

PF における走査型透過 X 線顕微鏡の開発

武市泰男

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

■ 顕微鏡

軟 X 線領域の走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) は、比較的高い空間分解能と高い汎用性・化学状態感性をもつ有用な顕微法である。我々は PF において、既存の軟 X 線ビームラインに設置が可能なコンパクトな顕微鏡装置を開発した。本稿では装置のコンセプトを紹介するとともに、STXM 測定の原理や手順、解析などについて概観する。

1. はじめに

「放射光を用いた X 線顕微鏡」と一口に言っても、硬 X 線か軟 X 線か・走査型か投影型か・集光方法・検出原理など非常に多くのバリエーションが存在する。より広く「顕微法」を考えると、比較的低倍率では光学顕微鏡、高分解能では電子顕微鏡という非常に強力なツールがあるにも関わらず、多種多様な X 線顕微鏡が様々な分野で用いられている。その理由は、ある吸収端での分光実験によって化学状態に敏感な観察が可能であること、偏光を用いた磁気状態や分子配向の情報が得られること、電子線よりも少ない放射線損傷、X 線の透過能を生かした *in situ* 測定が可能であることなど、一般的な放射光実験の利点が活かせることにあると考えられる。

放射光を用いた X 線顕微鏡の開発は放射光の黎明期から始まっており、1983年にはドイツのゲッティンゲンで第一回の International Conference on X-ray Microscopy が開催されている。プロシーディング¹⁾を紐解くと、本稿で扱う走査型透過 X 線顕微鏡 (scanning transmission X-ray microscopy: STXM) の原型が DESY や Darresbury LS で開発されている。後で述べる局所スペクトルやそれを用いた化学状態マッピングの可能性、さらにはアンジュレータ輻射からのコヒーレンスまで議論されていたことがうかがえる。現在の STXM とその関連手法で行われている測定技術のほとんどは、当時の議論の延長上にあると言える。

それから30年以上経った近年、STXM は世界中で急速に定着し、数ある X 線顕微法の中でもポピュラーな手法のひとつとなった²⁾。その大きな理由のひとつは、ALS や CLS を中心に行われた開発によって、装置や解析のノウハウがほぼ確立されたことにある³⁾。このデザインの装置は現在 Bruker 社から販売され、第三世代放射光施設では「一家に一台」に近い状況となっている。

翻って日本では、ごく最近まで軟 X 線の STXM は存在しなかった。UVSOR では、光源の高輝度化と専用ビーム

ラインの建設によって ALS デザインの装置の導入を可能にし⁴⁾、PF では ALS デザインの要素を踏襲しつつ装置を独自開発することで STXM 実験を可能にした⁵⁾。これらの装置が定常的に稼働するようになり、日本での軟 X 線顕微分光の応用研究がひとつの波に乗ったと考えている。

2. 原理

ゾーンプレートを用いた X 線集光については優れた教科書も多数あるし^{6,7)}、本誌でも取り上げられている⁸⁾。本稿では、軟 X 線 STXM の実現のためにはどのような制御が必要かを整理するために、実際の数値を挙げながら復習してみたい。

軟 X 線 STXM では、Fig. 1 に示す通り、放射光 X 線をフレネルゾーンプレート (FZP) で集光する。0 次や高次の回折をオーダーソーティングアパーチャ (OSA) で除去し、1 次集光 X 線を試料に照射する。透過強度を検出しながら試料位置を走査することで、像が得られる。振動

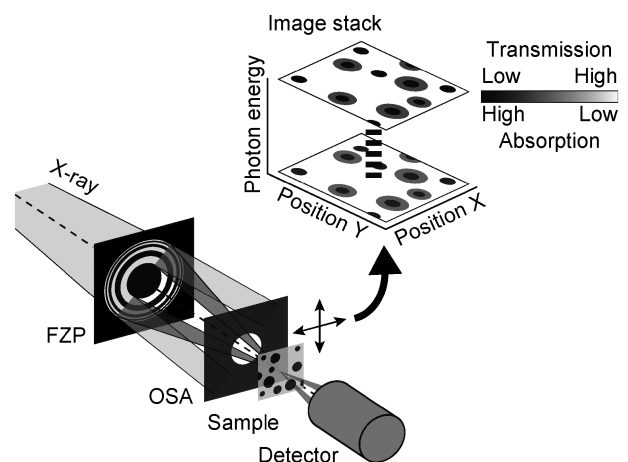


Fig. 1 Principle of the soft X-ray scanning transmission X-ray microscopy. FZP: Fresnel zone plate. OSA: order sorting aperture.

が問題にならない限り、空間分解能は集光サイズで決まる。FZP の集光特性は、直径 D と最外ゾーン幅 Δr で表すことができる。このとき焦点距離 f は

$$f = \frac{D\Delta r}{\lambda} = \frac{D\Delta r}{2\pi\hbar c} E = a_1 E \quad (1)$$

となつて光エネルギーに比例する。たとえば $D = 150 \mu\text{m}$, $\Delta r = 30 \text{ nm}$ なら $a_1 = 3.64 \mu\text{m}/\text{eV}$ であるので、 $E = 400 \text{ eV}$ なら焦点距離は 1.5 mm ほどである。実際には FZP の a_1 をあらかじめ実測しておき、光エネルギーに合わせて FZP を焦点方向に追随させることで焦点を試料上に保つ。焦点位置ぎめの精度は、焦点深度 (Depth of Focus)

$$\text{DoF} = \pm \frac{2(\Delta r)^2}{\lambda} \quad (2)$$

で表される。上述の例では $E = 400 \text{ eV}$ で $\text{DoF} = 0.6 \mu\text{m}$ であり、これが STXM 内の各種光学素子の位置ぎめ精度 (走査に関わる FZP・試料の面内方向軸を除く) の指標となる。平行光を入射した際の解像限界は、レイリー分解能

$$R = 1.22\Delta r \quad (3)$$

として知られている。

硬 X 線の走査型 X 線顕微鏡と比較すると、高い空間分解能が得やすいことや、化学状態・磁気状態などに敏感な測定が行えるという利点がある。特に C・N・O の K 端での測定ができることは、生体から材料まであらゆる物質の化学状態を分析するのに役に立つ。一方で、X 線の透過能が低いために、収束イオンビーム (FIB) やマイクロトームを用いた試料加工を要することがある。また、硬 X 線領域の集光には多くの場合 KB ミラー⁹⁾ が用いられるが、それと比較して FZP の焦点距離は一般に短い (~mm)。このことは、in situ 測定など試料環境の制約になる。

像を二次元検出器に結像するタイプの X 線顕微鏡⁹⁾ (transmission X-ray microscopy: TXM) と比較すると、走査する分だけ観察に時間がかかる反面、試料への X 線照射量が少なく済み、局所スペクトルの測定には STXM の方が適している。蛍光 X 線や電子収量など検出方法のバリエーションを加えやすいことも、TXM と比べた STXM の特徴と言える。

3. コンパクト STXM の開発

一般的な STXM 専用ビームラインの光学系を、Fig. 2 (a) に示す。回折格子分光器の出射スリット上に縦横双方集光させ、ここを FZP の仮想光源点として試料上に集光する。さらに、床の補強工事・ポンプ等の振動源に対する

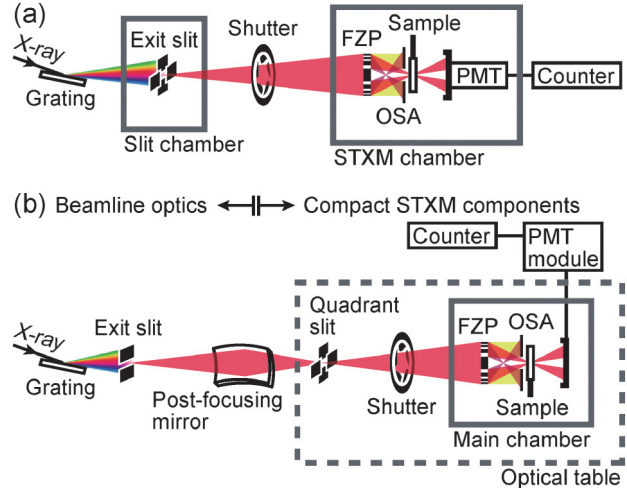


Fig. 2 (Color online) Schematic of the optics of (a) a common STXM instrument with dedicated beamline, and (b) the compact STXM connected to a non-dedicated beamline. PMT: photomultiplier tube.

除振などの振動対策を行ったり、温度管理と清浄性・静粛性を意図した実験キャビンを建設したりといった、専用ビームラインとしての様々な整備がなされていることが多い。もし、このような専用ビームラインを整備することなく STXM 実験ができれば、STXM 利用の機会、すなわち有用性をさらに広げることができる。我々は、PF の軟 X 線アンジュレータビームラインに持ち込む形で STXM を導入したいと考えた。やや荒っぽい表現ではあるが、顕微分光のための振動対策が十分でないビームラインに装置を置いて、レイリー分解能を実現する STXM ができないか、という挑戦である⁵⁾。

我々の装置の光学系を Fig. 2 (b) に示す。汎用の軟 X 線ビームラインでは、出射スリット通過後に配置された後置鏡による集光ビームが供給されている。我々はこの四象限スリットを配置して FZP の仮想光源点とし、四象限スリットから後ろの光学素子をひとつの光学定盤上に配置して除振する構造とした (Fig. 2 (b))。放射光施設の実験ホール内では各種ポンプ・モーター等による $20 \sim 100 \text{ Hz}$ 程度の振動が顕著であるので、除振の共振点を $10 \sim 20 \text{ Hz}$ になるよう設計している。さらに、定盤上のコンポーネントの最低固有振動数をおおむね 200 Hz 以上となるように設計し、光学素子が互いに振動するモードを最小限に抑えている。後置鏡による集光サイズは $200 \times 50 \mu\text{m}$ 程度なのに対して、四象限スリットの開口は $30 \sim 50 \mu\text{m}$ である。光強度をここで大幅にロスすると引き換えに、供給ビームが多少揺れても下流の STXM コンポーネントには影響を及ぼさないことを意図したデザインである。

光学定盤上に据えつけ可能で、かつ上で述べた振動特性を実現するためには、ステージ構造物をできるだけ「小さく・軽く」するのがよい。我々は全部で 15 軸ある定盤上の直動ステージのすべてにピエゾ駆動ステージを採用し、

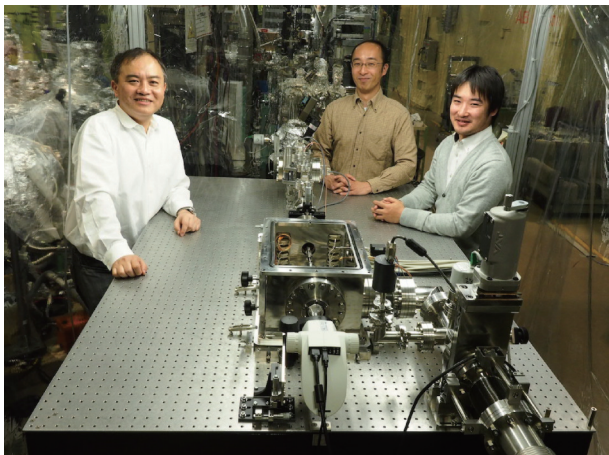


Fig. 3 (Color online) Photograph of the compact STXM placed at BL-13A of the Photon Factory.

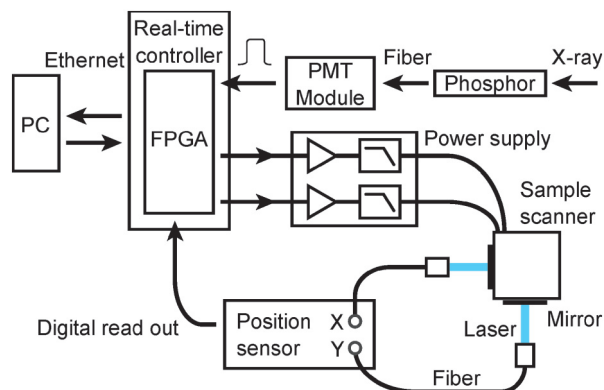


Fig. 4 Schematic of the detection and control electronics of the compact STXM. FPGA: field programmable gate array. PMT: photomultiplier tube.

Fig. 3 の写真に示すようなコンパクトな装置を実現した。四角い真空チャンバの内寸は $220 \times 310 \times 200 \text{ mm}^3$ であり、この中に収められた A4 紙程度のブレッドボード上に、FZP・OSA・試料・検出器のステージが乗っている。試料位置はピエゾスキャナでスキャンしつつ、レーザー干渉計でモニタされている。

Fig. 4 にコンパクト STXM の検出・制御系の模式図を示した。透過 X 線はシンチレータで可視光に変換された後、光電子増倍管 (PMT) モジュールにより電気的なパルスに変換して数える。試料位置のスキャンとモニタリング、X 線信号の計数は FPGA (field programmable gate array) 回路に実装され、制御 PC とは独立にスキャンを行う¹⁰⁾。制御 PC はスキャンのリクエストを送信し、FPGA を内蔵するリアルタイムコントローラから送信されてくるデータを受け取っている。

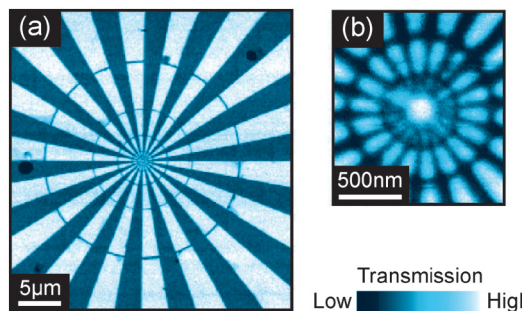


Fig. 5 (a) Wide view and (b) magnified view images of a target object observed with the compact STXM. After Takeichi *et al.*, 2016⁵⁾.

4. コンパクト STXM の性能

Fig. 5 に、テストターゲットを用いた分解能評価実験の結果を示す⁵⁾。実験は PF BL-13A で行い、光エネルギーは 390 eV とした。Fig. 5 (b) で見えている同心円は外側が刻線幅 100 nm、内側が 50 nm を示しており、50 nm 円のやや内側まで解像できていることが分かる。ここで使用した FZP の最外ゾーン幅は $\Delta r = 30 \text{ nm}$ であるので、レイリー分解能は 40 nm 程度であり、FZP の限界の空間分解能を発揮していることが示された。

これまで BL-16A でも実験を行ったり、一時的にビームラインから撤収・再設置したりした実績があり、設置から半日程度の調整で Fig. 5 に示した性能が発揮できる。顕微鏡としての核となる部分をコンパクトにデザインし、ビームライン側と切り分けることによって、分解能と可搬性を両立できたものと考えている。

試料をスキャンするピエゾスキャナの駆動範囲は $35 \mu\text{m}$ 角であるが、これ以上の範囲もソフトウェアで自動的にステッチングを行うことでスキャンができる。 $100 \mu\text{m}$ 角など広い範囲をスキャンして全体をサーベイし、特徴的な領域について精細に観察したり、イメージスタック測定を行ったりする。

イメージスタック測定とは、Fig. 1 に示したように、同じ領域について光エネルギーを変化させて観察を繰り返す、空間二次元+エネルギーの次元をもつデータセットを取得する測定手法である。Fig. 6 にその一例を示す。試料は Si_3N_4 メンブレン上に拡散した土壌有機物であり、C K 端をまたいで測定している。通常 1 ピクセルあたりの積算時間は 5~20 ミリ秒で、数十ピクセル角の画像なら 1 分程度、エネルギー 100 点程度のイメージスタック測定が 2 時間程度で行える。

5. 解析

STXM 測定データの解析には、aXis2000¹¹⁾ や Mantis¹²⁾ といった無償で公開されているソフトウェアが利用でき

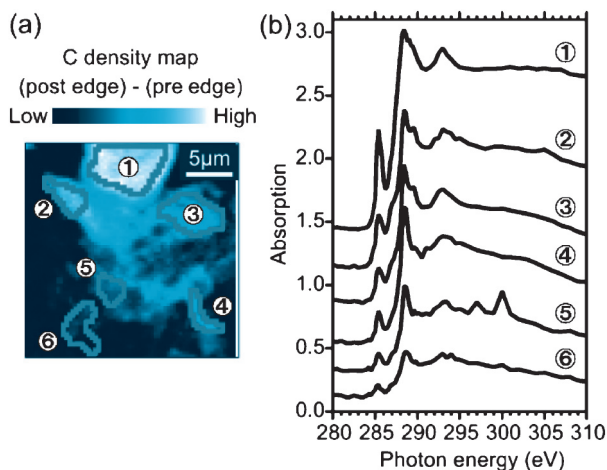


Fig. 6 Result of an image-stack measurement with the compact STXM. (a) Carbon elemental density map obtained with taking the difference between the post-edge and pre-edge images. (b) Local absorption spectra of the selected regions indicated in (a).

る。これらの専用ソフトウェアは、特にイメージスタック測定データの解析に力を発揮する。

通常 1~2 時間程度かかるイメージスタック測定において、数十 nm 精度で像がブレずに留まっていることはまずない。そのためイメージスタック測定後、各画像の相互相関をとってドリフト補正を行う。続いて得られた透過強度から光学密度

$$OD = \ln(I_0/I) \quad (4)$$

へ変換する。入射 X 線強度 I_0 には、画像中の目標物がない領域の強度や別途測定したデータを用いる。その後、エネルギー差分像 (Fig. 6(a)) や局所スペクトル (Fig. 6(b)) といった情報を抽出する。すべてのピクセルがもつスペクトルに対する特異値分解¹³⁾ (singular value decomposition) や主成分分析¹²⁾ (principal component analysis) といった統計解析の手法もよく用いられる。これらの解析は、標準スペクトルを用いた同定・定量分析や未知成分の抽出、化学状態分布をより明瞭に可視化するという分析に役立つ。

6. おわりに

以上のように、PF でコンパクトな設計の STXM を開発し、可搬性と安定性、レイリー分解能に達する空間分解能を両立することができた。BL-13A で STXM 実験をす

る場合、カバーするエネルギー範囲は 250–1600 eV であり、C, N, O といった有機物元素、3d 遷移金属の L 端と 4f 希土類元素の M 端、さらに Na, Mg, Al までが対象となる。また縦横直線偏光、左右円・楕円偏光を用いた実験が可能で、磁気円二色性や線二色性の実験ができる。エアロゾルや土壌などの環境物質、微生物、太陽電池材料や希土類磁石といった様々な利用研究が行われており、そのうちのいくつかは本特集で紹介されている。

謝辞

本研究は、KEK の小野寛太氏、井波暢人氏、東京大学の髙橋嘉夫氏、広島大学の菅大暉氏ほか多数の方々との共同研究である。また本研究は、KEK-PF 共同利用実験課題 (PF-PAC No. 2013S2-003, 2016S2-002) のもとで行われた。

参考文献

- 1) G. Schmahl and D. Rudolph *ed.*: X-Ray Microscopy (Springer-Berlin, 1984).
- 2) A. P. Hitchcock: J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom. **200**, 49 (2015).
- 3) A. L. D. Kilcoyne *et al.*: J. Synchrotron Rad. **10**, 125 (2003).
- 4) T. Ohigashi *et al.*: J. Phys.: Conf. Ser. **463**, 012006 (2013).
- 5) Y. Takeichi *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **87**, 013704 (2016).
- 6) D. Attwood: Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications, chap. 9 (Cambridge University Press, 1999).
- 7) A. P. Hitchcock: Soft X-Ray Imaging and Spectromicroscopy, in Handbook of Nanoscopy Vol. 2 ed. by G. van Tendeloo, D. Van Dyck, and S. J. Pennycook (Wiley-VCH, 2012).
- 8) 竹中久貴: 放射光 **23**, 164 (2010).
- 9) P. Kirkpatrick and A. V. Baez: J. Opt. Soc. Am. **38**, 766 (1948).
- 10) N. Inami *et al.*: J. Phys.: Conf. Ser. **502**, 012011 (2014).
- 11) <http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>.
- 12) M. Lerotic *et al.*: J. Synchrotron Rad. **21**, 1206 (2014).
- 13) I. Koprinarov *et al.*: Macromol. **34**, 4424 (2001).

著者紹介



武市泰男

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 助教

E-mail: yasuo.takeichi@kek.jp

専門: 顕微分光分析, 材料科学

【略歴】

2012年、東京大学理学系研究科博士課程終了、博士(理学)。2012年、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所博士研究員。2014年より現職。

Development of a compact scanning transmission X-ray microscope at the Photon Factory

Yasuo TAKEICHI Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK) 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801 Japan

Abstract Scanning transmission X-ray microscopy in the soft X-ray regime is one of a powerful tool that enables microscopic analysis with high spatial resolution, high sensitivity to the chemical states, and feasibility. We have developed a compact design of the microscope at the Photon Factory, KEK, to introduce the powerful method to an existing soft X-ray spectroscopy beamlines. In this article, we review the design concept of our new instrument together with the principles, measurement procedures, and analysis of the scanning transmission X-ray microscopy.