

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26286077

研究課題名(和文)色収差のない結像型X線顕微鏡の開発と顕微分光への応用

研究課題名(英文)Development of achromatic full-field X-ray microscope and its applications

研究代表者

松山 智至 (Matsuyama, Satoshi)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：10423196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：結像型硬X線顕微鏡は、高分解能観察・顕微分光・リアルタイム観察への応用が可能であるという点で様々な分野への応用が期待されている。しかし、色収差なし・波面収差なし・コマ収差なしであるX線結像光学系が存在せず、その応用範囲は限られていた。本研究では、4枚の全反射ミラーを用いることでこれらを解決した。SPRING-8にて開発したX線顕微鏡の性能を評価したところ、50nmの空間分解能を達成した。本性能は色収差がない顕微鏡としては世界最小である。さらに、結像型顕微XAFS分析システムと結像型蛍光X線顕微鏡を構築した。試料の構造だけでなく、化学状態や元素識別も可能となった。

研究成果の概要(英文)：Full-field hard X-ray microscopes are very promising due to capabilities of high-resolution, spectroscopic and quick observations. However, there are no microscopes without chromatic, wavefront and comatic aberrations, so that their applications are limited. In this research, developed four total-reflection mirrors, i.e., Advanced Kirkpatrick-Baez mirror optics, overcame the problem. Experiments at SPRING-8 to evaluate the performances revealed that it achieved 50-nm spatial resolution without chromatic aberration. This is the first microscope that has 50-nm resolution without chromatic aberration. Furthermore, a full-field XAFS imaging system and full-field X-ray fluorescence microscope were developed. They could visualize distributions of chemical states and elements of a specimen as well as fine structure.

研究分野：X線光学

キーワード：X線顕微鏡 X線ミラー 結像ミラー 顕微分光 蛍光X線 XAFS 超精密加工

1. 研究開始当初の背景

硬X線顕微鏡は波長の短い電磁波を用いているため、可視顕微鏡に比べ原理的に高分解能化が実現でき、かつ、電子顕微鏡では見ることのできない厚い試料の内部を観察することが可能である。また、結像型X線顕微鏡では、リアルタイム観察が可能であると同時に、顕微分光によって透過X線だけでなく蛍光X線や散乱X線の結像イメージを取得することで、試料の状態をも知ることができる。例えば、結像型顕微XAFS分析(XAFS分析をしながら結像イメージを取得する方法)や結像型蛍光X線顕微鏡(蛍光X線を結像するイメージング手法)では、試料の元素分布や価数等の詳細な情報を可視化できる。これらの特徴は他の顕微手法では得られないため、材料分野、医療・生物分野などの様々な領域でX線顕微鏡の発展が期待されている。

結像型X線顕微鏡では、像を作る結像素子はその性能を左右する。望まれる性能は、波面収差が小さく回折限界の結像が実現できること、色収差がないこと、視野が広いことである。波面収差は、結像素子の作製精度を反映しており、いかに正確に結像素子を作製できるかが分解能を決める重要な要素となる。色収差は、結像現象の原理が何であるかによって根本的に決まっている。例えば、屈折現象を利用した屈折レンズや回折現象を利用したフレネルゾーンプレートは原理的に色収差を持つ。唯一、全反射現象を利用するX線ミラーだけが硬X線領域では色収差なしを実現できる。コマ収差がない(つまり、広い視野を持つ)ためには、光学系がアッペの正弦条件を満たす必要がある。一般的に単枚のミラーのみで構成される結像光学系では、正弦条件を満たさないため、X線ミラー結像光学系の視野は極端に狭いことが知られている(例えば、単純なKirkpatrick-Baezミラー)。このように、結像素子の特徴は一長一短であるため、硬X線領域では上記3つの条件を“完全に”満たす結像素子はこれまで開発できていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、4回の全反射を用いて結像することができるAdvanced Kirkpatrick-Baezミラー結像光学系を高い完成度(使い易く長期間安定)で実現することを目的とする。本光学系を用いて、顕微分光への応用を試みる。化学状態を可視化できる結像型XAFS分析システムと元素分布を可視化できる結像型蛍光X線顕微鏡の構築を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、以下の順番に研究・開発を進めた。

- 一体型結像ミラー作製法の確立と高精度ミラーの試作
- 一体型結像ミラーを高精度にアライメン

トすることができるミラーマニピュレータの開発

- 明視野イメージングによる性能評価
- 結像型XAFS分析システムの開発とXAFSイメージングのテスト
- 新しい結像型蛍光X線顕微鏡の提案・開発と微粒子試料の元素マッピングの試み

で顕微鏡システムの基本機能(試料像を拡大結像する)を実現し、SPring-8にてその性能を評価した()。その後、X線領域の顕微分光として、結像型XAFS分析システムと結像型蛍光X線顕微鏡を同施設にて構築し、そのデモンストレーション実験を実施した。

4. 研究成果

(1) 一体型結像ミラーの開発

Advanced Kirkpatrick-Baezミラー結像光学系のデメリットは、4枚のミラーを高精度に調整しなくてはならないこと、そして、これを長時間にわたって安定に維持しなくてはならないことである。 μrad レベルでこれを両立することはこれまでの研究・開発では難しかった。そのため、新たに楕円ミラーと双曲ミラーが1枚の基板上に作製された一体型結像ミラーを開発した(図1)。この一体型ミラーでは、要所である楕円と双曲の相対関係が完全に固定されているため、容易なアライメントかつ長期間安定に利用することが可能となる。様々な検討の結果、約1nmの精度でこれを作製することができた(図1グラフ)。波動光学シミュレーションの結果、回折限界の分解能を達成可能であることを確認した。

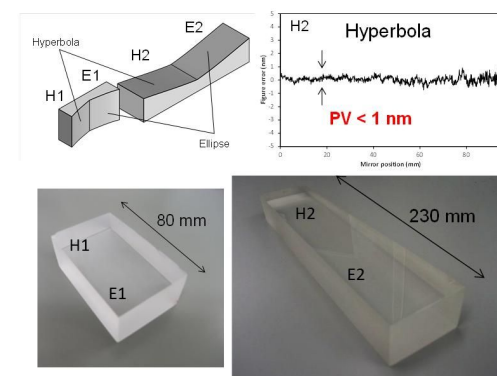


図1 開発した一体型結像ミラー^[1]。グラフは計測された作製誤差。

(2) 結像型X線顕微鏡の開発とその性能評価

ミラーマニピュレータや試料ユニットを開発し、結像型X線顕微鏡をSPring-8 BL29XULにて構築した。10keVのX線を使って、テストパターンの明視野拡大結像を取得したところ、図2に示すように、50nmの構造を明瞭に可視化することに成功した。また、この性能は少なくとも1日以上にわたって容易に維持できていた。色収差がないことを確

認するために、8~12keVのX線で結像実験を行った。その結果、分解能に大きな影響は見られなかった。このことから世界で初めて色収差なしかつ50nmの分解能を達成したと言える^[1]。以上のことから、開発した顕微鏡は高分解能、長期間安定、色収差なし、という非常に高い完成度を有していることがわかった。

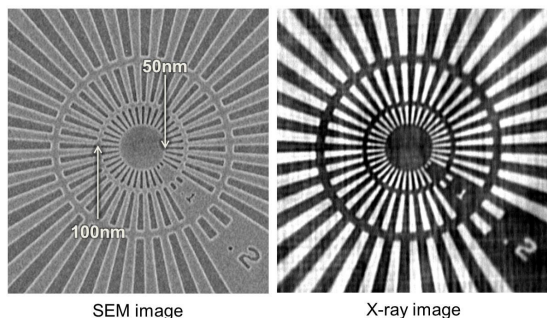


図2 明視野X線像^[1] X-ray energy:9.881keV, 試料厚み:500nm.

(3) 結像型XAFS分析システムの開発とデモンストレーション実験

結像型XAFS分析システムとして、X線エネルギーを変化させながらX線像を取得するシステムを開発した。亜鉛、タングステン、タングステンカーバイドの微粒を分析したところ、各種元素のXAFSスペクトルを明瞭に取得しながらその像を得ることができた。図3にSEMとX線明視野像、化学状態マップ(赤:タングステンと青:タングステンカーバイド)、ある点におけるXAFSスペクトルを示した。このように、結像型XAFS分析システムをデモンストレーションすることに成功した^[1]。

(4) 結像型蛍光X線顕微鏡の開発とデモンストレーション実験

可視光領域では、結像型蛍光顕微鏡はよく利用されるアプリケーションである。これはレンズに色収差がない点と励起光を十分にカットできるエネルギーフィルターを容易に入手できるからである。X線領域でこのようなアプリケーションはほとんど試みられていない。本研究では、新しいコンセプトとして、本結像ミラーを色収差のない結像素子だけでなく、エネルギーフィルターとしても用いる結像型蛍光X線顕微鏡を提案した^[2]。本ミラー光学系は4回の全反射光学系であるため、臨界エネルギーを超えたX線ではその強度は桁違いに低減される。つまり、これは非常に高性能なエネルギーフィルターとして機能することを意味する。SPRING-8にて本ミラーとCCD(ピクセルサイズ:20μm)を使って結像型蛍光X線顕微鏡を構築した。CCDはフォトンカウンティング条件下で用い、X線フォトンエネルギーを識別しながらその位置を記録した。励起エネルギーとして

20keVを用いた。図4に示すように、様々な蛍光X線信号を同時に結像することに世界で初めて成功した。

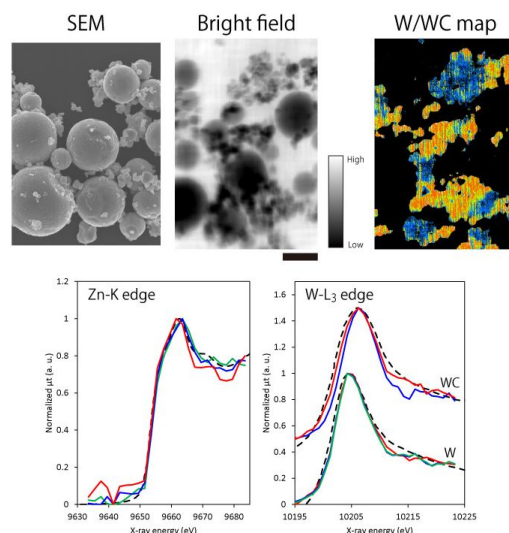


図3 XAFSイメージ^[1] .W/WC mapはXAFSスペクトルからW(タングステン)とWC(タングステンカーバイド)を識別したマップ。赤:W, 青:WC。スケールバーは2μm。

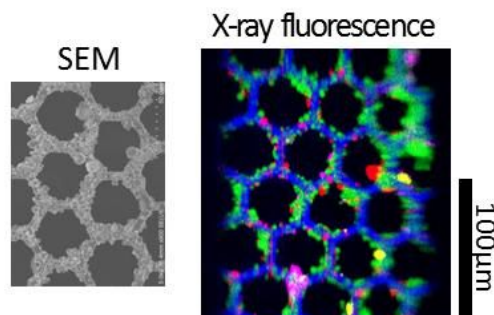


図4 蛍光X線イメージ^[2] .カラーは元素を意味する(赤:ニッケル,青:銅,緑:亜鉛,ピンク:ゲルマニウム,黄色:ビスマス)。励起エネルギー:20keV,露光時間:3.3時間。試料はTEM用銅メッシュ上に様々な微粒子を散布した。

<引用文献>

- [1] S. Matsuyama *et al.*, 50-nm-resolution full-field X-ray microscope without chromatic aberration using total-reflection imaging mirrors, *Sci. Rep.* **7**, 46358 (2017).
- [2] 松山智至他, 全反射結像ミラーを用いた高分解能蛍光X線イメージング, 第52回X線分析討論会アブストラクト集。

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 15 件)

- 1) S. Matsuyama, Y. Emi, H. Kino, Y. Kohmura, M. Yabashi, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, Development of achromatic full-field hard x-ray microscopy and its application to x-ray absorption near edge structure spectromicroscopy, Proc. SPIE 9207, 92070Q (2014), 査読無, DOI: 10.1117/12.2060783.
- 2) S. Matsuyama, Y. Emi, H. Kino, Y. Kohmura, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, Achromatic and high-resolution full-field X-ray microscopy based on total-reflection mirrors, Opt. Express 23, 9746 (2015), 査読有, DOI: 10.1364/OE.23.009746.
- 3) S. Matsuyama, H. Kino, S. Yasuda, Y. Kohmura, H. Okada, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, Development of achromatic full-field hard x-ray microscopy with two monolithic imaging mirrors, Proc. SPIE 9592, 959208 (2015), 査読無, DOI: 10.1117/12.2188583.
- 4) J. Yamada, S. Matsuyama, Y. Sano, and K. Yamauchi, Simulation of concave-convex imaging mirror system for development of a compact and achromatic full-field x-ray microscope, Appl. Opt. 56, 967 (2017), 査読有, DOI:10.1364/AO.56.000967.
- 5) S. Matsuyama, S. Yasuda, J. Yamada, H. Okada, Y. Kohmura, M. Yabashi, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, 50-nm-resolution full-field X-ray microscope without chromatic aberration using total-reflection imaging mirrors, Sci. Rep. 7, 46358 (2017), 査読有, DOI: 10.1038/srep46358.

〔学会発表〕(計 40 件)

- 1) S. Matsuyama (invited), Development of Achromatic Full-field X-ray Microscopy Based on Total Reflection Mirrors, Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR 2014), (23-27 June, Incheon/Soul, South Korea)
- 2) S. Matsuyama, H. Kino, S. Yasuda, Y. Kohmura, H. Okada, M. Yabashi, T. Ishikawa and K. Yamauchi, Achromatic X-ray Imaging Optics Based on Advanced Kirkpatrick-Baez Mirrors, The 12th International Conference on Synchrotron Radiation

Instrumentation (SRI2015), (6-10 July, Marriott Marquis, New York, US)

- 3) S. Matsuyama, S. Yasuda, H. Okada, Y. Kohmura, M. Yabashi, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, Achromatic full-field X-ray microscope with 50 nm resolution and its applications, 13th International Conference on X-ray Microscopy (XRM2016), (15-19 August, University of Oxford, Oxford, UK)
- 4) J. Yamada, S. Matsuyama, and K. Yamauchi, Development of Concave-convex Imaging Mirror System For Compact Full-field X-Ray Microscope, 13th International Conference on X-ray Microscopy (XRM2016), (15-19 August, University of Oxford, Oxford, UK)
- 5) 松山智至, 安田周平, 香村芳樹, 岡田浩巳, 矢橋牧名, 石川哲也, 山内和人, 色収差のない結像型 X 線顕微鏡の開発と XAFS イメージングへの応用, 第 51 回 X 線分析討論会, (2015 10/29-30, 兵庫, 姫路・西はりま地場産業センター)
- 6) 松山智至 (invited), X 線顕微鏡の最前線, 第 1 回ナノ材料応用技術セミナー「放射光イメージング技術」(2016 10/28, 京都府産業支援センター, 京都)
- 7) 松山智至, 安田周平, 山田純平, 岡田浩巳, 香村芳樹, 矢橋牧名, 石川哲也, 山内和人, 全反射結像ミラーを使った色収差のない X 線顕微鏡の開発と顕微分光への応用, 第 30 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, (2017 1/7-9, 兵庫, 神戸芸術センター)

〔図書〕(計 0 件)

該当なし

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: X 線顕微鏡
発明者: 松山智至, 山田純平
権利者: 松山智至, 山田純平
種類: 特許
番号: 特願 2015-188850
出願年月日: 平成 27 年 9 月 25 日
国内外の別: 国内・国外

取得状況 (計 0 件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

山田 純平 (YAMADA Jumpei)
安田 周平 (YASUDA Shuhei)