光電子分光用軟X線集光レンズのスループットの評価[†]

池滝慶記・永井宏明・持丸象一郎・堀川嘉明

オリンパス光学工業(株) 光技術研究室 192 東京都八王子市久保山町2-3

(1997年2月7日受付; 1997年3月21日掲載決定)

Evaluation of Throughput of Soft X-ray Multilayer Optics for Scanning Photoelectron Microscopes

Yoshinori IKETAKI, Koumei NAGAI, Shouichirou MOCHIMARU and Yoshiaki HORIKAWA

Optical Research Laboratory, Olympus Optical Co., Ltd.
2-3, Kuboyama-cho, Hachioji, Tokyo 192

(Received February 7, 1997; Accepted March 21, 1997)

We evaluated the throughput of a Schwarzschild soft X-ray objective for scanning photoelectron microscopes. It was found that the objective has the maximum throughput of 9% at a photon energy of 87 eV. Based on the results, we discuss an application to scanning photoelectron microscopy using this objective combined with a synchrotron radiation source.

1. 緒 言

光電子分光法は、表面の吸着物質の検出や試料の組成・構造解析を行うための有力な分析法としてその地位を確立している。その一方で、近年の精密加工技術や計測技術の進歩は軟X線領域でも高い集光能力をもつ各種の軟X線光学素子の利用を可能にした¹⁻³⁾。このような背景のなか、軟X線を試料面上に集光して、光電子分光法によりその評価を行う光電子分光顕微鏡の研究が盛んになっている⁴⁾。光電子分光顕微鏡は高空間分解能で、種々の材料、とりわけ次世代の電子デバイス材料として注目されている量子細線やナノ結晶の状態や構造を非破壊検査できるので、その期待は大きい⁵⁾。

光電子分光顕微鏡において、軟X線マイクロビームの形成技術が重要であるが、そのためには高精度の軟X線集光レンズが不可欠である。我々の研究グループは、高空間分解能を有する光電子分光顕微鏡を開発するために、軟X線集光レンズとしてSchwarzschild型軟X線光学系の作製と評価を行っており、空間分解能が35 nmの本光学系を用いて50 nmより微細な軟X線マイクロビームの形成に成功している^{6, 7)}。Schwarzschild型軟X線光学

系は、凹面鏡と凸面鏡から成る反射対物型のレンズであり、我々の作製したものでは軟X線領域でも高いスループットを持つように各鏡面上には軟X線多層膜がコートされている。この光学系の特長は、高倍率でしかもコンパクトな光学系の設計が可能であることと、大きな開口数^{*}をもつために高い空間分解能をもつことである。しかも、この軟X線光学系は、光電子分光顕微鏡用の集光レンズとしてきわめて魅力的な利点をもつ。すなわち、ワーキングディスタンス(焦点と凸面鏡基板との間の距離)が大きく取れることである。一般に、光電子分光法では、試料表面近くにサイズの大きい電子分光器を設置するので、ワーキングディスタンスが大きいことはシステムの設計やアライメントを容易にする。

軟X線マイクロビームを光電子分光顕微鏡に適用する

^{*} 光学系の明るさおよび分解能に関係する性能を表す量で、numerical apertureとも呼ばれる。光軸上の物点において入射瞳(注釈**参照のこと)の半径の張る角を u 、物体側の媒質の屈折率を n とすると、 $n \sin u$ で定義される。軟X線光学系では、 n はほぼ1と考えて良い。一般に、開口数が大きいと、光学系は明るくて空間分解能も高い。

^{**} 光学系において、物点から像点に到達する光線束を制限する絞り(Schwarzschild型軟X線光学系は鏡面の有効面積で決まる。)の物空間における像を入射瞳(entrance pupil)、像空間の像を出射瞳(exit pupil)という。入射瞳および出射瞳を総称して単に瞳(pupil)と呼ばれることが多い。

[†] 第16回表面科学講演大会(1996年11月28日~11月29日)にて発表

ためには、そのビームのサイズと試料面上での単位時間当たりの光子数、すなわち、光強度が問題となるが、それらは軟X線を集光するレンズの空間分解能とスループットにより決まる。軟X線集光レンズの空間分解能評価とそれを用いて形成したマイクロビームのサイズの測定に関する報告は、各研究グループにより活発に行われている^{8,9)}。しかし、軟X線の集光能力をあらわすスループットに関する定量的な評価に関する報告例はなく、重要な課題として残されている。

本論文では、光電子分光顕微鏡用に製作したSchwarzschild型軟X線光学系のスループットを定量的に評価し、この結果をもとに光源として放射光を用いた場合の光電子分光顕微鏡の可能性を論議したので、その結果を報告する。

2. Schwarzschild型軟X線光学系における軟X線多層膜の最適化設計

Fig. 1は、評価するSchwarzschild型軟X線光学系の設計パラメータを示す。本光学系は、倍率が224倍と非常に高倍率の光学系であるにもかかわらず、全光学系がサイズ60 mmφ×40 mmのコンパクトな支持ホルダーに収納されている。凹面および凸面鏡の基板は、液中研磨法により加工された熔融石英であり、各鏡面上には軟X線多層膜の成膜材料として優れたMo/Si多層膜がマグネトロンスパッタ法によりコートされている。Fig. 2は、コートしたMo/Si軟X線多層膜の光学設計値を示す。最適化設計は、Mo/Si軟X線多層膜の反射率が高くなる、SiのL-edgeより僅かに低い光子エネルギー88 eVにおいて行った。本多層膜は、ほぼ直入射領域である入射角8°において軟X線の反射率が最大値を持つように設計されている。Fig. 3に、B. Henkeらの光学定数表¹⁰⁾とフレネ

Optical parameters of the objective

Magnification	224
Numerical aperture	0.235
Obstruction ratio	0.57
Effective diameter of convex mirror	2.2 mm
Effective diameter of concave mirror	18.8 mm

Fig. 1 Optical parameters of the objective.

ルの漸化式¹¹⁾により計算をしたときの理論反射率の入射角依存性を示す。Fig. 3によれば、軟X線多層膜は入射角8°において最大反射率63%をもつが、入射角0~12°の広い領域でこの値に近い60%以上の値を示す。一般に、多層膜を作製する際に膜界面の乱れが発生するので、実際の軟X線の反射率(R)は理論値(R₀)を多少下回り、Debye-Wallerの式(式(1))に従う¹²⁾。

Fig. 2 Designed optical parameters of soft X-ray multilayer.

Fig. 3 Calculated reflectance of the designed X-ray multilayer using Fresnel's equation: The reflectance is plotted as the function of an incident angle.

$$R = R_0 \exp[-(4\pi\sigma \cos\phi/\lambda)^2] \quad (1)$$

σ : 多層膜の界面粗さ

ϕ : 軟X線の入射角

λ : 軟X線の波長

しかし、その場合でも直入射領域では、反射率は軟X線の入射角に依らず一定の比率で低下するので、成膜した多層膜はやはり0~12°の入射角領域でほぼ最大反射率を示す。光学系の瞳を通過するすべての軟X線に対して光線追跡を行うと、凸面および凹面鏡表面における入射角は反射率が最大となるこの領域内にあり (Fig. 3斜線部)、本設計の多層膜を用いることにより光学系のスループットをほぼ最大にすることができると考えられる。

3. 軟X線多層膜の反射率の測定

光学系の凹面および凸面基板に成膜したMo/Si多層膜の実際の反射率を測定したいのであるが、一般に曲率を持つ光学素子の反射率を測定することは困難なので、これらの基板と同条件で平面基板上にコートした多層膜の反射率を実測した¹³⁾。なお使用した平面基板 (溶融石英) は、凹面鏡と凸面鏡の基板と同条件で研磨を行い、ほぼ同じ表面粗さ (0.3 nm_{rms}) をもっている。

Fig. 4は、Mo/Si軟X線多層膜の反射率の測定方法を示す。反射率の測定には、レーザ生成プラズマ光源を軟X線光源とした分光器を用いた¹⁴⁾。Nd:YAGレーザーの2倍波を、真空容器内に設置した回転鉄ターゲット上に照射して、光子エネルギー90 eV前後でほぼ白色の軟X線を発光させる。発光した軟X線は白金がコートされた凹面回折子により分光され、出射側スリットより単色化して取り出される。出射側スリットは凹面回折子のローランド円上***を移動できるので、スリットを掃引することで任意の光子エネルギー (E) において単色化した軟X線を取り出すことができる。出射スリットの後方にはこれと一体でローランド円上を移動できる試料容器が取り付けられている。Table 1は、分光器のスペックを示す。

多層膜の反射率の測定の際には、まず、軟X線検出器であるマイクロチャンネルプレート (MCP) を出射スリットの背後に置いて、ローランド円上に沿って試料容器を掃引しながら光源の分光スペクトル ($I_0(E)$) を測定する。次に、評価する多層膜を試料容器内の回転ステージに取り付け、スリットを通過した軟X線が設計角度で多層膜に入射するように調整する。そして、MCPを測

Fig. 4 Apparatus for measuring the reflectance of soft X-ray multilayer.

Fig. 5 Reflectance of Mo/Si multilayer on a quartz plate.

Table 1 Parameters of spectrometer using laser produced plasma source.

Wavelength of laser	532 nm
Laser energy	400 mJ/pulse
Repetition of laser	10 Hz
Pt coated grating	1200 G/mm
Radius of Roland circle	1 m
Glancing angle	87°
Slits width	30 μm
Resolution	0.025 nm
Accuracy	0.1 nm

定角度に設置して、同様にローランド円上に沿って試料容器を掃引しながら反射強度の光子エネルギー依存性 ($I(E)$) を測定する。最後に、得られた $I_0(E)$ および $I(E)$ より、式 (2) を用いて反射率 ($R(E)$) を求める。

$$R(E) = I(E)/I_0(E) \quad (2)$$

Fig. 5は、測定したMo/Si軟X線多層膜の反射率の光子エネルギー依存性を示す。Fig. 5によれば、多層膜は目標とした光子エネルギーとほぼ等しい87 eVで最大反射率38%をもっていることがわかる。この値は、界面の乱れがないとしたときの理論値の約6割の値に相当する。式 (1) により、多層膜の界面の乱れの大きさを求めてみると、0.7 nm_{rms}程度と推定できる。

*** 凹面回折格子の曲率半径を直径とし、球面中心で接する円。ローランド円上にスリットを設け光を入射させるとスペクトルは、この円周上に沿って結像する。

Fig. 6 Estimation of throughput of the objective.

4. Schwarzschild型軟X線光学系のスループットの評価

Schwarzschild型軟X線光学系はFig. 6に示すように、瞳の中央部が凸面鏡基板により遮蔽される輪帯光学系である。光学系の瞳内を通過する軟X線の凸面鏡および凹面鏡表面における反射率が一定である場合には、光学系のスループット ($T(E)$) は多層膜の反射率 ($R(E)$) を用いて、式 (3) で与えられる。

$$T(E) = R(E)^2(1 - \rho^2) \quad (3)$$

ただし、 ρ は光学系の遮蔽比率を示す (Fig. 6および注****参照)。本光学系はFig. 3が示すように、設計光子エネルギーをもつ軟X線が光学系の各面鏡に入射すると、鏡面上でほぼ一様に最大反射率 ($R_{\max}$) で反射されるので、 $R_{\max}$ がわかれば、式 (3) により光学系の最大スループット ($T_{\max}$) を求めることができる。本評価では、式 (3) を基本にして、次の2つの手順により光学系のスループットの光子エネルギー依存性を求めた。すなわち、まず最初にSchwarzschild型軟X線光学系の相対透過特性 ($t(E)$) を測定する。次に、実測した $R_{\max}$ を用いて $T_{\max}$ を式 (3) により求め、得られた $t(E)$ を絶対値校正して、 $T(E)$ に変換する。

Fig. 7は、光学系の透過特性の測定法を示す。測定は、多層膜の反射率を測定したときと同様にレーザー生成プラズマ光源を用いた分光器を利用した。評価する光学系をスリット直後に設置し、スリットと光学系を共にローランド円上を移動させながら光学系を通過した軟X線の強度をMCPで測定した。Fig. 8は、測定した透過特性 $t(E)$ を示す。Fig. 8よれば、光学系は光子エネルギー87 eVにおいて最大透過率をもち、そして、その近傍でバンド幅3 eVの透過帯域をもつことがわかる。式 (3) に代入し

**** 瞳が輪帯構造をもつ場合において、瞳の内輪と外輪の径の比を示し、obstruction ratioとも呼ばれる。瞳内に入射する光線束のうち、実際には光学系を通過しない光線束の量を示す。

Fig. 7 Measurement method of throughput of the objective.

Fig. 8 Throughput of the objective.

て、上述のように光学系に成膜した多層膜は光子エネルギー87 eVにおいて最大反射率38 %をもつので、これと実際の遮蔽比率 $\rho = 0.57$ を用いると、光学系の最大スループットは約9 %となる。Fig. 8の縦軸はこの値を用いて、得た $t(E)$ を絶対値校正して、光学系のスループットに変換した結果である。この結果は、最近、清倉らが放射光を用いて得た結果と良い一致を示す¹⁵⁾。

5. 考 察

光電子分光において軟X線の光強度は計測時間や分析感度等に強い影響を与えるので、軟X線集光レンズのスループットを評価し、試料表面上での光強度を定量的に把握することは重要である。そこで、高輝度で高い単色性をもつ放射光を光源として利用する場合を想定して、評価したSchwarzschild型軟X線光学系を用いて、その回折限界のサイズのマイクロビームを形成したときの光強度を見積もる。

Fig. 9は、アンジュレーターより放射された軟X線を分光してピンホールを照明し、それを通過した単色の軟X線を光学系で集光する様子を示す。分光された放射光の輝度を $S(E)$ とすると、光強度 ($I(E)$) は、光学系のスループット $T(E)$ を用いて式 (4) で与えられる。

Fig. 9 Assumed scanning photoelectron microscope system for estimation of photon current.

$$I(E) = \pi A^2/4 \cdot T(E) \cdot S(E) \quad (4)$$

ただし、 A はピンホールの直径を示す。

光子エネルギー87 eVにおいて光学系の回折限界の微細なサイズ (25 nm)¹⁶⁾のマイクロビームを形成する場合、光学系の倍率(224倍)を考慮すると、少なくとも径が5 μm 以下のピンホールを用いる必要がある。そこで、高エネルギー物理学研究所放射光施設BL-16ビームラインにおけるアンジュレーター光の輝度の公表値($E=87$ eVにおいて 3.3×10^8 photons/ $\mu\text{m}^2/\text{sec}/9$ meV)を用いて¹⁷⁾、本光学系が最大スループットをもつ87 eVにおけるマイクロビームの光強度を式(4)より求めた。その結果、 $I(87 \text{ eV})$ は 6×10^8 photons/sec/9 meVとなり、一般的に知られている、光電子が検出可能な光強度の目安¹⁸⁾、すなわち 10^8 photons/sec/9 meVより大きいことがわかる。

近年、電子分光器のエネルギー分解能も向上し、エネルギー分解能が10 meVを十分切るような優れた電子分光器が実用化されている¹⁹⁾。このような電子分光器を用いて分析すれば、空間分解能: 25 nm, エネルギー分解能: 9 meVの精度で、半導体等の価電子帯の電子構造を光電子分光法で分析できることがわかる。

現在、成膜技術が向上し、光子エネルギー200 eVより低エネルギー側の領域では、直入射でも最大反射率が実測値で20%以上有する優れた多層膜の成膜例が報告されているが²⁰⁾、このような多層膜をSchwarzschild型軟X線光学系に利用すれば、より高エネルギー(短波長)の軟X線を集光することができ、光学系の回折限界を小さくできる。最近の放射光の高輝度化の流れを考え合わせると、さらに微細な光電子分光用の軟X線マイクロビームの形成が期待できる。

6. ま と め

光電子顕微鏡用Schwarzschild光学系を作製し、その軟X線のスループットを評価した。その結果、本光学系は光子エネルギー87 eVにおいて、バンド幅3 eVで最大スループット9%を有していることがわかった。この結果をもとに、放射光を用いた光電子分光顕微鏡の可能性を論議した。アンジュレーター光とSchwarzschild光学系を用いて回折限界のサイズの軟X線マイクロビームが形成した場合、マイクロビームは光電子を検出できる十分な光強度を有することがわかった。

文 献

- 1) J. Kirz and H. Rarback: Rev. Sci. Instrum. **56**, 1 (1985).
- 2) J. Voss, K.H. Kim, E.A. Stern, F.C. Brown and S.M. Heald: Nucl. Instrum. Methods A **63**, 569 (1992).
- 3) W. Werner: Appl. Opt. **16**, 764 (1977).
- 4) F. Cerrina: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **76**, 9 (1996).
- 5) H. Akiyama, T. Someya and H. Sakaki: Phys. Rev. B **53**, R10520 (1996).
- 6) Y. Iketaki, Y. Horikawa, S. Mochimaru, K. Nagai, M. Atsumi, H. Kamijou and M. Shibuya: Opt. Lett. **19**, 1804 (1994).
- 7) Y. Iketaki, Y. Horikawa, S. Mochimaru and K. Nagai: Jpn. Appl. Phys. **35**, 4585 (1996).
- 8) H. Ade, J. Kirz, S. Hulbert, E. Johnson, A. Anderson and D. Kern: Nucl. Instrum. Methods A **291**, 126 (1990).
- 9) A. Trail and R.L. Bayer: Opt. Lett. **14**, 539 (1989).
- 10) B.L. Henke, P. Lee, T.J. Tanaka, R.L. Shimabukuro and B.K. Fujikawa: Atom. Nucl. Data. Tables **27**, 1 (1982).
- 11) E. Spiller and A.E. Rosenbluth: Opt. Eng. **25**, 958 (1986).
- 12) R. Haelbich, A. Segmuller and E. Spiller: Appl. Phys. Lett. **34**, 184 (1979).
- 13) Y. Horikawa, S. Mochimaru, Y. Iketaki, K. Nagai, K.

- Ogawa and S. Iura: Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. **1720**, 217 (1992).
- 14) Y. Horikawa, K. Nagai and Y. Iketaki: Opt. Eng. **33**, 4721 (1994).
- 15) T. Kiyokura, F. Maeda, M. Oshima, Y. Iketaki, Y. Horikawa, E. Shigemasa, A. Yagishita and Y. Watanabe: Abstract of the 2nd US-Japan Workshop on Soft X-ray Optics (Kawaguchiko, 1996) p. 107.
- 16) Y. Iketaki, Y. Horikawa, S. Mochimaru, K. Nagai, T. Kiyokura, M. Oshima and A. Yagishita: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **80**, 353 (1996).
- 17) E. Shigemasa, Y. Yan and A. Yagishita: KEK Report **95-2** (1995).
- 18) E. Umbach: Physica B **208/209**, 193 (1995).
- 19) N. Martensson, P. Baltzer, P.A. Bruhwiler, J. Forsell, A. Nilsson and A. Stenborg: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **70**, 117 (1994).
- 20) E. Spiller: Abstract of the 2nd US-Japan Workshop on Soft X-ray Optics (Kawaguchiko, 1996) p. 65.