

フェムト秒パルスラジオリシスの開発と応用

吉田陽一、楊金峰、竹谷考司、友定寛、古澤孝弘、田川精一

大阪大学産業科学研究所 〒567-0047 大阪府茨木市三穂が丘 8-1

概要

阪大産研では、極短電子線パルス発生のためのレーザーフォトカソード RF 電子銃 S-バンドライナックが設置され、現在、立ち上げ準備が行われている。ナノテクノロジー研究の一環として、この加速器を利用したフェムト秒パルスラジオリシスを行う予定であり、現在、その準備が進められている。また、将来的な発展として、サブフェムト秒、アト秒の時間分解能を狙った構想等について報告する。

1 ナノテクノロジーと量子ビーム

現在のロードマップによれば、90 nm までの半導体の微細加工は、ArF エキシマーレーザー (193 nm) を利用したリソグラフィー技術を利用して行われる。90 nm から 65 nm までは、より短波長の F2 エキシマーレーザー (157 nm) の使用が予定されており、そのプロセスの開発が進められている。しかしながら、光による微細加工の解像度の向上はそろそろ限界に達しており、65 nm 以下の微細加工では、光に代わって波長の制限のない電子線や X 線等の量子ビームが使用される。

現在、電子線・X 線による量産プロセスのために、レジスト感度や解像度等に関して早急に解決すべき問題が山積しており、その克服のために多くの研究が精力的に進められている。しかしながら、解像度が 30 nm 以下になると、今まで考慮されてこなかった新しい問題が発生すると予想している。レジスト反応を例にとると、電子線や X 線による反応の出発点は分子のイオン化であり、光 (レーザー) の励起とは反応過程が異なる。電子線や X 線は低 LET 放射線に分類され、そのイオン化はスパークモデルで説明される。これを、現在有望視されている化学増幅型プロセスに適用すると、スパークのサイズが最終的な解像度の精度に影響することになる。例えば、30 nm ナノファブリケーションで求められる解像度の精度は約 2~3 nm であるが、一方、スパークサイズは 6 nm 程度であることがこれまでの研究により明らかになっており、このままでは、目的の解像度が得られない結果となってしまう。

そこで、フェムト秒パルスラジオリシスを開発し、ナノ空間反応解析を行うことにより問題解決を図る。ナノ空間解析法 [1] とは、サブピコ秒・ピコ秒領域の反応の時間情報から、ナノ空間における反応活性種の位置情報を得る方法であり、この方法により微細加工の精度を決める反応機構の解明を行うことができる。図 1 に、現在開発中の新規のフェムト秒・サブピコ秒パルスラジオリシス装置の概要を示した。これは、レーザーフォトカソード RF 電子銃を備えた短パルス発生専用の加速器を利用している。短パルス発生機構や測定システムに今までにない新しいアイデアを満載しており、将来的にはフェムト秒以下の時間分解能を目指している。時間分解分光としては、初めての時間領域に突入することになり、このシステムを活用するこ

とにより、ナノ空間解析法における時間情報を、これまでのサブピコ秒・ピコ秒領域からフェムト秒以下の領域に拡大することが可能になる。これにより得られるナノ空間情報の精度がさらに向上し、電子線・X 線用レジスト中での反応機構が明確にできるため、解像度に関する詳細な議論が初めて可能になる。研究の方向としては、これまで困難と思われてきたスパークサイズの制御や、スパークサイズに影響されないレジスト反応系の開発を行い、解像度の向上に寄与する予定である。

2 フェムト秒パルスラジオリシス

パルスラジオリシスは、放射線化学初期過程の研究にとって最も重要な手段の一つである。ピコ秒パルスラジオリシス吸収分光は、1976 年のハントによるストロボスコピック方式のパルスラジオリシスが始まりである。その後、シングルパルスを利用したアルゴン方式、ツインライナック方式等が開発された。

阪大産研では、1999 年より本格的なサブピコ秒パルスラジオリシスシステムの整備および利用実験を開始した [2-3]。そのサブピコ秒パルスラジオリシスシステムでは、励起源として阪大産研 L バンドライナックからの電子線を磁気パルス圧縮法によって圧縮したフェムト秒電子線パルスを用い、分析光源として L バンドライナック用の RF と同期したフェムト秒チタンサファイアレーザーパルスを用いている。電子線パルスとレーザーパルスの間の時間ジッターによる時間分解能の劣化に対しては、フェムト秒ストリークカメラを用いて電子線パルスと分析レーザーパルスの時間差を正確に測定し、両パルス間の時間ジッターの影響をストリークカメラの時間分解能 (185fs) までに低減することが可能になった [4]。現在、阪大産研においてはパルスラジオリシスの時間分解能を最短 850 フェムト秒に達成し、従来測定が不可能であった放射線初期過程に関する重要な知見が得られている。

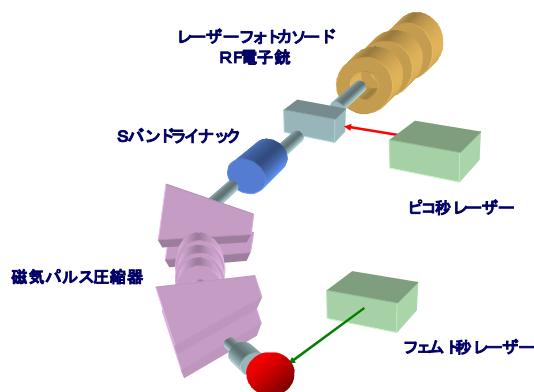


図 1: ナノ空間反応解析のためのフェムト秒・サブピコ秒パルスラジオリシス装置の概念図

2002 年からは、時間分解能の向上と利用実験の拡大を目指してレーザーフォトカソード RF 電子銃と新しい S-バンドライナックを導入し、レーザーフォトカソード RF 電子銃を用いた低エミッタンスフェムト秒電子線の開発を開始した。レーザーフォトカソード RF 電子銃から発生した低エミッタンス電子線パルスを RF 電子銃下流に設置されたライナックの RF 位相を調整することによってエネルギー変調させ、最後に磁気パルス圧縮法を用いてフェムト秒までパルス圧縮する。従来の L-バンドライナックを比べ、本システムでは電子線パルス長が数十フェムト秒までに圧縮でき、低エミッタンスのため高輝度になる。従って、高 S/N 光吸収分光の実現が期待できる。また、レーザーフォトカソード RF 電子銃を利用しているため、電子線パルスと分析光パルスが高精度で時間同期でき、時間ジッターによるパルスラジオリシス時間分解能の劣化を減らすことも期待できる。

3 レーザーフォトカソード RF 電子銃を用いたフェムト秒ライナック

本レーザーフォトカソード RF 電子銃は、住友重機械製の BNL-GunIV タイプである[5]。加速空洞は S-バンドの 1.6 セルと採用され、電子発生用の光カソードの材質は無酸素銅を用いられている。光カソードの光源としては、全固体ピコ秒レーザーを用いた。本レーザーは、モードロック Nd:YLF 発振器、再生増幅器と波長変換器により構成される。発振器の周波数は、電子線発生と加速用の 2856MHz RF を 1/36 に分周した 79.3MHz RF と位相ロックされている。再生増幅器から出力エネルギー 3 mJ まで増幅された光パルスは、非線形結晶によって 4 倍波 (262nm) を発生し、カソードに照射される。

本 RF 電子銃では、レーザー入射角度 68° の入射ポートが取り付けられているが、レーザー光をそのままに入射するとカソード面でのレーザー光形状が楕円になり、発生した電子ビームの形状も楕円になり、エミッタンス増大の原因になる[2]。そのエミッタンス増大を避けるために、本システムでは RF 電子銃下流の真空チェンバーに光反射用のプリズムを設置し、図 2 に示すようなカソード面に対して垂直のレーザー照射方法を採用した。RF 電子銃から発生した電子ビームのエネルギー (4MeV) が低いいため、ビーム輸送中空間電荷効果によるエミッタンスの増大を生じる。これに対しては、電子銃出口にソレノイド磁石を取り付けられ、ソレノイド磁場強度を最適化し、空間電荷効果によるエミッタンスの増大を補正する。

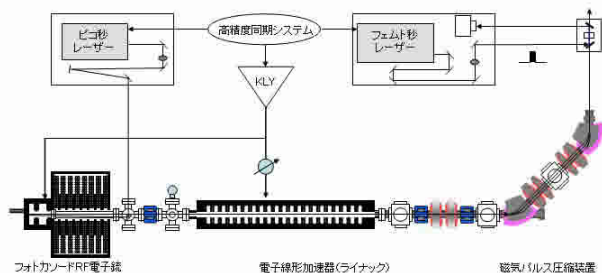


図 2: レーザーフォトカソード RF 電子銃フェムト秒ライナックによるパルスラジオリシス装置



図 3: レーザーフォトカソード RF 電子銃フェムト秒ライナック

電子ビーム加速用のライナックは、三菱重工製の長さ 2 m の S-バンド進行波型ライナックを採用している。ライナックと RF 電子銃には、同一クライストロンから 2 分配された RF がそれぞれ供給される。ライナックと RF 電子銃に供給される RF ピークパワーはそれぞれ 25MW と 10MW であり、RF パルス幅は 4 μ s で、運転繰り返しは 10Hz である。ライナックの RF 位相調整は、ハイパワー RF 伝送ラインに取り付けたフェーズシフターによって行う。ライナックでは、電子ビームを加速するとともに、RF 位相調整により電子パルスがエネルギー変調される。

電子ビームを安定化させるためには、クライストロン出力の安定化と、RF 電子銃とライナックの温度安定化が必要である。そのため、クライストロンのパルス電源には、PFN を 10 段に採用し、充電電源を安定化させることにより出力パルス電圧の安定度を 0.2% 以内に抑えた。RF 電子銃とライナックの温度安定化については、高精度冷却装置を導入した。加速空洞の温度制御を 0.1 $^\circ$ C 以内に抑えた。

電子パルス圧縮は、2 台の 45° 偏向磁石と 4 台の四極電磁石から構成された磁気パルス圧縮システムを用いて行われている (図 2 に示す)。すなわち、ライナックでエネルギー変調された電子パルスが磁気パルス圧縮システムを通過させることによってエネルギー違い電子の軌道長の差を利用してパルスを圧縮する。磁気パルス圧縮法によって圧縮されたパルスの幅は、入力ビームのエミッタンスとエネルギー分散に依存している。阪大産研では、磁気パルス圧縮法を用いて L-バンドライナックから発生した電子パルス圧縮実験を行った。L-バンドライナックから発生したエネルギー 19.1MeV、規格化エミッタンス 100mm-mrad、パルス幅 6.6ps の電子パルスを 850fs に圧縮することに成功した。本システムでは、レーザーフォトカソード RF 電子銃を利用しているため、L-バンドライナックに比べてビームのエミッタンスが 1/100 まで改善でき、シミュレーションにより本システムでは電子パルスの圧縮は数十フェムト秒まで可能である。

分析光としてチタンサファイアレーザー(図 3)から発生したフェムト秒光パルスを用いている。本レーザーは、チタンサファイアレーザー発振器、パルスセレクトと再生増幅器から構成されている。発振器の周波数は、RF 電子銃用レーザーと同様に電子線加速用の 2856MHz の RF を

1/36 に分周した 79.3MHzRF と高精度で同期されている。また、パルス切り出しのポッケルセルにも 79.3MHzRF と同期したトリガーを供給している。再生増幅器の下流側に OPO を取り付け、出力パルス波長が可変となっている。したがって、違った波長での過渡吸収の測定が可能となる。

また、電子線パルスとレーザーパルスの間の時間ジッターによる時間分解能の劣化に対しては、従来開発したフェムト秒ストリークカメラを用いた時間ジッター補正法を取り込んだ。

4 斜め入射法

高時間分解能パルスラジオリシスを構成する要件として

- 1) 短パルス電子線（もしくは短パルス放射線）の発生
- 2) 短パルス分析光の発生
- 3) 時間ジッターレスの分光システム
- 4) セルの光路長による時間分解能の劣化

が重要である。今回のフェムト秒パルスラジオリシスのシステムでは、1)~3)はほぼ解決できると予想されるが、4)に関しては、これまで解決策をみいだせていなかった。

水の屈折率はおよそ 2 程度であり、サンプル中での光の速度は電子線の速度の半分程度になる。そのため、たとえば 1mm のセルを利用すると、両者の速度差に起因する時間分解能の劣化は、3ps となる。逆に数十フェムト秒の時間分解能を得るためには、10 ミクロン程度の厚さのサンプルセルを使用する必要がある。一方、測定したい時間分解光吸収の強度は、電子ビームによって生成された活性種の濃度とサンプルセル中での分析光の光路長に比例する。活性種の濃度は、電子ビームの電荷密度に依存するが、10 ミクロンの光路長では、いかにレーザーフォトリソ電子銃ライナックの電荷密度が大きいとはいえ、吸収測定は不可能である。

この問題を解決するために、本システムでは、斜め入射法と呼ばれる方式を開発した。これは、電子線パルスと光パルスを屈折率に応じて角度をつけてサンプルに入射する方法である。その際に、磁気パルス圧縮器で電子線パルスの波面を光パルスと同じになるように調整を行う。そうすることにより、サンプル中での光路長による時間分解能劣化を原理的にはゼロにまですることが可能である。また、光路長も電子ビームの径に応じて大きくとることが可能であり、吸収強度も格段に大きくなる。

5 アト秒パルスラジオリシスの可能性

将来的には、本システムを原型として、アト秒パルスラジオリシスの開発を行う構想がある。そのためには先のセクションで述べた 1)~4)の問題をいかに解決するかが重要となる。

アト秒の電子線パルスの発生はかなり困難が予想される。レーザーフォトリソ RF 電子銃や励起用レーザーの改良が必要となる。また、パルスの電荷量も必然的にかなり小さなものとなる。そこで、斜め入射法の見直しや弱い吸収測定が可能な検出器系の開発が必要となる。

2)に関してアト秒分析光パルスの発生は、レーザーでは不可能となる。そこで、チェレンコフ光を利用する。アト秒電子線パルスが生成するチェレンコフ光は、コヒーレントチェレンコフ光となる。一般のチェレンコフ光の強度は

パルス内の電子数に比例するが、コヒーレントチェレンコフ光は、電子数の 2 乗に比例する。従って、レーザー以上の大強度の分析光パルスが得られる。その他、コヒーレント OTR 光や、スミス・パーセル放射を利用することも検討している。スミス・パーセル放射の発生は、フォトン結晶や微細加工構造体を使用し、格子定数により任意の光を発生できるので、紫外や赤外領域の分析光パルス発生に利用する。

1 つの電子線パルスを励起源と分析光パルスに使用しようとする、電子ビームの遅延が不可欠となる。ピコ秒の時間領域では 270 度マグネットを利用したビーム遅延が可能であったが、アト秒領域ではパルス幅を維持できなくなるのでこの方法は使えない。ツインライナック方式では、ビーム遅延が不要となるが、いくつかの問題が生じる。アト秒領域では 2 台のライナック間の時間ジッターが無視できないと予想される。阪大サブピコ秒パルスラジオリシスで採用したストリークカメラによる時間補正法[2]はストリークカメラの時間分解能の不足からアト秒の時間領域では使用できない。それ以上に、2 台のライナックを安定して運転するための技術的困難さや建設コストの問題がある。そこで、1 台のライナックで、ツインライナックを実現する方法を検討している。

アト秒・フェムト秒領域の現象を測定することにより、放射線化学初期過程の本当の出発点から現象を追跡できるようになり、物理過程と化学過程を完全につなぐことになる。我々のグループでは以下の現象を当面のターゲットとする。

電子の熱化過程、カチオンラジカルの緩和過程

水和電子、溶媒和電子の形成過程

ジェミネートイオン再結合

高分子等の分解初期過程

ポリシランの放射線初期過程

ナノ空間反応解析[4]

すでに、レーザーでは、フェムト秒分光がおこなわれているが、光(レーザー)励起と、放射線励起の最大の相違点は、分子に与えられるエネルギーが圧倒的に放射線の方が高いことである。そのため、電子やカチオンラジカルといった活性種を作るためには放射線が有利である。また、スパーサイズや活性種の持つエネルギーにも影響を与える。そのため、光励起とは異なる反応が生じ、この違いはアト秒・フェムト秒領域で特に顕著になる。

参考文献

- [1] A. Saeki, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 4213.
- [2] Y. Yoshida, et al., Radit. Phys. Chem. 60 (2001) 313.
- [3] T. Kozawa, et al., Nucl. Instrum. Meth. A440 (2000) 251.; T. Kozawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 4208.
- [4] T. Kozawa, et al., Nucl. Instrum. Meth. A429 (1999) 471.
- [5] H. Katagiri, et al., Proceedings of the 14th Symposium of Accelerator Science and Technology, Tsukuba, Nov. 11-13, 2003.