

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12642

研究課題名(和文) 1-5 keV 全域でブラッグ条件を満たす高出力多層膜回折格子分光器の開発

研究課題名(英文) Development of high throughput multilayer diffraction grating monochromator satisfying the Bragg condition over the 1-5 keV range

研究代表者

羽多野 忠 (Hatano, Tadashi)

東北大学・国際放射光イノベーション・スマート研究センター・助教

研究者番号：90302223

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：硬X線と軟X線の境界領域にあり十分な分光技術が発展していないテンダーX線において、回折格子分光器と多層膜を組み合わせた高出力分光器を提案した。刻線密度3200本/mmの回折格子の表面に周期膜厚4 nmのW/B4C多層膜をコートすることにより、エネルギー1-5 keVのテンダーX線に対し、入射角 82° - 89° で、回折効率4%-11%を達成した。この多層膜回折格子が鈴木型可変偏角分光器に適用可能であることを実験的に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

テンダーX線とは物質との相互作用の強い軟X線の領域の中で最もエネルギーが高く、硬X線との境界に相当するエネルギー領域のX線をいう。Si、P、Sなど生体内の微量元素の分布を可視化するのに有用となることが期待され、今後バイオ研究などで特に重要となってくるX線領域である。本研究ではテンダーX線利用研究で必須となる分光技術の確立を目指し、多層膜回折格子分光器を用いて実現できることを示した。

研究成果の概要(英文)：For the tender X-ray region between hard and soft X-rays, where a high performance monochromator is not popular, a multilayered diffraction grating of a high throughput has been proposed. Diffraction efficiency of 4%-11% has been obtained in the 1-5 keV tender X-ray region at angle of incidence of 82° - 89° , by coating a W/B4C multilayer of a 4 nm period thickness on a diffraction grating of a groove density of 3200 lines/mm. It has been experimentally shown that the fabricated multilayer diffraction grating is applicable to Suzuki type varied deviation angle monochromator.

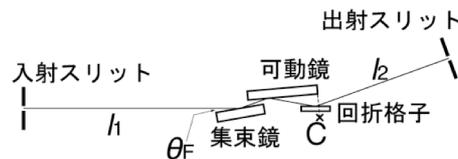
研究分野：軟X線光学

キーワード：テンダーX線 多層膜 回折格子 分光器

1. 研究開始当初の背景

硬X線でタンパク質の構造が解明され、軟X線で細胞内器官の構造が解明され、細胞内器官の機能の解明が重要になってきた。それはすなわち Si、P、S などの微量元素の分布を可視化する技術が必要であり、それらの元素の K 殻エネルギーが存在するテンダーX線領域の高出力分光器開発が課題であることに他ならない。従来の放射光技術においては 2 keV 以下の軟X線では Au コーティングした反射型回折格子を分光素子に、4 keV 以上の硬X線では Si 結晶を分光素子に用いた分光器が採用されてきた。中間のテンダーX線に対しては、どちらの分光素子を用いても高出力分光器が得られず、実情は結晶で対応しているが低出力の他、熱負荷による不安定性、低分解能の難点が解決されていない。

反射増強多層膜によって回折格子をテンダーX線まで拡張するアイデアは十数年前から存在していた。しかしながら、面内方向の周期構造である回折格子と深さ方向の周期構造である多層膜の回折条件を同時に満たす入射角・出射角の配置は一つの波長について本来 1 組に限定されており、この最適入射角・出射角の条件を満たしながら駆動する分光器はこれまで存在しなかった。本研究グループでは、回折格子分光器のデフォーカスの表式を解析的に検討することによって、鈴木章二元東北大准教授の設計による負入射長可変偏角分光器が多層膜回折格子への適合性が良いことを見出した。入射長の絶対値と出射長がほぼ等しいことが特徴である。鈴木型分光器の模式図を図 1. に示す。これをテンダーX線領域用に最適化することを目標とする。1-5 keVのテンダーX線領域全域において多層膜のブラッグ条件を満足しながら駆動できる可能性がある。



【図 1. 鈴木型可変偏角分光器の模式図】

2. 研究の目的

テンダーX線多層膜回折格子分光器に最適な多層膜材料、周期膜厚、周期数、回折格子刻線密度、曲率の他、分光器の幾何学的パラメーターを決定することが本研究の目的である。まず平面基板に W、C などの候補物質群から交互多層膜を成膜し、その反射率を斜入射配置で測定して高反射率が得られる条件を探索する。厳選された多層膜を中心にテスト用回折格子基板に多層膜を成膜し、ブラッグ条件を満たす入射角、出射角の配置で回折効率評価を行って多層膜の仕様を決定する。

3. 研究の方法

(1) 多層膜作製

平面基板および回折格子基板への多層膜成膜は研究代表者が管理するイオンビームスパッタリング成膜装置を使用した。スパッタリングターゲットは同時に 3 種類マウントでき、下地膜と交互多層膜、または交互多層膜と保護膜など 3 種類の物質の多層膜が作製できる。膜厚制御は、事前に物質ごとの成膜速度を較正した上で成膜時間の制御で行った。成膜速度の較正は 3 種類の物質 a, b, c から 3 種類のテスト多層膜 a/b, b/c, c/a を作製し、東北大学多元物質科学研究所共通X線室のX線回折装置を利用して周期膜厚を測定することによって行った。

平面基板には Si ウェハを使用した。回折格子基板は株式会社島津製作所の製品開発段階で発生したテストピースの提供を受けた。刻線密度 3200 本/mm の等間隔溝平面回折格子である。

(2) 1-1.5 keV における多層膜素子の性能評価

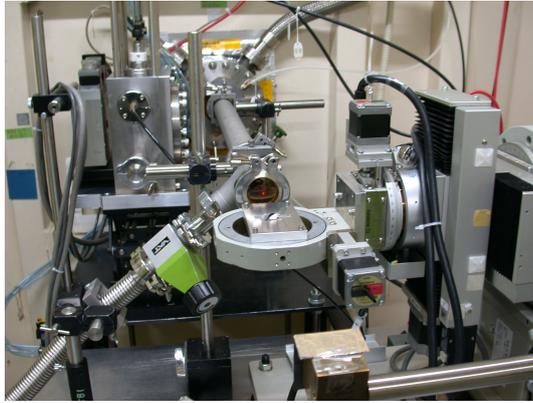
Photon Factory (PF) の軟X線光学素子評価ビームライン BL-11D を使用した。このビームラインの分光器は 900 eV までのエネルギー領域で整備されていた。本研究グループで 1.56 keV の Al K 吸収まで正しく分光できるように分光器駆動プログラムの改良を実施した。1.5 keV においては分光光に混じって入ってくる 100 eV 付近の低エネルギー回折格子散乱光が無視できず、厚さ 12 μm のアルミホイルを低エネルギーカットフィルターとして使用した。

(3) 2.5-4 keV における多層膜素子の性能評価

量子科学技術研究開発機構 (QST) 今園孝志首席研究員の協力を得て可搬型反射率計を利用させて頂き、PF BL-11B に持ち込んで実験を行った。

(4) 5 keV における多層膜素子の性能評価

産業技術総合研究所が管理する精密ゴニオメーターを使用させて頂いて、PF BL-20B で実験を行った。実験ステーションの様子を図 2. に示す。ビームラインのX線出射ポートから検出器まで 1000 mm の距離があり、800 mm の距離を真空パス、200 mm の距離を大気とした。センチサイズの試料に斜入射角 1° でX線を入射させるために、入射光の鉛直サイズが 0.1 mm となるよう分光器下流スリットの開口幅を調整した。

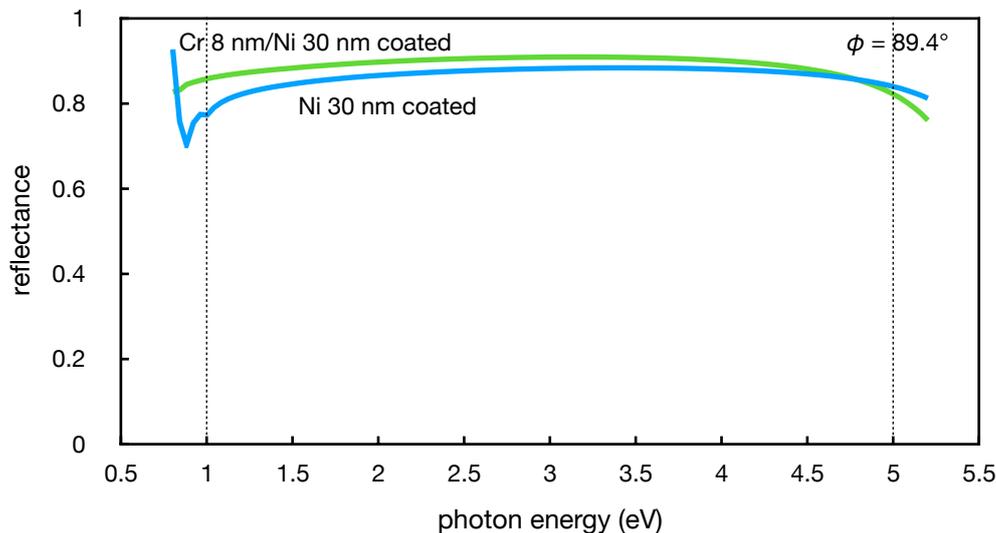


【図 2. PF BL-20B に精密ゴニオメーターを設置した多層膜評価実験配置】

4. 研究成果

(1) 広帯域反射ミラーの検討

ビームラインには分光器中の回折格子以外に複数のミラーが必要になる。図1. において「入射スリットレス」、すなわち入射スリット位置に光源を配置して前置集光鏡を置かない光学系にするとしても、回折格子に集束ビームを入射させるための集束鏡および出射スリットと実験ステーションの間で集光する後置鏡が必要である。Si の結晶分光器を採用するビームラインでエネルギー 2 keV 以上の X 線を反射する場合に標準的に使用されるのは斜入射角 0.6° の Ni コートミラーである。図3. に Ni コートミラーの反射率計算値を示す。水色の曲線が石英基板の上に Ni を 30 nm の厚さでコートした場合に該当する。本研究のように回折格子分光器の採用でエネルギー範囲の下限を 1 keV まで下げると Ni コートミラーの反射率は Ni の L 吸収端に向かって下がることが予想される。しかしながら Ni 層の上に Cr をオーバーコートすることにより低エネルギー領域での高反射率は維持できる。図3. の緑色の曲線は Cr 層の厚さを 8 nm とした計算例を示す。Cr 層の厚さを 4 nm とすると 1 keV と 5 keV で反射率が等しくなる。回折格子のスループロット特性に合わせて Cr オーバーコートの厚さを選べば良い。



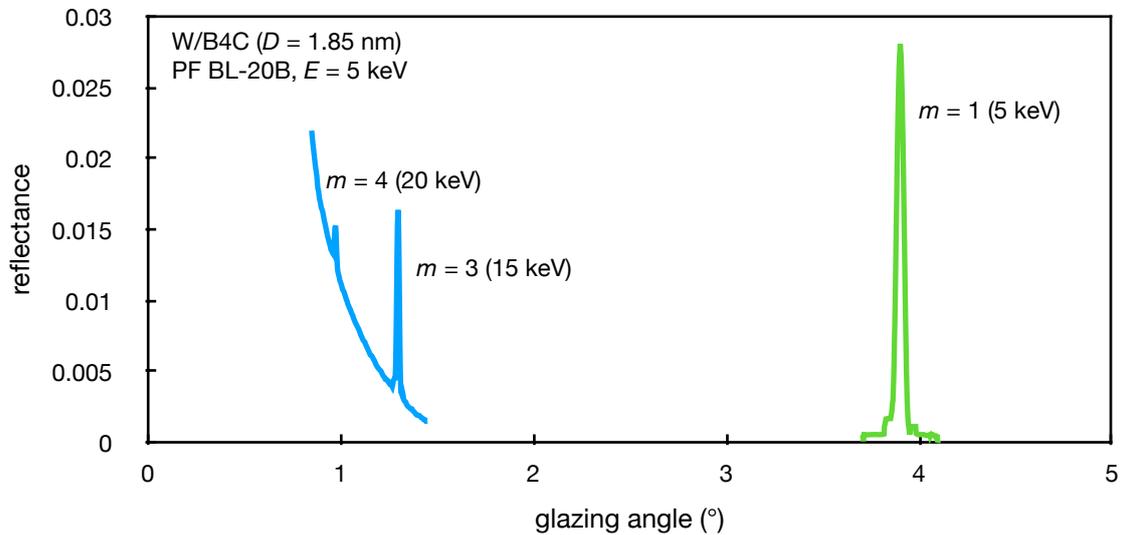
【図 3. 入射角 89.4° の Ni コートミラーおよび Cr/Ni コートミラーの反射率計算値】

図 1. で集束鏡と回折格子の間に設置されている可動鏡は回折格子の偏角を調整するものであり、波長とともに入射角が変化する。したがって回折格子と同仕様の多層膜をコートすることによって 1-5 keV の全域で高反射率を発揮できる。

(2) 硬 X 線ビームラインにおける tender X 線計測の確度向上

エネルギー 5 keV の素子評価には PF の Si(111) 2 結晶分光器ビームライン BL-20B を利用した。臨界エネルギー 4 keV の PF リングから得られる放射光を結晶分光器で 5 keV に分光する場合、高次光の影響が無視できない。反射光強度（または回折光強度）を高次光を含む入射光強度で割ったみかけ上の反射率（または回折効率）は真の値より下がる。この影響を排除して計測値の確度を向上させる作業を次の要領で実施した。

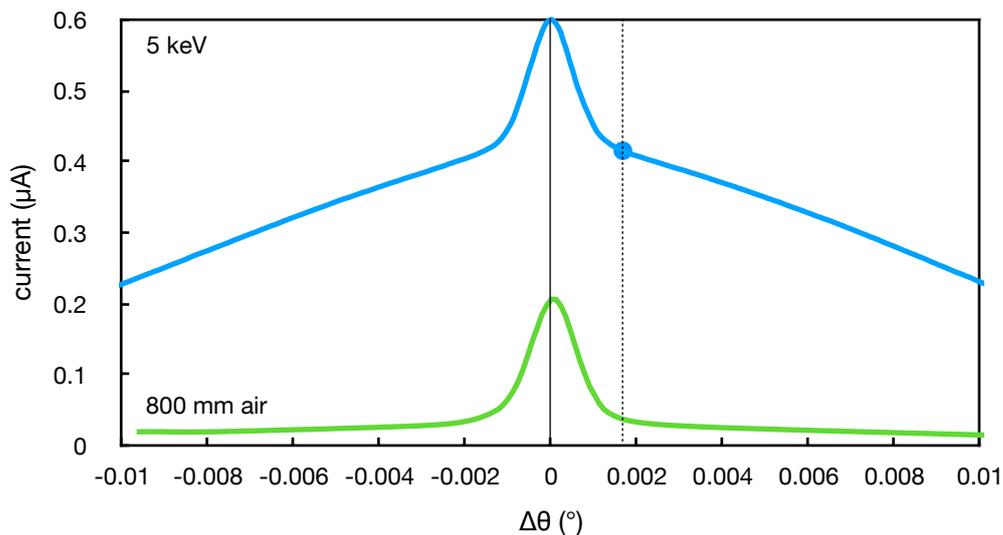
5 keV に対応する高次光の 15, 20, 25, ... keV を検出するために、短周期多層膜ミラーを作製した。具体的には周期膜厚 1.85 nm の W/B₄C 80 周期膜とした。この多層膜ミラーに対して反射率の入射角依存性を測定し、図 4. の結果を得た。



【図 4. PF BL-20B 5 keV における短周期多層膜の反射率入射角依存性】

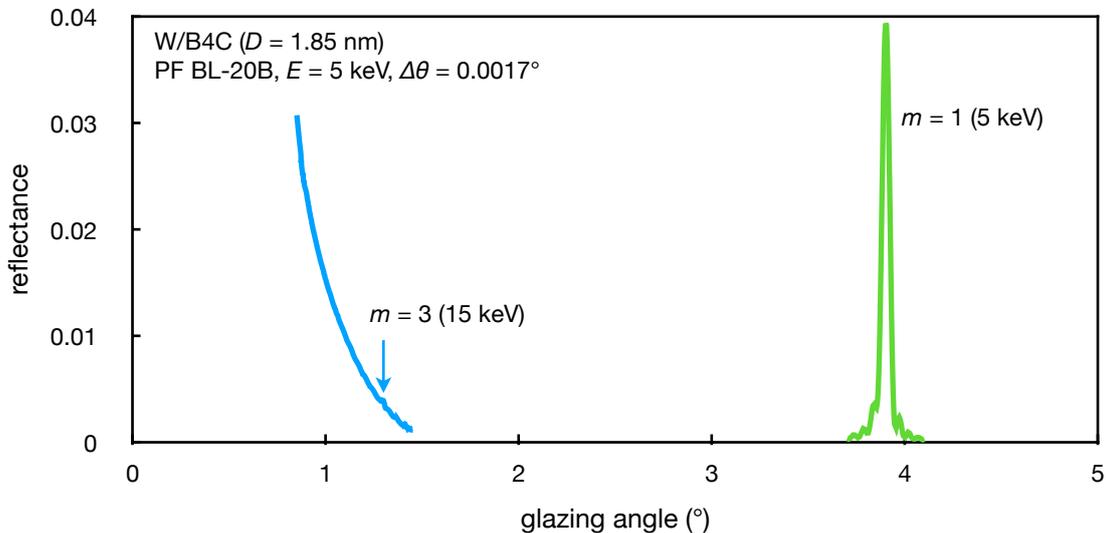
多層膜のブラッグ反射ピークが $\theta = 3.9^\circ$ に現れた他、分光器の 3 次光、4 次光成分による反射信号が 3 分の 1、4 分の 1 の入射角位置に観測された。5 次以上の高次光は検出できなかった。分光器の 3 次光、4 次光成分によるみかけ上の反射率は 1.34% および 0.31% であった。この多層膜の 15 keV、および 20 keV に対する反射率を別途実測するとそれぞれ 6.3%、6.1% であった。分光器の出力エネルギーが 5 keV のときに混入する 3 次光、4 次光の割合はみかけ上の反射率の真の反射率に対する比で与えられ、それぞれ 21%、5% であることがわかった。このことは 1 次光の 5 keV 成分の純度が 74% であることを示す。研究期間の初期においては、多層膜反射率の実測値を 1 次光の純度で規格化することにより反射率の値を補正した。

結晶のバンド幅は光子エネルギーに依存するので 2 結晶分光器の結晶の角度を並行配置からずらしたとき高次光の割合が変化する。これを利用した高次光除去を行い、研究期間の後半では 5 keV における素子評価を行った。



【図 5. 2 結晶分光器出力のオフセット角依存性】

図 5. の青い曲線は出力エネルギー 5 keV の結晶配置から第 1 結晶の角度を変えたときの出力変化を示す。半値幅 0.001° の狭いピークと半値幅 0.02° の広いピークが重なった形状を示す。真空パスに空気を導入すると緑色の曲線に変化した。5 keV および 15 keV の X 線の空気 800 mm に対する透過率が 2% および 90% であることから幅の広いピークは 5 keV の成分、幅の狭いピークは 15 keV 以上の高次光成分であることが確かめられた。真空パスを利用した条件で結晶の角度を 0.0017° ずらした配置では高次光の影響が激減できることが期待される。実際に図 4. と同様の多層膜反射率計測をこの分光器配置で行い、図 6. のように高次光信号が抑制できることが確かめられた。検出できた 3 次光信号の大きさは反射率 0.06% に相当し、3 次光 0.95%、1 次光 99% という高い純度が得られた。



【図 6. PF BL-20B 5 keV において第 1 結晶の確度を0.017° 傾けた配置での短周期多層膜の反射率入射角依存性】

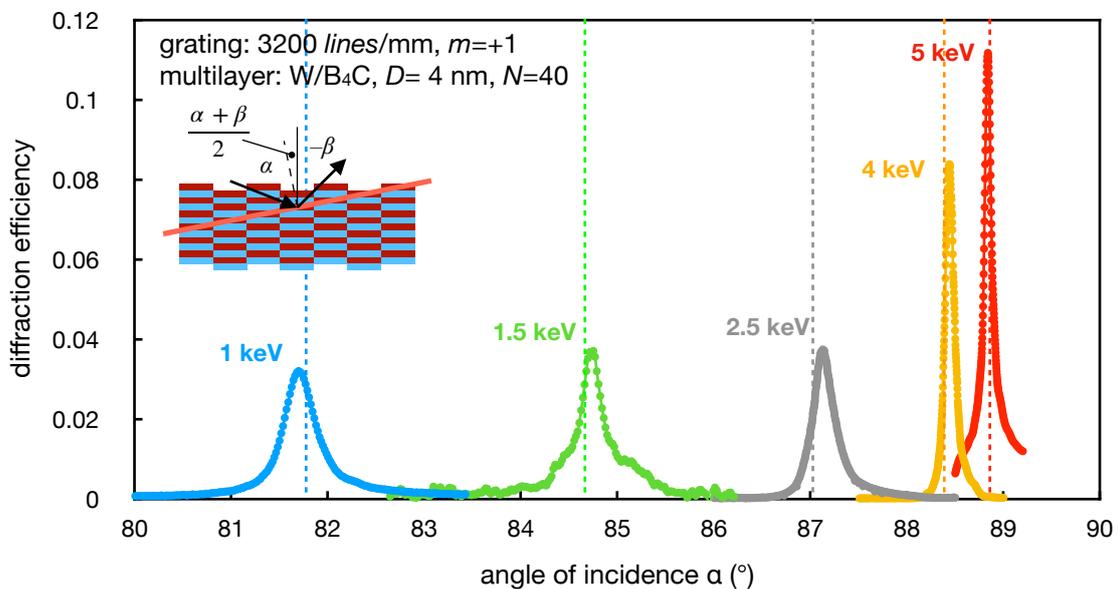
(3) 多層膜ミラーの作製・評価と最適物質対選択

代表的な重元素と軽元素の組み合わせである W/C の他、W/Si、Re/C、Re/Si の多層膜ミラーを作製した。周期膜厚は文献“M. Ishino et al., Appl. Opt. 45, 6741 (2006)”で報告されている高反射率多層膜を参考に 6.2–6.6 nm とした。膜厚比は 0.5、周期数は 20 である。結果として測定した各エネルギーで全ての試料がほぼ同等の反射率を示し、物質選択に対する制限は極めて緩いことがわかった (Photon Factory Activity Report 2020 #38, 213 (2021), http://pfwww.kek.jp/acrf/2020pdf/u_reports/pf20b0213.pdf)。

(4) 回折格子基板への多層膜成膜と多層膜回折格子の回折効率評価

回折格子基板は株式会社島津製作所製で形状が平面、刻線密度が 3200 本/mm、溝形状がラミネー型で溝深さが 5 nm (製作目標値) である。

テNDER X線回折格子分光器を設計する際に、通常の軟 X線回折分光器と幾何学的な配置が大きく変わらないことが分解能評価などで有利となる。なるべく深い入射角を試す目的で、5 keV での入射角が 89° となる条件で多層膜を設計し、周期膜厚 4 nm とした。詳細なパラメータは W 1.6 nm/B₄C 2.4 nm の 40 周期膜である。全ての波長で入射角と出射角の差が -1.45° となる方向に +1 次回折光が得られる。測定結果を図 7. に示す。各エネルギーでのピーク入射角付近に記入された破線は、この多層膜回折格子を鈴木型分光器に適用した場合の入射角に対応する。概ね、これらのエネルギーの 1/10 倍の低エネルギー軟 X線に対する Au コート回折格子の回折効率と同等の入射角配置で同等の回折効率を得られた。一つの分光器内で回折格子を切り替えれば EUV から軟 X線、テNDER X線にわたる計測が可能となる可能性が示された。



【図 7. W/B₄C 多層膜回折格子の 1, 1.5, 2.5, 4, 5 keV における回折効率の入射角依存性】

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Terauchi M, Hatano T, Koike M, Pirozhkov A S, Sasai H, Nagano T, Takakura M, Murano T	4. 巻 891
2. 論文標題 Recent developments in soft X-ray emission spectroscopy microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 012022-1 ~ 11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1757-899X/891/1/012022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tadashi Hatano, Masato Koike, Masami Terauchi, Alexander S. Pirozhkov, Nobukazu Hayashi, Hiroyuki Sasai, Tetsuya Nagano	4. 巻 60
2. 論文標題 Design and experimental evaluation of enhanced diffraction efficiency of lanthanum-based material coated laminar-type gratings in the boron-K emission region	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Optics	6. 最初と最後の頁 4993 ~ 4999
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/AO.430802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 羽多野忠, 小池雅人, ピロジコフ アレキサンダー, 垣尾翼, 林信和, 笹井浩行, 長野哲也, 寺内正己
2. 発表標題 刻線密度 3200 本/mm の軟X線ラミナー型回折格子の製作と評価
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 羽多野忠, 江島丈雄
2. 発表標題 keV 領域多層膜回折格子のための多層膜開発
3. 学会等名 第34回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 羽多野忠, 寺内正己, 西原弘晃, 笹井浩行, 長野哲也, Alexander S. Pirozhkov, 小池雅人
2. 発表標題 ポロンK-発光高感度分光計測のためのランタン膜付加高効率回折格子の開発
3. 学会等名 第20回東北大学多元物質科学研究所研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小池雅人, 羽多野忠, 寺内正己, Pirozhkov Alexander, 林信和, 笹井浩行, 長野哲也
2. 発表標題 Fe-L (705 eV) 発光対応高回折効率・広受光角ラミナー型多層膜回折格子の製作と評価
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽多野忠
2. 発表標題 可変偏角分光器の誤差補正とエネルギー領域の拡張
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小池雅人, 上野良弘, 羽多野忠, ピロジコフ アレキサンダー, 寺内正己
2. 発表標題 2~4 keV領域高回折効率高分解能軟X線ラミナー型多層膜回折格子の設計
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽多野忠、小池雅人、寺内正己、Alexander S. Pirozhkov、林信和、笹井浩行、長野哲也
2. 発表標題 3d遷移金属L線光高感度分光計測のためのラミナー型W/C多層膜回折格子の開発
3. 学会等名 第33回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小池雅人、上野良弘
2. 発表標題 keV領域高回折効率高分解能軟X線回折格子分光器の設計
3. 学会等名 第33回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽多野忠、小池雅人、寺内正己、ピロジコフ アレキサンダー、林信和、笹井浩行、長野哲也
2. 発表標題 200-900 eV 域対応高回折効率・広受光角ラミナー型W/C多層膜回折格子の製作と評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Koike, T. Hatano, M. Terauchi, A. S. Pirozhkov, N. Hayashi, H. Sasai, T. Nagano
2. 発表標題 Design of valid line spacing holographic grating with high groove density and multilayered laminar-type grooves for flat field spectrometer optimized for 200-900 eV region
3. 学会等名 The 15th Symposium of Japanese Research Community on X-ray Imaging Optics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小池雅人, 羽多野忠, ピロジコフ アレキサンダー, 大上裕紀, 林信和, 寺内正己
2. 発表標題 1-2 keV領域高spectral flux軟X線ラミナー型多層膜回折格子の設計と評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 羽多野忠, 今園孝志, 江島文雄
2. 発表標題 1-5 keV 軟X線高出力分光器のための多層膜回折格子の試作
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 羽多野忠, 小池雅人, ピロジコフ アレキサンダー, 垣尾翼, 林信和, 笹井浩行, 長野哲也, 寺内正己
2. 発表標題 刻線密度 3200 本/mm 軟X線ラミナー型回折格子の製作と W/C 多層膜による回折効率増大
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 羽多野忠, 小池雅人, Alexander S. Pirozhkov, 西原弘晃, 林信和, 笹井浩行, 長野哲也, 寺内正己
2. 発表標題 低入射角・高回折効率ラミナー型回折格子の開発とボロン K 発光分析への応用
3. 学会等名 日本光学会年次学術講演会Optics & Photonics Japan 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 羽多野忠, 小池雅人, ピロジコフ アレキサンダー, 垣尾翼, 林信和, 笹井浩行, 長野哲也, 寺内正己
2. 発表標題 Fe L 発光対応高刻線密度ラミナー型 W/C 多層膜回折格子の開発
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小池雅人, 羽多野忠, 寺内正己, ピロジコフ アレキサンダー, 林信和, 笹井浩行, 長野哲也
2. 発表標題 200 ~ 900 eV域対応高回折効率・広受光角軟X線ラミナー型W/C多層膜回折格子の設計(II)
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masato Koike, Tadashi Hatano, Alexander S. Pirozhkov, Masami Terauchi, Nobukazu Hayashi, Hiroyuki Sasai, Tetsuya Nagano
2. 発表標題 Design of soft X-ray high diffraction efficiency diffraction gratings employing a hybrid multilayer structure in a wide energy range of 200-900 eV
3. 学会等名 The 40th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小池雅人, 羽多野忠, Pirozhnikov Alexander, 寺内正己, 林信和, 笹井浩行, 長野哲也
2. 発表標題 Fe-K (705 eV) 対応高回折効率・広帯域軟X線ラミナー型多層膜回折格子の設計
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第75回学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	小池 雅人 (Koike Masato) (50354973)	大阪市立大学・大学院工学研究科・客員教授 (24402)	
研究 分担者	江島 丈雄 (Ejima Takeo) (80261478)	東北大学・国際放射光イノベーション・スマート研究センター・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------