

# 第1部 高度産業科学技術研究所 最近の成果

## Part I Recent Activities in LASTI



Magnet alignment using the laser tracker system.





# レーザー・コンプトン散乱ガンマ線源の開発とその利用

## Development and Use of the Laser Compton Scattering Gamma-ray Beam Source

宮本 修治、天野 壯、橋本 智(兵庫県立大 高度研)

Shuji Miyamoto, Sho Amano, Satoshi Hashimoto (LASTI, Univ. of Hyogo)

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

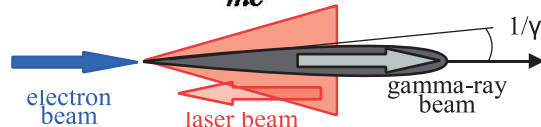
### 要旨

電子蓄積リングに蓄積した相対論的電子ビームによりレーザー光子を散乱させることで、ガンマ線ビームを発生させることができる。このレーザー・コンプトン散乱ガンマ線ビーム源は、ニュースバル建設時から計画されていたが、初期には加速器収納トンネル内でのガンマ線発生とその特性評価が中心であった。2005年にガンマ線ビームライン(BL01)のガンマ線ハッチ1を設置し、ガンマ線利用実験が可能となった。入射レーザー波長、あるいは電子エネルギーを変化させることにより、1MeVから76MeVまでの準単色、偏光ガンマ線を発生できる。これを用いて、放射性廃棄物の核変換研究、核物理研究、材料の非破壊検査、陽電子発生などに利用してきた。2012年には、新たに共同研究用大型ガンマ線ハッチ2を追加して、0.33mWのガンマ線ビームの利用が可能となり、国内外の大学、研究機関、企業によるガンマ線ビーム利用研究を行っている。

### 1. レーザー・コンプトン散乱(LCS)ガンマ線

ビームライン BL01 での光源開発と近年の利用研究について紹介する。Fig.1にLCSガンマ線発生の概略を示す。高エネルギー電子(相対論的係数  $\gamma$ )によりレーザー光子を散乱させると、電子エネルギーが光子に移り、光子エネルギーが最大  $4\gamma^2$  倍に増幅される。ニュースバル放射光施設の電子エネルギー1GeV運転では、相対論的係数  $\gamma$  が約2000であるので、波長  $1\mu\text{m}$  の近赤外レーザー光子は約1600万倍の17MeVになり、その波長は原子核程度になる。また、散乱ガンマ線の相対論的座標変換により、電子進行方向の角度  $1/\gamma$  に集中する。このようなガンマ線が物質中に入射すると、電子とのコンプトン散乱、原子核や電子の電界による対生成、および原子核との光核反応が主要な相互作用となる。

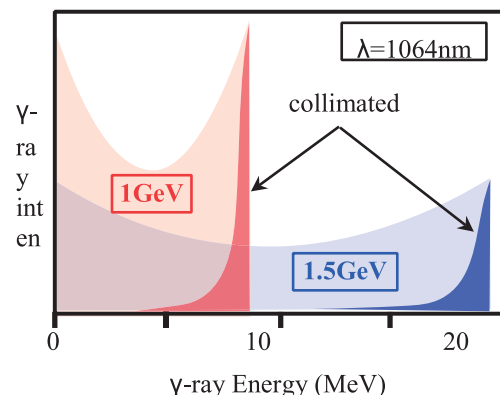
LCSガンマ線の光子エネルギーは散乱角度に依存して、Eq.(1)のようになる。

$$E_\gamma = \frac{4E_L\gamma^2}{1 + \frac{4E_L\gamma}{mc^2} + \gamma^2\theta^2} \quad (1)$$


**Fig.1.** Schematic of the laser Compton scattering (LCS) gamma-ray beam generation. Scattered gamma photons concentrate into an angle of  $1/\gamma$  due to the Lorentz Transformation. Here the  $\gamma$  is relativistic factor of the electron.

ここで  $E_L$  は入射レーザー光子エネルギー、 $\theta$  は電子進行方向からの散乱角度、 $mc^2$  は電子の静止エネルギーである。この式から、 $\theta = 0$  でガンマ線のエネルギーが最大になることがわかる。LCSガンマ線のスペクトルを、Klein-仁科の式[1]よりグラフにプロットすると、Fig.2の薄い色のスペクトルになる。横軸のガンマ線エネルギーは、Eq.(1)の散乱角度  $\theta$  に依存しており、コリメーターでこの散乱角を制限することで、準単色のガンマ線ビームを取り出すことが出来る。Fig.2の濃い色のスペクトルがコリメーターを用いた場合の、準単色スペクトルである。

Fig.3にBL01付近のガンマ線ビームライン配置の概略図を示す。ガンマ線ハッチ1は鉛



**Fig.2.** Spectra of the laser Compton scattering (LCS) gamma-ray beams. Two electron energies with Nd laser (wavelength of 1064nm) are shown. Dark colors show collimated quasi-monochromatic spectra.

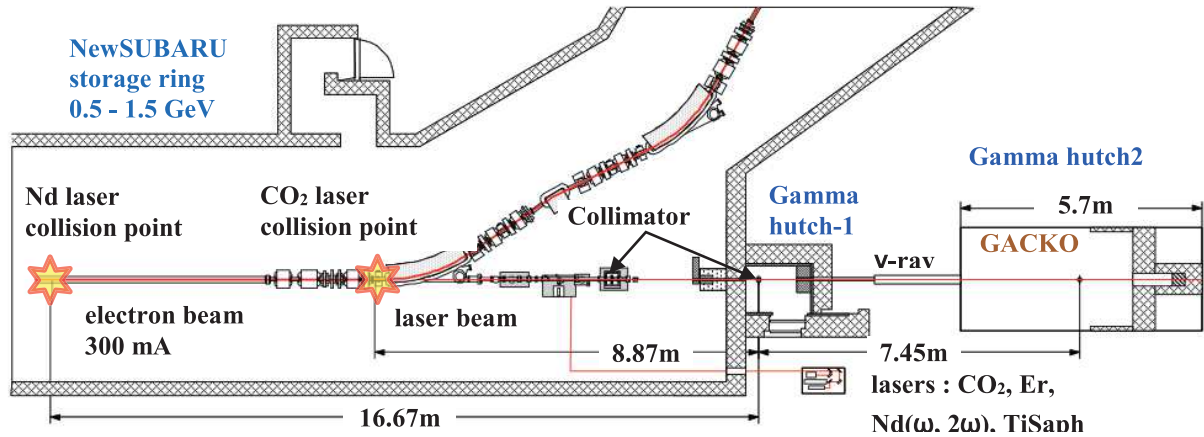


Fig. 3. Laser Compton Scattering gamma-ray beamline BL01. Gamma hutch-1 was started to operation in 2005, hutch-2 (GACKO: Gamma Collaboration hutch of Konan) was installed in 2012.

5cm とコンクリート 40cm の遮蔽壁を備えており、2005 年に利用を開始した[2, 3]。天井に、中性子計測用のポートが有り、中性子飛行時間法によるスペクトル計測に利用されている。波長の異なるレーザーを数種類入射でき、電子エネルギーを変えずに、異なるエネルギーのガンマ線を個別に、あるいは同時に発生・利用できる[4, 5]。レーザーの内 CO<sub>2</sub> など長波長レーザーは収束性が悪いので、電子との衝突点を近くに設定して、散乱効率を上げている。

ガンマ線ハッチ 1 に設置ができない、大型の測定装置を使うために、2012 年には甲南大学と協力して、ガンマ線ハッチ 2 をハッチ 1 の後方に設置した。ハッチの遮蔽評価には理研の協力を得た[6]。現在の構成で利用できるガンマ線フラックスは、Nd レーザー(波長 1064nm)で、 $2 \times 10^6$   $\gamma$ /s (スペクトル幅 5%, 電子電流 300mA, レーザー 30W)である。

LCS ガンマ線は散乱過程であるためレーザーの偏光が保存され、高い偏極率のガンマ線を発生することができる。直線偏光のレーザーに対しては、ガンマ線強度分布が偏光に依

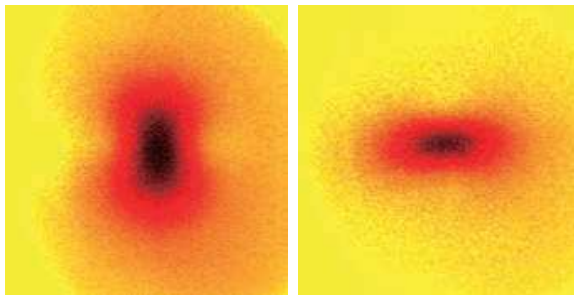


Fig.4. Polarized gamma-ray beam pattern measured by "Imaging Plate". Left (Right) is the image of horizontal (vertical) polarized gamma-ray. Gamma-ray energy is 1.7 MeV.

存することが予想される。Fig.4 は、イメージング・プレートを用いて、最大 1.7MeV (1GeV 電子+CO<sub>2</sub> レーザー)のガンマ線強度パターンを記録したもので、偏光方向に弱くなる散乱の特徴を見ることが出来る。ガンマ線偏光度を評価するために、コンプトン散乱を用いた偏光計を構成した。コンプトン散乱の偏光依存断面積  $d\sigma/d\Omega$  は、次式で与えられる[7]。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 \left( \frac{E_\gamma^s}{E_\gamma} \right)^2 \left( \frac{E_\gamma^s}{E_\gamma} + \frac{E_\gamma}{E_\gamma^s} - 2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi \right) \quad (2)$$

ここで、 $r_0$ は電子の古典半径、 $E_\gamma$  は入射ガンマ線エネルギー、 $E_\gamma^s$  は散乱ガンマ線エネルギー、 $\theta$  は入射ガンマ線方向に対する散乱ガンマ線の角度、 $\phi$  は、偏光方向に対する散乱ガンマ線の角度。

この偏光依存の散乱強度分布を利用した偏光計を用いて、LCS ガンマ線の軸から外れた部分での偏光が回転している様子が確認できた。

## 2. ガンマ線を用いた研究

$\gamma$  線を用いる研究分野としては、ガンマ線ラジオグラフィや、陽電子による欠陥非破壊検査、光核反応を利用した核変換、核物理研究、LCS ガンマ線を標準線源として、検出器の校正などがある。

### 2-1. ガンマ線による核変換

放射性廃棄物の処理や、有用放射性核種の製造に  $\gamma$  線を用いる方法は未だ実用されてい

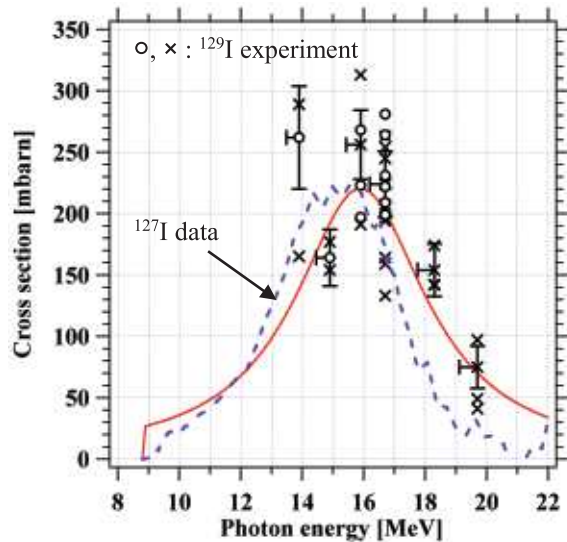


Fig. 5. Photo-nuclear reaction cross section of  $^{129}\text{I}$ , radio active nuclei, and  $^{127}\text{I}$ , stable nuclei.  $\circ$ ,  $\times$  are  $^{129}\text{I}$  data using LCS- $\gamma$  at NewSUBARU. Red line is fitting curve for  $^{129}\text{I}$  data. Broken line is cross section of  $^{127}\text{I}$  (from nuclear data table).

ないが、中性子を用いる手法に対して逆反応であるため、両手法を相補的に用いることで、多種の放射性核種への対応が可能になる。放射性廃棄物処理では、まずヨウ素  $^{129}\text{I}$  が、超長寿命放射性核種で生成量も多いため、ガンマ線による核変換・消滅処理を検討した[8]。Fig. 5 にヨウ素-129 の光核反応断面積をニューズバルの LCS- $\gamma$  線源で計測した結果を示す[9]。従来のガンマ線源では不可能な、数十 mg のヨウ素-129 を用い、スペクトル反応断面積が測定できている。この反応断面積ピークは、断面積の大きな巨大共鳴である。

同様に、巨大共鳴を用いて、有用な放射性核種モリブデン-99 ( $^{99}\text{Mo}$ ) を製造するための試験を行った[10]。Fig. 6 は、通常のもリブデンに 9.6%含まれる  $^{100}\text{Mo}$  を 13MeV-16MeV のガンマ線で照射することにより、多くの核医学

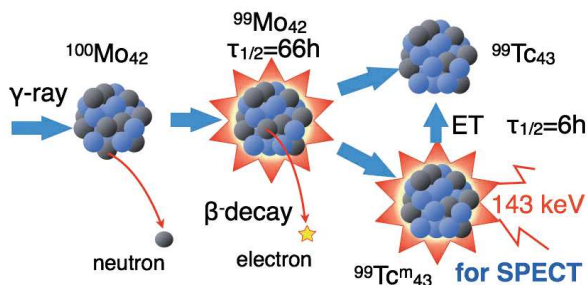


Fig. 6. Generation of  $^{99}\text{Tc}^m$  by LCS- $\gamma$ . Emitted gamma ray of 143 keV is used for SPECT (Single Photon Emitting Computed Tomography).

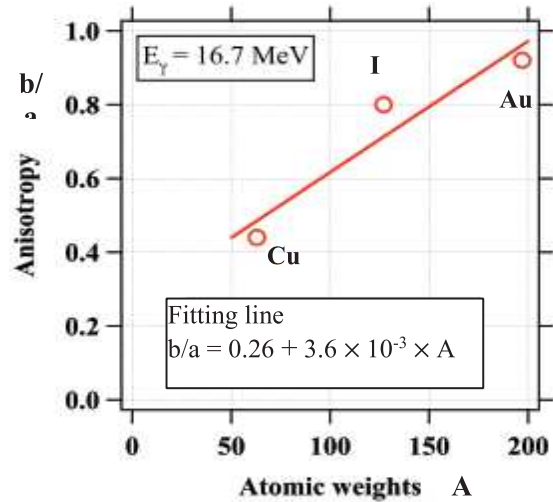


Fig. 7. Anisotropy of neutron emission from three different nuclei irradiated by linear polarized gamma-ray. This is the world first data of neutron anisotropy.

検査に使用される  $^{99}\text{Tc}^m$  を製造する過程を示す。半減期 6 時間を用いて薬剤を作り、投薬することで、生体内で薬剤が集まる場所を CT 観測することが出来る。

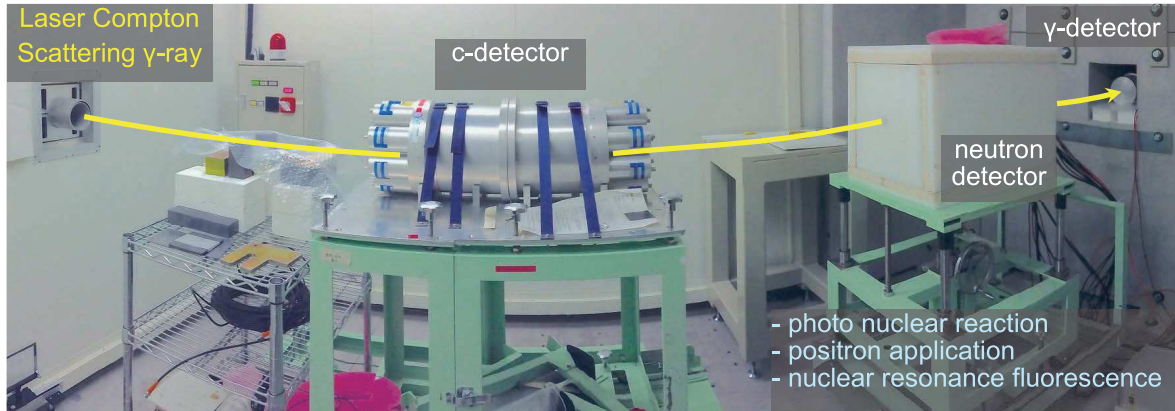
## 2-2. 核物理研究

前節の様に、ガンマ線を用いる光核反応により、原子核構造を調べることが出来る。LCS- $\gamma$  線は、レーザーの偏光を保存するため、直線偏光や円偏光のガンマ線を用いることが出来る。

Fig. 7 に直線偏光  $\gamma$  線を用いて、 $(\gamma, n)$  光核反応で発生する中性子の強度分布の不均一性を、原子核の質量数に対してプロットした実験結果を示す。光核反応の偏光に関する理論的研究は 1950 年代に活発に行われ、1957 年に A. Agodi 博士が中性子発生偏光依存性が、ガンマ線進行方向に直角な方向では、 $a+b \cdot \cos(2\phi)$  の関数に従った変化をするという理論的検討結果を示した。ここで、 $\phi$  はガンマ線進行方向を軸とした方位角である。この理論に対する実験的検証は、適当なガンマ線源がなかったこともあり長らく忘れられていたが、ニューズバル BL01 の偏光ガンマ線を用いて初めて実証された[12]。Fig. 7 で示す不均一性は、 $b/a$  の値であり、これが原子核構造に依存していると考えられており、今後、原子力機構、東工大、阪大と協力して核構造解析のためのデータ取得を行う予定である。

一方、甲南大学と、ルーマニア ELI-NP、オスロ大学を中心としたチームで、この LCS- $\gamma$





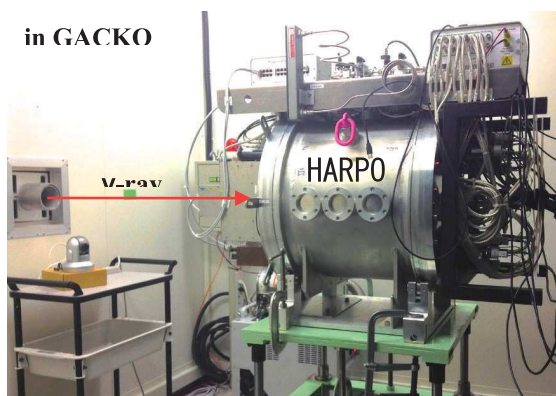
**Fig. 8.** Interior of the LCS  $\gamma$ -ray beamline hutch GACKO. LCS- $\gamma$  beam is come from left side with about 1 to 3 mm in diameter. Measured sample is set in the neutron detector covered by polyethylene panel.

線を用いて、希土類元素の光核反応およびその逆反応の総合的理解のため、サマリウム、ネオジウムなどからの光核反応中性子を体系的に計測している[13, 14]。一方、これらのスペクトル断面積計測の測定精度を確認するため、波長が安定な長波長レーザー(CO<sub>2</sub>レーザー)を用いて、放射性同位体チェックソースで校正可能な低エネルギーのLCS- $\gamma$ 線を発生し、ニュースバル電子ビームの正確なエネルギー(精度 $10^{-4}$ 程度)を求めた[15]。この校正データと短波長レーザーを用いることで、高エネルギーガンマ線領域まで、精度の高いガンマ線光子のエネルギースケールを作ることができた。Fig. 8 にガンマ線ハッチ2(GACKO)内部と、中性子検出器の写真を示す。

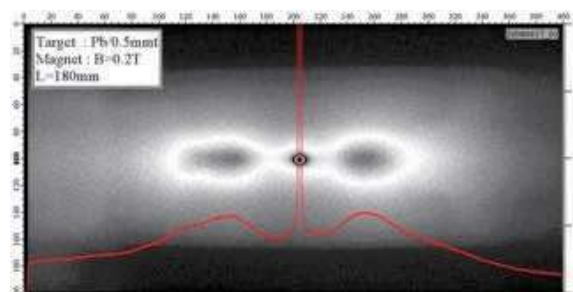
### 2-3. 宇宙核物理研究

宇宙での活動銀河核やガンマ線バーストを観測するガンマ線天文学者は、長年宇宙ガンマ線の偏光を測定して、その起源やメカニズムを検討してきた。しかしながら、衛星に搭

載できる観測機器の関係で、10MeV から100MeVの領域が観測の穴となっていた。フランス・エコールポリテクニク LLR と CEA-IRFU グループは、衛星搭載用ガンマ線偏光計として TPC(Time Projection Chamber)を用いた装置を開発してきた。2010年にこの装置を、ニュースバルLCS- $\gamma$ 線源で試験したいと連絡を受けたが、装置をガンマ線ハッチ1に入れることができず、実現しなかった。2012年に大型のガンマ線ハッチ2を設置してこれが可能となった。HARPO と名付けられたガンマ線偏光計は、密封したアルゴンガス容器のTPCで、これにガンマ線を照射し、内部で対生成した電子と陽電子がその飛跡に沿ってガスを電離する。この電離ガスの軌跡を電界をかけて読み出し3次元的位置を再現することで、ガンマ線の偏光方向を評価する。2014年秋に約1ヶ月かけてガンマ線偏光計 HARPO の試験を行い、1千万個を超えるデータの取得ができた[16]。今後、データ解析を行い、衛星搭載偏光計の実機に向けて設計を行う予定である。



**Fig.9.** Layout photograph of HARPO (Hermetic Argon Polarimeter) in GACKO.



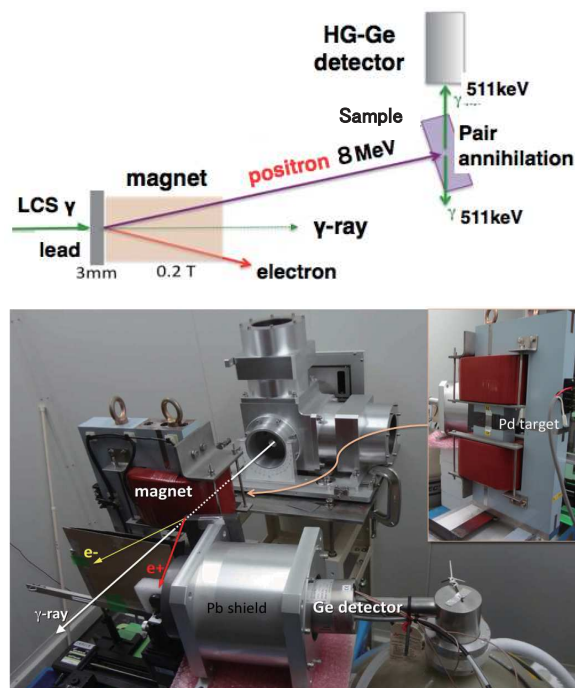
**Fig.10.** Recorded image of electrons and positrons generated by pair production of 17 MeV  $\gamma$ -beam. A central intense circle is  $\gamma$ -ray beam image. Electrons and positrons are separated by a magnet.

## 2-4. 陽電子利用研究

前節にもあったように、1MeV を越えるガンマ線は、光電吸収、コンプトン散乱に加えて、対生成断面積が主要な相互作用になる。重い元素では10MeVを超えると、50%以上が対生成反応となる。17MeVのガンマ線を、0.5mm厚さの鉛に通した時に発生する対生成電子・陽電子を磁場で曲げ分離し、イメージングプレートで観測した例をFig. 10に示す[17]。

この陽電子を用いて、材料の空孔欠陥の量などが評価できる。大阪府立大学のグループは、従来の放射性同位体からの低エネルギー陽電子に代わって、LCG- $\gamma$ により発生できる高エネルギー陽電子を用いて、材料内部の欠陥検査手法を開発している。陽電子は材料空孔欠陥に集積しやすく、そこで発生する消滅ガンマ線のスペクトルが対となる周囲の電子の運動量を反映することを利用する。

Fig. 11にガンマ線による陽電子生成、磁場による電子と分離、陽電子エネルギー選別、疲労試験材料への陽電子照射、試験材料からの消滅ガンマ線計測のレイアウトを示す。約17MeVの $\gamma$ 線を用いる場合、陽電子の平均エネルギーは約8MeVで、これを材料照射に用いている。今後大気背景ノイズ低減等のため



**Fig.11.** Layout and photograph of a positron nondestructive inspection of a fatigue specimen. Annihilation gamma-ray is measured by HG-Ge detector.

、真空容器内での試験を予定している。

## 3. 今後の利用

入射レーザーに円偏光を用いることで、円偏光LCS- $\gamma$ 線を発生することができる。円偏光ガンマ線は角運動量を持つため、電子のスピンの相互作用がある。ガンマ線のスピンの電子のスピンの平行か反平行かで、コンプトン散乱断面積が変わる。これを利用して、電子スピンによる磁場を計測する磁気コンプトン散乱を準備中である。

また、原子核の多様なレベルもガンマ線の偏光に依存した遷移を行う。原子力研究所と協力して、核蛍光散乱による核種・同位体同定の試験を実施している。今後とも、LCS- $\gamma$ 線の準単色性、偏光特性などを利用した応用研究を進めていく予定である。

## References

- [1] F. R. Arutyunian and V. A. Tumanian, *Phys. Lett.*, **4**, 176 (1963).
- [2] S. Miyamoto *et al*, *Radiation Measurements*, **41**, S179 (2007).
- [3] 宮本修治, 加速器学会誌「加速器」**5**, 111 (2008).
- [4] S. Amano *et al*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **602**, 337 (2009).
- [5] K. Horikawa *et al*, *Nuclear Instrum. Methods in Phys. Res. A*, **618**, 209 (2010).
- [6] Y. Asano *et al*, *Progress in Nuclear Science and Technology*, **4**, 252 (2014).
- [7] ハイトラ「輻射の量子論」、物理学叢書 5、吉岡書店 (1976).
- [8] K. Imasaki, *et al*, *Energy Conversion and Management*, **49**, 1922 (2008).
- [9] K. Horikawa *et al*, *Rev. of Laser Engineering*, **39**, 445 (2011).
- [10] H. Ejiri *et al*, *J. Phys. Soc. Japan*, **80**, 094202 (2011).
- [11] A. Agodi, *Nuovo Cimento* **5**, 21 (1957).
- [12] K. Horikawa *et al*, *Physics Letters B*, **737**, 109 (2014).
- [13] D. M. Filipescu *et al*, *Physical Review C*, **90**, 064616 (2014).
- [14] H. -T. Nyhus *et al*, *Physical Review C*, **91**, 015808 (2015).
- [15] H. Utsunomiya *et al*, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **61**, 1252 (2014).
- [16] S. Wang *et al*, 7th Symposium on Large TPCs for Low-Energy Rare Event Detection, Paris, 15-17 December (2014).
- [17] D. Li *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 091112 (2009).

# 小型電子線形加速器 LEENA を用いたテラヘルツ光源開発

## Development of Terahertz Radiation Sources

### using Compact Electron Linear Accelerator LEENA

橋本 智、小林 花繪、川田 健二、天野 壮、宮本 修治（兵庫県立大 高度研）

Satoshi Hashimoto, Karin Kobayashi, Kenji Kawata, Sho Amano, Shuji Miyamoto (LASTI)

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

#### 要旨

テラヘルツ領域の大強度コヒーレント放射光の発生とその産業利用を目指して小型電子線形加速器 LEENA の高度化を行っている、これまでにシンクロトロン放射、スミス・パーセル放射および遷移放射によるテラヘルツ領域の電磁波の発生と観測に成功した。電子ビームのバンチ長をテラヘルツ電磁波の波長程度までに短くすることにより、現在より数桁強度の大きいコヒーレント光の発生が可能になる。

#### 1. 背景・目的

テラヘルツ (THz) 領域の電磁波の利用は通信、医療、バイオ、半導体産業、ナノ技術、物性研究、食品科学、セキュリティ等、幅広い分野にわたっており、光源や検出器の開発は近年大いに進んでいる。

THz 光の発生方法には様々な種類があるが、その一つに加速器を用いた相対論的電子ビームを使用する方法がある。加速器には放射線遮蔽室、電源、クライストロン等が必要であり、装置の大型化や運用コスト等の面で利用できる施設に限られるが、高いピークパワーかつ広帯域または波長可変な光源が可能のため、大強度電磁場を必要とする物性研究等、他光源では困難な用途での利用が期待される。

兵庫県立大学ニュースバル放射光施設には軟 X 線領域のシンクロトロン放射光を発生する 1.5GeV 電子蓄積リングとは別に小型電子線形加速器 LEENA がある。設置初期の頃は赤外線自由電子レーザーやニードルカソード RF 電子銃の開発などを行っていたが[1,2]、近年は装置の旧式化・老朽化のため、運転休止の期間が長かった。平成 24 年より橋本他が大強度 THz 光の発生とその利用に向けて加速器の高度化改修を進めており、これまでにシンクロトロン放射、スミス・パーセル放射および遷移放射による THz 光の発生と観測に成功した[3]。本稿では最近の LEENA 加速器による THz 光源開発の現状について解説する。

#### 2. LEENA 加速器の高度化

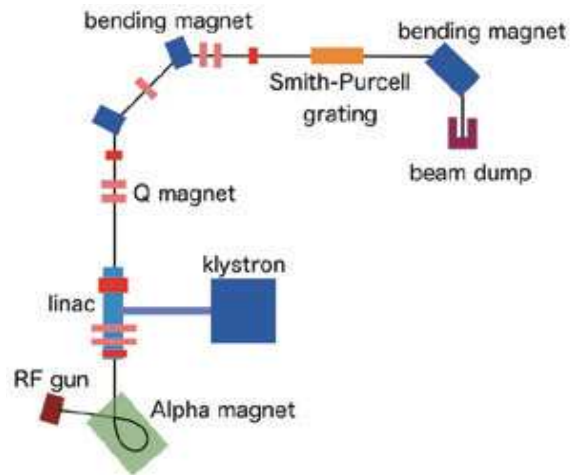


Fig. 1. General layout of an electron linear accelerator LEENA.

小型電子線形加速器 LEENA (Laser Enhanced ElectroN Accelerator) の全体図を Fig.1 に、主要なパラメータを Table.1 に示す。

高周波電子銃の平面型 LaB<sub>6</sub> カソードから放出された熱電子は電子銃内の高周波電場により 0.8MeV 程度まで加速され、40cm 下流にあるアルファ電磁石に入射する。速度変調を受けた電子ビームはアルファ電磁石内での軌道長の差により短バンチ化される。アルファ電磁石から出射した電子ビームは定在波加速管により最大 15MeV まで加速される。電子ビームは二台の偏向電磁石でビーム軌道を 90° 曲げられた後、光源直線部および偏向電磁石を通過した後、ビームダンプにて廃棄される。



光源直線部にはスミス・パーセル放射用の金

Table 1. Main parameters of LEENA accelerator.

Beam energy	6 – 15MeV
Macro pulse current	100mA
Macro pulse width	5 $\mu$ s
Repetition rate	1-10Hz
RF frequency	2856 MHz
Normalized emittance	< 10 $\pi$ mm-mrad
Energy spread	< $\pm$ 0.5% @ 15MeV
Electron gun	RF gun
Cathode	LaB6 (thermal)
THz radiation sources	Bend, Smith-Purcell, TR
Radius Curvature (BM3)	0.2m

属グレーティングが設置されている。真空チェンバー内で発生した THz 波は水晶窓を通して大気中へ取り出される。

加速器の高度化に着手した当初、装置は設置以来 15 年以上が経過しておりシステムの旧式化が著しく、大強度 THz 光源の開発に不可欠な精密なビーム制御が困難であった。このため計算機制御の実現、BPM や OTR 等のビームモニターの追加、ソレノイドコイル追加によるビーム輸送効率の改善、ビームライン設置による利用環境の改善等、様々な加速器の改修と高度化を行ってきた[4,5]。

### 3. 相対論的電子ビームによる THz 放射

これまでに LEENA 加速器において THz 波の発生と観測に成功したシンクロトロン放射、スミス・パーセル放射および遷移放射について説明する(Fig.2)。

#### (3-1) シンクロトロン放射

相対論的電子ビームが偏向電磁石の磁場によりその軌道を曲げられる時、軌道接線方向に  $1/\gamma$  の角度内に集中してシンクロトロン光 (Synchrotron Radiation, SR) を放射する。LEENA の場合、電子ビームエネルギー 15MeV ( $\gamma=29$ )、偏向電磁石 BM3 の曲率半径 0.2m から臨界波長  $31\mu\text{m}$  (9.7 THz) の広帯域な電磁波となる。

BM3 下流の水晶結晶窓を通して大気中に SR 光を取り出し、測定範囲 0.11-0.17 THz の Zero

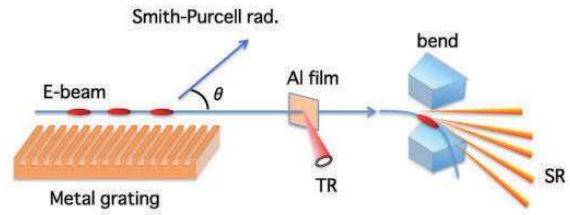


Fig. 2. Terahertz radiation using relativistic electron beams; Synchrotron Radiation (SR), Transition Radiation (TR) and Smith-Purcell Radiation (SP).

Bias Detector (ZBD、Virginia Diodes 社製) を用

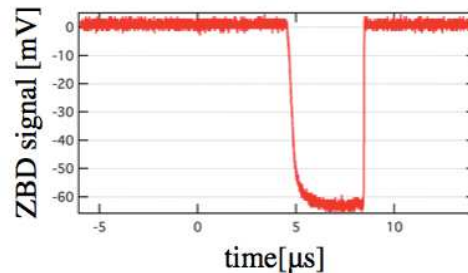


Fig. 3. Synchrotron Radiation in THz regime measured with ZBD.

いて光源点の下流 2m の場所で SR 光を計測した。電子ビーム電流が 35mA の時に ZBD (感度 2000 V/W) で計測した放射パワーは  $28\mu\text{W}$  であり、検出器のアンテナ開口部面積  $78.5\text{mm}^2$  から単位面積当たりマクロパルスあたりのエネルギーは  $1.8\text{pJ}/\text{mm}^2/\text{pulse}$  であった (Fig.3)。

#### (3-2) スミス・パーセル放射

周期的な構造を持つ金属グレーティング近傍を相対論的電子が通過する際に金属表面に誘起される誘導電荷がグレーティング表面で振動して電磁波が放射される (Smith-Purcell Radiation, SP)。放射される波長  $\lambda$  は下の分散式が示すように放射角度  $\theta$  に依存するので、 $\theta$  を変えることにより波長可変かつ狭帯域な THz 光が得られる。

$$\lambda = \frac{d}{n\beta} (1 - \beta \cos \theta) \quad (1)$$

ここで、 $d$  はグレーティング周期、 $n$  は次数、 $\beta$  は光速で規格化した電子速度を表す。

LEENA に設置されているグレーティングは周期 10mm、深さ 3mm、周期数 48 の無酸素銅製である。大気中に取り出した SP 光の強度スペクトルを計測するために Martin-Puplett 干渉計を構築した(Fig.4)。THz 波の反射・透過にはワイヤグリッドを用いる。ワイヤーと THz 波の偏光面との間の角度により反射・透過を制



御する。可動ミラーの位置を 0.1mm 間隔で変えた時の ZBD (0.075-0.11 THz) の出力を Fig.5(a)に、その干渉信号を FFT で周波数解析して求めた波長スペクトルを Fig.5(b)に示す。測定したスペクトルのピーク波長 3.4mm (0.087 THz) は SP 光の分散式から求められる波長 3.3mm とよく一致する[6]。

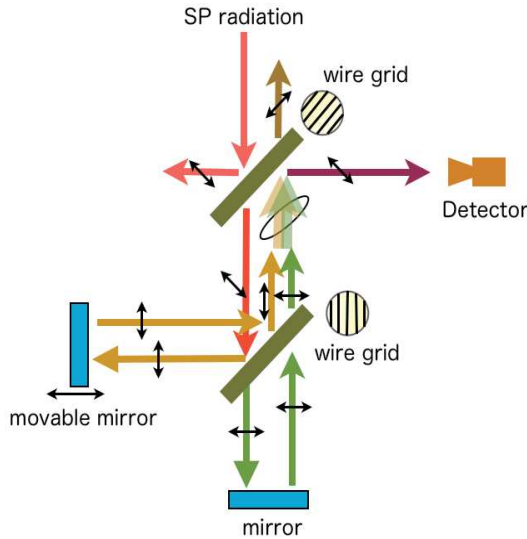
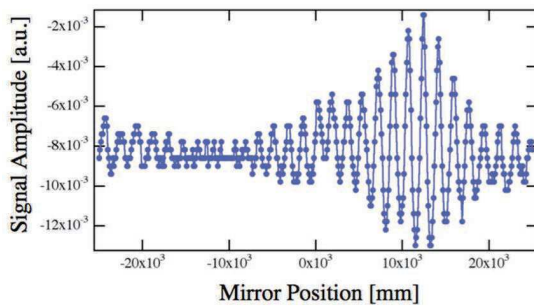
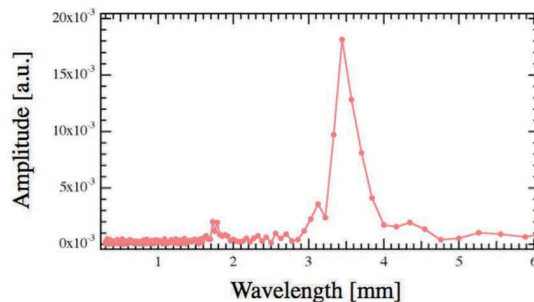


Fig. 4. Martin-Puplett interferometer



(a) Interferogram.



(b) Smith-Purcell radiation spectrum.

Fig. 5. Wavelength spectrum of Smith-Purcell radiation measured by Martin-Puplett interferometer.

### (3-3) 遷移放射

電子ビームが金属薄膜を通過する際に真空と金属の誘電率の変化により遷移放射光 (Transition Radiation, TR) が発生する。遷移放射は THz から X 線までの広帯域な電磁波である。厚さ  $12\ \mu\text{m}$  のアルミ薄膜を 15MeV 電子ビーム軌道に挿入し発生した THz 光を ZBD (0.11-0.17 THz) で計測した。CT (Current Transformer) で計測した電子ビームマクロパルス電流と ZBD 出力信号を Fig.6 に示す。測定した THz 波のパワーは  $8\ \mu\text{W}$  程度であった。

また可視領域の遷移放射 (Optical Transition Radiation, OTR) を IEEE1394 CCD カメラを用いてビームに同期して観測し、リアルタイムで画像処理する事により、電子ビームの位置、サイズ、角度広がりなどを計測することが出来る OTR モニターを開発し、電子ビームの特性評価と最適化に活用している[7]。

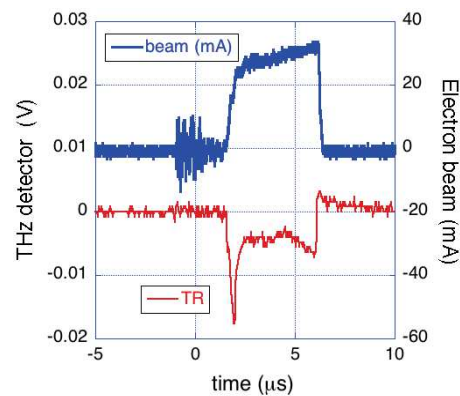


Fig. 6. Measured signals of Transition Radiation in THz regime and electron beam macropulse.

## 4. 大強度コヒーレント THz 光の発生

これまでの実験結果では電子ビームのバンチ長は THz 波の波長よりも長く、短バンチ化していないため、観測したのはインコヒーレント放射 (強度は電子数  $N$  に比例) である。バンチ長が波長程度にまで短くなるとコヒーレント光 (強度は  $N$  の二乗に比例) が発生する。

Fig.7 に LEENA 偏向電磁石 BM3 からのコヒーレントなシンクロトロン放射光 (Coherent Synchrotron Radiation, CSR) の強度スペクトルの計算結果を示す。バンチ形状はガウス分布と仮定して、バンチ長が 1, 10, 30 ps の場合の CSR を示した。テラヘルツ領域の CSR 発生のためにはバンチ長を 1~0.1 ps まで短くしなければならないが  $N \sim 10^7$  程度であるので CSR 強度は

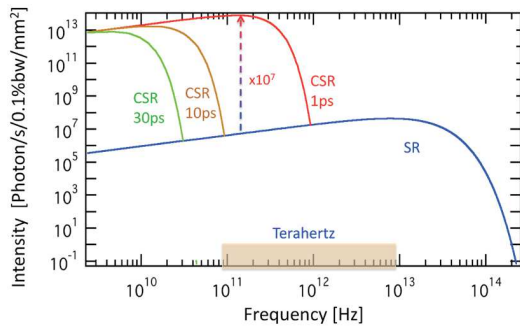


Fig. 7. Coherent and incoherent synchrotron radiation of LEENA (calculation).

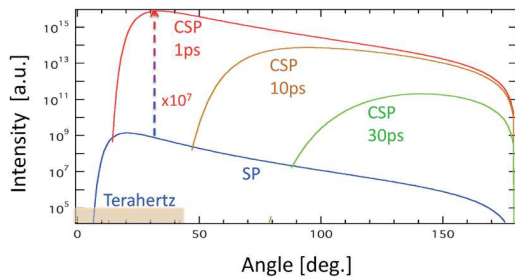


Fig. 8. Coherent and incoherent Smith-Purcell radiation of LEENA (calculation).

通常の SR 光に比べて 7 桁程度強くなることを期待できる。

同様に、TR 光および SP 光においても電子ビームの短バンチ化により大強度コヒーレント光が発生する。Fig.8 に電子ビームバンチ長が 1, 10, 30ps の場合のインコヒーレント SP 光 (SP) およびコヒーレント SP 光 (CSP) の強度を放射角度  $\theta$  の関数として示す。バンチ長が短くなるに連れて後方から放射角度の小さな前方へ CSP の分布が変わる。この特性を利用したバンチ長の計測が期待できる。

電子ビームのバンチ長を短くする手法として一般に、(1)低エネルギー領域でのアルファ電磁石による方法、(2) フォトカソードと極短パルスレーザーによる電子銃での短パルス化、(3)偏向電磁石と四極電磁石の組み合わせによるアクロマティックアークにおけるバンチ圧縮、等々あるが現在、設置済みのアルファ電磁石を用いた短バンチ化の調整を行っている。粒子シミュレーションコード GPT で計算したアルファ電磁石内でのバンチング過程を Fig.9 に示す。RF 電子銃にて速度変調された電子ビームが  $\alpha$  型の軌道を通る間に軌道長の差により短バンチ化される様子がわかる。

## 5. まとめと今後の展望

何分古い加速器のため、設計資料が残ってい

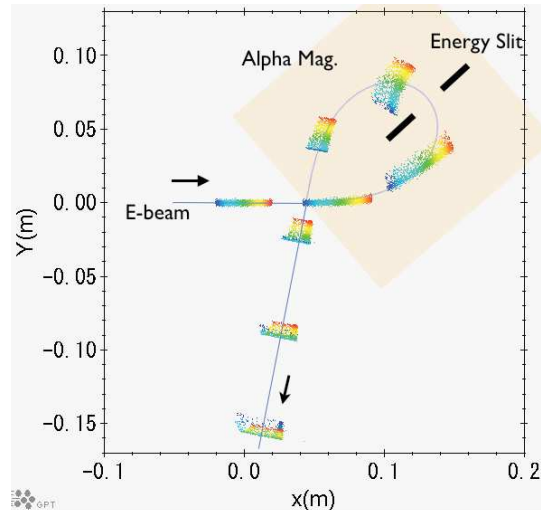


Fig. 9. Bunching process of an electron beam in the alpha magnet (GPT Simulation).

なかつたり、故障機器も予算不足で修理に着手出来なかつたりして、当初予定していたスケジュールよりも遅れ気味ではあるが、ビーム性能は徐々に向上しており、ほぼ休眠状態であった加速器も着実に高度化されつつある。わずかながらではあるが研究助成金を獲得できるまでにもなってきた。

既にいくつかの方式で THz 波の発生に成功しているが、利用の推進のためにはやはり大強度コヒーレント光の発生が不可欠である。今後は電子ビーム短バンチ化による大強度 THz 波の発生に向けた加速器の更なる調整を引き続き進め、“ニュースパル施設で軟 X 線だけでなくガンマ線からテラヘルツまで”を早期に実現したいと考えている。

## 6. 謝辞

LEENA 加速器の保守・改修作業にあたって JASRI 加速器部門の皆川康幸氏、竹村育浩氏、竹内裕嗣氏には多大なご協力を頂きました事を感謝します。

## References

- [1] T.Inoue *et al*, Nucl. Instrum. Methods A **528**, 402 (2004).
- [2] T.Inoue *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 7402 (2002).
- [3] 橋本他、電気学会論文誌 C、**134**, 495 (2014).
- [4] S.Hashimoto *et al*, Proc. of the 8th Annual Meeting of PASJ, p.900 (2011).
- [5] S.Hashimoto *et al*, Proc. of the 9th Annual Meeting of PASJ, p.868 (2012).
- [6] S.Chin *et al*, Proc. of the 9th Annual Meeting of PASJ, p.868 (2012).
- [7] 小林他、兵庫県立大学知の交流シンポジウム (2014).

# レーザープラズマ X 線源の開発と応用

## Development of Laser Plasma X-ray Source and its Applications

天野 壯、宮本 修治 (兵庫県大 高度研)

Sho Amano, Shuji Miyamoto (LASTI, Univ. of Hyogo)

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

### 要旨

ニュースバルで得られた研究成果を産業応用展開するため、工場でも使えるような放射光に代わる小型 X 線源として、レーザープラズマ X 線源の開発を行ってきた。X 線を発生するプラズマターゲットとして固体希ガス (Xe, Kr, Ar) を用いて 3~13nm の軟 X 線~EUV の連続パルス発生に成功した。これら開発されたレーザープラズマ X 線源とその応用について、最近の成果を報告する。

### 1. はじめに

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所は放射光施設「ニュースバル」を有し、光科学技術研究の推進とその産業応用展開を図っている。ニュースバルリングの電子蓄積エネルギーは 1~1.5 GeV であり、真空紫外光~軟 X 線を放射する。この放射光を利用するためのビームラインが現在 9 本設置されており、微細加工技術や材料分析の研究に使われている。特に前者に関しては当初から力を入れており、EUVL や LIGA プロセス、或は新素材創成・表面改質の研究を推進し成果を挙げてきた。一方、これらニュースバルでの研究成果を産業応用化するには、工場に置けるような安価で小型な光源が必要となる。そのため、我々のグループでは放射光施設に代わる小型軟 X 線源としてレーザープラズマ光源の開発を進めてきた。次章ではその開発された X 線源について述べ、三章でその応用実験について述べる。

### 2. 光源開発

高ピークレーザーをターゲットに集光して生成される高温高密度プラズマからの放射を用いたレーザープラズマ X 線は、点光源に近い高輝度 X 線源として、また放射光施設に比べて小型安価である事から、産業応用への期待が高い。産業実用化のためには X 線パルスの連続発生が必須であり、このためプラズマターゲット連続供給装置の開発から始めた。ターゲット材としては、固体希ガスを選んだ。Xe, Kr, Ar の希ガスキセノンは常温で不活性ガスなため光源近傍の光学系に付着せずダメージを与えず、いわゆるプラズマデブリ問題が軽減できる。これは連続動作に有利な点である。また、

この希ガスを固化してクライオターゲットを用いる事としたのは、ガス、液体ターゲットに比べて、密度を上げて発光効率・輝度を向上し、真空ポンプへの負荷を低減できるからであった。このクライオターゲットをレーザー集光点に連続供給するための装置を開発した。

レーザープラズマ X 線源開発開始時は EUVL 用光源を目標としていたため、それに必要な 13.5 nm@ 2%バンド幅でプラズマ発光をする Xe をターゲット材に選び、これを連続供給するためのクライオ回転ドラム装置を開発した。図 1 に示す様に、これは液体窒素が充填されて冷却された銅製ドラム表面にキセノンガスを吹き付け、これを固体層にして、それが付着したドラムごと回転、螺旋運動してクライオターゲット連続供給を可能にしたものであった[1]。

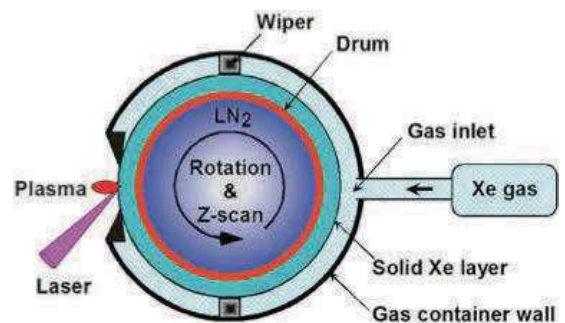


Fig. 1. Illustration of the rotating cryogenic drum (top view).

励起レーザーも、高繰り返し・高平均出力 Nd:YAG スラブレザーを我々が独自に開発



した。図2に示す本システムは、半導体レーザー励起Nd:YAG Q-SW 発振器と2台のフラッシュランプ励起スラブ増幅器とSBS位相共役鏡を搭載したPCM-MOPA (Phase Conjugate Mirror – Master Oscillator Power Amplifier) 構成である。波長は1064 nm、パルス幅約20 ns、最大繰り返し320 Hz で高平均出力100 W で励起できる[2]。

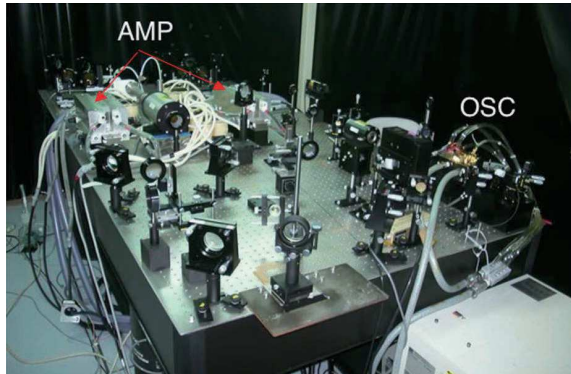


Fig. 2. Photograph of the high power PC-MOPA laser system.

以上の回転ドラムターゲット連続供給装置と高出力スラブレーザーの組み合わせで、EUVL光源としての13.5 nm@2%バンド幅で平均出力1 W[3]、また波長域を5~17 nmまで広げると20 Wの高出力を達成した[4] (図3)。



Fig. 3. Laser plasma emission from the solid Xe target.

ところで、放射レーザープラズマX線の波長はターゲット材に依存するため、他への応用で他の波長が要る場合、吹き付けるガスの種類を変える必要が出てくる。例えばArガスのクライオターゲットの場合、その発光ピークは

3.2nm とより短波長側にある[5]。この波長は「水の窓」と一致しており、X線顕微鏡等への応用が考えられる。ところが、上記ドラム装置では液体窒素で冷却しているため付着表面温度は90Kであり、Arの固化温度83.8Kより高い。即ち、90Kより低い固化点を持った物質には対応できなかった。

このため、液体窒素より低温まで冷却できるHeガス密封式極低温冷凍機を用い、固化ターゲットが連続供給できる装置の開発を次に進めた。ターゲット生成銅板の最低到達温度を下げる事により使用できるターゲット元素の種類が拡大でき、得られるプラズマ光の波長領域拡大が図れる。一方、冷凍機を用いたために、この冷凍機先端に取り付けられたターゲット生成銅板が、従来のドラム装置の様な回転運動が困難となり上下次元の並進移動のみに限定された。即ち、ドラム装置では10kHzの高繰り返しレーザーパルスに対応できたが、新装置では市販のQスイッチNd:YAG ロッドレーザーの10Hz繰り返しパルスに対応出来る事を目標とした。しかしながら、産業応用EUVL用光源でない一般的光源としては、その程度のパルス繰り返しで十分であろう。図4に示す開発した装置は、ターゲット生成銅板の最低到達温度が15Kであり、実際にAr, Kr, Xeターゲットガスを用いて、1~10Hzのレーザーパルス照射して連続繰り返し軟X線パルス発生に成功した[6]。

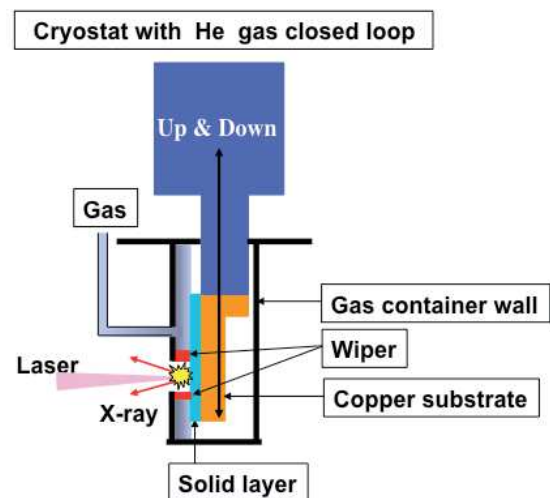




Fig. 4. Illustration and photograph of the translating cryogenic target system.

Xe, Kr, Ar プラズマから放射される軟 X 線のスペクトルを図 5 に示す。それぞれのスペクトルピークは 10.8、10.0、3.2 nm にあり、レーザーからのその 10% バンド幅の X 線平均出力はそれぞれ 66、33、19 mW と見積もられた。特に固体 Ar ターゲットで、「水の窓」領域 2.3~4.4 nm 帯に着目すると、その出力は 130 mW という高出力である事が判った。

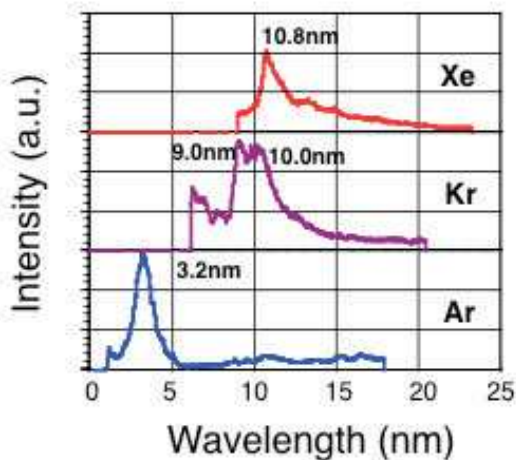


Fig. 5. Observed spectra from the Xe, Kr, and Ar cryogenic targets.

### 3. 応用研究

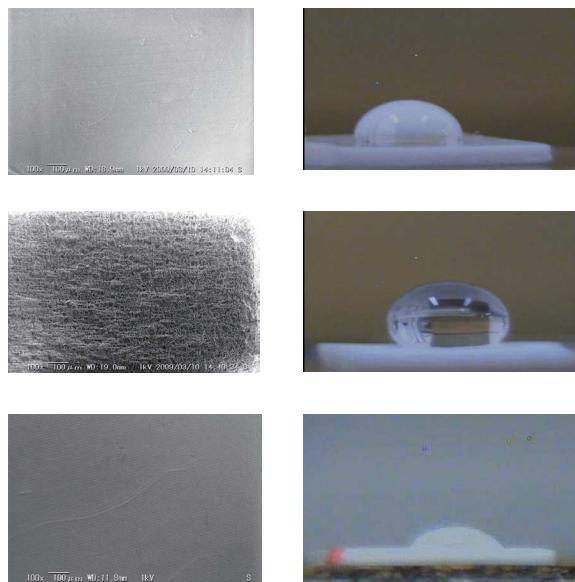
固体 Ar レーザープラズマ軟 X 線源による「水の窓」領域での応用研究は今後行う予定であり、ここでは、回転ドラム装置による固体 Xe 軟 X 線源で既に行われた応用成果について報告する。開発開始時は EUVL 用光源を目標としていたが、開発されたレーザーXe プラズマ軟 X 線源は、5~17 nm 帯で高効率 30%、高出力 20 W を達成し、13.5 nm 使用の EUVL 以外の応用にも有用と考えられた。そこで EUVL 以外のニュースバル放射光での微細加工研究成果に対する、代替光源として本光源が適用できないか調べるため、5~17 nm レーザープラズマ軟 X 線を用いた微細加工・表面改質の応用研究を開始した。ここでは、それらについて以下の 2 つを報告する[7]。

一つはニュースバル放射光で達成されたテフロン (PTFE) の表面改質による濡れ性 (疎水性と親水性) 制御を、本レーザープラズマ軟 X 線で出来ないかという実験である。先ずテフロンサンプルに直接にプラズマ曝露させた。軟 X 線強度は  $0.2 \text{ mJ/cm}^2$  と見積もられ、照射パルス数は 384000 shots であった。サンプル基板の温度は特に制御していない。未照射サンプルと照射後サンプルの表面状態を SEM で観察し、表面に垂らした水滴の接触角  $\theta$  より濡れ性を評価した。その結果、未照射前サンプルでは  $\theta$  が 90 度だったのが (Fig.6 右上)、照射後は 110 度と増え撥水性が増した (Fig.6 右中)。その原因は表面 SEM 写真が示す様に、照射によって微小突起が形成されたためだという事が判る (Fig.6 左中)。次に Ni メッシュ (2000/inch) (Fig.7) をコンタクトマスクしたテフロンサンプルを置き軟 X 線照射実験を行った。サンプル上でのパルス当り軟 X 線強度は、 $0.8 \text{ mJ/cm}^2$  となり、この軟 X 線パルスを 96000 shots 連続照射した。照射後のサンプル表面を SEM で観察したところ、マスクに対応した凹部を持ったパターンが形成されており (Fig.6 左下)、水滴の接触角  $\theta$  は 50 度と減少し親水性を得る事に成功した (Fig.6 右下)。以上、レーザープラズマ軟 X 線を用いてテフロン表面に微細構造を作り、表面改質して濡れ性 (親水性、疎水性) の制御が可能である事を示した。

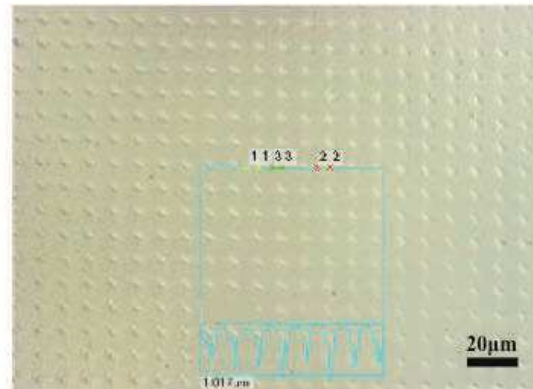
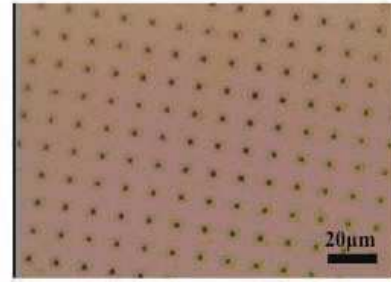
応用研究の 2 つ目は放射光 LIGA プロセスで用いられている PMMA 基板の光直接微細加工である。高繰り返し X 線パルスによるマルチパルス照射により、パルス当たりエネルギー密度を低く抑え、熱の影響のない純粋な光エッチングのみで深さ約  $1 \mu\text{m}$  のエッチングを実証

した。実験は、Ni メッシュでマスクされた PMMA サンプルを、軟 X 線強度  $0.8 \text{ mJ/cm}^2$  のパルスで 192000 shots 連続照射した。PMMA サンプルでは照射痕が肉眼でも確認する事ができた。マスク形状に対応した数マイクロオーダーの直接微細加工ができ、そのエッチング深さをレーザー顕微鏡で測定した結果、約  $1 \mu\text{m}$  であった (Fig.7)。そのエッチングレートは  $5 \text{ pm/pulse}$  と計算され、本実験の様な低エネルギー強度による高繰り返しパルスによる加工の特徴を生かせば、パルス数制御による精密深さ加工が出来る。本実験における X 線パワー強度はパルス幅  $\sim 10 \text{ ns}$  なので  $8 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$  と低く、本エッチングは熱の影響がない光エッチングのみと考えられる。入射 X 線は波長が  $\sim 10 \text{ nm}$  であるから光子当たり  $\sim 100 \text{ eV}$  のエネルギーを持つ。これは PMMA 中の結合エネルギー数 eV に比べはるかに大きいので、光子 1 個でも多くの結合を切る事ができる。本研究はまだ緒のついたばかりであるが、実用的光源としてのパラメータ最適化を図ることで、工場でのマイクロパーツ製造が期待できる。

謝辞) 本研究は公益財団法人ひょうご科学技術協会 学術研究助成 (26049)、及び科研費 (26390113 & 23654204) の助成を受けたものである。



**Fig. 5.** SEM pictures of the Teflon surface (left) and photographs of a water drop on it (right). The sample was pre-irradiated (upper), irradiated without the mirror and the mask (middle), irradiated with them (lower).



**Fig. 6.** Photographs of the Ni mesh mask (upper) and the irradiated surface of PMMA sample (lower).

## References

- [1] K. Fukugaki *et al*, Rev. Sci. Instrum., **77**, 063114 (2006).
- [2] S. Amano *et al*, Appl. Phys. B, **101**, 213 (2010).
- [3] S. Amano *et al*, IEEE J.QE**37**, 296 (2001).
- [4] 天野他、電気学会論文誌 C、**130**, 1768 (2010).
- [5] S. Amano, Rev. Sci. Instrum., **85**, 063104 (2014).
- [6] 下浦他、レーザー研究、**27**, 787 (1999).
- [7] 天野他、電気学会論文誌 C、**134**, 489 (2014).



## 産業用分析ビームライン BL05 の高度化とその成果

### Advancement of industrial use analysis beam line BL05 and its results

神田 一浩<sup>1</sup>、上村 雅治<sup>1,2</sup>、長谷川 孝行<sup>1,2</sup>、竹内 和基<sup>1,3</sup>、小高 拓也<sup>1</sup>、新部 正人<sup>1</sup>、  
春山 雄一<sup>1</sup>、福島 整<sup>1,4</sup>、深田 昇<sup>1,2</sup>、梅咲 則正<sup>1</sup>、望月 孝晏<sup>1</sup> (1. 兵庫県立大高度研、

2. シンクロトロンアナリシス LLC、3. スプリングエイトサービス、4. 物質材料研究機構)

Kazuhiro Kanda<sup>1</sup>, Masaharu Uemura<sup>1,2</sup>, Takayuki Hasegawa<sup>1,2</sup>, Kazuki Takeuchi<sup>1,3</sup>, Takuya Kotaka<sup>1</sup>,

Masahito Niibe<sup>1</sup>, Yuichi Haruyama<sup>1</sup>, Sei Fukushima<sup>1,4</sup>, Noboru Fukada<sup>1,2</sup>, Norimasa Umesaki<sup>1</sup>,

Takayasu Mochizuki<sup>1</sup> (1. LASTI, Univ. Hyogo, 2. SALLC, 3. SES, 4. NIMS)

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

#### 要旨

ニュースバル BL05 は軟 X 線分光分析を利用して産業振興を図る民間企業のニーズに応じて兵庫県が設置した産業用分析ビームラインである。吸収分光を中心に民間企業に対して供用を行って来たが、さらなる性能拡大を要求するユーザーの声に応じて、様々な新しいシステムの設置、装置の性能向上など大幅な高度化を行った。導入した新装置とそれを利用した測定結果について紹介する。

ニュースバル産業用分析ビームライン BL05 では、増大する産業界の多様なニーズに対応するため、平成 25 年度に新たな機器の導入とビームラインの改良により大幅な高度化を行った。この高度化により、大気非曝露測定や広域 X 線吸収微細構造など、新たな測定機能を追加し、さらに広いユーザーの測定希望に対応することが可能となった。

#### 1. 背景・目的

ニュースバル放射光施設 BL05 に設置された産業用分析ビームラインは、軟 X 線分光分析による物質・材料の分析評価を求める産業界のニーズに応え、民間企業に広く供用して産業振興を行うために兵庫県が設置したビームラインである。ビームラインの運用・維持はユーザー企業で構成される合同会社シンクロトロンアナリシス LLC (SALLC) が兵庫県立大学高度産業科学技術研究所の協力のもとに行っている。[1,2]

BL05 は平成 20 年に設置され、主に素形材産業・分析産業に供用を行って来たが、平成 25 年に産業界の多様な利用ニーズに対応するため新たな機器の導入とビームラインの改良により機能拡大を行った。[3]本高度化は文部科学省の先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業において実施された。

#### 2. BL05 概要

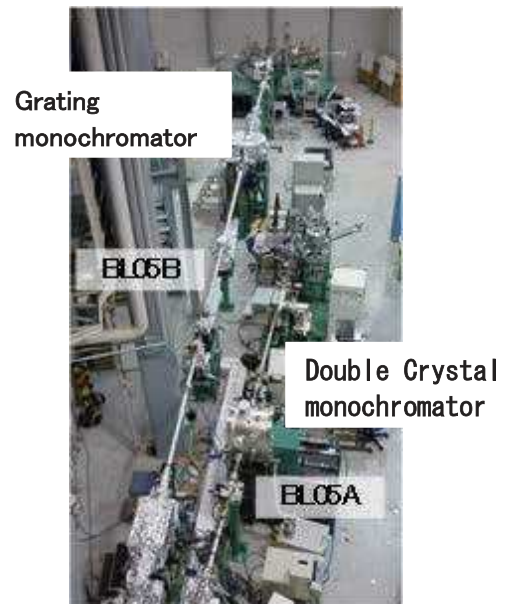


Fig.1. Photograph of BL05

BL05 は偏向電磁石を光源とし、BL05A と BL05B のブランチラインで構成されている。BL05B は回折格子分光器を備え、50~1300 eV をカバーし、BL05A は二結晶分光器を備え、1300~4000 eV をカバーしている。2本のラインを合わせると 50~4000 eV の幅広いエネルギー領域で分光測定が可能であり、産業界で必要なほとんどの元素が測定可能である。測定手



段は XAFS (X 線吸収微細構造) 測定を主とし、5B においては XPS (X 線光電子分光) 測定も可能である。

### 3. 高度化項目の紹介

#### 3.1 大気非曝露測定系の設置

軟 X 線 XAFS 測定は試料のごく浅い表面 (~数百 nm) の着目元素の情報を調べる測定手法のため、酸化されやすい金属や水分で変質するような試料の測定は困難である。そこで不活性ガス (アルゴン) 中で試料を調製することができるグローブボックスを設置し、可搬式のトランスファーベッセル (Fig. 2) を開発した。



Fig.2. Transfer vessel of BL05

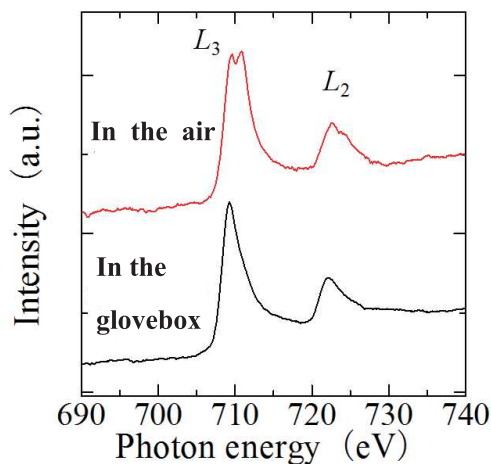


Fig.3. Fe *L*-edge NEXAFS spectra of Fe tips. Sample prepared in the air (upper side) and Sample prepared in the glovebox (down side).

さらにトランスファーベッセルを測定系に接続しトランスファーロードで移送する機構を構築したことにより、グローブボックス内で調製した試料を大気にさらすことなく XAFS 測定が可能となった。Fig. 3 に鉄チップを大気中で調製した試料と、グローブボックス内で調製した試料の Fe *L* 端 NEXAFS スペクトルを示す。

大気中で調製した試料では  $L_{2,3}$  吸収端の高エネルギー側にショルダーピークが現れ、酸化鉄が存在することを示しているが、グローブボックス内で調製した試料のスペクトルには酸化物由来するショルダーピークは見られない。本システムの整備により大気中で変質しやすい電池材料や金属材料などの分析・評価が可能となった。

#### 3.2 液体試料測定用大気圧測定系の設置

蛍光収量法 XAFS 測定では、測定室を He ガスで置換して大気圧とすることにより、液体試料・湿潤試料など真空中で測定できない試料の測定が可能となる。そこで、He ガスの導入系を設置して大気圧測定系を構築した。Fig. 4 は  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の固体粉末と 0.5M 溶液の S *K* 端 NEXAFS スペクトルである。スペクトル構造が異なり、溶液では粉末と化学状態が異なることがわかる。化学産業・液体触媒・環境分析などで利用が見込まれる。

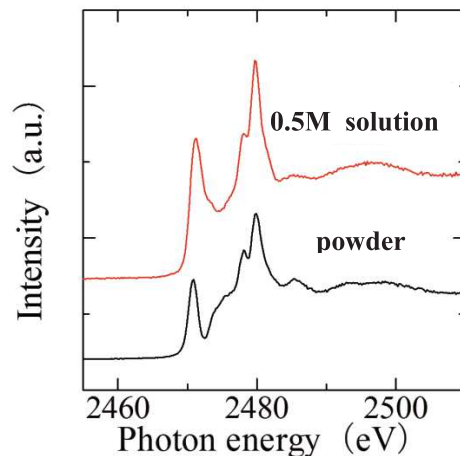


Fig.4. S *K*-edge NEXAFS spectra of a 0.5 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  solution (upper side) and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  powder (down side).

#### 3.3 広域 X 線吸収微細構造測定を開始

X 線吸収微細構造は、化学状態を反映する吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) と物理状態を反映する広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) に大別される。EXAFS は、隣接する原子の位置や配位数などを数値解析から求めることができるので、触媒・金属・金属含有アモルファス材料などで広い需要がある。EXAFS は NEXAFS に比べて広いエネルギー領域で、吸収スペクトルをエネルギー掃引する必要があり、これまでのメカニカル制御方式の二結晶分光器では、このような広い範囲のエネル

ギー掃引では光軸ずれを起こすために測定ができなかった。今回導入した数値制御方式二結晶分光器は、データベースによりエネルギー掃引とともに光軸調整を行うことができ、EXAFS の測定が可能になった。Fig.5 は  $\text{SiO}_2$  の Si  $K$  端 EXAFS 測定から得られた動径分布関数である。

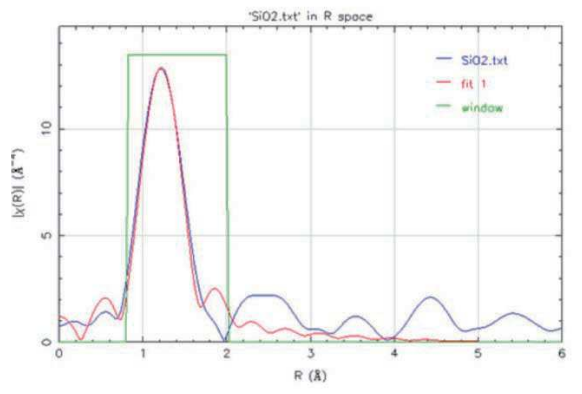


Fig.5. Radial distribution function around the central silicon atom obtained from the Fourier transform of Si  $K$ -edge EXAFS spectrum of  $\text{SiO}_2$  powder.

### 3.4 BL05A の全領域測定化

3.3 で紹介した BL05A に設置した数値制御方式二結晶分光器は、3組の分光結晶を

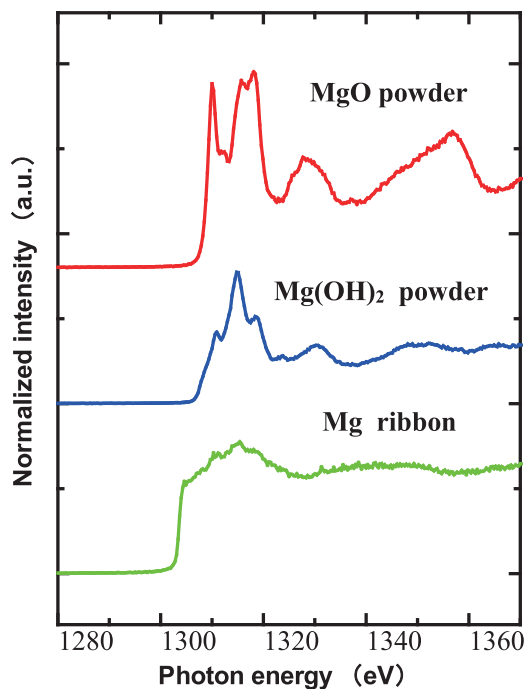


Fig.6. Mg  $K$ -edge NEXAFS spectra of MgO powder (upper side),  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  powder (middle side) and Mg ribbon (down side).

取り付けられる結晶ホルダーを2対用意しており、計6種の分光結晶を使用することができる。また真空保護のために、分光器上流に Be 窓を設置しているが、1800 eV 以下の低エネルギー領域では吸収のために光量の低下を招く。分光結晶として従来用いていた InSb、Si のほかに、Ge、Beryl、KTP、 $\text{SiO}_2$  を用意し、Be 窓の厚さを 45  $\mu\text{m}$  から 25  $\mu\text{m}$  に変更した。その結果、BL05A の想定性能である 1300 eV から 4000 eV までの全範囲で分光分析が可能となった。Fig.6 に測定範囲内でもっともエネルギーの低い Mg  $K$  端の NEXAFS スペクトルを、Fig.7 にもっともエネルギーの高い Ca  $K$  端の NEXAFS スペクトルを示す。

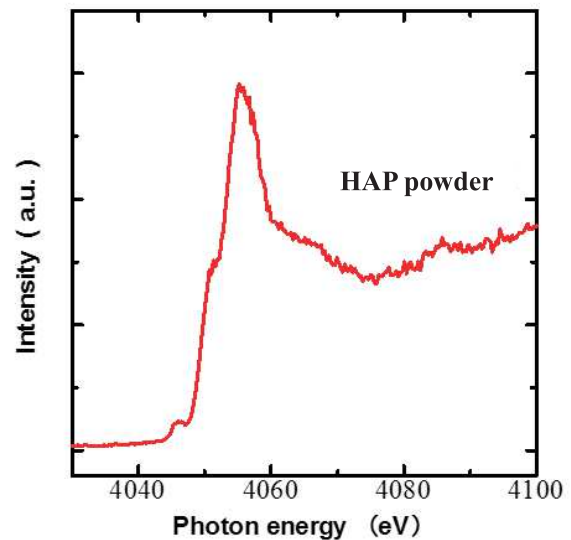


Fig.7. Ca  $K$ -edge NEXAFS spectrum of hydroxyapatite powder.

## 4. まとめ

紹介したように今回の高度化で多くの試料や様々な測定法が可能となり、幅広い産業分野のニーズに対応できるようになり、すでにこれらの新機能を活用した利用が始まっている。また、紹介した以外にもスリットやミラーの遠隔操作化・光電子分光用の試料の加熱クリーニングシステム・冷却測定システムなど、ビームライン調整や測定準備の時間を短縮できる様々な改良を行っており、産業界のユーザーが使いやすい測定環境を達成した。

## References

- [1] 長谷川孝行ら, X 線分析の進歩 **41**, 99 (2010).
- [2] K. Kanda *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **425**, 132005 (2013).
- [3] 長谷川孝行ら, 第 28 回日本放射光学学会放射光科学合同シンポジウム 12P064.

# 材料分析ビームライン BL-07B における成果と高度化

## Recent study and upgrade of material analysis beamline BL-07B in NewSUBARU

春山 雄一、岡田 真、松井 真二 (兵庫県立大 高度研)

Yuichi Haruyama, Makoto Okada, Shinji Matsui (LASTI, Univ. of Hyogo)

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

### 要旨

ニュースバル放射光施設ビームライン BL-07B では、光電子分光法および軟 X 線吸収分光法を用いて、様々な材料の物性評価研究を行っている。最近得られた研究成果として、機能性材料の 1 つであるフッ素含有自己組織化膜の評価例を紹介した。また、微小試料の光電子分光測定、NEXAFS 測定や不均一試料の局所分析を行うために 2 枚の集光鏡から構成される集光システムを導入した。加えて、電子のエネルギー分析を行う光電子分析器を更新することにより、計測システムが高精度化した。本稿では、このビームラインを用いて行った研究成果を交えてビームラインの現状について述べる。

### 1. 背景・目的

機能性材料とは主に熱、光、化学、電気、力学などの機能を有している材料である。機能性材料を基板に塗布したり分散したりすることにより、基板が本来持っている性質に加えて、新たな機能を発現させることができる。例えば、金属材料において、機械的強度および軽量性などの基本的な性質に加えて、耐食性、潤滑性、硬度などの機能性を持たせることでより高い付加価値を得ることができる。このため、様々な産業分野において、機能性材料の開発やそれを用いた評価研究等が行われている。

高度産業科学技術研究所ナノ構造科学分野では、ナノインプリントプロセスに関する研究を行っている。ナノインプリントプロセスでは、金型（モールド）に離型性を持たせるためにフッ素含有自己組織化膜を使用している。フッ素含有自己組織化膜はフッ素を含有させたシランカップリング剤で、基板と結合することにより離型性を発現させる機能性材料である。

ニュースバル放射光施設のビームライン BL-07B では、放射光を用いた光電子分光や軟 X 線吸収分光による物性評価研究を行っている。光電子分光法は、離型膜自身の電子構造および離型膜と基板との界面に関する情報を得るのに適した手法である。また、分子結合の局所的な方向に関する情報を得るには、軟 X 線吸収分光法を用い、吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) スペクトル測定による評価が適している。本稿では、ビームライン BL-07B で得られた最近の研究成果について報告し、加えて、実験機器の高度化の概要について説明す

る。

### 2. 実験

CF<sub>2</sub> 鎖の長さが異なるフルオロアルキルシラン系の離型剤として、CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (n=0, 3, 5, 7: FAS-3, 9, 13, 17) の四種類を用い、Si 基板上に成膜した[1]。図 1 に各離型剤を用いて成膜される自己組織化膜の 1 分子を模式的に示してある。また、それぞれの分子の長さの計算値を図の下に載せた[2]。

### 3. 結果・考察

図 2 の C 1s 内殻準位近傍の領域を測定した光電子スペクトルを図 2 に示す。Si 基板に対する光電子スペクトルにおいて、結合エネルギー 284.5 eV にピークを観測した。Si 基板で出現する 284.5 eV のピークは、大気中で付着したコンタミネーションによるものであり、結合エネルギーから主に C-C 結合成分であると考え

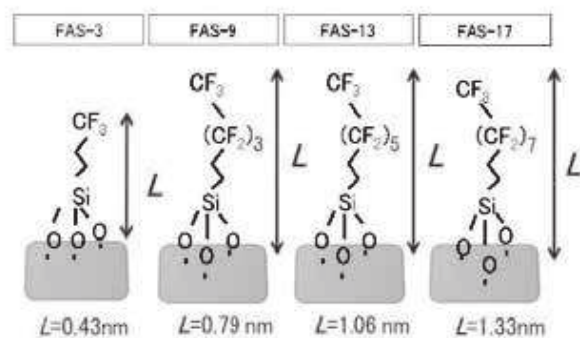
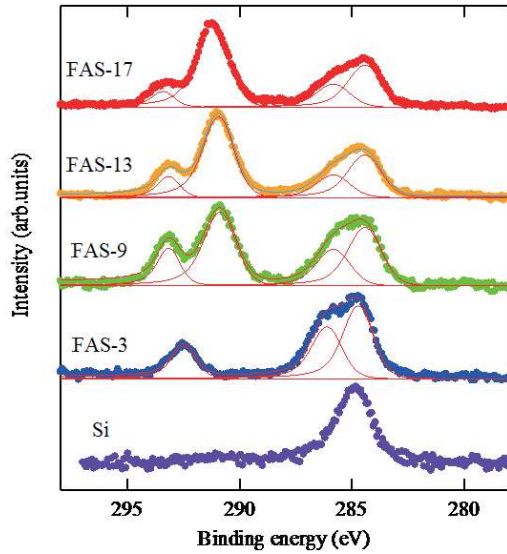


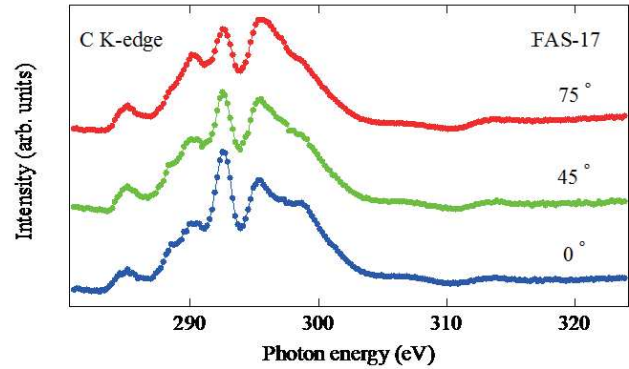
Fig. 1. Four kinds of F-SAMs with different chain length.



**Fig. 2.** Photoelectron spectra of the C 1s core-level region in four kinds of F-SAMs with different chain length and in Si substrate. The fitting results (lines) are also plotted in each photoelectron spectrum.

られる。FAS-3 では、結合エネルギー292 と 284.5 eV にピークを観測し、284.5 eV の高結合エネルギー側の 286 eV に新たなピークが存在するのを観測した。FAS-9, 13, 17 においては、結合エネルギー293, 291, 286, 284.5 eV に、4つのピークが観測された。FAS-9, 13, 17 において、結合エネルギー291 eV のピーク強度が大きく、293, 286, 284.5 eV のピーク強度は、CF<sub>2</sub> 鎖の長さとともに減少した。FAS-3 では、図1の分子構造から分かるように CF<sub>2</sub> 成分が存在しないことから、結合エネルギー292 と 286 eV のピークは、それぞれ、CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> 成分であると考えられる。FAS-9, 13, 17 において、結合エネルギーおよびピーク強度から、結合エネルギー293, 291, 286 eV のピークは、それぞれ、CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub> 成分であると考えられる。FAS-3 における CF<sub>3</sub> 成分は、FAS-9, 13, 17 に比べて約 1 eV 低結合エネルギー側にシフトしているが、これは末端の CF<sub>3</sub> における炭素原子が FAS-3 では CH<sub>2</sub> 鎖に結合しており、FAS-9, 13, 17 では CF<sub>2</sub> 鎖に結合しているためであると考えられる。詳細な解析を行うため、C 1s 内殻光電子スペクトルに対し、カーブフィッティングによる成分分離を行った。この結果、FAS-3 においては、292, 286, 284.5 eV の3成分、FAS-9, 13, 17 においては、結合エネルギー293, 291, 286, 284.5 eV の4成分で分離することができた。

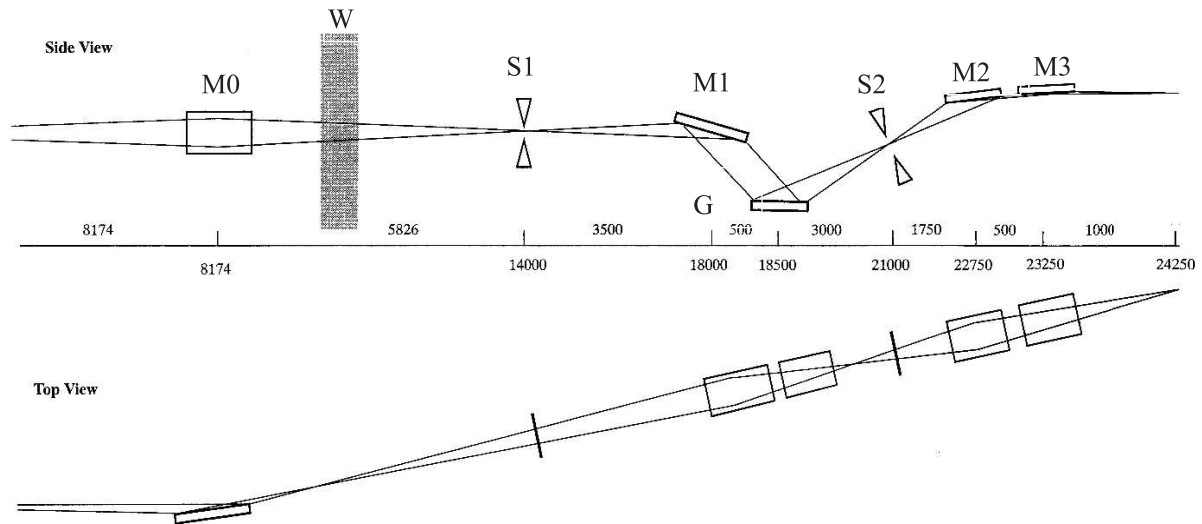
励起光の電場ベクトルが直線偏光している場合、NEXAFS スペクトルの入射角依存性を



**Fig. 3.** C K-edge NEXAFS spectra in FAS-17 as a function of the incidence angle of the photon to the surface normal.

測定すれば、局所構造を反映した構造情報や配向性に関する知見を得ることができる。図3は、FAS-17 に対する NEXAFS スペクトルの入射角依存性である。表面垂直からの入射角を図中のスペクトルの上に示している。入射角が 0° の場合、入射光の電場ベクトルは、表面に平行になっており、入射角が増加するにつれて、電場ベクトルの基板表面に平行な成分が減少し、垂直な成分が増加する。図3の NEXAFS スペクトルを見て分かるように、292 と 299 eV のピーク強度が、励起光の入射角度の増加と共に減少した。292 と 299 eV のピークは、両方とも C 1s 内殻準位から CF<sub>2</sub> 鎖に起因する  $\sigma^*(\text{C-F})$  軌道への遷移に割り当てられており、遷移双極子モーメントの方向は、CF<sub>2</sub> 鎖中の C-C 鎖に垂直で、C-F 結合の方向と一致する。入射光の電場ベクトルが、遷移双極子モーメントの方向と一致する場合、遷移が大きくなる。今回観測した NEXAFS スペクトルの入射角依存性から、C-F 結合の方向が、基板に平行になっていることを示している。言い換えると、今回成膜したフッ素含有自己組織化膜は、CF<sub>2</sub> 鎖を構成している C-C 鎖が平均して基板に垂直になっていることを示している。末端に位置する CF<sub>3</sub> サイトが表面に出ているという光電子スペクトルから得られた結果と合わせて考えると、図1に示したように FAS 分子が CF<sub>3</sub> サイトを表面に出して基板に結合していることを示している。FAS-9, 13 の NEXAFS スペクトルにおいて、FAS-17 と同様な入射角依存性を示したことから、FAS-9, 13 により成膜したフッ素含有自己組織化膜は、CF<sub>2</sub> 鎖が平均して基板に垂直になっており、CF<sub>3</sub> サイトが表面に出ていると考えられる。





**Fig. 4.** Schematic layout of BL-07B in NewSUBARU. M0: toroidal mirror, W: screen wall, S1: entrance slit, M1: spherical mirror, G: grating, S2: exit slit, M2: spherical mirror, M3: cylindrical mirror, Q: observation point.

#### 4. ビームラインの高度化

ビームライン BL-07B は、様々な材料の物性評価のために設置されたビームラインであり、平面型不等間隔刻線溝回折格子を用いて分光する斜入射型の分光器を備えている[3]。ビームラインの光学配置図を図4に示す。このビームラインの光源は、2.28mのアンジュレータである。アンジュレータからの放射光は、まず、M0ミラーで7B側に導かれ、入射スリットS1およびM1ミラーを通過し、回折格子Gで分光される。その後、出射スリットS2を通り、M2およびM3ミラーで水平方向にされ、エンドステーションに導かれる。光源点からエンドステーションの集光点まで、全長約24mのビームラインであり、3つの刻線溝間隔が異なる回折格子により分光され、励起光のエネルギーは、現在40-800 eV程度が利用可能である。微小試料の光電子分光測定、NEXAFS測定や不均一試料の局所分析を行うために、M2ミラー1枚の集光鏡の構成であったが、図5の写真にあるようにM2とM3の2枚の集光鏡システムに改良した。この結果、現在、縦 $200 \times$ 水平 $400 \mu\text{m}^2$ のスポットサイズが得られている。M3ミラーとエンドステーション間に4象限スリットを設置することにより、縦 $100 \times$ 水平 $100 \mu\text{m}^2$ のスポットサイズで、光電子分光測定やNEXAFS測定が可能であることを確認した。加えて、電子のエネルギー分析を行う光電子分析器をVG Scienta社製のR3000に更新することにより、計測システムが高精度化した。図6は、更新後のエンドステーションの写真である。光



**Fig. 5.** Picture of two-focusing-mirror system of BL-07B.



**Fig. 6.** Picture of end station of BL-07B.

電子分析器の制御系を分光器の制御系と同一のコンピュータで制御することにより、エネルギー分布曲線だけでなく、一定始(終)状態曲

線の測定も可能となった。加えて、全電子収量法と部分（オージェ）電子収量法の同時測定も可能となった。現在、これらの計測システムを用いて、機能性材料等の様々な材料の物性評価研究[5-6]や企業・大学との共同研究を行っている。

## 5. まとめ

ニュースバル放射光施設ビームライン BL-07B では、光電子分光法および軟 X 線吸収分光法を用いて、様々な材料の物性評価研究を行っている。最近得られた研究成果として、機能性材料であるフッ素含有自己組織化膜の評価例を紹介した。また、このビームラインに2枚の集光鏡から構成される集光システムを導入し、加えて、電子のエネルギー分析を行う光電子分析器を更新した。その結果、ビームラインの性能が向上した。今後、微小試料の光電子分光測定、NEXAFS 測定や不均一試料の局所分析等さらなる研究の進展が期待される。

## References

- [1] 春山他、電気学会論文誌 C、**134**, 468 (2014).
- [2] A. Hozumi *et al*, *Langmuir*, **15**, 7600 (1999).
- [3] K. Kanda *et al*, *Nucl. Instr. and Meth.* **A467-468**, 500 (2001).
- [4] N. Kawatsuki *et al*, *Macromolecules* **47**, 2080 (2014).
- [5] N. Kawatsuki *et al*, *Macromolecules* **48**, 2203 (2015).

# ニュースバル BL-09A における分光分析技術の開発

## Development of Spectroscopic Technologies at BL-09A in NewSUBARU

新部 正人 (兵庫県立大 高度研)

Masahito Niibe (LASTI, University of Hyogo)

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

### 要旨

ニュースバル放射光施設の BL-09A は、長さ 11 m の長尺アンジュレータを光源とするニュースバルでもっとも明るいビームラインである。本稿では BL-09A における分光分析技術の開発について概説する。BL-09A では、まず EUVL 用投影光学系の表面汚染防止技術を開発するため、ガス雰囲気下での高照度軟 X 線照射と *in situ* 表面分析のできるコンタミネーション評価装置を開発した。その後、ここで培った軟 X 線吸収分光技術を一般試料に拡大し、主に化合物半導体を中心に分析研究を行った。さらに 2013 年よりアンジュレータの高輝度性を生かした分析法として、軟 X 線発光分光器を開発した。

### 1. はじめに

ニュースバル放射光施設の BL-09 は、長さ約 11 m の長尺アンジュレータ (LU) を光源とし、また平面不等間隔溝回折格子を用いた高分解能軟 X 線分光器を備えた高輝度ビームラインとして、2000 年のビーム供用開始とともに調整・利用を開始した。利用開始当初は、アンジュレータ磁場に不均一性があり、スプリング 8 の組立実験棟に移して磁場の再調整をするなどの措置が取られた[1]。ビームラインの光軸調整には、Cr/C 多層膜を用いた回転検光子検出器を開発し、直線偏光の傾き分布を測定することにより、アンジュレータの光軸中心を求め[2]、ビームライン光学素子をアライメントした。また分光器の分解能は、Kr および Ar を封入したガスセルを作製し、希ガスの光イオン化スペクトルを用いて評価した[3]。その結果、調整した分光器はドイツ、BESSY 施設の高分解能分光器”SX700/II” [4]と遜色のない分解能をもつことが分かった。

このビームラインは、まず ASET, EUVA など国内半導体装置メーカーの技術組合との共同研究により、軟 X 線露光波長を用いた干渉法による極端紫外線(EUV)投影露光光学系の波面計測技術の開発に用いられた[5]。この共同研究では、約 20 報の欧文論文が公表され[6]、また平成 13~18 年の各年度の和文成果報告書が公表されているが、本稿では省略する。

その後さらにこのビームラインは、EUVA との共同研究の拡大により、EUVL 用投影光学系の表面汚染防止技術の開発に用いられた。このとき、ガス雰囲気下での高照度軟 X 線照射と *in*

*situ* で照射表面を分析できるコンタミネーション評価装置を開発した。これを契機に BL-09 の明るさと高いエネルギー分解能が各種の材料分析に適することが判明し、軟 X 線分光分析技術を一般試料に拡大した。本稿ではコンタミネーション防止機構の開発研究とともに、2008 年頃より始めた軟 X 線吸収分光技術の開発および 2013 年度に導入した軟 X 線発光分光装置の開発について概説する。

### 2. コンタミネーション防止機構の開発

EUV 投影光学系は複数枚の Mo/Si 多層膜ミラーより成る直入射光学系で構成され、またマスクパタンの転写露光は真空環境下で行われる[7]。このため、真空槽内に残留する水分や炭化水素のガス分子に EUV 光が当たり、ミラー表面に炭素膜が沈着したり、多層膜表面が酸化しミラーの反射率を低下させる、いわゆるコンタミネーションが生じ、装置の処理能力を低下させることが問題となった[8]。投影光学系のミラーは非常に精密な非球面加工や多層膜コートが為されており、また精密なアライメントも必要なため、製造に時間とコストがかかり、簡単には交換できない。

コンタミネーション防止機構の研究には、まず加速試験ができる高照度の EUV 光源が必要であり、また EUV 領域の反射率を測定できる精密反射率計が必要である。さらにコンタミネーションによるミラー表面の状態変化を知るためには、各種の表面分析手段が必要である。特に、その場 (*in situ*) 観察のできる分析手段は、コンタミネーション現象を理解するための



重要な情報を与えてくれる。以上より、我々はニュースバル放射光施設の BL-09 に、LU を光源とし、EUV 照射と *in situ* での反射率測定ができ、かつ軟 X 線吸収分光法を用いて表面状態のその場観察ができるコンタミネーション評価装置を開発した[9]。

Fig. 1 に、この装置の模式図を示す。本装置はミラーチェンバーとメインチェンバーの主に二つの真空槽から成る。両チェンバーの間には差動排気系が設置され、メインチェンバーの真空圧力を  $10^{-2}$  Pa まで高めた場合にも、ミラーチェンバーの真空度を約 5 桁低い  $10^{-7}$  Pa 台に保つことができる。メインチェンバーの中心には試料台ステージがあり、ロードロック機構を使ってチェンバーの真空を破らずに多層膜試料の交換ができる。チェンバー内には 2 個のフォトダイオード検出器 (IRD 社、Zr/Si コート SXUV) が設置され、それぞれ直射光と反射光の強度測定から、*in situ* で反射率を測定できる。試料の上流には、直径  $100\mu\text{m}$  のピンホールを挿入してプローブ光ビーム径を小さくでき、試料ステージの移動により、照度の異なる部分の反射率変化を一回の照射で測定できる。これらの試料台、検出器およびピンホールは真空ベローを介して、真空槽の外に置かれた自動ステージにより位置制御されるため、非常に脱ガスの少ない装置となっている。メインチェンバーは  $500\text{ L/s}$  のターボ分子ポンプにより排気され、到達真空度は  $2 \times 10^{-7}$  Pa であった。

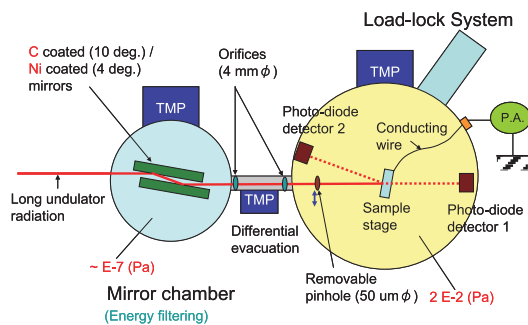


Fig. 1 Schematic diagram of the contamination evaluation system installed in the BL-09.

試料ホルダーは真空槽から電気的に絶縁されていて、リード線とフィードスルーを通して、EUV 照射による光電子放出電流を測定できる。これを用いて、ビームラインの分光器で分光した軟 X 線を試料の照射領域に当て、*in situ* で全電子収量法による表面分析ができる。吸収測定は主に炭素(C)および酸素(O)の K 吸収端付近のエネルギーについて行った。試料台ステージ

を X-Z 方向にスキャンすることにより、吸収分光による元素濃度のマッピングができる。

ここでは露光装置環境を模した真空雰囲気において、エタノール (EtOH) を導入することにより多層膜の表面酸化を抑制できた実験例を紹介する。露光装置の真空度は、コンタミネーション防止の観点からは、できるだけ高真空を実現することが望ましい。しかし、実露光機は O リングを用いた真空シールが必要であり、また精密機器の温度上昇を伴うベーキング等ができないことから  $10^{-5}$  Pa 台の真空度になると想定される。また残留ガスの主成分は  $\text{H}_2\text{O}$  であると想定される。これより、メインチェンバーに水蒸気ガスを  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa まで導入し、さらに EtOH を  $1.0 \times 10^{-7} \sim 3.8 \times 10^{-5}$  Pa の範囲で変化させて導入し、EUV 照射したときの反射率および表面状態の変化を測定した。試料は Ru-cap Mo/Si 多層膜である。

Fig. 2 に、照射試料の C-K および O-K 吸収端の吸収強度分布、すなわち C および O の濃度分布を示す。 $\text{H}_2\text{O}$  ガスのみまたは EtOH を  $1.0 \times 10^{-7}$  Pa だけ導入した場合は照射中心で、C の濃度が未照射部 (周辺) と比較して減少している。一方、EtOH 濃度の高い  $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.8 \times 10^{-5}$  Pa の条件では、逆に C 濃度が周辺に比

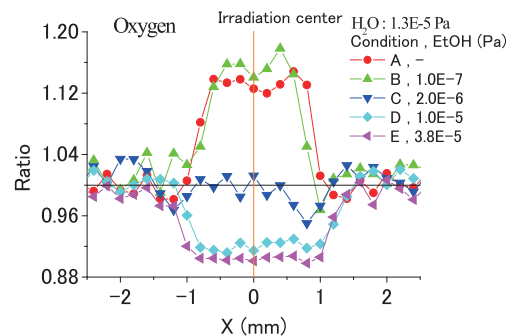
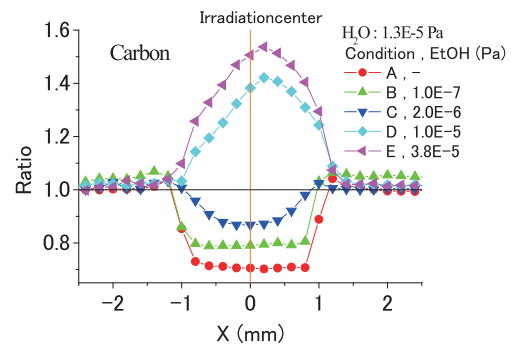


Fig. 2. Concentration map of C and O elements at the EUV irradiation area

べて増加している。そして、中間的な  $2.0 \times 10^{-6}$  Pa の条件においては、C 濃度のわずかな減少が見られることが分かった。

一方、同じ試料の O-K 吸収端の吸収強度分布に注目すると、 $\text{H}_2\text{O}$  ガスのみ、または EtOH を  $1.0 \times 10^{-7}$  Pa 導入した条件では、照射中心で、O 濃度が未照射部（周辺）と比較して増加していることが分かる。さらに  $2.0 \times 10^{-6}$  Pa の条件では、O 濃度は未照射部分とほぼ同等になった。EtOH ガス導入圧に対する O 濃度の依存性には直線的な関係が見られ、また C 濃度と O 濃度の導入圧に対する逆転現象が見られた[10]。

以上の実験より、これまで多層膜の反射率を低下させる要因として知られていた炭素膜の堆積と表面酸化反応は、 $\text{H}_2\text{O}$  と炭化水素 (HC) が残留する真空雰囲気では、実は、競合して起こる反応であり、かつ拮抗することが分かってきた。すなわち、HC ガス濃度の低い真空雰囲気では、おもに表面に吸着した  $\text{H}_2\text{O}$  分子に EUV 光が当たり、酸素を含んだ活性化学種が生成されて、これが多層膜表面から拡散して表面酸化を引き起こすものと考えられる。一方、HC ガスの濃度が高くなると、EUV 照射に伴い C を含む活性化学種も多く生成し、これが酸素を含んだ活性化学種とすみやかに反応するため、表面の酸化が抑制されるようになる。さらに HC ガスの濃度が高い真空雰囲気においては、C を含む化学種が多く生成され、C 同士の化学結合も多く形成されるようになり、C 膜の堆積が起こる。またこのことから、露光装置雰囲気におけるコンタミネーションを抑制するためには、 $\text{H}_2\text{O}$  分圧と HC 分圧をうまくバランスさせ、酸化も炭素膜の堆積も起こらないように雰囲気を管理すればよい[11]。

### 3. 軟X線吸収分光技術の開発

次に前記のコンタミネーション評価で培った表面分光分析技術を用いて、BL-09A の第一焦点に  $x, y, z, \theta$  軸マニピュレータと試料ロード

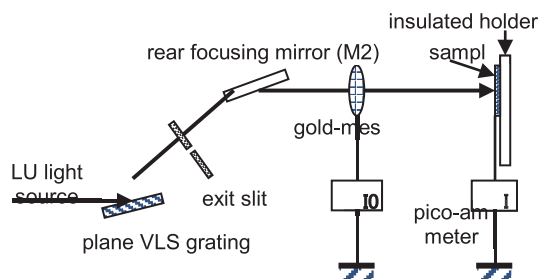


Fig. 3 Schematic diagram of the XAS measurement system installed in the BL-09A

ロック機構を備えた分析チェンバーを設置し、一般試料の吸収分光分析ステーションを構築した。Fig. 3 にその模式図を示す。

ここでは、BN 薄膜に見られる 4 本の  $\pi$  ピークが、これまでの定説を覆した新しい解釈ができたという研究例を紹介する。スパッタ法などの真空成膜法で作製された BN 薄膜の B-K 吸収スペクトルには、しばしば 4 本のほぼ等間隔に並んだ鋭い  $\pi$  ピークが観測される。このピークは、1994 年に Jimenez らによって B 原子周辺に生じた空孔欠陥に基づくものと同定された[12]。そしてその解釈は、2007 年頃まで疑問が呈されることなく、受け入れられてきた。

一方、我々は様々なバイアス条件でスパッタ法による BN 薄膜を作製し、その NEXAFS を評価した。Fig. 4 に (a) B-K スペクトルと (b) N-K および O-K 領域を連続して測定したスペクトルを示す。これより、B-K の  $\pi$  ピークのうち高エネルギー側の強度が高い試料では、O-K の吸収強度も強くなるという相関を得た。これより、B-K 領域の高エネルギー側の  $\pi$  ピークは、空孔

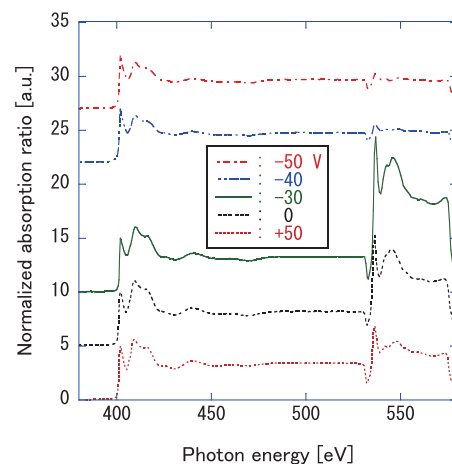
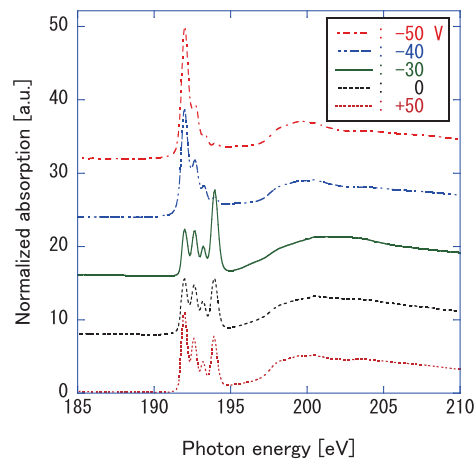


Fig. 4 NEXAFS spectra of sputtered BN thin films (a) B-K and (b) continuous measurement of N-K and O-K

欠陥ではなく、B 原子まわりの N 原子が O 原子と置換した、置換型欠陥を反映したピークであろうと理解できた。そこで、DV-X $\alpha$ 法を用いた第一原理モデル計算を行い、N 原子が 1 個 O 原子に置換されるごとに、 $\pi$ ピークが約 0.7 eV ずつ高エネルギー側にシフトするという結果も得た。このシフト量は、実験値の 0.67 eV と良く一致している[13]。

#### フォトダイオードを用いた TFY 法の開発

軟 X 線吸収スペクトル測定では、比較的簡易な装置で計測可能なため、試料電流を計測する全電子収量 (TEY) 法が広く用いられる。しかし、電子の脱出深さは軟 X 線領域では数 nm と浅いために、TEY 法では試料表面の情報しか得られない。試料内部の情報を得るには、電子よりも試料内部の深い部分からも透過できる蛍光 X 線を含む光を検出する全蛍光収量 (TFY) 法を用いる。TFY 法の検出器にはマイクロチャンネルプレート (MCP) やシリコンドリフト検出器 (SDD) が一般的に用いられているが、簡便な方法としてフォトダイオードを用いた TFY 吸収分光測定法を開発した。Fig.5 に開発した検出器の外観を示す。

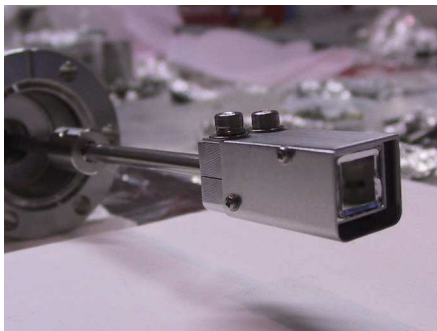


Fig. 5 Photodiode detector at the BL-09A

TFY 法について、これまで 400 eV 付近の N-K 吸収端については、どの程度深さ情報が得られるのか、詳しく調べられていなかった。そこで我々は、N-K 吸収スペクトルにおける TEY 法および TFY 法の分析深さを調べるために、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板上に Cr 膜を、スパッタリング法を用いて 1~100 nm の厚さで堆積させ、その上から TEY 法および TFY 法を用いて、N-K 吸収端での吸収スペクトルを測定した。

Fig. 6 に TEY 法を用いて測定した、Cr 膜を堆積した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 試料の N-K 吸収端における吸収スペクトルを示す。Fig. 6(a) に図示したのは、Cr の堆積していない試料と、Cr の膜厚が 1~4 nm の各試料のスペクトルである。Cr の膜厚が増加するごとに 405 eV 付近のピーク強度が減

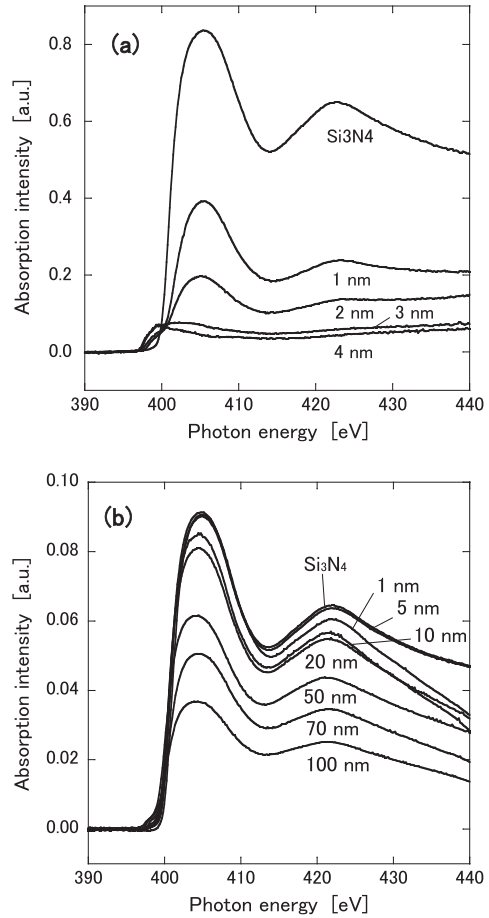


Fig. 6 N-K absorption spectra of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> covered with Cr film of various thicknesses measured by (a) TEY and (b) TFY methods.

少し、膜厚 3 nm ではわずかに見えるだけとなり、膜厚が 4 nm になると見えなくなった。膜厚が 3 nm 以上の試料で 400 eV に見られるピークは、Cr が堆積した部分でのみ観測されることから、Cr の自然酸化膜に起因するものと思われる。以上のことから、TEY 法によって取得できる N-K 吸収端における吸収スペクトルに反映される情報は、Cr 膜に対しては約 3 nm までの浅い領域のものであることが分かった。

Fig. 6(b) に TFY 法を用いて測定した Cr 膜を堆積した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 試料の N-K 吸収スペクトルを示す。図示したのは、Cr の堆積していない試料と Cr の膜厚が 1, 5, 10, 20, 50, 70, 100 nm の各試料のスペクトルである。Cr の膜厚が増加するごとに 405 eV 付近のピーク強度が減少するが、膜厚が 100 nm の場合でもピークが確認できる。このことから、TFY 法によって取得できる N-K 吸収端における吸収スペクトルに反映される情報には、試料表面数 nm の情報は相対的に少なく、主に 100 nm オーダーの試料内部の情報が反映されていると考えられる[14]。

#### 4. 軟X線発光分光装置

軟X線放射光源の高輝度化に伴い、発光分光 (XES) 法による電子状態の研究が注目される。この手法は、XPS 法では不可能であった部分状態密度に関する知見を得ることができる。また軟X線の侵入深さが電子線と比較して深いことから、バルクや界面層の電子状態解析への利用が期待される。一方、Li~Fに渡る軽元素は、各種機能材料の構成元素として、また添加元素として重要である。しかし、これらの軽元素の K 発光確率は小さく、高強度の励起光源が必要である。我々は、50~600 eV のエネルギー領域に注目し、ニュースバル放射光施設のアンジュレータを励起光源とする高分解能の XES 装置を開発した[15]。

##### 分光器の設計

本 XES 分光器は、球面基板の不等間隔溝回折格子を用い、分散光を LN<sub>2</sub> 冷却した CCD 平面上に結像する。入射スリットは、試料より 10mm の位置にあり、幅 5~300 $\mu$ m 可変である。Fig. 7 に、発光分光器の高さ Z を変えることで入射角を微調整することを想定し、レイトレース法によって見積もったエネルギー分解能を示す。CCD の位置分解能を低下させる電荷雲の寄与を考慮しても、50~600 eV において、エネルギー分解能は、 $E/\Delta E \sim 1000$  以上と見積もられた。

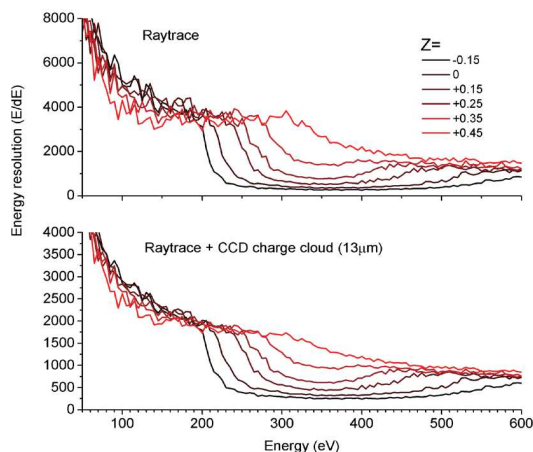


Fig. 7 Ray-trace calculated energy resolution of the XES spectrometer

##### 分光器を使った実験

2013 年度に装置を製作し、ニュースバル放射光施設の BL-09A のエンドステーションに設置した。2014 年度より本 XES 分光器の調整を開始した。CCD 画像は、超高分解能再構成技術を用いることにより、CCD の 1 ピクセルサイズ以下の位置分解能を実現した。これま

で各種試料を用いて、O-K, Ti-L, N-K, C-K, B-K などの発光を高分解能で観測できた。Fig. 8 に一例として、h-BN 粉末の N-K 発光スペクトルを示す。394 eV 付近の  $\pi$  発光には、顕著な出射角依存性が観測された。分光器の分解能は C-K 発光において  $E/\Delta E=1000$  と評価された。

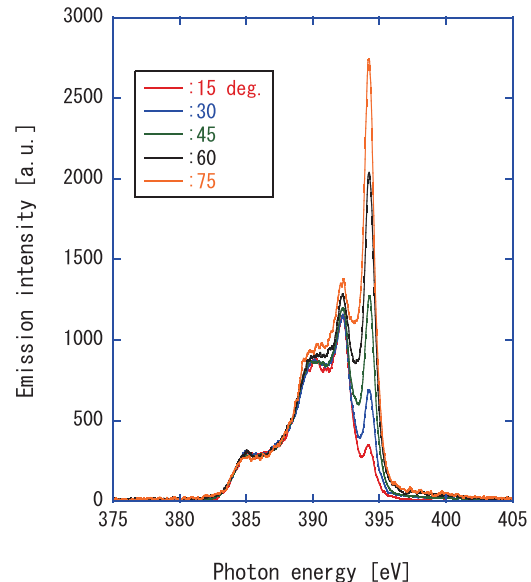


Fig. 8 Take-off-angle dependent N-K X-ray emission spectra of h-BN powder

##### References

- [1] Y. Shoji *et al*, AIP Conf. Ser. CP705, 247 (2004).
- [2] M. Niibe *et al*, AIP Conf. Ser. CP705, 243 (2004).
- [3] M. Niibe *et al*, AIP Conf. Ser. CP705, 576 (2004).
- [4] M. Domke *et al*, Rev. Sci. Instrum. **63** 80 (1992).
- [5] 新部正人, 放射光 **19**, 20 (2006).
- [6] [http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/LASTI/staff/member/Niibe\\_HP/niibe.html](http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/LASTI/staff/member/Niibe_HP/niibe.html) を参照.
- [7] 木下博雄 他, 応用物理 **71**, 190 (2002).
- [8] S. Bajt *et al*, Appl. Opt. **42**, 5750 (2003).
- [9] M. Niibe *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. B **45**, 5357 (2006).
- [10] M. Niibe *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **25**, 2118 (2007).
- [11] M. Niibe *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **26**, 2230 (2008). 新部正人他, 放射光 **21**, 26 (2008).
- [12] I. Jimenez *et al*, Appl. Phys. Lett. **68**, 2816 (1996).
- [13] M. Niibe *et al*, J. Vac. Sci. Technol. A **28**, 1157 (2010).
- [14] 小高拓也 他, X線分析の進歩, **43**, 175 (2012). M. Niibe *et al*, J. Phys.: Conf. Series, **425**, 13208, (2012).
- [15] M. Niibe *et al*, J. Phys.: Conf. Series, 投稿中.



## BL-10 の高度化と成果

### A New Grating installation for High Energy Region and a Large Reflectometer Development in Beamline 10

原田 哲男、九鬼 真輝、井口 晴貴、木下 博雄、村松 康司、渡邊 健夫(兵庫県立大)

Tetsuo Harada, Masaki Kuki, Haruki Iguchi, Yasuji Muramatsu, Takeo Watanabe

(Univ. of Hyogo)

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

#### 要旨

文部科学省・先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業にてビームライン10番に高エネルギー用回折格子と大型反射率計を開発した。EUV リソグラフィーでの半導体量産が迫った現在、光源出力とレジスト性能の向上は重要な開発課題である。新規回折格子により、レジストの反応解析を実現し、大型反射率計で光源用コレクターミラーを評価し、性能向上へむけた開発を支援する。

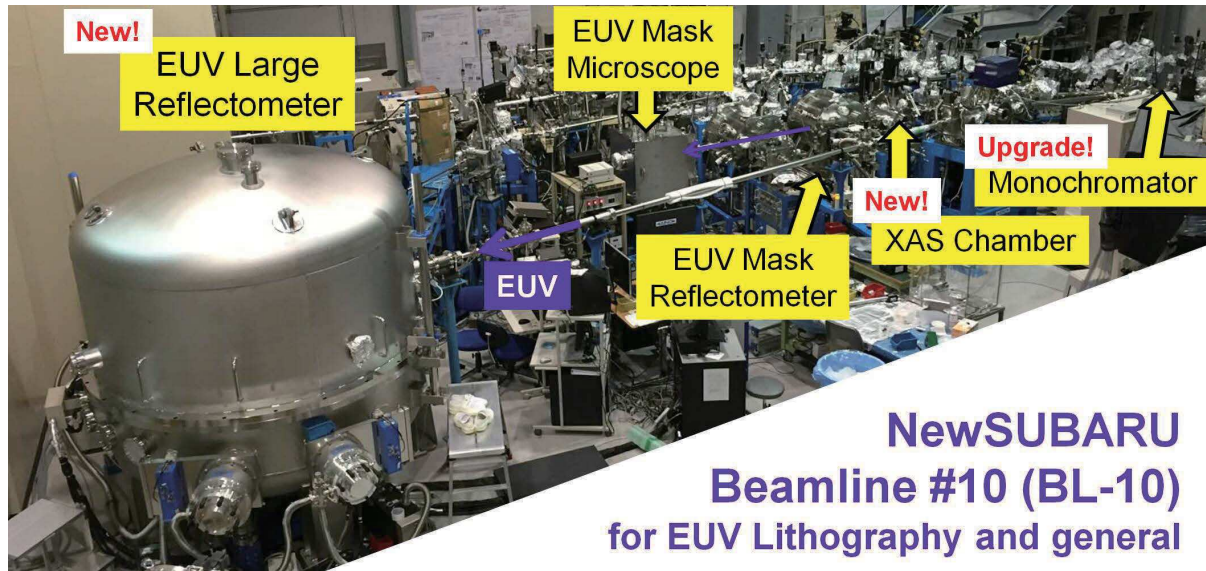


Fig. 1. A photograph of NewSUBARU beamline 10.

#### 1. 背景・目的

MPU等のロジック、メモリ、並びにイメージセンサー等のULSI作成では、半導体微細加工技術が必須です。このような状況で、極端紫外線(EUV)リソグラフィー技術はハーフピッチ16nm世代以降の半導体微細加工技術として利用されます。EUVリソグラフィー研究開発センターでは、EUV評価技術の開発を進めており、特に日本が圧倒的なシェアを持つマスクやレジストの評価技術を中心に開発しています。文部科学省・先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業にてビームライン10番に高エネルギー用回折格子と大型反射率計

を開発したので紹介する。

#### 2. 新規高エネルギー用回折格子の導入

現在、EUV用レジストの性能向上が重要な課題となっています。従来型の化学増幅型レジストで、EUVのエネルギーの高さからこれまでとは違う化学反応が生じ、それによる感度の改善が示唆されました。そこで、我々は酸発生剤の主構成要素であるフッ素を、吸収端(700eV)付近で吸収分光測定して、光化学反応による構造変化を評価しています。

しかし、BL-10では回折格子の反射率が低かったため、高エネルギー領域(500-1,000eV)

での測定が難しかったです。そこで、この領域で吸収分光測定をするため、新たに多層膜コーティング回折格子を開発しました。非周期のW/Si多層膜を表面にコーティングすることで、従来の回折格子に比べて桁違いに光量が増加でき、Fig. 2に示すように1,100 eVの領域まで高精度に吸収分光可能となりました。これにより、EUVレジスト（フッ素）の反応解析のみならず、鉄やコバルト、ニッケル、銅などの金属材料（Fig. 3,4）の高精度評価を可能としました。

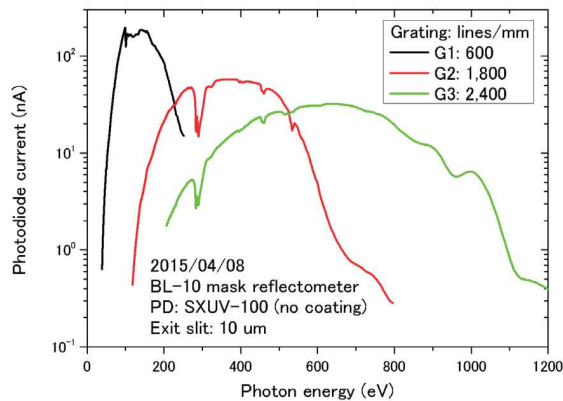


Fig. 2. The beam-line spectra with three gratings (G1, G2, and G3). The new G3 grating covers the high energy region. BL-10 provides sufficient soft-x-ray light of 70 – 1,100 eV energy region with high energy resolution ( $E/\Delta E > 1,000$ ).

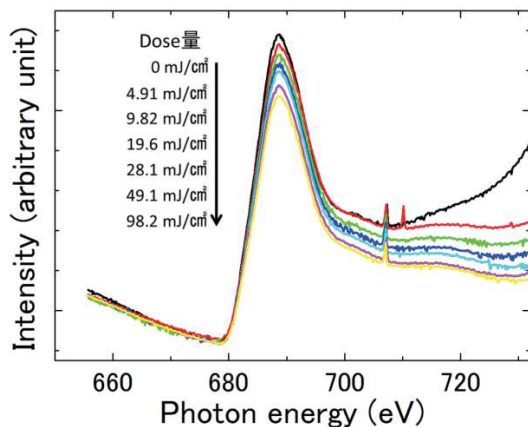


Fig. 3. The measurement result of an EUV resist using soft x-ray absorption spectroscopy (XAS). The fluorine structure was destroyed with EUV exposure.

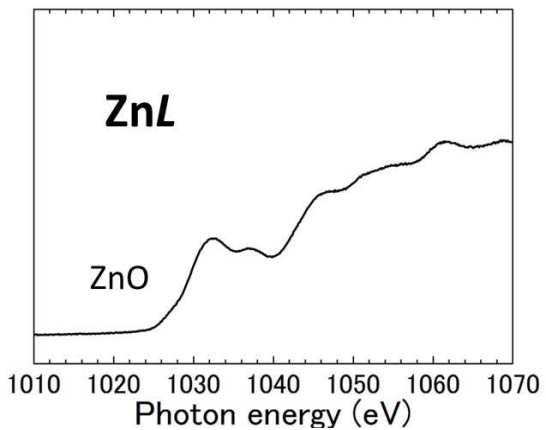
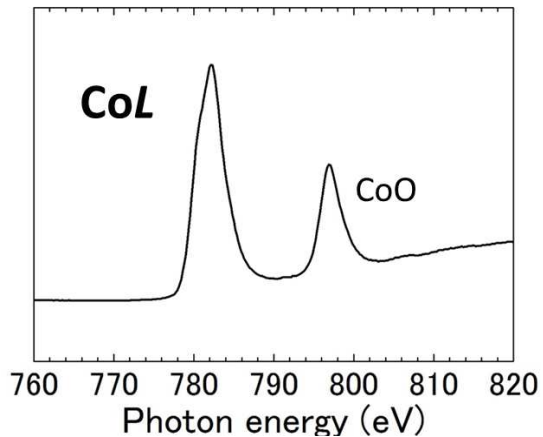
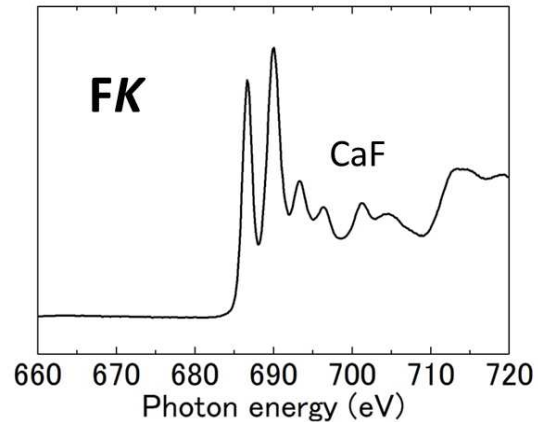


Fig. 4. The XAS result of standard sample (CaF, CoO, and ZnO). The spectra were measured clearly without noises.

### 3. 大型の EUV リソグラフィー用光学素子評価用の反射率計開発

現在、EUVリソグラフィーの実用化における最重要課題は光源出力の向上です。EUV光源（レーザー生成プラズマ光源）において、プラズマからのEUVを集める大型の集光ミラーの性能は集光能力に直接影響するため、非

常に重要である。そこで、800 mm 径の大型（集光）ミラーの全面測定可能な世界最大の反射率計をニュースバル BL-10 に設置した。チャンバーのサイズは高さ 2.6 m, 直径 2.4 m と非常に大型である。EUVマスクの反射率を測定した例を Fig. 6 に示す。従来から開発しているマスク反射率計と、今回の大型反射率計における測定結果を比較している。反射率の絶対値が 0.1% で一致し、高い再現性を有している。

小型の 150 mm 以下のサンプルであれば、従来の EUVマスク反射率計でロードロック機構を利用した即時測定が可能である。一方で、レジストの透過率測定や、光学素子からの散乱測定など、反射率計に求められる用途は広がってきている。また、EUV光学素子だけでなく、軟X線光学素子測定の要望も寄せられています。ニュースバル BL-10 では、マスク反射率計と大型反射率計を使って、これらの多様な要望に応えられるように改良を進めています。

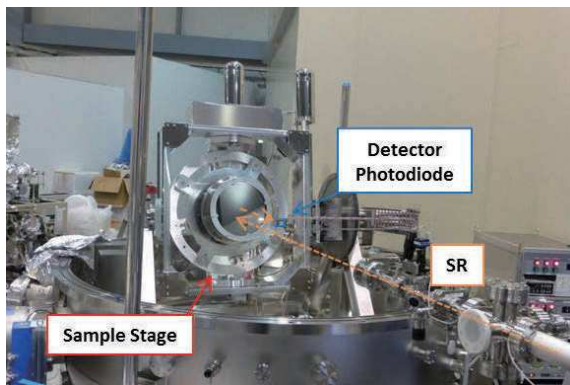


Fig. 5. A photograph of the large reflectometer, which can measure a mirror with a diameter of up to 800 mm, a thickness of 250 mm, and a weight of 50 kg.

### 謝辞

本研究は文部科学省・先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業にて支援された。

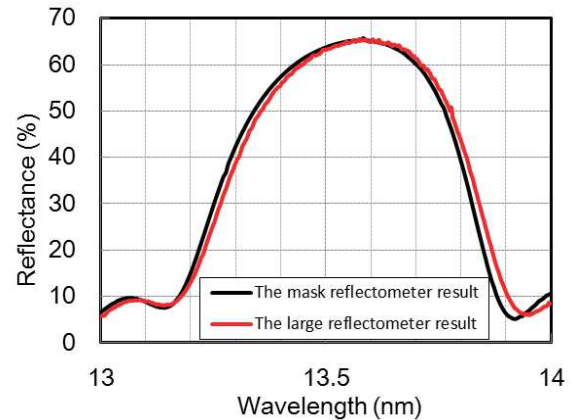


Fig. 6. Measurement results of the EUV mask reflectance using the large reflectometer and the mask reflectometer. The peak reflectance was well consisted with the two reflectometer within 0.1%.



# EUVL プロジェクトの現状と今後の展望

## Extended Current Status and Prospect of EUV Lithography

渡邊 健夫<sup>1</sup>、原田 哲男<sup>1</sup>、木下 博雄<sup>2</sup> (1. 兵庫県立大 高度研、2. 兵庫県立大 産学連携機構)

Takeo Watanabe<sup>1</sup>, Testuo Harada<sup>1</sup>, and Hiroo Kinoshita<sup>2</sup> (1. LASTI, 2. Sangaku Renkei)

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

### 要旨

極端紫外線リソグラフィ(EUVL)技術は、16 nm(7 nm ノード)の半導体量産技術として用いられる。この中で、兵庫県立大学は、レジストおよびマスク技術の開発を進めている。レジストの開発では、高解像、高感度、低 line edge roughness、低アウトガス特性を有する EUV レジストの開発を進めている。また、マスクの開発では、20 nm 以下の欠陥観察が可能な EUV マスクの欠陥観察技術の開発を進めている。さらに、EUV 光源用大型集光ミラーの反射率評価系の開発を進めてきた。これらの技術について紹介する。

### 1. 背景・目的

極端紫外線リソグラフィ (EUVL) 技術[1]は、2017 年の 16 nm の線幅を有する電子デバイスの量産技術として用いられる。さらに、EUVL は 2020 年の 10 nm の量産技術として期待されている。

EUV リソグラフィの技術の主な課題は、1) 高強度且つ安定性を有する EUV 光源開発、2) 高感度、高解像、低 LWR (line width roughness)、低アウトガスを有するレジスト開発、3) 無欠陥マスクおよびマスク検査技術の開発である。

EUV 光源のパワーが向上してきており、中間集光点で 80 W を実現できている。NXE3300B のステップにより、24 時間で 1022 枚のシリコンウェハの露光が実現できている。量産に向けて、デバイスメーカーにより EUV 光源に対する要求は多少異なっていることがあるが、EUV 光源のパワーは中間集光点で 250 W で稼働率 75%以上が要求されている。

デバイスの電気特性を維持するためには、配線パタンの線幅制御性は重要であり、レジストの LWR の低減が要求されている。一方、量産に必要なスループットを EUVL で実現するには、高パワーEUV 光源とともにレジストの露光感度向上が要求されている。さらに、露光光学系のスループットを維持するには、レジストからのアウトガスに起因するカーボンコンタミネーション (コンタミ) を低減する必要がある。このような理由で、レジストの高解像に加えて、高感度、低 LWR、低アウトガスを同時に満足する必要がある。

兵庫県立大学では 1996 年から日立製作所中央研究所、ニコンとの共同研究で大面積露光

が可能な EUVL 用露光装置の開発を進めた [2-7]。1998 年から EUVL 研究の国家プロジェクトである ASET との共同研究がスタートした。ここでは、開発した露光装置を用いたレジスト評価を進め、2001 年には世界で初めて静止露光で 40 nm のパタンを形成した。さらにマスクとウェハを同期走査することで 10 mm×10 mm の大面積で 60 nm のパタン形成を実現した [8-11]。この成果は現在の ASML 社量産機 NXE-3300B の開発に至っている。

兵庫県立大学では、近年新たに、1) EUV 集光ミラー用大型ミラーの反射率計の開発、2) 低 LWR を目的とした酸発生剤内包型 EUV レジスト開発、3) sub-10 nm の EUV レジスト評価用 EUV 干渉露光系の開発、4) in-situ エリプメトリによる高パワーEUV レジストコンタミ評価装置の開発、5) 軟 X 線吸収分光法を用いた EUV レジストの反応解析法の開発、並びに 6) EUV 顕微鏡・コヒーレントスキャトロメトリ顕微鏡によるマスク欠陥検査技術開発を進めてきた。これらの技術について報告する。

### 2. EUV レジストのアウトガス特性評価

EUV 光は物質への吸収が大きく、レジストに EUV 光を照射すると反射型マスクや露光光学系ミラー表面にカーボン系のコンタミが付着する。この結果、スループット低下を招く。そこで、2001 年から EUV レジストからのアウトガスと感度を高精度で測定できるレジスト評価装置を構築し、種々のレジストからのアウトガスを測定した [12, 13]。この評価装置は、

ASML の実機での波長と分散が同等となるように Mo/Si 多層膜ミラー7回反射系としたことを特徴とする[14]。この装置は国内外の数多くのレジストメーカおよび材料メーカに用いられ、EUV レジスト開発に貢献した。さらに、2006 年からは ASET 後継の国家プロジェクト Selete[15, 16]、ならびに 2011 年からは同じく EIDEC の要請により実機に近い EUV パワーでのレジストアウトガス評価およびカーボンコンタミの膜厚評価を依頼され、新たにアンジュレータビームライン BL-9C に評価装置を構築した[17-22]。この装置は実機と同等の EUV 光を照射しながら、多層膜ミラーに堆積するコンタミ膜厚を in-situ 分光エリプソメータで測定可能である。現在、EIDEC では国内のレジスト 5 社と本装置 (Fig. 1) を用いたレジスト開発を進めており、NewSUBARU に設置したレジスト評価装置が世界標準となっている。

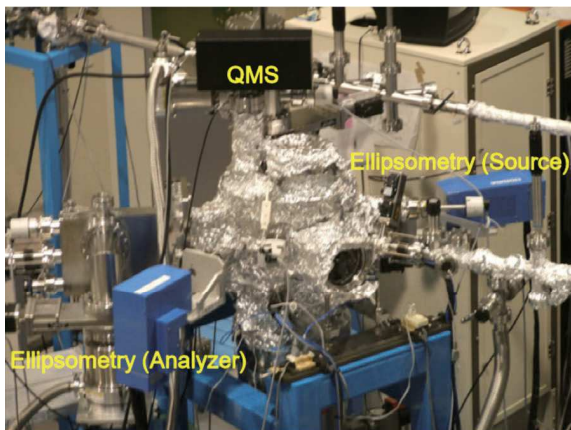


Fig. 1. Outgassing evaluation tool using in-situ ellipsometry with high power EUV light.

### 3. 酸発生剤内包型 EUV レジスト開発

LWR を低減するには、レジストの光反応の起点である感光剤の濃度を均一にする必要がある。従来のレジストでは、例えば化学増幅系レジストの場合、レジストの構成要素は主にベースポリマー、酸発生剤、溶媒である。これらを混ぜることでレジスト溶液を作成する。そして、ウェハ上にスピコートしてレジスト膜を形成する。この場合には、酸発生剤の濃度は、厚み方向で基板に近い方が表面に比べて高く、径方向では外側は内側に比べて濃度が高い傾向を示している。

そこで、濃度を均一にするために、酸発生剤を直接ベースポリマーに合成するレジストを考案した[23]。のちにこれらのレジストは酸発生剤内包型レジスト (PAG Bounded Polymer) と名付けられ (Fig. 2(a))、酸発生剤の濃度を均一にすることが可能になった。これに対して、従来のレジストを PAG Blended Resist と名付けられた。(Fig. 2(b))

PAG Bounded Resist は EB や EUV 用に最初の米国の大学から提唱されたが、LWR の有効性は確認できなかった。これに対して、我々は独自に PAG Bounded Polymer の開発を進め、電子線露光により評価した結果、LWR の低減に加えて、感度も向上することができた[23-26]。

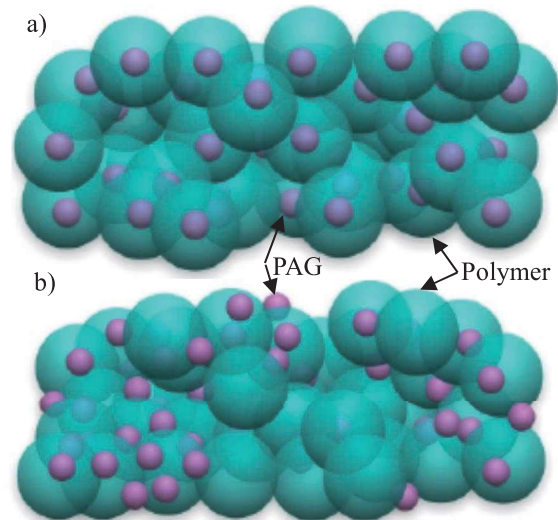


Fig. 2. a) Polymer bounded PAG resist and b) Polymer blended PAG resist

### 4. Sub-10 nm の EUV レジスト評価用 EUV 干渉露光系の開発

レジストの解像性や LWR は、マスクや露光光学系の収差やフレアの影響を受ける。そこで、レジスト材料の開発にあたっては、レジスト材料そのものの評価をするためには、マスクや光学系を用いない、EUV 光による干渉露光系による評価が有効である[27-33]。そこで、兵庫県立大学では、EUV 光による二光束干渉露光系の開発を進めた。この露光系では、2窓の透過型回折格子を用いる。1つの回折格子の-1次回折光ともう一つの回折格子の+1次回折光が干渉し合う位置で、回折格子のピッチの半分のピッチの明暗の干渉縞が形成される。この関係は露光波長に依存しない。干渉する位置でレジストを感光させると、干渉フリッジに従ってレジストが感光し、回折格子の半分のピッチのレジストのライン・アンド・スペース (L/S) パ

タンが形成できる。例えば、10 nm の L/S のパターン形成では、20 nm の L/S を有する 2 窓に回折格子を用いる。

この干渉露光系を、ニュースバル放射光施設の 10.8 m 長のアンジュレータを光源とするビームライン BL9C に設置した。透過型回折格子は、厚み 100 nm の SiN のメンブレン上に、TaN の回折格子の L/S パタンを形成している。透過型回折格子の製作プロセス[28, 31]は、a) 透過型回折格子の基板としてシリコン基板上に低応力の SiN 基板を用いる。b) この基板上に TaN および SiO<sub>2</sub> を製膜する。c) この上にレジストを塗布する。d) 電子線露光を施し、L/S パタンを形成する。e) このレジストをマスクに CF<sub>4</sub> ガスを用いて、SiO<sub>2</sub> のドライエッチングを施す。f) この SiO<sub>2</sub> をハードマスクにして Cl<sub>2</sub> ガスにより TaN のドライエッチングを施し、回折格子の TaN の L/S パタンを形成する。g) 裏面の SiN のドライエッチングを施す。h) これをマスクに KOH の水溶液を用いてシリコン基板の裏面のエッチングを施し、TaN の回折格子パターンを有する SiN のメンブレンを形成する。i) 次回折光を完全に遮光することを目的に、2 mm 程度の膜厚でレジストパターンを形成し、透過型回折格子の製作を完了する。

これまで、30 nm L/S パタンを有する透過型回折格子により 15 nm L/S のレジストパターン形成を実現した (Fig. 3) [32]。また、28 nm のホールパターンを形成した (Fig. 4)。25 nm L/S パタンを有する透過型回折格子を完成させた (Fig. 5) [33]。現在は、10 nm のレジスト評価が可能な 20 nm L/S パタンを有する透過型回折格子の開発を進めている。

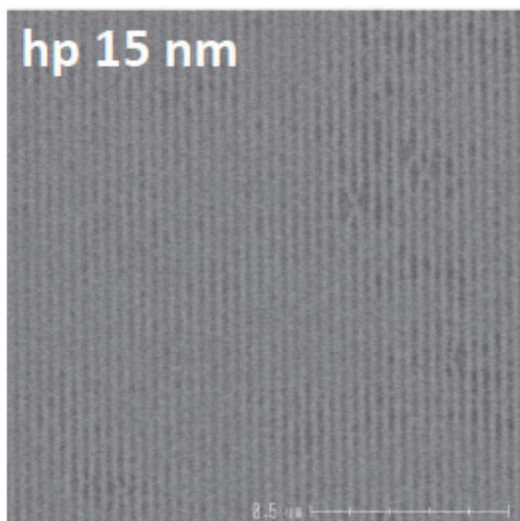


Fig. 3. 15 nm L/S pattern

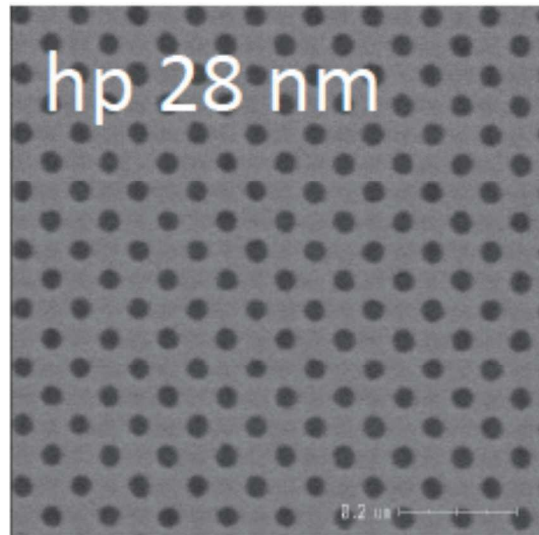


Fig. 4. 28 nm hole pattern.

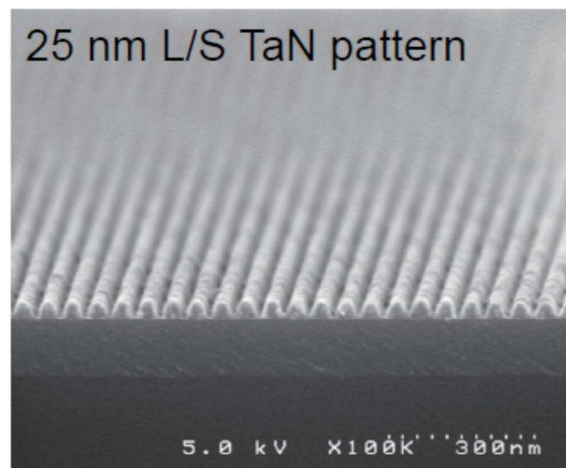


Fig. 5. 25 nm L/S transparent grating pattern for the 12.5 nm L/S EUV resist evaluation.

## 5. 軟 X 線吸収分光法を用いた EUV レジストの反応解析法の開発

EUV リソグラフィを用いた製造コストを低減するには、リソグラフィのスループットの向上を実現する必要がある。このため、EUV 光源強度の向上と共に高感度レジストの開発が必要となる[34]。

そこで、化学増幅系レジストの EUV 光による光化学反応を軟 X 線吸収分光法の一つである全電子収量法を用いて調べた。試料にある原子の 1s 核の占有軌道の電子エネルギーの相当する X 線を照射すると、この占有軌道の電子は非占有軌道に叩き出され光電子となり原子から離れ、イオン化される。このとき資料をアースに落としておくと電子が占有軌道へと流れていく。このときアースから資料に流れるドレイン電流を測定することができ、吸収の強さは



このドレイン電流に比例する (Fig. 6)。もしも結合状態が変化すると、占有軌道の電子エネルギーが変化するので、吸収される X 線のエネルギーが変化し、吸収エネルギーのシフト量を測ることで結合状態の変化を読み取ることができる。

我々はこれまでに全電子収量法により、種々の化学増幅系レジストの酸発生剤について反応解析を進めてきた。ここではモデルレジストを例に反応解析の結果を紹介する。モデルレジストのベースポリマーに polyhydroxy styrene と tertial butylacrylate との共重合体ポリマーを、レジスト A と B では酸発生剤にそれぞれ triphenylsulfonium imidate と triphenyl sulfonium nonaflate とを用いた。Eo の感度は KrF 露光と電子線露光では殆ど一致した。これに対して、EUV 光露光では、レジスト A の方がレジスト B に比べて感度は 4 倍程度高い結果であった[34]。

これまで、我々は、高感度レジストの開発を目的に種々の方法で EUV 光によるレジストの反応解析を進めて来たが、軟 X 線による吸収分光法が反応解析に有効であることを見出した。特に光電子収量法を用いることで、50 nm 程度のレジストの膜厚でもドレインカレントを検出できることが分かった。また、化学増幅系レジストの酸発生剤の分解反応について、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) ではその解析が困難であったが、全電子収量法を用いることで、ベースポリマーに対して 10 wt% 程度の量の酸発生剤の分解反応を検出可能であることを見出した[35, 36]。そこで、全電子収量法により酸発生剤のアニオン部のフッ素の 1s 軌道の吸収スペクトルを調べた。この結果、アニオン部のフッ素の分解のし易さが感度の違いに起因していることが分かった (Fig. 7) [35-38]。

さらに、ニュースバルの BL7B に代わって、BL10 で EUV レジストの反応解析ができるように文科省の放射光プラットホーム形成事業によりビームラインを整備した。その結果、これまでより高い S/N 比でフッ素の吸収スペクトルが測定できるようになった[39]。

現在、高感度レジストの一つの候補として、金属を含有したナノ粒子レジストが提案されている。しかしながら、このレジストの反応メカニズムが未だ解明されていない。この全電子収量法を用いることで、これらのレジストの反応解析も可能である。兵庫県立大学ではこれらのレジストについても反応解析を進める。

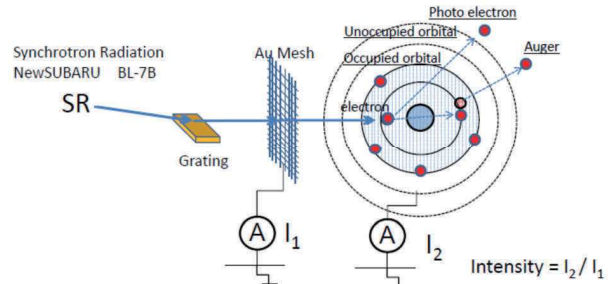


Fig. 6. Principle of soft X-ray absorption measurement.

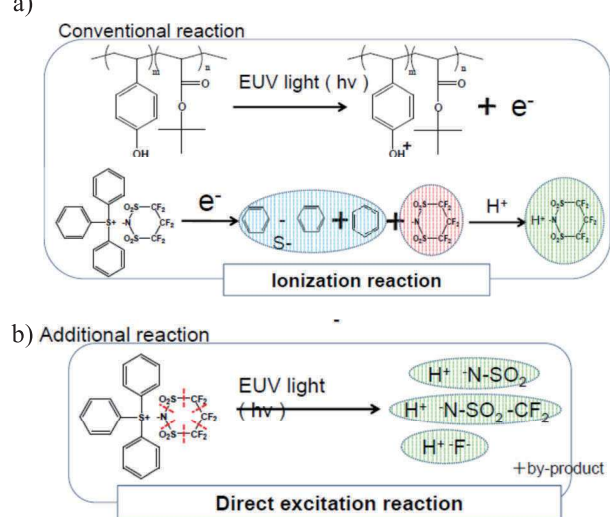


Fig. 7. Chemical reaction analysis of chemically amplified resist in PHS system; a) conventional reaction (ionization) and b) additional reaction (direct excitation).

## 7. EUV コヒーレントスキヤトロメトリ顕微鏡

これまでに、マスク欠陥検査用にレンズを用いない EUV コヒーレントスキヤトロメトリ顕微鏡 (CSM) の開発を JST CREST の支援により進めてきた[40-42]。CSM の光源については、理研の協力のもとで高次高調波レーザの開発を進めた。これによりテーブルトップ型の EUV マスク吸収体欠陥観察装置の開発を可能にした[43,44]。

さらに、EIDEC の協力により、マイクロ CSM の開発を進めた[45,46]。この概要を Fig.8 に示す。原理は EUV CSM と同じであるが、コヒーレントな EUV 光を、軸外し型のフレネルゾーンプレート (FZP) を用いて、マスク面上に 140 nm のビーム径に集光することを特徴とする。この素子の開口数は 0.08 である。そして、マスク面上の欠陥からの回折光を X 線 CCD カメラで直接記録する。この CCD カメラの開口数は 0.27 である。得られた回折光画像を元に画像処理することで位相欠陥の 3 次元像を得ることができる。しかしながら、これまでは照明光の収差が大きく、欠陥の位相分布を評価する



には不十分であった。そこで、FZPの軸ずれを修正し、照明光の収差を低減した。照明光の収差を改善した後のピット型位相欠陥の観察結果を Fig.9 に示す。欠陥のガラス基板上での設計サイズは  $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$  であり、深さが  $3.5\text{ nm}$  であり、位相欠陥の3次元形状を  $30\text{ nm}$  の分解能で評価することができた。この他にも、最小で  $60\text{ nm} \times 60\text{ nm}$  の大きさの位相欠陥や十字型の位相欠陥の3次元形状観察に成功した。

以上示したように、マイクロCSMを用いて位相欠陥の3次元形状を高精度に観察できた。

本研究はNEDOの支援を受けて進めた。

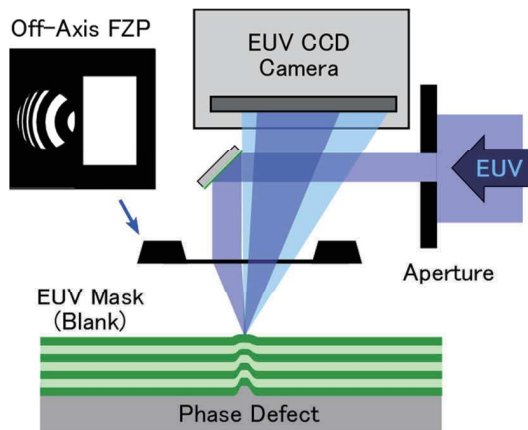


Fig. 8. System configuration of micro-CSM.

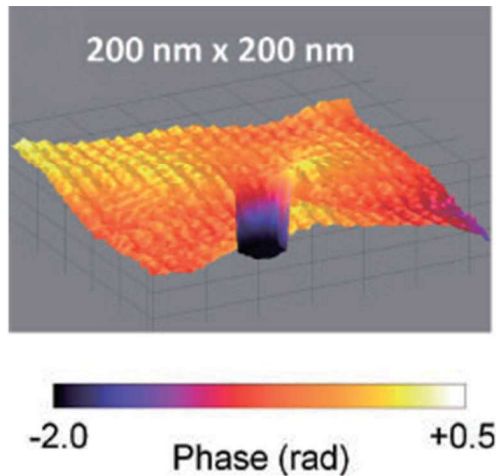


Fig. 9. Mask defect 3D phase image measured by EUV Micro-CSM.

## 8. EUV 光源集光系用大型反射率系

BL10 ビームラインに大型反射率系を設置した。概要を Fig. 10 に示す。反射率に搭載可能なミラーの直径、厚み、重さは、それぞれ  $800\text{ mm}$ 、 $250\text{ mm}$ 、並びに  $50\text{ kg}$  であり、反射率系の真空チャンバーの大きさは直径が  $2.4\text{ m}$  で高さが  $2.5\text{ m}$  である。ベースの真空度は  $2 \times 10^{-6}\text{ Pa}$  である。

大型 $\theta$ ステージ用のステッピングモータは大

気中で動作する構造で、真空ベローズを通じて冷却用の空気をステッピングモータまで強制的に送り込む空冷システムになっている。これにより、大きなトルクを有するステッピングモータの採用できるため、大型ミラーの反射率測定を可能にしている。試料ステージは、 $\theta$  軸に加えて、光軸方向および鉛直方向の移動、鉛直軸周りおよびミラー中心軸周りの回転が可能である。反射率測定結果を Fig. 11 に示す。従来の BL10 の反射率スペクトルと一致した。

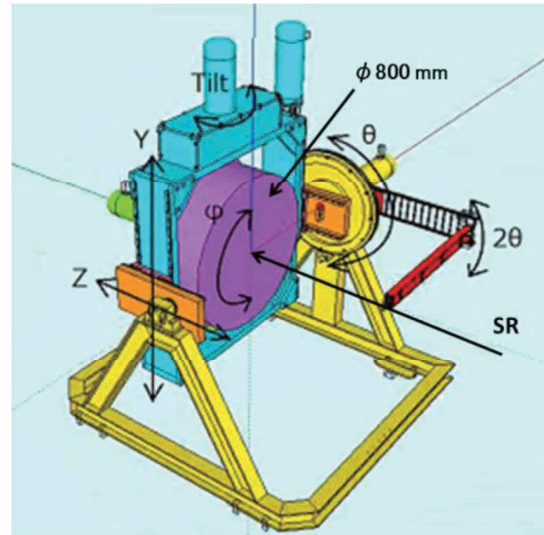


Fig. 10. Reflectometer for large collector mirror for EUV source.

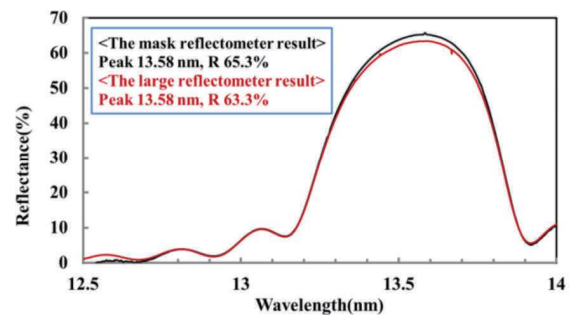


Fig. 11. Reflectivity measurement result.

## 9. まとめ

極端紫外線リソグラフィ(EUVL)技術は、 $7\text{ nm}$  ノードの半導体量産技術として用いられる。この中で、兵庫県立大学は、レジストおよびマスク技術の開発を進めている。レジストの開発では、高解像、高感度、低 line edge roughness、並びに低アウトガス特性を有する EUV レジストの開発を進めている。また、マスクの開発では、 $20\text{ nm}$  以下の欠陥観察が可能な EUV マスクの欠陥観察技術の開発を進めている。さらに、EUV 光源用大型集光ミラーの反射率評価系の開発を進めてきた。

2020年には、 $10\text{ nm}$  の量産も予定されている。

ArF 液浸リソグラフィを用いたダブルパターニング等のコスト高の問題があり、単層レジストプロセスを特徴とする EUV リソグラフィ技術の需要が高まってきている。

### References

- [1] H. Kinoshita *et al*, J. Vac. Sci. & Technol., B7, 1648 (1989).
- [2] T. Watanabe *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 7597 (1997).
- [3] H. Kinoshita *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 2758 (1998).
- [4] K. Murakami *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol. **11**, 565 (1998).
- [5] H. Kinoshita *et al*, Proc. SPIE **3331**, 20 (1998).
- [6] T. Watanabe *et al*, J. Synchrotron Rad. **5**, 1149 (1998).
- [7] H. Kinoshita *et al*, Proc. SPIE **3767**, 164 (1999).
- [8] T. Watanabe *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B**18**, 2905 (2000).
- [9] K. Sugisaki *et al*, Proc. SPIE **3997**, 751 (2000).
- [10] S. Irie *et al*, Proc. SPIE **3997**, 807 (2000).
- [11] H. Kinoshita *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 6771 (2000).
- [12] T. Watanabe *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B**19**, 736 (2001).
- [13] T. Watanabe *et al*, J. Appl. Phys. **43**, 3713 (2004).
- [14] T. Watanabe *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 5556 (2005).
- [15] Kim R. Dean *et al*, Proc. SPIE **6519**, 65191P-1 (2007).
- [16] H. Oizumi *et al*, Proc. SPIE **7969**, 796921-1 (2011).
- [17] T. Watanabe *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 056701 (2013).
- [18] N. Matsuda *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 06GB02 (2011).
- [19] N. Sugie *et al*, J. Photopolymer Sci. Technol. **25**, 617 (2012).
- [20] I. Takagi *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol. **26**, 673 (2013).
- [21] E. Shiobara *et al*, SPIE Proc. **9048**, 904819 (2014).
- [22] Y. Kikuchi *et al*, SPIE Proc. **9048**, 90482W (2014).
- [23] T. Watanabe *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol. **19**, 521 (2006).
- [24] Y. Fukushima *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol., **20**, 419 (2007).
- [25] Y. Fukushima *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 6198 (2007).
- [26] T. Nakahara *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 06FC10 (2009).
- [27] Y. Fukushima *et al*, J. Photopolymer Sci. Technol. **23**, 673 (2010).
- [28] Y. Yamaguchi *et al*, J. Photopolymer Sci. Technol. **23**, 681 (2010).
- [29] Y. Fukushima *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 06GD06 (2010).
- [30] Y. Yamaguchi *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 06GB10 (2011).
- [31] Y. Fukushima *et al*, Microelectric Engineering **88**, 1944 (2011).
- [32] T. Urayama *et al*, J. Photopolymer Sci. Technol. **24**, 155 (2011).
- [33] T. Fukui *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol. **28**, 525 (2015).
- [34] T. Watanabe *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 5866 (2005).
- [35] T. Watanabe *et al*, J. Photopolymer Sci. Technol. **25**, 569 (2012).
- [36] T. Watanabe *et al*, Micro/Nano Lithography, SPIE Newsroom, April. pp.2-4 (2013).
- [37] T. Watanabe *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol. **26**, 635 (2013).
- [38] K. Emura *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol. **27**, 631 (2014).
- [39] M. Kuki *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol. **28**, 531 (2015).
- [40] T. Harada *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B**27**, 3203 (2009).
- [41] T. Harada *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 06GB03 (2011).
- [42] T. Harada *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B**29**, 06F503 (2011).
- [43] M. Nakasuji *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 06FB09 (2012).
- [44] T. Fujino *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 06FC01 (2015).
- [45] T. Harada *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **31**, 06F605 (2013).
- [46] Y. Tanaka *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 06JC03 (2014).

# 集束イオンビーム堆積法による立体ナノ構造形成

## Three-Dimensional Nanostructure fabrication by Focused-Ion-Beam

### Chemical-Vapor-Deposition

松井 真二 (兵庫県大 高度研)

Shinji Matsui (LASTI, Univ. of Hyogo)

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

#### 要旨

集束イオンビーム励起表面反応を用いた世界初の立体ナノ構造形成技術を開発した。本技術は、1)集束イオンビームのビーム径が 5nm まで収束可能であるので、3次元CADデータを用いて、数 10nm レベルの立体ナノ構造形成が可能である。2)ソースガスを変えることにより、金属、半導体、絶縁体等、多種の材料で、3次元ナノ構造形成が可能である。集束イオンビームを用いた3次元ナノテクノロジーは、エレクトロニクスメカニクス、オブテイクスからバイオテクノロジーまで広範囲にわたるナノテクノロジーの中核技術として期待できる。本稿では、立体ナノ構造形成技術の原理を述べ、バイオミメティクスの応用としてモルフォ蝶の擬似りん粉構造の作製と光学的評価について述べる。

#### 1. はじめに

集束イオンビーム(Focused-Ion-Beam: FIB)技術は、液体金属イオン源から放出される集束イオンを利用したもので、1979年米国ヒューズ研究所の Seliger 博士らによって初めて報告された。<sup>[1]</sup> ロケットイオンエンジンとして開発されていた技術を民生用に展開した技術である。以来、局所エッチング、薄膜堆積技術として発展し、現在では、半導体デバイス等の欠陥検査、透過電子顕微鏡試料作製ツールとして不可欠の技術として汎用されている。

集束イオンビーム励起表面反応化学気相成長法(FIB-CVD: Focused-Ion-Beam Chemical-Vapor-Deposition)を用いた集束イオンビーム堆積により、従来の半導体製造プロセス技術では作製が困難である数マイクロメートル( $\mu\text{m}$ : 100万分の1メートル(m))から数10ナノメートル(nm: 10億分の1m)サイズの高精度かつ任意形状の超微細3次元構造を任意の材料により作製することができる技術を開発した<sup>[2-4]</sup>。FIB-CVDを用いた立体ナノ構造形成技術は、1)集束イオンビームのビーム径が 5nm まで収束可能であるので、3次元CADデータを用いて、数 10nm レベルの立体ナノ構造形成が可能である。2)ソースガスを変えることにより、金属、半導体、絶縁体等、多種の材料で、3次元ナノ構造形成が可能である。ここでは、立体ナノ構造形成の原理と、青色構造色として有名

なモルフォ蝶のりん粉構造作製とその光学的特性評価について述べる。

#### 2. 立体ナノ構造形成技術

本実験では、 $\text{Ga}^+$ 集束イオンビーム装置を用いて、カーボン系ガス(フェナントレン:  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ )気相中で、励起反応により微細立体構造を作製した。Fig.1は、集束イオンビームによる3次元ナノ構造作製の原理を示している。イオン照射による化学気相成長は、基板や、成長中の構造体表面に吸着した原料ガス分子が2次電子によって分解・堆積する事で進行する。一般に荷電ビームが照射されると、1次イオンが基板や堆積物中に進入する際の弾性・非弾性散乱の相互作用過程で2次電子が放出される。30 keV  $\text{Ga}^+$ イオンの場合飛程は約 20 nm 程度である。ビーム照射位置からこの半径約 20 nm の飛程の範囲に1次イオンが散乱され、さらにこの散乱領域から2次電子が放出される。基板表面に飛び出てきた比較的能量の低い2次電子は、その反応断面積が大きいためにすぐに吸着ガス分子に捕捉され、ガス分子を分解することでアモルファスカーボンが成長する。イオンビーム照射位置を固定しておくと、ビーム方向にアモルファスカーボンのピラーが成長していく。ここで、ビーム照射位置をわずかに横にシフトさせると2次電子の発生領域も同時にシフトする。シフトした方向(図

では右側)のピラー側壁での2次電子が増える事で、横方向にカーボンの成長が始まる。このとき、Ga<sup>+</sup>イオンの飛程が短いので、イオンは張り出した枝を突き抜けない。つまり枝の先端から効率よく2次電子が発生し、枝先端での分解・堆積反応が継続することで横方向にオーバーハングした枝の成長が可能となっている。イオンビームの走査速度と成長速度をバランスさせる事で、斜め上方や真横の成長、さらには、斜め下方への成長を制御する事が可能である。Ga<sup>+</sup>イオンビーム電流は0.4pAを用いた。

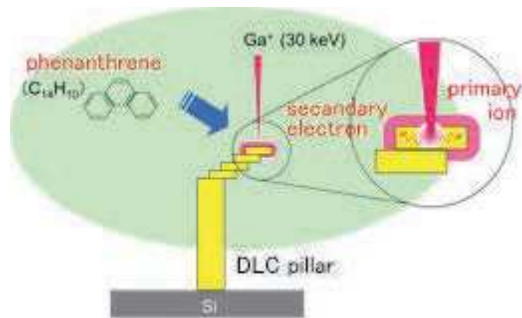


Fig. 1. 3D fabrication process by FIB-CVD

集束イオンビーム(FIB)による任意の立体構造物が作製できる描画システムの開発を行った<sup>[5]</sup>。Fig. 2 に、3D-CAD で作成したサーフェースモデルからスキャンデータに変換させ、FIB-CVD で離散的に描画することで FIB-CVD により、任意の立体構造物を造形するプロセスを示す。基板上に照射するイオンビームの滞留時間、ビーム電流量や描画間隔を変えることで堆積量の制御をする。自由な形状を描画するためには、オーバーハングや逆テーパを有する形状の製作が不可欠である。ベクタスキャン方式では、このような形状の製作が可能である。実験では、フェナントレンガス中の Si 基板上に Ga<sup>+</sup>イオンビームを照射し、DLC の立体構造体を製作した。

Fig. 3 は本システムで作成した、実物の1億分の1の大きさである、全長 8.8 $\mu\text{m}$  の「Star Trek, spaceship Enterprise NCC-1701D の micro model」を示している。このように、オーバーハング構造および逆テーパ構造の造形が FIB-CVD により可能である。立体構造物の表面粗さは、描画間隔によって nm レベルに制御できる。

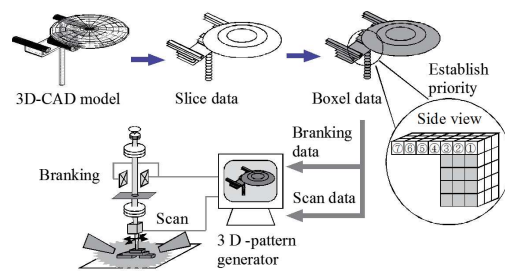
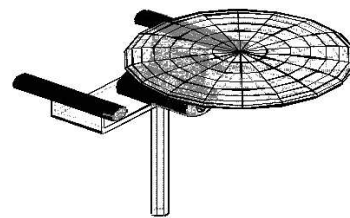
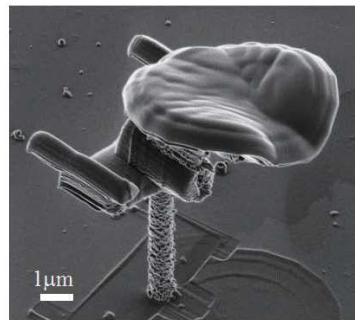


Fig. 2. 3D pattern-generating system



(a) 3D CAD model



(b) SIM image (tilt 45 deg.)

Fig. 3. Micro Starship “Enterprise”.

Fig. 4 に集束イオンビーム CVD により形成した T4 バクテリアファージ構造を示す。まず、Fig. 4(a)の CAD データを作成し、その CAD データを集束イオンビーム装置に転送し、加速電圧 30kV、ビーム径 5nm の Ga<sup>+</sup>イオンビームをシリコン基板上に照射することにより、シリコン基板上に吸着している有機炭素化合物フェナントレンガスを分解することにより不揮発性分子が堆積 (ダイヤモンドライクカーボン : DLC) する。Ga<sup>+</sup>イオンビームをシリコン基板から空間に CAD データに基づき走査することにより Fig. 4(b)に示す T4 バクテリアファージ構造 (実物の十分の1サイズ) が形成できる。Fig. 5 は、地球上の人々が住む5大陸 (南極を除く) の世界の人々が手をつないでいる「世界の平和 (Peace of World)」、ナノレベル



からの平和メッセージである。このように、集束イオンビーム堆積技術を用いることにより、これまで実現できなかった3次元ナノ構造体を自由自在に造形することができる。

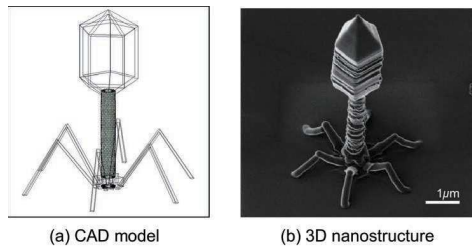


Fig. 4. “T-4 Bacteriophage” quasi-structure.

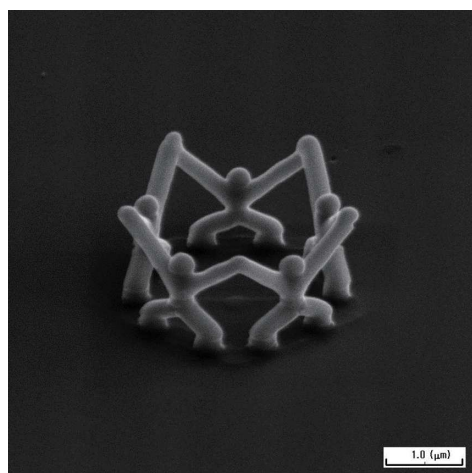


Fig. 5. “Peace of World”.

### 3. モルフォ蝶りん粉構造の作製と光学的評価

モルフォ蝶 (*Morpho butterfly*) は、中南米に住む大型の蝶で、雄の羽根は眩いばかりのメタリックブルーの光を放つ。*Morpho* は、「形、形態、構造」という意味の接頭語で、モルフォ蝶は構造色を持つ蝶という意味を持つ。<sup>[6]</sup> この蝶は、宝石のように幻想的な色のために、昔から装飾品や芸術品として重用されている。モルフォ蝶の輝くそのブルーが色素の色でなく微細構造に由来する物理の色（構造色）であるとわかったのは近年である。モルフォ蝶ブルーの不思議は2つある。一つは鮮烈な反射光。モルフォ蝶から反射する光は、入射した光源よりも強度が強く感じられる。しかし、このような強められた光を反射するには、通常の動植物が持つ色素や蛍光色では不可能であり、何らかの物

理的な事象によって強められていると考えられる。もう一つは虹色の否定。すなわち、一般に構造色は観る方向により色を変え、その典型な例が、音楽CD表面の虹色であるのだが、モルフォ蝶は発光に角度依存性がほとんどない。このミステリーは科学者を刺激し、これまでに、回折格子や多層膜干渉等、多くの理論が提出された。

2002年大阪大学の木下修一教授は、ブルー発光がりん粉上のナノ構造単位1個に由来するという理論を提出した。<sup>[7]</sup> Fig. 6(a)は、モルフォ蝶の全体写真を示しており、(b)は羽根を構成するりん粉の光学顕微鏡写真、および(c)はりん粉の断面電子顕微鏡写真を示す。りん粉構造は、電子顕微鏡写真からわかるように、ピッチ  $0.22 \mu\text{m}$  の、短い棚構造をしており、その棚構造が交互に多層に配置されている。

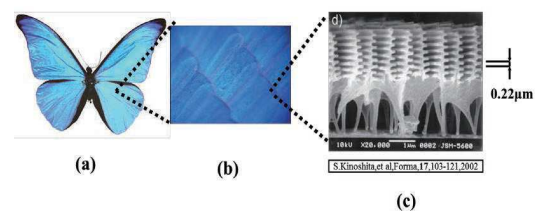


Fig. 6. *Morpho* butterfly scales.

Fig.7(a)は、一つのりん粉モデル構造を示しており、(b)は木下理論に基づき計算した反射光の入射光角度依存性を示している。モルフォ蝶のりん粉構造の特徴は、棚ピッチ  $d$  と棚長さ  $a$  が同程度の切れ切れ棚構造を持っていることである。白色光がこの棚構造に入射すると、棚ピッチの2倍の波長、つまり  $0.44 \mu\text{m}$  の青色の反射光が球面波干渉により強め合う。棚長さが  $0.2 \mu\text{m}$  と棚ピッチと同程度であるため、青色より長波長の光は球面波干渉を起こさない。さらに、Fig.7(a)に示した交互に配置された棚構造は、干渉強度を増大させる。<sup>8)</sup> Fig. 6(c)に示した、モルフォ蝶のりん粉構造の電子顕微鏡写真を詳細に見ると、隣接したりん粉構造の高さはわずかに異なっており、隣からの反射光が干渉しない構造になっている。これらの特異な立体ナノ構造が、モルフォ蝶のメタリックブルーを実現している。Fig. 7 (b) の計算では、棚ピッチ  $d=0.22 \mu\text{m}$ 、棚長さ  $a=0.2 \mu\text{m}$ 、反射光観測点を真上の  $\Phi=90^\circ$ 、入射光角度を  $5^\circ$ 、 $20^\circ$ 、 $30^\circ$  として計算を行った。この計算結果から、

反射光のピーク波長は、ピッチ  $0.22 \mu\text{m}$  の倍周期の  $0.44 \mu\text{m}$  の青色であり、入射光角度に依存しない反射光スペクトルを示す。

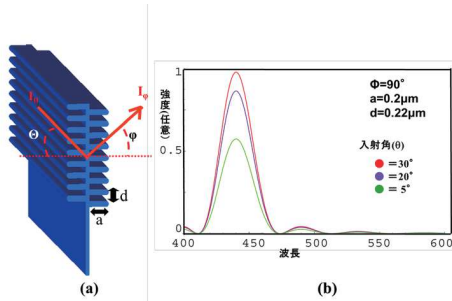


Fig. 7. Reflection intensity simulation of *Morpho*-butterfly

Fig. 8 は、FIB-CVD により形成したモルフォ蝶擬似りん粉構造の作製例である。<sup>[8]</sup> (a) は、モルフォ蝶の電子顕微鏡写真から作製した CAD 用モルフォりん粉構造である。この立体構造 CAD データを基に、フェナトレンガスソースを用いて、FIB-CVD により作製したモルフォ蝶擬似りん粉構造を (b) に示す。このように、FIB-CVD による立体ナノ構造形成技術を用いることにより、モルフォ蝶の擬似りん粉構造作製が可能であることがわかる。

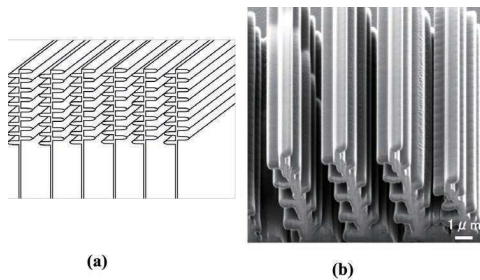


Fig. 8. *Morpho*-butterfly-scale quasi-structure (a) CAD and (b) FIB-CVD.

次に、Fig. 9(a) に示す、高さ  $3 \mu\text{m}$ 、幅  $0.6 \mu\text{m}$ 、棚のピッチ  $0.2 \mu\text{m}$  の擬似モルフォ蝶りん粉構造を作製した。この一つの構造の作製時間は 55 分であった。白色光 (400-800nm) を  $5-45^\circ$  で入射させ、光学顕微鏡分光により反射光スペクトルを測定した。Fig. 9(b) は、光学顕微鏡により観測した反射光であり、モルフォ蝶と同様に、白色光の入射角度を変えても強い青色の反射光が観測された。

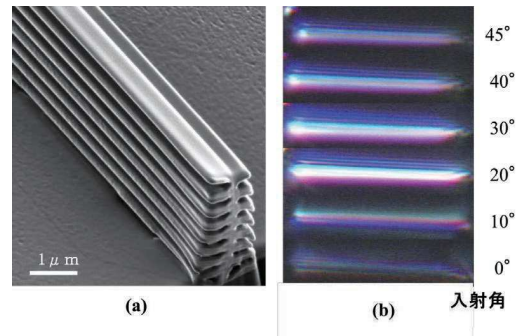


Fig. 9. *Morpho*-butterfly-scale-quasi-structure (a) quasi-structure and (b) optical microscope image of quasi-structure observed with a 5-45 degrees incident angle of white light.

Fig.10 は、(a)本物のモルフォ蝶と (b)FIB-CVD により作製した、擬似りん粉構造の反射光スペクトルの入射光角度依存性を示している。Fig. 10(a) のモルフォ蝶からの反射光スペクトルは、 $440\text{nm}$  に入射光角度に依存しないピーク強度を示している。Fig. 10(b) の FIB-CVD で作製した擬似りん粉構造も、本物のモルフォ蝶に比べるとスペクトルがブロードであるが、入射光角度に依存しない  $440\text{nm}$  付近にピーク強度を持つ反射光スペクトルを示した。

モルフォ蝶のブルー発光がりん粉上のナノ構造単位 1 個に由来するという木下理論に基づき、FIB-CVD を用いた 3 次元ナノ造形技術により、モルフォ蝶のりん粉構造そのものを忠

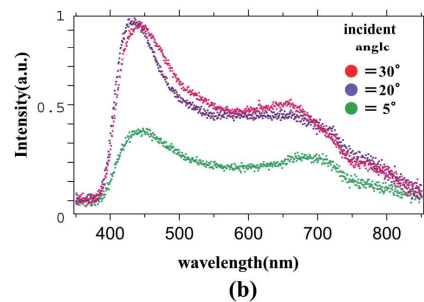
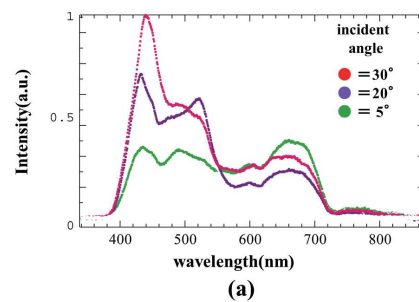


Fig. 10. Intensity curves of reflection spectra. (a) *Morpho*-butterfly scale and (b) *Morpho*-butterfly quasi-scale.

実に再現した結果、光学顕微鏡を用いた分光測定により、モルフォ蝶ブルーの実証を行った。木下理論と FIB-CVD による 3 次元ナノテクノロジーの両者の結合により、理論、加工実験、実証実験の 3 拍子が揃い、自然界アートの最大の秘密の一つが解かれた。

#### 4. まとめ

最小ビーム径が 5 nm に達している集束イオンビーム技術は、エッチング、デポジション、ドーピング等の多機能プロセスを実現する実用的なナノテクノロジーである。FIB-CVD による立体ナノ構造体造形を用いることにより、これまで造形できなかったモルフォ蝶のりん粉構造等の自然生物の擬似ナノ構造が造形できるようになった。擬似ナノ構造の光学的測定等を通じて、自然生物の自己集積化による高度な機能の科学的探索を進めることができ、さらに多くの事象を自然生物から学び得ることが期待できる。

#### References

- [1] R. L. Seliger *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 310 (1979).
- [2] S. Matsui *et al*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B18**, 3181 (2000).
- [3] 松井真二、応用物理学会、**73**、445 (2004).
- [4] S. Matsui, *Handbook of Nanotechnology*, 2<sup>nd</sup> Edition, pp.179-195, Editor Bharat Bhushan, Springer (2006).
- [5] T. Hoshino *et al*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B21**, 2732 (2003).
- [6] 永山國昭 著、丸善 (株)、parity books 「自己集積の自然と科学」発行平成 9 年 11 月 30 日.
- [7] S. Kinoshita *et al*, *Forma* **17**, 103 (2002).
- [8] K. Watanabe *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L48 (2005).

# 高度産業科学技術研究所におけるナノインプリント研究

## Research activity of nanoimprint lithography in LASTI

岡田 真 (兵庫県立大 高度研)

Makoto Okada (LASTI, Univ. of Hyogo)

E-mail: m.okada@lasti.u-hyogo.ac.jp

### 要旨

ナノインプリント技術は微細パターンを有する金型(モールド)をレジストに押しつけ、パターン転写により微細パターンを作製する技術である。モールドをプレスする、という非常に簡便なプロセスであるにもかかわらず、ナノスケールパターンを作製できるため、微細加工技術の一つとして注目され、鋭意研究開発が行われている。

### 1. ナノインプリントとは

ナノインプリント技術は1995年に米プリンストン大学(当時、ミネソタ大学)のS. Y. Chou教授によって提唱された微細加工技術である<sup>1-3)</sup>。Chou教授らは直径10nmのドットパターンモールドを、加熱したポリメチルメタクリレート(PMMA)に押し付け、冷却し、引き離すことで直径10nmのホールパターンの作製に成功した。モールドを押し付ける、という非常に簡便なプロセスで10nmスケールのパターン作製に成功したため、微細加工業界にインパクトを与えた。その後、光硬化性樹脂を用いるUVナノインプリント<sup>4-6)</sup>やゾルゲル材料を用いる室温ナノインプリント<sup>7-9)</sup>、ロール型のモールドを用いるローラーナノインプリントなど様々な方法が提案され、現在でも研究開発が行われている。

「物を押し付けて形状を転写する」というプロセスは太古から使われており、目新しいものではない。例えば、四大文明の一つであるメソポタミア文明(紀元前3000年頃)では粘土質の土を楔形文字が彫られた石に押し付け、文書を複製していたことが知られている。また、現代社会においてはCDやDVDなどの作製に用いられているホットエンボス技術も同じ原理である。それではナノインプリントの特徴とは何か。それは「ナノスケール」のパターンを作製することである。近年ではさらに発展し、0.1nmスケールのパターン、すなわち原子1つ分のサイズ(Åスケール)のパターン転写さえ報告されている<sup>10)</sup>。このように、古くから使われているプロセスであるが最新技術でもあるナノインプリント技術の高度産業科学技術研究所(以下、高度研)におけるResearch activityについて報告する。

### 2. ナノインプリントプロセス

ナノインプリントは用いるレジスト材料によって熱ナノインプリント、UVナノインプリント、室温ナノインプリントに大別される。現在は室温・低圧力でパターンニング可能なUVナノインプリントが主流のプロセスとなっている。図1にUVナノインプリントプロセス図を示す。一般的に波長365nmのUVが使われ、モールドもしくは基板に石英などのUV透過材料

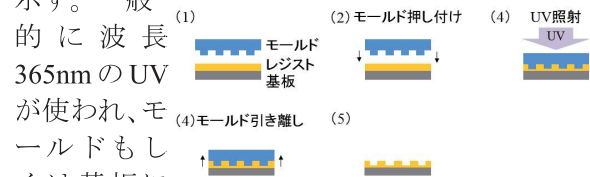


Fig. 1. Illustration diagram of UV nanoimprint process.

が用いられる。ナノインプリントプロセスは等倍プロセスであり、転写パターンサイズはモールドパターンサイズに依存する。さらに Line edge roughness (LER)や Line width roughness (LWR)もモールドパターンの影響を受ける。そのため、ナノインプリントにおいてモールドは非常に重要なファクターであり、一般的にフォトリソグラフィーや電子ビームリソグラフィーによって作製されている。また、ナノインプリントプロセスはコンタクトプロセスであることから、モールドはレジストから容易に引き離せるよう離形処理が施されている。しかし、繰り返しナノインプリントを行うと離形処理の効力が薄れ、欠陥が発生してしまう。また、パターン形状や面積、パターン密度、用いるレジストやプロセスなどによって離型性能の劣化度合いは変わる。この離型問題は未だ解決されておらず、産業界からは離型効果が永続するモールド処理法が切望されている。現状は、離型膜劣化を考慮した生産工程を組み立てるこ



とでナノインプリントによるデバイス作製が行われている。

### 3. 高度研におけるナノインプリント研究

室温ナノインプリントは高度研の松井真二教授が提案、実証したプロセスである。そのため、高度研では室温ナノインプリントを中心に研究を行ってきた。室温ナノインプリントとはモールドプレスのみでパターンを成形するナノインプリントプロセスである。材料としてゾルゲル材料を用い、高度研では主に Hydrogen silsesquioxane (HSQ)を用いてきた。HSQ は層間絶縁膜材料や高解像度ネガ型電子ビームレジスト<sup>11)</sup>として知られている。

図 2(a)に室温ナノインプリントによって作製された HSQ パターンを示す。当初はシリコンや熱酸化膜シリコンなどハードモールドを用いており、40MPa 以上の高圧力が必要

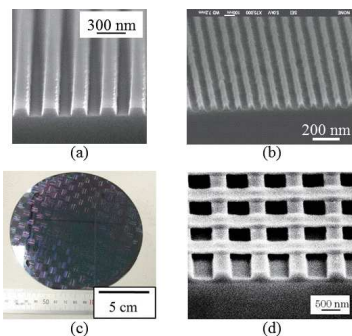


Fig. 2. SEM images of HSQ patterns.

であった<sup>7-9)</sup>。そのため、シンプルなプロセスであるもののモールドへのダメージが大きいという欠点があった。この問題を解決するために様々なプロセス、材料を提案し、研究を行ってきた。その一つが液滴法である<sup>12)</sup>。スピコート HSQ 膜ではなく、液滴 HSQ に対して室温ナノインプリントを行うことで、1MPa 程度の低圧力でパターンニングが可能であることを見出した。図 2(b)に液滴法で作製された HSQ パターンを示す。液滴法により低圧力で微細な HSQ パターンの作製に成功したが、プロセス時間を短縮するため、基板を加熱する必要があった。そこで、ハードモールドではなく Polydimethylsiloxane (PDMS)ソフトモールドを適用する方法を提案した<sup>13, 14)</sup>。PDMS ソフトモールドはナノポーラスに由来する液体吸収特性を有しており、液状 HSQ に対して PDMS ソフトモールドを押し付けることで、HSQ 溶媒を PDMS が吸収し、HSQ パターンが作製可能となる。実験の結果、1MPa 以下の圧力で加熱することなく 4 インチウエハ全面に HSQ をパターンニングすることに成功した(図 1(c))。さらに、近年では PDMS ソフトモールドを用いたリバーサル室温ナノインプリントによって図 1(d)に示すように三次元 HSQ 構造物の作製

にも成功している<sup>15)</sup>。

高度研では室温ナノインプリントに関する研究のほかに、ナノインプリント離型に関する研究も行ってきた。図 3 に示すようにナノインプリントではモールドをレジストから引き離す際、モールド(離型膜)-レジスト間で付着、摩擦が発生すると考えられる。モールドパターンサイズは nm オーダーであるため、局所領域における付着及び摩擦を評価しなければならない。そこで原子間力顕微鏡(AFM)を用いて局

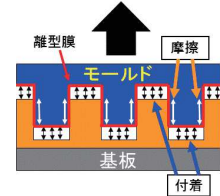


Fig. 3. Friction and adhesion between mold and resist during demolding.

所領域の付着力、摩擦力の評価を行ってきた。

また、平成 20 年度に「超高速ナノインプリントリソグラフィ技術のプロセス科学と制御開発」プロジェクトが JST-CREST に採択され、ナノインプリント離型に関する研究がより強力に行われた。この CREST プロジェクトは、独立行政法人 産業技術総合研究所の廣島 洋集積マイクロシステム研究センター長が考案したペンタフルオロプロパンガス雰囲気での UV ナノインプリントプロセス (Hiroshima Method)<sup>16)</sup>について研究するプロジェクトであり、廣島氏のグループ、大阪府立大学の平井 義彦教授のグループ、東北大の中川 勝教授のグループ、そして高度研 松井教授グループの 4 グループで遂行した。本稿では廣島グループ、平井グループ、中川グループの研究内容については割愛させて頂く。各グループの詳細については CREST 研究終了報告書を参考頂きたい。以下、PFP ガス雰囲気 UV ナノインプリントと「量産離型」を研究目的とした松井グループの CREST 研究内容について説明させて頂く。

UV ナノインプリントは低圧で行うため、スピコートされたレジスト膜に対して UV ナノインプリントを行うと、図 4(a)のようにパターン内に大気が残る、パターンが形成されないバブル欠陥が発生しやすいという欠点があった。代替フロンガスである 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa、以下 PFP ガス)は凝縮性

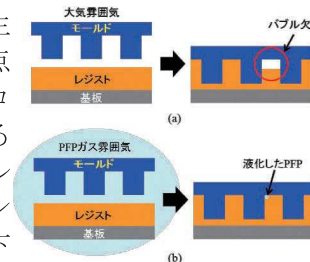


Fig. 4. Illustration of UV nanoimprinting (a) without and (b) with PFP gas.

けると液化するという特徴がある。この PFP

ガス雰囲気下でモールドを押し付けるとモールド内にトラップされた PFP ガスは液化するため、結果としてバブル欠陥は発生しない(図 4(b))。このように PFP ガスを使うと至極簡単にバブル欠陥を除去することが出来る。さらに PFP ガス雰囲気下で UV ナノインプリントを行うと、モールド離型力が低下するという利点も報告されている<sup>17)</sup>。ただ、局所領域においても同様の効果が発揮されるのか評価されていなかった。そこで、AFM によって PFP ガス雰囲気における局所領域付着力測定を行った<sup>18)</sup>。実験の結果、N<sub>2</sub> ガス雰囲気では付着力はほとんど変化しないが PFP ガス雰囲気では付着力が低下することを確認し、局所領域においても PFP ガスによる離型力低減効果が発揮されることを実証した。また、各グループで得られた知見を基にス

テップアンドリピート型 UV ナノインプリント装置を用いて PFP 雰囲気下で繰り返し UV ナノインプリントを行い、モールド

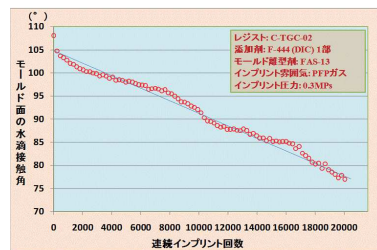


Fig. 5. Relationship between water contact angle on mold and number of nanoimprinting times.

離型膜の耐久性を評価した。その結果、図 5 に示すように 1 枚のモールドで 20,000 回の UV ナノインプリントを行うことに成功した<sup>19, 20)</sup>。最近では、AFM による離型膜の耐摩擦性の評価<sup>21)</sup>やレジスト添加剤の離型効果評価<sup>22, 23)</sup>などの研究を行っている。

CREST プロジェクトと同時期に日本学術振興会科研費新学術領域研究の「分子ナノシステムの創発化学」(領域代表者 川合 教授(当時 大阪大学 産業科学研究所))が採択され、松井グループは計画班として「ナノインプリントによる機能性分子のナノ空間自己組織化制御」という研究課題で参画した。このプロジェクトでは主に兵庫県立大学工学部 川月喜弘教授、長岡技術科学大学 小野浩司教授と連携し、光反応性高分子液晶に対して熱ナノインプリントを行う研究を行った。ナノインプリントの特徴として、エッチングプロセスを適用することなく微細レジスト構造物を作製できる点がある。そのため、機能性材料に対してナノインプリントを行うと、材料の機能と微細構造由来の機能を融合させることが出来る。一般的に知られている機能性材料に液晶がある。その中でも光反応性高分子液晶は偏光紫外光(LPUV)と熱処理

によって分子配向を制御できるという特徴を持つ液晶材料である<sup>24)</sup>。P6CAM は川月教授グループが合成された光反応性高分子液晶であり<sup>25)</sup>、この P6CAM に対して熱ナノインプリントを行うと、

LPUV を照射せずとも分子が配向し、かつ微細構造物を作製することが出来ることを見出した<sup>26)</sup>。また、図 6 に示すように L&S パター

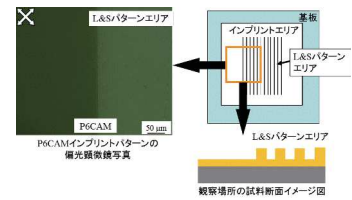


Fig. 6. Polarized optical micrograph and illustration of imprinted P6CAM pattern.

ーンエリアのみ分子が配向し、フラットエリアは配向しないことが分かった。このように分子配向を有する微細液晶構造物を作製し、その機能性について研究を行った。このようなナノインプリントによって分子を配向させる技術をナノインプリントグラフィオエピタキシーと呼び、引き続き研究を行っている。

上記以外にも集束イオンビーム化学気相成長法(FIB-CVD)のナノインプリントへの適用<sup>27-29)</sup>やナノインプリントによるブロックコポリマー誘導自己組織化用ケミカルガイドパターンの作製<sup>30)</sup>など様々な研究を行っており、また、大学や企業との共同研究も積極的に行ってきた。このようにナノインプリントに関する研究を幅広く行っている。

#### 4. ナノインプリントプロセスを用いた製品

近年、ナノインプリントによって作製されたデバイスが市販されている。本章ではこれら製品について簡単に紹介する。蛾の目の構造(モスアイ構造)は、光をほとんど反射しないという特性を有している。このようなモスアイ構造を模して作製された高機能光反射防止フィルムが三菱レイヨン株式会社から市販されている。また、同様のモスアイ構造を液晶テレビに搭載したのがシャープ株式会社である。大日本印刷株式会社との協業でパネル表面にモスアイシートを貼り、光の反射を抑えている。旭化成イーマテリアルズ株式会社は可視光から赤外光における波長域の偏光分離性能を有するワイヤグリッド偏光フィルムをロール to ロールナノインプリントによって作製している。加工したサファイア基板(Patterned sapphire substrate, PSS)上に結晶層を成膜することで、発光ダイオード(LED)の光取り出し効率を上げる方法がある。この PSS 基板をナノインプリントによって作製する装置を東芝機械株式会

社が開発し販売している。また、構造物由来の撥水性により、三次元の細胞塊(スフェロイド)が培養できる培養テンプレートを株式会社日立ハイテクノロジーズや SCIVAX ライフサイエンス株式会社が販売している。この培養テンプレートを使うと培養が難しい肝細胞や癌細胞などを安定して培養することができる。半導体デバイスに関して、2014年に株式会社東芝とキャノン株式会社が提携して、フラッシュメモリーの量産技術にナノインプリント技術を適用するため開発を行うという報道があった。2015年にはキャノン株式会社からナノインプリント半導体製造装置の2015年内の製品化について、大日本印刷株式会社から20nmレベルの半導体製造に対応したナノインプリント用モールドの2015年中の量産についてニュースリリースがあり、半導体応用についても進捗しているようである。

以上のように主に日本企業の製品について説明したが、ナノインプリントの実用化が徐々に進んでいる。

#### 4. まとめ

高度研では室温ナノインプリント、ナノインプリント離型、ナノインプリントグラフィオエピタキシーを中心にナノインプリント技術について研究を行ってきた。現在はサブ10nmナノインプリント科学について研究を進めている。また、産業界においてナノインプリントを利用した製品が販売されており、コンタクトプロセスでナノスケールパターンを量産することは難しい、という認識が改まりつつあるのではないかとと思われる。日本国内には装置メーカー、モールドメーカー、レジストメーカーが揃っており、ノウハウが必要ではあるが、容易にナノインプリントを実施できる状況となっている。そのため、これまで微細加工とは無縁とされていた分野にさらに広がる可能性があると考えている。

#### References

- [1] S.Y. Chou *et al*, Appl. Phys. Lett. **67**, 3144 (1995).
- [2] S.Y. Chou *et al*, Science **272**, 85 (1996).
- [3] S.Y. Chou *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 2897 (1997).
- [4] J. Haisma *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 4124 (1996).
- [5] T. Bailey *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 3572 (2000).
- [6] M. Komuro *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 7075 (2000).
- [7] S. Matsui *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 2801 (2001).
- [8] S. Matsui *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 688 (2003).
- [9] K. Nakamatsu *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 4050 (2004).
- [10] Y. Miyake *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 078002 (2011).
- [11] H. Namatsu *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 69 (1998).
- [12] K. Nakamatsu *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L546 (2006).
- [13] Y. Kang *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol. **22**, 193 (2009).
- [14] Y. Kang *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 06GL13 (2010).
- [15] N. Sugano *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 06FM05 (2015).
- [16] H. Hiroshima *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **25**, 2333 (2007).
- [17] H. Hiroshima, J. Vac. Sci. Technol. B **27**, 2862 (2009).
- [18] M. Okada *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **30**, 011601 (2012).
- [19] S. Iyoshi *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 06FJ08 (2012).
- [20] S. Iyoshi *et al*, Abstr. 13th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT 2014), 23P-4-2.
- [21] M. Okada *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol. **27**, 103 (2014).
- [22] S. Iyoshi *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 06GJ04 (2013).
- [23] T. Oyama *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol. **27**, 117 (2014).
- [24] W.M. Gibbons *et al*, Nature **351**, 49 (1991).
- [25] E. Uchida *et al*, Macromolecules **39**, 9357 (2006).
- [26] M. Okada *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 128004 (2010).
- [27] T. Morita *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 3874 (2003).
- [28] K. Watanabe *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 7769 (2004).
- [29] M. Okada *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 5160 (2008).
- [30] H. Wakaba *et al*, J. Photopolym. Sci. Technol. **27**, 99 (2014).



# 放射光微細加工による高機能マイクロ化学チップの研究と 新規 X 線微細加工ビームライン BL11 の紹介

Research on highly functional Lab-on-a-Chips achieved by SR fabrication  
And newly-developed beamline 11 for X-ray fabrication

内海裕一、山口 明啓 (高度産業科学技術研究所)

Yuichi Utsumi, and Akinobu Yamaguchi (LASTI)

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

## 要旨

予防医療・個別化医療に必要な高感度、迅速検査・診断システムとして、放射光微細加工によって得た 3 次元マイクロ流路を用いた小型 Lab-on-a-CD と世界初のフッ素系樹脂によるアミノ酸誘導体処理用のマイクロ化学チップを実現し、その機能の優位性を実証した。また、産業実用化のためのユーザー利用促進を目的として、新たな高強度微細加工ビームライン 11 番を設置した。

医療・健康分野等において生活習慣病や感染症の早期発見、個別化医療のための高速、高感度な検査・診断システムの実現が強く望まれている。また環境分野では有害物質の広域拡散、食品への農薬混入等の現状を迅速かつ系統的に把握することが急務である。このような要求に応えるものとして  $\mu$ -TAS や Lab-on-a-Chip (マイクロ化学チップ) と呼ばれるマイクロ化学チップを利用した反応・分析システムの研究が盛んに行われている。本グループは放射光を用いたナノ・マイクロ微細加工技術をベースに、全ての単位化学操作の自動処理が可能な“フルプロトコル・マイクロ化学システム”と、これに搭載する新規超高感度センサーの研究開発を行っている。以下に具体例を示す。

### 1. 放射光による特殊微細加工 (光エッチング) とバイオチップへの応用

本分野のビームライン BL2,11 では耐薬品性、耐熱性、低誘電損失等の優れた性質を有するフッ素樹脂系材料の高精度な微細加工が世界で唯一可能である。本分野では、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を構造材料としたマイクロ化学チップの研究を行っているが、具体的な用途として地球外サンプルのアミノ酸分析に必要な蛍光誘導体処理用のチップを開発した。このチップは PTFE の特性を活かしたスライドバルブの新規提案により閉鎖系と開放系での有機化合物の化学処理が初めて可能となった (Fig.1)。本誘導体処理用チップを用いてアラニンの蛍光誘導体処理を反応リザー

バーで行い、蛍光値を測定した。アラニンの水溶液の濃縮はオンチップ閉鎖系で乾燥させることによって行った。蛍光試薬には NBD-F を用いた。誘導体処理をキュベット内で行った場合と比較すると、チップ内で行ったものが約 1.59 倍高い蛍光強度を示した (Fig.2)。これは、チップ内のマイクロ空間で化学操作を行ったことにより反応効率が上がった結果と考えられる。さらに 5nmol の微量アラニンの蛍光検出にも成功し nmol オーダーのサンプルをチップ内で処理・検出が可能なが確認できた。

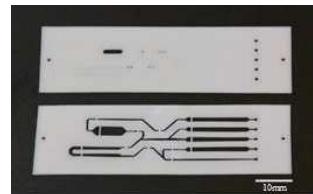


Fig.1 Lab-on-a-Chip fabricated using SR fabrication for fluorescence derivatization of amino acid

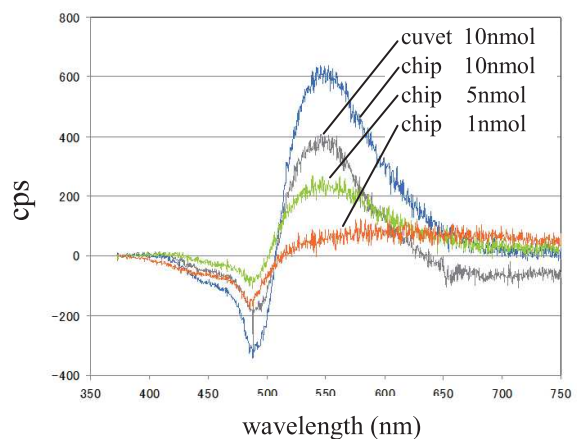


Fig. 2 Fluorescence spectra of fluorescence derivatized alanine after evaporated concentration



## 2. 3次元 Lab-on-a-CD を用いた酵素免疫測定法の研究

現在免疫検査として最も広く用いられている分析手法の一つに抗原抗体反応を用いた酵素免疫測定法 (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay; ELISA) がある。これは抗原抗体反応を用いて大掛かりな装置を使用することなく比較的簡便に高感度な分析が可能な手法である。

従来の Lab-on-a-Chip が集積化に限界があることから平面流路に垂直流路を結合した3次元流路を構成し、フルプロトコルの連続化学操作によって、血液中等のバイオマーカーの高感度な ELISA を実現し、数～数十検体を同時に解析可能な Lab-on-a-CD 型の微量分析システムへの展開を検討している。

Fig.3 に試作した 3 次元 Lab-on-a-CD の個別 CD の外観を示す[(a)~(c)]。PDMS で作製した 2 枚の平面流路 CD と PMMA で作製した 1 枚の垂直流路 CD の 3 層を積層し、垂直方向への機能の結合が可能となっている。

光吸収による検出槽も縦方向にすることで長い光路長が得られ、高い S/N の検出系の実現が可能となる。更には、三次元構造化することによって Fig.3 のようなキャピラリーバンドル構造をマイクロ分析ディスクに組み込むことができ垂直バルブ操作や三次元的な流体挙動の利用により反応速度を格段に高められる。本構造は反応場の比表面積が大きく、側壁を反応担体として利用することで少ないサンプル・試薬量で従来の数～数十倍もの高速化高感度化が可能となった。

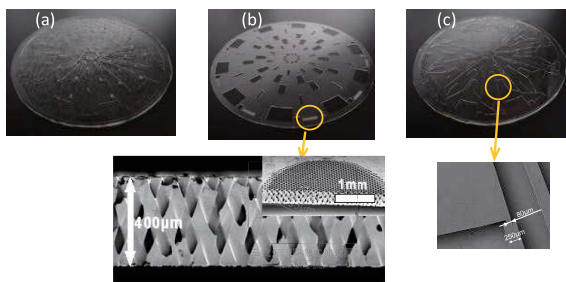


Fig.3 Structure of Lab-on-a-CD for mouse IgG analysis using fabricated using SR fabrication.

試作した Lab-on-a-CD の ELISA 適用の有効性を確認するためマウス IgG の検出を行った。検出結果を Fig.4 に示す。再現性の良い濃度と吸収強度の関係が得られ検出限度は 100ng/mL 以下と従来使用されていたマイクロタイタープレートに比べ 2 桁の感度向上が見られた。

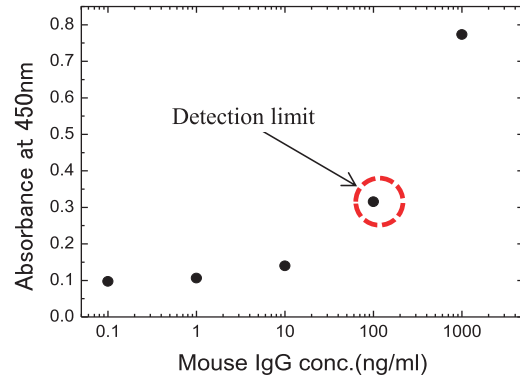


Fig.4 Analytical curve of ELISA for mouse IgG using Lab-on-a-Chip fabricated using SR fabrication.

## 3. 新規 X 線微細加工ビームライン BL11 の紹介

ニュースバル放射光施設は、本格的な X 線微細加工専用ビームライン (BL11, BL2) を 2 本所有する世界でも有数の微細加工施設である。この内 1 本のビームライン (BL11) を従来の技術課題を改善したものづくり産業専用のビームラインとすることを目的としてビームライン基幹部、ミラー部、輸送部、露光ステーション等の大幅な改造を行った。

これによりナノ・マイクロ加工から高アスペクト比加工がハイスループットかつ高精度に実現でき、関連ものづくり産業の活性化が期待できる。

さて、従来の BL11 の主たる課題とは、

- ①基幹チャンネル部排気能力の劣化により動作が不安定 (設置後 15 年経過) であった。また、
- ②光のパワー密度が最新の利用ニーズにとって不足し、
- ③ 3 次元的な加工も不可能であった。

これらの解決を図るために、ビームラインの光学系をトロイダルミラー 1 枚 (従来は 2 枚) とし、低エネルギーは Be 等の金属フィルムによって帯域を選択する構成とした。ミラーへの射入射角は 0.7 度で固定とした。このような光学系と露光ステーションの設計の最適化により、以下の具体的仕様を実現した。

- ①エネルギー帯域: 2 ~ 8 keV (リソグラフィに適した光子エネルギーの中間領域)
- ②高エネルギー成分光のパワーアップ。即ちトータル光フラックスが 3 倍以上向上
- ③露光スキャンエリア、200mm X 200mm
- ④光ビームの平行度の向上: ビーム発散角度が 8 mrad から 1 mrad 以下。
- ⑤露光装置のスキャンの多軸化 (5 軸) によって 3 次元加工が可能。

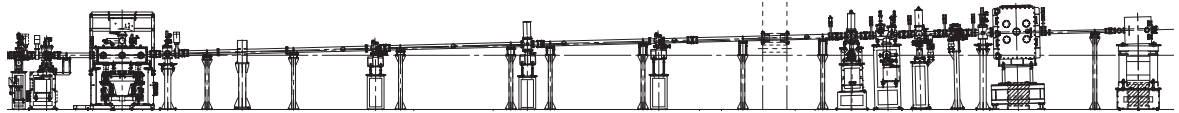


Fig.5 Schematic diagram of Newly-developed BL11 for SR fabrication.



Fig.6 Beam transport section after toroidal mirror to endstations.



Fig.7 Endstation for SR fabrication of nano-micro structures.

さて、X線微細加工は加工スケール的には製造産業の主要加工技術である機械加工と微細化の先端である半導体加工の中間に位置している。両者からのニーズと技術が融合する技術分野でもあることから、従来にないユニークな製品の開発が期待できる。

さらに BL2 を産学共同研究による製品プロトタイプ等の要素技術開発用とし、新規の BL11 を先端ものづくり産業の試作等に専用化することにより両 BL の相乗効果が期待できる。

以上のようにニュースパルの高度なX線ものづくりビームラインを用いた技術開発を精力的に推進することにより、我が国の主要な基幹産業である精密機械産業に、次世代の超高精度な3次元ものづくり技術としてのX線微細加工技術を本格的に導入できるものと考えている。

#### 発表文献

[1]Yuichi Utsumi, Shigeaki Yamamoto, Tomoyuki Kuroki, Masaaki Okubo, “Direct bonding of PFTF sheets assisted by synchrotron radiation induced surface modification”, *Microsystem Technologies*, 16, 8-9, 1495-1500, (2010)

[2]Yoshiaki Ukita, Saki Kondo, Tsukasa Azeta, Masaki Ishizawa, Chiwa Kataoka, Masahiro Takeo, Yuichi Utsumi, “Stacked centrifugal microfluidic device with three-dimensional microchannel networks and multifunctional capillary bundle structures for immunoassay”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 165, (2012)

[3]Tsukasa Azeta, Yuichi Utsumi, “Proposal of High-Integrated Three-Dimensional Microfluidic by Using Centrifugal Force for Enzyme Linked Immunosorbent Assay”, *Journal of Japan Institute of Electronics packaging*, 15, 1, 38-41, (2012)

[4]Hideki Kido, Tomoyuki Kuroki, Masaaki Okubo, Yuichi Utsumi, “Application of photo-etching of polytetrafluoroethylene induced by high energy synchrotron radiation to LIGA”, *Microsystem Technologies*, 19, 3, 301-307, (2013)

[5]Tsunemasa Saiki, Yuya Matsui, Yasuto Arisue, Yuichi Utsumi, Akinobu Yamaguchi, “Powder Transport by Surface Acoustic Wave Actuator using Bragg Reflection”, *IEEJ Transactions on Electronics, Information and Systems*, 134, 12, 1934-1935, (2014)

[6]Ryohei Hara, Takao Fukuoka, Ryo Takahashi, Yuichi Utsumi, Akinobu Yamaguchi, “Surface enhanced Raman spectroscopy using a coffee-ring-type three dimensional silver nanostructure”, *RSC Advances*, 5, 1378-1384, (2014)

# マイクロ・ナノ構造を創製する微細加工技術とその応用展開

～X線微細加工・半導体微細加工・自己組織化の組み合わせによる新展開～

Nano- and Micro-fabrication for Scientific and Engineering Application

～Novel development induced by combination of X-ray, EB, UV lithography and self-assembly～

山口 明啓、内海 裕一 (兵庫県立大 高度研)

Akinobu Yamaguchi and Yuichi Utsumi (LASTI, Univ. of Hyogo)

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

## 要旨

X線微細加工・半導体微細加工・自己組織化の組み合わせによるトップダウン・ボトムアップ・コンビネーション法によるマイクロ・ナノ構造を創製する微差加工技術とその応用展開を行っている。X線微細加工では、空中映像を実現するDCRA素子の創製と実証結果を示す。マイクロ流体デバイスへの高次ナノ構造体の創製をナノ粒子の自己組織化を用いて実現し、その流体デバイスによる表面増強ラマン測定結果の実証実験を行った結果を紹介する。

## 1. はじめに

近年、科学技術の進歩とともに、様々な分野において微量な試料の分析に対する需要が高まっており、分析装置には、高効率化、高精度化が求められている。このような要求に応えるものとして、 $\mu$ -TASやLab-on-a-Chipと呼ばれるマイクロ化学チップを利用した反応・分析システムの研究が盛んに行われている。

しかし、マイクロ化学チップがさらされる環境は取り扱う化学反応系によって様々であり、求められる耐薬品性や耐熱性などによって構造材料を選択しているため、複雑な化学操作プロセスのオンチップ化には限界がある。さらに、オンチップ上で、単位化学操作だけではなく、化学分析やバイオセンシングを行うことが求められている。我々のグループでは、X線・半導体微細加工技術及び自己組織化を用いた微細加工をベースとして、 $\mu$ -TASやLab-on-a-Chipの研究開発を行っている。最近の注目すべき研究内容を以下に記載する。1つ目は、映像を空中に描写する素子の創製を行った例について概説する。2つ目は、バイオセンシングのためのプラズモンセンサーの研究開発及び創製したプラズモンセンサーをLab-on-a-Chipへの実装した実施例を紹介する。

## 2. 放射光を用いた大面積微細加工の実例

空想科学 (Science Fiction: SF) 映画において度々出展される空中映像を実現するデバイス

として2面コーナ・リフレクタ・アレイ (DCRA: Dihedral Corner Reflector Array) が提案されている。DCRAは多数のマイクロミラーを実装した透過型ミラー・アレイ・デバイスであり、構造は非常に単純である。さらに、DCRAは受動素子であるため、応用分野はアミューズメント分野に限らず、医療分野に至るまで様々な分野への応用が可能である。DCRAは、現在、主に機械加工によって試作されている。しかし、高アスペクト比を有する微細構造を有するDCRAの製作において、高精度の微細加工を機械加工で作製することは難しい。現時点で、実現できている構造としては、数百 $\mu\text{m}$ 程度のピラー構造とホットエンボスプロセスでプラスチック基板に転写するので、ぬきテーパを付けた構造となっている。ぬきテーパを付けることで、DCRAが本来有する空中映像を結像する範囲が小さくなっている。そこで、本研究では放射光の利点である高精度・高アスペクト比微細加工技術に加えて、本研究室の保有するBL-2の特徴である大面積露光を生かして放射光によるアクリル (PMMA: Poly Methyl Methacrylate) の途中止め加工を行いピラー構造のDCRAの作製を行った。同時に、これまでなかった定量的な評価を行える計測器を設計し評価した。以下に、その作製過程ならびにDCRAの動作原理と実証実験結果を概説する。まず、DCRAの



動作原理について、説明を行う。

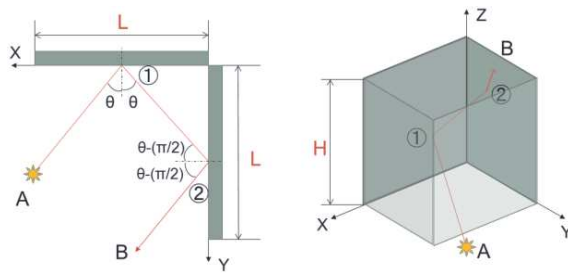


Fig. 1 Optical ray trajectories: (a) overhead view and (b) projective space, for a transmission-type dihedron corner reflector (DCR).

DCRA は互いに直行する鏡、すなわち 2 面コーナリフレクタから構成される。Fig. 1 に示したように、2 面コーナリフレクタに入射した光は、直行する 2 枚の鏡で合計 2 回反射されて入射してきた方向に反射される。DCRA は 2 面コーナリフレクタを基板に垂直に多数並べた透過型デバイスであるため、Fig. 1(b) に示すように反射された光は、DCR を対称面とする面对称位置に結像される。DCRA は、上述した特性を有する DCR を格子状に配置したデバイスとなり、Fig. 2 のように点光源からの光の集合体である実像を面对称位置に結像する。理想的な状態では、DCRA に入射する光の

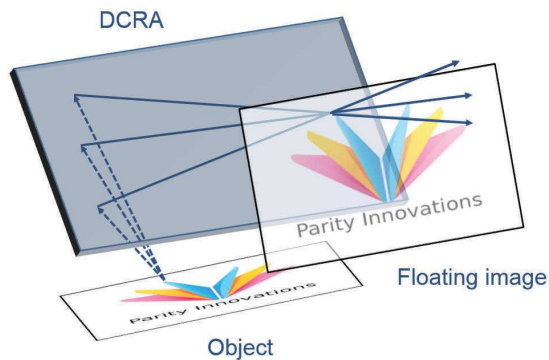


Fig. 2 Schematic of a DCRA device.

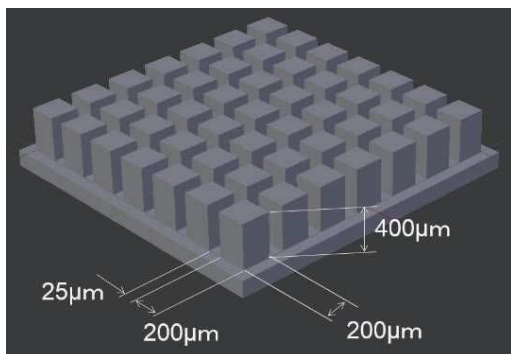


Fig. 3 Schematic of dimensions of our designed DCRA.

100%が 2 面コーナリフレクタの働きによって面对称位置を通るので、Fig. 2 に示すように、

観察者からは被写体と同じ光を空中映像上から観察することになる。DCRA によって結像される像は実像であり、ある程度の角度内であれば複数の観察点から観察しても、そこに物体があるかのように知覚できるという特徴を有する。

本研究では、机の上に DCRA を置いて用いることを前提として DCRA の設計を行った。その具体的な形状を Fig. 3 に示す。ピラーサイズは、 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  で、高さがアスペクト比 2 の  $400 \mu\text{m}$  である。ピラーとピラーとの間隔は、 $25 \mu\text{m}$  とした。

放射光による DCRA の作製に重要なのは X 線マスクであり、我々の研究グループでは、より高精度なパターンを作製するために、金厚み  $3 \mu\text{m}$  の  $1.0 \text{ GeV}$  用マスクを作製した後、 $1.5 \text{ GeV}$  用カーボンマスクを作製し、より高精度の X 線マスクを作製した。

さらに、ピラー構造の DCRA は全反射を利用できるため成膜等の後加工が不必要である。ただし、X 線露光で作成する場合には、基板に接着する必要があるため、今回は石英基板に接着した後に上述のカーボンマスクを用いて貫通露光を行う新しい製作プロセスを開発して、DCRA の創製を行った。

露光を行った後、現像を行った結果を Fig. 4 に示す。創製した DCRA の上面の寸法は Fig. 4 (a) において (i)  $195.28 \times$  (ii)  $194.18 \mu\text{m}$  であり、溝部は (iii)  $25.21 \mu\text{m}$  であった。この結果は、概ね設計通りの寸法が実現していることが分かる。しかし、溝部は Fig. 4(b) に見られる

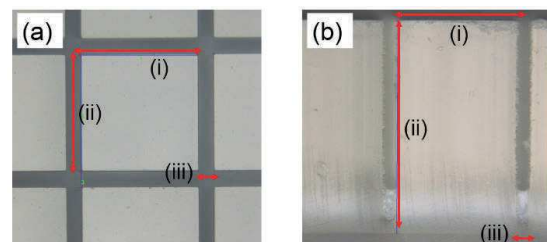


Fig. 4 Optical microscope images of (a) top view and (b) cross-sectional views of the fabricated pillars. The magnification of optical microscope is  $\times 500$ .

ように、現像残りが観察された。これに加えて側面にある縦筋も見られることが分かった。本作製プロセスで得られた DCRA を用いて、スマートフォンの画面を空中映像として結像した結果を Fig. 5 に示す。結像された像は、若干の拡散光による像のぼやけ等がみられるが、概ね良好な空中浮遊像が結像されている

が実現できることが期待される。DCRA によることで、より鮮明な空中映像が結像できると実証した。今後、プロセスの条件を最適化して作製するに DCRA 的な四角柱で構成される用いることで、ぬきテーパを持たない理想以上のように、放射光を用いた微細加工をすることが分かった。



Fig. 5 Floating image formed by the DCRA.

### 3. プラズモン構造の創製とバイオチップへの適用

近年、医療・環境・食品・生化学等の様々な分野にて、高感度で高効率な分析システムが必要とされており、マイクロ化学分析システム  $\mu$ -TAS や Lab-on-a-Chip が注目されている。このシステムの利点は、1) 少量のサンプルで測定が可能、2) 反応時間の短縮、3) 前処理を含めた測定の自動化、4) 装置の小型化、5) コスト削減などの利点が挙げられる。

しかし、これらのデバイスには蛍光法や吸光法が検出法として使用されることが多く、抗体標識や光路長によって流路形状を制限されるといった問題を抱えている。

そこで、抗体標識や光路長を必要としない分析方法として表面増強ラマン散乱 (SERS : Surface Enhanced Raman Scattering) が新規検出法として注目されている。SERS は、貴金属ナノ構造体に吸着した分子にレーザーを照射す

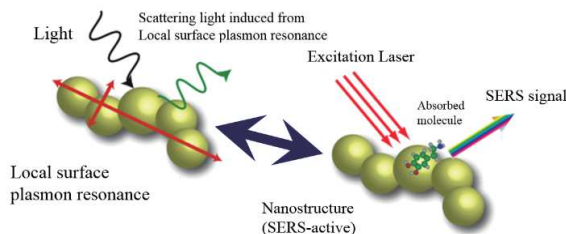


Fig. 6 Principle of SERS.

ることで簡単に測定を行うことができ、究極的には 1 分子測定も可能な超高感度分析法といわれている。

SERS とは簡単に、「ラマン分光法」と「局在表面プラズモン共鳴」を組み合わせた超高感度な分析手法である。Fig. 6 に示したように、金属ナノ粒子や金属ナノ構造体に光を照射すると、金属内部の自由電子が入射光に共鳴して集団振動を起こす。この電子の集団運動のことをプラズモン共鳴と言う。このプラズモン共鳴は、金属ナノ粒子の表面近傍に局在し、非常に強い電場を有する。さらに、Fig. 6 のように金属ナノ粒子が単体で存在しているのではなく、ある程度集団で存在することによって、金属ナノ粒子間にナノスケールの空隙が生じ、その空隙構造によって、空隙間に増強電磁場が発現する。この金属ナノ粒子凝集体の間隙で、励起される局在化した電場増強効果に加えて、空隙間に吸着された分子のラマン効果が重畳することによって、ラマン信号が増強され、究極的には単分子のラマンスペクトルが得られる。そのラマン散乱強度は、ナノ粒子の材料や構造等によるが、概ね  $10^5 \sim 10^{14}$  倍程度の増強効果があり、高感度な分子同定が可能となる。

SERS 活性を示す構造として、我々の研究グループでは、自己組織化の一種である移流集積法 (Fig. 7) を利用して作製したハニカム構造に注目した。この構造体は金ナノ粒子で構

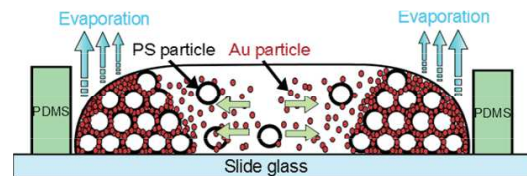


Fig. 7 Schematic of particle

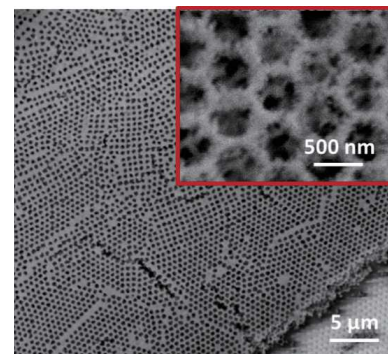


Fig. 8 SEM image of the fabricated Au3D.

成されたハニカム構造が三次元的に積層されており、一般的な SERS 活性な構造体より大きな表面積を持っている。これによりチップ型が苦手とする感度を改善できると考え、新たな移流集積法を用いた SERS 活性構造体の

創製とセンサー応用を行った。以下に、その内容を示す。

金ナノ粒子とポリスチレン (PS) 粒子の 2 粒子の移流集積を利用し構造作製を行った結果、ある一定の条件の下で、Fig. 8 に示す金ナノ粒子のみで構成されたハニカム構造を得ることに成功した。次に、作製した Au3D を利用し SERS 測定を行う。測定方法を Fig. 9 に示す。Au3D を作製したスライドガラスに約 6 mm の穴をあけた PDMS を貼り付け、測定ウェルを作製する。次に、ウェルに測定試料を 30  $\mu$ L 滴下し、乾燥が生じないようにカバーガラスで蓋をする。最後に、レーザーを照射することで測定を開始する。レーザー波長は 785 nm、レーザー出力は 30 W、測定試料には 1, 10, 100 nM (mol/L) の 4,4'-Bipyridine(4bpy) と超純水を使用した。

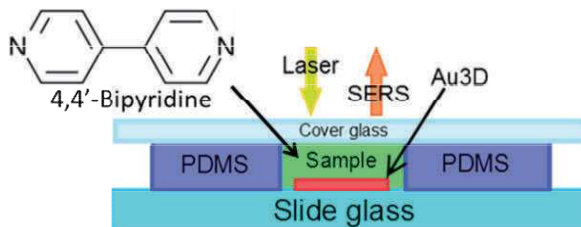


Fig. 9 Schematic of SERS measurement.

実際に測定を行った結果を Fig. 10 に示す。低濃度であっても非常にシャープなスペクトルが得られ、1 nM の 4bpy の同定に成功した。通常のラマンスペクトルと SERS スペクトルの強度を比較すると、おおよそ 107 程の強度差があり、Au3D が SERS 活性な構造として非常に優秀であることが確認できた。

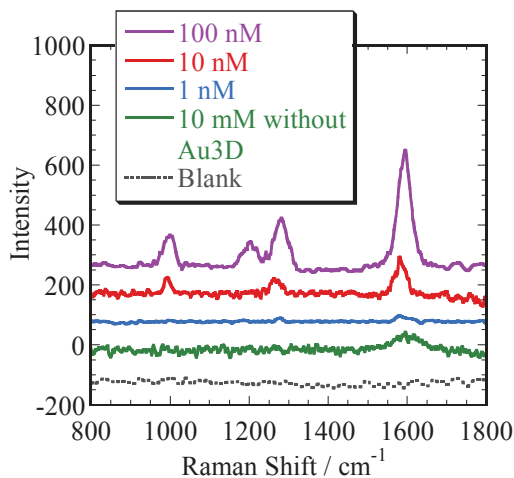


Fig. 10 SERS spectra of 4bpy measured using Au3D.

我々の研究グループでは、さらに Au3D 構造

体をマイクロ流路の所望の位置に創製することで、分析チップ化にも挑戦した。以下に、その概要を記述する。

Au3D を先にガラス基板上に作製した後、PDMS を用いたマイクロ流路をモールド法によって作製したマイクロ流体デバイスに組み込む。マイクロ流体への液体サンプルは、シリッジポンプから送液を行う。このマイクロ流体プラットフォームを用いて SERS 測定を実施した結果を Fig. 11 に示す。Fig. 11 の結果は、マイクロ流体デバイスを用いることで、さらに高感度な SERS 測定が迅速に行うことができ、微量の分子検体を測定することができることを示した。

我々の研究グループでは、上述した金ナノ粒子ではなく、SERS 活性やバイオ応用に適していると言われている銀ナノ粒子においても、先に示した銀ナノ粒子 3 次元ハニカム構造を創製することに挑戦した。ここで、銀ナノ粒子は、反応性が高く、すぐに酸化されてしまうために、SERS 活性を持続させることが難しい。しかし、その活性度が故に、生物や化学反応との相互作用があり、生体化学反応プロセス等の研究用途には適している。以上の観点から、銀ナノ粒子による 3 次元ハニカム構造の創製は、様々な条件を試行錯誤することで、結果として得ることに成功した。Fig. 12 は、銀 3 次元構造を用いた 4bpy の SERS 測定結果である。銀ナノ粒子は、NaCl を滴下することによって、SERS 活性が増大する効果があり、クロライド・アクチベーションと呼ばれている。クロライド・アクチベーションの原因を調査するために、我々は、NaCl 滴下前後での銀ナノ粒子の構造評価について走査型電子顕微鏡を用いて行った。その結果、NaCl 溶液滴下後に銀ナノ粒子が再結晶化によって大きくなっていることを明らかにした。銀の再結晶化は、空気中の酸素による銀ナノ粒子の酸化・分解と再結晶化が同時に起こることで実現される。この銀ナノ粒子の再結晶化によって、直径 20 ~ 40 nm 程度の銀ナノ粒子が直径 100 ~ 300 nm 程度まで成長していることが分かった。プラズモン共鳴波長は、金属ナノ粒子のサイズに依存するので、銀ナノ粒子サイズが大きくなったことによって、励起レーザーの吸収率が向上した結果、SERS 活性度が向上し、SERS スペクトルが明確になったと考えられる。



以上、作製が難しいとされていた銀ナノ粒子による 3 次元構造体を創製し、そのクロライド・アクチベーションの原因を明らかにした。

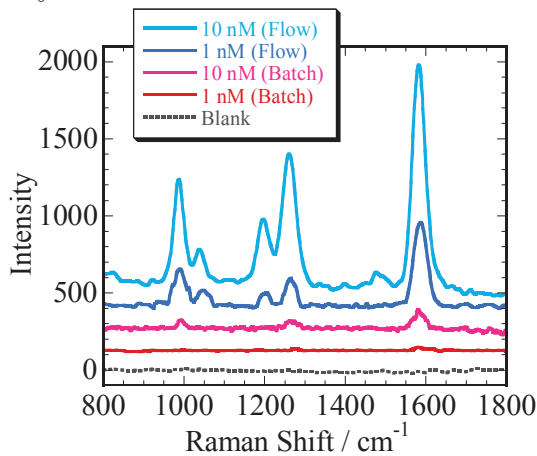


Fig. 11 SERS spectra measured using microfluidic chip with Au3D.

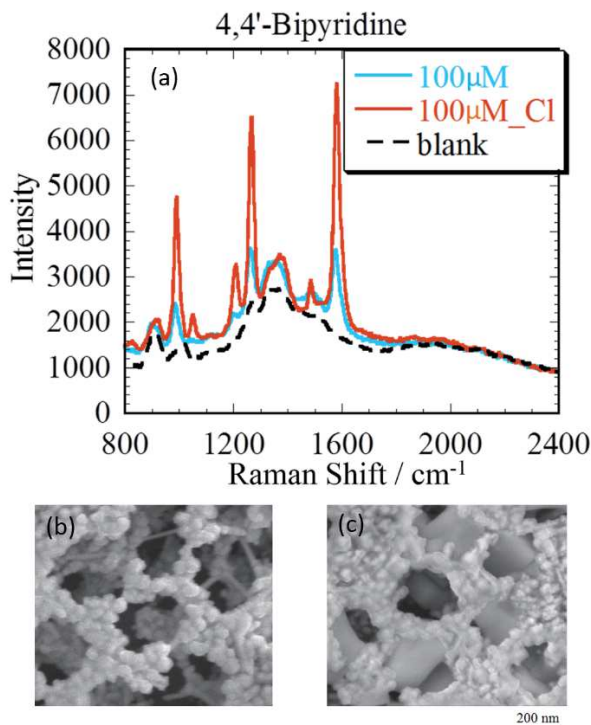


Fig. 12 (a) SERS spectra of 4bpy using Ag3D by comparison of before and after the application of NaCl solution. SEM images of Ag3D (b) before and (c) after the chloride activation.

#### 4. まとめ

ナノ・マイクロ構造を創製する微細加工技術を用いて、基礎物理・化学の研究とデバイス応用を模索した結果を示した。放射光微細加工では、空中映像素子 DCRA の作製と空中映像素子の実証実験を行った結果を示し

た。機械加工を用いた DCRA とは異なり、ぬきテーパーを有しないピラー構造型 DCRA の作製に成功した。

さらに、半導体微細加工を用いたマイクロ流体デバイスを創製し、所望の位置に自己組織化による高次ナノ構造体を創製することに成功した。この高次ナノ構造体によって、マイクロ流体デバイスにおいて、微量検体分子を超高感度に迅速に測定することが可能となった。また、銀ナノ粒子のクロライド・アクチベーションでは、銀ナノ粒子が基板に固定化されていることを利用して、そのクロライド・アクチベーション前後の銀ナノ粒子を直接観察することによって、銀ナノ粒子の再結晶化による吸収波長シフトによって SERS 活性が向上することを明らかにした。

以上のように、X 線微細加工・半導体微細加工・自己組織化というトップダウン的手法とボトムアップ的手法を効率よく組み合わせることで、所望のデバイス構造を実現できることを示した。さらに研究開発を進めることによって、予防医学や環境分析等における定量リアルモニタリング機構の実現や空中映像素子による娯楽・手術用器具・コミュニケーションツールとしての発展へ貢献したいと考えている。

#### 発表論文

- [1] R. Takahashi *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 06GK12 (2013).
- [2] A. Yamaguchi *et al*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **364**, 34 (2014).
- [3] H. Hata *et al*, Phys. Rev. B **90**, 104418 (2014).
- [4] T. Saiki *et al*, IEEJ Transactions on Electronics, Information and Systems, **134**, 1934 (2014).
- [5] R. Hara *et al*, RSC Advances **5**, 1378 (2014).
- [6] A. Yamaguchi *et al*, Materials Chemistry and Physics **160**, 205 (2015).



## 代表的な論文一覧

### <1. 光源開発>

#### 1.1 “Isochronous storage ring of the NewSUBARU project”

Ainosuke Ando, Sho Amano, Sstoshi Hashimoto, Hiroo Kinoshita, Shuji Miyamoto, Takayasu Mochizuki, Masahito Niibe, Yoshihiko Shoji, Michikazu Terasawa, Takeo Watanabe and Noritaka Kumagai

J. Synchrotron Rad. **5**, 342-344 (1998).

SPring-8 サイト内に兵庫県が建設する中型放射光施設ニュースバルの電子蓄積リングの設計を行った。産業利用を目的として軟 X 線領域のシンクロトロン放射光を発生させる。SPring-8 線形加速器から電子ビームを入射し、最大 1.5GeV、500mA の電子ビームを蓄積できる。リングは周長 118m のレーストラック型で挿入光源用に 11m の長い直線部が二箇所ある。通常の偏向電磁石に加えて 6 台の逆偏向電磁石を有し、モーメントムコンパクションファクター  $\alpha$  を容易に正負に可変出来る特徴がある。

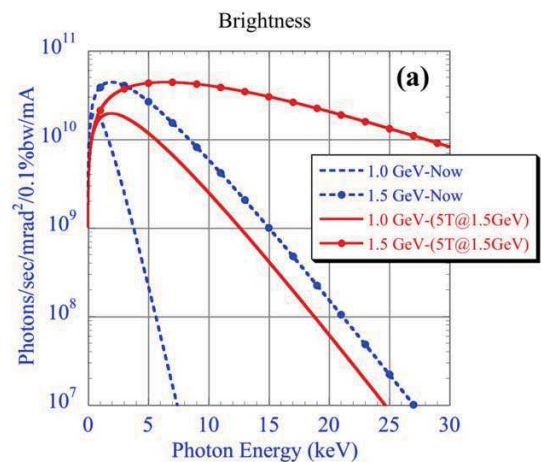


#### 1.2 “Upgrade of NewSUBARU with Superconducting Magnets”

Ainosuke Ando, Satoshi Hashimoto, and Michiazu Terasawa

Jpn. J. Appl Phys. **46**, 6046-6050 (2007).

軟 X 線領域の放射光を発生するニュースバル放射光リングの将来のアップグレード案の一つとして超電導電磁石による硬 X 線発生の可能性を検討した。一つの方法は既存の逆偏向電磁石一台を ALS タイプの超電導電磁石（磁場 5 テスラ）に置き換えることで臨界エネルギー 7.5keV の高エネルギー X 線が得られる。もう一つの方法は短直線部に超電導ウィグラを導入することである。2つの方法について電子蓄積リングのラティス関数を計算し、ビーム運転に関する評価を行った。またニュースバルでの硬 X 線利用を想定して専用ビームラインの概要を設計した。

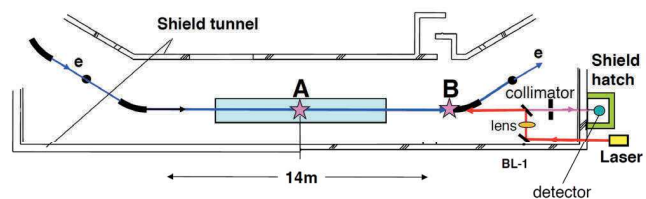


#### 1.3 “Several-MeV gamma-ray generation at NewSUBARU by laser Compton backscattering”

Sho Amano, Ken Horikawa, Kazuki Ishihara, Shuji Miyamoto, Takehito Hayakawa, Toshiyuki Shizuma, and Takayasu Mochizuki

Nucl.Instr. and Meth. A **602**, 337-341 (2009).

ニュースバル電子蓄積リングにおいて、CO<sub>2</sub> レーザーを用いてエネルギー領域が数 MeV のレーザーコンプトンガンマ線源を開発した。ルミノシティは 7300 photon/mA/W/sec、フラックスは  $5.8 \times 10^6$  photon/sec を達成し、実験結果は計算値と良く一致した。蓄積電子エネルギー



A; Nd:YVO<sub>4</sub> laser collision point

B; CO<sub>2</sub> laser collision point

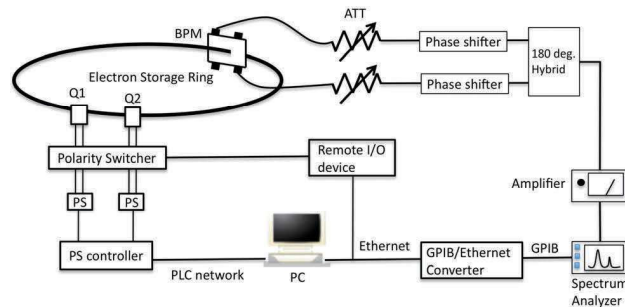
ギーに対して、発生ガンマ線はエネルギー損失を与えないので、最大ガンマ線フラックスは用いたレーザーパワーのみで制限された。従って、レーザーの高出力化によって、ニュースバルはより高出力の数 MeV ガンマ線供給が可能である。この様な数 MeV コンプトンガンマ線を利用実験に給する事ができる施設は世界でも数箇所しかない。

#### 1.4 “Betatron Tune Measurement and Automatic Correction Systems at NewSUBARU Storage Ring”

Satoshi Hashimoto, Yousuke Hamada and Shuji Miyamoto

Proceedings of International Beam Instrumentation Conference **IBIC2012**, 283-286 (2012).

ニュースバル電子蓄積リングの安定な運転の実現に向けて、ベータトロンチューンのリアルタイム測定および自動補正を行うシステムを開発した。様々なスペクトル解析手法を用いて高速かつ信頼性の高いチューン計測が可能になった。またチューンの最適値からのズレをリアルタイムで補正する自動システムの開発により 1.5GeV エネルギー加速時の不安定性が低減できた。また本システムの自動サーベイ機能により手動では時間の掛かるビーム寿命のチューン依存性の調査が短時間で出来るようになった。

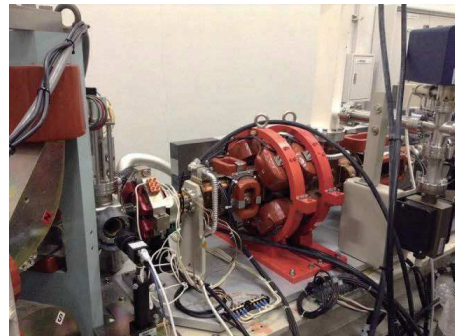


#### 1.5 “Development of Terahertz Radiation Sources using Compact Linear Accelerator LEENA”

Satoshi Hashimoto, Sayaka Chin, Karin Kobayashi, Kenji Kawata, Dazhi Li, Sho Amano and Shuji Miyamoto

IEEJ Transactions on Electronics, Information and Systems **134**, 495-501 (2014).

小型線型加速器LEENAの15MeV電子ビームを用いた大強度かつ波長可変なテラヘルツ光源の開発を行っている。偏向電磁石からのシンクロトロン放射(SR)および金属グレーティング近傍を電子が通過する際に放射されるスミスパーセル放射(SPR)の観測に成功した。Martin-Puplett干渉計を構築しSPRスペクトル計測を行った。更に大強度テラヘルツ光の発生のためには電子ビームの短バンチ化が必要となる。アルファ電磁石による短バンチシミュレーションおよびLEENA加速器で発生しうる大強度SRおよびSPR光の特性評価を行った。



### <2. BL 開発>

#### 2.1 “レーザ・コンプトン散乱ガンマ線ビームライン -NewSUBARU放射光施設 -”

宮本修治

加速器学会誌「加速器」**5**, 111-116 (2008).

レーザ・コンプトン散乱ガンマ線源は、準単色で偏光特性を自由にコントロールでき、強度も強いことから、核物理研究や陽電子生成において、従来のガンマ線源では不可能であった実験研究が可能になってきた。



ガンマ線シールドハッチ

1MeV~100MeV 領域のレーザ・コンプトン散乱ガンマ線源では、国内唯一また、世界でも 2 箇所である、ニュースバルガンマ線源に関して、その特徴、性能、およびこれを用いた光核反応利用研究について解説した。

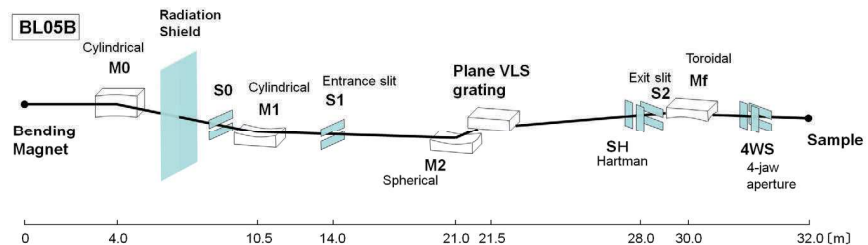
## 2.2 “Construction of a Wide-range High-resolution Beamline BL05 in NewSUBARU for Soft X-ray Spectroscopic Analysis on Industrial Materials”

Kazuhiro Kanda, Takayuki Hasegawa, Masaharu Uemura, Masahito Niibe, Yuichi Haruyama, Muneyuki Motoyama, Kenta Amemiya, Sei Fukushima and Toshiaki Ohta

Journal of Physics: Conference Series **425**, 132005-132008 (2013).

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所と産業界の研究者の協力でニュースバルの BL05 に材料分析ビームラインを建設した。このビームラインは、産業界の要請に応じて、50 eV から 4000 eV という広いエネルギー範囲で利用できるように設計した。BL05 は二結晶分光器を備えた高エネルギー用の BL05A と回折格子分光器を備えた低エネルギー用の BL05B という 2 つのブランチラインで構成されている。

両方のブランチで全電子収量法と蛍光収量法による X 線吸収分光 (XAFS) の測定が可能である。加えて BL05B では半球型電子アナライザが設置されており、光電子分光の測定も可能である。



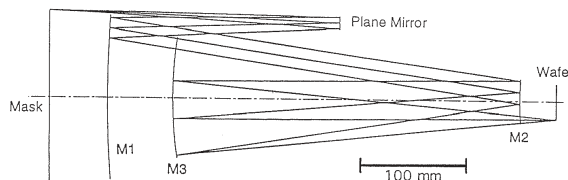
### <3. NS を使った加工>

## 3.1 “A Novel Design of Three-Aspherical-Mirror Imaging Optics for Extreme Ultra-Violet Lithography”

Takeo Watanabe, Kiyoto Mashima, Masahito Niibe, and Hiroo Kinoshita

Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 7597-7600 (1997).

本論文は、3 枚の非球面ミラーと 1 枚の平面ミラーから構成される、大面積露光が可能な極端紫外線リソグラフィ (EUVL) 用露光光学系の設計に関するものである。この光学系の要求仕様は 0.1 の開口数、60 nm の解像性能、縮小倍率 1/5 である。また、6 インチマスクと 8 インチウェハ用の大型ステージを搭載できるように 1 枚の平面ミラーを付加した。ミラーの面間隔と 3 枚非球面ミラーの各形状を最適化することで、マスクとウェハの静止露光でウェハ上に 26 mm×1 mm の露光領域を確保し、ウェハ上の像面歪を 5 nm 以下に抑えることができた。これにより、マスクとウェハの同期走査では、25 mm×44 mm の露光領域で 60 nm のパタン形成が可能な光学設計を得ることができた。この設計は、EUVL 方式で大面積露光可能な露光光学系の先駆的設計となった。



## 3.2 “Fine Pattern Replication Using ETS-1 Three-Aspherical Mirror Imaging System”

Takeo Watanabe, Hiroo Kinoshita, Kazuhiro Hamamoto, Morio Hosoya, Tsutomu Shoki, Hideo Hada, Hiroshi Komano, and Shinji Okazaki

Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 4105-4110 (2002).



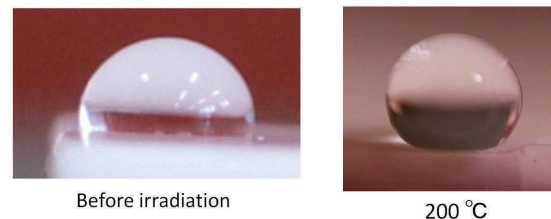
本論文は、ニュースバル BL3 ビームラインに3枚非球面ミラーからなる露光光学系を構築し、これにより大面積 EUV 露光で世界最初に 60 nm のパタン形成を確認に関するものである。光源には偏向電磁石を用いた。構築した露光光学系は開口数 0.1、縮小倍率 1/5 であり、大面積露光が可能である特長を有する。この露光光学系を用いて、世界で初めて、マスクとウェハの静止露光による 40 nm の孤立ラインを、さらにマスクとウェハの同期走査露光により、10 mm×10 mm の露光領域全面で 60 nm のパタン形成を実現した。さらにこの露光系を用いた各種レジストの評価を進め、EUVL による半導体微細加工技術の有効性を実証し、EUVL 技術開発の礎を築くことができた。この成果は、現在の ASML 社量産機 NXE-3300B の開発に至っている。



### 3.3 “Surface Modification of Fluorocarbon Polymers by Synchrotron Radiation”

Kazuhiro Kanda, Tomoya Ideta, Yuichi Haruyama, Hiroyuki Ishigaki and Shinji Matsui, *Japanese Journal of Applied Physics*, **42**, 3983-3985 (2003).

軟 X 線放射光を照射してポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の改質を行った。基板温度を室温として軟 X 線の照射を行うと、水の接触角は 96 度から 72 度に減少した。一方、基板温度を上げて軟 X 線照射を行うと接触角は上昇し、200 度で照射を行った場合は接触角 143 度の超撥水性となった。XPS の測定から室温での接触角の減少は、PTFE 表面に酸素が結合したことによることを明らかにした。また、SEM の観測から、高温照射では PTFE 表面に多数の微小突起が生成していることが見だし、超撥水性の原因と特定した。このように、基板温度の制御だけで、PTFE 表面のぬれ性を親水性から超撥水性まで制御することに成功した。



### 3.4 “Cleaning of Extreme Ultraviolet Lithography Optics and Masks Using 13.5 nm and 172 nm Radiation”

K. Hamamoto, Y. Tanaka, T. Watanabe, N. Sakaya, M. Hosoya, T. Shoki, H. Hada, N. Hishinuma, H. Sugahara, and H. Kinoshita  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 247-251 (2005).

本論文は EUV 光照射で付着したカーボンコンタミの除去方法に関するものである。EUV 露光では、露光光学系やマスク表面にカーボンコンタミネーション (コンタミ) が付着し、反射率の低下や解像性が劣化するため、コンタミを効率良く除去する必要がある。そこで、露光光学系用に放射光を用いた in situ クリーニング法、並びにマスク用に 172 nm の波長光によるクリーニング法を考案した。これらのクリーニング法では、真空環境下で微量酸素を導入することで高いコンタミ除去率を実現するとともに、Mo/Si の多層膜にダメージを与えることなくコンタミを完全に除去できることを確認した。これらのクリーニング法は EUVL の実用化に際して有効な方式として認識されている。



### 3.5 “History of Extreme Ultraviolet Lithography”

H. Kinoshita



J. Vac. Sci. Technol. **23**, 2584-2588, (2005).

本論文は 2005 年の International Conference on Electron, Ion, Photon Beam and Nano Technology の Plenary Talk として講演したものである。

EUVL 開発の創世期から、2005 年に至るまで、何がこの技術開発のブレークスルーであったか、主に誰が技術開発に貢献したかが書かれている。3 つの革新的な技術として、多層膜の形成技術、非球面加工技術、そして、非球面光学系の合わせ技術としての点回折干渉計について紹介している。開発の困難を極めている光源技術に対して、それを救済する手段として、6 枚ミラーより少ないミラー枚数での光学系の提案や、レジストの感度を  $1 \text{ mJ/cm}^2$  とする提案などに力を入れるべきと主張している。最後に、人間が生きる望みを捨てない限り、技術は必ずやナノからピコへと進んでいくと結んでいる。

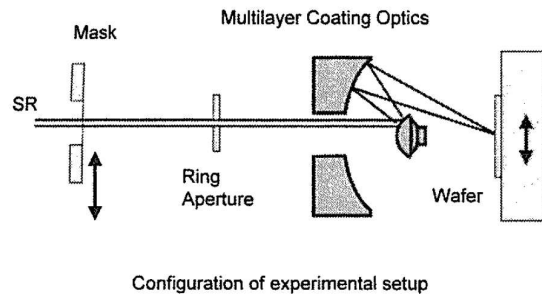


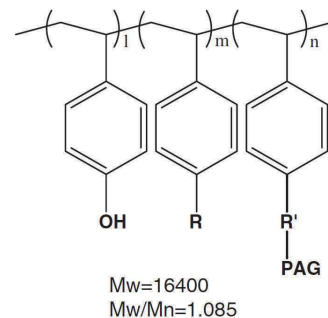
FIG. 1. Configuration of the first soft x-ray reduction system.

### 3.6 “Development of EUV Resists in University of Hyogo”

Takeo Watanabe, and Hiroo Kinoshita

J. Photopolym. Sci. Technol. **20**, 373-382 (2007).

側壁粗さ低減を可能にする EUV レジスト開発に関する論文である。半導体微細加工技術では、中央演算素子やメモリ等の電子デバイスの電気特性を維持するには、レジストの側壁粗さをパタン線幅の  $1/10$  以下に抑える必要がある。この側壁荒さを改善するには、EUV 光反応がレジスト内部で均一に生じさせる必要がある。そこで、従来の感光剤と基材を溶媒に混ぜてレジストを作成する方法ではなく、基材の側鎖に感光剤を結合することで、感光剤の濃度むらを低減する方法を考案した。これにより、LWR を従来に比べて約  $1/3$  程度に低減でき、さらに露光感度を約 5 倍程度向上させた。考案した基材の側鎖に感光剤を結合する方式は  $20 \text{ nm}$  以降の EUV レジスト開発の主流になっている。

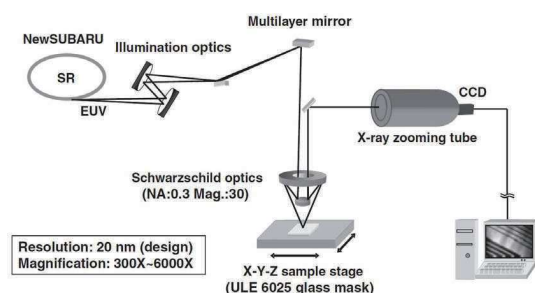


### 3.7 “Evaluation of extreme-ultraviolet lithography mask absorber pattern on multilayer phase defect using extreme-ultraviolet microscope”

K. Hamamoto, N. Sakaya, M. Hosoya, M. Kureishi, R. Ohkubo, T. Shoki, O. Nagarekawa, J. Kishimoto, T. Watanabe, and H. Kinoshita

J. Vac. Sci. Technol. B **27**, 1938-1942 (2009).

本論文は兵庫県立大学で開発した極端紫外線顕微鏡を用いた位相欠陥の吸収体パタンへの影響に関するものである。マスクに位相欠陥があると、吸収体パタンの線幅変化や、欠陥を生じる。この位相欠陥の影響を調べるために、各種サイズを有する位相欠陥を予めマスク基板に形成し、その上に吸収体パタンを吸収体のパタン間、吸収体の肩、吸収体の真下に配列させ、その影響を調べた。位相欠陥の製作は  $6025$  ガラス基板上に  $12 \text{ nm}$  高さの  $\text{CrN}$  を形成、その上に  $\text{Mo/Si}$  多層膜を形成した。この結果、吸収体パタン直下の位相欠陥は線幅変化や欠陥形成に影響がなく、吸収体パタンの肩に位置した位相欠陥は線幅の変化や吸収体間

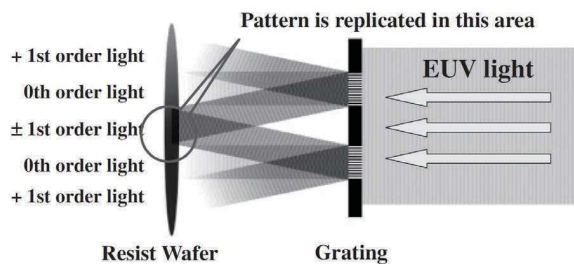


に欠陥を形成、吸収体間に位置した位相欠陥は吸収体が結合する結果を生じた。これらの成果は最近 Intel などが主張する、位相欠陥を吸収体で覆うことで欠陥ゼロ化を達成させる根拠となっている。

### 3.8 “Development of Extreme Ultraviolet Interference Lithography System”

Yasuyuki Fukushima, Naoki Sakagami, Teruhiko Kimura, Yoshito Kamaji, Takafumi, Iguchi, Yuya Yamaguchi, Masaki Tada, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, and Hiroo Kinoshita  
Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 06GD06 (2010).

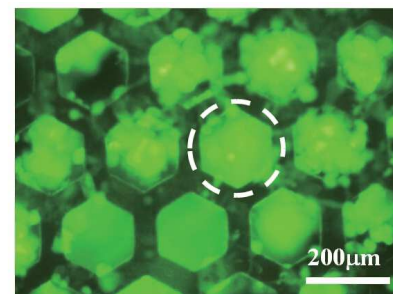
本論文は 20 nm 以下のパタン形成を可能にした EUV 光による二光束干渉露光系の開発に関する論文である。現在、20 nm 以下の EUV レジストの解像度および LWR の評価を定常的にできる露光装置は存在しない。そこで、これらの評価用に、EUV 光による二光束干渉露光装置の開発を進めた。光源にはニュースバル BL9 の 10.8 m 長の長尺アンジュレートを用いた。干渉露光方式では露光光学系を用いていないため、パタン形成では光学系の収差やフレア影響を受けない。このため、干渉露光法はレジスト材料そのものの性能評価を可能にし、レジスト材料開発には最も適した露光装置である。現状では 15 nm のパタン形成を確認しており、多くのレジストメーカーおよび材料メーカーが使用し、EUV レジストの評価を進めている。今後は sub 10 nm のパタン形成を可能とする装置開発を進める。



### 3.9 “High density cell culture using micro 3D structure”

Atsushi Kinoshita, Tomoya Omukai, Fusao Komada, and Yuichi Utsumi  
Journal of Japan Institute of Electronics packaging **13**, 200-203 (2010).

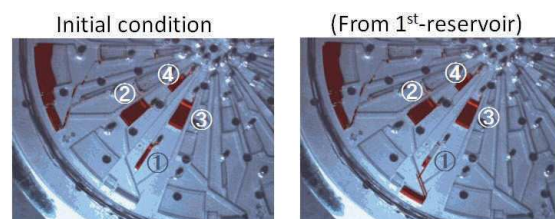
従来の細胞培養はデイスユ上での 2 次元空間で行っているため、培養効率に制限がありスフェロイド等の有用な立体構造の形成や立体的な分化を行うことは不可能である。放射光を用いて作製したマイクロレベルの 3 次元的な担体を用いて種々の細胞培養特性を調べた。その結果、HepG2 細胞の高密度培養において、貫通キャピラリ構造のマイクロ担体を用いることの有用性が明らかとなった。また、マイクロ担体を用いた連続式細胞培養リアクタへの応用の基礎検討を行った結果、最適流量 10 ml/h を得ることができた。



### 3.10 “Immunoassay System Using Three-dimensional Micro Fluid Network”

Saki Kondo, Tsukasa Azeta, Yoshiaki Ukita, Chiwa Kataoka, and Yuichi Utsumi  
IEEJ Transactions on Electronics, Information and Systems **130**, 1844-1816 (2010).

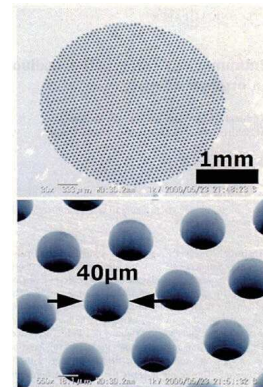
シンクロトロン放射光 (SR) を用いて作製した径数十ミクロンのキャピラリを 2000~3000 本集約した垂直単位化学操作型の免疫リアクターは、3 次元空間を用いて効率的な液体混合と送液の受動バルブ動作が可能な 3 次元マイクロ流体化学チップの要素部品である。これを縦型に積層した垂直リアクターを用いて、酵素免疫法による内分泌攪乱物質 (ノルフェネール) の高感度検出を行った。この結果、0.1ng/ml の高い検出感度が得られた。この感度は従来のバッチ式と比較して数十倍高く、本方式の 3 次元流体素子としての優位性を示す事ができた。



### 3.11 “Immunoassay using poly-tetrafluoroethylene microstructure in organic solvent”

Yoshiaki Ukita, Saki Kondo, Chiwa Kataoka, Masahiro Takeo, Seiji Negoro, and Yuichi Utsumi, *Microsystem Technologies* **16**, 1465-1470 (2010).

シンクロトロン放射光 (SR) で誘起される光蒸散プロセスを用いて作製したポリテトラフルオロエチレン (PTFE) マイクロ構造体を酵素免疫測定法に適用した。PTFE は耐熱性や化学的安定性、低誘電性に優れたデバイス材料として有望であるが、微細加工する有効な手段が無く、lab-on-a-chip への応用も試みられていなかった。SR にて作製した PTFE のマイクロキャピラリ構造体の表面に抗マウス IgG 抗体を固定化し、PTFE マイクロ構造体内で抗原抗体反応を行う事に成功し、0-100ng/ml の濃度範囲でマウス IgG の検出に成功した。また、ポリクロロビフェニールについても検討を行い、0.1-10ng/ml の範囲での検出に成功した。

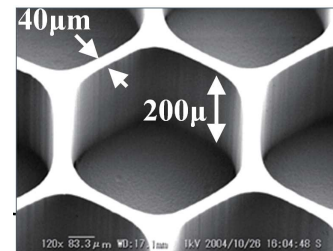


### 3.12 “Proposal of 3D Micro prototype Using Synchrotron Radiation and Application to Bio-Systems”

Yuichi Utsumi

*Service Robotics and Mechatronics* (Springer), 7-14 (2010).

シンクロトロン放射光 (SR) リソグラフィーとナノインプリンティング技術を用い、3次元マイクロプロトタイプングプロセスとして X 線マイクロ加工技術とモールドプロセスの開発を進め、3次元マイクロ流体プラットフォームを内分泌攪乱物質の高感度分析に応用する事に成功した。この結果、ドラスティックな検出感度の改善と、操作にかかる労力や技術要求度の低減、所用時間の短縮を行うことができた。

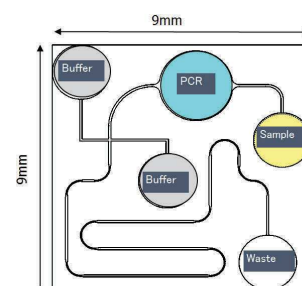


### 3.13 “Development of Multi-Analytes DNA Microchip by Using 3-D Nanoprototyping Fabrication Method”

Daisuke Fukuoka, Tomohiro Ikeda, Yuichi Utsumi

*Electrical Engineering in Japan*, **177**, 32-36, (2011).

放射光を用いた微細加工を用いて 9 6 穴タイタープレートフォーマットの DNA 鎖長解析チップを試作した。DNA 解析ユニットとしては 9mmx9mm の電気泳動構造を有し、チップ内にユニットを 9 6 個集積させたものであり、集積度は分野トップレベルである。さらに PCR 増幅の後に鎖長解析しうる複合機能を有している。性能評価の結果、1000bp のサンプル DNA を 190sec で解析することに成功した。解析の分解能は 20bp であり DNA の一次検査として十分な性能を有することを検証した。

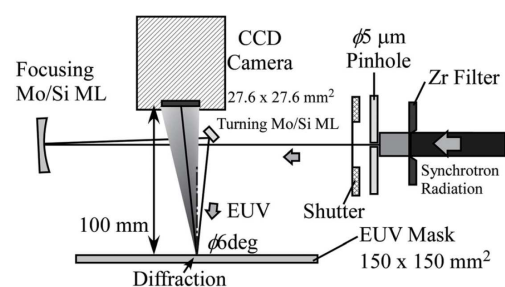


Optimized Design for DNA Analysis Unit

### 3.14 “Imaging of extreme-ultraviolet mask patterns using coherent EUV scatterometry microscope based on coherent diffraction imaging”

Tetsuo Harada, Masato Nakasuji, Teruhiko, Kimura, Takeo Watanabe, Hiroo Kinoshita, Yutaka Nagata  
*J. Vac. Sci. Technol. B* **29**, 06F503 (2011).

コヒーレント回折イメージング法を利用した EUV リソグラフィー用マスクの観察顕微鏡 (コヒーレントスキャトロメトリー顕微鏡、CSM) に関する論文である。CSM





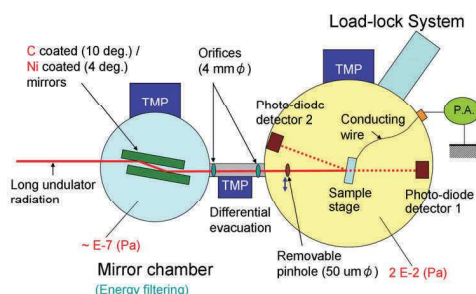
は観察パターンにコヒーレント光を照射し、回折画像から計算によりパターン像を再生する顕微鏡である。結像光学系が必要としない、シンプルな構成で高分解能が得られる。本論文では像再生アルゴリズムに「タイコグラフィ法」を採用し、十字やライン、吸収体欠陥など任意の形状のパターン観察に成功した。同時に実験室光源として、レーザー励起の高次高調波コヒーレント EUV 光源を開発している。本論文によりパターン観察が実証でき、CSM は産業利用可能な実用的な EUV マスク顕微鏡であるとの評価を得た。

### 3.15 "Inhibition of carbon growth and removal of carbon deposits on extreme ultraviolet lithography mirrors by extreme ultraviolet irradiation in the presence of water, oxygen, or oxygen/ozone mixtures"

M. Niibe, K. Koida, Y. Kakutani

J. Vac. Sci. Technol. B **29** 011030 (2011).

軟X線多層膜を応用する大きな技術分野として、極端紫外光リソグラフィ(EUVL)がある。その中で EUV 投影光学系の性能評価のため、露光波長を使った干渉計測法による At-wavelength 波面収差計測を、極端紫外線露光システム技術開発機構 (EUVA, キヤノン、ニコン) との共同研究として進めた。7 種類の各種干渉法を実験できる干渉計システム(EEI)を開発し、シュワルツシルト光学系の波面収差を 0.1 nmRMS を切る精度で計測することに成功した。またアンジュレータ光源を用いて、EUV 投影光学系のコンタミネーション防止機構を研究した。In situ XANES 法を用いた独自の表面分析装置を開発し、コンタミネーション反応が表面酸化と炭素膜堆積の拮抗する両反応の競合によって起こり、かつ抑制可能であることを明らかにした。

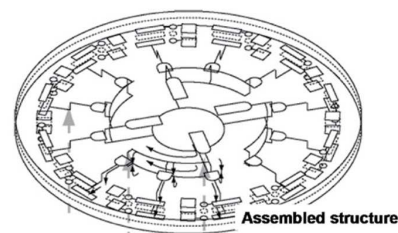


### 3.16 "Stacked centrifugal microfluidic device with three-dimensional microchannel networks and multifunctional capillary bundle structures for immunoassay"

Yoshiaki Ukita, Saki Kondo, Tsukasa Azeta, Masaki Ishizawa, Chiwa Kataoka, Masahiro Takeo, Yuichi Utsumi

Sensors and Actuators B: Chemical **165**, (2012).

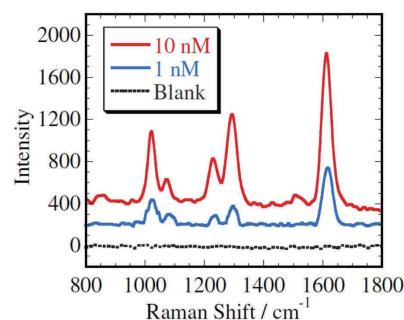
3次元微細流路からなる免疫測定用の遠心回転送液方式の Lab-on-a-CD を初めて実現し、微量環境汚染物質の検出に応用した。試作した Lab-on-a-CD は反応部を放射光リソグラフィで作製し酵素免疫法の競合法に対応した全ての単位化学操作が可能で、一度に10検体を同時測定可能である。PCBの検出に適用した結果、0.1ng/mlの高い感度を得た。また流路構造を最適化することにより、測定値のCVを10%以下に引き下げることに成功した。



### 3.17 "Optofluidic Devices with Surface Enhanced Raman Scattering Active Three-Dimensional Gold Nanostructure"

R. Takahashi, T. Fukuoka, Y. Utsumi and A. Yamaguchi  
Japanese Journal of Applied Physics **52**, 06GK12 (2013).

ポイント・オブ・ケア・テスト(POCT)のためのマイクロ流路チップは、医療関係分野だけではなく患者からの要望もあり、大変注目されている。本研究では、POCTのためのセンシング機能を流路チップ内に搭載した。センシングとして、単分子検出が可能で



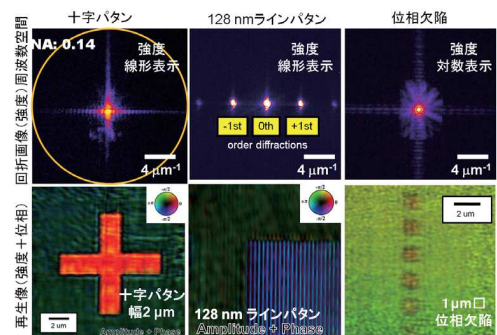


ある表面増強ラマン効果を用いるため、マイクロ流路内に金ナノ粒子による3次元構造を創製した。金3次元構造は、金ナノ粒子とポリスチレン粒子を混合し、構造を形成した後、ポリスチレンのみを除去するという手法を開発し、創製した。本実験では、4,4'-bipyridine を 1nM 以下で連続的に検出することに成功した。

### 3.18 “Phase Imaging of Extreme-Ultraviolet Mask using Coherent Extreme-Ultraviolet Scatterometry Microscope”

Tetsuo Harada, Masato Nakasuji, Yutaka Nagata, Takeo Watanabe, Hiroo Kinoshita  
Jpn. J. Appl. Phys. 52, 06GB02 (2013).

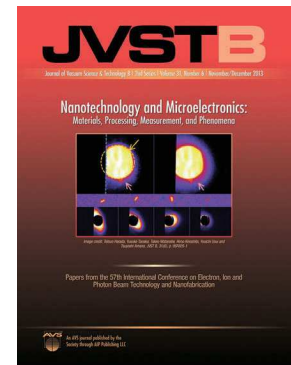
コヒーレントスキャトロメトリー顕微鏡 (CSM) によるパタンの強度と位相観察に関する論文である。リソグラフィーにおいてマスクの位相は、位相シフトマスクによる解像度向上など、非常に重要なパラメータである。しかし、EUV リソグラフィーでは干渉計の構築が困難なこともあり、マスクにおける位相はほとんど測定されてなかった。本論文において、CSM により強度と位相を同時に測定可能であることを実験により示した。吸収体の位相シフト量およびシャドウイングによる位相変化などを初めて可視化した。特に、EUV リソグラフィー特有の課題である位相欠陥を位相分布として直接可視化できたことは大きな成果である。今後、EUV においても究極の解像度を追求する場合、マスクの位相制御と観察技術の開発は必須である。CSM は位相観察顕微鏡として、この期待に応えることができる。



### 3.19 “Phase defect characterization on an extreme-ultraviolet blank mask using micro coherent extreme-ultraviolet scatterometry microscope”

Tetsuo Harada, Yusuke Tanaka, Takeo Watanabe, Hiroo Kinoshita, Youichi Usui and Tsuyoshi Amano  
J. Vac. Sci. Technol. B 31, 06F605, (2013).

本論文は、微小な位相欠陥を観察するための、集光型のコヒーレントスキャトロメトリー顕微鏡 (マイクロ CSM) に関するものである。CSM を用いた位相観察技術が評価され、国家プロジェクトとして本顕微鏡の研究を委託された。コヒーレント EUV の集光にはゾンプレートを採用しており、200 nm の光の大きさに集光している。これにより、大幅に信号強度が改善し、最小で 25 nm 幅、深さ 1 nm の位相欠陥まで検出できた。現在、要求されている位相欠陥サイズ幅 50 nm 以下で深さ 1 nm を十分満たすことができた。現在は、微小位相欠陥を強度・位相像として観察できている。回折による位相欠陥評価技術ということで非常に注目を集め、マイクロ CSM の回折画像が掲載雑誌”Journal of Vacuum Science Technology B”の表紙を飾った。

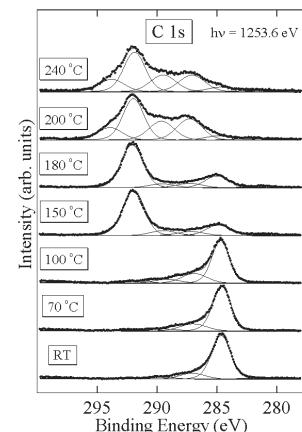


## <4. 放射光分析>

### 4.1 “Temperature effect on the chemical composition of a polytetrafluoroethylene surface under the irradiation of synchrotron radiation by means of the x-ray photoelectron spectroscopy”

Y. Haruyama, Y. Kato, K. Kanda, S. Matsui, T. Ideta, and H. Ishigaki  
Radiation Physics and Chemistry 75, 479-484 (2006).

放射光を照射したポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の表面組成および化学成分の基板温度依存性を X 線光電子分光により調べた。室温で放射光



を照射した PTFE は、炭素リッチな表面になったが、基板温度を 150°C 以上にして放射光を照射した場合フッ素成分が大きく増加することを明らかにした。室温では C-C 成分が顕著であったが、基板温度を 150°C 以上に増加させると CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, C-CF 成分が出現した。この違いは PTFE の  $\alpha$  緩和に起因する可能性を議論した。

#### 4.2 “Electronic and geometric structures of the Au-Si(100) surface observed by photoemission spectroscopy and LEED”

Y. Haruyama, K. Kanda, and S. Matsui

J. Electron Spectrosc. Related Phenom 156-158, 463-466, (2007)

Au-Si(100)表面の電子状態および表面構造を光電子分光法および低速電子線回折により調べた。Si(100)表面に Au を蒸着した後加熱を行うと加熱温度 250°C、630°C、750°C の時に 1×1, c(8×2), 5×3.2 構造がそれぞれ観測された。Si 2p、Au 4f 内殻光電子分光スペクトルの解析により幾つかの異なる Au-Si 相互作用が存在することが示された。また、1×1, c(8×2), 5×3.2 構造において Si 2p と Au 4f の強度比がほとんど変化しないことを明らかにした。

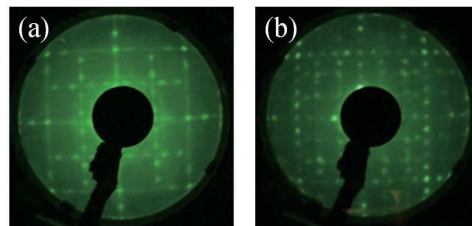


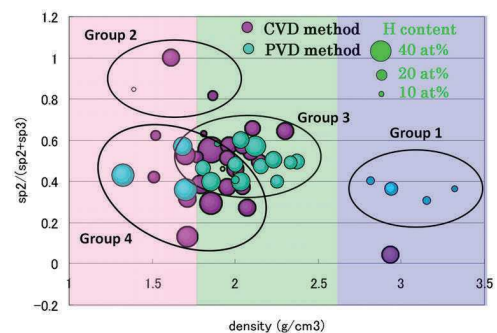
Fig. 1. LEED patterns of 10 ML Au-deposited Si(100) surface after annealing (a) at 630°C and (b) 750°C. The incident electron energies of (a) and (b) used were 57 and 68 eV, respectively.

#### 4.3 “Comprehensive classification of DLC films formed by various methods using NEXAFS measurement”

Akihiko Saikubo, Noriko Yamada, Kazuhiro Kanda, Shinji Matsui, Tsuneo Suzuki, Koichi Niihara, and Hidetoshi Saitoh

Diamond & Related Materials 17, 1743-1745 (2008).

日本国内で生産・市販されている 55 種類の DLC 膜について、炭素原子 K 端の X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) スペクトルを測定して、膜中の炭素原子の  $sp^2$  混成と  $sp^3$  混成を持つ原子の割合、 $sp^2/(sp^2+sp^3)$  比を決定した。加えて静電加速器を用いて弾性反跳分析法 (ERDA) を測定し、膜中の水素含有率を決定した。DLC 膜はアモルファス膜であるにも関わらず、測定した 55 種 DLC 膜の  $sp^2/(sp^2+sp^3)$  比と水素含有率の分布は不連続であることが見いだされ、4つのグループに大別できることが明らかとなった。本研究結果が ISO 規格に関する日本案の骨子となった。

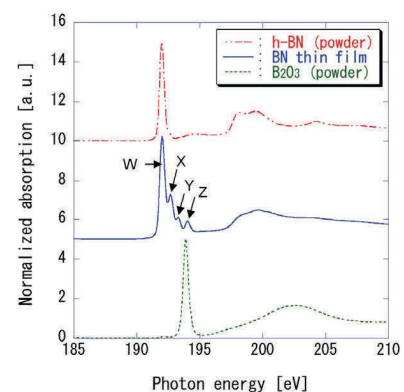


#### 4.4 “Identification of B-K NEXAFS peaks of boron nitride thin film prepared by sputtering deposition”

Masahito Niibe, Kazuyoshi Miyamoto, Tohru Mitamura, Kozo Mochiji

J. Vac. Sci. Technol. A 28, 1157-1160 (2010).

ニュースバル BL09 分光器が高いエネルギー分解能を持つこと、および物質研究に有用であることから、2006 年頃より各種産業用材料の軟 X 線分光法を用いた評価を始めた。対象材料は、硬質 BN 薄膜、DLC、炭素ナノチューブおよびグラフェン、窒化ガリウム系半導体、TiO<sub>2</sub> 系光触媒等と多岐に渡る。ここで特筆すべき成果をひとつ挙げると、BN 薄膜の B-K 吸収に現れる特徴的な 4 本の  $\pi^*$  ピー



クについて、1996 年以來、N 空孔欠陥というピーク同定が定説であった。これに対して筆者らは N-K ~O-K に渡る連続した吸収測定および第一原理計算を行い、これらのピークが N 原子を O 原子で置換した置換型欠陥に由来することを明らかにした。

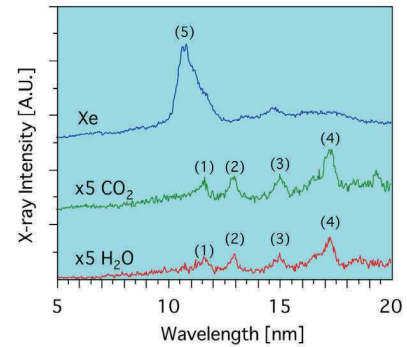
## <5. その他>

### 5.1 “X-ray generation in cryogenic targets irradiated by 1 $\mu$ m pulse laser”

Atushi Shimoura, Sho Amano, Shuji Miyamoto, and Takayasu Mochizuki

Applied Physics Letters, **72**, 164-166 (1998).

Xe, H<sub>2</sub>O 及び CO<sub>2</sub> のクライオターゲットからのレーザープラズマ X 線スペクトルを測定し、波長 10-13nm の領域での X 線変換効率を報告。Xe ターゲットは他のターゲットより 10 倍以上効率がよく、ピーク波長は 10.8 nm であることなどを初めて明らかにした。

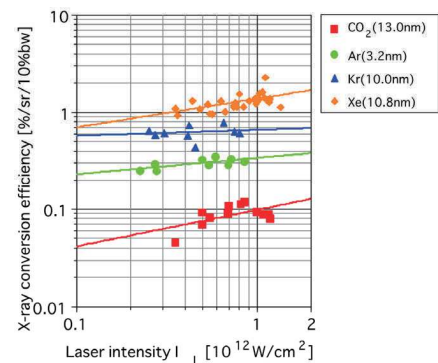


### 5.2 “Laser plasma x-ray source by cryogenic target and high-rep rate slab YAG laser (Invited Paper)”

Takayasu Mochizuki

Proc.of SPIE **3886**, 306-319 (2000).

回転ドラム式固体キセノターゲット連続供給装置を開発し、これに高繰返し(320Hz)高平均出力(最大235W)のパルスYAGスラブレザー光を照射して、固体キセノターゲットプラズマからワットレベルの軟X線の連続発生に初めて成功した。大型のニュースバル放射光装置が応用研究に利用され、実用化の道を研究するのに有効な光源であるのに対し、本光源はその研究成果を産業にて実用するうえで必要な小型の生産用軟X線源として期待できる。



### 5.3 “Three-Dimensional Nanostructure Fabrication by Focused-Ion-Beam Chemical Vapor Deposition”

Shinji Matsui, Takashi Kaito, Jun-ichi Fujita, Masanori Komuro, Kazuhiro Kanda, and Yuichi Haruyama

J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 3181-3184 (2000).

集束イオンビーム励起表面反応を利用した3次元構造作製を提案・実証した最初の論文である。フェナントレン(C14H10)ガス雰囲気中で、加速電圧 30 kV、ビーム径 5nm のGa集束イオンビームを2次元走査発振器によって回転描画することにより、直径 2.7 $\mu$ m、高さ 12 $\mu$ mの世界最小のワイングラスを作製した。



Nano-Wine Glass

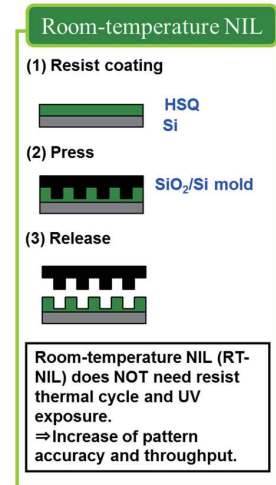
External diameter: 2.75  $\mu$ m Height: 12  $\mu$ m

#### 5.4 “Room temperature replication in spin on glass by nanoimprint technology”

S. Matsui, Y. Igaku, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H. Namatsu, M. Komuro, H. Hiroshima

J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 2801-2805 (2001).

ナノインプリント技術には、熱可塑性樹脂を柔らかくなるガラス転移より 10-20°C 程度高い温度まで加熱して、モールドを樹脂に 10MPa 程度で加圧し、パターン転写を行う「熱ナノインプリント」と石英等の透明モールドを光硬化樹脂に 0.1MPa 程度の圧力で押しながら紫外線照射することにより樹脂を硬化させパターン転写を行う「光ナノインプリント」の 2 種類がある。本論文は、HSQ を転写材料として用いることにより、空気中の水分と反応（加水分解とそれに続く縮合反応）により室温で硬化する「室温ナノインプリント」の提案・実証を行った最初の論文である。

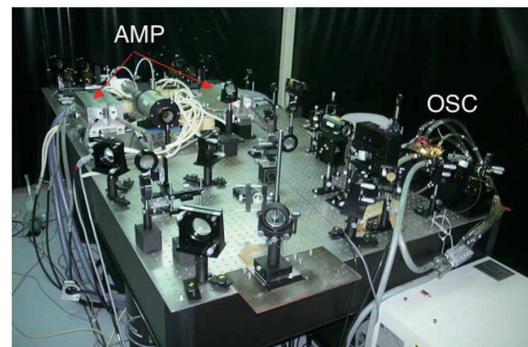


#### 5.5 “High average and high peak brightness slab laser”

Sho Amano and Takayasu Mochizuki

IEEE J. Quantum Electron **37**, 293-303 (2001).

固体レーザーでは一般に、平均出力が増せば媒質の熱の影響からビーム品質が悪くなり輝度が低下する。これに対し我々は、半導体レーザー励起ロッドレーザー発振器とフラッシュランプ励起スラブ増幅器、及び位相共役鏡からなる Nd:YAG MOPA レーザーシステムを開発して高平均・高ピーク輝度を達成した。このシステムは、パルス繰り返し数 320Hz で平均出力 235W、パルス幅 24ns でピークパワー 30MW を M2 = 1.5 の高ビーム品質で達成した。即ち、平均輝度  $7 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup>·sr とピーク輝度  $1 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>·sr を同時に達成する事に成功した。

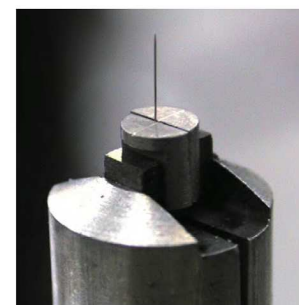


#### 5.6 "Enhanced Quantum Efficiency of Photocathode under High Electric Field"

T.Inoue, S.Miyamoto, S.Amano, M.Yatsuzuka and T.Mochizuki

Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 7402-7406 (2002).

光電子銃による高輝度電子源開発において、ユニークなニードル光陰極の手法を提案し、その特性を実験的に調べた報告。陰極に先端が  $\mu\text{m}$  程度のタングステンなどのニードルを用い、RF 電子銃などの高電界中に置くことで、陰極表面の電界集中を利用して、表面電位を変化させ、光電子放出効率を高くする手法である。これによりニードル高輝度電子銃の可能性を示した。



ニードル光陰極

#### 5.7 “Development of Three-Dimensional Pattern-Generating system for Focused-Ion-beam Chemical Vapor Deposition”

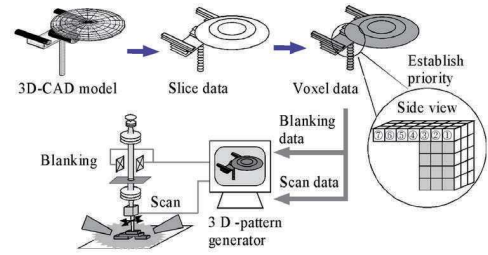
T. Hoshino, K. Watanabe, R. Kometani, T. Morita, K. Kanda, Y. Haruyama, T. Kaito, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai and S. Matsui

J. Vac. Sci. Technol., B **21**, 2732-2736 (2003).

集束イオンビーム励起表面反応による立体ナノ構造形成において、従来は発信器による 2 次元走査に



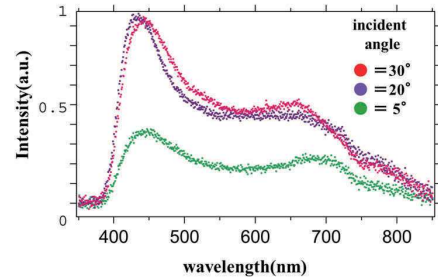
よって、対称性のある3次元ナノ造形物作製を行っていた。任意の3次元ナノ造形を実現するために、3次元ナノ造形描画システムを開発し、その性能評価を行った。「スタートレック」等の非対象3次元ナノ造形物を試作し、開発した3次元ナノ造形描画システムの有効性を示した。



### 5.8 “Brilliant blue observation from a Morpho-butterfly-scale quasi-structure”

K. Watanabe T. Hoshino, K. Kanda, Y. Haruyama and S. Matsui  
Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L48-50 (2005).

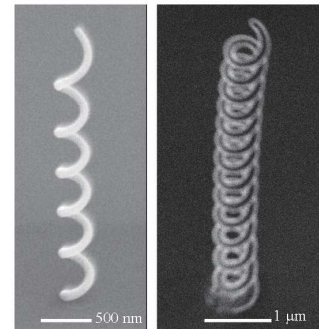
モルフォ蝶はどの角度から見てもモルフォブルーと呼ばれる美しい青の色をしている。鱗粉構造は、ピッチ  $0.2\mu\text{m}$  の棚上構造をしており、この構造がモルフォブルーを作り出している。集束イオンビーム励起表面反応により、モルフォ蝶の一つの鱗粉構造を作製し、光学的評価を行った。その結果、実際のモルフォブルーと同じ光学特性が得られ、モルフォブルーが一つの鱗粉構造に起因していることを、実験および理論の両面から世界で初めて実証した。



### 5.9 ”Mechanical characteristics of Diamond-like-Carbon Nano-Springs Fabricated by Focused-Ion-Beam Chemical Vapor Deposition”

K. Nakamatsu, M. Nagase, J. Igaki, H. Namatsu, and S. Matsui  
Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L1228-1230 (2005).

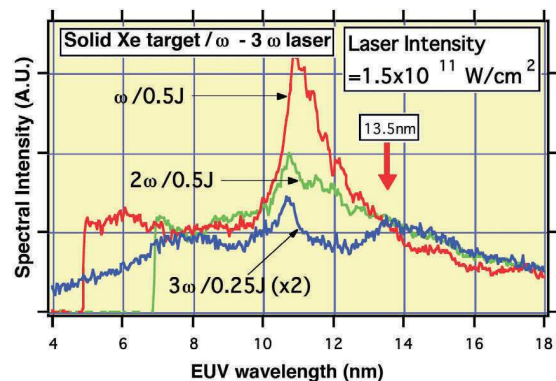
集束イオンビーム励起プロセスで、フェナントレン( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ )ガスソースを用いて直径  $1\mu\text{m}$ 、線幅  $80\text{nm}$  のダイヤモンドライクカーボンの微細スプリングを作製した。その場観察によるスプリング定数の測定から、通常の直径  $\text{mm}\sim\text{cm}$  サイズの鋼のスプリングとスプリング特性が同じ程度であることを明らかにした。



### 5.10 ”Laser wavelength and spot diameter dependence of EUV conversion efficiency in $\omega$ , $2\omega$ , and $3\omega$ - Nd:YAG laser-produced plasmas”

S.Miyamoto, A.Shimoura, S.Amano, K.Fukugaki, H.Kinugasa, T.Inoue, and T.Mochizuki  
Appl. Phys. Lett. **86**, 261502-1-3 (2005).

レーザプラズマを用いた極端紫外線(EUV)源の開発研究を、ネオジウムレーザーと固化キセノターゲットを用いて行なった研究結果の報告。レーザ波長を非線形光学結晶で変えることにより、EUV発生効率とその最適条件がどのように変化するかを、実験的に調べ、キセノターゲットを用いた、EUV光源開発の指針を与えた。

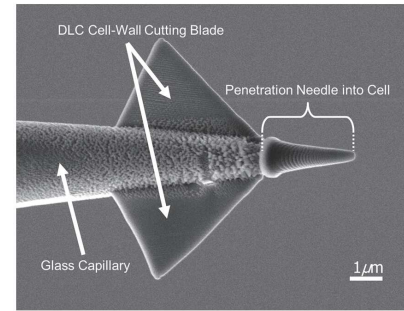


### 5.11 “Cell wall cutting tool and nano-net fabrication by FIB-CVD for subcellular operations and analysis”

R. Kometani, R. Funabiki, T. Hoshino, K. Kanda, Y. Haruyama, T. Kaito, J. Fujita, Y. Ochiai, and S. Matsui,

Microelectronic Engineering **83**, 1642-1645 (2006).

集束イオンビーム励起反応を利用した立体ナノ構造形成技術により、植物細胞壁に穴をあけると同時に細胞内にある葉緑体を捕獲するバイオナノツールを開発した。バイオナノツールは、ガラスキャピラリーの先端(先端径:  $1\ \mu\text{m}$ )に、フェナントレン( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ )ソースガスにより、ダイヤモンドライクカーボンを堆積することにより作製した。実験により、正常動作を確認した。



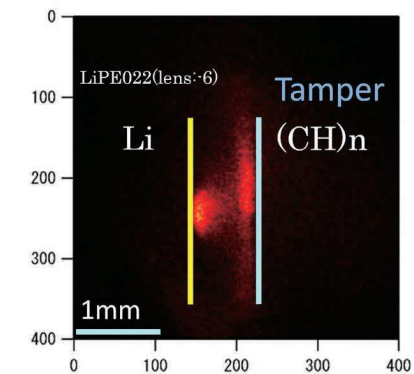
### 5.12 “Extreme ultraviolet source using a forced recombination process in lithium plasma generated by a pulsed laser”

Akihisa Nagano, Takahiro Inoue, Petru-Edward Nica, Sho Amano, Shuji Miyamoto, and Takayasu Mochizuki

Applied. Physics Letters **90**, 151502-1-3 (2007).

13.5 nm 帯に発光線を持つリチウム(Li)を用いたレーザープラズマ EUV 光源の高効率化を目的とし、強制再結合方式光源を初めて提案し、実験的に調べた。Li からの 13.5 nm EUV 放射は励起  $\text{Li}^{2+}$  イオンからの線放射(1s-2p Lyman  $\alpha$  線)に由来する。一方で、Li はレーザー照射により簡単に完全電離され、それらのイオンは EUV を放射する前に大きく拡散してしまう。そこで、拡散する Li プラズマをターゲット近傍に設けた物理的な壁で受け止め、完全電離して生成された  $\text{Li}^{3+}$  イオンを EUV 放射に寄与する  $\text{Li}^{2+}$  へ強制的に変換させるターゲット方式を考案した。同じレーザー照射条件で比較した場合、壁を用いることで、EUV 発光時間の延長が確認され、レーザー-EUV 変換効率も最大で約 2 倍改善されることも明らかとなった。

EUV 光源の高効率化を目的とし、

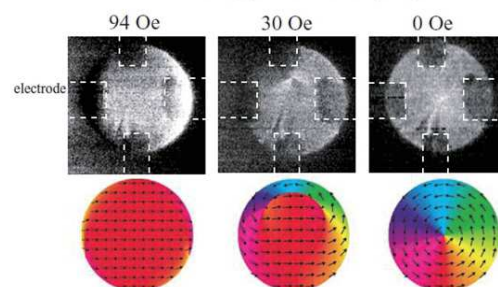


### 5.13 “Current manipulation of a vortex confined in a micron-sized $\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{81}$ disk”

A. Yamaguchi, K. Motoi, H. Miyajima, A. Hirohata, T. Yamaoka, T. Uchiyama and Y. Utsumi

Applied Physics Letters **95**, 122506-(1-3) (2009).

特異なスピン構造を有する磁気渦の動的挙動とスピン角運動量移行の関係が注目されている。本研究では、ソフトな磁気材料である  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  合金を直径  $6\ \mu\text{m}$ 、厚み  $30\text{nm}$  の円盤形状に半導体微細加工技術を用いて  $\text{MgO}$  基板上に作製した。磁気円盤に高周波導入用の電極ならびにホール効果測定用電極を接続し、室温で高周波磁気応答測定を行った。その結果、高周波励起(10MHz~120MHz)による磁気渦の巡回挙動を電氣的に検出することに成功した。さらに、直流電流を高周波信号に重畳すると、直流電流によって共鳴周波数が変化することが分かった。この共鳴周波数の変化は直流電流印加によるエルステッド磁場とスピン角運動量移行による渦巡回中心の遷移によるものと考えられる。

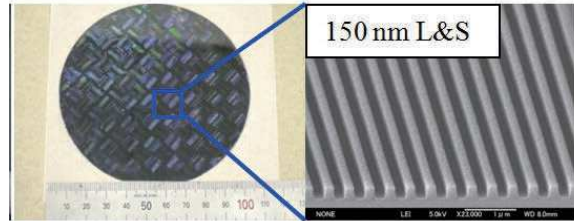


### 5.14 “Room temperature nanoimprinting using spin-coated hydrogen silsesquioxane with high boiling point solvent”

Yuji Kang, Makoto Okada, Shinya Omoto, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, and Shinji Matsui

J. Vac. Sci. Technol. B **29**, 06FC03 (2011).

HSQを転写材料として用いる室温ナノインプリントには、Si等のハードモールドを用いる方法とPDMSを用いたソフトモールドの2種類がある。ソフトモールドであるPDMSは溶媒吸収性を有しているために、HSQをスピン塗布してPDMSモールドを押し付けることにより、溶媒が吸収され、HSQが空気中の水分と反応して、加水分解、縮合反応により硬化し、HSQへのパターン転写が可能となる。沸点の低い溶媒を使用するとパターン転写後の残膜が厚くなる。この問題を解決するために、高沸点溶媒を用いることにより、残膜厚が少ない室温ナノインプリントを実現した。



### 5.15 “Adhesion and frictional force measurements employing scanning probe microscopy in a pentafluoropropane gas atmosphere”

Makoto Okada, Masayuki Iwasa, Hiroshi Hiroshima, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, and Shinji Matsui

J. Vac. Sci. Technol. B **30**, 011601 (2012).

凝縮性ガスである1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(PFP)ガス雰囲気で行うとバブル欠陥が劇的に減少し、かつモールド引き離し時の離型力も低下することが(独)産業技術総合研究所の廣島博士らによって報告されている。そこで局所領域においてPFPガスが離型力に与える影響を走査型プローブ顕微鏡(SPM)による付着力、摩擦力測定によって評価した。測定の結果、SPMチャンバー内のPFPガス量が増えるにつれて局所領域においても付着力、摩擦力ともに低下することが分かった。また、基板温度を変えると付着力の低下量が小さくなることが分かった。

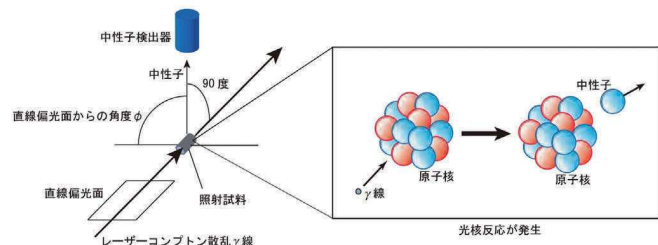
### 5.16 “Neutron angular distribution in $(\gamma, n)$ reactions with linearly polarized $\gamma$ -ray beam generated by laser Compton scattering,”

K. Horikawa, S. Miyamoto, T. Mochizuki, S. Amano, D. Li, K. Imsakaki, Y. Izawa, K. Ogata, S. Chiba, T. Hayakawa

Physics Letters B **737**, 109-113 (2014).

高エネルギーのガンマ線が原子核に入射すると光核反応が発生し中性子が放出される。直線偏光したガンマ線が入射した場合、放出された中性子は角度によって強度が異なり、その強度は  $I=a+b \cdot \sin(2\phi)$

( $\phi$ は直線偏光面からの角度)という非常に簡単な式になることが1957年に理論的に予言されていた。しかし、高輝度の直線偏光ガンマ線を生産させる装置が存在しなかったため、この理論は実証されていなかった。ニューバル放射光で発生した直線偏光ガンマ線を金、銅、ヨウ化ナトリウムの物質にそれぞれ別に照射し、そこから放出される中性子の強度を計測した。その結果、3種類の物質において、中性子の角度に対する強度が、 $I=a+b \cdot \sin(2\phi)$ になることが判明し、理論的予言が正しいことが証明された。



### 5.17 "Molecular orientation of a photoreactive liquid crystalline polymer induced by thermal nanoimprinting and graphoepitaxy"

Makoto Okada, Risa Hosoda, Mizuho Kondo, Yuichi Haruyama, Tomoyuki Sasaki, Hiroshi Ono, Nobuhiro Kawatsuki, and Shinji Matsui

Microelectron. Eng. **123**, 159-162 (2014).

光反応性高分子液晶であるP6CAMに対して熱ナノインプリントとグラフォエピタキシーを行い、これ



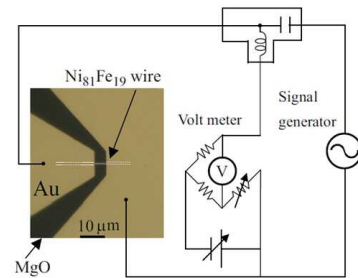
らプロセスによって誘起される分子配向について比較評価を行った。分子配向評価方法として直線偏光による回折効率測定を適用した。測定の結果、両プロセスともラインに対して平行に分子配向が起こるが、熱ナノインプリントの方がグラフォエピタキシーに比べ P6CAM 分子配向を強く誘起することが確認された。さらに P6CAM の場合、ナノインプリント圧力と温度は分子配向に影響を与えないことが分かった。

### 5.18 "Molecular orientation of a photoreactive liquid crystalline polymer induced by thermal nanoimprinting and graphoepitaxy "

A. Yamaguchi, K. Motoi, H. Miyajima and Y. Utsumi

"Broadband noise spectroscopy of a nano-scale magnetic wire", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **364**, 34-38 (2014).

ナノ磁性体は、不揮発性磁気メモリやマイクロ波発振素子に搭載されようとしている。一方で、サイズが小さくなることから、環境からの熱揺らぎによる誤作動が懸念されている。本研究では、熱揺らぎや外的要因によるノイズ発生の機構を単層ナノ磁性体において測定し、その主たる原因を特定する手法を提案した。微細加工によって、MgO 基板上に作製した  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  細線に直流電流と高周波信号を重畳して、強磁性共鳴信号を取得することで、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  細線に発現するノイズが強磁性共鳴に重畳して熱揺らぎから発現していることを明らかにした。



### 5.19 "Surface-enhanced Raman Spectroscopy Using a Coffee-ring-type Three-dimensional Silver Nanostructure"

R. Hara, R. Takahashi, T. Fukuoka, Y. Utsumi and A. Yamaguchi

*RSC Advanced* **5**, 1378-1384 (2015).

表面増強ラマン効果を容易に顕在化する構造が要望されている。本研究では、銀ナノ粒子とポリスチレン粒子を混合しても、3次元ナノ構造が形成できることを示した。銀ナノ粒子とポリスチレン粒子が重なっていく機構を移流集積と DVLO 理論から定性的に説明できることを示した。さらに、NaCl 水溶液を添加することで表面増強ラマン信号が増幅される (Chloride Activation) 現象が、3次元ナノ構造体でも起きることを示した。NaCl 水溶液の添加前後で、銀 3次元ナノ構造の電子顕微鏡観察を行った。その結果、銀ナノ粒子が NaCl 水溶液添加後に、再結晶化し、粒子径が増大していることが分かった。よって、Chloride Activation は、粒子サイズ変化による励起波長遷移によって生じていると考えられる。

