

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510121

研究課題名(和文)硬X線ナノ集光用全反射型ゾンプレートの開発

研究課題名(英文)Development of Total reflection zone plate for hard x-ray nanofocusing

研究代表者

高野 秀和 (Takano, Hidekazu)

兵庫県立大学・物質理学研究科・助教

研究者番号：50366548

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、既存のX線集光素子と比べて作製が比較的容易かつ高い集光性能を有する、「全反射ゾンプレート」の開発を行った。1次元集光を行う線集光タイプについて、5 nm以下の理論性能をもつ素子の設計、作製を行い、20 nm以下の集光サイズを達成し、従来の性能を上回る集光効率を達成した。また、2つの線集光タイプを利用した、50 nm以下の点集光にも成功した。さらに、2次元集光を行う点集光タイプについての提案を行い、理論計算によりその有用性を実証した。その作製法についての検討もを行い、実際に円筒基板を利用したプロトタイプ素子の試作に成功した。

研究成果の概要(英文)：We developed "Total-reflection zone plate" which has higher potential ability in x-ray focusing with easier fabrication than general x-ray focusing devices. In line-focusing type for one-dimensional focusing, devices with the theoretical focusing size better than 5 nm were designed and fabricated. And it achieved x-ray focusing with the size better than 20 nm and with higher efficiency than we previously developed. A point focusing with the size better than 50 nm also could be obtained by using two line-focusing type devices arranged in tandem. We proposed other two-dimensional focusing devices as point-focusing type. The high potential abilities in x-ray focusing were revealed using calculation studies. The fabrication process for the point-focusing type was studied. Finally, a prototype device using a partial cylindrical substrate was successfully fabricated.

研究分野：複合新領域分野

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ化学分科・ナノ構造科学

キーワード：X線レンズ フレネルゾンプレート X線集光 斜入射全反射 ナノ集光

1. 研究開始当初の背景

硬 X 線は、物質に対して高い透過力を持ち、原子の内殻電子との相互作用により高い分析力を有する。また、波長が短く、非常に小さいサイズの光学集光が原理的に可能であるため、X 線集光ビームは物質科学、生命科学における強力な顕微プローブとして期待される。

X 線集光素子には極めて高い精度が必要となる。一般的な硬 X 線集光素子として、フレネルゾーンプレート (FZP)、Kirkpatrick-Baez ミラーがあるが、前者は動力的回折効果、後者は全反射臨界角により、集光サイズの理論限界は 10 nm 程度である。近年、これらの限界を克服する新しい集光素子が提案され、より高い集光性能の実現が可能になってきた。しかしながら、それらの集光素子には極めて高い精度が必要であり、作製には特殊な技術を要する。

本研究において開発を行った X 線全反射ゾーンプレート (Total-reflection zone plate: TRZP) は、基板上に不等間隔回折格子を配したものであり、斜入射条件で使用するにより、X 線を集光する。一般に、平面上に描画されたパターンを斜めから観測すると、その視斜角に応じて観測方向にパターンが縮小される。X 線の全反射臨界角は非常に小さい ($< 10 \text{ mrad}$) ため、TRZP に描画されたパターンは実効的に極めて小さいものとなり、実効的なゾーンサイズが非常に小さい FZP と等価な回折集光素子として機能させることができる。また、反射を利用しているため、直入射型 FZP に見られるような動力的回折効果による集光性能の限界がなく、原理的な限界は非常に高い。このような反射回折型 X 線集光素子は、1980 年代に提案され、90 年代前半に開発が進められたが大きな進展が見られなかった。我々は近年、平面基板に不等間隔回折格子を描画した線集光型 TRZP を開発しており、10 keV の X 線を 14.6 nm のサイズに集光することに成功した。

2. 研究の目的

本研究では、従来に比べて集光性能の高い TRZP の開発を目的とする。TRZP の理論的な集光限界は、全反射における X 線の侵入深さで決まり、2~3 nm の集光サイズが可能である。実際はワーキングディスタンス (WD) の制約により、実用上の限界が決まるが、5 nm 以下の集光サイズが実質的には可能である。本研究では、まず、平面基板を利用した線集光タイプの TRZP について 5 nm 以下の理論集光サイズを持つものを開発する。このとき、反射格子はラミナー格子とし、従来に比べて高い回折効率の実現を目指す。

次に、長焦点の線集光 TRZP を作製し、直交直列配置で使用して点集光の実現を目指す。また、単素子で点集光を実現する TRZP の開発にも着手し、理論計算を利用した設計および評価を行う。実際に円筒基板を用いた点集光 TRZP の試作についても行う。

3. 研究の方法

TRZP は電子線リソグラフィ技術を用いて、基板上に形成する。線集光 TRZP は従来に比べて厚い平面基板を採用し、従来問題となっていた基板平坦性の乱れの集光性能への影響の低減を図る。また、反射ゾーンにはラミナー格子を採用し、基板上最小線幅 100 nm 程度 (理論集光サイズ 5 nm 程度) のものを作製する。さらに、点集光用の長焦点線集光 TRZP についても同時に作製する。

点集光 TRZP については、回折積分を用いたレイトレース計算により、集光性能や、アライメント特性などを評価する。その理想形状には、曲率半径が小さく、テーパ角が非常に小さい (0.5° 程度) 円錐基板が必要となるが、現在の加工技術では作製が困難であるため、曲率半径 2 mm の円筒基板を用いた素子の設計及び試作を行う。曲線ゾーンを描画することにより、点集光が可能であり、計算機を用いたゾーンの設計、評価を行う。曲面基板への微細パターン描画方法として、焦点深度の深い X 線集光ビームを用いた硬 X 線リソグラフィの応用を考え、描画や現像等のプロセスの最適条件についても調べる。

TRZP の集光特性評価は、高輝度シンクロトロン放射光光源からの硬 X 線を利用し、エッジ回折効果を利用したナイフエッジ走査法を用い、集光サイズ (Line spread function) の直接測定により評価を行う。

4. 研究成果

(1) 線集光型 TRZP の開発

線集光型 TRZP は、図 1 のような、平面基板上に不等間隔回折格子を描画する素子である。本研究では表 1 に示すような 11 種類の反射ゾーンパターンを設計した。#1 はこれまでに最小集光サイズを達成したのと同じパターン、#6~#8 は、理論集光サイズが 5 nm を下回るパターン、#8~#11 は、長焦点タイプとした。すべてのパターンは電子線リソグラフィ法により 1 度のプロセスで作製された。このとき、基板には厚さ 2 mm のシリコンウェーハを用い、反射パターンをラミナー格子とするために、下地層として Pt 層を形成し、パターン厚さは 3.1 nm とした。それぞれの TRZP は端面より 0.2 mm 程度で切断され、斜入射条件で使用される。

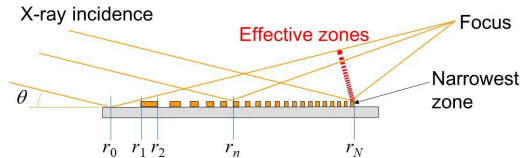


図 1. 線集光型 TRZP の概要

表 1. 線集光型 TRZP の作製パラメーター
N: ゾーン数、f: 焦点距離、d: 理論集光サイズ

	N	f (mm)	d (nm)
#1	1000	4.16	14.62
#2	2000	4	8.50
#3	3000	4	6.16
#4	4000	4	4.86
#5	2000	3	6.78
#6	3000	3	4.86
#7	4000	3	3.80
#8	1000	12	29.60
#9	2000	14	20.89
#10	3000	15	16.63
#11	4000	16	14.22

TRZP の集光特性評価は大型放射光施設 SPring-8 の兵庫県専用ビームライン(兵庫県 ID: BL24XU)において、10 keV の X 線を利用して行なった。集光サイズ評価によって得られた結果は理論値比べて 1.5 倍~3.8 倍と大幅に悪く、最小の集光サイズも#2 において 17.9 nm であった。#2~#6 (#7 は未評価)において、集光サイズがすべて 20 nm 程度であるため、基板の表面粗さの影響が考えられる。

また、回折効率についての評価も行った。得られた実測値は 12%~20% であり、理論値 (22%~28%: 設計により異なる) に達していないが、従来型であるバイナリ格子で得られた実測値 7% に比べて、すべての素子で高い効率を達成した。

(2) 線集光型 TRZP を用いた点集光の生成

線集光型 TRZP の長焦点タイプを上流に置き、短焦点タイプと直交直列配置とすると、それぞれが直交する方向に X 線を集光するため、点集光形成が可能となる。#9 を垂直集光、#1 を水平集光とし、10 keV の X 線において集光特性を評価した。2 回反射のため、回折効率は 1% 程度となってしまうが、TRZP を用いた点集光の生成に初めて成功し、38 nm x 43 nm の集光サイズが得られた。また、走査型 X 線顕微鏡のプロープとしての応用も行い、50 nm のライン&スペース構造を解像する顕

微鏡画像の取得に成功した。

(2) 点集光型 TRZP の設計及び評価

点集光型 TRZP は、図 2 のように、線集光型 TRZP について、その焦点を含む入射光軸に平行な線に対して回転対称な形状として考えることができる。このような点集光型 TRZP では、実効的な開口数が線集光型のそれに対して非常に大きくなるため、同じゾーンパラメーターのもでも、非常に理論集光性能が高くなる。#1 のゾーンパラメーターを持つ点集光型 TRZP では、その理論集光サイズは 2.7 nm となる。しかしながら、現実的な作製を考慮すると、部分円錐基板を使用する事が想定されるため、開口形状が複雑となる。本研究では、計算機を用いたレイトレースを行い、集光状態やアライメント特性を調べた。

動径方向 1/4 の部分円錐基板を使用した TRZP に#1 のパターンを描画したのについて、集光点での強度分布を計算した結果を図 3 に示す。ビームの半値幅は 12.2 nm x 4.5 nm となった。また、基板曲率半径の誤差の影響について調べ、斜入射角と X 線エネルギーの微調整により、誤差の影響を低減できることを突き止めた。

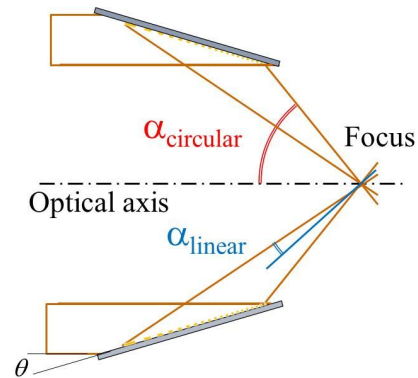


図 2. 点集光型 TRZP の概要

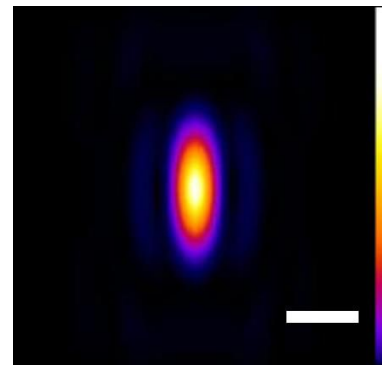


図 3. 部分円錐 TRZP の集光計算結果
(Scale bar: 20 nm)

(4) 円筒基板を用いた点集光型 TRZP の設計及び試作

上述の計算において想定した、部分円錐を用いた点集光型 TRZP では、その基板形状は、内径約 0.1 mm、円錐のテーパ角 6 mrad であ

る。その内面は精密に研磨されている必要があるため、現状の加工技術では作製は困難である。本研究では、点集光型 TRZP の原理実証のためのプロトタイプ素子として、市販品として入手可能な曲率半径 2 mm の円筒基板を用いた TRZP の設計、試作を行った。円筒へ描画するパターンは解析的に求めることができ、図 4 に示すようなパターンとなる。レイトレース計算により得られた集光サイズは、サジタル方向で 11 nm、メリジオナル方向で 107 nm であった。実際に精密円筒基板を用い、電子線リソグラフィを用いた試作品の作成に成功した。

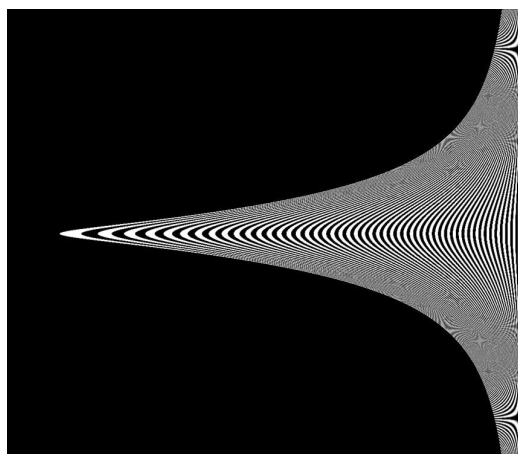


図 4. 円筒基板を用いた点集光型 TRZP に描画するゾーンパターン図

縦方向がサジタル方向（円筒の動径方向）、横方向がメリジオナル方向（円筒の長手方向）

（5）硬 X 線集光ビームリソグラフィ法の特 性評価

点集光型 TRZP の作製では、曲面基板にパターン描画をする必要がある。これまで TRZP 作製に用いてきた電子線リソグラフィ法などの技術は、通常平面基板に対して適用されるものであり、曲率半径の小さい円錐、円筒基板等、凹凸の激しい基板に対応できない可能性が高い。

硬 X 線集光ビームは、波長が短く、集光素子の開口数が小さいため、サブミクロンの集光サイズにおいて非常に深い焦点深度 (mm オーダー) を持つことができる。このような硬 X 線集光ビームは、曲面への微細加工が可能な直接描画型リソグラフィへ応用する事が可能である。本研究では、平面基板に塗布した PMMA におけるリソグラフィ特性について、露光量、現像条件、プリベーク条件等の最適化を行った。実際に得られた条件として、フレネルゾーンプレートを用いて集光したサイズ 0.5 ミクロンの収束 X 線 (10 keV) を用い、厚さ 100 nm に塗布した PMMA レジストに対し、4 分のプリベーク (90 °C)、露光速度 10⁹ photons/s、現像時間 4.5 min (5 °C) が得られた。また、この条件の曲面に対するプ

ロセスへの応用にも成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Takuya Tsuji, Hidekazu Takano, Yoshiyuki Tsusaka and Yasushi Kagoshima, "Design of Point Focusing Total-Reflection Zone Plate", J. Phys. Conf. Ser. 463, 2013, 12026, 査読有 DOI: 10.1088/1742-6596/463/1/012026
H. Takano, T. Tsuji and Y. Kagoshima, "New X-Ray Nanofocusing Devices Based on Total-Reflection Zone Plates", Proc. SPIE 8139, 2011, 81390D, 査読無 DOI: 10.1117/12.892678

〔学会発表〕(計 7 件)

松村 篤恭, "一次元全反射ラミナーゾーンプレートの開発", 第 27 回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2014 年 1 月 11 日, 広島国際会議場

Kenji Sakka, "Development of focused hard X-ray beam lithography for PMMA photoresist", The 12th symposium on X-ray Imaging Optics, 2013 年 11 月 19 日, 大阪大学

Hidekazu Takano, "Development of total reflection zone plate for hard x-ray focusing", The 12th symposium on X-ray Imaging Optics, 2013 年 11 月 20 日, 大阪大学

作花 賢治, "硬 X 線集光ビームを用いたリソグラフィ法の研究", 第 26 回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2013 年 1 月 13 日, 名古屋大学

Takuya Tsuji, "Design of Point Focusing Total-Reflection Zone Plate", 11th International Conference on X-ray Microscopy, 2012 年 8 月 8 日, Shanghai, China

高野 秀和, "X 線ナノ集光用全反射ゾーンプレートの開発", 第 25 回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2012 年 1 月 7 日, 鳥栖市民プラザ

Hidekazu Takano, "Total-Reflection Zone Plates as New Devices for X-Ray Nanofocusing", SPIE Optics+Photonics 2011, 2011 年 8 月 22 日, San Diego, USA

〔図書〕(計 1 件)

高野 秀和, 日本放射光学学会, 「増補版・放射光ビームライン光学技術入門」, 増補 C: 「X 線集光・結像素子の最近の展開」, 2013, 430-431

6 . 研究組織

(1)研究代表者

高野 秀和 (TAKANO, Hidekazu)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号：50366548

(2)連携研究者

辻 卓也 (TSUJI, Takuya)

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用
研究センター・任期付研究員

研究者番号：80596007