

数理物質科学研究科 博士論文の要約

専攻名 電子・物理工学専攻
学籍番号 201030113
学生氏名 鳥居 周一
学位名 博士(工学)
指導教員 牧村 哲也

博士論文題目 レーザープラズマ軟 X 線によるアブレーション

1 軟 X 線によるアブレーション加工

1.1 軟 X 線を用いた微細加工

高強度軟 X 線と物質の相互作用は、未開拓な研究領域として興味深く、この相互作用を利用することで新たな微細加工技術の確立が期待できる。本研究ではレーザープラズマ軟 X 線を用いたアブレーション加工について調べた。レーザープラズマ軟 X 線とは、ターゲット物質へのパルスレーザー照射によって生成されたプラズマから放射する、光子エネルギー 100 eV 程度の光である。またアブレーションは、高いパワー密度 (W/cm^2) の光が固体に吸収されることで、固体表面から粒子が爆発的に放出される現象である。これにより固体表面が削られ、加工がなされる。本研究では加工対象として、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate: PMMA)、ポリジメチルシロキサン (polydimethylsiloxane: PDMS) およびシリカガラス (アモルファス SiO_2) に着目した。これらの材料の微細加工法が確立できれば、バイオテクノロジー分野に大きく貢献できると考えられる。特に、数マイクロメートルスケールでの高精度かつ高アスペクト比の加工を行うことで、3次元マイクロ化学分析器やプレナー型パッチクランプデバイス等¹⁻³⁾のバイオチップ・バイオセンサーに適用できる。これらのデバイスにおいては、PMMA、PDMS およびシリカガラスが本来有する特性を活かしたいため、加工表面の化学的な結合状態の変化を伴わない加工が同時に求められる。

1.2 リソグラフィー

これまでの代表的な微細加工法として、主に半導体製造プロセスで用いられるリソグラフィー法⁴⁾がある。レジスト塗布、露光、現像、エッチングの工程から成り、面内方向にはナノスケールまでの高解像度加工が可能である。しかしこの方法はレジストを用いた間接加工であり、エッチングの際にレジストがダメージしてしまう。これによりエッチング深さが制限されてしまうため、高アスペクト比の構造を形成するのが困難である。また加工対象の材料が限られてしまう問題が存在する。

1.3 レーザーアブレーション

これに対して、レーザー照射によるアブレーション加工は、直接加工であるため高アスペクト比の構造が期待できる。これまでにプリント基板の穴あけに代表されるように、数十 μm 程度のスケールまでの高アスペクト加工が実現されている。さらに材料の吸収等の特性に応じて、照射する光源の波長や、パワー密度を変化させることで、幅広い材料のアブレーション加工が実現されてきた。このアブレーション加工で作製される構造は、そのメカニズムによって制限される。特に光吸収後に起きる熱拡散の長さは、解像度を決定

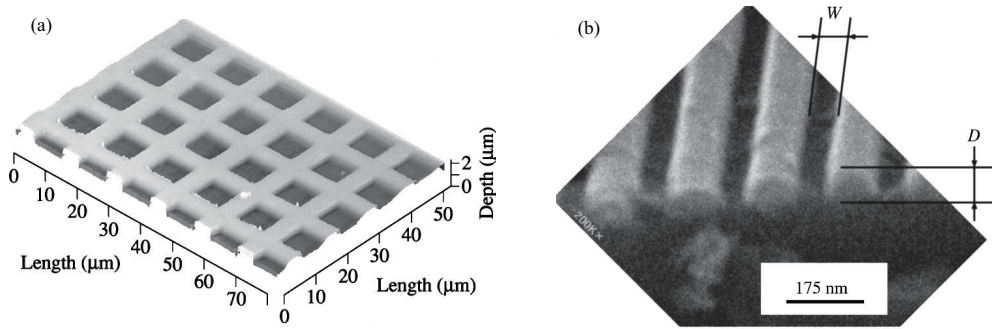


図1 レーザープラズマ軟 X 線照射によるシリカガラスの (a) マイクロ加工⁵⁾ および (b) ナノ加工⁶⁾

する重要な指標となる。金属にナノ秒パルスのレーザー光を照射した場合⁷⁾には熱的なプロセスが支配的であり、熱拡散長が数 μm に達するため、解像度が最高でも数十 μm 程度に制限される。本研究で対象とする PMMA, PDMS およびシリカガラスは、金属に比べて熱拡散長が 2 桁程度短いため、その影響は比較的少ない。しかしながら、これらの材料に紫外域のレーザー光を照射した場合、破断的なアブレーションが起きることによって加工表面のラフネスが大きくなること⁸⁾が見受けられる。さらに光子エネルギー 6.4 eV の ArF エキシマレーザー光による PMMA のアブレーション⁹⁾ や、7.9 eV の F_2 レーザー光によるシリカガラスのアブレーション¹⁰⁾ においては、パワー密度 P とアブレーション深さ D が、 $D = 1/\alpha \ln P/P_{\text{th}}$ の関係にあることが報告されている。ここで P_{th} はアブレーションが起きるパワー密度の閾値であり、 α は光と物質の相互作用の強さを表す係数である。この相互作用係数 α は、基本的には 1 光子吸収係数であると理解することができる。しかしアブレーションによって固体表面に形成されるプラズマが、可視や紫外レーザー光を吸収する場合¹¹⁾ や、フェムト秒レーザー光照射により多光子吸収が起きる場合¹²⁾ に、 α が 1 光子吸収係数からずれることが報告されている。このようにパワー密度とアブレーション深さの関係から、レーザー光と材料の相互作用について議論される。

さらに、アブレーションによって放出される粒子の測定を行うことで、詳細なアブレーションメカニズムを調べることができる。特に粒子の運動エネルギーの測定結果からは、アブレーション放出機構が議論される。沸点 T_s で蒸発に至るような熱的なプロセスの場合、蒸発粒子がクヌーセン層を経て熱平衡に達した時の温度 T_k は、 $T_k = 0.67 T_s$ と表され¹³⁾ これにより運動エネルギーが決定される。これに対してフェムト秒レーザー光をシリカガラスに照射した場合には、蒸発によって放出する粒子よりも高い運動エネルギーを有するイオンが測定され、放出起源としてクーロン反発力が提案されている¹⁴⁾。このように、純粋な熱的プロセスとは異なる現象も見出されている。

レーザー光と材料の相互作用の結果として、アブレーション表面の化学的構造が変化する場合がある。 F_2 レーザー光を PDMS に照射した場合には照射箇所が SiO_2 に改質され¹⁵⁾ 9.8 eV の Ar_2 レーザー光をシリカガラスに照射した場合には Si リッチに変化する¹⁶⁾ などの報告がある。このようにレーザーアブレーションでは、10 μm より短いスケールでの高アスペクト加工は困難であり、改質が起きることがデバイスへと応用する上で問題となる。

1.4 軟 X 線アブレーション

レーザーアブレーションにおける問題を解決するための方法として、軟 X 線によるアブレーションが有用であると考えられる。軟 X 線は 100 eV 程度の高い光子エネルギーを有していることから、高解像度および高アスペクト加工が期待でき、可視や紫外域の光では切断できない化学結合を切断可能なため、改質を防ぐことが期待できる。軟 X 線を用いた研究として、シンクロトロン放射光によるシリカガラスのエッチング¹⁷⁾ や、13.8 eV の自由電子レーザーによるシリコンおよびシリカガラスのアブレーション¹⁸⁾ が報告さ

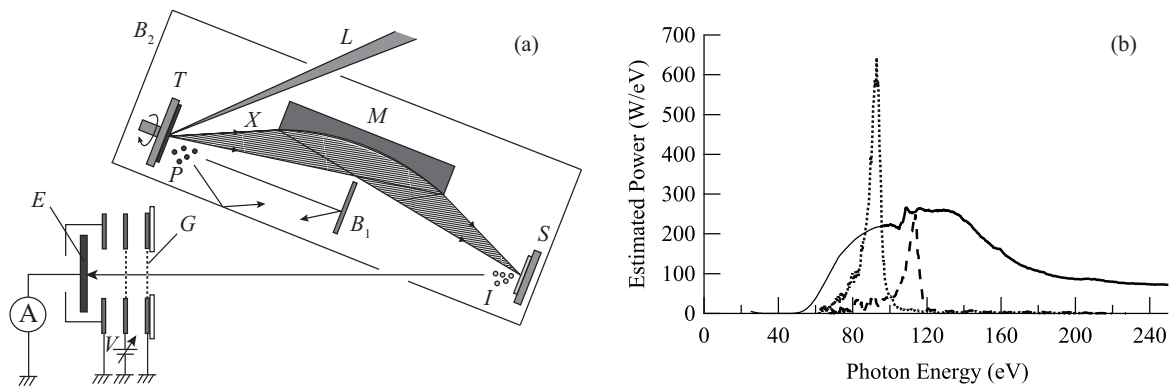


図2 (a) レーザープラズマ軟 X 線照射装置と、アブレーションによって放出されるイオンの検出装置。
(b) 試料に照射されるレーザープラズマ軟 X 線のスペクトル。

れている。これらは大型の装置であり、実用的な加工法を提供するためには、簡便な装置を用いたコスト面で有用な軟 X 線源が望ましい。そこで本研究グループでは光子エネルギー 100 eV 程度のレーザープラズマ軟 X 線を用いて、無機材料のアブレーション加工に関する研究を行ってきた。^{5, 6, 19)} レーザープラズマ軟 X 線とは、パルスレーザー光をターゲット物質に照射することで形成されるプラズマから放射する軟 X 線であり、テーブルトップの装置で発生できる。これまでに、このレーザープラズマ軟 X 線をシリカガラスに集光照射することで、図 1 (a) に示すような、深さ 470 nm アブレーションした時にラフネスが 1 nm である平滑なマイクロ加工⁵⁾を実現した。さらに、図 1 (b) に示すような解像度 50 nm のナノ加工⁶⁾を実現した。ここでレーザープラズマ軟 X 線のパルス幅 10 ns におけるシリカガラスの熱拡散長は最長で 140 nm である。²⁰⁻²³⁾ この熱拡散長よりも微細な構造が作製された結果は、非熱的なアブレーションメカニズムが含まれることを示唆しているが、その詳細については明らかでない。レーザーアブレーションの場合とは異なり、アブレーションによって形成されるプラズマと軟 X 線との相互作用は無視することができる。¹¹⁾ このことからアブレーション放出粒子が、放出する瞬間に有する運動エネルギーや、その粒子の種類を測定することが期待できる。これらの測定によりアブレーションメカニズムを明らかにし、加工の制御性を確保したい。さらに、このレーザープラズマ軟 X 線による加工法を PMMA および PDMS に適用することで、バイオテクノロジー分野の新規デバイス作製における基盤技術となることが期待できる。

1.5 本研究の目的

本研究ではレーザープラズマ軟 X 線を光源としたアブレーション加工について研究した。シリカガラスを対象として、パワー密度に対するアブレーション深さの測定を行った。さらに、アブレーションによってシリカガラスから放出するイオンを検出し、その運動エネルギーおよび種類を測定した。これらの測定結果からシリカガラスのアブレーションメカニズムについて議論した。このレーザープラズマ軟 X 線によるアブレーション加工法を PMMA, PDMS に適用できるか調べた。アブレーション深さの測定を行い、シリカガラスの場合との比較を行った。さらにバイオテクノロジー分野におけるデバイスへの応用を見据えて、高アスペクト比のマイクロ加工を試み、さらにアブレーション表面の化学構造の測定を行った。

2 レーザープラズマ軟 X 線装置および放出イオン検出装置

図 2 (a) にレーザープラズマ軟 X 線照射装置と、アブレーションによって試料表面から放出されるイオンの検出装置を示す。レーザープラズマ軟 X 線 (X) は、レーザー光 (L) をターゲット物質 (T) に照射することで発生させた。本研究では、図 2 (b) に示す 2 種類のレーザープラズマ軟 X 線を用いた。一つは

Nd:YAG レーザー光と Ta ターゲットを用いて発生させた広帯域レーザープラズマ軟 X 線であり、もう一つは TEA CO₂ レーザー光と Sn および Xe ターゲットを用いて発生させた 91.9 eV および 112.7 eV の狭帯域レーザープラズマ軟 X 線^{24,25)}である。これらレーザープラズマ軟 X 線はレーザー光と同程度のパルス幅を有している。また軟 X 線が放射すると同時にターゲットからは粒子 (P) が放出し、試料の汚染の原因となるため、ターゲットと試料 (S) の間に遮蔽板 (B_1) を設置した。放射した軟 X 線は、反射面に Au または Ru をコートした楕円ミラー (M) によって、試料であるシリカガラス、PMMA および PDMS に集光照射した。ここで広帯域レーザープラズマ軟 X 線を PMMA および PDMS に照射する場合には、Zr フィルターを設置して 50 eV から 200 eV の光のみ照射した。試料表面における軟 X 線のパワー密度は、試料をミラーの焦点からずらすことにより変化させた。試料表面には加工形状が明確に分かるように、コンタクトマスクを設置した。本研究では、1 辺が 17.3 μm の四角が格子状に並んだ Ni 製コンタクトマスク、または入り口が直径 1 μm で出口が直径 3.8 μm のピンホールをマスクとして用いた。軟 X 線を照射した後に、加工形状を共焦点レーザー顕微鏡 (Keyence VK-8510)、または光学顕微鏡によって測定した。また軟 X 線照射表面の化学結合状態は、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) によって測定した。

アブレーションによってシリカガラスから放出される粒子のうち、イオン (I) をステンレス製の電極 (E) によって検出した。このイオン検出の際には軟 X 線放射時にターゲットから放出される粒子 (P) が直接、電極に到達しないように金属の箱 (B_2) で遮蔽した。イオンが検出電極に到達することにより流れる電流を、トランスインピーダンスアンプによって増幅し、オシロスコープでモニタリングした。検出されたイオンの運動エネルギーを測定するために、電極の前面のグリッド (G) に阻止電圧 V (V) を印加した。イオンの価数を z 、運動エネルギーを K (eV) とすると、 K/z が阻止電圧 V より大きいイオンのみ、阻止電場を通過して電極に到達することになる。これによりイオンの運動エネルギー分布が測定される。

3 シリカガラスのアブレーション

3.1 パワー密度とアブレーション深さの関係

レーザープラズマ軟 X 線を $1 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ で 10 ショット照射した後の、シリカガラスのアブレーション深さは、最も深い箇所では 370 nm であった。ショット数とアブレーション深さは比例関係にある⁵⁾ため、このときの 1 ショット当たりのアブレーション深さ D は 37 nm/shot である。共焦点レーザー顕微鏡により測定された加工断面より、軟 X 線照射によって放出されるアブレーション粒子数を見積もると、 3×10^{13} 個/ショットとなる。図 3 に軟 X 線のパワー密度 P を変化させて照射して、1 ショット当たりのシリカガラスのアブレーション深さ (+) を測定した結果を示す。アブレーションが起きるパワー密度の閾値 P_{th} が $6 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ であり、これより高いパワー密度で軟 X 線を照射することによりアブレーションが起きることが分かった。閾値以上で、パワー密度とアブレーション深さは

$$D = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{P}{P_{\text{th}}} \quad (1)$$

の関係にある。この式 (1) は、以下の 3 つの仮定のもと成り立つ。シリカガラス内部のある深さ x で $\Delta P = -\alpha P \Delta x$ の相互作用によるエネルギー伝達が起きる。蓄積されたエネルギーの拡散は存在しない。ある閾値 P_{th} より高いパワー密度に達した領域がアブレーションに至り、その領域の深さを D とする。表 1 に示すように、相互作用係数 α は $\alpha = 9 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ($1/\alpha = 11 \text{ nm}$) と求まり、シリカガラスの光吸収係数 α_{abs} に比べて 1 桁程度大きい値を持つことが分かった。

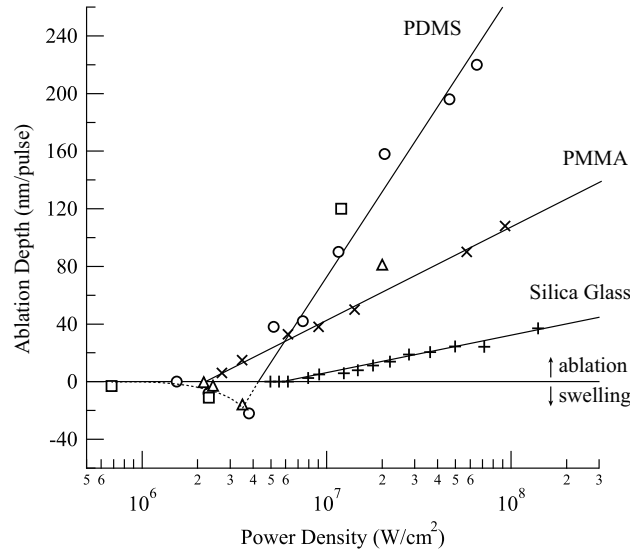


図3 光子エネルギー 200 eV 以下の広帯域軟 X 線を照射したときのシリカガラスのアブレーション深さ (+). 50 eV から 200 eV の広帯域軟 X 線を照射したときの PMMA の深さ (×). 50 eV から 200 eV の広帯域軟 X 線を照射したときの PDMS の深さ (○), 91.9 eV の狭帯域軟 X 線を照射したときの PDMS の深さ (△), 112.7 eV の狭帯域軟 X 線を照射したときの PDMS の深さ (□).

	シリカガラス	PMMA	PDMS
パワー密度の閾値 P_{th} (W/cm^2)	6×10^6	2×10^6	4×10^6
相互作用係数 α (cm^{-1})	9.0×10^5	3.6×10^5	1.0×10^5
閾値でのエネルギー密度 ϵ_{th} (kJ/cm^3)	55	7	4
光吸収係数 α_{abs} (cm^{-1}) (50~200 eV) ²⁶⁾	$7 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$	$9 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$	$3 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5$
結合解離エネルギー密度 ϵ (kJ/cm^3) ²⁷⁻²⁹⁾	76	70	47

表1 レーザープラズマ軟 X 線によるシリカガラス, PMMA, PDMS のアブレーションにおけるパラメーター.

3.2 アブレーション放出イオン

3.2.1 検出電極によるイオン測定

アブレーションが起きるメカニズムについて調べるために、アブレーションによってシリカガラスから放出されるイオンの測定を行った。図4(a)にシリカガラス表面から検出電極までの距離が147 mmのときに測定されたイオンシグナルを示す。印加電圧 V が0 V の場合、軟 X 線照射からの遅延時間が $15 \mu s$ にピークを持つ正イオンが測定された。この正イオンがシリカガラスから等方的に放出されるとの仮定のもと、放出イオン数を見積もると 5.3×10^{11} 個となる。前述したとおり軟 X 線1ショット当たりの全放出粒子数は 3×10^{13} 個であるため、全放出粒子中のイオンの割合は1.8%と見積もることができる。

3.2.2 阻止電圧によるイオンの運動エネルギー測定

検出電極により測定された正イオンの運動エネルギー分布の測定を行った。図4(a)より、阻止電圧の印加によって確かに正イオンがフィルタリングされていることが分かる。阻止電圧に対する検出イオン数の変化を、図4(b)に示す。阻止電圧の増加に伴って正イオンの検出量は減少し、24 V 印加したときに正イオンは検出限界以下になった。これは正イオンが1価であると仮定した場合、正イオンの運動エネルギーが最高

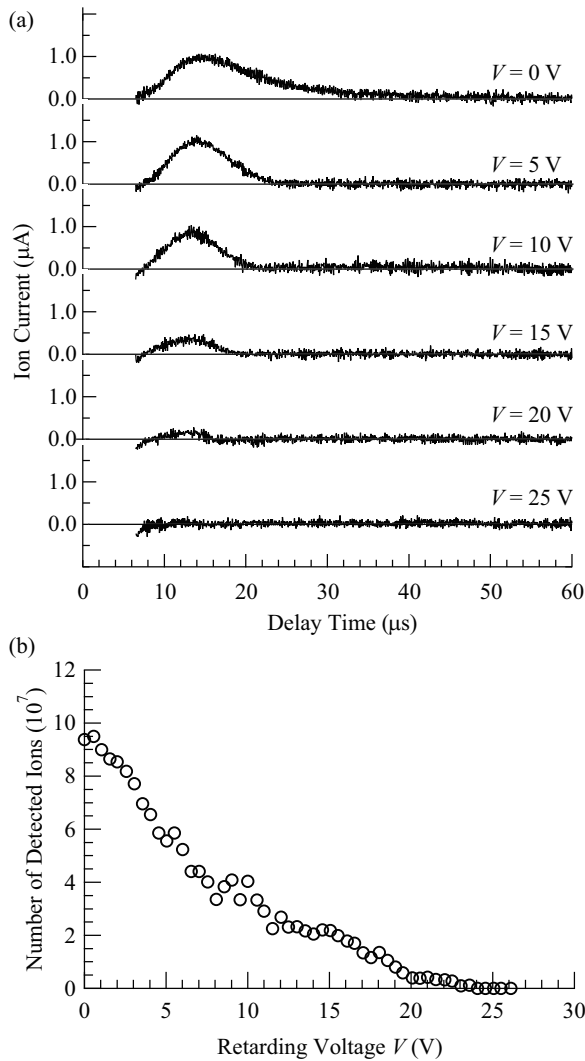


図4 (a) シリカガラス表面と検出電極間の距離が 147 mm で、それぞれの阻止電圧 V をかけたときに測定されたイオンシグナルおよび (b) 阻止電圧と検出された正イオン数の関係。

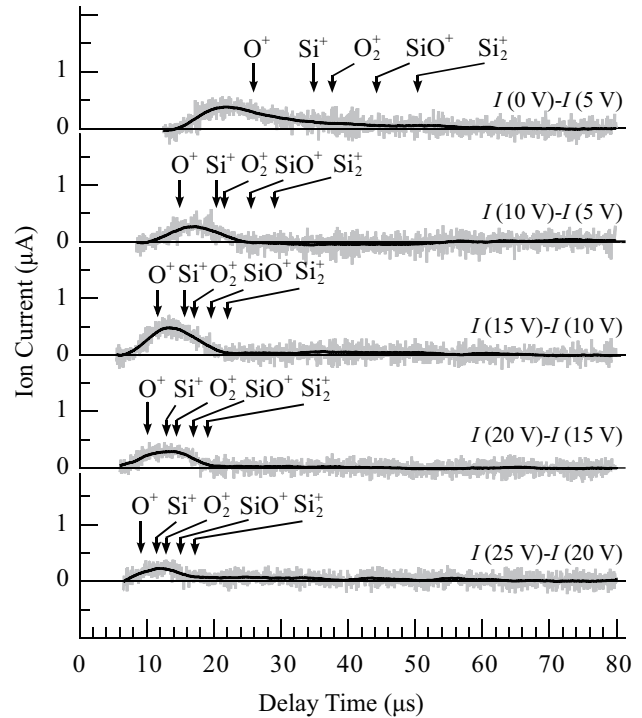


図5 図4(a)に示す正イオンシグナルの差分。

で 24 eV であることを示している。この正イオンの運動エネルギーと、真空中でシリカガラスを沸点まで加熱することにより、放出に至る蒸発粒子の運動エネルギーを比較してみる。蒸発粒子がクヌーセン層を経て熱平衡に達した時に有する温度 T_K は、シリカガラスの沸点 $T_s=3223$ K および $T_k = 067 T_s$ の関係¹³⁾を用いると、2095 K と見積もることができる。このことから、この蒸発粒子の運動エネルギーは 0.28 eV と求まる。つまり軟 X 線アブレーションによって放出するイオンは、蒸発過程によって放出される粒子に比べて、2 桁高い運動エネルギーを有していることが分かった。さらに正イオンの種類の同定を行った。図4 (a)のそれぞれのシグナルの差は、それぞれの運動エネルギーごとのイオンの分布を表す。質量 m のイオンが運動エネルギー K を有するとき、このイオンが到達する時間 t は、 $t = l\sqrt{m/2K}$ の関係より求まる。図5に差をとったシグナルと、それぞれの正イオンが到達する時間を示した結果を示す。イオンが 1 価であると仮定した場合、シリカガラスから放出された正イオンは O^+ , Si^+ , O_2^+ , SiO^+ , Si_2^+ であると同定された。この結果より、正イオンはほぼ原子状態で放出されており、より質量の大きなクラスター状態のものは存在しないことが分かった。

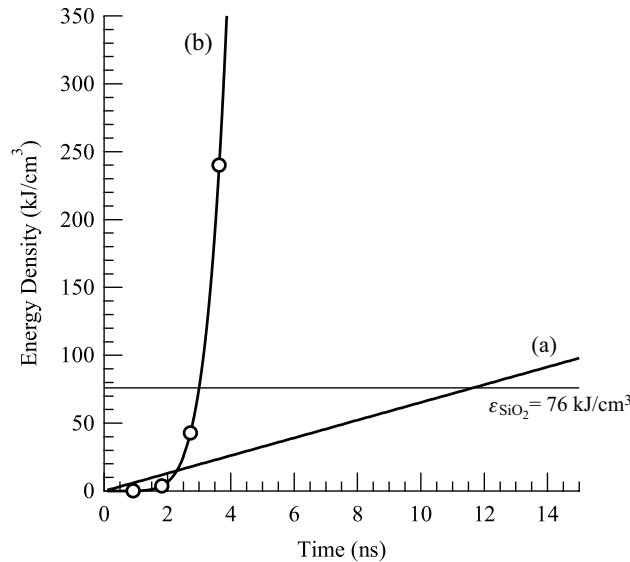


図6 (a) 光解離メカニズムによってシリカガラスに蓄積されるエネルギー密度と、(b) クーロン爆発メカニズムによって蓄積される静電エネルギー密度との比較.

3.3 アブレーションメカニズム

パワー密度に対するアブレーション深さ、およびアブレーション粒子の測定結果から、シリカガラスのアブレーションメカニズムについて考察を行った。検出電極を用いた測定により、全放出粒子に対して1.8%の割合で正イオンが含まれることが分かった。第1.4節で述べたように、軟X線とアブレーション粒子の相互作用は無視できる。したがって、この正イオンはシリカガラス表面で生成されたものである。

この正イオンが放出されるメカニズムを明らかにするために、光解離メカニズム、およびクーロン爆発メカニズムについて検討する。軟X線照射による素過程は、シリカガラス表面からの深さ領域に応じて区別される。光解離メカニズムでは、光吸収長 $1/\alpha_{\text{abs}}=143$ nm の深さ領域で、伝導帯と価電子帯にそれぞれ電子および正孔が高密度に生成される。これは軟X線が吸収された後に、オーグエ緩和が起きることによってなされる。この状態は、結合が不安定である。クーロン爆発メカニズムでは、固体表面から数 nm の電子が脱出する領域で正孔が蓄積され、正孔間で静電エネルギーが蓄えられる。

それぞれのメカニズムに対して、シリカガラスに蓄積されるエネルギー密度を求め、シリカガラス固有なアブレーション閾値 ϵ_{SiO_2} と比較した。ここで ϵ_{SiO_2} は、 SiO_2 の固体を Si ガスおよび O ガスに変化させるために必要なエネルギー密度に相当し、 $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 76 \text{ kJ/cm}^3$ である。図6に、光解離メカニズムによって蓄積されるエネルギー密度、およびクーロン爆発メカニズムによって蓄積される静電エネルギー密度を見積もった結果を示す。光解離メカニズムで蓄積されるエネルギーは線形に増加するのに対して、クーロン爆発メカニズムによって蓄えられる静電エネルギーは非線形に増加する。このことが、光吸収係数 α_{abs} に比べて相互作用係数 α が大きい理由であると考えられる。つまり、クーロン爆発メカニズムによって蓄えられる静電エネルギーの寄与によって、効率的なアブレーションがなされている。

以上の研究から、本研究では、図7に示すアブレーションメカニズムを提案する。軟X線がシリカガラスに入射されると、光解離メカニズムによって $1/\alpha_{\text{abs}}=143$ nm の領域で、結合の切断が誘起される。その領域のうち、表面近傍の $1/\alpha = 11$ nm の領域では、クーロン爆発メカニズムによって、静電エネルギーが入射光子数に対して非線形に蓄えられる。その結果、正孔間でクーロン反発力が働き、最高 24 eV の運動エネルギーを持って、シリカガラス表面から放出される。中性粒子についてはイオンに衝突することで運動エネルギーを獲得して、イオンと共に放出されると考えている。このようにパルス幅内のそれぞれの時間ごとに、

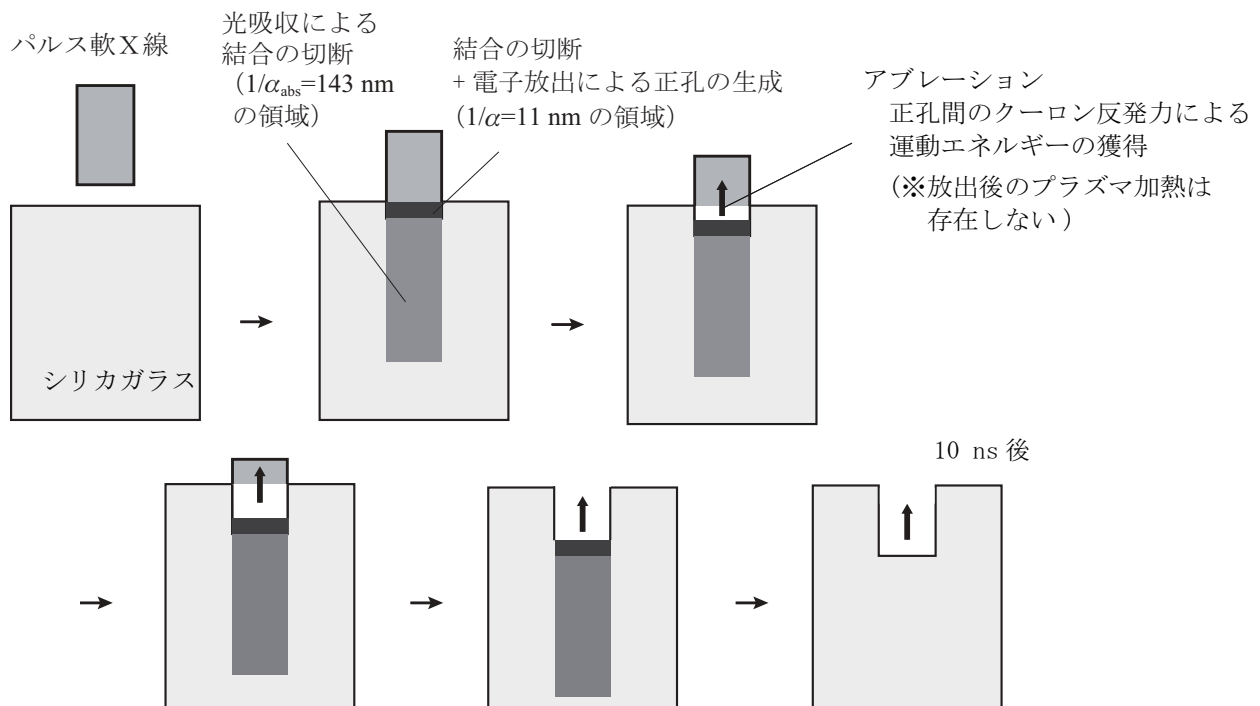


図7 レーザープラズマ軟X線照射によるシリカガラスのアブレーションメカニズム。

表面から放出されていくメカニズムだと考えられる。ほぼ原子状に分解された粒子が、エネルギー拡散が起きるより速く放出に至るメカニズムによって、ラフネスが少ない加工および高解像度の加工が実現されると考えられる。このように、軟X線を照射することでシリカガラスの微細加工にとって有用なアブレーションメカニズムが誘起されることを見出した。

4 PMMA および PDMS のアブレーション

レーザープラズマ軟X線による微細加工法をPMMAおよびPDMSに適用出来るか調べた。図3に、軟X線のパワー密度に対するPMMAのアブレーション深さ(\times)とPDMSのアブレーション深さ(μm)を示す。PMMAとPDMSいずれの場合もアブレーション閾値が存在し、閾値より高いパワー密度において式(1)によりフィッティングできることが明らかとなった。表1よりPMMAおよびPDMSの場合、アブレーション深さ測定により得られた α は、光吸収係数と同程度である。このことからシリカガラスの場合と異なり、光吸収領域とアブレーション領域に相関があることが分かった。さらにアブレーション閾値において、PMMAおよびPDMSに吸収されるエネルギー密度 ϵ_{th} は、結合エネルギーに比べて1桁程度小さいことから原子状態までは分解されず、モノマーの程度にまで分解されて放出に至っていることが考えられる。

これらの材料の高アスペクト加工について調べるために、入り口が直径 $1\mu\text{m}$ で出口が直径 $3.8\mu\text{m}$ のマスキを通して、厚さ $4\mu\text{m}$ のPMMAおよび厚さ $10\mu\text{m}$ のPDMSに、レーザープラズマ軟X線を照射した。図8に軟X線照射後、材料の照射方向裏側の面を光学顕微鏡で観測した画像を示す。照射方向とは逆側の面に構造が観測されたことから、貫通構造が形成されていることが分かる。この結果から、レーザープラズマ軟X線照射によって、PMMAおよびPDMSの高アスペクト加工が可能であることを明らかにした。さらに図9に示すように、レーザープラズマ軟X線照射後のPDMS表面は、照射前の表面と同じXPSスペクトルが得られた。つまり、軟X線照射による表面改質は起きずに、加工後もPDMSの特性を活かすことができることが分かった。これらの結果よりレーザープラズマ軟X線による加工法は、デバイスへの応用上、重要な加工法であることを示すことができた。

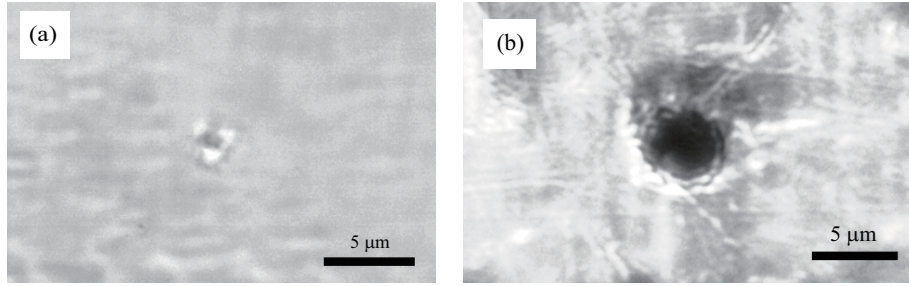


図 8 (a) PMMA に作製した直径 1 μm の貫通孔および (b) PDMS に作製した直径 3.8 μm の貫通孔.

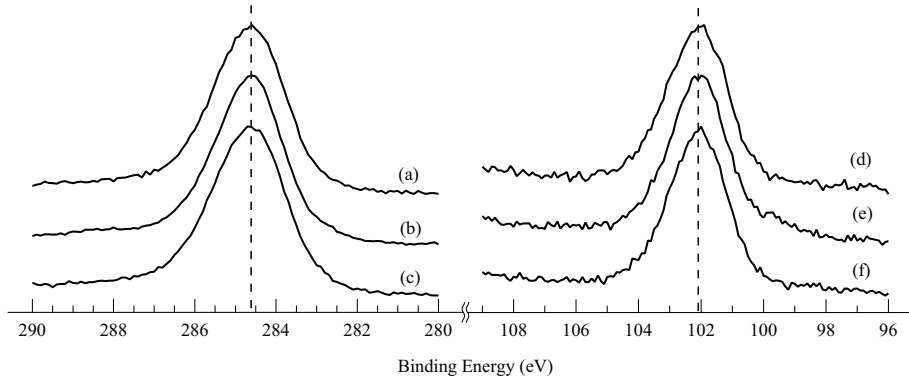


図 9 (a), (d) 軟 X 線照射前の PDMS 表面と (b), (e) 50 eV から 200 eV の広帯域軟 X 線照射によってアブレーションした PDMS 表面および (c), (f) 50 eV から 200 eV の広帯域軟 X 線照射によって隆起した PDMS 表面の, Si 2p と C 1s の XPS スペクトル.

5 結論

本研究ではレーザープラズマ軟 X 線によるアブレーションについて研究した。レーザープラズマ軟 X 線をシリカガラスに照射したとき、閾値 P_{th} 以上の領域でパワー密度 P と 1 ショットあたりのアブレーション深さ D は、 $D = 1/\alpha \ln(P/P_{\text{th}})$ の関係となった。この式から得られる相互作用係数 α は、光吸収係数 α_{abs} に比べて 1 桁高いことが明らかとなった。この結果は、シリカガラス表面近傍で、効率的なアブレーションが起きていることを示している。またアブレーションによって放出される正イオンは、最高で 24 eV の運動エネルギーを有していることが分かった。これは熱的な蒸発粒子に比べて 2 桁高い。さらに正イオンはほぼ原子状態に分解されていることが明らかとなった。これらの結果から、以下のアブレーションメカニズムを提案する。軟 X 線がシリカガラスに入射されると、光解離メカニズムによって $1/\alpha_{\text{abs}}=143$ nm の領域で、結合の切断が誘起される。その領域のうち、表面近傍の $1/\alpha = 11$ nm の領域では、クーロン爆発メカニズムによって、静電エネルギーが入射光子数に対して非線形に蓄えられる。その結果、正孔間でクーロン反発力が働き、最高 24 eV の運動エネルギーを持って、シリカガラス表面から放出される。このようにパルス幅内のそれぞれの時間ごとに、表面から放出されていくメカニズムだと考えられる。また、このレーザープラズマ軟 X 線によるアブレーション加工法を、PMMA と PDMS に適用した。いずれの材料もアブレーション閾値が存在し、パワー密度と深さが上記の式の関係にあることが分かった。ただしシリカガラスの場合と異なり、PMMA と PDMS のアブレーション領域は光吸収領域とほぼ一致することが分かった。閾値におけるエネルギー密度は結合エネルギーに比べて 1 桁程度小さいことから、モノマーの程度にまで分解して放出されていると考えられる。特筆すべき結果として、PMMA および PDMS に数マイクロスケールでの高アスペクト加工を実現した。さらに、軟 X 線照射表面の化学結合状態は変化しないことが明らかとなった。

これらの結果は、デバイスへの応用を考えるうえで重要な結果である。以上の研究により、レーザープラズマ軟 X 線照射によって、シリカガラスの微細加工にとって有用なアブレーションメカニズムが働くことを見出し、PMMA および PDMS の高品位なアブレーション加工が可能であることを明らかにした。

参考文献

- 1) Y. Luo and R. N. Zare, *Lab Chip* **8**, 1688 (2008).
- 2) B. Mosadegh, M. Agarwal, H. Tavana, T. Bersano-Begey, Y. Torisawa, M. Morell, M. J. Wyatt, K. S. O'Shea, K. F. Barald and S. Takayama, *Lab Chip* **10**, 2959 (2010).
- 3) T. Asano, T. Nakamura, A. Wakahara and T. Urisu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 027001-1 (2009).
- 4) D. R. Alee, C. P. Umbach and A. N. Broers, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 2838 (1991).
- 5) T. Makimura, H. Miyamoto, Y. Kenmotsu, K. Murakami and H. Niino, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 103111 (2005).
- 6) T. Makimura, S. Uchida, K. Murakami and H. Niino, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 10118 (2006).
- 7) B. N. Chichkov, C. Momma and S. Nolte, *Appl. Phys. A* **63**, 109 (1996).
- 8) Y. Fukami, M. Okoshi and N. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4240 (2004).
- 9) R. Srinivasan and B. Braren, *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.* **22**, 2601 (1984).
- 10) P. R. Herman, R. S. Marjoribanks, A. Oetl, K. Chen, I. Konovalov and S. Ness, *Appl. Surf. Sci.* **154–155**, 577 (2000).
- 11) D. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation*, Cambridge University Press, New York, 1999, pp. 219–222.
- 12) M. Hashida, A. F. Semerok, O. Gobert, G. Petite, Y. Izawa and J. F. Wagner, *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 862 (2002).
- 13) R. Kelly and W. Dreyfus, *Surf. Sci.* **198**, 263 (1988).
- 14) R. Stoian, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi and I. V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097603-1 (2002).
- 15) H. Takao, M. Okoshi and N. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 1088 (2002).
- 16) K. Kurosawa, P. Herman, E. Kurmaev, S. Shamin, V. Galakhov, Y. Takigawa, A. Yokotani, A. Kameyama and W. Sasaki, *Appl. Surf. Sci.* **126**, 83 (1998).
- 17) H. Akazawa, *Physical Review B* **52**, 12386 (1995).
- 18) J. Krzywinski, R. Sobierajski, M. Jurek, R. Nietubyc, J. B. Pelka, L. Juha, M. Bittner, V. Létal, V. Vorlíček, A. Andrejczuk, J. Feldhaus, B. Keitel, E. L. Saldin, E. A. Schneidmiller, R. Treusch and M. V. Yurkov, *J. Appl. Phys.* **101**, 043107 (2007).
- 19) T. Makimura, S. Mitani, Y. Kenmotsu, K. Murakami, M. Mori and K. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1274 (2004).
- 20) J. Horbach, W. Kob and K. Binder, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4104 (1999).
- 21) P. Scheidler, W. Kob, A. Latz, J. Horbach and K. Binder, *Phys. Rev. B* **63**, 104204 (2001).
- 22) S. Elhadj, M. J. Matthews, S. T. Yang, D. J. Cooke, J. S. Stolken, R. M. Vignes, V. G. Draggoo and S. E. Bisson, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 071110 (2010).
- 23) D. R. Lide, W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 90th ed., 2009, p. 15-39.
- 24) H. Tanaka, K. Akinaga, A. Takahashi and T. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 585 (2004).
- 25) H. Tanaka, A. Matsumoto, K. Akinaga, A. Takahashi and T. Okada, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 041503 (2005).
- 26) B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis, *At. Data. Nucl. Data Tables* **54**, 181 (1993).
- 27) F. S. Kadariah and I. Marlianti, *Langmuir* **28**, 3123 (1983).
- 28) T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths Scientific Publications, London, 2nd ed., 1958, p. 270.
- 29) H. Hillborg and U. W. Gedde, *IEEE Trans. Dielect. Elect. Insulation* **6**, 703 (1999).