

ISSN 2435-7499 (Online)

ISSN 2189-6909 (Print)

October 2025

LASTI

Annual Report

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry
University of Hyogo

Vol.26 (2024)



巻頭言

2024 年度より高度産業科学技術研究所の所長を拝命しています原田です。皆様のご支援により開所30周年を無事に迎えることができましたこと、研究所を代表して感謝申し上げます。

ニュースバル放射光施設は、大型放射光施設 SPring-8 敷地内に立地した兵庫県立大学の施設であり、運営を高度産業科学技術研究所が担っています。蓄積リングのエネルギーは 1.0 GeV と 1.5 GeV であり、主に軟X線をユーザーに提供しています。ニュースバルでの研究としては、(1) 光源開発、(2) EUV リソグラフィー用評価装置の開発と産業利用、(3) 分析装置の開発と産業利用があります。研究所の名称の通り、国立研究所・大学関係の研究だけでなく、産業界からの利用を広く受け入れて放射光施設を運用しております。

1994 年の研究所創立、2000 年のニュースバル供用開始、2020 年からの新入射器による運用など 30 年にわたり研究を続けてきております。特に新入射器の導入におきましては SPring-8 からの多大なご協力をいただき、感謝いたします。本アニュアルレポートが対象とする2024年度には次世代EUVL研究寄附講座が開設され、EUV 研究のさらなる推進を図っております。

一方でニュースバル放射光施設は供用開始から25年が経過し、加速器の老朽化が進んでおります。そのため、運転が一時的に停止するなど影響が出てきており、皆様には非常にご迷惑をおかけしており申し訳ありません。老朽化対策に関しましても、様々な方にご尽力いただき、一部主要部品の改修を進めることができる状況となりました。まだ対策途上ではありますが、運転を継続できるよう所員一同、努力する所存です。皆様のご協力に感謝申し上げます。

原田哲男

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・所長

目次

巻頭言	原田 哲男	1
-----	-------	---

第一部 NewSUBARU ビームラインの現状

BL01 ニュースバル光源加速器と光源開発ビームライン	橋本 智	6
BL03 極端紫外線ビームライン	山川 進二, 原田 哲男	13
BL05C 産業用分析ビームライン 二結晶分光テンダーX線／硬X線吸収分光	中西 康次	15
BL09A ビームラインにおける光電子顕微鏡装置の汎用化のための大規模改造	大河内 拓雄	17
BL09B 極端紫外線リソグラフィビームライン	山川 進二	20
BL-9C 極端紫外線照射用ビームライン	原田哲男	21
BL-10 EUV&軟X線ビームライン	原田哲男	24

第二部 研究報告

光中性子生成二重微分断面積実験のためのニュースバル BL-01 でのレーザー逆コンプトン光子の時間分布測定	佐波俊哉、Tran Kim Tuyet、Eunji Lee、山崎寛仁、平川悠人、趙直佑、藤本啓汰、橋本智	28
SPIDER 法によるチャープした放射光波束の時間波形計測	藤貴夫、田中隆次、金安達夫、貴田祐一郎、今村慧、橋本智、後長葵、金島圭佑、田中義人、加藤政博	33
Determining eruption cloud temperatures from Fe redox state in pumice using X-ray synchrotron analysis	Kyohei Sano, Tetsuo Harada, and Shinji Yamakawa	36
EUV 斜入射 CSM によるレジスト欠陥検出の高感度化	川上 直哉、原田 哲男*、山川 進二	40
三重結合の C K 端 XANES と理論解析	杉浦日南、豆崎実夢、山田咲樹、村松康司	43
科学鑑定に向けた筆記具インク成分の軟X線吸収分析	豆崎実夢、中西俊雄、瀬戸康雄、村松康司	44

Network tele-microscopy を利用した放射光 PEEM 像の遠隔観察山本 航、佐藤 海斗、新橋 創太、門田 優杜、永瀬 丈嗣、 山川 進二、大河内 拓雄、西 竜治、市川 聡	47
軟 X 線照射による固体高分子電解質膜の構造変化部家 彰、神田 一浩、住友 弘二	51
高水素化 DLC 膜および Si 含有高水素化 DLC 膜炭素膜における 軟 X 線照射効果のエネルギー依存性神田 一浩、三嶋 友博、森田 恭司、中西 康次	53
First observation of a γ-ray beam by Compton scattering of undulator X-raysNorihito Muramatsu, Manabu Miyabe, Masahiro Okabe, Schin Daté, Tetsuo Harada, Kazuhiro Kanda, Shuji Miyamoto, Haruo Ohkuma, Hajime Shimizu, Shinsuke Suzuki, Atsushi Tokiyasu	57
Submicron-processing by X-ray lithography for medical mesh nebulizerTaki Watanabe, Sho Amano, Yuichi Utsumi, and Kazuhiro Kanda	61
PEEM によるフォトレジスト材料の局所領域における化学構造分析山村 浩樹、小林 敦、古川 剛、西村 安理、泉 謙一、大河内拓雄	74
真空を用いる X 線分析用の液体・気体セルの開発と適用例三木悠平、江口智己、中村雅基、石澤秀紘、武尾正弘、 竹内雅耶、秦隆志、西内悠祐、多田佳織、鈴木哲	77
X-ray PEEM 液体測定における液体サンプル自身のチャージアップ抑制効果竹内雅耶、大河内拓雄、鈴木哲	84
Complementary correlation between surface microbubble and droplet shapesKoji Takahara and Satoru Suzuki	87
単層カーボンナノチューブ内包長鎖カーボンチェーンの XAFS 測定丸山 隆浩、春山 雄一	94
第三部 論文等一覧	96
表彰	
学術論文	
プロシーディングス	

解説記事

国際会議

学位

第一部 **NewSUBARU** ビームラインの現状



NewSUBARU 放射光施設

ニュースバル光源加速器と光源開発ビームライン BL01

橋本 智

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

NewSUBARU Light Source Accelerator and Beamline BL01

Satoshi Hashimoto

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

This report outlines the activities of the NewSUBARU light source accelerator and the light source development beamline BL01 in FY2024. Stable operation of the aging storage ring was maintained, and efforts to ensure continued reliable operation included initiating the renewal of power supply systems. In the development of a gamma-ray source based on laser Compton scattering, the gamma-ray intensity was successfully improved through optimization of the laser optical system and the introduction of a high-power laser.

1. 電子蓄積リングの 2024 年度運転状況

ニュースバル放射光施設[1]の 2024 年度運転状況、機器故障、加速器改善、加速器研究、電源更新について報告する。

1-1. 運転時間

電気料金の高止まりにより、施設維持費の大部分を占める電力コストが財政を圧迫する厳しい状況であったが、昨年度に引き続き、利用時間の短縮(21 時終了を 19 時へ)および一部利用日の加速器運転費をユーザー負担とする措置を継続した。その結果、年間総運転時間は 1,959 時間となり、昨年度と同程度を維持した。このうち、放射光利用のためのユーザータイムは 1,396 時間であり、総運転時間の 71%を占めた(図 1)。新入射器導入以降、年間利用運転時間としては過去最長となった。入射器 RF 系の運用安定化によりダウンタイムは大幅に減少し、前年度比 67%減を達成した。利用運転を長時間停止させるような重大なトラブルは発生せず、利用中止は 36 時間(2%)にとどまった。運転時間の増減は、機器の経年劣化による故障の発生にも左右されるため、機器更新(後述)などの対応を継続している。

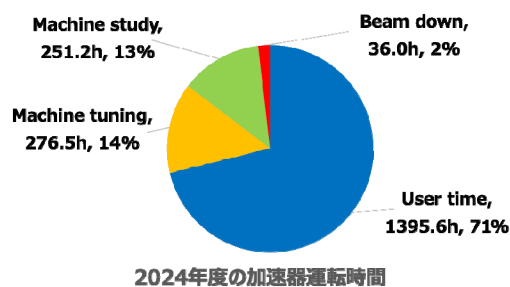


Figure 1. Breakdown of Operating Hours at the NewSUBARU Synchrotron Light Source in FY2024.

1-2. 加速器トラブル事例とその対処

(1) 入射器 RF 系 DeviceNet 通信異常(4/10, 5/7, 7/17)

入射器 C-Band 加速システム CB1、CB4 および S-Band 加速システムにおいて、「DeviceNet 通信異常」アラームが発報し、ドライブアンプユニットの遠隔操作・監視が不能となるトラブルが相次いで発生した。直ちに利用運転を停止する事態には至らなかったが、アンプユニットの遠隔操作・監視が行えないため、SACLA より同ユニットの予備品を借用し、運転を継続した。異常の原因としてアンプユニット内の DeviceNet モジュールの不良が疑われ、同モジュールを交換することで復旧した。その後のメーカー調査

により、当該モジュールがリコール対象であることが判明し、2025 年春、未交換であった CB2 および CB3 のモジュールを交換対応した。これにより、当該問題は解消され、システムは正常に復帰した。

(1) 入射バンパ電磁石のミスファイア

入射バンパ電磁石のミスファイアにより、ビーム入射が不能となるトラブルが発生した。リザーバ電圧の調整を行ったが、ミスファイアを完全に抑制するには至らず、バンパ電源用サイラトロンを交換することで復旧した。現在使用中のサイラトロンについては、同型式の予備品を数個保有しているものの、既に製造中止となっているため、後継機種の選定・導入を検討している。

(2) C-Band 加速システム真空リーク(9/25)

C-Band 高周波系(CB2)の導波管ダミーロードに接続されている高周波検波器のセラミック部において、真空リークが発生していることが判明した。予備品がなかったため、応急措置として VAC シールを塗布し、真空リークを抑制した。調整期間中の対応であったため、本件はダウンタイムには計上していない。2025 年 3 月に当該部品をメーカーに送付して修理を実施し、修理品を加速システムに復帰させた後、真空リークが解消されていることを確認した。

(3) リングステアリング電磁石電源不良によるビームアボート(11/7)

1.5 GeV 利用運転中に、突発的なビームアボートが発生した。これは、蓄積リングの複数のステアリング電磁石(st_v_06 ~ st_v_18)の電流出力が 0 [A]となり、出力不能に陥ったことが原因であった。メーカによる現地調査の結果、電源内部のダイオード故障が原因であることが判明した。ニュースバルにて予備ダイオードを確保していたため、即座に交換を実施し、運転を復旧させた。本件に伴うダウンタイムは 9 時間として計上した。

(4) 放射線モニタ動作条件の確認による入射停止(12/13)

1.48 GeV 利用運転に向けて蓄積ビームを加速していた際、リング 4 極電磁石電源に高温異常アラームが発報し、ビームがアボートした。この際、放射線アラーム(γ 線)が発報したため、運転員が JASRI 安全管理室へ連絡し、運転再開の許可が得られるまで待機した。その後、安全管理室による調査において、 γ 線アラームおよび中性子線アラームの発報条件に明確でない点があることが判明した。該当箇所の動作条件を確認するため、検出器のメーカーが来所して現地調査を実施し、それが完了するまでの間、利用運転は停止となった(停止時間:7 時間 55 分)。

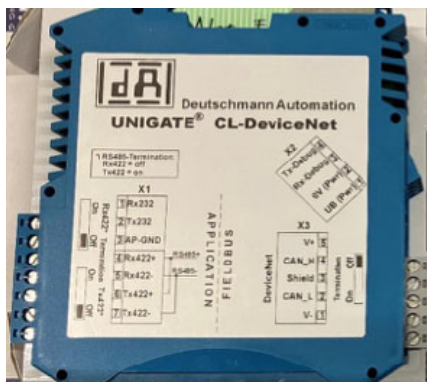


Figure 2. DeviceNet communication module.



Figure 3. Ceramic section of the RF detector connected to the CB2 dummy load.

1-3. 加速器改善・加速器研究・マシンスタディ

- (1) 等時性リングによる誘導加速電子ビームで駆動する EUV 領域の CW-FEL 光源[2](図 4)のニュースバルでの実証に向けて、等時性ラティスの設計(図 5)および FEL シミュレーションを行い、CW-FEL におけるビームダイナミクスを検証した[3]。
- (2) 等時性リングによる誘導加速電子ビームで駆動する CW-FEL において、要求される低モメンタムコ

- (3) ビーム輸送系におけるビームプロファイルの自動調整に向けて、四極電磁石中心軌道の自動探索および機械学習による四極電磁石励磁の自動調整システムの構築に着手した(図 7)。開発は途中段階であるものの、ビーム調整の一部自動化を実現した[5,6]。
- (4) ビームの不安定性に伴う電子バンチの空間的な傾きを計測可能とするため、ビーム位置モニターの電気信号処理回路を工夫することで、バンチ傾斜モニターを開発した。その性能をニュースバル蓄積リングにて実証試験し、有効性を確認した(科研費基盤研究(B), JP23H03667, KEK 中村剛)。
- (5) SPring-8 に先駆けて加速器運転端末の OS 更新を実施しコスト削減を実現した。また、GPS 受信機を時刻源とする NTP サーバを製作し性能評価を実施した[7]。

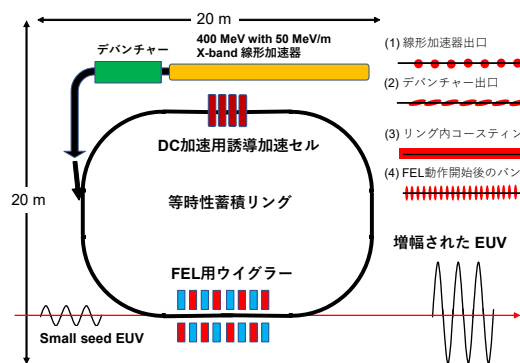


Figure 4. Concept of a CW FEL driven by a DC electron beam in an isochronous storage ring [2].

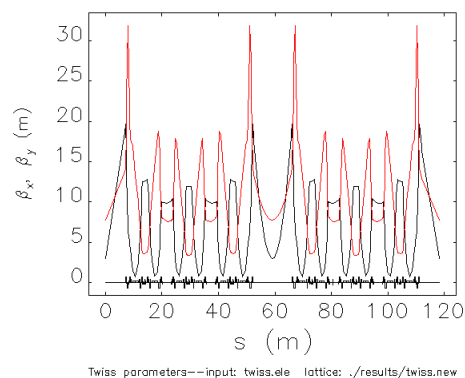


Figure 5. Calculated betatron functions of the NewSUBARU isochronous ring (momentum compaction factor, $\alpha_c=1.6\times 10^{-6}$, $\alpha_{c2}=2.4\times 10^{-6}$).

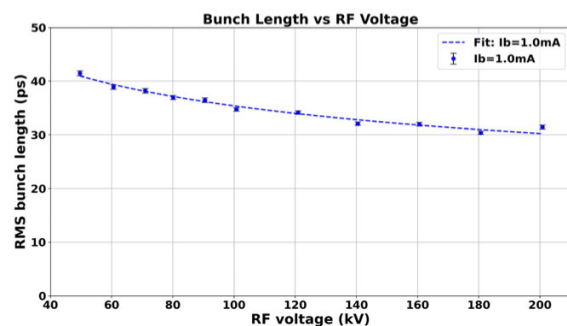


Figure 6. RF voltage dependence of the electron beam bunch length measured with a streak camera.

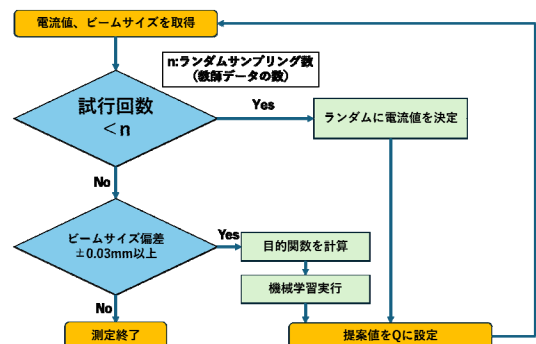


Figure 7. Flowchart for Automatic Optimization of Beam Transport System using Machine Learning.

1-4. 老朽化した機器の更新

蓄積リングは製作から25年以上が経過し、電源の老朽化に伴って不具合が多発している。今後の安定運転を継続するためには、機器更新が不可欠である。2024年度には、企業版ふるさと納税制度を活用し、複数の企業からの寄付により、蓄積リング偏向電磁石用電源の後継機を製作した(図8)。更新作業は2025年度内に実施予定である。また、高周波クライストロン電源についても更新に向けた技術的な打ち合わせを進めており、2026年度中の製作を目指している。寄付を賜った企業には、改めて感謝の意を表す。その他の電源機器についても順次更新を進める必要があり、放射光のさらなる産業利用促進のため、今後も継続的なご支援が望まれる。



Figure 8. The new power supply for the bending magnets of the storage ring, manufactured by NICHICON CORPORATION.

2. 光源開発ビームライン BL01

ニュースバル光源開発ビームライン BL01[1]では、蓄積リングのユニークな特色(10m 超の長い直線部、蓄積電子エネルギーの可変性など)を活かして、2つの新光源開発:①単一サイクル自由電子レーザー(Free Electron Laser, FEL)、②レーザーコンプトン散乱(Laser Compton Scattering, LCS)ガンマ線の光源開発とその利用研究を行っている。

2-1. 単一サイクル自由電子レーザー実証実験

FEL では、電子バンチを圧縮するか、シード光のパルス長を短くすることで短パルス化が可能である。しかし、単一サイクルパルスの生成は理論的に不可能とされており、その主な要因は光スリッページと呼ばれる現象である。この効果を抑制する新たな概念(図9)の実証実験を、ニュースバルにおいて理化学研究所、高輝度光科学研究センター、兵庫県立大学大学院理学研究科との共同研究として進めてきた[8-10]。2020年までに、任意テーパ可能なアンジュレータを含む必要な設備が整備され、2021年には実証実験が開始された。2022年には、短パルスのシード光を用いたコヒーレント光の生成に成功し、2023年には短パルス FEL 光の観測に成功した。これにより、本原理の実証に世界で初めて成功した[8]。2024年度は、レーザー機器の故障により単一サイクル FEL 実験は中断されたが、SPIDER 法によりチャープした放射光波束の時間波形計測に成功した[11,12]。

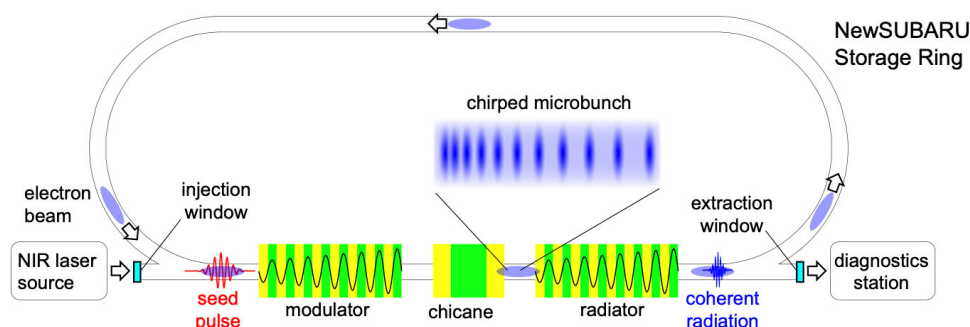


Figure 9. Monocycle FEL: a new concept for generating ultrashort pulse light (from figure1 in reference [8]).

2-2. レーザーコンプトン散乱ガンマ線

蓄積リングを周回する相対論的電子と、外部から入射したレーザー光子(赤外～可視光)を正面衝突させることで、逆コンプトン散乱が生じ、レーザー光子はガンマ線領域の高エネルギー光子へと散乱される(図 2)。このようにして得られるレーザーコンプトン散乱(LCS)ガンマ線ビームは、エネルギー可変性、準単色性、高い指向性、レーザー光と同様の偏光特性など、優れた特徴を備えている。しかし、供用利用が可能な LCS ガンマ線施設は、世界でも数例に限られている。

ガンマ線光子エネルギー E_γ は次式の様に電子エネルギー(ローレンツファクター) γ 、レーザー光子エネルギー E_L 、散乱角度 θ で決まる。

$$E_\gamma = \frac{4\gamma^2 E_L}{1 + (\gamma\theta)^2 + 4\gamma E_L / (m_e c^2)}$$

ここで、 m_e は電子静止質量、 c は光速を表す。ニュースバルの特徴である電子エネルギー可変性(0.5～1.5GeV)とレーザー波長(532, 1064, 10600nm)の組み合わせにより、0.5～64MeVの広範囲のガンマ線ビームを生成できる。図 11 に BL01 の全体配置図を示す。

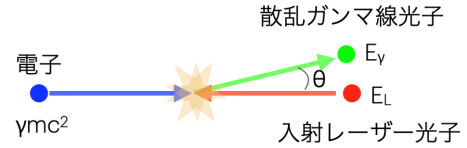


Figure 10. Laser Compton Scattering Gamma-ray.

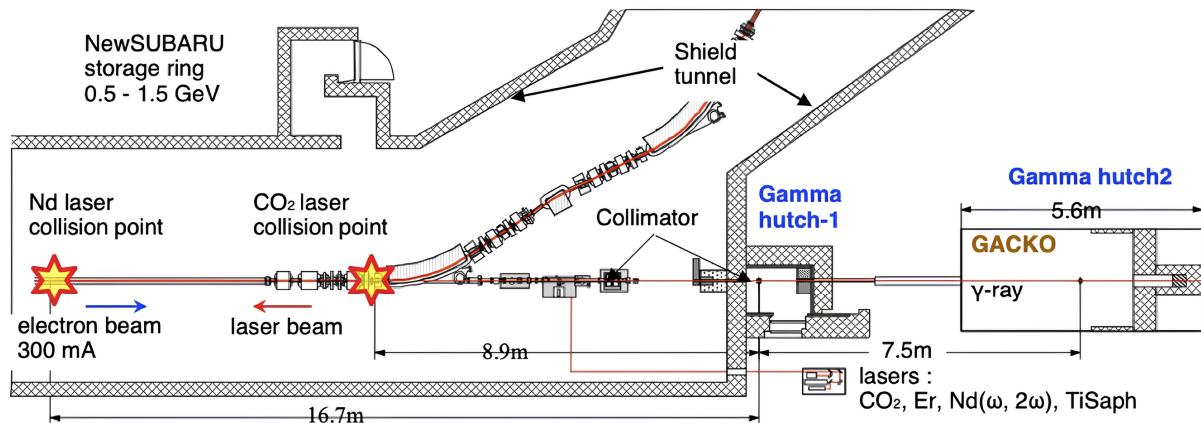


Figure 11. Layout of LCS gamma-ray beamline BL01.

2024 年度には、入射レーザー光学系の最適化と、レーザー光と電子ビームとの高精度同期を実施した。レーザーウェストの最小化および、電子ビームとレーザービームのウェスト位置の一致により、両ビームの空間的オーバーラップが改善され、その結果、図 12 に示すようにガンマ線光子数を 2.1 倍に向上させることに成功した[13-16]。

さらに、科研費(基盤研究(B), JP24K03207, 佐波俊哉)により導入した高出力レーザー(70W)を BL01 に設置し、ガンマ線強度を従来の約 4 倍に向上させることを目的として、光学系の再設計と光軸調整を行った。光学系

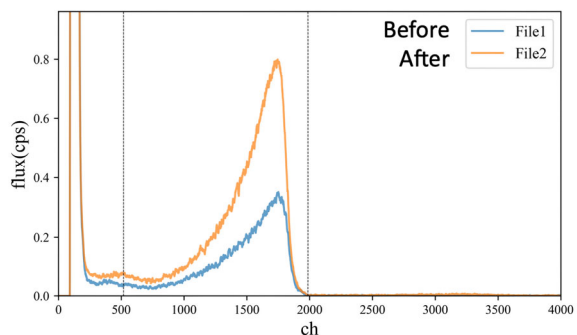


Figure 12. “LCS gamma-ray spectra before and after optimization of the laser optical system.

は従来の 2 枚レンズ構成から 3 枚レンズ構成に変更され、コリメート光による長距離伝送を採用することで、光軸調整の容易化が図られた (図 13)。その結果、約 2 倍の強度向上が確認された [17,18]。目標の 4 倍の半分のガンマ線強度に留まった原因は図 14 に示した様に真空内ミラーの損傷による反射率の低下が考えられる。今後の課題としては、高出力レーザーや放射光によるミラー損傷対策、レーザーのタイミングジッターの問題などが挙げられる。

また、放射線輸送コード Geant4 を用いて LCS ガンマ線実験のシミュレーション研究を行い、実験結果との比較評価を実施した [19]。全体として概ね一致する結果が得られたが、細部の差異については今後さらに検討を進める必要がある。こうしたシミュレーション研究は、多大な時間とコストを要する加速器実験の効率化に貢献することが期待される。

ガンマ線利用に関しては、KEK との共同研究として光核反応中性子発生ガンマ線偏光度依存性の計測等、偏光性を持つ LCS ガンマ線源でのみ可能な研究成果が得られた [20]。

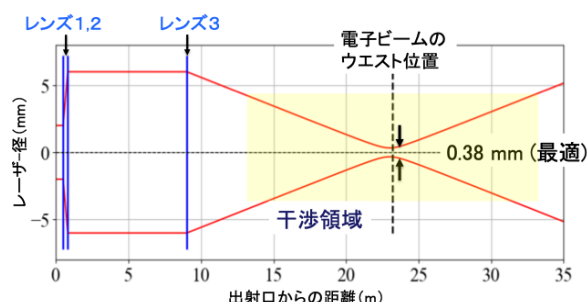


Figure 13. Long-distance transmission of the laser beam using collimated light with a three-lens system.

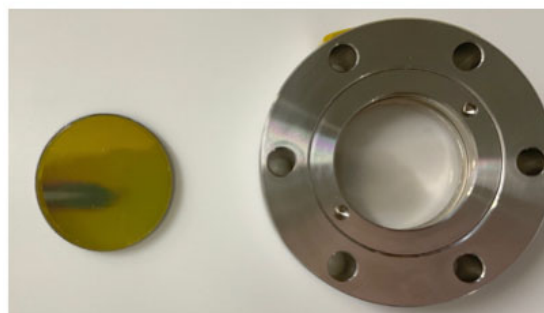


Figure 14. In-vacuum mirror (silicon substrate) damaged by synchrotron radiation and laser light (left) and vacuum window (right).

謝 辞

ニュースバル光源加速器および線形加速器の安定運転にご協力いただいている理化学研究所ならびに高輝度光科学研究センター (JASRI) の皆様に、心より御礼申し上げます。また、日々の加速器運転業務にご尽力いただいている加速器運転員の皆川康幸氏、中田祥太郎氏、平山英之氏、伊藤基巳紀氏、森里邦彦氏、武野良紀氏に深く感謝いたします。さらに、放射線安全システムおよび加速器制御システムの維持・高度化を担っていただいている JASRI の櫻井辰幸氏、牛澤昂大氏にも感謝申し上げます。加えて、加速器の高度化研究に貢献し、研究組織の円滑な運営を支えてくれているビーム物理学研究室の学生諸君ならびに秘書の桑田絢未氏に対し、深く感謝いたします。

文 献

- [1] <https://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/NS/index.php>
- [2] K. Takayama, *Scientific Reports* **13**, 13595 (2023).
- [3] 坂本文人、高山健、橋本智、*日本加速器学会年会* (2025).
- [4] 紺谷万里 他、*ニュースバルシンポジウム 2025* (2025).
- [5] 高村祥生、*第 38 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム*, 12P-031 (2025).
- [6] 高村祥生 他、*ニュースバルシンポジウム 2025* (2025).
- [7] 牛澤昂大他、*ニュースバルシンポジウム 2025* (2025).
- [8] T. Tanaka, Y. Kida, S. Hashimoto, S. Miyamoto, T. Togashi, H. Tomizawa, A. Gocho, K. Kaneshima, Y. Tanaka: *Physical Review Letters* **131**(14), 145001 (2023).
- [9] 田中隆次、貴田祐一郎、橋本智、宮本修治、富樫格、富澤宏光、後長葵、金島圭佑、田中義人、*第 20 回日本加速器学会年会*, p.981 (2023).
- [10] 後長葵、金島圭佑、田中義人、貴田祐一郎、橋本智、田中隆次、*第 20 回日本加速器学会年会*, p.95 (2023).

- [11] T. Fuji, T. Tanaka, T. Kaneyasu, Y. Kida, K. Imamura, S. Hashimoto, A. Gocho, K. Kaneshima, Y. Tanaka, M. Katoh, *UltrafastOptics2025* (2025).
- [12] 藤貴夫, 金安達夫, 田中隆次, 貴田祐一郎, 今村慧, 橋本智, 田中義人, 金島圭佑, 後長葵, 加藤政博, 第4回スマート光・物質研究センターシンポジウム (2025).
- [13] H. Hirakawa, C. Cho, K. Fujimoto, S. Hashimoto, Proc. of the 39th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses, P3 (2025).
- [14] 平川悠人, 橋本智, 日本加速器学会年会 (2024)..
- [15] 平川悠人 他, ニュースバルシンポジウム 2025 (2025)..
- [16] 平川悠人, 橋本智, 第38回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 12P-02 (2025).
- [17] 藤本啓汰 他, ニュースバルシンポジウム 2025 (2025).
- [18] 藤本啓汰, 平川悠人, 佐波俊哉, 橋本智, 第38回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 12P-01 (2025).
- [19] 趙直佑, ニュースバルシンポジウム 2025 (2025).
- [20] Thuong T.H. Nguyen, T. Sanami, H. Yamazaki, E. Lee, K. Sugihara, T. Itoga, Y. Kiriwara, S. Miyamoto, S. Hashimoto, Y. Asano, *EPJ Web of Conferences* 292 07004-07004 (2024).

BL03 極端紫外線ビームライン

山川 進二、原田 哲男

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

BL03 Extreme ultraviolet beamline

Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

BL03 is extreme ultraviolet (EUV) beamline for EUV dose estimation and out of band (OoB) reflectometer.

1. BL03 の概要と EUV フラッド露光実験

BL03 は EUV 光を用いた大面積露光実証実験のために、古くは 1998 年から設置されたビームラインである。2001 年の ETS-1 による EUV 実証実験の終了後、EUV レジスト材料開発を目的とした EUV 感度評価のためにフラッド露光装置へと改修された。レジストから放出されるアウトガス評価も検討するために、四重極質量分析機が備え付けられている[1]。フラッド露光装置の概要図を図 1 に示す。

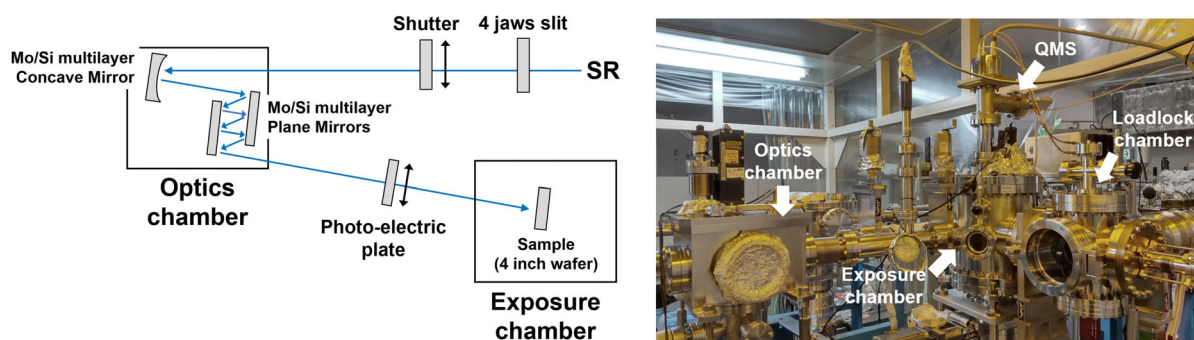


図 1. BL03 EUV フラッド露光装置概要図

最上流の M1, M2 の 2 枚のトロイダルミラーによって放射光を拡大・平行化し、下流の 4 象限スリットでビームを切り出す。光学チャンバー内の凹面 Mo/Si 多層膜ミラーで折り返し、2 枚の平面 Mo/Si 多層膜ミラーを通し、都合 7 回の反射によって分光した EUV 光を最下流の露光チャンバーに導く。光学チャンバーと露光チャンバーの間のステンレス板により露光強度 (mW/cm^2) を算出する。4 象限スリット下流の 11 ms の時間分解能のシャッターにて露光時間を制御し、任意の照射量 (mJ/cm^2) を照射する。サンプル面上のビーム径は約 3 mm(H) × 4 mm(V) であり、2025 年現在では $0.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 程度の露光強度にて運用している。サンプルは X, Y ステージによって 4 インチウエハ全面露光が可能であり、図 2 に示すように任意の位置に露光時間を変えながら EUV を照射する。また、四重極質量分析機では分子量 512 までのアウトガス種を測定できる。

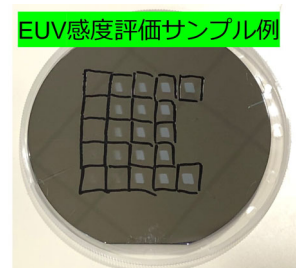


図 2. 感度評価例

2. Out of Band (OoB) 反射率計

光学チャンバーの Mo/Si 多層膜ミラーを退避させ、ビームを下流にスルーさせると波長 140 から 300 nm

付近の OoB 光をターゲットとした分光測定が可能となる。図 3 に光学チャンバー下流の概要図を示す。

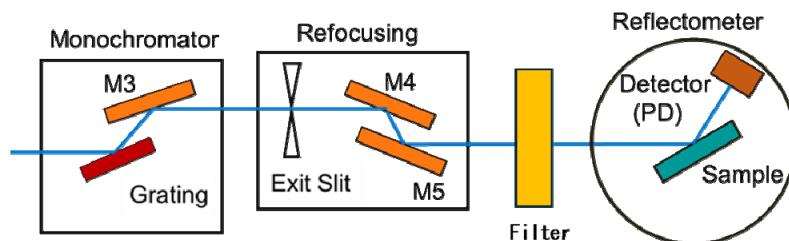


図 3. OoB 分光測定セットアップ

回折格子によって分光した光を M3, M4, M5 ミラーを通して反射率計に導いている。サンプルは回転軸 (θ 軸) 上に設置された X, Y2 軸ステージ上にセットし、反射光の強度を 2θ 軸に設置したフォトダイオードによって検出する。波長カットフィルターを通すことで、短波長成分の除去を行っている。

参考

- [1] Ryuta Shiga, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe, *J. Photopolym. Sci. and Technol.*, **37**, (2024) 579.

2. BL05C の仕様

BL05C の主要光学系を Fig. 2 に示す。分光結晶として Beryl(10-10)、KTP(011)、Quartz(10-10)、InSb(111)、Ge(111)、Si(111)、Ge(220)、Si(220)、Ge(311)、Si(311) が準備されており、入射 X 線エネルギーや測定対象元素により選択して利用する。測定室はテンダー X 線 XAS 用に高真空条件とヘリウムガス置換の大気圧条件が選択可能な測定チャンバ、硬 X 線 XAS 用に測定ハッチが設置されている。前者では試料電流に依る全電子収量(TEY)検出、ならびにシリコンドリフト検出器(SDD)とデジタルシグナルプロセッサ(DSP)による部分蛍光収量(PFY)検出が可能で、後者ではイオンチャンバを用いた透過法、ならびに SDD と DSP による PFY 検出が可能である。

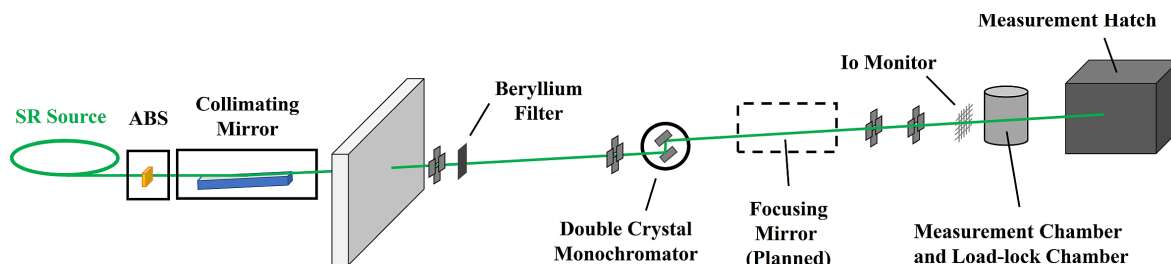


Fig. 2. The schematic configuration of the BL05C.

3. XAS 測定例

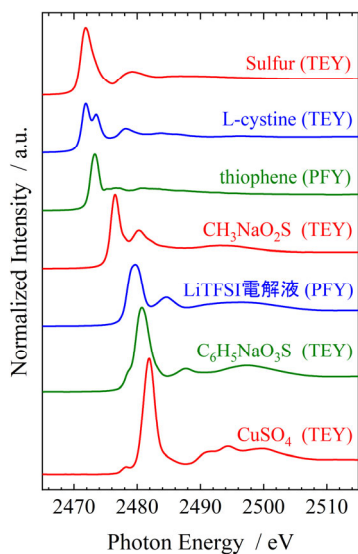


Fig. 3. S K-edge XAS spectra of various sulfides.

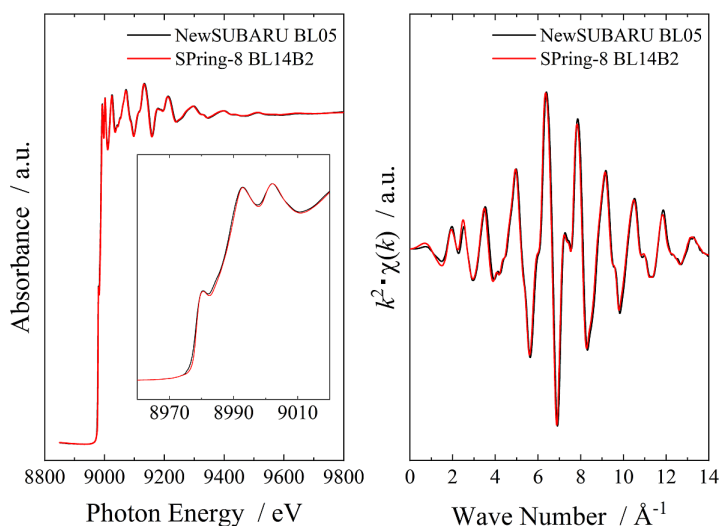


Fig. 4. Comparison of Cu K-edge XAS spectra and EXAFS oscillations of Cu foil measured at SPring-8 BL14B2 (red) [1] and NS BL05C (black).

参考

[1] MDR XAFS Database, DOI: <https://doi.org/10.48505/nims.1759>

BL09A ビームラインにおける 光電子顕微鏡装置の汎用化のための大規模改造

大河内 拓雄^{1*}、山川 進二¹、中西 康次¹

¹ 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

Upgrading of Photoemission Electron Microscopy Station at BL09A for Versatile Application

Takuo Ohkochi, Shinji Yamakawa and Koji Nakanishi

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

The BL09A beamline at NewSUBARU underwent a major upgrade to enhance the versatility of its photoemission electron microscopy (PEEM) experimental station. Key improvements include relocating the PEEM station upstream to increase photon flux density, switching the lens to a vertical configuration to reduce the beam aspect ratio, and introducing a new six-axis sample manipulator to accommodate diverse samples and experimental setups. These modifications aim to establish BL09A as a general-purpose platform for soft X-ray spectromicroscopy.

1. はじめに ～BL09A の概要～

ニュースバル放射光施設(NS)の BL09A ビームラインは、長尺アンジュレータービームライン BL09 のブランチラインであり、高輝度な軟 X 線を利用した分光分析を行うことを目的に建設された。3 種類(300、900、1200 lines/mm)の平面不等間隔刻線回折格子を利用することで、利用できる光子エネルギー範囲はおおよそ 50–750 eV となっており、このエネルギー領域全体で、偏向電磁石ビームラインと比べておおよそ 4–5 桁程度、輝度の高い分光光を利用できる。光学系の詳細はホームページにて公開している[1]。

エンドステーション上流部の第一実験ステーションは X 線吸収分光(X-ray absorption spectroscopy, XAS)装置となっており、2023 年度末に納入されたシリコンドリフト検出器を新たに導入することによって、従来の電子収量法だけでなく、蛍光収量法によるバルク敏感な XAS 測定も可能となり、外部からの利用研究がさらに活性化した。

XAS 実験ステーションの下流に位置する第二ステーションが光電子顕微鏡(photoemission electron microscopy, PEEM)ステーションであり、今回の大規模改造の対象となっているため、次節にて詳しく紹介する。なお、これまで XAS と PEEM ステーションの中間に設置されていた X 線発光分光(X-ray emission spectroscopy, XES)装置は、基礎材料分析において精力的に利用されてきたが、近年の利用実績がなく、また、応用材料分析へのシフトを鑑みて、一旦 BL09A から撤去され、今後のニーズを鑑みてビームライン外に留置することとなった。

2. PEEM 装置の改造の概要

今回の大規模改造では、主に、「PEEM ステーションの上流への移動」「PEEM レンズの縦置き配置への変更」「試料マニピュレーターの導入」の 3 点を更新した。以下、それぞれについて狙いと効果を説明する。

まず「PEEM ステーションの上流への移動」であるが、これまで、出射スリット下流の後置鏡による BL09A の縦集光点には XES 装置が設置されていた。XES 装置の撤去を期にこのスペースを PEEM ステーションが利用することにより、光子フラックス密度の高い顕微鏡観察が可能になることを狙いとした。このために、PEEM ステーションを従来位置より約 1 m 上流に移動した。

PEEM は投影結像型の顕微鏡であり、ビームの集光面積は、典型的な観察視野と同等である数 10~100 μm 径程度が理想である。Fig. 1(a)に示す通り、移動前は縦・横ともに 1 mm 以上であったビームサイズが移動後には縦方向で 100 μm 強となり、1 桁程度の光子密度の向上を達成した。出射スリットは 50 μm に設定しており、ミラーが 1:1 の縮小比で、入射角が試料面から 25°である（ビームフットプリントが 2 倍強に伸びる）ことを鑑みると、ほぼ計算通りのビームサイズを得られたことになる。

次に「PEEM レンズの縦置き配置」については、以下の 2 つの利点を狙いとした。まず、NewSUBARU の光源はエミッタンスの仕様により横に長いビームプロファイルとなる。レンズを横置きにした場合、対向に位置する試料に光が斜入射した時のビームはさらに横方向に伸びることになり、真円状の視野径を利用する PEEM にとってフラックス密度の損失となる。縦配置とした場合はフットプリントの伸びが縦方向となるためビームのアスペクト比が相対的に低減される。加えて、これまでの横配置では、レンズの対向位置に設置する試料マニピュレーターが隣接する BL09B のビームパスと干渉してしまい、低温測定のためのトランスファーチューブを挿入するなどの運用が困難であるといった問題があった。Fig. 1(b)に示す通り、レンズを横配置から縦配置に変更したことにより、今後予定している低温測定のための拡張スペースが十分に確保された。

最後に、「試料マニピュレーターの導入」についてであるが、改造前には、PEEM 装置のメーカーである FOCUS 社が独自に開発・販売している integrated sample (IS)ステージが運用されていた。これは、PEEM レンズと試料ステージが一体化したシステムであり、外部振動などのノイズがレンズと試料とで同期することにより空間分解能の低下を防ぐという利点がある。その一方で、試料の傾き調整や面内回転といった調整の自由度がない、低温や外場印加機構といった拡張的な機構の構築が困難であるといったデメリットも存在する。また、IS ステージ専用の試料ホルダでは試料のサイズや形状に関する制約が非常に大きい。つまり、単一の研究目的で運用する研究室系装置としては適したシステムとなりうるが、放射光施設のように、様々な研究分野の幅広い試料系を受け入れる装置としてはデメリットの方が多い。今回の改造においては、試料の位置(x, y 軸)および試料面内の傾き(tilt- x , tilt- y 軸)、試料の出し入れとレンズとの距離の調整軸(z 軸)、そして試料の面内回転(ϕ 軸)の 6 軸を調整でき、かつ、試料加熱機構とクライオスタットが搭載された簡易的な小型マニピュレーターを導入した (Fig. 1 (c))。

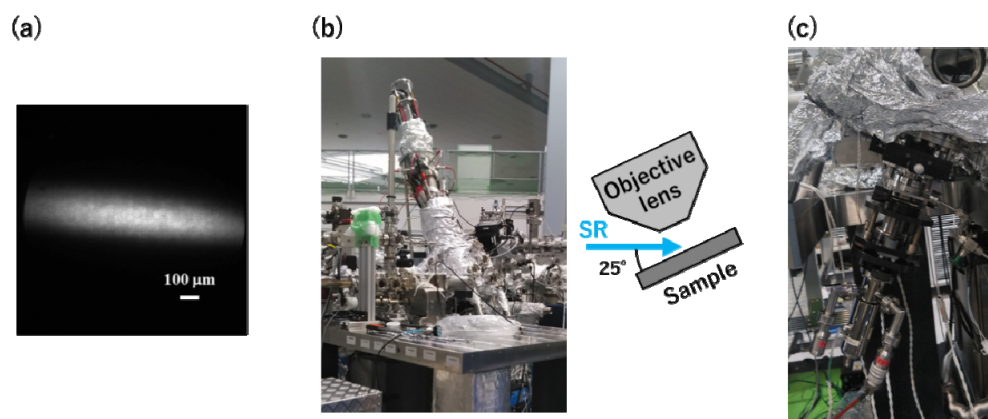


Fig. 1 (a) Beam profile of synchrotron radiation at the PEEM sample position. (b) Photograph of PEEM lens system together with schematic drawing of apparatus geometry. (c) Photograph of sample manipulator.

3. 展望と今後の課題

2024 年度は上記の改造作業を完了し、2025 年度上半期にハード・ソフトの各種調整とテスト測定を行った後に本格的な運用へと移行する計画である。これにより、大型放射光施設では困難な軽元素領域の X 線吸収分光をベースとした顕微分光分析の汎用プラットフォームとして機能することを期待している。

一方で、残された課題もいくつか存在する。まず、今回導入した簡易マニピュレーターは振動や電気ノイズに対して脆弱である。周期的な振動状ノイズにより実効的な分解能が低下する場合があることを確認しているが（この影響が小さく、比較的良好に像取得できる時もある）、原因となる外的要因が未だ特定できていない。原因の解明を進めるとともに、予算獲得によるさらに堅牢なマニピュレーターへの更新を計画している。

また、ビームライン上流の回折格子の、白色光の長時間照射による熱負荷に由来したエネルギードリフトも解決すべき問題である。挿入光源のギャップ値やエネルギー帯にもよるが、最大で1日あたり数 eV のエネルギーシフトが起こるときもある。通常の XAS 測定では、入射光強度のエネルギー依存性(I_0 プロファイル)に現れるディップ構造などでエネルギー校正するといった対処法が適用されることが多いが、PEEM 測定においては特定のエネルギーに固定して長時間、画像を積算して統計精度の高い差分/除算像を得るといった観測を行うことも多くあり、その際には致命的な問題となる。根本的な解決法としては冷却系の整備などのハードの改修が考えられるが、当面は、熱負荷を考慮した逐次エネルギー補正をソフトウェア的に行う機構を構築することを計画しており、系統的な測定と解析を進めているところである。

4. 謝辞

本改造は、地域中核大学イノベーション創出環境強化事業による支援のもと行われた。

文 献

[1] <https://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/NS/facility-bl09.html>

BL09B 極端紫外線リソグラフィービームライン

山川 進二

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

BL09B Extreme ultraviolet lithography beamline

Shinji Yamakawa

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

BL09B is extreme ultraviolet lithography (EUVL) beamline for EUV patterning evaluation.

1. BL09B の概要と露光実験例

BL09B は BL09 の分岐ラインであり、EUV リソグラフィにおいて必須となるフォトレジストの解像性評価系を設置している。光学系の詳細は BL09C の章に譲る。EUV 露光機は 1 台数百億円のコストがかかるため、フォトレジストのパターニング評価は電子線リソグラフィか、放射光施設での露光が主である。BL09B では露光方式として二光束干渉露光を採用している[1]。概要図を図 1 に示す。

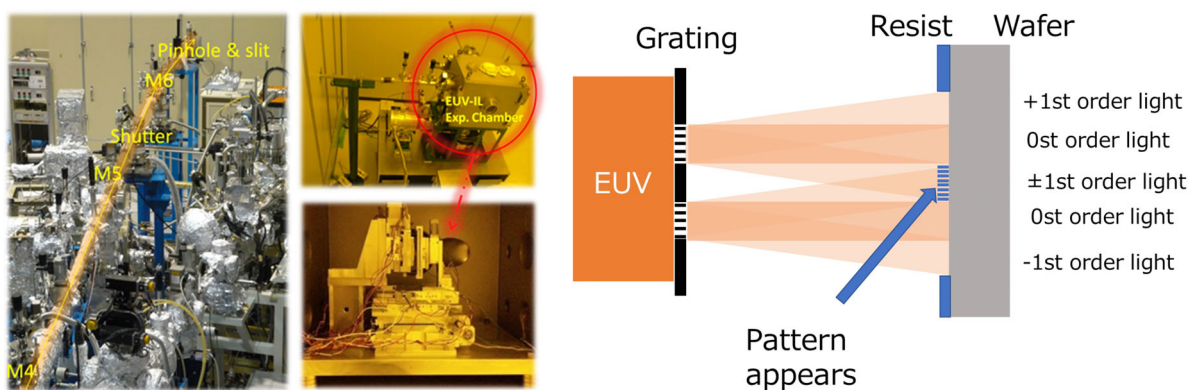


図 1. BL09B EUV 干渉露光装置概要図

分光した EUV 光を露光チャンバー内に設置した 2 窓の透過型回折格子を通し、通過した±1 次光の干渉によりパターンを描画する。描画されるパターンは回折格子のピッチの半分であり、2024 年現在ではハーフピッチ 50, 30, 25, 20, 17.5, 15 ナノメートルのパターンが解像可能である(図 2)。

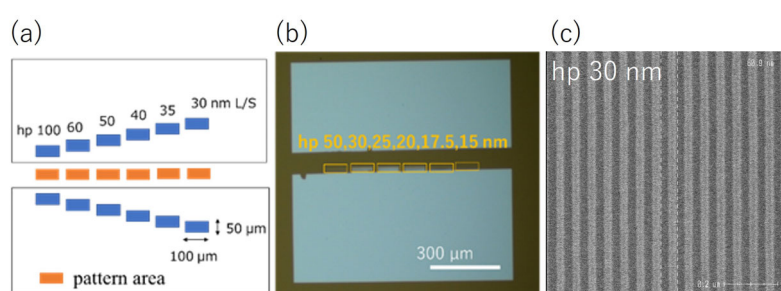


図 2. a)回折格子デザイン、露光後の b)光学顕微鏡像と c)SEM 像

参考

[1] Rikuya Imai, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, “Present Status of EUV Interference Lithography at NewSUBARU”, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **36**, (2023), 53.

BL-9C Beamline

BL-9C ビームライン担当者: 原田哲男/Tetsuo Harada
兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所/LASTI, University of Hyogo

BL-9C is the high-power EUV irradiation beamline for EUV durability evaluation with hydrogen gas. The EUV pellicle durability and the Mo/Si multilayer durability were evaluated.

1. ビームライン BL-9 概要

BL-9 ビームラインの光源は長尺アンジュレーターからのアンジュレーター光である。1 GeV 利用運転時は EUV (波長 13.5 nm) を強く出力可能であり、1.5 GeV 利用運転時には Beyond EUV (波長 6.7 nm) を強く出力可能である。3つのブランチビームラインから構成されるビームライン BL-9 の概要を図 1 に示す。

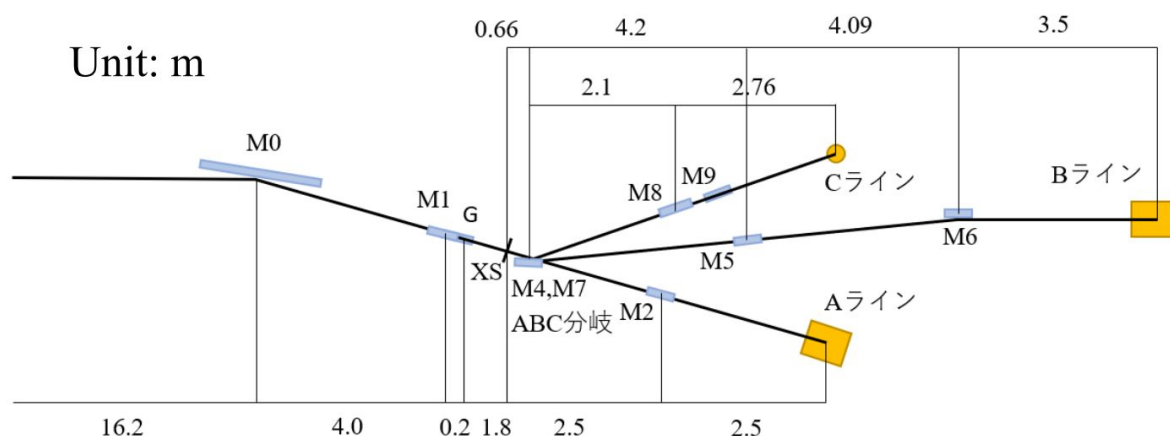


図 1. BL-9 ビームラインの概要 Top View.

<BL-9A>

A ラインは分岐しないストレートラインであり、吸収分光や PEEM に利用している。分光器は BL-10 と同様に固定偏角 (偏角 168°) の Monk-Gillieson 型であり、回折格子の回転のみにより波長を走査して分光測定する。

<BL-9B>

B ラインは M4 を挿入することで、A ラインから分岐したビームラインである。M4 ミラーの入射角 5.9° であり、EUV, BEUV, CK 領域 (波長 3 – 15 nm) まで利用可能である。EUV と BEUV 領域の干渉露光装置を設置しており、フォトリソストへの微細パターン形成に利用している。

<BL-9C>

本報告では C ラインでは、B ラインへ分岐する M4 ミラーと同じ位置に設置された M7 ミラーで入射角 10° で分岐する。主に高強度 EUV 照射に対する光学素子の耐性評価に用いる分岐ラインである。M7 ミラーは入射角 10°、M8 ミラーの入射角も 9° と大きく、EUV のみが効率よく反射される。照射実験では照射強度をなるべく強くする必要があり、分光器における回折格子の正反射 0 次光を利用する。そのため、照射スペクトルはアンジュレータースペクトルそのままであり、EUV 付近の照射スペクトルを図 2 に示す。照射スペクトルは分光器で分光した X 線をフォトダイオード検出器 (Optodiode SXUV-100) で測定した。バンド幅は 0.6 nm と Mo/Si 多層膜のバンド幅に近い。

2. ビームラインのスペクトルと測定装置

CラインにはEUV反射率計をベースに開発した照射耐性評価装置(H3装置)が設置されている。サンプルの反射率と透過率が測定可能である。チャンバー内ではサンプル回転 θ 、検出器回転 2θ 、サンプル垂直方向移動X軸、サンプル水平方向移動Y軸の4軸が駆動する。検出器はOptodiode社製SXUV-100 Si/Zrであり、BL-10にてEUV感度を校正済みである。サンプル上のビームサイズは縦方向0.3 mm×横方向0.8 mm程度である。これはサンプル位置に設置したYAGシンチレーター上の可視光像から評価している。EUV照射強度は80 mW程度であり、ビームサイズで規格化すると照射EUVエネルギー密度はおおよそ30–40 W/cm²程度の出力となる。[1, 2] 30 W/cm²は、露光機ではおおよそ600 WのEUV光源出力に対応し、次世代の光学素子耐性評価が可能となっている。

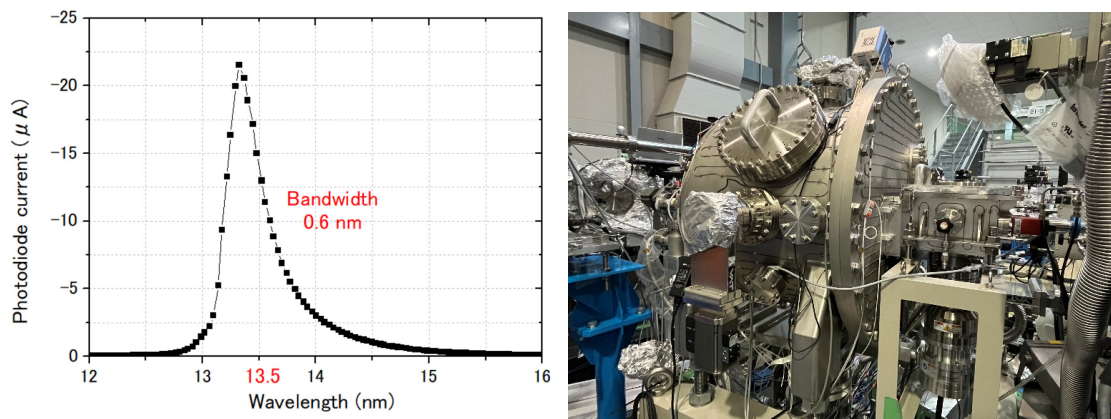


図2. BL-9C 照射装置での照射スペクトルと、照射装置（H3 チャンバー）の写真。

EUV 露光機内は水素が 5 Pa 程度導入されており、水素によるクリーニング効果が期待されている。一方で、水素によってフォトリソのコーティング膜に泡が発生して、膜が剥がれるブリスターという現象も報告されている。さらに、EUV ペリクルでは EUV 照射や、水素プラズマ照射による膜の破壊現象が報告されている。よって、水素環境での高強度 EUV 照射耐性評価が重要となっている。H3 装置では、最大 70 Pa の水素が導入可能であり、EUV 露光機より高い水素圧力での耐久性の加速実験が可能である。同時に純水も最大 10^{-1} Pa 程度まで導入可能であり、酸化による影響など様々な照射条件で耐久性評価が可能である。このような圧力の高い水素や水を導入するため、上流側との接続は直径 3 mm のオリフィスを 3 個搭載し、オリフィス間をターボ分子ポンプで 2 段の差動排気している。メインチャンバー内の残留ガスは質量分析計で測定可能で、水素を導入しない場合は EUV 照射中のガス放出量も測定可能である。

3. H3 装置での測定例

主に多層膜[1-2]と EUV ペリクル[3-4]の照射耐性を評価している。照射時の光学素子への炭素コンタミは水素圧力が 20 Pa と高いと生じなかった。従来は多層膜にマイナスの電圧をかけて、プラズマを加速した場合のみ炭素のクリーニング効果が確認されていたが、初めて電圧なしでも EUV 照射による水素クリーニング効果があることを実証できた。

また、70 Pa と高い水素圧力中で 30 W/cm² 以上の高強度 EUV を Mo/Si 多層膜状の吸収体パターンに照射することで、図 3 に示すような水素ブリスターの発生を確認した。2 時間程度の照射で発生しており、本装置によりブリスターの発生条件を評価できる。吸収体パターンによって、ブリスターの発生状況が大きく違うことを初めて明らかにできた。

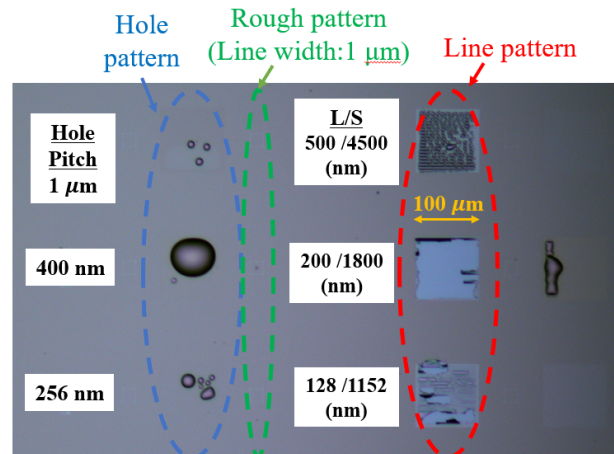


図 3. 水素環境での高強度 EUV 照射により発生した水素ブリスターの光学顕微鏡像。

参考文献

1. Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa, Mitsunori Toyoda, and Takeo Watanabe, “Development of a High-Power EUV Irradiation Tool in a Hydrogen Atmosphere,” Jpn. J. Appl. Phys. **60** (2021) 087005.
2. T. Harada, A. Ohgata, S. Yamakawa, T. Watanabe, “Hydrogen damage and cleaning evaluation of Mo/Si multilayer using high-power EUV irradiation tool,” Proc. SPIE **11908** (2021) 119080U.
3. Takahiro Ueda, Marcio D. Lima, Tetsuo Harada and Takeshi Kondo, “CNT-based pellicles for the next generation of EUV scanners,” Jpn. J. Appl. Phys. **63** (2023) SG0805.
4. Márcio D. Lima, Takahiro Ueda, Luis Plata, Yang Yang, Vincent Le, Nicklas Keller, Chi Huynh, Tetsuo Harada, Takeshi Kondo, “Ultra-low density, nanostructured free-standing films for EUV Pellicles,” Proc. SPIE **11517** (2021) 1151709.

BL-10 Beamline

BL-10 ビームライン担当者: 原田哲男/Tetsuo Harada
兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所/LASTI, University of Hyogo

BL-10 is the general-purpose beamline for EUV reflectometer and soft X-ray measurements. The energy region is 60 – 950 eV, which includes EUV, BEUV, CK, and OK regions. At the EUV reflectometry, the high-order-suppression unit is installed to measure absolute reflectance/transmittance. The resonant soft X-ray reflectance and scattering can be used for the resist film analysis.

1. ビームライン概要

BL-10 ビームラインの光源は偏向電磁石光源であり、幅広い波長領域での安定した測定が可能である。BL-10 概要を以下に示す。

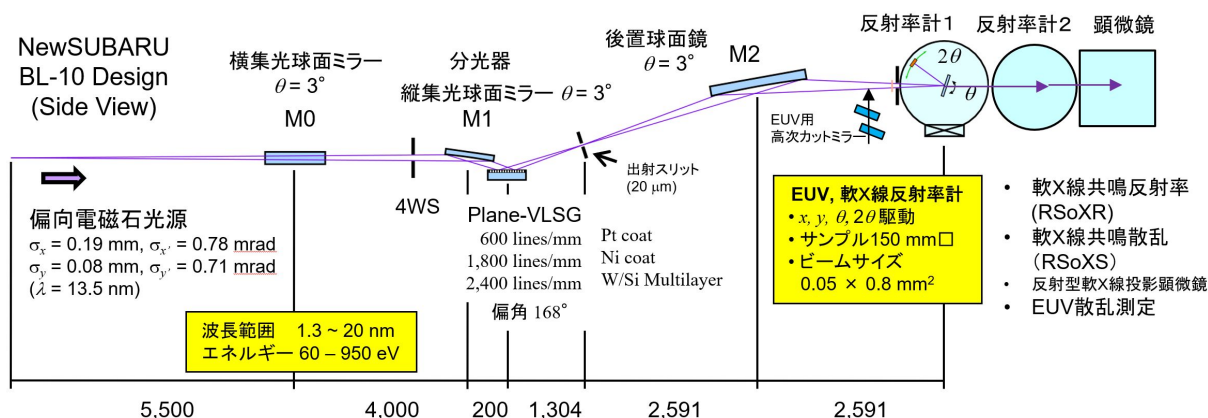


図 1. BL-10 ビームラインの概要図(side view).

分光器は固定偏角タイプであり、回折格子の回転駆動だけで波長を走査できる。入射スリットレスの設計で、ニュースバル光源自体を出射スリット上に投影して分光する。回折格子の偏角は 168° と比較的大きく、3 個の回折格子を切り替えて利用する。縦方向の集光は後置鏡により反射率計 1 の中心に、横方向は M0 ミラーにより同様に反射率計 1 の中心で集光される。集光サイズは縦方向 0.05 mm \times 横方向 0.8 mm である。EUV 領域での高精度測定のため、斜入射角 15° の Ru もしくは Mo コートミラー 2 枚からなる高次光カット機構が挿入可能である。[1]

2. ビームラインのスペクトルと分解能

実測の強度スペクトルと、分解能計算値を図 2 に示す。G1 回折格子: 600 本/mm は EUV 領域、G2 回折格子: 1800 本/mm は 150 – 550 eV の軟 X 線領域で、G3 回折格子: 2400 本/mm [2]、950 eV までの高エネルギー領域で利用する。G2 回折格子は Ni コーティングであり、偏角も 168° と深いため、炭素領域 (280 eV 付近) で 2 次光の影響をあまり受けずに吸収分光可能である。ただし、絶対値が重要な炭素領域の反射率測定では反射率計 1 に高次カットミラー[3]を導入し、反射率計 2 で高精度に測定している。現在、炭素領域は M0, M1 ミラーのコンタミにより、285 eV 付近での光量が局所的に 1/8 程度まで減少している。しかし、波長再現性が 1 pm 以下と非常に良いため、吸収分光や反射率測定は問題なく測定可能である。エネルギー分解能は通常利用する 20 μm のスリット条件ではおよそ 1000 ~ 2000 程度と十分高い。

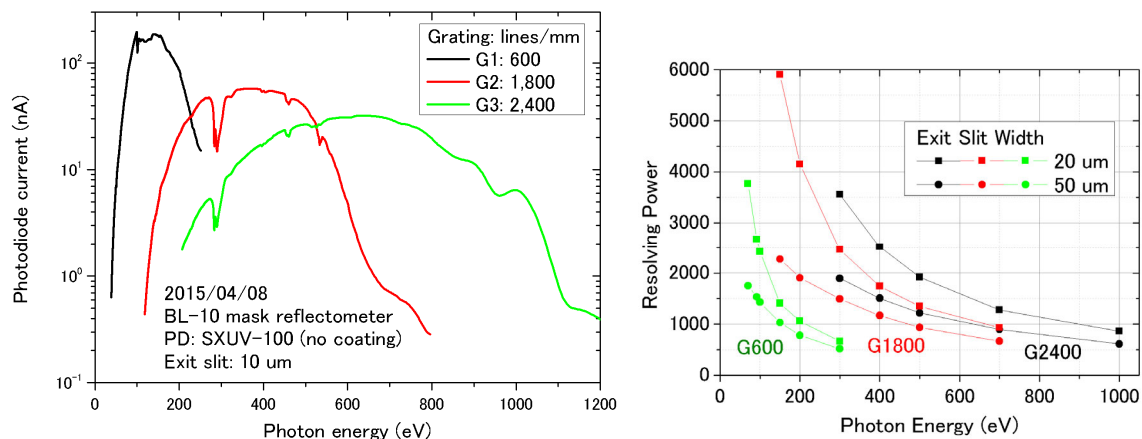


図 2. BL-10 ビームラインの利用可能エネルギー範囲とエネルギー分解能.

3. ビームラインの測定例

主に EUV 領域の反射率・透過率測定に利用しているが、様々な用途に利用しているため以下に使用例の一覧を示す。

<反射率計 1>

EUV 多層膜反射率測定：

波長スペクトル (図 3)・角度スペクトル (図 4)・反射率面内分布測定、散乱の角度分布、EUV ペリクル測定：

波長スペクトル、透過率分布測定

吸収分光測定：

TEY 法、透過法

フォトダイオードの絶対感度評価など

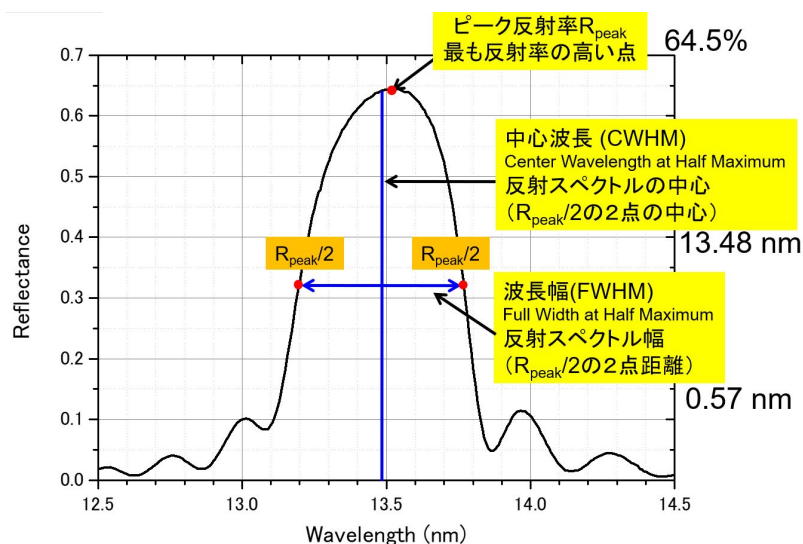


図 3. Mo/Si 多層膜の反射スペクトルとピーク反射率、中心波長、波長幅のパラメーター.

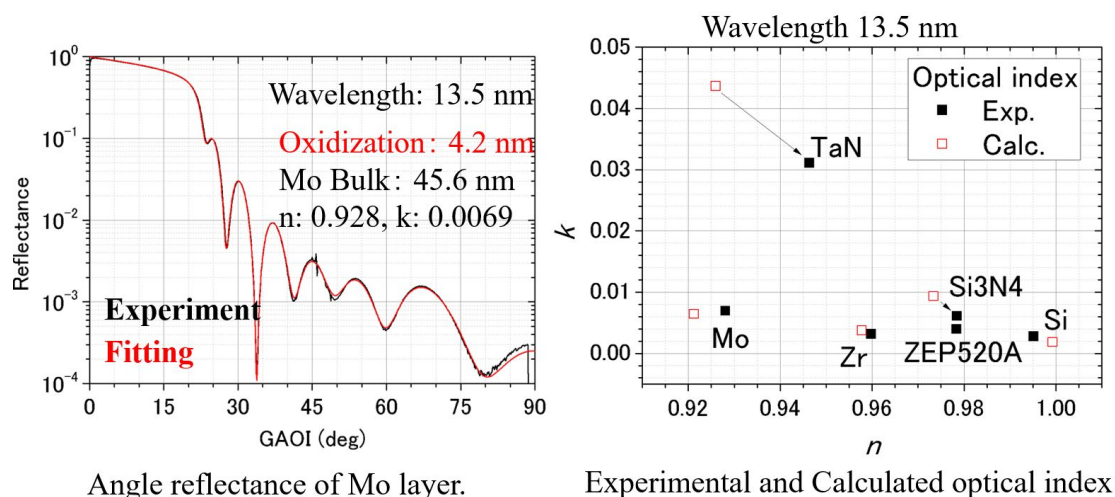


図 4. Mo 単層膜の反射スペクトル実測値とフィッティング結果. (左図) 各材料の波長 13.5 nm での光学定数の実測値と計算値.

<反射率計 2>

レジストの角度反射率測定による吸収係数評価、EUV/BEUV 領域でのレジスト感度測定、レジスト EUV・軟 X 線 TEY 測定、BEUV 反射率測定 (波長/角度スペクトル)、RSoXR 測定[4]、反射型の RSoXS 測定[5]、軟 X 線イメージセンサの絶対感度測定[6]

<顕微鏡 (マイクロ CSM) チャンバ>

EUV ペリクルの散乱測定、透過型 RSoXS 測定、反射型軟 X 線投影顕微鏡によるレジスト観察
このほかにも、最大 800 mm のミラー測定が可能な大型反射率計も設置している。

文 献

1. Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, "Reflectance measurement of EUV mirrors with s- and p-polarization light using polarization control unit," Proc. SPIE **10809** (2018) 108091T.
2. Masaki Kuki, Tomoyuki Uemura, Masato Yamaguchi, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, Yasuji Muramatsu, and Hiroo Kinoshita, "Development of High-Reflective W/Si-multilayer Diffraction Grating for the Analysis of Fluorine Materials," J. Photopolym. Sci. Technol., **28** (2015) pp. 531 - 536.
3. T. Fujii, S. Yamakawa, T. Harada, T. Watanabe, "Beyond EUV measurement at NewSUBARU synchrotron light facility," Proc. SPIE **11908** (2021) 119080T.
4. Takuma Ishiguro, Jun Tanaka, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe, "Resonant Soft X-ray Reflectivity for the Chemical Analysis in Thickness Direction of EUV Resist," J. Photopolym. Sci. Technol. **32** (2019) pp. 333-337.
5. Yuri Ebuchi, Shinji Yamakawa*, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe, "Spatial Distribution Analysis of Functional Groups in Resist Thin Film Using Reflection-Mode Resonant Soft X-ray Scattering," J. Photopolym. Sci. Technol. **37** (2024) 585.
6. T. Harada, N. Teranishi, T. Watanabe, Q. Zhou, J. Bogaerts, X. Wang, "High-exposure-durability, high-quantum-efficiency (>90%) backside-illuminated soft-X-ray CMOS sensor," Appl. Phys. Exp. **13** (2020) 103009.

第二部 研究報告



EUVL 研究開発用ビームライン

光中性子生成二重微分断面積実験のためのニュースバル BL-01 でのレーザー逆コンプトン光子の時間分布測定

佐波俊哉¹、Tran Kim Tuyet¹、Eunji Lee¹、山崎寛仁¹、平川悠人²、趙直佑²、藤本啓汰²、橋本智²

¹ 高エネルギー加速器研究機構・総合研究大学院大学

² 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

Measurement of time distribution of Laser inverse Compton scattering photon at NewSUBARU BL-01 for the photoneutron production double differential cross section measurement experiment

Toshiya Sanami, Tran Kim Tuyet, Eunji Lee, Hirohito Yamazaki¹,
Haruto Hirakawa, Chigu Cho, Keita Fujimoto and Satoshi Hashimoto²

¹High energy accelerator research organization / SOKENDAI

²Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

We measured the time distribution of laser inverse Compton gamma-ray that can be used for measuring the double differential cross section of photoneutron production using NewSUBARU BL-01. As a result, the time jitter between the laser trigger and laser emission and its distribution were clarified. The reduction in photon yield due to the jitter was estimated to be approximately half.

1. はじめに

光子による中性子(光中性子)の生成は、数 10 MeV 以上のエネルギーを有する電子加速器の遮へい設計において考慮されるべきものである[1]。我々のグループでは、ニュースバルの BL-01 で得られる偏極単色ガンマ線を用いた光中性子の生成二重微分断面積の測定法を開発し、中重核についてデータを得た。この結果より、中性子は入射光子の偏光方向に対応する角度分布を持つ高エネルギー成分と、放出角度に寄らない低エネルギー成分からなることを示した[2-6]。このデータの入射光子エネルギー範囲を広げ、分解能を向上することにより、この 2 成分の生成機構を明らかにし、光核反応のモデル化をすすめることを目的に、今年度は科研費により新しいレーザーシステムの導入を行った。この新しいレーザーシステムの設置に先立ち、既設 Talon レーザーの時間分布測定を行ったので、本稿に述べる。

2. BL-01 で使用できるレーザーシステムの緒特性

表 1 に本実験で使用実績のあるレーザーシステム(Inazuma, Talon)と新しいレーザーシステム(Talon GR70)の諸特性をまとめる[2]。BL-01 には他に CO2 レーザーも備えてあるが、本研究の対象エネルギー範囲から外れるので、表からは省いた。いずれも SpectraPhysics 社製のレーザーシステムであり、大きな違いはレーザーの波長(1064 nm と 523 nm)である。ニュースバルリングの本実験開始時のニュースバルの入射エネルギーであった 974 MeV の電子と合わせて用いることにより、それぞれ、16.9 MeV と 33.8 MeV の偏光単色光子を得ることができる。中性子のエネルギー測定を行うことから、ニュースバルリングはシングルバンチモードで運転することが必須となっている。実験には、もっとも光子収量が大きい 1064 nm のレーザー光 25W にトップアップモードで 20 mA の蓄積電流を組み合わせた条件で行われた。2024 年度の専用入射器の使用開始により、トップアップのエネルギー設定が最大エネルギー 974MeV 以下において自由に選択できるように

表 1 ニュースバル BL-01 で光中性子生成二重微分断面面積測定に用いられたレーザー(上 2 段)と新規に調達したレーザー (最下段)

	Average Power	Wavelength	Polarity	Pulse width
Inazuma	35W@20kHz	1064 nm	100:1 vertical	60 ns
Talon	30W@20kHz	532 nm	100:1 vertical	30 ns
Talon GR70	70W@275kHz	532 nm	100:1 vertical	43 ns

なったことから、その恩恵を享受し、広いエネルギー範囲の測定を行うためには 532 nm レーザーの方が適している。しかし、523 nm レーザーは 1064 nm レーザーに比べ、同一出力でも実験で利用できる光子数は半分であることに注意が必要である。本年度のレーザーの調達では 523 nm の 70 W のレーザーシステムを調達し、これとレーザー輸送系と収束系の見直し[7]により光子数の増加を企図する。その際に、レーザーのパルス幅と外部トリガのジッタについて懸念が生じたことから、本測定を行うに至った。

3. 時間分布測定

図 1 に時間分布測定に用いた装置の配置と読み出し回路を模式的に表したものを示す。レーザーの射出を周回電子と同期させることを目的に、トリガ信号を加速器の RF 信号を分周して生成している。分周は 19,800 分の 1 として、レーザーの繰り返し周波数の上限を考え 20 kHz 相当とした。出射したレーザー光は当年度に平川らにより見直された新しいレーザー輸送系と収束系によりニュースバル直線部の電子ビームのオプティクスアイリス部付近で収束され、電子ビームと衝突する。反跳された光子は BL-01 へ導かれ、加速器収納部の内径 3 mm のコリメータ 1 とハッチ 1 の内径 4 mm のコリメータ 2 によりコリメートされ、ハッチ 2 のでの実験に供される。本測定では、ハッチ 2 の入口に厚み 5 mm のプラスチックシンチレータ(応用光研製 G33V773(光電子増倍管 H7195))にラジエータとして厚み 40 μm のアルミニウム箔を付したものを設置し、光子の強度と時間分布をサンプリングするとともに、ハッチ後方の 6 インチ径、5 インチ長の NaI(Tl)シンチレータでパルス毎の光子の数を測定した。また、NaI(Tl)シンチレータでのパイルアップを軽減する目的で、プラスチックシンチレータの背後に適宜鉛板を入れた。

時間分布測定の信号として、前述のレーザートリガ信号の分周前と分周後のもの、プラスチックシンチレータの信号に加え、レーザーの出射直後に 95-5%のスプリッターを設置し、散乱光をフォトダイオード(Newport 818-BB-27 UV Enhanced Silicon PIN Detector)で受けた信号を用いた、それぞれの段階での時間ジッタへの影響も確認した。回路は NIM と VME モジュールで構成されており、仁木工芸製 A3000 システムによりデータを収集した。得られたデータは CERN の ROOT フレームワークにより処理し結果を得た。

4. 結果と考察

図 2 に各測定値の例をシングルバンチ 10.30 mA 鉛 4.97 cm 厚み、レーザー出力 15.71 W の場合について示す。

左上(a)はプラスチックシンチレータの波高分布であり、4,500 チャンネル以上 QDC の飽和(入力電圧制限によるものと考えられる)が見られるが、特徴的な 2 つのピークが 1,000 チャンネルと 2,000 チャンネルに見られる。プラスチックシンチレータは正常に動作していると考えられる。

上中央(b)は NaI(Tl)シンチレータの波高分布を示す。1,000 から 3,000 チャンネルに 1 光子イベントが、これより高波高側に 2 光子、3 光子イベントが見えており、同様に正常に動作していると考えられる。

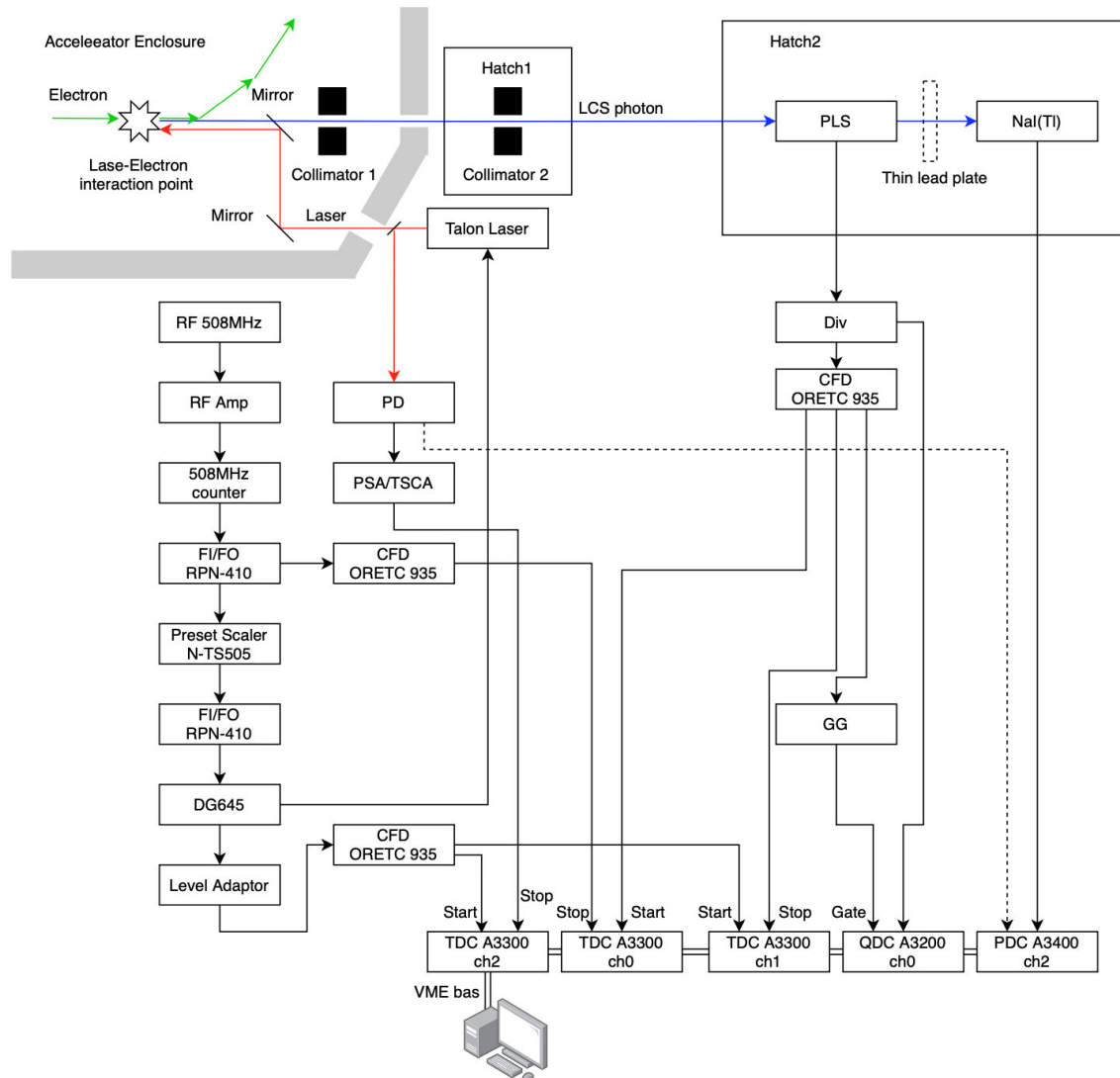


図 1 時間分布測定に用いた装置の配置と読み出し回路の模式図

右上(c)以降は時間スペクトルである。横軸の値は 1 チャンネルが 0.1 ns に相当している。(c) はプラスチックシンチレータと基準 RF 信号との時間差であり、2,116 ch にレーザーとシングルバンチと衝突による LCS 光子のピークがある。このピークは 1 本のメインピーク(2,116 ch)と、その両側それぞれのサブピーク(2,096 ch, 2132 ch)からなっている。2,096 ch のピークについては、その時間差とイベントの波高値から隣接する RF バケット(時間差 2 ns)への漏れ込みと考えられる。一方で、2,132 ch のピークについては、時間差が異なり、波高分布も異なることから、別の要因が考えられる。

左下(d)は同様の時間スペクトルであるが、レーザートリガのための基準 RF 信号を間引き遅延信号をスタート信号として用いているので、時間反転して見える。同様の形状を示していること、基準 RF 信号が間引かれていることから、レーザー起因以外のイベントが見えなくなっていることが、わかる。メインピークは 6,929ch にあり、その幅から間引きおよび遅延操作により若干の時間広がりが生じていることがわかる。

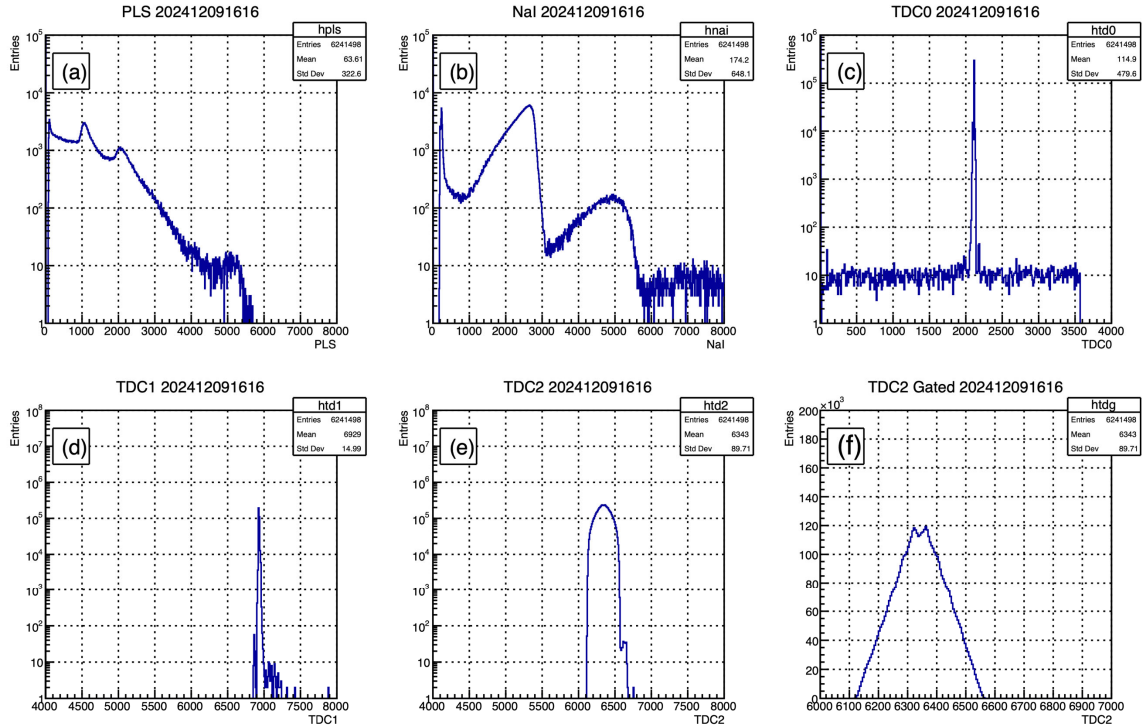


図2 シングルバンチ 10.30 mA 鉛 4.97 cm 厚み、レーザー出力 15.71 W の場合の測定値

下中央(e)はフォトダイオードと基準 RF 信号の間引き遅延信号の時間差スペクトルであり、本実験で最も着目していたものである。これを拡大して縦軸をリニアスケールにしたものが、(f)である。時間差は 6,120 から 6,560ch、44.ns 相当に及んでいること、その分布が一樣では無く 4 ns 相当幅の最大値を持つ部分とそこから時間に比例して減少する領域があることがわかった。言い換えると、Talon レーザーは外部トリガー入力に対して 44 ns のタイミングジッタ幅を持ってレーザーを出射していること、そのジッタ分布は単純な一樣分布やガウス分布では無いことが明らかになった。

このジッタがどの程度レーザーコンプトン光生成に影響するかを調べる為に、PD 信号と NaI (TI)信号の同時計数を取り、NaI(TI)の単一光子検出の ROI をかけて、フォトダイオードと基準 RF 信号の間引き遅延信号の時間差スペクトルを導出した。図 3 に結果を示す。ほぼ全時間幅領域が光子生成に寄与しているが、その形状は若干異なっていることがわかった。これらの図から、もしジッタが完全に無くなると約 2 倍の光子収量が期待できることがわかる。

新規レーザーも現 Talon レーザーと同等のジッタと時間幅を有していることから、同様な振る舞いが期待される。

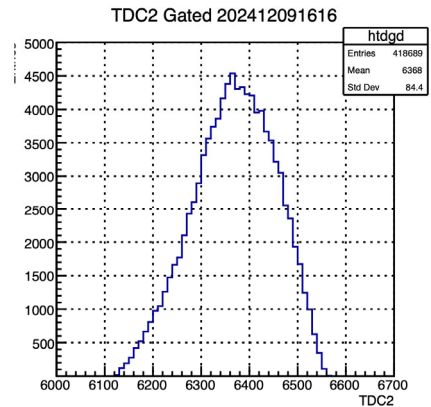


図3 NaI(Tl)の単一光子検出の ROI をかけて、フォトダイオードと基準 RF 信号の間引き遅延信号の時間差スペクトル

5. まとめ

ニュースバル BL-01 で光中性性生成二重微分断面積測定に利用できるレーザー逆コンプトン光の時間分布について測定を行った。その結果、レーザートリガーとレーザー射出の間の時間ジッタとその分布が明らかになった。ジッタによる光子収量の減少は約半分と見積もられた。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 JP20K12487, JP24K03207 の助成を受けたものです。

文 献

- [1] T.Kawano, Y.S.Cho, P.Dimitriou, D.Filipescu, N.Iwamoto, V.Plujko, X.Tao, H.Utsunomiya, V.Varlamov, R.Xu, R.Capote, I.Gheorghe, O.Gorbachenko, Y.L.Jin, T.Renstrøm, M.Sin, K.Stopani, Y.Tian, G.M.Tvete, J.M.Wang, T.Belgys, R.Firestone, S.Goriely, J.Kopecky, M.Krticka, R.Schwengner, S.Siem, M.Wiedeking, Nuclear Data Sheets, 163, 109-162(2020)
- [2] S.Miyamoto, Y.Asano, S.Amano, Dazhi Li, K.Imasaki, H.Kinugasa, Y.Shoji, T.Takagi, T.Mochizuki, “Laser Compton back-scattering gamma-ray beamline on NewSUBARU”, Radiat Meas. 41, 179–185 (2007)
- [4] Y.Kirihara, H.Nakashima, T.Sanami, Y.Namito, T.Itoga, S.Miyamoto, A.Takemoto, M.Yamaguchi, Y.Asano, J.Nucl.Sci.Tech., 57, 444 (2020)
- [5] T.K.Tuyet, T.Sanami, H.Yamazaki, T.Itoga, A.Takeuchi, Y.Namito, S.Miyamoto, Y.Asano, Nucl.Inst.Meth., A989 164965 (2021)
- [6] T.Nguyen, T.Sanami, H.Yamazaki, T. Itoga, Y. Kirihara, K. Sugihara, T.Tran, M. Faiz, S. Miyamoto, S. Hashimoto, Y. Asano, J.Nucl.Sci.Eng. **61(2)**, 261 (2024).
- [7] H.Hirakawa, S.Hashimoto, “Research on increasing the intensity of NewSUBARU LCS gamma ray source”, Proc. 21st Annual Meeting Particle Acc. Soc. Japan, Jul 31-Aug.3 2024, Yamagata

SPIDER 法によるチャープした放射光波束の時間波形計測

藤貴夫¹、田中隆次²、金安達夫³、貴田祐一郎⁴、今村慧⁴、
橋本智⁵、後長葵⁵、金島圭佑⁵、田中義人⁵、加藤政博^{3,6}

¹豊田工業大学、²理化学研究所、³分子科学研究所、
⁴高輝度光科学研究センター、⁵兵庫県立大学、⁶広島大学

Waveform measurement of chirped wavepackets of synchrotron light

Takao Fuji¹, Takashi Tanaka², Tatsuo Kaneyasu³, Yuichiro Kida⁴, Kei Imamura⁴, Satoshi Hashimoto⁵, Aoi Gocho⁵, Keisuke Kaneshima⁵, Yoshihito Tanaka⁵, and Masahiro Katoh^{3,6}

¹TTI, ²RIKEN, ³IMS, ⁴JASRI, ⁵Univ. Hyogo, ⁶Hiroshima Univ.

We report the measurement of the electric-field waveform of light radiated from a tapered undulator using the SPIDER (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction) method. It is known that tapered undulators emit chirped light wavepackets, whose frequency varies in time, but the spectral phase of these wavepackets had not been experimentally measured. We have previously demonstrated that the SPIDER method is capable of measuring the electric-field waveform of synchrotron radiation. In this study, we successfully extended the technique to measure waveforms with a time-varying frequency, verifying its effectiveness for characterizing advanced light sources.

1. はじめに

アンジュレータは、電子を周期的に蛇行させることで放射光を発生させる装置であり、その周期に応じて発生する光の波長が決定される。永久磁石間の距離(ギャップ)を一定に保つことで、特定波長の擬単色光を得ることができる。一方で、より広帯域なスペクトルを持つ光や、時間的に周波数が変化する「チャープ」した光を発生させたい場合には、ギャップを進行方向に沿って徐々に変化させるテーパアンジュレータが用いられる(Fig. 1)。このようなチャープした光は、自由電子レーザーにおける超短パルス発生などに応用されるため、その波形を正確に知ることは極めて重要である。しかし、チャープした光波束の電場波形、特にその時間的な周波数変化を決定づけるスペクトル位相は、これまで実験的に直接測定する簡便な手法が存在しなかった。

この課題に対し、我々は 2023 年に超短光パルス計測技術である SPIDER 法を放射光の波形測定に応用する新手法を提案した。この手法では、直列に設置した 2 台のアンジュレータ(タンデムアンジュレータ)を用い、一方のギャップをわずかにずらして周波数がシフトした参照光を生成する。この参照光と主たる光波束とを干渉させることでスペクトル干渉縞を測定し、その干渉縞をフーリエ解析することでスペクトル位相を再構成する。この手法により、テーパのないアンジュレー

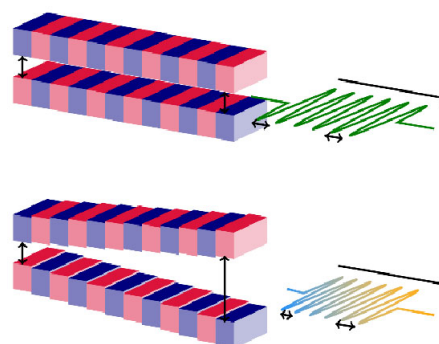


Figure 1. Schematic of an untapered undulator (top) and a tapered undulator for generating an up-chirped wavepacket (bottom).

タから発生する矩形波状の光波束の形状を実験的に再現することに成功している[1]。

本研究では、この SPIDER 法をテーパアンジュレータから放射されるチャープした光波束の測定に適用した。これにより、時間的に周波数が変化する複雑な電場波形の直接測定が可能であることを実証し、本手法の有用性を示すことを目的とする。

2. 実験結果

実験は、兵庫県立大学が運用する放射光施設 NewSUBARU の電子加速器において行った。蓄積リングにはタンデムアンジュレータが設置されているが、そのアンジュレータはそれぞれ 24 の永久磁石対で構成されており、それぞれのギャップを調整できるようになっている[2]。この実験では、そのうち 12 対の磁石を使って行った。アンジュレータから放射される光の中心波長は、基本的に 750 nm になるように調整した。そして、このタンデムアンジュレータから放射される 2 つの光波束の干渉スペクトルを測定した。テーパがない場合、光の周波数が時間とともに低くなるダウンチャープの場合、光の周波数が高くなるアップチャープの場合でそれぞれ SPIDER の計測を行った。

本研究で得られた実験結果を Fig. 2 に示す。この図は、アンジュレータのテーパがない場合、時間とともに周波数が低くなるダウンチャープの場合、そして時間とともに周波数が高くなるアップチャープの場合のそれぞれについて、放射光のスペクトルと SPIDER 法によって再構成されたスペクトル位相を示している。

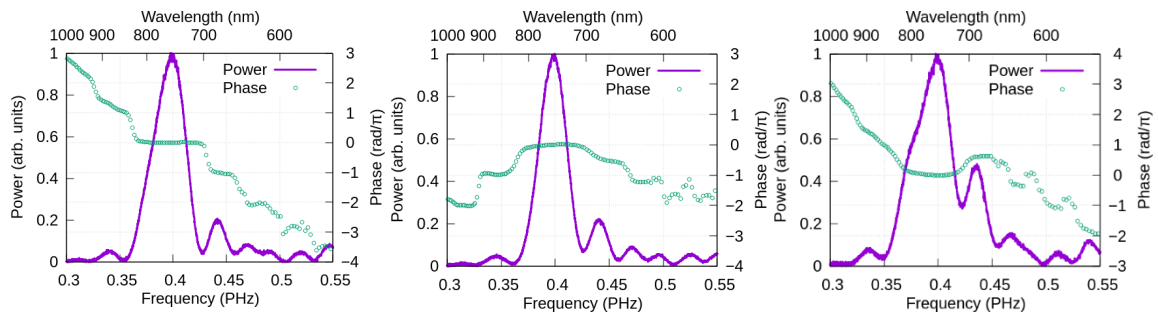


Figure 2. Measured spectra and retrieved spectral phases of the radiation from the upstream undulator. The results are for the untapered (left), down-chirp tapered (middle), and up-chirp tapered (right) configurations.

図の左側に示すテーパなしの場合では、以前の研究と同様に、スペクトル位相が階段状の形

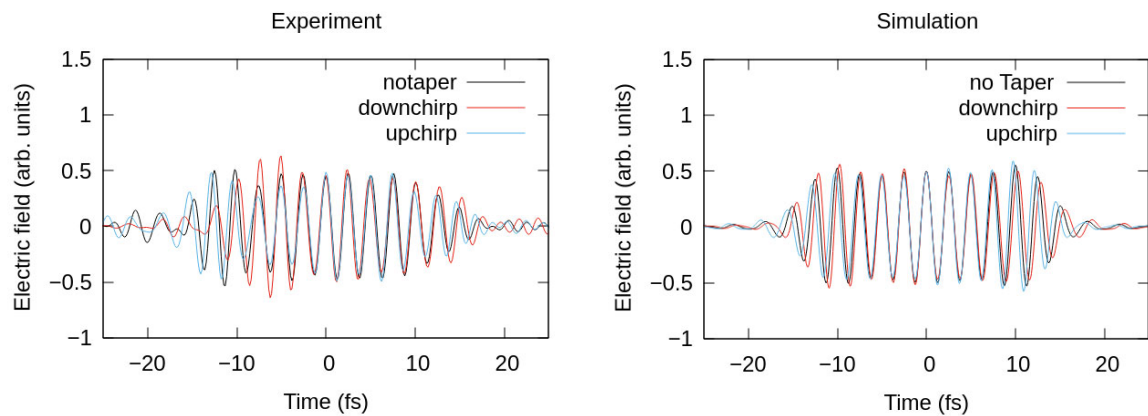


Figure 3. Electric-field waveform reconstructed from the SPIDER measurement (left) and from numerical simulation (right).

状を示しており、これは矩形の時間波形に対応する特徴である。中央に示すダウンチャープの場合では、スペクトル位相全体に下に凸の放物線状のカーブが加わっていることが明確に観測された。逆に、右側に示すアップチャープの場合では、上に凸の放物線状のカーブが確認できる。これらの結果は、アンジュレータのテーパーによって光の周波数が時間的に変化していること（チャープしていること）を直接的に示しており、SPIDER 法がチャープの向きや大きさを定量的に評価できることを実証している。その 2 次関数の係数から、チャープの割合を示す群遅延分散を求めると、 15 fs^2 程度と求まった。実験状況から計算した理論値では 11 fs^2 であり、違いは 20% 程度であった。これだけ小さい分散量(厚さ 0.3 mm の石英基板程度)の測定としては、かなり高い精度で測定できたと言える。テーパーしたアンジュレータから発生する光波束のチャープ量を計測したのは、これが初めての例である。

Figure 3(a)には SPIDER で得られた強度スペクトルとスペクトル位相から再現した電場波形である。テーパーがない場合と比較して、ダウンチャープでは正の時間では電場振動の周期が長くなり、アップチャープでは逆に周期が短くなっている様子がわかる。Figure 3(b)に数値計算で求めた電場波形を示す。数値計算では、計測対象のスペクトル領域である 0.3 PHz から 0.55 PHz の周波数領域だけ取り出して、時間波形を求めた。実験結果と同様の周波数の時間変化が再現された。

3. まとめ

本研究によって、SPIDER 法がテーパーアンジュレータから放射されるチャープした光波束の測定に有効であることを実証した。本実験を行った施設では、個々のアンジュレータのギャップを独立に調整できるため、さらに複雑な電場波形の生成が可能である。SPIDER 法は、超短光パルス測定における制約とほぼ同等の条件下で、そのような任意に成形された放射光電場の測定にも適用できると考えられる。

文 献

- [1] T. Fuji, et al. “Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of synchrotron radiation,” *Optica* **10**, 302–307 (2023).
- [2] T. Tanaka, et al. “Development of a tapered undulator for the NewSUBARU synchrotron radiation facility,” *J. Synchrotron Rad.* **28** 404–409 (2021).

Determining eruption cloud temperatures from Fe redox state in pumice using X-ray synchrotron analysis

Kyohei Sano¹, Tetsuo Harada², and Shinji Yamakawa²

¹*Graduate School of Regional Resource Management, University of Hyogo*

²*Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry (LASTI), University of Hyogo*

Abstract

We performed synchrotron analyses for pumices from 7.6 ka Mashu and 14 ka Me-akan eruptions to establish the analytical method to determine the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ($\text{Fe}_{\text{tot}} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) ratio in pumices using soft X-ray synchrotron. Powdered pumices were analyzed by synchrotron analyses at the BL-10 beamline of NewSUBARU, Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo, Japan. We estimated the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio based on the constructed calibration curve formed by the peak intensity and full width at half maximum (FWHM) of each Gaussian peak in analyzed spectrum. The 7.6 ka Mashu and 14 ka Me-akan eruptions show that different patterns of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio and we could reveal the change of temperature of eruption cloud and eruption rate during eruption based on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio in pumice.

1. Introduction

Pyroclastic flow has a significant impact on human society, and understanding their formation process is crucial. One key factor controlling the generation of pyroclastic flow is the stability of the eruption cloud [1]. Air entrainment into the eruption induces buoyancy through heating and thermal expansion. In addition, this entrainment promotes to the oxidation of pyroclasts within the volcanic cloud. By analyzing the degrees of oxidation, expressed as the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio ($\text{Fe}_{\text{tot}} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$), we can infer temperature conditions within volcanic clouds and discuss the mechanisms of pyroclastic flow formation. In this study, we develop an analytical method for determining the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio in volcanic pumice from the 7.6 ka Mashu eruption (Ma-g, -h, -i) [2,3] and the 14 ka Me-akan eruptions (M9 - M12) [4], and we examine variations in the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio during these eruption events.

2. Experiment

2.1. Sample Preparation

Mashu and Me-akan volcanoes are located in eastern Hokkaido, Japan. The Mashu caldera-forming eruption, which occurred approximately 7.6 ka, began with phreatomagmatic phase (Ma-j), followed by Plinian fall deposits (Ma-i, -h, -g) and subsequently pyroclastic flows (Ma-f) [2,3]. A recent study Hasegawa et al. (2021) revealed that the pyroclastic flows from the 7.6 ka Mashu eruption can be divided into a valley-ponding high-aspect-ratio ignimbrite (Ma-f3b) and low-aspect-ratio ignimbrite (Ma-f3a and Ma-f1/2) [3]. The 14 ka eruption of Me-akan

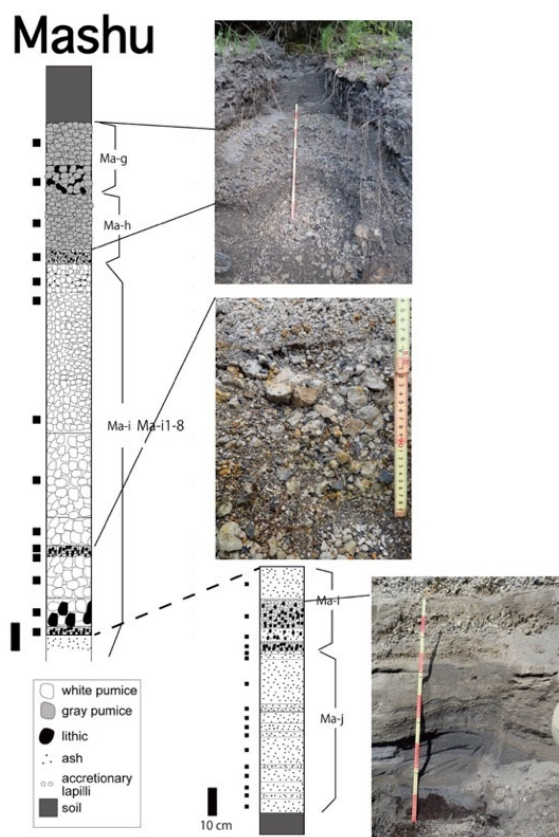


Fig.1 Schematic stratigraphic column and representative field photograph of an outcrop from the Mashu volcano.

volcano consisted of multiple pyroclastic flow and fall events^[4].

A field survey was conducted to collect samples from pyroclastic fall and flow deposits of the 7.6 ka Mashu and 14 ka Me-akan eruptions. For the Masyu eruption, samples were collected from pyroclastic fall deposits (Ma-i, -h, -g) and pyroclastic flow deposits (Ma-f3a and Ma-f3b) (Fig.1). For the Me-akan eruption, samples were taken from fall deposits (M-10 and M-12) and pyroclastic flow deposits (M9 and M11) (Fig.2).

Pumice samples from each layer were cleaned using an ultrasonic bath and dried at 60-80°C. Pumices larger than 4 mm in diameter were selected for analysis. For synchrotron measurements, the selected pumices were powdered (Fig.3).

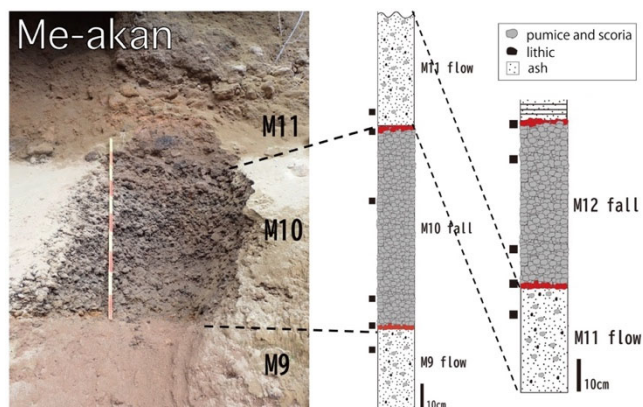


Fig.2 Schematic stratigraphic column and representative field photograph of an outcrop from the Me-akan volcano.

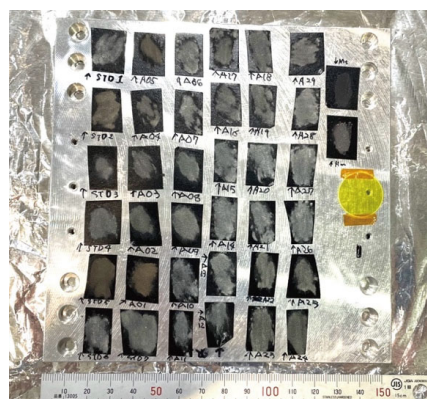


Fig.3 Powdered samples mounted onto the analytical stage using carbon tape.

2.2. Analytical method

To determine the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio, X-ray absorption spectra were obtained in the energy range of 650-750 eV at room temperature using standard materials at the BL-10 beamline of NewSUBARU, Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo, Japan. Within this energy range, the Fe L_2 and L_3 absorption peak are observed^[5]. In particular, Fe^{3+} shows characteristic absorption features on the higher-energy side of each peak^[5].

The $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio of standard materials were determined by wet chemical analysis, conducted by JFE Tecno-Research Corporation. The $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio of standard materials ranges from 0.82 to 0.96. For measurement, the powdered samples were mounted onto the analytical stage using carbon tape (Fig. 3). The X-ray beam was focused to an area of about 1.0 mm \times 3.0 mm. Five measurements were conducted per sample by shifting the analysis spot across the specimen.

3. Results

Representative analytical results are shown in Fig. 4. The absorption peaks around 708 eV and 721 eV correspond to the Fe L_3 and L_2 of Fe, respectively^[5]. In addition, a smaller peak observed near 712 eV is interpreted as a feature associated with Fe^{3+} at L_3 ^[5]. To construct a calibration curve, three Gaussian peaks centered at approximately 706, 708, and 712 eV were extracted. This peak intensities and full width at half maximum (FWHM) of each peak were measured (Fig.4). Background subtraction was performed

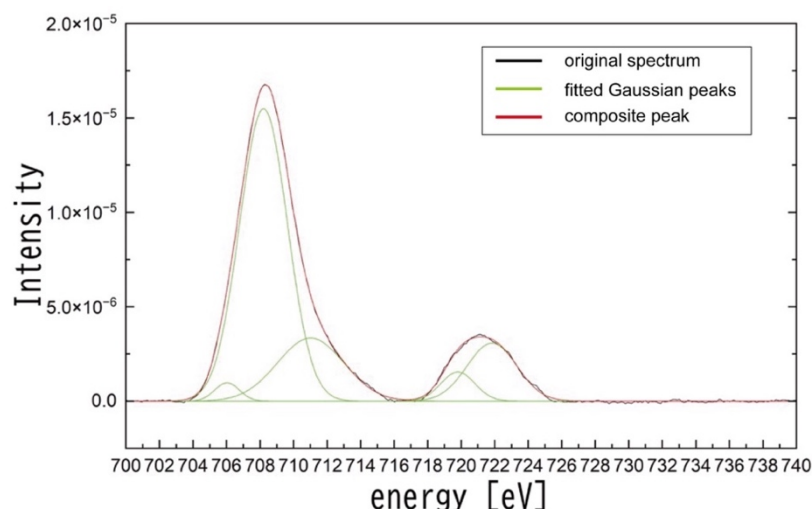


Fig.4 Representative X-ray absorption spectrum with fitted Gaussian peaks.

using linear baselines prior to peak fitting. A parameter referred to as the "peak character" was calculated using the following formula:

$$\text{Peak character} = (I_{708} \times \Gamma_{708}) \times (I_{712} \times \Gamma_{712})$$

where I is the peak intensity and Γ is FWHM on each Gaussian peak. The subscripts indicate the corresponding energy values in eV.

By plotting the calculated peak character against $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio obtained by wet chemical analysis, a calibration curve was presented (Fig.5). The resulting curve has a slope of 1.25×10^8 and a correlation factor (R^2) of 0.96, although some variation in peak character was observed even within the same sample. The calibration was then used to calculate $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratios in pumice samples.

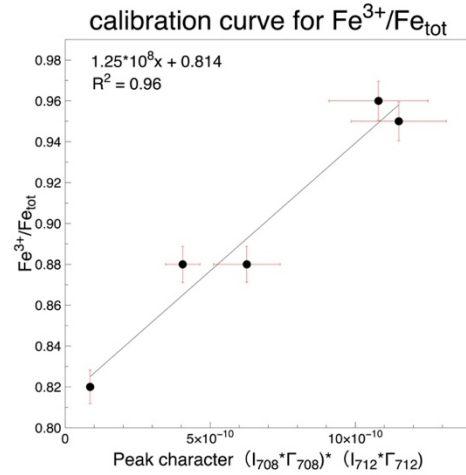


Fig.5 Calibration curve constructed in this study.

4. Discussion

Using the constructed calibration curve, we estimated $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratios for pumices from the 7.6 ka Mashu caldera-forming eruption and the 14 ka Me-akan eruption. (Fig.6). In the Mashu samples, Ma-il-1 and Ma-il-7 show $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratios ranging from 0.87 to 0.94. In contrast, samples from Ma-il-10 and above exhibit relatively higher and more uniform values compared to Ma-il-1 and Ma-il-7 (Fig.6). Furthermore, no significant difference were observed between the upper fall pumice (Ma-h and Ma-g) and the pyroclastic flow deposits (Ma-f-3a and Ma-f-3b). These results suggest no substantial variation in eruption cloud temperature during the transition from pyroclastic fall to pyroclastic flow, assuming that a higher $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio reflects higher thermal condition within the eruption cloud.

For the M10 (fall) layer of 14 ka Me-akan eruption, the upper and lower samples show slightly higher $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratios than the central portion (Fig.6). Field observation indicate reddish oxidation at both upper and lower contacts of the M10 layer (Fig.2), likely resulting from heat transfer from the overlying M11 and underlying M9 pyroclastic flows after emplacement. These observation suggest that the variation in $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ within M10 reflects post-emplacement oxidation processes.

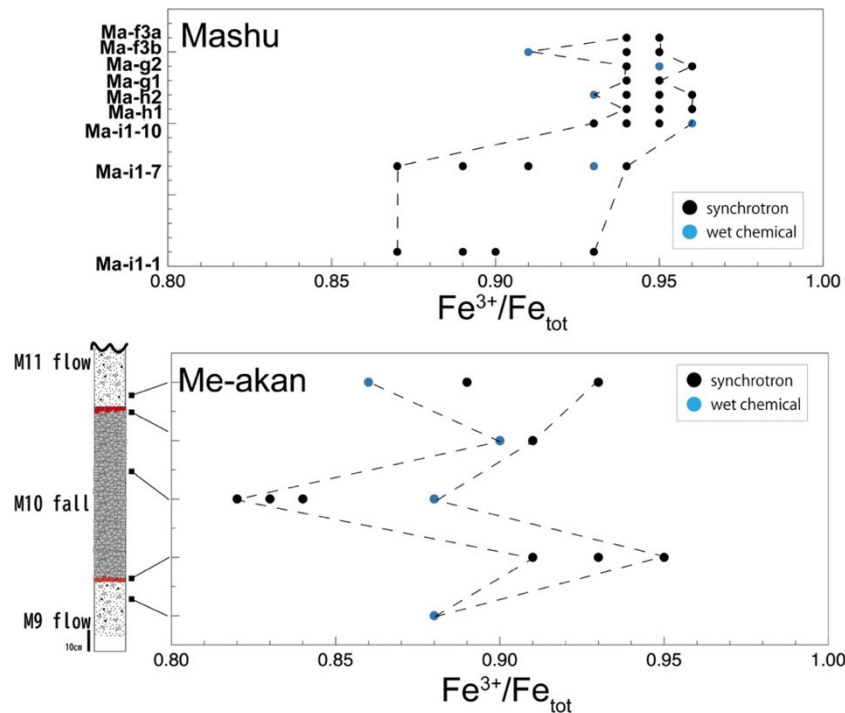


Fig.6 Estimated $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratios for pumice samples from the 7.6 ka Mashu caldera-forming eruption (top) and the 14 ka Me-akan eruption (bottom). Solid black and blue circles indicate the results obtained from synchrotron and wet chemical analyses, respectively.

5. Conclusion and future prospect

In this study, we conducted synchrotron-based analyses of pumice from the 7.6 ka Mashu and 14 ka Me-akan eruptions to investigate variations in the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio during eruptive event. The two eruptions show distinct $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio patterns, which may reflect differences in eruption cloud temperature. The calibration curve developed in this study is limited in its range of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ values. Further refinement is needed, including the addition of more standard materials and increased analytical coverage. Moreover, factors such as pumice texture -particularly vesiculation and bubble size- were not considered in current approach. Incorporating textural analyses may help to improve the accuracy of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ estimation and provide a better understanding of the controlling factors. Heating experiment on pumice could also provide insight into the relationship between temperature and the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio, and are recommended as a future research direction.

Acknowledgement

This study was supported by the ERI JURP program at the Earthquake Research Institute, the University of Tokyo. We thank JFE Techno-Research Corporation for conducting the wet chemical analyses of Fe^{2+} and Fe^{3+} . We would also like to express our sincere gratitude to Professor Emeritus Keiji Wada (Hokkaido University of Education, Asahikawa) and Dr. Eiichi Sato (Hokkaido University of Education, Asahikawa) for their invaluable support and guidance during the geological field survey.

References

- [1] A. W. Woods: *Bulletin of Volcanology*. **50**, 169-193, 1988.
- [2] H. Kishimoto, T. Hasegawa, M. Nakagawa, K. Wada: *Bulletin of the Volcanological Society of Japan*. **54**, 15-36, 2009.
- [3] T. Hasegawa, S. Shibata, T. Kobayashi, N. Mochizuki, M. Nakagawa, H. Kishimoto: *Bulletin of the Volcanological Society of Japan*. **66**, 187-210, 2021.
- [4] K. Wada, E. Sato: *Journal of Hokkaido University of Education (Basic Research)*, 75, No.1, 2024.
- [5] S. Brotton, R. Shapiro, G. Laan, J. Guo, P. Glans, J. Ajello: *Journal of Geophysical Research*. 112, G03004, 2007.

EUV 斜入射 CSM によるレジスト欠陥検出の高感度化

川上 直哉、原田 哲男*、山川 進二

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

Enhancement of Sensitivity in Detection of Resist Defects Using EUV Oblique-Incidence Coherent Scatterometry Microscope

Naoya Kawakami, Tetsuo Harada*, Shinji Yamakawa

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

We developed an EUV oblique-incidence critical scattering microscopy (CSM) system for non-destructive detection of resist defects in nanoimprint lithography (NIL) template fabrication. Using 13.5 nm EUV light at NewSUBARU BL03, scattered light from resist patterns was analyzed by a CCD camera. By introducing slits to suppress stray light, defect detection sensitivity was significantly improved. Programmed line defects as small as 16 nm were clearly detected without damage to the resist, even after repeated exposures. This high-sensitivity, damage-free method enables detailed analysis of defect formation processes in NIL and offers potential for detecting even smaller defects in the future.

1. はじめに

半導体量産技術であるナノインプリントリソグラフィ(NIL)は、テンプレートと呼ばれるガラス製の回路原版をシリコン基板上に塗布されたレジストにスタンプを押すような要領でプレスしたのち、形成したレジストパターンを UV 硬化してから離型することでパターン転写する技術である。このため、テンプレートに欠陥があると、欠陥を含む回路パターンとしてレジストに転写され、回路パターン形成の歩留まりが担保できない。そこで、欠陥を無くすには欠陥形成プロセスを解明する必要がある。特にガラステンプレート製作におけるレジストプロセスでの欠陥形成プロセスの解明が必要となっており、レジストの欠陥検出がキーである。従来の欠陥検出には電子顕微鏡が使用されているが、レジストに対しては電子線照射によるシュリンク、ガスの焼き付き、並びにチャージアップといった現象が起こりやすく、ある意味破壊的な検査となっている。そこで、我々は EUV 光の回折光によるダメージレスな欠陥検出手法を用いた EUV 斜入射 CSM[1]の開発を進めたので報告する。

2. 実験方法

EUV 斜入射 CSM を放射光施設 NewSUBARU BL03 ビームラインのエンドステーションに構築した。Fig.1 にこの装置の写真と概要図を示す。光源に波長 13.5 nm の EUV 光を用いている。この EUV 光を折り返しミラーで折り返し、集光ミラーでレジストパターン上に集光させる。パターンや欠陥からの回折光を CCD カメラの記録を解析し、欠陥を評価する。装置内の凹面鏡、折り返しミラーには Mo/Si 多層膜ミラーを使用した。レジスト反射率および光学系の構築可能な角度を考慮して斜入射角を 15° とした。レジストパターン中の様々なサイズのプログラム欠陥を 50 秒露光で 5 μm ずつ位置をずらして測定した。観察サンプルは膜厚 42 nm の化学増幅レジストで、28 nm hp のライン・アンド・スペース (L/S) 中に一部が欠けたプログラム欠陥(線欠陥)を有する。

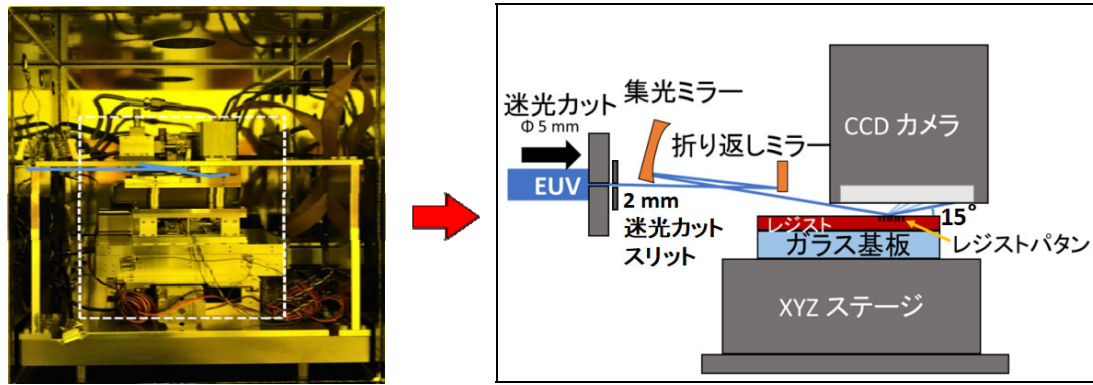


Fig.1 「EUV 斜入射 CSM」の(a)写真と(b)概要図.

0 次光の形状を変えるスリットなどを導入により散乱光をカットし、欠陥信号検出におけるフォーカスや検出位置を調整し、欠陥検出感度を向上させた。Fig.2 に導入した迷光カットスリットの写真とスリットによる 0 次光の形状を変化させた CCD 画像を示す。また、レジストパタン上の同じ点に 10 秒露光で 350 回繰り返し測定し、EUV 光照射によるレジストパタンへのダメージを評価した。

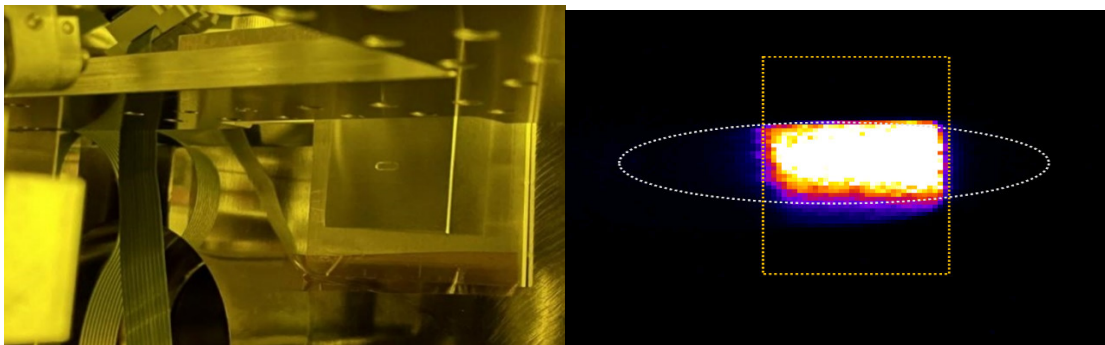


Fig.2 (a) 迷光カットスリットの写真と(b)スリットによる 0 次光の形状を変化させた CCD 画像.

3. 結果及び考察

Fig.3(a)にプログラム欠陥からの散乱光を記録した CCD 画像を示す。この画像の右部に 0 次光があり、0 次光の右側に写る横筋の光が欠陥からの回折光である。Fig.3(b)に欠陥サイズと欠陥信号の相関を示す。ここ結果、最小 16 nm のプログラム欠陥がはっきりと観察できており、従来に比べて大幅に欠陥検出感度を向上することができた。また、ダメージ評価により、欠陥観察 70 回相当の露光でレジストパタンにダメージがないことを確認した。

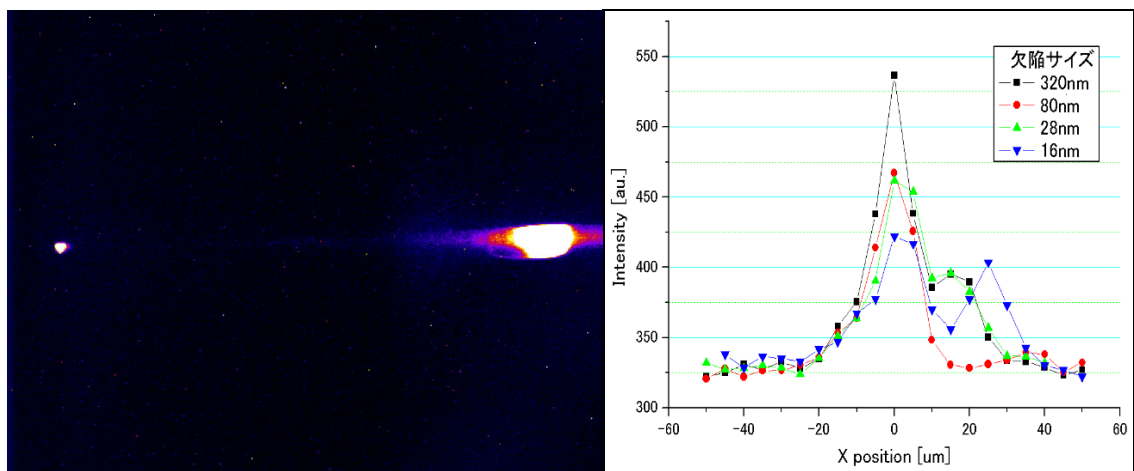


Fig.3 (a)線欠陥からの散乱光(b)欠陥サイズと欠陥信号の相関.

4. まとめ

本研究で開発した EUV 斜入射 CSM によりダメージレスでレジスト欠陥を検出できた. この装置の欠陥検出の高感度化を図ることで, 最小 16 nm の欠陥を検出できた.

文 献

- [1] T. Motokawa, M. Suenaga, K. Hagihara, N. Iida nee Sakurai, R. Komatsu, H. Sakurai, S. Kanamitsu, K. Tsuda, T. Harada, T. Watanabe, “Resist Pattern inspection for defect reduction in sub-15 nm templates,” Proc. SPIE 11518 (2020) 115180H.

三重結合の C K 端 XANES と理論解析

杉浦日南, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司

兵庫県立大学工学研究科

C K-XANES of Triple Bonds

Hina Sugiura, Miyu Mamezaki, Saki Yamada, and Yasuji Muramatsu

Graduate School of Engineering, University of Hyogo

To understand the spectral feature of triple bonds in CK-XANES, we have measured CK-XANES of bis(4-bromophenyl) acetylenes and theoretically analyzed their spectral profiles by using the density functional theory (DFT) calculations. XANES measurements were performed in BL10/NewSUBARU. From the comparison between the triple bonds and double bonds, it can be clarified that the measured 286.2-eV peak is characteristic feature in the triple bonds.

1. 緒言

三重結合は有機半導体への応用などから近年注目されている。一般に三重結合は反応性が高く、安定な化合物が得られ難いため、三重結合の X 線吸収端構造 (XANES) の測定データはほとんどない。しかし、Bis(4-bromophenyl)acetylene などの三重結合を含む芳香族化合物は真空中でも比較的安定であり、本学の西田研究室で合成されている。そこで、本研究では三重結合の C K 端 XANES の取得とその帰属を目的として、Bis(4-bromophenyl)acetylene および関連化合物の C K 端 XANES を測定し、第一原理計算で理論解析した。

2. 実験と計算

対象分子は、三重結合の両端にブロムベンゼンが結合した Bis(4-bromophenyl)acetylene (Br-Bz-Tr-Bz-Br と表記) である。比較として、この三重結合に替わって二重結合 (Br-Bz-Do-Bz-Br) またはベンゼン環 (Br-Bz-Bz-Bz-Br) が結合した分子も対象とした。その他、三重結合が含まれる類似構造の分子も対象とした。XANES 測定は BL-10/New SUBARU で行った。計算 XANES の導出は、密度汎関数理論 (DFT) 計算プログラム CASTEP を用いた。

3. 結果と考察

対象分子 (Br-Bz-Tr-Bz-Br, Br-Bz-Do-Bz-Br, Br-Bz-Bz-Bz-Br) の分子構造と各モデルの実測 C K 端 XANES および計算 XANES を Fig. 1 に示す。なお、実測 XANES と計算 XANES の立ち上がりピーク位置を合わせて描画した。実測 XANES の π^* ピークに注目すると、Br-Bz-Bz-Bz-Br は 1 本の鋭いピークを呈するが、Br-Bz-Do-Bz-Br は高エネルギー側にショルダーを呈し、Br-Bz-Tr-Bz-Br はこのショルダーが明瞭に 286.2 eV のピークとなった。この傾向は計算 XANES でおおむね再現された。これより、三重結合の特徴的な XANES は π^* ピークの高エネルギー側に現れる 286.2 eV ピークであると考えられる。

BL10での測定をサポートして頂きました原田哲男教授に感謝いたします。

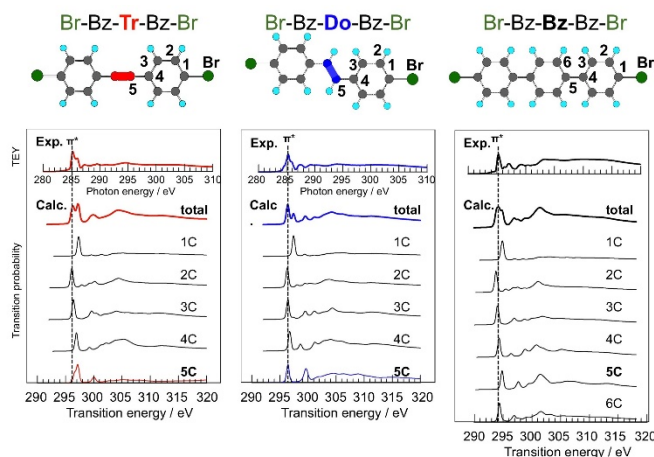


Fig. 1 Comparison among the measured and calculated C K-XANES spectra of Br-Bz-Tr-Bz-Br, Br-Bz-Do-Bz-Br, and Br-Bz-Bz-Bz-Br.

科学鑑定に向けた筆記具インク成分の軟 X 線吸収分析

豆崎実夢¹, 中西俊雄², 瀬戸康雄², 村松康司¹

¹ 兵庫県立大学工学研究科

² 理化学研究所放射光科学研究センター

Soft X-Ray Absorption Measurements of Writing Inks for Forensic Analysis

Miyu Mamezaki¹, Toshio Nakanishi², Yasuo Seto², and Yasuji Muramatsu¹

¹Graduate School of Engineering, University of Hyogo, ²RIKEN Spring-8 Center

To develop a non-destructive analytical method of inks forensic identification, the X-ray absorption near edge structure (XANES) of various writing ink samples applied to copy paper was measured by the total-electron-yield (TEY) method. The ink samples of writing pens were prepared from major domestic manufacturers. TEY-XANES was measured by the conductive substrate contact method while the ink samples were applied to copy paper. The measurements were performed at BL10/NewSUBARU. In C K-edge XANES, XANES of the copy paper is superimposed. Hence, it is possible to identify the ink components by subtracting XANES profiles of copy paper as background. In N K-edge XANES, since copy paper does not contain nitrogen, it is possible to identify the ink components by fingerprint analysis by comparing with the XANES of reference samples.

1. 緒言

軟 X 線吸収スペクトルの測定方法として全電子収量 (TEY: total electron yield) 法が多用される。これまでに我々は導電性基板に密着させた絶縁性膜試料に軟 X 線を照射すると、膜厚が数十 μm でも膜厚方向に試料電流が流れ、下地の導電性基板を介して試料電流を十分な強度で検出できることを見出し、これを導電性基板密着法と名付けた[1]。本法を用いれば、紙、布、テープなど絶縁性試料の X 線吸収端構造 (XANES: X-ray absorption near-edge structure) を容易に測定できることを明らかにした[2]。この結果を踏まえ、本法を用いることで絶縁性の紙に筆記具で塗布したインクの検出、識別が可能であろうと考えた。

インクの分析は法科学的に重要であり[3]、各筆記具 (油性、水性ボールペン、プリンターのトナーなど) のインク成分の分析[3-10]や年代鑑定[11-13]など、その研究は多岐にわたる。この分析には、ラマン分光法[3, 5, 9]や薄層クロマトグラフィー (TLC) [3, 4, 7], ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) [3, 8, 10]や赤外線分光法 (FT-IR) [4]など多くの実験室系手法が適用されてきた。しかし、インク成分の軽元素 (C, N, O など) の化学状態を非破壊分析する XANES 分析例はほとんどないのが現状である。この理由として、インクが塗布される紙が絶縁性であるため、測定が容易な TEY 法が適用され難かったためと考えられる。この問題を解決するには、前述した導電性基板密着法が有効であると考えられる。

そこで本研究では、導電性基板密着法を用いて、紙に塗布された筆記具インクの TEY-XANES 分析技術の確立を目的とする。具体的には、コピー用紙上に塗られた各種筆記具インクの C K 端と N K 端の TEY-XANES 測定から、筆記具の種類や製造企業ごとの識別を試みた。

2. 実験

コピー用紙には、市販のコピー/プリンター用紙 (CPと表記) を用いた。これに様々な筆記具のインクを塗

布した。筆記具は、市販の5種類、各2色を用いた。製造企業は国内5社を対象とした。インクを塗布したCPを乾燥後、約5 mm角の小片に切り出した。インク単体のスペクトルを得るために各インクを約5 mm角の金板に塗布した。また、インク単体(X)をコピー用紙に塗布した試料はX/CPと表記した。これらを導電性カーボンテープに密着させて、銅基板に保持した。TEY-XANES測定はBL10/NewSUBARUで実施した。測定領域はCK端とNK端に設定した。

3. 結果と考察

CP, X/CP, X試料のCK端, NK端XANESをFig. 1に示す。本稿では三菱鉛筆製、黒色の油性ボールペン(OB_Mib), 油性マジックペン(OM_Mib)の結果について記載する。CK端XANES (a)において、X/CPはCPの影響を受けながらも、青点線で囲った284~290eVの範囲で特徴的なピークが検出できた。ただし、インクのスペクトル成分を抽出するためには、マトリクスであるCPの影響を適切に削除する必要がある。NK端XANES (b)ではCPの影響はほとんど無く、X/CP, Xともに 398~406 eVの範囲に特徴的なピークを確認できた。以上より、本法を用いることでインク成分のCK端, NK端XANESによる筆記具の種類, 色, 製造企業ごとの検出と識別が可能であることが示され[14], 筆記具インクの科学鑑定への応用が期待される。

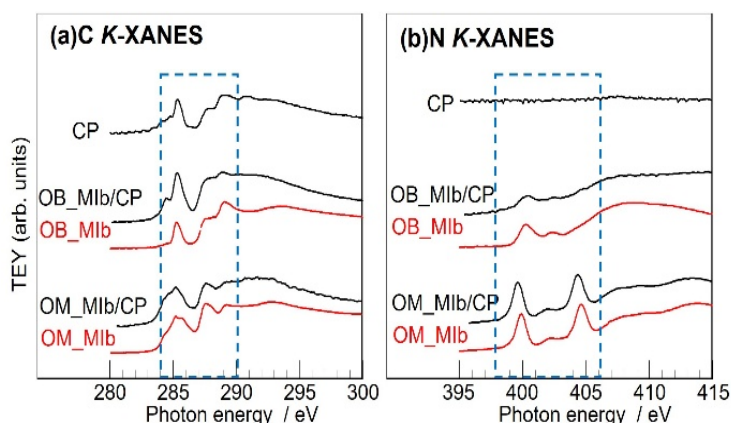


Fig. 1 TEY-XANES spectra in the C K (a) and N K (b) regions of X/CP and X

BL10での測定をサポートして頂きました原田哲男教授に感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Muramatsu and E. M. Gullikson, *Anal. Sci.*, 36, 1507-1513 (2020).
- [2] 村松康司, 谷雪奈, 飛田有輝, 濱中颯太, E. M. Gullikson, *X線分析の進歩*, 49, 219-230 (2018).
- [3] M. Calcerrada and C. G. Ruiz, *Anal. Chim. Acta*, 853, 143-166 (2015).
- [4] K. Tsutsumi and K. Ohga, *Anal. Sci.*, 14, 269-274 (1998).
- [5] W. D. Mazzella and P. Buzzini, *Forensic Sci. Int.*, 152, 241-247 (2005).
- [6] G. Payne, C. Wallace, B. Reedy, C. Lennard, R. Schuler, D. Exline, and C. Roux, *Talanta*, 67, 334-344 (2005).
- [7] N. Cedric and M. Pierre, *Forensic Sci. Int.*, 185, 29-37 (2009).
- [8] I. D van der Werf, G. Germinario, F. Palmisano, and L. Sabbatini, *Anal. Bioanal. Chem.*, 399, 3483-3490 (2011).
- [9] A. Braz, M. L. Lopez, and C. G. Ruiz, *Forensic Sci. Int.*, 232, 206-212 (2013).
- [10] Z. Lian, R. Yang, L. Zhao, G. Shi, L. Liang, D. Qin, J. Zou, and B. Yin, *Forensic Sci. Int.*, 318, 110562 (2021).
- [11] M. Ezcurra, J. M. G. Go'ngora, I. Maguregui, and R. M. Alonso, *Forensic Sci. Int.*, 197, 1-20 (2010).
- [12] O. D. Santana, F. C. Hardisson, and D. V. Moreno, *Microchem. J.*, 138, 550-561 (2018).

- [13] D. S. İşlek, E. İsat, and S. Cengiz, *J. Forensic Sci.*, 65, 661-663 (2019).
- [14] 豆崎実夢, 中西俊雄, 瀬戸康雄, 村松康司, *X線分析の進歩*, 56, 249-259 (2025).

Network tele-microscopy を利用した 放射光 PEEM 像の遠隔観察

山本 航¹、佐藤 海斗¹、新橋 創太¹、門田 優杜¹、永瀬 丈嗣¹、
山川 進二²、大河内 拓雄²、西 竜治³、市川 聡⁴

¹ 兵庫県立大学大学院工学研究科

² 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

³ 福井工業大学工学部

⁴ 大阪大学超高压電子顕微鏡センター

Remote observation of synchrotron PEEM images using Network Tele-Microscopy

K. Yamamoto¹, K. Sato¹, S. Shinbashi¹, Y. Monda¹, T. Nagase¹,
S. Yamakawa², T. Ohkouchi², R. Nishi³ and S. Ichikawa⁴

¹ Graduate School of Engineering, University of Hyogo

² Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

³ Faculty of Engineering, Fukui University of Technology

⁴ Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University

Abstract

Network Tele-Microscopy is an innovative remote microscopy that integrates conventional microscopy techniques with advanced information science, enabling real-time data sharing and collaborative analysis across geographically distant locations. In this work, we report the application of IP-cloud hybrid system in Network Tele-Microscopy on the remote observation of the synchrotron Photo-Emission Electron Microscope (PEEM) system installed at NewSUBARU synchrotron radiation facility, University of Hyogo.

1. 緒言

近年、COVID-19 パンデミックの影響を背景に、電子顕微鏡という材料科学や医学生物学の基礎技術と情報科学を融合させた新たな遠隔電子顕微鏡法、すなわち「Network tele-microscopy」が急速に発展している。本手法は、従来の電子顕微鏡法とは一線を画し、データ送信側（電子顕微鏡およびオペレーター）と受信側（遠隔地の閲覧者）との双方向連携を必要とする点に特徴がある。

Network tele-microscopy の利点は以下の通りである。

- ・ **共同研究の促進:** 遠隔地にいる研究者間で実験データをリアルタイムに共有・解析することで、迅速な意見交換と問題解決が可能となる。
- ・ **効率的な設備利用:** 貴重な実験装置を複数のユーザが利用できるため、施設の稼働率向上と資源の有効活用が期待される。
- ・ **緊急対応:** 現場に常駐せずとも、異常発生や急なトラブルに対しリモートで迅速に対応できる体制が構築される。

特に、放射光施設における PEEM（光電子放出顕微鏡）では、施設内への立ち入り制限が法令により課せられていることから、遠隔での観察・操作が強く求められている。Network tele-microscopy を用いる

ことで、制限区域内に設置された装置を、非制限区域から安全かつ効率的に観察することが可能となる。本報告では、兵庫県立大学およびNewSUBARUにおいて構築した Network tele-microscopy システムを用い、金属材料の組織観察実験を例としてその有用性と課題について検討した事例について報告する。

2. 実験方法

本研究では、既存の電子顕微鏡の出力仕様を極力変更せず、各装置本来の性能を保持することを基本方針とし、電子顕微鏡の制御用 PC を外部ネットワークへ直接接続することなく、観察画面のみを外部へ送信する方式を採用した。送信側には NewSUBARU BL09 光電子顕微鏡に Network tele-microscopy システムを組み込み、遠隔観察可能な環境を整備した。その接続構成を Figure 1 に示す。そして、本システムを用い、クラウドを介した Web 会議システム(WebEX)により、放射光施設 NewSUBARU から兵庫県立大学姫路工学キャンパス(C 棟)へ観察画像をリアルタイムに送信した。試料は、Si ウエハの一部に Pt-Pd 合金をイオンスパッタ法で堆積したものである。

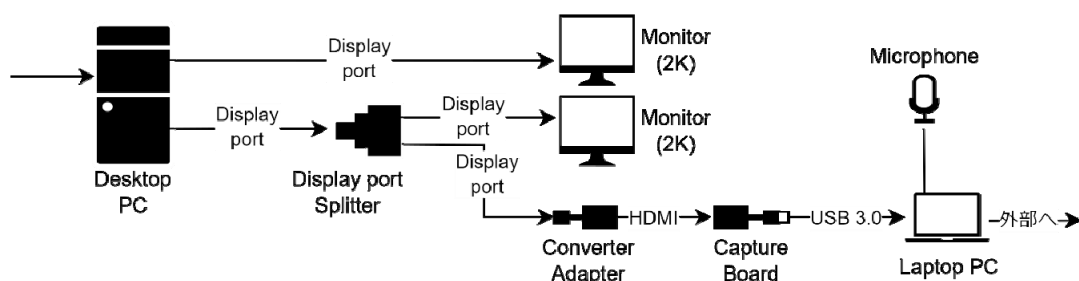


Figure 1. Connection Diagram: PEEM.

3. 実験結果

Figure 2 に、実際の受信側の画面を示す。これらの結果から、Full HD 解像度での画像が安定して遠隔地へ伝送されることが確認された。さらに、PEEM 制御画面と実際の観察像が受信側でも同等に確認

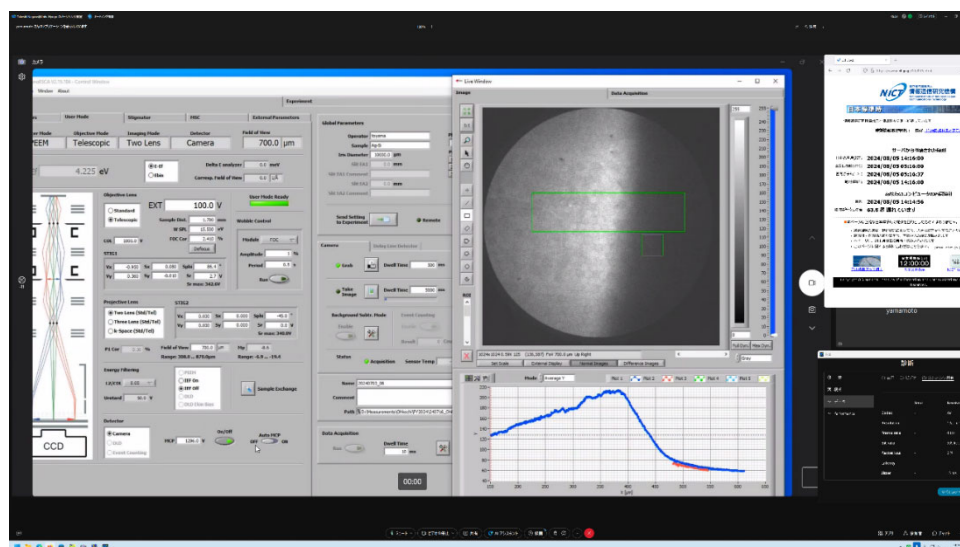


Figure 2. Received Observation Image.

できることから、システム全体として高い信頼性が示された。

また、Figure 3 に送信側と遠隔地で確認された観察像を比較した図を示す。露光時間 (Dwell Time) を延長することにより、フレーム生成頻度が低下し、1 秒あたりの送信データ量が減少する傾向が観察された。特に、Dwell Time が 2000 ms を超える場合、この現象は顕著となった。また、Web 会議システムにおいては、画面上の情報変動が大きい場合、システム側が迅速な変化に対応するためにより高い圧縮率を適用し、その結果、画像の画質低下およびノイズの増加が見受けられた。一方、露光時間を長く設定することで画面変動が抑制され、低い圧縮率で映像データが送出されるため、受信側ではノイズが少なく、より鮮明な映像が得られることが示唆された。これらの実験結果から、各装置の特性や試料の状態に応じて、最適な Dwell Time を個別に設定する必要性が明らかとなった。

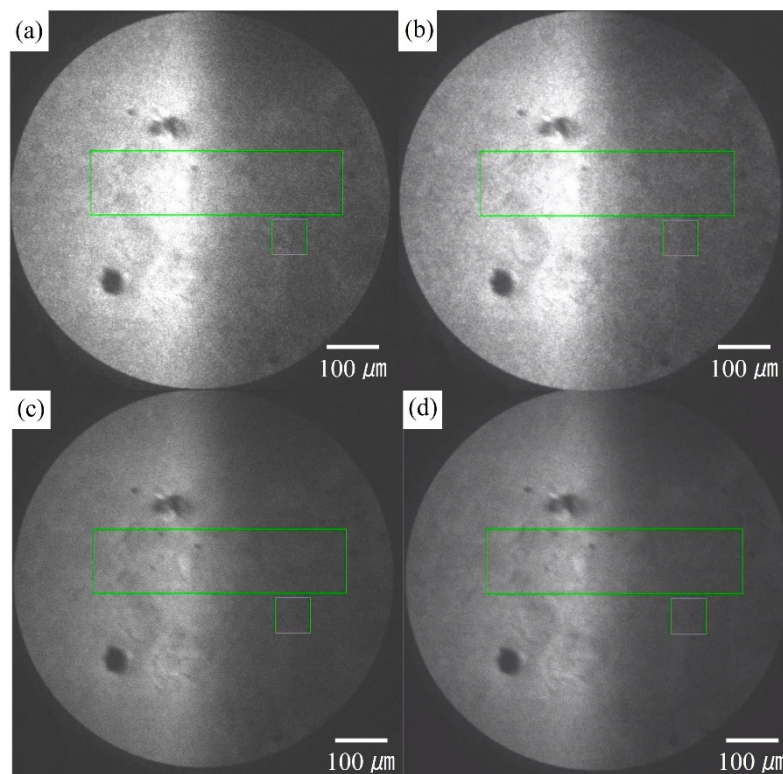


Figure 3. Captured Image

- (a) Transmission Side: NewSUBARU (Dwell Time: 10 ms),
- (b) Reception Side: Himeji Engineering Campus (Dwell Time: 10 ms),
- (c) Transmission Side: NewSUBARU (Dwell Time: 2000 ms), and
- (d) Reception Side: Himeji Engineering Campus (Dwell Time: 2000 ms).

4. 結論および今後の展望

凝本研究により、Network tele-microscopyシステムを用いて放射光 PEEM の遠隔観察が Full HD 解像度で安定して実現可能であることを確認した。特に、システム設計上、既存装置の性能を保持しつつ安全なネットワーク接続を構築する手法は、遠隔共同研究や制限区域内装置の活用に有効であると考えられる。

今後は、ネットワーク環境のさらなる最適化、4K 解像度テレビ会議システムの導入、また、球状黒鉛鋳鉄試料など他の観察試料への展開を目指す。また、各種露光条件下での画像品質の最適化や、他分野への応用可能性についても検討を進める予定である。

軟 X 線照射による固体高分子電解質膜の構造変化

部家 彰¹, 神田 一浩², 住友 弘二¹

¹ 兵庫県立大学 工学研究科 材料放射工学専攻 671-2280 兵庫県姫路市書写 2167

² 兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 678-1205 兵庫県立赤穂郡上郡町光都 3-1-2

Structural Changes in Solid Polymer Electrolyte Membranes Induced by Soft X-ray Irradiation

Akira Heya^{1*}, Kazuhiro Kanda², and Koji Sumitomo¹

¹ Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, University of Hyogo, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan

² LASTI, Univ. of Hyogo, 3-1-2 Koto, Kamigori, Ako, Hyogo 678-1205, Japan

Nafion, a polymer electrolyte membrane used in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), is known to be susceptible to damage by X-ray irradiation. However, by controlling irradiation conditions, it may be possible to improve PEFC's properties. In this study, soft X-rays at BL07A in NewSUBARU were used to modify surface of Nafion. F atoms were selectively removed, while C-C and C-O-C bonds increased. Although the S 2p core-level electrons were excited, F atoms were preferentially removed, suggesting that F atoms are more reactive to soft X-ray irradiation than S atoms.

1. はじめに

固体高分子型燃料電池 (PEFC) 中の高分子電解質膜は燃料電池の性能を決める重要な材料である。高分子電解質膜としてよく用いられる Nafion は、テフロン骨格にスルホン酸基を末端につけた側鎖を持つパーフルオロスルホン酸高分子である (図 1(a))。一般に Nafion は X 線照射に対する耐性が低く、X 線照射により損傷することが知られている[1]。しかし、X 線の照射光子エネルギーを制御し、選択的に化学結合を切断したり、生成された結合部にヘテロ原子を付加したりすることで PEFC の特性を向上させる可能性がある。本研究では照射エネルギーを可変できる NewSUBARU の BL07A を用いて軟 X 線照射による Nafion の表面改質について検討した。

2. 実験方法

5×15 mm² にカットした Nafion 基板 (N117、厚み 0.18 mm) を Cu 製サンプルホルダに固定し、NewSUBARU の BL07A (2.28 m アンジュレータ光) の分光器の下流に配置された真空チャンバにセットした。軟 X 線照射は、蓄積リングエネルギー 1 GeV、光子エネルギー 180 eV、照射時間 0, 600, 1800, 3600 s、蓄積リング電流 350 mA の条件で行った。光子エネルギーを 180 eV としたのは S 2p の内殻電子 (エネルギー準位 170 eV) の励起効果を調べるためである。熱電対で測定した軟 X 線照射中の試料飽和温度は 68°C であった。膜質評価には X 線光電子分光 (XPS) を用いた。

3. 結果と考察

C, O, F, S の原子濃度の軟 X 線照射時間依存性を Fig. 1(b) に示す。軟 X 線照射前の Nafion の F/C 濃度比は 2.0 であったが、軟 X 線照射後は 0.1 と減少し、軟 X 線照射により F 原子が優先的に脱離した。一方、C, O, S 原子の割合は増加した。軟 X 線照射前と照射後 (照射時間 600 s) の Nafion 膜の C 1s, O 1s XPS スペクトルを Fig. 1(c)~(f) に示す。軟 X 線照射前は -CF₂-CF₂- 結合などの F に関連するピークが確認できたが、照射後は F 原子に関連するピークが減少し、C-C 結合や C-O-C 結合が検出された。これは大気暴露時に未結合部分で酸化が起こったことによ

る変化であると考えられる。S 2p 内殻電子を励起したが、F 原子が優先的に除去され、S 原子よりも F 原子の方が軟 X 線に対する反応性が高いことが示唆された。O 1s スペクトルから、 $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ 結合などの F に関連するピークが減少したが、 SO_3^- は残留していることが示された。今後は照射光子エネルギーを変化させて Nafion の表面改質機構について検討していく予定である。

文 献

[1] D.K. Paul, J.B. Giorgi, and K. Karan, J. Electrochem. Soc. **160** (4), F464 (2013).

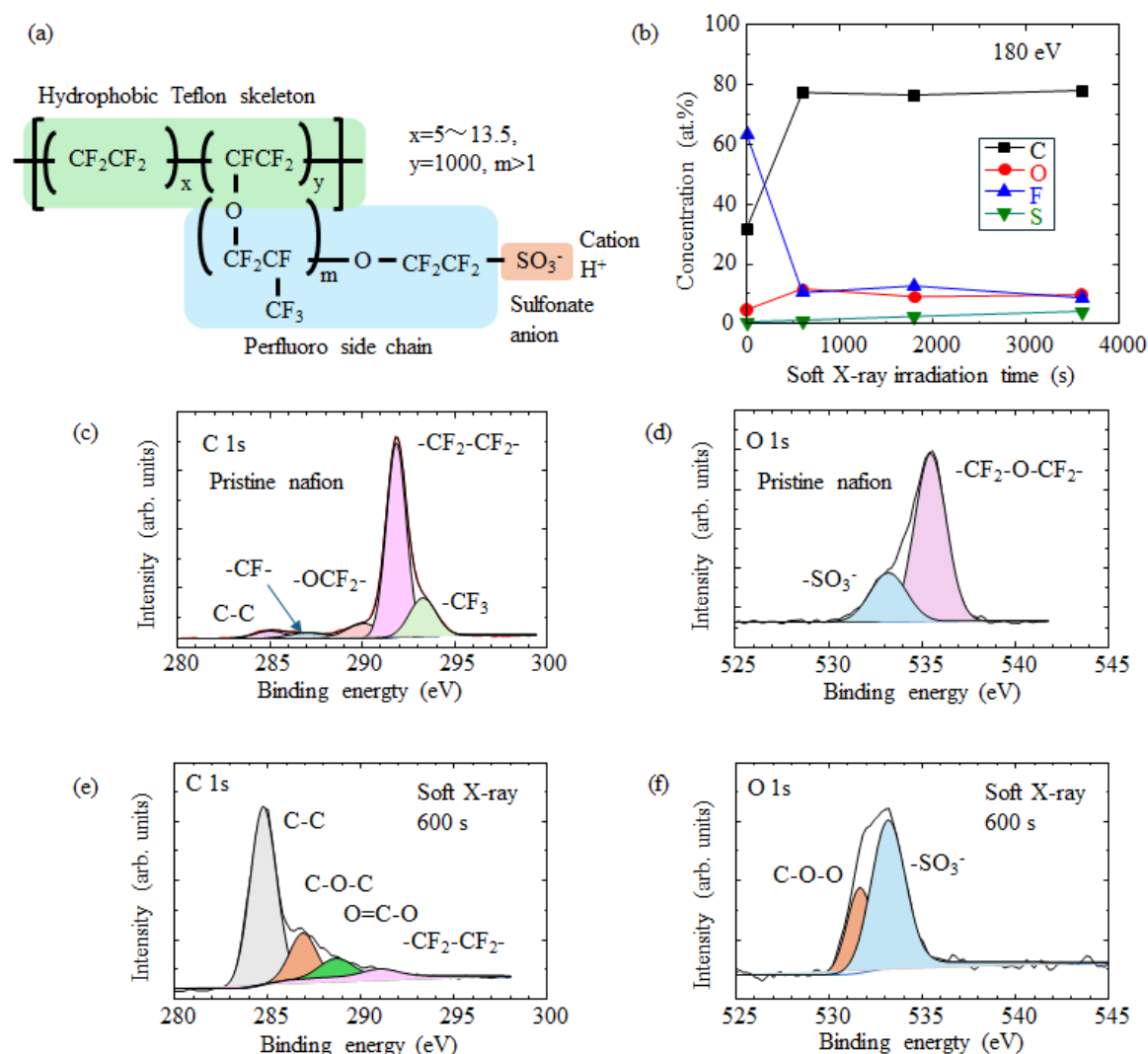


Figure 1. (a) Molecular structure of Nafion 117, (b) Soft X-ray irradiation time dependence of each elemental concentration, (c) C 1s spectrum of untreated Nafion, (d) O 1s spectrum of untreated Nafion, (e) C 1s spectrum of Nafion after soft X-ray irradiation, (f) O 1s spectrum of Nafion after soft X-ray irradiation

高水素化 DLC 膜および Si 含有高水素化 DLC 膜炭素膜における軟 X 線照射効果のエネルギー依存性

神田 一浩^{1*}、三嶋 友博¹、森田 恭司¹、中西 康次¹

¹ 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

Energy dependence of soft X-ray irradiation effects on highly hydrogenated DLC films and Si-containing highly hydrogenated DLC films

Kazuhiro Kanda¹, Tomohiro Mishima¹, Kyoji Morita¹ and Koji Nakanishi¹

¹Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

The effect of soft X-ray irradiation on highly hydrogenated DLC films and Si-containing highly hydrogenated DLC films was investigated by varying the energy of the high-brightness monochromatic light irradiated. It was found that hydrogen desorption occurs selectively at energies where valence electrons, inner-shell electrons of carbon and silicon atoms, are excited. It was also found that C-H bond cleavage occurs due to energy propagation, not the excited atoms; oxidation of Si atoms occurs more quickly than the hydrogen desorption reaction and prevents hydrogen from being desorbed from the interior.

1. はじめに

水素を 40%以上含む高水素化 DLC(H-DLC)膜は真空中でも低摩擦係数を保つため、宇宙空間などの真空中での固体潤滑剤としての利用が期待されている。これまでの当グループの研究によって、H-DLC 膜は軟 X 線照射によって水素脱離や体積減少が起こることや[1,2]、H-DLC 膜に Si を含有させた Si-H-DLC 膜では水素の脱離を抑えられることを明らかとした[3]。しかし、これらの研究は、軟 X 線を分光しない白色光を照射しており、複数の準位の電子の遷移が同時に起こっていたと考えられるため、素反応過程を議論することができなかった。本研究では、H-DLC 膜や Si-H-DLC 膜に対する軟 X 線照射による反応過程をくわしく調べるため、照射する単色化軟 X 線のエネルギーを変えて H-DLC 膜と Si-H-DLC 膜に照射を行い、照射した試料の C K 吸収端と Si K 端の NEXAFS スペクトルを測定して炭素とケイ素の化学状態を観測し、軟 X 線照射効果について議論した。

2. 実験方法

H-DLC 膜および Si-H-DLC 膜は、プラズマエンハンスド CVD 法を用いて Si ウェハ上にて成膜した。H-DLC 膜と Si-H-DLC 膜の組成と膜厚は、ラザフォード後方散乱分光法(RBS)と弾性反跳粒子検出法(ERDA)を組み合わせで決定し、元素組成は、C: H = 45 at%: 55 at%および C: Si: H = 42 at%: 18 at%: 40 at%、膜厚はそれぞれ 100 nm、475 nm と見積もられた。

H-DLC 膜と Si-H-DLC 膜への軟 X 線照射は、多層膜ミラー分光器とフィルタを組み合わせで高輝度単色光の照射が可能なニュースバルの BL07A で行った。照射点における光子数密度は、フォトダイオード(PD)、AUXV100(International Radiation Detectors Inc)を用いて測定した。軟 X 線は試料に対して垂直に照射を行い、照射を行った試料はドライボックス内に収納した。

C K 端 NEXAFS の測定はニュースバルの BL09A、Si K 端 NEXAFS の測定は BL05C でそれぞれ行った。BL09A は光源が 11 m のアンジュレーターで回折格子分光器を備えている。測定エネルギー範囲は

270 ~ 360 eV で 1200 本/mm の回折格子を使用した。BL05C は偏向電磁石を光源とし、二結晶分光器を備えている。分光結晶は InSb(111)を用い、エネルギー範囲 1820~1920 eV で測定した。

3. 結果

3.1 C K 吸収端 NEXAFS

図 1(a), (b)にそれぞれ、全電子収量法を用いて測定した H-DLC 膜と Si-H-DLC 膜の C K 吸収端 NEXAFS スペクトルの照射エネルギー依存性を示す。285 eV のピークは C=C 結合に由来する $C1s \rightarrow \pi^*$ 遷移、288 eV 付近のピークは C=O 結合由来の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移、290 eV 以降のブロードなピークは C-C、C=C 結合由来の $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移と帰属できる。照射前の H-DLC 膜、Si-H-DLC 膜の C K 端 NEXAFS スペクトルで 288 eV 付近の C=O 結合由来の π^* ピークの強度が大きく、両方の膜とも表面酸化されていることがわかる。

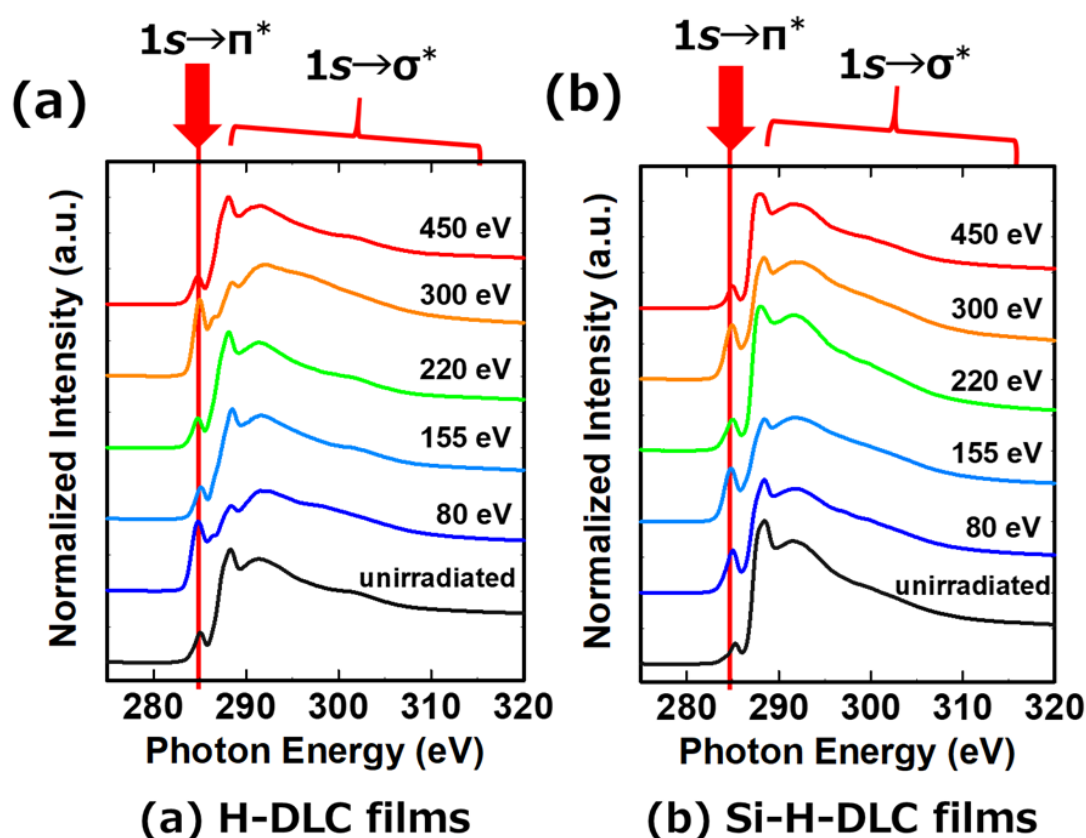


図 1 (a) H-DLC 膜と (b) Si-H-DLC 膜の全電子収量法を用いて測定した C K 端 NEXAFS スペクトルの照射エネルギー依存性

軟 X 線未照射の試料のスペクトルと異なるエネルギーの軟 X 線を照射した試料のスペクトルを比較すると、H-DLC 膜では 80、300 eV の軟 X 線照射で C=C 結合に由来する $C1s \rightarrow \pi^*$ 遷移のピーク強度の増加している。また、288 eV の C=O に由来するピーク強度の減少が観測される。それ以外の 155、220、450 eV の軟 X 線照射では H-DLC 膜のスペクトル形状はほとんど変化していない。一方、80、155、300 eV の軟 X 線照射を行った Si-H-DLC 膜のスペクトルでは、C=C 結合に由来するピークの強度の増加が観測されたが、220、450 eV の軟 X 線照射では、試料のスペクトル形状はほとんど変化しなかった。

3.2 Si K 吸収端 NEXAFS

図 2 に TEY で測定した Si-H-DLC 膜の Si K 吸収端 NEXAFS スペクトルを SiO_2 の NEXAFS スペクトルと共に示す。今回、測定された軟 X 線照射前の Si-H-DLC 膜の Si K 吸収端 NEXAFS スペクトルはこれまで報告された Si-DLC 膜のスペクトルと類似している。一方、軟 X 線を照射した試料のスペクトルでは

1847 eV 付近に新たなピークが観測される。このピークは、石英の Si K 吸収端 NEXAFS スペクトルで観測される 1846.8 eV のピークと位置が一致しており、軟 X 線照射によって Si-DLC 膜の表面に存在する Si が酸化したことを示している。軟 X 線を照射した Si-H-DLC 膜のスペクトルプロファイルおよび 1847 eV のピーク強度に、照射エネルギー依存性はほとんど見られなかった。

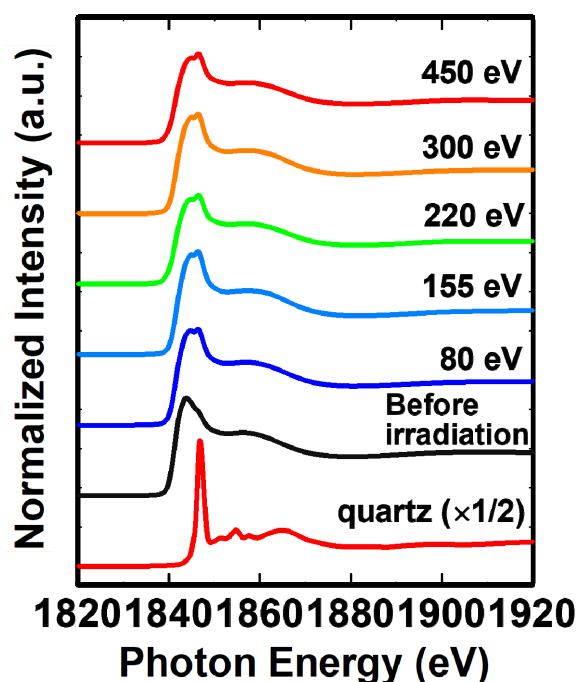


図2 全電子収量法により測定した
Si-H-DLC 膜の Si K 端 NEXAFS
スペクトルの照射エネルギー依存性

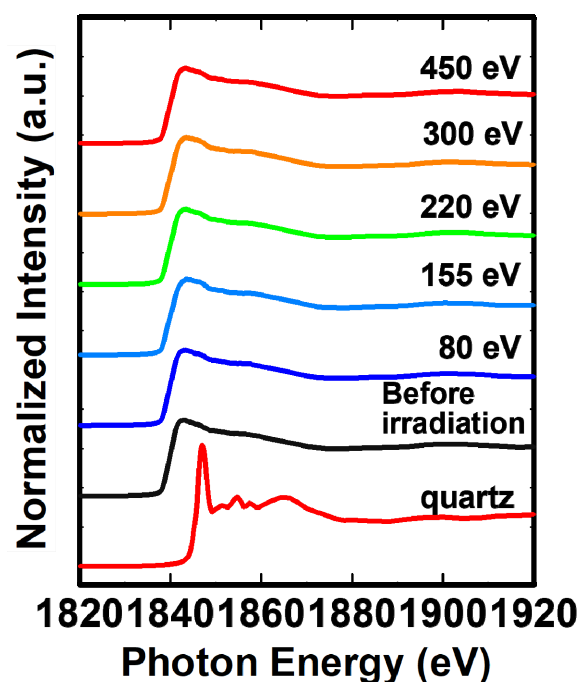


図3 蛍光子収量法により測定した
Si-H-DLC 膜の Si K 端 NEXAFS
スペクトルの照射エネルギー依存性

図3に部分蛍光収量法によって測定した Si-H-DLC 膜の Si K 吸収端 NEXAFS スペクトルを示す。どのエネルギーを持つ軟 X 線を照射した試料でも部分蛍光収量法で測定した Si K 吸収端 NEXAFS スペクトルには SiO_2 に由来する 1846.8 eV のピークが観測されない。これは軟 X 線による Si の酸化が Si-H-DLC 膜の内部には及んでいないことを意味している。

4. 考察

高水素化 DLC 膜に軟 X 線を照射すると、体積減少・水素含有率の減少・密度増加・ sp^2/sp^3 比の増加などが観測される[1,2]。この改質は次の様に起こると考えられている。1) 軟 X 線照射により、C-H 結合が切断され、水素が脱離する。2) 水素の脱離によりダングリングボンドを持った炭素原子同士が結合し、炭素炭素二重結合が増加するため、 sp^2/sp^3 比が増加する。3) 炭素同士の再結合によって膜は収縮し、膜体積が減少する。4) 水素の脱離と体積の収縮により、密度が増加する。なお、膜中の自由体積は陽電子消滅寿命測定より、軟 X 線照射により増加することがわかっている[4]。また、高水素化 DLC 膜に Si をドーピングするとこれらの改質が抑制されることが報告されている。これは Si-H-DLC 膜中の Si が酸化されて水素の脱離を防ぐためと考えられている[3]。

H-DLC 膜の C K-edge NEXAFS スペクトルでは、80 eV と 300 eV、Si-H-DLC 膜の C K-edge NEXAFS スペクトルでは、80 eV、155 eV と 300 eV の軟 X 線照射により π ピークの強度の増加が観測された。300 eV と 155 eV は C K 殻電子、Si L 殻電子の励起エネルギーにそれぞれ相当する。また、80 eV の軟 X 線の照射では価電子が励起していると考えられる。すなわち、これらの電子の励起により、C-H 結合が切断されて水素が脱離し、残された C 原子が C=C 二重結合を生成することで π ピークの強度が増加したと考えられる。すなわち C-H 結合の切断は選択的励起によって起きていることを示している。特に Si L 殻電子の励起に相当する 155 eV の励起で C-H 結合の切断が起きていることは、励起した原子から余剰

エネルギーが伝搬して、C-H 結合が切断していることを示しており、同様に水素と結合していない炭素原子が励起された場合も余剰エネルギーが伝搬されて、C-H 結合が切断されることが予想される。

Si-H-DLC 膜の Si K-edge NEXAFS スペクトルでは、照射エネルギーに関係なく、軟 X 線を照射したすべての試料で Si の酸化が観測された。すなわち、Si の酸化は C-H 結合切断による水素脱離よりも少ない照射量で起きており、Si-H-DLC 膜の Si の酸化は非常に速い過程であることがわかる。また、SiO₂ に由来するピークの強度は照射される軟 X 線のエネルギーに関わらず、ほぼ同じであった。本実験では照射量が大きいために、すべてのエネルギーの照射において Si-H-DLC 膜表層の酸化可能な Si 原子すべての反応が終了したために、Si K 端 NEXAFS スペクトルにエネルギー依存性が現れなかったと考えられる。

以上の結果を基に、H-DLC 膜と Si-H-DLC 膜の軟 X 線照射による反応についてまとめると、H-DLC 膜は 80 eV の軟 X 線照射により価電子が励起されることで結合性軌道の価電子が失われる。また、300 eV の軟 X 線照射では C K 殻電子が励起されて生じた内殻空孔を緩和する過程で結合性軌道の価電子が失われ、この結合性軌道の価電子の喪失が主な原因となって、C-H 結合が切断される。その後、切断された水素は膜から脱離し、炭素は C=C 結合として再結合する。Si-H-DLC 膜は 80 eV の軟 X 線照射で価電子、155 eV の軟 X 線照射では Si L 殻電子、300 eV の軟 X 線照射では C K 殻電子が励起され、C-H 結合が切断される。その後、切断された水素は膜から脱離し、炭素は C=C 結合に再結合する。一方、膜表面の Si は軟 X 線の励起によって、真空槽内の残存酸素と結合して膜表面に酸化膜を形成するが、この反応は非常に早く、この反応により生成した酸化膜によって Si-H-DLC 膜内部からの水素脱離が抑えられ、膜の体積減少が抑えられたと考えられる。

文 献

- [1] K. Kanda, K. Yokota, M. Tagawa, M. Tode, Y. Teraoka, S. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 055801 (2011).
- [2] K. Kanda, R. Imai, M. Niibe, H. Yoshioka, K. Komatsu, H. Saitoh, Sensor Mater. **29**, 817 (2017).
- [3] K. Kanda, R. Imai, S. Tanaka, S. Suzuki, M. Niibe, T. Hasegawa, T. Suzuki, H. Akasaka, Materials **14**, 924 (2021).
- [4] K. Kazuhiro, D. Niwa, T. Mishima, F. Hori, A. Yabuuchi, A. Kinomura, Diam. Relat. Mater. **154**, 112136 (2025).

First observation of a γ -ray beam by Compton scattering of undulator X-rays

Norihito Muramatsu^{1,2,*}, Manabu Miyabe¹, Masahiro Okabe¹, Schin Daté², Tetsuo Harada³, Kazuhiro Kanda³, Shuji Miyamoto⁴, Haruo Ohkuma^{2,†}, Hajime Shimizu¹, Shinsuke Suzuki², Atsushi Tokiyasu¹

¹Research Center for Accelerator and Radioisotope Science (RARiS), Tohoku University

²Research Center for Nuclear Physics (RCNP), Osaka University

³Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry (LASTI), University of Hyogo

⁴Institute of Laser Engineering (ILE), Osaka University

*Current address: Institute of Modern Physics (IMP), Chinese Academy of Sciences (CAS)

[†]Deceased.

Instead of laser Compton scattering, we developed an innovative method achieving drastically higher energies by Compton scattering of soft X-rays. In this method, 92 eV X-rays obtained from an undulator in a storage ring were reflected back to the original ring using a Mo/Si multilayer mirror. In the demonstration experiment conducted at NewSUBARU BL07A, γ -ray beam production via X-ray Compton scattering were observed for the first time. The measured energy spectrum was well reproduced by the theoretical calculation with the maximum energy of 0.543 GeV. The production rate was 1.36 ± 0.11 kcps for the energies above 0.160 GeV. This rate was quantitatively explained by the luminosity and the scattering cross section. The present work created a new γ -ray beam source for various future applications, including next-generation hadron photoproduction experiments.

1. Introduction

A new γ -ray beam source via Compton scattering of X-rays is highly desired to enable the extension toward significantly higher energies, which cannot be achieved by usual laser Compton scattering. Such a beam will be obtainable at various storage rings like SPring-8-II for the fundamental physics research to reveal the low-energy nature of quantum chromodynamics (QCD) via photoproduction of higher mass particles. However, the γ -ray beam production by X-ray Compton scattering has not been successful yet at any facility. In our project, soft X-rays with the energy of 92 eV are obtained from the 2.28 m-long short undulator installed at NewSUBARU BL07A [1], and they are backwardly reflected by a Mo/Si multi-layer mirror for the injection into the original ring. Compton scattering of 92 eV X-rays from 0.949 GeV electrons (1 GeV operation) happens in the 6 m-long straight section of BL07, providing the maximum γ -ray energy (Compton edge) of 0.543 GeV. The drop of the total scattering cross section is only a factor of 2 to 4 compared with that of laser Compton scattering, so the observation of γ -ray beam production can be expected with high-intensity X-rays and electrons. In addition, our method is unique and cost-effective by getting both injected X-rays and produced γ -rays in the same beamline.

So far, we have continuously developed optical devices and detectors necessary for X-ray Compton scattering as reported in Refs. [2–8]. The refractive surface of the Mo/Si multilayer mirror substrate made by a Silicon plate was made concave with the vertical curvature radius of 16.7 m to focus X-rays at the Compton scattering point. The surface roughness reached 0.2 nm per 80 μm -square area by using magnetorheological finishing. Forty equal-periodic layers of Molybdenum and Silicon pairs were coated on the refractive surface with a good uniformity of $\pm 0.2\%$ in the effective area of 40 mm square. The vertical and horizontal mirror angles were adjusted by precision rotary stages inside the large mirror chamber placed at BL07A. An X-ray wire scanner with 0.2 mm-diameter tungsten wires was installed upstream of the mirror chamber to measure the vertical and horizontal positions (profiles) of both radiated and reflected X-ray beams precisely. The energy of γ -rays produced by X-ray Compton scattering was measured by the PWO calorimeter set up downstream of the switching mirror. This calorimeter was made by assembling 9 pure PbWO_4 crystals into a size of $60 \times 60 \times 200$ mm (22.5 radiation lengths). Our experimental setup is

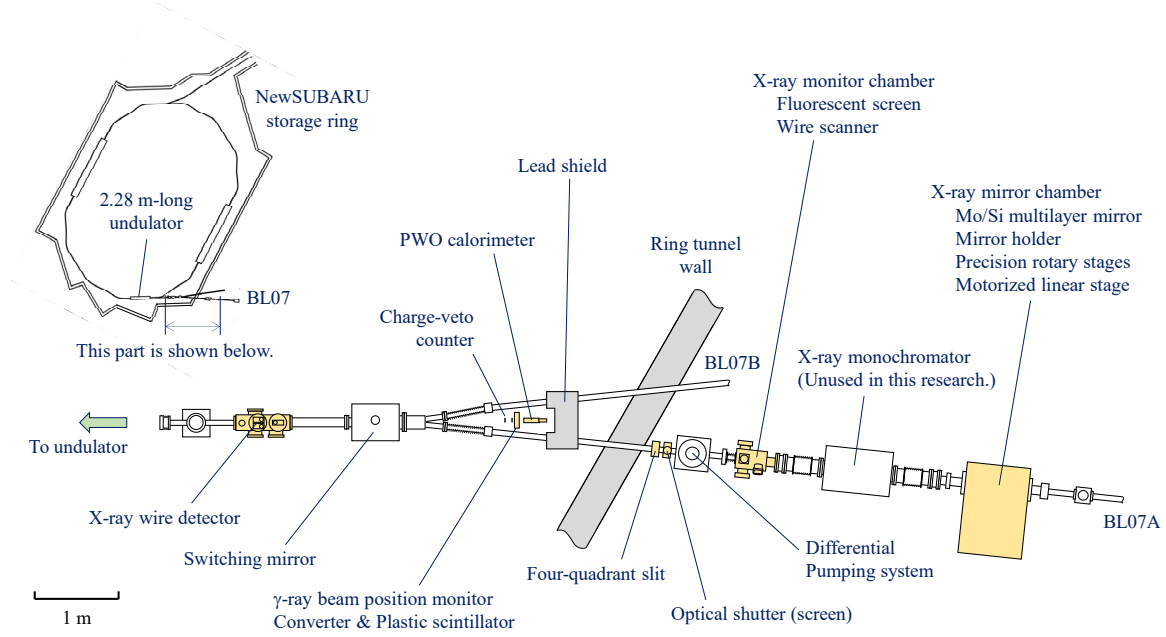


Fig. 1 Setup of the demonstration experiment for X-ray Compton scattering at NewSUBARU BL07A. The short undulator is placed in the left-hand side of this figure.

shown in Fig. 1.

2. Demonstration experiment

The experiment to confirm the γ -ray production by X-ray Compton scattering was performed on Dec. 18 and 19, 2024 at BL07A. The direction of X-rays reflected back using the multilayer mirror was optimized by operating the precision rotary stages so that a profile of the reflected beam should overlap with that of the radiated beam at the wire scanner. Further adjustment of the rotary stages was also performed using a similar wire detector equipped upstream of the switching mirror in BL07. These two-step adjustments of the reflected X-ray positions from far to near the scattering point were essential for successfully achieving the head-on collision of X-rays and electrons.

The energy and timing information from the γ -ray detectors was recorded using a VME-based data acquisition system. The whole charge of a signal pulse from the PWO calorimeter was integrated within a gate width of 300 ns using a 12-bit analog-to-digital converter (ADC) board. In the γ -ray energy (E_γ) spectrum measurement, the amount of pedestal charge observed even without a γ -ray hit was subtracted from the above integrated charge. After optimizing the reflected X-ray direction, 8 million events were recorded by self-triggering with PWO calorimeter signals. In addition, another 8 million events were collected as a background sample by preventing the X-ray reflection process at an optical shutter. For further analysis, events having no coincident hit at the charge-veto counter installed upstream of the PWO calorimeter were selected based on the ADC information in both samples.

The E_γ spectrum measured without the X-ray reflection shows an exponentially decreasing E_γ distribution due to bremsstrahlung radiation from high-energy electrons passing through the residual gas inside the storage ring. Since the bremsstrahlung radiation should emit γ -rays up to the ring energy of 0.949 GeV, the E_γ calibration was done by fitting a free-parameter function created by multiplying exponential and complementary error functions to the highest edge of the ADC distribution. In the E_γ spectrum measured with the X-ray reflection, the background contribution arising from the bremsstrahlung radiation described above was found to be large, so it was important to carefully subtract this background

with an appropriate normalization for examining the signal spectrum of X-ray Compton scattering. Here, the background spectrum was scaled so that the event count in 0.605–1.013 GeV should be normalized to the corresponding count of the E_γ spectrum measured with the X-ray reflection, where no contribution from Compton scattering is expected in the same E_γ range.

3. Results and discussions

Figure 2 shows the E_γ spectrum of X-ray Compton scattering signals after subtracting the bremsstrahlung background. Statistical uncertainties are appropriately assigned to each bin by taking into account the bin entries of the two raw spectra before the subtraction and the uncertainty of the normalization described above. The region below 0.160 GeV is not plotted because the original E_γ distributions show a rapid spectral change around the discriminator threshold, possibly causing large systematic uncertainties in the subtracted spectrum. In Fig. 2, a clear Compton spectrum was confirmed with the shape that was consistent with the quantum electrodynamics (QED) based calculation. The excess in 0.160–0.560 GeV was counted as 43967 ± 3510 events, resulting in a statistical significance of 12.5σ . If the theoretical E_γ spectrum with the additional convolution of the E_γ resolution evaluated for the PWO calorimeter is fitted to the observed Compton spectrum only by making a normalization parameter free, the measured data are well reproduced with a reduced χ^2 of 0.688.

8 million events were recorded in the data collection with the X-ray reflection. Simultaneously, the number of PWO self-triggering signals was counted as 11.8 million events by a visual scaler. Taking the ratio of these numbers, the data acquisition efficiency was estimated to be 67.6%. Consequently, the observed γ -ray beam flux originating from Compton scattering was evaluated to be 12.8 ± 1.0 cps by correcting the signal count in Fig. 2 (43967 ± 3510 events) with the data acquisition efficiency and using the measurement time. There are 6.0 radiation lengths of beamline structure materials which are unavoidable on the γ -ray beam path from the switching mirror (in vacuum) to the PWO calorimeter (in the atmosphere), so the flux is reduced to $e^{-7/9 \times 6.0}$ or 0.94%. Dividing 12.8 cps by 0.94%, the production rate of X-ray Compton scattering γ -rays was finally obtained to be 1.36 ± 0.11 kcps for the energy range above 0.160 GeV.

An ideal value of this γ -ray production rate was calculated to be 3.22 kcps by combining the undulator radiation flux, the reflectance of the switching mirror and the Mo/Si multilayer mirror, the bandwidth of the multilayer mirror reflection, the electron beam current and bunch filling pattern in the storage ring, the total cross section of X-ray Compton scattering (330 mb), and the fraction of a component above 0.160 GeV (67.2%). According to an optical simulation, the transverse size of a reflected X-ray beam is similar to that of an electron beam ($\sigma \approx 0.6$ mm) and is not strongly changed over the 6 m-long straight section of the storage ring. Therefore, the collision of electron and X-ray bunches happens every 1 ns at 10

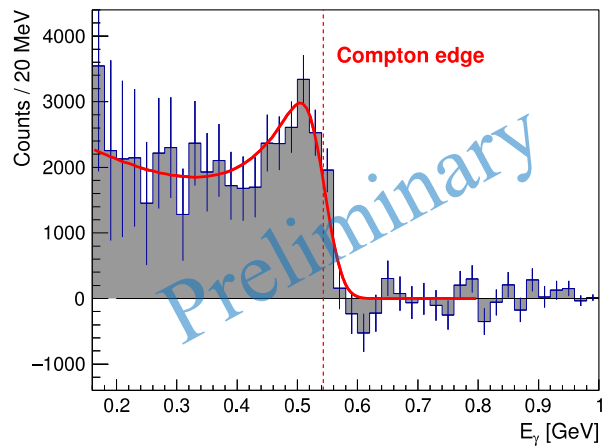


Fig. 2 Observed signal spectrum of X-ray Compton scattering after subtracting bremsstrahlung background. The thick red line indicates a fit result of the theoretical spectrum with the smearing of experimental resolutions.

from the observed flux by a factor of 2.4, suggesting our demonstration experiment is quantitatively controlled. This factor 2.4 difference can be caused by the misalignment between the reflected X-ray and electron beam axes, the deterioration of the actual X-ray beam focus, and the decrease of the switching mirror reflectance with long use.

4. Concluding remarks

The present result is significant as the first observation of a γ -ray beam produced by Compton scattering of X-rays. The new γ -ray beam source established by this work paved the way to reach high energies approaching the storage-ring energy. For future practical applications, increasing the flux of this γ -ray beam is desired. Since the production rate of X-ray Compton scattering γ -rays was well understood from the performance of each optical component, further development towards higher fluxes should be reasonably possible, for instance, by increasing the luminosity of electron and X-ray bunch collisions with reduced transverse sizes.

Acknowledgements

The experiments were performed at the beamline BL07A of NewSUBARU with the approval of the Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry (LASTI), University of Hyogo. The authors thank H. Hirayama, Y. Minagawa, and other staff members at NewSUBARU for providing excellent experimental conditions with many technical supports and stable ring operations. This research was supported by JSPS KAKENHI Grants No. 24241035, No. 24654056, No. 18H05325 / 20K20344, No. 22H01225 / 23K22496, No. 22K18707.

References

- [1] S. Tanaka, S. Suzuki, T. Mishima, K. Kanda, J. Synchrotron Rad. **28**, 618 (2021).
- [2] N. Muramatsu et al., J. Particle Accelerator Society of Japan **16-3**, 154 (2019).
- [3] N. Muramatsu et al., LASTI Annual Report **20**, 22-23 (2019).
- [4] N. Muramatsu et al., LASTI Annual Report **21**, 39-41 (2020).
- [5] N. Muramatsu et al., LASTI Annual Report **22**, 29-32 (2021).
- [6] N. Muramatsu et al., LASTI Annual Report **23**, 37-38 (2022).
- [7] M. Miyabe et al., LASTI Annual Report **24**, 59-60 (2023).
- [8] N. Muramatsu et al., LASTI Annual Report **25**, 53-55 (2024).

Submicron-processing by X-ray lithography for medical mesh nebulizer

Taki Watanabe¹, Sho Amano¹, Yuichi Utsumi¹, and Kazuhiro Kanda¹

¹Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

X-ray lithography was performed using synchrotron radiation to fabricate a nozzle array filter with submicron-order aperture diameters for a mesh nebulizer, as generating mist with a high yield of submicron-sized droplets is essential for delivering medication deep into the lungs. Utilizing polymethylmethacrylate as the resist material, precise control of X-ray exposure with distribution was performed to achieve submicron-order aperture fabrication, using a two-axis lead zirconate titanate stage with nanometer-scale positioning resolution. By precisely controlling the exposure process and development time on a minute scale, we successfully fabricated a nozzle array with submicron-order aperture diameters.

1. Introduction

Technologies for atomizing liquids into fine droplets using micro-nozzles¹⁾ are widely applied across various industries, including agricultural pesticide spraying,²⁾ inkjet technology,^{3,4)} and the medical field. Particularly in the medical field, atomizing technology has evolved for use in nebulizers, which are devices designed to generate and deliver a mist into the respiratory system.⁵⁾ Since the global pandemic caused by COVID-19, nebulizers have played a crucial role in inhalation therapy by atomizing medication into fine particles and delivering it deep into the lungs to treat respiratory diseases.^{6–12)} As shown in Figure 1, the mist generated using the nebulizer is inhaled through the nose or mouth and deposits within the respiratory tract. The deposition location of fine droplets within the respiratory tract depends on the droplet size. Transport and deposition of such droplets in the human lung are widely studied using computational fluid dynamics simulations: droplets with a diameter of approximately $\sim 5 \mu\text{m}$ deposit in the nasal upper airway; those with diameters between 2 and $5 \mu\text{m}$ deposit in the trachea and bronchial regions; droplets smaller than $2 \mu\text{m}$ reach the deeper areas of the lungs, such as the alveoli.^{13–17)} The mesh nebulizer (MN), a medical mist generator used for aerosolizing medication, has outstanding features in terms of portability, quiet operation, and energy efficiency.¹¹⁾ The MN consists of a nozzle array filter, oscillator, and medication. Up-and-down motion of the oscillator causes the medication to be ejected through the nozzle apertures. The nozzle array filter is detachable, allowing the unit to be cleaned, sterilized, or disposed of to maintain cleanliness.¹⁸⁾ The nozzle shape is tapered to efficiently increase the liquid's velocity and facilitate its ejection.^{19,20)}

The particle size distribution of the generated mist depends on the size of the nozzle aperture, which is a critical component of the MN. Several fabrication methods for the nozzle array filter have been reported. In each report, the mist sprayed using the fabricated filter is evaluated based on the volumetric mean diameter (D_{50}), which represents the droplet size at which the cumulative number of droplets in the volume fraction-based size distribution reaches 50% of the total. Additionally, the droplet sizes at which the cumulative values reach 10% (D_{10}) and 90% (D_{90}) are also frequently used for mist evaluation. Shen et al.²¹⁾ fabricated a conical nozzle array filter with nozzle apertures of $4 \pm 0.5 \mu\text{m}$ using Ni electroforming and generated a mist with a volumetric mean diameter (D_{50}) of $4.04 \mu\text{m}$. Olszewski et al.²²⁾ fabricated a pyramid-shaped nozzle array with apertures of $2.7 \mu\text{m}$ on each side using dry etching of silicon and generated a mist with a D_{50} of $3.75 \mu\text{m}$. Choi et al.²³⁾ fabricated a Pd–Ni alloy nozzle array filter with an aperture diameter of $4.2 \pm 0.15 \mu\text{m}$ using lithography and electroforming, and generated a mist with a D_{50} of $3.65 \mu\text{m}$. Using laser processing technology, Yan et al.²⁴⁾ fabricated a nozzle array filter made of carbon steel with an opening diameter of approximately $10 \mu\text{m}$, and generated a mist with a D_{50} of $4.29 \mu\text{m}$, and Zhang et al.²⁵⁾ fabricated a nozzle array with an aperture diameter of approximately $6 \mu\text{m}$ on a metal sheet. To minimize the D_{50} value of the mist generated by the

nebulizer to a particle size of 2 μm or less, which can reach deep into the lungs, the aperture diameter of the nozzles must be minimized. However, as described above, conventional fabrication methods have only been able to fabricate nozzles with a minimum diameter of approximately 3 μm . In each report, there are cases where the aperture diameter and the D_{50} value are almost the same or where the D_{50} is larger,^{22, 23)} as well as cases where the D_{50} value is smaller.^{24, 25)} This difference is considered to arise from the properties of the sprayed liquid, such as surface tension, viscosity, and molecular structure, as well as the amount ejected from the nozzle. The liquid ejected from the nozzle initially forms a column shape at the nozzle tip before breaking into droplets. When the ejection volume is large and the column shape is elongated, the liquid column breaks apart depending on its surface tension and viscosity, generating multiple droplets. In this case, it is presumed that multiple droplets smaller than the nozzle aperture diameter are formed, leading to a smaller D_{50} value.²⁶⁾

In this study, we proposed a method for fabricating a tapered nozzle array for use in the MN utilizing X-ray lithography (XRL) using synchrotron radiation. XRL allows for mass production²⁷⁾ and enables fabrication of high-aspect-ratio three-dimensional structures, and is therefore suitable for manufacturing disposable nozzle array filters for consumer-use mist generators. In conventional XRL, the relative position between the X-ray mask with a built-in X-ray absorber and the resist material is fixed during exposure. As a result, the X-ray exposure dose across the exposed surface remains uniform, leading to direct transfer of the X-ray mask's pattern onto the resist material. However, conventional XRL can only process three-dimensional structures with vertical walls, so it cannot be applied to the fabrication of tapered nozzles, which are the target of this study. Therefore, we applied the multi-step exposure technique developed by Tabata et al. to fabricate tapered nozzles.²⁸⁾ Unlike conventional XRL, this technique allows for relative positional changes between the X-ray mask and the resist material during X-ray exposure, making it possible to irradiate different amounts of X-ray exposure dose depending on the position of the resist material surface. Using this technique, Tabata et al. fabricated cone-hole structures; however, the tip shapes achieved were on the micrometer scale, and submicron-scale processing was not achieved.²⁸⁾ In our work, we utilized a multi-step exposure system to achieve submicron-order processing, by incorporating a two-axis lead zirconate titanate (PZT) stage, developed by Watanabe et al.,²⁹⁾ which is capable of nanometer-order positional control. Additionally, to avoid over- or under-development and achieve optimal aperture diameters, we precisely controlled the development time. Following this approach, we successfully fabricated tapered nozzles with a submicron-order aperture diameter.

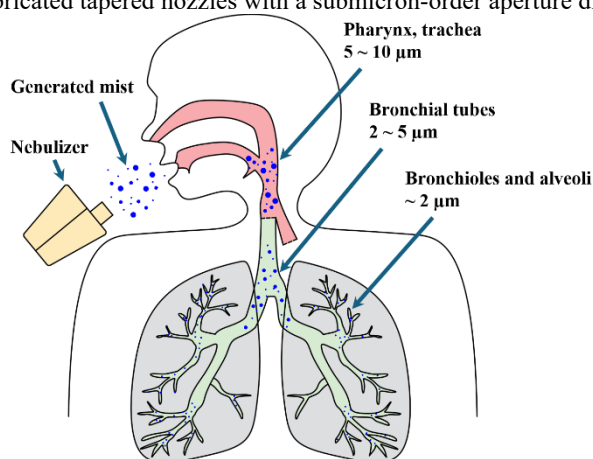


Figure 1. Deposition location of mist generated using a nebulizer in the respiratory system.

2. Experimental methods

Nozzle array filters with submicron-order nozzle apertures were fabricated for MN using XRL technology. X-ray supplied from synchrotron facility was guided to the experimental chamber and irradiated onto the resist material through an X-ray mask. On exposure to X-rays, the resist material undergoes molecular chain scission, resulting in a

reduction in molecular mass.³⁰⁾ During the development process, the resist material starts to react from the regions with the scissored molecular chains, which allows the desired shape to be processed.

The X-ray exposure process was conducted at the XRL beamline BL11 at NewSUBARU, the synchrotron radiation facility of the University of Hyogo, Japan.³¹⁾ The X-ray beam is supplied from a bending magnet as its light source. The beam is conditioned using a toroidal mirror set at an incident angle of 0.7°, which eliminates photons with energies greater than 7 keV. Additionally, two sheets of Be filter are employed to cut off photons with energies below 2 keV. The adjusted X-ray beam then reaches the exposure chamber, where it passes through the X-ray mask to irradiate the resist material.

The NewSUBARU synchrotron radiation facility operates in two electron storage energy modes: 1.0 GeV and 1.5 GeV. In this study, exposure experiments were conducted under the 1.0 GeV operation mode. During the 1.0 GeV operation, the storage current was maintained at 350 mA with no fluctuations during user time. Figure 2 shows the X-ray intensity distribution on the sample surface inside the exposure chamber. This intensity distribution was calculated using SPECTRA, a synchrotron radiation calculation software. Furthermore, by integrating the X-ray intensity in Fig. 2, the average X-ray intensity per unit time on the sample surface during X-ray exposure was calculated to be 2.83×10^{-3} [J/sec/cm²]. The X-ray exposure time was set to 2400 seconds. However, the irradiated X-ray beam has an in-plane intensity distribution, with the central region having approximately twice the intensity of the outer edges.³¹⁾

Figure 3 shows the X-ray mask pattern used in this study. The white areas in Fig. 3 represent X-ray absorbers, while the black areas indicate the supporting membrane that transmits X-rays. The mask consists of 15 circular X-ray absorbers, each with a diameter of 12 mm, which are interconnected by columns to facilitate handling of the exposed samples. When used as a nebulizer filter, exposed PMMA is divided at the column sections to obtain circular filters.

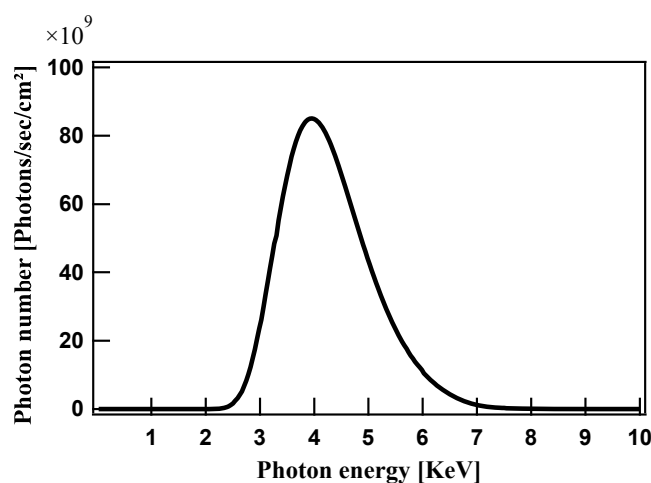


Figure 2. X-ray intensity distribution irradiated on the exposed sample.

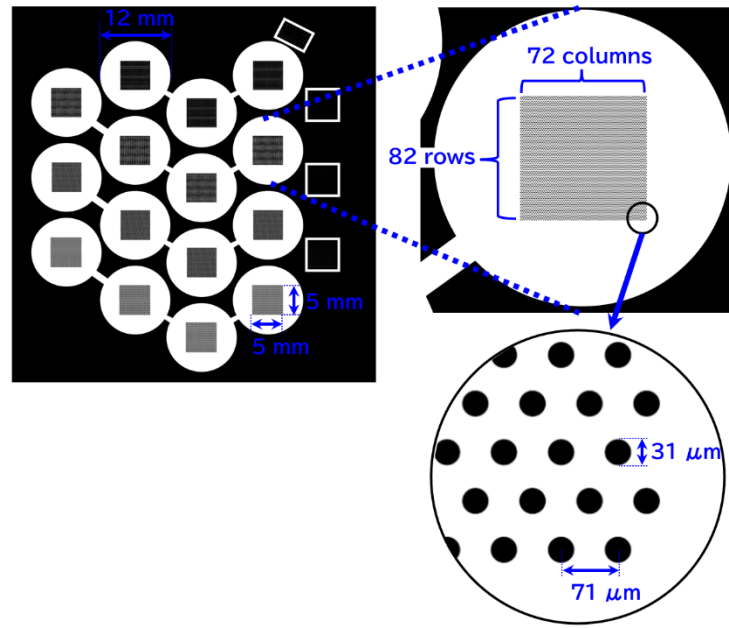


Figure 3. Drawing of the X-ray mask used.

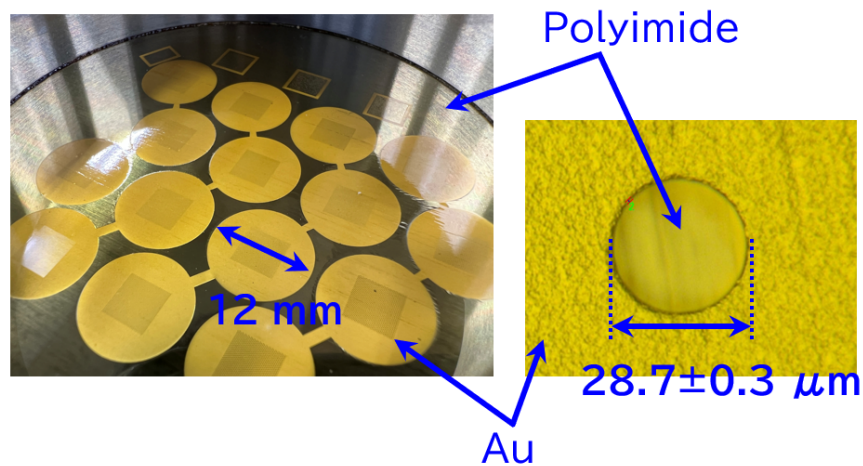


Figure 4. Overall Photograph and microscope images of the fabricated X-ray mask, featuring apertures of $28.7 \pm 0.3 \mu\text{m}$.

Within each circular region, circular aperture patterns with a diameter of $31 \mu\text{m}$ are arranged in a hexagonal lattice structure with a pitch of $71 \mu\text{m}$, forming an 82-row \times 72-column array within an area of approximately $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$. To minimize vibrations during the exposure process, the position of the X-ray beam irradiating the X-ray mask was fixed, and this position is indicated by pink hatching in Fig. 3. Figure 4 presents an overall photograph of the fabricated X-ray mask along with a microscopic image of a single aperture hole. In this study, the X-ray absorber consisted of $7 \pm 1 \mu\text{m}$ -thick Au, while the supporting membrane was a $13 \mu\text{m}$ -thick polyimide membrane. The polyimide supporting membrane was attached to a stainless steel holder, with the Au X-ray absorber embedded within it. The aperture holes had a diameter of $28.7 \pm 0.3 \mu\text{m}$ ($N = 100$), with polyimide present inside. The X-ray mask was fabricated by electroplating Au onto a brass substrate, followed by polyimide membrane and subsequent etching to remove the brass substrate.³²⁾

For the resist material, polymethylmethacrylate (PMMA) sheets (CLAREX Precision Sheet 001) were employed. This PMMA sheet was custom-made with a specified thickness of $100 \mu\text{m}$, but its actual thickness varies between 90 and $140 \mu\text{m}$. PMMA is a commonly used material in XRL processes³³⁾ because it exhibits high gamma values and

excellent resolution when exposed to X-rays.³⁴⁾ The PMMA developer comprised the ingredients detailed in Table 1. The developer temperature was maintained at 37.8°C.

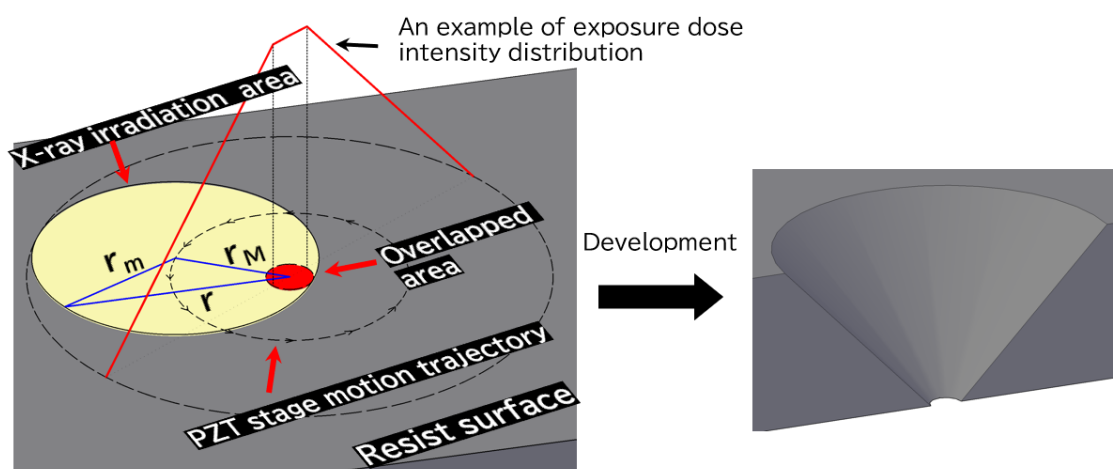


Figure 5. Schematic diagram of X-ray lithography process using multi-step exposure technology.

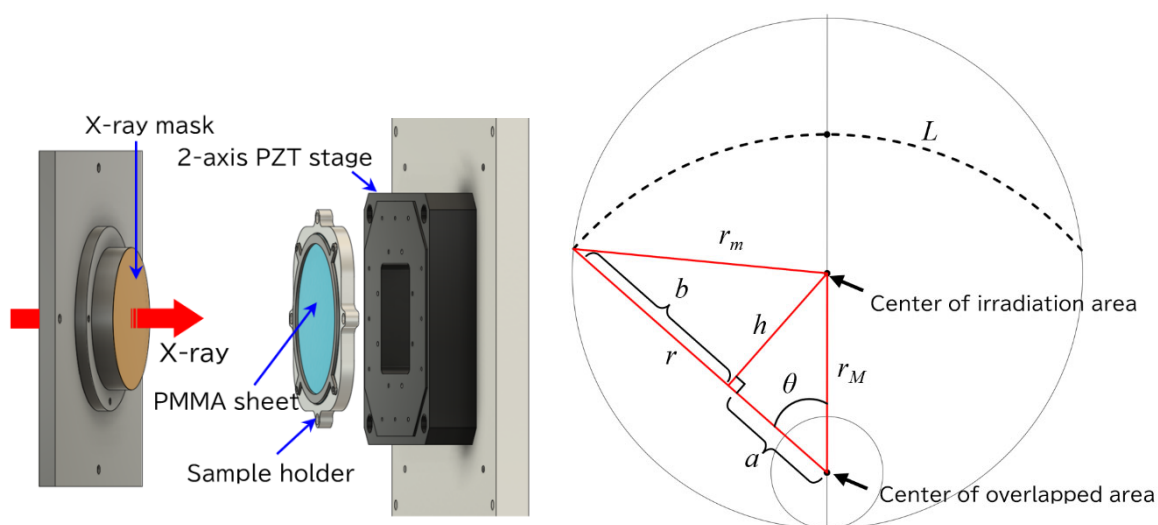


Figure 6. Schematic diagram of the multi-step exposure system.²⁸⁾

Figure 7. Parameters for exposure dose distribution calculation

Table 1. Developer ingredients.

Ingredients	Vol%	Manufacturer	Part number
2-(2-n-butoxy-ethoxy)ethanol	60	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	028-08107
1-Tetrahydro, 4-oxazine	20	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	136-07052
2-amino-ethanol	5	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation	050-03785
D. I. water	15		

The development rate of PMMA depends on the exposure dose; therefore, a desired fine three-dimensional shape can be fabricated by exposing PMMA to an arbitrary exposure distribution and then developing it. To fabricate a

tapered nozzle shape, the exposure area of the PMMA sheet was altered during X-ray exposure using a multi-step exposure system, as schematically shown in Figure 5. The PMMA sheet moves in a circular motion with respect to the X-ray irradiation area, creating an overlap in the center, which results in maximum exposure dose in that area. A schematic diagram of the multi-step exposure system is shown in Figure 6.²⁹⁾ The system consists of an X-ray mask, an exposure sample, sample holder, and the two-axis PZT stage. Throughout the exposure experiment, the sample for exposure was mechanically fixed in contact with the sample holder by a stainless-steel bracket, and the sample holder was fixed to the PZT stage using bolts. The gap between the PMMA sheet and the X-ray mask was fixed at approx. 500 μm using spacers. This enables relative movement between the sample and the X-ray mask, allowing fabrication using the multi-step exposure technique shown in Fig. 5.

The PZT stage used in this study was the P-527-2CL from PHYSIK INSTRUMENTE, operated in combination with the closed-loop controller E-518. The PZT stage moves along the X and Y axes, and by applying phase-shifted sine waves to the X and Y axes, the stage was driven in a circular motion.

The X-ray exposure distribution under these conditions was calculated. The exposure distribution is axisymmetric, centered at the overlap region. Therefore, it is necessary to determine the exposure intensity per unit area at a distance r from the center of the overlap region. Figure 7 illustrates the parameters used in the calculation. First, the ratio of the time during which a position at distance r from the overlap center is exposed, relative to the time required for the PZT stage to complete one full cycle, was calculated. Here, r_M represents the radius of the circular motion of the PZT actuator, and r_m represents the radius of the Au pattern aperture. The arc length $L(r)$ which is the intersection of a concentric circle with radius r centered at the overlap region and the X-ray exposure area, can be expressed by Equation (1).

$$L(r) = 2r \cdot \arccos \theta \quad (1)$$

Here, regarding $\cos \theta$, from Fig. 7, we have:

$$r_M^2 = h^2 + a^2 \quad (2)$$

$$r_m^2 = h^2 + b^2 \quad (3)$$

From Eq. (2) and Eq. (3):

$$r_M^2 - r_m^2 = a^2 - b^2 \quad (4)$$

Here, defining:

$$r = a + b \quad (5)$$

we can express Eq. (4) as:

$$r_M^2 - r_m^2 = r(a - b) = r\{a - (r - a)\} = 2ra - r^2 \quad (6)$$

Thus,

$$a = \frac{r^2 + r_M^2 - r_m^2}{2r} \quad (7)$$

which leads to:

$$\cos \theta = \frac{a}{r_M} = \frac{r^2 + r_M^2 - r_m^2}{2r_M \cdot r} \quad (8)$$

Therefore, the function $L(r)$ can be written as:

$$L(r) = 2r \cdot \arccos \left(\frac{r^2 + r_M^2 - r_m^2}{2r_M \cdot r} \right) \quad (9)$$

Since the time required for the PZT actuator to complete one full cycle can be expressed using the circumference of a circle with radius r , the exposure time ratio at distance r can be obtained by calculating the proportion of the arc length $L(r)$ given by Eq. (9) relative to the total circumference. Additionally, within the overlap region, the exposure time ratio is always 1. Let E [J/sec/cm²] be the X-ray intensity and t [sec] be the X-ray exposure time. By combining these factors, we obtain Equation 10.

$$\text{Exposed dose [J/cm}^2\text{]} = \begin{cases} \frac{Et}{\pi} \arccos\left(\frac{r^2 + r_M^2 - r_m^2}{2r_M \cdot r}\right), & r_m - r_M < r < 2r_M \\ Et, & r \leq r_m - r_M \end{cases} \quad (10)$$

In this study, $r_m = 14.6 \mu\text{m}$, and $r_M = 13.8 \mu\text{m}$ were set. Additionally, since $E = 2.83 \times 10^{-3} [\text{J/sec/cm}^2]$ and $t = 2400$ sec, the X-ray intensity distribution on the PMMA surface for a single nozzle was calculated using Eq. (10). The results are shown in Figure 8. The exposure dose distribution, shown in Fig. 8, indicates that the overlap region had a diameter of $1.6 \mu\text{m}$, and sharply decreased at approximately $5 \mu\text{m}$ from the central axis. By using the fabricated X-ray mask and exposing X-rays to match this exposure dose distribution, the aim is to fabricate tapered nozzles with an aperture diameter of $1.6 \mu\text{m}$ and a precision of $\pm 0.6 \mu\text{m}$. To average the exposure dose, the circular motion was performed at a speed of 2 rpm, and the stage was rotated multiple times during exposure.

After irradiating X-rays while rotating the PZT stage to achieve the exposure distribution shown in Fig. 8, the

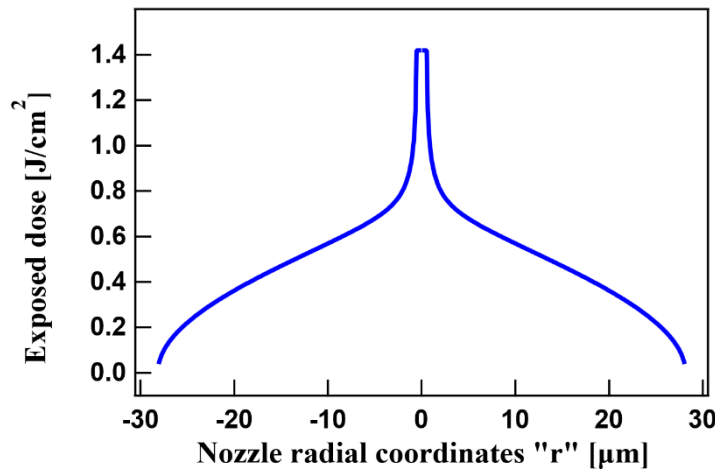


Figure 8. Calculated exposure dose intensity distribution on polymethylmethacrylate surface corresponding to one nozzle.

nozzle shape and development rate were measured while advancing the development. The development was carried out for a total of 240 minutes, maintaining the temperature of the developer at 37.8°C . As the development progresses, the nozzle fabrication advances from both the exposed surface and the backside, resulting in the observation of two opposing conical shapes. As the development continues, the depth of the cones increases, and at a certain point, the tips of the conical shapes from both the exposed surface and the backside meet, leading to perforation. It is crucial to stop the development process at this precise moment. To determine this timing, the nozzle with the largest processing depth in the outermost row of the nozzle array, indicated by the blue dashed line in Figure 9, was observed. The PMMA sheet was cut, and the nozzle cross-section was polished using #10000 abrasive paper, reaching approximately $30 \mu\text{m}$ beyond the center of the nozzle overlapped area. Since the PMMA used was colorless and transparent, visible light could penetrate, allowing for the measurement of the nozzle shape. The evaluation was performed using an optical microscope (KEYENCE VHX-900), which enabled observation of the nozzle shape through transmitted light. Observations were conducted a total of 33 times—every 10 minutes for the first 23 instances after development began, and every minute for the final 10 minutes just before penetration. Each time, the exposed PMMA sheet was removed from the developer solution and rinsed with pure water. During the initial observation, the sheet was cut and polished to measure the nozzle shape. However, since further development would progress from the cross-section, making clear measurements difficult, the cross-section was re-polished before each subsequent observation. The entire process of removing the PMMA sheet, rinsing, polishing, and observing took approximately 3 minutes per cycle, totaling about 340 minutes from the start of development to the final observation. After confirming the penetration, the nozzle array was observed using a scanning electron microscope (KEYENCE VE-9800), and the shape of the aperture and the

cross-sectional shape of the hole were measured. The measurement locations in the nozzle array and the observed cross-sectional positions are shown in Fig. 9. The five observed locations, indicated by the red frames in Fig. 9, were used to measure the aperture diameter of 10 nozzles each, totaling 50 nozzle apertures. The evaluation was based on the maximum dimension of the hole. The cross-sections indicated by the blue dashed line were also observed. Finally, the thickness of the 7 points at the outer edge of the fabricated nozzle array filter was measured.

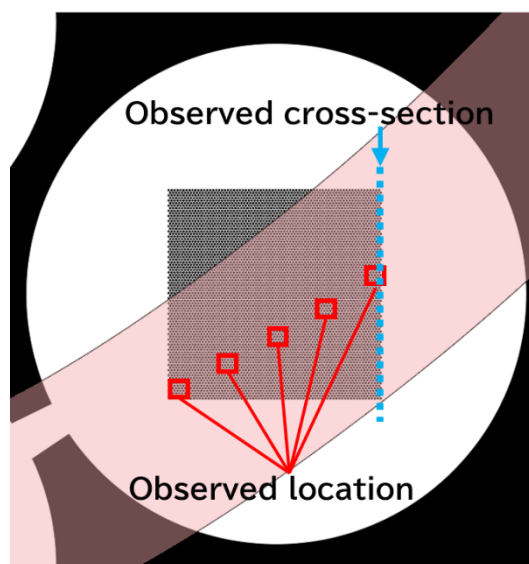


Figure 9. The locations where nozzle aperture diameters were measured and the positions of the observed cross-sections. At each location, the aperture diameter of 10 nozzles was measured.

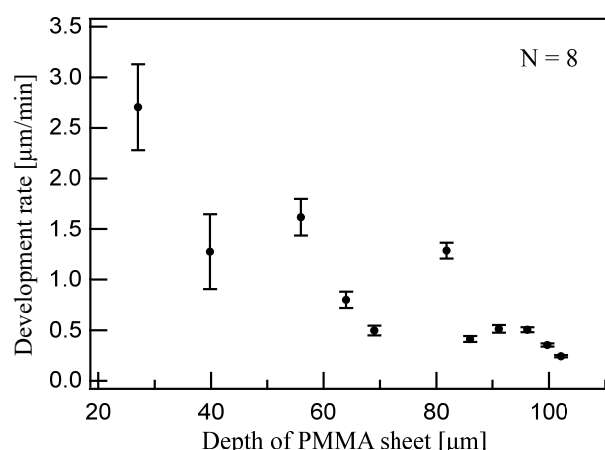


Figure 10. Dependence of development rate on depth of irradiated polymethylmethacrylate (N = 8).

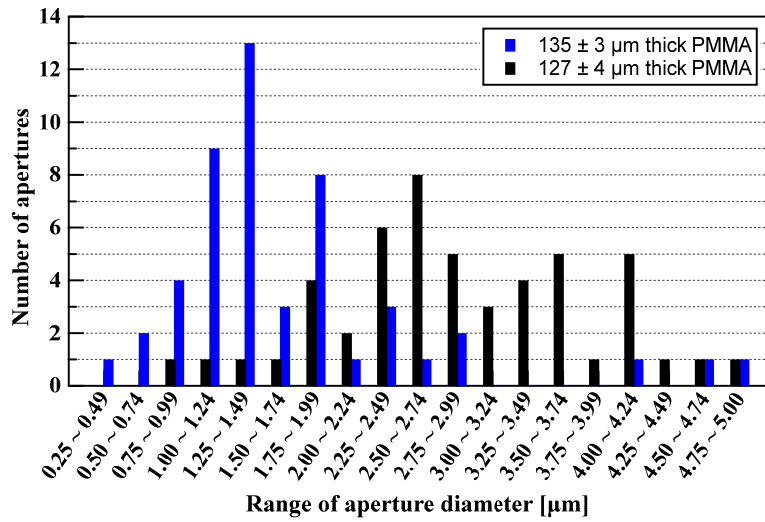


Figure 11. A histogram categorizing the number of nozzles in the nozzle arrays of two filters with different thicknesses by aperture diameter.

3. Results and discussion

X-ray exposure was performed on the PMMA sheet to match the exposure dose distribution shown in Fig. 8. The shape variation of the nozzle due to development was observed. Based on the measured shape, the development rate as a function of PMMA depth was calculated. The calculation results are shown in Figure 10. From Fig. 10, it is evident that the development rate decreased as the depth of the PMMA sheet increased. This can be attributed to the Beer–Lambert law, which indicates that the number of X-ray photons absorbed by the PMMA sheet decreases with depth compared with that at the surface. It is considered that fewer molecular chains are broken in the deeper layers, leading to a slower reaction rate between the exposed resist material and developer. While the development rate at the surface of the PMMA was approximately 2.71 $\mu\text{m}/\text{min}$, it decreased to less than one-tenth of that in the deeper layers, reaching approximately 0.24 $\mu\text{m}/\text{min}$. Thus, since the development rate decreases at deeper layers of PMMA, it is possible to control the development time in minutes and observe the cross-section using an optical microscope. By stopping the development immediately after the formation of submicron aperture holes, it is possible to fabricate nozzles with the desired aperture diameter.

Next, the aperture diameters of each nozzle measured at the locations shown in Fig. 9 are presented in Fig. 11. Figure 11 is a histogram summarizing the number of nozzles within each aperture diameter range, with each interval set to 0.25 μm . The nozzle array filters used for measuring the aperture diameters were two sheets: one with a thickness of $127 \pm 4 \mu\text{m}$, and the other with $135 \pm 3 \mu\text{m}$. Both filters were measured at the positions shown in Fig. 9. Because the in-plane X-ray intensity distribution weakens as it moves from the center of the beam toward the outer edge, the nozzles in the nozzle array do not have uniform processing depth or aperture diameter. In each filter, nozzles near the polished cross-section were observed, and the penetration status of the nozzles at the exposed locations was determined. In the filter with a thickness of $127 \pm 4 \mu\text{m}$, 11 nozzles in a column of the array were penetrated. From this, the total number of penetrated nozzles can be estimated to be approximately 800. In the filter with a thickness of $135 \pm 3 \mu\text{m}$, 7 nozzles in a column of the array were penetrated, and the total number of penetrated nozzles was estimated to be around 500.

The filter with a thickness of $127 \pm 4 \mu\text{m}$ had a median aperture diameter of 2.79 μm , an average diameter of 2.84 μm , and a standard deviation of 0.87 μm for the nozzle array. Compared with the overlap diameter of 1.6 μm in the exposure dose distribution shown in Fig. 8, the fabricated aperture hole diameter for $127 \pm 4 \mu\text{m}$ thick PMMA was approximately 1.2 μm larger. This is attributed to the extended development time, during which additional development from the nozzle wall surface occurred after the nozzle was penetrated, which enlarged the aperture.

Figure 12 shows an image of the filter with a thickness of $127 \pm 4 \mu\text{m}$, captured using SEM. In Fig. 12 (a), the top

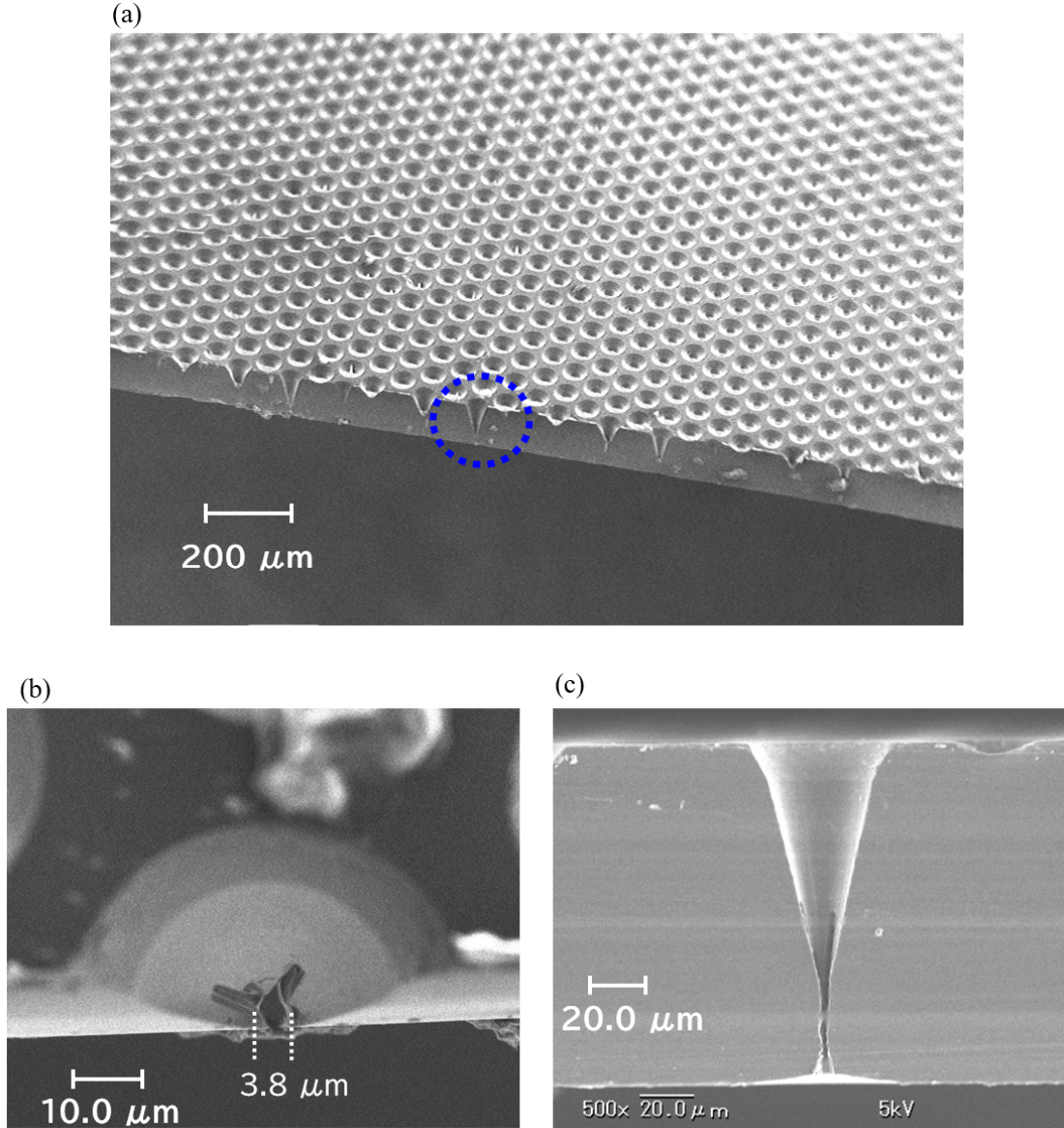


Figure 12. SEM image of the nozzle array filter with a thickness of $127 \pm 4 \mu\text{m}$. (a) Overhead view of the nozzle array, (b) top view of the nozzle outlined in blue dashed lines, (c) cross-sectional view of the nozzle outlined in red dashed lines.

view of the nozzle array is shown, and it successfully presents nozzle array with varying aperture diameters, as indicated by the black bar in Fig. 11. The top view of the nozzle outlined by the red dashed line is shown in Fig. 12 (b), and its cross-sectional view is shown in Fig. 12 (c). From Fig. 12 (b), it is clear that the aperture is black, creating a contrast that allows for measurement of the hole shape. Also, the nozzle shown here exhibits cracks along the walls of the aperture. This is believed to have occurred due to volume changes caused by gaseous byproducts generated inside the exposed PMMA, leading to internal stresses.³⁵⁾ From Fig. 12 (c), it is evident that the nozzle has an angle of 25.5° . The tip of the tapered section at this angle transitions into a straight pipe section. Looking at the lower part of the hole, it is observed to expand from the narrowest point and widen further near the edge. This is because the developer infiltrated the backside, allowing the development to progress. When using this filter as a nebulizer nozzle, the presence of a straight pipe section increases the frictional resistance between the nozzle wall and the liquid, thereby increasing the force required for droplet generation. Therefore, this straight pipe section and the widened lower part are considered unnecessary. Additionally, the white horizontal lines visible in the image are likely due to noise caused by charge-up during SEM imaging.

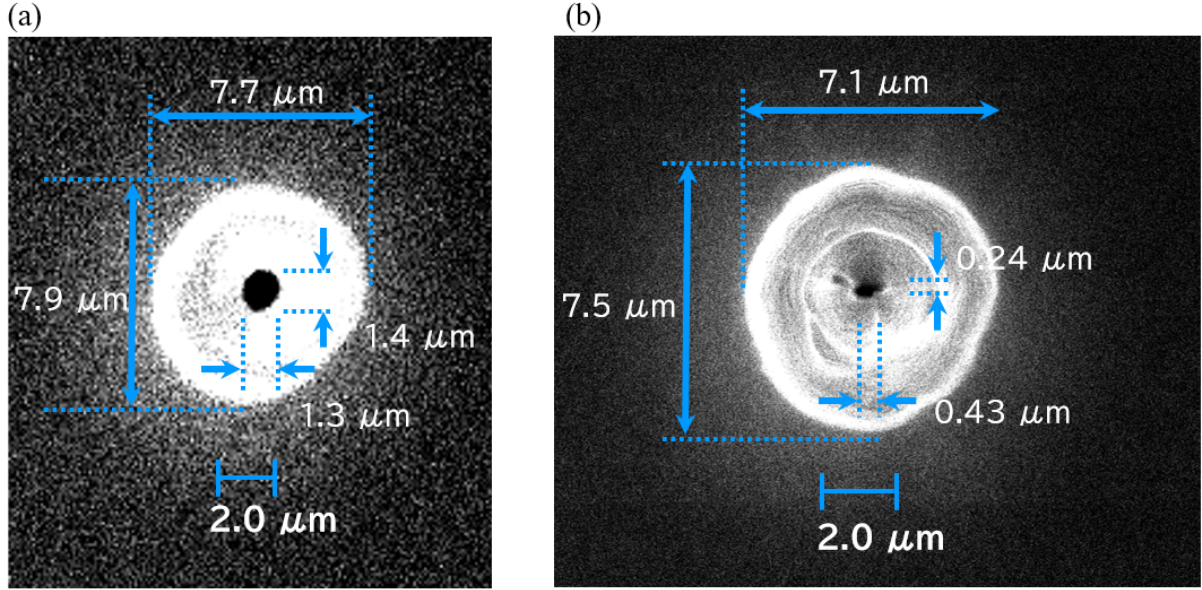


Figure 13. SEM image of the nozzle array filter with a thickness of $135 \pm 3 \mu\text{m}$. (a) Top view of the nozzle with an aperture diameter near the average value. (b) Top view of the nozzle with the smallest submicron-order aperture diameter among the measured nozzles.

The filter with a thickness of $135 \pm 3 \mu\text{m}$ had a median of $1.36 \mu\text{m}$, an average of $1.68 \mu\text{m}$, and a standard deviation of $0.94 \mu\text{m}$. This value closely matched the overlap diameter in the exposure dose distribution shown in Fig. 8. By stopping development immediately after observing that the nozzle had perforated in the cross-section, the successful fabrication of a nozzle array with varying aperture diameters, as indicated by the red bar in Fig. 11, was achieved. Considering all nozzles in the array, 14% had submicron apertures, indicating that submicron-order processing was achieved. Figure 13 shows the SEM images of the nozzle's top view. Fig. 13(a) shows a nozzle with an aperture diameter near the average value, while Fig. 13(b) shows the smallest nozzle among the measured nozzles. Compared with conventional methods, where the minimum aperture diameter of fabricated nozzles is $2.7 \mu\text{m}$, the nozzles fabricated in this study were approximately $1 \mu\text{m}$ smaller. This demonstrates successful fabrication of micro-nozzle arrays that are unattainable by conventional processing techniques. The smallest measured aperture had a major axis of $0.43 \mu\text{m}$ and minor axis of $0.24 \mu\text{m}$. By precisely controlling the development time and halting development shortly after perforation, submicron-order apertures were successfully achieved. The elliptical deviation was consistent across all nozzles. However, while the nozzle in Fig. 13(a) has both the aperture circle and the outer edge circle elongated vertically, the nozzle in Fig. 13(b) has the aperture circle elongated horizontally and the outer edge circle elongated vertically. This difference is thought to be caused by micron-scale variations in the dimensions of the overlap area in the X-ray exposure distribution on the PMMA surface for each nozzle. Several factors may contribute to this misalignment. The first cause is the variation in the aperture diameters of the X-ray mask. As shown in Fig. 4, the aperture diameter of the X-ray mask is $28.7 \pm 0.3 \mu\text{m}$. When the X-ray mask aperture diameter r_m increases by $0.1 \mu\text{m}$, the overlap diameter in the X-ray exposure distribution increases by $0.2 \mu\text{m}$, meaning that the overlap region's diameter during X-ray exposure is expected to have a variation of approximately $\pm 0.6 \mu\text{m}$. The second cause is the relative displacement between the X-ray mask holder and PZT stage holder due to vibrations in the exposure chamber during the exposure process. The magnitude of these vibrations can be read from the X, Y axis coordinates of the PZT actuator, measured using the PZT controller, and there is a consistent PZT stage fluctuation of $\pm 0.05 \mu\text{m}$. The third cause is the deformation of the entire PMMA sheet during X-ray exposure. When X-rays are exposed to a specific region, internal stress arises, leading to deformation. Since the PMMA sheet is not adhered to the substrate but is only mechanically fixed with a bracket, the entire sheet may experience bending, which likely causes misalignment of the optical axis for the nozzles in the nozzle array. These factors likely lead to differences in the exposure dose distribution across each nozzle in the nozzle array, causing the overlap region to take the shape of a horizontally

elongated ellipse, as shown in Fig. 13(b), rather than the intended circular shape. The submicron-order nozzle shown in Fig. 13(b) is extremely small, making it difficult to cut the sheet and polish it precisely to the cross-section of the opening. As a result, its cross-sectional shape has not been observed. However, based on the exposure dose distribution shown in Fig. 8 and the development rate shown in Fig. 10, its shape is considered to be similar to that of Fig. 12(c).

In both the $127 \pm 4 \mu\text{m}$ and $135 \pm 3 \mu\text{m}$ thick nozzle array filters, significant variability in aperture diameter was observed. This is attributed to factors such as the non-uniformity of X-ray intensity exposed to the PMMA, variations in PMMA thickness, fluctuations in the aperture diameter of the X-ray mask, vibrations during exposure, and deformation of the PMMA sheet. Among these, the dominant factor was the non-uniformity of the X-ray intensity exposed to the PMMA. There is variation in the aperture diameter distribution, and it is believed that submicron apertures can still be fabricated even with slight deviations in exposure dose or development time. However, if the ratio of such holes is small, it will affect the particle size distribution of the mist in the mist generation process during subsequent stages, so it is necessary to increase this ratio. The aperture diameter distribution shifts with changes in development time. Therefore, to fabricate a high ratio of submicron-order apertures, the development must be stopped between smaller aperture diameter values. Thus, controlling the development time is critical for the fabrication of submicron-order nozzle arrays in this report. To improve uniformity and create nozzle arrays with uniform submicron apertures, it is believed that an actuator stage capable of reducing vibrations in the exposure chamber and uniformly scanning the X-rays to achieve uniform exposure dose is necessary. Additionally, the cross-sectional shape of the fabricated nozzles differs from the tapered shape shown in Fig. 5. For future nozzle designs, the target cross-sectional shape is a frustum of a cone with a lower diameter of $55 \mu\text{m}$, a height of $100 \mu\text{m}$, and an upper diameter of $1 \mu\text{m}$, with a precision goal of $\pm 10\%$. Controlling the nozzle wall shape can be achieved by modifying the movement of the PZT stage to control the X-ray exposure dose distribution. In this study, only a single circular motion of the PZT stage was used, but by combining multiple circular motions, it is possible to make the exposure dose distribution closer to a conical shape. It is anticipated that this will enable the fabrication of nozzles with the desired shape in the future. The next steps will involve improving equipment to reduce nozzle shape variability, redesigning the exposure dose distribution, and aiming to produce filters with uniform submicron-ordered aperture diameters for mesh nebulizers.

References

- [1] N. Hailu, M. Postema, O. Krejcar, D. Assefa, *Fluids*. **5**, (2020).
- [2] S. V. Minov, F. Cointault, J. Vangeyte, J. G. Pieters, and D. Nuytens, *Sensors*. **16**, 218 (2016).
- [3] S. Chung, J. Jang, J. Cho, C. Lee, S. Kwon, and Y. Hong, *Appl. Phys. J.* **50**, 03CB05 (2011).
- [4] M. A. Shah, D. G. Lee, B. Y. Lee, and S. Hur, *IEEE. Access*. **9**, 140079-140102 (2021).
- [5] P. J. Anderson, *Respir. Care*. **50**, 1139-1150 (2005).
- [6] R. Dhand, M. Dolovich, B. Chipps, T. R. Myers, R. Restrepo, and J. R. Farrar, *COPD*. **9**, 58-72 (2012).
- [7] P. Koullapis, B. Ollson, S. C. Kassinos, and J. Sznitman, *Curr. Opin. Biomed. Eng.* **11**, 130-136 (2019).
- [8] S. Sethi, I. Z. Barjaktarevic, and D. P. Tashkin, *Ther. Adv. Respir. Dis.* **14**, 1753466620954366 (2020.)
- [9] O. Zachar, *ScienceOpen Preprints*. (2020).
- [10] J. Samuel, and G. C. Smaldone, *J. Aerosol Med. Pulm. Drug Deliv.* **33**, 108-115 (2020).
- [11] S. D. McCarthy, H. E. González, and B. D. Higgins, *J. Pers. Med.* **10**, (2020).
- [12] C. Chaccour, G. Abizanda, Á. Irigoyen-Barrio, A. Casellas, A. Aldaz, F. Martínez-Galán, F. Hammann, and A. G. Gil, *Sci. Rep.* **10**, 17073 (2020).
- [13] C. Darquenne, *J. Aerosol Med. Pulm. Drug Deliv.* **25**, 140-147 (2012).
- [14] J. M. Borghardt, C. Kloft, and A. Sharma, *Can. Respir. J.* **2018**, 2732017 (2018).
- [15] W. Longest, B. Spence, M. Hindle, *J. Aerosol Med. Pulm. Drug Deliv.* **32**, 317-339 (2019).

- [16] M. A. Kohanski, L. J. Lo, and M. S. Waring, *Int. Forum. Allergy. Rhinol.* **10**, 1173-1179 (2020).
- [17] H. J. Min, S. J. Payne, and E. P. Stride, *Pharm. Res.* **41**, 1139-1148 (2024).
- [18] L. Vecellio, *Breathe.* **2**, 253-260 (2006.)
- [19] J. M. Meacham, C. Ejimofor, S. Kumar, F. L. Degertekin, and AG. Fedorov, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 1347-1352 (2004).
- [20] J. M. Meacham, M. J. Varady, F. L. Degertekin, and A. G. Fedorov, *Phys. Fluids.* **17**, 100605 (2005).
- [21] S. C. Shen, Y. J. Wang, and Y. Y. Chen. *Sens. Actuators A Phys.* **144**, 135-143 (2008).
- [22] O. Z. Olszewski, R. MacLoughlin, A. Blake, M. O'Neill, A. Mathewson, and N. Jackson, *Procedia. Eng.* **168**, 1521-1524 (2016).
- [23] K. H. Choi, S. H. Moon, S. K. Park, G. Cho, K. Nam, and B. Park, *Appl. Sci.* **8**, 604 (2018).
- [24] Q. Yan, C. Wu, and J. Zhang, *Appl. Sci.* **9**, 1836 (2019).
- [25] F. Zhang, X. Huang, B. Chen, Y. Huo, Z. Liu, W. Zhang, M. Ma, X. Zhou, Z. Liang, Z. Gui, and J. Zhang, *Sensors.* **22**, 7891 (2022).
- [26] J. Mohr, *Sens. Mater.* **10**, 363-373 (1998).
- [27] O. Tabata, K. Terasoma, N. Agawa, K. Yamamoto, *IEEJ Trans. Sens. Micromachines.* **120**, 321-326 (2000).
- [28] T. Watanabe, S. Amano, K. Fujitani, A. Yamaguchi, and Y. Utsumi, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **36**, 91-96 (2023).
- [29] T Coffey, S. G Urquhart, and H Ade, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* **122**, 65-78 (2002).
- [30] M. Takeuchi, A. Yamaguchi, and Y. Utsumi, *J. Synchrotron Radiat.* **26**, 528-534 (2019).
- [31] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, C. Schulz, and L. Weber, *Microsyst. Technol.* **5**, 105-112 (1999).
- [32] C. K. Malek, and S. Yajamanyam, *J. Vac. Sci. Technol. B.* **18**, 3345 (2000).

PEEM によるフォトレジスト材料の局所領域における化学構造分析

山村 浩樹¹、小林 敦¹、古川 剛¹、西村 安理¹、泉 謙一¹、大河内拓雄²

¹ JSR 株式会社

² 兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

Chemical structure analysis of photoresist materials in local areas by PEEM

Hiroki Yamamura¹, Atsushi Kobayashi¹, Tsuyoshi Furukawa¹, Anri Nishimura¹, Kenichi Izumi¹
and Takuo Ohkochi²

¹JSR Corporation

²Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

Photoresist materials for semiconductors were analyzed using Photoemission Electron Microscopy (PEEM) at the BL09A beamline at NewSUBARU synchrotron facility. Carbon K-edge spectra were obtained without the effects of beamline carbon contamination. However, it was found that the material was degraded due to photo-induced damage during the measurement, and that countermeasures to reduce the damage were needed.

1. はじめに

半導体材料は昨今のデジタル社会を支える重要な基盤であり、産業分野として重要な位置付けにある。その中で当社は、半導体材料の一つであるフォトレジスト材料(以下、レジスト材料)の開発を行っている。レジスト材料はナノメートルスケールの微細な配線パターンを形成するために必要であり、半導体デバイスの性能向上において非常に重要な役割を担っている。本材料の特徴の一つは感光性成分を含んでいることで、光反応を利用して微細パターンが形成される[1]。しかし、この反応性の高さが原因で様々な意図せぬ構造変質が発生し、パターンの形成不良(以下、欠陥)に繋がってしまう。欠陥はナノメートルスケールで発生する現象のため分析が容易でなく、不良を低減する材料設計上の明確な指針は現状ほとんどない。そこで、1)レジスト構成元素の化学結合状態を元素選択的に測定可能で、2)レジスト塗布基板中の任意領域を高い空間分解能で測定可能な光電子顕微鏡(Photoemission Electron Microscopy, PEEM)を用い、欠陥に対する直接分析手法の確立を目指している。レジスト材料の PEEM 測定においては、光照射に伴う脱保護などの組成変化を反映する炭素(C)の K 吸収端近傍の X 線吸収分光(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)が、構造変質部の分析に有効であると考えられる[2,3]。しかし、軟 X 線吸収分光においては、分光器の炭素汚染によるスペクトルの精度低下が大きな懸念材料となる。実際に、SPring-8 の BL17SU(今回用いた装置と同じ FOCUS 社の汎用 PEEM)や BL25SU(SPELEEM)においては明確な吸収端が確認できない、スペクトル形状が組成から予測されるものと異なり、非顕微鏡下で得る Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure(NEXAFS)スペクトルとの比較が困難といった問題が発生する。これらのビームラインに比べて、ニュースバルの BL09A は炭素汚染が少ないとされる。このため、精度の良い C K 吸収端スペクトルが得られることを期待し測定を試みた。

2. 実験方法

測定用試料は para-Hydroxy Styrene (HS) と *tert*-Butyl Methacrylate (tBMA) を 5:5 のモル比率で共重合したポリマーと、光酸発生剤(PAG)である Triphenyl Sulfonium Nonafluoro-1-butanesulfonate (TPSN) を 5:1 の重量比率で混合した組成物とした。PEEM 測定用の基板試料は上記組成物をシリコン基板上に膜厚 35 nm 程度となるようスピコート塗布し、一部を光照射によって変質させることで得た。ただし、未露光部と露光部の化学構造差を空間的に識別できるか検証するため、未現像の状態で BL09A の PEEM による観察を行った。PEEM 装置の各種チャンバー窓には、白色ライトが取り付けられており試料が外から観察しやすいようになっている。しかし、未露光部の感光を抑えるために適宜ライトをオフにした。また、通常のアライメント調整手順では放射光の前に Hg ランプを用いるが、今回は感光を抑えるために放射光のみを用いて行った。X 線吸収スペクトル(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)測定は、ポリマーの構成元素である C と O、および、F の K 吸収端に対応する 275-320 eV、520-560 eV、および、670-715 eV のエネルギー領域にて、観測ステップを 0.2 eV の条件で行った。観察視野径を約 1100 μm 、XAS 測定の露光時間はエネルギー一点あたり 3 秒とし、分光器を動かすための wait time は約 5 秒とした。

3. 結果と考察

測定用基板の外観を、Figure 1 に示す。Figure 1 において十字型の領域は未露光部、その他の四角形領域は露光部を示しており、膜厚に差が付いているため肉眼でも境界を観察できる。そこで未露光部にダイヤモンドペンを用いてキズを付け、そのキズを頼りに未露光部と露光部の境界が PEEM の視野内に入るよう調整を試みた。しかし、ステージ操作可能範囲のほぼ全てを探索しても、境界線を発見できなかった。今回は上述のように白色ライトオフや Hg ランプの不使用を通して、可能な限り感光を防ぐ試みを適用した。しかし、放射光を用いた観察中の感光や照射ダメージにより未露光部が変

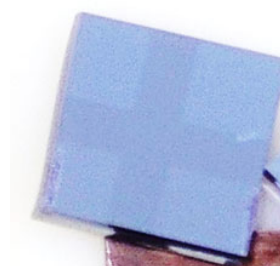


Figure 1. Appearance of undeveloped resist substrate with a mixture of unexposed and exposed areas.

質し、境界線が不鮮明になったと考えられる。このため今回はキズを目印として、元々の未露光部、および、元々の露光部と考えられる領域を探索し XAS スペクトルを取得した。得られた C, O, F K 吸収端近傍のスペクトル比較結果を、Figure 2 に示す。Figure 2 のスペクトルは全て、試料の前に設置されたリアルタイム入射光(I_0)強度検出器によって取得された I_0 のスペクトルで規格化してある。また、F に関しては Dark のカウント値を差し引く補正も実施した。Figure 2 の(a) C、および、(b) O K 吸収端近傍のスペクトルを見ると、ビームライン光学系の炭素汚染の影響がなくレジストの化学構造から予測されるものに近いスペクトルを得られることが分かった。しかし、官能基の種類に敏感な 290 eV 以下において、未露光部と露光部間のピーク強度に大きな差は確認されなかった。一方で、測定範囲内に存在する原子の量と関係する高エネルギー側のプラトーに近い領域では、未露光部の方が高強度であった。このため、露光部におけるポリマー側鎖の脱保護や PAG の分解による組成変化が検出されている可能性が示唆された。Figure 2 の(c) に示した未露光部の F K 吸収端スペクトルでは、吸収端やピークが一切確認されなかった。今回の試料において F を含有しているのは PAG のみである上に、F を含む結合は照射ダメージに弱いことが知られている[4]。このため、測定中における感光や照射ダメージにより検出下限値以下の存在量となったことが

考えられた。なお、未露光部で F が検出されていないため、露光部における F K 吸収端スペクトルの取得は割愛した。

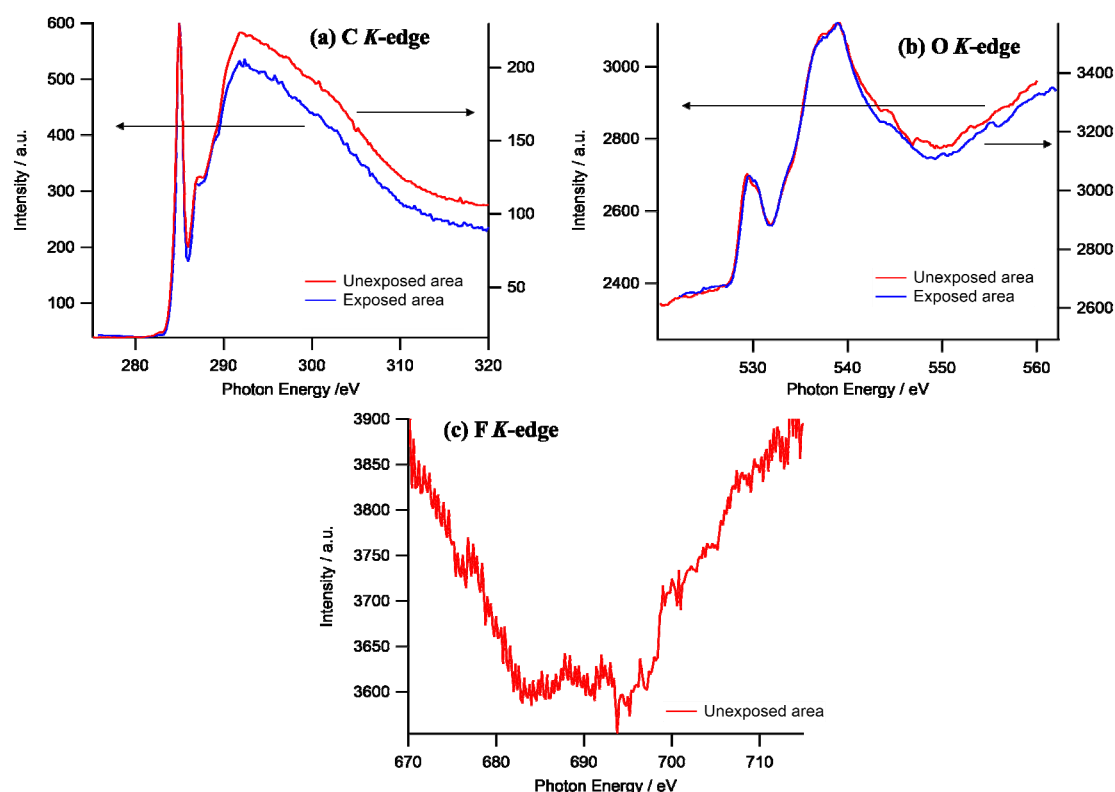


Figure 2. Comparison of XAS spectra for unexposed and exposed areas on the resist substrate.

4. まとめ

今回のニュースバル BL09A を用いた PEEM 測定の結果、フォトレジスト材料に対してビームライン炭素汚染の影響がない C K 吸収端スペクトルの取得が可能であることを確認した。一方で、未露光部と露光部の境界線消失や F 含有量の低下が発生しており、原因として測定中の感光や照射ダメージが考えられた。対策としてはクライオスタットによるサンプル冷却、スリットサイズを小さくするなどによる I_0 強度の低下、チャンバー覗き窓への可視光カットフィルムの貼り付けなどが考えられ、今後検討予定である。

文 献

- [1] J. Park *et al.*, *Polymers*. **11**, 1923 (2019).
- [2] S. Tarutani *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **27**, 645 (2014).
- [3] LR. Bao *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B*. **20**, 2881 (2002).
- [4] E. Morikawa *et al.*, *J. Appl. Phys.* **87**, 4010 (2000)

真空を用いる X 線分析用の液体・気体セルの開発と適用例

三木悠平¹, 江口智己¹, 中村雅基¹, 石澤秀紘², 武尾正弘², 竹内雅耶², 秦隆志³, 西内悠祐³,
多田佳織³, 鈴木哲¹

¹ 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

² 兵庫県立大学大学院工学研究科

³ 高知工業高等専門学校

Development and Application of Liquid/Gas Cells for X-ray Analysis in Vacuum

Yuhei Miki¹, Tomoki Eguchi¹, Masaki Nakamura¹, Hidehiro Ishizawa², Masahiro Takeo², Masaya Takeuchi², Takashi Hata³, Yusuke Nishiuchi³, Kaori Tada³, Satoru Suzuki¹

¹Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

²Graduate School of Engineering, University of Hyogo

³National Institute of Technology, Kochi College

*The contents of this report have been published in Adv. X-Ray Chem. Anal., Jpn. **56**, 79 (2025).

Generally, the analysis of liquid, gas, and biological samples using vacuum apparatuses often poses great difficulties. In this study, we attempted to analyze these samples in a vacuum by using a liquid (gas) cell with a simple structure. This method allows the analysis of these samples to be performed using a conventional vacuum analytical apparatus without any modification to the apparatus. We report examples of soft X-ray absorption spectroscopy of nitrogen gas, and the analysis of emulsions and microbiological samples using a scanning electron microscope.

1. 緒言

電子顕微鏡や X 線光電子分光に代表される真空を用いる分析手法は、幅広い分野においてもはや欠かすことのできない重要な分析ツールとなっている。しかしこれらの真空分析装置による液体、気体試料の測定は、これに特化した特別な装置を用いない限り、一般に非常に困難である。また生物試料も、真空中での乾燥により構造が崩れてしまうことが多い¹⁾。ましてや生きたままの生物の観察は極めて困難である。

これまでに我々は、簡易液体セルに封入した水への走査電子顕微鏡 (SEM) 中での電子照射により、ナノバブルをその場生成できることを報告した^{2, 3)}。また電子透過窓の端に生成したナノバブルの断面 SEM 観察などを報告してきた^{2, 3)}。これらの簡易セルを用いることにより、既存の分析装置や汎用装置に何ら改造を施すことなく、液体試料などを真空分析装置内に導入することができる。本研究では、同様の簡易セルを液体、気体、および生物試料の放射光を用いた軟 X 線吸収分光 (XAS)、並びに SEM 分析へ適用することを試みた。

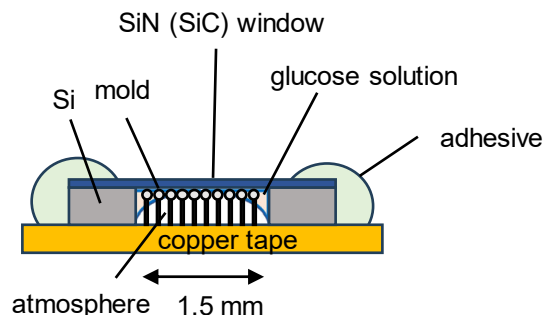


Fig. 1 Schematic diagram of our liquid (gas) cell containing a mold sample.

2. 実験

本研究で使用した簡易セルの模式図を Fig. 1 に示す。この図ではカビ試料を大気とともに封止した例を示しているが、他の試料の場合も基本的な構造は同様である。電子(あるいは軟 X 線)透過窓として機能する SiN、あるいは SiC 膜付きの市販の Si チップ(Si 厚:0.1-0.2 mm、イーエムジャパン、コーンズテクノロジー、NTT アドバンステクノロジー)をセルとして用いた。SiN (SiC)膜の典型的な厚さ(面積)は、XAS 測定用で 100-200 nm ($1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$)、SEM 用で 15-200 nm ($100 \times 100 \mu\text{m}^2 \sim 1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$)である。セル内に封入する試料の体積は 1 nL から 1 μL 程度となる。セルの中に試料を入れた後、接着剤を用いて試料を封止した。生物試料の場合、必要に応じて培養液なども封入した。

XAS 測定は兵庫県立大学ニュースバル放射光施設のビームライン BL9A^{4,6)}で行った。このビームラインには、長尺アンジュレーターと定偏角不等間隔平面回折格子分光器が備えられている。本研究では軟 X 線透過窓を通して測定を行うため、表面敏感な全電子収量法は適用できない。このためフォトダイオードを用いた蛍光収量法^{2, 3, 5, 6)}により吸収スペクトル測定を行った。SEM 分析には JEOL 社製の JSM-6700F 電界放出 SEM 装置を用いた。SEM 中でのエネルギー分散 X 線分光法 (EDX)測定は、シリコンドリフト検出器(窓材:高分子薄膜、センサー面積:30 mm^2)を用いて行った。SEM 観察、EDX 分析の際の典型的な照射電流は 30~600 pA であった(加速電圧は図のキャプションに記載)。いずれの測定においても内側が大気圧に保持された簡易セルを高真空に保たれた試料槽に導入した。光学顕微鏡観察にはオリンパス社製の BX60M 金属顕微鏡を用いた。

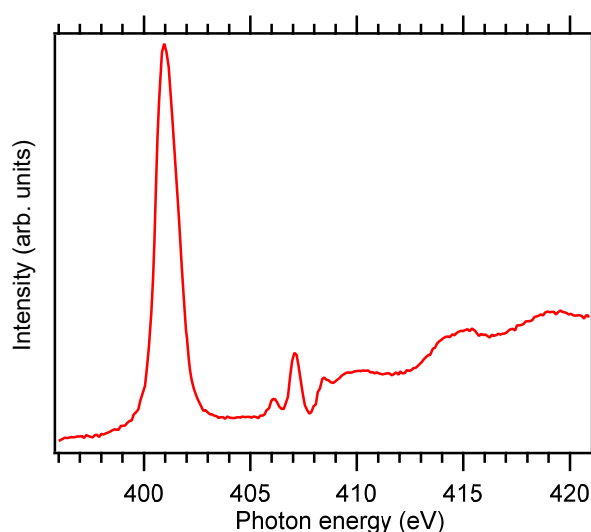


Fig. 2 N-K absorption spectrum of nitrogen in the atmosphere. SiC thickness: 200 nm.

3. 結果と考察

3.1 気体試料の XAS

Fig. 2 に簡易セルに大気を封入することによって得られた大気中の窒素ガスの N-K 吸収スペクトルを示す。ここでは 200 nm 厚の SiC 膜を窓材として用いた。N-K 吸収端付近での X 線の透過率は約 30% と考えられる⁷⁾。以下、Chen らの報告⁸⁾を参考に各スペクトル構造の帰属を行う。401 eV のピークは、N₂ 分子の N 1s 軌道から $1\pi_g^*$ 軌道への遷移である。406 から 410 eV にかけて、リュードベリ状態への遷移が観測されている。イオン化エネルギーの閾値は約 410 eV であり、これ以上では連続状態への遷移となる。413 から 416 eV の構造は二重励起状態への遷移、419 eV 付近の構造は σ 形状共振とされている。これらのスペクトル構造は、概ね報告されている窒素ガスのスペクトルと一致しており⁸⁾、簡易セルが気体試料の XAS 測定に適用可能であることを示している。ただしエネルギー分解能が十分でないため、高エネルギー分解能の測定で報告されている $1\pi_g^*$ の振動準位 (エネルギー間隔 220 meV⁹⁾) が分離できていない。またリュードベリ状態や二重励起状態も本来はより多数のピークから成る。窒素ガスの振動準位は、エネルギー分解能 ΔE が 30 meV¹⁰⁾、40 meV⁸⁾あるいは 80 meV⁹⁾の測定では明瞭に観測されており、また ΔE 150 meV¹¹⁾でも観測されている。これらのことや振動準位のエネルギー間隔から、本測定の ΔE は 220 meV 程度、あるいはそれ以上と考えられる。

3.2 液体試料の SEM

エマルションなどの液体試料の SEM 分析には一般に環境制御型 SEM¹²⁾やクライオ SEM¹³⁾などを用いる必要があるが、簡易セルを用いることにより汎用 SEM での分析が可能である。水にオレイン酸 (C₁₈H₃₄O₂) を分散して得られたエマルション試料の SEM 観察結果を Fig. 3 に示す。(a)の SEM 像には明瞭な白黒のコントラストが観測されている。(b)、(c)の EDX による分析結果から、SEM 像の中央付近に見られる黒い円形の部分がオレイン酸、その周囲の明るい部分が水であることがわかる。つまり水中に油 (オレイン酸) 滴が分散した O/W (oil-in-water) エマルションが多数形成されている。オレイン酸滴は電子透過窓の SiN 膜に半球状になって付着していると考えられる。また数十 μm の大きなオレイン酸滴の内部には水滴がオレイン酸に囲まれた W/O (water-in-oil) エマルションも観測されている ((a)と(c))。直径約 0.6 μm のサブミクロンスケールのエマルションも観測することができた。

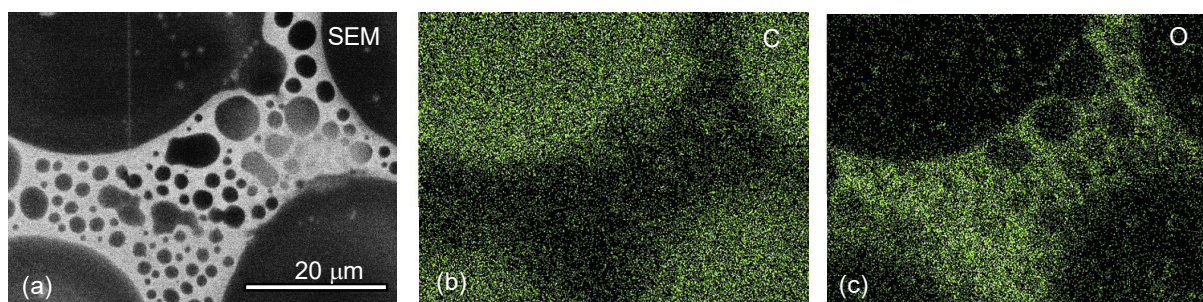


Fig. 3 (a) SEM image, (b) C-K, and (c) O-K mapping images of an emulsion sample. SiN thickness: 100 nm. Acceleration voltage: 20 kV.

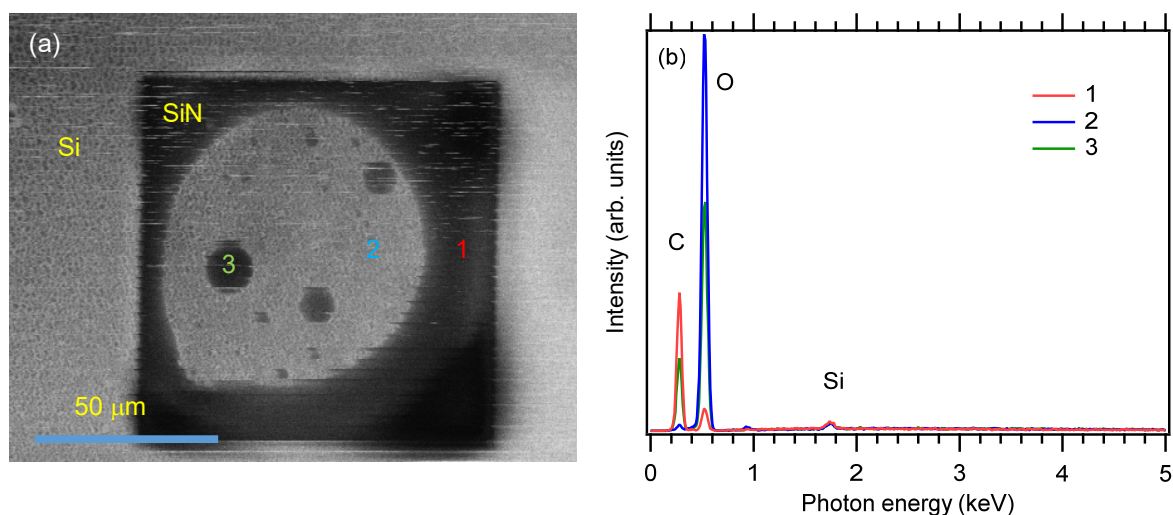


Fig. 4 (a) SEM image and (b) EDX spectra obtained from an emulsion sample. SiN thickness: 20 nm. Acceleration voltage: 30 kV.

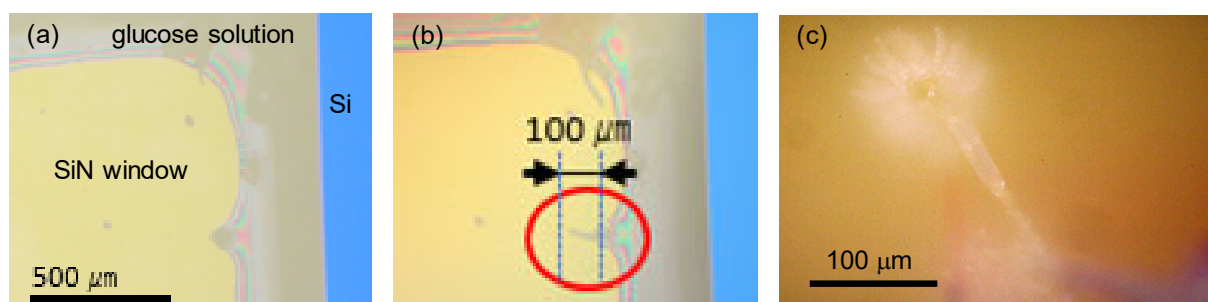


Fig. 5 Optical microscope images of a mold sample (a) just after and (b) 3 days after sealing. (c) Magnified image of the mold shown in (b). SiN thickness: 200 nm.

Fig. 4 に市販の食用油を水に分散して得られたエマルションの SEM 像と EDX による点分析の結果を示す (SEM 像の歪みやノイズは帯電の影響によると思われる)。Fig. 3 と同様に、SEM 像の黒い部分が油、白い部分が水である。ここでは油の中に約 60 μm 径の水滴があり、更にその内部に 1~10 μm 径の油滴が存在する O/W/O (oil-in-water-in-oil)エマルションが形成されていることがわかる。

3.3 生物試料の SEM

市販の味噌から発生したカビをブドウ糖水溶液とともに封止したセルの光学顕微鏡像を Fig. 5(a)に示す。またこの試料の 3 日後の顕微鏡像を Fig. 5(b)に示す。セルの中でのカビの成長が確認できる。Fig. 5(b)に示すカビのより高倍観察で得られた像を Fig. 5(c)に示す。菌糸の成長とその先の胞子が確認できる。なお、Fig. 5(b)では菌糸の先と胞子の部分が明瞭に観察されていないのは、菌糸が途中で折れ曲がっていることによるデフォーカスのためである。これらの結果は、微小生物を生きたままセル内に封止できることを示している。

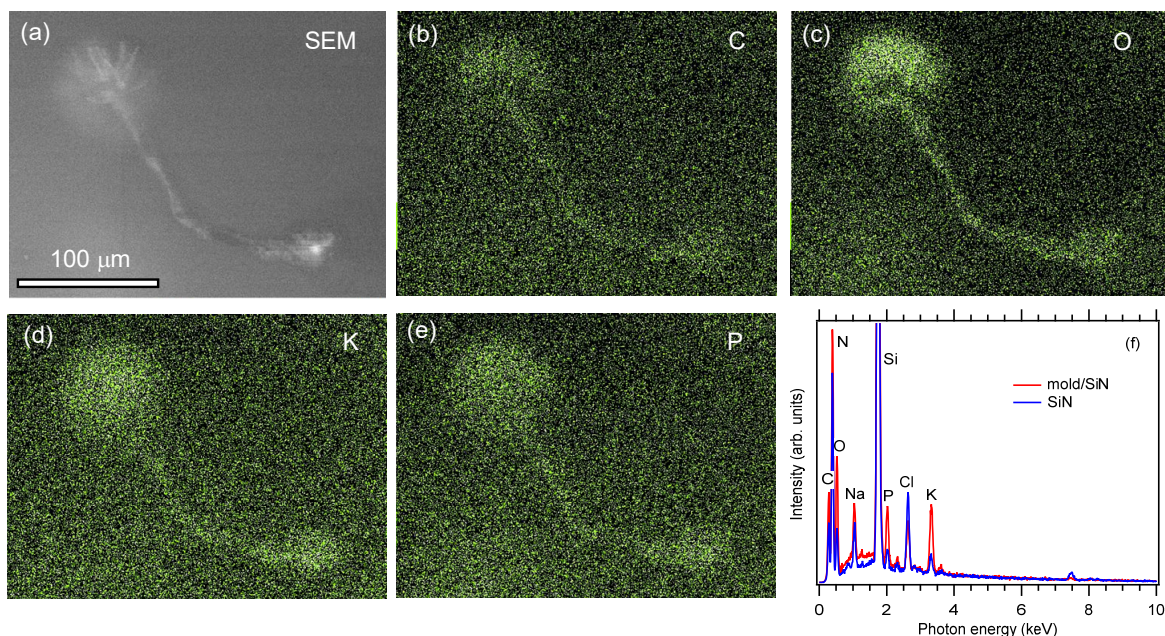


Fig. 6 (a) SEM image and (b) C-K, (c) O-K, (d) K-K, (e) P-K mapping images obtained from the mold shown in Fig. 5(c). (f) EDX spectra obtained from the mold mycelium and the SiN window. SiN thickness: 200 nm. Acceleration voltage: 20 kV.

Fig. 6 に Fig. 5(c)に示したカビの SEM 観察と EDX 分析の結果を示す。Fig. 5(b)、(c)と比べて場所によるデフォーカスが少ないのは、光学顕微鏡に比べて SEM の焦点深度が深いためである。EDX による組成分析が可能であることも SEM の大きな利点であり、ここでは C、O、K、P などの元素をカビから観測することができた。なお(f)のスペクトルに観測される Na と Cl の少なくとも一部はカビの発生に用いた味噌が含む塩分に由来すると考えられる。

また我々は微生物が形成する膜(バイオフィルム)の観察も試みている。Fig. 7 に細菌(シトロバクター)によって形成されたバイオフィルムの SEM 像を示す。SiN 膜の内面上にバイオフィルムが形成されている。今後より高倍での微細な構造の観察を目指していく。

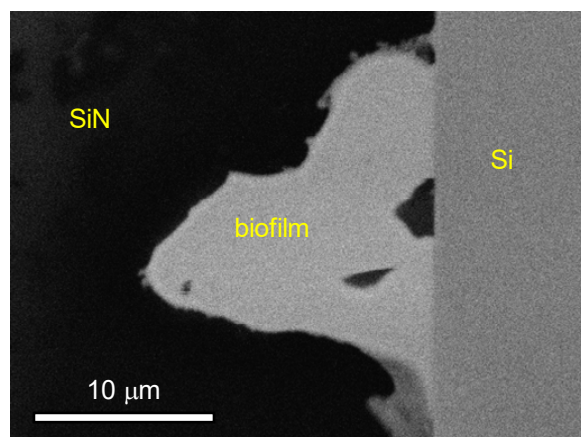


Fig. 7 SEM image of a biofilm grown on the SiN inner surface. SiN thickness: 50 nm. Acceleration voltage: 7 kV.

3.4 電子透過窓の電子線への影響

本研究では薄膜を電子透過窓として利用して SEM 分析を行っている。薄膜内部での散乱による電子線への影響をモンテカルロシミュレーションによって評価した。シミュレーションにはフリーソフトウェアの Single Scattering Monte Carlo Simulation V3.05 を用いた。加速電圧 20 kV の電子線を 200 nm 厚の SiN 膜に入射した際のシミュレーション結果を Fig. 8(a) に示す。ほとんどの電子は膜を透過するが、散乱によりビーム径が 100 nm 程度に広がっていることがわかる。従って SEM の空間分解能の観点から、大気圧を保持できる範囲でできるだけ薄い窓を用いることが重要である。また電子線の侵入深さは加速電圧の減少とともに顕著に減少する¹⁴⁾。同じ薄膜に加速電圧 5 kV の電子線を入射した際の結果を Fig. 8(b) に示す。多くの電子は薄膜を透過しておらず、このような場合 SEM 分析はもはや不可能であると思われる。表面敏感性や試料の損傷の観点から低加速電圧を用いる必要がある場合は、特に窓材の厚さに注意が必要である。

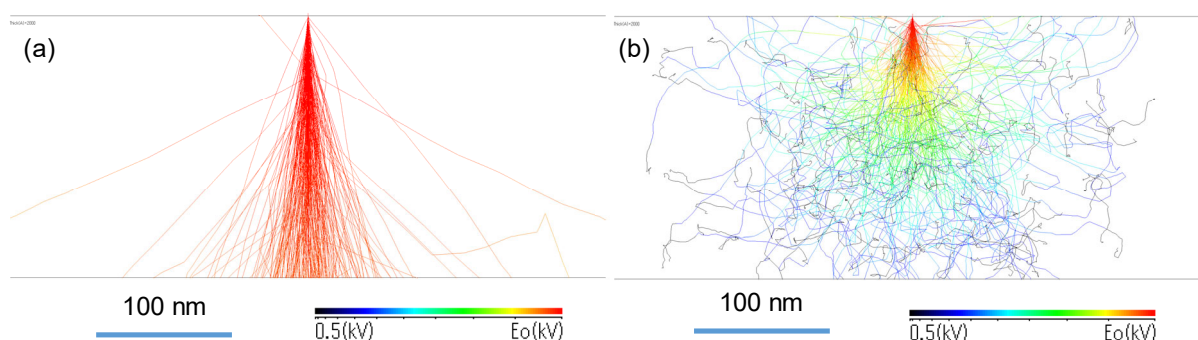


Fig. 8 Monte Carlo simulation results of electron scattering in a 200-nm-thick SiN film. Acceleration voltage: (a) 20 kV, (b) 5 kV.

4. 終わりに

簡便なセルを用いることによって汎用真空分析装置に改造を施すことなく、気体・液体・生物試料の軟 X 線放射光分析、SEM 分析が可能であることを示した。今後生物試料の高倍 SEM 観察などを試みる予定である。なお我々はガスクラスターイオンビームによる SiN 膜への損傷を抑制したエッチングにより SiN 膜を更に薄くすることも試みている¹⁵⁾。これらにより、光電子分光測定なども可能なセルの開発を進めていく予定である。

文 献

- [1] Y. Takaku and T. Hariyama, J. Surf. Finishing Soc. Jpn **68**, 178 (2017).
- [2] K. Takahara and S. Suzuki, J. Appl. Phys. **130**, 025302 (2021).
- [3] K. Takahara and S. Suzuki, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **20**, 248 (2022).
- [4] S. Suzuki, Y. Haruyama, M. Niibe, T. Tokushima, A. Yamaguchi, Y. Utsumi, A. Ito, R. Kadowaki, A. Maruta and T. Abukawa, Mater. Res. Express **6**, 016301 (2019).
- [5] K. Fujitani, S. Suzuki, M. Kishihara and Y. Utsumi, J. Appl. Phys. **135** (2024).
- [6] K. Fujitani, Y. Utsumi, A. Yamaguchi, H. Sumida and S. Suzuki, Appl. Surf. Sci. **637**, 157891 (2023).
- [7] https://henke.lbl.gov/optical_constants/.
- [8] C. T. Chen, Y. Ma and F. Sette, Phys. Rev. A **40**, 6737 (1989).
- [9] H. J. Song, H. J. Shin, Y. Chung, J. C. Lee and M. K. Lee, J. Appl. Phys. **97**, 113711 (2005).
- [10] M. Petravic, R. Peter, M. Varasanec, L. H. Li, Y. Chen and B. C. C. Cowie, J. Vac. Sci. Technol. A **31**,

031405 (2013).

[11] O. Björneholm, A. Nilsson, A. Sandell, B. Hernnäs and N. Mårtensson, Phys. Rev. B **49**, 2001 (1994).

[12] T. Ushiki, J. Surf. Sci. Soc. Jpn **36**, 189 (2015).

[13] M. Yamashita and K. Kameyama, J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn **32**, 52 (1997).

[14] H. Takahashi, J. Surf. Sci. Soc. Jpn **25**, 224 (2004).

[15] M. Takeuchi, S. Suzuki, M. Nakamura, T. Hata, Y. Nishiuchi, K. Tada and N. Toyoda, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 07SP04 (2024).

X-ray PEEM 液体測定における 液体サンプル自身のチャージアップ抑制効果

竹内雅耶¹、大河内拓雄²、鈴木哲²

¹兵庫県立大学大学院 工学研究科

²兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

Charge-up suppression effect of liquid samples themselves in X-ray PEEM liquid measurements

Masaya Takeuchi¹, Takuo Ohkochi², Satoru Suzuki²

¹Graduate school of engineering, University of Hyogo

²Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

In recent years, acquiring physicochemical information at solid–liquid and gas–liquid interfaces has become an important topic both industrially and academically. For example, phenomena occurring at the nano- and microscale in liquid environments—such as electrode reactions in lithium-ion batteries, the remarkable cleaning effects of nanobubbles, and the process of viral entry into cells—have rarely been imaged, making this a largely unexplored area. Thus far, measurements using techniques such as liquid-phase AFM and confocal microscopy have been conducted; however, it has been difficult to obtain property-specific contrast with these methods. We are investigating liquid analysis using synchrotron radiation photoemission electron microscopy (PEEM). By combining synchrotron radiation PEEM with X-ray absorption spectroscopy (XAS), it becomes possible to perform spectroscopic imaging with a spatial resolution of less than 50 nm.

1. 序論

近年、固液界面・気液界面の物性情報の取得は、産業的・学術的に重要なトピックとなっている。例えば、リチウムイオン電池の電極反応や優れた洗浄効果を示すナノバブル、ウィルスの細胞侵入過程など、液中のナノ・マイクロスケールで起きる現象をイメージした事例は少なく、未開拓領域となっている。これまで、液中 AFM や共焦点顕微鏡などを用いた測定が行われてきたが、それらの方法では物性コントラストの取得は困難である。我々は、放射光 PEEM を用いた液体分析を検討している。放射光 PEEM は XAS (X-ray absorption spectroscopy) と組み合わせることで、空間分解能 50 nm 以下の分光イメージングが可能となる。そのスキームを図 1 に示す^{1, 2}。膜厚数 nm の窒化シリコンメンブレンの下部に水が設置される。X 線はそのメンブレンを通して液体に侵入し、発生した光電子はメンブレンを介して検出器に輸送される。ここで、窒化シリコンは絶縁体であるため適切にチャージアップ補正をする必要がある。その手法として一般的には導電成膜をコーティングする手法が挙げられるが、電子の平均自由

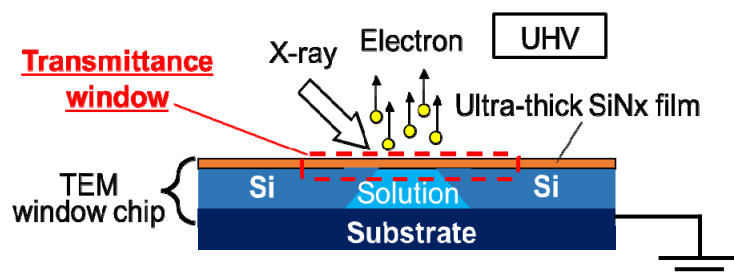


Fig. 1 Schematic of liquid cell

行程を考慮すると、その導電成膜の膜厚はたとえ数 nm でも光電子の検出感度を大きく低下させる。そこで我々は窒化シリコン膜が数 nm 程度と薄いことに注目し、液体サンプル自身でチャージアップ補正が可能ではないか考えた。本研究では、純水と塩化ナトリウム水溶液を液体サンプルとして用意し、その液体自身のチャージアップ抑制効果について検討する。

2. 実験結果・考察

我々は、放射光施設 NewSUBARU に設置されている光電子顕微鏡(BL-9A)を用いて、Fig. 1 に示す方法で封止された液体自身のチャージアップ抑制効果を検証する実験を行った。ここで窒化シリコンメンブレンの大きさは $25\ \mu\text{m}$ 角であり、光源は UV (5.2 eV)を用いた。用いた液体サンプルは 0.1 M の塩化ナトリウム、純水である。その結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a)は水なしで観察した結果である。チャージアップにより像が歪み、本来正方形に観察できるはずのメンブレンが正常に観察できていないことが分かる。一方、0.5 M の塩化ナトリウムを封入した場合は、チャージアップは抑制され $25\ \mu\text{m}$ 角のメンブレン領域が明瞭に観察出来ていることが分かる。また、Fig. 2(c)に示すように純水であってもチャージアップを十分に抑制できていることが分かる。Fig. 3 に示すように Si 基板は接地されているため、液体から光電子および二次電子として放出された電荷は、Si 基板を介して供給される。また、窒化シリコンメンブレン自身からそれらの電子は放出されるが、同等に液体を介して窒化シリコンに電荷が供給されることでチャージアップは抑制される。

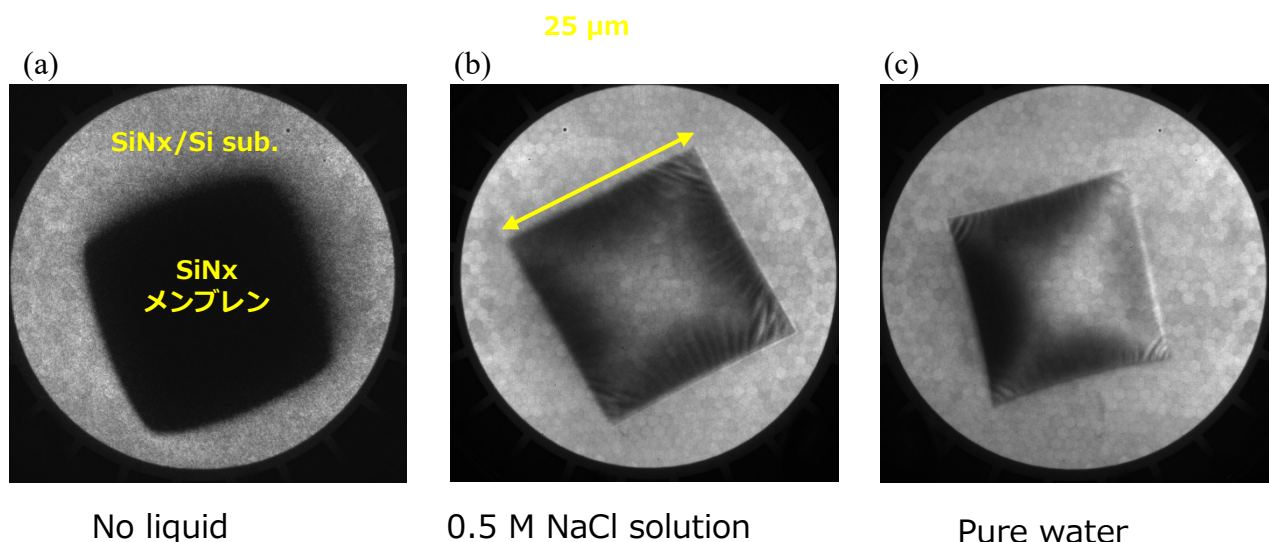


Fig. 2 Observed images of SiNx membrane: (a) without liquid (showing distortion due to charge-up), (b) with 0.5 M NaCl solution (clear $25\ \mu\text{m}$ square membrane), (c) with pure water (charge-up sufficiently

3. 結論

本研究では、UV-PEEM を用いた液体試料観察において、液体サンプル自身がチャージアップ抑制効果を有することを実証した。具体的には、純水および塩化ナトリウム水溶液を用いた実験により、液体を封入した場合にはチャージアップが大幅に抑制され、メンブレン領域が高コントラストで明瞭に観察できることを確認した。この結果は、PEEM による液体測定において従来必要とされていた導電性膜の追加コーティングを不要とする可能性を示すものであり、これによりコーティング膜による光電子強度の減衰を回避し、より高感度な観察を実現できることが期待される。今後は、電気化学反応過程における電極界面で液体の動的挙動を直接観察を進める予定である。

参考文献

- [1] T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi, and K. Uosaki, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 111605 (2013).
- [2] R. Endo, D. Watanabe, M. Shimomura, and T. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 173702 (2019).

Complementary correlation between surface microbubble and droplet shapes

Koji Takahara, Satoru Suzuki

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

*The contents of this report have been published in AIP Adv. **14**, 105023 (2024), <https://doi.org/10.1063/5.0220585>.

Previous atomic force microscopy studies have suggested that surface micro- and nanobubbles exhibit a flat shape. In this study, we directly observed surface microbubbles formed in an NH_3BH_3 solution using an optical microscope. No flat microbubbles were observed. Instead, on an SiO_2/Si substrate, we discovered a relationship where the sum of the contact angle of a microbubble and the contact angle of a droplet equaled approximately 180° . This relationship allowed us to control the shape of surface microbubbles by manipulating the wettability of the surface and the surface tension of the liquid, similar to droplet control. We were able to produce almost perfectly spherical microbubbles. Conversely, on a Cu foil, this relationship did not hold, although we still observed the formation of nearly spherical microbubbles. In this scenario, the shape of microbubbles appeared to be influenced by contact line pinning.

1. Introduction

Surface micro- and nanobubbles are micro- and nanometer-scale bubbles partially in contact with a solid surface.¹⁻⁶ Instrumental analysis of individual micro- or nanobubbles buried in a liquid is often very difficult. Consequently, many fundamental questions remain unanswered. For instance, the extended lifetime of a nanobubble contradicts diffusion theory, which suggests instability due to the significant concentration gradient at the bubble/liquid interface.¹⁻⁶

The shape of surface nanobubbles remains enigmatic, predominantly investigated through liquid atomic force microscopy (AFM). These studies have consistently depicted surface nanobubbles as notably flat, in stark contrast to their macroscopic counterparts.¹⁻⁶ The contact angle, gauged on the gas side, has been frequently documented to be substantially smaller than that of larger surface bubbles, often registering below 30° .^{1, 7-11} While a few studies have suggested surface nanobubbles with contact angles of approximately 60° ¹² and 90° ,¹³ the substantial error bars associated with tip radius correction have cast doubt on these findings.¹³ The small contact angle increases the effective radius of the bubble. The Laplace pressure due to surface tension is inversely proportional to the bubble radius.^{14, 15} Therefore, the contact angle may have an impact on the discussion of the stabilization mechanism of surface bubbles.

Previously, we generated surface micro- and nanobubbles within a scanning electron microscope (SEM) through electron irradiation of water confined in a liquid cell.^{16, 17} Cross-sectional examination of surface micro- and nanobubbles formed at an edge¹³ and a corner¹⁴ of a SiN electron-transparent window was also conducted. In contrast to the previous AFM studies, we observed nearly hemispherical surface bubbles regardless of their size. However, given the surface sensitivity of the SEM method, what we observed in cross-section were not typical surface bubbles with one side in contact with a solid, but rather surface bubbles with two sides (edge) or three sides (corner) in contact with a solid. Consequently, we could not definitively rule out the possibility that the shape of the surface bubbles was influenced by this configuration.

In this paper, we examine the shape of surface microbubbles through direct observation using an optical microscope. Our findings demonstrate that, similar to droplets, the shape of a surface microbubble on an SiO₂/Si substrate can be manipulated by adjusting the properties of the substrate surface and the liquid. We were able to create nearly spherical microbubbles with a contact angle of approximately 180°. The relationship between the shape of a microbubble and a droplet closely aligns with expectations from a basic model. Additionally, on a Cu foil, we observed the formation of nearly spherical microbubbles. However, the shape of these surface microbubbles appeared to be influenced by contact line pinning.

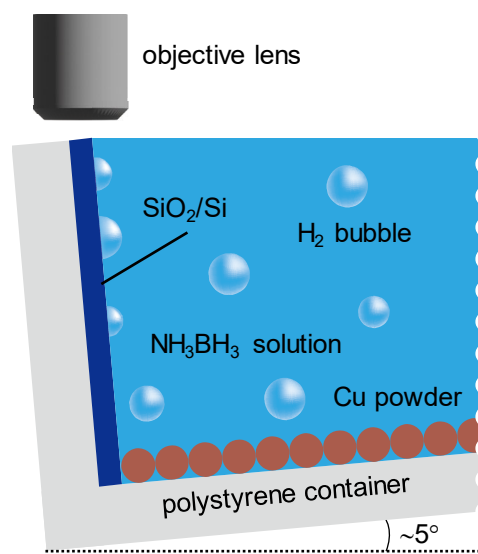
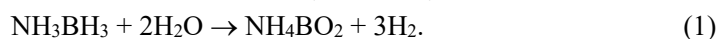


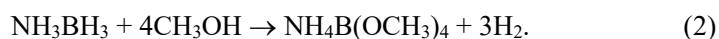
Fig. 1. Schematic of formation and observation of surface microbubbles.

2. Experimental

The microbubble generation and observation method used in this study is schematically shown in Fig. 1. We employed ammonia borane (NH₃BH₃), a promising hydrogen storage material,¹⁸ to produce microbubbles. The ammonia borane powder (Sigma Aldrich) was dissolved in water or methanol to obtain 0.32 mol/L solutions. A catalyst was necessary for bubble formation, and we utilized Cu powder (-200 mesh, Nilaco) as the catalyst. Hydrogen microbubbles were produced in the water solution through the hydrolysis of ammonia borane facilitated by the catalyst.¹⁹⁻²¹



Similarly, in the methanol solution, hydrogen microbubbles were produced by the alcoholysis reaction.¹⁹



Some of the microbubbles generated adhered to the surface of the SiO₂ (thickness: approximately 1 μm)/Si substrate in the container, forming surface microbubbles. See Video S1 in supplementary material. The SiO₂/Si substrate used in this study had been stored in the atmosphere for several months. Some experiments were conducted after treating the substrate hydrophilically using ultraviolet (UV) ozone cleaning equipment (SKB401Y, Sun Energy). Unless specified otherwise, an untreated substrate was used. Surface microbubbles were directly observed using a conventional optical microscope (Olympus, BX60M). Due to limitations in the spatial resolution of optical microscopy, we observed microbubbles rather than nanobubbles in this study. It is worth noting that the flat shape has been reported not only for surface nanobubbles but also for surface microbubbles.^{1-3, 5, 15, 22, 23} In this study, the contact angle of a bubble and a droplet was measured on the gas and liquid side, respectively (see below). For a droplet (2 μL), a contact angle gauge (Hagitec, ST-1) was used, while the contact angle of a microbubble was directly measured from the cross-sectional optical microscope image.

3. Results and discussion

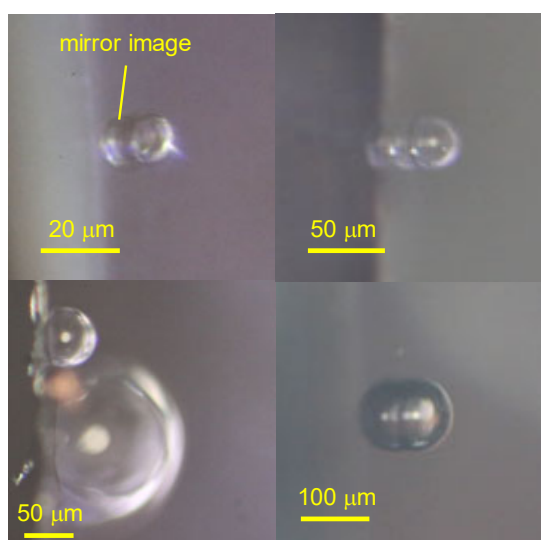


Fig. 2. Surface microbubbles formed in an aqueous solution.

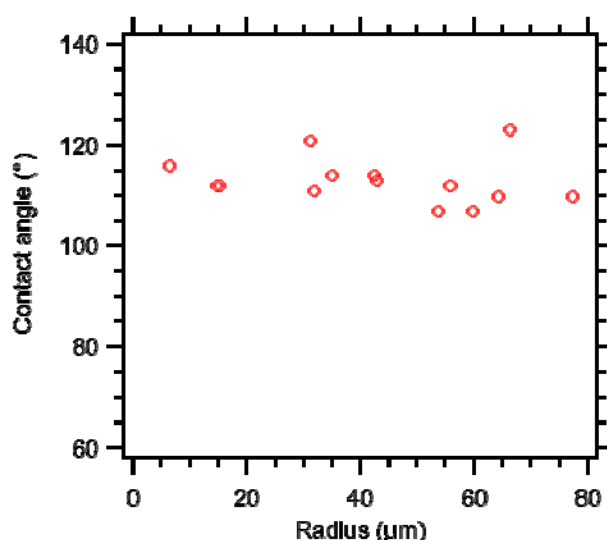


Fig. 3. Contact angle versus radius obtained in an aqueous solution.

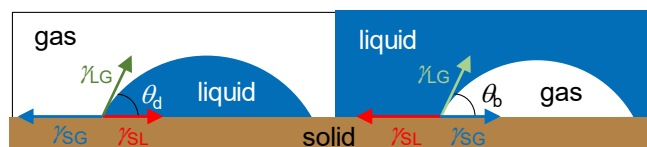


Fig. 4. Schematic of the force balance at the contact line of a droplet (left) and a bubble (right).

Microbubbles of various sizes observed in the water solution are shown in Fig. 2. All of them are hemispherical, and no flat shapes are seen. This result is consistent with our previous SEM study but contradicts previous AFM studies. The contact angle versus bubble radius observed from 14 microbubbles is summarized in Fig. 3. The contact angle is distributed between 107 and 123°. No radius dependence of the contact angle is observed, and the average contact angle is 113°.

Here, we discuss the relationship between the contact angles of a droplet and a bubble. The force

balance at the three-phase contact line for a droplet is expressed by Young's equation as follows:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} \cos \theta_d + \gamma_{SL}, \quad (3)$$

where γ_{SG} , γ_{LG} , and γ_{SL} are the surface tensions of the solid-gas, liquid-gas, and solid-liquid interfaces, respectively, and θ_d is the contact angle of the droplet, as shown in Fig. 4 (left).

Similarly, for a bubble, Young's equation is expressed as [Fig. 4 (right)]

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta_b + \gamma_{SG}, \quad (4)$$

where, θ_b is the contact angle of the bubble.

Assuming that γ_{SG} , γ_{LG} , and γ_{SL} in Eq. (3) and (4) are the same, we obtain:

$$\theta_d + \theta_b = 180^\circ. \quad (5)$$

The contact angle of an aqueous solution droplet on the SiO₂/Si substrate was approximately 65°. These results indicated that the relationship in Eq. (5) is nearly satisfied.

When Eq. (5) holds true, if θ_d is close to 0°, we obtain a bubble with θ_b of ~180°, which is almost

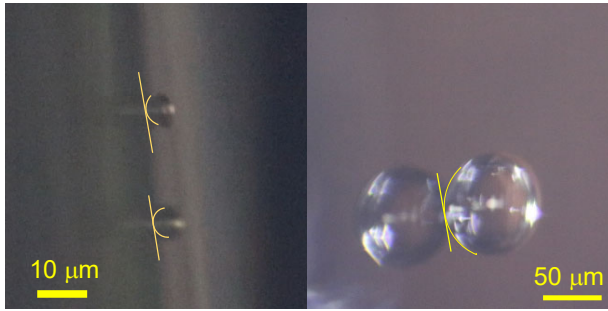


Fig. 5. Surface microbubbles formed in a methanol solution.

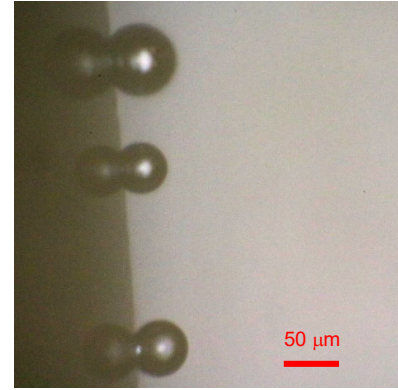


Fig. 6. Surface microbubbles formed in a water-methanol solution.

spherical. A value of θ_d close to 0° was observed for the methanol solution of ammonia borane on the SiO₂/Si substrate. This is attributed to the lower surface tension of methanol (22.95 mN/m at 20°C) compared to that of water (72.75 mN/m).²⁴ Surface microbubbles generated in the methanol solution are shown in Fig. 5. Consistent with Eq. (5), they appear as almost spherical bubbles with contact angles of approximately 180°. To the best of our knowledge, this is the first observation of spherical surface microbubbles.

The contact angle could be controlled by mixing the two solutions. Figure 6 displays microbubbles observed by mixing methanol and water solutions at a volume ratio of 1:2. Contact angles of 137 to 140° were observed, which fall between those of the pure methanol and water solutions. The contact angle of the droplet of the mixed solution was about 45°. These results are largely consistent with Eq. (5) once more.

θ_d of ~0° could also be obtained by UV ozone treatment of the SiO₂/Si substrate for the water solution. The microbubbles formed on the hydrophilic substrate in the aqueous solution are shown in Fig. 7. As expected from Eq. (5), almost spherical bubbles with θ_b of approximately 180° were observed. These results indicate that the shape of a microbubble can be controlled by controlling the shape of the droplet according to Eq. (5). If we can create an almost spherical droplet, we might be able to create a very flat microbubble on the surface.

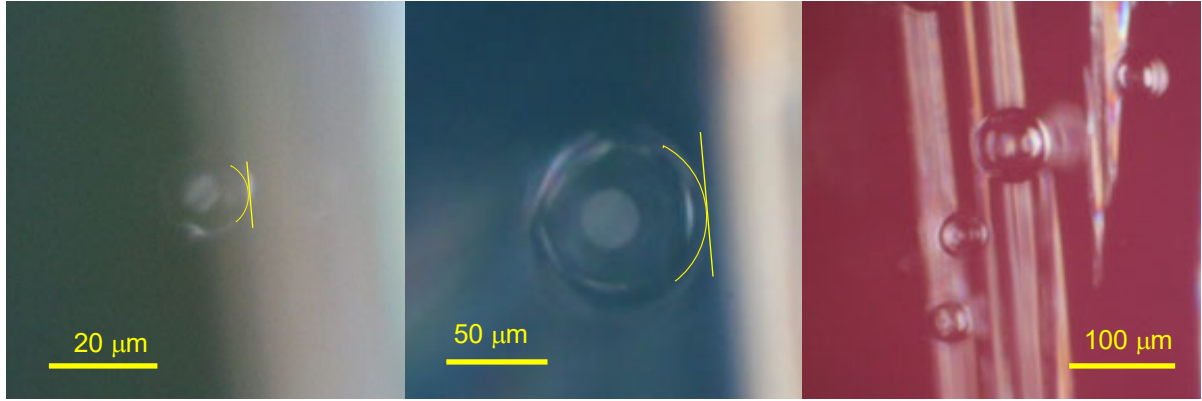


Fig. 7. Surface microbubbles formed on a UV ozone-treated SiO₂/Si substrate in an aqueous solution.

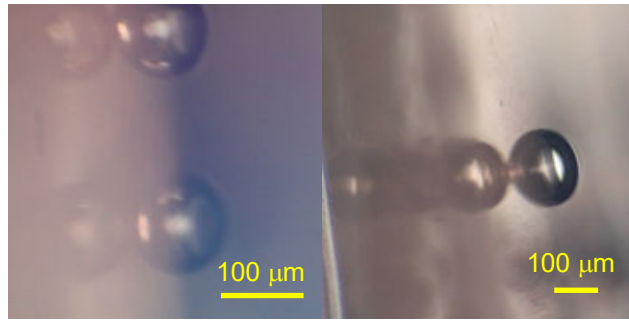


Fig. 8. Surface microbubbles formed on a Cu foil in an aqueous solution.

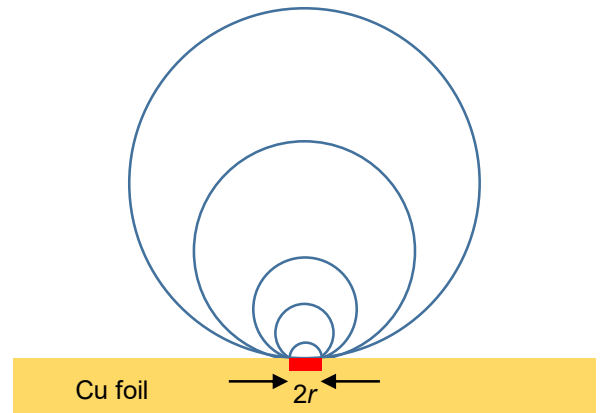


Fig. 9. Schematic of the pinning of a surface microbubble at the formation position.

As observed, on the SiO₂/Si substrate, Eq. (5) remained valid. However, we also encountered instances where Eq. (5) did not apply. Here, microbubbles were directly formed on a Cu foil in an ammonia borane water solution. The surface of the Cu foil appeared to be oxidized due to prolonged air exposure. Nevertheless, microbubbles formed at specific points. As depicted in Fig. 8, all the microbubbles observed on the Cu foil exhibited an almost spherical shape with θ_b of approximately 180°. Conversely, θ_a of the water solution on the Cu foil was approximately 75°. Clearly, the relationship described by Eq. (5) does not hold in this scenario.

We propose that the pinning of the three-phase contact line accounts for these results, as depicted schematically in Fig. 9. The specific positions where microbubbles form are believed to have higher catalytic activity than others, potentially due to factors such as a low degree of oxidation, specific crystal plane orientation, or unique microstructure. Assuming that the contact line is anchored at these catalytically active sites, the value of θ_b varies with the bubble size. When the bubble size exceeds the size of the active region significantly, the bubble assumes an almost spherical shape with a θ_b close to 180° (see Fig. 9). The effect of pinning is expressed by the following modified Young's equation, which adds a term for line tension σ to Eq. (4).²⁵⁻²⁷

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta_b + \gamma_{SG} + \sigma/r, \quad (6)$$

where, r is the radius of the contact line (see Fig. 9). For example, σ for the air-water-quartz boundary is reported to be 3×10^{-11} N.²⁸ In such a case, the σ/r value could be comparable to the γ values (e.g. 72.75

mN/m for water) when r is nanometer-scale. Unfortunately, the active region's size $2r$ was too small to observe in our experiments, strongly suggesting that it is submicrometer-scale or smaller. Anyway, we think that, at least in this case, microscopic surface inhomogeneity is important for the pinning because bubbles always form at specific positions. The pinning of the contact line has been documented in prior AFM studies.^{8, 15, 22, 23, 29} Some theoretical studies have underscored the fundamental importance of pinning for the extended lifetime of surface nanobubbles.^{14, 30} However, at least in this study, pinning appears not to be crucial for the long-term stability, as microbubbles remained stable regardless of whether pinning was present (on a Cu foil) or absent (on SiO₂/Si).

4. Conclusion

Hydrogen surface microbubbles were generated in water or methanol solutions of ammonia borane using Cu as a catalyst, and their shapes were directly observed via an optical microscope. In contrast to prior AFM studies, no flat bubbles were observed. Instead, on a SiO₂/Si substrate, we noted a relationship where $\theta_d + \theta_b \sim 180^\circ$. By exploiting this relationship, we successfully produced nearly spherical surface microbubbles with $\theta_b \sim 180^\circ$ under conditions of $\theta_d \sim 0^\circ$. Our findings suggest that the shape of a surface bubble can be manipulated similarly to that of a droplet by adjusting the wettability of the surface and the surface tension of the liquid. $\theta_b \sim 180^\circ$ was also observed on a Cu foil. However, the relationship $\theta_d + \theta_b \sim 180^\circ$ did not hold, likely due to contact line pinning.

The following video shows the formation process of surface microbubbles on a SiO₂/Si substrate in a water/methanol solution.

<https://doi.org/10.60893/figshare.adv.c.7483449.v1>

References

- [1] P. E. Theodorakis and Z. Che, *Advances in Colloid and Interface Science* **272**, 101995 (2019).
- [2] X. Zhang and D. Lohse, *Biomicrofluidics* **8**, 041301 (2014).
- [3] J. R. T. Seddon and D. Lohse, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 133001 (2011).
- [4] M. Alheshibri, J. Qian, M. Jehannin and V. S. J. Craig, *Langmuir* **32**, 11086 (2016).
- [5] D. Lohse and X. Zhang, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 981 (2015).
- [6] V. S. J. Craig, *Soft Matter* **7**, 40 (2011).
- [7] X. H. Zhang, N. Maeda and V. S. J. Craig, *Langmuir* **22**, 5025 (2006).
- [8] H. Teshima, T. Nishiyama and K. Takahashi, *The Journal of Chemical Physics* **146**, 014708 (2017).
- [9] T. Nishiyama, Y. Yamada, T. Ikuta, K. Takahashi and Y. Takata, *Langmuir* **31**, 982 (2015).
- [10] H.-S. Liao, C.-W. Yang, H.-C. Ko, E.-T. Hwu and I.-S. Hwang, *Applied Surface Science* **434**, 913 (2018).
- [11] A. Agrawal, J. Park, D. Y. Ryu, P. T. Hammond, T. P. Russell and G. H. McKinley, *Nano Letters* **5**, 1751 (2005).
- [12] B. M. Borkent, S. de Beer, F. Mugele and D. Lohse, *Langmuir* **26**, 260 (2010).
- [13] B. Song, W. Walczyk and H. Schönherr, *Langmuir* **27**, 8223 (2011).
- [14] J. H. Weijss and D. Lohse, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 054501 (2013).
- [15] D. Li, D. Jing, Y. Pan, W. Wang and X. Zhao, *Langmuir* **30**, 6079 (2014).
- [16] K. Takahara and S. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **130**, 025302 (2021).
- [17] K. Takahara and S. Suzuki, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **20**, 248 (2022).
- [18] S. Furukawa, G. Nishimura, T. Takayama and T. Komatsu, *Frontiers in Chemistry* **7** (2019).
- [19] M. Liu, L. Zhou, X. Luo, C. Wan and L. Xu, *Catalysts* **10**, 788 (2020).

- [20] U. B. Demirci, S. Bernard, R. Chiriac, F. Toche and P. Miele, *Journal of Power Sources* **196**, 279 (2011).
- [21] M. Morishita, A. Nozaki, H. Yamamoto, N. Fukumuro, M. Mori, K. Araki, F. Sakamoto, A. Nakamura and H. Yanagita, *RSC Advances* **11**, 14063 (2021).
- [22] X. Zhang and N. Maeda, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 736 (2011).
- [23] X. Zhang, D. Y. C. Chan, D. Wang and N. Maeda, *Langmuir* **29**, 1017 (2013).
- [24] G. Vazquez, E. Alvarez and J. M. Navaza, *Journal of Chemical & Engineering Data* **40**, 611 (1995).
- [25] B. H. Tan, H. An and C.-D. Ohl, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 054501 (2017).
- [26] Y. Wang, X. Luo, W. Qin and F. Jiao, *Applied Surface Science* **481**, 1585 (2019).
- [27] T. Furuta and A. Nakajima, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **84**, 373 (2011).
- [28] J. Drelich, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **116**, 43 (1996).
- [29] C.-K. Fang, H.-C. Ko, C.-W. Yang, Y.-H. Lu and I.-S. Hwang, *Scientific Reports* **6**, 24651 (2016).
- [30] D. Lohse and X. Zhang, *Physical Review E* **91**, 031003 (2015).

単層カーボンナノチューブ内包長鎖カーボンチェーンの XAFS 測定

丸山 隆浩¹、春山 雄一^{2*}

¹名城大学理工学部

²兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

C K-edge XAFS analysis on long linear carbon chain in single-walled carbon nanotube

Takahiro Maruyama¹ and Yuichi Haruyama²

¹Meijo University

²Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

We performed C K-edge X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis for long linear carbon chains (LLCCs) confined inside single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). A sharp peak appeared at 289 eV in XAFS spectrum after forming LLCCs in SWCNTs. This peak would be related to the electronic state of LLCCs.

1. はじめに

多数の炭素原子が一次元状に連なった長鎖カーボンチェーン (Long Linear Carbon Chain: LLCC) は、優れた機械的強度や熱物性を有することが予想されているが、大気中で非常に不安定なため、その物性の多くは明らかでない。近年、大気下での物性評価を見据えて、LLCC をカーボンナノチューブ (CNT) に内包することが試みられている。しかし、過去の報告の多くは二層以上の CNT に LLCC を内包したもので、物性評価には、より層数の少ない単層カーボンナノチューブ (SWCNT) への LLCC の内包が望まれている。最近、有機分子を内包した SWCNT を加熱処理する手法を用いて、LLCC@SWCNT の合成が実現できるようになった[1-3]。

本研究では、水素末端ポリインを用いて、SWCNT 内に LLCC を形成し、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により、LLCC の電子状態を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

ヘキサン中でアーク放電を行い、ポリイン含有ヘキサン溶液を作製した[1]。トレンス試薬を用いて精製処理を行ったのち[4]、ポリイン含有ヘキサン溶液を開口処理を施した SWCNT と混合し、高压反応容器内で 80℃で 24 時間保ち、SWCNT 内にポリインを内包させた。さらに、真空中で 700℃で加熱処理を行い、SWCNT 内に LLCC を形成した。作製した試料を紫外可視分光光度計、およびラマン分光により評価した。C K 吸収端の XAFS 測定は、ニュースバルのビームライン BL7B にて実施した。

3. 実験結果

作製したポリイン含有ヘキサン溶液の、トレンス試薬を用いての精製処理前後の光吸収スペクトルを Figure 1 に示す。227 nm 付近のピークは C₈H₂ 由来であるが、精製処理後にスペクトル中のバックグラウンドが減少し、溶液中の不純物が除去されたことがわかる。

この精製処理後のポリイン含有ヘキサン溶液を用いて、SWCNT 中へのポリインの内包を試みた。SWCNT への内包に用いたポリイン含有ヘキサン溶液に対する光吸収スペクトル測定と、内包処理後の試料に対するラマン分光測定の結果から、ヘキサン溶液中のポリイン濃度と内包されたポリイン濃度には相関があり、溶液中のポリイン濃度が高くなるにつれ、内包されたポリインの密度も高くなることがわかった。

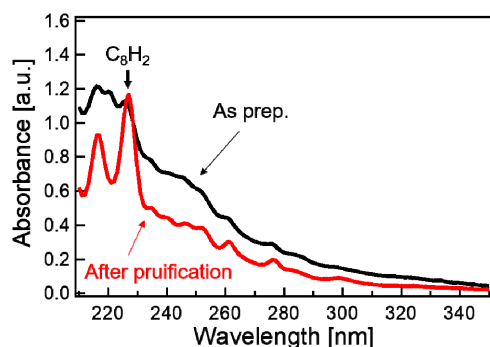


Figure 1. Ultraviolet optical absorption spectra of the raw and purified polyynes in n-hexane solution.

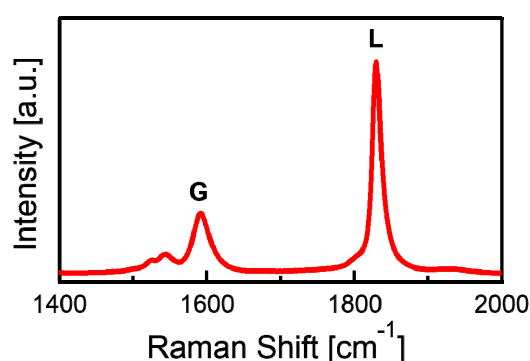


Figure 2. Raman spectrum of LLCC@SWCNT.

内包ポリインの密度が最も高い試料を用いて、SWCNT 内に LLCC を形成し、ラマン分光測定による評価を行った。Figure 2 に LLCC 形成後の試料のラマンスペクトルを示す。LLCC に由来する L バンドの強度が、SWCNT に由来する G バンド強度を大きく上回り、高密度で LLCC が SWCNT に内包されていることがわかる。また、ラマンスペクトル中の RBM ピークの波数のシフトから、LLCC が主に直径 0.8 nm 以下の細径の SWCNT に内包されている様子が示唆された。

次に LLCC 内包 SWCNT (LLCC@SWCNT) に対して、C K 吸収端の XAFS 測定を行った。Figure 3 に、LLCC@SWCNT の C K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。比較のため、LLCC を内包していない SWCNT のみの試料の C K 吸収端の XAFS スペクトルも示してある。どちらのスペクトルも、SWCNT に由来する $1s \rightarrow \pi^*$ 軌道への遷移によるピークが 285 eV に、また、 $1s \rightarrow \sigma^*$ 軌道への遷移によるピークが 292 eV 付近に観測された。さらに、LLCC が内包された試料では、289 eV に鋭いピークが観測された。LLCC 由来の遷移により 289 eV にピークが生じた可能性がある。

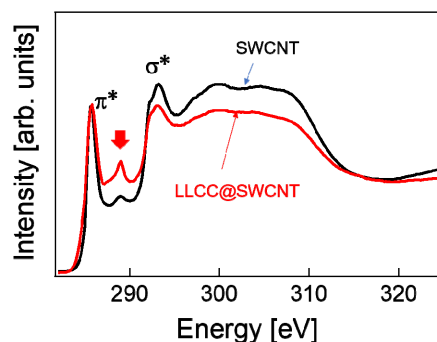


Figure 3. C K-edge XAFS spectra for the open-ended SWCNT and SWCNWs. The spectra are normalized by the white line intensity.

4. まとめ

鎖状分子である水素末端ポリインを炭素源に用いて、SWCNT 内に LLCC を内包した試料を作製した。本手法により作製した LLCC@SWCNT に対し、C K 吸収端 XAFS スペクトルの測定を行ったところ、289 eV に LLCC 由来と思われる遷移が新たに観測された。

文 献

- [1] W. Chang, F. Liu, Y. Liu, T. Zhu, L. Fang, Q. Li, Y. Liu, X. Zhao, Carbon **183**, 571 (2021).
- [2] Y. Chen, K. Tang, W. Zhang, H. Cao, H. Zhang, Y. Feng, W. Cui, Y. Hu, L. Shi, G. Yang, ACS Nano **19**, 12146 (2025).
- [3] B.W. Zhang, X.Y. Qui, Y. Ma, Q. Hu, A. Fitó-Parera, I. Kohata, Y. Feng, Y. Zhneg, C. Zhang, Y. Matsuo, Y.H. Wang, S. Chiashi, K. Otsuka, R. Xiang, D.I. Levshov, S. Cambré, W. Wenseleers, S.V. Rotkin, S. Maruyama, ACS Nano **19**, 12996 (2025).
- [4] L. Fang, T. Zhu, W. Chang, Y. Liu, X. Zhao, Carbon **179**, 28 (2021).

第三部 論文等一覧



NewSUBARU 制御室

受賞

“Best Academic Poster Presentation”

Umi Fujimoto

Photomask Japan 2024 (PMJ2024), Yokohama, Japan, 2024/4.

学術論文

“Development of an EUV irradiation tool in hydrogen atmosphere to evaluate EUV mask absorber durability”

Hayato Ishida, Shinji Yamakawa and Tetsuo Harada, Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 03SP71 (2025).

“Observation Result of Chemical Composition Distribution of Resist Thin Film by Photoemission Electron Microscopy”

Tsukasa Sasakura, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, J. Photopolym. Sci. Technol. **37**, 591 (2024).

“Spatial Distribution Analysis of Functional Groups in Resist Thin Film Using Reflection-Mode Resonant Soft X-ray Scattering”

Yuri Ebuchi, Shinji Yamakawa*, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe, J. Photopolym. Sci. Technol. **37**, 585 (2024).

“Current Status of EUV Flood Exposure Tool at NewSUBARU BL03”

Ryuta Shiga, Shinji Yamakawa*, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe, J. Photopolym. Sci. Technol. **37**, 579 (2024).

“Fundamental Evaluation of KrF Resist Changing Formulation by EB and EUV Exposure”

Yosuke Ohta, Atsushi Sekiguchi, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, and Hiroki Yamamoto, J. Photopolym. Sci. Technol. **37**, 89 (2024).

“EUV durability of CNT pellicles for next-generation scanner”

Takahiro Ueda, Marcio D. Lima, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, and Takeshi Kondo, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 03SP57 (2024).

“Submicron-processing by X-ray lithography for medical mesh nebulizer”

Taki Watanabe, Sho Amano, Yuichi Utsumi, Kazuhiro Kanda
Jpn J. Appl. Phys. **64**, 05SP14 (2025).

“Effect of soft X-rays on vacancy-type defects in highly hydrogenated DLC films”

Kazuhiro Kanda, Daisuke Niwa, Tomohiro Mishima, Fuminobu Hori, Atsushi Yabuuchi, Atsushi Kinomura
Diam. Relat. Mater. **154**, 112136 (2025).

“Temporary change in NEXAFS spectra of amorphous carbon nitride films with photoinduced deformation by visible light irradiation”

Masami Aono, Keiji Komatsu, Kyoji Morita, Tasuku Inoue, Kazuhiro Kanda

J. Appl. Phys. **136**, 045301 (2024).

“Etching Mechanism of Si-rich SiO_x Film by Atomic Hydrogen Annealing”

Akira Heya, Kazushi Ota, Shozo Inoue, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, Koji Sumitomo

J. Photopolym. Sci. Tech. **37**, 415-422 (2024).

“Investigation of vacancy-type defects in diamond-like carbon films using slow positron beam”

Kazuhiro Kanda, Tomohiro Mishima, Hiroki Akasaka, Fuminobu Hori, Atsushi Yabuuchi, Atsushi

Kinomura

Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 045503 (2024).

“Photon energy dependence of graphene oxide reduction by soft X-ray irradiation and atomic hydrogen annealing”

Akira Heya, Akinori Fujibuchi, Masahiro Hirata, Yoshiaki Matsuo, Junichi Inamoto, Kazuhiro Kanda,

Koji Sumitomo

Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 02SP20 (2023).

“真空を用いる X 線分析用の液体・気体セルの開発と適用例”

三木悠平, 江口智己, 中村雅基, 石澤秀紘, 武尾正弘, 竹内雅耶, 秦隆志, 西内悠祐, 多田佳織, 鈴木哲…

X 線分析の進歩 **56**, 79-85 (2025).

“High Sensitivity of Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Measurement Using Liquid Cell with Electron Transmittance Window Ultra-Thinned by a Gas Cluster Ion Beam”

Masaya Takeuchi, Satoru Suzuki, Noriaki Toyoda

ECS Meet. Abst. **MA2024-02**(60) 4044-4044 (2024).

“Complementary correlation between surface microbubble and droplet shapes”

Koji Takahara, Satoru Suzuki

AIP Adv. **14**, 105023-1-105023-5 (2024).

“Investigation of Control of Water Contact Angle by Composition Control of SiCO_xHy Film Formed on Si Substrate”

Daisuke Fujiki, Kaito Fujitani, Mana Honkawa, Nobuyuki Terayama, Eiji Komatu, Jun Asano,

Tsunemasa Saiki, Hirosuke Sumida, Satoru Suzuki, Yuichi Utsumi

J. Photopolym. Sci. Technol. **37**, 345-350 (2024).

“Highly sensitive electron-beam-induced X-ray detection from liquid using SiNx membrane ultrathinned by gas cluster ion beams”

Masaya Takeuchi, Satoru Suzuki, Masaki Nakamura, Takashi Hata, Yusuke Nishiuchi, Kaori Tada,

Noriaki Toyoda

Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 07SP04 (2024).

“Spectroscopic investigations on trivalent ruthenium ions in ruthenium perovskite oxide thin films”

S. Nakata, R. Takahashi, R. Matsumoto, L.-F. Zhang, H. Sumida, S. Suzuki, T. C. Fujita, M. Kawasaki, H. Wadati

Appl. Phys. Lett. **124**, 202405-1-5 (2024).

“Etching Mechanism of Si-rich SiO_x Film by Atomic Hydrogen Annealing”

Akira Heya, Kazushi Ota, Shozo Inoue, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, and Koji Sumitomo
Journal of Photopolymer Science and Technology, **37**, No. 4, pp. 412-422, 2024.

“Uncovering the origin of magnetic moment enhancement in Fe–Co–Ir alloys via high-throughput XMCD”

T. Yamazaki, T. Kawasaki, A. L. Foggiatto, R. Toyama, K. Fuku, V. K. Kushwaha, Y. Kotani, T. Ohkochi, K. Higashi, N. Kawamura, Y. Sakuraba, Y. Iwasaki, and M. Kotsugi
Phys. Rev. Materials **9**, 034408 (2025).

“Electronic Origin of Enhanced Photocatalytic Activity at the Anatase/Rutile Boundary: A Case of Acetic Acid on the TiO₂ Surface”

K. Hiromori, N. Nakajima, T. Hasegawa, S. Wada, O. Takahashi, T. Ohkochi, K. Mase, K. Ozawa
J. Phys. Chem. C **128**, 21767 (2024).

“Low-temperature liquid-crystalline nitroxide radical”

Y. Uchida, T. Akita, T. Ohkochi, X. -Q. Ma, D. Kiyohara, S. Nakagami, T. Yamazaki, and N. Nishiyama
J. Mater. Chem. C, **13**, 54 (2025).

“Consideration of Experiment to Introduce MEMS Devices into Spectroscopic Systems for Bending and Three-point Tension Tests”

A. Yamaguchi, T. Ohkochi, M. Oura, T. Yokomatsu, and K. Kanda
Sensors and Materials **36**, 3465 (2024).

“Magnetic anisotropy driven by ligand in 4d transition-metal oxide SrRuO₃”

Yuki K. Wakabayashi, M. Kobayashi, Y. Seki, Y. Kotani, T. Ohkochi, K. Yamagami, M. Kitamura, Y. Taniyasu, Y. Krockenberger, H. Yamamoto
APL Mater. **12**, 041119 (2024).

プロシーディングス

“ニュースパル放射光施設ガンマ線ビームライン BL01 の現状”

Haruto Hirakawa, Chigu Cho, Keita Fujimoto, Satoshi Hashimoto
Proc. of the 39th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses, P3 (2025).

“Beyond EUV binary and phase shift masks simulation”

Naoki Hayase, Tetsuo Harada, Proc. SPIE **13177**, 1317711 (2024).

“Deposition of high-density carbon layer for beyond EUV lithography”

Umi Fujimoto, Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa, Takeo Watanabe, Proc. SPIE **13177**, 1317712 (2024).

解説記事

“ダイヤモンドライクカーボン膜の国際標準規格制定と低速陽電子線を用いた新しい構造解析”

神田 一浩
陽電子科学 24, 9-18 (2025).

国際会議

“Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of synchrotron light from tapered undulators”

T. Fuji,¹ T. Tanaka, T. Kaneyasu, Y. Kida, K. Imamura, S. Hashimoto, A. Gocho, K. Kaneshima, Y. Tanaka, M. Katoh, UltrafastOptics2025 (2025).

“Deposition of High-Density Carbon Layer for Beyond EUV Lithography”

Umi Fujimoto, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe
Photomask Japan 2024 (PMJ2024), Yokohama, Japan, 2024/4.

“Development of an EUV Irradiation tool for EUV optical components at NewSUBARU”

Hayato Ishida, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, Shinji Yamakawa
Photomask Japan 2024 (PMJ2024), Yokohama, Japan, 2024/4.

“Beyond EUV binary and phase shift masks simulation”

Naoki Hayase, Tetsuo Harada
Photomask Japan 2024 (PMJ2024), Yokohama, Japan, 2024/4.

“Influence of the solvent in resist solution and thin films on aggregation size of chemical components”

Shinji Yamakawa, Kouji Kuramoto, Atsunori Nakamoto, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe
The 41st International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-41), Chiba, Japan, 2024/06.

“Spatial Distribution Analysis of Functional Groups in Resist Thin Films Using Reflection-ode Resonant Soft X-ray Scatterings”

Yuri Ebuchi, Atsunori Nakamoto, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe
The 41st International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-41), Chiba, Japan, 2024/06.

“Observation Result of Chemical Composition Distribution of Resist Thin Film by Photoemission Electron Microscopy”

Tsukasa Sasakura, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe
The 41st International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-41), Chiba, Japan, 2024/06.

“Current status of EUV flood exposure tool at NewSUBARU BL03”

Ryuta Shiga, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe
The 41st International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-41), Chiba, Japan, 2024/06.

“Evaluation of the basic behavior of acrylic resin changing its composition by KrF, ArF and EUV exposure”

Yosuke Ohta, Atsushi Sekiguchi, Takeo Watanabe, Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa, Hiroki Yamamoto, Tadayuki Fujiwara
The 41st International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-41), Chiba, Japan,

2024/06.

“Outgas evaluation of cable materials for EUV lithography system”

Kazuki Hosoda, Takashi Namikawa, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe
SPIE Photomask Technology + EUV Lithography 2024 (PUV2024), Monterey, USA, 2024/9.

“Diffraction Efficiency Measurements of two-window transmission grating for EUV and Beyond EUV Interference Lithography”

Rikuya Imai, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada
SPIE Photomask Technology + EUV Lithography 2024 (PUV2024), Monterey, USA, 2024/9.

“High Performance C/B Multilayer for Beyond EUV Lithography”

Umi Fujimoto, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada
SPIE Photomask Technology + EUV Lithography 2024 (PUV2024), Monterey, USA, 2024/9.

“Development of Reflection Type Soft X-ray Projection Microscope for the Spatial Distribution Imaging of Resist Thin Film”

Shuhei Iguchi, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada
SPIE Photomask Technology + EUV Lithography 2024 (PUV2024), Monterey, USA, 2024/9.

“Photoemission Electron Microscopy (PEEM) Study of Chemical Composition on the Surface of EUV Resist Thin Films”

Tsukasa Sasakura, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada
SPIE Photomask Technology + EUV Lithography 2024 (PUV2024), Monterey, USA, 2024/9.

“Evaluation of EUV mask absorber durability to high-power EUV irradiation in hydrogen atmosphere”

Hayato Ishida, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada
37th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2024), Kyoto, Japan, 2024/11.

“Investigation of Solvent Effects on the Distribution of Resist Compositions Using Resonant Soft X-ray Scattering”

Kouji Kuramoto, Yuri Ebuchi, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe
37th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2024), Kyoto, Japan, 2024/11.

“Evaluation of Basic Behavior of Acrylic Polymer Changing Composition by KrF, ArF and EUV Exposure”

Yosuke Ohta, Atsushi Sekiguchi, Tadayuki Fujiwara, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, Hiroki Yamamoto
37th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2024), Kyoto, Japan, 2024/11.

“Synthesis and spectroscopic measurements of large-area hydrogen boride sheets”

K. Yamaguchi, M. Niibe, T. Sumi, X. Zhang, M. Horio, E. Nakamura, K. Tanaka, K. Nakanishi, K. Kanda, T. Kondo, and D. I. Matsuda
NanospecFY2023, Okazaki, Japan, 2024.3.4-5.

“Effect of soft X-rays on the vacancy-type defects in highly hydrogenated DLC films”

K. Kazuhiro, D. Niwa, T. Mishima, F.Hori, A. Yabuuchi, and A. Kinomura

17th International Conference on New Diamond & Nano Carbons 2024 (NDNC2024), Sydney, Australia, 2024.5.27-31.

“Reduction and etching mechanism of Si-rich SiO_x film by atomic hydrogen annealing for atomic hydrogen sensors” (invited)

Akira Heya, Kazushi Ota, Shozo Inoue, Yuichi Haruyama, Kazuhiro Kanda, and Koji Sumitomo

The 41st International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-41), Chiba, Japan, 2024.6.25-28.

“Low-Temperature Reduction and N Doping of Graphene Oxide by Soft X-ray Irradiation and Atomic Hydrogen/Nitrogen”

Misora Ueshimo, Junichi Inamoto, Yoshiaki Matsuo, Kazuhiro Kanda, Koji Sumitomo, and Akira Heya

2024 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2024), Himeji, Japan, 2024.9.1-4.

“Fabrication and microstructure in Metal/SiO_x specimens for the analysis of NewSUBARU synchrotron radiation”

Daichi Yamaguchi, Takeshi Nagase, Koji Sumitomo, Akira Heya, Kazuhiro Kanda, Shouzou Inoue, Michiru Yamashita

The 4th Joint Symposium on Advanced Mechanical Science and Technology (4th JSAMST), Himeji, Japan, 2024.9.25-28.

“Submicron-processing by X-ray lithography for medical mesh-nebulizer”

Taki Watanabe, Sho Amano, Yuichi Utsumi, and Kazuhiro Kanda

37th International Microprocesses and Nanotechnology Conference 2024(MNC2024), Kyoto, Japan, 2024.11.12-15.

“On chip synthesis of aspirin by sequential and continuous chemical operation using microwave heating and surface acoustic wave”

Hiroshi Nakamura, Yuichi Utsumi, Mituyoshi Kishihara, Kazuhiro Kanda, and Kaito Fujitani

37th International Microprocesses and Nanotechnology Conference 2024(MNC2024), Kyoto, Japan, 2024.11.12-15.

“Formation and characterization of oxygen vacancies in oxide semiconductors using near-ambient-pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy”

Masaki Nakamura, Yuhei Miki, Tomoki Eguchi, Hirosuke Sumida, Satoru Suzuki

11th annual Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy workshop (APXPS2024), Sendai, 2024/12.

“Environmental Charge Compensation in Near-Ambient Pressure Photoelectron Spectroscopy Enhanced by Large Sample—Aperture Cone Distance”

Satoru Suzuki, Kento Takenaka, Koji Takahara, Hirosuke Sumida

11th annual Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy workshop (APXPS2024), Sendai, 2024/12.

“Controlling the shape of Surface Microbubbles”

Koji Takahara, Satoru Suzuki

10th International Symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu, 2024/10.

“Temperature effects on charge compensation in photoelectron spectroscopy of insulating samples”

Daisuke Fujiki, Masaki Nakamura, Yuhei Miki, Hirosuke Sumida, Satoru Suzuki

10th International Symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu, 2024/10.

“Evaluation of Oxygen Deficiency in SnO₂ Using Near-Ambient-Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy”

Masaki Nakamura, Tomoki Eguchi, Yuhei Miki, Hirosuke Sumida, Satoru Suzuki

10th International Symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu, 2024/10.

“High sensitivity of SEM/EDS detection using liquid cell with electron transmittance window ultra-thinned by O₂-GCIB”

Masaya Takeuchi, Satoru Suzuki, Noriaki Toyoda

ECS PRiME 2024, Honolulu, 2024/10

“Environmental Charge Compensation in Near-Ambient Pressure HAXPES Enhanced by Large Sample—Aperture Cone Distance”

Satoru Suzuki, Kento Tekenaka, Koji Takahara, Hirosuke Sumida

10th International Conference on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES 2024), Pilsen, 2024/6.

“Distribution of sp² content in atomic hydrogen exposed diamond-like carbon film investigated by using NEXAFS and photoelectron spectroscopy”

Yuichi Haruyama, Akira Heya, Koji Sumitomo, Seigo Ito, Mao Yotsumoto, and Takahiro Maruyama

10th International Symposium on Surface Science (ISSS-10), Kitakyushu International Conference Center, Japan, 2024/11.

“Differences in the effects of catalyst support layers on single-walled carbon nanotube growth with Ir and Co catalysts”

Mao Yotsumoto, Takahiro Saida, Shigeya Naritsuka, Yuichi Haruyama, Takahiro Maruyama

68th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, Meijo University, Nagoya, Japan, 2025/3.

学位

修士(工学)

平川 悠人

レーザーコンプトン散乱ガンマ線源の高強度化に向けたビームラインの最適化

藤本羽海

高反射率かつ安定なBeyond EUV用多層膜の研究

今井陸陽

Beyond EUV干渉露光系の開発

井口脩平

反射型拡大投影軟X線顕微鏡によるレジスト薄膜の空間分布観察

笹倉司

X線光電子顕微鏡を用いたレジスト薄膜表面の化学組成分布の研究

中村大志

創薬の革新に向けたオンチップ合成システムの開発

中村雅基

準大気圧硬X線光電子分光を用いたSnO₂およびWO₃の酸素欠損のその場生成と評価

藤木大輔

光電子分光における絶縁体試料の帯電補償に対する温度効果