

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を開発を行っている。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広視野位相 CT や、独自設計の光学系とアルゴリズムによる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。

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インカーブ測定、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。今年度我々は、グラフェンを担持することによる絶縁体試料のチャージアップ防止を提案した。グラフェンは一原子厚の炭素シートであり光電子の散乱を最小限に抑制することができる。また、金属的なバンド構造を持つため、チャージアップを防ぐに十分な電気伝導性を有している。本手法をいずれも $\sim\text{mm}$ 厚のガラス、 LiNbO_3 基板、 $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ 、エポキシ接着剤などに適用した。これらの試料を直接 HAXPES 測定するとチャージアップのため数十 eV に及ぶみかけの結合エネルギーのシフトやピークの分裂が見られる。甚だしくは光電子強度がほぼ観測されないこともある。しかしグラフェンの担持により、いずれもチャージアップを解消し、本来のスペクトルが得られることが明らかとなった。また担持したグラフェンにより散乱される光電子の割合は HAXPES では約 14% に抑えることができた。本手法は実験室系 XPS や軟 X 線光電子分光、電子収量法による X 線吸収分光などにも広く適用可能であると考えられる。

※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 Y. Kagoshima · Y. Takayama : Practical Designing of Inverse-Phase Composite Zone Plate for Deeper Depth of Focus, in The 15th Symposium of Japanese Research Community on X-ray Imaging Optics 25th– 26th October 2019, Trust City Conference Sendai, Japan
- I-2 Y. Kagoshima · T. Akada · T. Ikeda · M. Kawashima · Y. Aoi · Y. Takayama : Measurement of horizontal beam emittance of undulator radiation by tandem-double-slit optical system, in The 15th Symposium of Japanese Research Community on X-ray Imaging Optics 25th– 26th October 2019, Trust City Conference Sendai, Japan
- I-3 籠島 靖 · 高山裕貴 : ディープフォーカスゾーンプレートの実用設計, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2020 年 1 月ウインクあいち (愛知県産業労働センター)
- I-4 赤田樹, 池田匠, 青井雄幹, 川島基貴, 高山裕貴, 籠島 靖 : アンジュレーター放射光の位相空間ビーム特性の ID Gap 依存性測定, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2020 年 1 月ウインクあいち (愛知県産業労働センター)
- I-5 青井雄幹, 高山裕貴, 籠島 靖 : コヒーレント X 線回折トモグラフィにおける投影角度・枚数制限下での三次元再構成法の評価, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2020 年 1 月ウインクあいち (愛知県産業労働センター)
- I-6 M. Nakasako (慶應大) · A. Kobayashi (理研) · Y. Takayama · K. Asakura (慶應大) · M. Oide (慶應大) · K. Okajima (慶應大) · T. Oroguchi (慶應大) · M. Yamamoto (理研) : Methods and application of coherent X-ray diffraction imaging of noncrystalline particles, *Biophys. Rev.* **12**, 541–567 (2020)
- I-7 中迫雅由 (慶應大) · 高山裕貴 · 山本雅貴 (理研) : 「蛋白質結晶の低温 X 線回折実験～低温 1 ～」(特別企画 試料環境シリーズ(7) 第 4 回「温度」 4-1) *放射光* **33**, 101-111 (2020)
- I-8 細田捺希 · 高山裕貴 · 赤田樹 · 青井雄幹 · 原信岳 (兵庫県手延素麺協同組合) · 吉村美紀 : 貯蔵期間の異なる手延そうめんの性状と構造観察, *日本調理科学会誌* **52**, 386-394 (2019)
- I-9 Y. Takayama · K. Fukuda · M. Kawashima · Y. Aoi · S. Oka (東芝) · Hiroshi Ohno (東芝) · T. Akada · T. Ikeda · Y. Kagoshima : Hard X-ray Ptychography and Multi-Shot Coherent Diffraction Imaging with Coherent Projection Illumination Optics, in Materials Research Meeting 2019, 10-14 Dec. 2019, Yokohama, Japan
- I-10 Y. Takayama · K. Fukuda · M. Kawashima · Y. Aoi · T. Akada · T. Ikeda · Y. Kagoshima : Hard X-ray ptychography with coherent projection illumination optics, in The 15th Symposium of Japanese Research Community on X-ray Imaging Optics, 26 Oct. 2019, Sendai, Japan
- I-11 Y. Takayama · Y. Kagoshima · S. Oka (東芝) · H. Ohno (東芝) : X-ray lensless nano-imaging toward investigation of nanostructured materials and devices, in Symposium on bioinspired design of advanced materials, 10 Oct. 2019, Shinjuku, Japan
- I-12 N. Hosoda · Y. Takayama · T. Akada · Y. Aoi · N. Hara (兵庫県手延素麺協同組合) · M. Yoshimura : The physical properties and structure of wheat noodles (Tenobe Somen) after different storage periods, in The China-Japan Joint Symposium on Food Hydrocolloids,

26-28 Sep. 2019, Shanghai, China

- I-13 高山裕貴・福田敬三・川島基樹・青井雄幹・赤田樹・池田匠・竈島靖：非孤立物体のナノダイナミクス可視化に向けたマルチショット・コヒーレント X 線回折イメージング，第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，2020 年 1 月 10-12 日，名古屋
- I-14 中迫雅由（慶應大）・山本隆寛（慶應大）・小林周（理研）・大出真央（慶應大）・岡島公司（慶應大）・高山裕貴・荳口友隆（慶應大）・山本雅貴（理研）：間期酵母核内における染色体の構造特徴と空間分布 XFEL-X 線回折イメージングによる構造解析，第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，2020 年 1 月 10-12 日，名古屋
- I-15 朝倉健太（慶應大）・山本隆寛（慶應大）・小林周（理研）・大出真央（慶應大）・岡島公司（慶應大）・高山裕貴・荳口友隆（慶應大）・山本雅貴（理研）・中迫雅由（慶應大）：出芽酵母細胞の X 線回折イメージングによる構造解析 三次元再構成アルゴリズムの検討，第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，2020 年 1 月 10-12 日，名古屋
- I-16 小林周（理研）・高山裕貴・山本隆寛（慶應大）・大出真央（慶應大）・岡島公司（慶應大）・荳口友隆（慶應大）・山本雅貴（理研）・中迫雅由（慶應大）：コヒーレント X 線回折イメージング実験で得られる回折強度パターンの位相回復計算の高効率化，第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，2020 年 1 月 10-12 日，名古屋
- I-17 高山裕貴・李雷（ひょうご科技協）・漆原良昌（ひょうご科技協）・桑本滋生（ひょうご科技協）・野瀬惣市（ひょうご科技協）・吉村真史（ひょうご科技協）・芦聡（ひょうご科技協）・横山和司（ひょうご科技協）・福山直樹（兵庫県）・藤井将（阪大）・小口多美夫（阪大）：兵庫県における MI×放射光分析の産業実装の取り組みの現状と将来，第 9 回 MI2I フォーラム，2019 年 11 月 15 日，大阪
- I-18 高山裕貴・澤村弘美・古澤初・鯛かおる（アトラステクノサービス）・大皿一寿（ナチュラルリズム）・吉村美紀：放射光 X 線によるケール真空フライチップスの構造と調理特性の評価，第 67 回レオロジー討論会，2019 年 10 月 18 日，彦根
- I-19 細田捺希・高山裕貴・赤田樹・青井雄幹・原信岳（兵庫県手延素麺協同組合）・吉村美紀：素麺の物性，熱的挙動と構造観察，第 67 回レオロジー討論会，2019 年 10 月 18 日，彦根
- I-20 中迫雅由（慶應大）・山本隆寛（慶應大）・小林周（理研）・大出真央（慶應大）・岡島公司（慶應大）・高山裕貴・荳口友隆（慶應大）・山本雅貴（理研）：Distribution of nucleic acids in yeast nucleus of G1 phase visualized by X-ray diffraction imaging using X-ray free electron laser，第 57 回日本生物物理学会年会，2019 年 9 月 24-26 日，宮崎
- I-21 吉村美紀・澤村弘美・古澤初・鯛かおる（アトラステクノサービス）・高山裕貴：真空フライケールチップスの特性と構造との関連，日本調理科学会 2019 年度大会，2019 年 8 月 26-27 日，福岡
- I-22 坂本薫・高山裕貴・今津有稀・赤田樹・青井雄幹・森井沙衣子・岸原士郎（神戸大）：グラニュー糖の自動融点測定装置による融点測定と放射光マイクロビーム X 線回折，第 117 回精糖技術研究会年次大会，2019 年 5 月 16 日，東京
- II-1 津坂佳幸・藤田優・堀川智之（グローバルウェーブ・ジャパン株式会社）・松井純爾：スーパーボールマン効果を利用した Cz-Si ネッキング部の転位観察，X 線トポグラフィ研究会，2019 年 8 月大阪大学
- II-2 藤田優・津坂佳幸・松井純爾・今西正幸（大阪大）・森勇介（大阪大）：Na フラックス法 GaN 基板中で消滅する転位のバーガース・ベクトル同定，第 80 回応用物理学会秋季学術講演会，

2019年9月北海道大学札幌キャンパス

- III-1 鈴木哲 (高度研)・春山雄一 (高度研)・山本知樹・石原マリ (兵庫県立工業技術センター)・住田弘祐 (マツダ)・吉村真史 (SP8 サービス)・横山和司 (ひょうご科学技術協会)：グラフエンを利用したバルク絶縁体の XAS と PES, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2020 年 1 月ウインクあいち (愛知県産業労働センター)
- III-2 豊田智史 (東北大)・山本知樹・吉村真史 (SP8 サービス)・住田弘祐 (マツダ)・三根生晋 (マツダ)・町田雅武 (シエントオミクロン)・吉越章隆 (原研)・吉川彰 (東北大)・鈴木哲 (高度研), 横山和司 (ひょうご科学技術協会)：NAP-HARPES と MEM の有機的な融合による多層積層膜に埋もれた界面の深さ方向分布動態計測, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2020 年 1 月ウインクあいち (愛知県産業労働センター)
- III-3 山本知樹・豊田智史 (東北大)・鈴木哲 (高度研)・住田弘祐 (マツダ)・三根生晋 (マツダ)・横山和司 (ひょうご科学技術協会)・吉越章隆 (原研)・西 静佳 (原研)：H₂O 雰囲気中軟 X 線光電子分光による Au 薄膜/Si 基板界面化学反応の解析, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 2019 年 9 月北海道大学札幌キャンパス
- III-4 豊田智史 (東北大)・山本知樹・吉村真史 (SP8 サービス)・住田弘祐 (マツダ)・三根生晋 (マツダ)・町田雅武 (シエントオミクロン)・吉越章隆 (原研)・吉川彰 (東北大)・鈴木哲 (高度研)・横山和司 (ひょうご科学技術協会)：X 線光電子分光における時空間計測・解析手法の開発 II, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 2019 年 9 月北海道大学札幌キャンパス
- III-5 鈴木哲 (高度研)・春山雄一 (高度研)・石原マリ (兵庫県立工業技術センター)・山本知樹・住田弘祐 (マツダ)・吉村真史 (SP8 サービス)・横山和司 (ひょうご科学技術協会)：グラフエンを利用した絶縁体試料の X 線吸収分光と光電子分光 (2), 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 2019 年 9 月北海道大学札幌キャンパス
- III-6 S. Toyoda (東北大)・ T. Yamamoto・ M. Yoshimura (SP8 サービス)・ H. Sumida (マツダ)・ S. Mineoi (マツダ)・ M. Machida (シエントオミクロン)・ A. Yoshigoe (原研)・ A. Yoshikawa (東北大)・ S. Suzuki (高度研)・ K. Yokoyama (ひょうご科学技術協会)：Time series analysis of depth profiles in multi-layered stack-film interfaces studied by near-ambient-pressure hard x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy, Int. Conf. Materials & Systems for Sustainability 2019, 2019 年 11 月 2 日, 名古屋大学

大学院物質理学研究科

博士前期課程

青井雄幹：放射線損傷による空間分解能限界を超えるためのコヒーレント X 線回折トモグラフィ法の開発

赤田 樹：位相空間によるアンジュレーター放射光ビーム特性の ID Gap 依存性に関する研究

藤田 優：スーパーボルマン効果を利用した CZ-Si ネッキング部の転位観察

山本知樹：酸化雰囲気中における Au/Si 試料の軟 X 線光電子分光と測定データの自動解析

池田 匠：アンジュレーター放射光の鉛直方向エミッタンス測定に関する研究

川島基貴：コヒーレント X 線によるナノダイナミクスイメージング

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金（平成 31-令和 3 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
- 2 科学研究費補助金（平成 31-令和 2 年度） 若手研究 課題番号：19K14678
研究課題 放射線損傷限界を超える細胞の分子分解能三次元イメージング
研究代表者 高山 裕貴
- 3 独立行政法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 ALCA（先端的低炭素化技術開発）
（平成 24-31 年度）
研究課題 省エネデバイス用 8 インチ超大口径 GaN ウエハ
研究分担者 津坂佳幸
- 4 兵庫県 アグリビジネス創出支援事業（平成 31 年度）
研究課題 有機栽培ケールの構造・栄養学的観点による相関解析に基づいた機能性野菜チップ
スの開発
プロジェクトリーダー 高山 裕貴