

最近の研究から

軟X線実験室顕微鏡用の多層膜結像鏡開発

原田哲男, 羽多野忠, 山本正樹
東北大学 多元物質科学研究所

Development of Multilayer Imaging Mirrors for a Laboratory Soft X-ray Microscope

Tetsuo HARADA, Tadashi HATANO, Masaki YAMAMOTO
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

1. はじめに

我々の利用している BL-12A の軟X線光学素子評価装置 [1] は実験ホール入口を入ってすぐの左側にある大きな四角いチャンバーである。大きなチャンバーが総アルミ製で全体を回転させることができる特徴があり、*p* 偏光特性と *s* 偏光特性どちらでも評価できる。我々はその形状から「弁当箱」と呼んでいる。本稿ではこの「弁当箱」を用いた、開発中の波長 13 nm 用の Mo/Si 多層膜結像鏡の精密評価について紹介する。具体的には 4 枚の球面基板へ多層膜を周期制御成膜し、「弁当箱」で軟X線直入射反射スペクトルを測定して、この 4 枚からなる光学系のスループットを評価する。

本稿における軟X線とは波長 1~20 nm で光子エネルギーは 50 eV~1 keV の光であり、この領域にはシリコン L 吸収端 (99 eV), 炭素 K 吸収端 (284 eV) や酸素 K 吸収端 (543 eV) など軽元素の内殻吸収端が多く存在する。軟X線を用いた顕微鏡では可視光より波長が短いため高分解能で、かつ元素コントラストのついた顕微像を得ることができる。Fig. 1 に示すように酸素 K 吸収端と炭素 K 吸収端の間の領域は「水の窓 (Water Window)」領域と呼ばれ、水

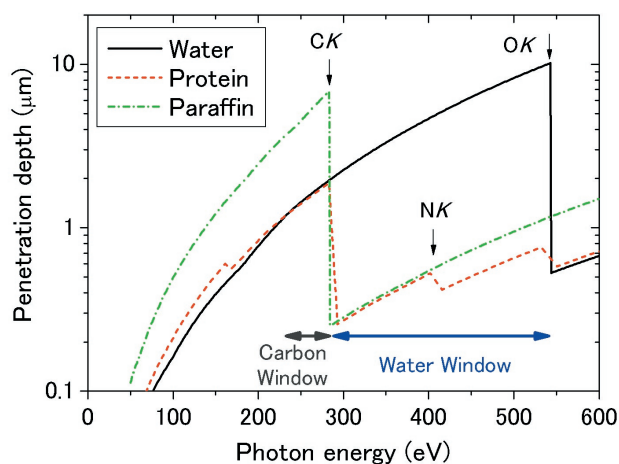


Figure 1 Penetration depth of Water and Protein, Paraffin. Soft X-ray microscopy in the water window region (280 - 540 eV) and the carbon window region (240 - 280 eV) is attractive technique for high-resolution biological imaging with natural absorption contrast.

が透明で炭素の吸収コントラストが得られるので生体試料観察に適している [2]。また生体試料の主成分である炭素が透明となる炭素 K 吸収端より低エネルギーの領域は「炭素の窓 (Carbon Window)」と呼ばれ、大きな生体試料でも測定できる新たな領域として近年提案されている [3]。

軟X線領域の結像光学素子は数種類あるが、物質の吸収が大きく屈折率も 1 に近いいため屈折光学素子は難しい。回折を利用する結像光学素子として Fresnel Zone Plate, 斜入射での全反射を利用する Wolter Mirror[4] や、多層膜での直入射反射を利用する多層膜反射鏡がある。軟X線領域でのバルクの直入射反射率は 0.1% 以下であるが、多層膜では各界面からの反射光成分の強め合いの干渉により、特定の波長に対して高い反射率が得られる。本稿で取り扱う多層膜凹面鏡と多層膜凸面鏡から成る Schwarzschild 結像系を Fig. 2 に示した。多層膜を利用することで直入射光学系が構築でき、光の取り込み角 (NA) が大きく明るい高分解能な光学系を実現できる。明るい光学系は点光源であるレーザー生成プラズマなどの軟X線実験室光源と相性が良い。我々はレーザー生成プラズマ実験室光源と多層膜球面鏡による Schwarzschild 結像系からなる軟X線実験室顕微鏡を開発中であり、有機と無機など多様な物質群の組み合わせによる多元物質を試料に、すべての物質構成元素に対して空間分解能 25 nm (ハーフピッチ) の元素コントラスト画像を得ることを目的としている。現在、

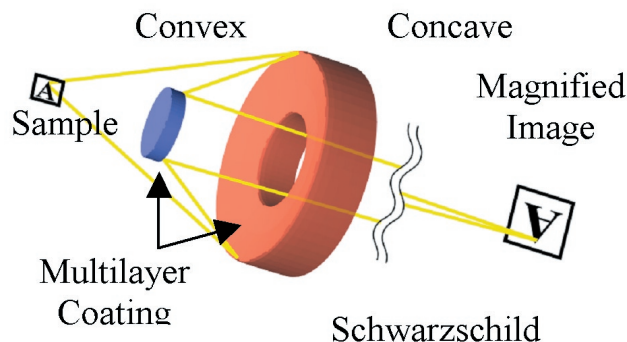


Figure 2 Schematic illustration of soft X-ray microscopy with Schwarzschild objective. The mirrors are coated with soft X-ray multilayer.

軟X線顕微鏡での最高空間分解能は放射光と Fresnel Zone Plate の組み合わせで 15 nm (ハーフピッチ) である [5] が, Schwarzschild 結像系では球面基板の反射波面測定と補正が可能であり, 実験室規模でもより高い空間分解能を目指すことができる。「弁当箱」で評価した多層膜球面鏡は我々の軟X線顕微鏡の心臓部である Schwarzschild 結像系用の凹面鏡と凸面鏡と, 照明系用の2枚の凹面鏡である。

2. 軟X線多層膜と波長マッチング

軟X線多層膜で高反射率を得るには各界面での反射率を大きくし, 強め合いの条件に寄与する層数を増やすことが重要である。よって, 多層膜の物質対には屈折率の差が大きく吸収の小さい物質を選び, なるべく界面粗さ(拡散層厚さも含む)を抑えながら等周期で積層する。現在得られているの各軟X線波長域での最高ピーク反射率は, 波長 3.1 nm の水の窓領域において Cr/Sc 多層膜で 32% [6], 炭素の窓領域の波長 4.6 nm において Co/C 多層膜で 15% [7], 波長 13.5 nm において Mo/Si 多層膜で 70% [8] となっている。特に Mo/Si 多層膜は高い反射率が得られるため次世代リソグラフィ技術である EUV リソグラフィ用の結像鏡として精力的に開発されている。我々は現在開発中の軟X線顕微鏡用多層膜として開発実績のある Mo/Si 多層膜を採用し, この Mo/Si 多層膜の精密制御成膜を通して将来開発予定の炭素の窓軟X線顕微鏡における多層膜成膜の基礎技術を開発することを目指した。

軟X線顕微鏡用の実験室光源は放射光と比較すると輝度が低いいため, 多層膜光学系は反射する光子数が多く明るい必要がある。多層膜はある波長帯域の軟X線を反射するため, 反射する光子数を増やすにはピーク反射率だけでなく反射のバンド幅も考慮する必要がある。そこで本稿では反射率を波長で積分した積分反射率を用いて多層膜の性能を評価する。積分反射率は横軸波長のグラフにおいて反射スペクトルで囲まれた面積と定義される。開発中の顕微鏡は照明光学系に2枚の多層膜凹面鏡, Schwarzschild

結像光学系には凹面と凸面の2枚の多層膜球面鏡を用いるため, 光源からの軟X線は4回多層膜で反射され検出器上に結像する。このように複数枚の多層膜鏡からなる光学系の場合, 反射スペクトルを掛け合わせた後の積分反射率で評価する必要があり, 各々の多層膜の反射波長帯域がずれるとその積分反射率は減少する。そのため多層膜1枚の積分反射率を上げるだけでなく, 周期長を制御し反射ピーク波長をそろえる波長マッチングも重要となる。多層膜2枚での反射ピーク波長ずれによる積分反射率の低下を評価するため, 例として Fig. 3 に入射角 5° での Mo/Si 多層膜 (周期長 D 7.0 nm, 膜厚比 $\gamma (= d_{Mo}/(d_{Si}+d_{Mo}))$ 0.4, 周期数 N 40, 界面粗さ σ 1.0 nm) の反射スペクトル計算値 (R_0) と, 周期長が 1~4% ずれた場合の反射スペクトル計算値 (R_1 ~ R_4) を示した。Fig. 3 に掛け合わせた反射スペクトル $R_0 \times (R_0 \sim R_4)$ で計算した積分反射率も示した。ただし, 積分反射率は周期長がずれていない理想値の $R_0 \times R_0$ を 100% とした規格化積分反射率で示している。Mo/Si 多層膜の反射バンド幅は $\pm 2\%$ 弱であるが, 周期長が 3% ずれると2枚での積分反射率は半分以下と大幅に低下する。開発予定である炭素の窓 Co/C 多層膜の反射バンド幅は $\pm 0.3\%$ 程度とさらに狭く, Mo/Si 多層膜より 10 倍程度厳しい波長マッチング精度が要求される。

Table 1 の #1~#4 に我々の軟X線顕微鏡用の球面基板形状と入射角分布の一覧を示した。Schwarzschild 結像系基板への入射角は光軸中心付近では直入射に近いが, 周辺部では直入射角で最大 13° にもなる。全面で波長マッチングするには入射角に応じた周期長分布も必要となる。現在開発が進んでいる EUV リソグラフィは低倍の結像系であるため平面に近い基板を使用するが, 我々の Schwarzschild 結像系の倍率は 50 倍であり曲率半径の小さな基板に成膜する必要がある。明るい Schwarzschild 顕微鏡を製作するには, 曲率半径の小さな基板に対しても高精度に周期長分布制御できる汎用な成膜技術が必要となる。Fig. 4 に周期長分布を制御せずに Table 1 の基板 (#1~#4) へ成膜した場合の実測周期長分布 (一点鎖線) と, 入射角分布から要求される設計周期長分布を示した。分布制御なしでは上に凸の周期長分布となるが, 分布制御することで逆の下に凸の形にする必要がある。特に Schwarzschild 結像系用の凸面基板 (#1) は基板径が $\phi 12$ mm で曲率半径も R 22.4 mm と非常に小さく, ころころの形状をしているため難易度が

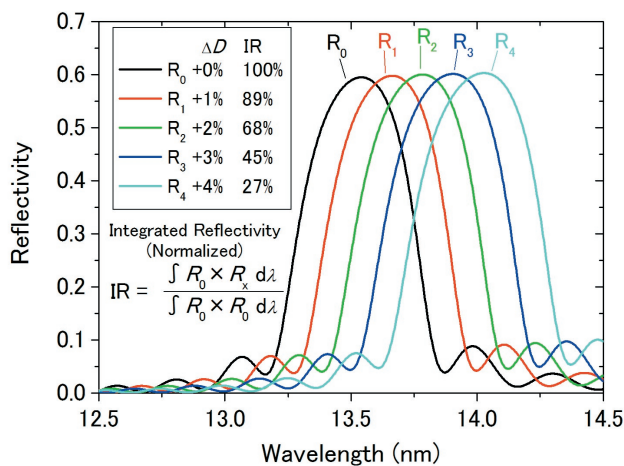


Figure 3 Calculated reflectivity (R_0 - R_4) of Mo/Si multilayers with varied period thickness (0 - 4%). Period thickness D 7.0 nm, period thickness ratio $\gamma (= d_{Mo}/(d_{Si} + d_{Mo}))$ 0.4, period number N 40, roughness σ 1.0 nm.

Table 1 #1 and #2 are substrates of the Schwarzschild (S.S.) objective; #3 and #4 are the substrates of the illuminator (Ill.) for our soft X-ray microscope. #5 is a substrate for evaluates a controllability of the moving deposition shutter.

No.	Name	Diameter of substrate	Radius of curvature	Angle of incidence
#1	S.S. Convex	ϕ 12 mm	R 22.4 mm	7°~13°
#2	S.S. Concave	ϕ 34 mm	R 50 mm	3°~5°
#3, #4	Ill. Concave A, B	ϕ 100 mm	R 400 mm	3°~7°
#5	Concave	ϕ 100 mm	R 300 mm	1.5° (Flat)

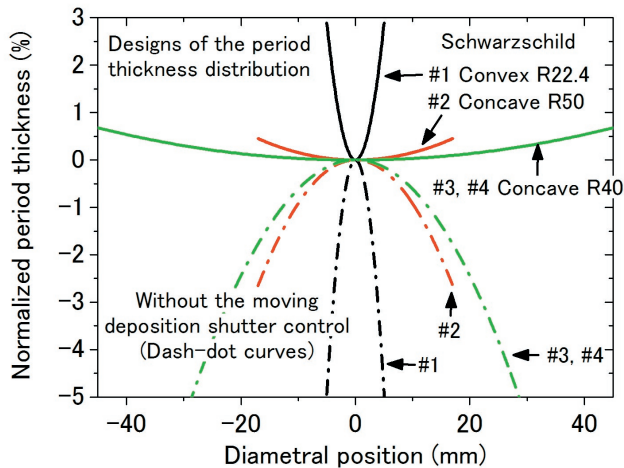


Figure 4 Design of period thickness distribution for the soft X-ray microscope, and achieved period thickness distributions (dash-dot curves) without the moving deposition shutter at our deposition tool.

高い。この小さな基板の周辺部での設計入射角は 13° にもなり、中心部より 2% 以上厚い周期長が必要で分布制御をしない場合からの制御量が非常に大きい。このような高精度な周期長分布制御のためには高精度な周期長分布測定技術が必要とされる。一般に多層膜の周期長評価に用いられる X 線回折では、斜入射測定を利用するため凹面基板には使えず、微小領域の測定は難しい。そこで、直入射かつ微小領域の評価が可能な「弁当箱」で軟 X 線反射スペクトル測定を行い、周期長の絶対値と分布を高精度に導出し、最終的に光学系の積分反射率を評価する。

3. Mo/Si 多層膜結像鏡製作

結像鏡用の Mo/Si 多層膜は 2 機の ECR イオンガンを用意したイオンビームスパッタ装置 (TOYAMA MST-4) で成膜した。我々は Fig. 5 に示す速度制御成膜シャッター [9] で周期長分布制御を行う。これは従来用いられてきたターゲットごとに開口の違う固定マスクや基板の公転制御、ターゲット物質の傾き制御などとは違い、我々の成膜装置を特徴づける技術である。具体的には Fig. 5 に示す形状の金属平板シャッターを自転基板直上で直線駆動させ、PC 制御

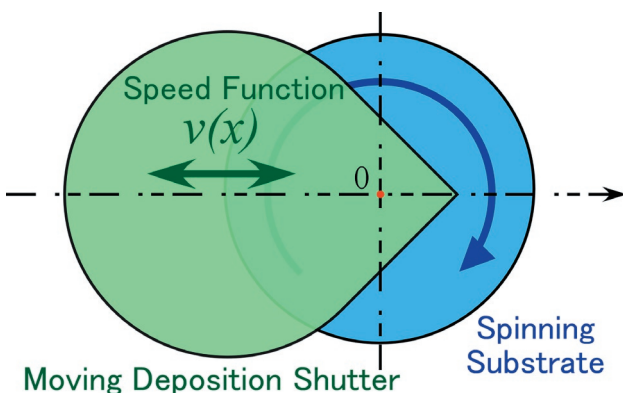


Figure 5 The moving deposition shutter for control of period thickness distribution. The shutter moves above a substrate with speed controlled.

した速度関数 $v(x)$ によって基板面に対する開口率を制御する。速度関数を変えることでシャッターを交換せずに様々な周期長分布に対応可能で、再現性の良い成膜ができる。周期長分布の制御量は速度関数で決まるため、大きな周期長分布制御量が必要な基板にも対応可能である。

成膜ガスは Ar ガスであり、2.45 GHz のマイクロ波でプラズマ化した Ar イオンを 1000 V の加速電圧で成膜ターゲットに照射する。到達真空度は 1×10^{-4} Pa であり、成膜中の Ar ガス圧は 1×10^{-2} Pa である。

高精度な波長マッチングのため成膜速度の安定化を行った。具体的には交流安定化電源導入によるマイクロ波出力安定化、恒温室使用による温度安定性向上、イオンガンパラメータの最適化を行った。安定化により改善した周期長再現性を評価するため、1 回の成膜が約 3 時間の Mo/Si 多層膜を 2 日間にわたり同条件で 4 回成膜した。X 線回折で周期長を評価し、4 枚の多層膜の周期長再現性で $\pm 0.4\%$ 以内と十分な値を達成できた。また分布制御技術の高精度化のため、擬似球面ホルダー上に並べた平面 Si 基板と X 線回折の組み合わせで曲面基板上の分布を簡便に評価する技術を開発した。

これらの技術を用いて Table 1 の球面基板に Mo/Si 多層膜を成膜した。軟 X 線顕微鏡用の 4 枚の超研磨球面基板 (#1~#4) は Fig. 4 に示した設計周期長分布となるよう分布制御成膜した。また #5 の曲率半径 R 300 mm の球面基板は周期長分布制御技術の検証用であり、周期長分布が均一となるよう分布制御成膜した。

4. 実験と結果

測定に使用した軟 X 線光学素子評価装置である「弁当箱」の内部を Fig. 6 に示す。分光器で単色化された放射光を $\phi 1$ mm の入射ピンホールで整形し、測定試料に照射し反射光を検出器で評価する。試料ステージは回転駆動 θ に加え、XYZ の 3 方向にも駆動できる。基板の X, Z, θ を調整し、球面基板各部の半径方向の反射スペクトル分布を測定する。具体的には反射点と反射方向、つまり入射光が試料にあたる点と検出器の位置を固定し、測定球面基板の曲率中心を軸として回転させる。半径方向である X 軸の最大駆動距離は ± 50 mm と大きく、外径が $\phi 100$ mm の

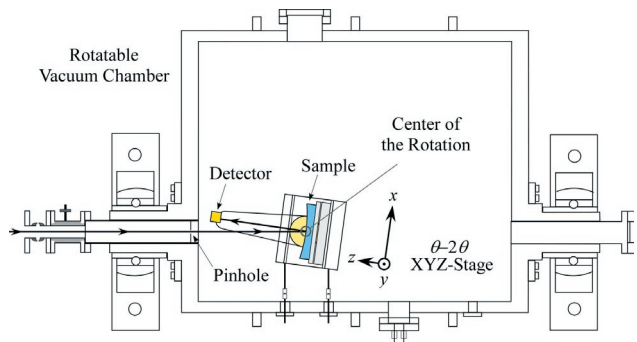


Figure 6 Cross-sectional view of "Bento", that is apparatus for soft X-ray optical elements at Photon Factory BL-12A.

球面基板も測定できる。検出器には電子増倍管（浜松ホトニクス R515）もしくは軟X線用フォトダイオード（IRD SXUV-100 Si/Zr）を使用する。電子増倍管では直入射角 5°、フォトダイオードでは直入射角 2° まで測定できる。フォトダイオードの受光面（10 mm 角）の感度不均一性は 1% 以下であり、反射率の測定再現性は ± 1% 以下が得られた。また波長 13 nm における信号強度は直接フォトダイオードに照射した場合で ~ 1 nA、バックグラウンドは ~ 0.1 pA 程度と十分な S/N が得られた。

Fig. 7 に全面で周期長分布が均一となるように制御して Mo/Si 多層膜を成膜した、曲率半径 R300 mm 基板（#5）の反射スペクトル位置依存性を示す。φ100 mm の全面に渡って反射スペクトルが良く一致している。反射スペクトルのメインピークとサイドピークより周期長を導出 [10] したところ、周期長ばらつきは ± 0.15% 以内であった。このような曲率半径が大きく周期長分布勾配の緩い基板に対しては、非常に高精度に成膜できる分布制御技術を開発できた。

同様に顕微鏡用球面基板（#1~#4）の周期長分布の設計値（反射ピーク波長 13.5 nm）からのずれを評価した。各基板の実際の反射スペクトルを Fig. 8 に示す。各基板面内

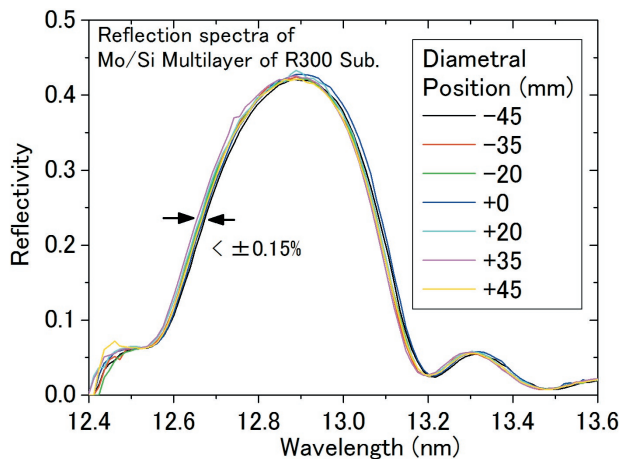


Figure 7 Reflection spectra of Mo/Si multilayer on the R300 concave substrate (#1).

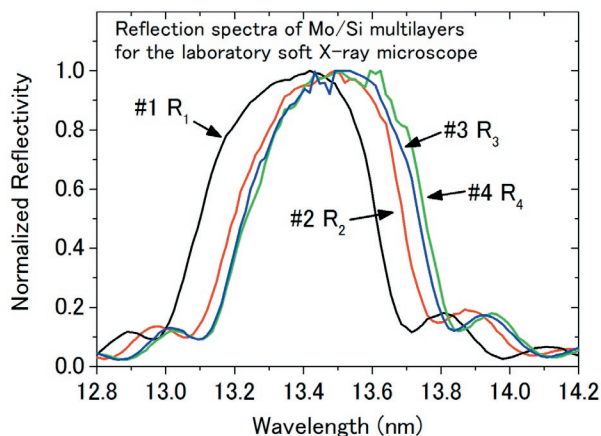


Figure 8 Reflection spectrum of the multilayer imaging mirrors for our soft X-ray microscope.

における周期長分布誤差は ± 0.3% 以下となり、4 枚の基板全面での誤差は ± 0.6% 以下と高精度に周期長を制御できた。反射率の絶対値に関しては同時に成膜した Si ウェハで評価を行っており、60% 程度であった。光学系の積分反射率を 4 枚の多層膜の反射スペクトル積 (Fig. 8 の $R_1 \times R_2 \times R_3 \times R_4$) で評価し、86% と十分な値が得られた。ただし、#2 の多層膜反射スペクトルを 4 乗した値 (R_2^4) を 100% の理想的な場合として規格化している。曲率半径が小さい凸面基板（#1）以外は、炭素の窓領域多層膜に適応可能なほど十分な波長マッチング精度が達成できており、今後は凸面基板の制御性向上が課題である。

5. まとめ

本稿では Schwarzschild 結像系を用いた軟 X 線顕微鏡の心臓部である多層膜結像鏡の多層膜成膜技術と評価技術について紹介した。我々の顕微鏡に用いる 4 枚の球面基板に Mo/Si 多層膜を分布制御成膜し、BL-12A の軟 X 線光学素子評価装置で軟 X 線直入射反射スペクトル分布を測定した。4 枚の基板全面での波長マッチング精度は ± 0.6% 以内であり、規格化積分反射率で 86% と十分な値が得られた。将来的には生体試料測定に適した炭素の窓顕微鏡に用いる多層膜結像鏡の製作・評価技術を開発する。

引用文献

- [1] Shichiro Mitani, Takeshi Namioka, Mihiro Yanagihara, Kojun Yamashita, Junji Fujita, Shigeru Morita, Tatsuo Harada, Taizo Sasaki, Shigeru Sato, Tsuneaki Miyahara, Tsuneharu Koike, Akira Mikuni, Wataru Okamoto and Hideki Maezawa, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2216 (1989).
- [2] 例えば Janos Kirz, Chris Jacobsen and Malcolm Howells, *Q. Rev. Biophys.*, **28**, 33 (1995).
- [3] I.A. Artyukov, A. V. Vinogradov, Yu. S. Kas'yanov and S. V. Savel'ev, *Quantum Electronics*, **34**, 691 (2004).
- [4] Taro Ogata, Kiyotoshi Iimura, Sadao Aoki, Yasuji Yoshidomi, Osamu Mitomi and Kuminori Shinada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **80**, 357 (1996).
- [5] Weilun Chao, Bruce D. Harteneck, J. Alexander Liddle, Erik H. Anderson and David T. Attwood, *nature*, **435**, 1210 (2005).
- [6] E. M. Gullikson, F. Salmassi, A. L. Aquila, and F. Dollar, The Eighth, International Conference on The Physics of X-Ray Multilayer Structures, Sapporo, Japan, March 2006, Abstract No. S8 O4.
- [7] Igor A. Artyukov, Yegor Bugayev, Oleksandr Yu. Devizenko, Ruslan M. Feschenko, Yuri S. Kasyanov, Valeri V. Kondratenko, Svetlana A. Romanova, Sergei V. Saveliev, Franz Schäfers, Torsten Feigl, Yuri A. Uspenski and Alexander V. Vinogradov, *SPIE Proc.*, **5919**, 59190E (2005).
- [8] Saša Bajt, Jennifer B. Alameda, Troy W. Barbee Jr., W. Miles Clift, James A. Folta, Ben Kaufmann and Eberhard

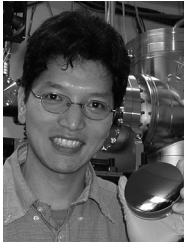
A. Spiller, Opt. Eng. **41**, 1797 (2002).

- [9] T. Hatano, H. Umetsu and M. Yamamoto, JSPE Publication Series, **3**, 292 (1999).
- [10] T. Hatano, S. Kubota, Y. Adachi, T. Tsuru and M. Yamamoto, AIP, Proc 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation **705**, 839-842 (2004).

(原稿受付：2007年6月26日)

著者紹介

原田 哲男 Tetsuo HARADA



東北大学多元物質科学研究所 研究支援者
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
TEL: 022-217-5107
FAX: 022-217-5389
e-mail: t-harada@tagen.tohoku.ac.jp

略歴：2007年東北大学工学研究科博士課程終了。2007年東北大学多元物質科学研究所研究支援者。最近の研究：軟X線多層膜成膜技術と軟X線実験室干渉計の開発。
趣味：テトリス。

羽多野 忠 Tadashi HATANO



東北大学多元物質科学研究所 助教
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
TEL: 022-217-5330
FAX: 022-217-5389
e-mail: hatano@tagen.tohoku.ac.jp

略歴：1993年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。1994年PF非常勤研究員。1998年東北大学科学計測研究所助手。最近の研究：軟X線多層膜の成膜制御と軟X線分光反射率計測。
趣味：UFOキャッチャー。

山本 正樹 Masaki YAMAMOTO



東北大学多元物質科学研究所 教授
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
TEL: 022-217-5388
FAX: 022-217-5389
e-mail: yamamoto@tagen.tohoku.ac.jp

略歴：1974年学習院大学大学院自然科学研究所博士課程単位取得退学，理学博士（学習院大学）。1974年学習院大学理学部助手（無給）。1975年英国ヨーク大学理学部リサーチフェロー。1979年学習院大学理学部助手（無給）。1981年東北大学科学計測研究所助手。1991年同助教授。1998年同教授。2001年改組により東北大学多元物質科学研究所教授，現在に至る。
最近の研究：軟X線多層膜光工学技術開発と顕微鏡への応用。
趣味：散歩。

<<実験風景>>

