

〔研究〕

X線分光集光素子の開発とマイクロビーム形成

X-ray Microfocusing by Multilayer Zone Plate and Bragg-Fresnel Lens

小池正記 鈴木功
M.KOIKE I.H.SUZUKI

A one-dimensional Bragg-Fresnel lens for monochromatizing and focusing hard X-rays has been developed using a multilayer zone plate and a crystal. Ti and Al have been chosen as material for phase modulation type zone plate. About 400 layers of Ti and Al were alternately deposited on a plane substrate according to the Fresnel's formula using a helicon plasma sputtering technique, in which Ar gas pressure was less than 1 mTorr. The total thickness of the layers is about 150 μm . The multilayered plane was sliced vertically and glued onto Ge(211) crystal, and thinned to about 10 μm . The synchrotron light source was focused one-dimensionally, and the focal line width was measured by a knife edge scan technique.

§1 はじめに

放射光X線をプローブとした分析手法は、電子やイオンを用いた方法に比べ、試料に与える損傷を著しく低減できるため、バイオ関連分析、環境分析といった分野で、益々その重要性を増している。X線による微量分析では、放射光X線の高輝度性のため、測定限界が数桁下がり、高エネルギー分解能蛍光EXAFS等の手法により化学結合状態等も測定できるようになってきた。さらにX線を極微細に絞り込むことができれば、ナノメータスケールのイメージングで多くの応用分野を開拓することができる。しかしながら、X線は電荷を持たないため、電子線のように電磁場で収束させることはできない。また、屈折率が1に近い場合レンズの様なもので収束させることはできない。このため主に反射を利用した光学系の研究開発が盛んに行われているが、現在得られているX線マイクロビームの径あるいは解像力は、数ミクロン程度でありX線の波長による回折限界(約1 Å)に対して約4桁の隔りがある^{1,2)}。収束させるための複雑な表面形状を精度良く加工することが難しく、また素子の表面の荒さをX線の波長

程度まで滑らかにするのが困難であることによる。

このため、単色X線マイクロビームの形成に回折現象を使うやり方として、分光結晶で分光し、集光にはゾンプレート(ZP)と呼ばれるフリースタンディング・透過型の素子を用いるという方法が取られてきた。しかしながらこの方法では、一つの素子で効率よくエネルギーを変化させることはできなかった。また、光軸合わせが困難、フリースタンディングとするのが困難等の欠点があった。他の方法として、分光結晶表面を電子ビーム(EB)露光などでエッチング加工するという方法があるが、X線エネルギーが高くなるにつれ(~10 keV)、アスペクト比が10以上必要になる等の加工上の限界が生じていた。

我々は従来の素子の問題点をすべて克服した一つの素子で分光と集光ができるX線分光集光素子を考案し作製し、12 keVの放射光X線のマイクロビーム化を図った。これは集光のためのフレネル干渉板を新たな手法により作製し、分光結晶上に固定し、分光集光素子とするものである。この素子の作製のため、ヘリコンプラズマ(HP)によるスパッタリングを利用した多層膜作製装置を開発した。低いガス圧であるため、ターゲットと基板間の距離を長くで

KEY WORDS : Bragg-Fresnel lens, multilayer zone plate, phase modulation, helicon plasma sputtering technique, X-ray microprobe

き、高い運動エネルギーを持って粒子が基板に到達できるので、一様で良質の成膜が可能となった。以下では、まずブラッグフレネルレンズ (BFL) の原理と多層膜 ZP を用いた BFL について概説し、次に HP スパッタリングによる多層膜作製装置について述べ、最後にマイクロビーム形成とその評価について述べる。

§2 BFLの原理と多層膜ZPを用いたBFL

BFLの歴史は比較的新しく、1986年、当時ソ連の Aristov 等によって考案され、発表されたのが最初である^{3,4)}。これは、Si等の結晶表面にエッチングによりフレネルの 패턴の微細加工を施したものである。結晶によるブラッグ反射による分光とフレネル回折による集光を、1個の素子で同時に行えるようにしたものである。この素子は、従来の集光素子と異なって、色収差がないという大きな利点を持っている。

BFLは、ブラッグの回折条件、

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

と、フレネルの回折条件、

$$r_n = (n f^2)^{1/2} \quad (2)$$

を同時に満たさねばならない。ここで、 θ は結晶への入射角度、 λ はX線の波長、 d は分光結晶の格子定数、 f は焦点距離、 n はフレネル 패턴のゾーンの番号、 r_n は n 番目のゾーンの中心からの距離である。BFLを用いた場合の分解能は、最外層のゾーンの最小線幅 dr_n の約 1.22 倍である。エッチングにより刻まれるゾーンの深さ h は、隣合うゾーンで反射されるX線の位相差が δ となるよう決められ、複素屈折率の実部 δ により、

$$h = \lambda \sin\theta / 4\delta \quad (3)$$

と表される。この計算例を Fig.1 に示す。ここで横軸はX線エネルギーで、縦軸は直入射の際のそのエネルギーのX線に対して必要なエッチング深さである。これからわかるように、エネルギーが高くなるに従って、アスペクト比 (h / dr_n) の大きな加工が必

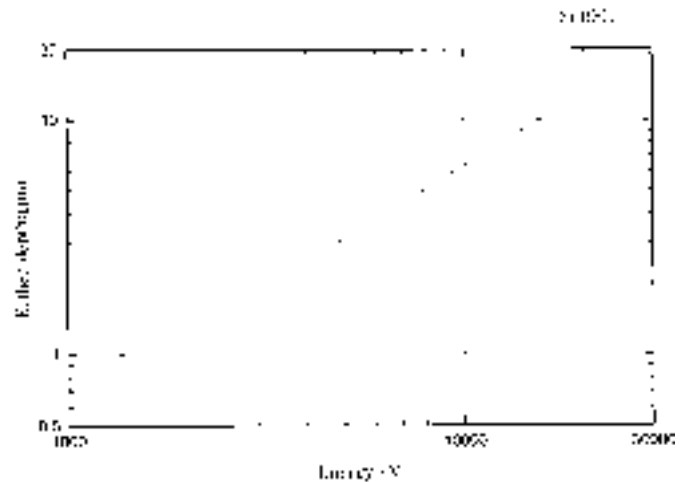


Fig.1 Calculated etched depth required for phase shift of π case of Si for the normal incidence reflection.

要になるため、素子の設計通りの作製が困難になる。

一方、2種類の物質からなる多層膜を (2) 式を満たすよう交互に積層し、垂直にスライスして ZP を作製する方式もこれまでに試みられてきている⁵⁻⁸⁾。しかしながら、厚膜を積層してゆくと界面に乱れが生じ、平坦なゾーンを得るのが困難になるという欠点がある。通常のマグネトロンスパッタリングによる成膜では、スパッタリングのガス圧が低いほど、平坦な膜が得られることが分かってきたので⁹⁾、筆者等は従来よりも 1 桁低いガス圧で放電可能な、HP スパッタリングによる多層膜作製装置を開発し、これにより多層膜型 ZP を作製し、Fig.2 に示すように分光結晶と組み合わせることによって、BFL を作製している。ここでは、まず基板として 5 mm 厚程度の平面の石英ガラスを使用し、(2) 式に従って交互に 2 種類の物質を積層する。積層後、ダイヤモンドカッターにより積層膜を縦に切断し片面を研磨する。そして研磨した面を分光結晶上にエポキシ接着材により貼り付け、もう片面を研磨し、最終的に最適な厚さにするという方法である。

また、これまでの多層膜 ZP では、芯に金属のワイヤー (半径 r_0) を用いた 2 次元型のものであったが、これだと (2) 式は、

$$r_n = (r_0^2 + n f \lambda)^{1/2} \quad (4)$$

となり、各層の膜厚の絶対値が一義的に決まってしまう。スパッタリングによる成膜では相対的な厚さ

を制御するのは容易であるが、nm オーダーまでの正確な成膜は測定手法がないことがあり非常に困難である。そこで、我々は絶対的な制約のない1次元型を作製している。例えば、全体のディメンジョンが全体で1割大きなものができて、焦点距離 f は(2)式から、2割長くなるだけであり、大きな問題とはならない。また、1次元型は分光結晶の角度を変えることによって、X線の波長を走査でき、広いエネルギー範囲で利用できる利点がある。すなわち、この素子のもう一つの特長として、結晶のブラッグ角度を変化させて高い効率を保ったまま、エネルギーを自由に変更できるという点がある。以下で述べる Ti/Al の様に、どちらの層でもX線がほとんど吸収されず、位相だけが180度変化するような組合せにすると最大40%の効率が得られる。X線のエネルギーが低くなると吸収・散乱係数が大きくなるが、結晶への入射角度が大きくなり、その干渉板中のパスが短くなる。(3)式と同様に、最適な厚さ t は、2種類の物質の

複素屈折率の実部の差 $(\delta_1 - \delta_2)$ により、

$$t^* = \lambda \sin \theta / 4(\delta_1 - \delta_2) \tag{5}$$

と表すことができる。 δ の値は、一般に吸収帯近傍を除いては、

$$\delta = 2.72 \times 10^{10} (Z/A) \rho \lambda^2 \tag{6}$$

と表せるので、(5)式に、(6)式と(1)式を代入すると λ の項が消え、 t^* は物質の屈折率の実部 δ と分光結晶の格子面間隔 d のみに依存するように表せる。したがって広い波長範囲で吸収・散乱が大きくなり、常に高い効率が得られると期待される。

§3 HPスパッタリングによる多層膜作製装置

システム全体の構成を Fig.3 に示す。2基の HP カ

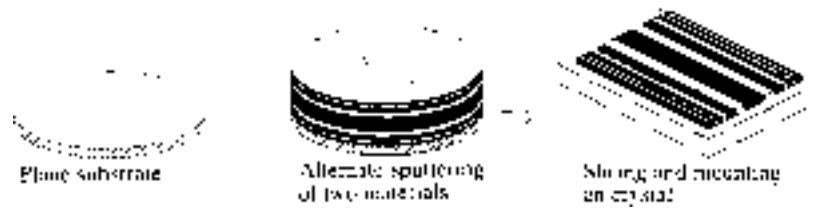


Fig.2 Fabrication process of one-dimensional MLZP and BFL.

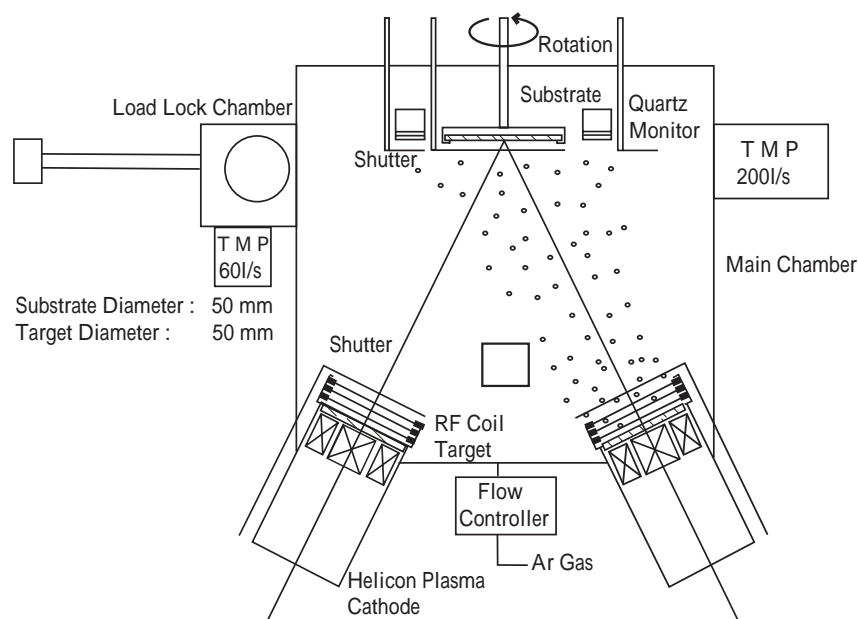


Fig.3 Schematic of the helicon plasma sputtering system.

ソードはチャンバー下部から 30 度の角度で基板の中央を見込むように配置されている。HP カソードは、マグネトロンカソードの上部に RF コイルを加え、13.56 MHz の RF パワー（最大 1 kW）と磁場との相互作用によりヘリコン波を生じさせ、ターゲット近傍で局所的にエネルギーを与えられるようにしたカソードである。ヘリコン波励起プラズマの詳細については、低圧力・低密度プラズマについての解説を参照されたい¹⁰⁾。これにより、Ar ガスを用いた場合、 10^{-4} Torr 台前半でスパッタリングが可能となっている。ターゲットの大きさは 50 mm、ターゲット - 基板間距離は 150 mm である。メイン・チェンバーと試料導入用チェンバーは、手動ゲートバルブにより仕切られており、600 mm のストロークの直線導入機構により基板を出し入れすることができる。メイン・チェンバーには排気速度 200 L/s、試料導入用チェンバーには 60 L/s のターボ分子ポンプが付けられている。メイン・チェンバーの到達真空度は、 1×10^{-8} Torr である。メイン・チェンバーにはサーボモータと回転導入機構により 100 rpm まで回転できる基板保持機構が設置され、これに直径 25 mm、あるいは 50 mm の基板を置くことができる。基板保持機構は電氣的に絶縁させて電圧を加えられるので、バイアス・スパッタリングを行えるようになっている。2 基のヘリコンプラズマ・カソードはチェンバー下部から鉛直に対して 30 度の角度で基板の中央を見込むように配置されている。カソード上のターゲットと基板との間の距離（T-S 間距離）は延長フランジを用いることにより 150, 300, 400 mm のいずれかに設定できる。成膜中の膜厚をモニターするため、2 台の水晶発振式膜厚計が基板保持機構の隣に配置されている。基板、カソード、膜厚計にはそれぞれに圧搾空気で動作するシャッターが備えられており、手動あるいはリレーを介して計算機により制御できるようになっている。放電のための雰囲気ガスには Ar を用いているが、この流量の制御は最大流量 50 sccm のマスフロー・コントローラーによって行っている。この流量によって雰囲気真空度は決り、Ar ガスの場合、マスフロー 1 sccm が真空度で約 1×10^{-4} Torr 分に対応している。マスフロー・コントローラーの下流部は 2 つに分岐され、それぞれのカソード用に 2 個の電磁弁が配置され、これの開閉によりいずれかの（あるいは両方

の）カソードのターゲットの近傍にガスを供給できるようになっている。成膜中のターゲットの状態と基板の状態を観察できるようにするため、回転導入機構により開閉できる防着板の付いたガラス窓が 3 箇所に備えられている。カソードのターゲット、RF コイル、基板冷却機構等には冷却水が供給されているが、それらが止った場合に DC、RF 電源等を落とすことができるよう、またその様な異常時には、ガスの供給を止められるようインターロック機構も作製した。なお、RF 電源は最大 200 W（手動マッチングボックス付）、DC 電源は最大 1 kW のものをそれぞれ 2 台ずつ用いている。また、大きなサイズの多層膜ゾンプレートを作製する場合、ターゲットの厚さがその限界となる。ターゲットを厚くすると、下に配置された磁石の磁力線が通らなくなり放電は起こらなくなる。通常ターゲットは円筒状で（厚さ：約 5 mm）、当初はバッキング・プレート（厚さ：約 2 mm）の上に In（厚さ：約 1 mm）で貼りつけて用いたが、大面積の素子の作製のためバッキング・プレート一体型のターゲット（厚さ：10 mm）を丸棒から切出して作製している。これにより、以前に比べ 2 倍以上の大きなサイズの素子を作製できるようになった。また、基板は真空中でほとんど中空の状態に保持され、自転しているため、これまで熱伝導による放熱はほとんどされず、徐々に温度が上昇するため、均一な膜質の多層膜を得るのが困難であり、また、熱による誤動作も生じていた。この問題の解決のため、基板を水冷しながら回転できる機構を試作した。これにより、基板温度は約 20 度に均一に保つことができ、より均一な多層膜の作製が可能となった。

X 線光学素子の作製は計算機（NEC PC-9801）により自動的に行えるようになっている。計算機にはインターフェイス・ボードとしてデジタル入出力（32 bit 入力 / 32 bit 出力）、GP-IB、カウンター / タイマーの 3 つのボードが備えられている。カソード用 DC 電源（1 kV, 1 A, 2 台）は出力電圧を外部コントロールできるように改造し、デジタル出力に接続された DA 変換器（16 bit, 2 台）により設定できるようになっている。出力電流はデジタル・ボルトメータ（DVM）により測定し、GP-IB で計算機に読み込んでおり、出力電力（電流 × 電圧）が一定となるよう制御されている。マスフロー・コントローラー（STEC

SEC-410)は、外部電圧により流量を制御できるようになっているので、同様に、DA変換器(16bit)により制御している。これらのDA変換器等は各々アドレスが割振られており、ラッチ入力となっている。合計5個のシャッター及び2個の電磁弁はデジタル出力に接続されたりレーにより開閉される。水晶発振式膜厚計はチェンバー内には2台設置されているが、同時に用いることはないので、読取り装置(INFICON IC/5)は1台とし、膜厚計の出力信号はりレーにより膜厚計用のシャッターの開閉と同期して切り替るようになっている。膜厚の出力はGP-IBにより測定している。この他、膜厚計の動作状態や、インターロックの状態等を、デジタル入力により成膜中、監視している。素子の作製にかかる時間が数時間以内である多層膜ミラーの場合、2つのカソードに同時にガスを流し、同時放電させ、シャッターを交互に開閉させている。この場合1層の膜厚が小さいので水晶発振式膜厚計は用いず、カウンター/タイマーへの設定時間で制御している。作製に数10時間~100時間かかる多層膜ゾンプレートの場合、同時放電させるとターゲットの消耗が大きいため、交互に放電開始~成膜~放電停止を繰返している。放電開始はガス流量を大きくし、雰囲気真空度を 5×10^{-3} Torr程度にすることにより、自動的に行える。放電開始後、徐々に流量を小さくしてゆき、設定流量に達し放電が安定した後に、膜厚計用シャッター、基板シャッター、カソードシャッターを順次操作し、成膜を開始する。成膜中は膜厚計出力をモニターし、設定膜厚に達したところで、開始時とは逆に順次シャッターを閉じ、放電を停止させる。放電の停止は電磁バルブを閉じガスの供給を停止することで容易に行える。以上の過程を2つのカソードで交互に繰返す、自動的に多層膜を作製できるようになっている。高真空雰囲気で放電を行う場合、特に新しいターゲットの使用開始直後、成膜中に突発的に放電が停止してしまうことがあるが、このような場合にもシャッターとガス流量を制御して、自動的に復帰できるようになっている^{11,12)}。

§4 BFLの作製と評価実験

これまでに数種類の1次元素子を作製している。当

初はスパッタリングのレートを大きくとれるのでAg/AIの組合せを用いていたが¹²⁻¹⁵⁾、現在はTi/AIの組合せに変更している^{16,17)}。Ag/AIの場合とTi/AIの場合を比較した計算例を、Fig.4に示す。これは、X線エネルギーを12 keVとした際のBFLに用いたZPの厚さに対する集光効率を計算したものである。いずれの場合も集光効率に極大値と極小値が表れ、振動して5-10%の範囲に収束するが、これらは位相差が、 $\pi/2, \pi, 3\pi/2, \dots$ に相当したものである。ただし周期がAg/AIの場合は $5 \mu\text{m}$ 程度であるのに対して、Ti/AIの場合は $20 \mu\text{m}$ 程度である。薄片化の過程で $1 \mu\text{m}$ 以下の制御は困難であるため、Ag/AIの場合は $30 \mu\text{m}$ 程度の厚さで使用するが、これは一般に強度変調型といわれる使い方で、この場合の集光効率は10%以下になってしまう。これに対してTi/AIの場合は周期が長いので、 $10 \mu\text{m}$ に薄片化すれば25%程度と大きな集光効率を得られるため、現在ではこちらを用いている。その1つの素子のSEMによる観察写真をFig.5に示す。これは合成石英基板上(図の上側)にまずTiの保護層を $4 \mu\text{m}$ 蒸着した後、(2)式に従ってTi/AIを403層、積層したものである。図中、(a)は全体像で、(b)は中心部分の拡大像である。白く見えるのがTiであり、黒く見えるのがAlである。マグネトロンスパッタリングで作製されたものより積層境界がきれいに仕上がっているのが解る。積層終了後、同様に $4 \mu\text{m}$

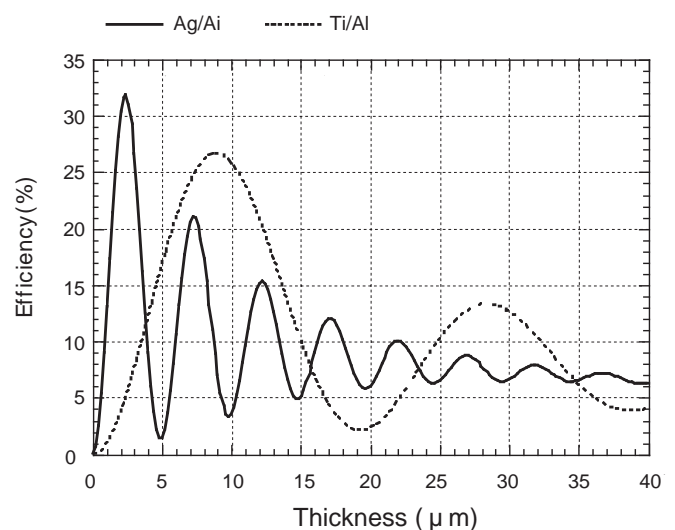


Fig.4 Focusing efficiencies of Ag/AI and Ti/AI MLZP-based BFLs for 12 keV X-rays. The solid curve denotes the efficiency for Ag/AI BFL. The dotted curve denotes the efficiency for Ti/AI BFL.

のTi保護層を蒸着した。中心のTi層の線幅は約 $9\mu\text{m}$ で、最外層のAlの線幅は約 158nm である。積層中、基板は 60rpm で回転させ、積層終了後、別の合成石英基板で挟み込むように貼り合わせ、縦に切断し、片面を研磨し、研磨した面をGe(211)結晶に貼り合わせ、その後、約 $10\mu\text{m}$ まで薄片化したものである。Fig.6は、Fig.5(b)を光学スキャナーで読み取り、設計値と比較したもので、各層の幅はよく一致しているのがわかる。設計パラメータは、 $f=28\text{cm}$ 、 $\lambda=1.03\text{\AA}$ (12keV)、Ge(844)反射で 63.1 度のブラッグ角である。ただし、角度を変えれば(1),(2)式に従って、 $f\lambda=\text{const.}$ の条件で、エネルギーを変化させることができる。

素子の評価は、高エネルギー加速器研究機構・PFのBL-17Aで行った。このビームラインで、Si(111)の2結晶分光器により単色化した 12keV のX線を用いた。Fig.7に示すように、光源から 14m の地点に $250\mu\text{m}$ 幅のスリットが設置され、そこからハッチまで約 14m で

ある。ハッチの中のゴニオメータ中心軸上に素子を配置し、ブラッグ角を θ に設定し、 2θ 軸上に約 $10\mu\text{m}$ 幅の一次元スリットあるいはナイフエッジスリットを配置し、ピエゾ素子でスキャンした。約 $10\mu\text{m}$ 幅の一次元スリットを用いた場合は、短時間で測定できるという利点があるが、スリット幅以下の測定はできなくなる。しかしながら、ナイフエッジスリットを用いると、得られた測定値を微分しなければならないため、1回の測定に $10\text{-}100$ 倍の時間がかかるという欠点がある。ビームタイムが限られているため、実際の測定では両者を併用した。Fig.8は約 $10\mu\text{m}$ 幅の一次元スリットを用いた場合の集光特性の測定例である。このピークの両側で計数が少なくなっている面積から、集光効率を概算でき、約 20% と設計値に近い効率が得られている。約 $10\mu\text{m}$ 幅の一次元スリットを用いているため、実際のビームサイズはナイフエッジスリットを用いてはじめて得られる。こ

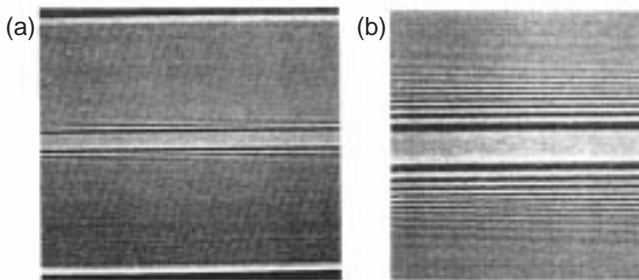


Fig.5 One dimensional MLZP observed by SEM. (a) is the overview and (b) is the center region.

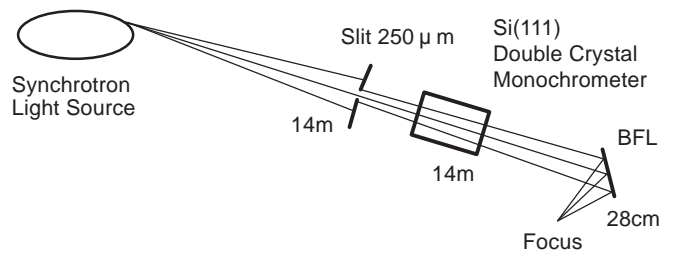


Fig.7 The experimental set-up of BL-17A of PF, KEK.

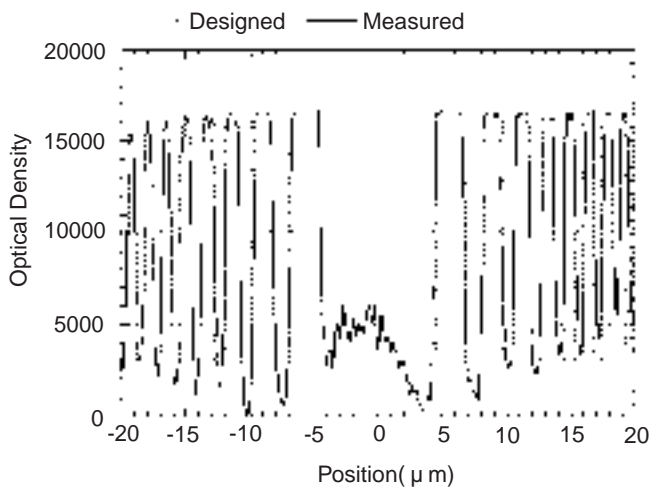


Fig.6 The comparison between the designed and the fabricated layer thickness.

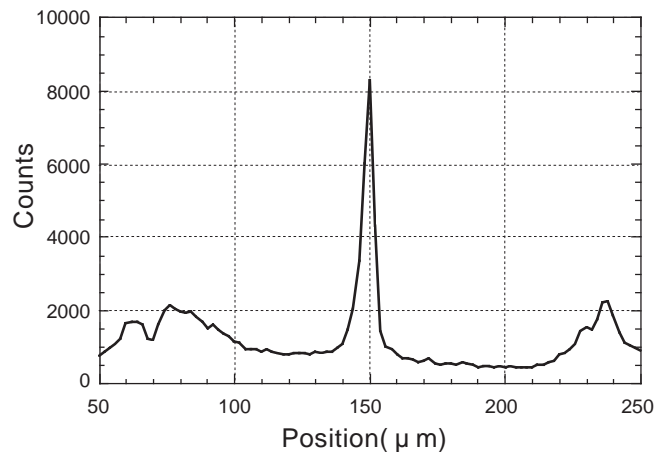


Fig.8 Profile of the focused X-ray beam obtained by $10\mu\text{m}$ slit scan.

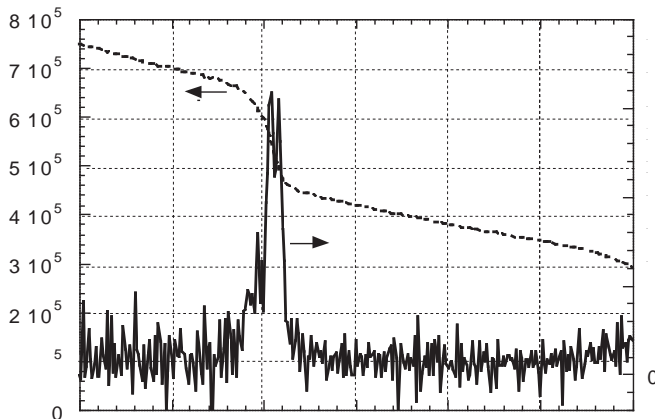


Fig.9 Profile of the focused X-ray beam obtained by the knife edge scan. The differentiated profile together with the raw data is shown.

の結果を Fig.9 に示す。得られた集光像は約 $2\ \mu\text{m}$ で、これは光源の大きさが縦方向数百 μm 程度と考えられるので、縮小率 ($28/2800$) から決まる値にほぼ一致した良好な結果が得られた。

§5 まとめ

位相変調型 X 線素子として、一次元 Ti/Al 多層膜ゾーンプレートをヘリコンプラズマ・スパッタリング法により作製し、Ge(211) 結晶との組合せによりブラッグ・フレネル素子を開発し、 $12\ \text{keV}$ の X 線のマイクロビームを形成し、評価した。一次元素子を用いる利点は、一つの素子で広範囲のエネルギー領域にわたって用いることができることである。多層膜の総数は 403 層、全体で $150\ \mu\text{m}$ 、中心部の最大線幅は約 $9\ \mu\text{m}$ 、最外線幅は $158\ \text{nm}$ であり、中心近傍をスキャナーで読み込み、線幅は設計値とよく一致していることを確認した。集光実験の結果、ほぼ計算通りの良好な効率で X 線マイクロビームが得られた。

本研究は科学技術振興調整費「極限量子センシング技術の開発とその利用のための基盤技術開発」(平成 5 年度～9 年度)、同じく重点基礎研究(平成 10 年度)によって行ったものである。

参 考 文 献

- 1) S. Aoki, A. Takeuchi and M. Ando : J. Synchrotron Rad. **5**, (1998)1117.
- 2) Y. Kohmura, M. Awaji, Y. Suzuki and T. Ishikawa : Proc. SPIE **3449**, (1998)185.
- 3) V. V. Aristov, A. A. Snigirev, Yu. A. Basov and V. A. Yunkin : A.I.P. Conf. Proc. **147**, (1986)253.
- 4) V. V. Aristov, Yu. A. Basov, S. V. Redkin, A. A. Snigirev and V. A. Yunkin : Nucl. Instrum. and Meth. **A261**, (1987) 72.
- 5) R. M. Bionta, A. F. Jankowski and D. M. Makowiecki : in X-ray Microscopy II, eds. D. Sayre, M. Howells, J. Kirz and H. Rarback, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988)142.
- 6) K. Saitoh, K. Inagawa, K. Kohra, C. Hayashi, A. Iida and N. Kato : Rev. Sci. Instrum. **60**, (1989)1519.
- 7) S. Tamura, K. Ohtani and N. Kamijo : Appl. Surf. Sci. **79/80**, (1994)514.
- 8) W. B. Yun, B. Lai, D. Legnini, Y. H. Xiao, J. Chrzas, K. M. Skulina, R. M. Bionta, V. White and F. Cerrina : Proc.SPIE **1740**, (1993)117.
- 9) D. G. Stearns, R. S. Rosen and S. P. Vernon : Appl. Opt. **32**, (1993)6952.
- 10) 菅井秀朗 : 応用物理 **63**, (1994)559.
- 11) M. Koike, M. Chiwaki, I. H. Suzuki and N. Kobayashi : Rev. Sci. Instrum., **66**, (1995)2141.
- 12) 小池正記, 鈴木 功, 西島俊二, 小林直人, 千脇光國 : 電子技術総合研究所彙報, **59**, (1995)527.
- 13) 小池正記, 鈴木 功 : “ X 線分光集光素子 ”, 日本国特許 No.2690036, U.S. PAT No.5719915, France PAT No.2733854.
- 14) M. Koike and I. H. Suzuki : Jpn. J. Appl. Phys. **34**, (1995) 6754.
- 15) M. Koike, I. H. Suzuki, S. Komiya and Y. Amemiya : Proc. SPIE **2805**, (1996)184.
- 16) M. Koike, I. H. Suzuki, S. Komiya and Y. Amemiya : J. Synchrotron Rad. **5**, (1998)794.
- 17) M. Koike, I. H. Suzuki and S. Komiya : Proc.SPIE **3449**, (1998) 129.

(1999.11.26受付)