

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05273

研究課題名(和文) 真空紫外短パルスレーザーをプローブとする新しい表面分析技術の開発

研究課題名(英文) Development of a new surface analysis technique using a vacuum ultraviolet short pulse laser as a probe

研究代表者

横谷 篤至 (Yokotani, Atsushi)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：00183989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：真空紫外域の極短パルスレーザーを用いた新しい分析技術の開発の一環として、その照射装置を開発した。波長400nmの近紫外レーザーを2つに分岐し、光学ディレイをもうけ、軸外し照射でかつ照射スポットを一部のみ重ねて照射することできるようにした。時間差を変化させて得られた300余個の照射痕の形状を走査型電子顕微鏡を用いて詳細に観察した。2つのビームで照射することで、単一ビームでの照射痕に見られた汚い熔融部分や、大きなデブリ粒子が見られなくなり、浅い照射痕が形成出来、単独ビーム照射時よりも、脱離体積が大幅に減少した。この結果は、レーザー脱離分析の分析分解能を向上できる可能性を示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

真空紫外短パルスレーザーをプローブとする新しい表面分析技術であるレーザー脱離質量分析は、半導体科学や各種高純度材料を扱う学術・産業分野において開発が期待されている。また、最近では、短パルスレーザーは、照射される材料によらず、およそこの世に現存する材料であれば、材料を選ばずすべての材料を脱離させることが原理的に可能なので、他にも様々な分野から注目されるようになった。たとえば、病巣などの生体組織や、放射能汚染物質などの検出にも一役買える可能性を秘めている。もちろん一朝一夕に開発が完了するものではないが、本研究成果は、そのような新技術の開発を一歩前進させたものである。

研究成果の概要(英文)：As a part of the development of a new analysis technique using an ultrashort pulse laser in the vacuum ultraviolet region, we developed an irradiation system. A near-ultraviolet laser with a wavelength of 400 nm was split into two branches, and using an optical delay, off-axis irradiation and partially overlapping of laser spots. The shapes of more than 300 irradiation marks obtained by changing the time lag were observed in detail using a scanning electron microscope. By irradiating with two beams, the dirty melted parts and large debris particles seen in the irradiation marks with a single beam are no longer seen, and shallow irradiation marks can be formed, resulting in a larger desorption volume than with single beam irradiation, decreased significantly. This result suggests the possibility of improving the analytical resolution of laser desorption analysis.

研究分野：レーザー応用工学

キーワード：レーザー脱離分析 真空紫外レーザー

1. 研究開始当初の背景

申請者グループはこれまで波長 126nm の真空紫外短パルスレーザー光源を開発してきた。これを活用し、波長可変技術や微細部への選択集光照射技術開発することで、分析用プローブとして発展させ光脱離反応を利用した新しい分析技術の開発につなげる。真空紫外域の光は未開拓な部分が多く、学術的にその性質を探るとともに分析技術として有効活用することで、産学連携を通じて工業技術や医用への応用が期待できる。申請者グループでは、プラズマ発光から生じるインコヒーレント真空紫外光を用いた光脱離質量分析技術を開発した実績を持つ。この技術に新しく真空紫外レーザーを脱離光源として用いることで、飛躍的な時間分解能、空間分解能の向上が期待できる。

2. 研究の目的

これまでに申請者グループが独自開発してきた波長 126nm の真空紫外短パルスレーザー光源を活用し、波長可変技術や微細部への選択集光照射技術開発することで、分析用プローブとして発展させ光脱離反応を利用した新しい分析技術の開発につなげる。申請者の研究グループでは、全学的な協力体制と産学連携体制もと包括的にこの分野の研究を進めており、本申請では複数ビームの時間的空間的重ね合わせを制御することで、特に従来の古典光学の限界を超えた微小領域、超短時間に真空紫外レーザーを有効照射できる新しい照射光学系の開発を集中的に行う。

3. 研究の方法

真空紫外光でサンプル表面から原子層レベルで構成物質を引き剥がし、その引き剥がした(脱離種)の種類や量・状態を質量分析法などを用いて計測する分析法において、脱離光源を真空紫外レーザーに置き換える。レーザー光源開発については、グループ内の別の研究者が推進しているので、申請者は、コヒーレント真空紫外に対して工夫を凝らした照射光学系の設計製作を行い、いかに微細な領域から短時間で光脱離を起こさせられるかを主眼において研究開発を行う。具体的には、時間的遅延をかけた2光束照射系の設計、製作を行うことで分析プローブとしての有用性を評価し、レーザー照射部の開発を完成させる。

4. 研究成果

4.1. 装置の構成

図1に本研究で構築した集光照射系の構成図を示す。光源には時間分解能を高めるためにパルス幅 130 fs、波長 800 nm の短パルスレーザーを用いた。光源は、一定出力で安定動作させ、第一段の半波長板と偏光板を用いて出力を大まかに調整し、第一段の半波長板と偏光板を用いて出力を微調整した。当初は、波長 800 nm を用いて構築したが、目的とする真空紫外光に比べ7倍近く波長が長い為、研究期間後半では、できるだけ真空に近づけるため LBO 結晶を用いて波長 400 nm の近紫外レーザーを発生させて実験を行えるようにした。ビームスプリッターで2つの光路に分岐し、約 30° の角度をつけて照射出来るようにした。また一方の光路に光学ディレイを設けることで、照射タイミングを調整できるようにした。光学ディレイやサンプル、レンズホルダーを乗せたステージは、7個のコンピューターコントロールマイクロメータ(分解能 1μm)で移動出来るようにした。

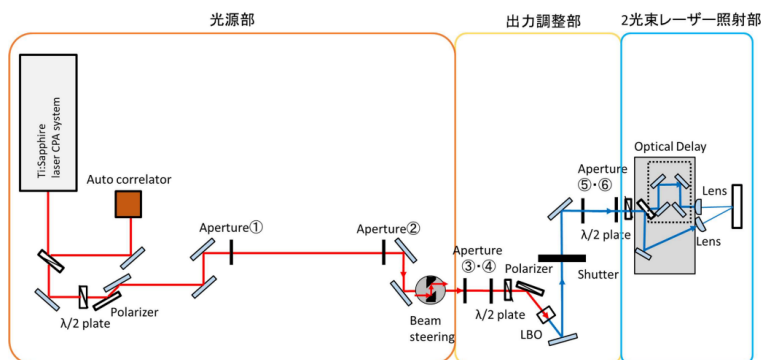


図1 集光照射実験装置構成図

#### 4.2. 集光特性の評価

フェムト秒領域のパルスレーザーは、レーザービームに含まれている周波数帯域が広く、超焦点の単レンズでは、回折限界まで集光することは難しいため集光特性の評価を行った。サンプルとしてスライドガラスに、Pt-Pa を約 50 nm の膜厚でスパッタリング蒸着したものをもちいた。レーザー照射により、キレイに膜が除去されるので、その縦横の径を測定してグラフ化した。波長 400 nm のレーザーを用いた場合の結果を図2に示す。両ビームともほぼ円形のスポットが得られ、最小径はともに約 30  $\mu\text{m}$  であった。

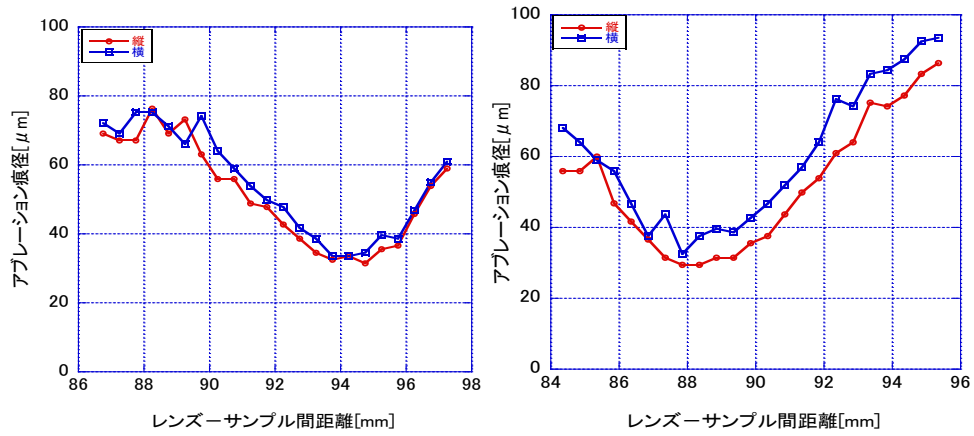


図2 各ビームの集光特性。左：斜め入射側、右：垂直入射側

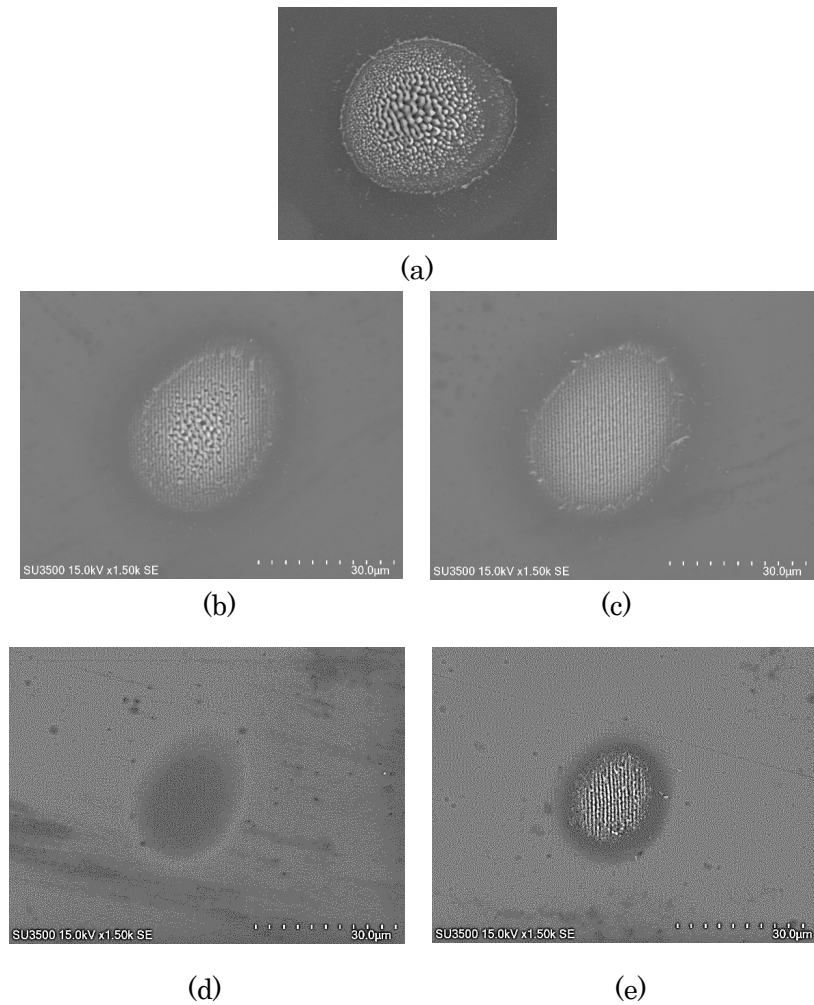


図3 照射痕のSEM写真

#### 4.3. 時間的重ね合わせによる分解能の向上

図3にシリコンをサンプルとして2光束照射した時の照射痕のSEM画像を示す。図3(a)は、単独ビームないしは、遅延時間が十分大きい時の典型的な照射痕を示す。照射痕の大部分が溶融～再凝固した汚い形状をしている。大きな凹凸が形成されるため深さ分解能を低下させる要因となっている。また、溶融～再凝固というプロセスで、サンプルが少なからず変質してしまう問題があった。図3(b)は、光学ディレイの調整により部分的に2光束が干渉をし始めた場合の照射痕の例を示す。中央部に汚い溶融部分が見えているが、周辺部に2光束の干渉による縦縞が観察された。今回、非常に重要なポイントとして、干渉縞が形成されることで、この汚い溶融部分が生じなくなることがわかった。図3(c)は、(b)と同一の出力で、時間差がゼロとなった時の照射痕を示す。同一のレーザー出力にもかかわらず、汚い溶融部分は全く観察されず、均一性の高い干渉縞のみが観察された。今回開発した照射方法で汚い溶融部分が抑制できることがわかった。

今回観察された干渉縞の間隔は、約800nmであり、波長400nmのレーザービームを30°傾けて干渉させた干渉縞間隔の理論値と一致している。したがって、従来フェムト秒レーザーを単独ビーム照射したときに観察される周期構造(LIPSやRipple)とは別である。観察図3(c)は、垂直側1.5mW、斜め側0.75mWで、時間的にビームが重ならないように照射した場合の照射痕を示す。それぞれ単独のビーム照射では、アブレーションが生じず、アモルファズ化した小照射痕が形成される。図3(c)と同一条件で、時間差を300fsにした場合の照射痕を図3(d)に示す。良好な深さ分解能、良好な空間分解能が期待出来る浅く均一な深さの小さな照射痕が得られた。これは図2で示した、最小スポットサイズより小さいことは特筆に値する。また、

図4にこれらの照射痕のAFM画像と、断面形状を測定した結果を示す。図4(a)は、図3(a)と同様の汚い溶融部分を測定した結果を示す。干渉縞部分の凹凸(約410nm)に比べ、溶融部分の凹凸はかなり大きい(約640nm)となっていることがわかる。また、溶融部分が計さえ漁れると、不要に深い部分まで彫り込まれたり、再凝固の過程で元の表面より返って高い部分が形成されたりすることがわかった。図4(b)(c)は、ともに干渉縞のみが観察された照射痕のAFM画像と計測結果を示す。干渉縞深さは、それぞれ約350nmおよび180nmと、溶融部が生じた場合に比べ格段に浅くなっていることがわかる。また両方とも未照射部(平坦部分)にくらべ、突起した部分が極めて少なくなったことも確認できる。過去に得られた単独ビームの出力調整により脱離させられる最小体積は約180 $\mu\text{m}^3$ だったのに対し、今回、図4(c)の照射痕に対して脱離体積を見積もると約12 $\mu\text{m}^3$ となり、大幅に減少させることが出来た、これにより、分解能の向上が期待出来る。

しかし、図4(b)(c)のAFM像を見ると、照射痕無いに付着物が見られる。また、断面形状を観察すると、未照射部と照射痕の境目には、いわゆる「バリ」と呼ばれる突起が形成されている。これらに関する対処は、今後の課題として残っているが、おそらくソフトアパチャーなどを用いたアポダイゼーション技術を組み合わせることで回避できると考えている。

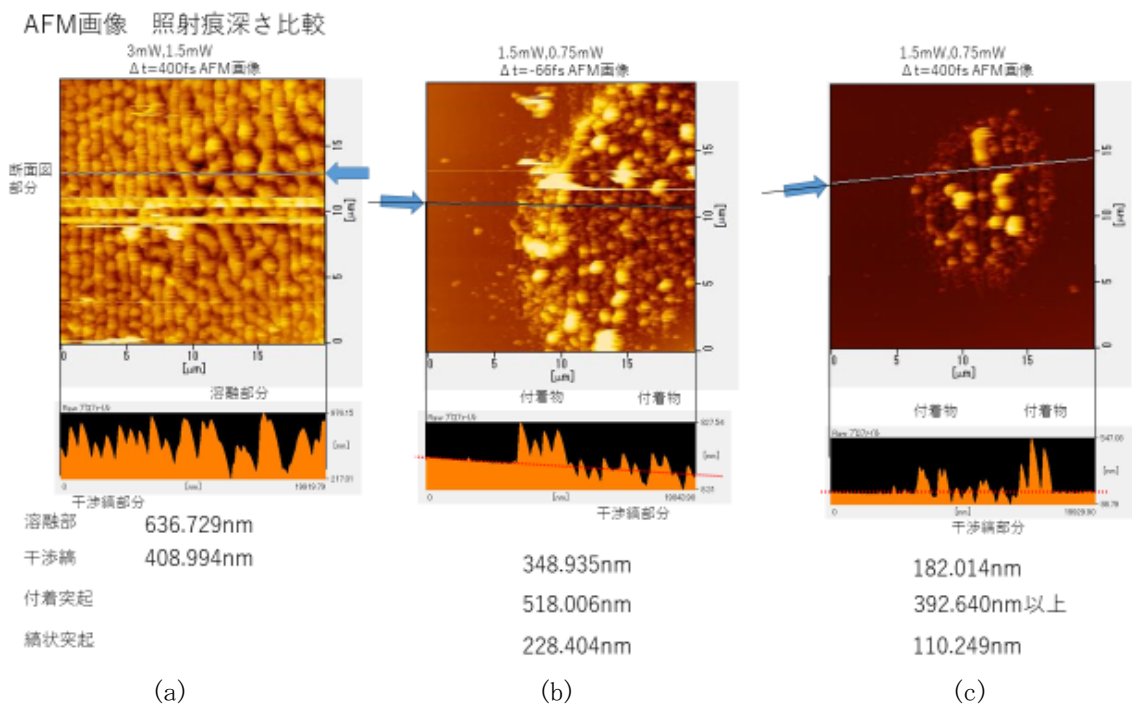


図4 照射痕のAFM画像と断面形状

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 高田大河、田中芳樹、永崎誠人、亀山晃弘、甲藤正人、横谷篤至	4. 巻 50
2. 論文標題 PLD 法によって付着させた Si(111)- 清浄表面上の金原子の STM 観察	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 宮崎大学紀要	6. 最初と最後の頁 51-54
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 横谷篤至、亀山晃弘、加来昌典、甲藤正人	4. 巻 27
2. 論文標題 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	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 レーザー加工学会誌	6. 最初と最後の頁 13-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	加来 昌典  (Kaku Masanori)		
研究協力者	甲藤 正人  (Katto Masahito)		



6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	宮林 延良  (Miyabayashi Nobuyoshi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関