

軟 X 線標準と計測技術の研究

(Standardization and Related Studies of Soft X-Rays using Synchrotron Radiation)

量子放射部

鈴木 功, 齋藤則生, 小池正記

A technique using a multi-electrodes ion chamber has been developed on a basis of the survey of several techniques for soft X-ray measurements. The present technique needs an index constant on multiple photoionization of rare gas atoms. This constant, γ -value, was measured using monochromatized synchrotron radiation and a time-of-flight mass spectrometer. The ion chamber was made and examined on performance of saturation curves. The absolute fluence rate of monochromatic soft X-rays has been obtained to be $10^7 - 10^9$ photons/s at the aperture of 1 mm ϕ with the storage ring current of 100 mA. Outlook is concisely described for future developments.

1. はじめに

X線の標準は、約8keV以上でX線管を用いて「照射線量, C/kg」という単位で設定され、計量法トレーサビリティ制度等において一般ユーザーに供給されている^{1,2)}。X線と紫外線の間の光子エネルギー領域は、軟X線、真空紫外線等と呼ばれ、近年のシンクロトロン放射、レーザープラズマX線源等の光源の発達により先端的な研究開発が盛んになってきている分野である。軟X線を正しく計測することは、プラズマ診断や宇宙科学の分野では古くから重要であり、不純物多価イオンのスペクトル、天体からの放射スペクトル等の観測からその濃度、温度などに関する情報を引き出している³⁾。シンクロトロン放射(放射光)は、広い波長範囲に亘り安定で、高い輝度の連続光源であり、多くの学問分野、医療、産業への応用を目指した研究、開発が活発化しているが、従来はあまり多くなかった軟X線分光器あるいは、それらに関連する光学素子が、物性物理、微細加工技術、微量分析技術、材料評価技術等の分野でしばしば用いられるようになってきている。軟X線の照射効果の正確な見積もりには、軟X線強度の絶対測定法や光学素子特性の信頼できる評価法が不可欠であり、環境問題でのエアロゾル分析、高性能電子材料の不純物分析でも、蛍光軟X線の測定は有力な手法である⁴⁾。種々の分野で軟X線の絶対測定が必要になっているが、多様な事例に適用しうる正確な手法が確立されて

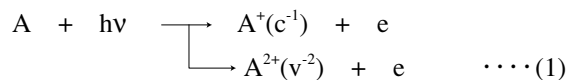
いるわけではない。米国NISTではいち早く放射光(SURF II)を紫外線、真空紫外線の標準光源として⁵⁾、およびその波長領域における安定した光源として光学素子、光学機器の校正に用いることをスタートさせ、多くの検出器の校正を行い、また上層大気中での紫外、真空紫外線スペクトル測定用の分光装置の感度校正を行った⁶⁾。ドイツPTBでは、軟X線までの波長領域で使用しうる放射光(BESSY)を用いて、レーザープラズマ光源の輝度の値付け、半導体フォトダイオードの真空紫外線、軟X線領域での検出感度の校正を行った⁷⁻⁹⁾。また電子蓄積リングを低電流モードで運転することにより、X線用Si(Li)検出器の軟X線領域における絶対効率を決定した。分子科学研究所(UVSOR)には光学素子評価用ビームラインが建設され、3nm~700nmの領域に亘って、多層膜の反射効率や実用検出器の効率の測定が行われている¹⁰⁾。ここでは、数100eV領域(数nm領域)の軟X線強度の絶対測定法の開発とそれらに関わる研究の今後の展開について述べる¹¹⁻¹⁷⁾。

2. 軟X線ビームの絶対強度測定法

通常のX線では、標準状態の空気を対象にして、単位質量の空気あたりに、X線照射によって生ずるイオン量を単位とする照射線量の標準が確立されているが、1keV以下の軟X線では、空気の吸収能が大きすぎて、空気中でビームを走らせることができない。したがっ

て標準として考える単位としては、単位時間、単位面積当たりを通過する光子数を勘定する光子フルエンス率($\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$)が適切である。計測法としては、薄膜窓型比例計数管が古くから用いられてきたが、極低強度の軟X線ビームにしか適用できない欠点がある^{11,12)}。そこで、多段型電極を有するイオンチェンバーを用いることにした。イオンチェンバー法は、真空紫外線の絶対強度の測定法として確立されている手法であり、1光子が1個のイオンを生成する^{18,19)}。軟X線領域において、イオンチェンバーを利用しようとすると、必要な相互作用定数が報告されていない、二次的電離の抑制が困難であるなどの欠点があった。それらについて、相互作用定数は、別途の装置を用いて、電総研グループが測定することにし、また二次電離については、ガス圧依存性を詳細に調べることからその効果を評価して、多段電極型イオンチェンバーでの絶対測定の実現を図った。

軟X線を原子に照射すると、通常以下のような過程によって、多価イオンが生じてくる。



ここで、cは内殻電子軌道、vは価電子軌道を表す。内殻軌道の電子がイオン化された後、価電子が内殻空孔を埋めるAuger遷移が起こって、電子が2個放出され、原子は2価イオンに変化してゆく。また初段でのイオン化が、深い内殻軌道で起こる場合にはAuger遷移後の状態は、浅い内殻軌道に空孔をもつので、さらに第二段目のAuger遷移が起こり、3価あるいはそれ以上の価数のイオンへと変わってゆく。またこのエネルギー領域の光子では、一度に2個の電子を放出する光イオン化も起こりうる。いくつかのプロセスによって多様なイオン状態になってくるので、平均荷電数(γ 値)を正確に求めるために、飛行時間型質量分析計をパルス電場モードを用いて、希ガス原子のイオン生成の分岐比を数百eV領域で測定した。これらの測定は、一連の希ガス原子について行い、その分岐比から γ 値を計算した²⁰⁻²⁴⁾。

絶対測定において利用するのに適切である原子を選ぶには、以下の事項を考慮することが重要である。(1) γ 値のエネルギー依存性が小さい。(2)光吸収断面積のエネルギー依存性が小さい。(3)光吸収断面積が大きい。(4) γ 値データが精度がよい。以上のことを考える

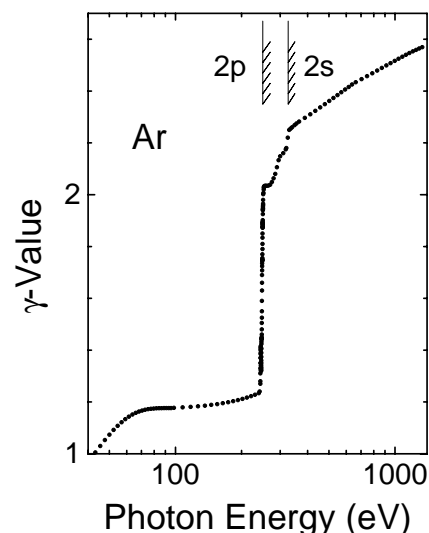


Fig.1 γ -value (average charge state in photoionization) of Ar in the soft X-ray region.

と、Xeは断面積が大きいので、内殻イオン化しきい値近傍を除いて広いエネルギー範囲で用いる原子であり、Arは比較的安価なので、L殻しきい値近傍を除いて用い易い。本研究においては、主にArをイオンチェンバーの充填ガスとして用いた。Arの γ 値をFig.1に示す。248eVの2p電子のイオン化しきい値で、 γ 値は急にジャンプして2.0を越え、2s電子イオン化しきい値でやや小さいステップで上昇する。2p電子のしきい値以下でも、2電子イオン化の効果があるため、70eV程度以上では、約1.2の値になっている。

3. 多段電極型イオンチェンバー

平均荷電数 γ 値を計測したので、絶対測定用の円筒型のイオンチェンバーを製作した(Fig.2)¹³⁾。円筒の軸は必ずし位置から軟X線を入射させ、生じたイオンは、おおよそ対称の位置に設置した棒状電極で捕集する。このような電極位置をとるのは、光イオン化領域にかかる電界をなるべく小さくし、放出電子が電界によって得る運動エネルギーを小さく抑え込むためである^{14,19)}。電極はFig.2の説明欄に示してあるように、6つに分割されていて、軟X線光路のそれぞれの領域で生じたイオンを検出できるようになっている。最上流と最下流のものは端効果で電場が歪むのを押さえるために付加した。第2,第3の電極或いは第4,第5の電極でのイオン量から以下の式で軟X線強度(フルエンス率)を求めることができる。

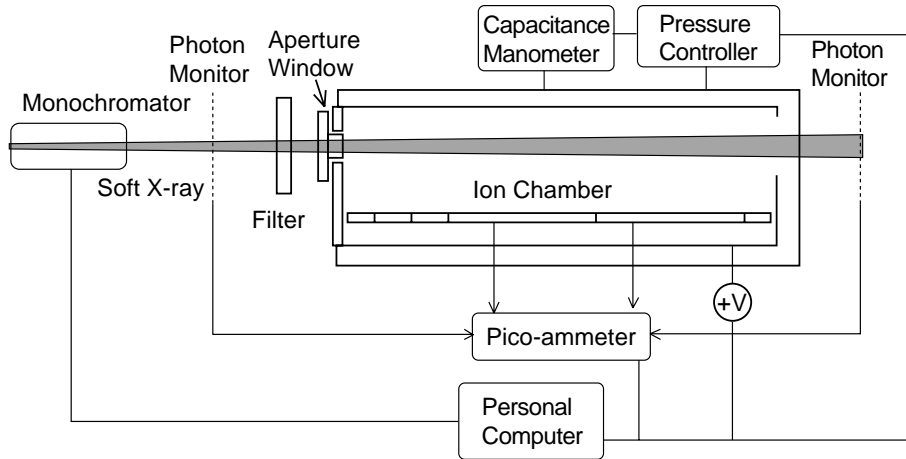


Fig.2 Measurement system using the multi-electrodes ion chamber. The diameter of the chamber is 65 mmφ, and lengths of electrodes are 50 mm, 100 mm, 100mm, 500 mm, 500 mm, and 50 mm from the left to the right.

$$I_0 = (i_1)^2 / \gamma e (i_1 - i_2) \quad (2)$$

ここで、 i_1 、 i_2 は対になっている電極に集まるイオン電流、 γ は γ 値、 e は素電荷を示す。この式は、ガス濃度は解らなくても、光吸収断面積を用いなくても、光子強度の絶対値を導出できることを意味している。ガス圧の測定には隔膜型真空計を用い、その安定化には自動制御器を使っている。光子モニターはNiメッシュに金蒸着したものを使用し、イオンチェンバー窓には、VYNS薄膜を設置し、散乱光除去には、適宜金属薄膜フィルターを光路に入れている。

このイオンチェンバーの動作テストとして、印加電圧を変えた時の収集イオン電流の変化を調べた。第2～第5電極に収集されるイオン電流は、印加電圧の増加につれて大きくなり、3V付近で飽和値に達する。電流は70V付近より再び少しずつ上昇する。光子によるイオン量は、10～40Vで一定値になっている部分で読み取る。電極4,5に収集されるイオン電流を用い、(2)式から計算される見かけの光子強度のガス圧依存性をFig.3に示す。光子ビームの大きさは、チェンバー上流のアーチャーで1mmφにし、リングビーム電流は100mAに規格化してある。(2)式においては、放出された電子が周囲の原子をさらにイオン化することによって、イオン量が増加する効果を考慮していない。つまり、Fig.3の曲線の低圧極限が真の光子強度(フルエンス率)になる。光子エネルギーが70, 200, 900eVの曲線は、低圧でほぼ一定値であり、1-100 Paのガス圧領域で増加し、それ以上でまた一定値になっている。見かけの

光子強度の増大してくる領域では、放出電子の一部による周囲原子のイオン化が生じており、高圧の飽和領域では、放出電子のイオン化能力のすべてが、イオン生成に効いてきている。600eVの軟X線の場合には、500Pa以上で急激に曲線が上昇しているが、これは混入している二次光による影響である。低圧極限での真の値の読み取りであるが、より正確を期するため、全体の曲線のシミュレーションフィッティングを行った。放出電子によるイオン量の増分は以下の式で表せると仮定する。

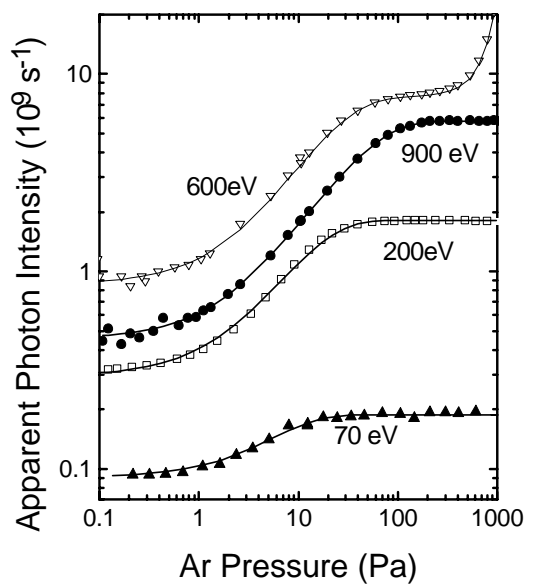


Fig.3 Apparent soft X-ray intensity as a function of the Ar gas pressure. Data marks of solid circles, open triangles, open squares and solid triangles denote the results at photon energies of 900 eV, 600 eV, 200 eV and 70 eV, respectively.

$$\delta(p) = \delta_0 \{1 - \exp(-\alpha p)\} \quad (3)$$

ここで、 p はガス濃度、 δ_0 は高圧極限で生成する電子数、 α は平均自由行程(或いは飛程)に対応するような定数である。フィッティング結果は、Fig.3に実線で示してあり、実験データと良い一致を示している。600eVの曲線では、二次光成分が、2.5%混入していると仮定するとFig.3の実線のように、実験データをよく再現できた。

リング運転条件を種々修正して光子ビームの純度を向上させ、見かけの光子強度のガス圧依存性を求めることにより、50eV-1.1keVのエネルギー範囲での軟X線フルエンス率を得た^{16,17)}。絶対強度の信頼性のチェックとして、Neガスをを用いた絶対測定も100eV近傍の数点の軟X線エネルギーで行った。結果はよい一致を示し、ガスの種類による特異性は無いことが解った。また軟X線フォトダイオードの試行的校正を行い、予想値と大きなズレはないことを確認した。ならびに、原研関西研グループと協力して行ったSpring-8の軟X線ビームラインでの多段型イオンチェンバー法によるフォトダイオードの検出効率の測定において、フォトダイオードの効率のエネルギー依存性がPTBグループの報告と一致することが解った。イオンチェンバー法の誤差要因としてはイオン電流の揺らぎが一番大きく、次にガス濃度の安定性が効いてくる。電極の長さ等の幾何学的要因や、二次光成分の妨害からくるものは、さほど大きくはない。またArの γ 値は、光子エネルギーによってあまり正確でない領域もあるので、それぞれのエネルギーで最適である希ガス原子を使う必要もある。現在までに得られている結果の全不確かさは、5-10%と推定される。

4. 簡易計測へのステップ

前節のイオンチェンバーでの高ガス圧領域での飽和値は、軟X線照射によって二次的、三次的な過程等のすべてのプロセスを経由して生成するイオン量を表している。この値、 I_s は以下の式で、ガス体系に生ずる全電子量に変換出来、さらに放射線相互作用定数であるW値と関係付けられる。

$$I_s = I_0 N / \gamma \quad (4)$$

$$W_p = E_p / N \quad (5)$$

ここで、 N は全電子数、 E_p は軟X線エネルギー、 W_p は軟X線に対するW値である。W値の定義は、1個のイオン・電子対を生じさせるのに必要な平均エネルギーであり、およそ第一イオン化エネルギーの2倍程度の大きさである²⁵⁾。硬X線、 γ 線領域では、エネルギーに依らず一定の値になっているが、光子のエネルギーが小さくなってきて、内殻電子の束縛エネルギーと同程度になると、初期の光吸収過程での共鳴的挙動が特異な効果を生じさせる可能性がある。W値が既知であるとイオンチェンバーでの飽和値を示すガス圧での測定を行うだけで、入射軟X線ビームの絶対強度を求めることが出来る。つまりガス圧への依存性を詳細にチェックして絶対強度を導出したことと較べると、数十分の一の労力で絶対値評価が可能になると考えられる。このことは、標準のトランスファー技術にとって非常に重要であり、今後予定している国際比較における仲介器への値付けでも不可欠な手法となる。

多段電極型イオンチェンバーを用いて測定したArの数百eV領域の W_p をFig.4に示す²⁶⁾。●印は、実験値であり、□印は電子に対するW値を示す²⁷⁾。実線は、初期過程の光吸収、多価イオン化機構につき、詳細な点まで考慮したモデルに基づいた計算値である。250 eV以下のエネルギーでは、 W_p は電子のW値より小さな値になり、効率よくイオンを生成させることが解る。また250 eV付近で、 W_p は数%程大きな値になり、Ar2p電子の共鳴的イオン化の効果が現れてくる。400 eV付近以上のエネルギーでは、 W_p は電子のW値とほぼ等しくなり、ゆっくりと減少してゆき、硬X線でのW値に近づ

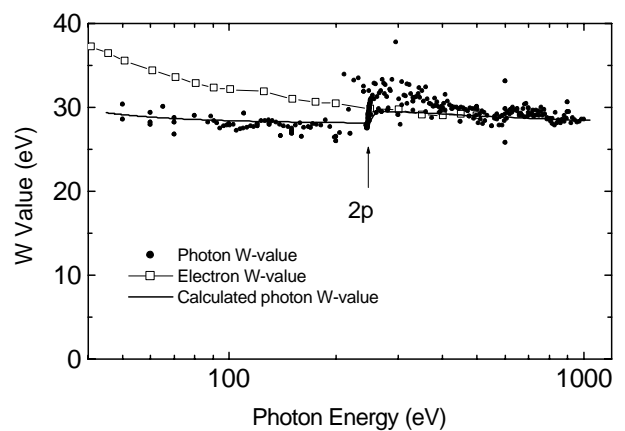


Fig.4 Photon W-value for Ar as a function of photon energy. Solid circles show the present result, and open squares are data for electron. The solid curve represents the photon W-value calculated by a model of atomic shell-effects.

く傾向を示している。モデルに基づいた計算値曲線は、 W_p の実験値の特徴をよく再現しているので、モデルが妥当であると言える。このような内殻イオン化しきい値での W_p のジャンプは、炭化水素分子の炭素K殻領域においても、比例計数管法で得られた結果で見出されている^{28,29)}。それらのデータは、 W_p の絶対値を求めることが出来ず、相対測定であったが、今回のイオンチェンバー法では、絶対値が求められた。これらの結果は、 W_p の詳細な変化の追跡という科学的側面での成果だけでなく、入射軟X線の絶対強度の導出と校正手順の簡略化という実用的な側面でも大きな進歩と言える。

5. 今後の展開

多段電極型イオンチェンバーでは、対になっている二つの電極に集まるイオン電流の比を用いて、光吸収断面積の絶対値を求めることが出来る。試行的に測定したXeの数百eV領域における光吸収断面積は、Henkeらのデータベースにおける推奨値と大部分のエネルギーで一致したが、それ以前のいくつかのグループのデータとは異なっている^{30,31)}。我々の測定においては、放射光実験の定量性を損なう高次光を減少させるために、電子蓄積リングの低エネルギー運転を行った。また以前のデータの中には、特性X線を用いているものもあり、軟X線の単色性やスペクトル純度に問題がある。Henkeらのデータでは、3p電子のイオン化しきい値近傍での構造が明瞭には生じてきていないが、われわれの測定データでは、 $3p_{3/2}$ と $3p_{1/2}$ の二つのイオン化によって、光吸収断面積の値が大きくなるのが、はっきりと現れてきている。希ガスの光吸収断面積の値は、このエネルギー領域の分光系や計測器類の調整にしばしば使用して、装置の性能を向上させる手掛かりや評価の指標として用いるので、データベースでの値の精密化として重要な測定結果と言えよう。

軟X線強度の絶対値のイオンチェンバー法での測定値が真の値であることを確認するには、全く異なった方法によって導かれる値と比較測定することが必要である。それらのうちの一つは、クライオカロリメータ法で、可視光レーザーのパワー測定によく用いられている。ドイツPTBグループは、軟X線領域でも用いるように、特殊仕様のクライオカロリメータを開発し

て、BESSYからの放射光軟X線ビームの絶対強度を測定した^{8,9)}。クライオカロリメータの原理は、光子ビームのエネルギーを薄片素子に全吸収させ、その温度上昇より、ビームのパワー(W:ワット)を求めるものである。素子を低温(約4.2K)にしておけば、周囲からの熱雑音を低減化できるので、それ程強力でない放射光軟X線でも、計測可能である。PTBでは、最良の条件で、信号の不確かさを10 nW程度にまで抑えている。このような手法を確立して、イオンチェンバー法との比較測定を行えば、軟X線強度の絶対値の信頼性を非常に高めることが出来るので、クライオカロリメータについての検討を始めている。

また、数keV領域でのX線標準は、当所電子蓄積リングのエネルギー等のため、従来開発に取りかかれず、全くの空白の状況であった。数keV領域は、空気的光子線吸収能が大きく変わって行くエネルギーであるので、照射線量という単位での標準設定が可能かどうかの境界であり、光子フルエンス単位との連続性、あるいは変換方式を検討する必要がある。一方、日本での放射光分野における科学技術の隆盛化に伴って、単色X線利用の開発が進み、医学的応用が活発化している。このため、単色の中硬X線領域での標準への要請が高まってきている。原理的には、X線管を(放射光+X線分光器)に置き換えれば、今までの標準計測技術がそのまま使えると考えられがちであるが、光源の特性、例えばパルス性、偏光性、高指向性等、を踏まえて、計測装置もそれらに適応させなければならず、また装置運転方式の違いを考慮した校正手法も開発する必要がある。

6. まとめ

多段型イオンチェンバーとArの γ 値を用い、リングの低エネルギー運転を行って放射光単色軟X線のフルエンス率の絶対値を求めた。50 eV - 1.1 keVにおいて1mm ϕ で 10^7 - 10^9 /s(100mA)が得られた。イオンチェンバーは複数のイオン収集電極を持っているので、軟X線吸収断面積を精度よく測定することが可能である。希ガス原子については、しばしば参照、引用されるので、Henkeらのデータベースの改良を提案してゆく必要があろう。また、見かけの光子強度のガス圧依存性の高圧極限から見積もったArの軟X線領域でのW値

は、初期光吸収過程での多重イオン化効果に帰せられるArL殻での変動が見出された。W値を正確に求めておくと、単一電極イオンチェンバーで絶対測定をすることが可能になるとともに、実用検出器の値付けを行う際に、一点のガス圧でのイオン電流測定で絶対値が見積もれるので、標準のトランスファーという観点から大変重要である。

現在までは、多段型イオンチェンバーでの絶対測定法の確立ということを中心に研究を進めてきて、正確な誤差評価に関する労力は省略してしまってきた。今後はこの点の検討を進めて行くが、一番大きな誤差要因であるイオン電流測定での揺らぎの低減化には、軟X線強度の増大が最も有効であるので、光学系の改善や、より高強度のビームラインでの測定を行って、本法の有効性を確認する予定である。PTB, NIST等との国際比較によって世界的同等性を確立することは重要であり、数年後には取り組む予定であるが、海外との比較では、可搬型の伸介器を用いざるを得ないので、簡便な値の移し替え法の開発も重要な課題である。

謝 辞

本稿の内容は電総研電子蓄積リングからの放射光を用いた研究であり、その運転、管理に尽力されている加速器グループの方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) 鈴木功：医用標準線量, 1, No.2, (1996) 25.
- 2) 鈴木功：FILM BADGE NEWS, 255 (1998) 1.
- 3) 加藤隆子：核融合研究, 65 (1991) 346.
- 4) H. Saisho and Y. Goshi : Analytical Spectroscopy Library (Elsevier Science, Amsterdam, 1996) Vol.7.
- 5) J. Schwinger : Phys. Rev., 75 (1949) 1912.
- 6) R.P. Madden, D.L. Ederer and A.C. Parr : Nucl. Instr. Meth., B10(1985) 289.
- 7) M. Krumerey and E. Tegeler : Rev. Sci. Instr., 63 (1992) 797.
- 8) H. Rabus, V. Persch and G. Ulm : Appl. Opt., 36 (1997) 5421.
- 9) M. Richter and G. Ulm : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 101-103 (1999) 1013.
- 10) M. Sakurai, S. Morita, J. Fujita, H. Yonezu, K. Fukui, K. Sakai, E. Nakamura, M. Watanabe, E. Ishiguro, and K. Yamashita :

- Rev. Sci. Instr., 60 (1989) 2089.
- 11) I.H. Suzuki and N. Saito : Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 130.
- 12) I.H. Suzuki and N. Saito : Appl. Opt., 24 (1985) 4432.
- 13) N. Saito and I.H. Suzuki : J. Synchrotron Rad., 5 (1998) 869.
- 14) N. Saito and I.H. Suzuki : Atom. Coll. Res. Jpn., 14 (1988) 119.
- 15) N. Saito and I.H. Suzuki : KEK Proc.98, 4, (1998) 1.
- 16) N. Saito and I.H. Suzuki : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 101-103 (1999) 33.
- 17) 鈴木功, 齋藤則生 : 放射光, 12 (1999) 363.
- 18) J.A.R. Samson : Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (Wiley Interscience, New York, 1967)
- 19) 齋藤輝文 : 電総研研究報告, 960(1994).
- 20) 鈴木功, 齋藤則生 : 電総研彙報, 57 (1993) 34.
- 21) 鈴木功, 齋藤則生 : 電総研彙報, 56 (1992) 688.
- 22) N. Saito and I.H. Suzuki, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 115 (1992) 157.
- 23) N. Saito and I.H. Suzuki : J. Phys. Soc. Jpn., 66 (1997) 1979.
- 24) N. Saito and I.H. Suzuki : Physica Scripta, 49 (1994) 80.
- 25) H.O. Wyckoff : ICRU Report, 31 (1979).
- 26) N. Saito and I.H. Suzuki : Rad. Phys. Chem., in press.
- 27) D. Combecher : Rad. Res., 84 (1980) 189.
- 28) N. Saito and I.H. Suzuki : Chem. Phys., 108 (1986) 327.
- 29) I.H. Suzuki and N. Saito : Bull. Chem. Soc. Jpn., 60 (1987) 2989.
- 30) J.B. West and J. Morton : Atom. data Nucl. Data Tables, 22 (1978) 103.
- 31) B.L. Henke, E.M. Gullikson and J.C. Davis : Atom. Data Nucl. Data Tables, 54 (1993) 181.

関連ラボ

先端領域光子線標準ラボ
(Advanced Photon Standardization Lab.)

研究項目及び研究期間

拡大領域における光子線標準の設定に関する研究
(平成11年度～16年度)
単色X線の照射線量絶対測定手法の開発に関する研究
(平成12年度～16年度)