

解説

軟X線多層膜光学素子 —放射光科学への応用—

山本 正樹, 柳原 美廣, 木村 洋昭[†], 渡邊 誠

東北大学科学計測研究所*

Soft X-Ray Multilayer Optics for Use with Synchrotron Radiation

Masaki YAMAMOTO, Mihiro YANAGIHARA

Hiroaki KIMURA and Makoto WATANABE

RISM, Tohoku University

Soft x-ray or EUV multilayer optical elements are reviewed for users of synchrotron radiation. Principle of reflection increase, layer-by-layer calculation of the complex amplitude reflectivity, and material selection criteria by optical constants of materials or Fresnel reflection coefficients are explained briefly for understanding of basic characteristics of the wavelength dependence, the angle of incidence dependence, and the polarization dependence. After showing durability of the multilayer exposed to SR, current performances of multilayer optics of normal incidence mirrors, reflection polarizers, and free-standing transmission polarizers/phase-shifters are explained in referring to measured data. Then, some examples of application of multilayers are shown. The applications include reflection filters at Photo-CVD station, a wide-band double multilayer polarizer, state of polarization measurements of SR, a method of reliable beamline alignment with a reflection polarizer, EUV ellipsometry of a thin film sample, and a soft x-ray emission spectrometry with a rotating polarization analyzer.

1. はじめに

ナノテクノロジーの発展にともなって、極紫外(EUV)から軟X線領域の波長と同程度の厚さの膜の多層構造を形成することができるようになり、光の干渉・回折効果を利用する新しい光学素子が軟X線領域で開発されている¹⁾。特に、波長13nm付近では、多層膜によって垂直入射でも反射率60%の鏡がつくれる²⁾。成膜法もほぼ確立

され、周期膜厚が6nm以上あることから市販のマグネトロンスパッタ装置をベースに、成膜速度を安定化し、成膜時間で膜厚を制御する方式が最も実績をあげている³⁾。このため世界的に研究が進み、物質対と周期膜厚及び膜厚比を指定して市販品を購入することもできる状況にある。すでに、望遠鏡⁴⁾・顕微鏡⁵⁾・レーザー⁶⁾などの軟X線分野の科学の進歩に欠かすことのできない光学素子

* 東北大学 科学計測研究所附属光学超薄膜研究施設
〒980-77 仙台市東北大学科学計測研究所
TEL 022-217-5388 FAX 022-217-5379

† 現在 高輝度光科学研究センター

として、また、次世代超 LSI 製作の本命である縮小投影リソグラフィ⁷⁾を実現する光学素子として、産業界での最先端の研究にも応用されている。

さらに、多層膜光学素子の適用波長を 4.5nm 以下の水の窓領域まで短波長化する成膜法の研究⁸⁾や、多層膜の構成を非周期に拡張して硬 X 線領域で使える斜入射スーパーミラーの開発⁹⁾などもすすめられている。また、これらの鏡の機能に加えて、ナノテクノロジーを応用して鏡面内に周期構造を形成し、回折による分散結像効果を利用する素子の開発¹⁰⁾や、多層膜の基板を取り去ってフリースタンディングの透過型の素子を開発¹¹⁾するなど、軟 X 線多層膜光学素子開発の高度化によって、軟 X 線領域の研究の底辺がひろがっている。

放射光科学における軟 X 線多層膜光学素子の活用は、これらの応用分野の発展の基盤をなすものとしてたいへん重要であり、軟 X 線多層膜のもつ高反射率、偏光、バンドパス特性などから前・後置鏡、蛍光 X 線集光鏡、偏光子・移相子、パワーフィルターなど多様な活用が期待されている。

ここでは、放射光の利用者を意識して、軟 X 線多層膜の基本的な光学特性を要約し、放射光への応用に限定して我々の研究を中心に述べる。なお、ここで示すシンクロトロン放射光(SR)を利用した実験は、高エネルギー物理学研究所のフォトンファクトリー (PF) で行った。また、複素屈折率の表式や反射の位相変化の記述などを含め、本解説の偏光関連の記述はネブラスカコンベンションに従った。

2. 軟 X 線多層膜とは

軟 X 線領域では物質の複素屈折率 $N = (n - ik)$ はほぼ 1 に等しい。屈折率 n は 1 よりわずかに小さいので、便宜上、1 との差をとった $\delta = 1 - n$ も屈折率と呼ぶ。 $\delta, k \ll 1$ の近似がよくなりたつので、垂直入射の反射率は、 $(\delta^2 + k^2)/4$ となり、たとえば、光子エネルギー 100eV で比較的

反射率の高い Au でも、 $N = (0.9215 - i0.0360)$ で 0.2% にすぎない。光子エネルギーが高くなると δ も k も共に減少するので、垂直入射の反射率もさらに減少する。

軟 X 線多層膜は、図 1 に示すように、弱い反射を生ずる界面をたくさん設け、強め合いの干渉によって反射率をあげる反射増加膜であり、光学的な特性は、弱い吸収のある干渉多層膜として記述できる。高反射率を得るための要件をまとめると、◇適当な屈折率の物質を対として、◇所定の厚さで、◇平滑で急峻な界面の超薄膜を、◇超研磨基板上に成膜することであり、可視域での要請と同等の各項目について、2桁高度化することで達成できる。理論的にも、可視域の多層膜光学素子の設計に用いられる多重反射干渉の式を、吸収体に拡張し、界面の粗さによる損失を新たに考慮した式が有効である。

適用波長が2桁短いことから、各層の厚さは数 nm だから数原子層程度となって、散乱損失が顕著となる。したがって、平滑な界面を得るために、極薄膜の形成過程や界面形成の精密な制御が必要である。使用する物質も異なるし、層数も、各界面の反射率が小さいことから数十から数百と格段に多い。このように、成膜の技術としては可視域

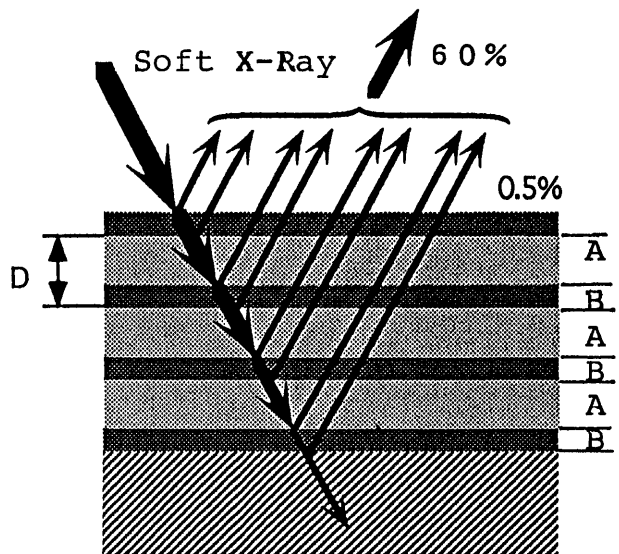


Figure 1. Schematic structure of a soft x-ray multilayer mirror showing the constructive interference.

と異なる要素があり、特に波長 11nm 以下用の短周期の多層膜では、新しい成膜技術の開発が重要な課題であるが、これらの成膜に関する研究に関しては他の解説にゆだね、以下では理論的な側面について解説をすすめる。

2.1 多層膜の設計

われわれの用いている Layer-by-Layer 設計法¹²⁾では、任意の物質対で最適膜厚構造と絶対最大反射率が簡単に計算できるし、多元系の多層膜へも適用できる。なお、多層膜の p 成分と s 成分の振幅反射率 R_p と R_s はそれぞれ同一の形式で書けるので以下では下付きの p, s を省略することにする。

多層膜形成中の任意の時点での複素振幅反射率を R 、複素振幅透過率 T とし、そこに複素屈折率 N の物質が厚さ d だけ付着する場合、膜が付着した後の複素振幅反射率 R_{new} 及び複素振幅透過率 T_{new} は、この膜物質の真空に対するフレネル係数 r を使って、

$$R_{new} = \frac{r(1-rR) + (R-r)\exp(-i\delta)}{1-rR + r(R-r)\exp(-i\delta)}$$

$$T_{new} = \frac{T(1-r^2)\exp(-i\delta/2)}{1-rR + r(R-r)\exp(-i\delta)}$$

と書ける。但し、 $\delta = (4\pi/\lambda)d(N^2 - \sin^2\phi)^{1/2}$ は、膜内 1 往復の位相差であり、 λ , ϕ は、それぞれ波長と膜面の法線から測った入射角である。また、多層膜の表面粗さによる散乱損失は、Debye-Waller 型の振幅減衰係数 $\exp(-2(2\pi\sigma\cos\phi/\lambda)^2)$ でフレネル係数 r の中に取り込まれている。

この式では付着前の多層膜の情報は干渉効果を含めて全て R にとりこまれ、付着させようとする膜にまったく独立である。任意の多層膜の複素振幅反射率は、多層膜を成膜するときと同様に、基板のフレネル係数 r_{sub} を出発点として、 R_{new} を次々と計算してゆけばよい。反射率は $|R_{new}|^2$

として計算できる。この計算の過程に現われる R_{new} の変化は、そのまま成膜時の複素振幅反射率の変化を示すので、多層膜の成膜をシミュレートしている。透過型の多層膜での振幅透過率についてもまったく同様のあつかいができる。

この計算によれば、反射増加は、 R_{new} を複素平面上で原点から如何に遠ざけるかに帰着する。複素平面表示すると最適膜厚構造の多層膜では、 R_{new} は最も滑らかな螺旋として決定できる。また、2物質の交互多層膜では、この曲線は、それぞれの真空に対するフレネル係数で決定されるため、高い反射率を得るための物質対選択則が明らかにできる。

2.2 高反射率用の最適物質対

可視域での反射増加多層膜では、高屈折率物質 H と低屈折率物質 L とを組み合わせる。Spiller は、これに対応させて“できるだけ k の小さい物質をスペーサーに、 $|N|$ の差ができるだけ大きな 2 物質を対に選べ”という選択基準を示した¹³⁾。一方、我々の結論は、ともに k のできるだけ小さい物質で、 n の差の大きいものを対に選ぶというものである。Spiller の選択則は、界面のフレネル係数を重視する点が異なる。

Henke らの原子散乱因子のデータ¹⁴⁾を使って、種々の物質の波長 12.4nm (100eV) にたいするフレネル係数を計算して図 2 の複素平面上に示す。この図で、フレネル係数が実軸に近いほど物質の吸収が小さい。また、互いの距離が大きいほど界面を構成したときのフレネル係数は大きい。我々の選択基準によれば、Rh/Si が最適物質対になる。一方、Spiller の選択基準では、距離のとれる Th/Rh が最大の反射率を、また、Ag/Si は Rh/Si と同程度以上の反射率を与えるはずである。

これら 3 種の物質対からなる 90 層膜の反射特性を計算して図 3, 4 に示す。層数が少ないうちは、界面のフレネル係数の大きいものがより高い反射率を示すが、7 層で逆転し、われわれの選択基準

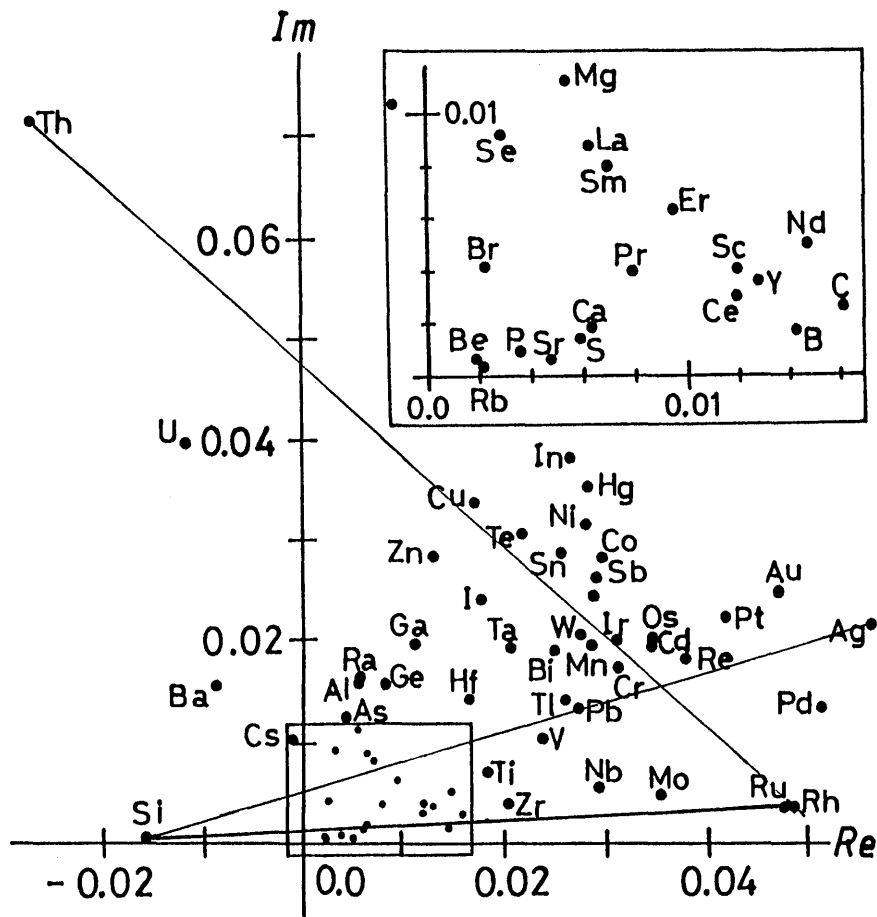


Figure 2. Complex plane plot of the Fresnel reflection coefficients of materials at a wavelength of 12.4nm (100eV). Lines show material combination investigated. Si/Rh is the best combination.

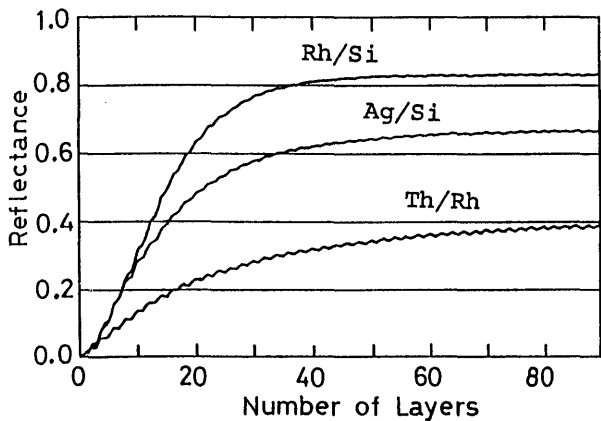


Figure 3. Three material combinations of mirror multilayers showing clear difference in reflectance as a function of the number of layers.

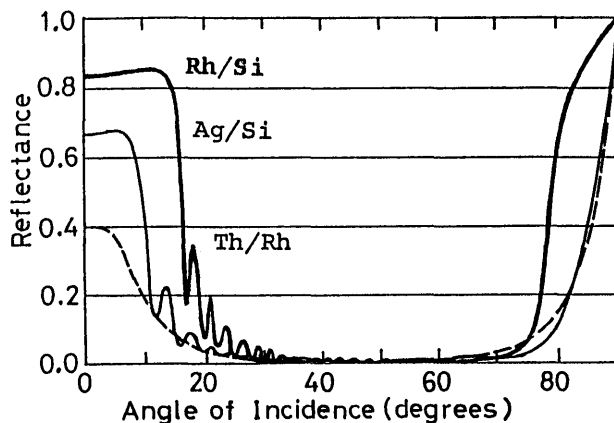


Figure 4. Theoretical performance of the multilayer mirrors with three combinations of material, confirming the material selection criteria proposed.

に従って、共に吸収の小さい組み合わせが高い反射率を与える。Rh/Siは入射角 15°まで高い反射率を示し、直入射鏡として使いやすい。

結局、選択基準は、

◇物質の真空に対するフレネル係数を複素平面上

にプロットした時、両者がともに実軸に近く、できるだけ横にはなれている物質を対にする、あるいは、複素屈折率 $n-ik$ の値で表現すれば、◇ k がともに小さい物質の中で、 n ができるだけ大きい物質 A と、 n ができるだけ小さい物質 B

を対にする、
 となる。さらに、軟X線領域の異常分散の性質を考慮すると、実務的には、
 ◇着目している波長域の短波長側に吸収端を持つ物質をAに選び、その波長域で吸収が小さく、屈折率 n も小さい(δ が大きい)物質をBを選んで組み合わせる、と読み直せる。

このような設計には、薄膜物質の軟X線光学定数が不可欠である。われわれも光学定数の測定収集を進めている¹⁵⁾が、現状ではデータベースは世界的にまだまだ不備な状況にあり、今後の軟X線多層膜光学の発展には、重要な課題である。

3. 軟X線多層膜の基本特性

本章では、多層膜反射鏡を使う時に理解しておくべき基本的な特性として、干渉の高次光のカットオフの良い分光特性、ピーク波長の入射角依存性、干渉の入射角依存性、偏光特性及び耐熱性について解説する。

3.1 多層膜反射鏡の分光特性

図5は、厚さ3.09nmのMo膜と5.93nmのSi膜を交互に161層積んだ軟X線多層膜について、いくつかの入射角で、SRを光源にして測定した分光反射率である。垂直入射に近い入射角25°で、

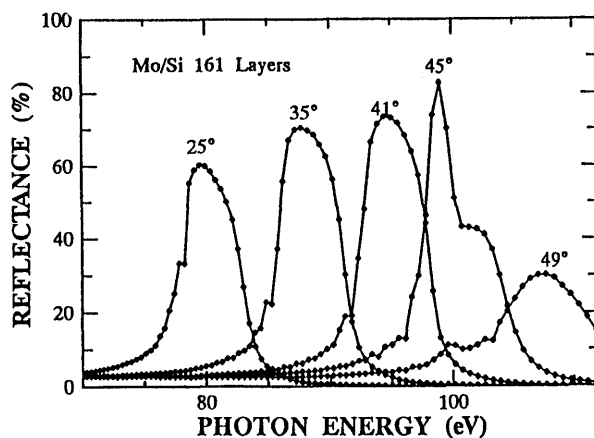


Figure 5. S-polarized reflection spectra of a Mo/Si 161 layer mirror measured at PF-KEK. The angles of incidence are indicated in the figure.

60%の反射率が得られている。干渉ピークの半値幅は5.2eVで、分解能 $\lambda/\Delta\lambda$ は15程度である。一般的に、分解能は層数を増せば上げられるが、膜に吸収があるために反射率増加は飽和する(図3)し、膜厚誤差の累積で半値幅が広がるために、実質的には10から50の程度である。

図6に、比較的広い範囲の波長域で使える多層膜としてNi/Cの例を示す。いずれの入射角でも干渉ピーク波長の高エネルギー側では反射率は2-3桁落ちる。従って、高性能のハイカットフィルターとなり、回折格子分光器の高次光の除去には最適である。

実測された干渉ピーク波長 λ_p は、干渉の位相項のピーク条件 $\delta = \pi$ によく従っている。屈折率はほぼ1であるため、軟X線多層膜の周期膜厚 $D \sim 2d$ (図5の例では9.02nm)が固定されていると、物質対の種類によらず、ブラッグ回折の式と同等の $\lambda_p = 2D \cos \phi$ に従ってピーク波長は入射角 ϕ の余弦に正比例して斜入射になるに従って高エネルギー側に移動する。垂直入射でのピーク波長は $2D$ に等しい。

一方、ピーク反射率は、物質対の屈折率分散で変化する。図5では光子エネルギー98eVには、Siの $L_{2,3}$ 吸収端があるために、この高エネルギー側では光学的な選択則が満たされず、反射率が急

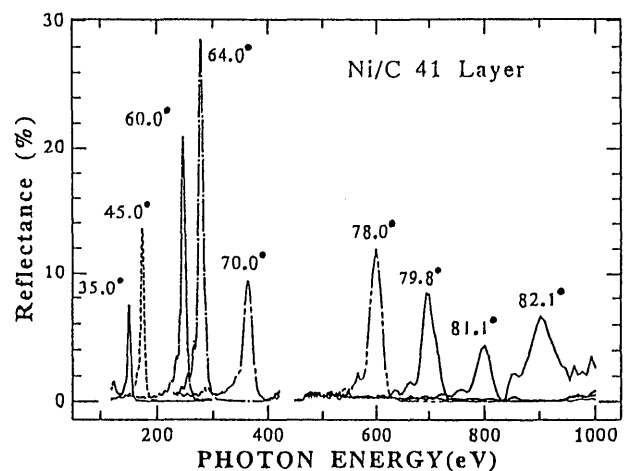


Figure 6. S-polarized reflection spectra of a Ni/C 41-layer mirror measured at PF-KEK. The angles of incidence are indicated in the figure.

激に減少する。図6のCのK吸収端でも同様な反射率の減少がみられる。適用波長域を広げるためには、それぞれの波長域で、光学定数を検討することが不可欠である。

干渉効果の波長依存性を利用したバンドパスフィルターや、偏光フィルターなどでは、斜め入射で多層膜を使う。斜入射では、各界面のフレネル係数の絶対値は直入射に較べ増加するものの、単位膜厚当りの吸収も増加する。軟X線領域では、大きな干渉効果を得るためには、膜内一往復の複素位相項の虚数部による振幅減衰が実数部による位相変化にくらべてできるだけ小さいことが必要である。単位位相変化あたりの振幅減衰は、膜厚 d に無関係に決まり、 $(N^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}$ の偏角で表わせる。括弧内の実数部 $(n^2 - k^2 - \sin^2 \phi)$ が0以上のとき偏角の絶対値は 45° 以下となるからこれを目安にすれば、入射角の上限として $\phi_m = \sin^{-1} (n^2 - k^2)^{1/2}$ が得られる。この入射角は軟X線の全反射角に相当し、全反射条件下では干渉効果は得られないことを示している。たとえば波長 12.8nm の Mo では ϕ_m は 68.8° で、多層膜では実質的にこの角度で干渉効果が無くなるし、後述の透過型でも吸収が大きくなって透過が得られなくなる。波長が短くなると ϕ_m は 90° に近づく。

結局、周期膜厚 D の多層膜は、入射角を ϕ_m まで使えば、 $2D(2\delta - \delta^2 + k^2) < \lambda < 2D$ の範囲でピーク波長をえらべることになる。

3.2 多層膜反射鏡の偏光特性

軟X線領域では物質の屈折率はほぼ1だから、p偏光の反射率が極小の疑ブリュースター角は 45° 付近となる。この特性は多層膜を構成した場合にも各界面の基本特性として有効だから反射増加の効率が同等であったとしても、入射角 45° 付近ではs偏光の反射率がp偏光に比べてずっと大きい。このため軟X線の多層膜反射鏡は入射角 45° 付近では非偏光が入射してもs偏光が反射する偏光子として作用する。反射型では、偏光子の

振動面方位はs方向に一致する。さらにp偏光とs偏光に対する反射の際の位相の飛びの差は干渉効果で変化するので、入射角を選べば位相子としても作用する。

図7に、Ru(膜厚 3.95nm)とSi(膜厚 5.40nm)の21層膜について、p成分とs成分の振幅反射率の比 $\rho = R_p/R_s$ の入射角依存性を複素平面に表示して示す。図8には同じ条件で計算した反射率を示す。計算には、我々がイオンビームスパッタ法によって製作した薄膜試料について測定して得た複素屈折率 (Ru; $0.9185 - i0.0056$, Si; $0.9985 - i0.000433$) を用いた。図から明らかなように、 ρ は、垂直入射では -1 に、また入射角 90° では 1 に等しい。入射角変化の両端でのこの値の符号は、図中に示すネブラスカコンベンションに従ったp, s方向の定義から決まるのものであり、この両端の値は多層膜を含む任意の反射面に対して波長を問わず不変である。入射角 0° から角度を増すにしたがって、 ρ は実線上を右へと移動し干渉による振動構造が次第に明らかになる。

偏光子としては、スループットが大きい必要がある。図8を参照すると、入射角 42° から 48° までは多層膜の強め合いの干渉により反射率が約25%以上と高い。入射角 40° 付近から 45° 付近までの領域では ρ は原点付近を実軸に沿って移動し、図の例では約 42.5° で虚軸をよぎる。この入射角は主入射角と呼ばれ、p成分とs成分の反射時の位相の飛びの差 Δ が $\pm 90^\circ$ となる角度として定義されている。この領域ではまた動径も小さい。図の例では計算点の移動は実軸に沿っているので、原点に最も近づく疑ブリュースター角は主入射角とほぼ一致する。原点付近では振幅比が小さく良好な偏光特性が得られる。約 44° を越えると干渉による振動構造が大きくなり斜入射の全反射領域(図中 76° 以降)に近づくると干渉効果は急激に減少する。

多層膜を移相子として利用する場合、図から二つの入射角領域が候補としてあげられる。一つは

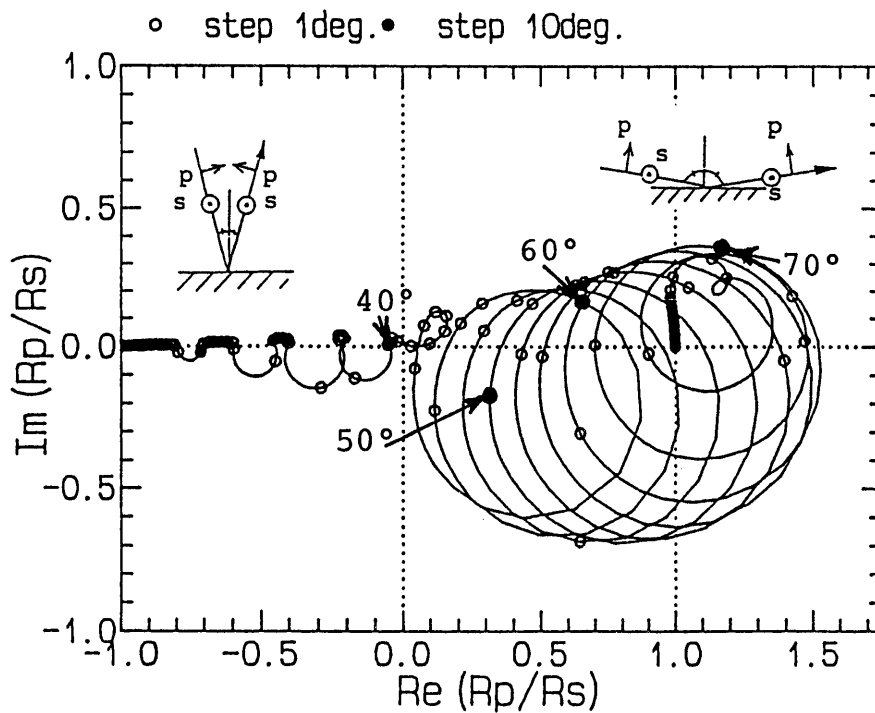


Figure 7. Angle of incidence response of the relative amplitude attenuation $\rho = R_p/R_s$ of a Ru/Si 21-layer mirror showing clear interference effect in the complex plane plot.

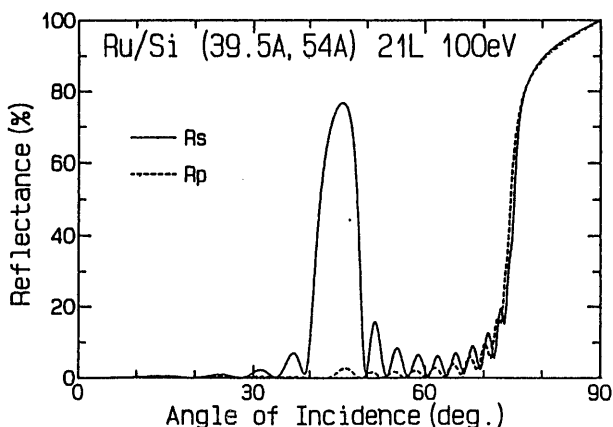


Figure 8. S- and p-polarization reflectance vs. angle of incidence of a Ru/Si 21-layer mirror calculated at the same condition as in Fig. 7, showing large difference at around 45° .

入射角 47° 付近で、 40° 程度の移相角が得られるが、p成分の反射率はs成分に比べて低いことに注意する必要がある。二つめは入射角 76° 付近で、本質的には全反射による位相変化を利用する。移相角は 15° 程度だが振幅比はほとんど1で、特性の波長依存性が小さいから、応用によってはこの領域の利用が重要である。

3.3 多層膜反射鏡の耐熱性

放射光への応用では、多層膜に耐熱性が要求される。現在のところ、偏向電磁石部分からの放射光にたいしては温度上昇が 150°C 程度までで、十分耐え得るが、ウィグラーなどの挿入光源にたいしてはさらに高温になり、物質対を選ぶ必要がある。Zieglerらは約 $0.4\text{W}/\text{mm}^2$ のパワー密度の放射光での照射実験¹⁶⁾で、Si-W-Si/CとW/B₄Cが耐熱性を示すことを報告した。Kortrightらは、 $0.25\text{W}/\text{mm}^2$ では、水冷したW/CとW/Si多層膜が良好な耐熱性を持つことを示した¹⁷⁾。また、柳原らは、 $2.3\text{W}/\text{mm}^2$ でMo/BNが耐熱性が高いことを報告した¹⁸⁾。これらも含め、最近では化合物を利用する方向に耐熱性をあげるための研究が進んでいる。

これらの照射テストでは、照射後試料を取り外して反射率を測定する方式なので、劣化過程がわからない。また、照射中の軟X線の反射を確認するためにもその場測定が重要である。我々は偏向電磁石部分からの放射光にたいして、反射光強度を測定し、試料の反射率を評価する方法を開発した¹⁹⁾。その概略を図9に示した。

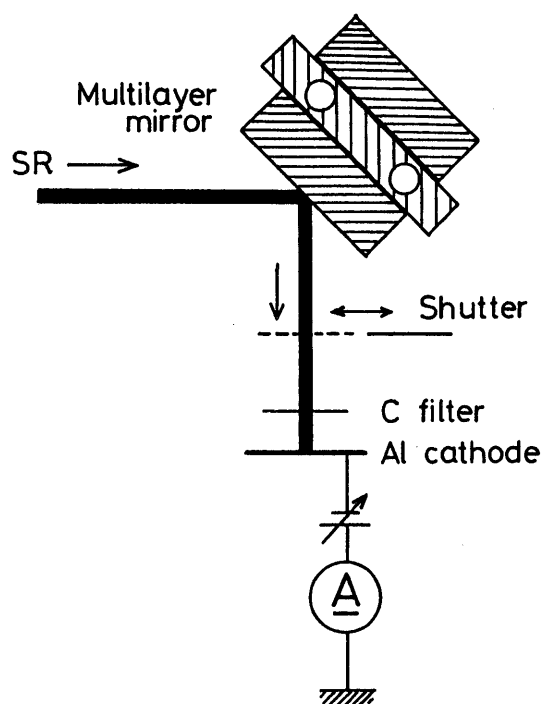


Figure 9. Experimental setup of *in-situ* reflection detection of intense filtered light from a multilayer mirror.

今、試料の多層膜のピーク反射率は入射角 45° で $85\sim 105\text{eV}$ の範囲にあるとする。図のように、白色の放射光は多層膜試料に 45° で入射する。これに対して反射光強度の検出系は Al 板ダイオード陰極と炭素フィルターから構成されている。多層膜で反射される光は主として多層膜自身の反射スペクトルを反映したものである。これに対して Al は L 吸収端の影響で 73eV 以上では光電子収率が 1 桁高く、ちょうど多層膜の反射光に敏感である。更に多層膜からは約 30eV 以下の長波長成分が鏡面反射でそのまま反射されてくる。これを遮るために厚さ 150nm の炭素フィルターをダイオードの直前に置いた。

照射テストは BL-12C で白色光を用いて行った。このときのパワー密度はカロリメトリー法を用いて測定し、 $0.19\text{W}/\text{mm}^2$ と見積もられた。開発したダイオードユニットが 30eV 以下のエネルギーの光に感度を持たないことは、入射角 45° で 30eV 以下の光しか反射しないことが分かっている SiC 反射鏡を入れて測定したところ、全く出力が現れなかったことから確かめられた。しかし、

大強度を考慮した検出器であるにも拘らず、放射光の連続照射によって Al 陰極からの光電子収率が徐々に減少することが予備実験で見いだされた。そこで Al 陰極の表面を保護するために、炭素薄膜フィルターの前にステンレス鋼製のシャッターを設置し、 $10\sim 30$ 分間隔でシャッターを $5\sim 10$ 秒間開いて測定した。

テストした試料はイオンビームスパッタ法 (IBS) で SiC 基板上に蒸着した Mo/Si と Rh/Si 多層膜、及びマグネトロンスパッタ法 (MGS) で Si ウェハ上に乗製した Mo/Si と Ru/Si 多層膜で、いずれも 45° 入射の時 $90\sim 100\text{eV}$ に反射ピークを持っている。照射中の試料基板の温度を熱電対で測定したところ、SiC 基板の Mo/Si と Rh/Si 多層膜では約 100°C 、Si ウェハ基板の Mo/Si と Ru/Si 多層膜では 105°C に達した。照射実験中は 1×10^{-8} Torr 以下の高真空を保ったため、照射による炭素付着のための汚染は全く見られなかった。

放射光で $13\sim 15$ 時間連続照射した場合の各試料からの反射光強度の時間変化を図 10 に示す。横軸に照射時間、縦軸には測定した光電子電流値をリング電流で割り、照射開始の時の値を 100 と規格化した値をとってある。この図から次のことが読み取れる。

- (1) Rh/Si (IBS) 試料では少なくとも 15 時間にわたって反射率が低下しない。
- (2) Mo/Si (IBS) と Mo/Si (MGS) 試料は共に放射光照射に対して安定であると推定される。
- (3) Ru/Si (MGS) 試料は約 $1.5\%/h$ の割合ではっきりした性能低下を示す。

この方法では照射開始直後における急激な変化があっても検出ができる。このように多層膜の反射率ピークに合わせた金属板陰極と薄膜フィルターとを組み合わせたダイオードは、大強度放射光に対する多層膜の安定性を調べるためのその場測定用検出器として有用である。

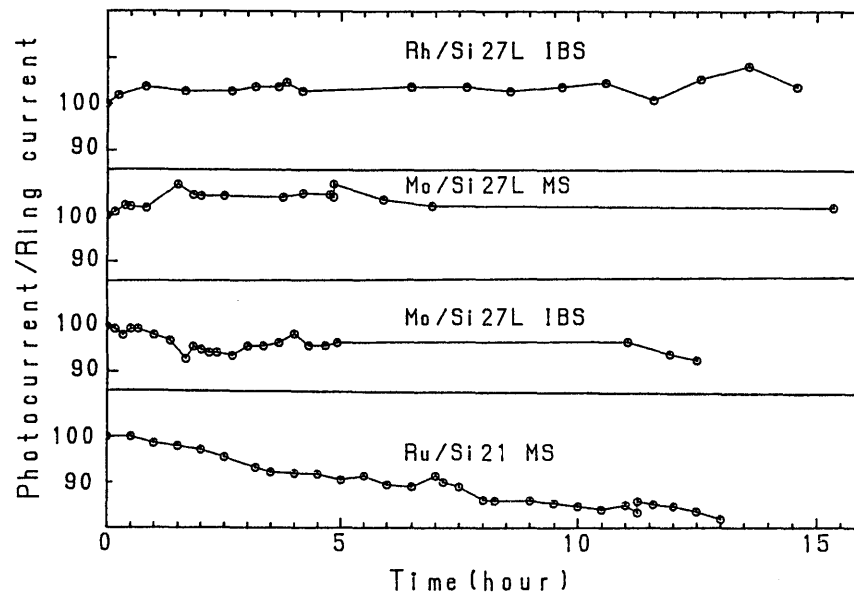


Figure 10. *In-situ* reflectances of four multilayer mirrors measured after irradiation of white SR at a power density of $0.19\text{W}/\text{mm}^2$. Good stability is evident except the Ru/Si 21 sample.

4. 現状性能

この章では、多層膜光学素子の現状性能について、直入射反射鏡の反射率と適用波長、反射型偏光子の偏光能及び、フリースタンディングの透過型多層膜の偏光子・位相子特性について解説する。

4.1 直入射反射鏡

1994年3月に、米国でOSAのトピカルミーティング [X線多層膜の物理] が開かれたが、この際に、米国、フランス、オランダ、ドイツなどの世界各地からの参加者にアンケートをとり、期間中に結果を集計して公表した。図11は、その一部で、世界的な研究の状況をよく表している。図中の各点は、垂直入射の反射率ピーク値とピーク波長を示したもので、各マークは、物質Aの種類を、付記された物質名はBの種類を示す。実線は、現在までに明らかにされている光学定数のデータをもとに、理想的に積層できたときに期待できる反射率の最大値を示す。これらと比較すると、垂直入射用の反射鏡の応用では、適用波長で、1, 2, 3の領域にわけられる。

波長13nm付近の領域1では、Mo/Si, Ru/Si, Mo/Beによって理論値に近い反射率60%の鏡を

実現できるため、実用化研究に重点がある。実用化に付随する多層膜作成法の課題として、成膜時に生じる応力の低減、耐熱性の向上、および、球面上の多層膜形成法の開発が進められている。

波長16nm以上の領域3では、物質の消衰係数が大きくなる。周期膜厚 D は厚くなるので、製作しやすくなるが、まだ物質の光学定数がほとんど測定されていないこともあって、適当な物質対が見つかっていない。多層膜設計のための光学定数のデータの充実が急務である。

波長11nm以下の領域2の多層膜では、界面粗さによる散乱損失が波長の減少と共に顕著になり、理論値との差は波長が短くなるほど大きくなる。現在の成膜技術では、界面のrms粗さを0.3nm以下にできないことが原因である。

多層膜の表面粗さによる散乱損失は、前述のDebye-Waller型の振幅減衰係数で計算すると、 $\phi=0$ の垂直入射でrms粗さ $\sigma=0.3\text{nm}$ のとき、波長 $\lambda=10\text{nm}$ では87%だが、 $\lambda=4.5\text{nm}$ では50%、3.0nmでは21%となり、散乱損失は波長が減少すると急激に増加する。

CのK吸収端の4.4nmからOのK吸収端の2.3nmまでの領域はwater window領域と呼ばれ、

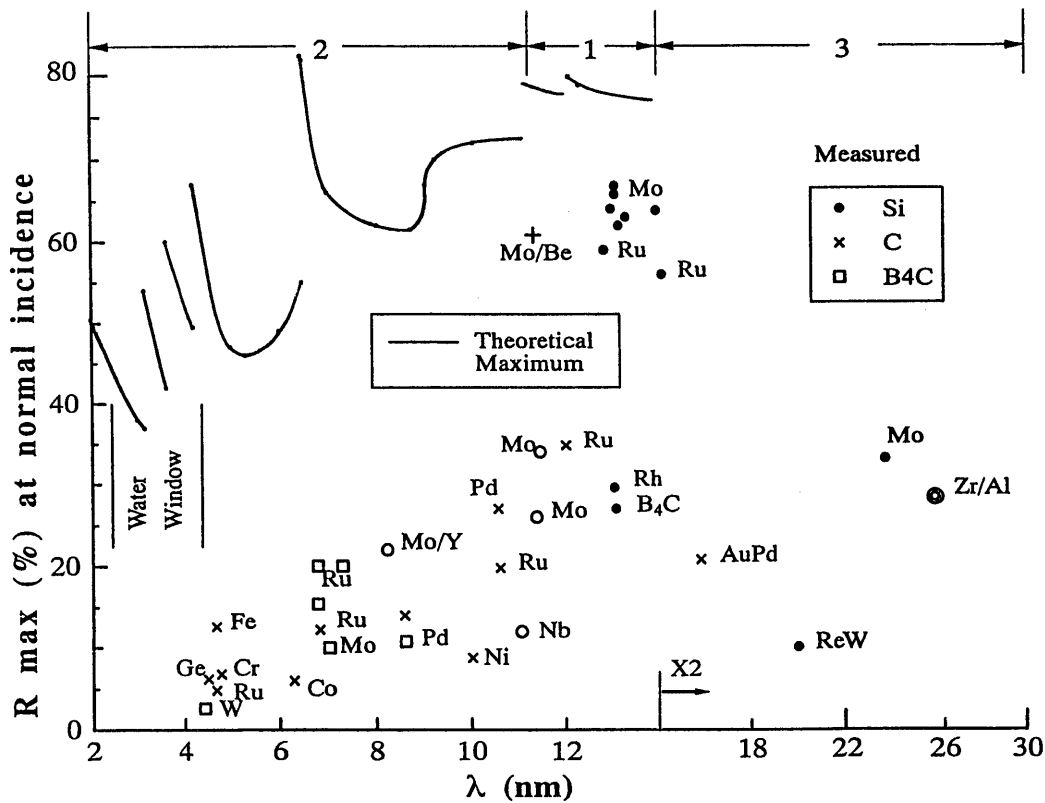


Figure 11. Current reflectance trends of various multilayer mirrors at three wavelength regions. Solid curves show the theoretical maximum expected with ideal interfaces of zero roughness.

X線顕微鏡の応用で注目されている。この領域では、水による吸収が小さいため、細胞水を含む生きた状態で、生物試料を観察できると期待されている。しかし、図に示されるように、 $\lambda = 4.4\text{nm}$ 以下はまだ空白で垂直入射の実用的な鏡はまだ実現されていない。必要な周期膜厚は 2nm 程度で、 $\text{W}/\text{B}_4\text{C}$ などでは周期構造が実現できるものの、 W や C はこの領域で吸収が大きくて光学的な選択則を満たさず、うまく積んでも反射率があがらない。

この程度の小さい周期膜厚になると、物質によって膜質が大きく違うために、現在までの研究はむしろ緻密な膜質を得やすい高融点材料が優先されている。光学的な選択則からは、 A として Ca , Sc , Ti , V , Cs , Ba などが、 B として Be , B , V , Cr , Mn などがあげられる。この領域の鏡の実現には、rms界面粗さを 0.1nm 以下にする必要がある。性能の向上には、化合物を含めた材料選択の最適化や、新しい成膜技術の開発を進める必要

がある。

4.2 反射型多層膜偏光子

3.2節で述べたように、すべての軟X線多層膜は入射角 45° 付近では高性能な反射型偏光子となる。SRを光源として一組の反射型多層膜偏光子で偏光特性を実測した実験配置を模式的に図12に示す。検光子には、反射型検光子Aに検出器Dを一体として取り付けられた回転検光子ユニットを用いた²⁰⁾。検出器にはマイクロ・チャンネル・プレート(浜松フォトニクス社製G2114)またはGaAsPフォトダイオード(浜松フォトニクスG1127-04)を用いた。図の配置では偏光子の透過軸方位を水平に固定しているため、ほぼ直線偏光であるSRをさらに完全な直線偏光に変換できる。この水平直線偏光にたいして検光子の方位角を回転して強度変化信号(回転検光子信号)を観測する。

一般に、方位角 η の回転検光子ユニットへ直線

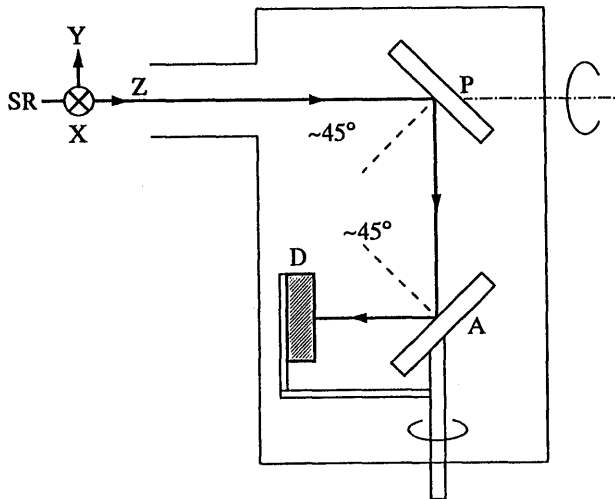


Figure 12. Schematics of polarization measurement with reflection multilayer polarizer P and a rotating analyzer unit consisting from a reflection multilayer analyzer A and a detector D. The orbital plane of synchrotron lies in x-z plane.

偏光または楕円偏光を入射したとき、直線偏光の電気ベクトルの振動面、あるいは楕円偏光の主軸の傾きを Θ とすると、検出器で検出される軟X線の強度 $I(\eta)$ は、マリユスの法則により

$$I(\eta) = (I_{\max} - I_{\min}) \cos^2(\Theta - \eta) + I_{\min}$$

で表すことができる。この式は、全ての偏光状態の光で成立し、回転検光子データ $I(\eta)$ を、この式でフィッティングして、 I_{\max} 、 I_{\min} 、 Θ を決定すれば、偏光楕円が決定できる。

偏光子としての性能は、平行方位(0° 、 180°)での I_{\max} と直交方位(90° 、 270°)での I_{\min} の強度比が大きい方が高い。この様子は図13に示すように縦軸の強度を対数目盛で表示すると分かりやすい。図から消光方位角での強度は最大値の $1/600$ にも落ちており、ここで用いたMo/Si101層膜偏光子の偏光能は99.7%と、この波長域での偏光子として最高の性能を示した²¹⁾。この偏光子について、入射角依存性と波長依存性とを実測した結果を図14に示す。

この測定では、PFで開発したビームラインエリプソメーター(ELLI)²¹⁾を用いた。ELLIでは、

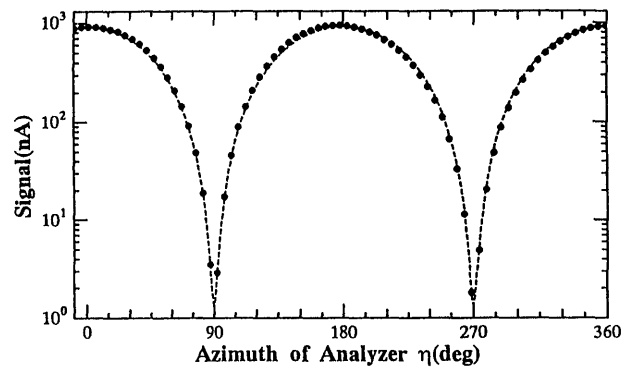


Figure 13. A rotating analyzer signal showing good extinctions with the multilayer polarizers at crossed Nicol positions. The extinction ratio reaches 600 as shown by the best fit curve of a $\cos^2 \eta$ curve with a DC-component I_{\min} .

検出器Dと検光子Aが θ - 2θ 機構でリンクされているので、検光子での入射角を真空を破らずに変えることが出来る。図14に示されるように、多層膜の疑ブリュースター角は、波長によって変化する。いずれの波長でもp偏光とs偏光で2桁以上の反射率差があり、この多層膜は少なくとも10.3nmから20.6nmで実用的な偏光子として使える。各波長で、検光子の偏光能が最大となる入射角に設定できるのがELLIの特徴の1つである。

4.3 フリースタンディング透過型多層膜偏光子・位相子

軟X線領域では、バルクの透過型の素子は光が透過しないためにつかえない。しかし、多層膜の合計厚さが数百nm程度であれば、光はまだ透過するので、多層膜を基板なしの状態にするか、あるいはごく薄いメンブレン上に成膜することによって透過型の素子とできる。透過型の素子では、反射型に比べると、偏光素子としての優れた性能をしめす。

図5に反射率を示した多層膜は反射型偏光子用に製作したが、このとき透過型用の多層膜も同時に製作した。透過型用では、Siウェファーにフォトレジストをスピナーで塗布した基板に多層膜を成膜し、フォトレジストを溶かして多層膜を浮かせ、ワッシャーにすくいにとってフリースタンディ

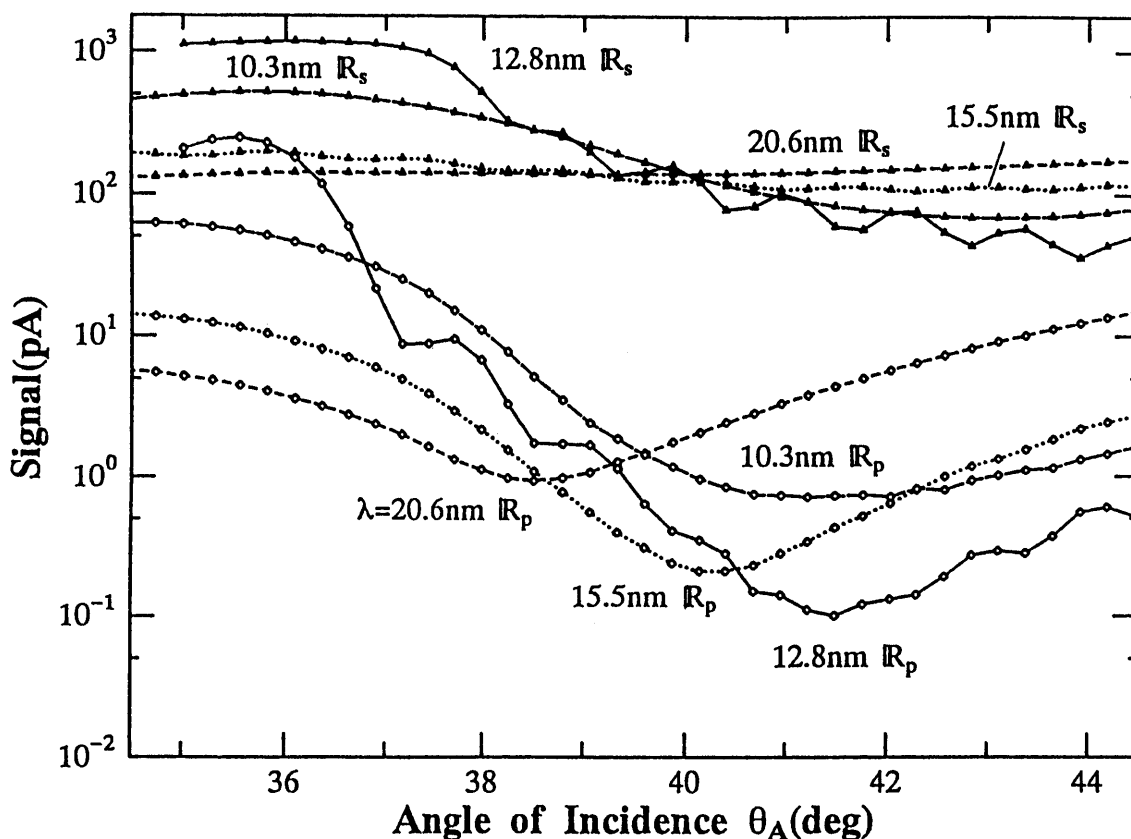


Figure 14. S- and p-polarization reflections of a multilayer analyzer measured at four wavelengths as a function of angle of incidence around 45° . These curves demonstrate good performance of the analyzer through these wavelengths.

ングの多層膜を製作した。Mo/Si81層の周期膜厚 $8.96 \pm 0.05\text{nm}$ の多層膜について、透過型としたときの強度透過率、および、偏光特性を示す複素振幅透過率の実測例を示す¹¹⁾。

測定は、BL-11Aの2mガラスホッパー型モノクロメーターの下流に後述する2回反射型広帯域多層膜偏光子(DMP)を設置し、精密反射率計をこれに接続して使用した。モノクロメーターからの軟X線は、DMPで方位角が 45° の完全直線偏光に変換した。従って、入射偏光のs:p成分強度比は1:1である。モノクロメーターの高次光は、DMPで除去される。

図15に、強度透過率の入射角依存性を示す。 41° のs偏光の多層膜干渉ピークによる反射ロスで極小値を示し、全反射領域ではほとんど零に落ちる。

複素振幅透過率は回転検光子法で測定した。81層膜の測定データを図16に示す。実線はフィッ

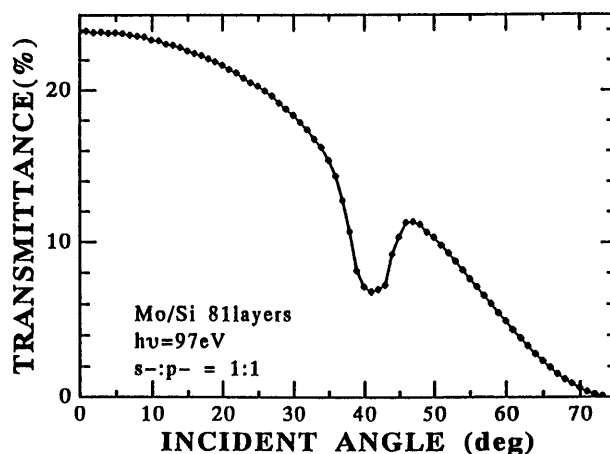


Figure 15. Transmittance of a free-standing multilayer with 45° . These curves demonstrate good performance of the analyzer through these wavelengths.

ティングの結果を表している。射出光の偏光状態は、入射角 0° では、ダイレクトビームの偏光状態と同じであった。従って、DMPからの偏光度99.7%の光は、透過型多層膜を通過しても偏光度および偏光状態は変化せず、完全偏光として扱えることが明かである。入射角 ϕ が大きくなると、

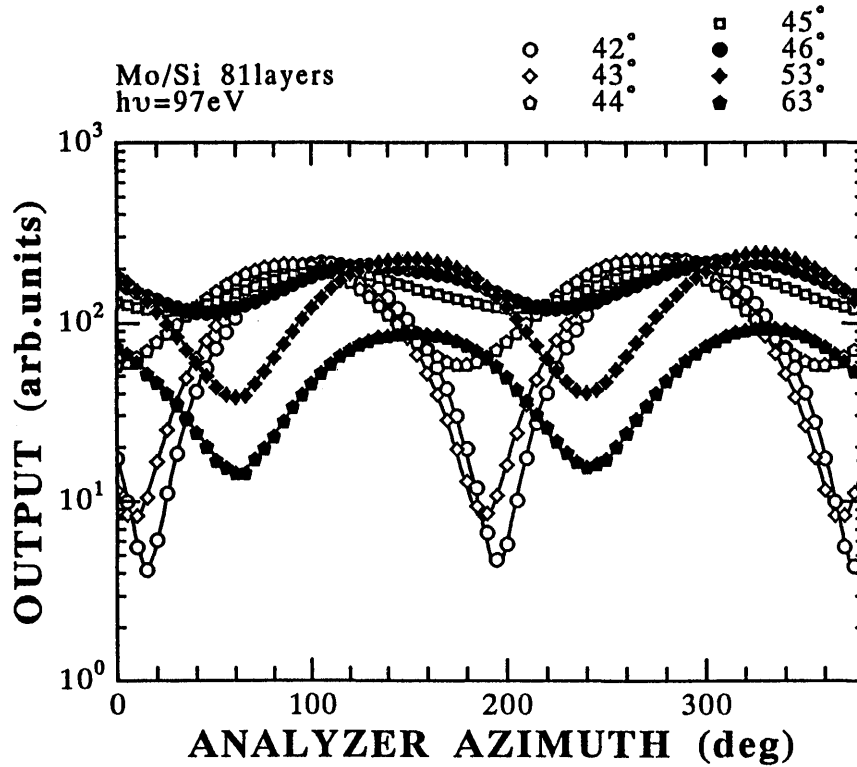


Figure 16. Rotating analyzer signals of a free-standing Mo/Si 81-layer sample observed at various angles of incidence. These curves show wide variation of state of polarization of transmitted light with linear polarization input.

s成分とp成分の透過率に差が現れ、また、同時に両者の間で位相差が生じることによって、射出偏光の偏光楕円の主軸の方位角 θ と楕円率角 $\varepsilon(=\tan^{-1}(I_{\min}/I_{\max})^{1/2})$ が変化している。

測定された偏光楕円の形の解析から、エリプソメトリーの手法に従って、透過型の試料の複素振幅透過率比 $T_s/T_p=1/\rho=\cot\phi\exp(-i\Delta)$ を決定した。ただし、楕円率角 ε は、その絶対値しか決定できないので、偏角 Δ を算出するとき、データの連続性を仮定するとともに、モデル計算値を参考にして処理を行った。

図17に、81層膜試料の $1/\rho$ の入射角依存性を示す。黒丸印は実測値で、実線は理論計算値である。理論計算に用いたMoとSiの複素屈折率、 $(0.9324-i0.00589)$ と $(1.00276-i0.00150)$ は、Moの密度を理科年表の値の0.89倍として算出した。また、周期膜厚は設計膜厚の0.98倍とした。

多層膜干渉ピークよりも直入射側では、理論と実験は良い一致を示している。入射角 $40^\circ\sim 43^\circ$ で

透過強度比がほとんど零の領域があり、この領域では、強度透過率が約14%で、最大偏光能99.2%が得られている。入射角 46° では、 90° の移相角を示し、このときの透過強度比は約0.6だから、強度透過率が約10%で、射出光のs:p-成分強度比がほぼ3:5の1/4波長板になる。

透過型多層膜偏光素子は、多層膜干渉ピークから全反射が起こる迄の入射角領域で、入射角の変化に対して安定で、しかも大きな移相角が得られる。従って、ビーム・ダイバージェンスの大きな軟X線に対しても、高い精度の偏光測定および偏光状態コントロールが可能である。試作した透過型多層膜試料についての実測値を整理し、移相角に要求される精度を $\pm 2^\circ$ とすると、それぞれ表1のダイバージェンスがカバーできる。

今回示した作製方法では、最大直径8mmの穴の空いた支持基板の上に、フリースタンディングの状態が多層膜をマウントすることができた。透過型多層膜では、入射光と射出光の光軸が一致し

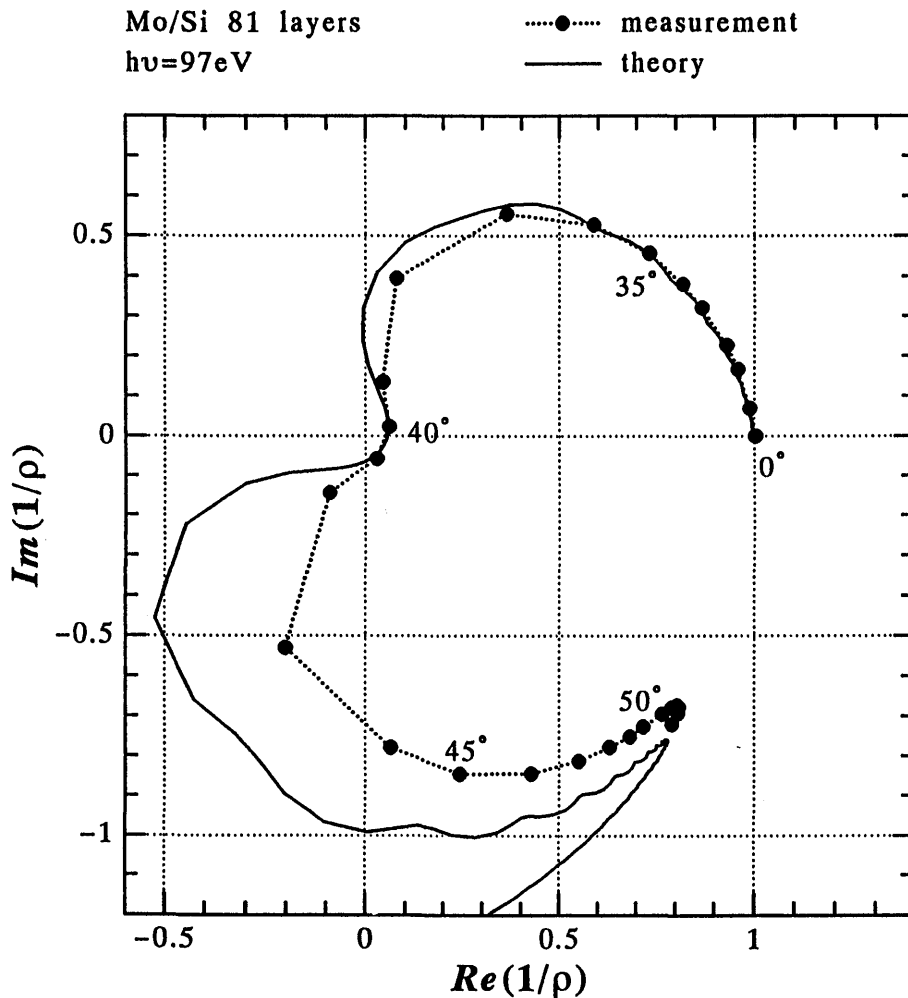


Figure 17. Inverse complex relative amplitude transmittance $1/\rho = T_s/T_p$ of a free-standing multilayer measured as a function of the angle of incidence at a photon energy of 97eV. A polarizer region around 45° and phase shifter regions around 35° and 45° are evident.

ている事が偏光素子としての最大の利点である。

4.4 その他の素子

Ni/Tiの多層膜は、光と同様の原理によって、中性子の反射鏡として有効で、スーパーミラーと呼ばれて開発が進んでいる。この応用では、従来のNi単層の全反射の臨界角を2~3倍にあげられる²²⁾。同様の構造が、8から130KeVの硬X線にたいして有効で、Ni/C, Mo/Si, W/Siなどの軟X線多層膜がX線望遠鏡やビームライン光学系で実用化されつつある⁹⁾。これらについては山下の解説にゆずる。

軟X線多層膜は、膜の厚さを緩やかに変化させた非周期構造にすることによって反射率をさほど落とさずに帯域幅を広げてスループットをあげる

ことができる²³⁾。広帯域反射鏡としての応用は、斜入射領域で特に有効で、軟X線領域以外に応用が広がっている。

このほか、半導体のリソグラフィの技術を採用し、楕円形や不等間隔の直線形に多層膜の反射パターンを基板表面に形成して、分光と結像を行うブラッグフレネルゾーンプレートはフランスを中心に開発が進められている¹⁰⁾し、ラメラ回折格子やブレースしたエッセル回折格子の回折効率を軟X線多層膜で向上する試みなども米国を中心に進んでいる²⁴⁾。

5. 応用

この章では、放射光科学との関連の深い多層膜光学素子の応用例について、我々の研究を中心に

Table 1. Phase shift angles, permissible divergences of an SR beam and throughputs of Mo/Si free-standing multilayer phase shifters fabricated to 3 different number of layers.

| number of layers | 41 | 81 | 161 |
|-----------------------------|-----|-----|------|
| phase shift angle | 16° | 41° | 79° |
| permissible beam divergence | 16° | 9° | 2.5° |
| throughput | 40% | 8% | 0.3% |

紹介したい。

5.1 波長可変反射フィルター

3.1節で示した分光特性は、回折格子分光器と2結晶分光器のギャップをうめる分光器として役にたつ。また、多層膜は結晶やLB膜よりも耐熱性が高い。従って、2結晶型多層膜分光器としての使い方のほか光源側結晶だけを置き換えてパワーフィルターの役割をもたせた使い方もある。ここでは、最も基本的な波長可変反射フィルターの応用について述べる²⁵⁾。

PF-KEKのシランの光CVD研究用の実験ステーション12Cは、1枚の多層膜フィルターを分光素子として使う形式で設計された。シランの光解離の実験では、SiのL吸収端近傍で中程度に分光した大強度ビームが要求される。この目的には多

層膜反射鏡フィルターがある。12Cの模式側面図を図18に示す。水平方向の広がり角3mradのSRは、PtをコーティングしたSiC製トロイダル鏡（水平方向曲率半径0.529m、垂直方向曲率半径490m）で3.8度垂直にはねあげられて多層膜鏡に入射する。この前置鏡によって、SRは高フォトンエネルギー成分をカットされた連続光となり、光CVD実験槽でおよそ5mm角のスポットサイズに集束される。

多層膜鏡の法線と実験槽は、 $\theta-2\theta$ で駆動されるので、反射光は常にステーションに向かう。多層膜フィルターは入射したSRから、100eV近辺の光のうちの強め合いの干渉条件を満たす成分および30eV以下の低フォトンエネルギーの成分を光CVD実験槽に反射する。多層膜鏡は、強いSRを直接受けるので、高い反射率を得られる物質を光学定数にもとづいて洗い出し、この中で物性面からMo/SiとRh/Siを選び試作した。基板には、超研磨したSiCを用いた。試作後に測定した最大反射率は、両多層膜とも43%と十分高い値であった。半値幅から求めた分解能は、Mo/Si多層膜ではどの入射角でもほぼ13と一定であるが、Rh/Si多層膜では入射角40°で9.5、48°で12.3と変化した。

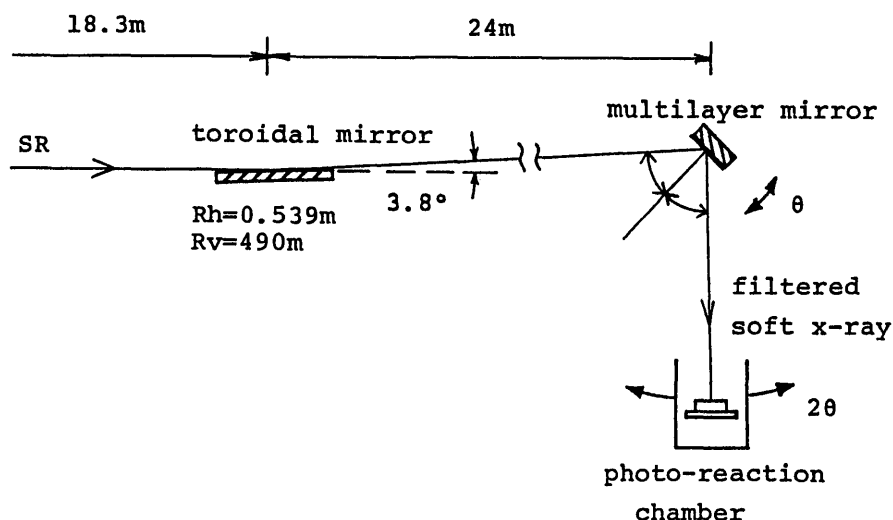


Figure 18. Schematic side view of the beamline 12C at PF-KEK with a multilayer reflection filter and a photo-reaction chamber. Photon energy is selected by the swing motion of the chamber (2θ) and the rotation of the filter (θ).

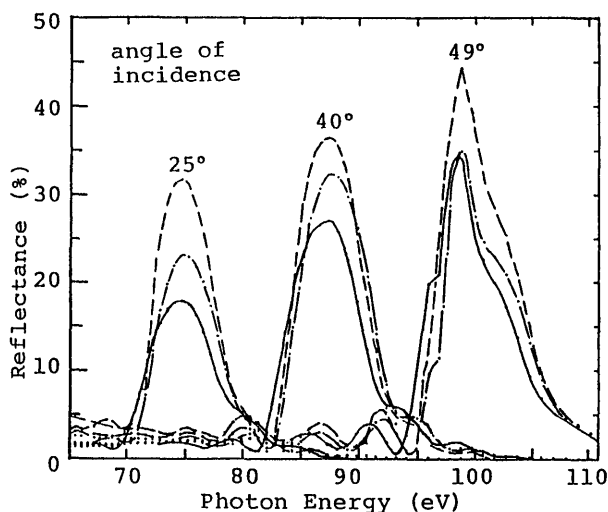


Figure 19. Reflectance degradation of a multilayer mirror used as a filter at a Photo-CVD beamline. Dash, dot dash, and solid curves show original reflectance, and those of non-irradiated and irradiated part. The degradation was found to be caused by C layer deposition.

これらは順次ビームラインで使用され、平均蓄積電流 170mA のもとで、Mo/Si フィルターは通算 26 時間、Rh/Si フィルターは総計 140 時間にわたってシランの光 CVD 実験に用いられた。SR 照射中は基板温度は約 100°C まで上昇したが、分光された光が試料槽に到達していることは田中らによって測定された Ne の光電子スペクトルの入射角依存性がフィルター特性と良く一致していることから確認された。

光CVD実験に使用したMo/Si27層膜とRh/Si21層膜のフィルターの反射率の評価を行った²⁵⁾。強力な放射光で長時間照射された両フィルターは、共に、被照射部がうっすらと黒化しているのが目視でも認められた。被照射部中心の反射率と照射を受けなかった部分の反射率を測定し、照射前に測った反射率と比較した例を図19に示す。照射前に比べ、照射後のピーク反射率は何れの入射角でも低下した。Cの吸収端近傍での浅い角度での分光反射スペクトルから、この反射率低下が表面への炭素の付着によるものと考え、光アッシャーによるクリーニングを行ったところ、黒化部分は消えて、ほぼ完全に反射率を回復できた。市販の活性オゾンによる光アッシングはMo/Si多層膜

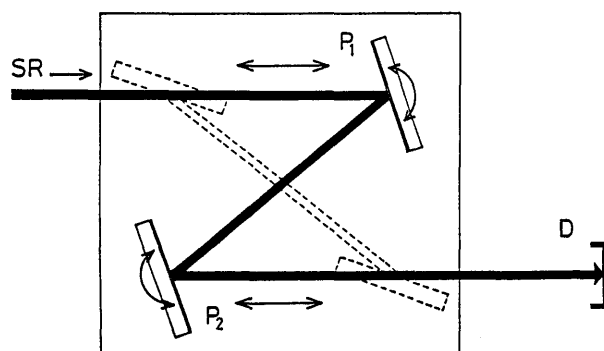


Figure 20. Schematic diagram of the double-multilayer polarizer and the experimental setup for the evaluation of its performance. P₁ and P₂, multilayer polarizers; D, detector for measuring the throughput of the DMP.

に全く影響を与えずに表面のC膜を除去できる。

5.2 広帯域軟X線多層膜偏光子

多層膜偏光子を2結晶型で使えば、広い波長域をカバーする高性能な偏光子として期待できる。この考えから、2枚の軟X線多層膜をつかう Double-Multilayer Polarizer (DMP) を作製した²⁶⁾。DMP の実際の動作の模式側面図を図20に示す。2枚の多層膜 P₁ と P₂ は1点を中心として対称に並進運動するとともに各々の反射鏡への入射角が互いに常に等しくなるようにカムによって回転するコンパクトな構造である。透過光の偏光特性評価はBL-12Aで行った。

DMP の方位角が 0° で s 偏光を反射しているときのスループットを図21に示す。点線はそれぞれ図中に示した入射角にしたときに得られた透過バンドである。スループットは 80-150eV (84-140 eV) の範囲で 4% (5%) 以上であり。最大は 100eV で ~11.5% である。多層膜偏光子 P₁ と P₂ の反射率から期待される値 11.6% と良く一致している。図中の▲は、DMP の方位角を 90° にして p 偏光を反射する時のスループットを実測し、光源の偏光状態を考慮に入れて求めた DMP の偏光能を示す。偏光能は 80-110eV の範囲で 94% 以上であり。最大値は 88eV で入射角が 40° の時に 99.0% である。最大値が 45° ではなく 40° 付近に現れるのは計算による予測と一致している。

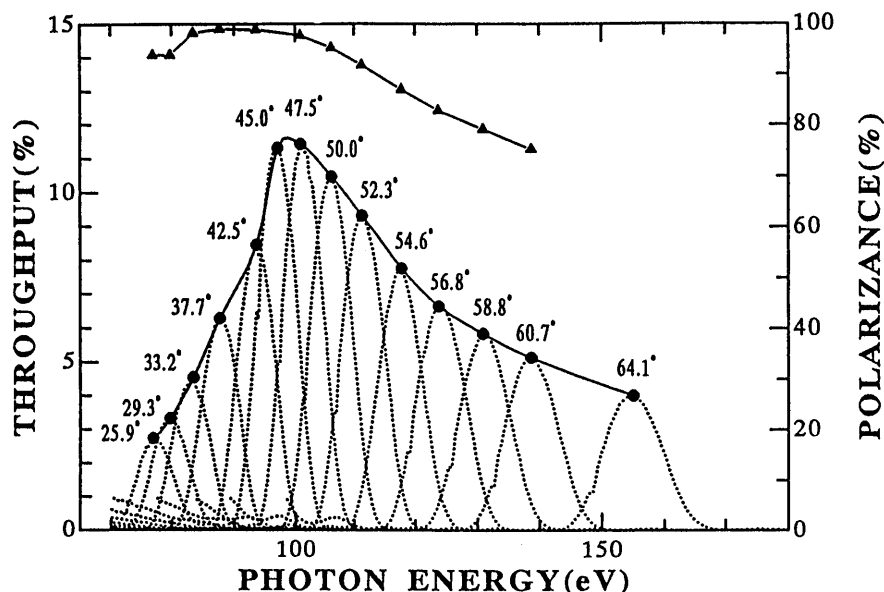


Figure 21. Measured throughput of the Ru/C double-multilayer polarizer for s-polarized light as a function of photon energy. The dashed curves are the throughput at fixed angles of incidence indicated in the figure. The measured polarizances of the DMP are also plotted with \blacktriangle .

DMP は期待されたとおり比較的広い波長範囲で実用上問題ないスループットを有し、また偏光能は極めて高いことが実証された。これらの結果は、分光器の射出光の偏光状態が不明の時でも、DMP を用いることで、直線偏光度の極めて高い軟X線が広い波長領域で得られることを示している。この性質のよい直線偏光は、多層膜偏光光学素子の評価の基準のほか、p 偏光の反射率による光学定数の計測などの高精度計測には不可欠である。この偏光子は放射光ビームラインの前置鏡として、あるいはアンジュレータラインの前置フィルターとして、また一方、蛍光実験の集光ミラーとしての活用が大いに期待できる。

5.3 SR 光源の偏光測定

偏向電磁石部分からの放射光は、軌道面内では軌道面に振動面の一致した直線偏光であるため、ビームラインの使用者は水平直線偏光が分光器から射出されると考える。放射光で使われる直線偏光度 (degree of linear polarization) の定義も、放射光の振幅最大の振動面が水平 (または垂直) であることを仮定している。もし、振動面が傾いていると、たとえ完全直線偏光であっても直線偏

光度は傾きが増すほど低下してしまい、 45° ではゼロになってしまう。従って、実際に使用する光の偏光状態は必ず知っておく必要がある。われわれの偏光測定によれば、射出偏光は傾いた楕円であった。

光の偏光度が高い場合、すなわち、光が完全偏光であって偏光状態がただ一つに決まっている場合は、検光子の偏光能が高ければ回転検光子法によって精度よく偏光楕円が測定できる。一方、光が散乱成分を含んでいたり、偏光状態の異なる波長成分を含んでいると、非偏光の割合が増える。この場合、完全偏光成分の偏光楕円の決定のほかに、全強度に対する完全偏光成分強度の割合で定義される偏光度も測定する必要がある。偏光度の測定には、任意の完全偏光成分を $\lambda/4$ 位相子を用いて完全直線偏光に変換する操作が必要である。測定の精度は、変換 (変調) の大きさに依存し、位相子の移相角が $\pm 90^\circ$ に近いほど大きく、 0° と 180° でゼロである。この変換によって、部分円・楕円偏光は部分直線偏光になり、回転検光子法で直線偏光成分の大きさが決定できる。

BL-11A のグラスホッパー・モノクロメーターからの射出光の偏光状態を測定した。図 22 にビー

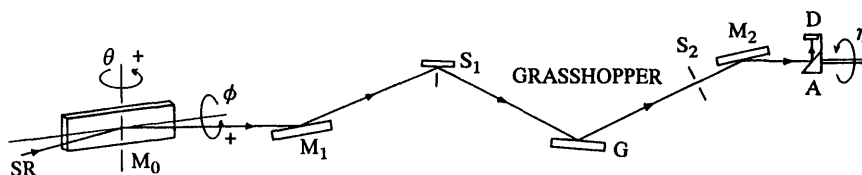


Figure 22. Beamline optics of BL-11A PF-KEK and a rotating analyzer unit set for polarization measurement. Direction of SR beam can be adjusted to the entrance slit S_1 by the mirrors M_0 and M_1 .

Table 2. State of polarization of SR (ellipticity angle ϵ , azimuthal angle of ellipsis δ , degree of polarization V) and the relative phase shift ($\tan \phi \exp(i\alpha)$) of a multilayer phase shifter measured at 4 azimuthal positions (vertical steer ϕ , horizontal steer θ) of the 1st steering mirror M_0 of BL-11A, PF-KEK. ϕ_p is the angle of incidence to the multilayer phase shifter.

| (ϕ, θ) | ϕ_p | α | ϕ (deg.) | ϵ (deg.) | δ (deg.) | V |
|-----------------------|------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------|
| $0.25^\circ, 0^\circ$ | 45° | 7.74 ± 0.72 | 35.9 ± 7.8 | -15.8 ± 1.6 | -4.86 ± 2.50 | 0.85 ± 0.03 |
| $0^\circ, -3.6''$ | 43° | 31.7 ± 2.8 | 21.4 ± 12.3 | -4.5 ± 1.7 | -0.53 ± 1.47 | 0.99 ± 0.01 |
| $0.25^\circ, 0^\circ$ | 45° | 7.73 ± 1.42 | 35.0 ± 6.7 | 13.1 ± 2.3 | 3.21 ± 2.96 | 0.90 ± 0.03 |
| $-0.45^\circ, 25''$ | 45° | 7.74 ± 1.80 | 37.5 ± 8.8 | 18.9 ± 2.6 | 5.56 ± 4.74 | 0.79 ± 0.05 |

ムライン11Aの光学系と測定系の概要(側面図)を示す。偏向鏡 M_0 の姿勢は M_0 の水平軸、鉛直軸のまわりの回転角(ϕ, θ)で調節できる。その基準点(0, 0)は M_0 がほぼ鉛直に設置されたときのある姿勢に対応して定まっている。まず、図に示す回転検光子法によって測定したところ、射出光が傾いた楕円であることがわかった²⁷⁾。そこで図12の偏光子Pが大きな移相角を持つことを利用して、Pを反射型移相子Cとして用いた系統的な測定を試みた。測定原理の詳細はここでは省くが、Cの方位角をかえて回転検光子測定を繰り返し、信号の位相が高精度で決定できることを利用して M_0 の4つの姿勢でモノクロメーターからの射出光の偏光パラメーター(V, τ, δ)と偏光子のパラメーター(α, Δ)を決めることができた²⁸⁾。得られた解析結果を表2及び図23に示す。誤差は標準偏差を示す。

表2からわかるように、偏光子のパラメーターが M_0 の姿勢によらず、同一の入射角に対してよい一致を示していることは、解析法の有効性を示している。また、図23から明らかなように、モノクロメーターからの射出光の偏光状態は垂直方

向にSRを振る調整角 ϕ に大きく依存する。この性質は、 M_0 の入射面が、水平(厳密にはSRの振動面)から傾いていたとき、あるいは、水平に設置した鏡では、入射面が垂直(厳密にはSRの振動面に垂直な面)から傾いていたとき、この傾きに全反射に付随して起こるp成分とs成分の位相の飛びの差が作用して生ずる。楕円の傾きは、軌道面から離れて楕円率が大きくなるほど大きくなる。楕円偏光を利用する測定ではこの性質に注意する必要がある。電気ベクトルが、水平方向に振動する直線偏光を得るには、偏光測定をしながら M_0 の細かな調整を行うことが必要である。

5.4 ビームライン光学系調整

前節の実験によって、偏向電磁石部分のビームライン光学系の調整には偏光を利用することが重要であることが示された。このためには、水平直線偏光が検知できるモニターが役にたつ。我々は、調整の際に、多層膜検光子のクロスニコルを利用している。図24にモニターのデータを示す。図中に示したように、この測定では反射型偏光子を二重に用いたが、実用的には偏光子1枚で、回転

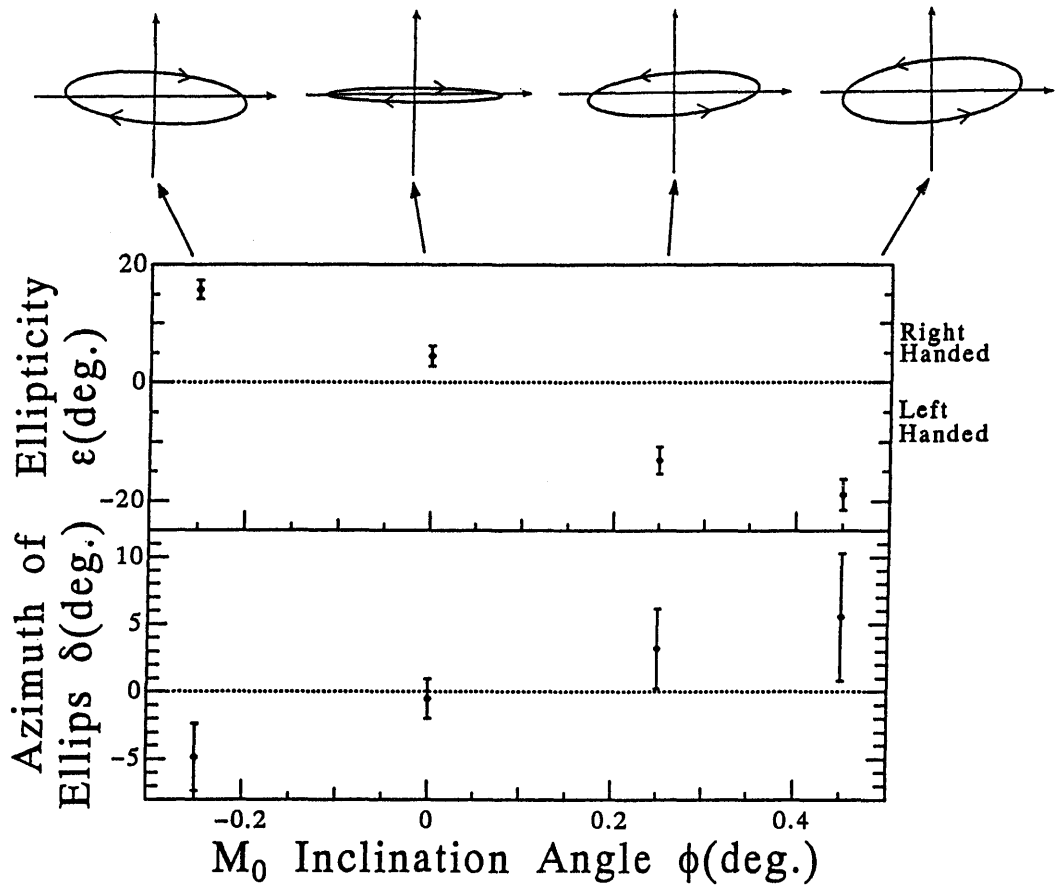


Figure 23. Observed ellipticity ϵ and the azimuth of the ellipses of SR emerging from a grasshopper monochromator at 4 inclination angles of the steering mirror M_0 of the BL-11A, PF-KEK. The axes of ellipses are not horizontal. This is caused by the phase shift upon total reflections of the beamline optics.

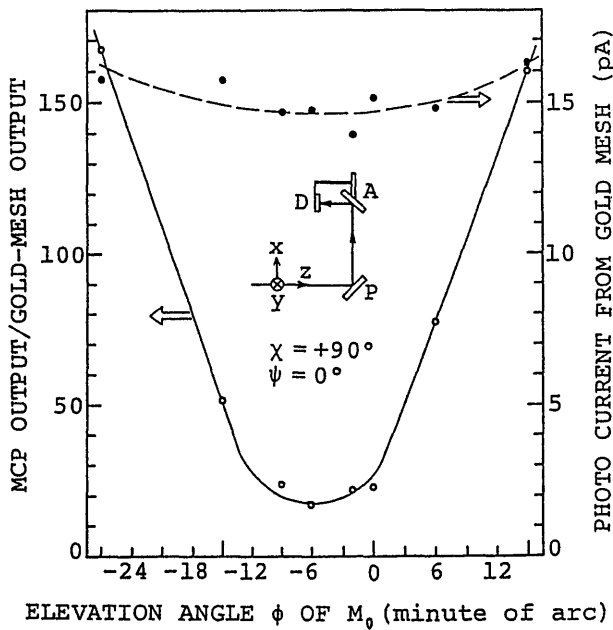


Figure 24. Beamline alignment signal with an analyzer setup tuned to vertical vibration component so as to give an error signal. The best linear horizontal polarization is obtained at the minimum; *i. e.*, crossed Nicol condition.

検光子ユニットのかわりに検出器をおけばよい。偏光子Pの方位角を垂直にセットすると、出力はSRの垂直成分となって誤差信号をしめすので、極小値が得られるように光学系を調整する。

5.5 軟X線エリプソメトリー

多層膜偏光子と位相子によって、軟X線領域でも完全直線偏光あるいは完全円偏光を試料に入射し、反射または透過する光の偏光状態を測定して、試料の光との相互作用の位相と振幅の情報を得るエリプソメトリー計測ができる。エリプソメトリーでは、光の振幅に加えて、位相の変化を検知できるので、軟X線での従来にない新しい表面分析法として有望である。軟X線の位相変化は、原子散乱因子の虚数部の情報を持っている。

5.5.1 バルク試料

軟X線がバルク表面の凹凸で散乱されるための反射損失は、通常、表面のrms粗さ σ をパラメータとする Debye-Waller 因子をフレネル振幅係数にかけて補正する。エリプソメトリーでは $\rho = R_p/R_s$ を測定するので、バルク表面では p-s 成分に共通な表面粗さ因子は原理的に相殺され、 ρ の粗さ依存性が解消されることが予想される。従って、精密測定によって軟X線の反射に関する理論の検証が期待できる。また、実用面では、光学定数の簡便な測定法として有望である。

バルク表面では、単一の入射角で ρ を測定すれば、複素屈折率 $n-ik$ は解析的に簡単に算出できる。方位角 45° の直線偏光をある入射角で入射して、反射した光の偏光楕円の主軸の方位角 Θ と楕円率角 ε を回転検光子信号から決定するときの計測感度を計算してみると、例えば、 $n=0.9$ 、 $k=0.1$ の試料では、入射角 58° のとき、 (Θ, ε) をともに $\pm 1^\circ$ の精度で測定すれば n または δ と k を誤差 ± 0.01 で決定できる。

5.5.2 単層膜試料

Mo 単層膜を試料として、エリプソメトリーにより複素振幅反射率比 ρ の入射角依存性を測定し、理論値と比較検討するとともに、同一試料について s 偏光反射率の入射角依存性の測定を行って複素屈折率および表面粗さを得て、エリプソメトリーの測定の妥当性を検討した²⁹⁾。Mo 単層膜はマグネトロンスパッタ法で Si ウエハ上に作成した。X線回折計で測定した膜厚は 40.9nm であった。

測定は BL-28A において ELLI を用いて行った。BL-28 は楕円偏光多極ウィグラーを備えたビームラインである。ウィグラーは 4 モードを備えているが、そのうち直線偏光を射出する線形アンジュレーターモードで回転検光子の測定を行った。また後述の Δ の符号を決定する測定については円偏光を射出するヘリカルアンジュレーターモードで行った。

直線偏光モードで得られる偏光は実測の結果、

楕円率角が 6.2° 程度の楕円であったため、透過型 Mo/Si81 層膜を直線偏光子として ELLI の前に挿入した。挿入後、回転検光子信号のコントラストファクターは 0.977 から 0.996 に改善された。

この直線偏光を入射し、各入射角で測定された楕円率角と楕円の方位角から $\rho = R_s/R_p$ を求め、実験点として複素平面上に描いた結果を図 25 に示す。同一場所で測定した s 偏光反射率の入射角依存性を図 26 に示す。図 25 に示されるように、 Δ と ϕ は入射角で大きく変化する。特に、入射角 49° と 62° で、共鳴構造が見られ、図 26 を参照すると、これらは打ち消し合いの干渉と呼応していることがわかる。

実験の測定点に対して粗さを考慮した単層膜モデルによる解析を試みた。図の上部に示した太い実線のデータは、図 26 にベストフィットする値を示す。反射率のデータにフィットする範囲でパラメータを調節し、 Δ の共鳴構造の振幅を大きくしたデータセットが細い実線で示してある。いずれも ϕ との一致はよいが Δ での不一致が大きい。特に実験値では、入射角 68° 以下では Δ に負の領域があるが、単層膜モデルの範囲では、これを満たす解は得られなかった。

これら二つのデータセットは、エリプソメトリーでは十分に分解されていることから、光学定数 n, k を誤差 0.001 以下で決定できることを示唆している。今後、酸化膜の影響等を考慮した測定と解析を行う必要がある。

5.6 h-BN の B1s 励起子発光の偏光度測定

軟X線多層膜の優れた偏光特性の光物性研究への応用の一環として軟X線蛍光の偏光度測定による研究を現在進めている。軟X線蛍光分光は強力な放射光を利用することで実験が容易になり、現在注目を浴びている研究の一つである。その発光の偏光度測定では電子状態と結晶対称性に関するより豊富な情報が期待できる。ここでは h-BN の B1s 励起子発光の偏光度測定による励起子の電子-

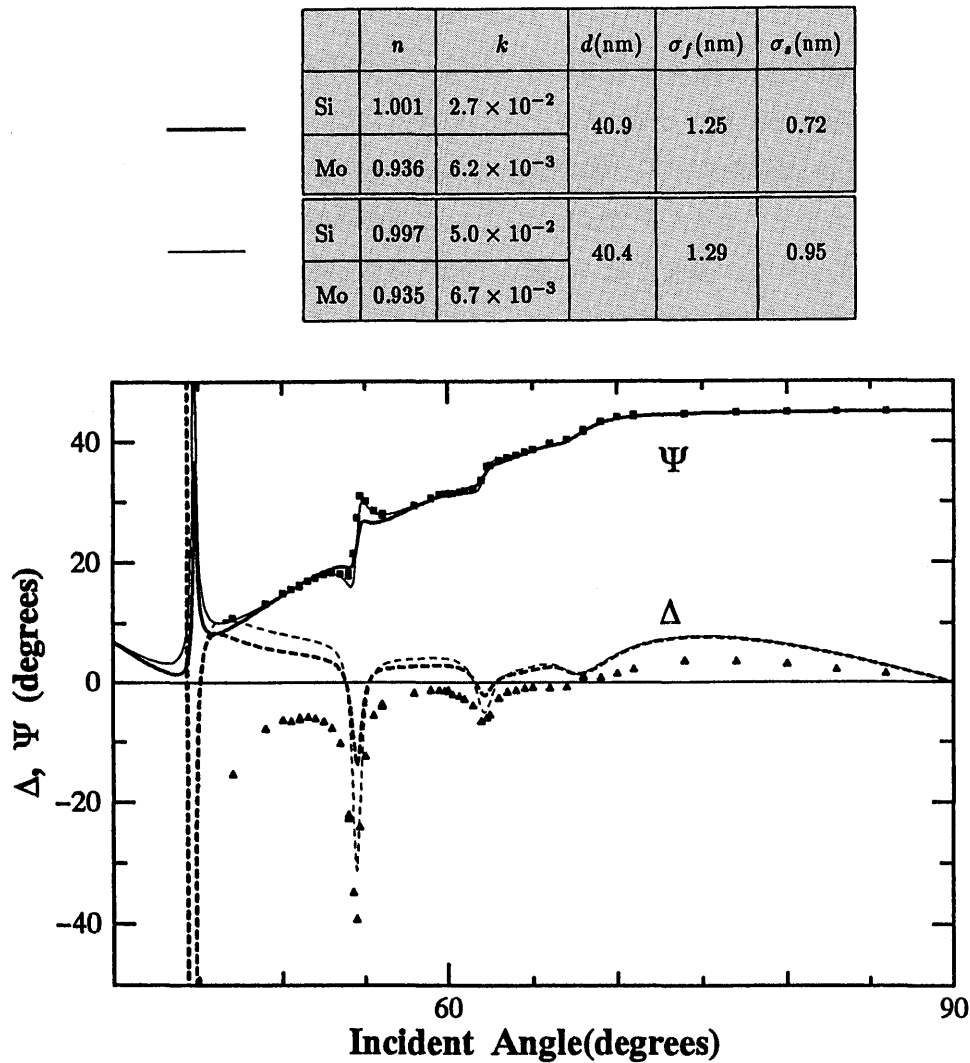


Figure 25. Relative amplitude attenuation angle ϕ and relative phase shift Δ of a Mo single layer sample measured by EUV ellipsometry. Resonance like structures at angles of incidence of 49° and 62° are evident.

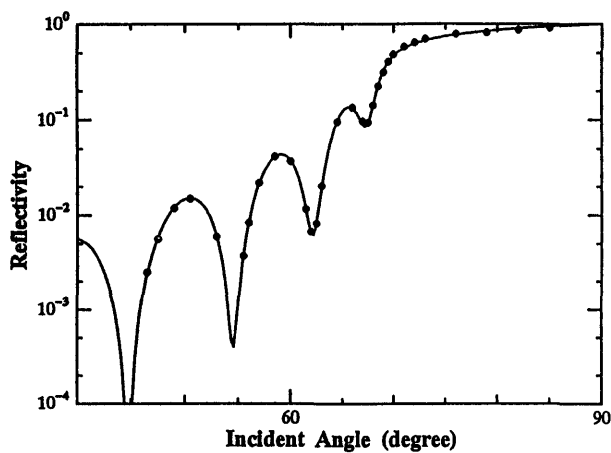


Figure 26. S-polarization reflectance of a Mo single layer sample as a function of the angle of incidence for comparison with the measurement shown in Fig. 25.

正孔再結合発光の実証例を示す³⁰⁾。

絶縁体や半導体では内殻吸収端で鋭い吸収構造が現れるが、これは内殻励起子生成によるものと同定されている。内殻励起子を共鳴励起すると同じエネルギー位置に発光のピークが現れる。これは内殻励起子の電子-正孔再結合発光によると言われている。しかし、現実には励起光の弾性散乱成分と発光のエネルギーが等しいため、スペクトルは重なって両者を区別することができない。従って、内殻励起子の共鳴励起では再結合による発光が実際に起こっているのか、いるとすれば弾性散乱とどの程度競合しているのかという点について、特に軟X線領域では今まで明かにされていない。

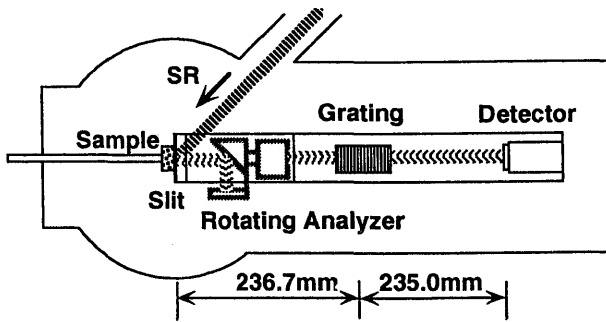


Figure 27. A schematic of the soft x-ray emission spectrometer.

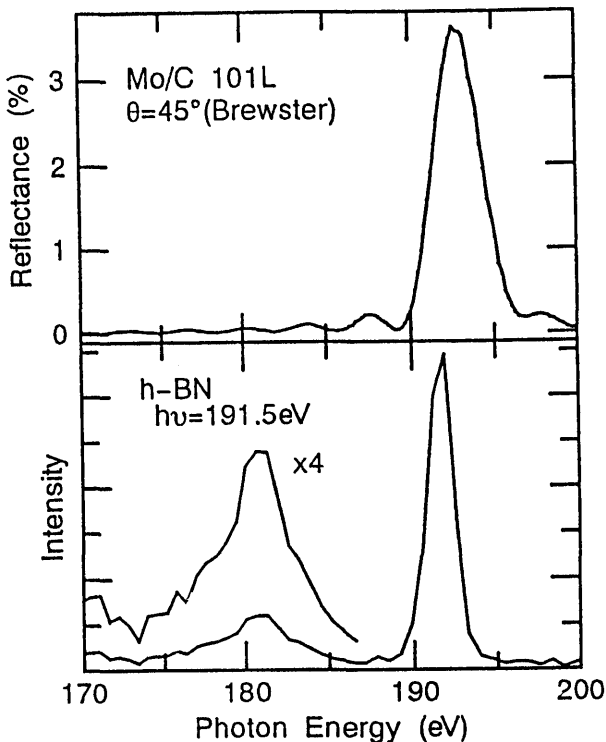


Figure 28. Spectral reflectance of the Mo/C multilayer at 45° angle of incidence (top) and B1s exciton emission spectrum for h-BN (bottom).

弾性散乱（レーラー散乱）は励起光の偏光度を保存する。一方、内殻ホールは属している原子に強く局在しているため、再結合発光は伝導帯の底の状態を直接反映する。グラファイトに似た層状物質である六方晶BN(h-BN)の伝導帯の底は層の結合に関与する π 軌道電子で構成されている。従って、h-BNの再結合発光はc軸に平行に偏光している(π 発光)。そこで我々はh-BNのB1s内殻励起子発光の偏光度を測定することによって再結合発光を検証することにした。

実験はBL-3Bで行った。励起光のエネルギー幅は0.5eV、光子数は 10^{11} 個/s、偏光度は約67%（水平：鉛直成分=5：1）であった。測定は軟X線蛍光分光計³¹⁾を用いて行った。図27に分光計の構成の概略を平面図で示す。励起軟X線SRは図で示すように入射角 45° で試料に入射する。回折格子は不等間隔の平面結像型で、検出器にはVUV用マルチチャンネル検出器（浜松ホトニクス、C2321-01）を用いた。エネルギー範囲として実際に測定に使用できるのは5nm(250eV)から20nm(60eV)までである。分解能は2次スペクトルを用いて約290(200eVでのエネルギー幅で約0.6eV)である。この分光計には発光の偏光度を測定するための回転検光子ユニットが取り付けられている。検光子への入射角を限定するため、多層膜の入口に直径3mmのピンホールを取り付けた。回転検光子に用いたMo/C101層膜の入射角 45° での反射スペクトルと、h-BNのB1s内殻励起子発光スペクトルを図28に示した。前者は予めBL-11Aで測定したものである。発光スペクトルはちょうどB1s励起子吸収ピークで励起したもので、共鳴発光のピークは低エネルギー側の価電子帯発光に比べて強く現れている。この図から励起子発光帯だけが多層膜によって選択的に反射され、その偏光度を測定できることが分かる。

図29に偏光度測定の結果を示す。上図はh-BNのc軸が鉛直に向いている場合、下図は水平に向いている場合（共に挿入図を参照；ただし上から見ている）について示している。横軸にとった回転検光子の方位角の 0° は鉛直方向の偏光成分に対応している。これによると、h-BNのc軸が鉛直方向の配置（上図）では鉛直方向の偏光成分が顕著であり、励起光の偏光とは直交していることが分かる。一方、下図は発光が水平に偏光していることを示しており、励起光の偏光とは方向が一致している。これらの結果はh-BNのB1s内殻励起子発光がc軸に平行に偏光している事実を考慮することで初めて説明できることで、内殻励起子

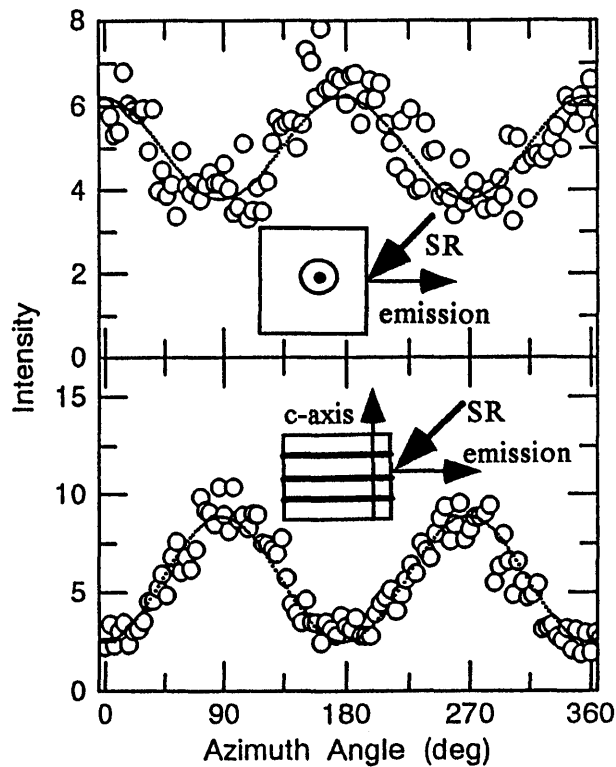


Figure 29. Output of the rotating analyzer vs. its azimuth angle measured for the B1s exciton emission from h-BN with the c-axis oriented vertically (top) and horizontally (bottom).

の再結合発光の存在を直接証明していると言える。

回転検光子が検出する主な成分は励起子再結合発光と弾性散乱である。弾性散乱の主な成分はレーリー散乱と表面の粗さによる多重反射散乱である。ここで、レーリー散乱は励起光の偏光を記憶しているが、多重反射散乱は偏光の情報を完全に失うという仮定を置いて解析を行い、散乱に対する再結合発光の割合を見積もった結果、弾性散乱に対する再結合発光の割合は4.4であった³⁰⁾。結晶表面(側面)は不完全である可能性もあり、この数値の精度は必ずしも高いわけではないが、h-BNのB1s吸収端では内殻励起子再結合発光は弾性散乱より優勢であるということが出来る。Bなどの軽元素の内殻ホールの寿命が1フェムト秒のオーダーであり、内殻発光では極めて早い段階での緩和過程を見ていることになる。弾性散乱と蛍光の問題は内殻ホールの寿命や電子-格子相互作用が絡んだもので、深い関心が持たれている。

しかし、実験が困難なことから今まで避けられてきた問題でもある。本研究で用いた手法は測定精度を向上させることによってこの問題の解明に迫ることが期待できることを示している。

6. おわりに

いくつかの例を示してきたように、軟X線多層膜光学素子では従来にない高い反射率が得られる。また、鏡の機能に加えて、干渉効果を積極的に利用したフィルターや偏光子・位相子・ビームスプリッター等の多層膜特有の使い方も発展してきている。これらの素子は、放射光の偏光状態を制御できる新型挿入光源が開発されて注目を集めている状況と相まって、簡便な偏光状態の計測・制御素子としても放射光科学の分野で不可欠な光学素子となりつつある。

一方で、応用が進展するにつれて、実用化に付随する課題もあきらかになってきている。例えば、鏡として使う場合、実用的には結像系を構成することが望まれる。軟X線での直入射の結像光学系では、回折限界の制限を大幅に緩和できるが、同時に球面や非球面の超平滑研磨技術の確立、形状精度の計測・制御技術の確立が不可欠である。また、多層膜に関しても、基板の形状精度を保つために必要な無応力の成膜法の開発、さらに反射の絶対位相の入射角依存性の制御などを通して、最終的には軟X線の反射光の波面形状の制御法を開発する必要がある。

これらの新しい問題点は、X線望遠鏡やX線縮小投影リソグラフィ光学系などの最先端の研究で浮き彫りにされてきたものだが、全ての軟X線結像光学系に共通の課題であり、今後の軟X線多層膜光学の発展にもさけて通れない。これらの課題を解決するには多くの関連分野の研究者の協力が不可欠である。この解説が、種々の分野で軟X線多層膜に興味をもたれる方の増加につながれば幸いである。

謝辞

ここに記した研究は、多層膜光学素子の製作・評価の繰り返しによる性能向上と、その応用に関するわれわれの研究グループの、10年以上にわたる蓄積によって達成された。特に、波岡武東北大学名誉教授は、グループを発足し、1989年から3年間継続した重点領域研究を強力に牽引し、この研究を軌道に乗せる役割を果たされた。また、荒井彰・古舘三七二技官をはじめ東北大学工学部応用物理学科の学生諸氏の貢献で研究が実現した。

本研究の過程で、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の関係者の方々には、光学定数の計測などの我々の地味な研究を評価していただき、マシンタイムを配分していただいた。また、マシンタイム中にはスタッフの方々大変お世話になった。ここにグループ一同、深く感謝いたします。

文献

- 1) 山本正樹：応用物理, **62**, 676 (1993).
- 2) T. W. Barbee, Jr., S. Mrowka, and M. C. Hettrick: *Appl. Opt.* **24**, 883 (1985).
- 3) 竹中久貴, 石井芳一：放射光, **5**, 33 (1992).
- 4) 山下廣順：日本物理学会誌, **47**, 293 (1992).
- 5) 青木貞雄：光学, **23**, 544 (1994).
- 6) K. Murai, G. Yuan, R. Kodama, H. Daido, Y. Kato, M. Niibe, A. Miyake, M. Tsukamoto, Y. Fukuda, D. Neely and A. MacPhee: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L600 (1994).
- 7) 木下博雄：光学, **23**, 614 (1994).
- 8) J. Gutman, J. Wood, G. S. Herman: *Appl. Opt.*, **32**, 3541 (1993).
- 9) K. D. Joensen, P. Hoghoj, F. Christensen, P. Gorenstein, J. Susini, E. Ziegler, A. Freund and J. Wood: *Proc. Soc. Photo-Opt. Ind. Eng.*, **2011**, 360 (1993).
- 10) P. Chevallier, P. Dhez, A. Erko, M. Idir, F. Legrand, A. Mirone and G. Soullie: *Opt. Soc. Amer. Technical Digest Vol.6* (1994) p.146
- 11) H. Nomura, K. Mayama, T. Sasaki, M. Yamamoto, and M. Yanagihara: *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **1720**, 395 (1992).
- 12) M. Yamamoto and T. Namioka: *Appl. Opt.*, **31**, 1622 (1992).
- 13) E. Spiller: *Physics, Fabrication, and Applications of Multilayer Structures* (Plenum, New York 1988) p.284.
- 14) B. L. Henke, et al: *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **27**, 1 (1982).
- 15) 柳原美廣, 曹健林, 山本正樹, 荒井彰, 古舘三七二, 波岡武：東北大学科学計測研究所報告, **41**, 1 (1992).
- 16) E. Ziegler, et al.: *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 1999 (1989).
- 17) J. B. Kortright, S. Joksich, and E. Ziegler: *J. Appl. Phys.*, **69**, 168 (1991).
- 18) M. Yanagihara, K. Mayama, S. Asaoka and H. Maezawa: *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **1739**, 621 (1993).
- 19) M. Yanagihara, T. Maehara, S. Gunadi, M. Asano, and T. Namioka: *Appl. Opt.* **31**, 972 (1992).
- 20) H. Kimura, T. Maehara, M. Yamamoto, M. Yanagihara, W. Okamoto, S. Mitani, and T. Namioka: *Photon Factory Act. Rep.*, #8, 241 (1990).
- 21) H. Kimura: doctoral dissertation; Dept. SR Sci., Grad. Univ. Adv. Std., PF-KEK, 1992.
- 22) I. S. Anderson: *Proc. Soc. Photo-Opt. Ind. Eng.*, **983**, 84 (1988).
- 23) S. P. Vernon, D. G. Stearns and R. S. Rosen: *Opt. Lett.* **18**, 672 (1993).
- 24) C. Khan Malek, J. H. Underwood and E. G. Gullikson: *Opt. Soc. Amer. Technical Digest Vol.6* (1994) p. 125
- 25) M. Yamamoto, M. Yanagihara, A. Arai, J. Cao, S. Nakayama, T. Mizuide and T. Namioka: *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2010 (1989).
- 26) T. Maehara, H. Kimura, H. Nomura, M. Yanagihara, and T. Namioka: *Appl. Opt.* **30**, 5018 (1991).
- 27) H. Kimura, T. Maehara, M. Yamamoto, M. Yanagihara, W. Okamoto, S. Mitani, and T. Namioka: *Photon Factory Act. Rep.*, #8, 237 (1990).
- 28) H. Kimura, M. Yamamoto, T. Maehara and T. Namioka: *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1379 (1992).
- 29) M. Yamamoto, K. Mayama, H. Kimura, Y. Goto, and M. Yanagihara: VUV-11, to be published in *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*
- 30) M. Yanagihara, N. Miyata, M. Furudate, T. Ejima, and Makoto Watanabe: VUV-11, to be published in *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*
- 31) M. Yanagihara, Y. Goto, N. Miyata, and M. Furudate: *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1595 (1995).

きいワード

ネブラスカコンベンション

偏光に関連する表記方法が光学の教科書で統一されておらず、無用な誤解を招いているために、1968年に米国ネブラスカで行われた第二回偏光解析国際会議で申し合わせが行われ、(ミュラー)ネブラスカコンベンション: The (Muller) Nebraska Convention と呼ばれるものが現在用いられている。会議での質疑によって、Muller が論文で提案した形に修正が加えられ、原論文(R. H. Muller: Surface Sci., **16**, 33 (1969))の最後にまとめられている。Handbook of Optics, W. G. Driscoll and W. Vaughan eds., (McGraw-Hill, New York, 1978) Sec.10-5 にも記述がある。

この中で、複素屈折率は $n-ik$ が採用された。消衰係数の符号(-)は、マックスウェルの方程式の解として、時間依存の項 $i\omega t$ の符号を正にとり、光が増幅しないことから決まる。また、フレネル係数の符号に関する p, s 方向の取り方も図7に示した座標系が採用された。

完全偏光

偏光状態が常にただ一つに決まっているような偏光のことをいう。完全偏光では、光の進行方向に垂直な直交2成分間に完全な相関があり、いつも一定の位相差と振幅比を保っている。単色性は問題にならない。すなわち、白色の完全偏光がありうる。一方、偏光特性が全く観測されないような光を自然光または非偏光と呼ぶ。自然光では、このような相関は、ごく短い時間でしか成立しないため検出されない。完全偏光成分と自然光成分が混ざりあった光を部分偏光と呼び、どの程度に完全偏光の成分を持っているかを表すには、偏光度を用いる。偏光度は完全偏光で1、自然光でゼロである。

任意の偏光状態は、偏光度と完全偏光の偏光楕円の形で記述できる。偏光楕円は、光に正対して見たとき電気ベクトルの先端の描く軌跡で定義する。楕円率には符号があり、右回りで正、左回りで負にとる。右回りと左回りは、時刻を固定して電気ベクトルの先端の描く形を見たときに右ネジが右回りである。右ネジは前からみても後ろからみても右ネジで混乱しないし、[Snapshot で右ネジは右回り] が覚えやすい。