OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	超高精度硬X線集光ミラーの製作とナノスペクトロスコピーへの応用
Author(s)	山村, 和也; 山内, 和人; 佐野, 泰久 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2004, 125, p. 4-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4164
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

超高精度硬X線集光ミラーの製作とナノスペクトロスコピーへの応用

超精密科学研究センター　精密科学専攻
山村和也、山内和人、佐野泰久、三村秀和、
遠藤勝義、森　勇藏（内線7293）
E-mail : yamamura @upst.eng.osaka-u.ac.jp

1．はじめに

機能材料を加工し、素子化などを行う場合、材料本来の性能を最終的に発揮させるためには、いかに結晶学的な乱れを導入せずに加工を進めて行くかが重要である。また、精度的にはシンクロトロン放射光用X線ミラーやEUVL（Extreme Ultra Violet Lithography）用の反射ミラー等においては、形状誤差、および表面粗さがともに1ナノメートル以下という極限的な精度が要求されている。まさに原子の大きさに迫ろうとする勢いである。このような極限的な要求精度を実現するには、従来の機械加工技術を改良するだけでは対応し難いため、我々の研究グループでは、あたらしい概念に基づく物理化学的な加工法としてEEM（Elastic Emission Machining）およびプラズマCVM（Chemical Vaporization Machining）を開発してきた。本稿では、EEMとプラズマCVMの原理について解説するとともに、両加工法を用いてX線用全反射ミラーを製作し、サブミクロンオーダーの分解能を有する硬X線顕微鏡を構築するとともに、その性能を評価した結果について紹介する。

2．EEMとCVM

2．1　EEM

EEMは、微粒子と加工物表面間の化学反応を利用した超精密加工法である[1-3]。図1に加工原理を模式的に示す。EEMにおいては、加工物材料と反応性のある微粒子を超純水の流れによって加工物の表面に供給し、表面間の化学結合が生じた後、さらに超純水の流れによって微粒子を取り除くとき、微粒子が加工物表面原子を原子単位で持ち去ることによって加工が進行する。このときに、EEMが効率よく進行するのは、形成された界面における電子状態が、加工物表面原子と第2層原子間の結合力を低下させるようにはたらいた場合であり、EEMは、通常の液相における化学研

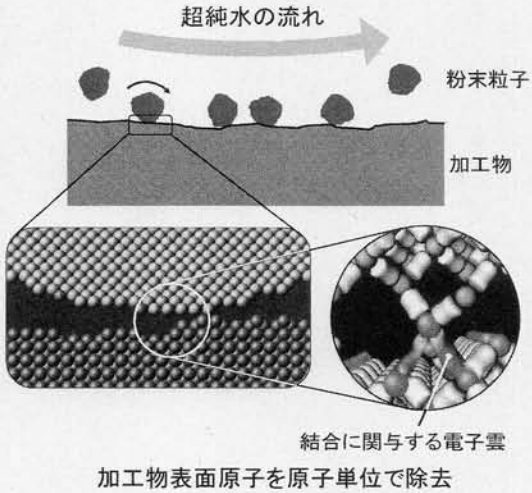


図1　EEMの加工原理

磨に対して、固体である粉末粒子表面の反応性を利用した“化学研磨”と言える。原子単位の加工であると同時に、原子の除去に際しては、その原子の結合力の低下を伴うものであり、粉末粒子が加工物表面上で相対運動する際に、加工物表面原子の自然な振る舞いとして加工が進行する。したがって、幾何学的に見ても、物性的に見ても極めて高い精度を得ることができる。その加工機構を第一原理分子動力学シミュレーションにより解析した結果を図2に示す。これはSi (001)面にSiO_2粒子とZrO_2粒子を作用させた場合の計算例で、表面のSi原子と2層目のSi原子の結合が弱くなり、粉末粒子の移動とともに表面のSi原子が除去されていく様子が明らかである。また、結合エネルギーの計算においてもSiO_2粒子よりもZrO_2粒子の方がSiを除去しやすいという結果が出ており、加工実験の結果ともよく一致している。このようにEEMはメカニカルな作用ではなく化学的な原理に基づく加工法であり、原子レベルの平滑面を結晶学的な欠陥の導入を伴うことなく実現することができる。微粒子には、通常SiO_2等の金属酸化物が用いられ、超純水の流れにより加工物上の特定の領域に供給される。微粒子の供給ポイントを加工量に応じて適当な速度で加工領域全域にわたって走査することにより、任意形状の創成が可能である。

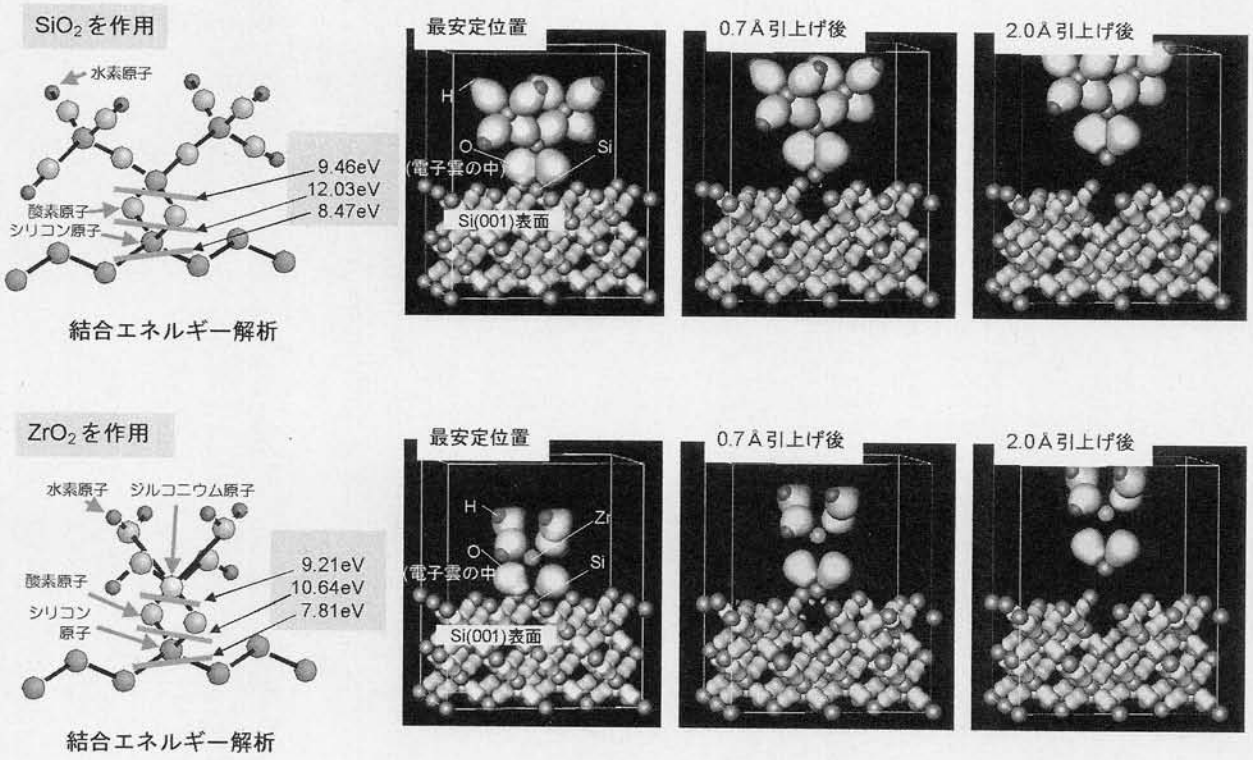
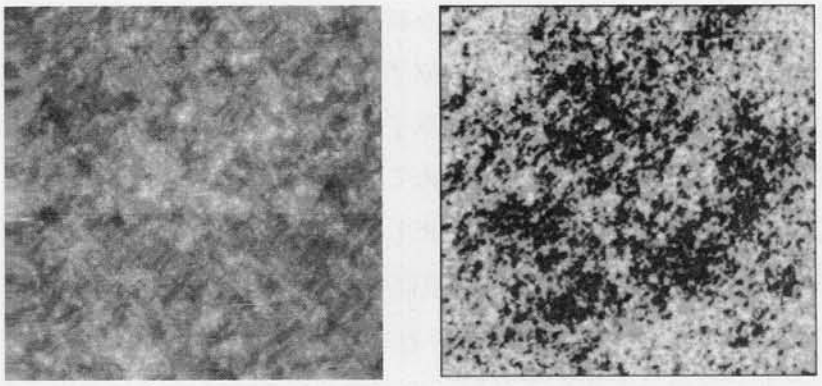


図2　加工機構の第一原理分子動力学シュミレーション

EEMを用いて加工したSi (001)基板の表面をSTMによって観察した結果を図3に示す。図3(a)の高分解能像では、個々の原子が完全に解像できており、また原子層ごとに色分けされた図3(b)では、わずか3原子層で全体の95%以上が構成されていることがわかる。このSi (001)表面は、大気雰囲気中や液相中での積極的な平坦化、すなわちポリシングによって作製した表面としては最も平坦である。

化学的な加工プロセスであるEEMの性能を完全かつ長時間に渡って安定に実現するためには、加工の外乱となる不純物を極限まで低減した加工システムを構築する必要がある。そのため、酸素



(a) 40 nm² 領域の STM 像　　(b) 100 nm² 領域の STM 像（一原子層ごとに色分けされている）

図 3　Si(001) 基板の EEM 加工後表面の STM 観察結果

や有機物等の不純物の混入経路を完全に遮断するため、密閉容器内において超純水中で動作する数値制御加工システムを製作した。本システムにおいては、数値制御ステージ等からの不純物の発生を抑えるための超純水を用いた静圧案内・軸受システム、および加工液の循環精製システムを開発し、加工環境のウルトラクリーン化を実現している。図 4 に開発した数値制御 EEM 加工システムの概観写真を示す。

図 4　数値制御 EEM 加工装置

2.2　プラズマ CVM

EEM は原子オーダで平坦な表面が得られる加工法であるが加工速度が非常に小さいため、加工量を極力抑えた最終仕上げとして用いるべきである。したがって、何らかの手段により、ほぼ目的形状に近い前加工面を作製する必要があるが、ラッピングやポリシング等の機械的な加工法を用いた場合、加工速度は大きいものの、塑性変形や脆性破壊を利用する加工原理から考えて、表面層に多大な欠陥が導入されることは避けられない。よって、加工現象として化学的な反応を用いながら、機械加工に匹敵する空間制御性と加工能率を有する新しい加工法として開発したのがプラズマ CVM（Chemical Vaporization Machining）である[4,5]。

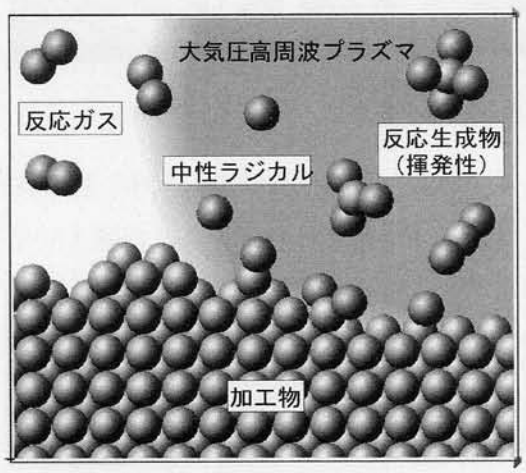


図 5　プラズマ CVM の加工原理

プラズマ CVM とは、図 5 に示すように高圧力雰囲気中（主として大気圧の He）で空間に局在した高周波プラズマを発生させ、そのガス中に混合した加工用のガス分子を分解するとともに、反応性の高い中性ラジカル（電気陰性度の大きいハロゲン原子など）を生

成し、これを加工物表面原子と反応させて揮発性の物質に変えることにより除去を行う加工法である。加工現象が化学的であり、原子単位の加工であることから、幾何学的に優れた加工面が得られると同時に、結晶学的、原子構造的観点から言っても乱れのない加工を実現できる。数値制御プラズマCVM加工装置の外観写真を図6に示す。本装置は、プラズマ発生用の高速回転電極、XYθテーブル、ガス循環精製装置、高周波電力供給系、ガス給排気系から構成されている。回転電極とワーク間の加工ギャップを制御するZ軸を加えた4軸制御により、長さ500 mmまでの平面、およびトロイダルやシリンドリカル等の非球面形状を有するワークの加工が可能である。本装置の回転電極、ならびにXYテーブルの軸受には、チャンバー内のプロセスガスを作動ガスとする気体軸受を適用しており、通常の転がり軸受を用いた場合に生じるパーティクルや潤滑油等による有機物汚染の無い、高清浄な加工雰囲気を実現している。

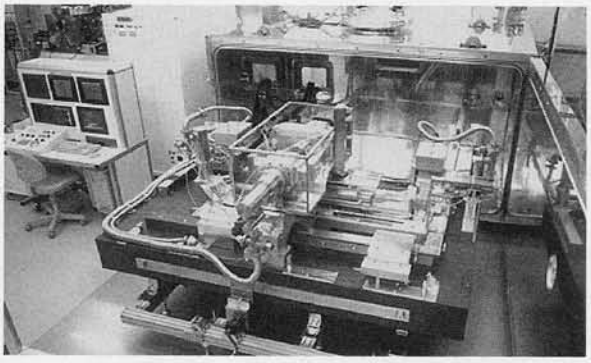


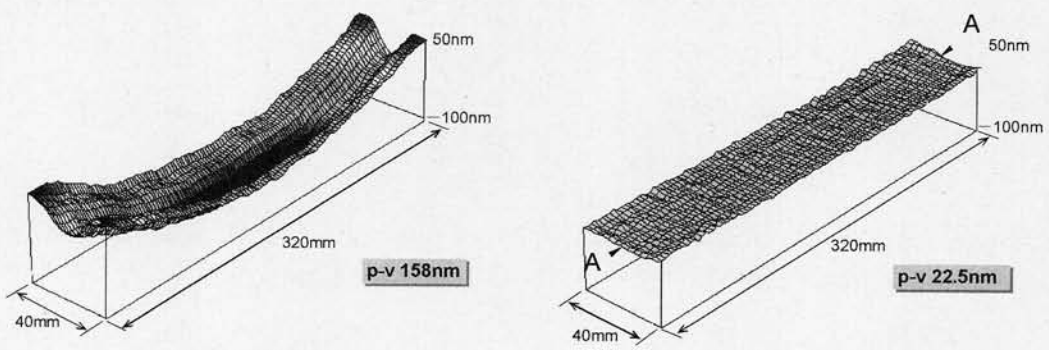
図6　数値制御プラズマCVM加工装置

プラズマCVMおよびEEMにおける形状創成は、非接触の加工ヘッドを用い、加工量が加工ヘッドの滞在時間に比例するという原理に基づいて行われる。したがって、機械加工とは異なり振動や熱変形といった外乱の影響を受けにくいため、母性原則にとらわれることなく、加工装置の精度を越えた高精度な形状創成が可能である。

3．X線ミラーの加工例

3.1　平面ミラー

シンクロトロン放射光のビームラインにおいては、全反射臨界角のフォトンエネルギー依存性を利用して高調波光をカットするために平面ミラーが用いられるが、数値制御プラズマCVMを用いてその製作を試みた。大きさは長さ400 mm、幅50 mm、厚さ30 mm、材質は面方位(100)の単結晶シリコンである。図7に加工結果を示す。機械研磨（ピッチ研磨）により仕上げられた前加工面の平面度は158 nm P-V（最大高さ：Peak to Valley）であったが、数値制御プラズマCVM加工を行った結果、22.5 nm p-vまで平面度を向上することができた[6]。



(a)　機械研磨面　　(b)　NC-CVM加工面

図7　X線用平面ミラーの加工例

3.2　X線集光用楕円面ミラー

次に硬X線を二次元集光するための非球面ミラーを製作した結果について述べる。光学系は第三世代の大型放射光施設であるSPring-8の1km長尺ビームライン（BL29XUL）において2枚の楕円面ミラーをKirkpatrick-Baez (K-B)型に配置して集光するように設計した。ミラーの材質は単結晶シリコンで大きさは長さ100 mm、幅50 mm、厚さ10 mmである。本ミラーは機械研磨で仕上げた平面基板を前加工面とし、まず数値制御プラズマCVMにより形状誤差が10 nmオーダになるまで加工し、最後に数値制御EEMを用いてナノメータオーダの形状精度と原子オーダの表面粗さに仕上げるという手順で製作される[6-9]。図8に製作した楕円面ミラーの形状誤差を示す。数値制御プラズマCVMによって加工したミラーの形状誤差は、有効長さ80 mmにおいて5 nm P-V以下であり、その後数値制御EEM加工を行うことによって、高空間周波数（空間波長が短い）の誤差成分を除去するとともに全体の形状誤差を3 nm P-V以下に仕上げている。図9は製作した2枚の楕円面ミラーを搭載したX線集光ユニットで、ミラーに対するX線の入射角をマイクロラジアンオーダで調節することができる。本ユニットを用いて硬X線(E＝15 keV、λ=0.8 Å）を集光した結果を図10に示す。垂直方向に関しては180 nm、水平方向に関しては90 nmの半値幅が得られており、作り込みミラーでは世界最小の集光幅を達成している。また、集光プロファイルの設計値と測定値が完全に一致しているので、形状測定においてもナノメータオーダの絶対精度が得られていると言える[10,11]。図11はある哺乳動物の細胞に対して、集光したX線マイクロビームを0.4 μmピッチで照射することによって得られた走査型蛍光X線顕微鏡像である。元素によっては細胞核の周囲

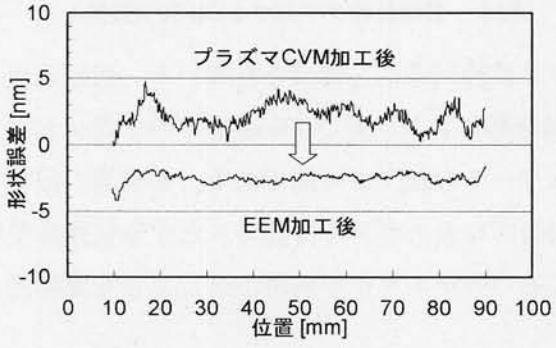


図8　製作したミラーの形状誤差

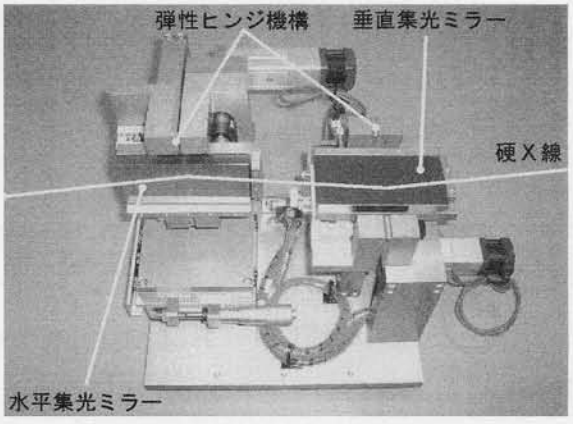
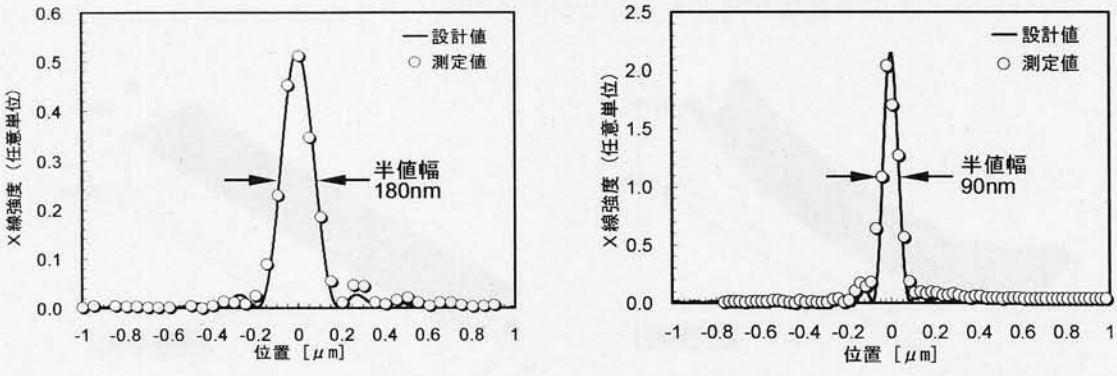


図9　製作したミラーの形状誤差



(a)　垂直方向の集光プロファイル　　(b)　水平方向の集光プロファイル

図10　製作した楕円面ミラーの集光特性

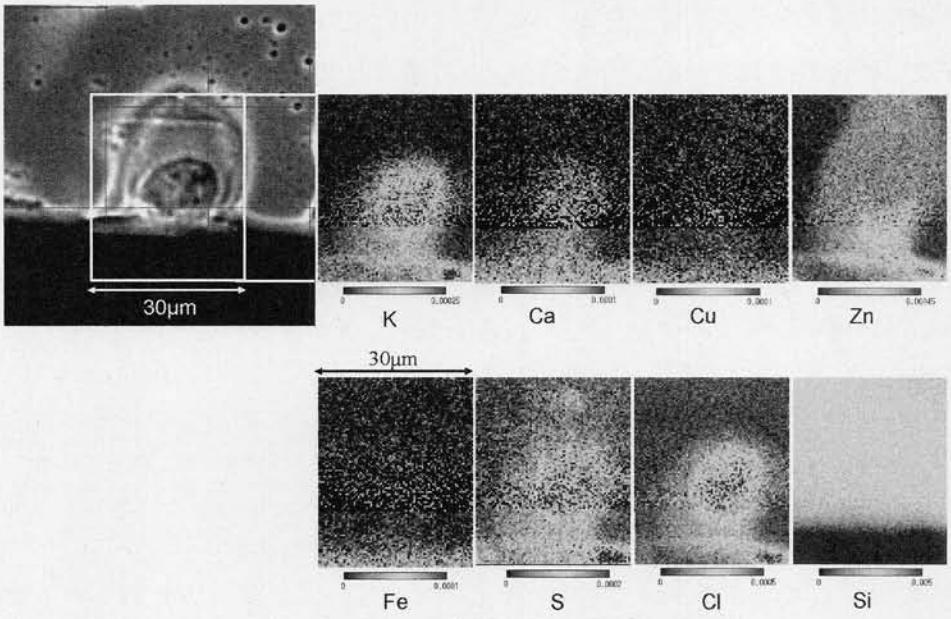


図11　細胞の走査型蛍光X線顕微鏡図

に局在して分布している様子が良く分かる。このようにサブミクロンという高分解能で細胞内の元素分布を測定できるようになったことで、分子標的作用をもつ制癌剤の開発等、創薬のための基礎研究において極めて重要な役割を果たすことが期待される。

4．おわりに

X線ミラーやステッパ用非球面レンズ、および半導体ウエハ等の超高性能デバイスを作製する場合、現状の機械加工を主とする加工プロセスは、さらなる高精度化および高品質化を目指す上で、もはや限界に達した感がある。機械加工は加工能率が高いという長所を持つが、その反面変形破壊という加工現象に関与する転位やクラック等の結晶欠陥は、原子レベルから考えると非常に大きな空間を占めているため、その大きさが変形および除去単位の微小化を物理的に制限している。また、加工表面には転位や空孔等の欠陥から成る加工変質層が残存する。よって、さらなる加工プロセスの高精度化を図るためには、このような機械的な手法に代わって、加工現象として理想的である化学的な反応を用いた加工法の開発が急務となる。これらの要求に対して我々は、機械加工に置き換わる全く新しい概念の物理化学的な加工法としてEEMとプラズマCVMを提案し、ナノメータオーダの形状精度と原子オーダの表面粗さをもつ光学素子を実用的なサイズにおいて高能率かつ無歪に製作できることを示した。今後、極限的な精度のものづくりが要求される先端科学、先端産業分野において、本加工法が大いに貢献することが期待できる。

謝　辞

本研究の一部は、科学技術振興事業団ならびに文部省科学研究費補助金（COE形成基礎研究費08CE2004）の援助を受けて行われました。ここに深く感謝の意を表します。また、硬X線集光光学系の評価においては理化学研究所播磨研究所の石川哲也主任研究員、玉作賢治氏、㈶高輝度光科学研究センターの矢橋牧名氏の、さらに走査型蛍光X線顕微鏡による細胞観察においては国立国際

医療センター研究所の石坂幸人氏、志村まり氏、㈶癌研究会の畠清彦氏、大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻の齋藤彰氏をはじめ、多くの方々のご協力とご助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

[1] 森　勇藏, 津和秀夫, 杉山和久: "EEM (Elastic Emission Machining) の基礎研究 (第1報) ー極微小弾性破壊の概念とその可能性", 精密機械, Vol.43, No.5, pp542-548 (1977).

[2] 森　勇藏, 井川直哉, 奥田　徹, 杉山和久: "EEM (Elastic Emission Machining) による超精密数値制御加工法", 精密機械, Vol.46, No.12, pp.1537-1544 (1980).

[3] K. Yamauchi,H. Mimura,K. Inagaki and Y. Mori: "Figuring with subnanometer-level accuracy by numerically controlled elastic emission machining", Rev. Sci. Instrum., Vol.73, No.11, pp.4028-4033 (2002).

[4] Y. Mori, K. Yamamura and Y. Sano: "The study of fabrication of the X-ray mirror by numerically controlled plasma chemical vaporization machining: Development of the machine for the X-ray mirror fabrication", Rev. Sci. Instrum. Vol.71, No.12, pp. 4620-4626 (2000).

[5] Y. Mori, K. Yamauchi, K. Yamamura and Y. Sano: "Development of plasma chemical vaporization machining, Rev. Sci. Instrum. Vol.71, No.12, pp.4627-4632 (2000).

[6] K. Yamauchi, K. Yamamura, H. Mimura, Y. Sano, A. Saito, A. Souvorov, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa and Y. Mori: "Nearly diffraction-limited line focusing of a hard-X-ray beam with an elliptically figured mirror", J. Synchrotron Rad., No.9, pp.313-316 (2002).

[7] 石川哲也, 森　勇藏: "コヒーレントX線のための高精度全反射ミラーの開発", 応用物理, Vol.72, No.4, pp.439-443 (2003).

[8] K. Yamamura, K. Yamauchi, H. Mimura, Y. Sano, A. Saito, K. Endo, A. Souvorov, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and Y. Mori: "Fabrication of elliptical mirror at nanometer-level accuracy for hard x-ray focusing by numerically controlled plasma chemical vaporization machining", Rev. Sci. Instrum. Vol.74, No.10, pp.4549-4553 (2003).

[9] K. Yamauchi, K. Yamamura, H. Mimura, Y. Sano, A. Saito, K. Endo, A. Souvorov, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa and Y. Mori: "Two-dimensional Submicron Focusing of Hard X-rays by Two Elliptical Mirrors Fabricated by Plasma Chemical Vaporization Machining and Elastic Emission Machining", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.42, No.11, pp.7129-7134 (2003).

[10] K. Yamauchi, K. Yamamura, H. Mimura, Y. Sano, A. Saito, K. Ueno K. Endo, A. Souvorov, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and Y. Mori: "Microstitching interferometry for x-ray reflective optics", Rev. Sci. Instrum., Vol.74, No.5, pp.2894-2898 (2003).

[11] 山内和人, 山村和也, 三村秀和, 佐野泰久, 久保田章亀, 関戸康裕, 上野一匡, Alexei Souvorov, 玉作賢治, 矢橋牧名, 石川哲也, 森　勇藏: "高精度X線ミラーのための干渉計を利用した形状計測システムの開発", 精密工学会誌, Vol.69, No.6, pp.856-860(2003).