

長期利用課題報告

テンダーX線タイコグラフィの基盤技術開発とその応用展開

東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター

高橋 幸生、阿部 真樹、石黒 志

住友ゴム工業株式会社 研究開発本部 分析センター

金子 房恵、岸本 浩通

公益財団法人高輝度光科学研究センター 情報技術推進室

松本 崇博

公益財団法人高輝度光科学研究センター ビームライン技術推進室

工藤 統吾

(国) 理化学研究所 放射光科学研究センター

次世代検出器開発チーム

初井 宇記

公益財団法人高輝度光科学研究センター

放射光利用研究基盤センター 分光推進室

為則 雄祐

Abstract

本研究課題では、SPRING-8 BL27SUにおいてテンダーX線タイコグラフィ計測の基盤技術の開発に取り組んだ。装置恒温化、ピンホールの精密加工、画像検出器 SOPHIAS-Lの導入、照明光学系の改良など様々な技術開発を行うことで計測精度が向上し、テンダーX線タイコグラフィ計測システムを世界で初めて確立することに成功した。また、同計測システムを用いてTaテストチャートの測定を実施することで、幅50 nmの構造を観察できることを示した。さらに、硫黄(S)のK端近傍において、硫黄変性ポリブチルメタクリレート粒子を測定することで、粒子内の硫黄化学状態を非破壊で可視化することに成功した。今後、開発したテンダーX線タイコグラフィ計測システムを活用した様々な応用研究への展開が期待される。

1. はじめに

テンダーX線に明確な定義はないが、2~5 keVの光子エネルギーを有するX線であるとされる。テンダーX線の特徴として、エネルギー領域内に硫黄やリンなどをはじめとする様々な元素の吸収端が含まれるため化学状態分析に有用なことや、比較的高い透過力を活かして厚さ数 μm 程度のバルク試料内部の情報を取得できることなどが挙げられる。テンダーX線領域に吸収端を含む元素の多くは様々な材料や生物の機能に関わっているため、試料内部における不均一な化学状態の変化を観察することで、それらの機能が発現するメカニズムの理解を深めることができる。テンダーX線領域において実績のある顕微法としては、走査型蛍光X線顕微法^[1]、走査型透過X線顕微法^[2]、全

視野透過型X線顕微法^[3]などが挙げられる。しかし、これらの手法において空間分解能を決定する集光・結像光学素子の作製精度が近年限界に近付きつつあり、テンダーX線顕微法の分解能はここ数年間50 nm程度で停滞している^[4]。X線タイコグラフィは、コヒーレントX線を試料に照射した際に観測される回折強度パターンに対し、位相回復計算を実行することで試料像を得る顕微法である。本手法において、レンズの役割を計算機が担い、空間分解能が集光・結像素子の加工精度の制限を受けないという利点を有している。また、本手法をX線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure, XAFS)解析に拡張したX線タイコグラフィを用いることで、試料の化学状態を数十nm分解能で観察することが可能となる。しかしながら、コ

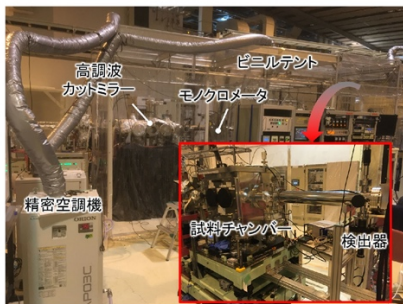
ヒーレントイメージング計測に特化したビームラインが世界的に希少なテンダー-X線領域において、X線タイコグラフィの実証例は存在していなかった。本研究課題では、SPring-8 BL27SUにおいてテンダー-X線領域におけるX線タイコグラフィ計測技術を開発⁵⁾し、軽元素イメージングに関する応用研究として、含硫黄高分子材料中の硫黄の化学状態イメージング⁶⁾を行った。

2. テンダー-X線タイコグラフィ計測システムの開発

2-1. 計測装置の恒温化

X線タイコグラフィの試料像再構成では、試料へのプローブ照射位置を既知情報として与えるが、その情報と実際の照射位置との間に相違がある場合、像質が低下する。この相違を生む原因の一つとして温度変化による光学系の膨張・収縮が挙げられ、これを緩和するためには光学系の恒温化が有効である。本研究では図1(a)の装置外観写真に示すように高調波カットミラーを含む装置全体をビニルテントで覆い、精密空調機により25°Cの空気を送り込むことでビニルテント内の温度変化を制御した。これにより、24時間で

(a)



(b)

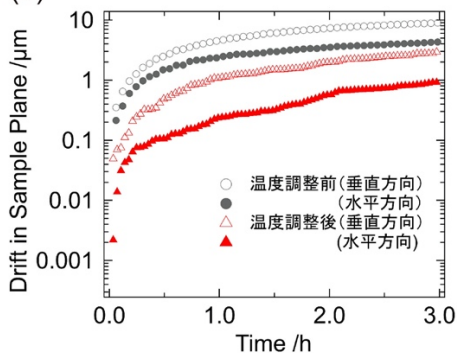


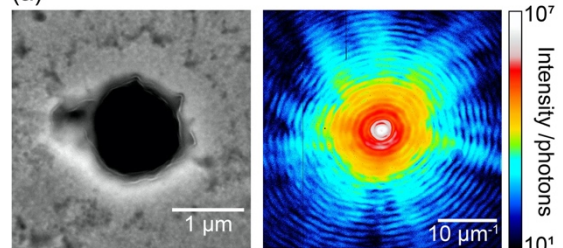
図1 (a)ビニルテントにより恒温化されている装置の外観写真、(b)温度調整前後における試料面でのビーム位置のドリフト量の時間変化。

外気温度が最大で0.8 K変化しているのに対し、試料チャンバー表面における温度変化は0.06 K以内に抑えられた。この恒温化がビーム位置の安定性に及ぼす影響を評価するため、試料面におけるビームのドリフト量の時間変化を暗視野ナイフエッジスキャンにより測定した。図1(b)に恒温化実施前後における水平・垂直方向へのビームドリフトの経時変化を示す。光軸調整後3時間の測定において温度調整前は水平、垂直方向のそれぞれに4.3 μm、8.9 μmのドリフトがあったのに対し、恒温化後ではそれぞれ920 nm、2.9 μmとなり、恒温化により熱ドリフトが大幅に抑制された。

2-2. ピンホールの精密加工

前述の通り、今回の光学系においては入射X線をピンホールにより切り出すことで空間コヒーレンスを確保している。ただし、使用するピンホールの内壁が平滑でない場合、寄生散乱が発生し像質の低下を招く恐れがある。2018B期において使用した市販の直径1 μmピンホールのSEM像ならびに2.5 keVのX線を照射して得られた回折強度パターンを図2(a)に示す。箔の表面は平滑とは言い難く、ピンホールの内壁にも凹凸が多数存在していることが確認できる。回折強度パターンにはフリンジの歪みやぼやけが生じているのが分かる。そこで、平滑な壁面を有するピンホールを開発・導入することができれば、試料入射X線のコヒー

(a)



(b)

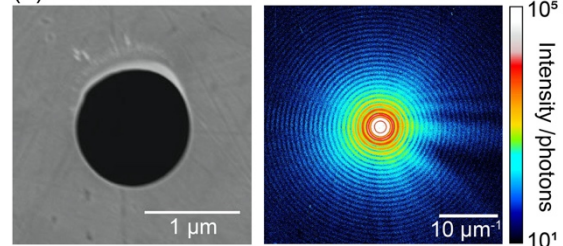


図2 (a)市販のピンホール(左)とその回折強度パターン(右)、(b)両面研磨した白金箔から作製したピンホール(左)とその回折強度パターン(右)。

レンズを改善できるのではないかと考えた。株式会社ティ・ディ・シーにより両面研磨処理が施された4 μm厚白金箔を用意し、これに集束イオンビームを用いて直径1 μmの円形開口を加工したピンホールを作製した。このピンホールのSEM像ならびに回折強度パターンを図2(b)に示す。箔表面の平滑性が大幅に改善し、開口端部の形状も真円に近い形状を示している。回折強度パターンには、ビジビリティにすぐれた同心円状のフリンジが得られていることが分かる。

2-3. 画像検出器 SOPHIAS-L の開発

X線タイコグラフィにおける試料像の空間分解能は、回折強度パターンの高空間周波数領域の信号対雑音比に依存する。したがって、空間分解能を向上させるためには、X線強度を増加させるか露光時間を長くする必要がある。露光時間を長くすることは計測のスループットの低下につながるためX線強度を向上させることが望ましく、光子計数率の大きな検出器が必要となる。現在広く用いられている光子計数型検出器の場合、2.5 keVで動作させようとする既存検出器に比べ1桁程度計数率を下げ、あるいは電力を1桁増(画素面積1桁増)などが必要と見積もられ、テnder-X線タイコグラフィに適用することは困難であった。そこで理研の検出器グループは積分型のSOPHIAS⁷⁾をテnder-X線に対応できるように低ノイズ化したSOPHIAS-Lを新たに開発した。SOPHIAS-LはSOPHIASと同じく1.9メガピクセル、ピクセルサイズ30 μm、撮像エリア26.7×64.8 mmを持ち、2.5 keVのX線を1光子まで検出可能かつ高い光子計数率を有する⁸⁾。これにより、テnder-X線領域でのタイコグラフィ計測に適した画像検出器が実現された。

2-4. 光学系の改良

計測装置の性能を評価するため、2.5 keVにおける200 nm厚Taテストチャートのタイコグラフィ計測を実施した。図3(a)に計測に用いた光学系の模式図、回折強度パターンの例、そして再構成された試料位相像をそれぞれ示す。幅50 nmの最小構造を再構成できていることが分かる。しかし、像の全体に細かいアーティファクトが存在しており、これは未だ試料入射

X線のコヒーレンスが不十分であることを示唆している。このことは、回折強度パターン中に本来生じるべきでない試料の投影像が存在していることから裏付けられている。そこで、回折に寄与しないインコヒーレントな成分を取り除くために光学系に変更を加えた。図3(b)に改良した光学系の模式図、回折強度パターンの例、そして再構成された試料位相像をそれぞれ示す。この光学系は、ピンホールによりX線を切り出すところまでは同様だが、ピンホールー試料間にFresnel zone plate (FZP) と Order-sorting aperture (OSA) を新たに設置した。その際、ピンホールを通り抜けたX線がFZPの中心から約50 μm離れた位置に照射されるようにFZPを配置し(off-axis配置)、1次光のみを選択的に切り出すようにOSAを配置した。回折強度パターンに試料の投影像が現れなくなり、これはFZPとOSAにより1次光のみを選択的に切り出す過程でインコヒーレント成分が大幅に低減したためだと考えられる。また、光学系の改良前後での試料像を比較すると、明確な分解能の向上は見られないものの、像全体に見られたアーティファクトが減少して像の質が改善していることが分かる。

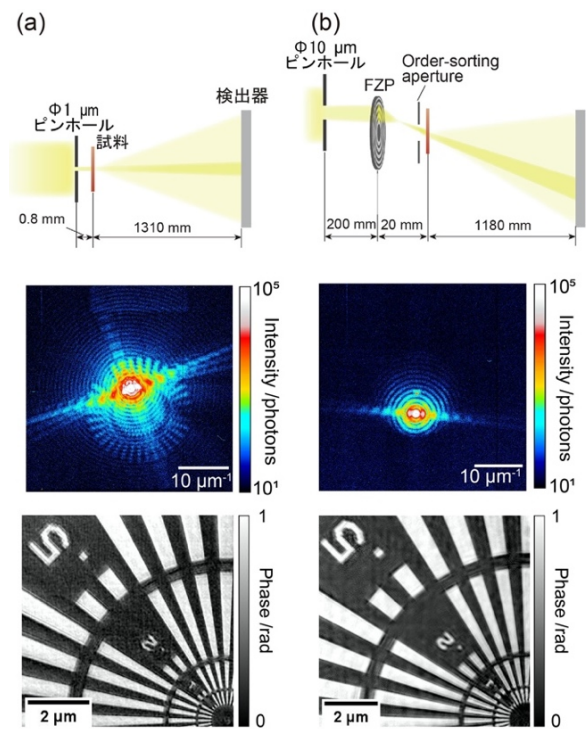


図3 照明光学系の(a)改良前と(b)改良後における光学系模式図(上)、200 nm厚Taテストチャート測定時の回折強度パターン(中)、再構成位相像(下)。

3. 硫黄化学状態イメージングへの応用

次に、テンダー-X線タイコグラフィ計測による含硫黄高分子粒子の硫黄化学状態イメージングに取り組んだ。測定試料としては、ポリブチルメタクリレートと硫黄を混合・焼成して作製した硫黄変性ポリブチルメタクリレート (SPBMA) を用いた。なお、SPBMAは主に硫黄 (~49 wt.%) と炭素 (~47.5 wt.%)、酸素 (~2.5 wt.%) から構成される。X線タイコグラフィ計測の実施にあたり、SPBMAをSiNメンブレン上に分散・担持させ、その中で孤立した単一粒子をS-K端 (~2.47 keV) 近傍である 2.46~2.50 keV の30点で測定した。実際に測定した粒子のSEM像を図4(a)に示す。X線タイコグラフィにおける回折強度パターン測定は試料を500 nm間隔で11×11点走査することで行った。その際、試料に入射するフラックスは約 2.1×10^7 photons/s であり、各走査点における露光時間は5 sとした。1エネルギー当たりの計測に要する時間は約20分となり、全エネルギーでのトータルの測定時間は約10時間となった。

図4(b)、4(c)に2.5 keVにおける測定で得られたピクセルサイズ約30 nmの試料吸収像および位相像を示す。いずれの再構成像もSEM像と矛盾しない形状を示していることが確認できる。次に、各試料像中に示した3点から取得した空間分解XAFSスペクトルおよび空間分解位相スペクトルを図4(d)、4(e)に示す。

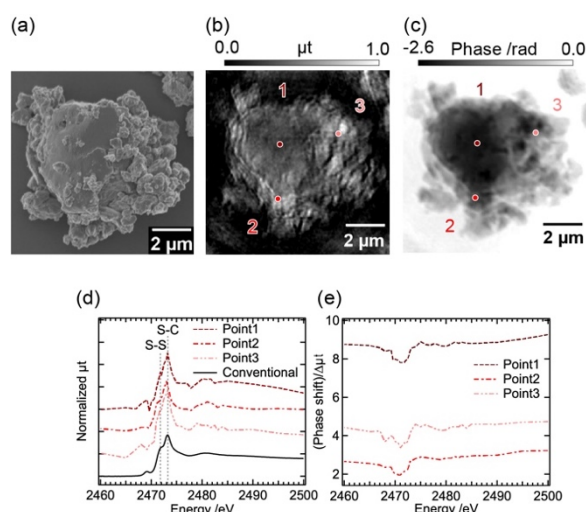


図4 (a)試料SEM像、(b,c)2.5 keVにおいて測定された試料の再構成吸収像および位相像、各試料像中に示した3点で得られた(d)空間分解XAFSスペクトルと(e)空間分解位相スペクトル。

なお、これらのスペクトルはいずれもXAFSスペクトルのエッジジャンプ量 $\Delta\mu t$ により規格化されている。また、比較のため図4(d)には、SAGA-LS BL16で転換電子収量法により測定されたSPBMAのconventional XAFSスペクトルも示している。テンダー-X線タイコグラフィにより得られた空間分解XAFSスペクトルがconventional XAFSスペクトルと相似の形状を有していることが確認でき、今回の計測精度の高さを示している。なお、各吸収スペクトルが示している~2.472, ~2.473 keVのピークは、SAGA-LS BL16にて測定された硫黄とpoly(3-hexyl thiophene)のconventional XAFSスペクトルが示すピークの位置と一致したことから、S-S結合とS-C結合に由来するものと考えられる。また、図4(e)に示した空間分解位相スペクトルはいずれも相似形状を示しているが、ベースラインの値が異なっている。電子密度投影に比例する位相シフト量を、硫黄量を反映した $\Delta\mu t$ で規格化した値は、硫黄以外の元素(主に炭素)が占める割合を反映しているため、この結果は同一粒子内においても位置によって組成が異なっていることを示唆している。

試料の化学状態についてより定量的に評価するため、空間分解XAFSスペクトルのカーブフィッティング解析を行った。カーブフィッティングの例を図5(a)

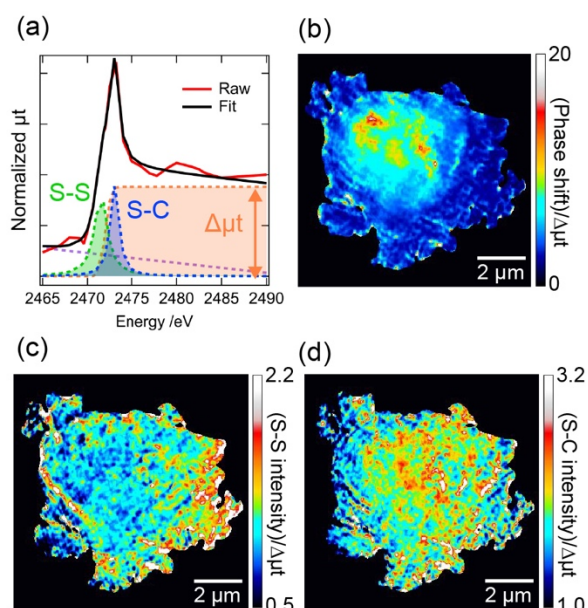


図5 (a)空間分解XAFSスペクトルのカーブフィッティング例、 $\Delta\mu t$ で規格化した(b)位相シフト、(c)S-S結合ピーク強度、(d)S-C結合ピーク強度のマップ。

に示す。フィッティングには $\Delta\mu t$ を抽出する1つの誤差関数、S-S結合とS-C結合に由来するピーク強度を抽出する2つのローレンツ関数、そしてバックグラウンドを補正する1つの直線を用いた。図5(b)-5(d)に位相シフト、S-S結合強度、S-C結合強度を $\Delta\mu t$ により規格化して得られた硫黄化学状態マップを示す。位相シフトの分布は粒子の内側から外側にかけて強度が高くなる傾向を示した。前述の通り組成の分布を反映しているため、この結果は粒子の表面近傍領域ほど硫黄元素の割合が高く、バルク領域ほど硫黄以外の元素（主に炭素）の割合が高いことを示唆している。また、図5(c)、5(d)に示したS-S結合、S-C結合の分布は粒子の表面近傍にはS-S結合が豊富に存在する一方でS-C結合が比較的少ないことを示唆しており、この結果は位相シフトの分布が示した元素分布の傾向とも整合している。別に行ったSEM-EDX観察の結果、硫黄が粒子表面に局在していたことから、今回の測定・解析結果の妥当性が示された。

4. おわりに

本研究課題では、SPRING-8 BL27SUにおいてテンダーX線タイコグラフィ計測の基盤技術の開発に取り組んだ。装置恒温化、ピンホールの精密加工、二次元検出器SOPHIAS-Lの導入、照明光学系の改良など様々な技術開発を行うことで計測精度が向上し、テンダーX線タイコグラフィ計測システムを世界で初めて確立することに成功した。また、同計測システムを用いてTaテストチャートの測定を実施することで、幅50 nmの構造を観察できることを示した。さらに、硫黄(S)のK端近傍において、硫黄変性ポリブチルメタクリレート(SPBMA)粒子を測定することで、粒子内の硫黄化学状態を非破壊で可視化することに成功した。今後、開発したテンダーX線タイコグラフィ計測システムを活用した様々な応用研究への展開が期待される。その一つがリチウム硫黄電池正極材料の反応・劣化解析である。正極材料が充放電過程において示す硫黄化学状態の変化を観察することにより、硫黄の反応経路や流出経路などの知見が得られる可能性があり、その知見を材料設計に活かすことで電池の高性能化への貢献が期待できる。

参考文献

- [1] Y. Tamenori, T. Yoshimura, N. T. Luan, H. Hasegawa, A. Suzuki *et al.*: *J. Structural Biol.* **186** (2014) 214-223.
- [2] Q. Xiao, A. MacLennan, Y. Hu, M. Hackett, P. Leinweber *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **24** (2017) 333-337.
- [3] M. Salomé, M. H. Lafage-Proust, L. Vico, D. Amblard, B. Kaulich *et al.*: *AIP Conf. Proc.* **507** (2000) 178-183.
- [4] M. A. Samarai, F. Meirer, C. Karunakaran, J. Wang, E. T. C. Vogt *et al.*: *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 2530-2536.
- [5] M. Abe, F. Kaneko, N. Ishiguro, T. Kudo, T. Matsumoto *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **28** (2021) 1610-1615.
- [6] M. Abe, F. Kaneko, N. Ishiguro, T. Kubo, F. Chujo *et al.*: *J. Phys. Chem. C* **126** (2022) 14047-14057.
- [7] T. Hatsui, M. Omodani, T. Kudo, K. Kobayashi, T. Imamura *et al.*: *Proceedings of the 2013 International Image Sensor Workshop (IISW)* (2013) Article No. 3.05. (12-16 June 2013, Snowbird, Utah, USA.)

高橋 幸生 TAKAHASHI Yukio

東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
TEL : 022-217-5166
e-mail : ytakahashi@tohoku.ac.jp

阿部 真樹 ABE Masaki

東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
TEL : 022-217-5818
e-mail : masaki.abe.p1@dc.tohoku.ac.jp

石黒 志 ISHIGURO Nozomu

東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
TEL : 022-217-5818
e-mail : nozomu.ishiguro.c1@tohoku.ac.jp

金子 房恵 KANEKO Fusae

住友ゴム工業株式会社 研究開発本部 分析センター
〒651-0071 兵庫県神戸市中央区筒井町 2-1-1
TEL : 078-265-5688
e-mail : f-kaneko.az@srigroup.co.jp

岸本 浩通 KISHIMOTO Hiroyuki

住友ゴム工業株式会社 研究開発本部 分析センター
〒651-0071 兵庫県神戸市中央区筒井町 2-1-1
TEL : 078-265-5688
e-mail : h-kishimoto.az@srigroup.co.jp

松本 崇博 MATSUMOTO Takahiro

(公財) 高輝度光科学研究センター 情報技術推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0833
e-mail : matumot@spring8.or.jp

工藤 統吾 KUDO Togo

(公財) 高輝度光科学研究センター ビームライン技術推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0833
e-mail : kudo@spring8.or.jp

初井 宇記 HATSUI Takaki

(国) 理化学研究所 放射光科学研究センター
次世代検出器開発チーム
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0833
e-mail : hatsui@spring8.or.jp

為則 雄祐 TAMENORI Yusuke

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 分光推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0833
e-mail : tamenori@spring8.or.jp