

X線・EUV結像光学ニューズレター

No.56 2023年11月発行

高輝度放射光用X線多層膜レンズの開発の歴史

和歌山県立医科大学 田村 繁治

【要旨】

放射光X線の集光素子の1つで多層膜レンズについて、1988年に作製された実用的な第1号から最新の研究開発成果にいたるまで、仕様や性能について主だった結果について3枚の図に纏めて、35年間の進化の歴史を鳥瞰できるようにした。今では知る人が非常に少なくなった事項や文献も列挙し、今後語り継げるようにした。

【キーワード】

アスペクト比, 回折効率, ゾーンプレート, 多層膜, ラウエレンズ

1. まえがき

化学, 物質科学, 医学などの幅広い分野で放射光用X線が利用されている。1895年にW. C. RontgenによってX線が発見されてから間もなく130年になる。また、1947年にニューヨークのGeneral Electricの研究所で70 MeVのシンクロトロンによる放射光が初めて観察されてから75年が経過した¹⁾。

1970年代以降, シンクロトロン放射 (SR) 光施設が世界各国で盛んに建設され, 真空紫外から極短波長X線領域までの幅広い波長領域の輝度の高い光を利用することが可能となった。1990年代には, 第3世代の大型放射光施設であるAPS (Advanced Photon Source: 6 GeV, 1994年), ESRF (European Synchrotron Radiation Facility: 7 GeV, 1996年), SPring-8 (8 GeV, 1997年) が相次いで稼働した。

実は, 今となっては知らない人が多いと思うので紹介するが, 日本では1995年に高エネルギー物理学研究所PFにおいて3か月間限定で, 第3世代に匹敵する超高輝度X線(8または10 GeV)利用実験が行われた。多岐にわたる高度な専門技術が必要な放射光施設を関係者の総力で貫徹し, トリスタンMR-BW-TLビームラインが稼働しSPring-8に先駆けて実験が行われた。その全体計画, 加速器, 挿入光源, ビームライン, 光源の各種技術, 利用実験(7課題)の成果は日本放射光学会誌「放射光」1997年10巻2号に詳細に記録されている。また, 科学新聞((株)科学新聞社)1996年1月1日第2586号の第6面にも紹介された。さらに, 稼働前後には文献²⁾などにも紹介された。

日本での放射光施設の設置計画や利用計画, 種々の応用事例は報告書や書籍に記されている³⁻¹⁵⁾。また, 増加する利用者の利便性を鑑み, 入門書が刊行され¹⁶⁾, その後も新たな光源の開発や装置のアップグレードに対応するために改訂版も刊行された¹⁷⁾。中でも文献^{3)~6)}は関係者の試行錯誤の努力の結晶が凝縮されており, 存在を知らない人も多いと思われる。日本における語り継ぐべき報告書と考える。

さて, 種々の技術で利用されている放射光利用の一つとして, 放射光をマイクロビーム~ナノビームに集光して観察や分析を行う方法がある。そのための集光素子の開発も行われており, 1つの学問領域となっている。本稿では, 集光素子の分野の一翼を担っている多層膜レンズ(FZP: Fresnel zone plate)の開発の歴史を紹介する。

2. 放射光 X 線集光素子の開発の変遷

2.1 21 世紀当初の放射光 X 線集光素子

筆者は2001年に日本真空協会から真空技術と関係のある放射光 X 線集光素子に関する解説執筆の依頼を受けた¹⁸⁾。そこでは、当時、各研究機関で利用頻度、あるいは性能が高かったブラッグ・フレネルレンズ(BFL)(図 1-(a))、フレネルゾーンプレート(FZP)(図 1-(b))、カークパトリック・バエズ(Kirkpatrick-Baez (K-B))ミラー(図 1-(c))、屈折レンズ(図 1-(d))の図を挙げた。X 線のエネルギーは 8 keV が主流で、集光ビームサイズ、顕微画像の解像度はサブミクロン(数百 nm)であった。

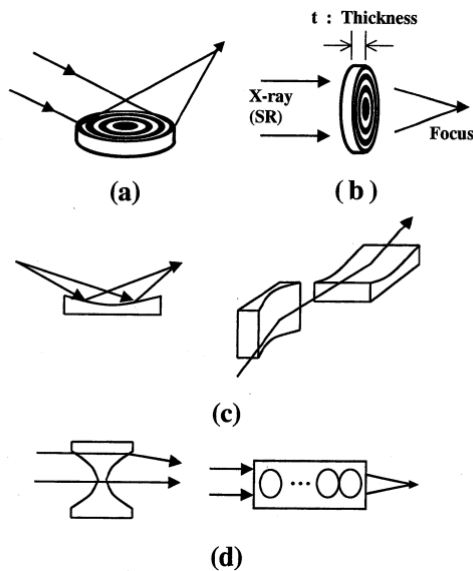


図 1：放射光 X 線集光素子¹⁸⁾

筆者は2008年に再度執筆をする機会を頂いた¹⁹⁾。そこでは、前報に書き加えるのを失念したウォルターミラー (Wolter Mirror) と新しく登場した多層膜ラウエレンズとを加えた(図 2)。この頃の集光ビームサイズ、顕微画像の解像度、素子によっては 50 nm 程度にまで向上していた。

2.2 その後の放射光 X 線集光素子

2010年11月にSpringer社から文献20)の本が出版されて以降、筆者の知る限りでは、各集光素子に

特化された総説も出版されるようになった^{21,22)}。あるいは、特化されていなくても、扱っている集光素子は厳選されている²³⁾。なお、文献17)では、出版時点での殆どの集光素子を網羅しているようである。

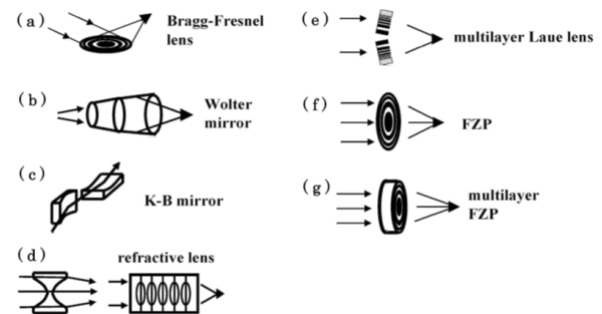


図 2：放射光 X 線集光素子¹⁸⁾

3. 多層膜フレネルゾーンプレート (FZP) の開発の変遷

文献21), 22)では多層膜フレネルゾーンプレート(FZP)(以下では多層膜 FZP と記述する)に関して紹介されており、また、ここ10年間程度の性能評価の変遷が紹介されている。そこで、筆者が学んできた多層膜 FZP の歴史も加えて1980年代からの開発技術の進歩を紹介する。

多層膜 FZP の概念は1981年に G. Schmahl らによって発表され、金属基板上に Au, Ag を交互に10層程度積層したものを試作したが、集光テストは行っていない²⁴⁾。その後、1988年に齊藤(日本真空: ULVAC)らのグループが直径 18 μm の金ワイヤー基板上に WSi₂/C 多層膜を40層積層後(最外層幅: 0.2 μm)、50 μm の厚さに薄片化し、高エネルギー物理学研究所放射光研究施設(BL-4)で8 keV の X 線の集光に成功した²⁵⁻²⁷⁾。積層したゾーン領域の総膜厚は約13 μm であった。集光サイズは当初は3 μm 程度であったが、後に、別の方法で評価した結果、1 μm であったことを本人から伺った。成膜にはスパッタリング蒸着法が採用された。その後、Bionta ら(Lawrence Livermore Lab)らのグループが、直径 97 μm のステンレスワイヤー基板上に Cu/Al 多層

膜をゾーン領域の総膜厚約 320 ミクロン (最外層幅: 0.2 μm) を積層した²⁸⁾。当時、薄膜工学の世界では、薄膜とは数ミクロン以下の膜が通常であったので、この層膜厚は驚くべきもので、今でもこの記録は破られていない。レンズとしての性能評価は Tabletop タイプの卓上型光源 (8 keV) で 10 μm に集光した。この FZP もスパッタリング蒸着法で作製された。

筆者もスパッタリング蒸着法で金ワイヤー基板上に多層膜を成膜し、これを低融点合金に埋め込んで固定し、切断・研磨により多層膜 FZP を作製し、高エネルギー物理学研究所 (BL-8C)、大型放射光 SPring-8 (BL47XU, BL20XU, BL08W) で性能評価や顕微実験を行った。既出のトリスタン MR-BW-TL ビームラインでの実験にも参画した²⁹⁻³¹⁾。そこでは、高い回折効率が期待できる位相変調型 FZP¹⁷⁾を使用した。

その後、多くの多層膜 FZP の作製、集光実験を行った。代表的な成果と参考文献を紹介する: 多層膜 FZP の厚さと回折効率との関係を調べた³²⁾、人の頭髮、象の体毛、自動車塗料の断面の元素マッピングを行った³³⁾、厚さが 40 μm の多層膜 FZP が 18–113 keV の広範囲な波長域で使用できることが判った³⁴⁾、37.5 keV と 75 keV の高エネルギービームを利用して金属超集積植物の各部位での重元素の分布状態を初めて観察し³⁵⁾、金属セラミックス酸化物の観察を行った³⁶⁾。自動車塗料では、Fe, TiO₂: 下塗り, CaCO₃: 顔料, Zn₃(PO₄)₂ の構造が見えた。発表はしなかったが、象牙ではカルシウムが自然界の中でストロンチウムに置換されていることが観察され、当時の最先端の IC チップでは金の電極が銀で固定されているのが観察された。これらは走査型顕微法 (顕微鏡) である。

一方、拡大率 100 倍の結像型顕微鏡も行い、当時のトップレベルの拡大率を高エネルギーで達成した。X線顕微鏡の構成方法には走査型と結像型とがあり、筆者は前者を主に採用したが両者には以下の特徴がある。前者は試料を 2 次元走査する必要があるが試料の被爆量を必要最小限に抑えることができる。また、複数の検出器を利用することで種々の情報

(信号) を同時に得ることができる。後者は直接の拡大像が得られ、実時間観察が可能、動的過程の観察が可能、さらには、試料を回転させることで顕微 CT (Computed Tomography) による非破壊三次元内部構造の観察が可能である。このように走査型顕微鏡と結像型顕微鏡とは補完性がある。いずれの方式でも厚い試料の分析・観察を「大気中、非破壊、前処理なし」に行えることが大きな特徴であり、これらは電子顕微鏡による測定とは異なる点である。2000 年頃、結像型顕微鏡の代表例として、ESRF のグループは図 1-(d) の屈折レンズを利用した光学系で金メッシュを観察したが、その時の波長は 25 keV (0.05 nm)、拡大率は 50 倍、分解能 0.35 μm であった³⁷⁾。これに対し筆者の多層膜 FZP を利用した顕微鏡では、まず、25 keV (0.05 nm)、拡大率は 10.2 倍、0.5 μm の分解能を達成した³⁸⁾。次に、中尺ビームライン (BL20XU) で 82.7 keV (0.05 nm)、拡大率 100 倍を達成した³⁹⁾。これは、多層膜 FZP から試料までの距離が 1.64 m、試料から検出器までの距離が 164 m という巨大結像型顕微鏡であった。

話は再び多層膜 FZP に戻る。FZP の重要な性能に、回折効率と高エネルギー領域での利用の可否がある。

FZP の理論上の回折効率 (集光効率) は 10%、位相変調型 FZP での最大値は $4/\pi^2$ (~40%) であるが、実際には作製精度の誤差などが原因で、この数値よりも低い場合が多い。回折効率の向上は、顕微分析観察において測定時間の短縮、試料の放射線損傷の軽減、光学系の簡素化 (高次光カット用の OSA が不要) などのために必須である。基本的な FZP の構造は電子ビームリソグラフィーで作製したもので「輪帯の有無 (透明か不透明か) の交互構造」であり、多層膜 ZP では重元素層と軽元素層の交互構造である。この構造を鋸歯状にすることで理論上 100% の回折効率を達成できることが知られており、kinofom FZP と呼ばれている⁴⁰⁾。kinofom 型の発想の原典は文献 41) である。しかしながら、このような形状の素子を作製することは技術的に非常に困難であるので、ゾーン構造を階段状にする方法が提案

された^{42,43}。このFZPは微細加工法で作製された4段構造で、X線のエネルギーが7 keVの時に55%の回折効率を達成している。同じ観点から2種類の材料を使用して理論的に提案した例もある⁴⁴。電子ビームリソグラフィーではFZPの厚さは2~3 μm程度が限界であるので、高エネルギー領域では使用できない。一方、多層膜FZPは例えば50~100 μmの厚みの実現が可能である。通常多層膜FZPでは重元素薄膜と軽元素薄膜を交互に積層するが、2種類の元素を同時蒸着して得られる混合膜を利用すれば階段構造と同等の光学的条件の実現が期待できる。さらに混合比の異なる層を成膜することで階段の数を増やすことによって、擬似的に連続変化であるkinofom FZPが可能と考えられる。筆者は、この混合膜を利用した4段構造と6段構造の2種類の階段状多層膜FZPを作製し、集光特性を評価した。さらに、30段構造のFZPも試作した。集光テストの結果、厚さによって使用可能なエネルギー領域は異なるが、40~90 keVの高エネルギーX線領域で40%~50%の高い回折効率を得られ、混合層を利用した階段状の構造が回折効率の向上に寄与することを再現性良く実証した⁴⁵⁻⁴⁷。Refraction cornと呼ばれる輪帯画像では、通常FZPでは正と負の一次光の強さは同じであるが、今回のケースでは回折効率が高いことから、正のパターンが明るかった。6段構造の階段状多層膜FZPについては、TEMによる構造解析も行った⁴⁸。なお、30段構造のFZPは厳密なkinofom-FZP構造では無かったことから散乱X線が多く、回折効率の一層の向上は観察されなかった⁴⁹。なお、軟X線領域ではあるが、電子ビームリソグラフィー法で作製されたkinofom-FZPでは90%以上の回折に成功した事例が紹介されている⁵⁰。

現時点における高エネルギー（極短波長）X線ビームの集光記録は212 keVの一次元集光（10 μm）である^{51,52}。高エネルギーX線ビームを利用すれば、厚い材料の観察のみならず、重元素のK核情報を活用できるので、重要な技術要素である。筆者らはBL20XUで100 keV : 0.5 μm × 0.5 μm⁵³、BL-08Wで200 keV : 6 μm × 20 μm⁵⁴の集光に成功した。200

keVでの2次元集光は他機関では達成されていない。また、未公表ではあるが、BL47XUでの実験で、82.7 keVのX線に対し、0.4 micronの集光を1度記録した。

以上に紹介した多層膜FZPは、直径が3インチの蒸着材料（ターゲット）を装着した大型スパッタリング装置を使用して作製した。顕微分析で重要視される空間分解能は100 nmが限界であった³³。2005年に筆者が4段構造多層膜FZPを開発した頃、国内外において20 keV以下のエネルギー領域ではあるが、他の集光素子の集光サイズは50 nm程度に高度化し⁵⁵⁻⁵⁸、多層膜FZPにおいても従来の装置では対応できなくなり、また、蒸着装置も老朽化したので2009年3月で実験を終了した。2004年頃から放射光関連研究は経済産業省や産業技術総合研究所の重点領域やミッションとは合致しなくなり、また原則、2人程度での研究は承認されなくなったことを記しておく。最後の英文解説を記した⁵⁹。一連の成果は新聞などにも掲載された⁶⁰⁻⁶⁵。なお、日本でも電子ビームリソグラフィー法により3段構造のZPが開発されたことを補足しておく^{66,67}。

4. 最近の国内外の成果との比較一覧

大型スパッタリング装置での作製では集光ビームサイズの微小化が限界に達した頃、兵庫県立大学（籠島靖教授）とNTT-AT ナノファブリケーション（株）のグループが、科学技術振興機構のプロジェクトで「X線円形多層膜ラウエレンズの開発」（2006.10-2010.3）がスタートした。NTT-AT ナノファブリケーション（株）はそれまで詳細は明らかにされていないが、軟X線領域用の多層膜ミラー（各層の膜厚は10 nmレベル）を開発しており、その技術を利用することにしたようである。そして、最外層幅13.2~30 nmの多層膜ラウエレンズの開発に成功し、20 keVのX線を25.2~30 nmのサイズに集光することに成功した⁶⁸⁻⁷⁰。なお、FZPとラウエレンズとの違いについては文献17)などを参考にされたい。

Universität Stuttgart の報告書¹²⁾に近年の多層膜集光素子が表で紹介されており、日本では Osaka Group, Hyogo Group と書かれ、図中に筆者の個人名も書かれており、大変感動した。Hyogo Group の成果として、上述の文献 68-70) が挙げられていた。そこで筆者は、過去に遡って、独自の評価基準により文献 25) 以降の未来へ伝えるべき主要な記録を 3 枚の図に纏めた。そこには欧州、中国の最近の成果も含めた⁷¹⁻⁷⁴⁾。文献 72,74) では、一層ずつ原子を堆積する ALD (Atomic Layer Deposition) 法で、文献 71,73) では PLD (Pulsed Laser Deposition) 法により成膜を行った。このことで、従来の大型スパッタリング装置での最外輪外層の線幅の限界 (0.1 μm) より微小な領域への発展が可能となった。

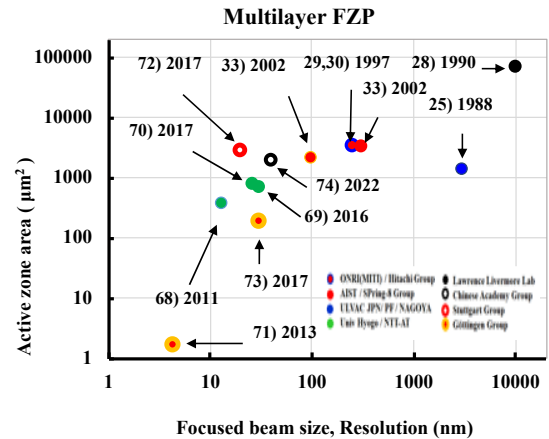


図 5：開発当初から現在までの多層膜集光素子 (空間分解能とゾーンの面積)

5. あとがき

産業技術総合研究所関西センター（～2001：通商産業省工業技術院大阪工業技術研究所, 2001～産業技術総合研究所）における X 線用多層膜レンズの開発・高度化の歴史と成果について、同時代の世界の事例を併記しながら紹介した。この間、多層膜方式ではないが、第 3 世代の大型放射光施設が稼働後は各種の研究機関で光学素子が開発された。特に CRL と MLL が飛躍的な発展を遂げている最中であるので、それらの一部も文献で紹介した。しかしながら、現時点では、筆者は 2010 年頃に本研究を終えたが、その記録の中で 2 種類は破られていない。200 keV での 2 次元集光、および高エネルギー (50 keV 以上) での 50% を超える回折効率である。50% を超える回折効率に関しては、Proceedings ではなく、impact factor がある権威ある論文誌に掲載されたのを見つけたので挙げておく⁷⁵⁾。新産業創出には繋がらなかったが、多層膜 FZP の開発の過程で、企業が開発した機器の空間分解能の測定に利用できることを知った。最初は学会誌「応用物理：1998 年 1 月号」の裏表紙全体を使った広告、浜松ホトニクス株式会社の X 線電子顕微鏡 (C5333) の空間分解能を実証した件である。その後、文献 76) に記述されている株式会社島津製作所のマイクロフォーカス X 線透視装置「SMX-160LT」における空間分解能を実証した件で

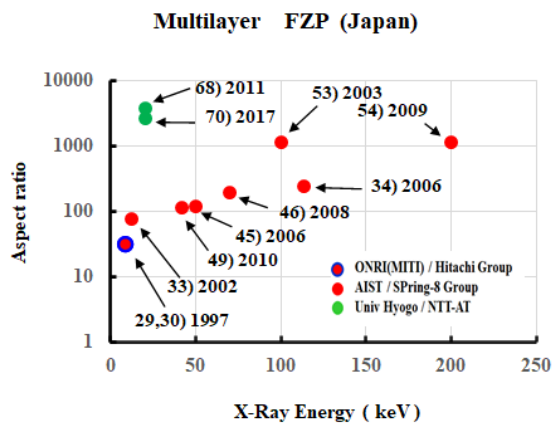


図 3: 日本国内での多層膜集光素子 (アスペクト比)

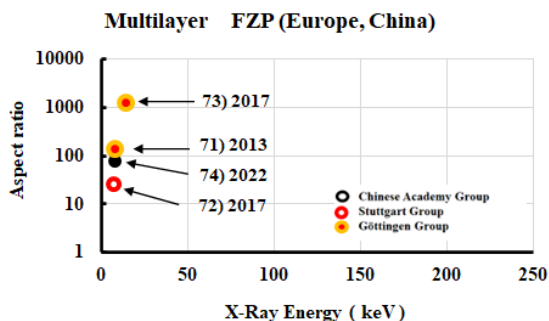


図 4：海外での多層膜集光素子 (アスペクト比)

ある。筆者は、これをきっかけに、多層膜素子の新しい用途を思いついて発表を行い⁷⁷⁾、その後、X線CTの性能試験に利用した⁷⁸⁾。

放射光分野の研究は今後も発展が期待され、既に米国のLCLS (Linac Coherent Light Source)⁷⁹⁾では第4世代の加速器を利用したX線自由電子レーザー(XFEL)が稼働し、SPring-8ではXFELであるSACLAが稼働している⁸⁰⁾。

【謝辞】

筆者が工業技術院～産業技術総合研究所に在籍時、本研究開発の遂行にあたっては下記の方々に御協力・御助言を頂くなど大変お世話になりました。改めて御礼申し上げます。木原裕先生(当時、自治医科大学:関西医科大学→姫路日ノ本短期大学)、上條長生氏(当時、大阪工業技術研究所)、安本正人氏(大阪工業技術研究所→産業技術総合研究所)、鈴木芳生氏(当時、日立製作所:SPring-8→東京大学)、竹内晃久氏(当時:筑波大学→SPring-8)、上杉健太郎氏(SPring-8)、寺田靖子氏(SPring-8)、高野秀和氏(当時:SPring-8→兵庫県立大学→東北大学)。

【参考文献】

- 1) 佐々木泰三. 放射光研究 50 年の回顧と展望, 放射光:11 82-92 1998.
- 2) 安藤正海, 菊田惺志. トリスタン主リング(MR)テストビームラインによる放射光利用研究, 日本結晶学会誌:36 228-233 1994.
- 3) 「小型放射光 (SR) 利用技術に関する調査研究報告書」; 新エネルギー・産業技術総合開発機構/ (財) 大阪科学技術研究センター(1993).
- 4) 「小型放射光 (SR) 利用技術に関する調査研究報告書(Ⅱ)」; 新エネルギー・産業技術総合開発機構/ (財) 大阪科学技術研究センター(1995).
- 5) 日本放射光学会: 中型放射光施設計画に関する調査報告書; 放射光、4、pp.199-317 (1991).
- 6) 日本放射光学会: 次世代大型放射光施設計画に関する調査報告書; 放射光、3、205-256 (1990).
- 7) 「次世代放射光施設に関するニーズ調査」報告書;

平成 26 年度科学技術試験研究委託事業 (文部科学省) (2014).

- 8) 菊田惺志. 放射光光源の現状と将来. 表面学会:13、45-54 1992.
- 9) 木原元央. 第三世代高輝度放射光実験施設の開発と今後, 応用物理:66、1225-1228 1997.
- 10) 北村英男. 第 4 世代放射光源ワークショップ報告 (挿入光源), 放射光:5 179-182 1992.
- 11) 安岡則武, 木原裕. 夢の光-生命の神秘. 共立版 2000.
- 12) 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.
- 13) 高橋功. 加藤知. シンクロトロン放射光 物質科学最前線, アドスリー 2010.
- 14) 田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明, 菖蒲敬久. 放射光による応力とひずみの評価, 養賢堂 2009.
- 15) 堀江一之, 古宮聰, 高田昌樹 編. 機能物質・材料開発と放射光—SPring-8 の産業利用, シーエムシー出版 2014.
- 16) 大橋治彦 (著), 平野馨一 (著), 日本放射光学会編. 放射光ビームライン光学技術入門 はじめて放射光を使う利用者のために, 日本放射光学会 2008.
- 17) 大橋治彦 (著), 平野馨一 (著), 日本放射光学会編. 改訂版 放射光ビームライン光学技術入門～はじめて放射光を使う利用者のために, 学術研究出版 2019.
- 18) 田村繁治, 安本正人, 上條長生, 高野秀和, 竹内晃久, 淡路晃弘, 鈴木芳生, 香村芳樹, 半田克己. 高輝度放射光X線用多層膜フレネルゾーンプレートの開発, 真空:44 815-821 2001.
- 19) 田村繁治, 安本正人, 上條長生, 鈴木芳生. 多層膜構造を用いたX線集光素子と応用, 真空:52 212-217821 2009.
- 20) Erko A, Idir M, Krist T, Michette AG. Modern Developments in X-Ray and Neutron Optics (Springer Series in Optical Sciences, 137), Springer 2010.
- 21) Mayer MWR. A new production method for

- Fresnel zone plates
for high-resolution X-ray microscopy and
investigation of their imaging properties,
Universität Stuttgart 2011.
- 22) Sanli UT. Novel X-ray lenses for direct and
coherent imaging, Universität Stuttgart 2019.
 - 23) Salditt T, Egner A, Russell LD. Nanoscale
Photonic Imaging (Springer Topics in Applied
Physics 134), Springer 2020.
 - 24) Rudolph D, Niemann B, Schmahl G. Status of the
Sputtered Sliced zone Plates For X-Ray
Microscopy, Proc. SPIE:316 103-105 1981.
 - 25) Saitoh K, Inagawa K, Kohra K, Hayashi C,
Iida A, Kato N. Fabrication and Characterization
of Multilayer Zone Plate for Hard X-Rays, Jpn J.
Appl. Phys.:27 L2131-L2133 1988.
 - 26) Saitoh K, Inagawa K, Kohra K, Hayashi C,
Iida A, Kato N. Characterization of sliced
multilayer zone plates for hard x rays, Rev. Sci.
Instrum.:60 1519-1523 1989.
 - 27) 齊藤一也. X線用積層型ゾーンプレートの試作
とその性能評価, 真空:32 429-435 1989.
 - 28) Bionta RM, Ables E, Clamp O, Edwards OD,
Gabriele PC, Ott LL, Skulina KM, Viada T.
Tabletop X-Ray Microscope Using 8 keV Zone
Plates, Optical Engineering:29 576-580 1990.
 - 29) Suzuki Y, Kamijo N, Tamura S, Handa K, Takeuchi
A, Yamamoto S, Sugiyama H, Ohsumi K, Ando
M. Hard X-ray Microprobe Experiment at the
TRISTAN MAIN Ring Test Beamline of the KEK,
J. Synchrotron Rad.:4, 60-63 1997.
 - 30) Kamijo N, Suzuki Y, Tamura S, Handa K, Takeuchi
A, Yamamoto S, Ando M, Ohsumi K, Kihara H.
Fabrication of Hard X-ray Sputtered-Sliced
Fresnel Phase Zone Plate, Rev. of Sci.
Instrum.:68 14-46 (1997).
 - 31) 鈴木芳生. 積層型ブレネルゾーンプレートを用
いた硬 X線マイクロビームの生成, 放射光:10
183-188 1997.
 - 32) Tamura S, Murai K, Kamijo N, Yoshida K, Kihara
H, Suzuki Y. Focusing efficiency of a multilayer
Fresnel zone plate for hard X-ray fabricated by
DC sputtering deposition, Vacuum:59 553-558
2000.
 - 33) Kamijo N, Suzuki Y, Awaji M, Takeuchi A, Takano
H, Ninomiya T, Tamura S, Yasumoto M. Hard X-
ray microbeam experiments with a sputtered-
sliced Fresnel zone plate and its applications, J.
Synchrotron Rad.:9 182-186 2002.
 - 34) Tamura S, Yasumoto M, Kamijo N, Suzuki Y,
Awaji M, Takeuchi A, Takano H, Uesugi K. High-
energy X-ray Microprobe by Multilayers Zone
Plate and Microscopy at SPring-8, AIP
Conference Proc.:716, 144-147 2006.
 - 35) Terada Y, Suzuki Y, Kamijo N, Tamura S, Onuma
R, Hokura A, Nakail. High Energy Micro-XRF
Imaging of Heavy Metals in the Cells of
Hyperaccumulator Plants, 8th International
Conference on Biology and Synchrotron
Radiation (BSR2004) 2004.
 - 36) Takeuchi T, Kageyama H, Nakazawa H, Atami T,
Tamura S, Kamijo N, Takeuchi A, Suzuki Y.
Preparation of fluorine-containing indium tin
oxide sputtering targets using spark plasma
sintering process; J. American ceramic
society:91 2495-2500 2008.
 - 37) Lengeler Schroer CG, Richwin R, Tummeler J,
Drakopoulos M, Snigirev A, Snigireva I. A
microscope for hard x rays based on parabolic
compound refractive lenses, Applied physics
letter:74 3924-3926 1999.
 - 38) Awajia M, Suzuki Y, Takeuchi A, Takano H, Kamijo
N, Tamura S, Yasumoto M. X-ray imaging
microscopy at 25keV with Fresnel zone plate
optics,
Nuclear Instruments and Methods in Physics
Research: A467-468 845-848 2001.
 - 39) Suzuki Y, Takeuchi A, Uesugi K, Awaji M,

- Yasumoto M, Tamura S, Kamijo N.
X-ray Imaging Microscopy at 82 keV with Sputtered-sliced Fresnel Zone Plate Objective, IPAP Conf. Series 7 pp.47-49 2006.
- 40) Erko AI, Aristov VV, Vidal B. Diffraction X-ray Optics, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia 36-40 1996.
- 41) Lesem LB, Hirsch PM, Jordan JA. The Kinoform: A New Wavefront Reconstruction Device, IBM, J. Res. Develop:13 150-155 1969.
- 42) Fabrizio EDi, Romannato F, Gentili M, Cabrini S, Kaulich B, Susini J, Barrett B. High-efficiency multilevel zone plates for keV X-rays, Nature:401 895-898 1999.
- 43) Fabrizio EDi, Gentili M. X-ray multilevel zone plate fabrication by means of electron-beam lithography: Toward high-efficiency performances; J. Vac. Sci. Technol.:B17 3439-3443 1999.
- 44) Fujisaki H, Nakagiri N.: Design of a gradient refractive index phase zone plate for soft x-rays; Applied Optics, 29 (1990) pp.483-488.
- 45) Kamijo N, Suzuki Y, Tamura S, Takeuchi A, Yasumoto M. Practical use of quasi-kinoform zone plate : Towards high-efficiency microbeam for hard /high-energy x-rays, IPAP Conference Series:7 97-99 2006.
- 46) Tamura S, Yasumoto M, Kamijo N, Takeuchi A, Uesugi K, Suzuki Y.
Multilevel-type multilayer X-ray lens (Fresnel zone plate) by sputter deposition, Vacuum:83 691-694 2008.
- 47) Tamura S, Yasumoto M, Kamijo N, Takeuchi A, Uesugi K, Terada Y, Suzuki Y. Quasi-Blazed Type Multilayer Zone Plate for X-rays, Vacuum:84 578-580 2009.
- 48) Yasumoto M, Tamura S, Kamijo N, Uesugi K, Takeuchi A, Suzuki Y.
Observation of kinoform-style multilayer Fresnel zone plate by scanning ion microscopy , Vacuum:84 669-671 2010.
- 49) Tamura S, Yasumoto M, Kamijo N, Takeuchi A, Uesugi K, Terada Y, Suzuki Y. Fabrication and testing of sputtered-sliced kinoform style Fresnel zone plate, Vacuum:84 1457-1459 2010.
- 50) Sanli UT, Keskinbora K, Grévent C, Schütz G. Overview of the multilayer-Fresnel zone plate and the kinoform lens development at MPI for intelligent systems; SPIE 9510 (2015) 95100U.
- 51) Nazmov V, Reznikova E, Snigirev A, Snigireva I, DiMichiel M, Grigoriev M, Mohr J, Matthis B, Saile V. LIGA fabrication of X-ray Nickel lenses; Microsystem Technologies:11 292-297 2005.
- 52) Snigirev A, Snigireva I Michiel MDi, Honkimaki V, Grigoriev M, Nazmov V, Reznikova E, Mohr J, Saile V. Submicron focusing of high-energy x-rays; with Ni refractive lenses; Proc. SPIE:5539 244-250 2004.
- 53) Kamijo N, Suzuki Y, Takano H, Tamura S, Takeuchi A, Yasumoto M, Awaji M.
Microbeam of 100 keV X-ray with a sputtered-sliced Fresnel zone plate; Rev. Sci. Instrum.:74 5101-5104 2003.
- 54) Kamijo N, Suzuki Y, Takeuchi A, Itou M, Tamura S. Microbeam of 200 keV xray with a sputtered-sliced zone plate, Jpn. J. Applied Physics:48 010209 2009.
- 55) Matsuyama S. Mimura H. Yumoto H. Sano Y. Yamamura K. Yabashi M. Nishino Y. Tamasaku K., Ishikawa T. Yamauchi K. Development of scanning x-ray fluorescence microscope with spatial resolution of 30 nm using Kirkpatrick-Baez mirror optics, Rev. Sci. Instrum.:77 103102 2003.
- 56) Schroer CG, Kurapova O, Patommel J, Boye P, Feldkamp J, Lengeler B, Burgahammer M, Riekel C, Vincze L, Hart A, Kuchler M: Hard X-Ray Nanoprobe with Refractive X-Ray Lenses,

- IPAP Conference Series 7 (Proc. 8th International Conference on X-ray Microscopy), Institute of Pure and Applied Physics, Japan 94-96 2006.
- 57) Kang HC, Maser J, Stephenson GB, Liu C, Conley R, Macrander AT, Vogt S. Nanometer Linear Focusing of Hard X Rays by a Multilayer Laue Lens Physical Review Letters:96 127401 2006.
- 58) Kang HC, Stephenson GB, Liu C, Conley R, Khachatryan R, Wiecek M, T. Macrander A, Yan H, Maser J, Hiller J, Koritala R. Sectioning of multilayers to make a multilayer Laue lens Rev. Sci. Instrum., 78 (2007) 046103.
- 59) Tamura S. Intech Multilayer Fresnel zone plate with high-diffraction efficiency: application of composite layer to X-ray optics, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses 637-654 2011.
- 60) 日刊工業新聞. 硬 X 線でマイクロビーム～サブミクロン集光実現 ; 第 18411 号 2000.
- 61) 日経産業新聞. 放射光を絞る素子～細胞の内部構造解析用 ; 2000.
- 62) 科学工業日報. X 線用多層膜レンズ～27.8keV で高解像度 2000.
- 63) 通産新報. 大阪工業技術研究所～短波長高輝度 X 線のマイクロビーム化に成功 2000.
- 64) 田村繁治. 高輝度放射光 X 線のマイクロビーム化 ; 工業技術通商産業省工業技術院) :41 2000.
- 65) 田村繁治. 放射光 X 線顕微鏡で見る世界, パワフルかんさい (近畿経済産業局/経済産業調査会 近畿本部):467 54-55 2008.
- 66) Takeuchi A, Suzuki A, Uesugi K, Okada I, Iriguchi H. Performance Test and Evaluation of Multilevel Fresnel Zone Plate with three-Step Profile Fabricated with Electron-Beam Lithography, Jpn J Applied Physics:51 022502 2012.
- 67) 竹中久貴, 小山貴久, 高野秀和, 籠島靖. ナノファブリケーション技術による X 線光学素子開発 –フレネルゾーンプレート系 X 線集光素子について–, 光学:42 289-295 2013.
- 68) Koyama T, Tsuji T, Takano H, Kagoshima Y, Ichimaru S, Ohchi T, Takenaka H. Development of Multilayer Laue Lenses; (2) Circular Type, AIP Conference Proceedings:1365 100-103 2011.
- 69) Hiroto T, Takano H, Sumida K, Koyama T, Konishi S, Ichimaru S, Ohchi T, Takenaka H, Tsusaka Y, Kagoshima Y. Upgrading Multilayer Zone Plate Technology for Hard X-Ray Focusing, AIP Conference Proceedings:1696 020017 2016.
- 70) Takano H, Sumida K, Hiroto T, Koyama T, Ichimaru S, Ohchi T, Takenaka H, Kagoshima Y. Hard X-ray multilayer zone plate with 25-nm outermost zone width IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series:849 012052 2017.
- 71) Döring F, Robisch AL, Eber C, Osterhoff M, Ruhlandt A, Liese T, Schlenkerich F, Hoffmann S, Bartels M, Salditt T, Krebs HU. Sub-5 nm hard x-ray point focusing by a combined Kirkpatrick-Baez mirror and multilayer zone plate. Optics Express:21 19311-19323 2013.
- 72) Sanli U, Keskinbora K, Gregorczyk K, Leister J, Teeny N, Gréventa C, Knezb M, Schütza G. High-resolution high-efficiency multilayer Fresnel zone plates for soft and hard x-rays, Proc. SPIE:9592 95920F 2015.
- 73) Osterhoff M, Soltau J, Eber C, Krebs HU. Faster scanning, higher resolution: New setup for Multilayer Zone Plate Imaging, Proc. SPIE:10389, 103890T 2017.
- 74) Li Y, Lu W, Wang S, Yuan Q, Kong X, Han L, Xia Y. Fabrication of multilayer Fresnel zone plate for hard X-ray microscopy by atomic layer deposition and focused ion beam milling,

- Vacuum:209, 111776 2022.
- 75) Tamura S, Yasumoto M, Kamijo N, Suzuki Y, Awaji M, Takeuchi A, Uesugi K, Terada Y, Takano H. New approaches to fabrication of multilayer Fresnel zone plate for high-energy synchrotron radiation X-rays, Vacuum:80 823–827 2006.
- 76) Hirakimoto A, Ohnishi S, Maeda H, Kishi T, Shiota T, Tamura T, Ukita M, Fujita S, Kamegawa M. Progress of microfocus X-ray systems for fluoroscopic and computed tomography, Spectrochimica Acta Part B:59 1101– 1106 2004.
- 77) Tamura S, Yasumoto M, Kamijo N, Suzuki Y, Awaji M, Takeuchi A, Takano H, Uesugi K. Novel application of sputtered-sliced concentric multilayers to various optical elements for synchrotron radiation high-brilliance X-ray beamlines at SPring-8, Vacuum:74 741-746 2004.
- 78) Suzuki, Y., Takeuchi, A., Terada, Y., Uesugi, K. & Tamura, S. Development of large-field high-resolution hard x-ray imaging microscopy and microtomography with Fresnel zone plate objective, Proc. SPIE:8851 885109 2013.
- 79) <https://www6.slac.stanford.edu/>
(2023年11月21日検索)。
- 80) http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2011/110329
(2023年11月21日検索)。

半導体リソグラフィー露光用 EUV 光源の高効率化

宇都宮大学 東口 武史

本号の編集の責任でありながら、あえてニューズレターのこの場を借りて、少し宣伝させて頂こうと思います。先の9月13日にプレスリリースを発表しましたので、そのお話を少ししたく[1]。発表内容は、EUV光源の世界最高変換効率（理論値）10.3%の達成です。サブタイトルには、超微細の先端半導体製造の省エネ化にブレークスルーとややインパクトを大きくするような表現にしました。なお、本稿は、米国光学会の論文誌に掲載されました [2]。

1. 背景

スマートフォンや機械学習、人工知能などには先端半導体が使われています。先端半導体は経済安全保障の観点からも非常に重要です。先端半導体の製造過程の一つに露光と呼ばれる

回路パターンを転写する前工程があります。露光に用いられるのが波長 13.5 nm の EUV 光です。露光機内の EUV 光は、CO₂ レーザー生成スズ (Sn) プラズマからの放射であり、EUV 光を集め、露光機内に導いています。

現在の 5 nm ノードテクノロジーのみならず（ここが混乱しやすいのですが、ノードは技術名のことであり、実際の回路線幅ではありません）、2 nm ノードテクノロジーとそれ以下のテクノロジーの回路パターンの微細化に向け、露光機の光学系の開口数を大きくしていくのに伴い、EUV 光源の高出力化と高効率化が必要です。露光機の消費電力は 1 台あたり 1 MW を超えており、大きな消費電力が電力需要に与える影響が大きくなりつつあり、露光機の省エネ化は非常に重要な課題です。露光機の消費電力に大きく関係するのは CO₂ レーザーの消費電力と EUV 光源の変換効率です。特に、放電レー

ザーのパルス CO₂ レーザーには高出力化が求められています。この消費電力が非常に大きいのが問題です。今以上に EUV 光源を高出力化するにあたり、CO₂ レーザーの高出力化と EUV 変換効率の高効率化が必要です。

そこで、本研究では、スーパーコンピュータ (SQUID) を使って数値シミュレーションを行いました。国内外の原子物理やプラズマ科学の研究成果を取り入れた放射流体シミュレーションコード (Star2D) をコンピュータ上で走らせることにより、レーザー光をスズに照射したときに発生する高温気体 (プラズマ) の密度、温度や運動、プラズマからのさまざまな波長の発光を計算することができます。先端半導体を製造する技術である半導体リソグラフィの光源として用いられる波長 13.5 nm の EUV 光をどのようにすれば効率よく発光させることができるかを計算によって明らかにしていく中で、従来の効率を凌ぐ高効率が見出されました。

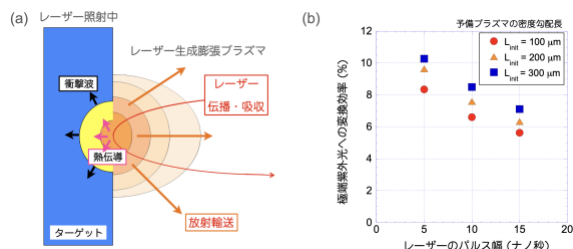


図 1: (a) 放射流体の計算の仕組み。入射したレーザーのエネルギーはプラズマの生成、プラズマによる吸収、熱伝導、プラズマの運動、プラズマ内での原子過程、放出される EUV 光を含む放射などに変換されます。プラズマは時間的・空間的に変化しますので、プラズマや放射を含め流体計算します。大規模な計算ですので、スーパーコンピュータを使います。(b) EUV 変換効率の密度勾配長、レーザーパルス幅依存性。プラズマの密度勾配が長く、CO₂ レーザーのパルス幅が短いときに、EUV 変換効率が増加します。なお、CO₂ レーザーのパルス幅が 15

ns、プラズマの密度勾配が 100 μm かそれ以下では、EUV 変換効率は 6%以下と計算されますが、これが今の実用機の変換効率に対応します。

2. 研究成果

レーザースポット径、プラズマスケール長、CO₂ パルス持続時間などのさまざまな要因が、プラズマパラメーター、EUV 光の変換効率およびスペクトル純度にどのように影響するかについて包括的に議論しました。レーザーパルスの持続時間や予備成形プラズマのスケール長を調整することにより、EUV 変換効率を現在の約 5%から 10.3%まで向上させるための指針を明らかにしました。本論文は、基礎となる詳しい物理プロセスを説明し、先行研究の結果と詳しく比較することで、今回の研究がそれらをどのように補完あるいは裏付けるかを説明しました。Sn プラズマの挙動を説明し、これまでに得られた主要な結果をまとめました。

3. 展望

近年の国際情勢を反映したエネルギー問題の高まりとともに電力需要が逼迫している中、EUV 露光機の消費電力を大きく下げる見通しもなかなかたっていない。EUV 光源の変換効率の理論上限が従来よりも大きく向上し、10.3%であることとその条件も明らかにしたことは先端半導体分野に大きなインパクトを与えるものです。今後、原理実証機や実用機の EUV 変換効率の高効率化への指針が明らかになり、EUV 変換効率はさらに向上すると期待されます。EUV 光源の高出力化のみならず、CO₂ レーザーの出力および消費電力を抑制できることを意味します。

4. まとめ

現在の露光機の EUV 光源方式を理論的に模擬し、2次元放射流体シミュレーションにより、プラズマの初期条件および炭酸ガス (CO₂) レーザーの照射条件を細かく検討しました。レーザーの照射条件を詳細に検討したところ、EUV 変換効率の理論的上限値を従来の 7%~8% から 10.3% と大幅に向上させることができるプラズマ生成条件を初めて明らかにしました。この結果は、消費電力の大きな CO₂ レーザーの出力を少しでも抑制できることを意味し、EUV 光源の高出力化と省エネ化に大きく貢献できると考えています。

- [1] プレスリリース「EUV 光源の世界最高変換効率（理論値）10.3%の達成」
- [2] A. Sunahara, A. Hassanein, K. Tomita, S. Namba, and T. Higashiguchi, "Optimization of Extreme Ultra-Violet light emitted from CO₂ laser-irradiated tin plasmas using 2D radiation hydrodynamic simulations," Opt. Express **31**(20), 31780-31795 (2023).

編集部より

X線・EUV結像光学ニューズレターの第56号をお届けします。今回の和歌山県立医科大学の田村繁治先生による「高輝度放射光用X線多層膜レンズの開発の歴史」は読み応えがあり、文献も非常に充実していますので、若い研究者や学生さんにも読んでもらおうとよいと思います。小生も研究室の学生さんに渡そうと思います。各種X線望遠鏡や放射光がますます充実していますので、みなさまのご専門と少しだけずれている分野を本ニューズレターで補完頂けますと幸いです。（毎度ながら、出版が遅くなり、大変申し訳ありませんでした。）

（文責・東口武史）

【メーリングリスト（登録メールアドレスの変更などについて）】

本ニューズレターは原則、メーリングリスト (xio-nl@prec.eng.osaka-u.ac.jp) によるメール配信となっております。メールアドレス変更などの際には、お手数ですが、編集部 (xioedit@prec.eng.osaka-u.ac.jp) までご連絡ください。メーリングリストは、研究会のお知らせなど、会員全員に情報を配信したいときなどにも便利なので、積極的にご活用ください。

X線・EUV結像光学ニューズレター
No. 56 (2023年11月)

発行 一般社団法人 日本光学会
X線・EUV結像光学研究グループ
(代表 兵庫県立大学 籠島靖)

編集部 山内和人 (大阪大)、西野吉則 (北海道大)、
齋藤彰 (大阪大)、松本浩典 (名古屋大)、
東口武史 (宇都宮大)、高野秀和 (理研)
E-mail: xioedit@prec.eng.osaka-u.ac.jp
