

JAERI-Research

2005-019



JP0550491



炭素の吸収端を含む波長4nm領域用
多層膜反射鏡の開発

2005年9月

石野 雅彦・依田 修・小池 雅人

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2005

編集兼発行 日本原子力研究所

炭素の吸収端を含む波長 4 nm 領域用多層膜反射鏡の開発

日本原子力研究所関西研究所光量子科学研究中心

石野 雅彦・依田 修・小池 雅人

(2005 年 7 月 22 日受理)

炭素の K 壳吸収端（波長 : 4.4 nm）を含む波長 4 nm 領域で機能する軟 X 線反射鏡の開発を目的として多層膜反射鏡の生成を行った。成膜材料として、重元素層にコバルト酸化物 (Co_3O_4) およびクロム (Cr) を、軽元素層にシリコン酸化物 (SiO_2) およびスカンジウム (Sc) を選択し、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜、そして Cr/Sc 多層膜をイオンビームスパッタリング (IBS) 法により成膜した。X 線回折測定による構造評価から、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜および Cr/Sc 多層膜が反射鏡に適した安定した多層膜構造を有することがわかった。また、放射光を用いた波長 4 nm 領域における軟 X 線反射率測定を行った結果、Cr/Sc 多層膜が高い反射率を示すことがわかった。また、炭素の K 壳吸収端よりも短波長側において反射率が大きく減少する原因が炭素のコンタミネーションであることを、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) 分析および二次イオン質量分析 (SIMS) によって確認した。

Development of Multilayer Mirrors for Use in the Wavelength Region of 4 nm

Masahiko ISHINO, Osamu YODA and Masato KOIKE

Advanced Photon Research Center
Kansai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Kizu-cho, Souraku-gun, Kyoto

(Received July 22, 2005)

We have developed soft x-ray multilayer mirrors for use around the wavelength region of 4 nm including the K-absorption edge of carbon ($\lambda = 4.4$ nm). We have chosen Co_3O_4 and Cr as the final candidate materials for absorber layers, and SiO_2 and Sc for the spacer materials as the result of theoretical invitation. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ and Cr/Sc multilayer mirrors have been fabricated by means of an ion beam sputtering (IBS) method. As the result of structure evaluations with x-ray diffraction measurement, we have found that the fabricated $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ and Cr/Sc multilayer mirrors have stable structures. Soft x-ray reflectivity measurements for fabricated multilayer mirrors are carried out in the wavelength region of 4 nm with a synchrotron radiation source. We have found that the Cr/Sc multilayer mirror has a high soft x-ray reflectivity. However, soft x-ray reflectivities below the absorption edge of carbon are reduced. The analyses obtained by an Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) and a Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) suggested that this phenomenon was attributed to contamination of carbon.

Keywords: Soft X-ray, Multilayer Mirror, K-absorption Edge of Carbon, Reflectivity

目次

1. はじめに -----	1
2. 多層膜成膜材料の選択 -----	2
3 多層膜反射鏡の生成と評価 -----	4
3.1 多層膜の成膜法 -----	4
3.2 多層膜反射鏡の評価法 -----	5
4. 結果と考察 -----	5
4.1 多層膜反射鏡の構造評価 -----	5
4.2 軟X線反射率 -----	8
4.3 微量元素分析 -----	9
5. 結論 -----	10
謝辞 -----	11
参考文献 -----	12
付録 -----	13

Contents

1. Introduction -----	1
2. Selection of Multilayer Materials -----	2
3. Fabrication and Evaluation of Multilayer Mirrors -----	4
3.1 Fabrication Methods of Multilayers -----	4
3.2 Evaluation Methods of Multilayer Mirrors -----	5
4. Results and Discussion -----	5
4.1 Evaluation of Multilayer Structures -----	5
4.2 Soft X-ray Reflectivities -----	8
4.3 Element Analyses -----	9
5. Conclusion -----	10
Acknowledgement -----	11
References -----	12
Appendix -----	13

1. はじめに

波長が 30 nm から 0.2 nm 程度の光は軟 X 線と呼ばれ、元素の吸収端が多く存在することから、吸収や光電効果などにより物質と強く相互作用する。また、軟 X 線の波長は可視域よりも短いために高い空間分解能が期待でき、より微細な構造を描くことやより微小な試料の観察をすることが可能となる[1, 2]。近年では、X 線レーザー[3]の有する高い空間コヒーレントや短パルス性を利用した研究が行われ[4]、放射光においてもフェムト秒パルスの発生が試みられるなど[5]、高速現象の観察なども精力的に行われている。

軟 X 線の中でも、酸素 (O) の K 壳吸収端 (波長 : 2.3 nm) と炭素 (C) の K 壳吸収端 (4.4 nm) に挟まれた波長は「水の窓」領域と呼ばれ、生物試料の観察にたいへん重要な意味をもっている。

「水の窓」領域では水の吸収係数が小さいために透明物質（窓）となるが、生体を形成する蛋白質は炭素を含むことから吸収物質となる。そのため、X 線の吸収係数の差を利用して明瞭なコントラストを得ることができる。このことから、「水の窓」領域用に設計された顕微鏡を用いることにより、水中の生きた生体試料を観察することが可能となる[6]。そして、炭素の K 核吸収端近傍で発振する X 線レーザーの開発[7, 8]や X 線レーザー顕微鏡を用いた観察[9]についても報告されている。しかし、軟 X 線領域では、物質による吸収が大きく、屈折率も“1”に近いためレンズ等の光学素子が使えない。また、波長 30 nm 近辺を境にして、物質の垂直反射率が急速に低下するために、これよりも短波長側では光の全反射を利用した斜入射光学系が主流となる。しかし、斜入射光学系では結像する際の収差が大きくなり、特に結像光学系では好ましくない現象が避けられない[1]。そのため、直入射光学系でも高い反射率を得る方法が求められ、Mo/Si 多層膜に代表される多層膜反射鏡が利用されている[10]。

多層膜は、2 種類以上の物質を研磨した基板上に交互に何十層も積層させたもので、X 線を多層膜に入射させると多層膜の各界面から反射される光が干渉効果によって特定の方向に強め合う Bragg 反射がおこる（図 1）。この強め合いの干渉効果を利用した光学素子が多層膜反射鏡で、X 線天体望遠鏡、X 線顕微鏡、軟 X 線縮小露光、放射光分光など様々な分野で応用されている[11, 12]。しかし、多層膜反射鏡の周期長は X 線の波長と共に減少し、光学的特長（反射率）も多層膜反射鏡を構成する物質の光学定数に強く依存する。

例えば、タンゲステン (W) と炭素からなる W/C 多層膜[13]や WC/C 多層膜[9]のように構成元素に炭素を含む多層膜反射鏡は、炭素の K 壳吸収端よりも長波長側では高い反射率を実現しているが、短波長側では炭素の吸収により反射率は小さくなってしまうので、炭素を含む多層膜は、炭素の K 壳吸収端を含む波長 4 nm 領域用の反射鏡として適当ではない。そのため、「水の窓」領域用の多層膜反射鏡開発では、化合物を含めた材料選択

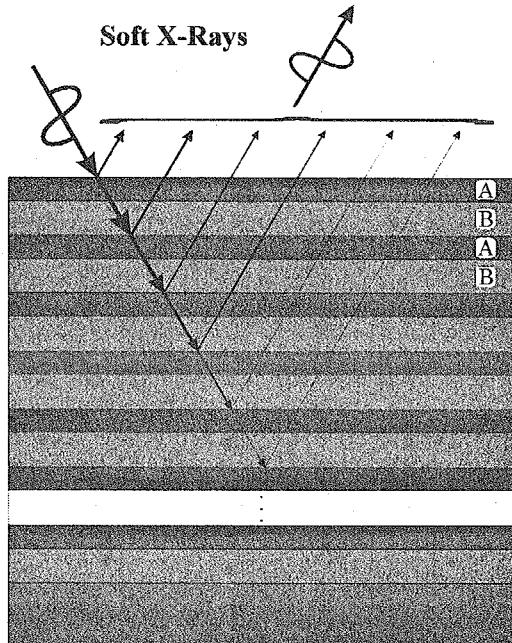


図 1 多層膜反射鏡模式図

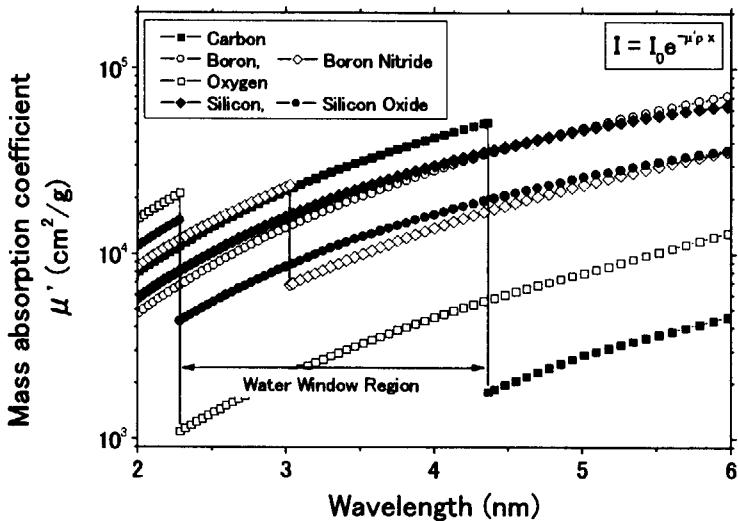


図 2 炭素の K 壳吸収端 (4.4 nm) 近傍における物質の質量吸収係数

の最適化も必要とされている[14]。

本研究では、炭素の K 壳吸収端近傍で発振する X 線レーザー[7, 8]の発振波長に合わせた波長 4 nm 領域で、高い反射率を実現する軟 X 線反射鏡の実現を目的として、コバルト酸化物 (Co_3O_4) およびシリコン酸化物 (SiO_2) の化合物そして、クロム (Cr) およびスカンジウム (Sc) の金属を用いた多層膜反射鏡の生成と、放射光施設を用いた軟 X 線反射率測定を行ったので、その詳細について報告する。

2. 多層膜成膜材料の選択

軟 X 線領域においては多層膜が反射鏡として利用されるが、高い反射率を得るためにには、成膜材料の選択が重要となる。波長 4 nm 領域で機能する多層膜反射鏡を考えた場合、波長 4.4 nm の炭素の K 壳吸収端よりも長波長側では炭素の吸収係数がたいへん小さいため、多層膜の成膜材料とすることができますが、吸収端よりも短波長側では、吸収係数が大きくなることから、成膜材料として用いるには適当でない。また、物質の吸収（消衰）係数が有限の値をもつことより、多層膜反射鏡の反射率は、周期数（層数）を増やしても、ある値で飽和してしまう。図 2 は炭素の K 壳吸収端近傍における各物質の質量吸収係数 (μ') を表したものである。酸化物や窒化物の X 線の吸収係数は、酸素と窒素が炭素よりも短波長側にそれぞれ K 壳吸収端（酸素：2.3 nm、窒素：3.1 nm）があることから、元素そのものの吸収係数よりも小さくなる。このことから、多層膜に酸化物等の化合物を用いることによって X 線の吸収を低減させることができることから、波長 4 nm 領域用の多層膜反射鏡の成膜材料として期待できる。

実際の多層膜設計における物質選択については、Yamamoto らにより Layer-by-Layer 設計法が提唱されている[15]。これによると、物質の真空に対するフレネル複素反射係数を計算し、複素平面上にプロットしたとき、反射係数の虚数部が小さく、お互いの屈折率が離れている（コントラ

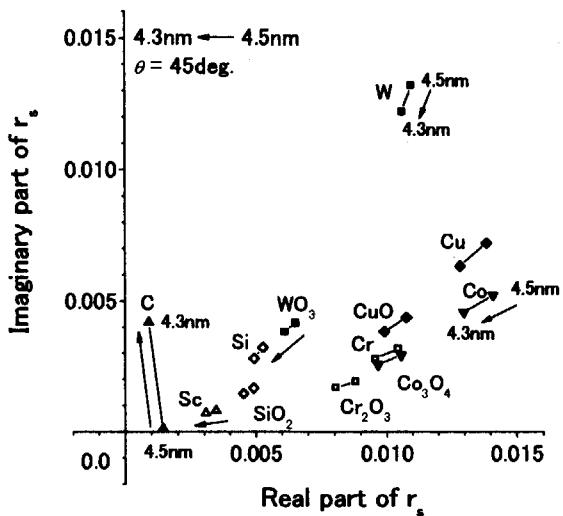
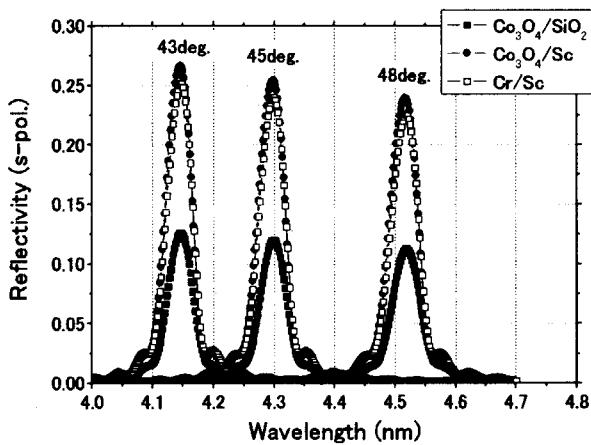


図3 複素平面表示した波長 4.3 nm および 4.5 nm における物質の複素反射係数

ストが大きい) 材料の組み合わせが、多層膜の成膜として適当とされている[13, 15]。図3は炭素の吸収端をはさんだ波長 4.3 nm および 4.5 nm における物質の s-偏光に対する複素反射係数を複素平面に表示したものである。X線の入射角(斜入射角)は、X線レーザーの光路操作のための反射鏡[16]や光源評価のための偏光光学素子[17]での応用を目的として 45°とした。図3によると酸化物等の化合物の複素反射係数は、元素のものよりも実軸に近くなっていることがわかる。複素平面において小さな虚数部を示すことは、物質の吸収係数が小さいことを表している。図から多層膜反射鏡の成膜材料として、重元素層に Co_3O_4 と Cr が、軽元素層に SiO_2 と Sc がそれぞれ候補として挙げられる。

図4に約 3.1 nm の周期長をもつ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜 (-■-)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜 (-●-) および Cr/Sc 多層膜 (-□-) に対するに軟 X 線が入射したときの反射率計算[18]の結果を示す。グラフは s-偏光成分の反射率を表しており、図中には多層膜への入射角(斜入射角)を記している。また、計算

図4 理想構造を仮定した $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜 (-■-)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜 (-●-)、Cr/Sc 多層膜 (-□-) の反射率計算値

では多層膜が粗さおよび界面拡散層のない理想的な構造をもつものと仮定している。計算から、軽元素層に Sc を用いた $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜と Cr/Sc 多層膜に 25%程度の高い反射率が期待される。Cr と Sc とを組み合わせた Cr/Sc 多層膜反射鏡は、Sc の L 裂吸収端 (3.1 nm)において、高い軟 X 線反射率を実現することが知られている[19]。反射率計算から、Cr に比べて複素反射係数が実軸に近い Co_3O_4 を用いた $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜の反射率が大きくなると期待される(図 3)。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜と $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜の反射率の相違は、軽元素層に用いる物質 (SiO_2 および Sc) の光学定数が大きく影響している(図 3)。軟 X 線領域においては Brewster 角が入射角 45° 近傍にあるので[17]、p-偏光成分の反射率は、各多層膜共に 10^4 未満と小さくなる。多層膜反射鏡の設計値は入射角を 45°とした場合でも周期長が約 3.1 nm と小さく、周期数 (N) も 200 周期 (400 層) を必要とする。入射角が直入射近傍となると周期長は波長の半分程度となり、周期数も 400 周期程度必要となる。実際の多層膜では、構造の不完全性(表面、界面粗さ、拡散層および周期構造の乱れ)により、軟 X 線反射率は計算値よりも減少する。

複素反射係数による成膜物質の検討(図 3)と軟 X 線反射率の計算(図 4)から、多層膜反射鏡の成膜材料として、重元素層に Co_3O_4 と Cr を、軽元素層に SiO_2 と Sc をそれぞれ選択し、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜および Cr/Sc 多層膜の生成を行った。

3. 多層膜反射鏡の生成と評価

3.1 多層膜の成膜法

多層膜反射鏡を含む光学薄膜を成膜する方法として、抵抗加熱(Resistive Heating)法や電子ビーム蒸着(Electron Beam Deposition)法の熱蒸発蒸着法、マグネットロンスパッタリング(Magnetron Sputtering Deposition)法やイオンビームスパッタリング(Ion Beam Sputtering Deposition)法のプラズマスパッタリング法等の作製法[20]が挙げられる。抵抗加熱法では抵抗で加熱できる温度に限界があるために高融点材料の成膜は困難となるが、スパッタリング法は熱蒸発に依らない成膜法であるため成膜材料を選ばず、また、基板と膜(材料)との付着性も非常に良いとされている[20]。スパッタリング法の中でもイオンビームスパッタリング法は、イオンガンによって加速されたアルゴン(Ar)等の希ガスイオンを成膜材料(ターゲット)に照射し、ターゲット表面から飛び出してくる粒子を、表面を研磨したシリコン(Si)や石英(SiO_2)などの基板上に積層させるものである。イオンビームスパッタリング法はマグネットロンスパッタリング法に比べて高い真空中度で成膜作業を行うことができるため、膜中への不純物の混入を減少させることができるとされている。また、ターゲットと基板との距離を離すことが可能なため、膜厚の均一性を調整するための配置変更や成膜の様子をモニターすることが容易になるなどの利点があるため、我々はイオンビームスパッタリング法を採用している。

本研究において成膜した多層膜反射鏡は、波長 4.3 nm、入射角 45°の s-偏光成分の軟 X 線に対して設計を行った(図 4)。成膜に用いた装置はスパッタ用 Ar イオンガンを一機備えており、イオンガンの運転条件は短周期多層膜の成膜条件の検証実験[21, 22]から、加速電圧 800 V およびイオン電流 50 mA とした。ターゲット物質として、 Co_3O_4 、 SiO_2 、Cr そして Sc のプレート(純度: 99.9%以上)を用い、水冷式のターゲットホルダに保持した。ターゲット材料の選択は、ターゲ

ットホルダを回転させることにより行った。基板として直径約 50 mm の Si ウェハーを用いた。成膜時の基板温度は室温にて行った。成膜装置の到達真空度は 10^{-5} - 10^{-6} Pa であり、成膜中は Ar ガスを導入するために 2×10^{-2} Pa 程度となる。以上の条件における多層膜の成膜速度は、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜に対して Co_3O_4 層が 0.9 nm/min、 SiO_2 層が 2.2 nm/min、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜に対して Co_3O_4 層が 0.9 nm/min、Sc 層が 2.7 nm/min、Cr/Sc 多層膜に対して Cr 層が 2.2 nm/min、Sc 層が 3.6 nm/min であった。

3.2 多層膜反射鏡の評価法

成膜した多層膜反射鏡の周期長の導出および構造評価を行うために、光源に $\text{CuK}\alpha_1$ 線（波長 0.15406 nm）を用いた X 線回折（X-ray Diffraction = XRD）測定を θ - 2θ スキャンにて行った。化合物 (Co_3O_4 および SiO_2) を成膜材料として生成した多層膜の組成評価を目的として、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy = TEM）観察、X 線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy = XPS）およびエネルギー分散型 X 線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy = EDX）の各測定[23]を行った。そして、多層膜反射鏡の光学的性能を評価するため、米国 Lawrence Berkeley National Laboratory の放射光施設 Advanced Light Source (ALS) に設置されている BL-6.3.2 (Calibration and standards beamline) [24]にて炭素の K 壳吸収端を含む波長 4 nm 領域での軟 X 線反射率測定を行った。軟 X 線反射率測定では、分光器から多層膜に入射する高次光を低減させるため、チタン (Ti) フィルターおよびカーボン (C) フィルターを適宜用いた。

4. 結果と考察

4.1 多層膜反射鏡の構造評価

図 5 は波長 4.3 nm、入射角 45° の X 線反射鏡として成膜した $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜および Cr/Sc 多層膜の XRD 測定から導出した反射率曲線を示している。横軸は回折角 (2θ)、縦軸は反射率である。縦軸は log スケール表示となっており、反射率曲線を見易くするために軸

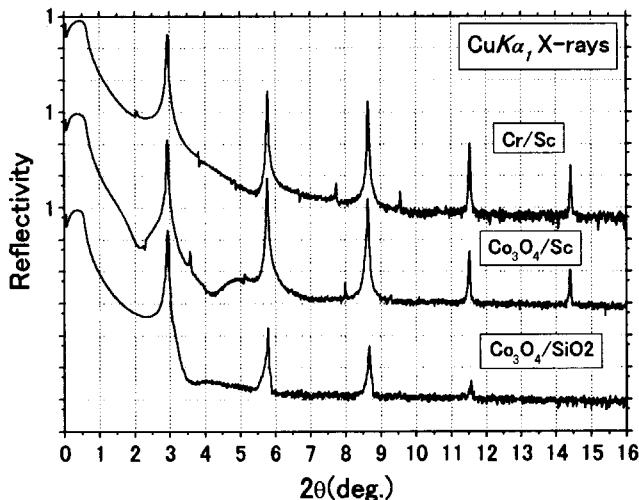


図 5 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜および Cr/Sc 多層膜の X 線反射率曲線

表 1. XPS および EDX による組成分析

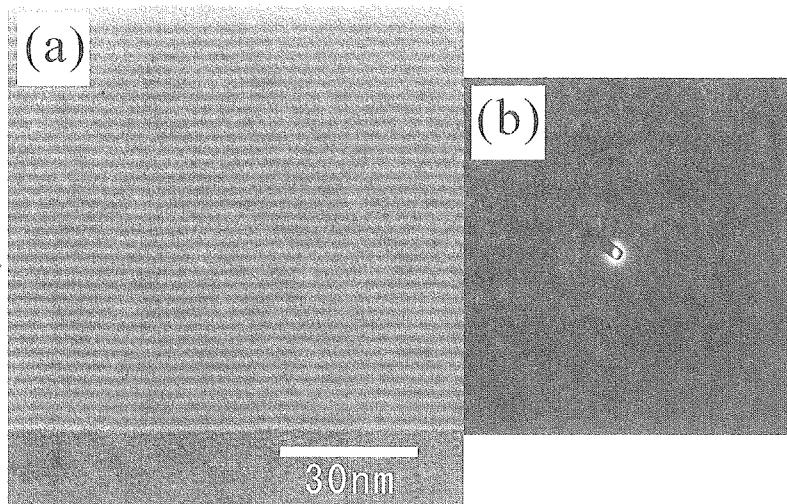
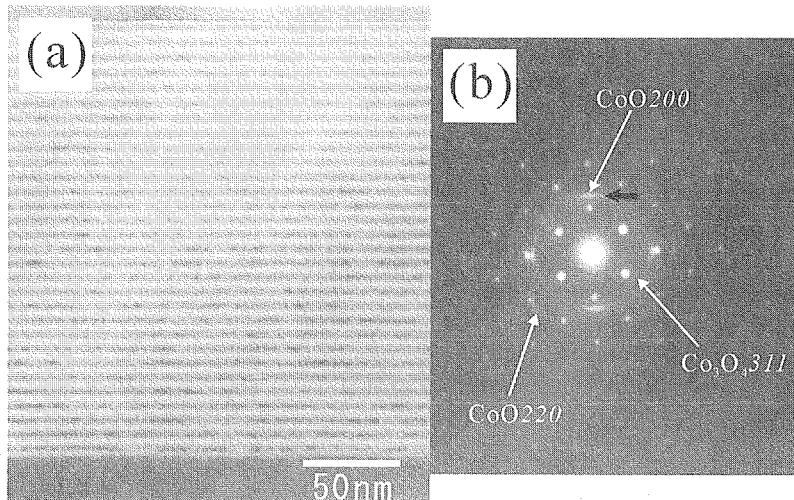
試料 (単層膜)	XPS による評価値	EDX による評価値
Co_3O_4	$\text{Co}_{43}\text{O}_{57}$ (Co_3O_4)	$\text{Co}_{1.66}\text{O}_{1.67}$ (CoO)
$\text{Co}_3\text{O}_4^{(*)}$	$\text{Co}_{47}\text{O}_{53}$ (CoO)	$\text{Co}_{48.83}\text{O}_{48.83}$ (CoO)
SiO_2	$\text{Si}_{60}\text{O}_{40}$ (Si_2O_3)	----
BN	$\text{B}_{82}\text{N}_{18}$ (B_4N)	----

(*): マグネットロンスパッタ法による成膜試料 (参考)

方向に連続的に移動させている。グラフ中の各反射率曲線には、多層膜の周期長に対応した Bragg ピークが現れている。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜では、測定範囲中に 4 次までの Bragg ピークを確認することができる。一方、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜と Cr/Sc 多層膜では、5 次までの明瞭な Bragg ピークが現れている。Bragg ピークの強度は基板および多層膜の表面、界面粗さや多層膜の周期性などの構造に大きく依存する。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜については、良好な界面と周期構造をもつ多層膜構造が得られることを確認している[25, 26]が、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜や Cr/Sc 多層膜に比べて Bragg ピークの強度は小さく、高次になる程、急激に減少している。しかし、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜や Cr/Sc 多層膜の Bragg ピークは高次においても強度は大きく、ピークの形も明瞭なことから、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜に比べて $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜や Cr/Sc 多層膜の方が短周期多層膜として高い構造の一様性を有していると考えられる。X 線反射率曲線の Bragg ピークの位置 (回折角) から導出した多層膜の周期長は、設計値 3.07 nm に対して $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜が 3.06 nm、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜が 3.08 nm そして Cr/Sc 多層膜が 3.07 nm であった。

化合物 (Co_3O_4 および SiO_2) を成膜材料として多層膜を生成した場合、化合物の組成の変化が光学定数の変化に結びつくことから、成膜材料 (ターゲット) と生成した多層膜との組成の関係を明らかにする必要がある。酸素化合物層の組成分析を目的として、Si 基板上に積層した Co_3O_4 単層膜および SiO_2 単層膜に対して、XPS および EDX による評価測定を行った。その結果、コバルト酸化物の組成は、 CoO ($\text{Co}_{0.5}\text{O}_{0.5}$) と Co_3O_4 ($\text{Co}_{0.47}\text{O}_{0.53}$) の間にあり、シリコン酸化物の組成は SiO_2 から酸素原子が不足した Si_2O_3 ($\text{SiO}_{1.5}$) であると評価した (表 1)。また、窒化ホウ素 (BN) の組成も窒素原子が欠損していることから、化合物を構成する物質のうち、気体分子となる元素 (酸素および窒素) が成膜によって失われると考えられる。

図 6 に TEM 観察に用意した $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜の断面 TEM 像と制限視野電子回折 (Selected Area Electron Diffraction = SAD) パターン (多層膜部分のみ) を示す。TEM 観察では観察像と共に結晶構造に由来する SAD パターンが得られることから、組成に関する情報を得ることができる。観察に用いた $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜の周期長は 2.9 nm であり軟 X 線反射鏡用 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜とは別の試料である。多層膜の成膜時の加速電圧は 1000V、イオン電流は 50 mA であった。TEM 写真中の黒く見える層が Co_3O_4 層、白く見える層が SiO_2 層である。多層膜中の Co_3O_4 層および SiO_2 層は共に密度変化の無い一様な層構造を示し、SAD パターンに結晶に由来する回折パターンは確認できない。このことから、 Co_3O_4 層および SiO_2 層は共に非晶質であることがわかる。しかし、 Co_3O_4 と BN を組み合わせた $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BN}$ 多層膜ではコバルト酸化物層は凝集し、結晶化することから[25]、

図 6 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜の (a) 断面 TEM 写真と (b) SAD パターン図 7 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BN}$ 多層膜の (a) 断面 TEM 写真と (b) SAD パターン

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BN}$ 多層膜の評価を行うことにより $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜のコバルト酸化物層の組成を類推することができる。図 7 に TEM 観察に用意した $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BN}$ 多層膜の断面 TEM 像と SAD パターン(基板 + 多層膜)を示す。観察に用いた $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BN}$ 多層膜(加速電圧 : 1000V、イオン電流 : 50 mA)の周期長は約 7 nm である。TEM 写真中の黒く見える層が Co_3O_4 層、白く見える層が BN 層である。BN 層は $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜中の SiO_2 層と同様に密度変化の無い一様な層構造を示しているのに対して、 Co_3O_4 層は一様でなく、密度に斑があることが TEM 写真から確認できる。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BN}$ 多層膜からの SAD パターンには、Si 基板からの回折スポットと共に Co_3O_4 結晶および CoO 結晶に由来する回折リングを確認することができることから、 Co_3O_4 層は主に Co_3O_4 結晶と CoO 結晶の混合物から形成されていると考えられる。以上のことから、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜も $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BN}$ 多層膜と同様に、コバルト酸化物層は酸素欠損により主として CoO および Co_3O_4 の組成をもつ酸化物の混合物から形成されていると類推できる。この結果は、表 1 に示した XPS および EDX によ

る組成評価と一致する。一方、 SiO_2 層については、多層膜中では非晶質となるため SAD パターンから結晶構造やそこから組成を判断することはできない。

以上の評価から、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜および Cr/Sc 多層膜が短周期多層膜として構造が安定していること、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜の Co_3O_4 層は CoO および Co_3O_4 から形成されていること、 SiO_2 層は SiO_2 から酸素原子が不足した組成 (SiO_{2-x} , $x \sim 0.5$) であることがわかった。 SiO_2 層から酸素原子が欠損したことにより、波長 4 nm 領域での X 線の吸収係数 (図 2) が大きくなり、複素反射係数 (図 3) もグラフの実軸から Si の方向へ移動することになる。 SiO_2 層の光学定数が変化したことにより、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜の軟 X 線反射率は、理想構造を仮定したとしても、理論計算に示した値 (図 4) よりも 1 割程度小さくなる。

4.2 軟 X 線反射率

図 8、図 9 および図 10 は $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜および Cr/Sc 多層膜の炭素の K 裂吸端を含む波長 4 nm 領域における軟 X 線反射率の測定結果である。図 8(a)、図 9(a)および図 10(a)は多層膜反射鏡に入射する X 線の入射角 (斜入射角) を固定したときの波長依存性を、図 8(b)、図 9(b)および図 10(b)は入射する X 線の波長を固定したときの入射角依存性を示しており、グラフ中には入射角および波長を示してある。

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜反射鏡 (図 8) では、炭素の K 裂吸端領域において 2 - 3% の軟 X 線反射率を得たが、この値は理想構造を仮定した計算値 (図 4) に比べると非常に小さい。反射率の低減は、4.1 項の評価にあるように SiO_2 層から酸素原子が抜けたことによる光学定数の変化に加えて、表面粗さや界面粗さ等の多層膜構造の不完全性による影響が考えられる。また、 SiO_2 のかわりに Sc を用いた $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜反射鏡 (図 9) については反射率が 6%程度となり、Sc の光学定数の効果が現れている。しかし、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜反射鏡についても $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜反射鏡と同様に計算値に比べて測定値はたいへん小さい。一方、 Cr/Sc 多層膜反射鏡 (図 10) は生成した多層膜反射鏡の中で最も高い反射率を実現しており、反射率は 10%を超えている。 Cr/Sc 多層膜は、物質対の組み合わせも適当であり (図 3)、多層膜構造も安定していることから (図 5)、波長 4 nm

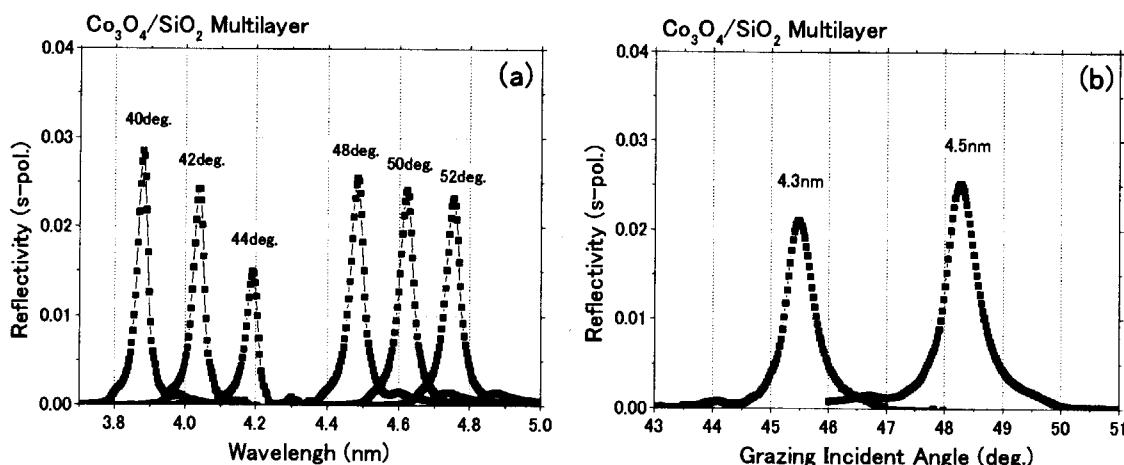


図 8 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜反射鏡の軟 X 線反射率測定結果
(a) 波長依存性 (入射角固定) と (b) 入射角依存性 (波長固定)

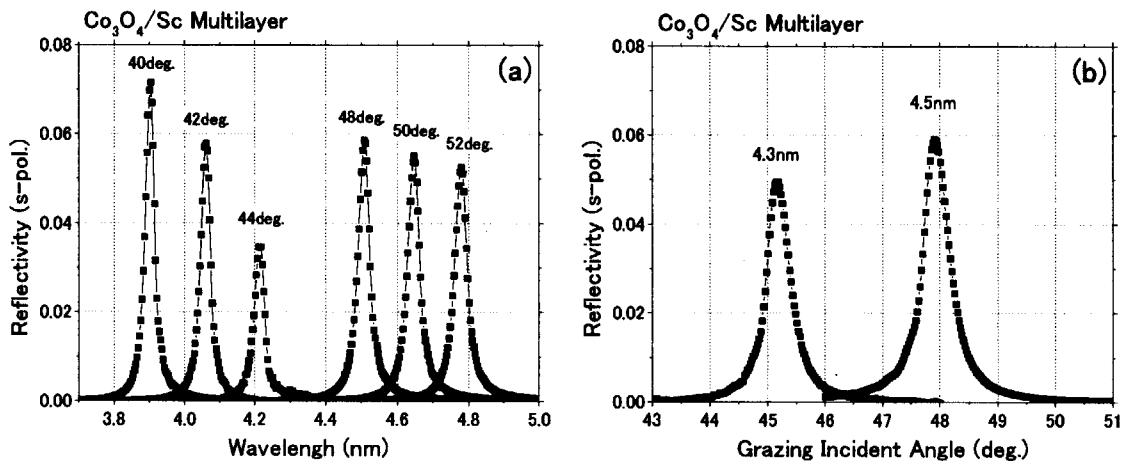


図 9 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜反射鏡の軟 X 線反射率測定結果
(a) 波長依存性（入射角固定）と (b) 入射角依存性（波長固定）

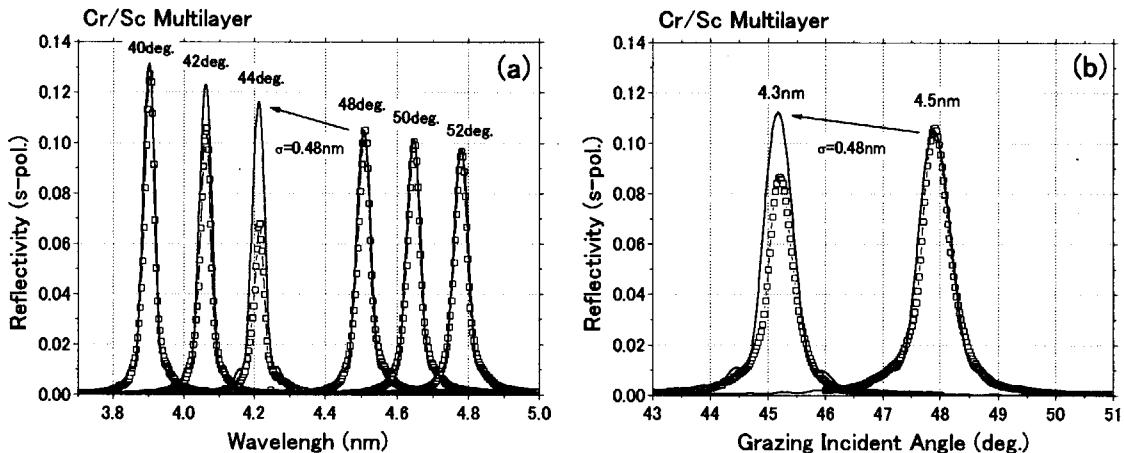


図 10 Cr/Sc 多層膜反射鏡の軟 X 線反射率測定結果 (-□-) と粗さを仮定した計算値 (実線)
(a) 波長依存性（入射角固定）と (b) 入射角依存性（波長固定）

領域において有効な X 線反射鏡として機能することが確認できた。

図 10(a)および 10(b)には、Cr/Sc 多層膜反射鏡の測定値 (-□-) に対する、粗さを仮定したモデル計算[18]の結果 (実線) を示している。反射率低減の原因を界面粗さ (σ) とした場合、 $\sigma = 0.48 \text{ nm}$ となる。基板の Si ウェハーの表面粗さが 0.3 nm 程度であることから、 0.48 nm は妥当な値と言える。しかし、今回成膜した多層膜反射鏡には、炭素等の波長 4 nm 近傍で吸収端を有する物質は含まれていないにも関わらず、炭素の K 裂吸端を境とした短波長側では、理論計算とは一致しない、明らかな反射率の低下が確認できる。この現象は、他の多層膜反射鏡でも同様である。この反射率の低下の原因としては、炭素によるコンタミネーション (汚染) が考えられる。

4.3 微量元素分析

多層膜反射鏡の反射率測定において、炭素の K 裂吸端よりも短波長側で理論計算とは一致し

表 2. EPMA 分析から得られた元素の半定量値

元素	Atomic%
炭素 (C)	2
シリコン (Si)	1
アルゴン (Ar)	< 1
スカンジウム (Sc)	44
クロム (Cr)	52
鉄 (Fe)	< 1

< 1: 1 atomic%未満

ない反射率の低下が確認された。この現象の原因の特定と多層膜に含まれる汚染物質（不純物）を確認するために、最も高い軟X線反射率が得られた Cr/Sc 多層膜反射鏡に対して、電子プロープマイクロアナライザ（Electron Probe Micro-Analysis = EPMA）[23]による元素分析で多層膜中に含まれる微量元素の同定と二次イオン質量分析法（Secondary Ion Mass Spectroscopy = SIMS）[23]による深さ方向の不純物の分布状況の分析を行った。表 2 に EPMA 分析により検出された元素の半定量評価値を示す。EPMA 分析から元素の定量評価を行うためには、元素の含有量が既知である参考試料を用意する必要がある。しかし、今回の不純物元素の評価では、比較のための参考試料の生成が困難なことから、Cr/Sc 多層膜試料に含まれる元素の相対的な含有量を半定量値として示した。EPMA 分析の結果、多層膜材料である Cr および Sc、そして Si 基板からの信号の他に、炭素と微量の Ar および鉄 (Fe) が検出された。Ar はスパッタ用のガスが多層膜生成中に雰囲気から取り込まれたもの、Fe はターゲット材料である Cr に多く含まれる不純物であることから、成膜材料由来の不純物と考えられる。また、SIMS 分析からは、不純物元素として炭素の他に酸素と微量の窒素が検出された。深さ方向の分析から、炭素および酸素は多層膜中の深さ方向に一定の割合で検出されているが、多層膜表面と Si 基板表面近傍からの信号が特に強いことがわかった。Fedorenco 等によると、炭素の主な発生源は真空ポンプのオイル蒸気であるとしているが[27]、Si 基板表面および多層膜表面に多くの炭素が存在していることから、多層膜の成膜中に雰囲気から取り込まれたものは僅かであるのに対して、ほとんどが多層膜の成膜前後に空気中で吸着したものと考えられる。また、酸素に関しても同様に、多層膜の成膜前後に結合した多層膜表面の酸化膜、Si 基板の表面酸化層 (SiO_2 層) からの信号と考えられる。

以上の分析から、炭素の K 裂吸端より短波長側での反射率の低下は、Cr/Sc 多層膜の表面に吸着した炭素のコンタミネーションが主な原因であることを確認した。これらの結果から、多層膜生成直前の基板洗浄および成膜後の保管方法について、特に注意を払う必要があることが明らかとなった。

5. 結論

炭素の K 裂吸端を含む波長 4 nm 領域用の軟 X 線反射鏡の開発を目的として、多層膜反射鏡

の生成と評価を行った。多層膜の成膜材料として、重元素層に Co_3O_4 と Cr を軽元素層に SiO_2 と Sc をそれぞれ選択し、イオンビームスパッタリング法により $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜および Cr/Sc 多層膜を成膜した。成膜した多層膜反射鏡の構造評価から、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Sc}$ 多層膜および Cr/Sc 多層膜が軟 X 線反射鏡に適した安定した多層膜構造を有することがわかった。また、 Co_3O_4 および SiO_2 の組成評価から、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 多層膜中のコバルト酸化物層は CoO と Co_3O_4 から形成されていること、 SiO_2 層は酸素原子が不足した組成であることがわかった。放射光施設を用いた波長 4 nm 領域の軟 X 線反射率測定から、成膜した多層膜反射鏡の中でも Cr/Sc 多層膜反射鏡が最も高い反射率を実現することがわかった。しかし、炭素の K 壳吸収端よりも短波長側では反射率の低下がみられ、炭素のコンタミネーションの影響が大きいことがわかった。

謝辞

株式会社島津製作所基盤技術研究所の森谷直司課長には、Sc ターゲット材料の提供と成膜についてお世話になりました。米国 Lawrence Berkeley National Laboratory, Center for X-Ray Optics の Eric Gullikson 博士には、ALS での反射率測定においてお世話になりました。東北大学多元物質科学研究所の寺内正巳教授、佐藤二美技官には、多層膜の透過型電子顕微鏡観察においてお世話になりました。高崎研究所材料開発部の伊藤洋研究員には組成評価においてお世話になりました。お世話になりました皆様に謹んで御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 波岡 武 他, X線結像光学, 培風館 (1999).
- [2] 渡辺 誠 他, 放射光科学入門, 東北大学出版会 (2004).
- [3] T. Kawachi *et al.*, Phys. Rev. A **66**, 033815 (2002).
- [4] R. Z. Tai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 257602 (2002).
- [5] R. W. Schoenlein *et al.*, Science **287**, 2237 (2000).
- [6] 富江敏尚 他, 応用物理 **61**, 682 (1992).
- [7] B. J. MacGowan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **65**, 420 (1990).
- [8] H. Daido *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B **16**, 2295 (1999).
- [9] L. B. Da Silva *et al.*, Science **258**, 269 (1992).
- [10] 山本正樹, 応用物理 **62**, 676 (1993).
- [11] 竹中久貴, レーザー研究 **25**, 339 (1997).
- [12] 竹中久貴, レーザー研究 **25**, 348 (1997).
- [13] H.-CH. Mertins *et al.*, Appl. Opt. **37**, 1873 (1998).
- [14] 光量子の高度利用に関する懇談会編, 光量子科学の誕生と未来像 新たな科学技術大系のためのハンドブック, 監修 科学技術庁 原子力局 (平成8年10月).
- [15] M. Yamamoto *et al.*, Appl. Opt. **31**, 1622 (1992).
- [16] M. Nishikino *et al.*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics on Short Wavelength and EUV Lasers **10**, 1382 (2004).
- [17] T. Haga *et al.*, Proc. SPIE **3764**, 13 (1999).
- [18] 波岡 武, 分光研究 **38**, 225 (1989).
- [19] K. Sakano *et al.*, Proc. SPIE **3767**, 238 (1999).
- [20] 李 正中, 光学薄膜と成膜技術, アグネ技術センター (2002).
- [21] 石野雅彦 他, JAERI-Conf **2005-004**, 137 (2005).
- [22] 石野雅彦 他, 第52回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 **2**, 797 (2005).
- [23] L. C. フェルドマン 他, 表面と薄膜分析技術の基礎, 海文堂 (1989).
- [24] J. H. Underwood *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **67**, 3372 (1996).
- [25] M. Ishino *et al.*, Appl. Opt. **43**, 1849 (2004).
- [26] 石野雅彦 他, JAERI-Conf **2004-009**, 127 (2004).
- [27] I. Fedorenko *et al.*, Cryst. Res. Technol. **29**, 1139 (1994).

付録

本文で述べた多層膜反射鏡の他に、混合化合物を用いて成膜した多層膜反射鏡の軟X線反射率測定も行ったので、付録として測定結果を示す。

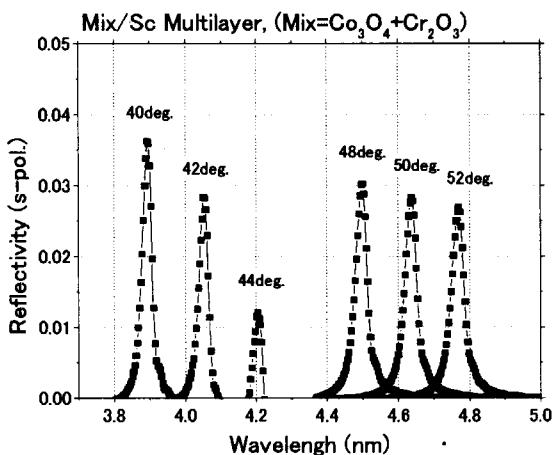
A. Mix/Sc 多層膜反射鏡 (Mix = $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$)

図 A Mix/Sc 多層膜反射鏡 (Mix = $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) の軟 X 線反射率測定値
波長依存性 (入射角固定)

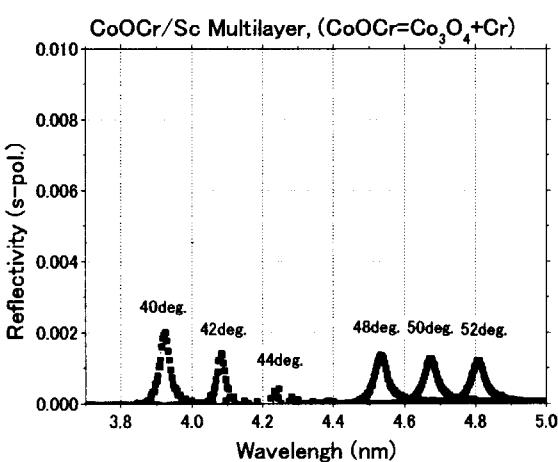
B. CoOCr/Sc 多層膜反射鏡 (CoOCr = $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}$)

図 B CoOCr/Sc 多層膜反射鏡 (CoOCr = $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}$) の軟 X 線反射率測定値
波長依存性 (入射角固定)

This is a blank page.

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光强度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジヨール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名 称	記 号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
ト	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1~5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換 算 表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.4822	0.453592	1

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s(N}\cdot\text{s/m}^2)=10 \text{ P(ポアズ)}(\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s}=10^4 \text{ St(ストークス)}(\text{cm}^2/\text{s})$$

圧	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	= 4.184 J(熱化学)
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	= 4.1855 J(15 °C)
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵	= 4.1868 J(国際蒸気表)
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1	

放射能	Bq	Ci	吸收線量	Gy	rad
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹		1	100
	3.7 × 10 ¹⁰	1	0.01	1	

照射線量	C/kg	R	線量当量	Sv	rem
	1	3876		1	100
	2.58 × 10 ⁻⁴	1		0.01	1

炭素の吸収端を含む波長4~5μ領域用多層膜反射鏡の開発

R100

内紙配合率100%
白度70%再生紙を使用しています。