

BL47XU 光電子分光・マイクロCT

BL47XUは標準的なリニアアンジュレータを光源としたビームラインで、主として結像型顕微鏡を用いた高分解能イメージング実験と、硬X線光電子分光実験に使用されている。2013年度に行われた高度化について述べる。

1. 走査-結像型X線顕微CTの開発

位相コントラスト法は吸収に比べて高い感度を有することから、微細な試料を扱う高分解能X線CTにおいては、軽元素試料のみならず様々な種類の試料に対して位相コントラストX線顕微CT実用化が強く求められている。結像型光学系ベースでの位相コントラスト法は様々な手法が提案されているが、位相感度、定量性の両立を実用レベルで確立しているとは言いがたい。理由は感度、定量性など、各種様々であるが、そもそも照明系のコヒーレンスの条件において、結像特性と位相感度ではトレードオフの関係になることが根本的な原因の一つである。つまり、結像特性の観点では照明系のコヒーレンスは低い方がよいとされるが、位相感度はその逆である。

一方で、走査型光学系を使った位相コントラスト法として、走査型微分位相法がある。この手法は非常に高い定量性と位相感度が得られ、また、一度の測定から直接、微分位相、吸収、暗視野といった複数のコントラストモードの像が得られるのが特徴である。しかしながら、この手法は根本的に測定に時間がかかるという問題を有する。現状の走査型光学系の測定は早くても1秒あたり1000点程度であり、例えば $1000 \times 1000 \times 1000$ 点の三次元画像を得るには単純計算で十数日もの時間が必要となり非現実的であ

るため、実質的用途は二次元での使用に限られる。

この問題を打破する目的で、上記走査型光学系と結像型光学系を組み合わせたハイブリッドな光学系を開発した(図1)^[1, 2]。走査型の特徴である高い位相感度、定量性と、結像型の利点である高いスループットを実現するのが目的である。二次元像を得る際、両方の光学系は、例えば水平方向を走査型、垂直方向を結像型というようにそれぞれ一次元のみ寄与する。つまり、試料をラインフォーカスで照射し、その一次元像を結像型光学系で取得しつつ、試料を一次元走査する。いわばラインスキヤナの画像データ収集プロセスである。位相計測は走査型光学系で行う。二つの光学系が垂直に分かれているので、それぞれで完全に独立に条件の設定が可能なので、位相感度と結像特性のトレードオフに悩まされることもない。

システムの概要は以下の通りである。結像型光学系は垂直面内、走査型光学系は水平面内に組み上げられている。NTT-AT社製の1組の一次元フレネルゾーンプレート(Fresnel zone plate, FZP)を、それぞれ結像型光学系におけるX線対物素子、走査型光学系におけるX線集光素子に用いている。FZPのパラメータは共通で、材質：タンタル、厚さ1ミクロン、最外線幅100 nm、全幅155ミクロン。8 keVにおける焦点距離は100 mmである。回折効率を稼ぐために、2つのFZPはそれぞれ60度傾けられ実効的なゾーン厚さを2ミクロンとし、それにより各回折効率は0.29となっている。試料是集光FZPの集光面内に、精密直進(水平)ステージと精密回転ステージの上に設置される。精密直進ステージ、精密回転ステージはそれぞれ、

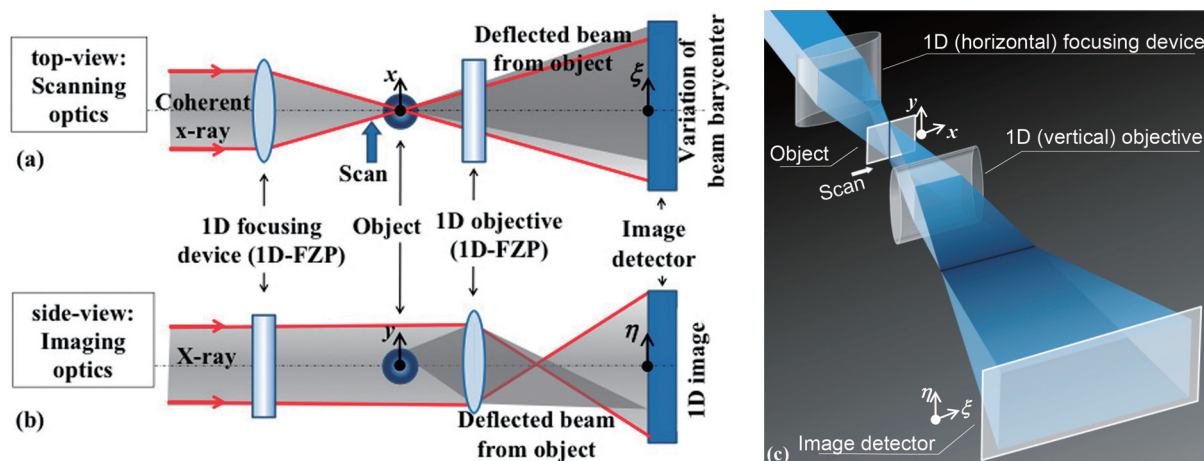


図1 走査-結像型光学系の概略図。(a)上面図、(b)側面図、(c)鳥瞰図。

走査型光学系のスキャン軸、CT測定時の回転軸として用いられる。画像検出器として、可視光変換型X線カメラ（ビームモニタ、浜松ホトニクス社製）が結像型光学系の像面に設置される。このカメラに生データとして得られる像は、垂直方向は結像型光学系による試料の拡大像であるが、水平方向は、走査型光学系における集光ビームのFar-field像となる。1枚の二次元像を得る際は、試料を水平方向に走査しながら、その都度画像を保存し、測定後、得られた連続画像データを画像処理することによって任意のコントラストの像を得る。また、試料を回転させながら前述の測定を繰り返すことによって、三次元CT撮影も可能である。

走査－結像型X線顕微鏡で得られた像の例を示す。図2はタンタル製X線用テストチャート（NTT-AT社製）の像である。一度の測定から、図のように微分位相像と吸収コントラスト像を得ることが可能である。

同装置を利用した共用実験も開始された。現在、産業利用、高分子材料、鉱物、隕石等の分野で利用が進められている。一例として、ヒト毛髪の観察に利用された結果を示す^[3]。毛髪内部の空隙、メラニンが断層像から、また、キューティクルの層構造が断層像やレンダリング像から確認できる。従来、毛髪内部の構造を知るには切断・染色などの処理を施した試料を電子顕微鏡等で観察するか、或いは走査型微分位相X線顕微鏡を用いて一断面を観測するしか方法がなかったが、本手法を用いることで初めて未処理試料の三次元構造を鮮明に観察することが可能になった。図3のような位相コントラストCTでは試料の密度に近似的に比例したコントラストが得られ、約80 mg/cm³の密度分解能が得られている。

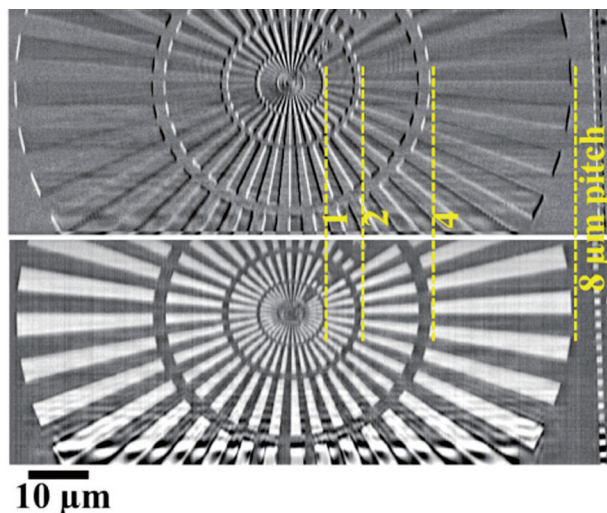


図2 タンタルテストチャート(NTT-AT社製)のX線像。上：微分位相像、下：吸収像。X線エネルギー8 keV、ピクセルサイズ：125 nm(H)×162 nm(V)、測定時間80秒。

参考文献

- [1] A. Takeuchi, Y. Suzuki and K. Uesugi: *Rev. Sci. Instrum.* **83** (2012) 083701.
- [2] A. Takeuchi, K. Uesugi and Y. Suzuki: *J. Synchrotron Rad.* **20** (2013) 793.
- [3] A. Takeuchi, Y. Suzuki and K. Uesugi: *J. Phys. Conf. Series* **463** (2013) 012034.

利用研究促進部門

バイオ・ソフトマテリアルグループ

上杉 健太郎、竹内 晃久、鈴木 芳生

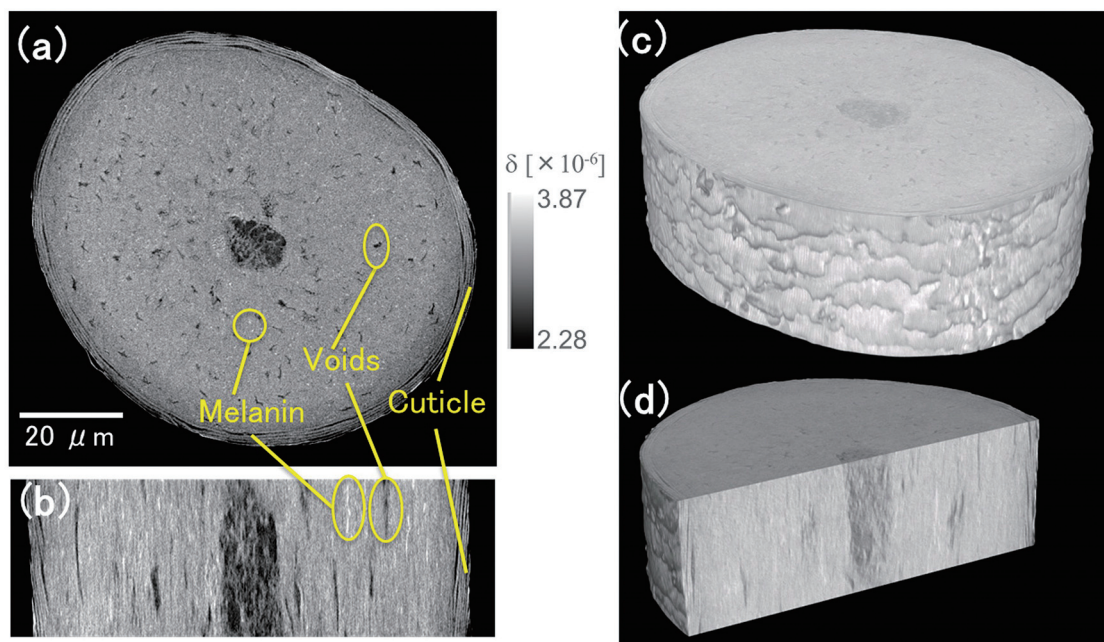


図3 ヒト毛髪の位相コントラストX線CT像。(a)水平断層像、(b)垂直断層像、(c)(d) レンダリング像。スキャンピッチ125 nm、CT投影数301/180度。測定時間210分。

II. 硬X線光電子分光

BL47XUの硬X線光電子分光(Hard X-ray Photoemission Spectroscopy: HAXPES)は、バルク感性を生かし、埋込まれた界面における化学結合状態の非破壊観測を目的とした多くの利用研究に供されている。2012年度までにX線(8 keV)用の厚さ0.6 mmのダイヤモンド移相子機構の導入が完了し、これまで半導体等の非磁性材料を中心に行われてきたHAXPESの利用研究が、円偏光X線を用いた磁性材料の共用利用研究に発展された^[4, 5]。また広角対物レンズを用いた角度分解深さ分析法やマイクロビームを用いた微小領域化学結合状態のイメージング計測技術も、利用研究に供されている^[6]。2012年度に高度化した自動測定システムならびにKirkpatrick-Baez (K-B) 配置型集光ミラーを用いた微小領域イメージング計測は、微細パターンSi-LSI多層薄膜の走査計測法や水素貯蔵材料や電池材料への展開が期待されているNb金属水素化物の微小試料計測法としても展開している^[7]。現在HAXPESが利用できるビームラインは世界の大型放射光施設で数多く存在するが、本微小領域イメージング法と組み合わせた広角度分解深さ分析が可能なビームラインはSPring-8のBL47XUのみである。

BL47XUのHAXPESエンドステーションでは試料を走査するイメージング計測法が採用されている。この計測法の空間分解能は光学集光サイズに依存するため、K-B配置型集光ミラーを設置し、1 μm サイズの集光を用いて微小領域イメージング計測が行われている。この空間分解能は結像型レンズシステムを用いるPEEM(Photoemission Electron Microscopy)から得られる数10 nm以下の高い空間分解能には及ばないが、本イメージング法の利点は、比較的高いエネルギー分解能を選択できることとHAXPESの最大の特徴である深さ分析が可能であることが挙げられる。しかし既存のシステムでは、液体窒素冷却装置の不具合により集光ビーム位置が3時間弱の周期で最大60 μm 程度垂直方向に変動し、光強度が著しく減少する問題があった。加えて光電子測定視野が従来の1/5となる広角対物レンズを2011年度後期から利用研究に供している。このHAXPESエンドステーションの高度化により、ビーム位置不安定性による光電子捕集強度の経時変化が顕著に観測されるようになった。冷却装置の不具合の解消に加え、更なる集光ビームの安定化のため、高エネルギー分解能X線の強度と位置を位置敏感電離箱 (PSIC: Position Sensitive Ionization Chamber)

で測定し、分光器の二結晶の平行度をステッピングモータで維持するシステムを導入した。

本稿では、2013年度に導入した「PSICを用いた二結晶分光器 $\Delta\theta$ 1フィードバックシステム」を用い、評価したビーム位置および光電子捕集強度の安定化について報告する。

BL47XUの二結晶分光器冷却用クライオクーラーは蒸発型のため、ビーム使用時に約3時間毎に液体窒素(LN₂)セルファーからLN₂蒸発槽へ供給が行われる。この時クライオクーラーの冷却効率の変動が起こり、ビームの強度や位置が変動する。これを第一結晶の微小回転角度 $\Delta\theta$ 1を調整することで、ビーム強度や位置の変動を抑制することが本システム導入の目的である。図4に2012B期10月に測定したビームの不安定性について示す。入射励起エネルギーはHAXPES計測で頻繁に使用する7.94 keV (ID gap: 12.13 mm, FE slit: 0.8 mm²)とした。図4(a) 高圧循環部圧力の変化が3時間弱の周期で起きる。それに対応して、(b) 金の4f_{7/2}内殻における光電子スペクトルの面積強度変化が起きていることが分かる。LN₂ 高圧循環部圧力が最も高くなる際は、比較的安定した時に比べて光電子捕集強度が1/5にまで減少する。また集光点から2 m弱の下流の defocus 位置に設置した CCD カメラで観測したビーム位置変化では、60 μm 程度下ヘシフトする様子が観測された (図4 (c) 参照)。これらの経時観測は、集光ビームの高さ位置が光電子アナライザーの最適なレンズ軸位置から外れることで、光電子捕集強度が著しく減少したことを示している。

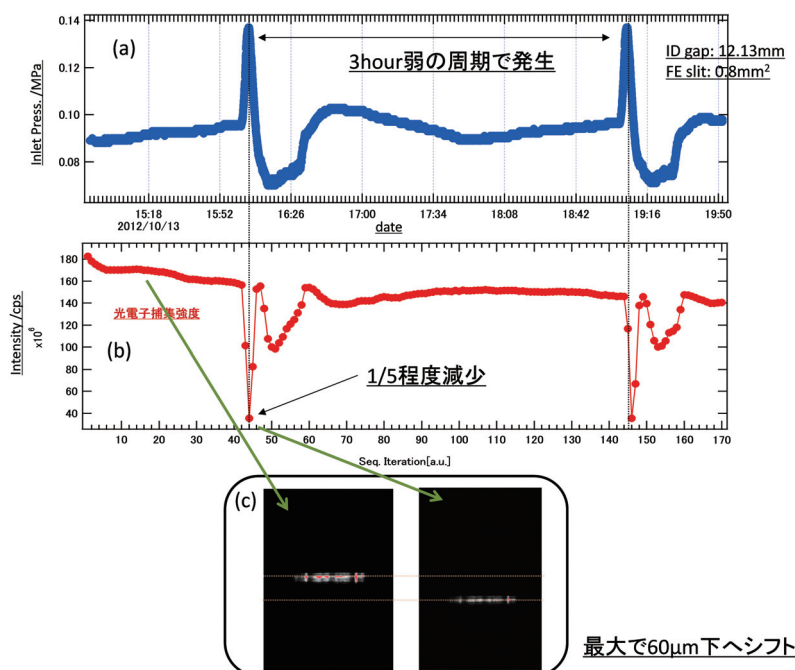


図4 2012B期10月に測定したビーム位置の経時変動(約4時間の計測)。(a)LN₂タンク内圧の経時変化。(b)HAXPESで観測したAu4f_{7/2}ピーク面積強度の経時変化。(c)集光点から2 m弱の下流位置でCCDカメラ観測したビーム位置変化。

前述問題を解消するために2013年度に導入した本システムの概要を図5に示す。二結晶分光器および下流のSi 444チャンネルカット結晶のBragg反射を用いてエネルギー分解能を大きく向上させたX線ビームを、空気を吸収体とした高さ位置に敏感な電離箱 (PSIC)^[8] に入射した。出力を電流電圧変換後、NI-4492 (National Instruments 社製) に入力しビーム位置に変換し、予め取得しておいたビーム位置の $\Delta\theta$ 依存性からモーター駆動量を算出し、BL制御コマンドを介してフィードバックを行う。図6に $\Delta\theta$ フィードバックシステムを用いビーム位置が安定化した結果を示す。

図6(a)および(b)比較からLN₂高圧循環部圧力変動に対応した顕著な光電子捕集強度変動が抑制されていることが分かる。また図4で示した $\Delta\theta$ フィードバックシステムを用いない場合と比較しても光電子捕集強度がLN₂高圧循環部圧力の変動に影響されず一定であることが明らかである。これは光電子アナライザーの最適なレンズ軸位置にほぼビームの高さ安定に導くことができた結果である。現状では14時間連続計測内の光電子捕集強度偏差は全体で10%程度の減少となった。

$\Delta\theta$ フィードバックシステムの導入によりビーム高さ位置の安定性が大きく向上したことで、微小領域化学結合状態のイメージング計測精度が向上したばかりでなく、高精度での定量分析が可能となった。

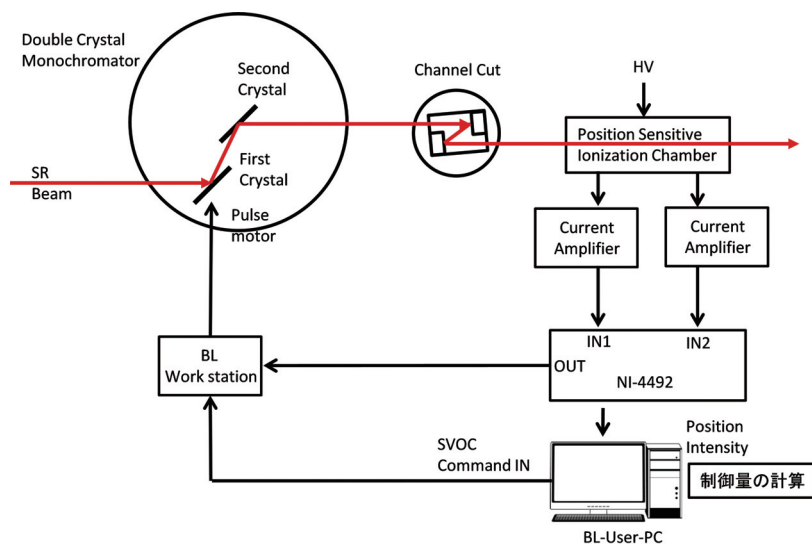


図5 二結晶分光器 $\Delta\theta$ フィードバックシステムの概要。

参考文献

- [4] M. Suzuki, et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L1488.
- [5] S. Ouardi, et al.: *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 036402.
- [6] E. Ikenaga, et al.: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* **190** (2013) 180-187.
- [7] K. Soda, et al.: *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* **186** (2013) 54-57.
- [8] K. Sato, et al.: *Proc. SPIE* **3774** (1999) 114-121.

利用研究促進部門 応用分光物性グループ
池永 英司
光源・光学系部門 光学系グループ
松崎 泰久、山崎 裕史、大橋 治彦

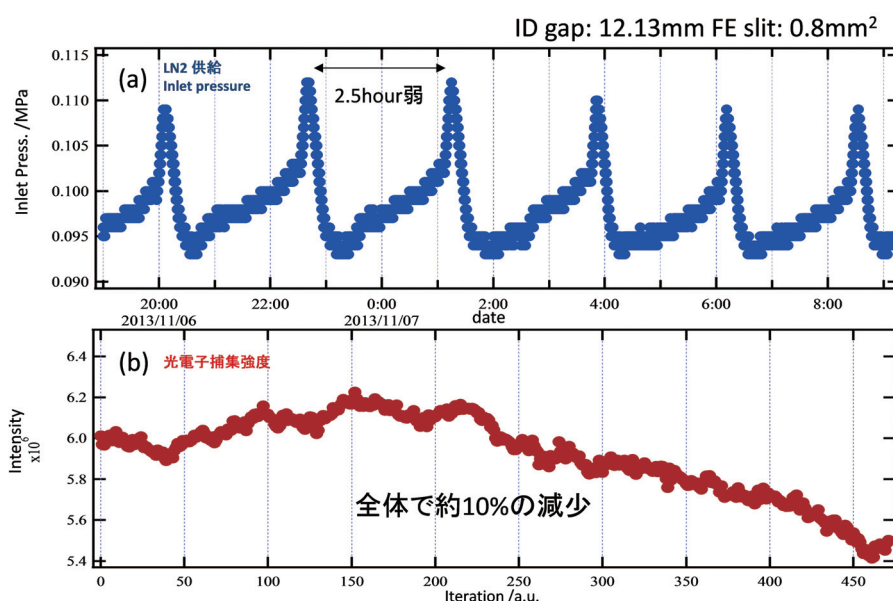


図6 $\Delta\theta$ フィードバックシステムを用いたビーム位置の経時変動(2013B期11月に約14時間の計測)。(a)LN₂タンク内圧の経時変化。(b)HAXPESで観測したAu4f7/2ピーク面積強度の経時変化。(c)HAXPESで観測したAu4f7/2ピークシフトの経時変化。