

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：32607

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560041

研究課題名(和文)原子層成長法によるアト秒軟X線酸化物多層膜ミラーの開発

研究課題名(英文)Development of novel attosecond oxide multilayer mirrors at soft X-ray wavelengths fabricated by atomic layer epitaxy

研究代表者

熊谷 寛 (Kumagai, Hiroshi)

北里大学・医療衛生学部・教授

研究者番号：00211889

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、研究代表者が独自に開発してきた酸化物軟X線光学素子の原子層成長技術を基盤に、サファイヤ基板上にZnO/TiO₂酸化物超格子多層膜ミラーを作製できることを明らかにした。次に、ZnO/TiO₂酸化物超格子構造が広い周波数帯域を提供する「水の窓」軟X線領域において高反射率でかつ多重周期により軟X線周波数を精密に位相制御できることを明らかにした。さらに、分子科学研究所UVSORの機器校正用ビームラインBL5Bを利用して、「水の窓」軟X線領域において比較的広帯域に軟X線多層膜光学素子構造の軟X線光学性能評価を行い、複数の吸収端近傍の異常分散を利用できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)： A new approach to the fabrication of attosecond soft X ray multilayer mirrors on an atomic scale at soft X ray wavelengths is proposed to overcome serious problems regarding scattering loss at the rough surface and interface of the multilayer.

In this research project, novel approaches utilizing atomic layer epitaxy to the fabrication of ZnO/TiO₂ oxide superlattice multilayer film mirror on a sapphire substrate for soft X ray wavelengths was studied. We demonstrated high reflectance and that phase could control soft X ray frequency precisely by a multiple period in a window soft X ray domain of the so-called "water window" that ZnO/TiO₂ oxide superstructure provided large frequency band.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：軟X線ミラー 水の窓 アト秒

1. 研究開始当初の背景

2001年にウィーン工科大学からアト秒(as)領域の 650 ± 150 asという軟X線パルス発生が報告され、アト秒科学の時代に突入した。国内では2004年12月に、東京大学物性研究所が高強度44nm波長の極端紫外光で950アト秒の光パルスを発生させた。さらに、2006年3月に、理化学研究所では極端紫外レーザー光によって引き起こされる非線形光学現象を用いて、アト秒パルス列を発生させ、450アト秒という世界最短の物理現象の直接的な観測に成功した。さらに2006年10月に理化学研究所と東京大学は、320アト秒のパルス列を発生させ、2光子クーロン爆発という新しい非線形光学現象を観測している。最短時間の軟X線パルスの波長領域は42nm~89nmである。より短いアト秒の軟X線パルスの発生のためには、より短波長側の「水の窓」域軟X線(2.332nm~4.368nm)の広い周波数領域の利用が必要であり、広い周波数領域を提供できる短波長側の軟X線ミラーの著しい性能向上が緊急の課題になってきていた。

軟X線多層膜ミラーの開発研究は、Mo/Si多層膜によって波長17nmで67%の反射率が報告されて以来、盛んに行なわれてきた。しかし「水の窓」域は軟X線の中でも短波長側であるため、反射率は高々数%と極端に低く留まってきた。同波長域の軟X線ミラーでは、(1)多層膜の周期を極めて短くする必要があるため表面粗さと周期の比が相対的に大きくなり、散乱損失による反射率の低下が著しくなること、(2)フレネル係数の実部の差を大きくできる決定的な多層膜の組み合わせがないこと、(3)そのために総数を増やす必要があるが、層数を増やすことによって界面での合金化や多結晶化に起因した表面、界面での粗さが増すため、結果として低い反射率に留まってきた。

研究代表者はこの「水の窓」域に注目し、原子散乱因子から酸化物多層膜構造の新しい軟X線光学素子の開発を世界で初めて目指すチャレンジングな提案(科学技術庁注目発明選定)をし、アモルファス酸化物の原子層堆積法により、わずか20周期の多層膜構造でも30%を超える高反射率特性を示す軟X線ミラーの開発を世界に先駆けて実証してきた。特に「水の窓」域軟X線ミラーに必要とされる厚さ2nm以下の酸化物超薄膜の多層膜構造の作製という極めて難しい課題を克服してきた。

さらに研究代表者は、アト秒科学に資する「水の窓」域軟X線領域で、高強度な励起レーザー光にも耐える酸化物超格子構造を利用した軟X線多層膜構造の新しい提案を世界で初めて行なった。また構成するZnO、TiO₂結晶薄膜を原子層成長法で作製することも実証していた。

2. 研究の目的

本課題の準備研究では、TiO₂/ZnO超格子多層

膜構造の構成要素であるZnO膜、TiO₂膜を同一基板(サファイヤC面)、同一基板温度(450℃)で、原子層成長できることを実証していた。ZnO膜の結晶構造はウルツ型で1モノレイヤー/サイクルの成長速度で原子層成長が実現していた。いっぽうTiO₂膜の結晶構造はルチル型で、吸着ガスの立体障害により1/3モノレイヤー/サイクルの成長速度で原子層成長が実現していた。この準備研究の研究成果を踏まえて、

(1) X線原子散乱因子のデータベースを基礎に、軟X線多層膜光学素子の性能を詳細にシミュレーションできる、研究室で独自に構築したコードおよびデータベースを駆使して、アト秒領域の広帯域なZnO/TiO₂超格子多層膜構造を明らかにする。

(2) 軟X線多層膜光学素子構造作製装置(開発済み)を用い、ZnO膜、TiO₂膜と同一基板(サファイヤC面)、同一基板温度(450℃)で、ZnO/TiO₂超格子多層膜構造の原子層成長を実証する。

(3) 反射率シミュレーションで得られた広帯域なZnO/TiO₂超格子多層膜構造の設計パラメータに従って、実際に周期長の異なるブロックを積み重ねて、広帯域な多重周期ZnO/TiO₂超格子多層膜構造を作製する。

(4) 研究代表者が施設利用していた分子科学研究所UVSORの機器校正用ビームラインのBL5Bを利用して、アト秒領域軟X線多層膜光学素子構造の軟X線光学性能評価を行う。

3. 研究の方法

本課題の準備として、TiO₂/ZnO超格子多層膜構造の軟X線ミラーの構成要素であるZnO膜、TiO₂膜を同一基板(サファイヤC面)、同一基板温度(450℃)で、原子層成長できることを実証した。これを基礎にアト秒領域軟X線多層膜用ZnO/TiO₂超格子多層膜構造の設計を行なった。すでに設計のシミュレーションコードは開発済みであった。次にアト秒領域軟X線多層膜用ZnO/TiO₂超格子多層膜構造の原子層成長を行ない、分子科学研究所UVSORのビームラインBL5Bを用いた軟X線光学性能の評価を行なった。アト秒領域軟X線多層膜として多重周期ZnO/TiO₂超格子多層膜構造の原子層成長を行ない、分子科学研究所UVSORのビームライン用いて反射特性の評価を行なった。

4. 研究成果

(1) X線原子散乱因子のデータベースを基礎に、世界最短波長のアト秒領域軟X線多層膜光学素子構造であるZnO/TiO₂超格子多層膜構造の設計を行なった。特にTiを使う理由は、軟X線領域における異常分散を利用することで、高反射率を期待できるためであった。

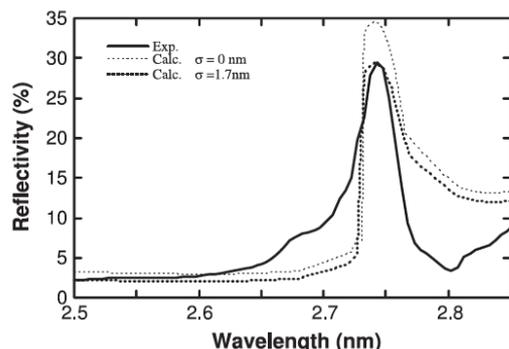
軟X線多層膜光学素子の性能をシミュレーションできるソフトウェアおよびデータベースは研究室で独自に構築した。軟X線多層膜光学素子の性能シミュレーションでは、 18.9° 入射角で、56%の高い反射率を得た。同ソフトウェアおよびデータベースを駆使して、さらに最適な ZnO/TiO₂ 超格子多層膜構造の設計を行った。特にアト秒パルス発生・制御に必要な、10ペタヘルツ以上の周波数帯域を周期数の異なる複数の多層膜ブロックを組み合わせることで得られることを明らかにした。

(2) アト秒領域軟X線多層膜用 ZnO/TiO₂ 超格子多層膜構造の原子層成長（世界初）

酸化物の原子層成長を実現できる軟X線多層膜光学素子構造作製装置を開発し、ZnO膜、TiO₂膜と同一基板（サファイヤC面）同一基板温度（450℃）で、ZnO/TiO₂超格子多層膜構造の原子層成長を実現した。作製したZnO/TiO₂超格子多層膜構造の構造評価は、表面は原子間力顕微鏡、積層については断面透過型電子顕微鏡により、また多層膜の周期構造やヘテロエピタキシャル成長についてはX線回折装置を用いて行った。軟X線領域では多層膜界面のラフネスによる散乱損失により、軟X線反射率の低下が著しい。積層欠陥の抑制方法を研究することで、欠陥の少ないZnO/TiO₂超格子多層膜構造の開発し、軟X線散乱損失の低減を図った。

(3) 分子科学研究所 UVSOR のビームラインを用いた軟X線光学性能の評価

研究代表者が施設利用していた分子科学研究所 UVSOR の機器較正用ビームラインのUL5Bを利用して、アト秒領域軟X線多層膜用ZnO/TiO₂超格子多層膜構造の軟X線光学性能評価を行った。軟X線光学性能評価結果とシミュレーション結果を比較して、超格子構造積層の更なる改善方法を研究し、反射率特性にフィードバックして改善を行った。その結果、下図の30%の高反射率特性を得た。



(4) アト秒領域軟X線多層膜用多重周期ZnO/TiO₂超格子多層膜構造の原子層成長（世界初）

反射率シミュレーションで得られた広帯域軟X線に対する多重周期ZnO/TiO₂超格子多

層膜構造の設計パラメータに従って、実際に周期長の異なるブロックを積み重ねて、多重周期 ZnO/TiO₂ 超格子多層膜構造の原子層成長を行った。積み重ねの順番による、多重周期による反射波長の制御、周波数チャージング、位相の制御について、反射率シミュレーション結果と比較しながら明らかにした。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計5件)

- (1) 熊谷 寛, 酸化物軟X線ミラーの開発、電気学会論文誌C、査読有、Vol.133, No.3, 2012, pp. 479-483.
- (2) Y. Sanjo, M. Murata, Y. Tanaka, H. Kumagai, and M. Chigane, TiO₂/sapphire beam splitter for high-order harmonics, Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 査読有, Vol. 7, No. 3, 2012, pp. 375-379.
- (3) H. Kumagai, Y. Masuda, and T. Shinagawa, Self-limiting nature in atomic layer epitaxy of wurtzite thin films from sequentially pressurized Zn(CH₂CH₃)₂ and H₂O vapor pulses on sapphire (001) substrates, Materials Science and Engineering, 査読有, Vol.24, No.012022, 2011, pp.1-9.
- (4) K. Nagai and H. Kumagai, Design of novel titanium oxide / zinc oxide multilayer mirror for attosecond soft x rays, Materials Science and Engineering, 査読有, Vol.24, No.012021, 2011, pp.1-8.
- (5) H. Kumagai, Y. Masuda, and T. Shinagawa, Self-limiting nature in atomic-layer epitaxy of *rutile* thin films from TiCl₄ and H₂O on sapphire (001) substrates, Journal of Crystal Growth, 査読有, Vol.314, 2011, pp.146-150.

〔学会発表〕(計5件)

熊谷 寛, “酸化物軟X線光学素子”, 2012年秋季第73回応用物理学会学術講演会、松山、9月(2012).

川上陽子、三條泰隆、村田雅樹、熊谷 寛、小林 中、”逐次的表面化学反応法によるV₂O₃薄膜の作製”、平成23年度大阪市立大学大学院工学研究科「人間・環境適合型機能性オキサイド・マテリアルの新展開」プロジェクト・シンポジウム、P-17、大阪、2月(2012).

熊谷 寛、”先端計測のための逐次的表面化学反応による酸化物薄膜材料の開発”、平成23年度大阪市立大学大学院工学研究科「人間・環境適合型機能性オキサイド・マテリアルの新展開」プロジェクト・シンポジウム、OP-9、大阪、2月(2012).

Y. Sanjo, M. Murata, H. Kumagai, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, and M. Chigane, " Novel beam splitter for high-order harmonics with WO_3/TiO_2 bilayer grown on c-plane sapphire substrate by sequential surface chemical reactions ", Photonics West 2012: LASE2012, 8245-25, San Francisco, USA, Jan. (2012).

Y. Sanjo, M. Murata, Y. Tanaka, H. Kumagai, and M. Chigane, " TiO_2 /sapphire beam splitter for high-order harmonics ", The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2011), Takamatsu, Japan, June (2011).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

熊谷 寛 (KUMAGAI, Hiroshi)

北里大学・医療衛生学部・教授

研究者番号 : 00211889