

低真空～ヘリウム置換大気圧環境下での観察が可能な 走査型軟 X 線分光顕微鏡の開発 (軟 X 線ビームライン BL17SU)

国立研究開発法人理化学研究所

放射光科学研究センター 大浦 正樹、石原 知子

Abstract

サブミクロンスケールに集光した軟 X 線ビームを用いる走査型軟 X 線分光顕微鏡を開発し理研ビームライン BL17SU に設置した。集光素子としてフレネルゾーンプレートを使用し、エネルギー範囲として 400～756 eV (一次回折) をカバーし、300～500 nm 程度のビーム径で各種試料の表面/界面の観察に利用している。低真空からヘリウム置換大気圧環境下での試料表面近傍の顕微分光観察を可能とするもので、2018 年後半より理研ユーザーによる応用研究を進めてきた。装置の概要、可能な計測手法と幾つかの観察事例、そしてソフトウェアアプリケーションについて紹介する。

1. はじめに

軟 X 線アンジュレータビームライン BL17SU (理研・物理科学 III) は理化学研究所の専用ビームラインとして建設された^[1]。可変偏向アンジュレータ^[2]を擁し、2003 年 9 月に初めてアンジュレータ光をビームラインに導入して以来、光学系やエンドステーションの調整運転^[3]を経た後、2005 年 9 月末より軟 X 線分光ビームラインとして理研ユーザーによる先端物質科学研究推進のため各種分光実験に利用されてきた。同年 10 月末からは、持ち込み実験ステーションにおいて、主に分光型光電子・低エネルギー電子顕微鏡 (SPELEEM)^[4]を対象とした共同利用実験課題に全運転時間の 20% のビームタイム枠を供出している。以来、軟 X 線分光ビームラインとして一定の成果を挙げ

てきたわけだが、2016 年度末に 2 台目の光電子顕微鏡 (Versatile PEEM)^[5] (2018A 期より供用開始) を導入したのを機に、近年では軟 X 線顕微分光を主な柱としたビームラインとして変貌を遂げつつある。2018 年の年明けからは、本稿にて取り上げる走査型軟 X 線顕微鏡の立ち上げが始まり、2018B 期から所内スタッフによる利用研究が開始されている。本稿では、低真空～ヘリウム置換大気圧の環境下で観察が可能となるように開発された走査型軟 X 線分光顕微鏡^[6]について紹介する。

2. 走査型軟 X 線分光顕微鏡の開発

X 線顕微鏡^[7]には、大別すると、結像型と走査型の 2 通りがある。結像型では光学系により拡大投影された試料の結像イメージを CCD やピクセルアレイ型の検出器などで撮像するのに対し、走査型では数 10 ナノメートル～サブミクロンスケールのサイズに集光した X 線プローブを試料上で走査しながら吸光度を反映する情報を 2 次的に可視化する。後者の走査型 X 線顕微鏡において、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) と大きく違うのは、プローブを走査するのではなく、試料を高精度のステージに搭載して、プローブに対して試料を走査する点である。プローブ、試料、検出器の配置によって、極薄の試料を観察する透過型配置、厚い試料を観察する反射型配置など、試料の形態に応じて試料周辺を工夫することが可

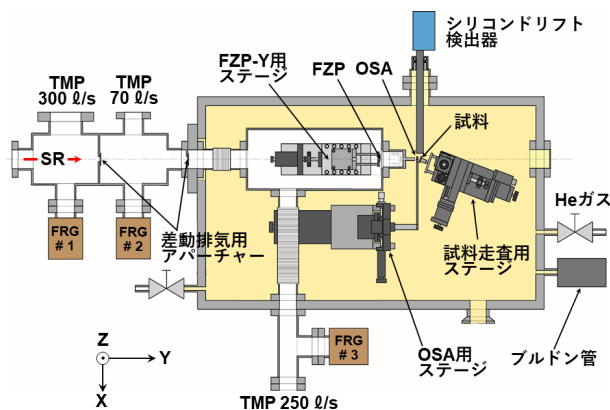


図 1 走査型軟 X 線分光顕微鏡の模式図。OSA: 次数選択アパーチャー、TMP: ターボ分子ポンプ、FRG: フルレンジゲージ。

能である。本稿で紹介する走査型軟X線分光顕微鏡は、フレネルゾーンプレート (Fresnel Zone Plate, FZP) を用いた光学系によりサブミクロンスケールに軟X線ビームを集光し、試料上の局所領域に対して分光観察を行うことを目的として開発されたものである⁸⁾。

2.1 装置概要

図1に装置の模式図を示す。装置は二重の容器からなる構造になっていて、顕微鏡本体を納める大きな角チェンバーの中にFZP用の小さな角チェンバーがある。

小型角チェンバーは高真空環境に保たれている。この小型角チェンバーの末端には、真空封止と集光軟X線ビーム取り出し用の窓を兼ねた SiN もしくは SiC メンブレン窓 (2 mm × 2 mm × 0.2 μm) があり、図中の薄黄色に塗られた部分を低真空〜ヘリウム置換大気圧の環境にすることができる。低真空の場合、試料環境は概ね 10 Pa 程度となっている。

試料走査用ステージには分解能 10 nm、繰り返し位置決め精度±20 nm、最大走査スピード 10 mm/s のフィードバックステージを使用している。試料走査用ステージの試料取付部は色々と工夫できるようになっている。通常は 20 mm(H) × 10 mm(W) までの固体試料の取り付けが可能で、これ以下のサイズの試料であれば一度に複数個の試料をマウントすることが可能である。その他、試料取付部を付け替えることに

よって、電気化学反応観察用の液体セル (封入系や循環系) や磁性材料観察用の小型電磁石などをマウントする実験も順次開始されている⁸⁾。

走査型軟X線分光顕微鏡の光学系仕様 (設計値) を表1に示す。ここに示しているのは最初期の仕様で、本稿が出る頃には直径 120 μm (2 μm) の CBS が積まれた FZP、直径 100 μm の OSA に置き換わっている予定である。これにより OSA と試料との距離がほぼ4倍となり試料周辺の自由度が増すため、より多彩な測定が可能になるものと期待している。現在のところ、エネルギーとしては酸素の K 吸収端や鉄の L_{2,3} 吸収端近傍の利用が多く、ビームサイズとしては 300~500 nm 程度の軟X線ビームが主に使われている。これらの領域において、例えば 600 eV の場合、光子束として 1.5 × 10⁹ ph/s 程度のサブミクロンビームが利用可能である。

2.2 計測手法

本装置は、集光した軟X線をプローブとし、試料から放出される蛍光 X 線をシリコンドリフト検出器で計数する蛍光 X 線分析 (microprobe X-Ray Fluorescence analysis, μXRF) 法により、試料表面を観察するのに主に利用されている。これにより、局所領域の蛍光 X 線分析のみならず、特定の蛍光 X 線を計数しながら試料表面を走査して元素分布を可視化する、軟X線のエネルギーを掃引しながら特定の蛍光 X 線を計数して局所領域の吸収スペクトルを取得する、などの計測が可能である。もし吸収スペクトルに特異な構造が見られるような場合、その構造を選択的に励起するエネルギーに放射光のエネルギーを合わせてマッピングを行えば、特異な構造に関与する化学状態分布の可視化が可能となる。元素分布可視化の場合、一度に数種類 (最大 8) の元素のマッピングが可能である。観察例として、シリコン基板上に形成したパーマロイ (Ni₈₁Fe₁₉) のマイクロドットパターン⁹⁾の顕微分光観察の結果を図2に示す。

図2(a)は励起エネルギー760 eV の集光軟X線ビームにより励起される蛍光 X 線スペクトルのうち鉄 Lα 線を選択し、鉄 Lα 線を計数しながら試料を走査して元素分布を可視化したものである。赤い部分がパーマロイ、青い部分がシリコン基板を表している。測定領

表1 BL17SU の走査型軟X線分光顕微鏡の仕様

FZP	Au/SiN membrane (100nm)
ゾーン厚さ	190 nm (±15%)
直径	910 μm
最外輪帯幅	153 nm
CBS ¹⁾ 直径	24 μm
OSA 直径	25 μm
焦点距離	44.9~84.9 mm
エネルギー範囲	
一次回折	400~756 eV
三次回折	1200~2000 eV
ビームサイズ	223~259 nm (設計値) (σ ² = 20 μm, E/dE~10000)
効率	
一次回折	~10.1% ⇒ 4 × 10 ⁸ ph/s
三次回折	~1.1%

¹⁾CBS: センタービームストップ

²⁾光源サイズ (出射スリットの開口サイズ)

域は $70 \mu\text{m}(\text{H}) \times 40 \mu\text{m}(\text{V})$ の範囲を $1 \mu\text{m}$ ステップで計測している。測定時間は概ね 80 分であった。図 2(b) は同じく鉄の $L\alpha$ 線を計数しながら励起光のエネルギーを掃引し、部分蛍光収量法により取得した

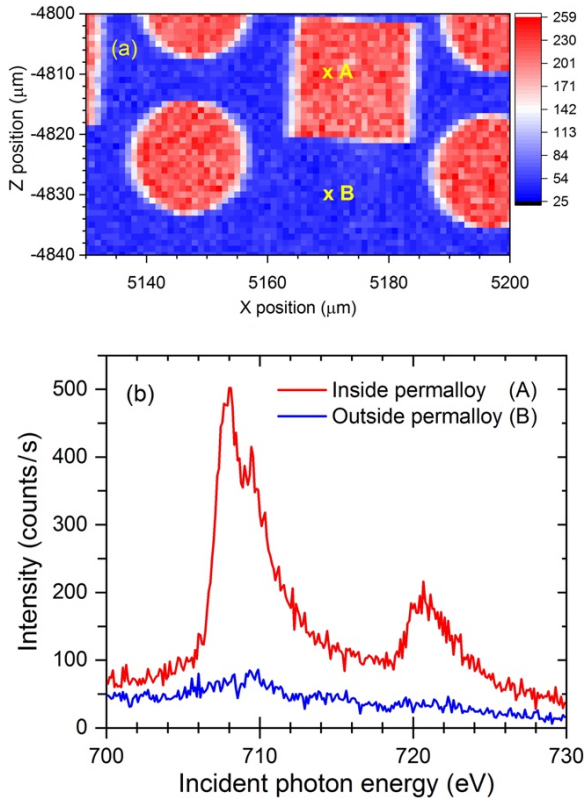


図 2 (a) Permalloy/Si パターン試料からの鉄の $L\alpha$ 蛍光 X 線を計数しながら試料走査した元素分布マッピング。(b) 鉄の $L\alpha$ 蛍光 X 線を選択した部分蛍光収量法により計測した局所領域吸収スペクトル。文献[6]より転載。

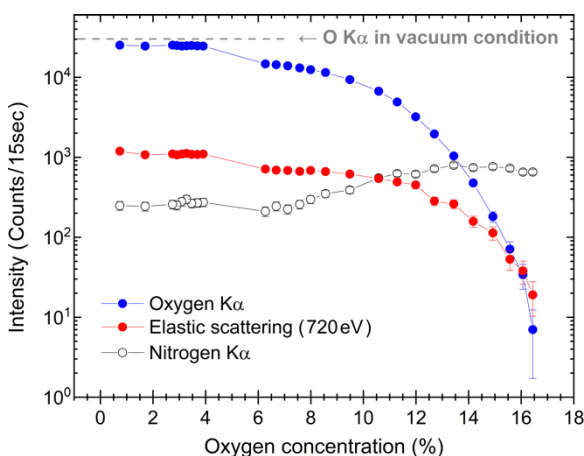


図 3 試料周辺環境を空気からヘリウムに置換する過程で取得した散乱 X 線および蛍光 X 線強度の酸素濃度依存性。文献[10]より転載。

局所領域の吸収スペクトルである。図 2(a) 中に表示された A、B の各点でそれぞれ取得したもので、2 本取るのに約 24 分を要している。

2.3 ヘリウム置換測定

次に、試料周辺の環境を空気からヘリウムに置換する過程を散乱 X 線および蛍光 X 線で観察した例を図 3 に示す。光路上の気体分子からの散乱 X 線や蛍光 X 線、ガラス試料からの蛍光 X 線の強度を大角チェンバー内の酸素濃度の関数として観察したものである。酸素高濃度の場合、つまり置換が進んでいない場合、光路上にある空気中の窒素からの蛍光 X 線が強く観察される。ヘリウム置換が進むにつれてガラス試料からの酸素 $K\alpha$ 蛍光 X 線が強くなり、最終的に真空環境で測った計数値に迫る様子が見られる。この測定は励起エネルギー 720 eV で行い、小型角チェンバー末端の SiN メンブレン窓からガラス試料までの距離は 3.1 mm 、試料からシリコンドリフト検出器までの距離は約 25 mm であった。

2.4 埋もれたパターン試料の観察

本稿にて紹介する μXRF 法による元素分布マッピングは、光電子顕微鏡のような Photon-IN/Electron-OUT によるそれとは違って Photon-IN/Photon-OUT であるため、ある程度の深さまで検出することが可能である。計算上では、表面から数百ナノメートル程度の深さまで検出することが可能である。

図 4 はシリコン基板上にガラスとパーマロイで形成したマイクロパターンを観察したもので、約 30 nm の金のキャップ層がある場合とない場合を比較したものである⁹⁾。パターンのサイズは 1 辺の長さが $500 \mu\text{m}$ の正方形である。図に示す通り、かなり強度は落ちるものの、 30 nm の Au キャップ層に埋もれたパーマロイパターンの元素分布観察や局所吸収スペクトルの測定が可能であることが分かる。この計測例では、ピクセルサイズを $1.5 \mu\text{m}$ とし、1 ピクセルあたり 1 秒の積算時間で計測している。

2.5 珪藻試料観察

最後に、自然界が創り出す極微の世界に生きる珪藻のうち、中心珪藻であるクモノス珪藻の被殻の顕微分

光観察例を示す¹⁰⁾。10万種類以上存在するとも言われる珪藻の一種で、直径が300 μm程度の比較的大きな海産性の付着型珪藻である。その被殻はナノスケール程度の微細な構造を持つ多孔質性のシリカで形成される。今回我々は軟X線分光顕微鏡を3次回折モードで運転し、シリカ中のシリコンを標的として、シリコン Kα 蛍光 X 線計数によりクモノス珪藻の被殻表面を観察した。

図5に観察例を示す。図5(a)は試料の中心部付近の異なる2地点で計測した局所領域吸収スペクトル、図5(b)は図5(a)と同様の2地点で計測した蛍光 X 線スペクトルをそれぞれ示している。図5(c)はピクセルサイズ 0.5 μm で取得したシリコンの元素分布で、左下部がクモノス珪藻の中心部分に近いところである。そこから放射状に延びる赤いラインが costa (肋) と呼ばれる骨格となる構造で、2 μm 程度の大きさの胞紋 (図中の青い楕円状の構造) の中に更に微細な構造を持っている。今回の分解能と計測系の配置からはそれらの微細構造の観察はできない。

近い将来、マイクロ流路を利用した閉じ込め系により、生きた珪藻を閉じ込め系窓材のメンブレンに付着させ、糖類が主成分の粘液で付着している部位 (珪藻とメンブレンの界面) の顕微分光観察を行ってみたい。

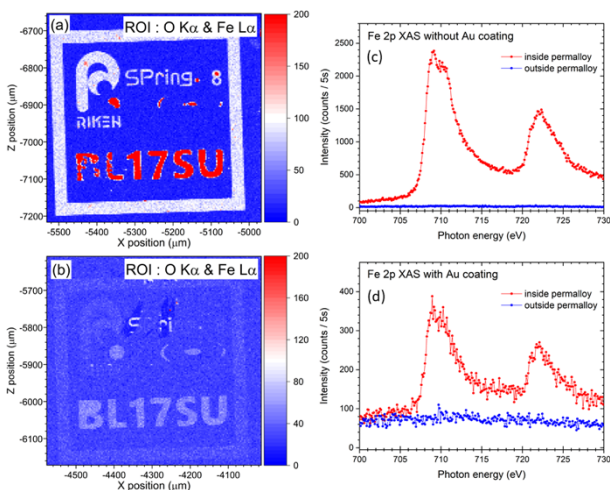


図4 (a) Permalloy/SiO₂/Si パターン試料からの酸素 Kα 蛍光 X 線と鉄 Lα 蛍光 X 線を計数しながら試料走査して得た元素分布マッピング。(b) (a)と同様のパターン試料の表面全域を Au キャップ層 (厚さ約 30 nm) で覆った際の酸素と鉄の元素分布マッピング。(c),(d) それぞれの試料において、パーマロイパターンの内外で取得した鉄の L₂₃ 吸収端の局所吸収スペクトルの観察例。

3. ソフトウェアアプリケーションについて

本稿にて紹介した走査型軟 X 線分光顕微鏡は、その調整から計測までを LabVIEW をベースとしたソフトウェアアプリケーション (以下、アプリと略す) 群にて実行している。装置の調整にはフォトダイオードとナイフエッジを使用し、調整は概ね次のような手順で行っている。

- ① 励起エネルギーに対応する位置に予め FZP-Y 軸を合わせる (焦点距離を合わせることに相当)
- ② 装置架台の微調整 (SPRT-X 軸、SPRT-Z 軸の各軸スキャン)
- ③ OSA 位置の調整 (OSA-X 軸、OSA-Z 軸の 2 次元スキャン、各軸の 1 次元精密スキャン)
- ④ 集光条件の最適化 (FZP-Y 軸の微調整、ナイフエッジスキャンによるビームサイズ確認)

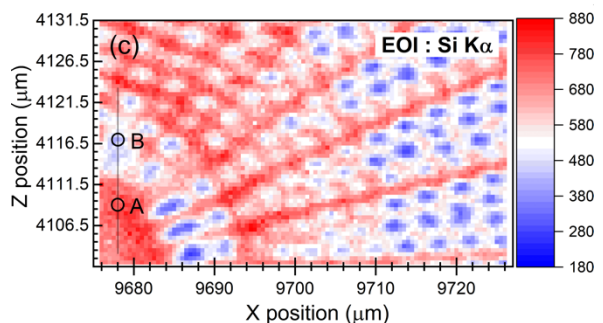
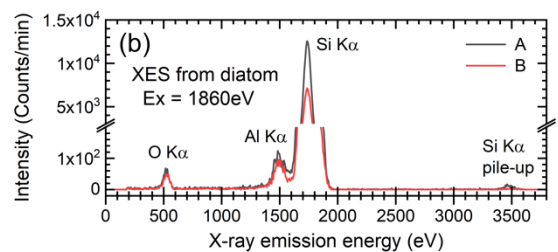
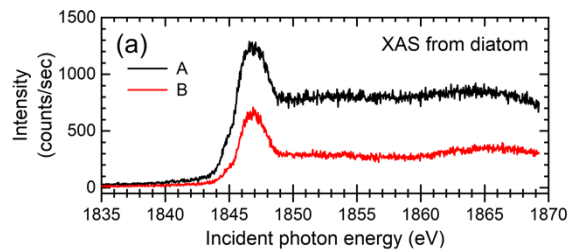


図5 (a) クモノス珪藻被殻の局所領域において部分蛍光収量法により取得したシリコン K 吸収端での吸収スペクトル。A と B は(c)の A 点と B 点で取得したことを示す。(b) 同様に A 点と B 点で取得した蛍光 X 線スペクトル。(c) ピクセルサイズ 0.5 μm で可視化したシリコン元素分布。1 ピクセルあたりの積算時間は 1 秒。文献[10]より転載。

表2 Command-line User Interface アプリで統合可能なコマンド群 (モジュール化ができれば容易に追加が可能)

動作	動かす物	動かす軸	パラメータ
move	1dim	BL	ID / grating / s2a
		PM16C	SPRT-X / SPRT-Z / OSA-Y / OSA-Z
		FDBCK	FZP-Y
		FDBCK	OSA-X / SMP-X / SMP-Z
scan R-scan Q-scan	1dim	PM16C	SPRT-X / SPRT-Z
		FDBCK	OSA-X
		PM16C	OSA-Z
		FDBCK	SMP-X / SMP-Z
	2dim	PM16C	SPRT-X & SPRT-Z
		FDBCK & PM16C	OSA-X & OSA-Z
		FDBCK	SMP-X & SMP-Z
corr R-corr	2dim	FDBCK	FZP-Y & SMP-X / SMP-Z
xafs		BL	grating
open		BL	DSSa
close		BL	DSSa
magnet		ElectroMagnet	Current

これらはそれぞれ個別のアプリにより調整を行うこともできるが、それぞれのアプリをモジュール化し、Command-line User Interface (CUI) アプリにより各アプリを統合することで、①～④を連続的に且つ自動で行えるように設計されている。このモジュラー・アーキテクチャーによる拡張性は、試料観察用のアプリにも適用され、観察場所を変えながら蛍光 X 線スペクトルや局所領域吸収スペクトルを計測したり、磁性材料のダイナミックな観察の場合などでは電磁石の条件を変えつつ励起光の偏光を切り換えて磁気円二色性を観察するなど、長時間に及ぶ測定を無人で自動的に実行することが可能である。例として、表 2 に CUI で統合するコマンド群を示す。move や scan は目的値までの移動や指定した範囲を走査するためのコマンドである。動かしたい物、動かしたい軸の名称と同じ行に数値を入れてやれば良い。光学系の調整から試料の観察まで、必要なコマンド群を組み合わせ、csv (Comma Separated Values) 形式のファイルで保存し、アプリの起動時に読み込んでやれば調整から観察までの連続実行が可能となる。

また、試料走査のアプリにおいては、ステップ毎に

停止して一定時間計数を溜め込むステップスキャン方式 (scan) と、連続的に移動しながらデータ取りを行うクイックスキャン (オンザフライ計測とも言う) (Q-scan) を選択できるようになっている。これは特に、耐放射線性に乏しいポリマー系や生体系の試料の観察には不可欠な要素である。これを実現するには、十分な計数率と高速な計測系が必要である。そのような観察が可能となるよう、計測系およびアプリの更なる高度化を継続して進めている。

4. まとめ

サブミクロンサイズに集光した軟 X 線ビームを用いる走査型軟 X 線分光顕微鏡について、装置の概要、可能な計測手法と幾つかの観察事例、そしてソフトウェアアプリケーションについて紹介した。空間分解能は決して良いとは言えないが、試料環境の自由度は高く、様々な観察への応用が可能なのが大きな特徴である。今後はウェットな試料や試料表面での化学反応中その場観察、動作中のデバイスの観察などにも応用してみたいと考えている。また、FZP を変えることで、異なるエネルギー領域や空間分解能の向上も視野に入れていきたい。

謝辞

本装置の開発に当たって、理化学研究所放射光科学研究センターの石川哲也センター長には多大なご支援とご理解をいただいた。ここに御礼申し上げたい。

装置の開発当初には、高輝度光科学研究センターの大沢仁志研究員に大変お世話になった。本装置の応用事例において、パターン試料の観察では兵庫県立大学高度産業科学技術研究所の山口明啓准教授、珪藻の観察では山口明啓准教授、高輝度光科学研究センターの大河内拓雄主幹研究員、小谷佳範主幹研究員らに共同研究者として大変お世話になった。また、現在推進中の樹脂材料接着界面の化学状態分析で理化学研究所放射光科学研究センターの初井宇記チームリーダー、山根宏之研究員との共同研究を推進している。これらの共同研究者皆様のご支援・ご助言は本装置およびソフトウェアアプリケーション開発の大きな原動力となった。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- [1] 辛 埴、他：SPring-8 利用者情報 **11** (2006) 11-16.
- [2] K. Shirasawa *et al.*: *AIP Conf. Proc.* **705** (2004) 203-206.
- [3] 大橋治彦、他：SPring-8 利用者情報 **9** (2004) 94-101.
- [4] F. Z. Guo *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 066107.
- [5] T. Ohkochi *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** (2019) 118001.
- [6] M. Oura *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **27** (2020) 664-674.
- [7] C. Jacobsen: *X-ray Microscopy* (Cambridge University Press, 2019).
- [8] A. Yamaguchi *et al.*: in progress.
- [9] M. Oura *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **59** (2020) 060902.
- [10] T. Ishihara *et al.*: *PLOS ONE* **15** (2020) 0243874.

大浦 正樹 OURA Masaki

(国) 理化学研究所 放射光科学研究センター
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802 ext 3812
e-mail : oura@spring8.or.jp

石原 知子 ISHIHARA Tomoko

(国) 理化学研究所 放射光科学研究センター
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0802 ext 9650
e-mail : tomoko.ishihara@riken.jp