レーザーレター

パルスレーザー光による強力軟X線の発生と
X線リソグラフィへの応用

望月孝晏*・岡田和之*・山中千代衛*

(1984年9月25日 受理)

Intense Soft-X-Ray Generation by Pulsed Laser Light
and Its Application to X-Ray Lithography

Takayasu MOCHIZUKI*, Kazuyuki OKADA* and Chiyo YAMANAKA*

(Received September 25, 1984)

The soft X-ray spectra in 0.1~1.6 keV range from a 0.53 μm -wavelength-laser produced gold plasmas are obtained experimentally at 0.1~1.0 nsec pulse with the intensities of 10^{12} ~ 10^{15} W/cm². The spectra are found to deviate from a simple blackbody radiation spectrum profile. Their soft-X-ray conversion efficiencies are obtained as a function of the laser intensity. Atomic number dependence of the soft X-ray conversion efficiency is obtained systematically at sub-keV range for the first time and it is found to have an undulatory structure.

Application of laser generated X-ray to X-ray lithography is discussed and its feasibility is estimated.

1. はじめに

光は光学レンズによって容易に集光できるため、もし数J/パルス以上の高出力パルスレーザー(100 psec~数 nsec)の出力光を固体ターゲットに集光照射すれば、そのエネルギー束密度は 10^{12} ~ 10^{16} W/cm²という大強度に達する。したがってターゲットでは高温(100 eV~1 keV)、高密度($n > 10^{21}$ /cm³) プラズマが容易に発生しそのサイズはエネルギー束密度に反比例して小さくすることができる。高いZ番号を持つターゲットでは生成されたプラズマから強力なX線が放射され、 $h\nu > 100$ eVの領域の制動輻射、線輻射の合計のエネルギーは入射レーザーエネルギーの数十パーセントにも達することが実験

的に見出されつつある^{1,2)}。KeV領域のX線輻射は放射するプラズマ自体の温度、密度情報を得るための診断手段として注目されてきたが、Sub-keV領域(軟X線)の輻射は特に高Z物質では発生効率(X線変換効率)の点で前者より圧倒的に大きいため重要なエネルギー媒体となっている。このような強力な軟X線は慣性閉じ込め核融合における燃料ペレットの爆縮にドライバとして適していることが示された^{3,4)}。これ以外にもX線レーザーもしくはXUV領域レーザー発振用ポンピング光源としての応用等が考えられている⁵⁾。中でもX線リソグラフィ光源への応用には強く興味を持たれる。これらの各種の応用のためにX線輻射スペクトルのターゲット原子番号依存性を知ることが重要であるが

* 大阪大学レーザー核融合研究センター(〒565 吹田市山田丘2-6)

* Institute of Laser Engineering Osaka University(2-6, Yamada-oka, Suita Osaka 565)

これを Sub-keV 領域で系統的、且つ定量的に調べたという報告はこれまでに無い。

本論文では、上記の応用上重要な輻射スペクトル、X線変換効率の実験結果を、金ターゲットの場合について詳しく報告し、更に原子番号Zの異なるターゲット物質について得たX線変換効率を示し、その特性について議論する。最後にこのようなレーザープラズマをX線リソグラフィ光源として応用する場合についての特性を議論し、その応用を可能にするレーザーシステムについての要求を評価する。

2. 高出力パルスレーザー光による強力軟X線の発生のための実験条件と計測器

照射レーザーとしてはガラスレーザー光の2倍高調波($\lambda_L=0.53\ \mu\text{m}$)を用い、F/1.6の集光レンズにより固体ターゲット上に集光した。レーザーのパルス幅は $0.1\sim 1.0\ \text{nsec}$ と変化させ、レーザーのターゲットへの入射角度は実験の都合上、主として 54° に固定した。入射ビームの偏光は、ターゲットに対しほぼS偏光であった。ターゲットとしては主にAu ($Z=79$)について調べたが、Zの異なる種々の固体ターゲットについてもX線変換効率を調べた。計測器として、輻射される軟X線に対してはX線フィルムと組合わせた透過型回折格子分光器、各種フィルターと組合わせた高速応答X線ダイオード及びX線カロリメーターを使用した²⁾。Sub-keV 領域で使用するX線フィルムは波長-強度に対し絶対較正されていないため、これを絶対量測定に使用することはできないが、注目する波長領域の狭い場合にはそこでほぼ正しいスペクトルプロファイルを与えられと考えられる。これを利用し、X線ダイオード信号の処理精度を高めた。その他、プラズマの様子をモニターするために1.5 keV以上のX線によるプラズマ像を観測するX線ピンホールカメラ、高密度領域のプラズマ膨脹をX線シャドウで観測するためにX線ラジオグラフ法、更にカットオフ領域($n_e=4\times 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$)以下の低密度コロナ領域のプラズマをモニターするためチャージコレ

クター、可視プローブ光が使用された。これらの計測器によって得たデータから、Auターゲットプラズマのコロナ領域は本研究で調べられた最大のレーザー強度($\sim 10^{15}\ \text{W/cm}^2$)では1.5 keV程度に加熱されているが、軟X線が主として放射されるもっと内部の高密度領域は100 eV～数100 eVの温度になっていることがわかった。回折格子分光器の入口にピンホールを取り付けることにより、軟X線発光領域の空間広がりを観測した。

3. Auプラズマからの軟X線輻射スペクトル

上記の軟X線計測器のデータを解析して得たAuプラズマからのX線輻射スペクトル強度の典型的な例をFig. 1に示す。縦軸は入射レーザーエネルギーにより絶対値が規格化されており変換効率に対応している。照射条件によりスペクトルは異なるが、いずれの場合もX線量の大部分は1 keV以下の領域に存在している。X線カロリメーターの信号より、1.6 keV以上のX線輻射量は入射レーザーエネルギーの1%以下と評価された。X線のパルス幅は1 nsec パルスレーザーの場合、ほぼレーザーパルス幅に等しいことがX線ダイオードの信号波形より示された。短パルス($0.10\sim 0.25\ \text{nsec}$)レーザー照射の場合はダイオード計測器の時間分解能が約350 psecであったため、正確な発光時間は確認されていないが、上記の短パルスの場合でもレーザーパルス幅にほぼ近いが、やや長めであると推察される。Fig. 1のスペクトルを通常よく仮定として用いられる黒体輻射スペクトルと比較してみよう。ピンホールを入口の開口部に取り付けたい回折格子分光器の像より軟X線発光の広がりを評価すれば、特定の光子エネルギーにおいて観測されたX線量を与えるような黒体輻射の輻射温度 T_R は一意に決定する。図中の破線は $h\nu=250\ \text{eV}$ および $500\ \text{eV}$ において観測されたX線量を与えるような黒体輻射スペクトルを表わしており、各々に対応する T_R が与えられている。これらの比較から実験的に得られたスペクトルは理想的な黒体輻射スペクトル

からはずれたものになっていることが結論される。このことは、通常よく仮定される黒体輻射によりX線輻射量を見積ることが危険であることを示す。この実験事実から、プラズマと輻射との間では十分なエネルギー平衡が実現していないと考えることができる。観測したX線輻射のプラズマ中における発生領域を考えると、実

際にはプラズマの密度勾配の中で異った密度領域から輻射されていると考えられるし、また、レーザーで加熱されたプラズマの流体運動とカップルしているので上記の結論は当然とも云えよう⁶⁾。

得られた軟X線輻射の殆どは電子の自由束縛遷移と束縛束縛遷移によって発生していると評価される。特にスペクトルの山の部分は束縛束縛遷移による線輻射が稠密に並んだ結果と考えられた。

4. X線変換効率のレーザー強度、パルス幅依存性

0.1 keV-1.6 keVの光子エネルギー領域への全輻射エネルギーを入射レーザーエネルギーで割ることによりX線変換効率を求め、レーザー強度の関数として表わしたものがFig. 2である。ここで $h\nu \sim 200$ eVの光子に対して観測された輻射角度分布がcosine分布に近いことから、 2π の立体角について輻射エネルギーを積分するときには全ての光子についてcosine分布を仮定した。レーザー強度が $\sim 10^{14}$ W/cm²では1 nsecパルスの時、変換効率は約40%であり、この値は0.25 nsecパルスの際の2倍である。注目すべきは、変換効率がレーザー強度のゆるやかな関

Fig. 1 Radiant energy spectra from Au plasma at an observation angle 22.5° at (a) $I_L = 4 \times 10^{14}$ W/cm² in 100 psec and (b) 1×10^{14} W/cm² in 1.0 nsec.

Fig. 2 Laser intensity dependence of X-ray conversion efficiency for laser pulse duration $\bigcirc$: 1.0 nsec, $\triangle$: 0.23-0.25 nsec, $\square$: 0.15 nsec, ∇ : 0.1 nsec. The nominal laser spot diameter was $90 \mu\text{m}$ to $330 \mu\text{m}$ at the laser intensity range $10^{13} \sim 10^{15}$ W/cm² and about 2 mm at 10^{12} W/cm².

数にしかすぎず、 10^{12} W/cm^2 まで変換効率が低下しないことである。この事は後に述べる応用面に対して重要である。ここでレーザー集光のスポット径は $10^{13} \sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$ の強度領域では $90 \sim 330 \mu\text{m}$ を、 10^{12} W/cm^2 では約 2 mm を用いた。レーザーパルス幅が短いときに変換効率が低下しているのは、プラズマ密度プロファイルが急峻であるためにレーザーエネルギー吸収領域からX線発生領域への熱電子によるエネルギー輸送がなんらかの原因により低下しているためと考えられる。更に長パルス ($\sim 1 \text{ nsec}$) の方がプラズマのスケール長が長くなり、レーザーエネルギーの古典吸収率が増加しているとも推察される。レーザーの入射角度が垂直に近い場合には、プラズマによるレーザーエネルギーの吸収率が大きくなるため、X線変換効率の上昇が観測された。

5. X線変換効率の原子番号依存性

X線発生のZ依存性については Glibert *et al*⁷⁾ によって以前に報告されたことがあるが、彼等の観測波長領域は 0.7 keV 以上に限られ、スペクトル強度は、X線ダイオード信号のみを試行スペクトルと繰り返し比較することによりやっと得ている。前節まででわかるように、発生するX線のエネルギーは $h\nu \leq 0.7 \text{ keV}$ に集中しており、この領域でのZ依存性は応用上重要であるがこれまで報告されていない。

前節と同様な輻射実験を、原子番号 (Z) の異なるターゲット物質についておこなった。レーザーパルス幅及び照射強度は、各々、 1 nsec (1.0 ± 0.2) $\times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ に固定した。レーザーの照射スポット径は $150 \mu\text{m}$ ϕ で入射角度は、前節の場合と同じ 54° である。Fig. 3はZの関数として得られたX線変換効率を示す。縦軸はターゲット面の法線に対し 22.5° の位置に置かれた計測器へ入射する単位立体角当りのX線量をレーザーエネルギーで規格化したものである。全変換効率は、輻射角度分布として cosine 分布又は等方分布等を仮定すれば算出できる。注目すべきことは、変換効率がZの増大と共に増

Fig. 3 Atomic number dependence of X-ray conversion efficiency.

加しているが、ゆるやかな振動構造を持つことである。Cu ($Z=29$) と Gd ($Z=64$) 付近に現われているディップは、 $Z=18$ と 36 で起こる電子軌道の閉殻構造と関係づけられる。Gd の場合、生成されたプラズマの温度のもとでは、最外殻軌道 (主に N 殻) の電子はほとんどはぎ取られ (電離) ているが、その内側の軌道殻の電子を励起する程には温度が高くないと考えられる。この事は、上記の励起過程の中心対象が Z の減少と共に N 殻から M 殻軌道電子へ移っていくときに、途中二つの閉殻の間にポテンシャルギャップがあるため、励起が起こりにくくなることを意味している。したがって束縛—束縛遷移によって決まる輻射の量が減少すると考えられる。同様のことが Cu 付近でも起っていると考ええる。

6. X線リソグラフィー光源への応用

サブミクロン加工にはインコヒーレントなX線によるプロキシミティ露光法 (X線リソグラフィー) が分解能と、大量生産性の点で最も理想的であると考えられている。X線リソグラフィー用光源として、サブミクロン加工に対し回折効果が無視可能となり、かつ充分な露光感度を与えつつマスク遮光の S/N 比を許容できる範囲にとどめられるX線波長は $h\nu=100 \text{ eV} \sim 2 \text{ keV}$ であると考えられている。 $10 \sim 30 \text{ keV}$ の電子ビームを固体ターゲットに照射してX線を発生させる電子ビームX線光源では、必要とされる上記軟X線の発生効率は極めて低く (10^{-5}

W/W/Steradian)⁸⁾、使用可能な放出立体角は0.1 SR (ステラジアン) 程度と限られている上回転ターゲットを用いてもビーム電気入力20 kW以上に高めることは困難で、ビームスポット径 (X線発光サイズ) は1 mm以下にはできないといわれる。更に10 keV以上の高いエネルギー制動輻射X線が無視できない分布量を持ちマスクのS/N比を低下させ、且つオージェ効果等の2次効果をフォトレジスト材の中で引き起こし、加工精度の低下を招きやすい。一方現在、理想的光源といわれるS O R光は、コリメーションは良いが、露光幅は5 mm程度と限られ広い露光面積を取りにくい。また本質的に数百MeVから1 GeVの高エネルギー電子を用いているため高エネルギーのノイズX線が問題となりうる。そして何よりも放射線遮蔽を含めて装置が大型 (50×100m) であるため、工業的に多方面の生産ラインで使用することは困難であろう。最近、注目されているガス放電型X線発生法では電極の寿命、放電の再現性が実用上問題となろう。

レーザーエネルギーから軟X線への変換効率は前節までに明らかになったように極めて高く (10~50%) 問題となる高エネルギーX線量は無視できる。また当然ながら集光レンズによりX線発光サイズは100 μm以下に容易に出来るので、光源サイズによるパターンのボケ (半影ボケ) は最小に抑えることが可能となる。点光源の特性を生かし、パターンの拡大も可能である。このような露光装置をレーザープラズマX線露光装置と名付けよう。

本論で得られた基礎研究成果をもとに、このレーザーX線露光装置を可能にするレーザーシステムについての要求を評価してみる。集光スポット径を100 μmに固定したとして1パルス当りのレーザー出力エネルギーを E_L Jouleパルス幅を τ_L 秒として照射レーザー強度 I_L を 10^{12} W/cm²以上とすると、

$$I_L = \frac{E_L}{S \cdot \tau_L} = \frac{E_L}{8 \times 10^{-5} \tau_L} \geq 10^{12} \text{ W/cm}^2 \quad (1)$$

であるから

$$\frac{E_L}{\tau_L} \geq 8 \times 10^7 \text{ W} \quad (2)$$

の関係が成立する。更にレーザーのくり返し周波数を ν Hzとし、X線変換効率 η_x を単位立体角当り10%と見積ると、単位時間当り輻射されるX線量 I_x は、

$$I_x = \nu \cdot \eta_x \cdot E_L \quad (3)$$

と書き表わすことができる。ここで電子ビームを回転する固体ターゲットに照射して得るリソグラフィ用X線への変換効率の典型的な値として $10 \mu\text{W/W/SR}$ ⁹⁾を考え、比較的小さなスポット内に収束可能な電気入力を10 kWと想定すると、電子ビームX線光源では $I_x \sim 0.1 \text{ W/SR}$ と評価できる。電子ビームX線光源ではこの他に10 keVまでの高エネルギー光子が制動輻射としてかなり放出されるという難点があるが、ここでは上記の I_x だけで比較し、レーザーX線光源としては I_x として1 W/SR以上の強度を要求しよう。これは、約 $2 \times 10^{16} \text{ photon/sec} \cdot \text{SR}$ に相当する。(3)式より、

$$W_L \equiv \nu \cdot E_L \geq 10 \text{ W} \quad (4)$$

の条件が導かれる。ここで W_L はレーザーの平均出力パワーである。(2)と(4)の式から、安全係数を考えると $E_L/\tau_L = 8 \times 10^7 \sim 8 \times 10^8 \text{ W}$ ($I_L \sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$ に対応)、 $W_L \sim 50 \text{ W}$ が妥当と思われる。したがってレーザーX線露光装置用レーザーシステムとしては、くり返し10 Hzを想定すると $\tau_L \geq 5 \text{ J/パルス}$ 、 $\tau_L \leq 6 \sim 60 \text{ nsec}$ の性能を持てばよい。レーザーの波長としては、高密度プラズマとのカップリングの良い短波長が望ましい。実際にはプラズマのふるまいは上記のいくつかのパラメーターの関数であり複雑である。60 nsecのように長パルス (従ってここでは低強度照射) ではパルスの立上がり時間がプラズマ密度勾配を、即ちカットオフ領域と軟X線発生領域との距離を次の準定常状態の初期値として決定する。立上がり時間があまりに遅いと距離

が大きくなりすぎ効率は低下しよう。また、ビームのスポット径外への熱伝導やプラズマの膨脹により横方向にエネルギーが散逸しうるのでプラズマの温度低下を引起しX線発生効率の低下につながる。これは低強度で小さなスポット径の場合に顕著となろう。パラメーターの詳しい限界領域は今後実験的に検証する必要がある。

短波長レーザーとしては、高くり返しYAG、又はガラスレーザー、もしくは最近注目されている新レーザー結晶を用いた固体レーザーが使用可能であろう。また最近開発が進んでいるスラブレザーはこの応用に対して重要な候補となろう。これらのレーザー光を短波長にするにはKDPなどの非線形光学結晶が用いられよう。不安定共振器と組合わせたKrFレーザー興味を持たれる。このような高出力レーザー装置は電気効率は無視するとして、現在のレーザー技術のそう遠くない延長上にある。そしてレーザー装置としては比較的大型でも、SOR装置に比べては充分小さなスケールで収められよう。

ここで、SORとの比較をおこなってみよう。SOR装置は応用上の要請から蓄積リングの小型化と貯蔵電流の増大が計られており⁹⁾、その点まだ開発途上にあると言えるが、ここでは比較的conservativeなパラメータを用い、そのX線強度を評価してみる。例えば、東大物性研のSOR-RINGを例にとると放射強度は波長45~80Åで約 10^{-7} Joule/Å·sec·mrad·mAである¹⁰⁾。ここでの角度mradは電子軌道面内の角度である。それと直角方向のSOR発散角は一般に1 mrad程度である。従って、平均光子波長を60 Åとし、典型的なビーム電流として100mAを想定すれば、単位立体角当りの光子強度は、約 2×10^{19} photon/sec·SRである。この値は先に評価したレーザーX線光源の明るさに比べ1000倍大きい。しかしながらレーザーX線光源の場合露光対象は数十センチの所に設置可能であり、且つ、ステラジアンオーダーの立体角が使用可能であるから、SORのように10m程度離れた所に設置することに比べると、露光試料上で

の実際のX線強度の点で充分競争になるものと考えられる。

レーザーX線を使用する場合に問題になることは、蒸発したプラズマ粒子による露光マスクの損傷や、粒子の堆積であろう。その効果を最小にするには、X線を透過させる薄膜によってシールドさせたり、プラズマ粒子が最も強く放出されるターゲット法線方向を避けることが考えられよう。前者には2 μm程度のParylene-N薄膜を使えば、波長45~50Å程度のX線に対しては透過率60%を与える。またこれらの薄膜に付けた0.1 μm程度の高物質のパターンでも高エネルギーX線の無視できるレーザーX線露光装置ではマスクとして充分使用可能と考えられる。X線源であるターゲットとして低Z物質の上に集光スポット程度の大きさの薄い高Z物質を配置すれば、高温プラズマ化して飛散する物質量は最小に抑えられよう¹¹⁾。更にアクティブな方法として、磁場をかけてプラズマ流を制御することも可能であろう。近年開発が進んでいるX線光学系を利用できれば、Fig. 4に示すように、蒸発したターゲット物質が露光マスクに直接到達することの無いような配置も可能であろう。

パルス光の特性を示すものとして最近Yaakobi *et al*¹²⁾は、0.35 μmの波長の1 nsecパルスレーザーを照射した場合の方が、Nagel *et al*¹³⁾が以前に1 μmの波長で40 nsecのパルスレーザーで照射した場合に比べレジスト材の露光に要するX線の吸収エネルギー密度(J/cm²)が1/5に減少

Fig. 4 X-ray optics for lithography. L; Laser, T; Target, CM; X-ray concave mirror, S; Particle shield, M; Mask, R; Resist material.

することを観測して注目されている。これはレジスト材中に生成したフリーラジカルの寿命と関係していると考えられている。

7. 結 論

レーザープラズマからのX線輻射は、近年急速にその物理的内容が把握されつつあり、特に応用面で重要な軟X線領域の輻射が平面ターゲットについて定量的に調べられるようになった。高Z物質からの軟X線輻射は、多数の線輻射が重なり合い非常に複雑ではあるが、そのZ依存性がsub-keV領域の輻射に対して初めて測定された。輻射変換効率のレーザーパルス幅依存性はレーザーエネルギーの吸収率の変化だけでなく、空間的、時間的定常電離状態への接近のダイナミックスが関係しており、今後の詳細な研究が待たれる。この方面の研究は、ここで簡単に述べた応用からの要請により、今後、種々の異なったターゲット形状について更に進展していくものと思われる。応用の一つとしてX線リソグラフィ光源への応用を検討し、他の光源に比べて実用性から非常に有望であることを示した。今後、実験が待たれる。更に、高輝度のパルスX線源としての優れた特性はパルスX線ラジオグラフィへの応用又は励起光源として、短時間励起された生体高分子や結晶の構造解析

等に広く物性研究のうえで強力な武器となるものと期待される。

参 考 文 献

- 1) W. C. Mead et al.: Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1289.
- 2) K. Okada et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) L671.
- 3) T. Mochizuki, S. Sakabe, K. Okada, H. Shiraga, T. Yabe and C. Yamanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) L133.
- 4) T. Mochizuki, S. Sakabe and C. Yamanaka: Jpn. J. Phys. **22** (1983) L124.
- 5) R. G. Caro, J. C. Wang, J. F. Young and S. E. Harris: Phys. Rev. A **30** (1984) 1407.
- 6) 詳しい議論は T. Mochizuki, T. Yabe, K. Okada, M. Hamada, N. Ikeda, S. Kiyokawa and C. Yamanaka: Institute of Laser Engineering, Osaka University, Research Report ILE8411P, Sept. 10, 1984.
- 7) K. M. Glibert, J. P. Anthes, M. A. Gusinow, M. A. Plamer, R. R. Whitlock and D. J. Nagel: J. Appl. Phys. **51** (1980) 1449.
- 8) 中村: 半導体研究 **14**, 超LSI技術 **1**, 微細加工工業調査会発行 (1977) p. 159.
- 9) A. Heuberger: Proc. SPIE, Vol. 448 (1983) 8; G. Mülhaupt, in X-ray microscopy (Springer Verlag, 1984) p. 4.
- 10) H. Aritome, S. Matsui, K. Moriwaki and S. Namba: J. Vac. Sci. Technol. **16** (1979) 1939.
- 11) D. J. Nagel, M. C. Peckerar, R. R. Whitlock, J. R. Grieg and R. E. Pechacek: Electron. Lett. **14** (1978) 781.
- 12) B. Yaakobi, H. Kim and J. M. Soures: Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 686.