

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月12日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23710128

研究課題名（和文） 高密度X線ナノビーム形成と走査型蛍光X線顕微鏡への応用

研究課題名（英文） Formation of high flux X-ray nanobeam and its application to scanning X-ray fluorescence microscopy

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

研究成果の概要（和文）：

高密度X線ナノビーム形成を目指し、大縮小倍率を持つ集光ミラーを作製するための基礎技術の確立を進めた。許容形状誤差・アライメント誤差を見積もるために、フレネルキルヒホッフ回折積分に基づいたシミュレータを開発した。また、X線ミラー作製に特化したイオンビーム加工装置を開発した。これを用いて楕円形状を作製したところ、一度の加工で2nm (peak-to-valley)の精度で作製することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Toward formation of a high flux X-ray nanobeam, the basic techniques to fabricate X-ray focusing mirrors with high demagnification were researched. A simulator that can calculate an intensity profile based on the Fresnel-Kirchhoff integral was developed to investigate acceptable figure errors and alignment errors. Also, an ion beam figuring system specialized for fabricating X-ray mirrors was developed. As a result of a performance test for the system, an elliptical mirror with a 2 nm (peak-to-valley) figure error could be successfully fabricated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ計測, X線顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

X線分析は様々な科学分野において日常的に用いられる手法であるが、近年、X線集光デバイスの発展と共にその高分解能化・高感度化が急速に進みつつある。集光X線を用いることで、分解能は集光サイズに一致し、感度はX線の格子密度に依存して向上していく。そのため、より小さく、かつ、より高密度にX線を集光することが求められている。我々はこれまで、2枚の集光ミラーを組み合わせた集光光学系（Kirckpatrick-Baezミラー光学系）を開発し、走査型蛍光X線顕微鏡（ナノ

ノ蛍光X線分析）の開発を進めてきた。本手法は、元素分布を高分解能かつ高感度で可視化することを可能にする。これを用いて、細胞内の元素分布を可視化し、医学・生物学への応用を試みてきた。しかし、測定時間や感度の面でまだまだ満足できるレベルに到達できていたとは言い難かった（測定時間：約4時間、感度：サブfg/μm²）。さらなる高密度ナノビームが実現できれば、これまで見ることができなかった細胞内の微量元素の観察や、1時間を切る短時間観察が可能となるなど、多方面への応用展開に道が拓ける。

2. 研究の目的

高密度 X 線ナノビームを形成可能な光学系として、縮小倍率の大きな集光ミラーを並列に配置 (モンデル光学系, ネスティッドミラー) した光学系が有効であると考えた (図 1)。集光ミラーには多層膜ミラーでコーティングを施すことで、短焦点化が可能となり、これによって縮小倍率を大きくできる。集光ミラーの並列配置は、縦横方向の焦点距離を同一にできるため、直列配置で問題となる片方向の縮小倍率の低下を防ぐことができる (焦点から遠い側のミラーでは、焦点距離が長くなり、縮小倍率が低下する)。本研究では、これを可能とする集光デバイスを開発するための基礎技術の確立と最終的にはこの集光デバイスを走査型蛍光 X 線顕微鏡へ応用することを目的としている。

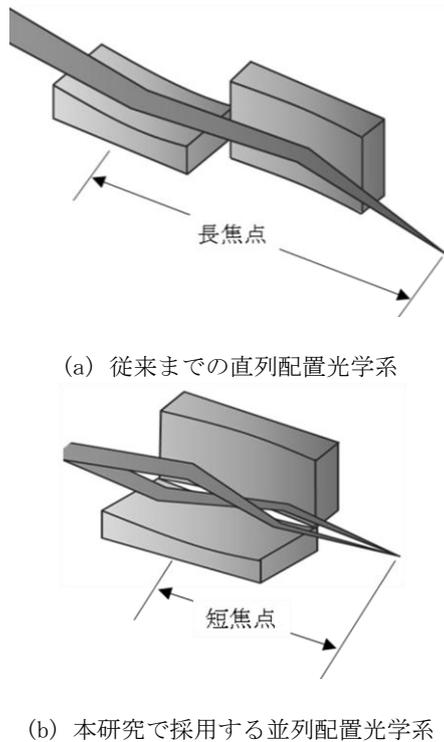


図 1 2 枚の楕円ミラーを使った集光光学系

3. 研究の方法

高密度 X 線ナノビームを形成可能な集光ミラーデバイスを開発するために、その基礎技術の開発を進めた。難しい技術は基板エッジ部分に高精度形状を形成することである。当初は、EEM (Elastic Emission Machining, 局所研磨法) を主にして、ミラーの加工を進めることを計画していたが、IBF (Ion Beam Figuring) の適応により、エッジ部分の加工に対して、予想を上回る精度で加工することが可能となったことから、IBF の性能向上を中心に研究を進めることとした。また、

多層膜形成においては、その反射率向上のために、反射率劣化の原因を調査した。実際にミラーを試作し、これに対してシミュレーションによる仮想集光実験を行い、試作ミラーの評価を行った。

実施した研究項目を以下にまとめた。

- ①並列配置光学系に特化した波動光学シミュレータの開発
 - ・光学系の設計・検討
 - ・許容されるアライメント誤差や形状誤差の調査
- ②多層膜の反射率向上のための研究
 - ・多層膜界面の評価
- ③X 線ミラー作製に特化した IBF 装置の開発
 - ・数値制御加工システムの開発
 - ・フィードバックシステムの開発
 - ・偏向器の開発
 - ・プラズマ室のクリーニング法の開発
- ④楕円ミラーの試作
 - ・形状誤差の評価
 - ・加工前後の表面粗さの評価
 - ・シミュレーションを用いた仮想集光実験

4. 研究成果

(1) 並列配置光学系ミラーに特化した波動光学シミュレータの開発

許容されるアライメント誤差や形状誤差を見積もることができる波動光学シミュレータを開発した。本シミュレータは、フレネル・キルヒホッフ回折積分に基づいており、ミラー反射後の波動場を導出することが可能である。また、ミラー上に形状誤差を導入したり、アライメント誤差を導入したりすることができ、自由に仮想的な集光実験を行うことができる。実際の計算例を図 2 に示す。

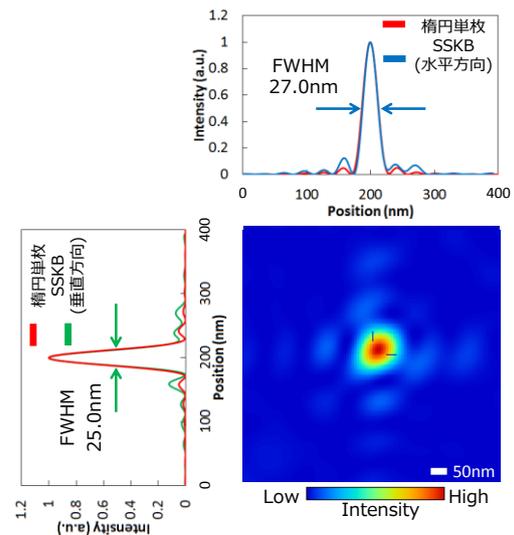


図 2 焦点面での強度分布の計算例。マップ上中心付近の黒い線は光線追跡の結果。

(2) 多層膜の反射率向上のための検討

これまでの多層膜（白金/カーボン系）の研究で、大開口数実現のために必要となる薄い多層膜（d スペースが小さい）においては、反射率が低下するという問題が生じていた。このため、多層膜形成において界面でどのようなことが起こっているのか、AFM, XRD, TEM, 電子線回折を用いて調査した。AFM では多層膜最上部の表面粗さを評価し、確かに d スペースの小さい多層膜では表面粗さが悪化していることを確認した。XRD の結果も、界面の粗さが悪化していることを確認した。TEM と電子線回折の結果から、白金の結晶化が界面のラフネスを悪化させていると強く示唆された。このため、今後、反射率向上のためには白金層の結晶化を押さるの必要があり、このために半導体等の異種元素のドーピングが有効ではないかと考えている。

(3) X 線ミラー作製に特化した IBF 装置の開発

既存 IBF 装置を X 線ミラー作製に特化した装置構成とするために、数値制御加工システムの導入、イオンカレント安定化のためのフィードバックシステムの開発、偏向器の開発、プラズマ室クリーニング法の開発 を行った（図 3）。

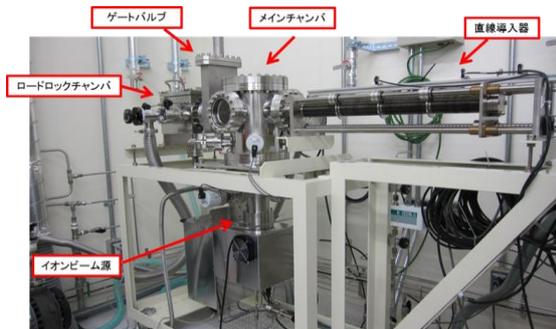


図 3 開発した IBF 装置

数値制御加工システムにおいては実績のある既存 EEM 装置と同じ数値制御加工システムを導入することとした。高精度な数値制御加工を行うためにフィードバックシステムを導入し、イオンカレントを約 0.1% まで安定化させた。長時間の加工を行うとプラズマ室が金属によって汚染されるので、長時間にわたって加工を継続できるようにプラズマ中に様々なガスを導入することで、プラズマ室のクリーニングを行えるようにした。

以上の改良を行うことで、本システムは等速送り加工において 0.2% (rms) の精度で加工を進めることができるようになった。この精度は本集光デバイスを開発するうえで十分な精度である。

(4) 楕円ミラーの試作

本 IBF 装置によって高精度 X 線ミラーが作製可能であるか調べるために、実際に X 線ミラー（楕円ミラー）の加工を試み、その形状誤差を評価した。1 度の数値制御加工を行うことで、2 nm (peak-to-valley) まで形状誤差を改善することができた（図 4）。この形状誤差がどの程度集光プロファイルに影響するか調べるために、開発したシミュレータを用い、コンピュータ上で仮想集光実験を行った。この結果、残存する形状誤差はほとんど影響しないことが確かめられた（図 5）。最後に、この時のミラー上の表面粗さを AFM で評価したところ、0.2 nm (rms) とシリコンウエハレベルの表面粗さを達成することができた。

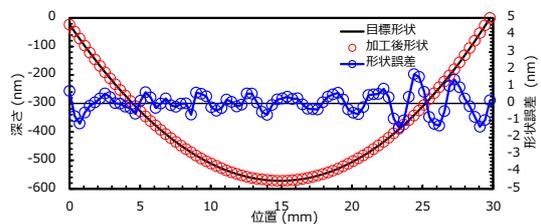


図 4 楕円ミラー作製で発生した形状誤差

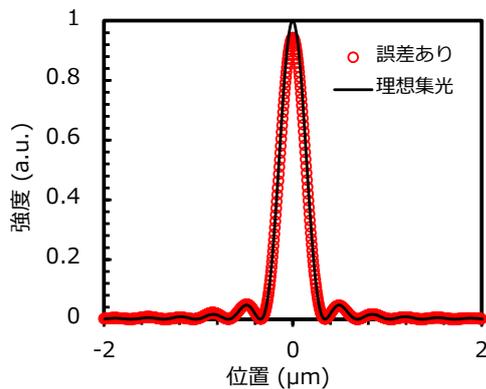


図 5 形状誤差を考慮した計算した集光プロファイル。用いた X 線エネルギーは 20keV である。

(5) 総括

本研究によって、下記のような成果が得られた。①本光学系に特化したシミュレータの実現、②多層膜ミラーの反射率劣化原因の解明、③高精度な IBF 装置の開発、④形状誤差 2nm 以下の集光ミラーの試作に成功。以上のように、本研究において、大縮小倍率を有する並列配置光学系を構築するための基礎技術の確立が為された。以前の研究（課題番号：21700464）と組み合わせることで、エッジ上に高精度楕円形状を作製することは比較的容易に行えるとの手ごたえを得ているが、まだ実施するには至っていない。今後、

確立した技術を使って、光学系の構築と顕微鏡へのインストールを至急行いたいと考えている。これによって走査型蛍光 X 線顕微鏡の性能が向上するものと期待している。

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 9 件)

- 1) S. Matsuyama, N. Kidani, H. Mimura, Y. Sano, Y. Kohmura, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. Yamauchi, Hard-X-ray imaging optics based on four aspherical mirrors with 50 nm resolution, *Optics Express*, 20, 10310-10319, 2012 査読有.
- 2) S. Matsuyama, H. Yokoyama, R. Fukui, Y. Kohmura, K. Tamasaku, M. Yabashi, W. Yashiro, A. Momose, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, Wavefront measurement for a hard-X-ray nanobeam using single-grating interferometry, *Optics Express*, 20, 24977-24986, 2012 査読有.
- 3) S. Matsuyama, T. Kimura, H. Nakamori, S. Imai, Y. Sano, Y. Kohmura, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. Yamauchi, Development of piezoelectric deformable mirror for hard X-ray nanofocusing, *Proc. SPIE*, 8503, 850303, 2012 査読無.
- 4) S. Matsuyama, A. Matsunaga, S. Sakamoto, Y. Iida, Y. Suzuki, Y. Ishizaka, K. Yamauchi, T. Ishikawa, and M. Shimura, Scanning Protein Analysis of Electrofocusing Gels using X-ray Fluorescence, *Metallomics*, 5, 492-500, 2013 査読有.
- 5) S. Matsuyama, Y. Emi, Y. Kohmura, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa and K. Yamauchi, Development of achromatic full-field hard X-ray microscopy using four total-reflection mirrors, *Journal of Physics: Conference Series*, accepted 査読有.
- 6) J. Kim, H. Yokoyama, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Yamauchi, Improved reflectivity of platinum/carbon multilayers for X-ray mirrors by carbon doping into platinum layer, *Current Applied Physics*, 12, S20-S23, 2012 査読有.
- 7) J. Kim, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Yamauchi, Improvement of interface roughness in platinum/carbon

multilayers for X-ray mirrors, *Key Engineering Materials*, 523-524, 1076-1079, 2012 査読有.

- 8) S. Matsuyama, N. Kidani, H. Mimura, J. Kim, Y. Sano, K. Tamasaku, Y. Kohmura, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. Yamauchi, Development of a one-dimensional Wolter mirror for achromatic full-field X-ray microscopy, *Proc. SPIE*, 8139, 813905, 2011 査読有.
- 9) S. Matsuyama, K. Yamauchi, Trace element mapping of a single cell using a hard X-ray nanobeam focused by a Kirkpatrick-Baez mirror system, *SPRING-8 Research Frontiers* 2010, 44-45, 2011 査読無.

[学会発表] (計 21 件)

- 1) S. Kitamura, S. Matsuyama, Y. Sano and K. Yamauchi, Fabrication of ultraprecise X-ray mirrors by ion beam figuring system: Fabrication and evaluation of aspheric shape on silicon surface, 5th International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 22-24 Oct 2012, Osaka, Japan.
- 2) J. Kim, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Yamauchi, Improvement of interface roughness in platinum/carbon multilayers for X-ray mirrors, 14th International Conference on Precision Engineering, 2012 年 11 月, Hyogo, Japan.
- 3) S. Matsuyama, Y. Emi, N. Kidani, Y. Kohmura, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Yamauchi, Development of Achromatic Full-Field Hard X-ray Microscopy Using Four Total-Reflection Mirrors, 11th International Conference on X-ray Microscopy, 2012 年 8 月, Shanghai, China.
- 4) 北村真一, 松山智至, 佐野泰久, 山内和人, Ion Beam Figuring を用いた高精度 X 線ミラーの作製 第 3 報 - シリコン表面に対する楕円形状の作製と評価 -, 2012 年度精密工学会春季大会, 2012 年 3 月 15 日, 首都大学東京.
- 5) 金章雨, 横山光, 松山智至, 佐野泰久, 山内和人, PtC/C 多層膜を用いた硬 X 線集光用ミラーの反射率改善, 2012 年度精密工学会春季大会, 2012 年 3 月 15 日, 首都大学東京.
- 6) J. Kim, H. Yokoyama, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Yamauchi, Reflectivity improvement using PtC/C multilayers for X-ray mirrors, 4th International

Symposium on Atomically Controlled
Fabrication Technology, 2011年10月
31日, 大阪大学.

- 7) 北村真一, 松山智至, 佐野泰久, 山内和
人, IBF(Ion Beam Figuring)を用いた高
精度X線ミラーの作製 —シリコン表面
の加工特性とビームの安定性の評価—,
2011年度精密工学会 秋季大会学術講演
会, 2011年9月22日, 金沢大学.

[その他]

ホームページ等

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

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