

平成21年 5月 7日現在

研究種目：基盤研究（B）
研究期間：2006～2008
課題番号：18360040
研究課題名（和文） 中空ファイバーを用いる小型真空紫外レーザーの実現と光物質プロセスへの展開
研究課題名（英文） Development of a compact vacuum ultraviolet laser using a hollow fiber for plasma regulation and applications to photo-materials processing
研究代表者 窪寺 昌一（KUBODERA SHOICHI） 宮崎大学・工学部・教授 研究者番号：00264359

## 研究成果の概要：

アルゴンで充たされた中空ファイバー内に高強度レーザー励起の光電界電離プラズマを生成し、波長 126 nm の真空紫外アルゴンエキシマ増幅を行い、その特性を評価した。また希ガスを非線形媒質として超短パルス赤外光の第7高調波（波長 126 nm）の最適化を行った。一台の励起用超短パルス高強度レーザーを用いて、アルゴンプラズマ増幅器と第7高調波を発生する増幅システムを構成し、第7高調波出力の増幅を観測した。これらと並行して各種真空紫外光エネルギーに対する物質の脱離、解離、分解等の基礎過程を明らかにした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2007年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	7,900,000	2,370,000	10,270,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎，応用光学・量子光光学

キーワード：真空紫外光，希ガスエキシマ，光電界電離，中空ファイバー，超短パルス高強度レーザー，光物質プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

本研究では、研究開始当時は実現されていなかった真空紫外域（波長126 nm）で発振する卓上型の高平均出力レーザー（平均出力1 mW）を実現し、レーザーの高エネルギー光子を用いる光物質プロセスへの応用にまで展開することを目的とした。

1960年にレーザーが発明されて以来、開

発されたレーザーは多岐にわたる。現在主流となっているレーザーは固体レーザーであり、その波長域は典型的には可視域から近赤外域であるが、波長変換技術により波長 200 nm 程度の紫外域の光まで発生できる。一方、生体医学等への応用が期待されてX線領域でのレーザーも開発されている。しかしながら、紫外域とX線との中間にある真空紫外域（波長 100~200 nm 程度の波

長域)において応用に供することができる高繰り返し高平均出力レーザーは、ArFレーザー (193 nm) やF<sub>2</sub>レーザー (157 nm) にとどまり、真空紫外域はレーザー波長の空白域となっている。

また、レーザーの応用例に目を向けると、光通信のような波長のメリットを最大限に生かした応用は特別で、真に媒質に対する波長の特性的違いを利用したものは少なく、特にレーザー加工等のエネルギー応用では波長メリットよりもむしろレーザー装置自体の簡便性、操作性が重視されていることに注意する必要がある。

適切な波長域で発振する操作性の高いレーザーが存在しないから応用がおこってこないのか、あるいは応用が無いと考えられているからある波長域のレーザーへの要求が高まらないのか、については両方とも真実であるかもしれない。いずれにせよ波長の空白域である真空紫外域で操作性の高い卓上型のレーザーを提供し、赤外域のレーザーでは実現できない「真空紫外光=高エネルギー光子」という波長のメリットを生かした新しい光物質プロセスの応用分野を開拓することは挑戦すべき研究目的と考えた。

## 2. 研究の目的

これまでに実用的なレーザー光源が存在していない真空紫外域 (波長 < 200 nm) において、光電界電離法を用いることにより、(1) 実用的な卓上型の真空紫外増幅器を高性能化し、(2) 波長変換により生成したサブピコ秒のパルス幅を有する超短パルス真空紫外光を発生させ、(3) この超短パルス真空紫外光を(1)の増幅器で増幅し、卓上型の超短パルス高強度真空紫外レーザーを実現すること、ならびに(4)この光源を用いての光物質プロセスを行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

### ○励起レーザーの自己収束および中空ファイバーの利用による利得長の延伸と真空紫外増幅光のガイディングによる卓上型増幅器の高性能化

自己収束が発生するレーザー集光条件を基に、このプラズマ延伸効果を長さが決まっている中空ファイバー内で発生させることにより、正確な利得を決定し、生成されるエキシマ密度を同定し、モデル計算のデータとしてフィードバックし、増幅器の高利得化を目指した。

### ○非線形波長変換による真空紫外サブピコ秒パルスの高効率発生

現有の波長 882 nm の超短パルス赤外レーザーを非線形波長変換させることにより、第

7 高調波を発生させ、波長 126 nm の真空紫外超短パルスコヒーレント光を発生させた。非線形媒質としての希ガス中での高調波発生の振る舞いについては定性的に知見が得られているが、古典的な非線形光学との比較よりその発生原理を把握し、コヒーレント真空紫外シード光発生の高効率化をはかった。

### ○卓上型増幅器を用いる真空紫外サブピコ秒パルスの増幅

中空ファイバー中で発生させたプラズマ増幅器内部で、波長変換した超短パルス真空紫外シード光を増幅させる実験を行った。

### ○短波長光源による光物質プロセスの基礎過程の観測

波長 126 nm の真空紫外光源を気相物質に照射することにより、光分解物質を質量分析器で測定する装置を新たに開発した。これにより各種光エネルギーに対する物質の脱離、解離、分解等の基礎過程が明らかになった。これらの成果は上記による開発されたレーザー光源と組み合わせられる予定である。

## 4. 研究成果

図 1 に本研究で用いた実験装置図を示す。実験装置は、励起光源としてのフェムト秒チタンサファイアレーザーシステム、アルゴンプラズマを生成する高压容器、真空紫外光をフィードバックするための光学素子、真空紫外光検出装置から構成されている。

励起レーザーは波長 800 nm、パルスエネルギー 1 mJ、パルス幅 100 fs、繰り返し周波数 1 kHz で動作させた。これを 2 枚の鏡を介してレンズによりアルゴン高压容器内に設置された中空ファイバー (長さ 10 cm) の入力端に集光照射した。最大集光強度  $10^{15}$  Wcm<sup>-2</sup> であり、この集光強度で光電界電離を起こし、ファイバー内に低温のアルゴン 1 価プラズマを生成した。

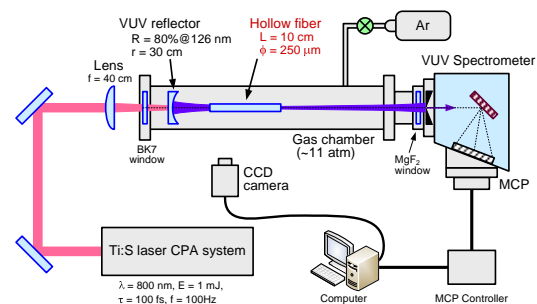


図 1 実験装置概略図

プラズマから発生する波長 126 nm のアルゴンエキシマ発光のうち、左側に設置された

反射鏡の方向に伝搬する光はこの鏡により反射され、ファイバー内に再通過させた。プラズマの寿命は数十 ns と光線伝搬に対して十分長いことからプラズマは利得媒質として働き、内部を通過する反射光は光増幅を受けた。この真空紫外光の時間積分スペクトルならびに強度は、分光器に取り付けた蛍光板付マイクロチャンネルプレート (MCP) により検出した。時間積分データは A/D 変換された後、コンピュータに転送され、専用ソフトウェアによりデータ処理を行った。プラズマの観測のために CCD カメラにより可視光プラズマの空間計測を行った。

図 2 に中空ファイバーの有無での波長 126nm の真空紫外光の増幅率のアルゴン圧力依存性を示す。

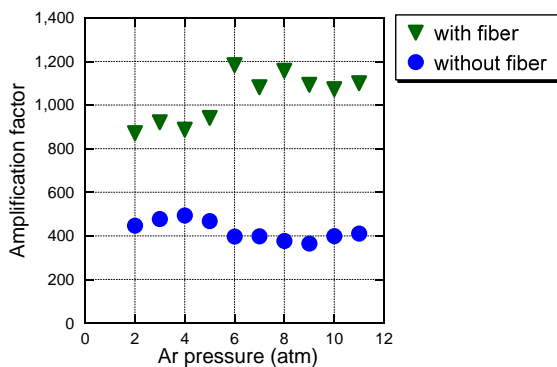


図 2 中空ファイバーの有無での増幅率の圧力依存性

中空ファイバーを用いて利得媒質を空間的に限定することにより、ファイバー無しの場合と比較して高い増幅率が得られた。研究期間を通じて中空ファイバーを用いずに自由空間でのプラズマ生成も行い、増幅率を測定した。自由空間中でのプラズマ生成では、非線形効果によりプラズマのチャネリングが発生し、フィードバックされた真空紫外光とプラズマとの結合率が必ずしもよくなかった。圧力が上がりプラズマ長ならびに数密度が増加しているにもかかわらず、●で示されるように増幅率の増加はほとんど見られない。これに対して、中空ファイバーの使用により、増幅領域が空間的に限定され、プラズマ中でのフィードバックがより効果的に行われるようになった。また、アルゴン数密度の増加とともに増幅率も増加している。プラズマ長を 10 cm と仮定したときの小信号利得係数は圧力 10 atm において  $0.7 \text{ cm}^{-1}$  となり、ファイバー無しの場合とほぼ同じとなった。このことは、プラズマ内でのエキシマ生成にはかわりがないことを表している。加えて、自由空間でのプラズマ生成では、反射鏡によ

り検出器における立体角が集光され、「誤った利得」が発生する可能性があった。●のデータでは、光線追跡法により真空紫外光の広がりを計算し、実験データを補正している。中空ファイバーを用いることで、この補正のあいまいさについても低減することができた。

図 1 に準じた装置構成でサブピコ秒真空紫外パルス発生を行った。この実験では励起レーザーの波長を 882 nm に設定し、その第 7 高調波の波長が前述のアルゴンエキシマ増幅器の波長 126 nm に一致するようにした。レーザーのパルスエネルギーとパルス幅はそれぞれ 1 mJ と 170 fs であり、繰り返し周波数は 1 kHz であった。非線形媒質として低圧の希ガスを用いた。媒質中に励起レーザーを  $10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  程度に集光照射することにより、励起レーザーと同軸上に発生する真空紫外高調波を検出した。検出系は図 1 のそれと同じである。

図 3 に各種希ガス中での第 7 高調波 (波長 126 nm) の圧力依存性を表す。いずれの場合も圧力の増加とともに非線形媒質の数密度が増加することで信号も増加した。高压になると位相整合条件が満たされなくなり信号強度は低下する。この圧力依存性は、低次の非線形光学から導かれる定性的な関係式  $I \propto P^4 f^4 \exp(-f^2 P)$  と一致する。ここで  $f$  は集光レンズの焦点距離で相互作用長に関係し、 $P$  は媒質の圧力である。発光強度は分極率の大きさ、すなわち希ガスの原子番号の大きさに比例して大きくなることが予想されたが、Kr では強度が低下した。これは位相整合の分散式で求められるように、Kr 原子の波長 123 nm 近傍における共鳴線の影響による位相整合条件のミスマッチによるものと考えられる。

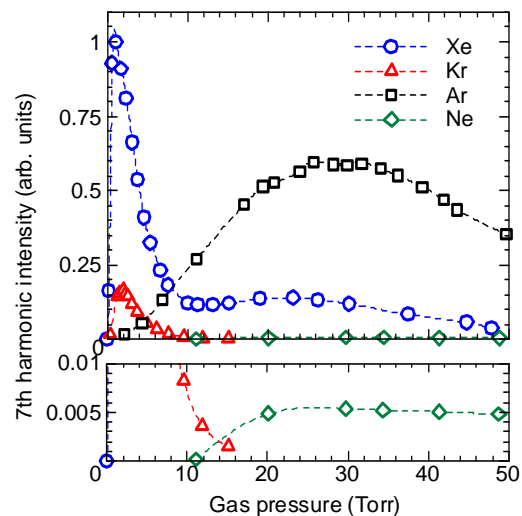


図 3 異なる媒質における第 7 高調波の圧力依存性

図4にキセノンを最適圧力 1.2 Torr としたときの第7高調波と媒質内のイオン電流の励起レーザー集光強度依存性を示す。イオン電流はチャンバー内に設置されたファラデーカップにより測定された。グラフ中には典型的な高調波スペクトルも示している。第7高調波のスペクトル帯域 (1.5 nm) はアルゴンエキシマ増幅器の帯域 (約 10 nm) に比べて著しく狭いことから効率のよい増幅が可能となる。分散光学素子を用いるとアルゴンエキシマ増幅器中での波長可変も可能となる。高調波強度は励起レーザー強度の7次のべき乗に比例して増加しており、古典的な非線形光学に従っている。高いレーザー強度で高調波強度が飽和してくることとイオン信号の発生との間には相関があることから媒質の電離により高調波強度の増加が制限されていることがわかる。原因としては非線形媒質数密度の減少ならびに自由電子の発生による位相整合条件のミスマッチが考えられる。最大発光強度を定量的に見積もると 1 nJ のオーダーであり、基本波からの変換効率は  $10^{-6}$  程度であった。この強度での応用は限られることから増幅の必要性が生じた。また、パルス幅測定のための真空中で動作することができる自己相関器を作製したが、これを用いての自己相関信号の検出には至らなかった。理論的には 1 nJ/200 fs のパルスで二光子吸収を固体結晶中に誘起することは可能であるので、今後の課題としたい。分散等を考慮した理論的な真空紫外高調波のパルス幅は励起レーザーのパルス幅に準ずる 180-200 fs (半値幅) と見積もられている。

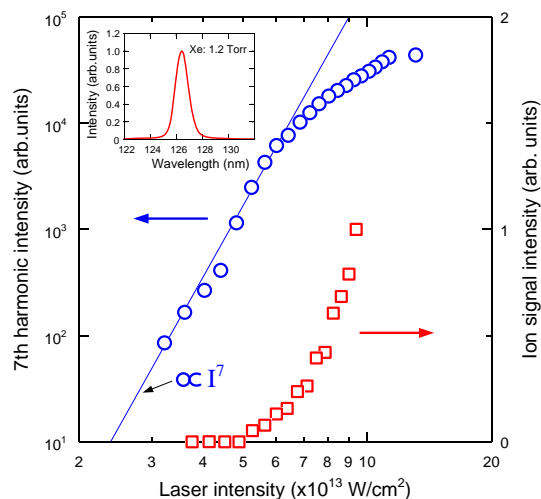


図4 第7高調波強度とイオン信号強度の励起レーザー強度依存性

最適化されたサブピコ秒の波長 126 nm の高調波のエネルギーはそれのみでは低すぎることから、光電界電離で生成されたアルゴン増幅器で増幅させた。この装置図を図5に示す。波長 882 nm の励起レーザーを2本に分割し、左から入射させるレーザー光で高圧アルゴン中に光電界電離プラズマを生成し、アルゴン増幅器とした。時間遅延を付けた右から入射するレーザー光は低圧キセノン中で集光され、高調波を発生させた。アルゴンプラズマ生成に必要な時間約 10 ns 後に高調波が増幅器に入射するように調整されている。高調波は装置内のレンズで再集光され、増幅器へと導入された。光学素子は真空中で制御する必要があることから各光学素子の配置はあらかじめ光線追跡により求めた。増幅器と発振器とを一台の励起レーザーで生成することができ、時間的調整が平易となり、また対抗する同軸配置としたことから、空間的調整にも利点があるシステムとなっている。

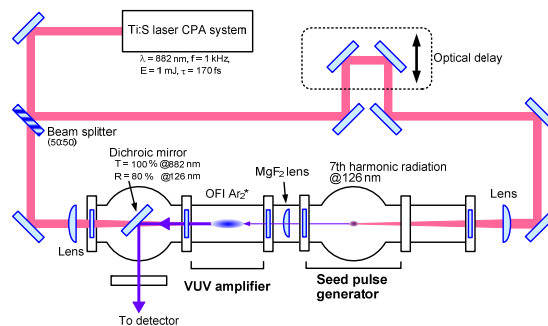


図5 超短パルス真空紫外光増幅実験装置概略図

図6に増幅前後の発光スペクトルを示す。二点鎖線の赤線が帯域 1 nm の高調波スペクトルであり、一点鎖線の青線がアルゴンエキシマ増幅器から観測されたスペクトルである。高調波を入射したときの出力スペクトルは黒色の実線のように観測された。元のスペクトル強度 (赤線) と比較してその信号強度は約 40 倍に増加した。また、増幅されたスペクトルには中心波長付近に元のアルゴンエキシマスペクトルには見られないスペクトルのピーク (変調) が見られる。高調波スペクトルがそのまま増大されたとしたときのスペクトルを赤色の細線で示すと、スペクトルのピークのひとつと一致する。増幅後のスペクトルは単に一点鎖線で示したアルゴンエキシマスペクトルの増大では無いと考えられるが、細線で示したようなスペクトル成分が存在することを判断することはこのデータからは難しい。今後もこの真空紫外光増幅器の研究を継続していく予定である。



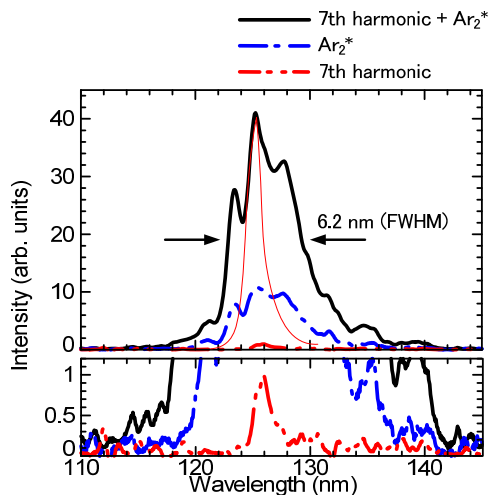


図6 増幅前後のスペクトル形状と強度の変化

真空紫外光による光物質プロセスの基礎過程を理解するために、3種類の真空紫外ランプ光源（波長 126 nm, 147 nm, 172 nm）をベンゼン（78 amu）に照射し、光分解過程の観察を行った。光分解物質は四重極質量分析計を用いて同定した。ランプ強度はいずれも  $4\sim 9 \text{ mW/cm}^2$  であった。真空紫外光照射により主に質量数 2, 26, 28 amu の光分解種が生成していることが観察された。これらの質量信号とベンゼンの親ピークの光分解の時間変化を図7に示す。左から波長 126 nm, 147 nm, 172 nm の光源に対応している。光照射開始と共にベンゼンの親ピークである質量数 78 amu の減少が始まり、質量数 2, 26, 28 amu などのピークが増加し、その後試料の枯渇、真空排気に伴って減少することが観察された。波長 172 nm の光源の場合、質量数 2 amu 以外のピークはほとんど生成されておらず、特徴的な傾向を示した。ベンゼンは波長 172 nm 近傍に共鳴吸収を有していることから、特定の波長に強い吸収を有する試料の光分解においては、光分解後に生成する質量信号はごく限られたものになることが示唆された。これに対して、弱い吸収を持つ波長域では、物質は光分解後の最終生成物にいたるまでに中間生成物を経るため、波長 126 nm, 147 nm のランプでは質量数 26, 28 amu のような光分解種が生成されたと考えることができる。特定の波長の光による物質の脱離の時間変化を観察する際に、脱離種の種類を解析することで、表面に付着した化学種の判別ができる可能性が示された。

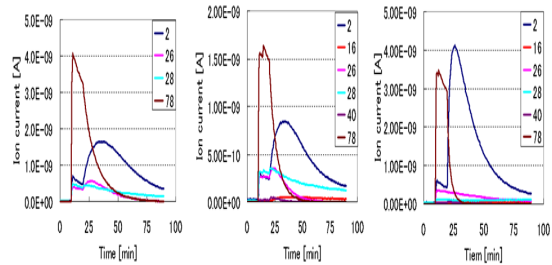


図7 異なる波長の真空紫外光照射による種々の光分解物質の時間依存性

以上3年間の研究により、これまで有用なレーザーが存在しなかった真空紫外域、特に波長 126 nm の短波長域において有効な増幅器を開発することに成功した。また、短波長性に加えて超短パルス性を付与することを高調波発生により克服した。この微弱な真空紫外波長変換光を増幅することにより高強度のサブピコ秒真空紫外レーザーを完成する道筋を作った。これまでにない光源開発と並行して、簡便なランプ光源を用いることにより、有機物質の光分解プロセスを理解するための基礎過程の一部を明らかにした。光源開発と応用開発という両輪の発展によりこれらの研究は次のステップに進んでいく予定である。

## 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7件）

- ① M. Katto, K. Oda, M. Kaku, S. Kubodera, A. Yokotani, N. Miyanaga, and K. Mima, "Harmonics generation in VUV spectral region driven by a NIR Ti:sapphire laser in rare gases", Proceedings of SPIE vol. 7131, pp. 713118-1-5 (2009). 査読有
- ② M. Kaku, S. Kubodera, K. Oda, M. Katto, A. Yokotani, N. Miyanaga, and K. Mima, "OFI argon excimer amplifier for intense subpicosecond VUV pulse generation", Proc. SPIE vol. 7131, pp. 71311C-1-6 (2009). 査読有
- ③ M. Katto, M. Kaku, K. Oda, T. Kamikihara, A. Yokotani, S. Kubodera, N. Miyanaga, and K. Mima, "OFI rare-gas excimer amplifier for high-intensity VUV pulse generation", Proc. SPIE vol. 7196, pp. 71960L-1-8 (2009). 査読有

- ④ S. Kubodera, M. Kaku, Y. Taniguchi, M. Katto, A. Yokotani, N. Miyanaga, and K. Mima, "High-intensity subpicosecond vacuum ultraviolet laser system", Proc. SPIE vol. 6874, pp. 68740L-1-8 (2008). 査読有
- ⑤ S. Kubodera, Y. Taniguchi, T. Higashiguchi, and M. Katto, "Vacuum ultraviolet argon excimer laser initiated by optical-field-induced ionization electrons", Proc. SPIE vol. 6346, pp. 63460R-1-6 (2007). 査読有
- ⑥ S. Kubodera, Y. Taniguchi, A. Hosotani, M. Katto, A. Yokotani, N. Miyanaga, and K. Mima, "Subpicosecond vacuum ultraviolet laser system for advanced materials processing", Proc. SPIE vol. 6452, pp. 645216-1-8 (2007). 査読有
- ⑦ Y. Morita, T. Higashiguchi, and S. Kubodera, "Optical amplification of argon excimers in the vacuum ultraviolet spectral region, produced by ultrashort-pulse high-intensity-laser-produced electrons", Applied Physics B vol. 82, pp. 31-33 (2006). 査読有

[学会発表] (計 5 件)

- ① S. Kubodera, M. Kaku, K. Oda, T. Kamikihara, M. Katto, A. Yokotani, N. Miyanaga, and K. Mima, "OFI rare-gas excimer amplifier for high-intensity VUV pulse generation", Photonics West 2009 (SPIE Meeting), San Jose (USA), January 2009.
- ② M. Kaku, S. Harano, S. Touge, M. Katto, A. Yokotani, S. Kubodera, N. Miyanaga, and K. Mima, "Optical amplification of the OFI rare-gas excimers in the vacuum ultraviolet", The 21st Annual Meeting of the IEEE Lasers & Electro-Optics Society (IEEE/LEOS 2008), Newport Beach (USA), November 2008.
- ③ 窪寺昌一, "高ピーク出力真空紫外レーザー", 平成 20 年電気学会全国大会シンポジウム「次世代を拓く光量子源開発とその応用プロセス」福岡工業大学, 2008 年 3 月. (招待講演)
- ④ 窪寺昌一、甲藤正人、横谷篤至、"真空紫外光源とその応用"、レーザー学会学術講演会第 27 回年次大会 宮崎, 2007 年 1

月. (招待講演)

- ⑤ 甲藤正人、横谷篤至、窪寺昌一、宮永憲明、三間囃興、"真空紫外光で拓く環境調和型プロセスに向けて ～高輝度真空紫外コヒーレント光の発生とその応用技術の開発～"、第 67 回応用物理学学会学術講演会 立命館大学, 2006 年 8 月.

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

窪寺 昌一 (KUBODERA SHOICHI)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：00264359

### (2)研究分担者

河仲 準二 (KAWANAKA JUNJI)

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・准教授

研究者番号：50264362

甲藤 正人 (KATTO MASAHITO)

宮崎大学・産学連携センター・准教授

研究者番号：80268466

横谷 篤至 (YOKOTANI ATSUSHI)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：00183989

加来 昌典 (KAKU MASANORI)

宮崎大学・工学部・助教

研究者番号：10425621