

テンダーX線から硬X線をカバーする広帯域な高分解能X線タイコグラフィ計測システム



佐々木雄平^{*1, 2, 3}
Sasaki Yuhei



石黒 志^{*1, 3}
Ishiguro Nozomu



高橋 幸生^{*1, 3, 4, 5}
Takahashi Yukio

1 はじめに

テンダーX線（2～5 keV）と硬X線（ ≥ 5 keV）は、数 μm 厚の試料を高分解能で観察する上で、有用なエネルギー領域である。この領域には、リンや硫黄等の軽元素から、コバルトやニッケル等の遷移金属元素に至るまで、多くの元素吸収端が位置する。これら元素は、電池や触媒、生体細胞等の機能発現に重要な役割を担っている。そのため、試料の機能を理解する上では、元素分布や化学状態を空間分解して解析する顕微分光イメージング技術が重要である。

X線タイコグラフィ¹⁾は、可干渉性の高い（コヒーレントな）X線を用いたレンズレスイメージング技術である。図1のように、隣接する照明領域が重なるように試料を二次元走査し、各走査点で回折強度パターンを取得する。取得した複数枚の回折強度パターンに位相回復計算を実行することで、入射X線波動場、試料の位相像及び吸収像を再構成できる。本手法の空間分解能は、集光・結像素子の作製精度に直接制限されず、回折強度パターンの最大空間周波数によって決まる。更に、吸収端近傍でX線エネルギーを変えながら計測と再構成を繰り返す、スペクトロタイコグラフィを行うことで、吸収像のエネルギースタックが得られる²⁾。このスタックから画素ごとの吸収スペクトルを抽出・解析すれば、元素の空間分布や化学状態分布を数十nmの空間スケールで解析可能となる。

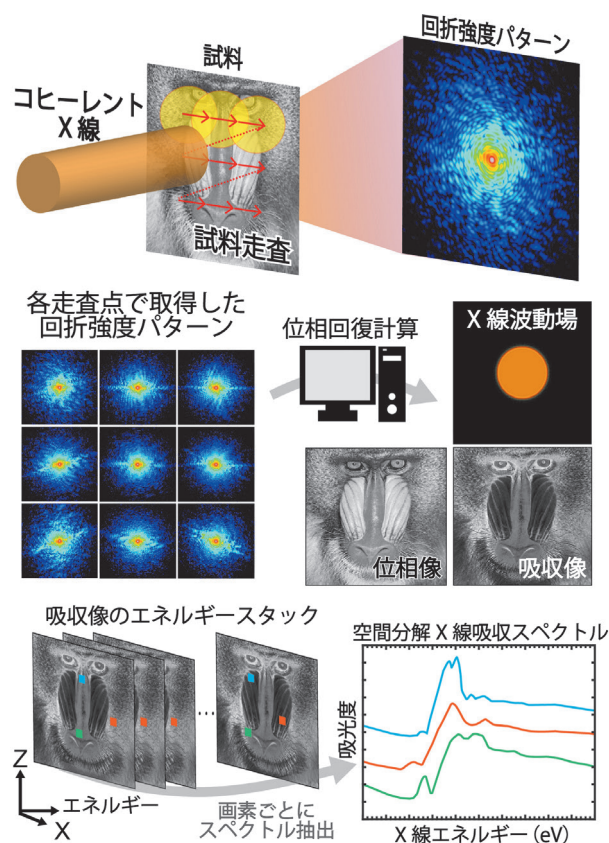


図1 X線タイコグラフィの計測と解析の概念図

筆者らは、3 GeV 高輝度放射光施設 Nano Terasu の BL10U ビームラインにおいて、テンダーX線領域から硬X線領域までを単一の光学配置で利用可能な高分解能タイコグラフィ測定システム³⁾を構築した。本稿では、開発した測定システムの特徴、空間分解

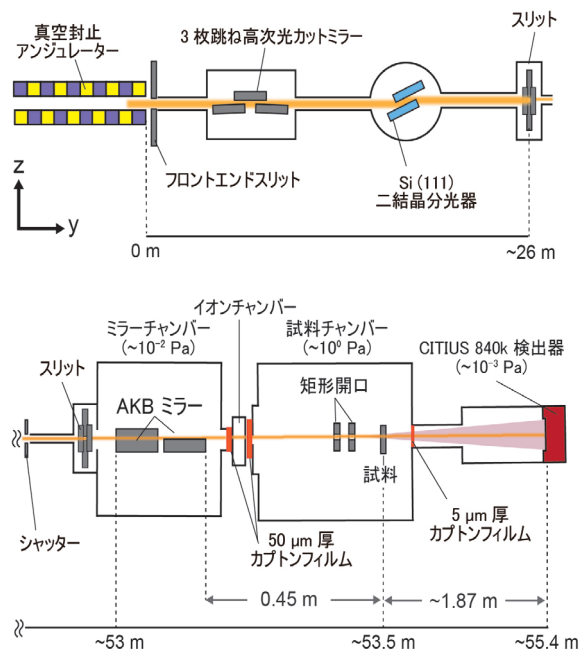


図2 Nano Terasu BL10U ビームラインにおける計測システムの模式図

能評価, 及び顕微分光イメージングの実証実験について紹介する。

2 広帯域なX線タイコグラフィ計測システム

図2に Nano Terasu BL10U に構築した計測システムの模式図を示す。ビームライン上流では、真空封止アンジュレータで発生した放射光X線を、3枚の高次光カットミラーとSi(111)二結晶分光器で単色化する。二結晶分光器で選択可能なエネルギー範囲は2.1~18.3 keVである。分光器下流のスリットを10 μm (水平方向) × 50 μm (鉛直方向) に設定してX線を切り出し、スリット面から伝播したX線を1対のAdvanced Kirkpatrick-Baez (AKB) 集光ミラーで二次元集光する。このAKBミラー⁴⁾は、2.5 keVで約68%, 5.0~7.5 keVで約78%の高い反射率を有し、全反射臨界エネルギーは約10 keVである。AKBミラーに由来する寄生散乱はミラー下流の矩形開口により除去し、試料は集光点に配置する。試料からの回折強度パターンは、CITIUS 840k 検出器を用いて収集する。この検出器は1.5~30 keVのエネルギー範囲に対応し、1.5~5.0 keVで97%を超える量子効率を有する。本システムでは、利用可能なX線エネルギー下限は二結晶分光器、上限はAKBミラーに

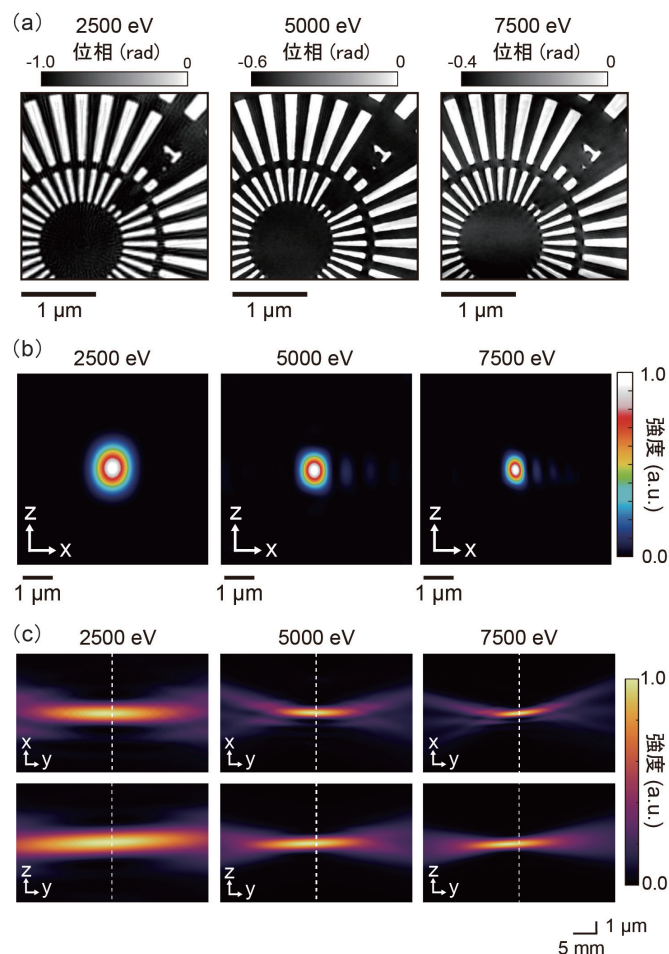


図3 回折強度パターンからの画像再構成結果

(a) 200 nm 厚のタンタルテストチャートの位相像。(b) 入射X線波動場の強度分布。(c) 試料位置近傍におけるX線ビーム強度の(上)X-Y方向と(下)Z-Y方向の二次元プロファイル。X, Y, Zはそれぞれ、水平、光軸、鉛直方向に対応する。白い点線は試料位置を示す

よって決まり、2.1~10 keVの広いエネルギー範囲で利用可能である。計測時は、イオンチャンバーを用いて各走査点の入射強度変動を監視しながら、回折強度パターンを取得する。回折強度パターンの取得タイミングはAKBミラー上流のシャッターと同期し、試料への不必要な露光を抑制している。

3 空間分解能評価

計測システムの空間分解能は、200 nm 厚タンタルテストチャートで評価した。X線エネルギーとして2.5 keV, 5.0 keV, 7.5 keVの3点を選択し、試料を200 nm 間隔で走査し、13×13点で回折強度パターンを取得した。各走査点での露光時間は1秒とした。図3(a)に、回折強度パターンから再構成した試料

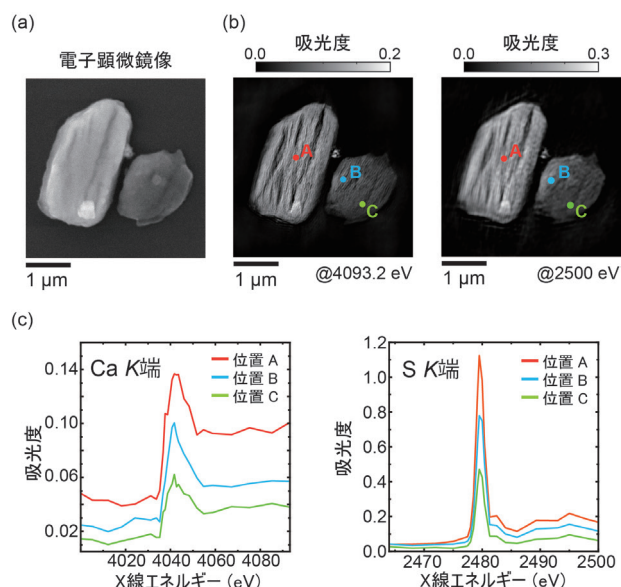


図4 (a) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粒子の電子顕微鏡像。(b) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粒子の(左) 4093.2 eV と(右) 2500 eV における吸収像。(c) 吸収像から抽出した(左) Ca K 端と(右) S K 端での空間分解 X 線吸収スペクトル

の位相像を示す。得られた位相像では、いずれのエネルギーにおいても 50 nm の最小構造が明瞭に分解された。位相回復伝達関数により評価した空間分解能は、2.5 keV で 38.7 nm, 5.0 keV で 13.4 nm, 7.5 keV で 16.1 nm であった。図 3(b) に、再構成した入射 X 線波動場の強度分布を示す。すべてのエネルギーにおいて、単一の集光ビームが確認された。更に、再構成した波動場に伝播計算を行うことで、X 線ビーム強度の伝搬プロファイルを取得した。図 3(c) に、試料位置近傍におけるビーム強度の二次元プロファイルを示す。AKB 集光ミラーは、全反射を用いて集光を行うため、原理的に色収差がない。実験結果においても、2.5~7.5 keV の範囲で、集光点が試料位置近傍に維持されていることが確認された。このような全反射集光ミラーの無色収差は、エネルギー変更時の再度の集光調整を不要にして、広いエネルギー範囲で高フルエンスな集光ビームを利用可能にする。このため、本システムは分光測定に適している。

4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粒子の顕微分光イメージング

本システムによる顕微分光イメージングの実証試験として、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粒子にスペクトロタイコグラ

フィ計測を行った。入射 X 線のエネルギーは、Ca K 吸収端近傍の 4000.0~4093.2 eV から 24 点、S K 吸収端近傍の 2226~2500 eV から 22 点を選択した。各エネルギーで試料を 200 nm 間隔で走査し、 19×19 点で回折強度パターンを取得した。走査点当たりの露光時間は各点 1 秒とした。図 4(a) に試料の電子顕微鏡像、図 4(b) に Ca K 端と S K 端上における再構成吸収像を示す。再構成像で観察された粒子の形状は、電子顕微鏡像とよく一致した。更に、吸収像の A, B, C の 3 点から抽出した空間分解吸収スペクトル(図 4(c))は、Ca K 端と S K 端における既報のスペクトル形状^{5,6)}と類似していた。この結果から、本システムにより、顕微分光イメージングが可能であることが示された。

5 おわりに

本稿では、Nano Terasu BL10U の広帯域な X 線タイコグラフィ計測システムを紹介した。本計測系で利用可能な 2.1~10 keV のエネルギーにおいて、テングー X 線領域におけるタイコグラフィ計測環境は、現状、世界的に限定的である。特に、硫黄の高分解能化学状態イメージングに適用できる点は先駆的であり、Nano Terasu の高輝度テングー X 線光源の強みを生かした成果といえる。

本稿では説明を割愛したが、計測系にはコンピュータトモグラフィ(CT)用の試料回転ステージも実装されており、3次元イメージングも可能である。既に筆者らは、テングー X 線領域での半導体デバイスの 3次元観察⁷⁾や、含硫黄高分子の硫黄化学状態の 3次元観察⁸⁾等の応用を行った。今後は、複数元素を対象とした顕微分光イメージング、動画撮影環境の構築⁹⁾に加え、充放電、加熱、引張試験等のその場観察への展開を予定している。本計測系のさらなる高度化と活用により、材料科学や生命科学をはじめとする幅広い分野への貢献が期待される。

謝辞

本報の成果は、住友ゴム工業(株)との共同研究によるものです。放射光実験では、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の阿部真樹助教、高澤駿太郎助教、上松英司氏、大川成氏、住友ゴム工業(株)の金子房恵氏にご協力をいただき

ました。心より感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) Rodenburg, J. M., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 034801 (2007)
- 2) Abe, M., *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 14047-14057 (2022)
- 3) Sasaki, Y., *et al.*, *IUCrJ*, **13**, 11-18 (2026)
- 4) Hirose, M., *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **27**, 455-461 (2020)
- 5) Prietzel, J., *et al.*, *Biogeochemistry*, **152**, 195-222 (2021)
- 6) Li, D., *et al.*, *Can. Mineral.*, **33**, 949-960 (1995)
- 7) Okawa, N., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **127**, 184102 (2025)
- 8) Sasaki, Y., *et al.*, *Sci. Rep.*, published online (2026)
- 9) Takazawa, S., *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **122**, e2513369122 (2025)

(^{*1} 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, ^{*2} 東北大学大学院工学研究科, ^{*3} 理化学研究所放射光科学研究センター, ^{*4} 東北大学多元物質科学研究所, ^{*5} 東北大学金属材料研究所)