

学位論文

極端紫外線／X線光源用反射型光学素子の
開発技術高度化に関する研究

2021年3月

市丸 智

目次

第1章 序章

1.1 背景	1
1.1.1 極端紫外線光源と X 線光源	1
1.1.2 極端紫外線/X 線領域の反射光学素子	5
1.2 本研究の目的と意義	9
参考文献	12

第2章 広帯域・高 NA 多層膜反射鏡の開発

2.1 はじめに	16
2.2 EUV 多層膜の原理	21
2.2.1 EUV 多層膜の物理	21
2.2.2 EUV 多層膜の特性	25
2.2.3 界面粗さによる反射率の低下	27
2.3 EUV 多層膜反射鏡の製造方法及び評価方法	28
2.3.1 マグネトロンスパッタリング法による成膜	28
2.3.2 X 線反射率法を用いた多層膜構造評価	29
2.3.3 放射光を用いた EUV 反射率の測定	31
2.4 設計	32
2.5 作製と評価	37
2.6 まとめ	46
参考文献	47

第3章 EUV 多層膜反射鏡の耐久性向上に関する研究

3.1 はじめに	50
3.2 高強度光照射に対する高耐性多層膜反射鏡	55
3.2.1 開発指針	55
3.2.2 作製と耐久性の評価	57
3.3 長寿命多層膜反射鏡	62
3.3.1 開発指針	62
3.3.2 作製条件の最適化と評価	63
3.4 まとめ	68
参考文献	70

第 4 章 高次高調波用軟 X 線ビームセパレータの開発	
4.1 はじめに	73
4.2 設計	74
4.2.1 原理	74
4.2.2 膜構成の設計	77
4.3 作製と性能評価	81
4.4 まとめ	85
参考文献	87
第 5 章 X 線収集用反射鏡アセンブリの発案	
5.1 はじめに	88
5.2 概念	88
5.3 設計	91
5.4 収集性能試算	97
5.5 まとめ	102
参考文献	104
第 6 章 EUV 反射鏡表面汚染のその場観察の提案	
6.1 はじめに	105
6.2 原理	108
6.3 原理実証	113
6.4 まとめ	117
参考文献	119
第 7 章 総括	121
謝辞	125
論文目録	127

第 1 章 序章

1.1 背景

1.1.1 極端紫外線光源と X 線光源

1895 年のレントゲンによる発見に始まる X 線技術は、産業・医療・科学技術分野で様々な革新をもたらした。現在においても、X 線光源や X 線領域での蛍光は試料分析や生体観察、微細加工などの分野で幅広く利用されている。試料観察分野では、高い透過性を持つ高エネルギー X 線（硬 X 線）が X 線 CT 法によるミクロンサイズの構造解析 [1]や散乱強度測定による物質の三次元構造解析 [2]などに、物質の電子軌道に固有な X 線領域での蛍光が電子顕微鏡測定における蛍光分析によるナノスケールでの元素分布解析 [3]などに用いられている。生体観察の分野では所謂レントゲン写真のほかにもタルボ干渉計を用い生体組織内部の観察が実用化 [4]されている。微細加工分野においては、シンクロトロン放射光を用いた X 線リソグラフィとメッキによる高アスペクト比マイクロパターン形成技術(Lithographie, Galvanoformung, Abformung の頭文字をとって LIGA 法と呼ばれる) [5]が実現されている。また、1989 年に NTT の木下らによって提唱された極端紫外線 (Extreme Ultraviolet : EUV、波長 10 nm~100 nm の電磁波を指す) を用いたリソグラフィ [6]が、2010 年後半より半導体製造におけるリソグラフィ工程に採用され、EUV リソグラフィ (EUV Lithography : EUVL) と呼ばれている。

X 線利用の発展には光源の開発が欠かせない。X 線光源は、シンクロトロン放射光、X 線自由電子レーザー、プラズマ X 線発光、高次高調波、X 線管球、プラズマ軟 X 線レーザーに大別される。表 1.1 に主な発生方法とその特徴を示す [7-14]。

シンクロトロン放射光 [15]は広範囲の波長可変性と高い平均出力を有している。大型な施設を必要としコストが非常に高い問題もあるが、高い繰り返し周波数と安定性に特徴を持つ。シンクロトロン放射光は第一世代と呼ばれる 1960 年代の加速器研究の副産物としての放射光利用、第二世代と呼ばれる 1970 年代

表 1.1 EUV/X 線光源の発生方式と典型的な波長、発散角、1 パルスのエネルギー、繰り返し。

手法	発生方式	波長	発散角	パルスエネルギー	繰り返し
シンクロトロン放射光 [7][8]	荷電粒子の加速運動に伴う電磁波発生	0.01 - 10 nm	~100 mrad	1 pJ - 1 nJ	> 1 MHz
X 線自由電子レーザー [9]	自己増幅自発放射方式によるレーザー発振	0.06 - 0.3 nm	~1 mrad	> 0.1 mJ	30 Hz
プラズマ X 線発光 [10][11]	イオン化した物質の励起準位の遷移	13.5 nm	~1 rad	> 1 mJ	50 kHz
高次高調波 [12]	フェムト秒レーザーパルスを気体に照射した際に生じる波長変換	1 - 50 nm	~0.5 mrad	1 nJ - 1 μ J	1 - 50 kHz
X 線管球 [13]	電子と物質の相互作用による制動放射と特性 X 線	- 0.02 nm	~0.1 rad	—	連続
プラズマ軟 X 線レーザー [14]	イオン化した物質の励起準位の遷移	13.9 nm	~1 mrad	> 1 mJ	10 Hz

の放射光専用加速器開発、1990 年代ごろから開発・建設が始まったアンジュレーターを組み込んだ第三世代放射光を経て、現在では高コヒーレンス化を目指した線形加速器を基盤とする第四世代放射光の建設が進んでおり、その代表例は次に述べる X 線自由電子レーザーである。このような高度化に伴って放射光は基礎研究にとどまらず、材料、創薬、燃料電池等の産業分野での研究開発にも欠かせない分析ツールとなっている [16]。

X 線自由電子レーザー (X-ray Free-Electron Laser : XFEL) [17] は新しい高強度コヒーレント X 線光源として世界各地で建設・研究開発が進められている。

XFEL は、シンクロトロン放射光と比較して格段に高い輝度を持つ X 線光源であり、電子バンチのコントロールによる短パルス化にも期待されている。しかしながら、XFEL もシンクロトロン放射光と同じく大規模な施設を要することや建設に多額の費用が必要となることに加え、非常に高度な技術かつ高額なメンテナンス費用が必要となることが利用を困難にしている。合わせて、シンクロトロン放射光が一つの蓄積リングから分岐した数 10 本のビームラインを同時に運用することが可能であることに対し、XFEL 施設では線形加速器から分岐したビームラインが数本程度であることも利用のボトルネックとなっている。

X 線プラズマ発光の中でも Sn 液滴に高強度パルスレーザーを照射して得られる波長 13.5 nm のプラズマ発光 (Laser Produced Plasma : LPP) を利用した光源 [18]は、高出力 EUV 光源として EUV リソグラフィを支えている。LPP 光源は 1990 年代から主に Cymer 社(現 ASML 社)とギガフォトン社で研究開発が進められ、2018 年に ASML 社によって EUV 光の出力 250 W 安定駆動が実現された [19]。現在の EUV リソグラフィの大規模な産業界での採用は LPP 光源の高出力化と安定駆動なくしては達成できないものであった。また、レーザーアシストプラズマ放電方式の EUV 光源 [20]は検査光源として採用されている。

高次高調波 (High-order Harmonic Generation : HHG) [21]は、希ガス中などに高強度フェムト秒 (fs : 10^{-15} 秒) レーザーを集光することにより得られる高輝度なコヒーレント EUV 光である。1987 年に Illinois 大学の McPherson 等により初めて観測された [22]。高次高調波の発生機構が NRC Canada の Corkum により提案された 3 段階モデル [23]により明快に説明されて以降、高次高調波は高強度化や広帯域化、短波長化、短パルス化などの研究が盛んに行われている。また、光源の高度化と合わせて基礎研究領域での応用利用が進んでいる。一方で、コンパクトな高輝度コヒーレント光源の特性を生かし、産業分野においても EUV リソグラフィ用マスクの検査 [24]や EUV リソグラフィ用光源に組み込まれた多層膜反射鏡の評価 [25]に向けて研究開発が行われている。

上記の光源の他に、X 線管球は実験室での利用のほか、医療、セキュリティ、文化財検査、非破壊検査等の様々な産業分野で利用されている [26]。また、プ

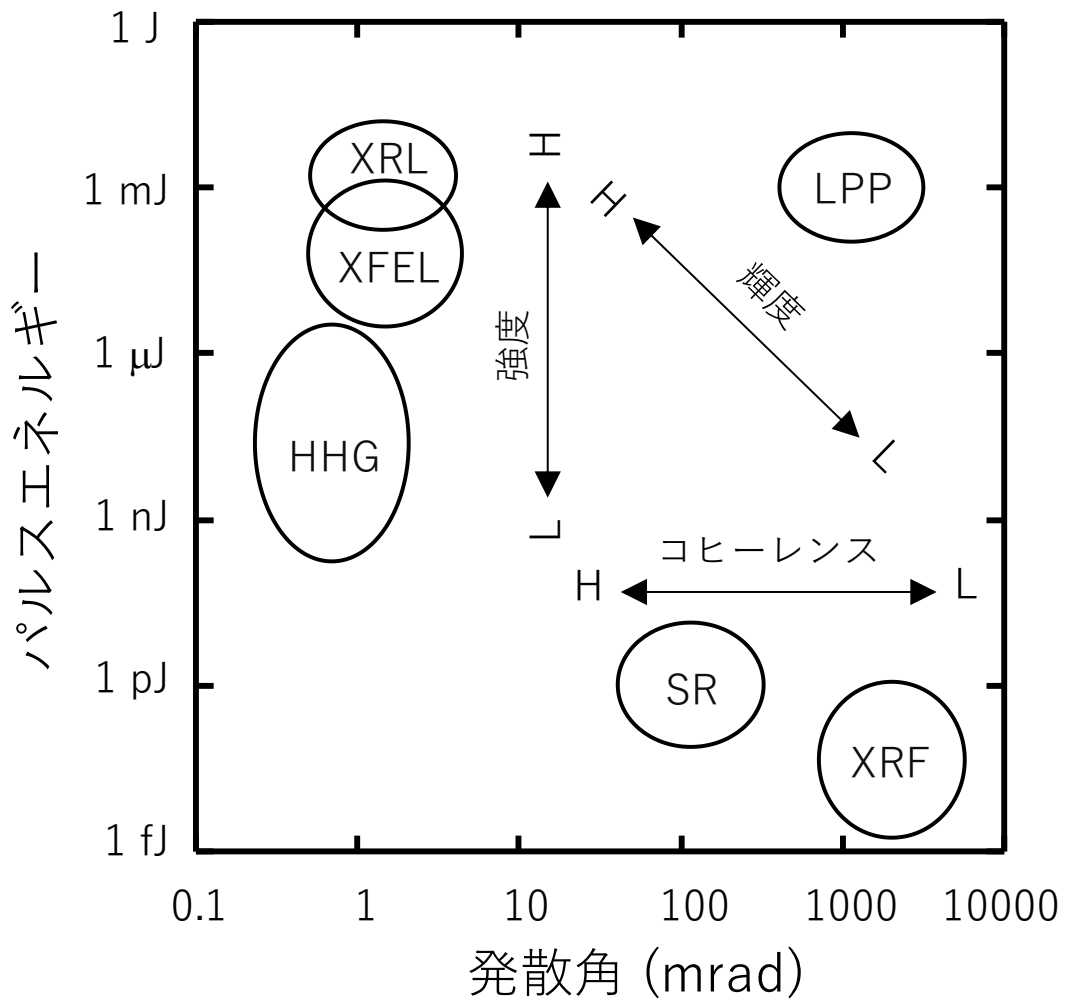


図 1.1 各種光源を発散角とパルスエネルギーで分類した（それぞれの範囲はおおよその目安である）。XRL：X 線レーザー、XFEL：X 線自由電子レーザー、HHG：高次高調波、LPP：プラズマ X 線発光、SR：シンクロトロン放射光、XRF：X 線蛍光（X-Ray Fluorescence）。強度、コヒーレンス、輝度の高低（H:高、L:低）の方向を矢印で示す。

ラズマ軟X線レーザーは大出力のパルスエネルギーが得られる小型光源として、固体材料、薄膜材料、有機材料などの軟 X 線アブレーション実験等の物性研究に活用されている [27]。

図 1.1 に各種光源を発散角とパルスエネルギーで大まかに分類した。コヒーレント光源である X 線レーザー、X 線自由電子レーザー、高次高調波は発散角が小さい。一方、レーザープラズマ光源や X 線蛍光などのインコヒーレント光源は発散角が大きく、発散光源とも呼ばれている。シンクロトロン放射光はインコヒーレント光であるが発散角は比較的小さい。また、プラズマを媒質とした X 線レーザーやプラズマ X 線発光はパルスエネルギーが大きいが、媒質に応じて波長が限られる。その点、シンクロトロン放射光や X 線自由電子レーザーは波長可変性に優れているが、加速器を利用した大型施設を必要とする。このようにそれぞれの光源に一長一短があるが、より優れた性能に向けて開発が進められている。

1.1.2 極端紫外線/X 線領域の反射光学素子

X 線光学素子の開発も X 線光源技術の進展と時を同じくして進められてきた [28]。全反射鏡、多層膜鏡、X 線キャピラリー、反射型回折格子、分光結晶などの反射素子、フレネルゾーンプレート、透過型回折格子、X 線レンズ、薄膜フィルタといった透過型の光学素子が代表的な X 線光学素子である。また、スリットやピンホールといったビーム成型素子も多く用いられている。以下に個々の光学素子について述べる。

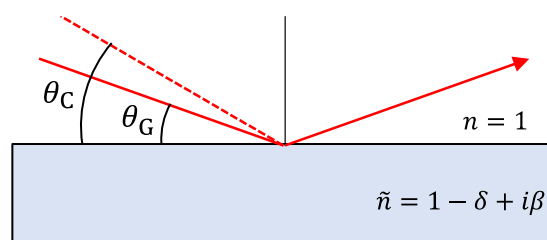


図 1.2 EUV/X 線領域における全反射の模式図。複素屈折率 $\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta$ の物質に斜入射角 θ_G ($< \theta_c = \sqrt{2\delta}$) で入射したときに高い反射率を得ることができる。

全反射鏡は斜入射で用いられる反射鏡 [29]である。図 1.2 に EUV 光/X 線が複素屈折率 $\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta$ の物質に斜入射角（界面と入射光のなす角） θ_G で入射した場合の模式図を示す。EUV 領域や X 線領域では、垂直入射による反射率は波長が短くなるほど減少するため、臨界角 $\theta_c = \sqrt{2\delta}$ を下回る斜入射角での反射光学系が用いられる。斜入射光学系では高い反射率を広いバンド幅に対して得ることができる。しかしながら、光エネルギーが 10 keV を超える硬 X 線用斜入射光学系ではビーム径の小さな入射光であっても 1 m を超える長さの反射鏡 [30]が必要となること、斜入射型集光鏡は加工精度によっては収差の影響が大きくなってしまふことが課題であった。大阪大学の山内らは EEM (Elastic Emission Machining) 法 [31]とよばれるスラリー中の微細粉末粒子と加工物表面が接触した際に生じる界面原子間の化学反応を利用した加工法を開発し、Kirkpatrick-Baez 光学系を用いてシンクロトロン放射光を 50 nm まで集光することに成功した [32]。シンクロトロン放射光や XFEL ビームラインでは彼らの開発した集光光学系が多く採用されている。一方で、より低エネルギー（長波長）の EUV 光に対しては、斜入射角を 20~30°まで大きくすることができるため、全反射鏡は高次高調波発生で得られた広帯域 EUV 光の集光などにも用いられている。また、EUV リソグラフィ関連装置の一部にも全反射鏡が用いられている [33]。

EUV 領域における反射鏡には前段で述べた全反射現象を用いた斜入射反射鏡以外に Bragg 回折を利用した多層膜反射鏡がある [34]。多層膜は重元素と軽元素を交互に積層した人工結晶格子であり、垂直入射に近い入射角でも高い反射率を得ることができる。以下、本論文では特に断りがない場合は直入射に対する入射角（界面の法線方向と入射光のなす角）を θ で表し、これと区別するため斜入射角を θ_G とする。これまで数多くの多層膜反射鏡が開発され、その成果は例えば Center of X-ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratory がウェブサイト [35]に掲載している一覧表で確認できる。そのうち入射角 10° 以下での報告例を多層膜材料毎にプロットし、図 1.3 に示す [36]。EUV 領域では元素の吸収が無視できないため、多層膜鏡の反射率には限界があり、波長 13 nm 帯での

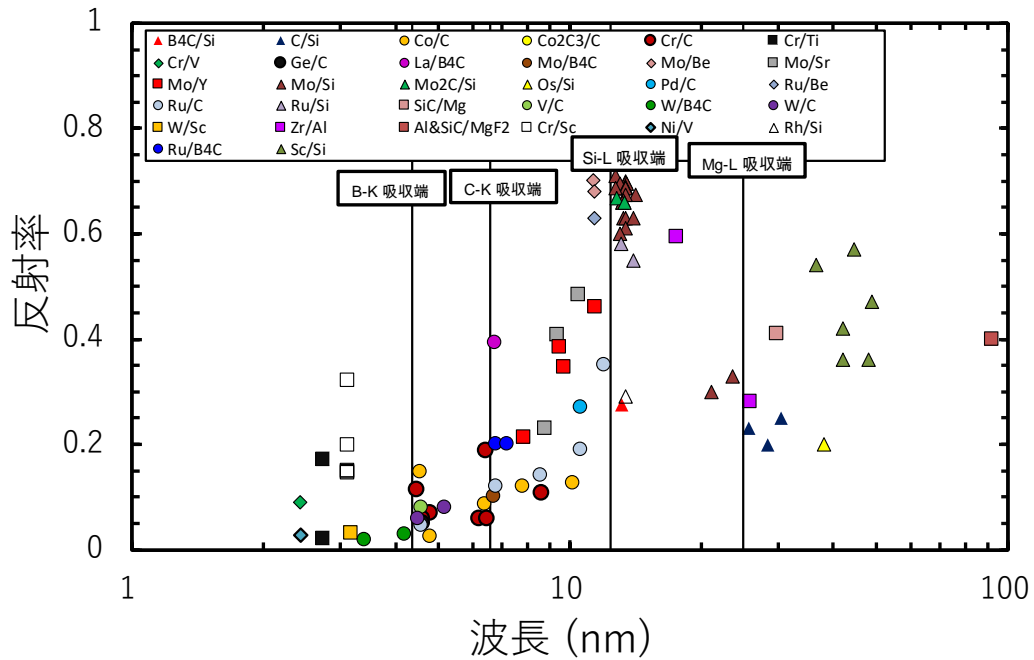


図 1.3 入射角 10° 以下での各種多層膜の反射率報告例。Center of X-ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratory がウェブサイト [35] に掲載している一覧表から引用しグラフとしてプロットした。

Mo/Si による 70%程度が最も高い反射率となっている [37]。2.2 でも述べるが、この波長帯は Si の L 吸収端である波長 12.4 nm を超えた波長域であり Mo、Si ともに吸収係数が小さいことが高反射率の実現を可能にしている [38]。Mo/Si 多層膜による EUV 多層膜反射鏡のブレイクスルーが一因となり、EUV リソグラフィ用波長として 13.5 nm が選択され [39]、光源開発と共に多層膜鏡の開発が進められてきた。波長 13.5 nm 以外にも各波長で様々な材料の組み合わせによる多層膜が開発されており、EUV リソグラフィ関連装置だけでなく、X 線望遠鏡 [40]、X 線顕微鏡 [41]、プラズマ観察 [42] などの応用研究に利用されている。また多層膜は波長分解能が $\Delta\lambda/\lambda \approx 1/mN$ (m : Bragg 回折の次数、 N : 積層数) であることを利用した分光素子 [43] としての利用や入射角 45° 付近の Brewster 角を利用した偏光素子 [44] としても用いられている。

X線キャピラリーは開口部の直径が約 50 μm のガラス管の内壁で全反射を繰り返しながら X 線が伝搬する光学素子である [45]。ガラス管を緩やかに湾曲させることによって柔軟な光学レイアウトが可能であることから、実験室系の分析機器に利用されることが多い。しかしながら、出射側での X 線の発散角は大きいものになり、また、ガラス管を複数個束ねたポリキャピラリーを使えば発散する X 線を収集することもできるがガラス管自体が障壁となり、収集される X 線が減少してしまうなどの問題がある。

反射型光学素子には他にも、分光素子として用いられる反射型回折格子 [46]、結晶中に配列する原子からの Bragg 回折による分光結晶 [47] などがあり、それぞれシンクロトン放射光の単色化や分光測定、プラズマ観察や宇宙天文学用途に利用されているが、回折効率が低いことが課題となっている。

フレネルゾーンプレート [48] は回折の原理を利用した透過型光学素子で、X 線透過部と不透過部が輪帯状に交互に繰り返す構造をもっている。このとき、隣り合う回折光の光路差が波長 λ と等しくなるように輪帯幅が設計されており、入射した X 線は干渉効果で光軸上の一点に集光する。

X 線レンズは屈折を利用した透過型光学素子である [49]。X 線領域では屈折率がほぼ 1 であるため屈折角はわずかであるが、凹面形状または凸面形状を多数個並べることによって X 線を集光させることができる。凹面形状または凸面形状を多数個並べるため、集光点までの距離が長くなる傾向がある。

これらの透過型光学素子はいずれもその加工サイズの制限から発散角の小さい放射光で主に用いられている。これらの光学素子を大きくすることは現在の微細加工技術では限界があり、発散光源に利用するには難しいものがある。

分光素子として用いられている薄膜フィルタ [50] は物質の吸収端付近での吸収係数の変化を利用した透過型の光学素子である。薄膜フィルタは特定の波長の光を取り出すだけでなく、高次高調波発生の際に共軸で伝搬する基本波や低次の高調波の除去 [51]、LPP 光源から発生するデブリからの他の光学素子の保護 [52] などにも用いられている。しかしながら薄膜フィルタは 100 nm 程度と薄いことから破損しやすいことが問題とされている。

このように様々な EUV/X 線領域の光学素子が報告されている。しかし、XFEL を始めとする革新的な X 線光源、LPP 光源のような産業界で定常的に用いられる EUV 光源の大出力化や安定化と比較して、X 線光学素子の研究開発は既存技術の延長にとどまっており、新しい光学素子の報告は限られている。

1.2 本研究の目的と意義

EUV/X 線領域での光学素子の開発の歴史は長いものの、近年の光源技術の進歩は著しく、それに伴ってこれまで意識されてこなかった様々な課題が生じている。光源の高出力化に伴って光学素子の表面汚染 [53]や損傷 [54]などの新たな問題に直面している。また光源の短波長化 [55]や多波長化 [56]が進むなかで、有効な光学素子がそもそもないという問題も生じている。これらは、光源と密接な関係にある光学素子の高度化に対する要求となって、光学素子の開発を後押ししている。

そこで本研究では、光源技術の高度化によって新たに生じた多種多様な要求—様々な波長に対応すること、光学素子の耐久性、新規光学素子開発—に対応し得る EUV/X 線反射型光学素子を開発する。特定の領域にのみ適応可能なものではなく、原理的に広い EUV/X 線領域に適応可能な設計指針を示し、また技術的にその指針を実現することによって EUV/X 線応用技術の発展に貢献する。

本論文の構成を以下に述べるが、本研究の立ち位置について図 1.4 に示すので参照して頂きたい。図 1.4 には、図 1.1 で示した各種光源の分類に、本研究で関連する光学素子の高度化の方向を矢印で示している。

以下、第 2 章では、広帯域・高 NA 多層膜反射鏡の開発について述べる。レーザープラズマ光源の性能が向上するにつれて広発散角かつ多波長での利用が進み、さらに蛍光分析応用においても広帯域・高 NA (Numerical Aperture : 開口数) で集光できる多層膜反射鏡の必要性が高まってきた。これまで広帯域かつ高 NA の多層膜反射鏡の開発例はない。本章ではその設計方針と実証試験の結果について述べる。

第 3 章では、多層膜反射鏡の耐久性向上に対する研究について述べる。2つの観点から実施した。その一つは、高強度 EUV 光の照射による多層膜損傷である。これまでの多層膜損傷は放射光に長時間晒されたときの熱蓄積による原子の拡散が原因であった。近年 X 線自由電子レーザーなど高強度 EUV 光の発生が可能となり、1 パルスの照射だけで損傷することもある。先行研究ではほとんど損傷閾値を改善できなかった。本研究では何が損傷に対する主要因であるかを検討し、従来利用されていた Mo/Si 多層膜の損傷閾値を上回る多層膜を開発する。

もう一つはレーザープラズマ光源から生じる荷電粒子の飛来による多層膜損傷である。こちらは高強度 EUV 光の照射による損傷とは異なり、プラズマ光源から飛来する荷電粒子によるスパッタリング現象であり、多層膜が上層から削られていく。これまでこの現象に対して光学素子側からの取り組みはなく、本研究では積層数を増やして長寿命化を図る。

第 4 章では高次高調波用軟 X 線ビームセパレータの開発について述べる。近年、高次高調波光源の短波長化が進み、波長 10 nm 以下の軟 X 線領域で利用できるビームセパレータが求められている。本研究では、個々の材料の光学特性をもとに設計方針を立てるとともに作製したビームセパレータを評価した結果について述べる。

第 5 章では X 線管球等の発散 X 線を収集する新規反射鏡アセンブリを創案する。発散 X 線光源を効率良く収集することは困難であり、本研究では従来の集光鏡の問題点を踏まえた上で考案した反射鏡アセンブリの概念と設計方針、収集能力について述べる。

第 6 章では EUV 反射鏡の表面汚染のその場観察について提案する。具体的には、EUV 反射鏡の使用中に基板の表面に付着したカーボンコンタミネーションの膜厚を真空装置内で評価できる手法を提案し、その原理検証を行う。これまでにない簡便かつ有効な手法を実現する。

第 7 章にて本論文を総括する。

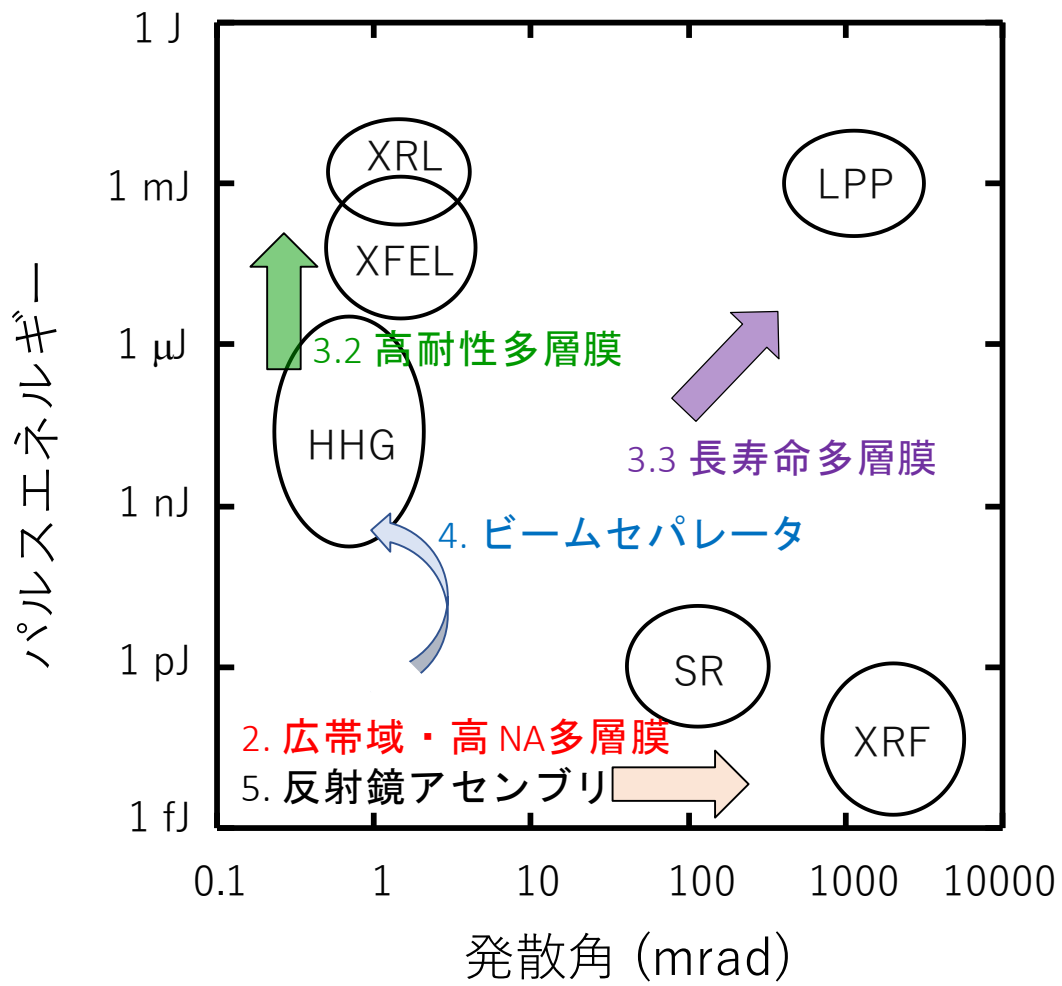


図 1.4 図 1.1 に示した各種光源と本論文の各章・節における研究内容との関係。関連する光学素子の高度化の方向を矢印で示す。

参考文献

- [1] A. Takeuchi and Y. Suzuki, “Recent progress in synchrotron radiation 3D–4D nano-imaging based on X-ray full-field microscopy,” *Microscopy* **69**, 259 (2020).
- [2] Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, Y. Kohmura, Y. Senba, H. Ohashi, K. Yamauchi, and T. Ishikawa, “Towards high-resolution ptychographic X-ray diffraction microscopy,” *Phys. Rev. B* **83**, 214109 (2011).
- [3] 渡邊俊哉, “走査電子顕微鏡の原理と応用 (観察, 分析),” 精密工学会 **77**, 1021 (2011).
- [4] A. Momose, “Recent advances in x-ray phase imaging,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6355 (2005).
- [5] E. W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, H. Betz, A. Heuberger, S. Pogratz, W. Glashauser, H. J. Michel, and R. v. Siemens, “Production of separation-nozzle systems for uranium enrichment by a combination of X-ray lithography and galvanoplastics,” *Naturwissenschaften* **69**, 520 (1982).
- [6] H. Kinoshita, *Extreme Ultraviolet Lithography: Principles and Basic Technologies* (LAMBERT Academic Publishing, 2016).
- [7] 大型放射光施設 SPring-8, <http://www.spring8.or.jp/ja/>
- [8] 石川哲也, “2. 放射光照射装置 (線源) の進歩 自由電子レーザー・放射光,” 放射線化学 **100**, 56 (2015)
- [9] 国立研究開発法人 理化学研究所 放射光科学研究センター X線自由電子レーザー施設 SACLA, <http://xfel.riken.jp/users/bml01-11.html>
- [10] I. Fomenkov, “EUV source for lithography in HVM: performance and prospects,” *EUV Source Workshop*, S1, Amsterdam, The Netherlands, November 4-6 (2019).
- [11] A. Bartnik, “Laser-plasma extreme ultraviolet and soft X-ray sources based on a double stream gas puff target: interaction of the radiation pulses with matter,” *Opto-electronics Review* **23**, 172 (2015).
- [12] KMLABS™ inc., <https://www.kmlabs.com/product/xuus/>
- [13] キヤノン電子管デバイス株式会社, <https://etd.canon/ja/product/category/xray/analysis.html>
- [14] 国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構, 関西光研究所, <https://www.qst.go.jp/site/kansai/2525.html>
- [15] 原田健太郎, “第4世代蓄積リング型放射光源の性能と設計,” 表面科学 **38**, 571 (2017).

- [16] 日本放射光学会編, 「放射光が解き明かす驚異のナノ世界」(講談社, 2011).
- [17] 雨宮慶幸, “X 線自由電子レーザーの原理, 世界における開発動向,” 真空 **49**, 673 (2015)
- [18] V. Bakshi, *EUV Sources for Lithography* (SPIE press, 2006), Chap. 2.
- [19] A. Yen, “Continued scaling in semiconductor manufacturing with EUV lithography,” *2018 EUVL Workshop*, P3, Berkley, California, June 11-14 (2018).
- [20] Y. Teramoto, B. Santos, G. Mertens, R. Kops, M. Kops, A. von Wezyk, K. Bergmann, H. Yabuta, A. Nagano, N. Ashizawa, Y. Taniguchi, T. Shirai, K. Nakamura, K. Aoki, and K. Kasama, “High-radiance LDP source: clean, reliable, and stable EUV source for mask inspection,” *Proc. SPIE 9776*, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VII, 97760L (18 March 2016).
- [21] K. Midorikawa, “High-order harmonic generation and attosecond science,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 090001 (2011).
- [22] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes, “Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases,” *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 595 (1987).
- [23] P. B. Corkum, N. H. Burnett, and F. Brunel, “Above-threshold ionization in the long-wavelength limit,” *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1259 (1989)
- [24] H. Kinoshita, T. Harada, Y. Nagata, T. Watanabe and K. Midorikawa, “Development of EUV mask inspection system using high-order harmonic generation with a femtosecond laser,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 086701 (2014).
- [25] 五十嵐裕紀, 谷峻太郎, 小林正和, 柿崎弘司, 小林洋平, “高次高調波光源を用いた Mo/Si 多層膜ミラーの反射率評価装置の開発,” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 15p-318-8 (2017).
- [26] 池田泰, “X 線による非破壊検査,” *RADIOISOTOPES* **52**, 567 (2003).
- [27] M. Ishino, T. H. Dinh, Y. Hosaka, N. Hasegawa, K. Yoshimura, H. Yamamoto, T. Hatano, T. Higashiguchi, K. Sakaue, S. Ichimaru, M. Hatayama, A. Sasaki, M. Washio, M. Nishikino, and Y. Maekawa, “The soft x-ray laser beamline for surface processing and damage studies,” *Appl. Opt.* **59**, 3692 (2020).
- [28] 浪岡武・山下廣順 共編, 「X 線結像光学」(培風館, 1999), 第 4 章.
- [29] D. H. Bilderback, “Reflectance of x-ray mirrors from 3.8 to 50 keV (3.3 to 0.25Å),” *Proc. SPIE 0315*, Reflecting Optics for Synchrotron Radiation, 90 (1982).
- [30] T. W. Tonnessen, A. M. Khounsary, W. Yun, and D. Shu, “Design and

- fabrication of a 1.2-m long internally cooled silicon x-ray mirror for APS,” *Proc. SPIE* **2855**, High Heat Flux Engineering III, 187 (1996).
- [31] 石川哲也, 森勇藏, 遠藤勝義, “EEM (Elastic Emission Machining) およびプラズマ CVM (Chemical Vaporization Machining) による高精度 X 線全反射ミラーの開発,” *放射光* **17**, 3, (2004).
- [32] S. Matsuyama, N. Kidani, H. Mimura, Y. Sano, Y. Kohmura, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, “Hard-X-ray imaging optics based on four aspherical mirrors with 50 nm resolution,” *Opt. Express* **20**, 10310 (2012).
- [33] G. Bianucci, G. L. Cassol, J. Kools, M. Prea, G. Salmaso, G. Valsecchi, F. E. Zocchi, D. Bolshukhin, M. Schürmann, G. Schriever, A. Mader, and P. Zink, “Design and fabrication considerations of EUVL collectors for HVM,” *Proc. SPIE* **7271**, Alternative Lithographic Technologies, 72710C (2009).
- [34] E. Spiller, “Low-loss reflection coatings using absorbing materials,” *Appl. Phys. Lett.* **20**, 365 (1972).
- [35] Center of X-ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratory, <https://henke.lbl.gov/multilayer/survey.html>
- [36] 竹中久貴, 市丸智, 畑山雅俊, “軟 X 線/極端紫外線用光学素子の現状,” *レーザー研究* **42**, 60 (2014).
- [37] S. Bajt, J. B. Alameda, T. W. Barbee Jr., W. M. Clift, J. A. Folta, B. B. Kaufmann, and E. A. Spiller, “Improved reflectance and stability of Mo/Si multilayers,” *Opt. Eng.* **41**, 1797 (2002).
- [38] 山本正樹, 柳原美廣, 木村洋昭, 渡邊誠, “軟 X 線多層膜光学素子—放射光科学への応用—,” *放射光* **9**, 106 (1996).
- [39] V. Bakshi, *EUV Sources for Lithography* (SPIE Press Monograph Vol. PM149), 第 1 章.
- [40] 山下廣順, “硬 X 線光学系と画像記録の現状および将来展望,” *レーザー研究* **27**, 30 (1999).
- [41] M. Kishimoto, M. Tanaka, R. Tai, K. Sukegawa, M. Kado, N. Hasegawa, H. Tang, T. Kawachi, P. Lu, K. Nagashima, H. Daido, Y. Kato, K. Nagai, and H. Takenaka, “Development of soft X-ray microscopy System using X-ray laser in JAERI Kansai,” *J. Phys. IV France* **104**, 141 (2003).
- [42] 西原功修, 西村博明, “極端紫外光源プラズマの放射流体特性,” *レーザー研究* **32**, 769 (2004).
- [43] M. Hatayama, S. Ichimaru, T. Ohchi, E. J. Takahashi, K. Midorikawa, and S. Oku, “Wide-range narrowband multilayer mirror for selecting a single-order harmonic in the photon energy range of 40–70 eV,” *Opt. Express*, **24**, 14546 (2016).

- [44] T. Haga, Y. Utsumi, and S. Itabashi, “Soft x-ray ellipsometer using transmission multilayer polarizers,” *Proc. SPIE* **3443**, X-Ray and Ultraviolet Spectroscopy and Polarimetry II, 117 (1998).
- [45] P. J. Schieldsa, D. M. Gibson, W. M. Gibson, N. Gao, H. Huang, and I. Y. Ponomarev, “Overview of polycapillary X-ray optics,” *Powder Diffr.* **17**, 70 (2002).
- [46] T. Namioka, “17. Diffraction Gratings,” *Exp. Methods Phys. Sci.* **31**, 347, (1998).
- [47] 山崎裕史, 後藤俊治, “光のエネルギーを切り出す (X 線編),” *放射光* **19**, 106 (2006).
- [48] J. Kirz, “Phase zone plates for x rays and the extreme uv,” *J. Opt. Soc. Am.* **64**, 301 (1974).
- [49] T. Tomie, “The birth of the X-ray refractive lens,” *Spectrochim. Acta, Part B* **65**, 192 (2010).
- [50] F. R. Powell, P. W. Vedder, J. F. Lindblom, and S. F. Powell, “Thin film filter performance for extreme ultraviolet and x-ray applications,” *Opt. Eng.* **29**, 614 (1990).
- [51] M. Hatayama, H. Takenaka, E. M. Gullikson, A. Suda and K. Midorikawa, “High-transmittance free-standing aluminum extreme ultraviolet filter,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 122202 (2009).
- [52] F. Powell and T. A. Johnson, “Filter windows for EUV lithography,” *Proc. SPIE* **4343**, Emerging Lithographic Technologies V, 585 (2001).
- [53] V. Bakshi, *EUV Sources for Lithography* (SPIE Press Monograph Vol. PM149) 第 6A 章.
- [54] F. Barkusky, A. Bayer, S. Döring, P. Grossmann, and K. Mann, “Damage threshold measurements on EUV optics using focused radiation from a table-top laser produced plasma source,” *Opt. Express* **18**, 4346 (2010).
- [55] W. Schweinberger, A. Sommer, E. Bothschafter, J. Li, F. Krausz, R. Kienberger, and M. Schultze, “Waveform-controlled near-single cycle milli-joule laser pulses generate sub-10 nm extreme ultraviolet continua,” *Opt. Lett.* **37**, 3573 (2012).
- [56] T. Higashiguchi, T. Otsuka, T. Ugomori, S. Fujioka, H. Nishimura, C. Suzuki, K. Sakaue, M. Washio and A. Endo, “5. Shorter wavelength light sources by plasmas and quantum beams,” *J. Plasma Fusion Res.* **89**, 669 (2013).

第2章 広帯域・高NA多層膜反射鏡の開発

2.1 はじめに

本章では反射型光学素子の代表である多層膜反射鏡の開発について論じる。EUV 多層膜反射鏡とは重元素と軽元素を交互に一定の厚みで積層することによって、人工的に結晶のような周期構造を作り出した光学素子である(図2.1)[1]。EUV 多層膜反射鏡は Bragg 条件 $2d \cos \theta = m\lambda$ (d : 多層膜周期長、 θ : 入射角、 m : Bragg 回折の次数、 λ : 波長、斜入射角 θ_G を用いて表すと $2d \sin \theta_G = m\lambda$) を満たすとき高い反射率を得ることができる。

EUV 多層膜反射鏡を開発する上で問題点の1つは、波長毎に最適な材料を選択する必要がある点である。詳細は 2.2 で述べるが、可視光領域では屈折率が1.5~2 と大きく、かつ吸収の少ない材料が存在するのと異なり、EUV 領域では

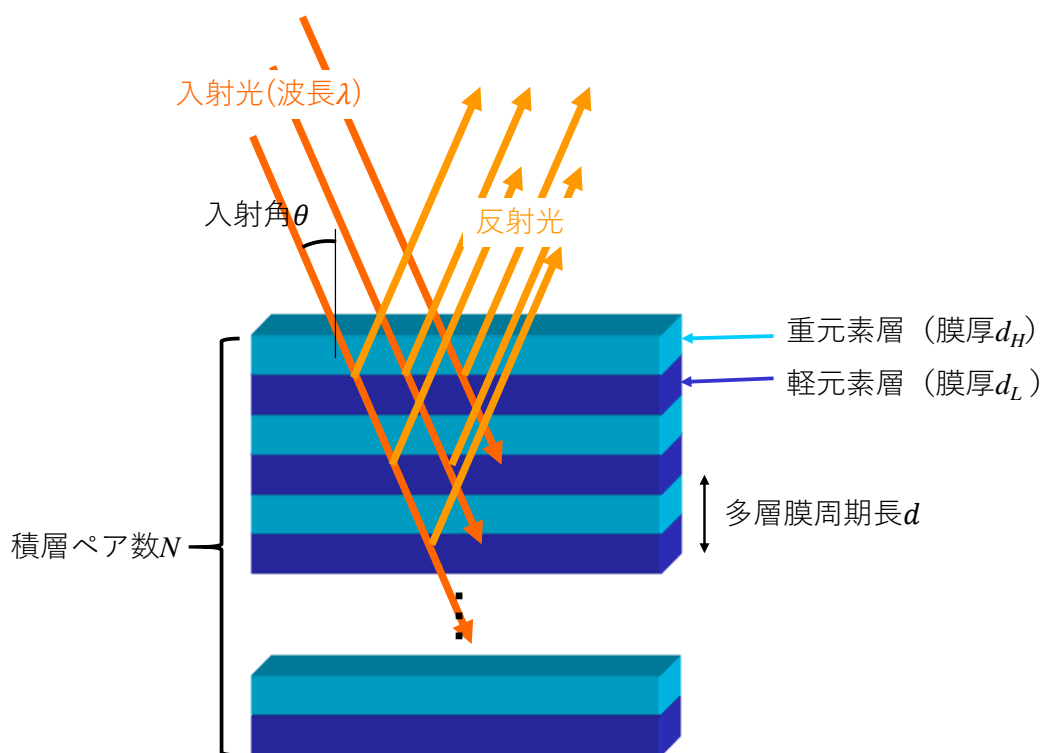


図 2.1 EUV 多層膜の模式図。EUV 多層膜(多層膜周期長 d)に波長 λ の EUV 光が入射角 θ で入射したとき、Bragg 回折の次数を m として $2d \cos \theta = m\lambda$ の関係が成立するとき高い反射率を得ることができる。

ほぼ全ての物質の屈折率が1よりわずかに小さくかつ吸収が無視できないことに起因する。これまでの多層膜反射鏡の主たる研究開発は使用波長に応じた高反射率を持つ多層膜材料を探索することであった。1.2 で述べたように種々の EUV 多層膜反射鏡が開発されており [2, 3]、著者らも波長 6 nm 用 Cr/C 多層膜 [4]、波長 25 nm 付近用 Zr/AlSi 多層膜 [5]や波長 30 nm 用 SiC/Mg 多層膜 [6]を開発してきた。

EUV 多層膜反射鏡の問題点の2つ目は波長領域における反射帯域が狭いことである。波長 13.5 nm、入射角 2° に Bragg ピークを持つ Mo/Si 多層膜の反射帯域は半値全幅で 1 nm 程度である。図 2.2 に多層膜周期長 6.97 nm、積層ペア数 50 ペアの多層膜の実測例を示す。図中赤丸が測定値で実線が計算値である。天体観測 [7]やレーザー生成プラズマ光源の多波長利用 [8]、軟 X 線蛍光観察 [9] 等では対象となる EUV 光波長が特定の一波長ではないため、反射波長域を広帯域化する必要がある。これを解決する手法として開発された EUV 多層膜反射鏡

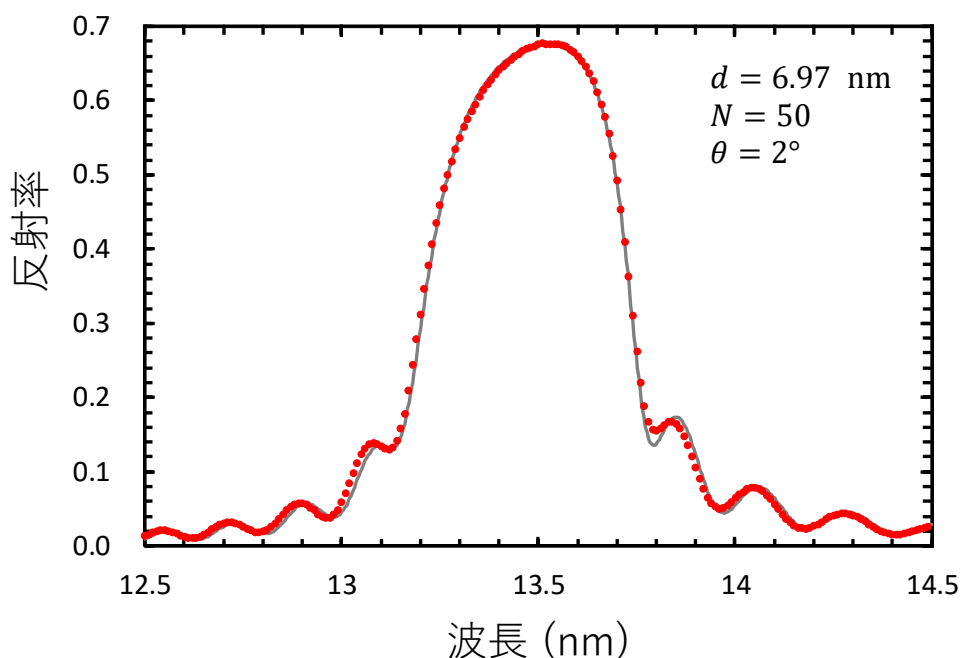


図 2.2 波長 13.5 nm、入射角 2° 用 Mo/Si 多層膜の反射率の実測値 (赤丸) と計算値 (実線) である。多層膜周期長 6.97 nm、積層ペア数 50 ペアである。

が広帯域多層膜反射鏡 [10, 11]である。一般的な EUV 多層膜反射鏡は特定の一定周期の積層構造を持っているのに対し、広帯域多層膜は異なる周期、異なる膜厚の積層構造を持っている。

広帯域多層膜反射鏡は、ブロック法で設計されたもの [10]と完全に非周期的な膜構造のもの [11]に分かれる。図 2.3 はそれらの模式図である。(a)標準的な多層膜（ブラッグ反射鏡）に対し、(b)ブロック法で設計された広帯域多層膜反射鏡は、周期の異なる多層膜を2種類以上積層させた構造を持っている。この手法は設計が比較的簡単であり、これまで10 keV以上の硬 X 線望遠鏡 [10]や反射

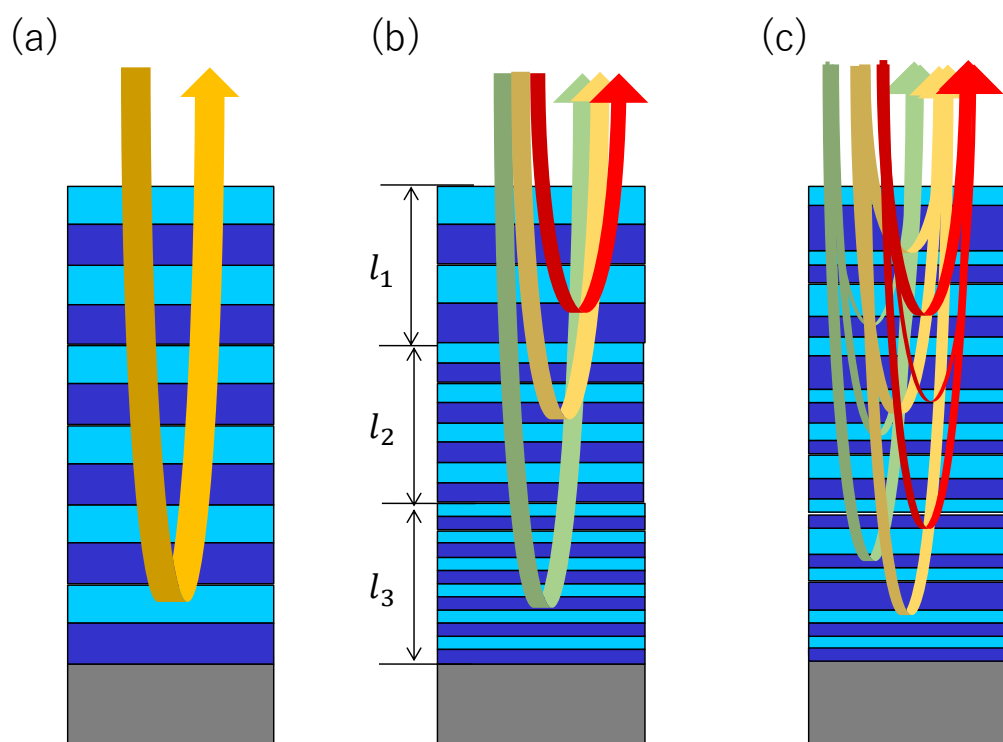


図 2.3 広帯域多層膜の概念図。(a)は標準的な多層膜。同一周期長の繰り返し構造を持っており、その周期長に対応する EUV 光のみを反射する。(b)はブロック法で設計された広帯域多層膜。周期長の異なる多層膜を重ねることによって多波長の EUV 光を反射する。(c)は非周期的構造の広帯域多層膜。各層の反射の重ね合わせで広帯域での反射を実現する。広帯域多層膜は広い波長域で反射する一方、その反射率は標準的な多層膜より低い。

帯域 10 nm 以上の多層膜反射鏡 [12]が報告されている。一方、波長帯域が数 nm 程度の場合、ブロック法により設計された広帯域多層膜反射鏡は各ブロック間の強い干渉により均一な反射率が得られない。このような場合には(c)完全に非周期的な膜構造の広帯域多層膜反射鏡が用いられる [13]。

広帯域多層膜反射鏡は広帯域で反射することが可能である一方、その反射率は通常の高反射率多層膜反射鏡に比べて低下する [8]。反射率を高めるには積層数を増やす必要があるが、一方で材料による吸収が大きいため積層数を増やしても反射率は制限される。従って、反射帯域を広げれば広げるほど広帯域多層膜反射鏡の反射率は、特定の周期長を繰り返した多層膜の反射率と比べて低くなる。

EUV 多層膜反射鏡の問題点の 3 つ目は、特定の波長において高い反射率の得られる角度範囲が狭いことである。これは先に述べた EUV 多層膜反射鏡は波長領域において反射帯域が狭いことの別の側面である。波長 13.5 nm、入射角 0° に Bragg ピークを持つ Mo/Si 多層膜は入射角が 5° 以上になると反射率は急激に低下する。このような角度依存性は凹面鏡で EUV 光を集光する際に問題となる。凹面鏡の一例として、回転楕円面形状をした EUV 反射鏡について考える。図 2.4 に示すように、楕円の片側の焦点に光源を置き、そこから発生した EUV 光をもう一つの焦点に集光する。このとき、基板の中心から周辺部へ向かうにつれて、入射角が 0° から連続的に大きくなっていく。従って、特定の波長の光を集光しようとする場合、反射鏡の多層膜周期長は基板の中心から周辺部に向かって連続的に長くする必要があることは Bragg 条件から明らかである。図 2.5 はその様子を示している。このような多層膜を Graded 多層膜 [14] と呼び、開口数 (Numerical Aperture : NA) の大きな多層膜反射鏡の構築が可能となる

さて、近年レーザー生成プラズマ光源の出力向上に伴う多波長利用 [8] や軟 X 線レーザーの出力向上に伴う軟 X 線蛍光観察 [9] 等が盛んになっている。これらの応用においては EUV 光波長が特定の一波長ではなく、また、それらの EUV 光が発散光であることから、多層膜反射鏡の反射波長域を広帯域化しつつ、発散光を集光する (高 NA 化) 必要が生じた。このような光源に対して従来の反射鏡を利用した場合、捕集できる光量が極端に小さい、または、捕集した光の空間分

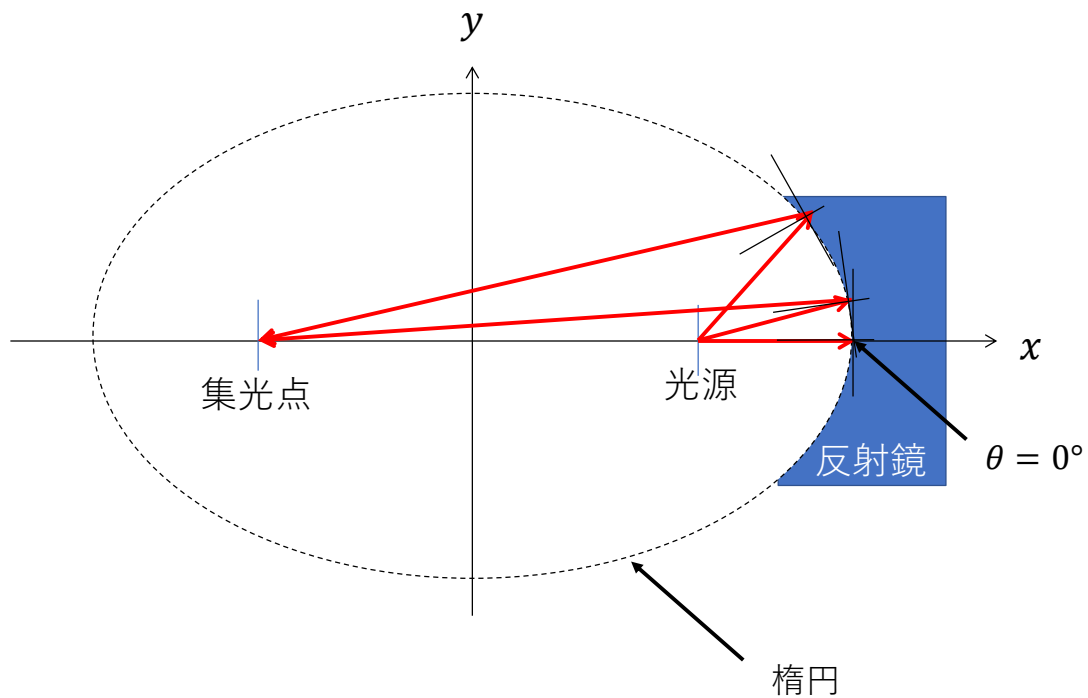


図 2.4 楕円面形状をした反射鏡を用いた EUV 光集光の概念図。一つの焦点にある光源から発光した EUV 光は反射鏡で反射し、もう一方の焦点に集光する。このとき EUV 光の入射角が、反射鏡面上で連続的に変化している様子を示している。

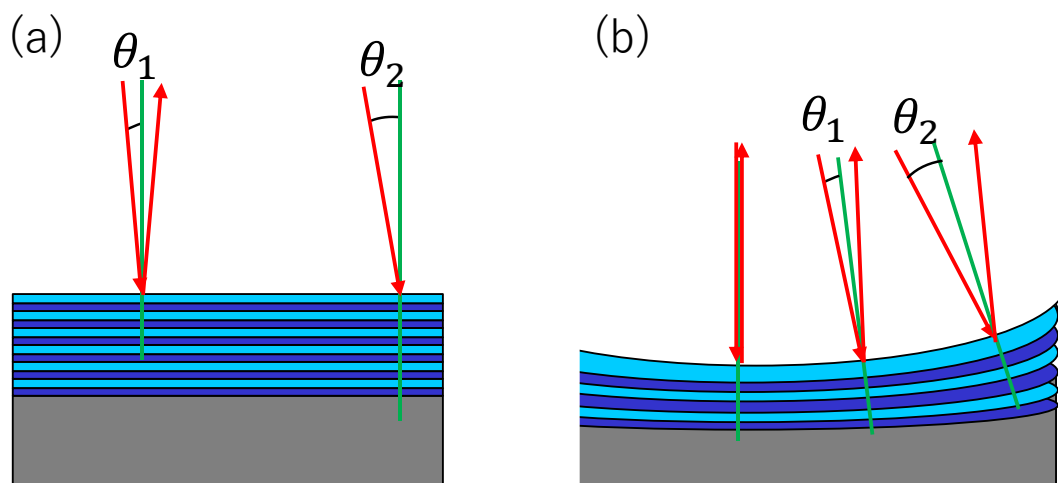


図 2.5 高 NA 多層膜の概念図。比較のため標準的な多層膜の模式図も示している。(a)標準的な多層膜では周期長に対応した入射角 θ_1 では反射するが、対応していない入射角 θ_2 では反射しない。(b)高 NA 多層膜では各入射角に応じて多層膜周期長を設計することから、全面での反射が期待できる。

布やスペクトル情報が本来得られるべきものと異なる、といった状況を生じさせる。これまで広帯域多層膜反射鏡と高 NA 多層膜反射鏡の研究がそれぞれ行われてきたが、これらを同時に満たす多層膜反射鏡については前例がない。

本研究では広帯域反射と高 NA 反射を同時に満たす広帯域・高 NA 多層膜反射鏡の設計方針、作製方針を確立し、それを実証することを目的とする。

本章の構成は以下の通りである。第 2 節では EUV 多層膜反射鏡の原理を述べる。第 3 節では EUV 多層膜反射鏡の作製方法と評価方法について述べる。第 4 節では広帯域・高 NA 多層膜反射鏡の設計について、第 5 節では広帯域・高 NA 多層膜反射鏡の作製と評価結果について述べる。

2.2 EUV 多層膜の原理

2.2.1 EUV 多層膜の物理

図 2.6 に EUV 光が屈折率 \tilde{n} の物質に入射した場合の模式図を示す [15]。EUV 領域の屈折率が 1 よりわずかに小さいため、可視光領域での屈折方向と異なることに注意する。EUV 領域の複素屈折率は、

$$\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta \quad (2.1)$$

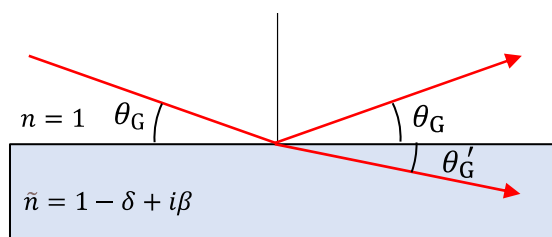


図 2.6 EUV 光が屈折率 \tilde{n} の物質に入射した場合の模式図。EUV 領域の屈折率が 1 よりわずかに小さいため、可視光領域での屈折方向と異なる。

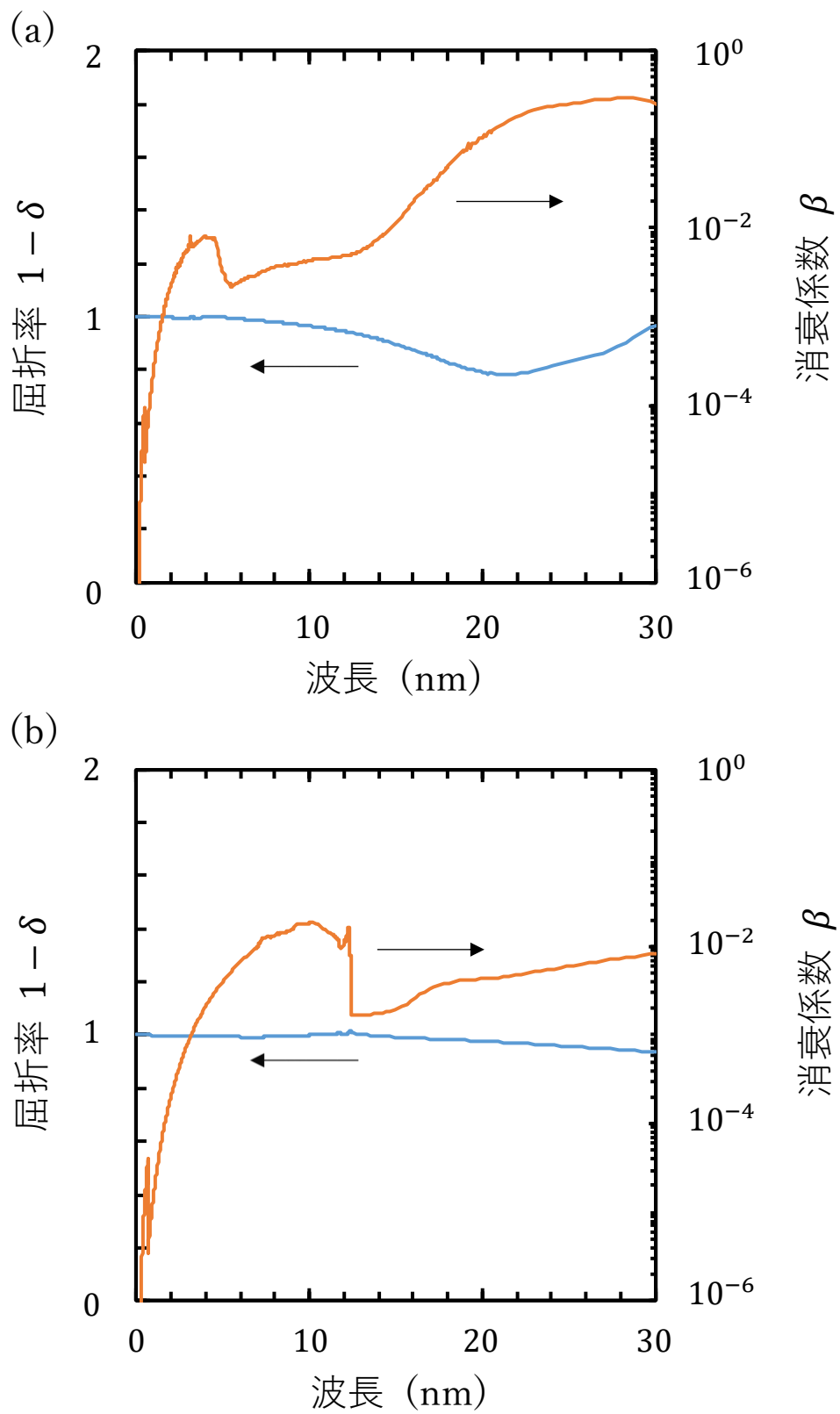
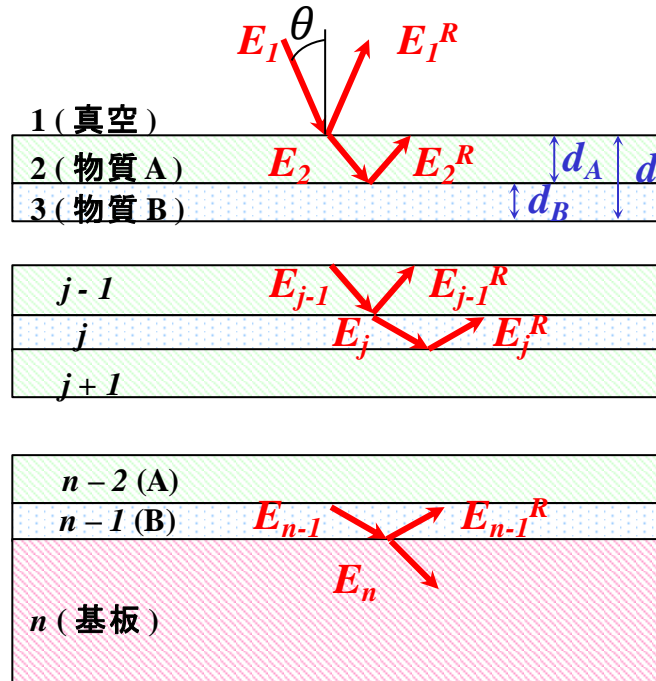


図 2.7 (a)Mo と (b)Si の光学定数。Henke の光学定数[16]からの引用。横軸が波長、縦軸が屈折率 (左) と消衰係数 (右) を示す。

で表される。EUV 領域の光学定数は主に Henke らが報告している光学定数 [16] が利用されることが多い。図 2.7 に本章で用いる Mo と Si の光学定数を示す。横軸が波長であり、縦軸は屈折率（左軸）と消衰係数（右軸）である。2.1 で述べた通り、EUV 多層膜は重元素層と軽元素層の交互積層構造を持つ。EUV 多層膜を構成する膜材料を検討するとき、軽元素層材料の選択に必要なことは吸収が小さい材料を選択することである。その指針となるのは吸収端であり、吸収は吸収端よりも長波長側で小さくなる。Si は波長 12.4 nm に L 吸収端をもっていることから、波長 12.4 nm から長波長側では（Mg の L 吸収端である波長 25.0 nm まで）軽元素として Si が使われる。なお、Al の L 吸収端は波長 17.5 nm に存在するが、作製上原子の拡散が大きいいため、軽元素層として使いにくい材料である。重元素層に必要な材料もまた吸収が小さいことが重要である。さらに Si との屈折率差が大きいことが高反射率多層膜に必要な条件である [15]。この観点から重元素層には Mo を用いることが多い。1.2 でも述べたが EUV リソグラフィ用光源の波長が 13.5 nm に選択されたことから、多くの研究者の研究対象となった歴史的経緯があり、X 線/極端紫外線領域における多層膜研究の盛んな波長域の一つである [17]。本論文においても、本章で 14.5 nm~17.5 nm の波長域、次章で波長 13.5 nm をターゲットとしている。

多層膜の波長・入射角特性については Bragg 条件によっておおよそのピーク波長や入射角を知ることは可能であるが、実際は J. H. Underwood and T. W. Barbee, Jr. の論文 [18] に示されている以下の Fresnel の漸化式を用いた方法で反射率を計算する必要がある。Fresnel の漸化式は、光が屈折率の異なる物質間の界面に入射する場合に、一部が反射し、一部が屈折するふるまいを記述した Fresnel の式を、積層構造を持つ多層膜に適用し、基板側から多層膜表面側に向かって漸化式として数値計算することによって反射率を求める手法である。図 2.8 に示すように多層膜表面に入射角 θ で EUV 光が入射する状況を考える。表面から j 番目の層の膜厚を d_j 、屈折率を n_j 、 j 番目と $j+1$ 番目の界面における入射波の電場ベクトルを E_j 、反射波の電場ベクトルを E_j^R とすると、s 偏光、p 偏光に対する Fresnel 係数は以下の通りとなる。



E_j : 入射 EUV 光
 E_j^R : 反射 EUV 光
 d : ($= d_A + d_B$) 周期長
 θ : 入射角

図 2.8 J. H. Underwood and T. W. Barbee, Jr. [18]により提案された、Fresnel の漸化式を用いた多層膜の反射率計算方法の模式図。図は同論文からの引用である。

$$\begin{aligned}
 F_{j,j+1}^S &= \left(\frac{E_j^R}{E_j} \right)^S = \frac{g_j - g_{j+1}}{g_j + g_{j+1}} \\
 F_{j,j+1}^P &= \left(\frac{E_j^R}{E_j} \right)^P = \frac{\frac{g_j}{\tilde{n}_j^2} - \frac{g_{j+1}}{\tilde{n}_{j+1}^2}}{\frac{g_j}{\tilde{n}_j^2} + \frac{g_{j+1}}{\tilde{n}_{j+1}^2}}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

ここで、 $\tilde{n}_j (= 1 - \delta_j + i\beta_j)$ は複素屈折率、また、

$$g_j = \sqrt{\tilde{n}_j^2 - \sin^2 \theta} \quad (2.2)$$

である。

j 番目の界面における振幅反射率は、

$$R_{j,j+1} = a_j^2 \left(\frac{E_j^R}{E_j} \right) = a_j^4 \left(\frac{R_{j+1,j+2} + F_{j,j+1}}{R_{j+1,j+2} F_{j,j+1} + 1} \right) \quad (2.3)$$

と表わされる。ここで、

$$a_j = \exp\left(-i \frac{\pi}{\lambda} g_j d_j\right) \quad (2.4)$$

である。さらに基板が無限に厚いと考えて、 $R_{n,n+1} = 0$ を初期値として $R_{1,2}$ まで計算し、その $R_{1,2}$ を二乗した結果が反射率である。本論文において多層膜の波長特性や入射角特性の計算は本手法を用いる。なお、本手法による計算は様々な形で利用されており、例えば Center of X-ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratory の Web サイト [19] や D. Windt の開発した IMD [20] などにおいて利用されている。

2.2.2 EUV 多層膜の特性

多層膜を特徴付けるパラメータ [21] は、多層膜材料の選択、多層膜周期長 d 、積層ペア数 N である。このうち多層膜周期長については 2.2.1 に示した通りである。多層膜材料の選択についても 2.2.1 に示した。図 2.9 に多層膜周期長 6.9 nm、積層ペア数 100 ペアの多層膜の入射角 0° における反射率プロファイルの計算値を示す。ここでは理想的な界面を想定している。凡例は多層膜の材料である。軽元素は Si のまま重元素に異なる材料を選択した場合、Mo や Mo に原子番号の近い Ru や Nb は反射率が高く、70~75% である。一方、原子番号の大きい W などは吸収が大きいため反射率は 40% に留まる。また、重元素層を Mo とし、軽元素層に C 等を選んだ場合も軽元素層の吸収が大きいため反射率が 30% 程度である。Mo/Si が Si 吸収端から長波長側で広く利用される理由の一つはここにある。

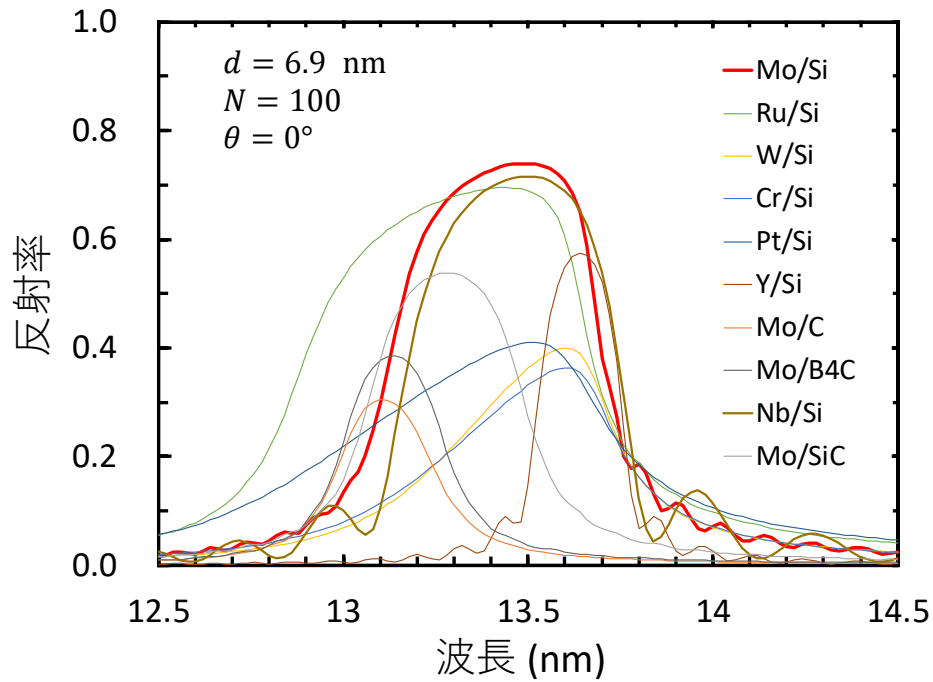


図 2.9 入射角 0° における多層膜（多層膜周期長 6.9 nm、積層ペア数 100 ペア）の反射率プロファイルの計算結果。凡例は多層膜の材料を示す。軽元素が Si で重元素層が Mo や Mo に原子番号の違い Ru や Nb は反射率が高い。

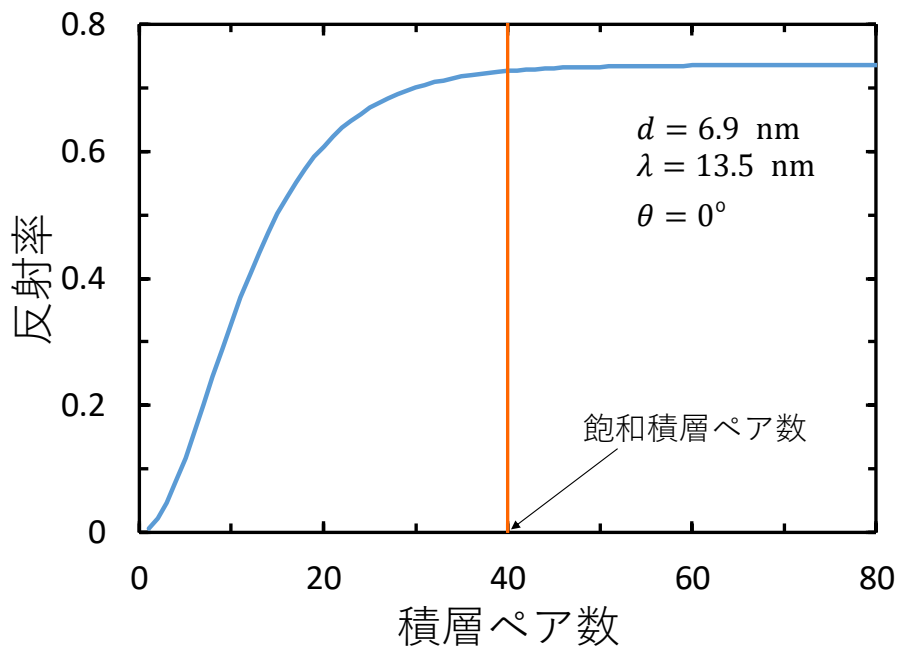


図 2.10 波長 13.5 nm、入射角 0° における多層膜（多層膜周期長 6.9 nm）の Bragg ピーク反射率の積層数依存性（計算値）。40 ペアまで単調増加し、40 ペア以降反射率はほとんど変化しなくなる。

積層ペア数 N については、少ない積層ペア数ではその増加に比例して反射率が上昇するが、特定の積層数を超えるとピーク反射率は一定となる。図 2.10 は入射角 0° 、波長 13.5 nm に Bragg ピークを持つ周期長 6.9 nm の Mo/Si 多層膜の反射率の計算値であり、積層数が増えるにつれ反射率が増加する様子を示している。20 ペアまではほぼ比例関係にあり、40 ペア以降は一定値に収束する。この収束値を R_{max} 、積層ペア数 N における反射率を R_N としたとき、 $R_N/R_{max} = 0.99$ を満たすペア数を飽和積層ペア数と呼ぶことにする。

2.2.3 界面粗さによる反射率の低下

多層膜の反射率の計算値は 2.2.2 で示した計算法によって求められるが、実際に作製した多層膜の反射率は反射率の計算値よりも低い。その主な理由は、作製した多層膜の界面に生じる粗さである。EUV 光の波長が 10 nm 程度と短く多層膜の表面に同じかそれ以下の大きさの凹凸が生じた場合、EUV 光が散乱されるためである。その散乱モデルにはいくつかあるが [20]、代表的なモデルは Debye-Waller factor [22] である。Debye-Waller factor は本来格子の熱振動による揺らぎを表現する手法であったが、それを転用し粗さによる多層膜の反射率低下の表現にも用いられている。Debye-Waller factor は次の式で表される。

$$R = R_0 \exp[-(4\pi\sigma \sin \theta_G / \lambda)^2] \quad (2.5)$$

ここで、 R は散乱により低下した反射率、 R_0 は理想的な界面の場合の反射率、 σ は平均二乗粗さ、 θ_G は斜入射角、 λ は波長である。この式から明らかなように波長が短いほど粗さに対して過敏に反射率が低下する。界面粗さは材料の組み合わせによっても大きく変化するため、多層膜を設計する際には界面粗さの観点からも材料の組み合わせを選択する必要がある。

薄膜の界面の粗さの生成に関するモデルは Müller [23] や J. Dalla Torre ら [24] が提案しているが、広く利用されていない。その一因は粗さ生成が装置毎の成膜条件に依存する部分が多く、最適な材料の組み合わせは、実際に作製し、粗さを評価する手法が一般的である。

2.3 EUV 多層膜反射鏡の製造方法及び評価方法

2.3.1 マグネトロンスパッタリング法による成膜

一般に、EUV 多層膜はマグネトロンスパッタリング法を用いて形成される。薄膜の堆積手法にはいくつか存在する [25]が、マグネトロンスパッタリング法は堆積速度が安定であり、成膜できる材料の選択性が高く（高融点材料や酸化物、窒化物の形成が可能である）、大面積の成膜が可能であるという特徴から数多く利用されている [26]。スパッタリング法の原理 [25] を図 2.11 に示す。 10^{-5} Pa 程度の真空中において、スパッタリングターゲットと呼ばれる金属板の周辺に Ar を流しつつマイナスの高電圧を印加し、グロー放電させると Ar がイオン化する。イオン化した Ar は、高電圧によってスパッタリングターゲットに入射する。そのとき Ar イオンが持っている運動エネルギーによってスパッタリングターゲットの表面から粒子が放出される。この現象がスパッタリング現象であり、

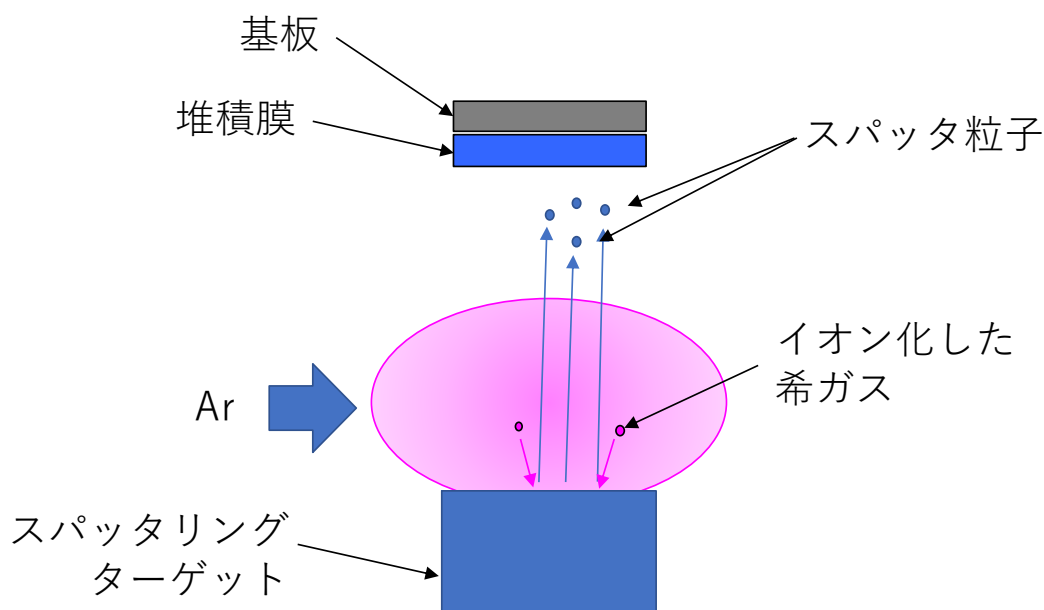


図 2.11 スパッタリング法の原理。イオン化した Ar がスパッタリングターゲットに印加された高電圧によって運動エネルギーを持って飛来する。その運動エネルギーによってスパッタリングターゲットの表面から粒子が放出される現象をスパッタリング現象と呼ぶ。

スパッタリング成膜法は本現象を利用した薄膜堆積手法である。

なお、本研究で開発した成膜装置の詳細については、2.5 で説明することとする。また、本論文で作製した EUV 多層膜および薄膜試料については、すべてマグネトロンスパッタリング法によって作製されている。

2.3.2 X線反射率法を用いた多層膜構造評価

多層膜の評価は X 線反射率法による多層膜構造評価と次項で述べる放射光を用いた EUV 光反射率測定を主に用いた。

X 線反射率法 (X-Ray Reflectivity 法 : XRR 法) [33] の概念を図 2.12 に示す。X 線反射率測定装置は、X 線発生源、出射側光学系、試料ステージ、検出器からなる。X 線発生源から発生した Cu-K α 線 (8.04 keV、0.154 nm) は、出射側光学系によって整形され、試料ステージに設置された試料に斜入射角 θ_G で入射する。このとき検出器は試料面から角度 $2\theta_G$ ずれた位置で X 線を検出する。得られる測定データは、斜入射角 θ_G を変化させたときの (それに伴って検出器は角度 $2\theta_G$ 変化する) 反射強度の変化である。このことから本手法は θ - 2θ 法とも呼ばれている。

図 2.13 は、本手法を用いた Mo/Si 多層膜の評価例である。図中青線が実測値、茶色の線が計算値である。計算値は Mo と Si の 2 層を仮定し、その密度はバルク材料の値を使用している。Mo 層厚を 2.8 nm、Si 層厚を 4.2 nm とし、積層ペア数は 40 ペアとした。また粗さについては Mo 層、Si 層の界面に共通して 0.7 nm (RMS) とした。Bragg 条件を満たす斜入射角において反射ピーク (Bragg ピーク) が計測された。測定結果において重要であることは高次の Bragg ピークが確認できること、また、Bragg ピークがシャープであることである。多層膜構造の粗さが大きい場合や膜構造に乱れが存在する場合には高次の Bragg ピークが確認できなかつたり、ピークが広がっていたりする。さらに、フィッティングにより計算値のパラメータを決定することで、多層膜構造をある程度まで確認できるが、実際は基板の μm オーダーの形状誤差の影響や多層膜構造のモデル

の単純化に起因し、一致しない部分も存在する。本研究では X'Pert PRO (Malvern Panalytical 社) [34]の解析ソフトを使用した。

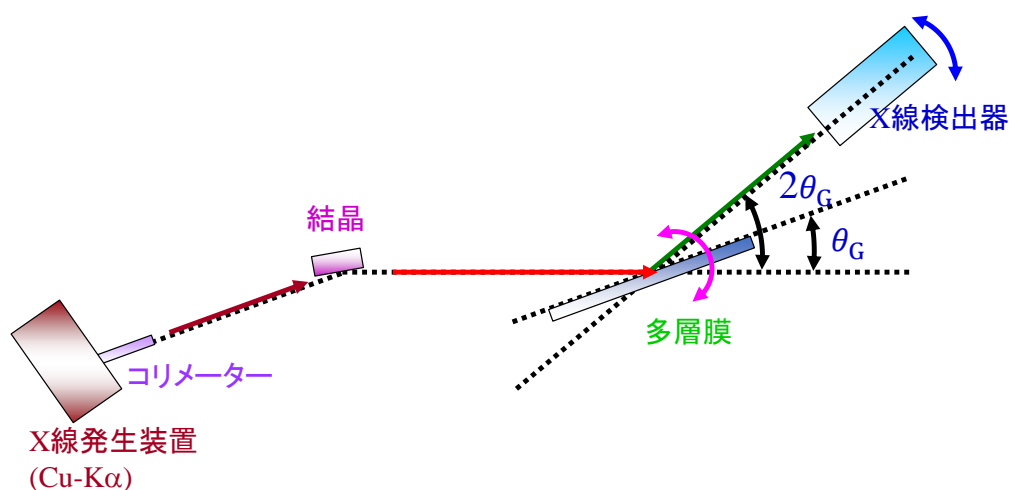


図 2.12 X 線反射率法 (X-ray Reflectivity 法 : XRR 法) の原理。X 線管球から発生した X 線は、結晶等で単色化され試料に斜入射し、その反射光の強度を測定する。このとき試料への斜入射角を連続的に変化させながら反射光強度のプロファイルを測定する。

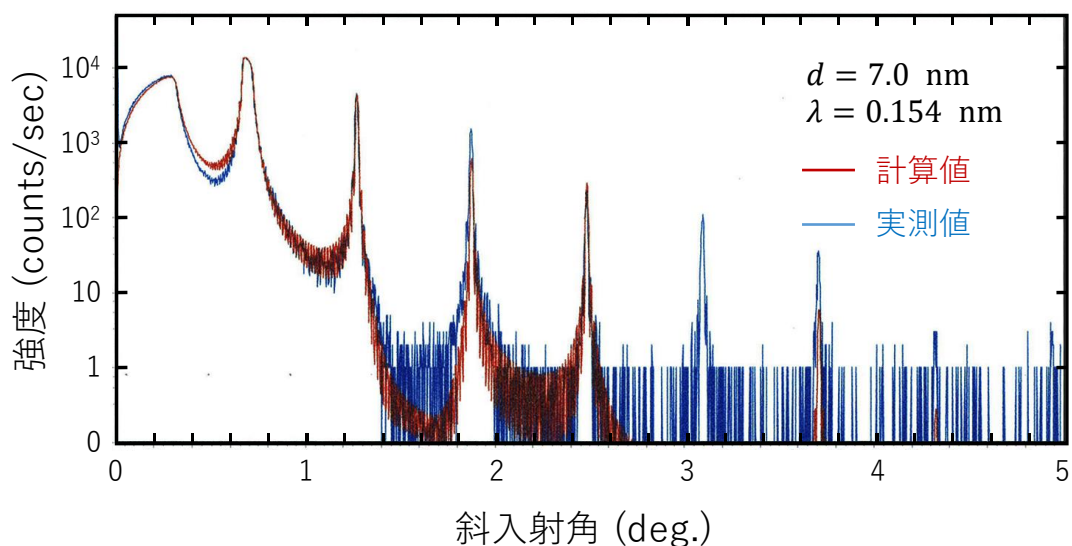


図 2.13 X 線反射率法を用いた Mo/Si 多層膜の構造評価の一例。図中青線が測定値、茶色の線が計算値。計算値のパラメータは Mo 層厚を 2.8 nm、Si 層厚を 4.2 nm とし、積層ペア数は 40 ペア、界面粗さ 0.7 nm (RMS)である。

2.3.3 放射光を用いた EUV 反射率の測定

2.3.2 で述べた手法によって多層膜構造は確認できるが、実波長における反射率は放射光を用いた反射率測定によって評価する。放射光は強度安定性の面で他の光源より信頼性の高い評価結果が得られる。

本論文では、米国 Lawrence Berkeley National Laboratory の放射光施設 Advanced Light Source (ALS) の BL6.3.2 に設置された反射率計 [29] を利用した。表 2.1 に ALS BL6.3.2 に設置している反射率計の特性を示す。なお、この反射率計を用いた EUV 反射率の測定結果は、ラウンドロビン方式にて信頼性が確認されている [37]。

表 2.1 Advanced Light Source BL 6.3.2 に設置されている反射率計の特性

光源	ベンディングマグネット
エネルギー範囲	25-1300 eV
波長範囲	1-50 nm
波長分解能 $\Delta\lambda/\lambda$	$\cong 1/7000$
反射率測定精度 $\Delta R/R$	$\cong 0.2\%$
ダイナミックレンジ	10^{10}
ビームサイズ	$10\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$
ビーム位置精度	$3\ \mu\text{m}$

2.4 設計

2.1 で述べた通り、広帯域多層膜と高 NA 多層膜のそれぞれの研究開発は報告されているが、両者の特性をあわせ持つ広帯域・高 NA 多層膜反射鏡に関する報告はない。本節では広帯域・高 NA 多層膜反射鏡の設計技術について論ずる。

対象とする光学系として以下の条件を設定した。

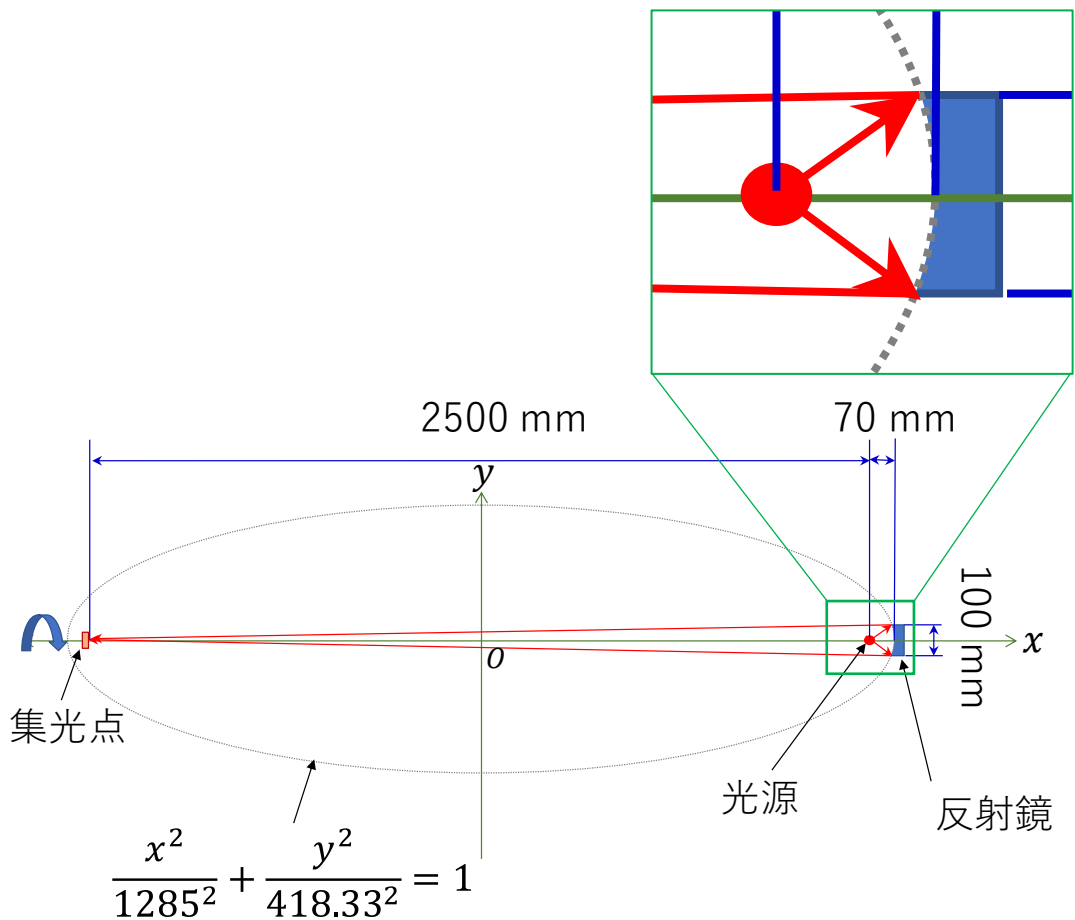


図 2.14 回転楕円面鏡の形状。光源（発光点）から基板中心までの距離は 70 mm とし、焦点間の距離は 2500 mm とする。楕円は長半径 1285 mm、短半径 418.33 mm であり、 x 軸周りに回転させた回転楕円体の一部を反射鏡として利用する。反射鏡の基板中心は x 軸上にあり、基板中心に対し入射角対称性がある。基板半径は 50 mm とした。

- a. 集光光学系として、適用例が多い回転楕円面鏡を採用し、その反射鏡面サイズは直径 100 mm とする。このとき NA=0.58 である。
- b. 波長領域は、元素の蛍光分析において複数元素からの蛍光観察が可能となるように波長 14.5 nm から 17.5 nm とする。

以上に基づいて決定した回転楕円面鏡の形状を図 2.14 に示す。上記 a、b に対して空間領域・波長領域の両面で反射率変化の小さな多層膜反射鏡を実現するために、次の手順で設計を行った。

- ① 波長 14.5 nm～17.5 nm の波長域において反射率プロファイルが平坦になるように設計する。
- ② 単一周期の多層膜において、周期長が楕円の方程式に従った周期長分布するように高 NA 多層膜を設計する。
- ③ 手順①の結果と手順②の結果を組み合わせることで、反射面内すべての点での多層構造を決定する。

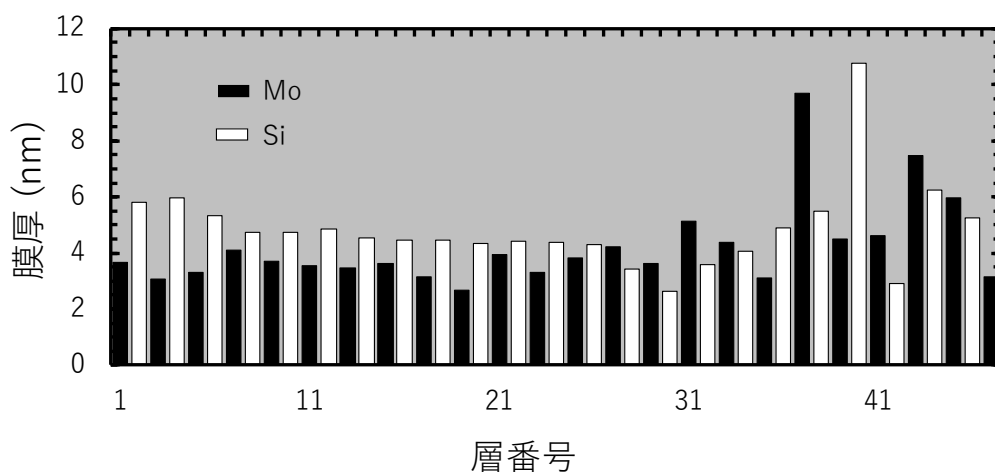


図 2.15 設計した広帯域 Mo/Si 多層膜の構造。黒棒は Mo 層の厚さを示し、白棒は Si 層の厚さを示している。横軸に記した層番号の小さい方が表面側。24 層の Mo 層と 23 層の Si 層で構成され、膜厚は 2 nm から 10 nm の範囲で変化している。

まず、非周期構造を持った広帯域多層膜構造の設計を行った。ブロック法ではなく非周期構造を選択した理由は、2.1 で述べた通りブロック間の干渉の影響により反射率のプロファイルに凹凸が生じるためである [12]。多層膜材料の組み合わせとして 2.2 で述べた通りこの波長領域に適した光学定数を持つ Mo/Si を採用し、多層膜構造の設計には遺伝的アルゴリズム [40]を用いた。遺伝的アルゴリズムは、試行錯誤的に多変数関数の最適解を求める手法で、局所解に陥ることが少ないことからこれを利用した。入射角 0° 、Mo および Si の光学定数は Henke の光学定数を利用し、界面粗さは無視することを前提条件とした上で、積層ペア数および最表層を Mo と Si のいずれを選択するかをパラメータとして与え、波長 14.5 nm~17.5 nm において反射率のばらつきを 5%未満となるように各層の膜厚を最適化させ、膜構造および反射率プロファイルを計算した。図 2.15 に設計した広帯域多層膜の構造を、図 2.16 に入射角 0° での反射率プロファイルを示す。図 2.15 において、黒棒は Mo 層の厚さを示し、白棒は Si 層の厚さ

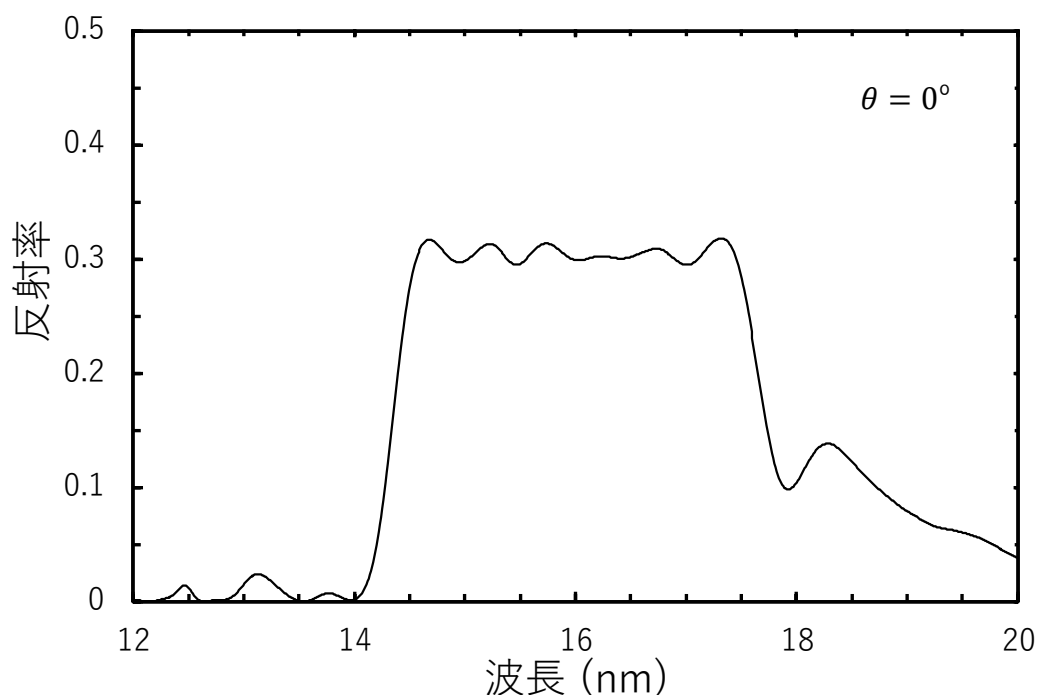


図 2.16 図 2.15 に示す構造を持つ広帯域 Mo/Si 多層膜の反射率プロファイル(計算値)。波長 14.5 nm~17.5 nm での平均反射率は 30.5%、反射率のばらつきは 3.9% (P-V 値)。

を示しており、1層目は Mo である。この多層膜は 24 層の Mo 層と 23 層の Si 層で構成され、膜厚は 2 nm から 10 nm の範囲で変化している。波長 14.5 nm～17.5 nm での平均反射率は 30.5%、反射率のばらつきは 3.9% (P-V 値) となった。

次に高 NA 多層膜の構造設計を行った。反射鏡基板の形状は、図 2.14 に示した楕円の方程式 $x^2/1285^2 + y^2/418.33^2 = 1$ に従うことから、基板中心の回転対称性を持つ。このことから、基板上の各点においては基板中心からの距離に応じて入射角が変わるので、多層膜周期長も連続的に変化させる必要がある。設計された基板中心からの距離と入射角の関係および基板中心の多層膜周期長によって正規化された各位置での多層膜周期長を図 2.17 にそれぞれ実線と点線で示す。

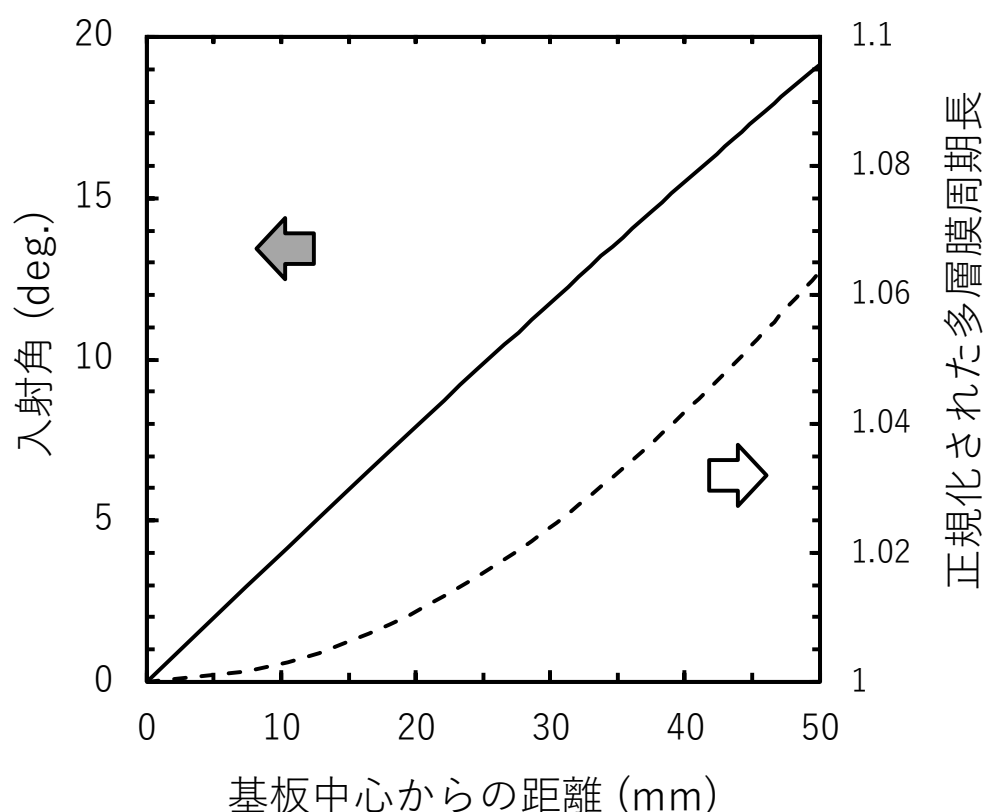


図 2.17 基板中心からの距離とその位置での入射角（実線）と正規化された周期長（点線）の関係を示している。基板中心から外周に向かって入射角は 0°から 19°に増加し、多層膜周期長は 1.064 倍厚くなる。

この楕円基板上では、基板中心から外周に向かって入射角は 0° から 19° に変化する。その結果、基板外周の多層膜周期長は中心での周期長より 1.064 倍厚くなければならないと求められた。

決定された広帯域多層膜の構造および高 NA 多層膜の周期長分布を組み合わせ、楕円基板上での位置における広帯域多層膜の反射率プロファイルを計算した。その結果を図 2.18 に示す。基板中心からの距離が 0 mm、10 mm、20 mm、30 mm、40 mm、50 mm における反射率プロファイルの計算値をそれぞれ実線によって表した。これらの反射率プロファイルは、図 2.15 に示した広帯域多層膜の構造と、図 2.17 に示した高 NA 多層膜の周期長分布から得られた係数を各位置において乗算することによって得られた。以上の方針に基づいて、反射鏡表

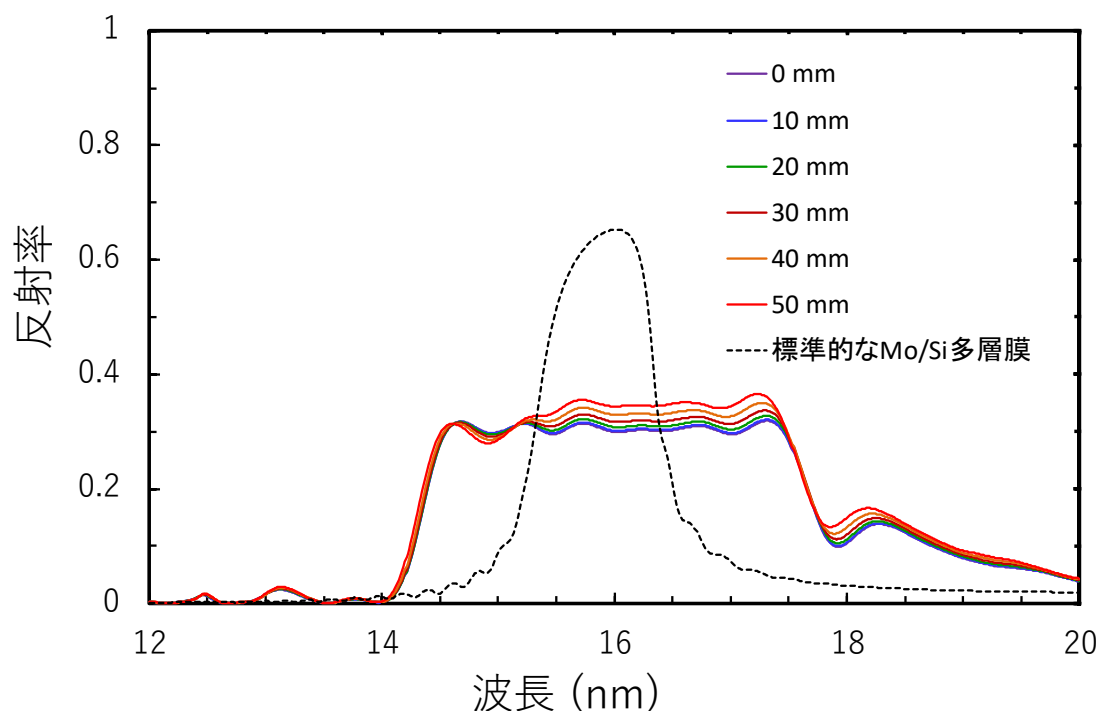


図 2.18 設計した広帯域・高 NA Mo/Si 多層膜の反射率プロファイル。凡例は基板中心からの距離を示す。入射角は各点における設計入射角で計算した。反射鏡表面のすべての位置において波長 14.5 nm から波長 17.5 nm の反射帯域を持ち、反射率の変動が 7% 未満となる広帯域・高 NA 多層膜反射鏡が設計できた。

面のすべての位置において等しい反射帯域を持ち、反射率の変動が7%未満となる広帯域・高NA多層膜反射鏡を設計した。

設計した広帯域・高NA多層膜反射鏡の反射特性と標準的なMo/Si多層膜の反射特性を比較する。図2.18中に点線で示された反射プロファイルは、周期長8.35 nm (Mo層膜厚3.34 nm、Si層膜厚5.01 nm)、積層数40ペアのMo/Si多層膜である。今回設計された広帯域多層膜の反射率は標準的な多層膜の半分程度であるが、波長帯域幅は3倍程度に広帯域化された。

2.5 作製と評価

広帯域・高NA多層膜反射鏡の作製方針もまた2.4で示した設計方針と同様、広帯域多層膜と高NA多層膜の多層膜形成条件を個々に最適化し、その結果を組み合わせることによって実現する。



図 2.19 本研究で用いたマグネトロンスパッタリング成膜装置の外観

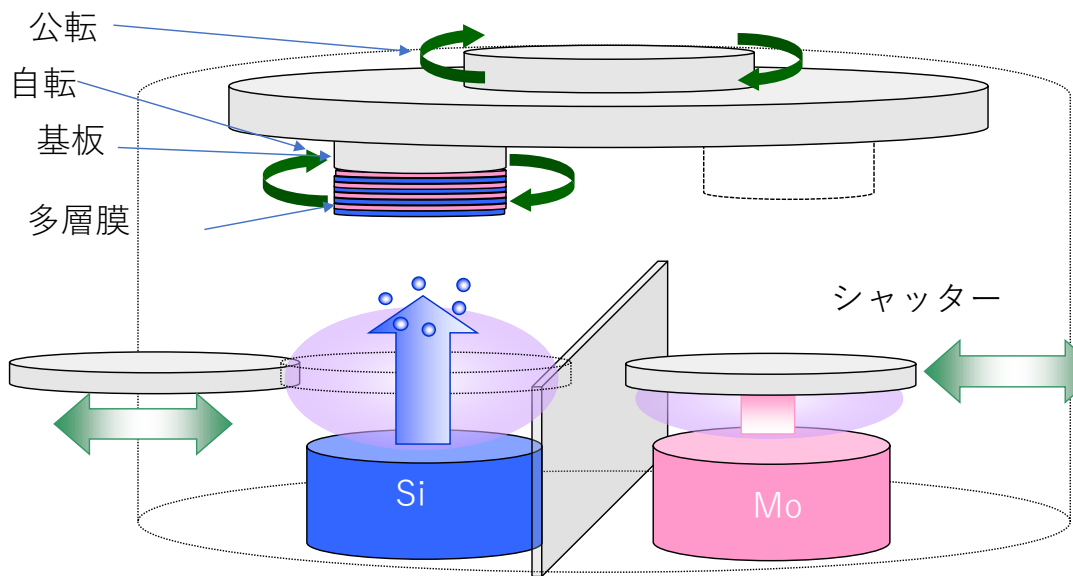


図 2.20 図 2.19 に示したマグネトロンスパッタリング成膜装置の構造。装置下部にスパッタリングターゲットを2個備え、装置上部に基板を設置できる自転・公転ステージを備えており、このステージに基板を固定し膜堆積させる。シャッターは公転運動と連動し、開閉する。

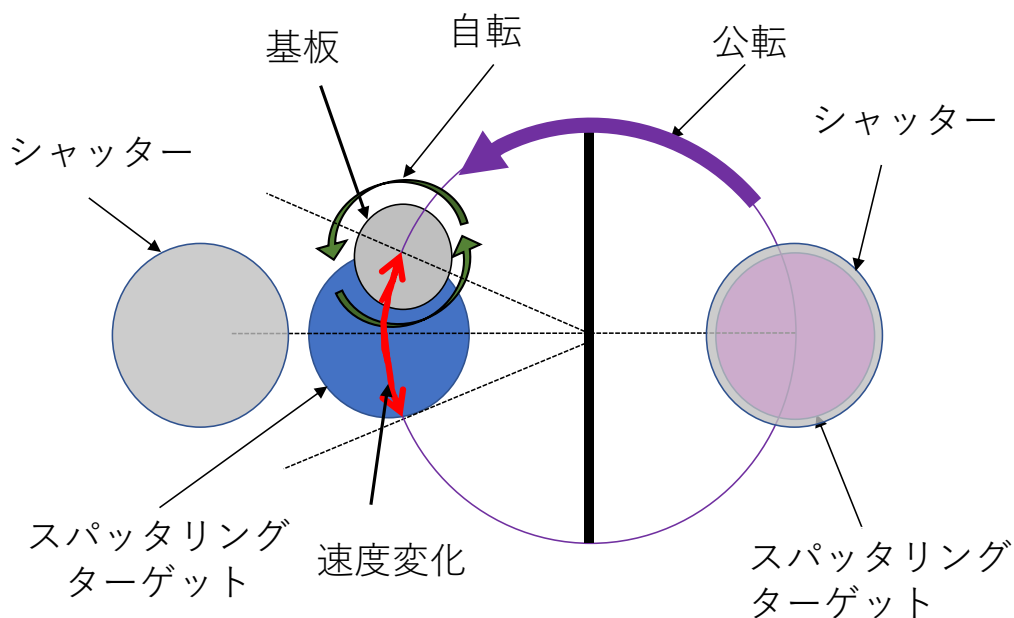


図 2.21 マグネトロンスパッタリング成膜装置の構造 (平面図)。自転中心 (基板中心) がスパッタリングターゲットの中心を通るように配置してあり、さらに、公転速度がスパッタリングターゲット上で変化できる機能を付加した。

作製にはマグネトロンスパッタリング法を用いた。図 2.19 に筆者が装置の基本設計を行った成膜装置の写真を、図 2.20 に本装置の構造（側面から見た模式図）を示す。成膜装置は、装置下部にスパッタリングターゲットを 2 個備え、装置上部に基板を設置できる自転・公転ステージを備えており、このステージに基板を固定し膜堆積させる。このようにスパッタ粒子が重力方向に逆らう方向で基板に膜堆積する手法をスパッタアップと呼んでいる。一方、本装置とは逆の構成（スパッタダウン）の成膜装置も存在する。そのような装置では、成膜中に真空チャンバーの側壁に付着したスパッタ膜が万が一剥離し、基板面に落下した場合、落下部分に膜形成がなされない。スパッタアップの装置を利用している理由はこれを避けるためである。

真空チャンバー内の到達真空度は $< 10^{-5}$ Pa であり、成膜は $\sim 10^{-1}$ Pa の希ガス雰囲気で行った。投入直流電力は Mo に対して 400 W、Si に対して 800 W とした。

さらに図 2.20 に示すように、自転中心がターゲットの中心を通るように配置した。これによって基板の中心に対して回転対称性を担保している。

本成膜装置を用いて高 NA 多層膜の成膜条件を最適化する。そのため、上記に加えて、公転速度が変化する機能を付加した。これは多層膜周期長を長くする必要のある周辺部がターゲット上にある時には公転速度を遅く、多層膜周期長を短くする必要のある中心部がターゲット上にある時には公転速度を速くすることによって基板上に任意の周期長分布を形成することを可能にする。また、自転速度（ ~ 50 rpm）を公転速度（ ~ 0.5 rpm）に比べて十分速くすることにより回転対称性を担保している。

高 NA 多層膜の成膜条件の最適化は以下のように実施した。図 2.22 に基板形状を模した治具とその配置を示す。この治具の上に $10 \times 20 \text{ mm}^2$ に加工した厚み 0.525 mm の市販の Si ウエハを固定した。各々の Si 基板の中心が楕円面の接平面となるようにした。この治具を用いて Si 基板上に多層膜を形成し、その後、成膜装置から Si 基板とともに治具を取り外した。これらの Si 基板 1 個 1 個を 2.3.2 に示した XRR 法にて多層膜周期長を評価した。膜厚分布を制御する公転

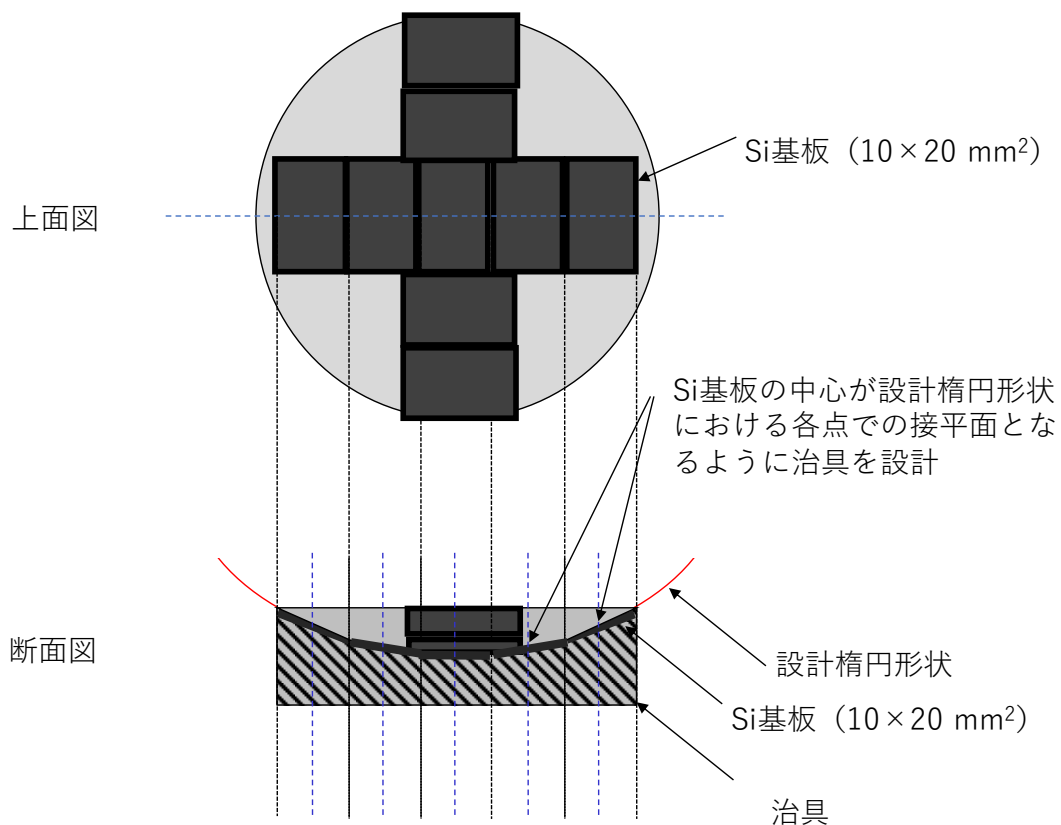


図 2.22 基板形状を模した治具の模式図。この治具の上に Si 基板 ($10 \times 20 \text{ mm}^2$) を固定したとき、その中心が設計楕円形状の接平面となるように治具設計している。

速度変化については、スパッタ粒子が直線的に飛来していれば堆積時間と基板傾きの \cos 則で推定できる [25]が、実際はスパッタ粒子が複雑に飛来するため、周期長の設計値と測定結果の比較によって公転速度の変化量を調整した。これにより、基板中心に対して外周部が 1.064 倍だけ厚くなる勾配を持つ高 NA 多層膜の形成を可能とした。

広帯域多層膜の成膜条件の最適化は以下の手法で確立させた。非周期構造を持つ多層膜構造では Bragg 条件を満たす反射ピークが得られないため、2.3.2 に示した XRR 法の結果をもとに構造を正しく再構築することは難しい。そこで XRR 法の評価結果と触針式段差計による総膜厚評価を組み合わせた評価法を考案した。さらにガス圧の最適化と、多層膜形成中の堆積速度変化を 1%未満に安定



図 2.23 作製した広帯域・高 NA Mo/Si 多層膜反射鏡の外観。基板の直径は 100 mm、基板淵厚は 30 mm で、基板材料は Zerodur™ [41]（低熱膨張ガラス材料）、表面粗さは 0.45 nm (RMS) である。

化させることによって成膜条件の最適化を行った。以上のように最適化した作製条件の下、広帯域多層膜反射鏡を作製した。図 2.23 は作製した広帯域多層膜反射鏡の写真である。基板の直径は 100 mm、基板淵厚は 30 mm で、基板材料は Zerodur™ [41] とよばれる低熱膨張ガラス材料を利用した。その表面粗さは 0.45 nm (RMS) である。

作製した反射鏡の反射率を 2.3.3 に示した反射率計で評価した。反射鏡の中心から 6 mm の位置から 46 mm の位置まで 2 mm ピッチの 21 点において、反射率プロファイルを測定した。使用した反射率計の制限（検出器が入射光を遮る）から測定できる範囲が入射角 2°以上である。図 2.24 (a)に、測定点のうち 5 点の測定位置での反射率プロファイルの測定結果を示す。凡例の値は反射鏡中心からの距離である。この結果、本手法にて作製した広帯域・高 NA 多層膜反射鏡が、波長 14.5~17.5 nm の領域で 15%を超える反射率を有していることが確かめられた。各点での反射率の絶対精度は 2.3.3 に示した通り $\pm 0.1\%$ である。測定された反射率プロファイルは、設計値と比較して 0.4 nm だけ長波長側にシフトしており、各測定での平均反射率は $16.0 \pm 0.1\%$ 、反射率の分布は 13.8~17.5%

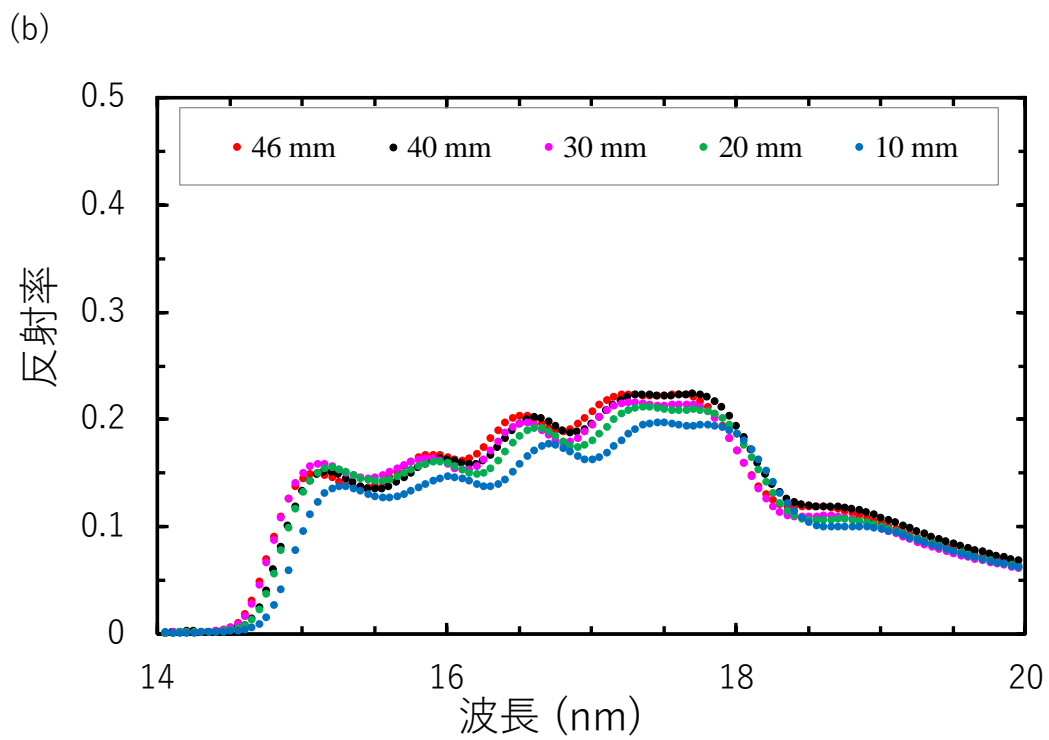
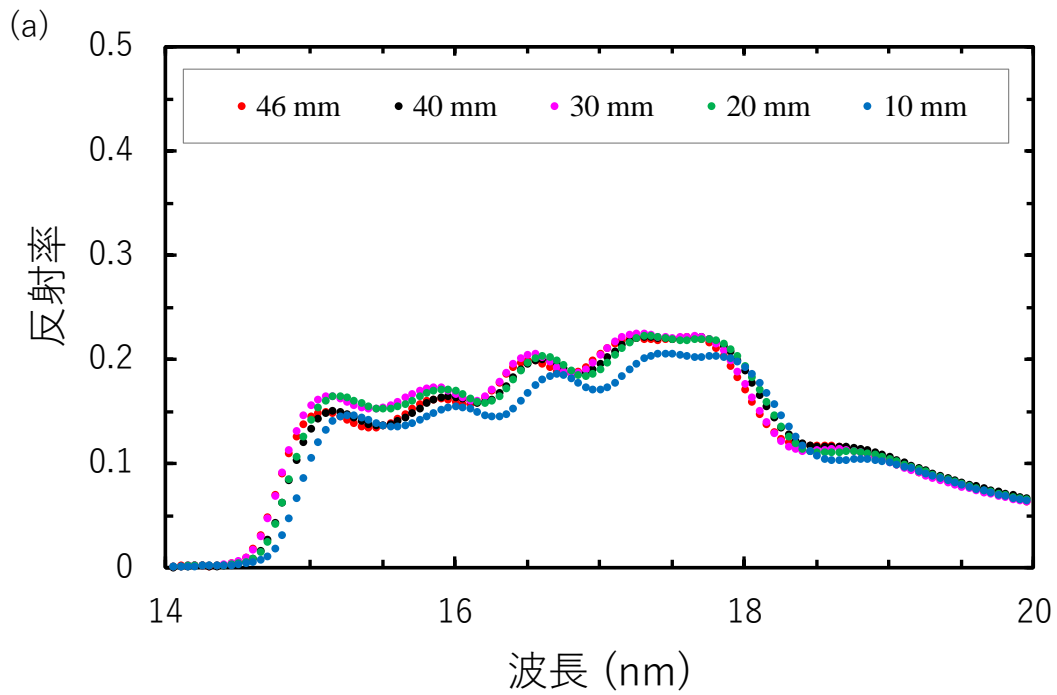


図 2.24 作製した広帯域・高 NA Mo/Si 多層膜の反射率プロファイルの測定結果。凡例は基板中心からの距離を示し、(a)と(b)は直交する半径方向 2 軸での測定結果である。

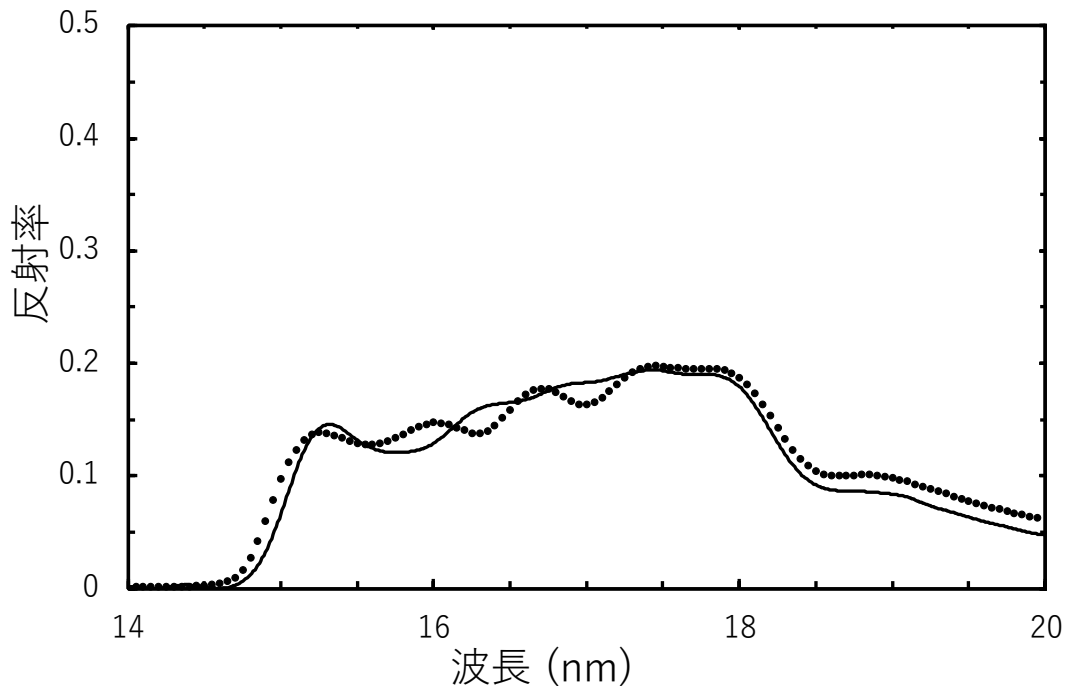


図 2.25 基板中心から 10 mm の位置における反射率プロファイルの測定値（黒丸）と計算値（実線）。計算では、各層の膜厚を設計値より 5% 厚くし、各層間での表面粗さを基板側から多層膜表面側へ向かって 1.10 nm から 1.56 nm とした。

であった。さらに図 2.24 (a)と(b)は直交する二軸に沿って測定された反射プロファイルである。反射率のばらつきは基板の面粗さに依存しているが、反射ピークの位置のばらつきは波長 0.5 nm 以下であることから、本反射鏡は回転対称性を持つと言える。

広帯域・高 NA 多層膜の作製精度を評価するため、反射率プロファイルの測定値にフィッティングして多層膜構造を解析した。代表値として基板中心から 10 mm の位置での結果を図 2.25 に示す。黒丸は反射率プロファイルの測定値、実線は計算値である。計算において、各層の膜厚を設計値より 5% 厚くし、各層間での表面粗さが基板側から多層膜の表面側へ向かって 1.10 nm から 1.56 nm まで線形に増加させることで、概形を測定値と合わせることができた。しかしな

がら、細かな構造まで合わせることができないことは各層での位相が複雑に関わっているためであると考えられる。

広帯域・高 NA Mo/Si 多層膜反射鏡を開発した目的は、広い波長域において高い集光力を持つ EUV 多層膜反射鏡を実現することであった。反射鏡の集光力を示す一つの指標に有効面積がある。有効面積は、X 線天文学において望遠鏡の集光力を示す指標として利用されているもので、幾何学的面積に反射率を掛け合わせて求められる [42]。図 2.26 に本研究で開発した広帯域・高 NA Mo/Si 多層膜反射鏡の有効面積（実線）を示す。この結果は図 2.24 に示した回転対称性のある反射率プロファイルにその反射点を含む輪帯の面積を掛け、動径方向に足し合わせた結果である。図 2.24 に示したように、今回開発した広帯域・高 NA Mo/Si 多層膜反射鏡は反射鏡の各点で同じ反射プロファイルを持つため、有効面積は反射プロファイルと同じ形をとる。図 2.26 の点線は、ここで用いた楕円面基板に、図 2.18 に示した波長 16 nm、入射角 0° に Bragg ピークをもつ標準的な Mo/Si 多層膜が均一に形成されたと仮定して算出した有効面積である。基板の周辺部に向かうにつれて入射角が大きくなるため、Bragg ピークは短波長側にシフトする。ここで想定している基板では入射角対称性を持っているので、有効面積は、波長 16 nm より短波長側に鋭いピークをもつ。さらに表 2.2 に反射鏡面内での反射率分布を示す。今回開発した広帯域・高 NA Mo/Si 多層膜反射鏡では反射率の分布は 4%以内のばらつきで収まっているが、標準的な多層膜ではほとんど反射しない波長域も存在する。これでは広い波長域で不均一に光を発する光源や観察対象の場合には正確な光利用ができない。この結果からも、従来の多層膜反射鏡では達成できなかった広い波長域において高い集光性能を持つ、広帯域・高 NA 多層膜反射鏡を実現できたと言える。

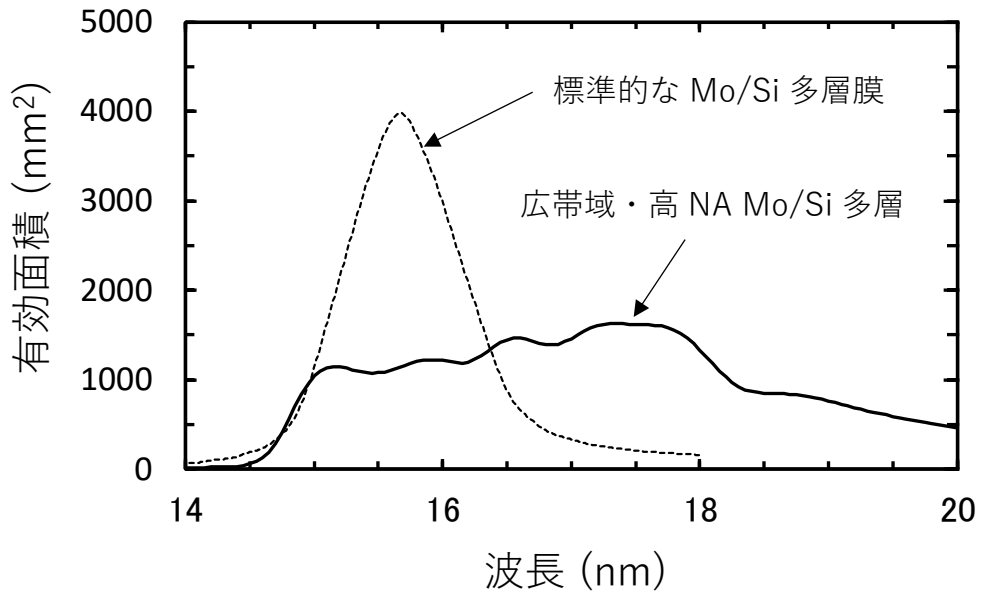


図 2.26 開発した広帯域・高 NA Mo/Si 多層膜の有効面積（実測値、実線）と、同じ基板に波長 16nm、入射角 0°用 Mo/Si 多層膜が均一に成膜されたと仮定して算出した反射鏡の有効面積（計算値、点線）の比較。広帯域・高 NA Mo/Si 多層膜の有効面積が波長 14.5 nm から 17.5 nm で～1000 mm²であるのに対し、標準的な多層膜は鋭いピークを持っている。

表 2.2 反射鏡面内における反射率のばらつき。表内数値は面内の最大反射率/最小反射率を示している。また、広帯域・高 NA Mo/Si 多層膜は実測値であるが、標準多層膜は計算値である。

波長	15 nm	16 nm	17 nm	18 nm
広帯域・高 NA 多層膜	16%/12%	17%/16%	20%/17%	19%/17%
標準多層膜 (ピーク波長 16 nm)	63%/10%	64%/9%	8%/3%	3%/2%

2.6 まとめ

本章をまとめる。

第1節において、EUV多層膜反射鏡の開発の現状について概説した後、広帯域多層膜反射鏡と高NA多層膜反射鏡について説明し、さらに現在必要とされる多層膜反射鏡の性能について述べた。光源が多波長かつ発散光源の場合、いかにして有効に光を集光するかが重要であり、そのために広帯域・高NA多層膜反射鏡を実現することが、本研究の目的の一つであることを示した。

第2節ではEUV多層膜反射鏡の原理について、第3節ではEUV多層膜反射鏡の作製方法と評価方法について述べた。

第4節では広帯域・高NA Mo/Si多層膜反射鏡の設計について述べた。今回確立した設計方針の特徴は、広帯域多層膜反射鏡と高NA多層膜反射鏡を別々に設計し、それを組み合わせることによって実現したことである。反射鏡表面のすべての位置において波長14.5 nmから波長17.5 nmの波長域で反射率約30%を持ち、かつ、その反射率の変動が7%未満となる広帯域・高NA Mo/Si多層膜反射鏡を設計した。

第5節では作製した広帯域・高NA Mo/Si多層膜反射鏡の作製、評価について述べた。作製方針は、設計方針と同様に広帯域多層膜反射鏡の作製条件の最適化と高NA多層膜反射鏡の作製条件の最適化を別々に実施し、それを組み合わせることによって実現した。作製した広帯域・高NA Mo/Si多層膜反射鏡を評価した結果、波長14.5~17.5 nmにおいて平均反射率が16.0%、反射率の分布が13.8~17.5%であった。これらの結果より、広帯域・高NA Mo/Si多層膜反射鏡が、従来の多層膜反射鏡では実現できなかった広い波長域において、高い集光性能を持つことを示すことができたと言える。

参考文献

- [1] E. Spiller, *Soft X-Ray Optics* (SPIE press, 1994), Chap. 8.
- [2] 竹中久貴, “多層膜軟 X 線ミラー小史 I—70 年代の発見から 80 年代の発展状況について—,” *レーザー研究* **25**, 339 (1997).
- [3] 竹中久貴, “多層膜軟 X 線ミラー小史 II—90 年代における多層膜軟 X 線ミラーの発展状況と将来の動向—,” *レーザー研究* **25**, 348 (1997).
- [4] H. Takenaka, K. Nagai, H. Ito, S. Ichimaru, T. Ohchi, Y. Muramatsu and E. M. Gullikson, “Highly reflective $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}/\text{C}$ multilayer mirror for use in X-ray photoemission spectroscopy in the wavelength region around 6 nm,” *J. Phys. IV France* **104**, 251 (2003).
- [5] M. Hatayama, S. Ichimaru, T. Ohchi, E. J. Takahashi, K. Midorikawa, and S. Oku, “Wide-range narrowband multilayer mirror for selecting a single-order harmonic in the photon energy range of 40–70 eV,” *Opt. Express* **24**, 14546 (2016).
- [6] H. Takenaka, S. Ichimaru, T. Ohchi and E. M. Gullikson, “Soft-X-ray reflectivity and heat resistance of SiC/Mg multilayer,” *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena* **144-147**, 1047 (2005).
- [7] A. B. C. Walker Jr., J. F. Lindblom, T. W. Barbee Jr., R. B. Hoover, “Soft X-ray images of the solar corona with a normal-incidence Cassegrain multilayer telescope,” *Science* **241**, 1783 (1988).
- [8] T. Kuhlmann, S. A. Yulin, T. Feigl, and N. Kaiser, “EUV multilayer mirrors with tailored spectral reflectivity,” *Proc. SPIE* **4782**, X-Ray Mirrors, Crystals, and Multilayers II, 196 (2002).
- [9] A. Bartnik, H. Fiedorowicz, R. Jarocki, J. KostECKI, R. Rakowski and M. Szczurek, “EUV emission from solids illuminated with a laser-plasma EUV source,” *Appl. Phys. B* **93**, 737 (2008).
- [10] T. Okajima, K. Tamura, Y. Ogasaka, K. Haga, S. Takahashi, S. Ichimaru, H. Kito, S. Fukuda, A. Goto, K. Nomoto, H. Satake, S. Kato, Y. Kamata, A. Furuzawa, F. Akimoto, T. Yoshioka, K. Kondo, Y. Haba, T. Tanaka, K. Wada, N. Hamada, M. Hudaverdi, Y. Tawara, K. Yamashita, P. J. Serlemitsos, Y. Soong, K. W. Chan, S. M. Owens, F. B. Berendse, J. Tueller, K. Misaki, R. Shibata, H. Mori, K. Itoh, H. Kunieda, and Y. Namba, “Characterization of the supermirror hard-x-ray telescope for the InFOCUS balloon experiment,” *Appl. Opt.* **41**, 5417 (2002).
- [11] A. L. Aquila, F. Salmassi, F. Dollar, Y. Liu, and E. M. Gullikson, “Developments in realistic design for aperiodic Mo/Si multilayer mirrors,” *Opt. Express* **14**, 10073 (2006).
- [12] M. Hatayama, H. Takenaka, E. M. Gullikson, A. Suda, and K. Midorikawa, “Broadband extreme ultraviolet multilayer mirror for

- supercontinuum light at a photon energy of 35–65 eV,” *Appl. Opt.* **48**, 5464 (2009)
- [13] P. van Loevezijn, R. Schlatmann, J. Verhoeven, B. A. van Tiggelen, and E. M. Gullikson, “Numerical and experimental study of disordered multilayers for broadband x-ray reflection,” *Appl. Opt.* **35**, 3614 (1996).
- [14] J. A. Folta, S. Bajt, T. W. Barbee Jr., R. F. Grabner, P. B. Mirkarimi, T. D. Nguyen, M. A. Schmidt, E. A. Spiller, C. C. Walton, M. Wedowski, and C. Montcalm, “Advances in multilayer reflective coatings for extreme ultraviolet lithography,” *Proc. SPIE* **3676**, Emerging Lithographic Technologies III, 702 (1999).
- [15] D. Attwood, *Soft X-Ray and Extreme Ultraviolet Radiation* (Cambridge University, 1999), Chaps. 3.
- [16] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, “X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50\text{--}30000$ eV, $Z = 1\text{--}92$,” *At. Data Nucl. Data Tables* **54**, 181 (1993).
- [17] H. Kinoshita, *Extreme Ultraviolet Lithography: Principles and Basic Technologies* (LAMBERT Academic Publishing, 2016).
- [18] J. H. Underwood and T. W. Barbee, Jr., “Synthetic multilayers as Bragg diffractors for x-rays and extreme ultraviolet: calculations of performance,” *AIP Conf. Proc.* **75**, 170 (1981).
- [19] Center of X-ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratory, https://henke.lbl.gov/optical_constants/multi2.html
- [20] D. L. Windt, “TMD—Software for modeling the optical properties of multilayer films,” *Comput. Phys.* **12**, 360 (1998).
- [21] 浪岡武・山下廣順 共編, 「X線結像光学」(培風館, 1999) 第4章3節2項.
- [22] 菊田惺志, 「X線回折・散乱技術〈上〉(物理工学実験)」(東京大学出版会, 1992) 第3章4節8項.
- [23] K. H. Müller, “Dependence of thin - film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation,” *J. Appl. Phys.* **58**, 2573 (1985).
- [24] J. Dalla Torre, G. H. Gilmer, D. L. Windt, R. Kalyanaraman, F. H. Baumann, P. L. O’Sullivan, J. Sapjeta, T. Díaz de la Rubia, and M. Djafari Rouhani, “Microstructure of thin tantalum films sputtered onto inclined substrates: Experiments and atomistic simulations,” *J. Appl. Phys.* **94**, 263 (2003).
- [25] 和佐 清孝・早川 茂, 「薄膜化技術 第2版」(共立出版, 1992).
- [26] E. Spiller, *Soft X-Ray Optics* (SPIE press, 1994), Chap. 9.
- [27] 桜井健次, 「新版 X線反射率法入門」(講談社, 2018).
- [28] X’Pert PRO, Malvern Panalytical Ltd., <https://www>.

malvernpanalytical.com/en/products/product-range/xpert3-range/
xpert3-mrd

- [29] E. M. Gullikson, S. Mrowka, and B. B. Kaufmann, “Recent developments in EUV reflectometry at the Advanced Light Source,” *Proc. SPIE 4343*, Emerging Lithographic Technologies V, 363 (2001).
- [30] E. Gullikson, “High accuracy EUV reflectometry and scattering at the Advanced Light Source,” *2009 International Workshop on EUV Lithography*, Honolulu, Hawaii, July 14-17 (2009). V. Bakshi, *EUV Sources for Lithography* (SPIE Press Book, 2006), Chap. 37.
- [31] 伊庭齊志, 「遺伝的アルゴリズムと進化のメカニズム」 (岩波書店, 2002).
- [32] SCHOTT AG, https://www.schott.com/advanced_optics/english/products/optical-materials/zerodur-extremely-low-expansion-glass-ceramic/zerodur/index.html
- [33] Y. Tsusaka, H. Suzuki, K. Yamashita, H. Kunieda, Y. Tawara, Y. Ogasaka, Y. Uchibori, H. Honda, M. Itoh, H. Awaki, H. Tsunemi, K. Hayashida, S. Nomoto, M. Wada, E. Miyata, P. J. Serlemitsos, L. Jalota, and Y. Soong, “Characterization of the advanced satellite for cosmology and astrophysics x-ray telescope: Preflight calibration and ray tracing,” *Appl. Opt.* **34**, 4848 (1995).

第3章 EUV 多層膜反射鏡の耐久性向上に関する研究

3.1 はじめに

第2章で EUV 多層膜反射鏡の研究について述べた。EUV 多層膜反射鏡の研究のもう一つの側面として耐久性向上に関する研究がある。

EUV 多層膜反射鏡自体の研究は 1970 年代に Spiller [1]によって始められたが、実際に応用され始めたのは 1980 年代であり、X 線望遠鏡 [2]と X 線顕微鏡 [3]に利用された。X 線顕微鏡においては光源として放射光が利用されていたが、数か月から年単位で放射光の高強度にさらし続けると多層膜が劣化し反射率が低下することが問題となった。その理由は光吸収による熱の発生とその蓄積によって多層膜構造が乱れる（膜物質の拡散）ことにある。これを改善するため Ziegler らは Si/W/Si/C 多層膜 [4]を提案し改善している。さらに Yanagihara ら [5]は Mo/B₄C 多層膜、Mo/SiC 多層膜、W/BN 多層膜、Kondratenko ら [6]は MoSi₂/Si 多層膜を、Takenaka らは Mo₅Si₃/Si 多層膜 [7]、Mo/C/Si/C 多層膜 [8]を耐熱性多層膜として報告している。これらの研究の共通点は C、B をはじめとした高融点材料を利用した耐熱性向上である。このように放射光という平均強度の高い光源に対して高耐熱性の多層膜反射鏡が必要とされてきた。

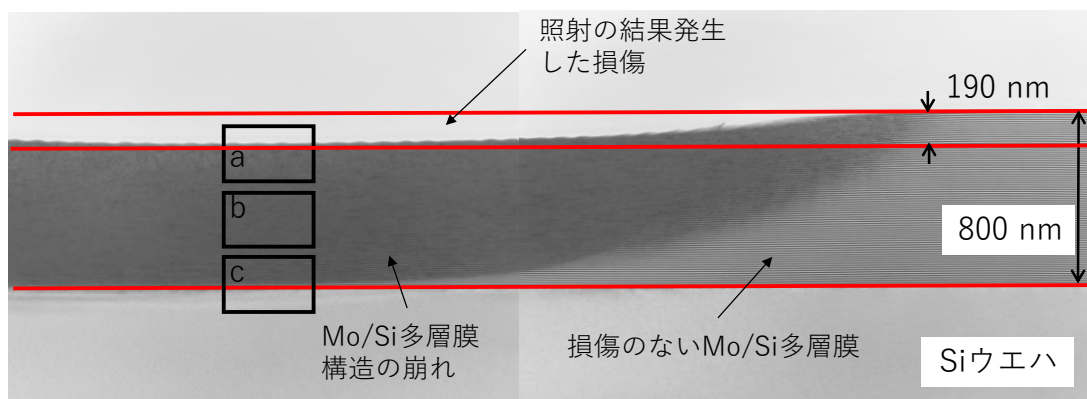


図 3.1 軟 X 線レーザー照射装置を用いて高強度 EUV 光を Mo/Si 多層膜反射鏡に照射した結果、多層膜上に生じた損傷痕を透過型電子顕微鏡で断面観察した写真。多層膜周期長 10 nm で積層ペア数 80 ペアであるから積層総膜厚は 800 nm であり、窪みの深さは 190 nm である。図中 a、b、c の拡大図を図 3.2 に示す。

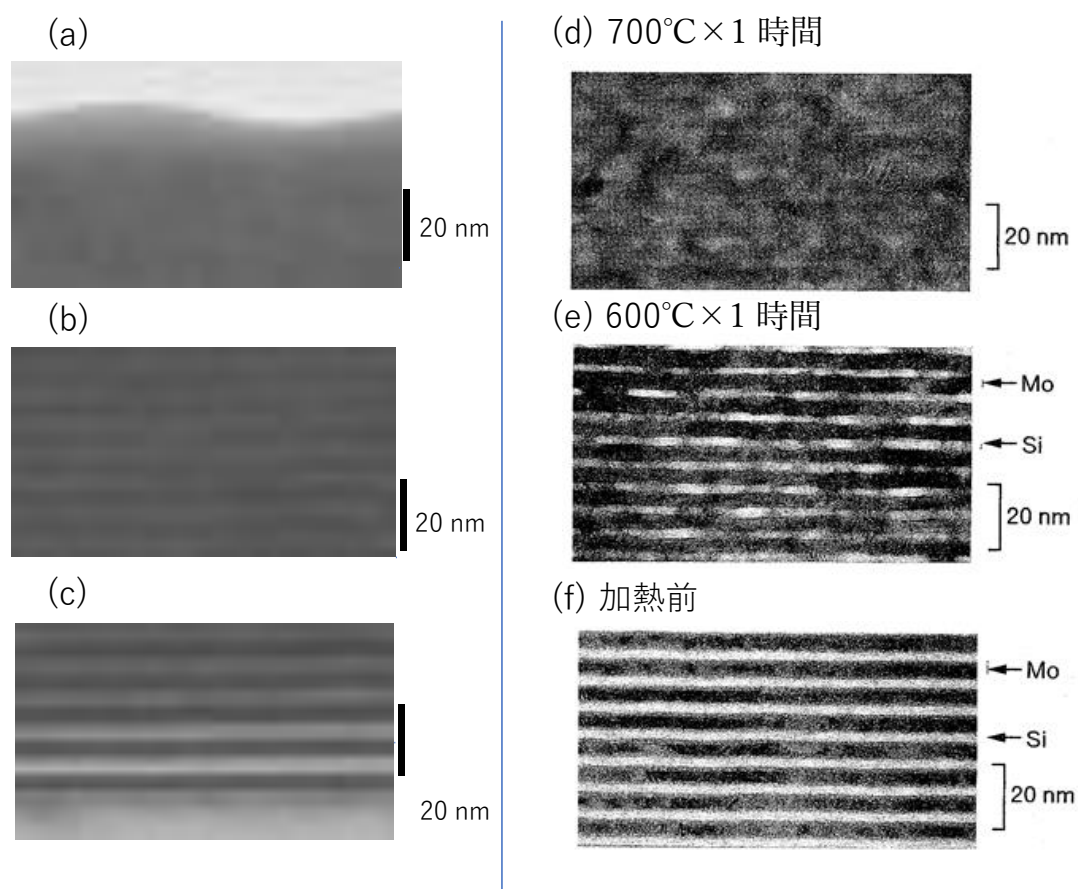


図 3.2 図 3.1 に示した軟 X 線レーザー照射装置を用いて高強度 EUV 光を Mo/Si 多層膜反射鏡に照射した結果、多層膜上に生じた損傷痕を透過型電子顕微鏡で断面観察した写真の拡大図(a)-(c)と Takenaka ら[7]による Mo/Si 多層膜を Ar 雰囲気中で加熱したときの多層膜拡散の断面写真(d)-(f)。多層膜の構造が崩れている様子がわかる。

さて、近年光源に対して大きな進展が二つある。一つ目の光源は X 線自由電子レーザーに代表される高強度、高輝度光源である [9]。1.1 で述べた通り、X 線自由電子レーザーは新しい高強度コヒーレント X 線光源である。その特徴は、従来の放射光の 1 パルスあたりのエネルギーが <1 pJ であるのに対し、X 線自由電子レーザーでは >0.1 mJ と桁違いに向上している点である。このような高強度 EUV 光が Mo/Si 多層膜反射鏡に入射した場合、Mo/Si 多層膜に窪みが生じる現象が Khorsand らによって報告されており、同時にその損傷閾値は 45 mJ/cm² と

結論付けている [10]。図 3.1 は Mo/Si 多層膜に高強度 EUV 光の照射によって生じた損傷を透過型電子顕微鏡で断面観察した結果である。EUV 光照射には後述する量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所にある軟 X 線レーザー装置 [11]を用いた。入射光のエネルギーは $20\sim 30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、この多層膜の構造は周期長 10 nm 、積層ペア数 80 ペアである。光が照射されていない部分は多層膜構造が維持されているが、照射された部分に窪みが生じ、さらに穴の下の多層膜構造は拡散によって膜構造が崩れていることが確認できる。Mo/Si 多層膜の熱拡散については Takenaka らが 1995 年に報告しており、これを引用する (図 3.2(d)-(f)) [7]。Takenaka らは Ar 雰囲気において Mo/Si 多層膜を所定の温度で 1 時間加熱し、その試料を透過型電子顕微鏡で観察している。その結果と EUV 光照射による多層膜損傷の結果を比較する。図 3.2(c)に示す基板側の多層膜断面観察では、図 3.2(f)の成膜直後の多層膜と同じように多層膜構造の崩れがない。さらに同じ図の中で、基板表面側に向かうにつれて図 3.2(e)に見られるような膜物質の拡散が生じ始めていることがわかる。図 3.2(b)では多層膜構造が確認しづらくなり、さらに図 3.2(a)に示す表面側の断面観察では図 3.2(d) 同様、多層膜構造が見えない。多層膜損傷の窪みの深さを見ると図 3.1 から 190 nm である。Takenaka らの結果では、熱拡散により膜構造が崩れたとき周期長がもとの 80% に減少している。この結果をもとに見積もると、総膜厚が 800 nm であるから熱拡散により減少した分は 160 nm となり、損傷深さの実測値 190 nm と 30 nm の差がある。このように定常的な熱拡散による圧縮だけでは損傷過程は説明しきれない。EUV 光照射後の過渡的な現象であると考えられ、さらなる基礎研究が必要である。

また、実用的な観点では、このような膜物質の拡散が起こった多層膜では反射率が著しく低下する。仮に拡散した多層膜の下に損傷していない多層膜があったとしても、拡散層が光を散乱、吸収するため十分な反射光を得ることはできない。Sobierajski ら [12]は、この現象を軽減するための高融点材料である MoN/SiN 多層膜を試しているが、その損傷閾値は $48 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ と Mo/Si の損傷閾値 $45 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ とほとんど変わらない。今後さらに高強度化する EUV 光によっ

て生じる多層膜損傷を軽減する高耐性多層膜反射鏡の開発が急務である。本研究では損傷に対する主要因を検討し、適切な材料選択の指針を立てることにより、従来の Mo/Si 多層膜の損傷閾値を上回る多層膜を開発する。

近年大きな進展が見られる二つ目の光源は、レーザープラズマ発光 (Laser Produced Plasma : LPP) 光源 [13] である。LPP 光源は EUV リソグラフィ装置用の光源として 1990 年後半から研究が続けられており、2020 年の現在、ようやく出力が 200 W を超え、EUV リソグラフィによる論理回路形成に実用化された [14]。LPP 光源は、ターゲット物質 (Sn) に高強度パルスレーザーを照射してプラズマを発生させ、そのプラズマ発光を利用している。LPP 光源の 1 パルスあたりのエネルギーは $>1 \text{ mJ}$ であるが、発散光源であるため、反射鏡面での単位面積当たりのエネルギーは 50 nJ/cm^2 程度と X 線自由電子レーザーと比べて桁違いに小さい。LPP 光源から発光する EUV 光を集光させる反射鏡の耐久性の問題の一つは、放射光と同様に熱蓄積による多層膜損傷である。これを軽減する手法として、冷却基板の使用による熱影響の軽減 [15] や Zr 薄膜フィルタによる使用波長である波長 13.5 nm 以外の EUV 光の除去 [16] がある。もう一つの問題はプラズマ発光時に生じる光源で発生した荷電粒子が多層膜に飛来し、多層膜をスパッタリングし、損傷させる現象である [17]。荷電粒子飛来により多層膜の積層ペア数が徐々に減少し EUV 光の侵入長よりも積層膜厚が小さくなると EUV 多層膜反射鏡の反射率は低下し、反射鏡の交換が必要となる。これまでに反射鏡への荷電粒子の衝突量を減らす方法として、Zr 薄膜フィルタの利用 [18]、磁場の使用 [19]、ガスカーテンの使用 [20]、プレパルスの低エネルギー化 [21] などが提案されているが、多層膜反射鏡自体の長寿命化に関する研究はほとんど行われていない。本研究では従来の Mo/Si 多層膜の寿命を大幅に改善する長寿命多層膜を提案し、その開発を行う。

以上の多層膜損傷の可能性について図 3.3 にまとめる。(a)の成膜した直後の多層膜は平滑な界面を持つ構造を持っているが、(b)EUV 光入射によって熱が蓄積すると多層膜間で原子の拡散が生じてしまい、反射率が低下する。(c)さらに入射 EUV 光の強度が上がると光吸収による影響が顕著になり、部分的に極端に

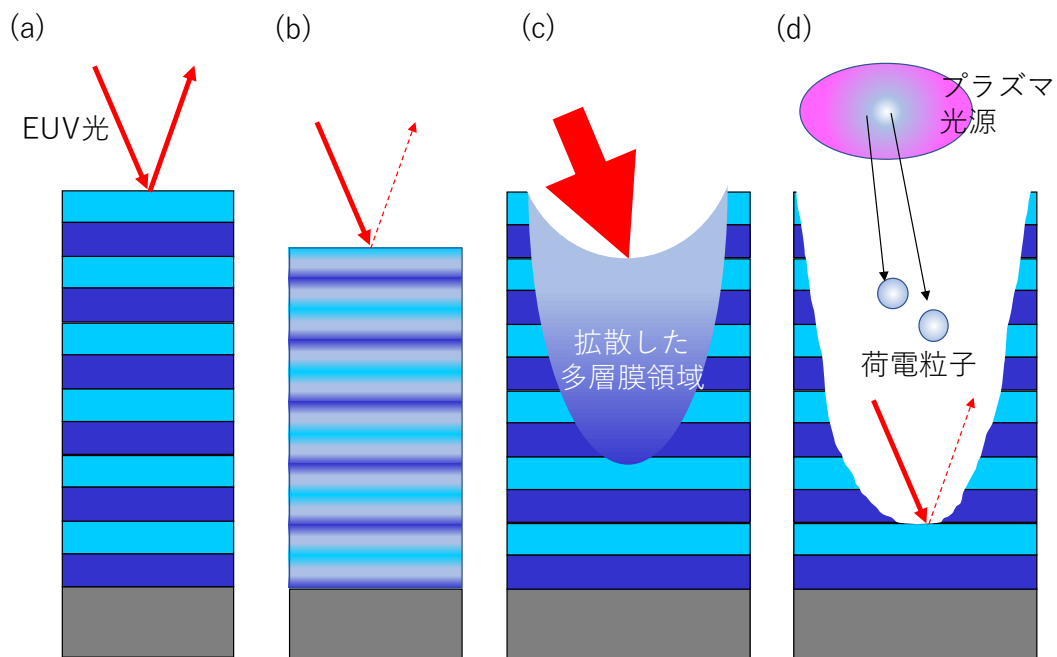


図 3.3 多層膜の損傷過程として考えられる原因。(a)は損傷のない状態の EUV 多層膜、(b)は放射光照射による熱蓄積の結果、多層膜の層間の拡散が生じた状態、(c)は高強度 EUV 光照射の結果生じた損傷、(d)は荷電粒子飛来により多層膜が削れた状態を表している

膜厚が薄くなる現象が生じる。(b)、(c)が光吸収による多層膜の周期構造の劣化であったのに対し、(d)のような荷電粒子飛来によるスパッタリング現象による多層膜劣化も存在する。これらは、EUV 光源がそれぞれの目的に応じて異なる発光現象を利用していることに起因する。

以上のように、本章の目的は、近年大きく進展している二つの光源により生じた EUV 多層膜反射鏡の耐久性に関するそれぞれの問題に対する解決案を与えることにある。第 2 節 では高強度 EUV 光照射に対する高耐性多層膜の開発について、第 3 節では LPP 光源が発する荷電粒子による多層膜損傷の影響を軽減する長寿命多層膜反射鏡の開発について述べる。

3.2 高強度光照射に対する高耐性多層膜反射鏡

3.2.1 開発指針

先に述べた Khorsand ら [10] および Sobierajski ら [12] の結果から、Mo/Si 系を基本とした従来から存在する高融点の材料による耐久性向上では効果がないことがわかる。Sobierajski らはその理由として、高融点の材料を用いた MoN/SiN 多層膜では反射率が低いため光吸収が増加し、その結果、損傷閾値に大きな差が生じなかったと主張している。多層膜の高耐性化の研究では、損傷過程が複雑であり現象の理解が進んでいないことから、このように結果優先的に進めなければならない側面がある。

本研究ではこのようなことを踏まえ、開発の指針として次の3つを掲げる。

1. 高反射率を持つ多層膜反射鏡であること。これは多層膜全体での EUV 光吸収を抑制するためである。
2. 低吸収材料であること。入射光を多層膜深部まで到達させ、各層における

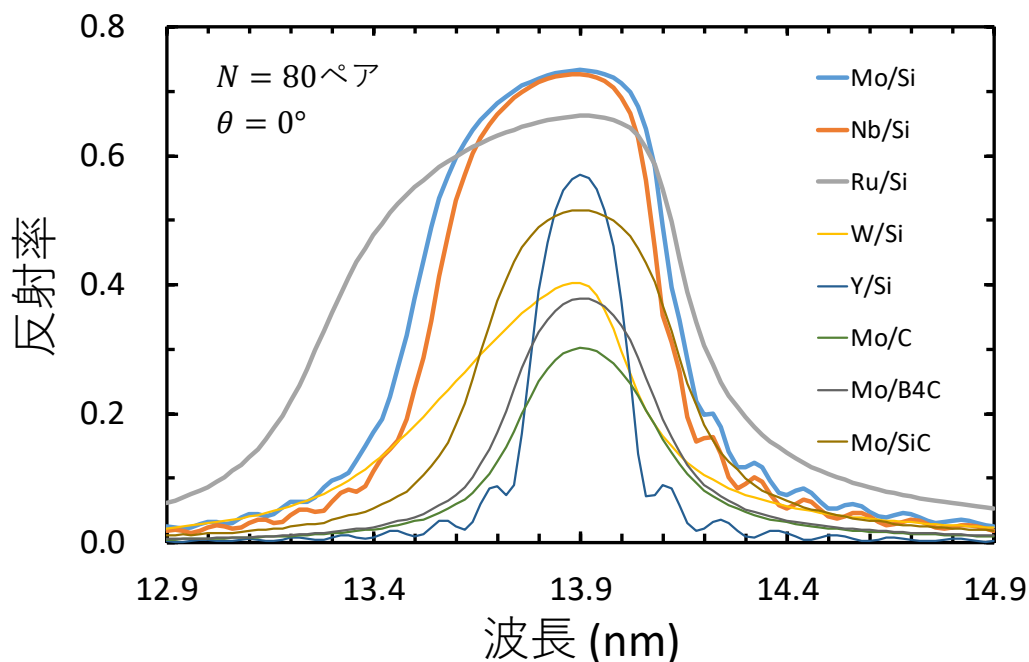


図 3.4 入射角 0° 用多層膜の反射率プロファイルの計算結果。積層ペア数 80 ペア、周期長はピーク波長が 13.9 nm になるように調整している。理想的な界面粗さとしている。Mo に原子番号の近い Ru、Nb を重元素層とし、軽元素に Si を選択すると高い反射率を示す。

表 3.1 Mo/Si 多層膜、Nb/Si 多層膜、Ru/Si 多層膜、MoN/SiN 多層膜の反射率（計算値）、飽和積層ペア数、重元素の消衰係数、消衰係数から算出される重元素層一層あたりの吸収率。飽和積層ペア数および重元素層一層あたりの吸収率で Nb/Si が優位であることがわかる。

	Mo/Si	Nb/Si	Ru/Si	MoN/SiN
反射率 (計算値)	0.74	0.73	0.67	0.47
飽和積層ペア数	40	44	29	34
重元素の消衰係数 ($\times 10^{-2}$)	0.65	0.52	1.72	1.44
重元素層一層 の吸収率	0.018	0.015	0.054	0.036

EUV 光吸収を抑制するためである。

3. 高輝度 EUV 光を照射し、生じた損傷を観察することにより評価する。

1.の指針に従い、いくつかの異なる材料に対して波長 13.9 nm 用多層膜の反射率を計算した。その結果を図 3.4 に示す。波長 13.9 nm を選択した理由は、後述する損傷実験に用いた軟 X 線レーザーの発振波長に合わせた [11]。各多層膜は、入射角 0° 、波長 13.9 nm に Bragg ピークを持つように多層膜周期長を設定した [22]。また積層ペア数は飽和ペア数の約 2 倍となる 80 ペアとし、EUV 光が基板に届かないように設定した。また、重元素比 $d_H/(d_H + d_L)$ は 0.4 とした。図 3.4 に示す結果より、高融点材料として期待された C、B を軽元素層に使うと反射率が半分以下になるため、これまで通り Si を使用することにした。重元素層には Mo に原子番号の近い Nb、Ru が高い反射率を示すことから、これらについて検討することにした。

このようにして選択された Nb/Si 多層膜および Ru/Si 多層膜について、反射率、飽和積層ペア数、消衰係数 [23]、重元素層一層あたりの吸収率を算出し、表 3.1 に示す。多層膜の構造は図 3.4 と同じとした。これらの値を Mo/Si 多層

膜および MoN/SiN 多層膜と比較した。この表で注目すべき点は、Mo/Si 多層膜、Nb/Si 多層膜の飽和積層ペア数は、Ru/Si 多層膜、MoN/SiN 多層膜より 10~15 ペアほど多いことである。これは 70 nm~100 nm 程度の差になる。また、Nb 層の吸収率は Mo 層の吸収率に比べ若干低い。飽和積層ペア数の差も重元素層の吸収から生じている。これらから Nb/Si 多層膜の損傷閾値が Mo/Si 多層膜の損傷閾値より高い可能性がある。

3.2.2 作製と耐久性の評価

前項で選択した Nb/Si 多層膜、Mo/Si 多層膜、Ru/Si 多層膜は、2.5 で示したマグネトロンスパッタリング法で作製した。作製条件は、真空チャンバー内の到達真空度 $<10^{-5}$ Pa、成膜中の真空度 $\sim 10^{-1}$ Pa、Ar 雰囲気である。投入電力も 2.5 と同様に Mo に対して 400 W、Si に対して 800 W とした。Ru は堆積速度が Mo とほぼ同じであるため 400 W としたが、Nb は堆積速度が Mo の約半分である

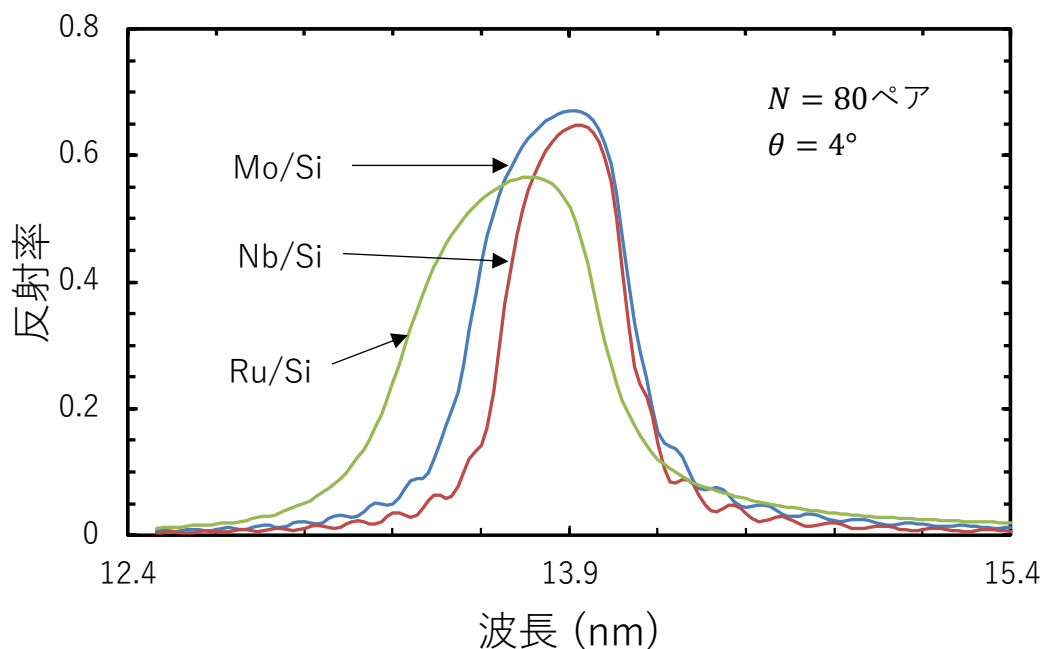


図 3.5 作製した Mo/Si, Nb/Si, Ru/Si 多層膜の反射率プロファイル測定結果。多層膜周期長は Mo/Si 多層膜 7.18 nm、Nb/Si 多層膜 7.16 nm、Ru/Si 多層膜 7.21 nm。各ピーク反射率は Mo/Si 多層膜 67%、Nb/Si 多層膜 64%、Ru/Si 多層膜 52%である。

ため、800 W とした。基板には一般的な 4 インチ Si ウエハを用いた。Si ウエハは入手が容易であり、かつ表面粗さが 0.3 nm (RMS)程度で安定しており、本分野では一般的に利用される材料 (基板) である。作製した多層膜反射鏡は予めその周期長を 2.3.2 で示した XRR 法によって評価し、Mo/Si 多層膜、Nb/Si 多層膜、Ru/Si 多層膜それぞれの周期長が 7.18 nm、7.16 nm、7.21 nm であることを確認した。これらの多層膜の反射率プロファイルは 2.3.3 に示した反射率計を用いて評価した。その結果を図 3.5 に示す。Mo/Si 多層膜が最も反射率が高く $67 \pm 0.1\%$ であるのに対し、Nb/Si 多層膜が $64 \pm 0.1\%$ 、Ru/Si 多層膜が $52 \pm 0.1\%$ であった。Mo/Si 多層膜と Nb/Si 多層膜の反射率は、計算値でその差が 1%程度であったが、実測値では界面粗さの影響で 3%程度の差が生じたと考える [25]。

作製した多層膜に対する光照射実験は、量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所にある軟 X 線レーザー装置 [24]で実施した。本レーザー光源は、発振波長 13.9 nm、パルス幅 7 ps、波長幅 $\Delta\lambda/\lambda < 10^{-4}$ 、発散角 < 1 mrad という特徴を持っている。高強度 EUV 光に対する多層膜反射鏡の耐性評価については放射光では光強度が低いため実施できない [21]。EUV 光に対する光照射耐性の評価には、高次高調波や X 線自由電子レーザーなども用いられているが、本研究では軟 X 線レーザーを採用した。その理由は、Au の照射実験がなされており実績があること [26]や発振波長が 13.9 nm であり 2.2.1 で述べた本論文で研究対象

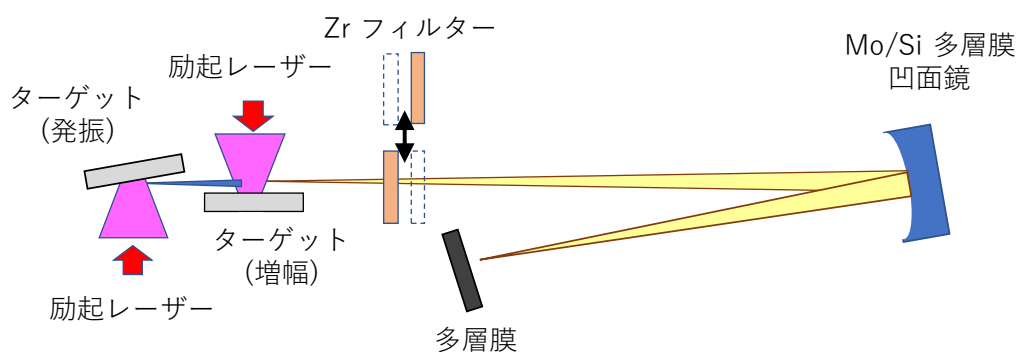


図 3.6 量子科学技術研究開発機構関西光科学研究所に設置されている軟 X 線レーザー装置 [24]を用いた Mo/Si 多層膜損傷実験の模式図。光源から発生した EUV 光を凹球面鏡により試料上へ集光した。集光径は $\sim \phi 30 \mu\text{m}$ である。

としている波長域に合致していることである。一方で、EUV 光照射の繰返しは 10 Hz であり、高繰返しや熱蓄積の議論には適さない。

損傷閾値測定の実験配置を図 3.6 に示す。光源から発生した EUV 光を曲率半径 1000 mm の球面鏡によって試料面に集光した。試料面上での EUV 光のスポットサイズは $\phi 30 \mu\text{m}$ 程度であり、その強度は Zr フィルタを使って調整した。照射する EUV 光の強度は事前に評価した結果を利用している [11]。その 1 パルスの EUV 光の強度は、厚さ $0.2 \mu\text{m}$ の Zr フィルタを用いた場合、 $20\sim 30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ と測定されている。一方、使用する Zr フィルタの厚みが $0 \mu\text{m}$ (フィルタなし)、 $0.1 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \mu\text{m}$ 、 $0.4 \mu\text{m}$ であり、それぞれの透過率は 1、0.69、0.48、0.33、0.16 (計算値) である。従って、それらの Zr フィルタの厚みに対応する照射強度はそれぞれ、 $42\sim 63 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、 $29\sim 43 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、 $20\sim 30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、 $14\sim 21 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、 $7\sim 10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ と見積もられる。強度に 50% 程度のばらつきが存在するのは、レーザー媒質であるプラズマの密度分布に揺らぎがあるためである。またその揺らぎは集光位置のばらつきも生じさせる。

発生した損傷を走査型電子顕微鏡で評価した。Mo/Si 多層膜、Nb/Si 多層膜、Ru/Si 多層膜の損傷の評価結果をそれぞれ、図 3.7、3.8、3.9 に示す。図中、上段の数字は同一位置に対するショット数を示している。左段の数値は使用した Zr フィルタの厚みである。各画像の大きさは $50 \mu\text{m}$ 角である。損傷が確認できなかった写真を桃色太線で囲んだ。なお、図には示していないが Zr フィルタの厚みを $0.3 \mu\text{m}$ とした場合にはすべての多層膜で損傷を確認できなかった。これらの結果は、明らかに Nb/Si 多層膜の照射耐性が Mo/Si 多層膜や Ru/Si 多層膜の照射耐性より高いことを示している。また、Nb/Si 多層膜は Zr フィルタの厚さが $0.2 \mu\text{m}$ までは損傷しておらず、Zr フィルタの厚さが $0.1 \mu\text{m}$ では損傷している。一方、Mo/Si 多層膜は Zr フィルタの厚さが $0.2 \mu\text{m}$ で損傷していることから、フィルタの透過率をもとに Nb/Si 多層膜の損傷閾値は Mo/Si 多層膜のそれより 1.5 倍以上高いと見積もられた。

なお、本結果から Mo/Si 多層膜の損傷閾値は $20\sim 30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ と見積もられた。これは Zr フィルタの膜厚が $0.3 \mu\text{m}$ の場合には損傷を確認できなかったが、

0.2 μm の場合には損傷を確認できたことによる。一方、Khorsand らの報告している Mo/Si 多層膜の損傷閾値は 45 mJ/cm^2 であった。彼らは照射強度と損傷痕の大きさの関係から損傷閾値を求めている [10]。損傷閾値の差異は、この損傷閾値の決め方に起因している。

本研究の結果は、これまで波長 13 nm 帯の多層膜反射鏡として Mo/Si および Mo/Si を基礎とした材料系が標準として考えられている中で新たな知見を与えるものである。Nb/Si 多層膜反射鏡の反射率は現時点では 64% と Mo/Si の反射率にやや劣るものの、特に高い損傷閾値が求められる XFEL への応用などにおいて、Nb/Si 多層膜が高損傷閾値を持つ反射鏡として選択し得ることは、今後の光源のさらなる高強度化に対して重要な意味を持つ。

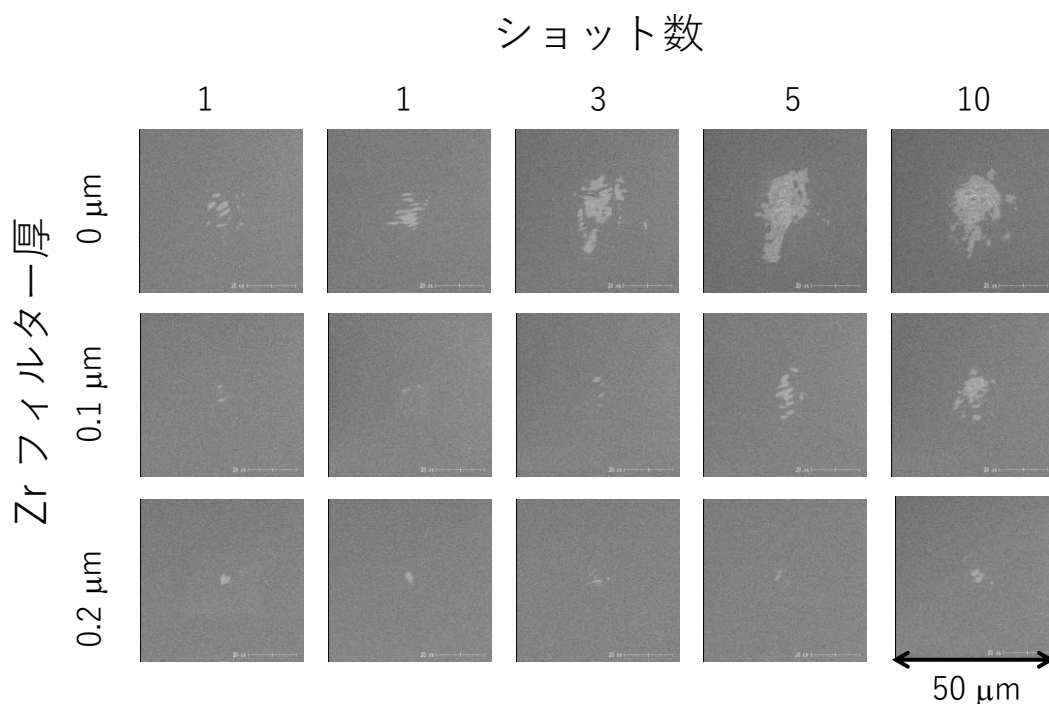


図 3.7 軟 X 線レーザーを Mo/Si 多層膜に照射して生じた損傷を走査型電子顕微鏡で観察した結果。Zr フィルターの膜厚が 0.2 μm 以下のとき、照射による損傷が確認された。Zr フィルターの膜厚が 0.3 μm 以上では損傷を確認できなかった。

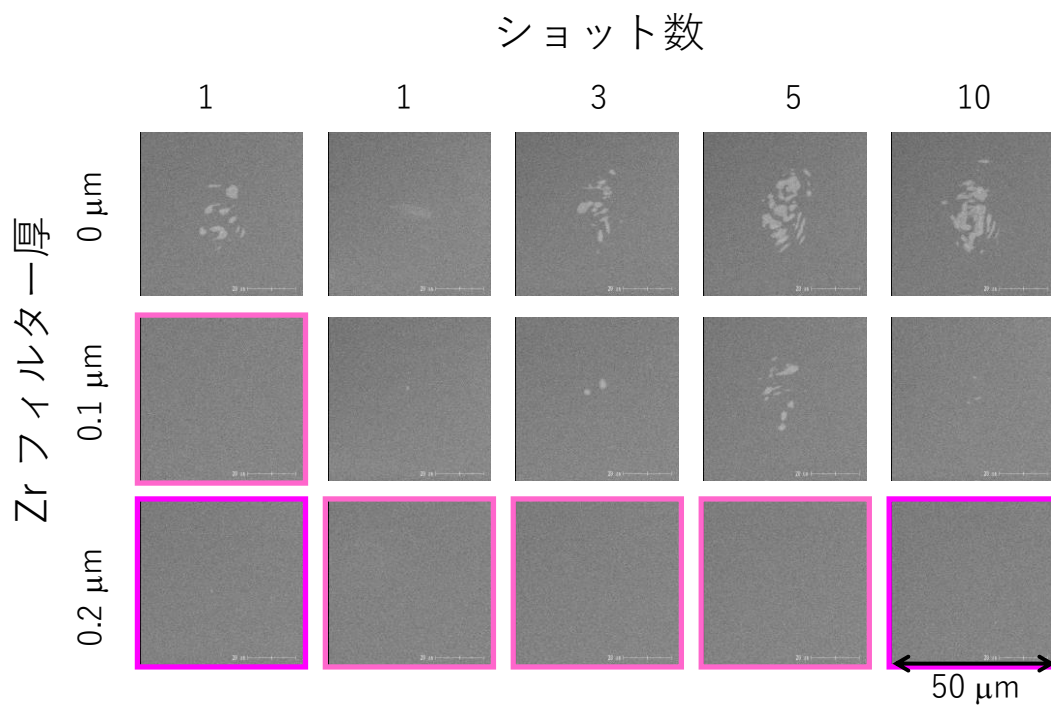


図 3.8 軟 X 線レーザーを Nb/Si 多層膜に照射して生じた損傷を走査型電子顕微鏡で観察した結果。Zr フィルタの膜厚が 0.1 μm 以下のとき、照射による損傷が確認された。Zr フィルタの膜厚が 0.2 μm 以上では損傷を確認できなかった。

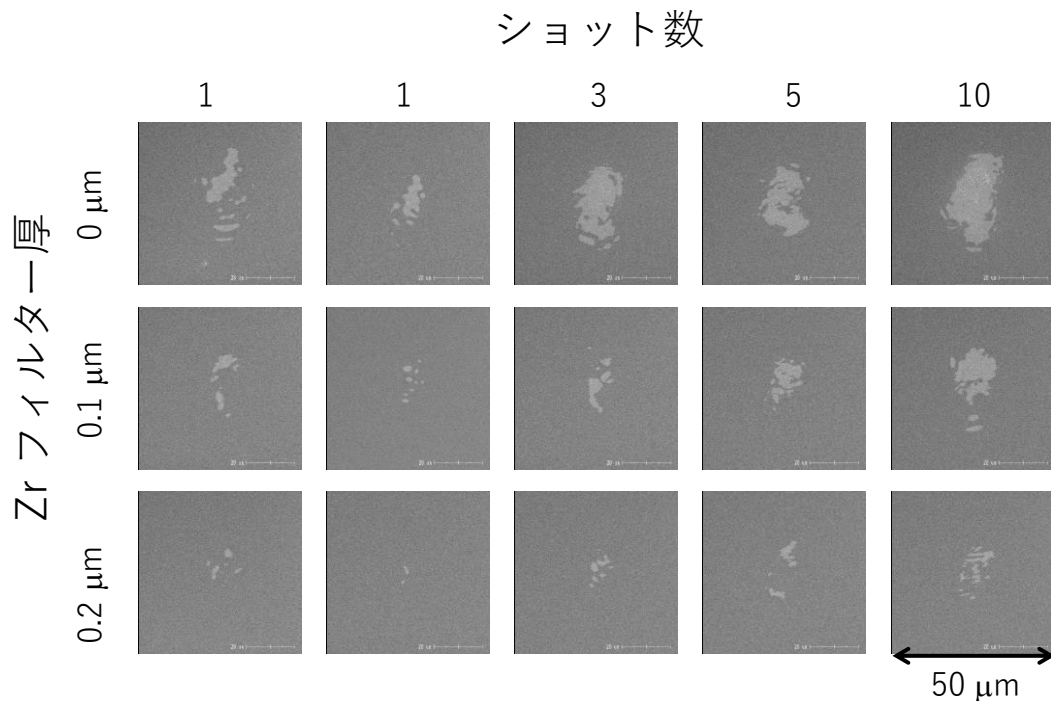


図 3.9 軟 X 線レーザーを Ru/Si 多層膜に照射して生じた損傷を走査型電子顕微鏡で観察した結果。Zr フィルタの膜厚が 0.2 μm 以下のとき、照射による損傷が確認された。Zr フィルタの膜厚が 0.3 μm 以上では損傷を確認できなかった。

3.3 長寿命多層膜反射鏡

3.3.1 開発指針

長寿命多層膜の考え方はシンプルで、多層膜の積層数を増やせば荷電粒子の飛来によるスパッタリング現象によって多層膜上層が削れても下層が露出するのでその分だけ多層膜反射鏡としての寿命は長くなる、というものである。波長 13.5 nm 用 Mo/Si 多層膜の飽和積層ペア数は入射角 0°用で 40 ペアであり、それ以上の積層数であっても反射率は増加しないことは 2.2.2 で述べた。長寿命化に積層ペア数が寄与する理由を図 3.10 に示す。飽和積層ペア数までしか積層されていない Mo/Si 多層膜が、仮に半年の期間においてゆっくりと荷電粒子によって削られるとすると、その反射率は残存するペア数に応じて緩やかに減少する。長寿命多層膜反射鏡は、飽和積層ペア数を超えて成膜し、表面側が削られて

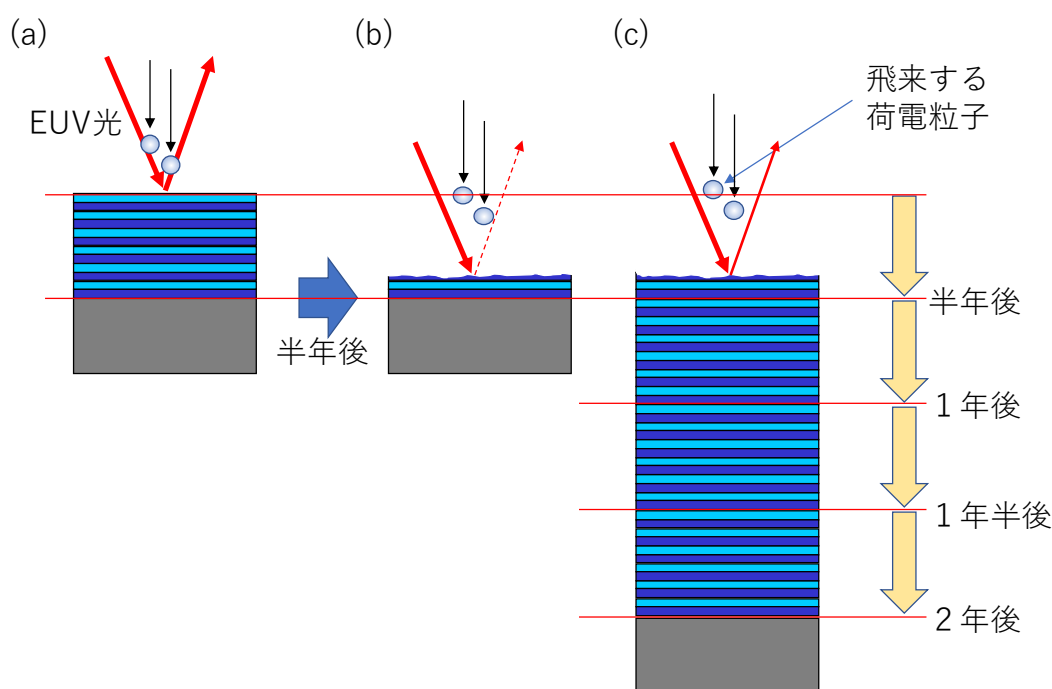


図 3.10 長寿命多層膜反射鏡の模式図。(a)の多層膜損傷のない状態では反射率が高いが、(b)に示す飛来する荷電粒子によって多層膜が損傷した後は反射率が得られない。(c)の長寿命多層膜は上層部が喪失後、下層部が反射層として作用するため、反射率を得ることが出来る。損傷が生じる反射鏡面上の面積は、荷電粒子がどの程度広がって飛来するかによって変化する。

もその下層が反射層として作用する。飽和積層ペア数の 2 倍にしておけば、少なくとも最初の上層半分を削れる間は表面の粗さによる反射率低下のみを考えればよい。例えば、飽和ペア数が半年で削られる環境下において、飽和ペア数を 6 倍積層すれば 3 年の寿命を持つことになる。これが長寿命多層膜の考え方である。

しかしながら、積層数を増やすことで多層膜形成上 2 つの問題が生じる。薄膜をコーティングした場合、薄膜自身の応力により膜剥がれや基板のゆがみが生じる [27]。もう一つは多層膜の界面粗さの問題である。多層膜形成において積層数の増加に伴い最表面の界面粗さが大きくなり、反射率が低下するということはよく知られている [28]。これは凹凸のある表面上に堆積された薄膜表面に生じる凹凸は、もとの凹凸の大きさよりも大きくなるためである。したがって、長寿命多層膜反射鏡の実現には、膜応力を抑えながら界面粗さを大きくせずに堆積させる多層膜形成技術の開発が必要となる。そこで、低応力かつ界面粗さの小さな Mo/Si 多層膜の形成手法を開発し、その性能評価を行った。

3.3.2 作製条件の最適化と評価

Mo/Si 多層膜の応力を低減させるために、成膜条件の 2 つのパラメータを最適化した。一つは多層膜の堆積速度であり、もう一つは Mo と Si の膜厚比である。Mo 膜と Si 膜はそれぞれ引っ張りと圧縮の異なる方向の応力を発生する。また、堆積速度の大小によってその絶対値の制御が可能である。図 3.11 に最適化の条件を示す。図中横軸は重元素比 $d_H/(d_H + d_L)$ を示し、その値が 0 のとき Si のみ、1 のとき Mo のみである。縦軸が応力で正值が引っ張り、負値が圧縮である。Mo と Si の単位膜厚あたりの応力が 50 MPa 以下になるような条件を見出し(図中青色の丸および矢印)、さらに重元素比を 0.5 (Mo と Si の膜厚比を 1:1) に近づけることで、多層膜全体で発生する応力(図中桃色の丸)が 0 となるように最適化した。なお応力測定は以下の手順で実施した。38 mm × 6 mm × 0.55 mm 厚の薄板ガラス基板 (Schott 社製 D263 [29]) に多層膜を形成し、そ

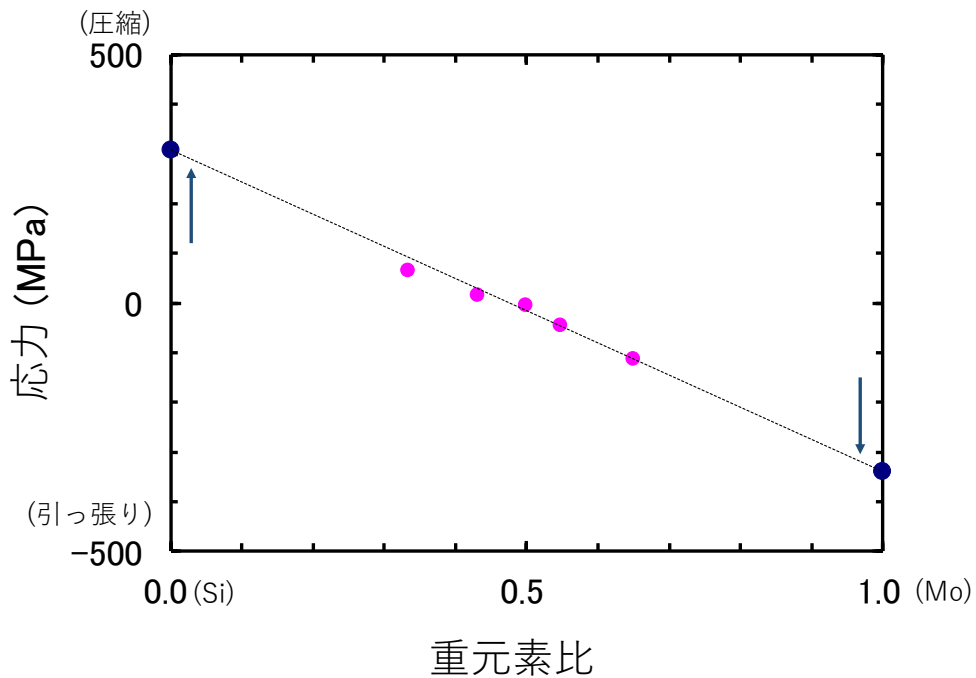


図 3.11 Mo/Si 多層膜の応力の最適化。図中青丸がそれぞれ Mo, Si 単層膜の応力 (測定値)。成膜条件の最適化(青色の矢印)によって、応力が逆方向で絶対値の差が 50 MPa 以下となるように調整した (青色の丸)。その上で多層膜を作製し、応力を測定した(桃色の丸)。応力がほぼ 0 MPa となるように Mo の膜厚と Si の膜厚の比を 1:1 にする。

のガラス基板の成膜前後での基板形状の変化を触針式段差計にて測定し、次式 [30]から膜応力 σ (MPa)を算出した。

$$\sigma = \frac{\varepsilon_s t_s^2 K}{3(1-\nu)l^2 t} \quad (3.1)$$

ここで、 ε_s は基板のヤング率(=72.9 GPa)、 t_s は基板の厚み(= 0.55 mm)、 K : 変化量(mm)、 ν は基板のポアソン比(=0.21)、 l は基板の長さ(=38 mm)、 t は基板の厚み(=0.55 mm)である。図 3.11 からわかるように、Mo と Si の膜厚比を 1:1、つまり横軸の重元素比が 0.5 のとき応力がほぼ 0 になるように調整した。

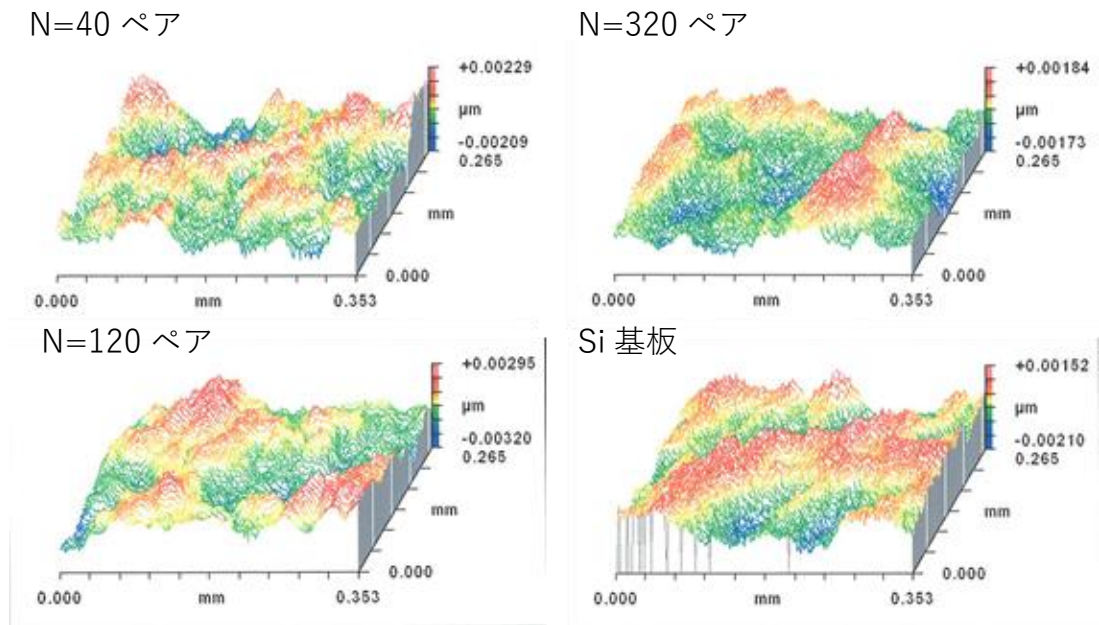


図 3.12 コヒーレンス走査干渉法を用いた Si 基板表面および積層数 40、120、320 ペアの Mo/Si 多層膜表面の形態評価の結果。測定領域は 0.353 mm×0.265 mm である。粗さ（RMS 値）は 40 ペアで 0.60 nm、120 ペアで 0.98 nm、320 ペアで 0.54 nm、Si 基板で 0.56 nm であった。これらのサンプル間に有意な差はなく、表面形態の顕著な変化（粗さの増加）は確認できなかった。

最適化した低応力条件において、多層膜のピークが入射角 45°、波長 13.5 nm となる多層膜の周期長が約 10 nm で、積層ペア数のみを 40、80、120、160、320 ペアと変化させた Mo/Si 多層膜を Si 基板上に形成した。これらの多層膜は 2.5 で示したマグネトロンスパッタリング法で作製した。作製条件は、真空チャンバー内の到達真空度 $<10^{-5}$ Pa、成膜中の真空度 $\sim 10^{-1}$ Pa、希ガス雰囲気である。投入電力は Mo に対して 250 W、Si に対して 500 W である。基板は 3.2 と同様に Si ウエハを使用した。入射角 45°用多層膜としたのは、入射角 0°用多層膜に次いで光源近傍で使われる入射角であること、および、入射角 0°用多層膜よりも多層膜周期長が $\sqrt{2}$ 倍厚くなることから作製条件がより過酷であるからである。320 ペアの Mo/Si 多層膜の総膜厚は約 3.2 μm となる。実際に作製した多層膜に

において剥離現象が見られなかったこと、また、テープによる密着性試験 [31] から多層膜の応力制御に問題がないことを確認した。テープ試験は膜の密着性を簡易に確認する標準的に利用される手法でスコッチテープを直接反射面に貼り付け、その後、剥がすことによって密着性を確認する手法である。

まず、コヒーレンス走査干渉法 [32] (NewView8000 [33]) による多層膜表面の形態を評価した。図 3.12 は、(a)40 ペア、(b)120 ペア、(c)320 ペアの多層膜の評価結果、および(d)未成膜基板の評価結果の一例である。測定条件は対物レンズの倍率が 10 倍、測定領域が $0.353 \text{ mm} \times 0.265 \text{ mm}$ 、ピクセルサイズが $1.10 \mu\text{m} \times 1.10 \mu\text{m}$ であり、各サンプルの面内 5 点で評価した。粗さ (RMS 値) はそれぞれ (a) 0.60 nm、(b) 0.98 nm、(c) 0.54 nm、(d) 0.56 nm であり、これらのサンプル間に有意な違いはなく、表面形態の顕著な粗さの増加は確認できなかった。

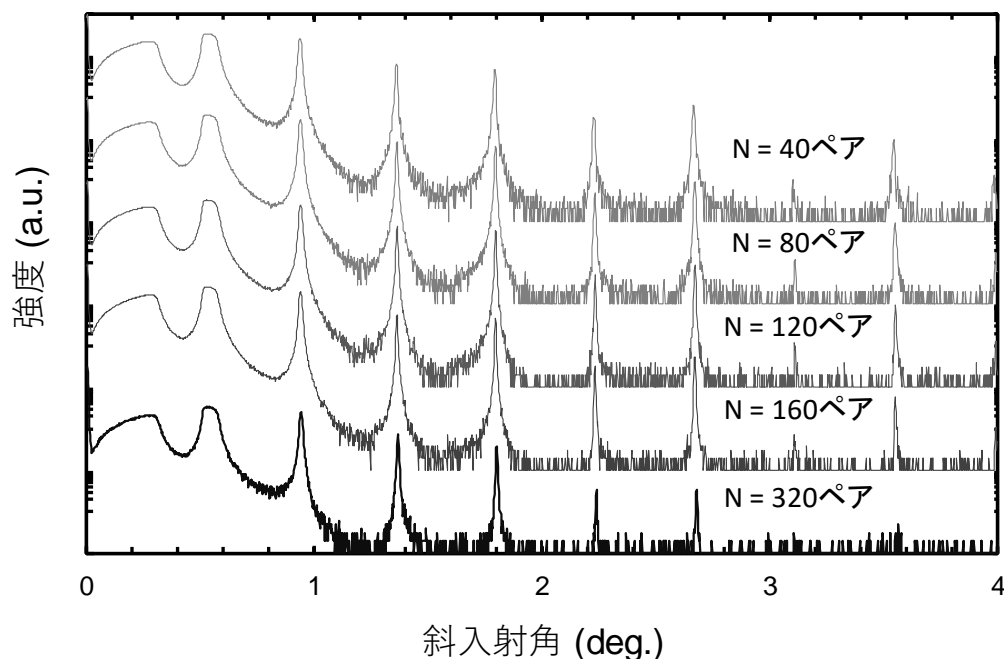


図 3.13 XRR 法を用いた積層数の異なる Mo/Si 多層膜の反射率プロファイルの測定結果。高次の Bragg ピークまで乱れがないことから、すべての多層膜において周期長の乱れや揺らぎが生じていないことがわかる。

次に 2.3.2 に示した XRR 法による多層膜構造の評価を行った。図 3.13 に 40 ペア、80 ペア、120 ペア、160 ペア、320 ペアのそれぞれの Mo/Si 多層膜の反射率プロファイルを示す。測定結果、高次の Bragg ピークまでピークの乱れないことから 320 ペアまでのすべての多層膜において周期長の乱れや揺らぎが生じていないことが分かる。これは 320 ペアまでの多層膜成膜において成膜速度に変化なく一定の速度で成膜が行われたことを示している。一方で、320 ペアの多層膜の反射プロファイルでのみ 7 次および 8 次の Bragg ピークは検出できていない。これは高次の Bragg ピークほど界面粗さの影響を受けることに由来しており、積層ペア数の増加によって界面粗さが徐々に成長していることを示している。

最後に EUV 反射率測定を図 3.14 に示す。40 ペアの結果と 320 ペアの結果である。どちらも 63%程度の反射率を持っており、積層数を増やしても反射率に大きな違いがないことを示すことができた。一方で 320 ペアの反射率プロファ

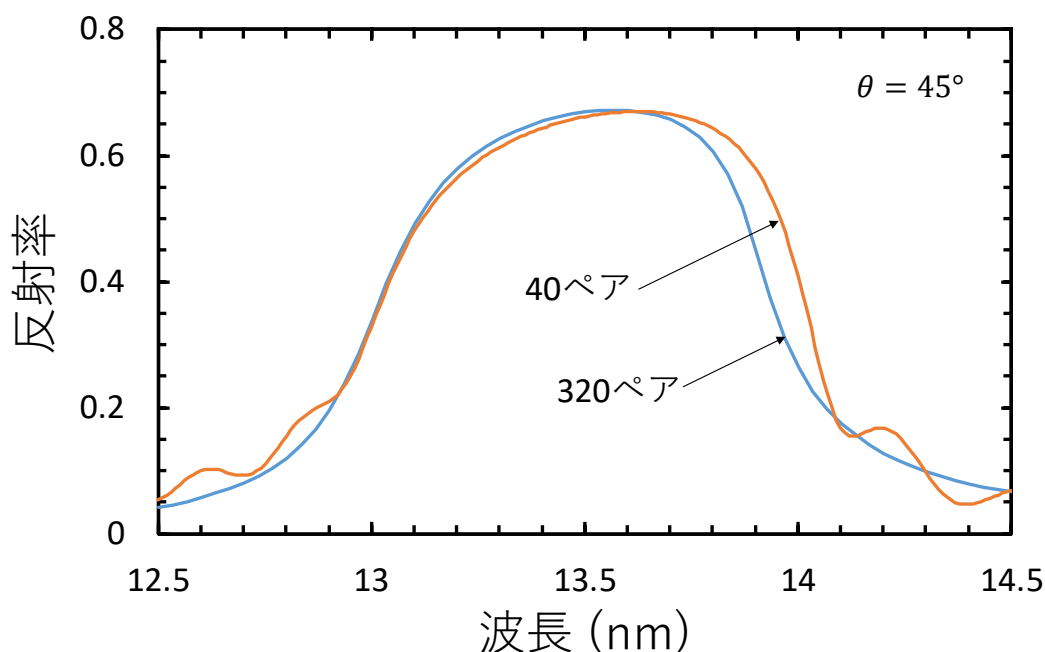


図 3.14 積層数 40 ペアと 320 ペアの多層膜の EUV 反射率プロファイルの評価結果。反射率に大きな差がないことが確認できる。

イルが 40 ペアの反射率プロファイルよりも帯域幅がわずかに狭くなっている理由は粗さによるものと考えられる。上記の XRR 法による測定結果から粗さが若干大きくなっていることが示唆された。この影響により帯域幅がわずかに狭くなっていると考えられる。この結果により、XRR 測定で見られた積層ペア数の増加による界面粗さの増加は EUV 反射率に有意な差を与えるほどのものではなく、320 ペアを超える積層数を持つ長寿命多層膜反射鏡が、飽和積層ペア数の多層膜反射鏡と同等に利用可能なことを示している。

ここで開発した長寿命多層膜反射鏡は、従来の標準的な多層膜反射鏡に比べて 8 倍の総膜厚を持っており、これにより荷電粒子飛来による多層膜の膜厚減少に対しても寿命を 8 倍とすることができる。これは EUV 多層膜反射鏡の産業利用において大きなブレイクスルーとなり得る結果である。

3.4 まとめ

本章をまとめる。

第 1 節において、EUV 多層膜反射鏡の耐久性に関する開発の現状と現在問題となっている 2 つの現象について述べた。その一つは、輝度の高い EUV 光が入射した際に生じる多層膜の損傷である。先行研究では MoN/SiN 多層膜が提案されたが、その損傷閾値は一般的に利用されている Mo/Si 多層膜とほとんど変わらなかった。そこで本研究では、Mo/Si 多層膜の損傷閾値を上回る多層膜の材料系の探索を行うこととした。もう一つは荷電粒子の飛来によるスパッタリング現象で多層膜が損失することである。これまでの先行研究は飛来する荷電粒子の低減の観点での研究のみであり、多層膜の長寿命化についての研究はなかった。この 2 つの異なる現象に対して、それぞれに適切な多層膜構造を提案する研究を行った。

第 2 節では高強度光照射に対する耐久性多層膜として先行例を整理し、その問題点が多層膜の反射率と重元素の吸収にあることに着目した。指針に基づき材料を選定した結果、Nb/Si 多層膜を候補とした。作製した Nb/Si 多層膜の反射率は 64%であり、Mo/Si 多層膜より 3%低かったが、軟 X 線レーザー照射の

結果、Nb/Si 多層膜は Mo/Si 多層膜の 1.5 倍の損傷閾値を持っていると結論づけた。この結果はこれまで Mo/Si あるいは Mo/Si を基礎とした構成が波長 13.5 nm 近辺での標準として用いられる中で、特に XFEL など高強度化が進む光源用の多層膜反射鏡に新たな選択肢を提供した。

第 3 節では長寿命多層膜反射鏡の開発について述べた。長寿命多層膜反射鏡の考え方はシンプルで、多層膜の積層数を増やせば荷電粒子の飛来によるスパッタリング現象によって多層膜上層が削れても下層が露出するのでその分だけ多層膜反射鏡としての寿命は長くなるというものである。低応力かつ界面粗さを抑えた成膜技術の高度化の結果、320 積層数の多層膜形成を実現し、EUV 光での Bragg ピークの反射率が従来の飽和ペア数 40 ペアと同等であることを確認した。ここで開発した長寿命多層膜は標準的な Mo/Si 多層膜反射鏡の 8 倍の総膜厚を持つことから、8 倍の寿命を持たせることができたと言える。

本研究で開発した高耐性多層膜反射鏡や長寿命多層膜反射鏡を利用することで、例えばこれまで不可能であった位置に反射鏡を設置して集光力を上げるなど、EUV 光学系を構築する上での自由度が飛躍的に拡大する。産業界で用いられているレーザープラズマ光源では、荷電粒子の飛来を抑制するために冷却基板、薄膜フィルタ、磁場、ガスカートテンなどが利用されているが、これらの手法に加えて、長寿命多層膜を用いることで寿命の延伸に大きく貢献し、さらなる光源の有効活用に寄与するものと考えている。

参考文献

- [1] E. Spiller, “Low-loss reflection coatings using absorbing materials,” *Appl. Phys. Lett.* **20**, 365 (1972).
- [2] I. Lovas, W. Santy, E. Spiller, R. Tibbetts, J. Wilczynski, “Design And Assembly Of A High Resolution Schwarzschild Microscope For Soft X Rays,” *Proc. SPIE* **0316**, High Resolution Soft X-Ray Optics, pg 90 (24 March 1982).
- [3] J. P. Henry, E. Spiller, M. Weisskopf, “Imaging Performance Of A Normal Incidence X-Ray Telescope Measured At 0.18 keV,” *Proc. SPIE* **0316**, High Resolution Soft X-Ray Optics, 166 (1982).
- [4] E. Ziegler, Y. Lepêtre, S. Joksich, V. Saile, S. Mourikis, P. J. Viccaro, G. Rolland and F. Laugier, “Performance of multilayers in intense synchrotron x - ray beams,” *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3356 (1996).
- [5] M. Yanagihara, K. Mayama, Y. Goto, I. Kusunoki, S. Asaoka, and H. Maezawa, “Stability of sputtered Mo/BN, W/BN, Mo/B₄C, and W/B₄C soft X-ray multilayers under exposure to multipole-wiggler radiation,” *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A* **334**, 638 (1993).
- [6] V. V. Kondratenko, Yu. P. Pershin, O. V. Poltseva, A. I. Fedorenko, E. N. Zubarev, S. A. Yulin, I. V. Kozhevnikov, S. I. Sagitov, V. A. Chirkov, V. E. Levashov, and A. V. Vinogradov, “Thermal stability of soft x-ray Mo–Si and MoSi₂-Si multilayer mirrors,” *App. Opt.* **32**, 1881 (1993).
- [7] H. Takenaka, T. Kawamura, and Y. Ishii, “Heat resistance of Mo/Si, MoSi₂/Si, and Mo₅Si₃/Si multilayer soft x-ray mirrors,” *J. Appl. Phys.* **78**, 5227 (1995).
- [8] H. Takenaka, T. Kawamura, and T. Haga, “Heat-resistance of Mo/Si multilayer EUV mirrors with interleaved carbon barrier-layers,” *OSA Proc. Extreme Ultraviolet Lithogr., Proc. Top. Meet.* **4**, 169 (1996).
- [9] 石川哲也, “2. 放射光照射装置 (線源) の進歩 自由電子レーザー・放射光,” *放射線化学* **100**, 56 (2015).
- [10] A. R. Khorsand, R. Sobierajski, E. Louis, S. Bruijn, E.D. van Hattum, R. W. E. van de Kruijs, M. Jurek, D. Klinger, J. B. Pelka, L. Juha, T. Burian, J. Chalupsky, J. Cihelka, V. Hajkova, L. Vysin, U. Jastrow, N. Stojanovic, S. Toleikis, H. Wabnitz, K. Tiedtke, K. Sokolowski-Tinten, U. Shymanovich, J. Krzywinski, S. Hau-Riege, R. London, A. Gleeson, E. M. Gullikson, and F. Bijkerk, “Single shot damage mechanism of Mo/Si multilayer optics under intense pulsed XUV-exposure,” *Opt. Express* **18**, 700 (2010).
- [11] M. Ishino, T. H. Dinh, Y. Hosaka, N. Hasegawa, K. Yoshimura, H. Yamamoto, T. Hatano, T. Higashiguchi, K. Sakaue, S. Ichimaru, M.

- Hatayama, A. Sasaki, M. Washio, M. Nishikino, and Y. Maekawa, “Soft x-ray laser beamline for surface processing and damage studies,” *Appl. Opt.* **59**, 3692 (2020).
- [12] R. Sobierajski, S. Bruijn, A. R. Khorsand, E. Louis, R. W. E. van de Kruijs, T. Burian, J. Chalupsky, J. Cihelka, A. Gleeson, J. Grzonka, E.M. Gullikson, V. Hajkova, S. Hau-Riege, L. Juha, M. Jurek, D. Klinger, J. Krzywinski, R. London, J. B. Pelka, T. Płociński, M. Rasiński, K. Tiedtke, S. Toleikis, L. Vysin, H. Wabnitz, and F. Bijkerk, “Damage mechanisms of MoN/SiN multilayer optics for next-generation pulsed XUV light sources,” *Opt. Express* **19**, 193 (2011).
- [13] V. Bakshi, *EUV Sources for Lithography* (SPIE Press Book, 2006), Chap. 37.
- [14] N. Felix, D. Attwood, “EUV Lithography Perspective: from the beginning to HVM (Conference Presentation),” *Proc. SPIE* **11323**, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography XI, 113232O (2020).
- [15] X. Bozec, L. Moine, R. Wevers, S. Djidel, R. Mercier Ythier, R. Geyl, V. Patoz, “Cooled EUV collector optics for LPP and DPP sources,” *Proc. SPIE* **7969**, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography II, 79690A (2011).
- [16] F. R. Powell, P. W. Vedder, J. F. Lindblom, and S. F. Powell, “Thin film filter performance for extreme ultraviolet and x-ray applications,” *Opt. Eng.* **29**, 614 (1990).
- [17] S. Fujioka, H. Nishimura, Y. Izawa, K. Nishihara, T. Aota, N. Ueda, T. Ando, M. Murakami, Y. G. Kang, T. Norimatsu, K. Nagai, Q. Gu, Y. Yasuda, N. Miyanaga, K. Mima, Y. Shimada, K. Hashimoto, M. Yamaura, A. Sunahara, H. Furukawa, S. Uchida, and S. Nanba, “Development of Minimum Mass EUV Light Source Plasma for the Next Generation Lithography,” *J. Plasma Fusion Res.* **82**, 609 (2006).
- [18] F. Poweland and T. A. Johnson, “Filter windows for EUV lithography,” *Proc. SPIE* **4343**, Emerging Lithographic Technologies V, 585 (2001).
- [19] Y. Ueno, G. Soumagne, A. Sumitani, A. Endo, T. Higashiguchi, and N. Yugami, “Reduction of debris of a CO₂ laser-produced Sn plasma extreme ultraviolet source using a magnetic field,” *Appl. Phys. Lett.* **92**, 211503 (2008).
- [20] I. Song, R. S. Mohanty, M. Watanabe, T. Kawamura, A. Okino, K. Horikawa, and E. Hotta, “Development of gas jet type Z-pinch EUV light source for lithography,” *J. Plasma Fusion Res.* **81**, 647 (2005).
- [21] Y. Tao, M. S. Tillack, S. S. Harilal, K. L. Sequoia, and F. Najmabadi, “Investigation of the interaction of a laser pulse with a preformed Gaussian Sn plume for an extreme ultraviolet lithography source,” *J. Appl. Phys.* **101**, 023305 (2007).
- [22] D. L. Windt, “IMD—Software for modeling the optical properties of

- multilayer films,” *Comput. Phys.* **12**, 360 (1998).
- [23] Center of X-ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratory, https://henke.lbl.gov/optical_constants/getdb2.html.
- [24] M. Nishikino, N. Hasegawa, T. Kawachi, H. Yamatani, K. Sukegawa, and K. Nagashima, “Characterization of a high-brilliance soft x-ray laser at 13.9 nm by use of an oscillator-amplifier configuration,” *Appl. Opt.* **47**, 1129 (2008).
- [25] W. H. Wang, H. Y. Bai, M. Zhang, J. H. Zhao, X. Y. Zhang, and W. K. Wang, “Interdiffusion in nanometer-scale multilayers investigated by in situ low-angle x-ray diffraction,” *Phys. Rev. B* **59**, 10811 (1999).
- [26] M. Ishino, A. Y. Faenov, M. Tanaka, S. Tamotsu, N. Hasegawa, M. Nishikino, T. A. Pikuz, T. Kaihori, and T. Kawachi, “Observations of surface modifications induced by the multiple pulse irradiation using a soft picosecond x-ray laser beam,” *Appl. Phys. A* **110**, 179 (2013).
- [27] E. Zoethout, G. Sipos, R. W. E. V. D. Kruijs, A. E. Yakshin, E. Louis, S. Muellender, and F. Bijkerk, “Stress mitigation in Mo/Si multilayers for EUV lithography”, *Proc. SPIE* **5037**, Emerging Lithographic Technologies VII, 872 (2003).
- [28] D. L. Windt, S. Donguy, C. J. Hailey, J. Koglin, V. Honkimaki, E. Ziegler, F. E. Christensen, C. M. H. Chen, F. A. Harrison, and W. W. Craig, “W/SiC X-ray multilayers optimized for use above 100 keV,” *App. Opt.* **42**, 2415 (2003).
- [29] SCHOTT AG, https://www.schott.com/advanced_optics/japanese/products/optical-materials/thin-glass/thin-glass-d-263-t-eco/index.html.
- [30] 金原榮, 藤原英夫, 「薄膜 (応用物理学選書)」 (裳華房, 1979) 第 3 章 3 節 2 項.
- [31] J. Strong, “On the cleaning of surfaces,” *Rev. Sci. Instrum.* **6**, 97 (1935).
- [32] P. de Groot, “Principles of interference microscopy for the measurement of surface topography,” *Adv. Opt. Photonics* **7**, 1 (2015).
- [33] Zygo Corporation, <https://zygo.jp/?/met/profilers/newview8000/>

第4章 高次高調波用軟X線ビームセパレータの開発

4.1 はじめに

第4章では反射型光学素子の応用のひとつである高次高調波用ビームセパレータの開発について論ずる。1.1 で述べた通り高次高調波 (High-order Harmonic Generation : HHG)光源では、基本波となる赤外 (Infrared : IR) 光と高次高調波が共軸で発生する。このため、必要となる短波長の光を基本波や低次の紫外光から分離するビームセパレータが開発されてきた(図 4.1) 。ビームセパレータは、光学デバイスへの損傷を減らすために非常に重要な分光素子である。これまで3種類の反射型ビームセパレータが開発されている。

一つ目は Falcone and Boker [1]によるもので、高出力の可視および紫外光レーザービームから短波長の光を分離することに成功した。彼らは基板に市販の誘電体多層膜を使用し、波長 93.3 nm において反射率 44%を達成した。

二つ目は、Takahashi ら [2]により開発された Si および SiC のビームセパレータである。これは、IR 光を Brewster 角で減衰すると同時に、短波長の HHG 光を高い反射率で反射する素子である。Si ビームセパレータの反射率は波長域 25 nm~36 nm において約 40%~60%であった。

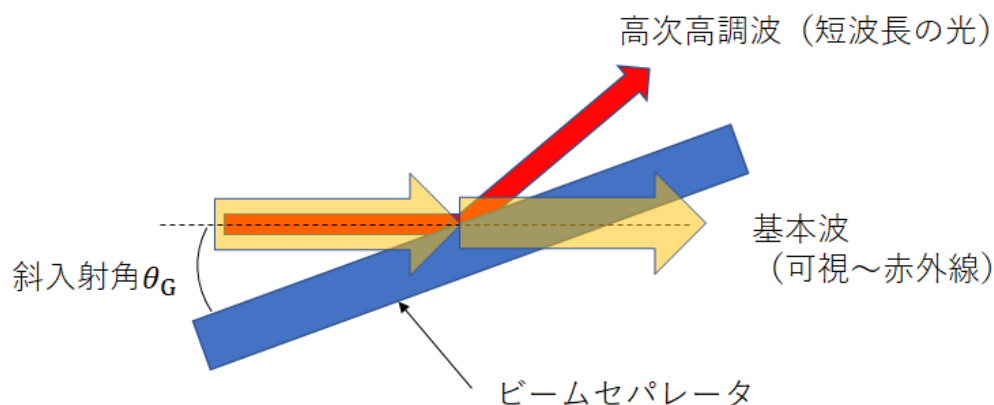


図 4.1 高次高調波用ビームセパレータの模式図。基本波 (赤外線) と高次高調波 (短波長の光) が共軸でビームセパレータに入射した時、短波長の光のみを反射させる光学素子。

三つ目は、Nagata ら [3]による Si 基板の上に厚さ 10 nm の窒化ニオブ (NbN) 薄膜がコーティングされたビームセパレータである。これは、波長 13 nm において反射率 70%、波長 800 nm の反射率が 1%であり、消光比 (基本波の反射率/高次高調波の反射率) は 0.014 であった。以上三種類のビームセパレータは波長 13 nm 以上の領域において有用な光学素子である。

近年、HHG 光の波長は 10 nm 以下の軟 X 線へと短波長化が進んでおり、これまでに述べたビームセパレータでは十分な反射特性を得ることが難しくなった。そこで、波長 10 nm 以下の軟 X 線を十分に高い反射率で基本波から分離することができる軟 X 線用ビームセパレータの開発が急務である。本章では波長 10 nm 以下の波長域での高い反射率と波長 800 nm の基本波に対する高い減衰率を持つ軟 X 線用ビームセパレータの開発について述べる。本章の構成は以下の通りである。4.2 でビームセパレータの設計を行う。4.2.1 でビームセパレータの基本となる軟 X 線の反射と IR 光の消光の関係について整理し、軟 X 線ビームセパレータを設計する上での課題を明らかにする。そして、それらを踏まえて軟 X 線ビームセパレータの設計法を確立する。4.2.2 で設計指針に基づき軟 X 線を効率よく反射し、波長 800 nm の光の反射率を抑制した軟 X 線用ビームセパレータを設計する。4.3 では、ビームセパレータの作製と評価を行い、設計指針の妥当性と開発された軟 X 線用ビームセパレータの有効性について論じ、4.4 にてまとめる。

4.2 設計

4.2.1 原理

軟 X 線を高効率に反射させるためには全反射現象を利用することが望ましい。しかしながら軟 X 線をビームセパレータに斜入射させる必要があり、その結果基本波の反射率も高くなってしまう。そこで、基本波に対して Brewster 角 [4] となる斜入射角を用いることで基本波の消光を実現してきた。Nagata ら [3]は

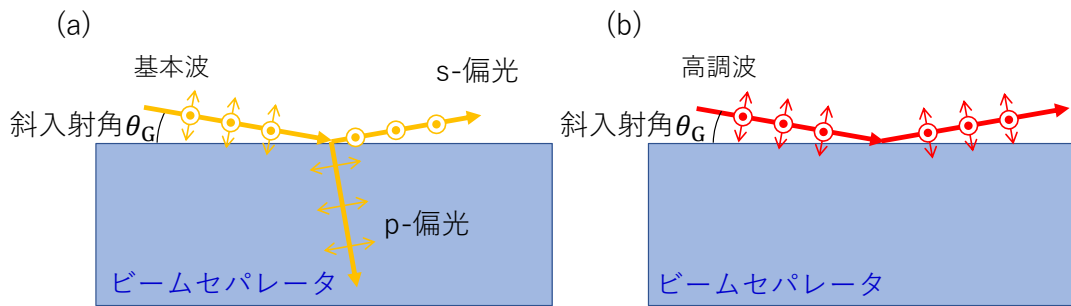


図 4.2 可視～IR 領域における Brewster 角での消光現象 (a)と軟 X 線領域における全反射現象 (b)。基本波は p-偏光としてビームセパレータに入射し、斜入射角 θ_G が Brewster 角 θ_B と等しいとき消光する。軟 X 線光の斜入射角 θ_G が臨界角 θ_C に近いほど反射率は高い。

Si 基板の上に NbN 薄膜をコーティングさせたビームセパレータを使って波長 13 nm 付近で高い反射率を実現したが、その設計指針は明確に確立されておらず、軟 X 線領域へ適応されていない。高効率な軟 X 線ビームセパレータを実現するための最も重要なパラメータは斜入射角である。軟 X 線領域の全反射現象と基本波の Brewster 角は同時に成立しないので、それを踏まえた設計方針を確立させる必要がある。

まず、これらの現象の関係性を理解するため、単一材料基板の場合を考える。模式図を図 4.2 に示す。軟 X 線領域における全反射現象を特徴づける値は臨界角である。軟 X 線領域において全反射の臨界角は $\theta_C = \sqrt{2\delta}$ で表される。ここで、 δ は複素屈折率 $\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta$ から得ることができる [5]。全反射させるためには、斜入射角 θ_G はこの臨界角 θ_C よりも小さい必要がある。さらには、臨界角 θ_C は光学定数と散乱係数に関連しているため、 $\theta_C \propto \lambda\sqrt{Z}$ となる [5]。ここで、 λ は波長、 Z は材料の原子番号を表す。この式から明らかなように臨界角 θ_C は波長が短くなると小さくなり、また、原子番号 Z が大きくなると大きくなる。したがって、原子番号が大きい材質を選択した方が臨界角が大きくなり、ビームセパレータの設計の自由度が高くなる。一方、可視～IR 領域においては p-偏光の光の入射角が Brewster 角 $\theta_B = \tan^{-1}(1/n)$ を満たした場合にほぼ反射しない。ここで、 n は反射基板の屈折率である [6]。また、一般に可視～IR 領域では θ_B は直入射角で

表されるが、本章では、 θ_B を θ_C と比較する必要があるため斜入射角を用いている。可視～IR領域の Brewster 角 θ_B は軟 X 線領域の臨界角 θ_C よりも大きく、例えば Si の場合、波長 800 nm の光に対する Brewster 角 θ_B は 15° 、波長 10 nm に光に対する臨界角 θ_C は 1.04° である。このように、軟 X 線領域における全反射と可視～IR領域の Brewster 角の消光を両立させることはできない。

この問題を解決するために薄膜コート型ビームセパレータを用いる。 $2\pi h/\lambda < 1$ (h : 薄膜の厚さ) を満たす薄膜は、位相シフターとして機能することに注目する [7]。本現象を利用し適切な材料を選択することによって、Brewster 角が臨界角に近づき、軟 X 線領域にて適したビームセパレータとして機能するようになるのである。ここで注意すべきは、薄膜をコートした場合、薄膜が厚くなるにつれ可視～IR の反射率が高くなる。そのため許容反射率をあらかじめ決めた上で材料を選定する必要がある。

以上から軟 X 線用の薄膜コート型ビームセパレータの設計手法を以下のよう
に定める。

- (1) 基本波の波長において Brewster 角が小さい材料（屈折率が高い材料）であり、かつ、軟 X 線を反射させるため表面粗さの小さい材料を基板として選択する。
- (2) 選択した基板の表面にある種の薄膜が形成されるとして、2.2.2 に示した多層膜反射率の計算法を用いて、基本波の波長における反射率の斜入射角依存性を計算する。その際、予め基本波の許容される反射率を定義した上で、その許容反射率を満たす薄膜の最大膜厚を決定する。これは薄膜の膜厚に依存して反射率が変化するため、薄膜の膜厚を一意的には決められないことによる。
- (3) 軟 X 線領域の反射率プロファイルを計算する。このとき、(2)で決定されたある薄膜材料の薄膜の膜厚と斜入射角を計算のパラメータとして使用する。
- (4) (2)および(3)の手順を各種材料に対して適用する。その結果得られた反射率プロファイルの計算値を比較し、軟 X 線領域において高い反射率を得ることができる材料を選択する。

4.2.2 膜構成の設計

4.2.1 の手順に従って、軟 X 線ビームセパレータの設計を行った。ここで消光対象とする基本波の光の波長を 800 nm、反射の対象とする軟 X 線の波長を 8 nm とする。

まず、基板材料として Si を選択した。これは表面粗さの小さな基板の入手が容易であること、波長 800 nm の光に対する Si の Brewster 角が SiC や他の材料の Brewster 角よりも小さいことによる。各材料の波長 800 nm に対する Brewster 角及び光学定数を表 4.1 に示す [8]。

次に、基本波の波長における反射率プロファイルの斜入射角依存性を計算する。ここでは許容反射率 ($\lambda=800$ nm) を 2% とする。図 4.3 に一例として Ru の場合の反射率プロファイルの斜入射角依存性を示す。横軸は斜入射角で、縦軸は反射率である。凡例は Ru の膜厚を示しており、0 nm は Si 基板のみの場合であ

表 4.1 波長 800 nm における基板材料候補の Brewster 角 (斜入射角表記) と光学定数[9]

材料	Brewster 角 θ_B (deg.)	複素屈折率	
		屈折率 n	消衰係数 k
Ge	11.99	4.7096	0.3222
Si	15.15	3.6941	0.0065
SiC	16.77	3.3178	0.1598
C	22.58	2.4048	0.0000
GaN	23.02	2.3540	0.0000
Nb ₂ O ₅	23.67	2.2810	0.0000
Si ₃ N ₄	26.29	2.0242	0.0000
Al ₂ O ₃	29.60	1.7601	0.0000
SiO ₂	34.24	1.4692	0.0000
LiF	35.75	1.3890	0.0000

る。Ru 層の膜厚が 0 nm、3 nm、6 nm、9 nm、12 nm、15 nm の 6 水準のみ示している。Ru 層の膜厚が 0 nm の場合は、表 4.1 にも示した Si の Brewster 角 15.15° で反射率は 0 であるが、Ru 層の膜厚が増えるにつれ、反射率の最小値は徐々に増加し、その斜入射角は小さくなる。そして、その反射率の最小値が許容反射率を満たすときの膜厚を最大膜厚として決定し、最小反射率となる斜入射角をビームセパレータとして使用する斜入射角とする。

上記の手続きを異なる材料に適用する。計算された異なる材料の薄膜コート型ビームセパレータの波長 800 nm における反射率プロファイルと斜入射角との関係性を図 4.4 に示す。Si と表記のある反射率プロファイルはコーティングのない状態 (Si 基板のみ) である。計算の条件は、理想的な界面を仮定し、光学定数は参考文献 [2, 8-10] を利用した。斜入射角が 0° に近づくと反射率は単調に増加し、斜入射角 0° で反射率は 1 となる。点線は許容反射率 2% を示している。これらの計算から薄膜材料ごとに許容反射率を満たす膜厚と斜入射角を決定し、表 4.2 に示す。これらの値は、図 4.4 に示す計算結果から得られた値である。表から明らかな通り、最小斜入射角は Ru の 8.2° であった。表 4.3 に波長 800 nm における各種材料の光学定数を示すが、屈折率が高い材料ほど斜入射角を小さくすることができる。

最後に(2)で得られた各材料の膜厚と斜入射角を用いて軟 X 線反射率プロファイルを用いて IMD [11] を使って計算した。図 4.5 に波長 1 nm から 16 nm までの反射率プロファイルを示す。なお、計算条件として Lawrence Berkeley National Laboratory の公開している光学定数 [12] を用い、界面粗さは 0 とした。この結果から、Ru の反射率が他の材料よりも高いことが明らかとなった。なお、基板に利用している Si は波長 12.4 nm に L 吸収端を持つため、反射率プロファイルの波長 12.4 nm 付近に特異点が表れる。表 4.2 に示した膜厚が数 nm の材料ではその影響が大きい。以上のように、軟 X 線ビームセパレータの構造を設計指針に基づいて決定した。

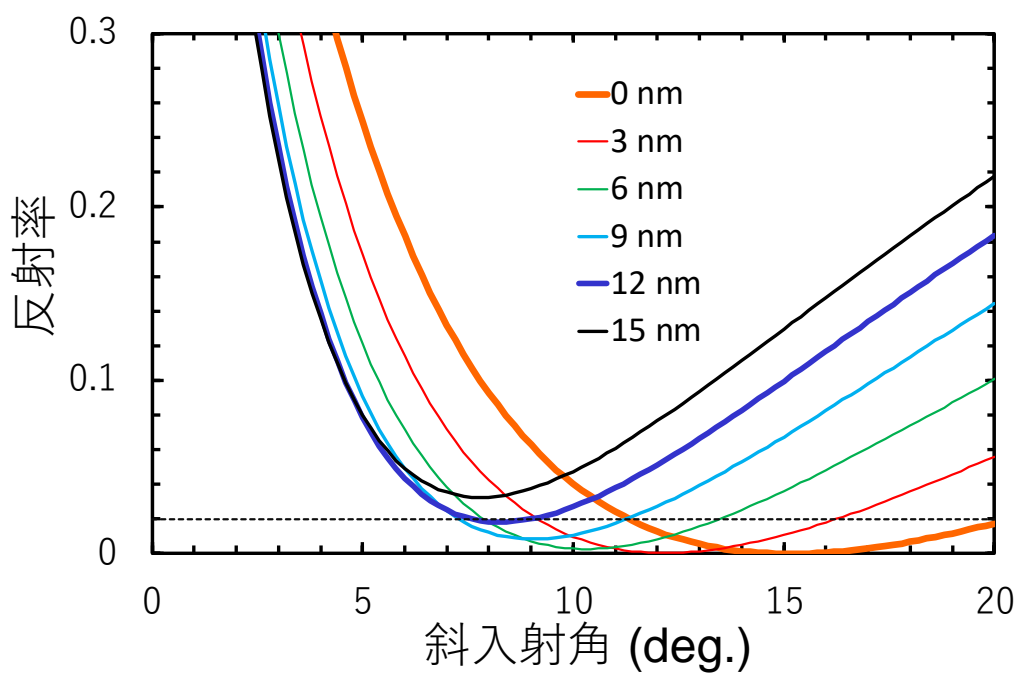


図 4.3 波長 800 nm、p-偏光における Ru の反射率プロファイルの斜入射角依存性 (計算値)。Ru 層の膜厚を変化させ、最小反射率が 2%以下となるように膜厚を決定し、決定した膜厚および最小反射率をとる斜入射角を表 4.2 に記す。

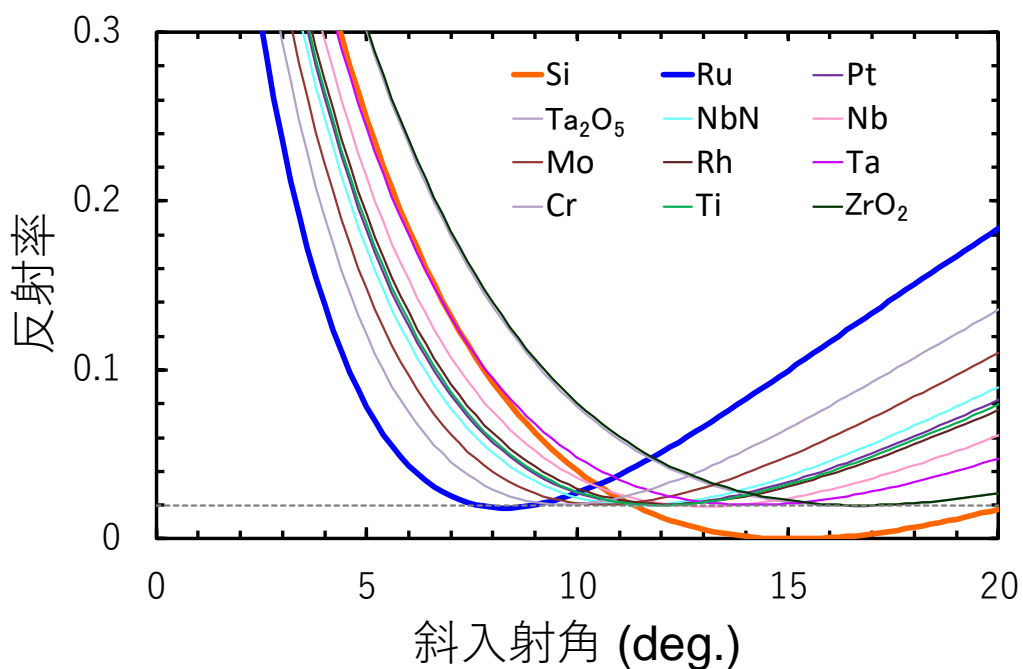


図 4.4 波長 800 nm、p-偏光における各種材料の薄膜型ビームセパレータの反射率プロファイルの斜入射角依存性 (計算値)。材料毎の最小反射率が 2%以下となるように膜厚を決定し、その膜厚と最小反射率をとる斜入射角を表 4.2 にまとめる。

表 4.2 図 4.3 の結果から得られた各種材料の膜厚と斜入射角

材料	斜入射角 (deg.)	膜厚 (nm)
Ru	8.2	12.0
Cr	9.6	8.6
Mo	10.6	10.4
NbN	11.4	14.2
Pt	11.8	5.0
Ti	12.0	8.2
Rh	12.2	3.0
Nb	13.0	6.6
Ta	14.2	5.4
Si	15.2	-
Ta ₂ O ₅	16.6	20.4
ZrO ₂	16.8	21.0

表 4.3 波長 800 nm における各種材料の光学定数とその引用元 (章末の参考文献を参照)

材料	屈折率 <i>n</i>	消衰係数 <i>k</i>	参考文献
Ru	5.04	3.94	[9]
Cr	4.23	4.33	[9]
Mo	3.65	3.35	[9]
Pt	2.84	4.95	[9]
Rh	2.7	6.85	[9]
Nb	2.15	3.37	[9]
Ta	1.12	3.53	[9]
Si	3.68	0.06	[9]
NbN	5.4	0.256	[2], [10]
GaN	2.2474	0.052993	[9]
TiN	1.7557	3.6659	[8]
Si ₃ N ₄	2.024	-	[8]
Ta ₂ O ₅	2.0957	0.0012845	[8]
ZrO ₂	2.1325	-	[8]
TiO ₂	2.3412	0	[8]

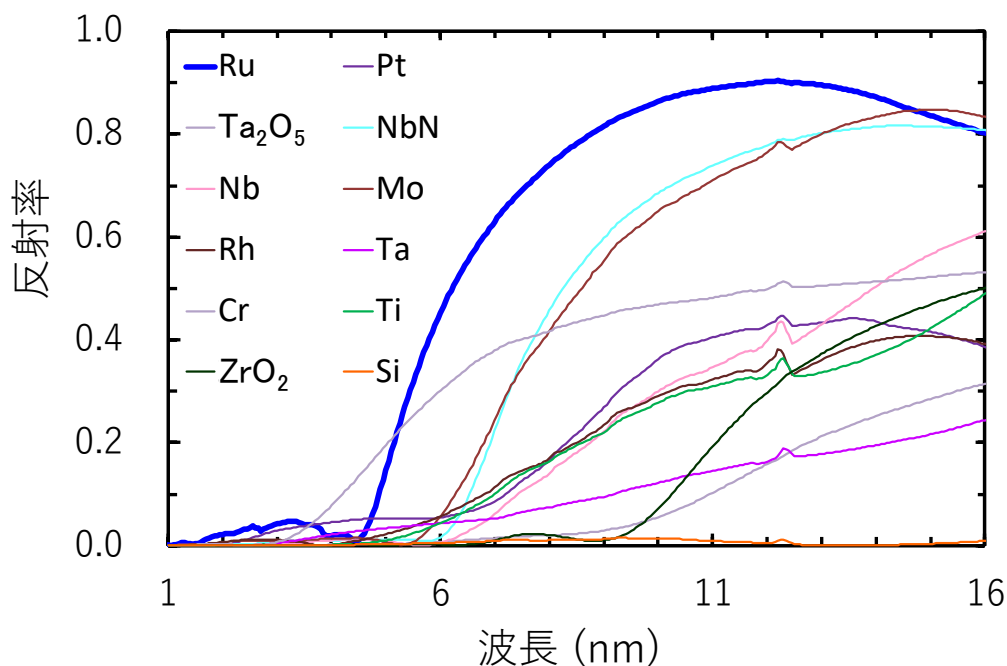


図 4.5 波長 1 nm～16 nm における各種材料の薄膜型ビームセパレータの反射率プロファイルの計算結果。材料毎の膜厚および斜入射角は表 4.2 の値を使用している。表 4.2 に示した膜厚が数 nm 以下の材料の反射プロファイルに見られる波長 12.5 nm 付近の特異点は Si の吸収端の影響である。

4.3 作製と性能評価

Ru 薄膜コート型ビームセパレータは、2.3.1 で述べたマグネトロンスパッタリング法を用いて Si ウエハ上に Ru 薄膜を形成して作製した。Si ウエハについては 3.2.2 で述べた通りである。作製条件は、真空チャンバー内の到達真空度 $<10^{-5}$ Pa、成膜中の真空度 $\sim 10^{-1}$ Pa、Ar 雰囲気であり、投入電力は 400 W とした。作製したビームセパレータの軟 X 線反射率の評価は 2.3.2 で述べた EUV 反射率測定法で、IR 領域の反射率測定は日本分光株式会社製 UV-Visible/NIR Spectrophotometer (V-770) [13] および絶対反射率測定アクセサリ (ARMN-920) [14] を使用した。本装置の波長精度は ± 0.3 nm、反射率の精度は絶対値で ± 0.0025 である [13]。

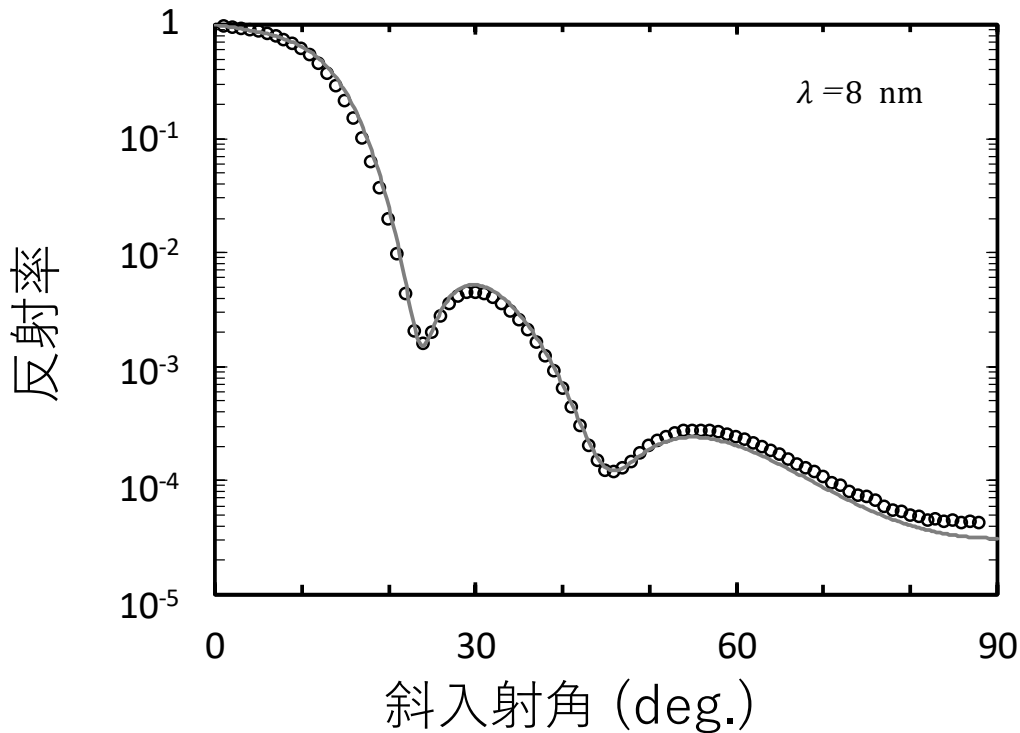


図 4.6 波長 8 nm における Ru 薄膜コート型ビームセパレータの反射率プロファイルの入射角依存性(θ - 2θ 法による評価結果)。図中、白丸が測定値、実線が計算値 (Ru 層の膜厚 11.4 nm、表面粗さ 0.8 nm) である。

まず、作製した Ru 層の膜厚評価のため波長 8 nm における反射率プロファイルの入射角依存性を θ - 2θ 法で評価した。測定結果を図 4.6 に示す。図中、測定結果を白丸で、Ru 層の膜厚 11.4 nm、粗さ 0.8 nm の条件で計算した結果を実線で示す。計算の詳細は 2.2.2 にて示した通りである。この結果から膜厚誤差 0.6 nm であることが分かった。なお、XRR 法における膜構造決定の不確かさについては一般的には R 因子 R_{factor} と呼ばれる次式を用いて評価されることが多い [15]。

$$R_{factor} = \sqrt{\frac{\sum_j (\log I_j^{Cal} - \log I_j^{Exp})^2}{\sum_j (\log I_j^{Exp})^2}} \quad (4.1)$$

ここで、 I_j^{Cal} および I_j^{Exp} はそれぞれ計測数(反射強度)の計算値と測定値である。この式を使うと図 4.6 の結果は $R_{factor}=0.021$ となり、精度の指針とされる値

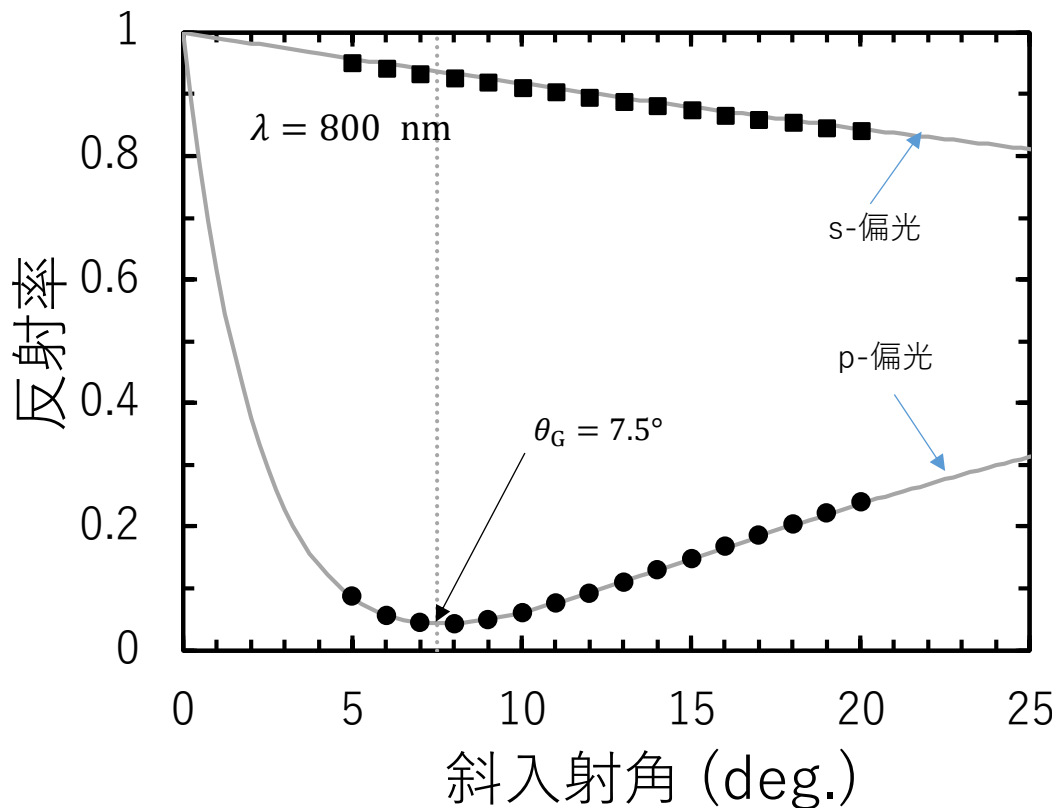


図 4.7 波長 800 nm(基本波の光) における Ru 薄膜コート型ビームセパレータの反射率プロファイルの入射角依存性(θ - 2θ 法による評価結果)。黒丸が p-偏光、黒四角が s-偏光を示す。実線は計算値(Ru 層膜厚 11.4 nm、粗さ 0.8 nm、光学定数 $n=6.583$ および $k=5.175$)を示している。

$R_{factor} < 0.015$ より若干大きい [15]。斜入射角が 55° 以下では、 $R_{factor} = 0.017$ と小さくなることから、斜入射角が 55° 以上での測定値と計算値の反射率プロファイルの差に起因すると考える。

次に、基本波の光を消光するための斜入射角を決定するため、波長 800 nm における反射率プロファイルの入射角依存性を θ - 2θ 法で評価した。結果を図 4.7 に示す。図中、黒丸が波長 800 nm、p-偏光での反射率プロファイルの実測値を、黒四角が波長 800 nm、s-偏光での反射率プロファイルの実測値を示している。ビームセパレータを使用する上で最も重要な IR 領域の最小反射率をとる斜入射

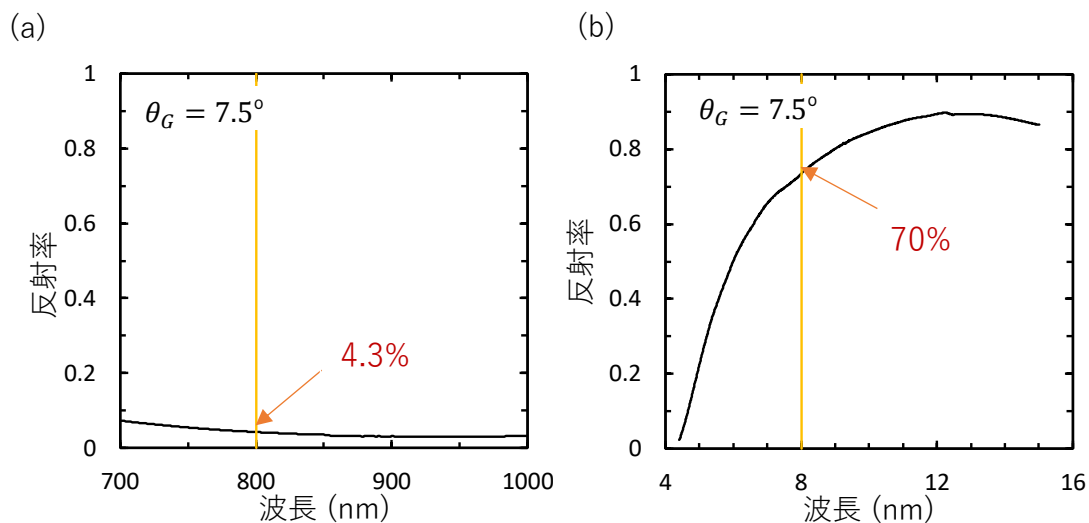


図 4.8 斜入射角 7.5° における Ru 薄膜コート型ビームセパレータの波長 700 nm～1000 nm 領域、p-偏光での反射率プロファイルの測定結果 (a) と波長 4 nm～16 nm での反射率プロファイルの測定結果 (b)。波長 800 nm で反射率 4.3%、波長 7.5 nm 以上では反射率 70%以上である。

角は $7\sim 8^\circ$ で、反射率は約 4%であった。これにより、斜入射角度はその中央値である 7.5° とした。実線は各偏光における波長 800 nm での反射率プロファイルの計算結果である。計算には 2.2.2 で示した Fresnel の漸化式を使った。Ru 層膜厚および表面粗さは先に述べた Ru 層の膜厚 11.4 nm、粗さ 0.8 nm を使用し、光学定数を $n=6.583$ および $k=5.175$ とした。これらの光学定数は文献値 ($n=5.04$ および $k=3.94$ [9]) と比べかなり大きい。入射光と反射光の偏光の変化量から薄膜の膜厚および光学定数を評価する分光エリプソメトリー法 [16]を用いた屈折率測定も試みたが、吸収係数が大きいため評価できなかった。Ru 薄膜の光学定数の測定にはさらなる研究が必要である。

図 4.8 に斜入射角 7.5° での IR 領域と軟 X 線領域での反射率プロファイルの波長依存性を示した。本測定は今回開発した Ru 薄膜コート型軟 X 線ビームセパレータの特性を決めるものである。図 4.8(a)に基本波の光を消光する波長 800 nm 近辺、p-偏光の反射率を、図 4.8(b)に高次高調波を反射させる波長 8 nm 近

辺での反射率を示す。図 4.2 の模式図に示した通り反射型ビームセパレータの目的は基本波の波長域 (IR) で消光し、高次高調波の短波長域で反射させることにある。さらにこれまで波長 10 nm までしか反射型ビームセパレータが存在していなかったため、波長 10 nm 以下でも利用できるビームセパレータの開発にある。波長 800 nm を超える領域では反射率 4.3%未満、波長 700 nm 以上では 7.3%未満であった。一方、軟 X 線領域においては、波長 7.5 nm 以上では反射率 70%以上、さらに、波長 6 nm 以上での反射率は 50%以上であった。波長 6 nm 未満では反射率が急速に低下するが、波長 5 nm でも 25%の反射率を有することを確認した。

これらの結果から消光比 (基本波の反射率/高次高調波の反射率) を算出すると、波長 7.55~10 nm の波長領域で 0.05~0.06、波長 6 nm の波長で 0.09 となった。

4.4 まとめ

本章をまとめる。

第 1 節において、高次高調波用ビームセパレータの開発の前例を上げ、それらが波長 10 nm 以上の領域で有効利用されている一方、波長 10 nm 以下の領域で有用な軟 X 線ビームセパレータの開発の必要性を論じた。波長 10 nm 以下の領域で機能するビームセパレータは、近年短波長化が進む高次高調波光源には必要不可欠な光学素子であるが、先行研究がなく、これまで存在していない。

第 2 節で薄膜型ビームセパレータの原理を整理し、その議論を基に軟 X 線ビームセパレータの設計方針を確立した。

第 3 節では軟 X 線ビームセパレータの作製及び評価結果について述べた。軟 X 線ビームセパレータの EUV 反射率および IR 反射率の評価より、波長 800 nm の消光比 (基本波の反射率/高次高調波の反射率) は波長 7.55~10 nm の波長領域で 0.05~0.06、波長 6 nm で消光比 0.09 であることがわかった。この値は、この光学素子が従来よりも短波長域の高次高調波(軟 X 線)から基本波の光 (赤外線) を分離できることを示しており、今回確立した軟 X 線用ビームセパレー

タの設計指針が有効であることを示すものである。さらに、この設計指針は原理的に波長に依らず適応可能であり、近年高次高調波研究の主流となっている近赤外光を基本波として用いた 3 nm 近辺の軟 X 線発生などにも対応し得る。

参考文献

- [1] R. W. Falcone and J. Bokor, “Dichroic beam separator for extreme ultraviolet and visible radiation,” *Opt. Lett.* **8**, 21 (1983).
- [2] E. J. Takahashi, H. Hasegawa, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, “High-throughput, high-damage-threshold broadband beam separator for high-order harmonics in the extreme-ultraviolet region,” *Opt. Lett.* **29**, 507 (2004).
- [3] Y. Nagata, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, “Development of high-throughput, high-damage-threshold beam separator for 13 nm high-order harmonics,” *Opt. Lett.* **31**, 1316 (2006).
- [4] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics, 7th edition* (Cambridge University, 1999), Chap. 1.
- [5] D. Attwood, *Soft X-Ray and Extreme Ultraviolet Radiation* (Cambridge University, 1999), Chap. 3.
- [6] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters, 2nd edition* (CRC Press, 1986), Chap. 8.
- [7] F. Abelès, “Optical properties of very thin films,” *Thin Solid Films* **34**, 291 (1976).
- [8] Reflectiveindex.INFO database, <http://refractiveindex.info/>
- [9] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, 1997).
- [10] Canter for Nanolithography Research Labs, the Rochester Institute of technology, <https://www.rit.edu/~wlith/thinfilms/thinfilms/thinfilms.html>
- [11] D. L. Windt, “IMD—Software for modeling the optical properties of multilayer films,” *Comput. Phys.* **12**, 360 (1998).
- [12] Lawrence Berkeley National Laboratory, https://henke.lbl.gov/optical_constants/getdb2.html
- [13] JASCO Co., <http://www.jascoinc.com/spectroscopy/v-770-uv-visspectrophotometer>
- [14] JASCO Co., <http://www.jascoinc.com/spectroscopy/uv-visible-nir/accessories/absolute-reflectance>
- [15] 表和彦、伊藤義泰、“X線反射率による膜構造測定における不確かさ,” *表面科学* **27**, 642 (2006).
- [16] 藤原裕之, 「分光エリプソメトリー」 (丸善, 2003).

第5章 X線収集用反射鏡アセンブリの発案

5.1 はじめに

第2章～第4章では多層膜反射鏡や単層膜ビームセパレータに関して、薄膜を構成する物質の物性をもとにした光学素子の開発高度化について論じてきた。第5章では、光学素子の幾何学的な構成に関して新たに考案したX線収集用反射鏡アセンブリについて論ずる。

第1章で述べた通り、フレネルゾーンプレートなどの透過型X線光学素子はシンクロトン放射光などの発散角が小さい光には有効であり、多くの応用に用いられている。しかし、製造上の制限からその面積が数mm程度であるため、発散光学系で用いることは難しい。一方、反射鏡を用いる場合には、その投影長は、光源から反射鏡までの距離 D 、X線の発散角 θ 、反射鏡への斜入射角 θ_G を用いて、 $D\theta/\sin\theta_G$ で表される。すなわち斜入射角 θ_G が小さくなるにつれ、あるいは発散角 θ が大きくなるにつれて反射鏡長は長くなり、従来の反射鏡を発散光学系で用いることは難しい。このようにX線管球等の発散角が大きい線源から放出されるX線を用いた応用を考えたとき、既存の透過型光学素子や反射型光学素子ではX線を効率的に集光させることができない。

本章では、発散X線を収集("collect")するための新しいタイプの反射鏡システム、X線収集用反射鏡アセンブリを提案する。本章の構成は以下の通りである。5.2でX線収集用反射鏡アセンブリの概念について述べる。これまでのX線用集光鏡の問題点をあげて、本研究で提案するX線収集用反射鏡アセンブリの特徴について説明する。5.3では、5.2の概念を基に数学的に設計する。5.4で設計を基に収集能力について検討した結果について説明し、5.5にてまとめる。

5.2 概念

これまでに述べたように、ある特定の波長のX線を考えたとき、高い反射率を持ち得る反射鏡の斜入射角は反射膜材料の屈折率で決まる臨界角によって制限される。例えば、標準的に使われるAuコートの全反射鏡でAl-K α 線(波長0.84

nm) を反射させる場合、斜入射角は 1.5° 未満でなければならない [1]。多層膜鏡を用いる場合は、Bragg 条件 $2d \sin \theta_G = m\lambda$ を満たす角度で高い反射率が得られるが、多層膜の周期長が 1 nm に達すると各層の厚みが原子間距離に近づき界面粗さの影響が大きくなるため実用的でない。このとき、Al- K_α 線に対して十分な反射率を得られる角度は 10° 程度である。発散光源から出射した X 線をより効率よく収集するためには、この斜入射角を上回る発散角を持つ X 線を取り込む必要がある。そこで、発散 X 線光源の効率的な収集のため、以下の指針に基づき光学系を構築する。

- 単一の X 線源から発する発散角の大きい X 線を、光源と収集点とを結ぶ光軸を中心とする N 個の異なる発散角を持つ輪帯成分の和と考える。
- 実現可能な入射角を超える発散角を持つ輪帯成分を、複数枚の反射鏡を用いて収集点へと導く。

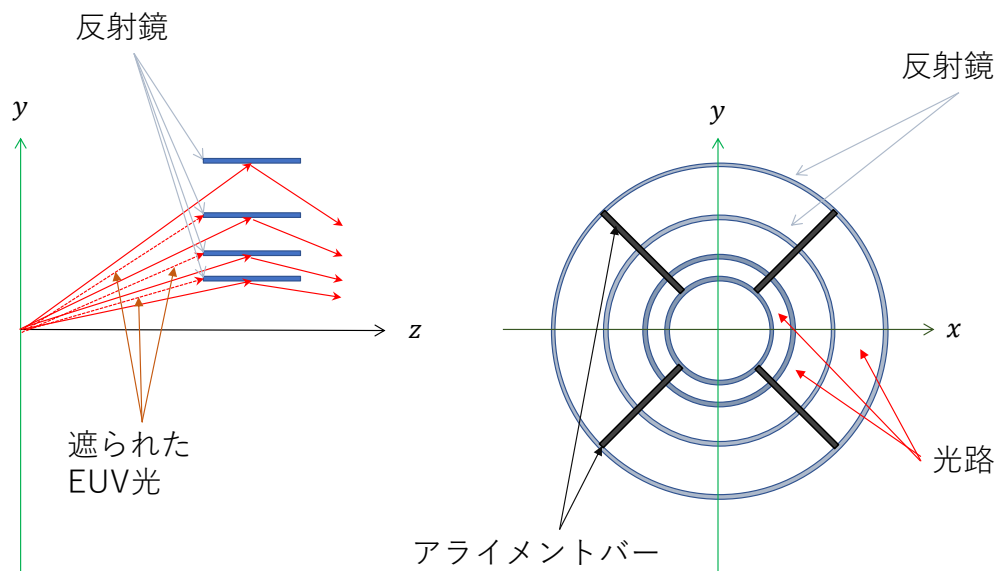


図 5.1 多重薄板型 EUV 集光鏡の構成。光源からの EUV 光は各反射鏡にて反射し、収集点に集まる。

EUV 領域における集光鏡として多重薄板型 EUV 集光鏡がある [2]。多重薄板型 EUV 集光鏡は、光軸に垂直な方向に基板厚の薄い反射鏡を並べた構造を持っている (図 5.1)。EUV 領域では臨界角はおよそ 25° であるため、各反射鏡に入射する EUV 光の斜入射角を反射鏡毎に変化させることによって、発散光源から発する EUV 光を集光させることが可能である。このとき各反射鏡はハウジングの中にアライメントバーを使って固定されるが、アライメントバーが EUV 光を遮ってしまう [3]。多重薄板型 EUV 集光鏡の直径は、例えば、約 50 cm である [4]。EUV 光よりも波長の短い X 線では臨界角が小さくなるため、反射鏡の開口が小さくなる。その結果、反射鏡基板厚および反射鏡を固定する治具が遮

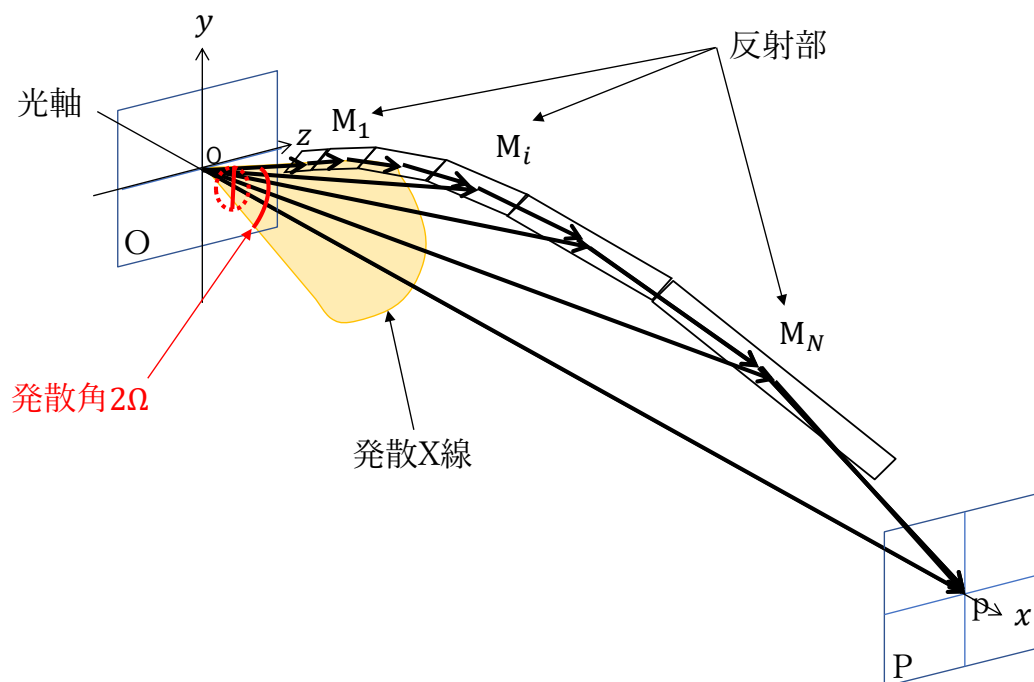


図 5.2 X 線収集用反射鏡アセンブリの概念図。原点 o にある X 線源から発する発散 X 線 (発散角 2Ω) は、その角度に応じて反射部 $M_1 \sim M_N$ にて反射し、点 p に収集される。このとき反射部 M_N に入射した X 線はそのまま点 p に向かうが、反射部 M_1 に入射した X 線は、反射部 M_2 から M_N にて反射し、点 p に向かう。反射部は光軸に対し 2π 回転させた形状を想定している。そのため本議論では、 $x-y$ 平面の $y > 0$ の領域のみ取り扱う。

る X 線の割合が増え、収集時の損失が大きくなる。そこで、光学系構築において次の指針を導入する。

- c. 反射鏡を保持する治具が X 線の光路を遮らない構造を持つ。

以上の特徴を兼ね備えた発散 X 線を高効率に収集する光学系を提案する。以下、本項で考案する光学系を X 線収集用反射鏡アセンブリ (Collecting Mirror Assembly : CMA) と呼ぶことにする。図 5.2 に CMA の概念図を示す。CMA は直列に接続された複数の反射部で構成されている。X 線の斜入射角は反射部ごとに異なり、反射部 M_i で反射された X 線が次の反射部 M_{i+1} に向かうように設計されている。このとき、反射部 M_i で反射された X 線は、X 線源から直接反射部 M_{i+1} に入射する X 線と平行になるように設計される必要がある。

点 X 線源は原点 o にあり、X 線が収集される点 p も光軸上にあるものとする。原点 o を含む平面 O と点 p を含む平面 P はそれぞれ光軸に対して垂直である。発散 X 線の発散角を 2Ω とする。発散角 2Ω の中心は光軸と一致するものとする。CMA は N 個の反射部で構成される。 N 番目の反射部 M_N は、原点から発した X 線を平面 P に入射させる最後の反射部になる。発散角の大きな輪帯成分は複数回の反射を経て集光点に至るのに対し、発散角の小さな輪帯成分は 1 回または数回の反射で収集点へ導かれる。その結果、発散角の大きい X 線を集光することができる。

5.3 設計

CMA は光軸方向に対し回転対称性を持つ発散 X 線を高効率に収集することを目的とする。そのため本節における議論では 2 次元の系で CMA の設計を行い、設計結果を光軸回りに 2π 回転させることによって発散 X 線に適用する。そのため、以下の議論は $x-y$ 平面上の $y > 0$ の領域部分についてのみ議論する。

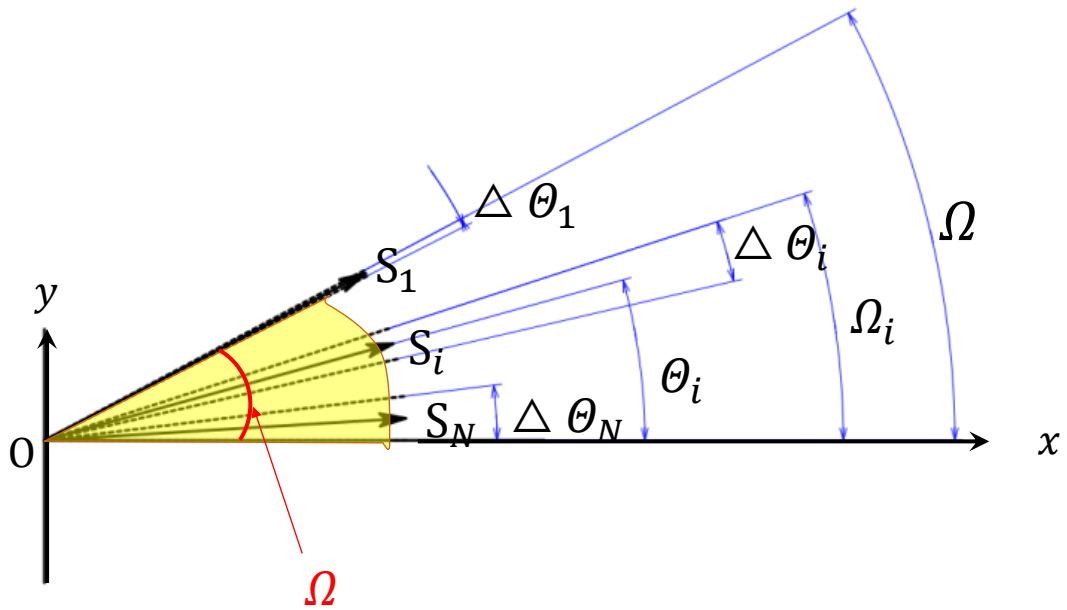


図 5.3 X線収集用反射鏡アセンブリが想定する発散角 2Ω の発散 X 線 の概念図。発散 X 線は x 軸に対して対称性を持っているとして論を進めるため、 Ω について説明していく。 Ω は分割した N 個の X 線の発散角 $\Delta\theta_N$ から $\Delta\theta_1$ の和である。

一つの発散 X 線を N 個の輪帯 X 線に分割することは、CMA 設計の出発点である。図 5.3 に発散 X 線と分割した N 個の X 線との関係性を示す。発光点は原点 o に位置する点源であるとし、その角度は Ω である。発散光源を N 個の X 線に分割したとき、 i ($i = 1 \sim N$) 番目の X 線を S_i とし、その発散角を $\Delta\theta_i$ 、発散角の中心と光軸のなす角を θ_i (つまり i 番目の S_i から発光する X 線の伝搬方向) とする。このとき S_i から S_N と i が大きくなるにつれ S_i から発する X 線の光路が光軸に平行に近づくように定義する。また発散角 $\Delta\theta_N$ から $\Delta\theta_i$ までの角度の和として Ω_i を定義する。これは S_i から S_N を足し合わせた X 線の発散角である。

次に X 線光源 S_i から発する X 線と CMA の各反射部との関係を導出する。図 5.4 は、反射部 M_i および M_{i+1} での反射の関係を示す。斜入射角 θ_{G_i} で反射部 M_i に入射する S_i から発した X 線と、斜入射角 $\theta_{G_{i+1}}$ で反射部 M_{i+1} に入射する S_{i+1}

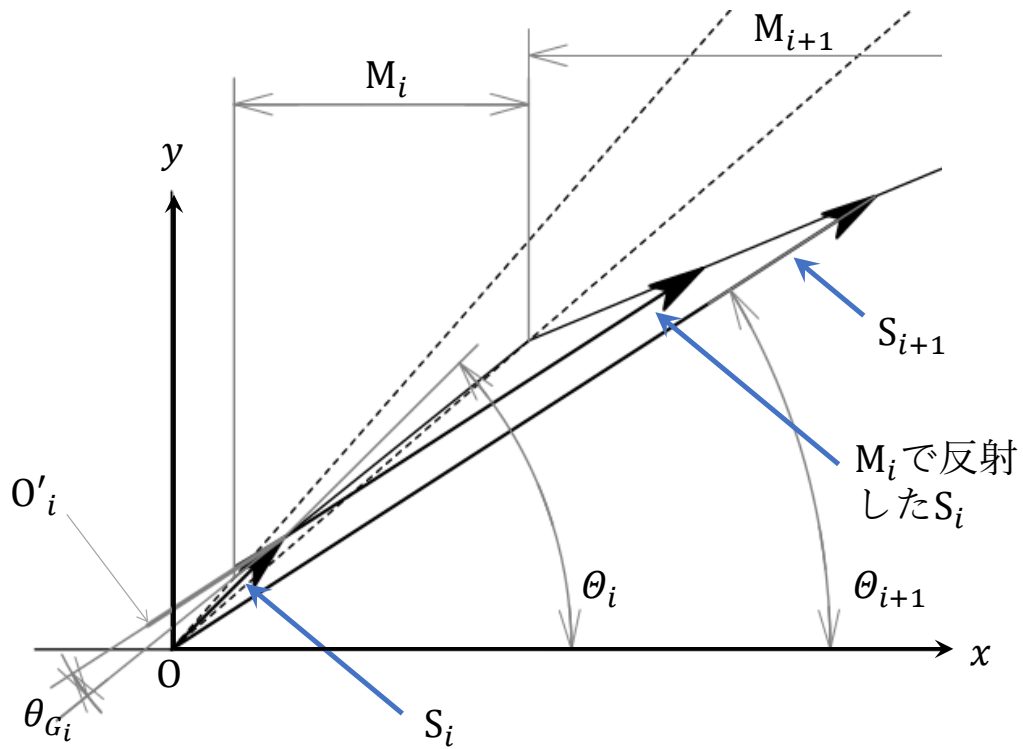


図 5.4 X線収集用反射鏡アセンブリの反射部 M_i および M_{i+1} での反射の関係の模式図。反射部 M_i および M_{i+1} には、それぞれ原点 o から発した X 線 S_i と S_{i+1} が入射する。さらに反射部 M_{i+1} には、反射部 M_i で反射した後の X 線 S_i も入射する。

から発した X 線を考える。 θ_i と θ_{i+1} は、それぞれ S_i と S_{i+1} から発した X 線の伝搬方向と光軸のなす角とすでに定義してある。図から M_i で反射した S_i からの X 線の角度が $\theta_i - 2\theta_{G_i}$ であることは明らかである。これに M_i で反射した S_i から発した X 線の伝搬方向と S_{i+1} から発した X 線の伝搬方向が平行である必要があるため、次の関係が導かれる。

$$\theta_i - 2\theta_{G_i} = \theta_{i+1} \quad (5.1)$$

このとき、反射部 M_i は S_i の円錐と交差する必要があるため、 $\theta_{G_i} \leq \Delta\theta_i/2$ が満たされる必要がある。式(5.1)が本 CMA の本質である。

ここで反射することの物理的な意味を述べる。ここまで点光源を想定して議論を進めているが、CMA の適用を想定している光源は有限の大きさを持っている。光源が有限の大きさを持っていることについて言及するときには以下の議論が必要となる。反射部によって反射することによって光源点の鏡像を作っている。S_iの光源点は、発散 X 線 S の光源点と一致し原点 o にあったが、S_iから発した X 線が反射部 M_iで反射した後、その原点 o は、鏡像 o'_iの位置に移ったと考えることができる。このとき o'_iの座標は式(5.2)で与えられる。

$$\begin{aligned}x'_i &= -2 \sin(\theta_i - \theta_{G_i}) \sin(\Omega_i - \theta_i + \theta_{G_i}) \\y'_i &= 2 \cos(\theta_i - \theta_{G_i}) \sin(\Omega_i - \theta_i + \theta_{G_i})\end{aligned}\tag{5.2}$$

また、反射部 M_{i+1}は S_{i+1}を反射し、M_iで反射された S_iから発した X 線も反射しなくてはならない。このことから、M_{i+1}のサイズは、M_iと同じかそれ以上である必要がある。これら 2 つの条件により、 $\Delta\theta_i < \Delta\theta_{i+1}$ の関係が得られる。

上記の関係を満たす発散角の大きな X 線を分割する方法はたくさんあるが、本論文においては $\Delta\theta_i = i\omega$ と定義する。ここで ω は単位発散角として使用する。この定義は本論文で提案する CMA の理解を容易にし、以下の数学的取り扱いを簡略化する。各発散光源の角度は、式(5.3)で与えられる。

$$\Delta\theta_1 = \omega, \Delta\theta_2 = 2\omega, \dots, \Delta\theta_i = i\omega, \dots, \Delta\theta_N = N\omega\tag{5.3}$$

式(5.3)から、 Ω と ω の関係は式(5.4)となる。

$$\Omega = \sum_{k=1}^N \Delta\theta_k = \frac{N + N^2}{2} \omega\tag{5.4}$$

式(5.4)から ω は以下となる。

$$\omega = \frac{2}{N + N^2} \Omega\tag{5.5}$$

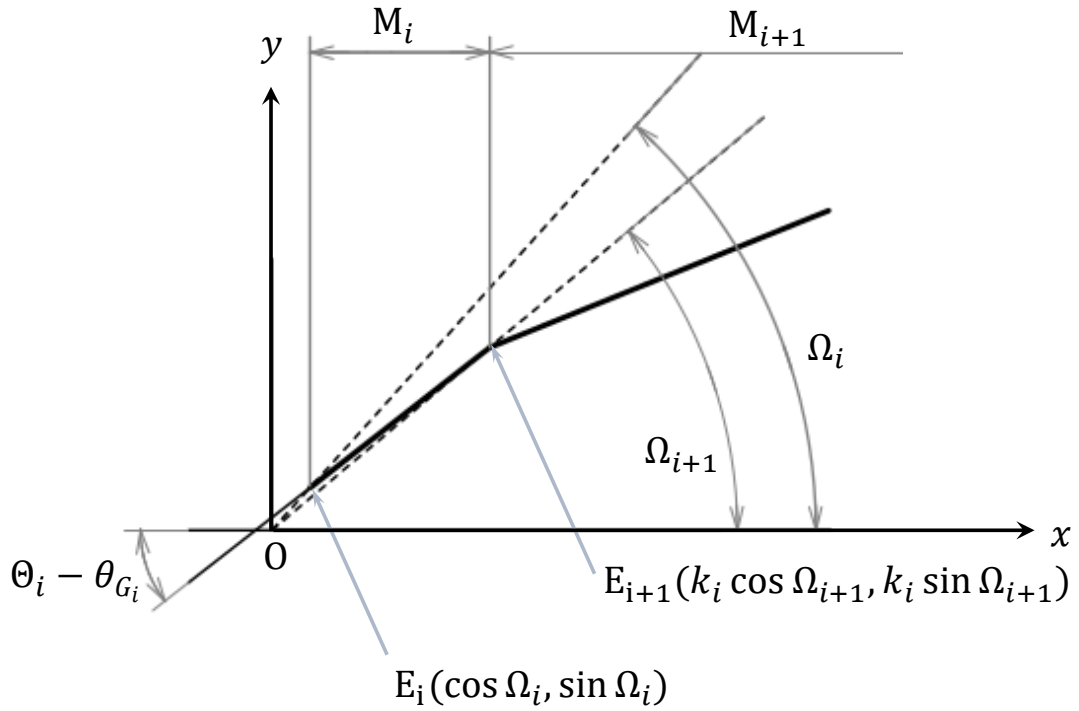


図 5.5 X 線収集用反射鏡アセンブリの構造を決める幾何学的係数 k_i と S_i から S_N を足し合わせた X 線の発散角 Ω_i および斜入射角 θ_{G_i} の関係の模式図。原点 o から点 E_i までの距離を 1 としたとき、原点 o から点 E_{i+1} までの距離が k_i となる。

また Ω_i は式(5.6)で与えられる。

$$\Omega_i = \sum_{k=i}^N \Delta\theta_k = \frac{N + N^2 - i^2 + i}{2} \omega \quad (5.6)$$

さらに θ_i については次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \theta_i &= \Omega_i - \frac{\Delta\theta_i}{2} \\ &= \frac{N + N^2 - i^2}{2} \omega \end{aligned} \quad (5.7)$$

式(5.1)から斜入射角 θ_{G_i} は式(5.8)で与えられる。

$$\theta_{G_i} = \frac{2i+1}{4}\omega \quad (5.8)$$

以上から Ω と ω を決定すれば、すべての角度パラメータを上記の式から決定できる。さらにこれらの値を使って、CMA の構造を決定する。図 5.5 は次の 2 つの関係を示している。1 つめは原点に最も近い M_i のエッジ E_i が Ω_i の直線上にある点である。ここで原点と点 E_i の間の距離は単位距離であると仮定し、点 o と点 E_{i+1} の間の距離は単位距離に CMA の長さに応じた幾何学的係数 k_i を掛けたものとする。その結果、 E_i の座標は $(\cos \Omega_i, \sin \Omega_i)$ であり、 E_{i+1} の座標は $(k_i \cos \Omega_{i+1}, k_i \sin \Omega_{i+1})$ となる。2 つめは上記の 2 つの点を結ぶ直線が $\theta_i - \theta_{G_i}$ の傾きを持っていることである。この 2 つの関係から k_i は次式となる。

$$\begin{aligned} k_i &= \frac{\sin \Omega_i - \tan(\theta_i - \theta_{G_i}) \cos \Omega_i}{\sin \Omega_{i+1} - \tan(\theta_i - \theta_{G_i}) \cos \Omega_{i+1}} \\ &= \frac{\sin \frac{(4i+1)\omega}{4}}{\sin \frac{\omega}{4}} \end{aligned} \quad (5.9)$$

CMA の構造は式(5.4)-(5.9)から決定できる。

この光学系の概念は発散角の大きい X 線を”Collect”することを目的としているため他の光学系にはない特異な特徴を持っている。高性能 CMA の設計を実現するためには、以下の 3 つの事項に留意しなくてはならない。

第一は反射回数と総収集力の関係である。CMA の収集力は、式(5.10)で与えられる。

$$I_{total} = \sum_{k=1}^N T_k I_k = \sum_{k=1}^N R_N R_{N-1} \cdots R_k R I_k \quad (5.10)$$

ここで、 R_i は i 番目の反射部の反射率、 I_i は発散光源 S_i の強度とする。X 線領域では材料の吸収が小さくないため、反射率 R_i は 1 未満である。そのため斜入射角が大きくなると、反射率は低くなる。そのため反射回数が増えると、収集力が低下することは明らかであり、反射回数は少ない方が良い。一方、反射率を高くするために斜入射角を小さくすると、全体的な反射角度を大きくするために反射回

数を増やさなくてはならない。それもまた収集力を低下させる要因となる。例えば、4枚の反射鏡があり、それぞれの反射率が90%の場合、4枚の反射鏡を通した反射率は66%となる。2枚の反射鏡で同じ効率を得るには、各反射鏡の反射率が81%で良いことになるが、6枚の場合には1枚あたりの反射率は93%である必要がある。このように、適切な枚数の反射鏡と斜入射角を設計する必要がある。

第二に反射部 M_N の設計である。式(5.1)は反射部 M_i にて反射した S_i から発したX線と S_{i+1} から発したX線は平行であるという関係を表しているが、最後の反射部 M_N で反射した後のX線にはそのような制限はない。そのため、入射角を自由に選択できる。さらに、 M_N の大きさは M_1 より大きく、その大きさを広げれば広げるほど収集できる光の強度は大きくなる。これは既存の光学系の考え方が適用される。

第三は、CMAは発散X線源からのX線を収集する目的にのみ適用できる点である。CMAは N 個のX線に対応して反射部を必要としている。この本質的な理解は、CMAにて収集することによって、原点に存在している1つの大きな発散角の点線源を N 個の小さな発散角の点線源が原点の周辺に点在している状況に変換していることである。これは式(5.2)に示した通りであり、変換された鏡像群が収集点 p を照らすことになる。このことは、CMAは実験室系での発生源の大きさが数100 μm ～数mmと比較的大きく、発散角が数度以上あるX線管やレーザー生成プラズマ源などのX線源には効果的であるが、光源サイズが～数10 μm と小さく、発散角が μrad ～ mrad オーダーのシンクロトロン放射光や高次高調波光源などのX線源には適していない。第1章で述べた通り、発散角の小さいX線を集光するための光学素子は他に存在しており、それらを利用すべきである。CMAは、これらの注意事項を考慮しながら設計される必要がある。

5.4 収集性能試算

CMAの設計を2.3.3で述べたXRR法、X線光電子分光法、オージェ電子分光法 [5]で広く使用されているAl- K_α 線 (1.49 keV) に適用する。本章における試

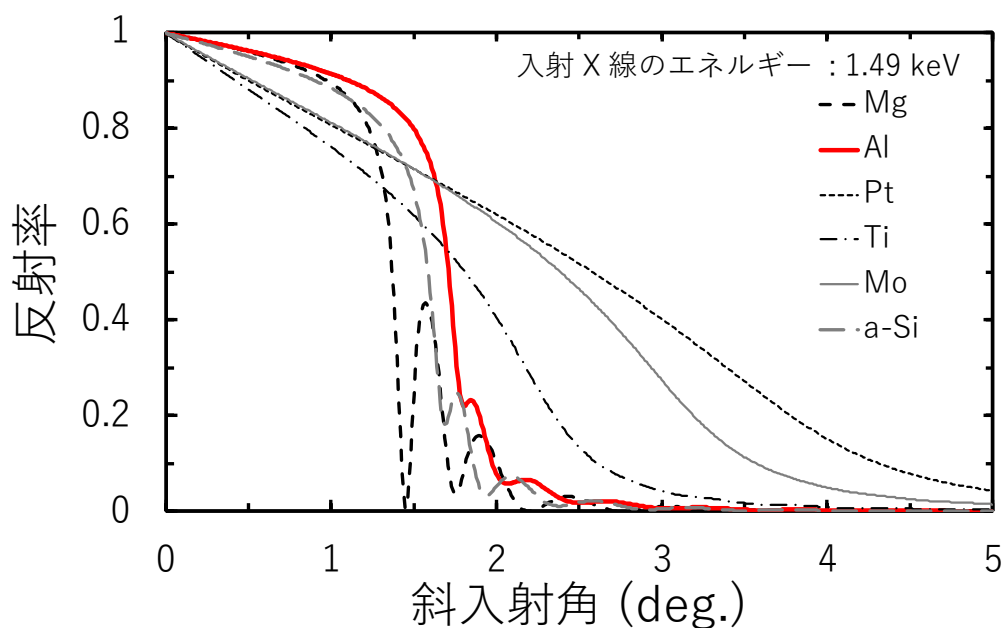


図 5.6 SiO₂基板上に Al、Pt、a-Si、Mg、Ti、Mo の各単層膜が成膜された全反射鏡の反射率プロファイルの計算結果。入射 X 線のエネルギーは 1.49 keV、膜厚は 50 nm であり、理想的界面を仮定している。

算では単純化のために X 線源は点線源であると仮定する。有限の大きさをもつ光源に対してはこの結果を拡張すれば求まるが、収集性能を明らかにするためには点源を仮定したほうが理解しやすい。さらなる仮定として発散 X 線の発散角 2Ω は X 線管球で一般的な 24° [6] とする。CMA のすべてのパラメータは、5.3 で定めた手順に従って計算する。

まず個々の反射部の反射鏡面材料について考える。2.2.2 で述べた通り、多層膜を使った場合、斜入射角を大きくできる利点はあるが、各反射部の入射角ごとに多層膜の周期長を精度よく制御する必要があり、かつ、斜入射角が少しでもずれると反射しない。一方、全反射鏡は多層膜よりも斜入射角の変化について鈍感である。したがって、CMA のすべての反射部の表面に単一の材料を成膜した全反射鏡を使用することとする。図 5.6 は、SiO₂基板上に Al、Pt、Si、Mg、Ti、Mo の各単層膜が成膜された全反射鏡の反射率プロファイルの計算結果を示している。本計算では、入射 X 線のエネルギーは 1.49 keV、膜厚は 50 nm であり、

理想的界面を仮定している。計算手法については 2.2.2 にて述べた通りである。図から、Al の反射率は、斜入射角 1.5° 以下で 80% が得られる。Pt は $1.5^\circ \sim 3.5^\circ$ において他の材料よりも優れているが、 1.5° で反射率は 70% であるのに対し 3.5° では 30% に減少する。残りの材料の反射率は 3.5° を超えると 30% 未満になる。Pt を斜入射角 3° の入射角で使用すると、1 回の反射で 30% の反射率が得られるが、Al を使用する場合、斜入射角 3° を実現するためには、 1.5° の斜入射角で 2 回反射させなくてはならず、その反射率は 49% になる。さらに斜入射角を 1.6° と 1.4° の組み合わせにすると反射率は 57% となる。以上から、Al 膜成膜の全反射鏡を用いるものとし、斜入射角は 1.6° 以下とする。

反射部の枚数は、式(5.5)と(5.8)から決定される。表 5.1 は、反射部数 N 、小発散角の単位角度 ω 、斜入射角 θ_{G_i} の関係を示している。斜入射角 θ_{G_i} は既に 1.6° 以下と決定されているため、反射部の枚数は 5 枚を超える必要がある。本設計においては 6 枚の反射部を使用することとする。

表 5.1 反射部数 N 、単位角度 ω および斜入射角 θ_{G_i} の関係。斜入射角 θ_{G_i} は 1.6° 以下と決定しているため反射部数 N は 6 以上となる。本設計においては 6 枚の反射部を使用する（青色文字）こととする。

反射部数 N		3	4	5	6	7
単位発散角 ω (deg.)		2	1.2	0.8	0.57	0.43
斜入射角 θ_{G_i} (deg.)	1	1.5	0.9	0.6	0.43	0.32
	2	2.5	1.5	1	0.71	0.54
	3	—	2.1	1.4	1.00	0.75
	4		—	1.8	1.29	0.96
	5			—	1.57	1.18
	6				—	1.39
	7					—

表 5.2 設計した CMA のパラメータ一覧。 $\Delta\theta_i$: 反射部 M_i に入射する X 線 S_i の発散角 ($\Delta\theta_i=i\omega$, $\omega = 0.57^\circ$ は表 4.1 より決定)、 Ω_i : S_i から S_N を足し合わせた X 線の発散角、 θ_{G_i} : 反射部 M_i に入射する X 線 S_i の斜入射角、 θ_i : 発散角の中心と光軸のなす角、 k_i : X 線収集用反射鏡アセンブリの構造を決める幾何学的係数、 L_i : 原点 O から反射部 M_i の原点側の端までの直線距離、 (x_i, y_i) : 反射部 M_i の原点側の端の座標、 R_i : 反射部 M_i の反射率、 T_i : R_i から R_5 への反射率の積、 $\Delta\theta_i \cos \theta_i$: X 線 S_i の強度、 I_i : $\Delta\theta_i \cos \theta_i$ を $\Delta\theta_6 \cos \theta_6$ で正規化した値、 $I_i T_i$: 反射部 M_i の収集力

No.	角度 (deg.)				構造 (arb. u.)			
	$\Delta\theta_i$	Ω_i	θ_{G_i}	θ_i	k_i	L_i	x_i	y_i
1	0.57	12.00	0.43	11.71	5.00	1	9.78×10^{-1}	2.08×10^{-1}
2	1.14	11.43	0.71	10.86	9.00	5	4.9	9.91×10^{-1}
3	1.71	10.29	1.00	9.43	13.00	4.50×10^1	4.43×10^1	8.03
4	2.29	8.57	1.29	7.43	16.99	5.85×10^2	5.78×10^2	8.72×10^1
5	2.86	6.29	1.57	4.86	20.99	9.94×10^3	9.88×10^3	1.09×10^3
6	3.43	3.43	—	1.71	—	2.09×10^5	2.08×10^5	1.25×10^4

No.	収集力 (arb. u.)				
	R_i	T_i	$\Delta\theta_i \cos \theta_i$	I_i	$I_i T_i$
1	0.968	0.550	0.010	0.163	0.090
2	0.945	0.567	0.020	0.328	0.186
3	0.915	0.600	0.030	0.493	0.296
4	0.868	0.656	0.040	0.661	0.434
5	0.756	0.756	0.050	0.831	0.628
6	—	—	0.060	1.000	1.000

CMA のすべてのパラメータは、式(5.3)、(5.6)-(5.9)から決定される。計算結果を表 5.2 に示す。ここで L_i として原点から反射部 M_i の原点側の端までの距離を定義する。 L_i は次式で計算される。

$$L_i = k_1 k_2 \cdots k_i L_1 \quad (5.11)$$

原点に側の M_i の端の座標 (x_i, y_i) は、これらのパラメータと表 5.2 に示す角度から計算される。どのくらいの大きさの光学素子になるかは実用上重要な要素であり、表に示す。この計算において L_i を単位長と仮定している。CMA の実際のサイズは、光源の大きさと実験系を考慮して、これらのパラメータに係数を掛けることによって決定する。

最後に、CMA の収集能力について検討する。そのために 2 点仮定する。1 つは個々の反射部内の反射率が一定であるとする。図 5.5 から明らかなように反射率は斜入射角に依存する。ここでは、反射部 M_i の反射率として斜入射角 θ_i での反射率を用いることとする。もう 1 つの仮定は、光源強度の分布が余弦則に従うとする。したがって強度 S_i は $\Delta\theta_i \cos \theta_i$ に比例する。表 5.2 に CMA の収集力を推定した結果を示す。 R_i は斜入射角 θ_{G_i} での反射率、 T_i は R_i から R_5 への反射率の積、 I_i は $\Delta\theta_i \cos \theta_i$ を $\Delta\theta_6 \cos \theta_6$ で正規化した値である。各反射部の収集力は I_i と T_i の積である。図 5.7 に設計した X 線収集用反射鏡アセンブリの収集力試算結果を示す。横軸は反射部の数であり、縦軸は収集できる光の強度を示している。1 回反射で収集できる光の強度（従来の光学系での収集できる光の強度）を 1 としたとき、X 線収集用反射鏡アセンブリの反射部を 1、2、・・・と増やしたとき収集力は増加し、反射部数 3 で 2.3 倍、反射部数 5 で 2.6 倍になる。以上から設計した X 線収集用反射鏡アセンブリを使用することによって、従来の光学素子と比べ、倍以上の収集力を得ることができると見積もられる。

実際の X 線収集用反射鏡アセンブリの設計においては以上の議論の上に、点光源の議論から有限サイズの光源への拡張することや反射部の構造最適化など、各光源・利用目的において更なる最適化が要求される。

なお、CMA と類似の形状の集光鏡として Wolter 集光鏡がある[7]。Wolter 集光鏡は、作製の困難な非球面形状の反射鏡を組み合わせた構成であるが、CMA は平面反射鏡だけで構成され、簡易に作製可能であることを特徴とする。

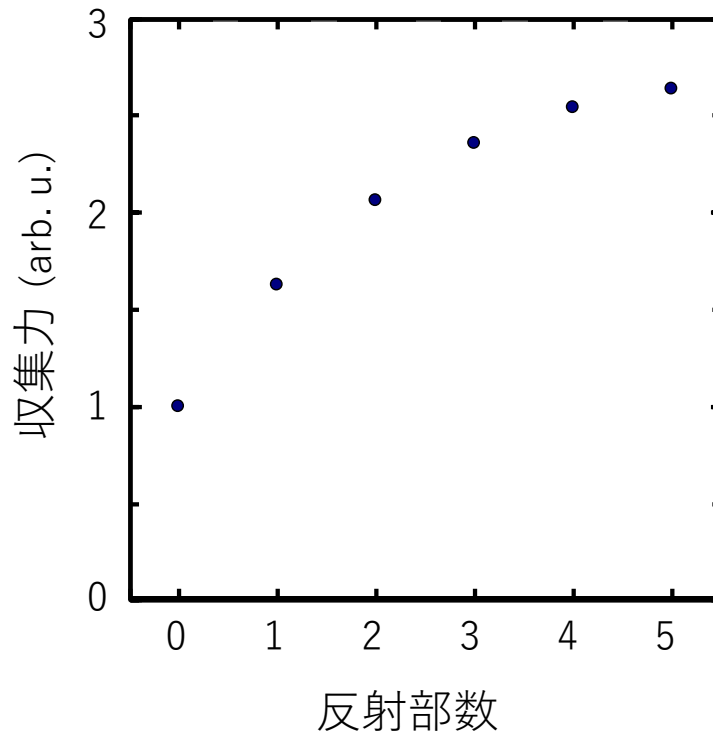


図 5.7 設計した X 線収集用反射鏡アセンブリの収集力の試算結果。1 回反射で収集できる光の強度を 1 としたとき、X 線収集用反射鏡アセンブリの反射部を 1、2、・・・と増やしたとき収集力は増加する。反射部数 3 で 2.3 倍、反射部数 4 で 2.5 倍になる。

5.5 まとめ

本章をまとめる。

第 1 節で発散 X 線を収集する課題について説明した。

第 2 節でこれまでの X 線用集光鏡の問題点を踏まえて考案した X 線収集用反射鏡アセンブリの特徴について説明した。考案した X 線収集用反射鏡アセンブリは、

- a. 単一の X 線源から発する発散角の大きい X 線を、光源と集光点とを結ぶ光軸を中心とする N 個の異なる発散角を持つ輪帯成分の和と考える。

- b. 実現可能な入射角を超える発散角を持つ輪帯成分を、複数枚の反射鏡を用いて集光点へと導く
- c. 反射鏡を保持する治具が X 線の光路を遮らない構造を持つ。

の 3 つの特徴を持っていることを説明した。

第 3 節で CMA の概念を基に数学的に設計した。

第 4 節で設計を基に収集能力について検討した結果、設計した Al-K α 線用 CMA を使用することによって、従来の光学素子と比べ従来の光学素子と比べ 2.5 倍以上の収集力を得ることができると試算した。

以上から本章において考案した X 線収集用反射鏡アセンブリは発散 X 線を高効率に集光する機能を備えており、この光学系を利用することによって各種応用において、より高い S/N 比、より短い分析時間を実現できると考えられる。

参考文献

- [1] A. Hornstrup, F. E. Christensen, J. Garnæs, E. Jespersen, S. H. Zhu, and H. W. Schnopper, "Measurements of x-ray reflectivities of Au-coatings at several energies," *Proc. SPIE* **1333**, Advanced Optical Manufacturing and Testing, 257 (1990).
- [2] E. Zocchi, E. Buratti, and V. Rigato, "Design and optimization of collectors for extreme ultraviolet lithography," *Proc. SPIE* **6151**, Emerging Lithographic Technologies X, 61510T (2006).
- [3] P. J. Serlemitsos, Y. Soong, K. W. Chan, T. Okajima, J. P. Lehan, Y. Maeda, K. Itoh, H. Mori, R. Iizuka, A. Itoh, H. Inoue, S. Okada, Y. Yokoyama, Y. Itoh, M. Ebara, R. Nakamura, K. Suzuki, M. Ishida, A. Hayakawa, C. Inoue, S. Okuma, R. Kubota, M. Suzuki, T. Osawa, K. Yamashita, H. Kunieda, Y. Tawara, Y. Ogasaka, A. Furuzawa, K. Tamura, R. Shibata, Y. Haba, M. Naitou, and K. Misaki, "The X-Ray Telescope onboard Suzaku," *Publ. Astron. Soc. Jpn. Nihon Tenmon Gakkai* **59**, 59 (2007).
- [4] G. Bianucci, G. L. Cassol, N. M. Ceglio, G. Valsecchi, and F. Zocchi, "Grazing Incidence Collectors for both DPP and LPP EUV Lithography," *2011 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography*, Session 6-3, Miami, Florida, October 17-19 (2011).
- [5] D. Brings and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Wiley, 1990).
- [6] For example, Toshiba Electron Tubes & Devices Co., Ltd., <http://www.toshiba-tetd.co.jp/eng/product/category/xray/analysis.htm>
- [7] T. Hatsui, E. Shigemasa, and N. Kosugi, "Design of a transmission grating spectrometer and an undulator beamline for soft x-ray emission studies," *AIP Conference Proceedings* **705**, 921 (2004).

第6章 EUV 反射鏡表面汚染のその場観察の提案

6.1 はじめに

本章では反射型光学素子自体の研究開発ではなく、反射型光学素子の安定利用という観点に基づき、反射特性を効果的に利用した EUV 反射鏡表面汚染のその場観察手法を提案する。これは応用研究における光源の安定利用に貢献する技術である。

光源とともに実験光学系に組み込まれる反射鏡は、使用中に徐々に表面に構造を持たないカーボン（アモルファスカーボン、以下単にカーボンと記す）が堆積し、その結果、反射率が低下することは良く知られた事実である（図6.1） [1]。図6.2に波長 13.5 nm 用 Ru 単層膜斜入射反射鏡にカーボン層が堆積した場合の反射率の減少とカーボン膜厚の関係（計算値）を示す [2]。図中、4つの異なる斜入射角（ 10° 、 15° 、 20° 、 25° ）においてカーボン層の厚さと反射率の関係を示している。Ru 単層膜斜入射反射鏡は EUV 領域における集光鏡として重要な反射鏡の一つである [3]。なお、波長 13.5 nm における Ru の臨界角は 25.8° であり、C の臨界角は 15.9° である [4]。計算は、基板材料が Si、Ru 層膜厚 50 nm、表面と界面が理想的であると、カーボンコンタミネーションは均一なカ

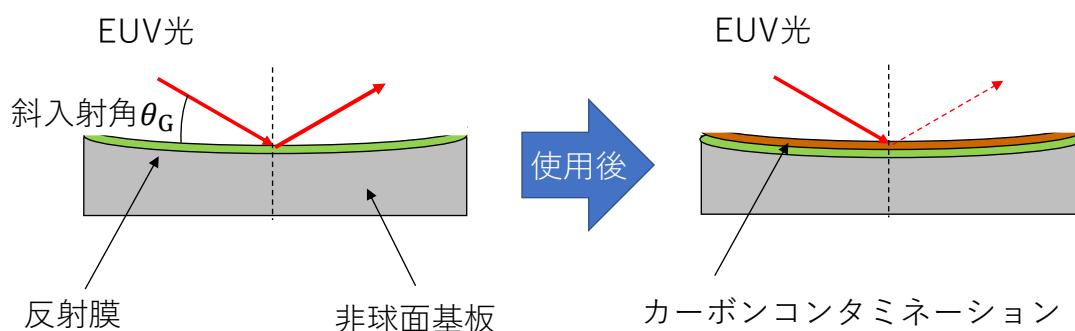


図 6.1 カーボンコンタミネーション付着による反射率低下の模式図。使用後反射鏡表面に堆積したカーボンコンタミネーション層によって反射率は低下する。

ーボン膜として仮定している。以下、単にカーボン層と表記する。計算には 2.2.2 で示した Fresnel の漸化式を用いている。斜入射角 10° (カーボン層がない場合の反射率 88%) および 15° (カーボン層がない場合の反射率 81%) の計算では、反射率はそれぞれの斜入射角において、カーボン膜厚 20-30 nm まで単調減少し、その膜厚を超えると一定値になる。これはカーボンの臨界角が 15.9° であり、カーボン層の厚みが増えるに従って、カーボン層の表面での反射が支配的になるためである。一方、斜入射角 20° (カーボン層がない場合の反射率 71%) および 25° (カーボン層がない場合の反射率 52%) の場合、カーボン層膜厚がそれぞれ 30 nm と 15 nm まで単調減少する。その膜厚を超えると、カーボン層の表面での反射光とカーボン層と Ru 層の界面での反射光の位相差が、 π の偶数倍のと

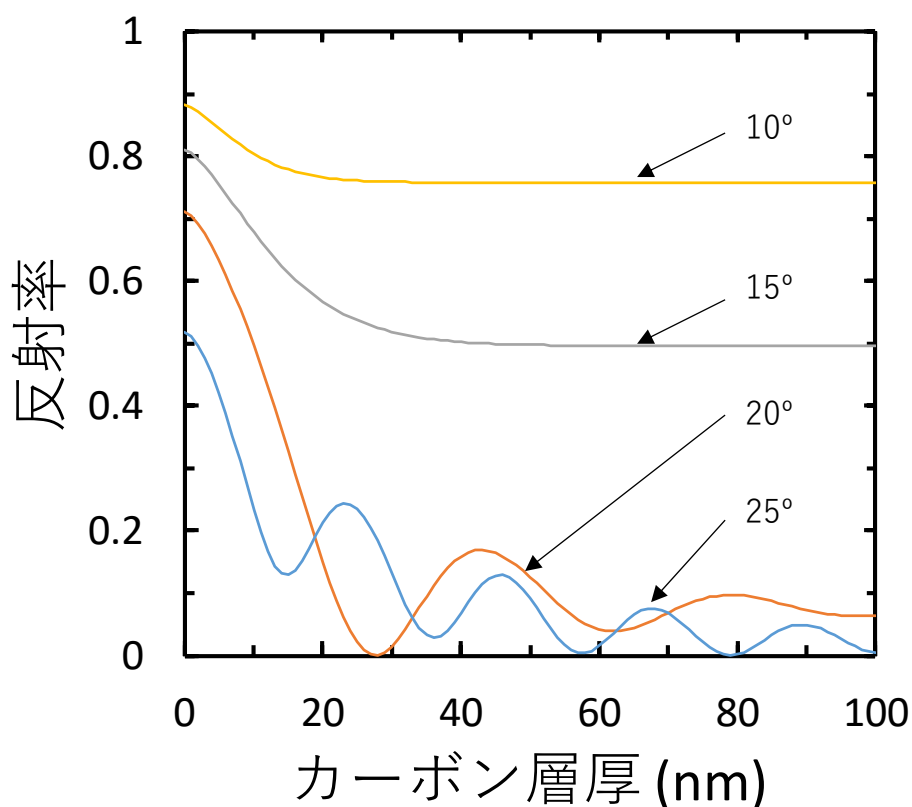


図 6.2 波長 13.5 nm、斜入射角 10° 、 15° 、 20° 、 25° における Ru 単層膜反射鏡の表面にカーボン層が積層したときの反射率の変化。カーボン層が増えるに従って反射率は低下する。

きに反射光の強度が強まり、 π の奇数倍のときに反射光の強度が弱まる。この干渉効果による強弱を繰り返しながら、カーボン層膜厚 60 nm を超えると反射率 10%未満となる。このようにカーボンコンタミネーションが反射鏡表面に堆積することによって反射率は急激に低下する。

カーボンコンタミネーション堆積の原因は真空槽内に残る微量の分子が EUV や X 線照射によって活性化され基板表面に堆積すると考えられており、カーボンコンタミネーションが堆積した反射鏡は光学系から取り外された後、洗浄によってその反射率を回復させる [5]。しかしながらクリーニングのタイミングは装置管理者の経験に基づいて実施されていることが多い。これは有効なカーボンコンタミネーションの膜厚評価手法がないことによる。これまで幾つかの手法が検討されてきた。一つは水晶振動子を利用した膜厚確認手法である。水晶振動子は古くから蒸着等の成膜手法において膜厚確認に利用されている [6]。ただし、水晶振動子を反射鏡面には取り付けられず、反射鏡から離れたところに設置するため誤差が大きい。触針式段差計 [7]、XRR 法 [8]、または X 線光電子分光法 [9]を使用して評価する場合には膜厚評価用の参照試料が必要となる。この

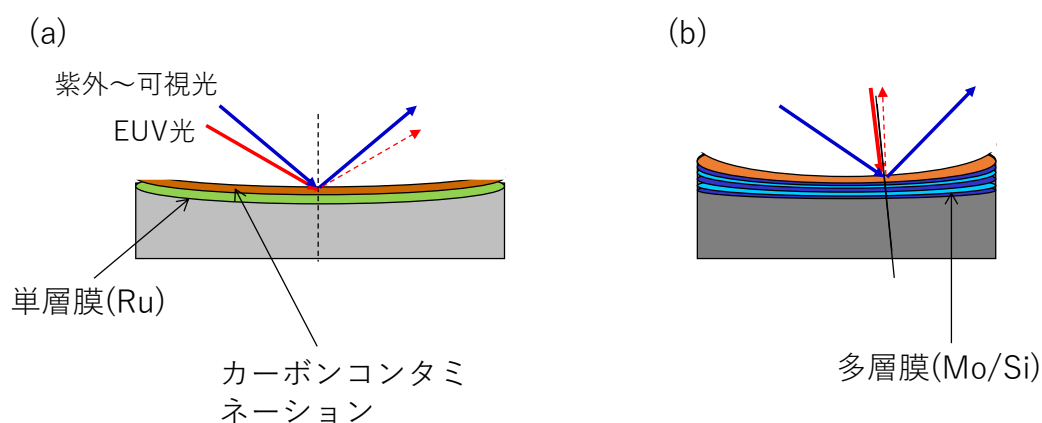


図 6.3 全反射を利用した斜入射光学系 (a) と多層膜の回折を利用した直入射光学系 (b) における実際の実験で使用する EUV 光の光路とカーボンコンタミネーション層の膜厚評価のための分光エリプソメトリー法で使用する光 (紫外～可視域) の光路の関係。斜入射光学系の場合は 2 つの光路が干渉するおそれがあり、分光エリプソメトリー法による“その場観察”は適さない。

時、反射鏡面上のカーボンコンタミネーション層の厚さと膜厚評価用試料のその関係性を知っておく必要があるが、使用条件による相関関係の変化を正しく理解しておく必要がある。上記の手法を用いるとある程度の堆積膜厚は評価できるが、その精度に不安要素がある。また膜厚評価用試料を使った評価であるため評価に時間がかかってしまい、クリーニングの必要性を即時に判断できないという問題点がある。

さらに、実反射鏡面に堆積したカーボンコンタミネーション層の膜厚評価法として、入射光と反射光の偏光の変化量から薄膜の膜厚および光学定数を評価する分光エリプソメトリー法が提案されている [10]。本手法を使った場合の問題点は、①光源と検出器の位置関係を精度よく合わせる必要があるため球面や非球面では調整が難しい、②斜入射光学系を利用しており評価したい反射鏡が斜入射反射鏡であった場合には実光学系と評価光学系が干渉する(図 6.3)、の 2 点である。これらのことから分光エリプソメトリー法は実基板に堆積したカーボンコンタミネーション層の膜厚評価手法として十分であるとは言えない。

以上のように、これまで有効な EUV 反射鏡表面のカーボンコンタミネーション膜厚評価手法が実現されているとは言えない。本論文では、EUV 反射鏡を実際の装置内に設置したまま、その表面のカーボンコンタミネーション膜厚を評価できる手法を提案する。本手法によって EUV 反射鏡表面のカーボンコンタミネーション膜厚は、反射鏡の一時休止期間に短時間に評価する(本論文では「その場観察」を以上の意味で使用する)ことを可能にする。本章の構成は以下の通りである。6.2 で提案する手法の原理を示し、6.3 で作製した評価用薄膜試料を使った実証実験の結果を示す。6.4 にてまとめる。

6.2 原理

提案する手法には、以下の 3 つの条件を課す。

- a. カーボンコンタミネーションは部分的であるが均一に堆積している、つまり、薄膜として扱うことができるものとする。
- b. 膜厚評価用試料を使用せず、反射鏡そのものを評価する。

c. 可能な限り単純な光学系とする。

条件 a については、6.1 で説明した手法の多くは薄膜の膜厚評価手法を応用しており、本章で提案する手法もこれに倣っている。条件 b はカーボンコンタミネーション層膜厚を正確に知るためには最も必要なことであり、条件 c は本手法を様々な光学系に搭載される EUV 反射鏡に適応させるために必要な条件ある。

本章で主張する手法は2つの提案で成り立っている。一つ目の提案は1本の光ファイバーを途中で2本に分岐したY型光ファイバーシステムの使用である[11]。Y型光ファイバーは照明と検出の両方の役割を担うことが可能である。図6.4に概略図を示す。可視光源からの光(図中①)はY型ファイバーの一方を通

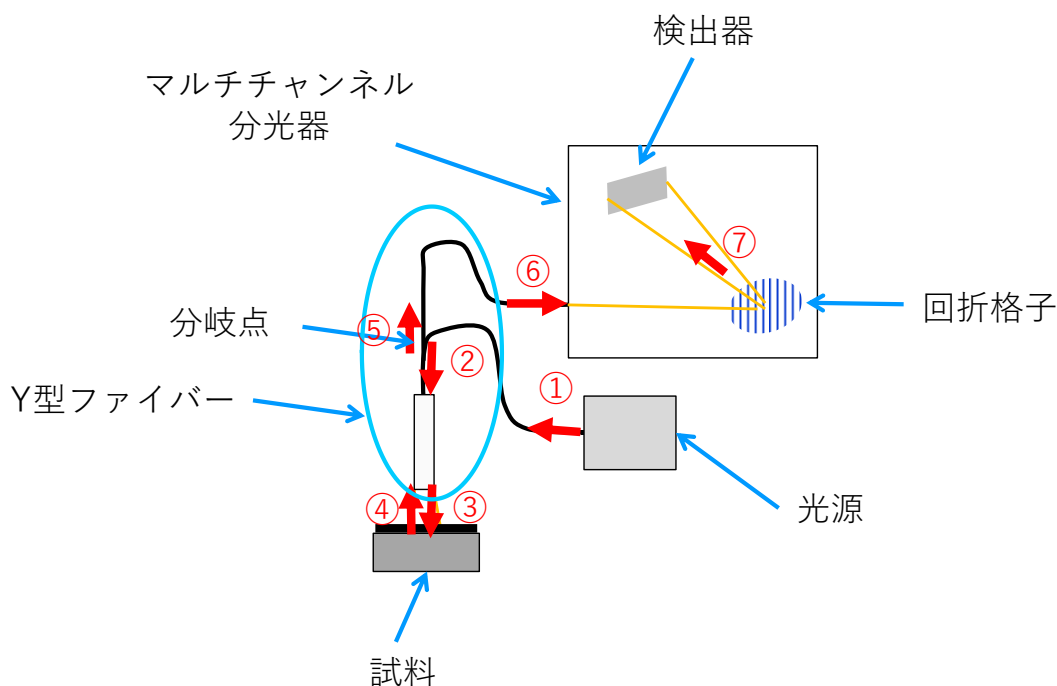


図6.4 1本の光ファイバーを途中で2本に分岐したY型光ファイバーシステムを使った光学系の模式図。光源からの光(①)はY型ファイバーの一方を通過して(②)端面から出射する(③)。反射鏡面で反射した光は、先ほど出射したファイバー端面から入射し(④)、光源からのファイバーと異なるファイバーを通過して(⑤)マルチチャンネル分光器に入射し(⑥)、回折格子で分散された後、波長毎の光強度を測定する(⑦)。

って（図中②）端面から出射する（図中③）。この可視光を EUV 反射鏡に垂直入射させると反射鏡面で反射し、その後、同じファイバー端面から入射し（図中④）、光源からのファイバーとは異なるファイバーを通して（図中⑤）マルチチャンネル分光器に入射し（図中⑥）、回折格子で分散された後、波長毎の光強度を測定する（図中⑦）。Y 型光ファイバーを使う利点は、(1) EUV 反射鏡面に法線方向から簡単にアクセスできる、(2) Y 型光ファイバーが 6.1 で上げた他の手法の装置と比べ各段に小さいことから、測定したい反射鏡の存在する実験系への導入が容易である、の 2 点である。一方、Y 型ファイバーを使う場合の問題点は測定の安定性と再現性である。Y 型ファイバーは反射鏡面に垂直に設置される必要があるが、本来の目的の実験を行っているときにはこれを妨げないように移動させる必要がある。このとき、位置の再現性に注意する必要がある。反射鏡面と Y 型光ファイバーの位置関係が測定結果に与える影響をあらかじめ実験的に評価しておく必要がある。

本章で主張する手法の二つ目の提案は、Y 型光ファイバーを使って測定される反射率とカーボンコンタミネーション層膜厚の関係性の考え方である。この考え方を以下に示す。まず、本光学系を用いて得られる反射率プロファイルを検討する。図 6.5 は異なる膜厚のカーボン層が堆積した Ru 反射鏡の波長 200～800 nm における反射率プロファイルの計算結果を示す。光学定数は参考文献 [12] から引用した値を用いた。計算に用いたカーボン層膜厚は図中に示してある。Ru 層のみの反射率プロファイルの計算結果には、波長 450 nm 近辺に極小値が存在する。これは、Ru の複素屈折率の虚部の極大が波長 450 nm 付近に存在するためである [13]。膜厚が 20 nm までは膜厚が増えるにつれ、短波長領域の反射率が急激に低下する。膜厚が 35 nm を超えてから長波長領域の反射率が低下する。この特徴に加えて、波長 800 nm での反射率で規格化された反射率、「規格化された反射率」を導入する。反射鏡面と Y 型光ファイバーの位置関係

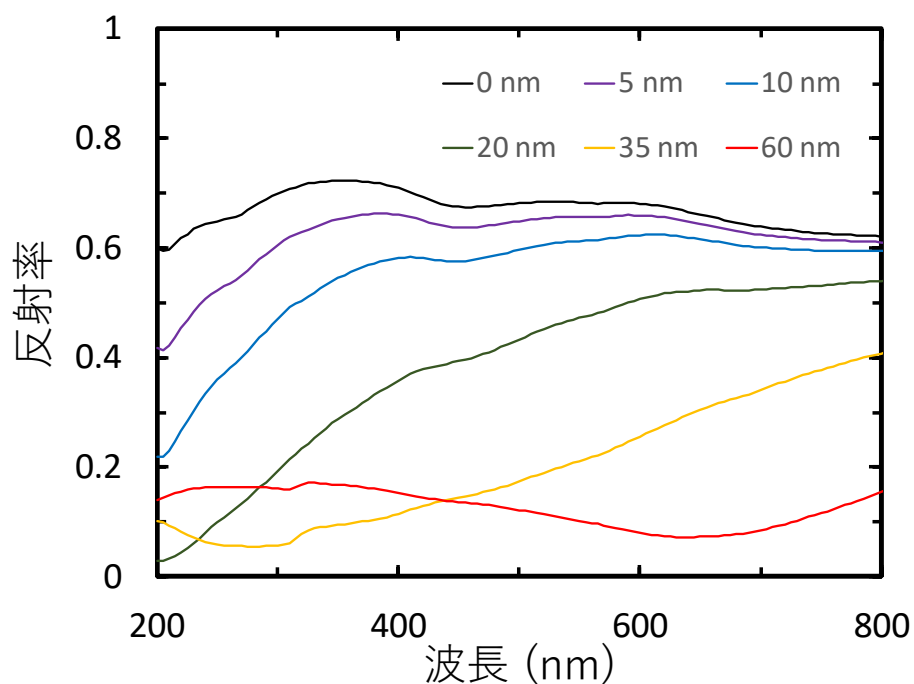


図 6.5 波長 200~800 nm における Ru 反射鏡の表面にカーボン層が堆積した場合の反射率プロファイルの計算結果。凡例はカーボン層の膜厚を示す。カーボン層の膜厚が厚くなるにつれ、短波長側から反射率が低下していく。

によって生じる変動を低減するためである。以上のように本章で提案する手法は、「カーボン層の膜厚が 20 nm 以下では短波長域の反射率が急激に低下し、膜厚が 35 nm を超えてから長波長域が減少する」という特徴と「規格化された反射率」の両方を利用する。図 6.6 に規格化された反射率の計算値、カーボン層膜厚、波長の関係を示す。横軸はカーボン層膜厚、縦軸は波長を示しており、グレースケールは規格化された反射率である。6.1 で示したように EUV 反射鏡面にカーボンコンタミ層が堆積すると反射率は低下する。本手法の目的はメンテナンス作業を行うべきタイミングについての指標を与える点にある。したがって、評価されるべきカーボン膜厚は 60 nm までであると考え、横軸は 60 nm まで表記している。

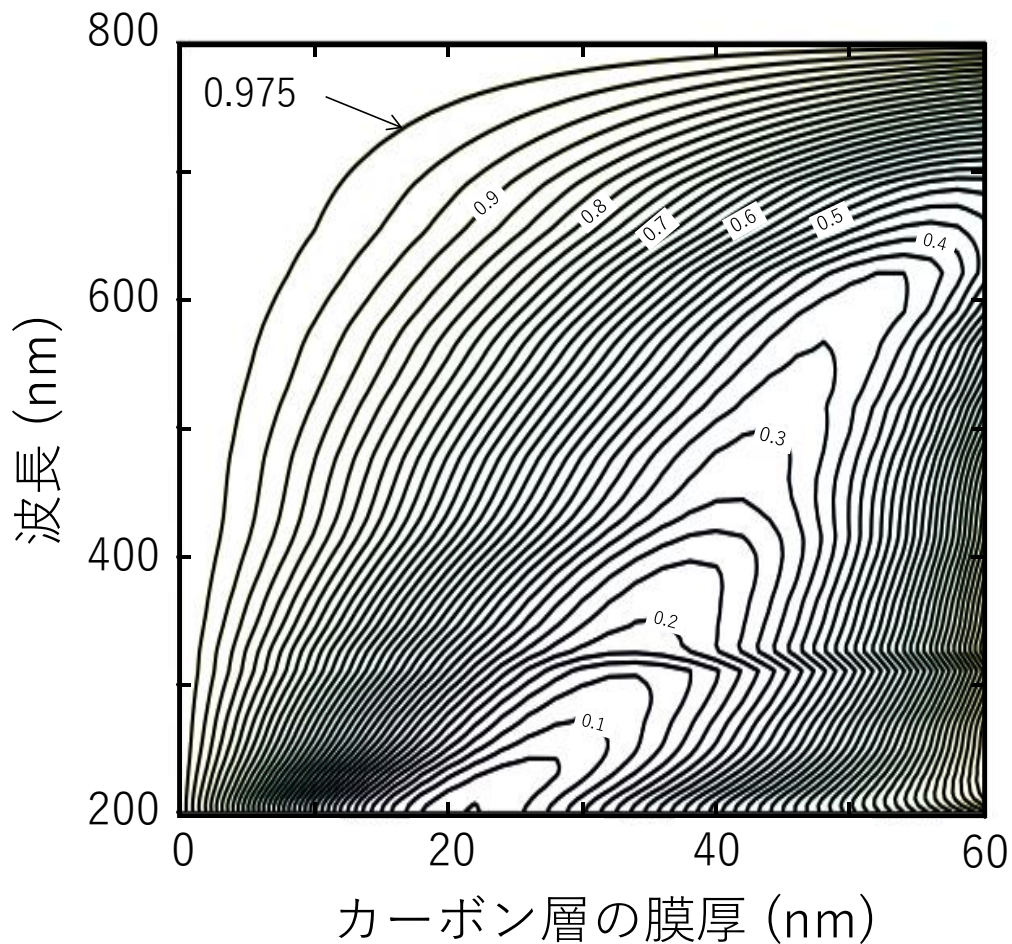


図 6.6 カーボン層膜厚および波長と規格化された反射率の関係（計算値）。縦軸に波長、横軸にカーボン層の膜厚。等高線を使って反射率をマッピングしている。等高線は 0.025/STEP で表示している。カーボン層膜厚が 0 nm から増えるにつれ、反射率は短波長側から減少していく。

各波長の反射率は、波長 800 nm の反射率で規格化（波長 800 nm の横軸の値はすべて 1 になる）され、かつ、カーボン層がない場合の波長毎の反射率（カーボン層膜厚 0 nm の縦軸の値はすべて 1 になる）でも規格化されている。なお、等高線は 0.025/STEP で表示している。この図は、波長とカーボン層の厚さによる反射率の変化を明確に示している。本図と実測値を比較することによってカーボン層膜厚を推定する。

さらにカーボン層膜厚の変化に対し、波長の値が大きく変化する「規格化された反射率」の値を定めておけば、その値をとる波長を求めることによってカーボン層の膜厚を正確に知ることができる。例えば、「規格化された反射率」の値が 0.975 の場合はカーボン層の膜厚が 10 nm 未満の領域において、カーボン層の膜厚が増えるにつれ、その値をとる波長が短波長から長波長側に敏感に変化する。このことを利用し、カーボン層の膜厚を知ることができる。

6.3 原理実証

本手法の原理実証は、C/Ru 薄膜を Si 基板上にコーティングしたサンプルを作製し、その評価を行うこととした。C/Ru 薄膜は、これまで述べてきた斜入射

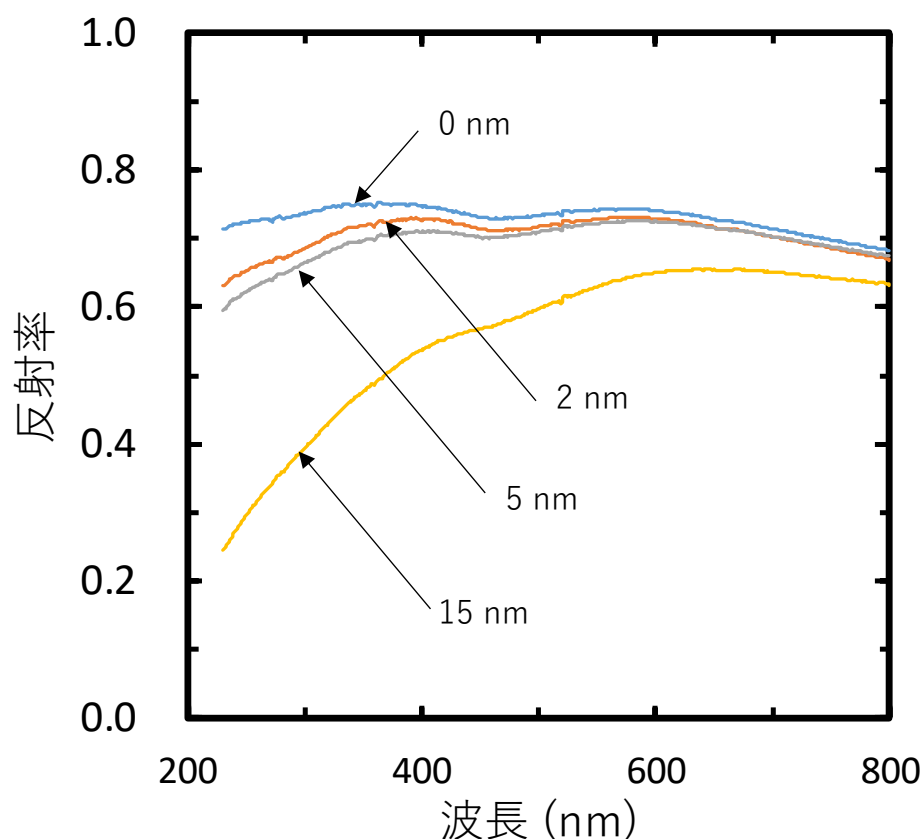


図 6.7 顕微鏡光学系と分光器を組み合わせた顕微分光膜厚計 OPTM [12]によって測定した C/Ru 二層膜試料の反射率プロファイル。カーボン層膜厚を図中に示す。カーボン層の膜厚が増えるにつれ、長波長側の反射率よりも短波長側の反射率が著しく減少することがわかる。

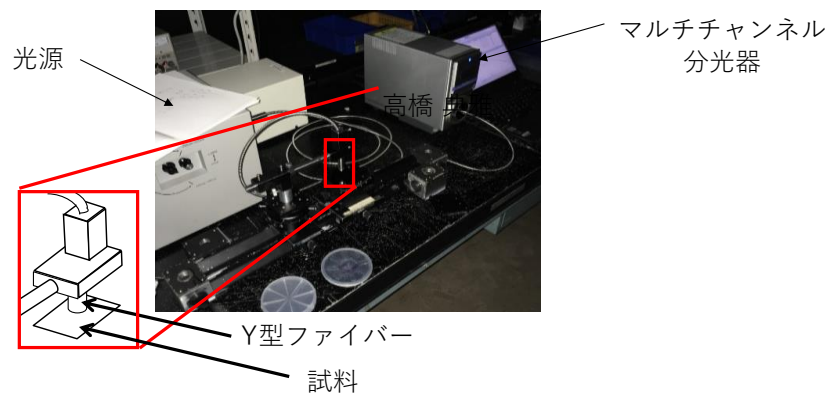


図 6.8 Y型光学ファイバーシステム [15]を用いた実験セットアップ。試料を平置きし、試料に対向した状態になるようにファイバーの出射口を向け設置する。試料およびY型ファイバーを可視化するため、当該部を拡大し、色調補正した写真を掲載する。

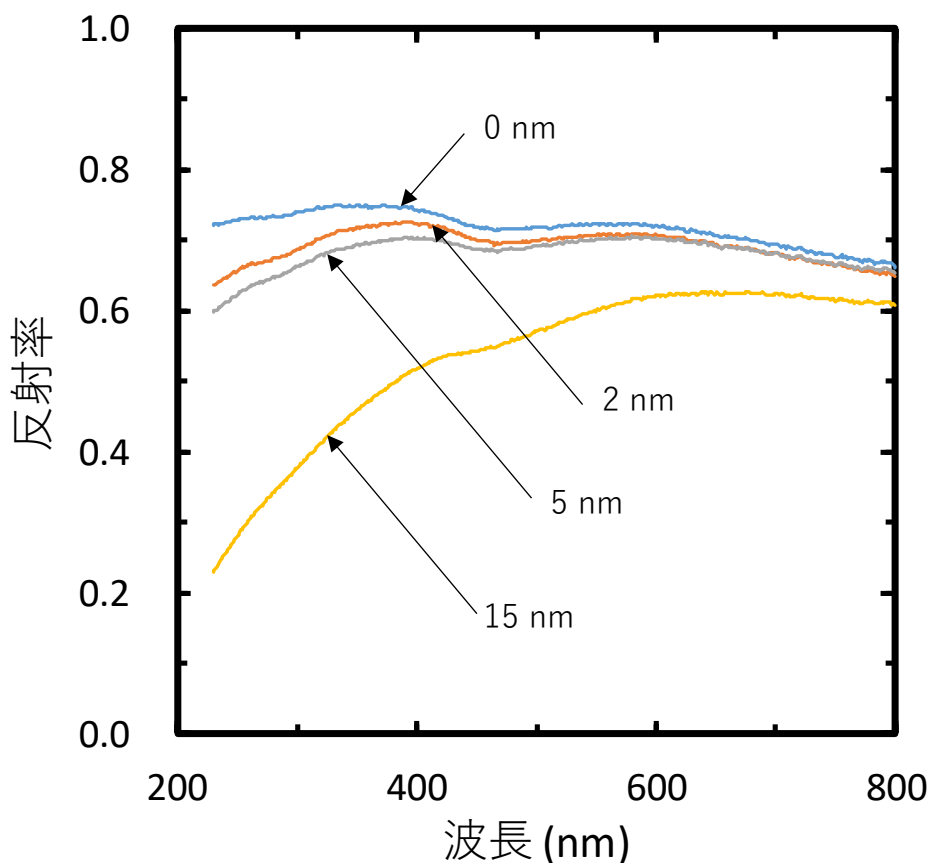


図 6.9 Y型光学ファイバーシステムによって測定した C/Ru 二層膜試料の反射率プロファイル。図 6.7 に示した顕微分光膜厚計 OPTM の測定結果と同じ傾向である。

反射鏡の反射膜の Ru 層とカーボンコンタミネーションを想定した C 層の二層構造を持つ。薄膜作製手法については 2.5 に示したマグネトロンスパッタリング装置で作製した。作製条件は、真空チャンバー内の到達真空度 $<10^{-5}$ Pa、成膜中の真空度 $\sim 10^{-1}$ Pa、希ガス雰囲気である。投入電力も先ほど同様、Ru に対して 400 W、C に対して 850 W とした。基板は 3.2.2 と同様、一般的な 4 インチ Si ウエハを用いた。準備した薄膜試料は、Ru 層膜厚 50 nm の上に C 層（膜厚 2 nm、5 nm、15 nm の 3 種類）を成膜したものと C 層を成膜していないその 4 種類である。これらの厚さは 2.3.2 で示した XRR 法で予め評価している。

まず、本手法の一つ目の特徴、「カーボン層の膜厚が 20 nm 以下では短波長域の反射率が急激に低下する」を確認するためこれらのサンプルの反射率を顕微鏡光学系と分光器を組み合わせた大塚電子株式会社製顕微分光膜厚計 OPTM [14]によって測定した。本装置の波長精度は ± 0.5 nm、反射率の精度は絶対値で ± 0.5 である [14]。図 6.7 に結果を示す。容易に上記特徴を確認できる。

次に同試料を同社製 Y 型光学ファイバーシステム [15]で測定した。図 6.8 に実験のセットアップの写真を示す。本システムで使用している分光器の精度は、本装置の波長精度は ± 0.5 nm、反射率の精度は絶対値で ± 0.5 である [16]。試料およびファイバーの位置関係は以下の手順でアライメントした。まずファイバーの角度を変化させ、受光強度が最大になる角度を決める。このときファイバー受光面とサンプルが平行な状態とした。次にファイバー受光面と試料の距離を決める。Y 型ファイバーを使って測定した反射率と顕微分光法によって測定した反射率が同じ値になる点を原点とした。

図 6.9 に Y 型光学ファイバーを用いて測定した反射率プロファイルを示す。波長域は計算と同じ 230 nm \sim 800 nm である。この反射率の測定値を規格化して、図 6.10 に示す。図中、白丸が測定値、実線が図 5.4 から抜き出した計算値を示す。また、黒色の直線は正規化された反射率 0.975 である。測定結果と計算結果に良い一致が見られることから、本手法の妥当性が認められる。

前項で述べた通り本システムは実環境で使用することを想定しており、測定時には Y 型光学ファイバーを反射鏡面上に移動する必要がある。そこで、本シ

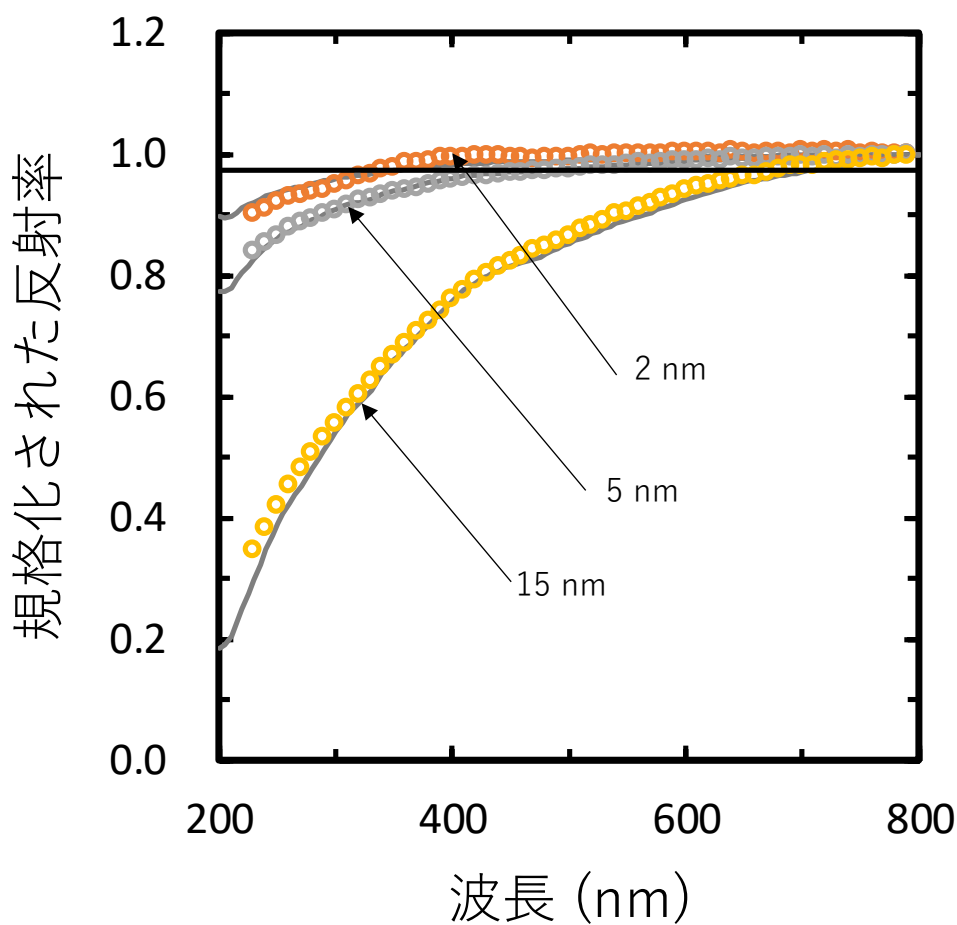


図 6.10 図 6.9 に示した Y 型光学ファイバーによって測定した C/Ru 二層膜試料の反射率プロファイルの測定結果を規格化した結果と計算結果の比較。灰色線は図 6.6 から各カーボン層膜厚に該当する規格化された反射率（計算値）を引用しプロットしている。黒線は反射率が 0.975 を示している。

システムの測定誤差を評価する必要がある。まずは、位置を変えずに反射率プロファイルを 10 回測定し、反射率の標準偏差を計算したところ、標準偏差は 0.001 であった。次にファイバーと試料の距離および角度変化に対する反射率プロファイルを測定した。その結果を図 6.11 に示す。図中、ファイバーと試料の距離を原点に対して ± 1 mm および ± 2 mm 変化させた場合（上）と角度を原点に対して 0.5° 、 1° 、 2° 変化させた場合（下）を示している。この結果、本手法は距離

の変化に対して高い安定性を持っている一方、角度変化に対して敏感であることがわかる。なお、 2° 変化させた場合、波長 650 nm 付近に構造がある。これはファイバーを傾けたことにより、迷光が検出されたためと考えられる [16, 17]。以上の議論から、ファイバーの受光面が試料に対して平行となるようアライメントする必要がある。

6.4 まとめ

本章をまとめる。

第 1 節で EUV 反射鏡表面汚染のその場観察の重要性とこれまでの研究結果を示した。

第 2 節で提案する評価手法の概要について述べた。本手法は「Y 型光学ファイバー」と「規格化された反射率」を使用することを特徴としており、カーボンコンタミネーションが堆積した反射鏡の反射特性を利用した評価手法を提案した。

第 3 節において、薄膜サンプルを使用して提案手法の原理検証を実施した。その結果、測定結果と計算結果に良い一致が見られ、本提案手法の妥当性が証明できた。なお、実際に適用するにあたっては、実環境で生成されるカーボンコンタミネーションを使って光学定数の補正を行う必要があるが、これはさほど難しいことではないと考える。また、本手法の特徴の Y 型光ファイバーは非常にコンパクトで反射鏡面に対し垂直に配置さえできれば、複雑なアライメント機構がなくても利用できる。本手法は光源の安定利用につながる画期的な手法として各種装置に実装されるものと期待される。

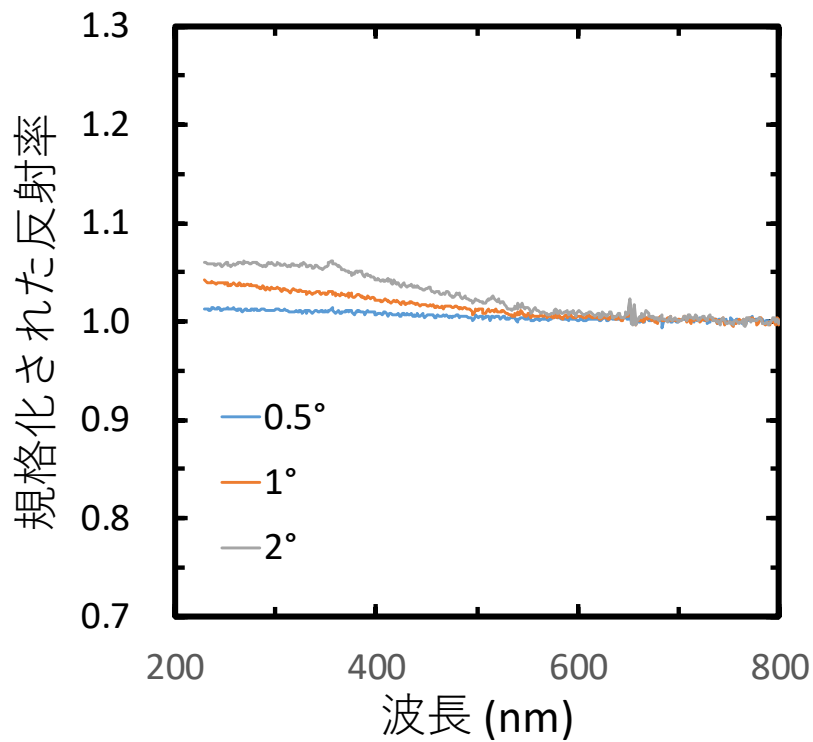
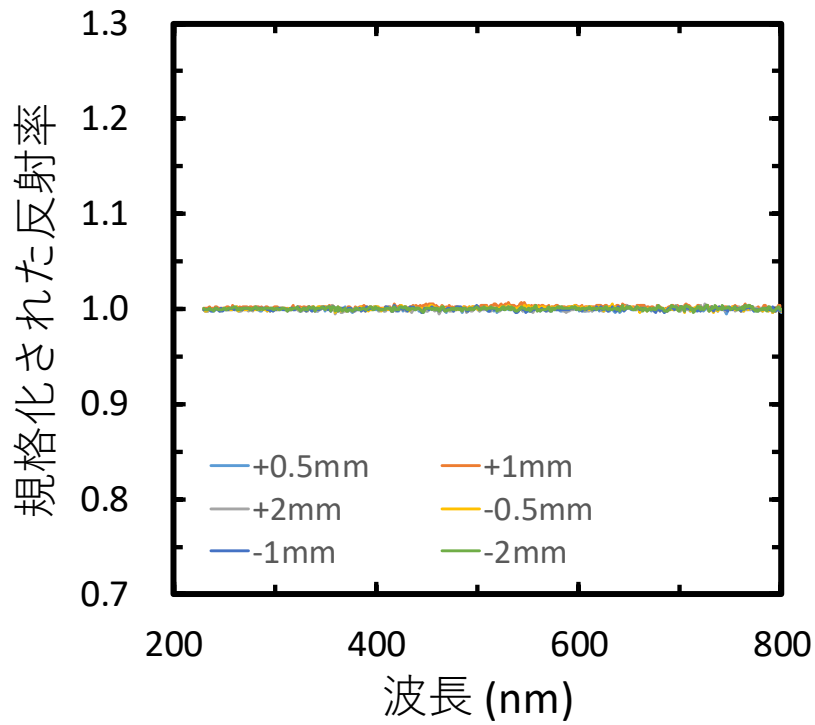


図 6.11 ファイバーと試料の距離を原点に対して ± 1 mm および ± 2 mm 変化させた場合 (上) と角度を原点に対して 0.5° 、 1° 、 2° 変化させた場合 (下) の規格化された反射率。

参考文献

- [1] V. Jindal, R. Garg, G. Denbeaux, and A. Wüest, “Assumptions and trade-offs of extreme ultraviolet optics contamination modeling,” *Proc. SPIE* **7271**, Alternative Lithographic Technologies, 72713Q (2009).
- [2] D. L. Windt, “IMD—Software for modeling the optical properties of multilayer films,” *Comput. Phys.* **12**, 360 (1998).
- [3] G. Bianucci, G. L. Cassol, N. M. Ceglio, G. Valsecchi, and F. Zocchi, “Low CoO grazing incidence collectors for EUVL HVM,” *Proc. SPIE* **8322**, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography III, 832216 (2012).
- [4] Center for X-Ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratory, http://henke.lbl.gov/optical_constants/pert_form.html
- [5] H. Oizumi, H. Yamanashi, I. Nishiyama, K. Hashimoto, S. Ohsono, A. Masuda, A. Izumi, and H. Matsumura, “Contamination Removal for EUV Multilayer Optics Utilizing Atomic Hydrogen by Generated Heated Catalyzer,” 3rd International EUVL Symposium, Co09, Miyazaki, JAPAN (2004).
- [6] C. G. Morgan, P. P. Naulleau, S. B. Rekawa, P. E. Denham, B. H. Hoef, M. S. Jones, and R. Vane, “Removal of surface contamination from EUV mirrors using low-power downstream plasma cleaning,” *Proc. SPIE* **7636**, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography, 76361Q (2010).
- [7] Bruker AXS LLC, <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/stylus-profilometers.html>
- [8] D. L. Gil and D. Windover, “Limitations of x-ray reflectometry in the presence of surface contamination,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 235301 (2012).
- [9] R. Garg, A. Wüest, E. Gullikson, S. Bajt, and G. Denbeaux, “EUV optics contamination studies in presence of selected hydrocarbons,” *Proc. SPIE* **6921**, Emerging Lithographic Technologies XII, 692136 (2008).
- [10] J. Chen, E. Louis, C. J. Lee, H. Wormeester, R. Kunze, H. Schmidt, D. Schneider, R. Moors, W. V. Schaik, M. Lubomska, and F. Bijkerk, “Detection and characterization of carbon contamination on EUV multilayer mirrors,” *Opt. Express* **17**, 16969 (2009).
- [11] B. Kuswandi, Nuriman, J. Huskens, and W. Verboom, “Optical sensing systems for microfluidic devices: A review,” *Anal. Chim. Acta* **601**, 141 (2007).
- [12] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic, 1997).
- [13] M. Arifin, T. Matsumoto, A. M. Pradipto, T. Akiyama, T. Ito, K. Nakamura, “First Principles Calculation of Optical Properties of

Transition Metals for Surface Plasmon Resonance Application,” e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **18**, 133 (2020).

- [14] 大塚電子株式会社, <https://www.otsukael.jp/product/detail/productid/111>
- [15] 大塚電子株式会社, <https://www.otsukael.com/product/detail/productid/21/category1id/3/category2id/7/category3id/4>
- [16] 大塚電子株式会社, <https://www.otsukael.jp/product/detail/productid/26>
- [17] 植田和茂, “照明の化学 2 -放電ランプ, 蛍光灯, LED 照明の仕組みと進歩-,” 化学と教育 **65**, 578 (2017).

第7章 総括

本論文をまとめる。本論文の意義は、多種多様な光源の高度化によって生じた問題を解決するため、新規 EUV/X線反射型光学素子を実現するとともに、その設計と作製に関する指針を示すところにある。図 7.1 に、本論文で論じたさまざまな光源と新規 EUV/X線反射型光学素子の関係を再掲する。今一度ご確認頂きたい。

第1章では、光源および光学素子について論じた。近年著しく進展する EUV/X線光源研究の進歩とともに EUV/X線光学素子の現状について説明した。その上で、光源技術の高度化によって新たに生じた多種多様な光学素子への課題について指摘した。これを解決することが本論文の目的であり、これを達成するために反射型光学素子の開発技術の高度化を行うことを述べた。

第2章では、広帯域・高 NA 多層膜反射鏡の開発について述べた。レーザープラズマ光源の進歩や蛍光分析応用の要求から、広い波長域において高い集光性能を持つ広帯域・高 NA 多層膜反射鏡の必要性が高まってきたことを背景として、これを新たに実現することが本章の目的であることを述べた。設計指針と作製指針を確立し、それらをもとに作製した広帯域・高 NA Mo/Si 多層膜反射鏡を評価したところ、波長 14.5~17.5 nm での平均反射率が 16.0%、反射率の分布が 13.8~17.5%であった。本研究の結果、これまでにない広い波長域において多波長の同時利用と高い集光性能による高感度の蛍光観察が可能となった。

第3章では、2つの観点で多層膜反射鏡の耐久性向上に関する研究について論じた。一つ目は高強度 EUV 光照射による多層膜損傷に対する耐性を持つ多層膜反射鏡である。近年 X線自由電子レーザーなど高強度 EUV 光の発生が可能になり、1パルスの照射で多層膜が損傷する現象が生じた。これを緩和するため研究が行われているものの、損傷閾値はほとんど改善されていなかった。本研究の目的は、従来利用されていた Mo/Si 多層膜の損傷閾値を上回る多層膜を開発するとともに、損傷現象において何が損傷に対する主要因であるかを探究することであった。先行例を整理し、その問題点が多層膜の反射率と重元素の吸収にあることに着目した。その指針に基づき材料を選定し、Nb/Si 多層膜を候補とした。

作製した Nb/Si 多層膜の反射率は 64%と Mo/Si 多層膜より 3%低かったが、軟 X 線レーザー照射の結果より、Mo/Si 多層膜の 1.5 倍の高い損傷閾値を持つことを示した。これまで、波長 13 nm の帯域は Mo/Si 多層膜の独壇場であり、他の材料には目が向けられてこなかったが、本研究により Nb/Si 多層膜の可能性が見出された。高強度 EUV 光源の進歩とともに今後の発展が大いに期待される。

二つ目は長寿命多層膜反射鏡である。レーザープラズマ光源から飛来する荷電粒子による多層膜の損失は、EUV リソグラフィなどの産業利用において重大な問題であった。この現象に対して光学素子側からの長寿命化に関する研究は皆無であり、本研究ではこれに取り組んだ。長寿命多層膜反射鏡の開発は成膜技術の高度化にあり、低応力かつ界面粗さの成長を抑制することのできる成膜技術を開発した。その結果、標準的な Mo/Si 多層膜反射鏡と同程度の反射率で 8 倍の寿命を持つ長寿命多層膜反射鏡の開発に成功した。EUV リソグラフィの露光装置では約半年ごとに実施する保守点検の際に劣化した Mo/Si 多層膜反射鏡を交換しなければならないが、本研究成果により次期設備が新たに導入されるまでの数年間にわたり交換が不要となるという点で画期的である。

第 4 章では高次高調波用軟 X 線ビームセパレータの開発について論じた。高次高調波の短波長化が進む中で、波長 10 nm 以下の軟 X 線領域で利用できるビームセパレータがないことを指摘し、これを新たに開発すること本章の目的であることを述べた。はじめに薄膜型ビームセパレータの原理を整理し、その議論をもとに設計方針を確立した。その結果をもとに軟 X 線ビームセパレータを作製し、評価したところ、波長 6 nm において消光比 0.09 を達成した。今回開発した軟 X 線ビームセパレータは高次高調波光源から発生する軟 X 線と基本波を分離することを可能にするが、さらに高次高調波から派生したアト秒パルス光源にも適用可能である。

第 5 章では X 線管球等の発散 X 線を収集する反射鏡アセンブリの発案について論じた。これは発散 X 線光源を高効率に収集する光学系がないという課題に対し、新たに発案した X 線収集用反射鏡アセンブリで解決の道筋を付けるものである。考案した X 線収集用反射鏡アセンブリは、発散角の大きい一つの X 線

源から出射する X 線を、複数枚の反射鏡を用いて収集点へと導くことを特徴とする。設計した X 線収集用反射鏡アセンブリは従来の光学素子と比べ 2.5 倍以上の収集力を得ることができることを示した。

第 6 章では EUV 反射鏡表面汚染のその場観察の提案について述べた。本研究は光学素子自体の研究開発ではなく、反射型光学素子の安定利用という観点から、反射特性を利用した EUV 反射鏡の表面汚染のその場観察の手法を提案した。これまで分光エリプソメトリー法など幾つかの手法による先行研究は存在するが、簡便かつ有効的に測定できる手法ではなく、実用性に乏しい。本研究では、EUV 反射鏡の表面に付着したカーボンコンタミネーションの膜厚を真空装置内で簡易に評価できる手法を提案した。その手法は「Y 型光学ファイバー」と「規格化された反射率」を使用することを特徴としている。提案した手法の妥当性は、薄膜サンプルを使用した原理実証によって示した。実際に使用するにあたっては、実環境で生成されるカーボンコンタミネーションを使って光学定数の補正を行う必要があるが、反射鏡を装置外に取り出すことなくその表面状態を確認することができる画期的な手法である。

本論文では、光源技術の高度化によって生じた多種多様な問題解決するため、新規 EUV/X 線反射型光学素子を実現するとともに、その設計と作製に関する指針を示した。従来技術の高度化であっても新規な光学系の設計であっても原理、設計方針、作製方針を明らかにする点は同じであり、ここで示した結果は、特定の領域にのみ適応できるものではなく、原理的に広い EUV/X 線領域に適応可能である。光源技術の高度化は今後も続き、それに伴い、反射型光学素子の開発技術高度化に関しても精度の問題を含め、さらなる研究が必要となる。本論文が後に続く反射型光学素子を研究される方の役に立つと信じる。

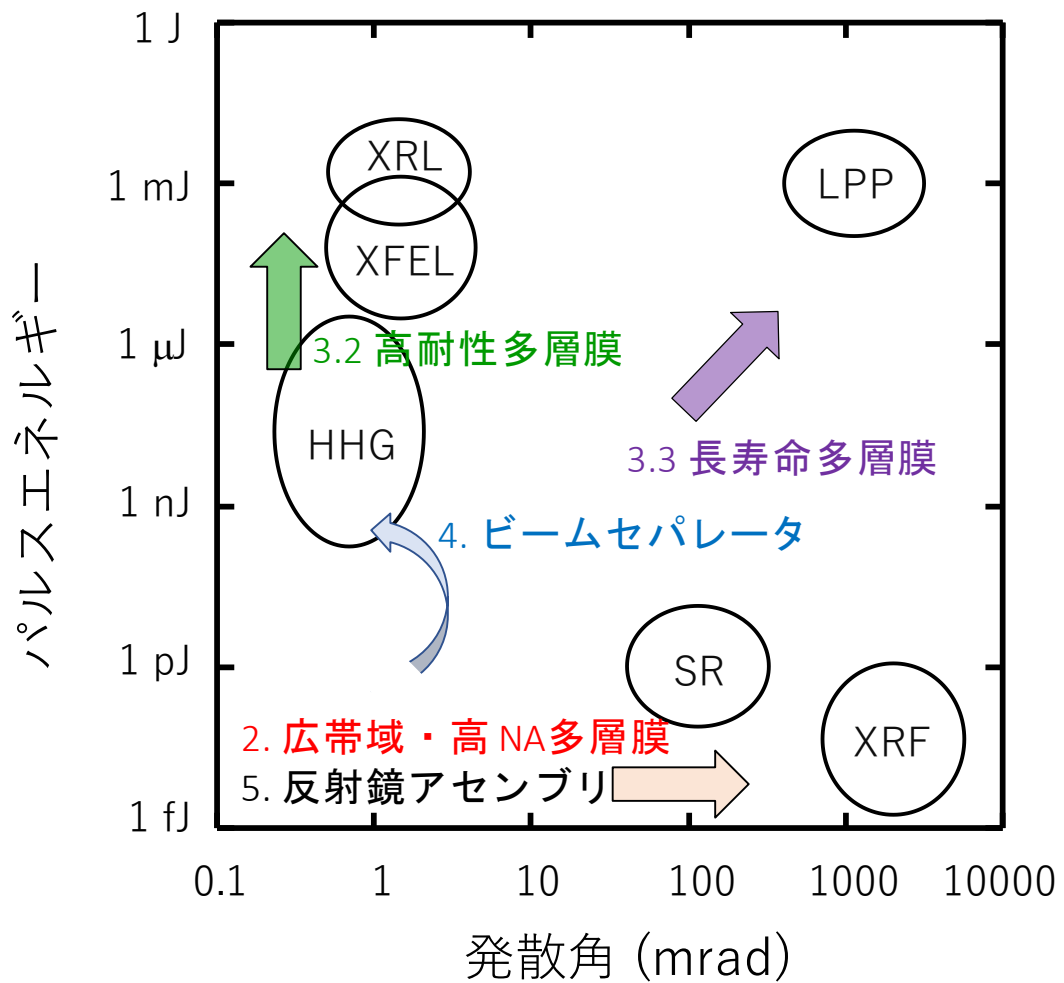


図 7.1 図 1.4 に示した各種光源と本論文の各章・節における研究内容との関係を再掲。光学素子の高度化の方向を矢印で示す。光源技術の高度化によって生じた多種多様な問題に対して、本論文が解決した内容を確認して頂けると幸いです。

謝辞

本論文をまとめるにあたり査読、御助言、御指導を賜りました東京理科大学理工学部物理学科 須田亮教授、東京理科大学理工学部物理学科 金井要教授、東京理科大学理工学部物理学科 幸村孝由教授、東京理科大学理学部第二部物理学科 目黒多加志教授、東京理科大学理学部第一部化学科 由井宏治教授に深く感謝申し上げます。

博士論文執筆について幾度となく、強力に御支援、叱咤激励頂いた兵庫県立大学 木下博雄特任教授ならびに理化学研究所光量子工学研究センター 緑川克美センター長に深く感謝申し上げます。先生方の御支援なければ執筆出来ていなかったと思います。

本論文の内容は NTT アドバンステクノロジー株式会社(NTT-AT)において業務の上で行ってきた研究開発をまとめたものであり、その多くを共に議論、実施し、本論文をまとめるにあたって多大な御尽力賜った畑山雅俊博士に深く感謝申し上げます。畑山博士の御協力なければここまでたどり着けなかったと思います。

本研究の礎は、私が NTT-AT 入社以来直接ご指導頂いた竹中久貴博士（現株式会社トヤマ）から賜り、退職された現在も変わらぬ御支援を頂いております。ここに深く感謝申し上げます。

本論文の各章の成果は、多くの方々の、共同研究者であったり、光学素子を使用される立場としての御助言であったり、様々な形でご協力頂いた結果です。Lawrence Berkeley National Laboratory Dr. Eric Gullikson, 東京学芸大学 並河一道名誉教授、量子科学技術研究開発機構 圓山桃子博士、錦野将元博士、石野雅彦博士、レーザーテック株式会社 武久究博士、Univ. of Strathclyde Dr. Enrico Brunetti, 元株式会社堀場製作所 西萩一夫博士、有限会社トーバック 遠藤学氏、NTT-AT 奥哲博士（現 NTT-AT クリエイティブ）、大知涉之博士、芳賀恒之博士、町田克之博士（現東京工業大学）、栗原健二博士、小澤章博士の各位に深く感謝申し上げます。

また、私の EUV/X 線光学素子の基礎は、名古屋大学大学院理学研究科素粒子宇宙物理学専攻高エネルギー天文学グループ（Ux 研）在籍時代に故山下廣順先生および田村啓輔博士、小賀坂康志博士（現科学技術振興機構）ならびに多くの諸先輩方の御指導によって築かれました。先生からは卒業後も幾度となくお声掛け頂き叱咤激励頂いていましたが、先生の御存命中に博士論文をまと

めることが出来なかったこと申し訳なく存じております。ここに先生のご冥福を心からお祈り申し上げます。

また、上記以外の多くの方々に御協力頂いて論文執筆にたどり着いております。これまでご支援、御協力賜りました全ての方々に感謝申し上げます。本当にありがとうございました。最後になりますが、執筆を温かく見守ってくれた妻 尚美、子 創、碧、および、故父 正徳、母 京子に感謝します。

論文目録

主論文を構成する論文

- [1] S. Ichimaru, M. Hatayama, T. Ohchi, and S. Oku, “A proposal for a collecting mirror assembly for large divergence x-ray sources,” *Appl. Opt.* **53**, 7348 (2014).
- [2] S. Ichimaru, H. Takenaka, K. Namikawa, E. M. Gullikson, M. Maruyama and S. Oku, “Demonstration of the high collection efficiency of a broadband Mo/Si multilayer mirror with a graded multilayer coating on an ellipsoidal substrate,” *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 093106 (2015).
- [3] S. Ichimaru, M. Hatayama, T. Ohchi, E. M. Gullikson and S. Oku, “Performance of a ruthenium beam separator used to separate soft x rays from light generated by a high-order harmonic light source,” *Appl. Opt.* **55**, 984 (2016).
- [4] S. Ichimaru and M. Hatayama, “An *in situ* method using a Y-type optical fiber for measuring the thickness of the carbon contamination layer on the surface of an extreme ultraviolet mirror,” *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 113101 (2020).

参考論文

- [1] H. Takenaka, K. Nagai, H. Ito, S. Ichimaru, T. Ohchi, Y. Muramatsu, E.M. Gullikson and R.C.C. Perera, “Highly reflective $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}/\text{C}$ multilayer mirror for use in X-ray photoemission spectroscopy in the wavelength region around 6 nm,” *J. Phys. IV France* **104**, 255 (2003).
- [2] H. Takenaka, S. Ichimaru, T. Ohchi and E. M. Gullikson, “Soft-X-ray reflectivity and heat resistance of SiC/Mg multilayer,” *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena* **144-147**, 1047 (2005).
- [3] 竹中久貴, 市丸智, 畑山雅俊, “軟 X 線/極端紫外線用光学素子の現状,” *レーザー研究* **42**, 60 (2014).
- [4] S. Ichimaru, M. Hatayama, T. Ohchi and S. Oku, “Mo/Si multilayer mirrors with 300-bilayers for EUV lithography,” *Proc. SPIE* **9658**, Photomask Japan 2015: Photomask and Next-Generation Lithography Mask Technology XXII, 965814 (2015).
- [5] S. Ichimaru, M. Ishino, M. Nishikino, M. Hatayama, N. Hasegawa, T. Kawachi, T. Maruyama, K. Inokuma, M. Zenba and S. Oku, “Irradiation Damagetest of Mo/Si, Ru/Si and Nb/Si Multilayers Using the Soft X-Ray

Laser Built at QST,” Proc. 15th International Conference on X-ray Lasers:
X-Ray Lasers 2016, 303 (2018).