

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14092

研究課題名（和文）ナノポア計測に向けたX線微小角散乱法の研究開発

研究課題名（英文）Evaluation of nanopore size distribution by grazing-incidence small-angle X-ray scattering

研究代表者

堀 泰明 (Hori, Yasuaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：50443221

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、微小角入射X線小角散乱法（GI-SAXS）をナノポア（ドット構造）計測に応用し、その計測結果の信頼性について議論した。まず、国際単位系（SI）へのトレーサビリティを確保したGI-SAXS装置を開発し、単純形状を有する1次元回折格子のピッチ測定を実施することで、その測定結果の妥当性を確認した。続いて、タングステンドットアレイの散乱信号を取得し、ドット構造の情報抽出に関する検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

GI-SAXSは半導体産業界で複雑な表面形状を測定する手法として広く用いられており、その計測の信頼性に対する関心と需要が増している。本研究ではGI-SAXSの応用を目指してその信頼性の評価を実施し、妥当な結果が得られたことは関連業界にとって大きな進展である。また、ドット構造の情報抽出に関する今回の結果及び課題は、次世代DNAセンサのキーデバイスとなるナノポア製造の効率化や安全性向上に貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：We have applied GI-SAXS method as inspection tool to investigate the geometrical information of the nanopore or dot structures and discussed the validity of these results. At first, we developed the GI-SAXS instruments that establishes the traceability to the SI. In the validation measurement, we have measured the pitch of 1-dimensional grating and compared the result with its reference value measured by AFM. Next, we have obtained the scattering intensity distribution from Tungsten Dot-array and considered the method to analyze the dot structures.

研究分野：光計測、X線計測

キーワード：GI-SAXS X線回折 1次元回折格子 ナノポア

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

次世代 DNA シーケンサの実用化を見込んで、キーデバイスとなるナノポアアレイの形状計測技術の確立とヒトゲノム塩基配列読み取り精度の信頼性向上を図る研究が求められていた。従来は SEM を用いた顕微鏡による測定が主流であったが、正確なスケール校正が必要であること、視野の制限がアレイ全範囲の計測に不向きであるといった課題があった。

2. 研究の目的

本研究では、従来のナノポアサイズ計測法の課題解決を目的として GI-SAXS をナノポア計測へ応用する研究を実施した。GI-SAXS はシングルショットで高分解能な表面形状測定に有利であり、短時間かつ信頼性の高いナノポア計測が実現できると期待できる。

3. 研究の方法

GI-SAXS による計測値の信頼性を評価するため、まずナノメートルオーダーで単純な構造を持つサンプルを計測し、その妥当性を調べた。当研究所に既存の GI-SAXS 装置に国際単位系 (SI) へのトレーサビリティ機能を追加し、その測定結果の信頼性を評価した。その際に、信号発生効率に課題があることが分かった。続いて、ナノポア形状に近いタングステンドットアレイの形状計測を実施し、信号取得を試みた。さらに同サンプルを高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のビームラインに持ち込んで、信号取得を試みた。また、GI-SAXS に特化したシミュレータを導入し、タングステンドットアレイから発生する散乱強度分布を計算により予測した。シミュレータで予測した散乱強度分布の信号取得には至らなかったが、ドット形状の不均一性などパラメータを追加した解析に今後注力すべきとの結論に至った。

4. 研究成果

4.1 国際単位系 (SI) へのトレーサビリティ確立

本研究で開発した GI-SAXS 装置を図 1 に示す。GI-SAXS による測定で重要となる要因はサンプル及び検出器の回転角度、及び X 線波長である。角度については検出器アームの回転ステージ (2 θ 軸) に自己校正型ロータリーエンコーダを搭載し、自己校正アルゴリズムによりトレーサビリティを確保した。サンプル回転角度はサンプル用回転ステージ (θ 軸) と検出器アーム回転角度 (2 θ 軸) の比較によって実施した。研究開始当時はその手順が確立できていなかったため、手順の確立や再現性の評価等を実施した。下記に各々の校正結果を図 2、図 3 に示す。

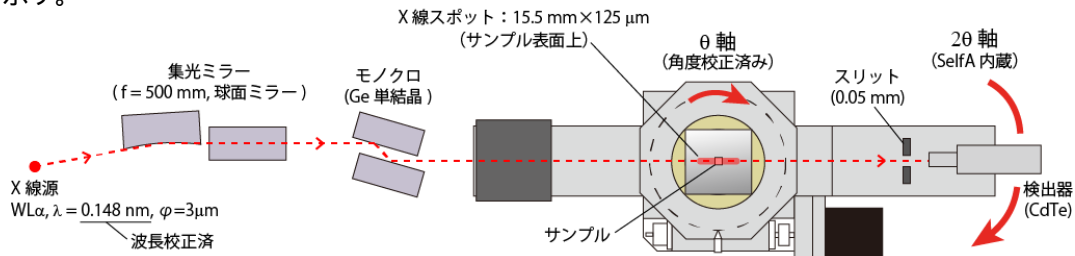


図 1 本研究で開発した GI-SAXS 測定装置 (SI トレーサビリティ確保済)

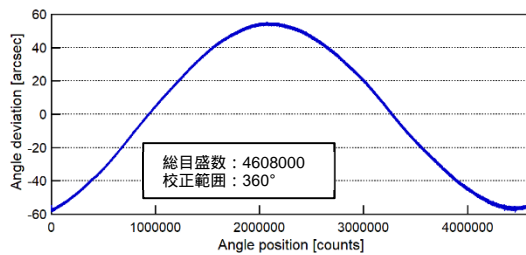


図 2 角度校正結果 (2 軸)

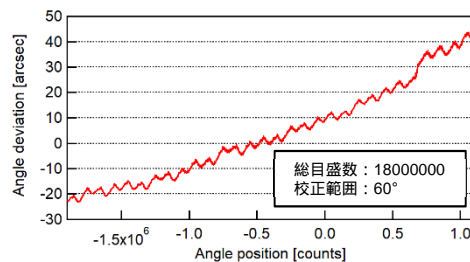


図 3 角度校正結果 (θ 軸)

X 線波長のトレーサビリティは、NIST が校正した Si 単結晶標準片の格子定数を用いた回折角測定によって実施した。標準片が X 線光軸周りに回転すると波長校正値にコサインエラーが生じるため、積極的に回転させながら波長を測定し、その結果を 2 次関数でフィットすることで正確な校正値を得る手順を採用した。波長校正結果を図 4 に示す。

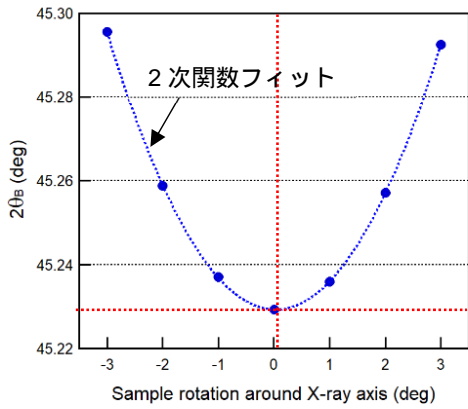


図4 X線波長校正結果

Si 結晶格子間隔 (NIST 校正值)
0.1920161 nm
回折角測定結果 45.229 deg
波長校正結果 0.1476723 nm

4.2 一次元回折格子を用いたピッチ測定

本研究にて開発した GI-SAXS 装置の妥当性を確認する目的で、一次元回折格子のピッチ測定を実施した。一次元回折格子は表面構造が周期的であることから、強い回折信号が発生し、高精度な測定が可能となる。試料として VLSI 社製 100 nm ピッチ試料を用いた。この試料は長さ標準にトレーサブルな AFM(当研究所保有)によって参照値が事前に付与されており、その値と比較することで、妥当性が確認できる。図 5 に用いた試料の写真を、図 6 に測定で取得した回折信号を示す。同一の測定を 10 回実施し、その平均値 (99.27 nm) と AFM による参照値 (99.98 nm) を比較すると 1 nm 以下で一致しており、妥当性が確認できた。

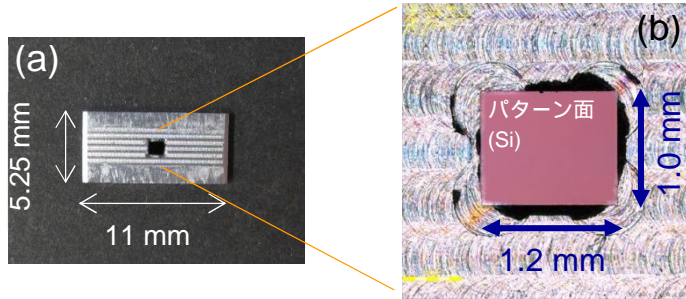


図5 100 nm ピッチ試料 (VLSI 社製)
(a) 外観、(b)パターン面付近顕微鏡像

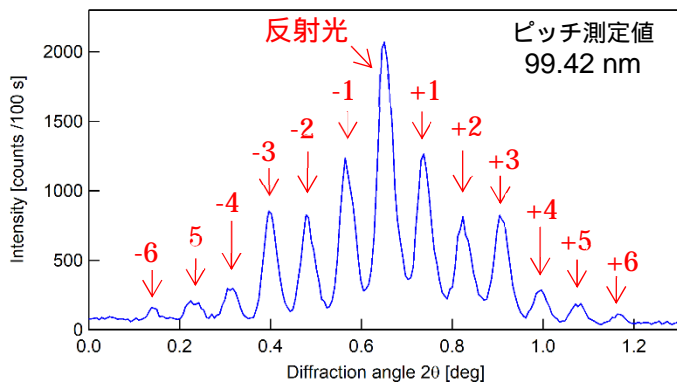


図6
100 nm ピッチ試料の回折信号
とピッチ測定結果
(10 回繰り返し結果平均値 : 99.27 nm)

続いて、パターン面が 8 mm × 8 mm のナノインプリント用モールド (NTT-AT 社製、ピッチ : 200 nm) の測定を実施した。GI-SAXS はサンプル表面に対して微小角 (約 0.2°) で集光 X 線を入射するため、Φ100 μm 程度の集光スポットが光軸方向に約 15 mm 程度に伸びてしまう。従って、サンプルのパターンエリアが広い程 X 線強度の利用効率が上がり、高 S/N 比の信号が得られると予想できる。そのことの確認のため、100 nm ピッチ試料と比較して広いパターン面を有するサンプルを選定して回折信号を確認する実験を実施した。その結果を図 7 に示す。その結果、予想に反して ±4 次以上の高次の回折信号が得られず、低次のピークも明確でない信号が得られた。原因を調べるためにレーザー顕微鏡で表面を観察したところ、周期構造が鮮明に識別できず、グレーティング形成の質が高くないことが分かった。この実験結果から、サンプルの質が信号発生効率に大きく影響することが確認できた。

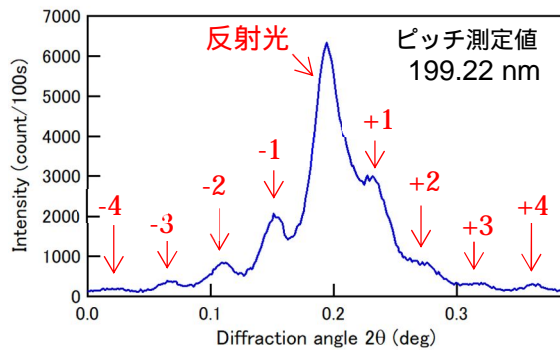


図 7
200 nm ピッチ試料の回折信号
とピッチ測定結果

4.3 タングステンドットアレイを用いた実験

大面積のナノポアアレイを模したサンプルとしてタングステンドットアレイを用いた実験を実施した。タングステンドットアレイはシリコン基板に直径約 80 nm の穴を約 200 nm 間隔で 1.5 mm × 1.5 mm のエリアに配置し、穴にタングステンを充填したものである (図 8)。用途は SEM 像のシャープネス評価を目的としており、産総研が標準物質の 1 つとして開発頒布しているものである。ドット間隔は SI トレサブルな校正値が付与されており、今回用いたサンプルのドット間隔の校正値は 199.1 nm (拡張不確かさ: 1.5 nm) である。タングステンを充填したドット部はシリコン表面より数十 nm 低くなっており (図 9)、同程度の深さを持つナノポアアレイの模擬サンプルとして GI-SAXS での測定を試みた。

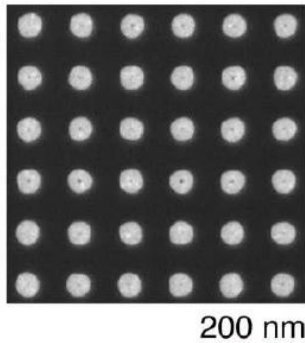


図 8
タングステンドットアレイ
(NMIJ CRM 5207-a) の
SEM 観察像

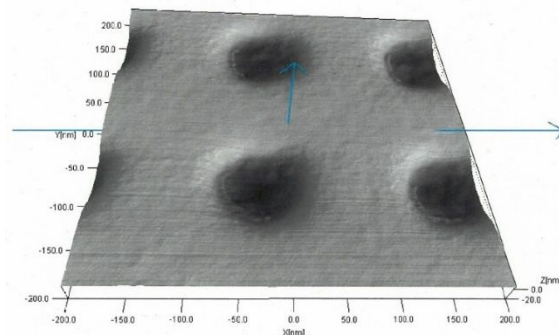


図 9
タングステンドットアレイ
の AFM 観察像

本研究で開発した GI-SAXS 装置に設置し、一次元回折格子の同一の手順で計測を試みたが、回折信号の検出に成功しなかった。点検出器を CCD カメラに置き換えて、2 次元的に回折信号の発生を確認したが、やはり信号の発生は確認できなかった。開発した GI-SAXS 装置の光源として使用した X 線源は μ フォーカスタイプであり、点光源に近いことから空間コヒーレンスが高く、回折信号の発生効率が高い特徴があるが、X 線出力を高くできないデメリットがある。タングステンドットアレイからの信号の発生が確認できなかった原因として、X 線出力の低さが疑われたため、十分な X 線輝度で GI-SAXS 測定が実施できる高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のビームライン (PF BL-6A) にタングステンドットアレイを持ち込んで信号の発生を確認した。波長は 0.15 nm、検出は 2 次元検出器 (PILATUS3 1M) を用いて実施した。その結果を図 10 に示す。

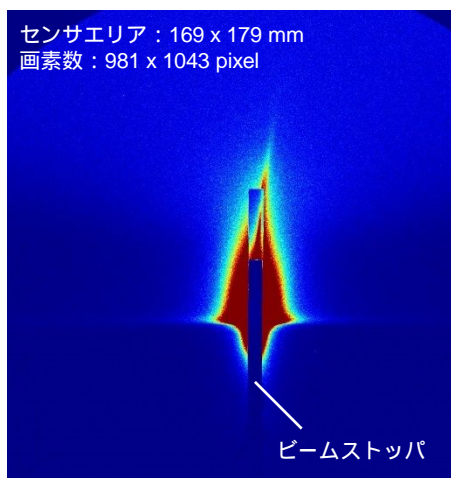


図 10 KEK で取得したタングステンドットアレイの散乱分布測定結果

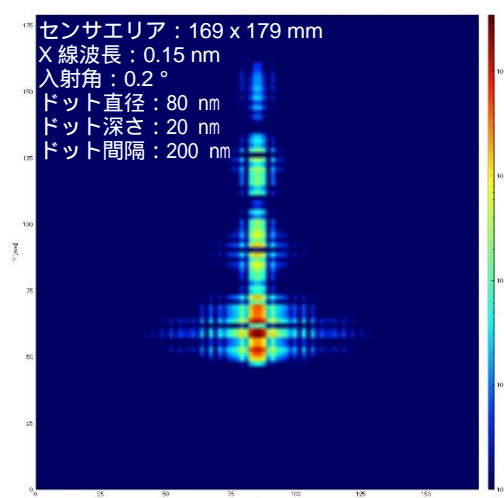


図 11 KEK での実験結果を予測したシミュレーション結果 (シミュレータ: BornAgain)

一方、KEK での実験に先立ち、その実験結果をシミュレーションで予測する計算を実施した。ドイツの MLZ が開発したシミュレータ”BornAgain”を用い、GI-SAXS で一般的に使用される計算手法である DWBA (Distorted Wave Born Approximation) に基づいた計算を実施した。シミュレーションでは、200 nm ピッチの情報を有する回折パターンが図 11 の左右方向に分布する結果が得られているが、KEK での測定結果から回折パターンを観測することはできなかった。また、シミュレーション結果では高さ方向にも周期的な強度分布が見られ、ドット深さの情報を有していると推測できるが、KEK の検出結果からその情報の抽出は困難である。図 11 に示した空間的に周期的な信号が出現しない要因として、ドット形状の不均一性が影響していると推測した。シミュレータは理想的な形状の計算結果を示しており、現実的に存在する不均一性が考慮されていない。図 8、図 9 から見て取れるドット形状の不均一やドット間隔の不確かさ (1.5 nm) などが具体的な要因となり得ると考えられる。サンプルの質が回折信号に影響する実験結果 (図 7) も不均一性の影響の大きさを裏付けている。これらの結果は、本研究において不均一の情報が重要なパラメータであり、散乱強度分布を積極的に利用すれば不均一の情報抽出も可能であることが示唆された。

ナノポアアレイを測定対象と想定した場合も、その不均一性から今回と同様の結果になると推測できる。今後の課題として、予め不均一性をパラメータとして考慮した散乱強度分布を予測し、実験で得た結果が理想的な結果からどの程度乖離しているかを評価することで、定量的に不均一性が評価でき、ドット形状とそのばらつきといった測定が可能になると考えられる。入手できる GI-SAXS 用のシミュレータで形状の不均一をパラメータとして扱えるものは無く、新たなシミュレータの開発が今後必要になると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shuko Yokoyama, Yasuaki Hori, Toshiyuki Yokoyama, Akiko Hirai	4. 巻 54
2. 論文標題 A heterodyne interferometer constructed in an integrated optics and its metrological evaluation of a picometre-order periodic error	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Precision Engineering	6. 最初と最後の頁 206-211
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.precisioneng.2018.04.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hori Yasuaki, Gonda Satoshi, Bitou Youichi, Watanabe Akihiro, Nakamura Koutaro	4. 巻 51
2. 論文標題 Periodic error evaluation system for linear encoders using a homodyne laser interferometer with 10 picometer uncertainty	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Precision Engineering	6. 最初と最後の頁 388 ~ 392
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） http://dx.doi.org/10.1016/j.precisioneng.2017.09.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yasuaki Hori
2. 発表標題 Nonlinearity evaluation system for displacement sensors using a homodyne interferometer
3. 学会等名 2017 Optics & Photonics Congress（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

長さ標準研究グループホームページ
<https://unit.aist.go.jp/riem/ja/teams/lgt-std/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----