

真空紫外光干渉計測によるレーザーアブレーションにおける高密度励起ダイナミクスの可視化

量子科学技術研究開発機構(QST)関西光量子科学研究所 量子応用光学研究部
部長 板倉 隆二
(2021年度 一般研究開発助成 AF-2021221-B3)

キーワード：真空紫外光、干渉計測、高密度励起ダイナミクス

1. 研究の目的と背景

フェムト秒レーザーパルスを固体や液体の表面に集光するとレーザーアブレーションが起こる。非熱現象として、膜が剥離し、飛行するスパレーションは、金属や半導体では以前から知られていたが、可視光に対して透明なバンドギャップの大きい固体材料(石英、有機ポリマー)においても起こることを我々は見いだした^{1,2)}。スパレーションに先立ち、高密度プラズマが生成され、反射率増加がレーザーパルス幅と同程度の時間で起こる。増加した反射率はピコ秒時間スケールで減衰し、飛来した膜とバルク表面からの反射に起因する干渉が反射率の周期的変動として観測された。しかし、実際のところ、物質内の電子がレーザーにより励起され、膜剥離に至るまでのエネルギー移動、緩和、さらには体積膨張など連続して起こるダイナミクスの詳細は未解明の問題である。

フェムト秒レーザーによるアブレーション初期に生成する高密度プラズマ状態に着目すると、プラズマ共鳴周波数は励起電子密度の平方根に比例するため、高密度になるほど高周波、つまり短波長の光がプローブ光として適切となる。アブレーションが起こる励起表面の励起電子密度は、原子密度と同じ 10^{22} cm^{-3} 程度と見込まれており、自由電子を仮定した単純な Drude モデルによれば、紫外-真空紫外波長域で反射率が大きく変化するため、この波長域は励起電子密度等の定量評価に有効である。我々はこれまでに、近赤外フェムト秒レーザーで励起された石英表面に対して、波長 160 nm の真空紫外パルスをプローブ光とした時間分解反射スペクトル測定装置を構築し、時間依存反射率の振幅と位相を抽出する解析法を独自に開発し、石英基板上のプラズマ生成に伴う相対的な真空紫外光の反射率変化を観測し、励起電子密度の増加を定性的に議論してきた。^{3,4)}

本研究では、石英表面上に生成するレーザープラズマの真空紫外光における反射率の絶対値を決めて定量的な励起電子密度を議論すると同時に、波長をこれまでの 160 nm に加え、132 nm の波長でも実験を行い、それぞれの実験から得られた励起電子密度変化の整合性を確認する。また、我々は、真空紫外波長域において反射率の高いシリコン表面においてもレーザーアブレーションされる表面の反射率の低下を時間分解計測し、原子密度の変化を定量的に議論する。

さらに、時間に依存した反射率の位相について、精度よく観測するために、真空紫外波長領域における時間-空間領域の干渉計を構築する。我々がこれまでに開発したプラズマミラー周波数分解光ゲート法による解析でも位相情報は抽出できるが、測定データの S/N 比が悪くなると信頼できる精度が得られなくなるため、ノイズに対してロバストな干渉計測が望ましい。しかし、真空紫外領域では広帯域なビームスプリッターが存在しないため干渉計を構築することが容易ではない。そこで、本研究では空間 2 分割ミラーを用いた時間と空間が結合した形の干渉計を構築する。

2. 実験方法

[時間分解真空紫外反射分光]

フェムト秒チタン・サファイア(TiS)レーザーの出力(ω : 795 nm, 80 fs, 10 Hz)を Xe ガスジェットに集光し、5 次高次高調波(5ω : $\lambda \sim 160$ nm)を発生させた。同軸上で進行する ω と 5ω を 160 nm 付近に反射率を持つ多層膜ミラーを用いて ω と 5ω を分離し、遅延をつけた後、もう一枚の多層膜ミラーを用いて、再び ω と 5ω を共軸に合流させ、石英基板へと集光した。励起光 ω の強度は、アブレーション閾値(3.3 J/cm^2)¹⁾を僅かに超えた程度に調整した。レーザー 1 ショットで基板上にアブレーション痕が生じるが、並進ステージを用いて平面位置を保ったまま基板を平行移動させ、次のショット時にはアブレーション痕が照射領域から移動し、無傷の表面が照射領域に準備される。石英への入射角は励起光 ω のブリュースター角(55 度)とし、偏光は励起光 ω 、プローブ光 5ω ともに P 偏光(水平方向)とした。反射された 5ω は、アルミニコートの凹面鏡を用いて真空紫外用分光器の入射スリットへと像転送した。分光器の出射口には、蛍光板付マイクロチャンネルプレートを設置し、蛍光板のイメージを CCD カメラでショット毎に取り込んだ。

プローブ光の波長をさらに短波長へするため、TiS の出力を β -BBO 結晶へ入射し、2 倍波(2ω)を発生させた後 2ω を Xe ガスジェットに集光し、 2ω の 3 次高調波、つまり、基本波の 6 次高調波(6ω : $\lambda \sim 132$ nm)を発生させた。132 nm 付近に反射率を持つ多層膜ミラーを用いて ω と 6ω を分離し、 5ω のプローブ光とした実験と同様に石英基板に入射し、反射光を分光計測した。さらに 6ω を

プローブとした実験では、石英基板に加え、シリコン基板を照射対象とした計測も行った。

[真空紫外干渉計の構築]

真空紫外領域の干渉計を構築するため、空間 2 分割ミラーを上下に並べ、そのミラー位置をナノメートルオーダーで制御することで、分割されたビームの光路差を波長の 1/10 程度の精度で制御する。高位置分解能のピエゾステージを、分割ミラーホルダーおよび集光光学系と組み合わせて系全体として組み上げた。

3. 実験成果

[時間分解真空紫外反射分光]

石英基板上に生成したレーザープラズマを波長 160 nm のプローブ光として用いた時間分解反射率を図 1 に示す。石英ガラスの真空紫外領域の反射率は製法や不純物濃度などにより大きく変わるために、実験に用いた石英基板と同じロットの基板の絶対反射率を放射光施設 KEK PF BL20A にて計測した。そこで得られた反射率 0.005(5) を励起光が照射される前の反射率である。レーザープラズマ生成によって、反射率は 0.085(85) まで増加し、励起光のパルス幅 80 fs と同程度の立ち上がりを示した。

プローブ光の波長を 132 nm と短くした時の時間分解反射率を図 2 に示す。この波長でも 160 nm と同様に、放射

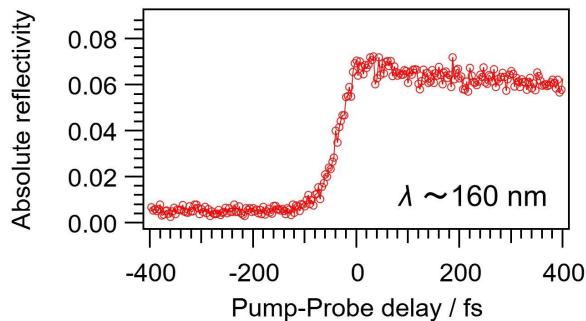


図 1. フェムト秒レーザー照射によって石英基板上に生成したプラズマに対する 160-nm 真空紫外パルスの時間分解反射率。反射率が最大になった時を時刻 0 とした。

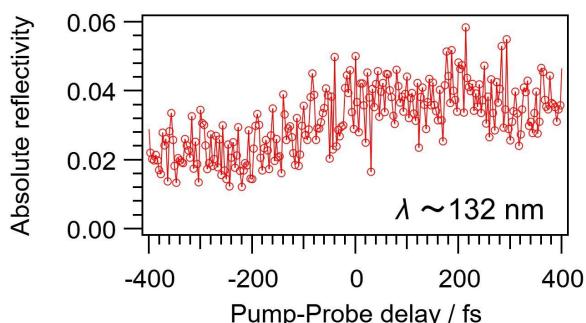


図 2. フェムト秒レーザー照射によって石英基板上に生成したプラズマに対する 132-nm 真空紫外パルスの時間分解反射率。反射率が最大になった時を時刻 0 とした。

光を用いて非励起基板の絶対反射率が 0.022(3) であることを測定した。S/N 比が小さいものの 200 fs 程度かけて 0.022 から 0.4 付近まで増加することがわかった。

真空紫外の 2 つの波長における石英の反射率の増加は、誘電体としてのフレネル反射からレーザープラズマ生成によるプラズマ反射への変化に依るものと解釈できる。プラズマ反射の反射率はキャリア密度が大きくなるほど大きくなる。一方、プラズマの臨界密度は光の周波数の二乗に比例するため、波長が短くなるほど大きい値を取る。キャリアの質量を電子の質量として見積ると、波長が 160 nm の時は、 $4.3 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 、132 nm の時は $6.3 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ となり、石英の原子密度 $6 \times 10^{22} \text{ atom}/\text{cm}^3$ と同程度の密度となる。ドルーデモデルに基づき誘電関数を求め、励起電子密度の関数として反射率を計算した結果を図 3 に示す。波長 160, 132 nm のプローブ光を用いた実験にて測定した最大反射率に対応する励起電子密度は、それぞれ 8×10^{22} , $8.5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ となり、ほぼ一致し、整合性が取れていることが確認できた。波長 132 nm は 160 nm に比べ、初期値であるフレネル反射率が大きく、また、臨界電子密度も大きいことから、電子密度の増加に対して反射率の増加が緩やかで小さい。このことは図 2 で示されているように励起光のパルス幅に比べゆっくりと立ち上がるることと矛盾しない。なお、132 nm のプローブ光のパルス幅は、後述するが 16 fs (半值全幅) と電子密度の変化を追隨するのに十分短く、反射率変化の緩やかな傾きは電子密度の変化を精度よく反映している。波長 800 nm の励起光

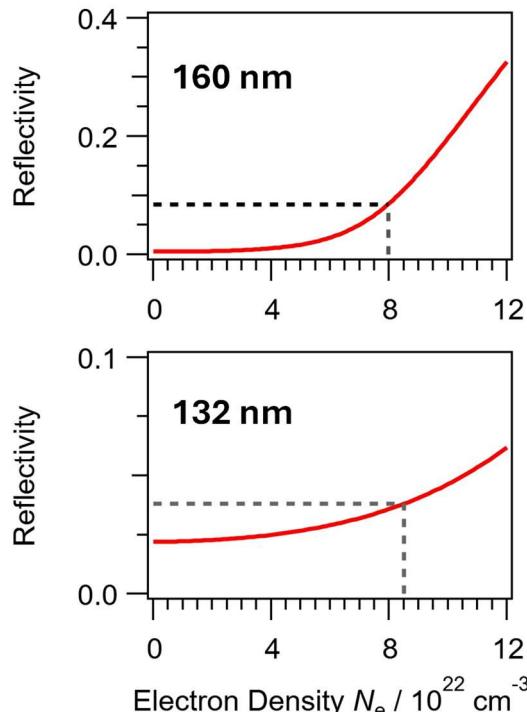


図 3. ドルーデモデルに基づいた励起電子密度と反射率の関係。波長 160 nm (上) と 132 nm (下)。

を用いてレーザープラズマを生成させると、ある程度の強度からプラズマミラーが 800 nm の光のほとんどを反射してしまうため、プラズマの励起は頭打ちになる。そのため、励起光より短波長のプローブ光の場合、電子密度が臨界電子密度まで上がらないため、ある程度まで反射率は増加するものの、それほど大きな反射率にはならず、真空紫外領域においては 10%以下の反射率に留まっているものと考えられる。

次に、シリコン(Si)についても同様の実験を行った。シリコンの場合、石英とは異なり真空紫外領域においても励起前の反射率が大きく、132 nm 付近でも 0.6 程度の反射率を持つ。図 4 の上図に示す通り、励起光に対してプローブ光が遅延するにしたがい、反射率が減少していく様子が明らかとなった。この得られた 2 次元のスペクトルグラムは石英における 132 nm の反射実験に比べ、S/N 比が高く、周波数分解光ゲート(FROG: Frequency-Resolved Optical Gating)法による反復計算による解析⁵⁾を精度よく行うことができた。その結果、図 4 の下図に示すように時間分解反射スペクトルを FROG エラー 0.01 以下で再構築している。得られたプローブ光のパルス波形(強度と相対位相)とフェムト秒レーザーによりアブレーションする Si 励起表面に照射された 132-nm プローブ光の時間分解反射率

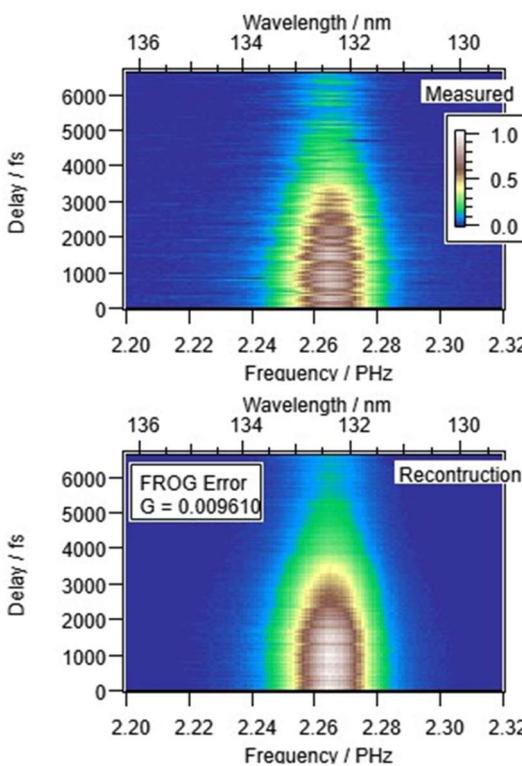


図 4. フェムト秒レーザー照射によりレーザーアブレーションされる Si 表面における時間分解反射スペクトル。上図は実測、下図は周波数分解光ゲート法による解析により再構築したもの。強度は最大値を 1 として規格化した。縦軸は励起光とプローブ光の遅延時間(相対時刻)。時刻 0 は掃引開始時刻(プローブ光が励起光より先行)。

を図 5 に示す。プローブ光のパルス幅は 16 fs(半値全幅)であり、励起光(800 nm)の 80 fs に比べ、十分短いことが確認できた。このことはレーザープラズマでは反射率の増加が小さい短い真空紫外波長においても Si における反射率低下をモニターすることによって精度良くパルス波形を評価出来ることを実証するものである。

レーザーアブレーション閾値を僅かに超える強度の励起光を照射された Si の 132 nm における反射率は、励起前の 0.6 から減少し、4 ピコ秒程度かけて 0.1 程度で落ちていた。先の石英のプラズマ反射の実験で示された 100 fs 程度で立ち上がるものの反射率は数%程度しか増えないという事実は、Si のピコ秒スケールで反射率が 60%から 10%へ減少するという観測結果とは時間スケールも反射率の大きさも桁で異なっており、根本的にメカニズムが違うことを示唆している。つまり、Si におけるピコ秒スケールの反射率変化は励起電子密度に起因しているのではなく、原子の動き、密度を反映したものと考えられる。

励起された Si が膨張し、もしくはミクロな空洞を均一に含み原子密度が低下した時を考える。時刻 t において原子密度 $\rho(t)$ となった時、誘電関数 ϵ は励起前の原子密度 ρ_s と $\rho(t)$ の比に比例して、下記の式(1)

$$\epsilon = \epsilon_0 + (\epsilon_s - \epsilon_0) \frac{\rho(t)}{\rho_s} \quad (1)$$

のように、励起前の誘電関数 ϵ_s と真空の誘電関数 ϵ_0 の間

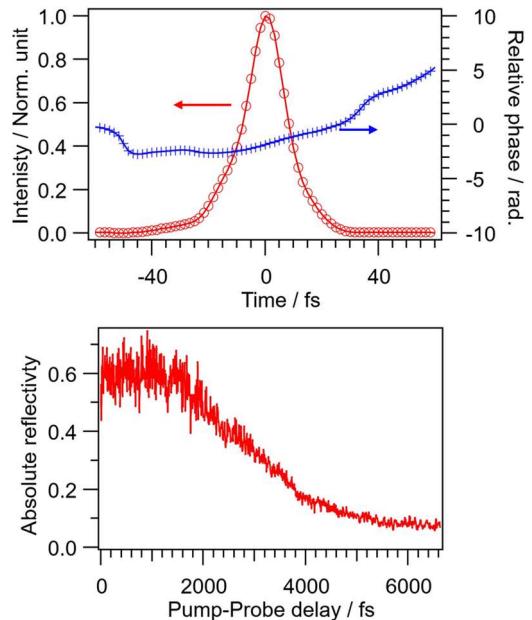


図 5. 上図：波長 132 nm のプローブ光の時間領域パルス波形。(強度と相対位相、半値全幅 16 fs) 下図：フェムト秒レーザー照射によりレーザーアブレーションされる Si 表面における 132 nm プローブ光の時間分解反射率。励起光よりプローブ光が先行した時の反射率を文献値に合わせた。横軸は励起光とプローブ光の遅延時間(相対時刻)。時刻 0 は掃引開始時刻(プローブ光が励起光より先行)。

の値を取るモデルで考えると原子密度は元の密度 ρ_s の 10%程度となっていると見積もられる。ただし、このモデルでは、励起表面の曲率や面荒さ、構造変化（相変化）に伴う誘電関数（屈折率）の変化などを考慮していない粗い近似であるため、今後、理論研究も交えて空間分布測定などを進めていく必要がある。

[真空紫外干渉計の構築]

波長 100nm 前後の真空紫外光の干渉を計測するためには、空間位置安定性および分解能が波長の 1/10 (10nm) 程度は必要であり、ピエゾ並進ステージの性能だけではなく、ホルダーなどの保持性能も重要である。また、空間分割ビームを使うため、効率よく集光し、回折限界に近い綺麗な空間パターンを得ることが必須となる。空間 2 分割ミラーおよび集光ミラーには、TiS レーザー基本波を除去し、真空紫外領域で高い反射率を持つ Si のミラー⁶⁾ を採用した。集光ミラーはトロイダル形状とし、入射角 75 度、高調波発生点から 1 m の位置にトロイダルミラーを配置し、更に下流 1 m の地点に集光点を像転送する配置とした。

実際に干渉計として機能するための光学系に必要とされる条件をフレネル回折によるビーム伝搬のシミュレーションを行い評価した。波長 80 nm、ミラーの表面粗さを 20, 40, 60, 80 nm (P-V) とした時、集光点に再び集められる効率は、それぞれ、80, 40, 9, 0.1%となり、半分程度の光量を集光点に戻すには半波長以下の表面粗さが必要であることがわかり、実際、その条件を満たすミラーを製作した。また、空間 2 分割ミラーについても、分割した境界には物理的なギャップが生じるため、100 μm の空間ギャップを仮定して空間伝搬し、集光点で空間干渉を生じさせることができることを数値シミュレーションにより確認した。高次高調波発生点では半值全幅 80 μm のガウシアンビーム形状を仮定し、トロイダルミラーの直前に入射角 75 度にて空間 2 分割平面ミラーを上下に配置したレイアウトとしてフレネル回折によるビーム伝搬を計算した結果を図 6 に示す。このパラメーターで十分に時間-空間領域における干渉計として機能していることが示され、 $\phi 30 \mu\text{m}$ 程度の空間フィルタリングにより干渉計測が可能であることを示すことができた。現在、これらのミラー等を収容する真空チャンバーを構築し、大気側から自動制御するためのシステムを組み込み、干渉計の完成まで目前の所まで来ている。

4. 結論

石英の場合は、真空紫外領域でも元々反射率が小さいため、誘電体からプラズマへの変化をフレネル反射からプラズマ反射という反射率の増加に基づき、励起電子密度の変

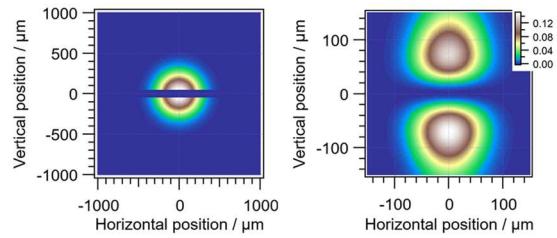


図 6. フレネル回折によるビーム伝搬計算。左図：空間分割ミラー上において 100 μm のギャップをもった 2 分割ビーム。右図：上下のビームが位相差 π の時の集光位置における空間ビーム形状。中心部の強度が打ち消され、強度が上下に分かれしており、干渉計として十分に機能することが示された。条件の詳細は本文参照の事。

化を定量的に解析できることを示した。また、シリコンのような元々反射率の高い固体表面については、ピコ秒時間スケールで起こるアブレーションによる原子密度の変化をモニター出来ることが示唆された。真空紫外干渉計についても、必要な条件を数値計算によって洗い出し、それに見合う精度のミラーの製作、並進ステージ、機械的な振動に耐性のある安定なシステムの構築を進めている。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の一般研究開発助成による支援のもと実施されました。ここに深く感謝いたします。本報告は QST 関西研の赤木浩氏、乙部智仁氏、遠藤友随氏との共同研究の成果です。また、KEK-PF BL20A における石英基板の絶対反射率測定は QST 高崎研 穂坂綱一氏、KEK-PF 足立純一氏の協力により行われました。

参考文献

- 1) T. Kumada H. Akagi, R. Itakura, T. Otobe, A. Yokoyama, J. Appl. Phys. **115**, 103504 (2014).
- 2) T. Kumada H. Akagi, R. Itakura, T. Otobe, M. Nishikino, A. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **106**, 221605 (2015).
- 3) R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, H. Akagi, Opt. Express **23**, 10914 (2015).
- 4) R. Itakura, H. Akagi, T. Otobe, Opt. Lett. **44**, 2282–2285 (2019).
- 5) R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, H. Akagi, High Power Laser Sci. Eng. **4**, e18 (2016).
- 6) E. J. Takahashi, H. Hasegawa, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, Opt. Lett. **29**, 507 (2004).