

ニューズバルシンポジウム 2020

日時 令和2年3月10日（火） 10:00－17:30

場所 イーグレひめじ あいめっせホール



主催 兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

共催	兵庫県立大学産学連携・研究推進機構
協賛	文部科学省光ビームプラットフォーム
	量子科学技術研究開発機構 微細構造解析プラットフォーム
	公益社団法人兵庫工業会
	公益財団法人ひょうご科学技術協会
	21 世紀播磨科学技術フォーラム
	日本放射光学会
	日本表面真空学会
	日本加速器学会
	日本 XAFS 研究会
	応用物理学会薄膜・表面物理分科会
	応用物理学会応用電子物性分科会
	応用物理学会関西支部
	日本表面真空学会関西支部
	フォトポリマー学会
後援	姫路市

ニュースバルシンポジウム 2020 の開催にあたり

平素は、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所の運営に多大なご協力を賜り、厚くお礼申し上げます。お陰様でニュースバル放射光施設は平成 12 年 1 月の供用開始以来、この度 20 年目を迎えることができました。また、高度産業科学技術研究所もこの度創設 25 周年を迎えることになります。永欣に亘りご支援ご理解を頂いたお陰と存じますので、ここに厚く御礼を申し上げます。

さて、当研究所は、中型放射光施設ニュースバルを活用し、光科学技術を中心とした先端かつ独創的な研究を推進するとともに、新しい産業科学技術基盤の創出を図り、産業支援を通して人と環境に調和した社会の発展に貢献することを課題としております。

このような中で、当研究所及びニュースバルの利用成果を広く広報し、産業界や大学を含めた他の研究機関とさらなる連携、情報交換、交流の場を提供させて頂くことを目的に、ニュースバルシンポジウムを開催致します。

当研究所は、極端紫外線リソグラフィ技術および LIGA プロセス技術等の微細加工技術、放射光を用いた各種分析技術、新光源開発等の分野で産業支援を積極的に推進しています。併せて、最高学府である大学本来の責務である基礎および学際的研究はもとより、学生教育及び人材育成にも注力しています。平成 27 年 4 月より、大学院工学研究科の 3 専攻科を改組し、6 専攻とし、この中に材料・放射光専攻科を設置しました。放射光を有する日本初の専攻科です。この専攻科に当研究所の教員が参画し、放射光の基礎から応用までの教育を担当しています。

また、当研究所内には極端紫外線リソグラフィ研究開発センター、LIGA プロセス研究開発センターに加え、放射光先端分析研究を強化する目的で平成 28 年 8 月に放射光先端分析研究センターを新たに設置しました。

現在、ニュースバル放射光施設では 9 本のビームラインが稼働しており、これらのビームラインを用いて産官学との共同研究、受託研究、並びに利用研究を推進するとともに、上述の分野の研究促進を図っています。

今後も継続して社会的な要望やニーズを的確に把握し、魅力のある研究シーズを提供させていただきます。

ところで、SPring-8 の高度化に伴い、SPring-8 の入射器である LINAC が運転休止になることにより、ニュースバル専用の入射器を確保する必要が出てきました。このため、入射器用の附属棟を平成 31 年 3 月 25 日に竣工しました。令和 2 年 1 月よりこの附属棟に、入射器用の電子銃電源、S-band および C-band 用高周波発生装置の設置を開始しました。ニュースバルは令和 2 年 8 月から令和 3 年 5 月連休の間運転を休止し、現在使用している L4BT 電子ビーム輸送系トンネル内に入射器本体を設置・運転調整を行い、令和 3 年 5 月連休明けより利用運転を再開する予定です。

このため、ユーザーの皆様には多大なご迷惑およびご心配をお掛けすることになりますが、ご理解の程を宜しくお願い申し上げます。

今後ともご支援およびご協力を賜りますよう宜しくお願い申し上げます。

令和 2 年 3 月 10 日

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所
所 長 渡 邊 健 夫

目 次

	ページ
1. プログラム -----	1
2. 「ニューズバル 20 年の歩みと将来計画」 ----- (兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 所長 渡邊 健夫)	3
3. 基調講演 1 ----- 「持続可能な科学技術イノベーション創造立国の要 ～教育と科学技術とイノベーションの三位一体の振興～」 (（公社）日本工学会顧問、（公社）科学技術国際交流センター顧問 柘植 綾夫)	19
4. 基調講演 2 ----- 「「あかつき」の見た金星のウラ側」 (宇宙航空研究開発機構(JAXA) 宇宙科学研究所 太陽系科学研究系 教授 佐藤 毅彦)	33
5. 口頭発表	
(1) 講演 1 ----- 「放射光光電子分光を用いた触媒反応メカニズムの解明」 (マツダ株式会社 技術研究所 アシスタントマネージャー 國府田 由紀)	39
(2) 講演 2 ----- 「ニューズバルにおけるフェムト秒パルスレーザー同期照射系の開発 ～究極の超短パルス FEL 発振の実現に向けて～」 (兵庫県立大学 大学院物質理学研究科 教授 田中 義人)	43
(3) 講演 3 ----- 「300GHz 帯進行波管の開発」 (NEC ネットワーク・センサ株式会社 マイクロ波管本部技術部主任 笠原 明彦)	49
(4) 講演 4 ----- 「EUV リソグラフィ用光源開発の現状・課題および今後の展望」 (ギガフォトン株式会社 代表取締役副社長(兼)CTO 溝口 計)	55
(5) 講演 5 ----- 「光通信用石英系ガラスへの放射光照射と屈折率制御」 (神戸大学 大学院工学研究科 准教授 森脇 和幸)	61
6. ポスター発表 -----	67

プログラム

- 10:00－10:10 挨拶 太田 勲（兵庫県立大学 学長）
- 10:10－10:30 「ニューズバル 20 年の歩みと将来計画」
渡邊 健夫（兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 所長）
- 10:30－11:30 基調講演 1
「持続可能な科学技術イノベーション創造立国の要
～教育と科学技術とイノベーションの三位一体の振興～」
（公社）日本工学会顧問、（公社）科学技術国際交流センター顧問 柘植 綾夫
- 11:30－14:15 ポスター発表（コアタイム 11:30－12:15、13:30－14:15）
[会場：イーグレひめじ 4 階 第 1・2 会議室]
- 14:30－15:30 基調講演 2
「「あかつき」の見た金星のウラ側」
宇宙航空研究開発機構（JAXA）宇宙科学研究所 太陽系科学研究系
教授 佐藤 毅彦
- 15:40－16:00 講演 1
「放射光光電子分光を用いた触媒反応メカニズムの解明」
マツダ株式会社 技術研究所 アシスタントマネージャー 國府田 由紀
- 16:00－16:20 講演 2
「ニューズバルにおけるフェムト秒パルスレーザー同期照射系の開発
～究極の超短パルス FEL 発振の実現に向けて～」
兵庫県立大学 大学院物質理学研究科 教授 田中 義人
- 16:20－16:40 講演 3
「300GHz 帯進行波管の開発」
NEC ネットワーク・センサ株式会社 マイクロ波管本部技術部主任 笠原 明彦
- 16:40－17:00 講演 4
「EUV リソグラフィ用光源開発の現状・課題および今後の展望」
ギガフォトン株式会社 代表取締役副社長（兼）CTO 溝口 計
- 17:00－17:20 講演 5
「光通信用石英系ガラスへの放射光照射と屈折率制御」
神戸大学 大学院工学研究科 准教授 森脇 和幸
- 17:20－17:30 学生ポスター賞 表彰
- 17:50－19:30 交流会 [会場：イーグレひめじ 4 階 キャッスル ミレ]

ニュースバル 20 年の歩みと将来計画

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所長

渡邊 健夫

1. はじめに

高度産業科学技術研究所は兵庫県立大学の附置研究所として平成 6 年 4 月に設立された。当研究所は光科学技術を中心とした先端的研究を推進すると共に、県下企業等との共同研究により新産業技術基盤の創出を図り、産業支援を行うことを目的としている。このために圏内有数のニュースバル放射光施設（以下、NS と記す）を設置している。この NS は世界最大の放射光リングを有する SPring-8 の技術支援と協力関係の下に、同敷地内に建設された。SPring-8 の電子蓄積リングの特徴は赤外線～硬 X 線領域の発生装置であるのに対して、NS の電子蓄積リングの特徴は軟 X 線領域の発生装置である。NS は国内の大学が保有する放射光施設では最大規模のものであり、軟 X 線領域の施設である。2000 年 1 月の供用開始以来、この度 20 年目を迎えることができた。また、高度産業科学技術研究所もこの度創設 25 周年を迎えることになる。

ここでは、NS が 20 年目を迎えるにあたり、ニュースバル 20 年の歩みと将来計画について述べる。

2. NS の利用状況

2006 年度から 2018 年度の間の NS 利用状況を Fig. 1 に示す。利用時間は少しずつ増えている。一方で土・日・夜間の運転が減っているため、全体の利用時間が減っているが、昼間の利用者数の増大に伴い、利用時間数が増加傾向にある。

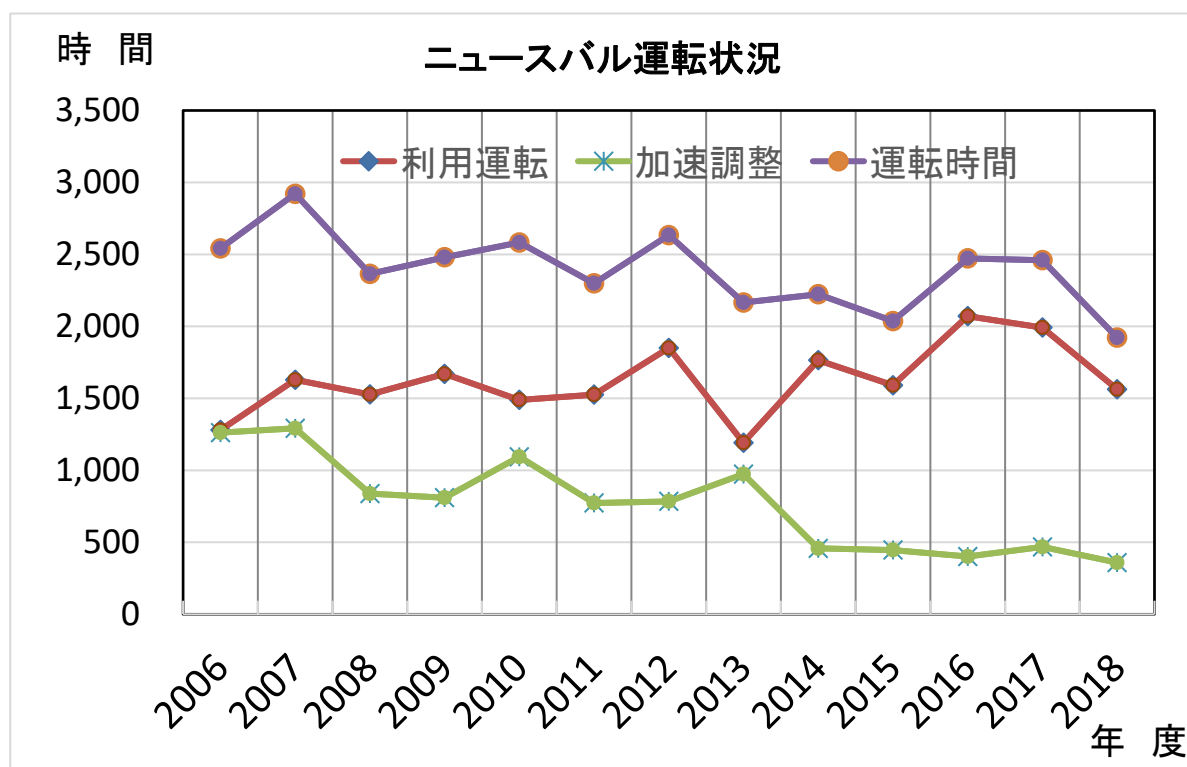


Fig.1. 総運転時間、利用運転、加速調整の各利用時間の推移（2006～2018 年度）

現在、周長約 120 m の電子蓄積リングの電子ビームのエネルギーは 1.0～1.5 GeV で利用運転を行っている。SPring-8 の入射器の電子ビームのエネルギーが 1.0 GeV であるため、Top-up 運転は NS が 1.0 GeV のオペレーションの場合に限られているが 300 mA の蓄積電流値高い稼働率で運転ができている。一方、1.5 GeV 運転では decay モードで運転を行っている。

3. NS での人材育成

日本の材料技術開発は世界のトップレベルにあり、さらにこの技術を飛躍的に発展させるには放射光を用いた各種分析技術や評価技術の重要性が増している。この中で、NS では放射光を用いた新しい分析技術や評価技術を通じた人材育成を進めている。

従来高度研の開設以来、従来工学研究科と物質理学研究科に分属して、卒業研究生、大学院生を指導するとともに、学部、大学院の講義を担当してきた。

平成 27 年度より、大学院工学研究科の 3 専攻科を 6 専攻科に改組したことに伴い、工学研究科に新たに材料・放射光専攻科を設置した。この専攻科は日本で初めての放射光の名を打った研究科である。高度研の教員は新たに設置した工学研究科材料・放射光工学専攻の専任教員として工学部機械材料工学科で、それぞれ大学院教育および学部教育に従事し、大学院生および卒研生を研究室で指導するとともに、大学院入試、共通一次試験等も担当している。

平成 29 年より、国内大学では数少ない放射光施設を用いた学部学生向けの学生実験（材料工学実験Ⅲ：3 テーマ）を実施している。Figure 2 に実験実習の様子を示す。毎回、多くの学生が真剣に NS での実験・実習に取り組んでいる。



Fig.2. NS での実験実習の様子

4. NS 電子蓄積リングの設置の歴史から立ち上げまで

NS 電子蓄積リングの設置の歴史から立ち上げまでの内容について述べる。なお、この内容は「兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 創設 20 周年記念誌」に掲載された内容となっており、

高度産業科学技術研究所の元教授の安東愛之輔先生の執筆による。安東先生は初代のビーム物理学研究分野の元教授であり、NS の電子蓄積リングの設計・建設・立ち上げに尽力をされた方である。

(1) NS の設置前夜の状況

1980 年頃から、高輝度で挿入光源主体の第 3 世代放射光源への要望が高まり国内でも大きな議論があった。当時の日本の主な放射光施設は文部省の所掌にあったが、紆余曲折を経て第 3 世代放射光源は科学技術庁が主体となって建設 することになり、1988 年 10 月に日本原子力研究所と理化学研究所とで「大型放射光施設研究開発共同チーム」が設置され、1989 年 6 月には播磨科学公園都市に建設されることになった。1990 年 12 月に財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) が設立され建設が本格化した。

積極的に誘致を進めてきた兵庫県では県有ビームラインを設置し、産業利用の全国的な推進をはかることになった。これが現在の放射光研究センターの出発点であると同時に、県の産業構造を「重厚長大」を中心とするものから先端科学技術を活かしたものへの「脱皮」の要望が高まった。そこで産業の基盤を支える県下の中小規模の企業の「ハイテク化」の牽引車として、高度産業科学技術研究所(LASTI)が設置(1994 年 4 月工学基礎研究所から改組発足)され、放射光利用を広める基礎施設(人材育成、本格利用への入門、産業支援)として NS 放射光施設が設置された。

他方 SPring-8 にも装置を活かして、硬 X 線のみならず軟 X 線もカバーする総合・複合放射光施設として社会へ貢献すべく、また本格利用への「練習場」が必要という意欲もあり軟 X 線源 NS の期待があった。

こうして、NS は、LASTI の中心テーマである「光科学技術を中心とした先端科学技術の研究とともに兵庫県下企業等との共同研究等による新産業技術基盤の創出をはかり、産業支援を行う」を、光源の開発研究と産業応用研究を中心に具体的に遂行する場として設置された。また世界最高の高輝度 X 線源である SPring-8 の「複合総合研究施設」活動の一翼を担うことになり、1997 年 11 月、NS の建設及び運営に関する協定書(「包括協 定書」、原研、理研、JASRI、県)が締結され、SPring-8 との全面的な協力関係の下、建設・運営が行われ現在も続いている。

(2) 放射光源装置としての具体化

研究所(LASTI)発足前後の構想は、山中千代衛元学長、寺澤倫考元所長らが中心となった電子・陽電子ダブル・リングで放射光のみならず、自由ポジトロニウムから γ 線を生み出す夢多いものであったが、SPring-8 の建設を前提に現実的な検討が開始された。1994 年 7 月から「ニューズバル専門委員会」が姫路工業大学、SPring-8 共同チーム(日本原子力研究所、理化学研究所)および高エネルギー物理学研究所(いずれも当時の名称)の研究者で組織され、SPring-8 LINAC を入射器とする装置が、1995 年 3 月「ニューズバル専門委員会報告書」として結実した。県としては初めての大規模な科学技術実験装置であるため、客観的な妥当性を確認する必要があり JASRI へ設計を依頼する形を取り、1996 年 3 月、「ニューズバル装置本体基本設計書」を得て、装置の概要が確定した。

ビームラインについても「ビームライン利用検討委員会」や「ビームライン 利用専門委員会」が全国の識者から組織され、「学際的よりはむしろ応用に重点をおいた特徴ある施設」という位置づけから具体化されていった。

(3) ニュースバル蓄積リングの設計思想

基本設計は「SPring-8 の 1 GeV 線形加速器を入射器とする、真空紫外から軟 x 線領域の放射光を供給する 1~2 GeV の蓄積リング」として検討された。安定・確実に動作する磁場の強さから、周長は最大、約 100 m と見込まれた。究極の第 3 世代リング、SPring-8 が傍らの存在する以上、第 3 世代にする必要は無いと考えられた（SPring-8 は 8 GeV より低いエネルギーで運転可能であり、この場合エネルギーの 2 乗でエミッタンスが低下する）。また低エネルギーの 1 GeV 程度での低エミッタンスは非常に短い Touschek 寿命となり魅力的ではなかった。

（当時は定常的な Top-up 運転の経験はなかった。後述するように、この運転は NS での真空改善の大事な手段として、世界に先駆け不可避免的に導入され実用性を示すことになった。）

当時から第 4 世代の放射光源に対しては国際ワークショップなど多数開催されていたが、確定的な方向付けはなされていなかった。他方、極短バンチ形成 可能なリングが岡崎の分子科学研究所や電子総合研究所で検討されていた。これは、ピコ秒の時間分解能を要求する将来の利用研究への出発点として、また大ピーク電流値での蓄積リング自由電子レーザーへの足がかりになりうると考えられた。即ち、逆偏向電磁石導入による、擬アイソクロナス性を第 1 の特徴とすることにした。（これは陽子シンクロトロンでのトランジション・エネルギー回避策の一つとしても検討されていた。）第 2 の特徴は、新しい挿入光源開発のための長い直線部を持つレーストラック型としたことである。

第 1 の特徴を活かし、モーメンタム・コンパクション・ファクターを負の小さな値にすると、期待通りビーム不安定性を示すことなく、大強度短バンチ長を実現したが、ピーク電流が強くなりすぎるため Touschek 寿命が短くなり、実用に不向きなことがその後の運転で判明した。

第 2 の特徴は当初の思惑とは別に、レーザー・コンプトン散乱ガンマ線源として世界に冠たる装置として機能している。

第一に、可能な限りのコストダウンを目指し、先ず遮蔽壁を 30~40 cm と「信じられない」ほど薄くした。これは入射効率を 90%以上にできることを前提としたが、定常運転から算出し国から許可を得た、1 週間あたりの電子入射量が最低限の値になったため、「ビームによる真空焼きだし (beam baking)」が存分に出来ないことになり、立ち上げ時の困難な状況を作る要因の一つとなった。次に電磁石を可能な限り小さくした（偏向電磁石の真空チェンバーは垂直方向 20 mm のアパーチャーである）。閉軌道の歪みは補正できること、少々アパーチャーが狭くても入射できるという自信に基づいていた。しかしながら、これは真空コンダクタンスと排気能力の低下を招き、困難な beam baking の第 2 の要因となった。

第二に、SPring-8 の人員、機器等の財産を最大限活用させて戴くことにした。これにより相当な経費を節約することができた。

(4) ニュースバル命名の由来

元 LASTI 所長である寺澤倫考名誉教授は東芝在職時、世界に先駆け小型放射光蓄積リングを設計・提案された（1967 年日本物理学会秋期分科会）。同氏はその後姫工大に移られたが SPring-8 の設置を視野に、自由電子レーザーを備えた小型蓄積リングを「スバル」と名づけ検討されていた。「統べる」と同語源で、一致協力して成果を上げる、という願いを込められていた。これがベースになり、同氏が所長時に前述した「ニュースバル専門委員会」が組織されたが、光源や委員会の名称に自然な流れとして受け継がれた。この委員の中には、明るさ（高輝度）だけを追求するのではないので、「昴」は相応しいと受け止めた方が多い。当初の英語表記はこの歴史を受け、ニューとスバルの間にスペースのある「New SUBARU」であったが、新たな固有名詞であることを示すため、「NewSUBARU」と新しく造語した。当初は国際的な会合では単に「Subaru」と引用

されることが多かったが、苦勞して利用が本格化するに連れ定着していった。（当時、広島大学の放射光国際フォーラムでドイツの研究者が LIGA に関して「Subaru」だけは「別扱い」にして特記していたことが印象的であった。）

当時は大阪湾ベイエリアの活性化計画に「スバル計画」というものがあったようである。

(5) 定常運転実現までの苦闘

SPring-8 加速器グループと共同チームを作り、1998 年 9 月から beam commissioning を開始したがビームが周回せず、相当な困難が予想されたので 11 月頃からは、LASTI ビーム物理グループだけで、じっくりと調整することになった。困難さの要因は、逆偏向電磁石の設定に 10^{-4} の精度が必要なこと、偏向電磁石真空チェンバーのアパーチャーが入射バンプ軌道に十分対応していなかったこと などであった。11 月には偏向電磁石からの放射 光を確認したがビーム強度はスペクトルアナライザーで確認できる程度であった。状況をより正確に把握するため、大気開放しビームダクトを調べることにした。すると超直線部との取り合いのベローズの RF コンタクト・フィンガーが垂れ下がっていることが判明した。図は取り払ったものであるが、実際はこれ以上にアパーチャーが狭めていたと思われる。鋼製フィンガーが内挿されていることを失念し、外側の SUS 製ベローズを 200℃以上で焼き出したためである。ビーム物理グループはショックを受けたが、逆に今までの困難な理由が理解でき、それでもビームを周回させたことで今後の調整に自信が持てるようになった。

超低電流での運転でも真空度の悪化が性能を制限していることが自明となり、上記フィンガーの取替にとどまらず真空系の抜本的改善を行うことにした。県からの追加経費の獲得にあたっては、高良和武さん、千川純一さん、富増多喜夫さんら諸先生方にご尽力を頂いた。具体的作業は大熊春夫さんに全面的な指導を仰ぎ、1999 年夏期に実施した。この改善策が正しいことを確認するために、1999 年のゴールデンウィークに簡易 RF フィンガーへの取替や真空ベキングを利用者と一緒にやり、アパーチャーの「回復」を確認したと同時に、簡易 RF フィンガーの脆弱性から予想されたとおりのビーム不安定性も確認した。

1999 年秋からは真空度向上に従い蓄積ビーム電流も順調に増大していった。NS は半導体開発の国家事業(ASET)の一拠点であったが、この頃の蓄積電流はせいぜい 2 mA であり不安が広がったが、微細加工の当該グループが 2 mA でも実験はできると断言されるとともに、しつかりとしたデータの取得に至ったことは明記されるべきである。

1999 年 11 月には 100 mA 蓄積を達成し、2000 年 1 月に晴れて供用開始に至った。2001 年 11 月の 1.5 GeV 到達を経て、2002 年 2 月には初期目標： $I \times \tau = 800 \text{ mA} \cdot \text{hrs} @ 1 \text{ GeV}$ & $I = 500 \text{ mA}$ を達成した。2005 年 1 月には γ 線ビームラインの使用許可を得て、現在稼働している装置の基本的完成をみた。

蓄積ビーム強度増大に伴い各種のビームが不安定になる現象に予想通り遭遇したが、的確な判断と対処により克服した。また真空改善にはビーム強度の維持が必要性的なため、当初より Top-up 運転を採用しその有効性を実証してきた。現在は蓄積電流値が 300 mA で Top-up 運転を行っている。

これまで、学内、理研、JASRI の多くの方々の支援により安定した運転が実現できていることに改めて感謝申し上げます。

5. ビームライン

現在 NS では 9 本のビームラインが稼働している。BL01、03、06、および 11 は 1999 年に稼働を開始した。続いて 2000 年には BL07、09、10 が稼働を開始した。BL02 は LIGA プロセス開発を目的にしたビームラインである。BL03 (BL03A) は次世代半導体微細加工である極端紫外線リソグラフィー用ビームラインとして設置しており、さらに BL03B は BL03 を分岐して EUV リソグラフィー用マスク欠陥検査を目的に EUV 明視野顕微鏡を設置した。BL05 は 2008 年に軟 X 線を用いた分析用ビームラインとして設置した。BL09B は BL09 を分岐したビームラインで EUV レジスト開発用の EUV 干渉露光装置を設置している。BL09C は BL09B を分岐したビームラインで、EUV 照射による EUV レジストや EUV マスク材料からのアウトガス特性評価および水素環境下で試料を露光できる構成になっている。

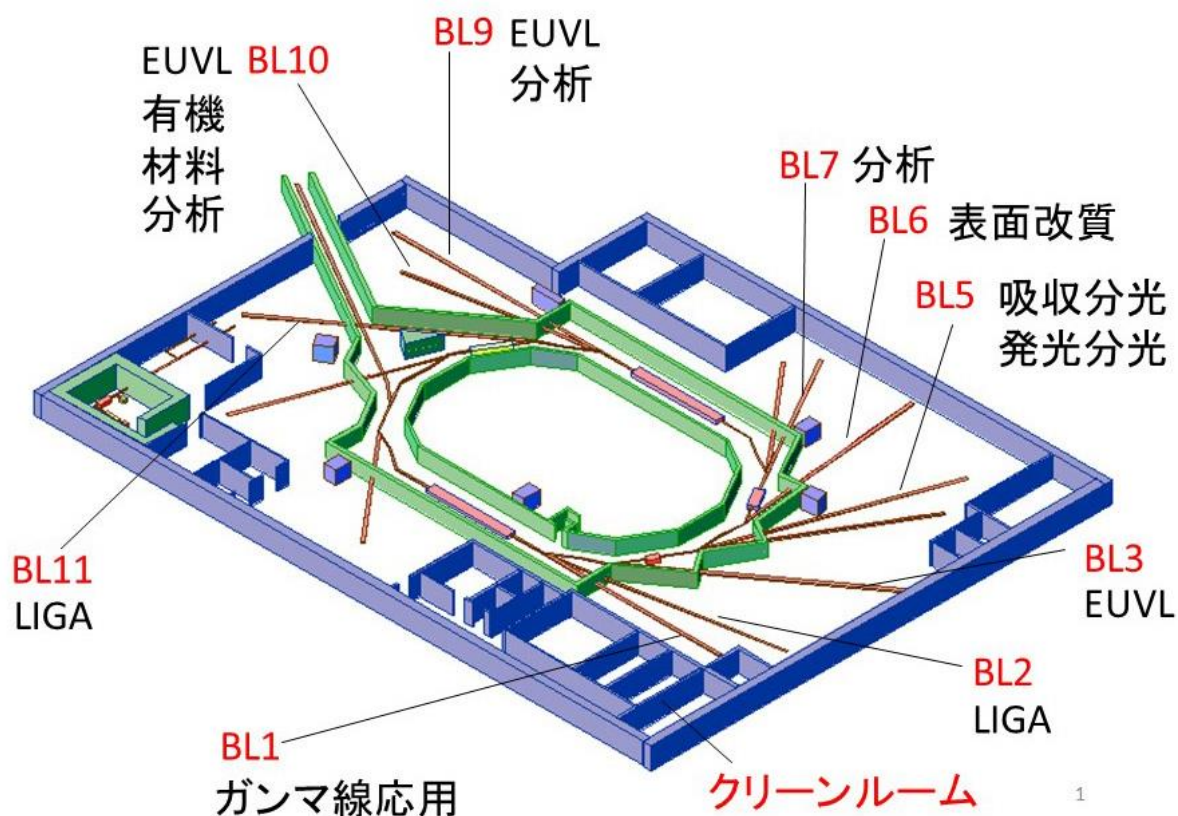


Fig.3 NS のビームライン構成

(1) BL01

BL01 は新しい光源を研究開発するためのビームラインである。このビームラインは NewSUBARU の 2 つの長い直線セクションの 1 つである。この直線部分に光クライストロンが設置された。このビームラインの上流 (BL01B) は、自由電子レーザー (FEL) またはシンクロトロン放射 (SR) から生成される可視光および赤外光に使用することを目的としている。このビームラインの下流側 (BL01A) は、レーザー・コンプトン散乱ガンマ線源として使用している。電子蓄積リングのトンネルのすぐ外側にあるガンマ線ビームラインハッチは、2004 年にガンマ線照射実験用に建設された。このガンマ線源の仕様を Table 1 に示す。新しいガンマ線照射ハッチ「GACKO」が甲南大学と共同で BL01A に設置した。Table 2 に、「GACKO」の仕様を示す。

Table 1. BL01 のにおける γ 線の仕様

CO ₂ laser 10.52 m 5W	Gamma energy: 1.7 - 4 MeV Gamma flux*: 9 x10 ⁶ y/s : 6 x10 ⁵ y/s (1.5-1.7 MeV) (with 3mmcp collimator)
Nd laser 1.064 m 0.532m 5W	Gamma energy: 17 - 40 MeV Gamma flux*: 7.5 x10 ⁶ y/s : 3 x 1 0 ⁵ y/s (15-17 MeV) (with 3mmcp collimator)

Table 2. “GACKO”の仕様

Maximum gamma-ray power	0.33 mW
Maximum gamma-ray energy	1.7 MeV – 73 MeV
CO ₂ laser wavelength / power	19.59 μ m / 10 W
1-1.7 MeV gamma-ray flux	2×10^{-7} γ /sec@10 W/300 mA
Nd:YVO ₄ laser wavelength / power	1.064 μ m/30 W, 0.532 μ m/20 W
10-17 MeV gamma-ray flux	5×10^{-7} γ /sec@30 W/ 300 mA

(2) BL02

ディープ X 線リソグラフィー、電鋳、成形プロセスからなる LIGA (Lithographic, Galvanoformung and Abformung の略称) プロセスは、このような 3D 微細加工の有望な候補の 1 つである。微細構造の数百以上のアスペクト比は、シンクロトロン放射 (SR) からの高エネルギー X 線 (4~15 keV) を使用して、感光性レジストへの浸透深さを深くすることで実現できる。このシステムでは、目的のマイクロパーツのサイズに応じて X 線源のエネルギーを変えることにより、A4 サイズまでの露光領域とサブミクロンからミリメートルまでの加工寸法を拡大することに成功した。高エネルギーの X 線は感光性レジスト材料への深い浸透深さを持っているため、10 keV を超える X 線を使用して、数百を超える高アスペクト比の微細構造が実現できる。一方、1 keV から 2 keV の低エネルギー X 線のリソグラフィーの場合、高アスペクト比のサブミクロン構造が実現される。低エネルギーの X 線は透過深度が浅いため、正確な線幅とより薄い吸収体を備えた X 線マスクを使用する。この原理に基づいて、X 線露光用のビームラインは、X 線ミラー (平面ミラーと円筒ミラー) および Be フィルムフィルターを使用して、100 eV から 15 keV の X 線の連続選択性で構成されている。出射 SR の水平角は最大 12.5 mrad で得られ、これは露光位置での 220 mm (A4 水平サイズ) の水平サイズに対応する。ビームラインの 2 番目の特徴的な性能は、高効率の差動排気システムである。これは、ストレージリング ($<10^{-9}$ Pa) と基板冷却用のガスが露光装置に導入されるエンドステーション ($<10^{-9}$ Pa) の間の真空差を維持するために必要であった。

微細構造の形状と機能の柔軟性は、X 線マスクと基板間のさまざまな構成で多段階露光を使用して 3D 微細加工プロセスを達成することにより拡大される。露光中に 5 軸ステージを使用して X 線マスクと基板の相対位置、SR 入射方向に対する傾斜および回転角度を同時に制御できる。各軸の動きは、スキャン速度、スキャン長さ、並びに露光の繰り返し step 回数に関して PC により制御される。照射中に被るサンプル基板の熱負荷を減らすために、ヘリウム導入と基板冷却機構も装備されている。LIGA 用露光装置の仕様を Table 3 に示す。

Table 3. LIGA 用露光装置の仕様

Optics	Plane and cylindrical mirror, Be filters
Exposure energy	100 – 2 keV, and 4 – 15 keV
Exposure method	Proximity and multi-step exposure
Wafer size	A4 and 8 inch
Exposure area	230 mm (H) × 300 mm (V)
Exposure environment	< 1 atm (He-gas)

(3) BL03

BL03 は、極端紫外線 (EUV) リソグラフィーと呼ばれる次世代のリソグラフィー技術を開発するためのビームラインである。極端紫外線リソグラフィー (EUVL) は、7 nm node 以降半導体デバイス用回路の微細パターンを製造するための有望な技術です。(1) EUV レジスト感度評価ツール、(2) VUV 反射率計、(3) Schwarzschild 光学系を備えた明視野の EUV 顕微鏡が設置されている。

(1) ツールで、EUV レジストは、7 枚の Mo/Si 多層ミラーによって SR を単色化した EUV 光で露光できる。このツールの露光スペクトルは、半導体量産用 ASML 露光機と同じスペクトルになっている。(2) のモノクロメータは UV-VUV 反射率計用として設計されている。EUV リソグラフィーでは、EUV の帯域外の光である波長 100~300 nm の光照射によりレジストパターンの線幅バラツキが悪化する。このため、EUV 帯域外領域の光学特性とレジスト特性は、EUV マスクの反射率や EUV レジスト感度などを評価するために不可欠である。モノクロメータの仕様を Table 4 に示す。(3) の EUV 顕微鏡にシュワルツシルト光学系を採用しており、この顕微鏡は豊田博士 (東北大学) との共同で製造した。空間分解能は 28 nm 未満と非常に高く、この寸法は Si ウェハ上のレジストパターンである 7 nm に相当する。

Table 4. VUV 用のモノクロメータの仕様

Mount type	Collimate plane grating monochromator
Grating	Plane grating (1,000 lines/mm)
Energy range	4 – 120 eV (UV~VUV)
Resolving power (E/ΔE)	~1,000

(4) BL05

BL05 は、ナノテクノロジーの発展に伴い軟 X 線領域の分析能力の向上が必須とする産業界の需要に応じて建設された。BL05 は、50 eV~4000 eV の広い X 線のエネルギー範囲で使用する 2 本の分岐ビームラインで構成されている。BL05A および BL05B は、それぞれ 1300~4000 eV および 50~1300 eV のエネルギー範囲をカバーするように設計されている。偏向電磁石から生成された SR 光は、マスクの異なる窓を通る 2 本の分岐ビームラインに導かれる。したがって、これらの 2 本のビームラインを同時に使用できる仕様になっている。各分岐ビームラインのエンドステーションには、空気に触れることなくサンプルを測定するためのトランスファー・ベッセルが取り付けられている。さらに、サンプルを移送容器に準備するためにグローブボックスが配置されている。

1) 二重結晶モノクロメータは BL05A に設置された。InSb、Ge、Si、SiO₂、Beryl および KTP 結晶は、二重結晶モノクロメータ用に用意されている。トロイダルミラーは、BL05A のプリミラーおよびフォーカシングミラーとして使用されている。全電子収量モードでの XAFS 測定と SSD (Sli Vortex) を使用した蛍光 XAFS 測定を行いことができる。蛍光 XAFS スペクトルは、He ガス

で満たされたエンドステーションの中で測定できる。Table 5 に、monochromator の仕様を示す。

Table 5. Monochromator の仕様

Monochromator	Double crystal monochromator
Monochromator crystal	SiO ₂ (1010), InSb (111), Ge (111), Beryl (1010), KPT (110), Si (111)
Energy range	1,300 – 4,000 eV
Resolution (E/ΔE)	3,000

2) BL05B の光学系は、光学系は、第 1 ミラー (MO)、第 2 ミラー (M1)、入射スリット (S1)、プレミラー (M2)、3 種類の monochromator (G)、出射スリット (S2)、並びに集束ミラー (M3) で構成されている。ミラーには球面ミラーを、回折格子には偏角不等間隔平面回折格子 (VLSPG) を採用しており定偏角は 175°です。G からの回折光を固定型入射スリット s である S2 により分光している。BL05B のエンドステーションには 2 つの測定室が用意されている。全電子収量モードの XAFS スペクトルと SDD (Ourstex) を使用した蛍光 XAFS スペクトルは、高真空チャンバーにて測定できる。さらに、光電子スペクトルは、超高真空チャンバー内の球状電子分析装置 (VG Sienta、R3000) を使用して測定できる。チャンバーは 1 時間以内に相互に交換できる。Table 6 にモノクロメータの仕様を示す。

Table 6. モノクロメータの仕様

Monochromator	Varied-line-spacing plane grating monochromator
Grating	100 lines/mm, 300 lines/mm, 800 lines/mm
Energy range	50 -1300 eV
Resolution (E/ΔE)	3,000

(5) BL06

BL06 は主に、光化学反応、SR CVD、フォトエッチング、表面改質などの照射実験用に設置されている。偏向電磁石からの白色放射ビームは、入射角が 3°である 2 枚のミラーを使用してサンプルステージに導入される。試料には赤外線から軟 X 線までの 1 keV より低いエネルギーを有する連続スペクトル光が照射できる。差動排気システムを有しており、ガス雰囲気での照射実験ができる仕様になっている。サンプルステージには一度に 4 つのサンプルを装着できるようになっている。ヒーターが試料ホルダーセットされており、室温から 220°Cまで試料を加熱できる。試料の温度は、試料ホルダーに取り付けられた Cr-Al 熱電対を使用して測定することができる。

(6) BL07A and BL07B

BL07 は、新機能性材料の開発のために設計され、2 つの分岐ビームラインで構成されている。BL07 の光源は、長さ 76 m の 29 組の永久磁石で構成される 3 m の短尺アンジュレータである。アンジュレータからの入射ビームは、最初のミラーの切り替えによって分岐ビームライン BL07A または BL07B に導くことができる。BL07A は SR プロセスの研究用のビームラインで、多層膜鏡分光器を備え、高いフラックスで単色光の照射が可能なビームラインである。BL07B はナノ構造の評価用ビームラインで、不等間隔刻線を有する回折格子分光器を備えた高エネルギー分解能ビー

ムラインである。両方のビームラインとも 50～800 eV のエネルギー領域をカバーしている。

1) BL07A

BL07A には、軟 X 線領域で高い反射率を持つ多層鏡（MLM）分光器が設置されている。このビームラインはスイッチングミラーチャンバー、スリットチャンバー、MLM 分光器、フィルターチャンバー、反応解析用チャンバーで構成されている。高いフラックスを得るために、焦点合わせに最初のミラー（切り替えミラー）に、M0 のみを使用している。MLM 分光器は、3 種類のミラーペアと 4 種類のフィルターの組み合わせにより、800 eV までのエネルギー範囲をカバーするように設計している。リング電流が 500 mA で運転された場合、95 eV で最大 10^{17} photons/s、300 eV で 2×10^{14} 光子 photons/s のフラックスで照射実験が可能です。Table 7 に、BL07A の概要を示す。

Table 7. BL07A の概要

Energy range (eV)	Multilayer mirror					Filter	
	Material	Spacing	Thickness ratio	Number of layers	$\Delta E/E$	Material	Thickness
50-60	Mo/Si	20 nm	0,8	20	6.2%	Al	100 nm
60-95						None	--
90-140	Mo/B ₄ C	11 nm	0.5	25	3.3%	Ag	100 nm
140-194							
190-400	Ni/C	5 nm	0.5	60	2.5%	Cr	500 nm
400-560						Ni	500 nm
550-800							

2) BL07B

BL07B には、縮小球面ミラーと不等間隔刻線平面格子（VLSPG）で構成される定偏角分光器が設置されており、高解像度、固定スリットでシンプルな波長スキャンが可能である。光学系は、最初のミラー（MO）、入射スリット（S1）、プレミラー（M1）、3 種類の平面回折格子（G）、出射スリット（S2）、2 つの集光ミラー（M2 および M3）で構成されている。モノクロメータは定偏角が 168°である 3 つの VLSPG により、エネルギー範囲 50～800 eV をカバーするように設計されている。VLSPG はさまざまな種類の収差を低減することにより、極端紫外領域で高い解像度を得ることがよく知られている。エネルギー領域全体で約 3000 のエネルギー分解能を実現している。Table 8 に VLSPG の仕様を示す。

Table 8. VLSPG の仕様

Mount type	Hetttrick-Underwood type
Grating G1, G2, and G3	Plane VLS (600, 1200, 2400 lines/mm)
Energy range	50-150 eV, 150-300 eV, 300-800 eV
Resolution (E/ ΔE)	～3,000

(7) BL09

このビームラインの目的は、NewSUBARU の長さ 11 m のアンジュレータから放射される高輝度でコヒーレント光が生成されるため、軟 X 線干渉測定法またはホログラフィック露光実験用の研究用に設計されている。BL09 は、M0 ミラー、M1 ミラー、G 回折格子、M2 ミラーで構成されている。M0 ミラーは水平偏向のビーム収束用であり、M1 ミラーは出口スリットで垂直ビーム収束用であり、M2 は垂直偏向とビーム収束に使用されている。モノクロメータは M1 と VLSPG で構成されている。アンジュレータビームのアクセプタンスは、水平方向で 0.64 mrad、垂直方向で 0.27 mrad である。ビームのアクセプタンスは M0 ミラーの上流に装備された 4 象限スリットによって制限できる。

BL09A ビームラインは、X 線吸収分光法 (XAS) および X 線光電子分光法 (XPS) を用いた材料分析用のビームラインである。2013 年に、BL-09A のエンドステーションに X 線発光分光計 (XES) が導入された。XES システムのエネルギー範囲と分解能は、それぞれ約 50~600 eV、1500 である。

BL09B ビームラインは、EUV レジストの露光特性の評価に EUV 干渉露光用として使用するために、BL09A ビームラインから分岐・構築した。BL09B ビームラインを使用して、レジスト露光位置で 1 mm のコヒーレンス長を実現した。また、BL09B ビームラインから分岐した BL09C ビームラインは、EUV 露光中のレジストアウトガスに起因する炭素汚染の厚さ測定に使用されており、併せて、EUV マスク材料のアウトガス評価にも用いられている。さらに、BL09C のレジストアウトガス装置の上流側に、EUV マスク材料の水素下での EUV 露光による耐性評価が可能な EUV 照射装置が整備されている。Table 9 に VLSPG モノクロメータの仕様を示す。

Table 9. VLSPG の仕様

Mount type	Monk-Gillieson type
Grating	Plane VLS (300, 900 ,1200 lines/mm)
Energy range	50-750 eV
Resolution (E/ΔE)	~3,000

(8) BL10

BL10 は、EUV 反射率測定および軟 X 線用分析ビームラインである。M0 ミラーは水平偏向とビーム収束に使用され、M1 は出口スリットでの垂直ビーム収束に使用され、M2 は垂直偏向とビーム収束に使用されている。モノクロメータは、M1 と VLSPG で構成されている。このビームラインでの最初の利用が多層反射率測定であった。このビームラインの特性と Mo/Si 多層膜測定の結果は、EUV マスク技術の開発のために利用されている。

VLSPG の央領域のモノクロメータの線密度は、600、1800、並びに 2,400 lines/mm である。2,400 lines/mm の VLSPG には多層膜が成膜されており、1000 eV までの分光が可能となった。多層膜の反射率計には、 $q-2q$ の 2 軸の真空ゴニオメーターを使用しており、 q ステージ軸はサンプルに対する光の入射角の制御用に、 $2q$ ステージ軸の回転アームは検出器に位置の制御に使用している。さらに、サンプルを 2 つの直交方向 (x , y) に平行移動する機構が備わっている。すべての軸の真空中ステッピングモータはコンピューター制御されている。BL10 で得られた反射率の結果は、米国のローレンスバークレイ国立研究所 (LBNL) で測定した反射率の測定結果とよく一致している。Table 10 に VLSPG モノクロメータの仕様を示す。

マイクロ CSM ツールは、コヒーレント回折イメージング法による EUV マスク欠陥検査用に BL10 ビームラインの最下流に設置した。これも、位相イメージングによる EUV マスクの欠陥検

査に非常に効果的である。

EUV 光源用のコレクターミラーを含む大型 EUV 用光学素子用の大型反射率計が設置されている。反射率計には、y、z、 θ 、 2θ 、および傾斜軸を備えたサンプルステージが搭載されており、最大重量 50 kg、最大直径 800 mm、厚さ 250 mm の大型光学素子を保持でき、サンプル表面全体の反射率測定が可能になっている。

Table 10. VLSPG の仕様

Mount type	Monk-Gillieson type
Grating	Plane VLS (600, 1800 ,2400 lines/mm)
Energy range	50-1000 eV
Resolution (E/ ΔE)	~1,000

(9) BL11

BL11 は、LIGA (Lithographite Galvanoformung and Abformung のドイツ語の頭字語) プロセスでハード X 線リソグラフィー (DXL) を露光するために構築された。SR の有用な産業用アプリケーション用の LIGA プロセスは、高アスペクト比で 3 次元 (3D) 微細構造の製造を実現できる非常に有望な技術の 1 つである。このプロセスは、1980 年にカールスルーエ原子力センター (KfK) の Institut Fur Mikrostrukturtechnik (IMT) で発明された。数百ミクロンの高さを有する microstructure は micro-mechanics, micro-optics, sensor and actuator technologies, chemical, medical and biological engineering 等に広く応用されている。このビームラインは光子エネルギーが 2~8 keV でフラックスが 1011 photons/cm² である。BL11 は、X 線リソグラフィーの微細加工に最適な光子エネルギーを提供できるが、一方で BL2 は可動ミラーシステムにより X 線のエネルギーが選択できるので、高アスペクトでサブミクロンやミクロンスケールで微細構造を形成できるようになっている。つまり、NewSUBARU の LIGA プロセスは、BL11 と BL2 が相補的であるため、3D 微細加工の高い技術が提供できる。BL11 は、アブソーバー用チャンバー、第 1 ミラーチャンバ (M1)、4 象限スリットチャンバー、Be およびポリイミド窓チャンバー、並びに露光チャンバーから構成される。生成される SR 光の水平方向の発散角はで 17.8 mrad であり、取得でき、露光ステージの SR のスポットサイズは 80 mm² が実現できている。平行ビームを生成できるトロイダル型ミラー M1 を使用して、高アスペクト比のミクロンスケール構造を実現している。さらに、優れた制御が可能な新規システムによってビームの均一性を実現した。

露光チャンバーの精密ステージを用いて、X 線マスクと試料基板のさまざまな構成により多段階露光を施すことで、3D 微細加工プロセスを実現でき、微細構造の形状と機能を持たせることが可能となっており、200 mm×200 mm の露光領域を実現できる。SR 照射中に被るサンプル基板の熱負荷を減らすために、ヘリウム導入と基板冷却システムも装備した。LIGA 露光システムの仕様を Table 11 に示す。

Table 11. LIGA 露光システムの仕様

Exposure method	Proximity exposure
Wafer size	8 inch
Exposure area	200 mm(H)×200 mm(V)
Exposure environment	< 1atm (He-gas)

6. 高度化の取り組み

文部科学省の高度化予算（約5億8千万円）により、NSについて、産業界等のユーザーニーズに基づく刷新・高度化に係る下記の取り組みを実施した。

① BL05-数値制御方式二結晶分光器の導入

産業分析専用ビームライン（BL05）に設置されていた二結晶分光器をゴロブチェンコ型から数値制御型に更新した。数値制御方式の導入によりX線吸収分光スペクトルをより広いE X A F S領域まで、分析可能な範囲を大幅に拡大した。

② BL07-多層膜鏡分光器の導入

3m長アンジュレータを光源としたビームラインBL07に、多層膜鏡分光器を導入し、不要な高調波を取り除いて単一の次数光とした。これにより分析精度を向上し、低温プロセスを実現した。

③ BL11-先端ものづくり産業ビームラインへの専用化

X線微細加工ビームラインBL11を、産業加工用ビームラインとするために、基幹チャンネル部、帯域制御用光学素子部、ビーム輸送部、精密加工ステージの改造を行った。これにより、ナノ加工からミクロン加工が同時かつ高効率に可能な産業生産専用のマルチスケール先端微細加工を可能とした。

④ BL05-ビームライン制御の高度化

BL05の全ての光学素子・モニターを自動遠隔制御とし、調整の高精度化・簡便化を行った。

⑤ BL10-EUVレジストの反応解析用2400本/mmの回折格子の導入

EUV評価ビームラインBL10に、新たに2400本/mmの定偏角不等間隔平面回折格子を装着した。これにより、800eVまでのエネルギーもつ光子を生成でき、EUV（極端紫外線）用レジストの反応解析が可能とした。

⑥ BL07-蛍光分光分析などの評価装置の導入

高輝度軟X線アンジュレータビームラインBL07に蛍光分光分析装置など表面分析装置を導入した。これにより、他のビームラインと一体的な、軟X線分光分析の共用を可能とした。

⑦ BL09-分析ステーションへの発光分光装置の導入

長尺のアンジュレータビームラインBL09分析ステーションに発光分光装置を導入した。発光分光は固体の価電子帯構造を直接的に観測できる手法であり、本発光分光装置の導入により、1keV以下の軟X線発光分光計測ユーザーの利用を可能にした。

⑧ BL07-高エネルギー分解能電子分析アナライザーの導入

BL07へ高エネルギー分解能電子分析アナライザーを導入することにより、1meVより良いエネルギー分解能で、固体材料の価電子帯の状態密度（特にフェルミ順位近傍）や内殻準位における結合状態や化学シフト等に関する物性研究を可能とし、また計測の高速化・高効率化も行った。

⑨ BL05—in situ 測定システムの導入

BL05に表面清浄化装置を設置し、クリーニングを行なった後で、そのままXPS測定室に導入するシステムを構築することでin situ測定を可能とした。また、この測定のために試料用検出器を購入した。

⑩ BL10-大型EUVミラー用反射率計の導入

EUVL用多層膜の反射率測定を行うBL10反射率計において、ユーザーからの要望の多い大型ミラーの反射率測定を可能とするため、1m径の大型EUVミラー用反射率計を導入した。

⑪ BL07-放射光マイクロビーム化

放射光を数ミクロンのスポットに集光させ計測するために、ビームラインBL07に集光ミラー

を設置した。このマイクロビーム化により、微小領域の材料分析や不均一な試料の2次元分布測定を可能とした。また、2次元分布測定を行うために、ステージスキャンシステムを整備した。

⑫ BL05-嫌気性試料導入システムの導入

BL05 にトランスファー・ベッセルによる嫌気性試料導入システムを設置した。これにより酸化による劣化が激しい2次電池のリチウム電極材料などを、不活性ガスで充填したベッセル内に保持したまま、測定系に持ち込むことを可能とした。この目的のため、試料取り扱い用不活性雰囲気装置を購入した。

⑬ BL11-3 次元微細構造形成用精密多軸スキャンステージの導入

産業加工用ビームライン BL11 のエンドステーションに、大面積・高精度・多軸スキャンングステージを導入した。これにより、ナノ加工からミクロン加工までのマルチスケール3次元加工が可能な産業用微細構造加工装置として共用に供する。

⑭ BL07-放射光マイクロビーム化真空制御調整システムの導入

BL07 の放射光マイクロビーム化のために、真空制御調整システムを設置した。これによりアライメント調整の精度を上げると共に、調整時間の短縮化はかり、共用利用を効率的に行えるシステムとした。

7. 将来計画

(1) NS 入射器建設について

SPring-8 の高度化に伴い、SPring-8 の入射器である LINAC が運転休止になる。これに伴い、NS 専用の入射器を確保する必要が出て来た。このため、NS 入射器用の附属棟を平成 31 年 3 月 25 日に竣工した。令和 2 年 1 月よりこの附属棟に、NS 入射器用の電子銃電源、S-band および C-band 用高周波発生装置の設置を開始している。NS は令和 2 年 8 月から令和 3 年 5 月連休の間運転を休止し、現在使用している L4BT 電子ビーム輸送系トンネル内に NS 入射器本体を設置・運転調整を行い、令和 3 年 5 月連休明けより利用運転を再開する予定である。

このため、ユーザーの皆様には多大なご迷惑およびご心配をお掛けすることになりますが、ご理解の程を宜しくお願い申し上げます。

(2) 将来に向けて

高度研では平成 22 年 10 月に「EUV リソグラフィー研究開発センター」を設置し、波長 13.5 nm の極端紫外線 (EUV) を用いた半導体リソグラフィー関連技術開発の世界的拠点として、EUV リソグラフィー技術開発を推進している。この結果、2019 年より 7 nm node の半導体デバイスの量産技術として使用が開始されている。また、平成 24 年 4 月に LIGA プロセス研究開発センターを設置し、LIGA プロセスによる機械加工では困難な微小形状加工技術を医療用応用に展開を進めている。さらに、平成 28 年 8 月に「放射光先端分析研究センター」を設置し、産業界からの多様な分析ニーズに高度研内で組織横断的に総合的に対応できる体制を構築した。

この中で、高度研内に将来計画委員会を立ち上げ、5 年後、10 年後、そして 20 年後のスパンで軟 X 線領域の放射光技術の在り方等を中心に議論を進めている。また、今後も研究では学内外の研究機関や大学との連携を積極的に進めていくことにしている。特に理研播磨研究所および JASRI ともこれまで以上に連携を深めて行くことにしている。さらに、技術開発では国内外の企業等との共同研究・受託研を中心に産業支援を進めていくことにしている。

このため、今後も皆様の暖かいご支援。ご理解・ご協力が不可欠ですので、今後とも高度研・ニュースバルを宜しくお願い申し上げます。

8. まとめ

NS の現在の利用状況、人材育成の取り組み、NS 蓄積リングの設置の歴史から立ち上げまで、ビームラインの状況、高度化の取り組み、将来計画について述べてきた。

この 20 年間を振り返って、様々な方々のご支援とご理解の上で成り立っている施設です。この施設の建設、運営、利用に携わって来られました方々に御礼を申し上げるとともに、今後の NS の在り方についてご意見等を頂けると幸いです。

今後とも高度産業科学技術研究所、ニュースバル放射光施設を宜しくお願い申し上げます。

2020年3月10日ニュースバルシンポジウム2020、2020. 3. 10

持続可能な科学技術イノベーション創造立国の要 ～教育と科学技術とイノベーションの三位一体の振興～

柘植綾夫

日本工学会前会長・顧問

芝浦工業大学前学長

元内閣府総合科学技術会議常勤議員

元三菱重工業(株)代表取締役・常務・技術本部長

日本の持続可能な発展の実現に向けた課題

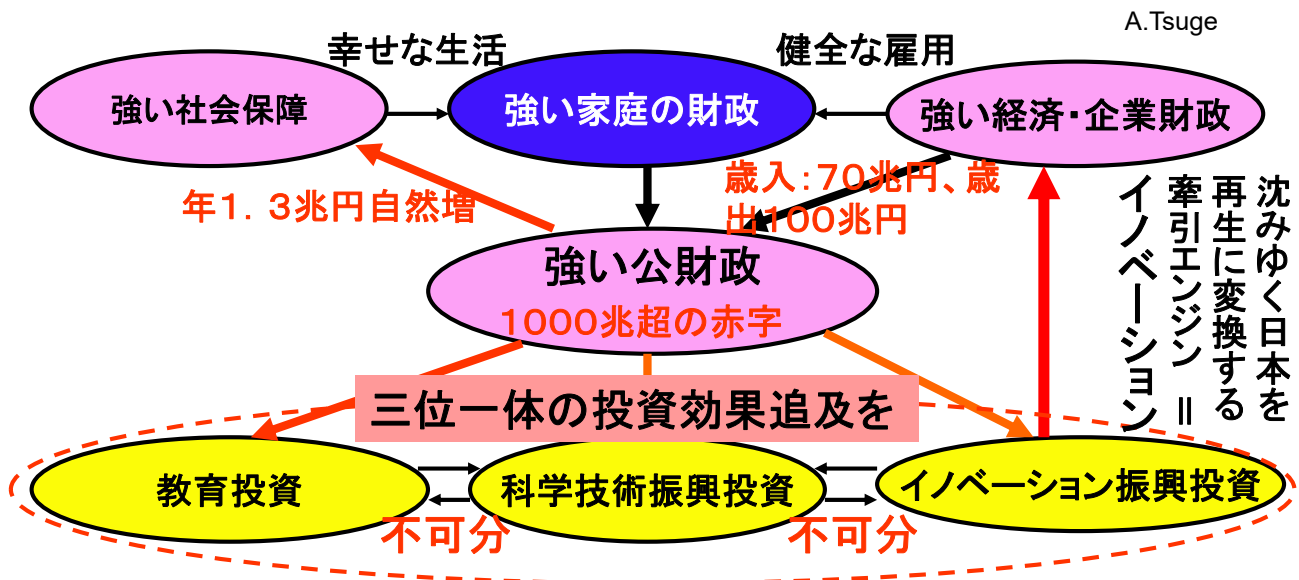
政府方針の柱

- ・ニッポン一億総活躍プラン(2016. 5. 18)
- ・経済財政運営の基本方針(同上)
- ・第5期科学技術基本計画(2016. 1. 25)
- ・第6期科学技術・イノベーション基本計画策定中
- ・学びと社会の橋渡し:新学習指導要領の実行開始

課題:短期的だけでなく10年ー20年スパンの“持続可能な発展”の実現に向けた「教育・科学技術・イノベーション実現」の三位一体の国をあげた振興投資が肝要。同時に企業のリーダー・経営者は予測が難しい21世紀の事業環境(VUCA)への対処能力の自己研鑽が必須!

沈みゆく日本の再生と持続可能の発展に 必須のイノベーション牽引エンジン強化を

3



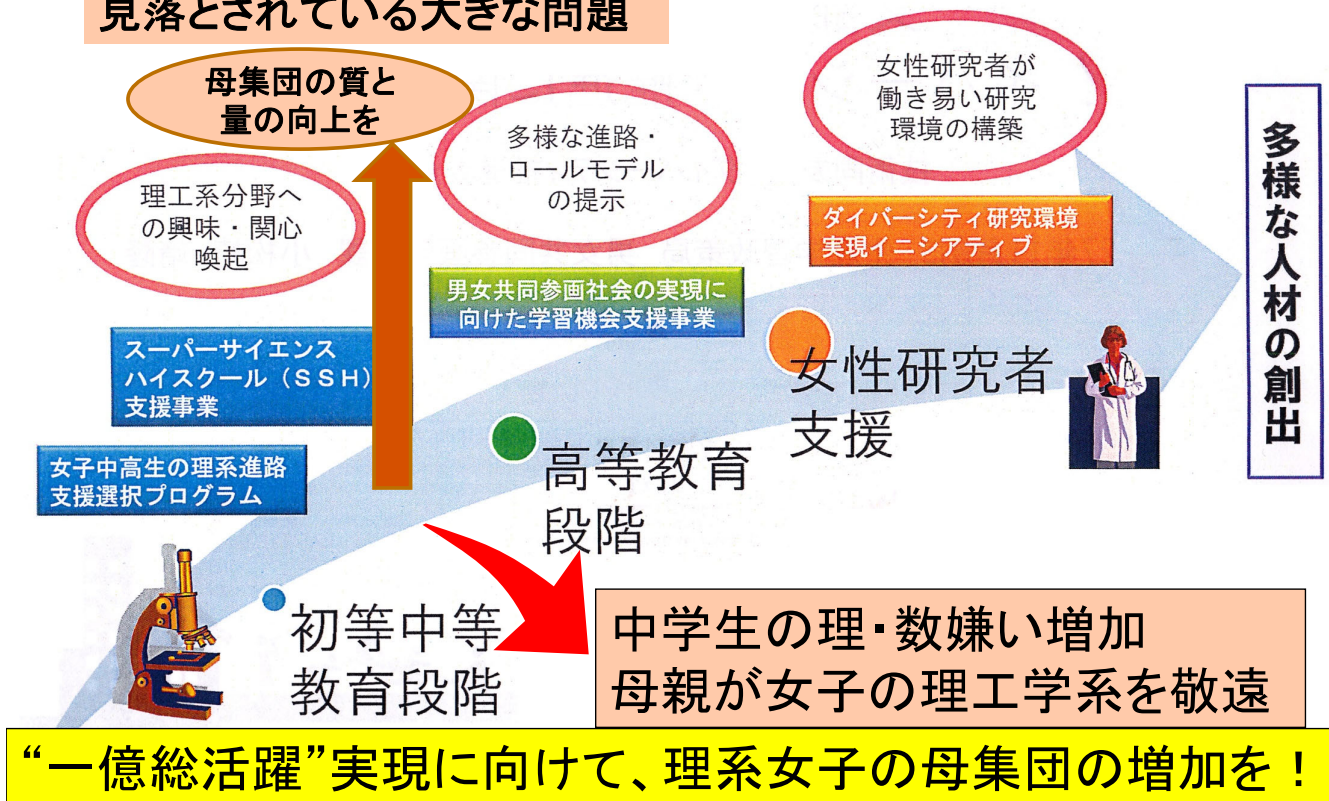
教育と科学技術とイノベーションの三位一体振興を強化！

一億総活躍時代の実現に欠かすことが出来ない大命題！

科学技術創造立国たる日本の現状認識

1. 科学技術振興とイノベーション振興の両輪問題
 - ・第3期科学技術基本計画・・・有言・不実行！
 - ・2014年6月 総合科学技術・イノベーション会議に改変・・・10年かかったの变革！
 - ・実施中の第5期科学技術基本計画成果の刈り取りと、第6期基本計画(令和3年度～)の充実が正念場
2. 重大課題: 世界に遅れている“教育と科学技術とイノベーション振興の三位一体振興”
 - ・教育振興投資が科学技術・イノベーション振興投資と有効に結びついてない現状！
 - ・科学技術教育プロセスに負のスパイラル！

見落とされている大きな問題



5

日本の科学技術教育における負のスパイラル構造

1. 初・中等教育: 理科・数学と技術・社会学習との乖離・・・科学と技術と社会との連関: “実学としてのリベラルアーツ教育”の欠陥！
2. 中学生の理工系への進学意欲の低下・・・3年生であきらめる！
3. 全入時代の大学: 文系・理工系ともに、学部における実社会との関連学習が弱い・・・21世紀のリベラルアーツ教育の質低下！
4. 理工学系大学院: 教育・研究・社会人基礎力の質低下・・・社会の要求とのミスマッチ、ポスドク問題の顕在化、博士課程進学率低下
5. 理科・数学が苦手の若者が選択する文系大学: 実学としての新リベラルアーツの質の低下・・・父・母となり、生まれる子ども達への負のスパイラル構造の連鎖・・・国民の潜在能力を活かしていない！

「一億総活躍実現」には国民・市民全体の底上げが必要

この負のスパイラルを正のスパイラルへ転換することが必須・・・21世紀の“新リベラルアーツ教育のすすめ”

6

日本学術会議は現代の自由市民が持つべき“科学・技術リベラルアーツ”を提唱：

- ①科学技術創造立国の将来を担う人材が備えるべき資質・能力。
- ②「科学・技術と経済・社会や自然環境などとの多様な関係について理解を深め、自ら考え判断し活用する力と種々の問題や課題に市民として適切に対応していく力
- ③伝統的なリベラルアーツと科学技術リベラルアーツとを合わせて21世紀の新リベラルアーツの振興を提唱

【出典：日本学術会議「日本の展望－理学・工学からの提言」及び「科学・技術を担う将来世代の育成方策～教育と科学・技術イノベーションの一体的振興のすすめ～」】

柘植：“新リベラルアーツ”は「認識科学」だけではなく、「設計科学」も包含している。“天と地の間の空間において価値あるものを生み出す人間の営み”＝「工」：Engineeringと同義である。

engineering

工

天と地の間の空間において、価値あるものを
創造する人間の営み

- ・科学技術・学術と工学の細分化に伴い、教育界はEngineeringの原点を忘れて科学技術教育をしていないか？
- ・それが女子・男子の理数ばなれも含む教育全体の劣化と、21世紀の自由市民が持つべき素養：リベラルアーツの低下をもたらす。
- ・企業内リーダー人材育成、大学院の世界レベル化と並行して、日本人全体のエンジニアリング・マインドの変革が必要！

工：Engineering」の原点に立った教育再生が、課題解決型人材の質と量の育成基盤・・・理系・文系ともに！

21世紀の新リベラルアーツを“エンジニアリング・リベラルアーツ”と呼称し、各教育段階に実践することの提唱

日本学術会議が提唱する「新リベラルアーツ＝伝統的なリベラルアーツ＋科学技術リベラルアーツ」を、21世紀の自由市民とプロフェッショナルがともに具備すべき素養として、「エンジニアリング・リベラルアーツ」と呼称することを提唱する。

すなわち、“エンジニアリング・リベラルアーツのすすめ”は、全入時代の大学において“理工系教育”に限定せずに、人文・社会系教育にも取り入れることが肝要。

更に、“エンジニアリング・リベラルアーツのすすめ”は、初等中等教育から高等教育、更には市民の生涯学習にまでの視野を持って、国民運動として振興することを提唱する。

9

21世紀を豊かに生きる市民の “エンジニアングリベラルアーツ”とは

- ・伝統的な「**リベラルアーツ**」: 自由市民として自らの意思で思考し、判断・発言・行動出来るために具備すべき素養
- ・科学技術革新の成果が深く社会と生活に浸透した21世紀の今、最早「**伝統的なリベラルアーツ**」素養のみでは、自由市民として自らの意思で思考し、判断・発言・行動することは困難。
- ・21世紀の自由市民が、自らの意思で思考し、判断・発言・行動するために具備すべき科学技術的教養を「**新リベラルアーツ**」と定義する。
- ・伝統的なリベラルアーツと科学技術リベラルアーツとを合わせて「エンジニアリング・リベラルアーツ」と呼称する。

～例～

- ・東日本大震災と福島原発事故から、我々21世紀の自由市民は、何を学び、エネルギーの様々な選択肢から自らの意志でどのような選択をすることが出来るか？
- ・同じ巨大地震と津波に襲われた女川原発が健全であったのは何故か？
- ・脱原子力か原子力継続の二元論で良いのか？
- ・家庭でお父さん、お母さん、子どもの会話の話題にのぼるエンジニアリング・リベラルアーツ文化を

文系・理系共通の新リベラルアーツの重要性事例

人生の補助線

三井住友フィナンシャルグループ会長 奥 正之

「企業は人なり」という言葉は、「人が資本」である金融サービス産業にとって、特に重い意味を持つ。それだけに、当社でも社員教育・研修には、多くの人・物・金を投入して来ている。然し、その「投資額の見える化」を始めたのは、数年前、ある米人経営者との会話がきっかけだった。次は「投資効果の見える化」となるが、これには、正直言って、まだ妙案がない。

私が、90年代の就職氷河期に入社し中堅として当社を少人数で支えてくれていた40歳前後の社員を対象に、「後輩に伝えたいこと」をテーマに講師を買って出て4年になる。そこで、毎回欠かさずに触れていることのひとつが、金融専門知識に止まらず、教養（リベラルアーツ）を自修自得して欲しいということだ。

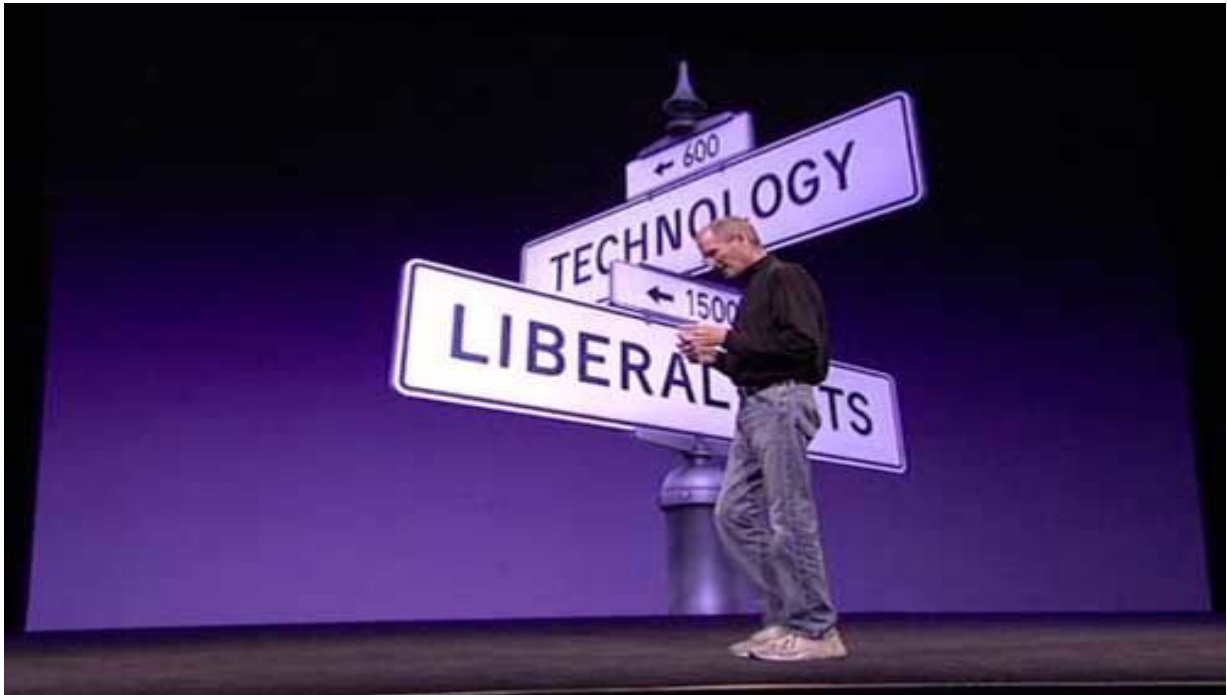
2015. 12. 21

あすへの新話題

とろろが、本年6月に文科省は国立大学法人に対し「人文社会科学系の学部・大学院廃止と分野転換」を求める通知を出した。案の定、実学偏重を正す観点から「社会的要請とあるが、産業界の求める人材像はその対極にある」、「人文科学の軽視は、大学教育全体を底の浅いものにしかねない」と産学両方から厳しい反応が出た。その後、文科省はその意ではないことを示し、私も安堵した。

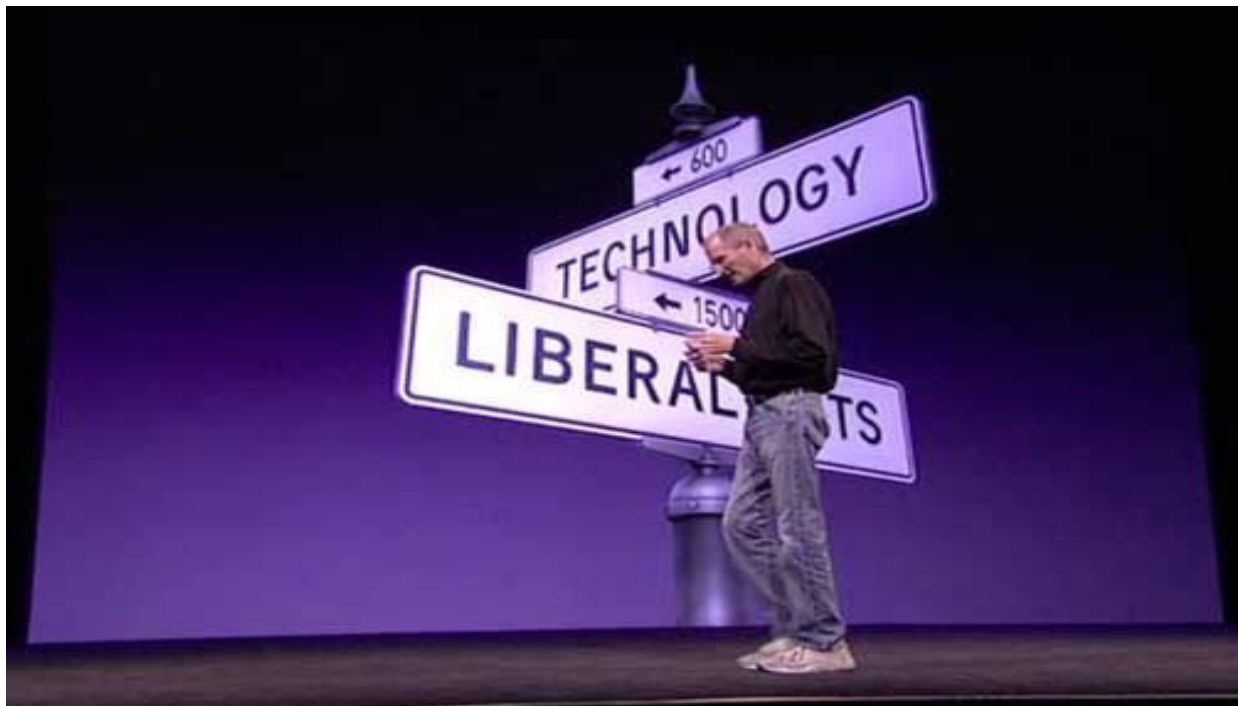
アップル社の創業者スティーブ・ジョブズがイノベーションを象徴的に示すために「テクノロジーとリベラルアーツの交差点」と表現した。道路標識が交差する写真の下に立ったのは余りに有名な。テクノロジーをビジネスモデル化するには教養の要素も同様に重要、即ち文理の融合だ。私にとり、教養は心を豊かにしてくれる生涯の友であり、自身を陳腐化させず何かにつけ新しい道を示唆する人生の補助線とも言えよう。

- ・金融サービス人材も21世紀の新リベラルアーツの素養を。
- ・アップル社創業者のスティーブ・ジョブズは「イノベーション」を象徴的に示すために「テクノロジーとリベラルアーツの交差点」と表現した。
- ・テクノロジーをビジネスモデル化するには、技術のみならずリベラルアーツの素養も重要。
- ・新リベラルアーツは自分を陳腐化させずに何かにつけ新しい道を示唆する人生の補助線とも言えよう。



スティーブ・ジョブズ氏はApple社の文化を“Technologyと Liberal artsの交差点”と形容した。
この交差点の意味と機能は何か？

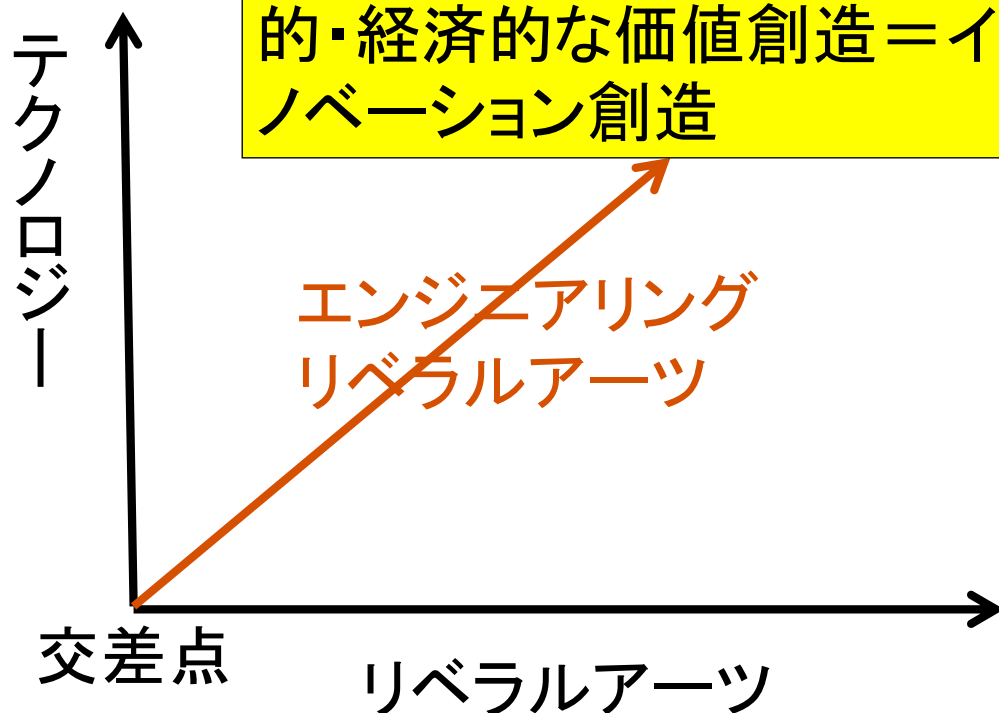
13



“Technologyと Liberal artsの交差点”の意味と能力は？
それぞれの機能を結合し、社会的・経済的価値を生み出す能力

エンジニアリング・リベラルアーツ

14



A. Tsuge 2016. 6

15

理系・文系共通の思考法：山崎直子氏

16

理系・文系 日経新聞 宇宙飛行士 山崎 直子

いわれる「リケジョ」の一人として、「なぜ理系に進む女性は少ないのか？」トップ研究者による16の論争」(S・J・セシ、W・M・ウィリアムス編、大隅典子訳、2013年、西村書店刊行)を興味深く読んだ。表題の問いに対し、根拠に基づいて客観的に論じている点が画期的だ。もちろん、この本だけで完結するものではなく、生物学的性差、社会慣習などの環境、様々な観点からの考察は、総合的にどう捉えたいのか、社会はどうしたいのか、という更なる問いへと繋がっていく。

同じ理系でも、対象を観察して原理を追求する「科学」と、科学の知識を用いて目的を実現するための手法やシステムを作る「工学」とは思考が異なる。科学は新発見の度に、天動説から地動説に変わったように変化していくが、不変の論理体系を演繹的に築く数学の領域は、また別の面白さがある。

ちなみに、科学の対象には、自然だけではなく人間や社会も含まれ、自然科学、人間科学、社会科学など幅広い。工学の思考は、世の中を良くする仕組みを考える経済学、法学とも通じる。そして、演繹的な数学の思考は、法学とも通じるところがあるだろうし、哲学は、良しあしの判断や価値観として、様々な思考の根底にある。

同じ理系の中でも、生命科学などの科学系分野では女性の割合が比較的多いのにに対し、大学の工学系女性研究者の割合は約1割、と開きがあるのは、分野におけるこうした思考の違いにも依るのだろうか。

昨今の世の中の課題解決には、分野を横断した洞察が必要とされる。一概に理系・文系で分けるのではなく、思考法によって分けてみてはどうか。

1. 同じ理系でも原理を探究する「科学」と、科学を活かして目的を実現するための手法やシステムを作る「工学」とは思考が異なる。
2. 科学の対象には自然だけでなく、人間や社会も含まれる。工学の思考は、世の中を良くする仕組みを考える経済学、法学とも通じる。
3. 哲学はそれらの思考の根底にある。
4. 社会的課題解決には分野を横断した洞察が必要とされる。

一概に理系・文系と分けるのではなく、思考法によって分けてみてはどうか。

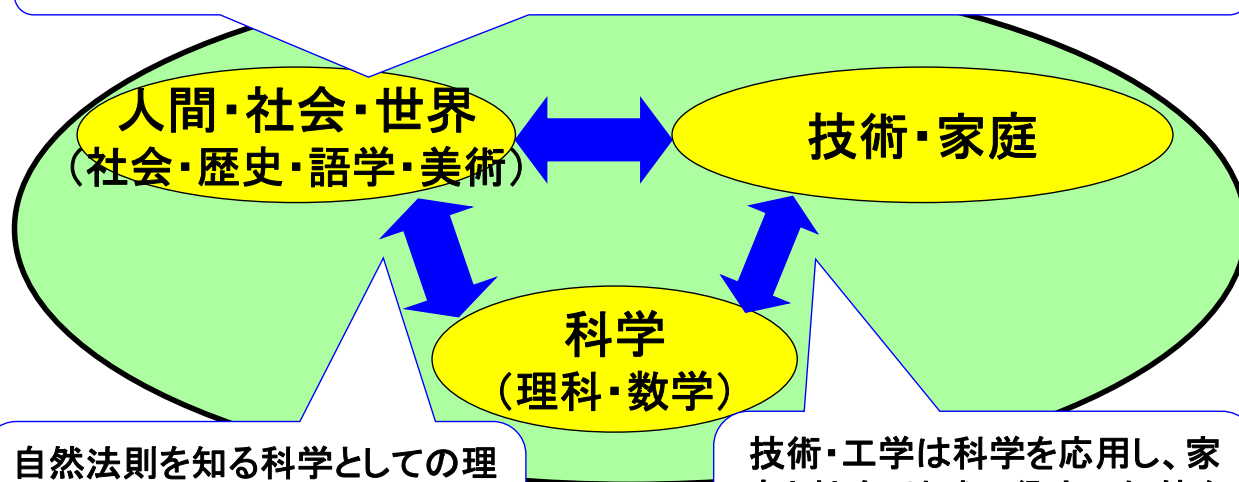
理系・文系共通の思考基盤：
「エンジニアリング・リベラルアーツの
すすめ」と同じ(柘植)

エンジニアリング・リベラルアーツの素養を 如何に育むか？

17

提言1 初・中等の理科・数学教育を技術・家庭、国語、英語
社会とも合わせて、その“つながり”と全体像の理解能力を

人間・社会・世界は「科学に立脚した技術」によって支えられており、その基本
は理科／数学であり、その体系が「工」：エンジニアリングであることを教える



自然法則を知る科学としての理
科／数学とともに
人間と自然法則とのコミュニ
ケーションの面白さを教える

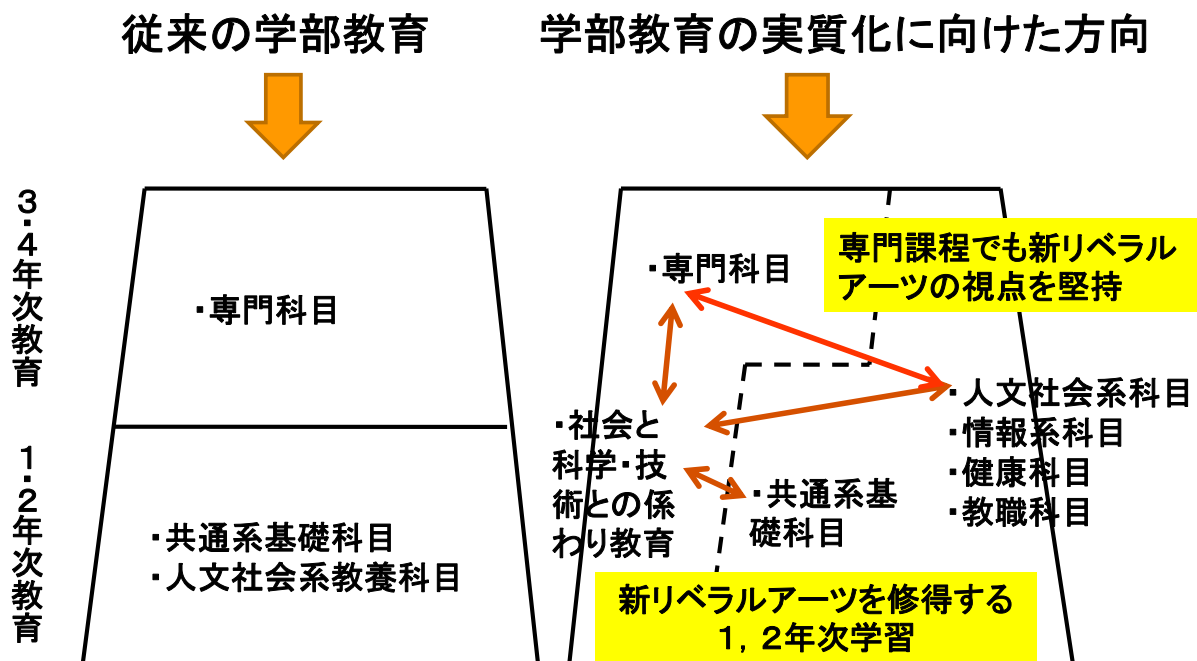
技術・工学は科学を応用し、家
庭と社会・地球に役立つ価値を
創造すること。そのつながりと面
白さを教える

小等中等教育からエンジニアリング・リベラルアーツを合言葉に！

18

提言2 大学教育における新リベラルアーツ教育の強化 ～理系・人文社会系の高等教育共通～

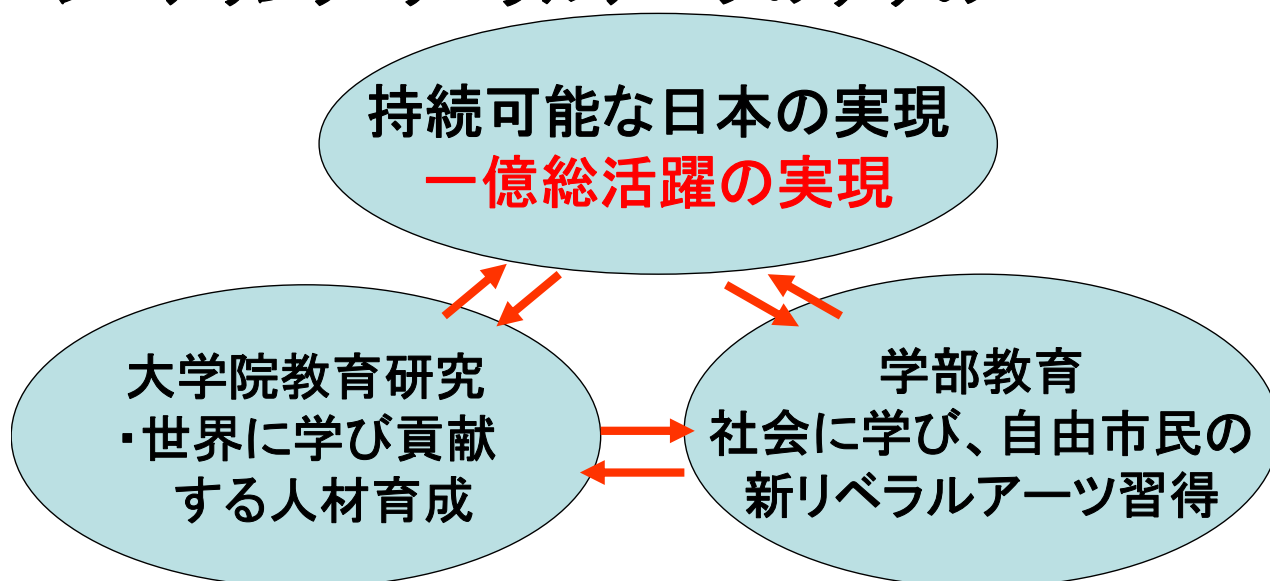
A.Tsuge



注：高度知識基盤社会の求める科学技術駆動型イノベーションを支える、専門教育の質の確保は、大学院の教育・研究に委ねることになる。その意味で、大学院も含めた一貫教育の在り方も課題である。

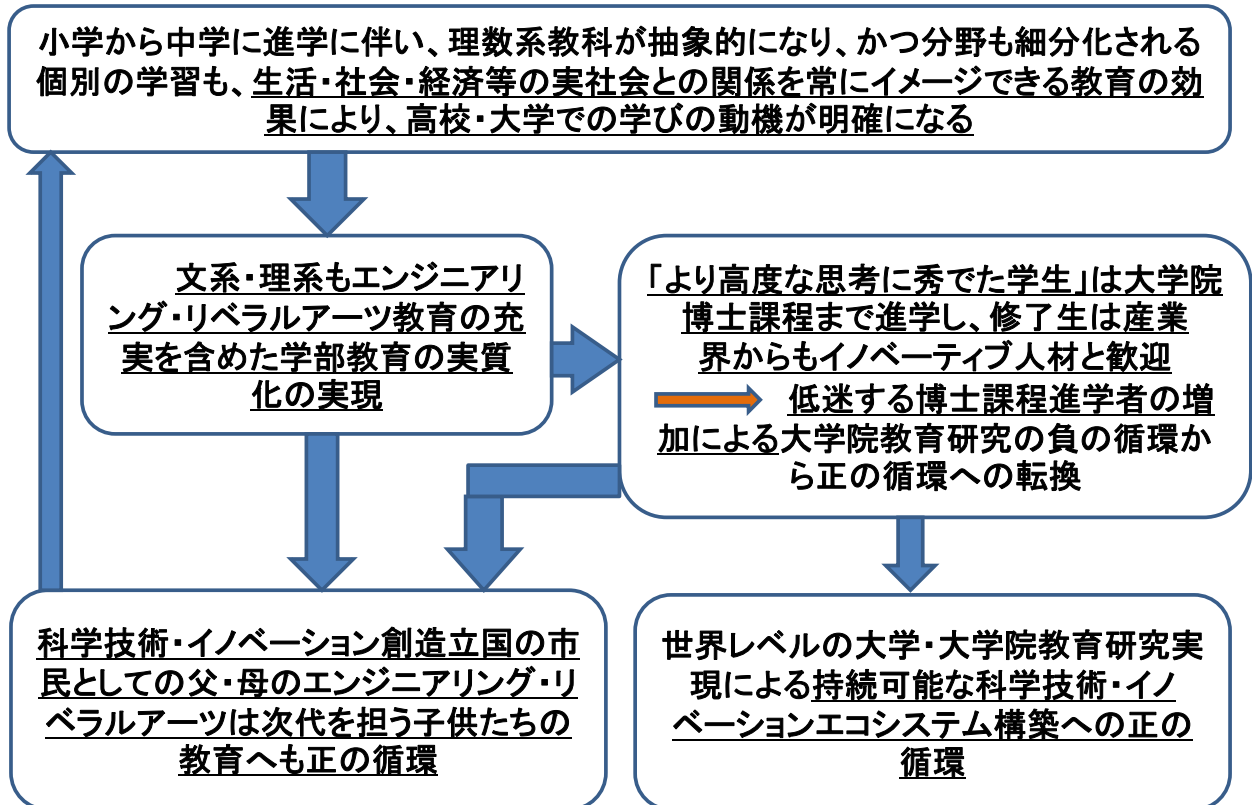
19

提言3 学部・大学院教育の実質化に向けた、教育と研究とイノベーションの三位一体推進を：エンジニアリング・リベラルアーツのすすめ



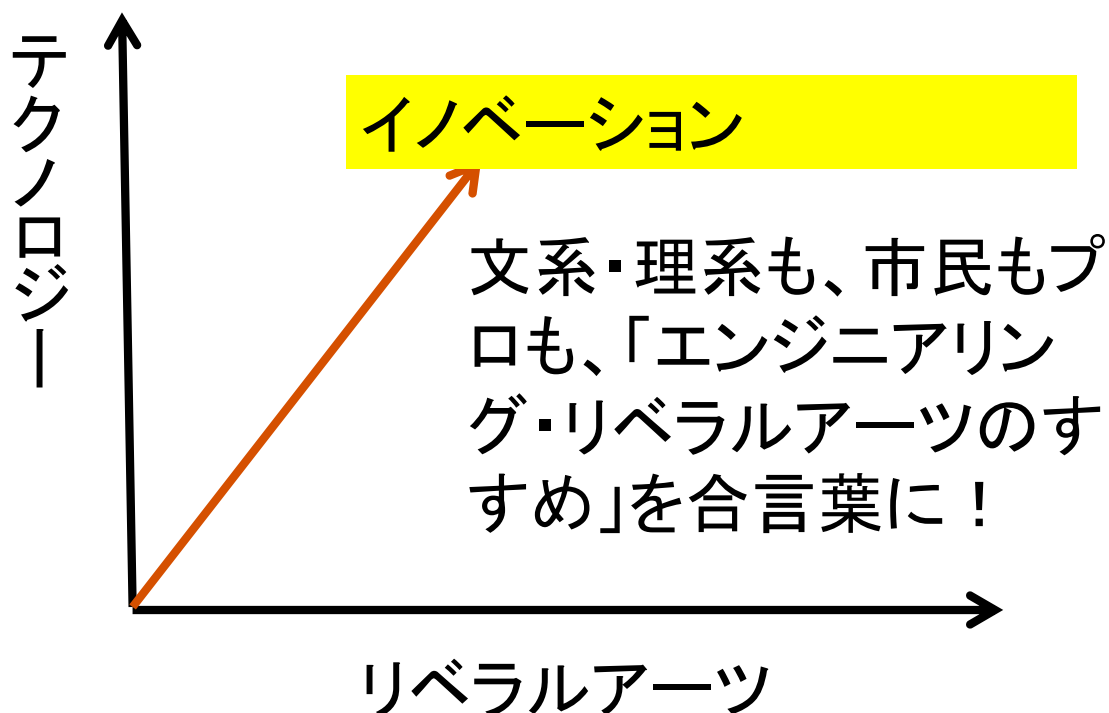
市民の生涯学習も“エンジニアリング・リベラルアーツのすすめ”をキーワードに！

20



初・中等教育で理数と技術・生活教育の融合がもたらす科学技術・イノベーション創造立国への正の循環実現：“一億総活躍時代への要”

持続可能な科学技術創造立国の要 教育と科学技術とイノベーションの三位一体推進



結び

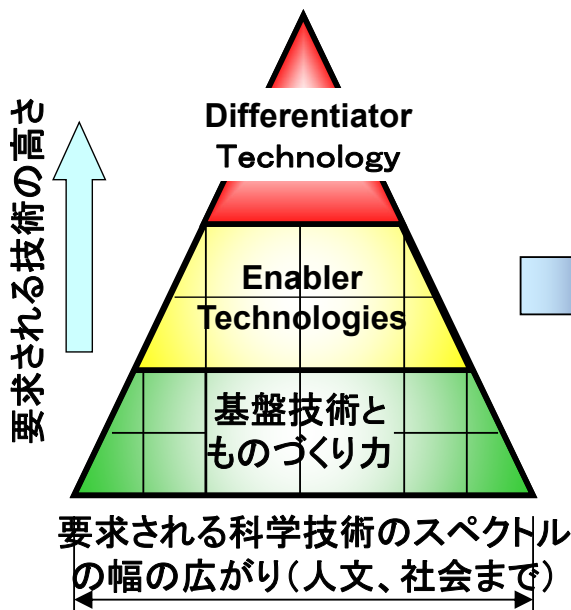
1. 21世紀の日本が物心ともに豊かに生き、持続可能な地球に貢献していくには、エンジニアリングプロフェッショナルのみならず、全市民のエンジニアリング・リベラルアーツの素養の継続的練磨が必要。
2. その実現には、教育界と科学技術界と産業界がそれぞれの立場を堅持しながらも、垣根を越えて、教育・科学技術・イノベーションの三位一体振興が不可欠である。
3. 人文社会系も理工系も“一億総活躍実現”へのスローガン：「エンジニアリング・リベラルアーツのすすめ」“
4. 先行きが不透明な現下の事業環境において企業、行政、教育・研究分野の各界のリーダーは、自然科学の素養だけでARTの素養も磨き続けることも求められる。
(補遺1、2)

補1：フロントランナー型イノベーション創出に必須な人材

科学技術駆動型イノベーション構造

出典：柘植綾夫、イノベーター日本、オーム社

育成すべきイノベーション人材像



Type-D : Differentiator科学技術創造人材

Type-E : Enabler技術創造人材

Type-B : 幅広い基礎技術と基盤技術・技能を有する人材

Type-Σ : イノベーション構造の縦・横統合で価値創造するリーダー人材…正にエンジニアリングのプロ！

Σ型統合能力人材は、エンジニアリング・リベラルアーツの素養も併せ持つ…次代を担う人材育成を産学と行政で！

補遺2

命題: 21世紀の世界と日本が直面するVUCA: 「Volatility(不安定)Uncertainty(不確実)」, 「Complexity(複雑)」, 「Ambiguity(曖昧)」の状況において、産業・大学・政治のリーダーおよび経営者は如何に責任あるリーダシップを発揮するか？

1. エンジニアリングの原点＝「工: 天と地の空間において価値あるものを生み出す人間の営み」に立った、“21世紀の新リベラルアーツ”の素養を研鑽しよう

2. STEM(Science・Technology・Engineering・Mathematics)に“Arts”を加えたSTEAMベースの思考力を生涯に渡り研鑽を継続すること・・・文系・理系に関係無く！

3. リーダーに求められるSTとArts のバランス感覚

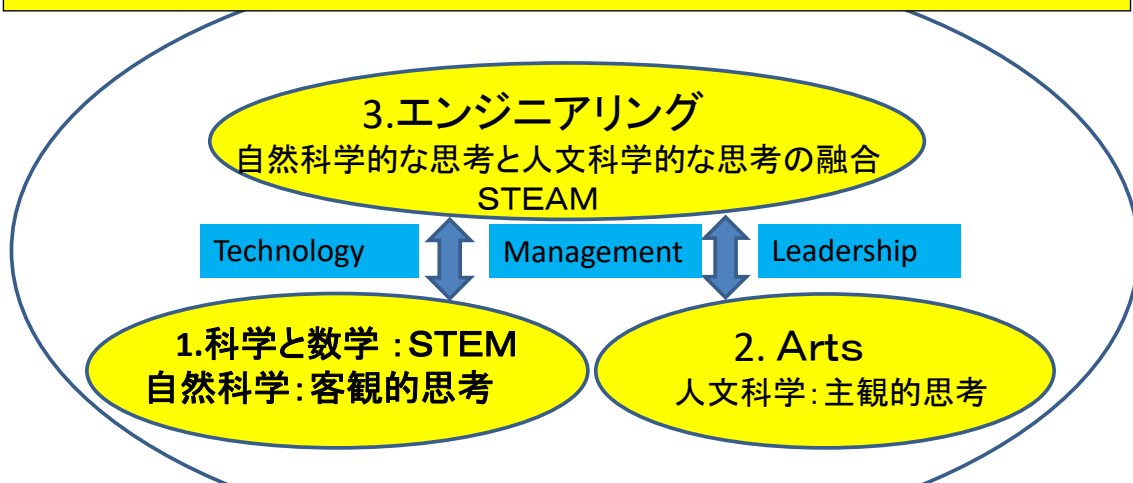
Ref 1. 持続可能な科学技術創造立国づくりの要～エンジニアリング・ベラルのすすめ、日本工学会調査研究報告、2016. 12. 25

Ref 2. 山口周著. 世界のエリートはなぜ「美意識」を鍛えるのか？～経営における「アート」と「サイエンス」、光文社新書

25

21世紀の今、各分野のリーダーや事業経営者は科学に基づいた客観的思考とArtに基づいた主観的思考とのバランス思考能力(Engineering)が求められる

21世紀の新リベラルアーツのすすめ



創造的革新を生むSTEAMの素養の生涯研鑽を

参考文献

1. 知識基盤社会を牽引する人材の育成と活躍の促進に向けて、文部科学省科学技術・学術審議会人材委員会、平成21年8月31日
2. 科学・技術を担う将来世代の育成方策～教育と科学・技術イノベーションの一体的振興のすすめ～、日本学術会議科学・技術を担う将来世代の育成方策検討委員会、平成25年2月25日
3. 建議：東日本大震災を踏まえた今後の科学技術・学術政策の在り方について、文部科学省科学技術・学術審議会、2013年1月17日
4. 提言：巨大複雑系社会経済システムの創成力強化に向けて、日本学術会議総合工学委員会、2008年6月26日
5. 柘植、持続可能な科学技術・イノベーション創造立国に向けた教育の再生を～教育と科学技術と社会経済的価値創造の一体的振興のすすめ～、日本科学教育学会科学教育研究、Vol. 39 No. 2(2015), pp67－76
6. Tsuge, A, Encouragement of Engineering Liberal Arts as Engineering in & for the Society, Keynote Lecture, Track9, WECC2015, Kyoto, 2015.11.30
7. 柘植、持続可能な科学技術創造立国の要～エンジニアリング・リベラルアーツのすすめ～、研究・技術計画学会30周年年次学術大会、JWSE企画セッションⅡ、女性エンジニアの活躍のために、2015. 10. 11早稲田大学
8. 山口 周、世界のエリートはなぜ「美意識」を鍛えるのか？経営における「アート」と「サイエンス」、光文社新書
9. 中島さちこ、革新を生む「アート教育」、日経新聞2010. 8. 12

「あかつき」の見た金星のウラ側

宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所

佐藤 毅彦

1. はじめに

太陽系第2惑星の金星は、大きさ・質量ともに地球と似ており（表1）、しばしば「地球の双子星」と呼ばれる。公転軌道半径が地球の7割ほどでこれも極端には違わないから、そこに「地球と類似の環境」が想像されていた時代もあった。しかし惑星探査の時代は、むしろ「地球とまったく異なる環境」を浮かび上がらせることとなった。マリナー2号（米）は1962年のフライバイ時に、金星地表が400℃を超える高温であることを発見したし、ヴェネラ4号（旧ソ）は1967年に金星大気中を降下し、その膨大な大気の90%以上がCO₂であることを明らかにした。

さらに表1に見るように、固体惑星としての金星は自転が極めてゆっくり（243地球日を要する）であり、しかも地球とは逆の西向きに自転している。このゆっくり自転する地面の上を60倍の速さ（4地球日程度）で追い越してゆく大気の流れは、1950年代にアマチュア天文家により発見され、1974年にマリナー10号（米）が金星フライバイ時に連続画像を得て、確定的となった。この大気の流れは「スーパーローテーション」と名付けられ、金星全球を覆う雲層の最上部（地面から高さ約70km）でその風速は最大の約100m/sにも達する。

「宵の明星・明けの明星」といった呼び名や英語名のVenusなど優美なイメージの惑星であるが、金星探査の歴史はその「ウラの顔」を見つけては驚くことの繰り返しである。日本の金星探査機「あかつき」がどのようなウラ側を発見したかを、紹介してゆく。

2. 「あかつき」金星探査ミッションの概要

まずはミッション概要を簡単に説明する。上で述べたように、金星探査は過去に多く行われているが、それらに伍して「あかつき」をユニークなミッションとしている理由は、それが「金星気象に特化した」ものだという点である。金星に限らず、火星も木星も、過去の探査でその惑星の気象に特化したものはひとつもなかった。「あかつき」の注力するターゲットはもちろん「金星のスーパーローテーショ



図1：宇宙から見た地球と金星

表1：金星と地球の比較

	金星	地球
赤道半径 (km)	6050	6380
質量 (10 ²⁴ kg)	4.87	5.97
平均密度 (g cm ⁻³)	5.24	5.52
太陽からの距離 (10 ⁸ km)	1.08	1.50
自転周期 (地球日)	243.0	1.00
公転周期 (地球年)	0.615	1.00
大気主成分	CO ₂ (96.5%)	N ₂ (78.1%), O ₂ (20.9%)
地表気圧 (bar)	92.1	1.013
地表温度 (K)	735	290
アルベド	0.78	0.30
固有磁場 (nT)	未検出	5 × 10 ⁴

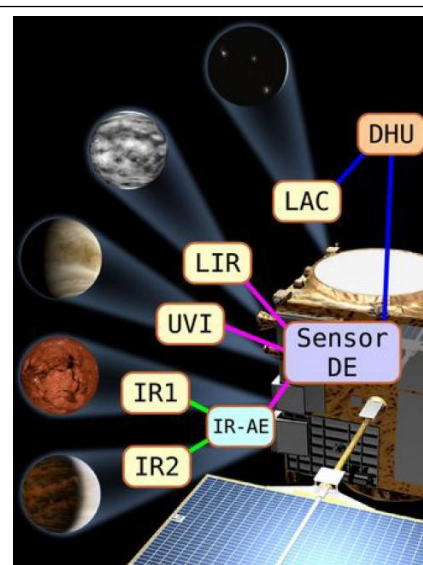
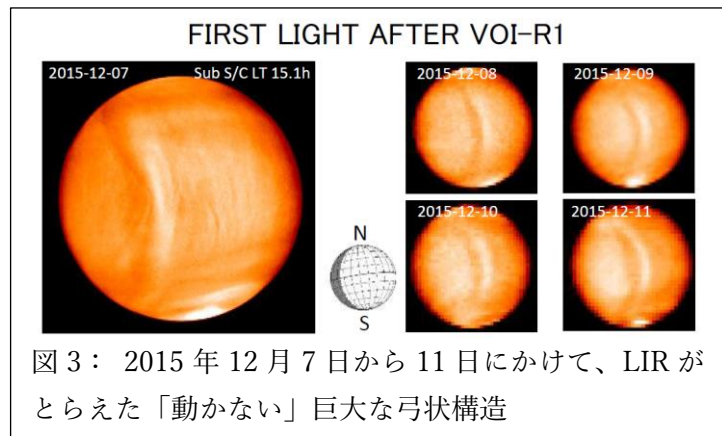


図2：あかつき金星探査機と5台の搭載カメラ群

ン」であるが、その理解を通じて（地球に限定されない汎用的な意味での）「惑星気象学」という学問分野を打ち立てる、これがミッションの究極的目標である。

そのような目標を達成するため「あかつき」は、5 台の観測カメラと 1 台の電波観測用高安定発振器を搭載科学機器として（図 2）、2010 年 5 月 21 日早朝に種子島宇宙センターから H-IIA 17 号機により打ち上げられた。金星までの航路は順調であったが、同年 12 月 7 日の金星周回軌道投入に失敗（推進系トラブルでメインエンジンを破損）、5 年にわたり太陽を周回する「人工惑星」となった。そして 2015 年 12 月 7 日、二度目の挑戦で金星周回軌道入りを果たし、日本初の惑星周回機となったのである。

3. 巨大な弓状構造（重力波）の発見
周回軌道入りの直後、UVI（紫外イメージャ）、IR1（ $1\mu\text{m}$ 近赤外カメラ）、LIR（長波赤外線カメラ）の 3 台はいっせいに金星の画像を取得した。そして、LIR が捉えたものはまさに金星とっておきのウラの顔、巨大な弓状構造だったのである（図 3）。



スーパーローテーションは自転と同じ向き、すなわち東→西への高速大気流であるが、この構造は南北へ弓状に 1 万 km ほどにもわたり広がる「度肝を抜く」ものであった。しかも、翌 8 日から 11 日にかけて「動かず」同じ場所にとどまっていたのである。これにはミッションの全メンバーも心底驚かされた。のちに詳細な解析を行ったところ、この弓状構造は固体惑星の回転と同期していて、弓の中心点真下にはアフロディーテと呼ばれる赤道地方で最も大きな台地（最大標高 5 km 程度）が位置していた。つまり私たちの身近でならば、川の流れの中に発生する「動かない」渦（直下の川底にある凹凸に起因）に似て、山岳地形に起因し大気中を上向きに伝わる重力波がこれを引き起こしていると考えられる。

追調査はさらに興味深い事実を示した。この構造は「いつもある」わけではなく、その地形（上記ではアフロディーテ）が金星の午後から夕方になると波立つように現れ、そして夜に入ると速やかに消えてゆく。そしてその消長は、金星の一日毎に繰り返されるものだったのである。ということは、2015 年 12 月 7 日にあの巨大な弓状構造が最も発達した姿が「あかつき」カメラの初撮像時に現れたのは多分に幸運があったからで、「女神の微笑み」を思わざるを得ない。

4. 赤道ジェットの見え

検出器の冷却を必要とする IR2（ $2\mu\text{m}$ 近赤外

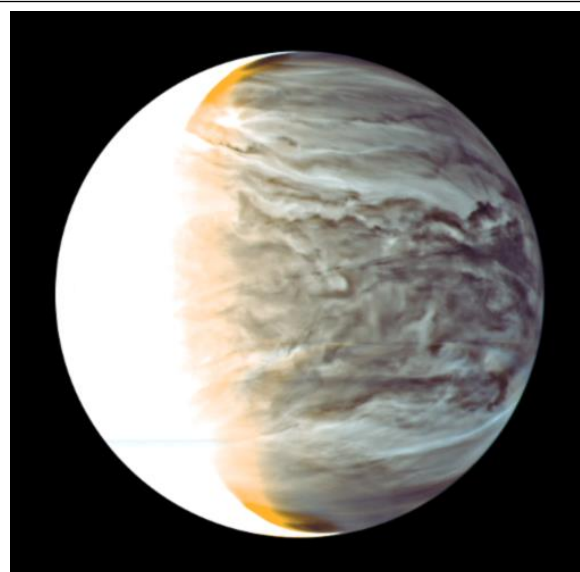


図 4：IR2 カメラによる複雑な雲の濃淡模様（2016 年 3 月 25 日、波長 $2.26+1.735\mu\text{m}$ ）

カメラ)は少し遅れて観測を開始、金星夜側の詳細観測に威力を発揮した(図4)。この波長では金星の分厚いCO₂大気の吸収を免れた熱赤外線が宇宙空間へ漏れ出し、その途中にある雲の濃淡ムラをシルエットとして映し出すのである。したがって画像の明るい(暗い)ところは相対的に雲が薄い(濃い)ことを意味する。こうした雲模

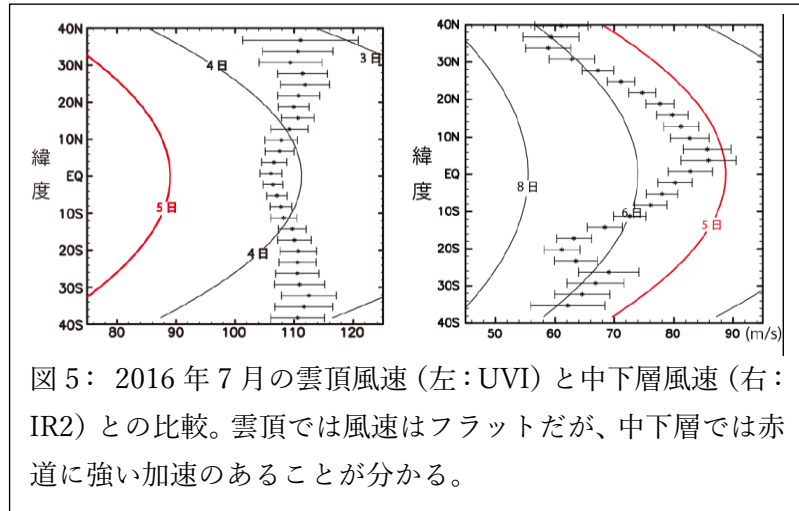


図5：2016年7月の雲頂風速(左：UVI)と中下層風速(右：IR2)との比較。雲頂では風速はフラットだが、中下層では赤道に強い加速のあることが分かる。

様を時間追跡し、昼間側で見える雲頂より15~20 kmほど深い大気の運動を精密に調べた。

本来この高度におけるスーパーローテーションは雲頂のそれより遅く、60 m/s程度の風速で安定しているものと考えられていた。しかし、IR2の2016年7月~8月のデータでは赤道をはさむ南北15度ほどの領域で90 m/sにも達する高速の流れを発見。これを赤道ジェットと名付けたのである(図5)。面白いことにこのようなジェット構造は、同じIR2による2016年3月観測では見えていなかったし、欧州のVenus Expressの2007年~2008年データの中にも見つけることはできない。常時あるのではなく、突発的に現れるもののようである。

角運動量の保存という考え方にしたがえば、自転軸からの距離が遠い赤道で遅く、自転軸に近づく中緯度・高緯度で流れが速くなる方が自然である。したがって、それと逆の速度分布を示すということは、何らか積極的に赤道の大気を加速するメカニズムが必要だということになる。その特定はまだであるが、この「ウラの顔」もまたスーパーローテーションの生成・維持に関わる重要な手がかりと考えている。

5. 数値計算の実力発揮！

IR2による金星画像(図4)は複雑すぎて手に負えないような印象があるが、その中の特徴的な構造をコンピュータ上で再現することに、「あかつき」の数値計算チームは成功した。北半球では右下がり、南半球では右上がりになっている明るいストリーク(条)構造、これに着目した研究成果である。チームは、地球シミュレータというスパコンと、その上で走る計算コードAFES

(Atmospheric GCM for the Earth Simulator)を金星大気向けにチューンし大気運動を計算。中緯度にIR2画像のストリークに類似した「幅の狭い下降流(雲が晴れると考えられる)領域」が発生することを見つけたのである(図6)。

このストリークの発生メカニズムには、赤道ロスビー波(高度65 km)と、傾圧不安定による高緯度の東西

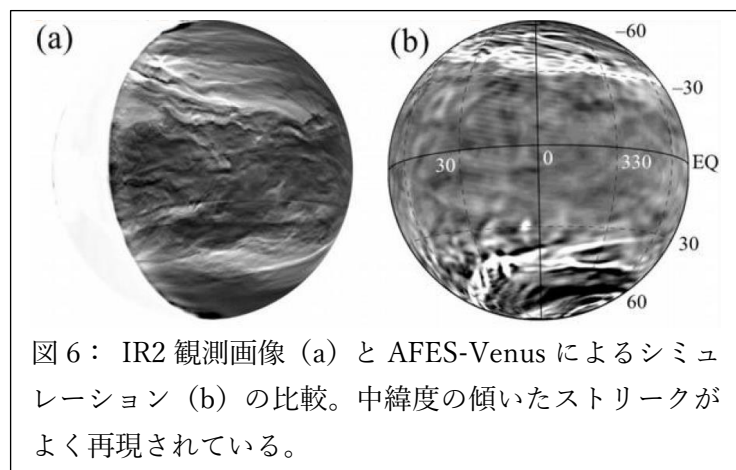


図6：IR2観測画像(a)とAFES-Venusによるシミュレーション(b)の比較。中緯度の傾いたストリークがよく再現されている。

風ジェットとが関係して、その結果として筋状の下降流域が生み出されることが分かった。さらに、赤道ケルビン波（高度 55 km）が上層のロスビー波と結合することにより、南北半球の対称構造を維持させているらしい。面白いことに、これらは地球大気中でもさまざまな登場する役者たちである。ということは、地球とは違うと思っていた金星気象には思いのほか地球との共通点が少なくないわけで、これもまたやはりウラの顔というべきであろう。

6. じっくり取り組む「スーパーローテーション」

研究には「ビックリ」するフェーズと、「じっくり」腰を落ち着けて取り組むフェーズがある。「あかつき」の目指す気象学もちろんそうであり、後者の「地道に観測データを積み重ね、それをつぶさに解析し結果を得る」作業が続けられている。紙数の関係によりここでは詳細は延べないが、「熱潮汐波が大気下方へ伝搬している可能性の示唆」（2018 年 12 月 7 日、JAXA 記者説明会）、「熱潮汐波による温度場や速度場の全球構造の解明」（2019 年 11 月 19 日、JAXA 記者説明会）など、着実に重要情報を積み重ねてきている。

7. 一瞬のサプライズ「雷発光」を求めて

金星にも「雷」はあるのか？これは長年にわたり論争の続いているテーマであり、それはひとえに決定打的な観測データがないためである。「あかつき」搭載の LAC（雷・大気光カメラ）は高速サンプリング機能をもち、雷発光の立ち上がりから減衰過程まで、そのシグナルの時間変化を記録することができる。ただし微弱光対応の機器であるため、金星のつくる日陰に探査機がすっぽりと入ったときしか観測を行えない。それでも機会をとらえては金星夜面の観測を行っており、2019 年 8 月 6 日までにのべ 81.6 万 [km² 時]のスキャン量に達している。

過去に「金星の雷を観測した」としている研究からは、0.01 [event / 万 km² 時]という発生レートが示唆されている。これが正しいとすれば、LAC のこれまでのスキャン量の中に一発の雷発光が含まれる可能性は 81 %ほどである。したがって、この可能性が 100 %に達しても雷発光を検出できなければ「ない可能性が高まった」「過去に言われていた発生レートより低い」、あるいは「場所や時間帯などの『偏った』発生仕方かも知れない」などの議論をする日が近づいている。それとも、ついに最後(?)のサプライズを金星が用意しているか。LAC による観測は、いまでも続けられている。

8. まとめ

日本初の惑星周回機となった金星探査機「あかつき」。世界の中で見れば金星に到着した順番はかなり遅くなったものの、さまざまな発見を成し遂げてきた。特筆すべきは、世界のミッション提案や検討の中に「あかつき」が与えつつある影響であろう。「あかつき」が目指したものをさらに推し進めようという計画（米国研究者チームの提案）も出てきている。

自然世界にはウラの顔は尽きず、サプライズのひとつひとつがわれわれの科学的知見を増して、発展を後押しするものである。二度の周回軌道投入オペレーションにより残燃料は心細くなってきたが、現在金星を周回する唯一の探査機である「あかつき」を慎重に運用し、ひとつでも多くウラを探ってゆきたい。

参考文献

■ 第1節

- 松田佳久, 「惑星気象学」(東京大学出版会), 2000.
- Marov, M. Ya., and Grinspoon, D. H. “The planet Venus”, Yale Univ. Press, 1998.
- <https://ja.wikipedia.org/wiki/金星>

■ 第2節

- 中村他, 日本惑星科学会誌「遊星人」 25(1), 4-7, 2016.
- 山崎他, 日本惑星科学会誌「遊星人」 19(3), 228-231, 2010.
- [https://ja.wikipedia.org/wiki/あかつき_\(探査機\)](https://ja.wikipedia.org/wiki/あかつき_(探査機))

■ 第3節

- 田口他, 日本惑星科学会誌「遊星人」 25(4), 155-156, 2016.
- Fukuhara, T. et al., Nature Geosciences 10, 85-88, 2017.
- Yamada, T. et al., Earth, Planets and Space 71, 123, 2019.

■ 第4節

- 佐藤他, 日本惑星科学会誌「遊星人」 25(2), 68-71, 2016.
- Horinouchi, T. et al., Nature Geosciences 10, 646-651, 2017.
- Limaye, S. S. et al., Earth, Planets and Space 70, 24, 2018.

■ 第5節

- 檜村他, 日本惑星科学会誌「遊星人」 27(4), 314-319, 2018.
- Kashimura, H. et al., Nature Communications 10, 23, 2019.
- Sugimoto, N. et al., Scientific Reports 7, 9321, 2017.

■ 第6節

- ペラルタ (今村訳), 日本惑星科学会誌「遊星人」 28(1), 77-79, 2019.
- Horinouchi, T. et al., Earth, Planets and Space 70, 10, 2018.
- Imai, M. et al., J. Geophys. 124, doi:10.1029/2019JE006065, 2019.

■ 第7節

- 高橋他, 日本惑星科学会誌「遊星人」, 27(1), 43-45, 2018.
- Lorenz, R. D. et al., Geophys. Res. Lett. 46, 7955-7961, 2019.
- Takahashi, Y. et al., Earth, Planets and Space 70, 88, 2018.

放射光光電子分光を用いた触媒反応メカニズムの解明

マツダ株式会社 技術研究所 國府田 由紀

1. はじめに

環境保護および健康影響の観点から、自動車の排出ガス規制は世界的に年々厳しくなっており、その規制に適合させるために排ガス浄化用触媒は重要な役割を担う。触媒活性種の1つとして用いられるロジウム(Rh)は排ガス成分の1つであるNO浄化に対して有効であることが知られている。その特性を最大限発揮させるためには、排ガス浄化反応における「吸着」過程において、吸着点の電子状態を制御して吸着しやすくすることが必要である。本研究では、Rh酸化状態(電子状態)がNO吸着挙動に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

本研究では、構造的に高性能化に有効なナノ粒子を用いて実験を行った。Rhナノ粒子(Rh NP)は真空蒸発法(He 70 Torr)で作製し¹⁾、サンプルとして表面に自然酸化膜が存在するSiウェハー(110)およびCeO₂を10 nmコーティングしたSiウェハーに蒸着したものを用いた(以下それぞれRh NP/SiO₂/Si, Rh NP/CeO₂/Siと表記)。また粒子径評価のため、別途透過電子顕微鏡(TEM)用グリッドにも蒸着し、TEM観察を行なった。実験は、あいちシンクロトロンBL6N1のX線光電子分光分析(XPS)で行なった(図1)。Rhナノ粒子固着チャンバーをエンドステーションに接続する

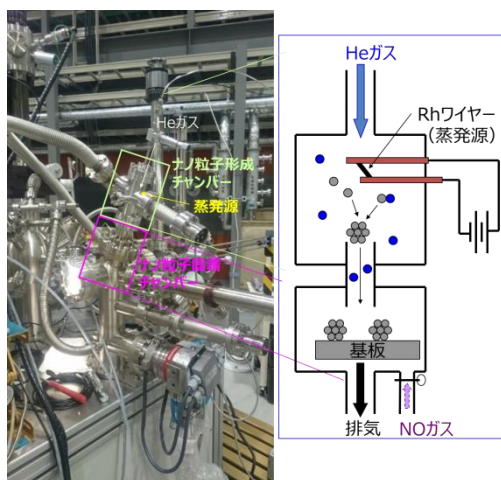


図1 あいちSR BL6N1での真空蒸着装置および概略

ことで、Rh作製後非大気開放での実験が可能となり、Rhナノ粒子表面に生成する酸化膜の影響を排除した評価ができる。Rhの酸化状態は光エネルギー2 KeVでXPS分析し解析を行なった。NO吸着が及ぼすRh酸化状態への影響を調べるため、NOガス(2% in He)ラインをナノ粒子固着チャンバーへ接続し、Rh NP作製後NOガスを暴露し吸着させた。スペクトルはAu 4f_{7/2}(83.95 eV)で補正し、メタルRh, Rh₂O₃, RhO₂ のRh3d_{5/2} スペクトルはそれぞれ307.2 eV, 308.2 eV, 309.5 eVとした。Rh酸化状態の定量はRh3d_{5/2} スペクトルをCASA XPSでピーク分離を行い算出した。

3. Rhナノ粒子の微細構造

蒸着されたRhNPのTEM観察結果を図2に、粒子径分布を図3に示す。Rhは数nmサイズの球状であり、粒子径は1-3.5 nm, 平均粒径は1.8±0.5 nmであった。

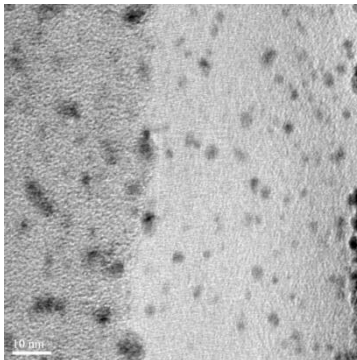


図2 Rhナノ粒子のTEM像

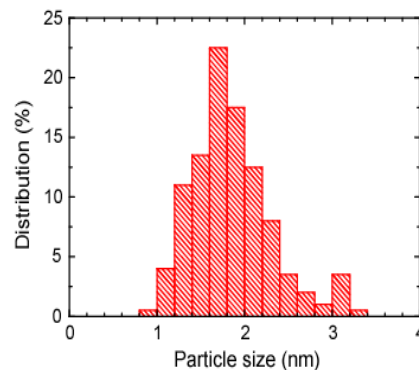


図3 Rhナノ粒子の粒子径分布

4. NO吸着脱離挙動の把握とRhナノ粒子表面状態との相関性解明

RhNP作製後非大気開放下，Rh NP/SiO₂/Siの(a) NO吸着前，(b) NOガス暴露 5 分後および(c) NO+大気混合ガス暴露 5 分後のRh酸化状態をXPSで測定した。図 4 にRh3dスペクトルを，ピーク分離結果（表 1）とともに，また，N1sスペクトルを図 5 に示す。

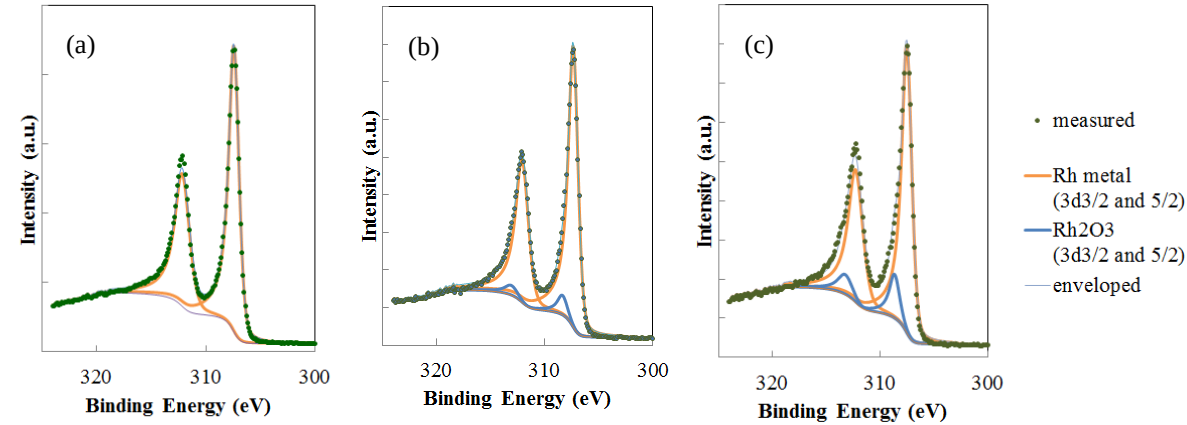


図 4 Rh NP/SiO₂/SiのRh3dスペクトル

(a) NO吸着前，(b) NOガス暴露 5 分後，(c) NO+大気混合ガス暴露 5 分後

表1 Rh酸化状態定量結果

	Rh metal	Rh ₂ O ₃
(a)NO吸着前	100	0
(b)NOガス暴露5分	93	7
(c)NO+大気混合ガス暴露5分	87	13

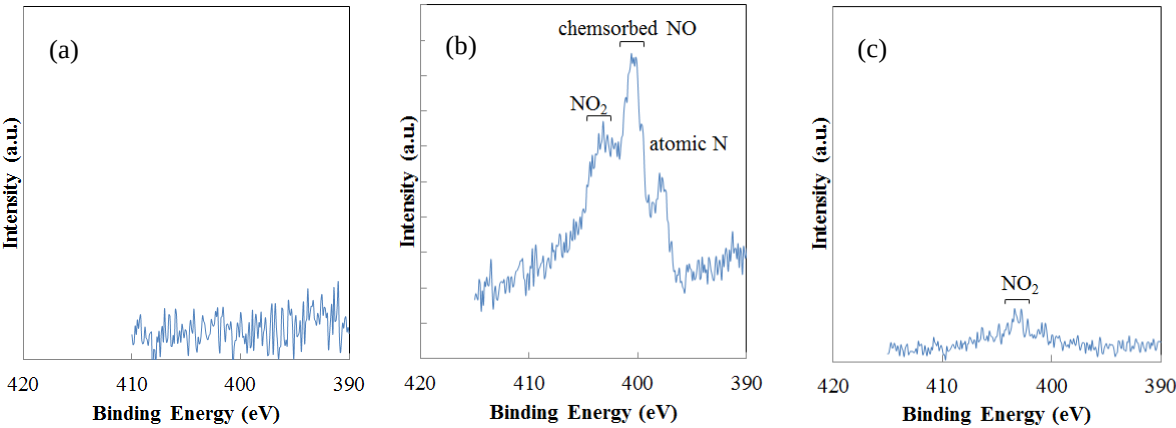


図 5 Rh NP/SiO₂/SiのN1sスペクトル

(a) NO吸着前，(b) NOガス暴露 5 分後，(c) NO+大気混合ガス暴露 5 分後

NO吸着前，Rh NPはメタル状態を維持しており，N種の吸着は見られなかった。NO暴露後はRhNPの最表面が酸化状態へ変化しており，N種としては，原子状N，NO，NO₂の吸着が見られた。また，NOに大気を混入した場合，酸素の影響で最表面の酸化が促進され，また，N種の吸着がほとんど見られないことがわかった。これらの結果から，NOは，①NO分子で吸着，②NOがNとOに乖離する，③乖離したOがNOを酸化しNO₂となる，①～③の反応メカニズムが推定される²⁾。一方，NOとO₂が共存すると酸素が優先的にRh最表面を酸化し，そのためNOが吸着しにくくなっていると推察される（図 6）。

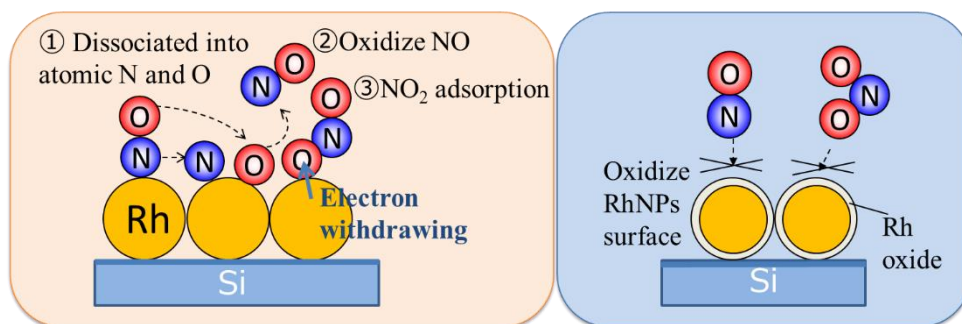


図6 NO吸着・脱離挙動のモデル図

5. サポート剤が及ぼすNO吸着・脱離挙動への影響

次にRh NP/CeO₂/Siを用いてNOガスを5分暴露し、サポート剤がRh酸化状態とNO吸着挙動に及ぼす影響を検討した。図7に(d)Rh NP/CeO₂/SiのNO吸着前、(e)NOガス暴露後、(f)Rh NP/SiO₂/Si NO暴露後のRh3dスペクトルをRh酸化状態定量分析結果(表2)と共に示す。

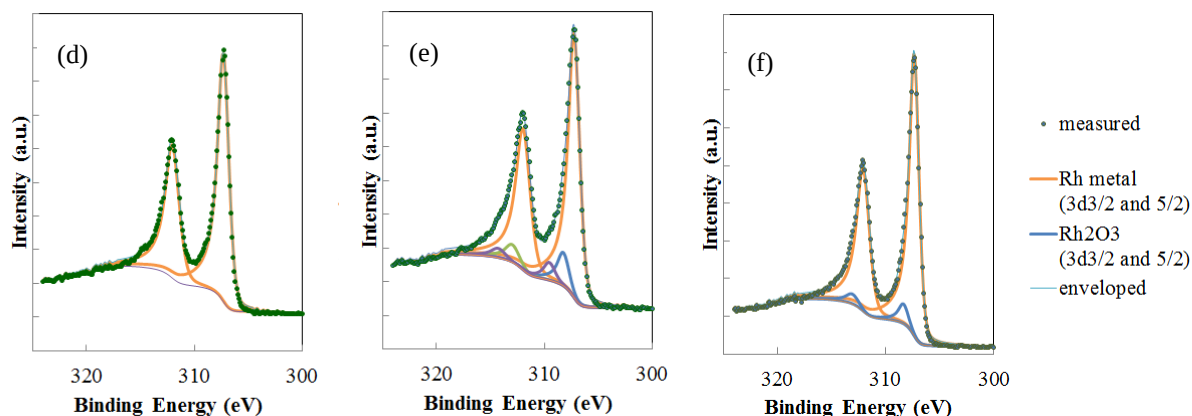


図7 Rh NP/SiO₂/SiとRh NP/CeO₂/SiのRh3dスペクトル

(d) Rh NP/CeO₂/Si NO吸着前、(e) Rh NP/CeO₂/Si NOガス暴露5分後、(f) Rh NP/SiO₂/Si NOガス暴露5分後(再掲)

表2 Rh酸化状態定量結果

	RhNP/SiO ₂ /Si		RhNP/CeO ₂ /Si	
	NO吸着前	NO吸着後	NO吸着前	NO吸着後
Rhメタル	100	93	100	84
Rh ₂ O ₃	0	7	0	11
RhO ₂	0	0	0	5

Rh NP/CeO₂/SiにおいてもRhNP蒸着後はメタル状態であった。NOガス吸着後、Rh NP/SiO₂/Siと同様、Rh NP/CeO₂/Siでも同様に大部分がメタルRhであったが、11%のRh₂O₃と5%のRhO₂が含まれており、Rh NP/SiO₂/Siと比較して高い酸化状態であることが確認された。また、N 1sスペクトルにおいて、Rh NP/SiO₂/Siでは原子状N、吸着NO、吸着NO₂の存在が確認されたが、Rh NP/CeO₂/Siでは、吸着NO、NO₂の存在が確認されたが、原子状Nの存在は認められなかった。

XPS分析結果に対して、NO吸着特性に対するサポート剤の影響を、原子状Nの生成に関わる反応—NO解離反応とサポート剤の酸素によるNの再酸化(図9(b)(e))—に着目し、反応の起こりやすさについて反応エネルギーを、Rh原子4つからなる貴金属クラスターをSiO₂もしくはCeO₂に配置したモデルを使用しDFT計算で評価した³⁾。その結果、Rh₄/SiO₂の方がNO解離反応が進行し

やすく、また、Rh4/CeO₂の方がサポート剤の表面酸素によるN再酸化が進行しやすいという結果が得られ（表3，4），Rh4/CeO₂はRh4/SiO₂と比較して、吸着N原子の存在が抑制されと考えられ、分析結果と一致する傾向を得た。

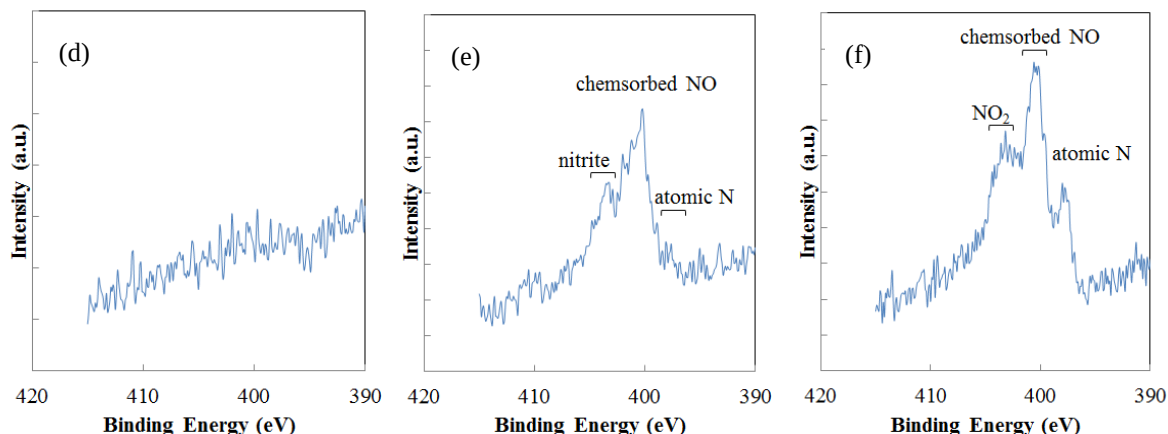


図8 Rh NP/SiO₂/SiとRh NP/CeO₂/SiのN1sスペクトル

(d) Rh NP/CeO₂/Si NO吸着前, (e) Rh NP/CeO₂/Si NOガス暴露5分後, (f) Rh NP/SiO₂/Si NOガス暴露5分後（再掲）

表3 DFTで求めた吸着エネルギーおよび反応エネルギー(b)

sample	adsorbates	total E (Ha)	E(adsorption)/eV	E(NO dissociation)/eV
Rh/SiO ₂	-	-6463.49	-	-1.52
	NO	-6593.54	-1.77	-
	N	-6518.29	-0.42	-
	O	-6538.76	-2.07	-
Rh/CeO ₂	-	-5807.70	-	-1.47
	NO	-5937.72	-1.77	-
	N	-5862.50	-0.40	-
	O	-5882.97	-2.03	-

表4 DFTで求めた反応エネルギー(e)

sample	adsorbates	total E (Ha)	E(NO formation)/eV
Rh/SiO _{2-v0}	NO	-6518.22	2.02
Rh/SiO ₂	N	-6518.29	-
Rh/CeO _{2-v0}	NO	-5862.46	1.08
Rh/CeO ₂	N	-5862.50	-

図9 NO吸着挙動より想定されるNOの反応

導入されたNOに起因する反応

(a) NOの吸着 $\text{Surf} + \text{NO} \rightarrow \text{Surf-NO}$

(b) NO解離 $\text{Surf-NO} \rightarrow \text{Surf-N} + \text{Surf-O}$

(c) NO酸化 $\text{Surf-O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$

サポート剤の格子酸素が関与する反応

(d) 吸着NO+サポート剤表面酸素→吸着NO₂

$\text{Surf-NO} + \text{Surf}(\text{MO}_x) \rightarrow \text{Surf-NO}_2 + \text{Surf}(\text{MO}_{2-v0})$

(e) 吸着N+サポート剤表面酸素→吸着NO

$\text{Surf-N} + \text{Surf}(\text{MO}_x) \rightarrow \text{Surf-NO} + \text{Surf}(\text{MO}_{2-v0})$

6. おわりに

吸着の安定性（各状態のエネルギー）とXPS分析で得られたNO吸着挙動に相関が見られ、分析とモデル計算の相乗効果によりメカニズム解明が精度よく効率的に行えることが示された。今後、本研究を基に触媒材料の電子状態を制御する材料設計を進展させ、環境規制を遵守したより良い商品づくりに反映していく。

参考文献

- 1) S. Yagi, H. Sumida, K. Miura, T. Nomoto, K. Soda, G. Kutluk, H. Namatame, M. Taniguchi, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 2003, 4, 258.
- 2) R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B.S. Mun, H. Kondoh, Surface Science **615**, 33 (2013).
- 3) F. Deushi, A. Ishikawa and H. Nakai, J. Phys. Chem C 2017, **121**, 15272.

ニュースバルにおけるフェムト秒パルスレーザー 同期照射系の開発 ～究極の超短パルス FEL 発振の実現に向けて～

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科
田中義人

はじめに

光科学研究には、光源が重要であることは言うまでもない。20 世紀後半に放射光光源とレーザー光源が出現し、光科学は飛躍的な発展を遂げた。これらの 2 つの光源の最大の特徴は、それぞれ、波長可変性、コヒーレンスにおいて、人工的な制御を可能にしたことと言ってよいだろう。これらの特徴のために、放射光の普及で X 線ビームの利用が身近になり、レーザーで光電場の位相制御が可能になったおかげでモード同期によるサイクル数の少ない超短パルス光が得られるようになった。もし、この独立に発展してきた 2 つの光源の、これら 2 つの特徴を同時に実現できたら、これまでにない短波長でより短い時間幅のパルス光が実現される可能性がある。超短パルス光と物質の相互作用、すなわち、超高速光応答の研究は、より高速な情報処理機能についての基盤であり、最先端科学における最重要課題の一つである。そこで、我々はこの超短パルス光実現を目標として、放射光施設ニュースバルにおいて、発生光の位相制御を行うことによる超短パルス光発生 の原理実証実験を進めている^{1,2)}。この光発生原理³⁾については後ほど「今後の展望」で紹介する。我々が採用した方法は、モード同期レーザーを放射光蓄積リング中の電子バンチに照射して出力光波形を制御するという、レーザーシーディングの手法である。

また、仮に超短パルス光が実現できたとして、これを用いて超高速光応答の時間挙動を観測するためには、この超短パルス光を複数用意して、励起光とプローブ光とした、いわゆるポンプ・プローブ光を行う方法が有効である。超短パルスレーザーで励起して、放射光パルスでプローブしたり、その逆を行ったりすることにより、励起光とは異なる波長帯での高速光学応答を観測することができる。

以上に示した、超短パルス放射光を得るためのレーザーシーディング、および、レーザーと放射光を用いたポンプ・プローブ法を行うためには、パルスレーザーと電子バンチ(あるいは放射光パルス)の時間同期が必須である。そこで我々は、パルス幅数十フェムト秒のチタンサファイアレーザーを放射光施設ニュースバルの実験ホールに導入し、その出力光を蓄積リングの特定の電子バンチに同期させるシステムを開発した。本稿では、精度を含む目指すべき時間同期の条件と、その手法、ならびに、時間同期の評価について報告し、最後に今後の展望について述べる。

1. 放射光とパルスレーザーの時間同期条件

放射光とレーザー光の時間構造は、その繰り返し周波数もパルス持続時間幅も互いに異なるた

め、どのような時間同期を達成させるか、最初に決定しておく必要がある。今回導入した超短パルスレーザーは、モード同期チタンサファイアレーザーで、パルス強度が必要なため再生増幅器付きのシステムである。その出力パルス光の繰り返し周波数は 1 kHz、パルス幅は約 30 fs、波長は 800 nm、パルスエネルギーは約 3 mJ である。一方、ニュースバル蓄積リングの電子バンチ、すなわち放射光の繰り返し周波数は、最大で 499.95 MHz、最小で 2.525 MHz であり、パルス幅は約 80 ps である。以上のパラメータより、繰り返し周波数は 1 kHz で、同期精度は 80 ps と比較して十分高い精度で時間同期させることにした。なお、放射光の繰り返し周波数を低くするためには、メカニカルチョッパーや検出器側に電子ゲートをかける必要があり、そのために蓄積リングのフィリングについてもなるべく低い繰り返し周波数、すなわち、シングルバンチ運転にて運用されることが望ましい。そのため、レーザーパルスもその特定のシングル（電子）バンチに同期させる必要がある。

図 1 に時間同期の概念図を示す。蓄積リング中の白抜きの丸印は、RF バケットを表していて、1 か所だけに電子バンチが存在するシングルバンチ運転をイメージしている。

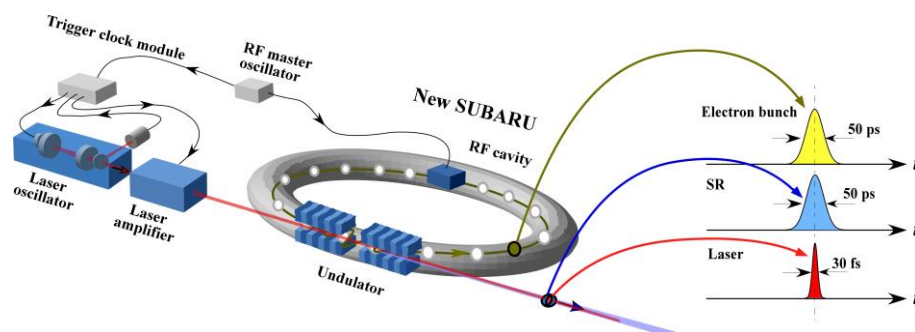


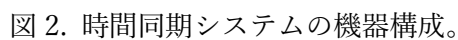
図 1. 超短パルスレーザーとニュースバル蓄積リングの電子バンチ、放射光パルスの時間同期の概念図。

2. 時間同期法

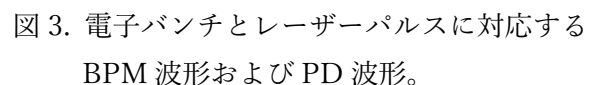
図 1 に示したように、放射光とレーザー光の時間同期をとるためには、放射光蓄積リングの加速空洞(RF cavity)を駆動するタイミングを与える高周波基準信号(RF master oscillator)をレーザー装置に配信し、それにレーザー出力を同期させる方法が一般的である⁴⁾。蓄積リング中の特定のバンチにレーザーを同期させるため、ニュースバルの RF バケット数 198 を考慮し、レーザー増幅器へのトリガーには 198 の整数倍の 1 の周波数に分周した信号を送る。さらに、本研究では既存のモード同期レーザーを共振長等の大きな変更をせずに用いるため、レーザー発振器には約 79.4 MHz の信号、レーザー増幅器には約 1 kHz の信号を送る必要があった。具体的には、ニュースバルの RF 基準信号(499.95 MHz)の周波数を 10/63 にした約 79.4 MHz の信号をレーザー発振器へ送った。また、レーザー増幅器には、この信号の周波数をさらに 1/79200 にすることにより得た約 1 kHz の信号を送った。

時間同期システムの機器構成を図 2 に示す。ニュースバル蓄積リングの内周ほぼ中央に設置されている高周波基準信号発生装置から、約 50 m 長の同軸ケーブルを使用して、超短パルスレーザ

った。大まかな時間遅延は、カウンタの設定で行うが、2 ns (高周波基準信号の周期)より細かい遅延時間の調整については、IQ モジュールを用いて高周波信号の位相を変化させることによって行うことにした。



本研究のテストのため、ニュースバルでシングルバンチ運転を行い、その電子バンチのタイミングを蓄積リング内に組み込まれているビーム位置モニター(BPM)の信号によって観測した。一方、レーザーパルスは、高速の MSM フォトダイオード(PD)により検出した。これらの信号を帯域 16 GHz のオシロスコープ上で観測したときの画面表示を図 3 に示す。赤紫色が電子バンチの BPM 信号、黄色がパルスレーザーの PD 信号である。電子パルス、レーザーパルスの時間幅はそれぞれ、約 80 ps、30 fs であるが、オシロスコープ上では検出器の緩和時間で決まっているパルス幅 1 ns 程度になっている。このオシロスコープではレーザーの立ち上がりの信号部分でトリガーをかけている。レーザーパルスに対して、同期した電子バンチ信号が常に現れることが確認できた。すなわち、設計通り、特定の電子バンチにレーザーパルスが時間同期していることが確認できたことになる。



時間同期精度を評価するために、BPM の波形の立ち下りの部分が時間軸を切る時刻のヒストグラムを得た。図 4(a)が、PD をトリガーにして BPM 信号の立ち下りタイミングのジッターを示したものである。ジッターの半値全幅は約 13 ps である

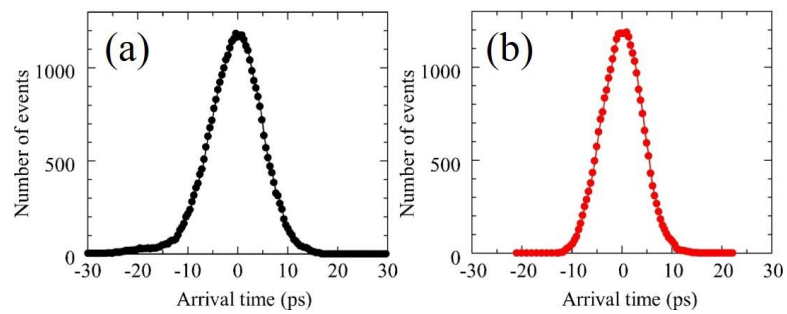


図 4. (a) PD 信号と BPM 信号の間のジッター。
(b) 測定系のジッター。

が、この値にはこのオシロスコープを含む計測系のジッターも含まれている。そこで、PD の信号を分岐させて、一方でトリガーをかけ、もう一方の信号の立ち上がりの時刻のジッターを計測したのが図 4(b)で 10 ps であり、これが測定系のジッターに相当する。これらのヒストグラムを正規分布と仮定して PD 波形-BPM 波形間のジッターを評価すると約 8 ps となる。これは、電子バンチ長に相当する 80 ps より十分小さく、常に電子バンチの中心付近にパルスレーザーを同期照射できることを意味する。

4. 今後の展望

ニュースバルにて、電子バンチとフェムト秒パルスレーザーの時間同期をジッター10 ps 以下の精度で達成することができた。これにより、モード同期レーザーを放射光蓄積リング中の特定の電子バンチのほぼ中心に照射できるようになった。今後は、この技術を用いて BL1 にてレーザーシーディングを行い、超短パルス光発生の実証実験を進めていく予定である。BL1 には、磁場強度に勾配がつけられたアンジュレータ(テーパーアンジュレータ)を 2 台、直列に設置する計画で、この春のシャットダウン中に行われる。以下に超短パルス発生を簡単に紹介する。電子バンチと十数フェムト秒のパルス幅をもつレーザーが同時に一つめのテーパーアンジュレータ中に入射すると、一つの電子バンチ内で不等間隔のエネルギーモジュレーションがかかり、その電子バンチがシケインを通ることによって不等間隔の粗密をもつチャープマイクロバンチが形成される。そのチャープマイクロバンチを 2 つめのテーパーアンジュレータへ入射させると、マイクロバンチは、それぞれチャープ光を発生させるが、マイクロバンチの間隔がチャープ光と同様の規則をもっているため、光電場は単一サイクル分のみ強め合い、それ以外は打ち消し合い消滅することになる。結果、単一サイクルの増幅光が発生するというものである。

また、この単一サイクル光や通常の放射光と、別のフェムト秒・ピコ秒パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ法を用いて、放射光のパルス幅、あるいは同期精度すなわち 10 ps より高い精度で時間分解計測を行うことを目指している。そのため、両パルスの時間間隔（遅延時間）を自由に制御できる計測システムを構築中である。

謝辞

この研究は、兵庫県立大学 H30 年度特色化特別プロジェクト「放射光とレーザーの融合による新しいフォトンサイエンス展開のための同期照射計測系の開発」(代表：田中義人)および科学研究費補助金 基盤研究 A 課題番号 JP18H03691「スリッページ制御による自由電子レーザーの短パルス化」(代表：田中隆次)の助成を受けて遂行されているものである。なお、本研究は兵庫県立大学理学部物質科学科および大学院物質理学研究科の岡部純幸君、小倉弓枝さん、近藤啓介君、国立研究開発法人理化学研究所放射光科学研究センターの田中隆次グループディレクター、貴田祐一郎研究員、金城良太研究員、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所橋本智准教授、宮本修治教授、財団法人高輝度光科学研究センターの富樫格研究員、富澤宏光研究員との共同研究である。

参考文献

- 1) 田中隆次, 貴田祐一郎, 金城良太, 富樫格, 富澤宏光, 橋本智, 宮本修治, 田中義人, ニュースバルにおける単一サイクル自由電子レーザー原理実証実験計画, 日本加速器学会第 15 回年会 (長岡技科大学 2018 年 8 月)
- 2) 田中隆次, ニュースバルシンポジウム 2019 予稿集 pp.31-35.
- 3) T. Tanaka, Phys. Rev. Lett., **114**, 044801 (2015).
- 4) Y. Tanaka, T. Hara, H. Kitamura, T. Ishikawa, Rev. Sci. Instrum., **71**, 1268 (2000).

300GHz 帯進行波管の開発

NEC ネットワーク・センサ株式会社 笠原 明彦

1. はじめに

第5世代通信方式が実用化され2020年の商用開始に向けた実証実験やプレサービスが開始されている。この第5世代通信の大容量、高速、低遅延、同時接続性を活かしたリアルタイム遠隔操作、セキュリティ、ヘルスケア、拡張現実などの新しいサービスの提供が検討されている。このようなサービスが実用化され、一般に普及するためには、第5世代通信の通信容量でも増大する通信トラフィックに対応できなくなっている。そこで、第5世代通信の次の通信技術（Beyond 5G）としてテラヘルツ帯（0.1～3 THz）無線通信に期待が寄せられている。

2019年に開催された世界無線通信会議（WRC19）においては275-450 GHzの周波数帯が固定局及び移動局用途として特定され⁽¹⁾、300 GHz帯においてはBeyond 5G通信技術の研究開発も進められている^(2, 3)。現在、この周波数帯では半導体単体で十分な出力を出すことが出来ていない。しかし、電子管増幅器であればこの周波数帯においても高出力を出すことが期待出来るため進行波管（TWT：Traveling Wave Tube）の利用が検討されている。

従来から当社では、主にHTS（High-throughput satellites）地球局用途の50 GHz帯までのTWT製品を開発している。図1はHTS向けKa帯製品の例である⁽⁴⁾。さらに将来的な大容量化に対応するための100 GHz帯及び300 GHz帯TWTの研究開発を実施している⁽⁵⁾。本稿では、300GHz帯TWT開発の現状について紹介する。



図1. HTS向けKa-Band Helix TWT

2. TWT 及び MEMS 技術

TWT はマイクロ波を増幅する電子管（真空管）の一種であり、小型、軽量、広帯域という特徴から通信やレーダなどの無線システムのほか、最近では ECR イオン源のマイクロ波源などの理化学用途としても利用されている。TWT の基本的な構成は、電子銃、遅波回路、PPM（周期磁界装置：Periodic Permanent Magnets）、コレクタ、RF（無線周波）信号の入出力回路である（図2）。RF 信号は入力部（導波管）から遅波回路（Slow Wave Circuit）に導かれ、電子銃で射出された電子ビームとの相互作用で増幅され、出力部（導波管）から取り出される。

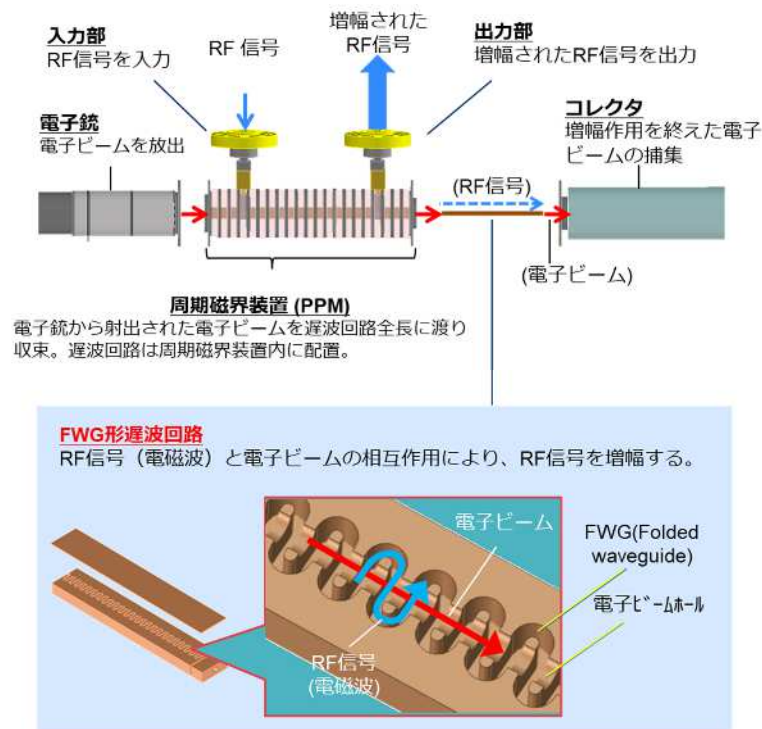


図 2. 300 GHz 帯 TWT の構造及び遅波回路

50 GHz 帯までの TWT の技術を用いて 100 GHz 帯以上の TWT を実現しようとした場合に問題となるのが高周波数化に伴う遅波回路の微細化である。従来、主に採用されているらせん状のヘリックス形の遅波回路は、テラヘルツ帯においてその直径が 0.1 mm オーダとなり製造・組立が非常に困難であるため、テラヘルツ帯の TWT では微細構造の実現が可能な FWG 形(FWG: Folded Wave Guide)の遅波回路を採用して開発を行っている。FWG 形遅波回路は構造がシンプルなため、100 GHz 帯では精密な機械加工技術を使って製作が可能であるが、さらに微細化した場合でもフォトリソグラフィを使ったプロセスで作製が可能である。この FWG 形遅波回路を使って RF 信号との相互作用を効率的に行うためには寸法精度の管理が重要となる。そこで、300 GHz 帯 FWG 形遅波回路を製作するために MEMS（マイクロマシン）製造技術の一つである X 線 LIGA（Lithographie Galvanoformung Abformung）技術を応用した製造技術を開発した。このプロセスは深堀プロセスであり、かつ μm オーダーの精度で数十 mm 長の遅波回路を製作できるため FWG 形遅波回路の製作に適している。有機マスクの管理を厳しくすることにより寸法のばらつき（残差）を抑えることにより精度を確保している（図 3）。

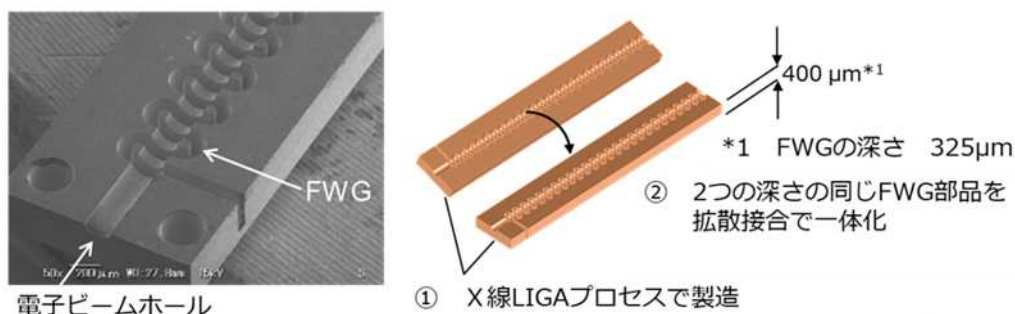


図 3. X 線 LIGA による試作 FWG 形遅波回路

3. 300 GHz 帯 TWT の試作

図 4 は試作した 300 GHz 帯 TWT をネットワークアナライザに接続した状態である。TWT 全長は約 15cm である。

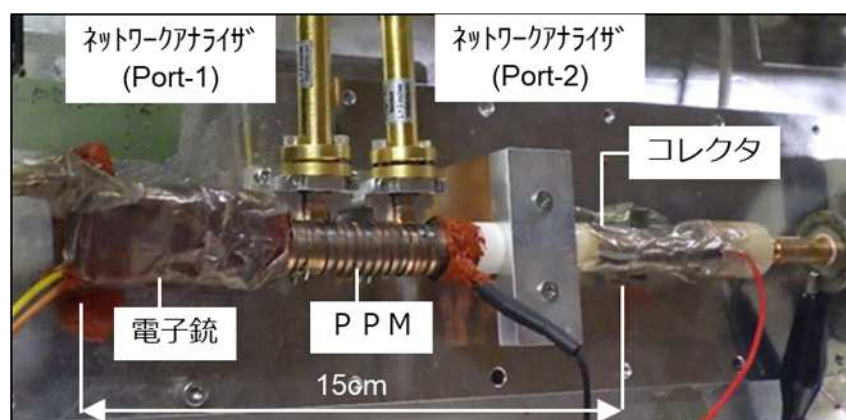


図 4. 300 GHz 帯 TWT の測定評価

図 5 はパルス動作時の同期電圧 (E_{FWG}) を 12.5~14.0 kV まで変化させた際の利得のグラフである。 E_{FWG} により高い利得が得られる周波数が変化するのは、 E_{FWG} を変化させることで電子ビームの速度が変化し同期する回路波の周波数が変化するためである。図 5 より利得の最大値は 265 GHz で+15 dB であったが連続動作時の利得は+5 dB 程度であった。これは伝送実験の都合上、280 GHz 付近で再調整したためであるが、265 GHz 付近で調整すればさらに利得の低下量は少なくなる。図 5 では同期点を高周波側に動かすと、利得が得られる周波数帯域は次第に広がる。これは、広い周波数帯にわたって回路波の位相速度が一定に保たれ電子ビームとの同期関係を維持できるためであるが、結合が弱まり利得が低下する傾向になる。

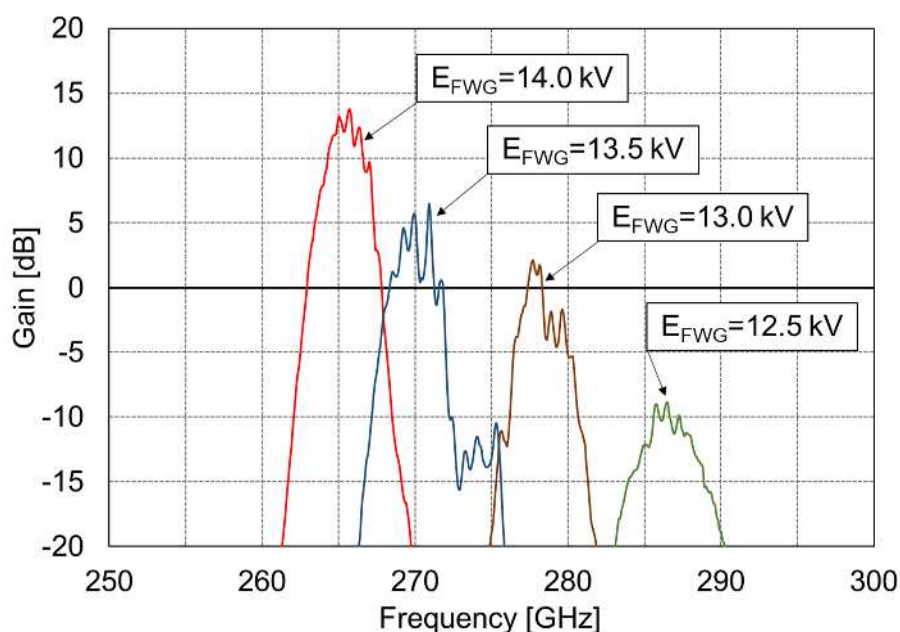


図 5. 300 GHz 帯 TWT の増幅特性 (パルス動作)

4. 高性能化への課題

TWT のゲインを増加させるためには、電子ビーム透過率の改善と高周波損失の低減が必要であるが、損失を増加させる一つの大きな要因は図 3 で示した FWG の工法にある。

FWG 部分の深さの設計値は $650\text{ }\mu\text{m}$ であるが、開発当初は深さ $650\text{ }\mu\text{m}$ にわたり精度よく製造できなかったため、図 3 のように深さが $325\text{ }\mu\text{m}$ の部品を拡散接合により貼り合わせて $650\text{ }\mu\text{m}$ としていた。このような構造では接合時にアライメント誤差が生じる。電磁界シミュレーションによれば、アライメント誤差により FWG 内部の導波路部分に μm オーダーのずれが生じるとゲインは大きく低下する可能性がある。また、拡散接合時に融点付近まで温度を上げていたことで結晶粒が成長し導波路の表面粗度が悪化し通過損失が増加する。

これらの問題を解決するため改良を行った遅波回路が図 6 である。製造プロセスを改善することで、FWG 形遅波回路を中央で分割することはせず、 $650\text{ }\mu\text{m}$ の深さの FWG 部分を一体型で従来と同等の精度で成形している (①)。その上に、薄いトッププレート (②) を従来より結晶粒が成長しにくい低温で接合して完成品とする。これらの改善により接合による FWG 部分のずれが無く、接合時の導波路の表面粗度も従来の $1/10$ 程度に抑制することができた。電子ビームホールは精密機械加工を使用している。現在、図 6 の部品を使った TWT を試作中である。

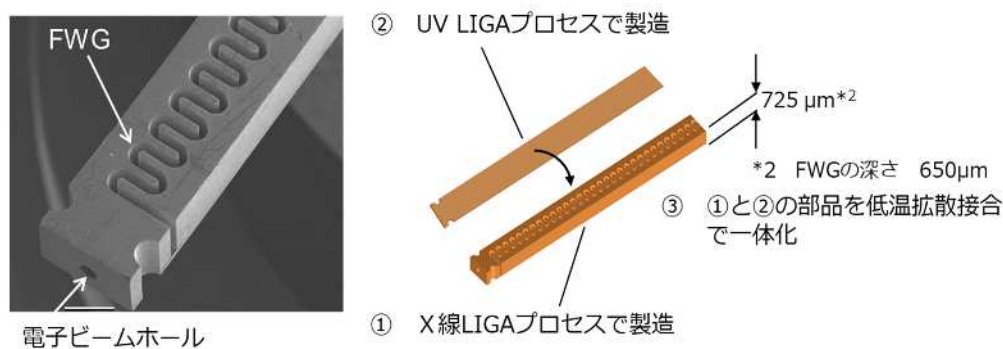


図 6. 改良した FWG 型遅波回路の構造

5. まとめ

本稿では、50 GHz 帯までで蓄積された増幅デバイス技術をベースとした 100 GHz 帯以上の TWT を開発するための研究開発活動の一端について述べた。

現在開発中の 300 GHz 帯 TWT を使用した TPM (テラヘルツ波電力モジュール: Terahertz Power Module) の開発も進めており、ビル間通信等の実証実験を行うと共に、通信用電力モジュールとしての実用化を目指している。

300 GHz 帯 TWT のキーパーツである FWG 形遅波回路は、放射光による X 線 LIGA 技術により μm オーダーの精度での製造が可能になっている。TWT の更なる性能向上のためには、FWG 形遅波回路の電子ビームホールおよびトッププレートを含めた三次元一体化形成が有効であろう。そのためには、ニュースバル内へのマスクアライナーの設置等による X 線露光装置の位置精度の向上を期待している。

謝辞

本稿の開発の一部は、総務省の「電波資源拡大のための研究開発」による委託研究「テラヘルツ波デバイス基盤技術の研究開発－300 GHz 帯増幅器技術－」の一環として実施された。また、X線リソグラフィ技術については株式会社オプトニクス精密に協力頂いた。

参考文献

- (1) https://www.soumu.go.jp/menu_news/s-news/02kiban10_04000074.html
- (2) G. Ducournau, “300GHz RF Front-end,” Workshop on Terahertz end-to-end wireless systems supporting ultra high data Rate applications (ThoR) - THz communications for beyond 5G -, 2019.9.20.
- (3) <https://thorproject.eu/wp-content/uploads/2019/06/ThoR-project-newsletter-2-Jun-2019.pdf>
- (4) 松本大輝、町田哲夫、岡本耕治、“衛星通信用地球局向け Ka 帯 650 Wpeak ヘリックス形 TWT の開発、” 2020 信学総大.
- (5) 増田則夫、関根徳彦、菅野敦、“テラヘルツ帯進行波管増幅器”、信学誌、Vol.101、No.6、pp.561-566、2018 年 6 月.

EUVリソグラフィー用光源開発の現状・課題および今後の展望

PRESENT STATUS & CHALLENGE OF HIGH POWER LPP-EUV SOURCE FOR SEMICONDUCTOR LITHOGRAPHY

*Hakaru Mizoguchi, Hiroaki Nakarai, Tamotsu Abe, Hiroshi Tanaka, Yukio Watanabe,
Tsukasa Hori, Yutaka Shiraishi, Tatsuya Yanagida, Georg Soumagne, Tsuyoshi Yamada
and Takashi Saitou*

Gigaphoton Inc. Hiratsuka facility:

3-25-1 Shinomiya Hiratsuka Kanagawa, 254-8567, JAPAN

Email: hakaru_mizoguchi@gigaphoton.com

ABSTRACT

Gigaphoton develops CO₂-Sn-LPP EUV light source which is the most promising solution as the 13.5 nm high power light source for HVM EUVL. Gigaphoton redefined power target to ≥ 330 W avg. with $-0.05\%/Gp$, $>90\%$ availability. CO₂ laser power upgrade >27 kW, is already successfully demonstrated. CE enhancement condition $>6\%$ is clarified through small experimental device by Thomson scattering measurement. Gigaphoton has demonstrated 365 W (short-term operation) output power by improvement of CO₂ laser and 5.4% conversion efficiency. Our next target is system demonstration of ≥ 330 W operation (long-term operation)

1. Introduction

Since 2002, we have been developing CO₂-Sn-LPP EUV light source which is the most promising solution as the 13.5 nm high power light source for HVM EUVL. Unique and original technologies such as; combination of pulsed CO₂ laser and Sn droplets, dual wavelength laser pulses shooting and mitigation with magnetic field have been developed in Gigaphoton Inc. (Fig.1). We have developed first practical source for HVM; “GL200E”¹⁾ in 2014. We have proven a high average CO₂ laser power of more than 20kW in cooperation with Mitsubishi electric corporation²⁾. Pilot#1 demonstrated HVM capability; EUV power recorded at 111 W average (117 W in burst

stabilized, 95% duty) with 5% conversion efficiency for 22hours operation in October 2016³⁾. Recently we have demonstrated an actual collector mirror reflectivity degradation rate of less than $-0.6\%/Gp$ by using real collector mirror around 125 W (at IF clean) in burst power of more than 10 Billion pulses operation.

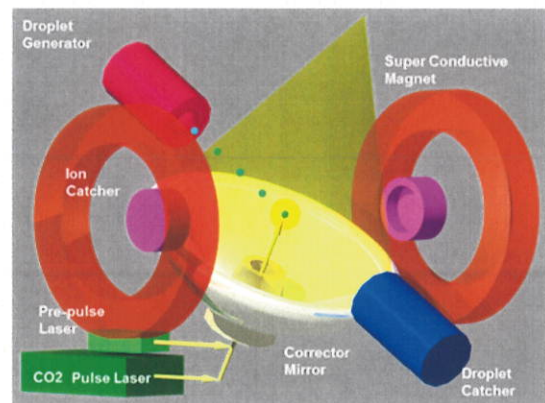


Fig. 1 The concept of EUV light source.

Furthermore, in 2018 ASML reported that they succeeded 250 W operation with a NXE3350 system and achieved 125 WPH throughput not only in laboratory but also at several customer sites¹⁶⁾. Correspondingly, we have recently defined a new target for the EUV source power of more than 330 W. We already started the feasibility study of higher conversion efficiency, higher drive laser power and of the improvement of the capping layer of the collector mirror. We will report the preliminary result of these developments. In this paper we

introduce latest EUV source 125 W level EUV power demonstration on Pilot#1 system.

2. LPP EUV light source system

2.1 System concept

We have chosen the LPP-EUV method because of its high efficiency, power scalability, and spatial freedom around the plasma. Our group has proposed several unique original technologies⁴⁾⁵⁾. The theoretical⁶⁾ and experimental⁷⁾ data have clearly demonstrated that the combination of CO₂ laser and Sn plasma realizes high conversion efficiency (CE). The conceptual structure of the Gigaphoton HVM EUV light source is shown in Fig.1. At first, the Sn droplet target is irradiated with a pre-pulse laser, the Sn droplet is crushed to sub-micron mists and the mists expand. Secondly, after a certain expansion time of the mists, the mists cloud is heated by a pulsed CO₂ laser beam and the cloud is converted to a high temperature plasma with high Sn charge states. Our Sn debris mitigation concept with the magnetic field is simple. Because EUV light is emitted from the Sn plasma, which is mainly composed of Sn ions and electrons, almost all the Sn ions can be trapped in the strong magnetic field. Also, some neutral atoms can be guided and trapped by charge exchange with ions. In reality, however, not all the Sn atoms and ions can be trapped in the magnetic field.⁵⁾ We have investigated behaviors under various conditions to optimize Sn debris mitigation parameters in the compact EUV generation tool (patented).

2.2 Pre-pulse technology⁸⁾⁹⁾

CE of 4.7 % with 20 μ m diameter droplets has been demonstrated by optimizing the pre-pulse laser conditions as shown in Fig.2 (red dot) with small experimental device. These basic studies have contributed to the development of the high-power production machine and to the basic design for further EUV power scaling together with theoretical calculations. This phenomenon is explainable with difference of pre-pulse expansion mechanism of ns-pulse and ps-pulse.

This high CE technology enables 250 W EUV source with 20 kW CO₂ laser.

The amount and the distribution of the Sn neutral atoms after the pre-pulse laser irradiation in a certain magnetic field were observed with the Laser Induced Fluorescence (LIF) method. In case of 10 ps pre-pulse the ionization rate is very high even for low CO₂ pulse energy (Fig3).

2.3 Driver laser System development

We have developed system technology and performed component tests at proto#1 since 2011¹²⁾. A new CO₂ laser amplifier has been developed in cooperation with Mitsubishi Electric supported by NEDO¹³⁾. We have started the construction of the proto#2 system in 2H of 2013. In 2015 we succeeded to demonstrate 20 kW output power with the combination of a pre-amplifier by Mitsubishi Electric, and a CO₂ laser by Trump at the proto #2 test bench ¹⁴⁾. The operation started beginning of 2014. This system achieved 20 kW with 15 ns pulse duration, repetition rate was 100 kHz. We have demonstrated 256 W EUV in burst operation with 95% duty cycle ¹²⁾



Fig.2 Pre-amplifier + 3x main amplifier installation by Mitsubishi Electric.

In 2016 we developed a 20 kW CO₂ driver laser system for the Pilot #1 system (15ns pulse duration, 100kHz repetition rate) composed by one pre-amplifier and three main amplifiers produced by Mitsubishi Electric (Fig.2). The beam profile of the Pilot #1 system is much more symmetrical and homogeneous. This difference makes a difference in conversion efficiency. Pilot #1 system achieved a significant

improvement of the conversion efficiency to between 5.0% and 5.5% CE. We think that this difference in homogeneity is coming from the difference of the excitation schemes of the CO₂ laser¹⁵⁾.

3. Redefinition of EUV power target

3.1 Recent progress of EUV power in market

Since 2012 the speed of EUV power improvement enhanced due to the innovation of light source technologies. One revolution is pre-pulse technology, the other revolution is progress of CO₂ laser power. ASML reported that their NEX3350 system realized 125 WPH with 250 W EUV power in 2018. This means that our 250 W power target is already limited (meaning less) from the point of business.

Therefore, we decided to redefine our power target from 250 W to 330 W (see Table 1). We have increased the power of driver laser (10 kW→ 18 kW), the conversion efficiency (4%→ 6%) and the lifetime of the collector mirror (0.6%/Bpls → 0.05%/Bpls).

Table 1. Redefined target of EUV source, parameters and key technologies

Target	Q4 2018	Under testing	Q4 2019
Average Power	125W	250W	≥330W
Repetition rate	100kHz	100kHz	100kHz
CO ₂ power (energy) at plasma operation with dose ctrl./maximum	10kW/16kJ (100mj/160mj)	18kW/23kJ (180mj/230mj)	18kW/23kJ (180mj/230mj)
CE	4.0%	4.5%	5.5~6%
Technology for high power			
① Beam uniformity at plasma for CE>6%		✓	✓
② Optimization of plasma parameters for CE>6%		✓	✓
③ Upgrade of CO ₂ Laser Power		✓	✓
④ Lifetime Extension of Collector Mirror-0.05%/B pls		✓	✓

3.2 EUV Source: Pilot-1 system

In 2016, we started the operation of Pilot #1 system (Fig.3)³⁾. We upgraded this system by improvement of CO₂ laser system and conversion efficiency in 2019.

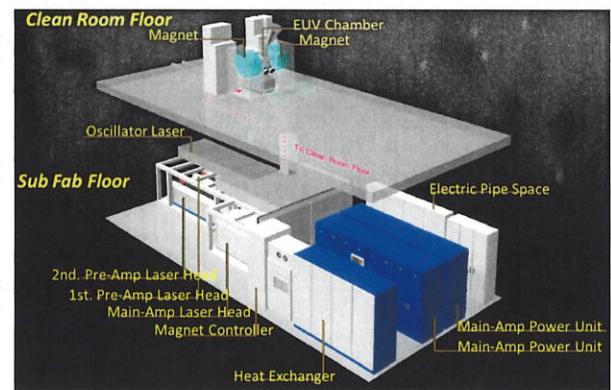


Fig.3 GL200E-Pilot#1

3.3 Improvement of driver laser power

Schematic of 3 axis perpendicular CO₂ laser amplifier made by Mitsubishi electric is shown in Fig.8. One of the most important factors is higher driver laser power. We have improved the maximum power of the driver laser system by improving the optical design between the pre-amplifier and the 3 main amplifiers. Figure 4 shows the output power extension of the driver CO₂ laser system versus the input power. Old maximum CO₂ laser power was around 20 kW. After the improvement new maximum power is 27 kW CO₂ laser power. It was achieved at 400 kW input power of CO₂ laser system.

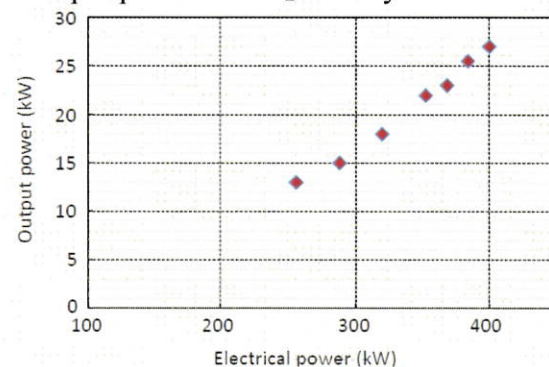


Fig. 4 Improvement of CO₂ laser power.

3.4 Improvement of conversion efficiency

Since 2012 we have used a 1 μm wavelength pico-second laser as pre-pulse laser for higher conversion efficiency operation. In 2015 we started tin plasma measurements with shadowgraph imaging and Thomson scattering in collaboration with Tomita et al¹⁷⁾ (Fig.5).

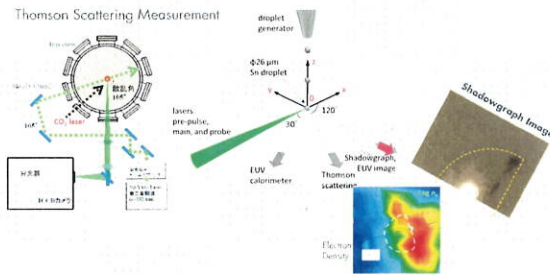


Fig. 5 Thomson scattering measurement system.

3.5 Latest data of EUV Source

One example of the output EUV energy vs. input CO₂ (short-term) is shown in Fig.6. EUV emission data at 230 W and energy stability is also shown in Fig.7. We increased the droplet speed up to 100 m/s to decrease interaction between droplet.

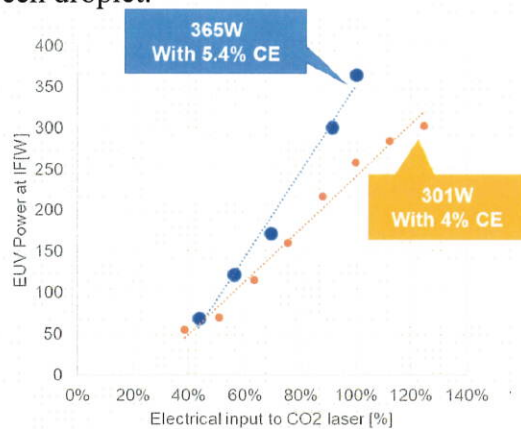


Fig.6 Output EUV energy vs. input CO₂ (short-term).

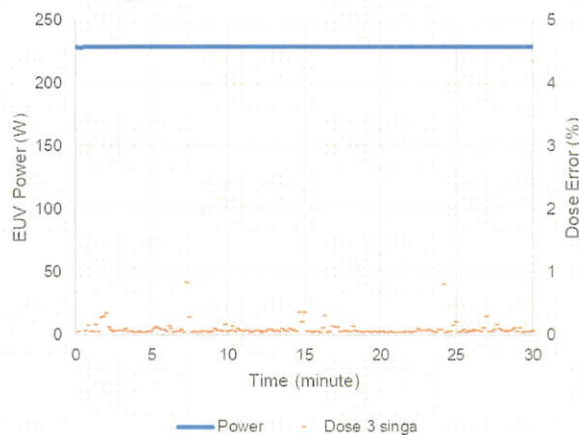


Fig.7. EUV power (230 W) and stability during midterm operation.

4. Mitigation data of collector mirror

4.1 Collector mirror

The diameter is around 400 mm, weight is 22 kg and the collector reflectivity is >48%. The shape of the mirror is an ellipsoid with one focal point at the plasma point and the other focal point at the intermediate focus point. The surface is coated with 50 pairs of Mo/Si layers. The top surface is coated by a capping layer. After the EUV plasma is created, the EUV light is collected by the multilayer mirror.

4.2 Damage of capping layer

The capping layer has an important role to avoid the deposition of tin (Sn). Figure 8 shows significant differences between capping layer materials (A, B, and C). “Material A” shows blistering of the capping layer. “Material B” shows no blistering, but thick deposition of tin. “Material C” shows very good performance wrt. tin deposition. Therefore, we chose “material C” for capping layer. Figure 9 shows the change on thickness of multilayer and capping layer after usage. Thickness of capping layer is reduced after usage because of sputtering of fast Sn ions. 1st layer of Si increased with oxidization of Si.

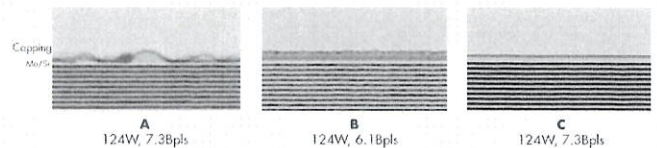


Fig.8 Capping layer comparison (A, B, C).

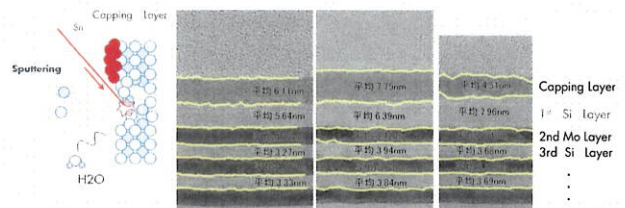


Fig.9 Thickness change of multilayer and capping layer after usage.

4.3 Improvement of capping layer material

We also have been screening the capping layer material in corporation with “New SUBARU” at

Hyogo University¹⁸⁾. We have irradiated several capping layer sample materials and observed the degradation rate of reflectivity at 13.5 nm. Figure 10 shows that layer C performs best.

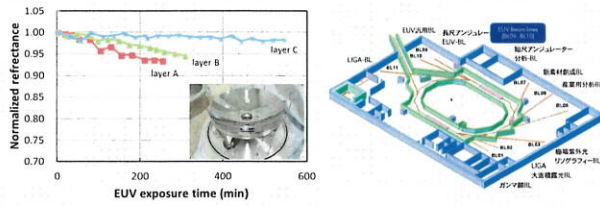


Fig.10 Reflectivity of actual collector mirror.

4.4 Reflectance down of collector mirror

Figure 11 shows the degradation of the reflectance of actual collector mirrors with “material C” capping layer. Blue and red lines show the degradation of the collector mirror at lower power and before the improvement of gas flow on the mirror surface and capping layer materials. This data shows very low degradation rate is realized at actual EUV source operation. Latest data of degradation of reflectance of actual corrector mirror is shown in Fig.11. It shows 0.15% degradation rate was observed under 125 W operation with improved capping layer on the actual C1 mirror.

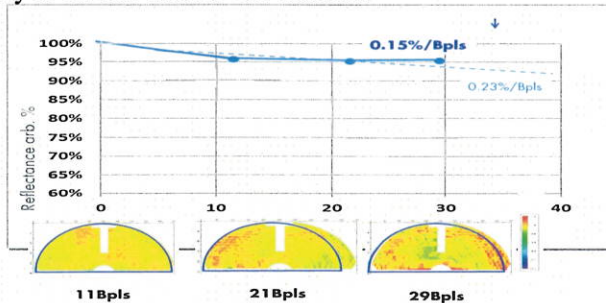


Fig.11 Latest degradation of reflectance of actual corrector mirror.

5. Conclusion

Gigaphoton has developed the Pilot#1 system for HVM EUV lithography. Recently, we redefined the target power to ≥ 330 W to provide higher productivity enabled EUV scanner.

Gigaphoton redefined power target to ≥ 330 W avg. with $-0.05\%/Gpls$, $>90\%$ availability.

CO₂ laser power upgrade >27 kW, is already successfully demonstrated. CE enhancement condition $>6\%$ is clarified through small experimental device by Thomson scattering measurement. Gigaphoton has demonstrated 365 W (short-term operation) output power by improvement of CO₂ laser and 5.4% conversion efficiency. Our next target is system demonstration of ≥ 330 W operation (long-term operation)

6. Acknowledgement

This work was partly supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Japan. We acknowledge their continuous support.

References

- [1] Haku Mizoguchi, Hiroaki Nakarai, Tamotsu Abe, Takeshi Ohta, Krzysztof Nowak, Yasufumi Kawasuji, Hiroshi Tanaka, Yukio Watanabe, Tsukasa Hori, Takeshi Kodama, Yutaka Shiraishi, Tatsuya Yanagida, Tsuyoshi Yamada, Taku Yamazaki, Shinji Okazaki, Takashi Saitou, “Sub-hundred Watt operation demonstration of HVM LPP-EUV source”, Proc. SPIE 9048, (2014)
- [2] Y. Tanino, J. Nishimae, T. Yamamoto, K. Funaoka, T. Tamida, S. Tsuda, S. Fujikawa, (Mitsubishi Electric Corporation) T. Ohta, Y. Kawasuji (Gigaphoton Inc.)” A Driver CO₂ Laser Using Transverse-flow CO₂ Laser Amplifiers”, EUV Symposium 2013, (Oct.6-10.2013, Toyama)
- [3] Haku Mizoguchi, Hiroaki Nakarai, Tamotsu Abe, Krzysztof M Nowak, Yasufumi Kawasuji, Hiroshi Tanaka, Yukio Watanabe, Tsukasa Hori, Takeshi Kodama, Yutaka Shiraishi, Tatsuya Yanagida, Georg Soumagne, Tsuyoshi Yamada, Taku Yamazaki and Takashi Saitou : ” High Power HVM LPP-EUV Source with Long Collector Mirror Lifetime”, EUVL Workshop 2017, (Berkley, 12-15, June, 2017)
- [4] Yoshifumi Ueno, Hideo Hoshino, Tatsuya Ariga, Taisuke Miura, Masaki Nakano, Hiroshi Komori, Georg Soumagne, Akira Endo, Haku Mizoguchi, Akira Sumitani, Koichi Toyoda: ‘Laser produced EUV light source development for HVM’, Proc. SPIE 6517 (2007).
- [5] Haku Mizoguchi, Tamotsu Abe, Yukio Watanabe, Takanobu Ishihara, Takeshi Ohta, Tsukasa Hori, Tatsuya Yanagida, Hitoshi Nagano, Takayuki Yabu, Shinji Nagai, Georg Soumagne, Akihiko Kurosu,

- Krzysztof Nowak, Takashi Suganuma, Masato Moriya, Kouji Kakizaki, Akira Sumitani, Hidenobu Kameda, Hiroaki Nakarai, Junichi Fujimoto: '100W 1st Generation Laser-Produced Plasma light source system for HVM EUV lithography', Proc. SPIE 7969 (2011) 7969-08.
- [6] K. Nishihara, Akira Sasaki, Atsushi Sunahara, Takeshi Nishikawa, "Conversion efficiency of LPP source" EUV Sources for Lithography, Chap. 11, ed. V. Bakshi, SPIE, Bellingham, 2005.
- [7] H. Tanaka, A. Matsumoto, K. Akinaga, A. Takahashi, and T. Okada: 'Comparative study on emission characteristics of extreme ultraviolet radiation from CO₂ and Nd:YAG laser-produced tin plasmas', Appl. Phys. Lett. 87, (2005) 041503.
- [8] Hakaru Mizoguchi, Tamotsu Abe, Yukio Watanabe, Takanobu Ishihara, Takeshi Ohta, Tsukasa Hori, Tatsuya Yanagida, Hitoshi Nagano, Takayuki Yabu, Shinji Nagai, Georg Soumagne, Akihiko Kurosu, Krzysztof Nowak, Takashi Suganuma, Masato Moriya, Kouji Kakizaki, Akira Sumitani, Hidenobu Kameda, Hiroaki Nakarai, Junichi Fujimoto.: 'Characterization and optimization of tin particle mitigation and EUV conversion efficiency in a laser produced plasma EUV light source', Proc. SPIE 7969 (2011) 7969.
- [9] Junichi Fujimoto, Takeshi Ohta, Krzysztof Nowak, Takashi Suganuma, Hidenobu Kameda, Masato Moriya, Toshio Yokoduka, Koji Fujitaka, Akira Sumitani, Hakaru Mizoguchi: 'Development of the reliable 20 kW class pulsed carbon dioxide laser system for LPP EUV light source', Proc. SPIE 7969 (2011) 7969-7699.
- [10] Yoichi Tanino: 'A proposal for an EUV light source using transverse flow CO₂ lasers' (International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography 2012, Oct.1-4.2012, Brussel) 1016.
- [11] Krzysztof M Nowak, Yasufumi Kawasuji, Takeshi Ohta, Takashi Suganuma, Toshio Yokoduka, Hiroaki Nakarai, Taku Yamazaki, Takashi Saito, Hakaru Mizoguchi (Gigaphoton Inc.) Yoichi Tanino, Junichi Nishimae (Mitsubishi Electric co.): 'EUV driver CO₂ laser system using multi-line nano-second pulse high-stability master oscillator for Gigaphoton's EUV LPP system' (Proc. of International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography 2013, Oct.6-10.2013, Toyama).
- [12] Hakaru Mizoguchi, Hiroaki Nakarai, Tamotsu Abe, Takeshi Ohta, Krzysztof M Nowak, Yasufumi Kawasuji, Hiroshi Tanaka, Yukio Watanabe, Tsukasa Hori, Takeshi Kodama, Yutaka Shiraishi, Tatsuya Yanagida, Georg Soumagne, Tsuyoshi Yamada, Taku Yamazaki, Shinji Okazaki and Takashi Saitou: "Update of one hundred watt HVM LPP-EUV source performance" 2015 EUVL Symposium (5-7 October 2015, Maastricht, Netherlands)
- [13] Koji Yasui, Naoyuki Nakamura, Jun-ichi Nishimae, Masashi Naruse, Kazuo Sugihara, Masato Matsubara, "Stable and scalable CO₂ laser drivers for high-volume-manufacturing extreme ultraviolet lithography applications" 2016 EUVL symposium (24-26, Oct.2016, Hiroshima, Japan)
- [14] Hakaru Mizoguchi, Hiroaki Nakarai, Tamotsu Abe, Krzysztof M. Nowak, Yasufumi Kawasuji, Hiroshi Tanaka, Yukio Watanabe, Tsukasa Hori, Takeshi Kodama, Yutaka Shiraishi, Tatsuya Yanagida, Tsuyoshi Yamada, Taku Yamazaki, Shinji Okazaki, Takashi Saitou: "Performance of new high-power HVM LPP-EUV source" Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VII, Proc. SPIE 9776 (2016)
- [15] Hakaru Mizoguchi, Hiroaki Nakarai, Tamotsu Abe, Krzysztof M. Nowak, Yasufumi Kawasuji, Hiroshi Tanaka, Yukio Watanabe, Tsukasa Hori, Takeshi Kodama, Yutaka Shiraishi, Tatsuya Yanagida, Tsuyoshi Yamada, Taku Yamazaki, Shinji Okazaki, Takashi Saitou.: "Performance of 250W High Power HVM LPP-EUV Source", Proc. SPIE 10143, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VIII (2017)
- [16] Michael Purvis, Igor Fomenkov, Alexander Schafgans, Mike Vargas, Spencer Rich, Yezheng Tao, Slava Rokitski, Melchior Mulder, Erik Buurman, Michael Kats, Jayson Stewart, Andrew LaForge, Chirag Rajyaguru, Georgiy Vaschenko, Alex Ershov, Robert Rafac, Mathew Abraham, David Brandt, Daniel Brown: "Industrialization of a robust EUV source for high-volume manufacturing and power scaling beyond 250 W" Proc. SPIE. 10583, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography IX (2018)
- [17] Kentaro Tomita, Yuta Sato, Syouichi Tsukiyama, Toshiaki Eguchi, Kiichiro Uchino (Kyushu Univ.) Kouichiro Kouge, Hiroaki Tomuro, Tatsuya Yanagida, Yasunori Wada, Masahito Kunishima, Georg Soumagne, Takeshi Kodama, Hakaru Mizoguchi (Gigaphoton Inc.), Atsushi Sunahara and Katsunobu Nishihara (Osaka Univ.), "Time-resolved two-dimensional profiles of electron density and temperature of laser-produced tin plasmas for extreme-ultraviolet lithography light sources" Scientific Reports [www.nature.com/scientificreports] (2017)
- [18] Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, "Reflectance measurement of EUV mirrors with s- and p-polarized light using polarization control units" SPIE 10809: Extreme Ultraviolet Lithography IX (2018)

光通信用石英系ガラスへの放射光照射と屈折率制御

神戸大大学院工学研究科

森脇和幸

1. はじめに

現在、光通信は社会のインフラとして非常に重要であるが、その中に各種の光部品が使われる。光ファイバーの他に、光導波路部品¹⁾が特に重要であるが、その中に、光グレーティング素子^{2,3)}も応用範囲が広い。その応用として、波長フィルタ素子・分散補償素子・外部共振器・光学センサ等が期待される。光グレーティング³⁾は、光ファイバコア (GeO₂ 添加 SiO₂ ガラス) に紫外線 (主にエキシマレーザによる) を照射して屈折率を増加させる光誘起屈折率変化^{4,5)}を利用している。屈折率変化量としては、10⁻⁴程度の変化が一般的であるが、より高く、効率よく屈折率変化の得られる技術が望まれる。同じ屈折率変化でも、短時間で得られることは将来の産業応用時に死活的と言える。

以下では、この屈折率制御に放射光を利用する試みについて紹介する。高屈折率変化の誘起や、そのメカニズム解明を目指して、石英系ガラス膜への放射光照射を行っている。そして放射光照射後の試料について、屈折率測定、AFM 観察、光吸収測定、XPS 測定を行い、またエッチングによる屈折率等の深さ分布も調べている。

2. 実験方法

放射光照射試料として、屈折率測定用に、Si 基板上の熱酸化 SiO₂ 膜、光吸収測定用に、熔融石英基板を用いた。熱酸化 SiO₂ 膜の厚みは、主に 0.5 μ m のものを用いた。放射光照射は、ニュースバル BL6 と BL7 で行い、主に用いた BL7 のアンジュレーター放射光 (UR) 照射では、多層膜分光器導入前と導入後の実験を比較している。蓄積リングエネルギーは、全て 1GeV であった。また、試料の一部をマスクでカバーしてやることにより非照射部分を作り、それぞれの屈折率の比較ができるよう

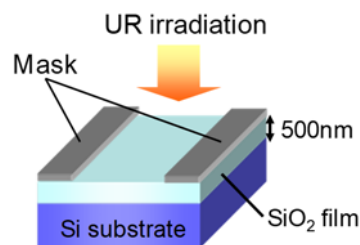


図1 放射光照射時の試料模式図

にした (図1 参照)。屈折率測定を行う場合は Si 基板上の SiO₂ 膜試料を用い、ガラス表面と基板界面からの反射干渉光を分光測定し、屈折率を算出した。この測定にはヤーマン製 FilmTek1000 を用いた。また、光吸収測定時には、熔融石英基板を用いた。深さ分析をする場合は、試料を反応性イオンエッチング (RIE) によってエッチングし、エッチング後の膜厚毎に屈折率測定を行った。他に、AFM (原子間力顕微鏡)、XPS (X 線光電子分光)、吸光度測定を行った。

3. アンジュレーター放射光 (分光器無) 照射による SiO₂ 膜の屈折率変化

UR 照射時に、多層膜分光器が無い場合について、屈折率を測定した。図2はドーズ量 500mA・h 照射後の Si 基板上熱酸化 SiO₂ 膜の屈折率測定結果である。図2のように、どのピークエネルギー

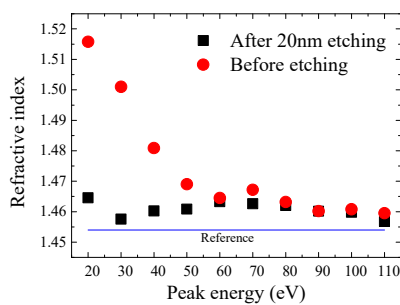


図 2 UR（分光器無）照射後 SiO₂ 膜のピークエネルギー毎の屈折率変化

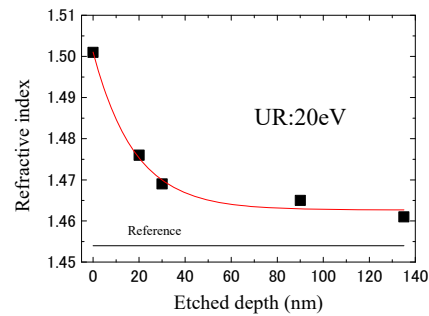


図 3 UR（分光器無）照射後 SiO₂ 膜の、エッチング深さ毎の屈折率変化

でも屈折率は上昇し、特に比較的低ピークエネルギーで大きく上昇している。しかし、この屈折率変化は深さ分布が大きく、数十 nm のエッチングで、図 2 や 3 のように大きく屈折率が低下した。

そこで、この試料を XPS により表面分析した。また XPS は、エッチングしながらの深さ方向分析を含めて行った。その結果が図 4 で、SiO₂ と記した通常の Si-O 結合の他に、Si と記した Si-Si 結合（還元層）のピークが見られた。更に、エッチングしながら XPS の Si-Si ピークを観測すると、10nm 程度エッチングするとこのピークはなくなり、表面還元層が浅い事がわかった（図 4）。この還元層が大きな屈折率変化をもたらしていると考えられる。ただ、図 2 と 3 を見ると、特に低エネルギーでこの還元層の生成が見られるものの、他の高エネルギー側でも、一定の屈折率上昇が見られる。すなわち、この還元層の生成^{6,7)}以外に、屈折率の上昇要因があることが推察される。

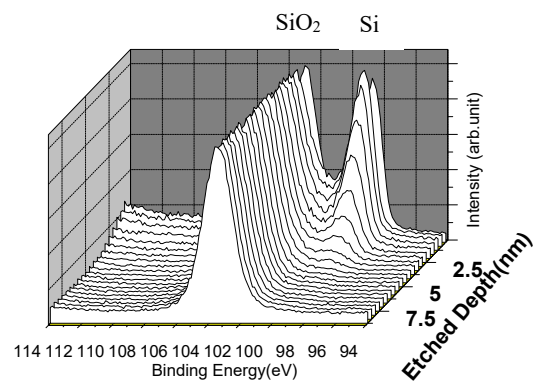


図 4 UR（分光器無）照射後 SiO₂ 膜の XPS 深さ分析

この表面還元層について調べるため、AFM による表面構造の観察を行った。表面還元層のある試料のみ、図 5 のような 10nm 程度の凸構造が分散して見られた。この凸部分は、XPS 装置内で 10nm 程度エッチングすることによって見られなくなり、また還元層のない試料では見られない。すなわち、この凸構造が表面還元部分で、均一膜構造でない可能性がある。

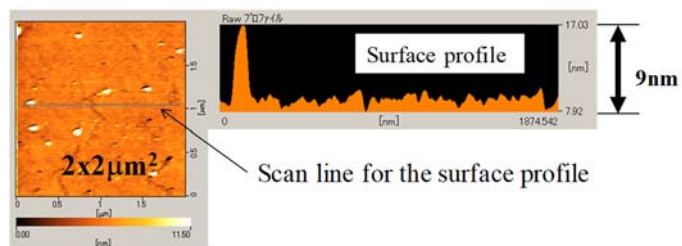


図 5 UR（分光器無）照射後 SiO₂ 膜の表面 AFM 像と線分析プロファイル

4. アンジュレーター放射光（分光器有）照射による SiO₂ 膜の屈折率変化

次に、分光器の有る場合で、UR 照射を行った SiO₂ 膜や石英基板について、分析を行った。まず、XPS 測定により、分光器無しの場合で見られた表面還元（Si-Si 結合）がまったく観察されなかった。図 6 は、比較的還元効果が大いだと想定される低ピークエネルギーの 80eV（照射可能な最小エネルギー）の結果である。同条件で、分光器無しの場合と比べて、まったく還元のピークは見られなかった。ドーズ量を 2000mA・h まで増やして測定したが、図 7 のように、まったく還

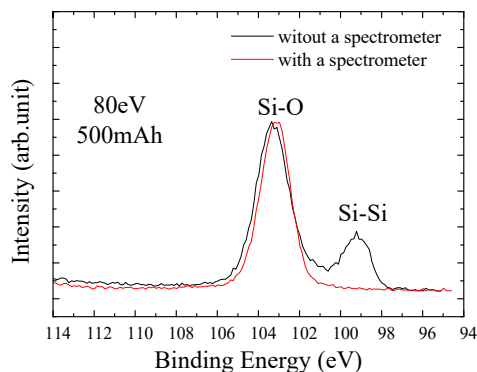


図 6 分光器の有無で比較した UR 照射後 SiO₂ 膜の XPS 測定結果

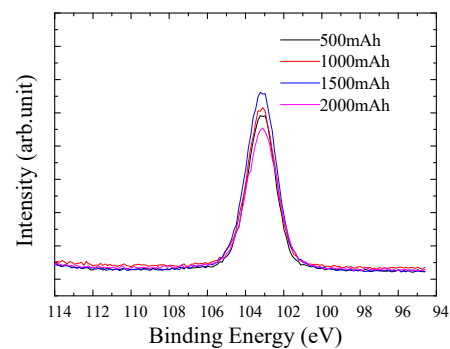


図 7 ドーズ量を変えた UR（分光器有）照射後 SiO₂ 膜の XPS 測定結果

元ピークは見られなかった。分光器の有る場合で、このように還元層は生成されなくても、以前より低めながらも屈折率の上昇はみられた。ドーズ量を変えて、測定した結果が図 8 で、ドーズ量の増加に従って、屈折率も増加し、500 mA・h 程度では飽和傾向も見られた。

これらの屈折率測定については、以前より小さな変化になるので、測定に関しては、以下のように精度を上げる工夫をした。電磁波の電界は、 E_0 電界振幅、 ω 角周波数、 k_0 真空中の伝搬定数、 n 屈折率、 x 伝搬距離、 t 時刻として、

$E = E_0 \cos(\omega t - k_0 n x)$ のように表される。光学的な実験結果のみからは、式中の $n x$ 項を分離して値を得ることは原理的にできないので、何らか他の手段による推定が必要になる。ここでは、熱酸化 SiO₂ の膜厚が正確に 500nm であることを用い、測定値がばらついていても、膜厚を固定することで、屈折率のばらつきを大きく低減できた。具体的には、通常、ばらつきが最大 4.2×10^{-3} あったが、この解析方法により、ばらつきは 2.0×10^{-4} ベルとできた。

このような屈折率変化は、還元のような大きな変化でなくても、各種ガラス中の欠陥により起こっている可能性が高い。他には、そのような欠陥により誘起される体積変化（圧縮等）も屈折率変化の要因となる。ここでは、その欠陥の評価のため、UR（分光器有）照射後、石英ガラス基板の吸光度測定を行った。屈折率測定の試料は、反射干渉を利用するため Si 基板上の熱酸化 SiO₂

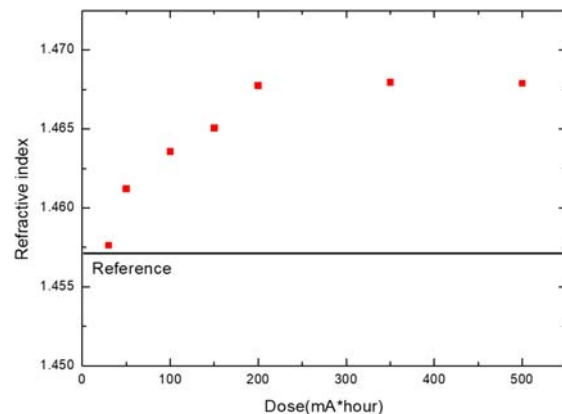


図 8 ドーズ量を変えた UR（分光器有）照射後 SiO₂ 膜の屈折率

膜であり、吸光度測定用に全体が透明な石英基板試料は、同じ SiO_2 ながら異なっているが、欠陥等の解析は可能と考えている。図 9 にその結果を示す。図 9 では、ピークエネルギー 240eV で、ドーズ量を変えた時の吸光度であり、ドーズ量を増やすと吸光度も増え、各種欠陥が増えていることが示唆される。多くの試料で、この吸光度（波長 210nm の時）と、屈折率の相関を調べた結果が図 10 である。相関のあることがわかり、ガラス欠陥が屈折率増加の要因と考えられる。

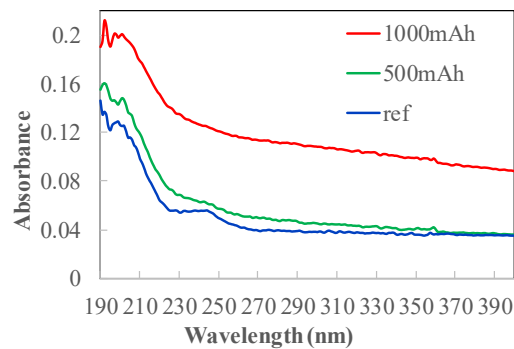


図 9 ドーズ量を変えた UR（分光器有）照射後 SiO_2 膜の吸光度

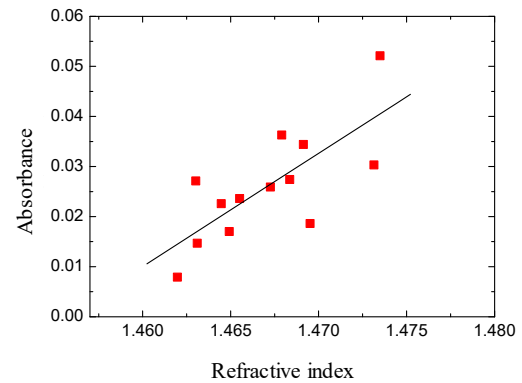


図 10 UR（分光器有）照射後 SiO_2 膜の吸光度（波長 210nm）と屈折率との相関

屈折率変化について、高次光も含め、分光後のフォトンのエネルギー毎に調べた結果が図 11 である。放射光強度の低下や、それによる試料温度の低下等の影響により、分光器無しの場合に比べて、屈折率変化は小さくなったと考えられる。また、屈折率の増加は確認できたものの、明快なエネルギー依存性は確認できていない。ただ、120eV 近辺の変化が大きくなる傾向はみられた。尚、この UR 照射後、試料をエッチングすることにより、図 12 にあるように、急激に屈折率が下がった。すなわち、分光器無しの場合に見られた還元の効果ではないが、同様に非常に浅い部分の屈折率変化となっている。また、エッチング後もわずかに屈折率変化が残っているようにも見えるが、非常に小さな変化なので、更に詳細な測定が必要である。このような、浅い屈折率変化

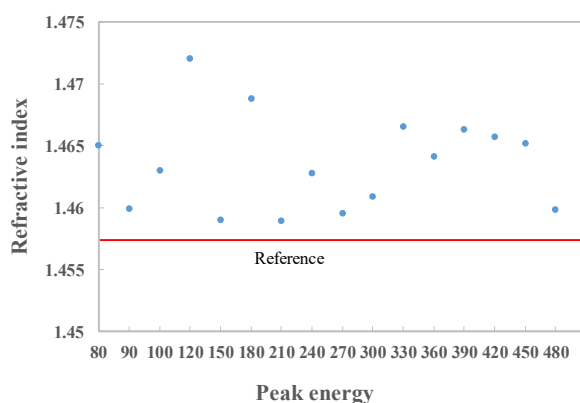


図 11 UR（分光器有）(500mA·h) 照射後 SiO_2 膜の屈折率

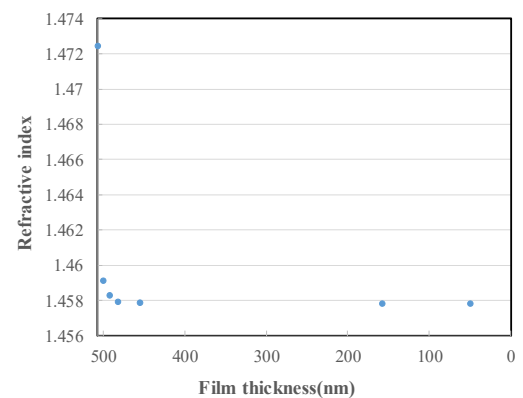


図 12 UR(分光器有) (120eV、500mA·h) 照射後 SiO_2 膜のエッチング後残膜毎の屈折率

は、X 線の照射波長毎の侵入長⁸⁾に対応していると考えられる。また、120eV 程度の UR 照射で、比較大きな屈折率変化があるとする、100eV 近辺の Si L 吸収端の影響が考えられるが、詳細は不明である。

5. まとめ

光学部品への応用を目指し、熱酸化 SiO₂ 膜、熔融石英基板に、分光器の有る場合とない場合の UR 照射を行い、深さ分布を含めた屈折率変化を調べた。分光器の無い場合、20eV 程度の低エネルギー側で屈折率が高い効果が見られたが、せいぜい 10nm 程度の浅い還元層の生成効果が大きいことがわかった。また、この還元層は均一でなく、分散した凸構造である可能性も示唆された。分光器有の場合は、無しの場合よりもやや低いながら、屈折率増加が観測されたが、表面還元層は生成されなかった。この場合、屈折率増加のピークエネルギー依存性は、あまり明確でないが、ガラス中の生成欠陥が屈折率増加の原因であることが示唆された。また、X 線の侵入深さに連動して、分光器有の場合の屈折率変化も、(還元層ではないが) 10nm 以下程度の非常に浅い変化が大部分であった。

謝辞

放射光照射に関する研究は、松井真二先生、神田一浩先生と共同で行っており、他の多くのニュースバル関係の方々含めて感謝いたします。また、実験の多くを行った、2019 年度の藤原僚馬、2018 年度の田中誠祐他、神戸大学大学院工学研究科博士前期課程の学生に感謝します。

参考文献

- [1] 河内正夫, 電子情報通信学会論文誌 C-II, J81-C-II, 513 (1998).
- [2] K.O.Hill, Y.Fujii, D.C.Johnson and B.S.Kawasaki, Appl. Phys. Lett., 32, 647 (1978).
- [3] 田中拓也, 高橋浩, 橋本俊和, 山田泰文, 板屋義夫, 信学技報 TECHNICAL REPORT OF IEICE OPE97-2, 7 (1997).
- [4] 栗津浩一, NEW GLASS, 10, 22 (1995).
- [5] Hideo Hosono and Yoshihiro Abe, Donald L.Kinser and Robert A.Weeks, Kenichi Muta, Hiroshi Kawazoe, Phys. Rev. B, 46, 11445 (1992).
- [6] T. Ohtsubo, T. Azuma, M. Takaura, T. Higashiguchi, S. Kubodera, and W. Sasaki “Removal of oxygen atoms from a SiO₂ surface by incoherent vacuum ultraviolet excimer irradiation”, Appl. Phys. A 76, 139–141 (2003).
- [7] Akira Heya¹, Fumito Kusakabe¹, Naoto Matsuo¹, Kazuhiro Kanda, Kazuyuki Kohama, and Kazuhiro Ito, “Formation of nanocrystalline silicon in SiO_x by soft X-ray irradiation at low temperature”, Japan. J. Appl. Phys. 56, 035501 (2017).
- [8] D.Attwood, “SOFT x-RAYS AND EXTREME ULTRAVIOLET RADIATION”, Cambridge Univ. Press, 428 (1999).

ポスター発表

1. 「令和元年度ニュースバル電子蓄積リングの運転状況」
皆川康幸、鍛冶本和幸(高輝度光科学研究センター)
橋本智(兵庫県立大学高度研)
2. 「高精度リアルタイムチューン補正システムの実用化」
鍛冶本和幸、皆川康幸(高輝度光科学研究センター)
橋本智(兵庫県立大学高度研)
3. 「ニュースバル電子ビーム不具合のリアルタイム診断システムの開発」
松尾翔太(B4)(兵庫県立大学工学部)
橋本智(兵庫県立大学高度研)
鍛冶本和幸、皆川康幸(高輝度光科学研究センター)
4. 「ニュースバルにおける電子バンチとフェムト秒パルスレーザーの同期照射システム開発とその評価」
岡部純幸(B4) 小倉弓枝(兵庫県立大学理学部物質科学科)
近藤啓介、田中義人(兵庫県立大学大学院物質理学研究科)
橋本智、宮本修治(兵庫県立大学高度研)
富樫格、富澤宏光(高輝度光科学研究センター)
貴田祐一郎、金城良太、田中隆次(理化学研究所 放射光科学研究センター)
5. 「レーザーコンプトン散乱ガンマ線誘起高速陽電子による陽電子寿命測定システムの現状」
杉田健人(D2)、梅澤憲司、堀史説(大阪府立大学大学院工学研究科)
宮本修治、寺澤倫孝(兵庫県立大学高度研)
6. 「BL07Aを利用した軟X線の逆コンプトン散乱による高エネルギーガンマ線生成」
村松憲仁、岡部雅大、清水肇、宮部学、時安敦史(東北大学電子光理学研究C)
鈴木伸介(高輝度光科学研究センター)
伊達伸(高輝度光科学研究センター、大阪大学核物理研究センター)
大熊春夫(大阪大学核物理研究センター、兵庫県立大高度研)
神田一浩、宮本修治、原田哲男、渡邊健夫(兵庫県立大学高度研)

7. 「多層膜鏡分光器ラインBL07Aの光量評価」
三嶋友博 (B4)、神田一浩 (兵庫県立大学高度研)
8. 「BL05産業用分析ビームライン再生のための抜本的改修と将来計画」
中西康次、鈴木哲、神田一浩 (兵庫県立大学高度研)
長谷川孝行 (兵庫県立大高度研、シンクロトロンアナリシスLLC)
9. 「軟X線照射によるナノグラフェン作製」
部家彰、内見龍一、大貫智史、住友弘二 (兵庫県立大学大学院工学研究科)
神田一浩 (兵庫県立大学高度研)
山崎良 (トーカロ)
10. 「軟X線照射によるキャリア励起と低温結晶化との関係」
秋田佳輝 (M2)、大貫智史、部家彰、住友弘二
(兵庫県立大学大学院工学研究科)
神田一浩 (兵庫県立大学高度研)
11. 「多層膜分光器を用いたアンジュレータ放射光照射による石英系ガラスの屈折率変化とその分布」
藤原僚馬 (M2)、森脇和幸 (神戸大学大学院工学研究科)
神田一浩 (兵庫県立大学高度研)
12. 「QST微細構造解析プラットフォーム」
寺岡有殿 (量子科学技術研究開発機構)
13. 「Heパスを用いた大気圧下軟X線吸収分光装置の開発」
新部正人 (兵庫県立大学高度研)
堀川裕加 (山口大院創成科学)
徳島高 (兵庫県立大学高度研、Lund大学)
14. 「プラズマ照射二硫化モリブデンの分光学的評価」
神崎滉太 (M1)、本多信一 (兵庫県立大学大学院工学研究科)、
新部正人 (兵庫県立大学大学院工学研究科、兵庫県立大学高度研)

15. 「水電解におけるグラファイトアノード腐食のXAFS解析」
辻流輝 (M2)、松尾吉晃、伊藤省吾 (兵庫県立大学大学院工学研究科)
新部正人、春山雄一 (兵庫県立大学高度研)
16. 「単原子層h-BNの成長・分解過程のXPS」
鈴木哲、春山雄一 (兵庫県立大学高度研)
17. 「絶縁性ワイプ布に吸着させた飲料水成分の全電子収量軟X線吸収測定」
丸山瑠菜 (B4)、村松康司 (兵庫県立大学大学院工学研究科)
18. 「軟X線吸収分光法によるイオン液体の会合構造解析」
若井宏樹 (B4)、柿部剛史、村松康司 (兵庫県立大学大学院工学研究科)
19. 「全電子収量軟X線吸収分光法を用いた大気環境集塵試料の直接定量分析」
元川卓也 (M1)、村松康司 (兵庫県立大学大学院工学研究科)
20. 「砂糖の軟X線吸収スペクトル」
前江杏香 (M1)、村松康司 (兵庫県立大学大学院工学研究科)
今津有稀、坂本薫、森井沙衣子 (兵庫県立大学環境人間学部)
21. 「放射光軟X線吸収分光法と第一原理計算によるナノダイヤモンドの表面構造解析
(2) ; 表面窒素の構造」
前田樹 (M1)、村松康司 (兵庫県立大学大学院工学研究科)
22. 「放射光軟X線吸収分光法によるカーボンブラック混練ゴムの化学状態分析」
飛田有輝 (M2)、村松康司 (兵庫県立大学大学院工学研究科)
城出健佑 (TOYO TIRE(株))
23. 「10nmのEUVレジスト解像度評価用高アスペクト比透過型回析格子の製作」
吉藤愛 (M2)、原田哲男、渡邊健夫 (兵庫県立大学高度研)
24. 「レジストパターン観察用EUV Grazing-Incidence CSM の構築」
津田圭輔 (M1)、原田哲男、渡邊健夫 (兵庫県立大学高度研)

25. 「Beyond EUVL 用多層膜の製作」
吉澤楓香 (B4)、原田哲男、渡邊健夫 (兵庫県立大学高度研)
26. 「Beyond EUV 領域における高次光除去用斜入射ミラーの検討」
藤井拓人 (B4)、原田哲男、渡邊健夫 (兵庫県立大学高度研)
27. 「軟X線共鳴散乱法を用いたフォトレジスト評価手法の開発」
田中淳 (M1)、石黒巧真、原田哲男、渡邊健夫 (兵庫県立大学高度研)
28. 「水素雰囲気での高強度EUV照射装置の構築」
大形彩斗 (M1)、原田哲男、渡邊健夫 (兵庫県立大学高度研)
29. 「軟X線共鳴反射率法による単層レジストプロセス用フォトレジストの相分離構造評価」
石黒巧真 (M1)、原田哲男、渡邊健夫 (兵庫県立大学高度研)
30. 「EUV光及びBeyond EUV光におけるフォトレジスト感度の比較検討」
松本紘典 (B4)、石黒巧真、原田哲男、渡邊健夫 (兵庫県立大学高度研)
31. 「BL2およびBL11を用いた銅箔付きFEPの放射光による加工特性の調査」
中村遼 (M1)、三枝峻也、藤谷海斗、竹内雅耶、内海裕一、山口明啓
(兵庫県立大学高度研)
小林靖之 (大阪産業技術研究所)
32. 「太陽フレア観察用マイクロX線コリメータのPMMAによる作成プロセスの検討」
三枝峻也 (M1)、山口明啓、竹内雅耶、内海裕一 (兵庫県立大学高度研)
成影典之 (国立天文台)
33. 「放射光援用異方性熱エッチングを用いたFEP微細加工法の提案」
藤谷海斗 (B4)、竹内雅耶、山口明啓、内海裕一 (兵庫県立大学高度研)
34. 「遠心流体デバイスを用いたオイラー力を用いた異密度液体のミキシング」
竹内雅耶 (D3)、山口明啓、内海裕一 (兵庫県立大学高度研)
35. 「軟X線を用いたPTFE蒸着膜の作製」
竹内雅耶 (D3)、山口明啓、内海裕一 (兵庫県立大学高度研)

令和元年度ニュースバル電子蓄積リングの運転状況

○皆川康幸¹、鍛冶本和幸¹、橋本智²

高輝度光科学研究センター¹、兵庫県立大学高度研²

ニュースバルは完成してから約21年が経過しており、本年度も様々なトラブルが発生している。その原因と対策および加速器運転の改善について報告する。

トラブル

逆偏向電磁石の補助電源はフィードバック回路を除去しているが、今年度、また補助電源が発振している。そのため、補助電源の使用を一時停止したが、その後、偏向電磁石電源も発振している。このことから、補助電源の発振も偏向電磁石電源が原因ではないかと疑っている。偏向電磁石電源の発振はすぐに収まったが、今年度は以前から起きている四極電磁石電源の加熱アラームも頻発しており、偏向電磁石電源と四極電磁石電源をあわせて業者に点検してもらっている。

バンパ電磁石電源のミスファイアによるビーム削れは、今年度も数回起こっているが、ビーム積み上げの連続入射の時にしか起きていないことと、ビームが削れても数mAであることから、サイラトロンの交換は行なっていない。ミスファイアの様子を見て電源のサイラトロンの交換を考える。以前から、年に1回ほど起きていた六極電磁石の発振が、今年度は数回起きており、対処として、初期化後に電源のOFF/ONを一度行うようにして様子を見ている。

瞬時電圧低下により冷却水が停止してビームアボートするトラブルがあったが、瞬時電圧低下による機器の故障などは無く復旧している。水平方向の振動が大きくなり、それが要因となってビームアボートしたトラブルがあり、ビーム再入射でも振動は大きく、クロマティシティの値を上げることで振動を抑えている。今年度からチューン補正のシステムが稼働しているが、システムの誤動作によるビーム削れが数回起こっており、担当者が随時システムの改修を行っている。BL1のハッチの機器異常によるビームアボートも発生した。

そのほかにも、タイミング信号系のトラブル、アンジュレータのGap値表示ユニットの故障、バンチカレントモニタのオシロの故障、ビームが縦方向に伸びる現象、線型加速器のトラブル、制御系のトラブルなどが発生している。

加速器運転の改善

これまで、ビームを積み上げていくと水平のチューンが上がっていき、それによって入射効率やビーム寿命に影響が出ていた。これは、フィリングパターン（70+70+full fill）によるものであり、スタディの実績を元に、第4サイクルから110+full fillのフィリングパターンに変更している。これによって、水平のチューンの変化は0.01以内に収まり、バンチセレクト機能が無くても安定にTopup運転を維持出来るようになった。

まとめ

今後、オプティカルクライストロンの撤去や新入射器の設置などが始まるが、それまでも加速器の安定な運転や操作のしやすさを求めていく。

高精度リアルタイムチューン補正システムの実用化

○鍛冶本和幸¹、皆川康幸¹、橋本智
高輝度光科学研究センター¹、兵庫県立大学高度研²

蓄積リング内を周回している電子ビームは、閉軌道の周りを横方向に振動している（ベータトロン振動）。この振動数（チューン）によってはビーム不安定性を生じて、ビーム寿命が低下したり、ビームを失うことがある。ニュースバルリングでは電子ビームの状態（フィリング形状、蓄積電流値、等）や加速器の運転状況（エネルギー加減速、挿入光源ギャップ長等）によってチューンが変化するため、リアルタイムかつ高精度にチューンを計測し、必要に応じて四極電磁石の補助コイル電流値をわずかに変化させることでチューンをフィードバック制御しなければならない。

2年前より、高精度チューンリアルタイム制御システムの開発を進めており、要求される仕様（表1）の制御を実現でき、現在通常運転で利用されている。

表1. チューン補正システムの目標仕様	
チューン目標値に対する偏差	±0.002
測定・補正に要する時間	1秒以内
チューン計測の分解能	0.0001

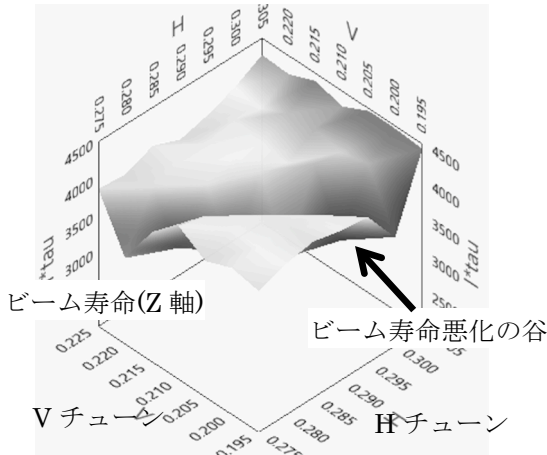
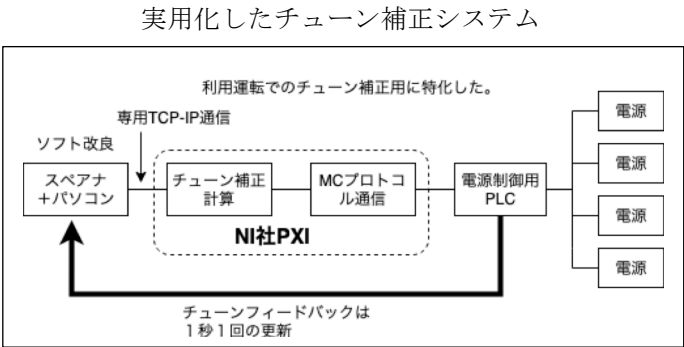
【実用化に向けての改良】

昨年度では克服できた技術的な課題を発表したが、加速器の運転に導入するために電源 ON するだけで、24時間無調整で安定に稼働するシステムをNI社PXIシステムで実現できた。

【入射効率、ビーム寿命とチューンの相関を調査】

水平チューン、垂直チューンの組み合わせによって入射効率、ビーム寿命が変化したが、チューン補正システムではチューン設定が容易にできることを利用して、エネルギー等のビーム条件ごとに入射効率、ビーム寿命とチューンの相関を調査して、各種ビーム条件におけるチューンの運転最適値を探索している。

1. 5GeVDecay 運転では、チューンの組み合わせによってビーム寿命が悪化する谷間の存在がわかり、その谷間を避けたチューン設定にしている。今後より広い範囲でチューンの運転最適値を探して、安定で低損失なビーム運転をめざす。



ニュースバル電子ビーム不具合のリアルタイム診断システムの開発

○松尾翔太¹、橋本智²、鍛冶本和幸³、皆川康幸³
兵庫県立大学工学部¹、兵庫県立大学高度研²、高輝度光科学研究センター³

電子蓄積リングの運転中に様々な要因によりビーム入射効率やビーム寿命の低下、蓄積電流の削れ、ビームサイズの振動等の不具合が生じることがある。ニュースバルではこれらの不具合が生じた際に原因を調査するために、データベース（DB）にアクセスにて手動で大量の関連データを検索・抽出し、そのデータを加速器の知識と経験を有する人間が解析し判断することで対処している。しかしこの手法では、因果関係を導き出し不具合の原因を明らかにするのに時間や手間を要すること、および大量のデータから原因を導出するには知識と経験を有する人員が不可欠であることが加速器運用上の課題であった。

これらの問題を解決するために以下の機能を持つ加速器診断システムの開発を行っている。

(1) ビームの常時監視と「不具合」の自動検知

NewSUBARU 電子蓄積リングトンネル内に設置した GigE カメラで放射光可視成分を観測し、LabVIEW で開発したシステムでリアルタイム画像解析を行う。同時に電子蓄積リングの重要なデータである蓄積電流値とビーム寿命のリアルタイム監視を行う。これらのデータに異常を自動的に検知するとログを残すことで、何時どのような異常が発生したのか一目で把握できる。

(2) データベースから関連データの自動取得

ビーム異常を検知すると、発生時刻の前後数分の様々な数値データを機器 DB から自動で検索・取得し数値やグラフを表示する。DB に自動でアクセスするための専用プログラムを Python で作成し、関連する時系列データを分かりやすく表示するグラフィカルユーザーインターフェースを備えたプログラムを LabView で開発した。

現在までに本システムにより、加速器ビームの蓄積電流値・ビーム寿命・ビームサイズの主要パラメータを常時監視し、異常があれば自動的に検知し、DB から関連データを取得できることを確認した。また本システムによりビームサイズの微小な振動と水平クロマチシティとの相関関係を定量的に明らかにすることができ、ビーム振動を避ける調整が容易になった。今後、ビッグデータの解析や不具合原因の推論に AI や機械学習を適用することで本システムの高度化を行う。

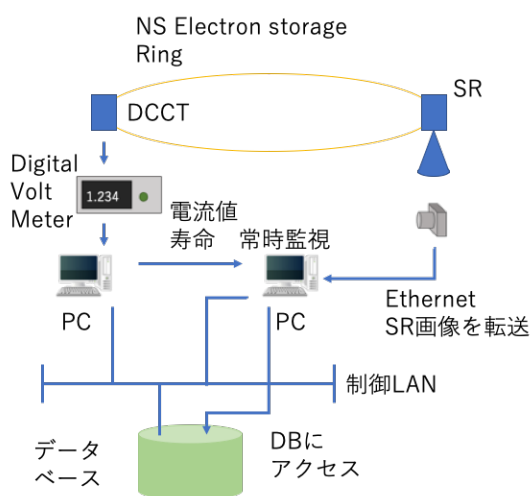


図1. 加速器不具合診断システムの概要

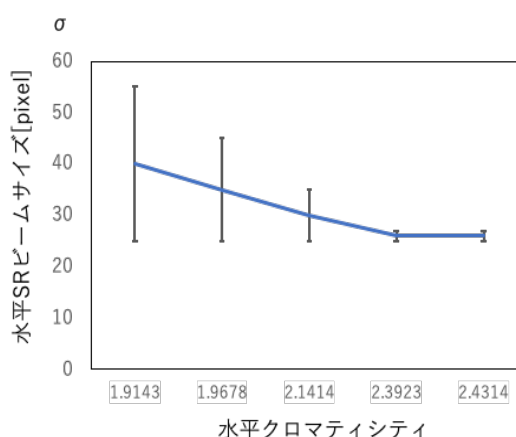


図2. ビームサイズと水平クロマチシティの相関関係

ニュースバルにおける電子バンチとフェムト秒パルスレーザーの同期照射システム開発とその評価

○岡部純幸^A, 小倉弓枝^A, 近藤啓介^B, 橋本智^C, 宮本修治^C, 富樫格^D,
富澤宏光^D, 貴田祐一郎^E, 金城良太^E, 田中隆次^E, 田中義人^B
兵庫県立大学 理学部物質科学科^A, 兵庫県立大学大学院 物質理学研究科^B,
兵庫県立大学高度産業科学技術研究所^C, 財団法人高輝度光科学研究センター^D,
国立研究開発法人理化学研究所 放射光科学研究センター^E

我々は、ニュースバルでモノサイクルの自由電子レーザー光発生を目指すプロジェクト(SC³)を進めている。このプロジェクトでは、ニュースバルの蓄積リング中の電子バンチにフェムト秒パルスレーザーを照射し、電子バンチに粗密を与える。そのためには、蓄積リングを制御する高周波基準信号をフェムト秒パルスレーザー系に配信し、レーザー光を蓄積リング中の特定の電子バンチに時間同期させて照射する必要がある。電子バンチの幅が数十ピコ秒であるため、時間精度の目標は数ピコ秒である。

放射光とレーザーを時間同期させるためのシステム構成を図に示す。レーザー発振器の発振周波数とレーザー増幅器の繰り返し周波数を考慮して、基準信号(499.95 MHz)をカウンター回路で63分周し、通倍器で10倍した信号(79.4 MHz)を分配器で2つに分け、片方の信号をレーザー発振器へ、もう片方をさらにカウンターで79200分周し、レーザー増幅器へ約1 kHzの信号として配信した。レーザー光と電子バンチの同期照射を確認するために、レーザー増幅器からの光をフォトダイオード(PD)で、蓄積リングの電子バンチをビームポジションモニター(BPM)で検出した。PDの信号をトリガーとしてBPM信号をオシロスコープで観測した。その結果、BPM信号波形がオシロスコープ画面上で静止したことを確認した。

また、BPM信号の立ち下がり時刻の分布を解析することにより、タイミングジッターは10ピコ秒以下であると評価できた。

以上により、目標の精度でフェムト秒パルスレーザーと電子バンチを時間同期照射できるシステムを構築することができた。

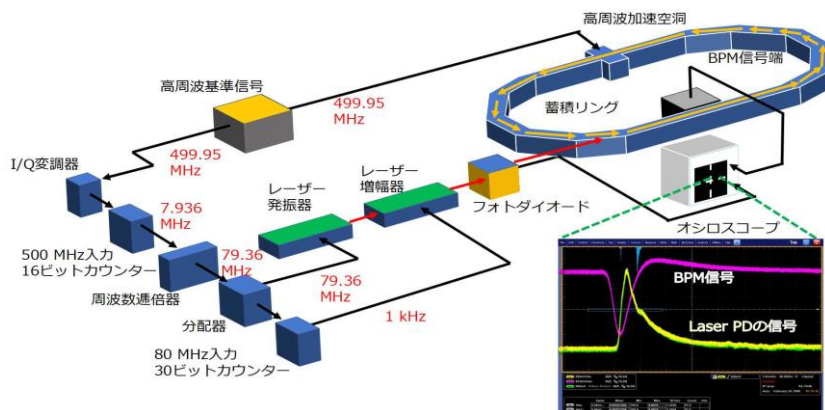


図: レーザー-電子バンチ同期システム。

右下図はオシロスコープの画面

レーザーコンプトン散乱ガンマ線誘起高速陽電子による陽電子寿命測定システムの現状

杉田健人^A, 宮本修治^B, 寺澤倫孝^B, 梅澤憲司^A, 堀史説^A

A: 大阪府立大学大学院工学研究科

B: 兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

1. 緒言

陽電子は正電荷をもち物質中に侵入すると同じく正電荷をもつ原子核と電氣的に反発を起こし負の電荷を感じる空孔に集まる性質がある。また、陽電子は電子と対消滅を起こし消滅ガンマ線を放出する。陽電子の物質への侵入から消滅ガンマ線放出までの時間を陽電子寿命と言い、この値は陽電子消滅サイトの電子密度に反比例することから欠陥サイズ等が評価できる。このような性質をもつ陽電子は材料研究にひろく用いられてきた。現在材料研究で普及している陽電子源は主に1) β^+ 崩壊を起こす放射性同位元素 (RI : radioisotope) を直接利用する白色線源、2) RI や光子による対生成で得た陽電子を減速・再加速を行う低速陽電子ビームである。しかしこれらの陽電子源は陽電子のエネルギーが数百 keV 程度で観察領域が試料表面近傍で、また低速陽電子は測定雰囲気が真空に限定されるため陽電子によるバルク材深部のその場測定が困難であった。そこで我々は NewSUBARU 放射光施設の BL01 のレーザーコンプトン散乱ガンマ線により MeV 領域のエネルギーをもつ高速陽電子を生成し、この高速陽電子を用いたバルク材の非破壊検システムの構築を行ってきた (図 1)。このシステムでドップラー拡がり測定を行い、バルク材料中の欠陥の観察に成功している。現在はこのシステムに陽電子寿命測定システムの構築に取り組んでいる。

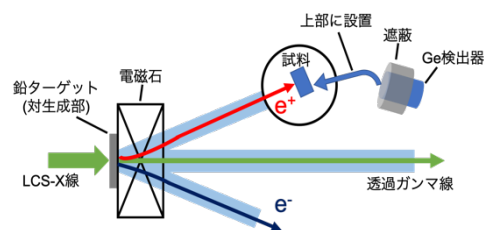


図 1. 高速陽電子チャンバー

2. 高速陽電子による陽電子寿命測定

通常、低速陽電子ビームでの陽電子寿命計測は陽電子のバンチングを行い、バンチング信号と消滅ガンマ線信号の時間差測定によって測定を行っている。しかし、我々の高速陽電子システムでは陽電子専用の加速設備を有しておらずバンチングを行っていないため、時間計測を行うためには陽電子の入射を直接検出する必要がある。そこで図 1 の高速陽電子の試料チャンバー中に図 2 に示す様な陽電子入射検出器（スタート検出器）を設置し、ストップ検出器の信号との時間差測定を行う $\beta^+-\gamma$ 測定と呼ばれる方法を検討している。これに加えて蓄積リングの RF 信号や、レーザーコンプトン散乱ガンマ線生成に用いているレーザーの発振信号との同期信号による時間分解能の向上を検討している。本発表では高速陽電子による陽電子寿命測定システムの現状を報告する。

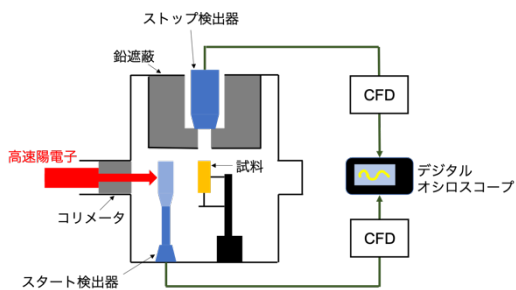


図 2. 高速陽電子寿命測定系

BL07A を利用した軟 X 線の逆コンプトン散乱による 高エネルギーガンマ線生成

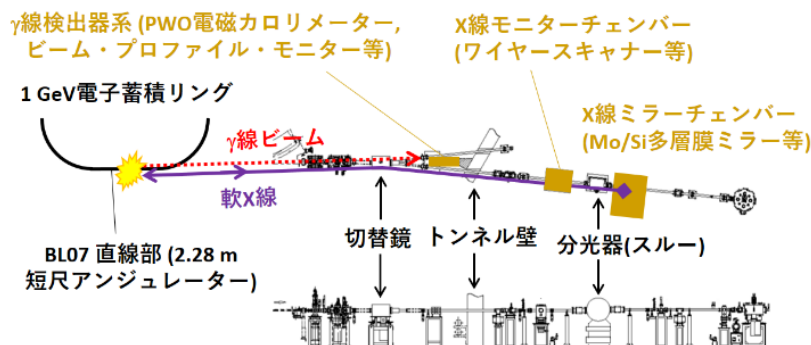
村松憲仁^A, 岡部雅大^A, 鈴木伸介^B, 伊達伸^{B,C}, 清水肇^A, 大熊春夫^{C,D},
神田一浩^D, 宮本修治^D, 原田哲男^D, 渡邊健夫^D, 宮部学^A, 時安敦史^A

A: 東北大学 電子光物理学研究センター, B: 高輝度光科学研究センター,
C: 大阪大学 核物理研究センター, D: 兵庫県立大学 高度産業科学技術
研究所

電子蓄積リングにおける高エネルギーガンマ線ビームの生成は、レーザー光の入射による逆コンプトン散乱が従来から行われてきた。本研究では、レーザー光の代わりに、近年光学的な扱いの技術が進歩してきた軟 X 線に着目し、ガンマ線ビームを飛躍的に高エネルギー化することを目標としている。それが達成された暁には、これまで筆者らが研究対象としてきたよりも重いハドロン粒子の光生成実験分野を切り拓くことが可能になる。

軟 X 線の逆コンプトン散乱を実現するために必要な要素技術を開発し、実際にガンマ線ビームを生成する実証実験を、ニュースバル BL07A で進めている。短尺アンジュレーターから放射される 92 eV の軟 X 線を BL07A へ導き、新たに設置した真空チェンバー内で Mo/Si 多層膜ミラーにより 180 度反射する。放射・反射された軟 X 線のプロファイルや相対強度は、やはり新設したワイヤースキャナー検出器で計測する。反射された軟 X 線は蓄積リングへ再入射され、1 GeV または 1.5 GeV の電子により逆コンプトン散乱される。生成されたガンマ線の最大エネルギーは、それぞれの蓄積電子エネルギーに対して 0.58 GeV と 1.02 GeV に達する。そのエネルギー測定とビーム形状は、加速器トンネル内の BL07A/BL07B 切替鏡の下流へインストールした PW0 電磁カロリメーター及びシンチレーティングファイバー製ビームプロファイルモニター (BPM) で測定する。

多層膜ミラーは、蓄積リング直線部での集光のため低膨張ガラス基板を曲率半径 16.7 m の円筒面状に高精度研磨した。既に、Mo/Si 多層膜コーティングを終え、精密自動ステージや水冷式ホルダーとともに BL07A へインストールした。また、上記の X 線ワイヤースキャナー検出器、PW0 電磁カロリメーター、BPM については、アンジュレーター光および残留ガス制動放射ガンマ線を用いたテスト実験で動作確認と性能評価を終えた。今後、2020 年 1 月に多層膜ミラーへの X 線照射による温度上昇試験、2 月に逆コンプトン散乱によるガンマ線生成実験を進める予定で、山場を迎える。本ポスター発表では、一連の技術開発の様子や検出器系の動作試験結果を報告する他、2 月の逆コンプトン散乱実験についても述べる。



多層膜鏡分光器ライン BL07A の光量評価

三嶋 友博, 神田 一浩 (兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所)

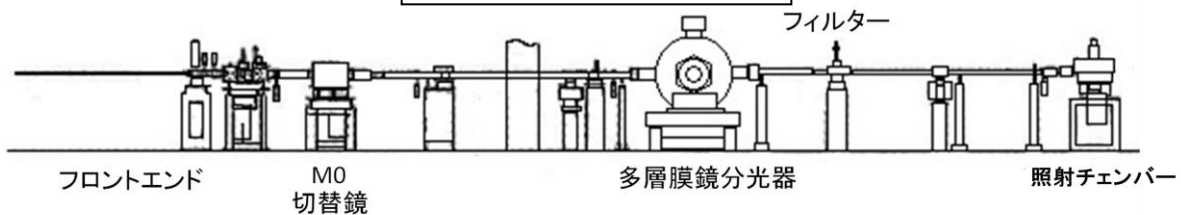
【はじめに】

NewSUBARU の BL07A は軟 X 線照射により表面改質を起こすことで機能性表面を創製する目的で設置されたビームラインであり、3mアンジュレータを光源として備えている。これまでにアモルファスシリコンの結晶化・光導波路の実験などを行って来たが、複数の高調波を含んだアンジュレータ光を照射していたために photon 数を確定することができなかった。また、表面改質を起こす時に必要なエネルギーと異なる高調波が熱源となっていた。今回、多層膜鏡分光器を設置し、単色化・低温照射が可能になったので光量の評価を行った。

【実験方法】

BL07A のレイアウトを図 1 に示す。BL07 の光源のアンジュレータは 76 mm 周期で 28 周期分の永久磁石で構成されている。多層膜鏡分光器は、Mo/Si、Mo/B₄C、Ni/C の 3 種類の多層膜を選択可能であり、Ag、Cr、Ni の 3 種類のフィルターと組み合わせることで、80-800 eV のエネルギー範囲で単色化された高輝度光を得ることが出来る。本実験では、アンジュレータのギャップを 40~90 mm の範囲で設定した後、各ギャップにおけるアンジュレータ光の基本及び高次高調波のピークエネルギーに多層膜鏡分光器とフィルターを調整し、照射チェンバーのサンプル位置に設置したフォトダイオード(AXUV100: IRD)に単色化した放射光を照射して光電流値を測定した。フォトダイオードの受光面積は 10 mm×10 mm である。

図 1 BL07A のレイアウト



【結果と考察】

NewSUBARU 蓄積リングの電子エネルギーは 1.0 GeV と 1.5 GeV の 2 つのモードで運転されているので、それぞれについて光電流の測定を行い、IRD 社のデータシートに記載された量子収率を用いて光子数に変換した。現在、1.0 GeV トップアップモードで使われている蓄積電流値 300 mA に換算した光量を図 2 に示す。400 eV まではどちらのモードでも 10^{14} photon/s·cm² 以上の光量の照射が可能である。また、1.5 GeV モードでは、400~800 eV の範囲でも 10^{12} photon/s·cm² 以上の高輝度単色光照射が行えることが明らかとなった。チラーを用いて冷媒を循環する低温照射用の照射ホルダーの作製も同時に行ったので、今後は低温プロセスの研究などに活用が期待される。

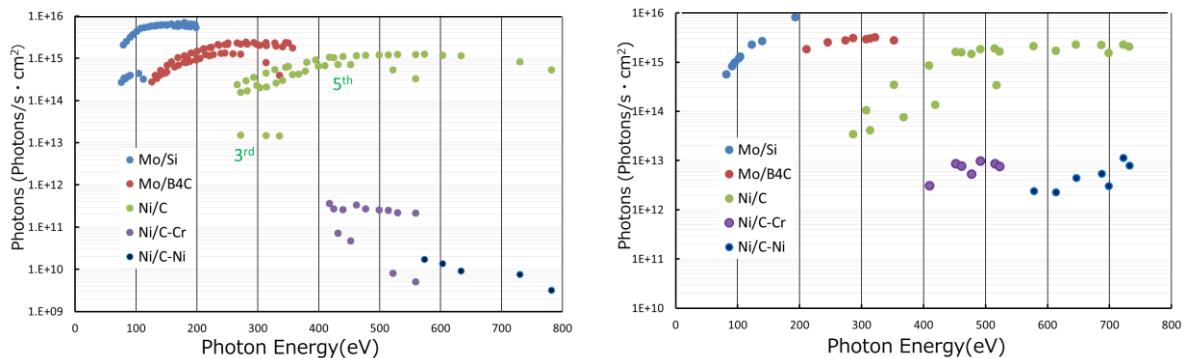


図 2 1.0 GeV 運転における光量 (左) と 1.5 GeV 運転における光量 (右)

BL05 産業用分析ビームライン再生のための 抜本的改修と将来計画

中西康次^A、長谷川孝行^{A,B}、鈴木哲^A、神田一浩^A

^A兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

^Bシンクロトロンアナリシス LLC

1. 緒言

BL05 産業用分析ビームラインは軟 X 線 XAFS 分析による産業振興を積極的に支援し、兵庫県立大学における産官学連携研究のシンボルフラッグとして 2008 年に建設されたビームラインである。兵庫県立大学高度産業科学技術研究所（高度研）教員が民間企業ユーザーのコンソーシアムである合同会社シンクロトロンアナリシス LLC (SALLC) へビームライン技術を指導し、SALLC 社員が外部ユーザーの測定支援を行う、全国的にも稀有な運用形態をとっている。

一般に放射光ビームラインでは建設直後からその性能を最大限に引き出すことは容易ではなく、利用と改修を繰り返し、またその都度ビームライン担当者の知見、技量も向上して段階的にその性能を上げていくものである。BL05 においても建設直後から都度改修を実施してきたが、残念ながら建設から約 13 年が経過した現在でも産業用実試料はおろか、標準試料でさえも十分な精度での測定はできておらず、結果として外部ユーザーの利用数は伸び悩んでいる。

この現状を打破すべく、BL05 担当者、ならびに光源担当、他 BL 担当の高度研 教員らの協力も得て、2019 年 7 月より BL05 の抜本的改修を開始した。

2. BL05 に山積する課題の抽出

ビームライン改修のためには現状のビームラインの課題を抽出する必要がある、まずはこれを実施した。細かな課題は多数あるが、主要な課題としては①光学系の最適化、②ミラーチャンバの真空度向上による X 線ミラーのコンタミ低減、③計測システムの再構築が挙げられる。

①に関して、放射光源からの高輝度 X 線が無駄にロスすることなくビームライン末端まで通す必要がある。この調整にはミラー等の光学系の他、スリットや光強度モニタ、光形状モニタなどが必要であるが、その数や仕様、調整方法がそもそも十分でなく調整が不可であった。また、後々に判明したことだが、BL05 では放射光の取り出し口である最上流のマスクで放射光の芯をカットしていたことが明らかとなった。

②に関して、ミラーチャンバの真空度は 50~1000 eV 以下が利用可能な BL05B の X 線ミラーのコンタミを可能な限り抑えるため、放射光利用時でも 1×10^{-7} Pa 以下に抑えることが望ましい。しかし、BL05 では単独利用で 10^{-6} Pa 後半、BL05A、BL05B の両方の同時利用で 10^{-5} Pa 台まで真空度は悪化していた。

③に関して、現在の BL05 の計測システムは S/N 比が最重要視される XAFS 計測において望ましい低ノイズでの時間ため込みが可能な方式ではなくこれを総交換する必要がある。

3. 改修状況と今後の計画

上記で抽出された課題を受け、これを解決すべく様々な処置を施している。シンポジウムでは改修の現状と今後の計画、ならびに改修後の将来計画について報告する。

軟 X 線照射によるナノグラフェン作製

○部家 彰, 内見 龍一, 大貫 智史, 住友 弘二 (兵庫県立大学大学院 工学研究科)
神田 一浩 (兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所)
山崎 良 (トーカロ)

【背景】

我々は六員環構造を有するペンタセン (Pn, $C_{22}H_{14}$) を原料として用い、グラフェンナノリボン (GNR) を作製することを試みている。Pn から GNR を作製するには、まず、Pn の一部分を水素化し、その水素化により生成したジヒドロペンタセン (DHP, $C_{22}H_{16}$) がペンタセンと 1.57 eV 以上のエネルギーを得て重合する必要があると考えている [1]。これまでにホットメッシュ堆積 (HMD) 法で石英基板上に作製した Pn と DHP を含むナノカーボン膜に軟 X 線照射を行ったが、重合反応は起こらずアモルファス化が起こった。

本研究では重合反応を促進するため、触媒作用が期待できる Cu 膜と Ni 膜上に Pn と DHP を含むナノカーボン膜を HMD 法で作製し、軟 X 線を照射することで GNR が作製可能かを検討した。

【実験方法】

ペンタセンを水素化する触媒体として W メッシュ (線径 0.1 mm、30 mesh/inch、サイズ $10 \times 100 \text{ mm}^2$) に大気プラズマ溶射法により Ni 粒子 (粒径 $20 \mu\text{m}$) を溶射し、Ni 担持被覆面積率 3% の W メッシュを作製した。重合反応を促進させるために、石英基板上に Ge 膜および Ni 膜を真空蒸着および電子ビーム蒸着によりそれぞれ 100, 50 nm 成膜した。HMD 装置に Pn 原料 (30 mg) を石英管内の Mo ボートにセットした。触媒体と基板との距離 30 mm、 H_2 流量 400 sccm、ガス圧 30 Pa、触媒体温度 1450°C 、成膜時間 1800 s、ペンタセン原料加熱用ヒータ温度 315°C の条件で成膜した。なお、成膜前に Ge 膜および Ni 膜の表面酸化膜除去を目的に原子状水素アニール[2, 3]を 600 s 行った。次に、NewSUBARU BL07A にて真空度 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、蓄積リングエネルギー 1 GeV、蓄積リング電流値 300 mA、フォトンエネルギー 300 eV、照射量 100 mAh の条件で HMD 法で作製したナノカーボン膜に軟 X 線照射した。なお、BL07A ビームライン中の分光器前の照射用チャンバーを用いた。膜質評価はラマン分光測定、X 線回折測定により行った。

【結果と考察】

ナノカーボン膜のラマンスペクトルを図 1 に示す。軟 X 線照射前は Ge 膜上、Ni 膜上に共に 1575 cm^{-1} 付近にブロードな G ピークが見られ、大きな差異は見られなかった。軟 X 線照射後、Ge 膜上では非晶質と考えられるブロードなピーク ($1349, 1583 \text{ cm}^{-1}$) が観測された。一方、Ni 膜上ではシャープな G ピーク (1581 cm^{-1})、D ピーク (1344 cm^{-1})、2D ピーク (2694 cm^{-1}) が観測されたが、高配向性熱分解グラファイト (HOPG) に比べて半値幅は大きく、ナノグラフェンが形成されている可能性がある。XRD パターンから軟 X 線照射後の Ni 膜上のナノカーボン膜のみにグラファイト (002) に起因するピークが観測された。この Ge 膜上と Ni 膜上での差異の原因として、①Pn と DHP の重合反応の活性化エネルギーが異なる、②Ge 膜と Ni 膜では軟 X 線照射による表面励起状態が異なるなどが考えられる。

【参考文献】

- [1] A. Heya et al, Jpn. J. Appl. Phys. **57** (2018) 04FL03.
- [2] A. Heya et al, Thin Solid Films **625** (2017) 93.
- [3] A. Heya et al, Thin Solid Films **675** (2019) 143.

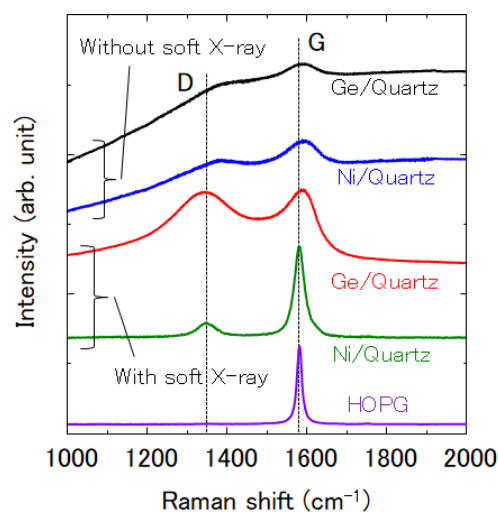


図 1 軟 X 線照射前後のナノカーボン膜のラマンスペクトル リファレンスとして HOPG も示している。

軟 X 線照射によるキャリア励起と低温結晶化との関係

○秋田 佳輝、大貫 智史、部家 彰、住友 弘二（兵庫県立大学大学院 工学研究科）

神田 一浩（兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所）

【背景】

Ge は Si と比較して高いキャリア移動度を持ち、さらに低温での結晶化が可能であることから、次世代金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタのチャネル材料として期待されている。我々はこれまでに軟 X 線照射により a-Ge 膜結晶化閾値温度が約 100°C 下がる事を確認しており[1]、内殻電子の励起により結晶化が促進されていると考えている。

本研究では軟 X 線照射による内殻電子の励起を a-Ge 膜中の電流の増加として捉え a-Ge 膜の低温結晶化における電子励起・原子移動を検討する事を目的とする。

【実験方法】

石英基板（20 mm×18 mm×厚み 0.5 mm）に電子ビーム蒸着法により、a-Ge（3.5, 100 nm）膜を基板ホルダ温度 RT、堆積速度 0.1 nm/s で蒸着した。自然酸化膜除去の為 1%HF 処理を 40 s 行った後、真空蒸着法を用いて電極となる Au 膜（5 mm×7 mm×220 nm）を a-Ge 膜上に蒸着した。

次に NewSUBARU BL07A にて、アンジュレータを用いて軟 X 線照射を行い、電気特性を In-situ 測定した。照射条件は蓄積リングエネルギー 1.0 GeV、蓄積リング電流値は 300 mA である。電圧を 0, 5 V に固定し電流値の測定を 300 s 間行い、測定開始から 100~200 s の間に軟 X 線を照射した。またアンジュレータギャップを変化させる事で光子エネルギーを 100, 115, 130, 150 eV に変化させ、電流値の光子エネルギー依存性を検討した。

【結果と考察】

図 1 に、a-Ge 薄膜（3.5 nm）に 5 V 印加したときの電流値と結晶化率および光子エネルギーの関係を示す。ここで電流値は 0 V で流れた電流値を差し引いた値を用いた。光子エネルギー 130 eV の場合に最も電流が流れており、これは光子エネルギー 130 eV が Ge の 3p 軌道（126 eV）の準位に近い為電子が励起した事で電流値が増加したと考えられる。

また軟 X 線結晶化では 3d 軌道の励起確率が高い 115 eV の方が 130 eV より結晶化率が高いことが報告されており[2]、本実験の軟 X 線照射によるキャリア増加の傾向と、結晶化率の照射エネルギー依存性は一致しなかった。そのため軟 X 線照射によるキャリア増加よりも、軟 X 線照射により 3d 軌道と 3p 軌道のどちらの準位の電子を励起するかが結晶化率に影響することが示唆された。

【参考文献】

- [1] A. Heya et al., Thin Solid Films 534 (2013) 334.
- [2] 松尾直人他、応用物理 第 82 巻 第 5 号 (2013) 390.

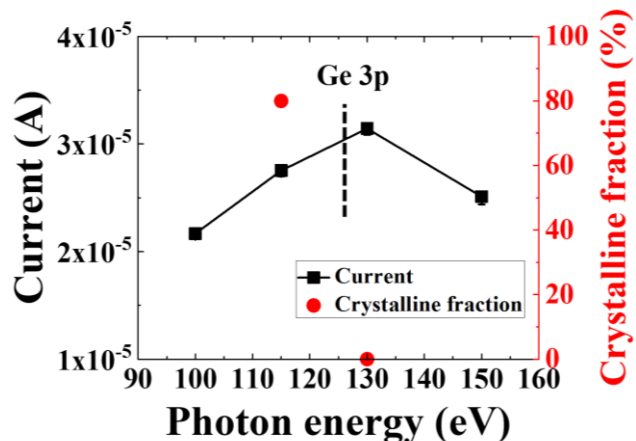


図 1. 電流値と結晶化率の光子エネルギー依存性

多層膜分光器を用いたアンジュレータ放射光照射による 石英系ガラスの屈折率変化とその分布

○藤原僚馬¹, 森脇和幸¹, 神田一浩²

神戸大学大学院工学研究科¹, 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所²

はじめに 現在、石英系ガラス膜への紫外光照射による光誘起屈折率変化が、FBG(Fiber Bragg Grating)といった光ファイバグレーティング素子の作製等に利用されている。より高効率な屈折率変化を得るために新たな光源として放射光の利用が検討されており、これまでの研究で、放射光照射により 10^{-2} オーダー程度の大きな屈折率変化が得られている。本研究では石英系ガラスの屈折率変化を光学デバイスへ応用するため、多層膜分光器を通したアンジュレータ放射光(UR)を用い、高次光を含む様々な条件で石英系ガラスに照射し、各条件での改質効果を比較した。作製した試料の評価のために、分光反射による屈折率測定、可視・紫外光吸収分光測定、及び反応性イオンエッチング(RIE)を利用した深さ方向分析を行った。

結果 屈折率測定では、膜厚と屈折率の関係に注目することで、 10^{-3} オーダーに測定精度を上げる工夫を行った。その結果、多層膜分光器によりピークエネルギーを変えた UR を照射後、Si 熱酸化膜の屈折率上昇が確認された(図 1)。蓄積電流値 $300\text{mA}\cdot\text{hour}$ の場合、1 時間に満たない照射で 10^{-2} オーダーの屈折率上昇を得ることができた。また、照射光子エネルギーによって屈折率の上昇量に違いが見られ、特に 120eV の条件で高い屈折率変化の傾向が見られた。

また、屈折率上昇値の大きかった 120eV の試料を RIE で数回エッチングすることによって深さ方向分析を行った。その結果、試料を 10nm 程度エッチングすると屈折率上昇値が急激に下がり、その後緩やかに減少していることが分かった(図 2)。これは、 SiO_2 に対する X 線の強度変化が影響していると考えられるが、より詳細な分析を行う必要がある。また、光導波路等への応用を想定すると、少なくとも数 μm 程度の深さまで屈折率を変化できることが望ましいが、今回の結果からはその変化は得られておらず、フォトニック結晶など浅い屈折率変化を利用する応用が考えられる。

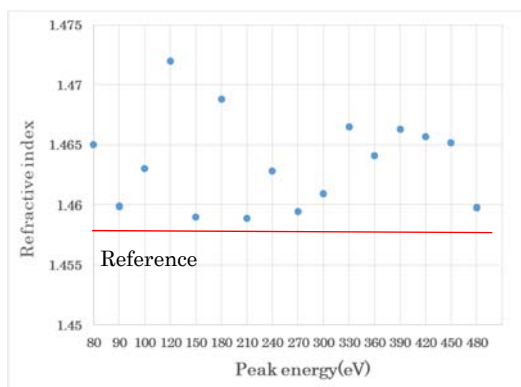


図 1 分光後 UR 照射した Si 熱酸化膜の屈折率とピークエネルギーの関係。

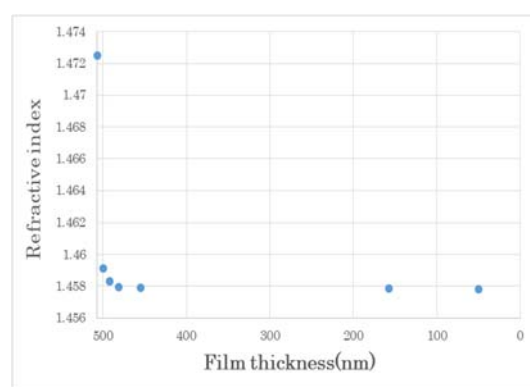


図 2 分光後 UR 照射した Si 熱酸化膜の深さ方向分析
照射条件はピークエネルギー 120eV ドーズ量 $500\text{mA}\cdot\text{h}$

Q S T 微細構造解析プラットフォーム

寺岡 有殿

量子科学技術研究開発機構

1. 研究支援事業の経緯

第 4 期科学技術基本計画（平成 23～27 年度）の元で文科省ナノテクノロジープラットフォーム（NPF）事業（平成 24 年度～33 年度予定）が発足しました[1]。平成 28 年 4 月 1 日に量子科学技術研究開発機構（以下、QST）が設立されると同時に、QST も NPF 事業を受託し、微細構造解析プラットフォームの実施機関のひとつ（QST 微細構造解析プラットフォーム）として、原子力機構と互いに協力して、材料イノベーションへの貢献を目指して研究支援に取り組んでいます[2]。

2. QST 微細構造解析プラットフォーム

QST 発足時に、SPRING-8 の原子力機構ビームライン 4 本の内 2 本と実験装置の約半数が QST に移管されました。QST ビームラインと実験装置はいずれも世界的に優れた性能を持っています。BL11XU では最先端のメスバウアー分光、共鳴非弾性 X 線散乱分光、表面 X 線回折が、BL14B1 と BL22XU では極端環境下（高温高圧下や強磁場中）での X 線回折・散乱、さらに、応力解析などの測定が可能です。

利用相談は随時無料で受け付けています。毎年 5 月と 11 月に定期課題募集が行われます。成果非公開の課題も自主事業（施設共用制度）で支援します。ちなみに外部共用率（利用日数）は 40%程度になっています。産官学との共同研究を積極的に行っていますので、お気軽にご相談、ご利用くださいませ。特に民間企業のご利用を積極的に推進しています。

また、NPF 事業では人材育成の観点から学生や技術支援員のための研修制度があります。QST 微細構造解析プラットフォームでも、学生や技術支援員を受け入れて、放射光実験装置を使った実習と講義を行っていますので、このような研修制度のご利用も是非ご検討くださいませ。

3. 放射光実験装置による多角的な測定

表面 X 線回折計では、分子線エピタキシー（MBE）装置を X 線回折計に取り付けていますので、半導体量子ドット、半導体多層膜の成長過程のリアルタイム解析ができます。共鳴非弾性 X 線散乱装置は、燃料電池触媒や遷移金属酸化物の電子状態の解析に応用されています。メスバウアー分光装置では、超高分解能の放射光を用いて、鉄に限らず様々な金属薄膜の原子層単位での磁性などの性質を探ることができます。ダイヤモンドアンビルセル回折計は、金属水素化物、負の熱膨張材料、超伝導体、f 電子系化合物、準結晶などの金属間化合物などを対象とした高圧下での構造解析が可能です。高温高圧プレス装置では、新しい軽量水素貯蔵材料の合成に成功しました。大型 X 線回折計では、ナノドメイン観察、応力・歪の 3 次元分布測定も可能です。

以上のように、放射光 X 線の回折・散乱・吸収現象を利用して様々な非破壊測定ができますので、まずは事務局にご相談くださいませ。ご相談メールアドレス：ml-qst-nanoinfo[at]qst.go.jp

【参考 web サイト】

[1] NPF 事業全般については ⇒ <https://www.nanonet.go.jp/ntj>

[2] JAEA&QST 微細構造解析プラットフォームの詳細 ⇒ <http://www.kansai.qst.go.jp/nano/>

He パスを用いた大気圧下軟 X 線吸収分光装置の開発

兵庫県大高度研¹, 山口大院創成科学², Lund 大³ ○新部 正人¹, 堀川 裕加², 徳島 高^{1,3}

E-mail: niibe@lasti.u-hyogo.ac.jp

【はじめに】 軟 X 線の吸収分光法は有機物分子など軽元素で構成される材料の伝導帯（非占有状態）の電子構造を調べるのに有効な手段である。しかし通常は、軟 X 線の大气による吸収を避けるために、試料は高真空中で測定される。このため揮発性の高い有機物、オイル、水溶液、イオン液体などの軟 X 線吸収分光は、試料を特別なセル内に納めることで行われてきた。しかしながら、近年オペランド計測の有効性が認知され、蒸気圧の高い試料についても、自由表面のままで電圧等を印加して分光特性の変化を測定したいなどの要求が高まっている。我々は、膜厚の薄い自立膜を圧力隔壁として、容器内に He ガスを導入することにより、大気圧下で軟 X 線分光ができる装置を新規に開発し、ニュースバル放射光施設のビームラインにて実験した。

【He パス装置の開発】 この装置は、アルミダイキャスト製の密閉容器に、軟 X 線導入パイプ、He 入・出パイプを通し、内部に試料ホルダーと軟 X 線検出用フォトダイオードなどを固定したものである。軟 X 線導入パイプの端面には、窓サイズ 0.5×0.5 mm、厚さ 100 nm の SiN メンブレン窓を接着して、放射光ビームラインの高真空側との圧力隔壁とした。He 流路の出口側には酸素濃度計を付けて、密閉容器内が He に置換されたことを確認した。軟 X 線吸収量の検出は、フォトダイオードを用いた全蛍光収量 (TFY) 法とドレイン電流計測を用いた全電子収量 (TEY) 法が可能である。この装置は放射光施設のビームラインに取り付けて実験するため、圧力隔壁の破損事故があった場合、ビームライン上流の真空度への影響を防止する必要がある。このため、電離真空計と圧空式ゲートバルブから成るインターロック装置も開発し、動作を確認した。

【He パス装置を用いた測定】 Fig. 1 に本装置を用いて測定した安息香酸 (benzoic acid) 粉末試料の O-K 端における軟 X 線吸収スペクトルを示す。安息香酸は 25°C で 0.1 Pa 程度の蒸気圧があり、高真空の分析チェンバーに入れることはできない。しかし、本装置を用いることにより、軟 X 線の吸収分光が可能となった。

バルク敏感な TFY 法では、533 eV 付近の $1s \rightarrow \pi^*$ に帰属されるピークが 2 本に分離しており、カルボキシル基の特性を示している。一方表面敏感な TEY 法では、2 本目のピークがはっきりとせず、表面付近の分子の電子状態が、バルク中の分子の状態とは異なるために、このような差が出たものと考えている。

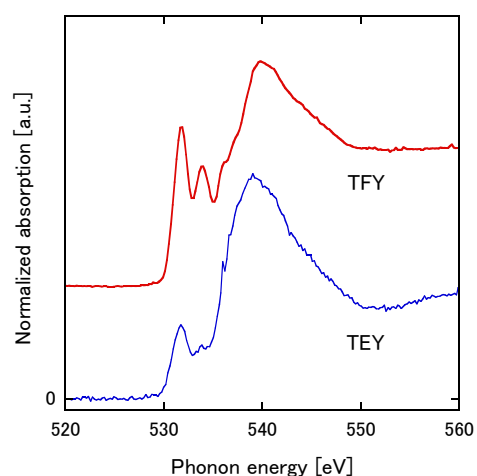


Fig. 1 O K-edge soft X-ray absorption spectra of benzoic acid powder.

プラズマ照射二硫化モリブデンの分光学的評価

神崎滉太^A(M1), 本多信一^A, 新部正人^{A, B}

A: 兵庫県立大学大学院工学研究科, B: 高度産業科学技術研究所

1. 緒言

2004 年にグラフェンが発見されて以来[1]、グラフェン、並びに同様な層状物質から得られる原子層は、その潜在能力の高さから基礎・応用研究が活発に行われている。次世代の半導体デバイス応用に向けて、これまでに半導体性質を示す原子層が広く研究され、遷移金属ジカルコゲナイド(TMDC)系はその代表として近年注目を集めている[2]。遷移金属ジカルコゲナイド(TMDC)とは、遷移金属(Mo、W、Ta 等)とカルコゲン(S、Se、T 等)からなる層状化合物であり、TMDC の代表として二硫化モリブデン(MoS_2)が挙げられる。 MoS_2 では、バンドギャップが層数に依存して変調できることが知られているのであるが、一方でカルコゲン欠損等の欠陥が物性を大きく左右する報告もなされている。

本研究では、プラズマ照射された MoS_2 を作製し、軟 X 線吸収分光、軟 X 線発光分光等の分光学的評価を中心に分析を行った結果について報告する。

2. 研究手法

本研究では、熱化学気相成長(熱 CVD) 法により MoS_2 薄膜を作製し、その後試料を窒素プラズマに曝した。プラズマ照射した MoS_2 の構造及び電子状態の変化を調べた。構造評価にはラマン分光、電子状態評価には軟 X 線分光を用いた。ラマン分光ではレーザー波長 632.8nm、レーザー強度約 2.5mW、回折格子 1800gr/mm、露光時間を 10s の条件で測定した。軟 X 線分光では、ニュースバル放射光施設(兵庫県立大学高度産業科学技術研究所) BL-09A を利用した。軟 X 線吸収分光ではエネルギー155~185eV、ビーム径 0.2mm×0.8mm、蓄積電流平均 252mA、入射角 0° (垂直入射)で測定した。

3. 実験結果

窒素プラズマ照射後のラマンスペクトルを図 1 に示す。図 1 より、 MoS_2 で特徴的なピークである、 E_{2g}^1 と A_{1g} ピークが観察され、未照射試料での E_{2g}^1 と A_{1g} ピーク位置の差 $\Delta\omega$ から 4 層以上の膜であることが見積もられた。一方で、プラズマ照射時間を変化させても E_{2g}^1 と A_{1g} ピーク位置の差 $\Delta\omega$ に変わりはないことが得られた。また、窒素プラズマ照射後の軟 X 線吸収スペクトルを図 2 に示す。図 2 での 162~167eV の範囲では $S_{2p_{1/2}}$ 及び $S_{2p_{3/2}}$ の S_{4s} - $\text{Mo}4d$ 反結合軌道への電子遷移を表す。各照射時間でのスペクトル間では大きな違いが表れていないことが分かった。

今後、軟 X 線発光分光の測定も行い、軟 X 線吸収分光と合わせてバンドギャップの見積もりを進める予定である。

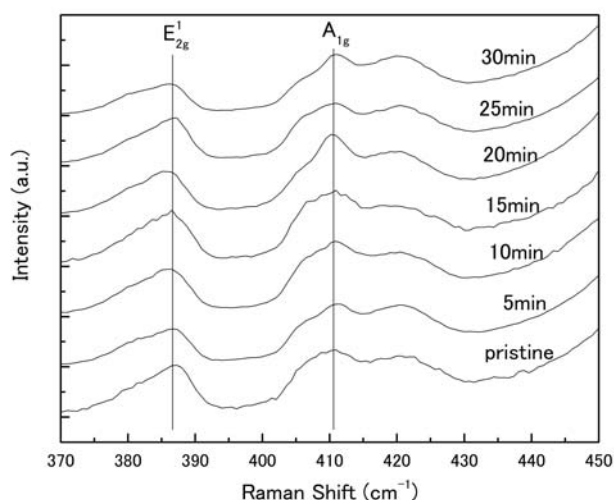


図 1 プラズマ照射前後のラマンスペクトル

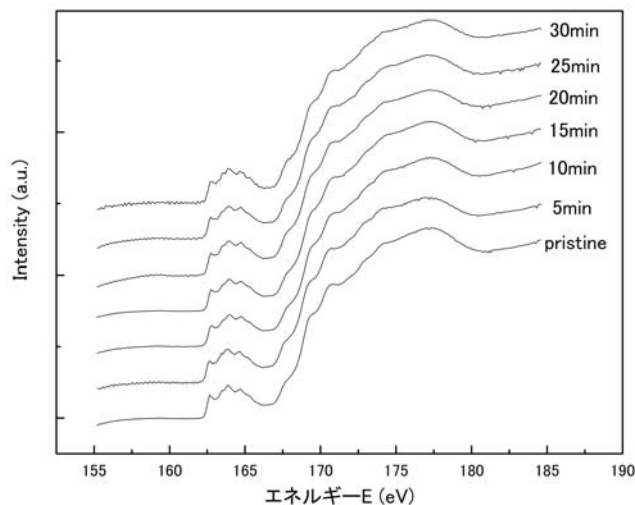


図 2 プラズマ照射前後の吸収スペクトル

[1] K.S. Novoselov et al., Science 306, 666 (2004).

[2] F.K. Mak et al., Phys. Rev. Lett. 105, 136805 (2010).

水電解におけるグラファイトアノード腐食の XAFS 解析

辻 流輝^A, 新部 正人^B, 春山 雄一^B, 松尾吉晃^A, 伊藤 省吾^A

^A兵庫県立大学 大学院工学研究科

^B兵庫県立大学 高度産業技術研究所

1. 緒言

水電解水素生成の高効率化・低コスト化のためには、触媒電極の触媒能の向上が必要である。そのためには高活性かつ高耐久性を有する触媒材料を開発しなければならない。我々はこれまでに、鉛筆芯グラファイト電極(PGR)と火炎加熱処理を用いた、安価で容易な触媒電極作製・評価手法を確立し、水電解における触媒活性の評価を迅速に行えることを示した(図 1)¹。しかしながら、水電解中での PGR 電極の長時間の耐久性試験を行った場合、アノードが腐食によって破壊される現象が見られた(図 2)。この水電解中のアノードの腐食反応および、腐食に伴う電極崩壊の詳しいメカニズムを解明することを研究目的とした。

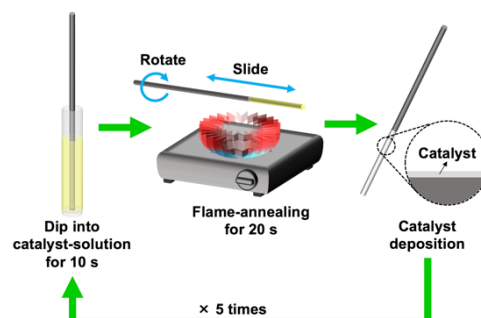


図 1. PGR と火炎加熱処理による触媒被覆電極の作製手法

2. 腐食前後の XAFS 測定

定電流を連続的に印加し、アノードの耐久性試験を実施し、水電解電圧の時間変化から腐食の程度を評価した。耐久性試験では、中性およびアルカリ性電解液を使用し、イオン種・pH による影響を調べた。EDX, XPS を用いて腐食によるアノードの表面構造の変化を分析した。NEXAFS では、 0° と 35° の 2 つの X 線照射角度を使用して、グラファイトの結晶配向性を評価した。

3. 結果および考察

中性電解液中では、腐食の進行が早いことがわかった。また EDX・XPS の結果から、腐食によりグラファイト表面が酸化され、炭素-酸素結合、カルボキシル基が増加することがわかった。また、NEXAFS スペクトルから、腐食前は、X 線照射角度 0° と 35° で π^* ピーク強度に差があったのに対し、腐食後はほぼ同じ強度を示した(図 3)。これは、腐食によりグラファイトの結晶配向性が失われたことを示している。以上より、水電解アノードの腐食は電解液中のイオン種により、グラファイトが酸化・分解され、バルク構造が破壊されるために生じる現象であることが明らかとなった。

参考文献

(1) R.Tsuji, H. Masutani, Y. Haruyama, M. Niibe, S. Suzuki, S. Honda, Y. Matsuo, A. Heya, N. Matsuo, S. Ito. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7, (6), (2019), 5681-5689.

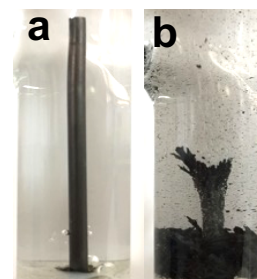


図 2. PGR アノードの写真
(a)腐食前, (b)腐食後

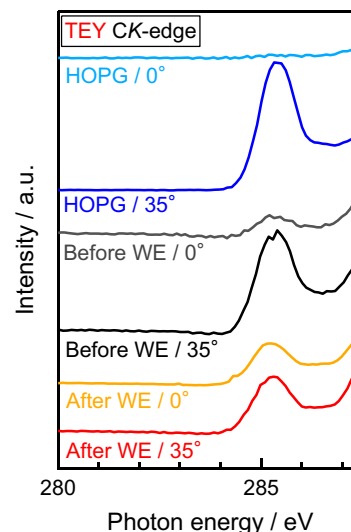


図 3. 腐食前後の CK 端における NEXAFS スペクトル (NewSUBARU BL-09)

単原子層 h-BN の成長・分解過程の XPS

○鈴木哲、春山雄一

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

【緒言】六方晶窒化ホウ素 (h-BN) はグラフェンと類似の平面構造と、絶縁性を始めとするグラフェンと相補的な物性を有し、グラフェンデバイスの基板など様々な分野での応用が期待されている二次元材料である。我々は原子層厚の h-BN 成長法として、独自の「拡散・析出法」を開発してきた[1-4]。拡散・析出法は、固体原料と固体金属の固相反応のみを利用する安全で簡便な h-BN 成長法であり、真空中分析との親和性も高い。今回我々は、拡散・析出法による h-BN 成長並びに分解の過程を XPS により真空一貫で評価した。

【実験】市販の Ni 箔上にスパッタリングにより原料となるアモルファス BN (a-BN) 膜を堆積した。この a-BN/Ni 試料を超高真空中で電子線加熱し Ni 箔中に B および N 原子を拡散させることにより、Ni 箔の反対側の面に単原子層 h-BN (最大膜厚：~0.5 ML) を形成した。成長・XPS 測定ともに NewSUBARU 放射光施設 BL7B で行った。

【結果】図 1 に昇温による XPS の変化を示す。この結果から、h-BN の形成は 600 °C で始まっていること、B と N の量はバランスしておらず、Ni 表面は常に僅かに B リッチになっていることがわかる。また高温で h-BN の成長と分解は拮抗しており、同一温度で保持し続けると分解が優勢になることが明らかとなった[5]。当日は成長・分解のメカニズムについて考察する。

[1] S. Suzuki et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 385304 (2012). [2] S. Suzuki et al., J. Vac. Sci. Technol. B **31**, 041804 (2013). [3] S. Suzuki et al., Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 06GE06 (2017). [4] S. Suzuki et al., Mater. Res. Express **6**, 016304 (2018). [5] S. Suzuki et al., Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SIIB15 (2019).

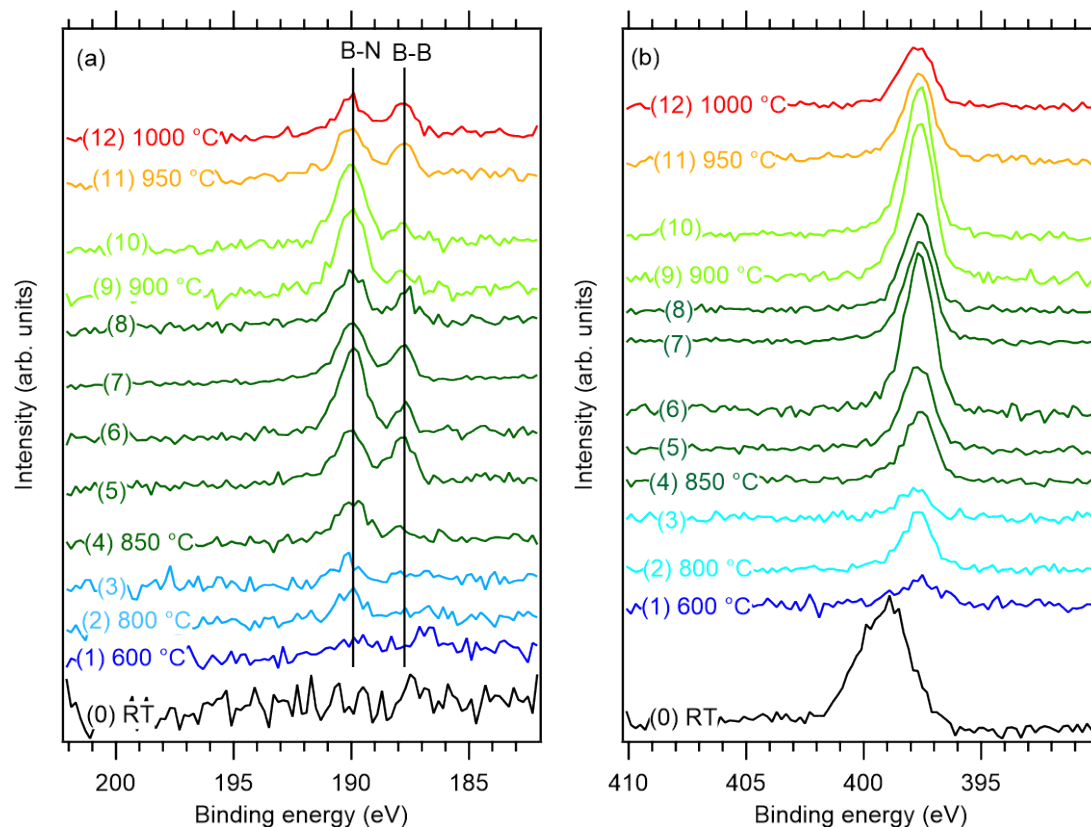


図 1 拡散・析出法で形成した h-BN/Ni の(a) B 1s および(b) N 1s XPS。同じ温度での経時変化を同じ濃さのスペクトルで示している。

絶縁性ワイプ布に吸着させた飲料水成分の全電子収量 軟X線吸収測定

兵庫県立大学工学研究科

○丸山瑠菜, 村松康司

1. 緒言: 全電子収量(TEY)法はその簡便性のため, 軟 X 線吸収分光(XAS)測定に多用されるが, 絶縁性バルク試料の測定には何らかの工夫を要する。近年, 我々は厚さ数十 μm の絶縁性試料を導電性基板に密着させた状態で試料に軟 X 線を照射すれば, 導電性基板経由で試料電流を十分な強度で検出できることを見出し[1], 本法を用いれば日用品の紙, 布, テープなど絶縁性バルク試料の TEY-XAS を容易に測定できることを明らかにした[2]。本研究では, 本法の適用範囲を拡大することを目指して, ワイプ布に吸着させた飲料水成分の検出を試みた。

2. 実験: ワイプ布には, キムワイプ(日本製紙クレシア, KW と表記)を用いた。これに市販の様々な飲料水(ミネラルウォーター, 茶, コカ・コーラ, ジュース, 牛乳, コーヒー飲料等)を浸み込ませ, 乾燥後, 約 5mm 角の小片に切り出した。これを導電性カーボンテープに密着させて, 銅基板に保持した。TEY-XAS 測定は BL10/NewSUBARU と BL-6.3.2/ALS で実施した。

3. 結果と考察: 図 1(a)に KW と, KW に吸着させたミネラルウォーター(ML/KW), オレンジジュース(OJ/KW), 牛乳(ML/KW)の CK 端 XANES を示し, 各飲料水試料と KW との差分スペクトルを図 1(b)に示す。KW の XANES は典型的なセルロースの形状を示し, 差分スペクトルから OJ と ML は 288 eV 付近(a と表記)に KW との差異がみられた。また OJ は 285 eV 付近に π^* ピークを呈し, sp^2 炭素の存在が示唆された。なお, MW の差分スペクトルは KW とほぼ同一であり, これは MW に不揮発性の炭素成分が少ないことによる妥当な結果である。

図 1(c)に OK 端 XANES, 図 1(d)に差分スペクトルを示す。CK 端と同様に MW の XANES は KW とほぼ同一であり, 不揮発性の酸素成分が MW にはほとんど無いことを示す。一方, OJ と ML は KW にはない π^* ピークを 533 eV 付近に呈した。これは OJ や ML に含まれる糖質, 脂質, たんぱく質などの sp^2 酸素が検出されたと考えられる。

以上より, 糖質, 脂質, タンパク質などの不揮発性成分を比較的多く含む飲料水では, 本法によりこれらを直接検出できることを明らかにした。

[1] 村松康司, 大内貴仁, 第 76 回分析化学討論会要旨集, F1010 (2016).

[2] 村松康司, 谷雪奈, 飛田有輝, 濱中颯太, E. M. Gullikson, X 線分析の進歩, 49, 219-230 (2018).

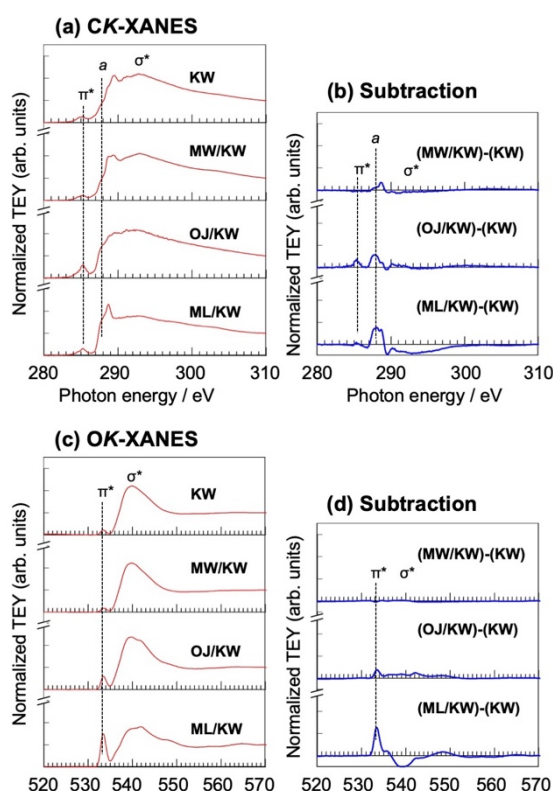


図1 各測定試料の TEY-CK 端 XANES(a)と KW との差分スペクトル(b), および TEY-OK 端 XANES (c)と KW との差分スペクトル(d)。

軟X線吸収分光法によるイオン液体の会合構造解析

○若井宏樹, 柿部剛史, 村松康司

兵庫県立大学工学研究科

1. 緒言: イオン液体は陽イオンと陰イオンの相互作用により特異な性質を示す常温熔融塩であり, 最近では電解質としての用途で注目を浴びている。しかし, その会合構造は不明な点が多く, 特にイオン液体の特性と会合構造との相関を明らかにすることは重要な課題である。そこで, 本研究ではイオン液体の会合構造を明らかにすることを目的として, 様々な官能基をもつ imidazorium 陽イオンと典型的な陰イオンからなるイオン液体のX線吸収端構造(XANES)を測定し, 会合構造について考察する。

2. 実験: 対象とするイオン液体の陽イオンは, imidazorium (Im)に methyl (Me), ethyl (Et), butyl (Bu)等のアルキル基を結合させたものであり, 陰イオンは bis (fluorosulfonyl)imide (FSA) および bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (TFSA)である。これらのイオン液体を金基板に塗布し, 軟 X 線吸収測定試料とした。軟X線吸収測定は NewSUBARU の BL10 と Advanced Light Source (ALS)の BL-6.3.2 で実施し, 全電子収量(TEY)法で CK 端, NK 端, OK 端, FK 端の XANES を測定した。

3. 結果と考察: TFSA⁻と FSA⁻の陰イオンに, 共通する陽イオン[EtMe Im]⁺, [BuMe Im]⁺, [Bu-diMe Im]⁺, Li⁺をもつイオン液体の CK 端 XANES を図 1(a)に示す。287 eV 付近のピークは主にアルキル鎖に帰属される。なお, LiFSA⁺は炭素がないイオンであるから, XANES をほとんど示さない。共通する陽イオンをもつ TFSA⁻イオンペアと FSA⁻イオンペアとの差分スペクトルを図 1(b)に示す。陽イオンと陰イオンが相互作用せずに混合物として存在するならば,

この差分スペクトルは LiTFSA の XANES と一致するはずである。しかし, 陽イオンの側鎖が EtMe の差分スペクトルは LiTFSA の形状に一致せず, 側鎖が BuMe, Bu-diMe の場合は LiTFSA の形状に近づく。Bu は Me よりも嵩高く, かつ電子供与性の高い置換基である。つまり, より大きなアルキル側鎖をもつ陽イオンの場合は陰イオンと電子状態のうえで相互作用が少なく, 小さなアルキル側鎖をもつ場合は, 陽イオンと陰イオンの相互作用が強いはたらく会合構造をとることが示唆される。これは過去に我々が測定したイオン液体の挙動と一致し[1], イオン液体の会合構造に関する一般的な現象のようである。

[1] 村松康司, 森川優, 原田裕也, 柿部剛史, 岸肇, 第 16 回 XAFS 討論会, 6P07 (2013).

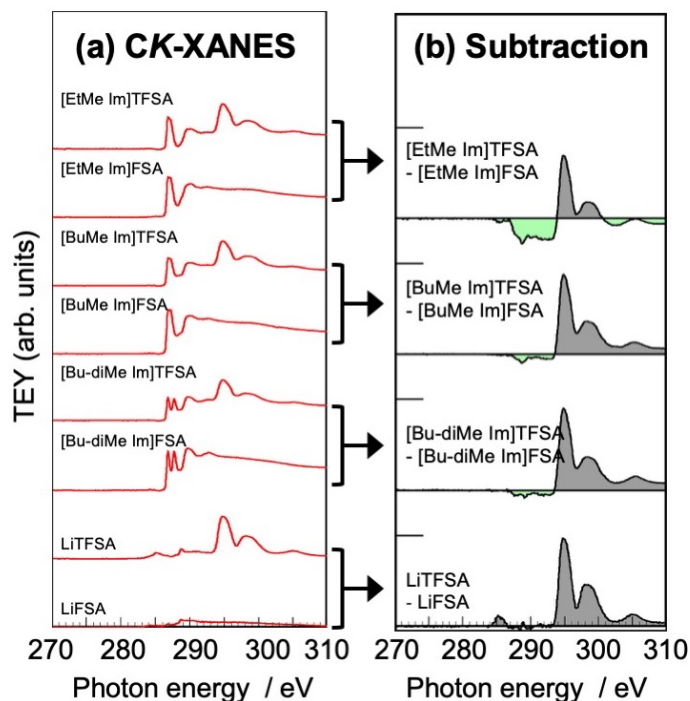


図1 イオン液体のCK端XANES(a)と共通する陽イオンをもつTFSA⁻イオンペアとFSA⁻イオンペアとの差分スペクトル(b)。

全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いた大気環境集塵試料の直接定量分析

○元川卓也, 村松康司
兵庫県立大学工学研究科

1. 緒言: 一般に, 軟X線吸収測定において試料電流を計測する全電子収量(TEY)法を絶縁性バルク試料に適用することは困難である。しかし我々は, 数十 μm の厚さの絶縁性試料であれば, これを導電性基板に密着させた状態で試料に軟X線を照射すれば, 導電性基板を介して試料電流を十分な強度で計測できることを見出した[1]。本法を利用すれば, 絶縁性の紙や布に吸着した物質の TEY 軟 X 線吸収スペクトルを直接測定できる[2]。本研究では, この分析対象を開拓することを目的として, 絶縁性フィルターに捕集した大気環境集塵試料(PM2.5)の検出と定量分析を試みた。

2. 実験: 大気環境集塵試料(C/FLT と表記)は, 兵庫県環境研究センターにおいて, Whatman 社製の Air Monitoring PTFE Membrane Filter(FLT)に捕集された。この C/FLT 試料に付着した炭素を定量する検量線を作成するため, 既知量のカーボンブラックを分散させた溶液を 1 倍~100 倍に希釈し, これを FLT に滴下・乾燥させて炭素の標準試料(F1~F100)を調製した。これら FLT に付着した試料を 5 mm 角の小に切り出し, 導電性カーボンテープに密着させて試料基板に保持した。TEY 法による軟 X 線吸収測定は, BL10/NewSUBARU と BL-6.3.2/ALS で行った。

3. 結果と考察: BL10/NewSUBARU で測定した, 全試料の CK 端 XANES を図 1(a)に示す。FLT は 285 eV 付近の π^* ピークを呈さないが, 標準試料では炭素濃度が高いほど sp^2 炭素の π^* ピークが高くなった。C/FLT も π^* ピークを呈し, sp^2 炭素が含まれることが確認できた。この π^* ピーク高を定量指標として, 標準試料の炭素濃度(フィルターの単位面積あたりの炭素重量)に対してプロットした検量線を図 1(b)に示す。 π^* ピーク強度は炭素に吸収された X 線の強度(放出電子量)に比例するため, ランベルトベールの法則から, π^* ピーク強度は炭素濃度の対数に対して近似的に比例することは妥当である。標準試料から描画したこのプロットは概ね直線となり, 検量線として扱えることを確認した。この検量線から C/FLT の炭素量は $4.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と求められた。勿論, CK 端 XANES の形状から, 捕集された炭素の状態分析も可能である。

以上より, 本法は絶縁性フィルターに捕集された大気環境試料の非破壊定量・状態分析に有効であることを示した。

[1] 村松康司, 大内貴仁, 第 76 回分析化学討論会要旨集, F1010 (2016).

[2] 村松康司, 谷雪奈, 飛田有輝, 濱中颯太, E. M. Gullikson, X線分析の進歩, 49, 219-230 (2018).

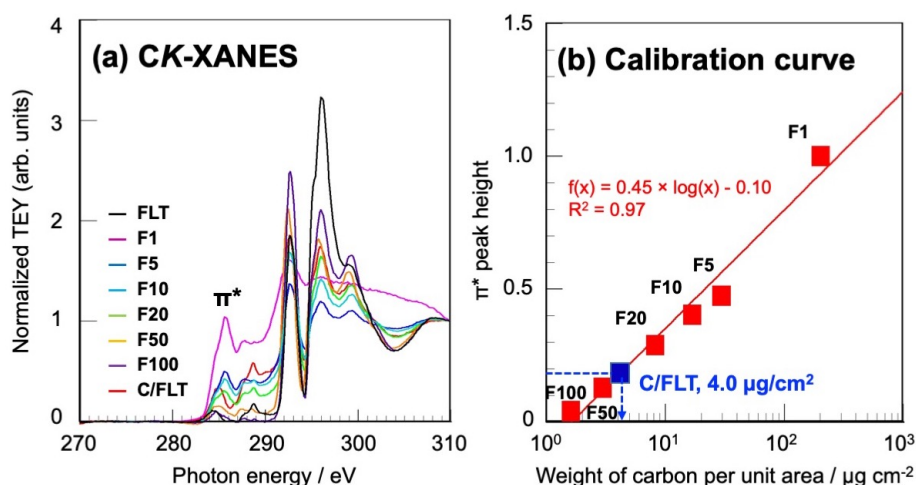


図 1 フィルター(FLT), 標準試料(F1~F100), 大気環境集塵試料(C/FLT)の全電子収量 CK 端 XANES (a)と, 標準試料から描画した検量線(b)。

砂糖の軟 X 線吸収スペクトル

○前江杏香^a, 村松康司^a, 今津有稀^b, 坂本薫^b, 森井沙衣子^b

^a兵庫県立大学工学研究科, ^b兵庫県立大学環境人間学部

1. 緒言: スクロースからなる砂糖は、純度が高いにもかかわらず、品種や形態によって融点が大幅に変動し、これは砂糖を用いた調理品に質的差異を与える。この融点変動の原因は X 線回折による結晶構造解析では説明できず、化学状態変化に着目した分析が重要である。そこで、本研究ではこの融点変動の原因を化学状態の観点から明らかにすることを目的として、様々な砂糖(双目糖, グラニュー糖, 粉糖)の軟 X 線吸収スペクトルを測定した。

2. 実験: 測定試料は 7 種類の双目糖, 12 種類のグラニュー糖, 11 種類の粉糖である。粉末状の砂糖は 0.3 mm 厚のインジウム基板に押し付けて保持し、数 mm 径の粒状砂糖は、金箔で覆った 5 mm 厚のインジウム基板に砂糖粒子の半分ほどを埋め込んで保持した。CK 端と OK 端の XANES は、全電子収量(TEY)法を用いて、BL10/NewSUBARU と BL-6.3.2/ALS で測定した。

3. 結果と考察: 一例として、BL10/NewSUBARU で測定した4種類のグラニュー糖(#1~4 と表記)の CK 端 XANES と OK 端 XANES およびその微分スペクトルをそれぞれ Fig. 1(a), と Fig. 2(a)に示す。図中に矢印で示すように、CK 端 XANES では 287.5eV 付近に、OK 端 XANES では 533eV 付近にピークが現れ、その形状は微分スペクトルに示されるようにグラニュー糖の種類によって変化する。しかし、このグラニュー糖を粉砕すると(#1P~#4P), 図 1(b)と図 2(b)でそれぞれ示すように、CK 端 XANES と OK 端 XANES における矢印のピークは消失し、4 種類のグラニュー糖は同一の XANES 形状を示す。砂糖はスクロースという同じ分子であるにもかかわらず、種類や粒径によって XANES にこのような違いが現れることは、C と O が連動して異なる状態で存在することを意味する。現在、想定し得る構造のスクロース結晶の計算 XANES を第一原理計算で算出し、実測 XANES と比較することで、砂糖の分子構造と化学状態の変化を検討している。

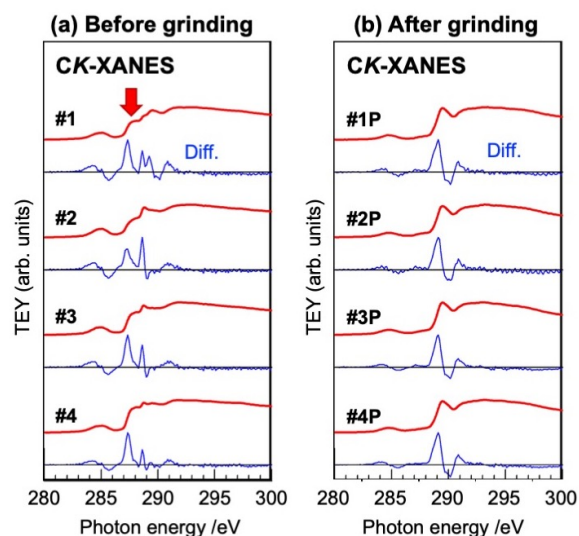


図 1 グラニュー糖の粉砕前(a;#1~#4)と粉砕後(b;#1P~#4P)の CK 端 XANES。XANES の微分スペクトル(Diff.)を合わせて示す。

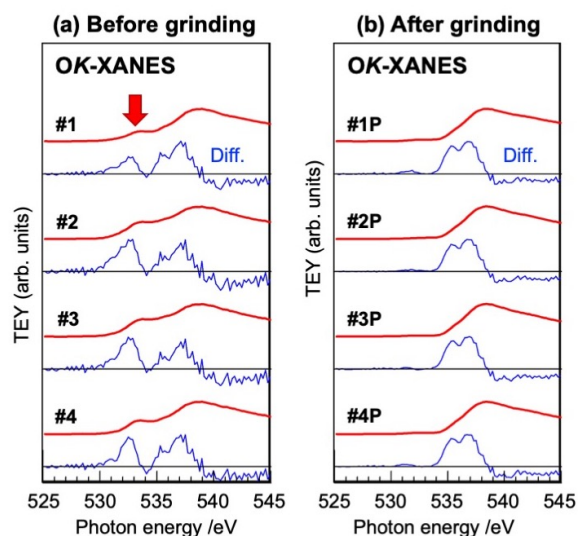


図 2 グラニュー糖の粉砕前(a;#1~#4)と粉砕後(b;#1P~#4P)の OK 端 XANES。XANES の微分スペクトル(Diff.)を合わせて示す。

放射光軟 X 線吸収分光法と第一原理計算によるナノダイヤモンドの表面構造解析(2)：表面窒素の構造

○前田樹, 村松康司
兵庫県立大学工学研究科

1. 緒言: ナノダイヤモンド(ND)は粒子径がナノサイズのため多様な性質をもち、次世代の材料として注目されている。しかし、ナノサイズの粒子径では表面の効果が顕著になるため、表面の解析が重要となる。本研究では ND の表面構造を明らかにするため、放射光軟 X 線吸収分光法を用いて、さまざまな ND の XANES を測定し、第一原理計算による理論解析から ND の表面構造を推定する。これまでに、我々は sp^3 炭素のダイヤモンドコアクラスターに sp^2 炭素の六員環や五員環が覆うバッキーダイヤモンド[1]で CK 端 XANES を概ね説明できることを示した[2]。今回は ND に含有される窒素に注目し、表面窒素の構造を解析した。

2. 実験と計算: ND 試料は(株)ダイセルにおいて爆合法で調製された。ND 粉末をインジウム基板に押し込んで保持し、XANES 測定試料とした。CK 端, NK 端, OK 端の XANES は BL10/NewSUBARU において全電子収量(TEY)法で測定した。XANES 解析には第一原理計算パッケージの CASTEP を用い、適切な ND クラスターモデルの計算 XANES を算出した。

3. 結果と考察: バッキーダイヤモンドにおける窒素の局所構造として、バッキー部の炭素原子を窒素原子に置換した構造と、バッキー部にニトロ基が結合した構造が考えられる。前者の置換モデル($C_{146}H_{27}N$)と、後者のニトロ基モデル($C_{147}H_{27}NO_2$)における窒素の計算 NK 端 XANES を実測 XANES と比較して図 1 に示す。実測 XANES には 398 eV 付近にピーク(a と表記), 400.5 eV 付近に小ピーク(a'), 405 eV 付近に主ピーク(b)が現れる。この実測 XANES と比較すると、ピーク a と a' は置換モデルの計算 XANES のピーク群に対応した。また、ピーク a と b はニトロ基モデルのピーク群と対応した。これより、爆合法で合成された ND に含まれる窒素はバッキーに置換固溶した状態またはニトロ基としてバッキーに結合した構造が考えられる。しかし、ND の窒素はダイヤモンドコアクラスター内に存在する可能性も考えられる。今後はこれらの構造の解析も進める。

[1] J.-Y. Raty, G. Galli, C. Bostedt, T. W. van Buuren, and L. J. Terminello, Phys. Rev. Lett., 90, 037401 (2003).

[2] 前田樹, 村松康司, NewSUBARU シンポジウム 2019.

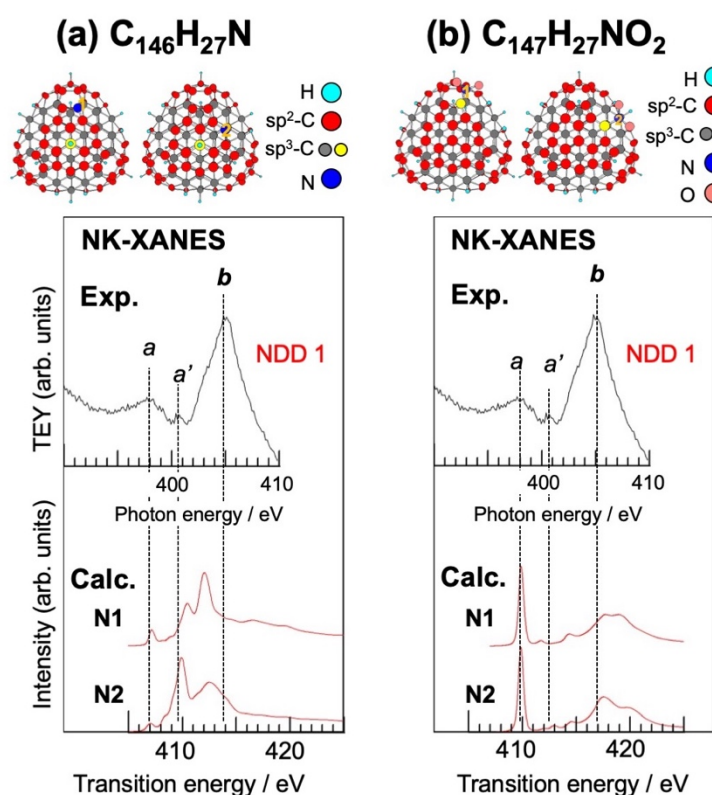


図 1 置換モデル(a)とニトロ基モデル(b)の計算 NK 端 XANES と, ND の実測 NK 端 XANES との比較。

放射光軟X線吸収分光法によるカーボンブラック混練ゴムの化学状態分析

○飛田有輝^a, 城出健佑^b, 村松康司^a

^a 兵庫県立大学工学研究科, ^b TOYO TIRE (株)

1. 緒言: ゴムは代表的なソフトマターであり, その物性は柔軟な分子構造と化学状態に依存する。特にタイヤなどの工業用ゴムでは, カーボンブラック(CB)を混練することで耐久性や耐摩耗性を格段に向上させており, CB によるゴムの補強は工業用ゴムの開発において極めて重要である。しかし, ゴム分子とCB 間に働く相互作用はほとんど解明されていない。ゴムの分子構造変化は小角散乱などの回折手法で解析されているが, 主成分元素であるCやOの化学状態解析には放射光軟X線吸収分光法が有効である。そこで本研究では, ゴム分子とCBとの相互作用を解明することを目的とし, CBを混練した様々なゴムのXANES測定から, 化学状態を分析した。

2. 実験: 測定試料はイソプレンゴム(IR), スチレンブタジエンゴム(SBR), エチレンプロピレンゴム(EPDM)である。それぞれにCBを30, 50, 70, 90 phr (ゴムの重量を100とした時の重量)の比率で混練した。いずれも0.5 mm厚のゴムシートに整形し, これを幅5 mmのテープ状に切り出して導電性カーボンテープで試料基板に保持した。放射光軟X線吸収測定はNewSUBARUのBL10において全電子収量(TEY)法で測定した。

3. 結果と考察: CBとCBの充填量を変化させたゴムのCK端XANESを図1に示す。CBは sp^2 炭素のみからなり, 285 eV付近にブロードな π^* ピークを呈す。CBが混練されていないIRとSBRは285 eV付近にブロードな π^* ピークを呈し, これは分子中の二重結合または六員環の sp^2 炭素に起因する。一方, EPDMは sp^3 炭素のみからなるため, π^* ピークは現れない。CBを30~90 phr充填量すると, いずれのゴム試料もこの充填範囲ではXANES形状に変化はみられない。また, IRとSBRでは π^* ピークがシャープになり, EPDMではCBを混練しないXANESと同じである。通常, 複数成分からなる混合試料のXANESは, 各成分のXANESの和になるはずであるが, 本実験のCB混練ゴムでは, CBのXANES形状が全く現れない。これは予想外の現象であった。しかし, CB粒子の周囲にゴム分子が厚く覆い, TEYの信号となる二次電子がCBから試料外へ放出されないと考えれば説明できる。さらに, CBを混練したIRとSBRの π^* ピークがIRとSBR単体の π^* ピークよりもシャープになることは, CB粒子をとりまくIR分子とSBR分子が特異な構造変化(π^* 軌道の局在化)を起こしていることを示唆する。

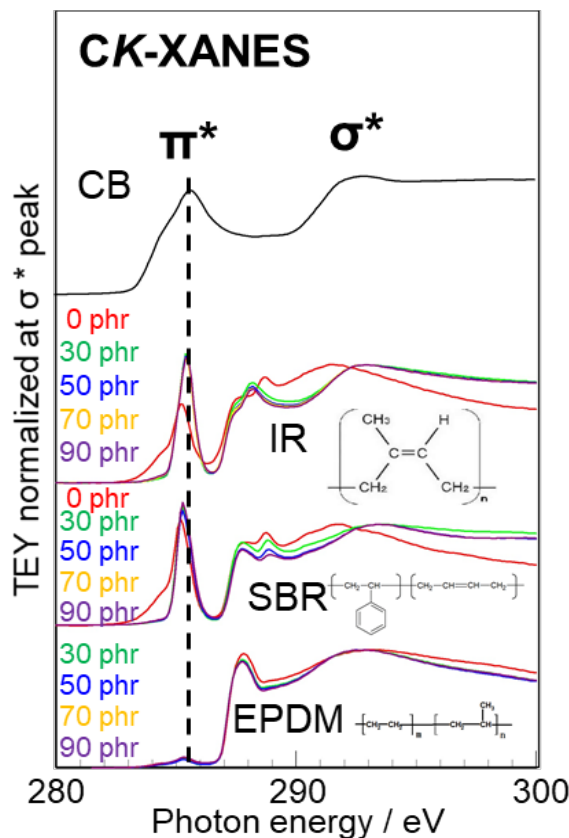


図 1 カーボンブラック混練ゴムのCK端

10 nm の EUV レジスト解像度評価用 高アスペクト比透過型回折格子の製作

吉藤愛, 原田哲男, 渡邊健夫

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 EUV リソグラフィ研究開発センター

1. 緒言

EUV リソグラフィの技術的な課題の一つに高解像度, 高感度, 低 LWR(line width roughness : パターン線幅のばらつき), および低アウトガスを同時に満たすレジストの開発があげられる. 我々は EUV での微細パターンの形成が可能な EUV 干渉露光装置の開発を進めている. 本研究では, 10 nm L/S パターンを形成するため, 20 nm L/S を有する透過型回折格子を製作した. これまでは TaN 吸収体のエッチングの難しさから, 20 nm L/S のパターン形成は困難であった. そこで新規プロセスとして, ドライ現像リンス (DDR) プロセスを導入し, 形成したカーボン膜をそのまま回折格子の吸収体として用いることにした. この回折格子の回折効率計算値は 6% と EUV 干渉露光用として十分実用的である. 実際に作製した回折格子の回折効率を測定し, 干渉露光実験によりレジスト上に微細パターンを形成した.

2. 実験

DDR プロセスでは DDR 材料をレジストの露光した溶解部と置換し, ドライエッチングによりパターンを現像する. そのため, 通常の液による現像時の表面張力が発生しない. これによりパターン倒れが抑制され, 高アスペクト比のパターンが形成できる. 今回のカーボン層を下地として用いた. Fig.1 に DDR プロセスによって形成した 20 nm L/S パターンの断面 SEM 写真を示す. カーボン層のみのアスペクト比は 4.5 であり, DDR 材料層とカーボン層を足したアスペクト比は 5.9 と, 極めて高い値が得られた. NewSUBARU 放射光施設 BL10 にて, EUV 領域の回折効率を測定した. Fig.2 は CCD カメラで撮影した回折光観測結果である. 中心の窓が回折格子を作製した薄膜部で, 左右に広がる光はそれぞれの回折光を示している. 画像の明るさは透過率を示している.

3. 結果とまとめ

回折効率を測定した結果, 20,30,40 nm L/S の回折格子の回折効率はそれぞれ, 4.4,10,14% が得られた. いずれも EUV 干渉露光に十分使用可能な, 高い回折効率を得られた.

作製した回折格子を用い化学増幅系レジストに EUV 干渉露光を行った結果を Fig.3 に示す. 15 nm L/S までのパターン形成に成功した. 20 nm のパターンはレジストの解像限界によりパターンは形成されていない. 特に 30, 25 nm L/S のパターンでは非常に高いコントラストでパターンを形成した. また, これまでの干渉露光実験では, 露光面の端でしかパターンを形成できていなかったのに対し, 本研究では露光領域の全面で均一に形成できた. よって今回作成した DDR 回折格子は干渉露光において非常に有用である.

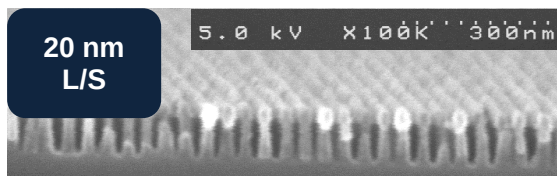


Fig.1 The cross-sectional SEM image of the 20-nm L/S pattern of the SOC absorber with DDR process on Si₃N₄ film.

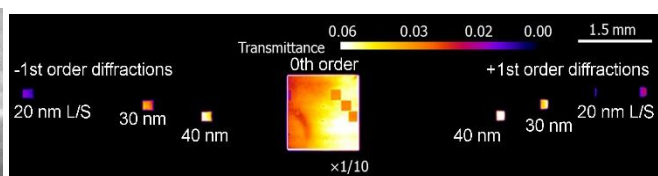


Fig.2 CCD camera image of EUV diffraction measurement from 20-nm, 30-nm, and 40-nm diffraction gratings. +1st and -1st diffraction were recorded.

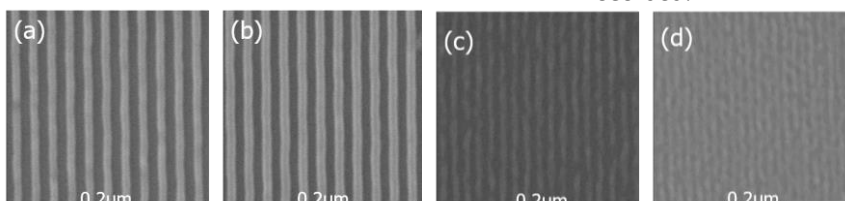


Fig.3 SEM image of positive tone resist pattern replication: (a) hp30 nm, (b) hp25 nm, (c) hp20 nm and (d) hp15 nm

レジストパターン観察用 EUV Grazing-Incidence CSM の構築

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 津田 圭輔、原田哲男、渡邊健夫

1. 緒言

EUV リソグラフィやナノインプリントなど先端のリソグラフィ技術においてフォトリソパターンの「微細化」と「低ばらつき化」は共通の開発課題である。半導体回路パターンは 2019 年に 14 nm hp、2024 年に 10 nm hp と微細化が進むため、それに伴って微細なレジストパターン中の欠陥やばらつきを評価する手法が求められている。レジストパターン観察に用いられている従来の走査型電子顕微鏡は、特に微細なパターンでは電子線照射によりレジストパターン幅の変動を誘発するため、観察に支障を来すことがある。このため我々はダメージの少ない光学式の評価装置で、微細パターンに対応するため波長 13.5 nm の EUV 光を利用した EUV Grazing-Incidence Coherent Scatterometry Microscope (EUV-GCSM) の開発を進めている。EUV-GCSM はコヒーレント回折イメージングを用いたレジストパターン評価装置であり、レジストパターンからの回折光を CCD カメラに記録し、回折光画像を解析することで欠陥の位置と形状を評価することを目的としている。

2. EUV-GCSM の構築

EUV-GCSM は NewSUBARU の BL3 ビームラインに既設の反射率計の下流 4 m の位置に構築した。Figure 1 に EUV-GCSM の概要図を示す。反射率計内には $\phi 200 \mu\text{m}$ のピンホールを設置し、曲率半径 200 mm の凹面鏡によりピンホール像をサンプル上へ 1/40 倍に集光する。このときに使用する凹面鏡、および折り返しミラーに Mo/Si 多層膜をコーティングしている。レジストパターン表面からの反射光を記録するため、サンプルへの EUV 光の斜入射角は 15° とした。

3. 実験結果

Figure 2 にガラス基板上に転写されたレジストパターンからの回折画像を示す。レジストパターンは 320 nm hp L/S であり、パターン方向は EUV 光の入射面に対して垂直である。0 次光と多数次の回折光を記録している。観察できた最小のパターンサイズは 40 nm hp L/S であり、EUV 光の大きさは試料上に $20 \mu\text{m}$ (V) $\times$ $10 \mu\text{m}$ (H) まで集光している。同一点を 100 回測定した結果、回折光の強度は変化せず、EUV 光照射によるダメージが少ないことを確認した。今後はローカルな CD 分布と L/S パターン中のプログラム欠陥の観察を進める。

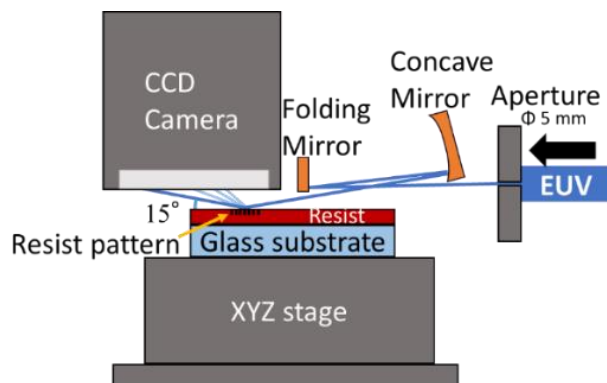


Fig.1 Schematic drawing of EUV-GCSM.

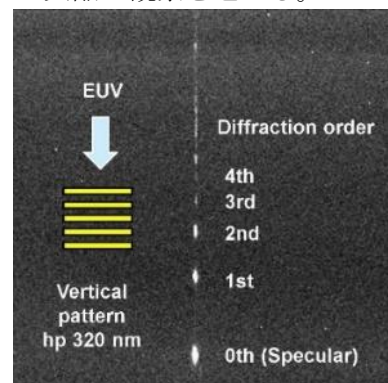


Fig.2 Diffraction image from 320-nm-hp resist pattern.

Beyond EUVL 用多層膜の製作

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 吉澤 楓香、原田哲男、渡邊健夫

1. 諸言

半導体加工にはリソグラフィ技術が用いられており、2019 年より EUVL (Extreme Ultra violet Lithography) 技術を用いて 7nm node の半導体デバイスの量産が開始された。さらなる半導体の微細化を進めるにあたり、次世代の半導体加工技術として Beyond EUVL が注目されている。EUV の波長が 13.5 nm に対して Beyond EUV の波長は 6.7 nm である。露光波長が短くなることで解像度が向上し、さらなる半導体の微細化が可能となる。現在の EUVL では Mo/Si 多層膜が用いられているが、Beyond EUVL では La/B₄C 多層膜が高い反射率が得られると期待できる。しかしながら、これまでに得られている反射率は 58.6% が最高であり、さらなる反射率向上が求められている。そこで、本研究では高い反射率を持つ Beyond EUVL 用の多層膜を成膜することを目的としている。

2. Beyond EUVL 用多層膜

先に述べた通り Beyond EUVL 用多層膜ミラーには、高い反射率が必要とされている。そこで、本研究では多層膜の候補として、La/B₄C 多層膜に加えて Mo/B₄C 多層膜を選択し、理論反射率を算出した。Figure 1、2 に周期長を 3.35 nm、膜厚比を 0.4、入射角度を 6° として算出した反射スペクトルを示す。La/B₄C 多層膜と Mo/B₄C 多層膜のピーク反射率は、それぞれ 76 % と 58 % であった。La は酸化しやすいため、今回は製作の容易な Mo/B₄C の多層膜を検討した。

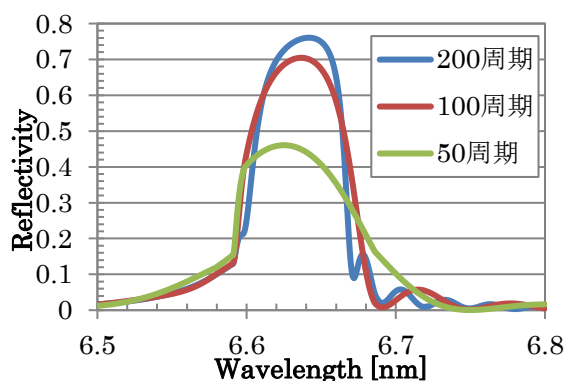


Fig. 1 La/B₄C 多層膜の理論反射率

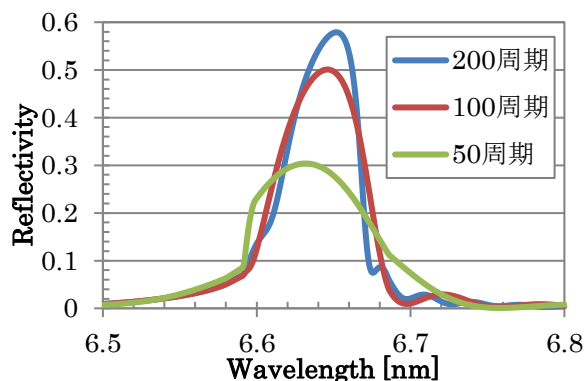


Fig. 2 Mo/B₄C 多層膜の理論反射率

3. 実験結果

成膜には、ULVAC 製マグネトロンスパッタ成膜装置を用いた。100 周期と 200 周期で成膜を行ったが、多層膜のストレスにより Fig. 3 に示すように、試料にしわが生じた。現在、成膜条件の最適化中であり、高い反射率の多層膜を成膜することを目指す。



Fig. 3 Mo/B₄C 多層膜を 100 周期成膜した Si ウェハ

Beyond EUV 領域における高次光除去用斜入射ミラーの検討

藤井 拓人、原田 哲男、渡邊 健夫

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 EUV リソグラフィ研究開発センター

2019年に波長 13.5 nm の EUV リソグラフィ技術は 7 nm node の半導体デバイスの量産に初めて適用された。今後もさらなる微細な電子回路を有する半導体デバイスが要求されており、波長 6.7 nm の Beyond EUV リソグラフィ技術開発を進める必要がある。光学系には La/B4C 多層膜などが候補になっているが、実用化のため、より反射率の高い多層膜の開発が必要である。このため、正確な反射率測定が重要であり、測定においては分光器の波長 6.7 nm の高次光である二次光(3.35 nm)、三次光(2.23 nm)の混入が精度を下げる主要因である。そこで本研究では、Beyond EUV 領域で正確な反射率測定を実現するため、高次光カット機構の構築を進めたので報告する。

カットミラーのコーティング材料の候補として TiO_2 、Mo、Ru を検討した。斜入射角 6 度でそれぞれの材質について反射率を測定し、波長 6.7 nm とその二次光との比を求めた結果、 TiO_2 が 8.5 : 1、Mo が 1.5 : 1、Ru が 1.3 : 1 であった。このことから TiO_2 が高次光除去に適していることを確認した。

今回構築した高次光除去機構を Fig.1 に示す。BL-10 に設置した 2 台の反射率計のうち、上流の反射率計に設置した。2 枚のミラーの向きを合わせて反射させ、下流の反射率計にビームを導入する。

Figure.2 に 2 枚のミラーを用いて構築した機構のスループットの測定結果を示す。入射角 4~8 度の領域でも反射率スペクトルを測定した。波長 6.7 nm の二次光(3.35 nm)、三次光(2.23 nm)は入射角を大きくするほど高次光が除去出来ている。しかしながら、斜入射角を大きくしすぎると 6.7 nm でのスループットが低下し、光の強度が不足する。斜入射角 6 度では二次光、三次光がそれぞれ約 1/100 にまで除去できている。したがって斜入射角 6 度のときが、十分な高次光カットができ、高い有効なスループットが得られることを確認した。

本研究より、効率の良い高次光カット機構を構築できた。今後は、この機構を用いて、Beyond EUV 領域の正確な反射率を測定し、Beyond EUV リソグラフィの実用化を進める。

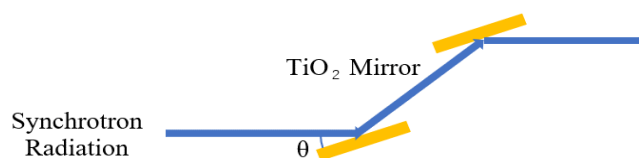


Fig.1 高次光除去機構の概要図

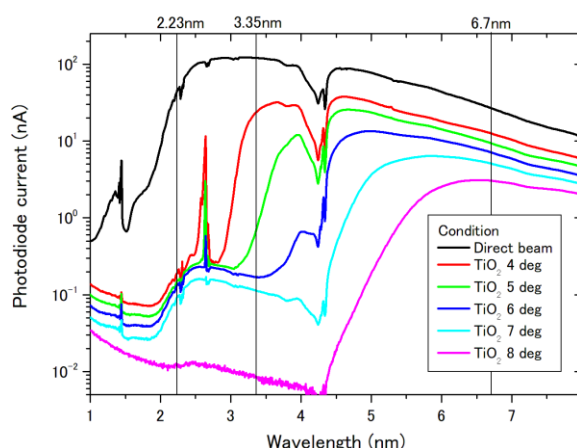


Fig.2 TiO_2 の反射率スペクトルの測定結果

軟 X 線共鳴散乱法を用いたフォトレジスト評価手法の開発

田中 淳、石黒 巧真、原田 哲男、渡邊 健夫

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 EUV リソグラフィー研究開発センター

極端紫外線 (EUV)リソグラフィー技術は、2019 年より 7 nm node の半導体デバイスの量産技術に適用されている。EUV リソグラフィーに使われる EUV レジストは微細パターン形成において線幅ばらつき(LWR)が問題となっている。線幅ばらつきを抑えるにはレジスト中の光化学反応等の機能を司る官能基や酸発生剤等(以下、レジスト構成材)の空間分布を評価・制御することが重要である。本研究ではフォトレジスト内の官能基、酸発生剤の空間分布の評価を目的として、吸収端近傍で軟 X 線共鳴散乱(RSoXS : Resonant Soft X-ray Scattering)法を用いてフォトレジストの評価を進めたので報告する。

Figure 1 に RSoXS 法の測定概要を示す。測定に用いたサンプルは散乱測定用の化学増幅モデルレジストであり、分子量、分子量分布、PAG の量が異なる。Figure 2 に微小領域における散乱の模式図を示す。入射 X 線であるプローブ光のエネルギーを各レジスト構成材の吸収ピークに相当する値ごとに变化させて測定を行った。Figure 3 に散乱測定結果を示す。グラフの横軸は散乱ベクトルを表し、縦軸は散乱中心付近の散乱強度で規格化した。

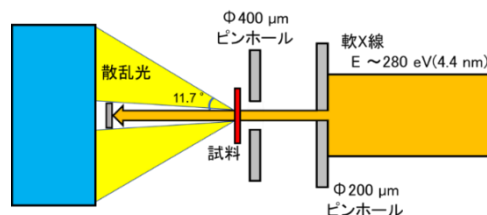


Fig. 1 RSoXS 法模式図

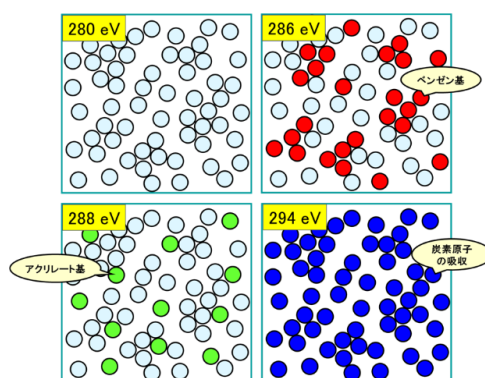


Fig.2 微小領域における散乱の模式図

散乱ベクトルが 0.2 nm^{-1} 以上(空間周波数 : 30 nm 以下)で官能基の空間分布は、プローブ光のエネルギーによりスペクトルの形状に違いがみられ、微細な構造ではポリマーに起因するレジスト構成材料の空間分布が不均一になっていると考えられる。

本研究では、レジスト構成材による空間的分布の違いを見ることができた。今後、定量化に向け測定と解析を重ね、低ばらつきレジストの開発を進める。

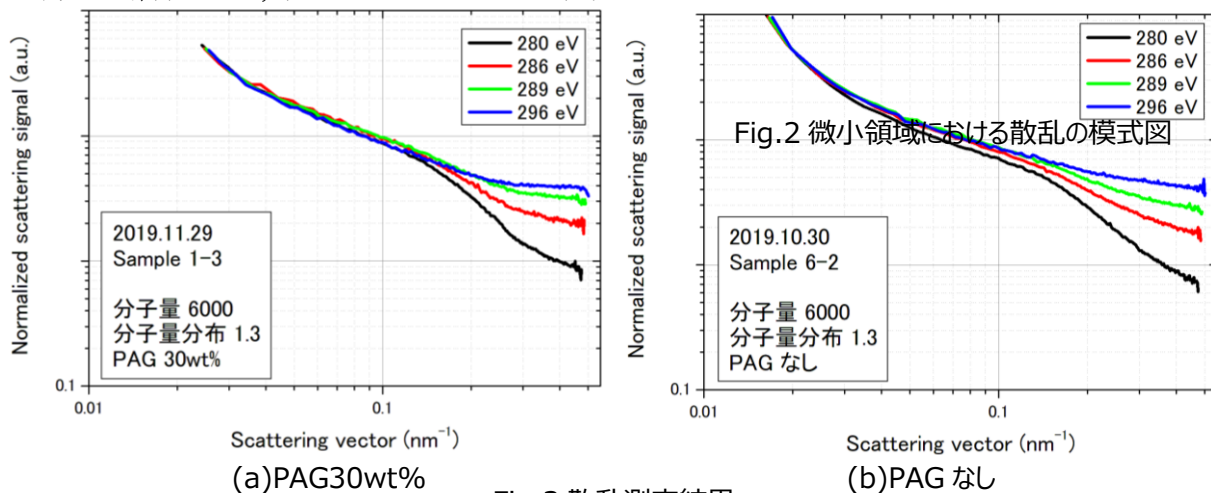


Fig.3 散乱測定結果

水素雰囲気での高強度 EUV 照射装置の構築

大形彩斗、原田哲男、渡邊健夫

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 EUV リソグラフィー研究開発センター

1.緒言

2019 年より半導体量産技術として極端紫外線(EUV)リソグラフィーの利用が開始された。EUV ミラー光学系ではカーボンコンタミネーションによる反射率低下が問題となる。これを防ぐため、量産用の EUV 露光機には水素ガスが導入されている。一方で、水素ガス中での長時間の高強度 EUV 露光は多層膜のダメージを生じさせる懸念がある。そこで、BL-09 ビームラインに水素雰囲気中での反射率低下が評価可能な高強度 EUV 照射装置(H₂-exp tool)を構築した。H₂-exp tool の模式図を Fig.1 に示す。

2.実験・結果

これまで水素雰囲気中で最大 80 kJ/cm² まで照射した場合、反射率は約 0.5%の低下があるが、その反射率低下の原因は炭素汚染であることを明らかにした。真空中と水素 (4 Pa) 雰囲気中における高強度 EUV 照射中の反射率変化を Fig.2 に示す。照射強度はおおよそ 5 W/cm² であり、使用したサンプルは Si 膜が最上層の 40 周期の Mo/Si 多層膜であり、EUV 光の入射角は 6° である。EUV 照射開始直後に反射率が上昇したが、100 kJ/cm² から反射率が低下し始め、10 時間照射後には反射率が約 5.5%低下した。これは BL-10 ビームラインでの多層膜の反射スペクトル測定によって水素雰囲気中での反射率の低下の一部は水素ダメージ(blister)によるものであると考えられる。

3.結言

H₂-exp tool は水素耐性及び酸化耐性を評価するために使用されている。NewSUBARU 放射光施設 BL-09 に水素雰囲気中及び水素雰囲気中における高強度 EUV 照射装置を構築した。水素(4 Pa) 雰囲気中において、水素によるカーボンコンタミネーションのクリーニングはされず、100 kJ/cm² から水素ダメージによって反射率が低下し始めることが明らかとなった。

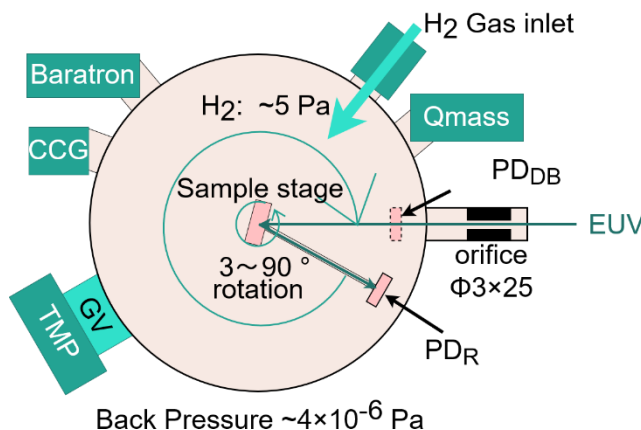


Fig.1 H₂-exp tool の模式図

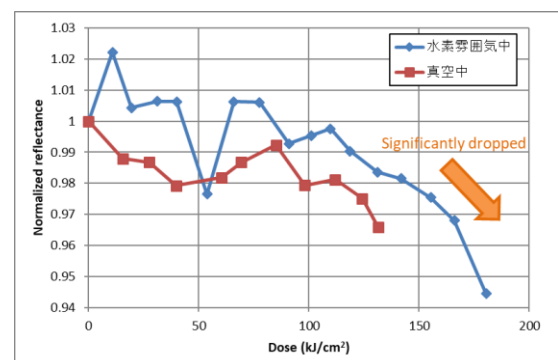


Fig.2 EUV 照射中における反射率の変化

軟X線共鳴反射率法による単層レジストプロセス用 フォトレジストの相分離構造評価

石黒巧真、原田哲男、渡邊健夫

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 EUV リソグラフィー研究開発センター

1. 緒言

極端紫外線（EUV）リソグラフィー技術は2019年より7 nm nodeの電子デバイスの量産技術として使用が開始されており、今後もより微細なパターン形成が要求されている。形成するパターンの微細化に伴って、レジストの膜厚も薄くすることが要求されている。レジスト膜厚が薄膜になるほど、基板界面付近のレジストの分離層のしめる面積の割合が高くなり、分離層の性質がレジストのパターン倒れや剥離に大きく影響すると考えられる。この課題を解決するには、EUVレジストの下層の相分離、酸の拡散などの化学状態・反応分布の評価・制御が重要である。本研究ではHMDS処理の有無による下層の変化を軟X線共鳴反射率法を用いて測定した。

2. 実験方法

今回測定したレジストは市販の化学増幅系レジストで、スピコート法によりウエハ上に塗布した。プリベークはホットプレート上で行った。HMDS処理もスピコート法によりウエハ上に塗布した。ベークはホットプレート上で行った。NewSUBARU放射光施設BL10に既設の反射率計で軟X線共鳴反射率法および吸収分光法を用いて測定した。

3. 結果および考察

Figure 1 に吸収分光法の結果を示す。Figure 2 に吸収ピークの間に入射X線エネルギー287.1 eVでの軟X線共鳴反射率法による干渉スペクトルの測定結果を示す。軟X線共鳴反射率法では、積層膜の分析や、分離層や界面粗さ分析など、必要に応じて膜のコントラストを調整可能であるため、単層レジストの相分離も観察することができる。入射X線エネルギー287.1 eVでの軟X線共鳴反射率法による干渉スペクトルを元に解析を進めた結果、HMDS処理の有無によるスペクトル変化は膜厚の変化以外はみられなかった。今後はレジスト膜厚の変化による下層の変化を観察したい。

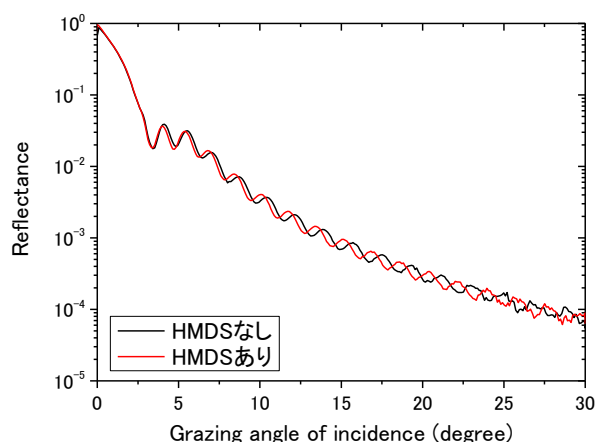
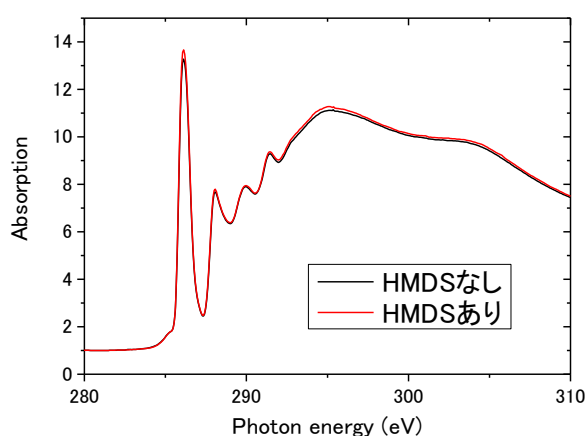


Fig.1 Absorption spectra of CAR resist. Fig.2 The fitting result of RSoXR measurement at the incident photon energy of 287.1 eV.

EUV 光及び Beyond EUV 光における フォトレジスト感度の比較検討

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所
松本紘典、石黒巧真、原田哲男、渡邊健夫

1. 緒言 2019 年に EUV リソグラフィ(EUVL)技術は 7 nm node の半導体デバイスの量産技術として導入された。さらなる微細線幅を有するデバイスが要求されており、これを実現するには露光波長の短波長化の検討が必要となっている。そこで、従来 EUVL の露光波長である 13.5 nm に代わって、波長 6.7 nm の Beyond EUV (BEUV) が次世代のリソグラフィ光源として期待されている。BEUV は EUV よりエネルギーが高いため、材料の透過率が高く、感度が低くなるが、レジストの露光感度を系統的に評価した例が少ない。そこで、本研究では 2 種類のレジストについてそれぞれ EUV と BEUV での感度測定を行い、光源の波長と感度の関係を検討・考察をしたので報告する。

2. 実験方法 本研究に用いたレジストは主鎖切断型のポジ型電子線レジスト ZEP520A と化学増幅型のポジ型電子線レジスト OEBR CAP112 である。それぞれシリコンウェハに 300 rpm で 30 s スピンコートし、膜厚はそれぞれ 46 nm, 66 nm であった。NewSUBARU 放射光施設の BL10 にて EUV 光および BEUV 光を照射し、感度測定を進めた。

3. 結果および考察 感度曲線の結果を Fig.1 に示す。横軸は EUV 光および BEUV 光の露光量を示しており、縦軸は各露光量におけるレジストの残膜をしてしている。この残膜は初期膜厚で規格化した値を示している。残膜が 0 mJ/cm^2 となる E_0 感度は EUV 領域で ZEP520A および CAP112 でそれぞれ 15.1 mJ/cm^2 および 1.1 mJ/cm^2 であった。一方で BEUV 領域ではそれぞれの E_0 感度は 152.1 mJ/cm^2 , および 13.5 mJ/cm^2 であった。このことから、BEUV 領域の感度は EUV と比較してそれぞれのレジストでおよそ 10 倍および 12 倍程度低い感度であることを確認した。レジストの組成と密度から導出した質量吸収係数から予想される感度はどちらも約 4.5 倍程度の差であり、大きく違っていた。これはレジストの反応機構の差によるものと考えられる。

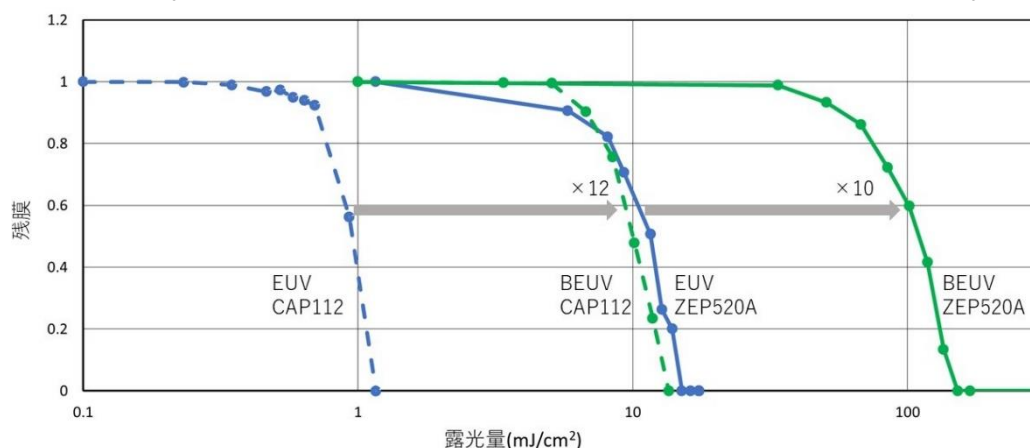


Fig.1 ZEP520AとCAP112の感度曲線

4. 結言 本研究では 2 種類のレジストで EUV と BEUV での感度を測定した。線吸収係数の計算で予想される露光感度より感度が低くなった。この差はレジストの反応機構の差によるものであると考えられる。したがって、BEUV 領域でのレジスト開発では実際に感度を測定することが重要である。

BL2 および BL11 を用いた銅箔付き FEP の放射光による加工特性の調査

中村 遼^A, 三枝 峻也^A, 藤谷 海斗^A, 小林 靖之^B

竹内 雅耶^A, 内海 裕一^A, 山口 明啓^A

A: 兵庫県立大学

B: 大阪産業技術研究所

1. 緒言

本研究室では耐薬品性、耐熱性があり、化学薬品に対して非常に安定した性質を持っているポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の加工を行ってきた。そして、本研究では PTFE と特性がほぼ変わらず、PTFE より透明性・成形性に優れたテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) に注目した。ここでは、銅箔付きの FEP に放射光を照射した場合の放射光加工特性を調べることを目的とした。その理由は、金属材料にプラスチック樹脂を接合したサンプルの加工は広く汎用できると考えられるためである。

2. 実験方法

中型放射光施設 NewSUBARU BL2 (図 1), BL11 (図 2) を用いて、銅箔付き FEP の放射光加工特性を調査するため照射実験を行った。本実験では、様々なパラメータを変化させて銅箔付き FEP の放射光加工特性について調査を行った。



図 1. BL2



図 2. BL11

3. 実験結果

サンプルを露光した結果を図 3 (FEP 厚さ 左図: $100\mu\text{m}$ 右図: $500\mu\text{m}$) に示す。露光は BL2 を用い、 150°C で温度を保ったまま、露光量 15 万 DOSE で行った。図 3 より、厚さ $100\mu\text{m}$ の FEP では 15 万 DOSE 露光すると FEP が貫通してしまい、銅箔にまで穴が開いてしまっている。 $500\mu\text{m}$ では貫通しておらず、 $100\mu\text{m}$ の場合よりも精度よく加工できている事がわかる。これは、露光中の熱の影響であると考えられる。



図 3. 実験結果 (FEP 厚さ 左図: $100\mu\text{m}$ 右図: $500\mu\text{m}$)

4. 結言

本研究室では、この実験で得られる放射光加工特性を用いて、X 線コリメーターの高アスペクト比構造の創製を目指している。そこで、He ガスを導入することで露光時の熱の影響を減らすなど、より精度の高い加工を実現できる条件を模索している。

太陽フレア観察用マイクロ X 線コリメータの PMMA による 作成プロセスの検討

三枝 峻也¹、山口 明啓¹、竹内 雅耶¹、内海 裕一¹、成影 典之²

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所¹、国立天文台²

太陽コロナにおけるエネルギー解放機構の理解のため、太陽 X 線を集光撮像分光 観測する観測ロケット実験 FOXSI が行われた。この実験で X 線斜入射ミラーによる迷光除去のため、X 線コリメータがミラーの前に取り付けられた。次のスペースミッションに向け、高精度化、軽量化のため、本研究では、アスペクト比 1:245 の穴を持ち、穴径 100 μm 程度、壁の厚み 10 μm 程度のハニカム構造体の作成を目指している。条件を満たせば 14 分角以内の光のみを通すコリメータが実現する。

作製方法は、まず片面に電鍍用シード層を形成した PMMA にハニカム構造を形成したメンブレンマスクをかぶせて、New SUBARU で BL2 または BL11 で X 線露光を行う。次に露光した PMMA を現像し、電鍍の型として Ni 電鍍を行う。最後に研磨を行い金属の構造体を創製する。アスペクト比が足りない場合は同じものを複数作製し、ピンで接続することで補う。

去年の結果では、PMMA にコンタクトマスクを用いた 1.5GeV の 15000(mA $\cdot$ s)の X 線露光で図 2 に示すようなアスペクト比 1:10 程の PMMA による六角柱のピラーの構造体の作成に成功した。同じものを 25 個作製し繋げることで目標のアスペクト比が実現することができる。現在、電鍍用シード層を形成した PMMA に同様のものもしくはよりアスペクト比が高い構造を創製するために課題抽出と条件出し等を進めつつ、構造体の作製を行っている。

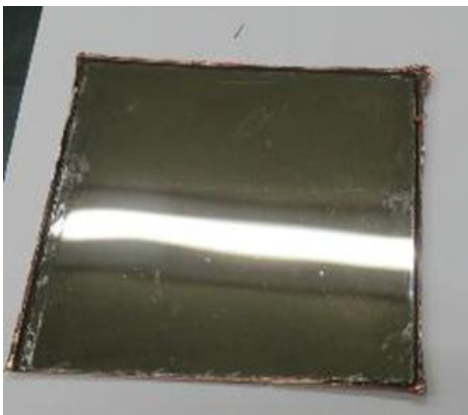


図 2 電鍍用シード層を形成した PMMA

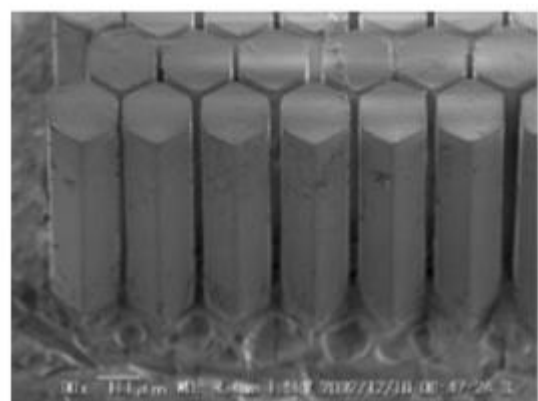


図 1 PMMA 構造体の SEM 画像

放射光援用異方性熱エッチングを用いた

F E P 微細加工法の提案

藤谷海斗^a, 竹内雅耶^a, 山口明啓^a, 内海裕一^a

a: 兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

1. 緒言

マイクロ化学システムはミクロンサイズの流路を結合して、液体の混合・反応、濃縮・分離等の単位化学操作を逐次的に行い、各種分析や化学合成をオンチップで実現するシステムであり、POCT 医療診断や超微量環境分析等に有効利用されている。このシステムの構成材料には、耐薬品性、耐熱性、絶縁性といった特徴を持つ PTFE や FEP などのフッ素系樹脂が非常に適しているが、これらの特性がマイナス要因となって微細加工が困難である。それに対し、我々は高エネルギーの放射光を用いて PTFE の微細加工に関する研究を行ってきた。現在はこれに加え、新たな材料 FEP の大面積微細加工が行えるように、露光後に熱を加えてエッチングを行う熱エッチング法の開発に取り組んでいる。

2. 熱エッチング法による FEP の微細加工及びエッチングレートの測定

本研究では 2 - 8keV の光子エネルギーを持ち、エネルギーのピークが 5keV の放射光を照射する BL11 を用いて加工を行った。FEP は放射光の露光により、分子鎖が切断されて融点が低下する。この性質を用いて、従来は放射光を照射しながら熱を加えてエッチングを行う方法であった。しかしマイクロ化学チップを作製する上で、大面積の加工が必要であり、この方法では Ni マスクとの熱膨張差によって精度が大きく落ちる。そこで新たに熱エッチング法を適用する。熱エッチング法は常温で放射光を照射し、露光後に加熱して照射された部分をエッチングする方法である。本研究では、FEP の熱エッチングプロセスの開発及び、露光量と加熱温度によるエッチング量について測定を行った。

3. 実験結果

図 1 には常温露光後に超音波洗浄した図と、洗浄後に 150℃で加熱した図を示す。左図は脱泡した後が観測されている。これより露光部が蒸発過程に達していることが分かる。右図は加熱によって脱泡した後がなくなり、表面が平らになっている。このことから露光部が融点 (260℃) 以下の温度に下がっていることが分かる。図 2 には加熱温度に対する加工深さを示す。試料には厚さ 500µm の FEP を用いている。またマスクには直径 3 mm の穴が開いたマスクによって測定を行っている。この実験から、加熱温度 150℃で 500µm の FEP を貫通することができると分かった。

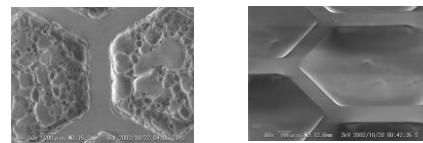


図 1: 露光後と加熱後の SEM 画像

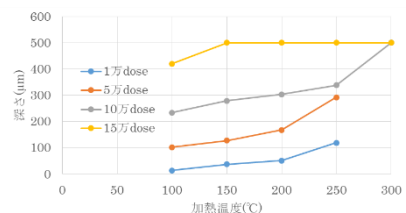


図 2: 加熱温度と加工深さ

遠心流体デバイスを用いた オイラー力を用いた異密度液体のミキシング

○竹内雅耶¹, 山口明啓¹, 内海裕一¹
兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所¹

1. 序論

マイクロ化学分析システムの分野において、デバイスの回転により液体を制御するLab-on-a-CD¹が注目されている。このデバイスは、電気泳動による液体制御と比較し溶液の化学的な変化に対して安定性を有し、またシリンジポンプによる液体制御と比較し複雑な流路ネットワークを形成できる。上記の利点から、医療・生化学・環境など、様々な分野への応用が期待されている。

Lab-on-a-CDを用いた化学反応系構築において、液体のミキシングは重要な単位化学操作の一つである。しかし、マイクロ空間でのミキシングは、液体の粘性力が支配的であるために乱流が生じにくく困難である。この問題を解決するため、これまでに磁気ビーズやコリオリ力、オイラー力を用いたミキシング法^{2,4}が提案されている。特にオイラー力を用いたミキシング法は、その流路構造が非常にシンプルあり、回転制御のみで実行できるため、作製コストの低減や様々なアプリケーションへの応用が期待される。先行研究でこのミキシング法は、同密度の液体において、数値的・実験的な検討が行われているが、異なる密度の液体に対する調査は行われていない。ミキシングする液体の密度が異なる場合、遠心力により2液は分離され、ミキシングの効果は弱まると考えられる。本研究では、オイラー力を用いたミキシング法 (Euler-force-mixing) の適応領域拡大のために、上記の有効性を検討した。純水(0.998 g/cm³)と2 Mリン酸 (1.10 g/cm³) を用いてその効果を検証した結果、我々は280秒でそれらの液体のミキシングが完了することを確認した。

2. オイラー力を用いたミキシングの原理

オイラー力とは、回転座標系の角加速度によって生じる動径方向に対して垂直に発生する慣性力であり、

$$F_{Euler} = r \cdot \frac{d\omega}{dt} \quad (1)$$

と表される。ここで r は回転座標系の中心からの距離、 ω は角振動数である。Euler-force-mixing の原理を Fig. 1 に示す。式(1)より、回転座標系の中心からの距離によって生じるオイラー力の大きさは異なる。この力の差によって生じる渦を利用し液体を攪拌する。

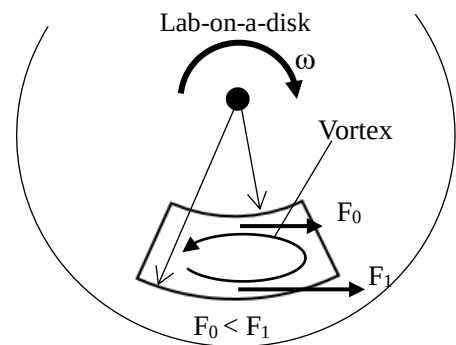


Fig. 1. Principle of mixing using Euler-force

- [1] M. Madou, J. Zoval, G. Jia, H. Kido, J. Kim, and N. Kim, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, Vol. 8, pp.601–628 (2006)
- [2] M. Grumann, A. Geipel, L. Riegger, R. Zengerle, and J. Duerce, *Lab chip*, Vol. 5, pp.560–565 (2005)
- [3] J. Duerce, S. Haeberle, T. Brenner, T. Glatzel, R. Zengerle, *Microfluidic Nanofluid*, Vol. 2, pp. 97-105 (2006)
- [4] Y. Ren, W. W. Leung, *Int J. Heat and Mass transfer*, Vol. 60, pp.95–104 (2013)

軟 X 線を用いた PTFE 蒸着膜の作製

○竹内雅耶¹, 山口明啓¹, 内海裕一¹
兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所¹

Polytetrafluoroethylene (PTFE)は、他のポリマーと比較し、高い耐熱性・耐薬品性、絶縁性、低摩擦係数を有する。これらの優れた特性のため、化学プラントの配管チューブやパッキン、ケーブルの被膜など、様々な用途で利用されている。またPTFE薄膜は、燃料電池に使用されるプロトン交換膜や膜蒸留のためのメンブレンなど、特定の分野で必要とされている。

PTFE薄膜作製のため、これまでに真空熱分解やイオンビームスパッタ、紫外レーザー、シンクロトロン放射光(SR)を用いた方法が提案されている。それらはPTFE由来のフラグメントを基板に蒸着させることによって作製される。特にSRを用いて作製されたPTFE薄膜は、その化学組成や結晶構造がPTFEと近く、またハイスパッタレートで作製が可能である。そのPTFE薄膜の作製は、1 keV以下の光子エネルギーをもつ白色光をPTFE基板に照射し、その基板表面から脱離したフラグメントをSi(100)基板に蒸着させて行われた。一方、PTFE基板に高エネルギーX線(2-12 keV)を照射することで、ドライエッチングが可能なが報告されている。そのX線は、1 keV以下のエネルギーを有する光子と比較し、PTFE基板表面からより深い領域まで侵入でき、バルクPTFEの分子鎖切断・低融点化が可能である。この特徴を利用して、露光済みのPTFE基板を大気中で加熱しドライエッチングを行うpyrochemical etchingが提案されている。本研究では、高エネルギーX線(2-8 keV)を用いた新たなPTFE薄膜の作製法を提案する。最初、そのX線をPTFE基板に常温で照射する。その後、その基板 (PTFE target)を大気中で加熱し、脱離したフラグメントをガラス基板に蒸着させる。上記で述べたように、高エネルギー光子は、低エネルギー光子と比較し、PTFE基板のより深い領域まで分子鎖切断・低融点化させることが出来る。よってPTFE targetの加熱により脱離可能なフラグメントをより多く生成し、その蒸着膜の形成に必要な分子数をより多く確保できる。このプロセスにより膜厚10 μm 以上の蒸着膜の作製に成功した。我々は、その蒸着膜の表面モロロジーを光学顕微鏡で観察した。Fig. 1 (a), (b)は、X線照射量が0.9 J/mm²、4.3 J/mm²のPTFE targetを用いて作製された蒸着膜表面のイメージである。Fig. 1 (a)では、その表面にマイクロスケールのラフネスを有しており、wrinkles structureが確認できる。一方、Fig. 1 (b)ではそのモロロジーのラフネスは比較的スムーズになった。また我々は、その分子の構造評価をX線回折法、ラマン分光法を用いて行い、その結晶構造と分子の結合状態がPTFEにより近くなることを確認した。

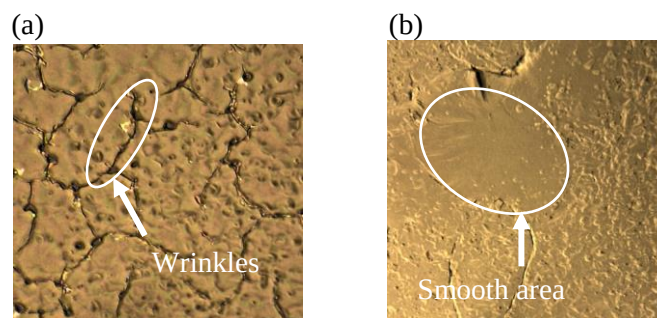


Fig. 1. The morphologies of the deposited film with various doses of PTFE target

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

兵庫県赤穂郡上郡町光都 3－1－2

TEL 0791-58-0249（代表）

2020 年 3 月 10 日発行