レーザーオリジナル

レーザープラズマ軟X線を用いた複合材料の組成分析

東 博純*・武市晃洋*・許斐一郎*・野田正治*

(1993年3月4日 受理)

Compositional Analysis of Composite Materials with Soft-X-Rays
from Laser Produced Plasma

Hirozumi AZUMA*, Akihiro TAKEICHI*, Ichiro KONOMI* and Shoji NODA*

(Received March 4, 1993)

By using single shot soft X-rays from laser produced plasma, the characteristic response curve of a Q-plate (a soft-X-ray photo-graphic plate) and the transmission spectra of composite materials were measured. The dynamic range of the Q-plate for soft-X-rays was evaluated to be 2×10^2 . The compositions of the composite materials were also determined by comparing observed transmittances with calculated ones.

Key Words: Laser produced plasma, Compositional analysis, Soft X-ray, Q-plate, Transmittance, Composite material.

1. はじめに

高強度のレーザー光をターゲットに集光照射すると高温・高密度のプラズマが生成され、効率よくパルス軟X線が発生する。このようにして得られる軟X線は輝度が高く、X線管の 10^8 倍以上の明るさであるといわれている¹⁾。さらに、発生する軟X線はターゲットの材質を選ぶことにより連続X線や単色の軟X線を発生させることも可能である²⁾。このため、レーザープラズマ軟X線は回折やEXAFSによる構造解析³⁾、X線リソグラフ⁴⁻⁵⁾、軟X線顕微鏡⁶⁻⁸⁾等への利用が期待されている。

一方、材料分野においてナノメートルオーダーの微構造を有する複合材料が新しい材料として

注目されている。このような複合材料の材料解析を行なうにはナノメートルオーダーの波長の輝度の高い軟X線光源が有用であると思われる。我々はレーザープラズマ軟X線が実験室規模で使用できる輝度の高い軟X線光源であることに注目してレーザープラズマ軟X線光源を用いた材料解析について検討している。ナノメートルオーダーの構造解析に関しては分光回折法によりMo/Si多層膜の構造解析を行ないナノメートルの周期構造の変化が計測できることを示した⁹⁾。本論文ではレーザープラズマ軟X線を軟X線光源として使用し、複合材の透過軟X線の強度を測定することにより、組成分析へのレーザープラズマ軟X線光源の応用の可能性を検討した結果について示す。

* (株)豊田中央研究所材料4部(〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41の1)

* Materials Division, TOYOTA Central Res. & Develop. Labs., Inc. (41-1 Nagakute, Aichi, 480-11)

2. Qプレート

レーザープラズマ軟X線の特性評価や軟X線による構造解析等の応用実験では軟X線の検出手段が重要な役割をはたす。現在、使用されている軟X線用検出器は大きく分けて光電型検出器と写真乾板がある。光電型検出器としては、光電子倍增管、フォトダイオード、セラトロン、マイクロチャンネルプレート等¹⁰⁻¹²⁾があり、これらの固体検出器はパソコンとの整合性が良く、感度も高いため軟X線検出器として普及しつつある。しかしながら市販されている軟X線用固体検出器の空間分解能は数十 μm 程度であり、軟X線用乾板の粒子サイズ(数 μm)と比べると分解能が悪く、軟X線顕微鏡やスペクトルの微細構造の観察といった空間分解能を必要とする用途には、写真乾板が有利である。普通の写真乾板は、乳剤中に含まれるゼラチンが軟X線や紫外光を吸収するため、230nm以下の短波長では極めて感度が悪い。そこで、ゼラチン量を極めて少なくしたフィルムや乾板が使用されている。フィルムとしてはコダック社製のKODAK101-07フィルム¹³⁾があり、乾板としてはイルフォード社製のQプレートがある。Qプレートは臭化銀粒子を覆っているゼラチンを極端に少なくして、ガラスプレートに均一に塗布したものである。臭化銀粒子のサイズは2~5 μm であるため固体検出器より空間分解能は高い。しかしながら、軟X線露光強度とQプレートの黒化度の関係は線形関係にない。そこで、アルミニウムターゲットからのレーザープラズマ軟X線を厚さの異なるアルミニウムフィルターを透過させた後、分光してQプレートに露光し、軟X線の相対強度と黒化度の関係を求めた、Fig.1は実験配置を示したものである。レーザープラズマ軟X線発生に使用したYAGレーザー装置はContinuum社製のパルスYAGレーザー装置(NY81-10)である。YAGレーザー装置からの第二高調波(波長:0.53 μm , エネルギー:0.4J, パルス幅:8nsec)を焦点距離200mmのレンズでアルミニウムターゲット上に集光照射

Fig.1 Experimental arrangement for the H-D curve measurement of Q-plate.

Fig.2 Soft-X-ray spectra of Al measured directly (a), and through an Al-filter of (b) 100nm, (c) 200nm and (d) 300nm in thickness.

した。

ターゲット上での集光寸法は $\sim \phi 70 \mu\text{m}$ であった。真空窓や集光レンズによる表面反射を考慮すると照射強度は約 $1.1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ となる。アルミニウムターゲットからの軟X線は球面ミラーによりスリット位置に線状集光される。スリット位置に厚さ100nm, 200nm, 300nmのアルミニウムフィルターをはりつけ、透過した軟X線を日立製の斜入射平面結像型回

Fig.3 Characteristic response curve of a Q-plate for soft-X-rays measured at wavelengths between 6nm and 16nm.

折格子(溝数1200本/mm)で分光した。軟X線により露光されたQプレートはコダック社製のD19液で現像し、得られた軟X線像をJarrell Ash社製のマイクロフォトメータで測定した。その結果をFig.2に示す。これらの線スペクトルの中で1次光でかつ比較的他の線スペクトルとの重なりが少ない線スペクトルに関して相対強度と黒化度の関係を求め、測定波長範囲内($\lambda = 6.5\text{nm} \sim 16.17\text{nm}$)で感度特性曲線(H-D曲線)が変化しないと仮定して、相対強度と黒化度の関係が一つの曲線にのるようにした。その結果をFig.3に示す。相対強度が 10^{-3} 以下ではほとんど感度がなく、 2×10^{-1} 以上では黒化度が飽和しており、このことよりQプレートのダイナミックレンジは 2×10^2 程度であると思われる。また、Qプレートは表面にプラスチックコートが無いため感度特性曲線はHenkeのモデル式¹³⁾

$$l = B \{ \exp(aOD) - 1 \} / \{ 1 - c \exp(aOD) \}$$

で表すことができ、最小二乗法により未知数 a , b , c を算出した。その結果、 $a=1.3$, $b=0.004$, $c=0.1$ が得られた。

本実験で、Qプレートの感度特性曲線を求めるにあたり、測定波長範囲内($\lambda = 6.5\text{nm} \sim 16.17\text{nm}$)では感度特性曲線の形状が変化しないと仮定したが、これは、同じ波長域で露光回数を変化させて測定した各波長の軟X線に対す

るQプレートの飽和黒化度と感度特性曲線の形状がほぼ一致していたことによる。一方、コダック社製の軟X線用乾板(Kodak SC-5)に対して感度特性曲線の形状が測定波長($\lambda = 15\text{nm} \sim 60\text{nm}$)に大きく依存するとの報告¹⁴⁾もあるため、より厳密に感度特性曲線を求めるには、軟X線の強度をより多段階に変化させ、各波長毎の感度特性曲線を求める必要がある。

3. 軟X線透過特性による複合材料の組成分析

3.1 複合材料を透過した軟X線スペクトルの観察

透過軟X線スペクトル測定による複合材料の組成分析には鉄ターゲットから発生する軟X線を使用した。ターゲットからの軟X線はスリット位置に線集光し、軟X線の一部はスリット位置に張付けた複合材料を透過し、回折格子で分光された後、軟X線用乾板であるQプレートに露光される。Qプレートに露光された直接光と透過光の各波長の軟X線強度を比較することにより複合材料の軟X線透過特性を求めることができる。複合材料として、ZnTe/SiO₂スパッタ膜¹⁵⁾を使用した。この膜はZnTeとSiO₂を塩化ナトリウムの結晶に同時に斜め蒸着し、水溶液中にて剥がし、銅メッシュ(#80)を使ってすくい取ったもので、作製目標厚さは約350nmである。この様にして作製した膜は蒸着方向に対して垂直で、面内の一方向に対して平行な約15nmの擬周期構造を持つ。したがって、鉄ターゲットから発生する軟X線と干渉する可能性があると思われる。実験ではこの周期構造が軟X線透過率に及ぼす影響を見るために、周期構造が軟X線の線集光方向に対して平行および垂直になるようにスリット位置に取り付け、それぞれの透過特性曲線の比較を行なった。

Fig.4は鉄ターゲットからの軟X線の直接光と複合材料を透過した軟X線のスペクトルである。この直接光と透過光の各波長での強度比を計算することにより透過特性を求めることができる。Fig.4(a)に示す鉄ターゲットからの軟X

Fig.4 Soft-X-ray spectra of Fe measured directly (a) and through a composite material.

Fig.5 Transmittance of a composite material versus wavelength.

線スペクトルはFig.2(a)のアルミニウムターゲットからの軟X線スペクトルと較べると連続に近いスペクトルであるが、これらのスペクトルには1次光以外に回折格子による多次光が含まれる。特に透過率の算出には比較的強度が高く、無視できない2次光と3次光を考慮する必要がある。Fig.4の軟X線スペクトルには1次光だけではなく、2次光、3次光が含まれている。シリコンターゲットやアルミニウムターゲットからの線スペクトルから求めた各波長の2次光、3次光と1次光との強度比は波長に

よって若干異なるが、波長6nm~20nmでは2次光は1次光の0.31~0.32倍、3次光は1次光の約0.1倍であった。透過特性の計算では、この2次光と3次光を分離して計算を行い、実測値との比較を行なった。Fig.5は各波長毎の透過光強度と直接光強度の比率を求めたものである。周期構造がスリットに対し平行な場合と垂直な場合の透過率を比較すると平行の方が全体的に透過率が高くなっているが、特定の波長で透過率に大きな変化は見られなかった。このことよりこれらの透過特性は周期構造に依存していないと思われる。

3.2 複合材料の軟X線透過率

物質に軟X線を入射させると弾性散乱、非弾性散乱、光電効果等により軟X線が散乱・吸収され、残りが透過光としてでてくる。吸収成分(μ^a)と散乱される成分(μ^s)に分けられるが、X線の波長が長く、構造による共鳴吸収や回折散乱がない場合には、 $\mu^a \gg \mu^s$ となり、 μ^s を無視することができる。したがって、物質を透過した軟X線の強度は(I_t)はその物質の原子散乱因子の虚数部(f_2)と単位体積あたりの原子数(ϕ)に依存し、幾つかの元素からなる物質の透過軟X線の強度(I_t)は次式¹⁶⁾で表すことができる。

$$I_t = I_0 \exp(-2r_0 \lambda u \sum f_{2i} \phi_i) \quad (1)$$

但し、 I_0 は入射軟X線(直接光)、 r_0 は電子の古典半径で $2.8 \cdot 10^{-13} \text{cm}$ 、 λ は軟X線の波長、 u は物質の厚さ、 f_{2i} は*i*番目の元素の原子散乱因子の虚数部、 ϕ_i は*i*番目の元素の単位体積あたりの原子数である。原子散乱因子は元素により大きく異なるため透過光のスペクトルと(1)式より物質の組成を決めることができる。Fig.6は複合材料を構成する元素の原子散乱因子の波長依存性を示したものである。これは Henke の表¹⁶⁾に示された特定波長に対するデータをもとに直線近似で算出したものである。ケイ素は波長13nm付近に吸収端を有しており、テルルは波長約13nmでピークを有し、波長が長くな

Fig.6 Atomic scattering factors (imaginary part: f_2) for various elements.

ると急激に散乱因子の値が小さくなっている。酸素の散乱因子は波長が長くなる程、大きくなり、亜鉛では反対に波長が長くなる程、小さくなる。

次に、単位体積あたりの原子数(ϕ_i)を算出する。ある物質が単一元素で構成されているとした時の原子の個数(ϕ_0)は密度(c)、質量数(M)を使って、以下の式で表すことができる。

$$\phi_0 = 6.02 \times 10^{23} c / M \quad (2)$$

今回の実験に使用した複合材料の構成物質 SiO_2 の密度は約 2.22 g/cm^3 、ケイ素および酸素の質量数はそれぞれ28, 16とすると SiO_2 の質量数は60となる。これらの値を(2)式に代入すると

$$\phi_0(\text{SiO}_2) = 2.2 \times 10^{22} \text{ 個/cm}^3$$

となる。Zn, Teについても同様に単位体積あたりの原子個数を算出するとそれぞれ

$$\phi_0(\text{Zn}) = 6.56 \times 10^{22} \text{ 個/cm}^3$$

$$\phi_0(\text{Te}) = 2.95 \times 10^{22} \text{ 個/cm}^3$$

となる。

ここで、単位体積の複合材料に含まれる SiO_2 , Zn, Teの原子個数を $\phi(\text{SiO}_2)$, $\phi(\text{Zn})$, $\phi(\text{Te})$

Fig.7 Comparison between the calculated transmittance (1st order and total: including 2nd and 3rd) and the experimental transmittance.

とすると、

$$\begin{aligned} & \phi(\text{SiO}_2) / \phi_0(\text{SiO}_2) + \phi(\text{Zn}) / \phi_0(\text{Zn}) \\ & + \phi(\text{Te}) / \phi_0(\text{Te}) = 1 \end{aligned}$$

となる。回折格子による2次光, 3次光を考慮し、膜厚 t と各元素の組成である $\phi(\text{SiO}_2)$, $\phi(\text{Zn})$, $\phi(\text{Te})$ をパラメータとして(1)式より各波長での透過率(I_t/I_0)を算出し、実測値とのフィッティングを行なった。2次光, 3次光を考慮して透過率を算出したが、計算で求めた曲線は長波長側で緩やかな減少を示し、実測値とうまくフィットしなかった。一方、Fig.6に示したように複合材料の構成元素の中では酸素の原子散乱因子のみが長波長域で大きくなっており、酸素の比率を少なくすることにより長波長域での透過率を増加させることが可能である。そこで、ZnとTeの組成を固定してシリコンと酸素の比率を1:Xとして、Xを1.5から2.0までの間で0.1ずつ変化させ、 $\phi(\text{SiO}_x)$ をパラメータとして実測値とのフィッティングを行なった。その結果をFig.7に示す。細い実線で示すすべてを1次光のみと考えて計算した透過率の値は実測値と一致しないが、太い実線で示すように2次光, 3次光を考慮して計算した透過率

は実測値とほぼ一致した。この透過特性曲線より膜厚280nm, ケイ素, 酸素, 亜鉛, テルルの組成比3:5.1:1:1.4が得られた。同時に作製した同じ複合材料の酸素以外の組成についてEPMA分析を行なった結果, 透過特性曲線より得られた組成比とほぼ一致した。なお, さらに計算値と実測値を一致させるには, $\phi(\text{SiO}_x)$, $\phi(\text{Zn})$, $\phi(\text{Te})$ をパラメータとして少しずつ変化させ, フィットングを繰返して行なう必要がある。

複合材料の周期構造をスリットに対して水平もしくは垂直にした場合の透過特性値が特定波長で大きく変化しないことや構造による回折散乱を考慮していない(1)式を使って求めた透過特性曲線が実測値と良く一致していることより, 透過特性は主として材質に依存するものであると思われる。

4. まとめ

レーザープラズマ軟X線を軟X線光源として使用し,

(1) Qプレートの感度特性曲線を測定し, ダイナミックレンジが 2×10^2 であることがわかった。

(2) 複合材料の軟X線透過特性を測定し, 原子散乱因子より算出される軟X線透過特性曲線と比較することにより組成分析および膜厚分析ができることがわかった。

これらの計測や分析は1回のパルスレーザー照射(8ナノ秒)により実施されたものであり, このことよりレーザープラズマ軟X線を使用することにより動体や反応途中の分析, 動的分析が可能であることを示すことができた。

参考文献

- 1) 富江敏尚: レーザー研究 19 (1991) 1048.
- 2) G. Zeng, et al: J. Appl. Phys. 69 (1991) 7460.
- 3) R. W. Eason, et al: Proc. SPIE 831 (1987) 200.
- 4) 望月孝晏: 応用物理 56 (1987) 2.
- 5) F. O'Neill, et al: Proc. SPIE 831 (1987) 230.
- 6) T. Tomie, et al: SCIENCE 252 (1991) 691.
- 7) A. D. Stead, et al: J. X-Ray. Sci. Tech. 2 (1990) 172.
- 8) B. Niemann, et al: Optik 84 (1990) 172.
- 9) H. Azuma, et al: Jpn. J. Appl. Phys. **part2-2B** (1992) L233.
- 10) 土屋 裕: 応用物理 61 (1992) 344.
- 11) M. Hirata, et al: Rev. Sci. Instrum. 61 (1990) 2566.
- 12) F. Polack: Rev. Sci. Instrum. 52 (1981) 207.
- 13) B. L. Henke, et al: J. Opt. Soc. Am. **B1-6** (1984) 218.
- 14) K. Okazaki and K. Ando: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 383.
- 15) T. Motohiro, et al.: Proc. Mater. Res. Soc. Symp. 237 (1992).
- 16) B. L. Henke, et al: Atomic Data and Nuclear Data Tables 27-1 (1982) 34.