

極紫外多層膜ミラー光学系による回折限界結像とポリマーブレンドの無染色観察への展開

豊田光紀

東京工芸大学 工学部 光学設計研究室 〒243-0297 神奈川県厚木市飯山南 5-45-1

要旨 複数の極紫外 (EUV) 多層膜ミラーで構成した対物光学系では、0.3程度の大きな開口数と軸外収差の良好な補正を両立でき、高空間分解能、かつ明るい像を広い視野内で得ることができる。本稿では、筆者らが開発を進める多層膜ミラー光学系について、原理的な特徴と開発の現状について報告する。結像光学系で重要となる Abbe の正弦条件の議論を通し、結像特性の特徴を概観した後、筆者らがこれまで開発した EUV 顕微鏡による研究成果を紹介する。放射光施設に設置した反射型 EUV 顕微鏡とリソグラフィマスク観察による回折限界結像の実証結果について述べた後に、実験室規模の透過型 EUV 顕微鏡によるポリマーブレンド試料の無染色観測の結果についても報告する。

1. はじめに

波長 1 nm から 10 nm 程度の極紫外線 (EUV) や軟 X 線は可視光と比べ波長が短く、かつ、高い光子エネルギーを持つ。これらの特徴から、EUV や軟 X 線を結像に用いれば、回折限界では 10 nm オーダーの高い空間分解能と、軽元素の内殻吸収を用いた元素コントラストを利用できる。一方で、これらの波長域では光学材料の吸収が著しいため、屈折レンズが使用できない。このため、斜入射ミラー^{1,2)}、フレネルゾーンプレート³⁻⁵⁾や直入射多層膜ミラー⁶⁻⁹⁾など、レンズに代わる様々な光学素子が適用されている。これらの光学素子では波長の 1/10 以下の精度で光波の位相を制御する必要があるため、反射面や遮光パターンの形状にはサブ nm オーダーの高い加工精度が求められる。光学素子の作製に適用される種々の数値制御研磨や電子ビームリソグラフィなど、微細加工技術の進歩により、結像特性、とくに空間分解能は徐々に進歩が続いているが、未だに理論限界に到達していない光学素子も多い。このため、EUV や軟 X 線領域の光学素子の開発では、微細加工技術の改善や改良が重要な研究テーマとなってきた。他方で、光学素子を理想的に作製できたとしても、原理的に生じる収差による結像特性の劣化については、あまり議論されてこなかったと思われる。本稿では、筆者らが開発を進める多層膜ミラーによる直入射型の結像光学系について、原理的な特徴と開発の現状について報告する。前半では、光学素子開発に馴染みのない読者を想定し、収差論の基本的な内容について述べた後に、軟 X 線や硬 X 線域で広く用いられるフレネルゾーンプレートを例に、Abbe の正弦条件について比較・議論することで、多層膜ミラー光学系の結像特性の特徴を概観する。後半では、筆者らがこれまで開発した、多層膜ミラー光学系による EUV 顕微

鏡による研究成果を紹介する。具体的には、放射光施設 NewSUBARU に設置した反射型 EUV 顕微鏡と、波長 13 nm 領域でのリソグラフィマスク観察結果について述べる。さらに、多層膜ミラー光学系をレーザープラズマ (LPP) 光源と組み合わせ構築した実験室規模の透過型 EUV 顕微鏡による、ポリマー試料の無染色観測の結果についても報告する。なお、本稿では、光を光波として扱う場合には波長を、または光子として扱うことが適切な場合には光子エネルギーを用いるものとする。

2. 結像における Abbe の正弦条件の重要性

EUV や軟 X 線領域で回折限界結像を実現するには、光学系で生じる収差を極小化することが重要となる。以下では、フレネルゾーンプレートや Schwarzschild ミラーなど、光学素子への光線の入射角が比較的小さく、かつ、光軸に対して回折対称な光学系を考える。物体高 y にある物点を光学系で結像する様子を模式的に Fig. 1(a) に示した。メリジナル像面で生じる横収差 δ_y の主成分は、次式のザイデル収差で表現できる^{10,11)}。

$$\delta_y = -1/2[I \cdot NA^3 \cos \varphi + II \cdot y_0' \cdot NA^2 (2 + \cos 2\varphi) + (3III + P)y_0'^2 \cdot NA \cos \varphi + Vy_0'^3] \quad (1)$$

ここで、 y_0' は近軸像高であり、像高 y' との間には $y' - y_0' = \delta_y$ の関係が成り立つ。また、 I , II , III , P , および V は光学系全体の収差係数であり、それぞれ、球面収差、コマ収差、非点収差、ペッツバル和および歪曲収差を示す。これらは、光学系の回折対称性から導かれる。光線の瞳座標には像側での開口数 $NA = \sin u'$ と射出瞳上での方位角 φ による極座標を用いた。ザイデル収差は、その順番が小さいほど開口数へ、大きいほど像高への依存性がそれぞれ大きくなる。球面収差は近軸像高 y_0' によらず、像

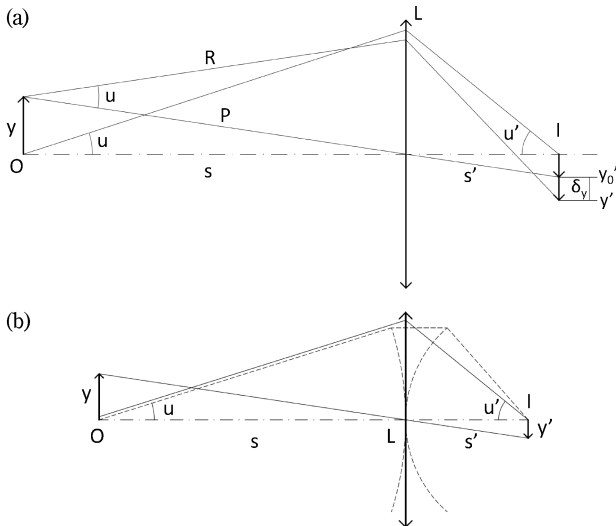


Fig. 1 Schematic diagram showing image formation by Fresnel zone plate. (a): lateral aberration δ_y caused by image formation that does not satisfy the Abbe's sine condition. (b): Light rays in the case of imaging that satisfies the sine condition.

面全面で生じるため、集光や結像に用いる光学系では必ず補正 ($I=0$) する必要がある。走査型顕微鏡のように、光軸上 ($y'_0=0$) でのみ微小スポットが必要な応用では、球面収差の補正は必須だが、他の収差は必ずしも補正する必要はない。一方で、結像型顕微鏡のように、有限の大きさ ($y'_0 \neq 0$) の物体を拡大する光学系では、少なくともコマ収差を、より広い視野が必要な場合には、それ以降の収差項も補正する必要がある。以下では、光学系の設計を検討する端緒として、EUV や軟 X 線域の集光や結像に広く用いられるフレネルゾーンプレートにおける収差補正を考える。フレネルゾーンプレートを透過型の回折格子と考えれば、次式を満たすような回折パターンを描画することで軸上物点に対する球面収差を補正できる。

$$d(\sin u - \sin u') = m\lambda \quad (2)$$

ここで、 λ は動作波長、 m は回折の次数、および、 d は回折パターンの局所的な空間周期である。このとき光線は **Fig. 1(b)** の実線のように回折し、入射角 u によらず、像面の一点に集光する。次に、物体を僅かに光軸垂直方向に y だけ動かし、軸外物点の結像を考えてみる。このとき、光学素子の入射側と射出側の間には、次の Helmholtz-Lagrange 不変式¹²⁾ が成り立つ。

$$y \sin u = y' \sin u' \quad (3)$$

なお、Helmholtz-Lagrange 不変式は、フェルマーの原理から導かれるクラジウスの定理による導出¹³⁾ が知られているが、周期物体で生じる回折を考慮する手法¹⁴⁾ でも導出することができる。上式を変形すれば、入射角 u の光線に対する結像倍率 m は次式で示すことができる。

$$m = \frac{y'}{y} = \frac{\sin u}{\sin u'} \quad (4)$$

ここで注意しなければならないのは、倍率 m と次式で示される近軸倍率 m_0 との関係である。

$$m_0 = \frac{s'}{s} \quad (5)$$

式(4)は、有限な角度 u および u' で成立する一方で、近軸倍率は、これらの角度が微量のときに成り立つ近似値であり、このあとのフレネルゾーンプレートの例で述べるようにこれらの2式は常に一致するとは限らない。

物体高 y にある軸外物点が、像面で1点に集光するには、倍率 m は光線の入射角 u によらず近軸倍率 m_0 と一致する必要がある。このとき、次の Abbe の正弦条件¹⁵⁾ が成立する。

$$\frac{\sin u}{\sin u'} = m_0 \quad (6)$$

上式を満足する光学系では、光学素子のどの部分を光線が通過しても結像倍率が一定となる。つまり、正弦条件は、物体を一定の倍率で比例拡大・縮小して像を結ぶという結像の本質を示しているといえる。球面収差が補正され、かつ、正弦条件を満足する光学系をアプラナート (aplanat) と呼ぶ。

次に、フレネルゾーンプレートにおける正弦条件を考えてみる。正弦条件が満足されるとき、式(4)-(6)から次の幾何学的関係が成り立つ。

$$s \sin u = s' \sin u' \quad (7)$$

つまり、球面収差が補正され、正弦条件を満足する結像光学系では、光線は **Fig. 1(b)** の破線で示すように伝搬する。一方で、平面上に回折パターンを刻線したフレネルゾーンプレートでは光線は実線、または、次式のように伝搬し厳密には正弦条件を満足しないことが分かる。

$$s \tan u = s' \tan u' \quad (8)$$

正弦条件を満足しない光学系では、入射角 u の変化とともに倍率 m が変化し、軸外物点の像は1点に集光せずボケてしまう。一方で、フレネルゾーンプレートによる顕微鏡では、波長1.8 nmの短波長領域において約10 nmの良好な空間分解能が報告されている¹⁶⁾。光学系の開口数(または角度 u, u') が微量と見なせるならば、式(7)-(8)は近似的に一致するので、上述した正弦条件を厳密に満足しなくても結像特性に大きな影響ないと定性的に考える読者もいるかもしれない。この疑問に答えるため、以下では、EUV や軟 X 線顕微鏡の典型的な設計条件を仮定し、正弦条件の不満足が結像特性に与える影響を定量的に検討する。

Fig. 1(a) に、正弦条件を満足しない光学系の結像の様子を示す。物体高 y からの主光線 P は近軸倍率 m_0 で像高 y'_0 に像を結ぶ一方で、有限の角度 u を持つ周辺光線 R は、式(4)の倍率 m で結像し、像面には横収差 δ_y が観測される。このとき、横収差 δ_y には次の関係が成り立つ。

$$\delta_y = \frac{\sin u}{\sin u'} y - y'_0 = \frac{\sin u}{\sin u'} y - m_0 y \quad (9)$$

式(8)を上式に代入し、角度 u' の2次まで展開し整理する

と次式を得る。

$$\delta_y \cong \frac{1}{2} y' u'^2 (1 - m_0^2) \quad (10)$$

上式から、フレネルゾーンプレートの結像では等倍 ($m_0^2 = 1$) のときのみ横収差が補正されること、また、式(1)と比較すると、横収差は像高の1次および開口数の2次に比例するコマ収差であることがわかる。

最後に、コマ収差により制限されるフレネルゾーンプレートの有効視野径を見積もってみよう。このため、以下を仮定する。つまり、結像型顕微鏡の試料上の横収差を検討するため光線を逆進させ縮小光学系を仮定し、また、顕微鏡の結像倍率が十分に大きい (10^3 程度) ため $m_0 \cong 0$ の近似が成り立つ。このとき、軸外物点に対して、回折限界分解能を得るには、像面 I (または顕微鏡の試料面) で観察されるコマ収差が Airy disk 半径より小さい必要がある。簡単に視野径を見積もるため、Airy disk 半径とコマ収差が一致する最大像高 y'_{\max} を考えると、次の関係が成り立つ。

$$k \frac{\lambda}{\sin u'} = \frac{1}{2} y'_{\max} u'^2 \quad (11)$$

ここで、 k は Airy disk 半径に関する定数で $1/2$ 程度の値を持つ¹⁷⁾。また、フレネルゾーンプレートの最小輪帯幅 Δ_r と開口数 $\sin u'$ との関係

$$\sin u' \cong u' = \frac{\lambda}{2\Delta_r} \quad (12)$$

を式(11)に代入し整理すると、最大像高 y'_{\max} について次の関係を得る。

$$y'_{\max} = \frac{\lambda}{u'^3} = \frac{8\Delta_r^3}{\lambda^2} \quad (13)$$

上式は、フレネルゾーンプレートで得られる視野径に対する、動作波長および最小輪帯幅の依存性を示している。フレネルゾーンプレートでは空間分解能は波長によらず、ほぼ最小輪帯幅と一致する¹⁸⁾ことが知られているが、上式によれば、有効視野径は波長の2乗に反比例する。このため、硬 X 線から軟 X 線や EUV と波長が増加するにつれて、同時に観察できる視野径は著しく減少する。例えば、良好な結像特性が報告されている波長 1.8 nm 領域と比べ、リソグラフィーで使用されている波長 13 nm 領域では、有効視野径は $1/50$ に大幅に減少してしまう。

フレネルゾーンプレートの空間分解能の向上のため、最小輪帯幅を低減するための製造技術の開発が進められている。一方で、式(13)からは、最小輪帯幅を低減すると、その副作用としてコマ収差が発生し、視野が著しく制限されることが示唆される。結像型顕微鏡で一度に観察できる画素数 N は、最大像高 y'_{\max} と Airy disk 半径の比の二乗に比例する。式(13)に、Airy Disk 半径が最小輪帯幅に比例することを考慮すれば、例えば、最小輪帯幅を半分にすると、画素数 N は $1/16$ に大幅に減少することが分かる。つまり、フレネルゾーンプレートでは、できるだけ短波長

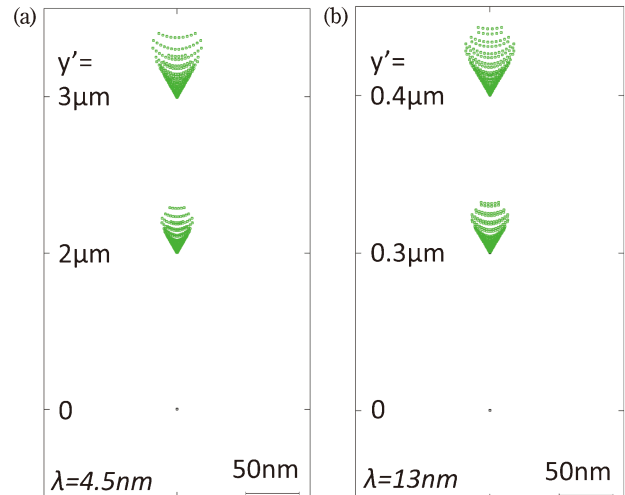


Fig. 2 (Color online) Spot diagrams obtained by imaging with a Fresnel zone plate, in a wavelength of (a): 4.5 nm , and (b): 13 nm . Calculations were performed using a high refractive index method.

で使用するか、または、最小輪帯幅を必要以上に小さくせずに開口数を増加させないことが、広い視野を得るために重要であることがわかる。典型的な設計条件 (素子直径 $\phi = 23 \mu\text{m}$, 最小輪帯幅 $\Delta_r = 20 \text{ nm}$) において像面で得られる幾何光学的スポットダイアグラムを、波長 4.5 nm および 13 nm において光線追跡した結果を Fig. 2 に示す。光軸上では、収差は観測されない一方で、式(13)による最大像高 y'_{\max} では、コマ収差が発生し、その形状や空間的な広がりにはほぼ一致する。また、波長 13 nm での最大像高 y'_{\max} は僅か $0.4 \mu\text{m}$ であり、画素数 N は 400 に留まる。このため、この波長域で結像顕微鏡を構築しても実用的な視野径を得ることは困難があることがわかる。

3. 多層膜ミラーによる結像光学系の光学設計

上述したように、フレネルゾーンプレートの正弦条件違反によるコマ収差は、回折パターンを平面に配置する必然として発生する。特に炭素の K 吸収端よりも長波長側の EUV や軟 X 線領域では開口数の増大に伴い、その影響が顕著になる。回折パターンを曲面上に配置すれば正弦条件を満足できることが知られているが、その作製には大きな困難が伴う。一方で、この波長領域において、高い空間分解能と像の明るさの両面から、大きな開口数が必要な応用が存在する。例えば、波長 13 nm 領域での半導体リソグラフィー応用や、原子番号が 20 程度までの軽元素の K や L 吸収端による元素コントラストを利用したナノイメージング、さらには、微弱な発光や蛍光の観察では、大きな開口数においてもコマ収差を含む軸外収差を積極的に補正できる新たな光学系が望まれる。この解決策の1つとして、複数の曲面多層膜ミラーを組み合わせ構成した直入射光学

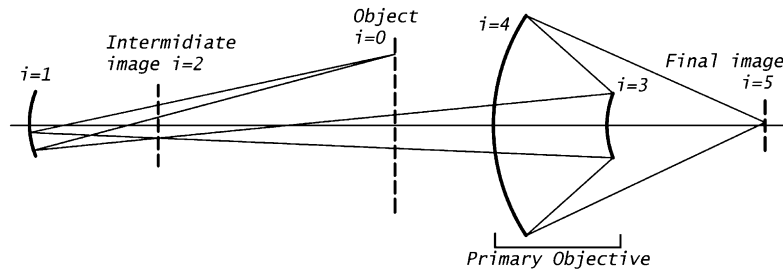


Fig. 3 Schematic drawing for the three-mirror objective. The objective is made of the additional magnifier with a single element ($i=1$) and the primary objective with two-mirrors ($i=3, 4$). (Reprinted from Ref. 22.)

系がある。この光学系では、正弦条件を含む軸外収差を高度に補正することができ、0.2から0.3程度の大開口数を実現できる。本章では、筆者らがこれまで開発した、Schwarzschild ミラーや2段拡大高倍率ミラーを中心に、これらの光学系で得られる収差特性を概観する。

Schwarzschild ミラー¹⁹⁾は、凹、凸面2つの球面ミラーを同心状に配置した結像光学系で、ミラーの球心に対して点対称の構成である。一般に点対称の光学系では、式(1)に示したザイデル収差のうち、コマ収差、非点収差および歪曲収差が補正できる。Schwarzschild ミラーでは、2つのミラーの曲率半径の比を適切に設定することで、さらに球面収差を補正した4収差補正系とすることができ、広い視野が実現する。視野径は残留するペッツバル和で制限され、波長13 nmでの典型的な設計例では(倍率50, 開口数0.25), 試料上において30 nm程度の空間分解能を直径120 μm の視野内で得ることができる。球面ミラーによる典型的な設計で得られるスポットダイアグラムを Fig. 4(c)に示した。残留する高次の球面収差により、光軸上で無収差にはならないが、フレネルゾーンプレートと比較して著しい広視野化が可能であることが分かる(このとき、コマ収差および非点収差は発生しない一方で、像面湾曲が発生する)。また、リソグラフィ用の縮小投影光学系では、像面湾曲と直結するペッツバル和を補正するため、2つのミラーを非球面化し、さらなる広視野を目指す例²⁰⁾も報告されている。

EUVや軟X線領域でSchwarzschild ミラーを用いて結像型顕微鏡を構築する場合の大きな問題として拡大倍率の制限がある、これらの波長域で撮像に用いられる、CCDカメラやマイクロチャンネルプレートなどの2次元検出器の画素径は10 μm のオーダーであり、10 nmの空間スケールでの顕微観察には、光学系に 10^3 程度の結像倍率が必要となる。これまで報告されたSchwarzschild ミラーのうち、最も高倍率なものは、堀川らによるもので、倍率は約200倍である²¹⁾。1ないし2 m程度の実用的な全長で高倍率をえるため、直径数ミリの小口径の多層膜ミラーで光学系を構成している。しかし、さらなる高倍率を実現するには、直径1 mm以下の小口径な多層膜ミラーが求められ、その開発には限界がある。

このような既存の顕微対物ミラーの限界を克服するために、我々は、3枚の多層膜ミラーからなる新しい対物ミラーを提案した²²⁾。この対物ミラーでは、高倍率と軸外収差の良好な補正を同時に実現することができ、波長13.5 nmにおけるEUVリソグラフィマスクの実波長観察に応用され、CCDカメラを組み合わせることでハーフピッチ30 nmまでの微細なライン・スペースパターンを明確に解像することに成功した。結像実験の詳細は、続く4章で詳しく述べ、以下では3面ミラー光学系で得られる結像特性について概観する。対物ミラーの構成を Fig. 3に示した。Schwarzschild ミラーを主光学系とし、その後段に、1枚の凹面ミラーからなる追加拡大ミラーを組み合わせた2段の結像系として構成する。顕微鏡の試料面上で観察される収差を理解しやすくするために、光線の進行を実使用の逆とした縮小光学系として図示した。結像系は、物体面(または検出器面、 $i=0$)、付加拡大ミラー($i=1$)、中間像面($i=2$)、主光学系($i=3, 4$)、最終像面(または試料面、 $i=5$)から構成される。この光学系では、光路の遮光により使用できない、光軸近傍の僅かな領域を除いた輪帯状の視野を顕微観測に利用できる。また、主光学系と付加拡大ミラーそれぞれの結像倍率の積で全体の結像倍率が決定される。このため、主光学系と付加拡大ミラーの結像倍率を低倍率(典型的には30から50倍)に設定したまま、顕微観察に必要な1000倍を超える高倍率を実現できる。付加拡大ミラーは、倍率の向上に加え、収差補正の面でも有効である。主光学系にSchwarzschild ミラーを用いた場合、上述したように残留するペッツバル和により像面が湾曲し、視野径が制限される。付加拡大ミラーを凹面とすると、フィールドフラットナーとしても作用し、像面湾曲を補正できる。倍率1500倍での典型的な設計例(開口数0.25, 主光学系倍率50倍, 付加拡大ミラー30倍)で得られる収差係数および横収差の計算例を Table 1に、スポットダイアグラムを Fig. 4に示した。付加拡大ミラーを球面で構成したDesign Aでは、Schwarzschild ミラーで発生するペッツバル和Pを良好に補正することができる。僅かな球面収差およびコマ収差が生じるが、像高100 μm における横収差は最大でも1 nm程度であり、ほぼ無視できる。一方で、比較的大きな非点収差が生じ、これにより

視野径が制限される。それでも、**Fig. 4(a)**に示したスポットダイアグラムからも明らかなように、ペッツバル和Pの補正により Schwarzschild ミラー単体と比べ、像高で比較して30%広い視野が実現できる。この非点収差は、付加ミラーを非球面で構成することで補正できる。この場合を **Design B** に示した。**Design B** では、ザイデル収差のうち、像のボケに関係する4つの収差全てを補正でき、一層の広視野が期待できる。**Fig. 4(b)**に示すスポットダイアグラムから分かるように、像高100 μm および軸上で得られるスポットダイアグラムはほぼ一致し、軸外で生じ

Table 1 The third-order aberration coefficients for the design examples, and corresponding lateral aberrations computed on the final image plane. Values for the Schwarzschild design are also shown as the reference. (Reprinted from Ref. 22.)

	Design A	Design B	Schwarzschild
Spherical Aberration <i>I</i>	7.67×10^{-10}	-10.9×10^{-9}	0
Lateral aberration (nm)	<0.1	<0.1	0
Coma <i>II</i>	-1.03×10^{-4}	-2.14×10^{-4}	0
Lateral aberration (nm)	1.1	2.0	0
Astigmatism <i>III</i>	13.9	0	0
Petzvar <i>P</i>	0	0	52.0
Lateral aberration M (nm)	104.2	0	130.1
Lateral aberration S (nm)	34.7	0	130.1

る、コマ収差、非点収差、およびペッツバル和が良好に補正できることがわかる。さらに像高が増加すると、高次の軸外収差により視野が制限されるものの、波長13 nm の設計例では、試料面上の直径540 μm の視野内で約30 nm の回折限界分解能が得られる。

上述したように、複数の多層膜ミラーで構成した直入射光学系では、その高い設計自由度により、顕微観察に求められる高倍率と高度な収差補正を両立できる。一方で、EUV や軟 X 線領域において多層膜ミラーで得られる直入射反射率は最大でも70%程度に留まる。使用するミラーの枚数を増加すれば、反射率の累乗で求まる光学系のスルーputは急速に減少する。使用できるレンズの枚数への制限が緩い可視域と異なり、最小限のミラー枚数で、倍率や焦点距離などの近軸条件に加えて、複数の収差項を高度に補正した光学系を構成できるかが、光学系の設計者への本質的な課題と言える。2段拡大構成は、高倍率なアプリケーションが求められる顕微観察光学系において、この課題への最適解であると考えている。他方で、光学系の実現には、ミラー基板の高精度研磨や波面計測、および、多層膜ミラーの周期長分布制御などの高度な製造技術も併せて要求される。本稿では紙面の制限によりこれらに触れることができないが、興味がある読者は文献²³⁾を参照されたい。

4. 高倍率対物ミラーによるリンググラフィマスクの実波長観察

本章では、高倍率対物ミラーの応用として放射光施設に

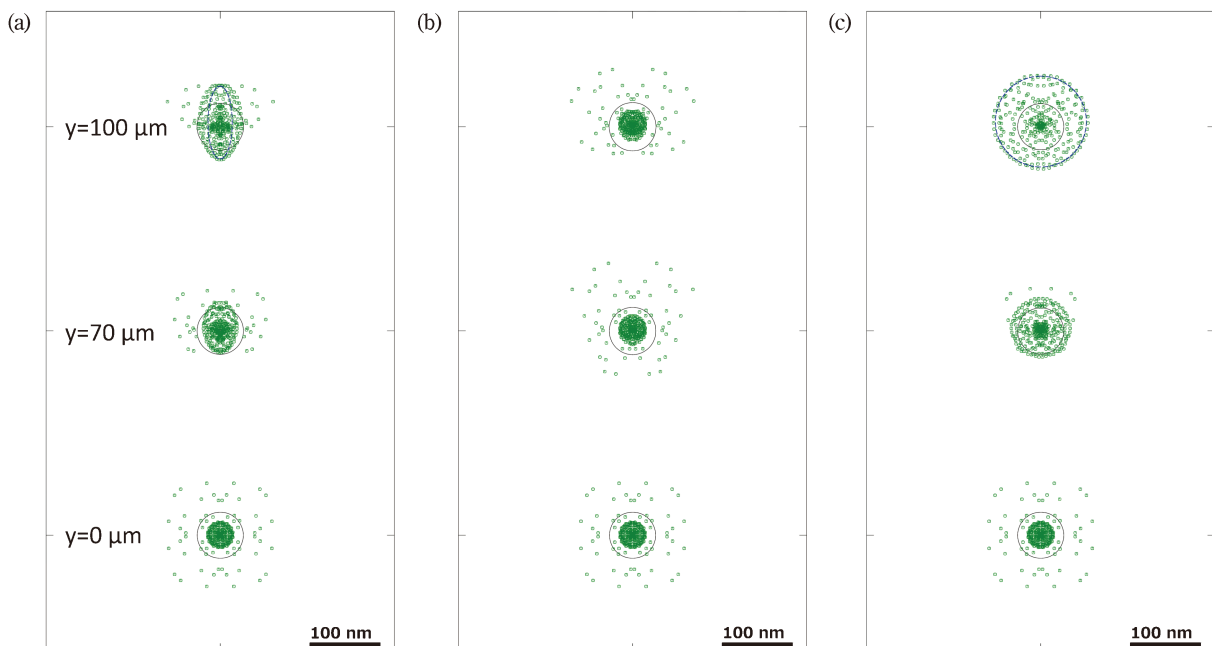


Fig. 4 (Color online) Spot diagrams calculated on the final image plane. (a) design A with spherical magnifier, (b) design B with aspherical magnifier, (c) Schwarzschild design. Vignetting effects were ignored in the computation. Solid circles indicate the Airy disk that represents diffraction-limited resolution. (Reprinted from Ref. 22.)

構築した、リソグラフィマスクの実波長観察用の EUV 顕微鏡の概要と、その観察結果について概観する²⁴⁻³¹⁾。

波長13 nm 領域で応用が進む EUV リソグラフィーでは、Mo/Si 多層膜ミラー上に Ta 等の吸収体パターンを描画し構成した反射型のマスク (レチクル) が、回路パターンの原盤として用いられる。マスクの外径は150 mm 程度で、この内部に線幅50-100 nm 程度の無数の吸収体で回路パターンが描画される。マスク上にゴミや欠陥があると、EUV リソグラフィーで製造される半導体デバイスの不良に直結する。欠陥は、パターン上に限らず、多層膜ミラーの内部にも存在し、この場合、マスクは位相物体として振る舞う。特に、この位相欠陥は電子顕微鏡での検出が困難である。このため、マスクの開発では、EUV リソグラフィーの動作波長(実波長)での検査が強く求められてきた。

マスク検査用に開発した EUV 顕微鏡の概略を Fig. 5 に示す。この顕微鏡は木下らによって NewSUBARU の BL-3 に開発されたマスク検査用の顕微鏡³²⁾を基盤として、その光学系を一新することで構築した。顕微鏡は、7枚の Mo/Si 多層膜ミラーで構成し、動作波長13.5 nm である。すべてのミラー基板は、東北大多元研の光器械工場 で研磨し、その表面に、動作波長13.5 nm に最適化した Mo/Si 多層膜コーティングをマグネトロンスパッタリングおよびイオンビームスパッタリングで成膜した。ミラー M1 および M2 はケーラー照明系である。球面ミラー M1 で生じる大きな非点収差を、円筒ミラー M2 により補正

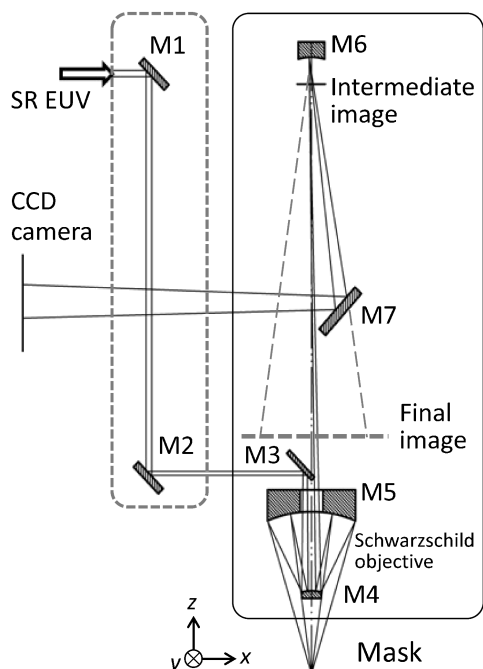


Fig. 5 Schematic of full-field microscope for at-wavelength observations. It consists of illumination optics and an imaging objective (indicated by dashed and solid boxes, respectively). (Reprinted from Ref. 24, Copyright (2012) The Japan Society of Applied Physics)

し、対物光学系の瞳上に放射光の光源像を結ぶ。BL-3は分光器を利用しない白色ビームラインであり、白色放射光は、照明光学系、折り曲げ平面ミラー (M3)、および、Schwarzschild ミラー (M4, M5) で生じる Bragg 反射で波長が選択され、試料であるマスクを波長13.5 nm の EUV で照明する。放射光の光源のサイズが非常に小さいため、照明光は、部分コヒーレンス係数が 10^{-2} 程度の高い空間コヒーレンスを持つ。また、照明光学系の調整により、マスクへの光線入射角を6.5から13°の範囲で調整することができる。照明光学系の上流には、厚さ200 nm の Zr フィルターを配置し、CCD カメラでの観察に不要な可視光と紫外光を除去する。マスクからの反射光は、高倍率対物ミラー (M4-M6) により CCD カメラ上に拡大投影される。高倍率対物ミラー (開口数0.25, 倍率1400) は直径150 μm の有効視野で軸外収差を良好に補正する。最終像面の直径は230 mm となり、全視野の観察にはモザイク CCD カメラなどの大型検出器が必要となる。以下では、予備実験として、折り曲げ平面ミラー (M7) と市販の EUV CCD カメラ (Andor, DO436; 2048 \times 2048画素, 画素径13.5 μm) を用いて、最終像の一部を観察した結果について述べる。テストパターン的一种であるエルボーパターンの観察例を Fig. 6 に示す。Fig. 6(a)は、CCD カメラ

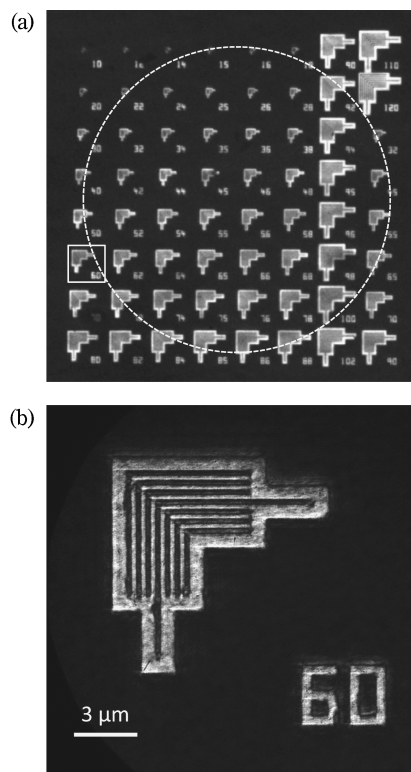


Fig. 6 Bright-field EUV images of elbow patterns: (a) intermediate and (b) final images. The dashed circle (diameter on mask: 160 μm) represents the field of view of the three-mirror objective. (Reprinted from Ref. 24, Copyright (2012) The Japan Society of Applied Physics)

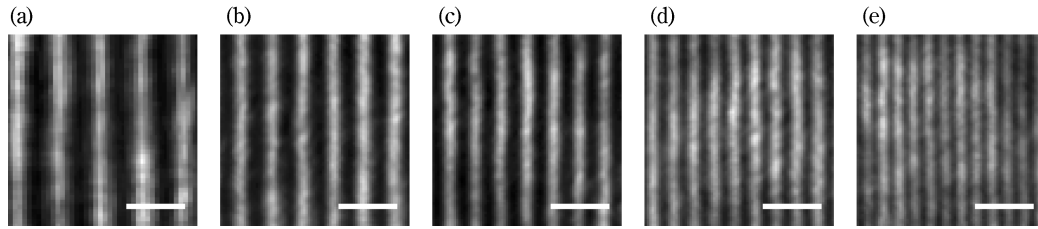


Fig. 7 Bright-field EUV images of the fine grating patterns: (a) 80, (b) 60, (c) 50, (d) 40, and (e) 30 nm half-pitch patterns. The bar indicates a length of 200 nm. The pixel size on the sample was 9.2 nm square except for the 80 nm half-pitch pattern, in which the pixel had twice the size by using a 2×2 binning readout. The exposure time for all images was 100 s. (Reprinted from Ref. 31, Copyright (2014) The Japan Society of Applied Physics)

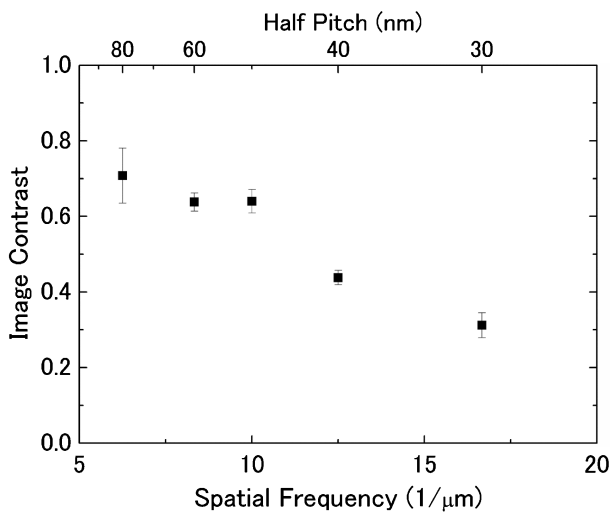


Fig. 8 Image contrast calculated from the data in Fig. 7, as a function of spatial frequency of the grating patterns. (Reprinted from Ref. 31, Copyright (2014) The Japan Society of Applied Physics)

を中間像面に設置して観察した低倍率 EUV 像 (倍率30) である。像の明暗は、マスクの最上層が多層膜ミラー、または、遮光体の何れかであることを反映している。低倍率像の試料上の画素径は450 nm であり、倍率の制限によりパターン細部の確認できないが、破線で示した有効視野内では、像高に対する収差特性に大きな変化は観測されず、軸外収差が良好に補正されていることが示唆される。図左下に実線で示した領域を、2 段拡大による高倍率で観察した結果を **Fig. 6(b)** に示す。このときの試料上の画素径は、9.2 nm である。エルボーパターンのハーフピッチ (空間周期の 1/2) は、240 nm であり、パターンが明瞭に解像していることが分かる。更に細かい周期パターンの観察結果を **Fig. 7** に示す。ハーフピッチは、80 nm から30 nm であり、すべてのパターンが明瞭に解像していることがわかる。ハーフピッチ30 nm のパターンの解像は、多層膜ミラーによる EUV 顕微鏡として世界で初めての報告である。像面には、照明光のコヒーレンスが高いことで生じるスペックルパターンが重畳していることも確認できる。スペックルパターンは、マスク上の欠陥観察時には不必要で

あり低減が望まれる。このためには、照明光の部分コヒーレンスの制御が必要だが、これは今後の課題である。像コントラストと空間周波数の関係 (MTF 曲線) を **Fig. 8** に示す。周期パターンの溝方向に像強度を積算することでスペックルの影響を除去した。実測した像コントラストは0.3から0.7程度がえられた。特に、ハーフピッチが30 nm のパターンで0.3程度の高いコントラストが得られており、提案する高倍率対物ミラーが回折限界に迫る高い空間分解能が得られることを実証することができた。

5. EUV 顕微鏡によるポリマーブレンド試料の無染色観察

ここまで、多層膜ミラーで構成した直入射対物ミラーで得られる結像特性、とくに収差や空間分解能について述べた。一方で、EUV や軟 X 線を用いた観察では、炭素や酸素などを含む軽元素試料において、元素間の内殻吸収の差で生じる元素コントラストを利用できる。本章では、LPP 光源と多層膜ミラー光学系を組み合わせ構築した透過型 EUV 顕微鏡の概要と、ポリマーブレンド試料の元素コントラストを用いた無染色観察³³⁾について報告する。

自動車やスマートフォンなど、さまざまな産業分野において、構造材料としてのポリマーの需要が高まっている。これらの応用で求められる耐熱性や耐衝撃性向上のための一手段に、2 種類以上のポリマーで構成されるポリマーブレンドやポリマーアロイの採用がある。ポリマーブレンドでは、2 種以上のポリマーが相分離した構造になっており、共連続構造や海島構造などが知られている。優れた材料特性を得るため、これらの構造を10 nm から数 μm の空間スケールで制御する研究が進められている。様々なポリマーブレンドの変形や破壊の研究において、応力や熱に対する材料特性の変化を調べるのが求められる。このため、微細構造の空間的・時間的変化を可視化する、その場観察法が必要となる。これまで、高圧電子顕微鏡を用いた、ひずみのその場観察³⁴⁻³⁶⁾が報告されている。この動的な観察には、分子スケールの空間分解能、短い観察時間、および、各相間の高いコントラストが必要である。電子線イメージングでは、最初の2つの要件を実現できる

が、軽元素試料では大きなコントラストが期待できない。このため、重金属による染色がしばしば用いられるが、染色はポリマーの力学的特性を変化させる恐れがある。また、原子間力顕微鏡 (AFM) や走査型透過軟 X 線顕微鏡 (STXM) などの走査型では、無染色観察が可能だが、数分から数時間という比較的長い観察時間を必要とする。

ポリマー材料の無染色観察法として、我々は、光子エネルギー 92 eV (波長 13.5 nm) における透過像の観察を提案している。筆者らは、これまで、LPP 光源と Schwarzschild ミラーを組み合わせた透過型顕微鏡³⁷⁾を開発した。多層膜ミラーによる EUV 顕微鏡では、上述のように大きな開口数による明るい像が得られ、放射光と比べ比較的低輝度な実験室光源でも高速撮像が期待できる。この EUV 顕微鏡により、江島らは、これまで、マウスの大脳切片を露光時間 10 ns で観察できることを報告している。

以下では、2つの要素からなるポリマーブレンド試料で観察される元素コントラストについて議論する。Fig. 9 に光子エネルギー 92 eV での原子番号と、原子散乱因子の虚部との関係を示す。一般に吸収係数は、原子散乱因子の虚部と、密度の積に比例する。Be と Si における不連続は、K および L 吸収端による。また、2つの不連続の間の元素では、原子散乱因子が比較的大きく変化することも分かる。例えば、酸素と窒素では炭素の 4 倍と 2 倍の値となる。電子線や硬 X 線イメージングでのコントラストの起源となる密度の変化は、ほとんどのポリマー材料で数 10 % であることと比較すると、EUV 像では大きな吸収コントラストが期待できる。次に、ポリマー試料に最適な観察エネルギーを明らかにするため、EUV 透過像のシグナル-ノイズ比 (SNR) を与える簡単な数値モデルを説明する。厚さ d のポリマーブレンド薄膜を構成する、それぞれの相の透過率を t_1 および t_2 としたとき、透過率のコントラスト、つまり、 $s = |t_1 - t_2| / (t_1 + t_2)$ を像のシグナル s

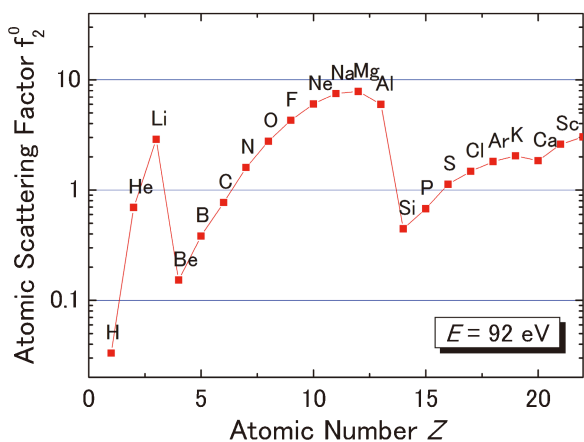


Fig. 9 (Color online) Imaginary part of the atomic scattering factor, f_2^0 , representing absorption at a photon energy of 92 eV, as a function of atomic number, z . (Reprinted from Ref. 33)

と考える。一方で、撮像に用いる冷却 CCD カメラの EUV 領域での量子効率、ほぼ 1 で、かつ、その電気的なノイズは十分に小さい。このとき、EUV 像に観察されるノイズの主成分は、画素内の光子数 N の揺らぎで生じるショットノイズと考えられ、このときノイズの大きさ n には、 $n = \sqrt{N} / N = 1 / \sqrt{N}$ の関係がある。簡単のため、光子数 N が試料の平均透過率に比例すると考えると、EUV 透過像の SNR は次式で見積もることができる。

$$\text{SNR} \propto \frac{|t_1 - t_2|}{\sqrt{t_1 + t_2}} \quad (14)$$

SNR の値が大きいほど、より少ない光子数で、像の構造を認識できることを示す。

典型的なポリマーブレンドである poly (styrene-methyl methacrylate) (PS/PMMA) の、透過率 (厚さ 300 nm) および SNR スペクトルを Fig. 10 に示す。Fig. 10(a) に示す透過率スペクトルを見ると、炭素の K 吸収端 ($E = 284$ eV) の低エネルギー側では、酸素を含む PMMA は、炭

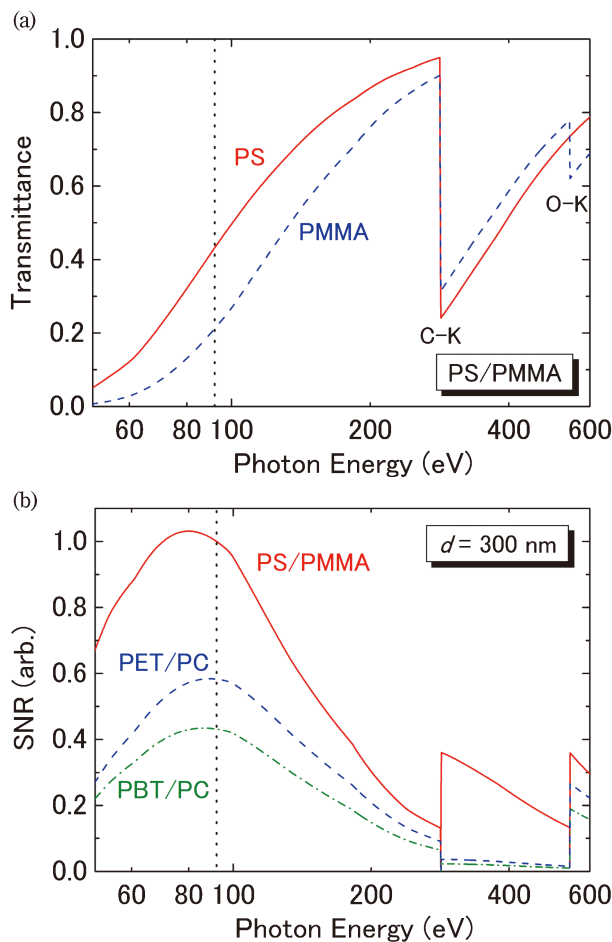


Fig. 10 (Color online) Parameters describing the SNR of a transmission EUV image: (a) transmittance spectra for 300-nm-thick PS (C_8H_8 , 1.00 g/cm³) and PMMA ($C_5O_2H_8$, 1.18 g/cm³) films, (b) SNR curves for 300-nm-thick PS/PMMA, PET/PC, and PBT/PC blends. (Reprinted from Ref. 33)

素と水素のみからなる PS よりも透過率が低くなり、光子エネルギーの低下につれて、コントラストが大きくなる。一方で、平均透過率も低下するため、ノイズも同時に増加する。Fig. 10 (b) に示す SNR スペクトルを見ると、PS / PMMA において、これらの2つの効果は、光子エネルギーが80 eV 程度でバランスし、SNR の極大を与える。図には、polycarbonate (PC, $C_{16}O_3H_8$, 1.20 g/cm^3), poly (ethylene terephthalate) (PET, $C_{10}O_4H_8$, 1.38 g/cm^3), および、polybutylene terephthalate (PBT, $C_{12}O_4H_{12}$, 1.34 g/cm^3) からなるポリマーブレンド (PET/PC, PBT/PC) についての計算結果も示した。これらの試料では、約90 eV に極大が存在し、水の窓領域と比べると1桁程度高いSNR が得られる。このことは、水の窓領域で観察する場合の1/100の光子数でもショットノイズの影響を同等に保て、照射損傷を低減した高速な観測が可能であることを示

唆している。また、同様な計算から、3種の試料とも試料厚さを600 nm 程度まで増大させても、SNR が極大を与える光子エネルギーは殆ど変化しないことが分かっている。このことから、上述したポリマーブレンドの高SNR観察には、光子エネルギー80-90 eV 程度のEUV領域が適しているといえる。

高SNR観察の実証として、透過型EUV顕微鏡によるPS / PMMA 薄膜の観察結果をFig. 11 に示す。PS (TSKstandard, $M_w / M_n = 1.04$, $M_w = 190,000$) とPMMA (PolymerSource, $M_w / M_n = 1.09$, $M_w = 151,000$) をベンゼンに溶かし、室温で12時間攪拌した後、凍結乾燥してPS/PMMAブレンド粉末を合成した。その後、50 MPa の圧力と150°Cの熱を1時間かけて、ポリマー薄膜を形成した。得られたポリマー薄膜をクライオミクロトームで切り出し、SiN メンブレン上に配置した。Fig. 11(a) は、光子エネルギー92 eV で観察したEUV透過像(倍率30)である。LPP光源の1ショット露光(露光時間10 ns)で、共連続構造が明瞭に認識できる。試料面での画素径は300 nm で光子数は画素あたり3600であった。精密なフォーカシングのため、18回撮影を繰り返したが、照射損傷による構造変化は観察されなかった。Fig. 11(b) は、Fig. 11(a)中の黒実線に沿った断面透過率である。像コントラストの実測値は0.30で、理論値とほぼ一致した。この結果は、EUV透過像が、試料の密度だけでなく、軽元素の組成に応じて、ポリマーブレンドの構造を高コントラストで可視化できることを明確に示している。

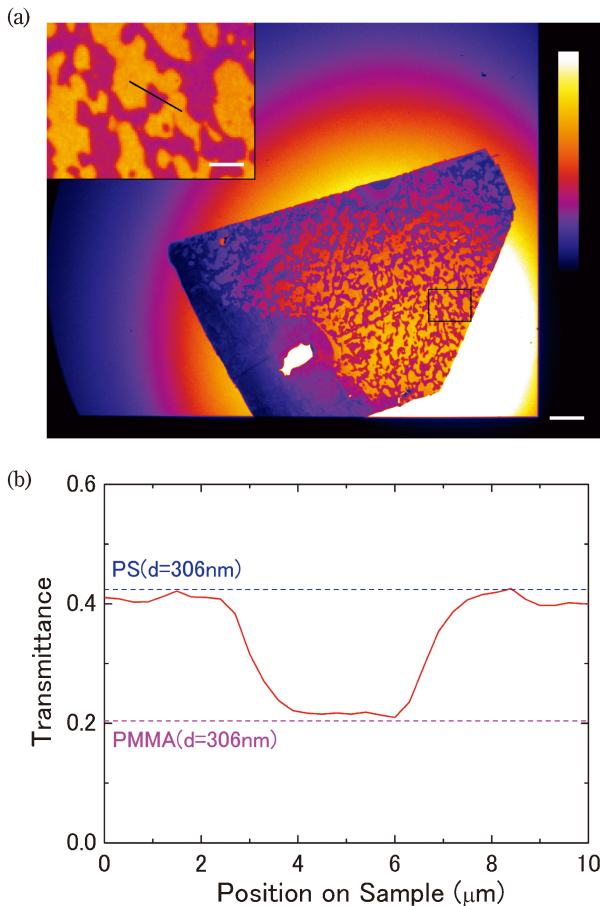


Fig. 11 (Color online) Transmission EUV images of a PS/PMMA blend film observed with a one-shot exposure of an LPP source. (a) Full-field image. The inset shows a magnified image for the black box at the lower right. The bars correspond to 30 and 6 μm . (b) Cross-sectional transmittance. The red curve is the measured transmittance across the phase boundaries, shown as a black line in Fig. 11(a). The dashed lines show theoretical values for 306-nm-thick PS and PMMA thin films, which give the best fit for the measured values. (Reprinted from Ref. 33)

6. まとめ

波長1 nm から10 nm 程度のEUVや軟X線領域で、軽元素の元素コントラストを10 nmオーダーの高い空間分解能で可視化するには、これらの光波を自在に操り、回折限界結像を実現する光学素子が求められる。レンズが使えないこれらの波長域では、フレネルゾーンプレート、斜入射ミラー、および直入射多層膜ミラーなど、種々の光学素子の開発が進んできた。これらの光学素子の性能は、製造技術が開発途上であることから理論限界に到達していないものも多い。このため、光学素子開発のさらなる進展には、現状で得られている結像特性に加え、光学素子が提供する結像特性の理論限界を正しく理解することが重要と思われる。本稿では、筆者らが開発を進める多層膜ミラーによる直入射型の結像光学系について、Abbeの正弦条件の検討を通して、その結像特性と開発の現状について概観した。複数のレンズを用い容易にアプラナートを構成できる可視域と異なり、EUVや軟X線用の光学素子では、正弦条件が常に満足されるとは限らない。この場合、光軸上への「集光」は可能だが、広視野の「結像」では許容できないほど大きな収差が生じる場合があることに注意が必要である。正弦条件や非点収差等の軸外収差を高度に補正した

直入射型の結像光学系では、直径100 μm を超える広視野で30 nm 以下の空間分解能が得られることを、光学設計およびリソグラフィマスクの結像実験を通して示した。また、EUV や軟 X 線による結像では、軽元素の元素コントラストを用いた観察が可能となる。この一例として、ポリマーブレンド試料の透過像観察を報告した。これまで、ポリマーなど炭素や酸素を含む軽元素試料の観察では、吸収端近傍での吸収係数の変化の定性的理解から、水の窓や炭素の窓領域が利用されることがほとんどであった。簡便な数値モデルによる透過像のシグナル-ノイズ比 (SNR) の検討により、光子エネルギーがより小さい EUV 領域で SNR の極大値が得られ、ショットノイズと照射損傷の影響を抑えた観察が可能なることを、理論および実験の両面から示した。

Bragg 反射を用いる多層膜ミラー光学系では、設計波長近傍でのみ高いスループットが得られ、波長を連続的に走査する分光測定への適用は難しい。多層膜コーティングを非周期構造として反射帯域を広げることが可能であるが、フレネルゾーンプレートや斜入射ミラーのような広い波長帯域で動作させるには困難がある。この事実からも分かるように、EUV および軟 X 線領域で用いられる光学素子は、互いに相補的な特性をもち、ユーザーはその原理的な特徴を理解して適材適所に活用することが重要であると考えられる。多層膜ミラー光学系が実現する、明るく、高分解能、かつ広視野な結像特性が、先進的な放射光ユーザーの目に留まり、種々の結像応用においてさらに活用されることを期待している。

謝辞

2章で取り上げた結像理論について、渋谷眞人名誉教授 (東京工芸大) には有意義な議論を頂いた。4章で取り上げた EUV リソグラフィマスクの実波長観察の一部は、木下博雄名誉教授、渡邊健夫教授、原田哲男准教授 (兵庫県立大)、および、先端ナノプロセス基盤開発センター (EIDEC) の各研究グループとの共同研究として実施した。5章で取り上げたポリマーブレンドの無染色観察実験の一部は、革新的研究開発推進プログラム (ImPACT, 内閣府) の支援の下に実施した。伊藤耕三教授 (東大)、陣内浩司教授、高田昌樹教授 (東北大) には、EUV 観察についての有意義な議論と観察試料の提供を頂いた。これらの研究の一部は、著者が東北大多元研在籍時に行い、実験データの収集では技術職員の角館俊行博士 (現八戸高専) の多大な協力をえた。また、本稿の大部分は、筆者が仏国 Institut d'Optique の Franck Delmotte 教授の研究室滞時に執筆した。Eirini Papagiannouli 准教授には、文献調査に協力頂いた。本稿にかかる、これらの方々には感謝申し上げる。

参考文献

- 1) H. Wolter: *Annalen der Physik* **445**, 94 (1952).
- 2) Y. Sakayanagi and S. Aoki: *Appl. Opt.* **17**, 601 (1978).
- 3) G. Schmahl, B. Niemann, D. Rudolph, P. Guttmann and V. Sarafis: *J. Microsc.* **138**, 279 (1985).
- 4) Y. Kagoshima, J. Wang, M. Ando, S. Aoki, E. Anderson, D. Attwood and D. Kern: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 3332 (1993).
- 5) W. Meyer-Ilse, H. Meddecki, L. Jochum, E. Anderson, D. Attwood, C. Magowan, R. Balhorn, M. Moronne, D. Rudolph and G. Schmahl: *Synchrotron Radiation News* **8**, 29 (1995).
- 6) E. Spiller: *Appl. Opt.* **15**, 2333 (1976).
- 7) M. Kado, K. A. Tanaka, R. Kodama, T. Yamanaka, S. Nakai, K. Yamashita, M. Ohtani and S. Kitamoto: *Opt. Lett.* **16**, 109 (1991).
- 8) Y. Horikawa, K. Nagai, S. Mochimaru and Y. Iketaki: *J. Microsc.* **172**, 189 (1993).
- 9) K. Murakami, T. Oshino, H. Nakamura, M. Ohtani and H. Nagata: *Appl. Opt.* **32**, 7057 (1993).
- 10) 松居吉哉: *レンズ設計法* (共立出版, 1972), pp. 77.
- 11) 松居吉哉: *収差論* (日本オプトメカトロニクス協会, 1989), pp. 49.
- 12) 鶴田匡夫: *応用光学* (培風館, 1990), Vol. 1, pp. 122.
- 13) 鶴田匡夫: *O plus E* **195**, 114 (1996).
- 14) 渋谷眞人: *O plus E* **472**, 248 (2020).
- 15) E. W. M. Born: *Principle of Optics*, 3rd ed. (Pergamon Press, 1965), pp. 167.
- 16) W. Chao, B. D. Harteneck, J. A. Liddle, E. H. Anderson and D. T. Attwood: *Nature* **435**, 1210 (2005).
- 17) E. W. M. Born: *Principle of Optics*, 3rd ed. (Pergamon Press, 1965), pp. 414.
- 18) D. Attwood: *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation* (Cambridge University Press, 1999), pp. 357.
- 19) P. Erdős: *J. Opt. Soc. Am.* **49**, 877 (1959).
- 20) H. Oizumi, Y. Tanaka, F. Kumasaka, I. Nishiyama, H. Kondo, M. Shiraishi, T. Oshino, K. Sugisaki and K. Murakami: *Proc. SPIE* **5751** (2005).
- 21) Y. Horikawa, S. Mochimaru, Y. Iketaki, K. Nagai, K. Okawa and S. Iura: *Proc. SPIE* **1720** (1992).
- 22) M. Toyoda: *Adv. Opt. Techn.* **4**, 339 (2015).
- 23) H. Kinoshita: *Extreme Ultraviolet Lithography: Principles and Basic Technologies* (LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016).
- 24) M. Toyoda, K. Yamasoe, T. Hatano, M. Yanagihara, A. Tokimasa, T. Harada, T. Watanabe and H. Kinoshita: *Appl. Phys. Express* **5**, 112501 (2012).
- 25) T. Amano, S. Iida, R. Hirano, T. Terasawa, H. Watanabe, K. Yamasoe, M. Toyoda, A. Tokimasa, T. Harada, T. Watanabe and H. Kinoshita: *Appl. Phys. Express* **6**, 046501 (2013).
- 26) T. Amano, T. Terasawa, H. Watanabe, M. Toyoda, T. Harada, T. Watanabe and H. Kinoshita: *Proc. SPIE* **8880**, 888021 (2013).
- 27) T. Terasawa, Y. Arisawa, T. Amano, T. Yamane, H. Watanabe, M. Toyoda, T. Harada and H. Kinoshita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 096601 (2013).
- 28) T. Amano, T. Terasawa, H. Watanabe, M. Toyoda, T. Harada, T. Watanabe and H. Kinoshita: *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* **13**, 023012 (2014).
- 29) T. Amano, T. Terasawa, H. Watanabe, M. Toyoda, T. Harada, T. Watanabe and H. Kinoshita: *Proc. SPIE* **9048**, 904827 (2014).
- 30) T. Terasawa, T. Amano, T. Yamane, H. Watanabe, M. Toyoda, T. Harada, T. Watanabe and H. Kinoshita: *Proc.*

- SPIE **9048**, 904825 (2014).
- 31) M. Toyoda, K. Yamasoe, A. Tokimasa, K. Uchida, T. Harada, T. Terasawa, T. Amano, T. Watanabe, M. Yanagihara and H. Kinoshita: *Appl. Phys. Express* **7**, 102502 (2014).
- 32) K. Hamamoto, Y. Tanaka, S. Lee, N. Hosokawa, N. Sakaya, M. Hosoya, T. Shoki, T. Watanabe and H. Kinoshita: *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 2852 (2005).
- 33) M. Toyoda, S. Aizawa, S. Gondai, T. Kakudate, M. Ageishi, H. Jinnai and J. Chen: *Appl. Phys. Express* **13**, 082011 (2020).
- 34) G. M. Brown and J. H. Butler: *Polymer* **38**, 3937 (1997).
- 35) L. Champion-Lapalu, A. Wilson, G. Fuchs, D. Martin and J. P. Planche: *Energy and Fuels* **16**, 143 (2002).
- 36) H. B. Kim, J. S. Choi, C. H. Lee, S. T. Lim, M. S. Jhon and H. J. Choi: *European Polymer Journal* **41**, 679 (2005).
- 37) T. Ejima, F. Ishida, H. Murata, M. Toyoda, T. Harada, T. Tsuru, T. Hatano, M. Yanagihara, M. Yamamoto and H. Mizutani: *Opt. Express* **18**, 7203 (2010).

著者紹介



豊田光紀

東京工芸大学工学部 教授

E-mail: m.toyoda@eng.t-kougei.ac.jp

専門：応用光学，X線光学

【略歴】

1999年3月東北大学大学院工学研究科博士前期課程修了。博士(工学)。株式会社ニコン・光学設計部を経て、2007年4月より東北大学・多元物質科学研究所・助教，2018年4月より東京工芸大学・工学部・准教授，および、東北大学多元物質科学研究所・客員准教授（2020年3月まで），2022年4月より現職，および、仏国 Institut d'Optique, Laboratoire Charles Fabry 客員教授。

Diffraction-limited imaging by extreme ultraviolet multilayer mirror objective and its application to staining-free observation of polymer blend samples

Mitsunori TOYODA Optical Design Laboratory, Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University, 5-45-1 Iiyama-Minami, Atsugi, Kanagawa 243-0297 Japan

Abstract An imaging system made of reflective multilayer mirrors in extreme ultraviolet (EUV) region can provide both a large numerical aperture and good correction of off-axis aberration yielding a bright full-field image with high spatial resolution in a wide field of view. After an overview of the characteristics of the imaging properties through a discussion of the Abbe's sine condition, which is primary important in imaging optics, we will introduce the research results of the EUV microscope installed at the NewSUBARU synchrotron facility, where we review highlight data of diffraction-limited imaging on lithography mask observation in a wavelength of 13.5 nm. We also report staining-free observation of polymer blend samples by applying a laboratory-scale transmission EUV microscope, where an elemental contrast resulting from transmission difference between oxygen and carbon will be discussed.