

コンパクト STXM の開発

放射光科学第二研究系 武市泰男

Abstract

我々は、PF の軟X線ビームラインで走査型透過X線顕微鏡 (scanning transmission X-ray microscopy: STXM) を新規開発した。この装置は現在 PF の BL-13A に設置され、40 nm の空間分解能での化学状態マッピングを可能にしている。この装置の開発の経緯や特徴、性能について紹介する。

走査型透過 X 線顕微鏡

X線を集光するには、フレネルゾーンプレート (FZP) とオーダーソーティングアパーチャ (OSA) の組み合わせ [1]、または Kirkpatrick-Baez ミラーを使う方法が一般的である。STXM とは、簡単に言えば集光してマッピングも行う XAFS 実験で、軟X線領域で FZP を使うものを指すことが多い。物質の元素だけでなく価数、官能基など豊富な化学状態の情報が得られる NEXAFS の利点そのままに、数十 nm の空間分解能で像が得られる。アメリカの Advanced Light Source で開発、ブラッシュアップされてきたデザイン [2] のものが Bruker 社から販売されており、世界を席巻している。

試料を走査せず、集光でなく投影に FZP を用いる TXM (transmission X-ray microscopy) と比べた STXM の利点は、特に局所スペクトルの取得に適していることと、試料の放射線損傷が少ないことである。現在、世界の第三世代放射光施設の多くに STXM あるいは TXM が導入されている。一方、日本では最近まで軟X線 STXM はなく、立命館 SR に TXM があるのみであった。我々の開発と時を同じくして、UVSOR で新規アンジュレータビームライン BL4U に Bruker 社の STXM が導入され、2013 年より運用を開始している [3]。

STXM 開発のコンセプト

装置の詳細は文献 [4,5] をご覧いただくとして、本稿では PF での STXM を実現するにあたって必要だったこと、という点に絞って説明する。

既存のアンジュレータビームラインに STXM を導入しようとする、多くの困難が生じる。STXM 専用ビームラインでは、分光器の出射スリットを四象限スリットにして、ここを FZP の仮想光源点とする。ところが、PF にそのような仕様の既存ビームラインはない。しかも、バルクの分光実験のために作られた PF の軟X線ビームラインから供給される光は、周囲のポンプの振動など様々な要因で揺れ動いている。おまけに、PF の軟X線アンジュレータビームラインは非常にこみあっている、装置の設置・撤収ができなければならない。

以上の理由から、STXM の独自開発が必要となった。ま

ず、Swiss Light Source の STXM ビームライン PolLux に一ヶ月滞在して、Bruker タイプの STXM の構造や制御系の仕組み、実験の実際について学んだ。帰国後、新しい STXM の設計に取りかかった。設計の主要なコンセプトはふたつ、①ピエゾ駆動ステージを使い、コンパクトなデザインにすること、② STXM の主要部分を光学定盤に乗せ、安定性と汎用性を両立することである。

図 1 に、我々のコンパクト STXM (cSTXM) の模式図を示す。集光後置鏡の焦点に四象限スリットを置き、ここを FZP の仮想光源点とする。FZP 以降の各素子を収めた STXM チャンバは、図 2 のように非常にコンパクトにデザインした¹⁾。チャンバの中で、FZP、OSA、試料、検出器を動かす合計 11 軸の直進駆動ステージが、A4 サイズ程度のブレッドボードに載っている。四象限スリットからチャンバまでを一枚の光学定盤に並べ、まとめて除振する。四

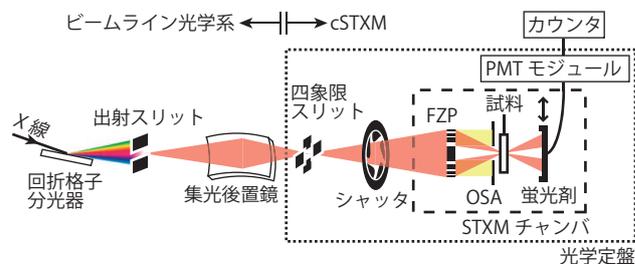


図 1 cSTXM 光学系の模式図。

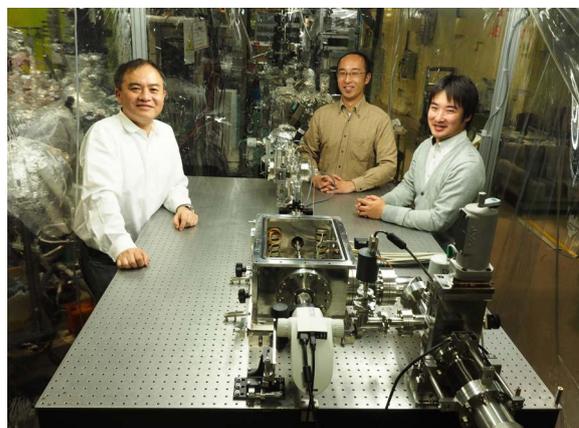


図 2 BL-13A に設置された cSTXM の外観。

象限スリットの開口は 30~50 μm 角で、後置鏡の集光サイズ (数百 μm) よりだいぶ小さい。つまりビーム強度は大きくロスするが、ここでビーム位置の振動の影響を抑えている。さらに光学定盤を動かして設置・撤収することもでき、実際に BL-13A と BL-16A で実験を行った。

試料の走査にはピエゾスキャナを使っていて、位置をレーザー干渉式位置センサでモニタしている。スキャナの駆動、位置センサの読み出し、検出器からのパルスカウンターの機能は field-programmable gate array (FPGA) 回路で処理され、制御 PC とは独立に高速なスキャンを実現している。ビームライン制御側との連携も必須で、cSTXM の制御 PC から STARS を介して分光器やアンジュレータのギャップを動かしている。

cSTXM を使った実験

図 3 に cSTXM のテスト測定の結果を示す。試料は、集束イオンビーム (FIB) を使って Si_3N_4 上にカーボン蒸着、エッチング加工して作製した。別途 Siemens star チャートを使って空間分解能を評価し、40 nm と見積もった。この値は、使用した FZP の最外ゾーン幅 ($\Delta r = 30 \text{ nm}$) で決まる回折限界 ($\sim 1.22 \Delta r$) 程度で、STXM として十分な性能を実現していることが分かる。試料位置での集光 X 線強度は、Si フォトダイオードを使って 10^7 photons/sec 程度と見積もった。画素 1 点あたりの測定時間は 10 msec 前後で運用しており、エネルギーを変化させて多数の画像を取得するイメージスタック (NEXAFS マップとも言う) データを 2 時間程度で取得できている。

我々は、「サステナブル科学」をキーワードに cSTXM を使った様々な研究を展開している。これまで、放射性セシウムを吸着する粘土鉱物粒子と腐植有機物の相互作用の研究 [6]、有機薄膜太陽電池の分子混合状態の観察 [7]、微生物による鉱物溶解のメカニズムの研究 [8] などを行った。STXM を使った研究で特に有用なのが炭素 K 端での官能基マッピングで、上記の研究ではすべて炭素 K 端での測定を行っている。現在 cSTXM を設置している BL-13A では、特にビームライン光学系の炭素汚染除去が重点的に行われており [9]、炭素 K 端のスペクトルがきちんと測定できることはとても有難い。

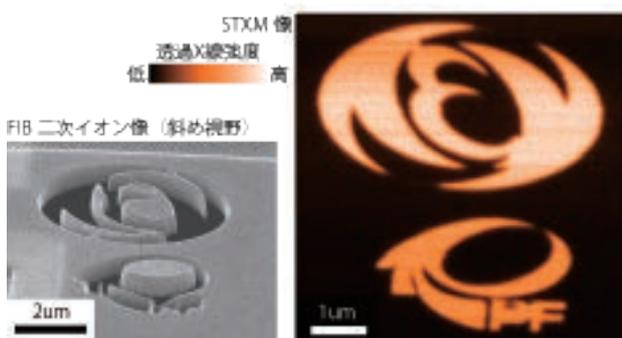


図 3 FIB で作製したロゴマークと、その STXM 像。

cSTXM の「立ち位置」

最後に、世界の放射光施設で展開されている X 線顕微鏡と比較した、cSTXM の立ち位置について述べておきたい。経験から言うと、cSTXM の基本的な性能は前述の PoLux と同じくらいである。STXM の性能は FZP のパラメータに大きく依存するが、仮に同じ FZP を使ったなら同程度の空間分解能とカウントが得られるだろう。第三世代放射光施設の偏向電磁石ビームラインと第二世代のアンジュレータビームラインが同程度、と思えば感覚的には納得できる話ではないだろうか。

回折限界の光を提供すると期待されているスウェーデンの光源 MAX-IV でも、まず STXM を導入するという。真空紫外/軟 X 線の光電子分光をよくご存知の方にはご理解いただけると思うが、Bruker 社の STXM は、言わば VG Scienta 社の光電子分光器なのである。究極の性能を実現するにはひと工夫必要だが、まずこれを導入しておけば多くのユーザーの需要に対応でき、高いアクティビティが期待できる。

回折限界の光を使った超高分解能の X 線顕微鏡を開発しつつ、既存の STXM で多くの成果をあげる世界のライバルと、どうやって競争すればよいのか？ FIB などの試料加工技術と組み合わせた研究、*in-situ / in-vivo / operando* といった試料環境の整備、二次電池に代表される電気化学デバイスのように社会の要請に応える研究など、幅広く研究を展開していきたいと考えている。

謝辞

本研究は PF の小野寛太准教授・井波暢人特任助教、広島大院生の菅大暉氏、現東京大地球惑星の高橋嘉夫教授との共同研究で、PF の利用課題 2013S2-003 (代表: 高橋嘉夫) で行われた。PoLux の J. Raabe, B. Watts 両氏には多くのアドバイスをいただいた。また、Paul Scherrer Institute の C. David, I. Vartiainen 両氏には FZP を製作していただいた。

(脚注)

¹⁾Bruker 社の STXM と比べて、という意味。Web サイト (<http://www.bruker-est.com/stxm.html>) をご覧いただきたい。

参考文献

- [1] D. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*, Cambridge University Press, 2007, Chap. 8.
- [2] A. L. D. Kilcoyne *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **10** (2003) 125.
- [3] T. Ohgashi *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **463** (2013) 012006.
- [4] Y. Takeichi *et al.*, *Chem. Lett.* **43** (2014) 373.
- [5] N. Inami *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **502** (2013) 012011.
- [6] H. Suga *et al.*, *Chem. Lett.* **43** (2014) 1128.
- [7] Y. Moritomo *et al.*, *Appl. Phys. Express* **7** (2014) 052302.
- [8] S. Mitsunobu *et al.*, *Chem. Lett.* **44** (2015) 91.
- [9] A. Toyoshima *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **19** (2012) 722.