

# ■第10回日本放射光学会奨励賞受賞報告

## 高分解能軟 X 線発光分光装置の開発研究

初井宇記 (分子科学研究所・総合研究大学院大学)

### 1. はじめに

液体や電場印加中のデバイスなどのように、通常、真空中で電子を測定する光電子分光では電子構造に迫ることが困難な系について、近年光だけを測定する軟 X 線発光分光による局所電子状態研究が報告され、改めて軟 X 線発光分光が注目されている。しかし軟 X 線領域では軟 X 線発光確率は0.1%程度と小さく、実験は容易でない。このため、微小スポットが利用可能な高輝度ビームラインを利用して研究がおこなわれているが、(a)エネルギー分解能は、計数率によって制限されている。高分解能とされる研究例でも  $E/\Delta E=1000\text{--}2000$  程度である。このエネルギー分解能では、基本的な電子構造を探ることはできるが、電子物性の詳細に迫ることは難しい。また、(b)計数率が小さいため、試料に高輝度光を長時間照射する必要がある。照射位置の掃引など工夫されてはいるが、貴重な微小試料や、有機物など軟 X 線損傷の激しい物質群に関しては、適用が困難である。

上記問題点 a), b) を解決するには、発光分光器の効率を向上させることが必須である。X 線光学の見地から言えば、光源・発散角の大きな光源の場合に、いかなる光学系が最適なのか、という課題である。現在最もよく用いられているローランド型分光器で  $E/\Delta E=2000@400\text{ eV}$  を実現しようとする、非分散方向に集光素子がないため取込立体角は0.1 msr (全立体角  $4\pi$  に対して10万分の1以下) となり、きわめて効率が悪い。また、検出効率および空間分解能に優れた CCD 検出器は、ローランド型分光器に向かない。これは、斜入射角が小さな条件で CCD 検出器を用いる必要があるため、CCD 素子の不感層 (厚さ $\sim 50\text{ nm}$ ) に多くの光子が吸収されてしまい、CCD 本来の高量子効率を利用できないためである。

そこで、我々は(1)非分散方向についても集光機能を持ち、(2)CCD 検出器を直入射配置で用いる、という2つの条件を次世代軟 X 線発光分光器が満たすべき条件と考えた。そして、この条件を満たす、ウォルター鏡と透過型回折格子を採用した光学配置を検討した<sup>1)</sup> (Fig. 1)。この光学配置では集光機能と波長分散機能を分離しているため、高エネルギー分解能  $E/\Delta E=5000$  であっても取差が無視できる (Fig. 2)。更にこの条件で、取込角を20倍向上できるため、高効率と高エネルギー分解能を原理的に両立でき有望である。そこでまず、この分光器に必要な光学素子の開発および実験ステーションの建設をおこなった。

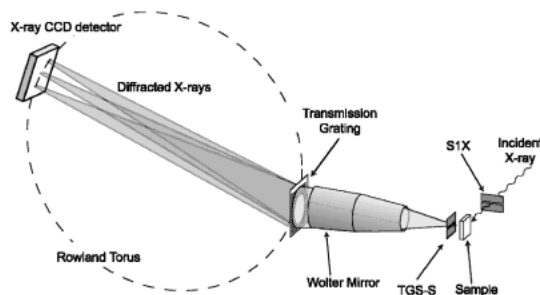


Fig. 1 Schematic Layout of the transmission-grating spectrometer.

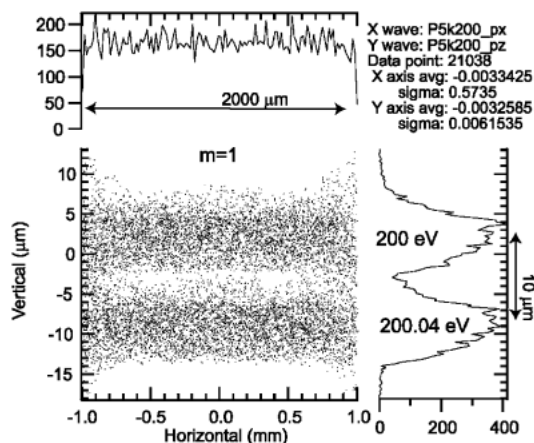


Fig. 2 Spot diagram of the 1st order diffracted rays of 200 eV at the detector with a rectangular source of  $0.7(v) \times 200(h)\ \mu\text{m}^2$  (bottom) using 6250 l/mm transmission grating.

### 2. 光学素子の開発・実験ステーションの製作 高精度スリットの開発

マイクロメーターオーダーの励起光を得るため、UV-SOR 真空封止型軟 X 線アンジュレーター・ビームライン BL3U の軟 X 線発光分光ステーションでは、軟 X 線発光分光用の集光システムに容易に切り替えることができるようにし、出射スリット (S1X) から23 mm に試料を設置するようにした。このとき励起光の試料上の大きさ (半値幅) は  $40(h) \times 20(v)\ \mu\text{m}^2$  となる。このスリットの上流には試料真空槽とビームラインの真空を隔てるための差動排気を設ける必要がある。発光分光器の入射スリット (TGS-S) は、試料から  $300\ \mu\text{m}$  下流に設置することにした。このため外形が  $40 \times 40 \times 20\ \text{mm}^3$  以下の小型高精度スリットが必要となる。また超高真空中で動作する必要がある。このような条件を満たすスリットは市販されていない

ので、 piezoアクチュエーターによって弾性ヒンジ機構を介して開閉する機構の可変開口 (S1X: 4-50  $\mu\text{m}$ /TGS-S 1-50  $\mu\text{m}$ ) スリットを製作した。S1X, TGS-S の刃はそれぞれ, Electrolytic In-process Dressing (ELID) 研削と平面研磨法によって製作した。

#### Wolter 鏡の開発

従来, ウォルター鏡は結像型の X 線顕微鏡として用いられてきた。顕微鏡用としては高倍率のものが求められる。一方, 本研究では, できるだけ取込立体角が大きく, かつ倍率の小さなウォルター鏡が望ましい。また, 理想形状からのずれによる結像性能の劣化をさけるため, できる限り形状誤差の小さな鏡を製作する必要がある。製作方法の限界を考慮して倍率10倍の Wolter 鏡をレプリカ法によって製作した。軟 X 線で形状を評価したところ, 形状誤差の極めて小さな鏡 (0.4秒 rms 以下) であることがわかった。

#### 透過型回折格子の開発

高エネルギー分解能を達成するにはできるだけ高刻線密度の透過型回折格子を製作する必要がある。また軟 X 線領域全域で回折効率を持つものを製作するためには構造保持用の薄膜のない回折格子構造のみの自立型が望ましい。そこで, 本研究では, 試行錯誤の上, 高精度の刻線密度 6250本/mm の炭化ケイ素およびニッケルの自立透過型回折格子を製作した。

#### 高分解能 CCD 検出器の開発

高エネルギー分解能を達成するには, 1-2  $\mu\text{m}$  の非常に高い空間分解能が要求される。これまでに硬 X 線領域では, 1光子が生成する電荷が複数ピクセルにまたがることを利用して, ピクセル内の光子吸収位置を決定することにより 1-2  $\mu\text{m}$  の高空間分解能が実現可能であることが報告されている<sup>2)</sup>。今回, この技術を軟 X 線領域に適用するため, 超高真空中で利用できる 6 e<sup>-</sup> rms の低ノイズ CCD 検出器 (pixel サイズ 13.5  $\times$  13.5  $\mu\text{m}^2$ , 読出速度 250 kHz/pixel) を製作した。その結果 500 eV 以上において, 1-2  $\mu\text{m}$  の高空間分解能を実現した。

#### 発光分光実験ステーションの建設

発光分光実験ステーションは約 2 m あるが, 高さ方向の許容精度が 0.5 ミクロンである。しかし, 周囲には多くの真空ポンプなどの振動源があるので, 防振対策が必要である。床面のコンクリートにハツリ作業を行い埋め込んだ鉄板と, ビームライン・発光分光実験ステーション全体を連結した。また, 発光分光実験ステーションは架台の重量を 2.5 トンとして固有振動数を下げるなどの対策を施した。

### 3. 性能評価

エネルギー分解能を実際実現するには, これら光学素子を高精度でアライメントする必要がある。軟 X 線発光分光実験では計数率が小さいので, アライメントの容易なシステム構築が特に重要である。まず, 独自に開発した光

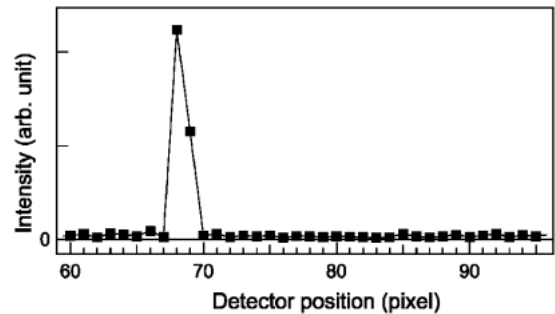


Fig. 3 Line profile of the elastic scattering peak at 114 eV. Energy resolving power of 4500 ( $\Delta E = 25$  meV) has been obtained.

線追跡プログラム TGSGUI<sup>1,3)</sup>を用いて各光学素子のアライメントに要求される精度を求め, それを元にアライメント機構を製作した。次に, アライメント手順を検討した。光線追跡による詳細なシミュレーションの結果, ウォルター鏡と透過型回折格子の相対的なアライメントは, 機械加工精度と大気中でのレーザー光を用いたアライメントによって十分に実現できることが示されていたので<sup>4)</sup>, ウォルター鏡と透過型回折格子の相対的なアライメントを大気中で行った。次に真空中で, 0 次回折光を検出しながら, 発光点, ウォルター鏡・透過型回折格子アセンブリ, CCD 検出器のアライメントをおこなった。エネルギー分解能は, CCD 検出器をローランド・トーラス上で移動させ, 1 次回折光を検出することにより評価した。金属試料からの弾性散乱軟 X 線を測定し解析することで, 分光器のエネルギー分解能を評価した。その結果, エネルギー分解能 ( $E/\Delta E$ ) が 4500 以上であることが明らかになった (Fig. 3)。

### 4. まとめ

本研究によって, 透過型回折格子を用いた次世代軟 X 線発光分光器が実用に耐える性能を持つことを実証した。実質的にノイズフリーで計測できる CCD 検出器を採用しているため, 将来性が高い。現在, 各施設で様々な次世代軟 X 線発光分光器の開発が行われているが, 本開発はそれらに先んじて実用化することができた。現在, 発光分光器用の入射スリット, 透過型回折格子と CCD 検出器システムのさらなる高度化を行って, 本分光器の高度化を推し進めている。本分光器は, 従来にない高効率・高エネルギー分解能を実現しており, 軟 X 線発光分光の新たな展開が期待される。

また本開発は, 軟 X 線分光技術という観点からも意義深い。軟 X 線領域の分光素子は反射型回折格子と結晶分光素子の 2 つに事実上限られていた。広いエネルギー範囲にわたって収差のない光学系を組むには, 反射型回折格子は制約が多い。結晶分光素子は, 軟 X 線領域では良い結晶がないため, 現在ではほとんど用いられていない。本開発は, 透過型回折格子が高分解能分光に耐える分光素子

であり、その利用によって新たなブレイクスルーが開けることを実際に示したものである。なお、我々の分光システムは、透過型回折格子を利用した X 線分光システムの中で世界最高のエネルギー分解能である。

### 謝辞

本研究は、小杉信博教授、堀米利夫氏(分子科学研究所)と共におこなったものです。心より感謝いたします。高精度スリット開発は、松下幸司<sup>5)</sup>、近藤聖彦、吉田久史、鈴木光一(分子科学研究所)の技官スタッフの協力によるものです。炭化ケイ素の透過型回折格子製造は NTT-ATN, Wolter 鏡製造・評価は大庭昌、小野田忍、杉山優各氏(浜松ホトニクス)、CCD の駆動回路製作は村尾一博士(明星電気)によるものです。ニッケルの透過型回折格子開発は、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.)との共同研究です。Andrew Holland 教授(Brunel 大学)、常深博教授(大阪大学)には CCD 開発について、繁政英治助教授(分子科学研究所)には分光器設計について貴重な助言をいただきました。また、このような高性能な結果が得られたのは、UVSOR のような小型リングでも第 3 世代光源と呼べる高輝度光源が光源グループの努力によって実現できたためです。この場を借りてお礼申し上げます。なお、本研究は、分子科学研究所の研究予算および国際共同研究支援プログラムに加え、科学技術振興調整費若手任期付研究員支援(平成15-18年度、初井)、科学研究費補助金基盤研究(B)15350017(平成15-17年度、代表小杉教授)による助成を受けました。

### 参考文献

- 1) T. Hatsui, H. Setoyama, E. Shigemasa and N. Kosugi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 144, 1059 (2005).
- 2) J. Hiraga, H. Tsunemi and E. Miyata: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 40, 1493 (2001).
- 3) <http://www.uvsor.ims.ac.jp/TgsguiHatsui/index.html>
- 4) これは、アライメントが容易であるという特徴を透過型回折格子が持つためである。本号実験技術参照。
- 5) 現所属、名古屋大学全学技術センター

### ● 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。軟 X 線と物質の相互作用について深く理解し、そこから新しい分析手法への展開ができればと思っている。