解近赤外光反射率。 t はダブルポンプパルスの時間間隔を示す。

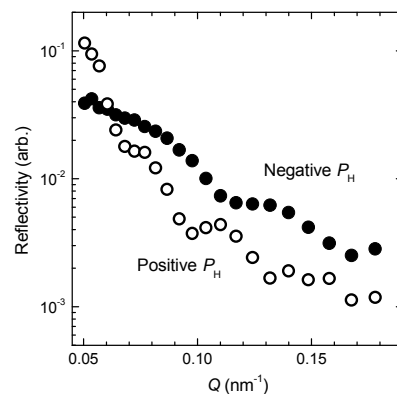


図 3. 高分子薄膜試料の核偏極中性子反射率。

を示したものである。中性子と水素核スピンの平行 (Positive P_H) か反平行 (Negative P_H) によって反射率曲線は全く異なる様相を示すことが示された。解析から、Positive P_H の曲線は高分子試料表面、Negative P_H は試料と石英基板との界面からの反射が主であり、それぞれから複数の面の構造情報を独立に抽出できることが確認された。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 13 件)

- Development of closed-cycle dynamic nuclear polarization system for small-angle neutron scattering and neutron reflectometry, T. Kumada, K. Akutsu, K. Ohishi, T. Morikawa, Y. Kawamura, M. Sahara, J. Suzuki, and N. Torikai, Proceedings of Science 印刷中. 査読有
- Dynamic Nuclear Polarization System for Spin-Contrast-Variation Neutron Reflectometry, T. Kumada, K. Akutsu, K. Ohishi, T. Morikawa, Y. Kawamura, M. Sahara, J. Suzuki, and N. Torikai, J. Phys. Soc. Jpn. Conf. Series 印刷中. 査読有
- Development of time-resolved small-angle X-ray scattering system using soft-X-ray laser, T. Kumada, N. Hasegawa, M. Nishikino, T. Otohe, R. Motokawa, and T. Suemoto, Proceedings of the 15th International Conference on X-Ray Lasers, T. Kawachi, S. V. Bulanov, H. Daido, and Y. Kato ed. P.401 (2017), ISBN 978-3-319-73024-0 査読有
- 偏極中性子と核偏極水素によるナノ構造解析技術の開発, 熊田高之, 電子スピンスイエンズ学会誌 15, 86-91 (2017) 査読有
- Contrast variation by dynamic nuclear polarization and time-of-flight small-angle neutron scattering. I. Application to industrial multi-component nanocomposites, Y. Noda, S. Koizumi, T. Masui, R. Mashita, H. Kishimoto, D. Yamaguchi, T. Kumada, S. Takata, K. Ohishi, J. Suzuki, J. Appl. Cryst. 49, 2036-2045 (2016). 査読有
- Photonic Crystals Fabricated by Block Copolymerization-Induced Microphase Separation, R. Motokawa, T. Taniguchi, T. Kumada, Y. Iida, S. Aoyagi, Y. Sasaki, M. Kohri, and K. Kishikawa, Macromolecules, 49, 6041-6049 (2016). 査読有
- Plasma-mirror frequency-resolved optical gating for simultaneous retrieval of a chirped vacuum-ultraviolet waveform and time-dependent reflectivity, R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, and H. Akagi, High-Power Laser Science and Engineering 4, e18-1-5 (2016). 査読有
- Dynamics of spallation during femtosecond laser ablation studied by time-resolved reflectivity with double pump pulse, T. Kumada, T. Otohe, M. Nishikino, N. Hasegawa, and T. Hayashi, Appl. Phys. Lett. 108, 011102-1-4 (2015). 査読有
- Non-thermal effects on femtosecond laser ablation of polymers extracted from the oscillation of time-resolved reflectivity, T. Kumada, H. Akagi, R. Itakura, T. Otohe, M.

- Nishikino, and A. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. 106, 221605-1-5 (2015). 査読有
- Isotope-selective ionization utilizing field-free alignment of isotopologues with a train of femtosecond laser pulses, H. Akagi, T. Kasajima, T. Kumada, R. Itakura, A. Yokoyama, H. Hasegawa, and Y. Ohshima, Phys. Rev. A 91, 063416-1-7 (2015). 査読有
- Thermosetting polymer for dynamic nuclear polarization: Solidification of an epoxy resin mixture including TEMPO, Y. Noda, T. Kumada, D. Yamaguchi, and S. Shamoto, Nucl. Inst. Meth. A 776, 8-14 (2015). 査読有
- Frequency-resolved optical gating for characterization of VUV pulses using ultrafast plasma mirror switching, R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, and H. Akagi, Optics Exp. 23, 10914-10924 (2015). 査読有
- 動的核スピン偏極法によるコントラスト変調中性子小角散乱 J-PARC 飛行時間法の場合, 能田洋平, 小泉智, 増井友美, 間下亮, 岸本浩通, 山口大輔, 熊田高之, 高田慎一, 大石一城, 鈴木淳市, 日本中性子科学会誌「波紋」日本中性子科学会 25/ 3, 214-221 (2015). 査読有

〔学会発表〕(計 18 件)

- スピンコントラスト中性子反射率法の開発, 2018 年 3 月, 熊田高之, 阿久津和宏, 大石一城, 河村幸彦, 森川利明, 佐原雅恵, 鈴木淳市, 鳥飼直也, 日本物理学会第 73 回年次大会, 野田
- スピンコントラスト変調中性子反射率測定法の開発, 熊田高之, 阿久津和宏, 大石一城, 河村幸彦, 森川利明, 佐原雅恵, 鈴木淳市, 鳥飼直也, 2017 年 12 月, 日本中性子科学会第 17 回年会(JSNS 2017), 福岡
- 水素核偏極技術を用いた偏極中性子反射率測定, 熊田高之, 阿久津和宏, 大石一城, 河村幸彦, 森川利明, 佐原雅恵, 鈴木淳市, 鳥飼直也, 2017 年 11 月, 第 56 回電子スピンスイエンズ学会年会(SEST 2017), 東京
- Dynamic nuclear polarization of electron-beam irradiated polyethylene by pairs of alkyl free radicals, T. Kumada, 2017 年 10 月, International Workshop on Polarized Sources, Targets, and Polarimetry (PSTP 2017), Daejeon
- DNP of irradiated polyethylene and revival of structural study using polarized protons and polarized neutrons, 熊田高之, 2017 年 8 月, 大阪大学蛋白質研究所セミナー「高分極核スピンの未来: 動的核分極(DNP)法の最前線」, 吹田
- SANS-J 装置と動的核偏極技術の現状と今後の計画, 熊田高之, 2017 年 4 月, 小角・反射率・高分解能研究会; JRR3 の再稼働を見据えて, 東大物性研, 柏

中性子反射率測定用 DNP 装置の開発, 熊田高之, 阿久津和宏, 大石一城, 河村幸彦, 森川利明, 佐原雅恵, 鈴木淳市, 鳥飼直也, 日本物理学会, 2017 年 3 月, 第 72 回年次大会 豊中

核偏極技術の進展とその応用, 熊田高之, 2017 年 3 月, 日本物理学会第 72 回年次大会, 豊中

放射線を用いた極低温化学反応の研究と核スピン偏極試料の作成, 熊田高之, 2017 年 2 月, 先端放射線化学シンポジウム 2017(SARAC 2017), 吹田

J-PARC BL17 中性子反射率測定用動的核スピン偏極装置の開発, 熊田高之, 阿久津和宏, 大石一城, 河村幸彦, 森川利明, 佐原雅恵, 鈴木淳市, 鳥飼直也, 2016 年 12 月, 日本中性子科学会第 16 回年会(JSNS 2016), 名古屋

J-PARC BL17 中性子反射率測定用動的核スピン偏極装置の開発, 熊田高之, 阿久津和宏, 大石一城, 河村幸彦, 森川利明, 佐原雅恵, 鈴木淳市, 鳥飼直也, 2016 年 12 月, 日本中性子科学会第 16 回年会(JSNS 2016), 名古屋

スピンコントラスト中性子実験に向けた安定常磁性ラジカル添加試料と電子線照射試料における動的核偏極挙動の研究, 熊田高之, 能田洋平, 石川法人, 2016 年 9 月, 日本物理学会秋季大会(物性), 金沢

Development of time-resolved small-angle X-ray scattering system using soft-X-ray laser. 2016 年 5 月, T. Kumada, N. Hasegawa, M. Nishikino, T. Otobe, T. Suemoto, R. Motokawa, 15th International Conference on X-Ray Lasers (ICXRL 2016), Nara

化学添加と電子線照射試料における動的核スピン偏極ダイナミクス, 熊田高之, 2016 年 2 月, 第 13 回水素量子アトムス研究会, 東京

ダブルパルスを用いたフェムト秒レーザーアブレーションにおける膜剥離ダイナミクスの研究, 熊田高之, 長谷川登, 錦野将元, 乙部智仁, 末元徹, 林照剛, 2016 年 1 月, 第 8 回文部科学省「最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プログラム」シンポジウム, 吹田

電子線照射試料と TEMPO 添加試料における動的核スピン偏極ダイナミクス, 熊田高之, 能田洋平, 石川法人, 2015 年 11 月, 第 54 回電子スピンサイエンス学会年会(SEST 2015), 新潟

ダブルパルスを用いた石英のフェムト秒レーザーアブレーションにおける非熱効果のダイナミクス研究, 熊田高之, 長谷川登, 錦野将元, 乙部智仁, 末元徹, 林照剛, 2015 年 9 月, 日本物理学会秋季大会(物性), 吹田

Photomechanical effect on femtosecond

laser ablation of transparent dielectrics extracted from oscillation of time-resolved reflectivity, T. Kumada, 2015 年 5 月 9th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics (USD-9), Moriyama

〔図書〕(計 1 件)

固体パラ水素と ESR, 熊田高之, 化学の要点シリーズ 20 電子スピン共鳴分光法 日本化学会 大庭裕範, 山内清語 2017 年 6 月発行 P71 寄稿

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ <https://msrc.jaea.go.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊田 高之 (KUMADA, Takayuki) 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 物質科学研究センター・リーダー 研究者番号: 00343939

(2) 連携研究者

錦野 将元 (NISHIKINO, Masaharu) 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所・リーダー 研究者番号: 70370450

(3) 連携研究者

長谷川 登 (HASEGAWA, Noboru) 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所・主幹研究員 研究者番号: 50360409

(4) 連携研究者

末元 徹 (SUEMOTO, Toru) トヨタ理化学研究所・常勤フェロー 研究者番号: 50134052

(5) 連携研究者

乙部 智仁 (OTOBE, Tomohito) 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究所・主幹研究員 研究者番号: 60421442

(6) 連携研究者

元川 竜平 (MOTOKAWA, Ryuhei) 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 物質科学研究センター・研究主幹 研究者番号: 50414579