

## 多層膜ミラーに基づく新しい X 線源

原田仁平

理学電機 (株) 顧問

(名古屋大学名誉教授)

### New X-ray Source based on Multilayer Mirror

Jimpei Harada

Advisor to the President, Rigaku Corporation

(Nagoya University Professor Emeritus)

最近、波長が $1.5\text{\AA}$ の X 線に対する反射率が70%を超える多層膜素子が開発され、市販されるようになった。この人工素子は層間隔をある座標軸に沿って変化させる事も、層ごとに変えることも出来、且つある幾何学的な曲線に沿って変形させることが出来る。結果として、ある特定な波長の X 線に対し、凹面鏡の働きを担わせる事が出来るようになった。X 線回折、散乱実験への応用範囲の広い素子である。この人工多層膜の基本的な性質に基づいて、それと組み合わせるべき有効な X 線源を検討した結果、既存の回転体陰極型の開放管は、改良を施すと、SR のベンディングマグネットで得られる X 線強度と互角な光源として、甦らせることができる。

Several X-ray optical elements based on multi-layer have been recently developed and have come onto the market. Its reflectivity exceeds 70% for  $\text{CuK}\alpha$  radiation. As these elements are artificially synthesized by means of sputtering technique, it is possible to control the spacing of multi-layer along an axis and also with its depth. In addition it is possible to bend it along a geometrical curve. Thus, those elements have many applications to X-ray scattering and diffraction as various concave mirrors became available for X-rays. Next generation laboratory X-ray source, which should be used in conjunction with this artificial multi-layer optics, is discussed in the relation with their characteristics. It is shown that a comparable order of X-ray beam flux could be obtained with the flux expected from the beam line connected with a bending magnet in the second generation SR source by a modification of existing rotating anode X-ray generator.

**Key words:** "X-ray optics", "Synthetic multi-layer mirror", "X-ray scattering and diffraction", "Monochromator" and "Analyzer crystal" "Next generation X-ray source"

#### 1. はじめに

昔の話をして恐縮であるが、SR 光源が利用できる以前、X 線回折実験に用いる X 線源として封入管球か回転対陰極型の開放管の何れかをを用いるしか方法が無かった。封入管は比較的安定であるが輝度が低く、そこに限界があった。それに比べて維持管理に多少の労を要したが、回転体陰極型の開放管は一桁に近い高輝度の光源として利用されてきた。更に2桁も高い輝度の X 線源として第2世代の SR 光が利用できるようになり、現

在ではインサージョン・デバイスが中心の第3世代のSR光源を利用している。実験室系の光源に比べて、SR光源はX線回折に関わる研究者にとって正しく恵みの光源であるが、利用時間に制限があり、利用できる場所も限定されている不便さは避けられない。

この様なSR光を利用するようになって、既に2昔を迎える。その様な状況下にあるが、最近、新しいX線光学素子として全反射を利用した集光型のキャピラリーとか、モノクロメーターと凹面鏡の役割を果たす多層膜素子などが開発され、実験室系のX線源が見直されるようになった。

特に人工多層膜素子は層間隔をある座標軸に沿って変化させる事も、層ごとに変えることも出来、且つある幾何学的な曲線に沿って変形させることが出来る有利さを持っている。その為、ある特定な波長のX線に対し凹面鏡の働きを担わせる事が出来るのは画期的なことである。この人工多層膜の基本的な性質に基づいて、それと組み合わせるべき有効なX線源を検討した。そして既存の回転体陰極型の開放管に改良を施したところ、SRのベンディングマグネットで得られるX線強度と互角な光源として、甦らせることができた。ここではそれらの素子を利用した実験室系のX線源の現状を解説する。

## 2. 多層膜素子

### 2.1 分光器の役割

膜厚が10数Åの高密度の薄膜と密度の低い薄膜を交互に積層した多層膜はX線の分光素子として用いることが出来る。一般に、薄いSiの基板に多層膜を蒸着して作るが、高密度の層はW, Mo, Niなどの金属薄膜が用いられ、密度の低い層はSi, C, B<sub>4</sub>Cなどの薄膜が用いられる。使用目的に応じて色々な組み合わせが考えられるが、製作のし易さも考慮してW/Si, とかW/B<sub>4</sub>Cなど比較的限られた組み合わせが用いられる。

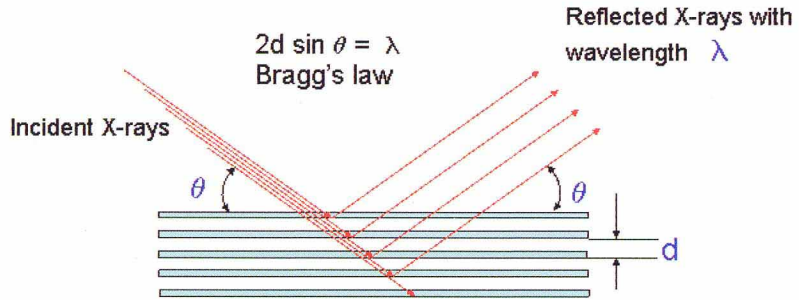
第1図に示すように、多層膜の面間隔をdとし、 $\theta$ の入射角でX線を入射させると、 $2d \sin \theta = \lambda$ のブラッグ条件を満たす波長 $\lambda$ のX線が入射角と同じ $\theta$ の出射角をもって反射され、結晶に代わるモノクロメーター或いは分光素子として利用できる。その場合に単色化されるX線の波長幅はロッキングカーブの幅を $\Delta \omega$ とすると、 $\Delta \lambda / \lambda = \cot \theta \Delta \omega$ で与えられる。

それでは反射率と $\Delta \omega$ の幅はどの位であるかを実測した結果を見る事にする。周期dを15Å、波長 $\lambda$ をCuK $\alpha$ を用いたとして1.542Åとすると、取り出し角 $2\theta$ は5.89°となる。第2図にCuK $\alpha$ のX線を用い、市販の多層膜に対しロッキングカーブを測定して得た結果を示す。反射率Rは70%に達し、 $\Delta \omega$ の幅は0.055°である。今まで用いられていた分光結晶、例えばLiF (R=18%,  $\Delta \omega=0.1^\circ$ ) やパイロ・グラフナイト, PG (R=40%,  $\Delta \omega=0.4^\circ$ ) と比べると反射率は遙かに高く、ロッキングカーブの幅は狭い<sup>1),2)</sup>。それではどの程度のバンドパスフィルターとなっているか、波長の分解能を $\Delta \lambda / \lambda = \cot \theta \Delta \omega$ を用いて計算し、今まで用いられている結晶と比べた結果を第1表にまとめた。

多層膜の場合、ロッキングカーブの半値幅が狭い割にはエネルギーの分解能が良くならないが、それはブラッグ角が低角にあるためである。しかし、PGよりは良く、積分強度も高い事が分かる。

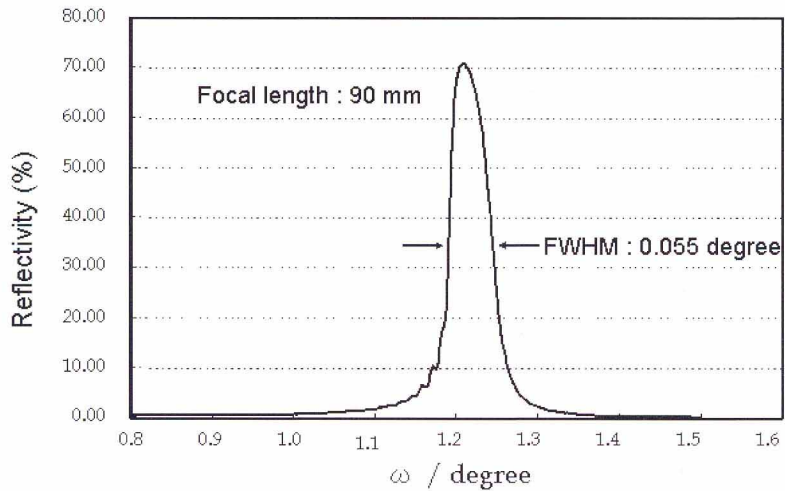
### 2.2 凹面鏡の役割

放物面鏡の焦点位置に可視光の光源を置くと、光源から発散した光は鏡面で反射した後に平行なビームとし



第1図 多層膜からのX線のブラグ反射  
(Bragg reflection from multilayer)

結晶格子からのX線のブラグ反射と同じであるが、格子定数に相当する周期dが約15Å以上で大きいので散乱角 $2\theta$ は低角になる。



第2図 多層膜のロックンクカーブ  
(Rocking curve for multilayer)

反射率が70%に達し、半値幅出 $\Delta\omega$ は $0.055^\circ$ である。縦軸の強度は入射強度で基準化してあるから、反射率を表す。

第1表

	$\theta$ for $CuK\alpha$	Reflectivity (%)	$\Delta\omega$ (° degree)	Resolution $\Delta\lambda/\lambda$
<i>Si(111)</i>	14.24	66	0.0025	$1.7 \cdot 10^{-4}$
<i>LiF(200)</i>	22.55	18	0.05	$2.1 \cdot 10^{-3}$
<i>PG(002)</i>		39	0.53	$3.9 \cdot 10^{-2}$
<i>Multi-layer</i>		70	0.06	$2.0 \cdot 10^{-2}$

て取り出すことができる。この考えをX線の多層膜の光学素子に応用することができる。短冊形の人工多層膜の長軸側を放物線に沿って曲げ、その焦点位置にX線源を置いたとき、放物線の各点である特定な波長のX線だけが常にブラグ反射を起すようにするためには、多層膜の面間隔を放物線に沿って変えた膜を作ればよい。第3図にこの様子を示した。図a)は面間隔が一定の多層膜を放物面状湾曲化した場合を示す。多層膜の各位置で入射角が異なるので、ブラグ反射で反射されるX線の波長は少しずつ変わり、ある波長幅のX線のスペクトルが得られる。それに対し図b)では、放物面状の多層膜の膜厚が各点で同じ波長のX線をブラグ反射するようにしてあるので、受け入れたX線を単色化すると同時に、反射ビームを平行にする働きをする。特定な波長のX線に対して放物面鏡の役割を果たしている訳である。放物線の代わりに楕円曲線に沿って曲げ、同様にある特定な波長のX線が各点でブラグ反射するように多層膜の層間隔を変化させたものも出来る。一方の焦点位置にX線源を置くと、もう一方の焦点位置にその波長のX線が集光するようになる。特定な波長のX線に対する楕円面鏡の働きをする。

余談であるが、ゲーベルとガトマンが放物面多層膜のアイデアを10数年前に出し、少し気が遠くなるような技術であるが、オボニック社(現在、理学の傘下にあるオスミック/リガク社)がそれを実現させた。そのため、一部の人達はこのモノクロメーターをゲーベル・ミラーと呼んでいる<sup>3)</sup>。その後、楕円鏡の働きをする人工多層膜に色々な工夫を施こされるようになって、好みのX線束を作り出すことが出来るようになった。

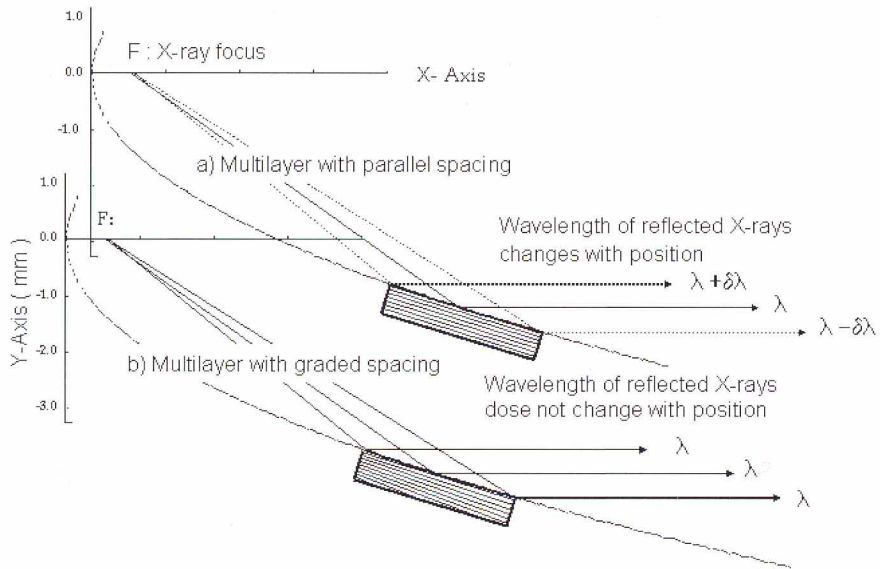
### 3. 利用されている多層膜ミラー

#### 3.1 放物面鏡(ゲーベルミラー)

CuK $\alpha$ のX線に対してデザインした放物面鏡のd-値、反射率R及びロッキングカーブの幅 $\Delta\omega$ の不均一性を放物面に沿って評価すると、いずれも問題ない事が分かった。その詳細は割愛するが文献<sup>4)</sup>を参照して欲しい。結局、光源より0.6°の範囲に発散したビームを集め、0.06°の範囲の平行度を持った1mm幅のビームに変える凹面鏡の働きをする。発散ビームを1/10に縮小したことに相当する。反射率が70%であることを考慮すると、このミラーを使うことによって、強度は約7倍だけ得したことになる。これはおおざっぱに言って1kW封入管を6kWの回転体陰極型X線発生装置で置き換えた効果に相当する。又6kWの回転体陰極型X線発生装置にこのミラーを用いると封入管の40倍を越える事になり、その威力は画期的と言えるであろう。この種のミラーの有効性はX線源から発散するX線束をどれだけ受け入れられるかに依存する。ミラーの面積が大きければ、それだけ受け入れ角が大きくなるが、第3図を見て想像できると思うが、光源に近い位置にミラーを置くほど集光率は高くなる。従って、光源に出来るだけ近い位置にミラーの置けるX線管が望ましいことになる。

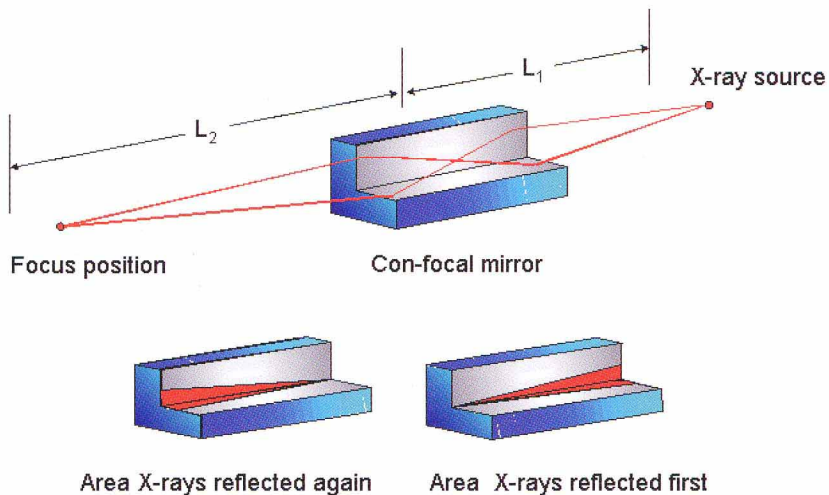
#### 3.2 コンフォーカルミラー

これまで多層膜を使った素子は、一次元方向に発散したX線を集光することを目的にした素子である。ライン・フォーカスの線源から発散するX線を平行化したり集光したりする働きのミラーであった。今度は第4図の様に、2つの多層膜ミラーをサイド・バイ・サイド(Side by side)で直交するように貼り合わせたものを作ると、ポイント・フォーカスの線源から二次元的に発散するX線を集めて一点に集光したり、平行ビームにすることが出来る。図で説明しているように、2つの多層膜ミラーでX線はそれぞれ一回ずつ反射されるので、



第3図 放物曲線に沿って多層膜を曲げた場合のX線の反射の模式的様子  
(Schematic illustration for the X-ray reflection from the multilayer of which d-spacing changes gradually along the parabolic line)

- a) 放物線に沿って層間隔が一定の多層膜の場合
- b) 放物曲線に沿って層間隔  $d$  を、特定な波長  $\lambda$  を持ったX線に対して、常にブラグ反射の条件を満たすように、変化させ多層膜の場合：特定な  $\lambda$  の波長を持ったX線だけが全面で受け入れられブラグ反射する。



第4図 コンフォーカル・ミラーの集光の原理  
(Principle of X-ray optics for side by side connected confocal multilayer)  
楕円曲線に沿って曲げられた多層膜をサイド・バイ・サイドに接合したコンフォーカルな反射鏡，CMFと言う。一点から発散したX線は縦横の多層膜でそれぞれ一度ずつブラグ反射して一点に向かって集光する.. ビームのプロファイルは縦，横対称になるのが特色である。

反射率は70%×70%となり、約50%に下がるが、X線を受け入れるのは立体角で二次元方向に発散しているX線を取り込むので、一次元方向の発散だけを取り込む単純な楕円面を使用した場合より集効率は自乗で効くので高くなる。(この様な Side by side で出来た多層膜ミラーをオスミック/リガクでは Confocal Elliptical Max Flux と称し、CMF と略称している。)一般にCMFを使用しない場合に比べて数10倍の強度増が見込める。この場合、集光された位置でのビームの大きさはロッキングカーブの幅と二つある焦点からCMFまでの距離で決まる。普通X線源の3倍から4倍ぐらいの大きさが目安になっている。

Side by side で結ばれた光学素子において、一方を楕円面、もう一方を放物面とすると、一方方向にX線ビームが集められ、それと直行する方向では平行になるビームを作る事が出来る。この様なビームは半導体の薄膜、結晶表面を局所的にX線反射率の測定を行い評価するのに有効である<sup>5,6,7</sup>。

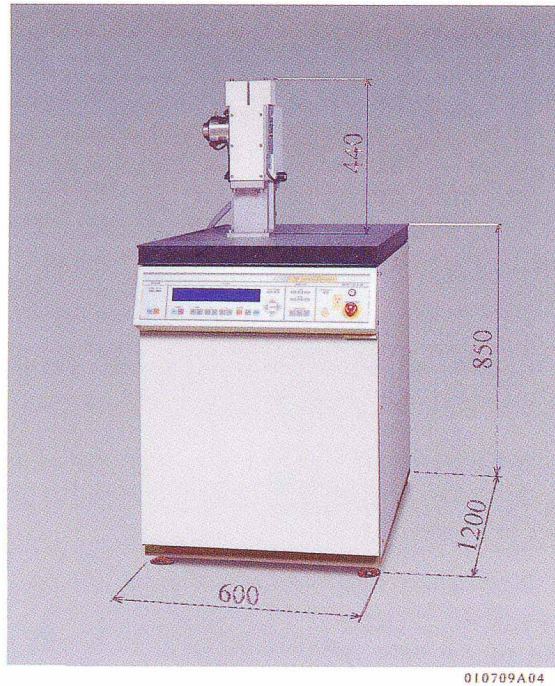
#### 4. X線源について

実験室系で利用できるポイント・フォーカスのX線源は、今まで焦点サイズが見かけ上 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ のノーマル・フォーカスか $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$ のファイン・フォーカスの2種類のみであった。研究者には別の選択手が与えられていなかった。一方、今まで利用してきた分光素子は第1表にあげた様にLiF、水晶、シリコンの単結晶とパエロレティック・グラファイト(PG)の4種類の結晶に限られている。したがって2種類の光源と4種類の光学素子を如何に組み合わせる目的にかなった光学系を作るかが与えられた問題であった。そこに多層膜のミラーが加わった訳である。

多層膜ミラーはd-spacingが $15 \text{ \AA}$ 前後で長く、ロッキングカーブの幅は0.05度ぐらいで、70%の反射率が得られる特徴がある。これ等の特徴を生かし、市販の光源に設置される有効な多層膜ミラーを設計する事が出来る。ロッキングカーブの幅が0.05度であることを考慮すると、見かけ上の焦点サイズが $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$ のファイン・フォーカス管の方が好ましいことは直ぐに分かるであろう。従来から利用されている回転体陰極X線発生装置“Ultrax”に合うように設計した多層膜ミラーが“Blue optics”と略称しているCMFである。この組み合わせは蛋白質構造解析用の回折装置の光源として威力を発揮し、画期的な光学系と成った。試料位置あるいは二次元の検出器の位置でのX線束の大きさは $0.3 \text{ mm } \phi$ である。

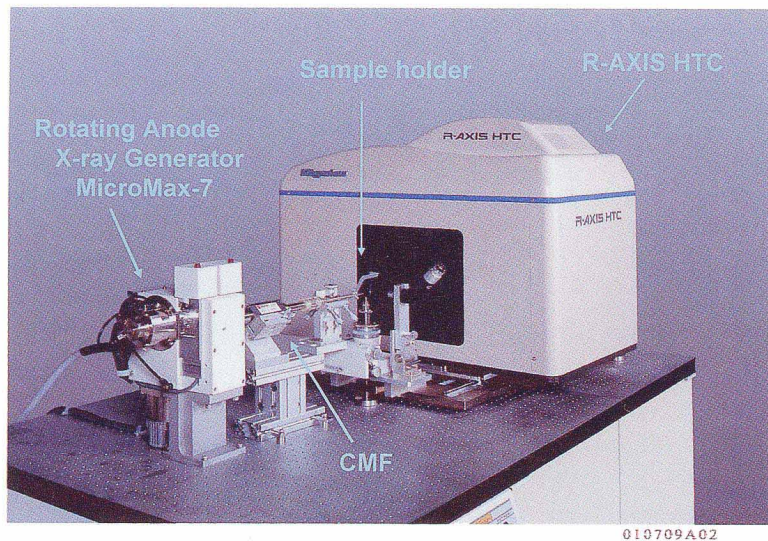
しかしながら、この組み合わせは既存のファイン・フォーカスのX線源に適合するCMFを作ったものであって、今までに試みられた光学系に比べると画期的ではあるが、未だ多層膜素子の優れた特徴を生かし切った光源系ではない。そこで多層膜の光学素子の特徴を生かし得る様にX線管に改良を施し、同時にその新しい光源に適合する新しいCMFの設計を試みた。出来上がったX線源が理学電機のMicroMax-007とFR-Eである。基本的な点は1)焦点サイズを小さくする一方、光源の輝度を上げる、2)出来うる限り管球を小型化して、多層膜ミラーがX線源に近づけられるようにし、3)総合的に消費電力を下げ、回転体陰極の安定性を高める。の3点である。従来のUltraxを原型として改良して得られたのがMicroMax-007である。第5図にはそのX線管部分の写真を示す、この部分のみをMicroMax-7と呼称している。第6図に専用のCMFを取り付けたMicroMax-007とそれに取り付けた蛋白質の結晶構造解析用に開発された回折装置R-Axis HTCの写真を示す。また、従来のFR-D(この装置の原型は名古屋大学の90kWの超強力X線発生装置である)を原型として改良したのがFR-Eである。どちらの発生装置に対しても同じCMFが使えるように設計してある。ちなみに、X線





第5図 MicroMax-007の光源部分のみ，この発生装置のみを MicroMax-7と呼ぶ。  
(Photograph of MicroMax-7 X-ray generator, Rigaku)

## MicroMax007 + R-AXIS HTC



第6図 光学素子も搭載した MicroMax-007と R-AXIS  
光学素子も搭載した MicroMax-007に蛋白用の X線回折カメラ R-AXIS-  
HTC を設置した外観。  
(Photograph of MicroMax-007 with R-AXIS HTC, for protein  
crystallography)

源の見かけ上の焦点サイズは70 $\mu\text{m}$ 、焦点と CMF 間の距離は100mm、ビームは400mm の位置で焦点を結び、その大きさは300 $\mu\text{m}$  になる様に設計してある<sup>9)</sup>。

Ultrax と Blue optics の組み合わせで得られる強度を基準にとって、始めから光学素子と一体で作った、これらの新しい発生装置から得られる強度を比較した結果を第2表に示した<sup>8)</sup>。この表において MicroMax-002 というのは Bede 社のマイクロフォーカス X 線管の焦点サイズ20 $\mu\text{m}$   $\phi$  に適合する CMF をオスミックで設計し、取り付けたものである。MicroMax-002は、最大許容負荷は24W で非常に低いが、20 $\mu\text{m}$  の焦点サイズで小型であるので、得られる強度は300 $\mu\text{m}$  サイズの焦点で1.2kW 負荷の Ultrax で得られる強度に迫るものとなっている。また MicroMax-007は負荷を Ultrax の約67%に下げているが、6 倍の強度が得られている。また FR-E は従来の FR-D より負荷を57%に下げたが強度を25%増加させることができた。第二世代の放射光施設のベンディングマグネットで得られる蛋白質構造解析用の光源に匹敵する強度に達している。

この様に、多層膜の光学素子を使うことによって、省エネルギー化できる一方で、負荷を下げ得たことは装置を安定化させるのに役立つ。筆者はかつて超強力な X 線源 RU-1500の維持管理に苦労したが、FR-E はパワーが低く、取り扱いが容易になったことを此処で強調したい。

## 5. その他の回折装置への応用

MicroMax-007及び FR-E は前述した様に、蛋白質及び低分子から得られる X 線回折像を出来るだけ質をよくし、かつ短時間で測定できる光源として開発したものであるが、実際の焦点サイズは70 $\mu\text{m}$ ・700 $\mu\text{m}$  のラインフォーカスの X 線源である。その光源の利用法はこの単目的以外に独立に考えることも出来る。半導体評価装置に見合う光学素子と結び付けて有効な X 線ビームも作ることが出来るし、また小角散乱装置の光源としても非常に有効である。

この X 線源の粉末 X 線回折への応用について筆者の思うところを少し述べることにする。一般に、粉末 X 線回折には X 線フィルムやイメージングプレートで代表されるような二次元の X 線検出器を用いる方法とシンチレーション・カウンターなどのゼロ次元の計数管を用いる方法とがある。二次元の検出器を使う場合はデバイ・シェーラー・カメラを用いる事に相当する。これは、ピンホールなどでよく平行化した細いビームを細いキャピラリーに入れた粉末試料に照射し、得られるデバイ・シェーラー環を二次元の検出器で観察する方法であ

第2表

Instrument	Output power (W)	Source size (mm <sup>2</sup> )	Brightness (kW/mm <sup>2</sup> )	Intensity ratio at focus point
MicroMax-002	24	0.02 ( $\phi$ )	76	1
Ultrax+Blue Optics.	1.2 k	0.1 x 0.1	120	1
MicroMax-007	800	0.07 ( $\phi$ )	208	6
FR-D + Blue Optics	3.5 k	0.1 x 0.1	350	12
FR-E	2.0 k	0.07 ( $\phi$ )	520	15



る。従って、ポイント・フォーカスで使用する MicroMax-007の X 線管に、長い焦点距離を持った CMF を特別にデザインして使うのは有効であろうと思われる。しかし、光源から検出器までの距離を長くすると、集光位置でビームサイズがどうしても広がるので、X 線源と CMF にもう一工夫する必要があると思われる。

一方普通のゼロ次元の計数管を用いる場合は集中法と平行ビームを用いる方法の 2 つの使い方がある。集中法は別として、平行ビーム法でも、現状では 0.1mm × 10mm の通常の X 線源を 0.1mm 幅のラインフォーカスとして眺め、ビームを平行化する必要があるから放物面多層膜は欠かせない素子となる。しかし、焦点サイズの更に小さく、出力の低い MicroMax-007の光源を使用するメリットは特に無いと思われる。

しかしながら、半導体薄膜の評価、即ち幕の密度、膜厚、表面・界面のラフネスの評価には、MicroMax-007の光源に縦と横の集光率の違う多層膜複合光学素子を組み合わせたものを使うと局所的な評価が出来るので、MicroMax-007の光源の利用として期待される分野である。この組み合わせの X 線源は、一方、最近、材料の微小領域の残留応力を X 線を用いて非破壊で測定するのが求められる様になっているが。この目的にも、半導体用に開発された複合光学素子と MicroMax-007の光源の組み合わせがやはり有効であろうと思う。

## 6. むすび

ここでは多層膜を基にした光学素子に焦点を絞って話を進めてきた。しかし、それ以外の各種の X 線用光学素子の開発が活発に進められているのが現状である。それらの動向にも目を向けて欲しい。ここで述べたように、それぞれの光学素子には受け入れ角があるので、どの光学系を使用するかによって、X 線源のフォーカス・サイズを変えねば効率が下がる。一般に試料上で得られる強度はその光源の輝度と使用している光学素子の受入れ角できまる。これは光学系の種類に関係無く共通に言えることである。恐らく各種の X 線源がこれからも開発されると思うが、どの様な X 線ビームを得たいか、その要求をはっきりさせることが結局大事である。目的が決まれば、その目的に応じた光学素子と光源を対で考えることができる時代に至っていると言うべきである。

## 7. 謝辞

この仕事は筆者が理学電機(株)に入社した後にオスミックの多層膜に接して思いつき、良い協力者を得て完成を見た仕事である。この紙面を借り、この開発の機会を与えて下さった理学電機株式会社社長志村晶氏に感謝の意を表する次第である。装置の開発には先ずアイデアが必要であることは言うまでも無いが、その意に沿って協力者がなければ達せられない。直接関与して下さった理学電機の高橋貞幸、栗林勝、茶木友弘、中村栄作氏ら、それに其の意を理解し、多層膜開発に即応して下さった OSMIC/Rigaku の社長 John McGill, 主任研究員の Boris Verman 氏に、更に多層膜の議論に加わってくれた理学電機の表和彦、藤縄剛氏にここに感謝の意を表する次第である。特に表和彦、藤縄剛氏との議論の中からこの X 線源の開発のアイデアが出てきたことを追記する。

## 参考文献

- 1) 原田仁平, 大嶋健一, 坂部知平: 日本結晶学会誌 **24** (1982) 256-259
- 2) K. Oshima, J. Harada and N. Sakabe: Nuc. Instrumentation for Photon Factory; Ed. Hosoya et al. Scientific Publication, Tokyo (1986) 35-41

- 3) H. Göbel (2000): Private communication with H. Göbel.
- 4) 原田仁平 ; 日本結晶学会誌 **45** (2003) 306-313
- 5) 表 和彦, 藤縄 剛 : X線分析の進歩, 30 (1999) 165-
- 6) K. Omote and J. Harada; in proceedings of "The Second SANKEN International Symposium on Chemical and Physical Perspective for Molecular Devices", SL-6, (1999)
- 7) J. Harada; J. Chemical Education 78 (2001) 607-612
- 8) 理学電機のカタログなどを参照のこと。