

招待講演

放射光微細加工技術の進展と産業利用

住友重機械工業株式会社 加藤隆典

Progress and Industrialization of Micro/Nano-Fabrication Using Synchrotron Radiation

Takanori Katoh

Sumitomo Heavy Industries, Ltd., 19, Natsushima, Yokosuka-city, Kanagawa 237-8555, Japan

e-mail: tkn_kato@shi.co.jp

夢の光といわれる放射光は、基礎研究分野での材料の組成分析・構造解析に使われるだけでなく、応用分野では、その直進性と短波長性を生かして、マイクロ・ナノ（微細）加工に適用可能である。これまで主に、大型放射光施設で行われてきていた微細加工が、近年、より小型の放射光源を用いて行われるようになり、真の意味での産業利用の道が拓かれはじめている。

本講演では、放射光微細加工技術の代表例として、L I G A (Lithographie, Galvanoformung, Abformung；ドイツ語の露光・電鍍・成形の頭文字をとった加工プロセス技術の名称) および難加工材料であるフッ素樹脂の微細加工が可能で、弊社独自のT I E G A™ (Teflon Included Etching Galvanicforming) を取り上げ、その特徴（高アスペクト比・高精度・サブミクロン加工可能）および、近年の進展状況について説明し、いくつかの製品適用事例を紹介する。さらに、微細な金型（スタンパー）を使った微細成形技術との融合例およびマイクロエマルジョンの製造技術を、放射光微細加工の大量生産品および高付加価値製品への展開方法を示唆するものとして説明する。

また、軟X線領域のエネルギーを有した放射光と物質との相互作用を積極的に利用することで、放射光を用いた材料の表面改質、ならびに、相互作用の結果として真空中に放出された原子分子を用いた薄膜製作方法についても言及する。

（以下、補足）

住友重機械工業株式会社（以下、当社）では、1984年から小型放射光源の開発を開始し、89年には、単体超伝導磁石からなる円形リング（小型放射光源「AURORA」）への入射・加速・放射光発生に成功した。「AURORA」は、92年に蓄積電流値500mAを達成し、放射光の産業利用（特に、X線リソグラフィー）の当社内開発に利用され、96年には立命館大学殿に移設され、現在まで放射光を利用した研究・教育のため、安定に稼動している。その後、常伝導で強磁場発生可能な磁石形状を用いて小型常伝導放射光源「AURORA-2」の開発に成功し、97年には、挿入光源の設置が可能な研究用光源（2D-type）を広島大学殿に納入した。また、98年には産業用に特化した放射光源（2S-type）を当社内に設置し、産業利用技術の研究開発を行うと共に、対外的にもマイクロパーツの試作・供給を行いながら、半導体分野では一般的となっている受託加工サービス（ファウンドリー）の放射光版の可能性を模索してきた。2010年初頭に、AURORA-2Sは、理化学研究所（和光）への移設が完了し、今後は学術研究ならびに産業利用に利用されていくことになっている。

SHI 2
Saitama Heavy Industries

放射光微細加工技術の進展と産業利用

加藤隆典 (tkn_kato@shi.co.jp)
住友重機械工業 技術開発センター

2010.07.20 @ 北九州産業宇宙推進機構・九州シンクロtron光研究センター合同シンポジウム

SHI 2
Saitama Heavy Industries

内容

- はじめに
 - 放射光微細加工技術の進展; LIGA
 - 国際会議進展; Harmst
 - SHIの進展; 小型放射光源および利用技術開発
- 放射光マイクロ・ナノ加工技術
 - 特徴・加工製品例
 - 最近の進展 (杉山先生 [立命大] の成果より)
- 産業利用例
 - 微細成形品製造 (プラスチック製品の量産成形)
 - 単分散エマルジョン製造
- 応用例
 - 表面改質 (SR vs. Laser)、X線レンズ、薄膜作製 etc.
- まとめ

2

SHI 2
Saitama Heavy Industries

LIGAの進展

LIGA: Lithographie (リソグラフィ)
Galvanoformung (電鍍)
Abformung (成形)

- 1980年代 発祥はドイツ(ウラン分離ノズル)
- 1990年代 国内では小型放射光源利用が進展に貢献
 - 大学: 立命館大学、企業: 住電工、住重
- 2000年代 産業利用フェーズに加えて3D加工研究
 - SAGA-LS 他 共同利用型先端研究施設

3

SHI 2
Saitama Heavy Industries

放射光; 小型, 中型 vs 超大型

産業利用

小型	大型	超大型
周長 < 25 m	周長 ≈ 200 m	周長 ≈ 1500 m
E < 1 GeV	E ≈ 2 GeV	E ≈ 8 GeV
Aurora Aurora-2 HISOR NIJI Helios (Singapore)	PF, KEK SAGA-LS UV-SOR NSLS, ANKA, SRS, PLS, LSU	SPring-8, Japan APS, USA ESRF, France

4

SHI 2
Saitama Heavy Industries

国際会議情報; Harmst

Harmst: High Aspect-Ratio Micro-Structure Technology

1 st	1995	Karlsruhe, Germany
2 nd	1997	Madison, Wisconsin, USA
3 rd	1999	Chiba, Kisarazu, Japan
4 th	2001	Baden-Baden, Germany
5 th	2003	Monterey, California, USA
6 th	2005	Gyeongju, Korea
7 th	2007	Besançon, France
8 th	2009	Saskatoon, Canada
9 th	2011	Singapore, Taiwan, (Transducers2011 @Beijing, China)
10 th	2013?	Germany?

The technical program:

- lithography (e.g. X-ray, UV, electron beam),
- entire process sequences (e.g. LIGA, DRIE, imprint), MEMS included
- combination with non-lithographic techniques (e.g. micromachining),
- integration of nanostructures and functionalized surfaces, systems integration,
- a wide spectrum of applications.
- modelling/simulation, fabrication, metrology, and testing.

5

SHI 2
Saitama Heavy Industries

小型放射光源(AURORA)開発

- '84 AURORA-1 F/S開始
- '89 超伝導超小型SRリング A-1 蓄積に成功
- '96 超伝導超小型SRリング A-1 立命館大蔵へ納入
- '97 常伝導超小型SRリング A-2D 広島大蔵へ納入
- '98 X線リソグラフィ用超小型常伝導SRリング(AURORA-2S)
- '09 理研和光(仁科加速器研究センター)へ移設

6

AURORAを用いた放射光利用技術

放射光 (SR光) の特徴

- ・鋭い指向性 (直進性)
- ・連続スペクトル (赤外-X線)
- ・高輝度 (太陽光の1万倍)
- ・偏光パルス光

- 基礎研究
 - » X線顕微鏡
 - » 全反射蛍光X線分析
 - » 反射率測定 (二重層膜分光器)
 - » X線回折及びトポグラフィー
 - » XAFS
- 応用研究 (工業利用)
 - » X線リソグラフィー
 - » 放射光微細加工 (マイクロ・ナノ加工)
 - ・ LIGA/TIEGA®
 - » SR誘起固相反応 (表面改質)
 - » 高分子薄膜作製

7

内容

- はじめに
 - 放射光微細加工技術の進展; LIGA
 - 国際会議進展; Harnet
 - SHIの進展; 小型放射光源および利用技術開発
- 放射光マイクロ・ナノ加工技術
 - 特徴・加工製品例
 - 最近の進展 (杉山先生 [立命大] の成果より)
- 産業利用例
 - 微細成形品製造 (プラスチック製品の量産成形)
 - 単分散エマルション製造
- 応用例
 - 表面改質 (SR vs. Laser)、X線レンズ、薄膜作製 etc.
- まとめ

8

放射光微細加工製品の特長

- 高アスペクト比
- 高精度
- サブミクロン

従来技術ではできない
プラスチック製品
金属製品、金型

マイクロ波外レーザー用回折格子 燃料電池用サブミクロン隔膜

9

SHIの放射光微細加工プロセス

(a) LIGA

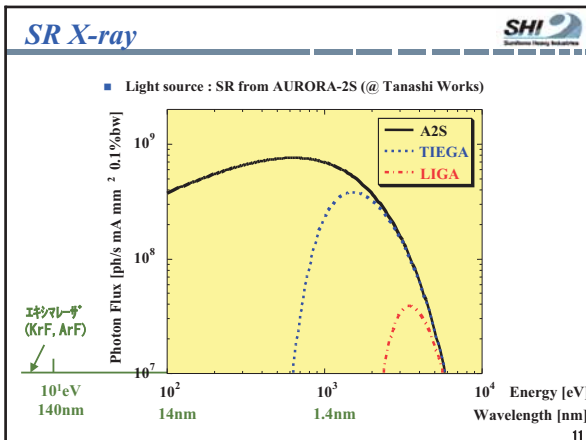
露光 → 現像 → 電鍍 → 金型形成 → 成形 → プラスチック製品

(b) TIEGA®

エッチング → PTFE製品

製品例: Bioセンサー, 光通信用ミラー

10




放射光 (SR) 微細加工技術

加工技術	LIGA	TIEGA®	電鍍転写
技術原理	X線リソ	ドライエッチング	メッキ
加工材料	PMMA	フッ樹脂	Ni, Cu, Au
加工深さ	500 μm	1500 μm	500 μm
加工精度	0.5 μm	1 μm	0.5 μm
アスペクト比	40	50	15
壁面粗さ	0.04 μm	0.2 μm	0.1 μm
テーパ	0.1 μm/100 μm	0.8 μm/100 μm	0.1 μm/100 μm


12

Teflon fabrication (TIEGA®) SHI 2
Surface Imaging Technology



HARMS
A/R=20
100µm

Sample: PTFE
Features: 25 µm-honeycomb
Processing depth: 500 µm



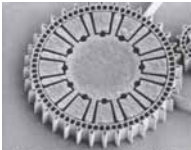
Sub-µm
HARMS
A/R=12
5µm

Sample: PTFE
Features: 1 µm-hole
Processing depth: 12 µm


13

Courtesy of Prof. Sugiyama Research Institute for Nanomachine System Technology RINST

**LIGAプロセスにより製作した
高アスペクト比の静電マイクロモータ**



Ni Structure
height: 100 mm
minimum width: 2 mm
aspect ratio: 50
Applied Volt.: 120V




※ 日本電気株式会社と共同研究

14


Courtesy of Prof. Sugiyama Research Institute for Nanomachine System Technology RINST

PCT (Plane-pattern to Cross-section Transfer)プロセス



X-ray Absorber
X-ray ↓↓↓
Develop

Dose
low ↔ high



X-ray ↓↓↓
Develop


rate
∝
energy

15

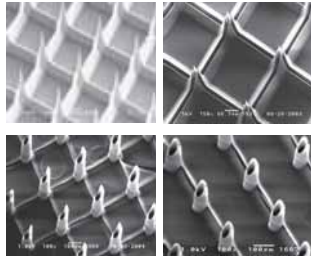
Courtesy of Prof. Sugiyama Research Institute for Nanomachine System Technology RINST

PCTプロセスによるマイクロニードルアレイの加工

Painless Drug Delivery System using Micro Needle Array



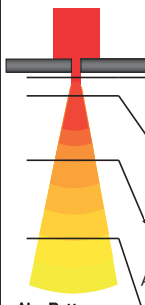
PMMA (Polymethylmethacrylate) micro needle arrays with the high-aspect-ratio microstructure have been fabricated by synchrotron radiation deep X-ray lithography.



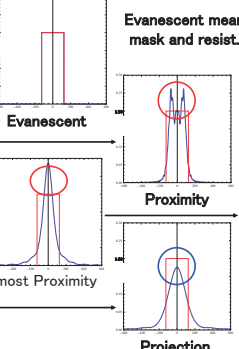
16

Courtesy of Prof. Sugiyama Research Institute for Nanomachine System Technology RINST

可変ギャップ多重露光 (Variable Proximity Lithography)



Airy Pattern
in gap 0-300 µm,
slit width 250 nm



Evanescent means (almost) contact mask and resist.
Usually resist exposed with this range.


Proximity
Our group focuses on this range's intensity distribution.

Projection
Projection range beam caused decreasing contrast of dosage.


17

Courtesy of Prof. Sugiyama Research Institute for Nanomachine System Technology RINST

可変ギャップ多重露光によるサブ波長格子 (SWG) の製作



Mask pattern designed for SWS
Ta absorber: block 300 nm width
SiN Membrane: space 100 nm width



Fabrication result of 30 µm gap Fabrication result of 60 µm gap

Exposed variable gaps at 1st 20 µm and 2nd 40 µm

18

Courtesy of Prof. Sugiyama Research Institute for Nanomachine System Technology RINST

ピクセル露光による三次元構造の加工

可変アパーチャーによるマスクレス加工の概念

オーバーラップ露光の採用

アパーチャーサイズの半分のピッチ (37.5 μm x 40 μm)

RINTUMERKAN 19

Courtesy of Prof. Sugiyama Research Institute for Nanomachine System Technology RINST

ピクセル露光による三次元構造の加工

目標形状

必要なDOSE量を算出

PMMA 製作結果 (SEM画像)

36 μm (アパーチャーサイズの1/2)ピッチの場合 18 μm (アパーチャーサイズの1/4)ピッチの場合

RINTUMERKAN 20

SHI Sandstone Heavy Industries

微細成形への応用 (産業利用)

21

SHI Sandstone Heavy Industries

高7ス⁶外比微細成形技術 -量産型射出成形-

- 射出成形による高7ス⁶外比微細転写技術
 - スタンパー: LIGA製
 - 転写: AMOTEC (炭酸ガス導入)

AMOTEC: Anodic Molding Technology with CO₂

22

SHI Sandstone Heavy Industries

放射光加工スタンパーによる微細成形

LIGA Stamper (size: 42x75mm)

23

SHI Sandstone Heavy Industries

微細成形実施例: 成形サイクル 40秒

molding with CO₂ (AMOTEC) conventional molding

vertical interval: 10.5 (μm) vertical interval: 0.37 (μm)

5 μm 5 μm


aspect ratio of 2 aspect ratio < 0.1

24

SHI
Saitama Heavy Industries

単分散エマルジョン作製 (産業利用)

共同研究者;
中嶋光敏 教授(筑波大学)
小林 功 博士(食品総合研究所)

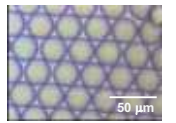


26

SHI
Saitama Heavy Industries

単分散エマルジョン(乳化)


- 液滴間の合一や相分離に対する安定性の向上
(エマルジョンの性状・品質安定性の向上)
- 物性・機能の制御が可能
(粘性、溶解性、外観、フレーバー、生体内の挙動)



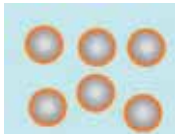
↓ 固体化・ゲル化・カプセル化など

単分散エマルジョンを基材とした先進マイクロ材料

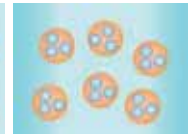
単分散固体・ゲル微粒子



単分散マイクロカプセル



単分散多相エマルジョン



28


SHI
Saitama Heavy Industries

マイクロチャンネル(MC)乳化

主な特徴

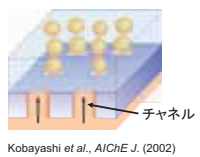
- 変動係数5%以下の単分散エマルジョンの製造
- 微小空間での界面張力効果を活用した自発的変形による液滴化

乳化デバイス 平板溝型MCアレイ 貫通孔型MCアレイ



分散相
チャンネル
テラス
井戸部
連続相
微小液滴

Kawakatsu et al., JAOCS (1997)
Sugiura et al., Langmuir (2001)



チャンネル

Kobayashi et al., AIChE J. (2002)

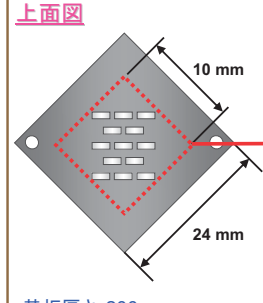
液滴径範囲	1~100 μm	5~50 μm
液滴生産性	0.01~1 g/h	1~200 g/h (目標: 1kg/h以上)

27

SHI
Saitama Heavy Industries

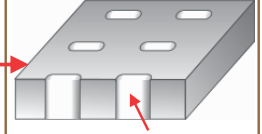
PMMA製貫通孔型MC基板の模式図

上面図



10 mm
24 mm
基板厚さ: 200 μm

矩形貫通孔型MC
(チャンネル数: 約3.1万本)



矩形チャンネル

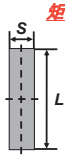
矩形断面を有する
微細貫通孔のアレイ

28

SHI
Saitama Heavy Industries

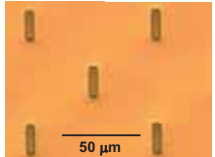
PMMA貫通孔型MC基板

矩形チャンネル

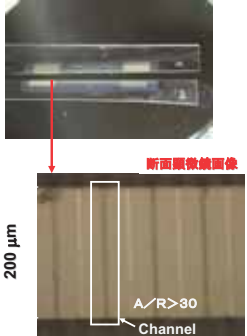


S: 5.8 μm
L: 19.5 μm
L/S: 3.4

上面顕微鏡画像



断面顕微鏡画像



200 μm
A/R > 30
Channel

29


SHI
Saitama Heavy Industries

W/Oエマルジョン作製

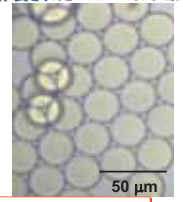
(TMC-A; L: 24.3 μm, S: 6.9 μm, 深さ: 200 μm)

- 分散相(W): 5.0 wt%塩化ナトリウム水溶液+ グリセリン (1:3 (w/w)) [33.9 mPa s]
- 連続相(O): 3.0 wt% CR-310・デカン溶液 [1.0 mPa s]

1.8 kPa

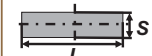


作製されたW/Oエマルジョン



生産量 = 1g/hr
(約18,000個/s)

矩形チャンネルの99%以上から
単分散微小水滴を作製



L: 長辺長さ
S: 短辺長さ

30

SHI
Surface Ionizing

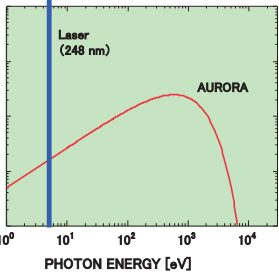
応用例

- 表面改質 (SR vs. Laser)
- X線屈折レンズ
- PTFE薄膜作製

31

SHI
Surface Ionizing

レーザー vs 放射光



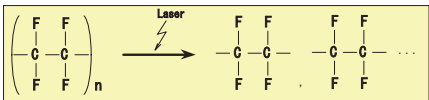
- レーザー
 - 低エネルギー
 - 高強度
- 放射光
 - 高エネルギー
 - 低強度

強度だけでは達し得ない新しい反応
放射光誘起反応

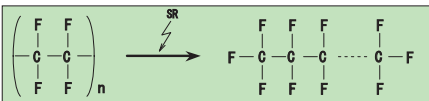
SHI
Surface Ionizing

PTFE分解メカニズム

- **レーザー**: 熱的 (Photothermal Unzipping) プロセス
 - $\text{CF}_3(31) \rightarrow n(\text{C}_2\text{F}_4)$: monomer

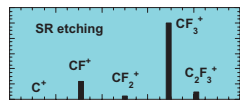


- **放射光**: 光化学的 (Photochemical Decomposition) プロセス
 - $\text{CF}_3(69) \rightarrow \text{C}_n\text{F}_{2n+2}$: saturated fluorocarbons

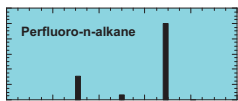


SHI
Surface Ionizing

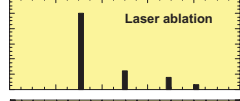
QMS analysis



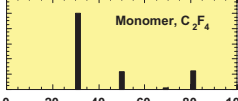
SR etching



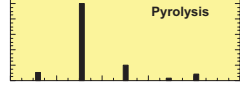
Perfluoro-n-alkane



Laser ablation



Monomer, C_2F_4



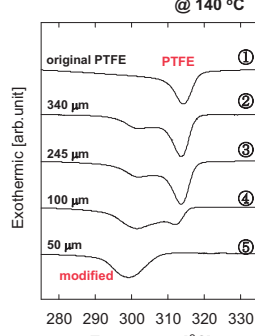
Pyrolysis

Mass (amu)

SHI
Surface Ionizing

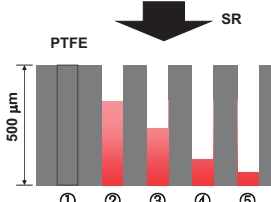
Results (DSC analysis for modified regions)

@ 140 °C



Exothermic [arb.unit]

Temperature [°C]



PTFE

SR

500 μm

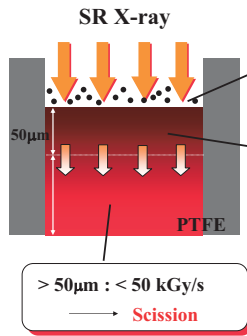
① ② ③ ④ ⑤

modified region of thin film:

-CROSSLINKED PTFE @ 140 °C

SHI
Surface Ionizing

SR etching and SR induced reaction



SR X-ray

PTFE

SR : High dose rate

at the surface : 2-3 MGy/s
→ Scission + Desorption

< 50 μm : 2 MGy/s – 50 kGy/s
formation of high density-radicals
↓ (Activation of the molecular motion in amorphous region)
Crosslinking @ 140 °C

> 50 μm : < 50 kGy/s
→ Scission

SHI
Sustainable Heavy Industries

応用例

- 表面改質 (SR vs. Laser)
- X線屈折レンズ
- PTFE薄膜作製

37

SHI
Sustainable Heavy Industries

X-ray refractive lenses

2D-Single parabolic lens

Single parabolic lens

$F = R/2\delta$
 $R = 1 \mu\text{m}, F = 0.5 \text{ m}$

SHI
Sustainable Heavy Industries

Experimental

- Aurora-2S (700 MeV, 600mA)
 - Fabrication of x-ray lenses
 - » Photon flux:
 - TIEGA: 2.5×10^{14} ph/s mm²
 - » Material: PTFE
- SPring-8 (8 GeV, 100 mA)
 - Performance test
 - Direct writing using x-ray lens
 - » Photon flux @ 10 keV:
 - 1.1×10^{11} ph/s mm²

SHI
Sustainable Heavy Industries

1D-SRL: one dimension

Figure: SEM photos of a single refractive lens made of PTFE (top) and close-up view of the lens (bottom).
Focusing a beam of hard x-ray (10keV, 200μmV)

SHI
Sustainable Heavy Industries

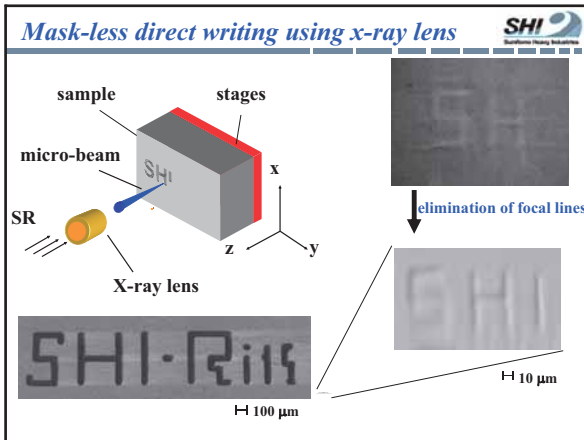
2D-SRL: two dimension - ARRAY

- Focusing in two dimensions
 - » focal spot : $< 10 \mu\text{m}$ (2D lens)
 - » gain $G = 40$ @ 10 keV

SHI
Sustainable Heavy Industries

2D-SRL: two dimension - LRAGE APERTURE

- Focusing in two dimensions
 - » focal spot : $< 5 \mu\text{m}$ (2D lens)
 - » gain $G = 400$ @ 10 keV



応用例

- 表面改質 (SR vs. Laser)
- X線屈折レンズ
- PTFE薄膜作製

44

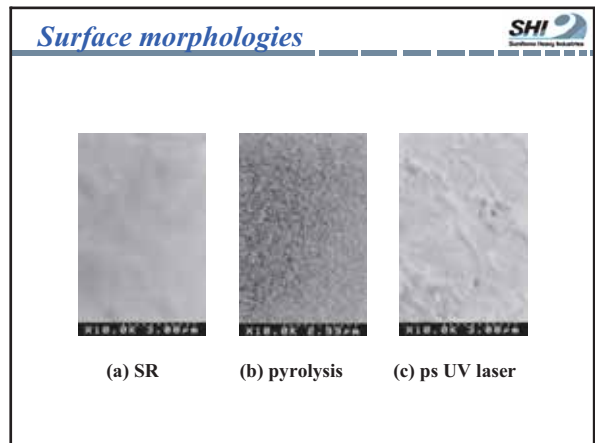
Experimental

- Target: Teflon (PTFE) ($T_f = RT$ to $200^\circ C$)
- Substrate: Si(100) ($T_s = RT$ to $200^\circ C$)
- Distance between target and substrate: 2 - 3 cm
- Base pressure: 5×10^{-8} Torr
- Beam current: 100 to 300 mA

(a) micromachining

(b) deposition

AURORA, SR light, slit (2 x 25 mm), filter (Al, Be)



Orientation of films (laser or pyrolysis)

- Main chain of films deposited by laser (or pyrolysis) are parallel to the substrate. **(parallel orientation)**
- $A_2(3)$ band position
 - Laser: 513 cm^{-1}
 - SR: 532 cm^{-1} (blue-shift)

FTIR spectra of the PTFE film deposited by laser ablation or pyrolysis. (a): a spectrum for the normal incidence ($\theta = 0^\circ$), (b): the glancing incidence ($\theta = 80^\circ$)

Orientation of films (SR etching)

- E_1 : dipole moment \perp chain axis **(perpendicular bands)**
- A_2 : dipole moment \parallel chain axis **(parallel bands)**
- Main chain of films deposited by SR etching are almost perpendicular to the substrate. **(perpendicular orientation)**

FTIR spectra of the PTFE film deposited by SR etching. (a): a spectrum for the normal incidence ($\theta = 0^\circ$), (b): a spectrum for the glancing incidence ($\theta = 80^\circ$)

■ 放射光微細加工技術の進展と産業利用例を紹介

- LIGA/TIEGA®
- 微細転写成形
 - » LIGAスタンパー+AMOTEC
 - ・ アスペクト比2(幅5μm、高さ10μm)の量産型安定成形技術
- 単分散エマルジョン製作
 - » PMMA製高アスペクト比MC
 - ・ W/O乳化; CV=3%, 1g/hr(18000個/秒)

■ 応用技術

- 表面改質 (SR vs. Laser) ...低温、非熱的
- X線屈折レンズ...数ミクロン集光、直描画
- 薄膜作製...高品質、配向性

- | | |
|-------------------|-------------------------------|
| 上坪宏道 教授 (SAGA-LS) | 佐々木泰三教授 (東大名誉教授) |
| 平井康晴 教授 (SAGA-LS) | 田端米穂 教授 (東大名誉教授) |
| 太田俊明 教授 (立命館大学) | 鷲尾方一 教授 (早稲田大学) |
| 杉山 進 教授 (立命館大学) | 籠島 靖 教授 (兵庫県立大学) |
| 田畑 修 教授 (京都大学) | Prof. V. Saile (FzK, ANKA) |
| 谷口雅樹 教授 (広島大学) | Prof. J. Goettert (LSU, CAMD) |
| 堀 利匡 教授 (広島大学) | Prof. H. Moser (NUS, SSLS) |
| 中嶋光敏 教授 (筑波大学) | |
| 小林 功 博士 (食品総合研究所) | (順不同) |