

機関番号：17601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ~ 2010

課題番号：21760262

研究課題名(和文)レーザープラズマ極端紫外光源による光脱離現象を利用した表面微細分析技術の開発

研究課題名(英文)Photon-stimulated desorption spectrometer using EUV emissions from 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

研究成果の概要(和文): 光脱離を利用した表面分析に用いる光源として、極端紫外域にわたり連続的なスペクトルを有するレーザー生成プラズマ光源を開発した。本研究では、原子番号の多い金属媒質を用いることによって利用できる波長域が極端紫外域まで拡張できることを実証した。また単金属に加えて多元系金属を用いることにより受動的なプラズマ制御を行い、発光効率の改善、発光スペクトルの制御の可能性を示唆することができた。アルゴンのレーザー生成プラズマを光源として用いて、代表的なプラスチック材料である PMMA に対する光脱離質量分析実験を行い、波長 100 から 300 nm において波長に依存した光脱離現象を観察することができた。各種プラスチック試料に対して光脱離質量分析を行い、質量スペクトルの形状に差異が生じることを確認した。

研究成果の概要(英文): The wavelength of a laser-produced plasma source was extended to the extreme ultraviolet (EUV) region by using solid metal targets. We have developed a Photon-stimulated desorption spectrometer (PSDS), as a new surface analysis tool. The system uses laser-produced argon-plasma emissions as a continuous vacuum ultraviolet (VUV) radiation source. Using the PSDS, we have detected differences of mass spectra among plastic samples.

交付決定額

(金額単位:円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2009年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2010年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：微細プロセス技術

1. 研究開始当初の背景

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たことから、製造工程における表面汚

染管理が必要となってきている。今後、製造過程においてデバイスの表面状態を把握し管理することは、高信頼性技術として重要であり、競合他社との差別化においても有効である。

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り、近年の精密な要求から、低温で高分解能な分析方法が強く求められている。本研究では、紫外から極端紫外域の光を物質に照射することによって誘起される光脱離現象を利用した新しい表面微細分析法を提案した。

2. 研究の目的

本研究では、レーザー生成プラズマからの極端紫外発光による光脱離現象を利用した物質極表面の分析技術を開発する。そのために、以下のことを目的として研究を行った。

- (1) 光脱離分析に適したレーザー生成プラズマによる波長可変極端紫外光源の開発
- (2) 光脱離現象を利用した、新しい表面微細分析技術の開発

3. 研究の方法

(1) 極端紫外光源の開発

気体媒質を用いるプラズマ光源の場合、ガスを封入するため窓材を使用する必要がある。したがって光源から取り出せる光は窓材のカットオフ波長に依存するため MgF_2 を窓として用いた場合、短波長側は115 nm程度に制限される。また差動排気を用いた場合、高真空度を必要とする四重極質量分析計(QMS)を使用するため排気系の負担が大きく、また取り出せる光量も限られてしまう。そこで本研究では、光源の波長を極端紫外領域まで拡張するために固体媒質を用いたレーザープラズマ光源の開発を行った。代表的な金属を用いたプラズマ発光を定量的に調査した。また合金を用いたプラズマ発光を観察し、単一金属との比較を行った。

(2) 光脱離を用いた表面分析技術の開発

光子が分子と相互作用すると、そのエネルギーが吸収され電子励起、分子結合の回転、振動励起が生じ、その結果光が吸収される。紫外光よりもさらに短い波長域では、光子エネルギーが分子同士の結合エネルギーよりも大きいため、分子の電子励起を誘起することができる。本研究では、前述の光源開発と並行して、光脱離による表面分析技術を開発するために、図1の装置に示すような実験装置を用い、レーザー生成アルゴンプラズマからの真空紫外発光(~ 115 nm)を用いて光脱離を誘起し、QMSを用いて脱離種の分析を行った。

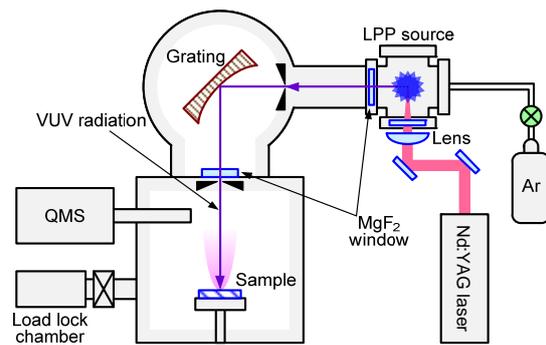


図1 光脱離質量分析装置の構成図

4. 研究成果

(1) 極端紫外光源の開発

単金属プラズマの発光特性

図2に金属原子をターゲットとして用いた場合の代表例として原子番号の小さいアルミと大きいタングステンの極端紫外発光スペクトルを示す。アルミのスペクトル形状は輝線が支配的であり、それらは中性原子、および1価、2価のイオンからの発光に由来するものである。一方、タングステンの発光スペクトルは、アルミとは対称的に輝線スペクトル成分がほとんど無くなり、波長40 nmから200 nmにわたりなめらかな連続的なスペクトルが得られた。光脱離質量分析装置の光源としては、広範囲にわたり連続的なスペクトル形状を有していることが理想的である。そこでスペクトル形状を定量的に評価したところ、原子番号が大きい金属を用いた方がより連続的なスペクトル形状を有する傾向があることがわかった。これは原子番号の大きな原子ほど原子内の電子数が大きいため、価数の異なる様々な多価イオンからの再結合による発光や、様々な電子遷移による発光が重なり合うために広帯域にわたる連続スペクトルが得られと考えられる。いくつかの例外はあるものの原子番号が25以上の金属原子ターゲットを用いることで、極端紫外域において連続的なスペクトルが得られることがわかった。

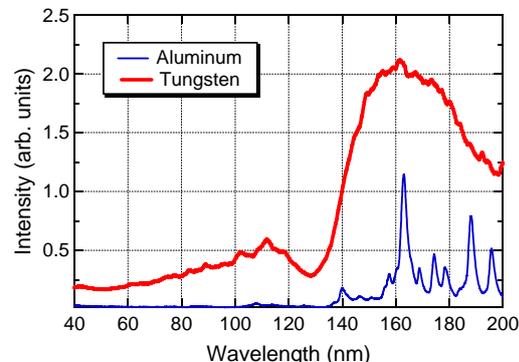


図2 タングステンとアルミを用いたプラズマの発光スペクトル

合金プラズマの発光特性

図3に合金をターゲットとして用いた場合の代表例として銅タングステンの極端紫外発光スペクトル, および比較としてタングステン, および銅の単一原子ターゲットを用いた場合のスペクトルを示す. これらのスペクトルより合金を用いた場合のスペクトル形状は, 含有される原子のスペクトル同士の足し合わせでないことがわかる. また銅タングステンのスペクトル形状は, 含有率の高いタングステンと同様であることから, タングステンプラズマからの発光が支配的であると考える. しかしながら, 発光強度は合金を用いた方が, 測定波長全域にわたりほぼ均一に増加しており, 波長積分した発光強度は, およそ1.3倍になっていた. これは合金プラズマ中の銅プラズマによってタングステンプラズマの温度や密度が, この波長域の発光に適した状態にシフトしたためだと考えられる. 他のいくつかの合金においても, 単一金属に対して発光強度の増加が確認された. これらの結果は, ターゲットの含有物質を選択することで受動的なプラズマ生成の制御を行うことにより発光強度を増加できる可能性を示唆している.

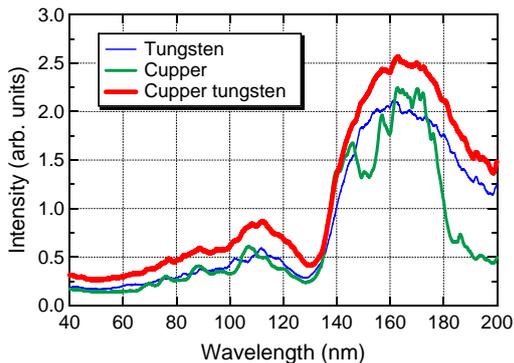


図3 金属原子ターゲットと合金ターゲットのスペクトル比較

合金と金属原子を用いた場合のプラズマ状態の違いを調べるために, パルス幅が5 nsのQスイッチNd:YAGレーザーの第2高調波を用いたレーザー干渉法により, プラズマ密度分布の時間変化を観測した. タングステンおよび銅タングステンをを用いた場合共にプラズマ密度は, 励起レーザーの照射から約80 ns後に最大となり, これは発光強度がピークとなる時間とほぼ一致している. 図4(a), (b)にピーク時におけるタングステンプラズマ, および銅タングステンプラズマの相対的な密度分布をそれぞれ示す. 図4において金属ターゲットは下方に位置しており, 励起レーザーは金属ターゲットに対して垂直に上から集光照射されている.

図4(a)と(b)を比較すると, 銅タングステンをを用いた方がタングステンと比較してプラズマ密度が明らかに高いことから, 合金を

用いた方が発光体の数密度が高くなっていると考えられる. また一般的に合金を用いた方が単一金属を用いた場合よりも, プラズマのオパシティーが高くなることが知られている. したがって, プラズマからの再放射についても, 合金を用いた方が光の伝播損失を低く抑えることができると考えられる. これらのことが要因となり, 合金ターゲットを用いた方が, 単一金属ターゲットを用いた場合よりも高い発光強度が得られたと考えられる.

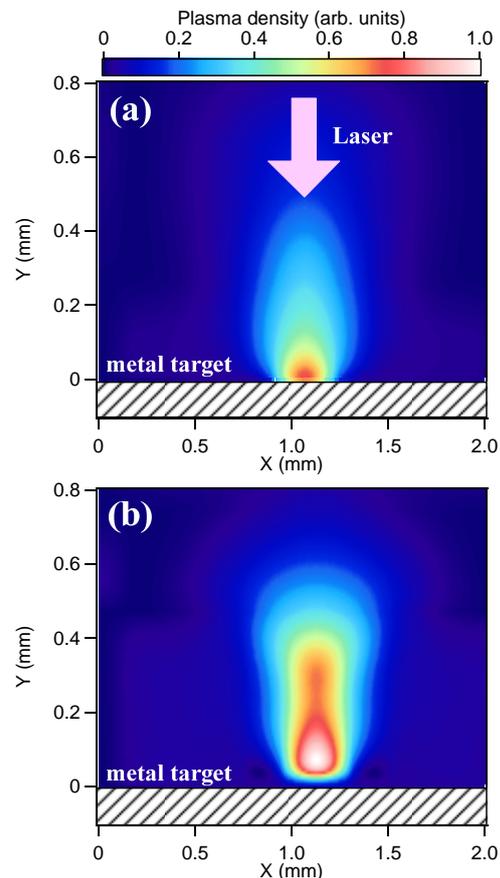


図4 タングステンプラズマと銅タングステンプラズマの密度分布

(2) 光脱離を用いた表面分析技術の開発

測定試料としてPMMA(ポリメチルメタクリレート)を用いて, 100から300 nmの光を波長掃引しながら照射したときに得られたマススペクトルを図5に示す. 横軸は質量数, 縦軸は照射光の波長, そして色の濃淡は信号強度を示している. 質量数29の信号はエチル基であり, 明らかに照射する光の波長に対して信号強度が変化している. これはプラズマからの真空紫外光を照射することによって光脱離が誘起され, それを検出していることを示している. また質量数28(CO)の信号も波長に対して依存性を示した. 質量数29のエチル基のピークに着目して3つの試料の測定を行った結果, 質量数29のフラグメントは, 波長170 nm, および210 nm付近にビ

ークを有しており、また3つのサンプルに対して同様の結果が得られたことから、測定の再現性も確認された。一方、質量数2と質量数18の信号は、 H_2 と H_2O であり、照射の有無にかかわらず常に検出された。

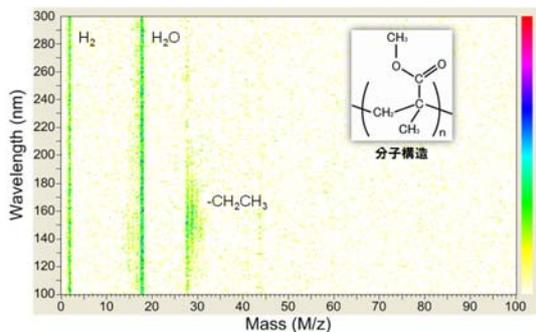
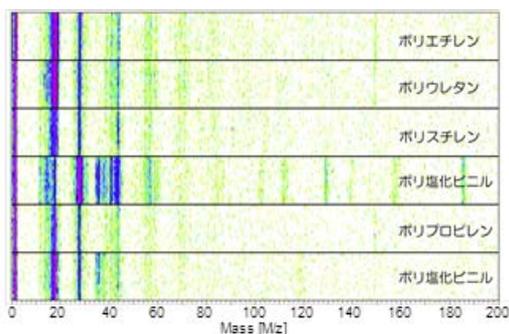


図5 PMMAのマススペクトル

光脱離質量分析における技術的な要請のひとつに測定試料の含有物の判別があげられる。そこで市販のプラスチック製品からポリエチレン(PE)、ポリウレタン(PU)、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)の6種類の試料の比較を行った。図6に波長120~130 nmの光を照射したときに得られる各試料に対するマススペクトルの測定結果を示す。この結果より、各試料それぞれのマススペクトルが異なることから、マススペクトルは指標となり、マススペクトルから試料をユニークに同定することができる。したがって、測定試料の基準となるマススペクトルをあらかじめデータベースとして保存していれば、それとの差異を比較することで、試料の判別や不純物の混入等を検出することができる。またこれらは室温での測定が可能である。これらの測定結果から光脱離を用いた質量分析装置は、表面分析に有用であると考えられる。現在、より高度な分析を行うために、光脱離現象の詳細を観察している。

図6 各種プラスチックのマススペクトル比較



まとめ

光脱離を利用した表面分析に用いる光源として、極端紫外域にわたり連続的なスペクトルを有するレーザー生成プラズマ光源

を開発した。本研究では、原子番号の多い金属媒質を用いることによって利用できる波長域が極端紫外域まで拡張できることを実証した。また単金属に加えて多元系金属を用いることにより受動的なプラズマ制御を行い、発光効率の改善、発光スペクトルの制御の可能性を示唆することができた。アルゴンのレーザー生成プラズマを光源として用いて、代表的なプラスチック材料であるPMMAに対する光脱離質量分析実験を行い、波長100から300 nmにおいて波長に依存した光脱離現象を観察することができた。各種プラスチック試料に対して光脱離質量分析を行い、質量スペクトルの形状に差異が生じることを確認した。

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13件)

Masahito Katto, Kazuyoshi Oda, Masanori Kaku, Atsushi Yokotani, Shoichi Kubodera, Noriaki Miyanaga, and Kunioki Mima, "Generation of subpicosecond vacuum ultraviolet pulses at 126 nm by using harmonics of a subpicosecond Ti:Sapphire laser", Optics Communications Vol. 283(s), 414-416 (2010). 査読有

Masahito Katto, Hironari Zushi, Wataru Nagaya, Shinya Harano, Ryota Matsumoto, Atushi Yokotani, Masanori Kaku, Shoichi Kubodera and Noriaki Miyanaga, "Development of ultra-short pulse VUV laser system for nanoscale processing", Applied Physics A Vol. 101, pp.297-301 (2010). 査読有

加来昌典, 甲藤正人, 横谷篤至, 窪寺昌一, 佐々木亘, 宮林延良, "極端紫外光源を用いた光脱離質量分析装置の開発", 電気学会研究会資料 光・量子デバイス研究会, OQD-10-054-39-43 (2010). 査読無

Masanori Kaku, Shinya Harano, Masahito Katto, and Shoichi Kubodera, "Vacuum ultraviolet argon excimer laser at 126 nm excited by a high intensity laser", Proceedings of SPIE, Vol. 7751, 775113-1-6 (2010). 査読無

Masahito Katto, Masanori Kaku, Shoichi Kubodera, Atsusi Yokotani, Nobuyoshi Miyabayashi, and Wataru Sasaki, "Novel analysis system using surface desorption stimulated by VUV photons from laser-produced plasma", Proceedings of SPIE, Vol. 7751,

77511D-1-7 (August 2010).

甲藤正人 加来昌典 窪寺昌一 横谷篤至, 宮林延良, 佐々木亘, “真空紫外光による光励起表面脱離プロセスと表面分析への応用”, レーザー学会第404回研究会報告, RTM-10-32, 27-32 (2010). 査読無
Makoto Wasamoto, Masahito Katto, Masanori Kaku, Shoichi Kubodera, Atsusi Yokotani, “Mass spectrometric study of photo dissociation of organic molecules by vacuum-ultraviolet irradiation for development of analysis technique”, Applied Surface Science Vol. 255, 9861-9863 (2009). 査読有
加来昌典, 甲藤正人, 横谷篤至, 窪寺昌一, 佐々木亘, 宮林延良, “レーザー生成プラズマ極端紫外光源を用いた光脱離質量分析装置の開発”, レーザー学会第394回研究会報告, RTM-09-38, 1-6(2009). 査読無

Shoichi Kubodera, Masanori Kaku, Wataru Nagaya, Hironari Zushi, Shinya Harano, Ryota Matsumoto, and Masahito Katto, “Femtosecond vacuum ultraviolet seed pulse generation at 126 nm by using harmonic radiation”, 2009 IEEE LEOS Annual Meeting Conference Proceedings, 116-117 (2009). 査読無

Shoichi Kubodera, Masanori Kaku, Wataru Nagaya, Hironari Zushi, Shinya Harano, Ryota Matsumoto, and Masahito Katto, “Femtosecond vacuum ultraviolet seed pulse generation at 126 nm by using harmonic radiation”, 2009 IEEE LEOS Annual Meeting Conference Proceedings, 116-117 (2009). 査読無

加来昌典, 原野慎也, 松本亮大, 長谷涉, 園師裕也, 甲藤正人, 窪寺昌一, “超短パルスコヒーレント光発生”, 電気学会研究会資料 光・量子デバイス研究会, OQD-09-59, 1-6 (2009). 査読無

Masanori Kaku, Shoichi Kubodera, Kazuyoshi Oda, Masahito Katto, Atsushi Yokotani, Noriaki Miyana and Kunioki Mima, “OFI argon excimer amplifier for intense subpicosecond VUV pulse generation”, Proceedings of SPIE, Vol. 7131, 71311C (2009). 査読無

Masanori Kaku, Shoichi Kubodera, Shunsuke Touge, and Masahito Katto, “EUV and debris characteristics of a laser-plasma tin-dioxide colloidal target”, Proceedings of SPIE, Vol. 7131, 713110 (2009). 査読無

加来昌典 他, “極端紫外光源を用いた光脱離質量分析装置の開発”, 電気学会光・量子デバイス研究会, 2010年12月3日, 大阪市立大学

Yuta Matsuura 他, “Extreme ultraviolet radiations from a laser-produced-plasma using solid metal targets”, 平成22年度電気関係学会九州支部連合大会, 2010年9月25日, 九州産業大学

長谷涉 他, “多光子電離を用いたフェムト秒パルスの自己相関測定”, 第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月16日, 長崎大学文教キャンパス

甲藤正人 他, “真空紫外光による光励起表面脱離プロセスと表面分析への応用”, レーザー学会第404回研究会, 2010年9月13日, ホテルセントヒル長崎

Masanori Kaku 他, “Vacuum ultraviolet argon excimer laser at 126 nm excited by a high intensity laser”, The XVIII International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers & High Power Lasers, 2010年8月30日, Sofia, Bulgaria

Masahito Katto 他, “Novel analysis system using surface desorption stimulated by VUV photons from laser-produced plasma”, The XVIII International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers & High Power Lasers, 2010年8月30日, Sofia, Bulgaria

Shoichi Kubodera 他, “Autocorrelation measurement of femtosecond VUV pulses using multiphoton ionization”, The XVIII International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers & High Power Lasers 2010年8月30日, Sofia, Bulgaria

加来昌典 他, “多光子電離を用いた真空紫外フェムト秒パルスの自己相関測定”, 第57回応用物理学関係連合講演会, 2010年3月17日, 東海大学

加来昌典 他, “レーザー生成プラズマ極端紫外光源を用いた光脱離質量分析装置の開発”, レーザー学会第394回研究会, 2009年12月8日, 兵庫県先端科学技術支援センター

加来昌典 他, “光脱離表面分析装置に応用する極端紫外光源の開発”, 2009年応用物理学会九州支部学術講演会, 2009年11月21日, 熊本大学

Masanori Kaku 他, “Femtosecond vacuum ultraviolet seed pulse generation at 126 nm by using harmonic radiation”, The 22nd Annual Meeting the IEEE Photonics Society, 2009年10月4日, Turkey

加来昌典 他, “高調波発生を利用した波長

[学会発表](計12件)

126 nm の真空紫外超短パルス光の特性 ”,
第 70 回応用物理学会学術講演会, 2009 年
9 月 11 日, 富山大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 極端紫外光源および極端紫外光発生方法

発明者: 窪寺昌一, 加来昌典

権利者: 宮崎大学

種類: 特許出願

番号: 2009-141221

出願年月日: 2009 年 6 月 12 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

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

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者