

解説

軟 X 線領域における超薄膜の光学定数

柳原 美広

東北大学科学計測研究所*

Optical Constants of Very-Thin Films in the Soft X-Ray Region

Mihiro YANAGIHARA

Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University

This paper presents the situation of the study on the optical constants of very-thin films for soft x-rays. These optical constants are recently needed in the field of the soft x-ray optics based on the multilayer coatings. First, the reflectance method to determine the optical constants is described. The optical constants were determined by curve-fitting analysis for the reflectance vs angle of incidence data. Secondly, the film-thickness dependence of the optical constants observed for gold, rhodium, and platinum films is presented. Finally their consistency is discussed by comparing them with those determined using the transmittance and the total photoelectric yield methods.

1. はじめに

今ここに吸収スペクトルがあるとする。その物質は固体でも気体でもよい。そのスペクトルに現れた構造から、例えば光物性研究者は固体のバンド構造を議論し、原子・分子研究者は分子軌道を議論する。言うまでもなく、吸収スペクトルそのものはその物質の光学的な振舞いを示しているが、これらの光学的振舞いには電子が深く関与しているからである。物質の光学的性質を表す基本的な定数に光学定数がある。吸収がある物質の光学定数は複素屈折率 $\tilde{n} = n - ik$ で表される。ここで n を屈折率、 k を消衰係数と呼んでいる。上の例で示した吸収係数 μ と k の間には

$$k = \frac{\mu \lambda}{4\pi} \quad (1) \quad \text{という関係がある。}$$

という関係がある。ここで λ は入射光の波長である。従って、吸収係数の絶対値が与えられた吸収スペクトルならば光学定数を導くことが可能である。光学定数の他に光物性分野では複素誘電率 $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ がよく用いられる。両者には

$$\tilde{n}^2 = \epsilon, \quad (2)$$

つまり、

$$\begin{cases} \epsilon_1 = n^2 - k^2 & (2a) \\ \epsilon_2 = 2nk & (2b) \end{cases}$$

* 東北大学 科学計測研究所 〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1
TEL 022-217-5377 FAX 022-217-5379
e-mail yanagi@vix1.rism.tohoku.ac.jp

さて、私が標題の研究に本格的に取り組むようになったのは軟X線用多層膜反射鏡の開発に携わるようになってからである。御存知のように、軟X線用多層膜反射鏡は屈折率の異なる2種類の物質を交互に、しかも数nm程度の膜厚を高精度にコントロールしながら全部で100層、或はそれ以上を積層したもので、言わば人工の層状結晶である。その特徴は各層からの反射光の干渉の効果によって直入射に近い軟X線に対しても高い反射率を有することである。従来の反射鏡は軟X線に対しては斜入射でしか使えないことを考えると、多層膜反射鏡の出現は軟X線の幅広い活用に画期的な効果をもたらしている。その応用分野は軟X線顕微鏡や軟X線望遠鏡に留まらず、次世代の超LSI作製法として期待されている軟X線縮小投影露光や軟X線CVDなど産業界の最先端分野にも広く及んでいる。そればかりでなく、読者が関心のある放射光ビームラインに関しても、前置鏡(最近、SPring-8では膜厚を少しずつ変えて積層し、広帯域で反射率を高めたスーパーミラーの実用化を検討中)、多層膜コート付き回折格子、偏光子、移相子、パワーフィルター、蛍光軟X線集光鏡など多様な応用が考えられ、このことが多層膜反射鏡が軟X線領域のこれからの光学素子として期待されている由縁である。しかし、性能の優れた多層膜を作製するには克服すべき問題もいくつかあり、その一つが薄膜の軟X線光学定数に関する問題である。軟X線多層膜が最大反射率を実現するように各物質の膜厚を最適化したり、試作した多層膜の性能を詳しく解析するには数nmの薄膜の光学定数が不可欠である。従来軟X線光学定数と言えばHenkeら¹⁾のデータが広く知られている。しかし、これはバルクを対象にしたものであって、数nmの薄膜の光学定数のデータは報告されておらず、両者が一致するかどうかは全く分かっていなかった。従って、バルクのデータがそのまま使えるとは限らず、新しく薄膜の光学定数の研究とデータの蓄積が必要となってきた。

ここで、今触れたHenkeらの光学定数について少し詳しく紹介しておくのも本稿の趣旨からいって無駄ではないだろう。軟X線領域では光学定数は次式のように原子散乱因子 $f = f_1 - if_2$ を用いて表されるというのがHenkeらの考えの基本である¹⁾。

$$\delta \equiv 1 - n = \left[\frac{r_0}{2\pi} \right] \lambda^2 \phi \sum_p x_p f_{1p} \quad (3a)$$

$$k = \left[\frac{r_0}{2\pi} \right] \lambda^2 \phi \sum_p x_p f_{2p} \quad (3b)$$

ここで ϕ は単位体積当たりの構成単位分子の数であり、各分子は波長 λ のx線に対して原子散乱因子 $f_p = f_{1p} - if_{2p}$ を持つ p という原子 x_p 個から構成されているものとする。また r_0 は古典電子半径である。そもそも原子散乱因子は原子について定義されている量である。上式からも明らかのように、物質を構成する原子の単位体積当たりの数が分かれば、その原子散乱因子を用いてその物質の光学定数が原理的に計算できるというのがHenkeらの基本的な考え方である。これによると、今問題にしている物質が固体に限らず、液体でも気体でも同様に扱うことができ、違いは単に原子の密度だけである。確かに内殻の吸収端から高エネルギー側に離れるほどスペクトルは原子的な様相を呈してくる。ここでは原子内の個々の電子は単に入射光に対する双極子散乱体として振舞っており、Henkeらの考えは妥当である。しかし、吸収端のスペクトル構造は物質の結合状態に極めて敏感であり、吸収端から高エネルギー側約50eVまでの領域は原子の結合状態を反映する構造(例えばEXAFS)が見られる。ましてや価電子帯電子が関与する真空紫外域においてはなお更である。これらに関してはHenkeらのモデルは単純化し過ぎており、妥当ではない。なお、Henkeらの光学定数がバルクを対象にしていると見なされるのは、バルクの密度を基準にして計算されているからである。光学定数が密度で決まる

とすれば薄膜についてはその密度を与えれば良いことになる。しかし、事はそう簡単ではなく、まず厚さ数 nm の薄膜の密度を正確に求めることが容易ではない。むしろ、薄膜の光学定数の研究からその密度を決定できる可能性がある。何れにしる薄膜の光学定数の研究が必要なことが理解されたことと思う。

筆者のグループはこれまでに軟X線多層膜を作製する上で有望な物質を中心に 20 に近い物質について反射法で軟X線に対する薄膜の光学定数を決定した²⁾。その結果、金のように物質によっては膜厚依存性が観測され、バルクとは異なる場合があることを明かにした。またロジウムと白金では反射法と光電子収率法で決定した光学定数がよく一致することを確認した。本稿ではこれらの研究を中心に、他のグループの成果も交えながら、薄膜の軟X線光学定数の研究の現状を紹介したい。最後に軟X線領域の光学定数がまとめてある参考文献を付録にまとめ、読者の皆様の便宜を図った。

2. 軟X線光学定数の決定法

軟X線領域では n は一般に 1 に極めて近く ($\delta = 1 - n \ll 1$)、また、 $k \ll 1$ であるのが光学定数の特徴である。しかし、 δ も k も真空と見なせる程小さくはない。これらを高精度で決定するには測定はそれだけ難しくなる。軟X線に対する薄膜の光学定数を決定するには反射率、吸収係数、全光電子収率を測定して求める方法が用いられる。前二者は可視域でも用いられるが、光電子収率法は真空紫外域で初めて可能な方法である。バルクのとくとは違い、測定値は何れも膜内の多重反射干渉の効果を取り入れたモデルで補正する必要がある。どれもそれぞれの特徴を持っているが、同じ試料について異なった方法で決定した光学定数が一致するかどうかは重要な問題である。試料の作製が容易なことから筆者らは反射法を選んだ。そこでこの章では反射法について述べる。他の2法については第4章(光学定数の一貫性)で改め

て記すことにする。

2.1 反射法

反射法と一口に言っても可能な方法は一つだけではない。例えば、反射率を測定して決定するにも次のような方法が考えられる。それぞれの偏光成分に対する Fresnel 強度反射率 R_s と R_p は光学定数 n , k と入射角 θ の関数である。従って、ある波長で n と k を同時に決定するには条件を変えて2回の測定を行ない、その結果を連立方程式を解く要領で計算すればよい。 R_s (絶対値で)、または比 R_s/R_p を二つの入射角 θ で測るとか、一つの θ で R_s と R_p を測るなどがその例である³⁻⁵⁾。これに反射光の位相角の測定(偏光解析)も含めれば可能な方法は更に増える³⁻⁵⁾。実際に軟X線領域での測定は放射光を用いることになるので、いずれかの偏光を使って測定することが現実的である。では二つの入射角だけで測定すれば充分かということ、そうではない。その元凶は試料の表面粗さであり、反射法を用いる限り逃れられない宿命である。充分注意して試料を準備してもその表面粗さは一般に数Åから1 nm程度になる。それは軟X線の波長と同程度であり、その散乱効果による反射率の減少は決して無視できない。従って、試料本来の反射率が得られない以上は二つの入射角での測定から n と k を決定するのは不可能である。そこで筆者らが採用したのは R (反射率) - θ (入射角) 法である。これはいくつかの入射角で s 偏光に対する反射率を測定して得られる $R - \theta$ 曲線に対して、表面粗さを考慮した Fresnel 係数による反射率を最小自乗法でカーブフィッティングして決定する方法である。

2.2 単層膜からの反射

平行平板モデル

図1のように屈折率 $\tilde{n}_2 = n_2 - ik_2$ の基板上に蒸着された屈折率 $\tilde{n}_1 = n_1 - ik_1$ 、厚さ d の単層膜に波長 λ の光が入射角 θ_0 で入射した場合の

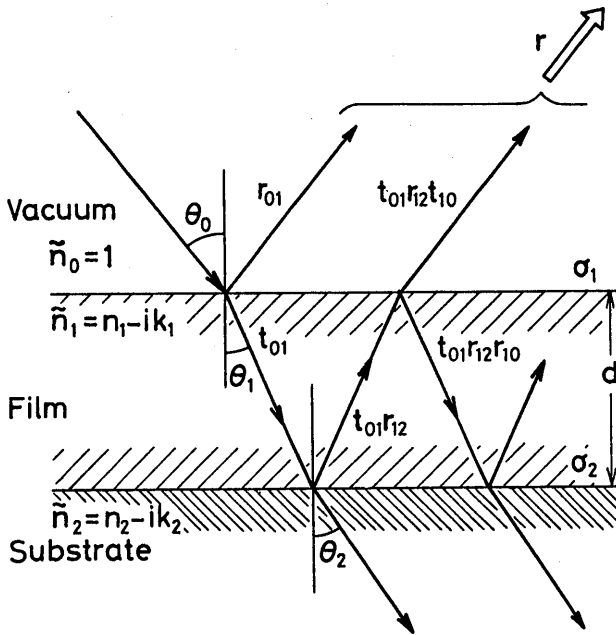


Figure 1. Plane parallel slab model. (From Yanagihara et al. Appl. Opt. 30, 2807 (1991).)

振幅反射率は平行平板モデルで扱うと、

$$r = r_{01} + \frac{t_{01} t_{10} r_{12} \exp(-2i\beta)}{1 - r_{12} r_{10} \exp(-2i\beta)} \quad (4)$$

というよく知られた式で与えられる。ここで、 r_{ij} と t_{ij} ($i, j = 0, 1, 2$) は媒質 i から媒質 j へ光が入射するときの Fresnel 振幅反射率と透過率であり、また

$$\beta = \frac{2\pi \tilde{n}_1 d \cos \theta_1}{\lambda} \quad (5)$$

は膜内で1回の内部反射毎に受ける位相の遅れを表している。屈折角 θ_1 は Snell の法則により

$$\tilde{n}_1 \sin \theta_1 = \sin \theta_0 \quad (6)$$

で与えられる。

実際に測定する試料には必ず粗さがあるためカーブフィッティングで計算する反射率には適当なモデルを用いて補正した Fresnel 係数を使う必要がある。そこで、媒質 i と j の間の界面の粗さの rms σ_{ij} を用いて次節で述べる Debye-Waller 型

係数

$$F_{ij} = \exp \left[-2 \left(\frac{2\pi \sigma_{ij} \tilde{n}_i \cos \theta_i}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (7)$$

を仮定した⁶⁾。 $\sigma_{10} = \sigma_{01} = \sigma_1$ は単層膜の表面の、また $\sigma_{21} = \sigma_{12} = \sigma_2$ は基板の表面の rms 粗さである。(4)式で r_{ij} を $F_{ij} r_{ij}$ で置き換えることにより、表面粗さを考慮した強度反射率は

$$R = |r|^2 = \left| F_{01} r_{01} + \frac{t_{01} t_{10} F_{12} r_{12} \exp(-2i\beta)}{1 - F_{12} F_{10} r_{12} r_{10} \exp(-2i\beta)} \right|^2 \quad (8)$$

で与えられる。基板の \tilde{n}_2 はバルクの光学定数を決める要領で前もって独立に決めておく。

スカラー散乱モデル^{7, 8)}

表面粗さによる電磁波の散乱の問題はレーダーの散乱から始まって歴史が古い。光の散乱はそのままスケールを小さくしたものである。散乱モデルには主要なものが二つある。一つはスカラー平面波が入射したときの散乱場を取り扱うスカラーモデルで、音響波を取り扱うのに適している。もう一つはベクトル平面波を取り扱うベクトルモデルで電磁波のような偏光波も取り扱うことができる。しかし後者は取り扱いが複雑で、反射率のカーブフィッティングに用いるのは現実的ではない。そこで筆者らはスカラーモデルを選んだ。

ここでは話を簡単にするためバルクの表面を考える。図2のようにマイクロに見て表面の局所的な高さ h は平均面 $\langle h \rangle = 0$ を中心にして Gauss 分布

$$P(h) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp \left(-\frac{h^2}{2\sigma^2} \right) \quad (9)$$

しているものとする。ここで σ は rms 表面粗さである。簡単にするため h の距離相関(凹凸の周期など)は考えない。今この表面に波長 λ の平面波 $\exp\{i(2\pi s/\lambda - \omega t)\}$ が入射角 θ で入射し

た場合を考える。ここで s は光路に沿ってとった長さである。このとき二つのビームは図のように h だけ高さの差がある面素にそれぞれ入射したとする。この時の二つのビームの光路差は正反射方向から見て $2h \cos \theta$ である。従って、このときの正反射光の強度は次の積分を実行して得られる。

$$R = R_0 \left| \int_{-\infty}^{\infty} P(h) \exp i \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} (s + 2h \cos \theta) - \omega t \right\} dh \right|^2 = R_0 \exp \left\{ - \left(\frac{4\pi \sigma \cos \theta}{\lambda} \right)^2 \right\} \quad (10)$$

ここで R_0 は Fresnel 強度反射率を表す。右辺に現れた指数項がいわゆる Debye-Waller 係数である。この係数は直入射になる程散乱の効果は大きくなることを示している。また、この係数には表面の特徴を表す量として σ しか含まれていない。 σ さえ等しければ、例えば空間うねりの間隔が大変長い表面も逆に短いものも散乱に関しては同等の効果を及ぼすことを意味している。

表面の形状について筆者は図2のような凹凸のイメージをもっている。一方、密度が0からバルクの値まで徐々に変化するという漸化層モデルも用いられている⁹⁾。その漸化層の厚さを示す値は上で扱った粗さの rms と対応している。凹凸も密度で見ると漸化層と同等と見なすことができる。

2.3 反射率測定

単層膜試料の軟X線反射率測定には斜入射反射率計¹⁰⁾を使った。この反射率計の概略を図3に示す。これは筆者らが設計したもので、 s 偏光に対して入射角の誤差 30 秒以内で高精度に測定できるように考慮されている。試料の上流 14cm には幅 0.2mm のスリット、反射光強度を測定する検出器 (電子増倍管) の入口には 0.3mm のスリットが置かれている。入射光の強度も同じ検出器で測定し、絶対反射率を求めるのに用いる。反射率計の右端に付いているのは入射光の偏光度を測定

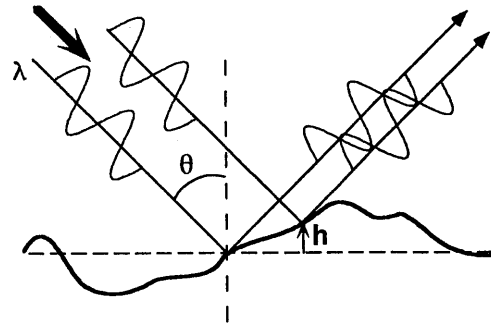


Figure 2. Schematic of the scalar scattering model.

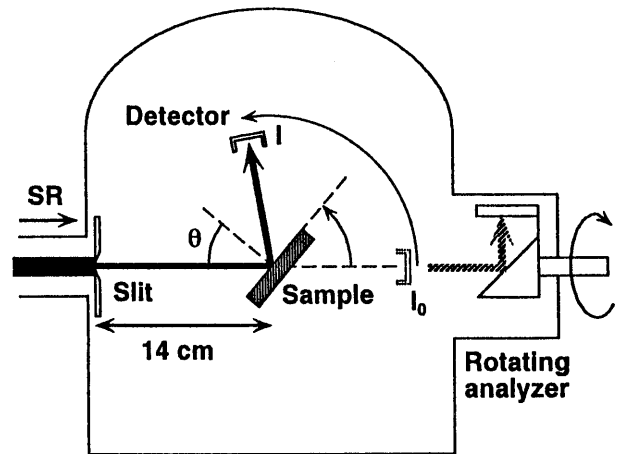


Figure 3. Schematic sideview of the reflectance measurement.

するための回転型検光子で¹¹⁾、軟X線多層膜を光軸に対して 45° に固定してある。

この反射率計をフォトンファクトリーのガラスホッパー分光器 (BL-11A) に接続して軟X線領域での測定を行った。エネルギー幅は 100eV 付近で約 0.5eV である。高次光の混入を差けるためベリリウム ($< 110\text{eV}$)、炭素 ($< 280\text{eV}$)、銀 ($< 350\text{eV}$) 及び銅 ($< 900\text{eV}$) の各フィルターを用いた。いくつかのエネルギーの光について測定した $R-\theta$ 曲線の例を図4に示す⁶⁾。試料はイオンビームスパッタ (IBS) で BK7 ガラス基板の上に蒸着した厚さ 9.4nm の金の単層膜である。プロットした点は測定値を示している。測定誤差は 2% 以内である。低エネルギーの 65eV と 80eV 以外では薄膜の干渉効果が顕著である。蛇足ながら、この図はビームラインで使われる金蒸着ミラーの反射率を知るときの参考になる。実線はカーブ

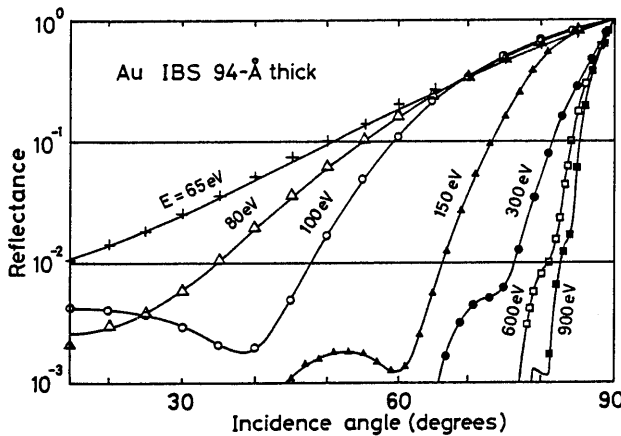


Figure 4. Examples of the soft x-ray reflectance vs angle of incidence data obtained for the 9.4-nm thick gold film prepared by IBS. (From Yanagihara *et al.* Appl. Opt. 30, 2807 (1991).)

フィッティングの結果を示している。この解析から光学定数が決定される。

2.4 カーブフィッティング

波長毎に測定して得られた $R - \theta$ 曲線に対して (8) 式を用いて計算した反射率を最小自乗法でカーブフィッティングして光学定数を最終的に決定する。これを高精度で行うために筆者らは次のような評価関数を選んだ¹²⁾。

まず、最小自乗法に用いる評価関数を、エネルギー E_j で測定した反射率 R_m と計算値 R_c の単なる差ではなく、

$$\sum_{i=1}^M [\log R_m(\theta_i, E_j) - \log R_c(\theta_i, E_j)]^2 \quad (11)$$

とした。但し M は反射率を測定した入射角の数である。これは高い反射率を示す斜入射領域だけでカーブフィッティングが決定されてしまうことを避けるためである。その一番の理由は反射率が低い領域では測定誤差が大きいにも拘らず、フィッティングパラメータがカーブフィッティングに敏感になるためである。

(8) 式では薄膜に関しては $\delta_1 (= 1 - n_1)$, k_1 , d , σ_1 の四つ、基板に関しては $\delta_2 (= 1 - n_2)$, k_2 , σ_2 の計七つが変数である。このうち基板の光学定数は前にも述べたように独立に決めておく

ので、残るパラメータは五つである。このうち d は薄膜の膜厚として明白な物理的意味を持っているので入射波長に依らず一定の値になることが期待できる。しかし、 σ_1 と σ_2 については (7) 式からも予想されるように指数型の関数をしていれば全て粗さとして勘定されてしまう危険性がある。ましてや、これまでの研究で σ_1 は波長によって変化することが分かっている⁶⁾。従って、 σ_1 は試料に固有の量とは考えず、波長による値の変化を許すことにした。具体的には d に一定の束縛を加えた

$$\sum_{i=1}^M \{ [\log R_m(\theta_i, E_j) - \log R_c(\theta_i, E_j)]^2 + w_j \Lambda(d_j - \bar{d})^2 \} \quad (12)$$

を用いた。ここで d は各入射エネルギー E_j でのフィッティングで一時的に決まる d_j の平均値であり、 w_j は E_j でのフィッティングにおける標準偏差の逆数をとった重み関数である。また、 Λ は未定乗数である。

ここで $R - \theta$ 法を薄膜に適用することで予想される誤差について簡単に述べておく⁶⁾。与える影響が大きいのは既知の量として用いる基板の光学定数 $\delta_2 (= 1 - n_2)$, k_2 に含まれる誤差である。基板は同じ BK7 ガラスといっても個々の基板の光学定数が一致している保証は今のところない。そこで基板の δ_2 と k_2 を前もって測定した BK7 ガラスの値からそれぞれ 5% と 10% だけ振ったとき、カーブフィッティングで薄膜の δ_1 と k_1 に現れる初めの値からのずれで評価した。9.4nm の金薄膜の場合に δ_1 と k_1 に現れた誤差はそれぞれ約 2% と 5% である。また厚さ 5.4nm の場合は同条件で約 5% と 10% である。当然のことながら、薄くなるほど基板の影響を受け易くなる。

3. 薄膜の軟 X 線光学定数

上で述べた反射法を用いて各種の超薄膜物質の光学定数を決定した。本章ではこの中から超薄膜

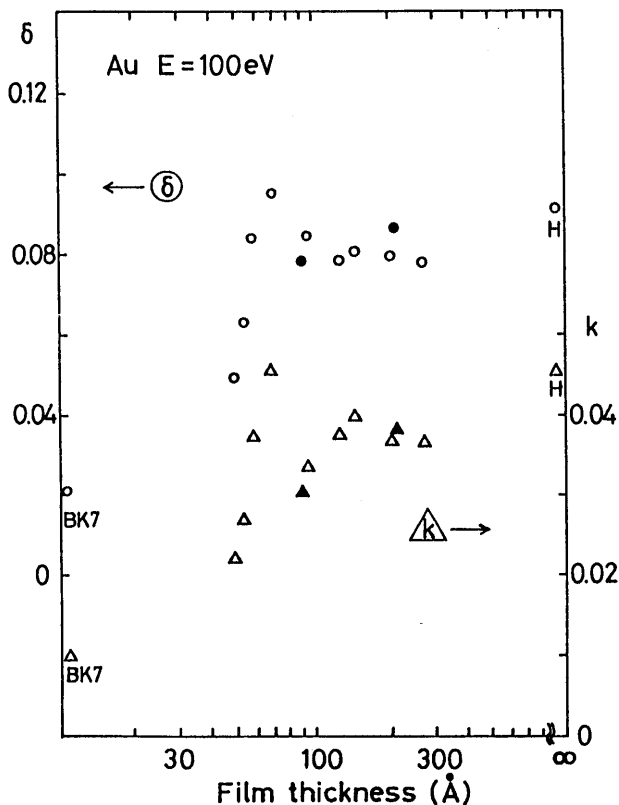


Figure 5. Film-thickness dependence of $\delta = 1 - n$ (○: IBS, ●: EB) and k (△: IBS, ▲: EB) of very thin gold films for soft x-rays of $E = 100 \text{ eV}$. The data of Henke *et al.* (marked with H) are shown at the right for comparison. The terms δ and k of BK7 glass (marked with BK7) determined in this study are also shown at the left. (From Yanagihara *et al.* Appl. Opt. 30, 2807 (1991).)

の特徴が現れている二、三の面白い結果を紹介する。

3.1 金の軟X線光学定数の膜厚、蒸着法依存性⁶⁾

金の単層膜試料はIBS法で作った膜厚が4.9, 5.4, 5.8, 6.9, 9.4, 12.5, 14.5, 20.1, 27.0nmの9種類と、電子ビーム蒸着法(EB)で作った8.9と21.2nmの2種類である。いずれも超研磨したBK7ガラス基板上に成膜した。図5は解析の結果得られた光学定数 $\delta = 1 - n$ と k のうち、100eVでの値を膜厚に対して並べたもので、IBS(EB)試料に対し○(●)は δ (左縦軸)を、△(▲)は k (右縦軸)を表わしている。顕著な点としては、7.0nm以下では δ と k は膜厚の増加と共に増加している。この様子は他のエネルギーにも見られた。これは金をIBSで蒸着した場合膜厚が約6.0nmで島状構造から連続膜に移る¹³⁾こと

と密接に関連している。すなわち6.0nm以下では入射光は金だけではなく、未蒸着部分の基板も見ていることになる。図の左端にBK7ガラス基板の δ と k の値を示した。膜厚が薄くなるとこれらに近付いて行く傾向が見られる。同じくEB薄膜では21.2nmの試料に比べて8.9nmの試料の δ と k はエネルギーに依らず常に小さい値を示した。これも金をEB法で蒸着した場合、約11.0nmの膜厚で連続膜に移ることと関連している。厚さ5.4nmの金はまだ完全な連続膜の状態にはなっていない。この膜厚での δ と k で予想される誤差はそれぞれ約5%と10%であることは上で触れた。誤差は幾分大きいがこのような不連続膜についても基板の寄与を差し引いて光学定数が決定できることを初めて示した。このことはまた、不連続膜の光学定数についても議論できる可能性を示している。

図5で明かなもう一つの特徴は、IBS薄膜の δ と k が膜厚7.0から12.0nmの範囲で膜厚の増加と共に一旦減少する特異な変化を示すことである。この変化は100eVだけに限らず、他のエネルギーでも同じように現われている。この原因を究明するため、膜厚が6.9と12.5nmのIBS試料について薄膜X線回折法で格子定数を測定したが、測定誤差が大きく、二つの試料の間では有意な差は見られなかった。島状構造から連続膜に移った直後に表面の状態が大きく変化している可能性もある。STMやAFMでの精密な表面観察が有効と思われる。

膜厚15nm以上では光学定数は一定値に収束する傾向を見せている。比較のために図の右端にHenkeらのデータをHのマークを付けて示した。彼らの値の方が δ で約15%、 k で約20%大きいことが分かる。膜厚を更に厚くしたときどこまで彼らの値に近づくかは今のところ不明である。

光学定数の蒸着方法に対する依存性を見るため、同じぐらいの厚さの試料、すなわち20.1nmのIBS薄膜と21.2nmのEB薄膜について比較する。

両者の差は δ で特に顕著に現れ、測定したすべてのエネルギーで平均すると IBS 膜の方が EB 膜より約 10% 小さいことがわかった。光学定数が物質の密度に比例するとすれば、厚さ約 20nm の金では EB 膜の方が緻密であると言える。

3.2 ロジウムと白金の軟 X 線光学定数の膜厚依存性¹⁴⁾

ロジウムと白金は軟 X 線多層膜用材料として有望な物質である。ロジウムの光学定数の膜厚依存性を調べるために、IBS で BK7 ガラス基板上に成膜した膜厚が 5.3, 7.3, 8.7, 10.4, および 12.4nm の五つの単層膜について測定を行った。試料は何れも連続膜になっていることが偏光解析から確かめられている¹³⁾。この実験で明らかになった重要な点は、測定した膜厚 5.3nm から 12.4nm の試料の間では $\delta = 1 - n$ で 3%, k で 10% の範囲で一致しており、光学定数の膜厚に対する有意な依存性が認められなかったことである。この結果は膜厚が 10nm 程度のロジウム薄膜試料の光学定数が得られていれば、膜厚が少なくとも 5.3nm の薄膜までそのまま使えることを示している。

白金についても IBS で成膜した膜厚が 6.3, 8.3, 10.2, 12.6, および 15.3nm の五つの単層膜試料について 70eV から 900eV の範囲で光学定数を決定した。試料は何れも連続膜である。測定した膜厚 6.3nm から 15.3nm の試料の間では $\delta = 1 - n$ で 3%, k で 6% の範囲で一致しており、ロジウムと同様に光学定数の膜厚に対する有意な依存性が認められなかったことである。この結果は金の場合と対照的であり、大変面白い。

3.3 炭素膜で保護した薄膜の光学定数

薄膜作製装置で作った試料を一旦大気中に取り出してから反射率計に取り付けて測定を行なう場合には、特に表面が活性な物質では表面の光学的変化が無視できなくなる恐れがある。これを防ぐ方法として炭素などのように化学的に安定で、か

Table I. Optical constants of the 18.1nm thick rhodium film for soft x rays. The data of the carbon-coated rhodium film are also listed in the parentheses for comparison.

E (eV)	$\delta = 1 - n$	k
80	1.62 E-1 (1.62 E-1)	6.42 E-2 (7.54 E-2)
100	8.93 E-2 (8.78 E-2)	9.19 E-3 (8.08 E-3)
150	2.80 E-2 (2.81 E-2)	3.66 E-3 (4.36 E-3)
200	1.47 E-2 (1.49 E-2)	4.40 E-3 (4.35 E-3)
250	9.16 E-3 (9.03 E-3)	3.95 E-3 (3.91 E-3)
300	2.15 E-3 (3.72 E-3)	4.13 E-3 (6.97 E-3)
450	3.12 E-3 (2.91 E-3)	4.26 E-3 (4.38 E-3)
550	3.55 E-3 (3.37 E-3)	3.21 E-3 (4.50 E-3)
600	3.34 E-3 (3.35 E-3)	2.64 E-3 (3.13 E-3)
800	2.63 E-3 (2.68 E-3)	1.43 E-3 (1.66 E-3)

つ軟 X 線領域では測定しようとする物質よりはるかに透明な物質による表面コートが挙げられる。そのときの問題は、コートされた試料の光学定数がどれだけ正確に決定できるかという点である。この点を調べるために表面が化学的に安定なロジウムについて実験を行なった。試料は、先ず BK7 ガラス上にロジウムを IBS で 18.1nm の厚さに成膜し、続いてマスクを用いて表面の半分を被い、残りの部分に炭素で厚さ 2.3nm にコートして作製した。二つの部分については同じエネルギーで測定を行った。解析では被膜の無い部分については(8)式を用い、被膜した部分については平行平面二層膜モデルを用いて炭素の寄与を差し引いた。その反射率の式をここで示すことは省略する。表 I にその結果を載せた。表を見ると炭素の k 吸収端から 200-300eV までの不透明になる領域を除けば、炭素でコートした部分としない部分の光学定数は特に δ での一致がよい。これらの結果は炭素コートしても下地物質の光学定数を表に示された誤差の範囲で決定できることを示している。今後は、酸化が防止でき、かつ解析の妨げにならない炭素コートの最適な厚さを実験的に決めていく必要がある。一方、これらの結果は、反射率解析モデルが有効であると同時に、 $R - \theta$ 法で決定された光学定数が多層膜の反射率の計算に適する

ことを示している点で注目される。

4. 光学定数の一貫性

反射法で得られる光学定数がそれとは別の方法で独立に得られたものと一致するかどうかという問題は光学定数の信頼性という点から重要な問題である。金、銀、アルミニウムなどよく知られた物質の光学定数は従来からいくつかのグループによって報告されている。しかし、中には50%という食い違いも少なからずある。大部分の場合その原因は試料の作製法の違いが原因とされていたが、反射法と吸収法で決定された光学定数には系統的な食い違いが見られる。測定方法による食い違いの問題は同じ試料について同時に測定して議論するのが最良である。ここでは反射法と光電子収率法や吸収法により決定した軟X線光学定数を比較して議論する。また反射法でも *s*, *p* 両偏光について決定した光学定数についても述べる。これは反射法の基礎になっている散乱モデルの検証に当たるものである。

4.1 光電子収率法で決定した金属薄膜の軟X線光学定数との比較

入射角に依存する全光電子収率を計算する式を Pepper が既に 1970 年に発表している¹⁵⁾。外部光電子の放出は初めに入射光の吸収による体積内光電子の発生、続いてその表面までの到達 (脱出深さ *L*)、及び表面からの離脱というおなじみの三段階モデルで扱っている。相対値での全光電子収率は

$$Y = C \int_0^d e^{-y/L} \eta(y) dy \quad (13)$$

で与えられる。ここで $\eta(y)$ は深さ *y* (表面から深さ方向を正にとる) での入射光に対する体積吸収率で、薄膜試料では膜内での多重反射により入射光の吸収が変調される点が考慮されている。また、関数 $C e^{-y/L(\hbar\omega)}$ は励起された一次光電子が

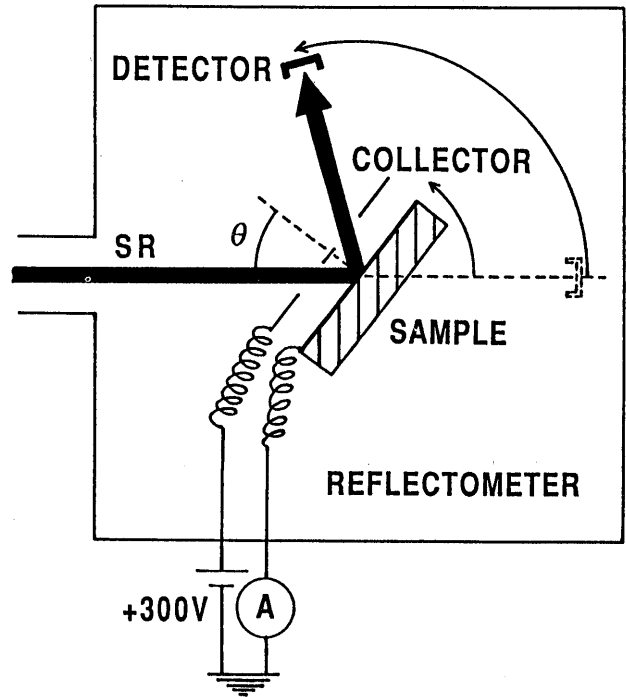


Figure 6. Schematic sideview of the measurements of total photoelectric yields and reflectances as a function of angle of incidence. (From Maehara *et al.* Nucl. Instrum. Methods B74, 362 (1993).)

多重散乱を受けながら表面に達し、バリアを越えて外部に放出される確率を表している。 $L(\hbar\omega)$ は励起エネルギーに依存した光電子の脱出深さである。光学定数を決定するにはいくつかの入射角に対する全光電子収率を測定し、それについてカーブフィッティングを行う。Kunz らのグループは 1986 年にアルミニウムについて実験を行い、反射法で決定した光学定数と誤差の範囲で良く一致することを報告した¹⁶⁾。ここでは筆者らの実験結果¹⁷⁾ について述べる。

実験は同じく斜入射反射率計を用いて行った。図 6 に測定系の概略を示す。試料の入射角を変えたとき近傍の電界によって光電子収率の測定が影響を受けないように試料ホルダーに +300V のアルミニウム板電極を固定した。図 7 は膜厚 15.3nm の白金について 100, 175, 900eV で測定した全光電子収率の入射角に対する変化である。最も高い収率は全反射の臨界角で現れている。これは屈折波がちょうど表面に平行に進行するためである。実線はカーブフィッティングの結果であ

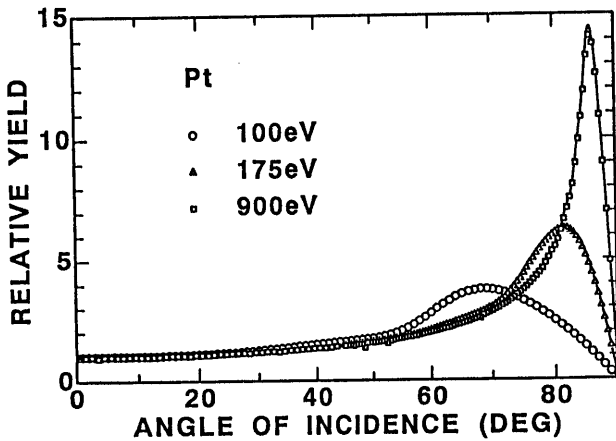


Figure 7. Examples of the total photoelectric yield vs angle of incidence obtained for the 15.3-nm thick platinum film prepared by IBS. (From Maehara *et al.* Nucl. Instrum. Methods B74, 362 (1993).)

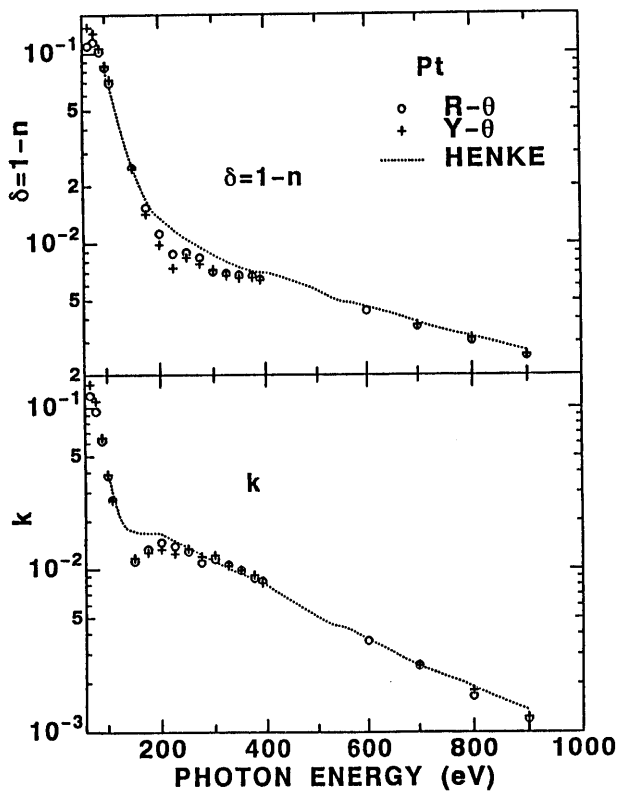


Figure 8. The terms $\delta = 1 - n$ (top) and k (bottom) vs photon energy for the 15.3-nm thick platinum film. The crosses and the circles stand for the data obtained by the yield and the reflectance method. The data of Henke *et al.* are also plotted for comparison. (From Maehara *et al.* Nucl. Instrum. Methods B74, 362 (1993).)

る。

図8に70から900eVの範囲で光電子収率法で決定した δ と k を+で示した。同時に測定した反射率から求めた光学定数は○で示した。白金の場

合は測定した範囲で両者の一致は大変よい。一方、膜厚が12.4nmのロジウムについても同様の測定を行った。両者の関係は k の200eV付近を除けば概ねよく一致している。

今回のように、二つの物質において反射率と全光電子収率の測定から得られる光学定数が誤差の範囲でよく一致することから、筆者らの用いる反射法が軟X線領域で光学定数を決定する方法として有望であることを示した。また光電子収率法は使える物質が金属に制限されるが、試料の作製と測定が容易な点で有望である。精度を更に挙げるには表面粗さを取り入れたモデルが必要であろう。なお、光電子収率は吸収スペクトルの代りに測定されることがあるので、光電子収率法では k について高い精度で決定できることを期待したが、カーブフィッティングにおいて脱出深さ L との相関が強く、必ずしもそうではないことがわかった。

点線はHenkeらのデータを示している。 δ では200から350eVの間で、 k では100から200eVの間で筆者らの値の方が小さいが、それ以外では両者の値は概ね一致している。

4.2 吸収法により決定した軟X線光学定数との比較

吸収法では光を薄膜物質に垂直に入射させたときの透過率スペクトルから吸収係数スペクトルを決定し、これを基にKramers-Kronig (K-K) 変換で誘電率または光学定数を決定する。吸収法と反射法の比較についてはKunzのグループの研究^{18, 19)}を紹介する。彼らは0.3 μ m厚で直径15mmのポリイミドフィルム(これも二つの方法で光学定数を決定しておく)の上に金を電子ビームで厚さ47.8nmに蒸着した二層膜について研究を行った¹⁹⁾。ポリイミドを選んだ理由は金の蒸着に対しても耐熱性が高く、平滑で、軟X線領域では透過率が概ね0.1以上あることである。測定はHASYLABの放射光を用いて行った。透過率は20から2000eVの範囲で通常の方法で測定した。

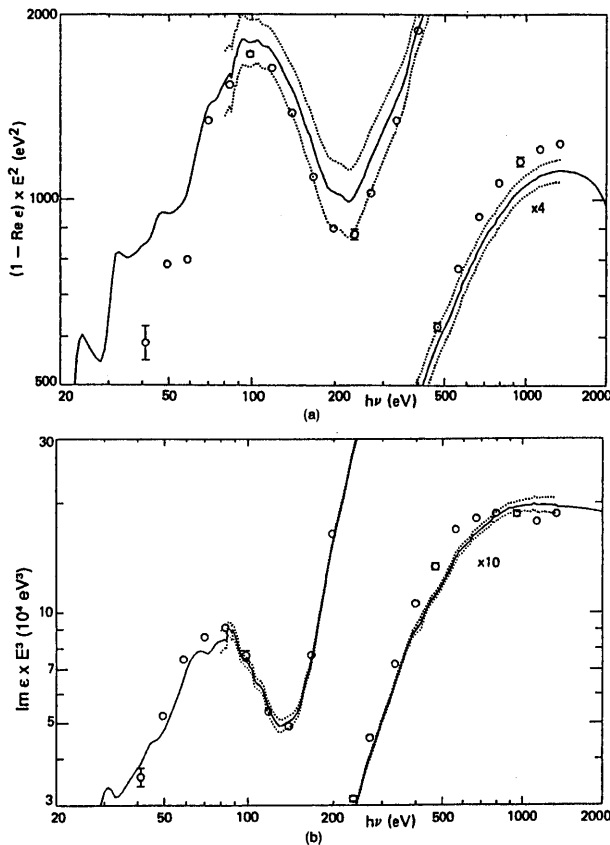


Figure 9. Real and imaginary parts of the dielectric function ϵ for gold. The solid curves are the results of the K-K analysis of the transmission measurements; the dotted curves show the error interval. The open circles are the results of the reflectance method. (From Wolf *et al.* Appl. Opt. 33, 2683 (1994).)

R- θ 曲線は 41 から 1345 eV の範囲で 21 点選んで測定した。図 9 はその結果を示したものである。縦軸は光学定数の代わりに複素誘電率の実部 (上) と虚部 (下) で表されている。実線は吸収係数スペクトルから K-K 変換で得られたもので、点線はその誤差の範囲を示している。○は反射率測定から決定された誘電率を示している。これについて彼らは二つの方法で決定した金の光学定数の食い違いは誤差の範囲以上であると結論した。この結果は彼ら自身がポリイミド単層膜について良く一致した結果¹⁸⁾を得たのとは対照的である。原因は斜入射での反射に対する散乱モデルが正確でない、つまり斜入射領域では表面の凹凸による日陰効果が無視できなくなるためと彼らは推論している。しかし、この議論には納得しかねる。斜入射領域のカーブフィッティングを少々改善しても

パラメータにそれ程効果が現れそうもないからである。耐熱性があると言ってもポリイミド薄膜は金の蒸着により何らかの変化を被ったのではないかというのが筆者の推論である。何れにせよ興味の尽きない結果であり、今後の研究の進展を注目したい。

4.3 s, p 偏光反射率から決定した軟 X 線光学定数の比較

強度反射率を表す (8) 式に使われている Fresnel 係数は s 偏光だけに限定されていない。入射光の偏光に合わせてどちらの係数も使うことができる。一方、(10) 式はスカラー散乱モデルを基に導いたので偏光には依存しない形になっている。しかしスカラーモデルが妥当かどうかは今のところ明かになってはいない。そこでこの点を究明するため二つの偏光について反射法による測定を実施した。これまで反射率の測定が p 偏光については殆どなされなかった最大の理由は、分光器に導入する光の取り込み角は有限であるため、用いる軟 X 線が放射光といえども完全に偏光している保証が無かったからである。すなわち、p 偏光については最も反射率が低くなるブリュースター角付近で s 成分による反射の重なりで解析が複雑になるからである。そこで筆者らが開発した二結晶分光器型多層膜偏光子 (DMP)²⁰⁾を用いて分光器からの軟 X 線を完全直線偏光にした。反射率測定には真空を破らずに装置全体を光軸の周りで回転できる光学素子評価装置²¹⁾を DMP の下流で用いた。比較的厚いロジウムと金の試料について 88 eV と 97 eV で反射率の測定を行った。結果の一例として図 10 にロジウムの 97 eV で得られたものを示す。p 偏光に対する反射率の測定結果とそれについてのカーブフィッティングに注目して欲しい。このようにして得られた結果を今の例も含めて表 II にまとめた。両偏光について独立に求めた光学定数 $\delta = 1 - n$, k , 及び表面粗さ σ の値が 88 eV での k を除き良く一致していること

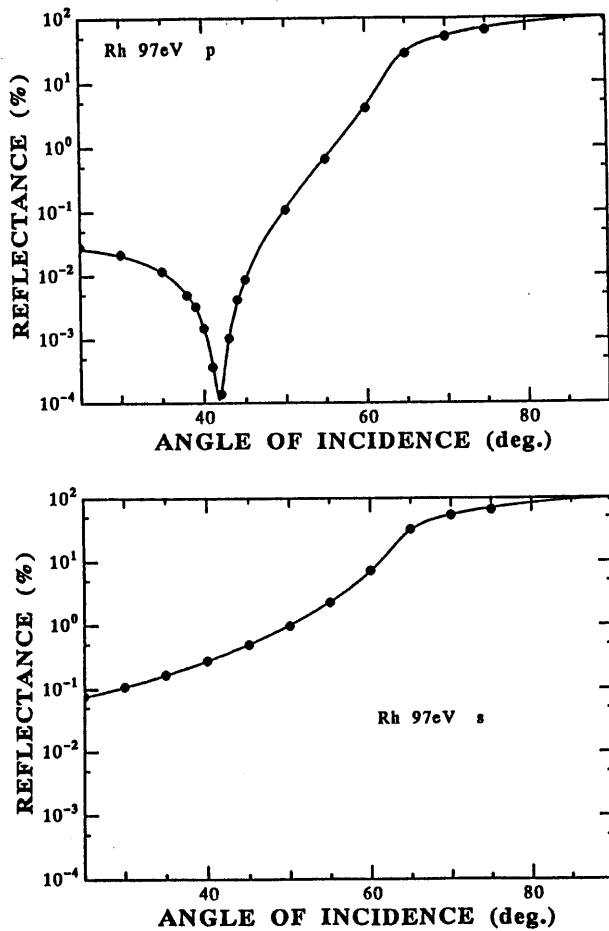


Figure 10. Reflectances for the p (top) and s (bottom) polarizations vs angle of incidence measured for the rhodium film at $E = 97\text{eV}$.

Table II. Optical constants and surface roughnesses of the rhodium film determined for s and p polarizations at $E = 88$ and 97eV .

E (eV)	s, p	$\delta = 1 - n$	k	σ (nm)
88	p	0.142	0.0283	1.4
	s	0.138	0.0408	1.5
97	p	0.106	0.0145	1.6
	s	0.102	0.0156	1.5

がわかる。これらの結果はスカラー散乱モデルによる反射率補正が測定した100eV付近では有効であることを示している。

5. 終りに

筆者らの研究を中心に薄膜の軟X線光学定数の研究の現状を紹介した。紹介したそれぞれの研究成果はまだ一部の物質について得られたものであ

るが、これまでの研究から反射法は極めて薄い薄膜の光学定数を軟X線領域で高精度で決定する方法として有望であることが分かって頂けたことと思う。しかし、ここで扱われているのは成膜初期の膜の状態や、表面粗さと光の散乱など基礎的で重要な問題が多く、この分野の研究はようやく緒に着いたばかりと言うのが率直な感想である。今後は試料をその場測定できるように装置を改良する他に、測定の高効率化と高精度化をはかって系統的な研究を推進して行く必要がある。幸い、PFのご理解とご努力によりBL-12Aが光学素子評価用の準専用ステーションとして再生したのは、光学定数の研究にじっくり取り組める環境の点からも、心強い限りである。薄膜の軟X線光学定数は何も多層膜の専用ではない。例えば、今注目されているマイクロデバイス加工の分野でも物質の内殻吸収端近傍での精度の高い光学定数が今後要求されるだろう。そのようなとき本研究で得られた成果が少しでも役に立つことを願っている。

謝辞

この研究に関して波岡武先生(現東北大学名誉教授)からは常に激励と助言を頂いた。また、研究を進める上では山本正樹助教授に御協力を頂いた。試料作製は荒井彰技官に、またデータ解析は古館三七二技官に多くを負っている。ここで深く感謝します。本研究の多くは文部省科学研究費補助金・一般研究(A)「薄膜の軟X線光学定数の研究と軟X線用多層膜光学素子の開発」及び重点領域研究「X線結像光学」によって推進された。PFにおける実験は全てPACで採択された課題でなされたものである。

付録

1. Henke (参考文献1)

92の元素の原子散乱因子と吸収係数が50eVから掲載されている。光学定数は3aと3b式を使って計算する必要がある。なおこれらのデータを収

めたフロッピーディスクがローレンスバークレー研究所より出されている。またつい最近, WWWによるサービスも開始された。詳しいことを知りたい方は筆者まで (e-mail: yanagi@vix1.rism.tohoku.ac.jp)。

2. Palik (参考文献5)

代表的な物質の光学定数が赤外域から収録されている。また, 光学定数やその決定法に関する詳しい解説が巻頭に掲載されている。

3. J. H. Weaver, C. Krafka, D. W. Lynch, and E. E. Koch: *Physics Data, Optical Properties of Metals* (Fachinformationzentrum, Karlsruhe, 1981)

金属について光学定数と誘電率が赤外域から収録されている。また吸収スペクトルや反射スペクトルも載っている。参考文献が分かり易くまとめられている。

4. D. L. Windt *et al.*: *Appl. Opt.* **27**, 246 (1988); *Appl. Opt.* **27**, 279 (1988); *Appl. Opt.* **30**, 15 (1991)

厚さ約 100nm の試料について実験室光源を使って真空紫外域で反射法で決定したデータを収録している。

5. 東北大学科学計測研究所 (参考文献2)

筆者らが厚さ 10 nm の薄膜物質を中心に反射法 (一部光電子収率法を含む) で 60 eV から 900 eV の範囲で決定したデータを収録している。

文献

1) B. L. Henke, P. Lee, T. J. Tanaka, R. L. Shimabukuro, and B. K. Fujikawa: *At. Data Nucl. Data Tables* **27**, 1 (1982); B. L. Henke, E. M. Gullikson,

and J. C. Davis: *At. Data Nucl. Data Tables* **54**, 181 (1993).

- 2) 柳原, 曹, 山本, 荒井, 古館, 波岡: 東北大学科学計測研究所報告 第41巻 1 (1992).
- 3) W. R. Hunter: *Appl. Opt.* **21**, 2103 (1982).
- 4) L. Ward: *The Optical Constants of Bulk Materials and Films* (Adam Hilger, Bristol, 1988); L. Ward: *The Optical Constants of Bulk Materials and Films 2nd ed.* (Institute of Physics Publishing, Bristol, 1994).
- 5) E. D. Palik ed.: *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic, New York, 1985); E. D. Palik ed.: *Handbook of Optical Constants of Solids II* (Academic, New York, 1991).
- 6) M. Yanagihara, J. Cao, M. Yamamoto, A. Arai, S. Nakayama, T. Mizuide, and T. Namioka: *Appl. Opt.* **30**, 2807 (1991).
- 7) P. Beckmann and A. Spizzichino: *The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces* (Artech House, Norwood, 1987).
- 8) J. A. Ogilvy: *Theory of Wave Scattering from Random Rough Surfaces* (Institute of Physics Publishing, Bristol, 1991).
- 9) L. G. Parratt: *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- 10) M. Yanagihara, M. Niwano, T. Koide, S. Sato, T. Miyahara, Y. Iguchi, S. Yamaguchi, and T. Sasaki: *Appl. Opt.* **25**, 4586 (1986).
- 11) H. Kimura, M. Yamamoto, M. Yanagihara, T. Maehara, and T. Namioka: *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1379 (1992).
- 12) J. Cao, M. Yanagihara, M. Yamamoto, Y. Goto, and T. Namioka: *Appl. Opt.* **33**, 2013 (1994).
- 13) M. Yamamoto and T. Namioka: *Appl. Opt.* **31**, 1612 (1992).
- 14) M. Yanagihara, T. Maehara, M. Yamamoto, and T. Namioka: *SPIE Proceedings Vol.1720*, 246 (1992).
- 15) S. V. Pepper: *J. Opt. Soc. Am.* **60**, 805 (1970).
- 16) H.-G. Birken, W. Jark, C. Kunz, and R. Wolf: *Nucl. Instrum. Methods A253*, 166 (1986).
- 17) T. Maehara, M. Yanagihara, M. Yamamoto, and T. Namioka: *Nucl. Instrum. Methods B74*, 362 (1993).
- 18) R. Wolf, H. -G. Birken, and C. Kunz: *Appl. Opt.* **31**, 7313 (1992).
- 19) R. Wolf, H. -G. Birken, C. Blessing, and C. Kunz: *Appl. Opt.* **33**, 2683 (1994).
- 20) T. Maehara, H. Kimura, H. Nomura, M. Yanagihara, and T. Namioka: *Appl. Opt.* **30**, 5018 (1991).
- 21) S. Mitani *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2216 (1989).

きいワード

光学定数

透明体では屈折率 n を光学定数と言う。屈折率 n は真空中の光速度 c に対するその透明媒質中での光速度 v との比 $n = v/c$ で定義される。真空の屈折率は 1 である。真空から透明体に光が入射したときは屈折が生じ、入射角 θ_1 と屈折角 θ_2 の間には Snell の法則、 $n \sin \theta_2 = \sin \theta_1$ が成り立つ。吸収体の光学定数は複素屈折率 $\tilde{n} = n - ik$ で表される。ここで n は屈折率、 k は消衰係数と呼ぶ。後者は吸収係数 μ とは $k = \mu \lambda / 4\pi$ という関係があり、波長 λ の光が 1 波長進むにつれて振幅が減衰する割合を表す。吸収体の内部では光の等位相面と等振幅面は傾いている。

Fresnel (フレネル) の式

二つの媒質の境界面に光が入射したときの入射光の振幅に対する反射光と屈折光の振幅の関係を表す式で、境界面における電磁場の境界条件を用いて導くことが

できる。吸収体の場合、振幅反射率は複素数となる。このとき強度反射率は振幅反射率の絶対値の平方で与えられる。

軟 X 線多層膜反射鏡

屈折率の異なる 2 種類の物質を交互に積層したもので、各層からの反射光の強め合いの干渉効果によって直入射に近い軟 X 線に対しても高い反射率が得られるようにしたもの。膜厚周期 d の多層膜に対して入射角 θ とピーク反射率の波長 λ の関係は Bragg 反射の式 $2d \cos \theta = m \lambda$ ($m = 1, 2, \dots$) で近似的に与えられる。高い反射率を実現するには k はできるだけ小さく、 n はできるだけ差のある 2 種類の物質の組み合わせを選ぶようにする。多層膜の作製にはマグネトロンスパッタ、イオンビームスパッタ、電子ビーム蒸着法がよく用いられる。