

多層膜研究の現状

柳原美広 東北大学多元物質科学研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1
 山下広順 名古屋大学 〒464-8601 名古屋市千種区不老町

要旨

軟 X 線および硬 X 線用多層膜の開発と応用に関する最近の研究の進展を概説する。軟 X 線多層膜ではこれまで高反射率は困難と思われていた水の窓領域で Cr/Sc 多層膜によって20%の実用的な反射率が達成された。また、Mo/Si 多層膜の高反射率に支えられて軟 X 線顕微鏡などの応用研究が目覚しく進んだことも特筆に値する。硬 X 線では Pt/C 多層膜スーパーミラーの開発と天体観測用硬 X 線望遠鏡への応用を中心に述べる。この望遠鏡は実際に気球に搭載され、ブラックホールと考えられる天体の最初の硬 X 線撮像観測に利用された。

1. はじめに

多層膜は適当な光学定数の2種類以上の物質を繰り返して積層した人工格子であり、その周期構造によりブラッグ反射のように各界面からの反射波の強め合いの干渉で高い反射率を得るものである。このアイデアは実は古く、X線の発見から程なくして提案されている。しかし、当時の成膜技術による制約と、ましてや波長の短い硬 X 線を対象としたこともあって、多層膜の試みはことごとく失敗した。ようやく1970年代になって、薄膜成膜技術と超平滑基板研磨技術の進歩があいまって X 線光学に十分対応できる多層膜が開発されるようになったのである。今日では波長の長い軟 X 線領域、特に波長13 nm 領域は Mo/Si 多層膜によって直入射反射率が70%を超えるまでになっている。この成功によって多層膜は直入射反射鏡として顕微鏡や望遠鏡、レーザーなどへの応用が促進された。また、産業分野でも例えば次世代の超 LSI 作製法として期待されている縮小投影露光法において多層膜は鍵になる光学素子となっている。硬 X 線領域では多層膜周期を適当に変化させた、いわゆるスーパーミラーによって全反射臨界角を超えた広い入射角で実用的な反射率が得られるまでになっている。スーパーミラーは放射光ビームラインだけでなく、従来型の X 線発生装置でも実用化されている。またスーパーミラーは次期衛星に搭載する X 線望遠鏡の結像鏡として重要な役割が期待されている。以上は多層膜を成型基板に成膜して結像鏡として用いるもので、多層膜の高反射率特性を利用している。多層膜はその他にブリュースター反射に基づく優れた偏光特性を持っている。また、透過型にすることでビームスプリッターとしての用途が広がっている。

本誌では、1996年に多層膜研究の現状について山下らが¹⁾硬 X 線領域を、また山本ら²⁾が軟 X 線領域を放射光科学への応用という副題を付けて解説している。そこで本稿ではその後の研究の進展に焦点を絞ることにする。前半は軟 X 線多層膜における基礎研究と応用について、また後

半は硬 X 線多層膜について名古屋大学の X 線望遠鏡に関する成果を中心に述べる。多層膜光学や多層膜設計等の基礎事項は本稿では割愛させて頂く。

2. 軟 X 線多層膜の開発

2.1 高反射率化

エネルギー100 eV 近傍の軟 X 線多層膜としては Mo/Si と Mo/Be の組み合わせが最も成功している例である。Fig. 1 は三つの異なる入射角で測定した Mo/Si 多層膜の分光反射率である³⁾。波長13.5 nm 付近の EUV 光に対し71%以上の高い反射率を達成している。この場合、界面粗さを含めない計算では直入射反射率は75%である。この多層膜は通常の Ar ガスの代わりに Xe ガスを用いた低圧放電回転マグネットカソード (RMC) 方式スパッタリングで成膜したもので、周期長7.2 nm、膜厚比0.35で全50周期である。この Xe ガスを用いた RMC スパッタリングで成膜した Mo/Si 多層膜では界面拡散層の形成が抑制

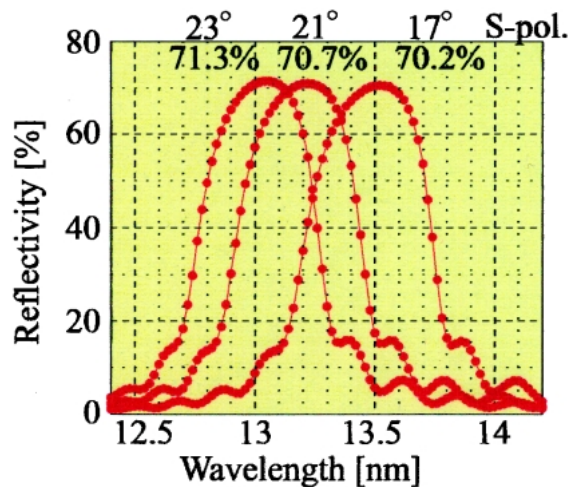


Figure 1. Reflectance spectra of Mo/Si multilayers deposited by RMC sputtering with low pressure Xe gas.

傾向にあり、良好な界面を有していると考えられる。一方、界面拡散を防ぐ対策として薄い防止層を挟む研究も引き続き行われている。マグネトロンスパッタで作製した Mo/Si 多層膜で薄い B₄C 層を入れたものでは、波長 12.8 nm で直入射反射率 71% を達成している⁴⁾。マグネトロンスパッタで作製した 70 周期の Mo/Be 多層膜でも波長 11.34 nm で 70.2% の直入射反射率を実現している⁵⁾。Be を用いた多層膜は Si L 吸収端の高エネルギー側で反射ピークを最大にできるので Si プロセスにとって極めて好都合であるが、毒性の問題も無視できない。

上述の 100 eV 領域に比べ、それより短波長側では界面粗さによる反射率の低下が深刻になり、従来は目立った成果は少なかった。しかし、近年顕著な進展が見られるようになったのは特筆に値する。マグネトロンスパッタで作製した全 150 周期の Cr/C 多層膜は波長 6.42 nm で直入射反射率 18.9% を達成した⁶⁾。同様に、6.1 nm では CoCr/C 多層膜によって 16.1% が達成された。B K 吸収端の短波長側ではそれまで 10% にも達していなかったことを考えると格段の改善である。これらの多層膜開発の動機はレーザープラズマを光源にして XPS を実施することであり、多層膜をコートしたシュバルツシルト鏡を用いて広い立体角で軟 X 線を集光するのである。

軟 X 線顕微鏡の大きな目標は水の窓領域で生体細胞を自然の状態を観察することである。水の窓領域は波長で 4.4 nm (C K 吸収端) と 2.3 nm (O K 吸収端) の間であり、ここでは C, N や Ca の吸収係数が狭い範囲で鋭く変化するのに対して、水に含まれる O の変化はほとんど無い。この効果によって生体中に含まれる元素のコントラスト像が得られるのである。最近、Sc L 吸収端 (約 400 eV) を利用する Cr/Sc 多層膜によって顕著な進展が見られた。**Fig. 2** はイオンビームスパッタで作製した全 250 周期の Cr/Sc 多層膜の直入射角 27.5° での分光反射率である⁷⁾。反射率のピークは 3.12 nm で 14.8% を示している。これまでの記録は 10.1% であった。なお、ごく最近では 600 周期の Cr/Sc 多層膜によって直入射角 17° で 20.5% の反射率が報告されている⁸⁾。これはイオンアシストを用いたマグネトロンスパッタで作製したものである。

2.2 膜厚分布制御

結像光学系では光の入射角は同じ鏡面内では一定ではない。したがって、波長と合わせるためには一つの多層膜内で周期長に変化をつける必要がある。軟 X 線の結像光学系としてシュバルツシルト鏡が用いられる場合が多いので、膜厚分布は回転対称性を持っているものとする。蒸着基板は自転、あるいは公転するので、従来は基板と蒸発源の間にマスクを固定して膜厚分布を調整した。しかし、これではマスクの形状を試行錯誤で決めなければならない。その上、蒸着物質によっても変える必要があるなど、精度と能率の点から問題が多かった。この問題の解消を目指すのがシャッターの開閉速度をコンピュータで制御する速度可

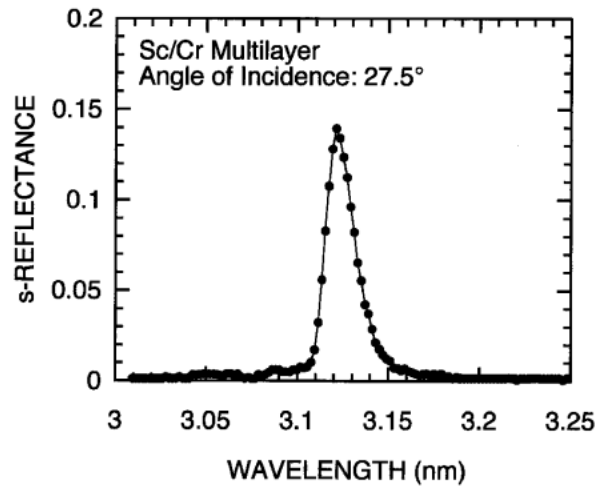


Figure 2. Reflectance spectrum of a Cr/Sc multilayer deposited by ion beam sputtering.

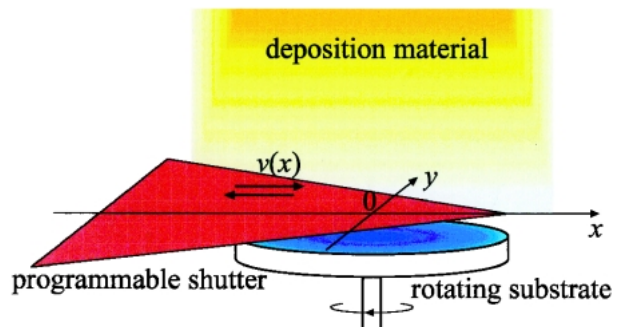


Figure 3. Schematic diagram of a programmable shutter system.

変シャッター法である⁹⁾。**Fig. 3** に示したように、シャッターの形は頂角が 60° の楔形で、蒸着レートが低い外周部を配慮している。その頂角 2 等分線が蒸着基板の直径の真上 (図の x 軸) を移動する。基板は一定速度で自転しているものとする、基板の中心から半径 r での設計膜厚と実際の蒸着レートが与えられれば、シャッターの各位置での開閉速度 $v(x)$ は原理的に計算できることに着目したものである。この方法によって作製した一様膜厚の Mo/Si 多層膜の周期長を評価した結果を **Fig. 4** に青丸で示す。実線は設計値である。これは一様性の精度を $P-V$ 値で 0.3% 以内に制御できることを示している。示した例は一様膜厚の実現を試みたものであるが、同方法は一般の膜厚分布にも容易に対応できる特徴を持っている。

2.3 反射率の広帯域化

結像における高次の収差を解消するにはシュバルツシルト鏡のように複数の反射鏡を用いるのが一般的である。その場合、反射波長幅が有限である多層膜は複数の反射鏡でその反射ピークが完全に一致する必要がある。しかし、**Fig. 1** と **2** を比較してもわかるように、反射幅が狭くなる短波長用の多層膜ではこの点が深刻な問題になってく

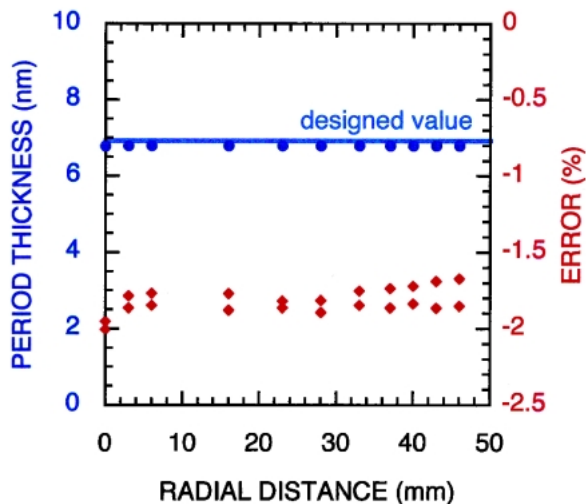


Figure 4. *d*-spacing vs. radial distance evaluated for a Mo/Si multilayer (solid circles).

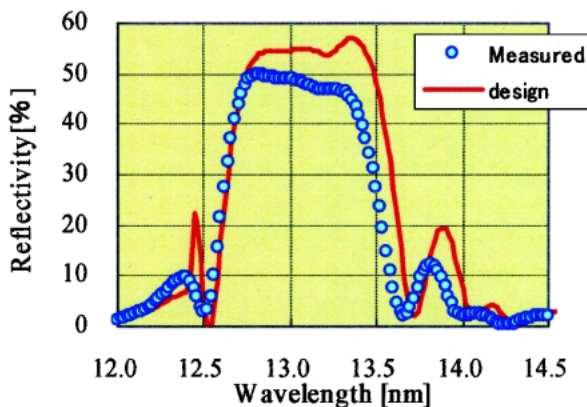


Figure 5. Reflectance spectrum measured for a Mo/Si multilayer with an aperiodic structure (open circles) and calculated one (solid curve).

る。まして2.2節で述べたように入射角の変動の問題もあるので、透過率の低下やムラが容易に発生し得る。このため、広い入射角範囲に対して高い反射率を維持することが可能な非周期構造多層膜の実用化が不可欠である。Fig. 5は膜厚最適化ソフトによる設計に基いてイオンビームスパッタで作製したMo/Si 86層膜について評価した結果を示している¹⁰⁾。半値幅で約0.9 nmの広い反射帯を実現している (Fig. 1と比較)。ピーク反射率は計算値の63%に対して実測値で50%である。これは成膜条件を最適化すれば大幅な改善が見込める。ここでは半値幅の広いMo/Si多層膜で実証したが、非周期多層膜による広帯域化は短い波長においても実用化の可能性は十分あると考えられる。

3. 軟X線多層膜の応用

ここでは例として、シュバルツシルト対物鏡を用いた顕微光電子分光計、リソグラフィー用縮小投影露光光学系、

軟X線干渉型顕微鏡等の光学装置の類と、多層膜を定在波生成素子として利用した研究を取り上げる。これらの応用が大いに進んだのは1章でも述べたように、Mo/Si多層膜等の実用的な反射率が達成されたことがばねになっている。なお、多層膜の偏光特性を利用したFeの軟X線ファラデー回転の研究¹¹⁾や多層膜回折格子を利用した偏光分光計¹²⁾、あるいは透過型多層膜の作製と応用¹³⁻¹⁵⁾などについては紙数の制約で取り上げないのでそれぞれの参考文献を参照してほしい。また、100 eV以下の領域では光学定数が不備なと、もともと物質の吸収が大きいと、意外にも高反射率多層膜の実現は苦戦を強いられている。その中で、レーザーによる高次高調波光発生のための光学素子として多層膜が期待されている。研究の進展に注目したい。

3.1 顕微光電子分光計

前から触れているシュバルツシルト光学系は凹面鏡と凸面鏡を組み合わせたもので、両者の球面中心をわずかずらすことで高次の収差を除くことができる。ELETTRAの顕微分光ビームラインには高分解能光電子分光実験用に多層膜をコートしたシュバルツシルト対物鏡が設置されている¹⁶⁾。試料上でのビームサイズは0.5 μmである。対物鏡は中心エネルギーが74, 95および110 eV用の3種類で、前2者はMo/Si多層膜で、後者はRu/B₄C多層膜でコートされている。95 eVの対物鏡の透過率は25%である。Fig. 6はMBEで成長させた*p-n* GaAs人工格子の断面の顕微像であり、試料を走査して得たものである。このうち、Fig. 6(a)とFig. 6(b)は分析器のエネルギーをそれぞれ*n*型と*p*型のGaAsのGa 3*d*ピークに合わせて観察したものである。*n*-GaAs層は(a)では明るく、(b)では暗くなっている。Fig. 6(c)は(b)から(a)を引いたもので、像のコントラストはより明瞭になっている。また、見てわかるように、0.25 μmの層が解像されている。

3.2 EUVL 縮小投影露光

70 nm から30 nmの精度が要求される次世代の超LSIでは真空紫外リソグラフィー (EUVL) が最も期待されている。EUVLの中心をなす技術が多層膜反射鏡を用いた縮小投影露光法である。Fig. 7はニュースバルに設置されたEUVL露光装置である¹⁷⁾。放射光で照射されたマスクのパターンはMo/Si多層膜をコートしたM1, M2およびM3の反射鏡系でウェハ上に1/5に縮小して結像される。システムの開口数は0.1である。3枚のミラー基板はいずれも非球面で、形状誤差は0.58 nm、表面粗さは0.3 nmである。多層膜周期の場所による分布は制御されており、ピーク反射率は1枚の多層膜で波長13.5 nmに対して65%が達成されている。マスク上の照射領域は30 mm × 1 mmであるが、ウェハと同期して走査することで30 mm × 28 mmの面積が可能である。Fig. 8が同装置によるパターン転写の例である。40 nmの孤立パターンが解像されているのがわかる。この数値は当初の目標をクリアしてい

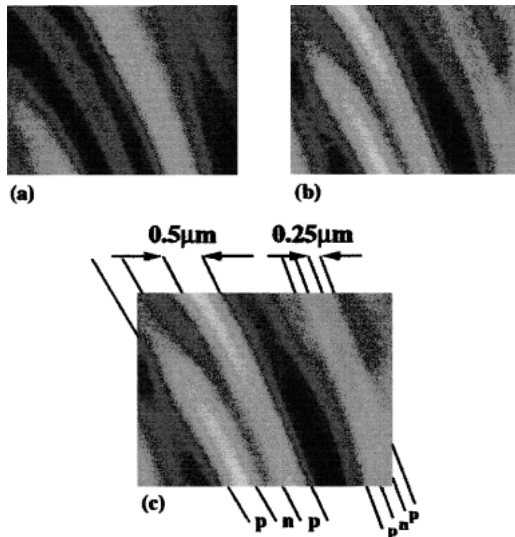


Figure 6. Cross-sectional image of an MBE-grown *p-n* GaAs superlattice obtained by sample scanning. The two top images are obtained by tuning the energy analyzer at the Ga 3*d* peak of (a) *n*-type GaAs and (b) *p*-type GaAs. Image (c) is the difference between the two top images (from Ref. 16).

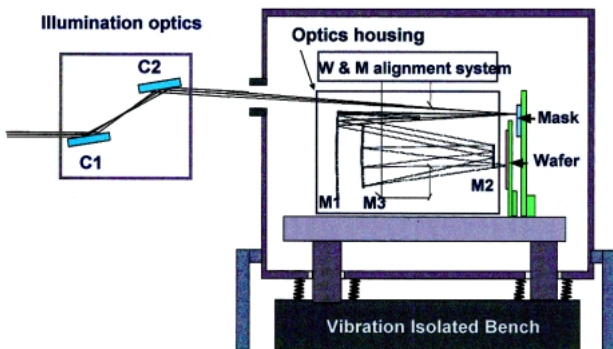


Figure 7. Schematic diagram of a EUVL laboratory tool installed at New SUBARU (from Ref. 17).

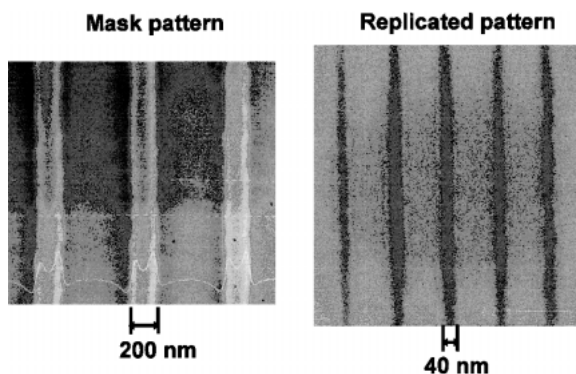


Figure 8. A mask pattern (left) and its replicated pattern (right).

る。

3.3 軟 X 線干渉型顕微鏡

EUVL にはまだ多くの技術的課題を残している。その

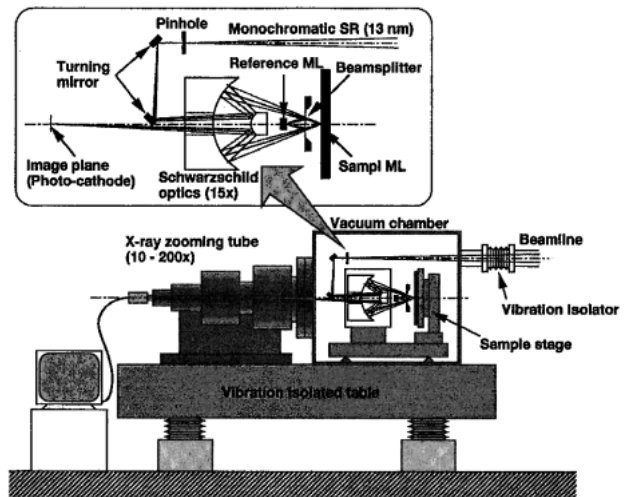
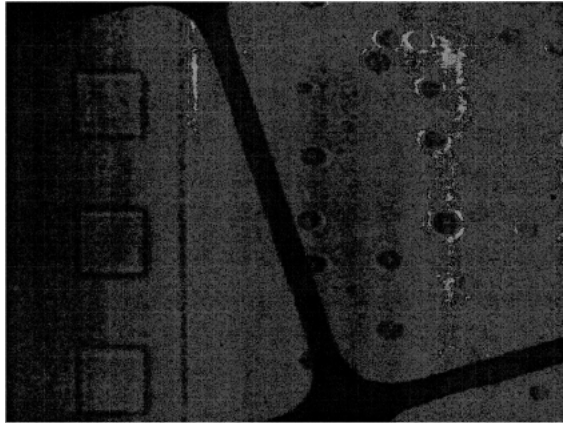


Figure 9. Schematic diagram of a soft X-ray Mirau interferometric microscope (from Ref. 18).

一つがマスク基板上にある凹凸による多層膜の盛り上がり
に起因する位相欠陥である。この検査法として有望なの
が、実際に用いる軟 X 線によってマスクパターンを拡大
して観察し、位相欠陥を同時に観察する位相差顕微鏡で
ある¹⁸⁾。Fig. 9 に装置の概略図を示す。系は照明光学系、
顕微鏡光学系、ミラー干渉計、試料ステージ、像観察用
ズーム管からなる。反射および透過部はすべて波長
13 nm に対応した Mo/Si 多層膜である。顕微鏡はシュバ
ルツシルト光学系で、拡大率15倍、開口数0.13とした。こ
れより回折限界は50 nm になる。シュバルツシルト対物鏡
と被検査試料との間にビームスプリッターと、さらにそれ
に関して試料と対称の位置に参照原器である多層膜ミラー
を配置してミラー型干渉計を形成している。参照原器はピ
エゾステージにより微調整でき、これによって試料との光
路差、すなわち位相差を変化させ、高さ方向に関する位相
情報を高分解能で得ることができる。Fig. 10 には作製し
た模擬欠陥の試料で偶然見つかった実欠陥の例を示す。直
径が 3 μm 程の黒丸の分布がその実欠陥である。同じ部分
を光学干渉顕微鏡で見たのがその右の図である。コントラ
ストは軟 X 線を用いた方が格段に優れていることを示し
ている。これらの段差は6.5 nm 程度と見積られるが、
多層膜を付ける前のパターンニングプロセス中にできたマウ
ンド状の欠陥と見られる。

3.4 軟 X 線定在波 MCD

定在波法は X 線では表面および深さ分析の一つとして
よく知られた方法である。一方、軟 X 線では結晶に代わり
多層膜が定在波生成の役割を担うことになるが、発展は
これからである。ここで紹介するのは、定在波によって
Co 薄膜の中心と界面とにおいて磁気円二色性 (MCD) に
明らかな違いが観測された例である¹⁹⁾。用いた多層膜は
Fig. 11 (b) に示したように、周期が3.89 nm の W/B₄C 全
40周期膜の上に Pd(2.08 nm)/Co(1.91 nm)/Pd(1.04 nm)



(a)



(b)

Figure 10. Micrographs of unprogrammed phase defects: (a) taken with the soft X-ray microscope and (b) taken for the same area with an optical microscope in the differential interference contrast mode (from Ref. 18).

3層膜を蒸着したものである。ここでCo層は下地の B_4C 層と光学的に同位相になる構造である。下地の W/B_4C 多層膜は定在波生成層であり、定在波をほとんど支配する。それに比べ、上の3層膜はわずかに摂動を与えるだけである。**Fig. 11 (a)**にはこの多層膜の $Co L_3$ における反射率を散乱ベクトル $q=4\pi \sin \theta/\lambda$ に対して計算したものが示されている。ここで θ は斜入射角、 λ は入射波長である(挿入図参照)。反射率曲線上に付けた三角などの各記号に対応する q について計算した定在波の様子が**(b)**図中に同じ記号によって示されている。定在波の腹と節のコントラストが最大するとき、腹はCoとPdの境界付近にある。このときはちょうどブラッグの反射条件が満たされるときで、反射率も最大になる(**(a)**図で $q=0.17$)。また、 q が小さくなるにつれて腹の位置はCo層の中に移っていく。**(a)**図に示したように、 q の値によって定在波の腹の位置が決まる。 $Co L_{2,3}$ 吸収端での全光電子収率によるMCD測定は、波長 λ の入射円偏光に対して外部磁場が平行および反平行の場合について θ を走査して行った。いくつかの λ に対する θ の走査で得られる一連のデータから、内

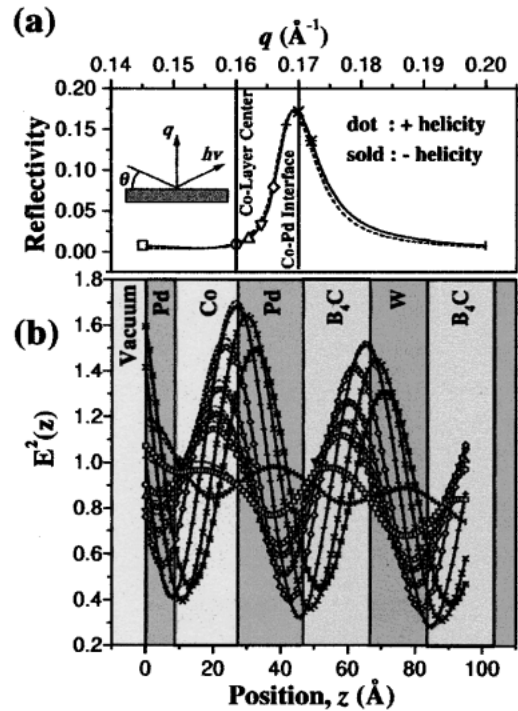


Figure 11. Calculated reflectivities are shown at the $Co L_3$ line vs. q in (a). Standing waves vs. depth, z are shown in (b). The standing waves are calculated at q values indicated by the same symbols (from Ref. 19).

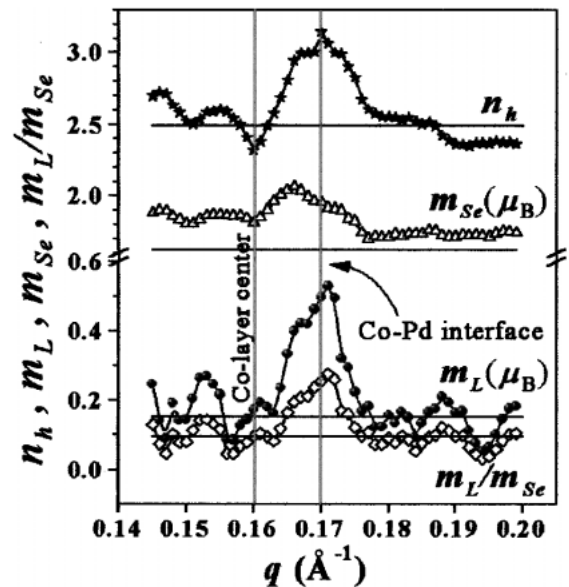


Figure 12. Determined values of n_h , m_{Se} , m_L , and m_L/m_{Se} vs. q (from Ref. 19).

挿法によって q が一定、すなわちCo層の特定の深さについてのMCDスペクトルが得られる。このスペクトルの解析から得られた $Co d$ ホールの数 n_h とスピン、軌道磁気モーメント、 m_{Se} , m_L , およびそれらの比 m_L/m_{Se} を q に対してプロットしたのが**Fig. 12**である。これより n_h ,

m_{Se} , m_L の三つの量は界面領域に強く局在していることがわかる。この例は、わずか1 nmに亘って界面における磁気的性質の変化を初めて直接示したもので、表面付近の深さ分解物性評価に多層膜を用いた軟X線定在波法が有望であることを示している。

4. 多層膜界面の評価

多層膜の性能を最も左右するのが界面の急峻性である。しかし、現実には界面では相互拡散が起り、1から数原子層の拡散層を形成する。その拡散層の厚さが界面粗さと同等の場合もあり、特に短波長用多層膜では深刻な問題になる。拡散の制御には界面層の情報が不可欠である。多層膜に限らず界面に対してはデバイスをはじめ新たな機能発現の場として期待が益々高まっている。この面からも界面を正しく理解することが重要である。しかし、界面はバルクに埋もれており、その物性を非破壊的に評価することは容易でない。軟X線発光(蛍光)分光法は、軟X線の侵入深さ(脱出長さ)が数10 nmから数100 nmであるのと、軟X線発光は価電子帯の部分状態密度を直接与える特徴を利用したものである。特に後者は同じ原子でも化学結合状態によって敏感に変化するので、いわば物質の指紋になっている。例えば、マグネトロンスパッタで作製したMo(3.4 nm)/Si(1.2 nm)多層膜について測定したSi $L_{2,3}$ 発光スペクトルをMo₃SiとアモルファスSiの発光スペクトルを用いてカーブフィッティングした結果では、拡散層は厚さが約0.8 nmのMo₃Siと見積もられた²⁰⁾。同様の結果はSi層の厚さが異なる多層膜についても得られている。この方法は化合物の種類が複数ある系にも適用できる。Fig. 13は反強磁性結合したFe(3.0 nm)/Si(1.3 nm)磁性多層膜からのSi $L_{2,3}$ 発光スペクトル(白丸)をFe₃Si, FeSi, FeSi₂, a-SiおよびSiO₂の発光スペクトルで計算したものの

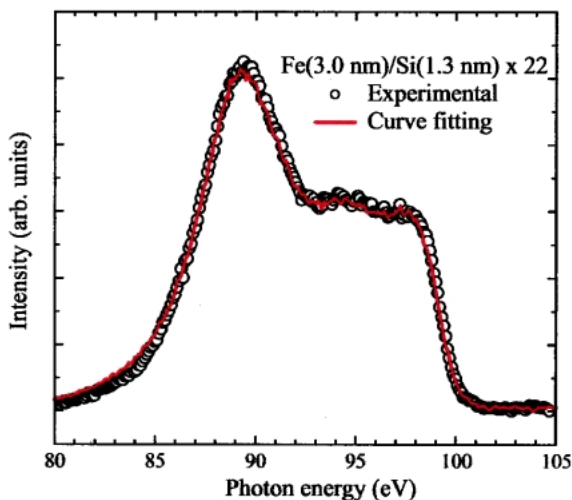


Figure 13. Si $L_{2,3}$ fluorescence spectrum from a Fe/Si multilayer (open circles) and a fitting result using the spectra of Fe₃Si, FeSi, FeSi₂, amorphous Si, and SiO₂.

である(実線)。これより界面については、成膜当初のSi層は残っておらず、厚さ0.7 nmのFeSi₂層を0.5 nmのFe₃Si層がはさむ構造になっていることがわかった。この結果をもとに、層間結合を媒介しているのは絶縁体、若しくは半導体的なFeSi₂であり、量子波干渉モデルが妥当であることも明らかにされた²¹⁾。軟X線発光分光は埋もれた界面の化合物の同定と、その厚さを0.1 nmの精度で評価するのに有用な手段である。

5. 硬X線多層膜スーパーミラーの製作と評価

X線のエネルギーと全反射の臨界面角(ここでは反射面に対する斜入射角で定義)は逆比例の関係にあり、反射面に金を用いた場合には、10 keVで0.5°, 50 keVで0.1°となり、硬X線領域(10-100 keV)では効率のよい実用的な全反射ミラーの製作が難しくなる。そこで、臨界面角より大きな斜入射角において高い反射率を得るためには、ブラッグ反射を利用した多層膜ミラーが考えられるが、周期長一定の多層膜ではエネルギー帯域が極端に狭くなる。それを克服するために、周期長を可変にした多層膜スーパーミラーの開発が進められている。即ち、一定の斜入射角に対して入射するX線のエネルギー帯域を広くするため、ブラッグ条件に対応して周期長の異なる多層膜を反射面に順次積層する方法である。硬X線領域では光電吸収の寄与が小さくなり、この方法が有効となる。詳しい設計法は文献1や22を参照されたい。原理的には、斜入射角 θ とX線エネルギーが与えられると、ブラッグ条件により周期長 d が決定される。積層数 N は多層膜中でのX線の侵入深さと周期長の比からその最大値が求められる。ブラッグ反射の各次数のピーク反射率と帯域幅は1層の重元素の厚さと周期長の比 G にも依存する。このような多層膜ミラーの反射の特徴を踏まえ、目的に応じた多層膜スーパーミラーを設計することができるが、 $d > 2$ nm, $\theta = 0.1-0.5^\circ$ が実用的な限界となる。多層膜スーパーミラーでは、低いエネルギーのX線は上部に積層した多層膜によって、高いエネルギーのX線は下部の多層膜によって反射されるため、最小の積層数で最大の反射率とエネルギー帯域を得るような最適化が不可欠となる。多層膜によるX線の反射は干渉を利用しているため、位相をいかに制御するかが重要になる。その条件は、積層されたそれぞれの多層膜について $N \cdot d = \text{一定}$ とすることである。

硬X線望遠鏡に用いるPt/C多層膜スーパーミラーのX線エネルギーに対する反射率の実測値と計算値を、 $\theta = 0.125^\circ, 0.201^\circ, 0.295^\circ$ の場合についてFig. 14に三角形, 正方形, 円で示す。それぞれの反射面に積層されている多層膜(d (nm), N (組))は、最外層から基板面に向かって(13.0, 1) (8.0, 1) (7.1, 3) (6.3, 4) (5.8, 6) (5.0, 10), (10.6, 1) (6.6, 1) (6.0, 4) (5.1, 7) (4.5, 8) (4.0, 9) (3.6, 11)及び(5.8, 2) (4.5, 5) (3.8, 8) (3.4, 12) (3.1, 16) (2.9, 20)である。これは多層膜の種類を最小にしたときの

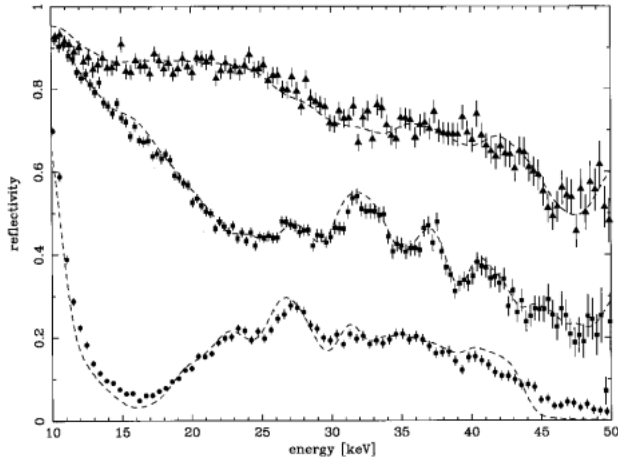


Figure 14. Measured reflectivities of a Pt/C multilayer supermirrors vs. X-ray energies at grazing angles of 0.125° (triangle), 0.201° (square), and 0.295° (circle). Dashed curve is reflectivity calculated for supermirrors as mentioned in the text with $\sigma=0.3$ nm.

ブラッグ反射の1次光による反射率とエネルギー帯域の最適値である。 θ が大きくなるに従って全反射の寄与が小さくなり、反射率が減少するとともにエネルギー帯域が狭くなる。更に、高エネルギー側にエネルギー帯域を延ばすには、多層膜の種類を増やして周期長を小さくする方法とブラッグ反射の2次光を利用する方法があるが、積層数が極端に増加する。実際に得られる反射率は界面粗さ σ によって減少し、その割合は近似的に $\exp[-(2\pi m\sigma/d)^2]$ (Debye-Waller 因子) で表される。界面粗さは物質の組合せ、基板の表面粗さや成膜法に依存するが、超平滑な基板 ($\sigma=0.1$ nm) に成膜した場合でも Pt/C の組合せでは 0.2–0.3 nm (rms) となる。これが多層膜の限界と思われ、周期長が短くなるに従って反射率への界面粗さの寄与が大きくなる。コロビア大のグループは 100–200 keV のエネルギー領域で高い反射率を得るために W/SiC 多層膜スーパーミラー ($d=1.766$ – 1.098 nm, $N=1100$) の開発を進めており、 $\sigma=0.26$ nm の値を得た²³⁾。

多層膜スーパーミラーの成膜そのものは確立した技術となってきたが、目的に応じた成膜装置の開発が必要となる。例えば、名大が開発している X 線望遠鏡に用いる鏡面基板は、円筒に近い円錐 (曲率半径 6–20 cm, 長さ 10 cm, 傾き角 0.1–0.35°) を 4 分割した形状であり、0.1 nm の精度で層厚を制御しながら均一に成膜することが必要となる。そこで、DC マグネトロンスパッタリングとイオンビームスパッタリング法を用いて、最大で曲率半径 25 cm, 長さ 20 cm の円筒状基板の内面と外面に成膜できる装置を開発した²²⁾。円筒状のガラス母型あるいは鏡面基板を自転と公転することにより交互に Pt と C を積層する。成膜中の真空度は 0.1–1 mTorr で、成膜レートは物質に依存し、0.01–0.1 nm/sec である。層厚はシャッターの開閉時間と基板の回転速度で制御する。大きな面積に均一

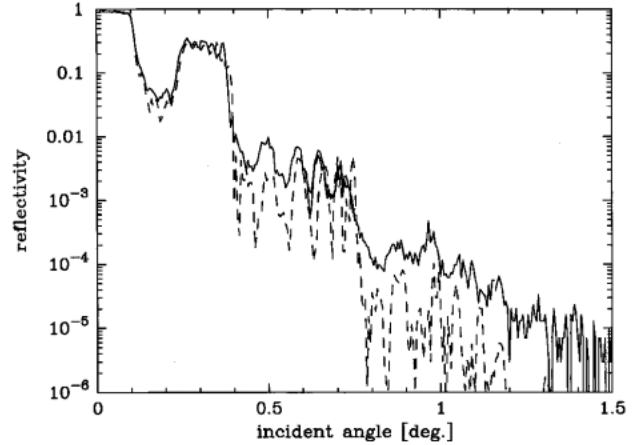


Figure 15. Reflectivity of X-ray energy of 32 keV vs. grazing angle for Pt/C multilayer supermirrors with $(d(\text{nm}), N(\text{layer pairs})) = (4.7, 1) (4.6, 1) (4.5, 1) (4.4, 1) (4.3, 1) (3.8, 8) (3.4, 13) (3.2, 18) (3.0, 25)$. Solid curve: measured at SPring-8, dashed curve: calculated with $\sigma=0.38$ nm.

に成膜するために、基板の前にパターン化されたマスクを設置する。上下方向では長さ 10 cm の範囲で多層膜の周期長の均一性は 2% 以内に保たれている。この装置により円錐形状の薄板レプリカミラーの内面に成膜することも可能である。多層膜スーパーミラーは周期長と積層数を順次変えていく必要があるため、パラメーターの設定および基板の移動はコンピュータで自動制御され、大量生産も可能である。

製作された多層膜スーパーミラーの性能は X 線反射率・散乱測定をすることにより評価する。X 線発生装置からの特性 X 線 ($\text{Cu } K\alpha, \text{W } L\alpha, \text{Mo } K\alpha$) を 2 結晶分光器で単色化し、測定された反射率の角度依存性を設計値と比較して周期長や界面粗さを導出する。硬 X 線領域 (10–50 keV) では、連続成分をエネルギー分解能の良い CdZnTe 半導体検出器 (30 keV で $\Delta E/E=5\%$) を用い、斜入射角を一定として入射光と反射光の強度を測定し、その比から反射率を求める。Fig. 14 に示した多層膜スーパーミラーの反射率の計算値は界面粗さを 0.3 nm とすると実測値と良く適合する。また、SPring-8 を利用して 20–50 keV のエネルギー領域で単色化された硬 X 線による反射率の測定も行っている。Fig. 15 に X 線エネルギー 32 keV での斜入射角に対する多層膜スーパーミラーの反射率の測定結果を示す。斜入射角 0.25–0.37° の範囲で 30% の反射率が得られている。

X 線散乱測定では、特性 X 線を用いて斜入射角を一定として反射 X 線のビームプロファイルを求める。これにより表面・界面の粗さ及び反射面の形状を調べることができる。また、AFM や STM による表面粗さの測定や光学式の 3 次元形状測定装置による表面形状の測定を行い、X 線測定の結果と比較して問題点の検討を行っている。多層膜の界面粗さは X 線反射率の低下の割合から求められる

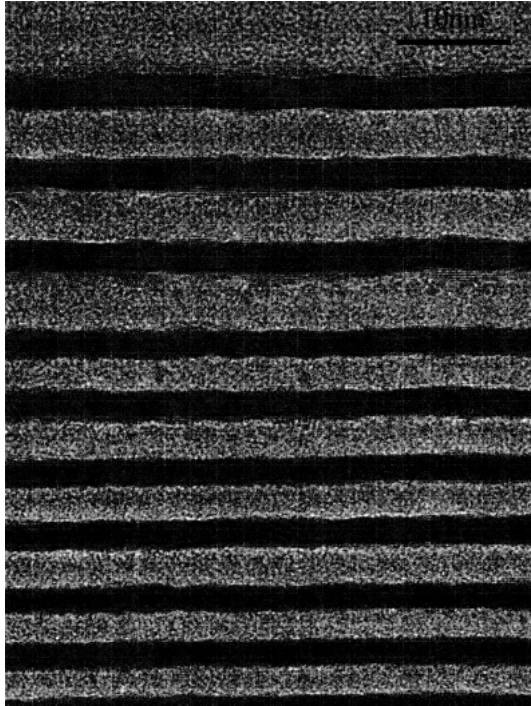


Figure 16. Partly enlarged cross-sectional view of a Pt/C multilayer supermirror with $(d, N) = (5.6, 3)$ $(4.4, 4)$ $(4.1, 3)$ $(3.7, 10)$ $(3.4, 15)$ observed by TEM (from Ref. 25).

が、これは単に一つのパラメーターで実験結果を説明したものであり、界面構造の理解には十分とは言えない。界面の粗さは幾何学的な形状の凹凸の分布と2つの物質の密度変化が関与していると考えられる。Pt層上のC層とC層上のPt層では界面の粗さは必ずしも同じにはならない。さらに詳しく界面構造を解析するため、Mo $K\alpha$ 特性X線 (17.5 keV) を用いてブラッグピークの近傍で Pt/C ($d=4.3$ nm, $N=20$) の斜入射角に対する反射率と蛍光X線 (Pt $L\alpha$, 9.4 keV) の強度 (蛍光収率) を測定した。その結果、Pt/C では $\sigma=0.45$ nm, C/Pt では $\sigma=0.29$ nm, Pt層の密度はバルクの98%, 平均的なC層でのPtの混入の割合は5%などの値が得られた²⁴⁾。

さらに、多層膜スーパーミラーの構造評価をするために、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った²⁵⁾。シリコン基板上に Pt/C 多層膜を表面から基板面に向かって $(d(\text{nm}), N(\text{組})) = (5.6, 3), (4.4, 4), (4.1, 3), (3.7, 10), (3.4, 15)$ の順で $G=0.4$ として成膜した。高倍率で観察した結果を Fig. 16 に Pt層は黒, C層は白で示す。ほぼ設計値に対応した構造となっており、C層は非晶質であり、Pt層は多数の微結晶から構成されていることがわかる。界面構造はPt微結晶のサイズ、形状及び配向性に依存していると考えられる。

6. 薄板鏡面基板の製作

硬X線望遠鏡に用いる鏡面基板は極端な斜入射である



Figure 17. Thin Al-foil replica supermirrors used for X-ray telescope.

ため、鏡面形状を保持しつつ薄板化することが必須となる。Astro-E2 衛星 (2005年2月打上げ予定) 搭載のX線望遠鏡の開発の中で確立してきたレプリカ技術が有効である²⁶⁾。厚さ0.15 mm のアルミフォイルを基板として、金型で円錐形状に成形し、単一膜あるいは多層膜を成膜した円筒状のガラス母型にエポキシ樹脂で接着する。硬化後、機械的に離形すると薄板レプリカミラーができ上がる。全体形状は円錐であるが、反射面の平面度と表面粗さはガラス母型を転写している。この際、問題となることは母型の形状精度と離形の方法であり、それによってレプリカミラーの形状精度が決まり、その結像性能は1分角程度となる。Au, Ptの単一膜と多層膜では離形の難しさが違う。明らかに単一膜の方が容易であるため、先に単一膜のレプリカミラーを作製し、その上に多層膜を成膜する方法も試みた²⁷⁾。その場合、成膜時のエポキシ樹脂への熱損傷が多層膜の性能を劣化させることがある。Fig. 17に硬X線望遠鏡用に製作したアルミ薄板を基板としたレプリカミラーを示す。曲率半径6-20 cm, 長さ10 cm, 厚さ0.17 mm の円錐を4分割した形状のPt/C多層膜スーパーミラーである。

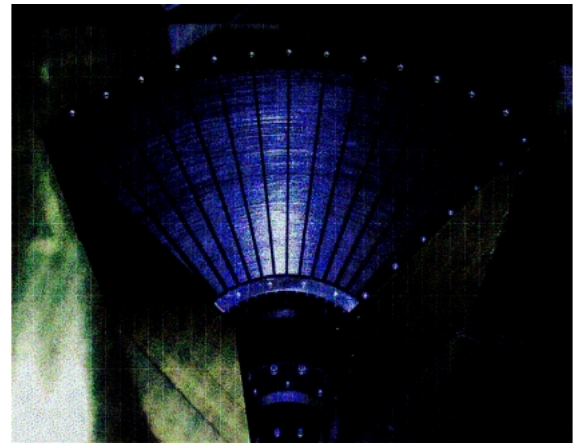
その他に、これまでのX線天文衛星に搭載された0.1-10 keV のエネルギー領域で高い感度を持つX線望遠鏡の鏡面基板の製作には二つの方法がある。アメリカのChandra衛星 (口径120 cm, 焦点距離10 m, 斜入射角0.45-0.95°, ミラー4枚) では厚さ2-3 cm のゼロデュアを直接研磨した鏡面基板を用い、集光力を犠牲にして解像度の極限を追求し、0.5秒角 (HPD: half power diameter) を達成した²⁸⁾。この方法は、硬X線望遠鏡では極端に有効面積が小さくなるため不適である。そこで、コロンビア大学のグループは、厚さ0.3 mm のマイクロシートガラス (Schott AF-45, D-263) を熱成形することにより薄板化を試み、表面粗さ0.35 nm を達成した²⁹⁾。ヨーロッパのXMM-Newton衛星 (口径70 cm, 焦点距離7.5 m, 斜入射角0.30-0.67°, ミラー58枚) では、電鍍法で作製したニッケル薄板レプリカミラー (厚さ1 mm) を採用して、集光力の増大と解像度 (10秒角 (HPD)) の向上を図った³⁰⁾。この方法を利用してマーシャル宇宙飛行センターではイリ

ジウムを反射面として、厚さ0.5 mmのニッケル薄板レプリカミラーを開発し、全反射による硬X線望遠鏡の開発を進めている³¹⁾。

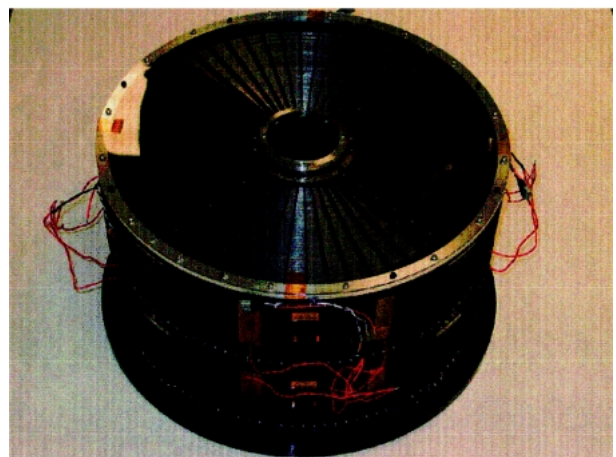
7. 多重薄板硬X線結像光学系

X線望遠鏡には回転放物面と双曲面からなるウォルターI型斜入射結像光学系が用いられ、その性能は集光力(有効面積)、解像度(結像性能)とエネルギー帯域の三つの要素で表される。それらは、斜入射角(口径と焦点距離の比)、鏡面基板の厚さ・長さや形状、更に、反射面の物質と構造(単一膜による全反射、多層膜によるブラッグ反射)に依存する。例えば、斜入射角 0.5° の場合には、全反射ではエネルギーの上限は10 keVとなるが、多層膜を用いればそれを2-3倍拡大することが可能になる。極端な斜入射であるため、集光力の増大には鏡面基板の薄板化が必須となる。このような制約条件を考慮すると、硬X線望遠鏡には多層膜スーパーミラーを用いた多重薄板斜入射結像光学系が最適と思われる。しかしながら、前節で述べたようにアルミ薄板を基板としたレプリカミラーでは、非球面形状を保持することが難しいため、長さを短くして円錐形状とする。これらを同心円、共焦点配置に設置し、開口効率が最大になるように組み込むことにより多重薄板円錐近似X線望遠鏡を作製する。原理的な結像性能は10秒角となるが、基板の形状精度が十分でないため、実際には30秒角程度が限界となる。鏡筒は1段目(primary)と2段目(secondary)に分けられるが、レプリカミラーの製作と多層膜の成膜法を考慮して、それぞれを円周方向に4分割(quadrant)した8個のユニットから構成される。望遠鏡の口径40 cm、焦点距離8 m、鏡筒の長さ10 cmとすると、一つのユニットには255枚の多層膜スーパーミラーが組み込まれ、望遠鏡全体では2040枚となる。**Fig. 18(a)**に1段目と2段目のユニットを組み上げたquadrant、**Fig. 18(b)**に硬X線望遠鏡全体を示す。

Fig. 18(a)に示した望遠鏡のquadrantに光軸に平行にCu $K\alpha$ 特性X線のペンシルビームを入射させ、全面を走査したときに得られ焦点面像を**Fig. 19**に示す。望遠鏡の1/4ユニットであるため、蝶々形の像となっている。望遠鏡全体では結像性能として2.4分角(HPD)の値が得られた。X線のエネルギーを変えて同様な測定を行い、30 keVで 50 cm^2 の有効面積が得られた。この値は個々のミラーの反射率測定から得られた界面粗さの平均値0.38 nmを用いて計算した値の60%に相当する。この減少の割合は界面粗さによるものではなく、ミラーの形状精度と組み込み精度に依存していると解釈される³²⁾。この硬X線望遠鏡を搭載した気球実験は、名大とNASAゴダード宇宙飛行センター(GSFC)との共同研究InFOCmS(International Focusing Optics Collaboration for mCrabSensitivity)計画として、2001年7月5日にアメリカ、テキサス州、パレスタインの気球実験場で行われ、ブラックホール候補



(a)



(b)

Figure 18. (a) Quadrant of hard X-ray telescope assembled with thin Al-foil replica supermirrors. (b) Fully assembled X-ray telescope with four quadrants.

天体 Cyg X-1 の20-40 keVでの撮像観測に世界で初めて成功した³³⁾。

天体の硬X線撮像観測は、アメリカではNASAマーシャル宇宙飛行センター(MSFC)を中心としたHERO(High Energy Replicated Optics)³¹⁾とコロンビア大とCaltechを中心としたHEFT(High Energy Focusing Telescope)²⁹⁾の二つの気球実験計画が進められている。HEROでは、全反射を利用した硬X線望遠鏡を気球に搭載して、有効面積は 4 cm^2 であったが、 8σ レベルでCyg X-1の硬X線像を観測した³⁴⁾。今後、これらのグループとの競争が展開されるであろう。何れも2010年以降のX線天文衛星への搭載を目指しており、アメリカではConstellation-X、ヨーロッパではXEUS、日本ではNeXT計画が進められている。

多層膜スーパーミラーを用いた硬X線結像光学系としては、X線顕微鏡の開発が大きな課題である。今後、医用診断、非破壊検査等の新たな計測システムの創成に向け

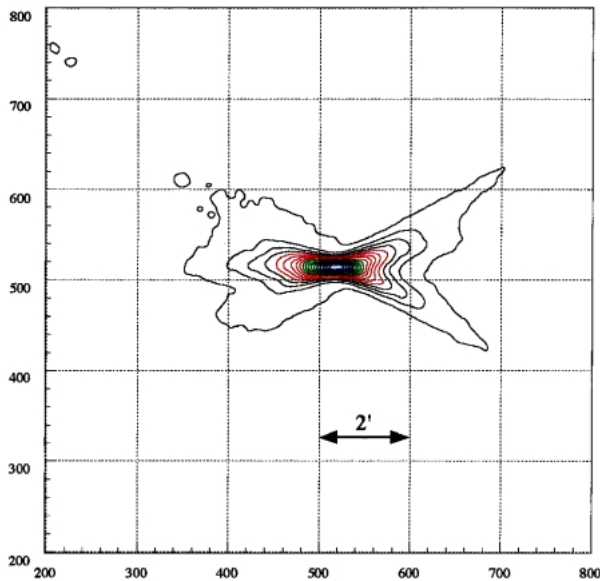


Figure 19. X-ray image of a quadrant observed at the focal plane with Cu K α (8.04 keV).

て進展していくものと思われる。

8. まとめ

多層膜の開発と応用に関する研究の最近の進展を解説した。取り上げたトピックスについては基礎研究と応用とでバランスを取ったつもりであるが、紙数の制約で取り上げなかったものも多々あることをご了解頂きたい。軟 X 線多層膜でのハイライトは、これまでは高反射率は困難と思われていた水の窓領域で Cr/Sc 多層膜によって 20% の実用的な反射率が達成されたことである。また、Mo/Si 多層膜の高反射率に支えられて応用研究が目覚しく進んだことも特筆に値する。硬 X 線では多層膜スパーマラーの開発と応用を中心に述べた。スパーマラーは硬 X 線領域ではかなり確立された技術として定着しつつある。応用では天体観測用硬 X 線望遠鏡に力点を置いたが、これは実際に気球に搭載され、ブラックホールと考えられる天体の最初の硬 X 線撮像観測に利用された。将来は衛星に搭載し、より鮮明な画像を得るプロジェクトも着実に進んでいる。

本稿をまとめるに当たって、木下博雄教授（姫工大高度研）白石雅之博士、小宮毅治博士（以上ニコン）、羽多野忠博士、山本正樹教授（以上東北大多元研）、及び國枝秀世教授（JAXA 宇宙研）、難波義治教授（中部大工）、小賀坂康志博士、田村啓輔博士（以上名大院理）、及び田原謙教授（名大エコトピア研）に貴重な助言と援助を頂いた。ここに厚く謝意を表す。

参考文献

1) 山下広順, 國枝秀世, 田原 謙: 放射光 **9**, 97 (1996).

- 2) 山本正樹, 柳原美広, 木村洋昭, 渡辺 誠: 放射光 **9**, 107 (1996).
- 3) M. Shiraishi, T. Komiya, T. Tomofuji, N. Kandaka, W. Ishiyama, T. Oshino and K. Murakami: Abstracts of the 7th Int. Conf. on PXRMS O3-01 (2004).
- 4) S. Bajt, J. B. Alameda, T. W. Barbee Jr., W. M. Clift, J. A. Folta, B. Kaufmann and E. A. Spiller: *Opt. Eng.* **41**, 1797 (2002).
- 5) S. Bajt, R. D. Behymer, P. B. Mirkarimi, C. Montcalm, M. A. Wall, M. Wedowski and J. A. Folta: *Proc. SPIE* **3767**, 259 (1999).
- 6) H. Takenaka, K. Nagai, H. Ito, S. Ichimaru, T. Ohchi, Y. Muramatsu, E. M. Gullikson and R. C. C. Perera: *J. de Phys. IV* **104**, 255 (2003).
- 7) K. Sakano and M. Yamamoto: *Proc. SPIE* **3767**, 238 (1999).
- 8) F. Eriksson, et al.: The current records of the multilayer reflectivity are found at <http://www-cxro.lbl.gov/multilayer/survey.html>.
- 9) T. Hatano, S. Kubota, Y. Adachi, T. Tsuru and M. Yamamoto: *AIP Conf. Proc.* **705**, 839 (2004).
- 10) 小宮毅治, 神高典明, 友藤哲也, 白石雅之, 村上勝彦: 第 51 回応用物理学学会講演予稿集 No. 2, 780 (2004).
- 11) J. B. Kortright, M. Rice and R. Carr: *Phys. Rev.* **B51**, 10240 (1995).
- 12) S. Ishikawa, S. Ichikura, T. Imazono, S. Otani, T. Oguchi and M. Yanagihara: *Opt. Rev.* **10**, 58 (2003).
- 13) M. Yamamoto, K. Mayama, H. Kimura, Y. Goto and M. Yanagihara: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **80**, 465 (1996).
- 14) F. Schafers, H.-Ch. Mertins, A. Gaupp, W. Gudat, M. Martin, I. Packe, F. Schmolla, S. Di Fonzo, G. Soullie, W. Jark, R. Walker, X. Le Cann, R. Nyholm and M. Eriksson: *Appl. Opt.* **38**, 4074 (1999).
- 15) T. Haga, M. C. K. Tinone, A. Ozawa, Y. Utsumi, S. Itabashi, T. Ohkubo and M. Shimada: *Proc. SPIE* **3764**, 13 (1999).
- 16) F. Barbo, M. Bertolo, A. Bianco, G. Cautero, S. Fontana, T. K. Johal, S. La Rosa, G. Margaritondo and K. Kaznatcheyev: *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 5 (2000).
- 17) H. Kinoshita and T. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 6771 (2000).
- 18) 芳賀恒之: 応用物理 **71**, 1157 (2002); T. Haga, H. Takenaka, and M. Fukuda: *J. Vac. Sci. Technol.* **B18**, 2916 (2000).
- 19) S.-K. Kim and J. B. Kortright: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1347 (2001).
- 20) N. Miyata, S. Ishikawa, M. Yanagihara and M. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6476 (1999).
- 21) T. Imazono, Y. Hirayama, S. Ichikura, O. Kitakami, M. Yanagihara and M. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4327 (2004).
- 22) 山下広順, 國枝秀世, 田原 謙, 難波義治: 日本物理学会誌 **59**, 77 (2004).
- 23) D. L. Windt, S. Donguy, C. J. Hailey, J. Koglin, V. Honkimaki, E. Ziegler, F. E. Christensen, C. M. H. Chen, F. A. Harirson and W. W. Craig: *Proc. SPIE* **4851**, 639 (2003).
- 24) S. K. Ghose and B. N. Dev: *Phys. Rev.* **B63**, 245409 (2001).
- 25) N. Ohnishi, Y. Nonomura, Y. Ogasaka, Y. Tawara, Y. Namba and K. Yamashita: *Proc. SPIE* **5168**, 508 (2004).
- 26) H. Kunieda, M. Ishida, T. Endo, Y. Hidaka, H. Honda, K. Imamura, J. Ishida, M. Maeda, K. Misaki, R. Shibata, A. Furuzawa, K. Haga, Y. Ogasaka, T. Okajima, Y. Tawara, Y. Terashima, M. Watanabe, K. Yamashita, T. Yoshioka, P. J. Serlemitsos, Y. Soong and K.-W. Chan: *Appl. Opt.* **40**, 553 (2001).
- 27) K. Yamashita, P. J. Serlemitsos, J. Tueller, S. D. Barthelmy,

- L. M. Bartlett, K.-W. Chan, A. Furuzawa, N. Gehrels, K. Haga, H. Kunieda, P. Kurczynski, G. Lohda, N. Nakajo, N. Nakamura, Y. Namba, Y. Ogasaka, T. Okajima, D. Palmer, A. Parsons, Y. Soong, C. M. Stahl, H. Takata, K. Tamura, Y. Tawara and B. J. Teegarden: *Appl. Opt.* **37**, 8067 (1998).
- 28) D. E. Zissa: *Proc. SPIE* **3766**, 36 (1999).
- 29) J. E. Koglin, F. E. Christensen, J. Chonko, W. W. Craig, T. D. Decker, M. A. Jimenez-Garate, K. Gunderson, C. J. Hailey, F. A. Harrison, C. P. Jensen, M. Selio, D. L. Windt and H. Yu: *Proc. SPIE* **4851**, 607 (2003).
- 30) Y. Stockman, P. Barzin, H. Hansen, E. Mazy, J. Ph. Tock, D. de Chambure, R. Laine, D. Kampf, R. Banham, M. canali, G. Grisoni and P. Radaelli: *Proc. SPIE* **3766**, 51 (1999).
- 31) B. Ramsey, R. Elner, D. Engelhaupt, S. O'Dell, C. Speegle and M. Weisskopf: *Proc. SPIE* **4851**, 631 (2003).
- 32) T. Okajima, K. Tamura, Y. Ogasaka, K. Haga, S. Takahashi, S. Ichimaru, H. Kito, S. Fukuda, A. Goto, K. Nomoto, H. Satake, S. Kato, Y. Kamata, A. Furuzawa, F. Akimoto, T. Yoshioka, K. Kondo, Y. Haba, T. Tanaka, K. wada, N. Hamada, M. Hudaverdi, Y. Tawara, K. Yamashita, P. J. Serlemitsos, Y. Soong, K.-W. Chan, S. M. Owens, F.B. Berendse, J. Tueller, K. Misaki, R. Shibata, H. Mori, K. Itoh, H. Kunieda and Y. Namba: *Appl. Opt.* **41**, 5417 (2002).
- 33) Y. Ogasaka, K. Tamura, T. Okajima, Y. Tawara, K. Yamashita, A. Furuzawa, K. Haga, S. Ichimaru, S. Takahashi, S. Fukuda, H. Kito, A. Goto, S. Kato, H. Satake, K. Nomoto, N. Hamada, P. J. Sermitsos, J. Tueller, Y. Soong, K.-W. Chan, S. M. Owens, F. B. Berendse, H. A. Krimm, W. Baumgartner, S. D. Barthelmy, H. Kunieda, K. Misaki, R. Shibata, H. Mori, K. Itoh and Y. Namba: *Proc. SPIE* **4851**, 619 (2003).
- 34) B. Ramsey, C. D. Alexander, J. A. Apple, C. M. Benson, K. L. Dietz, R. F. Elsner, D. E. Engelhaupt, K. K. Ghosh, J. J. Kolodziejczak, S. L. O'Dell, C. O. Speegle, D. A. Swartz and M. C. Weisskopf: *Astrophys. J.* **568**, 432 (2002).

著者紹介



柳原美広

東北大学多元物質科学研究所・教授

E-mail: m.yanagi@tagen.tohoku.ac.jp

専門：軟 X 線光学, 軟 X 線分光学

略歴：

1982年高エネルギー物理学研究所非常勤講師, 1984年東京都立大学理学部物理学科助手, 1987年東北大学科学計測研究所助手, 1994年同助教授を経て2004年より現職。多層膜素子を中心とした軟 X 線光学の基礎技術の開発とそれらの軟 X 線分光学, 顕微分光学への応用に従事。



山下広順

名古屋大学理事・副総長

E-mail: yamasita@u.phys.nagoya-u.ac.jp

専門：X 線天文学, X 線光学

略歴：

1968年3月名古屋大学大学院理学研究科博士課程(物理学専攻)修了, 理学博士。名古屋大学理学部助手, 大阪大学理学部助教授, 宇宙科学研究所教授, 名古屋大学理学部(大学院理学研究科)教授を経て, 2004年4月より現職。

Present status of the studies of multilayers for soft and hard X-rays

Mihiro YANAGIHARA Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, JAPAN

Koujun YAMASHITA Nagoya University Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, JAPAN

Abstract

Recent progress in the studies of multilayers for soft and hard X-rays is reviewed. Reflectance of about 20% has been recently achieved by a Cr/Sc multilayer at a wavelength of 3.1 nm in the water window region. As applications of the soft X-ray multilayers, a spectromicroscope with a multilayer-coated Schwarzschild objective, a soft X-ray microscope with a Mirau interferometer, a laboratory tool for soft X-ray projection lithography, and a standing wave generator for depth-resolved MCD study are described. The former three are motivated by the high reflectance of Mo/Si multilayers in the 13 nm wavelength region. Then development of Pt/C hard-X-ray multilayer supermirrors and their application to a hard-X-ray telescope is described. It was on board a balloon, and provided the first hard X-ray image of a black hole candidate in the 20-40 keV band.