

機関番号：14401  
 研究種目：特別推進研究  
 研究期間：2006～2010  
 課題番号：18002009  
 研究課題名（和文）硬 X 線 Sub-10nm ビーム形成と顕微鏡システムの構築  
 研究課題名（英文）Sub-10nm hard X-ray focusing and application to nanoscopy/spectroscopy  
 研究代表者  
 山内 和人 (YAMAUCHI KAZUTO)  
 大阪大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：10174575

**研究成果の概要（和文）：**X 線分析法において、電子顕微鏡に迫る Sub-10nm 分解能の実現を目指し、ミラー光学素子による Sub-10nm 硬 X 線集光および顕微鏡システムを開発した。波動光学に基づく手法で、硬 X 線領域における In-situ 波面計測・補正法を完成させ、SPring-8 において世界で初めてシングルナノメートルサイズの X 線ビームを実現した。顕微鏡システムに発展させ、Sub-10nm 分解能でのナノ薄膜構造の観察にも世界に先駆けて成功した。

**研究成果の概要（英文）：**In order to further improve the spatial resolution in X-ray microscopy, a sub-10nm hard X-ray focusing system was developed. In situ hard X-ray wavefront error measurement and error compensation methods were completed, following wave-optical theory. The world-first sub-10nm beam was realized at SPring-8. Then, the focusing system was upgraded to X-ray nanoscopy/spectroscopy. A nanometer-thickness films made of Pt was successfully observed with better than 10nm spatial resolution.

#### 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	36,000,000	10,800,000	46,800,000
2007 年度	47,000,000	14,100,000	61,100,000
2008 年度	34,100,000	10,230,000	44,330,000
2009 年度	63,900,000	19,170,000	83,070,000
2010 年度	21,200,000	6,360,000	27,560,000
総計	202,200,000	60,660,000	262,860,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：超精密加工, X 線光学, 波面光学, ナノ集光

#### 1. 研究開始当初の背景

SPring-8 に代表される第 3 世代放射光 X 線源が実用に供され、X 線自由電子レーザーの開発が進む中で、高輝度 X 線光源を利用したナノスケール X 線分析への期待が急速に高まっている。硬 X 線ナノビームが形成できれば、分子サイズ分解能での物質の機能イメージングや単一分子回折による構造解析などが可能となる。こうしたことから、世界各地の研究機関において、屈折レンズ、ゾーン

プレート、ミラーなどの硬 X 線集光光学素子の開発が精力的に進められている。本研究が開始された 2005 年には、それぞれの光学素子において 100nm 以下の集光サイズが実現されつつあった。当該グループは、この時すでに Sub-50nm 集光を達成し、Sub-10nm 集光の実現を目指して本研究を開始している。

X 線顕微鏡システムへの応用を考えた場合、集光光学系には、大開口、高集光効率、長焦点距離（長作動距離）を実現できる 2 枚

のミラーを用いた Kirkpatrick-Baez (KB) 光学系が最も適している。当該グループは、2005 年において、任意形状の表面に対して原子レベルの平滑性を得る表面ナノプロセスを開発し、100mm スケールの大面積領域に亘って形状精度 0.1nm (RMS) を有する硬 X 線集光ミラーの作製を可能にしていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまでに開発した表面ナノプロセスの更なる高度化を図るとともに、精密に計測された集光強度のプロファイルから位相回復法によってミラー上での波面誤差を知る「At-wavelength 波面計測」と、これに基づく「in-situ 波面補正」など、従来にはない概念に基づく光学システムを実現し、その成果によって Sub-10nm サイズの硬 X 線ナノビームを波動光学的な回折限界において、世界に先駆けて達成する。また、開発した集光システムをもとに、電子顕微鏡やイオン顕微鏡などと同様の空間分解能で様々な物質を分子スケールで分析可能な Sub-10nm 分解能硬 X 線顕微鏡システムを実現する。

## 3. 研究の方法

本研究は、①集光強度プロファイルからの位相回復法に基づく波面誤差計測法の確立、②アダプティブミラーによる波面誤差補償法の確立、③超高精度ミラーの表面創成プロセスの確立、④Sub-10nm 集光ミラーの作製と集光特性の評価、⑤SPring-8 での Sub-10nm 集光システムの確立、⑥顕微鏡システムの構築および性能評価、を実施する。特に、①②が本研究の特徴である At-wavelength 計測の開発に対応しており (図 1)、集光プロファイルの精密計測法、位相回復法等を確立する。

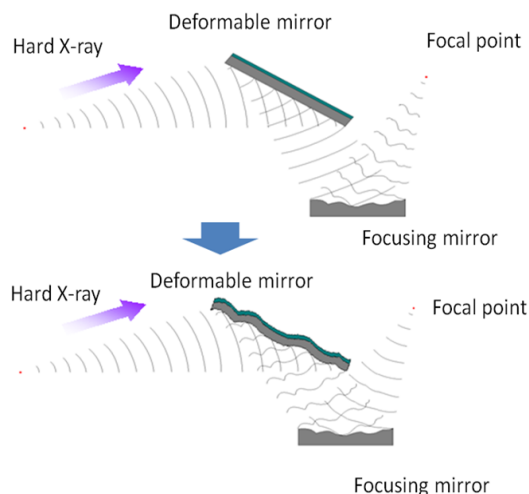
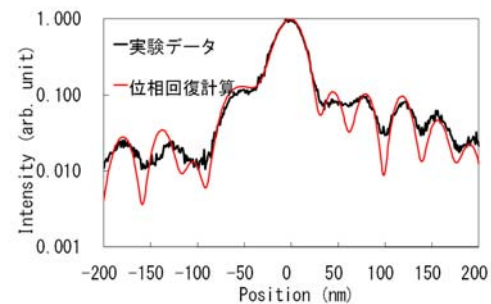


図 1 波面補正による硬 X 線集光ビームの実現

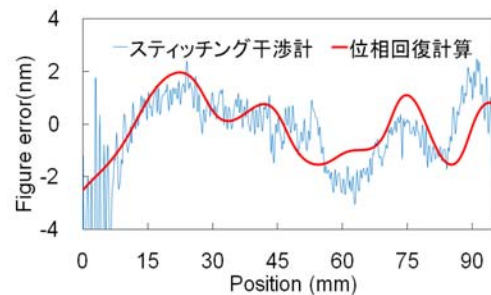
## 4. 研究成果

### (1)集光プロファイルからの位相回復に基づいた波面誤差計測法の確立

位相回復法とは、進行する光の位相情報を、計測可能な光の強度情報のみから、逆問題を解くことによって求める方法である。ミラーでの反射に起因した波面誤差を高精度に決める方法として提案しており、ここでは、反射ミラーの不完全性によって発生する誤差が最も強く強度分布に反映する集光点近傍の強度情報を用いることを提案した。この手法を真に確立するためには、集光点近傍の X 線強度プロファイルを如何に正確に測定できるかが重要である。本研究では、ナノスケールで平坦な表面を有する位相物体を作製し、これを集光点近傍に挿入し、位相物体の位置と暗視野領域に進む散乱光強度の関係から、集光点近傍での強度分布の精密測定が可能であることを示した。図 2 に実測された強度プロファイルからミラーの形状誤差導出までの結果を示す。また、図 2(b)の結果をもとに形状を修正したミラーによって、 $\lambda/7$  以上の波面精度が達成されたことを SPring-8 での集光実験から実証している。



(a) 集光点近傍の強度プロファイルと位相回復によって求めた強度分布の比較



(b) ミラー形状誤差プロファイル

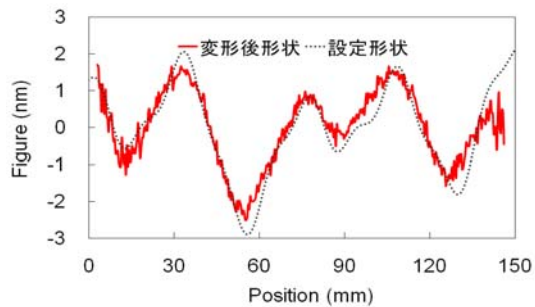
図 2 集光 X 線ビームの集光点近傍での強度プロファイルから位相回復法によって決定した集光ミラーの形状誤差プロファイル (15keV:集光サイズ 30nm)

## (2)アダプティブミラー(形状可変ミラー)による波面誤差補償法の確立

本研究では形状可変ミラーを前段に配置し、位相回復によって求めた波面誤差のその場修正を提案している。形状可変ミラーにはナノメートル精度が求められるが、ここでは、フィゾー干渉計による常時モニターによって、経時的に生じる形状誤差を常に補正することを可能にした。作製した形状可変ミラーは、図 3(a)の様に、光軸方向に 18 列のピエゾ素子が設置され、各素子に対して個別に電圧印加を行うことによって、最大 9 周期の正弦波形状を発生できる。また、図 3(b)に示すように 1nm(PV)の精度で目的の形状を創成できることを確認している。



(a) 写真



(b) 変形精度の評価

図 3 作製したアダプティブミラーの外観と形状創成性能

## (3)ミラー表面の精密創成プロセスの確立

ミラー基板には、Rayleigh の  $\lambda/4$  ルールに従うと、1nmPV の形状精度が求められる。最終的な反射光の波面精度は補償光学系全体の性能によって決まるが、位相回復の安定性から、補償前の波面精度を  $\lambda$  以上にする必要がある。このためには、EEM(Elastic Emission Machining)をベースとするディタ

ミニスティックな形状創成法を高度化し、3nmPV 程度の精度で集光ミラーを作製する必要がある。本研究ではこれを可能にする傾斜角度決定型スティッチング干渉計による形状計測装置(図 4)を開発し、ディタミニスティック形状創成システムに導入した。本装置では、精度  $0.01 \mu\text{rad}$  のスティッチングが可能であり、目標精度の達成に貢献した。



図 4 傾斜角度決定型スティッチング装置

## (4) Sub-10nm 硬X線集光ミラーの作製と評価

集光ミラーに対する X 線の平均入射角は  $7\text{mrad}$  である。これは全反射条件を超える入射角であり、これを可能にするためには Pt と C から構成される反射多層膜の形成が必要である。多層膜の d スペースは光軸方向に連続的に変える必要がある。マグネトロンスパッタ法を採用し、実効成膜時間をミラー上の各点で自由に変更できるように、速度制御可能なミラー移動機能を備えた成膜システムを開発した。図 5 は装置の外観写真である。図 6 には作製したミラーの外観と X 線の反射像を示している。X 線はミラー全面で均一に反射しており、d スペースの分布が十分な精度で実現できたことが分かる。以上に示したミラー製作方法により、20keV での理論集光径が 7nm となるように設計した 20mm 長(下流設置)および 80mm 長(上流設置)の 2 枚の多層膜集光ミラーを作製した。

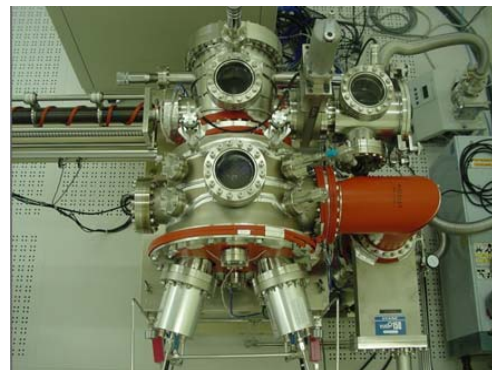
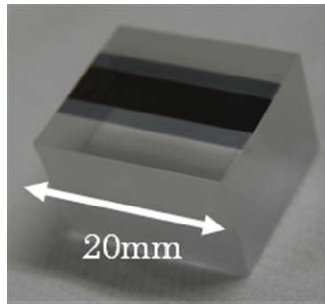
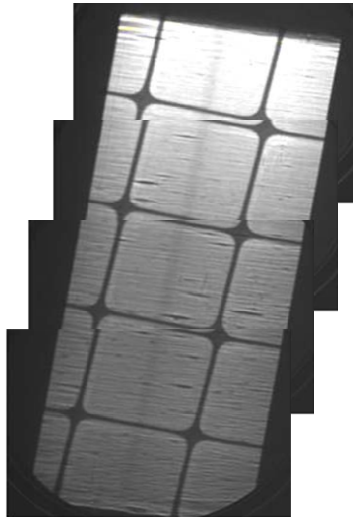


図 5 d スペース可変型多層膜形成装置



(a) 作製した多層膜集光ミラー



(b) 反射像の強度分布 (20keV)

図 6 集光ミラーの外観および  
反射強度分布の均一性

### (5) Sub-10nm 集光システムの構築

波面補正ミラー，多層膜集光ミラー，位相物体による X 線強度プロファイル計測装置によって構成される集光システムを SPring-8, BL29-XUL に構築した. 図 7 にその構成を示す. 本装置ではミラーの入射角調整を  $0.1\mu\text{rad}$  以上の精度で行うことが可能である. また，高剛性ステージによって構成され，振動振幅は  $2\text{nm}$  未満に抑えられている. さらに，変動幅  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  の安定した温度環境を実現し，熱変形によるドリフトを可能な限り抑制した.

集光実験では，初期状態として形状可変ミラーを平面の状態に設定し，集光点近傍での強度プロファイルを計測した. そして，その場での位相回復計算により求めた波面誤差を補正するように，形状可変ミラーを変形させ，それ以外のアライメント状態を変えずに集光状態の計測を再度行った.

図 8 は，波面補正後の集光プロファイルであり，半値幅 Sub-10nm となる  $7\text{nm}$  サイズの硬 X 線集光ビームを世界で初めて実現した.

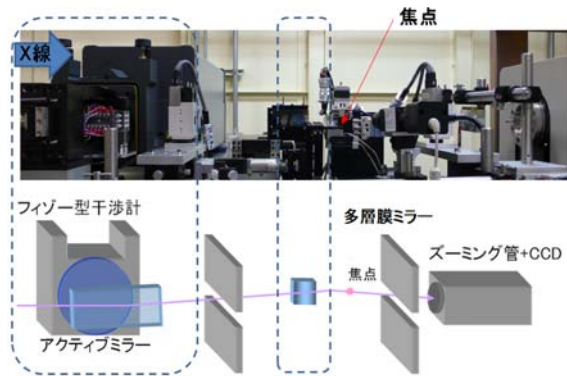


図 7 Sub-10nm 硬 X 線集光システム

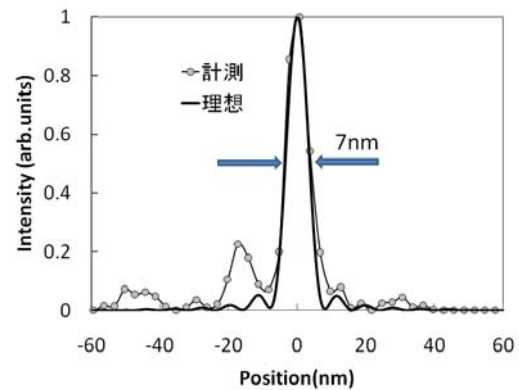


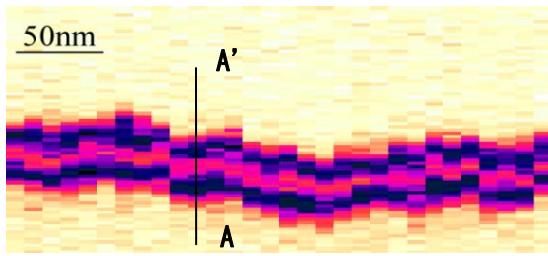
図 8 硬 X 線集光強度プロファイル (20keV)

### (6) 顕微鏡システムの構築および性能評価

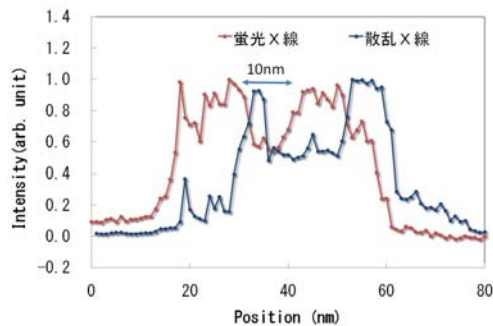
以上に示した硬 X 線集光システムに，サンプルの 2 次元走査用ステージ，蛍光 X 線ディテクター，暗視野域の散乱 X 線の検出器等を設置し，サンプルからの蛍光 X 線，散乱 X 線を同時に検出することが可能な顕微鏡システムを構築した.

顕微鏡性能を評価するためのサンプルとして，Si 中に埋め込んだ幅および間隔が  $10\text{nm}$  の 2 層の白金層を用いた. 図 9 は，2 次元走査による観察の結果である. 図 9(a) は蛍光 X 線によって Pt 分布を観察した結果であり，紺色で示される 2 層の Pt 層が， $10\text{nm}$  を十分に上回る空間分解能で鮮明に分離できていることが分かる. また，図 9(b) は，蛍光 X 線によって求めた Pt の分布と暗視野域での散乱 X 線強度の分布を A-A' ライン上で比較したものである. Pt と Si の界面において散乱 X 線の強度が増加しており，さらに，検出器の設置位置に依存した散乱 X 線の検出強度の選択制も正しく確認できている (右側界面の散乱が大きく検出される).

以上のように，Sub-10nm 分解能の走査型 X 線顕微鏡を世界で初めて構築することに成功し，所期の動作性能を確認した.



(a) 2次元分布像 (蛍光 X 線)



(b) 断面プロファイル (A-A' )

図9 蛍光 X 線と暗視野散乱 X 線による  
10nm 分解能での薄膜試料の観察結果

## (7) まとめ

所期の目的である Sub-10nm 硬 X 線ビーム形成に成功するとともに、これを利用した顕微鏡システムを構築した。この成果は、X 線顕微法において世界で初めて空間分解能 10nm を超えたものである。さらに、本研究プロジェクトでは、従来の成果 (Sub-30nm 集光) をベースとする X 線集光システムを利用し、医学・生物応用を目指した生体細胞の観察や、集光 X 線の X 線回折顕微鏡への応用とナノ材料観察を行うなど、X 線ナノビームの応用展開も積極的に推進した。

日本では、X 線自由電子レーザー (SACLA) の発振が近づいている。本研究成果は、この SACLA を用いる様々な先端的研究においても積極的に活用されるものと期待できる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 40 件)

[1] T. Kimura, H. Mimura, S. Handa, H. Yumoto, H. Yokoyama, S. Imai, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Tamasaku, Y. Kohmura, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. Yamauchi, "Wavefield characterization of

nearly diffraction-limited focused hard x-ray beam with size less than 10 nm" Rev. Sci. Instrum., 81, 123704 (2010).

[2] H. Mimura, S. Handa, T. Kimura, H. Yumoto, D. Yamakawa, H. Yokoyama, S. Matsuyama, K. Inagaki, K. Yamamura, Y. Sano, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, "One-dimensional sub-10-nm hard X-ray focusing using laterally graded multilayer mirror", Nucl. Instrum. Meth. A, 616, S16-S18 (2011).

[3] S. Handa, H. Mimura, H. Yumoto, T. Kimura, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa and K. Yamauchi, "Extended knife-edge method for characterizing Sub-10-nm X-ray beams", Nucl. Instrum. Meth., 616, 246-250 (2010).

[4] H. Yumoto, H. Mimura, S. Handa, T. Kimura, S. Matsuyama, Y. Sano, H. Ohashi, K. Yamauchi, and T. Ishikawa, "Stitching angle measurable microscopic interferometer: surface-figure metrology tool for hard X-ray nanofocusing mirrors with large curvature", Nucl. Instrum. Meth., 616, 203-206 (2010).

[5] H. Mimura, S. Handa, T. Kimura, H. Yumoto, D. Yamakawa, H. Yokoyama, S. Matsuyama, K. Inagaki, K. Yamamura, Y. Sano, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, "Breaking the 10 nm barrier in hard-X-ray focusing", Nature Physics, 6, 122-125 (2010).

[6] H. Mimura, S. Morita, T. Kimura, D. Yamakawa, W. Lin, Y. Uehara, S. Matsuyama, H. Yumoto, H. Ohashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohmori, and K. Yamauchi, "Focusing mirror for x-ray free-electron lasers", Rev. Sci. Instrum., 79, 083104 (2008).

[7] H. Mimura, H. Yumoto, S. Matsuyama, S. Handa, T. Kimura, Y. Sano, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, "Direct determination of the wave field of an x-ray nanobeam", Phys. Rev. A, 77, 15812 (2008).

[8] H. Mimura, H. Yumoto, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Yamamura, Y. Mori, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, "Efficient focusing of hard x rays to 25 nm by a total reflection mirror," Appl. Phys. Lett., vol. 90, 2007, p. 051903.  
他 32 件

[学会発表] (計 120 件)

[1] K. Yamauchi (invited), Sub - 10 - nm Focusing of Hard X-rays Using Mirror Optics, The 10th International Conference of X-ray Microscopy, 2010 年 8 月 16 日, Chicago, Illinois, U.S.A.

[2] K. Yamauchi (invited), A Novel On-site Wavefront Correction Method for Ultimate Focusing of Hard X-Rays, APS/EMC Users Meeting, 2010 年 5 月 4, Chicago, Illinois, U.S.A.

[3] K. Yamauchi (invited), Mirror Optics for Coherent X-rays and Overview of the Osaka International Workshop on X-ray Mirror Design, Fabrication and Metrology, The 10th international conference on synchrotron radiation instrumentation, 2009 年 10 月 1 日, Melbourne, Australia.

[4] K. Yamauchi (invited), 10nm-Level Focusing of Hard X-Rays by KB Mirrors OSA'S 93rd ANNUAL MEETING FThG3, 2009 年 10 月 11 日, San Jose, California, USA.  
他 116 件

[産業財産権]

○出願状況 (計 7 件)

[1] 名称: 反射面形状制御ミラー装置及び反射面形状制御ミラーの製造方法  
発明者: 山内和人・木村隆史・津村尚史  
権利者: ジェイテック・大阪大学  
種類: 国内優先出願  
番号: 特願 2009-297734  
出願年月日: 2009 年 12 月 28 日  
国内外の別: 国内  
他 6 件

[その他]

ホームページ

<http://www-up.prec.eng.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山内 和人 (YAMAUCHI KAZUTO)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 10174575

### (2) 研究分担者

三村 秀和 (MIMURA HIDEKAZU)  
東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号: 30362651

### (3) 連携研究者

山村 和也 (YAMAMURA KAZUYA)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 60240074  
(H20 まで研究分担者として参画, H21 から  
連携研究者として参画)

佐野 泰久 (SANO YASUHISA)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 40252598  
(H20 まで研究分担者として参画, H21 から  
連携研究者として参画)

高橋 幸生 (TAKAHASHI YUKIO)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 00415217  
(H21 から連携研究者として参画)

稲垣 耕司 (INAGAKI KOUJI)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 50273579  
(H20 まで研究分担者として参画, H21 から  
連携研究者として参画)

松山 智至 (MATSUYAMA SATOSHI)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 10423196  
(H21 から連携研究者として参画)