

レーザーアブレーション原子蛍光分光法における放出原子の挙動解析

中村, 大輔

九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻 : 博士後期課程

肥後谷, 崇

九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻 : 修士課程 | 三洋電機株式会社

高尾, 隆之

九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門

興, 雄司

九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門

他

<https://doi.org/10.15017/1516858>

出版情報 : 九州大学大学院システム情報科学紀要. 11 (1), pp.63-67, 2006-03-24. 九州大学大学院システム情報科学研究院

バージョン :

権利関係 :

レーザーアブレーション原子蛍光分光法における放出原子の挙動解析

中村 大輔* · 肥後谷 崇** · 高尾 隆之*** · 興 雄 司*** · 前田 三男†

Numerical Analysis of Scattering Atoms for Laser Ablation Atomic Fluorescence Spectroscopy

Daisuke NAKAMURA, Takashi HIGOTANI, Takayuki TAKAO,
Yuji OKI and Mitsuo MAEDA

(Received December 9, 2005)

Abstract: Extremely trace element analysis of solid surface using UV laser ablation technique has been developed and a simple numerical simulation of scattering atoms by laser ablation was performed. Calculation model shows a very good agreement with experimental results in a vacuum condition by using Maxwellian velocity distribution and forward peaked angular distribution. The atomic distribution in buffer gas was also investigated. Experiment with two dimensional imaging LIF spectroscopy and calculation using Monte Carlo simulation method were performed.

Keywords: Laser Ablation, Simulation, Atomic Distribution, UV Laser, Surface Analysis, Trace Element

1. はじめに

レーザーアブレーションは、基板等への精密穴あけ加工をはじめレーザープロセス(PLD)による薄膜作製や微粒子作製など、産業分野に多大な力を発揮している技術である。また、近年では角膜をアブレートするレーザー視力矯正といった医療分野への応用も広がっている。このレーザーアブレーションは、瞬時に対象を気化し、原子・分子レベルに解離することができる特徴をもつことから計測・分析の分野においても非常に大きな力を発揮する。さらに、原子化のためのキャビティを必要としないことから背景光の低い非常に高感度な分析技術として期待される。そこで著者らは、理想条件では単一原子の検知さえ可能であるレーザー誘起蛍光(Laser-induced fluorescence; LIF)法とレーザーアブレーション技術を組み合わせたレーザーアブレーション原子蛍光(laser ablation atomic fluorescence; LAAF)分光法を開発し、微量元素検知の研究を行ってきた。これまでにLAAF分光法による純水中の不純物ナトリウム検知において0.05 ppt(絶対質量0.6 fg)という高感度検知能力を実証した¹⁾。また、レーザーフルエンスをしきい値近傍に制御することで多くの物質を数ナノメートルずつ、均一の速度でアブレーションできることも示した^{2),3)}。現在は本法を固体表面分析に適用し、高分子膜に浸透する微量含有

元素の深さ方向分布の分析において25.2 fg (S/N=3)の検知感度と3.6 nmの深さ方向分解能を達成した⁴⁾。

本法において、アブレーションにより放出される原子の挙動は原子化源としての性能の算定や高感度化への検討をする上で非常に重要なファクターである。さらに、しきい値付近での低フルエンスアブレーション(本論文ではソフトアブレーションと呼ぶ)という条件下では、PLDのような高フルエンスでのアブレーションとはアブレーションされた試料の振る舞いが異なっているため、その挙動を解析するための計算モデルについても、PLDなどに対するモデル⁵⁾と異なるものを構築する必要がある。

本論文では単純なモデルを用いたソフトアブレーションにおける放出原子の挙動解析に関して報告する。まず、雰囲気真空とした条件(<1 mTorr)における放出原子分布をシミュレートできることを示した。また、緩衝ガスが存在するときの放出原子の挙動に関して画像レーザー分光計測により原子分布の調査を行なった。さらに、モンテカルロシミュレーションによりガス中の放出原子の挙動解析を試みた。なお、本法における元素分析においては、アブレーションスポットサイズが1辺0.3~1.5 mmの四角形で、試料表面から5~10 mmの原子を観測するものであるため、解析に関しても表面近傍の領域の原子分布について行なった。

2. 真空条件下(<1 mTorr)でのソフトアブレーション

アブレーションにより放出される粒子の速度分布と角度分布は、しばしばマクスウェル速度分布、および \cos^p 則によってそれぞれ表される^{6),7)}。そこで、ソフトアブ

平成17年12月9日受付

* 電子デバイス工学専攻博士後期課程

** 電子デバイス工学専攻修士課程(現在、三洋電機株式会社)

*** 電子デバイス工学部門

† 久留米工業高等専門学校

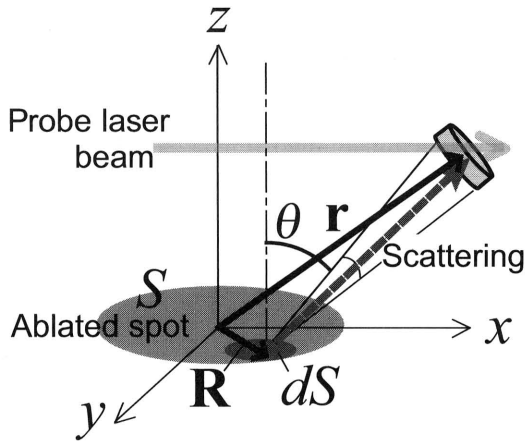


Fig. 1 Simplified atomic distribution model of LAAF spectroscopy

レーションでもこの仮定を用いて真空中でガスとの衝突による減速・拡散を無視できると仮定して、Fig. 1に示す座標系を用いてモデリングを行なった。アブレーションスポットから放出される原子の密度分布は、次式で与えられる。

$$n(\mathbf{r}, t) = BN\eta \int_S \frac{|\vec{r} - \vec{R}|}{t^4} \cos^p \theta \times \exp \left[-\frac{m}{2kT} \left(\frac{|\vec{r} - \vec{R}|}{t} \right)^2 \right] d\vec{R} \quad (1)$$

$$B = \frac{1+p}{4\pi} \left(\frac{m}{kT} \right)^2$$

$$\theta = \arg(\vec{r} - \vec{R}),$$

ここで、 N は1ショットで放出する対象原子の総数、 S はアブレーションスポット面積、 θ は放出角、 m は対象原子質量、 k はボルツマン定数、 T は擬似温度パラメーター、 B は規格化定数、 η は原子化効率、 p は水平方向の拡がり決定するパラメーターである。アブレーションレーザーのフルエンスが高い場合は、アブレートされた試料はプラズマ化し、発光を伴ったブルームを形成してブルーム内で複雑な反応が起こるが、本研究で利用したソフトアブレーションによる剥離ではブルーム発光は観測されなかった。したがって、イオン化した対象原子が電子との再結合によって中性原子となるプロセスは、ソフトアブレーションでは相対的に小さいといえる。同様に拡散・飛行している測定対象の中性原子は密度が低く、マトリクスを構成する他原子と再結合する過程もその頻度は低いと考えられる。よって、シミュレーションではこれらによる原子の飛行プロファイルへの影響を無視している。同時に、これらの再結合が密度 N に与える微小な影響は、原子化効率 η に含まれるものとした。

次に、対象元素をNaとして複数のスポットサイズ S に対し、このモデルによる数値計算を行ない、 p 、 T を用い

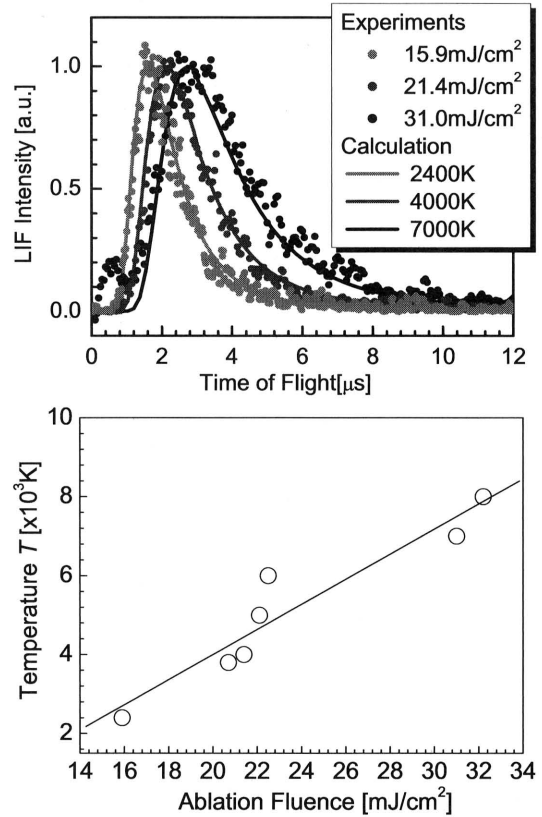


Fig. 2 (a) Experimental time of flight (TOF) profiles of the LAAF spectroscopy under the vacuum condition as circles and fitted TOF profiles from the calculations as lines and (b) the temperature T that is the fitting parameter as a function of the ablation fluence in the experiment.

て比較実験とのフィッティングを行なった。ここで、実験はガス圧1mTorr以下の雰囲気中とし、マトリクスにはアクリルポリマーを用いてNaD₂線による2準位系で微量含有Na測定を行なった。アブレーションにはArFエキシマレーザー(Lambda Physik COMPex110)を、Na検出用プローブレーザーにはAr⁺レーザー励起のcw色素レーザー(Spectra Physics, Model-375)を用い、プローブレーザーのビーム径は1.5mmとした。

Fig. 2(a)は、フルエンスを15.9, 21.4, 31.0 mJ/cm²と変化した際の規格化したLAAF信号のTime of Flight (TOF)の実験波形と、計算によるプロファイルと比較した結果を示している。ここで、プローブレーザーのビーム位置は試料表面から5 mmの高さに設定した。計算モデルにおいて $p=13$ 、 T を2400, 4000, 7000 Kと仮定することで実験結果と計算結果は非常に良い一致を示していることが分かる。これにより、フルエンスは対象原子の放射角度分布に影響せず、初速の規模にのみ影響することが分かる。Fig. 2(b)にフルエンスとパラメーター T の関係を示す。図より、アブレーションフルエンスと初速に関連する擬似温度パラメーター T は一次関数の相関を示して

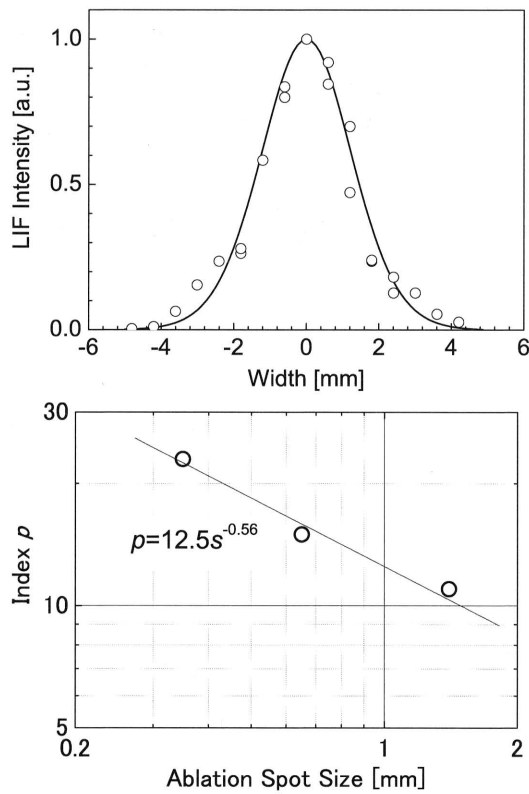


Fig. 3 (a) X-direction atomic density distribution obtained experimentally (circle) and theoretically (line). The ablation spot size is 0.65 mm, and parameters $p = 15$ and $T = 8000\text{K}$ were assumed in the calculation. (b) The relation of parameter p and ablation spot size.

おり、 dT/dF は $400\text{Kcm}^2/\text{mJ}$ となった。これより、ソフトアブレーションではフルエンスの増大によって試料のアブレーション角度分布は変化せず、速度は線形的に増大すると考えられる。

次に、スポットサイズ S を変化させた場合についてフィッティングを行なった。この場合はプレームの水平方向の拡がり、すなわち、Na原子の水平密度分布の実験結果をパラメーター p を用いてフィッティングすることができた。**Fig. 3(a)**にスポットサイズ0.65 mmで試料表面から5 mmの位置におけるNa原子密度の水平分布の測定結果(○シンボル)と、フィッティングした計算結果(実線)を示している。ここで、実線は、 $T=8000\text{K}$ 、 $p=15$ であった。

Fig. 3(b)は、スポットサイズとパラメーター p の関係を示す。スポットサイズが大きくなるにつれて水平方向の拡がりも大きくなり、 p の値は小さくなっている。フィッティングにより p はスポットサイズの平方根にほぼ反比例する。高フルエンスのアブレーションについては、 p は1~7と小さく、スポットサイズの増大に対して p が増大するという報告⁶⁾が一般的であり、我々の結果は逆と

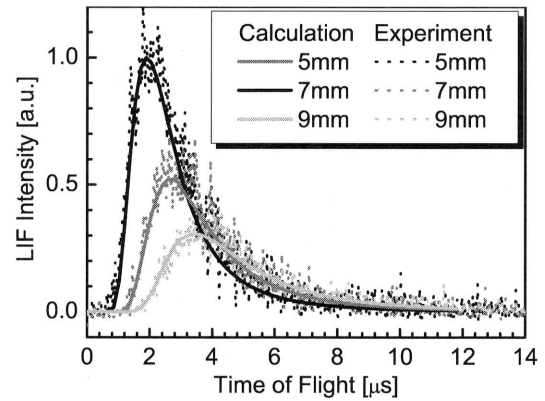


Fig. 4 Experimental TOF profiles when the distance from the sample surface was 5, 7 and 9 mm as broken lines and fitted TOF profiles from the calculations as lines

なった。これについては、アブレートで気化した試料構成粒子が試料表面で相互衝突した結果として p が減少(水平方向への拡散が増大)すると仮定するとうまく説明できる。すなわち、高フルエンスでは相互衝突が十分に起こるため p は一般に小さく、スポットサイズ増大では点放出から面放出への変化が支配的となるため p は増大する。一方でソフトアブレーションでは、相互衝突の影響が少ないため p は一般に大きく、スポットサイズの増大により相互衝突の機会が増えて p が減少する。

なお、絶対密度を議論する上では原子化効率についても考慮する必要があるが、これについては参考文献⁴⁾にて詳細を議論している。実験結果のLIF信号強度との比較によりソフトアブレーションでは0.5~9%の原子化効率であると見積もることができた。

前述の二例については、数値計算モデルと実験結果は**Fig. 2**、**Fig. 3**のパラメーター換算でよく一致した。最後にレーザービームの z 軸位置を変えたときのTOFプロファイルについて、検証した結果を**Fig. 4**に示す。ここで、観測位置は試料表面から5, 7, 9 mmである。実験(点線)はレーザーフルエンス $22.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ とスポットサイズ0.77 mmによるもので、計算結果(実線)は実験条件より**Fig. 2(b)**、**Fig. 3(b)**から推定される $T=5000\text{K}$ 、 $p=16$ を用いた結果である。両者はプロファイル・絶対値共に非常に良い一致を示しており、この結果、Eq.(1)のような単純なモデルでも、真空中のソフトアブレーションによる対象原子の空間分布を精度良く記述することができることが分かった。また、この結果から、対象原子Naの再結合による減少や、マトリクス構成原子との衝突による拡散などはほぼ無視できると考えられる。

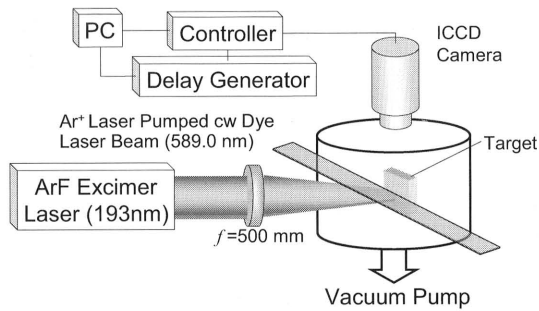


Fig. 5 Experimental setup of the 2D-LIF imaging spectroscopy

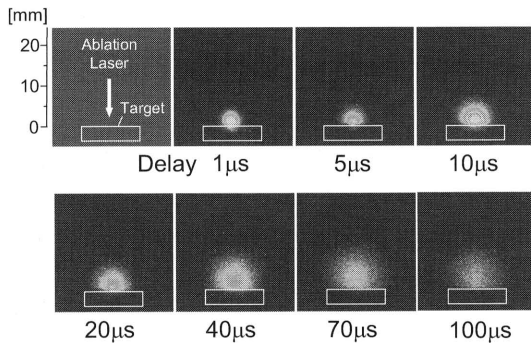


Fig. 6 Temporal changes in the distribution of ablated Na atoms, where the fluence was 45 mJ/cm^2 , the spot size was 0.5 mm and the gas pressure was 100 mTorr .

3. 緩衝ガス中でのソフトアブレーション

緩衝ガスが存在する中で試料をアブレートした場合、放出粒子は緩衝ガスと衝突を起こし、真空条件下とは異なる分布を示す。この挙動を詳細に観測するために、Fig. 5に示す画像レーザー分光計測法⁸⁾を適用した。この手法ではプローブレーザービームをシート状に整形して照射することで、ソフトアブレーションでは発光していないブルームを2次的に観測することが可能である。LIF画像に関しては、ゲート付きICCDカメラ(浜松ホトニクス, C8484-05G)で時間分解撮影を行なった。Fig. 6にHeガス 100 mTorr の条件における放出分布の画像観測結果を示す。この図より真空条件下とは異なるドーム状のブルームが試料表面に生成されていることが分かる。これは、放出された試料が雰囲気ガスを押しつけて拡散するため、ガス粒子との衝突により減速されているためと考えられる。このような、ガス中における高エネルギー粒子の挙動に関しては、確率論的手法であるモンテカルロシミュレーションによってモデリングした報告がある^{9),10),11)}。本研究でも同様にモンテカルロシミュレーションをベースにしたモデルでソフトアブレーションの動作を解析した。すなわち、緩衝ガス中での放出原子の

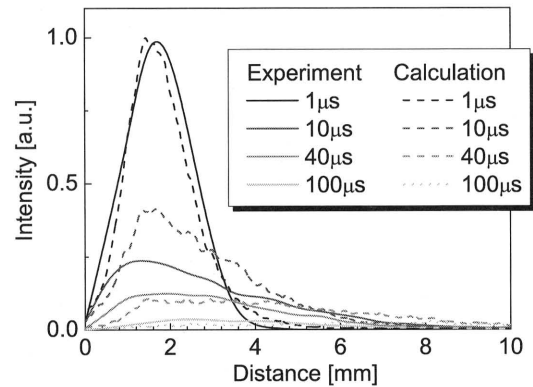


Fig. 7 Expansion profile of the ablation plume to vertical direction (z -axis)

挙動に関して、以下に示す3つの過程から構成されると仮定した。

1. マクスウェル速度分布をもった原子が試料表面から放出される。(真空中モデルより)
2. 放出された原子が緩衝ガス分子と衝突、減速する。
3. 速度を失った原子は拡散により拡がる。

初期過程では、真空モデルと同様に各原子がマクスウェル速度分布をもって空間に放出されるとした。各原子のもつ速度、及び放出角度は確率的に与えて飛行させた。衝突過程では、ガス中を飛行する際に次式で与えられる平均自由行程を飛行した後、衝突してエネルギーを失い、進行方向が変化するとした。このとき、衝突前後においてガス分子の挙動は無視するものとした。また、各粒子の自由行程 d は

$$P(d) = \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)$$

の確率分布に従う¹¹⁾。ここで、 λ はガス中における平均自由行程であり、次式によって計算される。

$$\lambda = \frac{1}{P\sigma} \sqrt{\frac{EkT}{2\pi}}$$

ここで、 E は放出粒子の運動エネルギー、 T は緩衝ガスの温度、 k はボルツマン定数、 P は緩衝ガスの圧力、 σ は衝突断面積である。ガス分子と複数回の衝突を繰り返した後、エネルギーを失った原子は拡散過程に移行するとした。拡散過程に関しては、乱数を利用したランダムウォークにより拡散のモデリングを行なった。

Fig. 6の画像結果よりNa中性原子の z 分布をプロットした結果(点線)と、モデルを元に計算した z 分布(実線)を比較した結果をFig. 7に示す。真空モデルに比べて、本モデルは比較的良好な一致を示したが、アブレーション初期、特に $10 \mu\text{s}$ 以前では完全な一致を示さなかった。これより、衝突を考慮したモデルでは、放出粒子が緩衝ガスと衝突を起こして減速している状態をまだ十分に記述はできないものの、減速後の拡散が支配的な状態

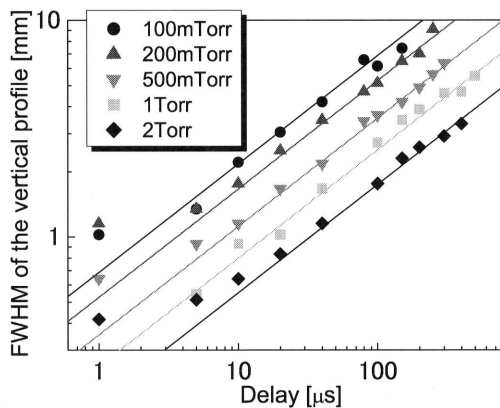


Fig. 8 FWHM of the plume expansion to vertical direction as a function of the delay time from the ablation.

についてはよく記述できることが分かる。アブレーション初期については拡散粒子が緩衝ガスの壁に衝突する様な状態になるため、さらに複雑なモデリングが必要になることが考えられるが、本シミュレーションの目的である検知感度の検討については $10\ \mu\text{s}$ 以降のNa原子分布をよく記述できれば有効な情報を得ることができる。なぜならば、緩衝ガス中でのLAAF信号ではその大部分が $10\ \mu\text{s}$ 以降によるものであるからである。なお、このモデルによると、Na原子の拡散・再結合による密度の減少をいかに抑えるかが重要となる。

他の条件での拡散状態への移行時間を推定するため、Fig. 7の実験によるz軸プロファイルの半値幅をアブレーション後の経過時間に対してプロットした結果をFig. 8に示す。ここで、圧力は100 m, 200 m, 500 m, 1, 2 Torrと変化させた。また、直線は各圧力において拡散方程式から求められる結果となっている。この結果から、約 $10\ \mu\text{s}$ 経過以後はどの条件でも、シンプルな拡散過程によってz軸方向に拡がっていることが確認できる。同時に、水平方向の拡がりについても同様の結果が得られたことから、 $10\ \mu\text{s}$ 以降では形成されたプルームの振る舞いは前述のモデルによる拡散過程で十分に近似できることが分かった。この結果から2つの重要な知見を得ることができる。

- 測定対象元素が試料表面から放出後どのような速度で拡散するかが、時間積分で得られるLAAF信号強度を左右する一つの重要なパラメーターとなる。

- 本実験における条件では $10\ \mu\text{s}$ 以降のNa原子の減少は主に拡散過程によるものであり、再結合による減少は無視できる。

以上のことが明らかになったことから、今後はこの結論を基にLAAF信号強度の増大を検討し、サブフェムトグラム・アトグラム検知実現のための礎としたい。

4. ま と め

LAAF分光法に組み込まれているソフトアブレーションにおける放出原子の挙動解析を行ない、真空条件と緩衝ガス存在条件の場合に関してモデリングを行なった。真空条件に関して非常に高い整合性を得て、放出原子分布をシミュレートすることに成功した。また、緩衝ガス存在条件においても、 $10\ \mu\text{s}$ 以降に関して整合性の良いモデリングが可能であることを確認できた。さらに、緩やかに拡散していく過程において再結合がほとんどないということから、ガスを利用した高感度化のアプローチの有用性の知見を得ることができた。こういったソフトアブレーションによる放出原子の挙動解明は、本研究に留まらず様々なアブレーション応用にとって有力な知識となることが期待される。

参 考 文 献

- 1) Yuji Oki, Koichiro Furukawa, and Mitsuo Maeda, *Opt. Commun.*, **133**, 123-128, 1997.
- 2) Yuji Oki, Kenji Matsunaga, Takumi Nomura, and Mitsuo Maeda, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2916-2918, 1997.
- 3) Yuji Oki, Takayuki Takao, Takumi Nomura, and Mitsuo Maeda, *Optical Rev.*, **5**, 242-246, 1998.
- 4) Daisuke Nakamura, Yuji Oki, Takashi Higotani, Takayuki Takao, and Mitsuo Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 投稿中.
- 5) Yoshiki Nakata, Hiroshi Kaibara, Tatsuo Okada, and Mitsuo Maeda, *J. Appl. Phys.*, **80**, 2458-2466, 1996.
- 6) R. Kelly and A. Miotello, *Plused Laser Deposition of Thin Films*, Wiley & Sons, 1994.
- 7) K. L. Saenger, *J. Appl. Phys.*, **70**, 5629-5635, 1991.
- 8) Yoshiki Nakata, Wanniarachchi K. A. Kumuduni, Tatsuo Okada, and Mitsuo Maeda, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3206-3208, 1995.
- 9) T. E. Itina, W. Marine, and M. Autric, *J. Appl. Phys.*, **82**, 3536-3542, 1997.
- 10) T. E. Itina, W. Marine, and M. Autric, *Appl. Sur. Sci.*, **154-155**, 60-65, 2000.
- 11) J. C. S. Kools, *J. Appl. Phys.*, **74**, 6401-6406, 1993.