HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	有機分子進化のその場観察を目指した軟X線顕微鏡分光装置の開発
Author(s)	為則, 雄祐; 星野, 真人; 渡辺, 紀生 他
Citation	低温科学, 78, 91-100
Issue Date	2020-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.91
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77771
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_p091-100.LT78.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

低温科学 78 （2020） 91–100
doi: 10.14943/lowtemsci. 78. 91

有機分子進化のその場観察を目指した軟 X 線顕微鏡分光装置の開発

為則　雄祐[1)]*，星野　真人[1)]，渡辺　紀生[2)]，青木　貞雄[2, 3)]

2019 年 10 月 31 日受付，2019 年 11 月 1 日受理

放射光軟 X 線を光源とする X 線顕微鏡は，XANES（X 線吸収端近傍構造）測定と組み合わせた顕微分光装置として利用することで，微小領域の化学組成や元素分布を可視化できる．本研究では，分子雲や原始太陽系星雲を模擬した環境下で，有機物の成長に対する氷や鉱物の触媒効果をその場観察することを目指して，様々な空間分解能・視野を持つ結像型軟 X 線顕微鏡の開発を行った．本稿では，放射光軟 X 線を光源としたイメージング手法と XANES 測定の概要を紹介するとともに，本研究で開発した装置のコンセプトや現状について紹介する．

Development of soft X-ray microscope to elucidate the evolution of organic molecules in space

Yusuke Tamenori[1]*, Masato Hoshino[1], Norio Watanabe[2] and Sadao Aoki[2, 3]

Synchrotron-based soft X-ray spectromicroscopy provides chemical images at a spatial resolution better than 100 nm. The purpose of this study is to elucidate the catalytic effect of ice and minerals on the growth of organic matter in solar systems. To that end, we have developed a multi-scale imaging type soft X-ray imaging system. This paper introduces an outline of the analysis method using the synchrotron soft X-ray and the concept and status of the soft X-ray microscope developed in this research.

キーワード：軟 X 線，X 線顕微鏡，結像型 X 線顕微鏡，XANES
soft X-ray, X-ray microscope, Imaging type X-ray microscope, XANES

1．序論

分光学の分野では，およそ 4 keV よりも低いエネルギー領域の X 線を軟 X 線と呼ぶ．軟 X 線は物質により強く吸収されるため，XANES（X-ray Absorption Near Edge Structure：XANES）と呼ばれる X 線吸収分光法を中心に，古くから電子状態や化学状態の分析手法として利用されてきた（Stöhr, 1992）．また，この 20 年の間に X 線光学技術が大きく進歩したことによって，100 nm 以下に集光された軟 X 線を比較的容易に利用できるようになってきた．それにより，軟 X 線を利用して微小領域の電子状態・化学状態を分析することは，現在の放射光科学では欠かすことができない分析手法の一つとなっている（為則, 2018）．地球惑星科学の分野でも，XANES とイメージングを組み合わせた化学分析結果を，この 10 年間で数多くに見かけるようになってきた．

*連絡先
為則　雄祐
公益財団法人高輝度光科学研究センター，分光・イメージング推進室
〒679–5198　兵庫県佐用郡光都 1–1–1
e-mail：tamenori@spring8.or.jp
1）公益財団法人高輝度光科学研究センター, 分光・イメージング推進室
Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Spectroscopy and Imaging Division, Sayo, Japan
2）筑波大学，数理物質系，物理工学域
University of Tsukuba, Faculty of Pure and Applied Sciences, Department of Applied Physics, Tsukuba, Japan
3）一般財団法人総合科学研究機構
Comprehensive Research Organization for Science and Society, Tsuchiura, Japan

その代表的な研究例はスターダスト隕石の分析（藪田, 2009）であろう．他にも，隕石・惑星間塵・彗星塵などの種々の地球外物質に含まれる微小な有機物の化学組成分析において，放射光軟 X 線が活躍している（藪田, 2016）．

分子雲や原始太陽系星雲においては，鉱物微粒子・アモルファス氷・ケイ酸塩などの表面は，有機物を成長させる重要な反応場であると考えられている．「宇宙分子進化」では，このような有機物生成環境を実験室で再現し，実際に有機物が成長している現場をその場観察することで，有機物の成長に対する鉱物や氷の触媒効果を明らかにすることを一つの目標とした．その実現のため，ここでは，有機物/鉱物/氷の化学状態や組成分布ならびにそれらの相関をその場観察可能な，XANES 分析法と X 線顕微鏡を組み合わせた新たな軟 X 線顕微鏡の開発を実施した．本稿では，2 章で軟 X 線を用いる分光法とイメージング計測の概略について解説した後，3 章において，我々が本研究で開発した軟 X 線顕微鏡の概要と現状について紹介する．

2. 軟 X 線を用いた分析法

2-1. 軟 X 線を用いる顕微鏡の特徴

一般に，顕微鏡の空間分解能は照明する光の波長で制限され，可視光では 300 nm 程度である．そこで，可視光よりも波長が短い X 線を利用することで，より高い空間分解能で試料を観察することができる．X 線を用いる顕微鏡の理論的な回折限界は 10 nm 以下であり，近年の X 線光学技術の進歩によって，X 線を用いた顕微鏡の空間分解能は 10 nm 程度に到達している（Mino et al., 2018）．また，軟 X 線の領域では，システムとして整備された X 線顕微鏡も市販されており，100 nm 程度の空間分解能での試料観察は汎用的な分析手法となりつつある（Hitchcock et al., 2001）．一方，より高い空間分解能で試料観察ができる顕微鏡に電子顕微鏡がある．電子線と比較すると，波長が長い X 線は空間分解能では電子線に劣るものの，透過力が高いことからトモグラフィーなど試料の内部観察に適している．また，電子線と比較して照射対象に与える損傷が小さいとともに，透過率が高いことから試料環境を比較的自由に選べるという利点もある．軟 X 線は X 線の中では透過力が弱いものの，それでも電子線と比較すると透過力は高く，反応セルやヘリウムパスなどの試料環境制御技術の発達により，電池や触媒反応などのその場観察にも広く利用されている（為則, 2016）．

X 線を用いる顕微鏡には，測定手法の違いによっていくつかの種類がある（Guttmann and Bittencourt, 2015）．表 1 に，主に利用されている軟 X 線顕微鏡の種類をまとめた．現在の軟 X 線顕微鏡の主流は，集光素子を用いて軟 X 線を微小領域に集光し，焦点位置で試料を走査しながら画像を取得する走査型の顕微鏡である．軟 X 線領域で広く利用されている STXM（scanning transmission soft X-ray microscopy）は走査型に分類される（Hitchcock et al., 2001）．軟 X 線領域で使用されている集光素子は主にフレネルゾーンプレート（FZP）であり，空間分解能は 50〜100 nm 程度である．走査型は，後に紹介する顕微分光測定の様に，微少領域の化学的特徴を高感度で分析することに優れているが，その一方で微小領域に軟 X 線を集中させるため，有機物や生体試料を中心に試料の照射損傷が大きな問題となっているとともに（Howells et al., 2009），測定が終了するまで試料の全体像が分からないという欠点もある．

表 1：様々な軟 X 線顕微鏡とその特徴

種類	密着型	投影型	結像型	走査型
測定配置	光学系は不要．試料の背面に密着した検出器で透過光強度を画像検出器で測定	点光源から発する発散光内に試料を配置し，投影拡大像を画像検出器で測定	コンデンサー素子により X 線を試料上に集光し，試料を透過した X 線を結像素子で検出器上に拡大結像	集光素子により X 線を集光し，集光点で試料の位置を走査しながら透過光強度を測定
特徴	・光学素子が不要	・装置が簡便 ・視野が広い	・高分解能 ・視野が狭い	・高分解能 ・微少域の分析に有利
分解能	・約 10 nm （フォトレジスト） ・約 1 μm （シンチレータ＋CCD）	・数 100 nm〜μm	・20〜100 nm （結像素子に依存）	・20 nm〜1 μm （集光素子に依存）
本装置	・シンチレータ＋ CCD （空間分解能は約 1 μm）	・測定は可能（未テスト）	・FZP による結像 （×280 倍：200 nm） ・ウォルター鏡による結像 （×32 倍：〜1 μm）	・FZP 集光（200 nm） ・ポリキャピラリ集光（20 μm）

結像型の軟 X 線顕微鏡は，基本的には光学顕微鏡と同様の光学配置であり，試料を透過した X 線を結像素子を用いて検出器上に拡大結像して画像を取得する．結像型顕微鏡では，試料に照射する軟 X 線は極度に集光していないため，集光 X 線を使用する走査型と比較すると照射領域の光子密度が低く，照射損傷の低減が期待できる．また，結像型の X 線顕微鏡は試料像をリアルタイムで観察可能であるため，計測中においても試料の全体像を視覚的に把握できるとともに，時分割測定や三次元観察への応用を図りやすいという利点がある．走査型と同様，軟 X 線の領域でも FZP が結像素子として主に利用されており，空間分解能は同じく 50〜100 nm 程度である（Mino et al., 2018）．

その他，密着型顕微法や投影顕微法などは，試料を透過した X 線をそのまま画像検出器で観測する手法である．装置が単純である一方，空間分解能は検出器の画素サイズで制限される．一般的に，軟 X 線用の CCD 検出器などを用いた場合の空間分解能は数 μm 程度である．光学素子の製作技術が発達した今日では，空間分解能で劣るために利用される頻度は低いが，光学素子を必要とせず，測定が簡便であるという大きな特徴がある．近年，放射光光源から得られる光の可干渉性が大きく向上しており，ホログラフィーやコヒーレント X 線回折など，光学素子を使用せず，X 線の干渉性を利用した顕微鏡も新たに注目を集めている．こちらの詳細については，文献を参照していただきたい（Sakdinwat and Attowood, 2010）．

2-2. 軟 X 線吸収分光法から分かること

X 線吸収端微細構造（XAFS）分光法とは，X 線を励起源とした吸収分光法の総称である．XAFS スペクトルには，吸収端付近（〜50 eV 程度）に現れる微細構造と，吸収端から高エネルギー側に広く現れる振動構造（1,000 eV 以上）が観察される．両者はそれぞれ区別して，吸収端近傍 X 線吸収構造（X-ray Absorption Near Edge Structure：XANES）ならびに広域 X 線吸収微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure：EXAFS）と呼ばれる．軟 X 線の領域では XANES は，NEXAFS（Near Edge X-ray Absorption Fine Structure：XANES）と呼ばれることもある．XANES スペクトルは内殻軌道から空軌道への電子遷移として理解でき，価数や軌道の対称性といった，対象元素の電子状態・化学結合状態に関する情報を含んでいる．それに対して，X 線吸収によって放出された電子が周囲の原子によって散乱され，そうした電子と元の光電子との干渉によって生じる構造が EXAFS であり，そこには分析対象元素の近傍に配置された原子の構造に関する情報が含まれている．

ここでは XANES に議論を絞り，軟 X 線領域の XANES 分析から得られる情報について紹介する．分子軌道論に基づいて考えると，軟 X 線の吸収は特定の元素内殻軌道から非占有軌道への共鳴電子励起として理解できる．価電子帯とは異なり，内殻領域の電子の束縛エネルギーは元素ごとに大きく離散しているため，軟 X 線を利用した吸収分光やその後続過程の分光分析では，元素選択的に電子状態や化学状態に関する情報が得られるということが大きな特徴である．XANES では，測定した吸収スペクトルには，内殻電子が励起された元素近傍にある非占有軌道の部分状態密度が反映されている．また，分子軌道の構成は対象元素の価数や対称性によって決まることから，XANES 測定から得られるスペクトルのパターンは，試料の化学状態を識別する“指標”として利用することができる（Stöhr, 1992）．

X 線を用いる顕微鏡の利点の一つは，顕微観察にさまざまな X 線分析手法を複合的に利用できる点にある．例えば，上述した XANES 測定とイメージング測定を組み合わせることにより，特定の元素あるいは化学的特徴を持つ元素の分布を観察することができる．XANES 分析で得られたスペクトルから特徴的な共鳴励起エネルギーを選択し，そのエネルギーの軟 X 線を集光してイメージング測定を行えば，任意の化学状態や価数を持つ元素分布を選択的に観察することができる．各元素の吸収端で特徴的なピークを選んで測定を繰り返すことによって，試料中の元素分布のみならず，化学結合・電子状態・化学状態などの空間分布を知ることができる（Ade and Stoll, 2009）．この様な手法は顕微分光あるいは分光イメージングなどと呼ばれる．単純なイメージング測定が試料の形態のみを観察する白黒写真であるとすると，分光イメージングから得られる画像は，元素や分子分布を色づけして観察できるカラー写真として，その違いを理解することができる．

3. 軟 X 線顕微鏡

3-1. SPring-8 における軟 X 線顕微鏡開発

本研究における軟 X 線顕微鏡の開発は，SPring-8 の BL27SU において実施した．先に紹介した通り，現在の軟 X 線顕微鏡は，FZP を集光素子として利用した走査型の顕微鏡である．それに対して，本研究は照射損傷の影響を受けやすい有機物を主要な観察対象としているこ

と，さらに，軟 X 線顕微鏡を化学反応追跡の手段として利用することを考慮して，ここで開発する装置として結像型の軟 X 線顕微鏡を選択した．さらに，観察対象として様々なスケールの粒子を観察可能とするため，必要な視野や分解能に応じて複数の光学系を簡便に切り替えて利用できる機構の開発を目指した．表 1 の下段に，本研究で開発した顕微鏡が適用できるモードを合わせて示した．本稿では，その中から FZP を結像素子として用いた結像型顕微鏡，シンチレータ検出器を用いた密着型顕微鏡，ウォルター鏡を用いたリレータンデム型顕微鏡について紹介する．

3-2. FZP を結像素子として用いた結像型軟 X 線顕微鏡

図 1 に，FZP を結像素子として用いた，拡大率 200 倍の結像型軟 X 線顕微鏡の概要を示すとともに，実際の装置の概観を図 2 に示した．対物レンズならびに測定試料は同一の真空槽に導入し，試料ならびに対物レンズの位置調整機器には，真空容器の小型化ならびに正確なアライメント走査の観点から，1 台のステージで 6 軸を独立に制御可能なヘキサポッド型（PI 社製 H-811）を採用した．ヘキサポッドステージは，光軸に対して光学素子の平行移動（X，Y，Z）ならびに回転動作（θx，θy，θz）の 6 軸の精密調整が可能で，平行移動に対して 0.5 μm，回転動作に対して 3.5 μrad の最少駆動量での光学素子の調整が可能である．また，拡大結像された試料像は，

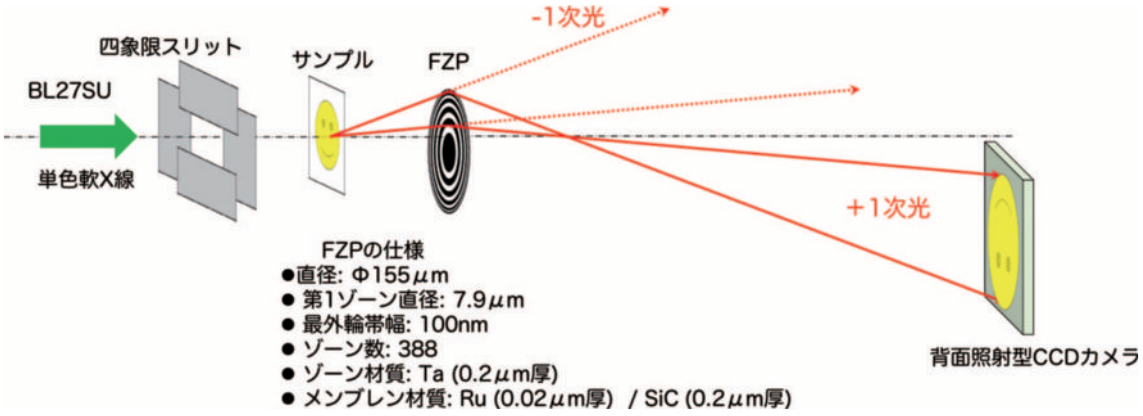

図 1：フレネルゾーンプレート（FZP）を結像素子として用いた拡大率 200 倍の結像型軟 X 線顕微鏡の概要

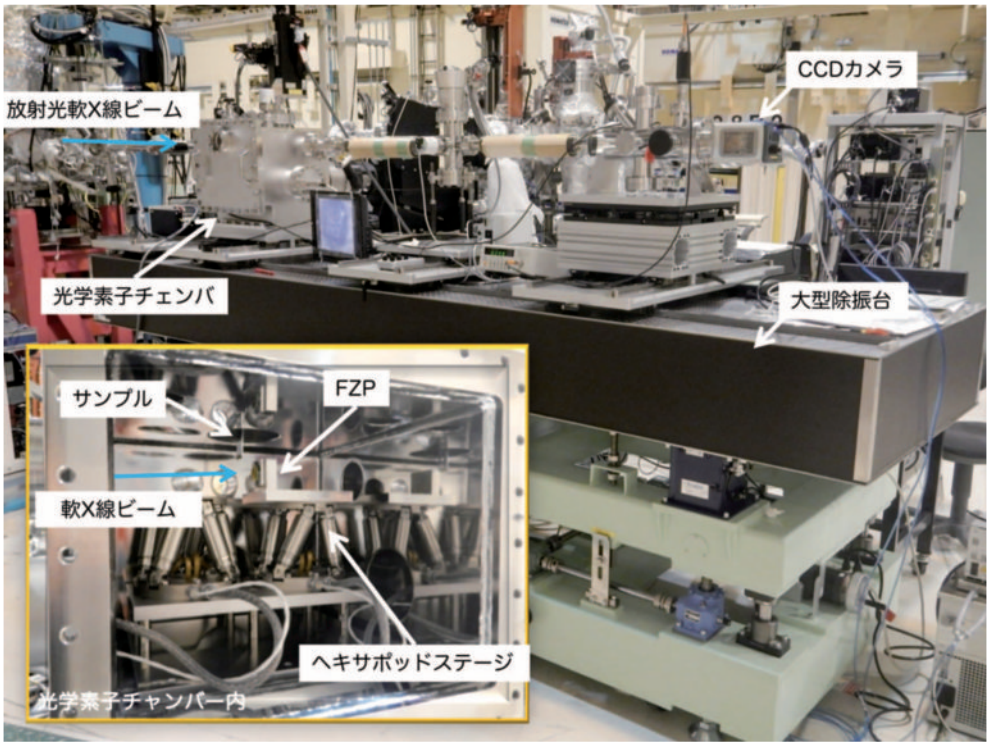

図 2：フレネルゾーンプレート（FZP）を結像素子として用いた結像型 X 線顕微鏡の外観

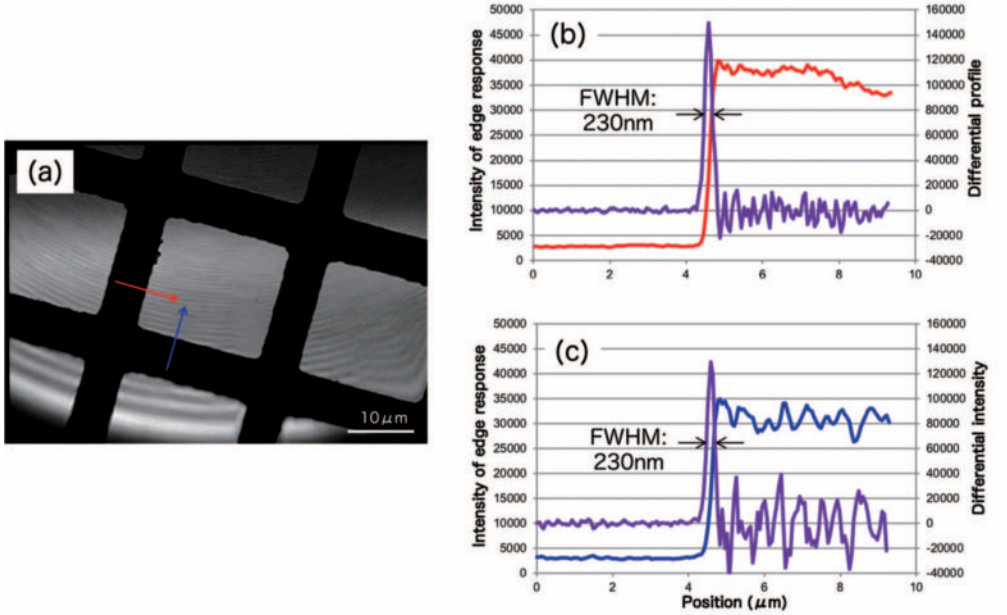

図 3：(a) フレネルゾーンプレート（FZP）を結像素子として用いた結像型 X 線顕微鏡によって撮影された銅メッシュ（#1,000）の試料像．(b, c) メッシュ上の赤および青の矢印部分の立ち上がりから評価した空間分解能の測定結果

背面照射型フレームトランスファ CCD 検出器（浜松ホトニクス製：ORCA II C11090-22BSPL）で検出した．カメラのピクセルサイズは 13 μm，素子数は 1024×1024 ピクセルである．顕微鏡を構成する全ての機器は，一枚の光学定盤（1400×4000 mm）で構成されたエアダンパー付きの除振台上に設置した．すべての機器を一体のステージ上に配置することで，床振動などによって試料像がブレる影響を低減できる．分析槽と CCD カメラはそれぞれ独立の XY キャリヤー上に設置されており，光軸に対して独立に位置調整を行うことが可能である．また，他のタイプの軟 X 線顕微鏡も，全て本光学定盤上に搭載できるよう開発を行った．複数のキャリヤーに光学素子や検出器を搭載し，キャリヤーの移動によって機器の入れ替えや，光学素子と検出器間の距離を調整することで，異なる軟 X 線顕微鏡間のセットアップ切替を容易に行うことを可能とした．

図 3 に，銅メッシュ（#1,000）を用いた空間分解能評価結果を示した．ここで使用した FZP の最外輪帯は 100 nm であり，その他の仕様は図 1 中に示した．図 3 (a) は，750.0 eV（鉄の L 吸収端付近）の励起光で撮像したメッシュ像であり，メッシュ間隔の計測から実質的な顕微鏡の倍率は 285 倍と見積もられた．本測定では，照明光学系には特別な光学系を構築せず，ビームラインで得られる発散光をスリットで成形して試料に照射した（平行照明）．検出器上では，メッシュの影が試料像として観測されている．メッシュのエッジ部分の立ち上がりとして顕微鏡の空間分解能を定義し，立ち上がりの強度プロファイルを微分することで分解能を評価したところ，縦・横方向ともに，得られた半値全幅は 5 ピクセルであった（図 3(b) ならびに (c)）．顕微鏡の倍率から決定された検出器の実効画素サイズは 45.6 nm であったことから，ここで開発した軟 X 線顕微鏡の空間分解能は約 230 nm と見積もられた．図 3 で示した試料像は 2 秒積算して得られたものであるが，300 ms 程度まで撮像時間を早くしても同質の試料像を得ることができた．その結果，FZP を用いる結像型の配置では，約 200 nm の空間分解能で，300 ms 程度の時間分解能で反応追跡に利用可能であることが確認された．

次に，薄片化したタイラギ貝の殻を試料とした，顕微分光測定の例を紹介する（Tamenori and Hoshino, 2018）．図 4 は，ここではタイラギの殻断面を試料とし，殻の主成分である炭酸カルシウム中の酸素の化学イメージング測定を行った．図 4(a) の吸収スペクトルは，同一試料に対して，別途測定した XANES スペクトルを示した．ここで示したスペクトルは，試料全面に軟 X 線を照射して測定したスペクトルであるため，試料中に含まれる酸素の平均スペクトルである．図 4(b) は SEM で観察した試料像であり，図 4(c) には，酸素の吸収端を利用し，異なる励起エネルギーで観察した試料の透過像を示した．試料像は励起エネルギーの変化に対して，濃

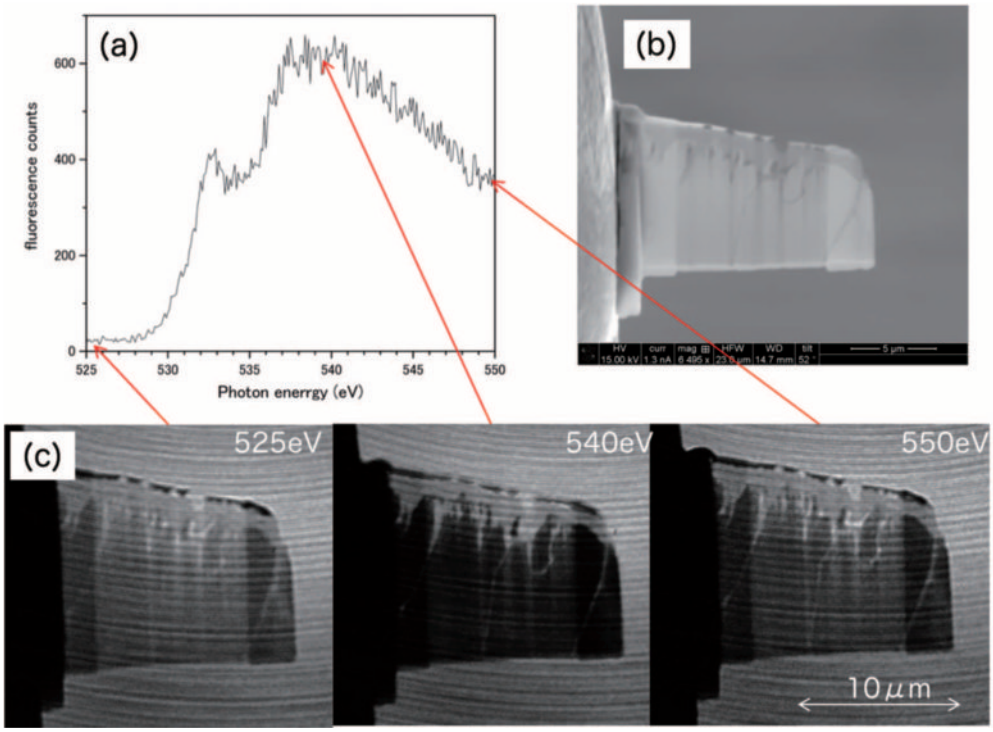

図 4：(a) 酸素の吸収端で測定したタイラギ貝の XANES スペクトル．(b) タイラギ貝断面の SEM 像．(c) タイラギ貝殻の酸素の K 殻吸収端で励起エネルギーを変化させながら測定した軟 X 線顕微鏡による試料像［イメージングデータは，許可を得て文献（Tamenori and Hoshino, 2018）の図 4 を加工して使用した］

淡の変化を示している．525 eV は酸素の吸収端よりも低エネルギー側に位置するため，酸素の吸収は起こっていない．そのため得られた試料像はほぼ透明である．観察された試料の僅かなコントラストは，主に試料中の炭素や窒素の吸収によるもとであると考えられる．軟 X 線エネルギーを変化させ，540 eV で測定した画像は全体として陰が濃く，コントラストが高い．このエネルギーは，酸素の共鳴励起エネルギーと対応していることから，炭酸塩中の酸素の強い吸収によって X 線の透過量が減衰したものであり，画像の濃淡は炭酸塩の分布を示していると考えられる．さらに高エネルギー側に変化させてゆくと，酸素の共鳴吸収領域を通り過ぎるために再び試料の吸収が低下し，試料が透明に見えていることが確認できる．一方，試料の上部には全ての励起エネルギー領域において強い吸収が見られる領域がある．この部分は殻の外周部に相当し，二枚貝においては殻皮などの有機物の皮膜が存在する部位に対応する．全ての測定を通して強い吸収が起こり，また濃淡変化を見せないことから，酸素よりも低い吸収エネルギーを持つ窒素や炭素の吸収によるもと推測される．イメージング測定結果は，外周部にはこれらの元素を主成分とする有機物が多く存在していることを示しており，二枚貝の構造と整合した結果となっている．

3-3. シンチレータを用いた密着型軟 X 線顕微鏡

密着型軟 X 線顕微鏡は，レントゲン写真のように試料と乾板を密着させて透過像を撮像するため，X 線光学素子が不要な軟 X 線顕微鏡として，古くから研究されてきた（Beese et al., 1986）．かつての密着型軟 X 線顕微鏡では，試料の透過像を PMMA などに焼き付けて，後に SEM や AFM などで読み出す方法が利用されてきた（Beese et al., 1986）．この方法では撮像毎に乾板の交換を必要とし，また，撮像後に乾板からのデータ読み出しも必要であることから，顕微 XAFS 法や時間変化を伴う試料の様に，連続的な撮像を必要とする分析に適用することは困難であった．近年，江島らによって，乾板の代わりにシンチレータと二次元検出器を用いることで，密着型軟 X 線顕微鏡を用いた連続撮像が可能となることが，生体試料のその場観察実験によって示された（Ejima et al., 2013）．本研究では，密着型軟 X 線顕微鏡を顕微 XAFS 法へとさらに展開し，X 線光学素子を省略して簡便に広視野かつ μm 分解能で試料を観察するための顕微鏡として，密着型軟 X 線顕微鏡の開発を行った．

図 5 に，製作した密着型顕微鏡の概略を示した．表面に試料を貼り付けた Ce：YAG シンチレータ（Ce ドープ量：0.1%，厚さ：5 μm，Crytur 社製）を，ICF70 のガラ

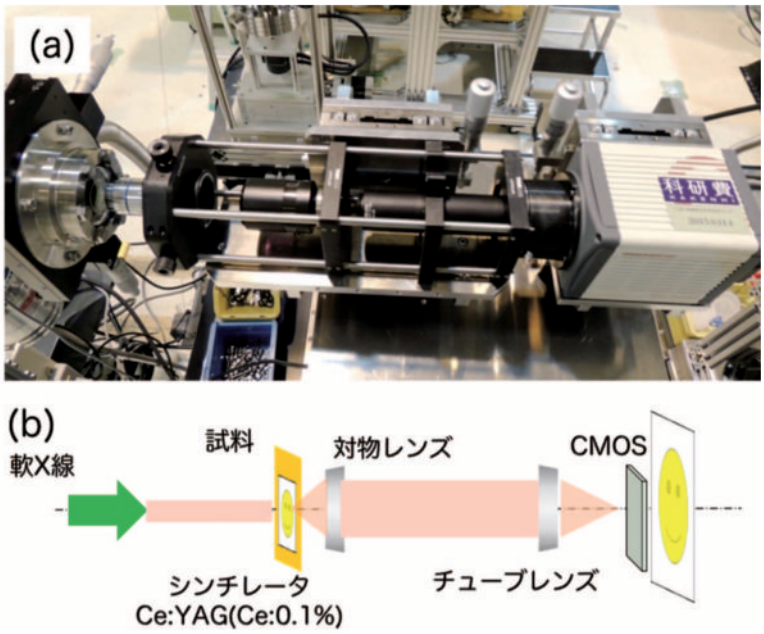

図 5：本研究で開発した密着型軟 X 線顕微鏡の（a）概観，および（b）光学配置

ス製ビューポートの真空側に固定し，BL27SU のビームライン末端に取り付けた．試料に軟 X 線を照射し，試料を透過した軟 X 線をシンチレーター上に投影することによって，試料の X 線透過像を可視像に変換した．ビューポートの大気側には無限遠補正対物レンズ（ユニオン光学製：PL-LWDM40x）を配置してシンチレータ上の試料像を拡大し，チューブレンズ（ユニオン光学製：IPL-TU）を用いて検出器上に結像した．試料像の撮像には，科学計測用デジタル CMOS カメラ（浜松ホトニクス製：ORCA-Flash4.0）を使用した．顕微 XAFS 測定時には，カウンター（ツジ電子製：CT08-01C）から出力される TTL 信号をトリガーとして CMOS 検出器の撮像を制御した．目的元素の吸収端近傍で励起エネルギーを掃引しながら連続的に試料像を撮像し，画像解析ソフトウェア（ImageJ）のスタックモードを利用して，特定領域の X 線透過強度を算出することで，顕微 XAFS スペクトルを得るシステムを構築した．

図 6 に，450.0 eV の励起光で撮像した銅メッシュ（#1,500）の試料像を示した．先ほどと同様に強度プロファイルの微分から分解能を評価したところ，得られた半値全幅は約 0.9 μm であった．使用した対物レンズの仕様から期待される回折限界は 0.7 μm であり，ほぼ設計通りの性能が達成された．空間分解能が，若干理論値よりも低下しているのは，シンチレータ内での可視光のにじみによるものであると推測している．また，顕微鏡の視野は約 300 μm であり，先に紹介した FZP を用いた結像型顕微鏡と比較すると，約 10 倍の視野を持っていることが確認された．FZP を用いる結像型顕微鏡が高精細で微少領域を観察するための顕微鏡とすると，本顕微鏡は中程度（μm 程度）で広視野の試料を観察できる顕微鏡に位置づけることができる．こちらも，一枚の画像を 300 ms 程度で撮像可能であることから，両顕微鏡を使い分けることでマルチスケールで試料観察可能であることが確認された．

3-4. ウォルター鏡を用いたリレータンデム型軟 X 線顕微鏡

多くの軟 X 線顕微鏡において，現在使用されている光学素子の主流は FZP であるが，FZP には色収差という特徴がある．色収差があると，光学素子に入射する X 線の波長に応じて，焦点距離が変化する．従って，FZP を光学素子として用いる STXM などの軟 X 線顕微鏡は，XANES など励起エネルギーを変化させる分析手法と組み合わせて使用した場合，X 線の集光位置の変化に合わせて試料位置を調整する必要がある．一般的な STXM では，試料ならびに光学素子の位置をレーザー干渉計で計測し，色収差による焦点位置の変化を補正しながら測定している（Kilcouyne et al., 2003）．

本研究では，結像素子として色収差をもたないウォルター鏡を使用し，吸収分光測定と組み合わせても焦点位置の補正を必要としない軟 X 線顕微鏡の開発も試みた．アッベの正弦条件を満足するウォルター鏡は，理想的な光学素子であることは古くから知られているが，その加工の困難さから広く普及するには至っていない．近年で

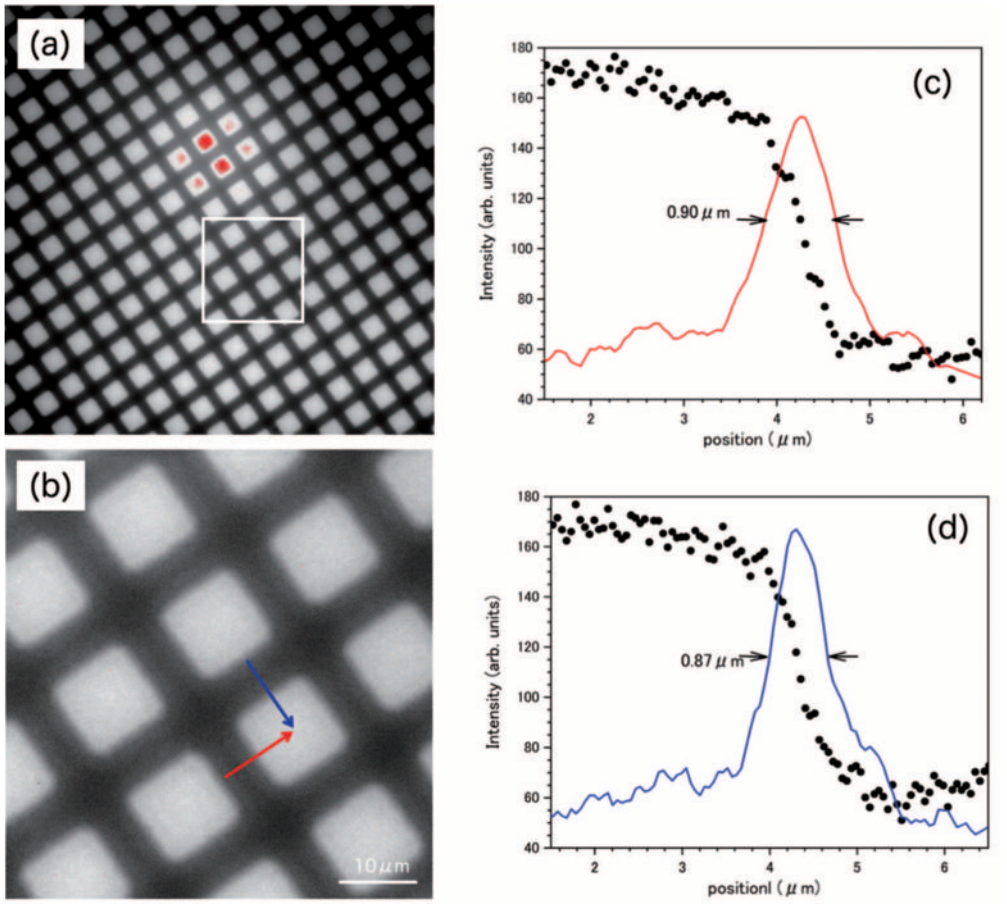

図 6：(a) 密着型顕微鏡によって撮影された銅メッシュ（#1,500）の試料像と（b）白枠部分の拡大図．（c，d）メッシュ上の赤および青の矢印部分の立ち上がりから評価した空間分解能の測定結果

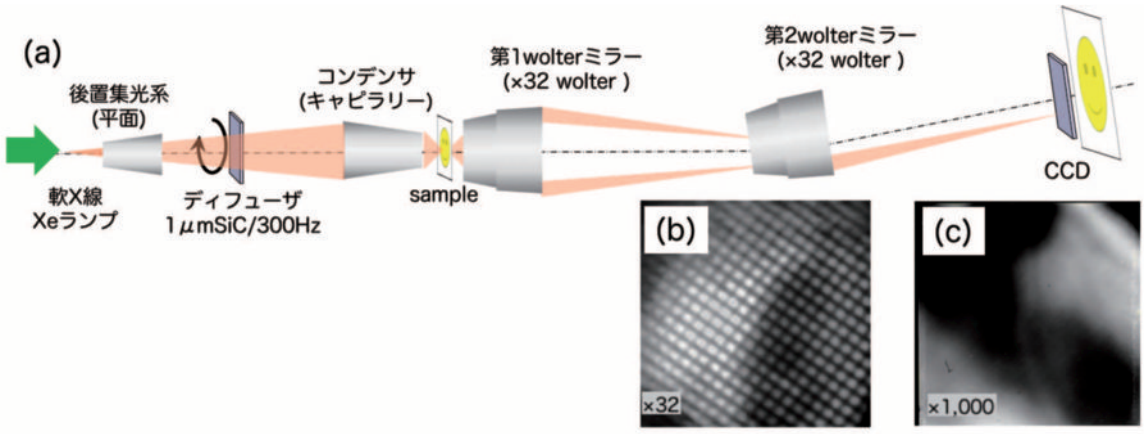

図 7：(a) 本研究で開発したリレータンデム型の結像型軟 X 線顕微鏡の概要．(b) 放射光軟 X 線を光源として測定したメッシュの 32 倍拡大像．(c) Xe ランプを光源として測定した，メッシュの 1,000 倍拡大像．

は，硬 X 線領域で開発された高精度な光学素子の研磨技術を応用し，ウォルター鏡やそれに類似する形状を有する光学素子の開発も活発に行われる様になっている．また，ウォルター鏡を直列に設置するタンデム配置により，短い光路長で大きな拡大率を実現できる手法が提唱され，その実証実験が行われている（星野, 2008）．本課題では，ウォルター鏡をリレータンデム型に配置した軟 X 線顕微鏡を構築し，100 nm 以下の空間分解能で，試料の軟 X 線吸収分光測定可能なシステムの開発を試みた．

図 7(a) に，本研究で開発したリレータンデム型の結像型軟 X 線顕微鏡の概要を示した．ここでは，32 倍の倍率を持つウォルター鏡をタンデムに配置した，リレー

タンデム方式により 1,000 倍の拡大率を持つ顕微鏡の構築を目指した．リレータンデム方式で顕微鏡を構築した場合，最終的な拡大率は二つのウォルター鏡の倍率の積（32×32）で得られる一方，装置の全長はおおよそ二つのウォルター鏡の物点-像面間距離の和となるため，コンパクトな光学系で大きな拡大率を得ることができる．例えば，本開発で使用するものと同等のウォルター鏡を使用する場合，単一のミラーで 1,000 倍の拡大率を得るためには顕微鏡の全長が約 40 m 必要であるのに対して，32 倍のミラーをリレータンデムに配置することで，約 3 m の距離で 1,000 倍の拡大率が得られることが，星野によって示されている（星野，2008）．特に，装置を真空環境に置く必要がある軟 X 線の領域では，コンパクトに拡大率が高い顕微鏡を構築できることは大きな利点である．

図 7(b) に，キセノンランプを光源として取得したリレータンデム型顕微鏡の試料像を示した．試料として銅メッシュ（#1,000）を用い，一段目の顕微鏡の結像位置で撮像したメッシュ像および，リレータンデム配置で取得した 1,000 倍の拡大のメッシュ像を示した．32 倍の拡大像が得られる初段の結像位置ではメッシュの構造が確認できるが，1,000 倍の拡大位置では拡大率が大きいためワイヤーの一部のみが観測されている．試料像上の白い影は検出器に入射した散乱光である．可視光による結像テストによって，1,000 倍の拡大率を持つリレータンデム型顕微鏡の光学系が機能していることは確認できた．しかしながら，同じ配置で放射光軟 X 線を用いた結像テストを実施したところ，32 倍拡大の位置では試料像を確認できたものの，1,000 倍拡大の位置では強度不足によりメッシュ像の取得には至らなかった．今後，照明光学系を改良してより入射光強度を向上させる他，先に紹介したシンチレータを用いた顕微鏡をリレータンデムの二段目に配置して顕微鏡の検出感度を向上させるなどの改良を行い，リレータンデム型顕微鏡の完成を目指す予定である．

4. まとめ

本稿では，「宇宙分子進化」で開発した軟 X 線顕微鏡の概要について紹介した．これまでの軟 X 線顕微鏡は主に集光した軟 X 線を利用する走査型であり，結像型の軟 X 線顕微鏡は開発例が少ない．特に，硬 X 線と同様に，様々な光学系を組み合わせたマルチスケールでの顕微鏡システムの開発は他に例が無く，本装置の大きな特徴の一つである．まだ一部開発要素を残しているものの，軟 X 線顕微鏡としてほぼ所定の性能を達成しており，今後は制御システムやデータ解析環境を整備し，利用を開始する予定である．

5. 謝辞

タイラギ貝の薄片試料を作成して頂いた三宅　亮准教授（京都大学），密着型顕微鏡の開発に対して数々の有益な技術アドバイスをいただいた江島　丈雄准教授（東北大学・多元物質科学研究所），ならびに，軟 X 線顕微鏡の開発に協力いただいた東山　将弘氏（高輝度光科学研究センター/JASRI）に感謝申し上げる．本研究は，科学研究費補助金・新学術研究領域「宇宙分子進化」（課題番号：25108003）の支援のもと実施した．また，本研究の放射光実験は，大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU において，課題選定委員会の承認により実施した（実験課題番号：2019A1328, 2018B2085, 2018A1119, 2017B1140, 2016B1133, 2016A1835, 2015B1984, 2015A2039, 2014B2055）．

参考文献

Ade, H. and H. Stoll (2009) Near-edge X-ray absorption fine-structure microscopy of organic and magnetic materials. *Nature Materials*, **8**, 281–290.

Beese, L., Feder, R. and Sayre, D. (1986) CONTACT X-RAY MICROSCOPY A New Technique for Imaging Cellular Fine Structure. *Biophys J.,* **49**, 259–266.

Ejima, T., Neichi, Y., Ishida, F. and Yanagihara M. (2013) Development of Soft X-ray Contact-type Microscope and Application to Micro-spectroscopy in Water-window. *J. Phys.: Conf. Ser.,* **463**, 012055.

Guttmann, P. and Bittencourt, C. (2015) Overview of nanoscale NEXAFS performed with soft X-ray microscopes. *J. Nanotechnol.,* **6**, 595–604.

Hitchcock, A. P., Koprinarov, I., Tyliszczak, T., Rightor, E. G., Mitchell, G. E., Dineen, M. T., Hayes, F., Lidy, W., Priester, R. D., Urquhart, S. G., Smith, A. P. and Ade, H. (2001) Optimization of scanning transmission X-ray microscopy for the identification and quantitation of reinforcing particles in polyurethanes. *Ultramicroscopy*, **88**, 33–49.

星野真人（2008）ウォルター鏡を用いた三次元イメージング X 線顕微鏡の開発．筑波大学，博士論文.

Howells, M. R., Hitchcock, A. P. and Jacobsen, C. J., (2009) Introduction: Special issue on radiation damage. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **170**, 1–3.

Kilcoyne, A. L. D., Tyliszczak, T., Steele, W. F., Fakra, S., Hitchcock, P., Franck, K., Anderson, E., Harteneck, B. , Rightor, E. G., Mitchell, G. E., Hitchcock, A. P., Yang, L.,

Warwick T. and Ade, H. (2003) Interferometer-controlled scanning transmission X-ray microscopes at the Advanced Light Source. *J. Synchrotron Rad.*, **10** 125–136.

Mino, L., Borfecchia, E., Segura-Ruiz, J., Giannini, C., Martinez-Criado, G. and Lamberti, C. (2018) Materials characterization by synchrotron x-ray microprobes and nanoprobes. *Rev. Mod. Phys.*, **90**, 025007.

Sakdinawat, A. and Attwood, D. (2010) Nanoscale X-ray imaging. *Nature Photonics*, **4**, 840–848.

Stöhr, J. (1992) *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, Berlin.

為則雄祐（2016）軟 X 線分光法を利用した in-situ/operando 分析の進展．*J. Vac. Soc. Jpn.*（日本真空学会誌），**59**，333–340.

Tamenori, Y. and Hoshino, M. (2018) Development of the full-field imaging microscope for nanoscale analysis with minimal radiation damage. SPring-8 Section C: Technical Report, **6**, 383–387.

為則雄祐（2018）試料環境が開いた軟 X 線利用の新天地．放射光，**31**，93–101.

藪田ひかる（2009）走査型透過 X 線顕微鏡を用いた隕石・彗星塵有機物の μ-XANES 分析．地球化学，**43**，155–168.

藪田ひかる（2016）走査型透過 X 線顕微鏡を用いた宇宙物質科学と材料科学の連繋：「はやぶさ」のサンプルキャッチャーから回収された未知炭素微粒子の起源推定を例として．放射光，**29**，303–312.