

実習 X線用ミラー ビームライン:BL01B1

(財)高輝度光科学研究センター 宇留賀朋哉

はじめに

X線用ミラーは、名前が示すとおりX線を反射する鏡であり、X線を集光したり、平行光にすることができる。可視光用ミラーとの相違点は、ある角度よりも小さな入射角(臨界角と呼ぶ)で入射するX線だけを反射できることにある。臨界角は、 $0.1 \sim 1^\circ$ 程度と極めて小さいため、X線用ミラーの長さは1mに達するものもある。実習では、X線用ミラーの反射率の測定を行い、それがX線のエネルギーや、ミラーの材質などにより、どのように変化するかを調べる。更に、測定した反射率に対して解析を行い、X線用ミラーがどのような構造になっているか調べる。本実習を通して、薄膜試料に対する斜入射配置の調整方法や、分光器等のX線光学素子及び反射率測定に用いる検出器の操作について体験する。

1. X線用ミラーとは

(1) X線用ミラーの構造

X線用ミラーは、表面を極めて滑らかに研磨した基盤(シリコン、石英等)の上に、金属の薄膜がコーティングされたものである。X線は、金属薄膜の表面近傍で反射される。図1に模式図を示す(各層の厚さの単位に注意)。基盤の表面は、後で述べるように、凸凹の高さが1nm以下になるよう鏡面研磨されている。金属薄膜と基盤との間には、剥離を防ぐため、バインダーと呼ばれる接着剤の役割を果たす物質(クロム等)が挿入される場合がある。

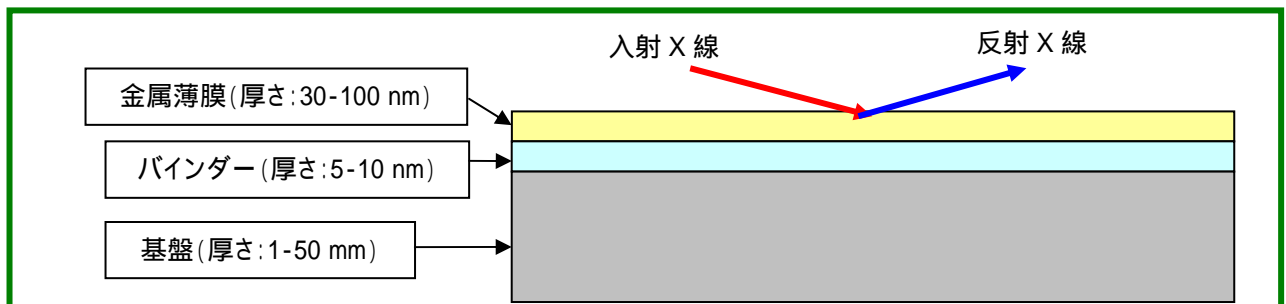


図1 X線用ミラーの構造の模式図

(2) 放射光ビームラインで使われている X 線用ミラー

本節では、放射光施設で使用される X 線用ミラー（放射光用ミラーと呼ぶことにする）の用途及び構成について述べる。放射光用ミラーは、その設置場所が、結晶分光器の上流あるいは下流かにより、前置ミラーと後置ミラーの 2 つに大別される。図 2 に偏向電磁石ビームライン BL01B1 のミラー及び分光器の配置の模式図を示す。

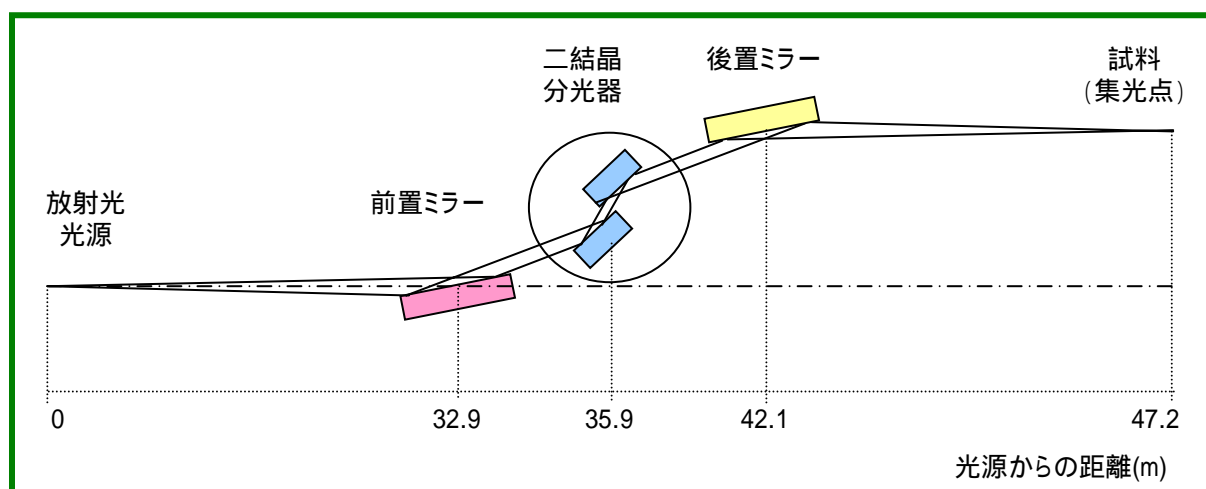


図 2 ビームライン BL01B1 の X 線用ミラーと分光器の配置

各ミラーは、主に次の用途に使用される。

前置ミラー

- ・角度発散を持つ放射光を平行化し、分光器のエネルギー分解能を向上する。(コリメーションミラー)
- ・実験に不要な高エネルギー放射光成分を取り除き、分光器結晶に掛かる熱負荷を軽減する。
(後で述べる X 線用ミラーの全反射臨界エネルギーを利用)

後置ミラー

- ・放射光を集光する。(集光ミラー)
- ・分光器からの X 線に含まれる高調波 X 線成分(基本波の n 倍のエネルギーをもつ)を除去する。
(X 線用ミラーの全反射臨界エネルギーを利用)

前置ミラーには、白色放射光の照射により、高い熱負荷がかかるため、冷却装置や耐熱性基盤(シリコン等)を使用する必要がある。一方、後置ミラーには、分光器により単色化されたX線が入射するため、熱負荷は問題とならない。ビームラインに設置されるミラーの8割以上は後置ミラーであり、単にミラーと呼んだ場合には、後置ミラーを指す場合が多い。

コリメーションミラーの理想的な表面形状は、放物面である。また、集光ミラーの理想的な表面形状は、放物面(入射光が平行光の場合)または楕円筒面(入射光が発散光の場合)である。しかし、放射光用ミラーでは、曲率が極めて小さいため(例えば、長さ1 mのミラーの場合、ミラー中心の変位量が数 μm -数十 μm)、円筒面で良く近似されることが多い。ミラーの形状は、平面ミラーを湾曲装置で曲げることにより、あるいは、予め曲面上に研磨することにより作られる。図3にミラー調整機構に組みつけられた前置ミラーを示す。ミラー本体の側面に水冷銅板が密着し、冷却を行っている。図では、模式的に湾曲されたミラー形状をオレンジ色の曲線で描いている。

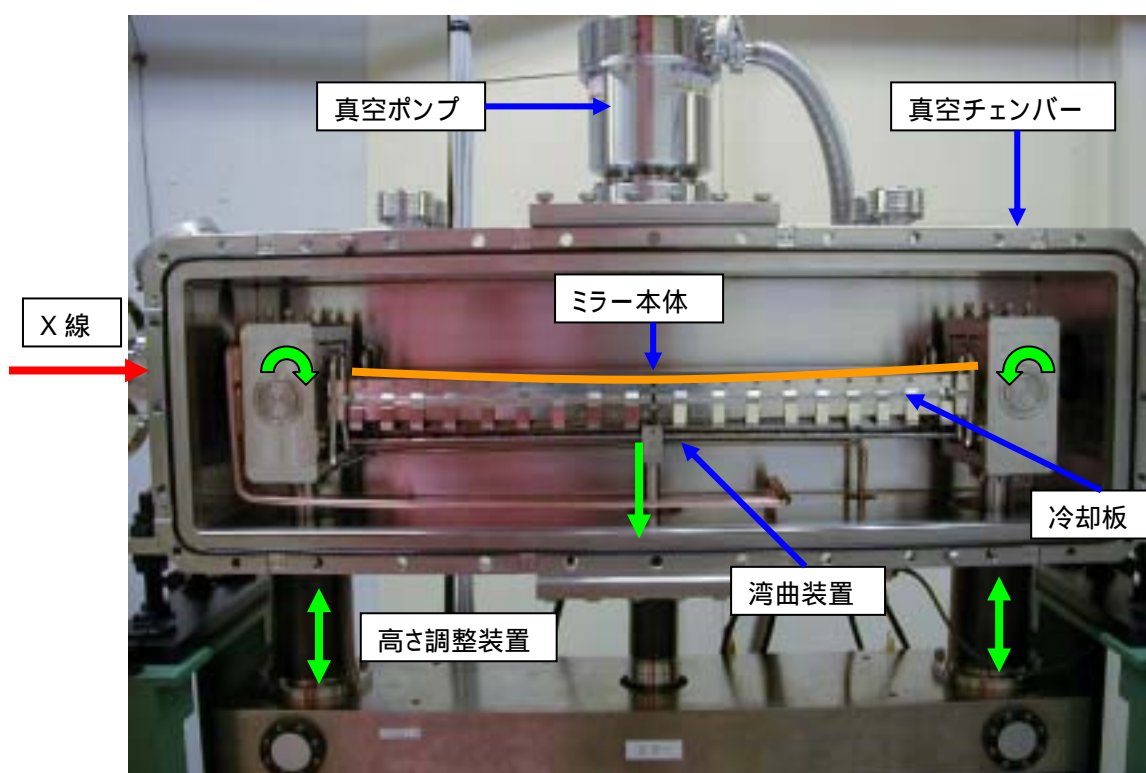


図3 ミラー調整機構とミラー本体

2. X線用ミラーによるX線の反射

(1) X線の反射される原理

X線は光の性質を持っているので、物質に入射すると、境界面で屈折が起こる。物質の屈折率を n とすると、スネルの法則から

$$n = \cos \theta_i / \cos \theta_r \quad \text{eq.(1)}$$

と表される。ここで、 θ_i 及び θ_r は、それぞれ X 線の入射角及び屈折角である。これは可視光と同様の性質である。ただし、X 線に対する屈折率 n は、1 よりも僅かに小さく、吸収項を無視すると、

$$n = 1 - \delta + i\beta \sim 1 - \delta < 1 \quad (\delta = 10^{-5} - 10^{-6}) \quad \text{eq.(2)}$$

となる。そのため、図 4(a)のように入射角に比べ小さい角度で屈折される。X線は入射角が

$$n = \cos \theta_c \quad \text{eq.(3)}$$

を満足する角度 θ_c よりも小さい時、図 4(c)のように反射される。この現象を、X 線の全反射(あるいは単に反射)と呼ぶ。X 線用ミラーはこの全反射現象を利用した光学素子である。

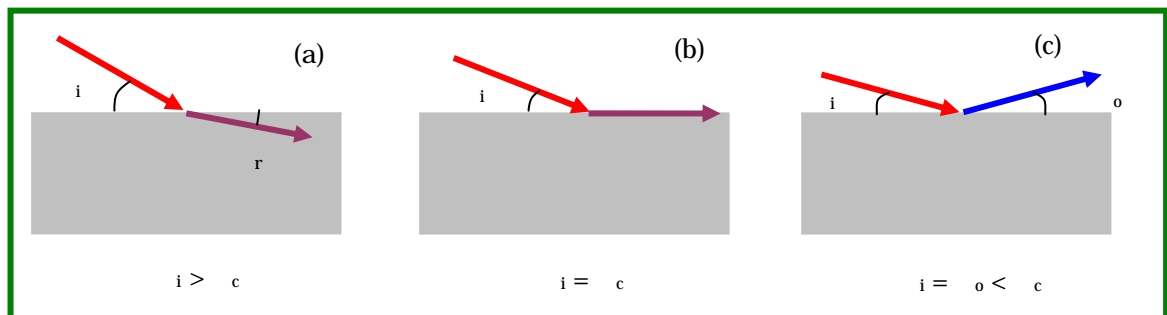


図 4 境界面に入射する X 線の屈折と全反射

θ_c は全反射臨界角と呼ばれ、

$$\theta_c \sim (2\delta)^{1/2} \sim 20(\delta)^{1/2} / E \text{ (mrad)} \quad (\theta_c \ll 1) \quad \text{eq.(4)}$$

と近似できる。ここで ρ は物質の密度 (g/cm^3)、 E は X 線のエネルギー (keV) である。X 線のエネルギー E と波長 λ の関係は、

$$E \text{ (keV)} = 1.2398 / \lambda \text{ (nm)} \quad \text{eq.(5)}$$

で与えられる。一般に、硬 X 線領域では

$$\theta_c \sim 1\text{-}10 \text{ mrad} \sim 0.1\text{-}1 \text{ deg} \quad \text{eq.(6)}$$

と小さな値になる。従って、全反射条件を満たすためには、入射X線に対して小さな入射角(斜入射配置)で設置することが必要となる。これが、放射光ミラーの長さが長いことが必要になる理由であり、可視光用ミラーとの大きな相違点である。

X線用ミラーの反射率 R は、真空中から屈折率 $n = 1 - i$ の物質に θ_i で入射する場合、

$$R(\theta_i) = [h - (2h-2)^{1/2} \sin \theta_i / \cos \theta_i] / [h + (2h-2)^{1/2} \sin \theta_i / \cos \theta_i] \quad \text{eq.(7)}$$

と記述される。ここで、

$$h = (\sin \theta_i / \cos \theta_i)^2 + [(\sin \theta_i / \cos \theta_i)^2 - 1]^2 + (\sin \theta_i / \cos \theta_i)^2]^{1/2}$$

(2) X線用ミラーのコーティング

有限な長さのX線用ミラーを用いて、入射X線をこぼれないように受光するには、できるだけ大きな入射角でX線用ミラーをセッティングすることが必要である。従って、全反射臨界角 θ_c が大きいミラーほど、受光量を大きくできる。eq.(4)より、 θ_c は、物質の密度の平方根に比例するので、X線用ミラーの表面には、基盤(シリコン、石英)よりも密度の大きな金属(プラチナ、ロジウム、ニッケル等)がコーティングされる。図5に10 keVのX線に対する反射率の入射角依存性の計算例を示す。

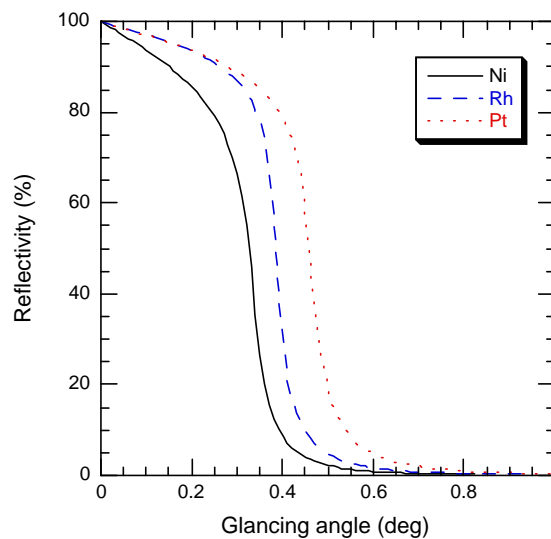


図5 金属コートX線用ミラーの反射率の入射角依存性(エネルギー:10 keV)

(3) X線用ミラーによる高エネルギーX線の除去

eq.(4)は、X線のエネルギーに反比例して、全反射臨界角は小さくなることを示している。言い換えると、X線ミラーをある入射角 θ_i に設定すると、

$$E_c \sim 20(\theta_i)^{1/2} / \rho \quad \text{eq.(8)}$$

よりも高いエネルギーのX線は全反射しない。 E_c は、全反射臨界エネルギーと呼ばれる。従って、X線用ミラーは、高エネルギーX線のカットフィルターとして用いることができる。図6に金属コートX線用ミラーに対するX線反射率のエネルギー依存性の計算例を示す。急激に反射率が低下している点は、各元素のK殻によるX線吸収端によるものである。

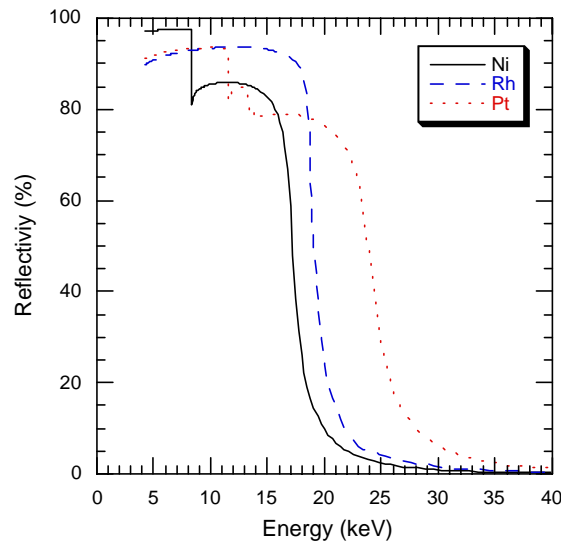


図6 金属コートX線用ミラーに対するX線反射率のエネルギー依存性（入射角：0.2 deg）

(4) X線用ミラーの反射率に影響する要因

X線ミラーの表面粗さ

X線用ミラー表面のマイクロな領域($\mu\text{m} \sim \text{mm}$ のオーダー)をSTM等で観察すると、0.1 ~ 1 nm程度の高さの凹凸が観察される。これは表面粗さと呼ばれ、反射光強度の低下の要因となる。表面粗さの程度は、次式の平均自乗(rms)表面粗さ で定義される。(図7)

$$= \left[\frac{\int z(x,y)^2 dx dy}{\int dx dy} \right]^{1/2} \quad \text{eq.(9)}$$

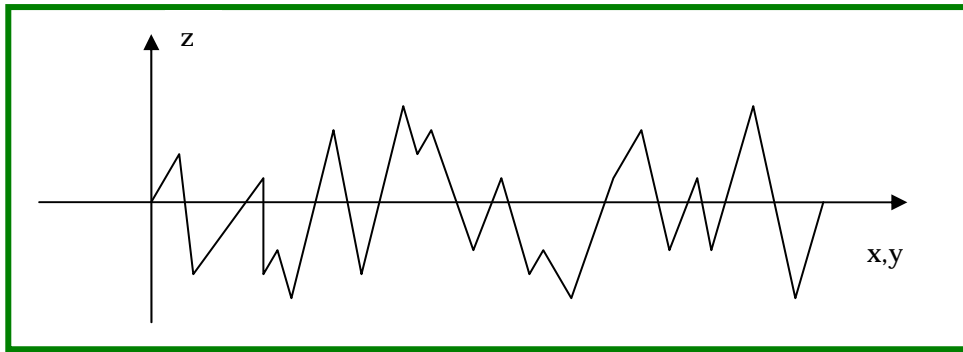


図7 X線用ミラーの表面の凹凸。xy平面:ミラー表面、z:表面高さ

表面粗さをもつ X 線用ミラーの反射率は、Debye-Waller 因子: $\exp(-(4 \sin \theta / \lambda)^2 \sigma^2)$ 、または、Croce-Nevot 因子を乗ずることにより得られる。2 つの因子はミラーのもつ表面粗さの性質により選択される。図8に Debye-Waller 型の表面粗さをもった X 線用ミラーの反射率の入射角依存性の計算例を示す。このため、ミラーはできる限り平滑に研磨されることが望ましい。実際の X 線用ミラーでは、 $\sim 0.1 - 0.5 \text{ nm}$ 程度に研磨されている。

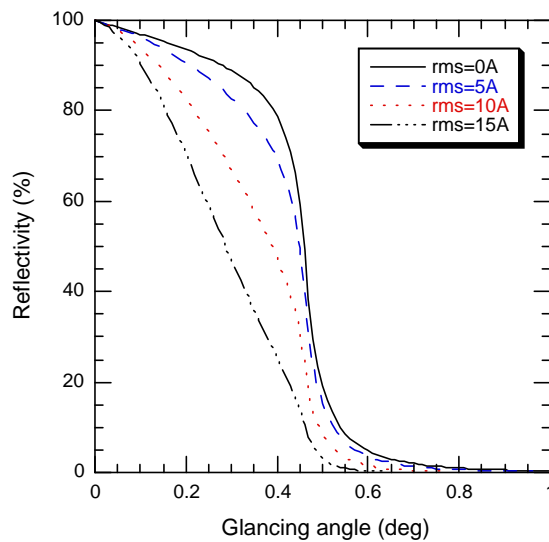


図8 表面粗さをもった X 線ミラーの反射率の入射角依存性(エネルギー: 10 keV)

表面金属のコーティング密度

ミラー表面への金属のコーティングは、電子ビーム蒸着等の手法で行われる。多くの場合、コートされ

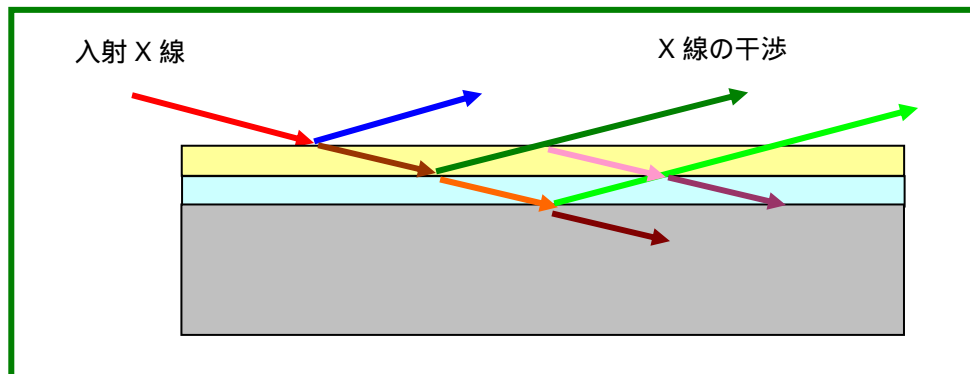
た金属の密度は、バルクの金属の密度の 80-95 %程度である。そのため、ミラーはバルクの金属表面よりも小さな全反射臨界角を持った物になる。

膜構造に由来する干渉

ここまで述べてきた X 線反射に関する議論は、無限の厚さをもつ物質の境界面をモデルとして行ってきた。実際の X 線用ミラーは、図 1 に示すように、有限の厚さをもつ複数の薄膜が積層したものである。X 線の入射角が全反射臨界角よりも大きな領域では、最表面付近よりも下の層に X 線は深く侵入するため、複数の境界面で反射された X 線同士の干渉が起こる(図 9)。その結果として、反射率曲線には、干渉パターンが生ずる。反射率曲線の計算例を図 10 に示す。この反射率曲線をモデル計算により解析することにより、X 線ミラーを形成する各薄膜層の膜厚や表面粗さ等の構造情報が分かる。理論的な背景については実習当日に説明する。

この現象を利用することにより、X 線反射率測定は、一般の薄膜構造をもつ物質(DVD 等の半導体デバイス、溶液表面構造等)に対しても、広く適用され、その薄膜構造に対して有益な情報を与えている。

図 9 X 線用ミラー内の各層からの反射 X 線の干渉($\theta_i > \theta_c$)



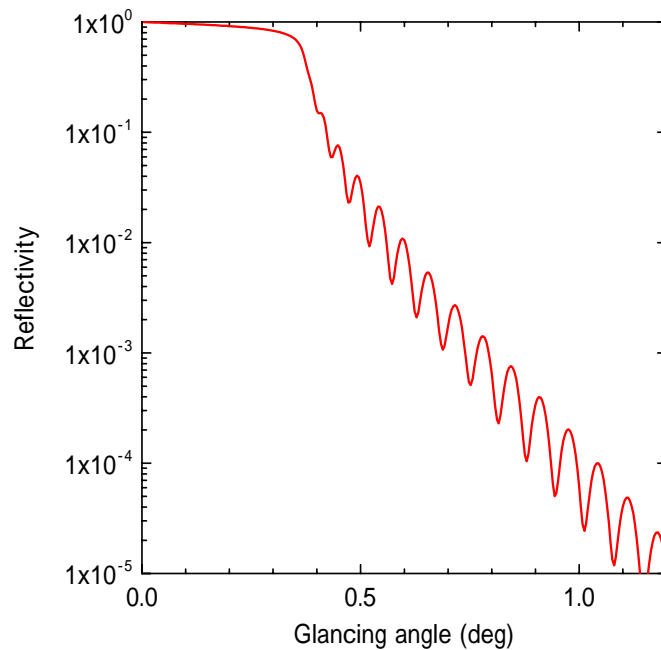


図 10 複数の膜構造からなる実際の X 線用ミラーの反射率の計算例

(コーティング:Pt 45 nm 厚、バインダー:Cr 7 nm 厚、基盤:Si)

3. X 線用ミラーの反射率測定の実際

実習では、幾つかの条件下で反射率の測定を行い、上で述べた X 線用ミラーの性質を確認する。反射率測定を通して、分光器等の X 線光学素子の操作方法、検出器の使用方法についても学ぶ。詳細については実習当日に説明を行う。

(1) 反射率測定的项目

下記の項目について、測定を行う予定である。

X 線の入射角度に依存した反射率の変化(エネルギーは一定)

入射 X 線のエネルギーに依存した反射率の変化(入射角は一定)

コーティングされた金属の種類や膜厚による反射率の違い

(2) ビームライン BL01B1 の概要

実習で利用する偏向電磁石ビームライン BL01B1 の概略図を図 11 に示す。実験に使用する X 線のエネルギーや形状の調整は、光学ハッチ内の分光器やミラーにより行われる。試料ミラーや計測機器は、実験ハッチ内に設置される。分光器をチューニングすることにより、実験ハッチでは 3.8-113 keV のエネルギー範囲の単色 X 線が得られる。

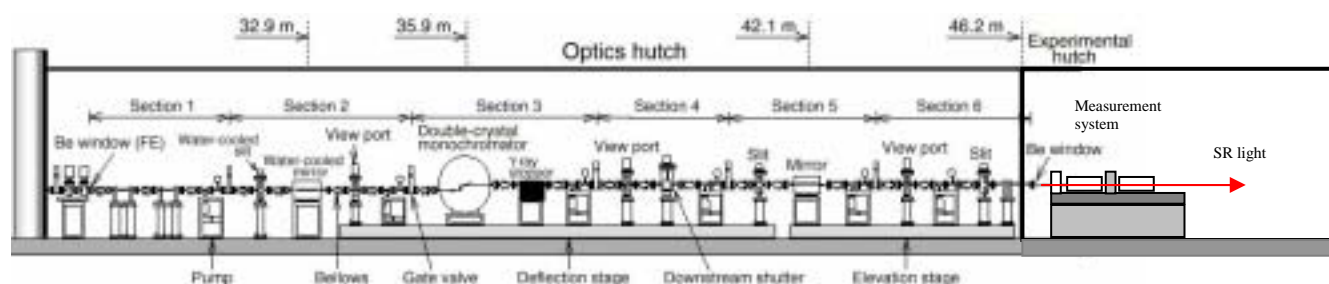


図 11 ビームライン BL01B1 の光学ハッチ (Optics hatch) と実験ハッチ (Experimental hatch)

(3) 試料ミラー及び測定装置の配置

計測装置は実験ハッチ内の実験定盤上に配置される。図 12 に 1 m 長のミラーの反射率を測定した際の様子を示す。今回の実習では、サンプルミラーの反射率の測定を行う。測定装置の配置を図 13 に示す。測定試料となるミラーは 2 軸回折計の 軸上にセットする。検出器は 2 軸上にセットする。反射率は、試料ミラーの反射 X 線の強度 I_r と、試料ミラーを X 線光軸から外した場合の X 線強度 I_i を測定し、 I_r/I_i から求める。反射 X 線の測定には、イオンチェンバーやアバランシェ・フォトダイオード (APD) 等の X 線検出器を用いる。実験中に放射光光源の強度が変動するので、試料ミラーに入射する X 線の強度を試料の上流のイオンチェンバーでモニターする。

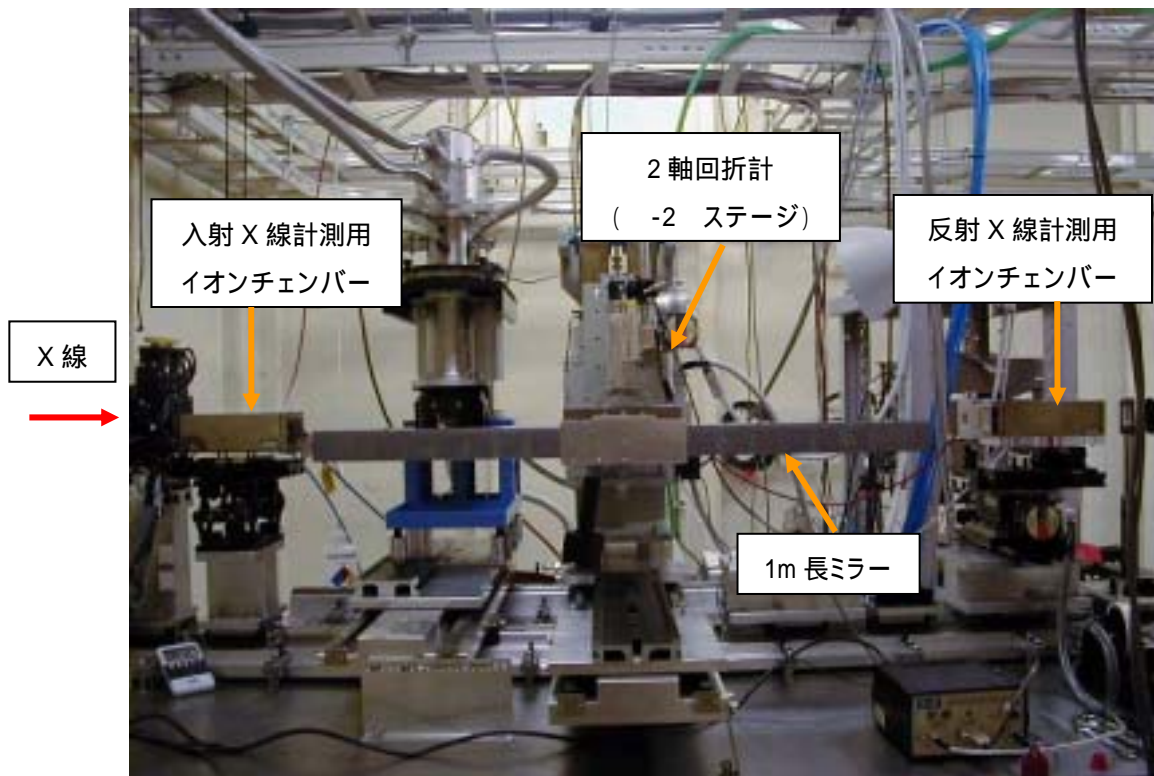


図 12 1 m 長ミラーの反射率を測定時の機器配置

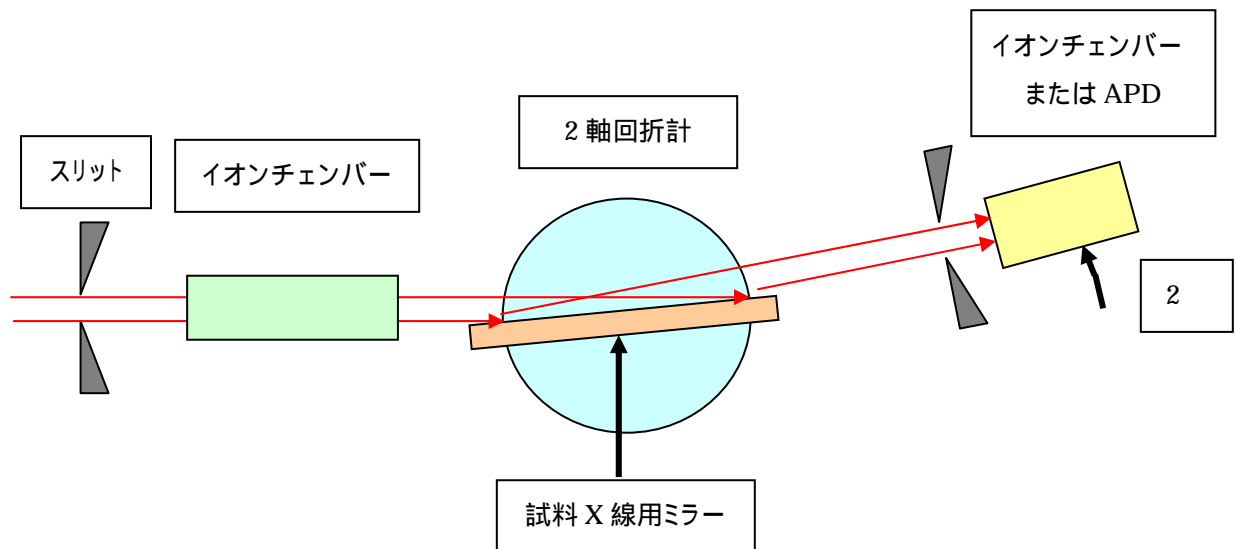


図 13 X 線用ミラー反射率測定における機器配置の模式図

(4) 試料の位置決め手順

反射 X 線検出器の原点 (2 軸の原点) を決める。

入射 X 線に対して、試料ミラーの表面が一致するように試料ミラーの高さ調整を行う。

試料ミラーの傾き角 (X 線の入射角) の原点を決める。

試料ミラーを の角度に設定した時に、反射 X 線検出器が の 2 倍の角度に位置することを確認する。

(5) 反射率の測定方法

X 線の入射角度に依存した反射率の変化 (エネルギー一定)

- ・入射 X 線に対し、試料ミラーを の角度に、反射光強度検出器を 2 の角度に位置するように連動させてスキャンすることにより、反射光強度を測定する。スキャンはプログラムにより自動測定される。

入射 X 線のエネルギーに依存した反射率の変化 (入射角一定)

- ・試料ミラーと反射 X 線検出器の位置は、固定する。
- ・分光器により、入射 X 線のエネルギーを連続的に変えながら、反射 X 線強度を測定する。

4. 反射率の測定データの解析

X 線反射率の測定データに対して、モデル計算を行うことにより、X 線用ミラーの薄膜構造のモデルを求める。モデルパラメーターを決める手順について説明を行う予定である。

(参考文献)

1. 「X 線回折・散乱技術 (上)」 菊田惺志著 (東京大学出版会)、p35-42
2. BL01B1 WEB ホームページ <http://bl01b1.spring8.or.jp/>