

研究課題別評価書

1. 研究課題名

価電子をその場観測する顕微軟 X 線発光分光法の開発

2. 氏名

初井 宇記

3. 研究のねらい

軟 X 線発光分光法では、軟 X 線によって励起することで検出過程に電子を介在しない観測が可能となる。これにより電子分光では不可能もしくは極めて困難な観測対象であるバルクの液体、バルク固体、電場・磁場中の物質系について、価電子を観測することができる。しかし測定技術の面で制限が多かった。本研究では本研究開始前までに、軟 X 線利用のさらなる発展に資する技術として、四方八方に広がる発光 X 線の集光の手段として Wolter 鏡を用いた透過型軟 X 線発光分光器の光学デザインを発表し、その分光デザインを適用した軟 X 線発光分光器を開発していた。この分光器の実現のための要素技術として、Wolter 鏡だけでなく SiN メンブレンと露光技術を利用した透過型回折格子、電荷雲の重心計測による高空間分解能電荷増倍型 CCD 検出器の3つの新規技術の開発を行った。

本研究では、この透過型軟 X 線分光器とそこで開発した新規 X 線分光・検出技術を発展させ、これまで不可能であった分析を可能にすることを目標とした。特に、機能性物質の機能が発現する源となる価電子を、機能が発現するその場で観測できる技術を実現することを目指した。

4. 研究成果

(1) 軟 X 線発光分光器の顕微機能の実現

本研究で用いる軟 X 線発光分光器の光学デザインを図1に示す。この分光器では、Wolter 鏡に

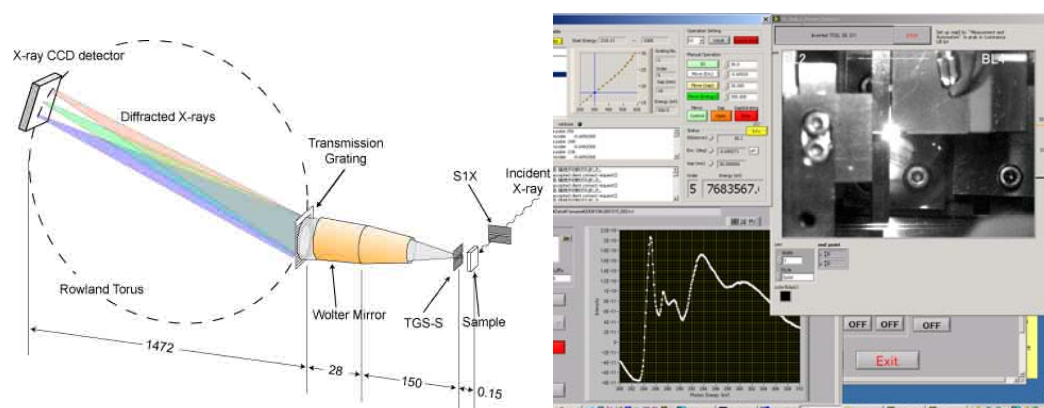


図1. 透過型発光分光器の光学デザイン(左)と改良されたコントロールソフトウェア。

よって発光軟 X 線を、従来法に比べ 20 倍の効率で集めることが可能になっている。本研究では、この分光器に顕微機能を付与することを試みた。この分光器の光学デザインの特徴は、試料上の像を 10 倍に拡大して検出器上に結像する構成となっている点にある。従って、分光器の分散面と垂直方向（図中では水平方向）に関して原理的には顕微機能を持たせることが可能である。しかし実際には、水平（顕微用）と垂直（分光用）両方向で良い結像性能が得られる条件を見出すことは困難であった。そこで本研究によって調整方法の自動化などを行い、容易に最適化を実現できるように分光器の制御方法を改善した。その結果、水平方向 $5\mu\text{m}$ の空間分解能を特段の調整を必要とせず利用できるようになった。垂直方向については、発光分光器の入射スリット TGS-S を固定し、試料を高精度マニピュレーターによってスキャンすることにより、入射スリットの開口程度（通常 $5\mu\text{m}$ 程度）の空間分解能を実現することが可能になった。なお、現在稼働している軟 X 線発光分光器のなかでこのような顕微機能を有しているのは、今回開発した分光器のみである。

（2）有機材料の軟 X 線発光分光

（2-1）ZnPc 系の励起子

軟 X 線発光分光の測定時は通常、試料に $10^{12} \sim 10^{14}$ photons/s を $10\mu\text{m}$ 以下の領域に照射する。軟 X 線は物質との相互作用が強いため、照射した軟 X 線は数 μm オーダーで吸収され、電子ホール対を大量に生成する。このため、有機材料などを測定すると、入射 X 線による損傷が問題となる。本研究で用いる分光器では、 10^{11} photons/s 程度でも十分に測定が可能であるので、有機材料への適用が可能である。そこで最初に、これまで有機材料の軟 X 線発光スペクトルとして報告されている唯一の例であるフタロシアニン系の測定に取り組んだ。既報告では、低エネルギー励起のピ

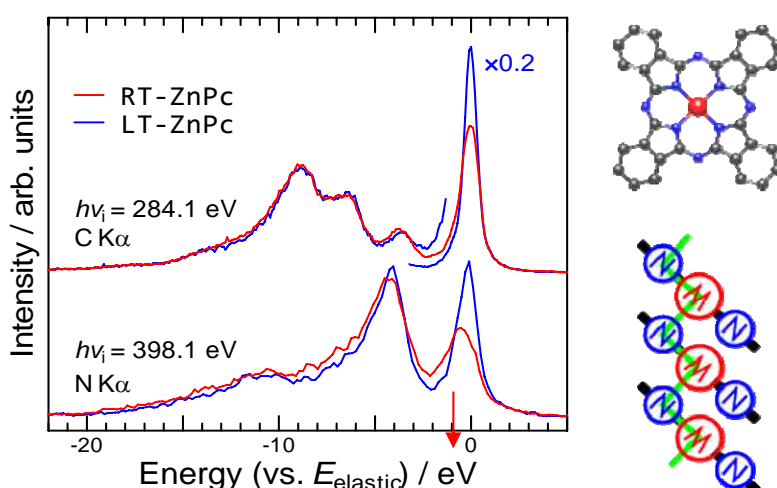


図2. 亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の X 線発光スペクトル(左)。C K α 領域(左上)と N K α 領域(左下)を弾性散乱ピークに対するシフトとして示した。室温で製膜した結晶性の試料(—)と低温で製膜したアモルファス相の試料(—)で顕著な違いがみられた。N K α 領域では -0.7 eV 近傍にピークが観測された(↓)。これは結晶状態で隣接する亜鉛原子と窒素原子を介した分子間の相互作用に由来することが分かった(右下)。参考のためにフタロシアニンの分子構造を示す(右上)。赤が亜鉛、青が窒素原子を示す。

ークが報告されていたが、損傷由来である可能性も高く、そのピークの存在も含めてよくわかっていなかった。今回の測定では、発光分光器の顕微機能を利用し、測定時の損傷をモニターしながら、損傷しきい値を超えないよう試料を走査しながら測定した。その結果、典型的な有機半導体である亜鉛フタロシアニン(ZnPc)について極めて良質なスペクトルを取得することに成功した。図2にその結果を記す。結晶構造依存性についても今回初めて検出することに成功した。弾性散乱ピークの形状に注目すると、結晶膜のN K α 発光のみに共鳴非弾性散乱構造(RIXS)が現れることがわかった。RIXS構造のエネルギーは約 0.6eVであり、この値はエネルギーギャップ、誘電率、分子間距離から定性的に見積もることができる励起子束縛エネルギーの大きさ(0.6-0.8eV)とよく一致することがわかった。このことから今回観測したRIXS構造はラマン活性な窒素サイトを介した分子間相互作用を初めて観測した例であると考えられる(論文準備中)。

(2-2) DNA の電子状態観測

これまで DNA 分子の電子状態は、理論的研究が先行していたが、実験的に精度の高い電子構造を得ることは困難であった。今回高効率の軟 X 線発光分光器によって初めてスペクトルの取得に成功した(論文投稿中)。

(3) 水溶液の軟 X 線吸収スペクトル測定用透過型軟 X 線セルの開発

軟X線は物質との相互作用が大きいので、透過法による吸収スペクトル測定は通常行うことができない。しかし水溶液のバルクの電子構造などを観測するには、透過法は精度が高く精密な議論をするうえで望ましい。筆者は発光分光器の透過型回折格子を開発する段階で、SiNxメンブレンの応力特性が 100 nm以下の窓材料をもつ極薄の液体セルに利用できるとの着想を得ていた。そこで本研究において、市販のSiNxメンブレン(厚み 100 nm)の応力特性を測定した(図3左)。その結果、7 kPa以下の圧力差範囲ではメンブレンは弾性限界を超えず可逆的な応答をすることを確認した。次に、図3右のように軟X線が輸送される超高真空と液体セルの間の 1 気圧の圧力差に耐えるための 200 x 200 μm^2 のSiNxメンブレンと、液体セルの窓材用の 2x2mm 2 の大型SiNxメ

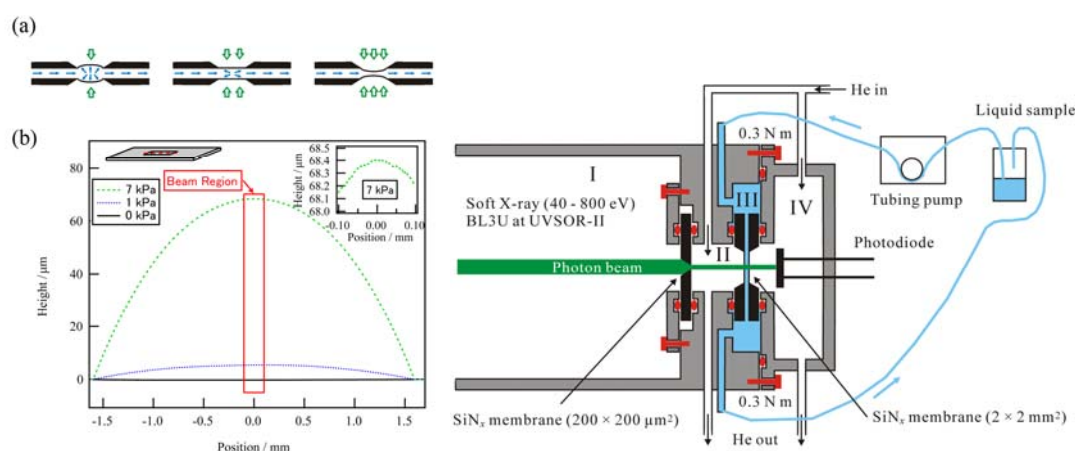


図3. SiNx メンブレンの圧力差応答(左)と開発した液体セル(右)。SiNx メンブレンは弾性変形範囲内であれば圧力差によりメンブレンの厚みをコントロールすることができる。

ンブレンを組み合わせた液体セルを考案した。これにより、高次光の混入を含めて実験的に精度の高い軟 X 線吸収スペクトルが測定可能であることを明らかにした。

(4) 軟 X 線発光収量軟 X 線吸収分光法による電極下有機材料の電子構造の研究

これまで電極下の有機材料の電子構造を調べる手段は破壊的であった。今回、金電極下の有機材料の電子構造を軟 X 線発光収量法を用いた軟 X 線吸収分光法によって初めて測定することに成功した。

(5) インテリジェント X 線 2 次元検出器の開発

シリコン半導体検出器では、光子を電子ホール対に変換し、電子もしくはホールを信号として取り出すことで動作する。X 線を検出する場合は、1 光子が多数の電子ホール対(以下電荷雲と呼ぶ)を発生させるので、電荷雲の広がり大きいと隣接するピクセルにも電荷が漏れ出してしまう。通常の利用方法ではこの漏れ出しが検出器の空間分解能を悪くさせる。

本研究のために開発した電荷雲の広がりを積極的に利用した高空間分解能 CCD 検出器の原理は、イギリス The Open University のグループが次世代 X 線天文衛星用として提案している。

また、この知見を発展させた X 線自由電子レーザー用高ダイナミクスレンジ X 線 2 次元検出器の開発を進めている。このアプリケーションでは読み出しノイズを 200 e⁻以下に抑えて 1 光子検出能を実現しつつ、同時に最大検出可能光子数(Full Well Capacity)をどこまで改善できるかがカギとなっているが、試作センサーでは、最大検出可能光子数(Full Well Capacity)が 10 倍改善される(Full Well 50 Me⁻ 80 μ m pixel)ことを明らかにした(アメリカで開発中の最先端センサーと比較した値)。

また、この検出方法を利用すれば、マンモグラフィー用センサーの空間分解能を、放射線被ばく量を増やさず飛躍的に改善できると期待される。実際の臨床レベルでの実質的な画像を評価するための指標である Detective Quantum Efficiency で比較すると、単一ウェハー構成でも現状の最先端市販機に比べ 3 倍改善されるほか、診療現場での要望の強い高空間分解能化も達成できることがわかった。現在、協力企業と実用化に向けて取り組んでいる。

5. 自己評価

機能性物質の機能を解析・設計する上で、電子分光法はきわめて強力な手法となっている。電子分光法は、物質に光を入射し、光電効果によって放出される電子の運動量を測定するので、放出電子が曲げられてしまう電場・磁場下や、電子が放出されない液体や電極などに覆われた物質の測定は困難である。一方、放出される蛍光軟 X 線やラマン散乱を検出すれば、上記制限を取り除くことができる。そこで、機能性物質を解析する新しいツールとして放出軟 X 線を検出する分光法、特に軟 X 線発光分光法の測定技術を発展させ適用範囲を拡大させたいという動機をもって研究を開始した。

研究開始時点では、研究者が開発した透過型回折格子を採用した軟 X 線発光分光器の機能強化が研究計画の柱であった。本研究期間内に、スイスライトソース放射光施設においてきわめ

て高エネルギー分解能のスペクトルが報告されるようになり注目を集めている。本分光器の特徴の一つに高効率性があるので、彼らのグループの実験手法よりも入射 X 線量を大幅に少ない条件でスペクトル取得が可能である。そこで、本研究方向を高エネルギー分解能の顕微スペクトル取得から、入射 X 線による損傷のために測定が不可能であった有機物系への適用に集中して研究を進めることとした。その結果、上記で述べるような系の測定が可能になった。これにより軟 X 線発光分光法の適用範囲を拡大できたと考えている。また同時に地道な作業であるが、ソフトウェアの改良を行い、開発者でない研究者でも容易に測定できるシステムに進化させることができた。

研究期間の途中で所属機関の異動があり、軟 X 線発光分光器の設置場所に頻繁に出かけることができなくなったので、新たに着想した液体試料の軟 X 線透過法による吸収スペクトル測定技術の開発についても研究を行い、方法論の確立まで実現することができた。

また本研究は分子科学研究所(元所属)・長坂将成、山根宏之、堀米利夫、小杉信博、理化学研究所・加藤浩之、川合真紀、スウェーデン KTH・Yi Luo, Hans Agren、理化学研究所 X 線自由電子レーザー計画推進本部・工藤統吾、亀島敬、広野等子、矢橋牧名、石川哲也、高エネルギー加速器研究機構・新井康夫、各先生との共同研究による成果です。感謝申し上げます。

6. 研究総括の見解

透過型回折格子分光器を、独自の光学設計に基づき高い空間分解能を有する顕微軟 X 線発光分光器に発展させる有用な研究である。電磁場存在下、電解質中など特殊環境下にある機能性材料の動的挙動を、高エネルギー分解能で「その場」測定することを狙った意欲的研究である。主たる成果は次の3点である。

1. 分光器の最適化の自動化をおこない 5 μm の空間分解能の顕微機能を有している軟 X 線発光分光器の開発に成功した。
2. 上記軟 X 線発光分光器により、有機半導体である亜鉛フタロシアニン(ZnPc)について極めて良質なスペクトルを取得する等の計測に成功し、結晶膜の N K α 発光のみに共鳴非弾性散乱構造が現れることを明らかにした。また、DNA の軟 X 線発光スペクトルの測定にも成功している。
3. 水溶液の軟 X 線吸収スペクトル測定用透過型セルの開発にも取り組み、SiNx メンブレンが窓材適していることを実証した。

高感度顕微軟 X 線発光分光器の開発に成功し、有機化合物の電子状態測定に初めて成功していることは高く評価される。

これらの成果は 3 篇の原著論文にまとめられ、3 件の招待講演で発表された。

本法は、光電子分光法とは異なる情報を得ることのできる方法であり、高エネルギー分解能で「その場」測定するため、FET などの半導体デバイス、電池など電気化学デバイスのみならず、有機材料あるいは DNA の電子状態の観測も可能とするため、その波及効果は極めて大きい。今後は、本計測法の応用展開に期待したい。

7. 研究成果リスト

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

(1) 論文(原著論文)発表

論文(国際)

- M. Nagasaka, T. Hatsui, T. Horigome, Y. Hamamura, N. Kosugi, “Development of a liquid flow cell to measure soft X-ray absorption in transmission mode: A test for liquid water”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, in press.
- H.S. Kato, R. Hirakawa, Y. Yamauchi, T. Minato, M. Kawai, T. Hatsui, N. Kosugi, “Electronic state observation of inner organic thin films beneath electrodes: Fluorescence-yield X-ray absorption spectra of pentacene derivative films”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2009**, 174(1-3), 93-99.

(2) 著書

- 初井宇記, 佐藤仁, 高田恭孝, "軟 X 線発光分光", in “内殻分光”, 太田俊明, 横山利彦編
アイ・ピー・シー出版, 東京, 2007

(3) 学会発表

ポスター発表(国際)

- T. Hatsui, T Horigome, Nobuhiro Kosugi Takaki Hatsui, Kazumasa Okamoto, Yoshinori Matsui, Takahiro Kozawa, Shu Seki, Seiichi Tagawa, Yutaka Hamamura, Nobuhiro Kosugi: 、Development and Performance of Quasi-Free Standing Transmission-Grating or Soft X-ray Emission Spectrometer、The 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, VUV XV(2007)
- Takaki Hatsui, Nobuhiro Kosugi, Andrew Holland , Richard Ingley, Karen Holland、Development and Performance of Electron-Multiplying CCD Soft-X-Ray Detector with Sub-Pixel Spatial Resolution、The 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, VUV XV(2007)
- Kazutoshi Fukui, Tomohide Sakai, Takaki Hatsui, Nobuhiro Kosugi, Yutaka Hamamura, Kazumasa Okamoto Yoshinori Matsui, Takahiro Kozawa, Shu Seki, Seiichi Tagawa、High Precision Measurement of Higher Diffraction-Order Contamination in Monochromatized Soft X-ray by using a Compact Transmission-Grating Spectrometer、The 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, VUV XV(2007)

(4) 招待講演

招待講演(国際)

- T. Hatsui, T Horigome, Nobuhiro Kosugi、First High-Resolution Soft X-ray Emission Spectra Measured by Using a Newly Developed Transmission-Grating Spectrometer、The 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, VUV XV(2007)

- Takaki Hatsui、X-ray emission shaking Neighboring Atom、International Workshop on Resonant Inelastic Soft X-Ray Scattering (RIXS08)(2008)

招待講演(国内)

- 初井宇記、透過型軟 X 線発光分光器による元素ペアに固有な特性 X 線の発見と X 線自由電子レーザーの可能性、第 11 回 XAFS 討論会(2008)

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

(1)論文(原著論文)発表

論文(国際)

- M. Furukawa, H. S. Kato, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Hatsui, N. Kosugi, T. Yoshida, M. Aida, “Electronic states of the DNA polynucleotides poly(dG)–poly(dC) in the presence of iodine”, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 045119.