

トライアルユース課題実施報告書

実施課題番号：2003B0663-NI-np-TU

実施課題名：白色 X 線トポグラフィーによる蛍石内部構造の可視化

実験責任者所属機関及び氏名：キヤノン株式会社 野間敬

使用ビームライン：BL28B2

【背景と目的】

蛍石(CaF_2)は真空紫外領域の光学材料として注目を浴びている。蛍石はガラスと異なり結晶であるため、光学的均質性を得るためには粒界の無い単結晶であることが必要であり、さらに半導体露光装置に使うような高精度な光学系に用いる場合は格子歪をも排除した完全結晶に近いものが要求される。

結晶の完全性を評価する方法のひとつとして X 線トポグラフィーがあるが、試料自身の吸収のため実験室の装置で測定できる結晶の厚さはせいぜい数 mm 以下である。一方、光学材料としての特性評価は数十 mm の厚さの結晶で行われており、光学特性と結晶構造の関係を明らかにするには数十 mm 厚さの結晶を非破壊的に測定する手法を用いなければならない。また様々な結晶成長条件とそれによって出来た結晶の完全性の相関を検証する際にもある程度の大きさの結晶を破壊せずに評価する技術は重要である。そこで本研究では透過配置の白色 X 線トポグラフィーにより直径 30 mm、厚さ 30 mm 程度の結晶内部の結晶完全性を非破壊的に測定する手法の開発に取り組んだ。

【実験】

実験は BL28B2 で行った。実験配置の模式図を図 1 に示す。X 線による結晶へのダメージを軽減させるためにベンディングマグネットからの白色 X 線は厚さ 7 mm の Al のアブソーバーを通して試料に照射した。2つのスリットを用いて水平方向に 12 mm、垂直方向に $100\ \mu\text{m}$ 幅 (FWHM) のシート状のビームに整形した。試料は Bridgman-Stockbarger 法によって成長させたインゴットを熱処理した後にそれから直径 30 mm、厚さ 30 mm の円柱状に切り出した結晶を用いた。結晶は円柱の軸方向に $\langle 111 \rangle$ が向くように加工した。結晶はゴニオヘッド上に固定し、上下方向の測定位置での X 線吸収効果の変動を無くすために、測定結晶の上に同じサイズのダミー結晶を置いて測定を行った。検出器は χ 軸上に設置した蛍光板と CCD カメラを組み合わせたもので、蛍光板での像分解能は 1 画素あたり $13\ \mu\text{m}^2$ である。

トポグラフ測定には (111) 反射とその高次の反射からなるラウエスポットを用いた。回折角度 (χ) は約 15° であった。CCD 検出器の露光とサンプルステージ移動を連動させて繰り返し、高さ (Z) 方向に 0.2 mm 間隔で連続したセクショントポグラフを撮

影した。1枚のセクショントポグラフの露光時間は15秒とした。

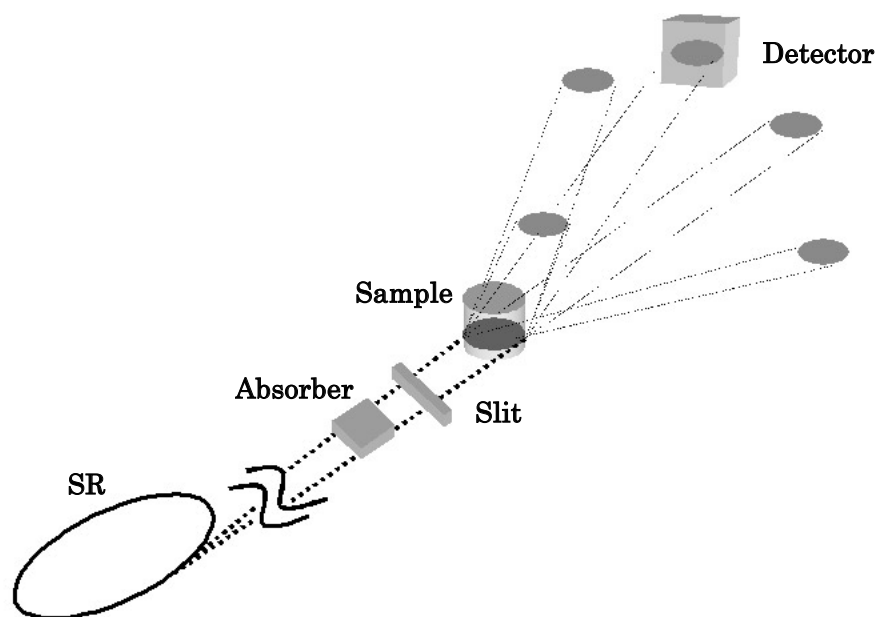


図1：白色X線トポグラフィーの実験配置の模式図

【結果および考察】

図2にセクショントポグラフの一例を示す。検出器の大きさから結晶の1スライスにつき3枚のセクショントポグラフを測定してつなぎ合わせている。色の濃い部分が検出器に届いたX線の強い部分である。試料の最外縁からのX線は吸収の影響が小さいのでXが強くなり検出器が飽和したため除去してある。図2のトポグラフは直径約2.7mmの領域を示している。

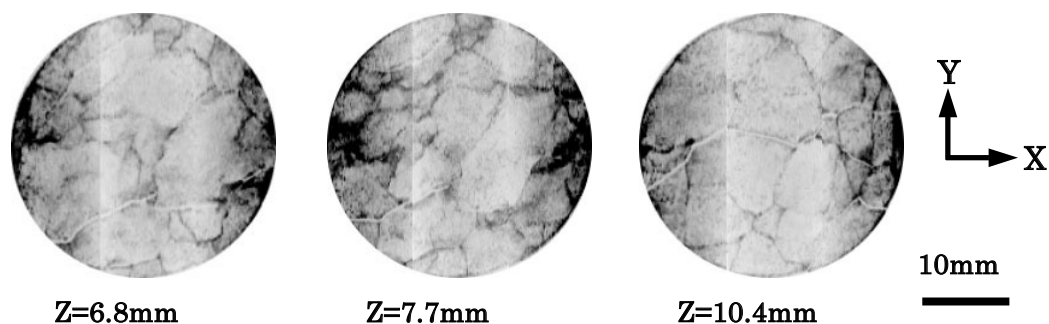


図2 蛍石のセクショントポグラフ。Zは円柱の底面からの高さ（像はY方向に拡大している。）

図2において、結晶の断面は黒または白の線により、サブグレインであると考えられるいくつかの領域に区切られている。これらの領域の内部には多数の黒い点が見られる。白色X線トポグラフのコントラストの原因として、①結晶格子歪、②隣り合うサブグレインの微小な方位差による像の重なりまたは間隙、③Xの吸収が場所により変化する効果、が考えられる。①の効果として、結晶内部に分散した転位やサブグレインバウンダリーに並んだ転位列による格子歪が黒い点や線として観測されているものと推定される。②の効果はサブグレインバウンダリーの白、黒の線やその太さの変化に現れており、③の吸収効果は像の左右の部分がエッジに近づくにつれ色が濃くなっていることに現れていると考えられる。

今回の実験では、(1 1 1) 系列の反射によってトポグラフを形成しているが、検出器に到達するX線強度を見積もると(4 4 4), (5 5 5), (6 6 6), (7 7 7), (8 8 8)の反射が像に寄与することが分かる。X線エネルギーとして 60 keV / (4 4 4) から 120 keV / (8 8 8) を使っていることになる。

トポグラフの解像度を決める要因として、Z方向のビーム幅100 μmによる像の重なりがある。また検出器上の像を実像に対応するように変形する結果、トポグラフの画素サイズは X方向約13 μm、Y方向約50 μm となる。この結果、100 μm程度の構造は解像できている。

連続して測定されたセクショントポグラフを使って3次元構築した像を図3に示す。これにより結晶内部のサブグレインの3次元形状が分かる。今回測定した結晶はモザイク結晶であった。今後、より完全性の高い結晶を評価し欠陥の分布を3次的に比較することにより、欠陥導入メカニズムや光学特性との対応関係を調べてゆく予定である。



図3 セクショントポグラフから3次元構築した蛍石のサブグレイン構造
(内部構造をわかりやすくするために円柱の1/4除去した)