

放射光励起光化学反应用
多層膜ミラー分光器ビームラインの開発

銘苅 春隆

博士（理学）

総合研究大学院大学
数物科学研究科
構造分子科学専攻

平成10年度
(1998)

Development of the multilayered-mirror monochromator beam line for the study of synchrotron radiation stimulated processes

Abstract

In this work, a multilayered-mirror (MLM) monochromator beam line specially designed for the synchrotron radiation (SR) stimulated process experiments has been constructed in the SR facility (UVSOR) of the Institute for Molecular Science for the first time. The beam line has been designed so that it can provide a high photon flux of monochromatized and energy-tunable photons. After the evaluation of the performance of the beam line, the Al thin film deposition has been successfully demonstrated by using the monochromatized output beam.

Synchrotron radiation (SR) stimulated processes have been actively studied since first researched in 1987. One important characteristic of the SR-stimulated process is tunability. The vacuum ultraviolet (VUV) photons contained in the SR can excite almost all electronic states including core electrons, which are difficult to excite by usual lasers and electric discharge lamps. However, few studies of SR-stimulated processes using energy-tunable monochromatized light have been made. This is because SR-stimulated processes usually require an extremely large photon flux which can not be applied by an existing monochromator, and often require many hours of beam time, making it difficult to use undulator beam line. Our previous experiments of Al thin film deposition using dimethylaluminum hydride (DMAH) indicate that a total photon flux density higher than 10^{18} photons/cm² is needed for SR-stimulated process experiments. This means that a monochromatized-photon flux larger than 10^{13} – 10^{14} photons/s is needed, if we take into consideration a reasonable irradiation time and an irradiation area on the substrate surface applicable even to the device fabrications.

The photon flux provided by a typical bending-magnet beam line using a crystal or grating monochromator is about 10^8 - 10^{11} photons/s. It is well-known that an undulator can provide a high photon flux of monochromatized and energy-tunable photons. However, if we consider that the number of undulators is limited and that the compact ring, which has no space for insertion devices, is also a potentially important light source of SR-stimulated processes, then constructing a high photon flux and energy tunable beam line for the SR-stimulated processes using a bending magnet light source is an important first step. To obtain a large photon flux, we decided to use only one pre-mirror for focusing, and propose using a MLM monochromator, which is expected to provide an energy-tunable, high-photon-flux monochromatized light.

For the energy region from a few tens of eV to a few hundreds of eV, which contains the

core electron binding energies of Al and Si (important materials in semiconductor processes), Mo/Si MLM having a (normal incident) reflectivity of over 60% can be made. However, no experiments of SR-stimulated processes using Mo/Si MLM monochromator output have been reported, because it is difficult to reduce the background at the low-energy region (< 40 eV) caused by the total reflection and at the high energy region caused by the higher-order photons. In the present case, the C filter (120 ± 24 nm thick) is used to reduce the low-energy background. It is also effective to use MLMs at low incident angles in reducing this background because the total reflection component decreases as the incident angle to the MLM decreases. Since this background increases as θ increases, the maximum value of θ has been set at 55 degrees. This limit keeps the calculated background level to less than 1% of the total output photon flux. The minimum value of θ has been set as 10 degrees by the mirror driving system of the monochromator. The period of the Mo/Si MLM has been determined as 25 nm so that the monochromator covers as wide an energy range as possible within the range for θ of 10 to 55 degrees. Using two MLMs is effective not only in keeping the output beam position constant but also in reducing the intensity of the higher order photons.

The beam line (BL4A1) has been designed by criteria ; beam spot size on the sample surface $\geq 3 \times 3$ mm², density of the total irradiated photons $\geq 10^{18}$ photons/cm² (for the irradiation time from a few tens of minutes to a few hours) and low-energy background $\leq 1\%$ of output. It consists of a pre-mirror chamber, a double-crystal-type MLM monochromator, a white beam chamber, a filter chamber, a detector chamber, and a reaction chamber equipped with X-ray photoelectron spectrometer (XPS). The pre-mirror is an elliptically-bent cylindrical quartz mirror with a Pt coating on its surface. The radius of the cylindrical curvature is 236.2 mm and the longer and shorter radii of the elliptical curvature are, respectively, 4222 mm and 264 mm. It is set at a point 2.35 m downstream from the light source point of the bending magnet with a grazing incident angle of 4 degrees. The horizontal and vertical acceptance angles of the pre-mirror are, respectively, 16.6 mrad and 12.8 mrad. The reflected beam is focused at a point 6.1 m downstream from the center of the pre-mirror and has an elliptical spot size of about 5 mm \times 2 mm at this focus point. When the MLM is not used, the SR beam is reflected by a pair of Pt coated plane mirrors with grazing incident angles of 2 degrees in the white beam chamber to keep the output beam at the same height as that of the output beam from the MLM monochromator. Two filters, one consisting of a thin film of C and the other consisting of a thin film of Al, are set in the filter chamber, and a

Au vapor-deposited detector and a Si photo diode detector (International Radiation Detector Inc., AXUV-100) are set in the detector chamber to measure photo-current. A differential pumping system is set at the end of the beam line to maintain a high vacuum in the detector chamber during the experiments using reaction gases in the reaction chamber. The photon flux and the monochromaticity of the output beam were then experimentally evaluated for this case.

First, we measured the dependence of the photon flux on MLM incident angles (θ) using a Si photo diode detector in the detector chamber. The operational range of the Mo/Si MLM monochromator is indicated from $\theta = 10$ degrees to 55 degrees. When $\theta \geq 55$ degrees, as θ increases, peak intensity rapidly decreases because of the Si $L_{2,3}$ absorption and the low-energy background rapidly. The measured photon flux at 55 degrees was 1.5×10^{14} photons/s, which was about 24% of the calculated value. If we attribute this difference between the measured and the ideal values equally to the incompleteness of the pre-mirror, two MLMs and possible cut of the beam edge by the C filter, then the MLM's reflectivity would be estimated to be about 70% of the ideal value.

To evaluate the spectrum width, the contribution of the higher-order photon, and the low-energy background caused by the total reflection, the transmission characteristics of the monochromator output beam for an Al filter near the Al $L_{2,3}$ absorption edge were measured as a function of θ . The thickness of the Al filter was varied within the catalog value 150 ± 30 nm to fit the calculation to the experiments. Considering the error of the optical constants with MLM and filter materials and the structural incompleteness of the MLM, for which precise evaluations are difficult, the calculated results agree well with the experimental results. Thus, we conclude that the spectrum width should be almost equal to the calculated width (5 - 9 eV in 55 - 93 eV peak energy range), and the background should be almost equal to the level predicted by the calculation.

To confirm these conclusion, we measured the photo-emission spectra of Ta, which are expected to give two dominant peaks (4f and 5d) close to the Fermi edge for an excitation energy of 50 - 100 eV, using the monochromator output photons as an excitation light source. The photo-emission spectra using the C filter were measured for the various incident angles of the MLM, 25 degrees, 45 degrees, 55 degrees, and 65 degrees. From these experimental results, we conclude that the Ta 5d and 4f peaks excited by the first-order photons can be observed clearly for the range from 20 degrees to 55 degrees, and the peaks excited by the second-order photons are extremely weak, as predicted by the calculations. The intensity ratio of the Ta 5d peaks between the second-order and the first-order photons was 1/52 at 25 degrees. Clear peaks were not observed in the case of $\theta =$

65 degrees, which can be explained by the energy broadening of the light. Considering the photo-ionization cross sections of Ta 5d for the first- and the second-order photons, the flux of the second-order photons was estimated to be about 12% of the first-order photons. This value agrees fairly well with the calculated value of 8.1%.

We confirmed that the present MLM monochromator using Mo/Si MLMs in combination with a C filter works well as predicted by the calculation in the energy range from 55 eV ($\theta = 10$ degrees) to 93 eV ($\theta = 55$ degrees). In this energy range, the photon flux of output beam was 1.0×10^{12} - 1.5×10^{14} photons/s, the spectrum width was 5 eV - 9 eV, the low-energy background was less than 1%, and the higher-order (second-order) photon background was less than 12%. The beam spot was elliptical, and this size on the sample surface at a point 6.1 m downstream from the center of the pre-mirror is about 5 mm \times 2 mm. We conclude that the MLM monochromator beam line (BL4A1) constructed here performs sufficiently well for studying the excitation-energy dependence in the SR-stimulated processes.

Next, the beam line output was applied to Al thin film deposition using dimethylaluminum hydride (DMAH) low temperature condensed layers. DMAH is an important precursor for aluminum thin film formation by thermal chemical vapor deposition (CVD). The low-temperature condensed layer of these compounds on semiconductor materials is expected to be useful for area-selective deposition of aluminum thin film by laser or SR beam induced processes. In the thermal CVD, carbon contamination is known to be low owing to the desorption of methyl group by the reaction, $-\text{CH}_3(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$. In photo-CVD with DMAH using excimer laser, however, severe carbon contamination is known to occur, although its mechanisms are not sufficiently elucidated.

A Si (100) substrate treated by a conventional wet process was introduced into the reaction chamber. After cooling the substrate to about 100 K, the DMAH gas was introduced and deposited on the substrate. The monochromatized SR beam tuned to the Al 2p core electron excitation was then irradiated for about 5560 mAmin which corresponds to the calculated total photon flux of 5×10^{17} photons/cm² on the sample surface. After irradiation, the substrate temperature was increased to room temperature to remove the unreacted DMAH, and the composition of the deposited film was measured by XPS. An interesting point is the composition ratio between C and Al (C/Al) of the deposited film. The C/Al of the deposited film showed a minimum value of about 0.65 at the Al 2p resonance excitation energy. This value is quite small compared with those of films obtained by white or filtered-white SR beam irradiations. This may be due to that the Al-C bond is

preferentially broken by the Al core electron excitations. Many more detailed experiments are necessary before we can discuss the excitation energy dependence. However, this data indicates clearly that the MLM monochromator beam line performs well as an SR-stimulated process beam line.

目次

第1章 序論

1.1 本研究の目的、背景と概要.....	2
1.2 参考文献.....	6

第2章 多層膜ミラーによる軟X線の反射率

2.1 多層膜ミラーの反射特性.....	10
2.2 参考文献.....	15

第3章 内殻電子励起プロセス

3.1 放射光を用いた内殻電子励起プロセス研究の重要性.....	18
3.2 参考文献.....	21

第4章 多層膜ミラー分光器の設計と製作

4.1 概要.....	26
4.2 多層膜ミラーの設計.....	27
4.3 多層膜ミラーの製作.....	29
4.4 多層膜ミラーの評価.....	30
4.5 多層膜ミラー分光器の設計と製作.....	32
4.6 参考文献.....	34

第5章 多層膜ミラー分光器ビームラインの設計と建設

5.1 概要.....	55
5.2 ビームラインの設計方針と建設.....	55
5.2.1 UVSOR蓄積リング	
5.2.2 前置鏡チェンバー	
5.2.3 白色光用ミラーチェンバー	
5.2.4 薄膜フィルターチェンバー	
5.2.5 検出器チェンバー	
5.2.6 差動排気チェンバー	
5.2.7 光反応チェンバーとX線光電子分光装置	
5.3 ビームラインBL4A1出力光の期待される特性.....	61
5.4 参考文献.....	63

第6章 ビームラインの特性評価

6.1 概要.....	87
6.2 出力光のフォトンフラックス.....	87
6.3 出力光の単色性.....	89
6.3.1 Al L _{2,3} 吸収端近傍の透過率測定	
6.3.2 出力光をX線光源としたTaの光電子スペクトルの測定	
6.4 出力光の特性.....	91
6.5 参考文献.....	92

第7章 ジメチルアルミニウムハイドライド低温凝集層の 極端紫外光励起反応への応用

7.1 研究の意義.....	104
7.2 実験.....	105
7.3 Al膜堆積と励起エネルギー依存性.....	107
7.4 参考文献.....	111

第8章 総括および今後の展開

8.1 総括.....	122
8.2 今後の展開.....	122

謝辞.....	124
---------	-----

付録A 研究業績

A.1 原著論文.....	127
A.2 学会発表.....	128

本論文の構成

本論文では、第1章で研究の背景や目的を述べ、第2章では多層膜ミラーの反射特性の計算方法について述べ、第3章では内殻電子励起反応の概略を述べる。第4章では多層膜ミラーの設計、評価と分光器の設計、製作について述べ、第5章ではビームラインの設計、製作について述べる。第6章ではビームライン出力光の特性評価の結果を述べる。第7章では、放射光励起反応プロセスの実験装置や基板の前処理を説明した後、本多層膜ミラー分光器ビームラインを用いた、放射光励起反応プロセスの励起エネルギー依存性の測定結果について述べ、第8章で総括した。

第1章 序論

原著論文:Journal of Synchrotron Radiation, 5, 714 (1998).

1.1 本研究の目的、背景と概要

1.1.1 研究の目的

シンクロトロン放射光(Synchrotron Radiation : SR)は連続的な波長を持つことが特徴であるが、偏向磁石を光源としたビームラインの中で光励起反応プロセスに応用できるほど大きなフォトンフラックスを持ち、エネルギー可変な分光ビームラインは著者の知る限りでは存在しない。回折格子分光器は高分解能が期待されるが、多数のミラーを用いる光学系に加え、光源の広がりを抑えるために取り込み角を小さく取ることから出力光のフォトンフラックスは小さくなってしまふ。結晶分光器の場合には、内殻電子を励起できる数10eV～数100eVのエネルギー範囲において高い反射特性を持つ適当な結晶が存在しない。そこで多層膜ミラーを分光素子として使用することを考えたが、多層膜ミラーだけでは単色性のよい出力光は得られないために今日まで実用化されてこなかった経緯がある。しかし、適当な薄膜フィルターと併用し光学系を最適化することで、初めて実用的な分光器の製作が期待できることが分かった。本研究では、シンクロトロン放射光を励起光源として用いた光反応プロセスの励起エネルギー依存性を研究することができる多層膜ミラーを分光素子とした分光器の開発、及びこの分光器を組み込んだビームライン(BL4A1)を実現し、さらに開発した分光器の有用性を実証することが目的である。

1.1.2 本研究の背景と意義

(a) 背景

放射光励起によるエッチングや化学気相堆積法(CVD)のような反応プロセスの研究は1987年に始まり^{[1], [2]}、それ以来数多くの研究報告がなされてきた。放射光は幅広いエネルギー領域の光を含み、中でも真空紫外光(VUV)は分子のほとんどの電子状態を励起できることから、通常の熱化学気相堆積法とは異なる、多様性に富んだ化学反応の経路を開くことが期待されている^[3]。特に、従来のレーザーでは励起することが不可能であった内殻電子を励起できることが特徴である。また、光化学反応において励起エネルギー依存性は重要な基礎データであるが、真空紫外領域では十分な研究がなされていない。この原因は、真空紫外領域では光プロセスに十分なフォトンフラックスを持つ単色光源を手に入れるのが困難なためである。従来の結晶分光器や回折格子分光器では、分解能を高めること

を主眼に設計されているため、通常 10^{11} photons/s程度のフォトンフラックスしか得ることができない^{[4],[5]}。これに対し、我々の今までの研究から、励起エネルギー依存性の研究に必要とされるフォトンフラックスは $10^{13}\sim 10^{14}$ photons/sと見積られる^[6]（この数値の根拠については4.1節で説明する）。つまり、光プロセスの研究のためにはこれ以上のフォトンフラックスを持つ単色光源を使う必要がある。

一方、蓄積リングに設置されるアンジュレーターは、 $10^{14}\sim 10^{15}$ photons/sの高いフォトンフラックスが得られる^{[7],[8]}。しかしながらアンジュレーターを放射光励起プロセスの研究に用いるには、装置が大がかりであるために波長掃引が容易ではない、また高次光が多く含まれているため結局は分光器の挿入が必要となる、などの他にも、使用できるビームラインが少なく、マシンタイムの制約が大きいため、実質的には実験を行うことが不可能に近い状態にある。

多層膜ミラー分光器は光量が大きいことが知られているが、放射光励起プロセスで重要な50～数百eVの低エネルギーの軟X線領域では、バックグラウンドの除去が困難なため実用装置の開発はこれまで成功していなかった。本研究では、多層膜ミラーを直入射に近い領域で使用する設計で構造を最適化し、これに薄膜フィルターを併用することで、バックグラウンドを除去するという新しいアイデアのもとに軟X線領域の多層膜ミラー分光器の開発を目指した。

(b) 意義

多層膜ミラー分光器開発の意義は、高フォトンフラックス分光光を実現することにより、これまで分析目的にしか用いられていなかった分光放射光を、物質創成に利用できる道を開くことにあると考える。本研究では具体的に有機アルミニウム反応ガスを用いたAl薄膜堆積の実験に応用した。多種類ある有機金属の中で、有機アルミニウムは、熱CVDの配線材料として広く用いられており、特に半導体製造過程では必要不可欠な材料である。常温で蒸気圧が安定しており、その上、蒸気圧が比較的高いために取り扱いが簡便であることが要因として挙げられる。またAlそのものは、金属で導電性材料であるが、酸化物であるアルミナ(Al_2O_3)は良質の絶縁物であり、元は1つの材料でありながら、その表面処理を選択することで全く異なった用途に応用できる。最近、領域選択配線を行う目

的で、Alの光CVDが注目されている。しかし、Alの光CVDでは、熱CVDでは問題にならなかった炭素汚染が問題となっており、様々なAl系の有機金属ガスの利用が試みられ、レーザーによる励起エネルギー依存性の研究がなされてきた^{[9]~[18]}。特に、ジメチルアルミニウムヒドライド(DMAH)が有機アルミニウム化合物の中でも比較的炭素汚染が少ないことから注目を集めている^{[19],[20]}。

放射光を用いたDMAHの膜堆積の研究は、上杉らによって、DMAHガスに放射光を照射して、SiO₂表面に直接パタン形成をした報告がなされている。炭素はアルミニウムと同程度存在していると述べられているが、炭素汚染をどのように減少させるかについては述べられていない^[21]。今泉らは、白色光や、Al、C、LiF薄膜フィルターの透過光を用いて、表1.1に示したように、非分光光や、フォトンフラックスの割合をCの内殻電子(2s、2p)を含むエネルギー領域、Alの内殻電子(2s、2p)を含むエネルギー領域、さらに価電子領域等に偏らせるなどして、堆積したAl膜厚と炭素汚染の変化を評価している^{[22]、[23]}。それによると、AlとCの内殻電子エネルギー領域をより多く含む放射光での励起と、価電子領域を主とする励起と比較した場合、アルミニウムに対する炭素の割合が減少し、さらにAlの内殻電子領域をより多く励起した場合の方がAl膜が厚く堆積することが報告されている^{[22]、[23]}。

シンクロトロン放射光は遠赤外からX線までの非常に広いエネルギー範囲に強度が分布した連続光であり、通常のレーザーでは励起不可能な内殻電子を励起できる特徴を持つ。さらに、高い指向性、高強度、偏向性、パルス性などの特徴を有する他、10⁻⁹Torr以上の超高真空のチェンバー内での利用であるため、非常に清浄な光源であると言える。このような特徴を持つ放射光を利用し、この励起によって堆積したAl膜の炭素汚染を少なくすることができる励起エネルギーを探ることで、放射光のエネルギー可変性を生かした、全く新しいMOCVDプロセスを構築することは非常に重要である。また、エネルギーを選択して特定の原子を励起することで、光化学反応を意図的に制御したナノレベルの加工も可能となる。

1.1.3 研究の概要

(a) 多層膜ミラー分光器の製作とビームラインの建設

多層膜ミラーを分光素子とした分光器、及びそれを組み込んだ放射光ビームラインを設計し、分子科学研究所極端紫外光実験施設(UVSOR)内に製作した。ビームライン出力光のフォトンフラックスをできるだけ高めるために、前置鏡への取り込み角を構造上可能な限り広く取り、ミラーの反射によるフォトンフラックスの減衰を最小にするために、ビームラインの光学系は前置鏡1枚と多層膜ミラー2枚、そして薄膜フィルターの組み合わせを選択した。放射光励起反応プロセスに必要なフォトンフラックスとしては $10^{13} \sim 10^{14}$ photons/sを想定しているが、製作した分光ビームラインの出力光をSiフォトダイオードで測定した結果からこの値をほぼ満足する事が分かった。全反射成分に由来するバックグラウンドは薄膜フィルターで低減する方式を選択した。

(b) 光電子分光による多層膜ミラー分光器ビームライン出力光の単色性の評価

製作した多層膜ミラー分光器ビームラインの出力光をX線源として用い、TaのX線光電子スペクトル(XPS)を測定した。炭素薄膜フィルターを併用していない場合ではTaのピークは確認できないが、C薄膜フィルターを併用した場合はTaの4f (束縛エネルギー: 25eV) と5d (束縛エネルギー: 数eV) に帰属するピークがはっきりと確認できる。これは、C薄膜フィルターがビームラインの出力光のうち、全反射成分に由来する低エネルギー側のバックグラウンドを効率良く低減することを示している。さらに、2次光によるTa、5dのピークも観測され、1次光による5dのピークとの強度比から2次光による高エネルギー側のバックグラウンドを見積もると約12%となり、計算による見積もりと遜色ない良好な単色性が得られた。これらの評価より、この多層膜ミラー分光器とビームラインは、放射光励起プロセスの励起エネルギー依存性の実験に使用できる性能を有することが確認できた。

(c) Al膜堆積の励起エネルギー依存性の実験への応用

Si基板の上にジメチルアルミニウムヒドライド(DMAH)の低温凝集層をつくり、多層膜ミラー分光器によって放射光を分光した光を照射し、Al膜の堆積を確認した。さらに堆積したAl膜の組成についてAl $L_{2,3}$ 吸収端近傍の励起エネルギー依存性を測定した。Alの内殻電子励起の共鳴エネルギー近傍で、膜中の炭素組成が減少することを見出した。

1.2 参考文献

- [1] T. Urisu and H. Kyuragi, *J. Vac. Sci. Technol.*, B5, 1436-1440 (1987).
- [2] F. Cerrina, B. Lai, G. M. Wells, J. R. Wiley, D. G. Kilday, and G. Margaritondo, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 533-534 (1987).
- [3] T. Urisu, J. Takahashi, Y. Utsumi, and H. Akazawa, *Appl. Organometal. Chem.*, 5, 229-241 (1991).
- [4] K. Seki, H. Nakagawa, K. Fukui, E. Ishiguro, R. Kato, T. Mori, K. Sakai, and M. Watanabe, *Nucl. Instr. and Meth.*, A246, 264-266 (1986).
- [5] A. Hiraya, T. Horigome, N. Okada, N. Mizutani, K. Sakai, O. Matsudo, and M. Hasumoto, *Rev. Sci. Instrum.* 63, 1264-1268 (1992).
- [6] H. Mekar, T. Urisu, Y. Tsusaka, S. Masui, E. Toyota, and H. Takenaka, *J. Syn. Rad.* 5, 714-715 (1998).
- [7] E. Ishiguro, M. Suzui, J. Yamazaki, E. Nakamura, K. Sakai, O. Matsudo, N. Mizutani, K. Fukui, and M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.*, 60(7), 2105-2108 (1989).
- [8] UVSOR編、"UVSOR ACTIVITY REPORT 1997", 11 (1998), (UVSOR, Okazaki, Japan).
- [9] M. Hanabusa, *Materials Science Reports*, 2, 51-98 (1987).
- [10] W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.*, 5, 1372-1388 (1993).
- [11] Y. Rytz-Froidevaux, R. P. Salathe, and H. H. Gilgen, *Physics Letters*, 84A, 216-218 (1981).
- [12] J. Y. Tsao and D. J. Ehrlich, *Appl. Phys. Lett.*, 45, 617-619 (1984).
- [13] G. S. Higashi and C. G. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 1051-1053 (1986).
- [14] D. A. Mantell, *J. Vac. Sci. Technol.*, A9, 1045-1050 (1991).
- [15] B. E. Bent, R. G. Nuzzo, and L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1634-1644 (1989).
- [16] G. S. Higashi, K. Raghavachari, and M. L. Steigerwald, *J. Vac. Sci. Technol.*, B8, 103-105 (1990).

- [17] K. Tsubouchi, K. Masu, N. Shigeeda, T. Matano, Y. Hiura and N. Mikoshiba, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 1221-1223 (1990).
- [18] H. Kawamoto, H. Sakaue, S. Takehiro and Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 2657-2661 (1990).
- [19] T. Cacouris, G. Scelsi, P. Shaw, R. Scarmozzino, R. M. Osgood, and R. R. Krchnavek, *Appl. Phys. Lett.*, 52, 1865-1867 (1988).
- [20] M. Hanabusa, K. Hayakawa, A. Oikawa and K. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L1392-L1394 (1988).
- [21] F. Uesugi and I. Nishiyama, *Appl. Surf. Sci.*, 62, 151-156 (1992).
- [22] Y. Imaizumi, Y. Tsusaka, T. Urisu and T. Ibuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, 6588-6591 (1996).
- [23] 今泉 吉明、博士論文「有機アルミニウム低温凝集層を用いた放射光励起薄膜形成と炭素汚染」、87 (1996).

表1.1 炭素汚染およびAl膜厚の励起エネルギー依存性

		Photon flux (photons/s/cm ² 100mA)	DOSE (photons/cm ²)	C/Al比 (after annealed 600K)	Al 膜厚
White	V	1.5E15	9.0E17	0.8±0.1	29 Å ±15 Å
	A	3.5E15	2.1E18		
	C	1.5E15	9.0E17		
+ Al fil.	V	4.4E14	2.1E17	1.1±0.1	36 Å ±10 Å
	A	7.5E13	3.6E16		
	C	6.5E14	3.1E17		
+ C fil.	V	1.3E12	6.0E14	1.1±0.1	50 Å ±15 Å
	A	2.6E15	1.2E18		
	C	7.5E14	3.5E17		
+ LiF fil.	V	2.1E14	1.3E18	1.9±0.1	10 Å ±3 Å

V : excitation of Valence electron states

A : excitation of Al 2p and Al 2s states

C : excitation of C 1s states

今泉吉明、博士論文、87 (1996).

第2章 多層膜ミラーによる軟X線の反射率

2.1 多層膜ミラーの反射特性

通常、X線領域では単一膜による反射は屈折率が1よりもわずかに小さいために、極端に小さい入射角の場合しか高い反射率が得られない。入射角度が大きくなると反射率は急激に減少し、波長にもよるが、エネルギー反射率は $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 程度しか得られない。しかし、振幅反射率はエネルギー反射率の1/2乗であるから $10^{-2} \sim 10^{-3}$ となり、層を積層して $10^2 \sim 10^3$ 層の界面を形成し、各層での反射波の位相を揃えて重ね合わせれば反射率を1に近づけることができる。これが多層膜ミラーの基本的な考え方である。

結晶中に存在可能なX線波は、結晶を周期的な誘電率の場として、そこで成り立つMaxwellの方程式を解くことによって求まる。誘電率は光学の場合は波長が長いので定数として扱われるが、X線の場合は場所によって変動する量である。入射波と境界条件によってつながるものが、結晶中に存在を許される波である。さらに、それと再び境界条件によってつながる波が、実際に観測される回折波と透過波になる。

物質中のMaxwell方程式は一般につきのように与えられる。

$$\text{rot } B = \mu_0(j + j_p + j_m) + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial E}{\partial \tau} \quad , \quad (\text{式2.1})$$

$$\text{rot } E = -\frac{\partial B}{\partial \tau} \quad , \quad (\text{式2.2})$$

$$\text{div } E = \frac{1}{\varepsilon_0}(\rho + \rho_p) \quad , \quad (\text{式2.3})$$

$$\text{div } B = 0 \quad , \quad (\text{式2.4})$$

ここで E は電場、 B は磁束密度である。 ε_0 と μ_0 はそれぞれ真空の誘電率と透磁率であって、 $\varepsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$ である。 j は実電流、 j_p は分極電流、 j_m は磁化電流である。また ρ は実電荷密度、 ρ_p は分極電荷密度である。今は周期的に変動する電磁波に注目しているので、実電流 j と実電荷密度 ρ による電磁場は除外する($j=0, \rho=0$)。

分極電流 j_p は電気分極 P の時間的変化による電流であり、分極電荷密度 ρ_p は電気分極 P によって生じる電荷密度であって、それぞれ次のように与えられる。

$$j_p = \frac{\partial P}{\partial \tau} \quad , \quad (\text{式2.5})$$

$$\rho_p = -\text{div } P \quad . \quad (\text{式2.6})$$

電場 E は電束密度 D と次の関係がある。

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon E \quad , \quad (式2.7)$$

ここで ε は物質の誘電率である。電気分極 P は

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad , \quad (式2.8)$$

のように表される。 χ は物質の電気感受率である。(式2.7)と(式2.8)よりつぎの関係式が得られる。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi) \quad , \quad (式2.9)$$

一方、一般に磁場 H は磁束密度 B と次の関係がある。

$$B = \mu H \quad , \quad (式2.10)$$

ここで μ は物質の透磁率である。強磁性体材料以外の物質は通常、磁氣的に真空と同じであるとみなされるので、(式2.1)の磁化電流は $j_m = 0$ である。このとき $\mu = \mu_0$ であって、

$$B = \mu_0 H \quad , \quad (式2.11)$$

となる。

以上の考察からMaxwell方程式はつぎのようになる。

$$\text{rot } H = \frac{\partial D}{\partial \tau} \quad , \quad (式2.12)$$

$$\text{rot } E = -\mu_0 \frac{\partial H}{\partial \tau} \quad , \quad (式2.13)$$

$$\text{div } D = 0 \quad , \quad (式2.14)$$

$$\text{div } H = 0 \quad , \quad (式2.15)$$

X線が真空から物質中へ入射したとき、それぞれのところでの波数を K 、 k とすれば、X線に対する物質の屈折率 n は

$$n = \frac{k}{K} \quad , \quad (式2.16)$$

である。可視光領域で $n > 1$ であるのに対して、X線領域では $n < 1$ である。これは可視光ではイオンの応答があるが、周波数の高いX線では負電荷の電子だけが応答するからである。また屈折率は

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad , \quad (式2.17)$$

のようにも表される。さらに $\mu = \mu_0$ であるので

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \quad , \quad (式2.18)$$

となる。 ϵ は χ と(式2.9)のような関係があるが、ここでの χ は

$$\chi = -\frac{\lambda^2 r_e}{\pi v_c} F_0 \quad , \quad (式2.19)$$

のように与えられる。ここで r_e は古典電子半径、 v_c は結晶の単位格子の体積である。 F_0 は散乱角ゼロの前方散乱の結晶構造格子である。原子散乱因子に異常分散項 $f_j' + if_j''$ を考慮すれば

$$F_0 = \sum_j (Z_j + f_j' + if_j'') \quad , \quad (式2.20)$$

である。 Z_j は単位格子中の j 番目の原子の電子数である。従って屈折率は(式2.9)、(式2.18)、(式2.19)から

$$n \approx 1 - \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi v_c} F_0 \quad , \quad (式2.21)$$

のようになる。

以下では、1種類の元素からなる固体の場合について考える。伝導性のある半導体や金属に光が入射する場合には、媒質中での吸収を考慮すると屈折率は複素数で表される。(式2.21)を、次のように

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad , \quad (式2.22)$$

と表せば

$$\delta = \frac{r_e N a \rho}{2\pi A} \lambda^2 f_1 \quad , \quad (式2.23)$$

$$\beta = -\frac{r_e N a \rho}{2\pi A} \lambda^2 f_2 \quad , \quad (式2.24)$$

但し、

$$f_1 = \sum_j (Z_j + f_j') \quad , \quad f_2 = \sum_j f_j'' \quad ,$$

ここで、 Na はアボガドロ数、 ρ は密度、 A は原子量、 λ は波長、 f_1 と f_2 は原子散乱因子及び吸

収因子である。多層膜ミラーに用いた材質のそれぞれの波長における屈折率は上記の式を用いて計算から導いた。物質の光学定数については、24.8nm以下(50eV以上)の波長範囲ではB. L. Henkeら^[1]による原子散乱因子 f_1 と f_2 の値を参照にして δ 、 β の値を求めた。24.8nm以上(50eV以下)の波長領域ではE. D. Palik^[2]による n と k の値を参照した。表に与えられていない値については内挿法を用いて補完した。

異なる屈折率を持つ2種類の物質A, Bを膜厚 d_A と d_B で交互に積層させた多層膜ミラーの反射特性を求めるには、多層膜中の各層での多重散乱を扱う必要があり、2通りの方法がある。1つの方法は結晶の動力的回折理論によるものであり^[3]、他方は光学のFresnelの式を用いたコンピュータ計算による方法^[4]がある。しかし両者の計算結果の差はわずかであり^[5]、特に多層膜構造が不完全で有限の周期をもつ多層膜ミラーに対しては、後者の方法が役立つ。従って本研究では、多層膜ミラーの反射率を計算するにあたって、Fresnelの式を用いた方法を選択した。

X線によって作られる平面内に電場ベクトルをもつX線をP偏光、この平面に垂直な電場ベクトルを持つX線はS偏光と呼ぶ。分光器内の多層膜ミラーの配置から、多層膜ミラーのS偏光の反射特性を求めた。

まず、図2.1に示すように、多層膜ミラーへ斜入射角度 θ_g でX線が入射する場合を考える。 j 層と $j+1$ 層との界面へ入射する波の斜入射角度を $\theta_{g(j)}$ とすると、Snellの法則により

$$K \cos \theta_g = k_j \cos \theta_{g(j)} \quad (K \text{は真空中の波数}) \quad , \quad (式2.25)$$

であるから、 $k_j = Kn_j$ を用いて、

$$\cos \theta_g = n_j \cos \theta_{g(j)} \quad , \quad (式2.26)$$

が得られる。 j 層中での波の位相変化は深さ方向に注目して、

$$\Delta_j = k_j d_j \sin \theta_{g(j)} = Kg_j d_j \quad . \quad (式2.27)$$

ここで g_j は次のように置き、さらに(式2.26)を用いて変形される。

$$g_j = n_j \sin \theta_{g(j)} = \left(n_j^2 - \cos^2 \theta \right)^{\frac{1}{2}} \doteq \left(\theta^2 - 2\delta + 2i\beta_j \right)^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (式2.28)$$

$j-1$ 層と j 層との界面を通過して j 層に入射する波の電場ベクトルの振幅を E_j 、 j 層と $j+1$ 層との界面で反射される波の振幅を E_j^r とする。 j 層と $j+1$ 層との界面で電場 E と磁場 H の界面に平行な成分がそれぞれ等しいという境界条件を用いる。S偏光の場合、 E_i に関しては

$$E_j e^{i\Delta_j} + E_j^R = E_{j+1} + E_{j+1}^R e^{i\Delta_{j+1}}, \quad (式2.29)$$

のようになる。 H_j に関しては、 $(K \times E)_j$ の形で考えればよい。例えばj層側に対しては $k_j(E_j e^{i\Delta_j} - E_j^R) \sin \theta_j$ であるから、(式2.28)を用いて $kg_j(E_j e^{i\Delta_j} - E_j^R)$ になる。したがって、

$$g_j(E_j e^{i\Delta_j} - E_j^R) = g_{j+1}(E_{j+1} - E_{j+1}^R e^{i\Delta_{j+1}}), \quad (式2.30)$$

反射に対するFresnel係数(振幅反射率)は、

$$F_{jj+1} = \frac{g_j - g_{j+1}}{g_j + g_{j+1}}, \quad (式2.31)$$

で与えられ、また

$$R_{jj+1} = \left(\frac{E_j^R}{E_j} \right) e^{i\Delta_j}, \quad (式2.32)$$

を定義すると、(式2.29)と(式2.30)からつぎのような R_{jj+1} に関する漸化式

$$R_{jj+1} = e^{2i\Delta_j} \frac{R_{j+1,j+2} + F_{jj+1}}{R_{j+1,j+2} F_{jj+1} + 1} \quad (式2.33)$$

が得られる。

漸化式を用いた計算は基板(基板の番号を $j=m+1$ とする)のところから始める。基板は十分に厚いとし、基板の底面からの反射はないとする。すなわち、 $R_{m+1,m+2}=0$ とするわけである。(式2.33)を用いて多層膜の深い方から計算を進め、表層の第1層まで計算する。さらにその外の真空($j=0$ とする)では $e^{i\Delta_0}=1$ とすることができるので、 $R_{0,1}=E_0^R/E_0$ が求まる。これは多層膜ミラーからの反射強度 $I(\theta)$ と

$$\frac{I(\theta)}{I_0} = |R_{0,1}|^2, \quad (式2.34)$$

の関係がある。

この式を用いて、多層膜ミラーの反射率を求めた。

2.2 参考文献

- [1] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 54, 181 (1993).
- [2] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, (Academic, London, 1985).
- [3] E. Spiller, *AIP Conf. Proc. No75*, 124-130 (1981).
- [4] B. L. Henke, *AIP Conf. Proc. No75*, 146-155 (1981).
- [5] B. L. Henke, *Opt. Eng.* 25, No8, 937-947 (1986).
- [6] 菊田 惺志, "X線回折・散乱技術 上", (東京大学出版会、東京、1992).
- [7] O. S. Heavens, *Optical properties of thin solid films*, (Butterworth Scientific Publications, London, 1950).

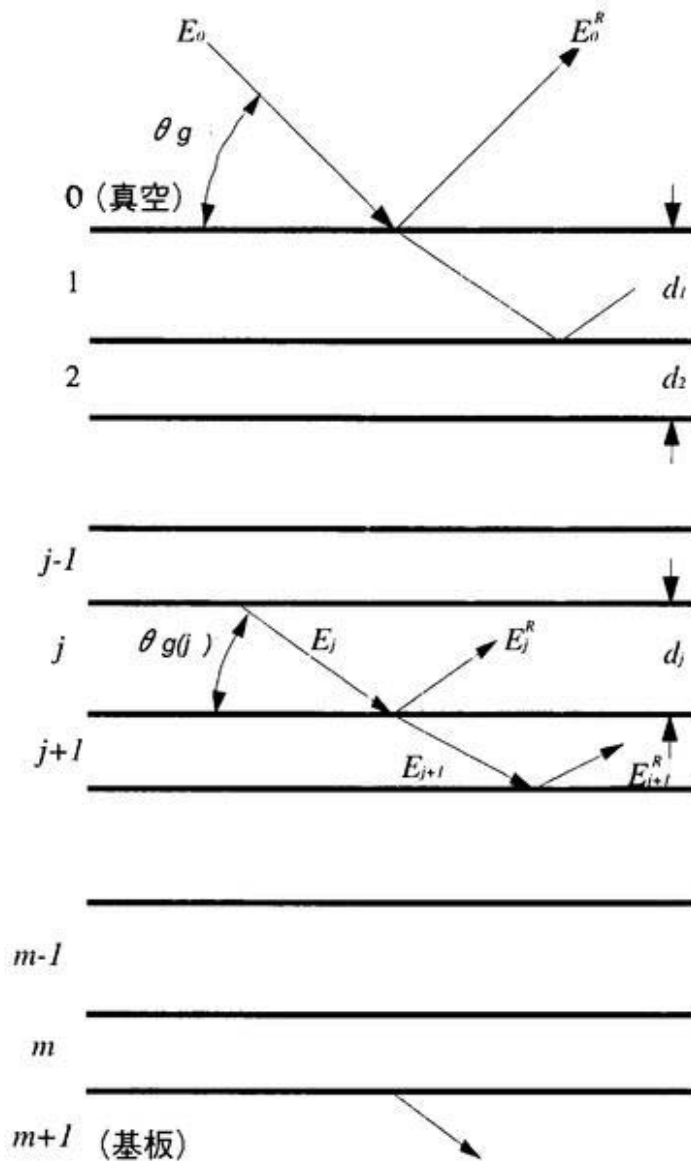


図2.1 多層膜ミラーにおけるX線の反射

$j-1$ 層と j 層との界面を通過して j 層に入射する波の電場ベクトルの振幅を E_j 、 j 層と $j+1$ 層との界面で反射される波の振幅を E_j^R とする。

第3章 内殻電子励起プロセス

3.1 放射光を用いた内殻電子励起プロセス研究の重要性

電子励起によって誘起される反応経路の選択は、励起状態の寿命の違いによって異なってくる。この問題については、表面吸着種の光刺激脱離や電子励起脱離において様々なモデルが提案されている。例えば、結合性軌道にある価電子が反結合性軌道に励起されて脱離が起こるMenzel-Gomer-Redhead:MGRモデル^{[1], [2]}や、内殻軌道にある電子が励起され、引き続いて起こるオージェ過程によって負イオン性の原子が陽イオン性になることでクーロン反発力が生じ、イオン性の結合が切断されるKnotek-Feibelman:KFモデル^[3]などは良く知られている。KFモデルを共有結合性の物質にも適用できるように一般化したモデルとしては、RamakerによるAuger-Stimulated-Desorption:ASDモデル^{[4], [5]}がある。このモデルの概略を図3.1に示す。内殻軌道(core)の電子が励起されると、引き続き起こるオージェ過程によって価電子軌道(valence)に複数のホールが形成される。このホールが局在していると、クーロン反発力のために結合は電子状態"n hole state"に示すような解離性のものとなり、時間とともに結合長Rが大きくなり完全に解離してしまう。しかし実際には、ホールの局在性の度合いによってはRが充分大きくなる前にホール自体が他所に移動してしまう。これは図3.1においてground stateの電子状態に遷移することを意味する。この場合、Rがある程度大きい場合($R > R_c$)は結合の解離が依然として持続するため、中性の解離種の生成となる。一方、ホールの局在寿命が短く、 $R < R_c$ でground stateの電子状態に遷移すると、結合は解離せずに励起エネルギーは振動励起を経て熱エネルギーに変換される。このモデルは実験によって見出された反応選択性を定性的に示している。具体的には、アセトンのガス分子に光を照射し、その際に分解したイオンを検出した研究がある^[6]。C1s吸収端領域の光を照射した場合にはイオンのフラグメントに分解するが、直接的な内殻電子のイオン化だけでなく、引き続いておこるオージェ遷移によっても分子が分解しイオンになると報告されている^[6]。またその他の気相の分子に関しても数多く実験が行われている^{[7], [8], [9]}。

このようにある特定の原子の内殻軌道にある電子を励起し、その原子が直接関わる化学結合を切断することで新たな反応経路を開くことができることが期待される。任意に化学反応を制御しようとする試みは"site-specific反応"といわれており、特に光分解過程におけるsite-specificな振る舞いや挙動がX線励起化学反応において重要な領域になると

ということが示唆されている^[6]。内殻電子励起による *site-specific* 効果は高分子固体表面からの光刺激脱離においても近年観測されている^{[10], [11]}。放射光を励起光源として用いる場合には、主として内殻電子を励起するエネルギーの光を含んでいるために、このような内殻電子励起プロセスの研究には非常に有用である^{[12], [13]}。

ここで述べた内殻電子励起の緩和過程は 10^{-15} 秒 $\sim 10^{-14}$ 秒と非常に短い時間で起こるため、直接観測することは難しいが、電子励起の緩和後の緩和過程、即ち化学反応を追跡することは可能である。しかし、現時点においては、気相系で生成したイオンを検出する研究が主であり、内殻電子励起に伴う化学反応、言い換えれば分子間相互作用が強い凝集層での内殻電子励起とその緩和過程に関して、特に主要な反応生成物である中性反応生成物についての知見はほとんど得られておらず、これらの系での反応の時間的変化を追跡することは非常に興味深い問題である。近年、有機アルミニウム系の低温凝集層に放射光を照射した際に *site-specific* 効果と思われる現象が見出されている^{[14], [15], [16]}。しかし、十分に分光していない放射光の照射では、多数の2次電子が放出されることも知られており、2次電子は0eVから数10eVのエネルギーを有しているので、分子の価電子をも励起してしまう。従って、非分光の放射光を照射すると、内殻電子励起と価電子励起の特徴が合わさって観測されることになる。反応選択性の個々の経路を定量的に説明するためには、より詳細な電子状態の知見が必要であり、単色光源を用いた励起エネルギー依存性の研究の重要性は明らかである^[17]。

放射光は幅広いエネルギーの光を含んでいるため、放射光のエネルギー可変性を利用することにより、ある原子の内殻軌道の電子を価電子帯の非占軌道へ共鳴励起させることが可能となった。この状態は原子や分子全体として見ると中性の高い励起状態であるが、やはりエネルギー的に不安定であるため、オージェ遷移（非輻射過程）と蛍光X線放出（輻射過程）によりエネルギー緩和する。一般にオージェ遷移とは、ある原子の内殻軌道電子がイオン化され正孔が生じて、外側の軌道の電子がこの正孔に落ちて安定化する時に、余ったエネルギーが電子として放出される過程を言う。この過程を共鳴オージェ過程と区別するためにノーマルオージェ過程と呼び、その概略を図3.2に(a)Normalとして示した。

次に内殻電子が価電子帯の非占軌道へ励起された後に起こる共鳴オージェ過程を考え

る。これには大きく分けて2通りの過程が考えられる。図3.2の(b)に示した過程は、励起された電子自身が内殻の空孔に落ち、余ったエネルギーがオージェ電子として放出される。この過程は、励起された電子がオージェ過程に参加することから、参与型オージェ過程(Participator Auger process)と呼ばれる。一方、図3.2の(c)は、励起された電子が励起状態に留まっている間に、他の軌道の電子が内殻正孔に落ち、もう一つ別の電子がオージェ電子として放出される過程を表している。これは、励起された電子が傍観者としてオージェ過程を見物していると云った意味でスペクテイターオージェ過程(Spectator Auger process)と呼ばれる。固体の場合、この過程は励起子が始状態となるので、内殻励起子誘起共鳴オージェ過程(Core-exciton-induced resonant Auger process)と呼ぶ場合もある^[18]。

また、内殻電子の放出の際に外側の電子が感じるポテンシャルに急激な変化があるが、その効果で外殻電子の励起あるいは放出が起こることがある。内殻のイオン化と同時に外殻電子が非占軌道に励起される場合をシェイクアップ過程(Shake up Auger process)と言う。シェイクアップ過程の概略を図3.2の(d)に示した。この過程が起こると、光電子スペクトルには内殻のイオン化に対応する主ピークよりも低運動エネルギー側に不連続なサテライトピークが出現する。主ピークとサテライトピークのエネルギー差は、内殻に正孔を持つイオンの基底状態と励起状態とのエネルギー差に等しい。一方、外殻電子が外部に放出される過程をシェイクオフ過程(Shake off Auger process)と言い、主ピークの低運動エネルギー側に連続的なサテライトバンドを生じる。図3.2の(e)にシェイクオフ過程を模式的に示した^[19]。

3.2 参考文献

- [1] D. Menzel and R. Gomer, *J. Chem. Phys.*, 41, 3311-3328 (1964).
- [2] P. A. Redhead, *Can. J. Phys.*, 42, 886-905 (1964).
- [3] M. L. Knotek and P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.*, 40, 964-967 (1978).
- [4] D. E. Ramaker, *J. Vac. Sci. Technol.*, A1, 1137-1144 (1983).
- [5] Y. Zhang, S. Sato, H. Ohshima, T. Hattori, and T. Urisu, *Appl. Surf. Sci.*, 79/80, 422-427 (1994).
- [6] W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng, and Wesner, *Phys. Rev. Lett.*, 50, 1038-1041 (1983).
- [7] K. Muller-Dethlefs, M. Sander, L. A. Chewter, and E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.*, 88, 6098-6100 (1984).
- [8] I. Nenner, C. Reynaud, H. C. Schmelz, L. Ferrand-Tanaka, M. Simon, and P. Morin, *Z. Physik. Chem.*, 195, 43-63 (1996).
- [9] J. Murakami, M. C. Nelson, S. L. Anderson, and D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.*, 85, 5755-5762 (1986).
- [10] N. Ueno, T. Mitsuhashi, K. Sugita, and K. Tanaka, *ACS Symposium series*, 412, 424-436 (1989).
- [11] M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura, and N. Matsubayashi, *J. Chem. Phys.*, 100, 5988-5995 (1994).
- [12] T. Urisu, A. Yoshigoe, and Y. Imaizumi, *Opt.-Dev. Tech.*, 11, 57-70 (1996).
- [13] T. Urisu, T. Ibuki, Y. Imaizumi, and M. Kawasaki, *Nucl. Instr. and Meth.*, B122, 364-367 (1997).
- [14] Y. Imaizumi, Y. Zhang, Y. Tsusaka, T. Urisu, and S. Sata, *J. Mol. Structure.*, 352/354, 447-453 (1995).
- [15] Y. Imaizumi, Y. Tsusaka, and T. Urisu, *J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena*, 80, 93-96 (1996).
- [16] Y. Imaizumi, Y. Tsusaka, T. Urisu, and T. Ibuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35,

6588-6591 (1996).

[17] 宇理須恒雄, *レーザー研究*, 23, 32-41 (1995).

[18] 馬場祐治, *SR Science and Technology Information*, 5, 2-8 (1995).

[19] 日本化学会編, "化学総説 16 電子分光", 106-107 (1993),

(学会出版センター, 東京, 日本)

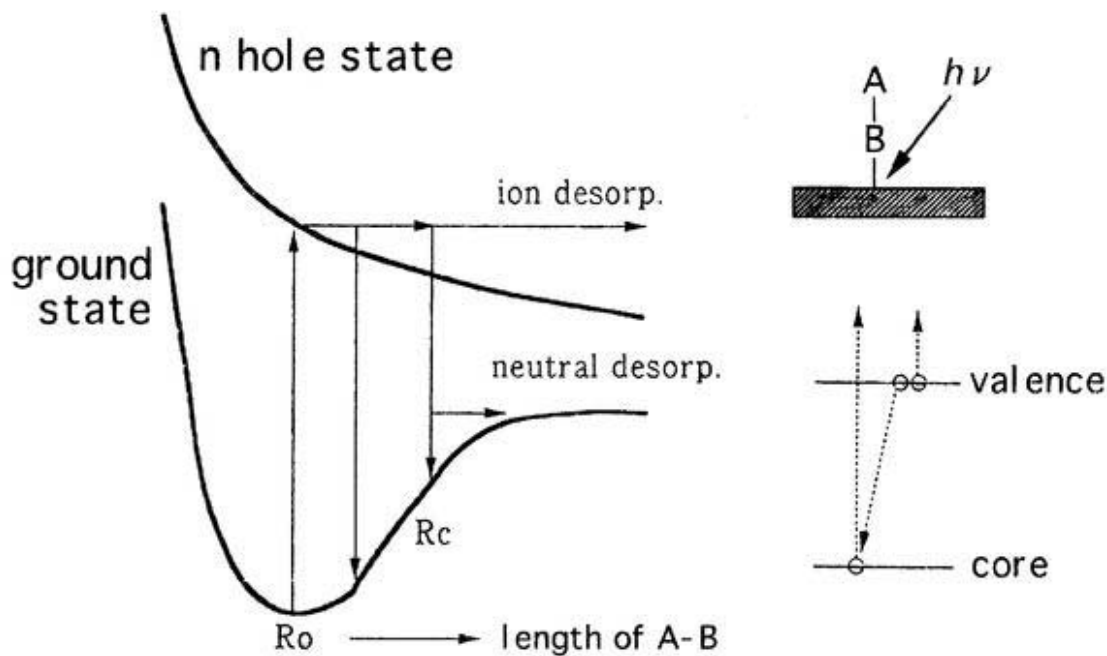


図3.1 Auger-Stimulated-Desorption モデルの概略図

内殻電子の励起後、オージェ効果により価電子軌道に複数のホールが形成されたn hole stateの状態になる。この電子状態の局在性が大きいとクーロン反発力により結合が切れイオンが脱離する。結合距離 R が R_c より大きいところでn hole stateがクエンチすると中性種が脱離する。さらにn hole stateの寿命が短く R_c より短い R でクエンチすると分子は分解せず振動状態のみが励起される。

宇理須恒雄, レーザー研究, 23, 32-41 (1995).

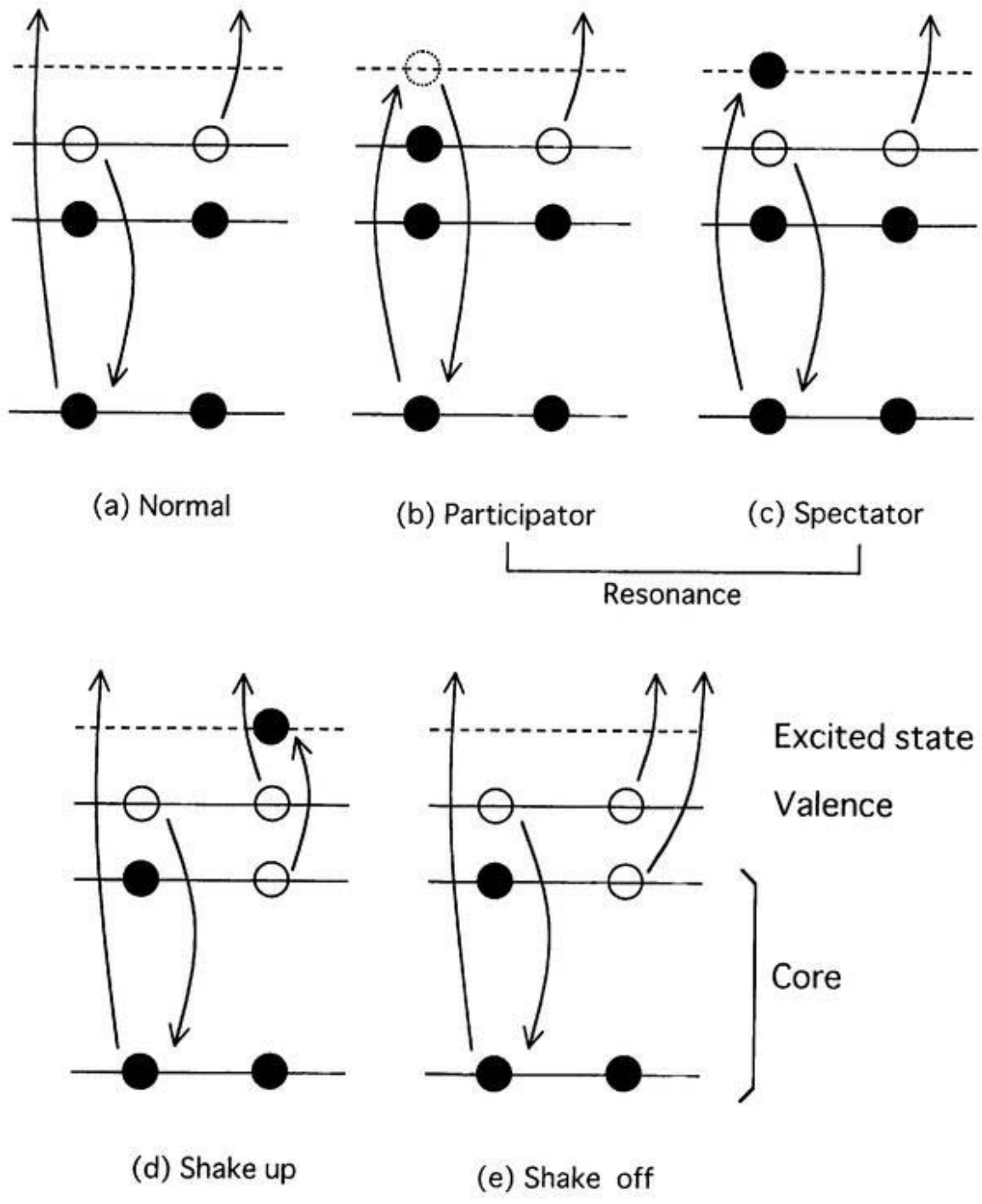


図3.2 オージェ過程

第4章 多層膜ミラー分光器の設計と製作

原著論文:Journal of Synchrotron Radiation, 5, 714 (1998).

4.1 概要

放射光は、従来のレーザーや放電ランプでは十分なフォトンフラックスを出力出来ない真空紫外光領域の光を含み、内殻電子を含む、物質のほとんどの電子状態を励起することができる点が利点である。即ち、励起エネルギーを選択できることが放射光励起プロセスの大きな特徴と言える。しかし、エネルギー可変の単色光による放射光励起プロセスの研究はほとんどなされていない。特に、内殻電子の束縛エネルギー領域の励起エネルギー依存性に関しては、薄膜フィルターの透過特性を利用した研究しかなされていない^{[1], [2]}。これは、光反応プロセスの研究には、従来の分光器では出力が難しいほどの、非常に多くのフォトンフラックスが必要とされるためである。また場合によっては、十分な露光時間を確保するために非常に多くのマシンタイムが必要となり、数が限られているアンジュレータービームラインを利用することは実用上困難である。表1.1に示したように、今泉らによるジメチルアルミニウムヒドライド(DMAH)を用いたAl膜堆積の実験^[2]によると、放射光励起反応プロセスの実験には 10^{18} photons/cm²以上のフォトンフラックス密度が必要であると見積もられた。この値は、基板表面の 3×3 mm²の面積に、数10分間から数時間、光を照射した場合を想定すると、 $10^{13} \sim 10^{14}$ photons/s以上のフォトンフラックスが必要となる計算結果になる^[3]。

通常の結晶型や回折格子分光器を導入した多くの偏向磁場ビームラインでは、分解能を高めて分析に用いることを主要目的とした設計・製作がなされている。このような分光ビームラインでは単色光で $10^8 \sim 10^{11}$ photons/s程度のフォトンフラックスしか得ることができない^{[4], [5]}。参考までに、100eV付近を分光できるUVSOR施設内の分光ビームラインの特性を、フォトンフラックスを横軸に分解能を縦軸にとって図4.1に示した。この図より明らかのように、著者が開発したビームライン(BL4A1)は、通常の偏向磁場ビームラインとは異なり、高分解能達成を目標とするのではなく、出来るだけ高フォトンフラックスを得られるように設計・製作している点分かる。また、アンジュレータービームラインについては大きなフォトンフラックスを持つ単色の出力光が期待できる^{[6], [7]}一方、広いエネルギー範囲を安定に走査することが容易ではない。そこで、大きなフォトンフラックスを持ち、かつエネルギー可変の単色光を得るために、多層膜ミラーを分光素子として用いることを考えた。多層膜ミラー分光器は、高エネルギー領域(1keV以上)ではすでに実

用化されているが^[8]、放射光励起プロセスに重要なエネルギー領域（数10eV～数100eV）を単色化できる多層膜ミラーを用いた分光器については、1987年にT. W. Barbee, JrらによってMo/Si多層膜ミラーを用いた実験によって、その有用性が指摘されているもの^[9]、放射光プロセス応用の観点から実用的な分光器の製作やそれを用いたビームラインの建設は未だなされていないのが現状である。

60eVから120eVのエネルギー領域には、放射光励起半導体プロセスに重要なAl(2s:118.6eV、2p:80.9eV)やSi(2s:150.8eV、2p:108.2eV)^[10]の内殻電子の束縛エネルギーが含まれている。60eVから100eVのエネルギー領域では、Mo/Si多層膜ミラー^[11]が、100eVから150eVのエネルギー領域ではMo/C多層膜ミラーが高い反射率特性を持つことが知られている。しかし、これらのミラーを分光素子として用いるためには、1章にてすでに述べたように、低エネルギー領域(Mo/Si多層膜ミラーでは40eV以下、Mo/C多層膜ミラーでは80eV以下)の全反射光成分と、高エネルギー領域に存在する高次光の除去を考えなければならない。前者の問題の解決策としては、多層膜ミラーは斜入射領域で使用すると全反射成分が大きくなることを考慮して、出来るだけ多層膜ミラーを直入射に近い領域で使用し、さらに、Mo/Si多層膜ミラーでは20eV付近に強い吸収を持つCフィルターを、Mo/C多層膜ミラーでは45eV付近に強い吸収を持つMoフィルターを併用して低エネルギー側のバックグラウンドを低減する手法を取ることとした。後者の問題の解決策としては、多層膜ミラーを2枚使用する2結晶型の分光器構成を選択し、1次光の強度に比べて高次光を相対的に低減させる手法を取った。

4.2 多層膜ミラーの設計

多層膜ミラーを設計する上で、多層膜の重元素、軽元素それぞれの材質、周期、膜厚比、及び層数などの構造上の各値は、反射率が高く、スペクトル幅は半値全幅で10eV以下になるように設定した。多層膜を構成する材料の選択は、着目しているエネルギー領域の高エネルギー側に吸収端を持つ物質を1つ選び、そのエネルギー領域で吸収が小さく、屈折率 n も小さい（ δ が大きい）物質を選び、多層膜の対として組み合わせる手法が一般に取られている。1994年現在での多層膜ミラーの世界的な研究状況を、多層膜の各種材料の垂直入射時におけるピーク波長と最大反射率との関係として図4.2に示す^[12]。各マー

クは軽元素の種類を、付記された物質名は重元素の種類を示す測定値である。実線は、1994年当時までに明らかにされている光学定数のデータをもとに、多層膜が理想的に積層できた場合に期待できる最大反射率の計算値を示している。波長13nm(95eV)付近の領域1では、Mo/Si、Ru/Si、Mo/Be多層膜ミラーによって理論値に近い60%の反射率が実現されていることが分かる。波長11nm以下(113eV以上)の領域2では、界面粗さによる散乱損失が波長の減少とともに顕著になり、理論値との差はエネルギーが大きくなるほど大きくなる。また、CのK吸収端(282eV)からOのK吸収端(539eV)までの領域は"water window"領域と呼ばれ、X線顕微鏡の応用で注目されている。この領域は水による吸収が小さいために、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、このエネルギー領域では数%程度の反射率を持つミラーしか得られず、現在、高反射率ミラーの開発を目指した研究がなされている段階である^[13]。波長16nm以上(78eV以下)の領域3では、物質の消衰係数が大きくなる。周期膜厚は厚くなるので、製作は容易になるものの、まだ物質の光学定数が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。このように、60eVから100eVのエネルギー領域では、積層させる重元素と軽元素の組み合わせはMoとSiの組み合わせが適当であることが分かる。100eV以上のエネルギー領域では、Si L_{2,3}吸収端(103eV)による吸収が有るために、Mo/Si多層膜ミラーでは十分な反射率が得られない。このため、100eVから150eVのエネルギー領域ではMoとCの組み合わせを考えた。

次に、多層膜ミラーの構造を以下のように決定した。Mo/Siでは多層膜の材質の1つであるSiのL_{2,3}吸収端が103eVにあるためにピークエネルギー値がそれ以上になるとピーク反射率が著しく低下する。また図4.3に示すように、35eV以下の低エネルギー領域には全反射成分に由来する大きなバックグラウンドが存在し、多層膜ミラーへの入射角度が大きくなるとその強度は大きくなる傾向がある。C薄膜フィルター(厚み120nm)を組み合わせた場合では、このバックグラウンドの割合が1次光の1%以下になるように、入射角度 θ を10度から55度の範囲に限定してMo/Si多層膜ミラーを使用することにした。Mo/Si、Mo/C多層膜ミラーの周期を変化させた場合のピーク反射率(左縦軸:Line)とピークエネルギー値(右縦軸:plot)を図4.4(a):Mo/Si、(b):Mo/C多層膜ミラーのそれぞれについて示した。(a):Mo/Siでは、周期:d=10nmでピーク反射率は最大となるが、 $\theta=55$

度のピークエネルギー値（1次光）がSiの $L_{2,3}$ 吸収端よりも高い113eVとなることから、 θ が10度から55度までの範囲でMo/Si多層膜ミラーを有効に利用するためには、 $d=10\text{nm}$ よりも周期を大きくとらなければならない。一方、周期を大きくとりすぎると、2次光のピークエネルギー値がSi $L_{2,3}$ 吸収端よりも低くなり、出力光を分光光として使用できなくなる（図4.3参照）。これらの事を考慮して、周期: $d=12.5\text{nm}$ （実線a）とした。また(b):Mo/C多層膜ミラーでは、Mo/Si多層膜ミラーに比べてもともと反射率が高くないのでピーク反射率が最大となる条件を選び、Siの $L_{2,3}$ 吸収端(103eV)以上のエネルギー領域を分光できるように周期を $d=7.5\text{nm}$ （実線b）とした。

また、重元素と軽元素の膜厚比は、Mo/Si、Mo/C多層膜ミラーそれぞれMo:Si=3:7、Mo:C=5:5とした。図4.5に、全体を1として重元素層であるMoの膜厚比を横軸にとり、左縦軸にピーク反射率を、右縦軸には反射特性のスペクトル半値全幅(FWHM)を示した。それぞれの膜厚比は、ビームライン出力光のフォトンフラックスが最大となるように、ピーク反射率が最大になる値を選んだ。一方、スペクトル幅に関しては、(a):Mo/Siは $dH(\text{Mo})=0.3$ （実線a）では最小となっていない。図より、Mo層の比率を減らせば、ピーク反射率は落ちるものの、5eV程度までスペクトル幅を小さくできることが分かる。(b):Mo/Cでも、 $dH(\text{Mo})=0.5$ （実線b）ではスペクトル幅はもっとも大きい値となっているが、比率をどちらかの材質に偏らせれば、約2.5eVまで小さくすることができる。

最後に、積層させる層数は、Mo/Si、Mo/C多層膜ミラーそれぞれ20層と50層を選択した。図4.6に横軸に層数を取り、左縦軸にピーク反射率、右縦軸にスペクトル幅を示した。(a):Mo/Si、(b):Mo/Cいずれの場合でも、ピーク反射率、スペクトル幅ともに、層数がある値になると飽和していることが分かる。さらに多層膜ミラーの製作精度を考慮して、層数をできるだけ最小とした。実際に製作したMo/Si、Mo/C多層膜ミラーのそれぞれの層数を実線a、bで示した。

4.3 多層膜ミラーの製作

Mo/Si及びMo/C多層膜ミラーは共同研究者であるNTTアドバンステクノロジー（株）の竹中久貴博士に提供して頂いた。多層膜ミラーの作製はスパッタリングで行い^[14]、多層膜の積層条件は計算結果をもとに、上述したように反射率が高くなるように決定した。

Mo/Si及びMo/C多層膜ミラーの透過型電子顕微鏡断面写真（竹中博士測定）をそれぞれ図4.7と図4.8に示した。また、それぞれの多層膜ミラーの周期、層数と膜厚比、及び単色化するエネルギー範囲を併記した。

4.4 多層膜ミラーの評価

Cu α_1 線(1264eV)を光源としてX線回折測定を行い、測定したX線回折曲線に、計算による回折曲線を重ね合わせる事でMo/Si及びMo/C多層膜ミラーのMo層とSi層、もしくはMo層とC層の膜厚比、周期、さらに平均表面粗さを評価した。測定に用いたX線回折装置は精密X線回折装置APT（理学電機（株））を用いた。外観を図4.9に、装置の構成図を図4.10に示した。測定したMo/Si及びMo/C多層膜ミラーのX線回折曲線と計算を重ね合わせた結果を図4.11に示す。X線回折曲線は、特に低次のピーク強度が一致するように重ね合わせた。高次のピークで、測定値と計算値とのずれが大きくなっている原因としては、計算の際に多層膜の面内、及び層間で表面が不均一であることを考慮していないことが主な原因だと考えられる。これらの結果から求めた多層膜ミラーの各種パラメータ値を表4.1に示した。表中で括弧内の値が設計する際に用いた値であり、括弧外の値はCu α_1 線を光源とした回折曲線との重ね合わせから見積もった値である。平均表面粗さはDebye-Waller factor σ の式^[15]から

$$\frac{R}{R_0} = \exp\left\{-\left[4\pi\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)\sigma\right]^2\right\} \quad (\text{式4.1})$$

と表される。ここで λ は入射X線の波長、 θ はX線入射角度、 σ は表面の2乗根平均粗さである。この式を反射率の計算式に組み入れた上で、上述のX線回折曲線の測定結果と計算結果の重ね合わせから σ を求めた。

表4.1から、Mo/Si、Mo/C多層膜ミラーの双方とも、周期、膜厚比において、設計値とほぼ同等な値が得られていることが分かる。また平均表面粗さについては、0.4nmと見積もられた。

次に、実際に使用するエネルギー領域(60eV～150eV)での反射特性を評価するため

に、分子科学研究所UVSOR施設のビームラインBL5Bで測定を行った。BL5Bは平面回折格子:Plane Grating Monochromator(PGM)で分光している。PGM自体は波長領域2nm～20nm、分解能 $\lambda/\Delta\lambda=500$ に設定されている。図4.12にBL5Bの構成図^[16]とPGMの概略図を示す。分光器が発光点からあまり離れていない場合や、大きな発散角を取り込む場合には放射光でも平行光と見なせないために、回折格子の前にコリメータ鏡を備え平行光線にする必要がある。ストレージリングから放射された光は、 M_0 ミラーにより水平成分を、 M_1 ミラーによって垂直成分を平行光にされ、PGMに入射する。回折格子は G_1 、 G_2 、 G_3 の3枚が用意されており、各波長領域に応じてそれらを使い分ける。結像鏡 M_{2x} は回折された光をスリット S_2 に結像させるもので、これも波長に応じて7種類の鏡を使い分ける。鏡の表面は反射率を良くするためにPt、Si、及びNiが蒸着されている。図4.13に、それぞれの回折格子と結像鏡の組み合わせにおける波長と金メッシュの光電流値の関係を、スリット幅100 μm 、リング電流100mAの場合について示した^[17]。今回はこれらの組み合わせのうち、GM=33（回折格子 G_3 、結像鏡 M_{23} ）の組み合わせを用いた。この組み合わせでは5nm～40nmのエネルギー領域のX線が得られる。測定は、サンプルチェンバーの中心に多層膜ミラーを配置し、その下流側にSi photodiodeを設置した。サンプルチェンバー内の多層膜ミラーは、ステッピングモーターによりX、Y、Zの3軸を調整し、あらかじめ入射強度を測定した後、ゴニオメーターにより多層膜ミラーを θ 、Si photodiodeを 2θ 回転した。その後、エネルギーをスキャンし、各波長での光電流を測定した。この値を入射強度で割れば、入射角度 θ での多層膜ミラーの反射特性が得られる。

図4.14にMo/Si多層膜ミラーの反射特性を、図4.15にMo/C多層膜ミラーの反射特性について計算値(a)、測定値(b)をそれぞれ示した。ここでの計算値は、上述したX線回折測定によって求めた表4.1のパラメーターを用い、2章に示したフレネルの漸化式により反射率を求めた。

Mo/Si、Mo/C多層膜ミラーいずれの場合も、計算結果と測定結果における反射ピークエネルギー値やSiの $L_{2,3}$ 吸収端の位置にずれがあるが、約7eV程度の差は θ で表すと約4度分のずれにあたる。検出器は試料中心から約300mm離れており、試料と検出器の位置合わせの段階で2軸ステージとゴニオメーターによる調整精度が約 ± 2 度であることを考慮すると、この差は調整時の誤差に含まれる。BL5Bでの測定では分解能を上げるため

に、サンプルチェンバー（図4.12(a)を参照）の上流にピンホールを配置し、 $\phi 1\text{mm}$ までビームスポットを小さくしてから多層膜ミラーに入射している。しかし、多層膜ミラーの表面積は図4.7、及び図4.8に示したように $40\text{mm}\times 40\text{mm}$ であり、Siフォトダイオードの受光面積は $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ といずれもビームスポットに比べて大きく、位置や角度調整の際に誤差が生じ易いことが原因である。さらに、ゴニオメーターの回転中心と $\phi 1\text{mm}$ まで小さくした光軸を完全に一致させることはほとんど不可能である。しかしMo/C多層膜ミラーに見られる 7eV 以上の差は、上記の理由以外にMo/C多層膜ミラーが50層まで積層されているために、Mo/Si多層膜ミラーに比べて積層の制御が困難となり、層間によって周期がより不均一になるなど、多層膜ミラー自身の不完全性も原因として考えられる。

一方、ビームラインBL5Bの出力光に含まれている高次光の割合に関しては明確な評価がなされていないために、Mo/Si、Mo/C多層膜ミラーいずれの場合においても、反射特性のピーク強度については十分な評価はできない。Mo/Si、Mo/C多層膜ミラーのいずれの測定結果においても、高エネルギー側のバックグラウンドが大きくなっているのは、高次光の影響が表れていると思われる。ここでは、多層膜ミラーへの入射角度とピークエネルギー値との関係のみを評価した。

4.5 多層膜ミラー分光器の設計と製作

分光器は2枚のミラーが平行を保ち、入射光と出射光の光軸位置が変化しないGolovchenko式の駆動機構^{[17],[18]}を採用した。図4.16に示したように分光器の駆動方法は、パルスモーター駆動により第1ミラーの回転中心軸Aを放射光の光軸上で移動させ、第2ミラーはL字型アングルによって角XYZあるいは角X'Y'Z'を直角に保ちつつ、ミラーの回転中心軸Bを中心に回転し、第1ミラーとの平行性を保つように保持してある。本装置では、ミラーへの入射角を10度から80度までの幅広い角度で掃引できるように設計した。多層膜ミラー分光器の製作は、住友重機械工業（株）の豊田英二郎博士と増井新氏との共同研究で行った。分光器の内部写真を図4.17に、内部構成図を図4.18にそれぞれ示す。ミラーは1つのミラーホルダーに2組まで固定でき、ミラーホルダーの背面に取り付けられた超音波モーターでミラーホルダー自体を180度回転させることより、真空中で他

の1組のミラーに交換できる。第1ミラーの微調整は大気中で行い、第2ミラーはピエゾ圧電素子によってチェンバーを真空に保ったまま微調整ができる。分光器チェンバー内の真空度は 5×10^{-10} Torrの超高真空に保たれている。分光器をフルスキャンさせたときの光軸のぶれは、分光器より3.4m下流で、縦方向0.4mrad、横方向1.7mrad以下であった。この結果から、分光器駆動機構の製作精度、組立精度は良好であると判断した。

4.6 参考文献

- [1] H. Akazawa, J. Takahashi, Y. Utumi, I. Kawashima, and T. Urisu, *J. Vac. Sci. Technol. A9*, 2653-2661 (1991).
- [2] Y. Imaizumi, Y. Tsusaka, T. Urisu, and T. Ibuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, 6588-6591 (1996).
- [3] H. Mekar, T. Urisu, Y. Tsusaka, S. Masui, E. Toyota, and H. Takenaka, *J. Syn. Rad.* 5, 714-715 (1998).
- [4] K. Seki, H. Nakagawa, K. Fukui, E. Ishiguro, R. Kato, T. Mori, K. Sakai, and M. Watanabe, *Nucl. Instr. and Meth.*, A246, 264 -266 (1986).
- [5] A. Hiraya, T. Horigome, N. Okada, N. Mizutani, K. Saki, O. Matsudo, and M. Hasumoto, *Rev. Sci. Instrum.* 63, 1264-1268 (1992).
- [6] E. Ishiguro, M. Suzui, J. Yamazaki, E. Nakamura, K. Sakai, O. Matsudo, N. Mizutani, K. Fukui, and M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.*, 60, 2105-2108 (1989)
- [7] UVSOR編、"UVSOR ACTIVITY REPORT 1997", 11 (1998), (UVSOR, Okazaki, Japan)
- [8] L. Pan, P. L. King ,P. Pianetta, D. Sligson and T. W. Barbee Jr, *Nucl. Instr. and Meth.*, A266, 287-292 (1988).
- [9] T. W. Barbee, Jr., P. Pianetta, R. Redaelli, R. Tatchyn, and T. W. Barbee, III, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 1841-1843 (1987).
- [10] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32, 1-155 (1985).
- [11] T. W. Babee, Jr., S. Mrowka, and M. C. Hettrick, *Appl. Opt.* 24, 883-886 (1985).

- [12] 山本 正樹, 柳原 美廣, 木村 洋昭 & 渡邊 誠, *放射光*, 9, 106-129 (1996).
- [13] 熊谷 寛, *レーザー研究*, 25, 355-361 (1997).
- [14] H. Takenaka, T. Kawamura, T. Haga, H. Kinoshita, and Y. Ishii,
Jpn. J. Appl. Phys. 34, 5027-5031 (1995).
- [15] E. Spiller, *AIP Conf. Proc.*, No. 75, 124-130 (1981).
- [16] UVSOR編, "*UVSOR ACTIVITY REPORT 1997*", 17 (1998),
(UVSOR, Okazaki, Japan)
- [17] J. A. Golovchenko, R. A. Levesque, and P. L. Cowan, *Rev. Sci. Instrum.*,
52, 509-516 (1981).
- [18] T. Murata, T. Matsukawa, S. Naoe, T. Horigome, O. Matsudo, and
M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.*, 63, 1309-1312 (1992).

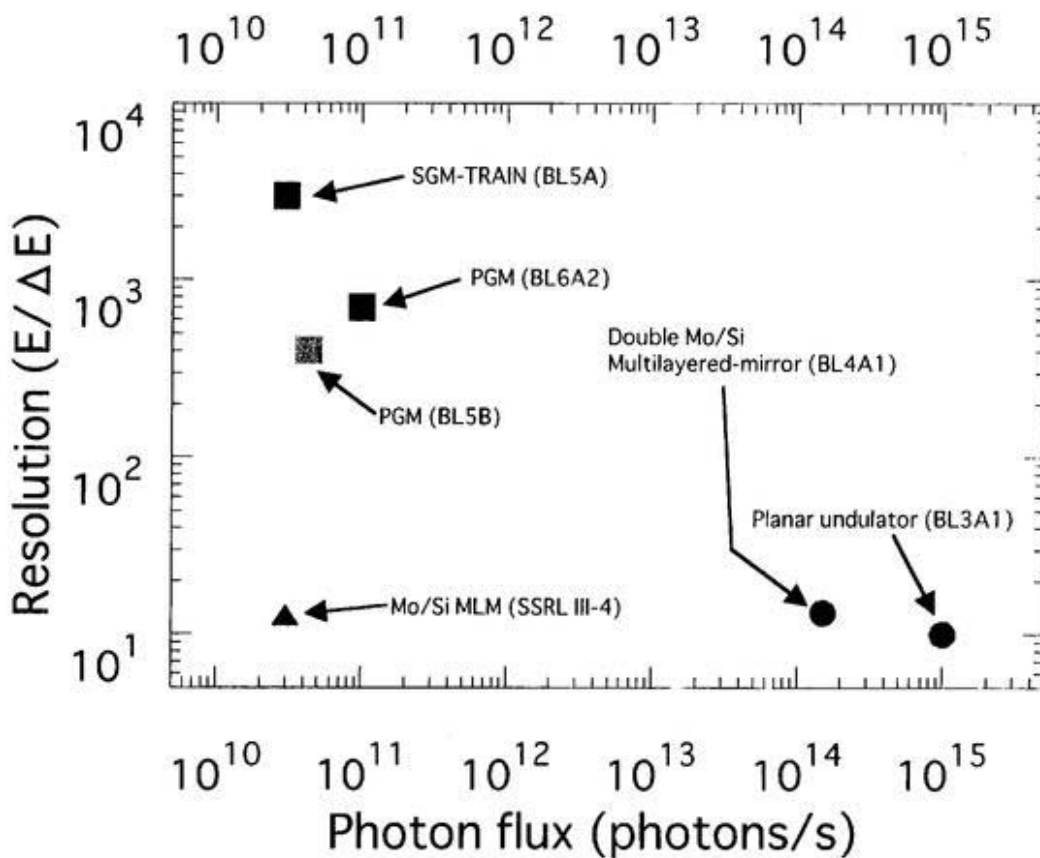


図4.1 UVSOR施設内の各分光ビームラインでの
 フォトンフラックスと分解能の比較
 (▲ : SSRL ビームラインIII-4の例)

100eV付近の光を単色化できるUVSOR施設内の分光ビームラインのうち、偏向磁場を光源としたビームラインは分解能を高め、主に分析用として用いられている。一方、アンジュレーターを光源としたビームラインでは高光子フラックスを得ることができる特徴がある。(UVSOR ACTIVITY REPORT 1997参照。)

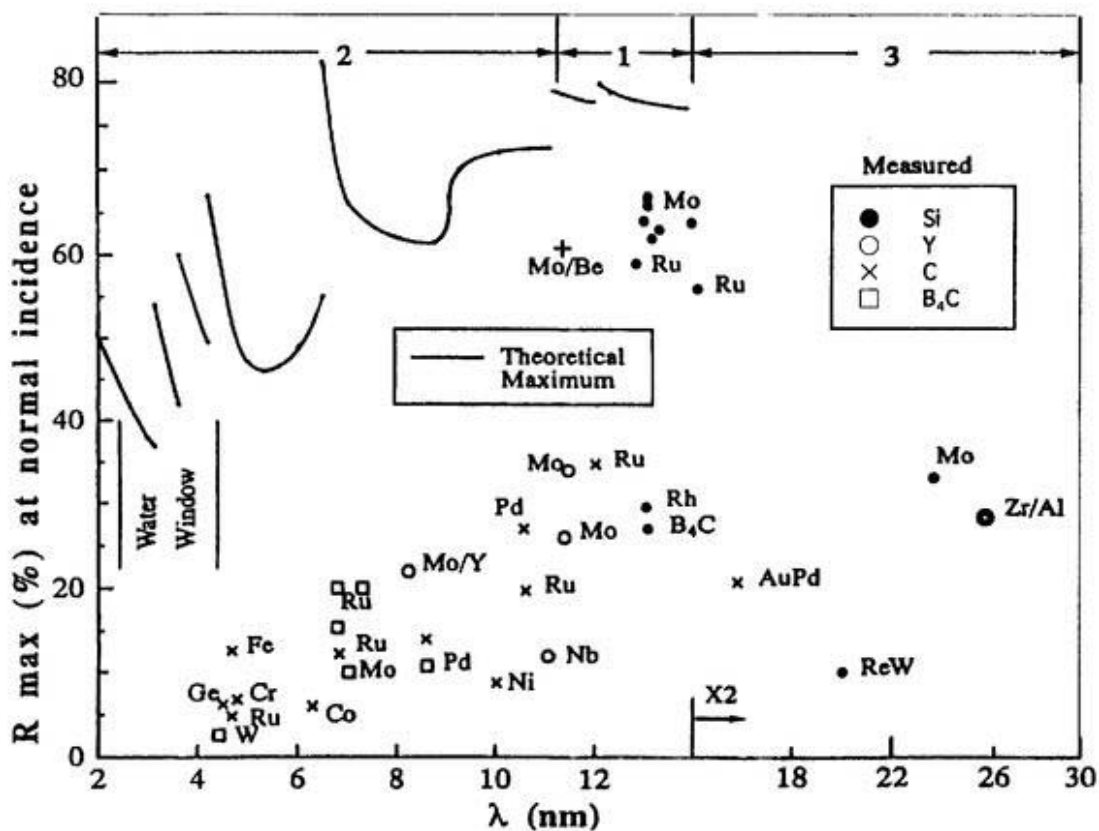


図4.2 多層膜ミラーの材質と反射率の関係

図中の各点は、垂直入射時のピーク波長と最大反射率の関係を示したもので、各マークは軽元素の種類を、付記された物質名は重元素の種類を示す。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したときの期待できる反射率の最大値を示す。

山本正樹, 柳原美廣, 木村洋昭 & 渡邊誠, 放射光, 9,106-129 (1996).

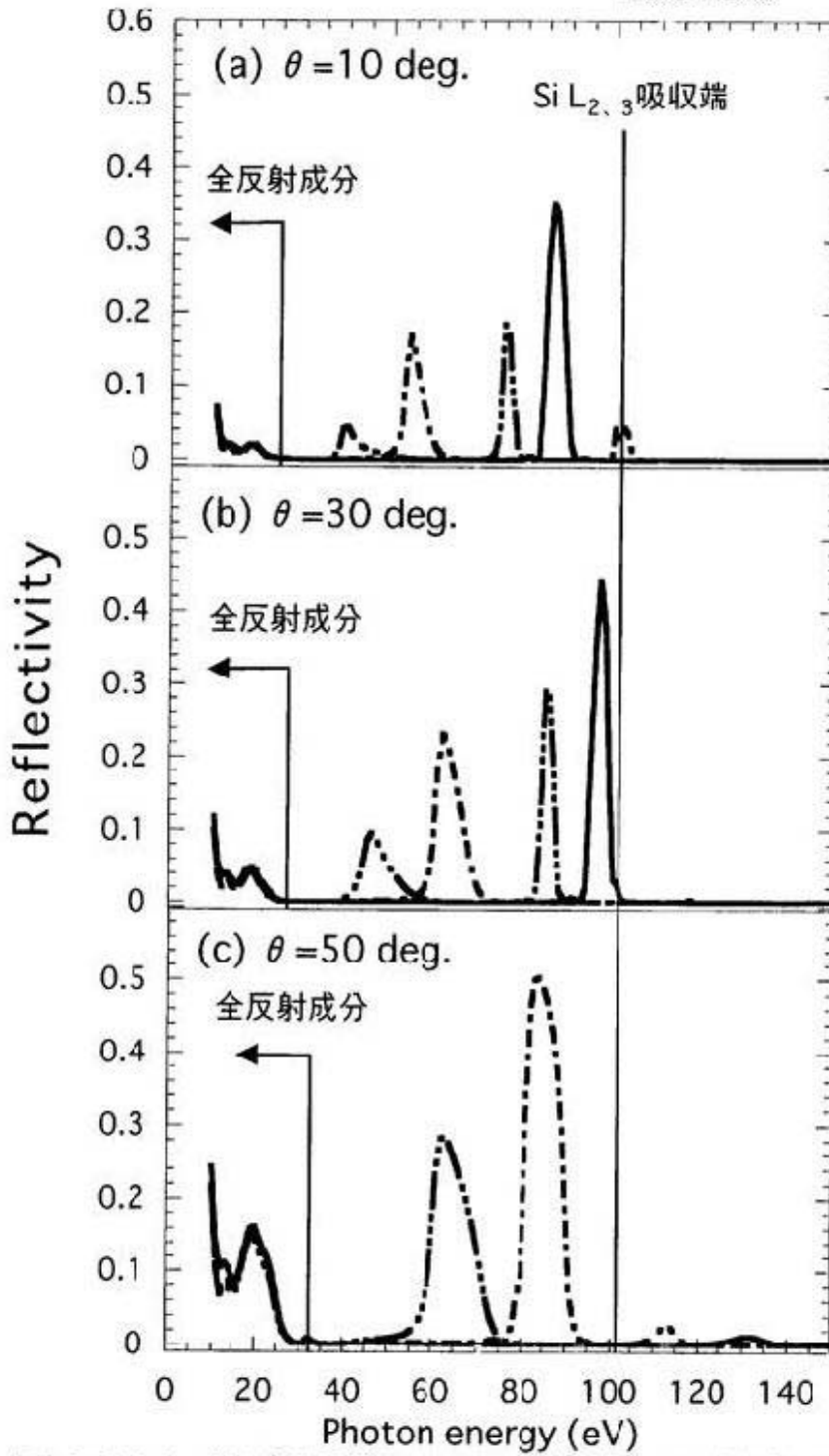
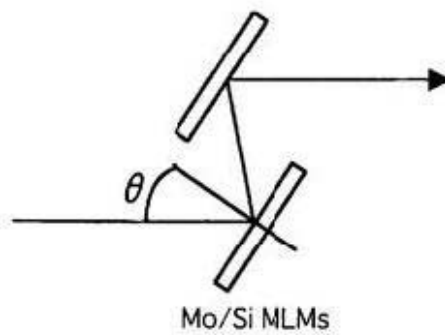
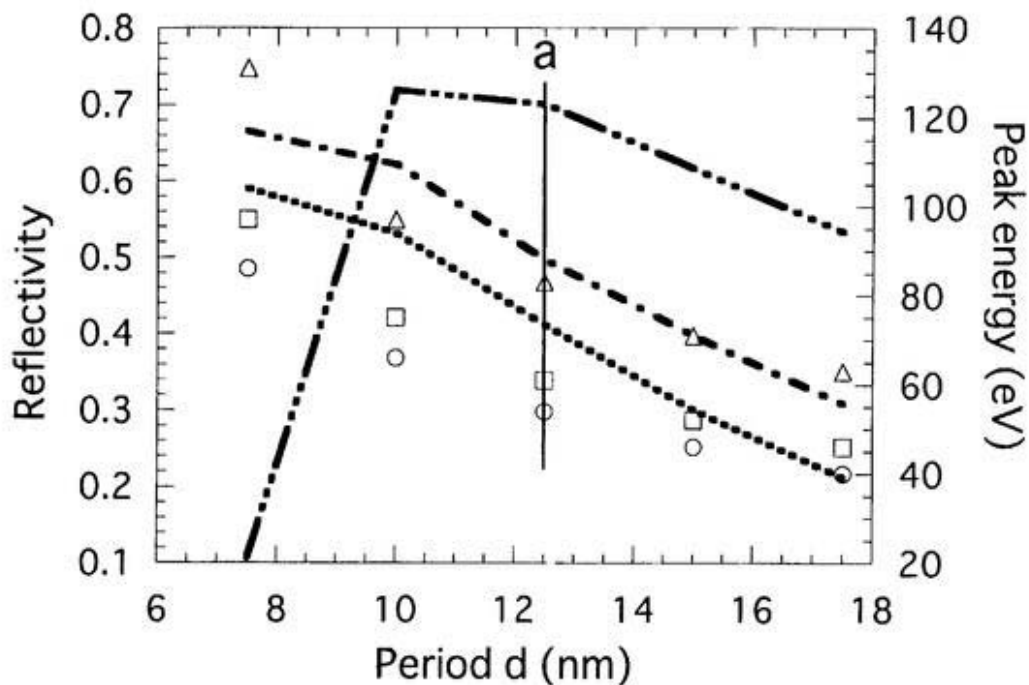
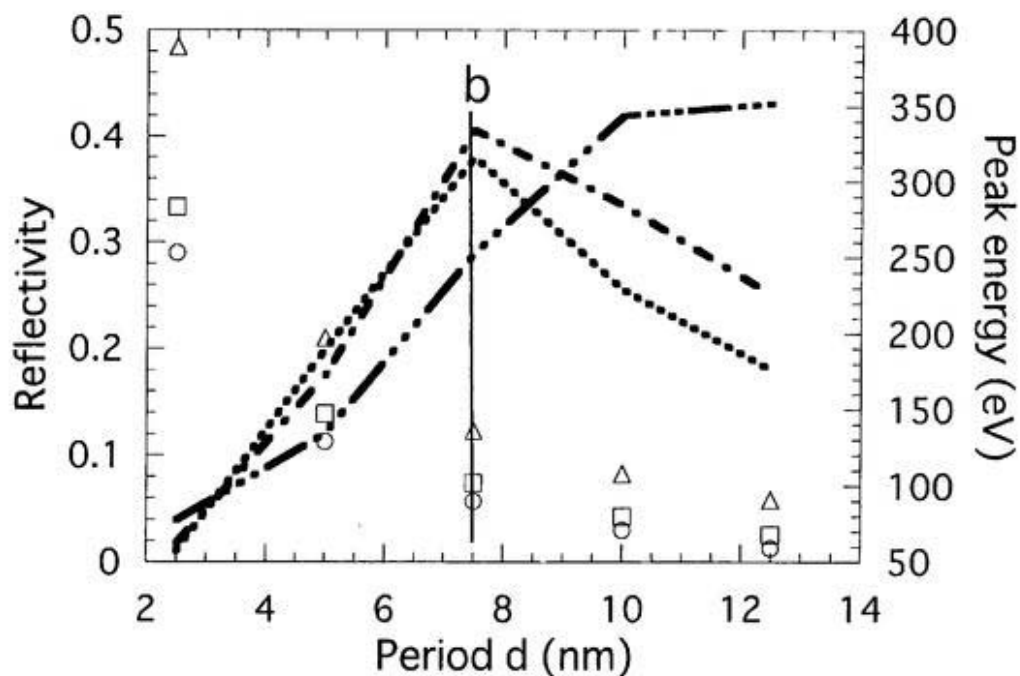


図4.3 Mo/Si多層膜ミラーの周期と反射率の関係

— $d=7.5$ nm、- · - · $d=12.5$ nm、· · · $d=17.5$ nm



(a):Mo/Si多層膜ミラー



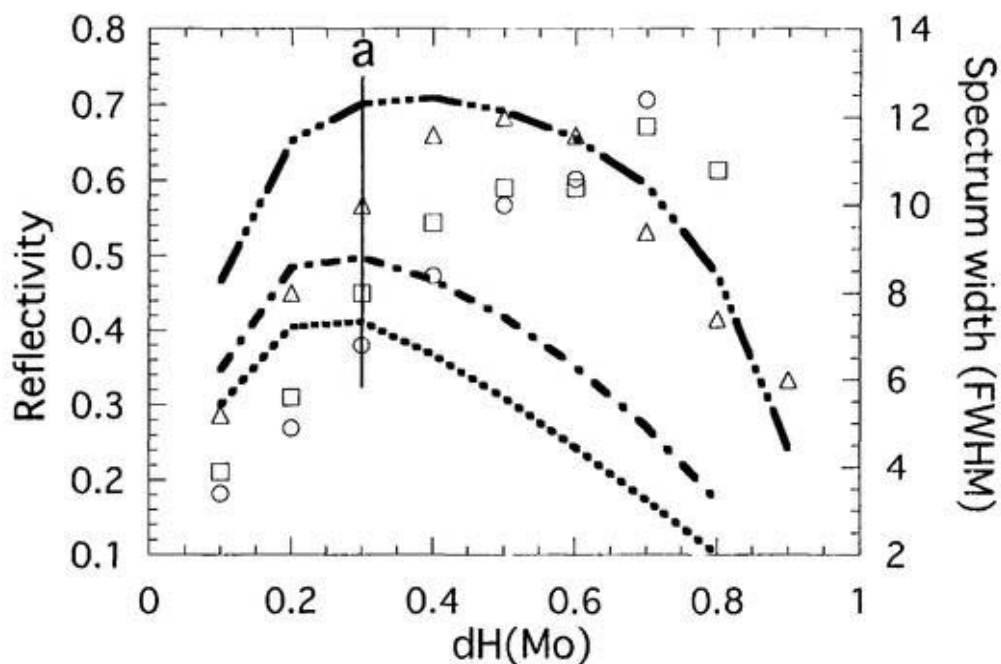
(b):Mo/C多層膜ミラー

図4.4 多層膜ミラーの周期と反射率との関係

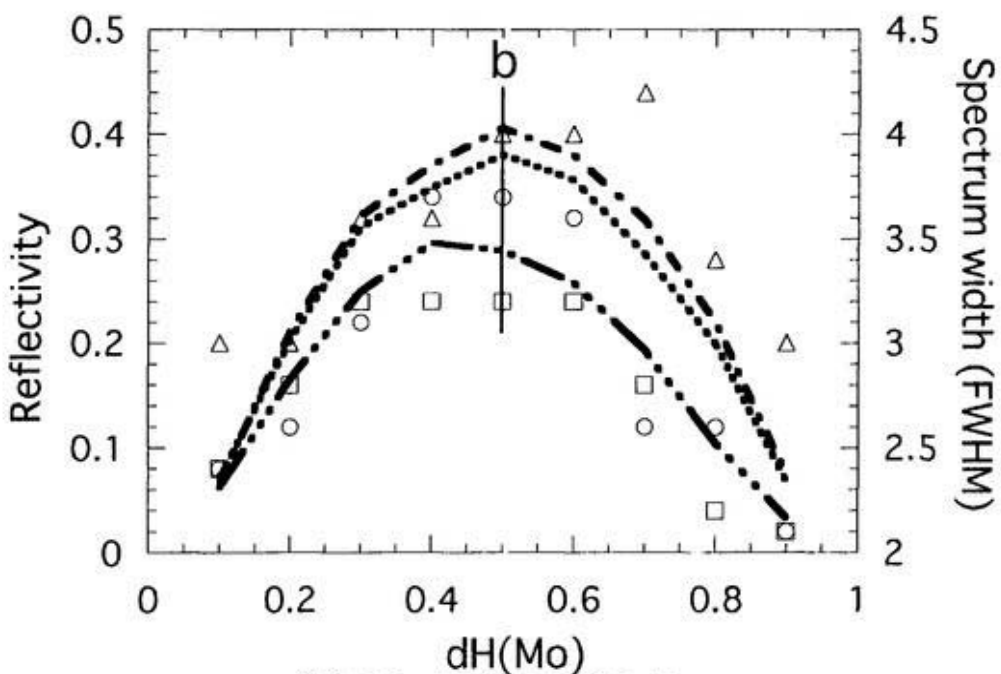
反射率：・・・ 10deg.、- - - 30deg.、..... 50deg.

ピークエネルギー値：○ 10deg.、□ 30deg.、△ 50deg.

実線a、bは、実際の多層膜ミラー作成の条件である。



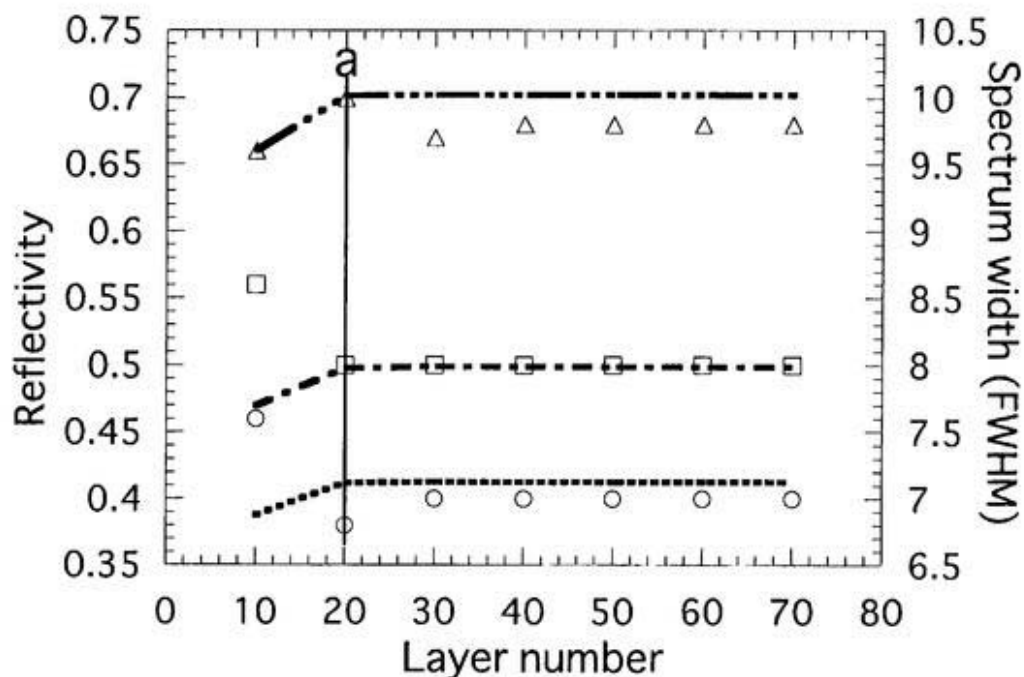
(a):Mo/Si多層膜ミラー



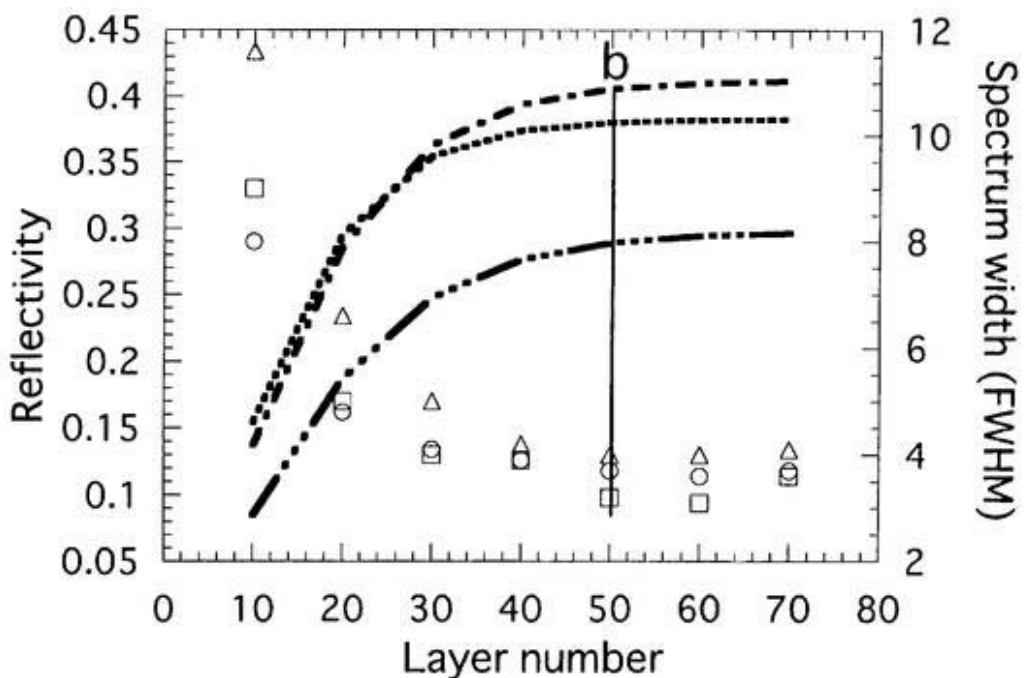
(b):Mo/C多層膜ミラー

図4.5 多層膜ミラーの膜厚比と反射率の関係

反射率：・・・・ 10deg.、- - - 30deg.、・・・・ 50deg.
 スペクトル幅：○ 10deg.、□ 30deg.、△ 50deg.
 実線a、bは、実際が多層膜ミラー作成の条件である。



(a):Mo/Si多層膜ミラー



(b):Mo/C多層膜ミラー

図4.6 多層膜ミラーの層数と反射率との関係

反射率：・・・ 10deg.、- - - 30deg.、····- 50deg.

スペクトル幅：○ 10deg.、□ 30deg.、△ 50deg.

実線a、bは、実際が多層膜ミラー作成の条件である。

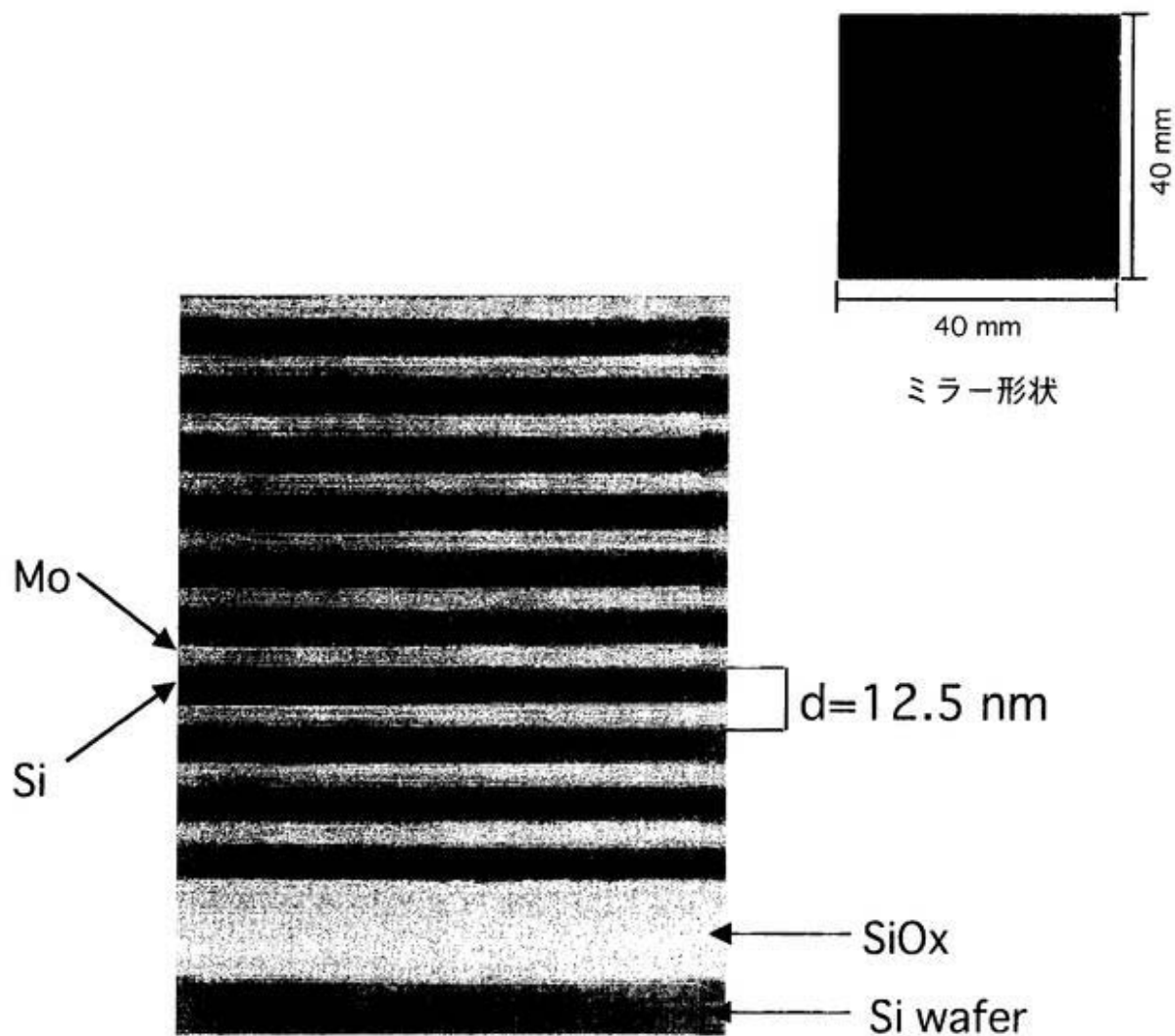


図4.7 Mo/Si多層膜ミラーの断面TEM写真（100万倍）

層数：20層

膜厚比：Mo/Si=3/7

単色化するエネルギー範囲：60eV～100eV

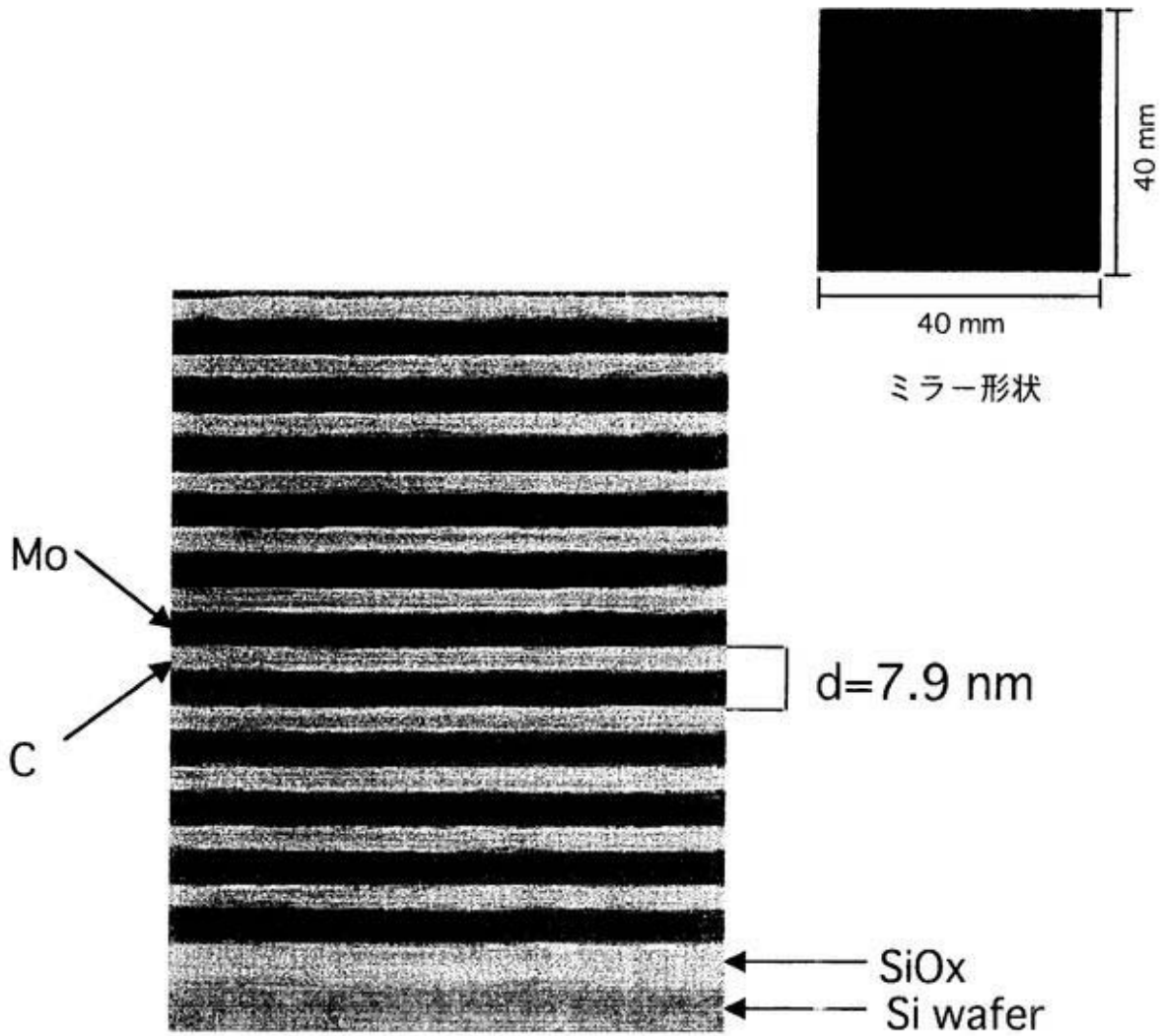


図4.8 Mo/C多層膜ミラーの断面TEM写真（100万倍）

層数：50層

膜厚比：Mo/C=1/1

単色化するエネルギー範囲：100eV～150eV



図4.9 X線回折装置外観

NTTアドバンステクノロジー（株）、材料開発&分析センターにて撮影

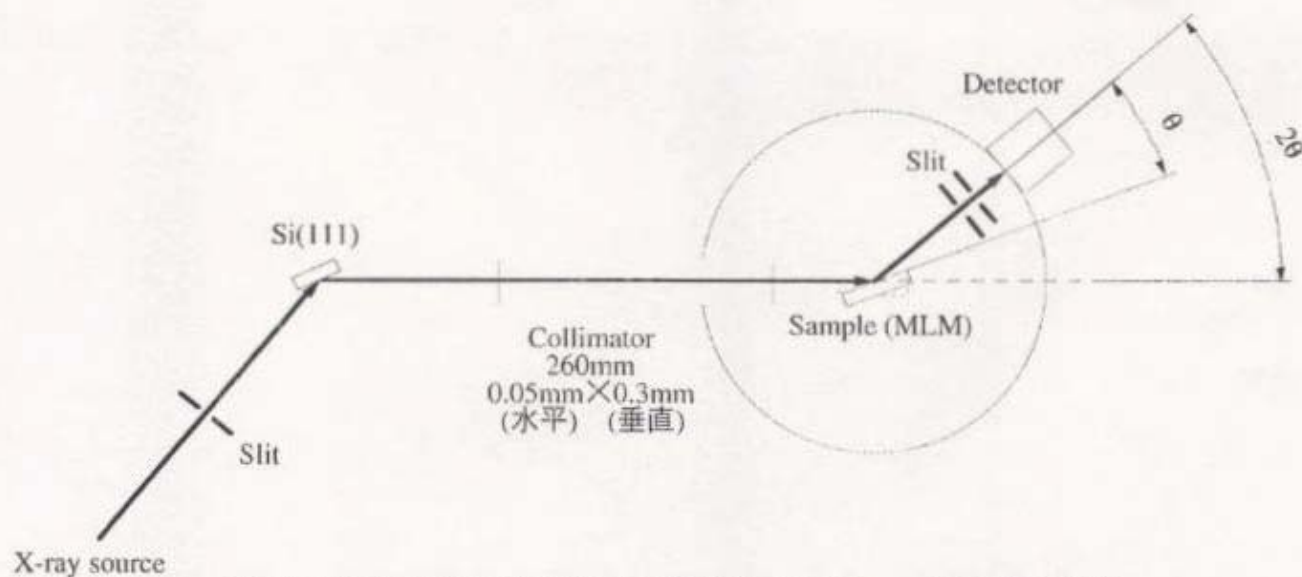
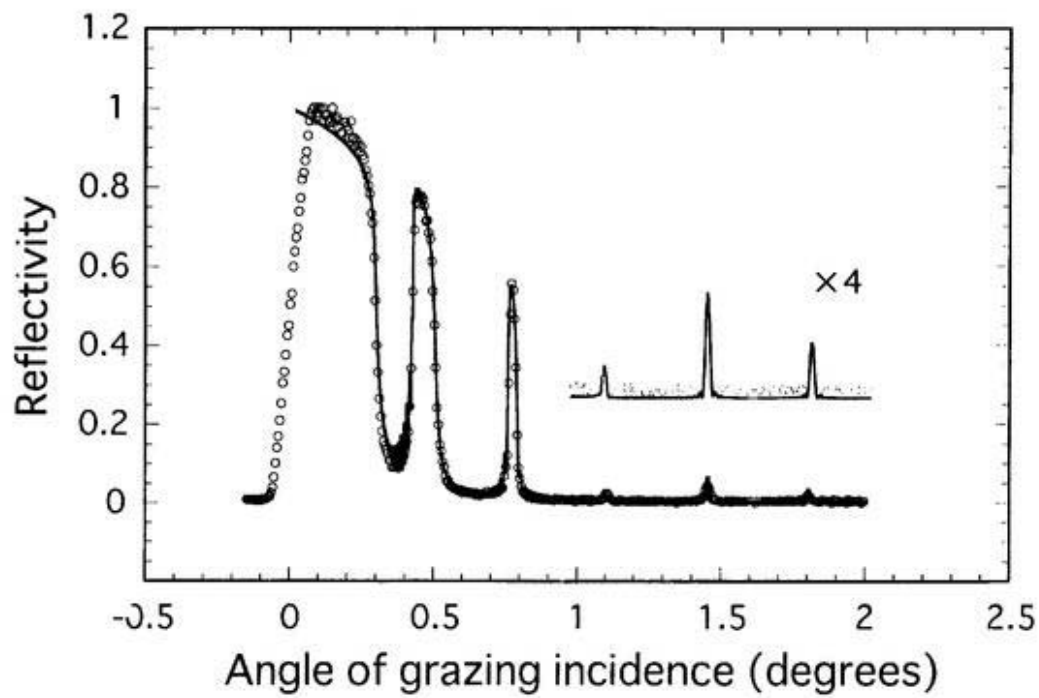
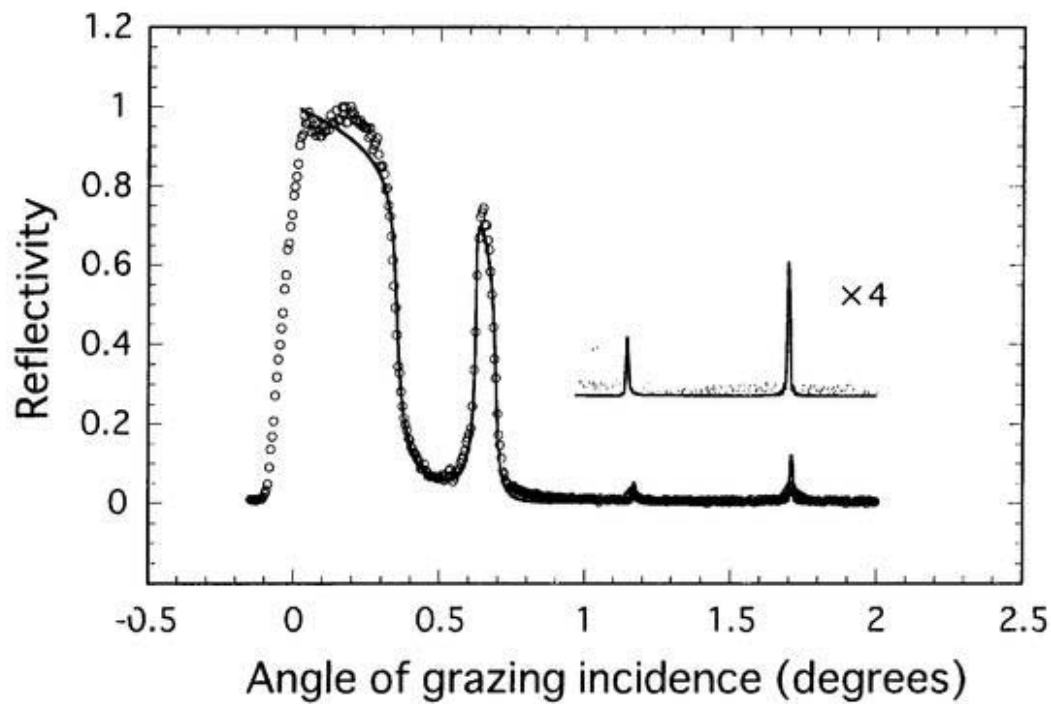


図4.10 精密X線回折装置(APT,Riken)の構成図

入射X線の平行度を高めると、入射X線や散乱X線が検出器に入る量が減少するので低角度においても精度良く回折パターンが観測される。



(a) : Mo/Si mirror



(b) : Mo/C mirror

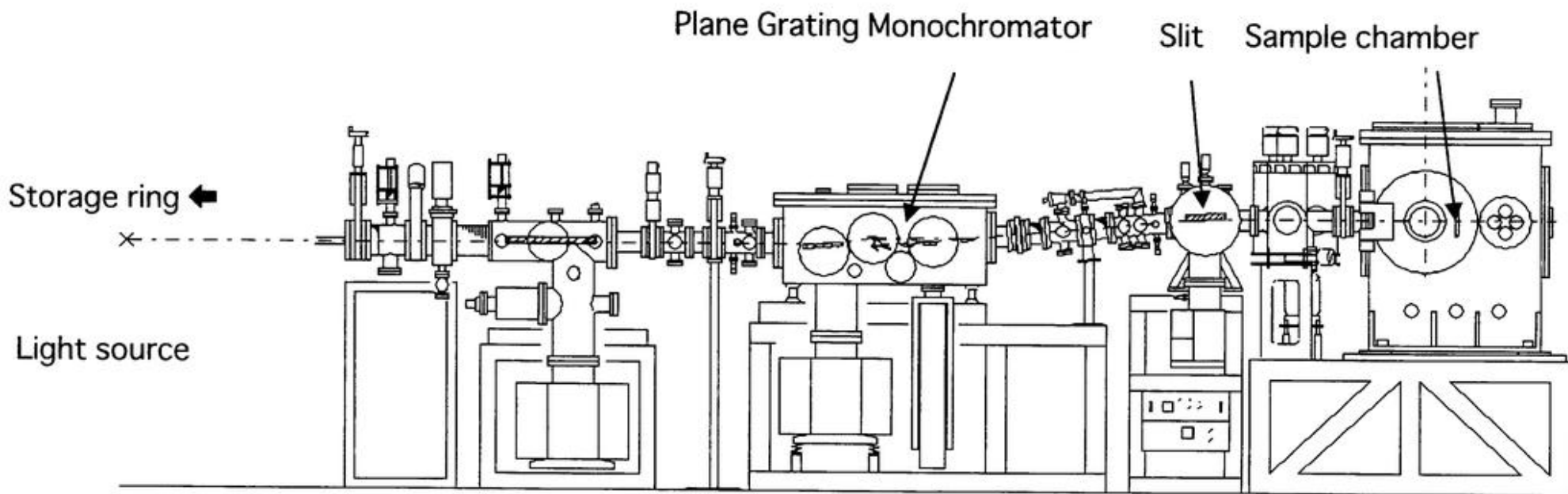
図4.11 多層膜ミラーのCuK α 線による回折曲線

測定したMo/Si及びMo/C多層膜ミラーのX線回折曲線と計算を重ね合わせた結果を図4.11に示す。○が実測値、実線が計算値を表す。X線回折曲線は、特に低次のピーク強度が一致するように重ね合わせた。

表4.1 多層膜ミラーの特性値

Components	Specifications
Mo/Si MLM	Substrate = Si wafer (40 × 40mm) Number of layers=20 Period d=12.4 nm (12.5 nm) ※ Thickness ratio Mo/Si=3.25/6.75 (3/7) ※ Interface Roughness σ =0.4 nm
Mo/C MLM	Substrate = Si wafer (40 × 40mm) Number of layers=50 Period d=7.9 nm (7.5 nm) ※ Thickness ratio Mo/C=5.5/4.5 (1/1) ※ Interface Roughness σ =0.4 nm

※ 設計値



47

(a): BL5Bの構成図

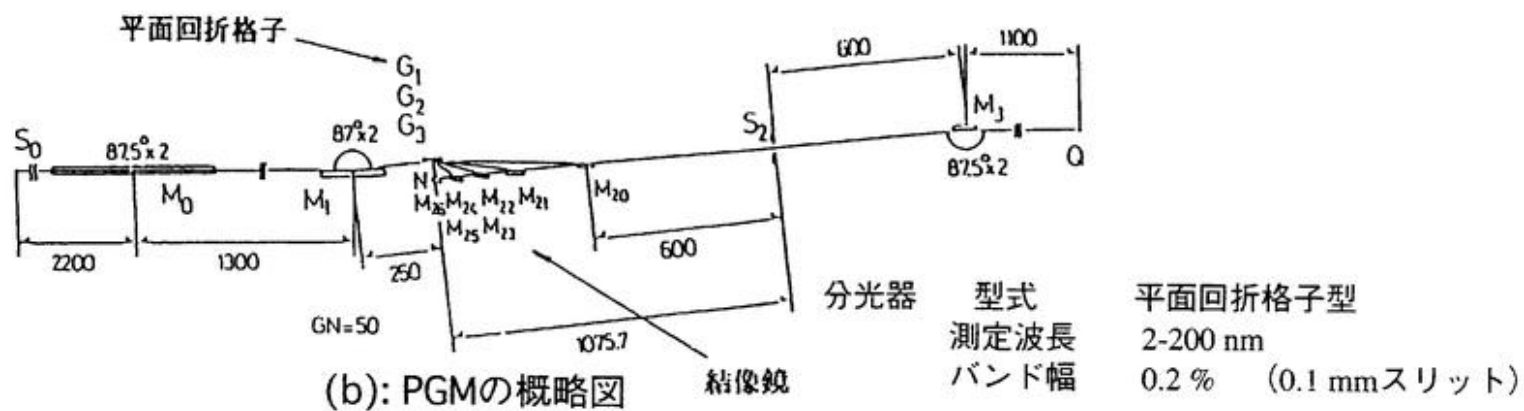


図4.12 BL5B UVSOR編、"UVSOR ACTIVITY REPORT 1997", 17 (1998), (UVSOR, Okazaki, Japan)

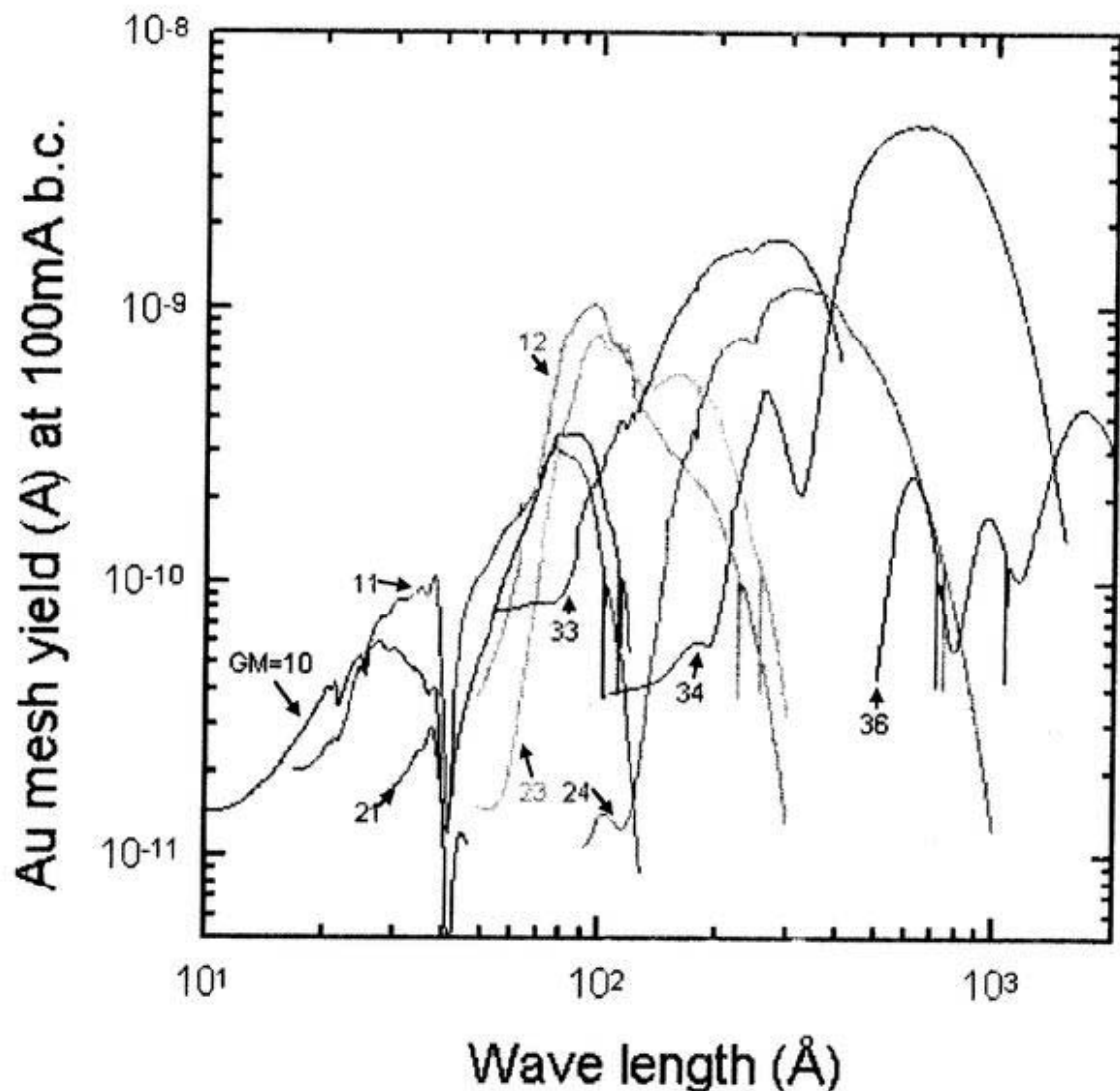
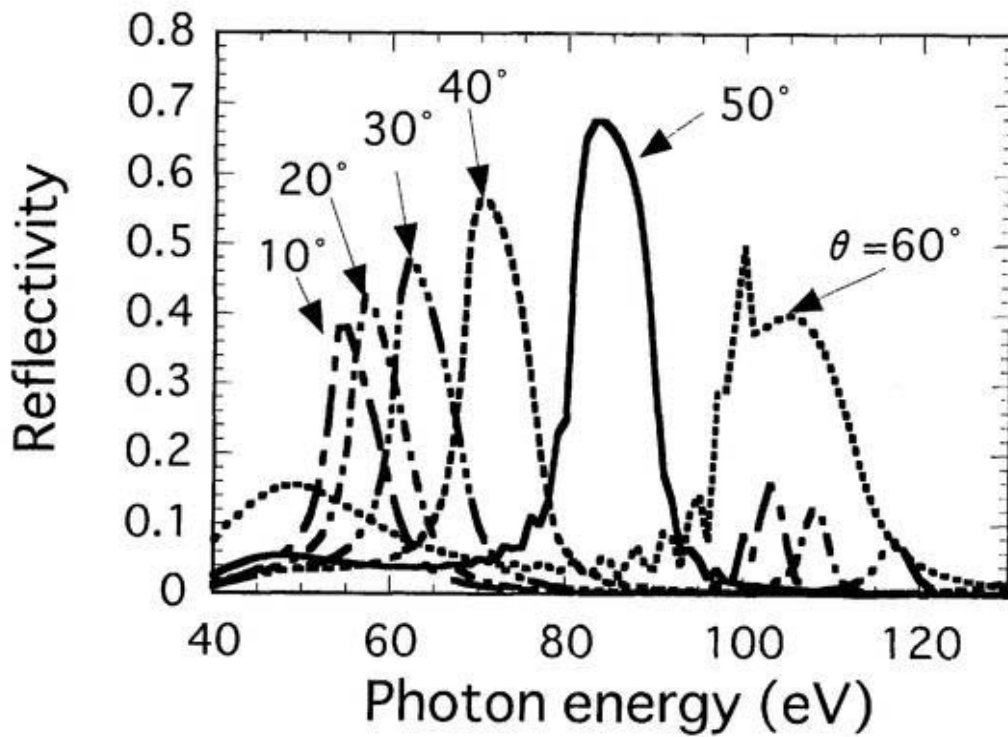


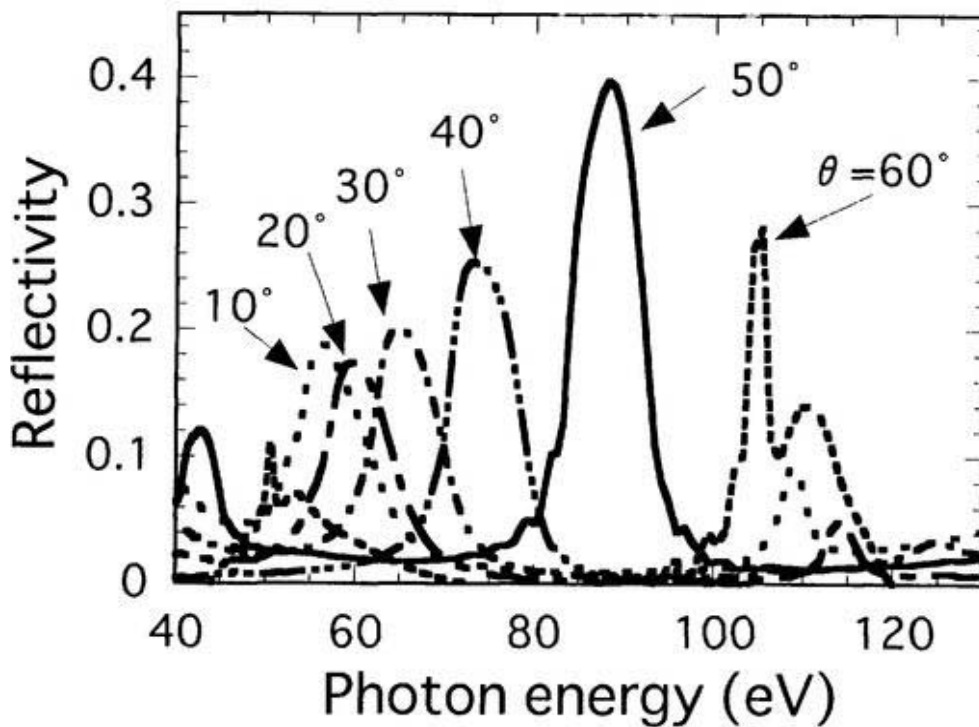
図4.13 BL5Bの出力光スペクトル

回折格子は G_1 、 G_2 、 G_3 の3枚と7種類の結像鏡の組み合わせにおける波長と金メッシュの光電流値の関係を、スリット幅100 μm 、リング電流100mAの場合について示す。今回はこれらの組み合わせのうち、GM=33（回折格子 G_3 、結像鏡 M_{23} ）の組み合わせを用いた。

UVSOR編、"UVSOR ACTIVITY REPORT 1997", 17 (1998), (UVSOR, Okazaki, Japan)

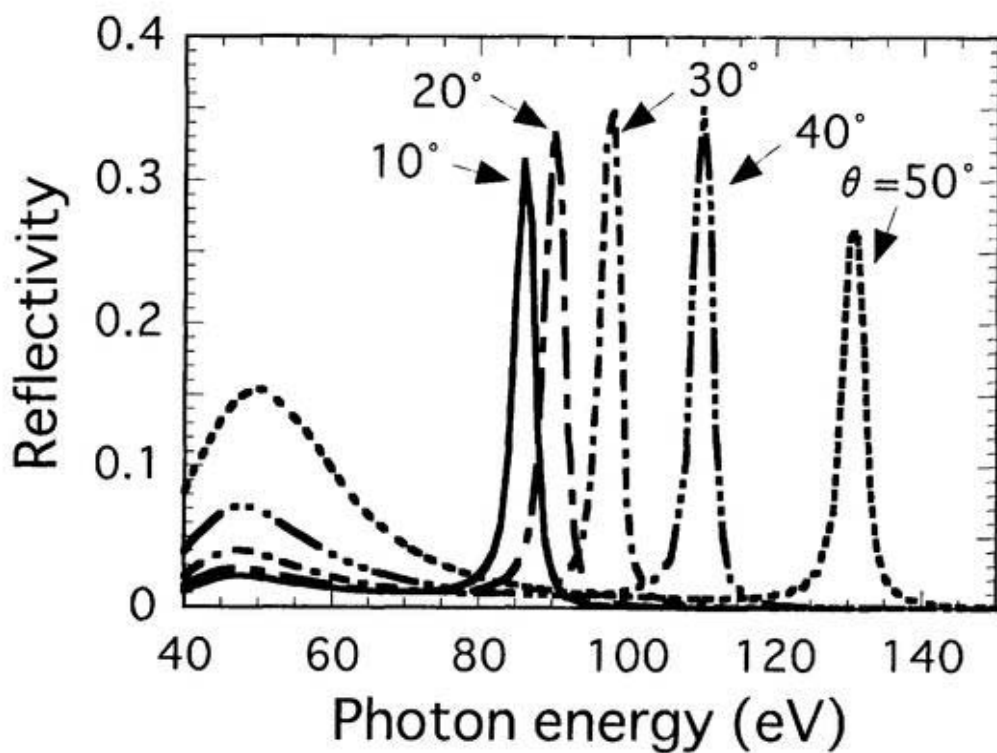


(a):計算値

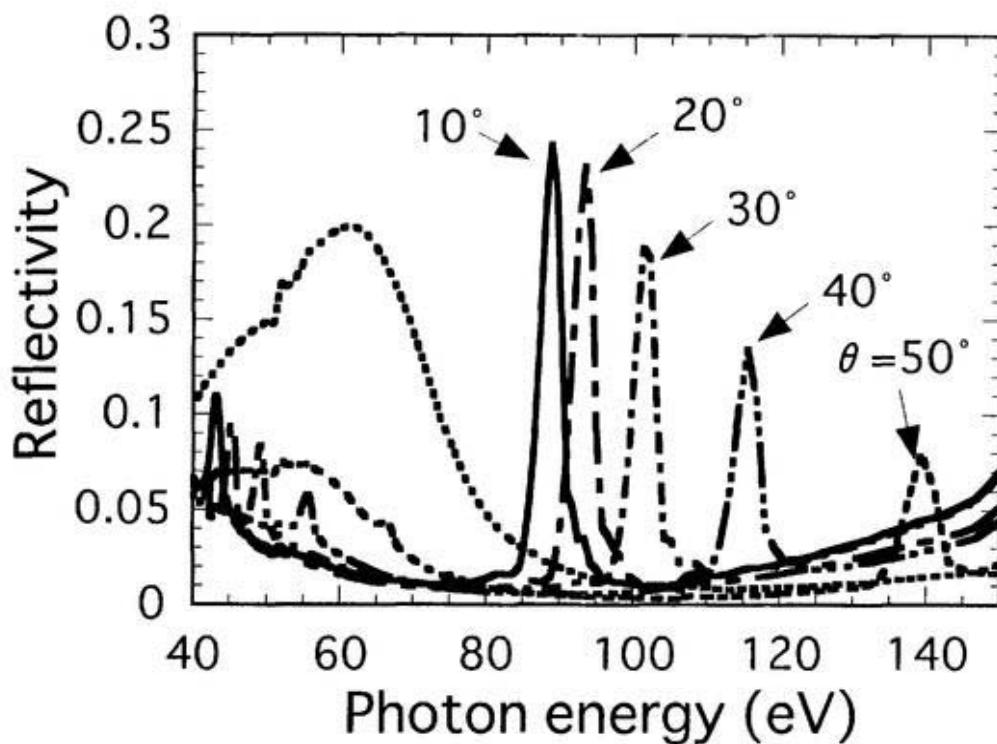


(b):測定値

図4.14 Mo/Si多層膜ミラーの反射特性

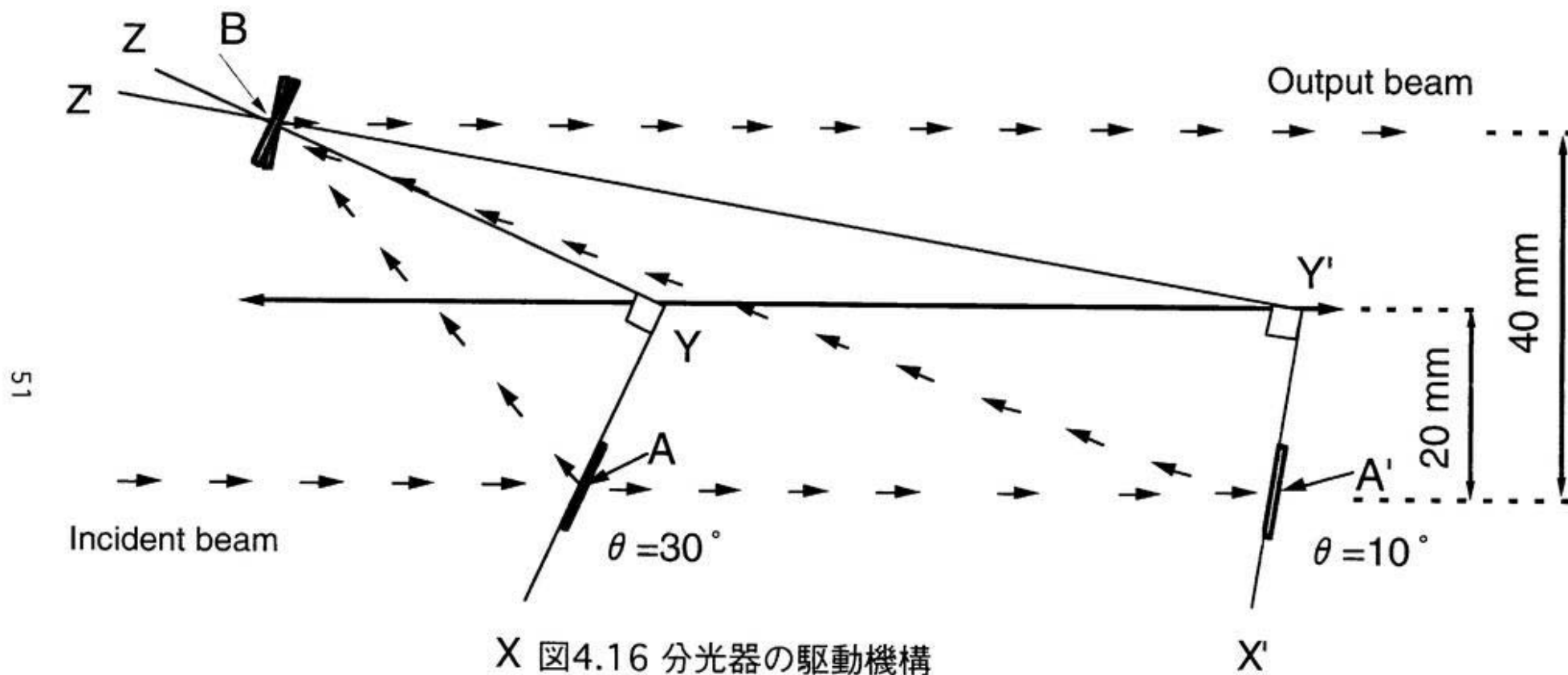


(a):計算値



(b):測定値

図4.15 Mo/C多層膜ミラーの反射特性



分光器の駆動方法は、パルスモーター駆動により第1ミラーの回転中心軸Aを放射光の光軸上で移動させ、第2ミラーはL字型アングルによって角XYZあるいは角X'Y'Z'を直角に保ちつつミラーの回転中心軸Bを中心に回転し、第1ミラーとの平行性を保つように保持してある。



図4.17 多層膜ミラー分光器の内部

分光器チェンバー内の真空度は 5×10^{-10} Torrの超高真空に保たれている。

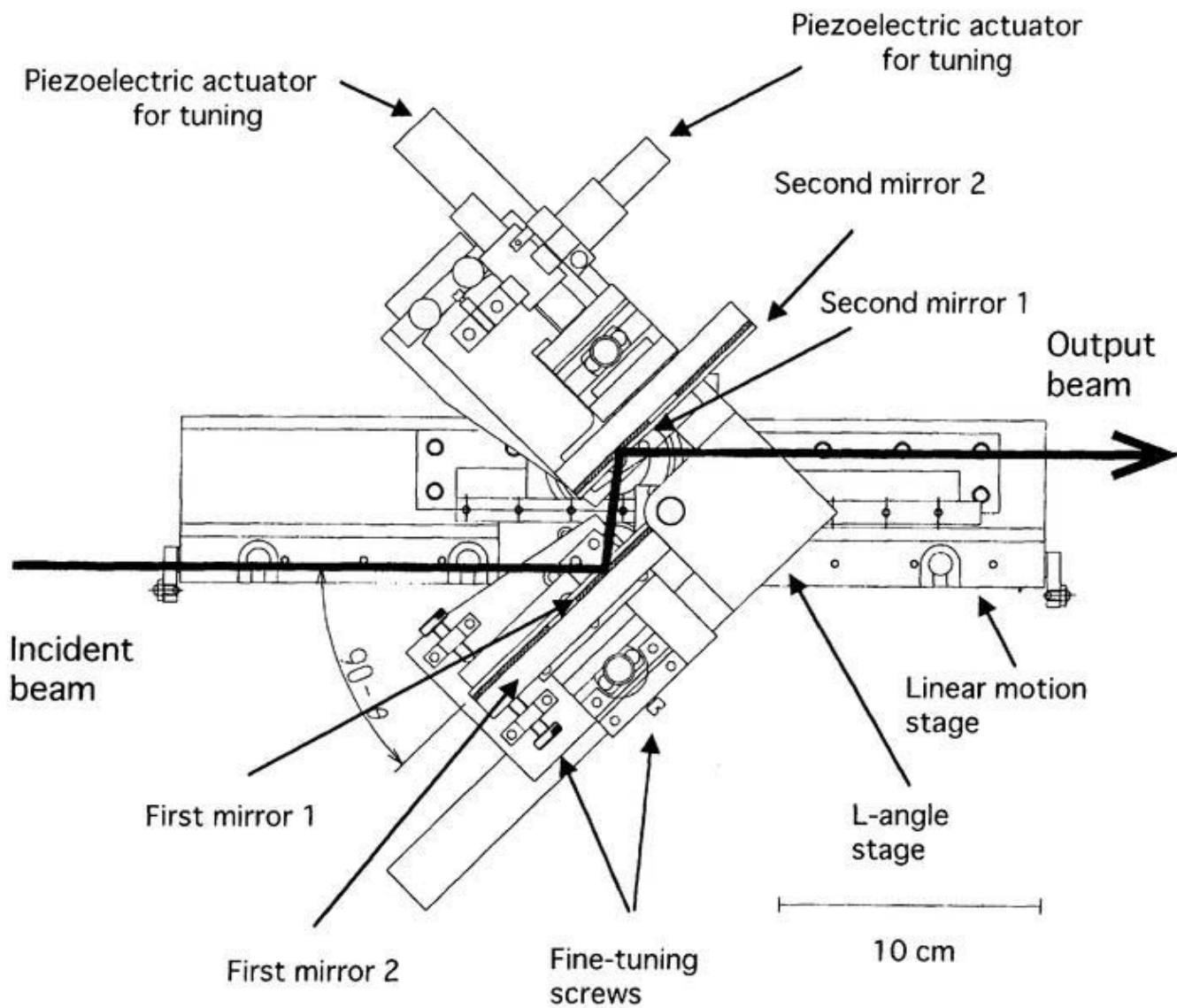


図4.18 分光器の内部構造図

ミラーは1つのミラーホルダーに2組まで固定でき、ミラーホルダーの背面に取り付けられた超音波モーターでミラーホルダー自体を180度回転させることにより、真空中で他の1組のミラーに交換できる。第1ミラーの微調整は大気中で行い、第2ミラーはピエゾ圧電素子によってチェンバーを真空に保ったまま微調整ができる。

第5章 多層膜ミラー分光器ビームラインの設計と建設

原著論文:Journal of Synchrotron Radiation, 5, 714 (1998).

:Review of Scientific Instruments, *submitted*.

5.1 概要

分子科学研究所（愛知県岡崎市）の放射光蓄積リング（UVSOR）に、第4章で述べた多層膜ミラー分光器を組み込んだ分光ビームラインを新たにBL4A1として建設した。図5.1にビームラインBL4A1の構成図を示す。図5.2にビームラインBL4A1の外観を示す。写真下側がUVSOR蓄積リング側になる。

ビームラインの主な構成は前置鏡チェンバー、多層膜ミラー分光器、白色光用ミラーチェンバー、薄膜フィルターチェンバー、検出器チェンバー、光反応チェンバー、および測定系としてX線光電子分光装置からなる。白色光用ミラーチェンバーは分光していない白色光を使用する際に、白色光と分光した光との光軸を一致させるため、一对の白金コート平面ミラーを配置したチェンバーであり、薄膜フィルターチェンバーにはCフィルターやAlフィルターを、検出器チェンバーには光電流を測定するために金蒸着基板やシリコンフォトダイオードなどの検出器をそれぞれ格納してある。また検出器チェンバーは差動排気チェンバーを兼ねており、これにより白色光用ミラーチェンバーを高真空に保った状態で反応ガスを用いたプロセス実験を行うことができる。この章では、4章で述べた多層膜ミラー分光器以外のビームラインBL4A1の構成について説明する。

5.2 ビームラインの設計方針と建設

5.2.1 UVSOR蓄積リング

シンクロトロン放射光は、光とほぼ同じ速度で運動する高エネルギーの電子が、磁場によって進行方向を曲げられる際に放射される光で、輝度が極めて高く、偏向しており、赤外から紫外まで幅広いエネルギー領域の光を含んでいるなどの特徴を持っている。分子科学研究所の極端紫外光実験施設(UVSOR)では、15MeVの線型加速器を前段加速器とし、最大電子エネルギーが0.75GeVのシンクロトロンである。UVSOR蓄積リングの外観を図5.3に、蓄積リングの概略図を図5.4に示す。ビームラインBL4A1は、写真では奥に、概略図では図の上部に新たに建設した。

フォトンフラックスの計算には、以下に示したSchwingerの方程式^[1]を用いた。

$$\frac{d^2 I(\omega)}{d\xi dt} = \left(\frac{e^2}{3\pi^2} \right) \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{\omega\rho}{c} \right)^2 \left(\frac{1}{\gamma^2} + \xi^2 \right)^2 \left[K_{2/3}^2(\xi) + \frac{\xi^2}{\frac{1}{\gamma^2} + \xi^2} K_{1/3}^2(\xi) \right] \quad (\text{式5.1})$$

ただし、
$$\gamma = \frac{E}{m_0 c^2}, \quad \xi = \left(\frac{\omega\rho}{3c} \right) \left(\frac{1}{\gamma^2} + \xi^2 \right)^{\frac{3}{2}}, \quad \omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$$

上式は、周波数が ω の時に、1つの電子が全円周で1秒間に、単位周波数あたりと方向の単位開き角に放射するエネルギー（cgs単位系）を示している。ここで、 ρ は円軌道の半径、つまりここではベンディングマグネットの曲率半径で、 E はシンクロトンの電子エネルギーを表し、UVSORの場合は0.75GeV、 ξ は円軌道面と観測方向のベクトルがなす角（上下の開き角）、 K はBessel関数、 e は電気素量、 m_0 は電子の有効質量、 c は光速、そして λ は波長である。ベンディングマグネットの曲率半径を2.2mとし、後に述べる前置鏡の縦横方向の取り込み角を考慮して、光源から放射されるフォトンフラックスを求めた。UVSORのベンディングマグネットによる、放射光の強度分布の計算結果を図5.5に示す。

5.2.2 前置鏡チェンバー

ベンディングマグネットによる光源から2.35mの距離に、楕円状に曲げた円筒形の前置鏡を設置した。この円筒鏡は長さ550mm、幅30mm、厚みが15mmの形状で、石英基板の表面をPt蒸着によりコートしたもので、斜入射角4度で横縦方向のそれぞれの広がり角16.56mrad、12.79mradの光を受光し、6.1m下流に配置する試料表面に光が集光するように設計した。図5.6に示したように、楕円状に曲げたミラーは、2つある焦点の内、1つの焦点に光源を置くと、ミラーによる反射光はもう一方の焦点に集光する。従って、光源からミラー中心までの距離とミラー中心から集光点までの距離より、楕円の曲率半径長軸は4.2m、曲率半径短軸は0.26mとなる。円筒面の曲率半径は、光源からの距離と同じ2.35mとした。また、前置鏡フォルダーは、剛性の強い石英ミラーを楕円状に曲げるために、フォルダーの台座材料にステンレスを用い、NC精密フライス盤を用いて楕円形状に切削した。この切削面の形状を図5.7に示した。また、石英ミラーと直接接触するフォルダーの底板と駒の材質には、ステンレスよりも延性の強い無酸素銅を使用し石英

ミラーを保護した。図5.8に集光点とその前後の位置でのビーム形状を示した。左側が実際のビームスポットの写真である。光は分光していない白色光を方眼紙に照射し、裏面より写真撮影したものである。右側が $h\nu=100\text{eV}$ の単色光の軌跡を計算^[2]した結果である。ビームスポットの大きさの違いは、実測が可視光で、計算が単色光であることによる違いもあるが、おそらく撓み量の違いや工作精度、組立精度に由来すると思われる。しかしながら、ビームスポットはX（前置鏡中心から集光点までの距離）=6.1mでもっとも小さくなっていることから、このフォルダーによって石英ミラーは充分楕円形状に曲げられていることが分かる。このビームスポットの写真から、集光点でのビームスポットの大きさは、ビーム強度がガウス分布していると仮定して、半値全幅で5mm×2mmの楕円形状であると見積もった。また、前置鏡に光を照射した場合の表面温度は、計算によると160度付近まで上昇すると見積もられるが、このビームラインにはスリットを挿入しておらず、また上述のようにビームスポットサイズも比較的大きいので、温度上昇によるビームスポット位置の変化量は無視できる。従って、フォルダーの台座に伝熱性の悪いステンレスを用い、特に冷却しなくても問題ないと判断した。

図5.9に前置鏡とフォルダーの組立図を示す。石英ミラーは合計32個のフォルダーの駒によって、フォルダーの底板を挟んで台座に押しつけた。この前置鏡フォルダー自体は図5.10に示すように、前置鏡の反射面がフロアーに垂直となるように配置し、両端の支柱に吊り下げる方法で固定した。図のようにx軸、y軸、z軸をとると、z軸を中心軸とした回転のみが、直進導入器によって真空中でも調整できるようになっている。その他の調整は全て大気中で行った。図5.11に前置鏡の反射特性を示す。この図から、2keV以上では反射率がほとんど0になることが分かる。従って、このビームライン(BL4A1)の出力光特性を見積もるにあたっては、フォトンエネルギーの上限値として2keVまで計算することにした。

5.2.3 白色光用ミラーチェンバー

前置鏡によって反射された光は、多層膜ミラー分光器を使用した場合、4章にて述べたように出力光の光軸は40mm高くなる。このため、分光器より下流側のチェンバーは、その中心軸が全て40mm高くなるように配置されている。従って、分光器を通さない非

分光光（白色光）を利用する場合にも40mm光軸を高くしなければならない。そこで、多層膜ミラー分光器の直後に、Pt蒸着平面ミラーを2枚配置して光軸を高くした。図5.12に白色光用ミラーチェンバー内のPt平面鏡の配置を示した。ミラーの形状は2枚とも120mm×40mmの長方形で、斜入射角2度で使用する。チェンバーが配置されている位置では、前置鏡による集光点よりもかなり上流側にあたり、斜入射角度での使用でもあるため、120mm×40mmのPt平面鏡の反射面に比べてビームスポット面積はかなり大きい。従って、ミラーの反射面から漏れてしまう光が乱反射の原因にならないように、ステンレス製の遮蔽板を第1ミラーのホルダーに固定した。また、多層膜ミラー分光器によって単色光を使用する場合には、直進導入器によってPt平面ミラーを移動し、光軸を確保する。図5.13にPt平面鏡の反射特性を示す。

5.2.4 薄膜フィルターチェンバー

Mo/Si多層膜ミラーを使用する際には、40eV以下に全反射成分に由来する低エネルギーバックグラウンドがある。これを低減するために、15eVに強い吸収を持つC薄膜フィルターを、白色光用ミラーチェンバーの下流側に配置した。C薄膜フィルターの膜厚は120nm±24nm（カタログ値^[3]）であり、図5.14に示した光学顕微鏡による写真のように、フィルターには薄膜を保持するためのメッシュが付いている。メッシュの開口率は84.4%であり、図5.15にこれを考慮したC薄膜フィルターの透過率を示す。

また、厚み150nm±30nm（カタログ値^[3]）Al薄膜フィルターを、AlL_{2,3}の吸収端（74eV）近傍の透過特性を測定して、分光器の単色性を評価するために挿入した。Al薄膜フィルターの場合も、薄膜保持のためにメッシュが入っており、図5.16から開口率を74.8%と見積もった。図5.17に開口率を考慮したAl薄膜フィルターの透過特性を示す。

5.2.5 検出器チェンバー

多層膜ミラー分光器、または白色用ミラーチェンバーや、各種薄膜フィルターを透過した出力光の光電流を測定しフォトンフラックスを見積もるために、金を蒸着した基板とSiフォトダイオード（International Radiation Detectors Corp. Ltd., AXUV-100）の2種類の検出器を挿入した。Siフォトダイオード^[4]とAu検出器の量子効率特性^[5]を図

5.18(a)、(b)にそれぞれ示す。Siフォトダイオードは光子エネルギーに対して正比例した関係にあるが、非分光光のような非常に大きなフォトンフラックスの測定の場合は2mAで飽和してしまう。一方、金検出器は表面の汚染により量子効率特性が比較的变化し易いものの、非常に大きなフォトンフラックスの測定には有効である。

5.2.6 差動排気チェンバー

検出器チェンバーは差動排気チェンバーを兼ねており、5.2.7にて述べる光反応チェンバーに、その真空度が 1×10^{-7} Torrになるまでガスを導入した際でも、差動排気チェンバーの真空度が 1×10^{-9} Torrから 2×10^{-9} Torrまでしか上昇しないように設計した。充分長い円筒管での分子流のコンダクタンスは

$$C = 121 \frac{d^3}{L} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (\text{式5.2})$$

で表される^[6]。ここで d は円筒内径、 L は管長である。図5.19に示したように、直径18.5 mm、長さ550mmの単管を介して、光反応チェンバーは500L/sのターボ分子ポンプで、差動排気チェンバーは150L/sのターボ分子ポンプで排気を行っている（図5.1参照）。それぞれのターボ分子ポンプの後段には、ロータリーポンプを接続してある。

5.2.7 光反応チェンバーとX線光電子分光装置

ビームライン(BL4A1)の最下流には、光反応チェンバーが接続されており、試料は光軸に垂直になるようにチェンバー内に配置してある。試料ホルダーはxyz- θ マニピュレータによって、光軸と平行な軸と水平方向、鉛直方向の3軸ステージによる移動と、鉛直軸周りの回転ができる。図5.20にサンプルホルダーの組立図を示す。サンプルホルダーはTaの電極部分とCuの基板部分に分かれ、セラミックワッシャーとサファイヤワッシャーによって電氣的にも絶縁される。電極は4つに分かれ、対面の電極が対になっている^[7]。1つの対には、サンプル加熱用のTa線を固定し、Ta線にスポット溶接したTa箔によって試料は保持される。もう一方の電極対にはアルメル線とクロメル箔が接続されており、試料の背面に接合点を接触させ、試料の温度を計測する。試料の加熱は、試料を支えているTa箔に通電することで行い、800Kまで加熱できる。また試料の冷却は、サンプルホル

ダーの上部に設置されている無酸素銅製のタンクに液体窒素を蓄え、サンプルホルダーごと冷却する。液体窒素の光反応チェンバーへの導入は、気体窒素をポンペより 1kgf/cm^2 の圧力で螺旋状の銅管に送り込み、この銅管を液体窒素でみたしたジュワー容器に浸けることで熱交換を行って液化し、光反応チェンバー内の液体窒素タンクに導入した。試料は液体窒素タンクからの熱伝導によって、100K付近まで冷却することができる。この熱伝導を容易にするために、試料を支持しているTa線が固定されている電極には、セラミック(常温で 1.5k/WmK)^[8]よりも熱伝導率の良いサファイヤ(常温で 21k/WmK)^[9]製のワッシャーを用いている。光反応チェンバーには、ガスラインからガスが導入できるようになっており、バリアブルリークバルブによって流量を調整し、試料ホルダーの位置を調整することによって、1/8inchのパイプ口から試料表面に最短5mmまで近づけて噴出できるようになっている。

その他に、測定装置としてX線光電子分光装置(XPS)を配置した。X線光源としてVSW社製のX線銃TA10($Mg_{K\alpha}$: 1253.6eV 、 $Al_{K\alpha}$: 1486.6eV)を、光軸に水平な面内で45度の角度から挿入した。検出器は、VSW社製の同心半球型分析器CL150を用い、水平面でX線銃と90度の角度になるように配置した。検出器のコントローラーは、高エネルギー用(HAC5000)と低エネルギー用(HAC300)があり、前者は200eVから5000eVまでのエネルギー範囲が測定可能であり、後者は数eVから300eVまでの低運動エネルギーの電子が測定できる。通常表面解析のためにX線光電子分光を行う場合にはHAC5000を、多層膜ミラー分光器の出力光特性を評価するためにHAC300を使用した。

低運動エネルギーの電子は、容易に絶縁物に捕獲され、チャージアップの原因となる。このため、検出器からは一切のセラミック等の絶縁物が隠れるように配慮した。また、磁場による影響も大きいと考えられるので、XPSチェンバー内に磁気シールド材を挿入した。図5.21にその外観を示し、磁場シールド内の磁場強度の測定結果を図5.22に示した。この測定から、磁場シールド材によって磁場強度が10%以下に減衰されることが分かる。

その他に、光反応チェンバーには、四重極型質量分析器(AQA-200、ANELVA社製)のヘッド、イオンゲージ(GI-N5、ULVAC社製)、Arスパッタガン、ガス導入ノズル、そして試料ホルダーバンクなどが備え付けてある。ガス導入ノズルはペローズの伸縮に

よって、20mm程度の前後移動は可能である。また試料ホルダーバンクは、光反応チェンバー内で試料をホルダーごと交換できるように取り付けた。それぞれの位置関係の概略を図5.23に示した。

5.3 ビームラインBL4A1出力光の期待される特性

蓄積リング電流が100mAの場合の、ビームライン(BL4A1)の出力光のフォトンフラックスを、ベンディングマグネットの光源から放射されるフォトンフラックス(図5.5)と、前置鏡の反射率(図5.11)、多層膜ミラーの反射率、さらに薄膜フィルターを使用する場合には、その透過率を掛け合わせて求めた。ここで多層膜ミラーの反射率については、理想的な構造を仮定した計算値を用いている。またC薄膜フィルターについては、厚さ120nmのC膜の透過率の他に、膜を支持するメッシュの透過率(84.4%)も考慮してある(図5.15参照)。

まず最初に、様々な入射角でMo/Si、Mo/C多層膜ミラーを使用し、薄膜フィルターを併用していない場合の出力光フォトンフラックスを図5.24、25それぞれに示した。これらの図より明らかなように、1次光による出力光フォトンフラックススペクトルよりも低エネルギー側に、全反射成分に由来するバックグラウンドが存在する。このため、Mo/Siの場合は40eV以下に、Mo/Cの場合は80eV以下のバックグラウンドが大きくなっている。このバックグラウンドのために、分光器からの出力光は十分な単色性が得られないことが分かる。表5.1に、1次光のピークエネルギー値、多層膜ミラーへの入射角、10eVから2keVまでのエネルギー範囲で積算したフォトンフラックス、スペクトル半値全幅(FWHM)で求めた分解能、低エネルギー領域バックグラウンドの割合、そして高次光に由来する高エネルギー領域バックグラウンドの割合をまとめた。ここで言うバックグラウンドの割合とは、1次光のピーク面積強度を100とした場合のバックグラウンドの面積強度の割合を表す。低エネルギー領域のバックグラウンドノイズが、Mo/Siの場合には約40%~55%、Mo/Cでは約87%~100%となり、多層膜ミラーだけでは十分な単色性が得られないことが分かる。一方、高エネルギー領域のバックグラウンドノイズは、ミラーを2枚使用している効果もあり、数%以下に抑えられている。そこで、この低エネルギー領域のバックグラウンドを低減するために、Mo/Si多層膜ミラーに対しては20eV付近に強い吸収を

持つC薄膜フィルターを併用し、Mo/Cに対しては20eV、45eV付近に強い吸収を持つMo薄膜フィルターを併用する手法を取った。C薄膜フィルターとMo薄膜フィルターの透過特性を、縦軸を対数表示して図5.26と27にそれぞれ示した。C薄膜フィルターの厚みは120nm、Mo薄膜フィルターは100nmである。

図5.28に、Mo/Si多層膜ミラーとC薄膜フィルターを組み合わせた場合のビームライン出力光のフォトンフラックスの計算結果を示す。また図5.29には、Mo/C多層膜ミラーとMo薄膜フィルターを組み合わせた場合のフォトンフラックスの計算結果を示した。これらの結果は表5.2にまとめてある。

薄膜フィルターは、低エネルギー領域のバックグラウンドを1%以下に減少させることが予想される。しかしMo/C多層膜ミラーを50度以上の入射角度で使用した場合には、図5.24でも明らかのように、Mo薄膜フィルターでは低減出来ない、ブロードなバックグラウンドが80eV以下のエネルギー領域に存在していることが分かる。従って、Mo/C多層膜ミラーとMoフィルターを組み合わせた場合では、単色性を考慮すると、120eVまでのエネルギーの光を分光できることになる。

一方、高エネルギー領域の高次光によるバックグラウンドは、Mo/Si多層膜ミラーとCフィルターの場合は13%以下、Mo/C多層膜ミラーとMoフィルターの場合では0.1%以下となる。期待されるフォトンフラックスは、前者で $6.5 \times 10^{13} \sim 4.5 \times 10^{14}$ photons/s (55eV~83eV)、後者で $3.6 \sim 5.0 \times 10^{13}$ photons/s (90eV~115eV)となる。分解能は1次光のピーク半値全幅 (FWHM) で、前者が5.0~8.8eV、後者が2.3~2.5eVとなる。これらの結果は、期待される出力光のフォトンフラックスにおいて、多層膜ミラー分光器が典型的なアンジュレーターと比較しても十分な性能を持っていることを示している^[9]、^[10]。その上、エネルギーを連続的に変えられ、高次光が充分抑えられることを考慮すると、この多層膜ミラー分光器は放射光プロセスの研究において励起エネルギー依存性を調べる有効な手法となることが期待できる。

5.4 参考文献

- [1] J. Schwinger, *Phys. Rev.* 75, 1912-1925 (1949).
- [2] 大柳 宏之編、"シンクロトロン放射光の基礎"、375-383 (1996).
(丸善、東京、日本)。
- [3] フィルターの膜厚は、Action Research社のカタログ値を参照した。
- [4] This data was supplied from the International Radiation Detectors Inc..
- [5] W. Gudat, unpublished results. Interner Bericht DESY F41-74/10
Dezember 1974, "*Photoelektrische Ausbeutespektroskopie und
Spektroskopie der Photoelektronen bei Anregung im extremen
Vakuum Ultraviolett Anwendung der Me β methoden auf trigonales
Selen und auf Lithiumfluorid*"
- [6] アルバック・コーポレートセンター、"真空ハンドブック改訂版III"、(1989)、
(株)アルバック、東京、日本)。
- [7] R. Raval, M. A. Harrison, and D. A. King, *J. Vac. Sci. Technol.* A9,
345-349 (1991).
- [8] 国立天文台編、"理科年表"、1996年版、(1996)、(丸善、東京、日本)
- [9] E. Ishiguro, M. Suzui, J. Yamazaki, E. Nakamura, K. Sakai, O. Matsudo,
N. Mizutani, K. Fukui, and M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.*, 60,
2105-2108 (1989).
- [10] UVSOR編、"*UVSOR ACTIVITY REPORT 1997*", 11 (1998),
(UVSOR, Okazaki, Japan).

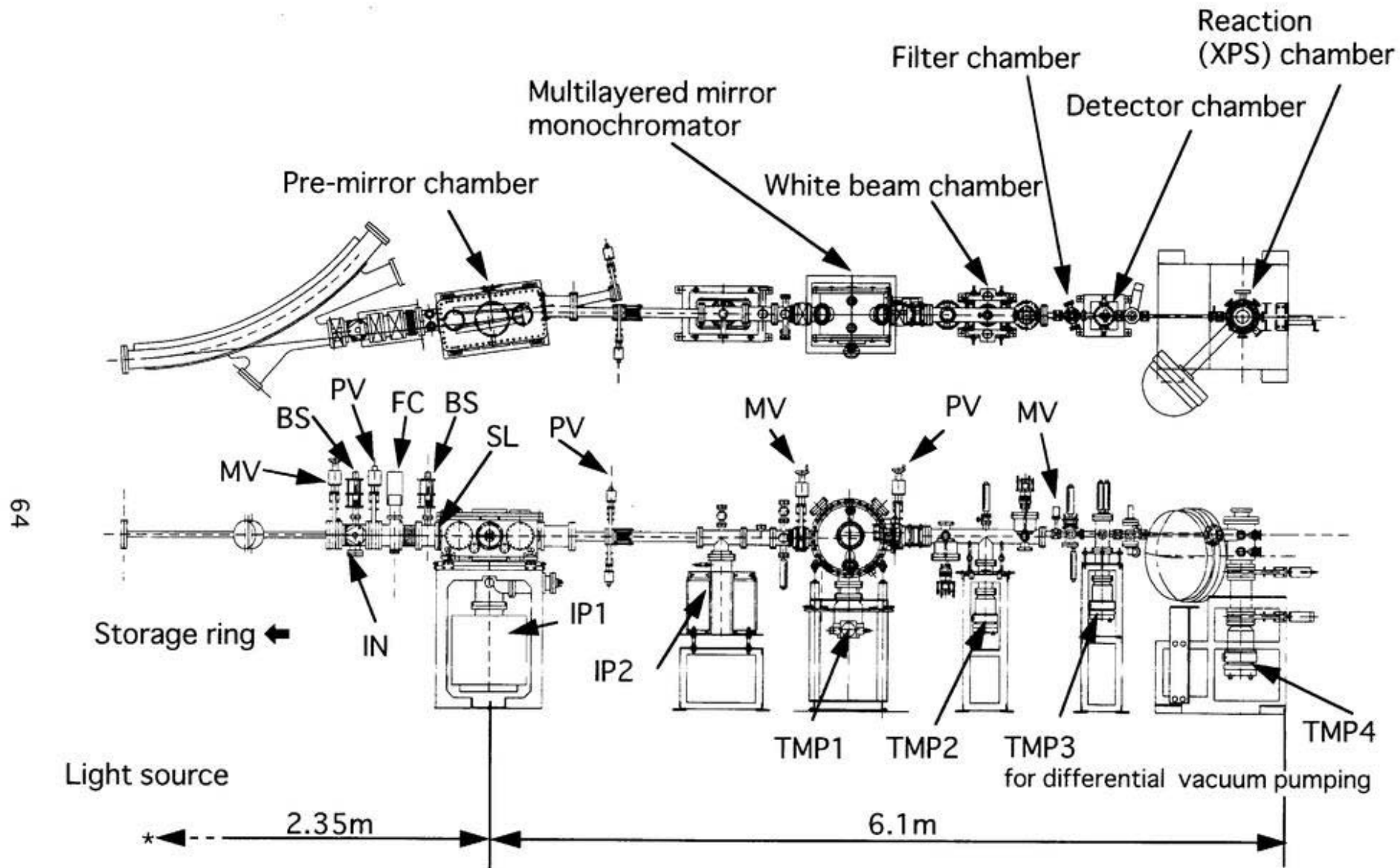


図5.1 ビームライン(BL4A1)構成図

MV: manual valve, IN: insulator pipe, FC: fast closing valve, PV: pneumatic valve, BS: beam line shutter, SL: slit, IP1: 400-L/s ion pump, IP2: 150-L/s ion pump, TMP1: 300-L/s turbo molecular pump, TMP2: 340-L/s turbo molecular pump, TMP3: 150-L/s turbo molecular pump, TMP4: 500-L/s turbo molecular pump.



リング側より撮影

図5.2 BL4A1外観

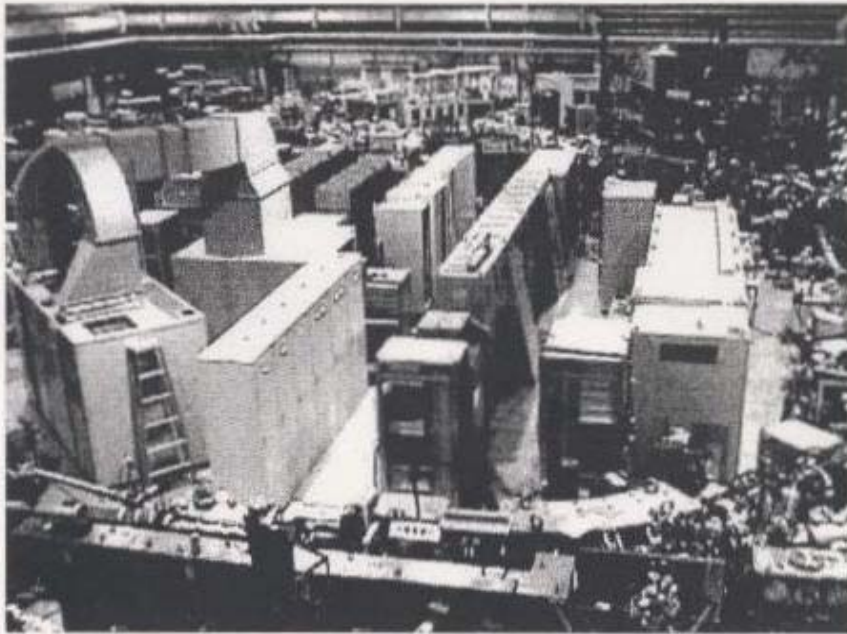


図5.3 UVSOR蓄積リング外観

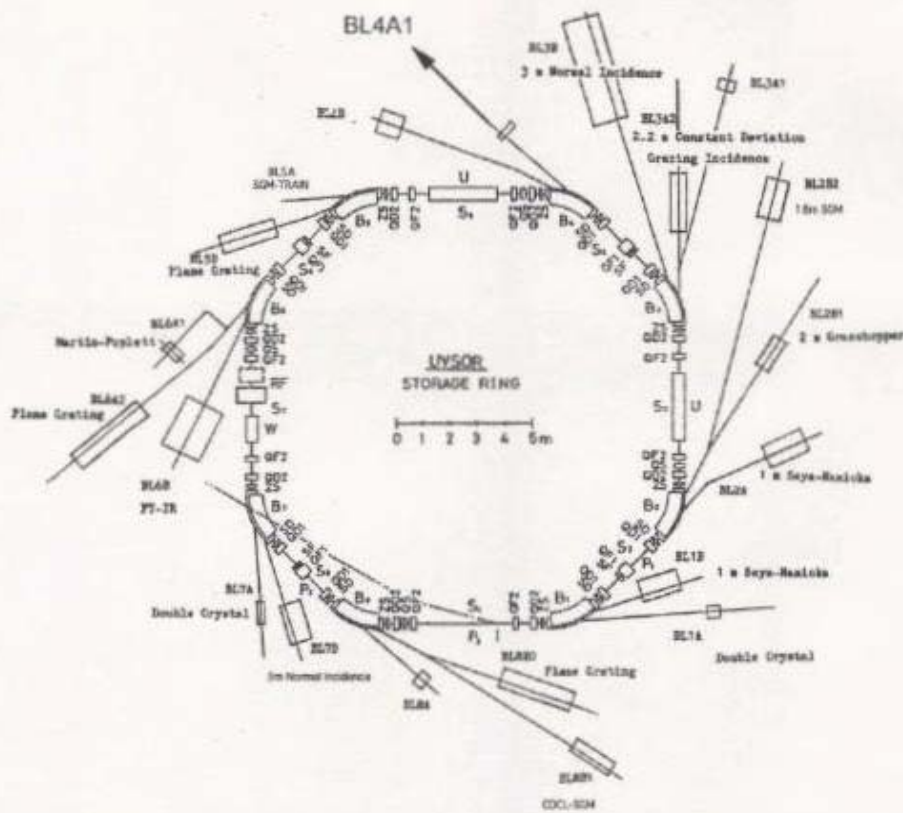


図5.4 UVSORストレージリング概略図

UVSORは、15MeVの線型加速器を前段加速器とし、最大電子エネルギーが0.75GeVのシンクロトンである。UVSOR蓄積リングの外観を図5.3に、蓄積リングの概略図を図5.4に示す。今回新たに建設したビームラインBL4A1は、写真では奥に、概略図では図の上側にあたる。

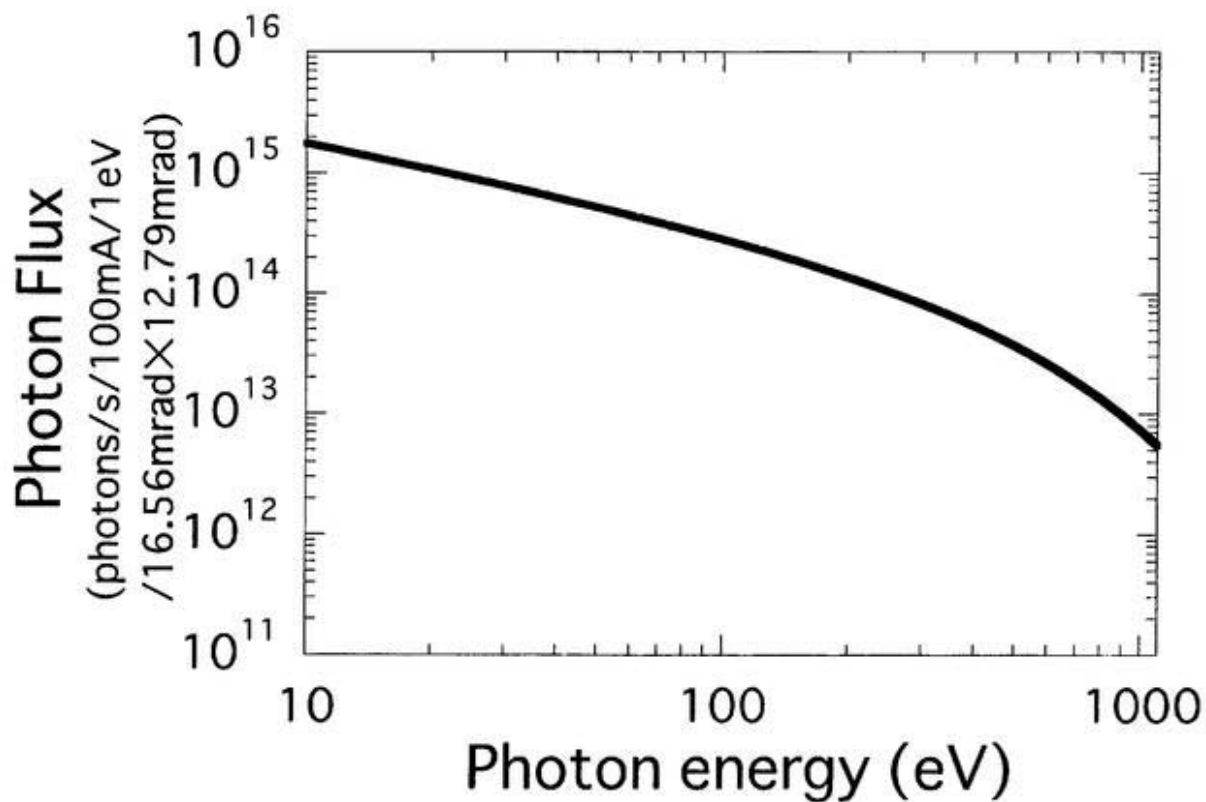


図5.5 UVSORのBending magnet出力光の Photon flux

フォトンフラックスの計算には、Schwingerの方程式を用いた。
 J. Schwinger, *Phys. Rev.* 75, 1912-1925 (1949).

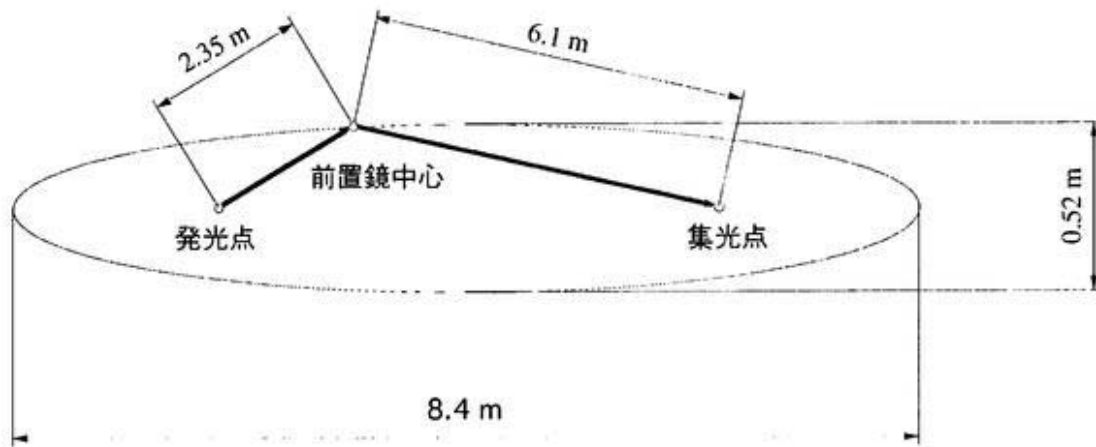


図5.6 発光点と前置鏡、及び集光点との位置関係

楕円状に曲げたミラーは、2つある焦点の内、1つの焦点に光源を置くと、ミラーによる反射光はもう一方の焦点に集光する。従って、光源からミラー中心までの距離とミラー中心から集光点までの距離より、楕円の曲率半径長軸は4.2m、曲率半径短軸は0.26mとなる。円筒面の曲率半径は、光源からの距離と同じ2.35mとした。

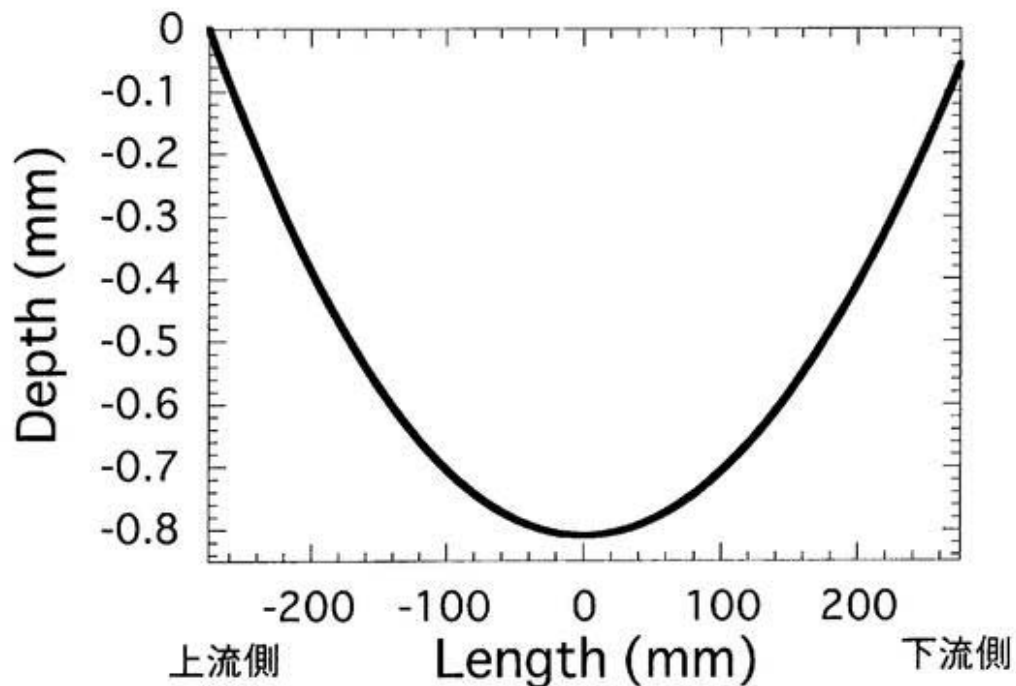


図5.7 前置鏡フォルダーの楕円面形状

前置鏡フォルダーは、剛性の強い石英ミラーを楕円状に曲げるためにフォルダーの台座材料にステンレスを用い、NC精密フライス盤を用いて楕円形状に切削した。その切削形状を図5.7に示す。

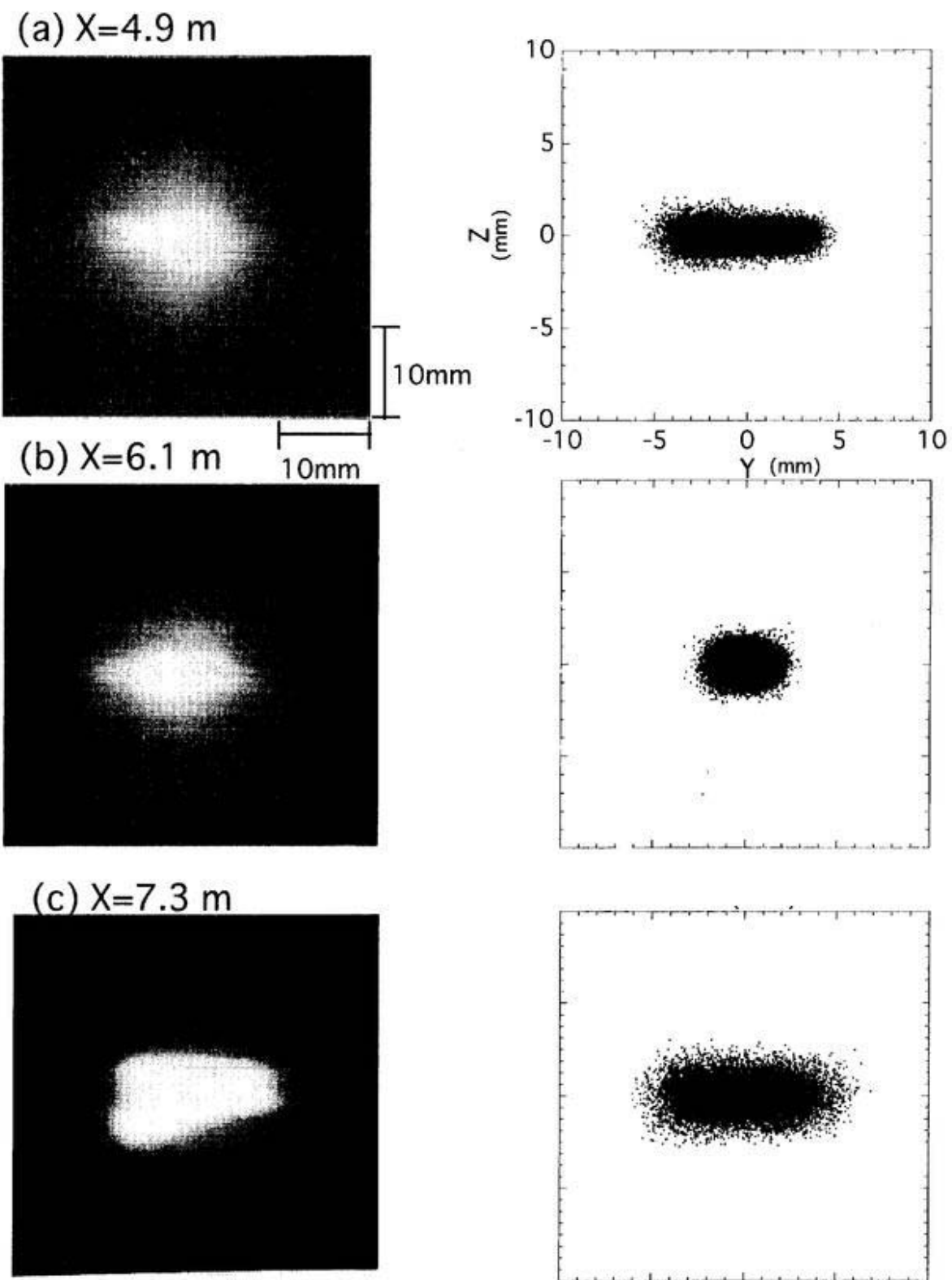


図5.8 ビームスポット形状(左：測定結果、右：計算結果)
 X :前置鏡中心からの距離 (E=100eV)

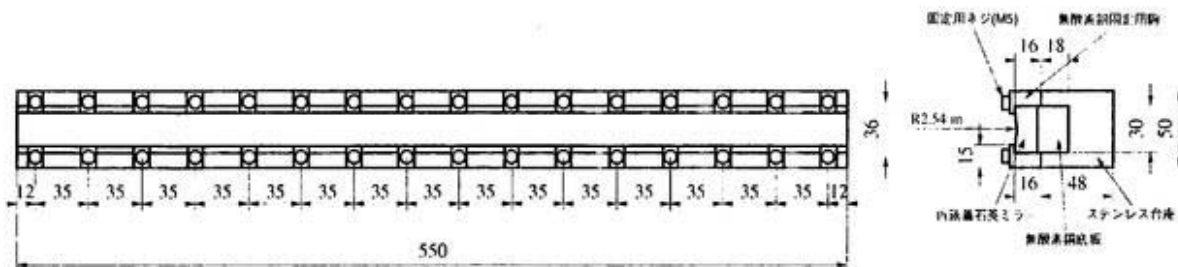
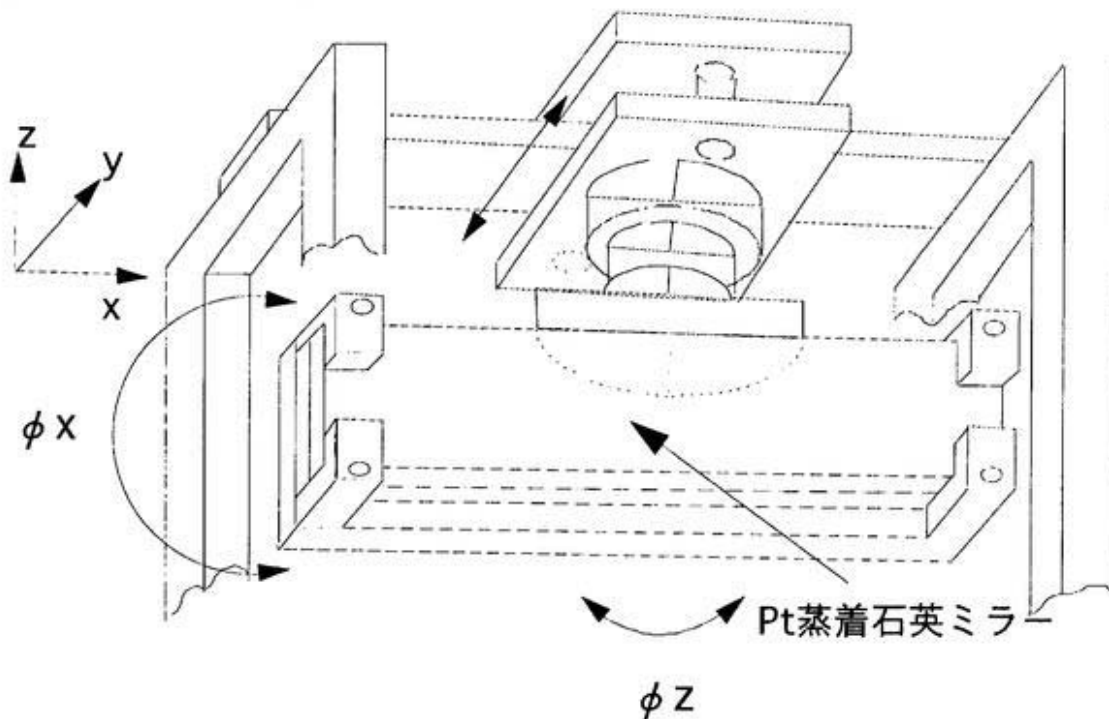


図5.9 前置鏡フォルダーの組立図

石英ミラーは合計32個のフォルダーの駒によって、フォルダーの底板を挟んで台座に押しつけた。前置鏡フォルダーは、剛性の強い石英ミラーを楕円状に曲げるためにフォルダーの台座をステンレスで製作した。また、石英ミラーと直接接触するフォルダーの底板と駒の材質には、ステンレスよりも延性の強い無酸素銅を使用し石英ミラーを保護した。



- X軸 移動：天板の組み付け時、回転：ネジによる3点支持
 y軸 移動：1軸スライドステージ、回転：ネジによる3点支持
 z軸 移動：組み付け時、回転：ベアリング
 (外部より直線導入によって調整可能)

図5.10 前置鏡の調整機構

前置鏡フォルダーは前置鏡の反射面がフローアに垂直となるように配置し、両端の支柱に吊り下げる方法で固定した。図のようにx軸、y軸、z軸をとると、z軸を中心軸とした回転のみが、直進導入器によって真空中でも調整できるようになっている。その他の調整は全て大気中で行う。

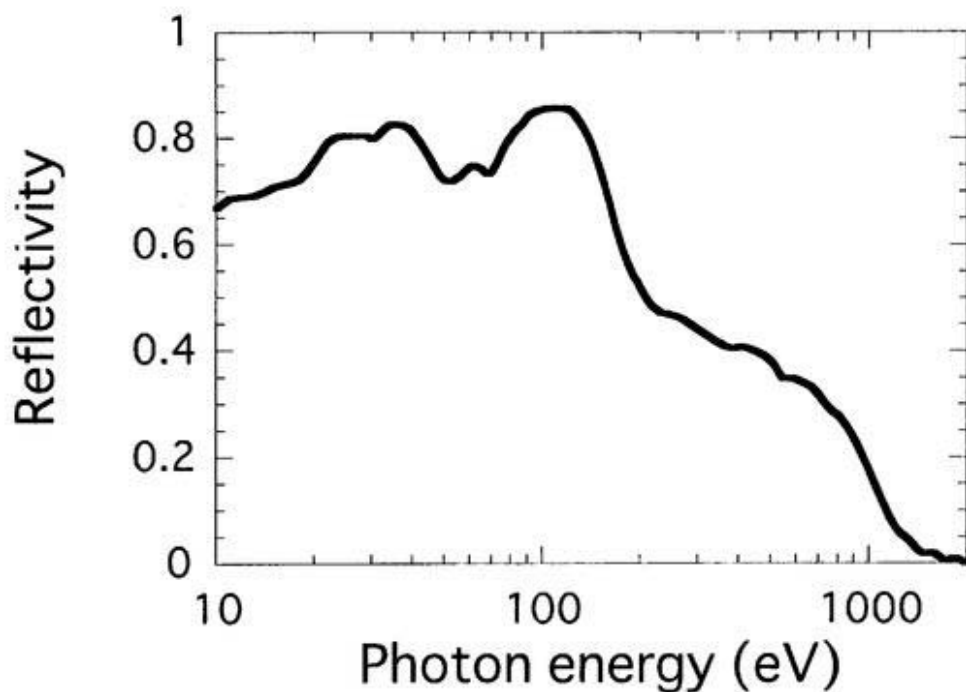


図5.11 BL4A1前置鏡 (Pt蒸着石英鏡) の反射特性
(斜入射角度4度)

前置鏡の反射特性を示す。この図から、2keV以上では反射率がほとんど0になることが分かる。従って、このビームライン(BL4A1)の出射光特性を見積もるにあたって、光子エネルギーの上限値として2keVまで計算することにした。

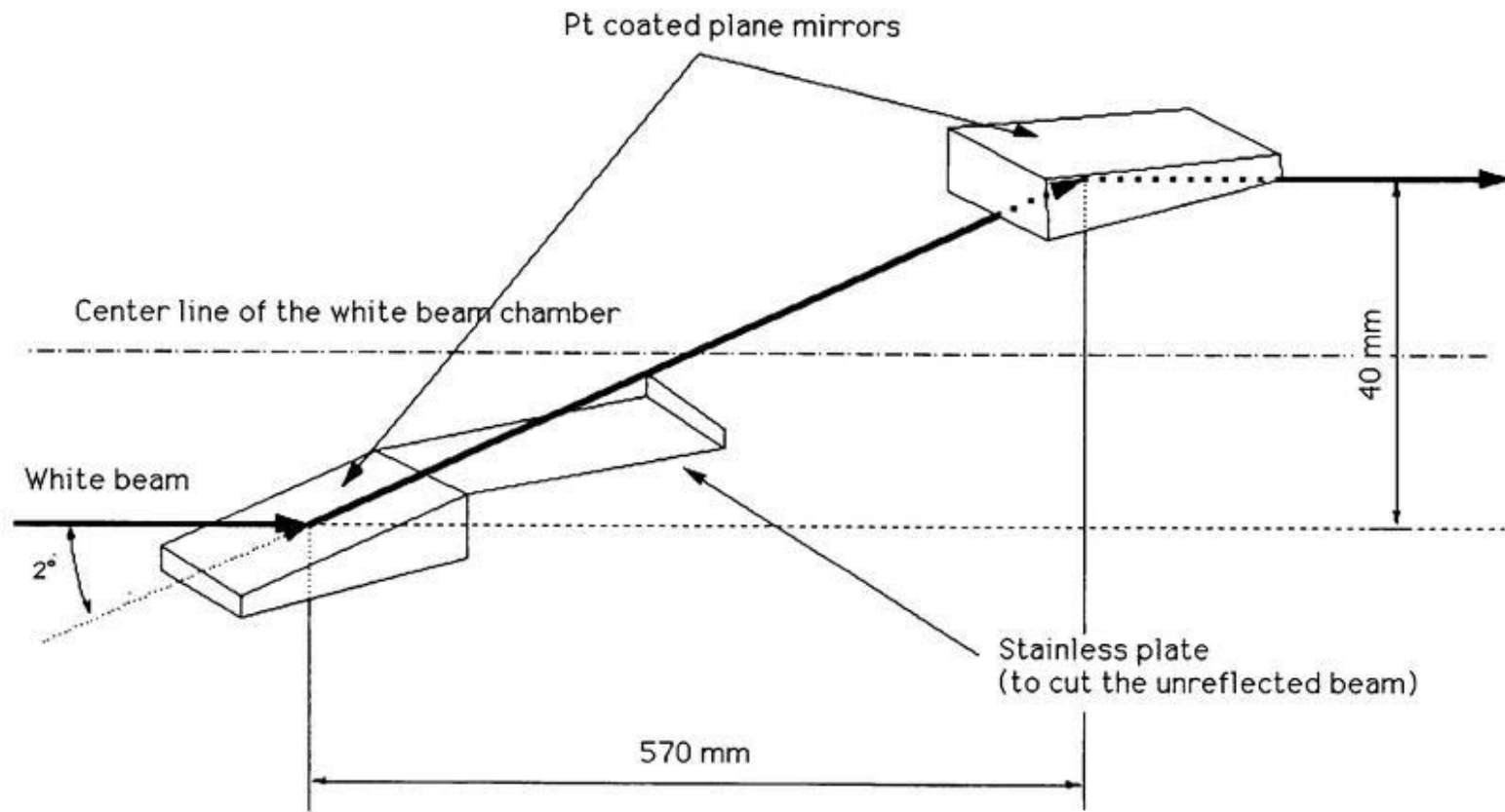


図5.12 白色光用ミラーチェンバー内の配置図

多層膜ミラー分光器を使用した場合、出力光の光軸は40mm高くなる。このため、分光器より下流側のチェンバーは全て40mm高く配置されている。従って、分光器を通さない非分光光（白色光）を利用する場合にも40mm光軸を高くしなければならない。そこで、多層膜ミラー分光器の直後に、Pt蒸着平面ミラーを2枚配置して光軸を高くした。ミラーの形状は2枚とも120mm×40mmの長方形で、斜入射角2度で使用する。チェンバーが配置されている位置では、前置鏡による集光点よりもかなり上流側にあたり、120mm×40mmのPt平面鏡の反射面に比べ、ビームスポット面積はかなり大きい。従って、ミラーの反射面から漏れてしまう光が乱反射の原因にならないように、ステンレス製の遮蔽板を第1ミラーのホルダーに固定した。また、多層膜ミラー分光器によって単色光を使用する場合には、直進導入器によってPt平面ミラーを移動し、光軸を確保する。

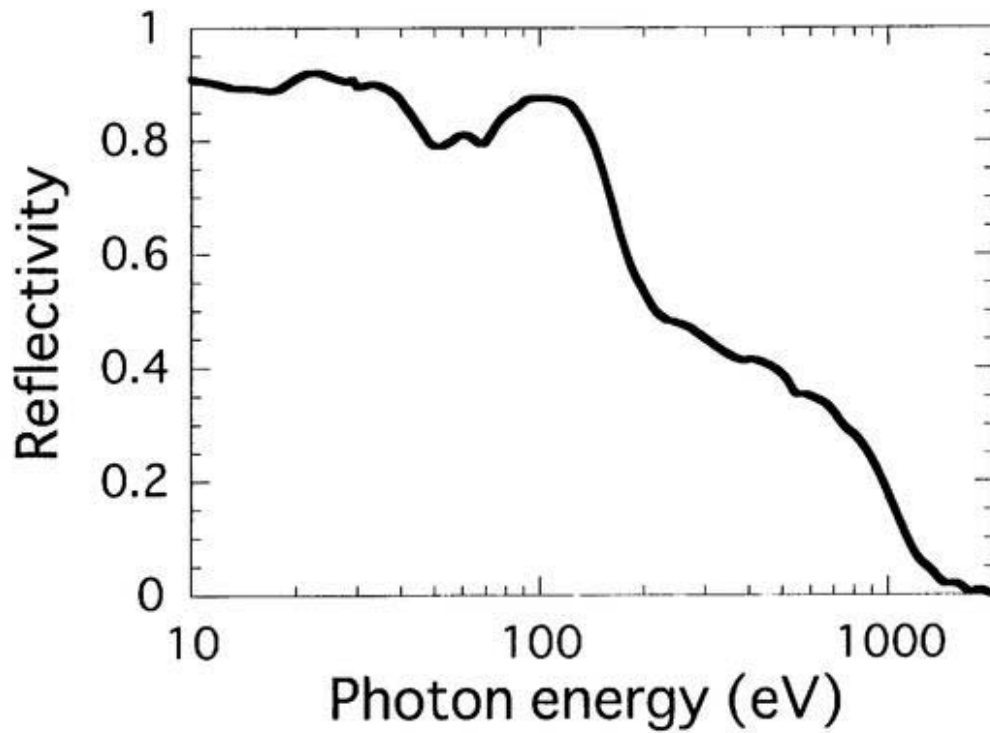
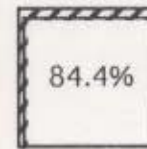


図5.13 白色光用Pt蒸着平面石英鏡の反射特性

白色光用ミラーチェンバー内のPt平面鏡を斜入射角2度で使用する。
図5.13にPt平面鏡1枚分の反射特性を示す。



開口率

図5.14 Cフィルター保持用メッシュ

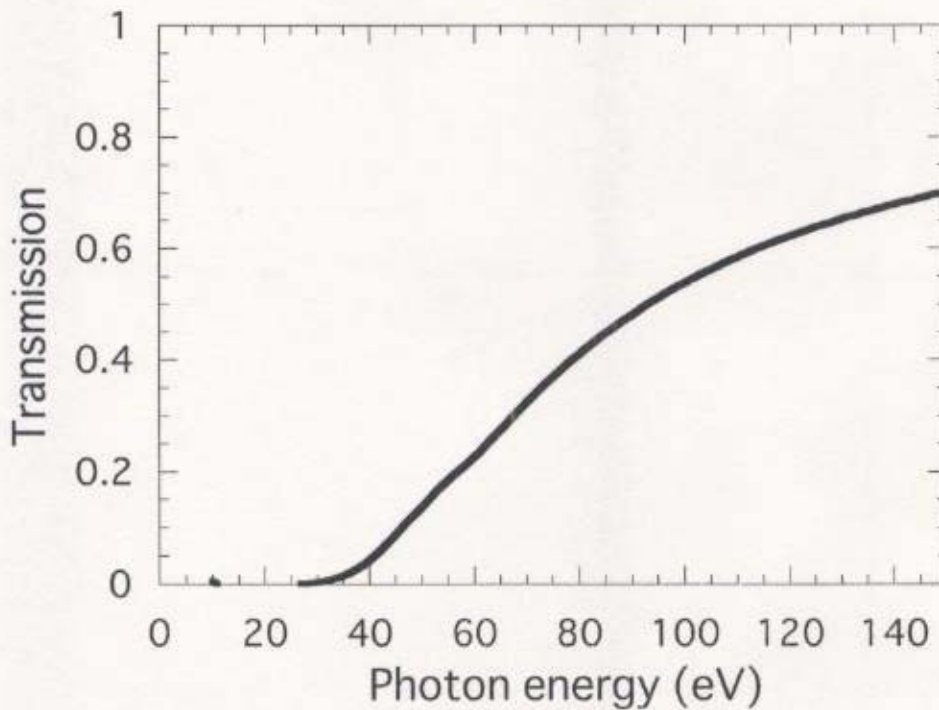


図5.15 C 120nm フィルターの透過率

全反射成分の低減のために挿入したC薄膜フィルターの膜厚は $120\text{nm} \pm 24\text{nm}$ であり、図5.14に示した光学顕微鏡による写真のように、フィルターには薄膜を保持するためのメッシュが付いている。メッシュの開口率は84.4%であり、図5.15にこれを考慮したC薄膜フィルターの透過率を示す。

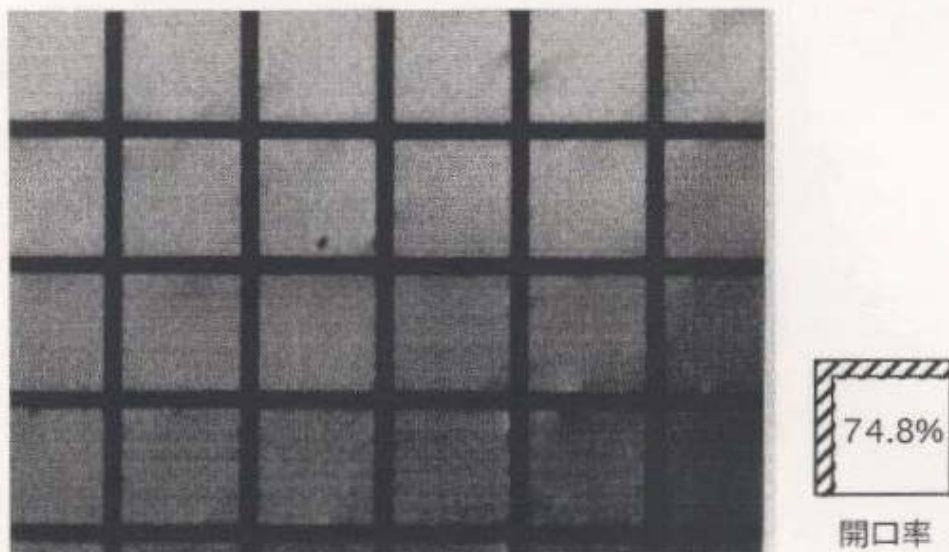


図5.16 Alフィルター保持用メッシュ

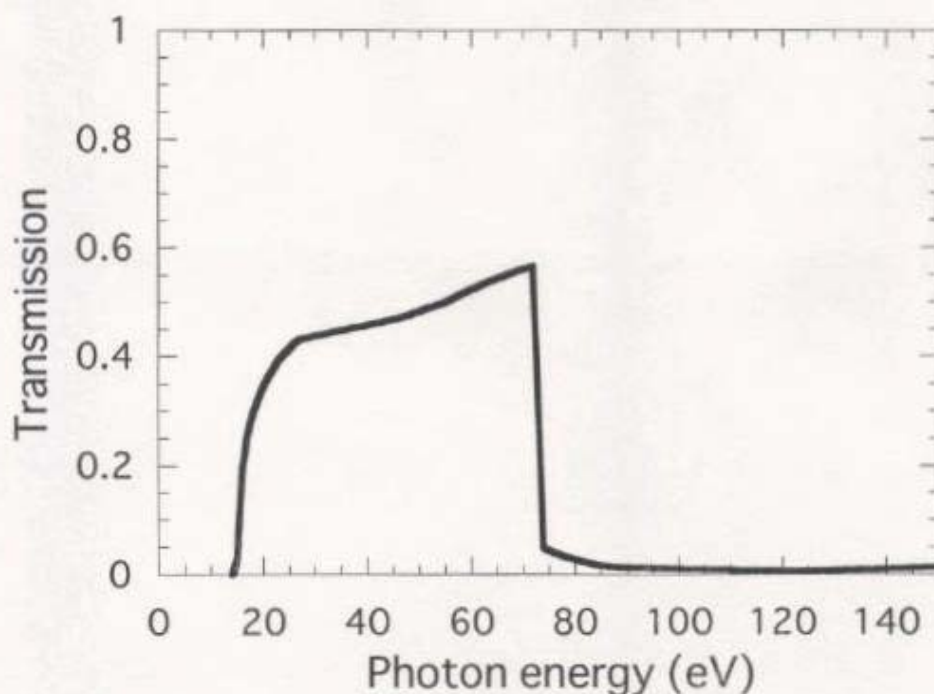


図5.17 Al 150nm フィルターの透過率

Al $L_{2,3}$ の吸収端(74eV)近傍の透過特性を測定して、分光器の単色性を評価するために厚み150nm±30nmのAl薄膜フィルターを挿入した。Al薄膜フィルターの場合も、薄膜保持のためにメッシュが入っており、図5.16に示した写真から開口率を74.8%と見積もった。図5.17にこれを考慮したAl薄膜フィルターの透過特性を示す。

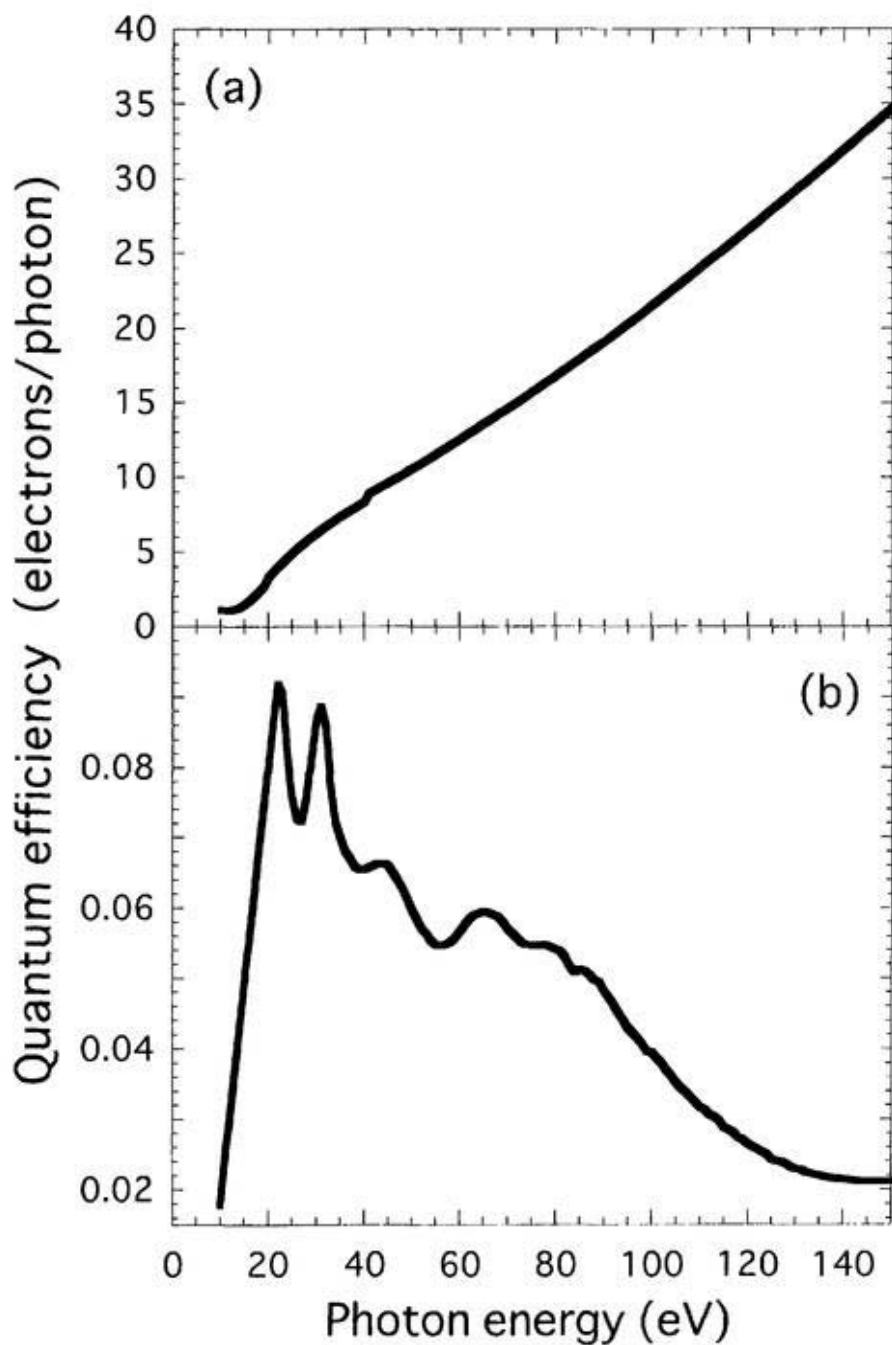


図5.18 光電流測定素子の検出効率

(a)Si Photodiode : この図は International Radiation Detectors社から提供されたデータをもとに作成した。(b)金蒸着板 : この図は W. Gudat博士のデータ^[5]をもとに作成した。

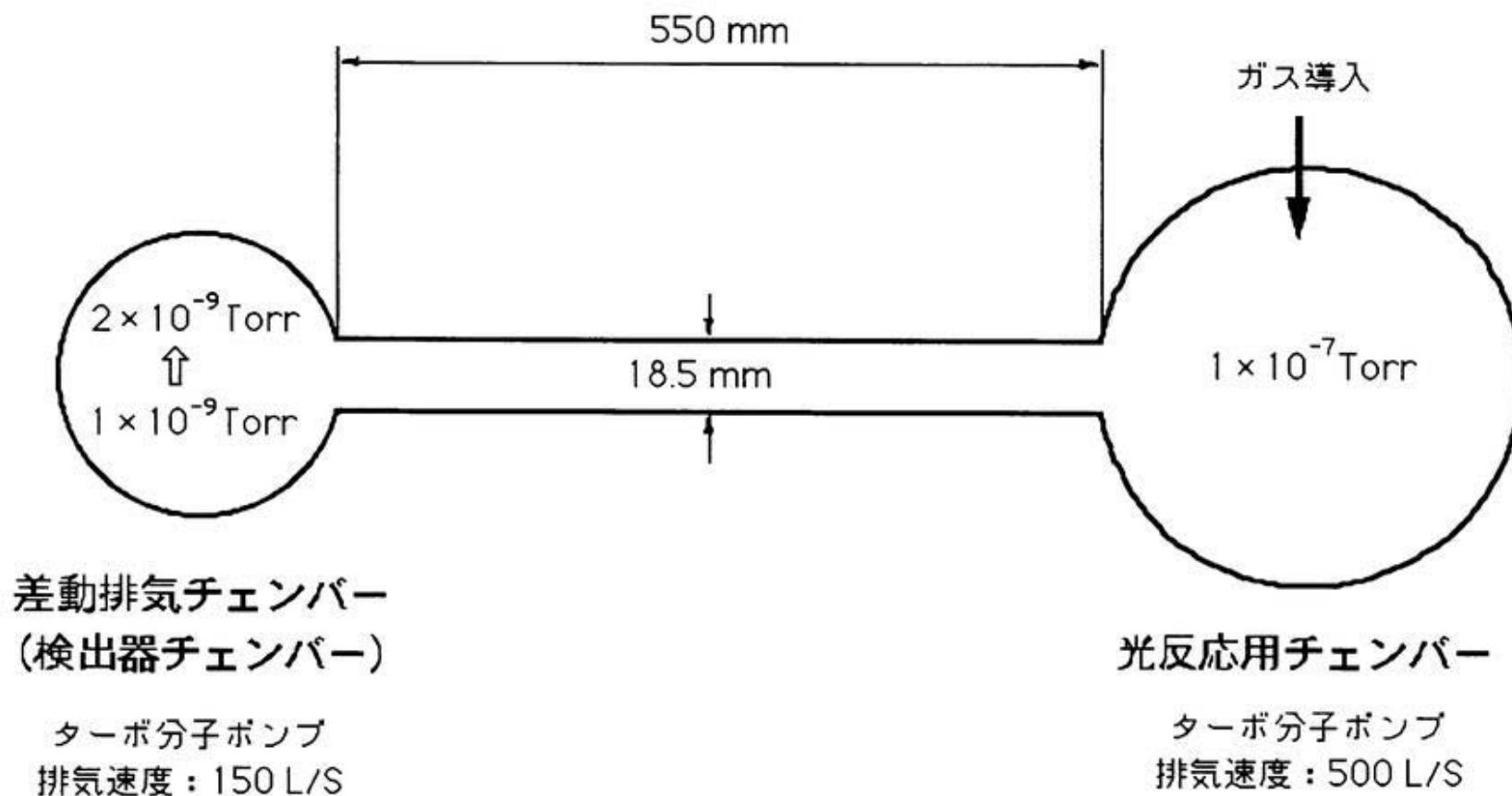


図5.19 差動排気系概略図

検出器チェンバーは差動排気チェンバーを兼ねており、光反応チェンバーに、その真空度が 1×10^{-7} Torrになるまでガスを導入した際でも、差動排気チェンバーの真空度が 1×10^{-9} Torrから 2×10^{-9} Torrまでしか上昇しないように設計した。

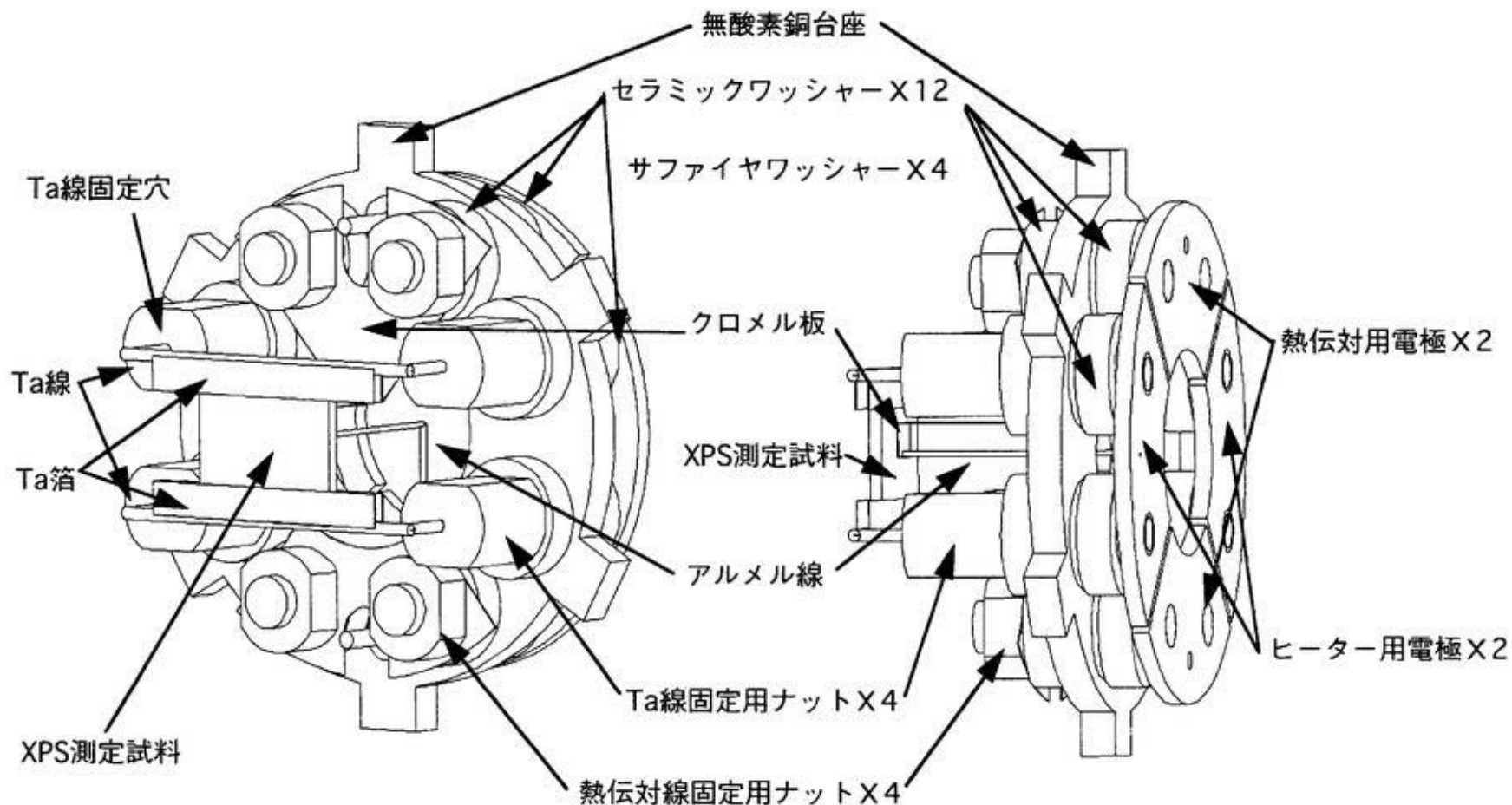


図5.20 X線光電子分光装置の試料ホルダー形状

サンプルホルダーはTaの電極部分とCuの基板部分に分かれ、セラミックワッシャーとサファイヤワッシャーによって電気的にも絶縁される。電極は4つに分かれ、対面の電極が対になっている。1つの対には、サンプル加熱用のTa線を固定し、Ta線にスポット溶接したTa箔によって試料は保持される。もう一方の電極対にはアルメル箔とクロメル線が接続されており、試料の背面に接合点を接触させ、試料の温度を計測する。試料の加熱は、試料を支えているTa箔に通電することで行い、800Kまで加熱できる。

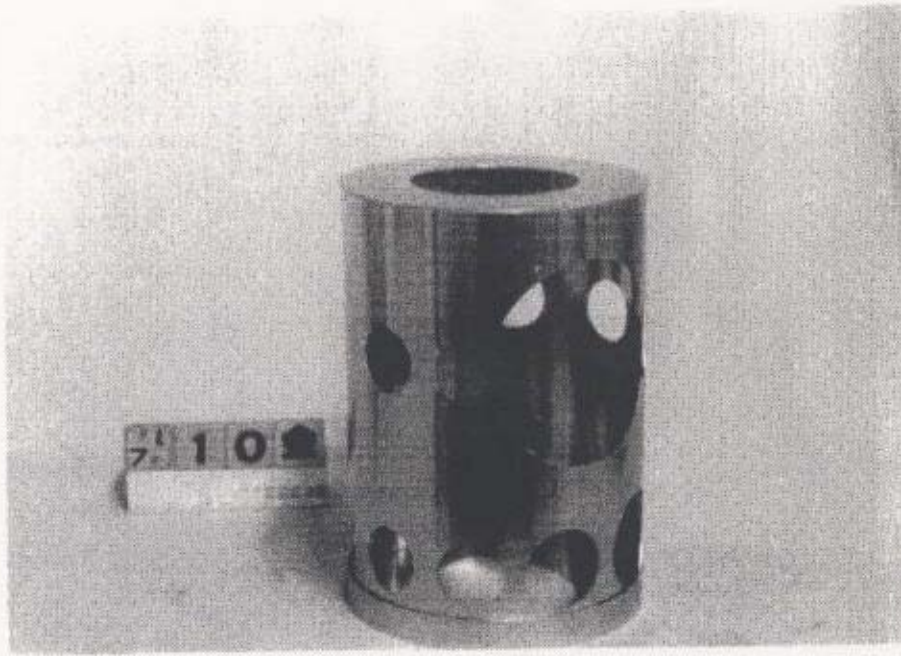


図5.21 XPSチャンバーの磁気シールド材

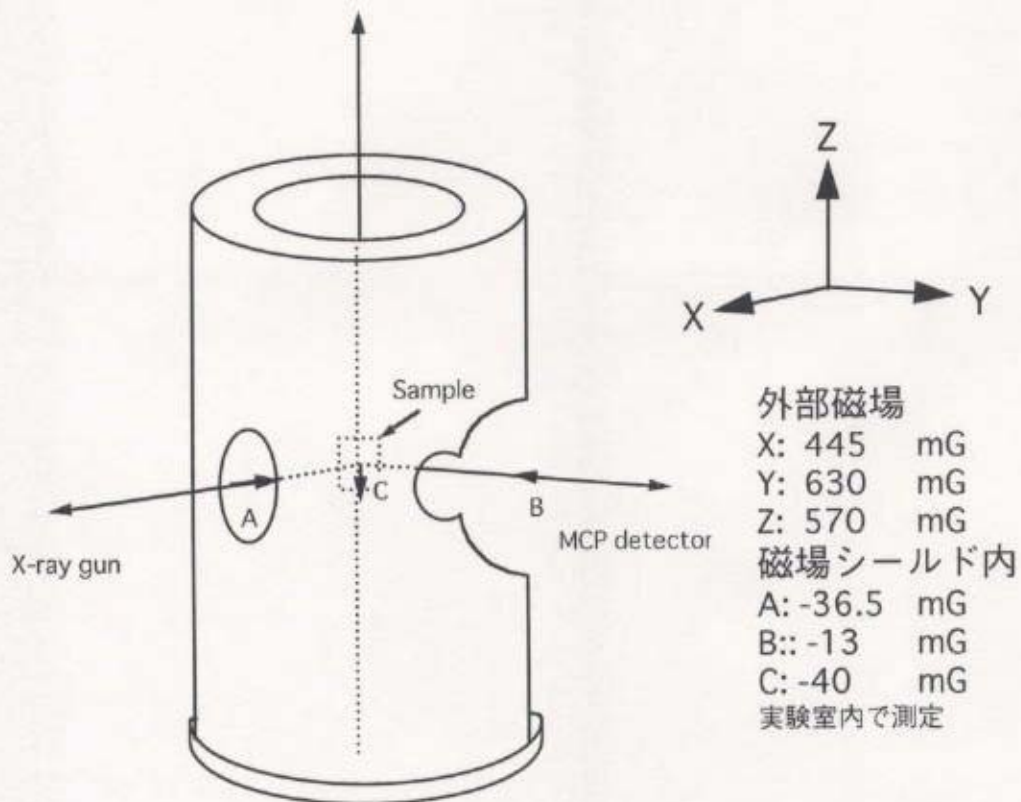


図5.22 磁気シールド内の磁場強度

低運動エネルギーをもつ電子にとっては、地磁気による影響も大きいと考えられるので、XPSチャンバー内に磁気シールド材を挿入した。磁場シールド内の磁場強度の測定結果を図5.22に示した。この測定から、磁場シールド材によって磁場強度が10%以下に減衰されることが分かる。

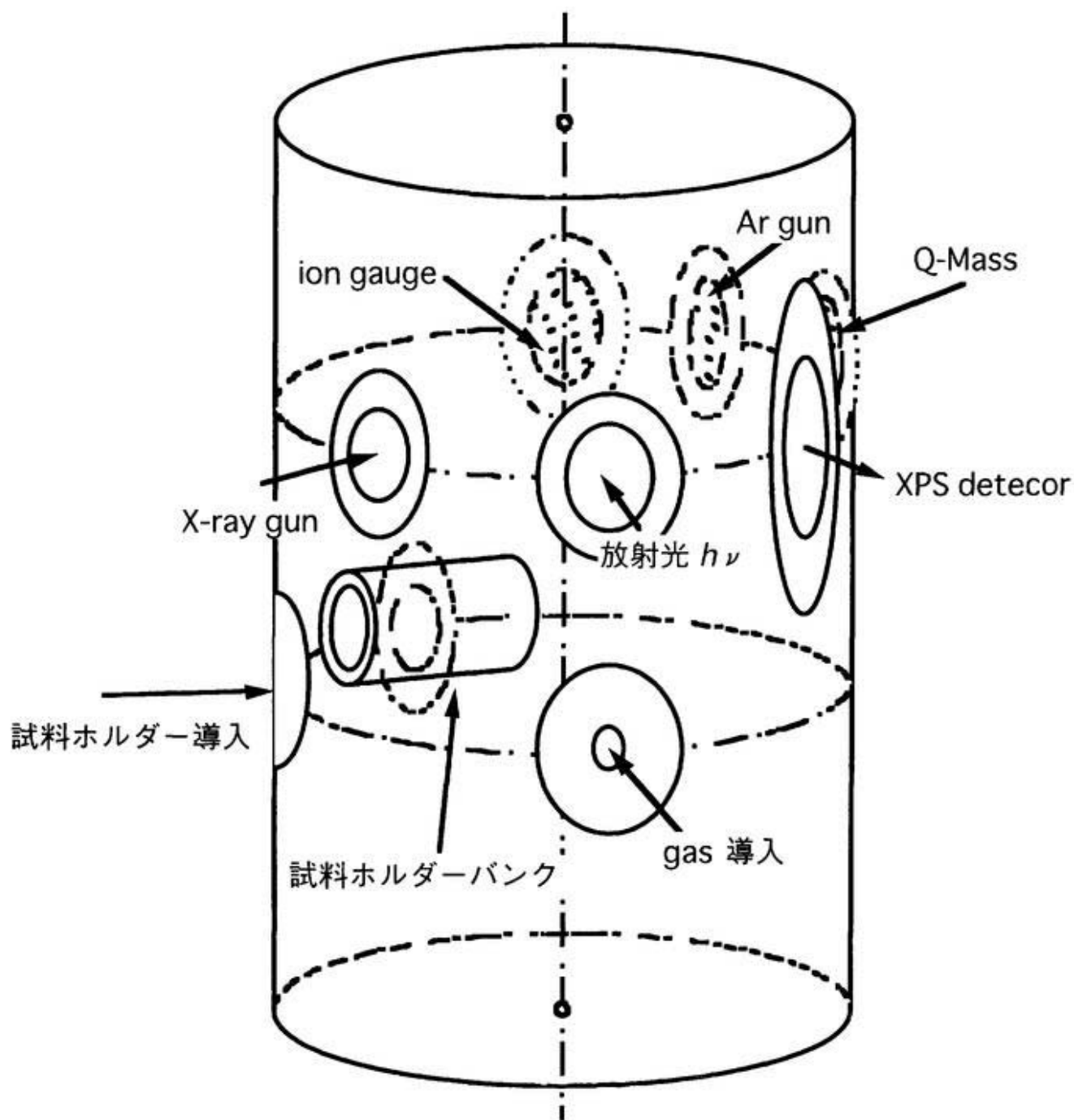


図5.23 光反应用チェンバー概略図

光反応チェンバーには、測定装置としてX線光電子分光装置(XPS)を配置した。X線光源としてX線銃を、光軸に水平な面内で45度の角度から挿入した。その他に、四重極型質量分析器のヘッド、イオンゲージ、Arスパッタガン、ガス導入ノズル、そして試料ホルダーバンクなどが備え付けてある。ガス導入ノズルはペローズの伸縮によって、20mm程度の前後移動は可能である。また試料ホルダーバンクは、光反応チェンバー内で試料をホルダーごと交換できるように取り付けた。

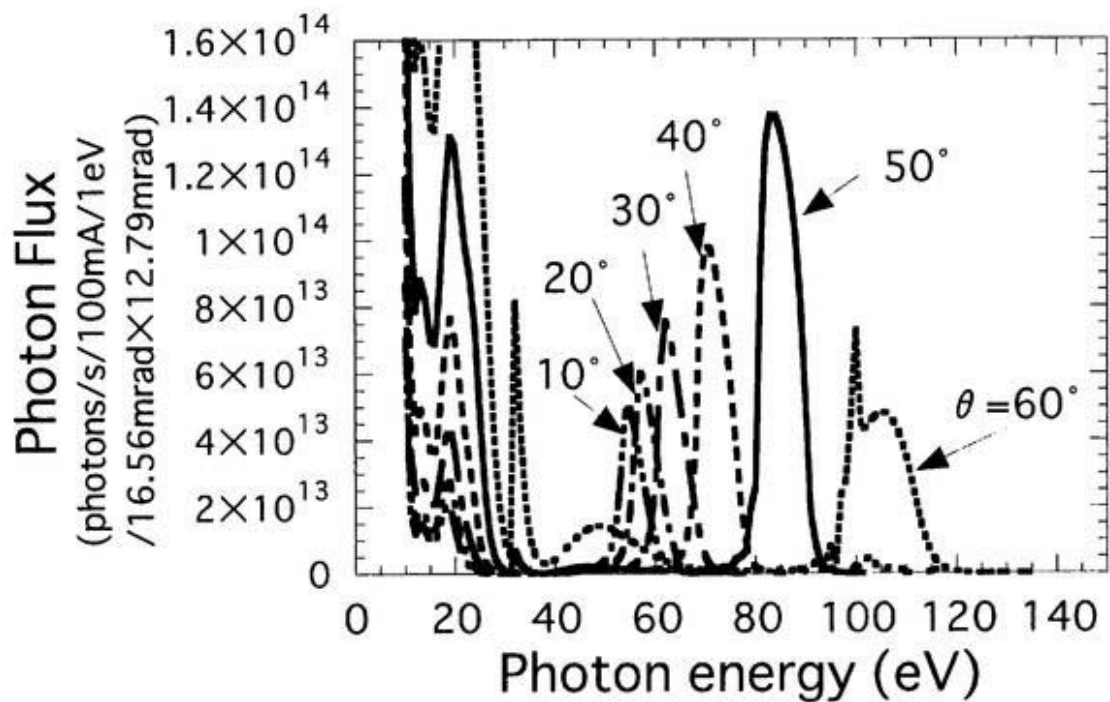


図5.24 Mo/Si多層膜ミラー使用時のBL4A1
出力光Photon flux (フィルターなし)

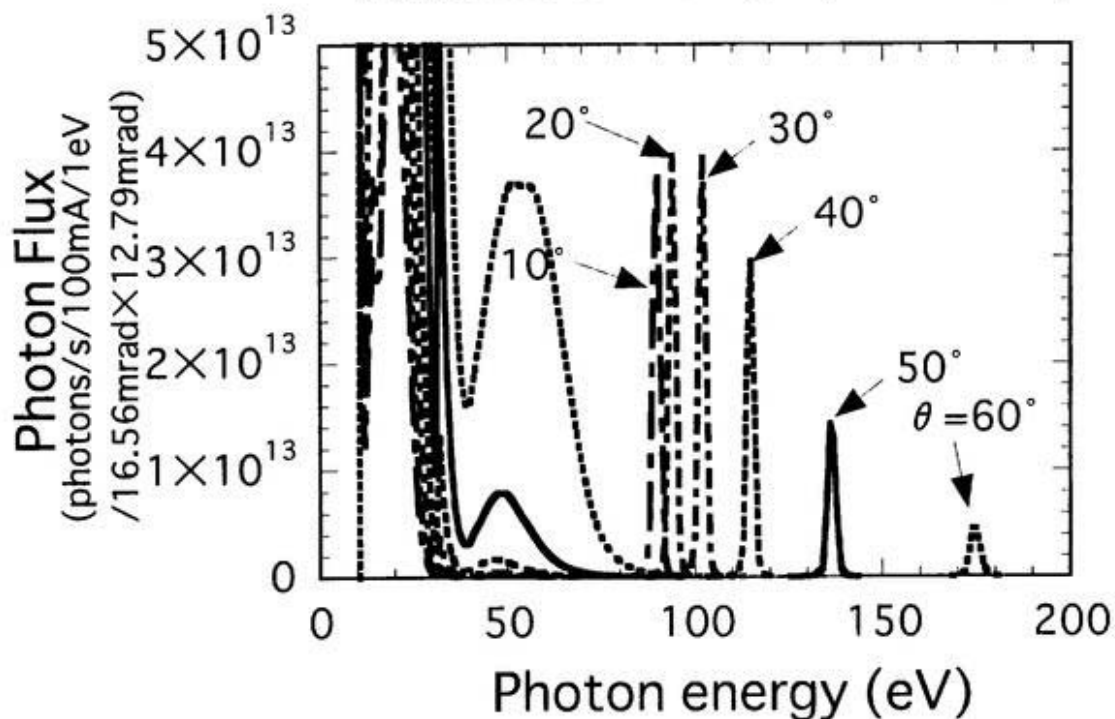


図5.25 Mo/C多層膜ミラー使用時のBL4A1
出力光Photon flux (フィルターなし)

表5.1 フィルターを併用しない場合のビームラインの特性

	Peak Energy	θ	Photon Flux	Resolution	Background Noise%	Background Noise%
	(eV)	(deg)	(photons/s/100mA)	FWHM (eV)	low-energy photons	higher-order photons
Mo/Si MLM	55	10	5.14×10^{14}	4.5	39.7	4.9
	57	20	6.42×10^{14}	5.3	42.2	2.3
	62	30	9.27×10^{15}	5.7	46.6	0.76
	70	40	1.54×10^{15}	7.0	51.3	0.11
	83	50	2.82×10^{15}	8.3	55.3	<0.1
Mo/C MLM	90	10	7.15×10^{14}	2.3	86.5	<0.1
	94	20	8.89×10^{14}	2.5	89.0	<0.1
	102	30	1.24×10^{15}	2.5	92.2	<0.1
	115	40	1.89×10^{15}	2.5	96.0	<0.1
	136	50	3.13×10^{15}	2.5	96.7	<0.1
	174	60	5.89×10^{15}	3.3	99.7	<0.1

低エネルギー領域のバックグラウンドノイズが、Mo/Siの場合には約40%～55%、Mo/Cでは約87%～100%となり、多層膜ミラーだけでは十分な単色性が得られないことが分かる。一方、高エネルギー領域のバックグラウンドノイズは、ミラーを2枚使用している効果もあり、数%以下に抑えられている。

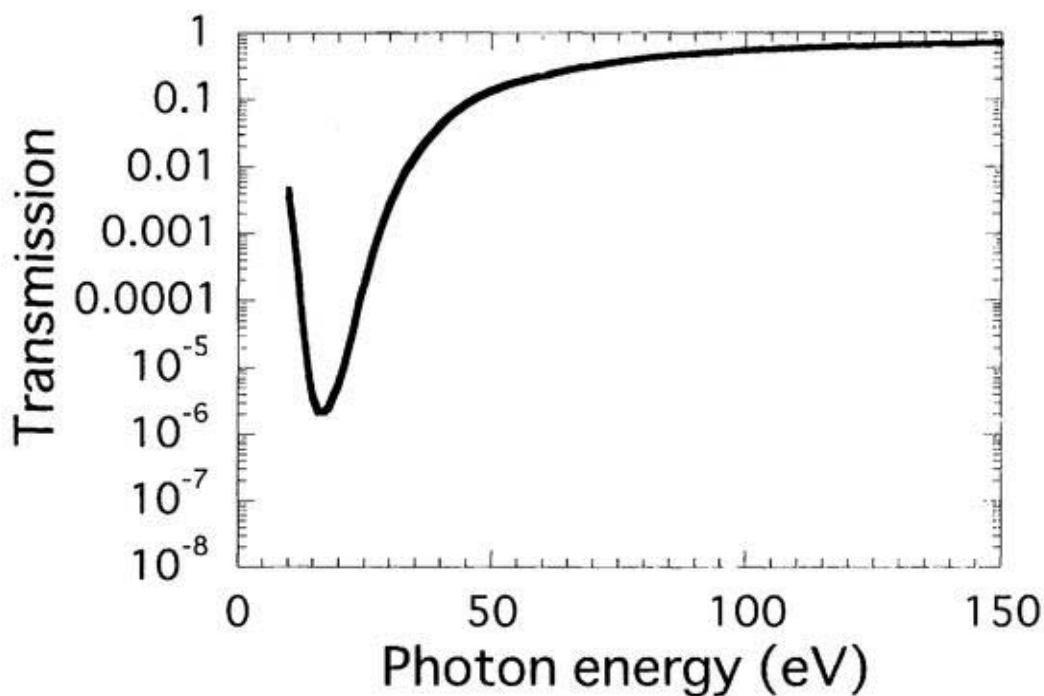


図5.26 C 120nm フィルターの透過特性

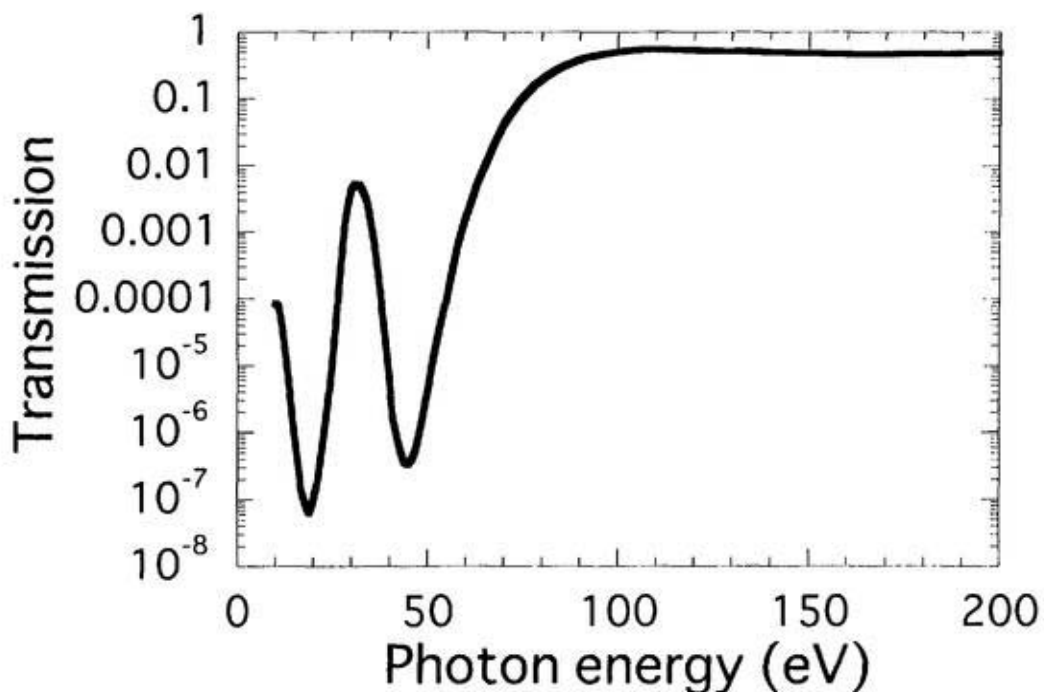


図5.27 Mo 100nm フィルターの透過特性

低エネルギー領域のバックグラウンドノイズを低減するために、Mo/Si多層膜ミラーに対しては20eV付近に強い吸収を持つC薄膜フィルターを併用し、Mo/Cに対しては20eV、45eV付近に強い吸収を持つMo薄膜フィルターを併用する手法を取った。C薄膜フィルターとMo薄膜フィルターの透過特性を示す。

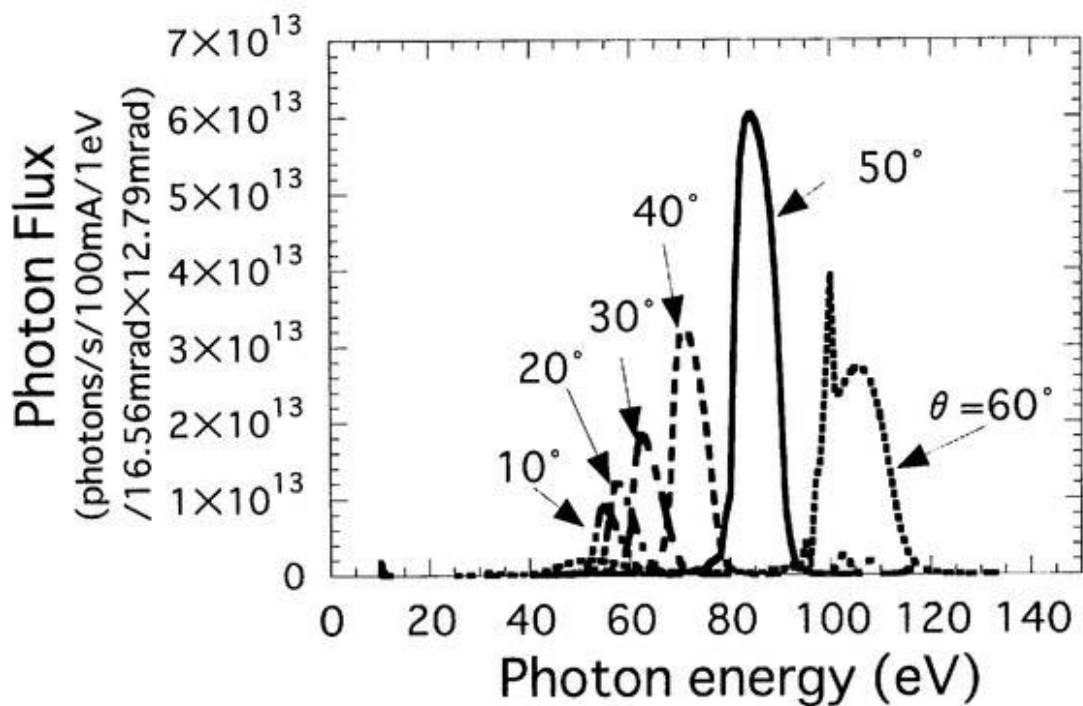


図5.28 Mo/Si多層膜ミラーとCフィルター使用時のBL4A1出力光Photon flux

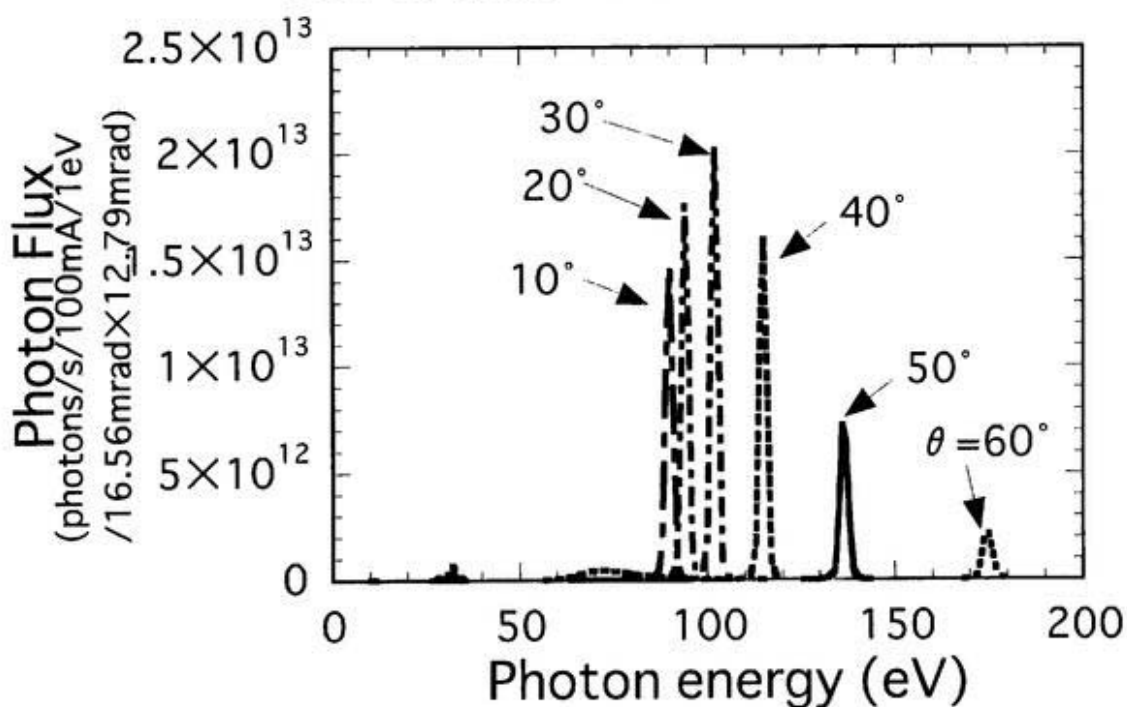


図5.29 Mo/C多層膜ミラーとMoフィルター使用時のBL4A1出力光Photon flux

表5.2 フィルターを併用した場合のビームラインの特性

	Peak Energy	θ	Photon Flux	Resolution	Background Noise %	Background Noise %
	(eV)	(deg)	(photons/s/100mA)	FWHM (eV)	low-energy photons	higher-order photons
Mo/Si MLM	55	10	6.46×10^{13}	5.3	0.33	13
+	57	20	8.18×10^{13}	5.0	0.30	6.0
C filter	62	30	1.29×10^{14}	6.0	0.26	1.8
	71	40	2.52×10^{14}	7.3	0.20	0.24
	83	50	4.51×10^{14}	8.8	0.62	<0.1
Mo/C MLM	90	10	3.60×10^{13}	2.3	<0.1	<0.1
+	94	20	4.29×10^{13}	2.5	<0.1	<0.1
Mo Filter	102	30	4.98×10^{13}	2.3	0.15	<0.1
	115	40	4.08×10^{13}	2.3	0.55	<0.1
	136	50	2.22×10^{13}	2.8	6.6	<0.1
	174	60	1.93×10^{13}	3.5	59.8	<0.1

薄膜フィルターは、低エネルギー領域のバックグラウンドノイズを1%以下に減少させることが予想される。一方、高エネルギー領域の高次光によるバックグラウンドノイズは、Mo/Si多層膜ミラーとCフィルターの場合は13%以下、Mo/C多層膜ミラーとMoフィルターの場では0.1%以下となる。

第6章 ビームラインの特性評価

原著論文:Review of Scientific Instruments, *submitted*.

6.1 概要

Mo/Si多層膜ミラーを用いた場合について、ビームラインの出力光特性を測定した。図6.1に実験配置図（ビームラインBL4A1の内部構造図）を示す。前置鏡で集光した白色光は2枚のMo/Si多層膜ミラーによって55eVから93eVのエネルギー領域の単色光に分光される。これはミラーへの直入射角度にして10度から55度の範囲に当たる。その下流には30eV以下の低エネルギー側に存在するバックグラウンドを低減するために、厚み120nm±24nmのC薄膜フィルターを配置した。また、厚み150nm±30nmのAl薄膜フィルターは、Al_{L_{2,3}}の吸収端(74eV)近傍の透過特性を測定して、ビームライン出力光の単色性を評価するために挿入した。このAlフィルターを透過した光の強度を、Auを蒸着した基板とSiフォトダイオード（International Radiation Detectors Corp. Ltd., AXUV-100）の2種類の検出器によって測定した。薄膜フィルターの透過特性と、検出器の量子効率特性は第5章で述べた。Siフォトダイオードと金蒸着板を用いたそれぞれの測定結果は、ほぼ良い一致をみせた。以下ではSiフォトダイオードの結果のみを示す。（非分光光のような非常に大きなPhoton flux測定の場合は、金検出器が有効である。）

6.2 出力光のフォトンフラックス

ビームライン出力光のフォトンフラックス（図6.1においてC薄膜フィルター透過光のフォトンフラックス）について、多層膜ミラー入射角度依存性の測定結果および計算結果を図6.2に示した。フォトンフラックスは、図6.1に示したようにSiフォトダイオード検出器を最下流に配置し、測定した光電流から図5.18に示した検出効率を用いて算出した。図6.2において実線で示した計算値は、各々の θ での出力光スペクトル（図5.28）を積分して求めた。参考までに、多層膜ミラーが理想的な構造をしており、平均表面粗さを0とした場合の入射角度 $\theta=25$ 度、45度、そして65度でのフォトンフラックスの計算結果を図6.3に示したが、これによると、直入射側ではミラーの反射率の低下とC薄膜フィルターによる吸収のために強度が低下して使用が困難となる。一方、斜入射側では非分光光（バックグラウンド）が入射角の増大とともに急速に大きくなり、1次光のピーク強度もSi_{L_{2,3}}吸収端よりも高エネルギー側にあるために著しく小さくなりピーク形状もブロードになってしまうために、分光素子としては使用できなくなることが分かる。これらの事

を考慮して、Mo/Si多層膜ミラーとC薄膜フィルタを組み合わせた場合は、フォトンフラックスを 1.0×10^{12} photons/s以上、バックグラウンド成分を15%以下と使用限界を規定すると、分光器として動作する範囲は10度(55eV)~55度(93eV) (図6.2において矢印で示した部分)の範囲となり、リング電流100mA時の単色光のフォトンフラックスとして $1.0 \times 10^{12} \sim 1.5 \times 10^{14}$ photons/sの値が得られることが分かる (図6.2)。フォトンフラックスは、 $\theta = 55$ 度付近でピーク値を示す。直入射角側でのフォトンフラックスの低下は、先に述べた多層膜ミラーの反射率の低下とC薄膜フィルタによる吸収の効果であり、斜入射角側でのフォトンフラックスの低下は多層膜ミラー材料の1つであるSi $L_{2,3}$ 吸収の効果と考えられる。 $\theta = 55$ 度付近での測定結果は計算結果の約24%で、この差の原因を前置鏡と2枚の多層膜ミラーの構造の不完全性、及びビームスポットがC薄膜フィルタの支持リングよりも多少大きいため、そこでカットされてしまった減損分に起因したと仮定すると、多層膜ミラーの反射率は理想値の約70%ほどとなり、通常製作されるミラーの不完全性の度合いに近い値となる (第4章参照)。

θ を小さく取った場合 (直入射側)において、計算結果と測定結果の差が開いていく傾向があるが、角度依存性がある事から次の2つの原因が考えられる。1つは、計算に用いたC薄膜フィルタの透過特性が、実際のそれと大きく異なっている場合である。C薄膜フィルタは約15eV付近の強い吸収があるため、低エネルギー側になればなるほど透過率は小さくなっていく。またC薄膜フィルタの膜厚は $120\text{nm} \pm 24\text{nm}$ (カタログ値、5章参照)の幅があり、膜厚によっては55eV付近で透過率が約半分に落ちてしまう。さらに、計算では表面の酸化膜を考慮していないために、実測値と計算値の間に大きな差が生じてしまう。これを補正するには、別の分光ビームラインを用いてC薄膜フィルタの透過特性の評価を行わなくてはならない。次に考えられる原因は、分光器に用いている2枚の多層膜ミラーのピークエネルギー値に誤差が生じている場合である。ミラーへの入射角度が小さくなると反射光のピーク半値全幅が小さくなることから、もし一対の多層膜ミラー間でピークエネルギー値に差が生じてしまうと、2枚のミラーの反射ピークの重なり部分が小さくなり、反射率が計算値に比べて極端に低下する可能性がある。ピークエネルギー値に差が生じる原因としては、作成時に生じる多層膜ミラー1枚ごとの周期の差と、2枚のミラーの入射角度の違いから生じる差が考えられる。しかし後者に関しては、図6.5

から、ミラーへの入射角度が小さくなると角度1度当たりのピークエネルギー値の差も小さくなる傾向にある。特に $\theta=10$ 度付近では角度1度につきピークエネルギー値の誤差は0.2eVと見積もられるため、2枚のミラー角度の差がフォトンフラックスの測定値と計算値の差につながっているとは考えにくい。一方、前者は、図4.4(a)より、周期1nmの誤差あたり、ピークエネルギー値は約4eVずれてしまうことが見積もられる。反射ピーク半値全幅が約5eVの直入射側では、このピークエネルギー値の差は大きな影響を及ぼすと考えられる。使用した多層膜ミラー2枚のそれぞれの周期が12.5nmから ± 1 nmずれていると仮定すると、入射角度 $\theta=10$ 度における2枚の多層膜ミラーの反射率は17.5%と見積もられる。これは図6.2における $\theta=10$ 度でのフォトンフラックスの測定値と計算値の差を定量的に良く説明する。4章において CuK_α 線によるX線回折測定からMo/Si多層膜ミラーの周期を見積もっているが、使用した全ての多層膜ミラーの評価を行ったわけではなく、さらに評価を行ったミラーでも面内分布があったことから妥当な説明であると考えられる。さらに図4.7からも明らかのように、Mo/Si多層膜ミラーにおいては、Mo層とSi層の境界は拡散層により不鮮明になっており、この影響から層間、さらにはミラー間で周期に差が生じていても不思議ではない。これらの原因を併せて考えると、フォトンフラックスの計算結果と測定結果の差は良く説明できると考えられる。

6.3 出力光の単色性

6.3.1 Al $L_{2,3}$ 吸収端近傍の透過率測定

次に、ビームライン出力光のスペクトル幅や高次光、低エネルギー側のバックグラウンドなどを評価するために、Alの $L_{2,3}$ 吸収端近傍での透過特性（図6.1においてAl薄膜フィルター透過光のフォトンフラックス）の多層膜ミラーへの入射角度依存性の測定を行い、その結果を図6.4に示した。図6.4の計算結果は、所定の多層膜ミラーの入射角での出力光フォトンフラックス（図6.3に示されている）について、Al薄膜フィルターを透過する前後の積分値の比を示す。Alフィルターの透過率は、薄膜を支持しているメッシュの開口率（74.8 %）を考慮してある。測定結果は、Al薄膜フィルターの膜厚の許容誤差範囲内で計算結果と良く一致することから、分解能はほぼ図6.3の計算結果に近い値（55eV付近で5eV、93eV付近で9eV）と考えられる。また、Al $L_{2,3}$ 吸収端の位置も良く一致し

ていることから、Mo /Si多層膜ミラーへの入射角度 θ とピークエネルギー値との関係は図6.5の計算結果と同様な関係になると思われる。さらに、 $\theta=55$ 度付近で透過率の測定値が計算値に近いことから、C薄膜フィルターによる低エネルギー側のバックグラウンドの低減が充分なされていると言える。

6.3.2 出力光をX線光源としたTaの光電子スペクトルの測定

分解能や単色性をより詳細に評価するために、多層膜ミラー分光器の出力光（図6.1におけるC薄膜フィルターの出力）をX線光源として用いて、4fの束縛エネルギーが21eVであるTaのX線光電子分光(XPS)を測定した。低運動エネルギーの光電子を測定するために、低エネルギーアナライザー及びコントローラーとしてVSW社製のCL150及びHAC300を使用した。図5.1に示したように前置鏡の集光点に試料表面が位置するように光反応(XPS)チェンバーを配置してある。実験配置図を図6.6に示した。Taはアセトンとメタノールで超音波洗浄した後、表面に付着した炭素や酸化膜を除去するために850Kまで加熱し、4時間保持した後室温まで自然冷却した。Ta試料は、放射光の光軸とXPS検出器の中心軸との角度を2等分する線に試料表面が垂直になるように配置した。その後、多層膜ミラーの入射角度を様々に変えて、室温(300K)にてTaのXPS測定を行った。

まず、C薄膜フィルターを併用することで、全反射成分に由来する低エネルギー側のバックグラウンドが減衰する効果を確認した。入射角度 θ が20度で、(a)：フィルターを併用していない場合、(b)：C薄膜フィルター（膜厚：120nm）を併用した場合のTaのXPS測定結果を図6.7にそれぞれ示した。(a)ではTaのいずれのピークも確認できないが、C薄膜フィルターを併用した(b)では1次光の励起によるTaの5dに帰属できるピークがはっきりと確認できる。これは、C薄膜フィルターが分光器の出力光のうち、全反射成分に由来する低エネルギー側のバックグラウンドを効率良く低減することを示している。図6.4に関する議論の所で述べたC薄膜フィルターの有用性を再確認したと言える。

次に入射角度 θ を(a)25度、(b)45度、(c)55度、そして(d)65度と変化させて測定したTaのXPS測定の結果を図6.8に示す。 θ が25度、45度、55度の場合には1次光によるTaの5d及び4fのスペクトルが現れている。入射角度によって単色化するエネルギー値が変化するために、これらのスペクトルのピーク値が入射角度の変化によってシフトしてい

る。シフト量はほぼ計算結果に等しい。また、 θ が65度の場合にはTaのいずれのピークも確認できない。これは図6.3の計算で予想されるとおり、光源の単色性が低下したことが原因と考えられる。また $\theta=25$ 度では2次光によるTaの5dに帰属できるピークが図6.3の計算で予想される位置に観測される。1次光による5dのピークとの強度比が1/52であり、それぞれのピークエネルギー値での励起断面積^[1]の違い（図6.9を参照）を考慮して、2次光による高エネルギー側のバックグラウンドを見積もると約12%となる。図6.3の計算による2次光成分の寄与は8.1%であり、この計算結果と測定結果は良く一致していると言える。

6.4 出力光の特性

Mo/Si多層膜ミラーと、全反射成分に由来する低エネルギー側のバックグラウンドを低減するためにC薄膜フィルターを組み合わせた場合について、得られるフォトンフラックスをSiフォトダイオードによって測定し、単色性と低エネルギー側のバックグラウンド成分の割合については、Al薄膜フィルターの $AlL_{2,3}$ 吸収端近傍の透過特性から評価した。また、単色性や高次光成分については、分光器の出力光を光源としたTaのXPS測定を行うことにより評価した。その結果を表6.1にまとめた。エネルギー範囲：55eV($\theta=10$ 度)～93eV($\theta=55$ 度)において、フォトンフラックス： $1.0 \times 10^{12} \sim 1.5 \times 10^{14}$ photons/s とスペクトル半値全幅で見積もった分解能：5eV～9eV、低エネルギー側のバックグラウンドの割合：1%以下、高次光（2次光）成分の割合：12%以下となり、計算結果との比較から定量的に良く説明できる値が達成された。これらの結果より、この多層膜ミラー分光器ビームライン(BL4A1)が放射光励起プロセスの励起エネルギー依存性の実験に有用な分光ビームラインであると結論できる。

6.5 参考文献

- [1] J. J. Yeh and I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 32, 93 (1985).

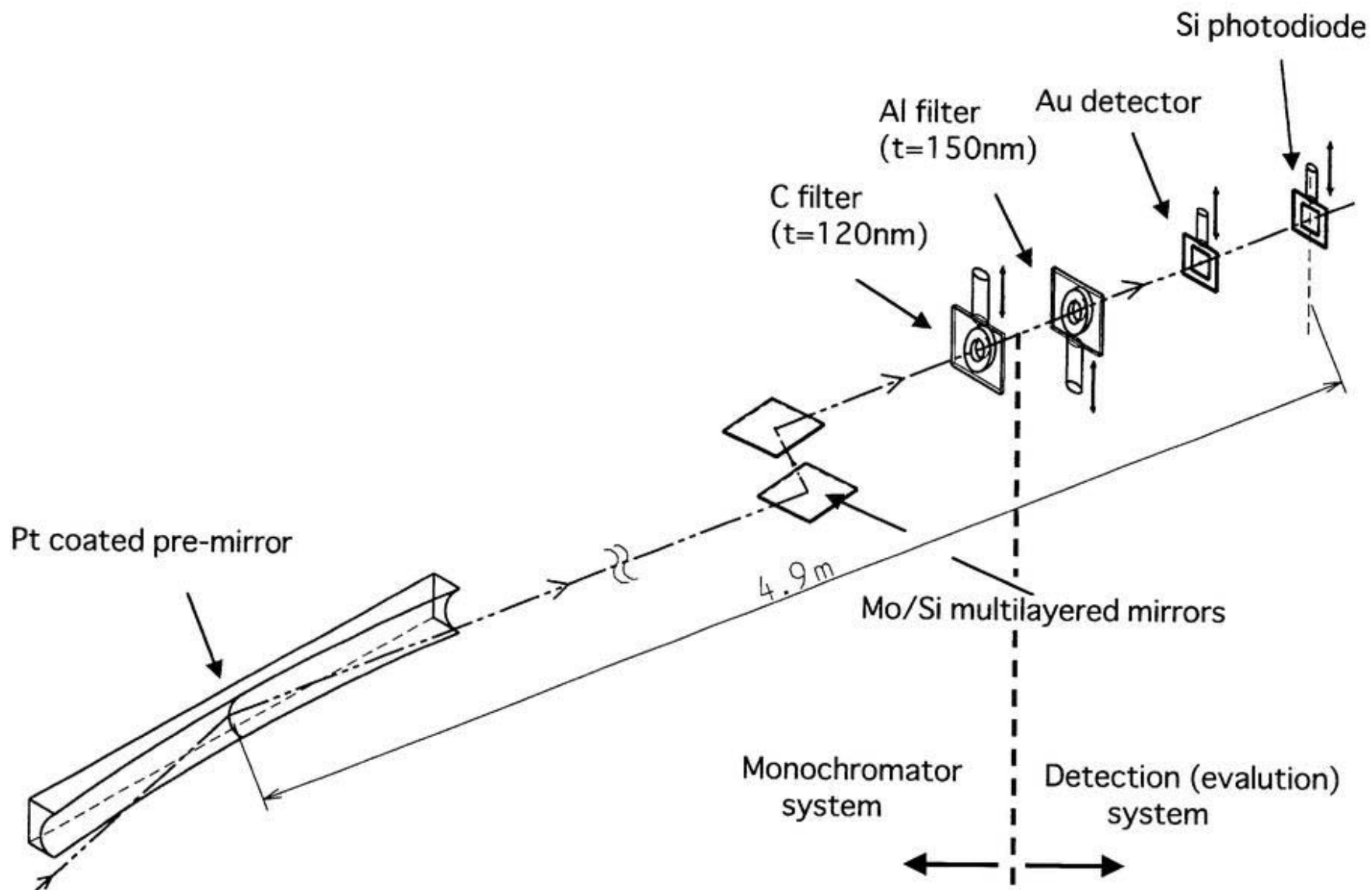


図6.1 ビームライン出力光特性の評価実験配置図

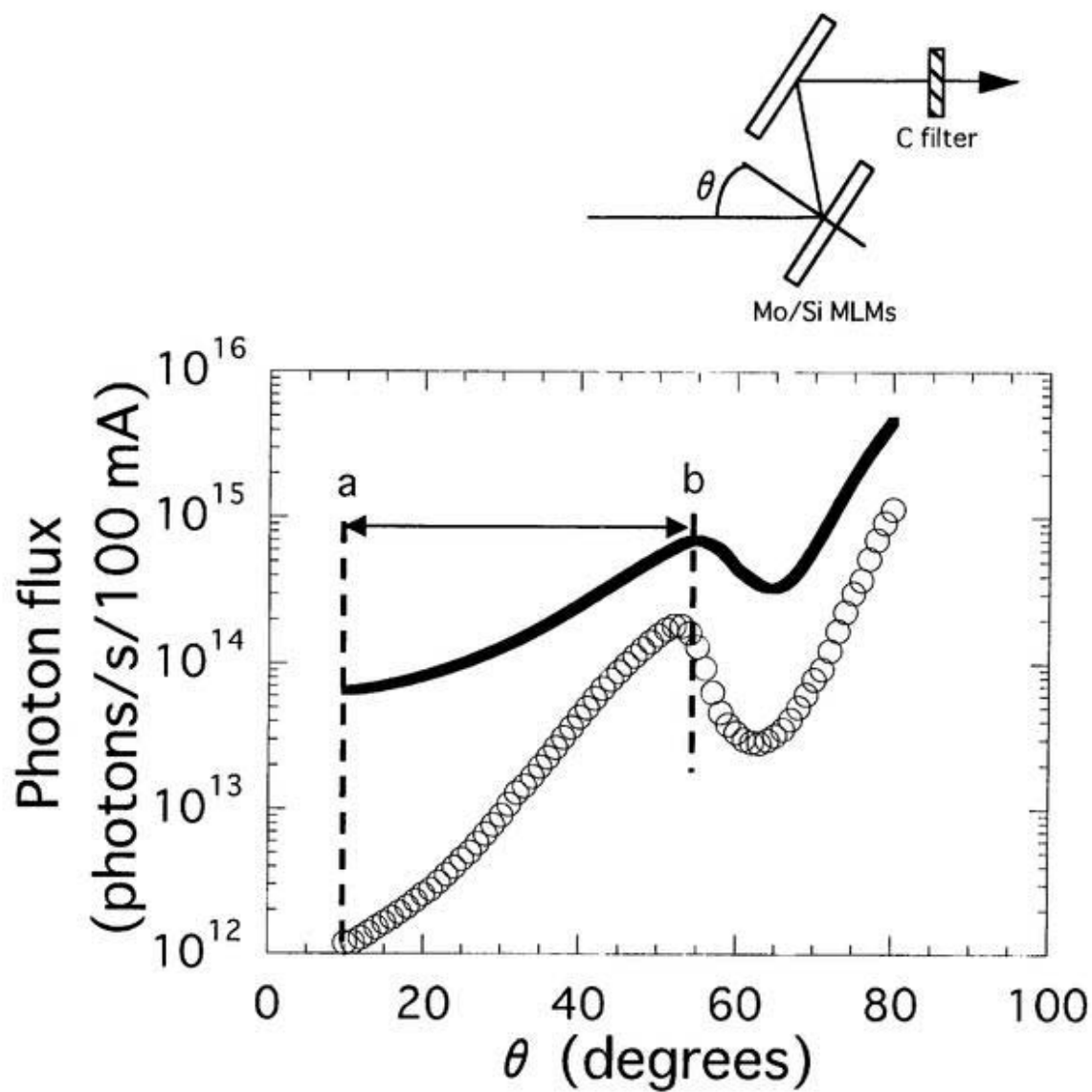


図6.2 BL4A1出力光Photon fluxの入射角度依存性

実線：計算値、○実測値、

a：実用可能な下限入射角度、b：実用可能な上限入射角度

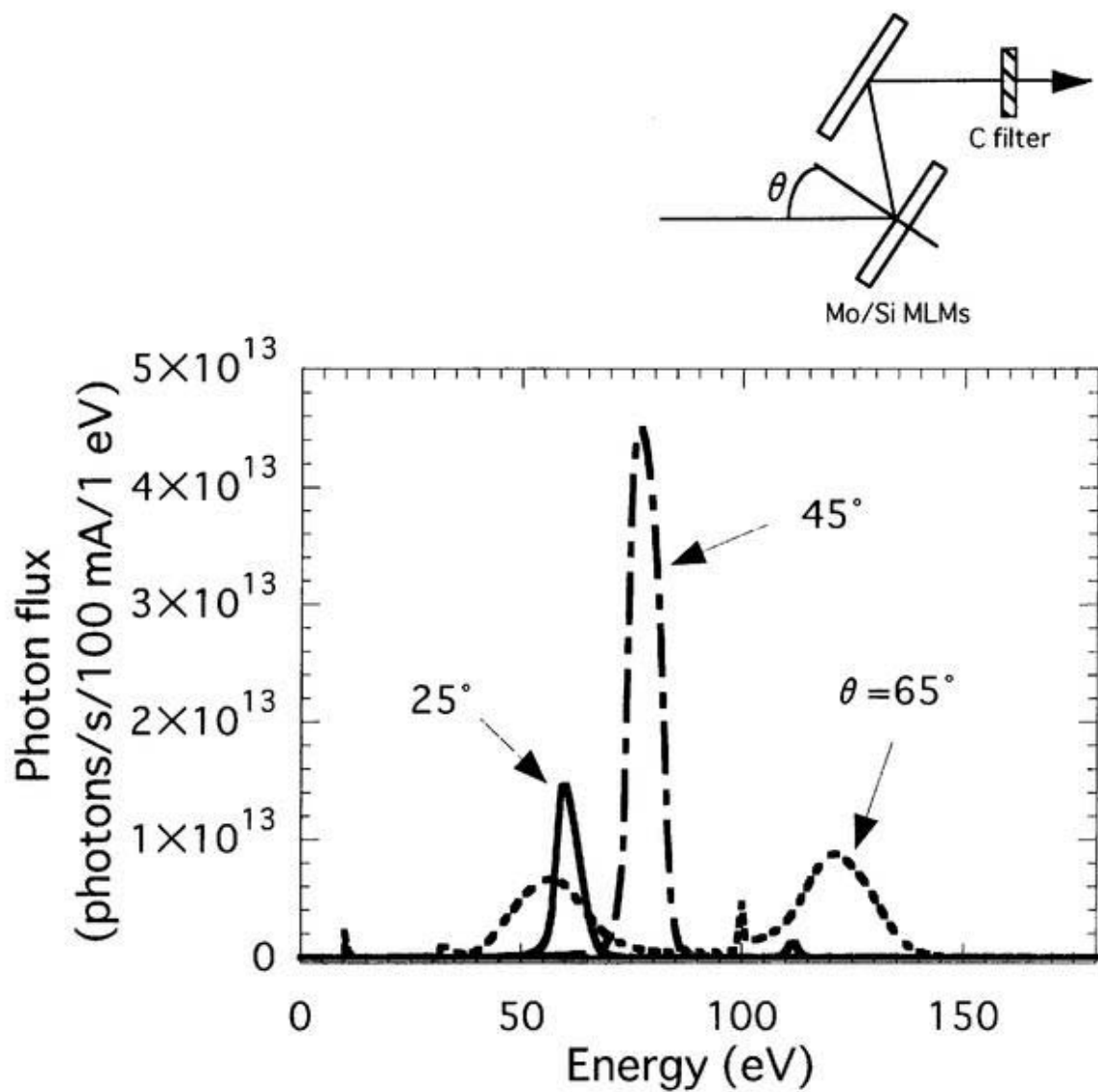


図6.3 BL4A1出力光特性の計算値

Mo/Si多層膜ミラーとC薄膜フィルターを組み合わせた場合のビームライン出力光のフォトンフラックススペクトルの計算結果を示す。蓄積リング内の電子エネルギーは0.75GeV、ベンディングマグネット半径は2.2m、前置鏡の取り込み角度は、縦横それぞれ、16.56mrad、12.79 mradであり、C薄膜フィルターの膜厚は120nmとして計算した。

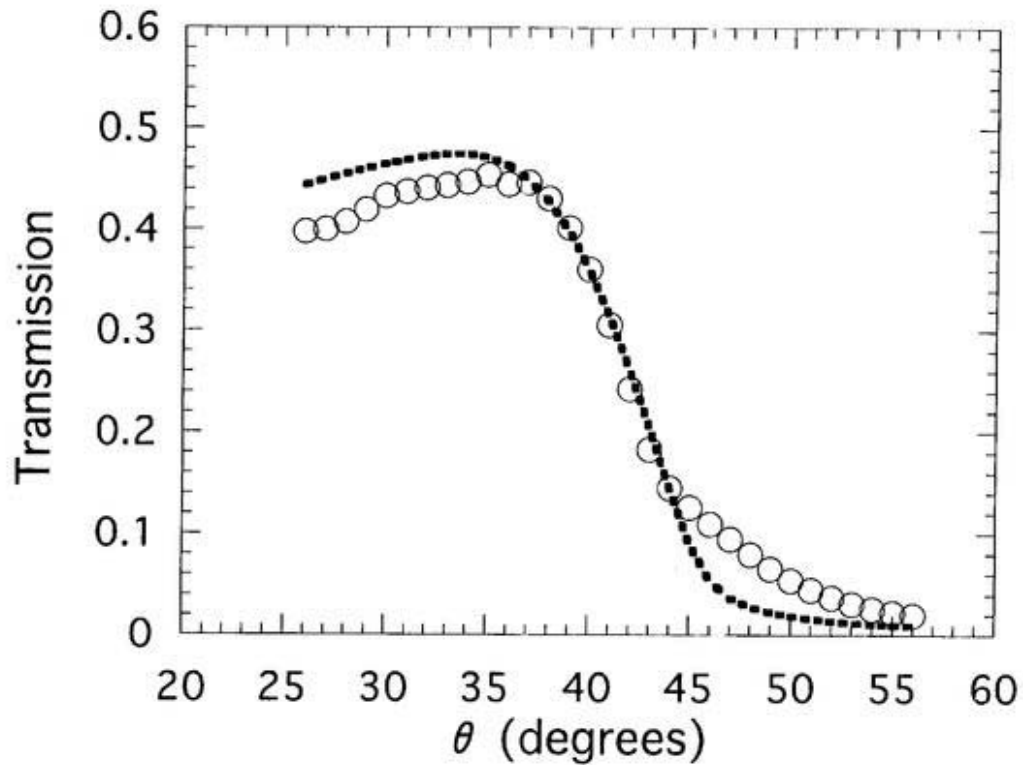
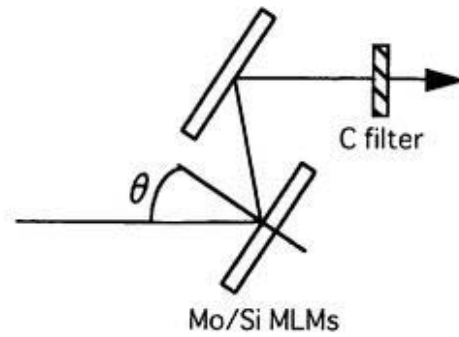


図6.4 Al $L_{2,3}$ 吸収端近傍でのBL4A1出力光特性

ビームライン出力光のAlフィルターの透過特性を入射角度 θ の関数として示した。“○”が実測値を表し、点線がAl薄膜フィルターの膜厚を180nm、フィルターのメッシュの開口率を74.8%とした場合の計算結果である、

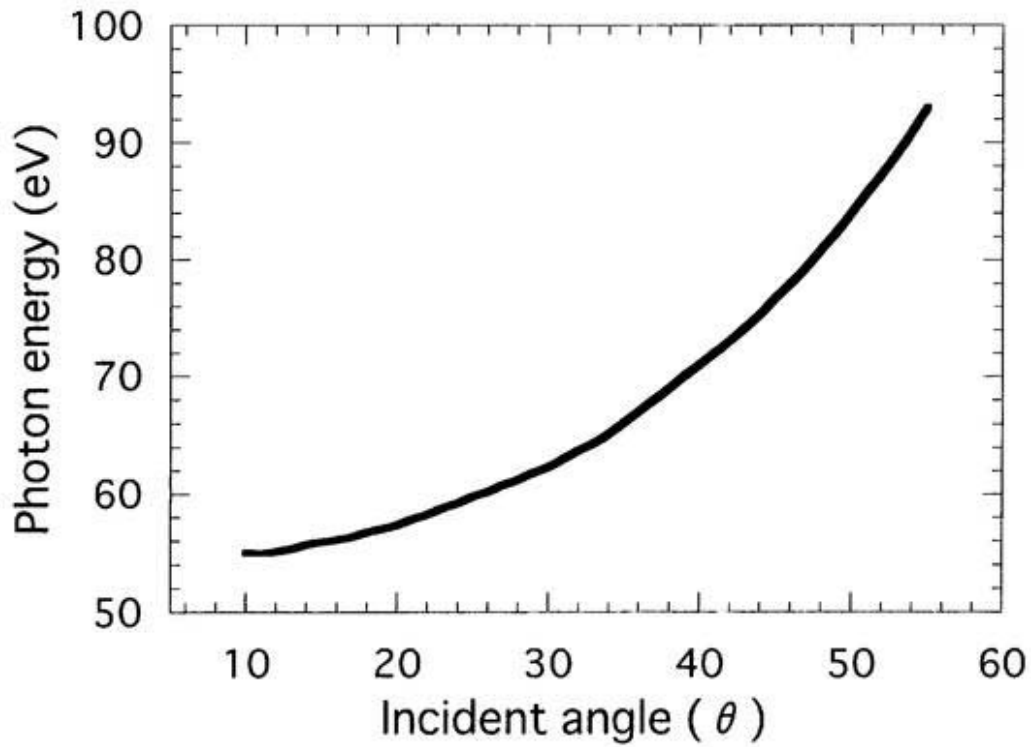
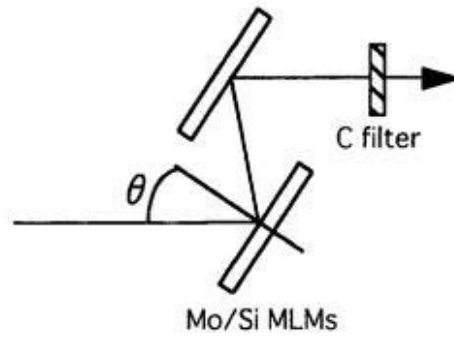


図6.5 Mo/Si多層膜ミラーへの入射角度と単色光のピークエネルギー値の関係

図6.4の結果より、 $Al L_{2,3}$ 吸収端の位置もほとんど一致していることから、Mo/Si多層膜ミラーへの入射角度 θ とピークエネルギー値との関係は計算結果と同様な関係になるとと思われる。

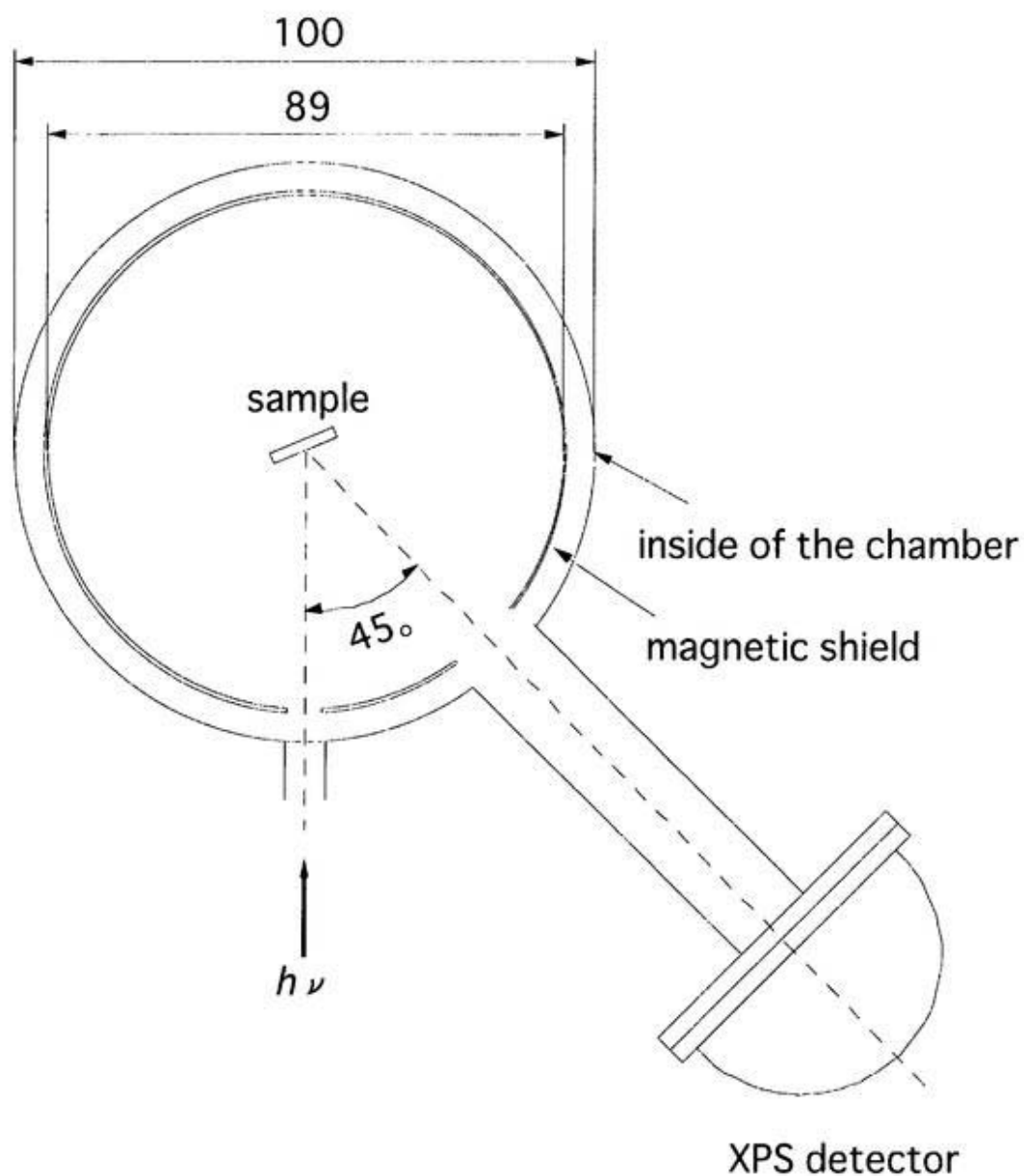


図6.6 XPS測定の際のTa試料の配置図

低運動エネルギーの光電子を測定するために、低エネルギーアナライザー及びコントローラーとしてVSW社製のCL150及びHAC300を使用した。前置鏡の集光点に試料表面が位置するように光反応(XPS)チェンバーを配置してある。

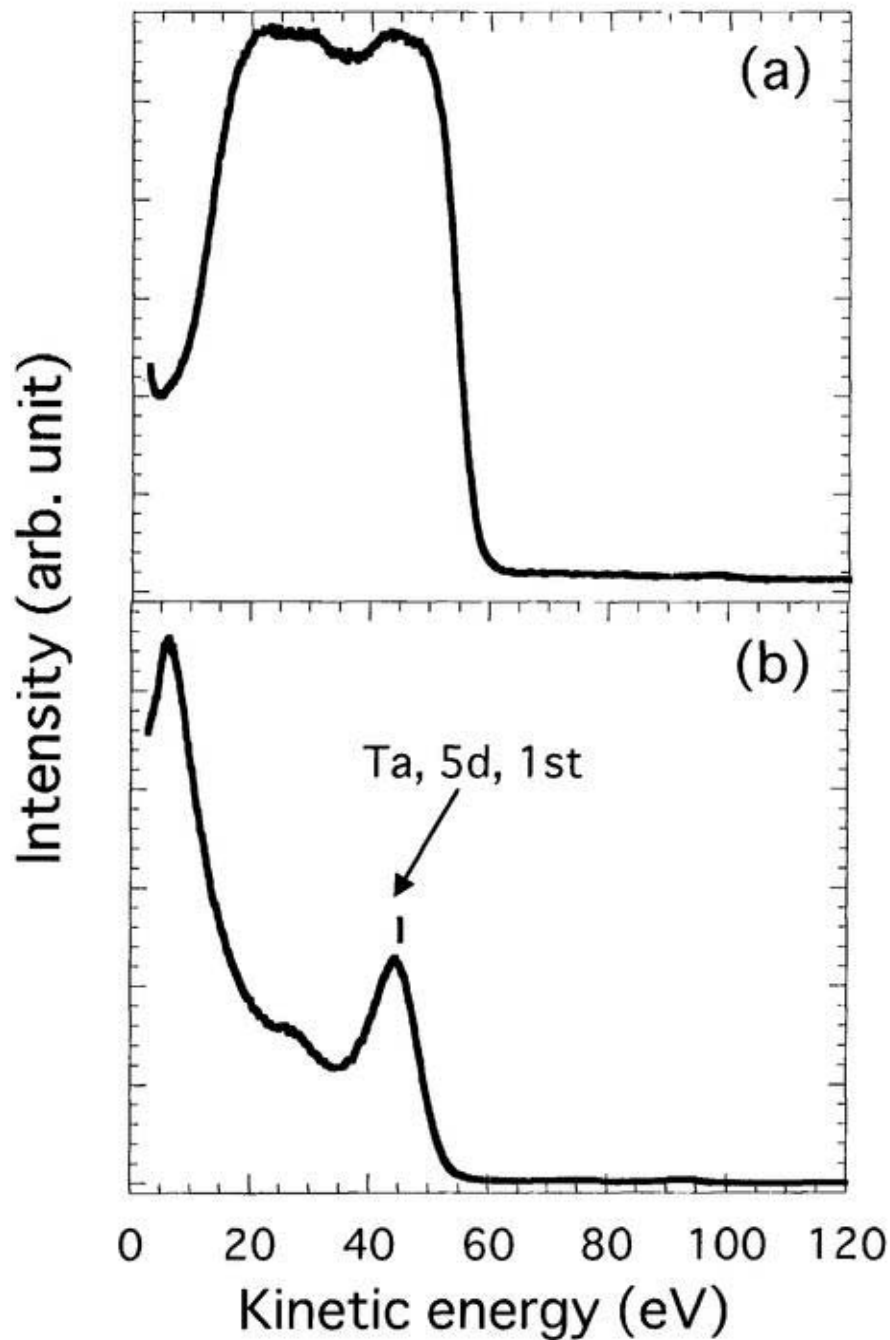


図6.7 BL4A1出力光を光源としたTaの光電子スペクトル

Mo/Si多層膜ミラーへの入射角度 $\theta=20$ 度で、(a)：C薄膜フィルターなし、
 (b)：C 120nm フィルター併用した場合のTaのXPS測定結果を示す。
 “1st”は1次光の励起によるTaのピークを意味する。

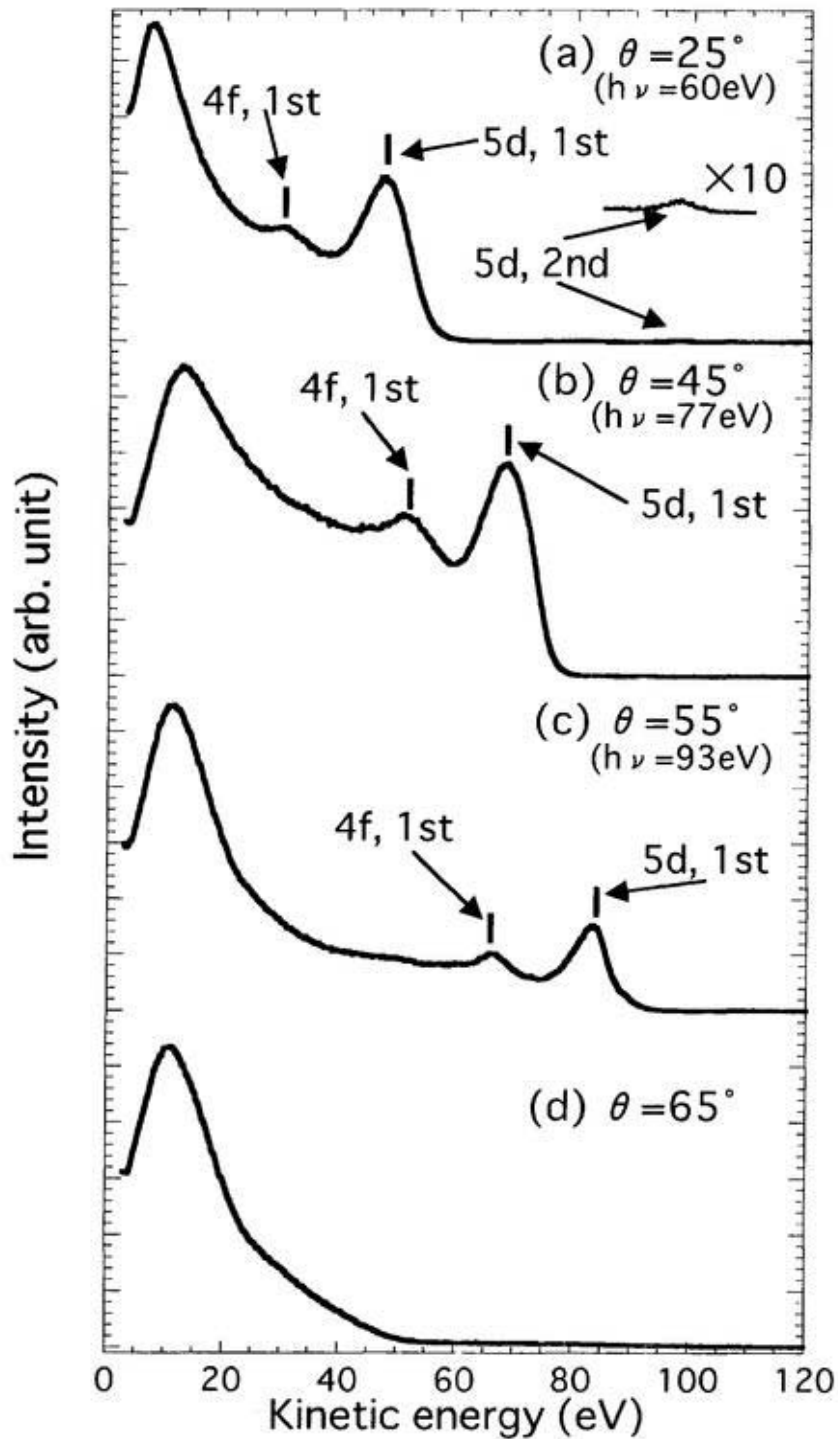
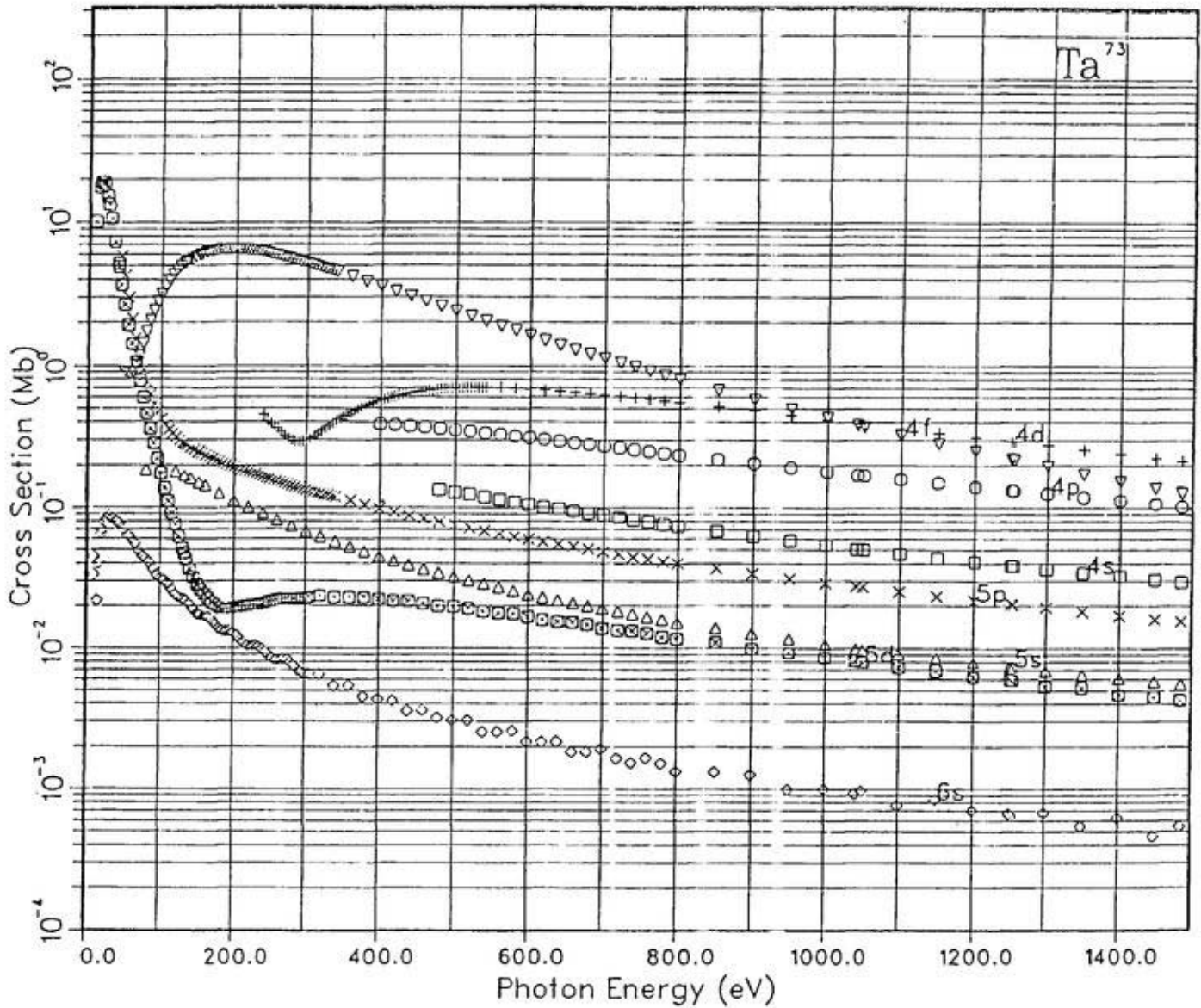


図6.8 BL4A1出力光を光源としたTaの光電子スペクトル

Mo/Si多層膜ミラーへの入射角度 $\theta = 25$ 度 ~ 65 度の場合のXPS測定の結果を示す。“1st”は1次光による励起、“2nd”は2次光による励起を意味する。



Ta binding energies(eV) are:

1s(2) 62230.6	2s(2) 10245.7	2p(6) 9831.34
3s(2) 2340.70	3p(6) 2146.28	4s(2) 470.703
3d(10) 1780.82	4p(6) 389.023	5s(2) 66.0196
4d(10) 239.349	5p(6) 42.3823	6s(2) 6.34537
4f(14) 43.5278	5d(3) 7.99294	

図6.9 Taの励起断面積のエネルギー依存性

J. J. Yeh and I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Table 32, 33 (1985).

表6.1 ビームラインBL4A1の分光特性

光学素子	特性
Mo/Si MLM + C 120nm filter	エネルギー範囲 55eV(10°)~93eV(55°) フォトンフラックス $1.0 \times 10^{12} \sim 1.5 \times 10^{14}$ (Photons/s リング電流 100mA)
	分解能 $\Delta E = 5 \sim 9 \text{eV}$
	低エネルギー側のバックグラウンド $\leq 1\%$
	高エネルギー側のバックグラウンド $\leq 12\%$ (2次光によるバックグラウンド)
	ビームスポット形状 縦 2mm × 横 5mm の楕円 (半値全幅)

第7章 ジメチルアルミニウムハイドライド 低温凝集層の極端紫外光励起反応への応用

原著論文: Applied Organometallic Chemistry *in printing*.
Review of Scientific Instruments, *submitted*.

7.1 研究の意義

表面反応は半導体製造分野の幅広い範囲で利用されている基幹技術の1つである。特に、様々な表面反応プロセスは半導体素子の超微細加工技術の基となっている。反応性ドライエッチングが現在の主流になっていることは周知の事実であるが、その反応機構が明らかになっていないにもかかわらず、生産現場で見出された新しい表面プロセスを実用上使用している場合が多い。微細化が進む半導体製造プロセスや、マイクロマシン製造プロセスにおいて、有機アルミニウム化合物を用いた光CVDにおける炭素汚染は、Al膜の電気伝導度の低下や、マイグレーションなどに起因した断線の原因となるなど深刻な問題となっている。CVDを利用した表面反応によるメタライゼーションについては、洗浄なSiまたはSiO₂表面にトリイソブチルアルミニウム:TIBA((HCH₂(CH₃)₂)₃Al)を成長させた場合の炭素とアルミニウムの比はC:Al=4:1となり、中間生成物で覆われてしまうことが報告されている^[1]。川崎らはジメチルアルミニウムヒドライド:DMAH(HAl(CH₃)₂)の光CVDでの炭素汚染がXPS装置の光源であるMgK_α線によって光分解反応が促進されることを見出した^{[2], [3]}。また、ArFレーザーを光源としたDMAHの光分解反応では、C:Al=1.5:1まで低下することがXPSの測定結果より明らかにされている^[4]。飛行時間型質量分析計(TOF)を用いて、トリメチルアルミニウム:TMA(Al(CH₃)₃)にArFレーザーを照射した場合の脱離イオンを測定した結果、193nmの光子を照射した場合には、メチル基の脱離が起こることが観測されている^[5]。そして、放射光を光源として用いた光反応プロセスの研究では、1章に述べた上杉らのDMAHガスをSiO₂基板へ吹きつけながら放射光を照射する実験^[6]や、今泉らのSiO₂基板上に低温凝集させたDMAHに、薄膜フィルターを用いて放射光のエネルギーに対する強度分布を変化させて、炭素汚染の励起エネルギー依存性に対しての知見が得られている^[7]。しかしいずれの場合も、単色化した光源を用いては行われておらず、内殻電子励起反応と価電子励起反応の比較を明瞭に行うには不十分である。本研究では、このような放射光励起反応プロセスの励起エネルギー依存性の明解な知見を得、放射光励起反応の実用化に活路を開くために、新たに開発した多層膜ミラー分光器、及び放射光励起光化学反应用ビームラインBL4A1を用いて、DMAHの低温凝集層に単色化した放射光を照射した場合のAl膜堆積の励起エネルギー依存性を初めて測定した。

7.2 実験

XPS測定に使用した基板は、Si(100)面のウエハー（直径 100.0 ± 0.50 mm、厚さ $525.0 \pm 25.0 \mu\text{m}$ 、N-Type、 $30.0\text{-}40.0 \Omega\text{cm}$ ）を、 $10\text{mm} \times 12\text{mm}$ の長方形に切り出して使用した。購入した直後のウエハーには自然酸化膜がSi表面に形成されているため、図7.1に示した白木法^[8]と呼ばれる化学薬品による表面処理法の手順で自然酸化膜を除去し、炭素汚染の極力少ない新たな酸化膜を形成したのち、試料準備用プリチェンバーを介して、光反応用の超高真空チェンバー内に導入した。化学表面処理で使用した薬品は、全て電子工業規格の特級品であり、蒸留純水は抵抗値が $18.3\text{M}\Omega/\text{cm}$ 以上のものを用いた。

試料準備用プリチェンバーでは、大気圧からロータリーポンプを用いて真空に引き始め、排気速度が 300L/s のターボ分子ポンプを用いて 1×10^{-7} Torrまで真空にした後、試料は試料ホルダーごと試料準備用プリチェンバーから 3×10^{-9} Torrの光反応チェンバーにゲートバルブを開けて挿入した。その後、試料を 600K まで加熱し、試料表面に付着した不純物を脱離させた。5章で述べたように、このチェンバーにはXPS装置が備えられているため、超高真空中で表面の組成を測定できる。この試料表面の清浄性をXPS装置を用いて確認した。図7.2に測定時の光反応チェンバー内の配置を示す。試料はXPSの検出器に対して垂直になるように配置し、X線銃は試料の間近まで近づけて測定を行った。図7.3に(a)：試料加熱前、(b)：加熱後のXPSの測定結果を示す。(a)の加熱前のXPS測定結果には、弱い強度ながらC1sに帰属できるピークが存在する。これは化学表面処理の後、試料を大気にさらしたためと思われる。しかし、このC1sピークは 600K まで加熱した後の(b)のXPS測定結果では消えていることから、真空中で基板を加熱することによって表面に付着した炭素を除去出来ることが分かる。

DMAH ($\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{H}$) ガスは(株)トリケミカル研究所より購入した。DMAHガスはステンレスボトルに充填されており、常温(300K)では液体であり、大気中では爆発的に燃焼反応し、さらに毒性があるので慎重な取り扱いが必要である。常温での蒸気圧は 2Torr 程度の低さであるが、定常的に発生するメタンガスが混在する。これを取り除くために液体窒素によって凍結排気を行った。液体窒素温度ではDMAHはゲル状になることから^[9]、ステンレスボトルごと液体窒素に浸け、DMAHを凍結することによってメタンガスだけを除去した。この作業を3回繰り返し、蒸気圧が約 2Torr になったことをバラトロンゲージで

確認し、さらに光反応チェンバーの圧力の調節を容易にするために、ロータリーポンプで約0.5Torrに減圧した。光反応チェンバーへのガスの導入はバリアブルリークバルブを介して行った。光反応チェンバーへのDMAHガス導入ラインの概略図を図7.4に示す。また、DMAHガスがロータリーポンプのオイルに溶け込み易いことを考慮して、ロータリーポンプ内と排気管内のDMAHガスを窒素ガスで押し出しだし、除害塔へ強制排気した。

試料準備用プリチェンバーから、光反応チェンバーに挿入したSi(100)基板は、上述したように600Kで5分間加熱した後、試料ホルダーの上部に備え付けられたタンク内の液体窒素により、Si基板を約100Kの低温まで冷却した。これは、この冷却方法で達成できる最下限の温度であり、窒素ポンプの出口圧力を調整することでSi基板温度を容易に制御できる。実際に、DMAHの凝集や放射光照射時の基板温度変化は10K以内に抑えることができた。先端直径が1mmのノズルを、Si基板の鉛直方向、約5mmまで近づけてDMAHガスの噴射を行い、Si基板上に凝集させた。DMAHの暴露量は、 5.0×10^{-8} Torrにて400秒、即ち20L (1Langmure(L)= 1.0×10^{-6} Torr · sec) を基準にして、暴露時間を調節することで吸着量を制御した。ガス暴露中の真空度は、光反応チェンバーに備え付けたイオンゲージ (ANELVA社製) にて測定しているため、実際の暴露量はもっと大きいと思われる。図7.5に、(a):DMAHガスの凝集前と(b):凝集後のXPSの測定結果を示した。(a):凝集前ではSi基板のSi2s、2pのピークと、表面の酸化膜SiO₂、及び基板表面に付着した水分子によるO1sとオージェ電子O(KVV)のピークが確認される。しかし、(b):凝集後には、それらのピークが消え、かわりにDMAHのAl2s、2p、及びC1sのピークが観測される。Alk_α線の衝撃によって放出される電子の脱出深さは、表面より20Å程度 (5~7層) なので^[10]、Si基板に由来するピークが見られないことからDMAHはそれ以上の厚みを持つ凝集層をなしていると思われる。図7.5(c)は、一旦DMAHをSi基板上に凝集させた後に、Si基板を室温付近(320K)まで昇温した場合のXPSを示している。この場合、Al2s、2p、及びC1sのピークが消え、Si2s、2p、及びO1s、O(KVV)のピークが測定されたことから、Si基板を320Kまで加熱することで、低温凝集したDMAHを蒸発させることによりSi基板より除去できることが分かる。これらの結果を踏まえて、実験は以下の手順で行った。

- (1) Si基板を液体窒素を用いて、基板温度が約100Kになるまで冷却する。
- (2) DMAHガスをSi基板表面に20L噴出し、低温凝集させる。

- (3) 分光した放射光を、総フォトンフラックスが 5.0×10^{17} photons/cm²になるまで照射する。
- (4) 照射終了後、Si基板を320Kまで加熱し、未反応のDMAHを蒸発させ除去する。
- (5) Si基板に堆積したAl膜の組成を、室温でXPS装置を用いて測定する。

それぞれの角度（ピークエネルギー値）での露光時間は、図6.2より総フォトンフラックスが 5.0×10^{17} photons/cm²となるように見積もった。これは $\theta = 35$ 度の場合は55556mAmin、 $\theta = 40$ 度で20833mAmin、 $\theta = 45$ 度で10417mAmin、及び $\theta = 50$ 度と55度では5555mAminの露光時間に相当する。

7.3 Al膜堆積と励起エネルギー依存性

Si基板上にDMAHを低温凝集させた後に分光光を照射し、Si基板上に堆積したAl膜のXPS測定を行った。束縛エネルギーが0eVから400eVまでの範囲での走査回数1回の測定結果を図7.6に示す。これは、Al L_{2,3}吸収端(74eV)よりも低エネルギー側の(a): $\theta = 35$ 度($h\nu = 66$ eV)、Al L_{2,3}吸収端近傍の(b): $\theta = 45$ 度($h\nu = 77$ eV)、そしてAl L_{2,3}吸収端よりも高エネルギー側の(c): $\theta = 55$ 度($h\nu = 93$ eV)のそれぞれのエネルギーで励起した場合の測定結果である。ここでの θ は多層膜ミラーへの直入射角度を表している。表面の炭素汚染を示すのに適した指標として、XPSのC1sとAl2sのピーク面積比を感度補正して得た、炭素-アルミニウム組成比(C/Al)を用いた。DMAHの化学組成が与えるC/Al比は2.0であるので、凝集直後のDMAH低温凝集層について測定されたXPSのピーク面積比を求め、この値に補正值 β を掛けてC/Al比が2.0になるように β を決定した。

$$\left(\frac{I_{C1s}}{I_{Al2s}} \right) \times \beta = 2.0 \quad (\text{式7.1})$$

$$\beta = 0.81$$

Al2sとC1sの A_{ik} (1486.6eV)^[11]での励起断面積がそれぞれ0.01Mbと0.013Mbであり^[12]、その比が約0.77であることから、この β の値は妥当な値だと考えられる。図7.7は、(a):DMAH凝集直後、(b)から(f)までは入射角度 θ を35度($h\nu = 66$ eV)から55度($h\nu = 93$ eV)まで5度刻みで変化させた場合の、Si基板上に堆積したAl膜のC1sおよびAl2s付近のエネルギー領域のXPS測定の結果(10回にわたる走査の積算値)を示している。C1sと

Al2sのピーク面積は図7.7より読みとり、式7.1を用いてC/Al比を計算した。その結果を、図7.8に照射した光子エネルギー値を横軸に、C/Al比を左縦軸にして"□"のマークで示した。エラーバーはピーク面積を読み取る際の誤差を考慮して付記した。C/Al比は、光子エネルギーが77eVの時に最小値0.65となり、71eVの時に最大値1.13となっている。C/Al比がAl_{L_{2,3}}吸収端(74eV)^[11]近傍の77eVで最小となり、再び増加することと、このAl_{L_{2,3}}吸収端近傍のC/Al分布のピーク半値全幅(ピークエネルギー値: 77eV)がほぼ分光器の分解能に等しいことから、これはDMAHのAlの内殻電子を共鳴励起させた効果であると言える。また光子エネルギーが77eVの場合でC/Al=0.65となっているが、放射光の非分光光や、AlやC薄膜フィルター透過光を照射した場合^[7]に比べて非常に小さくなっている。これは、Al2pの内殻電子を共鳴励起したことにより、DMAHのAl-C結合が選択的に切断されたことが原因であると考えられる。より詳細に調べるために、図7.8の低温凝集直後のC1sとAl2sのXPSのピークをGaussian関数を用いてディコンボリューション計算から波形分離を行った。Gaussian関数の半値全幅はXPSの分解能(2.27eV)^[13]を考慮して約2~3eVとした。C1s"a"と"b"、Al2s"c"と"d"のそれぞれ2つのピークに分離して考えると、(a):DMAH低温凝集直後のAl2s領域のXPSスペクトルのピークは1つであり、そのピークエネルギー値は120.6eVである。(b)~(f):単色光を照射した後の堆積膜では約1.4eV低エネルギー側にもう1つのピーク"d"が現れている。この理由は、照射前はAl-C結合が主であるのに対し、照射後は一部のAl-C結合が切断し、再結合の結果、Al-Al結合が生成されることに由来する^{[14], [4]}。同様に、(a):DMAH低温凝集層のC1s領域のXPSスペクトルのピークはAl-CH₃結合による1つのピークとして帰属でき、そのピークエネルギー値は283.8eVであるが、(b)~(f):単色光照射後の堆積膜では約1.7eV低エネルギー側にシフトしたAl-CH_n(n=0~2)結合などに由来すると考えられるピーク"b"が現れている^{[14], [4]}。これらのピークの励起エネルギー依存性を調べるために、図7.8の右縦軸にピーク面積をとって、C1sのピーク"a"と"b"、そしてAl2sのピーク"d"のピーク面積の変化を示す。この図から明らかなようにAl-CH₃結合に由来するC1sのピーク"a"の面積は77eVで最小となっており、それとは反対にAl-Al結合に由来するAl2sのピーク"d"の面積は最大となっている。このことはAl2sの内殻電子を効率良く励起したことにより、(1)Al-CH₃結合が選択的に切断され、(2)CH₃⁺が脱離し、(3)Al-Al結合が生成さ

れていることを示している。一方、C1sのピーク"b"の面積は77eVで最大となっているものの、先の2つのピークに比較して励起エネルギーによる大きな違いがみられないことから、このピーク"b"に由来する結合は主として放射光照射時に発生した2次電子による π_{CH_3} 状態の電子を励起したことにより、C-H結合が切断されてAl-CH_n(n=0~2)結合が形成されるものとして説明できる。ピークは便宜的に"a"と"b"の2つに分けているが、実際にはピーク"b"は多数のピークからなっていると考えられる。しかしXPS検出器の分解能を考慮すると、これらのピークを分離するのは不可能であるため、総括的に1つのピークで表した。

凝集層の励起は、入射した光子による励起の他に、多量に発生する2次電子（数10eV程度）による励起や、光電子、オージェ電子による二次的励起が考えられる。吸収端よりもかなり低エネルギーの66eVでも膜堆積が確認されていることから、2次電子の寄与も大きいと考えられる。今後、定量的な解析を行うために、2次電子、オージェ電子の量とAl膜堆積速度の励起エネルギー依存性を測定する必要がある。ピーク"b"の変化も詳細に見ると、僅かではあるがエネルギー依存性があり、77eVで小さなピークがあり、それより高エネルギー側で少し尾を引く形になっている。これは、光電子やオージェ電子の二次的な励起、あるいはshake up過程やshake off過程（3章参照）（これらの寄与を区別して評価することは現段階では不可能であるが）によってC-Hの結合に寄与している π_{CH_3} 電子状態が励起されることが考えられる。すなわち、共鳴励起によるスペクテーター型オージェ過程により、Al-C結合が効率よく切断されるために、共鳴エネルギーの位置でC/Al比が低下していると解釈できる。そして、さらに励起エネルギーが大きくなると、共鳴励起の効果が無くなるために、C/Al比は再び増加する。これは、2次電子、光電子、オージェ電子による励起に加えて、shake up過程の効果が加わるために（図7.8の測定範囲ではshake off過程は測定されていないであろう）、共鳴励起エネルギーより低エネルギー側に比べて、C/Al比が大きくなるものと考えられる。

堆積したAl膜については、膜厚が数10Åから数100Åであるために、その膜厚を段差計などを用いて測定することはできない。このため、Alの堆積膜厚の励起エネルギー依存性についてはまだ調べていない。今後、Al堆積膜厚の励起エネルギー依存性の他、2次電子の効果なども含めて詳細な解析を行いたいと考えている。しかしながら、これらの結

果は、新たに開発した多層膜ミラー分光器ビームラインが、放射光励起光化学反応プロセスの研究に充分応用できることを具体的に示している。最後に、図7.9に $\theta = 55$ 度の時にSi基板の上に堆積したAl膜の写真を示す。堆積Al膜の形状はビームスポットの形状を反映している。左右対称の楕円形状にならない理由は、長さ550mmの前置鏡を4度の斜入射で使用しているために、円筒鏡による縦方向の集光距離がミラー両端で異なることが原因である。

7.4 参考文献

- [1] W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.*, 5, 1372-1388 (1993).
- [2] M. Kawasaki, H. Sato, and N. Nishi, *J. Appl. Phys.*, 65, 792-798 (1989).
- [3] K. Sahara, H. Ouchi, and M. Hanabusa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 1545-1548 (1991).
- [4] M. Ohashi, S. Shogen, M. Kawasaki, and M. Hanabusa, *J. Appl. Phys.*, 73, 3549-3554 (1993).
- [5] G. S. Higashi, *J. Chem. Phys.*, 88, 422-426 (1988).
- [6] F. Uesugi and I. Nishizawa, *Appl. Surf. Sci.* 62, 151-156 (1992).
- [7] Y. Imaizumi, Y. Tsusaka, T. Urisu and T. Ibuki, *Jan. J. Appl. Phys.*, 35, 6588-6591 (1996).
- [8] A. Ishizaka and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 666-671 (1986).
- [9] (株) トリケミカル研究所の調査結果を参照した。
- [10] 日本化学会編, "化学総説 16 電子分光", 163 (1993),
(学会出版センター, 東京, 日本)
- [11] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg
(Editor), Perkin-Elmer Co., "Handbook of X-ray Photoelectron
Spectroscopy" (1979).
- [12] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Table* 32, 7
(1985).
- [13] 今泉 吉明、博士論文「有機アルミニウム低温凝集層を用いた放射光励起薄膜形成と
炭素汚染」、62 (1996).
- [14] H. Kawamoto, H. Sakaue, S. Takehiro, and Y. Horiike, *Jpn., J. Appl.
Phys.*, 29, 2657-2661 (1990).

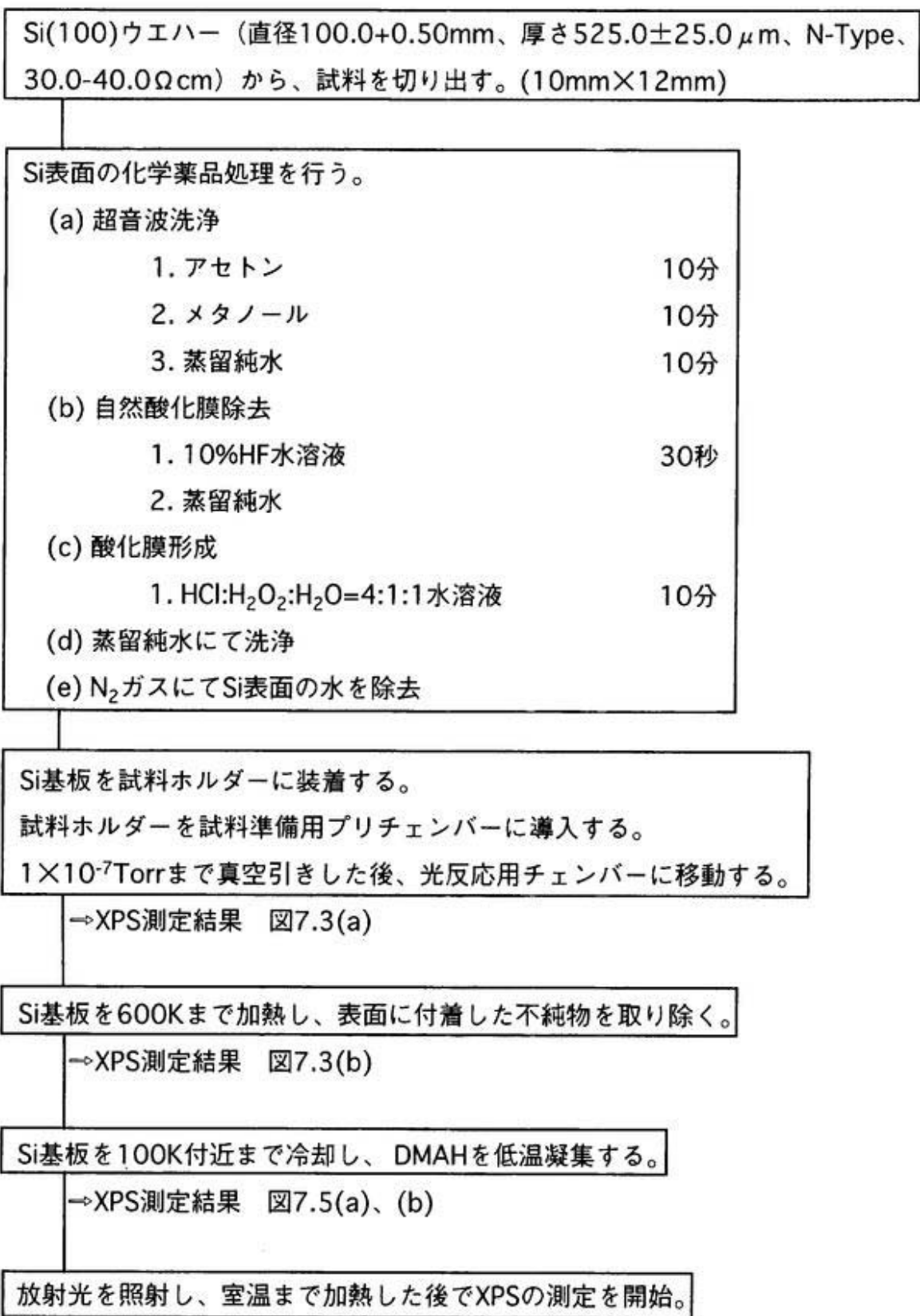


図7.1 Si基板の測定前処理

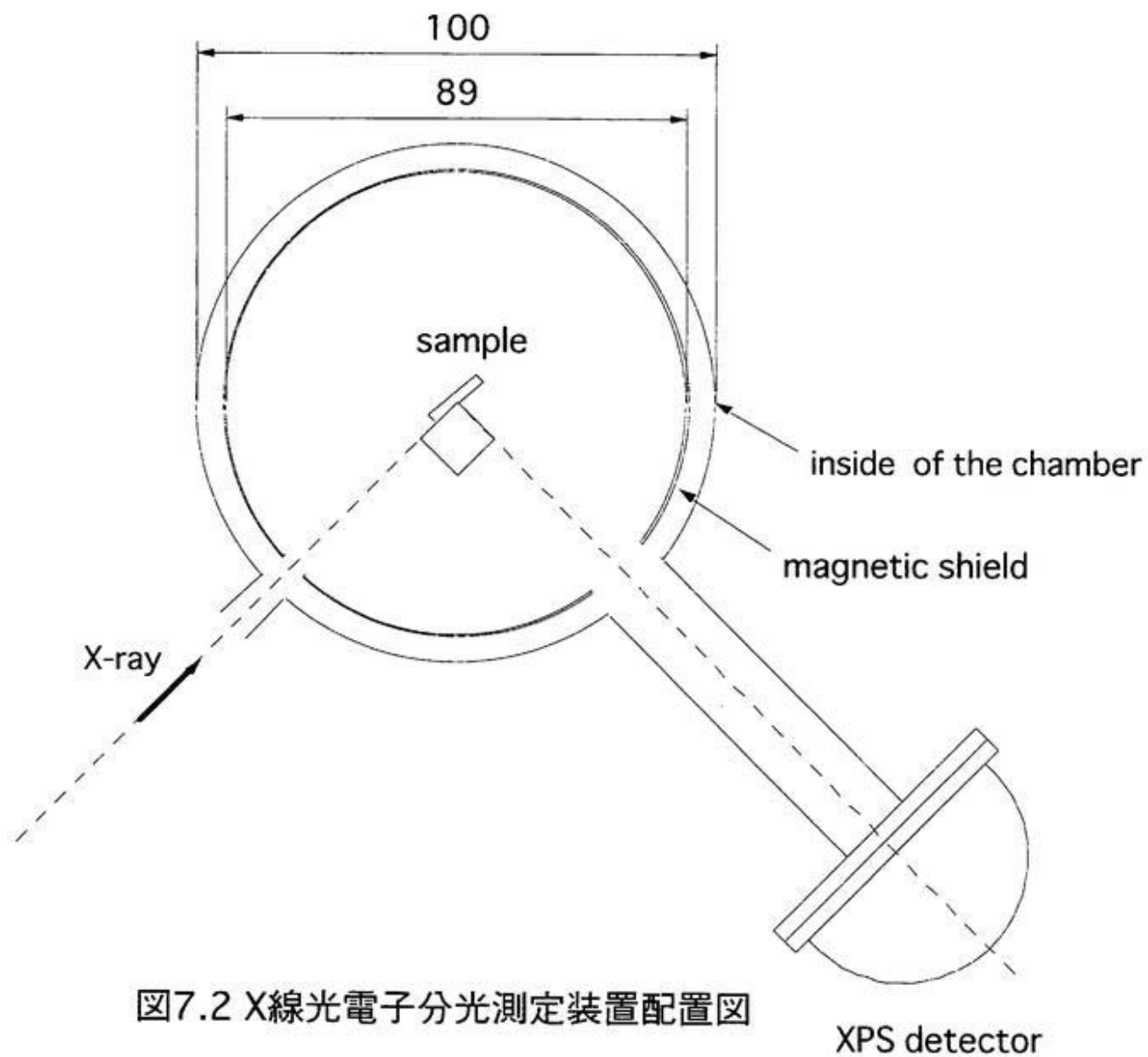


図7.2 X線光電子分光測定装置配置図

試料はXPSの検出器に対して垂直になるように配置し、X線銃は試料の間近まで近づけて測定を行った。

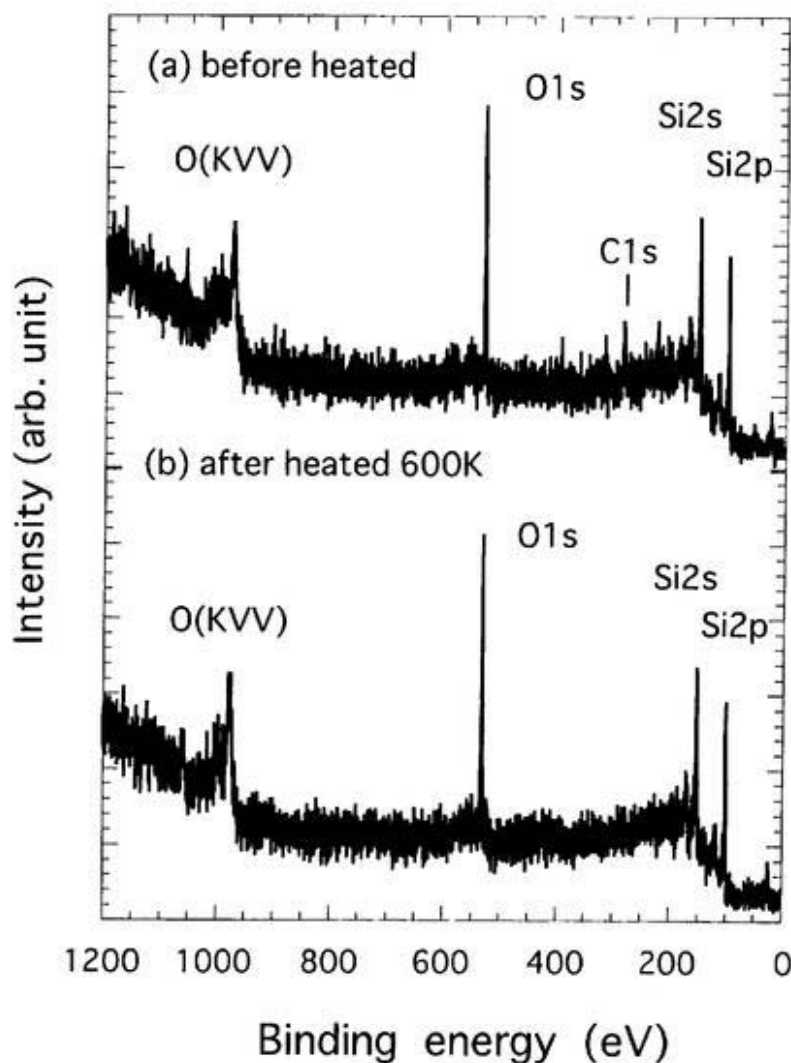


図7.3 Si基板の前処理前後のX線光電子スペクトル

加熱前のXPS測定結果(a)には、弱い強度ながらC1sに帰属できるピークが存在する。これは化学表面処理の後、試料を大気にさらしたためと思われる。しかし、このC1sピークは600Kまで加熱した後のXPS測定結果(b)では消滅していることから、真空中で基板を加熱することによって表面に付着した炭素を除去出来ることが分かる。

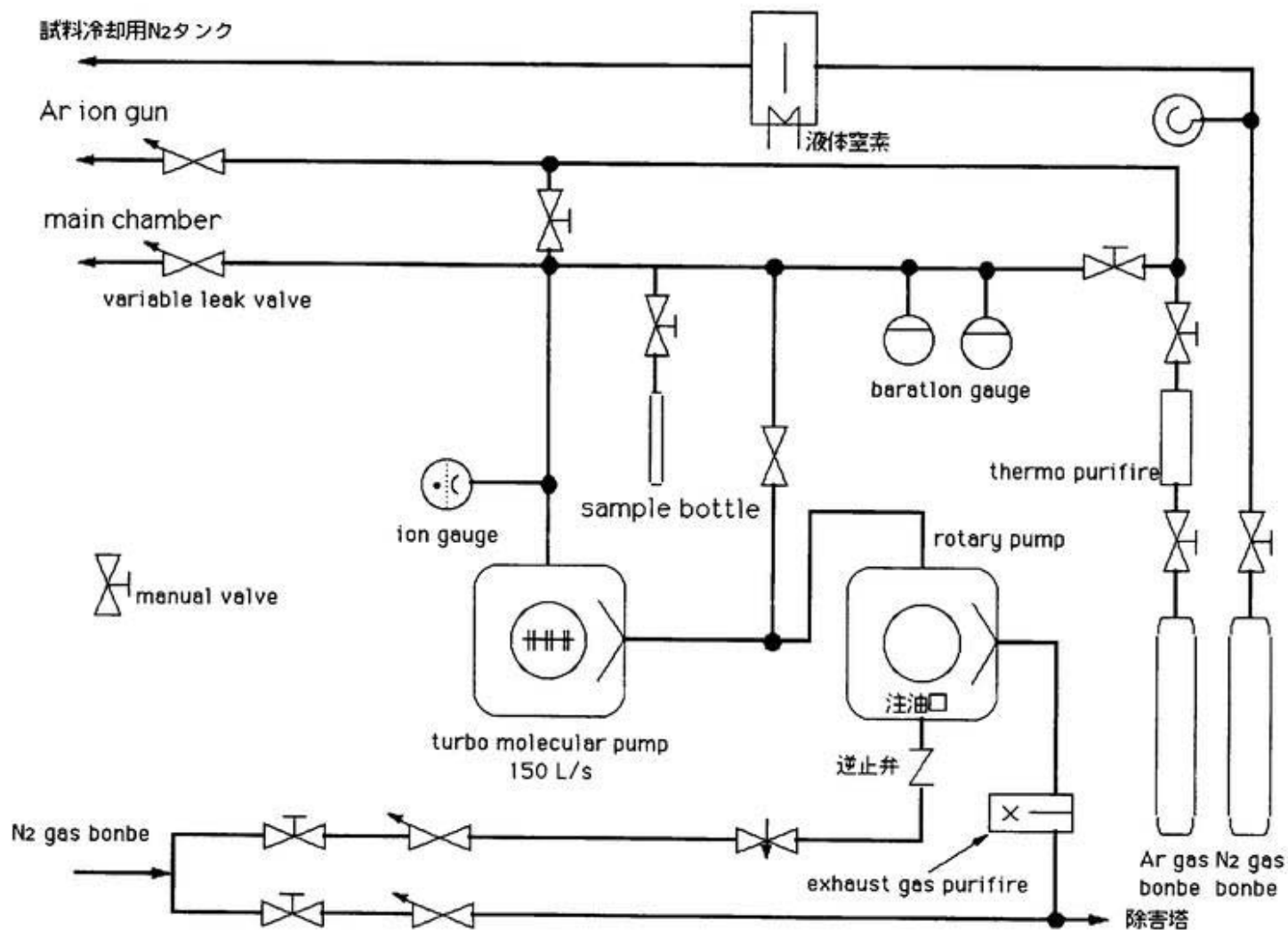


図7.4 DMAHガス導入用ガスライン配管図

DMAHの蒸気圧（室温）が約2Torrであることをバラトロンゲージで確認し、さらに光反応チェンバーの圧力の調節を容易にするために、ロータリーポンプで約0.5Torrに減圧した。光反応チェンバーへのガスの導入はバリアブルリークバルブを介して行った。

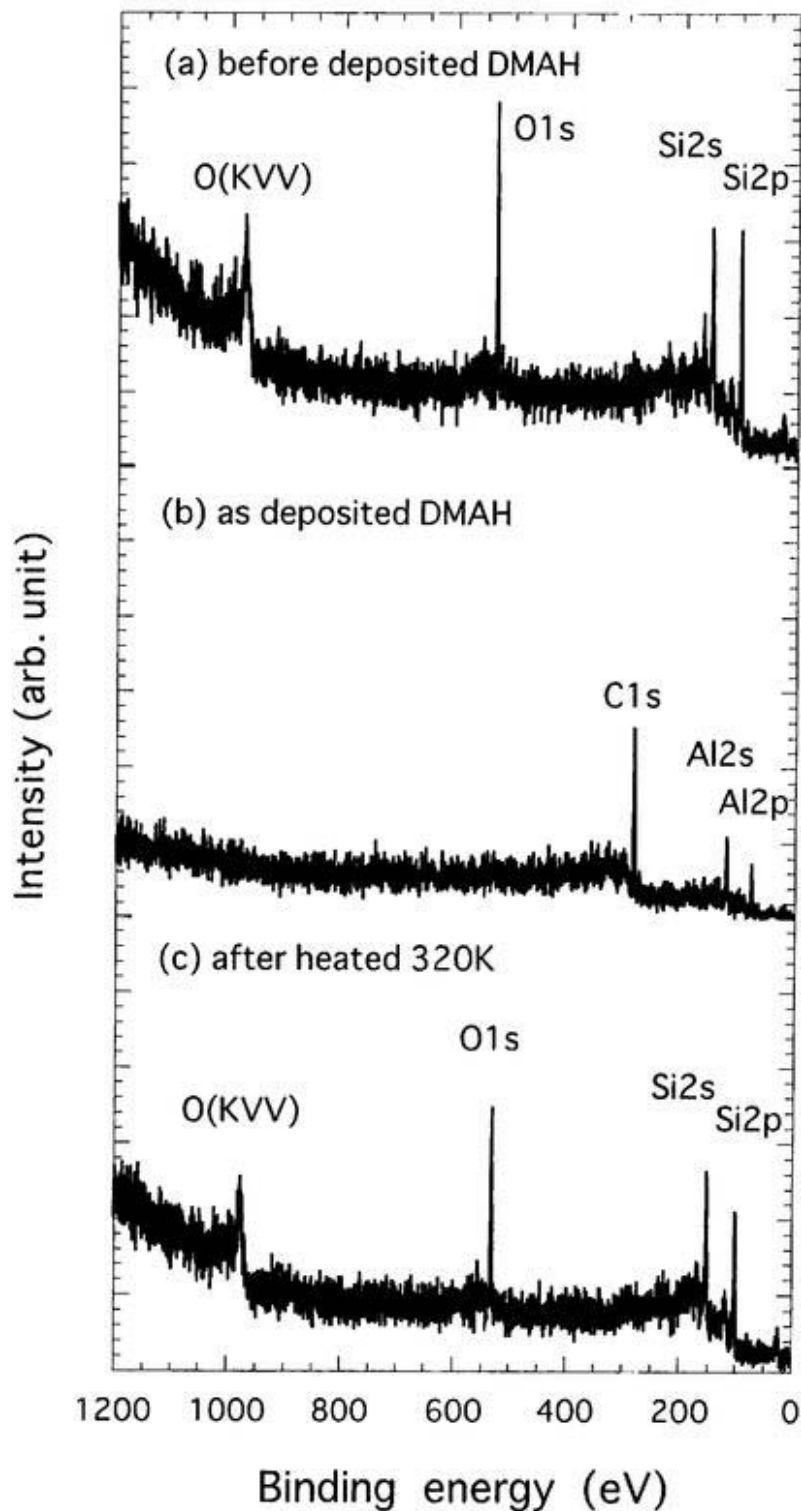


図7.5 DMAH凝集前後のX線光電子スペクトル

(a):凝集前ではSi基板のSi2s、2pのピークと、表面の酸化膜SiO₂、及び基板表面に付着した水分子によるO1sとオージェ電子O(KVV)のピークが確認される。しかし、(b):凝集後には、それらのピークが消え、かわりにDMAHのAl2s、2p、及びC1sのピークが観測される。(c):一旦DMAHをSi基板上に凝集させた後に、Si基板を室温付近(320K)まで昇温した場合のXPS測定の結果を示している。

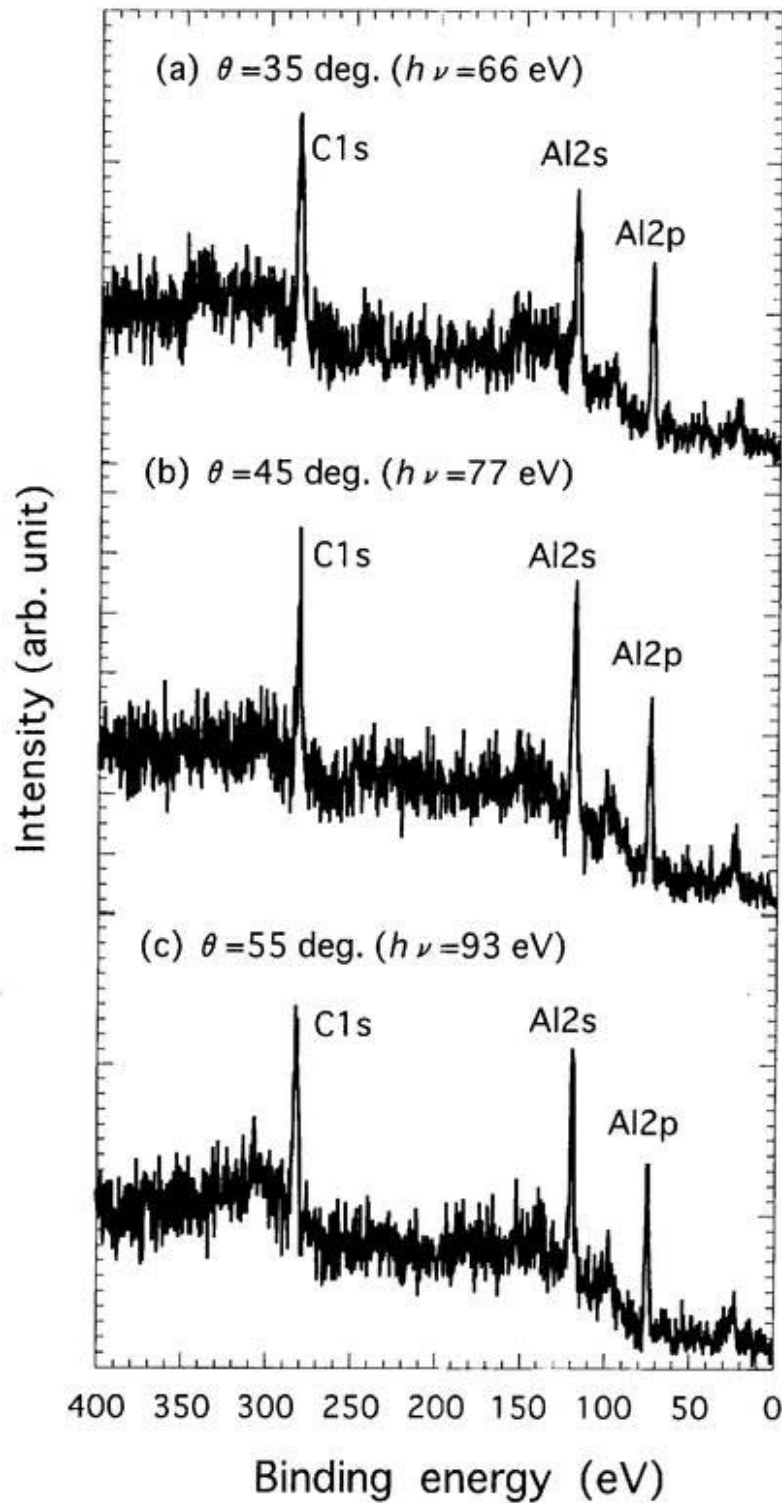


図7.6 堆積したAl膜のX線光電子スペクトル

Si基板上に堆積したAl膜の走査回数1回のXPS測定を行った。束縛エネルギーが0eVから400eVまでの範囲での測定結果を示す。露光時の入射角度を(a)35度、(b)45度、(c)55度と変化させ、励起エネルギー依存性を測定した。

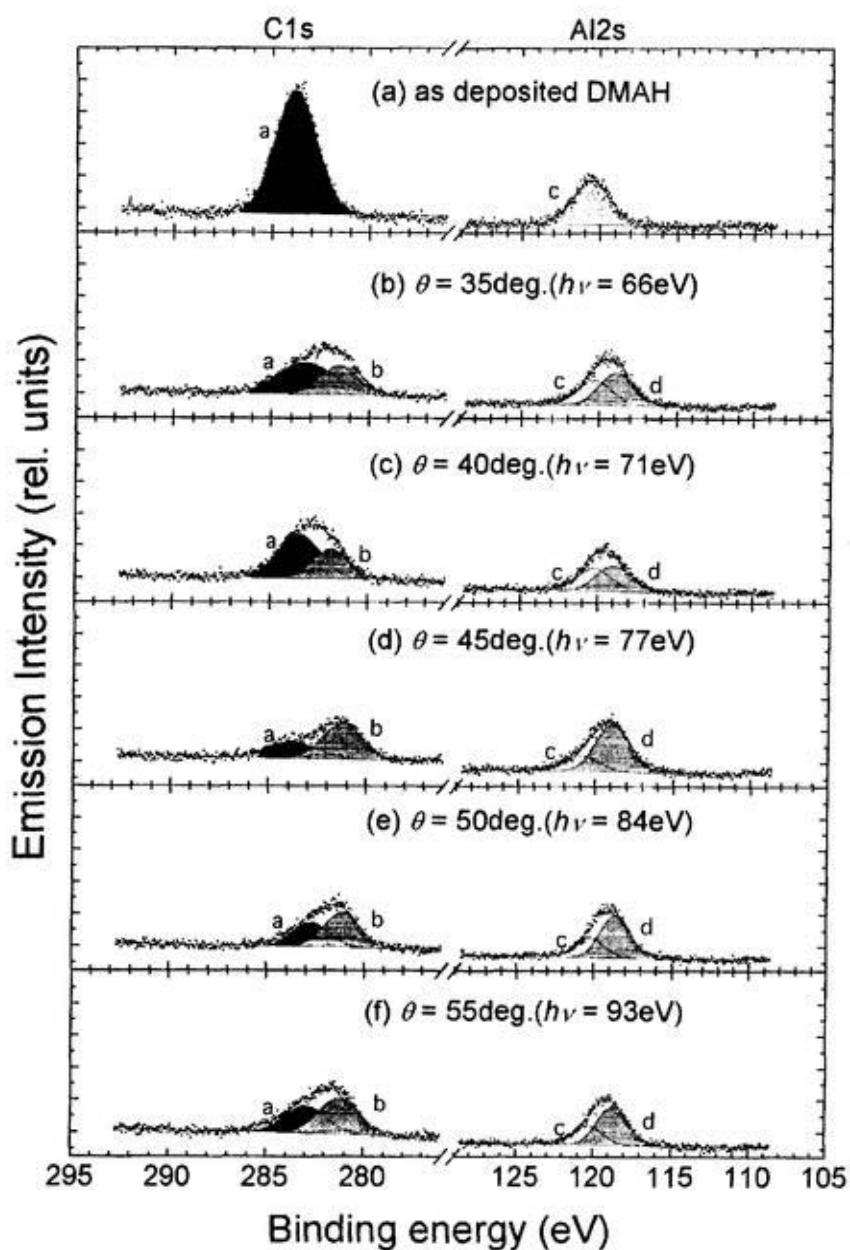


図7.7 C1sとAl2sのX線光電子スペクトル

(a):DMAH凝集直後、(b)から(f)までは多層膜ミラーへの入射角度 θ を35度($h\nu=66\text{eV}$)から55度($h\nu=93\text{eV}$)まで5度刻みで変化させた場合の、Si基板の上に堆積したAl膜のC1sおよびAl2s付近のエネルギー領域のXPS測定(10回分の走査の積算値)の結果を示している。

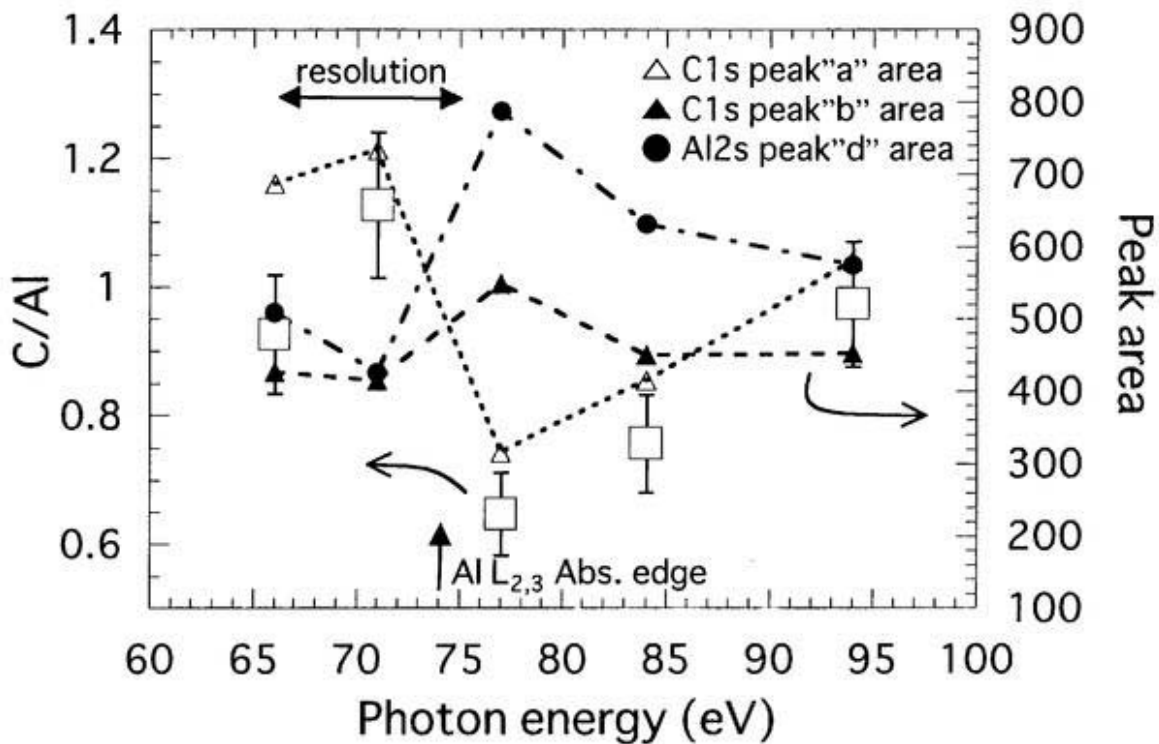


図7.8 C1sとAl2sのXPSピーク面積強度とその相対比の励起エネルギー依存性

図7.7よりC1sとAl2sのピーク面積強度を読みとり、式7.1を用いてC/AI面積強度比を計算した。エラーバーはピーク面積を読み取る際の誤差を考慮して付記した。横軸にはフォトンエネルギー値をとり、左縦軸にはC/AI比を取った。また右縦軸はC1sとAl2sのC1sのピーク"a"、"b"とAl2sのピーク"d"の面積強度を示してある。

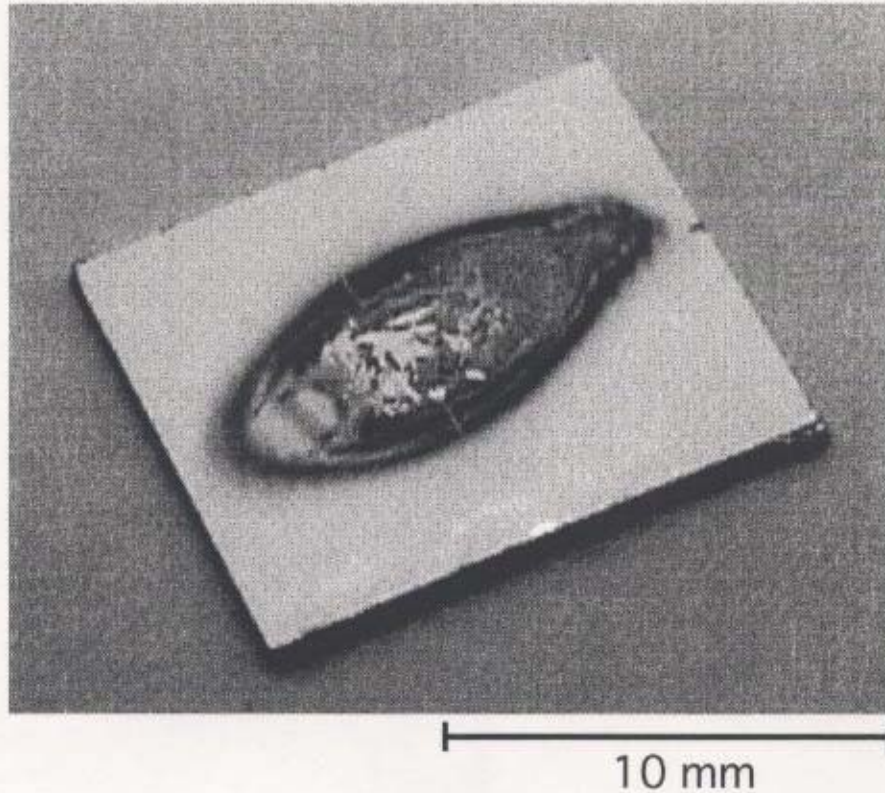


図7.9 Si基板上に放射光励起反応によって堆積したAl膜

入射角度 $\theta = 55$ 度の時にSi基板の上に堆積したAl膜。Si基板の大きさは、 $12\text{mm} \times 10\text{mm}$ である。堆積膜の形状はビームスポットの形状を反映している。左右対称にならない理由は、長さ550mmの前置鏡を4度の斜入射で使用しているために、円筒鏡による縦方向の集光距離がミラー両端で異なることが原因である。

第8章 総括および今後の展開

8.1 総括

放射光励起光化学反応プロセスの研究用に、多層膜ミラー分光器ビームライン(BL4A1)を分子科学研究所UVSOR施設に製作した。このビームラインは、試料表面でのビームスポットサイズ： $\geq 3 \times 3 \text{mm}^2$ 、フォトンフラックス： $\geq 10^{18} \text{photons/cm}^2$ 、そして試料1つにつき照射時間が数10分から数時間となることを一つの目安として設計した。Mo/Si多層膜ミラーを使用した場合、全反射成分に由来する低エネルギー側のバックグラウンドはC薄膜フィルターを用いて低減し、分光器として利用可能範囲の上限角度($\theta = 55$ 度)で1次光の1%以下となるようにMo/Si多層膜ミラーの構造を最適化した。ビームライン出力光の特性として、例えば、単色性、低エネルギー側のバックグラウンドレベル、高次光に由来する高エネルギー側のバックグラウンドレベルなどを、 $\text{AlL}_{2,3}$ 吸収端近傍の透過特性をAl薄膜フィルターを用いた測定から見積もった。さらに、これらの特性をより詳細に評価するために、TaのXPS測定を行った。これらの実験の結果から、Mo/Si多層膜ミラーとC薄膜フィルターとの組み合わせが、55eV($\theta = 10$ 度)から93eV($\theta = 55$ 度)のエネルギー範囲で、計算による見積もりと良く一致していると評価した。また、このビームライン出力光をDMAHの低温凝集層に照射した実験からは、分光した光でもSi基板上にAl膜が堆積し、さらに $\text{AlL}_{2,3}$ 吸収端の前後の励起エネルギーでC/Al比に大きな違いが見られ、Alの内殻電子励起反応の影響が出ていると考えられる。このように、新たに開発した多層膜ミラー分光器ビームラインが、放射光励起光化学反応プロセスの研究に充分応用できる特性を持つことが確認された。

8.2 今後の展開

Mo/C多層膜ミラーを利用する場合には、80eV以下の全反射成分に由来する低エネルギー側のバックグラウンドを低減しなくてはならない。これを実現するためには、厚みが100nm程度のMo薄膜フィルターが効果的であると予想される。しかしMoは非常に脆い特性があり、薄膜には向かない材料であるため、実用化されていない。そのため、Mo/C多層膜ミラーを使用するには、Mo薄膜フィルターの開発が重要な鍵となっている。すでにNTTアドバンステクノロジー(株)の竹中博士との共同研究として、Mo薄膜フィルターの開発に取りかかっている。これが実用化されれば、Mo/Si多層膜ミラーとC薄膜フィ

ルターでは不可能であった、 $\text{SiL}_{2,3}$ 吸収端よりも高エネルギー側の分光光を得ることができ、DMAHの低温凝集層の励起エネルギー依存性の研究でも、 $\text{Al}2s$ の内殻電子の束縛エネルギー領域が励起できるようになることから、新たな知見が得られる可能性が高いと考えられる。

その他、堆積したAl膜厚と励起エネルギーの関係を調査する必要がある。これには、原子間力顕微鏡(AFM)などが有効な手段となろう。さらに、今まではDMAHのC-Alの結合を切るために、Alの内殻電子のみを励起しているが、"water window"領域の高反射特性をもつ多層膜ミラーが実用化されれば、 $\text{C}1s$ の内殻電子の束縛エネルギー領域が励起できるようになるため、内殻電子励起反応についてより充実した議論ができることになるであろう。

また、応用分野で将来的に必要とされる研究内容は、大別すると、STMやXPSなどによる、形成したナノ構造の原子・分子レベルでの観察と解析、そしてレジストパタン上でのCVD反応の研究になる。前者については、まず特定の内殻電子遷移の励起エネルギー領域を選択し、"site specific fragmentation"効果をレジストの保護や膜質改善に活用する。次に堆積した膜質の評価をXPS、UPS、STM、AFM、IRRAS（赤外反射吸収分光法）などにより、分子科学の立場から評価を行う。ナノ構造では分子1個のサイズを無視出来ないため、反応の特性やナノ構造の物性を原子・分子のレベルで把握することは必須であり、新しいナノ領域の分子科学として大きく発展すると予測される。また、LEED、STMやIRRASによって表面反応のその場観察を行い、中性反応生成物についての基礎的知見を得ることは興味深い研究と思われる。

後者については、このレジストパタン上の低温凝集層に放射光を照射し、パタン状の膜堆積を行う。これにより、配線や電極、あるいは金属材料によるナノ構造の形成を直接行ったり、エッチング耐性の強い材料（金属やアルミナ、 SiC など）の薄膜の微細パタンへの変換を行う。特に、有機金属反応ガスとして有機アルミニウム化合物を用いた金属膜形成においては、アルミニウム膜は電極として、一方その酸化物であるアルミナは絶縁物として放射光励起光化学反応プロセスに利用できる。また、アルミニウムの膜堆積後の表面処理によってはマスクにも応用できるなど、用途が広がる利点もある。

謝辞

本研究の遂行には、指導教官である宇理須恒雄教授の懇切丁寧なご指導並びにご鞭撻を賜りましたことを、この場をお借りして感謝申し上げます。また、姫路工業大学理学部助手（当時分子科学研究所反応動力学部門助手）の津坂佳幸博士には公私に渡りお世話になりました。特に、多層膜ミラーの設計に関して基礎知識を教えて頂きました。また、東京大学物性研究所の木下豊彦助教授（当時分子科学研究所UVSOR施設助教授）には、XPSを用いたビームライン出力光の特性評価に関して、数々の適切なご指導とご助言を賜りましたことを深く感謝致します。

NTTアドバンステクノロジー株式会社の竹中久貴博士には、Mo/Si、Mo/C多層膜ミラーを提供して頂き、さらに多層膜ミラーに関する最先端の研究をご紹介頂きました。また、X線回折装置を用いての多層膜ミラーの構造評価では、NTTアドバンステクノロジー株式会社所有の装置を使わせて頂き、その際に当時工学院大学大学院生の伊東恒氏と山口博幹氏に、この装置の操作方法を教えて頂きました。ここに併せて御礼申し上げます。

分光器の開発に当たりましては、住友重機械工業株式会社量子技術研究所の豊田英二郎博士と増井新氏との共同研究として進めて参りました。この共同研究の中で分光器の駆動機構の基礎知識は言うに及ばず様々な経験と知識を授けて下さったことに感謝致します。

分子科学研究所反応動力学部門助手の間瀬和彦博士には、装置の設計・製作に関する数々の相談にのって頂き、同部門技官の永園充博士には、公私ともにお世話になり、特に分光光の分解能の平均値を見積もるために用いた畳み込み計算のご指導をして頂きました。また、同グループのIMSフェローである宮前孝行博士には、多岐にわたる相談にのって頂き、特にXPS装置の磁場遮蔽材の設計・設置に対して多大なご協力を頂きました。また、総合研究大学院大学の研究室直属の先輩である東北大学金属材料研究所助手の今泉吉明博士には、公私ともにお世話になり、特にXPS装置の操作に関して懇切丁寧にご指導下さったことに心より感謝申し上げます。反応動力学部門の事務補佐員の彦坂由里子（旧姓小林）さん、清水厚子さんにも様々な事務手続きのたびにお世話になりました。

多層膜ミラー分光器の駆動力伝達機構は、名古屋大学理学部装置開発室の堀米利夫技官（当時分子科学研究所装置開発室技官）の発案を採用したものであります。それ以外にもXPS試料ホルダーやXPS試料バンクを製作して頂きました。北陸先端科学技術大学院大学

新素材センター工作室技官の中村永研氏（当時分子科学研究所UVSOR施設技官）には、UVSOR施設側のビームラインBL4A1担当者だったこともあり、公私に渡って大変お世話になりました。特に、前置鏡ホルダーとその支持機構は共同で設計・製作したものであり、光軸の調整作業でも長年に渡って蓄積された経験をご教授頂き、非常に感謝しております。

多層膜ミラーの軟X線領域での反射特性を評価するために分子科学研究所UVSOR施設の分光ビームラインBL5Bを使わせて頂きましたが、その際にはBL5Bの担当者であった神戸大学理学部の木村真一助教授（当時分子科学研究所UVSOR施設助手）にお世話になりました。また、このBL5Bの利用方法を、ご自分のマシンタイムを削ってまで教えて頂いた理化学研究所研究員の熊谷寛博士にこの場をお借りして深く感謝の意を表します。

ビームライン建設には、機械加工、電気回路、コンピュータプログラムの技術が必要です。特に機械加工に関しては、名古屋大学理学部装置開発室（当時分子科学研究所装置開発室技官）の鳥居龍晴氏に色々と相談にのって頂き、X線銃の直進導入器を改良して頂くなど大変お世話になりました。同じく、装置開発室技官の矢野隆行氏には、XPS試料ホルダーの改良や、ビームラインとXPS試料ホルダーの組立図の作成をお願い致しました。電気回路室技官の豊田朋範氏には、分電盤やベーキングコントローラーを製作して頂き、さらに分光器調整用のPZTコントローラーの修理も引き受けて頂きました。同装置開発室助手の浅香修治博士には公私に渡り相談にのって頂き、分光器の駆動機構調整のために実験室を提供して頂きました。その他の装置開発室の皆様には、私が大学院生であった時代から引き続きお世話になり、本当に良くして下さい心より感謝致します。コンピュータプログラムに関しては、分子科学研究所界面分子部門助手の野々垣陽一氏に助言を頂きました。

最後に、分子科学研究所UVSOR施設の鎌田雅夫助教授を始め、UVSOR施設の皆様にはビームラインBL4A1を建設するにあたり、光軸の調整や前置鏡の焼き出しのために深夜まで運転を延長して頂いたり、真空装置を都合して頂いたりと大変お世話になりました。

紙面の関係上、お名前を上げられなかった他の多くの方々にも、併せて深く感謝申し上げます。なお、この研究は文部省科学研究費の援助および総合研究大学院大学の共同研究による援助を得ています。

付録A 研究業績

A.1 原著論文

1. Harutaka Mearu, Tsuneo Urisu, Yoshiyuki Tsusaka, Shin Masui, Eijiro Toyota, and Hisataka Takenaka : Journal of Synchrotron Radiation, 5, 714 -715 (1998).
"Design and performance of a multilayered mirror monochromator in the low-energy region of the VUV"
2. 銘苅春隆、宮前孝行、宇理須恒雄：電気学会研究会資料 光・デバイス研究会 17-21,
"放射光励起プロセス研究用多層膜ミラービームライン"
3. Harutaka Mearu, Yoshiyuki Tsusaka, Takayuki Miyamae, Toyohiko Kinoshita, Tsuneo Urisu, Shin Masui, Eijiro Toyota, and Hisataka Takenaka : Review of Scientific Instruments, *submitted*.
"Construction of the Multilayered-mirror monochromator and the beam line for the study of synchrotron radiation stimulated process"
4. Yoshiaki Imaizumi, Harutaka Mearu and Tsuneo Urisu : Applied Organometallic Chemistry, *in printing*.
"Quantum Yield and Carbon Contamination in Thin Film Deposition Reaction by Core Electron Excitations"

A.2 学会発表

A.2.1 国際会議発表

1. Harutaka Mekarū, Tsuneo Urisu, and Yoshiyuki Tsusaka
"Multi-Layered-Mirror Monochromator in the low energy region of Vacuum Ultra Violet"
The 6th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI'97), Himeji, Japan, Aug.4-8, 1997

A.2.2 国内会議発表

1. "放射光励起光反应用高効率分光ライン"
津坂佳幸、今泉吉明、銘苺春隆、宇理須恒雄、木下豊彦、中村永研、堀米利夫、増井新、豊田英二郎
第57回日本応用物理学会学術講演会
1996年10月7-10日 福岡（九州産業大学）
2. "光反应用多層膜ミラー分光器ビームラインの設計と製作"
銘苺春隆、津坂佳幸、中村永研、木下豊彦、増井新、豊田英二郎、宇理須恒雄
第10回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
1997年1月8-11日 東京（東京大学）
3. "光反应用多層膜ミラー分光器とビームライン"
銘苺春隆、津坂佳幸、増井新、豊田英二郎、竹中久貴、宇理須恒雄
第44回日本応用物理学関係連合講演会
1997年3月28-31日 千葉（日本大学）
4. "光反应用多層膜ミラー分光器の評価"
銘苺春隆、津坂佳幸、増井新、豊田英二郎、竹中久貴、宇理須恒雄
第58回日本応用物理学会学術講演会
1997年10月2-5日 秋田（秋田大学）
5. "光反应用多層膜ミラー分光器とビームラインの評価"
銘苺春隆、津坂佳幸、増井新、豊田英二郎、竹中久貴、宇理須恒雄
第11回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
1998年1月9-11日 兵庫（先端科学技術支援センター、姫路工業大学）
6. "放射光励起プロセス研究用多層膜ミラービームライン"
銘苺春隆、宮前孝行、宇理須恒雄
電気学会光・デバイス研究会

1998年1月26日 東京（電気学会）

7. "光応用多層膜ミラー分光器とビームラインBL-4A1の評価"

銘苅春隆、宮前孝行、竹中久貴、木下豊彦、宇理須恒雄

第45回日本応用物理学関連連合講演会

1998年3月28-31日 東京（日本工科大学）

（第4回応用物理学学会講演奨励賞 受賞）

8. "XPSによる光応用多層膜ミラー分光器ビームラインの出力光特性の評価"

銘苅春隆、宮前孝行、竹中久貴、木下豊彦、宇理須恒雄

第59回日本応用物理学学会学術講演会

1998年9月15-18日 広島（広島）

9. "Si(111)表面酸化膜の放射光照射脱離のSTMによる直接観察"

宮前孝行、内田裕久、梅田たかし、八木徳和、銘苅春隆、宇理須恒雄

第59回日本応用物理学学会学術講演会

1998年9月15-18日 広島（広島）

10. "光応用多層膜ミラー分光ビームラインの特性評価"

銘苅春隆、宮前孝行、竹中久貴、木下豊彦、宇理須恒雄

第12回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム

1999年1月7-9日 茨城（高エネルギー加速器研究機構）

11. "単色放射光の励起によるSi基板上でのAl膜堆積"

銘苅春隆、宇理須恒雄

第46回日本応用物理学関連連合講演会

1999年3月28-31日 千葉（東京理科大学）