

円弧状参照スリットを用いた軟 X 線ホログラフィック回折イメージングの 実験実証のためのサンプル作製技術の開発

Development of fabrication technique of nanosamples for the experimental demonstration of
holography with extended arc reference (ARC HERALDO).

澤田 和寛 (M1)

Sawada Kazuhiro

Abstract

Visualizing living cells with high spatial resolution is highly demanded for the biology and life science. Although the freeze-dried biological molecules were observed with high spatial resolution by using XFEL, there has not been reported about the success of visualizing living cell in water window region. Recently, the holographic imaging technique with arc reference called ARC HERALDO was demonstrated with 532nm wavelength [1]. Our goal is to experimentally demonstrate the holographic imaging approach called ARC-HERALDO in water window region by high order harmonics and to achieve the visualization of living cells with the wavelength resolution. In this report, as a first step, to demonstrate the 200nm resolution, we developed the fabrication technique of nanosamples with 200nm-sized pattern and 500nm-sized arc extended reference.

1. はじめに

コヒーレントでかつ高強度な X 線光源の発展により、そのイメージング技術に注目が集まっている。特に、水の窓と呼ばれる軟 X 線の領域では、生体分子の蛋白質の炭素が軟 X 線を吸収し、一方で生体分子の水の水素成分が軟 X 線を透過する性質があるため、生体分子の可視化に適している波長帯と知ら

れている。未知の蛋白質の構造解析を実現し、創薬、原因不明の難病の解明等の新しい科学の発展が期待できる。[2]

そこで、2.3nm~4.4nm の高次高調波軟 X 線で、円弧状スリットを用いたホログラフィック回折イメージング技術 (ARC HERALDO) を用いて、波長オーダーの分解能で生体分子の可視化を実現することを将来の目標としている。

本研究はその一歩として位置付け、ARC-HERALDO のシミュレーションと、評価用の 200nm 幅のサンプルの作製を行った。

2. ARC-HERALDO

A) 背景

近年、ホログラフィック回折イメージングがめざましい発展を遂げ、XFEL や高次高調波光源を用いて、ナノメートルサイズのサンプルの可視化に成功した。特にその中でも使用されたイメージング技術は、Fienup が開発した、Holography with extended reference by autocorrelation linear differential operation (HERALDO) と呼ばれる再構築アルゴリズムである [3]。直線の参照スリットを試料と同一平面に設置し、得られた位相情報を含んだ回折パターンから原画像を再構築するものである。

HERALDO の利点は、計算の容易さと、回折の光量

が他の手法に比べてよいことにある。例えば、従来の X 線回折イメージングでは、失った位相情報を最適化する繰り返し計算が必要で、その結果生じる計算の煩雑さ、膨大な計算時間が問題であった[4]。また、参照スリットを用いて位相情報を含ませるホログラフィック回折イメージングでは、主にピンホールの参照スリットを用いていた為、分解能がピンホールの大きさやこのスリットを通過する光量に依存することが問題であった。以上の問題に対し HERALDO は、直線スリット由来の位相情報を含む回折画像を逆フーリエ変換と微分の 2 回の計算で再構築できる為、計算を容易することを実現した。また参照スリット幅が分解能に依存せず、それがピンホールから直線になった為、光の透過率を向上させ、分解能の劣化を抑えることができた。

しかし、HERALDO には分解能が直線スリットの先端の鋭さに依存してしまうということと、スリット付きのサンプルの回転に対応できないという問題がある。また一方で、X 線回折イメージングの位相回復アルゴリズムが持つ計算時間がかかるという問題は、最適化に必要な拘束条件を自ら仮定しなければならぬことにある。

以上の問題を解決するため Lan は、円弧状の参照スリットを用いてホログラフィック回折イメージングを開発した[1]。回折パターンから目標画像を 2 段階のプロセスで再構築する。1 段階目のプロセスは HERALDO と同様の計算を行う。2 段階目は、1 段階目に取得した画像を拘束条件とし、位相回復アルゴリズムを行う。HERALDO のスリットのエッジによる分解能の劣化は、本アルゴリズムでは 1 段階目に現れる。しかし、1 段階目のプロセスはあくまでも 2 段階目の位相回復アルゴリズムの拘束条件を選定する目的で行なわれるため、スリットの鋭さが分解能を劣化させること無く、位相回復アルゴリ

ズムにより回折限界までの分解能を実現する。また、スリットを円弧状にすることで、サンプルが回転しても同じ計算で再構築することを実現した。そして、実験データから位相回復アルゴリズムの拘束条件を目標画像に極めて近いものに設定することができ、計算時間の大幅な向上を実現させた。

B) 理論とシミュレーション

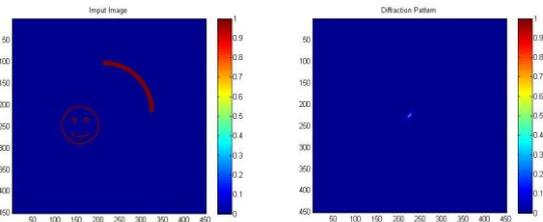


Fig.1 左:目標画像と円弧状スリット 右:回折パターン

物体光(o), 参照光(r)を式(1)のように定義し、

$$f(x, y) = o(x, y) + r(x, y) \quad (1)$$

遠方における回折パターンは、フーリエ変換の関係にあるため、この強度分布 $|F(u, v)|^2$ を逆フーリエ変換すると、

$$\mathcal{F}^{-1}\{|F(u, v)|^2\} = f \otimes f = o \otimes o + r \otimes r + o \otimes r + r \otimes o \quad (2)$$

となる。ただし、 $o \otimes r = \int o(x') r^*(x' - x) dx'$ とする。次に、積分の情報から物体光の情報を得るために微分を行う。ARC-HERALDO では、円弧状の参照スリットに合わせて極座標方向に微分を行う。

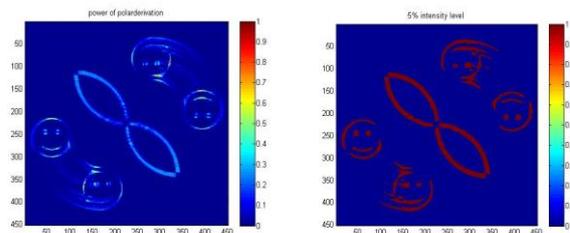


Fig.2 左:逆フーリエ変換後の画像 右:拘束条件

$L = \frac{\partial}{\partial \theta}$ とし, これは直交座標系で $L = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$ を意味し, プログラム上ではこの微分計算を行う。式(2)を円弧状のスリットを加味して微分 L を適用すると以下のように表される。

$$\begin{aligned}
 L(\mathcal{F}^{-1}(|U_f|^2)) &= L(o \otimes o + r \otimes r) + L(r \otimes o) + L(o \otimes r) \\
 &= L(o \otimes o + r \otimes r) + (x \frac{\partial r}{\partial y} - y \frac{\partial r}{\partial x}) \otimes o - [\frac{\partial r}{\partial y} \otimes (x o) - \frac{\partial r}{\partial x} \otimes (y o)] \\
 &\quad + o \otimes (x \frac{\partial r}{\partial y} - y \frac{\partial r}{\partial x}) - [(x o) \otimes \frac{\partial r}{\partial y} - (y o) \otimes \frac{\partial r}{\partial x}] \\
 &= L(o \otimes o + r \otimes r) + \sum_{i=1,2} [o^*(x_i - x, y_i - y) + o(x - x_i, y - y_i)] \\
 &\quad - [\frac{\partial r}{\partial y} \otimes (x o) - \frac{\partial r}{\partial x} \otimes (y o)] - [(x o) \otimes \frac{\partial r}{\partial y} - (y o) \otimes \frac{\partial r}{\partial x}]
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

$\Sigma i=1,2$ を代入すると物体光の情報 o^* の4つの画像を取得できる。この時点で最後2項の影響によりシステムノイズが乗ってしまうが, あくまでもこの物体光の情報 o^* の4つの画像を位相回復アルゴリズムの拘束条件にするため, 問題にはならない。通常このアルゴリズムの拘束条件は, 目的の物体に近い形状の画像を自ら推定しなければならないが, ARC-HERALDO では, 実験データから取得した画像から極めて目的画像に近い拘束条件を決定できる点に大きなメリットがある。規格化した画像から強度5%の情報を抜き出し, 繰り返し計算の実空間の振幅拘束条件に利用した。繰り返し計算のフーリエ面では, 回折パターンの振幅を利用した。

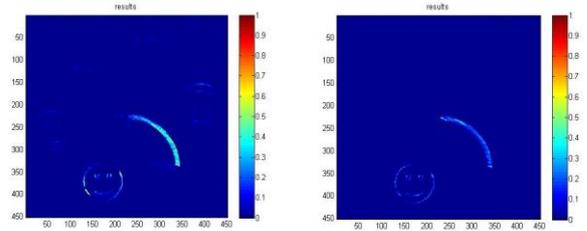


Fig.3 位相回復アルゴリズム 左:100step 右:200step

位相回復アルゴリズムを行った。Fig.3のように, 繰り返し計算を100step, 200stepを行い, 目標画像を得ることができた。目標画像に極めて近い拘束条件を推定できることにより, 通常1000step以上の繰り返し計算が必要なところ, 本アルゴリズムでは数百の繰り返し計算で再構築できた。また, 初期画像を回転させ, 同様の計算を行い, 回転対称性を備えていることを確認した。

3. サンプル作製

3.1 実験の方針

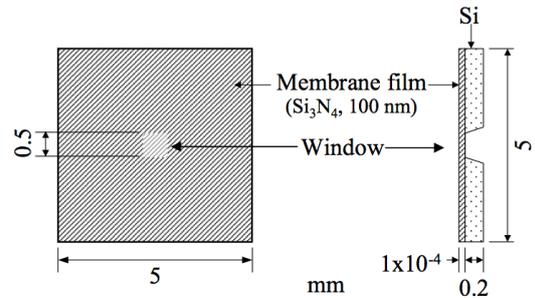


Fig.4 Default sample;

Si: size (5mm×5mm), thickness (200nm);

Si₃N₄: size (500μm×500μm), thickness (100nm);

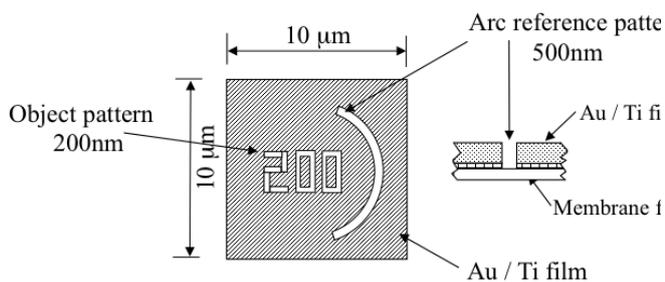


Fig. 5 The side view of the nanosample

Fig. 4 は、初期状態のサンプルである。5 mm 角の Si 基盤の上に、厚さ 100 nm で 500 μm 角の Si₃N₄ の Window を含んでいる。この Window に、Fig. 5 のような円弧状のスリットを作製した。パターン幅は 200 nm に設定し、スリット幅は分解能には依存しないため 500 nm にし、できるだけ通過する光量を多くすることを意識した。

サンプルを作製する上での条件は以下のように記述できる：

条件 A. 水の窓に対応させる。

条件 B. 滑らかな円弧状のスリットを実現し、エッジを鋭く加工する。

軟 X 線を光源に、生体分子の可視化を目的としているため、「水の窓」の条件をサンプルに含ませる必要がある。(条件 A) 今回、X 線を透過する厚さ 100 nm の Si₃N₄ の薄膜の上に、X 線を吸収する Au を 100 nm 蒸着し、生体分子の X 線に対する C と H の関係を人工的に表現することにした。

次に、ARC-HERALDO に用いる拘束条件をより目標画像に近づける為に、スリットのエッジの鋭さと丸みを実現することが、サンプルの条件として重要である。(条件 B) パターン作製においては、半導体プロセッシングでよく用いられる Lift-Off と呼ばれる手法を用いて、コントラストのよいスリットを作製した。具体的には Fig. 5 のような Si₃N₄ の薄膜に、フォトリソをコーティングの後、電子ビーム露光でパターン描画をし、現像、Lift-Off を

行った。

通常、Lift-Off は金属の細い配線を引く際に使用されるものであるが、今回作製したいものは、Fig. 5 のような金属膜上での細いギャップである。すなわち、反転したパターンを作らなければならない。したがって、ギャップの場所以外の部分を露光し、反転パターンを作製することにした。

この手法において、気をつけなければならないこととして主に 3 つの制約が存在する。(a) 露光後のレジストパターンは細いことから、コントラストをつけすぎると現像液やその他のリンス液によって、パターンが壊れてしまうこと。(b) パターンのコントラストが低いと、リフトオフの際に除去剤が金属とレジストの間に入ることができず、金属がレジストパターンを覆ってしまうこと。(c) 軟 X 線を吸収するために必要な金属膜の厚みが、ある程度必要だということだ。一般的に、電子ビームをハイドーズにするとレジストパターンのコントラストが良くなるため、(b)の状態をクリアすることができるが、あまりコントラストをつけすぎると、(a)の状態が起こってしまい、パターンが崩れてしまう。細かいパターンが崩れないように、レジストを薄くしてアスペクト比を下げようとしたいが、(c)の制約が入るため、金属膜をある程度は厚くしなければならない。したがって Lift Off に必要なレジストのアスペクト比の下限は自ずと決まってしまう。よって実験をする上で (a)と(b)と(c)の制約を吟味しながら、パターン幅 200 nm、直線スリット幅 500 nm のギャップを実現すべく、最適ドーズを割り出した。

3.2 実験方法

レジストコーティング

Resist: ZEP520A;

Spinner: 500 rpm 5sec, 6000 rpm 40 sec;

Baking: 180°C;

膜厚 870 nm に設定。

露光 (EB lithography)

V_{acc} :100 keV; I_p:100 pA;

Scan area : 600 μm, Dot number: 60000 dots;

現像

Development: ZEP-RD ;

Rinse: IPA ;

Dry: N2 gas ;

金属蒸着

Base pressure: $<5 \times 10^{-5}$ Pa

Film thickness: Ti (5 nm) /Au (100 nm);

Ti Deposition rate : 0.1-0.2 A/sec at beam current of 15-25 mA, Pressure : $< 3 \times 10^{-5}$ Pa;

Au : Deposition rate : 0.8-1.5 A/sec at beam current of 20-30mA, Pressure : 1×10^{-4} Pa;

Lift-Off

Remover : ZDMAC (Zeon Cop.);

Rinse : IPA.

Dry :N2 gas dry.

コントラストの良いパターンを作るために、ポジ型のレジストである ZEP520A を選択した。

3.3 実験結果

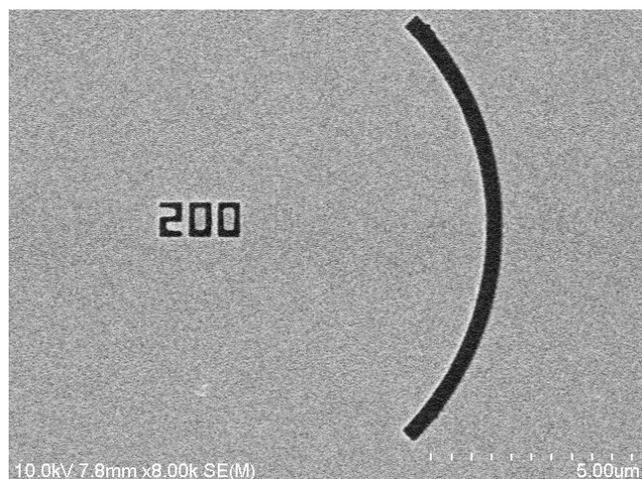


Fig.5 Fabricated nanosample consisted of the extended arc reference on the 500nm width and the character 200 pattern on the 200nm width.

Fig.5 は, SEM で見たサンプルの画像である。

黒い部分は Au のギャップであり, Si₃N₄ が見えている状態である。黒いパターン以外の場所は Au が蒸着されている。

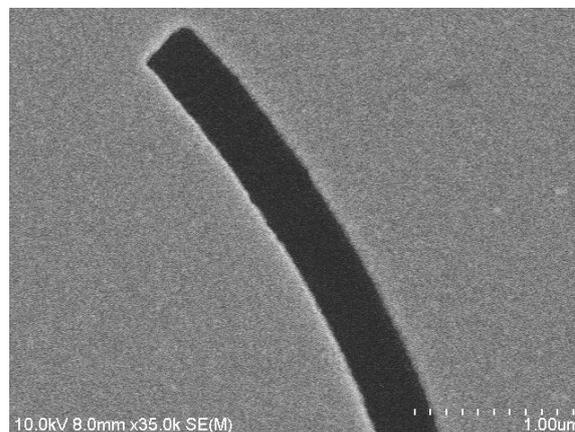


Fig.6 Enlarged view of the reference slit

The edge of the slit is sharply fabricated.

Fig.6 は円弧状スリットの拡大図である。スリットの先端部分に於いてコントラスト良く色が変わっている。金粒子は数ナノメートルであることから、コントラストも数ナノメートルで、軟 X 線の波長を考慮に入れても問題の無い仕上がりとなった。

4.まとめ

ARC-HERALDO の実験的実証のためのナノメートルサイズのサンプルを作製することができた。軟 X 線を吸収する材料と透過する材料を選択して組み合わせることで、「水の窓」に対応するサンプルを作製することができた。

References

- [1] Pengfei Lan, Eiji J. Takahashi, and Katsumi Midorikawa : Opt. Express 20, 6669 (2012).
- [2] E.J. Takahashi · T. Kanai · K. Midorikawa: Appl. Phys. B 100: 29–41 (2010)
- [3] Manuel Guizar-Sicairos and James R. Fienup : Opt. Express 26, 17592 (2007) .
- [4] J. R. Fienup, App. Opt. **21**, 2758–2769 (1982).