

# X-Ray Optics

# エックス線光学

## I X線顕微鏡の開発と物質・生命科学への応用研究

### Development of X-ray Microscopes and the Applications to Material and Life Sciences

高山裕貴・籠島 靖  
Takayama, Y., Kagoshima, Y.

物質機能の基盤となる空間階層構造を高い時空間分解能で可視化することを目指し、X線光学素子および光学系の開発とX線顕微イメージングへの応用を展開している。材料や生体の機能メカニズムの理解には、対象の構造をマクロな構造から電子状態に至るまで広い空間スケールに亘って可視化することが重要である。これまでに、SPring-8 兵庫県 ID ビームライン BL24XU において、ゾーンプレートを用いた走査型 X 線顕微鏡や広視野結像型 X 線顕微鏡を開発し、高度化を進めている。走査型顕微鏡では、蛍光 X 線による極微量元素空間分布と広角 X 線回折による局所構造分布をサブミクロン分解能で同時マッピング可能とし、様々な機能性材料の構造解析へ応用した。結像型顕微鏡では、特に密度差の小さい試料において、デフォーカス撮像法と波動光学計算を組み合わせることで従来法より数倍高い空間分解能かつ自然なコントラストでイメージングできることを見出し、実用化を進めている。

また、結像光学素子の加工精度限界を超える、ナノメートル分解能での構造可視化を目指し、コヒーレント X 線回折イメージング法の開発を行っている。本手法はコヒーレント X 線回折パターンから計算機アルゴリズムにより試料像を得る方法であり、従来技術では観察が極めて難しいミクロン以上の厚さの試料を非侵襲かつ高コントラストに観察できる。走査型のタイコグラフィ法による 20 nm 分解能の広視野定量位相 CT や、独自設計の光学系とアルゴリズムにより時間分解能を 100 倍以上向上した動的ナノイメージングに成功している。

回折限界サイズの X 線集光ビームを生成する場合やコヒーレント X 線回折イメージング法などを行う場合、入射 X 線ビームのビーム特性を評価しておくことが重要である。現在、ビーム特性としてデュモンド図形 (DuMond diagram) と位相空間 (phase space) のマッピング測定に関する研究を行っている。これにより、入射 X 線ビームの水平・鉛直両方向のエミッタンスを実験的に求めることを目指している。さらに、焦点深度の拡大を可能とする新しいタイプの ZP として逆位相コンポジットゾーンプレートの発案・設計・性能シミュレーションを進めている。

## II 電子材料等の局所構造に関する研究

### Studies of Microstructure of Electronic Device Materials

津坂佳幸

Tsusaka, Y.

半導体をはじめとする最近の電子デバイスの構造は、超高集積回路や高速光通信素子に代表されるように極めて微細かつ複雑になりつつある。これらの構造を構築するには、表面酸化、エッチング等の局所加工、薄膜堆積など各種のプロセスが必須である。デバイスサイズの縮小化によって結晶構造や応力の分布もまた多様化しており、局所的な解析が不可欠となりつつある。本研究は平面波マイクロビームを形成し、数ないし  $1 \mu\text{m}$  の位置分解能をもって局所歪みなどの空間分布を測定することを目的としている。これにより将来の我が国の産業を支える電子デバイスの発展、プロセス改良に寄与するための基礎研究を行う。

現在 SPring-8 の兵庫県 ID ビームライン(BL24XU)において、高精度 X 線回折計を組み合わせた装置の開発・改良を進めており、これまでに縦  $0.4 \mu\text{m}$ 、横  $1.1 \mu\text{m}$ 、水平面内発散角  $40 \mu\text{rad}$  の平面波マイクロビームの形成に成功し、シリコン基板上の酸化膜境界付近や多波長発光素子などのロックアップ測定、逆格子空間マップ測定にも成功している。また、CMOS カメラを利用した多波近似条件近傍での明視野トポグラフィの開発もあわせて進めている。これらの結果は電子デバイスに関する新しい情報を提供しており、本研究の今後の進展が期待される。

### Ⅲ 準大気圧硬 X 線光電子分光による機能性材料の研究

Studies on functional materials by NAP-HAXPES

籠島 靖・鈴木 哲\*

Kagoshima, Y., Suzuki, S.\*

産業界で用いられている種々の機能性材料やデバイスの、実際に使用される環境下での分析に対する要望は年々高まっている。現在、マツダ株式会社と兵庫県立大学の共同研究により SPring-8 の兵庫県 ID ビームライン(BL24XU)に準大気圧硬 X 線光電子分光装置 (NAP-HAXPES)が設置され、微細複合材料の放射光分析法の研究が進められている。本装置では差動排気システムにより  $5000 \text{ Pa}$  の酸化性あるいは還元性ガス中における試料の化学変化をその場で分析することが可能である。ところで実用部品や材料には、ガラス、セラミックス、接着剤などチャージアップ発生のため光電子分光による分析が困難な試料も多い。チャージアップ防止のため絶縁体試料上に金属薄膜を蒸着することがあるが、金属薄膜による光電子の散乱のため一般に光電子スペクトル強度は大きく減衰してしまう。これまでに我々は、分析槽内へのガス導入によりガラス板などの典型的な絶縁体試料の帯電を防止できること（環境帯電補償効果）、および環境帯電補償効果が試料とアパーチャーコーン間距離( $d$ )に強く依存し、 $d$ が大きいほど帯電補償効果が顕著になることを明らかにしてきた。

ところで準大気圧光電子分光の光電子強度と  $d$  の関係を詳細に調べた例はこれまでなかった。今年度我々は、 $d$  を  $0.3$  から  $5 \text{ mm}$  まで大きく変化させ、ガス中光電子強度を系統的に調べた。予想されるようにガス中光電子強度はどの  $d$  においてもガス圧とともに指数関数的に減少した。しかしながら光電子強度の減少を詳細に調べると、ランベルトベールの法則、 $I/I_0 = \exp(-\sigma P d / k_B T)$ 、からのずれが観測された。実験結果を再現するためにはランベルトベールの法則の  $d$  を  $d + d_0$  ( $d_0$  は定数) に変更する必要があった。流体力学シミュレーションから電子レンズ内部の残留ガスが  $d_0$  が現れる原

因であることが示唆された。

※兵庫県立大学高度産業科学技術研究所教授

## 発表論文 List of Publications

- I-1 吉村美紀・加藤陽二・和田裕子・島田良子・小林美幸（兵庫県立健康科学研究所）・赤松成基（兵庫県立健康科学研究所）・鯛かおる（(株)アトラステクノサービス）・高山裕貴：兵庫県産黒大豆のミネラル及びポリフェノール類に着目した成分分析と機能性，*兵庫県立大学環境人間学部 研究報告* **25**, 41-46 (2023)
- I-2 K. Yatabe (早稲田大)・Y. Takayama : Phase retrieval based on TV-regularized Poisson model for X-ray ptychographic imaging of low contrast object, *Journal of Applied Crystallography* **55**, 978-992 (2022)
- I-3 Y. Takayama ・ A. Matsuzaki ・ Y. Kagoshima : Spatiotemporal nanoimaging of extended objects via multiple-shot coherent diffraction imaging and ptychographic tomography, Asia-Oceania Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation 2022, November 10, 2022, Sendai, Japan.
- I-4 Y. Takayama ・ A. Matsuzaki ・ Y. Kagoshima : Spatiotemporal nanoimaging of extended objects via multiple-shot coherent diffraction imaging and ptychographic tomography, The 15th International Conference on X-ray Microscopy, June 21, 2022, Hsinchu, Taiwan (online).
- I-5 高山裕貴：コヒーレント X 線を利用したレンズレス時空間階層イメージング—実環境に近い状態での現象可視化と理解を目指して—，2023 年度精密工学会春季大会学術講演会，2023 年 3 月 16 日，葛飾。
- I-6 高山裕貴：放射光 X 線イメージングの産業応用—調理や腐食のメカニズムを視て理解する—，令和 4 年度茨城県中性子ビームライン等の量子線を活用した人材育成業務 応用コース 第 9 回，2022 年 12 月 14 日，オンライン。
- I-7 高山裕貴：機械学習による放射光 X 線スペクトル画像からの化学反応・相変化系列推定，兵庫県立大学大学院理学研究科セミナー，2022 年 11 月 24 日，播磨。
- I-8 高山裕貴：コヒーレント X 線を活用したナノ構造可視化技術—コヒーレント回折イメージングとタイコグラフィ—，次世代放射光施設説明会 第 8 回コアリションコンファレンス，2022 年 10 月 7 日，仙台。
- I-9 高山裕貴：コヒーレント X 線を用いたレンズレス時空間階層イメージング法の開発，令和 3 年電気学会受賞記念講演会，2022 年 6 月 24 日，オンライン。
- I-10 高山裕貴：コヒーレント X 線を用いたナノ構造可視化技術の開発と産業利用，第 78 回日本顕微鏡学会学術講演会シンポジウム「X 線顕微イメージングの最前線—次世代放射光への期待—」，2022 年 5 月 11 日，福島。
- I-11 松崎 彬・高山裕貴・竈島 靖：機能中の材料のナノ構造可視化を目指したタイコグラフィ局所 CT 法の開発，日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2022，2022 年 11 月，栃木。
- I-12 Y. Kagoshima ・ Y. Takayama : Practical Design of the Inverse-Phase Composite Zone Plate

- for Improved Depth of Focus, The 15th International Conference on X-ray Microscopy, June 21, 2022, Hsinchu, Taiwan (online).
- I-13 籠島 靖・上杉健太朗 (JASRI)・亀島敬 (JASRI)・高橋幸生 (東北大)・武市泰男 (大阪大)・竹内晃久 (JASRI)・原田哲男 (高度研)・松本浩典 (大阪大)・三村秀和 (東京大)・矢代航 (東北大) : X線・極端紫外光における真の回折限界に向けて, 光学 **51** (2022, No. 4) 167-168.
- I-14 籠島靖・赤田樹・池田匠 : タンデムスリット光学系によるアンジュレーター放射光の垂直方向位相空間ビーム特性評価の試み, SPring-8/SACLA 利用研究成果集 **10**(6), (2022) 524-529.
- II-1 伊藤優輔・高津健太・津坂佳幸・松井純爾 : スーパーボルマン効果を用いた X線トポグラフィによる Ge 単結晶基板の転位観察, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 2022 年 9 月 20 日, 仙台.
- II-2 浪岡祐輔・伊藤優輔・早瀬大貴・太田優一 (都産技研)・津坂佳幸 : 明視野 X線トポグラフィによる ZnO 基板中転位の同定, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 2022 年 9 月 20 日, 仙台.
- II-3 J. Matsui・K. Takatsu・Y. Tsusaka : Study of X-ray topography using the supper-Borrmann effect, *J. Synchrotron Rad.* **29**, 1251-1257 (2022)
- III-1 高原光司 (高度研)・竹中研人・住田弘祐 (マツダ)・鈴木 哲 (高度研) : 準大気圧光電子分光における試料の帯電の評価, X線分析の進歩 **54**, 75-80 (2023).
- III-2 Satoru Suzuki (高度研)・Kento Takenaka・Koji Takahara (高度研)・Hirosuke Sumida (マツダ) : Effects of sample-aperture cone distance on the environmental charge compensation in near-ambient pressure hard X-ray photoemission spectroscopy, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **257** 147192 (2022).
- III-3 鈴木 哲 (高度研)・竹中 研人・高原 光司 (高度研)・住田弘祐 (マツダ) : 準大気圧光電子分光における環境帯電補償効果の試料位置依存性, 第 70 回応用物理学会春期学術講演会 2023 年 3 月 18 日, 東京
- III-4 竹中研人・高原光司 (高度研)・住田弘祐 (マツダ)・鈴木哲 (高度研) : 試料とアパーチャーコーンを離れた準大気圧光電子分光 —顕著な環境帯電補償効果—, 第 36 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2023 年 1 月 8 日, 立命館大学
- III-5 鈴木 哲 (高度研)・竹中 研人・高原 光司 (高度研)・住田 弘祐 (マツダ) 準大気圧光電子分光における環境帯電補償効果 —試料とアパーチャーコーン間距離の影響— : 第 58 回 X線分析討論会 2022 年 11 月 11 日, 姫路
- III-6 竹中 研人・高原 光司 (高度研)・江口 智己 (高度研)・住田 弘祐 (マツダ)・鈴木 哲 (高度研) : 準大気圧光電子分光における光電子強度のランベルトベールの法則からのずれ, 第 58 回 X線分析討論会 2022 年 11 月 10 日, 姫路
- III-7 Kento Takenaka・Koji Takahara (高度研)・Tomoki Eguchi (高度研)・Hirosuke Sumida (マツダ)・Satoru Suzuki (高度研) : Deviation of photoelectron intensity from the Lambert-Beer's law in near-ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy, International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 , October 18 2022, Okinawa.

## 物質科学専攻

博士前期課程

伊藤優輔 : X線回折トポグラフィ法を用いた m 面 GaN 結晶の転位観察

竹中研人 : NAP-HAXPES における帯電解消とアパーチャーコーン付近の圧力分析

浪岡祐輔 : X線ウィークビーム法による ZnO 基板中転位の同定

松崎 彬 : 機能中の材料のナノ構造可視化を目指したタイコグラフィ局所 CT 法の開発

千原直也 : コンポジットゾーンプレートを用いた X線顕微鏡光学系における

結像特性シミュレーション

早瀬大貴 : GaN 結晶中の酸素濃度の格子定数への影響

八坂 亘 : アンジュレーター放射光の位相空間ビーム特性評価に関する研究

## 科学研究費補助金等

1 科学研究費補助金 (平成 31・令和 4 年度) 基盤研究 (C) 課題番号 : 19K12630

研究課題 回折限界を超える逆位相コンポジットゾーンプレートの実用設計

研究代表者 籠島 靖