

レーザー脱離分析装置用集光照射部の開発

田中 芳樹^{a)}・中井 健太^{b)}・奥村 勇之介^{b)}・
亀山 晃弘^{c)}・甲藤 正人^{d)}・横谷 篤至^{e)}

Development of Focusing and Irradiating System
for Laser-stimulated Desorption Spectrometer

Yoshiki TANAKA, Kenta NAKAI, Yunosuke OKUMURA,
Akihiro KAMEYAMA, Masahito KATTO, Atsushi YOKOTANI

Abstract

Vacuum ultraviolet (VUV) with a wavelength of 100-200 nm has a photon energy of about 6-12 eV, which is higher than the binding energy of many substances, and has the feature of being able to break chemical bonds. We have applied these features to develop an analyzer named the Photon-stimulated Desorption Spectrometer. Since the spatial and temporal resolutions of this system are low due to adaption of incoherent light source, it is expected to improve by replacing the light source with an ultrashort pulsed VUV laser. In the present study, we have developed a focusing and irradiating system that enables various laser irradiation modes by overlapping multiple beams spatially and temporally. High-precision position control of the focusing and irradiating system is necessary for this purpose. Here, we used a number of micrometers with encoder that can be computer-controlled with a resolution of 1 μm to develop a double beam focusing and irradiating system using currently available ultrashort pulsed lasers with wavelengths of 800 nm and 400 nm. As a results, we confirmed that the smaller spot diameter was obtained by using the shorter wavelength. The spatial superposition can be performed within an accuracy range of $\pm 3 \mu\text{m}$, and the temporal superposition can be performed with an accuracy of 33 fs. Besides, interference fringes were obtained by angled irradiation of two light beams which can be expected to induce desorption in finer areas.

Keywords: Analysis probe, Optical system, Off-axis, Double pulse, Femtosecond laser, VUV

1. はじめに

波長 100~200 nm の真空紫外光は、約 6~12 eV の光子エネルギーを持ち、多くの物質の結合エネルギーより高く、化学結合を切断することが可能であるという特長をもつ。我々研究グループは、このような特長を応用し、これまでに、エキシマランプを用いた化学気相蒸着による薄膜形成¹⁾や、メッキ処理に向けた表面改質²⁾などの技術開発を行ってきた。また、分析装置への応用として、光脱離分析装置³⁻⁸⁾を開発した。本装置はレーザー生成アルゴンプラズマ光源から得た真空紫外光を、試料表面に照射し、光脱離反応による脱離種の分析を行うものである。本装置により、光脱離反応に関する研究が行われ、原理的にこの技術が有効なことが明らかとなっている。しかしながら、光源がインコヒーレント光であるために、空間・

時間分解能が低いという問題点が挙げられる。

そこで、我々は光源を超短パルス真空紫外レーザーに置き換え、微小領域から超短時間で物質を脱離させることが可能な、レーザー脱離分析装置を提案した。図 1 にレーザー脱離分析装置の構想図を示す。光源となる超短パルス真空紫外レーザー波長は 126 nm であるため、既存のレーザー光よりも微小なスポットに集光し高空間分解能化を、またパルス幅が 200 fs 程度であるので、これを制御して高時間分解能化を図ることが可能である。集光照射部においては、軸外照射と遅延時間照射を行い、脱離種を分析する計画である。

レーザー光源は、別途開発が進められている^{9,10)}ので、本研究では、それと並行して、軸外照射と遅延時間照射を行う 2 光束集光照射部の開発に取り組んでいる¹¹⁾。

これらの照射法により、更なる高分解能化を期待できるが、2 つのレーザー光を、角度をつけて微小なスポットに集光しながら、空間的にも時間的にも重ね合わせたりすることは、一見単純で簡単であるように思われるが、照射部の高精度な位置制御が要求される。

そこで、本研究では、分解能 1 μm でコンピューターコ

a)工学専攻エネルギー系コース大学院生

b)電子物理工学科学部生

c)応用物理工学プログラム助教

d)産学・地域連携センター准教授

e)応用物理工学プログラム教授

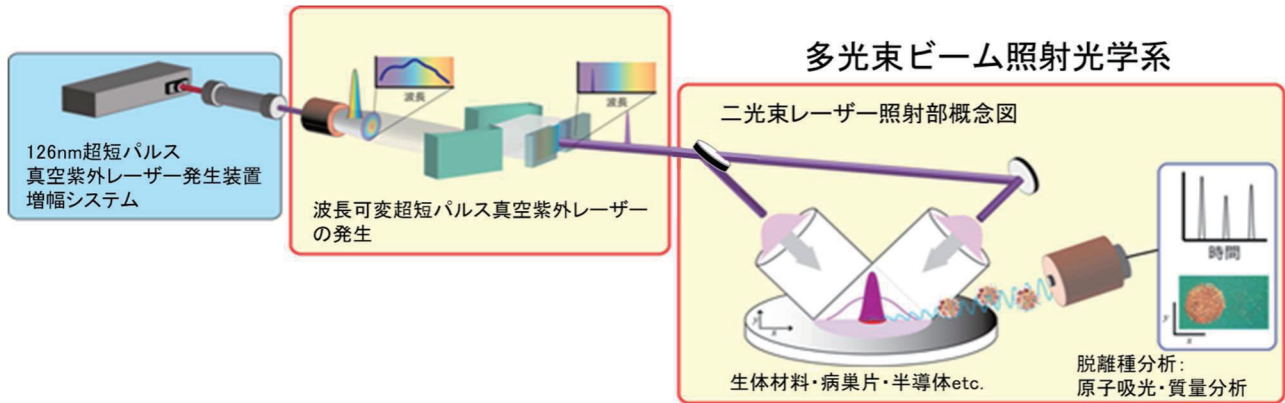


図1. レーザー脱離分析装置の構想図.

ントロール可能な位置制御型のマイクロメーターを多数用いた、空間的・時間的にビームを重ねることで多様なレーザー照射法が可能な集光照射部の開発に取り組み、また2光束が重なり合った領域でのみアブレーションを起こすことで、より微小な領域でのアブレーション発生の可能性を探ることを目的として実験を行った。

実験では、波長126 nmの超短パルス真空紫外レーザーは、開発中であり使用できないため、現在使用可能な波長800 nm、400 nmの超短パルスレーザーを用いた。

2. 実験装置

実験を行うにあたり、2光束レーザー照射部の作製を行った。図2に作製した2光束レーザー照射部の概略図を示す。光源には、波長800 nm、繰り返し数1 kHzのフェムト秒Ti:Sapphireレーザー (Spitfire Ace, Spectra Physics) を用いた。波長400 nmでの実験時は、LBO結晶による第2高調波を利用し、ミラーなどの光学素子を400 nm帯のものに取り換え、内1枚はハーモニクセパレーターを兼ねさせた。誘電体多層膜ビームスプリッターにより垂直入射側と斜め入射側の光路に分割した。垂直入射側光

路には、光学ディレイを設置し、2つのパルスの時間的重なりを調整した。斜め入射側光路では、サンプルに角度をつけて照射できるようにした。それぞれの光路長は約400 mmであり、この、2つのビームを約 $3 \mu\text{m}$ の誤差で空間的に重ね合わせるには、ポインティング精度にして約1.5秒の範囲内で制御し、約 $30 \mu\text{m}$ の誤差で時間的に重ね合わせるには、0.0075%という、高い精度で光路長を制御することが求められる。そのために、合計6つのエンコーダー付き電動マイクロメーター (RMH-13, シグマ光機) を集光照射部に取り付け、レンズ-サンプル間距離、2光束の相対位置、2つのパルス時間的重なりの調整、サンプルへの照射位置を、それぞれパソコンからコントロールした。また、ビームスプリッター前に $\lambda/2$ 板を設置し、垂直入射側と斜め入射側それぞれの強度を約1:1になるよう調整した。

3. 実験方法

3.1 最小スポット径の見積もり

最小スポット径を保った状態で、2光束の重ね合わせを行うために、まず、本実験での最小スポット径の見積もりを行った。波長800 nmでの照射実験の場合は、Si基板をサンプルに使い、単独ビームの強度を50 mWで、5000ショットとした。波長400 nmでの照射実験の場合は、ガラス基板に白金パラジウム (Pt-Pd) を90 nmスパッタリングしたものを用い、単独ビームの強度を10 mWで、100ショットとした。垂直入射側、斜め入射側それぞれで、レンズ-サンプル間距離を0.5 mmごとに最大11 mm移動させ、その移動ごとにサンプルへと集光照射を行った。1つ1つの照射痕をデジタル光学顕微鏡で撮影し、その顕微鏡像より、縦の径と横の径、平均値をそれぞれ求め、グラフとした。

3.2 空間的重ね合わせ精度の評価

3.1節において見積もった最小スポット径を保った状態で、ステージを+Y方向に $10 \mu\text{m}$ 毎に $380 \mu\text{m}$ 移動し、2光束の相対位置を変化させ、その移動毎にサンプル照射を

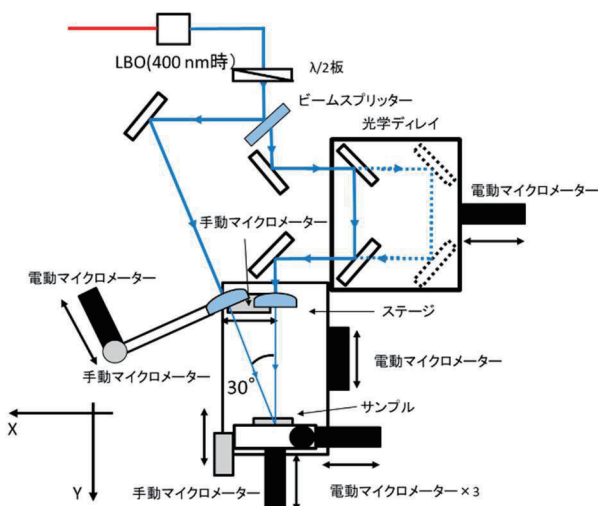


図2. 2光束レーザー照射部の概略図.

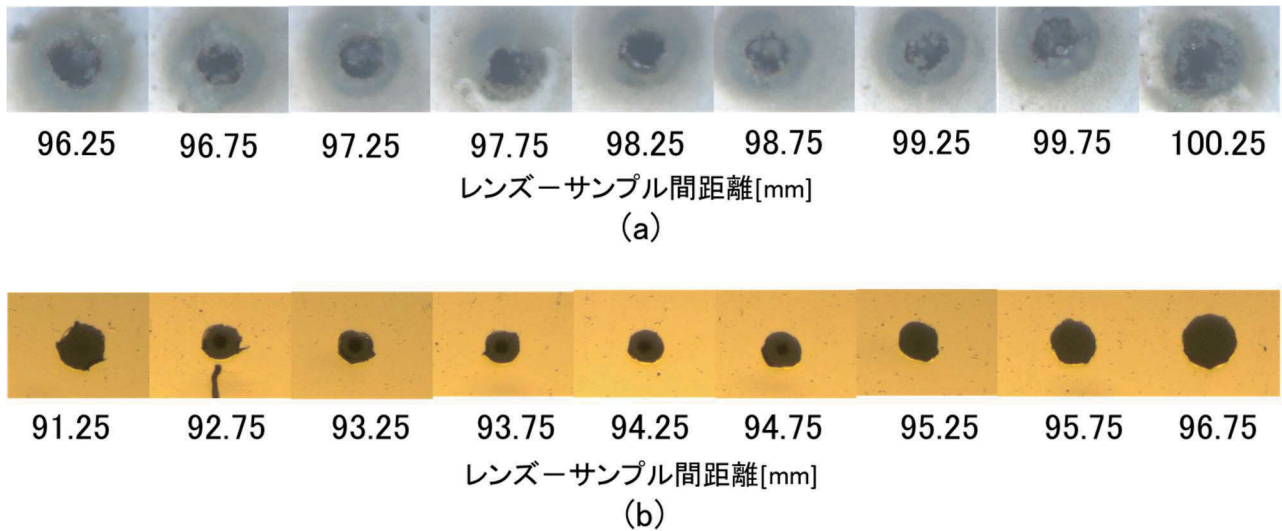


図3. 異なるレンズ-サンプル間距離での照射痕の光学顕微鏡像 (a)波長 800 nm、垂直側光路で Si 基板に集光照射した場合、(b)波長 400 nm、垂直側光路でガラス基板上に Pt-Pd を 90 nm スパッタリングしたサンプルに集光照射した場合。

行った。この時、単独のビーム強度は 5 mW で、100 ショットとした。1 つ 1 つの照射痕をデジタル光学顕微鏡で撮影し、その顕微鏡像より、2 つの照射痕の中心間距離の変化から、空間的重ね合わせ精度を評価した。

3.3 時間的重ね合わせ精度の評価

3.2 節と同様に最小スポット径を保ち、なおかつ 2 光束を一部空間的に重ね合わせた状態で、光学ディレイを -X 方向に 50 μm 毎に最大 8.5 mm 移動させ、その移動毎にサンプルに照射を行った。この時、単独のビーム強度を 5 mW から 0.2 mW の間で変化させ、100 ショットで固定し照射した。1 つ 1 つの照射痕をデジタル光学顕微鏡で撮影し、その顕微鏡像の観察より、時間的重ね合わせ精度を評価した。観察において、照射痕に干渉縞が現れたため、そのコントラストを求め、グラフとした。

4. 実験結果及び考察

4.1 最小スポット径の見積もり

図 3(a)に、波長 800 nm で垂直側光路において、Si 基板に、レンズ-サンプル間距離を変えながら集光照射を行った場合の、照射痕の光学顕微鏡像を示す。照射痕中心の黒い領域がレーザー照射によって形成された穴であり、この部分の縦の径と横の径をそれぞれ照射痕径とした。照射痕は、必ずしもきれいな円にはならず、縦と横でその径が異なっているものも見られた。レンズ-サンプル間距離が 96.25 mm から 97.75 mm にかけて照射痕が徐々に小さくなっているように見られ、いったん大きくなりまた小さくなって、さらにまた大きくなっていく様子が観察された。図 3(b)に、波長 400 nm で垂直側光路において、ガラス基板上に Pt-Pd を 90 nm スパッタリングしたサ

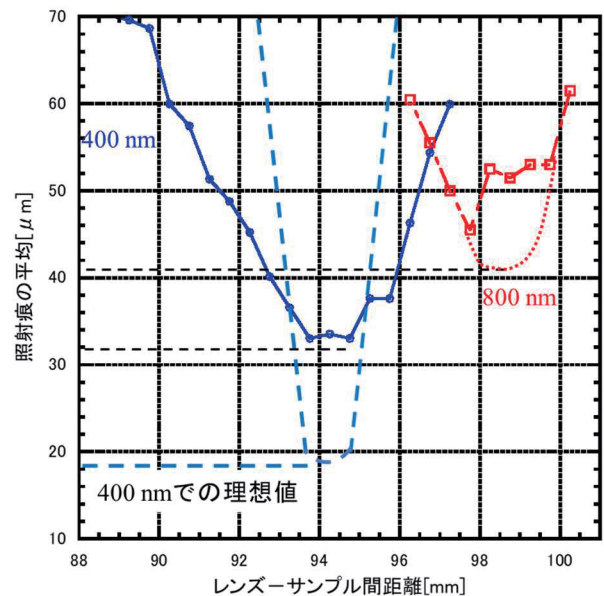


図4. レンズ-サンプル間距離の変化に対する照射痕径の変化。

ンプルに、レンズ-サンプル間距離を変えながら集光照射を行った場合の、照射痕の光学顕微鏡像の一部を示す。薄膜状の Pt-Pd がレーザー照射により完全に剥離するので、91.25 mm から徐々に照射痕が小さくなり、94 mm 付近を境に徐々に大きくなっているという様子が見られた。

図 4 に、レンズ-サンプル間距離に対する、これらの照射痕径の変化をグラフにしたものを示す。横軸がレンズ-サンプル間距離、縦軸が照射痕径の平均で、赤色が 800 nm、青色が 400 nm で得られたデータである。赤色の 800 nm のグラフでは、中央で照射痕径が大きくなる現象がみられた。これは、熱の蓄積によって、Si が融解し、大きな加工穴が形成されてしまったためと考えられる。

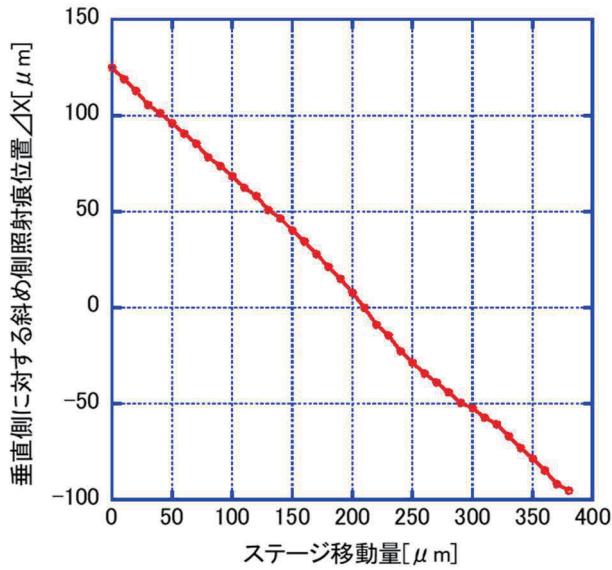


図 5. ステージ移動量に対する 2 光束の中心間距離。

しかし、グラフの傾きより約 40 ミクロン以上のスポット径を得られていると考えられる。青色の 400 nm のグラフでは、Pt-Pd 薄膜を用いることで、最小スポット径を示すグラフが得られ、約 30 μm のスポット径を得ることができていることが実測できた。グラフ中央の水色の点線で描かれたグラフは、理想的なガウシアンビームの集光特性を示すものである。グラフ両端の傾きは、集光前のビーム径 $D=3\text{ mm}$ とレンズの焦点 $f=100\text{ mm}$ によって決まり、 ± 0.03 という傾きである。理想的な最小スポット径は、波長 $\lambda=400\text{ nm}$ 、レンズの焦点 $f=100\text{ mm}$ 、集光前のビーム径 $D=3\text{ mm}$ 、ビームクオリティーを示す $M^2=1$ より得られる約 17 μm である。この理論値との比較より、実際のスポット径は理論値よりも緩やかな絞れ方をしており、最小スポット径も大きくなっているのが、今回観察された集光特性には、球面収差などの収差が多く含まれていると考えられる。しかしながら、800 nm から 400 nm への短波長化によって、最小スポット径を小さくできた。更に、非球面レンズや放物面鏡などにより収差を除去し、波長 126 nm のレーザーを用いることで、より小さなスポット径を得られると期待できる。

4.2 空間的重ね合わせ精度の評価

図 5 にステージ移動量に対する照射痕の中心間距離を示す。直線的なグラフが得られているが、ステージ移動量 200 μm から 300 μm の範囲でわずかに歪んでいるのが見られる。これは、2 つの照射痕が大きく重なったことにより、それぞれの中心を測定するのが難しかったことによるものである。それでも、ステージ移動量 10 μm で、2 つのスポットの相対位置の変化は平均で、線形近似より、約 5.9 μm と分かった。各 10 μm 動かす毎の中心間距離の変化量の最大値は約 8.7 μm で最小値が約 2.6 μm であった。これより、ステージ移動量 10 μm 毎の誤差は、 $+2.8\text{ }\mu\text{m}\sim-3.3\text{ }\mu\text{m}$ 以内であることが確認できた。これは、

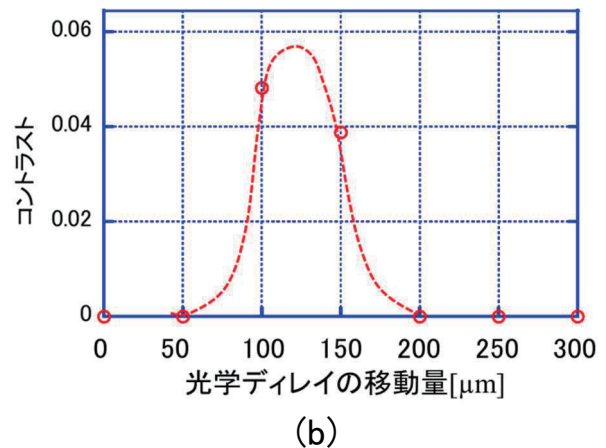
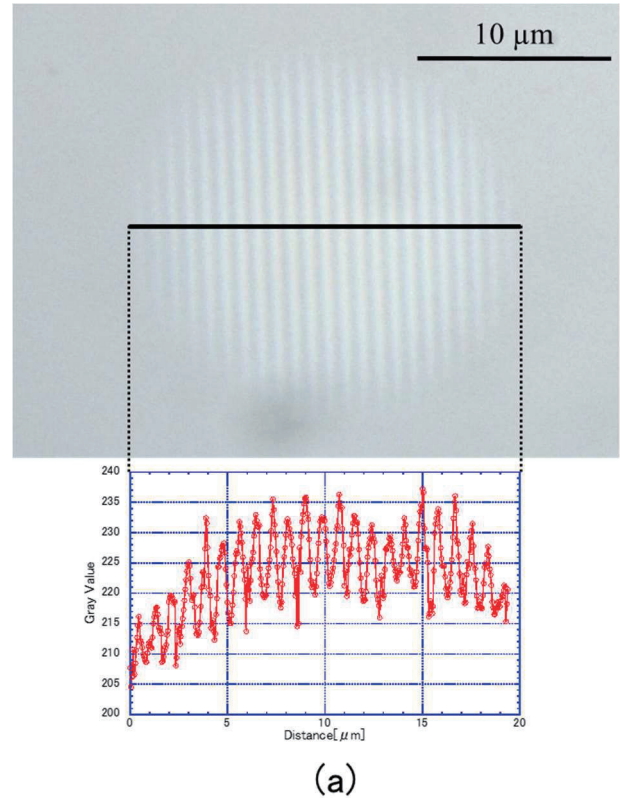


図 6. 時間的重ね合わせ実験での照射痕の観察結果 (a) 単独ビーム強度 0.2 mW での干渉縞とその濃淡値, (b) 濃淡値によるコントラストとフィッティングした曲線。

ポインティング精度にして 1.5 秒となり、目的とする精度で空間的重ね合わせを行うことができたと考えられる。

4.3 時間的重ね合わせ精度の評価

単独ビームの強度が 0.2mW で 2 光束を空間的に一部重ね合わせ、光学ディレイを $-X$ 方向に位置 0 から移動させると、100 μm と 150 μm のところにのみ照射痕が現れた。図 6(a) に、観察された照射痕の 1 つと照射痕にて測定した濃淡値を示す。Si 基板表面に、アモルファスとして、縦方向に、波長 400 nm、2 光束の角度 30° で決まる約 800 nm 間隔の干渉縞が現れているのが確認できた。濃淡の周期は約 800 nm と見積もることができ、干渉縞の間隔と一致

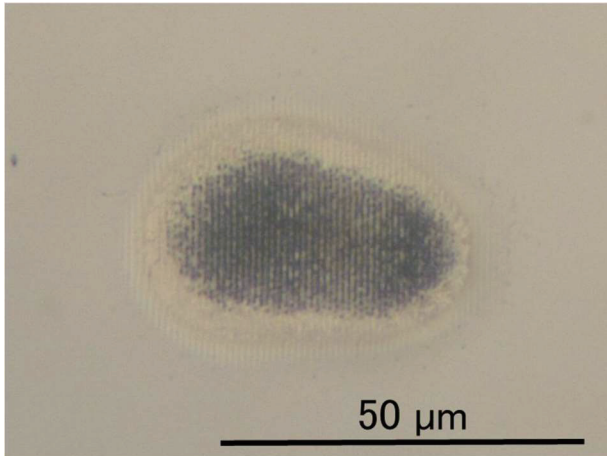


図 7. 時間的重ね合わせでの照射痕の光学顕微鏡像
(単独ビーム強度：1 mW)。

していると言える。この濃淡値より、Michelson コントラストを用いて、コントラストをそれぞれ算出した。図 6(b)に、光学ディレイの移動量に対する照射痕の干渉縞のコントラストを示す。このグラフに、ガウス曲線をフィッティングすると、120 μm 近辺で、時間的に最も重なっていると考えられる。光学ディレイのステージの機械精度が 5 μm とすると、光路長の誤差は高々 10 μm 程度となり、時間にして 33 fs の精度で、時間的重ね合わせを行うことが可能であると考えられる。

なお、単独ビームの強度が異なる条件においても、同様に干渉縞を観察することができている。その照射痕の一例として、図 7 に単独ビームの強度が 1 mW でのものを示す。この場合、干渉縞の形にアブレーションを生じさせることができたが、アブレーションが生じた領域が広がってしまっている。微細領域からの脱離を実現するには、ビーム強度や 2 光束の重なり程度の最適な照射条件を見つけ出すことが必要である。

5. 結論

本研究では、分解能 1 μm のエンコーダー付きマイクロメーターを用いて、レーザー脱離分析装置に使用される高精度位置制御が可能な 2 光束集光照射部の開発を、現在利用可能な 800 nm と 400 nm の超短パルスレーザーで行った。実験より、短波長化により収差の影響があるものの最小スポット径が小さくなったことを確認した。波長 126 nm のレーザーを利用する場合、収差を軽減できる非球面レンズなどを利用するといった光学系の工夫によって、より微小な集光径を得ることが可能と考えられる。

また、空間的重ね合わせを $\pm 3 \mu\text{m}$ の誤差範囲で行うことができ、時間的重ね合わせを 33 fs の誤差で行うことが可能と考えられ、目的とする精度で位置制御が行える装置を開発できた。

2 光束を空間的・時間的に重ね合わせ集光照射を行うと、2 光束干渉特有の干渉縞を観察できた。この干渉縞

を利用し、最適な照射条件に調整することで、より微細な領域から脱離を引き起こすことに期待できる。

謝辞

本研究は、JSPS 科学研究費助成事業 19K05273 の助成を受けて、実施したものである。

参考文献

- 1) Y. Maezono, K. Toshikawa, K. Kurosawa, K. Amari, S. Ishimura, M. Katto, A. Yokotani: Silicon Nitride Film Deposition by Photochemical Vapor Deposition using an Argon Excimer Lamp, *J. Appl. Phys.*, Vol.46, pp.3534-3536, 2007.
- 2) 福永出, 陣内大輔, 横谷篤至: 真空紫外光によるプラスチックの表面改質, 宮崎大学工学部紀要, Vol.39, pp.167-171, 2010.
- 3) 横谷篤至, 亀山晃弘, 加来昌典, 甲藤正人: 真空紫外・極端紫外光を用いた光脱離質量分析装置の開発, レーザー加工学会誌, No.3, Vol.27, pp.13-18, 2020.
- 4) M. Kaku, D. Kai, M. Katto, A. Yokotani, S. Kubodera, W. Sasaki: Surface analysis by photo-stimulated desorption using tunable VUV radiation, *Appl. Phys. B: Lasers and Optics*, Vol.119, pp.427-433, 2015.
- 5) M. Katto, M. Kaku, S. Kubodera, A. Yokotani, N. Miyabayashi, and W. Sasaki: Application of photo-stimulated desorption and decomposition process induced by VUV radiations to surface analysis, *Proceedings of LPM2011*, 2011.
- 6) M. Katto, M. Kaku, S. Kubodera, A. Yokotani, N. Miyabayashi, and W. Sasaki: Surface analysis system by VUV photons-stimulated desorption, 29th International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics, ICALEO 2010 - Congress Proceedings, pp.1439-1443, 2010.
- 7) M. Katto, M. Kaku, S. Kubodera, A. Yokotani, N. Miyabayashi, and W. Sasaki: Novel analysis system using surface desorption stimulated by VUV photons from laser-produced plasma, *Proceeding of SPIE, XVIII International Symposium on Gas Glow, Chemical Lasers, and High-Power lasers*, 2010.
- 8) M. Wasamoto, M. Katto, M. Kaku, S. Kubodera, A. Yokotani: Mass spectrometric study of photo dissociation of organic molecules by vacuum-ultraviolet irradiation for development of analysis technique, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.255, pp.9861-9863, 2009.
- 9) 加来昌典, 甲藤正人, 横谷篤至, 窪寺昌一: 光電界電離アルゴンエキシマ増幅器を用いた超短パルス真空紫外レーザー, レーザー研究, Vol.43, pp.537-541, 2015.
- 10) M. Katto, M. Kaku, A. Yokotani, K. Miyazaki, N. Miyayama, S. Kubodera: Development of Ultrashort Pulsed VUV Laser and its Applications, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, Vol.9, pp.108-112, 2014.
- 11) 横谷篤至, 田中聡之: 真空紫外レーザーを用いた光脱離分析技術の開発, 大阪大学レーザーエネルギー学研究中心共同研究成果報告書, 2013.