

解説

## 硬X線多層膜—放射光科学への応用—

山下 広順, 國枝 秀世, 田原 讓

名古屋大学大学院理学研究科\*

Hard X-Ray Multilayer Mirror  
— Application for Synchrotron Radiation Science —

Koujun YAMASHITA, Hideyo KUNIEDA, Yuzuru TAWARA

Graduate School of Science, Nagoya University

The development of multilayers is aimed at applying to X-ray and hard X-ray optical systems for synchrotron beamlines, astronomical and biological observations, and fusion plasma diagnostics. The design, fabrication and characterization of multilayers and their applications are described following our recent research activities. Technologically it turns out that the minimum periodic length and maximum number of layer pairs are limited to be 1.5nm and 300 for the practical use, respectively. A depth-graded multilayer, so called supermirror, is a promising optical element specially used in the hard X-ray region. This development is now going on to construct an X-ray telescope and microscope.

## 1. はじめに

可視光より波長の短い光の利用が今後の科学、技術の発展に重要な役割を果たすと考えられており、その極限がX線である。それはシンクロトロン放射光に代表される光源の開発とともに、発生した放射を自由に操ることができる光学素子・光学系の開発が不可欠となる。特にX線領域においては物質に対する屈折率が1より僅かに小さくなり、極端な斜入射でしか大きな反射率を得ることができない。更に、技術的な問題として可視光より波長が3~4桁短いことから鏡面基板の表面粗さ・形状に対する要求精度が極端に厳しくなり、その製作は近年注目されているナノメーター技術

の進展に大きく依存している。X線光学系は、宇宙観測、生体観察、プラズマ診断あるいは放射光実験を通してそれに関連する研究分野の発展を促し、更に、産業界においては将来のリソグラフィ技術の一つとして注目されている。

X線領域(1~10keV, 1~0.1nm)では、全反射を利用した斜入射光学系がX線望遠鏡、X線顕微鏡として実用化されているが、硬X線領域(10~100keV, 0.1~0.01nm)では、集光・結像できる光学系は実用には程遠い状況にある。しかしながら、結晶によるX線のブラッグ反射は古くから知られており、波長域は極端に制限されるが、大きな入射角でも高い反射率を得ることが可能にな

\*名古屋大学 大学院理学研究科 物理学教室  
〒464-01 名古屋市千種区不老町  
TEL 052-789-3540 FAX 052-789-2919  
e-mail yamasita@satio.phys.nagoya-u.ac.jp

る。この原理を利用して光学系を硬X線まで実現するために、結晶に代わる光学素子として開発が進められているのが多層膜反射鏡である<sup>1,2)</sup>。軟X線(0.04~0.3keV)領域においては、すでに、可視光と同じような取扱いができる光学系が多層膜によって実現している。即ち、X線が鏡面に垂直に入射した場合でも高い反射率を得ることが可能になる。多層膜の研究はこの10年間で大きな発展を遂げてきたが、その限界も見えてきており、それを応用した光学系が開発が今後の課題であると考えられる。その一つが硬X線の斜入射光学系であろう。

多層膜は重元素と軽元素を一定の厚さで周期的に基板上に積層することによって形成され、結晶によるブラッグ反射が発見されて以来その製作が試みられてきた。1960年代になって初めて安定な構造を持ったものが作られ、1980年代になるとX線光学系に応用するための多層膜の開発が急速に進められてきた<sup>3)</sup>。わが国においては、1989年から3年間にわたる文部省科学研究費重点領域研究「X線結像光学」によって多層膜の研究は大きく進展してきた<sup>4)</sup>。既に直入射型光学系としてカセグレン型X線望遠鏡やシュバルツシルド型X線顕微鏡が製作され、レーザープラズマや天体の撮像観測に用いられている。また、放射光のX線ビームライン光学系にも応用されている。これには多層膜の成膜技術と共に、原子レベルで滑らかで、高い形状精度を持った基板の加工技術も大きな役割を果たしている。

光源の開発においては、SPring-8が1997年に稼働することが予定されており、大強度の硬X線が得られる状況にある。それに比べて、硬X線を自由に制御できる光学素子の開発はかなり遅れをとっている中で、多層膜スーパーミラーの出現が注目を集めている。この素子は中性子回折ではすでに用いられており、X線では散乱に比べて吸収が効かなくなる10~100keVのエネルギー領域で有効である。

本稿では、1~100keVのエネルギー領域のX線光学系への応用を目指して、筆者らがこれまでに進めてきた研究を中心に、多層膜の設計・製作と性能評価及びそれによる斜入射X線光学系について述べる。

## 2. X線反射鏡

X線から硬X線領域で全反射によって高い反射率を得るためには、反射面に対するX線の入射角 $\theta$ が $3^\circ$ 以下の極端な斜入射に限られる。反射率はフレネルの式によって求められ、偏光にはほとんど依存しない。反射面には密度が大きく、物理・化学的に安定な物質が選ばれる。屈折率 $n$ は1より僅かに小さく、 $n=1-\delta-i\beta$ と複素数で表わされ、光学定数 $\delta$ と $\beta$ は各元素について50eV~100keVのエネルギー領域にわたって得られており<sup>5-7)</sup>、次のように与えられる。

$$\begin{aligned}\delta &= (r_e/2\pi)N_a f_1 \lambda^2, \\ \beta &= (r_e/2\pi)N_a f_2 \lambda^2 = (\lambda/4\pi)\mu\end{aligned}\quad (1)$$

$N_a$ は原子の数密度、 $r_e$ は古典電子半径、 $\lambda$ はX線波長であり、 $f_1$ は散乱に寄与する原子の電子数であり、K吸収端より波長が十分に短い場合には原子番号に等しくなる。 $f_2$ は原子による光電吸収を表わす因子であり、 $\mu$ は線吸収係数である。白金の $f_1$ と $f_2$ を図1に示す。それぞれの吸収端の近傍では不連続的に変化し、10keVを超えると $f_1$ はほぼ一定であるのに対し、 $f_2$ は急激に減少している。

X線が全反射(鏡面反射)される場合の臨界角 $\theta_c$ はスネルの法則によって、 $\cos\theta_c=1-\delta$ あるいは $\sin\theta_c=(2\delta)^{1/2}$ と与えられる。この式から波長と臨界角の関係は、定数に数値を代入し、原子量を $A$ 、密度を $\rho$ (g/cm<sup>3</sup>)、X線の波長をナノメートル(nm)で表わすと、

$$\sin\theta_c=2.325\times 10^{-2}(\rho f_1/A)^{1/2}\lambda\quad (2)$$

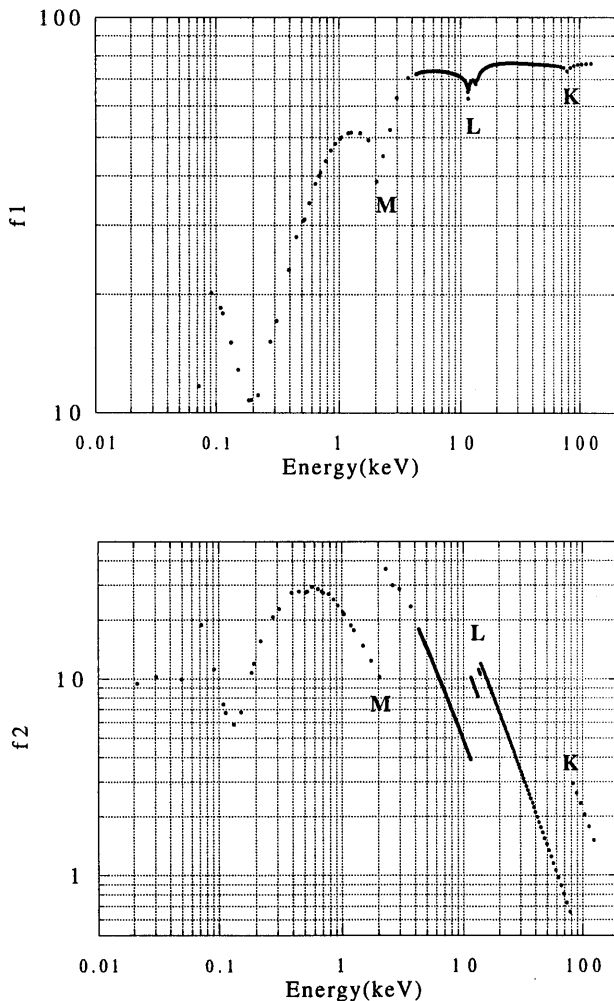


Figure 1. Scattering and photoelectric absorption factor  $f_1, f_2$  of Platinum.

となる。この関係を白金 (Pt) の場合について図2に示す。比較のために、後で述べる多層膜のブラッグ反射の場合も示してある。この曲線より右側の領域、 $\theta < \theta_c$  の極端な斜入射の場合に高い反射率を得ることができる。X線のエネルギーは  $E(\text{keV}) = 1.24 / \lambda(\text{nm})$  の関係から求められる。X線反射鏡には、主にニッケル(Ni)、白金(Pt)、金(Au)、イリジウム(Ir)が用いられる。

金の場合には、特性X線 Al-K $\alpha$  (0.834nm, 1.49keV)と Cu-K $\alpha$  (0.154nm, 8.05keV)に対して  $\theta_c = 2.53^\circ, 0.55^\circ$  となり、最大の臨界角が得られるイリジウムでは  $2.68^\circ, 0.60^\circ$  となる。

X線反射鏡として、基板上に厚さ  $d$  の薄膜が成膜されている場合には、表面及び界面での反射振幅を  $r_t, r_b$  とすると、この薄膜による反射振幅

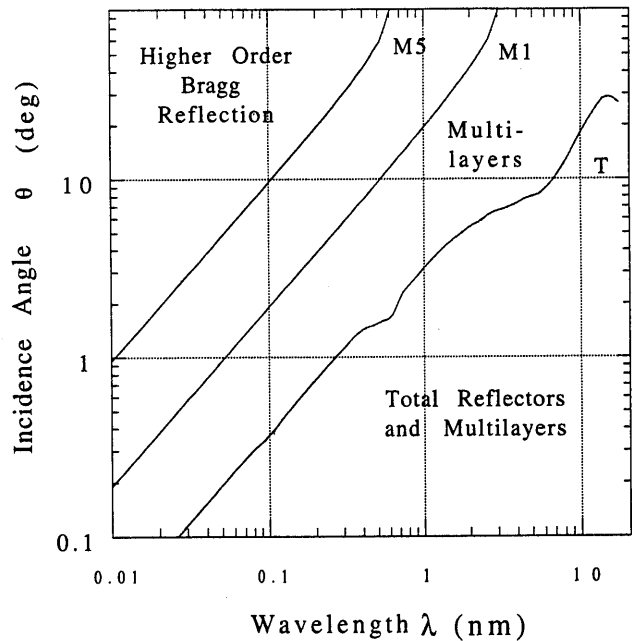


Figure 2. Boundary of total and Bragg reflection in  $\theta$ - $\lambda$  plane. T: total reflection of platinum calculated from equation(1), M1, M5: 1st and 5th order Bragg reflection with periodic length  $d = 1.5\text{nm}$ .

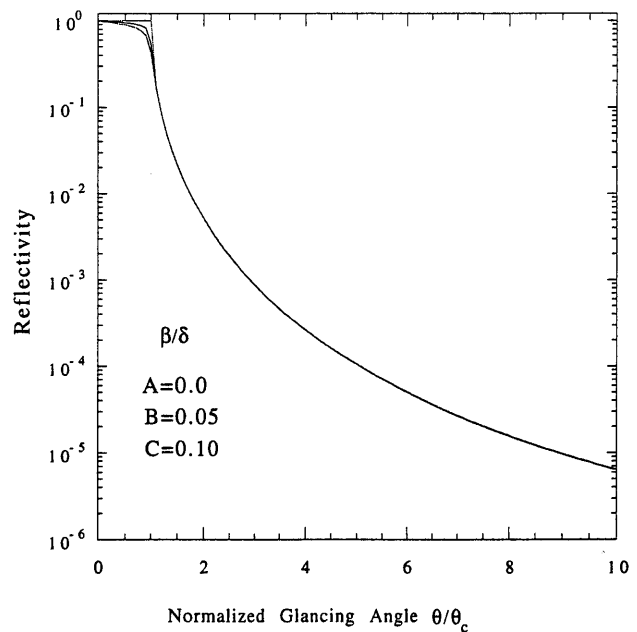


Figure 3. X-ray reflectivity against incidence angle normalized by  $\theta_c$  calculated from equation(4). In  $\theta / \theta_c < 1$  reflectivity depends on  $\beta / \delta$  (A, B, C).

$r$  は

$$r = \frac{r_t + r_b \exp(2i\Delta)}{1 - r_t r_b \exp(2i\Delta)}$$

$$\Delta = \frac{2\pi d n \sin \theta}{\lambda} \quad (3)$$

となる。 $\Delta$ は $\theta$ で入射した波が膜内を伝播すると

きの位相の遅れであり、反射率は  $R_0 = |r|^2$  と表わされる。入射角を臨界角で  $x = \theta / \theta_c$  と規格化し、光学定数の比を  $a = \beta / \delta$  とすると、 $R_0$  は次式で与えられる<sup>8)</sup>。

$$R_0 = \frac{h - x\sqrt{2(h-1)^{1/2}}}{h + x\sqrt{2(h-1)^{1/2}}}$$

$$h = x^2 + [(x^2 - 1)^2 + a^2]^{1/2} \quad (4)$$

$\theta < \theta_c$  では反射率は  $\beta / \delta$  の増大とともに徐々に減少するが、 $\beta = 0$  の極限では100%となる。 $\theta = \theta_c$  で反射率は急激に変化し、 $\theta > \theta_c$  では指数関数的に減少する(図3)<sup>9)</sup>。このことは透過率が大きくなることに対応しており、透過率が1/eになる表面からの深さ  $z$  は式(4)の反射率と同じ様な手法で計算でき、次式で与えられる。

$$z = \frac{\sqrt{2}\lambda}{4\pi\theta_c} [ \{ (x^2 - 1)^2 + a^2 \}^{1/2} - (x^2 - 1) ]^{1/2} \quad (5)$$

$\theta < \theta_c$  では  $z < 10$  nm であるが、 $\theta > \theta_c$  では  $\theta$  とともに増大し、数100nmに達し、反射率とは逆の関係になっている。反射面の物質の厚さ  $d$  は  $z$  より十分大きいことが必要であり、小さい場合には反射率曲線に表面と基板面で反射されたX線の干渉による波状構造が現われる。これから逆に  $d$  を求めることができる。即ち、反射面の深さ方向に周期構造があると反射されたX線の位相が揃っていれば互いに強め合って、臨界角より大角度でも高い反射率が得られる。これは結晶によるX線のブラッグ反射と同じ原理によるものであり、多層膜反射鏡が実現できる所以である。 $d = 23$  nmの金によるCu-K $\alpha$ の反射率を、計算値と実測値とを比較して図4に示す。

実際に得られる反射率  $R$  は反射面の粗さ  $\sigma$  (rms) によって減少するため、結晶におけるDebye-Waller因子と同じように次式で与えられる。

$$R = R_0 \exp \{ - (4\pi\sigma \sin \theta / \lambda)^2 \} \quad (6)$$

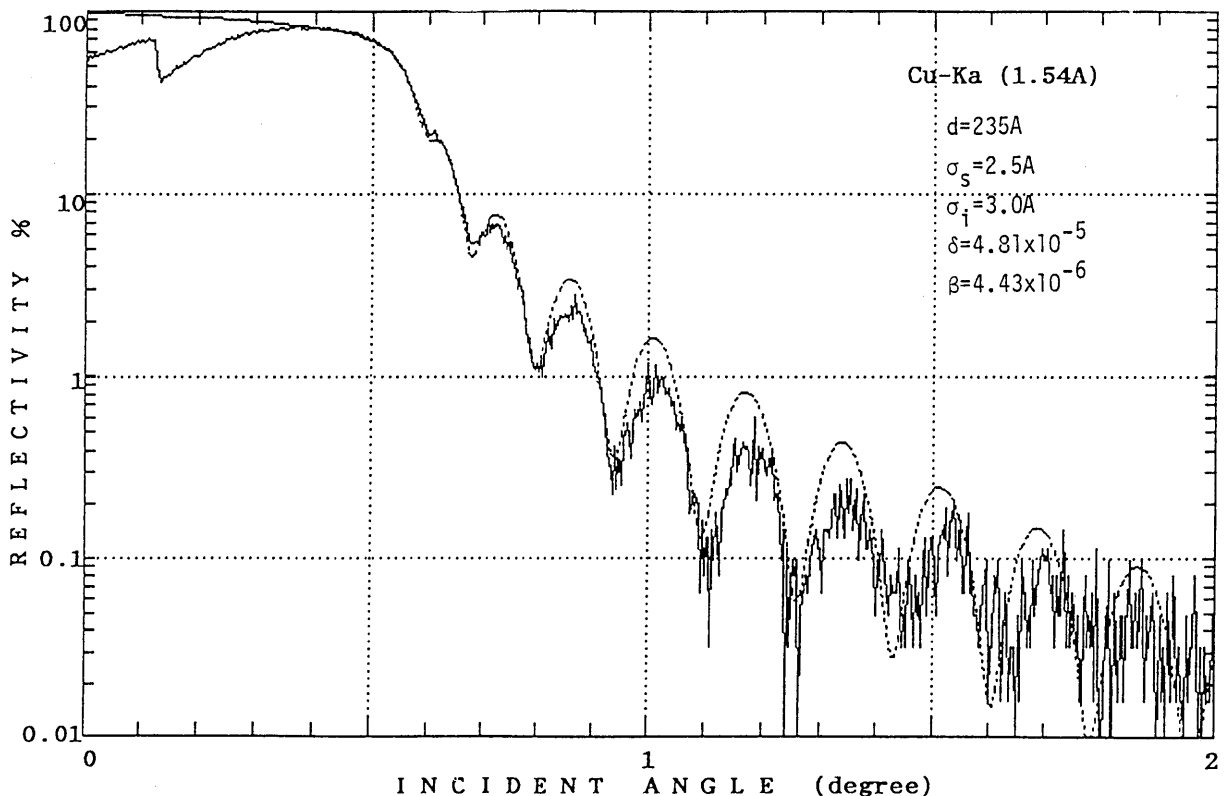


Figure 4. Reflectivity of Cu-K $\alpha$  for gold ( $d=23.5$ nm) vs. incident angle. Solid curve:observed, dashed curve:calculated.  $\sigma_s, \sigma_i$ : surface roughness of gold and substrate.

この粗さは基板面の粗さ、物質の種類、膜厚、成膜法に依存するが、厳密には表面・界面での密度勾配を考慮しなければならない。基板面の粗さは研磨面で0.1nm以下のものまで得られており<sup>10)</sup>、非研磨のフロートガラスで0.3~0.4nmとなる。膜厚は金の場合5nm以下では均一な膜が形成されず、50nm以上になると表面粗さが大きくなって反射率は減少する。従って、最適な厚さは30~50nm程度となる。成膜法の違いは粗さというよりは膜の緻密さあるいは不純物の混入の度合であり、全反射には表面から10nm程度の厚さの膜質が大きな寄与をする。X線による反射率測定から光学定数と共に粗さも導出される<sup>11)</sup>。また、入射X線と反射X線のビームプロファイルの広がりと比較することにより、散乱翼の大きさから表面粗さを求めることもできる<sup>12)</sup>。図4に示した計算値は表面粗さ( $\sigma_s$ )と基板面の粗さ( $\sigma_i$ )を考慮して実測値に適合させたものである。

### 3. 多層膜反射鏡

入射角が臨界角より大きくなると、式(3)より反射振幅は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ となり、反射面の深

さ方向に100層程度の周期的な構造を形成すれば100%に近い反射率を得ることができる。但し、その時の膜厚は $\lambda$ と同程度であり、ブラッグ条件を満足することが必要になる。これが斜入射X線の反射に対して多層膜が有用になる理由である。多層膜反射鏡は、全反射鏡と分光結晶の特長を併せ持っており、超平滑な基板の上に重元素と軽元素を交互に一定の周期で厚さを原子レベルの精度で制御しながら積層したものであり、全反射による反射率が急激に減少する臨界角より大角度側で、ブラッグ反射により高い反射率が得られることが特長である。以下に、多層膜の設計、製作及び性能評価について述べる。

#### 3.1 設計

ブラッグ反射とは、反射面の深さ方向に周期構造を与えるとその干渉効果により特定の波長と入射角のX線に対して選択的に強め合って高い反射率が得られることであり、その条件は

$$m\lambda = 2d \sin \theta_m \left[ 1 - \frac{2\delta - \delta^2}{\sin^2 \theta_m} \right]^{1/2} \quad (7)$$

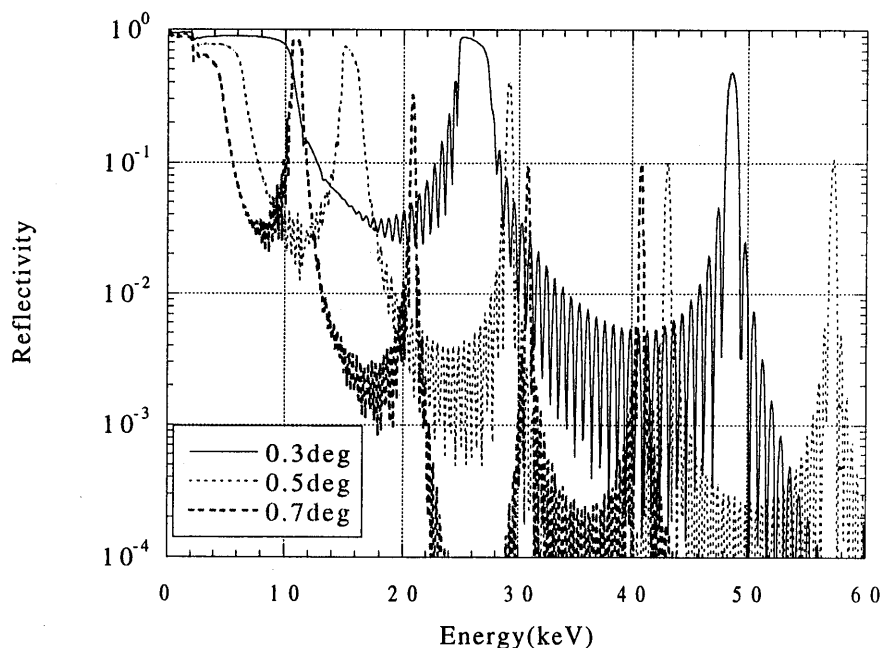


Figure 5. Calculated reflectivity of Pt/C( $d=5\text{nm}$ ,  $N=30$ ) multilayers vs. X-ray energy with  $\theta = 0.3, 0.5$  and  $0.7\text{deg}$ .

となる。 $m$ は反射の次数、 $\theta_m$ は $m$ 次光の入射角を表わし、 $d$ は結晶では格子定数であるが多層膜の場合には周期長であり、1組の重元素( $d_H$ )と軽元素( $d_L$ )の層厚の和( $d=d_H+d_L$ )として与えられる。 $\delta \ll 1$ 、 $\theta_m$ が大きいところでは $m\lambda = 2d \sin \theta_m$ と簡略化される。反射率は基板面から表面まで各界面毎に電場の接線方向の成分が連続であるとの境界条件で式(3)を順次計算することによって求められ、式(7)のブラッグ条件を満足するところで高い反射率が得られる。入射角を変えたときに、X線エネルギーに対する多層膜の反射率の変化を図5に示す。

反射率が極大になるブラッグ反射領域でのピーク

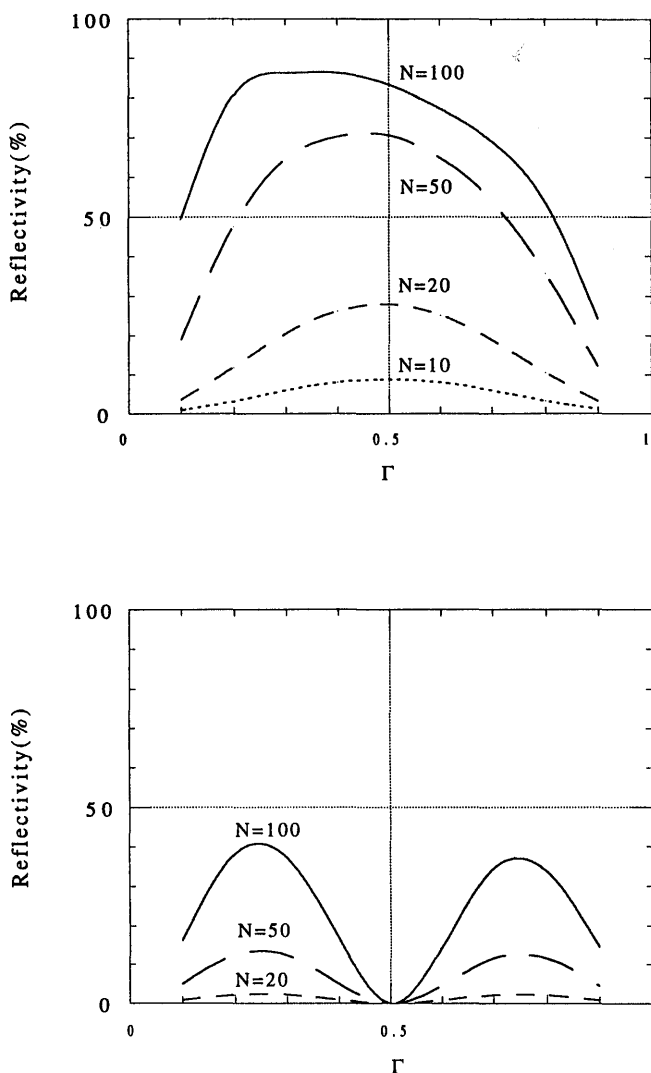


Figure 6. Peak reflectivity of Pt/C( $d=2\text{nm}$ ,  $N=10, 20, 50, 100$ ) multilayers at  $\theta=0.7\text{deg}$  vs.  $\Gamma (=d_H/d)$  for  $m=1$  (upper) and 2(lower).

ク反射率 $R_p$ は $\lambda, \theta, d, N, \Gamma, \delta, \beta$ の関数として計算される。 $\lambda$ と $\theta$ が与えられると式(7)から $d$ を求め、入射X線の膜内への侵入深さ $z$ と $d$ の比から必要な積層数( $N$ )が決める。層厚の比は $\Gamma = d_H/d$ と表わされ、1次光では $0.2 \sim 0.5$ が最適であり、多少 $N$ に依存する(図6)。2次光では $\Gamma = 0.5$ で $R_p = 0$ となる。 $R_p$ は $N^2 \cdot d^4$ に比例して増加するが、 $N \cdot d$ が $z$ に近づくに従って飽和する(図7)。 $\delta, \beta$ は物質の組合せによって決まり、重元素と軽元素でその差が大きい程よく、相互拡散する物質は安定な多層膜になり得ない。Pt/C ( $2d=10\text{nm}$ ,  $N=30$ )多層膜の $R_p$ のX線のエネルギーに対する変化を図8に示す。エネルギーが高くなるに従って、吸収係数が小さくなるために $R_p$ は増加するがPtのL吸収端で不連続的に変化する。今までに多層膜に用いられた物質には重元素としてTi, V, Fe, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, Hf, W, Ir, Pt等が、軽元素としてはBe, B<sub>4</sub>C, C, Si, Mgがある。ブラッグ反射によるピークの半値幅を $\Delta\lambda$ とすると、波長分解能( $\lambda/\Delta\lambda$ )はほぼ $mN$ に比例する。 $\Gamma$ を小さくすれば、 $N$ を大きくすることができ、高い分解能が得られるが、 $m=1$ で最大200程度であ

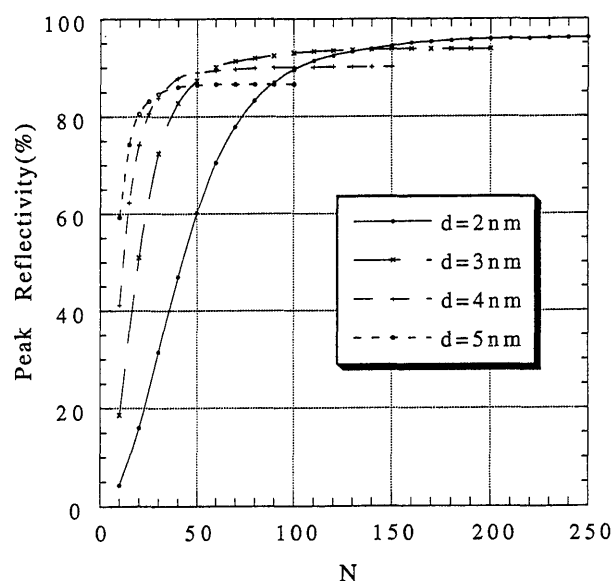


Figure 7. Peak reflectivity of Pt/C multilayers at  $\theta=0.45\text{deg}$  vs.  $N$  with  $d=2, 3, 4$  and  $5\text{nm}$ .

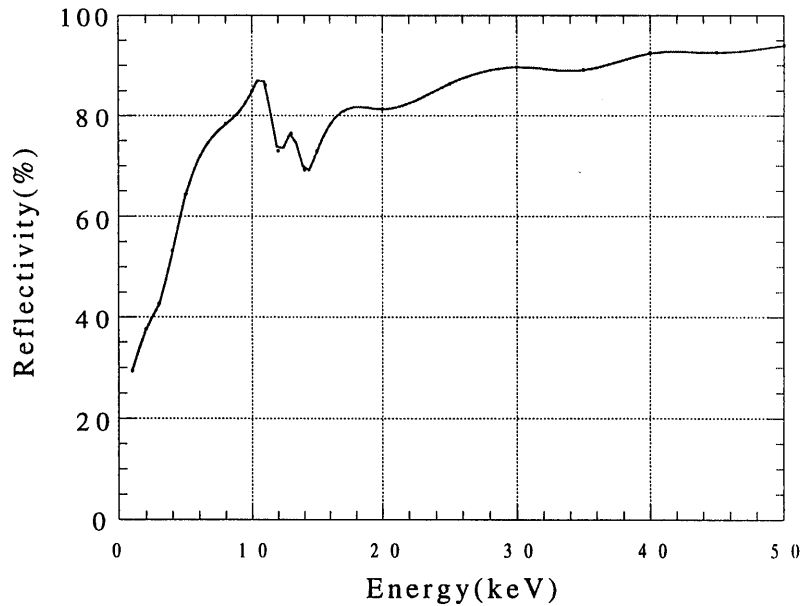


Figure 8. 1st order peak reflectivity of Pt/C( $d=5\text{nm}$ ,  $N=30$ ) multilayers vs. X-ray energy.

る。多層膜の性能を表すもう一つの指標は積分反射率( $R_I$ )であり、近似的に  $R_I = R_p \cdot \Delta\lambda$  と与えられる。広い波長域で高効率な光学系には  $R_I$  を大きくすることは必要である。

多くの光学系を設計する場合には曲面を使用することになり、面に沿った方向に  $d$  を連続的に変化させ、ブラッグ条件を満足するようにその変化の度合を最適化する。多層膜を光学系に応用する場合の最大の難点は波長と入射角がブラッグ条件で結ばれており、全反射鏡のように広い波長域で高い反射率を得ることができないことである。これは多層膜内での吸収が効くためであり、10 keV 以下の領域では避けられないことであるが、10 ~ 100 keV の領域では、図1から明らかのように、吸収よりは散乱係数の方が非常に大きくなり、周期長を深さ方向に連続可変にすることにより広いエネルギー帯域で高い反射率を得ることが可能になる。すでに中性子回折においてはこの手法が用いられており、吸収が無視できる場合には、各層の周期長が一定の関係を満たすようにすれば全反射と同様な広帯域の多層膜反射鏡が実現でき、これをスーパーミラーと呼んでいる。即ち、 $n$  番目の周期長を  $d_n$  とすると、 $d_n = d_c / (n)^{1/4}$  を満たすように積層すればよい。 $d_c$  は臨界角またはエネルギー

に対応する周期長である。X線では、吸収が無視できないため、各層の厚さの変化のさせ方は、例えば、 $d_n = a(b+n)^{-c}$  とおいて最適な  $a$ ,  $b$ ,  $c$  を求める<sup>13)</sup>。直感的には、最外層を厚くし、基板に向かって減少させるとともに、高いエネルギーのX線を効率よく反射させるために周期長の変化を緩やかにする必要がある。この場合、最大と最小の周期長によって感度のあるエネルギー領域及び入射角が決められるが、その比を2倍程度にすると高次光が連続的につながって、より高エネルギーまで高い反射率が得られる。最小の周期長は、多層膜の成膜技術の限界によって決まり、1.5 nm 程度となる。入射角を  $0.3^\circ$  とすると、反射できる最大エネルギーは1次光では80 keV (0.016 nm)、2次光まで利用すれば160 keV となる。これが集光結像できる硬X線多層膜の限界である。多層膜スーパーミラーの反射率の具体的な計算例を図9に示す。

しかし、実際に得られるピーク反射率は界面の粗さに依存し、式(6)に式(8)の簡略化したブラッグ条件を入れると  $R_p = R_{0p} \exp(- (2\pi m \sigma / d)^2)$  となる。界面の粗さは基板の粗さが十分に小さくても組合せ物質の物理・化学的特性と各々の物質が均一な膜になる厚さによって決まる。

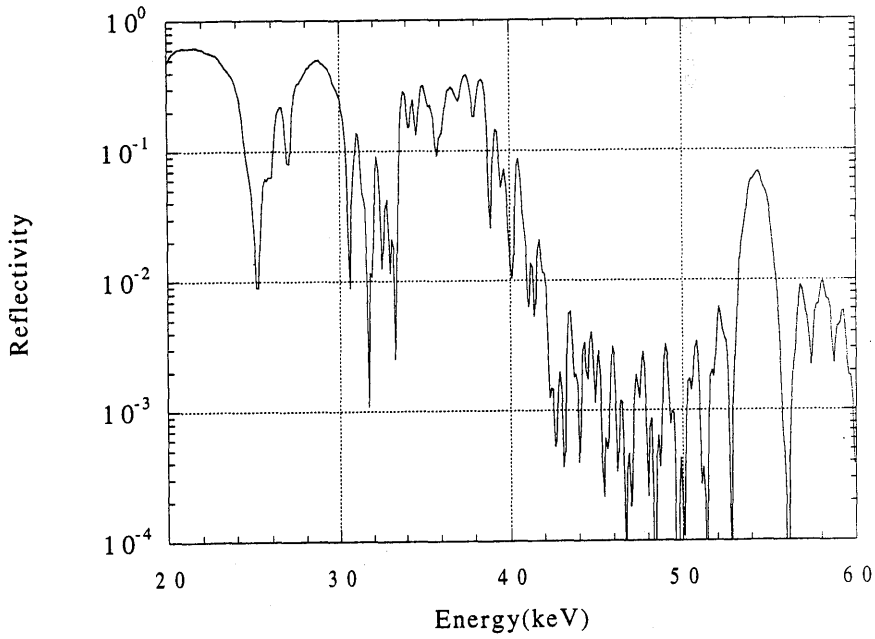


Figure 9. Reflectivity of Pt/C multilayer supermirror stacked with ( $d=6.25\text{nm}$ ,  $N=6$ ), ( $4.45\text{nm}$ ,  $18$ ), ( $3.29\text{nm}$ ,  $19$ ) and ( $1.82\text{nm}$ ,  $33$ ) from top to bottom at  $\theta=0.3\text{deg}$  vs. X-ray energy.

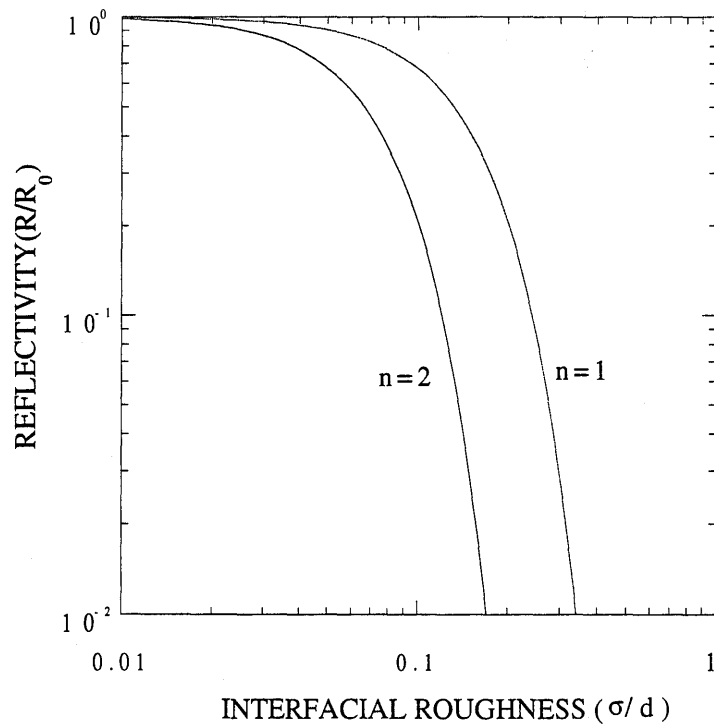


Figure 10. Dependence of peak reflectivity( $R/R_0$ ) against interfacial roughness( $\sigma/d$ ) for 1st and 2nd order Bragg reflection.

$\sigma/d=0.1$  で  $R/R_0=0.7$  となり,  $\sigma$  は最小値で  $0.3\text{nm}$  程度であるから,  $d < 2\text{nm}$  になると反射率は急激に減少する (図10)。

3.2 製作

多層膜の製作には超高真空電子ビーム蒸着, RFスパタリング, イオンビームスパタリング, DCスパタリングが主に用いられ, そのほかに光CVD法, クラスタイオンビーム蒸着法によっても試みられている。いずれの場合にも層厚は



0.1nm以下の精度で制御されねばならない。各々の方法には一長一短はあるが電子ビームの場合には高融点物質(W, C)では蒸着速度が一定にならないため常時膜厚モニターが必要になるし、スパタリングの場合には真空度が数mtorr程度であるため、不純物の混入が問題になることもある。蒸着速度は一定に保たれるので積層数の多い場合あるいは高融点物質やB<sub>4</sub>Cのような化合物の蒸着には好都合であり、多層膜の製作には最もよく用いられている。今までに製作された多層膜のうちで最も周期長が短く、積層数の多いものはW/C, W/Si, の組合せで $d=1.5\text{nm}$ ,  $N=300$ 組である<sup>14)</sup>。それ以下では均一な成膜が困難なようであるが、W/B<sub>4</sub>Cで $d=1.2\text{nm}$ のものまで試みられている<sup>15)</sup>。

不純物の混入はオージェ電子分析(AES), 二次イオン質量分析(SIMS), X線光電子分析(XPS)によって知ることが出来る。周期構造は透過型電子顕微鏡(TEM)によって評価され、表面の粗さは走査型トンネル顕微鏡(STM)や触針式或は光学式粗さ計によって調べられる。各層の構造は多結晶またはアモルファスになっており、分子線エピタキシー(MBE)によって結晶性を持った多層膜の製作も試みられている。

我々は超高真空電子ビーム蒸着装置によってNi/C, Mo/C, Mo/Si, Ni/Ti, Pt/C, Pt/Si等の多層膜を $d=1.5\sim 10\text{nm}$ ,  $N=5\sim 54$ 組で製作した。この装置には3台の電子銃が設置され、基板のすぐ下にはマスク機構が取り付けられ、真空を破らずに各種多層膜を製作することができる。基板の温度は液体窒素温度から300°Cまで変えられる。基板の大きさは200mmφまでの平面あるいは曲率半径の大きい球面ならば成膜可能である。Ni/Siの組合せでは相互拡散のために多層構造が形成されなかった。基板にはフロートガラス, シリコンウエハー, 研磨ガラス(石英, BK-7)等を用いているが、表面の粗さは0.2~0.4nm(rms)程度である。Mo/Si, Ni/Cの多層膜の球

面鏡, Ni/Cの回転放物面鏡あるいはPt/Cの多層膜回折格子も製作した。積層された各層の厚さは水晶振動子膜厚計でモニターしている。他グループでは偏光解析法, X線による反射率のその場測定法で膜厚のモニターをしている<sup>2, 16)</sup>。基板を液体窒素で冷却すると、平面の場合にはより平滑な界面が形成されるが、回折格子では温度による歪が残るため常温の方がよい。また, Ptの単層膜では厚さが50nm以上のなると成膜後の時間とともに基板からの剥離が起る。成膜時の基板温度による多層膜の構造・性能の違いも報告されているが, Mo/Siでは常温よりも高・低温の方が優れた性能を示すようである<sup>17)</sup>。

平面や曲率半径の大きい球面への多層膜の成膜は比較的容易であるが、斜入射光学系に用いられる非球面回転体の内面への成膜には新たな装置の開発が必要になる。そこで、この目的にかなったDCスパタリング成膜装置(図11)を開発し、現在、斜入射型X線望遠鏡に用いる多層膜の製作を進めている。この装置は上下に2台の対向ターゲット型DCスパタリングを設置し、基板ホルダーには円筒に近い形状の基板を置き、それを回転及び上下に移動させることにより交互に2種類の物質を成膜する。各層の厚さは水晶振動子膜厚計によるモニターあるいは成膜速度と時間によって制御することができる。口径20~50cm, 長さ20cmの円筒形状基板の内面に成膜することが可能である。これまでにW/C, Pt/C, Ir/C等の多層膜を製作した。周期長を一定にするのではなく、基板面から徐々に増加させたPt/C多層膜スーパーミラーも試作した。膜質は真空度に依存し、この装置では1mtorr前後で成膜を行なっている。

### 3.3 性能評価

実験室では主に特性X線Cu-K $\alpha$ , Al-K $\alpha$ を用いて反射率, 波長分解能, ブラッグ角を測定することによって多層膜の性能を評価している。DCスパタリング装置で成膜されたPt/C( $d=5.5\text{nm}$ ,

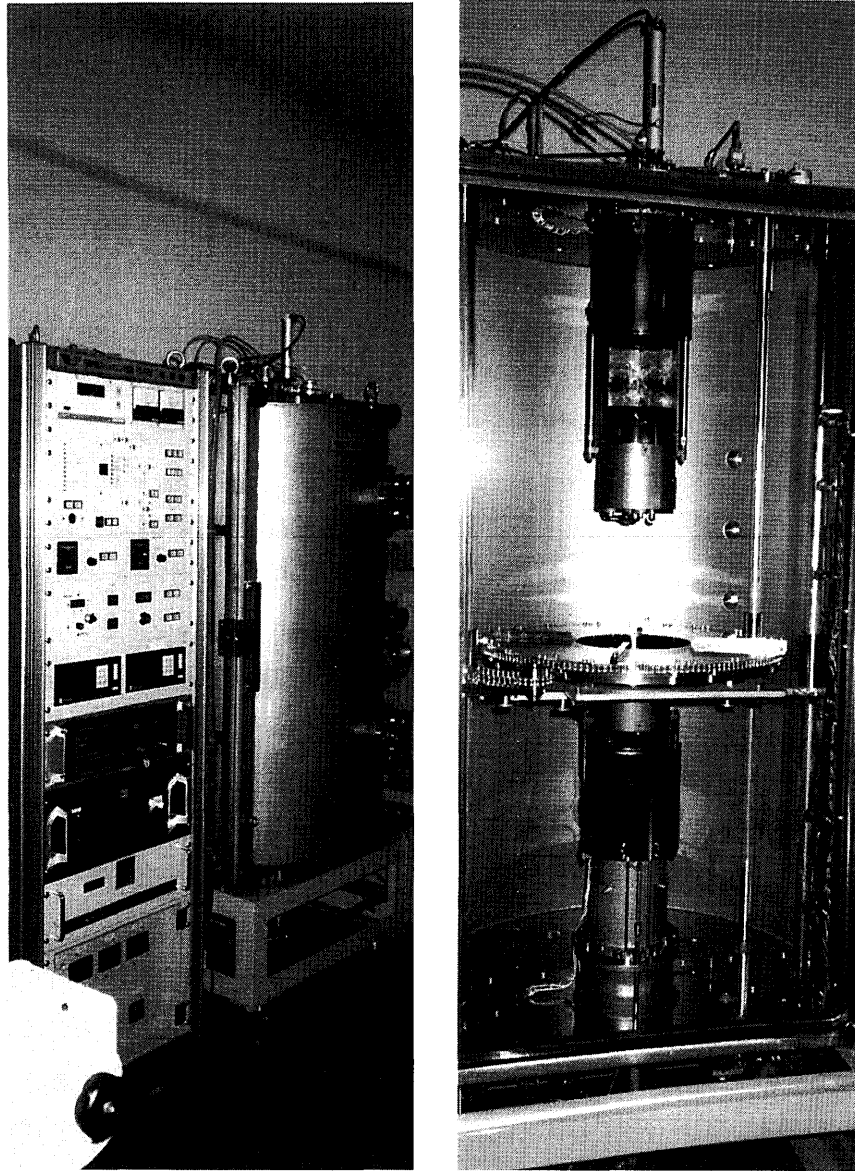


Figure 11. Outlook of DC sputtering deposition system. Inside view of the chamber is shown on right side.

$N=30$ ) の入射角に対する Cu- $K_{\alpha}$  の反射率の測定結果を、光学定数を基にフレネルの式によって計算された最適値を重畳して図 12 に示す。但し、入射角  $0.1^{\circ}$  以下の実測値は反射面上での入射ビームが反射鏡の長さより大きくなるため、正しい反射率を表わしていない。これに式 (6) を適用すると、界面の粗さ  $\sigma=0.3\text{nm}$  と求めることができる。この際、各層の厚さは膜厚計で測定された値を用いている。ブラッグピークより大角度側で実測値が大きくなっているのは、ニッケルフィルターで単色化しているために連続成分の寄与が残って

いることを表わしている。Pt/C 多層膜スーパーミラーの Cu- $K_{\alpha}$  による同様の測定結果を図 13 に示す。これは  $d$  を  $5\sim 7.5\text{nm}$  まで変化させて 30 組積層したものである。図 12 と比べると、明らかにブラッグピークの幅が広がっていることが分かる。我々は  $10\text{keV}$  以上の硬 X 線領域での評価はまだ行っていないが、デンマークのグループは X 線管を用いて、 $8\sim 100\text{keV}$  のエネルギー領域での多層膜の性能評価を行なっている<sup>18)</sup>。

更に詳しい X 線波長に対する反射率の測定は高エネルギー物理学研究所フォトンファクトリー、

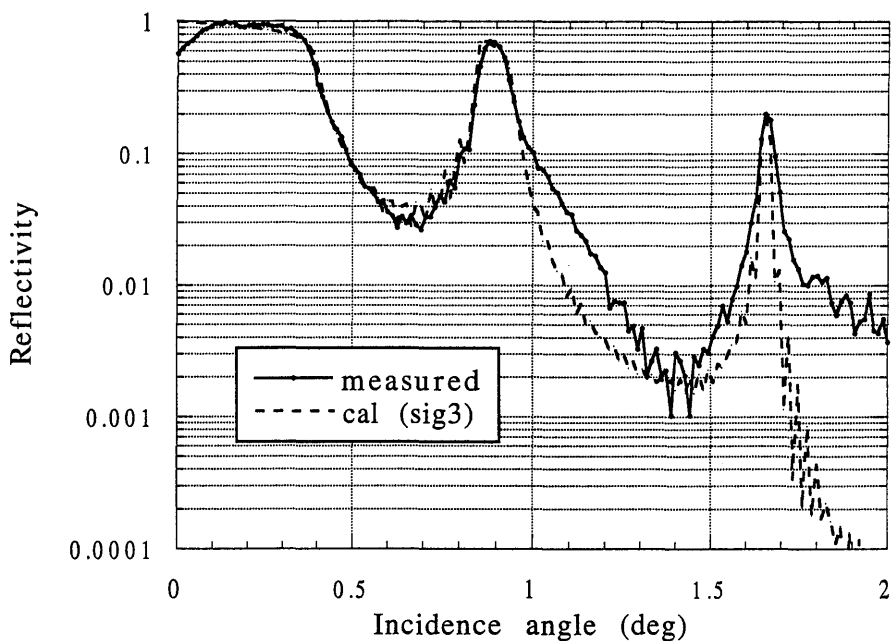


Figure 12. Reflectivity of Pt/C ( $d=5.5\text{nm}$ ,  $N=30$ ) for Cu- $K\alpha$  vs. incidence angle.

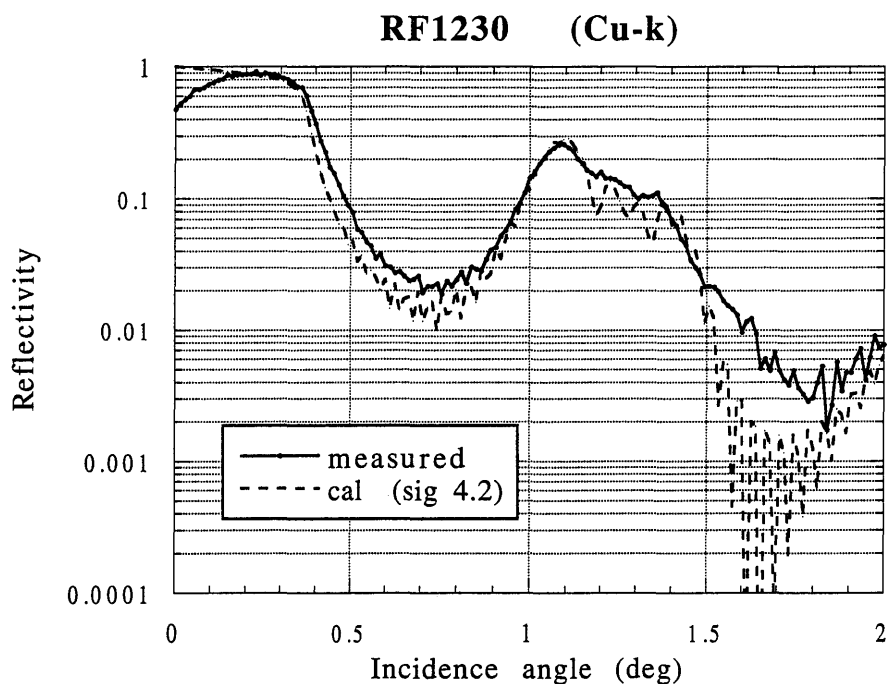


Figure 13. Reflectivity of Pt/C multilayer supermirror for Cu- $K\alpha$  vs. incidence angle.

分子科学研究所 UVSOR の単色化されたシンクロトロン放射光を用いて行っている<sup>19)</sup>。Pt/C の X 線エネルギーに対するピーク反射率を入射角を変えて測定した結果を図 14 に示す。Pt の M 吸収端 (2.1keV) の近傍で反射率は不連続的に変化している。Pt/C 多層膜の最外層に Pt を 10 nm 成膜した反射鏡で最も高い反射率が得られている。

組み合わせ物質の種類によって高い反射率の得られる波長域は吸収端近傍を除いては  $d$ , 及び  $\sigma$  によって決められ,  $\sigma$  の最も小さい組合せを選ぶ必要がある。これまでに性能評価をした各種多層膜の Al- $K\alpha$  に対するピーク反射率と周期長との関係を図 15 に示す。光学定数をもとに計算されたピーク反射率はどの多層膜でも 50% 程度にな

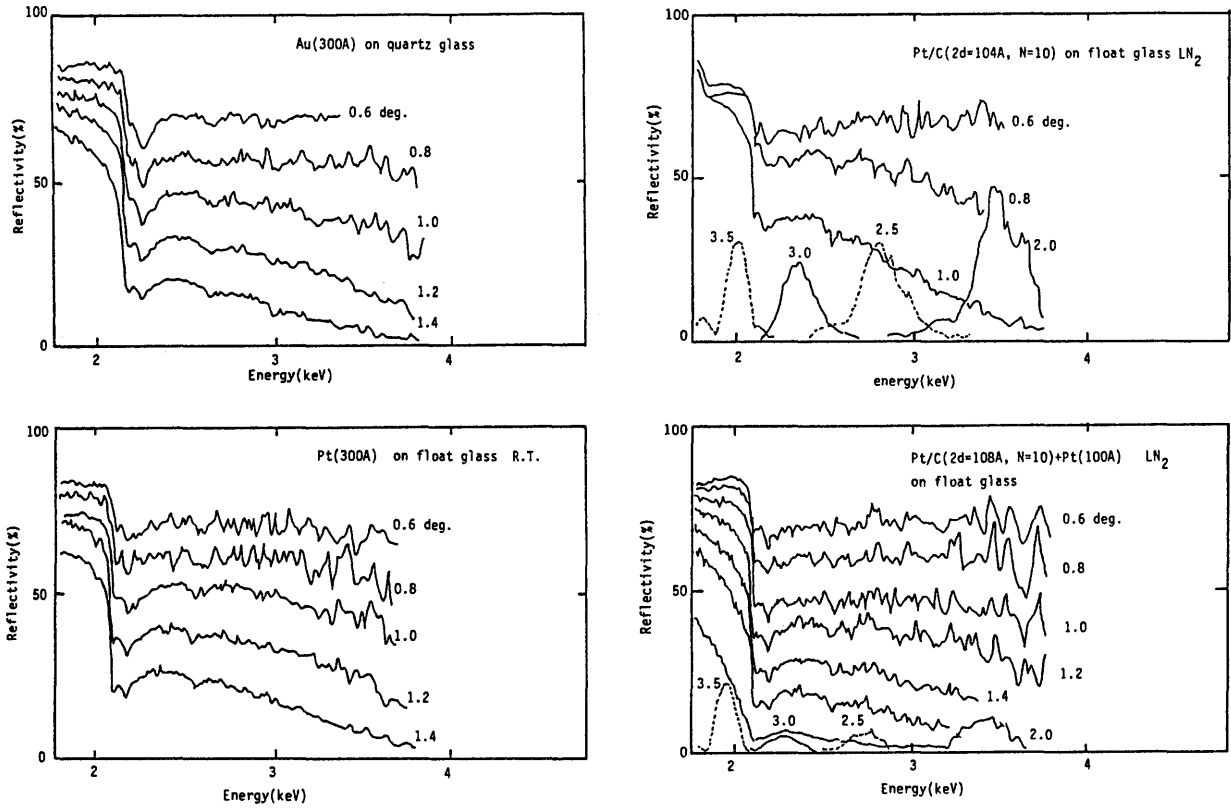


Figure 14. Reflectivity of Au, Pt, Pt/C and Pt/C+Pt in the energy region 1.7- 4keV measured at UVSOR. Incidence angles are written in the figure.

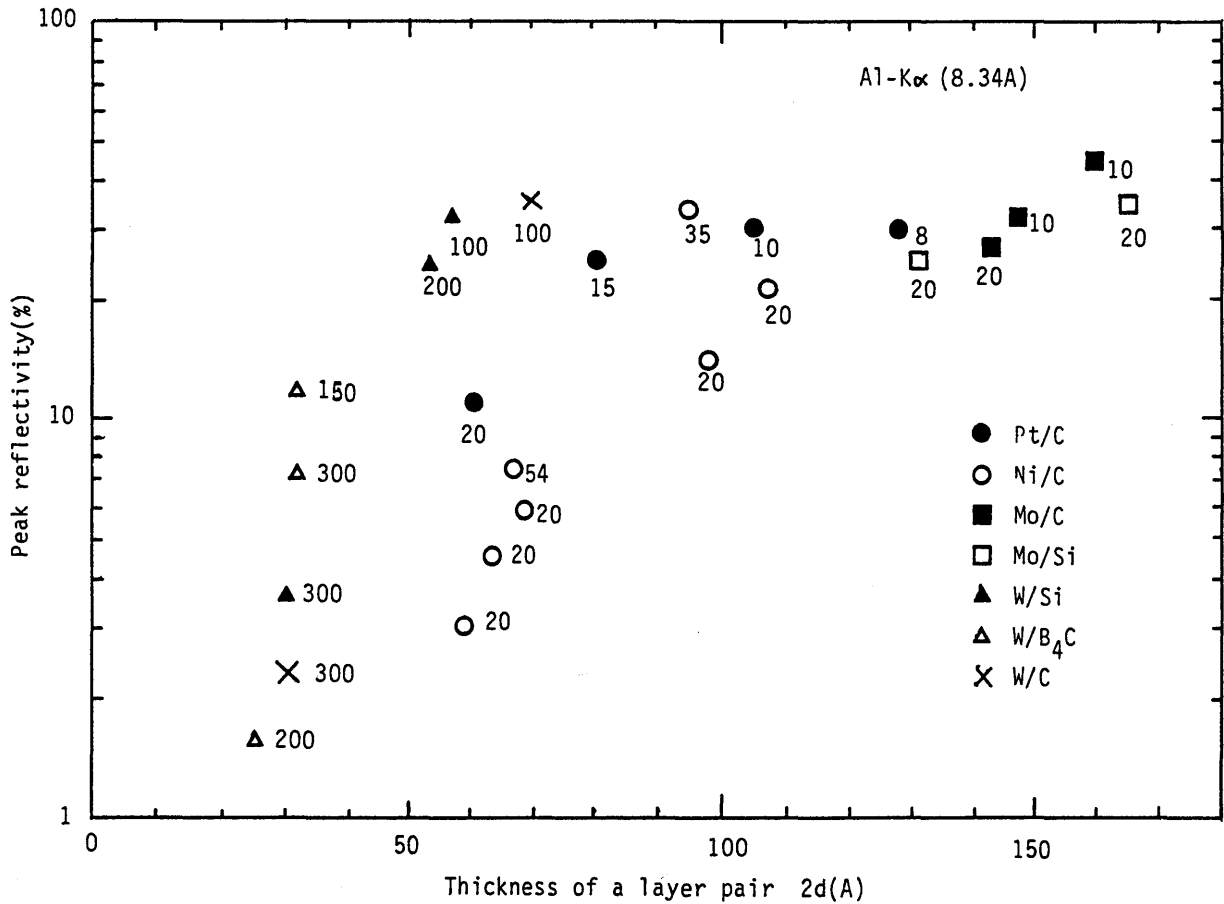


Figure 15. Peak reflectivity of various multilayers measured with Al-K $\alpha$  vs. thickness of a layer pair(periodic length)(2d). Number of layer pairs is written on each data point.

るが界面の粗さのため、 $2d < 5\text{nm}$ で急激に減少する。周期長が短くなると高い反射率を得るには積層数を増加させ、界面の粗さの小さい組み合わせを選ばねばならない。それにはW/B<sub>4</sub>Cが最も優れた性能を示している。

#### 4. X線光学系

これまでのX線光学系には単層膜の全反射を利用した斜入射光学系が主に用いられ、0.1~30nmの波長域のX線の集光、分光、結像あるいは偏光測定が行われてきた。図2から明らかのように、多層膜反射鏡を応用することによって、斜入射光学系の適用限界を拡大することが可能になる。しかしながら、ブラッグ反射を利用するため、感度のある波長帯域は制限され、可視光の光学系に比べて大きな制約を受ける。0.01~0.1nm (10keV~100keV)の硬X線領域では、入射角は小さくなるが、多層膜スーパーミラーの出現によって全反射と同じような斜入射光学系を製作することが可能になってきた<sup>20)</sup>。

##### 4.1 斜入射光学系

X線を集光・結像する斜入射光学系にはWolterによって考案された回転放物面と回転双曲面(楕円面)からなるWolter I, II及び型と直交する2枚の放物面によって作られるKirkpatrick-Baez (K-B)型がある。いずれも光軸からの離角が大きくなるに従って結像性能が著しく悪くなり、有効面積も減少する。全反射を利用したWolter型の光学系は宇宙観測のためのX線望遠鏡<sup>21)</sup>、生体観察のためのX線顕微鏡<sup>22)</sup>に用いられている。放射光のX線ビームラインには、点光源からの発散光を集光するためにトロイダル鏡が用いられる。反射面には主に金、白金が用いられる。各種成膜法によって単一膜の反射鏡が製作・評価されているが、クラスターイオンビーム蒸着法で成膜された金の反射鏡が最も高い反射率を示す<sup>23)</sup>。

性能向上を図るために多層膜を反射面に用いることにより、入射角の増大、波長域の短波長への拡大が可能になる。その一つの試みとして、Pt/Cの多層膜の最外層にPtを10nm成膜すると全反射の反射率を犠牲にすることなく、多層膜により反射率の高い波長域を作ることが出来る<sup>24)</sup>。更に、多層膜スーパーミラーを用いれば、帯域を広くすることができ、硬X線領域でも斜入射光学系が可能になる<sup>25)</sup>。X線天文衛星「あすか」に搭載されている多重薄板型X線望遠鏡と同型で口径45cm、焦点距離8mの望遠鏡に多層膜スーパーミラーを用いた場合の有効面積を図16に示す。20keV以上でも十分な感度を持っていることが分かる。現在、60keVまで観測可能な硬X線望遠鏡の開発を進めており、1998~99年には気球に搭載して宇宙観測を行なう予定である。SPring-8では100keVまでの強力なX線が得られ、多層膜スーパーミラーを用いたトロイダル鏡の開発が不可欠になる。また、大気中で使用可能な硬X線顕微鏡も考えられており、医療技術の革新が期待される。基板素材の開発も大きな問題であり、これまでのガラスやセラミックスに代わって、金属鏡の開発を進めている。特に、放射光では大きな熱負荷が

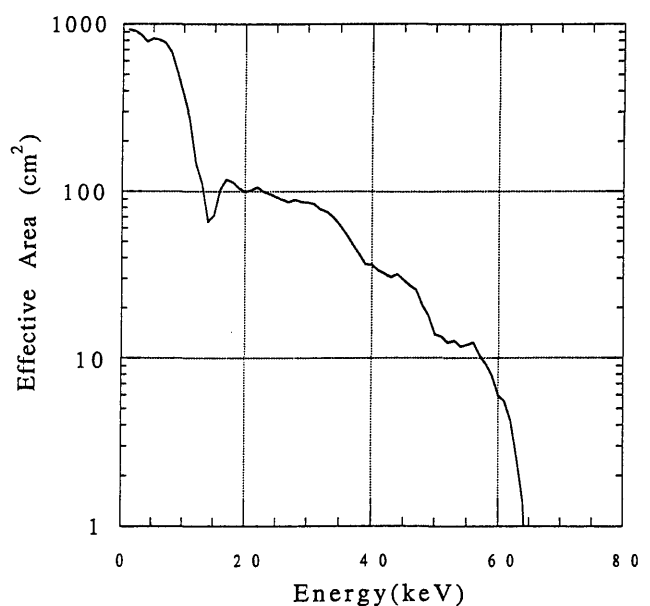


Figure 16. Expected effective area of multi-nested supermirror X-ray telescope with the diameter of 45cm and focal length of 8m.

あり、冷却が必要になる。その意味で金属鏡は大きな利点を持っている。アルミにカニゼンメッキをした金属鏡を用いた Wolter 型の X 線望遠鏡では 10 秒角以下の結像性能が得られている。

## 4.2 分光器

1~10keVの領域では多層膜の1次光のピーク反射率は30~80%、波長分解能は最大で200程度となり、X線分光器にも用いられる。放射光ビームラインの2結晶分光器では強い放射光によって結晶が損傷を受ける場合には、第1結晶に多層膜を用いたり、大強度の単色光を得るために多層膜-多層膜の組合せが用いられている<sup>26)</sup>。分子科学研究所 UVSOR では W/B<sub>4</sub>C (2d=31.5, N=300) が2結晶分光器に用いられ、波長分解能は結晶には劣るが強い単色光が得られている。多層膜の波長分解能が悪いこと、即ち、帯域幅が広いことを利用して、多層膜回折格子が1~10keVの領域では有用となる。この場合、波長分解能は回折格子の性能で決まり、多層膜は入射角を大きくすることと帯域フィルターとして機能する。ブラッグの式と回折格子の式を用いて、多層膜のn次で回折格子のm次光の分散角 $\phi_m$ は次式で与えられる<sup>27)</sup>。 $d_g$ は回折格子の格子定数である。

$$\sin \phi_m + \cot \theta (1/\cos \phi_m) = 2md/nd_g$$

そのような試みとして Pt/C (2d=10nm, N=10) を成膜したラミナー型回折格子 (500本/mm) では、Cu-K $\alpha$ の1次光に対して回折効率20%、波長分解能>100を得ることができた (図17)<sup>28)</sup>。回折格子の刻線数を増やせば更に分解能を向上させることが、多層膜スーパーミラーを用いれば広帯域化が可能となる。多層膜回折格子の回折効率等の性能に関しては実験結果と計算結果との比較検討が行なわれており、最適化の方法も明らかになってきた<sup>29)</sup>。

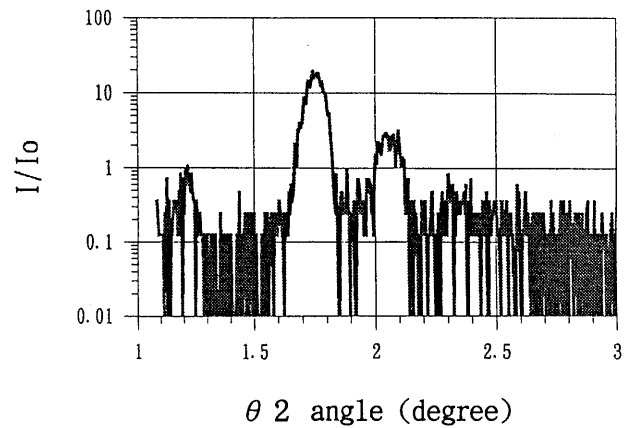


Figure 17. Diffraction efficiency of Pt/C multilayered grating ( $d=5\text{nm}$ ,  $N=10$ , 500gr/mm, groove depth 40nm) for Cu-K $\alpha$ . Incidence angle is fixed at 1.08deg.  $\theta 2$  is rotation angle of a detector. Two peaks correspond to -1 and 0 order from left to right.

## 5. まとめと今後の展望

多層膜の成膜技術は周期長が1.5nm以上ものについてはほぼ実用化になるレベルまできているが、更に短周期化を図るためには原理的あるいは技術的なブレイクスルーが必要になる。今後の開発は、実用化を念頭において、連続可変な周期長を持った多層膜スーパーミラーへと進んでいくと思われる。それには、大面積の曲面への成膜技術、平滑度・形状精度の優れた鏡面基板の加工と評価技術の進展が不可欠である。これによって、硬X線領域の集光・結像光学系が実現し、その応用は放射光ビームライン光学系を始めとして、宇宙観測、核融合プラズマ診断、生体観察、X線リソグラフィ、更には、医療技術の革新へと大きく広がっていくことが期待される。

この研究は文部省科学研究費特別推進研究 (No.07102007) の補助を受け、また、大学院生の協力を得て行なったものである。ここに感謝の意を表します。

## 文献

- 1) 山下広順：物理学会誌 47, 293 (1992)
- 2) 山本正樹：応用物理 62, 676 (1993)
- 3) T.W. Barbee, Jr.: Proc. SPIE 563, 2 (1985)
- 4) T. Namioka *et al.*: Proc. SPIE 1720, 176 (1992)

- 5) B.L. Henke *et al.*: *Atom. Data and Nucl. Data Tables* **27**, 1 (1982)
- 6) B.L. Henke *et al.*: *Atom. Data and Nucl. Data Tables* **54**, 181 (1993)
- 7) S. Sasaki: *KEK Report*, 83-22(1984), 88-14(1989)
- 8) L.G. Parratt: *Phys. Rev* **95**, 359 (1954)
- 9) D.H. Bilderback: *Proc. SPIE* **315**, 90 (1981)
- 10) J.M. Benett *et al.*: *Appl. Opt* **26**, 696 (1987)
- 11) M. Yanagihara *et al.*: *Rev. Sci. Instrum* **60**, 2014 (1989)
- 12) H. Kunieda *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, 1292 (1986)
- 13) K.D. Joensen *et al.*: *Proc. SPIE* **2011**, 360 (1993)
- 14) K. Yamashita: *Proc. 15th Int'l. Symp. Space Tech. Sci. Tokyo*, 1865(1986)
- 15) K. Yamashita *et al.*: *Rev. Sci. Instrum* **63**, 1217 (1992)
- 16) E. Spiller: *AIP Conf. Proc* **75**, 124 (1981)
- 17) S. Ogura *et al.*: *Proc. SPIE* **984**, 140 (1988)
- 18) P. Hoghoj *et al.*: *Proc. SPIE* **2011**, 354 (1993)
- 19) K. Yamashita *et al.*: *Rev. Sci. Instrum* **60**, 2006 (1989)
- 20) K. Yamashita: *J. Elect. Spec. Rel. Phenom.* (1996) in press
- 21) B. Aschenbach: *Proc. SPIE* **1140**, 483 (1989)
- 22) S. Aoki *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys* **26**, 952 (1987)
- 23) I. Yamada *et al.*: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res* **B59/60**, 216 (1991)
- 24) G.S. Lodha *et al.*: *Appl. Opt* **33**, 5869 (1994)
- 25) K.D. Joensen *et al.*: *Proc. SPIE* **1736**, 239 (1992)
- 26) G. van der Laan *et al.*: *Nucl. Instr. Meth* **A226**, 592(1987)
- 27) T.W. Barbee, Jr.: *Rev. Sci. Instrum* **60**, 1588 (1989)
- 28) E. Ishiguro *et al.*: *Rev. Sci. Instrum* **66**, 2112 (1995)
- 29) H. Berrouane *et al.*: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res* **A312**, 521(1992)

## キーワード

### 多層膜スーパーミラー

通常の多層膜は一定の周期長で重元素と軽元素を交互に多数積層することによって製作され、ブラッグ反射と同じように干渉によって強め合って高い反射率を得ることができる。その帯域幅は積層数に逆比例し、結晶に比べて2桁ほど広がる。これに対して、周期長を各層毎に連続可変(最外層から基板に向かって徐々に減少)にすれば、広い波長帯域で高い反射率を得ることができる。即ち、入射角が一定であっても、ブラッグ条件を満たす波長が深さ方向に連続的に変わること

になる。これを多層膜スーパーミラーと呼んでいる。散乱係数が吸収係数に比べて非常に大きくなる10～100keVの硬X線領域ではこの方法が有効になる。吸収が無視できる中性子回折においてはすでに実用化されている。全反射を利用した斜入射光学系ではX線のエネルギーの増大とともに極端に入射角が小さくなる。多層膜スーパーミラーを用いれば、10keV以下と同程度の性能を持つ斜入射光学系が実現でき、現在開発が進められている。