短波長軟X線域の多層膜技術と顕微鏡応用の新展開

熊谷 寛¹, 柳原 美廣²

¹大阪市立大学大学院 工学研究科 (〒558-8585 大阪市住吉区杉本)

²東北大学 多元物質科学研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平)

Recent Progress on Fabrication Technology of Short-Wavelength Soft X-Ray Multilayers and Their Application to Microscopy

Hiroshi KUMAGAI¹ and Mihiro YANAGIHARA²

¹Graduate School of Engineering, Osaka City University, Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585

²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received June 30, 2010)

A new approach to the fabrication of multilayer mirrors on an atomic scale at soft x-ray wavelengths is desired to overcome serious problems regarding scattering loss at the rough surface and interface of the multilayer. In this review, recent progress regarding novel approaches utilizing atomic layer deposition and atomic layer epitaxy to the fabrication of multilayer structures for soft x-ray wavelengths is detailed. These novel approaches are expected to solve the above-mentioned problems and then take the place of conventional sputtering methods because of their control performance of the surface on an atomic scale through their self-limiting functions. Moreover, recent progress on the soft x-ray microscope with normal-incidence multilayer reflectors is also detailed in this review.

Key Words: Water window, Atomic layer epitaxy, Soft x-ray microscope, Schwarzschild objective, Laser-produced plasma source

1. はじめに

Barbee, Jr.らがMo/Si多層膜によって波長17 nmで67 %の反射率(垂直入射から15.5°)を報告して以来¹⁾, 軟X線多層膜ミラーの開発研究が盛んに行なわれてきた。しかし波長が短くなると、高い反射率を得ることが困難になる。特に炭素と酸素のK吸収端に挟まれた、所謂「水の窓」域(2.332 nm~4.368 nm)では、1990年代前半まで直入射反射率が高々3 %であった²⁾。「水の窓」域で水は透明物質になるが、有機物は吸収物質になるため、軟X線レーザーや軟X線顕微鏡の目標波長になってきた。同波長域では、(1)多層膜の周期を極めて短くする必要があるため表面、界面の粗さ/周期の比が相対的に大きくなり、散乱損失による反射率の低下が著しくなること、(2)フレネル係数の実部の差を大きくできる決定的な多層膜の組み合わせがないこと、(3)そのために層数を増やす必要があるが、層数を増やすことによって界面での合金化や多結晶化に起因した表面、界面での粗さが増すこと、等により上述の低い反射率に留まってきた。

近年、ScのL吸収端近傍の3.11 nmで、20 %の直入射反射率をもつCr/Sc多層膜が作製された^{3,4)}。またTiのL吸収端近傍の2.73 nmで、Cr/Ti多層膜により17 %の直入射反

射率が得られ、VのL吸収端近傍の2.42 nmでもCr/V多層膜により9 %の直入射反射率が得られている⁵⁾。さらに波長2.73 nmに対して炭素の拡散防止層を利用したNi/C/Ti/C多層膜が作製され、反射率が向上している⁶⁾。波長3.11 nmではB₄C拡散防止層を用いたCr/Sc多層膜が作製され、入射角10°で32 %の反射率が得られている⁵⁾。

短波長軟X線域の多層膜技術の進展により、短波長軟X線を取り巻く利用研究、たとえばアト秒科学や軟X線顕微鏡の応用研究が広く利用できる段階に入ってきている。このような背景をうけて、本稿では「短波長軟X線域の多層膜技術の新展開」を熊谷が、「短波長軟X線域の顕微鏡応用の新展開」を柳原が纏め、ここに解説する。

2. 短波長軟X線域の多層膜技術の新展開

2.1 酸化物多層膜構造の有利点

「水の窓」域の波長2.74 nmを例にとり、各単体の直入射フレネル係数の原子番号依存性をFig. 1に示す。軟X線多層膜ミラーの層材料の組み合わせとしては、2つの層材料の直入射フレネル係数の実部の差が大きく、虚部が小さいことが必要である。波長2.74 nmにおいてTiの直入射フレネル係数の実部が負になっており、多層膜の

Fig. 1 Plots of normal-incidence complex Fresnel coefficients at 2.74 nm as a function of Z number.

低フレネル係数材料として適していることがわかる。一方、高フレネル係数材料としては、実部が比較的大きく且つ虚部が小さいNiやZnなどが候補になる。ところで「水の窓」域では酸化物の酸素は透明である。そのうえ金属自体より酸化物のほうがフレネル係数の虚部を小さくできる。さらに界面での合金化を抑制できるし、多層膜のヘテロエピタキシャル成長の可能性も開ける。このような観点からFig. 1中のTiO₂とZnOに着目すると、この波長で有望な層材料の組み合わせになることがわかる。

多層膜ミラーの作製方法として、従来マグネトロン・スパッタリング法やイオンビーム・スパッタリング法が広く使われている。これらの方法は2つの材料ターゲットを交互にスパッタリングし、各層の膜厚をシャッターの開閉時間等によって制御している。自律的な堆積手法でないため、反射波長が短くなるにつれその制御性が課題になるが、酸化物の積層方法であれば全く新しい手法である原子層堆積(Atomic Layer Deposition: ALD)法や原子層成長(Atomic Layer Epitaxy: ALE)法を利用することが出来る。

大阪市立大学では「水の窓」域におけるTiのL吸収端近傍の異常分散に注目し、その酸化物をALD法やALE法により作製すること、具体的にはTiO₂/ZnO金属酸化物を用いたアモルファス構造の軟X線多層膜ミラーや超格子構造の軟X線多層膜ミラーの実現を目標としている。ここでは新展開ということで、新しい酸化物超格子構造の軟X線ミラーの原子層成長について述べる。

2.2 酸化物薄膜の原子層成長

ALD法とALE法のどちらの方法も原料ガスの吸着過程に現れる「自動停止機構」を利用している点では同じであるが、基板の種類と温度条件の違いが「原子層堆積法」と「原子層成長法」との違いを生みだし、結果としてアモルファス薄膜等になるかエピタキシャル薄膜になるかを決定づけている。ALD法による多層膜は基板の種類、形状を問わないため、曲率半径の小さな微小光学による集光光学系にも利用できるし、またALE法による多層膜は超格子構造の周期を調節することで高精度に位相制御可

能な光学系への応用も期待できる。

筆者はまずALD法による酸化物超薄膜構造の作製研究を行い⁷⁻¹²⁾、実際に「水の窓」域軟X線多層膜ミラーの開発を行ってきた¹³⁾。酸化物薄膜に注目した理由は、第一に「水の窓」域では酸化物の酸素が透明であること、第二に散乱損失などの原因になる合金化による界面や表面粗さを低減できること、第三にALD法やALE法により自動停止機構を伴う膜厚の精密制御が可能であるためである。とりわけALE法は2種類の原料ガスを交互に供給して、理想的には基板表面での原料ガスの吸着と表面反応を利用し1原子層ずつ結晶成長させる成膜法である。酸化物薄膜において原料供給の1サイクル毎に1原子層の薄膜のみ成長するという自動停止機構が見出されているために、供給サイクル数に比例した原子層単位での膜厚制御が可能になる。Fig. 2に実験装置の概略を示す。原料ガスを1秒導入とポンプによる2秒排気を繰り返し、基板最表面では逐次的化学反応が起こり結晶成長していく。よってALE法は従来のスプレー的なスパッタリング技術と異なり、大面積に均一に堆積でき、その場で観察することなく原子層オーダーの薄膜成長が実現できる。本稿のTiO₂/ZnO超格子多層膜においては、基板にはサファイヤを用い、TiO₂とZnOの金属供給ガスにはそれぞれTiCl₄とH₂O、Zn(C₂H₅)₂とH₂Oの組合せを用いた。

2.3 TiO₂/ZnO超格子多層膜の原子層成長

TiO₂結晶は多形で、結晶構造にはアナターゼ型、ルチル型等がある。筆者のグループは、基板温度450℃のc面サファイヤ基板上にルチル型TiO₂結晶薄膜をALEできることを見出している。また同温度の同基板上にZnO結晶薄膜もALEできることを見出した。Fig. 3はルチル型TiO₂結晶薄膜のALEが窺える、成長速度の材料ガス圧依存性を示す。基板温度は450℃で、基板はc面サファイヤである。材料ガスはTiCl₄とH₂Oで、ガスパルスのピーク圧力は同じにした。3×10⁻⁴ Torrから6×10⁻⁴ Torrにわたって成長速度が一定となり、自動停止機構が発現していることが窺える。また、Fig. 4はウルツ型ZnO結晶薄

Fig. 2 Schematic diagram of apparatus for ALE.⁸⁾

Fig. 3 Plots of growth rate of TiO_2 films as a function of reactant vapor pressure.¹⁴⁾

Fig. 4 Plots of growth rate of ZnO films as a function of reactant vapor pressure.¹⁴⁾

膜のALEが窺える。成長速度の材料ガス圧依存性を示す。こちらも基板温度は450 °Cで、基板はc面サファイヤである。材料ガスは $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ と H_2O で、ガスパルスのピーク圧力は同じにした。 2×10^{-4} Torrから 7×10^{-4} Torrにわたって成長速度が一定となり、ルチル型 TiO_2 結晶薄膜のALEの場合よりも広い動作範囲で自動停止機構が発現していることが窺える。

2.4 TiO_2/ZnO 超格子多層膜の「水の窓」軟X線反射率¹⁴⁾

Fig. 5に周期数10, 周期長22.2 nmの TiO_2/ZnO 超格子多

Fig. 5 Measured and ideal ($\sigma = 0$ nm) reflectivities of fabricated 10-bilayer TiO_2/ZnO multilayer and fitted ($\sigma = 1.7$ nm) reflectivity.¹⁴⁾

層膜試料の軟X線反射率の波長依存性を示す。分子科学研究所の極端紫外光実験施設(UVSOR)の単色化した放射光を用いて「水の窓」軟X線反射率測定を行ったところ、波長2.74 nm, 斜入射から5°の入射角度で、29.4 %の反射率が得られた。TiのL吸収端が波長2.73 nmにあり、TiのL吸収端近傍の異常分散により、 TiO_2 層と ZnO 層の2物質層の屈折率差が最大となるため、結果的に高反射率を得たことになる。表面粗さを考慮に入れない理論反射率は34.5 %にも達することから、1.7 nmの表面粗さによる反射率15 %の減少分を考慮することで実験の反射率を説明できる。今後の課題として表面粗さの抑制があげられるが、格子不整合の緩和を考慮しつつ周期長を減らすことで表面粗さを大幅に減らすことができると考えている。

3. 短波長軟X線域の顕微鏡応用の新展開

3.1 多層膜反射鏡型軟X線顕微鏡

軟X線顕微鏡の特徴として、光学顕微鏡より高い解像度と、電子顕微鏡より高い透過性が挙げられる。また、内殻電子励起に応じた元素コントラスト像を得ることができる。そのため、厚さ10 μm 程度の細胞をそのままの姿で高い解像度で観察可能である。従って、光学顕微鏡や電子顕微鏡では見落としている細胞の情報を新たに見出すことが期待できる。軟X線顕微鏡は大別して、放射光を利用するフレネル・ゾーンプレート型顕微鏡¹⁵⁾と、レーザー生成プラズマ(LPP)などの実験室光源を利用する反射鏡型顕微鏡¹⁶⁾の2つのタイプが開発されている。そのうち、多層膜反射鏡型顕微鏡は、直径10 cm程度の反射鏡が製作できるため、課題も多いものの、明るく視野の大きい実験室規模の実用機となりうる。これらの理由から、東北大では、直入射型多層膜反射鏡を用いた高精度の結像光学素子とLPP光源を組み合わせた軟X線顕微鏡を開発してきた。

Fig. 6に東北大が開発した透過型軟X線顕微鏡¹⁷⁾の模式図を示す。光源は、通常のYAGレーザー励起のLPP光源で、Wターゲットを用いている。試料を照明する光学系は2枚の凹面鏡を組み合わせたものである。また、試料を透過した軟X線を拡大結像するのは、凹面鏡と凸面鏡を組み合わせたシュワルツシルト対物鏡系である。これらの光学系の4枚の反射鏡にはいずれも中心波長13.5 nmで設計された Mo/Si 多層膜が蒸着されている。問題は、反射鏡の各点で入射角が異なることである。そのため、反射鏡全面でブラッグ反射の条件を満足するよう多層膜周期長の面内分布を精密に制御する必要がある。成膜には、イオンビームスパッタ装置を用いた。この装置の蒸着基板は60 rpmで自転する。また、この蒸着基板の直前には楔形をしたシャッターが装備されている。このシャッターの出し入れを正確にコンピュータ制御することによって、基板に成膜される多層膜周期長分布を制御するのである¹⁸⁾。Fig. 7は、作製したそれぞれのミラーについて測定した軟X線反射スペクトルである。4つの反射鏡の中心波長は設計値13.5 nmにほぼ一致しており、

Fig. 6 Schematic diagram of transmission-type soft-x-ray microscope.¹⁷⁾

誤差は $\pm 0.6\%$ に制御されている。

3.2 顕微鏡観察の例

開発した透過型軟X線顕微鏡を用いて行った観察を2例紹介する。最初は、軽元素の電顕用マイクログリッドに対してレーザーの1パルス露光で波長13.5 nmの軟X線の広視野結像に初めて成功した例である。Fig. 8にその軟X線透過像を示す。視野が約200 μm の広い範囲で軽元素試料の微細構造が明瞭に見えている。透過型電子顕微

Fig. 7 Soft x-ray spectra reflected by 4 different multilayer mirrors.

Fig. 8 1-shot transmission image of microgrid with soft x-ray microscopy.

鏡では明瞭に観察できない電顕用マイクログリッドの構造を観察できたのは、軽元素試料に対する軟X線顕微鏡の有用性を雄弁に物語っている。また、本研究はLPP光源が明るさの点で実験室光源として実用的であることを実証した。さらに、10 nsの短時間露光は、生体試料中のイベントを静止した状態で観察できるだけでなく、軟X線による放射線損傷の問題も克服できることを示している。また、広視野観察は、生体試料中に存在する様々なイベントを1回の撮像で観察でき、解像度が高ければ、得られた像を拡大して各イベントの詳細を明らかにするという顕微鏡の新しい可能性を示唆している。なお、解像度は、Fig. 8に見られる微細構造から推定して130 nmと見積もられた。この原因は、光学系の不完全さもあるが、主として撮像CCDの画素サイズの制約によるものである。

続いて、マウス的大脑皮質を観察した軟X線透過像の例をFig. 9に示す。試料は、レジンをを用いて固定した後、ミクロトームを用いて500 nm厚に切り出したものである。図中右下の白線が50 μm を示している。大脑の内側(下方)から伸びた軸索が細胞体を通して樹状突起を伸ばし、その樹状突起が大脑表皮側で複雑に絡み合っている

Fig. 9 Soft x-ray transmission image of cerebral cortex of mouse.¹⁷⁾

Fig. 10 Multi-scales in soft x-ray microscope.

様子が明瞭に写っている。細胞体内部に見えるのは、核やその他の微細構造である。

3.3 生体試料観察の今後の展開

生体はスケール毎に秩序構造を持ち(階層構造¹⁹⁾、各スケールの秩序構造が組み合わさることで、より大きなスケールの秩序構造と機能が実現される。従って、階層それぞれの構造単位の形を同時に観察し、各構造の相関を調べ、上位構造の機能を明らかにすることは、階層構造物の機能を理解する上で重要である。しかし、例えば生体では、細胞の形と機能はよく理解されているが、組織や器官の機能との関連については十分な理解が得られているとは言い難い。Fig. 10は、横軸に生物学的階層構造に対する各顕微鏡の空間分解能(各破線枠の左端)と、同時に観察できる視野(同右端)を、また、縦軸に観察可能な時間スケールをとって表示したものである。これから分かるように、光学顕微鏡は細胞と細胞小器官の一部を観察しているに過ぎず、組織や微小な細胞小器官を同時に観察するのは難しい。一方、電子顕微鏡は、微小な細胞小器官を観察できるが、細胞や組織を同時に観察するのは困難である。このように、従来の顕微鏡は、階層構造物に対しては観察階層の限界を抱えている。この観察階層の限界を打破するためには新しい観察ツールが必要である。この観察ツールに要求される性能は、①分子オーダー(10 nm)の高い空間分解能、②超階層(マルチ

スケール)観察を実現できる広い視野、③各階層の活動時間スケールより速い時間分解能と、④生体を構成する軽元素を区別できることである。これらの要求は本研究で開発した軟X線顕微鏡の持つ機能性と重なる。Fig. 10に、軟X線顕微鏡で期待される空間分解能(30 nm)と視野(0.2 mm)及び時間スケールを太い破線枠で示した。生物学的な階層構造と比較すると、軟X線顕微鏡は、最小の細胞小器官を区別しながら同時に組織を観察できることが分かる。このマルチスケール観察が軟X線顕微鏡の大きな特徴と成りうる。

本稿「短波長軟X線域の顕微鏡応用の新展開」を草するにあたって、柳原は江島 丈雄准教授、羽多野 忠、津留 俊英、豊田 光紀各助教にご協力を頂いた。また、生体試料観察については、東大総括プロ機構の水谷治央助教に助言を頂いた。ここに深く謝意を表する。本研究は、平成15～19年度の科研費特別推進研究「レーザープラズマ軟X線光源を用いた超高分解能多元物質顕微鏡の開発」(研究代表者：山本 正樹)の補助を得て実施された。

参考文献

- 1) T. W. Barbee Jr et al.: Appl. Opt. **24** (1985) 883.
- 2) I. V. Kozhevnikov et al.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **345** (1994) 594.
- 3) F. Eriksson et al.: Opt. Lett. **28** (2003) 2494.
- 4) T. Kuhlmann et al.: Appl. Opt. **41** (2002) 2048.
- 5) E. M. Gullikson et al.: LBNL-61067 (2006).
- 6) H. Takenaka et al.: Nucl. Instr. Meth. A **467-468** (2001) 341.
- 7) H. Kumagai et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 6137.
- 8) H. Kumagai et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 7086.
- 9) H. Kumagai et al.: Appl. Surf. Sci. **82/83** (1994) 481.
- 10) H. Kumagai et al.: Thin Solid Films **263** (1995) 47.
- 11) H. Kumagai et al.: J. Mater. Sci. Lett. **15** (1996) 1081.
- 12) 熊谷 寛：レーザー研究 **25** (1997) 355.
- 13) H. Kumagai et al.: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 2338.
- 14) H. Kumagai et al.: J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 474008.
- 15) W. Chao et al.: Optics Express **17** (2009) 17699.
- 16) 例えば、Y. Horikawa et al.: Proc. SPIE **1720** (1992) 217; K. Murakami et al.: Appl. Opt. **32** (1993) 7057; I. A. Artyukov et al.: Opt. Commun. **102** (1993) 401; M. Toyoda et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 1926.
- 17) T. Ejima et al.: Optics Express **18** (2010) 7203.
- 18) T. Harada et al.: PF NEWS **25** (2007) 28.
- 19) D. Sadava et al.: *Life, 8th ed.* (Sinauer Associates, Inc., Sunderland, MA, 2008) Chap. 2.

レーザーワード

シュワルツシルト対物鏡 (Schwarzschild objective)

シュワルツシルト反射鏡は、凹面鏡と凸面鏡の2つの球面鏡から成り、それらの曲率中心が一致するように組み合わせたもので、光路に当たる凹面鏡の中央部は抜かれている。2つの曲率半径を適当に選ぶと3次の球面収差やコマ収差、非点収差を取り除くことができ、結像素子として大変優れている。また、2つとも球面形状なので、

かなり高精度に作製できる利点がある。シュワルツシルト対物鏡は、これを拡大結像素子として用いたものである。直入射型なので、軟X線に対して用いるときは2つの反射鏡面に多層膜を蒸着して反射率を高める。コマ収差等の軸外収差を補正できるので、視野全面で明瞭に結像し、広視野撮像に優れている。(柳原 美廣)