

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：17601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870565

研究課題名(和文) レーザー生成プラズマ極端紫外光源を用いた物質表面の極微細分析技術の開発

研究課題名(英文) Photon-stimulated desorption surface spectroscopy by extreme ultraviolet emissions from a laser-produced plasma

研究代表者

加来 昌典 (Kaku, Masanori)

宮崎大学・工学部・助教

研究者番号：10425621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：レーザー生成アルゴンプラズマからの広帯域な真空紫外発光を利用した光脱離質量分析装置の開発を行った。分子構造が似ているポリエチレンとポリ塩化ビニル表面に波長選択した光を照射し光脱離の照射波長依存性を測定した。両サンプル共に200 nm以下の真空紫外光を照射すると、それぞれ異なる特徴的な質量スペクトルが検出された。実験結果より、光脱離は分子内の結合エネルギーや分子構造に依存していると考えられ、構成元素や組成等の僅かな差異によって検出されるスペクトルの波長依存性が異なることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated the photon-stimulated surface spectroscopy using broadband vacuum ultraviolet (VUV) emissions from a laser-produced plasma, in which adsorbed atoms or molecules on material surfaces were to be desorbed and dissociated as a result of absorption of the wavelength-selected VUV photons. Desorbed and dissociated atoms or molecules were then detected by a mass spectrometer. Mass spectra of polyethylene and polyvinyl chloride samples were obtained as a function of the irradiation wavelength. We have found sufficient characteristic differences of the mass spectra in the irradiation wavelength shorter than 200 nm in each sample. The desorption and dissociation of atoms or molecules from material surfaces depended on bond energy or molecular structure.

研究分野：レーザー工学

キーワード：光プロセッシング 微細プロセス 光脱離 表面分析

1. 研究開始当初の背景

従来、表面に吸着した物質を同定する方法の1つとして、昇温脱離質量分析がある。これは試料を真空中で最大 1000 程度まで加熱したときに熱脱離する物質を質量分析装置で測定するもので、既に分析装置として市販されている。しかしながらこの方法は試料全体を加熱するために汚染箇所を特定することが困難であり、また高温によって試料が損傷する等の課題がある。また近年、半導体のさらなる微細化やナノテクノロジー産業の発展に伴い、材料の表面状態が直接デバイスの特性を左右するようになってきている。したがって、従来よりもさらに厳しい表面汚染管理が必要となってきたことから、産業的にもこれらを解決する低温で高分解能な表面分析方法が強く求められている。

一方、波長 200 nm 以下の真空紫外域の光が持つ光子エネルギーは 6 eV 以上と高く、有機化合物を形成する C-C 結合や C-H 結合等を切断することが可能である。これまでも真空紫外光の高光子エネルギーを利用した表面改質や洗浄、および光 CVD による成膜等の応用技術が研究されている[1-3]。そこで本研究では、真空紫外光によって誘起される光脱離現象を利用した新しい表面分析手法を提案した。この波長域の光は物質に対する吸収が非常に大きく試料に対する侵入長はきわめて短くなるため、試料の極表面のみを測定することが可能であることに加え、光を集光すれば局所的に脱離を誘起することができるので、空間分解能が高いと言える。また光子エネルギーによって脱離を誘起するので、試料が加熱されず低温での測定が可能となる。しかしながら、光脱離現象に関しては、これまでにシンクロトロン放射光を用いて H₂, O₂, CO₂ 等の単純な分子については研究がなされているが[4]、高分子の有機化合物等の研究例はほとんど報告されていない。

2. 研究の目的

本研究では、極端紫外・真空紫外光によって誘起される光脱離現象を解析し、それを応用した物質表面の分析技術を確立することである。

3. 研究の方法

(1) 広帯域発光を有するレーザー生成アルゴンプラズマを光源として用いて、特定の波長の光を試料に照射、波長掃引し、光脱離された物質を質量分析できる装置を構築する。

(2)(1)の装置を用いてポリマーの光脱離現象を観測する。試料として構造が似ているポリエチレンとポリ塩化ビニルを用いて質量スペクトルの照射波長依存性を詳細に測定する。

4. 研究成果

(1) レーザー生成アルゴンプラズマ光源[5]

を用いた光脱離質量分析装置を開発した。図1に開発した光脱離質量分析装置の概略図を示す。装置は、真空紫外光源として用いるアルゴンプラズマを生成するガスセル、プラズマからの発光を分光するためのトロイダル型の回折格子を設置した分光セル、測定試料を設置するためのサンプルセルより構成されている。アルゴンプラズマは、1 atm のアルゴンガスをガスセル内に封入し、波長 1064 nm の Q スイッチ Nd:YAG レーザーを集光照射することによって生成した。生成されたアルゴンプラズマからの発光は、可視域から真空紫外全域に渡る広帯域な発光スペクトルを有している。今回は、特徴的な質量スペクトルが観測された 250 nm 以下の波長域で測定を行った。また測定波長の短波長側は、装置内に使用している MgF₂ 窓によって波長 115 nm 程度に制限される。プラズマからの発光は、MgF₂ 窓を介して分光セル内の回折格子へ入射し分光される。分光された真空紫外光は、スリットを用いて特定波長のみが測定試料に照射される。この時、照射される真空紫外光の波長幅は 10 nm 程度であり、回折格子を回転させることで照射波長を掃引することが可能である。

測定試料は、ロードロックチャンバー内に設置後、あらかじめ 5.0×10^{-4} Pa まで真空引きした後にサンプルセルへと導入した。測定はサンプルセルの真空度が 2.5×10^{-7} Pa 以下で行った。真空紫外光照射によって測定試料より光脱離した脱離種は、四重極質量分析器 (QMS) によって検出した。

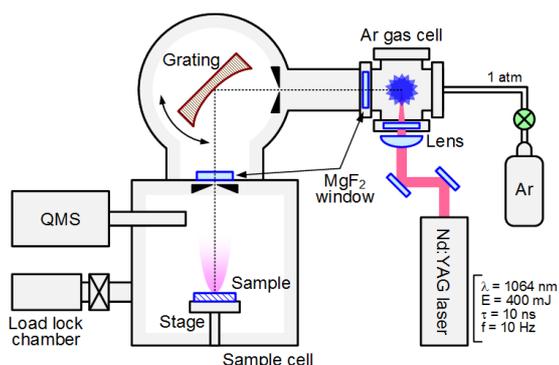


図1 光脱離質量分析装置の概略図

(2) 構造が似ているポリエチレンとポリ塩化ビニルの2つを用いて質量スペクトルの波長依存性について測定を行った。ポリエチレンとポリ塩化ビニルの典型的な質量スペクトルの照射波長依存性を図2(a),(b)に示す。ポリエチレンとポリ塩化ビニル共に照射波長がおおよそ波長 200 nm 以上の質量スペクトルは、真空紫外光を照射していない場合と同様であり、これらはチャンバー内のアウトガスによるものであると考えられる。一方、波長 200 nm 以下では、照射する波長によって信号値が変化する信号がいくつか観測され、これらは真空紫外光照射による光脱離に起因する信号である。

図 2(b)で示すようにポリ塩化ビニルでは、波長 170 nm 付近でピークを有する塩素原子を含む脱離種である ^{35}Cl ($M/z = 35$), ^{37}Cl ($M/z = 37$), HCl ($M/z = 36$) の信号が観測された。塩素を含まないポリエチレンでは、これらの脱離種は全く検出されなかった。

一方、ポリエチレンの場合は、波長 150 nm 付近にピークを有する水素分子 H_2 ($M/z = 2$) の信号が検出された。これはポリエチレン内に含まれる水素原子が光脱離されたためだと考えられる。しかしながら、ポリエチレンと同様に水素原子を含んでいるポリ塩化ビニルの場合には、波長依存性を有する水素原子、水素分子の信号の変化は観測されなかった。これは真空紫外光が、ポリ塩化ビニル内の C-H 結合よりも結合エネルギーが低い C-Cl 結合に選択的に作用したためだと考えられる。波長依存性が無く定常的に検出される H, および H_2 の信号は、サンプルセル内のアウトガスによるものだと考えられる。

これらの脱離種に加えて、後述する図 4 に示すような炭素原子を含む CO ($M/z = 28$), および CO_2 ($M/z = 44$) の信号にも弱い波長依存性が観測された。また、フッ素 ($M/z = 19$) の信号は、波長依存性を示しているが、サンプルの有無に係らず真空紫外光を照射した場合に常に検出されることから、チャンパー内のアウトガスによるものであると考えられる。

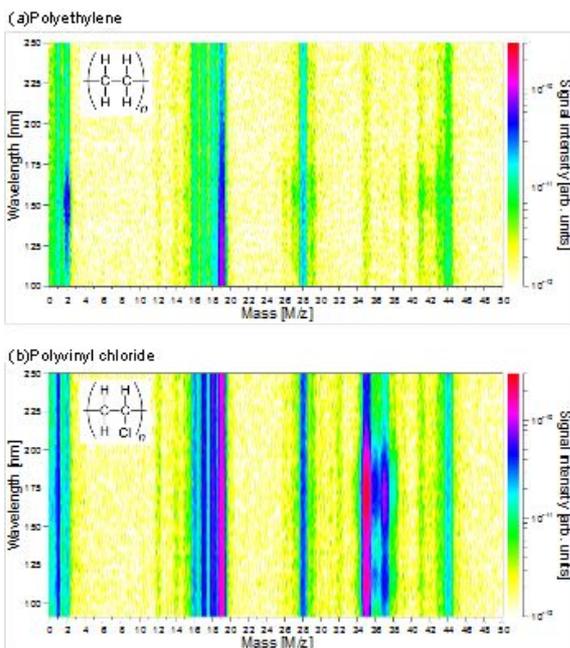


図 2 ポリエチレンとポリ塩化ビニルの質量スペクトル

図 3 にポリ塩化ビニルで検出された脱離種である ^{35}Cl ($M/z = 35$), ^{37}Cl ($M/z = 37$), HCl ($M/z = 36$) の信号の波長依存性を示す。これら 3 つの脱離種の信号は、波長が 200 nm 程度から増加しており、波長 170 nm 付近でピーク値に達している。このピーク波長は、7.3 eV の光子エネルギーに対応しており、

C-Cl 結合の結合解離エネルギーの約 2 倍であった。ポリ塩化ビニルのようなポリマー中に含まれる原子が、光脱離するのに要するエネルギーが結合解離エネルギーよりも高くなるのは妥当であると考えられるが、今後さらに検討する必要がある。また波長 110 nm 近傍にも信号のピークが現れているが、 MgF_2 窓のカットオフよりも短い波長域であるため不確定なピークである。また ^{35}Cl と ^{37}Cl の信号の強度比は、およそ 3:1 であり、自然界における同位体の存在比とほぼ一致していた。また構造内にポリ塩化ビニルとポリ塩化ビニリデンを含む共重合体の場合、ポリ塩化ビニルと比較して、これら塩素による脱離種の信号のピーク波長が、長波長側にシフトしていることが観測され、構成元素が同じであっても組成の違いにより検出されるマススペクトルに差異が生じることがわかった。

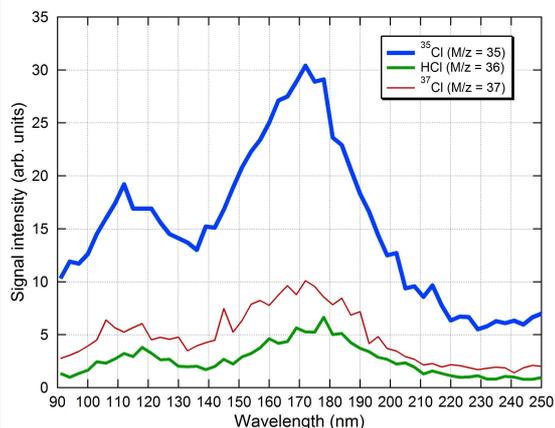


図 3 ポリ塩化ビニルの ^{35}Cl , ^{37}Cl , HCl 信号の波長依存性

図 4 にポリエチレンとポリ塩化ビニルの両サンプルにおいて検出された CO ($M/z = 28$), および CO_2 ($M/z = 44$) 信号の波長依存性を示す。ポリ塩化ビニルの信号は、ポリエチレンと比較して変化量が少ないが、同様な波長依存性を示した。ここで、これら脱離種に含まれている酸素原子 ($M/z = 16$) の信号強度は、図 2 (a), (b) で示したように両サンプル共に照射波長に依存しておらず常に一定であり、また酸素原子はポリエチレン、ポリ塩化ビニルには含まれないため、アウトガスによるものだと考えられる。また微量の炭素原子 ($M/z = 12$) の信号も観測されているが、波長依存性が無いため、サンプル由来の信号ではなく酸素と同様にアウトガスによるものだと考えられる。しかしながら、図 4 で示すように CO と CO_2 信号においては、波長依存性が見られる。したがって、この信号の増加分に関しては、真空紫外光照射によってサンプルから光脱離した炭素原子が、アウトガスである酸素と結合したために生成されたと考えられる。また、信号の変化量が前述の ^{35}Cl , ^{37}Cl , HCl , H_2 に比べて非常に少ないのは、炭素原子が分子構造上脱離しにくいからだと考えられる。

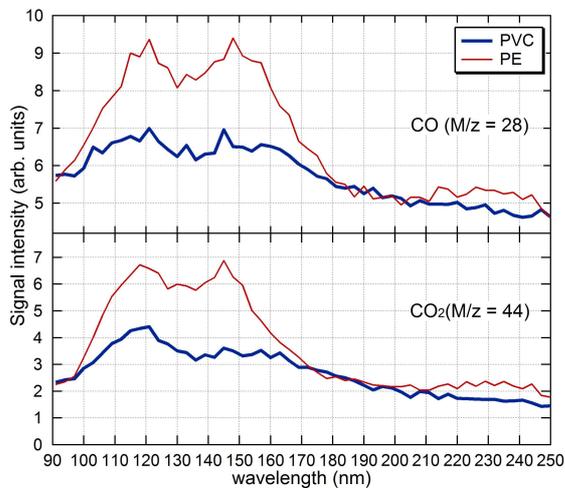


図4 ポリエチレン，ポリ塩化ビニルのCO，CO₂信号の波長依存性

このように，分子構造が似ているポリエチレンとポリ塩化ビニル表面の光脱離の照射波長依存性を測定した結果，両サンプル共に200 nm以下の真空紫外光を照射すると，それぞれ異なる特徴的な質量スペクトルが得られた．ポリエチレンでは，波長150 nm付近にピークを有するサンプル由来の水素分子の信号が検出された．一方，ポリ塩化ビニルの場合は，分子構造に水素原子が含まれているにもかかわらず，光脱離による水素原子を含む脱離種は検出されず，塩素原子を含む脱離種が観測された．またこれらの信号と比較すると微小であるが両サンプル共に光脱離によって脱離した炭素原子を含む脱離種が検出された．これらの実験結果より，分子構造が似ていたり，構成元素が同じであっても組成の違いによって，観測される質量スペクトルの波長依存性に特徴的な差異が現れることが明らかになった．したがって，光脱離現象は物質の表面分析や，材料分析に応用できると考えられる．

<引用文献>

Elisabeth (Liz) Strein, David Allred, Thin Solid Films 517, 1011-1015 (2008).

Yoshinari Maezono, Yosuke Iwasa, Kou Kurosawa, Masahito Katto and Atsushi Yokotani, Jpn. J. Appl. Phys. 45, L944-L946 (2006).

T. Ohtsubo, T. Azuma, M. Takaura, T. Higashiguchi, S. Kubodera, W. Sasaki, Appl. Phys. A 76, 139 (2003).

Y. Hatano, Phys. Repts 313, 109-169(1999).

M. Kaku, T. Yamaura, T. Higashiguchi, S. Kubodera, W. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 3458-3462 (2003).

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 2件)

Masanori Kaku, Daichi Kai, Masahito Katto, Atsushi Yokotani, Shoichi Kubodera, and Wataru Sasaki, Surface analysis by photo-stimulated desorption using tunable VUV radiation, Applied Physics B, 査読有, Vol. 119, No. 3, pp. 427-433, 2015, DOI:10.1007/s00340-015-6093-1

Masahito Katto, Masanori Kaku, Atsushi Yokotani, Kenzo Miyazaki, Noriaki Miyanaga, Shoichi Kubodera, Development of ultrashort pulsed VUV laser and its applications, Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 査読有, Vol. 9, No. 2, pp. 108-112, 2014, DOI:10.2961/jlmn.2014.02.0006

[学会発表](計 14件)

Masanori Kaku, Masahito Katto, Atsushi Yokotani, Wataru Sasaki and Shoichi Kubodera, Vacuum ultraviolet photon-stimulated desorption surface spectroscopy of polymers by using laser-produced plasma emissions, 31th European Conference on Surface Science (ECOSS31), Centre de Convencions Internacional de Barcelona, Barcelona, Spain, 31 August -4 September, 2015.

Masanori Kaku, Daichi Kai, Masahito Katto, Atsushi Yokotani, Wataru Sasaki, and Shoichi Kubodera, Photon-stimulated desorption surface spectroscopy by VUV emissions from a laser-produced plasma, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO:2015), San Jose Convention Center, San Jose, USA, May 10-15, 2015.

Masanori Kaku, Daichi Kai, Masahito Katto, Atsushi Yokotani, Wataru Sasaki, and Shoichi Kubodera, Photon-stimulated desorption surface spectroscopy system by using a laser-produced argon plasma, The 4th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS'15), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, April 22-24, 2015.

甲斐大智, 加来昌典, 窪寺昌一, 真空紫外光によって誘起される光脱離現象を用いた表面分析技術に関する研究, レーザー学会第35回年次大会, 東海大学高輪校舎, 東京都港区, 2015年1月11-12日.

加来昌典, 甲斐大智, 甲藤正人, 横谷篤至, 窪寺昌一, 真空紫外光によって誘起される

光脱離現象を利用した表面分析技術,レーザー学会第471回研究会「短波長量子ビーム発生と応用」,ホテルラフォーレ琵琶湖,滋賀県守山市,2014年12月11日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加来 昌典 (KAKU, Masanori)

宮崎大学・工学部・助教

研究者番号: 10425621