

軟 X 線多層膜光学

山 本 正 樹

Soft X-Ray Multilayer Optics

Masaki YAMAMOTO

This lecture is to review the optical multilayer technology extended to soft X-ray imaging optics with normal incidence mirror multilayers that opens up new fields of application such as EUV lithography. Starting with physical optics principles common to the mirror multilayer, technical similarity and differences are shown in referring to the complex refractive indices of materials close to 1 in the soft X-ray. Then, fabrication examples at a wavelength of 30.4 nm of the He-II emission line are shown with technical hints of fabrication and the importance of the multilayer interface phenomena. Then, polarization characteristics of reflection and transmission are summarized with popular Mo/Si multilayers at the EUVL wavelength of 13 nm. Finally, a new method of controlling reflection wavefront by figuring the surface of mirror multilayer is described to encourage optical engineers. The substrate figure correction accuracy is 0.1 nm with the removal of a Mo/Si pair.

Key words: soft X-ray, multilayer mirror, imaging optics, reflection wavefront, figure correction

スパッタリングで成膜できる光学超薄膜¹⁾は、厚さ数 nm にまで薄くできる。光学多層膜の応用は、高精度成膜技術によって、いまや波長 60 nm 以下の軟 X 線領域に広がっている。軟 X 線は物質表面で屈折も反射もせず、結像するレンズや鏡がつかれない。そこで従来は、表面にすれすれの角度で反射させる斜入射光学系と、微小なフレネル輪帯を利用した回折レンズ光学系が用いられてきた。しかし、斜入射光学系は、原理的に収差が大きく暗い光学系であり、垂直入射を利用できる直入射光学系に比べると欠点が多い。フレネル輪帯では、それぞれの輪帯の直径を使用波長の精度で仕上げ、同心にする必要があり、軟 X 線では直径数 mm を超える大きさと製作するのは難しい。

軟 X 線多層膜は、光学超薄膜の強め合いの干渉で、反射率をバルク表面の数百倍にまで増強して直入射の“鏡”を実現できる。この軟 X 線の鏡では、透明な物質が存在しないために多層膜での吸収が避け難いから、反射率には限界がある。しかし、数十パーセントの実用的な値が得られる。したがって、精密曲面鏡に仕上げた拡大・縮小光学系を組

めば、飛躍的に高い空間分解能に加えて、軟 X 線の元素分析能力を発揮させ得る特徴をもっている。

そこで、望遠鏡、顕微鏡などの結像光学系、さらには超 LSI (大規模集積回路: large scale integrated circuit) の製作を目指した縮小投影露光装置の開発研究が世界的に進められている。特に、1989 年来の、木下ら²⁾に始まる縮小投影露光装置の開発は、次世代の極端紫外光リソグラフィ (EUVL) 技術として、軟 X 線多層膜光学の技術開発の世界的な牽引力となってきた³⁾。

反射鏡の応用に加えて、多層膜の干渉特性は、可視域と同様にさまざまな利用ができる。バンドパス特性を利用した反射フィルターや偏光特性を利用した反射型偏光子は、放射光科学に貢献した。さらに、基板を取り去ったフリースタANDINGの多層膜の開発により、透過型の偏光ビームスプリッターが実現されて干渉計測を可能にし、偏光特性は 1/4 波長板の開発によるエリプソメトリーなどの実現に貢献した⁴⁾。さらに、結像系の性能の要となる反射波面の位相制御についても、物理光学的な検討から新しい可能性

東北大学多元物質科学研究所附属超顕微計測光学研究センター (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大多元研科棟)
E-mail: yamamoto@tagen.tohoku.ac.jp

表1 薄膜の複素屈折率 $n-ik^{7,8(MNC)}$. $\delta=1-n$, k の単位は 10^{-3} . 膜厚は, Au 27.0 nm, C 5.95 nm, Mo 12.5 nm, W 10.9 nm.

光子エネルギー (eV)	λ (nm)	Au		C		Mo		W	
		δ	k	δ	k	δ	k	δ	k
60	20.7	21.4	246	91.2	37.8	205	158	135	205
80	15.5	99.3	100	55.5	10.8	91.2	11.4	76.7	28.3
100	12.4	78.5	36.4	35.0	4.57	49.6	3.58	42.5	19.1
150	8.3	25.6	79.2	13.7	0.986	18.8	2.95	17.7	32.5
300	4.1	5.83	10.7	3.76	7.77	2.80	9.61	8.83	9.81
600	2.1	3.94	3.55	1.43	0.401	2.91	2.16	3.82	2.54
900	1.4	2.53	0.149	0.757	0.157	1.77	0.872	2.11	1.07

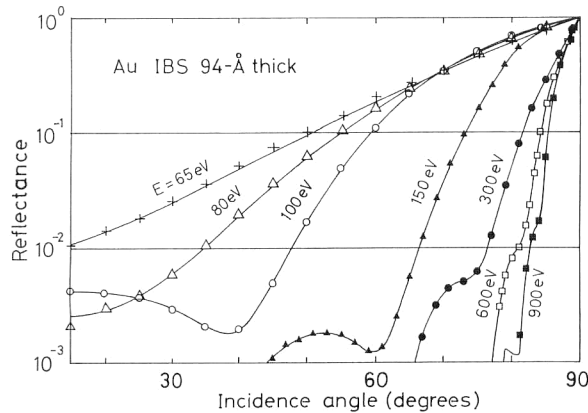


図1 金膜の軟 X 線反射率入射角依存⁸⁾.

が明らかになった⁵⁾.

本稿では, ナノテクノロジー開発の重要な要素として, 軟 X 線多層膜を利用した鏡による直入射の結像光学系をはじめ, 各種の軟 X 線光学素子が学界・産業界で発展しつつある⁶⁾ ことを視野に入れ, その基礎を物理光学の立場から整理して光学研究者の参考に資する.

1. 物質と軟 X 線の相互作用

軟 X 線では, 光子エネルギーが数十 eV 以上ある. したがって, 伝導電子にスクリーニングされず, 金属, 磁性体, 半導体を問わず, すべての物質中に侵入する. 同時に, 内殻電子と強く相互作用するので, 物質研究に最適な波長域である.

相互作用は, 物質を構成する原子の種類に大きく依存する原子散乱因子と, 単位体積当たりの電子の個数で記述できる. 一方, 電磁波としての物質との相互作用は, 可視域と同様に複素屈折率 $n-ik$ で記述できる. 両者には簡単な関係が成立する⁶⁾. 本稿では, 軟 X 線を光波として扱い, 反射波の位相を議論するので, 複素屈折率で記述する.

1.1 複素屈折率

表 1 に, いくつかの物質についての軟 X 線領域の屈折率と消衰係数が, 光子エネルギーでどのように変化するかを示す⁷⁾. 軟 X 線領域では屈折率は 1 よりわずかに小さいの

で, 便宜上, 1 との差をとった $\delta=1-n$ も屈折率とよぶ. $\delta, k \ll 1$ の近似がよく成立して, 垂直入射の強度反射率は, フレネル振幅反射係数式から $(\delta^2+k^2)/4$ と近似できる. 表の値を参照すれば, 光子エネルギー 100 eV で比較的反射率の高い金でも, 反射率は 0.2% にすぎない. 光子エネルギーが高くなると δ も k も減少するので, 光の透過力が増加し, 同時に, 垂直入射の反射率もさらに減少する.

1.2 軟 X 線反射率

金は, 斜入射光学系の鏡面を形成するために使われてきた. 図 1 に複素屈折率を実測する目的で計測した⁸⁾, 厚さ 9.4 nm の金膜の s 偏光に対する反射率の入射角依存性を ○印で示す. 試料は, イオンビームスパッタリングで成膜した. 測定は, 高エネルギー物理学研究所 (KEK, 現在は高エネルギー加速器研究機構) の放射光実験施設 (PF) で, 放射光を光源にして斜入射精密反射率計を用いて行った. 放射光は, 軌道面内では強く偏光していて, 発生する光の電気ベクトルの振動面は軌道面に一致している. ビームライン光学系は, 一般に, s 偏光に対する反射率が p 偏光よりも高いことを考慮して, 入射面を鉛直に保ち, 放射光が s 偏光として入射する光学系が使われる. 光子エネルギー 65~900 eV までの範囲で, 反射率数十パーセント以上の領域をみると, 実用的な反射率が得られる入射角領域は, 光子エネルギーの増加とともに急激に斜入射に制限されてゆく. 一方, 反射率 1% 以下の領域では, 入射角依存性に薄膜の干渉による振動構造が出現している. 実際, 100 eV での垂直入射反射率は, 干渉ピークでは, バルク表面の値 0.2% を超えている.

1.3 光として扱える

図 1 中の実線は, 可視域で用いられる単層膜モデルで得られたベストフィット曲線である. ただし, 波長が短いために界面での散乱が避けがたいから, フレネル係数には, 界面粗さによる散乱損失を定式化した Debye-Waller 係数 (DWF) を追加拡張した式を用いている⁸⁾. 基板と薄膜の複素屈折率, 膜厚, および各界面の rms 粗さをフィッティングパラメーターとすると, 図のように, 干渉効果を含めて,

反射特性をよく記述できる。

光子エネルギー 900 eV では、波長は 1.38 nm であり、原子の大きさの 10 倍程度である。スパッタリングで成膜された金の表面は、原子オーダーでみれば 0.3 nm 程度の rms 粗さが存在し、900 eV の軟 X 線にとっては粗面である。しかし、観測されているのは斜入射の鏡面反射光成分であり、軟 X 線であっても反射光の平均波面が定義できて、光波として扱えることを示している。

2. 軟 X 線光学の特徴

軟 X 線も“光である”を出発点として、次に、可視光領域と特性を対比して、差をはっきりさせよう。

第一に、屈折率は 1 に近く、消衰係数も小さいので、界面で反射はもちろんのこと、屈折効果も小さい。したがって、屈折を利用する通常のレンズは形成できない⁹⁾。

2.1 真空装置の必要性

また、空気も軟 X 線を吸収するので装置は真空とする必要がある。直入射光学系では、斜入射光学系に比べると装置の全長は大幅に小さくできる。しかし、1 気圧の空気の消衰係数 k は、例えば 100 eV (波長 $\lambda = 12.4$ nm) では、 10^{-6} オーダーで、He に置換しても 1 桁小さい程度である。光の強度が $1/e$ に減衰する厚さ $d_{1/e}$ は、位相項の $\lambda/(4\pi)$ が約 1 だから、ナノメートル単位で $1/k$ に等しく、1 mm に満たない。結局、軟 X 線では光の減衰を考慮すると、装置内は、少なくとも 0.1 Torr 程度以下に保つ必要がある。EUVL の応用などでは、長時間の使用で残留ガス中の炭化水素が光解離し、炭素が光路中の光学系表面に付着することが問題になり得る。CVD 付着は光が当たっている場所で選択的に起こるから、防止するために高い真空度に保持する必要がある。ただし、オゾンアッシングなどの技術で C 膜は多層膜に影響を与えずにクリーニングできる。

2.2 ナノメートル機械精度

さらに、波長 λ が短いために、光学系を機械的に調整する精度は、可視光でのサブミクロン程度から一気にナノメートルオーダーが要求される。特に、反射光学系では結像鏡の形状誤差が 2 倍の波面誤差を生じる¹⁰⁾ から、所定の結像性能を得るには、曲面基板の形状精度を一気に向上させる必要がある。このための、波面精度の計測と制御が大きな課題になる。解決の方策は 6 章に述べる。

2.3 軟 X 線結像光学の特徴

これらの課題を解決して軟 X 線の結像系を実現すれば、可視光の回折限界は飛躍的に改善されて、数十ナノメートルオーダーの高解像力が期待できる。この点で、軟 X 線や EUV 光は、結像が困難な X 線に勝る。また、軟 X 線では、元素の浅い内殻電子の吸収・励起が起こるから、元素ごとに反射や透過スペクトルが大きく異なり、元素を判別しやすい。比喩的にいえば、元素が強く色付いている。この点は紫外光に勝る。さらに、光子エネルギーが高いことから、光と物質の相互作用には、従来の物理現象とは別の側面が期待される。例えば、シランの光解離など、内殻電子が関与する反応が見出されていることから、光による微細パターンニングなどの応用へも展開が期待される。

軟 X 線光学のこれらの特徴は、軟 X 線による結像を制御するための多層膜光学系を基礎とした軟 X 線光工学の進展によってはじめて生かすことができる。

3. 軟 X 線多層膜

軟 X 線多層膜光学系は、多層膜による反射増強作用を利用することが前提であり、その応用の範囲は必然的に軟 X 線多層膜の種々の特性に依存する。光学薄膜としてみると、軟 X 線多層膜は、光の干渉効果を利用した反射増加膜である。軟 X 線に対しては、すでに述べたように、透明な物質がないので、弱い吸収のある膜で構成される。この観点では、弱い吸収を考慮した可視光領域での多層膜と軟 X 線多層膜は理論的には同等である。実際、最大反射率を得る最適膜厚構造を決定できる理論は、可視光での大強度レーザーミラーの設計課題などに適用できる⁹⁾。以下では、光電子分光法の光源としてよく使われる He 放電管の波長 30.4 nm の He-II 発光線を例にとり、これを反射する多層膜鏡の開発について述べる¹⁰⁾。

3.1 複素振幅反射率

多層膜光学設計には、種々の物質の光学定数データが不可欠だが、軟 X 線では、利用できるデータは限られている⁹⁾。以下の計算には、ヘンキ (Henke) の光学定数として知られるデータをベースにして米国のパークレー国立研究所の X 線光学センターがホームページ上で公開している光学定数データを使用した¹¹⁻¹⁴⁾。また、本講義の電磁気学的な表現や座標系は、ミュラー・ネブラスカ約定 (the

⁹⁾ 最近、X 線領域では、物質が再び透明になることから、微小な球面を光軸上に並べて多数の界面での屈折を利用するレンズが実用化されつつある。

¹⁰⁾ 透過光学系では、波面誤差はレンズなどの形状誤差の $(1-n)$ 倍である。可視光の波面誤差は、結局、透過光学系にすれば、反射光学系の $1/4$ にできる。

¹¹⁾ 光学定数の精密測定は、軟 X 線光工学の基礎データとして非常に重要である。国内でも、柳原らが中心となって、図 1 に示す計測を続けているが、まだまだ不備な状況にある。

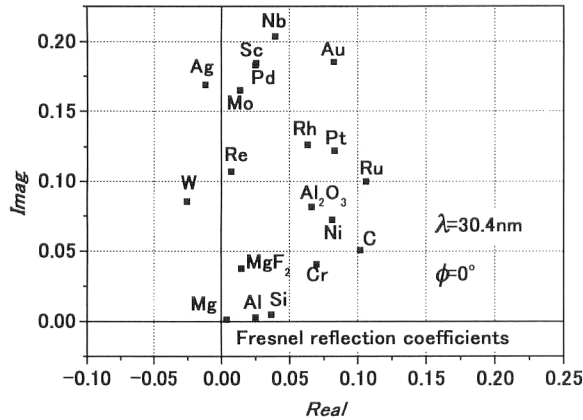


図2 波長 30.4 nm の He-II 発光線に対するフレネル反射係数。粗さゼロの理想的な表面に垂直入射した場合。

表 2 波長 30.4 nm での物質の複素屈折率 $n-ik^{5,6)}$ (MNC)。

	Si	Mg	Al	C	Au	Mo	Sc
n	0.93	0.99	0.95	0.81	0.80	0.92	0.89
k	0.0091	0.0025	0.0056	0.083	0.31	0.31	0.34

Muller-Nebraska Convention)¹⁵⁾を基準としている。以下、この約定の項目は、^(MNC)と付記して示す。

図2は、波長 30.4 nm に対するいくつかの物質の s 偏光に対するフレネル反射係数^(MNC)^{d)}を複素平面表示している。強度反射率は、動径の2乗に等しく、バルクの反射率は、最も高い Nb と Au で 4%強にすぎない。

また、2つの物質 A と B の界面で得られる振幅反射率は、近似的にフレネル係数点間の距離に等しい(後述の式(4)参照)。図の中では Mg/Nb が最大である。

3.2 物質対選択

軟 X 線多層膜では、反射率を得やすい物質対は、第1に A, B ともに消衰係数の小さい物質であること、第2に、AB 界面の反射ができるだけ大きいこと、にある^{e)}。つまり、界面での反射が小さいので、膜による吸収を極力小さくし、多数の界面からのわずかな反射を集めて強め合いの干渉を実現する。この選択則によれば、図からただちに、Mg, Al, Si が選択できる。またこれらと距離がとれる物質として Cr, C が選択できる。これらに Au を加え、He-II 付近の反射鏡の開発についての報告を参考にして、Mo/Si¹⁶⁾と Sc¹⁷⁾を候補物質に追加してシミュレーションと実際の成膜実験を行った。使用した複素屈折率を表2に示す。

3.3 反射率増加のシミュレーション^(MNC)

複素屈折率と入射角を与えたとき、最大反射を得るための膜厚構造は、layer-by-layer 設計⁹⁾によって計算できる。計算には、層数 j の多層膜の真空に対する複素振幅反射率 R_j についてのバーニングの式

$$R_j = \frac{r_j(1 - r_j R_{j-1}) + (R_{j-1} - r_j) \exp(-i\delta_j)}{1 - r_j R_{j-1} + r_j(R_{j-1} - r_j) \exp(-i\delta_j)} \quad (1)$$

を用いた。右辺の R_{j-1} は、 R_j と同様に真空に対する複素振幅反射率であり、成膜中の反射率変化をそのままシミュレーション計算できる式である。

式(1)は、よく知られた光学多層膜の漸化式

$$R_j = \frac{r_j + R'_{j-1} \exp(-i\delta_j)}{1 + r_j R'_{j-1} \exp(-i\delta_j)} \quad (2)$$

から、簡単に導ける。導出には、式(2)の j 層に埋もれた $j-1$ 層の複素振幅反射率 R'_{j-1} を消去する。式(2)で j 層の膜厚をゼロにした極限である $\delta_j=0$ では、フレネル係数と振幅反射率間の関係式が得られる。 R'_{j-1} で整理した

$$R'_{j-1} = \frac{R_j - r_j}{1 - r_j R_j} \quad (3)$$

を式(2)に代入して式(1)が得られる。式(3)は $j=1$ でも成立し、物質 B 中に埋め込まれたときの BA 界面でのフレネル係数 r'_{BA} を、物質 A と B の真空に対するフレネル係数 r_A, r_B を用いて表現する

$$r'_{BA} = \frac{r_A - r_B}{1 - r_B \cdot r_A} \quad (4)$$

を与える。軟 X 線では式(4)右辺の分母は 1 に近似できるから、3章2節の任意の物質 AB の組み合わせの議論は、A と B の真空に対するフレネル係数で展開できる。

図3は、選択した物質を対にしたときに得られる最適膜厚設計での強度反射率の増加の様子を、層数の関数として示している。最適設計で得られる膜厚構成は、初期には非周期だが、次第に周期構造となる。図の場合も厳密には 10 層前後まで周期構造だが、ここでの議論は、周期構造と考えて差し支えない。

3.4 消衰係数依存性

図3に示されるように、反射率は必ず飽和するものの、物質対によって飽和に達する層数も飽和反射率も異なる。特性は、Mg を含む物質グループと含まないグループに特徴づけられる。前者では、Mg/Al のように反射増加率は小さいがゆっくり飽和して、最終的な反射率は大きい。後者

^{d)} MNC では、p-方向と s-方向の定義により、垂直入射で絶対値は一致するが、符号が逆転する。

^{e)} 軟 X 線の多層膜鏡の創始者といえる E. Spiller の著名な解説では、可視光に対する多層膜との対比を強調するために、軟 X 線では“消衰係数の差”によって反射が生じるとした。しかし、ここに示すように、消衰係数がともに小さいことが重要であり、可視域の屈折率の大小による選択則と理論的に連続である。

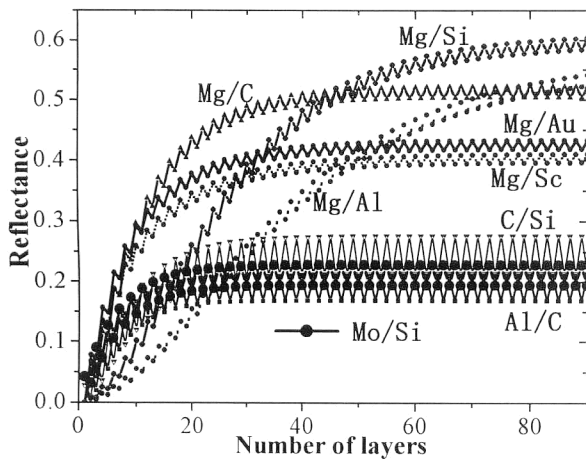


図3 理想的な多層膜による反射率増加の層数依存性。表2の複素屈折率を用いて、波長30.4 nmで入射角 10° で計算した。

表3 使用した物質のスパッターレートの実測値。

物質	Si	Mg	Al	C	Au	Mo	Sc
レート (nm/min)	3.4	10.8	4.2	0.7	1.8	2.3	2.7
相対レート	1.0	3.2	1.2	0.2	0.5	0.7	0.8

では、Mo/Siのように、初期の数層での増加は最大だが、飽和反射率は上がらない。図2を参照すれば、前者では消衰係数が小さい。また、後者では、距離が大きいが、消衰係数が大きい物質が含まれている。距離、すなわち界面のフレネル係数の絶対値が大きいことよりも、消衰係数が小さいことが重要である。

ここまでの議論は、光学定数による光学的選択であり、実際に高い反射率を得るには、界面の安定性や反応性を含めた物質科学的な選択が不可決である。本講義では、成膜方法の最適化や界面形成の *in-situ* モニターなどに関しては別の機会にゆずり、開発の主な流れを He-II 用の多層膜を例として紹介するにとどめる。

4. 波長 30.4 nm 用の多層膜開発実験例

強め合いの干渉を得るには、周期膜厚は波長の1/2程度であり、各層は数 nm の厚さの超薄膜である。界面では化合物が形成されたり、相互に拡散が起こるし、物質によっては、島状膜などの不連続な膜の状態にある。超薄膜界面のデータは不十分であり、いまだ研究対象である。また、膜質は成膜装置・方式に依存するので、実際に積層して特性を調べる必要がある。

4.1 スパッターレート

以下に示す成膜実験では、それぞれの多層膜対を電子サ

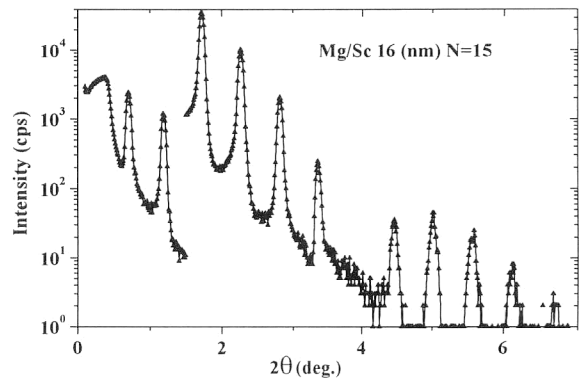


図4 小角 X 線回折による多層膜の評価例。

イクロトン共鳴 (ECR) 方式のイオン銃を2機備えた小型スパッター装置で10~20層対製作した。膜厚は、成膜速度を安定させて、成膜時間で制御する。全層数での累積膜厚誤差を1/2層分以下にして強め合いの干渉を得るために、スパッターレートを上げて、短時間に自動成膜する。スパッターレートは、独立の実験で決定する。表3に、使用した物質のスパッターレートを示す。

この装置では、三角プリズム型のターゲットホルダーを回転して素早く物質を切りかえ、数十層対でも1時間以内で製作できる。

4.2 多層膜周期性評価

多層膜の周期性は、市販の X 線回折計によって、小角領域の回折図形を計測して評価できる。図4は、15層対の Mg/Sc 多層膜試料での実測値を示す。回折角 1.5° での不連続は、X線強度を抑えるスリットを抜き取ったことによる。この試料では11次まで回折(干渉)ピークが観測され、界面が急峻で周期性もよいと判断できる。

ここには示さないが、市販装置では、多層構造のモデルが確立した試料については膜厚構成や界面粗さの情報を理論解析から得ることができる。

4.3 軟 X 線反射率評価

X線回折計測による評価は、装置が普及して簡便に行える。しかし、実際の反射率の評価は、使用する軟 X 線で行う必要がある。図5は、レーザー生成プラズマを軟 X 線パルス点光源として、斜入射定偏角モノクロメーターで分光した光を使って計測した分光反射率(上図)と入射角依存性(下図)を示す。この装置¹⁸⁾¹⁹⁾では、試料に入射する光は、非偏光であることが多層膜偏光子と位相子を用いたポラリメトリー計測で明らかになっており¹⁹⁾、計測された反射率は、非偏光の He-II 放電管光源での反射率を示す。反射率30%は、バルクの8倍であり、曲面鏡で実用的な

¹⁹⁾ この実験室仕様の軟 X 線分光反射率計の開発後、米国パークレー研究所に続いて、国内数社でも同方式の装置が開発された。また、最近、フランスでは市販品のプロトタイプが完成した。パークレー研究所の装置も市販されていて、開発環境は整いつつある。

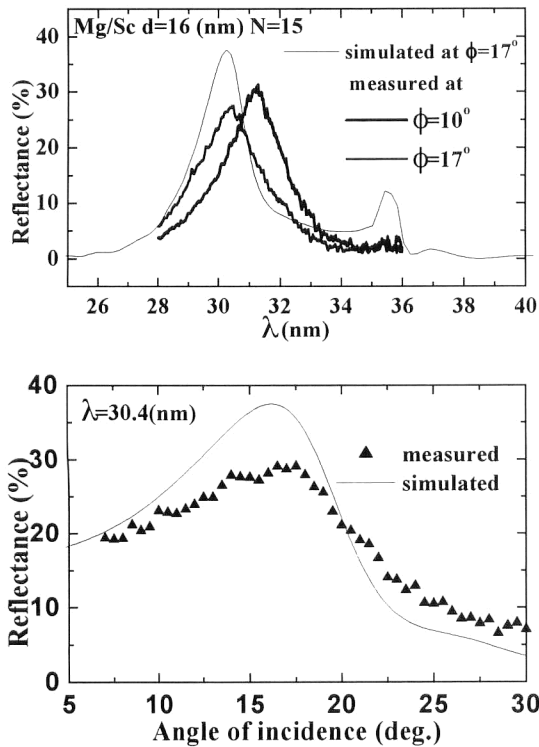


図5 レーザー生成プラズマを光源とした軟 X 線反射率計による使用波長での反射率評価。

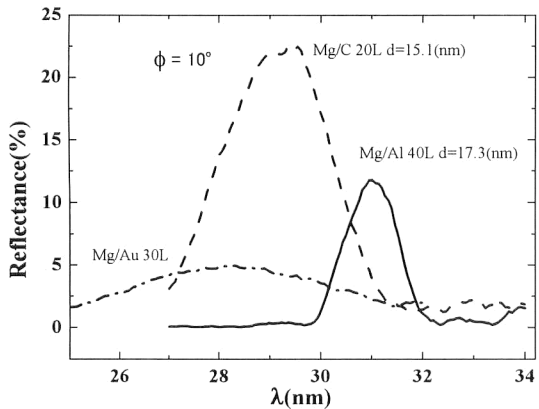


図6 波長 30.4 nm 用に製作された多層膜の分光反射率実測値。

He-II 光の収束や結像が期待できる。

図6は試作した他の試料での分光反射率の実測値を示す。分光反射率ピークの波長ずれは、スパッター速度の再現性や界面反応・拡散による周期膜厚の変動を含んだ不安定性を反映している。通常、1~2回の補正で、ピーク波長を合わせることができる。

界面での現象は再現性がよいので、最終的には、装置のスパッター速度が製作時間内で安定し、再現性があれば製作精度を上げられる。また、安定性があれば周期性を保って強め合いの干渉を起こせるので、使用目的によっては、

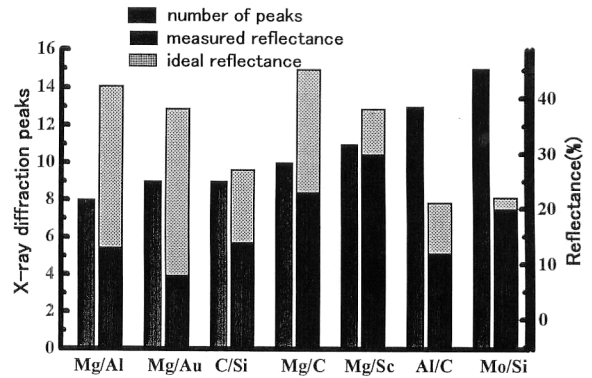


図7 試作した多層膜の X 線回折ピーク数 (左バー), 界面粗さゼロの理想反射率 (右バー), および実測反射率 (右バー) による性能評価結果。

ピーク波長のずれを入射角を選んで補償できる。

この成膜装置では、波長 4nm の水の窓用の Sc/Cr 500 層膜で、反射率 15%が達成されている²⁰⁾。データの解析により、少なくとも 250 層程度以上が強め合いの干渉に寄与していることから、不安定性 0.2%以内が達成できている。

試作した多層膜について、X 線回折ピーク次数、予測最大反射率、および実測反射率をまとめて図7に示す。各物質対の左バーには、X 線回折ピークの数を示す。物質対はピーク数の順に左から右に並べてある。右バーは、製作した層数が粗さゼロの理想的な界面で形成できた場合の理論反射率と、実測反射率を重ねて示す。したがって達成率が読み取れる。

波長 13 nm で反射率 60%が得られる Mo/Si は、界面にシリサイドが形成されて、界面拡散が抑制されることがよく知られている。図7でも、最大の達成率を示している。Mg/Au は、X 線回折ピーク数は多いにもかかわらず軟 X 線反射率の達成率は小さい。Au 膜では消衰係数が大きいために、最適設計膜厚は薄くなる。しかし、スパッター成膜した Au は、5.0 nm で島状膜から連続に移行することが *in-situ* エリプソメーターで観測されている²¹⁾。そこで、この試料では、Au の膜厚を下限の 5.0 nm に設定して、膜厚比を調整した。Au 膜の表面は、膜粒径に相当する数十ナノメートルピッチの表面粗さが残存することが予想される。観測結果は、この空間周波数の粗さが、30.4 nm、入射角 10° では大きな反射率減衰を引き起こすが、X 線回折での波長 0.154 nm、1 次ピークの入射角 89.65° では、影響が小さいことを示唆する。ちなみに、DFW による粗さの表式では、入射角 ϕ と波長 λ は、 $(\cos\phi)/\lambda$ で現れていて、値が大きいほど減衰が大きい。しかし、この値は、多層膜の干渉の性質から複素屈折率の変化の範囲で干渉ピークでは一定値をとる。計算してみると、軟 X 線では $0.985/30.4 =$

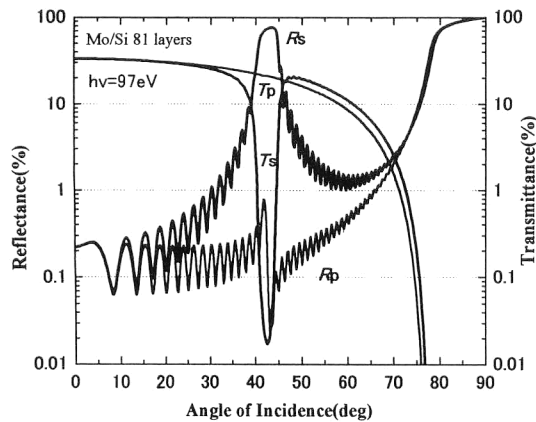


図8 Mo/Si 多層膜の軟 X 線反射・透過特性.

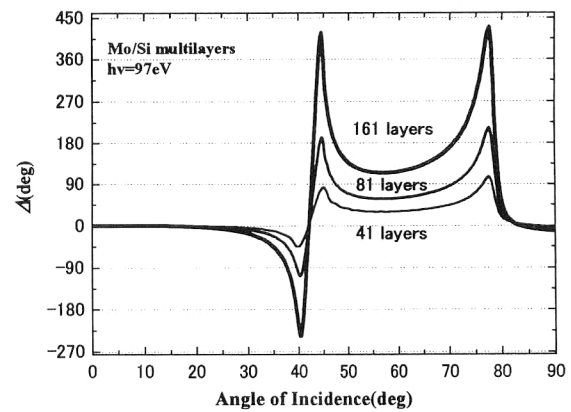


図9 Mo/Si 多層膜の p 偏光と s 偏光の反射位相差. 波長は 13 nm を仮定.

0.0324, CuK α 線では $0.00611/0.154=0.0397$ で、ほぼ等しい。したがって、斜入射の効果だけでは説明できない。軟 X 線反射率計測は、開発研究には不可欠である。

5. 多層膜の反射・透過・偏光特性^(MNC)

軟 X 線多層膜は、前章に示すようにポイントをおさえれば、市販の装置で十分に製作できる。ここでは、鏡の応用として、多層膜の基本特性をまとめて示す。

まず、第一に、光学的には $\lambda/\Delta\lambda$ が数十～百程度の狭帯域反射フィルターである。中心波長 λ_p はブラッグ回折の式と同等な $2D\cos\phi=\lambda_p$ に従って、入射角 ϕ と多層膜の 1 周期の厚さ D の関数として変化する。

5.1 偏光特性

さらに、物質の複素屈折率が 1 にきわめて近いために、強い偏光特性がある。疑ブリュースター角はすべての物質で 45° 弱に局在する。図 8 は、最も応用が広がっている波長 13 nm での Mo/Si 多層膜の p 偏光と s 偏光に対する反射率と透過率を示す。p 偏光の反射率も 1% 以下のわずかな反射ピークを示すが、s 偏光に比べると非常に弱い。s 偏光を反射する偏光子として使うと、一般に消光率は $10^{-3}\sim 10^{-5}$ が期待できる。偏光特性を出したくない場合は、垂直入射、あるいは斜入射を使う必要がある。

5.2 ビームスプリッター

多層膜は、基板を取り去ってフリースタANDINGとすると、透過型の素子が製作できる。透過型では、図 8 に示すように、入射角 45° 付近では、p 偏光を透過して s 偏光を反射する偏光ビームスプリッターとなる。さらに入射角を増してゆくと、図 9 に示すように p-s 成分間に位相差が生じて、透過型の位相子となる。1/4 波長板や 1/2 波長板も実現されて²²⁾、ポラリメトリーやエリプソメトリーにも使用されている。

透過型のビームスプリッターは、半導体のレチクル技術を応用して、直径 10 mm 以上の製品が国内で市販されている。筆者らは次に述べる波面補正を実現するために、軟 X 線波面を計測するための干渉計を開発中だが、波面分割用にビームスプリッターを使用する。

6. 多層膜鏡の波面誤差制御

一般に光学系の波面収差を抑えるためには、波面位相を制御する必要がある。反射光学系での波面誤差は、光路の往復によって基板面の形状誤差の 2 倍になる。したがって、反射光学系よりも透過光学系が好まれる。この事情は、軟 X 線では屈折率が 1 に近く大幅に増強される。

軟 X 線では、反射光学系と透過光学系とで、基板の単位形状誤差 ε は、それぞれ 2ε , $(1-n)\varepsilon$ の光路誤差を与える。表 1 に明らかなように、 $(1-n)=\delta$ は、 $10^{-2}\sim 10^{-4}$ である。つまり、軟 X 線での透過光学系では、形状誤差の制限が大幅に緩和される。ここで、多層膜の反射は、多層膜全体からのわずかな界面反射の総計と考えると、表面に置いた膜あるいは表面部分の膜は、透過膜としても機能するはずである。

この考えに従って計算を行うと、反射率が飽和した多層膜では、付加した多層膜は望遠鏡の収差補正用のシュミットプレートに相当する透明膜の特性を示していることが明らかになった⁵⁾。

6.1 多層膜表面のミリング

図 10 に計算例を示す。計算では、まず、Mo/Si 多層膜を反射率が飽和するまで式(1)で計算してゆき、さらに、表面に Mo を 30 nm 付加して、Mo 表面に反射位相の基準をとる。成膜は 0.1 nm ごとに計算し、複素振幅反射率のデータを保存しておく。

次に、この系を表面から削ったとき、複素振幅反射率に

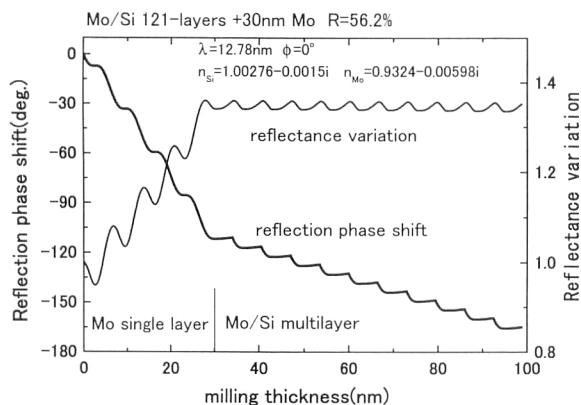


図10 多層膜鏡表面のミリングによる反射位相補正。

どのような変化が起こるかを計算する。ここで、通常が多層膜計算は、常に表面を位相の基準にとることを考慮する。すなわち、削る厚さに応じて、上記の成膜データを逆にたどりつつ、そのつど、削られた厚さの真空層を追加する。この処置で、位相の計算基準はミリング厚さに独立に、常にミリング開始前の基準表面にとることができる。

反射位相は、表面のMo膜を削ってゆくと、およそ $-3.6^\circ/\text{nm}$ の割合で変化してゆく。この間、反射率は、Moによる吸収の減少によって、 $2.5\%/\text{nm}$ で増加してゆく。表面から30nm削ると、多層膜の表面が露出し、多層膜が削れていく。このとき、位相変化は、 $-1^\circ/\text{nm}$ に減少する。しかし、反射率は、干渉効果による周期的な変化をみせるだけで、ほとんど変化しない。

6.2 精密(0.1nm)デジタル形状補正⁵⁾

この多層膜ミリング領域を詳細にみると、大きな位相と反射率の変化は、Mo部分のミリングで生じていて、Siのミリングでは、位相も反射率もほとんど変化しない。つまり、Siが表面に出る条件をイオンや電子、あるいは可視光の振幅反射率の変化で検知すれば、多層膜を1周期ごとに削るデジタルミリングで、 6° の精度の反射位相補正が実現する。 6° の反射位相補正は、基板の形状誤差0.1nmの補正に相当する。

このようにして、反射多層膜では、係数 δ の分だけ単位膜厚による位相の制御精度を上げることができる。軟X線結像系では、アダプティブオプティクス適用などによる基板面の微少変形方式などが波面の補正法として検討されているが、ここで述べた成膜による補正法は、1nmをきる精度を得るためには決定的な役割を果たすと期待される。

また、この補正法は、実はすべての波長域の多層膜反射鏡の波面補正に有効である。反射光学系にもかかわらず、透過光学系の波面精度を実現できる方法であると同時に、波面を制御できることから、種々のフィルタリングやホロ

グラフィックなどの光学技術へと発展させる光学多層膜シーズ技術である。

文 献

- 1) 山本正樹：“光学超薄膜—軟X線用多層膜—”，NEW GLASS, **10** (1995) 19-26.
- 2) H. Kinoshita, K. Kurihara, Y. Ishii and Y. Torii: “Soft x-ray reduction lithography using multilayer mirrors,” J. Vac. Sci. Technol., **B7** (1989) 1648-1651.
- 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** (1997) 348-354.
- 4) 山本正樹：“軟X線エリプソメトリー”，日本物理学会誌, **52** (1997) 687-693.
- 5) M. Yamamoto: “Sub-nm figure error correction of an EUV multilayer mirror by its surface milling,” Nucl. Instrum. Methods A, **467-8** (2001) 1282-1285.
- 6) 波岡 武, 山下広順共編：X線結像光学 (培風館, 1999).
- 7) 柳原美廣, 曹 健林, 山本正樹, 荒井 彰, 古舘三七二, 波岡武：“超薄膜の軟X線光学定数”，東北大学科学計測研究所報告, **41** (1992) 1-26.
- 8) M. Yanagihara, J. Cao, M. Yamamoto, A. Arai, S. Nakayama, T. Mizuide and T. Namioka: “Optical constants of very thin gold films in the soft x-ray region,” Appl. Opt., **30** (1991) 2807-2814.
- 9) M. Yamamoto and T. Namioka: “Layer-by-layer design method for soft-x-ray multilayers,” Appl. Opt., **31** (1992) 1622-1630.
- 10) Y. Hotta: “Design and fabrication of multilayer mirrors for He-II radiation,” accepted for publication Surface Rev. Lett.
- 11) *Handbook of Optical Constants of Solids I*, ed. E. D. Park (Academic Press, 1985).
- 12) *Handbook of Optical Constants of Solids II*, ed. E. D. Park (Academic Press, 1991).
- 13) *Handbook of Optical constants of Solids III*, ed. E. D. Paik (Academic Press, 1998).
- 14) B. L. Henke, P. Lee, T. J. K. Tanaka, R. L. Shimabukuro and B. K. Fujiwara: Atom. Data Nucl. Data Table, **27** (1982) 1-144; revised data available at the web site of http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/.
- 15) J. M. Bennett: “Polarization,” *Handbook of Optics*, 2nd Ed., vol. I (McGraw-Hill, New York, 1987) Chap. 7.
- 16) M. P. Kowalski, J. F. Seely, W. R. Hunter, J. C. Rife, T. W. Barbee, Jr., G. E. Holland, C. N. Boyer, C. M. Brown and R. G. Cruddance: “Dual-waveband operation of a multilayer-coated diffraction grating in the soft X-ray range at near normal incidence,” Appl. Opt., **32** (1993) 2422-2425.
- 17) Yu. A. Uspenskii, V. E. Levashov, A. V. Vinogradov, A. I. Fedorenko, V. V. Komdratenko, Yu. P. Pershin, E. N. Zubarev and V. Yu. Fedotov: “High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35-50 nm,” Opt. Lett., **23** (1998) 771-773.
- 18) S. Nakayama, M. Yanagihara, M. Yamamoto, H. Kimura and T. Namioka: “Soft X-ray reflectometer with a laser-produced plasma source,” Phys. Scr., **41** (1990) 754-757.
- 19) M. Yamamoto, K. Mayama, H. Nomura, H. Kimura, M. Yanagihara and T. Namioka: “Soft-x-ray polarization

- measurement with a laboratory reflectometer," Proc. SPIE, **1720** (1992) 390-394.
- 20) K. Sakano and M. Yamamoto: "Development of soft X-ray multilayer mirrors for a wavelength of 3 nm," Proc. SPIE, **3767** (1999) 238-241.
- 21) M. Yamamoto and T. Namioka: "*In situ* ellipsometric study of optical properties of ultrathin films," Appl. Opt., **31** (1992) 1612-1621.
- 22) M. Yamamoto, H. Nomura, M. Yanagihara, M. Furudate and M. Watanabe: "Polarization performance of EUV transmission multilayers as $\lambda/4$ and $\lambda/2$ plates at a photon energy of 97 eV," J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., **101-103** (1999) 869-873.

(2001年6月29日受理)