

# SPring-8 兵庫県ビームラインにおける 位相ゾンプレートをを用いたマイクロビーム光学系の開発と応用

筆島 靖 ( 姫路工業大学大学院理学研究科 )

## 1. はじめに

X線マイクロビームは、“サブミクロン”のビームサイズが今や日常的になってしまっている。SPring-8 に代表される低エミッタンス・高輝度リングの存在が不可欠であることには疑う余地はないが、ゾンプレートをはじめとするX線光学素子の進歩の寄与も非常に大きい。本稿では、電子ビームリソグラフィ法で製作された位相ゾンプレートをを用いたマイクロビームについて、その性能評価および幾つか応用例について報告する。

## 2. ゾンプレートの性能 - 空間分解能と回折効率 -

ゾンプレート ( ZP ) は、X線に対して透明・不透明の輪帯を交互に繰り返した円形の透過型回折格子である。不透明部分を半透明にして $\pi$ だけ位相差を加えることにより、回折効率を向上させることができる。これが位相 ZP である。図 1 に ZP の模式図を示す。軟 X 線領域では、ニッケルやゲルマニウム等の軽金属が用いられ、硬 X 線ではタンタルや金などの重金属が用いられている。硬 X 線領域では $\delta$   $\beta$ なので、不透明部分の寄与が相対的に大きくなり、結果として比較的高い回折効率が期待できる。タンタル製 ZP の回折効率の計算例を図 2 に示す [ 1 ]。タンタルの厚さを 2.4  $\mu\text{m}$  にすれば、10 keV において最大 26.1% の回折効率を得られ、その場合エネルギーが 30 keV に達しても 11% という振幅 ZP と等しい回折効率を得られる。そもそも ZP は軟 X 線用に開発された光学素子であったが、重元素を用いることによりむしろ硬 X 線に適した光学素子であることが最近認識されつつある。

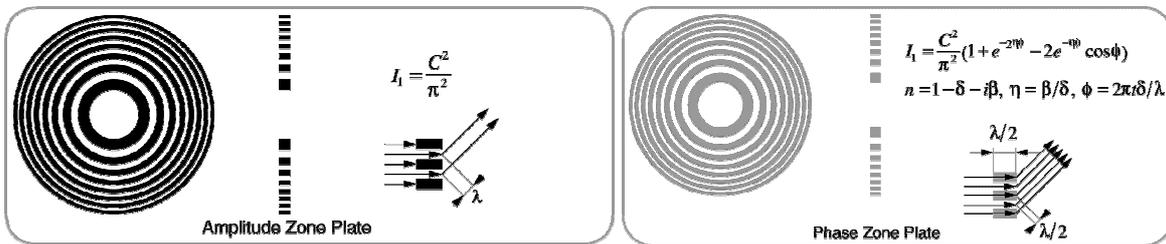


図 1 . ゾンプレート ( ZP ) の形式と回折効率 . 左 ; 振幅 ZP、右 ; 位相 ZP .

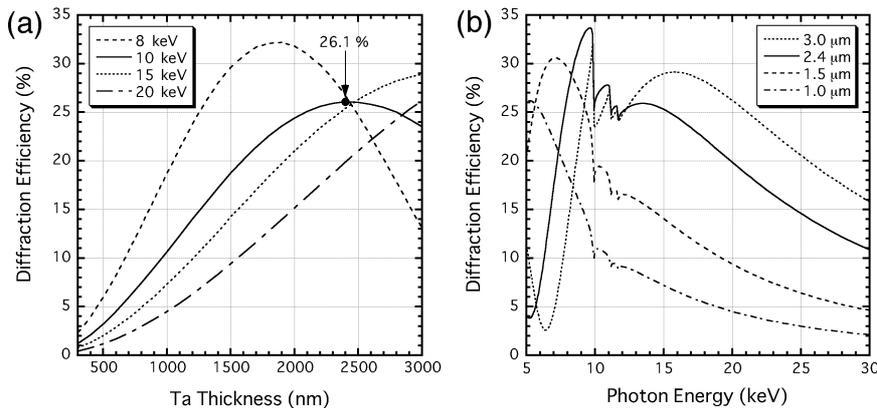


図 2 . タンタル製 ZP の回折効率 . (a)厚さ依存性と(b)エネルギー依存性 .

このような高い回折効率を達成するには 2.4  $\mu\text{m}$  という厚さの輪帯を形成しなければならないが、一方で ZP の空間分解能は最外輪帯幅程度であるために高い空間分解能を得るにはできるだけ幅の狭い輪帯を作製しなければならない。現在加工技術上アスペクト比の上限が 10 程度であるため [ 2 ]、2.4

$\mu\text{m}$  という厚さにこだわると空間分解能の上限が 0.3  $\mu\text{m}$  程度に制限されてしまう。すなわち、空間分解能と回折効率の両立は技術的に困難であり、いずれを重視するかは顕微鏡の設計者の判断に委ねられる。現在最外幅 50 nm の ZP が開発され、結像型の X 線顕微鏡に用いられている [ 3 ]

### 3. 兵庫県ビームライン (BL24XU) のX線マイクロビームの現状

BL24XU では、NTT アドバンステクノロジー社製のタンタル製位相ゾーンプレート [2] を X 線レンズに用いている。そのパラメータを表 1 に示す。第一ステップとして 300 nm のビームサイズを目標に OZP1 を設計・製作した。SPring-8 の光源パラメータから ZP がコヒーレントに照明されるように設計したが、回折限界のビームサイズは得られていない。その理由としては、光源の揺動、トロイカ方式のために光路中に設置されたダイヤモンド結晶による波面の乱れ、ベリリウム窓による波面の乱れ、シリコン分光結晶の不完全性・冷却水による振動等が考えられるが、正しい原因はまだ掴んでいない。図 3 にマイクロビーム光学系を示す。縦方向は光源自身でほぼ回折限界の条件を満たしているの、横方向のみスリットを入れて入射ビームに角度制限をかけている。試料を機械的に 2 次元走査しながら、試料からの信号 (蛍光 X 線、透過強度等) を取得しコンピュータで画像化する走査型 X 線顕微鏡システムである。

表 1. タンタル製 ZP の主要パラメータ.

パラメータ	OZP1	OZP3
$r_1$ ( $\mu\text{m}$ )	5.0	3.0
$r_N$ ( $\mu\text{m}$ )	50	90
$\Delta r_N$ (nm)	250	50
$f$ @ 10 keV (mm)	201.6	72.6
Ta thickness ( $\mu\text{m}$ )	2.4	0.8
Center stop;cs	5.6- $\mu\text{m}$ -gold	-
$r_{cs}$ ( $\mu\text{m}$ )	22.4	-
回折効率(理想値) @ 10 keV (%)	26.1	7.4

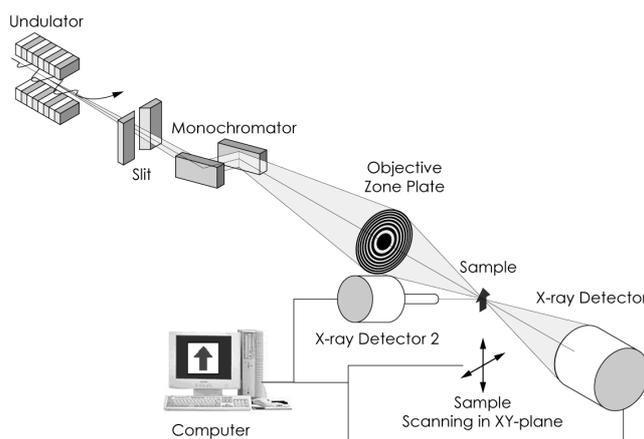


図 3. BL24XU の走査型 X 線顕微鏡システム.

これまでに達成できているビームサイズは、OZP1 で  $0.65 \mu\text{m}$  (縦)  $\times$   $1.11 \mu\text{m}$  (横)、OZP3 で  $110 \text{ nm}$  (縦)  $\times$   $350 \text{ nm}$  (横) である。ビームサイズは実験の度毎に多少異なり、これは電子ビームのバンチ構造に由来するものと考えている。また、フラックス密度は  $\sim 10^9$  photons/ $\mu\text{m}^2/\text{s}$  であり、利得 (ZP が無い場合と比較しての同一面積における強度の比率) は約 3000 である。

### 4. 蛍光 X 線分析による毛髪断面の元素マッピングと定量分析

毛髪断面を試料とし、微量元素の空間マッピングと定量分析を試みた。定量分析には薄膜検量法を適用し、標準試料として抵抗加熱式真空蒸着装置により数種類の厚さの薄膜を作製した。対象元素は銅のみである。バックグラウンドをできるだけ抑えるために、基板にはマイラー膜 ( $4 \mu\text{m}$  厚) を用いた。SSD は水平面内で入射ビームに対して直角方向に配置し、試料は入射ビームに対して 5 度傾けた。また、SSD にアルミ製コレクターを取り付け、散乱成分の進入を極力抑えた。図 4 に、得られた銅薄膜の MCA スペクトルを示す。入射光のエネルギーは 10 keV で、積分時間は 400 秒である。基板のみ (0 nm) のスペクトルから、バックグラウンドが極めてゼロに近いことがわかる。空気中のアルゴンのピークが検出され、またわずかに鉄のピークが観測されているが、これは装置周りのバックグラウンドと考えられる。Cu-K $\alpha$ 線のグロスカウントをプロットして検量線を作成した。検出限界は約 6 アト ( $10^{-18}$ ) グラムと見積もられた。これは銅原子約 6 万個に対応する。このスペクトルを取った条件と同じ条件で、毛髪断面 ( $40 \mu\text{m}$  厚) について走査型顕微鏡測定を行い、カルシウム、銅、亜鉛の二次元元素マッピングを取得し、銅については定量二次元マッピングを得た。その結果を図 5 に示す。毛髪中の銅の濃度は  $10\sim 40 \text{ ppm}$  程度と見積もられ、これは ICP 質量分析法で分析した結果とおおまかには一致しており、この定量分析は比較的良好な分析値を与えていることが確認できた。尚、濃度 40 ppm は絶対量で約 1.2 フェムトグラム (fg) に対応する。マイクロビームであれば微小部のみの励起になるので、バックグラウンドの低減に有効であり、

従って検出限界の観点から全反射法と比較しても決して遜色のない値が期待できる。

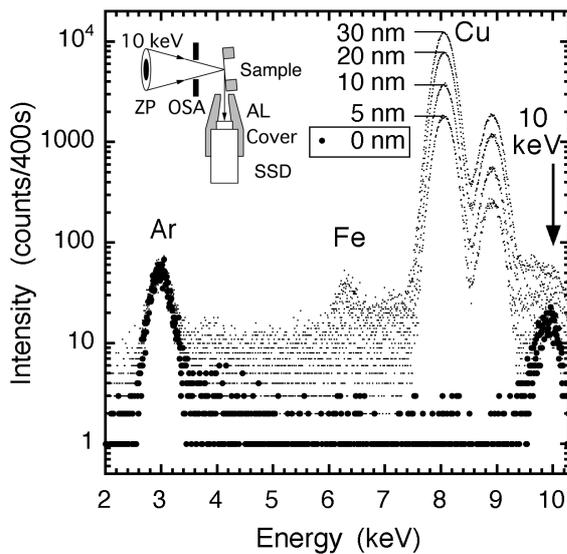


図4．銅薄膜のMCAスペクトル．  
積分時間は400秒、入射X線のエネルギーは10 keV（矢印）である。縦軸は対数表示のためゼロカウントのデータは間引いてある。銅5 nmは26 fgに対応する。

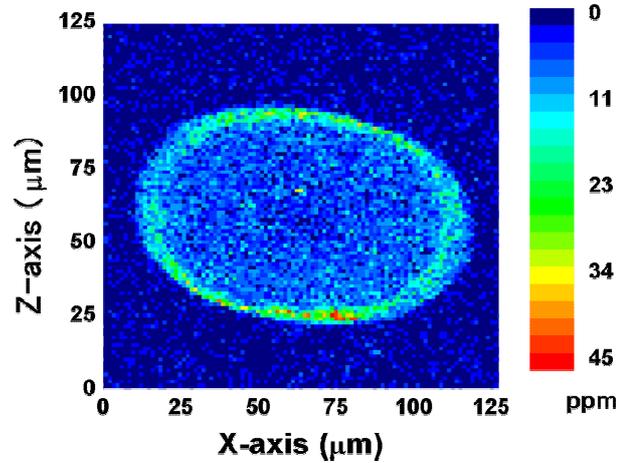


図5．毛髪断面中の銅の定量マッピング．  
100 × 100 pixels (125 μm/pixel)、1s/pixel．試料は露光中水平方向に連続駆動（0.0625 μm/s）。

## 5．将来の展望

SPring-8の登場によりサブミクロンが常識となり、120 nmのマイクロビームも実現され[4] 微小領域の研究もサブ100 nmが視野に入りつつある。しかしながら、例えば極微量元素の蛍光X線分析を例に取れば、ビームサイズが小さくなることは励起される原子数が少なくなることを意味しており、サブ100 nmを目指す場合にはそれ相応の輝度を有する光源が必要となるであろう。輝度  $B$  (photons/s/mrad<sup>2</sup>/mm<sup>2</sup>/0.1%b.w.) の光源で得られる波長  $\lambda$  の光子のコヒーレントフラックス  $F_c$  (photons/s/0.1%b.w.) は

$$F_c = B \left( \frac{\lambda}{2} \right)^2 = \frac{F_t \lambda^2}{(4\pi)^2 \Sigma_x \Sigma_{x'} \Sigma_y \Sigma_{y'}} \quad (1)$$

で与えられる。ここで  $F_t$  は全光束 (photons/s/0.1%b.w.)、 $\Sigma_{x(y)}$ ,  $\Sigma_{x'(y')}$  は  $x(y)$  方向の実効光源サイズ (mm) 及び実効角度発散 (mrad) である。 $F_t$  はアンジュレータの仕様と蓄積電流値で一意に決まるので、(1)式から電子ビームのエミッタンス ( $\varepsilon_x \varepsilon_y$ ) がコヒーレントフラックスを決定していることがわかる。回折限界のビームサイズを実現するには光学素子をコヒーレントに照明する必要があるが、そのためには SPring-8 といえどもほとんどの光子を捨てざるを得ない。例えば(1)式から BL24XU の 10 keV におけるコヒーレントフラックスは  $6.5 \times 10^{11}$  photons/s/0.1%b.w. であり、これは全光束  $F_t$  のわずか 0.04% に過ぎない ( $\lambda^2 / (4\pi)^2 \Sigma_x \Sigma_{x'} \Sigma_y \Sigma_{y'} \approx 4 \times 10^{-4}$ 、すなわち 99.96%は無駄な光子!)。これは(1)式において主に  $\Sigma_x$  と  $\Sigma_{x'}$  が大きい (横方向のエミッタンス  $\varepsilon_x$  が大きい) という蓄積リングの宿命のためである。この観点から、PF が将来計画として掲げているエネルギー回収型ライナック (Energy Recovery Linac, ERL) のビーム形状が円形という特長は、マイクロビームの利用研究にとっては、最良の選択の一つであると考えられる。

一方、光源のみならず光学素子の高度化も必須の要件である。位相 ZP では理想的な場合す

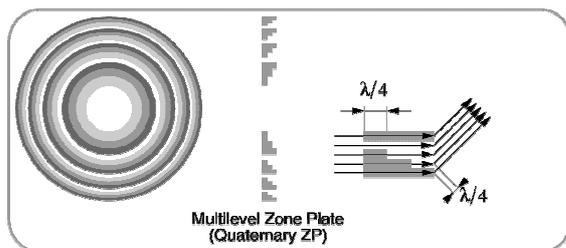


図 6 .Multilevel ZP ( 4 level の場合 ) の模式図 .

なわち吸収がない場合の回折効率は 40.5%であるが、MZP (Multilevel zone plate)ならかなりの回折効率が期待できる。例えば、4 levelなら理想的な場合 (図 6 参照) の回折効率は 81%である。実験的には 7 keV にて 55% の回折効率が達成されている [ 5 ]。ただし、これら電子ビームリソグラフィー法で作製された ZP の耐熱性・耐放射線性については、SPring-8 の分光光での実績はあるものの、より高輝度のビームに対しては何らかの冷却

機構を施す必要があるかもしれない。いずれにしろ、将来のマイクロビーム研究にはまだまだ多くの R&D 要素が待ち受けていることは間違いなさであろう。

## 謝辞

ここで述べた研究は、姫路工業大学大学院理学研究科物質科学専攻 X 線光学講座が中心になって行ったものである。本大学院修了生である伊吹高志君、横山佳行君、在校生の新美敏弘君、小山貴久君、和田いづみさん、講座スタッフの津坂佳幸助手、松井純爾教授に感謝します。また、共同研究者であり本大学院 OB でもある財団法人高輝度光科学研究センターの高井健吾氏に感謝します。尚、毛髪断面の微量元素マッピングに関する研究は赤穂化成株式会社との共同研究である。

## 参考文献

- [ 1 ] Y. Kagoshima *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L433.
- [ 2 ] A. Ozawa *et al.*, Microelectronic Engineering **35** (1997) 525.
- [ 3 ] Y. Kagoshima *et al.*, J. Synchrotron Rad. **9** (2002) 132.
- [ 4 ] Y. Suzuki *et al.*, presented in XRM02.
- [ 5 ] E. Di Fabrizio *et al.*, Nature **401** (1999) 895.