

## 実験技術

## 多層膜軟X線反射鏡

竹中 久貴, 石井 芳一

NTT 境界領域研究所

## Multilayer Mirrors for Soft X-Rays

Hisataka Takenaka and Yoshikazu Ishii

NTT Interdisciplinary Research Laboratories

Multilayers which consist of multiple ultrathin layers of alternating high- and low- atomic number materials can be used as effective reflectors, focusing mirrors, or dispersion elements for hard and soft x-ray synchrotron radiation. Multilayers are artificially structured crystals, so the wavelengths and angles of incidence for which they are highly reflective are determined by the Bragg equation with the period of the multilayer, that is, the sum of thickness of one high-Z and low-Z layer.

We try to fabricate of multilayers, and design implement new reflective optical elements, such as soft-x-ray focusing optics for x-ray reduction lithography, x-ray microscopes, x-ray lasers, and light element analysis using x-rays.

Flat and curved multilayers are fabricated using a newly-developed alternating-material sputter deposition technique. Short periodic length (up to 2 nm) multilayers can be fabricated using this technique. The  $\text{CuK}\alpha$  radiation reflectivity of these multilayers agrees well with theoretical calculations and the reflectivity for soft x-rays of about 2 nm is about 10%.

## 1. はじめに

物質の垂直入射に対する反射率は波長が短くなるほど減少し、軟X線領域ではほとんど反射しなくなる。このため、軟X線を反射させるには斜入射光学系が用いられてきた。しかしながら、斜入射光学系ではビーム径の小さな入射光に対しても大面積の反射鏡が必要になり、加工が困難になる

ばかりでなく光学系の収差が大きくなるなどの問題点があった。このような問題点を解決するため、多層膜を使用した軟X線反射鏡が注目され、X線縮小投影露光用結像素子<sup>1,2,3)</sup>、天体観測用X線望遠鏡<sup>4)</sup>、レーザープラズマ診断用X線顕微鏡<sup>5)</sup>などの結像光学素子、軽元素の分光分析などの分光<sup>6,7)</sup>・集光<sup>8)</sup>用光学素子やバンドパスフィルタ<sup>9)</sup>

などへの応用が期待されている。

成膜技術や加工技術の進展に伴い、1970年代からこのような光学素子開発を目的とした多層膜軟X線反射鏡の研究が開始され<sup>10, 11)</sup>、現在、米国・欧州・日本<sup>12)</sup>などで活発に進められている。ここではこの多層膜軟X線反射鏡の作製法および評価法について述べる。

## 2. 多層膜の構造と反射の原理

一般に多層膜は屈折率の差の大きな物質の層(通常は重元素層と軽元素層)がそれぞれ一定の厚みで交互に積層した構造をしている。このような多層膜にX線や軟X線を入射すると、図1に示すように各層で散乱したX線や軟X線の干渉効果により、入射角と多層膜の周期長(重元素層一層の厚みと軽元素層一層の厚みを加えた長さ)とで決る特定の波長が取り出せる。この原理により多層膜はX線や軟X線の分光反射鏡となる。これから理解されるように多層膜反射鏡の反射の原理は全反射ではなくブラッグ反射である。反射率は一般にはフレネルの式を計算することによって求められる<sup>13)</sup>。ここでこの方法を簡単に紹介する。

基板上に複屈折率  $n_j(\lambda) = 1 - \sigma_j(\lambda) - i\beta_j(\lambda)$  で厚み  $d_j$  の膜を  $j = 1$  から  $m$  まで積み重ねた  $m$  層膜に波長  $\lambda$  の平面波が真空中から入射角  $\alpha$  で入ってきた場合において、第  $j$  層から第  $j-1$  層への界面での複

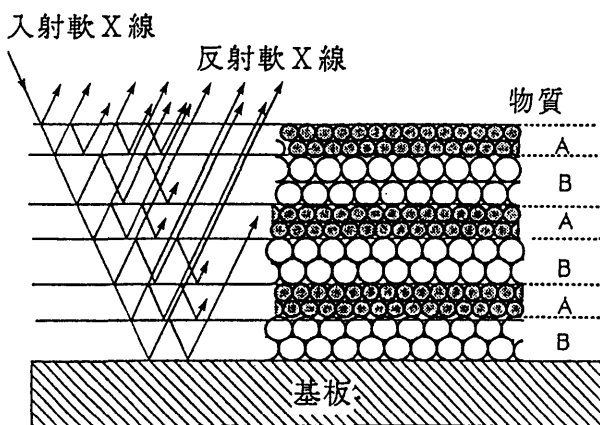


Fig.1 Multilayer structure and diffraction of soft x-rays.

素振幅反射率を  $R_{j-1}$  とすると第  $j+1$  層から第  $j$  層への界面での振幅反射率  $R'$  は

$$R' = (r_j + R_{j-1} \cdot e^{-\Delta j}) / (1 + r_j R_{j-1} \cdot e^{-\Delta j})$$

と表される。 $r_j$  は  $n_{j+1}$  層と  $n_j$  層の界面での複素振幅反射率であり、以下のフレネルの式から求められる。

$$r_j = (n_{j+1} \cos \alpha_j - n_j \cos \alpha_{j+1}) / (n_j \cos \alpha_{j+1} + n_{j+1} \cos \alpha_j) \quad [\text{p成分}]$$

$$r_j = (n_{j+1} \cos \alpha_{j+1} - n_j \cos \alpha_j) / (n_j \cos \alpha_j + n_{j+1} \cos \alpha_{j+1}) \quad [\text{s成分}]$$

$\Delta j$  は位相差で

$$\Delta j = 4\pi n_j \cos \alpha_j / \lambda$$

である。 $\alpha_j$  はスネルの法則  $\sin \alpha_j = \sin \alpha_0 / n_j$  から求められる。

従って、反射率は第  $m$  層から第 1 層まで、即ち、基板上から多層膜の表面まで各界面ごとに順次  $R'$  を計算することによって求められる。

多層膜の最大積層数はX線や軟X線の透過の深さと各層の厚みから決り、また、多層膜の波長分解能はほぼ積層数に比例する。実際には反射率は層界面のあらさの影響を強く受ける。このため、層界面のあらさ  $\sigma$  をもつ多層膜の反射率は結晶の場合に使用されるデバイ・ワラー因子と同様の式を使用して

$R = R_0 \exp \{-(2\pi m \sigma / d)^2\}$  [ $m$  は反射の次数,  $\sigma$  は層界面のあらさ (単位: rms)] と表される。 $R_0$  はあらさの無い平滑な層界面をもつ多層膜の反射率である。

## 3. 多層膜の作製法

多層膜に使用する物質の組み合わせの基本は、反射率を高めるため屈折率の差の大きなものを選択する。一般には重元素と軽元素の組み合わせになる。例えばWとC, MoとSiなどである。しか

し、物質によっては相互拡散がはげしく品質が悪くなったり、安定に存在しにくいなどの問題をかかえたものもあるのでこのような点を考慮して物質を選択する必要がある。

多層膜を作製する主な方法としてスパッタリング法<sup>10)</sup>、電子ビーム蒸着法<sup>14)</sup>、MBE法、CVD法などがある。スパッタリング法、電子ビーム蒸着法は材料選択の幅が広い、大型多層膜の作製が可能という利点をもつ。MBE法は単結晶あるいは単結晶に近い多層膜形成の可能性があり、CVD法は曲面基板や円筒基板の内面に容易に成膜できるという利点を有する。マグネトロン・スパッタリング法は材料選択の幅が広い、比較的高速で成膜できる、成膜条件の安定性が良い、また、一度に複数枚の多層膜を作製することができるなどの利点をもっている。一方、膜中への不純物の混入が電子ビーム蒸着法やイオンビームスパッタリング法に比べて多いという欠点があるが反射率にはほとんど悪影響を及ぼさない。このため、筆者らはこの方法をベースに開発した装置を用いて多層膜作製を行っている。図2に筆者らの装置の基本構成を示す<sup>15)</sup>。多層膜の構成材料として絶縁物や高抵抗物質を使用することもあるため、絶縁物でも成

膜することのできる高周波マグネトロン・スパッタリング法を採用している。この装置は複数のターゲットを備え、基板ホルダには複数の基板が保持できるようになっている。また、基板ホルダは複数のターゲットの上を回転する構造となっている。複数のターゲットを同時にスパッタリングさせてターゲットから原子を飛び出させておき、この中で基板ホルダを回転させると各ターゲットの上を基板が通過して行くときに基板上にターゲットから飛び出してきた原子が堆積することになり、多層膜が作製される。各層の厚みは、基板回転ホルダーの回転速度やターゲット上のシャッター開閉を基板ホルダーの適切な回転数毎に行うことなどで制御している。但し、スパッタリング原子の堆積速度や膜質は放電ガス圧、放電パワーや基板温度などに依存するので、各材料毎に最適作製条件を見い出して多層膜作製を行う。図3に作製した多層膜の外観を示しておく。

#### 4. 作製した多層膜の特性

多層膜の評価のうち、周期構造は透過型電子顕微鏡、X線回析、オージェ電子分析、走査型電子顕微鏡などで行われる。分解能の点からは透過型

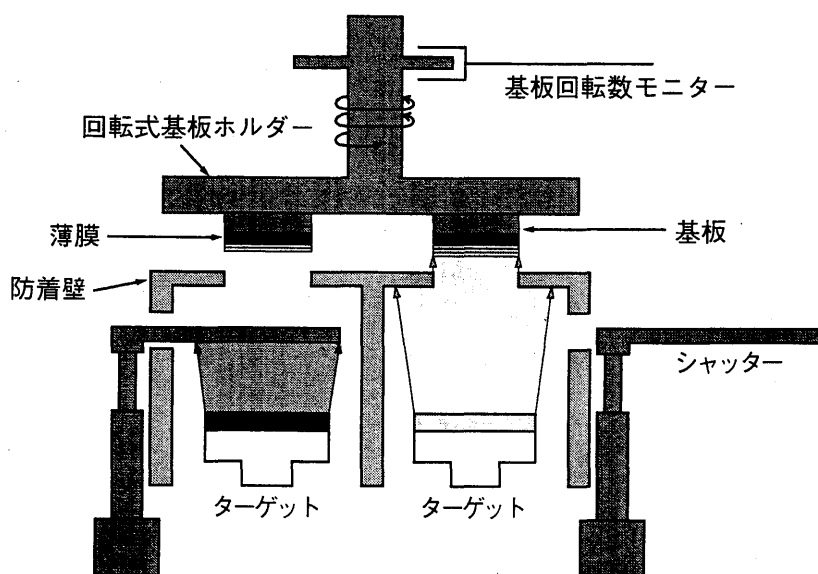


Fig.2 Schematic view of an alternating-material sputter deposition system.

電子顕微鏡とX線回折が良い。組成分布や不純物分析はオージェ電子分析や二次イオン質量分析法などで行われ、表面あらしの評価はX線回折、走査型トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡、光学式や触針式のあらし計で行われる。X線反射率や軟X線反射率はX線や軟X線を用いた回折計で行われる。ここでは多層膜の主要な特性である周期構造評価とX線や軟X線反射率評価について述べる。

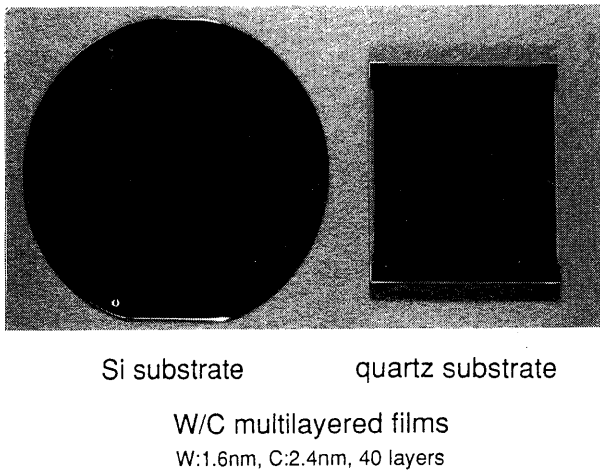


Fig.3 W/C multilayers formed on a 4-inch diameter Si wafer and a  $70 \times 60 \text{mm}^2$  quartz substrate.

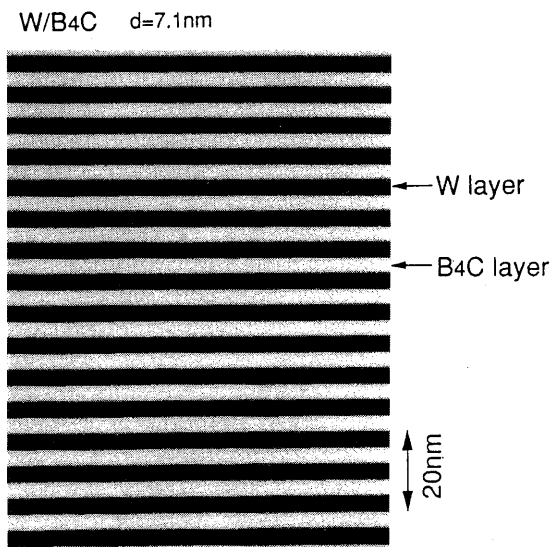


Fig.4 TEM image of the cross-sectional of a W/B<sub>4</sub>C multilayer with a periodic length of 7.1 nm.

#### 4.1 周期構造

作製した多層膜の周期構造の例として周期長が約7 nmで30ペア積層させたW/B<sub>4</sub>C多層膜とNi/C多層膜の透過型電子顕微鏡による断面写真を図4, 5に示す。黒い層の部分がW層やNi層で、白い層の部分がB<sub>4</sub>C層やC層である。これらの多層膜では各層とも均質性が高く、かつ、各層界面の乱れが少なく平滑である。これらの図中で黒い層と白い層の幅が連続的に変化しているが、これは電子顕微鏡で見えるための多層膜試料研磨時に試料がナイフエッジ状に研磨されるため、各層の断面の厚みが連続的に変化して、電子線の通過距離が異なることに起因している。これらの電子顕微鏡観察からいずれの多層膜も各層の界面が平滑に形成されていることがわかる。

このように多層膜の膜質が均質で各層の界面を平滑にすることがX線反射率の向上に結び付く。反射率を向上させるもう一つの要因に周期長をできるだけ一定にすることがあるが筆者らの作製した多層膜では全面での周期長の平均の乱れは0.1nm以内であることが放射光利用の精密X線回折法で明らかになっている<sup>16)</sup>。

多層膜の周期長が短くなるにつれ、層界面の乱れなどの影響できれいな周期構造をもたせること

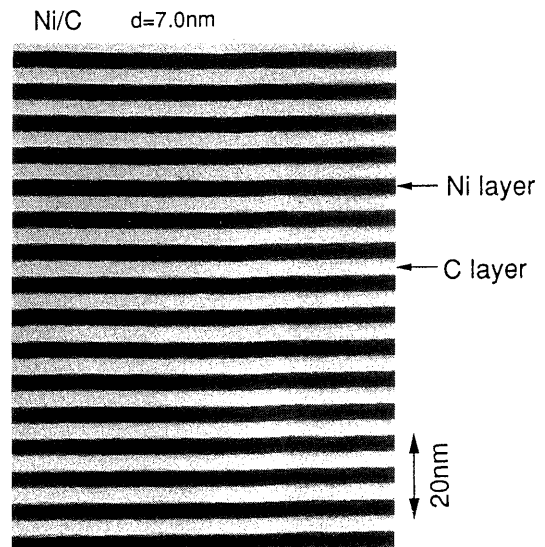


Fig.5 TEM image of the cross-sectional of a Ni/C multilayer with a periodic length of 7 nm.

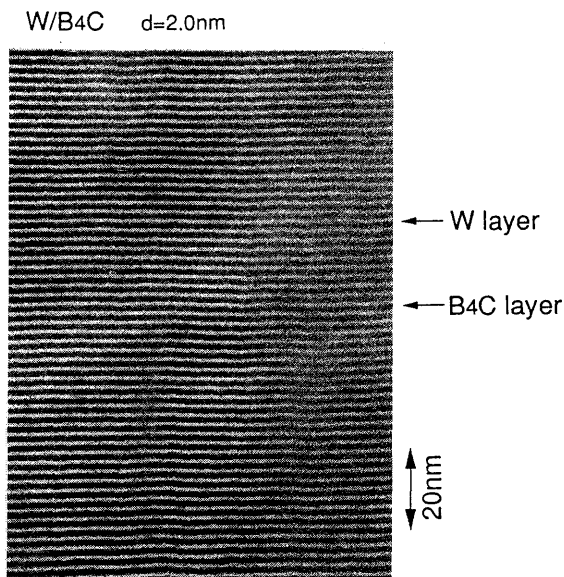


Fig.6 TEM image of the cross-sectional of a W/B<sub>4</sub>C multilayer with a periodic length of 2 nm.

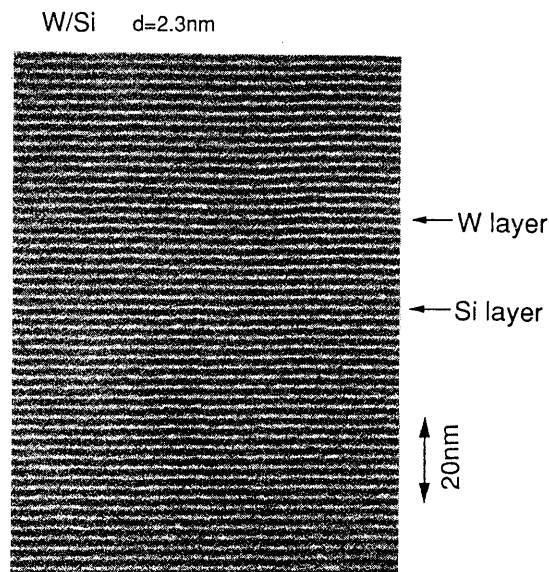


Fig.7 TEM image of the cross-sectional of a W/Si multilayer with a periodic length of 2.3 nm.

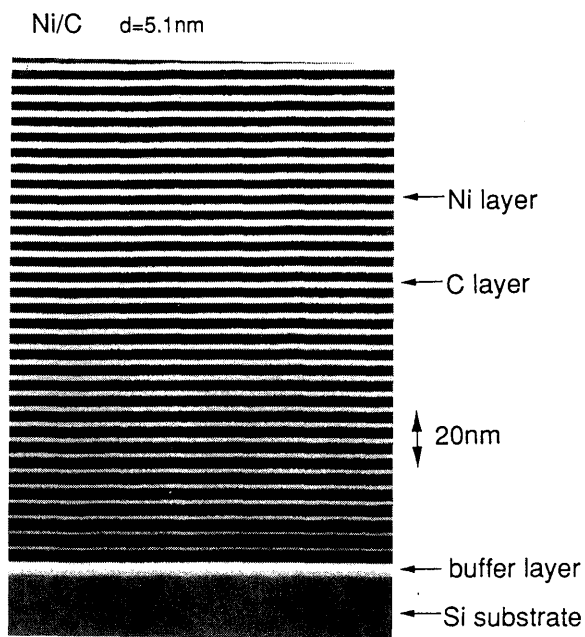


Fig.8 TEM image of the cross-sectional of a Ni/C multilayer with a periodic length of 5 nm.

が難しくなるが、現在、図6、7、8に示す程度の短期周期構造の多層膜を作製することが可能である。

#### 4.2 X線反射特性

例として周期長2.4nmのW/Si多層膜のCuK<sub>α</sub>線によるX線反射のプロファイルを図9に示す。

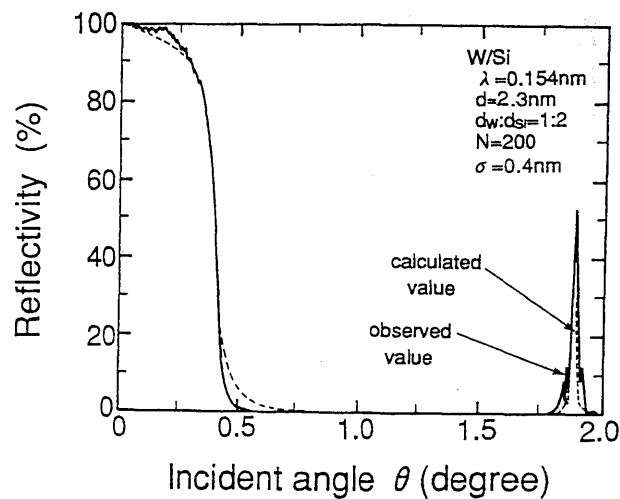


Fig.9 Reflectivities of the W/Si multilayer.

多層膜の表面や層界面のあらさを考慮して計算したX線反射のプロファイルと実測値が良く一致している。図10、11、12に作製したW/Si、W/B<sub>4</sub>C、Ni/C多層膜の周期長とX線(CuK<sub>α</sub>線)の反射率との関係を示す。

W/Si多層膜やW/B<sub>4</sub>C多層膜では1 nmの周期長においてもX線強度のピークが観察されている。

#### 4.3 軟X線反射特性

軟X線反射率の評価は放射光を利用して行って

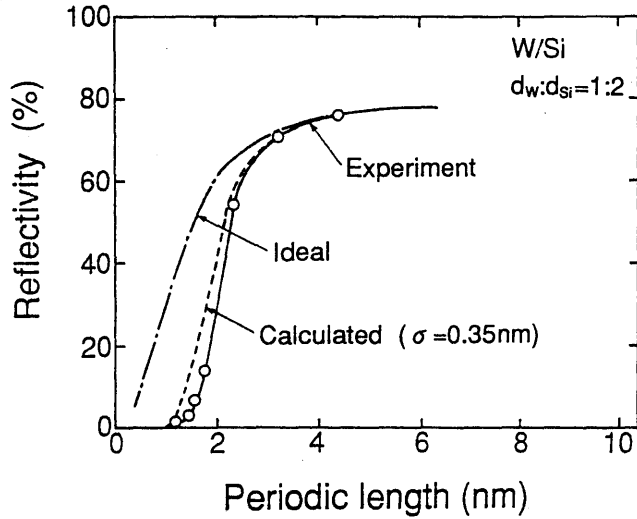


Fig.10 Dependence of the peak reflectivities on the periodic length for W/Si multilayers.

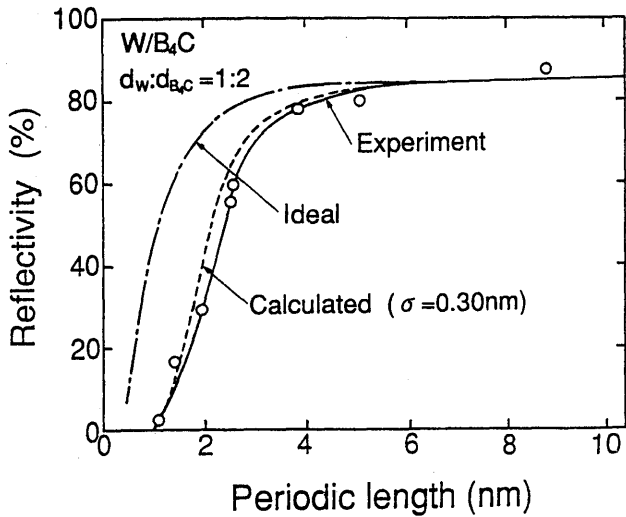


Fig.11 Dependence of the peak reflectivities on the periodic length for W/B<sub>4</sub>C multilayers.

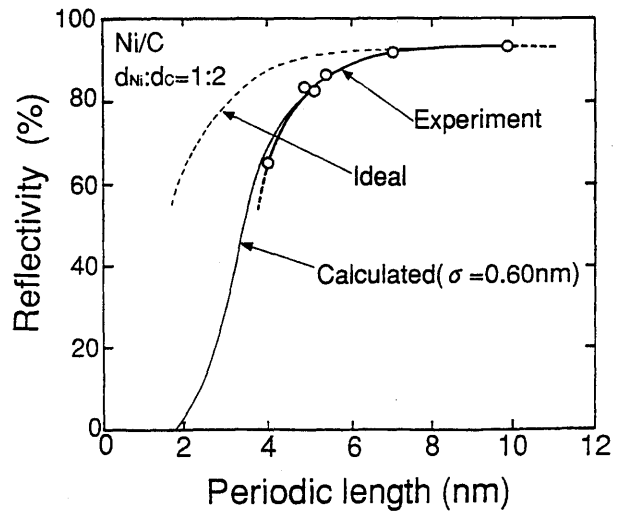


Fig.12 Dependence of the peak reflectivities on the periodic length for Ni/C multilayers.

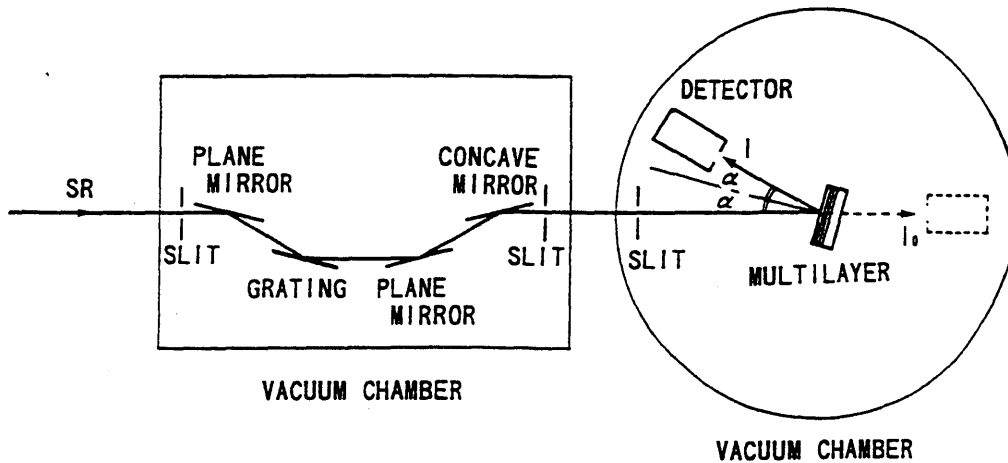


Fig.13 Schematic view of the soft x-ray reflectometer.

いる。評価光学系の概要<sup>17)</sup>を図13に示す。この光学系により、希望の波長を放射光から取りだし、その波長での反射率を求める。例えば波長が13nm近傍では周期長7nm程度でペア層数が30のMo/Si多層膜で50%以上の反射率を示す。波長が数nm領域でのW/Si, W/B<sub>4</sub>C多層膜の軟X線反射プロフィール例を図14, 15に示す。このような短い波長領域においては一層の厚みが小さくなり、層界面のあらさの影響を強く受けるようになる。

このため、あらさが無い場合の理論値に比べ反射率は大幅に低下するが、それでも数%から10数%の反射率が得られる。

## 5. まとめ

軟X線領域の反射鏡として多層膜の開発が進められてきたが、まだ、課題が残されている。例えば、大口径の放射光などビーム径の大きな軟X線を有効利用するには大面積基板上に成膜する技術

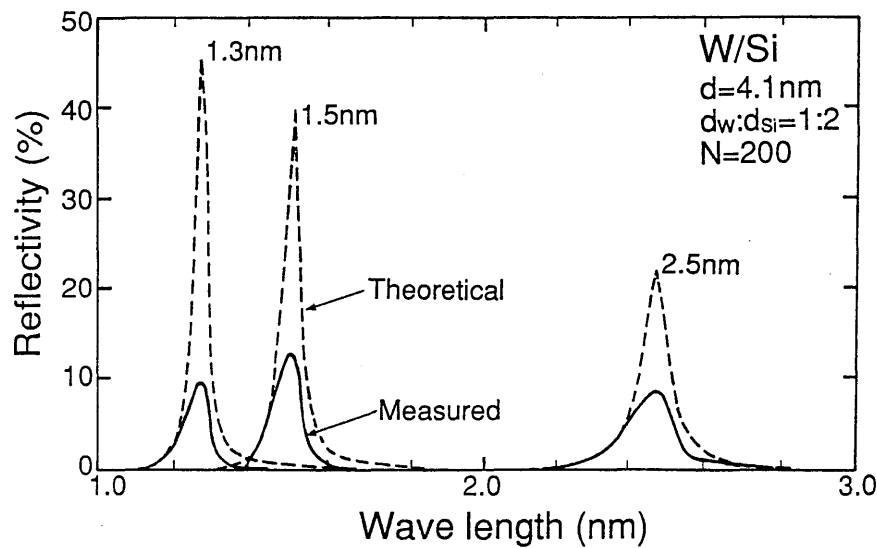


Fig.14 Soft x-ray reflectivity of a W/Si multilayer with a periodic length of 4.1 nm.

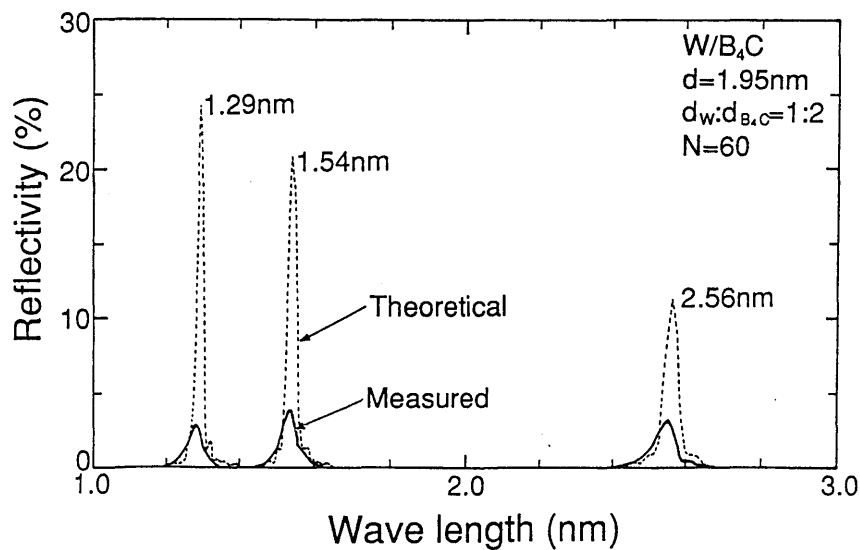


Fig.15 Soft x-ray reflectivity of a W/B<sub>4</sub>C multilayer with a periodic length of about 2 nm.

が要求され、反射特性や集光・結像特性などの改善のためには基板の形状に合わせた成膜技術、各層界面での原子層厚レベルでの平滑化技術、使用する基板の形状精度と平滑度を設計通りに形成する加工・研磨技術などの向上が要求される。また、高輝度放射光など強力な軟X線源の出現により耐熱性の一層の向上も求められている。これらの要求を満たした多層膜軟X線反射鏡の実現が超LSIパターン描画用などのX線リソグラフィ、太陽のコロナ観測などの天体観測、生体観察、核融合プラズマ診断などの分野で強く望まれているので、今後、更に多層膜の高品質化の研究が活発になることを期待している。

### 謝辞

ここで紹介した多層膜の軟X線反射率はNTT LSI研究所の木下博雄氏、栗原健二氏、溝田勉氏、芳賀恒之氏、NTT境界領域研究所の尾嶋正治氏、前山智氏に協力していただいて測定できたものです。ここに感謝の意を表します。

### 文献

- 1) J.H. Underwood, T.W. Barbee and D.L. Shealy: Proc. SPIE316 (1981) 79
- 2) I. Lovas, W. Santy, E. Spiller, R. Tibbetts, J. Wilczynski: Proc. SPIE316 (1981) 90
- 3) H. Kinoshita, K. Kurihara, Y. Ishii and Y. Torii: J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989) 1648
- 4) A.B.C. Walker, Jr., T.W. Barbee, Jr., R.B. Hoover and L.W. Acton, Science 241 (1988) 1781
- 5) K.A. Tanaka, M. Kado, R. Kodama, M. Otani, S. Kitamoto, T. Yamanaka, K. Yamashita and S. Nakai: Proc. SPIE 1140 (1989) 502
- 6) T.C. Huang, A. Hung and R.L. White: X-ray Spectrometry 18 (1989) 53
- 7) 前山, 川村, 尾嶋, 竹中, 石井: 真空 32 (1989) 845
- 8) J. Colbert and D.A. Fisher: Proc. SPIE 984 (1989) 220
- 9) J.B. Kortright, P. Plag, R.C.C. Perera, P.L. Cowan, D.W. Lindle and B. Karlin: Nucl. Instr. and Meth. A266 (1988) 452
- 10) T.W. Barbee, Jr.: Proc. of the Conf. on Low Energy X-ray Diagnostics, ed. D.T. Attwood and B.L. Henke Am. Inst. Physics, 75 (1981) 131
- 11) E. Spiller: Appl. Opt. 15 (1976) 2333
- 12) T. Namioka: Revue Phys. Appl. 23 (1988) 1711
- 13) J.H. Underwood and T.W. Barbee: Appl. Opt. 20 (1981) 3027
- 14) E. Spiller: Proc. of the Conf. on Low Energy X-Ray Diagnostics, eds., D.T. Attwood and B.L. Henke: Am. Inst. Physics, 75 (1981) 124
- 15) Y. Ishii, H. Takenaka and H. Takaoka: MRS Int' I. Mtg. on Adv. Mats. 10 (1989) 231
- 16) H. Takenaka, H. Takaoka, and Y. Ishii: Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 2021
- 17) H. Takenaka, H. Kinoshita, K. Kurihara and Y. Ishii: Proc. SPIE 1345 (1990) 213