放射光を用いた軟 X 線多層膜素子の評価技術*

Evaluation of Soft X-ray Multilayer Optics Using Synchrotron Radiation

羽多野忠**

Tadashi HATANO

Key words soft X-ray, synchrotron radiation, multilayer, reflectometry, emittance, acceptance

1. はじめに

軟 X 線は物質との相互作用が極めて強く、元素選択的な吸収分光や顕微計測に強力なツールである。ここでは真空紫外線との明確な区別をせず、高エネルギーの紫外線から低エネルギーの X 線まで、空気を透過しにくい領域の光を軟 X 線と呼ぶことにする。軟 X 線は強力なツールである反面、吸収が強いことにより屈折レンズが使えないという扱いにくさもある。古くは斜入射ミラーでしか取り扱いできなかったながらも、1960 年代の放射光光源の出現以降、斜入射光学系を用いた軟 X 線利用研究が飛躍的に発展した。1980 年代に多層膜を用いて実用的な反射率をもつ直入射ミラーが開発され¹⁾、一方でレーザー生成プラズマを光源とする軟 X 線源が開発された²⁾。ここから実験室規模での軟 X 線利用技術が進展してきた。

多層膜ミラーが応用される軟 X 線光学系には、基礎科学の発展に寄与する望遠鏡や顕微鏡のほか、産業面では波長 13.5 nm の極端紫外線を用いた精細半導体露光技術がある。軟 X 線多層膜素子の評価技術は反射型マスクおよび投影光学系の高精度・高性能化を支え、それによって半導体が高精度・高性能化する。

本稿では、光学素子として実験室光源と組み合わせて使う軟 X 線直入射多層膜ミラーを取り上げ、その評価技術として放射光軟 X 線を利用した計測技術を紹介する。具体的な例を挙げて説明しながらも一般性を失わないよう配慮するつもりである。軟 X 線多層膜と放射光の特徴をそれぞれ簡単に説明した後に、筆者らのグループにおける分光反射率計測と周期膜厚の解析方法、および表面ミリングした多層膜の反射位相変化の干渉計測実験を紹介する。

2. 軟 X 線多層膜素子の光学特性

軟 X 線多層膜ミラーの光学特性の概要を述べる。基本構造は 2 種類の物質を交互に繰り返して積層したものであ

る。断面の模式図を図 1 に示す。2 層を 1 単位とした膜厚を周期膜厚 D とする。入射角は直入射側から測った ϕ で表す。

ある特定の波長 λ の光に対して、厚さ D を往復することによる位相の遅れが 2π となるように膜厚を決めると、強め合いの干渉によって反射率が増強される³⁾。直入射で用いる場合には $D \sim \lambda/2$ とする。20 eV 以下の低エネルギー領域では厚さ D を 3 つ以上に分割しても一層の厚さが数 nm となり、穴のない連続膜が成長する十分な厚さがある。実際に、3 種類以上の物質を 1 周期とした高反射率多層膜が開発された⁴⁾。100 eV 以上になると実質的に 2 物質の構成になる。物質対に Mo と Si を選んで $D=6.9$ nm となるように多層膜を作製すると Si の L 吸収端低エネルギー側で高反射率が実現できるので、Sn プラズマ光源との組み合わせで高精細半導体露光装置が開発されている。分光反射率のピーク値として 92 eV で 68% が達成されている⁵⁾。

干渉作用で多層膜反射が起こるとき、 ϕ と λ の間にブラッグ条件が成り立つ。周期数を N とすると全膜厚は ND となり、この厚さの往復による位相遅れが $2N\pi \pm \pi$ の範囲までブラッグ条件からの逸脱が許容される。決まった ϕ

図 1 多層膜ミラーの断面図

*原稿受付 平成 26 年 2 月 17 日

**東北大学多元物質科学研究所（宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1）

図2 PF BL-11D のビームライン光学系

に対して λ の許容幅は $\Delta\lambda = \lambda/N$, 決まった λ に対して ϕ の許容幅は $\Delta\phi = 1/(N \tan \phi)$ である. 周期数の多い場合で $N \sim 500$ 程度であり, $\phi \sim 5^\circ$ の直入射配置では $\Delta\phi \sim 1^\circ$ となる. 反射率の正しい評価にはこれ以下に角度広がり の抑えられたビームを必要とする. 曲面基板に成膜された多層膜では入射ビームサイズの中で基板面方位が変化し, その結果入射角に誤差が生じる. 曲面多層膜ミラーの許容入射角度幅, すなわち素子アクセプタンスと, 評価に用いる軟 X 線の空間広がり と角度広がり, すなわちビームエミッタンスの大小関係について次章で議論する.

3. 放射光施設の光学素子評価ビームライン

多くの放射光施設には反射率計の設置された光学素子評価ビームラインがある. 反射率計には試料と検出器を同軸で駆動する機構のほか, 試料の場所を選択する並進ステージなどが備わっており, 反射以外に回折, 散乱, 透過の配置で分光計測できる. 国内の共同利用機関では Photon Factory (PF) の BL-11D⁶⁾⁷⁾ と UVSOR の BL5B⁸⁾ がある. 大学保有施設では例えば兵庫県立大学の NewSUBARU BL-10 がある⁹⁾. 世界標準と認知されている軟 X 線光学素子評価施設は米国ローレンスバークレー研究所の放射光施設 Advanced Light Source の BL-6.3.2 であり, 日本国内からのユーザーもいる¹⁰⁾.

放射光光源の特長はエネルギー可変, 指向性, パルス性, 偏光などが上げられるが, これらの中でも特にエネルギー可変と指向性が本稿の内容に関係する. 指向性が高いとは, 空間広がり と角度広がり が小さい, すなわちエミッタンスが低いと言い換えられる.

放射光のビームライン光学系は, 回折格子の分光を除いて幾何光学で扱うことができ, 近軸近似が成り立つ. 斜入射ミラーでビームラインが構成され, ビーム進行方向はおおむね水平で, 上下左右に数度の範囲で屈曲する. 一般公開されているビームラインの光学系は施設ごとにウェブで公表されている. PF の BL-11D を例にビームライン光学系の構成を説明する. 図2は横から眺めたビームライン光学系の模式図である. 素子ごとに光源からの距離を m 単位で表示した. 白い長方形およびグレーの長方形で描かれているものは, それぞれ面方位が水平面内にある縦置き素子と面方位が鉛直面内にある横置き素子である. 光源は偏光部放射である. 偏光部では水平方向に放射角度が広が

っている. 一つの偏光部から枝分かれさせる形で 2, 3 本のビームラインを建設するのが通常である. BL-11D は, 2 枚の縦置きミラー M0, M0' で合計 8° 光路を横に振って, 隣接する BL-11B から距離を離している. 直交円筒鏡は円筒の軸が入射面に直交し, タンジェンシャル集光する円筒鏡である. ビームは M0 により水平面内で集束し, S1 と Mf の間に集光点をもつ. 平行円筒鏡は円筒の軸が入射面内にあり, サジタル集光する円筒鏡である. ビームは M0' により鉛直面内で集束し分光器の入射スリット S1 に集光点をもつ. スリットの方位は閉じる方向が鉛直方向である. S1 を通過したビームは直交円筒鏡 Mf, 平面鏡 Mp, 球面回折格子 G を経て分光器の出射スリット S2 から単色光となって出てくる. 分光器のタイプはビームラインごとにさまざまであるので, 特にこの分光器についての説明は割愛する⁶⁾. S2 を出たビームは横置き直交楕円筒鏡 VPFM で鉛直方向に集束し, 縦置き直交楕円筒鏡 HPFM で水平方向に集束する. 鉛直面内と水平面内で集光点は一致しており, そこに反射率計が設置されている. BL-11D での集光サイズは $120 \mu\text{m}^H \times 30 \mu\text{m}^V$ である⁷⁾.

ビームの広がり を記述する際の座標の取り方は, 光軸方向に z 軸, 光軸に垂直かつ水平な方向に x 軸, それらに垂直な方向に y 軸を取るのが慣例である. 放射光の特性としてエミッタンスは x 方向よりも y 方向のほうが 1 桁以上小さいという非対称性がある. そのために分光器では y 方向に分散をつける. 後述の理由により, 曲面ミラーの反射率計測でも入射面を y 方向にとるのが有利である. なお, 放射光は電場が x 方向に振動する直線偏光なので, 入射面を y 方向に取る配置で計測される反射率は s 偏光反射率である.

軟 X 線多層膜曲面ミラーの反射率を場所ごとに分けて測定する配置を図3に示す. 図3 (b) はミラー基板を光軸を通るように切った断面を示す. シュバルツシルト対物鏡の凹面ミラーを例にとってある¹¹⁾. 図3 (a) はミラーのアクセプタンスを表示している. 横軸は基板直径に沿ったミラーの座標 y であり, 図3 (b) と共通にとってある. 直交する x 方向は $x=0$ に限定する. 縦軸はミラー全体の光軸を基準にした入射光線の角度 y' である. 放射光の分野では角度単位に mrad を使用することが多いが, 本稿では角度の単位を $^\circ$ に統一する. 右上がりの細い平行四辺形は, この多層膜曲面ミラーが y の大きな場所ほど y' の大

図3 多層膜曲面ミラーのアクセプタンスと入射光・反射光のエミッタンス

きな光線，すなわち y 方向に傾いた光線を反射する性質を表している。凸面鏡の場合には逆に右下がりの形状になる。また， y' 方向の 1° の幅は入射角の許容幅を表している。このように有限のアクセプタンスをもった素子を評価するには入射ビームのエミッタンスをその中に収める必要がある。入射面を x 方向でなく y 方向にとるほうが，スリットやピンホールでビームを削ることなく有効にビームが使える。図3(a)の中に比較的大きな角度で絞り込んだマイクロビームの場合とほぼ平行光にしたミリサイズのビームの場合について，それぞれエミッタンスを表す楕円を作図した。楕円の形がわかりやすいように大きめに描かれている。楕円の中心が座標原点から離れているのは，試料を基準にした座標系で表示しているためと考えればよい。どちらの集光条件でもミラーのアクセプタンスの中に収まっている。放射光光源を用いれば容易に正しい反射率計測ができそうだということがわかる。

注意しなければならないのは，反射された後のビーム形状である。反射前後で y は保存されて y' が変化する。マイクロビーム (M) 入射と平行ビーム (P) 入射のそれぞれの場合について，反射光のエミッタンスを図3(a)に描き入れた。マイクロビーム入射では角度広がりが増加しないのに対して，平行ビーム入射では反射ビームが大きな角度広がりをもつ。すると今度は検出器のサイズと感度の入射角依存性すなわち検出器アクセプタンスとの関係を議論する必要が生じる。このような理由で，曲面ミラーの評価にはマイクロビームが有利である。

4. 多層膜曲面ミラーの膜厚評価

多層膜ミラーの性能評価には，反射率の大きさそのものだけでなく膜厚評価という面がある。一つの基板面内，および複数枚の基板間での反射波長マッチングを確認するという重要な検査である。放射光のエネルギー可変という特

図4 周期数35のMo/Si多層膜の実測分光反射率

長を利用して入射角固定のエネルギースキャン測定をすれば，ビーム形状に特別な注意を払う必要がなくなる。実は，素子への入射角が変わりながら常に同じ場所に集光するという動作は分光器の中で行われている。

基板面内の膜厚分布を正しく制御して成膜するための基礎データになる，制御をしない場合の膜厚分布を計測した例を紹介する。曲率半径300 mm，外径100 mmの凹面基板に，イオンビームスパッタリング成膜装置を用いて中心周期膜厚7.17 nmのMo/Si多層膜を35周期成膜した。分光反射率計測に，現在は閉鎖されているPFのBL-12Aを使用した。基板直径に沿って何点かで分光反射率を計測したうちの基板中央からの距離 $x=0$ mm, 23 mm, 46 mmの結果を図4に示す。縦軸は対数で表示してある。 $x=46$ mmでスペクトル形状が非対称になる原因は100 eVにあるSi L 吸収端である。 $x=23$ mmでのピーク反射率が100%を超えてしまっているのは，凹面鏡の反射光が検出器として使用した電子増倍管の感度の高いポイントに集光したためである。

高反射率多層膜では反射ピークの幅が広がる。そこで筆者らのグループでは反射ピークの両側に現れる振動構造に着目して解析精度を上げている。全膜厚 ND の往復による位相遅れが $2N\pi$ のときに反射ピークが現れるのに対して，位相遅れが $2(N\pm 1)\pi$ のときにピーク両隣の極小が現れる。さらに位相遅れが $2(N\pm 2)\pi$ のときその両側に極小が現れる。このように考えて各極小点に整数の $1/N$ 倍の回折次数を割り振ってブラッグの式を適用する¹²⁾。

5. 多層膜表面ミリングによる反射位相変化の計測

軟X線領域では物質の屈折率が1に近い。透過膜を光路に挿入したときの位相変化が小さく，多層膜成膜後に表面層を加工しても反射位相への影響は小さい。逆に，多層膜表面層の加工により精密な波面制御が可能になると考えられる¹³⁾。反射型ダブルスリットを開発して，この原理をヤングの干渉計で検証した。

反射型ダブルスリットとは多層膜鏡にダブルスリット型マスクを密着させたものである。下地の多層膜は $D=7.40$

図5 反射型ダブルスリットの模式図 (a), 観測された干渉縞 (b), 多層膜反射位相変化のエネルギー分散 (c)

nm, $N=40$ の Mo/Si 多層膜である。密着マスクとしてフォトレジストを使用した。スリット幅, スリット間隔はそれぞれ $30\ \mu\text{m}$, $80\ \mu\text{m}$ である。入射角 5° における多層膜の反射ピークエネルギーは $87\ \text{eV}$, ピーク反射率は 52% であった。同じエネルギー領域のフォトレジストの反射率は 0.4% であり, マスクとして十分機能することが期待される。

密着マスク作製の前に, 多層膜の一部分を 10 周期イオンミリングした。マスクを通して多層膜を見た様子を図 5 (a) に示す。濃いグレーの部分をフォトレジストが被っており, 開口部の薄いグレーの部分に 40 周期多層膜, 黒い部分に 30 周期多層膜が見える。右半分の断面図と下側のスリットに沿った断面図をそれぞれ正面図の右と下に示す。スリット間のミリング領域境界はスリット間隔 $80\ \mu\text{m}$ よりも十分に狭い幅で段差をつけてある。スリット内のミリング領域境界は, 干渉縞に飛びが発生しないように幅 $0.5\ \text{mm}$ でなだらかな勾配をつけてある¹⁴⁾。

実験は PF BL-12A の反射率計チャンバーを利用して行った。スリットの長さ方向が x 方向を向く方位で反射型ダブルスリットを設置した。二つのスリットを y 方向に並べることにより y 方向の高い空間コヒーレンスを利用した。 x 方向に 5° の入射角をつけて反射させて CCD カメラで干渉縞を観測した。反射ピークエネルギー $87\ \text{eV}$ で得られた干渉縞を図 5 (b) に示す。横スケールは図 5 (a) と対応づけている。縦方向は横に比べて 5 倍に拡大してある。ミリング境界領域で縞 0.5 本分屈曲している様子が見られる。これにより光路長変化 $\lambda/2$ に相当する小さな位相遅延が確認できた。エネルギーを変えて干渉縞を観測し, 縞の屈曲幅を解析して得られた反射位相変化を図 5 (c) にプロットした。実線は計算値を示す。プロットの傾きは光路長変化 10λ に相当する大きな群遅延を示している。

6. お わ り に

軟 X 線多層膜ミラーの特性と放射光の特性を述べて,

評価技術として放射光がいかに有用であるかということを説明してきた。一般的な光学素子評価という観点では今後さらなる高輝度化は必要なく, 電子ビームの安定性, ビームライン光学系の熱変形低減, 回折格子分光器の高次光除去などの基盤技術が重要である。最近になって光電子分光から光学素子評価に用途の変った PF BL-11D を光学素子評価用としての十分な性能を発揮させるべく, 筆者はビームラインの整備に努めている。国内ユーザーが海外渡航しなくても信頼のあるデータが取得できるようになることを願うばかりである。

参 考 文 献

- 1) T.W. Barbee, Jr., S. Mrowka and M.C. Hettrick: Molybdenum-silicon Multilayer Mirrors for the Extreme Ultraviolet, Appl. Opt., **24**, 6 (1985) 883.
- 2) J.M. Bridges, C.L. Cromer and T.J. McIlrath: Investigation of a Laser-produced Plasma VUV Light Source, Appl. Opt., **25**, 13 (1986) 2208.
- 3) 渡辺誠, 佐藤繁編: 放射光科学入門, 東北大学出版会, (2004) 104.
- 4) J.I. Larruquert and R.A.M. Keski-Kuha, Appl. Opt., **41**, 25 (2002) 5398.
- 5) 神高典明, 村上勝彦: EUV リソグラフィ用 Mo/Si 多層膜の評価, PF NEWS, **26**, 1 (2008) 22.
- 6) T. Hatano and S. Aihara: Monochromator Operation in the Carbon Window Region at the Reflectometry Beamline BL-11D of the Photon Factory, J. Phys.: Conf. Series, **425** (2013) 152018.
- 7) T. Hatano, S. Aihara, K. Uchida and T. Tsuru: Performance of the Post-focusing Mirror System at the Reflectometry Beamline BL-11D of the Photon Factory, J. Phys.: Conf. Series, **463** (2013) 012010.
- 8) 波岡武, 山下広順共編: X 線結像光学, 培風館, (1999) 254.
- 9) H. Kinoshita, T. Watanabe, T. Harada and Y. Nagata: Recent Activities on Extreme Ultraviolet Lithography in NewSUBARU, Jpn J. Appl. Phys., **52** (2013) 06GA01.
- 10) H. Takenaka, S. Ichimaru and E.M. Gullikson: Development of Beam Splitters for EUV Region, IPAP Conf. Series, **7** (2006) 198.
- 11) T. Ejima, F. Ishida, H. Murata, M. Toyoda, T. Harada, T. Tsuru, T. Hatano, M. Yanagihara, M. Yamamoto and H. Mizutani: High Throughput and Wide Field of View EUV Microscope for Blur-free One-shot Imaging of Living Organisms, Optics Express, **18**, 7 (2010) 7203.
- 12) T. Hatano, S. Kubota, Y. Adachi, T. Tsuru and M. Yamamoto: Normal Incidence Reflectometry of Concave Multilayer Mirrors Using Synchrotron Radiation to Evaluate the Period Thickness Distribution, AIP, Proc., **705** (2004) 839.
- 13) M. Yamamoto: Sub-nm Figure Error Correction of an EUV Multilayer Mirror by Its Surface Milling, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, **467-468** (2001) 1282.
- 14) T. Tsuru, T. Hatano and M. Yamamoto: Three-Dimensionally Controlled Ion Milling for Reflection Phase Manipulation of EUV Multilayer Mirrors, AIP Conf. Proc., **1365** (2011) 180.

羽多野忠

東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。高エネルギー物理学研究所非常勤研究員, 東北大学科学計測研究所非常勤研究員, 同研究所助手, 改組により東北大学多元物質科学研究所助手, 現在に至る。専門は軟 X 線光学。