

高強度極端紫外線パルスによる誘電体の非熱的レーザー加工

NON-THERMAL LASER PROCESSING OF DIELECTRICS BY INTENSE EXTREME ULTRAVIOLET PULSES

澁谷達則^{#,A)}, 高橋孝^{B)}, 坂上和之^{B)}, ゼンタンフン^{A)}, 原広行^{B)}, 東口武史^{A)}, 石野雅彦^{B)}, 小柴裕也^{A)}, 錦野将元^{B)}, 小川博嗣^{A)}, 田中真人^{B)}, 鷲尾方一^{C)}, 小林洋平^{B)}, 黒田隆之助^{B)}
Tatsunori Shibuya^{#,A)}, Takashi Takahashi^{B)}, Kazuyuki Sakaue^{C)}, Thanh-hung Dinh^{D)}, Hiroyuki Hara^{E)},
Takeshi Higashiguchi^{E)}, Masahiko Ishino^{D)}, Yuya Koshiba^{C)}, Masaharu Nishikino^{D)}, Hiroshi Ogawa^{A)},
Masahito Tanaka^{A)}, Masakazu Washio^{C)}, Ryunosuke Kuroda^{A)}

^{A)}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

^{B)}The University of Tokyo

^{C)}Waseda University

^{D)}National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST)

^{E)}Utsunomiya University

Abstract

Free electron laser (FEL)-based extreme ultraviolet (EUV) pulse is an attractive option for investigating material interactions in high intensity EUV fields. The study of EUV-matter interaction will build an important database for industrial applications such as EUV femtosecond lithography and direct writing. In this study, EUV laser damage threshold measurement and morphological characteristics of dielectric materials have been reported. As a supremacy processing characteristic, the crater entrance structure and deep cross section structure of fused silica provided by the high intensity ultrashort pulse is shown.

1. はじめに

極端紫外線は物質内部での吸収深度が数十から数百ナノメートル程度であり、光電子分光測定や吸収分光測定に代表されるような表面の電子構造解析を行う観測プローブとしてこれまでに多くの研究に用いられてきた。一方で、近年の自由電子レーザー (FEL) 技術の発展に伴い、極端紫外線領域でも時空間的に高密度に介入した光子束を生成することが可能となり、観測プローブから物質相互作用を誘起するための駆動ツールとしての利用が可能となってきた。このような高強度極端紫外線パルスの利用により、多くの分野での研究が活発になってきているが、その先導的な一つの研究としてレーザー加工が挙げられる。

これまで、レーザー加工の分野では紫外線から遠赤外線領域にまたがる様々なレーザー波長を用いて物質との相互作用が研究され、これらの研究から産業利用への技術展開が活発に行われてきた。しかしながら、レーザー光源の波長選択性は乏しく、特に、波長 150 nm 以下の光源を調査することは容易ではない。そのため、この真空紫外域の波長以下での材料加工特性についてはほとんど理解されていない。

可視光領域における強力なレーザーパルスが誘電体と相互作用する際の材料損傷経路の解釈は、多光子、もしくは単一光子吸収とアバランシェイオン化

が重要な役割を果たしていると考えられている。理論的考察の多くは、多光子吸収の次数の低いエネルギー光子を対象にしたものである。この可視光から近赤外線領域では、加工により形成されるモルフォロジーとその数値計算モデルとの良い一致が得られている[1]。また、近年では短波長化、高強度化や短パルス化などによって、バルク内部での光イオン化[2]と電子増倍作用[3,4]がアブレーションのプロセス経路を大きく変化させており、これによる加工モルフォロジーの変化も観測されている。これは特に、バンドギャップに対して光子エネルギーが十分大きい際に起きる価電子が伝導電子として励起されたあとの伝導帯で誘発されるジュール加熱とインパクトイオン化が重要な役割を果たしていると考えられている。

一方で、高強度極端紫外線パルスと誘電体の相互作用が永久的な形状変化をもたらす実験は、多くの場合 XFEL 光学系のためのロバスト設計に特化した情報提供が主であり[5-7]、正確な損傷閾値の測定や加工モルフォロジーの評価はほとんど行われていない。また、実際に加工に用いる際に不可欠なマルチショットによる加工モルフォロジーの変化についても理解されていない。

本研究では、この極端紫外線領域での誘電体加工特性を明らかにするために、FEL ベースの高強度極端紫外線光源を用いてその損傷閾値と深掘り加工による加工モルフォロジーの調査を行う。

[#]t-shibuya@aist.go.jp

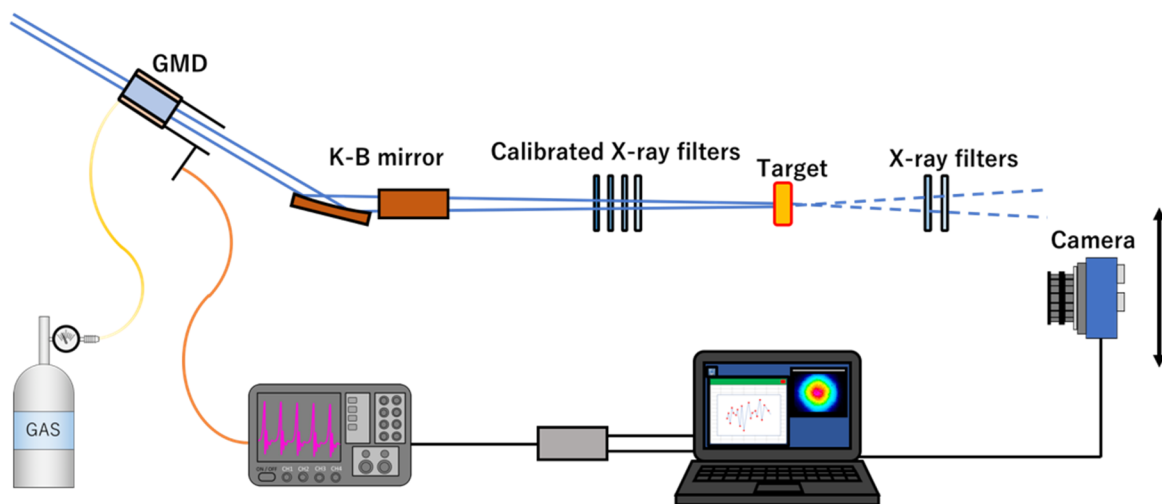


Figure 1: The schematic drawing of the experimental setup for intense soft X-ray irradiation.

2. 実験

本研究では、加工対象材料としてアモルファス構造を持つ合成石英を採用する。試料表面の清浄度を2回のラップ加工、酸化セリウムによる研磨、洗浄工程、実験直前のアセトンによる洗浄により保った。原子間力顕微鏡 (AFM) の表面測定の結果から、この試料における表面粗さは 2.2 nm 以下であることがわかった。また、フーリエ変換赤外分光高度計 (FT-IR) を用いて赤外線領域の吸収分光を行い、 3600 cm^{-1} の吸光度値から OH 濃度が 60 ppm 程度であることを算出した。さらに、紫外線領域の分光光度計を用いて測定を行い、波長 160 nm 以下で吸収が立ち上がることを確認した。また、顕微ラマン分光測定を行い、ラマンスペクトル D_1 ピーク (490 cm^{-1}) 及び D_2 ピーク (608 cm^{-1}) のピーク強度が異常値でないことを確認した。これらの基礎的な合成石英の特性から、その基本的な特性が先行研究に使用された試料と同程度もしくはそれ以上であることを確認した。

本実験は X 線自由電子レーザー施設 SACLA の軟 X 線ビームライン BL1 にて行われた。前段に配置された加速器からの電子ビームは 800 MeV まで加速された。高強度極端紫外線パルスは Self-Amplified Spontaneous Emission (SASE) 方式で生成され、偏向電磁石によって電子ビームラインの中心軸からアイソレーションすることによって照射ラインへと導かれた。その後の多層膜炭素コーティングされた Kirkpatrick-Baez (K-B) ミラーによって試料上に集光された。実験の詳細はセットアップについては Fig. 1 に示した。この時、K-B ミラーと光源の距離は 85 m であった。開口が 10 mm で、K-B ミラーからサンプルまでの距離は、2 m (下流ミラー、縦) と 2.65 m (上流ミラー、横) であった。集光した際の開口数 (Numerical Aperture: NA) は Horizontal: 0.0018、Vertical: 0.0025 であった。照射試料上のパルスエネルギーは放射光を用いて校正された軟 X 線

CCD カメラを用いてガスモニターからの透過率を算出することで校正を行なった。照射中の強度は K-B ミラー前に設置されているガスモニターを用いてショット毎に計測した。また、パルスエネルギーの制御は Zr-Si 製の強度変調フィルターを用いて行った。強度変調フィルターの校正は、KEK-PF にて実施した。16 枚の強度変調フィルターのパルスエネルギーの透過率は、0.0044 ~ 100 % であり、このレートで自由にレーザーパルスエネルギーを調整することができた。パルスのスポット径は直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ の Au 製ワイヤーを使用した 1 次元ナイフエッジスキャン測定を用いて測定を行い、ビーム形状をガウシアン形状と仮定することで、horizontal 方向: $8.05\text{ }\mu\text{m}$ 、vertical 方向: $14.5\text{ }\mu\text{m}$ という値を得た。

X 線放射に寄与する電子バンチのパルス幅は参考文献[8]に記載されているように、サブピコ秒のレンジに存在する。SASE-FEL 発振は電子バンチの一部から誘導され、同程度、もしくはそれ以下の放射パルス幅を持つ。この推定パルス幅は、間接的測定や物理的議論のために受け入れられるものであり、本論文内では、この推定パルス幅値を用いた。

本実験の概念図を Fig. 1 に示す。パルスビームはターゲットに対して垂直に入射され、各サンプルに対してシングルショットとマルチショットの実験が行われた。試料は地面に垂直に配置され、真空環境下で実験を行なった。シングルショット実験では、強度変調フィルターの減衰率設定とパルスエネルギーの再設定を行い、160 箇所をシングルショットパルスで照射した。この時、提供された最大ピークフルエンスは 21.3 J/cm^2 であった。マルチショット実験においても同様の設定でパルス強度の設定を行い、照射パルス数を 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40, ..., 10000 パルスと変えながら一点ずつ照射を行った。以前にレーザー照射したスポットの蓄積した熱クエンチ効果を避けるために、隣接する照射スポット間は $100\text{ }\mu\text{m}$ に設定した。

照射された試料は照射後に湿度調整されたデシケータ (大気雰囲気) 内で保存された。シングル

ショットした加工箇所はレーザー顕微鏡、AFM、電子顕微鏡を用いて形状測定を行なった。マルチショットした加工箇所は、深いホールが形成されており、そのままではホールの観測が困難であるため、集束イオンビーム (FIB) 装置を用いた加工スポットの断面出し後に、SIM 観測を行なった。この時 FIB 加工のために、帯電防止膜としてタンゲステンと白金をそれぞれ試料表面へと堆積させた。

Figure 2 には、シングルショットされた合成石英の AFM 画像を示した。スキャン領域は $50\ \mu\text{m}$ であった。スキャン速度は $2\ \text{line/sec}$ の速度で行い、最終的に $256 \times 256\ \text{pixel}$ の画像として処理した。この時の照射フルエンスは $0.97\ \text{J/cm}^2$ であった。AFM の測定結果は主にクレーターの深さ情報を提供している。また、Fig. 3 には、マルチショットされた合成石英試料の断面図を示す。マルチショットの場合、特に SEM やレーザー顕微鏡では観測が困難である $10\ \mu\text{m}$ 以上のクレーター形状に対して、ホールの深さを直接的に観測するために有効であると考えられ、80, 100, 200, 400 パルスの穴に対して、加工深さの実測が可能であることがわかる。

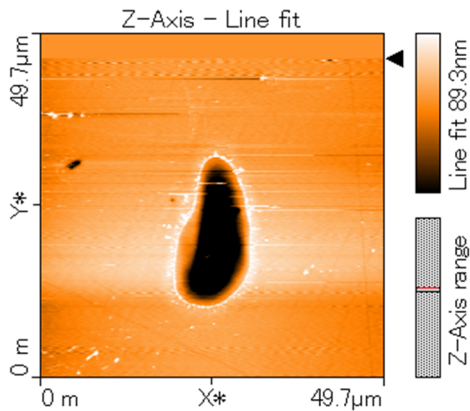


Figure 2: The image of atomic force microscopy for the single-shot spot with the fluence of $0.97\ \text{J/cm}^2$ at a wavelength of $13.5\ \text{nm}$.

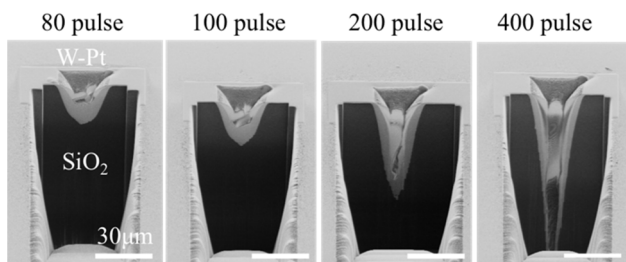


Figure 3: The image of the scanning ion microscopy for the cross section of the laser irradiated crater. The scale bar corresponds to 30 microns.

3. 結果と結論

上述したように、本研究では、高強度極端紫外線パルスを用いて合成石英のシングルショット及びマルチショット照射を行い、そのモルフォロジー特性について分析を行った。Figure 2 と同様にフルエンスを変化させた照射箇所を AFM によって測定することにより、合成石英に関するシングルショットの損傷閾値 $0.2\ \text{J/cm}^2$ であることが判明した。また、この損傷閾値以下のレーザー照射フルエンスであっても、レーザー照射により誘起された Swelling 現象 (レーザーで照射した箇所がもりあがること) が観測された。Swelling 現象はおおよそ数十 mJ/cm^2 程度のフルエンス値まで観測された。最後に、マルチショット実験を行い、その断面観測を行なった。観測した断面形状からはフェムト秒レーザー照射によって熱溶解した際に見られるリム構造 (レーザー照射部と非照射部との境界に形成される隆起構造) が目視レベルでは観測されず、これまで報告されている合成石英の加工の中でも、最高品質のクレーター加工品質を提供できることを示した。

謝辞

本研究は、NEDO 事業である高輝度高効率レーザー技術開発プロジェクト (TACMI プロジェクト) の一部として行われました。また、実験の一部は理研共同利用施設 SACLA 施設を用いて行われました。また、本研究の一部は産総研 NPF の支援を受けて実施されました。

参考文献

- [1] B. Chimier *et al.*, PRB 84, 094104 (2011).
- [2] L. Gallais *et al.*, J. Appl. Phys. 117, 223103 (2015).
- [3] P. P. Rajeev *et al.*, PRL 102, 083001 (2009).
- [4] M. Lenzner *et al.*, PRL 80, 4076 (1998).
- [5] S. P. Hau-Riege *et al.*, Appl. Phys. Lett. 90, 173128 (2007).
- [6] S. P. Hau-Riege *et al.*, Appl. Phys. Lett. 95, 111104 (2009).
- [7] L. Juha *et al.*, J. Appl. Phys. 105, 093117 (2009).
- [8] S. Owada *et al.*, J. Synchrotron Rad., 25, 282-288 (2018).