

スペクトル純度の高い軟X線の発生と無機材料のマイクロ・ナノ加工

筑波大学 大学院数理物質科学研究科 電子・物理工学専攻

准教授 牧村哲也

(平成20年度 一般研究開発助成 AF-2008208)

キーワード: レーザープラズマ軟X線, 光直接加工, 無機材料

1. はじめに: 無機材料の微細加工

セラミックス, シリカガラス, サファイアなどの無機材料は化学的安定性および物理的安定性が高く, 成膜基板および化学反応場として広範に用いられている. さらに, 優れた光学特性を利用した分析の場としても広く用いられている. しかしながら, その化学的および物理的安定性から, 微細加工を行うことが困難である. 特に, 100 μm より微細な構造を機械的に加工することは困難である. 深さ方向には1 μm までであれば, 半導体プロセスを応用した反応性イオンエッチングにより100 nmより微細な構造を作製可能であるが, 時間およびコストがかかる上, 被加工物の材料が限定される. より実用的な加工法として, 透明な材料も含めた広範な材料の加工が可能で, かつナノメートルからミリメートルの長さ領域で加工が可能な方法が望まれる.

これまでのレーザーを用いた光直接加工法は実用的な加工法であるが, 透明な材料の加工やナノ加工は困難であった. より波長が短い軟X線を用いた加工法として, シンクロトロン放射光照射による SiO_2 のエッチング¹⁻⁵⁾, Zピンチプラズマ光による SiC および LiF のアブレーション⁶⁾, 軟X線領域の自由電子レーザーによる Si や SiO_2 のアブレーション^{7,8)}が報告されている. しかしながら, シンクロトロン放射光を用いた方法では, エッチングレートが低いこと, 組成がずれること, 反応性のガスが必要であることが問題であった. Zピンチプラズマや自由電子レーザーを用いた方法では, 最先端の国家プロジェクトの規模の装置が必要であり, 実用的な加工法とはなり得ない. また, マシニングの確保が必要であり, 十分研究が進んでいない.

そこで我々の研究グループではレーザーで発生させたプラズマからの発光に着目した. これまでに, 金属ターゲットにパルスレーザー光を集光照射することで, 高励起状態のプラズマを発生させ, それから得られる高輝度パルス軟X線を採用した. さらに, 波長が10 nm前後の軟X線を高校率で集光する軟X線集光光学系を開発した. これにより, 無機透明材料の

表面を軟X線により削り取るアブレーション加工が可能であること世界に先駆けて実証した⁹⁻¹¹⁾. しかしながら, これまでの研究では, 1 eV (1 μm) から200 eV (6 nm) の白色の軟X線を照射してアブレーション加工が可能であることを示したに留まっている. これは応用上克服しなければならない問題である. 次のように波長の長い光が混入することで微細加工の空間分解能が制限されるからである. (a) コンタクトマスクを用いた場合, コンタクトマスクの構造より波長の長い光は, コンタクトマスクをダメージするために, 特にナノスケールでアスペクト比の高い構造を作製することは困難である. (b) 結像光学系を用いてコンタクトマスクを用いないで直接加工する場合, 波長の長い光が加工の分解能を決める要因になる.

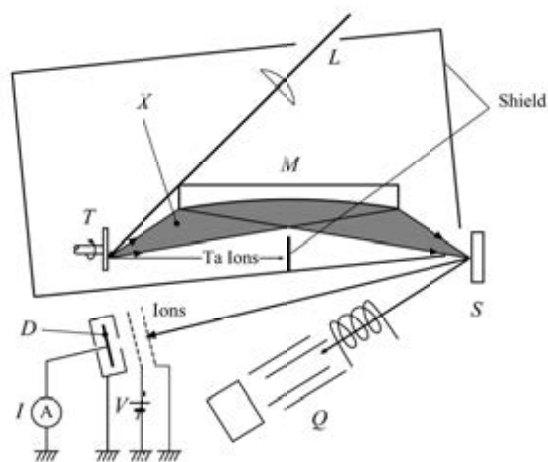


図1: レーザープラズマ軟X線によるアブレーション工程を研究するための装置.

本研究では, 狭帯域の軟X線により無機材料を微細に加工する方法を確立することを目的とし, 以下の研究を行った. 第一に, 光直接加工のための狭帯域軟X線発生方法について研究を行った. これまで用いていたTaターゲットにNd:YAGレーザー光を集光照射してX線を発生させる方法に加え, CO_2 レーザー光をSnターゲットまたは固体Xeターゲットに集光照射

することで、100 eV近傍に狭帯域の軟X線を発生した。第二に、軟X線領域のフィルターの研究を行った。軟X線照射装置内をガスで満たし、軟X線領域でのフィルターとし、発生したレーザープラズマ光のうち不要な長波長成分を吸収させ除去した。また、Zr薄膜をフィルターとして用いた。第三に、Si系材料の吸収がある100 eV、C系材料の吸収がある300 eVに最適化した集光光学系を開発した。第四に、以上で開発した狭帯域軟X線源を用いた無機材料のマイクロ・ナノ加工について研究した。

2. レーザープラズマ軟X線照射装置

図1に、レーザープラズマ軟X線の照射装置と、アブレーションによって放出される粒子の検出装置を示す。軟X線の発生から照射までは全て軟X線が大気に吸収されるのを防ぐため真空チャンバー内で行った。

軟X線(X)は、ターゲット(T)にパルスレーザー光(L)を照射することにより発生するプラズマの発光を利用した。軟X線発生用のレーザーとして、波長532 nm、パルス当たりのエネルギー700 mJ/pulse、パルス幅10 nsのNd:YAG レーザーおよび波長10.6 μm 、パルス当たりのエネルギー300 mJ/pulse、パルス幅50 nsのCO₂ ガスレーザーを用いた。とくに、高パワー密度の軟X線を得るために、TaターゲットにNd:YAGレーザー光を照射した。また、狭帯域狭の軟X線を発生させるために固体XeまたはSnターゲットにCO₂レーザー光を集光照射した。

発生させた軟X線を、AuまたRuをコートした楕円ミラー(M)を用いてサンプル(S)表面上に集光して照射した。楕円の2つ

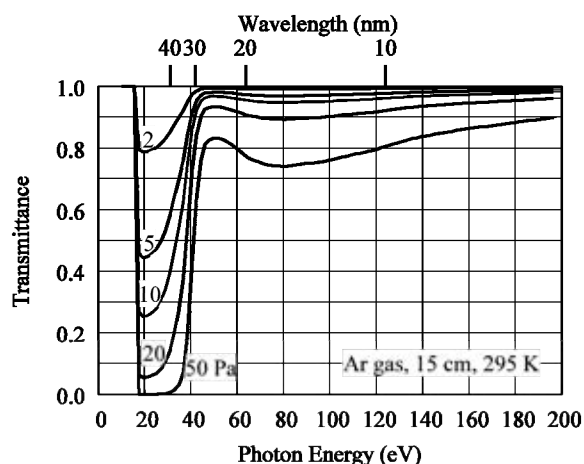


図2: 各圧力における温度が295 K, 光路長が15 cmのときのアルゴンガスの透過スペクトル。

の焦点間の距離は15 cmとした。この際さらに特定の波長の光を照射するためガスで真空チャンバーを満たし、不要な成分を吸収させたのち試料に照射した。図2にArガスの透過スペクトルを示す。ここでは、軟X線を輻射するプラズマから試料に至る距離15cmを光路長とし、ガスの温度が295 Kの時の透過率を評価した。Arガスを用いた場合、40 eVより高エネルギーの軟X線を透過し、15 eVから40 eVの軟X線は圧力に応じてカットされる。また、固体の波長選別フィルターとして厚さ100 nmのZr薄膜を用いた。試料としては、本稿では無機材料のうち主にシリカガラスに照射した結果について述べる。

図3(a)にNd:YAGレーザー光をTaターゲットに照射することにより得られた軟X線のスペクトルを示す。この結果から光子エネルギーが100 eV前後の領域の軟X線を得られることが確認された。図3(b)に、厚さが100 nmのアモルファスSiO₂薄膜の吸収スペクトルを示す。100 eVにSi 2pを始状態とする光吸収が観測される。このことから微細加工や改質には実効的な光吸収がある100 eV前後の光が有用であると言える。より高エネルギーになると光吸収が弱くなるため、このような用途には向

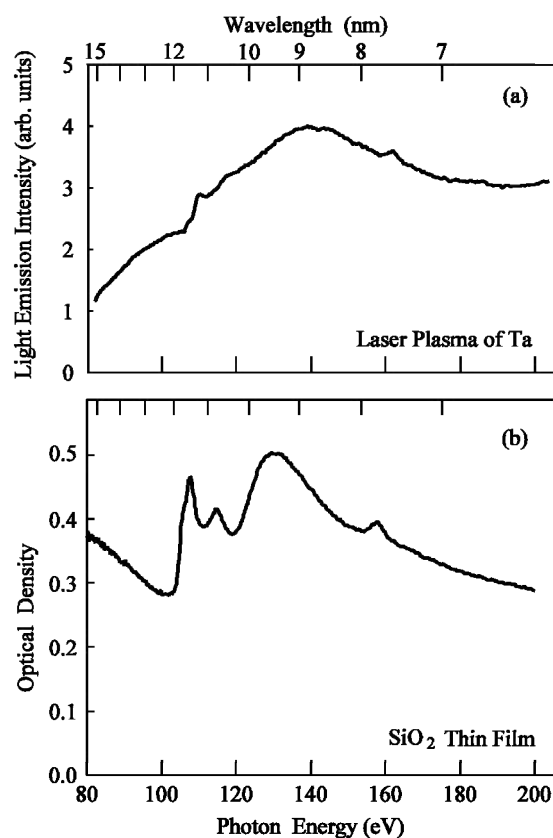


図3: (a) Ta レーザープラズマの軟X線発光スペクトル。
(b) 厚さ100 nm のSiO₂薄膜の軟X線吸収スペクトル。

かないと考えられる。

図4にCO₂ レーザー光を(a)固体Xeまたは(b)Snターゲットに照射することにより得られた軟X線のスペクトルを示す。これにより11 nmまたは13.5 nmに帯域に狭い軟X線を得られる。特に、真空紫外光のような長波長の成分が含まれないことが特徴で、これにより10 nm 前後の光の回折限界までのパターンニング照射が期待できる。

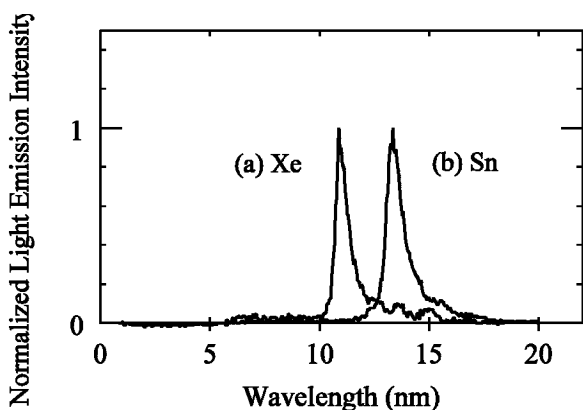


図4: TEA CO₂ レーザー光を(a)固体Xe ターゲットおよび(b) Sn ターゲットに集光照射することで発生するプラズマの軟X線発光スペクトル。

本研究では、軟X線を集光するために斜入射型の反射鏡を設計した。図1に示すように発生した軟X線は回転楕円体から成る反射鏡により集光した。軟X線領域の光は物質に対し浅い角度で斜めから入射すると反射率が高くなる。また、この反射率は入射する軟X線の光子エネルギーに依存する。一方で、入射する角度を浅くすると光源から見込む立体角が小さくなり、発生した軟X線のうち集光できる割合が低下する。これらのことを考慮して、最表面がAuの楕円ミラーについて、各角度で入射した時に集光できる効率を光子エネルギーの関数として求めた結果を図5に示す。Siを含む材料に対してSi 2pの吸収帯を利用することを考え、100 eVから200 eVで集高効率が高くなるよう200 mrで入射する集光光学系を作製した。また、Cを含む材料に対してC 1sの吸収帯を利用することを考え、100 mrで入射する集光光学系を採用した。また、同様に反射面がRuの楕円ミラーを設計し作製した。さらに、斜入射型ミラーを組み合わせた結像光学系としてウォルターを作製した。本稿では、200 mrで入射するAu楕円ミラーを用いた結果についてのみ述べる。

図6に、Nd:YAGレーザー光をTaターゲットに集光照射して

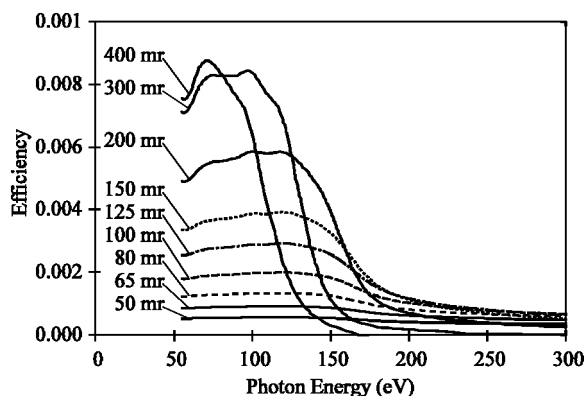


図5: 軟X線の集光効率。

発生した軟X線を、シリカガラスに照射した後の表面形状を示す。この実験では、フィルターを用いず、80 μmの四角形の穴が格子状に配列したコンタクトマスクを通して、軟X線を10ショット照射した。この条件では、軟X線を照射した直径400 μmの領域がアブレーションされ、軟X線を10ショット照射して470 nmの深さまでアブレーションしたとき、表面粗さRaは1 nmであった。このように高品位な加工が可能であることが明らかとなった。軟X線の集光条件を最適化すれば、1ショットあたり最大で150 nmのアブレーションが可能で、10 Hzで照射するとすると深さ方向に対して90 μm/minまでの高速な加工が可能である。このように実用的な微細加工法として有用な特性を有する。

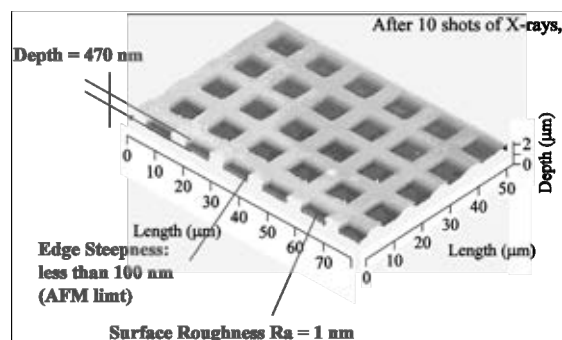


図6: コンタクトマスクを通して軟X線を10ショット照射したのちのシリカガラスの表面形状。

同様に、図7に(a) CaF₂, (b) LiF, (c) シリカガラス, (d) LiNbO₃に軟X線を照射したときのショット数に対するアブレーション深さを示す。各材料ともに照射回数に対して一定の深さでアブレーションされることがわかる。従って、予め軟X線を照

射したことにより表面層改質され、それによりアブレーションが促進される効果は無視できる。このような制御性が高いアブレーション加工が実現できた。他に、サファイア(Al_2O_3)、クリアセラム-Z(極低膨張ガラスセラミックス、株式会社オハラ)、パイレックス、水晶はシリカガラスと同様に高品位な加工が可能である。このように広範な材料の加工が可能である。

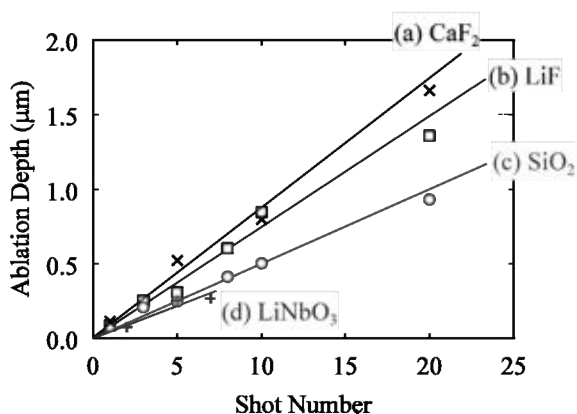


図7: (a)CaF₂, (b) LiF, (c) シリカガラス, (d)LiNbO₃のアブレーション深さ。

3. 狭帯域軟X線によるアブレーション

図8に、Arガス中でシリカガラスに軟X線を照射したときのアブレーション深さを示す。この実験では、Nd:YAGレーザー光をTaターゲットに照射することで得られる軟X線を用いた。Arガスの圧力が高くなると、1ショットあたりにアブレーションされる割合が減少する。図2に示すようにArガスは、主に15 eVから40 eVの軟X線を吸収するが、50 Pa以上でも40 eV以上の軟X線は70%以上透過する。また、シリカガラスは8 eV以上の光を吸収するので、8 eVから15 eVの光もシリカガラスに入射して吸収されている可能性がある。これらのことから、8 eVから15 eVおよび40 eVから200 eVの光のみによりシリカガラスがアブレーションされることが明らかとなった。同様に、He, Ne, Kr, Xe, N₂, O₂, CO₂ガス中でシリカガラスに軟X線を照射した。これらのガス中で軟X線を照射したときのアブレーション深さは、全て図8と同じ圧力依存性を示した。ただし、実効的な吸収係数に応じて変化する圧力領域が異なった。

一般に圧力Pのガスにより強度が I_0 光は、光路長Lだけ伝搬すると $I_0 \exp(-kPL)$ まで強度が減衰する。ここでkは吸収断面積に比例する量で、着目する光の波長に依存する。図8中の

曲線はkを実効的な吸収断面積としてパラメータとし、アブレーション深さの圧力依存性と一致するようフィッティングした。圧力に対する依存性がよく再現できていることから、Arガスは1光子過程で吸収するフィルターとして機能していることがわかる。たとえば、軟X線照射によりシリカガラス表面近傍でArガスがプラズマ化し、実効的な吸収断面積が変わると、一定のkで表現できる圧力依存性は示さないことになる。この意味においてフィルターとして機能していると言える。

また、ガスの代わりに透過するエネルギー領域が狭い厚さが100 nmのZr薄膜をフィルターとして用いた。このフィルターは50 eVから200 eVのみを透過し、より光子エネルギーが低い光は透過しない。また、100 eVの軟X線を70%以上透過する。これによりシリカガラスのアブレーションが確認でき、50 eVから200 eVの軟X線のみでアブレーションが起きることを明らかにした。Zrフィルターを用いることにより有用な知見が得られたが、一方で厚さが100 nmの薄膜は破損しやすい。原理実証のためには有用であるが、実用上はArガスなどのガスを用いたフィルターの方が扱い易い。

TaにNd:YAGレーザー光を照射することにより得られる軟X

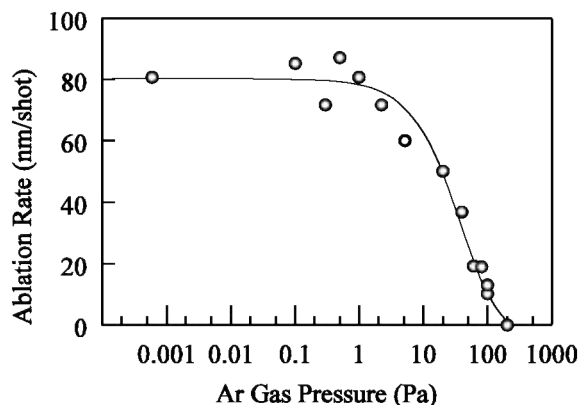


図8: Arガス中でシリカガラスに軟X線を照射したときのアブレーション深さ。

線は、スペクトル幅が広く高解像度の加工・改質に用いるには困難が伴う。本研究では、図4に示すように、CO₂レーザー光をXeもしくはSnに照射することにより、それぞれ11 nm(113 eV)と13.5 nm(92 eV)に狭帯域軟X線を発生させた。これらを、Au楕円ミラーで集光してシリカガラスに照射した。しかしながら、表面形状の変化を観察することはできなかった。

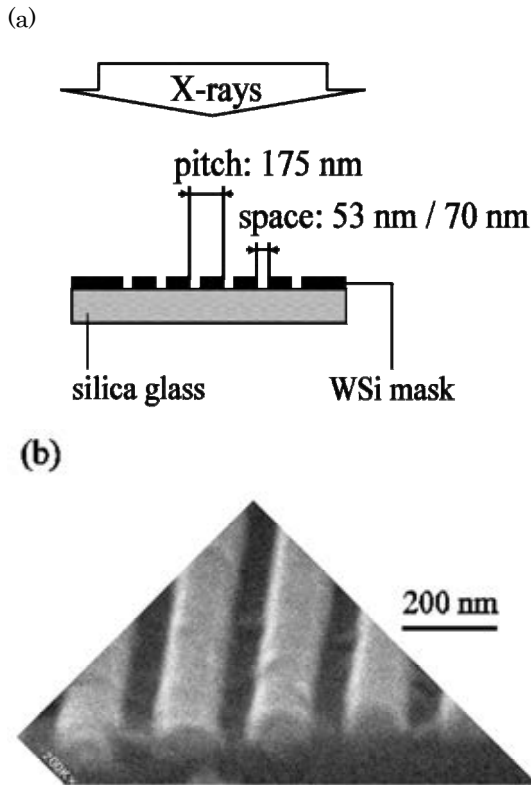


図9: (a) シリカガラス上に作製したナノマスクを通して軟X線を照射した実験の模式図. (b) 軟X線照射後のシリカガラスの走査型電子顕微鏡像.

4. シリカガラスのナノアブレーション

図9(a)にナノアブレーションを行うための実験の模式図を示す. シリカガラス上にWSi膜を成膜し, これを電子ビームリソグラフィ法によりパターンニングすることで溝幅が53 nm でピッチが175 nm のラインアンドスペースのマスクを作製した. このマスクを通して, シリカガラスに軟X線を照射した. その後, 反応性イオンエッチングによりWSi マスクのみを選択的に除去した.

図9(b)に, 溝幅53 nmのWSiマスクを通してレーザープラズマ軟X線を照射し, WSiマスクを除去した後のシリカガラス断面の走査型電子顕微鏡像を示す. シリカガラス上に幅54 nmの溝が作製されており, マスクと同じ幅の溝が作製できた. この結果より, レーザープラズマ軟X線によりナノ加工が可能であることを実証した. シリカガラスの熱拡散長は80 nm程度であるが, それよりも微細な構造が作製できた. この結果はアブレーション過程に非熱的な過程が寄与していることを示唆している.

5. 吸収された軟X線のエネルギー

アブレーション過程を明らかにするために, 軟X線エネルギー密度(フルエンス)とアブレーションレートの関係を測定した. アブレーション閾値 F_{th} は $F_{th} = 60 \text{ mJ/cm}^2$ であり, 閾値より高いフルエンスでアブレーションが起きる. 閾値以上のフルエンス F では, アブレーションレート R は

$$R = 1/\alpha \ln(F/F_{th})$$

であった. ここで $1/\alpha$ は実効的な吸収長と解釈することができ $1/\alpha = 10 \text{ nm}$ であった. これは表面から10 nmの程度の深さを制御して加工できることを意味しており, 本研究において微細加工に有用な特性を見出したと言える.

ここで得られた実効的な吸収深さをを用いると, シリカガラスの単位体積当たりに与えられる軟X線のエネルギー密度 ϵ は, $\epsilon = E/V = F\alpha$ で求めることができる. アブレーション閾値 F_{th} において $\epsilon = 55 \text{ kJ/cm}^3$ となるが, これはシリカガラスを原子状に分解するのに必要なエネルギーと同程度である:



このことから, アブレーション閾値において, シリカガラスが原子状に分解される程度の軟X線のエネルギーが吸収されていると考えられる.

先に, Nd:YAG レーザーを用いて発生した軟X線をシリカガラスに集光照射するとアブレーションが起きるが, CO₂レーザー光を用いた場合にはアブレーションが起きないことを述べた. CO₂レーザーで発生させた場合, シリカガラス表面上での軟X線のエネルギー密度が, Nd:YAG レーザーを用いた場合に明らかとなっているエネルギー密度の閾値を越えてもアブレーションが起きない. そこで, シリカガラス表面でのパワー密度を比較するとCO₂レーザーを用いた場合は, Nd:YAGレーザーを用いた場合のちょうど閾値以下に相当する. 従って, 軟X線によるシリカガラスのアブレーションはシリカガラス表面での軟X線のパワー密度が重要であると考えられる.

CO₂レーザーにより発生した軟X線は狭帯域である点で有用であり, 今後これを用いたアブレーションを実現する必要がある. 軟X線のパワー密度を高くするために, 今後, 本研究で用いたCO₂レーザーよりもパルス当たりのエネルギーが大きなCO₂レーザーを採用する. また, Auを用いた場合と比較し, 100 eV前後の軟X線の集光効率を3倍向上できるRuを用いた楕円ミラーを採用する. 現在これらを用いた研究を進めている.

6. 結論

ナノメートルからマイクロメートルのスケールにおける無機材料の光直接加工法を確立することを目指し、帯域の狭い軟X線の発生およびそれを用いた加工についての研究を行った。軟X線は、高パワー密度のNd:YAGレーザー光をTaターゲットに集光照射することにより発生した。また、CO₂レーザー光を固体XeターゲットまたはSnターゲットに集光照射することにより、それぞれ11 nm または13.5 nm にスペクトル純度の高い軟X線を発生した。100 eV, 300 eV 近傍の軟X線を効率よく集光するため Au コート楕円ミラーを設計し作製した。また、100 eV においてより効率よく集光するため Ru コート楕円ミラーを作製した。さらに、結像のためのウォルターミラー光学系を作製した。発生した光のうち長波長の成分を除き、高解像度での加工を実現するため、希ガスなどの不活性およびZr薄膜がフィルターとして使用できることを明らかにした。以上で開発したレーザープラズマ軟X線加工装置を用い、無機材料の高品位・高解像度な微細加工が可能であることを示した。

謝辞

本研究は、天田金属加工機械技術振興財団の研究助成を受けて行ったものである。ここに心より感謝の意を表します。

参考文献

- 1) H. Akazawa, J. Takahashi, Y. Utsumi, I. Kawashima, and T. Urisu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, (1991), 2653.
- 2) Y. Utsumi, J. Takahashi, and T. Urisu, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, (1991), 2507.
- 3) H. Akazawa, *Phys. Rev. B* **52**, 12386 (1995).
- 4) J. Takahashi, Y. Utsumi, and T. Urisu, *J. Appl. Phys.* **70**, (1991), 2958.
- 5) C. Wang, and T. Urisu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, (2003), 4016.
- 6) K. Kasuya, A. Kasamatsu, Y. Kinoshita, T. Kamiya, A. Saiki, T. J. Renk, and C. L. Olson, *Journal of Nuclear Materials* **313316**, (2003), 235.
- 7) J. Krzywinski, R. Sobierajski, M. Jurek, R. Nietubyc, J. B. Pelka, L. Juha, M. Bittner, V. Ltal, V. Vorlek, A. Andrejczuk, J. Feldhaus, B. Keitel, E. L. Saldin, E. A. Schneidmiller, R. Treusch, and M. V. Yurkov, *J. Appl. Phys.* **101**, (2007), 043107.
- 8) N. Stojanovic, D. von der Linde, and K. Sokolowski-Tinten, U. Zastra, F. Perner, E. Frster, R. Sobierajski, R. Nietubyc, M. Jurek, D. Klinger, J. Pelka, J. Krzywinski, L. Juha, J. Cihelka, A. Velyhan, S. Koptyaev, V. Hajkova, J. Chalupsky, J. Kuba, T. Tschentscher, S. Toleikis, S. Dsterer, and H. Redlin, *Appl. Phys. Lett.* **89**, (2006), 241909.
- 9) T. Makimura, S. Mitani, Y. Kenmotsu, K. Murakami, M. Mori, and K. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1274 (2004).
- 10) T. Makimura, H. Miyamoto, Y. Kenmotsu, K. Murakami, and H. Niino, *Appl. Phys. Lett.* **86**, (2005), 103111.
- 11) T. Makimura, S. Uchida, K. Murakami, and H. Niino, *Appl. Phys. Lett.* **89**, (2006), 101118.
- 12) S. R. John, J. A. Leraas, S. C. Langford, and J. T. Dickinson, *Appl. Surf. Sci.* **253**, (2007), 6283.