



解説

広帯域多層膜回折格子の開発とテnder X線分光への応用

Development of Wideband Multilayer-Coated Gratings and Their Application to Tender X-Ray Spectroscopy

今園 孝志

IMAZONO Takashi

量子科学技術研究開発機構 高輝度放射光源推進準備室

(原稿受付：2018年11月20日)

X線発光分光法は物質の電子状態の研究に有効な計測手法の一つである。近年、特に注目されているのが、「テnder X線」と呼ばれるエネルギー領域（概ね1~4 keV）の分光技術である。従前、回折格子は2 keV以下の利用に限定されていたが、反射膜を非周期多層膜にした多層膜回折格子を用いることでテnder X線でも幅広いエネルギー帯域に渡って高効率に分光計測できるようになった。本稿では、広帯域多層膜回折格子を搭載した平面結像型分光器の開発とその応用について概説する。

Keywords:

multilayer-coated grating, wideband diffraction efficiency, flat-field spectrograph, tender X-ray spectroscopy

1. はじめに

X線分光学は、物質・材料、プラズマ、高次高調波、宇宙物理等の多様な分野で基礎、応用を問わず貢献し、これまで創出された研究成果は枚挙に暇がない[1-4]。最近では、「テnder X線」と呼ばれるエネルギー領域（定義は曖昧だが、本稿では1~4 keVとする。）のX線分光研究が高輝度放射光源の登場に伴って活発化している。これは、当該領域に多くの元素の吸収端及び特性X線を観測しうること、バルク敏感（数 μm 程度の脱出深さ）であること等に起因する。例えば、放電過程におけるリチウム硫黄電池に対してS-K端で共鳴励起して得られる $K\alpha_{1,2}$ 線を実動作下で計測（オペランド計測）し、硫黄化合物濃度の時間変動の定量化等が報告されている[5]。X線分光装置において重要な分散素子は、波長（光子エネルギー）によって適切に選択しなければならず、概ね2 keVを境に低エネルギー側（極端紫外~軟X線領域）で回折格子が、高エネルギー側（硬X線領域）では結晶が用いられているが、2 keVを跨いで利用できる実用的な分散素子を開発することがテnder X線分光研究における課題となっている。

回折格子の特性は、格子溝配列、溝形状、製造方法、使用条件等に依存する。例えば、それ自身が分散と結像の機能を持つ凹面回折格子の場合、得られるスペクトル像に収差を伴うことが本質的に避けられないが、格子溝配列を不等間隔（Varied-Line Spacing: VLS）にすることで収差を低減し、結像性能を向上させることができる。VLS回折格子は、数値制御ルーリングエンジンによる機械刻線法[6]やレーザー光干渉縞を利用したホログラフィック法[7,8]で実現された。どちらも任意の溝間隔を実現できるため収差

補正だけでなく、像面をRowland円から外れて回折光に正対するように平面状に結像させることもできる。そのような分光器は平面結像型と呼ばれ、CCD（Charge-Coupled Device）のような位置敏感型二次元検出器と組み合わせると受光面を有効利用できるため広範なエネルギー範囲（数百eV~千eV）を同時に計測できる上、分解能の低下を回避できる等のメリットを享受できる[9,10]。

電子顕微鏡（電顕）はX線分光技術と同様、現代の科学技術・産業においてなくてはならない分析ツールである。電顕には一般に、結晶によるX線の回折現象を利用する波長分散型分光器（Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer: WDS）や半導体検出器で分光するエネルギー分散型分光器（Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDS）が搭載されており、局所領域の定性分析（元素の同定）、定量分析（濃度）、試料面内の元素分布（マッピング）分析が可能である。WDSはEDSに比して高分解能であるものの、同時に検出可能なエネルギー範囲は狭いためブラッグ条件を満足するようにRowland円上の分光結晶と検出器を駆動走査させる必要がある。このような事情から空間分解能の低下につながる振動を極力排除したい透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy: TEM）へWDSを搭載することは事実上不可能で、WDSのような分解能で、EDSのような検出範囲を持つX線分光器の開発が望まれている。

そうした中、比較的小型でありながら高い分解能で広帯域の同時分光計測が可能な平面結像型回折格子分光器をTEMに搭載する試みがなされ、窒化硼素からのB-K α 線の高分解能計測に成功する等、局所構造評価とともに物性と

Preparatory Office for Advanced Synchrotron Light Source, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Sayo, HYOGO 679-5148, Japan

author's e-mail: imazono.takashi@qst.go.jp

密接に関わる化学結合状態の複合分析技術が開拓された[11-13]. その後, この分光技術の適用範囲を50~4000 eV領域まで拡張する研究開発が進められた[14-18]. 1枚の回折格子で全域をカバーするのは困難なため, 筆者らは当該エネルギー領域を4分割し, 各領域で最適化した回折格子を共通する一つの平面結像型分光器に搭載できるようにした. その際, 2 keV超のテnder X線を利用する回折格子をどのように実現するかが課題であった. 一般に回折格子の反射膜は金属単層膜(Au, Pt, Ni等)だが, これを多層膜に代替した多層膜回折格子は高い回折効率を示すものの, 入射角が一定の場合, 等周期多層膜であるが故にブラッグ条件から外れた光子エネルギーの回折効率は低下する. つまり, 等周期多層膜回折格子は波長掃引を前提とする放射光用モノクロメータに用いることでその真価を發揮する[19-21]. そこで筆者らは, 2~4 keV領域において一定入射角でも一樣に高い反射率を示す非周期膜構造のW/B₄C多層膜を考案し, それを反射膜とする非周期多層膜回折格子を搭載した平面結像型分光器を開発した[16].

本稿では, 非周期W/B₄C多層膜回折格子による広帯域化技術について述べ, TEMに搭載された平面結像型分光器によるテnder X線発光分光計測の測定例を紹介する[16, 17, 22]. 更に, 広帯域多層膜技術の応用研究として, 2 keVを跨いで利用できる非周期Ni/C多層膜光学素子(回折格子及びトロイダル鏡)を搭載した前置鏡付平面結像型分光器の開発とそれを用いた1~3.5 keV領域の発光分光計測の測定例について述べる[23].

2. 非周期W/B₄C多層膜回折格子による広帯域化と電顕用平面結像型分光器への応用

50~4000 eV領域をカバーする電顕用回折格子分光器は, 4種類のVLS回折格子を適宜切り替えることで全エネルギー領域をカバーする[16]. 図1(a)は, 平面結像型分光器の概略図である. 本分光器は電顕で使用されるためスリットレスである. 分光範囲を簡便に切り替えるための工夫として, 光源S(電子線の照射位置に相当), 及びx軸に平行な回折格子法線と像面Σが共通化されており, 高さD_kだけで入射角α_kが一意に設定される. 2~4 keV領域用回折格子G₄の場合(k=4), α₄=88.65°, D₄=10.97 mmである. 非球面波露光技術[24]を用いたホログラフィック回折格子を想定し, その設計諸元は, 曲率半径11,200 mm, 有効格子定数1/2400 mm, 矩形状格子溝(ラミナー型)の溝深さ2.8 nm, デューティ比(有効格子定数に対する溝の山部の比)0.5である.

図1(b)は, 光線追跡法で得られたスポットダイアグラム(上)と線プロファイル(下)である[16]. エネルギーE(2, 3, 4 keV)とE±ΔE(ΔE=E/300)に対する光線数はそれぞれ1000本, 光源サイズ1 μm角, 回折格子46 mm(y)×26 mm(z), 検出器の空間分解幅20 μm角, ピクセル数1340(x)×400(z)を想定している. 線プロファイルは0.5 μm(x)×8 mm(z)に落ちてくるスポット数で, その広がりから評価したエネルギー分解能は400以上であった. スポットはz方向へは検出器の幅よりも大きく広がるが,

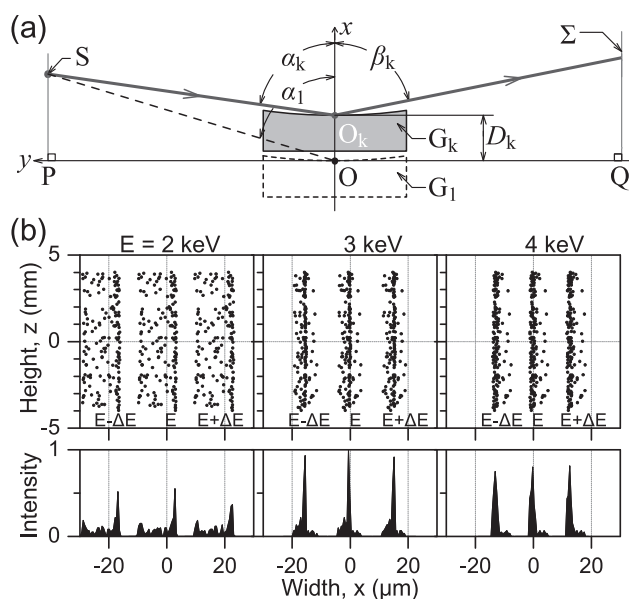


図1 (a) 4種類の回折格子G_k(k=1~4)を搭載可能な共通の平面結像型分光器の概略図. S:光源, α_k:入射角, β_k:回折角, Σ:像面, D_k:基準位置O(=O₁)とO_k間の距離. S, Σ, 及びG_kの法線が共通(PO=236.7 mm, OQ=233.5 mm)であるため, α_kはD_kで一意的に決まる. 多層膜回折格子G₄の場合, D₄=10.97 mmの時, α₄=88.65°となる. (b) 光線追跡によるスポットダイアグラム(上)と線プロファイル(下). 横軸は3ピクセル分に相当する. 文献[16]から転載.

x方向(分散方向)へは概ね1ピクセル内に収まっている. つまり, 分解能は収差の影響を殆ど受けず, 検出器の空間分解幅に支配的であることがわかる.

2 keV以上の高エネルギー領域で高い回折効率を得るには, 多層膜の干渉効果を利用する多層膜回折格子が有効である. しかし, 入射角が一定の場合, ブラッグ条件を満足するX線にしか感度がなく, 回折効率は狭帯域となる. 多層膜のピーク反射率が高ければ高いほど, 反射幅が広がれば広いほど良いことになるが, そのような多層膜を実現するのは難しい. 多層膜回折格子の回折効率を議論するために, 図2(a)に示すように, 金属/B₄C等周期多層膜(金属=Co, Mo, W, Pt)の反射率で予備研究を行った(周期長5.6 nm, 周期長に対する金属膜厚比0.5, 膜総数41, 最上層は金属膜). 比較のためAu単層膜の反射率も示している. 反射幅の観点からWまたはPtが良いが, Ptは2.2 keV近傍の反射率を期待できない. また, Auが2 keV以上で利用できないことに鑑み, 反射幅の広いW/B₄Cであっても実用に耐えるのは3~4 keV領域だけであると考えられる. なお, 低密度物質としてB₄Cのみを示したが, 他の物質(例えば, B, C, Si等)を用いたとしても傾向は変わらない.

硬X線領域では, ピーク反射率は犠牲になるものの一定入射角における反射幅を広帯域化できる「スーパーミラー」と呼ばれる非周期多層膜が有効であり, 既に人工衛星に搭載する硬X線望遠鏡として実用化されている[25, 26]. これは周期長を深さ方向に対して逐次変化させることで, 周期長が大きい表面側で長波長のX線が, 周期長が小さい基板側で短波長のX線がそれぞれ反射されるように設計されている. 筆者らはスーパーミラーに倣い,

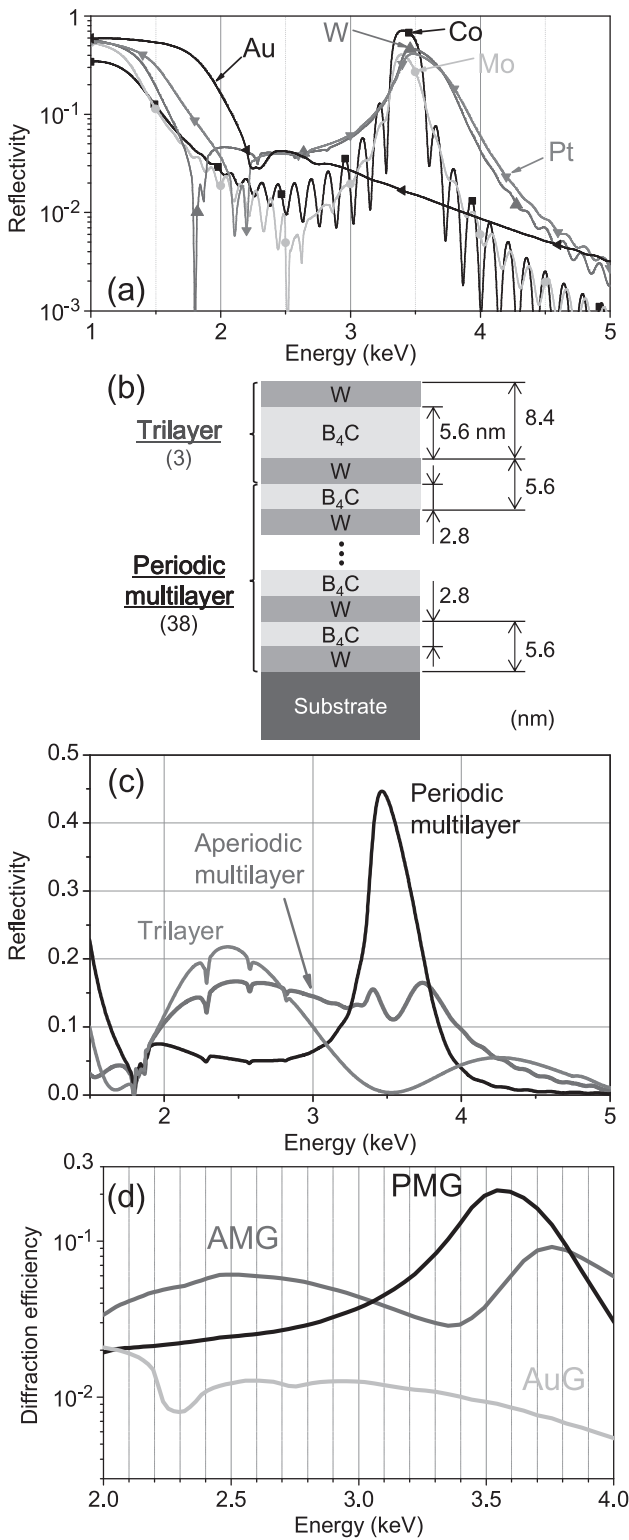


図2 (a) 金属/B₄C等周期多層膜 (金属 = Co, Mo, W, Pt) 及び Au 単層膜の反射率 (計算). (b) 非周期 W/B₄C 多層膜の模式図. (c) 非周期 W/B₄C 多層膜, 及びこれを構成する等周期多層膜と三層膜のそれぞれの反射率 (計算). (d) 入射角 88.65° における非周期 W/B₄C 多層膜回折格子 (AMG), 等周期多層膜回折格子 (PMG), Au 回折格子 (AuG) の回折効率 (計算). 文献[16, 22]から転載.

2~4 keV 領域における反射率を入射角一定で一様に高効率化できる非周期 W/B₄C 多層膜を考案した. その模式図を図 2 (b) に示す. 当該領域の X 線の浸入深さが硬 X 線に比して 1~2 桁小さいためにスーパーミラーに比して著し

くシンプルな膜構造で, 基板側から W と B₄C が 1 対 1 の厚さ (2.8 nm) で積層され, 最上層である W 層直下の B₄C 層だけが他の B₄C 層に比して 2 倍厚いことを特徴とする. この表面の三層膜が非周期性をもたらし, それ以外は等周期多層膜である. 図 2 (c) に示すように, 例えば 3.6 keV でブラッグ条件を満足するように等周期多層膜 (周期長 5.6 nm, 周期長に対する B₄C 膜厚比 1/2, 膜総数 38) を設計すると, 三層膜 (周期長 8.4 nm, 膜厚比 2/3) は 2.4 keV でブラッグ条件を満足する一方, 干渉効果によって 3.6 keV の X 線を反射せず透過させる. 三層膜を透過した X 線は等周期多層膜で反射され, その結果, 非周期 W/B₄C 多層膜は長周期部分で低エネルギーの X 線を, 短周期部分で高エネルギーの X 線を反射するスーパーミラーのように機能し, ピーク反射率を抑えるかわりに入射角が一定でも幅広い反射帯域を実現する. この多層膜をラミナー型回折格子の反射膜として適用した非周期 W/B₄C 多層膜回折格子 (Aperiodic Multilayer-coated Grating: AMG) の回折効率の計算結果を図 2 (d) に示す. 入射角は一定 (88.65°) で, 反射膜だけが異なる等周期多層膜回折格子 (Periodic Multilayer-coated Grating: PMG) 及び Au 回折格子 (Au-coated Grating: AuG) の回折効率も示している. 図 2 (c) から予想されるように, AMG は AuG に比して全エネルギー領域 (2~4 keV) で一様に高い回折効率を示す. また, PMG との比較から, 3.0 keV より低エネルギー側の高効率化に非周期膜が効果的に寄与しているのがわかる.

多層膜回折格子の基板となる VLS 回折格子は島津製作所によって製作された. 図 3 (a) は, 格子溝がガラス基板 (合成石英) に直接刻線されたマスタ回折格子 (左) とその格子溝を BK 7 基板上の樹脂に転写させて製作されたレプリカ回折格子 (表面は Au 蒸着膜) (右) の溝形状の原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) 像である. 高エネルギー向け回折格子ほど溝深さは小さく製作が困難となるが, マスタ回折格子はほぼ設計通りに製作できており (約 2.4 nm), 表面粗さも 0.3 nm rms 程度と十分に小さいことがわかった. レプリカ回折格子はマスタと同程度の格子溝 (溝深さ 2.5~3.0 nm, 表面粗さ 0.4 nm rms 以下) を持つことがわかった. これらのレプリカ回折格子上に非周期及び等周期 W/B₄C 多層膜をイオンビームスパッタ法で成膜した. 膜構造は回折格子の溝に対して平行に Cu-Kα₁ 線を入射して得られた反射率によって評価され, ほぼ設計通りに成膜されていることを確認した.

多層膜回折格子の評価実験は, 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所放射光科学研究施設 Photon Factory (PF) の二結晶ビームライン BL-11B にて実施された. 当該ビームラインには光学素子評価装置が整備されていないため, 自前の X 線反射率評価装置を PF に持ち込み, 回折効率を評価した. 図 3 (b) に, 入射角 88.65°, 2.1~4.0 keV 領域における AMG, PMG 及び AuG の回折効率を示す. AMG は測定エネルギー領域の全域で一様に高効率な回折効率 (1.2~3.3%) を示している. これは AuG に比して 2.1 keV で 9 倍, 4.0 keV では 129 倍に相当

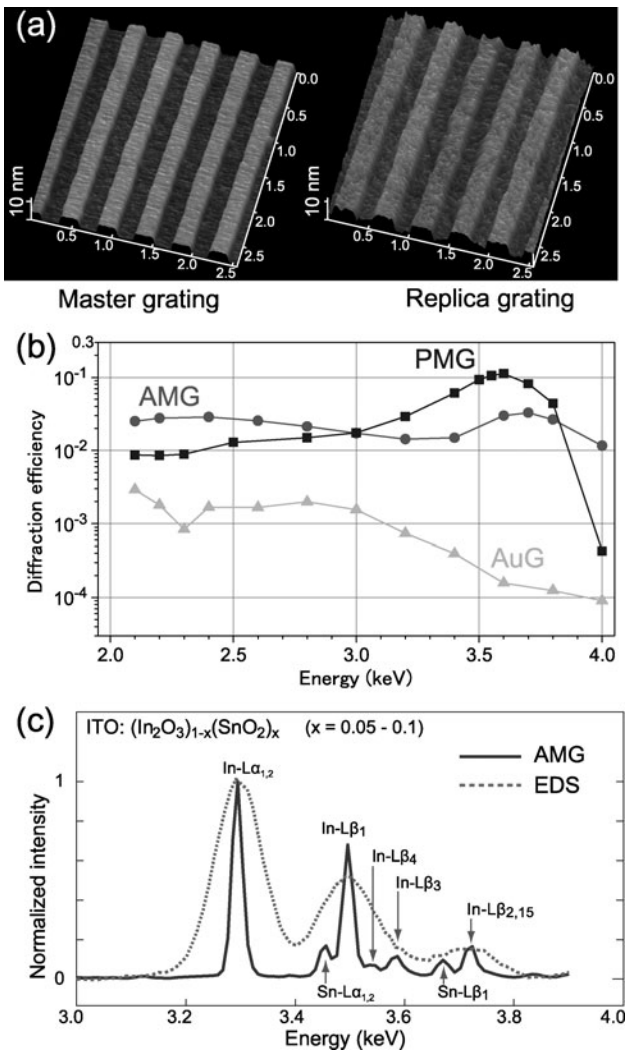


図3 (a) マスタ回折格子 (左) とそのレプリカ回折格子 (右) の溝形状の AFM 像。(b) 入射角 88.65° における AMG, PMG, AuG の回折効率 (実験値)。(c) AMG を搭載した平面結像型分光器と EDS で計測された ITO からの In と Sn の L 発光スペクトル。文献[17]から転載。

する。また、2.3 keV 近傍の Au-M_{4,5} 吸収の影響もみられない。PMG も AuG に比して全域で高効率だが、3.0 keV より低エネルギー側では AMG に劣る。つまり、表面近傍のみを非周期化するだけで、ピーク値が抑えられる代わりに低エネルギー側を高効率化して一様な回折効率を得られる、という非周期多層膜の特徴が如実に現れている。したがって、面粗さの影響等で計算結果に比して総じて低いもののその曲線形状は良く似ていることから、非周期多層膜は回折効率の広帯域化に有効であることが実験的に確かめられた。この非周期膜構造は既存の成膜技術で容易に再現できるため広帯域化技術の実用性を高めている。

AMG の結像特性を確認するために、TEM 搭載用平面結像型分光器を用いて X 線発光分光実験を実施した。図 3 (c) は、「ITO」と呼ばれ、近年スマートフォン等のタッチパネルの透明電極材等に使用されているインジウムスズ酸化物 (In₂O₃)_{1-x}(SnO₂)_x (x = 0.05~0.1) からの In と Sn の L 発光スペクトルである [17]。比較のため TEM に標準搭載されている EDS による測定結果も示している。特筆すべき点

は、回折格子分光器で 3 keV 超の In-La_{1,2} と Lβ₁ とともに Lβ₄, Lβ₃, Lβ_{2,15} も明瞭に観測できていることに加え、微弱ながら Sn-La_{1,2} と Lβ₁ が In-L 線に埋もれず観測できていることである。つまり、原子番号が隣同士であることから発光線が互いに近い Sn-La_{1,2} (3.44 keV) と In-Lβ₁ (3.49 keV), Sn-Lβ₁ (3.66 keV) と In-Lβ_{2,15} (3.71 keV) をそれぞれ明瞭に分離計測できている。In-La_{1,2} の分離までは困難だが、その線幅 (約 22 eV) から評価した分解能は EDS に比して約 10 倍高い。

その他、図示しないが、例えば、KNbO₃ からの K-K 線 (Kα_{1,2} (3.31 keV), Kβ₁ (3.59 keV)) と Nb-L 線 (Lα_{1,2} (2.16 keV), Lβ₁ (2.26 keV), Lβ_{3,4} (2.32 eV)) や、Te からの L 線 (Lα_{1,2} (3.77 keV), Lβ₁ (4.03 keV), Lβ_{2,15} (4.30 keV)) 等、2~4 keV に渡る幅広いエネルギー領域の分光計測にも成功している [17]。このように、非周期 W/B₄C 多層膜回折格子を搭載した平面結像型分光器は、TEM による局所領域の高分解能発光分光計測に有効であることが示された。

3. 非周期 Ni/C 多層膜回折格子による広帯域化と 2 keV を跨ぐ 1~3.5 keV 領域の分光計測

本稿の冒頭で述べたように、2 keV を跨いで利用できる実用的な分散素子の開発が望まれている。しかし、非周期 W/B₄C 多層膜回折格子は 1.8 keV 近傍の W-M_{4,5} 吸収に起因して回折効率が低下する。また、光学設計も 2 keV 以下に未対応なため分解能が低下する (焦点位置と検出器面とのずれの増大に起因)。これらの問題を解決するために、筆者らは 1~3.5 keV 領域をカバーする非周期 Ni/C 多層膜を新たに考案し、電顕搭載用途だけでなく多様な X 線分光実験での利用を想定して、例えば、レーザー励起プラズマ X 線分光実験における光学素子のデブリ対策と測定感度の向上に有効な前置鏡とを組み合わせた平面結像型分光器を開発した [23]。

図 4 (a) は、1~3.5 keV 領域用トロイダル前置鏡付平面結像型分光器の光学配置である。光源 S₀ は、迷光除去フィルタ F を通り、入射角 88.40° で曲率半径 12,000 mm (xy 断面) 及び 28 mm (zx 断面) のトロイダル鏡 M に入射する。その反射光は入射スリット S を通った後、前節と同一パラメータを持つ回折格子 G に入射角 88.53° で照射される。M 及び G の反射膜は非周期 Ni/C 多層膜である (後述)。回折光は G の中心 O から 243.5 mm だけ離れた像面 Σ (回折格子法線 (x 軸方向) に平行) に結像する。また、0 次光は検出器に直接照射されないようにビームストップ BS で遮られている。図 4 (b) に、光線追跡法によるスポットダイアグラム (上) とその線プロファイル (下) を示す。エネルギー E (1.2, 2.2, 3.4 keV) と E ± ΔE (ΔE = E/300) に対して光線数はそれぞれ 10,000 本、S₀ は 10 μm 角、S は 20 μm × 10 mm、M 及び G は 46 mm (y) × 26 mm (z)、検出器は空間分解幅 20 μm 角、ピクセル数 1340 (x) × 400 (z) を想定した。線プロファイルは 2 μm (x) × 8 mm (z) に落ちてくるスポット数である。M のサジタル集光 (分散方向に垂直で z 軸に平行) によってスポットは z 方向へは広がらず、僅かに現

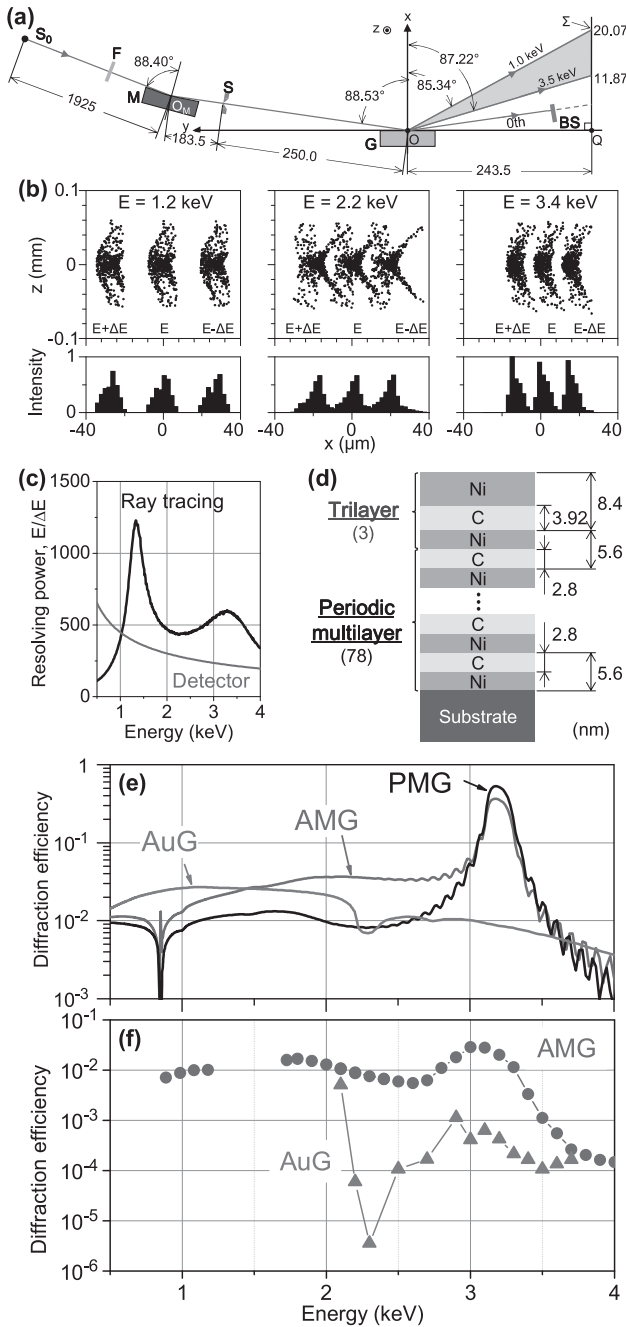


図4 (a)前置鏡付平面結像型分光器の概略図。(b)光線追跡によるスポットダイアグラム(上)と線プロファイル(下)。横軸は4ピクセル相当。(c)線プロファイルから評価した分解能 $E/\Delta E$ と検出器の空間分解幅に相当する分解能の比較。(d)非周期 Ni/C 多層膜の模式図。(e)入射角 88.53° における AMG, PMG, AuG の回折効率(計算)。(f)入射角 88.53° における AMG と AuG の回折効率(実験値)。文献 [23] から転載。

れる収差もエネルギー分解能に影響しないことがわかる。また、図4(c)は、線プロファイルから評価した分解能 $E/\Delta E$ と検出器の分解能の比較である。Σと焦点の乖離の増大に伴い分解能が低下する1 keV 近傍を除いて収差は影響せず、光学設計が2 keV 以下にも最適化されていることがわかる。

1~3.5 keV 領域用多層膜を構成する物質対として、当該領域に吸収端を持たないNiとCを選択した。図4(d)に、非

周期膜構造の模式図を示す。基板側からNiとCが1対1で積層された等周期多層膜と非周期性をもたらす三層膜で構成される膜構造である点は前節の非周期 W/B₄C 多層膜と同様であるが、最上層直下のC厚が他のC膜の2倍ではないことに留意されたい。この非周期 Ni/C 多層膜を反射膜に持つ非周期多層膜回折格子 (AMG) の回折効率の計算結果を図4(e)に示す。比較のため、等周期多層膜回折格子 (PMG) 及び Au 回折格子 (AuG) の回折効率も示している。AMG は PMG に比して 3.2 keV 近傍のピーク値が減少する一方、1~3 keV 領域における回折効率の向上が期待される。

前節と同様、イオンビームスパッタ法を用いてレプリカ回折格子及びトロイダル基板に非周期 Ni/C 多層膜を成膜した。多層膜光学素子(回折格子及び前置鏡)の評価実験は、KEK-PF の BL-11B (測定エネルギー範囲 1.75~4 keV) に加え、専用の光学素子評価装置を具備した BL-11D (0.8~1.2 keV) を用いて行った。図4(f)に、入射角 88.53° における AMG, 及び多層膜の積層前に測定した AuG の回折効率を示す(同一回折格子における多層膜積層前後の比較)。多層膜によって Au-M_{4,5} 吸収の影響がなくなり、AMG は幅広いエネルギー領域で1桁以上高効率化している。また、未計測領域(1.2~1.7 keV)に吸収端がないことから内挿によってスムーズに繋がると期待されるが、計算結果(図4(e))が示すように、AMG は2 keV 以下で AuG にやや劣ると予測される。また、多層膜回折格子の表面及び界面粗さ、溝深さと多層膜周期長の設計値からのずれ等に起因して回折効率は計算値より低いものの良く似た曲線形状が得られていることから、AMG は1~3.5 keV 領域の全域をカバーできると結論付けられる。また、図示しないが、非周期 Ni/C 多層膜トロイダル鏡(等周期部 7.5 nm 厚)についても、入射角 88.40° において1~3.5 keV 領域をカバーする広帯域ミラーとして機能することを確認した [23]。

広帯域 Ni/C 多層膜光学素子を搭載した分光器の性能を確かめるために、電子線励起による特性 X 線計測を行った。電子銃 (Model 642(McPherson)) の着脱式アノードターゲットとして、1~3.5 keV 領域に特性 X 線を持つ様々なバルク材料 (Mg, Al, Si, ZnS 等) 及び CIGS 薄膜太陽電池等を用意した。CIGS 薄膜太陽電池は、光吸収層が Cu, In, Ga, Se で構成され、それらの $La_{1,2}$ 線が全て 0.9~3.3 keV 領域に現れることから本分光器の性能試験にとって都合が良い。本研究ではスマートフォン用ケース (SFI-1400 (EnerPlex)) に用いられていた CIGS 太陽電池を使用した。図4(a)の光源 S₀ はアノードターゲットから発せられる X 線に対応する。フィルタ F には 0.5 μm 厚の Al を使い、入射スリット S は 24 μm × 10 mm であった。検出器は空間分解幅 20 μm 角、ピクセル数 1340(x) × 400(z) の背面照射型 CCD (PI-SX 400B (Princeton Instruments)) を用いた。前置鏡 M によってサジタル方向には受光面上で 0.4 mm 程度に集光していたため 30 ピクセル分だけを積算した。

図5(a)に、Al-K 発光スペクトルを示す [23]。加速電圧

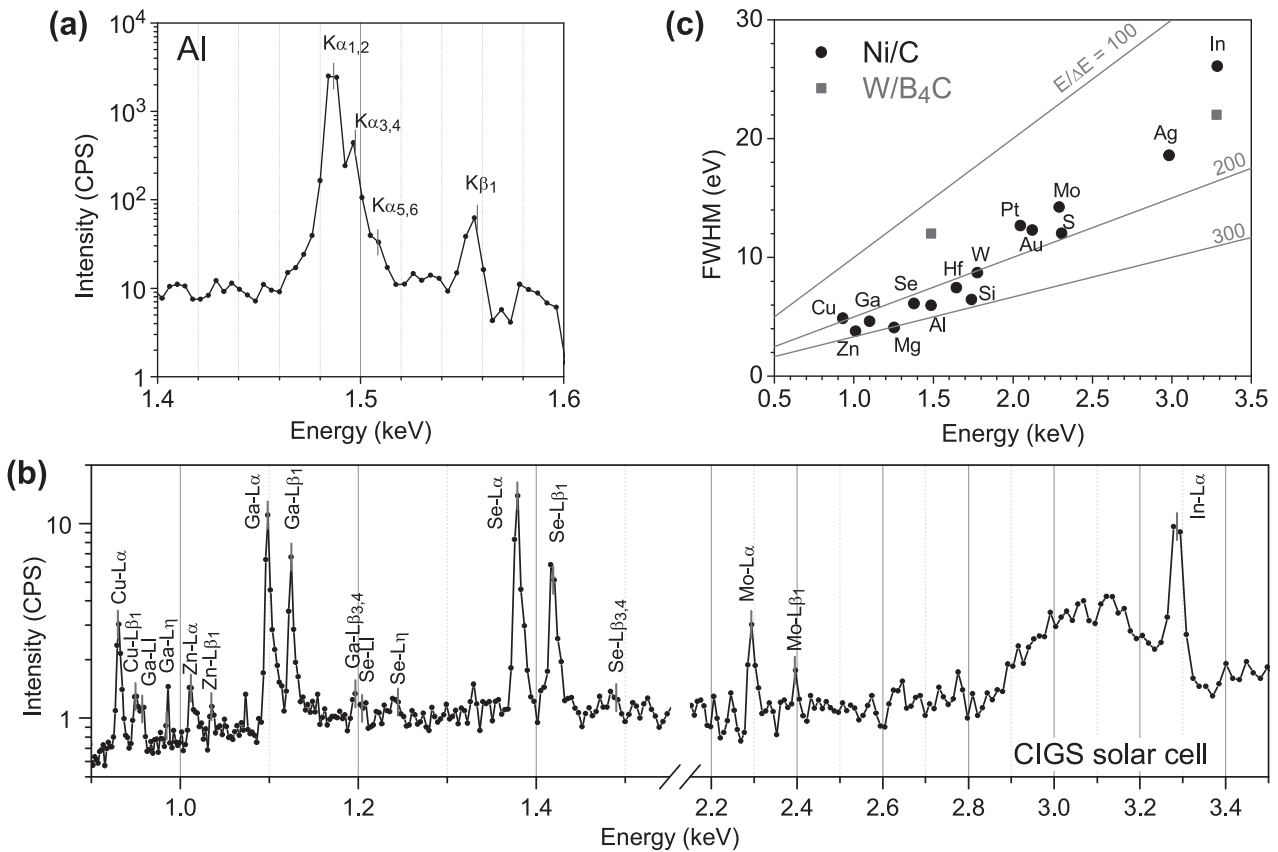


図5 (a)AlのK発光スペクトル。(b)CIGS 薄膜太陽電池からの特性X線(L線)。(c)測定された特性X線(Kα, Lα, Mα)のピークエネルギーに対するFWHM。実線は分解能 E/ΔE = 100, 200, 300 に相当する分解幅を、四角は前節の2~4 keV用平面結像型分光器で得られたAl-Kα及びIn-LαのFWHMを表す。文献[23]から転載。

5 keV, エミッション電流値 0.45 mA, 蓄積時間 300 s である。明瞭な $K\alpha_{1,2}$ に加え、その高エネルギー側にはサテライト ($K\alpha_{3,4}$ 及び $K\alpha_{5,6}$) が観測されるとともに、化学結合状態を反映する $K\beta_1$ も同時に観測されている。残念ながら、 $K\alpha_{1,2}$ の分離や状態分析にはより高い分解能が要求される。ガウス関数 ($K\alpha_{1,2}$ の強度とその標準偏差, $K\alpha_1$ のエネルギー位置, バックグラウンド) によるフィッティングから得られた $K\alpha_{1,2}$ の半値幅 (FWHM) は 6.0 eV であった。これは、検出器の空間分解幅に相当する分解幅 (4.1 eV) に迫る値であり、また、ESD (約 85 eV) と比較すると一桁以上も小さく、前節の2~4 keV 領域用回折格子分光器と比べても半値であることから、本分光器が 2 keV より低エネルギー側で良好な分解能を示すことがわかった[17, 23]。

図5(b)に、CIGS 太陽電池 (表面保護用シールは剥離済み) から得られた特性X線を示す[23]。加速電圧 8 keV, エミッション電流値 0.07 mA, 蓄積時間 7200 s である。Cu, Zn, Mo から $L\alpha$, $L\beta_1$ が、Ga と Se から $L\alpha$, $L\beta_1$, $L\beta_{3,4}$, $L\gamma$, $L\eta$ が、In から $L\alpha$ が全て同時に、かつ、明瞭に計測された。ここで、Zn と Mo は電極物質由来で、分離できない $L\alpha_{1,2}$ は単に $L\alpha$ と表記した。各元素の $L\alpha$ の FWHM は、4.9 eV (Cu), 26.1 eV (In), 4.6 eV (Ga), 6.1 eV (Se), 3.8 eV (Zn), 14.2 eV (Mo) であった。前節の2~4 keV 用分光器で得られた In- $L\alpha$ の FWHM (約 22 eV) に比べると僅かに広がっているものの、概ね同程度である[17]。つまり、広帯域 Ni/C 多層膜光学素子を搭載した分光器は、高エ

ネルギー側 (約 3.3 keV) の分解能を維持しつつ、2 keV 以下を高分解能化できていることがわかった。

残念ながら、3 keV 近傍に現れる迷光によって微弱だが十分検出可能な強度の発光線 (In- $L\gamma$, $L\eta$ 等) が埋没している可能性が高い。しかし、この迷光は加速電圧 3 keV 以下で無視できるほど小さかったことから放射光を励起光に用いることで低減できると期待される。更に、CIGS 太陽電池の表面は電子ビーム照射によって損傷し、最終的には Mo 電極層が露出した。その結果、不明瞭だった Mo- $L\gamma$, $L\eta$, $L\beta_{3,4,6}$, $L\gamma_{1,2,3}$ の強度が次第に増加し、 $L\alpha$ と $L\beta_1$ はより鮮明になった。このような試料損傷も、迷光と同様、放射光励起で緩和できると考えられる。

図5(c)は、電子線励起による特性X線計測で得られた $K\alpha$, $L\alpha$, $M\alpha$ の FWHM をそのピークエネルギーの関数としてプロットしたものである[23]。紙面の都合上割愛した発光線の FWHM も示している ($K\alpha$ (Mg, Si, S), $L\alpha$ (Ag), $M\alpha$ (Hf, W, Pt, Au))。また、2~4 keV 用分光器で得られた FWHM (Al- $K\alpha$ 及び In- $L\alpha$) も併せて示している。実線は分解能 $E/\Delta E = 100, 200, 300$ に相当する分解幅を表す。全データは $E/\Delta E = 100 \sim 300$ の範囲内であることがわかる。特に、1.0~1.8 keV 領域では200を超え、Si- $K\alpha$ 及び Zn- $L\alpha$ では約270に達する。これは、以前筆者らが 1.7 keV 近傍用に特化して開発した等周期 Mo/SiO₂ 多層膜回折格子を搭載した平面結像型分光器の分解能に匹敵する[27]。このように、非周期 Ni/C 多層膜による広帯域化技

術を応用することで、2 keV を跨ぐ幅広いエネルギー領域で高分解能発光分光計測を実現できることが実証された。

4. おわりに

テンダー X 線と呼ばれる 1 keV 超のエネルギー領域において一定入射角の反射率を一様に高効率化できる非周期多層膜を考案した。その膜構造は等周期多層膜上に非周期性をもたらず三層膜（最上層直下の低密度物質だけが他の低密度物質の膜厚と異なる）が積層されている。このような非周期多層膜を回折格子の反射膜として適用することで、従前 2 keV 以下の利用に限定されていた回折格子をテンダー X 線でも利用できるようになった。本稿では、2~4 keV 領域用非周期 W/B₄C 多層膜回折格子と 1~3.5 keV 領域用非周期 Ni/C 多層膜回折格子について解説した。前者は TEM 用平面結像型分光器に搭載され、既存の X 線分光技術 (EDS) に比して 1 桁高いエネルギー分解能で局所領域の発光分光計測を可能にした [17]。後者は、反射膜を非周期 Ni/C 多層膜に変更した上で、光学設計を最適化することで 2 keV を跨ぐ 1~3.5 keV 領域における発光分光計測を実現した。上述の平面結像型分光器は小型（回折格子と像面間の距離は 0.25 m 以下）でありながら比較的高い分解能 ($E/\Delta E = 100 \sim 300$) で幅広いエネルギー領域を同時に分光計測できることから、電池材料等のオペランド測定、レーザー励起プラズマ X 線や X 線自由電子レーザー等のパルス光源を用いたシングルショット測定等への活用が期待される [5, 28, 29]。現状では使用する検出器が分解能の律速となっているため、より小さな空間分解幅の検出器を採用することで簡便に分解能を向上できるが、それでもなお、ケミカルシフトの検出や化学結合状態分析、共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) 研究には十分とは言い難く、そのような用途には焦点距離等の光学設計や溝パラメータ等の大幅な見直しが必要であろう [30, 31]。

また、現在整備に向けて検討が進められている軟 X 線向け高輝度 3 GeV 級放射光源（次世代放射光施設）は軟 X 線からテンダー X 線にかけてのエネルギー領域の利用研究を強力に推進することが想定されている [32]。本稿で紹介した非周期多層膜による広帯域化技術はその基盤技術として効果的に機能し、X 線分光を利用する学術・産業の進展に少しでも貢献できれば幸甚である。



いま かの たかし
今園 孝志

2018年12月より量子科学技術研究開発機構・量子ビーム科学研究部門・次世代放射光施設整備開発センター主幹研究員。2003年東北大学大学院工学研究科博士課程修了。博士(工学)。軟X線光学素子とその計測技術の研究開発に従事。最近の興味は、異動に伴う引越して大幅に増えた通勤時間の有意義な過ごし方の探求。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、科学技術振興機構 (JST) 産学共同シーズイノベーション化事業 (育成ステージ) 「ナノスケール軟 X 線発光分析システムの開発」の一環として、日本電子、島津製作所、東北大学、量研の連携によって実施されたものであり、共同研究者の皆様には厚く感謝申し上げます。放射光実験は KEK-PF の放射光共同利用実験課題 (2010G527, 2014G531) により実施された。また、本研究の一部は日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費助成事業 (25790060, 15K04685) によりご支援いただいた。

最後に、本稿をまとめるにあたり有意義なコメント等を頂いたプラズマ・核融合学会誌の編集委員の皆様には感謝申し上げますとともに、本稿が学会員の今後の研究活動の一助となれば幸いです。

参考文献

- [1] A. Kotani and S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).
- [2] 東口武史 他：プラズマ・核融合学会誌 **89**, 341 (2013).
- [3] 尾崎恒之：レーザー研究 **37**, 872 (2009).
- [4] M. Güdel and Y. Nazé, *Astron. Astrophys. Rev.* **17**, 309 (2009).
- [5] M. Kavčič *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **120**, 24568 (2016).
- [6] T. Harada *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **14**, Suppl. 14-1, 175. (1975).
- [7] H. Noda *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.* **64**, 1043 (1974).
- [8] 佐野一雄：精密工学会誌 **56**, 1783 (1990).
- [9] T. Harada and T. Kita, *Appl. Opt.* **19**, 3987 (1980).
- [10] N. Nakano *et al.*, *Appl. Opt.* **23**, 2386 (1984).
- [11] M. Terauchi *et al.*, *J. Electron Microscopy* **50**, 101 (2001).
- [12] M. Terauchi and M. Kawana, *Ultramicroscopy* **106**, 1069 (2006).
- [13] M. Terauchi *et al.*, *J. Electron Microscopy* **59**, 251 (2010).
- [14] T. Imazono *et al.*, *Appl. Opt.* **51**, 2351 (2012).
- [15] M. Terauchi *et al.*, *J. Electron Microscopy* **61**, 1 (2012).
- [16] T. Imazono *et al.*, *Proc. SPIE* **8848**, 884812 (2013).
- [17] M. Terauchi *et al.*, *Microscopy* **62**, 391 (2013).
- [18] H. Takahashi *et al.*, *Mat. Sci. Eng.* **109**, 012017 (2016).
- [19] M. Ishino *et al.*, *Appl. Opt.* **45**, 6741 (2006).
- [20] F. Choueikani *et al.*, *Opt. Lett.* **39**, 2141 (2014).
- [21] F. Senf *et al.*, *Opt. Express* **24**, 13220 (2016).
- [22] 今園孝志：応用物理 **83**, 288 (2014).
- [23] T. Imazono *et al.*, *Appl. Opt.* **57**, 7770 (2018).
- [24] T. Namioka and M. Koike *Appl. Opt.* **34**, 2180 (1995).
- [25] J. Schelten and K. Mika, *Nucl. Instr. Meth.* **160**, 287 (1979).
- [26] K. Yamashita *et al.*, *Appl. Opt.* **37**, 8067 (1998).
- [27] T. Imazono *et al.*, *Appl. Opt.* **46**, 7054 (2007).
- [28] R. Alonso-Mori *et al.*, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **109**, 19103 (2012).
- [29] J. Rehanek *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **25**, 16 (2018).
- [30] G. Ghiringhelli *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 113108 (2006).
- [31] J. Dvorak *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 115109 (2016).
- [32] 内海 渉：放射光 **31**, 168 (2018).