

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、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てきた。今年度我々は、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（環境帯電中和効果）、および環境帯電中和効果が試料とアパーチャーコーン間距離(d)に強く依存することを明らかにした。

準大気圧中の光電子分光測定では、ガスによる光電子の減衰を可能な限り抑制するため、通常 d は試料表面の圧力低下を生じない範囲で小さくする。我々の装置の通常値 $d=0.3\ \text{mm}$ のとき、分析槽内に窒素ガスを $2500\ \text{Pa}$ 導入することにより LiNbO_3 ウェハやガラス板の帯電を解消できた。ところが d を大きくするに従い帯電解消に必要な圧力は減少し、 $d=2.1\ \text{mm}$ では $250\ \text{Pa}$ で帯電が解消され

た。環境帯電中和効果は、ガス中の電子の散乱により生成される二次電子が試料表面の帯電を中和するためと考えられる。またモンテカルロシミュレーションの結果などから、環境帯電中和効果の d 依存性は、 d が小さいとき内部が排気されたアパーチャーコーンの存在によって二次電子を生成が抑制されるためと考えられた。環境帯電中和効果の d 依存性を利用することにより、装置の排気系への負荷を低減しつつ絶縁体の帯電解消測定を行うことができる。

※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 高山裕貴・中迫雅由 (慶應大) : SPring-8 におけるコヒーレント X 線回折イメージングの展開, *日本結晶学会誌* **64**, 41-49 (2022).
- I-2 Y. Kagoshima・Y. Takayama : Optical transfer function of inverse-phase composite zone plate devised for deep-focusing X-ray microscopes, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 118001 (3 pages) (2021)
- I-3 吉村美紀・細田捺希・赤田樹・池田匠・原信岳・高山裕貴 : 冷凍・解凍した麺の性状および構造に及ぼす結晶性セルロースの影響, *日本調理科学会誌* **54**, 266-273 (2021)
- I-4 末広省吾 (住化分析センター)・幸坂崇 (住化分析センター)・小林秀雄 (住化分析センター)・高山裕貴 : 放射光 X 線タイコグラフィによる自動車塗膜の三次元観察, *塗装工学* **56**, 204-210 (2021)
- I-5 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, フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 第 11 回研究発表会, 2022 年 1 月 11 日, オンライン
- I-6 矢田部浩平 (早稲田大)・高山裕貴 : 弱吸収・位相物体の硬 X 線タイコグラフィのためのポアソンノイズモデルと全変動正規化による位相回復, 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2022 年 1 月 9 日, オンライン
- I-7 籠島靖・高山裕貴 : ディープフォーカスゾーンプレートの結像シミュレーション, 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2022 年 1 月 8 日, オンライン
- I-8 上江洲奏 (慶應大)・高山裕貴・大出真央 (理研)・中迫雅由 (慶應大) : X 線回折イメージング像回復効率化のための理論構築, 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2022 年 1 月 8 日, オンライン
- I-9 高山裕貴・森拓弥 (コベルコ科研)・小澤敬祐 (神戸製鋼所) : XAFS イメージングと機械学習による鋼材腐食の反応系列及び生成物空間分布の可視化, 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2022 年 1 月 8 日, オンライン
- I-10 高山裕貴・籠島靖 : 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, 電気学会 光・量子デバイス研究会, 2021 年 12 月 6 日, オンライン
- I-11 籠島靖・高山裕貴・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放射光の位相空間ビーム特性評価, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2021, 2021 年 10 月 29 日, オンライン
- I-12 藤井綾香・高山裕貴・籠島靖 : 軟 X 線顕微鏡用ディープフォーカスゾーンプレートの設計と集光特性, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2021, 2021 年 10 月 29 日, オンライン

- I-13 高山裕貴：マルチショットコヒーレント X 線回折イメージングによるナノ構造ダイナミクスの可視化, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2021 シンポジウム「X 線・EUV 結像光学のフロンティア」, 2021 年 10 月 28 日, オンライン
- I-14 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, SPring-8 シンポジウム 2021, 2021 年 9 月 18 日, オンライン
- I-15 高山裕貴・森拓弥 (コベルコ科研)・小澤敬祐 (神戸製鋼所)：放射光 X 線吸収分光イメージングと機械学習による鋼材腐食の反応系列及び生成物空間分布の可視化, 東北大学 知のフォーラム 実践データ駆動科学オンラインセミナー 第 9 回「次世代放射光による先端可視化技術と AI の協奏 —マテリアルズ・デザインの社会実装を目指して—」, 2021 年 8 月 23 日, オンライン
- I-16 籠島靖：X 線・EUV 結像光学研究グループの発足について, 光学 50, 393-396 (2021)
- III-1 Kento Takenaka, Kenta Adachi, Koji Takahara (高度研), Hirosuke Sumida (マツダ), and Satoru Suzuki (高度研)：“Elimination of the charging effect in near ambient-pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy”, 9th Int. Symp. Surf. Sci. (ISSS-9), Online, November 30, 2021
- III-2 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)：ガス導入による準大気圧硬 X 線光電子分光の帯電解消, 表面真空学会 2021 年 11 月 3 日, オンライン
- III-3 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(2), 応用物理学会 2021 年 9 月 22 日, オンライン

物質科学専攻

博士前期課程

- 河野雄大：多波回折明視野 X 線トポグラフィによる HVPE GaN/Na-flux GaN 結晶中の転位の同定
- 高津健太：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
- 藤井綾香：軟 X 線顕微鏡用ディープフォーカスゾーンプレートの設計と集光特性に関する研究
- 伊藤優輔：HVPE GaN/Na-flux GaN の転位同定
- 竹中研人：NAP-HAXPES の試料表面の圧力測定に関する研究
- 浪岡祐輔：ウィークビーム法による ZnO 結晶の転位観察
- 松崎 彬：X 線タイコグラフィトモグラフィの開発

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 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