# 研究論文

# フェムト秒レーザーアブレーションの軟 X 線時間分解計測

# Observation of the Femto-Second Laser Ablation Dynamics by Using the Soft X-Ray Laser

長谷川登,錦野将元,DINH Thanh-Hung,石野雅彦,南康夫<sup>1)</sup>,末元徽<sup>2)</sup>
HASEGAWA Noboru, NISHIKINO Masaharu, DINH Thanh-Hung,
ISHINO Masahiko, MINAMI Yasuo<sup>1)</sup> and SUEMOTO Tohru<sup>2)</sup>
量子科学技術研究開発機構,<sup>1)</sup>徳島大学,<sup>2)</sup>豊田理化学研究所
(原稿受付: 2019年8月9日/ 原稿受理: 2019年12月16日)

フェムト秒レーザーアブレーションでは、固体中の電子と格子の衝突によるエネルギーの拡散時間よりもパ ルス幅が十分に短いため熱的な影響が従来の加工手法と比較して著しく小さくできる特徴がある。特にアブレー ション閾値近傍では、表面にナノメートル級の微細構造が自発的に形成されることが広く知られており、新たな 微細加工手法として期待されているが、微細・高速かつ長時間に渡る現象であるため、そのダイナミクスの実験 的な理解は未だ十分ではない.本研究では、物質の表面状態の時間空間分解観測に最適な軟 X 線(波長 13.9 nm (89 eV))をプローブ光源とすることで、膨張する金属(Au)表面(Ablation Front: AF)及び表面から剥離した 薄膜層(Spallation Shell: SS)の観測を行い、アブレーションによりクレーターが形成されるまでの描像を明らか にした.本手法は、金属以外の様々な物質に対しても適用が可能であり、現在精力的に研究が進められている加 工シミュレーターのベンチマークとしての役割が期待できる.

## Keywords:

laser ablation dynamics, femto-second laser, spallation, surface modification, soft x-ray laser probe

# 1. はじめに

フェムト秒(fs)レーザーアブレーションを利用した加 工は、光により与えられるエネルギーの熱拡散よりもパル ス幅が短いため、熱ダレの少ない新しいナノメートル級の 精密加工技術として注目されている.図1にレーザー光を 物質に照射した際に生じる現象について、時間経過と照射 強度を軸として示す.物質に照射された光のエネルギー は、光→電子→格子へと時間と共に移動(拡散)し、最終 的に格子間で熱平衡状態に至る.レーザーの照射時間が固



図1 光により物質表面に誘起される現象[1,5].

体中の電子と格子の衝突によるエネルギーの拡散時間(~ 10ピコ秒)よりも十分に短い場合,ナノ秒レーザー加工等 と比較して熱的な影響は著しく小さくなる[1].特にアブ レーション閾値近傍では,光誘起相転移現象[2],不連続な アブレーション量の変化[3],ナノメートル級の表面剥離 現象(Spallation[4]),自発的なナノバブル・周期構造 (Laser Induced Periodic Surface Structure: LIPSS)[5]の形 成等の特異的な現象が観測されており,新たな微細加工手 法として期待されている.本現象を用いた加工の精密な制 御を行うには,そのダイナミクスを観測し,理論モデルと の比較を通じて物理過程を理解することが必要であるが, 微細・高速かつ長時間に渡る現象であるため,その観測は 容易ではない.

本研究では,波長 13.9 nm (89 eV) のプラズマ軟 X 線 レーザー (Soft X-Ray Laser: SXRL) をプローブ光源とした 時間空間分解計測システム[6]を用いることにより,金属 表面のフェムト秒レーザーアブレーション過程の初期過程 (ピコ秒)からクレーターの形成される過程(マイクロ秒) に渡る全体像を明らかにした[7,8].

National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology, Kizugawa, KYOTO 619-0215, Japan

corresponding author's e-mail: hasegawa.noboru@qst.go.jp

# 2. 軟X線レーザープローブによるフェムト秒 レーザーアブレーション過程の観測

## 2.1 軟X線レーザープローブシステム

フェムト秒レーザーによるアブレーションは微細(ナノ メートル), 高速(電子と格子やイオンの相互作用時間: ~10ピコ秒)かつ長時間(格子が破壊され、移動する時 間:100ナノ秒以上)に渡る現象である.時間空間分解計測 の手法としては、超短パルスレーザーをプローブ光とした 計測が一般的である.図2にプローブ光の波長(光子のエ ネルギー)と到達可能な空間分解能及び様々な物質に対す る侵入長の関係を示す[9].100 eV 近傍の軟 X 線は, 可視光 と比較して到達可能な空間分解能が高いことに加え、固体 に対する侵入長が数 nm 程度であることから、固体表面の 微細構造観察に最適な波長である.更に、アブレーション に伴い発生する表面プラズマに対する透過力(臨界密度) が赤外・可視光よりも高いため固体表面までプローブ光が 到達可能であること,表面の状態に極めて敏感(波長 13.9 nm の場合, 面粗さ4 nm 程度で反射率がピークの半分 に減少する)であり、その反射率から局所的な面粗さの評 価を行うことが可能であること等、アブレーション面を観 測する上で際立った利点がある[10]. これらの利点を活か して、軟X線レーザーをプローブ光源とした計測システム を構築した. 図3 (a) に軟 X 線レーザーをプローブとした 時間空間分解計測システムの概略を示す.軟X線レーザー は、線状に集光した高強度の Nd:glass パルスレーザーを固 5mm)のプラズマをレーザー媒質として発振する.上流側 の媒質においてASE (Amplified Spontaneous Emission)を 起点として発生する発散角10mrad程度のレーザー光の一 部を更に増幅する(空間フィルター)ことで空間コヒーレ ントな軟X線レーザーが得られる.ニッケル様銀をレー ザー媒質とした場合, 波長 13.9 nm, パルス幅 7 ps, 発散角 1 mrad の軟 X 線レーザーが得られている[11]. アブレー ション用の光源であるチタンサファイアレーザーは、中心 波長 795 nm, パルス幅 80 fs, サンプル上での集光径は 100 µm (FWHM) のガウス分布であり、サンプル上の像を 空間分解計測することで局所的な照射フルエンスに対する アブレーションダイナミクスの依存性を観測することがで きる.2種類のレーザーシステムを使用することで、光学



図 2 プローブ光の波長と空間分解能の限界及び侵入長の関係 [9].

的な遅延と電気信号による遅延を組み合わせることが可能 となり、チタンサファイアレーザーが照射されてから最大 100 ms までの現象を観測することが可能である(各レー ザーの同期の精度は2ps)[12]. サンプルには、初期の面 粗さによるアブレーションへの影響を抑えるため、光学研 摩をした石英基板上に蒸着した金属膜(膜厚 100 nm)を使 用した.軟X線レーザーはサンプルに対して斜入射角20° で入射し、サンプル上の像は、Mo/Si多層膜凹面ミラーに より背面照射型(Back-illuminated: B.I.) CCD カメラ上に 最大40倍の倍率で結像される.凹面ミラーとCCDカメラの 間には、微小な角度(~0.02 deg)を有する 2 枚の平面ミ ラーから構成されるダブルロイズミラーを挿入し, 軟 X 線レーザーを空間的に分割し、CCDカメラ上で重ね合わせ ることで干渉計測を実施している.参照光側のロイズミ ラーの角度を変更することで、通常の反射イメージング計 測を行うことも可能である.図3(b)に, FIB (Focused ion beam)により Pt 表面に複数の溝が描画されている(図中 の黒線)性能評価用のテストパターンを示す.各ペアの間 隔は溝の幅と等しい. 図3(c)は軟X線反射像を示してお り,水平方向分解能は約0.7 µm である[13]. 図3(d)は軟 X線干渉像であり、画面右方向へのシフトが凹みを示して いる.1フリンジシフトは20nmの深さであり、深さ方向 の分解能は約1.5 nm である.

#### 2.2 軟X線レーザー干渉計による金の膨張面の観測

ナノメートル級のアブレーションダイナミクスを観測す るための標準的な試料として,広く産業利用される物質で あると同時に化学的に安定かつ石英基板上に蒸着すること で1ナノメートル以下の面粗さの平面が容易に作成可能な 金を採用した.図4に,金の膨張面 (ablation front: AF)の 干渉像及び干渉像から復元した膨張表面の形状の上面図及 び側面図を示す[14,15].側面図は,軟X線レーザープロー ブ光の進行方向(各干渉像の右側)から見た図である.fs レーザーの照射強度のピーク値(照射中心位置での局所的 な強度)は1ショットで明確なクレーター(深さ約70 nm) が形成される強度(~1.3 J/cm<sup>2</sup>)とした.fs レーザー照射



図 3 (a)軟 X 線レーザープローブシステム[6],(b)テストパ ターン,(c)軟 X 線反射像[13],(d)軟 X 線干渉像.

Contributed Paper

Observation of the Femto-Second Laser Ablation Dynamics by Using the Soft X-Ray Laser



から 78 ps 後 (図 4 (a)) における中央部分の膨張量は約 20 nm であり,これは固体から液体への相変化による体積 変化 (100 nm の厚さに対して 10 nm 以下)よりも膨張量が 大きいことから,AF の下層は液体よりも低密度であり, ナノバブル等の形成が予想される.fs レーザー照射直後か ら 4 ns までの計測を行った結果,AF は最大 35 nm 程度 (t = 230 ps) まで膨張した後に縮小に向かうことが明らか になった.最終的には、アブレーション閾値(クレーター の端)を 0.7 J/cm<sup>2</sup> とした深さ 70 nm のクレーターが形成さ れることが AFM (Atomic Force Microscope) 計測により 明らかにされているが、この時間帯では、AF 面は膨張し ており、クレーターの形成には到っていない.

## 2.3 軟X線レーザー反射計測による金の剥離層の観測

図5(a)は、図4と同条件下における金の軟X線反射イ メージング計測の一例である[15]. 軟X線レーザープ ローブ光は画面左側から入射されている. クレーター形成 後 (*t* = ∞) に観測された暗い円は、クレーター内部の面粗 さの成長により, 軟 X 線レーザーの反射率が低下したこと を示している.fs レーザーの照射後191 ps から607 ps にか けて、同心円状の複数の明線(多重リング)が観測されて いる.明線の本数は、時間の経過と共に増加しており、か つその間隔は一定ではなく、中央部に近づくにつれて広く なっている.この同心円状の明線は、2つの膨張表面から の反射光の干渉により発生したニュートンリング (NR) で あると考えることで説明できる (図5(b)). つまり, AF の上方にドーム状の薄膜が存在することを示唆しており, この薄膜はアブレーション閾値近傍でのみ発生することが 知られている破砕現象 (Spallation) [4] により AF 表面から 剥離した,いわゆる Spallation shell (SS) であると考えら れる.ニュートンリングの明線の位置とその本数はSSと AFの間隔によって決定されるため、本結果から AF と SS の間隔の空間分布を求めることが可能であり, SSは明確な ドーム形状をしていることがわかる(図5(c)).また,AF 及びSSから反射する軟X線レーザーの強度はSSの膜厚及 び格子 (イオン) 密度の影響を受ける. 可視領域のプロー ブ光を用いたSSの観測例は過去に報告されている[16]が,



図 5 金の fs アブレーション過程の軟 X 線レーザー反射イメージ ング計測(t < 1 ns)[15].

本研究では軟X線を用いてSSを観測したことで、ニュート ンリングの可視度 (visibility) から, SS の状態を見積もる ことが可能となった(可視プローブの場合、反射率は主に 電子状態により決定される). 図5(d)に、AF面で反射し SS を透過する軟 X 線の強度(①,図5(d)中の点線)及び, SSから反射される軟X線の強度(②,図5(d)中の実線)の SSの膜厚と密度に対する変化の計算結果を示す.両者の強 度が等しい場合(図5(d)中の○)にニュートンリングの 可視度は最大になる.SSの密度を金の固体密度の1/2 (8.5 g/cm<sup>3</sup>) と仮定すると、 縞の輝度は周辺の約20%, SS の膜厚は約35 nm となり, t=607 ps における SS の質量は クレーター質量の最大25%程度と見積もられる.加えて、 明瞭なニュートンリングが観測されるためには, SS ドーム 内は軟X線レーザーの吸収が小さい必要があることか ら、ドーム内はほぼ空洞であり、この時点では、最終的に 形成されるクレーターの質量の大部分は AF 側に留まって いることもわかる.

図6(a)は、fs レーザーの照射から150 ns 後の金の軟 X

線レーザー反射イメージング計測の結果を示している [8]. クレーターの左右に観測されている明度の低い領域 (点線で囲まれた領域)は、fs レーザーの照射後 45 ns 程度 から観測されており、時間とともに左右方向に拡大すると 共に明度が増加し、500 ns 以降は周囲との区別がつかなく なる.これは、図6(b)に示すように、ドーム状の形状を保 ちつつ膨張を続ける SS が軟 X 線レーザープローブに対す る吸収体となることでSSの影絵(シャドウグラフ)が観測 されていると考えられる.クレーター外で反射した軟 X 線レーザーのうち, SS を通過しない成分 (図6 (b)中の①) は光量が減少せず,通過する成分(図6(b)中の②)は,SS 内の粒子により吸収されるため光量が減少する. したがっ て、影の形状及び明度を解析することによりSSの形状及び 内部の密度情報を得ることが可能である.SSが消失するま でに, 深さ 70 nm のクレーターの半分以上の質量(最大 7 割)がSSドーム内部に充満していることが見積もられてお り、この時点でクレーターの形成はほぼ終了していること が示された. 図6(c)にSSの形状の時間発展を示す. レー ザー照射から1 ns 未満の時間帯 (図5(c)) と同様にドーム 状の形状を保持している.また,SSの局所的な膨張速度 は、レーザーの局所的な照射強度に対してほぼ線形で増加 していることから、サンプル水平方向の引っ張り応力等の 影響が小さくほぼ自由膨張していると考えられる.これ は、レーザー照射プロファイルの制御によるSSの形状制御 の可能性も示唆している (図6(d)).

#### 2.4 金の fs レーザーアブレーションの全体像

図7に干渉計測,ニュートンリング,シャドウグラフの 解析から得られた金のfsレーザーアブレーションによる膨 張表面の頂点の高さの時間発展及び,クレーターのAFM 像を示す[6,7].レーザー照射直後から200 ps後まではAF は膨張を続けるが,その後AFからSSが分離し,AFはそ の高さをほぼ一定に保持する反面,SSはほぼ等速で膨張を 続ける.ニュートンリング及びシャドウグラフの解析から 得られたSSの膨張速度は共に約200 m/s(図7(a)中の点 線)であり,それぞれが等速膨張していることから,両者 は連続した現象であると考えられる.したがって,AFか ら分離したSSは長時間に渡り等速膨張を続け,最終的には



図6 金のfs アブレーション過程の軟X線レーザー反射イメージ ング計測(t=200 ns)[8,14].

高さ100 umにも達することが明らかになった.これは、 AF及びSSが膨張する時間帯(レーザー照射から10ピコ秒 以降)では, fs レーザーからのエネルギー供給は既に終了 しているため、初期に与えられた粒子の運動方向(サンプ ルに対して垂直方向に対する自由度が大)及び速度が保存 されるためと考えられる[14]. ニュートンリングが観測さ れる時間帯(200 ps~800 ps)では,SS は軟 X 線レーザー に対するビームスプリッターとして機能する程に精度の高 い薄膜であり、かつ飛翔した質量(クレーターの質量の最 大25%程度)はSSに集中していると予想される.SSの面 精度が低下し、軟X線レーザーのビームスプリッターとし て機能しなくなった時間帯 (25 ns~500 ns) ではSS はシャ ドウグラフとして観測される. AF から粒子が供給され続 けることで AF は崩壊し、最終的に形成されるクレーター の質量の大部分がSSドーム内に充満し、飛散する (SS が観測されなくなる)ことが示された.フェムト秒レー ザーアブレーションの全体像が観測されたことで、シミュ レーションに対するベンチマークとしての役割が期待でき る. また, SS は過渡的な構造であるが, 高精度の薄膜であ り、軟X線光学素子としての利用の可能性も考えられる. 2.5 他の物質への軟 X 線プローブ計測の適応

軟X線波長域における干渉計測と反射イメージング計測 を組み合わせることで,高密度の膨張表面である AF に加 えて,アブレーション閾値近傍特有の現象であるSSに関す る情報も得られるようになった.特にニュートンリングが 観測されたことで,SSの膜厚,密度等の情報が得られた が,これは金のアブレーションにおけるSSが高精度な薄膜 であることに起因しており,他の物質に対しての本手法の 適用は単純ではない.図8に,軟X線レーザーに対する反 射特性が金とほぼ等しいタングステンにおけるfsアブレー





図8 タングステンの fs アブレーションの観測例[7].

Contributed Paper

ション過程の軟X線プローブでの観測例を示す[7].照射 強度のピーク値は0.9 J/cm<sup>2</sup>とした.反射計測(図8(a))で はクレーターの内部が暗く,かつクレーター端の照射強度 の弱い部位においてのみニュートンリングが観測されてい る. これは、AFの面粗さにより軟 X 線レーザーの反射率 が低下していることに加え、中央部の照射強度の高い領域 ではSSの面精度不足によりニュートンリングが発生しな いことを示しており、アブレーション過程におけるSSの観 測が困難であることを示している.反面,干渉計測(図8) (b)) では、数十 nm の微小な膨張を示すフリンジと百 nm 以上の大きな膨張を示す干渉縞が混在しており、AF 及び SS が同時に計測されたことを示している. なお,2種類の 干渉縞の可視度はそれぞれ同程度であることから、面精度 は低いがAFと同程度の密度のSSが形成されていることが 予想される (図8(c)). 軟X線干渉計測と反射計測を相補 的に使用することでアブレーション閾値近傍の特異的な現 象である複数の膨張面を有するアブレーションの計測が可 能であることが示された.

軟 X 線プローブは, 金属だけではなく様々な物質に対し ても適用が可能である. 図9に,入射角に対する軟 X 線 (13.9 nm, 89 eV)の反射率を示す.射入射角を10度以下と することで,一般的に軟 X 線の反射率が低いとされる低質 量数のサンプル(絶縁体,半導体)に対しても適用が可能 となる.例えば新世代のパワーデバイスとして用いられて いる SiC は難加工材料であり,fs レーザーによる高精度加 工とその加工プロセスの解明が期待されている.

# 2.6 マルチショットアブレーションへの適応

fs レーザーアブレーションを利用した精密加工や周期構 造(LIPSS)の形成には、単発ではなく多重レーザー照射 が多く用いられる[1,5]ため、その加工原理の解明には、多 重照射(マルチショット)におけるダイナミクスの観測が 求められる.図10に、モリブデンをサンプルとした多重照 射アブレーション過程の観測例を示す.照射強度は、シン グルショットでは明確なクレーターが観測されない値 (ピーク値は0.2 J/cm<sup>2</sup>)とした.それぞれのショットの間 隔は1分程度である.1ショット目では、AFの膨張は 10 nm 以下と微小だが、照射エリアの中央部以外では ニュートンリングが観測されていることから、微量である がアブレーションしていることがわかる(図10(a)~(c)).



図9 様々な物質への軟 X 線プローブ計測の適用条件.

同じ場所をもう一度照射した場合,1ショット目とは明確 に異なる描像が観測されている(図10(d)~(f)).中央部 では,数十nmの比較的大きなAFの膨張及び明確なニュー トンリングが観測されており,先のパルスによる表面改質 (蓄積効果)によりアブレーションダイナミクスが変化す ることを示している.更に,中央部と周辺部の境界(照射 強度約0.1 J/cm<sup>2</sup>)において膨張量の不連続な変化が観測さ れており,マルチショット過程においてもアブレーション ダイナミクスが照射強度に対して不連続に変化することが 実験的に証明された.更に照射強度の調整及び照射回数を 増やすことでLIPPS等の形成ダイナミクスの観測が可能に なると期待される.

## 3. まとめ

表面ダイナミクスの計測に最適な波長 13.9 nm の軟 X 線レーザーをプローブとすることで、フェムト秒チタンサ ファイアレーザー照射による金属表面のアブレーション過 程の時間空間分解計測を可能とした. 干渉計測及び反射イ メージング計測(ニュートンリング,シャドウグラフ)を 相補的に組み合わせた計測を行うことで、アブレーション 閾値近傍で特異的に生じる多層の膨張面(Ablation front 及び Spallation shell)の観測を行い, Spallation shell が膜構 造を保持したまま長時間に渡り飛翔することを明らかにし た.特に、金をサンプルとした場合には、軟X線レーザー に対するビームスプリッターとして機能するほどに高精度 な薄膜が形成されることが確認され、軟 X 線用の過渡的な 光学素子としての応用も考えられる.本計測手法は,基本 的に表面精度の初期状態が良好で軟X線の反射が可能であ る物質であれば金属に限らず (Si, SiC ウェハー等) 観測可 能であり、更にマルチショットアブレーション過程への適 用も可能である.したがって、様々な物質に対してアブ レーション閾値近傍におけるアブレーションダイナミクス の観測を行うことで、将来的に基礎物理シミュレーション のベンチマークとすることが可能であることに加え, LIPPS等のマルチショット条件下での表面改質の原理解明 への貢献が期待される.



図10 モリブデンの多重照射アブレーションの観測.

# 謝 辞

本章で紹介した研究成果は、徳島大学の富田卓朗准教 授、埼玉医科大学の馬場基芳特任研究員、東北大学の 大西直文教授、核融合研究所の伊藤篤史准教授、ロシア科 学アカデミーの Prof. Anatoly Faenov, Dr. Tatiana Pikuz, Prof. Nail Inogamov, Dr. Igor Skobelev,並びに量子科学技 術研究開発機構の皆様のご協力により得られたものです. ここに深く感謝申し上げます.

# 参考文献

- [1] B.N. Chichkov et al., Appl. Phys. A 63, 109 (1996).
- [2] M. Irie et al., Science 291, 1769 (2001).
- [3] M. Fujita and M. Hashida, J. Plasma Fusion Res. 81, Suppl. 195 (2005).

- [4] N.A. Inogamov et al., J. Exp. Theor. Phys. 107, 1 (2008).
- [5] M. Hashida *et al.*, J. Laser Micro/Nanoeng. LMN 9, 234 (2014).
- [6] T. Suemoto et al., Opt. Expres, 18, 14114 (2010).
- [7] 長谷川登, 錦野将元:プラズマ・核融合学会誌 94,261 (2018).
- [8] M. Nishikino et al., Proc. SPIE, 10091, 100910O-1 (2017).
- [9] M. Baba *et al.*, JJAP **53**, 080302 (2014).
- [10] T. Tomita et al., Opt. Express 20, 29329 (2012).
- [11] M. Tanaka et al., Opt. Lett. 28, 1680 (2003).
- [12] N. Hasegawa et al., Proc. SPIE, 8140, 81400G-1 (2011).
- [13] N. Hasegawa et al., Springer Proc. Phys. 202, 273 (2018).
- [14] N. Hasegawa et al., JAEA-Conf 2015-001, 17 (2015).
- [15] M. Nishikino et al., AIP Advances 7, 015311 (2017).
- [16] K. Sokolowski-Tinten et al., Phys. Rev. Lett. 81, 224 (1998).