

## 多層膜FZPの開発と高輝度X線マイクロビーム生成

産業技術総合研究所 大阪工業技術研究所  
 (旧工業技術院) 田村 繁治、安本 正人  
 関西医科大学 物理学教室 上條 長生  
 財団法人高輝度光科学研究センター 放射光研究所  
 鈴木 芳生、淡路 晃弘  
 竹内 晃久、高野 秀和  
 理化学研究所 播磨研究所 香村 芳樹  
 立命館大学 理工学部 半田 克己

### Abstract

Hard X-ray microbeam with multilayer Fresnel zone plate has been tested at SPring-8 BL47XU undulator beamline. Focusing properties are evaluated in X-ray wavelength of  $> 25$  keV. In the scanning microscopy experiment at an X-ray wavelength of 0.045 nm (27.8 keV), a resolution-test-patterns up to 0.2  $\mu\text{m}$  structure was resolved. The focused beam profile at an X-ray wavelength of 0.015 nm (82.7 keV) was measured: the measured focal beam size was  $\sim 4$   $\mu\text{m}$ .

### 1. はじめに

X線のマイクロビーム化技術は、第3世代高輝度放射光源を利用する研究開発における鍵となる要素技術の一つと考えられる。X線エネルギーが6keV以上の硬X線領域では、ここ数年の間にサブミクロンのマイクロビームの生成が可能な光学素子が相次いで開発された。ブラッグ・フレネルレンズ(BFL)<sup>[1]</sup>、フレネルゾーンプレート(FZP)<sup>[2-5]</sup>、Kirkpatrick-Baez(K-B)ミラー<sup>[6, 7]</sup>、屈折レンズ<sup>[8, 9]</sup>が研究されている。中でもFZPは最も高い空間分解能が期待される。集光ビームサイズに関して最も良い結果を示している。他の光学素子に比べて光軸調整が容易であることもFZPの特徴である。

我々は多層膜FZPの開発を行っており、1994年からのPF(BL-8C、MR-BW-TL)での性能評価でサブミクロンX線マイクロビームの生成に成功している<sup>[2, 3]</sup>。SPring-8では共同利用開始後から各種の光学素子の開発と応用を行っている。本稿では、多層膜FZPを光学素子として用いたBL47XUにおける高エネルギー領域( $> 25\text{keV}$ )での集光実験に関する最近の成果を紹介する。

### 2. 多層膜フレネルゾーンプレートの作製

FZPは半導体の微細加工技術(リソグラフィ法)を応用して作製するのが一般的だが、硬X線( $> 6$  keV以上)は透過力が高いため、この波長域で使用するFZPでは数~数十 $\mu\text{m}$ の厚みが必要となる。そのため、主として多層膜成膜手法を利用して作製されているが(多層膜FZP、積層型FZP、Sputtered-sliced FZPなどと呼ばれる)、サブミクロンレベルに集光することは困難であった<sup>[10-12]</sup>。

多層膜FZPはFig.1に示されるように、『成膜』、

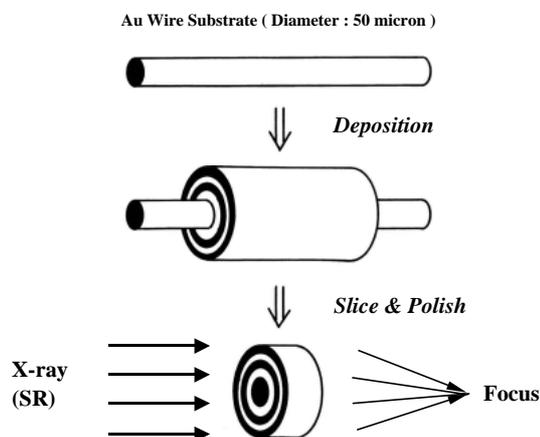


Fig.1 Outline of fabrication process of multilayer Fresnel zone plate.

『切断』、『研磨による薄片化』の手順で作製される。FZP用の多層膜の材料には、X線遮断物質としてCuを、X線透過物質としてAlを用いた。Fig.2に示す2元DCスパッタリング装置により細線基板上（Au、直径50 $\mu$ m）に多層膜を成膜した。成膜条件をTable.1に示す。最終層の外側に、強度を保持するためのオーバーコート層（Cu：3 $\mu$ m）を蒸着した。同心円多層膜の成膜では、斜め蒸着粒子による斜影効果の影響で膜の表面に凹凸が生じ、これが多層膜の界面の平滑性（ゾーンの平滑性）を乱す原因となると考えている。これまで、多層膜界面の平滑性を改善するために成膜条件の検討を行った結果、Ar圧力が最も影響し、低い圧力の方が平滑性の良い多層膜が得られることがわかった<sup>[13, 14]</sup>。細線基板として参考文献<sup>[11]</sup>と同じAuを使用した。他にAgやWも試みたが真円度が極端に悪く使用できなかった。Auの場合、「数十個のダイスでの伸線加工」により作製されており、容易に入手できる。合金ワイヤーを利用した例も報告されている<sup>[10, 12]</sup>。

作製した細線状の多層膜試料は、加工を容易にするために低融点合金（Sn-Pbハンダ）に埋め込んだ。この試料を回転軸に対して垂直に1mm程度の厚さに切断後、片面の研磨を行った。次に、この研磨面をグラファイト基板（20mm $\times$ 20mm $\times$ 1mm t）上に接着し、裏面を研磨して所望の厚さ（10~40 $\mu$ m）に薄片化することでFZPを作製した。研磨工程では粒径1 $\mu$ mのアルミナ懸濁液で表面仕上げを行った。低融点合金は、加工工程において多層膜FZPの保持具の役割を有するのみならず、X線光学系でFZPを

Table 1 Deposition conditions of Cu/Al multilayer.

スパッタ電力	Cu : 6 W/cm <sup>2</sup> Al : 10 W/cm <sup>2</sup>
成膜速度	1 nm/s
基板回転	15 rpm
基板温度	RT
Ar圧力	0.20 Pa
ターゲット - 基板距離	50 mm

使用する場合にX線のストッパーとして機能する。FZPの集光効率は厚さに依存し、かつ、その関係はX線の波長によっても異なるので、高集光効率を得るためには薄片化工程における厚さ制御が重要である。Cu/Al多層膜FZPの厚さと集光効率の関係の数値例は参考文献<sup>[15]</sup>に記述されている。

実験に使用したCu/Al多層膜（50層）の走査型電子顕微鏡（SEM）像をFig.3に示す。FZPの直径は65 $\mu$ m、最外輪帯幅0.15 $\mu$ mである。これを~40 $\mu$ mの厚さに薄片化加工を行ってFZPを作製した。

### 3. 集光実験

作製したCu/Al多層膜FZPを利用してBL47XUでFig.4に示す光学系を構成し、いろいろなX線のエネルギーで集光実験を行ってきた<sup>[15, 16]</sup>。光源の大きさは「約40 $\mu$ m $\times$ 900 $\mu$ m」であり、放射光をSi（111）の2結晶分光器で単色化してFZPに照射した。ここでは、最近行った高エネルギーX線の集光実験、

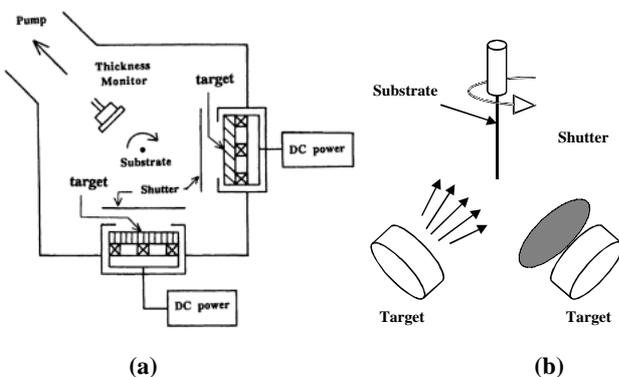


Fig.2 Schematic diagram of sputtering apparatus: (a) plan view, (b) side view.

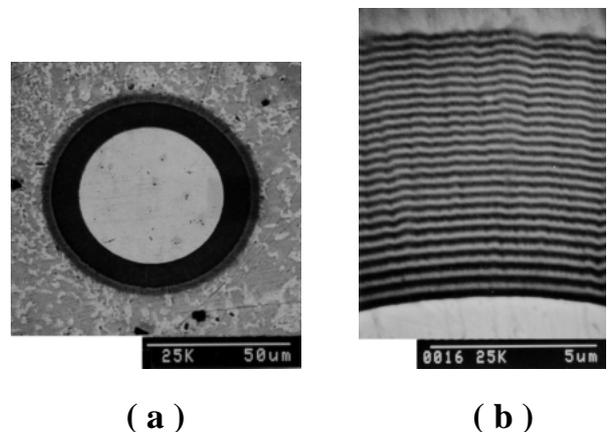


Fig.3 SEM micrographs of multilayer Fresnel zone plate : (a)full view, (b)close-up view. Black rings are Al layers and white rings are Cu layers. Center stop is Au wire.

すなわちマイクロビーム生成実験 (82.7keV : = 0.015nm) と走査型X線顕微鏡実験 (27.8keV : = 0.045nm) について紹介する。

マイクロビーム生成実験で得られたX線マイクロビームの集光像をFig.5(a) に示す<sup>[17]</sup>。サブミクロンのビームは得られなかったが、40keV以上の高エネルギーX線領域では初めての2次元集光に成功した。焦点距離 (Fig.4でf) は690mmであった。なお、この波長のX線は透過力が強いので、スリットおよびOSA (Order Selecting Aperture) は使用しなかった。

走査型X線顕微鏡実験では試料としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜上に作製されたTa (厚さ0.5μm) のライン/スペースパターンを使用した。光学系ではスリットにより光源の大きさを縮小してFZPに照射すると共に、OSAで高次光をカットした。得られた顕微鏡画像をFig.5(b) に示す<sup>[17]</sup>。測定した画像から0.2μmのパターンまで解像されているのがわかる。したがって、マイクロプローブの大きさは~0.4μmと推定される。焦点距離は232mmであった。

多層膜FZPでは連続100時間以上の使用 (放射光照射) の間、放射線損傷は観察されなかった。

#### 4. あとがき

多層膜FZPの作製方法、および開発したFZPを利用した集光実験の成果を紹介した。多層膜FZPは特に高エネルギー領域 (>25keV) の集光にも有効であることがわかった。今後、ゾーン (多層膜界面) の平滑性を改善するために成膜条件の検討、成膜装置の改良を引き続き行うと共に、マイクロビームを利用して微小領域の元素マッピング、化学状態のイメージングなどを行う予定である。

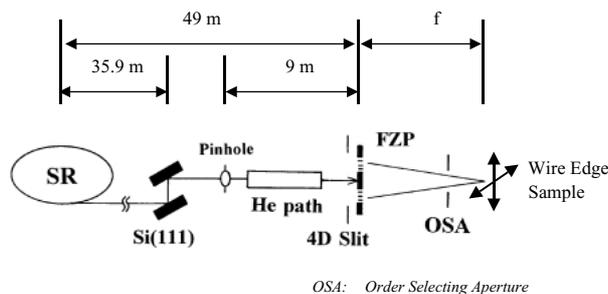


Fig.4 Schematic diagram of optical system with multilayer Fresnel zone plate at BL47XU.

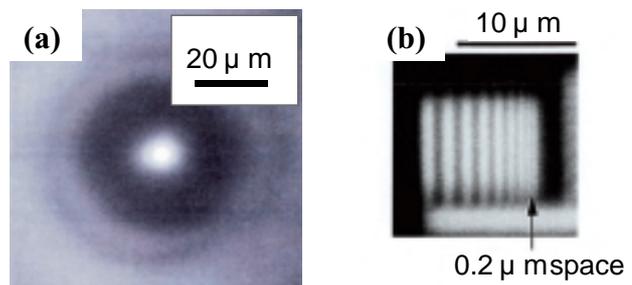


Fig.5 Results of X-ray focusing test using multilayer Fresnel zone plate : (a) Image of focused beam at X-ray wavelength of 0.015 nm (82.7 keV) taken by X-ray camera. (b) Scanning microscopic image of resolution pattern at X-ray wavelength of 0.045 nm (82.7 keV): 128 × 128 pixels, 0.125 μm/pixel. Integration time is 0.4 s/pixel.

#### 参考文献

- [ 1 ] A. Snigirev, I. Snigireva, P. Engstrom, S. Lequien, A. Suvorov, Ya. Hartman, P. Chevallier, M. Idir, F. Legrand, G. Soullie and S. Engrand : Rev. Sci. Instrum. **66**( 1995 )1461.
- [ 2 ] N. Kamijo, Y. Suzuki, S. Tamura, K. Handa, A. Takeuchi, S. Yamamoto, M. Ando, K. Ohsumi and H. Kihara : Rev. Sci. Instrum. **68**( 1997 )14.
- [ 3 ] Y. Suzuki, N. Kamijo, S. Tamura, K. Handa, A. Takeuchi, S. Yamamoto, H. Sugiyama, K. Ohsumi and M. Ando : J. Synchrotron Rad. **4** ( 1997 ) 60.
- [ 4 ] B. Lai, W. Yun, J. Maser, Z. Cai, W. Rodrigues, D. Legnini, Z. Chen, A. A. Krasnoperva, Y. Vladimirovsky, F. Cerrina, E. Di Fabrizio and M. Gentili : Proc. SPIE **3449** ( 1998 ) 133.
- [ 5 ] W. Yun, B. Lai, Z. Cai, J. Maser, D. Legnini, E. Gluskin, Z. Chen, A. A. Krasnoperva, Y. Vladimirovsky, F. Cerrina, E. Di Fabrizio and M. Gentili : Rev. Sci. Instrum. **70** ( 1999 ) 2238.
- [ 6 ] A. A. MacDowell, C-H. Chang, G. M. Lambie, R. S. Celestre, J. R. Patel and H. A. Padmore : Proc. SPIE **3449** ( 1998 ) 137.
- [ 7 ] P. J. Eng, M. Newville, M. L. Rivers and S. R. Sutton : Proc. SPIE **3449** ( 1998 ) 145.
- [ 8 ] B. Lengeler, C.G. Schroer, M. Richwin, J. Tummler, Drakopoulos, A. Snigirev and I. Snigireva : Appl. Phys. Lett., **74** ( 1999 ) 3924.

- [ 9 ] Y. Kohmura, K. Okada, Y. Takeuchi, Y. Suzuki and T. Ishikawa : Abstract of SRI 2000, ( 2000 ) POS1-13.
- [ 10 ] D. Rudolph, B. Niemann and G. Schmahl : Proc. SPIE 316, ( 1981 ) 103.
- [ 11 ] K. Saitoh, K. Inagawa, K. Kohra, C. Hayashi, A. Iida and N. Kato : Jpn. J. Appl. Phys. **27** ( 1988 ) L2131.
- [ 12 ] R. M. Bionta, E. Ables, O. Clamp, O. D. Edwards, P. C. Gabriele, L. L. Ott, K. M. Skulina and T. Viada : Opt. Eng. **29** ( 1990 ) 576.
- [ 13 ] S. Tamura, K. Mori, T. Maruhashi, K. Yoshida, K. Ohtani, N. Kamijo, Y. Suzuki and H. Kihara : Mater. Res. Soc. Proc., Vol. **441** ( 1997 ) 779.
- [ 14 ] S. Tamura, K. Ohtani, M. Yasumoto, K. Murai, N. Kamijo, H. Kihara, K. Yoshida and Y. Suzuki : Mater. Res. Soc. Proc., Vol. **524** ( 1998 ) 31.
- [ 15 ] N. Kamijo, Y. Suzuki, S. Tamura, M. Awaji, M. Yasumoto, Y. Kohmura and K. Handa : in "X-Ray Microscopy" edited by W. Meyer-Illse, T. Warwick and D. Attwood, AIP Conference Proc. **507** ( 2000 ) p.672.
- [ 16 ] Y. Suzuki, M. Awaji, Y. Kohmura, A. Takeuchi, N. Kamijo, S. Tamura and K. Handa : in "X-Ray Microscopy" edited by W. Meyer-Illse, T. Warwick and D. Attwood, AIP Conference Proc. **507** ( 2000 ) p.535.
- [ 17 ] Y. Suzuki, M. Awaji, Y. Kohmura, A. Takeuchi, H. Takano, N. Kamijo, S. Tamura, M. Yasumoto and K. Handa : ( to be published in Nucl. Instrum. and Meth. )
- 田村 繁治 TAMURA Shigeharu  
大阪工業技術研究所 材料物理部 薄膜工学研究室  
〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31  
TEL : 0727-51-9532 FAX : 0727-51-9631  
e-mail : tamura@onri.go.jp
- 安本 正人 YASUMOTO Masato  
大阪工業技術研究所 光機能材料部 光応用計測研究室  
〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31  
TEL : 0727-51-9537 FAX : 0727-51-9637  
e-mail : yasumoto@onri.go.jp
- 上條 長生 KAMIJO Nagao  
関西医科大学 教養部 物理学教室  
〒573-1136 大阪府枚方市宇山東町18-89  
TEL : 0720-56-2121 FAX : 0727-50-0733  
e-mail : fe2n-kmjy@asahi-net.or.jp
- 鈴木 芳生 SUZUKI Yoshio  
(財)高輝度光科学研究センター 放射光研究所 実験部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-0907 FAX : 0791-58-0830  
e-mail : yoshio@spring8.or.jp
- 淡路 晃弘 AWAJI Mitsuhiro  
(財)高輝度光科学研究センター 放射光研究所 利用促進部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-2750 FAX : 0791-58-2752  
e-mail : awaji@spring8.or.jp
- 竹内 晃久 TAKEUCHI Akihisa  
(財)高輝度光科学研究センター 放射光研究所 実験部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-0831 FAX : 0791-58-0830  
e-mail : takeuchi@spring8.or.jp
- 高野 秀和 TAKANO Hidekazu  
(財)高輝度光科学研究センター 放射光研究所 実験部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-0831 FAX : 0791-58-0830  
e-mail : takano@spring8.or.jp
- 香村 芳樹 KOHMURA Yoshiki  
理化学研究所 播磨研究所  
〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-2806 FAX : 0791-58-2807  
e-mail : kohmura@spring8.or.jp
- 半田 克己 HANDA Katsumi  
立命館大学 理工学部  
〒525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1  
TEL : 077-566-1111 FAX : 077-561-2663  
e-mail : handa@se.ritsumeai.ac.jp