

多層膜ミラー X線光学素子の原理と応用 SmartLab における CBO シリーズ

刑部 剛*

1. はじめに—“CBO” とは—

放物面多層膜ミラー光学素子⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾が汎用型の X 線回折装置に搭載されるようになったのは 1990 年代からである。この素子により作り出された X 線は、輝度が高く平行性に優れていると同時に、この素子の単色化効果により、質の良い X 線が実験室系装置でも利用できるようになった。その結果、チャンネルカット 2 結晶光学系が有効活用できるようになり、また、粉末・薄膜を問わず、多様な対象試料に対して様々な測定手法が汎用 X 線回折装置にて手軽に行えるようになってきている^{(1), (5)-(8)}。一方で、多層膜ミラー光学素子を使用しない、従来からある、Bragg-Brentano 擬似集中光学系（以下、BB 光学系）は、特に粉末試料に対して、強度と分解能が両立させられる優れた測定光学系であり、利用頻度も高い。したがって、汎用 X 線回折装置では、評価目的や測定技法に応じ、このどちらの光学系も簡便に切り替えて使えることが望まれる。そこで、この BB 光学系と、放物面多層膜ミラーを用いた平行ビーム光学系（以下、PB 光学系）とを、選択スリットの差換えだけで簡単に切り替えられるようにした機構が、リガクが特許を取得した CBO (Cross Beam Optics) ユニットである⁽⁸⁾。さらに時代は進み、測定ニーズの多様化に適應するため、集光ビームを形成する多層膜ミラー光学素子を搭載した“CBO-E”ユニットが市販され、近年では、発散ビームを形成する“CBO-α”ユニットも登場した。

本稿は、SmartLab ユーザーが有効な測定・解析を実現するための参考となるよう、このようにシリーズ化した CBO ユニットのそれぞれの特徴と実測例を個々に紹介し、特徴をまとめるものである。

2. シリーズ各ユニットの特徴

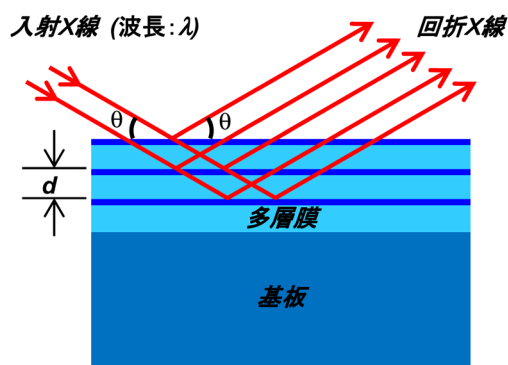
2.1. CBO ユニット—放物面多層膜—

BB 光学系と PB 光学系の切り替えが可能なユニット

である。前述のように、放物面多層膜ミラー光学素子により平行ビームが作り出されている。

CBO シリーズの代表格である、この CBO ユニットの説明の最初に、多層膜ミラーの基本概念を簡単に説明することとする。なお、参考文献 (5) において、X 線回折だけでなく、蛍光 X 線計測の場合も含めた X 線分析における多層膜素子の特徴や機能が、この光学素子の発展の歴史とともに、詳細に解説されているので、こちら是非ご覧いただきたい。

多層膜ミラーとは重い元素から成る薄膜層と軽い元素から成る薄膜層を交互に積み重ねて作られた周期構造を持つ人工格子である⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。ある波長の X 線がこの多層膜繰り返し構造の基本周期 d に対してブラッグの式の条件を満たす角度で入射したとき、X 線が回折現象を起こす。回折現象を利用していることにより、X 線の波長選択性があり、単色化の効果が得られるのである。ビームの形状成型が目的であれば、ガラス等の基板上に金属コートをした、全反射ミラーという光学素子も使用することができる。この素子は波長依存性が弱いため、種々の特性 X 線に適用できる利点がある反面、あまり平行性を高めることができず、また、単色化効果もないため、利用する特性 X 線以外の波長



ブラッグの式: $2d \sin \theta = n\lambda$
(d : 格子面間隔, θ : 入射角, n : 整数, λ : 波長)

図1. 多層膜ミラー。

*株式会社リガク X線機器事業部 SBU PDX

の X 線が測定においてバックグラウンドノイズ源になってしまう。図1に模式的に多層膜ミラーの概念図を示す。図1は多層膜ミラーの構造を極めて簡略化して模式的に現したものであるが、CBOユニットに搭載されている実際の放物面多層膜ミラーでは、薄膜の周期厚さを場所ごと（図1の左右方向）に少しずつ連続的に変化させることによって格子面間隔を制御し、それぞれの場所からの回折 X 線の方向の制御を実現している。この特徴を有する多層膜ミラーは正式には、格子面傾斜多層膜ミラー（graded multilayered mirror）と呼ばれる。

連続的な d 値、つまり繰り返し膜厚の変化を精密に制御して作るには極めて高い成膜技術が要求される。大きな d 値である方が制御が容易であり、一般に、その回折角度は小さいものとなる。またその方が積分強度を稼ぐことが可能となり、得られる X 線強度は強くなるが、波長弁別性は下がる。一般的な多層膜ミラーによる単色化では $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の分離は困難であり、両方を含んだ $K\alpha$ 線が得られる。また、わずかながら $K\beta$ 線も観測される。

平行ビームを得るためには、X 線発生源の位置を焦点とする放物面の位置にこの格子を配置し、多層膜ミラーの場所ごとに異なる回折条件を満たすように薄膜層の厚さを制御する必要がある（図2）。X 線源からの発散光を平行にするためには、X 線源に近い多層膜ミラーの位置では遠い位置に比べて回折角度が大きくなるので、多層膜ミラーの X 線源に近い位置から遠い方向に向けて、回折した X 線が平行になるように徐々に薄膜層を厚くしていく必要がある。

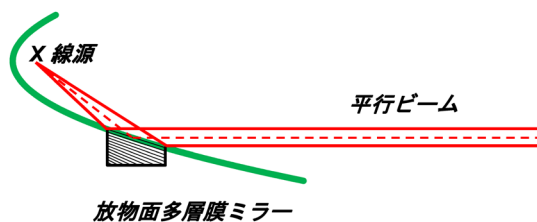


図2. CBOの放物面多層膜ミラー。

平行ビームを入射光学系として用い、かつ、PSAや結晶アナライザーを受光光学系として使用することにより、試料の表面形状の影響を受けない正確な回折角度の測定が可能となり、試料面を平らにすることのできない試料を測定しなければならない場合に有効である。さらに、放物面多層膜ミラーの平行ビームと他の光学素子を組み合わせることによって、目的の測定に応じて試料に入射する X 線を選択することが可能である。

例えば、CBOの平行ビームに Ge (220) 2 結晶モノクロメーターを組み合わせた入射光学系を作り、かつ

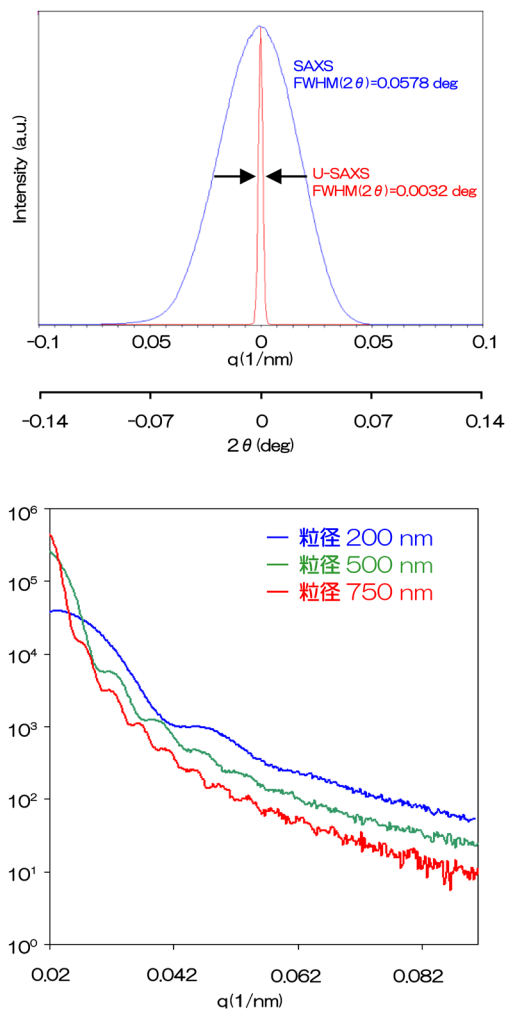


図3. U-SAXSの分解能と超小角散乱プロファイル。

受光光学素子としてはU-SAXSアナライザーを組み合わせることで、極めて角度分解能の高い超小角散乱（U-SAXS）測定の光学系を構築することも可能となり（図3上）、数百 nm の粒子径が測定可能となる（図3下）。

平行ビームを用いたアプリケーションは多様であり、ユーザーの目的に応じて以下に挙げるような測定技法に適用することができる。

平行ビームを用いた測定例：配向度測定、薄膜・膜厚測定、逆格子マップ測定、ロッキングカーブ測定、粒径・空孔径分布測定、インプレーン測定、微小・微量測定、など。

2.2. CBO-Eユニット—楕円面多層膜—

細いストリップアレイ型検出素子が多連装された1次元検出器が実用化されたことにより、検出器位置で集光した光学系と組み合わせることで、短時間で効率的な測定が実現されている。CBO-Eは、楕円面多層膜ミラーから得られる集光ビーム（CB）光学系とBB光学系の2種類の光学系を、選択スリットの交換だけで簡単に切り替えることを可能としたユニットである。

集光ビームは検出器の検出面で集光するようになっているので、1次元検出器との組合せが有効であり、TDI測定をすることで、高速／高強度・高分解能測定が可能となる。

図4に、楕円面多層膜ミラー光学系の模式図を示す。楕円面多層膜ミラーの表面は楕円面に倣い、その楕円面の二つの焦点は、X線源部と検出器検出面となるように設計されている。

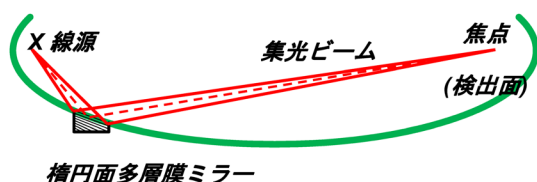


図4. CBO-Eの楕円面多層膜ミラー。

医薬品などのようにX線の吸収が小さい材料系で、従来の反射配置のBB光学系の測定では、試料板への充填の際に配向を起こしやすいような試料を評価したい場合に、この集光ビーム光学系は特に効果が発揮される。この時、試料は硝子キャピラリーに充填し、透過配置にて測定するのが良い。

図5は外用消炎鎮痛剤インドメタシン粉体を対象試料として測定したX線回折プロファイルの一部である。平行ビーム光学系にて測定したプロファイル（黒）と比較すると、集光ビーム光学系にて測定したプロファイル（赤）はピークがよく分離されて分解能が良いことがわかる。

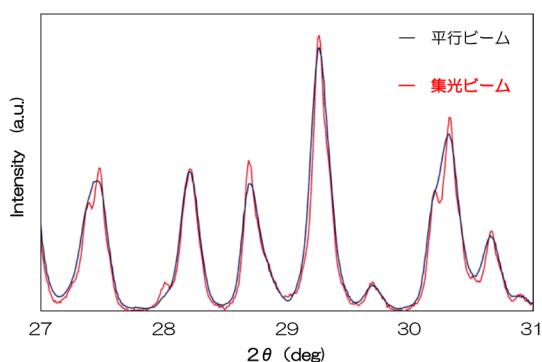


図5. 透過法における集光ビームと平行ビームの分解能比較。

さらに、発展形の一例としては、 $K\alpha_1$ 光学系による粉末構造解析事例がある⁽⁹⁾。これは、入射光学系において、X線源と楕円面多層膜ミラーの間にヨハンソン型湾曲結晶を配置し、ヨハンソン結晶の集光点と焦点を共有するように楕円面多層膜ミラーを配置して入射光学系を構成して測定したものである。この構成においては、ヨハンソン結晶で $K\alpha_1$ 特性線に単色化されたX線を、楕円面多層膜ミラーにより検出器の検出面で集光させることができ、高分解能かつ高強度の測定

データを取得することができる。詳細は、文献 (9) を参考にいただきたい。

2.3. CBO- α ユニット—平面多層膜—

さて、前節までに、X線源から発生する発散ビームを、多層膜ミラーを用いて平行化させたり、集光する光学系を作り出したりすることができることを説明してきた。では、発散ビームを形成することはできないのだろうか？また、その光学系を形成できたとき、どんな利点があるのだろうか？

まず、多層膜ミラーを介して発散ビームを形成することは可能である。このとき、多層膜ミラーの表面は、平面状で良いが、回折を起こさせるため、これまでに説明してきた多層膜ミラーと同様、場所ごとに異なる回折条件を満たすように薄膜層の厚さを制御する必要があることは同じである（図6）。

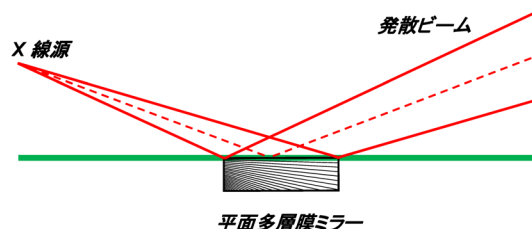


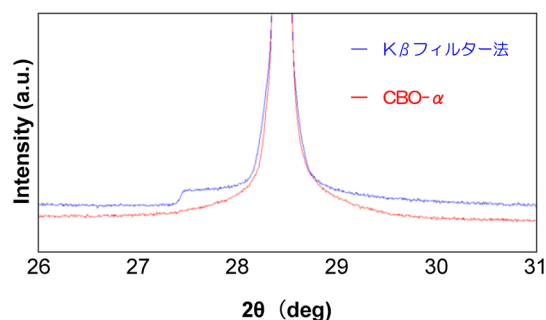
図6. CBO- α の平面多層膜ミラー。

CBO- α は、多層膜ミラーから得られる発散ビーム (DB) 光学系とBB光学系の2種類を、選択スリットの交換だけで簡単に切り替えることができる。どちらも発散ビームではあるが、その波長分布に大きな違いがある。

多層膜ミラーを使用しない発散ビーム (BB) は $K\alpha$ 線だけでなく、 $K\beta$ 線などの特性X線や連続X線を含む波長分布を有するX線であるのに対し、多層膜ミラーから得られる発散ビーム (DB) の波長は、多層膜ミラーによって回折される $K\alpha$ 線の波長だけにほぼ単色化される。多層膜ミラーを使用することで $K\alpha$ 線の強度はその分弱くなるが、通常のBB光学系の場合も $K\beta$ フィルターで $K\beta$ 線をカットすることが一般的であり、 $K\beta$ フィルターで $K\alpha$ 線の強度も約半分になるので、最終的には同程度の強度となる。 $K\beta$ フィルター法では $K\beta$ 線の強度が $K\alpha$ 線の強度の約1%残るが、CBO- α では約0.2%以下に抑えることが可能である（表1）。

表1. 各単色化法による測定の比較。

単色化法	$K\beta/K\alpha$ 強度比	TDI測定
$K\beta$ フィルター法	約1%	○
CBO- α	0.2% 以下	○
モノクロメーター法	約0.004%	×

図7. K β フィルターの吸収端.

また、フィルター法を用いた場合には、フィルターの吸収端によるプロファイルの段差が原理上現れるが、多層膜ミラーによる単色化の場合にはそのような問題は発生しない(図7)。このように実際の測定条件を考慮すると、フィルターの厚さにもよるが、ほぼ同等以上のK α 線の強度で、よりきれいに単色化された発散ビームがCBO- α の多層膜ミラーのDB光学系により得ることができる。

また、この光学系を用いれば、入射側で単色化している効果で、バックグラウンド上昇の原因となる試料からの蛍光X線の発生を抑えることも可能である。

このDB光学系では擬似集中法光学系と同じ測定光学系配置を構築できるため、1次元検出器との組合せが特に有効となり、TDI測定によって高速/高強度測定が可能となる。その結果、高強度・低バックグラウンドの集中法測定が可能となり、BB光学系では難しかった微小ピークの検出が大幅なP/B比の改善により可能となる。単色化の性能で議論すると、検出器直前で単色化するモノクロメーター法の方がさらに単色化することが可能であるが、1次元検出器による高速/高強度TDI測定ができないため(表1)、強度面ではTDI測定に比べて2桁ほど不利になる。

Fe系試料からの蛍光X線の影響でバックグラウンドが上昇する場合には、Co管球と組み合わせると特に有効である。この方法では、フィルター法だけでは除去できない蛍光X線を抑えることができ、さらにモノクロメーター法ではできない1次元検出器による高速/高強度TDI測定が可能となる。蛍光X線によるバックグラウンド上昇を抑えることができると同時に、高速/高強度測定を実現できるので、P/B比の良いX線回折プロファイルを得ることが可能となる。

3. まとめ

最初は平行ビームを作る放物面多層膜ミラーから始まった多層膜ミラーの技術は、集光ビームを作る楕円面多層膜ミラーと発散ビームを作る平面多層膜ミラーが加わり、多様な光学系を構築できるようになってきた。

本稿では紹介できなかったが、この多層膜ミラーを2枚組み合わせることによってさらに多様なアプリケーションの実現が可能であることを最後に紹介しておきたい。本稿で紹介してきたものはすべてラインフォーカスのX線源用の多層膜ミラーであったが、ポイントフォーカスのX線源を用い、鉛直方向と水平方向それぞれに直交配置した2枚の多層膜ミラーを用いることで、さらに多様な入射X線を作ることも可能である^{(2),(4),(5),(10)}。この2枚の多層膜ミラーには、平行ビームタイプ、集光ビームタイプを自由に選択できるので、例えば、鉛直方向・水平方向共に平行な単色化されたX線⁽¹²⁾や、1点に集光する輝度の高い単色化されたX線などを入射X線として作り出すことができる。集光する光学系も、検出器で集光するようにしたものは、単結晶構造解析のアプリケーションに適用されている^{(5),(10),(11)}。また、試料位置で集光する光学系は微小部測定に有効である⁽¹³⁾。

なお、ラインフォーカスのX線源であっても、ライン光学系→ポイント光学系変換素子であるCBO-fユニットをCBOユニットと併用すれば、容易にポイント光学系を得ることが可能である。CBOユニットで平行化・単色化されたX線と、CBO-fユニットの集光光学素子を併用すると、試料位置においてサブミリオオーダーとなるポイントビームを形成できる⁽¹³⁾ので、ある程度の微小部測定を行うことができ、また、2次元検出器と組み合わせた測定に適用しても、とても効果的である⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。

このように、多彩な入射光学系を構成できるCBOユニットシリーズは、X線源、受光光学系素子、そして検出器との組み合わせにより、多様化する対象試料に幅広く対応でき、その詳細な解析にも貢献できるものと期待する。

参考文献

- (1) 表 和彦, 藤縄 剛: X線分析の進歩, **30** (1999), 165-176.
- (2) L. Jiang, B. Verman, B. Kim, Y. Platonov, Z. Al-Mosheky, R. Smith and N. Grupid: *The Rigaku Journal*, **18** (2001), No. 2, 13-22.
- (3) L. Jiang, Z. Al-Mosheky and N. Grupid: *Powder Diffraction*, **17** (2002), 81-93.
- (4) 原田仁平: 日本結晶学会誌, **45** (2003), 306-313.
- (5) 清水一明, 表 和彦: リガクジャーナル, **39** (2008), No. 1, 1-9.
- (6) 藤縄 剛: 理学電機ジャーナル, **31** (2000), 42-51.
- (7) T. Mitsunaga, M. Saigo and G. Fujinawa: *Powder Diffraction*, **17** (2002), 173-177.
- (8) 光永 徹: リガクジャーナル, **39** (2008), No. 1, 26-30.
- (9) 根津曉充: リガクジャーナル, **42** (2011), No. 1, 20-25.

- (10) B. Verman, L. Jiang and B. Kim: *The Rigaku Journal*, **19** (2002), No. 1, 4–13.
- (11) 例えば, *The Rigaku Journal*, **27** (2011), No. 1, 21–23.
- (12) 白又勇士: リガクジャーナル, **46** (2015), No. 2, 1–7.
- (13) 長尾圭悟: リガクジャーナル, **41** (2010), No. 1, 12–17.
- (14) 小林信太郎, 稲葉克彦: リガクジャーナル, **42** (2011), No. 1, 9–14.
- (15) K. Inaba, S. Kobayashi, K. Uehara, A. Okada, S. L. Reddy and T. Endo: *Adv. Mater. Phys. Chem.*, **3** (2013), 72–89. (*Open Access*) <http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2013.31A010>
- (16) 稲葉克彦: リガクジャーナル, **47** (2016), No. 1, 1–11.