中型放射光施設ニュースバルとその産業応用

椿 野 晴 繁*

* 姫路工業大学 大学院工学研究科 物質系工学専攻 (同大学産業科学技術研究所前所長)

Medium Synchrotron Radiation Facility, NewSUBARU and Its Industrial Applications

Harushige Tsubakino*

* Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Himeji Institute of Technology
(Previous Director of Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, Himeji Institute of Technology)

Medium scale synchrotron radiation facility, NewSUBARU (1.5 GeV), whose energy levels are much less than SPring-8 (8 GeV), is introduced including storage ring (circumference is 119 m) and several beamlines. Synchrotron radiation light between soft X-ray and ultraviolet light is NewSUBARU's favorite one. Examples for industry applications performed by beamlines of NewSUBARU, lithography, new materials production and so on, are also shown

Key words : NewSUBARU, soft X-ray, ultraviolet light, application, extreme ultraviolet lithography (EUVL), EUV microscope, surface modification, LIGA

1. はじめに

光速に近い速度に加速された電子が磁場を横切り、軌道の偏向を受けるときに放射される電磁波を、シンクロトロン放射光または単に放射光 (Synchrotron Radiation: SR) と呼んでいる^{1),2)} (図1)。SRは、(1) 指向性が極めてよく、(2) 輝度が従来のX線源に比べ10桁以上高く、(3) 赤外線からX線域の種々な波長の光、(4) 挿入光源により単色光、(5) 直線偏光など偏向度を制御した光、(6) パルス波の光が得られるなど、従来のX線源になかった特徴を備えている。

1947年にアメリカ合衆国GE社のElderらによって、70 MeVシンクロトロンで初めてSRが観測された。我が国では、1975年の東大物性研におけるSOR-RINGの開始が、初めての本格的放射光とされている。最近、偏向電磁石を用いた第2世代の光源から、アンジュレーター、ウイグラーなどの挿入光源を駆使した第3世代のSRへ進んできていて、世界的な大型放射光設備である、(1) ヨーロッパ12カ国連合のESRF (蓄積エネルギー: 6 GeV)、(2) アメリカ合衆国アルゴンヌのAPS (7 GeV)、(3) 播磨科学公園都市のSPring-8 (8 GeV) が注目されている。それらはいずれも、エネルギーの極めて高いSRを発生し、それを用いた研究もすでに進められている。

それに対し、エネルギーのもっと低い光、むしろ軟X線域から紫外線域のSRを得意とする中型または小型放射光施設が日本にも多数建設され、稼働している (表1)。SPring-8のSRとはエネルギーの違う最新のニュースバルを例にしてその産業応用を紹介しよう。

2. 姫路工業大学の中型放射光施設「ニュースバル」

姫工大附置研の高度産業科学技術研究所 (高度研) から約2 km離れた位置にSPring-8があり、それに隣接し

図1 電磁波の種類とエネルギー

表1 日本における主な放射光施設

年	施設	蓄積エネルギー (GeV)	リング周長 (m)
1975	東京大学物性研究所 (SOR-RING)	0.38	25
1981	産業技術総合研究所 (TERAS)	0.8	
1982	高エネルギー加速器研究機構 (PF)	2.5	187
1984	分子科学研究所 (UV-SOR)	0.6	53.2
1996	立命館大学 (RITS-SR)	0.575	3.14
1997	原研・理研、播磨科学公園都市 (SPring-8)	8	1430
1998	広島工業大学 (HIROS)	0.7	21.95
1999	姫路工業大学 (NewSUBARU)	1.5	119
	佐賀県 (建設中)	1.4	75.6

図2 SPring-8とニュースバルの施設配置図

て「ニュースバル」SR設備がある(図2)。それらはいずれも播磨科学公園都市にある。ニュースバルは、理化学研究所、日本原子力研究所、(財)高輝度光科学研究センター(JASRI)の協力の下に、1997年から建設が始まった1.5 GeVの蓄積エネルギーの中型放射光設備である。SPRING-8の線型加速器(Linac: 1 GeV)が、SPRING-8の蓄積リングに入射するあいだにニュースバルへの入射器として稼働している。2000年のニュースバル施設検査の合格をえて、やっと最近、蓄積リングの真空度も高まり、蓄積リングの光寿命も15 h (100 mA)に達して本格利用が始まった。ニュースバルのリング周長は119 mで、SPRING-8のそれ(1436 m)より遙かに短い。図3に示すように、SPRING-8の放射光が硬X線を主体にしているのに対し、ニュースバルはさらに波長の長い真空紫外から軟X線領域の放射光を得意とし、波長域の点でSPRING-8と相補的に使用できるようになっている。

高良²⁾によってまとめられたSRと物質の相互作用、研究手法と得られる情報(表2)によると、硬X線域と軟X線域での情報に大きな違いがあることが分かる。真空紫外、軟X線領域のSRは、通常およそ10~4000 eV 辺りのエネルギーの光であるので、この領域の光は物質との相互作用が大きく、原子や分子の励起や反応性に富み、物質の創製や加工に有効であることが示される。ニュースバルも、それらに重点を置き、縮小投影露光、超微細加工、微小部品加工技術や新材料創製およびその評価技術の開発などを主目的としてビームラインが計画・設置されている。

ニュースバルの蓄積リングは、レーストラック型で6カ所の逆方向偏向電磁石を有し、挿入光源として長尺および短尺の2つのアンジュレータと光クライトロンを設け、さらに超伝導ウイグラーの設置も予定している(図4)。現在は、8本のビームラインが稼働しており、今年度中にさらに1本増設する予定である。なお、将来のビームライン設置の拡張も可能になるように設計されている。

このニュースバルは、高度研の5つの研究分野(講座)と企業からの寄付講座の計6つの研究分野所属のスタッフが、運転または利用をしている(表3)。高度研は光科学技術を中心とした先端科学技術の研究を推進するとともに、民間企業との共同研究により新産業技術基盤の創出を

はかり、産業支援することを目的に1994年に設立された。ニュースバルも産業应用到最重点をおいたSRとして設計されており、現在の各ビームラインの使用目的および各仕様を表4にまとめて示す。2003年中には、さらにNo.2にLIGA応用ラインが建設される。

3. ニュースバルのSR応用例

ニュースバルの本格利用が極最近であるので、まだ、腐食・防食に関する研究は固まっていなかったが、リングの調整期間中および極最近での実験例を紹介する。それら

図3 SPRING-8とニュースバルのSRの比較

表2 放射光と物質との相互作用、研究手段と得られる情報

波長 (nm) エネルギー (eV)	0.01 12.4k	0.1 12.4k	1 12.4k	10 124	100 12.4
光電吸収 (分光)	吸収, 反射, 蛍光 (放出) ----- 電子状態, 原子配位 ----- 光電子, 2次電子 (放出)				
散乱	コンプトン, ラマン, プラズモン散乱 電子の運動量分布 熱散漫散乱 格子振動				
非弾性					
弾性	構造解析 { 原子, 分子の配列 (表面, 1次, 2次元) } トポグラフィー 相転移, 磁区構造 X線工芸 (干渉計, ホログラフィ) 格子欠陥, 結晶の安全性 核ブラッグ散乱 (メスパウアー効果) 原子スケールの変位				
イメージング	マイクロスコピー 生体・材料研究 CT (断層法) 材料検査 アンジオグラフィ 医療診断				
プロセス (効果)	{ 放射線効果 (点欠陥生成) 光化学反応 分解, 重合, 表面加工処理 (LIGA) マイクロリソグラフィ 超微細加工 低温固相成長 結晶成長 生体損傷 (分子レベル) (細胞レベル) 生体 (蛋白質) 照射効果				

←-----→
SPRING-8 ニュースバル

図4 ニュースパルのリングとビームライン

表3 高度産業科学技術研究所の研究分野と担当教授

★光量子科学技術大部門	
光科学技術分野	安東愛之輔
電磁加速工学分野	望月 孝晏
ビーム利用技術分野	木下 博雄
イオンビーム工学分野 (寄付講座)	山田 公
★光応用・先端技術大部門	
新素材開発分野	松井 真二
マイクロシステム応用工学	服部 正
バイオメディカル分野 (設置予定)	
客員部門 (設置予定)	

はいずれも産官学の共同利用の例でもある。

3.1 縮小投影露光技術 (EUVL)

高速演算子や大容量の記憶素子の縮小化にはパターンの微細化が必須である。現在、3年に約4倍のペースで高集積化が進んでおり、2007年には70 nmの微細パターン形成の64 Gbit級の半導体メモリの生産が計画されているという(図5)。これまではレーザー光などのリソグラフィを用いてそれが行われていたが、70 nm以下の加工は容易でなく、さらに短い波長の放射光リソグラフィに期待されていた。木下ら³⁾は、極端紫外光露光リソグラフィ (Extream Ultraviolet Lithography : EUVL) を提案し、図6の3枚の非球面反射ミラーから構成される反射縮小光学系の装置を開発した。その装置を用いてえられた縮小投影露光パターンは、60 nmの線幅および40 nmの孤立パターンの形成を達成し(図7)、100 nmの壁を破るパターンの縮小化に初めて成功した⁴⁾。この成果は、現在製造されている64 Mbitの超LSIメモリの1000倍の64 Gbitメモリの製作を可能とするものである。最近では線幅パターンが45 nmに達し、さらに10×10 mm²の大面积ウエファーにそれらのパターン形成を試みている⁵⁾。

表4 ニュースパルのビームラインの仕様と利用目的

研究テーマ	ビームライン (BL)	エネルギー (分光法)	目的
光微細加工	3	0.08-0.3keV (フィルター)	縮小投影露光技術の開発
	11	3keV (フィルター)	マスクの評価技術の開発
	2 (建設予定)		ナノマイクロシステム技術の開発
			LIGA 応用技術
新素材開発	9	アンジュレータ, 0.08-0.3keV (分光器)	ホログラフィック露光およびコヒーレント応用技術の開発
	6	<1keV (フィルター)	光励起反応, 半導体新プロセス技術の開発
	7	アンジュレータ, <1keV (分光器)	光電子分光による構造解析技術の開発
光源開発	1	光クライストロン, 0.006keV	自由電子レーザー重畳の加速器科学
バイオ医療技術 (予定)	4	数-数+keV	バイオ計測
	12	0.3-0.6keV	軟X線顕微鏡の開発
汎用	10	0.05-1keV (分光器)	多目的

3.2 軟X線顕微鏡の開発

これも、木下グループらによって進められているプロジェクトで、微細パターン転写には、マスクの詳細な欠陥などの評価が必要になる。現在、10 nm 大きさのマスク

図5 リソグラフィ技術の年次推移

欠陥や 0.2 nm 凹凸を検出できる EUV 位相差顕微鏡の開発に、BL3 の 13.5 nm 光を用いて取り組んでいる。その原理を図 8 に、その予備実験結果の一例を図 9 に示す⁶⁾。300 nm スペースの場合は、走査型電子顕微鏡 (SEM) と EUV 観察とも、エッチングによるマスクパターン像が分解されており、Mo/Si 多層膜のエッチングが最適に行われている様子がうかがえる。ライン間隔が狭くなるとエッチングが一般に困難になり、例えば 270 スペースの場合では、SEM 像においてもラインが不鮮明で識別できない。しかし、真中の 285 nm スペースの像に示されるように、SEM 観察によると欠陥がないように見えても (a) の EUV 観察では不鮮明でラインが識別できない像になっている。これは、Mo/Si 多層膜のエッチング不足を示している。すなわち、エッチング底面に CrN のバッファ層が残存しており、EUV 光が吸収されるため、さらにエッチングを要することを意味する。従って、エッチング最適条件決定には SEM 観察では困難であり、その点 13.5 nm の EUV 光ではマスクのエッチング状態を識別でき、図 9 は EUV 顕微鏡観察の威力の一例を示している。

さらに狭い波長を用いた軟 X 線顕微鏡は、生体材料や、水分を含む材料のその場表面観察としても有効なようである。光波長 2.33~4.37 nm 域 (400~600 eV) に、水の干渉の影響が極めて少なく直接 X 線観察できる波長範囲がある。この波長域を“水の窓”と呼んでいる。ニュースパルは、まさしく、この波長域の放射光を作り出せるので、軟 X 線顕微鏡による生体材料の体液中の挙動や水中腐食の経過のその場観察に威力を発揮する日が近い。それら観察は、過去は、乾燥した試料を SEM または透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察

図6 EUVL 縮小投影露光装置 (M1~M3: 非球面ミラー)

図7 EUVL 縮小投影露光装置による (a) マスクパターンと (b) レジストパターン

図8 軟 X 線位相差顕微鏡の原理

するが多かったが、数百~7,8 千倍のその場観察を可能にするのは、この軟 X 線顕微鏡であろう。現在 BL4 で、軟 X 線顕微鏡の建設が検討されている。その概念図を図 10 に示す。ゾンプレートがレンズ代わりをするものである。Attwood⁷⁾によれば、病原菌、ウイルス、セメントの凝固過程、セラミックスの水分による特性変化、さらには磁性材料の磁区変化などの観察に、この軟

図9 エッチングによりパターン形成したマスクの欠陥評価の (a) 軟 X 線位相差顕微鏡観察と (b) SEM 観察による比較

図11 ディープ X 線リソグラフィによる高アスペクト比の微細加工例

X 線顕微鏡は有力な武器になるとしている。

3.3 ナノ・マイクロシステムの展開

マイクロセンサー、マイクロアクチュエータなどの微小機能部品から構成され、複雑で高度な働きをするマイクロプロセスシステムの開発に、服部らが NEDO の援助で取り組んでいる^{8), 9)}。このマイクロプロセスシステムとは、次世代のバイオ、医療、環境、情報通信分野の応用として注目されている。中でも微小部品加工技術の LIGA (放射光リソグラフィ-電鍍-成形のドイツ語の頭文字) 技術があり、それをを用いた 3 次元マイクロ立体構造形成を BL11 で試み、アスペクト比約 20 以上でさらに傾斜面を持つ加工に成功している (図 11)。これらを応用し、鋳型、光スイッチ、樹脂製マイクロ電気泳動チップなどの製作を試みている。これには、リソグラフィに適した波長域の SR、しかも強力な SR をニュースバルが提供できる点が大きい。

3.4 光励起反応を利用した機能性表面の開発

松井らのグループは^{10), 11)}、軟 X 線域の連続光 (BL6) を、

市販のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に照射し、高撥水性で知られていた PTFE の表面改質を行い、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。図 12 に、PTFE 基板表面上の水滴の接触角対照射基板温度の関係を示す。200℃では、接触角が 140°を越える超撥水性表面が得られた。SEM によると表面には舌状突起が形成され、それが超撥水性の要因になっていることを解明している。SR 照射によって、PTFE の F 対 C の濃度比が著しく変化し、C に富んだ PTFE 表面が形成していることを BL7 の軟 X 線 XPS によって明らかにした (表 5¹⁰⁾)。これは、SR 照射によって照射化学反応モデルで、C-C の結合状態が C-CF, CF の化学成分より増加したためとしている。

3.5 分析ビームライン

ニュースバルの光エネルギーは SPring-8 より小さいことから、蛍光 X 線による Li を含む軽元素分析に威力を発揮すると期待されている。さらに、現在、光電子分光を高いエネルギー分解能で行える装置が検討されている (BL7,8)。

図10 軟 X 線顕微鏡の概念図

図12 種々の温度でSR照射したPTFEのぬれ性の比較
(a) 未照射のPTFE, (b) 室温照射,
(c) 150℃照射, (d) 200℃照射
(照射ドーズ: 80 mA·h)

表5 照射前後のPTFEのXPS強度比と原子濃度比
(SR照射ドーズ: 100 mA·h, SRの光子エネルギー
($h\nu$): 50~1000eV)

	F (1s)/C (1s) の強度比	F 原子/C 原子 の濃度比
照射前のPTFE	4.36	1.78
コンタミなしのPTFE	4.91	2
照射後のPTFE	0.715	0.291

3.6 その他のビームライン

ニュースバルの他のビームラインは既に稼働しており, そのための施設公開も行っている. 例えば, BL9 の場合は, 軟X線による干渉計測やホログラフィック露光などへの利用実験, 点回折干渉計測法によるEUV結像光学系の波面収差測定の開発を行っている. またBL10は, 多くの人に使用していただくために, そのBLの光の特性を公表している. 利用希望者は, 各ビームラインの特性を十分把握して, 高度研事務所にSR利用の申し込みを行ってほしい. 多分, ビームラインの担当の教授

と相談することになるであろう.

4. ま と め

第3世代の放射光施設が建設され, その光を利用した研究や応用が大いに期待されている. 放射光は歴史的には軟X線や真空紫外線の光源としてその重要性が注目された. その後, シンクロトロンおよび蓄積リングの大型化が世界の趨勢になり, SPring-8などの大型装置が生まれた. 高エネルギーの硬X線が放射光として出せるようになったが, 単にエネルギーだけでなく, この放射光の特徴はなんととっても高輝度・高強度にある. これを武器により新しい先端科学技術の研究開発が行われ, 大いに発展することだろう.

一方, ニュースバルは, 軟X線, 真空紫外線に特化した放射光装置である. それを利用して, 超微細加工, 新素材開発, 材料評価技術, バイオテクノロジーなどの基盤技術開発と応用開発を行い, 21世紀の新装置として, それら成果への期待が極めて高い.

参 考 文 献

- 1) 金属の百科事典, 木原諒二ら共編, 丸善, p.55 (1999).
- 2) 実用シンクロトロン放射光, 高良和武編, 光子科学技術推進会議編, 日刊工業新聞社, p.1 (1997).
- 3) H. Kinoshita, T. Watanabe, M. Niibe et al, Proc. SPIE, Vol.3331, p.20 (1998).
- 4) 木下博雄, 渡邊健夫, 浜本和弘, 光学, **31** [7] 524 (2002).
- 5) T. Watanabe, H. Kinoshita, K. Hamamoto, M. Hosoya, T. Shoki, H. Hada, H. Komano and S. Okazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** [6B] 4105 (2002).
- 6) T. Haga, H. Kinoshita, K. Hamamoto, S. Takada, N. Kazui, S. Kakunai, H. Tsubakino and T. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** [6B] 3771 (2003).
- 7) D. T. Attwood, "Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation", Principles and Applications, Cambridge Univ. Press, (1999).
- 8) H. Mekaru, Y. Utsumi and T. Hattori, *LASTI Annual Report*, **3**, 83 (2003).
- 9) H. Mekaru, Y. Utsumi and T. Hattori, *J. Microsystem Tech.*, **9**, 36 (2002).
- 10) K. Kanda, T. Ideta, Y. Haruyama, H. Ishigaki and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2003), in press.
- 11) Y. Haruyama, T. Ideta, H. Ishigaki, K. Kanda and S. Matsui, *ibid.*, **42** [4] 1722 (2003).

(2003年8月21日 受理)