

## 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 50 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。

## 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、シリコン基板上的酸化膜境界付近や多波長発光素子などのロックンクカーブ測定、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。昨年度我々は、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でき、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法を提案した。今年度我々は、分析槽内へのガス導入により試料の帯電を防止できることを明らかにした。

~ $1\ \text{mm}$  厚のガラスや  $\text{LiNbO}_3$  基板が試料の場合、激しい帯電により光電子がほぼ検出されない。しかし、分析槽内に窒素ガスを導入するに従って帯電効果は緩和され、 $2500\ \text{Pa}$  以上ではほぼ完全に帯電が解消されることが明らかとなった。これは窒素ガスへの硬 X 線照射によって発生した光電子等が更にガス分子と散乱を繰り返すことにより低エネルギーの二次電子が試料近傍で形成され、これが試料表面の帯電を中和するためと考えられる。更に、試料-光電子取り込み口間距離を通常配置の  $0.3\ \text{mm}$  から大きくするとより低い圧力で帯電を解消でき、距離約  $2\ \text{mm}$  では  $250\ \text{Pa}$  で十分であること

がわかった。試料－光電子取り込み口間距離が小さいときは、差動排気により試料近傍の圧力が表示値よりも大幅に小さくなっていることなどが原因として考えられる。

※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. Takayama · K. Fukuda · M. Kawashima · Y. Aoi · D. Shigematsu · T. Akada · T. Ikeda · Y. Kagoshima : Dynamic nanoimaging of extended objects via hard X-ray multiple-shot coherent diffraction with projection illumination optics, *Commun. Phys.* **4**, 48 (16 pages) (2021)
- I-2 A. Kobayashi (理研) · Y. Takayama · T. Hirakawa, (東京理科大) · K. Okajima (慶應大) · M. Oide (慶應大) · T. Oroguchi (慶應大) · Y. Inui (東京理科大) · M. Yamamoto (理研) · S. Matsunaga (東京理科大) · M. Nakasako (慶應大) : Common architectures in cyanobacteria *Prochlorococcus* cells visualized by X-ray diffraction imaging using X-ray free-electron laser, *Sci. Rep.* **11**, 3877 (15 pages) (2021)
- I-3 A. Mineshige · A. Saito · M. Kobayashi · H. Hayakawa · M. MOMOI · T. Yazawa · H. Yoshioka (兵庫県工技セ) · M. Sakao (兵庫県工技セ) · R. Mori (富士色素(株)) · Y. Takayama · Y. Kagoshima · J. Matsui (ひょうご科技協) : Lanthanum Silicate-Based Layered Electrolyte for Intermediate-Temperature Fuel Cell Application, *J. Power Sources* **475**, 228543 (2020)
- I-4 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, *J. Synchrotron Rad.* **27**, 799-803 (2020)
- I-5 高山裕貴 : コヒーレント X 線の最先端利用～CDI とタイコグラフィ～, 第 61 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ 「物質科学におけるコヒーレント X 線利用の最先端研究とその将来展望」, 2021 年 3 月 29 日, オンライン
- I-6 高山裕貴 : Python による機械学習実習 (実践編) : 鋼材腐食を例とした XAFS イメージからの反応系列解析, 兵庫県マテリアルズ・インフォマティクス研究会/SPring-8 データ科学研究会 (第 9 回), 2021 年 3 月 26 日, オンライン
- I-7 高山裕貴 · 川島基樹 · 籠島靖 : 縮小投影照明を用いた時分割コヒーレント回折による非孤立物体の動的ナノイメージング, 第 34 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2021 年 1 月 10 日, オンライン
- I-8 高山裕貴 : Python による機械学習実習 (実践編) : 鋼材腐食を例とした XAFS イメージからの反応系列解析, 兵庫県マテリアルズ・インフォマティクス研究会/SPring-8 データ科学研究会 (第 8 回), 2020 年 9 月 23 日, オンライン
- II-1 Y. Yao (ファインセラミックスセンター) · Y. Tsusaka · Y. Ishikawa (ファインセラミックスセンター) · Y. Sugawara (ファインセラミックスセンター) · Y. Fujita · J. Matsui (ひょうご科技協) · N. Okada (山口大) · K. Tadatomo (山口大) : Study of dislocations in AlN single-crystal using bright-field synchrotron x-ray topography under a multiple-beam diffraction condition, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 092102 (2020)
- II-2 M. Imanishi (大阪大) · K. Okumura (大阪大) · K. Nakamura (大阪大) · T. Kitamura (大阪大) · K. Kakinouchi (大阪大) · K. Murakami (大阪大) · M. Yoshimura (大阪大) · Y. Fujita ·

- Y. Tsusaka · J. Matsui (ひょうご科技協) · Y. Mori (大阪大) : 藤田優 · 津坂佳幸 · 松井純爾 · 今西正幸 (大阪大) · 森勇介 (大阪大) : Anomalous dislocation annihilation behavior observed in a GaN crystal grown on point seeds by the Na-flux method, *Appl. Phys. Express* **13**, 085510 (2020)
- II-3 K. Noguchi (豊技大) · M. Nishimura (東京大) · Y. Tsusaka · J. Matsui (ひょうご科技協) · Y. Ishikawa (豊技大) : Enhancement of L-band optical absorption in strained epitaxial Ge on Si-on-quartz wafer : Toward extended Ge photodetectors, *J. Appl. Phys.* **128**, 133107 (2020)
- III-1 Satoru Suzuki (高度研) · Yuichi Haruyama (高度研) · Akinobu Yamaguchi (高度研) · Tomoki Yamamoto · Takuya Yoshizumi · Ayaka Fujii · Seiji Nakashima (工学部) · Yakumo Fuchiwaki (工学部) · Hironori Fujisawa (工学部) · Takuo Ohkochi (JASRI) · Mari Ishihara (県立工業技術センター) · Hirosuke Sumida (マツダ) · “X-ray absorption and photoemission spectroscopy of bulk insulating materials using graphene” · *J. Appl. Phys.* **128** · 015304-1-8 (2020)
- III-2 豊田 智史 (東北大) · 山本 知樹 · 吉村 真史 (SES) · 住田 弘祐 (マツダ) · 三根生 晋 (マツダ) · 町田 雅武 (シエンタオミクロン) · 吉越 章隆 (原研) · 鈴木 哲 · 横山 和司 (ひょうご科学技術協会) · 大橋 雄二 (東北大) · 黒澤 俊介 (東北大) · 鎌田 圭 (東北大) · 佐藤 浩樹 (東北大) · 山路 晃広 (東北大) · 吉野 将生 (東北大) · 花田 貴 (東北大) · 横田 有為 (東北大) · 吉川 彰 (東北大) · “X線光電子分光における時空間計測/解析技術の開発～NAP-HARPES から 4D-XPS へ～” · 表面と真空 **64(2)** · pp. 86-91 · 2021.
- III-3 鈴木 哲 (高度研) · 春山 雄一 (高度研) · 山口 明啓 (高度研) · 山本 知樹 · 義積 拓野 · 藤井 綾香 · 中嶋 誠二 (工学部) · 淵脇 八雲 (工学部) · 藤澤 浩訓 (工学部) · 大河内 拓雄 (JASRI) · 石原 マリ (兵庫県立工業技術センター) · 住田 弘祐 (マツダ) · “グラフェンを利用したバルク絶縁体の分析” · X線分析討論会 · 2020年10月28日 · オンライン
- III-4 竹中 研人 · 足立 健太 · 高原 光司 (高度研) · 住田 弘祐 (マツダ) · 鈴木 哲 (高度研) · “ガス導入による NAP-HAXPES の帯電解消および試料表面の圧力測定” · 応用物理学会 · 2021年3月16日 · オンライン

## 物質科学専攻

博士前期課程

池田 匠 : アンジュレータ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 : 時分割コヒーレント X線回折による動的ナノイメージング法の開発

河野雄大 :  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶の結晶性評価

高津健太 : スーパーボールマン効果を利用した Ge 基板中結晶の転位観察

藤井綾香 : 逆位相コンポジットゾーンプレートによる焦点深度増大に関する研究

## 科学研究費補助金等

1 科学研究費補助金 (平成 31-令和 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 竈島 靖

2 科学研究費補助金（平成 31-令和 3 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 仙台市 仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（令和 2 年度）

研究課題 手延べ製法の条件と手延べそうめんの美味しさ評価

プロジェクトリーダー 高山 裕貴