

透過型回折格子による軟 X 線分光

初井宇記 分子科学研究所・総合研究大学院大学 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38

要旨 近年の微細加工技術・薄膜製造技術の進歩により、軟 X 線領域で使用できる高精度な透過型回折格子が製作可能になってきた。これに伴い、透過型回折格子を利用できる範囲が広がってきている。そこで本稿では、光学設計からみた透過型回折格子の特徴と、実際に利用する際に重要となる製造方法、材質、構造の選択の基準について議論する。

1. はじめに

軟 X 線領域の光を分光するためには、反射型回折格子が広く用いられている。これはその名のとおりに、光を反射することと回折することの2つの役割を兼ねている。一方、薄膜状の溝構造を持ち回折する役割のみを担うのが、今回紹介する透過型回折格子である¹⁾。

X 線領域で透過型回折格子を利用するアイデア自身は、1970年代後半までさかのぼることができる。当初は、(1)光源からの X 線を単色化する²⁾、(2)試料から放出される X 線を分光計測する^{3,4)}、の2つの用途について研究されていた。現在(1)の用途では、反射型回折格子の優位性が確立され、透過型回折格子はほとんど利用されていない。一方、(2)の用途では、本稿で紹介するような小型・軽量、小さな defocus 収差といった利点があるため、1990年代になり X 線天文衛星の分光素子として真剣に検討され、開発研究が進んだ⁵⁾。プラズマやシンクロトロン放射によって放出される X 線は宇宙に関する貴重な知見を与えるものとして重要であるが、詳細な議論には高いエネルギー分解能が欠かせない。1999年に NASA によって打ち上げられた X 線天文衛星 Chandra は、透過型回折格子を利用した大規模な X 線分光システムである。刻線密度 5000 lines/mm の透過型回折格子 (High-Energy Transmission Grating, HETG) を利用して 2 keV 以下の領域ではエネルギー分解能 ($E/\Delta E$) 1000 を達成しており、現在も着実に成果をあげている⁶⁾。また、小規模のプラズマや核融合研究用の大規模実験施設においても X 線発光は重要であることに変わりはなく、現在では反射型だけでなく透過型の回折格子も用いられている⁷⁾。しかし精度の高い透過型回折格子の製作は困難であるとされ、エネルギー分解能 1000 以下の用途に限定されていた。

我々は、透過型回折格子を利用した軟 X 線発光分光器開発を行っている⁸⁾。そのなかで、共同研究者の努力により高精度の透過型回折格子製作が可能になり、エネルギー分解能が 4000 を超える分光実験にも利用できることが分

かってきた。本稿ではまず、透過型回折格子の回折条件をまとめた上で、反射型回折格子と比べてどのような利点があるのかを議論する。次に、実際に利用する際に重要となる、製造方法・材質・構造について、どのような観点から選択していくべきかを議論したい。

2. 透過型回折格子の回折条件

まず、軟 X 線領域で透過型回折格子に必要とされる刻線密度 (groove density) を議論するために、角分散度 (angular dispersion) を見てみよう。透過型回折格子は、反射型回折格子と同じく次式によって決まる回折を引き起こす (Fig. 1)。

$$\sin \alpha + \sin \beta = m\lambda/d \quad (1)$$

α, β はそれぞれ入射角、出射角である。ただし、回折格子の法線から反時計回りの向きを正と定義するので、Fig. 1 の配置では $\alpha > 0, \beta < 0$ である。d は回折格子の格子周期、m は回折次数である。ここで、 λ と $\lambda' (= \lambda + \Delta\lambda)$ の二つの波長の入射光を分光したい場合を考える。このとき、回折光の出射角はそれぞれ β と $\beta + \Delta\beta$ である。光学素子の製作誤差や光源点の大きさなどによって決まる出射角のボケよりも $\Delta\beta$ が大きくなるときに初めて λ と λ' を分離することが出来る。従って、角分散度 $D = \partial\beta/\partial\lambda$ が大きいほうが高い波長 (エネルギー) 分解能を得やすい。 α を一定として (1) 式を微分すると、

$$D = \partial\beta/\partial\lambda = m/(d \cos \beta) \quad (2a)$$

$$= \frac{m}{d \sqrt{1 - \frac{(m\lambda - d \sin \alpha)^2}{d^2}}} \quad (2b)$$

となる。

ここで、一定の角分散度が必要な場合に刻線密度 $G (= 1/d)$ がどの程度の値になるか、透過型回折格子と反射型回折格子について考えてみよう。反射型回折格子の場合、

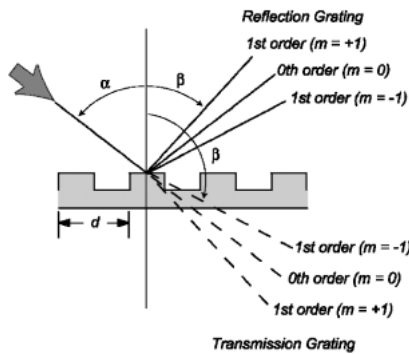


Fig. 1 Geometry of diffraction for transmission and reflection gratings with the groove period of d . In this geometry case, the angles $\alpha > 0$ and $\beta < 0$.

Table 1 Groove Density, G corresponding to the Resolving Power ($E/\Delta E$) of 10 000^{a)}

α (deg.)	Photon Energy ^{b)} (eV)	G for RG ^{c)} (lines/mm)	G for TG ^{c)} (lines/mm)
80	74	684	2980
84	99	659	3987
87	470	2312	18930

- a) Energy resolving power for $m = 1$ order under $\Delta\beta = 5 \mu\text{rad}$ condition. See text.
- b) Photon energy, at which the gold coated mirror gives 50% reflection with incident angle α .
- c) RG: Reflection Grating, TG: Transmission Grating

50 eV 以上の軟 X 線領域では反射率が低いいため、入射角 α が 90° に近い斜入射配置が必要となる。ここでは、反射型の入射角 α を、金コートした鏡が反射率 50% を与える入射角として見積もりを行う。透過型については、 $\alpha = 0^\circ$ とする。 $\Delta\beta$ を $5 \mu\text{rad}$ としたときにエネルギー分解能 ($E/\Delta E = \lambda/\Delta\lambda$) が 10 000 となる刻線密度は **Table 1** のようになる。この結果から、透過型回折格子は反射型回折格子の 5~10 倍の刻線密度が必要であることが分かる。これは、斜入射配置の反射型回折格子の場合、X 線から見た刻線密度が実効的に高くなるためである (**Fig. 2**)。すなわち、斜入射にするのは反射率を上げるだけでなく、実効的な刻線密度を上げるという目的もある。

現在では反射型の場合、2000 lines/mm 程度の回折格子が商業ベースで製作されている。また、研究開発段階のものとしては、5000 lines/mm のブレード回折格子で 525 eV における絶対回折効率 (1 次光) が 36.8% といったものも報告されている⁹⁾。透過型の場合では、刻線密度 10000 lines/mm の回折格子も製作可能になってきている。**Table 1** をみると、100 eV 以下の低エネルギー領域では透過型回折格子でも高エネルギー分解能実験が可能になってきたことが分かる。一方、軟 X 線領域でも 400 eV 以上の比較的高いエネルギー領域では、10000 以上のエネルギー分解能を得るのは時期尚早といえよう。従って、軟 X 線領域で究極のエネルギー分解能を目指すためには反

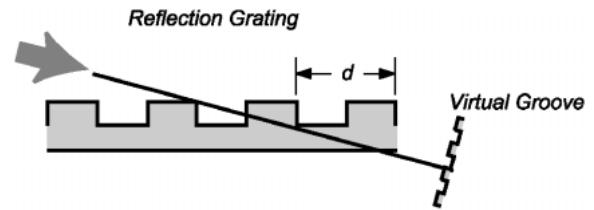


Fig. 2 Virtual Groove that facilitates to understand the origin of the angular dispersion difference between the grazing-incidence reflection grating and the transmission grating.

射型回折格子の方が適しているが、それ以外の用途においては、軟 X 線領域においても透過型回折格子が現実の選択肢として考慮されてよいと考えられる。

3. 透過型回折格子の利点

透過型回折格子には一般にどのような利点があるのだろうか。代表的な利点を下記に挙げる。

小型・軽量

一定のビームサイズに対して必要な回折格子の大きさは、 $1/\cos \alpha$ に比例する。従って、直入射 ($\alpha = 0$) で利用できる透過型回折格子では、回折格子の大きさは ($\alpha = 85^\circ$ で 11 倍) 小さくなる。また、反射型回折格子では反射面の形状精度を担保するために数 cm の厚みが必要であるが、透過型回折格子では 1 mm 以下の厚みでよい。真空槽等のコストが低減できることになる。大気圏外での衛星実験では、衛星の重量が打ち上げコストを大きく押し上げるので、軽量の透過型回折格子はコストを飛躍的に低減できる。

容易なアライメント

アライメントについて考察するために、通常の軟 X 線ビームラインのように入射位置と出射位置が固定された (偏角 $2K = \alpha - \beta$ が固定された) 分光器を考えてみよう (**Fig. 3**)。回折格子の回転角 ϕ を $2\phi = \alpha + \beta$ と定義すると、出射位置に到達する X 線の波長 λ は式 (1) より下式で与えられる。

$$Gm\lambda = 2 \cos K \sin \phi / (mG) \quad (3)$$

ϕ で微分すると

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \phi} = \frac{2 \cos K \cos \phi}{Gm} \quad (4)$$

となる。 $\phi \sim 90^\circ$ の透過型回折格子では回転角がずれても、 λ にはほとんど影響がないが、 $\phi \sim 0^\circ$ の斜入射回折格子では著しく変化する。従って、透過型ではアライメントが容易であることが分かる。反射型では高いアライメント精度が要求される反面、それを逆手に取ること回折格子の回

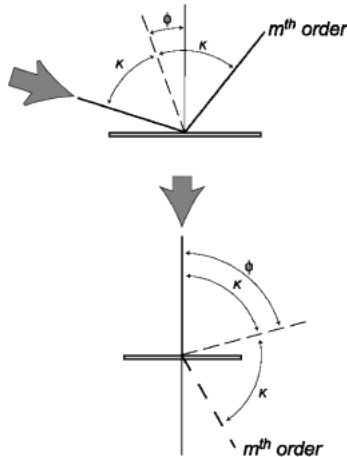


Fig. 3 Rotation angle ϕ for reflection (upper) and transmission gratings.

転による波長掃引が可能となる。

焦点距離の小さな波長依存性

回折格子から焦点までの距離は、一般に波長に依存する。これをローランド型分光器で見てみよう (Fig. 4)。400 eV (3.1 nm) の光を曲率半径 50 m の球面回折格子 (刻線密度 1000 lines/mm) で $\alpha = 87^\circ$ で分光する場合、発光点から回折格子中心までの距離 $r = 2.6$ m, 回折格子から結像面までの距離 $r' = 4.7$ m となる。この分光器で 200 eV (6.2 nm) の光を分光しようと思うと、 $r' = 6.1$ m となる。従って、焦点位置は前後に 1.4 m ずれる。このように焦点位置が前後にずれることは一般に好ましくない。光軸に対し垂直の結像面を 200 eV の焦点にもってくると、400 eV の光はぼけてしまい性能が出ない (defocus 収差)。現在の軟 X 線ビームラインでは、不等刻線間隔回折格子などの利用により、この defocus 収差をなくするような光学配置が利用されている¹⁰⁾。

反射型と比較すると、透過型では defocus 収差はきわめて小さい。透過型回折格子の刻線密度を 10000 lines/mm, 透過型回折格子から 0 次光の焦点までの距離を 3 m とすると、200 eV と 400 eV の焦点距離はそれぞれ 2.994 m, 2.999 m となり、焦点距離のずれは 5 mm に過ぎない。このため、焦点面は回折光の進行方向とほぼ垂直になる。多波長を 2 次元検出器で一度に検出するポリクロメーターでは、特にこの特徴は有用である。また、焦点距離が特段の工夫なしにほぼ一定であるので、測定できる波長範囲が広い光学配置を容易に構築できる。

実際の利用例としては、スリットによって切り出した平行光を透過型回折格子に導くものと⁷⁾、前置鏡・後置鏡で収束させるものが報告されている¹¹⁾。前者は、効率は低くまた高エネルギー分解能も得られないが、広い波長範囲を単純な光学系で測定できる。分光器のスルーポットの校正もアライメント精度が要求されないため容易である。例えばビームラインの高次光強度測定などの応用が考えら

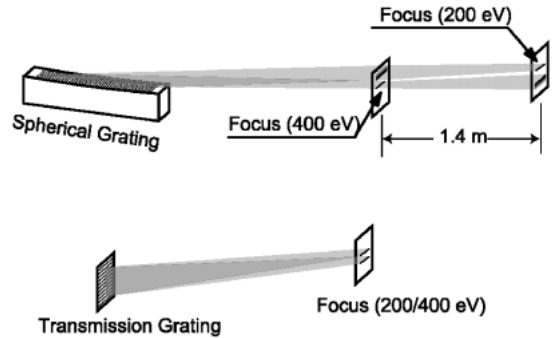


Fig. 4 Focal position of 200 and 400 eV soft x-rays in the Rowland mount with a spherical reflection grating (upper), and in the Rowland torus mount with a transmission grating.

れる。後者は、原理的に高エネルギー分解能が利用できる。筆者らの軟 X 線発光分光器もこの類であり、エネルギー分解能 4500 が 100 eV で得られている¹²⁾。

4. 回折格子の構造と製造方法の選択—利用者の立場から

透過型回折格子の構造には、回折格子自身が構造保持の役割を兼ねている自立透過型回折格子 (Free standing TG) と、構造保持用の薄膜上に回折格子構造を製作した薄膜保持型透過型回折格子 (Supported TG) がある (Fig. 5)。後者のほうが製造は容易であるが、500 eV 以下の領域では薄膜による吸収が、無視できない回折効率の低下をもたらす。従って軟 X 線全域で利用する場合には、自立透過型回折格子が望ましい。一般に、構造を保持するための枠構造を導入することが多い。我々が採用しているのもこれである。

透過型回折格子の回折効率は、溝幅 (gap) と格子周期 (Period) の比、格子の厚み、材質で決まる。一般に $gap/period = 0.5$ とすることが多いが、これは偶数次の高次回折光をなくすることができるためである¹³⁾。実際には格子によって軟 X 線がほとんど吸収される場合には、強度回折格子 (amplitude grating) として働き、1 次回折光の絶対回折効率は理論的に 10% 程度となる。重金属を材質として選択した場合に、このような条件が成り立つことが多い。また、金属の回折格子では VUV・紫外・可視光は透過しないので、迷光フィルターとしても機能させることができる。一方、窒化ケイ素や窒化炭素といった比較的高透過率の高い材質を選択すると、格子を通過した X 線の位相がずれるために、真空中を通過した X 線と回折方向で強めあうエネルギー領域がでてくる (位相回折格子, phase grating)。このエネルギー領域ではより高い回折効率を得ることができるが、材料に含まれる元素の吸収端近傍では回折効率が光エネルギーに大きく依存するので、使用目的と製造の難易度を良く吟味して選択する必要がある。実際

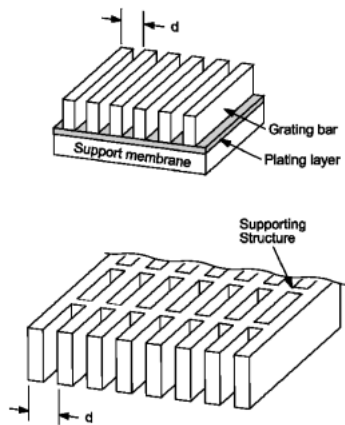


Fig. 5 Typical structure of a supported transmission grating (upper), and a free-standing transmission grating (lower).

に十分な回折効率を得るためには、重金属では150~300 nm、窒化ケイ素や窒化炭素では500 nm程度の厚みが必要である¹⁴⁾。なお、格子周期が100~200 nm (刻線密度5000~10000)といった高刻線密度の透過型回折格子については、製造方法が確立されていない。

製造方法に関して利用者が考慮すべき点は、(1)露光方法と(2)転写方法、(3)薄膜形成方法である。(1)には、電子ビーム露光と、レーザーを用いた干渉露光法がある。defocus収差が小さいので、透過型回折格子では等間隔刻線が良い。従って、回折格子全体にわたって刻線密度が一定であるかどうかが重要となる。電子ビーム露光の場合は、刻線を1本1本描いていくので時間がかかる。従って露光中に振動等やビーム位置の不安定性があると格子間隔が乱れてしまう。また、一度に走査できる領域は大きくても1×1 mm²程度で、大きな面積を露光する場合は対象物をステージ等により移動させるのが一般的である。この移動に伴う10~100 nm程度の誤差はつなぎ精度 (field-stitching precision) とよばれ、これらを考慮して格子形状を決める必要がある。研究レベルでは、フィードバック手法の改良によって1.3 nm (σ) といった露光システムも報告されているので今後の進歩が期待される¹⁵⁾。干渉露光の場合は、一度に比較的大きな面積を露光できる。格子周期を露光面全域で一定にするためには平面波で空間コヒーレンスの高い紫外光が必要となるが、実際に得られるのは擬似平面波であるため、刻線が曲がり格子周期がずれてしまう。10×10 mm程度の広い面積にわたって100~200 nmの格子周期を一定にするには露光条件にノウハウが必要で、現在製造できるのは世界的に見ても限られたグループのみである¹⁶⁾。また、電子ビーム露光に比べるとコントラストが低いため、アスペクト比が高い回折格子を製作するには工夫が必要となる。研究レベルでは、ステージを高精度にスキャンしながら露光していく手法 (Scanning Beam Interference Lithography) により直径300 mmのウェハを露光できる報告もなされており、今後の発展に期待され

る¹⁷⁾。(2)には、主にドライエッチングとメッキ法がある。メッキ法では電気伝導性材料に限られる。ドライエッチング、メッキ法いずれもアスペクト比 (厚み/溝幅) が大きくなると加工が難しくなる。それぞれの加工方法についても、様々なプロセスがあるので、微細加工を専門とする方々との綿密な打ち合わせが望ましい。(3)薄膜形成方法も考慮しなければならない重要な点である。軟X線用の透過型回折格子の場合は、シリコンウェハ上に格子形状を形成するだけでなく、シリコンウェハをエッチングによって取り除き、薄膜に加工しなければならない。薄膜には一般に応力が存在する。このため、加工に伴って剛性が変化すると、格子が露光した位置から動いてしまう。また、薄膜がたわんでしまい、目的の性能が得られない場合もでてくる。

最後に重要なのが、回折格子の格子精度の評価方法である。微細加工を専門とする方々は、局所的な構造について比較的関心が高いので、走査形電子顕微鏡 (SEM) による構造の確認は通常の製造ルーチンとなっている。その際に、局所的な回折格子構造の乱れ、欠陥について十分確認しておくべきである。一方、エネルギー分解能1000以上を狙う透過型回折格子の場合、薄膜のたわみはミクロンオーダーの精度が必要となる。このような精度は微細加工の分野では余り要求されないケースが多いので、利用者自身があらかじめ評価方法を考えておく必要がある。金属の回折格子については共焦点顕微鏡により薄膜の高さを測定し、平面精度を確認している。また、窒化ケイ素など可視光を透過する材質の場合は、可視光によって干渉が起こるような周期構造をあらかじめ入れておき、その干渉が均一に起こるかどうかで判断している。また、われわれは軟X線分光器に組み込んで刻線密度を評価している。Chandra衛星の透過型回折格子では、紫外レーザーを用いて刻線周期が評価されている¹⁸⁾。回折効率を決定するのは、格子厚みと gap/period 比であるが、格子厚みは製造段階で比較的容易に制御できるのに比べ、gap/period 比の制御は難しい。従って何らかの方法で評価しておくことが望ましい。筆者らの経験では、SEMでは信頼性のある評価が難しいからである。これはSEMが、表面近傍の情報しかもたらさないため、回折効率を決める深さ方向の情報が得られないためである。軟X線を使って、0次回折光強度と1次回折光の強度比を測定し、理論との比較から構造を推定した報告がなされている^{3,19)}。筆者らは1次回折光と2次回折光の強度比から gap/period を見積もっている²⁰⁾。

5. まとめ

微細加工技術・薄膜製造技術の進歩によって、軟X線領域で利用できる透過型回折格子の精度が向上している。現状では、角分散度 D が小さいため、エネルギー分解能

の極限を目指すには、まだまだ反射型回折格子に比肩するに至っていない。しかしながら、透過型回折格子の持つ、小型・軽量、容易なアライメント、小さな defocus 収差、などの光学設計上の利点を積極的に利用することができれば、従来の斜入射反射型回折格子では不可能であった分光システムが構築できる可能性がある。

また、本稿では触れなかったが、透過型回折格子はビームスプリッターとしても有望である。反射型回折格子をビームスプリッターとして用いた Mach-Zehnder 干渉計により、サブナノ秒スケールで時間分解したプラズマ形状の観測例が報告されている²¹⁾。第4世代 X 線レーザーではさらに高度な時間分解干渉実験も視野に入ってくるが、X 線の波面の乱れが実験の質に大きく影響を与える実験において、良質のビームスプリッターを得ることは容易でない。透過型回折格子は容易に望みの強度比にビームを分割でき、また強度回折格子条件では波面の乱れも原理的になくすることができる。熱負荷や回折格子の色収差などの問題もあるが、今後の展開が期待される。

謝辞

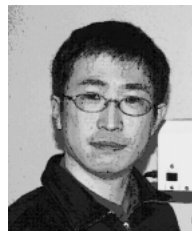
透過型回折格子の製作プロセスについては、岡本一将博士、松井良憲博士、古澤孝弘助教授、関修平助教授、田川精一教授（大阪大学産業科学研究所）、濱村寛氏（Nikon Corp.）との議論が本稿の基礎となっている。また干渉露光法について、Henry I. Smith 教授、Tim Savas 博士（MIT）に、電子ビーム露光法について、Erik H. Anderson 博士（Center of X-ray Optics, LBNL）に製作技術の現状について教授いただいた。この場を借りて感謝したい。

参考文献

- 1) C. Palmer, *Diffraction Grating Handbook*. (Richardson Grating Laboratory, 4th Edition, 2000).
- 2) S. A. Flodstrom *et al.*: Rev. Sci. Instrum. 47, 1464 (1976); S. Aoki *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. 23, 132 (1984).
- 3) H. W. Schnopper *et al.*: Appl. Optics 16, 1088 (1977).
- 4) K. P. Beuermann *et al.*: Appl. Optics 16, 1425 (1977).
- 5) M. L. Schattenburg *et al.*: Phys. Scr. 41, 13 (1990).
- 6) C. R. Canizares *et al.*: Publ. Astron. Soc. Pac. 117, 1144 (2005).

- 7) J. L. Weaver *et al.*: Rev. Sci. Instrum. 72, 108 (2001); B. Blagojevic *et al.*: Rev. Sci. Instrum. 74, 1988 (2003); R. T. Eagleton *et al.*: Rev. Sci. Instrum. 75, 3969 (2004); S. A. Pikuz *et al.*: Rev. Sci. Instrum. 75, 3777 (2004).
- 8) T. Hatsui *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 144, 1059 (2005).
- 9) C. H. Chang *et al.*: J. Vac. Sci. Technol. B 22, 3260 (2004).
- 10) M. C. Hettrick: Nucl. Instrum. Methods A 266, 404 (1988); M. C. Hettrick *et al.*: Appl. Optics 27, 200 (1988).
- 11) L. Pina *et al.*: Laser Part. Beams 9, 579 (1991).
- 12) NTT-ATN の製作による窒化炭素自立型回折格子 (6250 lines/mm)
- 13) ただし、現在の技術では gap/period を精度良く制御して製造することは難しく、偶数次を完全になくすことはできない。
- 14) スカラー理論による回折効率の計算サービスが利用できる。
http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/
- 15) J. G. Hartley *et al.*: Rev. Sci. Instrum. 74, 1377 (2003); J. T. Hastings *et al.*: J. Vac. Sci. Technol. B 21, 2650 (2003).
- 16) A. Yen *et al.*: Appl. Optics 31, 4540 (1992).
- 17) P. T. Konkola *et al.*: J. Vac. Sci. Technol. B 21, 3097 (2003).
- 18) D. Dewey *et al.*: Proc. SPIE 144, 3113 (1994).
- 19) M. C. Hettrick *et al.*: Appl. Optics 43, 3772 (2004).
- 20) SiC 厚み500 nm, 6250 lines/mm のサンプル (NTT-ATN 社製造) では、gap/period=0.4 であった。
- 21) J. Filevich *et al.*: Opt. Lett. 25, 356 (2000); R. F. Smith *et al.*: Phys. Rev. Lett. 89 (2002).

● 著者紹介 ●



初井 宇記

分子科学研究所極端紫外光科学研究系助手
総合大学院大学物理科学研究科助手 (併任)

E-mail: hatsui@ims.ac.jp

専門: 軟 X 線分光, 分子分光, 光物性
【略歴】

1999年総合研究大学院大学大学院数物科学研究科博士課程修了 (博士 (理学))。日本学術振興会特別研究員 (東京大学理学系研究科化学専攻, Uppsala 大学物理学科) を経て2000年より現職。気体・固体・クラスターの光電子分光・軟 X 線発光分光を通じて X 線と物質の相互作用を深く理解し、新しい方法論に昇華させたいと願っている。

Transmission grating for soft x-ray spectroscopy

Takaki HATSUI Institute for Molecular Science, The Graduate School for Advanced Studies Myodaiji, Okazaki, 444-8585, Japan

Abstract Recent advances in the nano-structure and thin film fabrication technology enable us to obtain high quality transmission gratings, and to extend their application in the field of soft x-ray spectroscopy. The characteristics of the optical design using transmission gratings are summarized in comparison with the reflection gratings. Practical considerations in designing the grating structure are also described.