

ISSN 2435-7499 (Online)

ISSN 2189-6909 (Print)

October 2026

LASTI Annual Report

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry
University of Hyogo

Vol.27 (2025)



目次

巻頭言	原田 哲男	4
-----	-------	---

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	12
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	14
BL07A	EUV 露光用ビームライン BL07A の現状	鈴木 哲	17
BL09C	BL09C Beamline	原田 哲男	19
BL10	BL10 Beamline	原田 哲男	22

第二部 研究報告

ニュースバル加速器制御系への SCM 制御システムの統合

芝本幸輝、牛澤昂大、中田祥太郎、橋本智	27
---------------------	----

市販線量計の高エネルギーガンマ線に対する応答評価	住友 洋介	31
--------------------------	-------	----

SLM を用いたローカル RAG による運転支援システム開発

梶原 奈央、橋本 智	35
------------	----

フェムト秒レーザーシード型自由電子レーザーにおける高調波コヒーレント紫外光の生成と観測

後長 葵、田中 義人、貴田 祐一郎、今村 慧、金島 圭佑、橋本 智、 田中 隆次	39
---	----

高速カメラによるニュースバル電子ビーム入射時の起動変動計測 大前 善土、皆川 康幸、平山 英之、中田 祥太郎、伊藤 基已紀、 森里 邦彦、武野良紀、橋本 智	44
ニュースバル放射光施設ガンマ線ビームライン BL01 の高出力化 藤本 啓汰、佐波 俊哉、橋本 智	46
Heating-induced changes in Si L _{2,3} -edge XAFS spectra of obsidian: Implications for thermal-history indicators in volcanic glass Kyohei Sano , Tetsuo Harada, and Shinji Yamakawa	53
POM 摩耗粉の軟 X 線 XANES 評価に向けた測定基盤構築および局所電子状態解析 田中 芹奈、木之下 博、大河内 拓雄	56
直線偏光光源 NeWSUBARU での円偏光生成の試み 天野 拳聖、福井 悠介、和達 大樹、大河内 拓雄	59
XAS-PEEM における電子信号の実効検出深さ評価 竹内雅耶、大河内拓雄、鈴木哲	62
硬 X 線光電子分光を用いた電子エネルギー損失分光の試み 鈴木 哲、住田 弘祐	64
Examples of Thermally Induced Charge Compensation in Photoelectron Spectroscopy of Insulators Daisuke Fujiki, Hirosuke Sumida and Satoru Suzuki	74
In-situ Formation and Characterization of Oxygen Vacancies in SnO ₂ and WO ₃ in Near-ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Masaki Nakamura, Hirosuke Sumida and Satoru Suzuki	84
多層膜ミラー材料 Mo ₂ N の硬 X 線光電子分光 筒井 大志、早勢 直紀、原田 哲男、住田 弘祐、鈴木 哲	95

EUV 露光実験に向けた BL07A の改造	
平野 宏和, 石川 知希, 筒井 大志, 山川 進二, 原田 哲男, 鈴木 哲	101
単層カーボンナノチューブ合成における Ni 触媒の検討	
.....丸山 隆浩, 香田 彩佳, 春山 雄一	105
NewSUBARU 光源の減衰運転モードにおける二次電池オペランド XAS 解析の	
ためのエネルギー校正法の開発	
.....飛田 有輝, 十河 理沙, 森 拓弥, 坪田 隆之, 中西 康次	107
第三部 論文等一覧	115

巻頭言

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・大学関係の科学研究だけでなく、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、1998 年のニュースバル竣工・ファーストライト、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 年以上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理研・SPring-8 からの多大なご協力をいただき、感謝いたします。2024 年度からは次世代 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ファーストライトから28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、2025 年度末には偏向電磁石電源の改修を進めることができました。2027 年度にはマイクロ波電源の改修を予定しております。まだ安定稼働に向けた改修の途上ではありますが、安定して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

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 FY2025. Stable operation of the aging storage ring was maintained, and the renewal of power supply systems was carried out. At the end of FY2025, the bending magnet power supplies of the storage ring were replaced, and operation has proceeded smoothly since April 2026. 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.

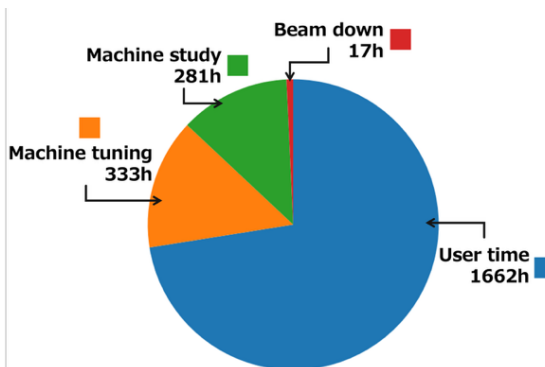
1. 電子蓄積リングの 2025 年度運転状況

ニュースバル放射光施設[1]の 2025 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、一部利用日の加速器運転費をユーザー負担とする措置に加えて、2025 年度後半から開始した土日の利用運転に対応するため、加速器運転員を 2 名増員し、6 名体制で運転シフトを組んでいる。

これらの結果、年間総運転時間は 2,296 時間となり、昨年度から 337 時間の増加となった(17%増)。このうち、放射光利用のためのユーザータイムは 1,662 時間(昨年度比 266 時間増、19%増)であり、総運転時間の 72%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。利用運転を長時間停止させるような重大なトラブルがあったものの、運転スタッフの適切な対応により、利用中止は 17 時間にとどまった。これは年間総運転時間の 0.7%である。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。



2025年度の加速器運転時間

Figure 1. Breakdown of Operating Hours at the NewSUBARU Synchrotron Light Source in FY2025.

1-2. 加速器トラブル事例とその対処

(1) 加速器制御系停止のトラブル

μTCA.4 システム[2]のマスターCPU (図2) が停止するトラブルが計 13 回発生した。加速器制御系の中核である本モジュールが停止すると、加速器全体へのタイミング信号の配信・データ収集等が停止し運転不能となる。対処として、トラブル発生時はシステムリブートおよび加速器タイミング系の再調整で復旧させた。発生原因は特定できていないが、ファームウェアアップデート等を経て7月21日以降は発生していない。



Figure 2. μTCA.4 CPU module.

(2) 1.5 GeV 加速シーケンスでのビーム削れ・ビームアバート

1.5 GeV 加速途中で蓄積ビーム電流の削れやビームアバートが複数回発生した。原因は複数あるが、主なものとしては以下の2つであった。

①リング四極電磁石電源の高温異常

電源盤内の高温異常インターロックが発報し、電源停止によるビームアバートが複数回発生した。対策として、電源の再立ち上げおよび電磁石の励磁初期化処理を実施して復旧している。同電源は 1GeV 運転時でも過電流異常を発報することがあり、老朽化の懸念から、加速器の安定運転のために新電源への更新を検討している。

②ベータトロンチューン補正システムの誤設定

ベータトロンチューンをリアルタイムで計測し補正するシステムにおいて、設定パラメータの間違いにより、蓄積ビームが不安定になり、ビーム寿命の低下、入射効率の低下などが発生した。補正システム起動時の初期パラメータを見直した後、この不具合は発生していない。

(3) リング四極電磁石機器保護センサー異常によるビームアバート

1.0 GeV 利用運転中、リング四極電磁石の「MAG」アラームが発報し、電源停止によるビームアバートが複数回発生した。「MAG」アラームの発報原因は、①電磁石温度異常、または②電磁石冷却水流量低下であり、電源内のバイメタル温度スイッチまたは冷却水流量計スイッチの誤作動が考えられる。大体の故障箇所を特定し、安全性には影響がないことを確認したうえでインターロックの当該箇所をマスキングすることで暫定的に復旧しているが、今後、早急に交換などの対策を行う。

1-3. 加速器改善・加速器研究・マシンスタディ

(1) 任意の低エネルギーでの Top-Up 運転:

蓄積リング減速パラメータの最適化と、そのエネルギーでの入射器の調整により、0.4~0.95 GeV の任意エネルギーで Top-Up 入射が可能となった。これは FEL や LCS ガンマ線実験でピンポイントで電子エネルギーを変えつつ、随時入射を可能にする。

(2) フィリングパターンの最適化

放射光ユーザーから、放射光強度の変動が報告され、調査の結果、蓄積ビームの水平方向ベータロン振動モードが2つ観測されるとき強度変動が発生することが判明した。1.0 GeV 利用運転時における蓄積ビームのフィリングパターンを最適化することで強度変動の抑制に成功した。以後、このフィリングパターンを利用運転パラメータとして採用している。

(3) ビーム輸送系(BT)自動調整

Beam Position Monitor 実測値と線形行列輸送モデルを用いて入射ビームの初期位置および入射角度を同定する手法を確立した。これにより BT 系自動調整システム構築の実現、および入射ビームの品質向上が期待される[3]。

(4) 加速器制御フレーム MADOCA と LabVIEW の連携

MADOCA[4]とLabVIEWの異なる制御系をゲートウェイ経由で統合したスクリーンモニタ制御 GUIを開発し、操作・測定の自動化と人為的ミスの抑制を実現した。操作時間を約半分に短縮することで加速器運転効率の向上に貢献した[5]。

(5) リング入射時におけるビーム軌道変動の観測

高速カメラ(1,000 fps)による可視放射光観測でニュースバル電子ビーム入射時の軌道変動を定量評価し、バンパ電磁石の変位量および非対称性が大きいほどビームサイズが増大することを確認した。さらにオシロスコープで数千～数万ターン分の周回毎のビーム位置を高精度に計測することに成功した。今後はこれらのデータから入射バンパ電磁石の最適化を行い、軌道変動の抑制を目指す[6]。

(6) SLM を用いたローカル RAG 環境によるニュースバル運転支援システム開発

Small Language Model と Retrieval-Augmented Generation (検索拡張生成)を組み合わせたローカル環境のニュースバル運転支援システムを構築し、運転マニュアルや過去トラブルログを参照した固有情報に基づく高精度な回答生成を実現した。今回の試験的なシステムを今後さらに発展させ実用化を目指す[7]。

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。今後も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、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の製作に着手した(図 3)。2026 年 3 月の停止期間中に更新作業を実施し、初期調整を経て、2026 年 4 月から利用運転を順調に再開した。また、高周波クライストロン電源および 6 極電磁石電源(1 台)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、2027 年の更新を予定している。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をお願い申し上げる。



Figure 3. 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、電子パンチを圧縮するか、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。この光スリッページを抑制する新たな概念の実証実験を、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、任意テーパーが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[8-13]。これにより、本原理の実証に世界で初めて成功した[8]。本年報では後長氏により実験の詳細が報告されているので参照されたい[13]。

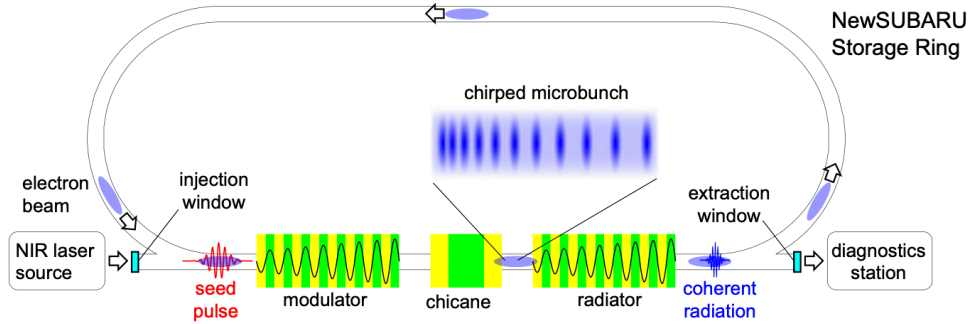


Figure 4. Monocycle FEL: a new concept for generating ultrashort pulse light (from Figure 1 in reference [8]).

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。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。図5に BL01 の全体配置図を示す。

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 (0.5～1.5 GeV) とレーザー波長 (532, 1064, 10600 nm) の組み合わせにより、0.5～64 MeV の広範囲のガンマ線ビームを生成できる。

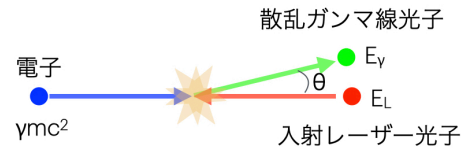


Figure 5. Laser Compton Scattering Gamma-ray.

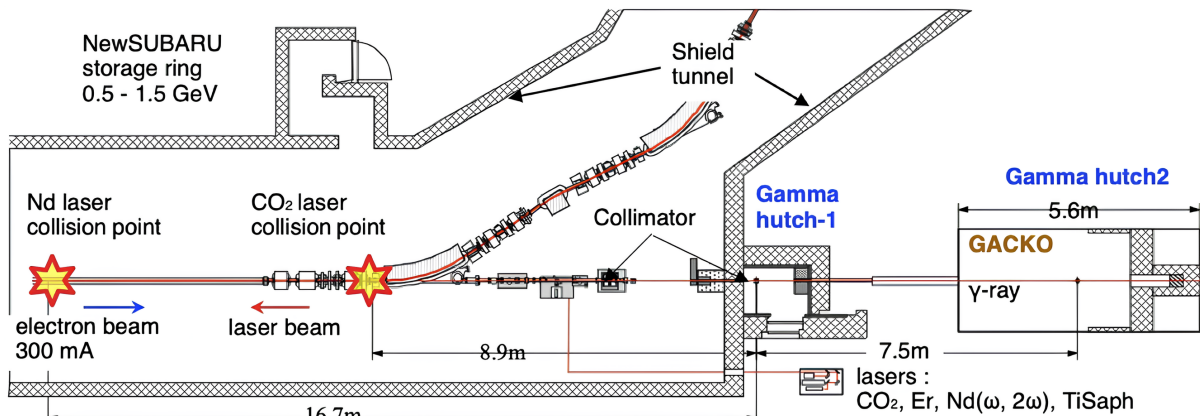


Figure 6. Layout of LCS gamma-ray beamline BL01.

この数年は課題の一つであるガンマ線強度強に取り組んできた[14-17]。2025 年度には、費(基盤研究(B), JP24K03207, 佐波俊哉)に導入した高出力レーザー(70W)用光学系の化に取り組む[18,19]、従来比で約 4 倍のガン強度向上に成功した[20]。また、放射線輸送コ Geant4 を用いて LCS ガンマ線実験のシミュレオン研究や蓄積リングの電子バンチフィリング適化によるガンマ線強度向上など、さらなる高化、高強度化に向けた研究を行った。

ガンマ線利用に関しては、光核反応中性子のガンマ線偏光度依存性の計測(KEK)[21,22]など、指向性、エネルギー可変性、準性、偏光性を持つLCSガンマ線の外部機関に利用が行われた。

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)の皆様へ、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ださっているビーム物理学研究室の学生諸君、後長葵助教ならびに桑田絢未秘書に対し、深く感謝いたします。

文 献

- [1] <https://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/NS/index.php>
- [2] M. Ryoshi, et al., Proceedings of the 13th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan: 340-344 (2016).
- [3] 高村祥生 他, ニュースバルシンポジウム 2026 (2026).
- [4] 牛澤昂大 他, ニュースバルシンポジウム 2026 (2026).
- [5] 芝本幸輝 他, LASTI Annual Report 2025 (2026).
- [6] 大前善土 他, LASTI Annual Report 2025 (2026).
- [7] 梶原奈央 他, LASTI Annual Report 2025 (2026).
- [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] T. Fuji, T. Tanaka, T. Kaneyasu, Y. Kida, K. Imamura, S. Hashimoto, A. Gocho, K. Kaneshima, Y. Tanaka, M.

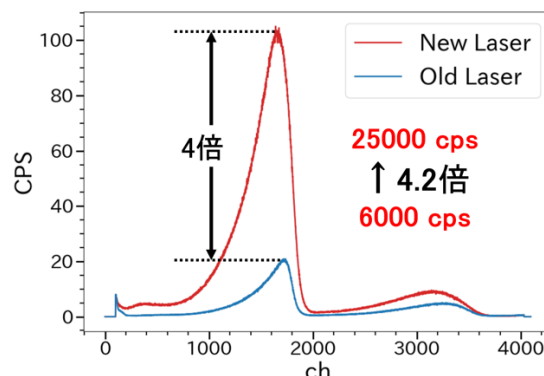


Figure 7. LCS gamma-ray spectra before and after optimization of the laser optical system [20].

の増
科研
より
最適
マ線
ード
ーシ
の最
精度

発生

単色
よる

- Katoh, Optics Letters 50(24) 7604-7607 (2025).
- [13] 後長葵 他, *LASTI Annual Report 2025* (2026).
- [14] H. Hirakawa, C. Cho, K. Fujimoto, S. Hashimoto, Proc. of the 39th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses, P3 (2025).
- [15] 平川悠人, 橋本智, 日本加速器学会年会 (2024).
- [16] 平川悠人 他, ニュースノバルシンポジウム 2025 (2025).
- [17] 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).
- [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] 藤本啓汰 他, ニュースノバルシンポジウム 2025 (2025).
- [20] 藤本啓汰 他, Proceedings of The 40th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses, (2026).
- [21] Thuong T. H. Nguyen, T. Sanami, H. Yamazaki, E. Lee, K. Sugihara, T. Itoga, Y. Kiriara, S. Miyamoto, S. Hashimoto, Y. Asano, EPJ Web of Conferences **292** 07004-07004 (2024).
- [22] Thuong T. H. Nguyen, T. Sanami, H. Yamazaki, N. Iwamoto, T. Itoga, Y. Kiriara, E. Lee, K. Sugihara, S. Miyamoto, S. Hashimoto, Physics Letters B **870** 139900 (2025).

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, outgas measurement 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。

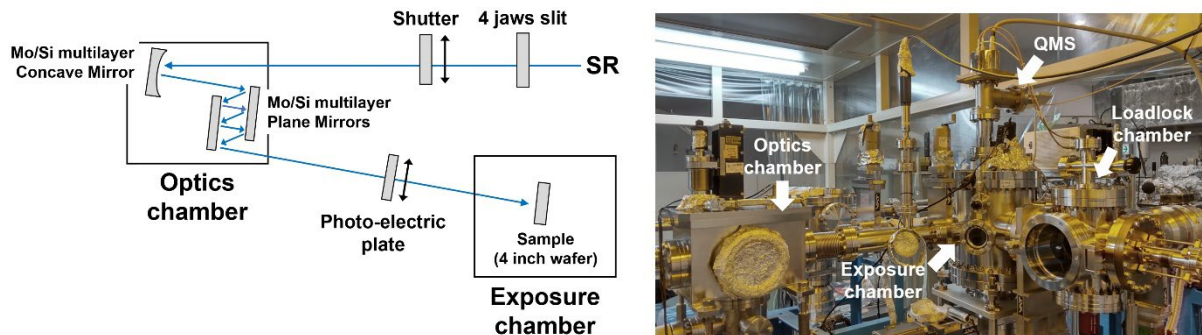
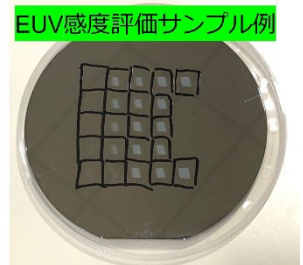


図 1. BL03 EUV フラッド露光装置概要図

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、2026 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。

2. ハイスループットアウトガス測定装置

前述した露光チャンバー下流に、新たにアウトガス測定用チャンバーを構築した。QMS はファイファー社の PrismaPro QMG250M3 を導入した。分子量 300 までのアウトガス種を測定できる。EUV 光は、露光チャンバー内のサンプルホルダーを退避することで下流へと導かれる。光学チャンバーの凹面 Mo/Si 多層膜ミラーの集光点が露光チャンバーとアウトガスチャンバー間にあるため、一度集光して発散した光がサンプルホルダーのサンプル面に照射される。ビーム系はサンプル面上で約 4 mm(H) x 5 mm(V)である。サンプルサイズは 15 x 20 mm² 程度のクーポンとし、ロードロックに最大 8 サンプル程度を導入できる。従来のアウトガス測定は日に最大 4 サンプル(午前 2 サンプル、午後 2 サンプル)であったが、これにより測定数が 2 倍となり、ハイスループット化を実現した。

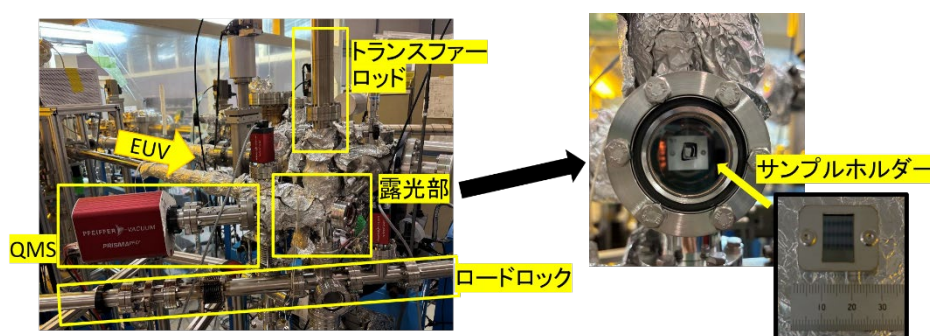


図 3. アウトガス測定装置

3. 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 4 に光学チャンバー下流の概要図を示す。

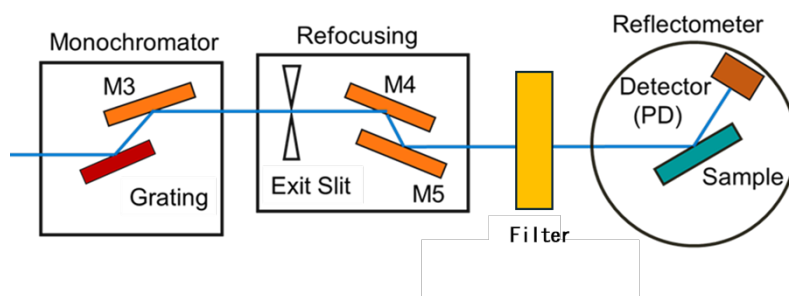


図 4. OoB 分光測定セットアップ

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.

二結晶分光テンダーX線／硬X線吸収分光

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

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

1. BL05C

NewSUBARU 放射光施設(NS)の BL05C は放射光産業分析を担うために 2021 年に建設された X 線吸収分光(XAS)ビームラインである。2021 年当時は利用可能な X 線エネルギーは 1~4 keV 程度であったが、その後のビームライン移設や光学素子の変更などにより、2022 年 12 月より 1~12 keV のテンダ

1																	2																																						
H																			He																																				
3	Li	4	Be																	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
11	Na	12	Mg																	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																								
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr																				
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe																				
55	Cs	56	Ba	57-71	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn																					
87	Fr	88	Ra	89-103	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og																					
ランタノイド		57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu																								
アクチノイド		89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr																								

Fig. 1. Measurable X-ray absorption edges at the BL05C.

一X線～硬X線の利用が可能となった。これにより、XASでニーズの高いTiやV、Mn、Fe、Ni、Cu、Znなどの3d遷移金属のK吸収端やRu、Pd、Ag、Snなどの4d遷移金属のL吸収端のほか、AlやSi、S、Clなど周期表第3周期の軽元素なども測定可能である。重点測定ターゲットはリチウムイオン電池(LIB)、ポストLIB、全固体電池などの蓄電デバイスや燃料電池、メタネーション用触媒など水素エネルギー関連材料であるが、その他分野を問わず産業用実試料の測定も数多く実施している。

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。測定室はタンダー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。

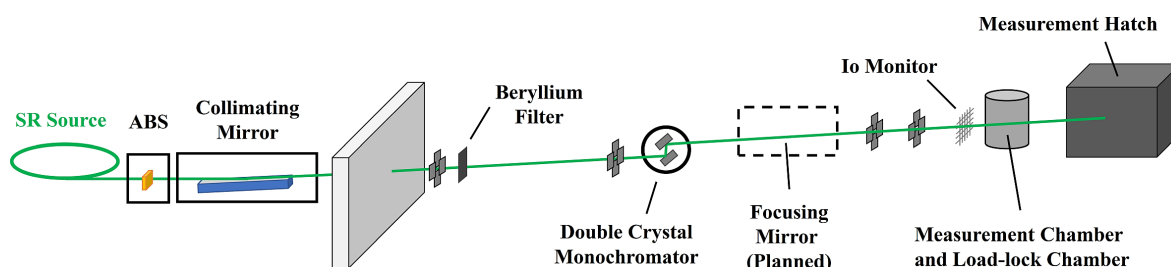


Fig. 2. The schematic configuration of the BL05C.

3. XAS 測定例

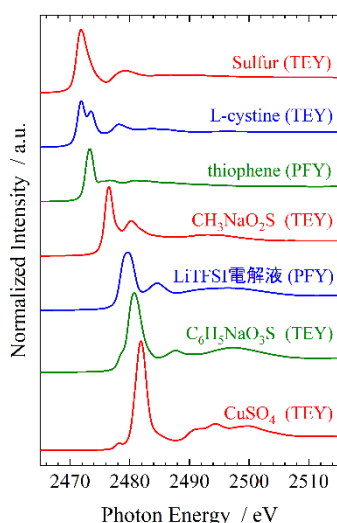


Fig. 3. S K-edge XAS spectra of various sulfides.

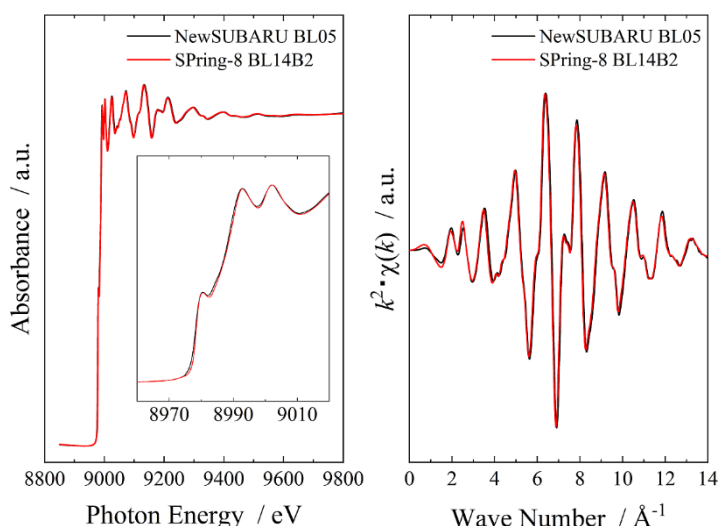


Fig. 4. Comparison of Cu K-edge XAS spectra and EXAFS oscillations of Cu foil measured at SPring-8 BL14B2(red) [1] and NS BL05C(black).

参考

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

EUV 露光用ビームライン BL07A の現状

鈴木 哲

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

Current status of EUV lithography beamline BL07A

Satoru Suzuki

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

BL07A was originally constructed as a beamline for creating functional surfaces using high-brightness monochromatic X-ray irradiation obtained by a multilayer monochromator. Currently, it is being remodeled into a beamline for EUV lithography. However, at the same time, the original beamline functions are being retained. This report introduces the current status of BL07A.

1. はじめに

BL07A は短尺アンジュレータを光源とする高輝度ビームラインである。もともと BL07A は単色光軟X線の照射により材料表面の改質を行い、機能性表面を創製する目的のために建設された。この目的のため、多層膜分光器が設置されており、50～800 eV の範囲で高輝度の単色光を試料に照射することが可能である。単色光軟X線の照射により、特定の元素のみを選択的に励起することができるため、素反応過程の解明に用いられてきた。

ところで近年、EUVL (極端紫外線リソグラフィ) の実用化に伴い、EUV 光に高い感度を有するレジスト開発のニーズが高まっている。もともと EUVL 関連の技術開発への利用ニーズが高いニュースバル放射光施設であるが、そのニーズは更に高まっている。これらの状況に鑑み、BL07A を EUV 露光用ビームラインに改造することにした。EUV 光である $h\nu=92$ eV は、既存の多層膜分光器のエネルギー範囲の中に入っているが、より単色化するために直入射型の EUV 専用の多層膜分光器をビームライン中に挿入することにした。

2. ビームラインレイアウト

図 1 に現在の BL07A のビームラインレイアウトの模式図を示す。光源は 76 mm 周期 29 セットの永久磁石から構成された 2.20 m のプラナーアンジュレータである。アンジュレータから供給された入射ビームは切替鏡である球面鏡 (M0) により水平方向に平行化される。球面鏡への入射角は 3° である。平行化された光は遮蔽壁外に設置された既存の多層膜鏡分光器に導入される。この多層膜分光器は 3 種類の多層膜と 3 種類のフィルターを切り替えることにより、50～800 eV の広いエネルギー範囲をカバーする。これらを用いて光励起反応の研究などを遂行できる。なお、新たに設置した EUV 光専用の多層膜分光器を利用する際は、図 1 のように既存の多層膜分光器の間に放射光を通す。

ところで、EUV 光の 92 eV は既存の分光器のエネルギー範囲に入っているが、入射角が比較的に浅いために鏡面反射による非分光光の影響が懸念された。このため、図 1 に示すように、既存の分光器の下流に EUV 光専用の直入射型の多層膜分光器を設置することとした。新たな分光器は図 2 に示すように、周期 $d=6.95$ nm の Mo/Si の多層膜から成り、周期数は 40 である。分光器への

入射角は法線から 9° である。2 枚の分光器は固定式である。平行からのずれを約 0.05° に調整した後、設置した。2 枚の分光器を合わせた反射率の計算値を図 3 に示す。EUV 光に対して約 50% の反射率を示している。分光器の下流には露光実験に必要なシャッター、高次光カット用 SiC フィルター、低エネルギー光カット用の Zr フィルター、光電流計測用 Si 板等を設置した。また最下流部には 12 インチ基板用の露光装置を設置した。なお、既存の多層膜分光器を用いる際は EUV 用多層膜分光器を直線導入器により移動させる。

3. 終わりに

EUV 露光用に改修を行った BL07A の現状について概観した。今後 EUV 光によるレジスト露光実験を本格的に進めていく予定である。

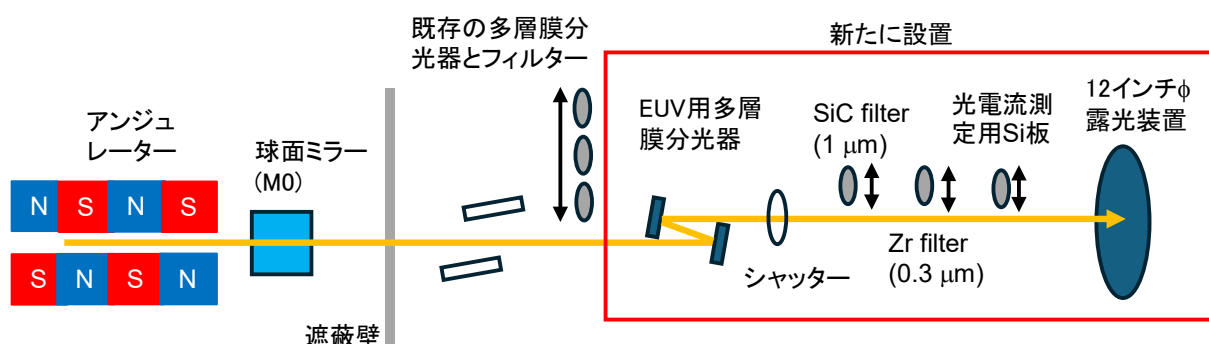


Figure 1. Schematic of the current layout of BL07A (sideview).

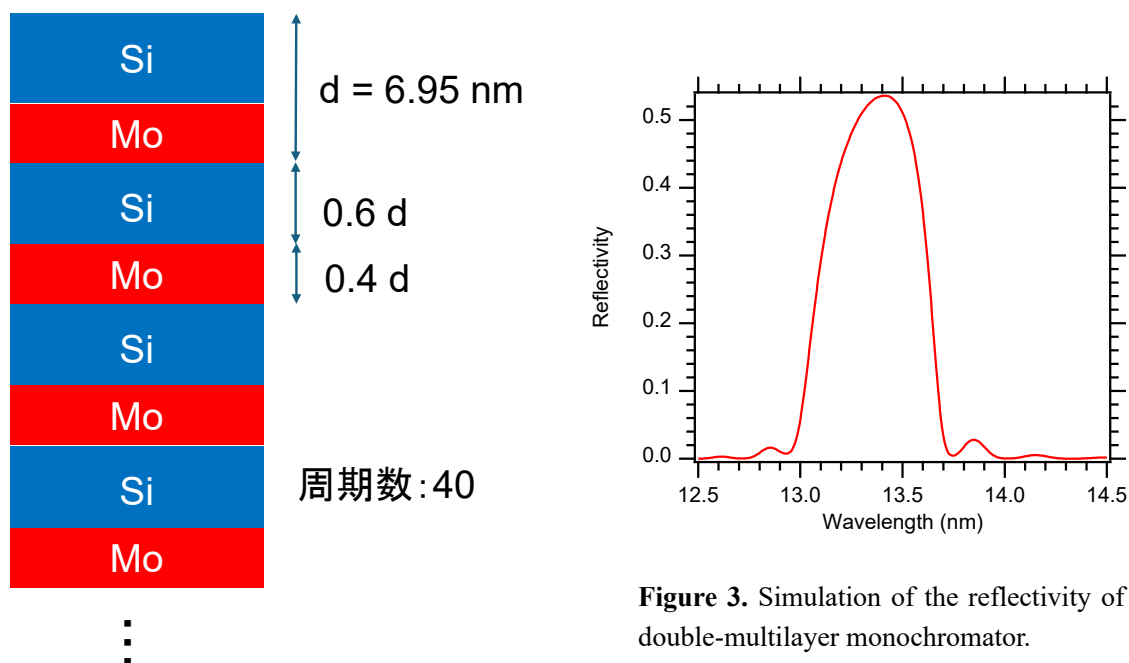


Figure 2. Structure of the multilayer monochromator.

Figure 3. Simulation of the reflectivity of the double-multilayer monochromator.

BL09C 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全長 10.8 m の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1次光で 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。

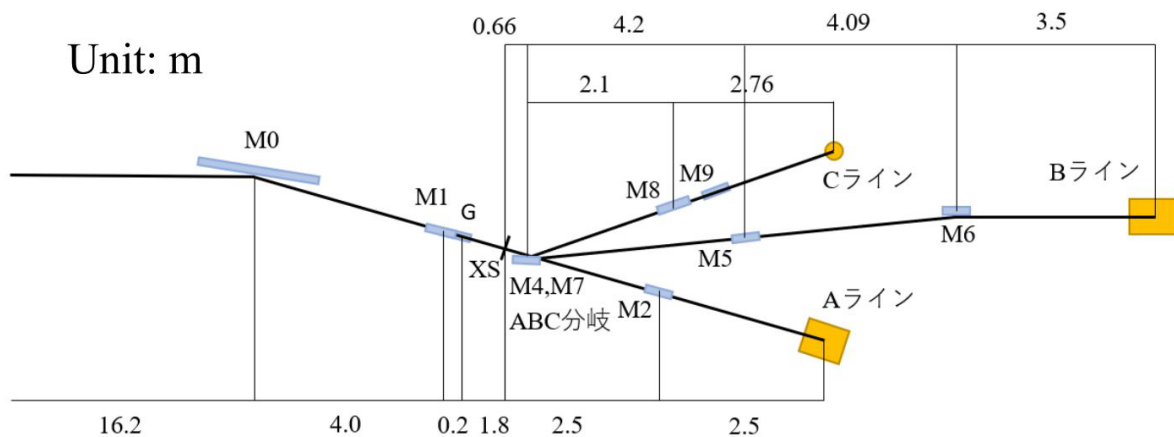


図 1. BL-9 ビームラインの概要 Top View.

<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 ラインは出射スリット (XS) 下流位置に 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 4 – 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、フォトレジストへの微細パターン形成に利用している。

<BL-9C>

本報告の C ラインでは、B ライン用 M4 ミラーと同じ位置に M7 ミラーを挿入して分岐する。主に高強度 EUV (波長 13.5 nm) 照射に対する光学素子の耐性評価に用いる。M7 ミラーは入射角 10°、縦集光用の M8 ミラーの入射角も 9° と大きく、アンジュレーター 1 次光の EUV のみが効率よく反射される。照射実験では強度をなるべく強くしたいため、分光器で回折格子の正反射 0 次光を利用する。そのため、照射光はアンジュレータースペクトルが分光されないままそのまま用いられる。例として 1 GeV 運転における EUV 付近 (波長 13.5 nm, Gap 36.5 mm) 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、BL-9C 照射装置に設置したフォトダイオード検出器 (Optodiode SXUV-100 Si/Zr) で測定した。出力スペクトルのバンド幅は 0.6 nm と Mo/Si 多層膜のバンド幅に近く、効率よく耐久性評

価が可能である。

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 装置にて EUV 感度を校正済みである。サンプル上におけるビームサイズは縦方向 0.3 mm×横方向 0.8 mm 程度と小さく集光しており、高いエネルギー密度を実現できる。ビームサイズはサンプル位置に設置した YAG シンチレーター上で蛍光した可視光像から評価している。トータルの EUV 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。

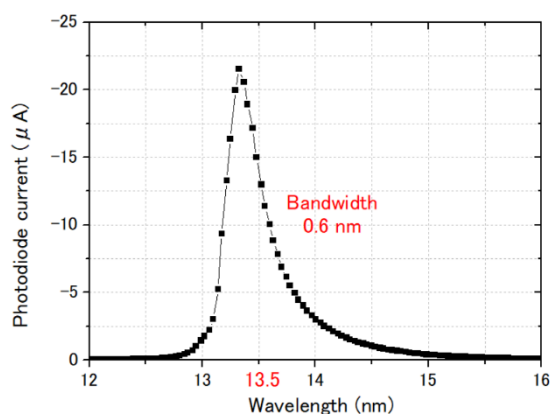


図 2. BL-9C 照射装置での照射スペクトルと、照射装置（H3 チャンバー）の写真。

ASML 社の EUV 露光機においては水素が 5 Pa 程度導入されており、水素によるコンタミやスズ汚染のクリーニングに利用している。一方で、水素によってフォトマスクのコーティング膜に泡が発生して膜が剥がれるブリストアが発生して、フォトマスクの寿命を制限してしまう。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エッチングなど破壊現象が報告されている。よって、実際の露光機環境に近い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。EUV 露光機ではミラーの汚染を防ぐため、酸素等の酸化剤が導入されており酸化剤ありでの寿命が重要である。このような圧力の高い水素や水（酸化剤）を導入するが、上流は 10⁻⁶ Pa オーダーの高い真空度を保つ必要がある。そのため H3 装置と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。また、H3 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/cm^2 以上の高強度 EUV を Mo/Si 多層膜状の吸収体に照射することで、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た。水素圧力と EUV 照射強度を変化させたときのブリスター発生までのドーズ量を図3右に示しており、EUV 強度には依存せず水素圧力に大きく依存した。このように、H3 装置を利用することで、フォトマスクのブリスター耐性を加速的に評価することが可能である。

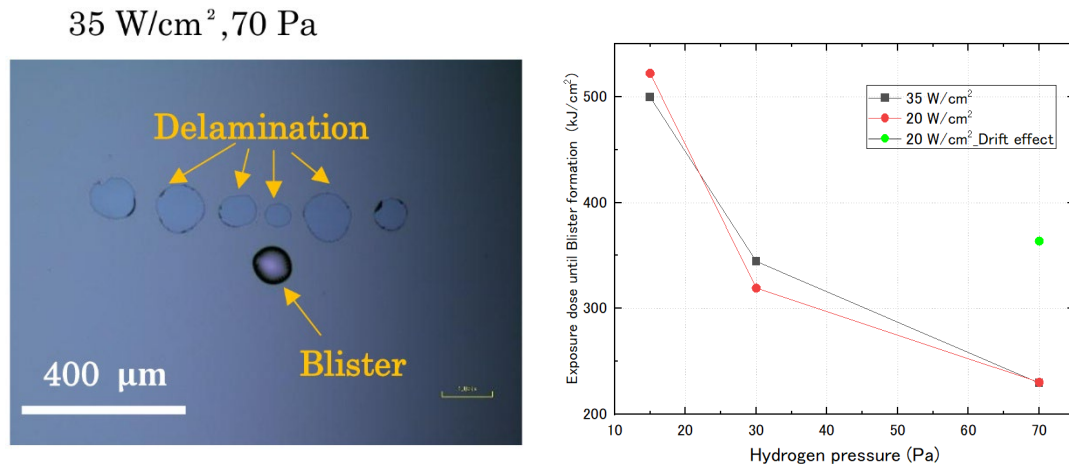


図 3. 水素環境での高強度 EUV 照射により発生した水素ブリスターの光学顕微鏡像とブリスター発生までの照射ドーズ量の水素圧力と EUV 強度依存性。

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.

BL10 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/polymer 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。

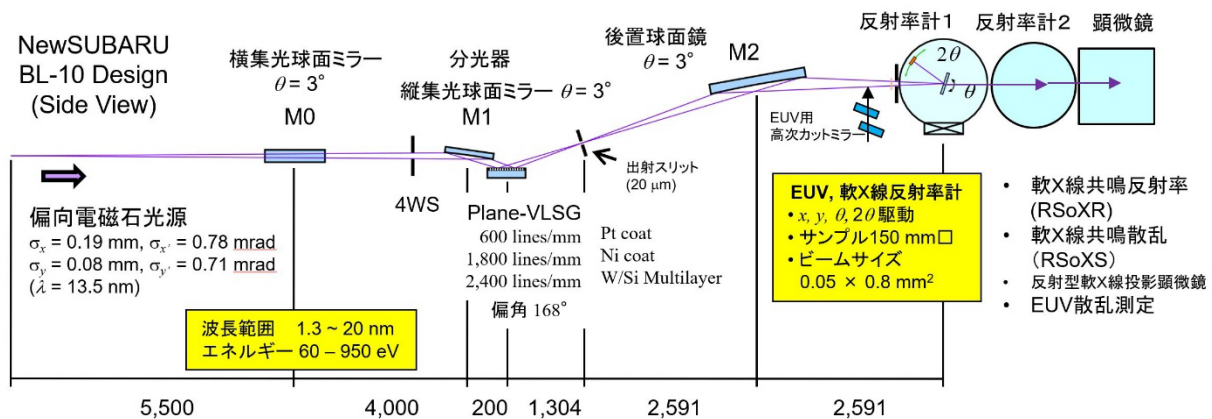


図 1. BL-10 ビームラインの概要図(side view).

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、光源像を直接出射スリット上に分散投影して分光する。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 (出射スリットサイズと同様) $\times$ 横方向 0.8 mm である。EUV 領域での高精度測定においては、斜入射角 15° の Ru ミラー2枚からなる高次光カット機構が挿入する。[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 回折格子は偏角が 168° と深いため Ni コーティングを採用している。そのため2次光である 560 eV の出力は弱く、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、絶対値が重要な反射率測定では反射率計1位置に高次カットミラー[3]を導入し、反射率計2で高精度に反射率 (RSoXR) 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、スペクトル測定における波長再現性は 1 pm 以下と高いため、各波長での強度変動は規格化により問題なく補正可能である。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、おおよそ 1000 ~ 2000 程度と吸収分光や反射率測定には十分な性能を有している。

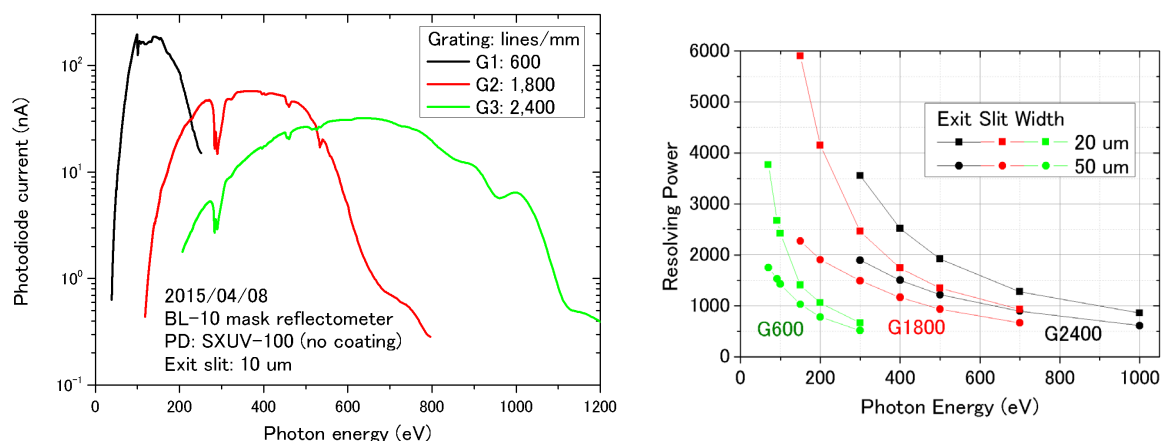


図 2. BL-10 ビームラインの利用可能エネルギー範囲とエネルギー分解能.

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> (集光点 ビームサイズ H1 mm×V0.05 mm (スリットサイズ))

- 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、散乱の角度分布測定、EUV と波長 3.1 nm 領域は高次光の影響なく測定可能である。
- EUV ペリクル測定: 透過波長スペクトル、透過率分布測定、反射率測定
- 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
- レジスト感度測定: EUV (波長: 13.5 nm) に加えて波長 4.5 nm, 3.9 nm, 3.1 nm など短波長 EUV 用レジストの感度測定が可能。おおよそ 1 mW/cm² 程度の照射強度が得られ、横にスキャンしながら照射するため、1 mm×5 mm 領域へ均一照射が可能である。

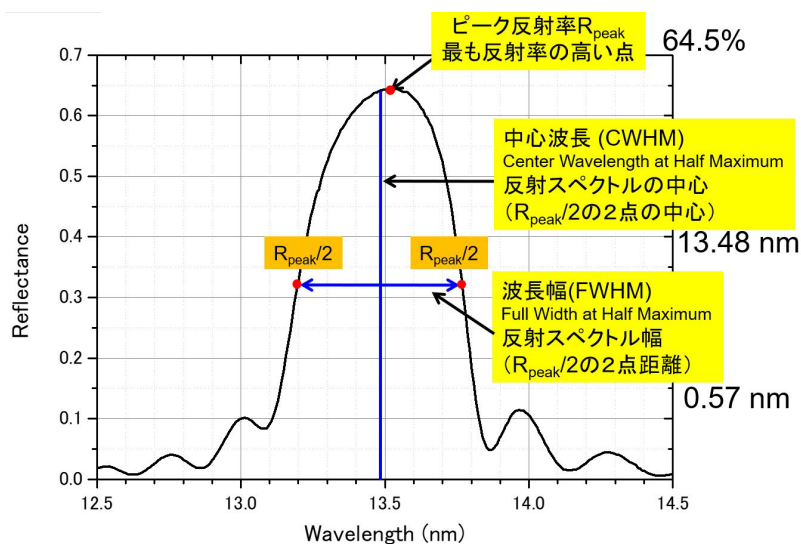


図 3. Mo/Si 多層膜の反射スペクトルとピーク反射率、中心波長、波長幅のパラメーター.

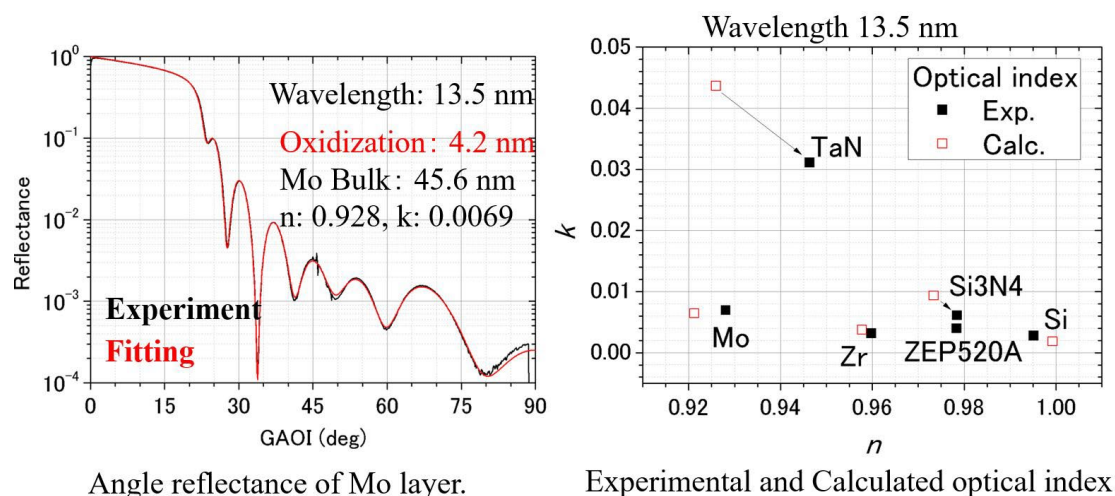


図 4. Mo 単層膜の反射スペクトル実測値とフィッティング結果.(左図) 各材料の波長 13.5 nm での光学定数の実測値と計算値.

<反射率計 2> (ビーム発散点、H 2 mm×V (1 – 6 mm で調整可能))

レジストの角度反射率測定による吸収係数評価、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]、フルサイズペリクルの全面透過率測定、軟X線 CMOS カメラを利用したダイナミックレンジ 7 桁以上の RSoXR 測定も可能となった。ビームサイズが大きいと、チャージアップが少なくサンプルダメージが少ない条件での TEY 測定が可能である。特にフォトリソの測定に適している。

<顕微鏡 (マイクロ CSM) チャンバ他>

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マイクロメーターサイズのレジスト凝集像の観察に利用している。

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。

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

ニュースバル加速器制御系への SCM 制御システムの統合

芝本幸輝¹、牛澤昂大²、中田祥太郎³、橋本智⁴

兵庫県立大学大学院工学研究科¹、高輝度光科学研究センター²
スプリングエイトサービス(株)³、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所⁴

Integration of MADOCA 4.0 and LabVIEW Control System for the NewSUBARU Screen Monitor

Koki Shibamoto¹, Takahiro Ushizawa², Shotaro Nakata³ and Satoshi Hashimoto⁴

Graduate School of Engineering, University of Hyogo¹, JASRI², SES³,
Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo⁴

Screen monitors (SCM) installed in the beam transport system at synchrotron radiation facilities are one of the key beam diagnostic instruments. At NewSUBARU, acquiring electron beam profiles (such as beam shape and centroid) using conventional SCM required operations spanning two control systems. Therefore, the objective of this research is to establish an operational platform that enables the integrated operation of existing control systems. This will reduce work time, minimize operational errors, and standardize operational procedures, thereby improving the efficiency of accelerator operations.

1. 諸言

放射光施設においてビーム輸送系に設置されているスクリーンモニタ(SCM)は重要なビーム診断装置の一つである。ニュースバルにおける従来の SCM を使用した電子ビームプロファイル(ビーム形状・重心位置など)の取得には、二つの制御系をまたいだ操作が必要であった。「ビーム輸送系へのスクリーンの挿入・拔出」には SPring-8 と同様のフレームワークである MADOCA 4.0 制御系内の GUI を用いるが、「SCM で得られたビーム画像の解析」には LabVIEW VI を用いる(LabVIEW 制御系)。この構成では操作手順の複雑化を招き、作業時間の増加のみならず操作ミスや運用手順の属人化につながる可能性がある。また、MADOCA 4.0 制御系と LabVIEW 制御系は異なるネットワーク上で動作しており、両者を統合した制御は困難であった。近年、MADOCA 4.0 制御系で LabVIEW VI を操作可能とするコマンドを用意する LabVIEW Gateway (以下、LabVIEW GW)の試験的な運用が開始されている。しかしながら、現状ではコマンド入力を都度手動で行う必要がある。

そこで本研究では、既存制御系を統合的に運用可能な操作基盤を構築することを目的とする。具体的には、SCM によるビームプロファイルの取得に必要な操作を単一の GUI 上に統合し、さらに複数の工程を自動実行する機能を実装する。これにより、作業時間の短縮、操作ミスの抑制、運用手順の標準化を実現し、加速器運転の効率化を図る。

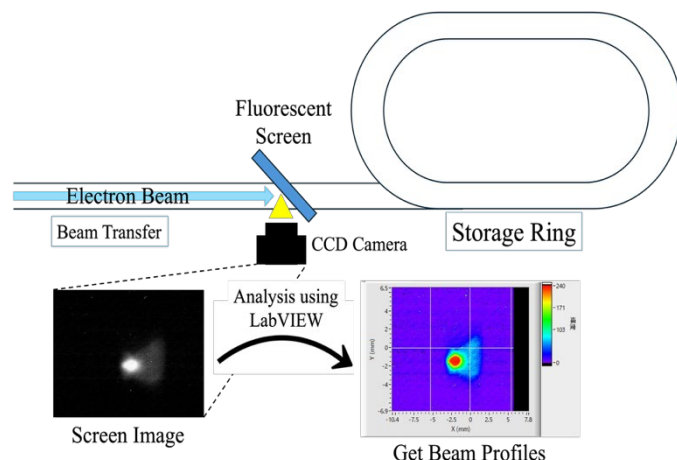


Figure 1. Overview of SCM.

2. 開発方法

GUIの開発には統合開発環境 Qt Creator、UIの設計には付属の Qt Designer を用いた。

機器操作については、C++で記述する制御コード内で機器操作コマンド(EM コマンド)を MADOCA 4.0 制御系に送信することで行う。制御室に設置されているカメラ映像モニターを目的カメラのチャンネルに切り替える際にもコマンドを用いる。また、スクリーンの挿入・抜出の状態確認はデータベースを参照することにより行う。スクリーン挿入後のビーム入射については、安全性を考慮し単一の GUI(NS_GUI) 上でのみ可能となっているため、ビーム入射のフラグ書き換えにより実現する。

ビーム入射フラグは、値が 0 のときビームの発射を制限し、2 のときビームの発射を行えるようにする。よって、フラグ値を 0 にした状態でユーザーに NS_GUI でビームの発射を ON にしてもらおう。この状態でフラグ値を 2 にするとビームが発射される。よって、LabVIEW の計測プログラムを作動させた後フラグ値を 2 にすることで適切なタイミングでビームが入射され、ビームプロファイルを入手することができる。

以上を組み合わせることで、SCM によるビームプロファイル取得プロセスを自動化した。Figure 2 に制御手順を示す。なお bt_05 のスクリーンは最下流であり、蓄積リング内への誤入射を防ぐために自動抜出を行っていない。

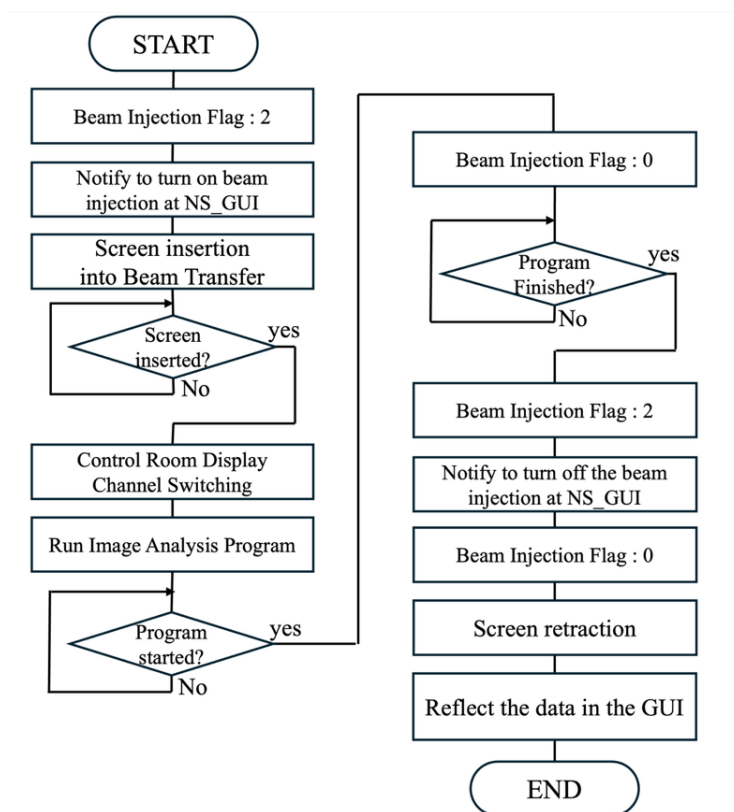


Figure 2. Processes within the program for automatically acquiring electron beam profiles

3. GUI 効果検証

開発した GUI を以下の図に示す。

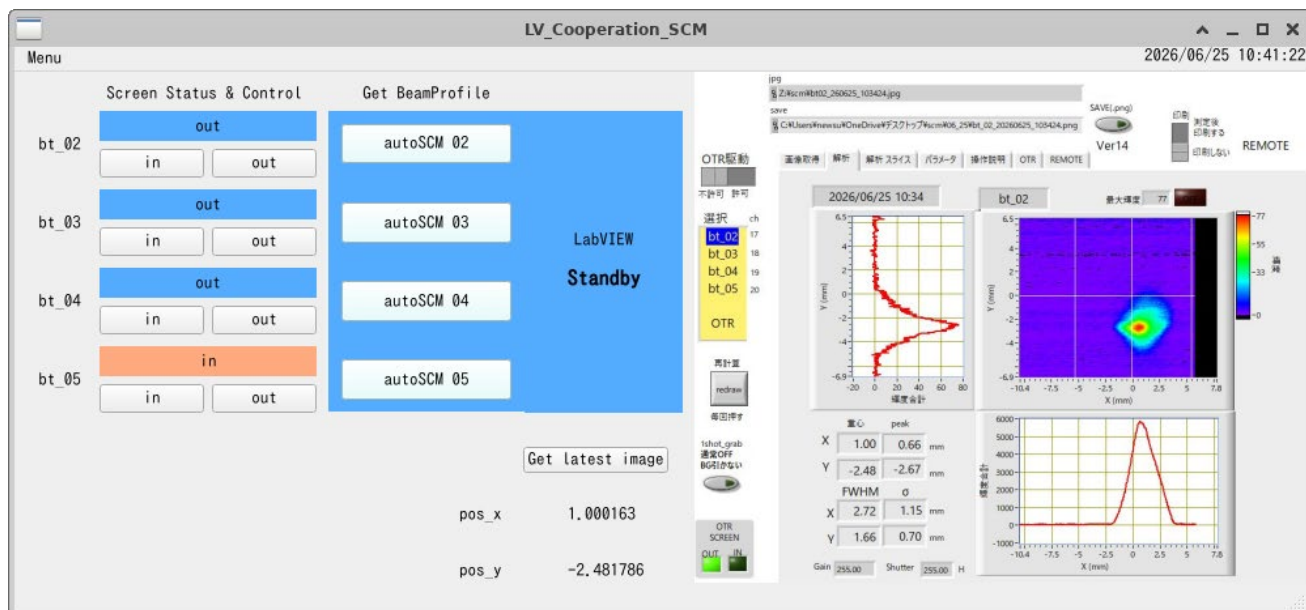


Figure 3.Screenshot of the Developed GUI.

GUI の有効性を検証するため、従来 (GUI 未使用) の場合と GUI を使用した場合で、SCM 運用によるビームプロファイルを取得するために要する作業時間を比較する。計測は実際に制御室で勤務されている運転員の協力の下実施した。以下に評価を行うための操作手順を示す。

①従来 (GUI未使用) の場合	②GUIを使用した場合
1.目的スクリーンの挿入	1.GUI上の自動プログラムのボタンを押下
2.映像ch切替機まで移動し、制御室ディスプレイのビデオchを切替	2.通知に従い、NS_GUIで電子ビーム入射をONに
3.LabVIEWの画像解析プログラムを開始	3.通知内のOKボタンを押下
4.画像解析プログラムに間に合うよう、NS_GUIで電子ビームを入射	4.通知に従い、NS_GUIで電子ビーム入射をOFFに
5.目的スクリーンの拔出	5.通知内のOKボタンを押下

Table 1.Measurement method.

Table 2 および Figure 4 に計測結果を示す。なお、bt_05 の SCM ではトラブルが発生したため計測を中止し、当該データは Figure 4 のヒストグラム作成に使用していない。

With GUI (times)	bt_02 (s)	bt_03 (s)	bt_04 (s)	bt_05 (s)	Without GUI (times)	bt_02 (s)	bt_03 (s)	bt_04 (s)	bt_05 (s)
1	21.9	20.98	23.65	20.3	1	45.8	45.6	45.39	Measurement stopped
2	21.55	22.63	22.77	Measurement stopped	2	46.49	43.59	44.7	
3	22.88	22.63	21.4		3	44.79	44.15	47.05	
4	21.05	23.68	22.65		4	42.87	42.47	44.49	
5	21.13	21.88	22.42		5	42.15	41.85	42.84	

Table 2.Measurement Result with and without GUI.

計測の結果、従来では SCM システムによるビームプロファイルの取得に要する作業時間は平均約 44.28 s であったが、GUI の使用により平均約 22.21 s となり、約 49.8 % の作業時間短縮を達成した。また Figure 4 より、作業時間のばらつきが低下していることが読み取れる。

以上の結果は、(1)複数画面・複数環境に分散していた操作を一画面に集約したこと、(2)コマンド入力や起動操作をボタン操作に置き換えたこと、(3)計測手順を自動化したことが主因である。以上より、SCM 制御 GUI は作業効率の向上と運用手順の標準化に有効であることが示された。

4. 結論

本研究ではニュースバル加速器制御系における SCM 運用の効率化を目的として、異制

御間を統合的に運用でき、プロセス自動化を行う制御 GUI を開発した。その結果、操作ミスの抑制、運用手順の属人性の低減、および作業時間の短縮を達成し、加速器運転の効率化に貢献した。

今後は更なる操作ミスの低減に向けた GUI の UX 改善に加え、SCM 以外の計測機器用 VI の MADOCA 4.0 制御系との連携を進めていきたい。

参考文献

- [1] T. Sugimoto *et al.*, "Status of the control system for fully integrated SACLA/SPring-8 accelerator complex and new 3 GeV light source being constructed at Tohoku, Japan", in *Proc. ICALEPCS'19*, New York, NY, USA, pp. 905 (2019).

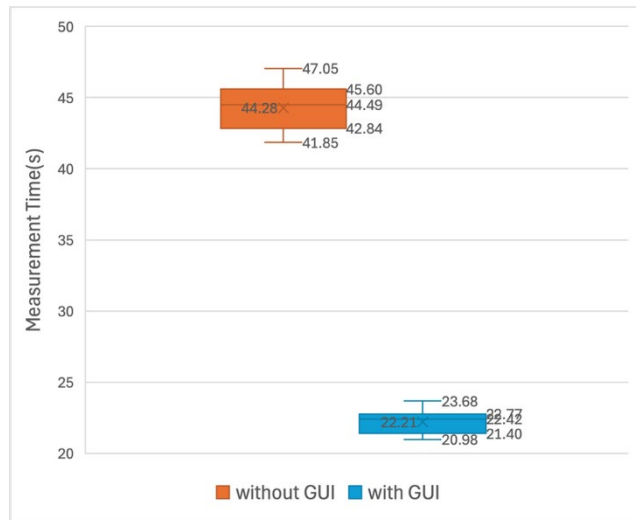


Figure 4. Comparison of measurement time with and without GUI.

市販線量計の高エネルギーガンマ線に対する応答評価

住友 洋介¹

¹ 日本大学理工学部

Response Evaluation of Commercial Dosimeters for High-Energy Gamma Rays

Yoske Sumitomo¹

¹College of Science and Technology, Nihon University

In Nihon University, we have an electron accelerator that reaches the energy of 100 MeV and creates a high-dose environment. We are now constructing an irradiation environment that helps to develop material technologies used in space where influences by high-energy and high-dose radiations are unavoidable. In order to lower the threshold of irradiation tests and enhance space development activities, the cost of dose evaluations must be low. Hence we perform irradiation experiments of high-energy gamma rays to commercially available dosimeters, whose responses of high-energy radiations are not clearly understood. In this report, we illustrate our project briefly and show the current results of irradiation experiments.

1. はじめに

近年、宇宙開発が活況を呈している。アメリカが主導するアルテミス計画は、月面に基地を設けた長期滞在を目的に見据えており、本年である 2026 年には、有人飛行による月周回と帰還に成功したというニュースが記憶に新しい。宇宙プロジェクトとなると、一昔前では規模が大きく、国家でも経済的に大きくないとその実行が難しい状況であったが、近年はロケットの打ち上げコストの大幅な減少が大きく影響し、民間企業が数多く参入を始めている。宇宙空間は人類にとって次のフロンティアとなることは疑いようのない事実であり、民間企業といっても規模の大小に関わらず、将来のビジネスチャンスを獲得することを目的として宇宙関連技術の開発が非常に活発となっている。宇宙空間では地上と大きく異なることとして、大気がないのであるが、この大気に関連して放射線による被ばくも無視できない課題である。人類のフロンティアとして、アルテミス計画のように月面に長期滞在し開発を行っていくことを想定すると、防護となる大気のない月面における被ばくは 1 年で約 420 mSv と地上に比べて 200 倍も多い環境となり([1]参照)、人体に対する影響は無視できないものとなる。

放射線による影響として、人体に対するものは当然深刻であるが、それに加えて、真空である宇宙空間で生命を維持するのに必要となる各種機械装置に対する影響も深刻な問題となる。近年、宇宙から地上にまでやってくる高速中性子が半導体素子に影響を及ぼし、ソフトウェアとして誤作動を引き起こすことが問題視されてきている。現代の我々の生活には各種計算機とそれを構成する半導体は欠かせなく、その数は増大の一方であることから、線量の少ない地上においても問題となってきたのである。また、

先端半導体は省電力化と高性能化から、微細加工と低電圧化が進んでおり、より放射線の影響を受けやすくなっている。地上における放射線の影響や、宇宙空間において多く降り注ぐ陽子に対してもその影響評価を行う研究が行われており[2-4]、機器への放射線影響評価の重要性が広く認識されている。宇宙空間において生命を維持するのに制御を含む機械装置が誤作動を起こすと、そこで長期滞在する人類には致命的となるのは容易に想像できる。特に、地上の 200 倍も線量の高い月面環境において、基地環境を構築するうえでは放射線による機械装置の影響評価は無視できない要素となる。

上記状況を踏まえると、宇宙空間での基地建設が現実味を帯びてくる近い将来に、放射線により基地や人類の活動を維持するための機器に対する放射線耐性評価が不可欠になることは疑いようのないことである。宇宙空間で試験が行えることが一番ではあるが、現状の打ち上げコストを考慮すると、地上において照射試験環境を構築するほうが、失敗や故障による多大なリスクを踏まえると妥当である。そこで、日本大学では地上における高エネルギー放射線照射環境構築を目的に実験を開始している。地上において完全に宇宙空間を模擬する実験環境を構築するのは容易ではないが、部分的にでも影響評価を定量的に行うことには大変な意義がある。例えば、ガンマ線だけ考えるにしても、よく地上で考慮されることの多い 10 MeV 未満の低エネルギーでは、光電効果やコンプトン散乱が主体的に議論されることが多いのに対し、10 MeV を超える高エネルギーでは、電子対生成や光核反応による中性子生成も無視できなくなる。このように高いエネルギーでの反応は、低いエネルギーのものとは異なる物理過程を経ることが知られており、適切に試験を行う必要がある。

地上において高いエネルギーを生み出すのに、加速器はうってつけの装置である。大型加速器はより高いエネルギーを生み出すことができるが、素粒子実験や放射光生成など建造の目的の実験と共存が難しい場合や、地理的にアクセスが難しく、実験を遂行するのに各種障壁も存在している。これに対し、日本大学が有する加速器は 100 MeV 程度と、大型加速器ほど高いエネルギーでは無いものの、多様な実験に使用が可能であることが利点であり、さらには首都圏でも非常にアクセスが良い場所にある。つまり、実験面においても使用に要する時間面においても、ユーザーフレンドリーな施設であると言える。このことは、宇宙開発の主体となりつつある企業体にとっては非常に有益であると考えている。昨今、人口傾斜により各所で人材不足が叫ばれている中、各種制約は実験に着手する上でのハードルを大いに高め、開発の遅延を生み出すことが想像されるが、日本大学の加速器を用いて照射環境の開発を行うことで、こういった制約を取り除く選択肢を提供できると考えている。

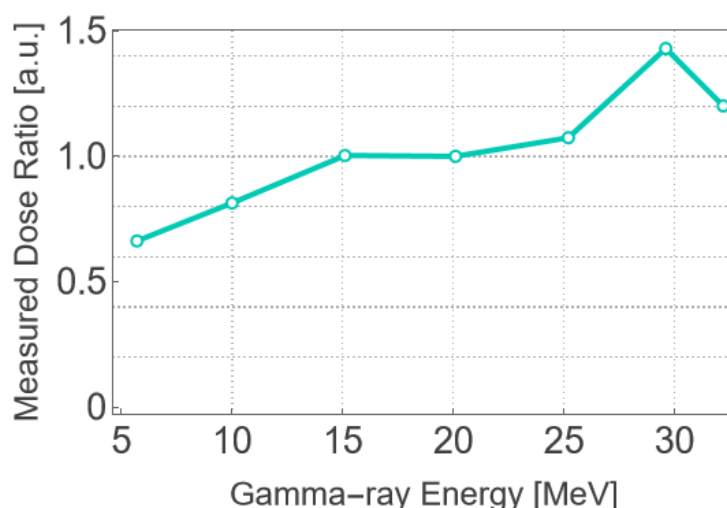


図 1 ニュースバル放射光施設において高エネルギーガンマ線を照射したアルミナ線量計の測定値。[5]に記載の数値を使用している。詳細は本文参照。

日本大学の加速器を用いた照射環境の構築にあたり、照射線量の測定として市販線量計を用いることを想定している。これは、上記目的である、実験上の制約を限りなく取り払うことを踏まえて、照射線量の測定に対しても現状低コストで行える環境とするのを目指しているからである。こういった線量計は個人線量計として放射線管理区域での積算線量の測定に幅広く用いられているものであるが、市販のものはCs-137で校正されていることから、その線量値が保証されているのは低エネルギーの領域となっている。そこで、ニュースバル放射光施設のガンマ線照射ライン(BL01)を利用し、レーザーコンプトン散乱により生じる準単色ガンマ線を利用して、これらの線量計に対する正確な応答評価を目的とした照射実験を行っている。本報告ではその結果の一部を紹介する。

2. 測定結果

本節では、ガンマ線照射ライン(BL01)において、鉛ブロックによるコリメータ径を 6 mm に設定したうえで、アルミナ線量計を標的にした実験と測定値について紹介する。この実験ではガンマ線エネルギーを変化させたうえで、各 1 時間ずつの照射による積算線量を評価したものである。照射を行ったアルミナ線量計は、背景場の計測に用いたアルミナ線量計とともに、対応する読取り器を用いて測定値の定量化を行っている。なお、本実験の数値結果は他の実験も含めて[5]にまとめてあるものを使用している。

異なるエネルギーのガンマ線を照射したアルミナ線量計の測定結果を図 1 に示す。各エネルギーにおいて、照射されたガンマ線量は一定ではなかったため、光子数モニターとして使用しているシンチレータ検出器の値でそれぞれ標準化し、20 MeV 付近の値を 1 とした比較値を縦軸に表示している。想定では単調増加か単調減少を行うものであると考えていたが、30 MeV 付近でいびつな振る舞いをするものとなった。本結果はガンマ線の照射線上に位置していたアルミナ素子による結果であるが、6 mm 程度のコリメートビーム径に対して線量計の詳細なアラインメントが困難であったことから、その差が出ている可能性が否めないと考えている。また、ガンマ線の計数の参考にしていないシンチレータ検出器において、ガンマ線のエネルギーの違いによる計数差が出ている可能性も今後考慮していく必要がある。

測定した結果には直接照射以外の場所による測定も含まれており、今後はガンマ線照射による線量の空間分布も踏まえながらシミュレーション評価を継続して進めていく予定である。シミュレーション評価を通じて他の箇所の測定との関連性も踏まえて、より整合性の取れた線量評価を行っていく。

3. まとめ

近い将来の宇宙開発を飛躍的に促進させるため、高エネルギーの放射線照射環境構築を開始している。日本大学の加速器は首都圏でもアクセスの良い場所にあり、照射試験を行う上でのハードルを下げること大いに貢献できる性能を有している。よりユーザーフレンドリーな照射環境を目指すため、安価に入手可能な市販線量計を線量評価に用いることを想定しており、正確な高エネルギーガンマ線に対する応答評価を目的として、ニュースバル放射光施設におけるガンマ線照射ライン(BL01)における照射実験を開始している。エネルギーの違いなど様々な照射条件における測定値の入手を行うことはできているが、まだその定量的な評価にはシミュレーションを通じた理解を今後進める必要がある。

謝 辞

本実験を行うにあたり、倉田瑞希氏、橋本智氏、藤本啓汰氏に多大にご助力頂いたことに謝意を表す。本研究は競輪の補助を受けて実施したものである。

文 献

- [1] M. Naito et. al., 2020 J. Radiol. Prot. 40 947.
- [2] H. Iwashita et.al., IEEE Trans. On Nucl. Sci. 70, 3, 216 (2023).
- [3] Y. Sunada et.al., IEEE Trans. On Nucl. Sci. 73, 2, 304 (2026).
- [4] R. Kiuchi et.al., IEEE Trans. On Nucl. Sci. 73, 2, 340 (2026).
- [5] M. Kurata, CST Nihon Univ. Master Thesis, 2026.

SLM を用いたローカル RAG による運転支援システム開発

梶原 奈央、橋本 智
兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

Development of an operation assistance system for the NewSUBARU synchrotron radiation facility using a local RAG environment powered by SLMs

Nao Kajiwara, Satoshi Hashimoto
Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

We developed an offline, conversational operation assistance system using a local Retrieval Augmented Generation (RAG) environment to support accelerator operations at NewSUBARU. As a result, the RAG framework effectively eliminated model hallucinations, confirming accurate and facility-specific knowledge retrieval. Although the processing latency increased due to the vector search overhead, this system demonstrates clear potential for knowledge leveling and reducing operator workloads.

1. はじめに

加速器の運用管理における最適化や異常検知は、これまで熟練運転員の経験や専門知識に強く依存してきた。これら運転知見の継承と人的負担の軽減を目指し、マニュアルや運転ログから必要な情報を迅速に抽出するシステムの構築を試みた。加速器の運転支援においては、機密情報の保護およびリアルタイム性の確保の観点から、外部 API に依存しないローカル環境での運用が不可欠である。本稿では、外部ネットワークから完全に隔離された環境下で動作する対話型運転支援システムの基盤として、軽量な小型言語モデル (SLM) と検索拡張生成 (RAG) を統合した情報検索プロトタイプを開発した。

2. システム構成と諸特性

Table.1 に、本研究で構築したプロトタイプシステムの開発環境および採用した各ツールの諸特性をまとめる。機密保持と低リソース動作を両立するため、エッジデバイス上 (ノート PC) で完結するオープンソースのツール群を選定した。

Table 1. 開発環境及びツールの概要

システムを稼働させる SLM として、LM Studio 内の mistral-small-3.2B を採用した。モデルサイズが小さいため、ノート PC 等の限られた計算リソースでも動作可能であり、かつ特定の領域に特化させた運用 (RAG の適用) に適している。

3. RAG システムの構築と内部処理

Fig.1 に、本研究で開発した Web アプリの画面 (UI) を示す。外部知識として参照するデータベースには、高度産業科学研究所・NewSUBARU のホームページ、機器データベース、ELOG、NS 加速器 wiki から取得したデータを用いた。Web サイト、PDF 形式のマニュアル、運転ログから得られたテキストデータは、適切なサイズにチャンク (細分化) され、埋め込み (Embeddings) を経てベクトルデータベース (FAISS) へと格納される。

Streamlit で実装した UI 画面 (Fig.1) には、質問入力欄と回答表示欄に加え、ドキュメントを自動取得するための URL 入力欄を配置した。Web サイトからデータを取得する際は、処理落ちや情報過多を避けるため、サイトの階層構造をどこまで追うかを示す「巡回深度」を 1~3 の範囲で調整可能とした。



Figure 1. Web アプリ UI 画面の回答例



Figure 2. Web アプリの内部処理フロー

Web アプリにて質問をする際、RAG システム内部では Fig.2 のフローに沿って、以下のパイプラインが実行される。

(1)ユーザーが質問を入力する。(2)入力された質問文をベクトル化し、FAISS(データベース)内からコサイン類似度等の手法を用いて関連度の高いドキュメントを抽出する。(3)抽出されたテキストを「コンテキスト(背景情報)」として質問文とともにプロンプトへ組み込む。(4)SLM(mistral-small-3.2B)にこのプロンプトを入力し、外部知識(データベース)に基づいた回答を生成させる。

4. 結果・考察

MacBook 上において、過去事例やマニュアルを参照可能な対話型 RAG 検索システムのプロトタイプを稼働させ、性能検証を行った。まず、回答精度における RAG 導入前後の比較検証として「ニュースバルの基本情報」について質問をしたところ、RAG 未導入の SLM 単体では、ハルシネーション(事実とは異なるもっともらしい嘘)が発生し、「茨城県にある高エネルギー加速器研究機構」という誤った回答が生成された(Fig.3)。

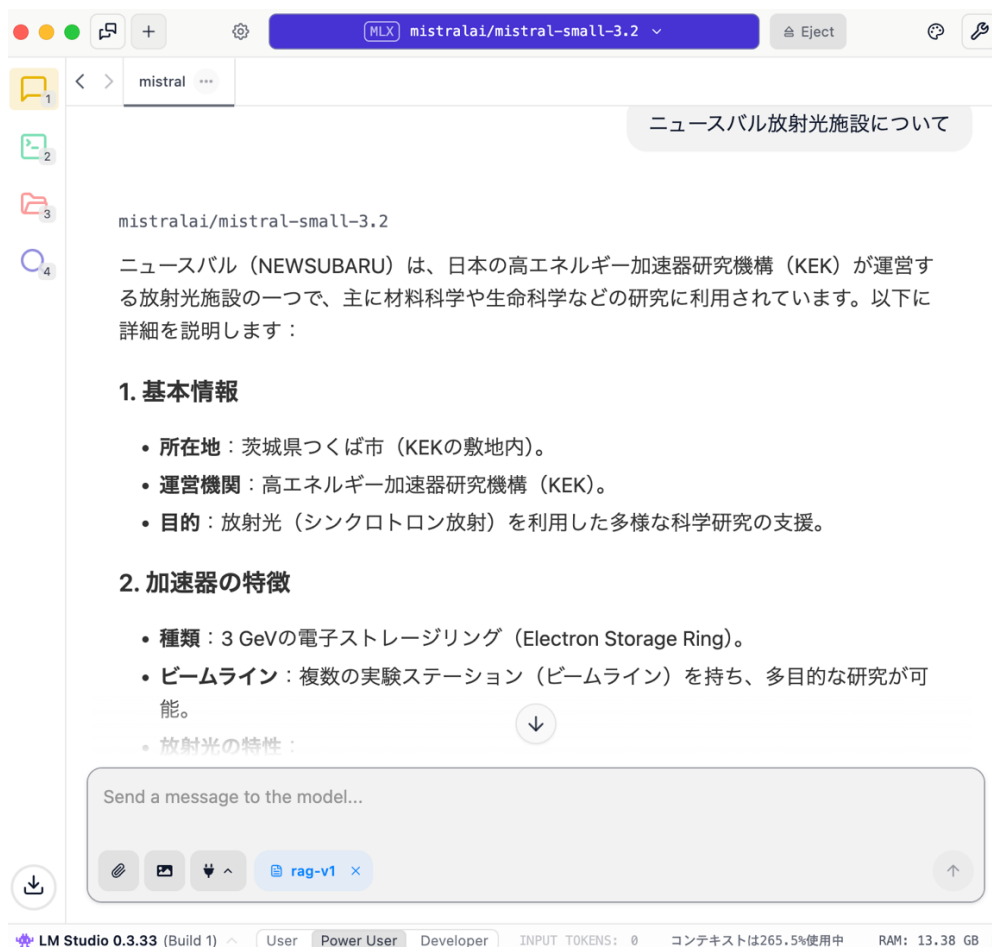


Figure 3. SLM の回答例

これに対し、RAG を導入したシステムでは、独自のデータベースを参照することで「SPRing-8 の敷地内」というニュースバルに関する正確な回答を得ることに成功した(Fig.1)。この結果から、ローカル環境下でも RAG が適切に機能し、独自知識を補完できることが確認された。

一方で、回答速度の比較において課題が浮き彫りとなった。SLM 単体では回答生成の完了までに 1 分 7 秒を要したのに対し、RAG 導入後は 2 分 8 秒と、処理時間が約 2 倍に増加した。これは、テキストの生

成処理に加えて、データベース内を探索するベクトル検索の時間、検索結果の整形、プロンプトの組み立て、および各ツール間 (LangChain、FAISS、LM Studio) でのデータ受け渡しによるオーバーヘッド (追加の処理負荷) が生じたためと考えられる。現在はノート PC のリソース制限から軽量な FAISS を使用しているが、今後、より検索効率の優れたデータベースへ移行することで、応答速度の改善が期待できる。

また、情報アクセスの効率化という点では、従来手動で探し出していた過去の故障事例や対処法を自然言語で即座に引き出せるようになり、経験の浅い運転員でも熟練者に近い速度で情報に到達できる可能性が示唆された。しかし、ログデータのような時系列情報の正確な解釈や、数値データの詳細な比較においては、小規模なモデルパラメータ数に起因する限界も見られた。データ収集面においても、所内 LAN 限定のサイトやパスワード認証が必要なセキュリティページからの自動取得に制約があり、人的な手間を省いたスムーズなデータ取り込みが今後の大きな課題である。

5. まとめ

本研究では、外部ネットワークに依存しないローカル環境において、SLM と RAG を組み合わせたニュースバル専用の運転支援システムの基礎 (プロトタイプ) を構築した。現段階では過去事例の検索支援に留まっているが、情報集約の自動化と現場における知識の平準化、運転員の負担軽減に寄与する道筋を示した。

今後は、ニュースバル運転管理室のサーバー機へシステムを移行し、実運用環境での評価 (正答率や参照妥当性の検証) を継続する。最終的には、運転データのリアルタイム取り込みとログ照合に基づく異常兆候検知、および運転ログの自動取り込みによるデータベースの動的更新を実現し、継続的に進化する運転支援基盤へと発展させる予定である。

文献

[1] ニュースバルホームページ, 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所, <https://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/NS/> (2026 年 6 月閲覧).

フェムト秒レーザーシード型自由電子レーザーにおける 高調波コヒーレント紫外光の生成と観測

後長 葵¹、田中 義人²、貴田 祐一郎³、今村 慧³、金島 圭佑²、橋本 智¹、田中 隆次⁴

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理学研究科

³ 高輝度光科学研究センター

⁴ 理研放射光センター

Generation and Observation of Ultraviolet Pulses in a Femtosecond Laser-Seeded Free-Electron Laser

A. Gocho¹, Y. Tanaka², Y. Kida³, K. Imamura³, K. Kaneshima², S. Hashimoto¹ and T. Tanaka⁴

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

² Graduate School of Science, University of Hyogo

³ Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

⁴RIKEN SPring-8 Center

Ultrashort-pulse light sources are important tools for time-resolved measurements of ultrafast phenomena, nonlinear optics research, and industrial applications. At the NewSUBARU BL01, we have developed a femtosecond laser-seeded free-electron laser (FEL) system and demonstrated the fundamental principle of a single-cycle FEL. We also performed temporal waveform measurements of chirped radiation wavepackets using the SPIDER technique. In this study, we successfully generated and observed coherent ultraviolet radiation at a wavelength of 266 nm, corresponding to the third harmonic of an 800 nm seed laser. Time-resolved spectral measurements were performed using a streak camera equipped with a spectrometer. A distinct coherent radiation peak was observed only under laser-seeding conditions, confirming that the radiation originated from the laser-induced microbunching process. The measured spectral bandwidth was approximately 7 nm (FWHM), corresponding to a Fourier-transform-limited pulse duration of about 15 fs. Furthermore, the observation of coherent radiation at the third harmonic indicates that a microbunching structure sufficient for generating the third harmonic component was formed in the electron bunch. These results demonstrate that the femtosecond laser seeding enables the generation of ultrashort coherent ultraviolet radiation in our experimental setup.

1. はじめに

超短パルス光源は、超高速現象の時間分解計測や非線形光学研究、リソグラフィ等の産業利用において重要な基盤ツールである。自由電子レーザー(free electron laser, FEL)は、高輝度かつ波長可変な超短パルス光源として注目されている。

レーザーシード型 FEL では、アンジュレータ中でレーザー光の電場により電子バンチ中にエネルギー変調を与え、それを密度変調に変換することで、電子群が等間隔に並んだ状態であるマイクロバンチを形成する。ここで、エネルギー変調を目的に使用するアンジュレータをモジュレータと呼ぶ。形成されるマイクロバンチの間隔はシードレーザー波長およびモジュレータギャップにより決定される。一方、放射光発

生を目的として用いるアンジュレータをラディエータと呼ぶ。ラディエータギャップを、マイクロバンチ間隔に対応する基本波長、あるいはその高調波に相当するよう設定すると、電子から放射される光が位相を揃えて重ね合わされることによりコヒーレント放射光が発生する。自発放射光の強度が電子数の 1 乗に比例するのに対し、コヒーレント放射光の強度は電子数の 2 乗に比例するため、高輝度な放射光が得られることが大きな特徴の一つである。

我々はこれまでに、NewSUBARU BL01 にてフェムト秒レーザーシード型 FEL の実験系および計測系を構築し、単一サイクル FEL の基本原理実証[1]や、SPIDER 法によるチャープした放射光波束の時間波形計測[2]を行ってきた。

今回は、本実験系において、シードレーザーの第 3 高調波に相当する波長 266 nm の紫外域コヒーレント放射光の生成・観測に初めて成功したので報告する。

2. 実験方法

フェムト秒レーザーシード型 FEL の実験系概要図を Fig. 1 に示す。

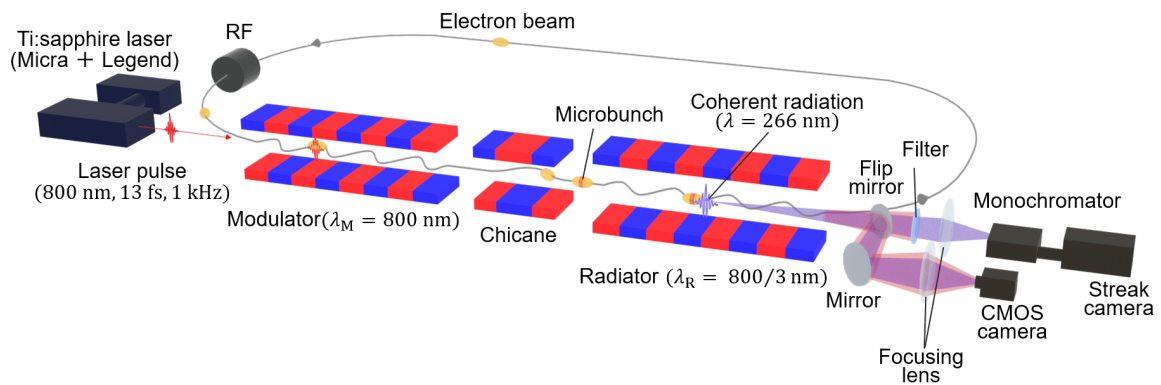


Figure 1. Schematic of the experimental setup for the femtosecond laser-seeded FEL

ニュースバル蓄積リングの直線部にあたる BL01 に二台のアンジュレータ(モジュレータとラディエータ)とシケイン(電磁石)が設置されている。ビームライン上流にあたる BL01b には Ti:sapphire レーザーが設置されており、波長 800 nm、パルス幅 13 fs、パルスエネルギー 0.1 mJ のレーザーパルスをもとに蓄積リング内に導入する。電子バンチとレーザーパルスは、蓄積リングの RF 基準信号をもとに時間同期されている。モジュレータにて電子バンチとレーザーパルスを相互作用させることで電子バンチ内の一部に付加されるエネルギー変調は、シケインにて密度変調へと変換され、マイクロバンチが形成される。その後、電子バンチがラディエータを通過すると、電子バンチ全体からの自発放射光に加え、マイクロバンチ部分からのコヒーレント放射光が発生する。今回、モジュレータおよびラディエータのギャップは、基本波長をそれぞれ 800 nm、およびその第 3 高調波に相当する 800/3 nm となるよう設定した。よって、本実験系により形成されるマイクロバンチの間隔は 800 nm であり、その第 3 高調波に相当する約 266 nm のコヒーレント放射光がラディエータにて生成されるセットアップとなっている。

ビームライン下流の BL01a には、位置モニターおよび時間モニターにより構成される光計測系が設置されている。位置モニターは、凸レンズ($f=1$ m)と CMOS カメラで構成され、モジュレータ内での電子ビームとシード光の相対位置をモニター可能である。これらの位置をモニター上で一致させるようにシード光の入射角度を調整することで、電子バンチ-シード光間の空間オーバーラップが確保される。時間モニターは、集光レンズ、分光器付ストリークカメラで構成され、ストリークカメラで、モジュレータからの自発放射光とシード光の相対到達時刻をカメラ上での空間分布としてモニターできる。シード光のタイミング制御装置を用いることで、電子バンチ-シード光間の時間オーバーラップが確保される。さらに、付属の分光器を併用することで、ラディエー

タ発生光の時間分解スペクトル測定を行った。

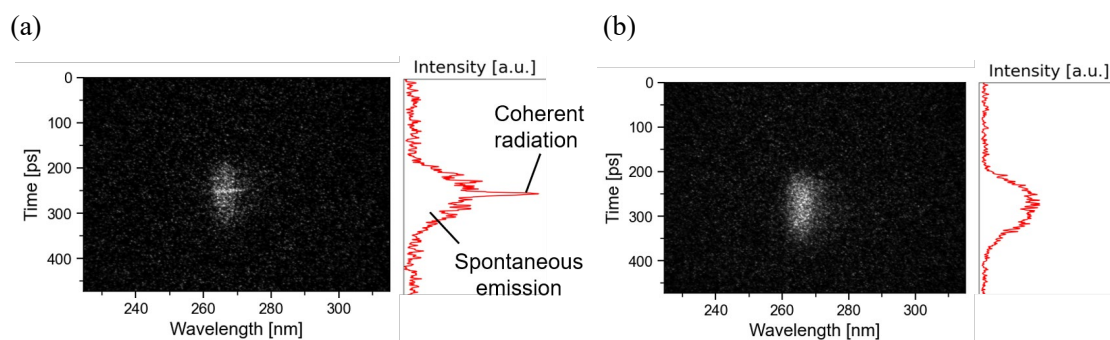


Figure 2. Streak image of the radiator pulse at $\lambda = 266$ nm

3. 結果・考察

シードレーザー波長 800 nm、モジュレータ設定波長 800 nm、ラディエータ設定波長 263 nm でのレーザーシーディング条件下において、分光器付ストリークカメラにより観測したラディエータ光のストリーク像を Fig. 2(a)に示す。ストリーク像は縦軸が時間、横軸が波長、像の明るさが強度に対応する。また、時間軸について強度を積算したものを右側に表示した。中心波長約 266 nm、時間幅 100 ps 程度の自発放射光の上に、強度分布でのピーク部分にあたる、時間幅数 ps 程度の一際明るい像が確認できる。これが、マイクロバンチ部分から生成されたコヒーレント放射光である。比較のため、シードレーザーを off としたときの様子を Fig. 2(b)に示す。レーザー off の状態では、コヒーレント放射光にあたるピークは確認できない。このことから、(a)で確認されたピークは、レーザーシーディング由来のものであることが分かる。また、

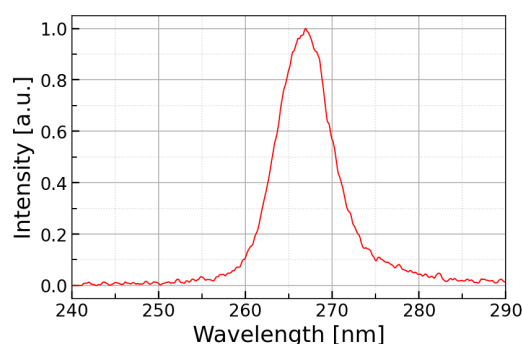


Figure 3. Spectrum of the coherent ultraviolet radiation

コヒーレント放射光の時間幅は本来十数 fs であるが、ストリークカメラの時間分解能が数 ps であることに起因して、ストリーク像上では数 ps の時間幅として観測されている。

Fig. 3 にコヒーレント放射光のスペクトル強度分布を示す。100 shot 分のストリーク像について時間軸方向でのピーク(コヒーレント放射光)部分を基準としてジッター補正を行い積算したものについて、約 25 ps の時間窓で切り出し、波長軸方向に積算した。波長 266 nm 付近を中心として、バンド幅は約 7 nm(FWHM)であった。このバンド幅から計算される、フーリエ限界パルス幅は約 15 fs であり、光源点において、中心波長 266 nm、パルス幅 15 fs の超短パルス紫外光が生成されていると見積もられる。

また、シードレーザー波長およびモジュレータ設定波長、つまりマイクロバンチの間隔である 800 nm に対して、第 3 高調波に相当する 266 nm のコヒーレント放射光発生が確認されたことから、電子バンチ中

に第 3 高調波成分の生成に十分なマイクロバンチ構造が形成されていたことが確認された。

4.まとめ

本研究では、NewSUBARU BL01 に構築したフェムト秒レーザーシード型 FEL 実験系を用いて、波長 266 nm の紫外域コヒーレント放射光の生成および観測を行った。分光器付ストリークカメラによる時間分解スペクトル測定の結果、シードレーザー照射時にのみ 266 nm 付近に明瞭なコヒーレント放射光が観測された。また、観測されたスペクトル幅は約 7 nm(FWHM)であり、フーリエ限界パルス幅は約 15 fs と見積もられた。さらに、シードレーザー波長 800 nm に対する第 3 高調波成分のコヒーレント放射光が確認されたことから、電子バンチ中に第 3 高調波成分の生成に十分なマイクロバンチ構造が形成されていたことが示された。これらの結果は、本実験系におけるフェムト秒レーザーシーディングによる超短パルス紫外コヒーレント放射光生成の有効性を示すものである。

今後は、コヒーレント放射光の光源点における時間特性について、直接的な時間特性評価を達成するための取り組みを進める予定である。

文 献

- [1] T. Tanaka, Y. Kida, S. Hashimoto, S. Miyamoto, T. Togashi, H. Tomizawa, A. Gocho, K. Kaneshima, and Y. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **131**, 145001 (2023).
- [2] T. Fuji, T. Tanaka, T. Kaneyasu, Y. Kida, K. Imamura, S. Hashimoto, A. Gocho, K. Kaneshima, Y. Tanaka, M. Katoh, Optics Lett. **50**, 7604 (2025).

高速カメラによる ニュースバル電子ビーム入射時の起動変動計測

大前 善士¹、皆川 康幸²、平山 英之²、中田 祥太郎²、
伊藤 基已紀²、森里 邦彦²、武野良紀²、橋本 智³

¹兵庫県立大学工学研究科

²スプリングエイトサービス株式会社

³兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

Measurement of Electron Beam Orbit Fluctuations During Injection in NewSUBARU Using a High-Speed Camera

Yoshito Omae¹, Yasuyuki Minagawa², Hideyuki Hirayama², Shotaro Nakata², Kiminori Ito²,
Kunihiko Morisato², Yoshiki Takeno² and Satoshi Hashimoto³

¹Graduate School of Engineering, University of Hyogo

²SPRING-8 Service Co., Ltd.

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

Orbit oscillations of the stored electron beam are induced by mismatches in the bump orbit during beam injection in the NewSUBARU storage ring. In this study, a quantitative observation method for these oscillations was investigated by observing synchrotron radiation images with a high-speed camera and evaluating the temporal variation of the beam size. It was confirmed that the injection-induced orbit oscillations and their damping process can be observed using the high-speed camera. It was also found that the beam size increased with increasing bump height.

1. はじめに

NewSUBARU 電子蓄積リングでは、4 台のバンパ電磁石を用いて電子ビームの入射補充を行っている。この手法は、周回ビームの軌道の一部を凸状に変形させて入射ビームに接近させることで、効率的な補充を可能にする。しかし、超高速で周回する電子ビームに対して理想的なバンパ軌道を形成することは技術的に極めて困難であり、電磁石の磁場強度や励磁タイミングにわずかなずれが生じると、完全な閉じた軌道が形成されない。その結果、設計軌道から外れた周回ビームが残留キックを受け、ビーム入射時に一過性の軌道振動が発生する。

この軌道振動は短時間で減衰するものの、放射光の光軸不安定化や実験精度の低下といったビーム品質の悪化を引き起こすため、その抑制が重要な課題となっている。したがって、振動の発生要因を解明し、定量的に評価することが不可欠である。

本研究が対象とする軌道振動は、入射直後の数十 ms という極めて短い時間で発生・減衰する。そこで本研究では、時間分解能に優れた高速カメラを用いて可視シンクロトン放射光を撮影し、その画像解析から得られるビームサイズの時間変化(プロファイル変化)を追跡する手法を構築した。これにより、入射時に励起される軌道振動を定量的かつ高時間分解能で評価し、バンパ電磁石の励磁条件と振動との相関関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

本実験は、ニュースバル BL01b にて実施した。電子蓄積リングからの放射光を光学系によって取り出し、高速カメラを用いて連続撮影した。取得した動画は、各フレームごとに画像解析を行い、放射光の輝度分布からビームサイズを算出した。具体的には、ビーム中心付近の輝度分布を抽出し、これに対してガウス関数によるフィッティングを行うことで標準偏差 σ を求め、これをビームサイズの指標とした。

電子ビームが入射時に振動すると、カメラの露光時間内でビーム位置が高速に変動するため、時間平均された画像上ではビーム像が広がって観測される。したがって、ビームサイズの増加は周回ビームの軌道振動が大きくなったことを示しており、このビームサイズの時間変化を軌道振動の指標として用いることで、振動の発生および減衰挙動を評価した。

さらに、バンパ電磁石の励磁条件を変更し、バンパ全体の高さを変化させた場合や、上流側・下流側のバンパ電磁石を個別に変化させた場合について測定を行った。各条件におけるフレームごとのビームサイズを比較・評価することで、バンパ条件が入射時の軌道振動の発生時刻や減衰過程へ及ぼす影響を定量的に評価した。

3. 結果

高速カメラによる観測の結果、電子ビーム入射直後にビームサイズが急激に増加し、その後時間の経過とともに減衰する様子を捉えることができた (Fig. 1)。また、バンパ高さを大きくするにつれてビームサイズも増加する傾向が確認され、バンパ軌道の変位量が大きいほど入射時の軌道振動も大きくなることが示された (Fig. 2)。

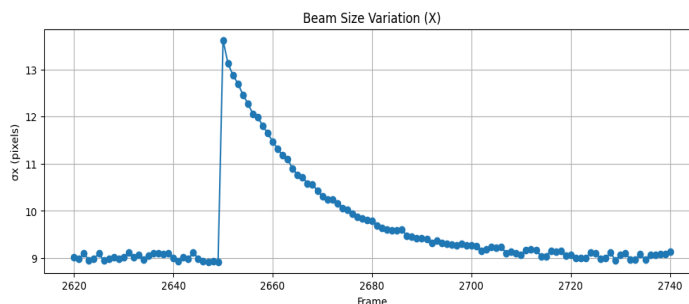


Fig.1 Time evolution of beam size

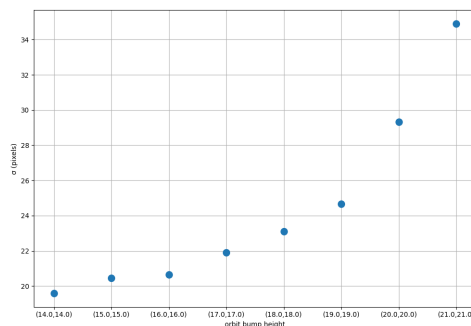


Fig.2 Beam size variation for identical

この結果は、バンパ高さを大きくすることで、4 台のバンパ電磁石の磁場強度や励磁タイミングのわずかな誤差が顕在化し、閉じたバンパ軌道が形成されにくくなったためと考えられる。その結果、周回ビームに与えられる残留キックが生じやすくなり、それによって励起されたベータatron振動が放射光像の広がり(ビームサイズの増加)として観測されたと推測される。このように、入射直後から減衰に至るまでの時間変化を連続的に取得できたことから、本手法は入射時の軌道振動を評価するための有効な観測手段であることが確認できた。一方、上流側と下流側のバンパ電磁石の条件を個別に変化させた測定では、下流側バンパ電磁石の変化が周回ビームの振動に対してより支配的かつ大きな影響を及ぼすことが示された(Fig. 3)。しかしこの結果は、「上流と下流のバンパ高さの差(非対称性)が大きいほど周回ビームの振動に影響を与える」という一般的な加速器理論の予測とは一致しなかった。この不一致の要因は現在調査中である。

4. まとめ

本研究では、高速カメラによる放射光観測と画像解析を組み合わせることで、電子ビーム入射時に発生する軌道振動を定量的に評価する手法を確立した。入射直後の軌道振動とその減衰過程を高時間分解能で観測できることを示すとともに、バンパ高さやバンパ電磁石の励磁条件が軌道振動へ与える影響を明らかにした。

今後は、高速カメラによる観測結果を基礎データとして活用し、BPM(Beam Position Monitor)による高精度なビーム位置計測との比較・検証を進めることで、周回ビーム振動のより詳細な評価とリアルタイム制御への展開を目指す。さらに、蓄積した測定データに対して機械学習を適用し、バンパ電磁石の最適な励磁条件を自動探索する手法を構築することで、NewSUBARU におけるトップアップ運転時の軌道安定化と、放射光利用実験のさらなる高精度化へつなげていく予定である。

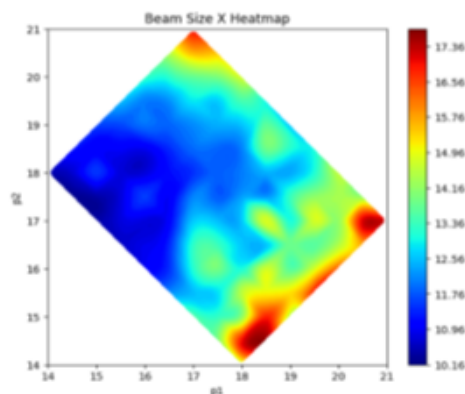


Fig.3 Beam size distribution as a function of bump height. ($p1$: upstream bump height (mm), $p2$: downstream bump height (mm))

文 献

- [1] M. Aiba, CERN Yellow Reports: School Proceedings 5, 121 (2018).
- [2] T. Shinomoto, S. Hashimoto, Y. Minagawa and S. Miyamoto, Proc. 7th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, 562 (2010).
- [3] Y. Minagawa, T. Shinomoto, Y. Shoji and S. Chin, Proc. 7th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, 603 (2010).

ニュースバル放射光施設ガンマ線ビームライン BL01 の高出力化

藤本 啓汰¹、佐波 俊哉²、橋本 智³

¹ 兵庫県立大学工学研究科

² 高エネルギー加速器研究機構

³ 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

TOWARDS HIGH-POWER OPERATION OF THE BL01 GAMMA-RAY BEAMLINE AT NewSUBARU

Keita Fujimoto¹, Toshiya Sanami², Satoshi Hashimoto³

¹ Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Hyogo, Japan

² High Energy Accelerator Research Organization

³ Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo, Hyogo, Japan

The BL01 beamline at the NewSUBARU Synchrotron Radiation Facility (University of Hyogo) is one of the few Laser Compton Scattering (LCS) gamma-ray sources worldwide. Because LCS gamma rays are tunable, highly directional, quasi-monochromatic, and polarized, they are used in a wide range of applications.

A key requirement from users is higher gamma-ray intensity, which reduces measurement time and improves the signal-to-noise ratio. At BL01, the intensity is primarily governed by the electron beam current, laser power, and critically the spatial and temporal overlap between the electron beam and the incident laser.

In this study, we demonstrate gamma-ray intensity enhancement at BL01 through the introduction of a high-power laser system and optimization of the laser transport optics. A 70 W laser was installed to increase the photon density at the interaction point. However, at higher laser powers, increased beam divergence degraded the spatial overlap with the electron beam, resulting in a reduction in gamma-ray intensity. To address this issue, the laser transport optics were redesigned to improve beam propagation and maintain effective overlap at the collision point.

As a result, the proportional relationship between laser power and gamma-ray intensity was recovered, and the gamma-ray intensity increased by approximately a factor of four compared with the conventional optical system.

These improvements increase experimental throughput and broaden the applicability of LCS gamma rays, including nuclear physics, non-destructive inspection, and medical isotope production. This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP24K03207.

1. はじめに

兵庫県立大学ニュースバル放射光施設の光源開発用ビームライン BL01 は、世界的にも数少ない、供用利用が可能なレーザーコンプトン散乱 (Laser Compton Scattering: LCS) ガンマ線光源である。BL01 では、核変換、材料非破壊評価、核データ取得など、LCS ガンマ線の特長 (エネルギー可変性、準単色性、高指向性、偏光性) を生かした応用研究が進められている。[1-9]

LCS ガンマ線実験の測定時間短縮と S/N 比向上のため、ユーザーからはガンマ線強度の増加が強く求められている。LCS ガンマ線強度は、電子ビーム電流およびレーザーパワーに加え、電子ビームとレ

ーザービームの空間的・時間的オーバーラップに強く依存する。

本研究では、BL01 における LCS ガンマ線強度向上を目的として、高出力レーザー導入に伴うビーム発散角増大によるオーバーラップ低下を光学系改良により抑制し、最大約 4 倍の強度向上を実証した。この改良により、BL01 の実験スループット向上と適用範囲の拡大が期待される。

2. レーザーコンプトン散乱(LCS)ガンマ線

2.1 LCS ガンマ線の特徴

レーザーコンプトン散乱 (Laser Compton Scattering: LCS) とは、入射レーザー光子が粒子加速器によりほぼ光速まで加速された高エネルギー電子と衝突し、高エネルギーのガンマ線光子へ散乱される現象である。LCS の概念図を Figure 1 に示す。LCS ガンマ線には以下の特徴がある。

- ・**エネルギー可変性**: LCS 光子のエネルギーは電子ビームエネルギー、入射レーザー波長、入射角度によって決まるため、エネルギー可変性に優れる。

- ・**高エネルギー性**: LCS 光子のエネルギーは電子ビームのローレンツ因子の二乗に比例し、入射レーザー波長に反比例する。したがって、電子ビームエネルギーが高いほど、また入射レーザー波長が短いほど、高エネルギーの散乱光子を得られる。BL01 では赤外域レーザーと約 1 GeV の電子ビームの衝突により、数 MeV 程度のエネルギーを持つガンマ線を得ることが可能である。

- ・**高指向性**: LCS 光子は電子ビーム進行方向に集中して放射されるため、電子ビームエネルギーが高いほど指向性の高いガンマ線ビームが得られる。

- ・**準単色性**: LCS 光子のエネルギーは散乱角にも依存するため、コリメータで散乱角を制限することで準単色ガンマ線を得ることが可能である。

- ・**偏光性**: LCS 光子はレーザー光子の偏光を保存するため、ビーム軸上でほぼ 100%偏光したガンマ線が得られる。直線偏光だけでなく、円偏光ガンマ線の発生も容易である。



Figure 1. Schematic diagram of Laser Compton Scattering

2.2 LCS ガンマ線光子数(強度)

入射レーザーと電子ビームが共通の進行方向座標上で正面衝突して発生するガンマ線の光子数 N_γ は次式で表される[10]。

$$N_\gamma = c(1 + \beta) \frac{I}{ev} \frac{P}{E_p c} \sigma_{tot} \int_z L(z) dz \quad (1)$$

ここで、 c は光速、 β は光速で規格化した電子速度、 I は蓄積電流値、 e は素電荷、 v は電子の速度、 P は入射レーザーパワー、 E_p は入射光子エネルギー、 σ_{tot} は散乱断面積、 z は進行方向座標である。 $L(z)$ はオーバーラップと呼ばれ、入射レーザーと電子ビームの重なり具合を表し、電子と入射レーザーの伝搬軸が一致している時、次式で表される。

$$L(z) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma_x(z)^2 + w(z)^2}\sqrt{\sigma_y(z)^2 + w(z)^2}} \quad (2)$$

ここで、 $\sigma_x(z)$, $\sigma_y(z)$ は電子ビームの水平および垂直方向サイズ、 $w(z)$ は入射レーザーのビームサイズである。一旦、電子エネルギーやレーザー波長が決まると、式(1)の積分以外は定数になるため、ガンマ線強度は $L(z)$ の積分値に比例することがわかる。

3. ニューズバルガンマ線ビームライン BL01

ニュースバル光源開発用ビームライン BL01 のガンマ線発生部の模式図と、SpectraPhysics 製 Talon レーザー (70 W) の光路を Figure 2 に示す。本ビームラインでは、Nd:YVO4 レーザー (1064 nm)、CO2 レーザー (10 μm)、Talon レーザー (Nd:YAG, 532 nm) などを用途に応じて使い分け、ガンマ線を発生させている。波長の異なるレーザーを用いることで、発生するガンマ線エネルギーも変化する。本稿では、Talon レーザーによって発生するガンマ線について述べる。

入射レーザーは、加速器放射線遮蔽トンネル内に設置されたミラーやレンズ等の光学素子および真空窓を通過し、蓄積リング真空ダクト内部へ横方向から入射される。さらに、真空ダクト内の Ag コートミラーにより光路を 90 度曲げ、蓄積リング直線部において電子ビームと正面衝突するように集光される。

衝突により生成されたガンマ線ビームは、ビームライン真空部末端の真空窓を通過した後、約 3 m の大気中を伝搬してメインビームシャッター (MBS) 開口部を通過し、蓄積リングトンネル外に設置された 2 つのガンマ線ハッチへ入射される。ハッチ 1 は鉛 5 cm およびコンクリート 45 cm の遮蔽壁で覆われ、ハッチ 2 は後方のみ鉛・コンクリートで遮蔽している。また、ガンマ線エネルギー幅を制限する鉛コリメータをトンネル内およびガンマ線ハッチ 1 に設置している。

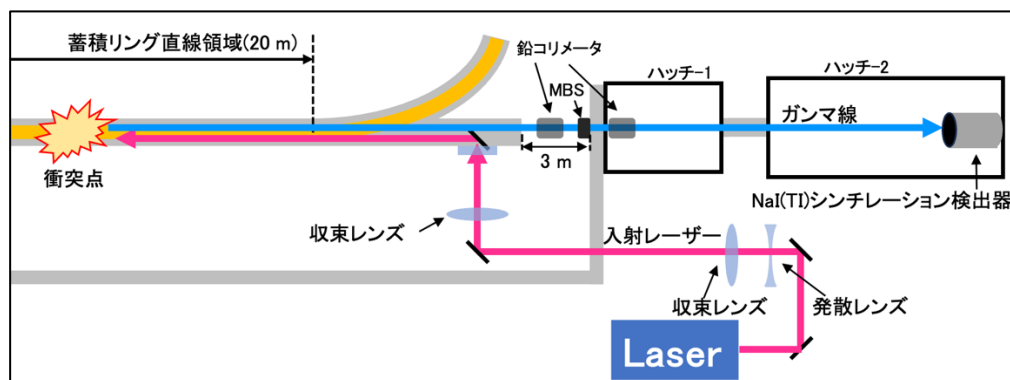


Figure 2. Schematic diagram of the BL01 gamma-ray generation section and Talon laser beam path

4. 高出力レーザー導入によるガンマ線強度向上

BL01 では従来、出力 15 W の Talon レーザーを用いていたが、新たに高出力 (最大 70 W) レーザーを導入した。高出力化によりガンマ線強度の増加が期待される一方、出力増加に伴うビーム品質変化により電子ビームとの空間重なりが悪化し、強度が低下する現象が確認された。そこで本研究では、高出力動作時にもオーバーラップを維持できる光学系を設計・実装し、ガンマ線強度を従来比約 4 倍に向上させた。

4.1 光学系の改良: 2 枚レンズ系から 3 枚レンズ系への改良

従来の光学系は、光学定盤上の凹レンズ ($f = -0.2 \text{ m}$) とトンネル内の凸レンズ ($f = 0.5 \text{ m}$) からなる 2 枚レンズ構成であり、レーザー光を一度発散させた後に収束させていた (Figure 4.1(a)) [11]。しかし本構成では、衝突点で所望のビーム径を得るためにレンズ位置の高精度調整が必要であり、わずかな位置ずれでもビーム径が大きく変化する。そのため調整自由度が低く、アライメントの安定維持が難しかった。

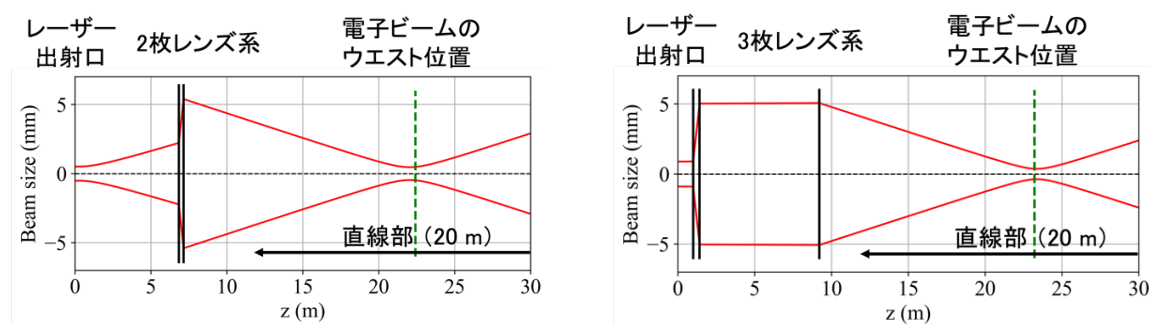
また、高出力レーザー導入に伴い、光学素子の損傷リスク低減のために伝搬中のビーム径を拡大してパワー密度を下げる必要が生じた。しかし 2 枚レンズ系では、伝搬中のビーム径制御と衝突点での集光条件を独立に調整しにくく、安全性と調整性を同時に満たすことが困難であった。

そこで本研究では 3 枚レンズ系を採用し、凹レンズと凸レンズの組合せにより大径のコリメート光 (直径約 10 mm) を形成した後、最終段の凸レンズ ($f = 14 \text{ m}$) で衝突点へ集光する構成とした (Figure 4.1(b))。これにより、光学素子上のパワー密度を低減して高出力動作時の安全性を高めるとともに、最終段レンズの調整により衝突点ビーム径を制御できるため、アライメント調整の自由度と安定性が向上した。レンズ配

置は近軸近似に基づく光線行列解析により最適化し、直線部中央にウエストが一致するよう設計した (Table 4.1)。

光学系改良前(2 枚レンズ系)		
レンズ	焦点距離[m]	位置[m]
発散(凹)レンズ	-0.2	6.84
収束(凸)レンズ	0.5	7.144
直線部中央[m]		22.41
ウエストサイズ[mm]		0.46
ウエスト位置[m]		22.03
光学系改良後(3 枚レンズ系)		
レンズ	焦点距離[m]	位置[m]
発散(凹)レンズ	-0.09	1
収束(凸)レンズ	0.5	1.41
収束(凸)レンズ	14	9.202
直線部中央[m]		23.202
ウエストサイズ[mm]		0.38
ウエスト位置[m]		23.353

Table 4.1. Laser optical systems before and after optimization



(a) Before optimization

(b) After optimization

Figure 4.1 Lens position and laser beam radius

4.2 レーザープロファイルの出力依存性に関する問題とその対策

新規高出力レーザーを改良光学系に実装し、ガンマ線強度のレーザーパワー依存性を測定した。その結果、理論的には強度がレーザーパワーに比例して増加することが期待されるにもかかわらず、約 12 W を境に強度が低下する挙動が確認された (Figure 4.2)。

この原因として、出力増加に伴うビームプロファイル変化、特に発散角増大による衝突点でのウェスト拡大が生じ、電子ビームとの空間重なりが悪化した可能性を仮説として立てた。そこで、出力上昇により発散角が増加すると仮定し、発散角が 2 倍となった場合のビーム伝搬を Python で評価した (Figure 4.3、Figure 4.4)。その結果、ウェストサイズが 0.38 mm から 0.74 mm へと約 2 倍に増大し、オーバーラップ低下により相互作用効率が大きく損なわれることが分かった。

以上より、出力増加に伴う発散角増大が強度低下の主要因であると判断し、発散角増大の影響を抑制できる光学系を新たに設計・実装した。

ここで用いた改良光学系は、基本構成としては Figure 4.3 に示した 3 枚レンズ系と同一であるが、出力依存的な発散角増大に対応するため、第 1 および第 2 レンズの焦点距離ならびにレンズ間距離を再最適化したものである。特に、ビームを一度コリメートした後に集光する構成は維持しつつ、発散角増加時においても衝突点でのウェストサイズの増大を抑制できるよう設計した。

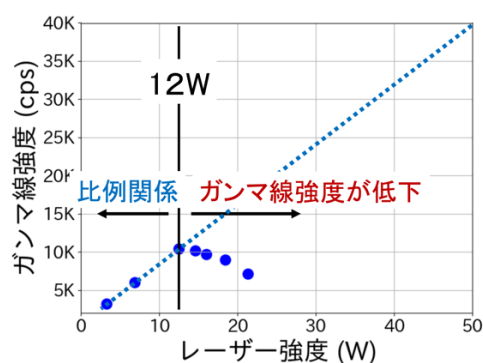


Figure 4.2. Gamma-ray intensity as a function of laser power

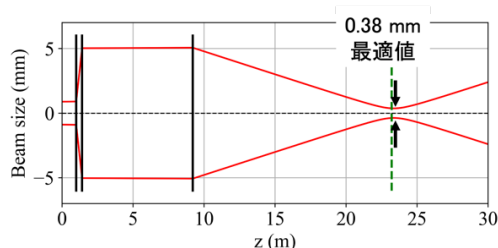


Figure 4.3. Ideal optical system

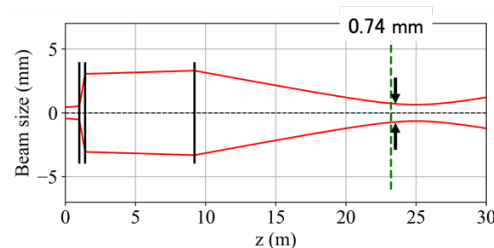


Figure 4.4. Optical system for a laser beam with twice the divergence angle

4.3 改良光学系の実装結果および考察

改良後の光学系を用いて再度ガンマ線強度を測定した結果、少なくともレーザー出力 25 W までの範囲では、ガンマ線強度がレーザーパワーに対して概ね比例関係を示し、従来観測されていた出力増加に伴う強度低下は大きく改善された (Figure 4.5)。一方で、最大出力 70 W 領域における比例関係の維持については未確認であり、今後の評価が必要である。本稿では、実測で比例関係を確認できた 25 W までを実証範囲として議論する。

旧レーザー (15 W) と新レーザー (25 W) でガンマ線スペクトル比較を行ったところ、改良光学系および高出力レーザー導入によりガンマ線強度は従来比で約 4 倍向上した (Figure 4.6)。理論的には、ガンマ線強度はレーザー強度に比例するため、15 W から 25 W への出力増加 (約 1.7 倍) に対して、強度増加も同程度にとどまると予想される。しかし実測ではそれを大きく上回る増加が確認された。

この要因として、まず真空ダクト内に設置されていた Ag ミラーの損傷が挙げられる。損傷ミラーでは反射率低下やビームプロファイルの歪みが生じ、電子ビームとの空間重なり効率が低下していた可能性が高い。ミラー交換によりビーム品質が回復し、衝突効率が改善したと考えられる。

さらに、3 枚レンズ系の導入によりアライメント調整が容易となり、衝突点でのビームサイズおよび位置の最適化が安定して行えるようになった。その結果、レーザーと電子ビームの空間重なりが最適化され、実

効的な衝突効率が大幅に向上したと考えられる。

以上より、本研究で観測された強度の約 4 倍向上は、単純なレーザー出力増加の効果だけでなく、光学素子の更新および光学系改良による衝突効率改善が重畳した結果であると結論づけられる。今後は CMOS カメラを用いたビームプロファイラにより、ビームサイズの伝搬方向依存性を詳細に測定する。さらに、定格 70 W 動作時におけるビーム発散角を評価し、光学系を最適化することで、定格出力時においてもレーザー出力とガンマ線強度の比例関係を維持することを目指す。

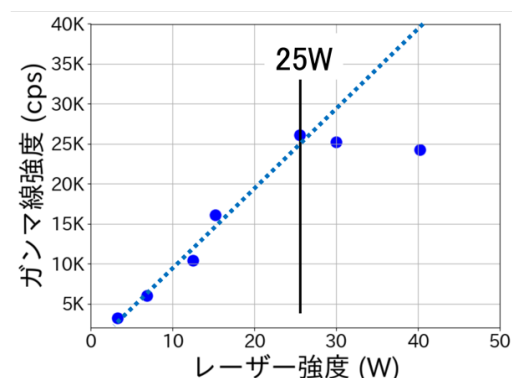


Figure 4.5. Gamma-ray intensity as a function of laser power after optical system optimization

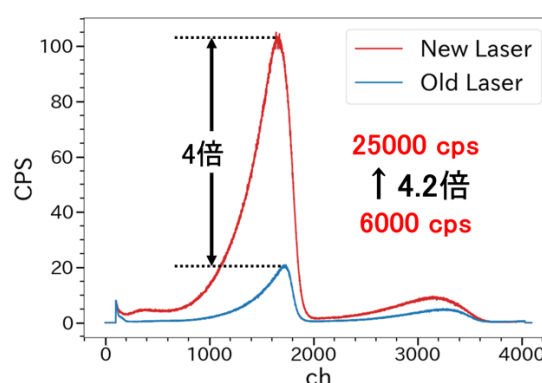


Figure 4.6. Comparison of gamma-ray spectra obtained with the conventional and new laser systems

5. まとめ

本研究では、ニュースバル放射光施設 BL01 におけるレーザーコンプトン散乱(LCS)ガンマ線強度の向上を目的として、高出力レーザー導入に伴う光学系の最適化を行った。

高出力レーザーの導入により、レーザー出力増加時にガンマ線強度が低下する問題が確認された。そこで、発散角増大に伴うレーザープロファイルの変化が電子ビームとの空間オーバーラップを悪化させていると考え、レーザー伝搬計算によってその妥当性を検証した。さらに、発散角増大の影響を抑制し、衝突点における空間オーバーラップを維持できる新たな光学系を設計・実装した。

その結果、レーザー出力とガンマ線強度の比例関係を回復することに成功した。シングルバンチ電子ビーム条件において、レーザー出力 25 W 時のガンマ線強度は、従来の光学系と比較して約 4 倍に向上した。

今後は、70 W 動作時におけるビームプロファイル(発散角・ウェスト)を定量評価し、比例関係を維持できる運用条件の確立と光学系の最終最適化を行う。

謝辞

本研究の遂行にあたり、適切な助言ならびに多大なるご協力を賜りました、高エネルギー加速器研究機構の山崎寛仁様、兵庫県立大学大学院工学研究科の平川悠人様、趙直佑様に深く感謝申し上げます。さらに、実験環境の整備にご尽力いただきました、スプリングエイトサービス株式会社の皆川康幸様、平山英之様、伊藤基己様、中田祥太郎様、森里邦彦様、武野良紀様に心より御礼申し上げます。

なお、本研究は JSPS 科研費 JP24K03207(研究課題名「光核反応の偏光依存を端緒とする微分断面積の系統性探求による電子加速器利用の高度化」)の助成を受けて実施しました。

KAKENHI-PROJECT: JP24K03207 (<https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-24K03207/>)

文献

[1] N. T. H. Thuong et al., Journal of Nuclear Science and Technology, **61**(2), 261-268 (2024).

- [2] N. T. H. Thuong et al., EPJ Web of Conferences, **292**, 21-28 (2018).
- [3] H. Hosokoshi et al., Nature Scientific Reports, **9**, 18551 (2019).
- [4] 堀史説 他、陽電子科学 **第 10 号** 21-28 (2018).
- [5] K. Sugita et al., AIP Conference Proceedings **2182**, 040007 (2019).
- [6] T. Hayakawa et al., J. Nuclear Sci & Tech. **53**(12), 2064-2071 (2016).
- [7] Y. Kiriara et al., J. Nuclear Sci & Tech. **57**, 444-456 (2019).
- [8] 佐波俊哉 他、第 19 回日本加速器学会年会、WEOA09 (2022).
- [9] P. Gros et al., IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **1029** (2018).
- [10] D. Filipescu et al., Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, **A, 1047** 167885 (2023).
- [11] 平川悠人 他、Proceedings of the 39th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses. KEK Proceedings **2025-3**, 16-26 (2025).

Heating-induced changes in Si L_{2,3}-edge XAFS spectra of obsidian: Implications for thermal-history indicators in volcanic glass

Kyohei Sano¹, Tetsuo Harada², and Shinji Yamakawa²

¹Graduate School of Regional Resource Management, University of Hyogo

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

Cooling rate is an important parameter in volcanic processes and affects processes such as crystallization, bubble growth and development of glass structure during volcanic eruption. Therefore, establishing a method to infer cooling rates from glass structure would provide a powerful tool for understanding the volcanic processes. In this study, we conducted synchrotron-based Si L_{2,3}-edge XAFS analyses of obsidian samples from the Horoka-Yubetsu lava, Shirataki, Hokkaido, Japan. We performed heating experiment on the obsidian samples and examined the Si L_{2,3}-edge spectra before and after heating to evaluate changes in glass structure. Our results suggest that the Si L_{2,3}-edge spectra, particularly the peak around 115 eV, reflects the structural changes in silicate glasses.

1. Introduction

Volcanic products experience decompression and cooling during eruptions. Therefore, they record these processes in rock textures and chemical compositions. Previous studies have estimated decompression rates, thermal histories and cooling rates using diffusion profiles (Nakamura, 1995; Costa et al., 2020), bubble number density (Toramaru, 2006), crystal size distribution (CSD: Marsh, 1988; Cashman and Marsh, 1988) microlite number density (MND: Toramaru et al., 2008) and H₂O species in glass (Zhang et al., 2000). However, the relationship between cooling rate and volcanic glass structure remains poorly understood. In glass science, glass structure is known to change depending on cooling rate and thermal history, and parameters such as fictive temperature and structural relaxation are commonly used to evaluate glass structure (e.g. Tool, 1946; Hodge, 1994). Therefore, establishing a method to infer thermal histories and cooling rates from volcanic glass structure would provide a key tool for understanding volcanic processes. In this study, we conducted heating experiments on obsidian samples from Shirataki, Hokkaido, Japan and analyzed the Si L_{2,3}-edge XAFS spectra of the samples and discuss the possibility that the Si L_{2,3}-edge spectra, particularly the peak around 115 eV, reflects structural changes in silicate glasses.

2. Samples

An obsidian sample from Horoka-Yubetsu (HY) lava, Shirataki, Hokkaido, Japan was used for the heating experiments and analyzed by soft X ray synchrotron radiation. The chemical composition of the HY lava obsidian is as follows ([10] Wada and Sano, 2011): SiO₂ = 77.92, TiO₂ = 0.04, Al₂O₃ = 12.84, FeO* = 0.32, MnO = 0.05, MgO = 0.02, CaO = 0.47, Na₂O = 3.77, K₂O = 4.51, Cl = 0.07 in wt.%. No phenocrysts are observed, whereas minor amounts of oxide microlites smaller than 70 μm and plagioclase microlites smaller than a few tens of micrometers are present (Wada and Sano, 2011). The water concentration determined by Karl Fischer coulometric titration following the procedure of Sano et al. (2015), indicate that the unheated obsidian contains 0.2 - 0.3 wt.% H₂O.

3. Method

3-1. Heating experiment for structural relaxation

Heating experiments were conducted to investigate the relationship between structural relaxation and Si L_{2,3}-edge spectra. Centimeter-scale obsidian flakes were prepared from the HY lava obsidian and heated at 900°C for 1 h in muffle furnace, followed by quenching in air. For synchrotron radiation analysis, the heated and unheated samples were first crushed using a tungsten carbide mortar and then finely ground using an agate mortar.

3-2. Soft X-ray synchrotron analysis

The Si L_{2,3}-edge spectra probe transitions from Si 2p core states to unoccupied electronic states and are sensitive to the local electronic environment associated with Si–O bonding, including the degree of polymerization, Si–O–Si bond-angle distribution, neighboring cations, and Si coordination environment (e.g. Garvie and Buseck, 1999). Therefore, analysis of the Si L_{2,3}-edge spectra may provide information on differences in the local electronic structure and the short-to medium-range structure of the glass. Powder samples were mounted on an aluminum alloy plate using carbon tape, and synchrotron radiation measurements were carried out at BL-10 of the NewSUBARU synchrotron facility, Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo, Japan. The Si L_{2,3}-edge spectra were obtained using the total electron yield (TEY) method. The spectra were processed over the energy range of 95–125 eV using OriginPro (LightStone Corp.). Background removal was performed using the XPS Tougaard method.

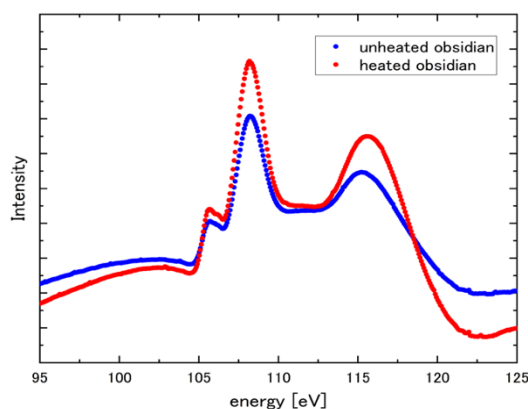


Fig.1 Si L_{2,3}-edge spectra for unheated (blue) and heated (red) obsidian samples.

4. Results

Fig. 1 shows the Si L_{2,3}-edge spectra of the heated and unheated obsidian samples from the HY lava. Comparison of the spectra shows clear differences in the position and shape of the peak around 115 eV. For a quantitative evaluation, we calculated the centroid energy of the 115 eV peak. The centroid energy of the unheated obsidian is 115.25 eV, whereas that of the heated obsidian is 115.55 eV.

5. Discussion and Summary

The obsidian heated at 900°C for 1 h shows a marked change in the shape of the Si L_{2,3}-edge spectrum around 115 eV. The centroid energies of the heated and unheated obsidian samples also indicate that the heated obsidian has a higher centroid energy than the unheated sample (Fig.1). These spectral differences may reflect changes in H₂O content, crystallinity, and the short- to medium-range structure of the glass. No apparent change in crystallinity was observed between the heated and unheated obsidian samples under polarized-light microscopy, although further analyses, such as electron microscopy and X-ray diffraction, are needed. The theoretical water concentration of the HY lava obsidian at 900°C and 1 bar is 0.07 wt.% under X_{H₂O} in vapor = 1 condition, as calculated using the model of Moore et al. (1998). Therefore, some amount of water may have been lost by diffusion during the heating experiment, and such dehydration may have affected the peak characteristics. Alternatively, oxidation and/or relaxation of the silicate network during the heating experiment may also have contributed to the spectral differences. Although further studies are required, the Si L_{2,3}-edge spectra may provide a useful tool for revealing the cooling process and thermal histories of volcanic products.

References

- [1] M. Nakamura, J. Volcanol. Geotherm. Res., **66**, 81–100. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(94\)00054-K](https://doi.org/10.1016/0377-0273(94)00054-K) (1995)
- [2] F. Costa, T. Shea, T. Ubide, Nat. Rev. Earth Environ **1**, 201–214. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0038-x> (2020)
- [3] A. Toramaru, J. Volcanol. Geotherm. Res., **154**, 303 (2006)
- [4] B. D. Marsh, Contrib. Mineral. Petrol., **99**, 277–291. <https://doi.org/10.1007/BF00375362> (1988)
- [5] K. V. Cashman, B. D. Marsh, Contrib. Mineral. Petrol., **99**, 292–305. <https://doi.org/10.1007/BF00375363> (1988)
- [6] A. Toramaru, S. Noguchi, S. Oyoshihara, A. Tsune, J. Volcanol. Geotherm. Res., **175**, 156–167. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.03.035> (2008)
- [7] Y. Zhang, Z. XU, H. Behrens, Geochimica et Cosmochimica Acta, **64**, No. 19, pp. 3347–3355 (2000)

- [8] A. Q. Tool, Journal of the American Ceramic Society, **29**: 240–253. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1946.tb11592.xl> (1946)
- [9] I. M. Hodge, Journal of Non-Crystalline Solids, **169** (3), 211–266 (1994)
- [10] K. Wada, K. Sano, K., 2011. Palaeolithic Res. **7**, 57–73 (2011)(in Japanese with English abstract)
- [11] K. Sano, K. Wada, E. Sato, J. Volcanol. Geotherm. Res., **292**, 29–40 (2015)
- [12] L. a. J. Garvie, R. R. Buseck, American Mineralogist, **84**, 946–964 (1999)
- [13] G. Moore, T. Vennemann, I. S. E. Carmichael, American Mineralogist, **83**, 36–42 (1998)

POM 摩耗粉の軟 X 線 XANES 評価に向けた 測定基盤構築および局所電子状態解析

田中 芹奈¹、木之下 博¹、大河内 拓雄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

Development of Soft X-ray XANES Analysis for POM Wear Debris and Local Electronic Structure Analysis

Serina Tanaka¹, Hiroshi Kinoshita¹ and Takuo Ohkochi²

¹Graduate School of Engineering, University of Hyogo

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

In this study, soft X-ray XANES measurements were performed to establish an evaluation method for the local electronic structure of wear debris generated during friction of polyacetal (POM). First, C-K edge XANES measurements of bulk POM were carried out at NewSUBARU BL09 to evaluate the reproducibility of the spectra and the influence of X-ray irradiation during repeated measurements. Based on these measurement conditions, XANES spectra of wear debris generated by friction between POM and PMMA were measured and compared with those of bulk POM and PMMA. As a result, slight spectral differences were observed around 287–288 eV in the wear debris, suggesting that friction-induced structural or chemical changes may be reflected in the local electronic structure.

1. はじめに

ポリアセタール樹脂 (POM) は、優れた機械特性および耐摩耗性を有することから、歯車や軸受などの機械要素部品として広く利用されている[1]。一方で、POM の摩擦・摩耗挙動については、摩擦係数や摩耗量、摩耗形態などのマクロ特性に関する研究が多く行われているものの、摩擦に伴う化学的・構造的変化と摩耗挙動との関係については未解明な点が多い。

摩耗粉は、摩擦界面において生じたせん断変形や摩擦発熱、界面反応の履歴を反映する生成物であると考えられ、摩擦・摩耗機構を理解する上で重要な情報を含んでいる可能性がある。著者らはこれまでに、X 線光電子分光法 (XPS) および示差走査熱量測定 (DSC) を用いて、POM 摩耗粉における化学結合状態や結晶性の変化を評価し、しゅう動速度によって摩耗粉の構造が変化する可能性を示してきた[2]。しかし、XPS は数 nm 程度の表面感度を有する手法であり、DSC は試料全体の平均的な熱的性質を評価する手法であるため、摩耗粉に生じた局所的な化学状態変化を詳細に評価するには相補的な分析手法が必要である。

このような背景のもと、元素選択的に局所電子状態を評価可能な軟 X 線 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) は、摩耗粉の化学状態や結合状態を解析する有力な手法として期待される。一方で、有機材料の C-K 吸収端 XANES 測定では、放射光照射による試料損傷 (ビームダメージ) の影響を受けやすく、測定条件によってスペクトル形状が変化することが知られている[3]。そのため、摩耗粉評価に先立ち、測定条件の妥当性および再現性を確認することが重要である。

そこで本研究では、ニュースバル BL09 において、まずバルク POM 試料を用いた C-K 吸収端 XANES

測定を行い、繰り返し測定によるスペクトル再現性および放射光照射の影響を評価した。さらに、測定条件を検討した上で、POM-PMMA (ポリメタクリル酸メチル樹脂) 摩擦により生成した摩耗粉の C-K 吸収端 XANES 測定を実施し、バルク POM および PMMA との比較を行った。これにより、摩擦に伴う局所電子状態変化の有無を検討し、摩耗粉の構造評価に向けた基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 摩擦試験および試料作製

摩擦試験は、POM 球と PMMA ディスクを組み合わせたピンオンディスク式摩擦試験機を用いて実施した。試料には市販の POM 球 (コポリマー, 直径 4 mm) および PMMA 板材を用いた。荷重 10 N, しゅう動速度 0.84 m/s の条件で試験を行い、総しゅう動距離 900 m 到達後に生成した摩耗粉を回収した。比較試料として、しゅう動前のバルク POM および PMMA も測定に供した。

2.2 軟 X 線 XAFS 測定

C-K 吸収端領域の軟 X 線 XAFS 測定は、ニュースバル放射光施設 BL09 ビームラインにて蛍光収量法により実施した。測定エネルギー範囲は 275–330 eV とし、吸収端近傍 (280–295 eV) では 0.1 eV, その他の領域では 0.2–0.5 eV のエネルギーステップで測定を行った。放射光照射による試料損傷 (ビームダメージ) の影響を評価するため、バルク POM について同一試料・同一測定位置で繰り返し測定を 2 回実施した。また、測定条件の影響を確認する目的で、入射 X 線強度を変化させた測定も行った。取得した XAFS スペクトルは解析ソフトウェア Athena を用いて処理し、pre-edge を 0, post-edge を 1 となるよう正規化を行った後、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルとして比較・検討した。

3. 結果および考察

3.1 バルク POM における繰り返し測定による再現性評価

Fig.1 に、バルク POM 試料に対して同一試料・同一測定位置で繰り返し取得した C-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。主ピーク付近および高エネルギー側のスペクトル形状は概ね一致しており、大きなスペクトル変化は認められなかった。一方、287–288 eV 付近ではわずかな強度差が観察されたが、全体の

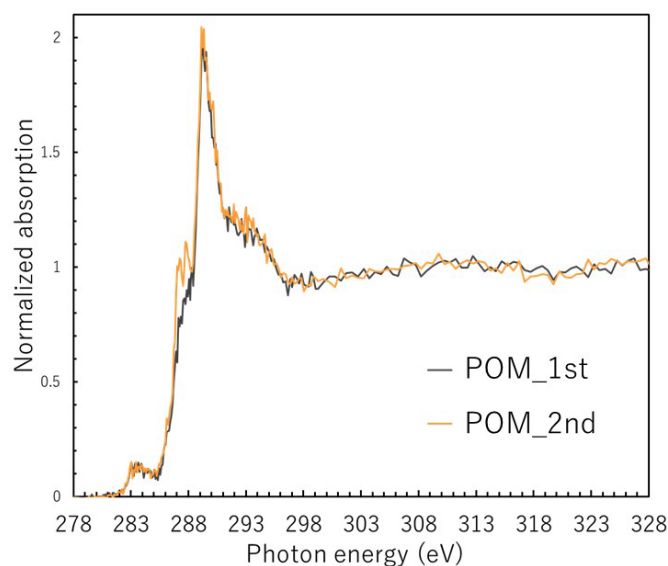


Figure 1. Repeated C-K edge XANES spectra of bulk POM measured at the same sample position.

スペクトル形状に大きな影響を与えるものではなかった。

以上の結果より、本測定条件では放射光照射に伴う顕著な試料損傷は限定的であり、比較的良好な再現性が得られていると考えられる。したがって、以降の摩耗粉試料のスペクトル比較についても、同一条件下での相対比較は可能であると判断した。

3.2 バルク POM と摩耗粉の XANES スペクトル比較

Fig.2 に、バルク POM, PMMA および POM-PMMA 摩擦により生成した摩耗粉の C-K 吸収端 XANES スペクトルを示す。バルク POM では約 290 eV 付近に主ピークが観察され、高エネルギー側では緩やかに減衰しながら一定強度を示した。一方、PMMA では吸収端近傍において異なるスペクトル形状を示し、両材料で局所電子状態が異なることがわかる。摩耗粉のスペクトルは全体としてバルク POM に近い形状を示したが、吸収端近傍、特に 287–288 eV 付近において強度分布に差が観察された。一方で、PMMA に特徴的なスペクトル形状とは完全には一致しておらず、摩耗粉が単純な PMMA 成分のみで構成されているわけではないことが示唆された。

C-K 吸収端 XANES は C 1s 準位から π^* および σ^* 軌道への遷移を反映することが知られており[3]、本結果で観察された吸収端近傍のスペクトル変化は、摩擦に伴う局所的な化学状態あるいは構造変化を反映している可能性がある。

4. まとめ

本研究では、ニュースバル BL09 において、POM 摩耗粉の軟 X 線 XANES 評価に向けた測定基盤構築および局所電子状態解析を行った。バルク POM を用いた繰り返し測定では、大きなスペクトル変化は認められず、本測定条件において比較的良好な再現性が得られることを確認した。また、POM-PMMA 摩擦により生成した摩耗粉の C-K 吸収端 XANES スペクトルを測定した結果、バルク POM とは異なる吸収端近傍構造が観察され、摩擦に伴う局所的な化学状態あるいは構造変化が生じている可能性が示唆された。今後は、測定条件および解析手法のさらなる検討を進めるとともに、O-K 吸収端測定などを含めた解析を通じて、摩耗粉および摩擦界面の詳細な電子状態解析を進める予定である。

文 献

- [1] M. Kada and M. Ishikawa, Tribologist **51**, 147 (2006).
- [2] S. Tanaka et al., Proc. Tribology Conference 2025 Spring Tokyo, D18 (2025).
- [3] J. Kikuma and B. P. Tonner, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **82**, 53 (1996).

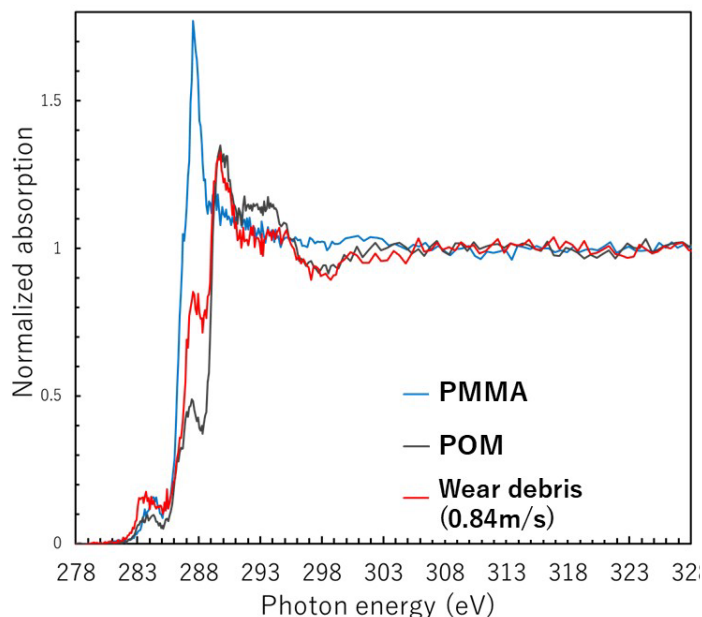


Figure 2. C-K edge XANES spectra of bulk POM, PMMA, and wear debris generated during POM-PMMA friction at 0.84 m/s.

直線偏光光源 NewSUBARU での円偏光生成の試み

天野 拳聖^{1,2}、福井 悠介^{1,2}、和達 大樹³、大河内 拓雄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
³ 兵庫県立大学大学院 理学研究科

Trial of Circular Polarized Light Generation from the Linearly Polarized Source of NewSUBARU

Kensho Amano^{1,2} Yusuke Fukui^{1,2} Hiroki Wadati³ and Takuo Ohkochi²

¹ Graduate School of Engineering, University of Hyogo
² Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo
³ Graduate School of Science, University of Hyogo

The utilization of circularly polarized synchrotron radiation is crucial for analysis of distinctive magnetic states, as exemplified by X-ray magnetic circular dichroism (XMCD). However, insertion devices capable of generating circularly polarized light in the soft X-ray region—where transitions to electron shells directly responsible for magnetism occur—are limited to large facilities such as SPring-8 and NanoTerasu. On the other hand, Japan hosts numerous small- and medium-sized synchrotron radiation facilities. Enabling the use of circularly polarized light at these facilities is expected to further advance magnetism research. Therefore, we have attempted to introduce a simple elliptically polarized light generating element for XMCD imaging.

1. はじめに

情報社会において、スピン自由度を利用するスピントロニクスが情報処理技術の高速化・省エネルギー化を実現する次世代デバイスとして注目されている。スピントロニクスデバイスは、磁化反転の高速化や界面でのスピン輸送など、ナノスケールでの磁性のダイナミクスを利用している。そのため、材料内部のスピン状態、軌道モーメント、磁区構造といった微視的な磁気状態を精密に評価することがデバイス開発の基盤として極めて重要である。

磁性研究を支える手法の一つとして、円偏光放射光を用いた X 線磁気円二色性(X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)が利用されている。XMCD は、左右円偏光 X 線に対する吸収強度の差を測定することで、物質の磁氣的性質を調べる手法である。内殻電子励起による元素共鳴を利用するため元素ごとの観測が可能である。特に遷移金属元素の $L_{2,3}$ 吸収端や希土類元素の $M_{4,5}$ 吸収端を利用することで、磁性を直接担う 3d 電子の磁気状態を反映した信号を取得できる。しかし、その軟 X 線領域において円偏光を生成できる挿入光源を有するのは、SPring-8 や NanoTerasu などの大型放射光施設に限られる。一方で、日本には小・中型の放射光施設が多く存在するため、そこでの円偏光利用が可能となれば、磁性研究のさらなる活性化が期待できる。

そこで本研究では、直線偏光光源を持つ NewSUBARU の BL09 において、XMCD イメージングを行うための簡易的な円偏光生成素子の導入を試みた。

2. 実験方法

2.1 XMCD 効果を利用した直線偏光から円偏光の変換

水平直線偏光は左右円偏光の線形和で表現できる。特定の元素吸収端がその元素を含む磁性体を通過するとき、磁性体では電子のスピン状態が分極しているため、円偏光 X 線の角運動量と電子のスピン・軌道状態の相互作用により、円偏光の向きによって吸収強度が異なる。これにより透過光の左右円偏光成分の振幅が変化し、楕円偏光が生成される。また、円偏光度は磁性体の磁化に依存する。本研究では、Fe の $L_{2,3}$ 吸収端において、磁化を飽和させた Fe 薄膜 X 線磁気フィルターを適用することで楕円偏光を生成した。

2.2 円偏光生成素子

Fe 薄膜 X 線磁気フィルターは、 5×5 mm の Si フレーム内の、 2×2 mm、厚さ 200 nm の SiC 基板上に電子ビーム蒸着により Ti(1 nm)/Fe(40 nm)/Ti(5 nm) を成膜した。Ti(1 nm) はバッファー層、Ti(5 nm) は酸化防止膜である。先行研究として、同様な趣旨の Co 薄膜素子がすでに導入されており、X 線の透過率と円偏光度のトレードオフの関係から 40 nm の膜厚を採用していたため [1]、本研究でも同様の膜厚で作成した。また、フィルターの飽和磁場を振動試料型磁束計 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) で測定したところ、約 130 Oe であった。当初は電磁石を用いた磁場発生ヨークを予定していたが、磁場が 20 Oe と不足していたため、予備的な試行として、まずは永久磁石を用いた磁場発生ヨークを使用した (Fig.1)。フィルター位置での磁場は 726 Oe であり、十分にフィルターの磁化を飽和できる。しかし、磁場は一方向であるため、同じ吸収端エネルギーにおいて左右円偏光の切り替えをすることはできない。

2.3 XMCD-PEEM 像の取得方法

本来 XMCD は、同じ吸収端エネルギーにおいて、左右円偏光の吸収差を測定する。しかし、磁場発生ヨークの構造上、磁場方向を変更できないため、その吸収端においてフィルターを通して得ることができる偏光状態は片方の円偏光のみとなる。この測定条件で磁区コントラストを観察するには、非共鳴および共鳴吸収エネルギーで取得した PEEM 像の強度差分から XMCD 像を得る方法がある。一方、本研究では、円偏光挿入光源ビームラインでよく行われる、Fe の L_3 吸収端と L_2 吸収端の PEEM 像から XMCD コントラストを抽出する方法を採用した。測定試料には、円偏光光源ビームライン (SPring-8, BL25SU) にて XMCD-PEEM 測定を行い、明瞭な磁区構造を確認した Fe (001) 単結晶を利用した。

3. 結果および考察

Fig.2(a) に Fe フィルターありの場合となしの場合で、Fe の $L_{2,3}$ 吸収端を含む Fe (001) 単結晶試料上の XAS スペクトルを示す。フィルターを挿入した場合では、ピークが下向きに反転している。これは吸収端エネルギーにおいて Fe フィルターの吸収が大きく、試料に到達する光子数が著しく減少しているためであると考えられる。Fig.2(b) に、Fe L_3 および L_2 吸収端にて、5 秒露光で各 850 枚積算して得た XMCD コントラスト像を示す。現時点でエネルギー校正が完全でなく、また、光学系の熱負荷による見かけ上のエネルギーの時間依存ドリフトがあったため、XMCD 像を得るのに用いたエネルギーの正確な値を示すことができないが、Fig. 2(a) の Fe 薄膜素子の挿入後 (赤線) のディップエネルギー位置 (図中の時点ではそれ

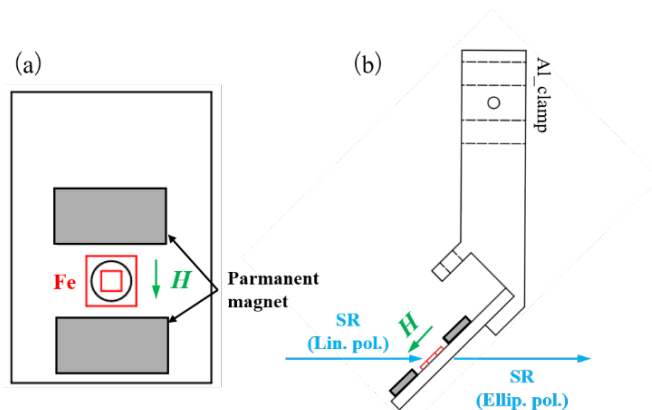


Fig.1 (a) Schematic of permanent magnet yoke and Fe thin film. (b) Experimental geometry of elliptical polarization generation.

ぞれ約 701, 714 eV)を狙って測定を行った。微弱ではあるが帯状の磁区構造が観察できた。

実験結果から、円偏光の生成には成功したが、コントラストが非常に微弱であった。結果の検討の結果、今回の測定条件が XMCD フィルター型の素子を介した本手法においては適切でないことが発覚した。試料の XMCD 特性は、 L_3, L_2 吸収端間で確かに反転するが、同時に、生成される円偏光のヘリシティ

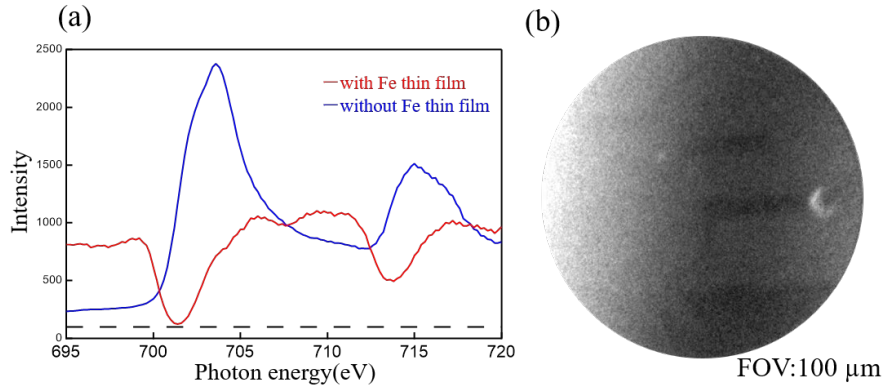


Fig.2 (a) Fe $L_{2,3}$ -edge XAS spectra with and without the Fe thin film. (b) XMCD contrast image at the Fe $L_{2,3}$ -edge peak energy for the Fe (001) single crystal.

も反転し、XMCD はどちらも同符号となりコントラストは打ち消し合う。今回取得した磁区構造は L_3 と L_2 吸収端の微弱なコントラスト差が 850 枚積算することでなんとか浮き出たものと考えられる。

今後の課題は、吸収端を L_3 もしくは L_2 の一点に固定した状態で円偏光のヘリシティを偏光できるようにする(電磁石により電流の極性を変えるだけで素子の磁化を反転できるようにする)ことである。Fig. 3 にアップグレードした磁場発生ヨークを示す。コイルの巻き数を約 800 周に増やした上、Fe フィルターをはさむ先端部が鋭利になっており、磁束が集中する構造となっている。印加可能な磁場は最大 220 Oe であり、十分に Fe フィルターの磁化を飽和することができる。この円偏光生成機構を実装し、2027 年度からの SPring-8 のダークタイム時にユーザーの受け皿として NewSUBARU BL09を機能させる予定である。

文 献

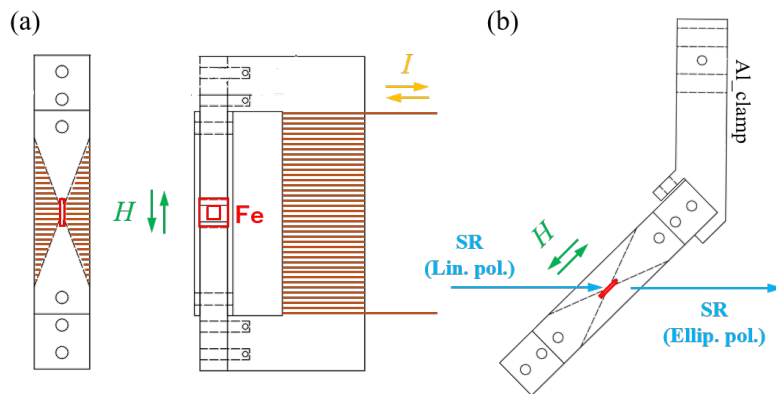


Fig.3 (a) Schematic drawings of permalloy yoke and Fe thin film. (b) Experimental geometry of elliptical polarization generation.

[1] B. Pfau *et al.* Opt. Express **18**, 13608 (2010).

XAS-PEEM における電子信号の実効検出深さ評価

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

Evaluation of the Effective Detection Depth of Electron Signals in XAS-PEEM

Masaya Takeuchi¹, Takuo Ohkochi², Satoru Suzuki²

¹ Graduate school of engineering, University of Hyogo

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

X-ray absorption spectroscopy–photoemission electron microscopy (XAS-PEEM) is an element-selective imaging technique that enables chemical-state analysis with nanometer-scale spatial resolution. We aim to apply XAS-PEEM to liquid observation using a liquid cell with an ultrathin SiNx membrane window. In this study, we investigated the effective detection depth of Auger-electron-derived signals by measuring the electron signal from a Cr layer buried beneath SiNx films of different thicknesses. XAS-PEEM measurements were performed at the BL-09A beamline using an incident X-ray energy of 576 eV, which corresponds to the Cr absorption edge. Even through an 18-nm-thick SiNx film, approximately 25% of the electron signal intensity relative to the reference Cr was detected, demonstrating that Cr-derived information can be obtained through the membrane. These results indicate that relatively thick SiNx membranes can be used while maintaining detectable signals, providing a useful guideline for the design of XAS-PEEM liquid cells.

1. 序論

X-ray absorption spectroscopy–photoemission electron microscopy (XAS-PEEM) は、軟 X 線のエネルギーを元素吸収端に合わせて照射し、試料表面から放出される電子信号を結像することで、元素選択的なイメージングを実現する手法である。数十 nm スケールの空間分解能と、X 線吸収スペクトルに基づく化学状態情報を併せ持つため、表面、薄膜、ナノ構造体の局所分析に有効である。我々は、XAS-PEEM を用いて液体観察を行うことを目標としている。^{1, 2} 測定には液体は SiNx を窓とした液体セルが用いられる。XAS-PEEM では試料表面から真空中へ放出される電子信号を検出するため、その観察深さは電子の脱出深さに強く制限される。X 線吸収に伴って生成されるオージェ電子や二次電子は元素選択的コントラスト形成に寄与するが、これらの電子信号が試料表面からどの程度の深さまで検出可能であるかは十分に明確ではない。本研究では、XAS-PEEM におけるオージェ電子由来信号の検出深さを明らかにすることを目的とした。具体的には、異なる膜厚の SiNx 薄膜下に Cr 層を配置し、Cr の吸収端に対応する共鳴 X 線照射によって発生する電子信号強度を PEEM でイメージングした。得られた Cr 由来信号の膜厚依存性を評価することで、XAS-PEEM により検出可能な電子信号の実効的な検出深さを評価した。

2. 実験・結果

図 1(a)に示すように、Si 基板上に Cr をパターニングした後、Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) 法を用いて SiNx 膜を成膜した。さらに、リファレンス試料として、SiNx/Si 上に Cr を成膜した構造を作製した。実験は BL-09A の PEEM システムを用いて行った。X 線の入射エネルギーは、Cr の吸収端である 576 eV に設定した。取得した PEEM 像を図 1(b)に示す。これより、リファレンス Cr 領域および SiNx/Cr 領域が明瞭に識別できることが分かる。我々は各領域 (Reference Cr および SiNx/Cr) の PEEM 像のグレースケール値の平均値を、その値を電子信号強度として評価した。図 2(a)に、PEEM 像から算出した X 線吸収スペクトルを示す。576 eV 付近に Cr 吸収端に対応する明瞭なピークが観測された。また、図 2(b)に、SiNx 膜厚が 5 nm および 18 nm の場合における Reference Cr に対する SiNx/Cr の相対電子信号強度を示す。SiNx 膜厚が 18 nm の場合でも、Reference Cr に対して 25 %程度の電子信号が検出されることが分かった。液体セルでは、SiNx メンブレンの膜厚を厚くするほど機械的強度が向上し、作製難易度や破損リスクを低減できる。本結果は、液体セル設計における SiNx 膜厚の最適化指針となる重要な知見である。

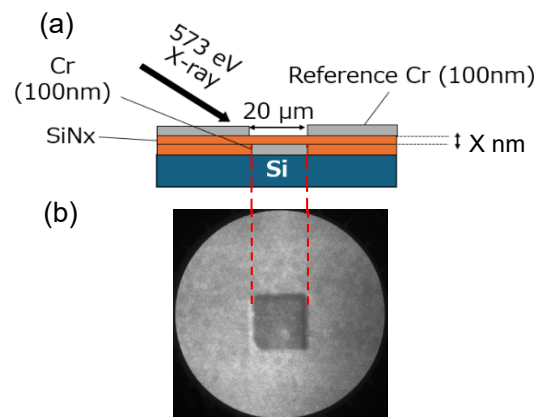


図 1 (a)実験スキーム、(b)取得した PEEM 像

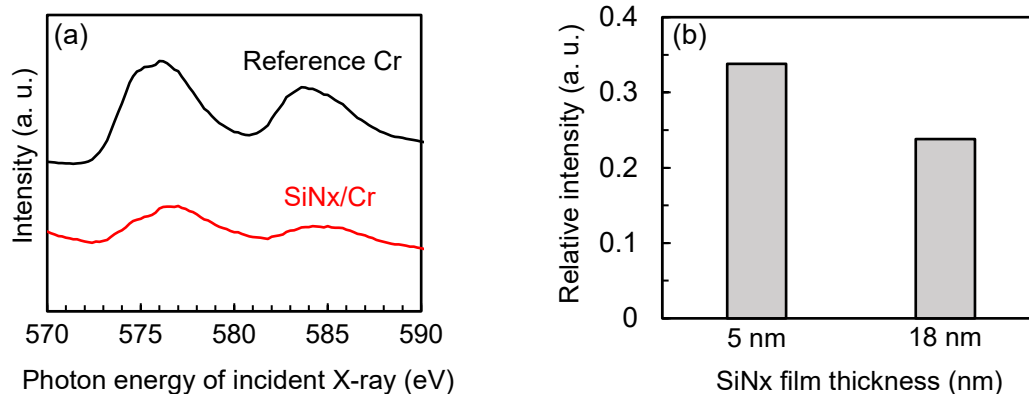


図 2 (a)PEEM 像から算出した XAS スペクトル、(b)各 SiNx 膜厚における電子信号強度

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 23K13236 の助成を受けて実施された。

参考文献

- [1] H. Guo, E. Strelcov, A. Yulaev, J. Wang, N. Appathurai, S. Urquhart, J. Vinson, S. Sahu, M. Zwolak and A. Kolmakov, *Nano Lett.* **17** [2], 1034 (2017).
- [2] R. Endo, D. Watanabe, M. Shimomura, and T. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 173702 (2019).

硬 X 線光電子分光を用いた電子エネルギー損失分光の試み

鈴木 哲¹、住田 弘祐^{2*}

¹ 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

² マツダ (株)

Attempts at Electron Energy Loss Spectroscopy Using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

Satoru Suzuki¹ and Hirosuke Sumida²

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

²Mazda Motor Corporation

*このレポートの内容は、「X 線分析の進歩 57, 95 (2026)」に掲載されたものです。

The response of a material to light is described by the complex dielectric function ϵ . Therefore, determining $\epsilon(E)$ at various photon energies E is crucial for the development of photosensitive and optical materials. Valence-band excitation electron energy loss spectroscopy (EELS) is a powerful analytical technique for determining $\epsilon(E)$ from visible light to the vacuum ultraviolet. EELS is primarily used in conjunction with a transmission electron microscope and can achieve atomic-level spatial resolution. However, EELS generally requires thin-film processing of the sample, making it impossible to analyze a thin film supported on a substrate. In this study, we attempted EELS measurements using hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES). Here, we use core level photoelectrons as the electron source. First, the validity of the measurement was verified by analyzing Ar gas using Ar 1s photoelectrons as the electron source. Next, a thin film of ZEP520A resist on a Si substrate was analyzed using Si 1s photoelectrons from the Si substrate as the electron source. This enabled us to obtain EELS data for a thin film sample on a substrate without the thin-film processing.

1. はじめに(各章のタイトル: Bold)

先端半導体素子の製造に、極端紫外線リソグラフィ (EUVL) が用いられるようになっている。X 線に近い EUV 光は、可視光や紫外線に比べ透過性が高い。また、パターンサイズの微細化に伴い、使用されるレジストの膜厚も極薄膜になる。このため、EUV 光に感度が高い、効率良く EUV 光を吸収するレジスト材料の開発が求められている^{1, 2)}。エネルギー E の光に対する物質の応答は複素誘電関数 $\epsilon(E)$ ($=\epsilon_1 + i\epsilon_2$) によって記述することができる。 $\epsilon(E)$ は同じく E に依存する光学定数である複素屈折率 $(n + i\kappa)$ や反射率 R 、吸収係数 α と結びついており、 $\epsilon(E)$ が知れると各 E におけるこれらの量も求めることができる。従って $\epsilon(E)$ を求めることは感光性材料や光学材料の開発にとって非常に有益である。 E が数 eV の可視光から数十 eV の真空紫外線領域に及ぶ広い範囲の $\epsilon(E)$ を求める手法として、価電子帯励起の透過型電子エネルギー損失分光 (EELS) がある。EELS によって求められる損失関数 $\text{Im}(-1/\epsilon)$ に Kramers-Kronig 変換を施すことで ϵ を導出する。EELS 分析装置は、一般に透過電子顕微鏡 (TEM) と組み合わせて用いられ、試料を透過した高エネルギー電子線のエネルギー損失スペクトルを観測する。TEM の高い空間分解能を活かせるため、原子スケールの分解能

も得られる非常に強力な分析手法である。一方、機械的研磨や収束イオンビームなどを用いた煩雑で時間とコストを要する試料の薄片化処理が一般に必要であり、基板上の薄膜試料をそのまま簡便に分析することはできない。また場合によっては、薄片化過程で試料が大きく変質してしまうことも懸念される。

HAXPES における光電子の平均自由行程は通常の光電子分光(数 nm)に比べると 1 桁程度大きい³⁾。基板上に担持した薄膜試料の厚さが平均自由行程程度以下の場合、基板から発生した光電子は薄膜内で散乱を受けつつも高い確率で透過し、これを検出することができると考えられる。本研究では、硬 X 線光電子分光 (HAXPES)を用い、内殻光電子を電子源として利用する EELS 測定を検討した。始めに電子状態が離散的で鋭いピークが現れやすい、原子状ガスの Ar を試料として測定の妥当性を検証した。次に Si 基板に塗布したレジスト (ZEP520A)薄膜試料を基板上に担持したまま簡便に EELS 測定を行うことを試みた。

2. EELS の原理⁴⁻⁶⁾

EELS のスペクトル強度は、微分非弾性散乱断面積と呼ばれる散乱確率によって次のように記述される。

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{4}{a_0^2 q^4} \cdot \sum |\langle f | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle|^2 \delta(E - E_f + E_i) \quad (1)$$

これは試料中の電子がエネルギー E_i の始状態 $|i\rangle$ からエネルギー E_f の終状態 $|f\rangle$ に遷移する際に、入射電子がエネルギー E を損失し、立体角要素 $d\Omega$ に散乱される確率 $d\sigma$ を示す。ここで a_0 はボーア半径、 $\hbar\mathbf{q}$ は運動量移送と呼ばれ、散乱による入射電子の運動量の変化を与える。 q は近似的に次式で与えられる。

$$q^2 = k_o^2(\theta^2 + \theta_E^2) \quad (2)$$

$$\theta_E = \frac{E}{2E_o} \quad (3)$$

ここで θ は散乱角、 $\hbar k_o$ は入射電子の運動量、 E_o は入射電子のエネルギーである。

TEM 中の EELS 測定では始状態が内殻電子の場合、通常 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \ll 1$ が成り立つ。このとき(1)式中の $\exp$ 項の 1 次まで取って、

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{4}{a_0^2 q^4} \cdot \sum |\langle f | i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E - E_f + E_i) \quad (4)$$

と書ける。このとき EELS のスペクトルは、双極子遷移で記述されることを意味している。

また(1)式は損失関数 $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ を用いて、

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{4\varepsilon_o}{N\pi a_0^2 e^2 q^2} \cdot \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(E)} \right] \quad (5)$$

と書くこともできる。ここで ε_o は真空の誘電率、 N は単位体積当たりの原子数である。(5)式からわかるように EELS から求められるのは損失関数である。また損失関数 $\text{Im}[-1/\varepsilon(E)]$ は ε_1 と ε_2 を用いて次のように書ける。

$$\text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(E)} \right] = \frac{\varepsilon_2(E)}{\varepsilon_1(E)^2 + \varepsilon_2(E)^2} \quad (6)$$

損失関数 $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ を Kramers-Kronig 変換することにより、 $\text{Re}(1/\varepsilon)$ が得られる。

$$\text{Re} \left[\frac{1}{\varepsilon(E)} \right] = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(E')} \right] \frac{E' dE'}{E'^2 - E^2} \quad (7)$$

P は Cauchy の主値積分である。 $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ と $\text{Re}(1/\varepsilon)$ から以下の式により $\text{Re}(\varepsilon)$ ($=\varepsilon_1$)と $\text{Im}(\varepsilon)$ ($=\varepsilon_2$)が得られる。

$$\text{Re}[\varepsilon(E)] = \varepsilon_1(E) = \frac{\text{Re}[\frac{1}{\varepsilon(E)}]}{\{\text{Re}[\frac{1}{\varepsilon(E)}]\}^2 + \{\text{Im}[-\frac{1}{\varepsilon(E)}]\}^2} \quad (8)$$

$$\text{Im}[\varepsilon(E)] = \varepsilon_2(E) = \frac{\text{Im}[-\frac{1}{\varepsilon(E)}]}{\{\text{Re}[\frac{1}{\varepsilon(E)}]\}^2 + \{\text{Im}[-\frac{1}{\varepsilon(E)}]\}^2} \quad (9)$$

なお実験で得られた EELS からこれらの解析を行うに当たって、Egerton らによって公開されている Matlab

プログラムを利用することができる。⁷⁾

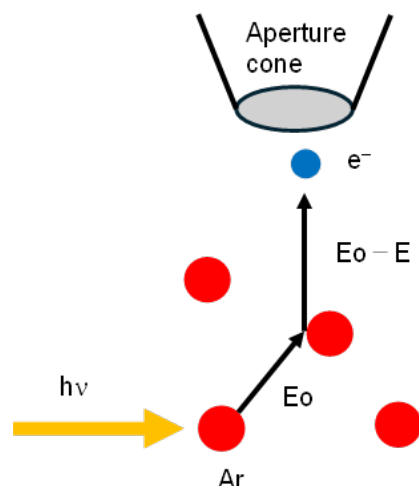


Figure 1. Schematic diagram of EELS measurements of Ar.

3. 実験

実験は SPring-8 の兵庫県 ID ビームライン BL24XU に設置された準大気圧 HAXPES ステーション⁸⁻¹⁰⁾にて行った。Si チャンネルカット分光器によって得られた励起光エネルギーは 8 keV である。ここには準大気圧下での分析用の HiPP-2 アナライザー (シェンタオミクロン社) が備えられており、 ~ 5000 Pa までガスを導入し光電子分光測定を行うことが可能である。光電子強度を最大化するために、アナライザー軸は X 線ビームと垂直 (X 線の偏光方向に平行) に設置されている¹¹⁾。光電子の取り込みと差動排気口を兼ねるアパーチャーコーンの直径は 0.3 mm である。X 線は Kirkpatrick-Baez (KB) ミラーによりアパーチャーコーンの先 0.3 mm の位置に $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ に集光される。光電子の取り込み角は $\pm 13^\circ$ (± 227 mrad) である。

HAXPES を利用した Ar の EELS 測定は、分析槽に 1000 Pa の Ar ガスを導入して行った。Fig. 1 に測定の模式図を示す。8 keV の X 線によって Ar 1s 電子が励起され、運動エネルギー E_0 が約 4797 eV の光電子が生成される。この光電子は、散乱を受けずにアナライザーで検出されると Ar 1s の光電子として検出される。しかし他の Ar 原子との非弾性散乱によりエネルギー E を失うと Ar 1s ピークから E だけ低運動エネルギー (高結合エネルギー) 側に観測される。ここではこれらの非弾性散乱スペクトルを EELS として得る。また Fig. 2 に Si 基板上の ZEP520A 薄膜の EELS 測定の模式図を示す。ZEP520A は高い解像性を持つ電子線レジストである。ZEP520A をスパインコート法により Si 基板上に塗布し、試料とした。膜厚測定には、顕微分光膜厚計 OPTM (大塚電子株式会社) のを用いた。X 線の入射角は試料表面から 2° (この場合、ほぼ試料表面の法線方向に放出される光電子が検出される) であった。ここでは基板から放出される Si 1s (結合エネルギー約 1840 eV、運動エネルギー約 6160 eV) 光電子を EELS の電子源として用いた。Si 1s ピークの高結合エネルギー側に現れる非弾性散乱スペクトルから ZEP520A 膜の EELS の取得を試みた。Fig. 3 に ZEP520A の厚さと基板からの Si 1s 光電子強度 (I) の関係を示す。平均自由行程を λ とすると、光電子強度は膜厚 t に対して $\exp(-t/\lambda)$ に従って減衰すると考えられる。この結果から、ZEP520A

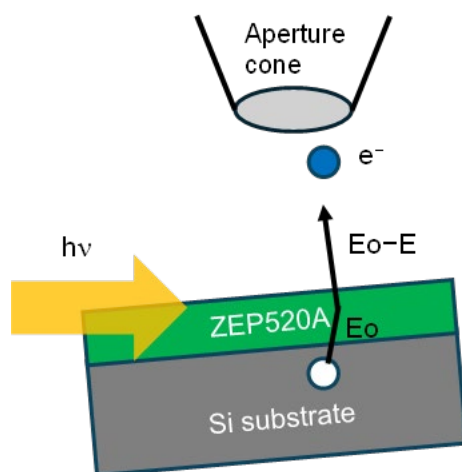


Figure 2. Schematic diagram of EELS measurements of a ZEP520A thin film on a Si substrate.

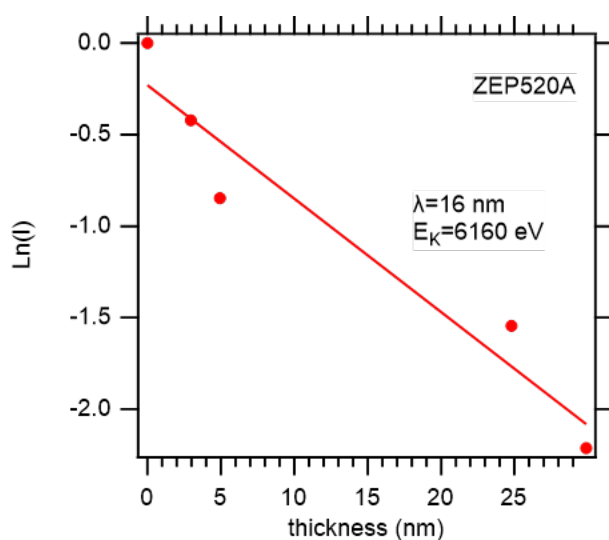


Figure 3. Relationship between ZEP520A film thickness and Si 1s photoelectron intensity.

膜中の光電子の λ は 16 nm 程度と考えられた。

4. 結果と考察

4.1 Ar ガスの EELS

Fig. 4 に HAXPES で得られた Ar の EELS と、Gatan 社から公開されている TEM 中 EELS¹²⁾を並べて示した。HAXPES で得られたスペクトルの 0 eV のピークは Ar 1s 光電子スペクトルである。始めに TEM 中で得られたスペクトルに着目する。12 eV に見られる鋭いピークは 3p→4s の遷移に、また 14 eV のピークは 3p→3d の遷移によるものである。また 27 eV の小さな構造は 3s→4p への遷移と考えられる^{13, 14)}。HAXPES で得たスペクトルにも 12 eV と 14 eV にピークが見られており、Ar の EELS が取得できていると考えられる。なお HAXPES 中 EELS の 20 eV 以上に見られているスペクトル構造は、原子の光電子分光に特徴的な shake-up satellite によるものである¹⁵⁾。この satellite の重なりのため、この領域の TEM 中 EELS との比較は困難である。

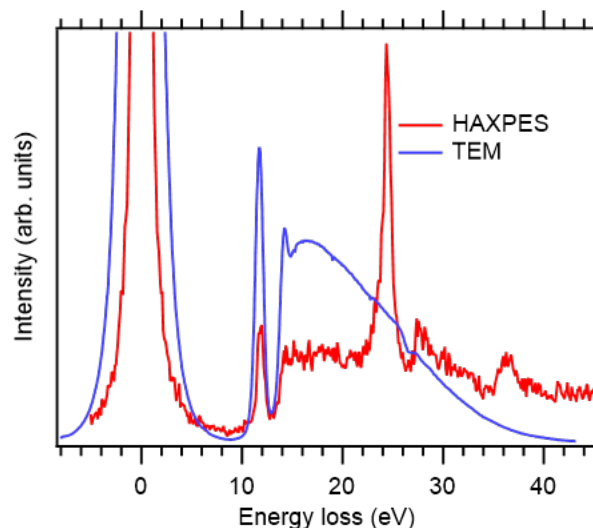


Figure 4. EELS of Ar obtained by HAXPES and TEM.

Fig. 4 に示す HAXPES と TEM 中 EELS の測定パラメタを Table 1 に示す。HAXPES 中 EELS は入射電子エネルギー E_0 が小さく、また最大取り込み角 $\theta_{\max}$ が非常に大きいことがわかる。特に取り込み角が大きいことから q の最大値も大きくなる。 $E=12\text{ eV}$ のピークに対して、(2)、(3)式から得られた q の最大値 $q_{\max}$ も Table 1 に示した。HAXPES は TEM より 2 桁大きいことがわかる。またこの値から(1)式の $q \cdot r$ の最大値 $(q \cdot r)_{\max}$ を見積もった。 r の最大値として Ar 原子の半径 $71\text{ pm}^{16)}$ を用いた。TEM 中の EELS の場合は $(q \cdot r)_{\max}$ の値は十分 1 より小さく、(4)式 of 双極子近似が成り立っていると考えられる。一方 HAXPES 中 EELS では 1 より大きく、双極子遷移以外の遷移も観測される可能性があるようにも思える。ただし TEM 中 EELS の電子線の発散角は小さいのに対し、HAXPES 中 EELS で電子源として用いている Si 1s 光電子は様々な方向に放出される。また θ が大きな散乱ほど q が大きくなるため、その強度は(1)式からわかるように q^4 に反比例して減少する。これらのことから HAXPES 中 EELS においても、 θ が 227 mrad よりもはるかに小さい散乱が支配的な寄与をしていると考えられる。スペクトルのばらつきや satellite の重なりが解析を困難にしているが、今回双極子遷移以外の遷移はあらわには観測されなかった。

	TEM	HAXPES
E_o (keV)	120	0.4797
θ_{max} (mrad)	0.43	227
q_{max} (E=12 eV) (m^{-1})	7.683×10^8	8.055×10^{10}
$(qr)_{max}$ (E=12 eV)	0.0545	5.72

Table 1. Measurement parameters for EELS in TEM and HAXPES.

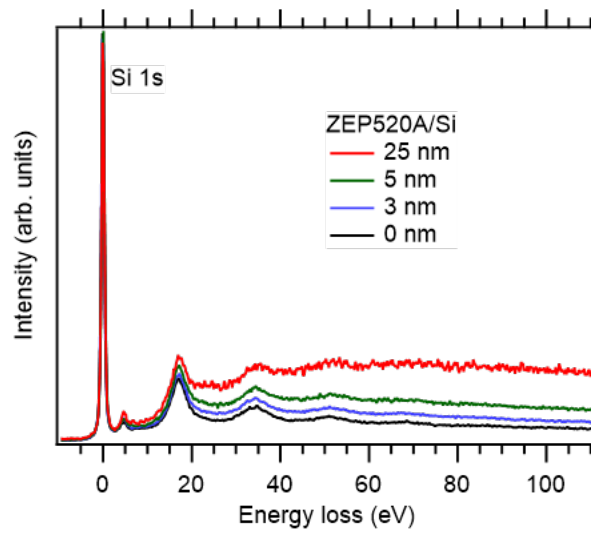


Figure 5. Si 1s inelastic scattering spectra obtained from ZEP520A/Si samples with several ZEP520A thicknesses.

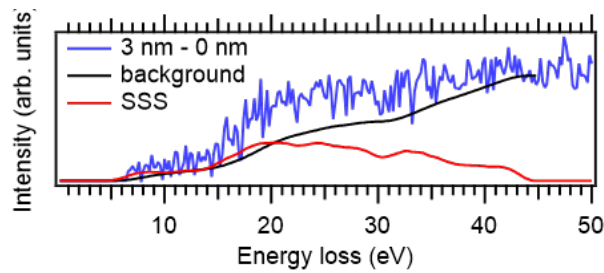


Figure 6. Difference spectrum of EELS of 3 nm and 0 nm thick samples, the background for the difference spectrum, and the ultimately obtained single scattering spectrum (SSS).

4.2 Si 基板上 ZEP520A の EELS

Fig. 5 に幾つかの膜厚の ZEP520A から得られた EELS を示す。膜厚 0 nm は膜を塗布していない Si 基板からのスペクトルである。0 eV のピークが Si 1s 光電子スペクトルに対応する。スペクトルは Si 1s 光電子強度で規格化してある。4.5 eV の小さなピークは基板表面の自然酸化膜 (SiO_2)

による。17 eV とその整数倍に観測される構造は、Si 1s 光電子が基板内で Si のプラズモンを生成したことによる。予想されるように、膜厚の増大とともに膜内での散乱によると思われるスペクトル強度の増大が見られる。ZEP520A の $\epsilon(E)$ の導出には、膜内で 1 回のみ散乱された成分を抽出する必要がある。このため以後、16 nm の λ に対して十分に薄い 3 nm 厚の試料のスペクトルを解析に用いることにする。始めにプラズモンなど Si 基板内での散乱成分を除去し、ZEP520A 膜内での散乱を抽出するため、3 nm 厚のスペクトルから基板のみ (0 nm) のスペクトルを差し引いた。このとき Si と SiO₂ ピークの近傍に非本質的な減算の残渣が現れたので 0 から約 6 eV までを 0 とした。結果を Fig. 6 に示す。また数十 eV 以上の高エネルギー側が 0 に漸近せずに差分スペクトル強度が残ってしまうが、これらは基板からのプラズモンロスピークが膜内で散乱されたり、Si 1s ピークが膜内で多重散乱を受けた成分などによるものと思われる。ZEP520A と同様に炭素を主成分とするレジストである polymethyl methacrylate (PMMA) の EELS¹⁷⁾ を参考に、約 45 eV で強度が 0 になるように Shirley 型の background を仮定してこれを差し引いた。更にスムージングを行って解析に用いる EELS を得た (Fig. 6)。ZEP520A の EELS には、Fig. 5 に見られる Si のプラズモンのような顕著なプラズモンピークは見られない。

この結果に(5)式、および(7)式の Kramers-Kronig 変換を施すことにより、 $\text{Re}(1/\epsilon)$ と $\text{Im}(-1/\epsilon)$ を求めた結果を Fig. 7 に示す。更に(8)、(9)式により $\epsilon(E)$ の実部と虚部を求めた結果を Fig. 8 に示す。金

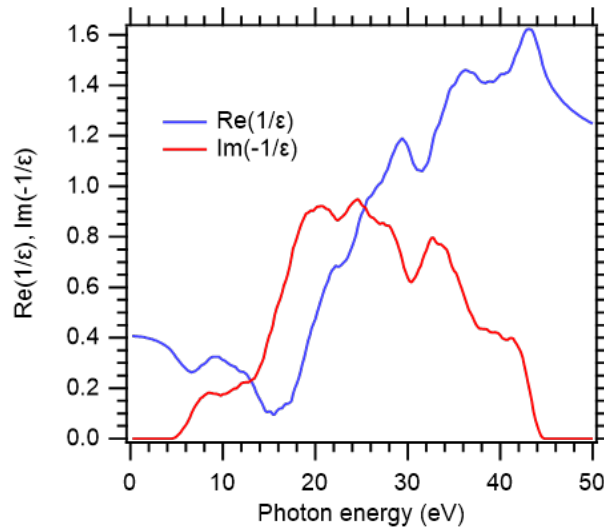


Figure 7. $\text{Re}(1/\epsilon)$ and $\text{Im}(-1/\epsilon)$ of ZEP520A obtained by EELS in HAXPES.

属をはじめ多くの無機材料では ϵ_1 があるエネルギーで 0 になり、(6)式よりこれがプラズモンピークを与える。一方 ZEP520A の ϵ_1 は顕著なプラズモンピークが見られないことに対応し、常に正で 0 にならないという結果となった。

ϵ が求まると以下の関係により複素屈折率 ($n+i\kappa$) が求められる。

$$n = \sqrt{\frac{|\epsilon| + \epsilon_1}{2\epsilon_0}} \quad (10)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{|\epsilon| - \epsilon_1}{2\epsilon_0}} \quad (11)$$

(10)、(11)式により得られた結果を Fig. 9 に示す。予想されるように、 n は高エネルギー側で 1 に漸近する。更に n 、 κ から以下のように吸収係数 α および垂直反射率 R が求められる。

$$\alpha = \frac{2E\kappa}{\hbar c} \quad (12)$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (13)$$

得られた結果をそれぞれ Fig. 10、Fig. 11 に示す。このように HAXPES を用いた EELS により、基板上に担持した薄膜試料の光学定数を見積もることができる。

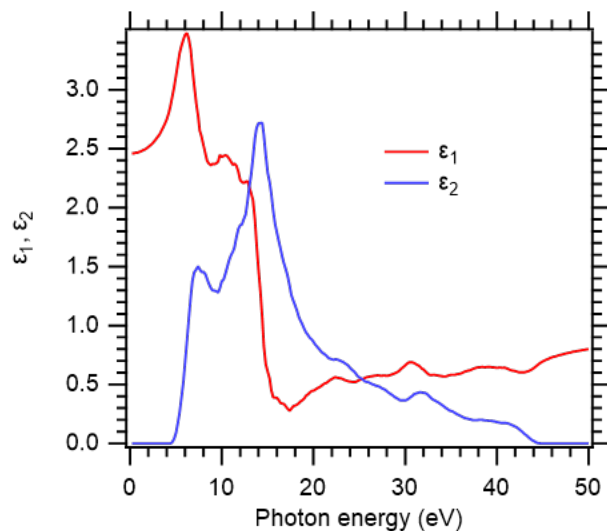


Figure 8. ε_1 and ε_2 of ZEP520A obtained by EELS in HAXPES.

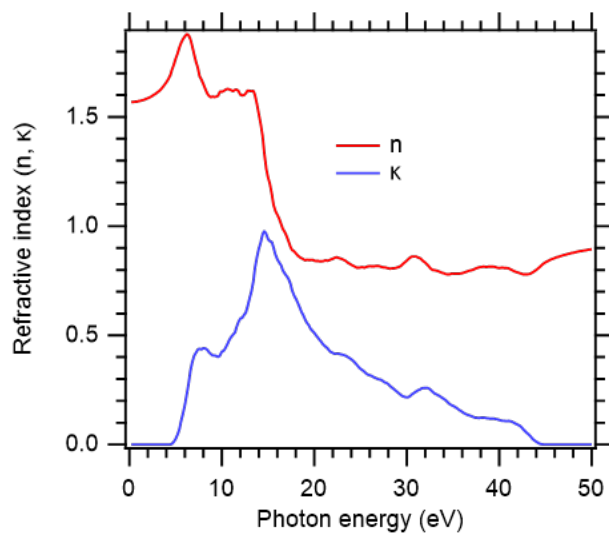


Figure 9. n and κ of ZEP520A obtained by EELS in HAXPES.

5 終わりに

HAXPES を用いた EELS 測定の試みについて述べた。Ar ガスの測定では、TEM 中 EELS と同様なエネルギー位置に 3p 電子の励起スペクトルを観測することができた。また Si 基板上的 ZEP520A 薄膜の EELS 測定を行い、 $\alpha(E)$ やその他の光学特性の見積もりを行った。HAXPES を用いることにより、基板に

担持された薄膜の EELS 測定を、煩雑な薄片化処理を行うことなく簡便に実施することができる。

一方で、得られた結果の妥当性を検証することは今後の課題である。数十 eV 以上に非本質的と思われるスペクトル強度が現れるなどの問題も明らかとなった。広範囲の EELS や光学定数が明らかになっている材料を分析することなどにより、データ解析方法の改善を進めていきたい。

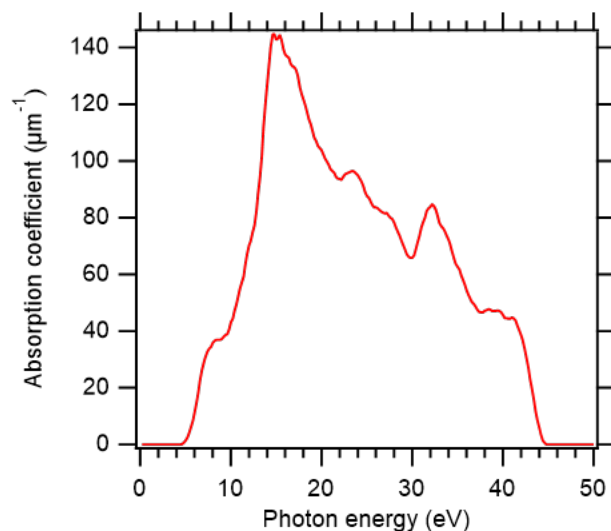


Figure 10. Absorption coefficient α of ZEP520A obtained by EELS in HAXPES.

謝辞

本研究は SPring-8 の BL24XU で行われました(課題番号:2024A3231 および 2024B3231)。

参考文献

- [1] T. Kozawa, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 050101 (2024).
- [2] Ronse, IEEE Electron Dev. Mag. **1**, 35 (2024).
- [3] K. Artyushkova, S. R. Leadley and A. G. Shard, J. Vac. Sci. Technol. A **42**, 052801 (2024).
- [4] 倉田博基、小林隆史, 電子顕微鏡 **30**, 53 (1995).
- [5] 木口賢紀、溝口照康, *XAFS/EELS による局所構造解析・状態分析技術* (情報機構, 2014), pp. 79.
- [6] R. F. Egerton, in *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Springer, New York, 2011), pp. 111.
- [7] <https://sites.google.com/view/tem-eels-org/tem-eels-org/>.
- [8] S. Suzuki, K. Takenaka, K. Takahara and H. Sumida, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **257**, 147192 (2022).
- [9] M. Nakamura, H. Sumida and S. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 055505 (2025).
- [10] K. Takenaka, K. Takahara, T. Eguchi, H. Sumida and S. Suzuki, J. Vac. Sci. Technol. B **41**, 044204 (2023).
- [11] Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, E. Ikenaga, K. Horiba, S. Shin, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Nohira, T. Hattori, S. Södergren, B. Wannberg and K. Kobayashi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **547**, 50 (2005).
- [12] <https://eels.info/atlas>.
- [13] W. F. Chan, G. Cooper, X. Guo, G. R. Burton and C. E. Brion, Phys. Rev. A **46**, 149 (1992).

- [14] D. I. Patel, T. Roychowdhury, V. Jain, D. Shah, T. G. Avval, S. Chatterjee, S. Bahr, P. Dietrich, M. Meyer, A. Thißen and M. R. Linford, *Surface Science Spectra* **26**, 014024 (2019).
- [15] S. H. Southworth, T. LeBrun, Y. Azuma and K. G. Dyall, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **94**, 33 (1998).
- [16] https://webelements.com/argon/atom_sizes.html.
- [17] P. Thangadurai, Y. Lumelsky, M. S. Silverstein and W. D. Kaplan, *Mater. Charact.* **59**, 1623 (2008).

Examples of Thermally Induced Charge Compensation in Photoelectron Spectroscopy of Insulators

Daisuke Fujiki¹, Hirosuke Sumida² and Satoru Suzuki¹

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

²Mazda Motor Corporation

*The contents of this report have been published in J. Appl. Phys. **139**, 065301 (2026) (<https://doi.org/10.1063/5.0308319>).

The electrical charging of insulating samples is a common problem in photoelectron spectroscopy. Although heating has been suggested as a way to minimize surface charging, systematic studies of this are scarce. We have found that during 8 keV photoelectron spectroscopy using a synchrotron, the extent of charging of three highly insulating materials could be significantly reduced with increasing temperature. The charging of glass and LiNbO₃ samples could be almost completely compensated at a moderate temperature of ~400°C. Based on the temperature dependence of charging-induced binding energy shift, the activation energies of the charge compensation were evaluated to be about 0.73, 0.65, and 0.21 eV for a glass slide, cover glass, and LiNbO₃, respectively. Furthermore, charge compensation was achieved by surface conduction rather than bulk conduction.

1. Introduction

Photoelectron spectroscopy is a powerful tool for analyzing the composition, chemical state, and electronic structure of materials ^{1,2}. However, charging problems often occur in the insulating samples ³. When the sample surface is charged, the apparent binding energy shifts significantly. Furthermore, nonuniform charging significantly distorts the shape of the spectrum. To solve the charging problem, an electron flood gun or electron flood gun combined with a low energy ion source is often used ³⁻⁹. However, it is not always easy to completely neutralize the surface. Ion irradiation can sometimes damage samples ^{4,5}. Another typical method is to coat the sample surface with a thin film of a metal, such as gold or osmium ¹⁰. However, even if the thickness is only a few nanometers, the photoelectron intensity is severely attenuated because of the typical nanometer-scale inelastic mean free path of a photoelectron ¹¹⁻¹³. We previously proposed a method to deposit one-atom-thick graphene on a sample surface ¹⁴. This method minimizes the attenuation of photoelectrons due to scattering. However, this is only applicable if graphene adheres to the sample surface without peeling off. We also proposed a method to increase the efficiency of the environmental charge compensation effect in a gas ¹⁵. However, the environmental charge compensation effect cannot be applied to the measurements in a vacuum. Therefore, each method has disadvantages.

The electrical conductivity of an insulator is expected to exhibit temperature dependent conductivity and heating of samples has been shown as a possible way to minimize charging during photoelectron spectroscopy measurements ^{16,17}. In this case, the electrical conductivity may change over a wide range, depending on the temperature. Although the electrical conductivity is negligible at room temperature, it increases appreciably at elevated temperatures. However, to the best of our knowledge, there have been few systematic reports on the temperature dependence of the charging effects in the photoelectron spectroscopy of highly insulating materials.

In this study, we systematically investigated the temperature dependence of the charging effect in hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) of glass and LiNbO₃ samples. Charging of these highly insulating materials can be almost completely eliminated at moderate temperatures. The surface potential due to charging exhibited a thermal-activation-type temperature dependence, and the activation energies were evaluated. We also discuss pathways for charge compensation.

2. Experiments

A glass slide (thickness: 1 mm, Matsunami Glass Ind., Ltd.), cover glass (0.15 mm, Matsunami Glass Ind., Ltd.), and LiNbO₃(0001) wafer (0.5 mm, Furuuchi Chemical Corp.) were used as samples. Each sample was $\sim 1 \times 1$ cm². In energy dispersive X-ray measurements using a scanning electron microscope (JEOL, JSM-6700F), in addition to the main component SiO₂, 9 at% Na and 1 at% K and Ca were observed from the glass slide. The cover glass contained 5% Na and 1% Al and K.

HAXPES measurements were performed at the undulator beamline BL24XU at SPring-8 using a HiPP-2 electron energy analyzer (Scienta Omicron)^{15, 18-21}. The acceptance angle through a 0.3 mm-diameter aperture cone was $\pm 13^\circ$. The distance between the sample surface and the aperture cone was set to 0.3 mm. The excitation photon energy was set at 8 keV using a Si (333) channel-cut monochromator. The X-ray beam was focused on an area of 30×30 μm^2 at the sample position by using a Kirkpatrick-Baez (KB) mirror. The photon flux was $\sim 2.5 \times 10^{10}$ photons/s. The axis of the electron lens was set perpendicular to the X-rays (parallel to the X-ray polarization vector) to maximize photoelectron intensity²². The angle of incidence of the X-rays relative to the sample surface was set to 2° . This oblique incidence angle elongates the lateral spot size on the sample surface to approximately 860 μm . The sample was heated using an electric heater installed in the manipulator, and it was considered that the sample was heated mainly by heat conduction through the sample holder. For measuring photoelectron spectra at various temperatures, the sample was first heated to 600 °C, and then the sample temperature was gradually decreased to room temperature overnight. The total energy resolution is approximately 270 meV. All the measurements were performed in a vacuum of $\sim 10^{-6}$ Pa.

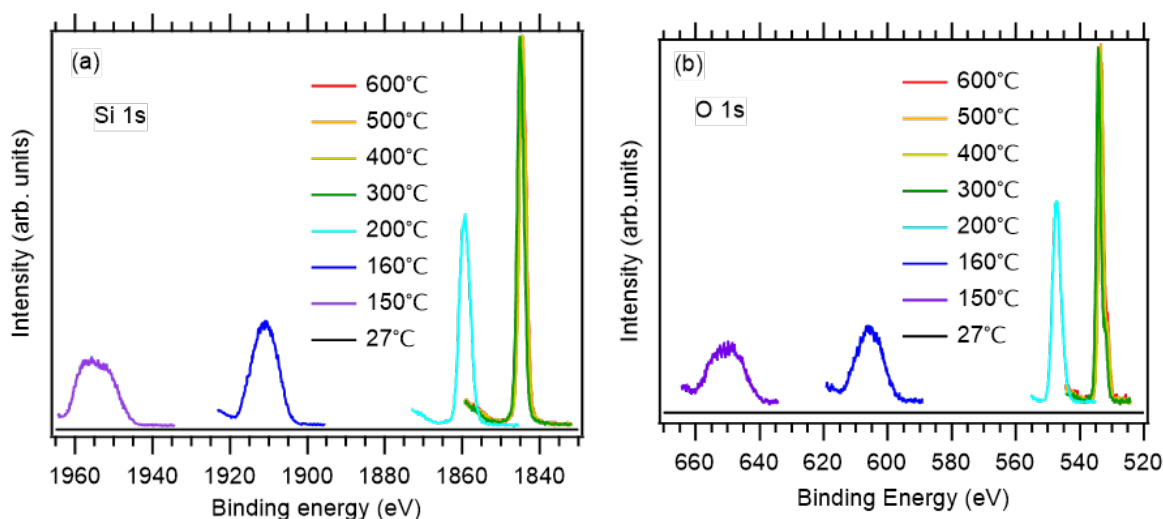


Figure 1. (a) Si 1s and (b) O 1s spectra of a glass slide obtained at various temperatures.

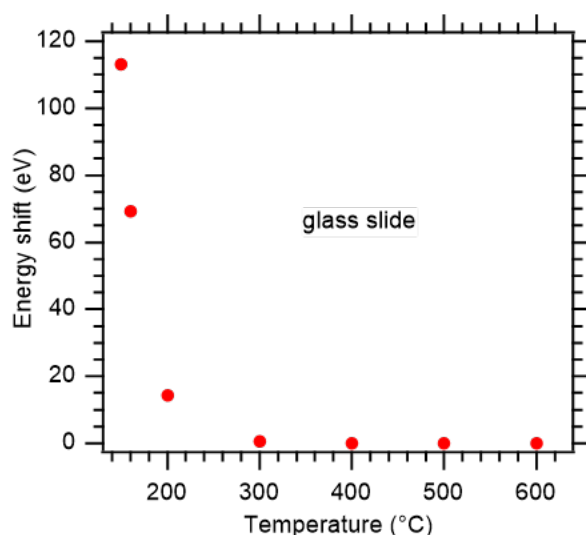


Figure 2. Energy shift versus temperature of a glass slide obtained from Fig. 1.

3. Results and Discussion

3.1 Temperature dependence of charging

Si 1s and O 1s spectra of the glass slides measured at various temperatures are shown in Figs. 1(a) and (b), respectively. Here, X-rays were irradiated near the center of a $1 \times 1 \text{ cm}^2$ sample. Binding energy measurements were measured as a function of temperature starting after heating the sample to 600°C and dropping in sequence to the temperatures noted. At room temperature (27°C), no spectrum was observed in the range shown in the figure because of severe charging. At 150°C , a spectrum appeared, but the apparent binding energy shifted significantly ($\sim 100 \text{ eV}$) because of charging. In addition, the spectrum was significantly broadened owing to nonuniform charging. However, upon further temperature increase, at higher temperatures the charging was rapidly alleviated, as shown in the figures. In other words, the spectral shift and broadening were reduced at the elevated temperatures. Fig. 2 summarizes the relationship between

the sample temperature and the charging-induced peak shift. The origin of the shift was set to the peak energies (~ 1844.5 and 533.5 eV for Si 1s and O 1s) at 600°C , which are close to those of SiO_2 ^{23, 24}. No peak shift was observed at 400°C or higher. Therefore, the charging was considered to have been almost completely compensated at 400°C . Below 200°C , the shift increases rapidly as the temperature decreases.

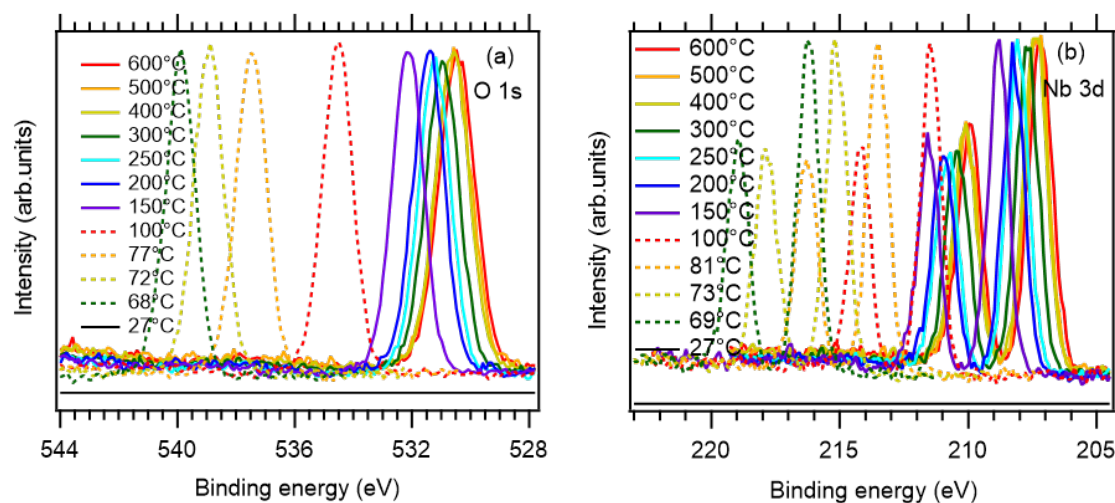


Figure 3. (a) O 1s and (b) Nb 3d spectra of a LiNbO_3 wafer obtained at various temperatures.

Figs. 3(a) and (b) show the O 1s and Nb 3d spectra of the LiNbO_3 wafer obtained at various temperatures. The doublet structure observed in (b) is due to the spin-orbit splitting of the Nb $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ orbitals. It can be seen again that the charging is decreased at higher temperatures. The shift and broadening at low temperatures were not as significant as those in the case of the glass slides. However, below 100°C , the shift is very sensitive to the temperature. The binding energy shifts observed in Fig. 3 are summarized in Fig. 4. The O 1s and Nb $3d_{5/2}$ binding energies converge to ~ 530.4 and 207.2 eV at 400°C , which were very close to the original values^{25, 26}. Thus, the charging was almost completely compensated at 400°C again.

These results show that even highly insulating materials such as glass slide and LiNbO_3 can be measured without charging at a moderate temperature of $\sim 400^\circ\text{C}$. For materials with lower insulating properties, it is expected that charging can be compensated at even lower temperatures. This technique is likely to be applicable to photoelectron spectroscopy of other thermally stable insulating materials. It may also be useful for other techniques involving the emission of electrons, such as Auger electron spectroscopy and X-ray

absorption spectroscopy, which use total electron yield or partial electron yield methods.

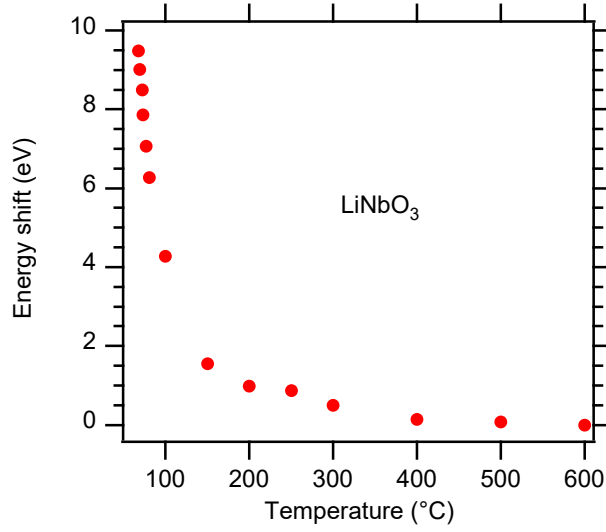


Figure 4. Energy shift versus temperature of a LiNbO₃ wafer obtained from Fig. 3.

3.2 Evaluation of activation energies

The shift in the binding energy corresponds to the electric potential (V) created by positive charging of the observed region. In steady state, Ohm's law was assumed to hold.

$$V = I \cdot R, \quad (1)$$

where I is the current flowing from the observed region to the ground and R is the resistance of the current path. R of an insulator is expected to exhibit a thermally activated temperature dependence ¹⁶.

$$R \propto \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2)$$

where E_a is the activation energy, k_B is Boltzmann's constant, T is the temperature. In eq. (1), I must be balanced by the number of electrons emitted from the surface of the sample. The number of secondary electrons emitted would depend on the charging at each temperature. Therefore, I was also considered to depend on temperature. However, this temperature dependence is considered insignificant compared with the thermally activated temperature dependence of Eq. (2). In fact, the Arrhenius plots of V obtained from the binding energy shifts are nearly straight lines, as shown in Fig. 5. The figure shows data obtained at temperatures below 300°C. The data for the cover glass were obtained from the spectra shown below. From the slopes of the lines, the E_a values in Eq. (2) were evaluated to be 0.73, 0.65, and 0.21 eV for the glass slides, cover glass, and LiNbO_3 , respectively. In previous electrical conductivity measurements, activation energies of silica glasses have been reported to be 0.71 to 0.81 eV¹⁶, and 0.8 (15Na₂O·85SiO₂) and 0.6 eV (33.3Na₂O·66.7SiO₂)²⁷. A value of 0.28 eV was reported for LiNbO_3 at relatively low temperatures ranging from 240 to 353°C²⁸. The activation energies obtained in this study are close to previously reported values.

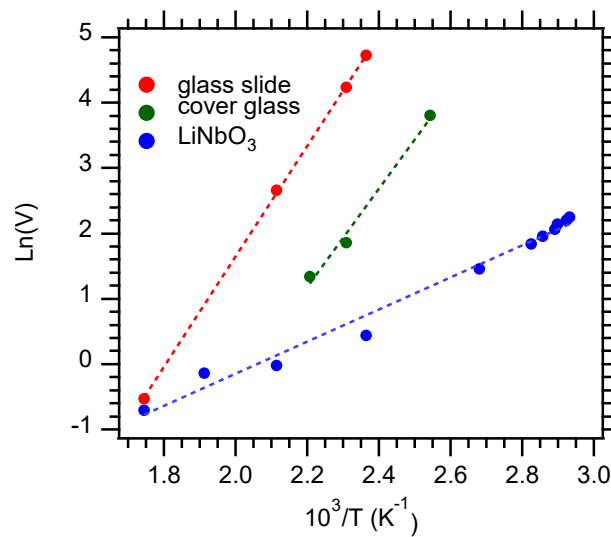


Figure 5. Arrhenius plots of the binding energy shifts (V) of the glass slide, cover glass, and LiNbO_3 .

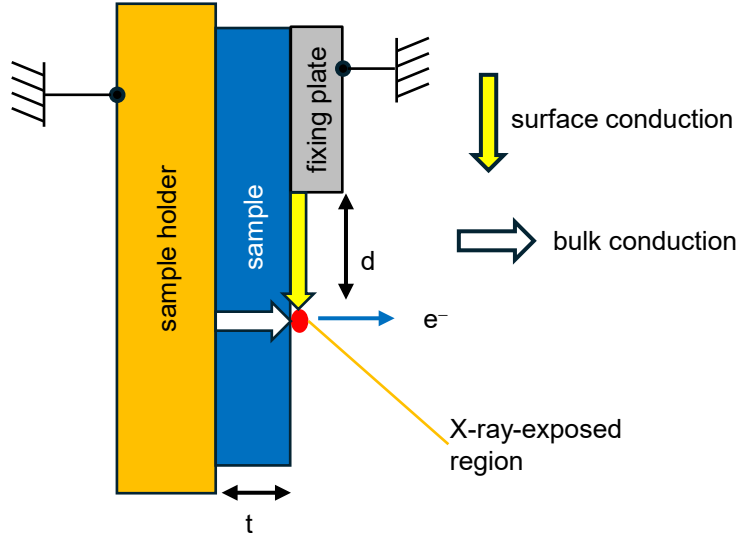


Figure 6. Schematic of the sample and its surroundings showing the two charge compensation paths. The oblique incidence causes the X-ray spot to elongate in the direction perpendicular to the d direction. The fixing plate was always present and was not prepared for these specific experiments. Although the screws are omitted in the figure, the fixing plate was screwed to the sample holder, keeping the sample tightly attached to the sample holder to maintain good thermal conductivity.

Photoelectron spectroscopy can be used to determine the activation energy of the conductivity of a highly insulating material.

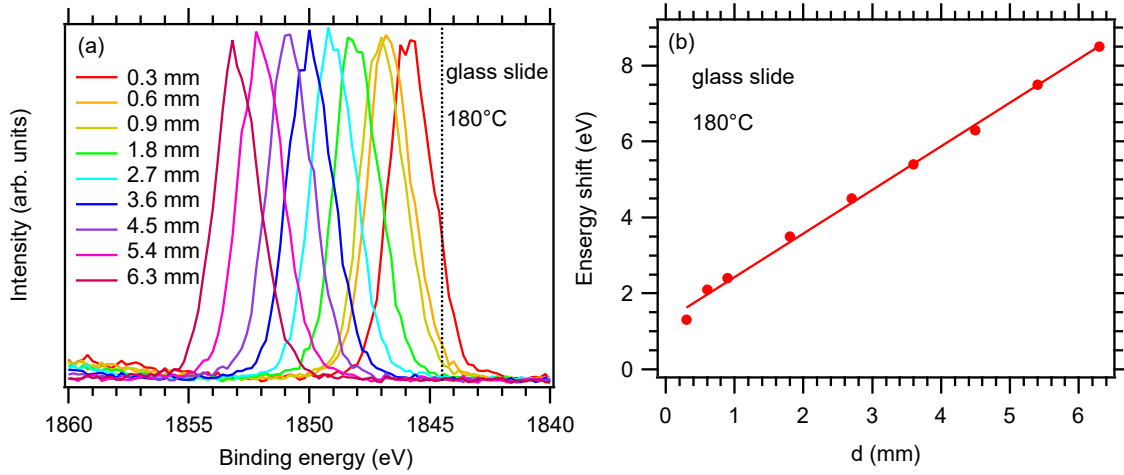


Fig. 7 (a) Si 1s spectra of the glass slide at 180°C obtained at various d values. The vertical dotted line denotes the original binding energy without charging. (b) The binding energy shift vs d obtained from (a).

If the current is due to bulk electric conduction caused by electrons and holes in the conduction and valence bands, E_a is expected to be about half the band gap E_g (SiO_2 : ~9 eV^{24, 29}, LiNbO_3 : 3.7 eV²⁸). The E_a values obtained in this study are much smaller. The electrical conductivity of these highly insulating materials is believed to be due to the movement of ions^{16, 27}.

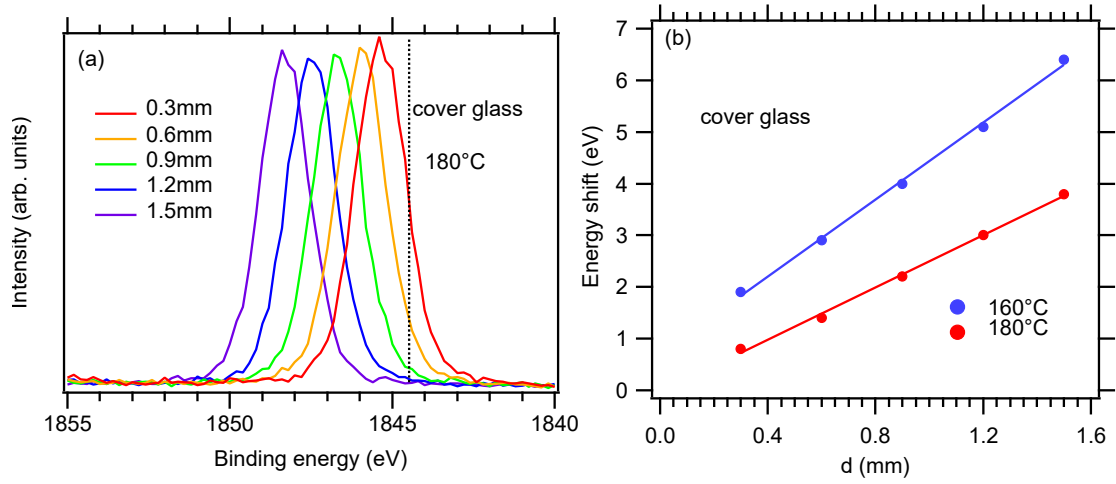


Fig. 8 (a) Si 1s spectra of the cover glass at 180°C obtained at various d values. The vertical dotted line denotes the original binding energy without charging. (b) The binding energy shift versus d obtained at 180 and 160°C.

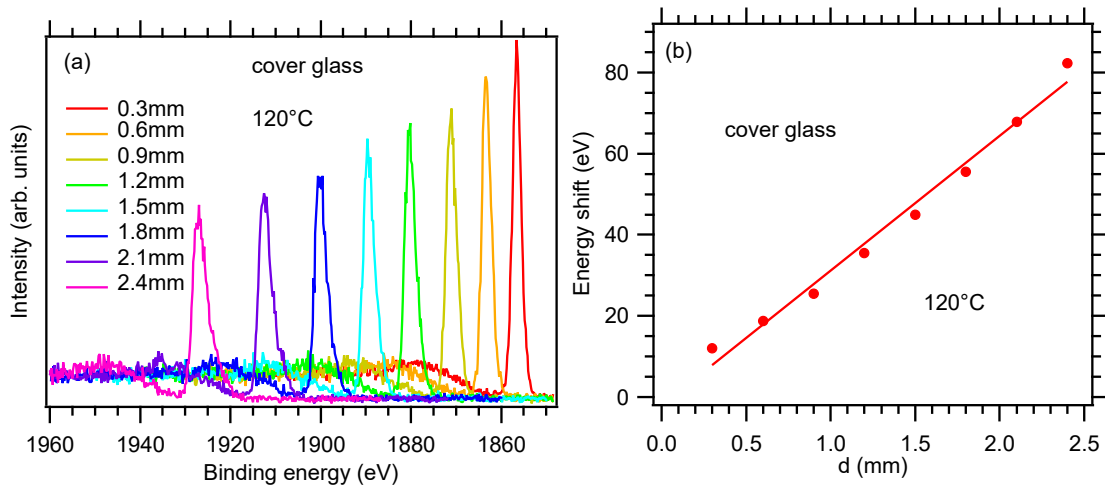


Figure 9. (a) Si 1s spectra of the cover glass at 120°C obtained at various d values. (b) The binding energy shift vs d obtained from (a).

3.3 Pathway of the charge compensation

There are two possible pathways for charge compensation from the observation region to the ground: bulk and surface conduction, as schematically shown in Fig. 6. The Si 1s spectra of the glass slide ($t = 1$ mm) obtained by varying the distance d between the fixing plate and the X-ray irradiation region are shown in Fig. 7(a). The temperature was set at 180°C, where moderate quantities of charging were observed. If charge compensation is dominated by bulk conduction, the quantity of charging is considered to be independent of d . However, the quantity of charging clearly depends on d , and the larger d , the larger the charging quantity. The relationship between the binding energy shift and d is illustrated in Fig. 7(b). The data points fell approximately along a straight line. This strongly suggests that charge compensation is achieved by surface

conduction because the resistance R in Eq. (1), is proportional to d at a given temperature. One question is why the line does not pass through the origin. We believe that this is due to the increase in the slope of the line near the fixing plate ($d < 0.3$ mm) caused by the temperature drop.

A linear increase in the binding-energy shift with respect to d was also observed for the cover glass sample ($t = 0.15$ mm), as shown in Figs. 8(a) and (b). In this case, charge compensation is also achieved via surface conduction. In Fig. 8(b), relationships between the binding energy shift and d obtained at 180 and 160°C are shown. The increase in the slope at 160°C indicates an increase in the surface resistance at the lower temperature. A similar trend was observed at lower temperatures, where charging was more intense. Fig. 9(a) shows the Si 1s spectra of the cover glass at 120°C at various d values. At $d = 2.4$ mm, owing to severe charging and its inhomogeneity, a binding energy shift of over 80 eV and broadening of the peak are observed. As shown in Fig. 9(b), the data points fall on a straight line even at this temperature. Thus, all the results shown in Figs. 7–9 indicate that the charge compensation pathway is at the surface and not in the bulk.

The activation energies evaluated above, which are close to those reported in previous electrical studies^{16, 27, 28}, are thus those of surface conduction. However, previous studies aimed to measure bulk conduction rather than surface conduction. This may indicate that the activation energies of the surface and bulk ionic conduction of highly insulating materials are similar. However, further details are beyond the scope of this study.

4. Conclusion

The effect of temperature on charging during HAXPES measurements of highly insulating materials, such as glass and LiNbO₃ wafers, was systematically investigated. The quantity of charge decreased significantly with increasing sample temperature. We demonstrated that the charging could be almost fully compensated by heating the samples at a moderate temperature of 400°C. This charge compensation technique can also be applied to the photoelectron spectroscopy of other thermally stable insulating materials. This may be applicable to other analytical techniques involving electron emission, such as Auger electron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy.

The activation energies of the charge compensation were evaluated to be 0.73, 0.65, and 0.21 eV for the glass slide, cover glass, and LiNbO₃, respectively, which are close to those reported in the previous electrical measurements. Charge compensation was considered to be achieved through surface conduction.

Acknowledgements

The authors thank Masaki Nakamura and Yuhei Miki for their help with the HAXPES measurements. HAXPES measurements were performed at the beamline BL24XU of SPring-8 (Proposal Nos. 2024A3231 and 2024B3231).

References

- [1] G. Greczynski and L. Hultman, *J. Appl. Phys.* **132** (1), 011101 (2022).
- [2] F. Reinert and S. Hüfner, *New J. Phys.* **7**, 97-97 (2005).
- [3] G. Pintori and E. Cattaruzza, *Opt. Mater.: X* **13**, 100108 (2022).
- [4] L. Edwards, P. Mack and D. J. Morgan, *Surf. Interface Anal.* **51** (9), 925-933 (2019).
- [5] D. R. Baer, K. Artyushkova, H. Cohen, C. D. Easton, M. Engelhard, T. R. Gengenbach, G. Greczynski, P. Mack, D. J. Morgan and A. Roberts, *J. Vac. Sci. Technol. A* **38** (3) (2020).

- [6] G. Barth, R. Linder and C. Bryson, *Surf. Interface Anal.* **11** (6-7), 307-311 (1988).
- [7] T. Tanaka, K. K. Bando, N. Matsubayashi, M. Imamura and H. Shimada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 1077-1081 (2001).
- [8] F. Bart, M. J. Guitteta, M. Henriot, N. Thromata, M. Gautier and J. P. Duraud, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **69** (3), 245-258 (1994).
- [9] X.-R. Yu and H. Hantsche, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **50** (1), 19-29 (1990).
- [10] Y. Mori, *J. Surf. Anal.* **12** (2), 113-117 (2005).
- [11] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1** (1), 2-11 (1979).
- [12] Tanuma, S., C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **43** (3), 689-713 (2011).
- [13] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21** (3), 165-176 (1994).
- [14] S. Suzuki, Y. Haruyama, A. Yamaguchi, T. Yamamoto, T. Yoshizumi, A. Fujii, S. Nakashima, Y. Fuchiwaki, H. Fujisawa, T. Ohkochi, M. Ishihara and H. Sumida, *J. Appl. Phys.* **128** (1), 015304 (2020).
- [15] S. Suzuki, K. Takenaka, K. Takahara and H. Sumida, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **257**, 147192 (2022).
- [16] E. C. Ziemath, C. A. Escanhoela and M. L. Braunger, *Solid State Ionics* **301**, 146-151 (2017).
- [17] J. Cazaux, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **113** (1), 15-33 (2000).
- [18] K. Takenaka, K. Takahara, T. Eguchi, H. Sumida and S. Suzuki, *J. Vac. Sci. Technol. B* **41** (4), 044204 (2023).
- [19] K. Fujitani, Y. Utsumi, A. Yamaguchi, H. Sumida and S. Suzuki, *Applied Surface Science* **637**, 157891 (2023).
- [20] K. Fujitani, K. Takenaka, K. Takahara, H. Sumida, A. Yamaguchi, Y. Utsumi and S. Suzuki, *Heliyon* **9** (5), e15794 (2023).
- [21] M. Nakamura, H. Sumida and S. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **64** (5), 055505 (2025).
- [22] Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, E. Ikenaga, K. Horiba, S. Shin, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Nohira, T. Hattori, S. Södergren, B. Wannberg and K. Kobayashi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **547** (1), 50-55 (2005).
- [23] S. Yamazaki, R. Tatara, H. Mizuta, K. Kawano, S. Yasuno and S. Komaba, *Mater. Adv.* **4** (7), 1637-1647 (2023).
- [24] M. T. Nichols, W. Li, D. Pei, G. A. Antonelli, Q. Lin, S. Banna, Y. Nishi and J. L. Shohet, *J. Appl. Phys.* **115** (9) (2014).
- [25] R. J. Iwanowski, M. Heinonen, I. Pracka, J. Raczynska, K. Fronc and J. W. Sobczak, *J. Alloys Compd.* **286** (1), 162-166 (1999).
- [26] R. Courths, P. Steiner, H. Höchst and S. Hüfner, *Appl. Phys.* **21** (4), 345-352 (1980).
- [27] D. Ehrt and R. Keding, *Phys. Chem. Glasses-B* **50** (3), 165-171 (2009).
- [28] N. I. Sorokin, *Crystallogr. Rep.* **67** (3), 407-411 (2022).
- [29] C. C. Fulton, G. Lucovsky and R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **99** (6) (2006).

In-situ Formation and Characterization of Oxygen Vacancies in SnO₂ and WO₃ in Near-ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

Masaki Nakamura¹, Hirotsuke Sumida² and Satoru Suzuki¹

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

²Mazda Motor Corporation

*The contents of this report have been published in Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 055505 (2025) (<https://doi.org/10.35848/1347-4065/add1a5>).

Detection of a small amount of oxygen vacancies is often difficult. In this study, using near-ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy, oxygen vacancies were formed in situ in SnO_{2-x} and WO_{3-y} under a reducing gas atmosphere. The number of oxygen vacancies was so small that they could not be detected in the core-level photoelectron spectra. However, the effects of the vacancies were observed in the valence band spectra. This is because under the measurement conditions, the relative sensitivity of the metal outer orbitals (Sn 5s and W 5d) occupied when the oxygen vacancies are formed is significantly higher than that of the O 2p orbital predominantly forming the valence band. The x and y values were estimated to be ~0.007 to 0.01 and ~0.008 to 0.02, respectively, which correspond to vacancy ratios of sub-percent.

1. Introduction

Metal-oxide semiconductors such as SnO₂ and WO₃ are often used as gas sensors,¹⁻⁵⁾ transparent electrodes,^{6, 7)} catalyst supports,⁸⁾ and electron transfer layers in solar cells.^{9, 10)} The formation of oxygen vacancies is a common phenomenon in these materials. Oxygen vacancies affect the physical and chemical properties such as the electrical conductivity^{11, 12)} and the absorption efficiency of gas molecules.¹³⁾ Therefore, oxygen vacancies are important for their applications.^{1, 2, 14)} Oxygen vacancies have been qualitatively analyzed by several techniques, such as ultraviolet-visible/near-infrared spectroscopy,¹⁵⁾ electron paramagnetic resonance,¹⁴⁾ cathode luminescence,¹⁴⁾ and photoluminescence.¹⁶⁾ However, quantitative analysis using these techniques remains difficult.

Photoelectron spectroscopy is a powerful tool to analyze the chemical state and electronic structure.^{17, 18)} The composition can also be directly evaluated from the peak intensity ratio of each element. In principle, changes in valence states caused by deviations from stoichiometry can be detected by photoelectron spectroscopy using chemical shifts. However, it is often difficult to detect slight changes in the composition such as a small amount (~1% or less) of oxygen vacancies in metal oxides.

Recently, near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (NAP-XPS), which can analyze chemical reaction in a gas in situ, has become popular.¹⁹⁾ In NAP-XPS, the decrease in the photoelectron intensity due to scattering in the gas is unavoidable. However, the intensity decrease can be significantly suppressed in hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES), which uses hard X-rays as the light source, since the mean free path of the photoelectrons in the gas increases with the photoelectron energy.^{20, 21)}

The excitation cross section of an electron orbital generally decreases with photon energy, and the detailed photon energy dependence varies depending on the element and orbital.²²⁾ Therefore, the relative sensitivity to each orbital can be significantly different between conventional XPS (using soft X-ray) and HAXPES. In this study, oxygen vacancies were formed in situ in SnO₂ and WO₃ using near-ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy (NAP-HAXPES). A small number of oxygen vacancies appeared in the valence band spectra rather than in the core-level spectra. The reason for the sensitivity of valence-band HAXPES to oxygen vacancies in these oxides was discussed. The number of vacancies was also estimated.

2. Experiments

NAP-HAXPES measurements were performed at the undulator beamline BL24XU in SPring-8 using a HiPP-2 electron energy analyzer (Scienta Omicron).²³⁻²⁶⁾ The aperture cone, which served as both the electron and gas intake, had a diameter of 0.3 mm. The differential pumping system of the analyzer enabled photoelectron spectroscopy measurements at pressures up to ~5000 Pa. The distance between the sample surface and the aperture cone was set to the aperture size of 0.3 mm or larger. The electron acceptance angle of the analyzer was $\pm 13^\circ$. Fluid dynamics simulations suggested that little pressure drop occurred on the sample surface under such conditions.^{24, 27)} The excitation photon energy was set at 8 keV using a Si (333) channel-cut monochromator. The X-ray beam was focused to an area of $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ at the sample position using a Kirkpatrick-Baez (KB) mirror. The axis of the electron lens was set perpendicular to the X-rays (parallel to the X-ray polarization vector) to maximize the photoelectron intensity.²⁸⁾ The angle of incidence of the X-rays was set to 2° from the sample surface. The total energy resolution was approximately 270 meV.

SnO₂ and WO₃ powders (Kojundo Chemical Laboratory) were dispersed in pure water and dropped onto Si wafers or Cu foil. The samples were naturally dried. O₂ and 1% H₂ (N₂-based) were used as oxidizing

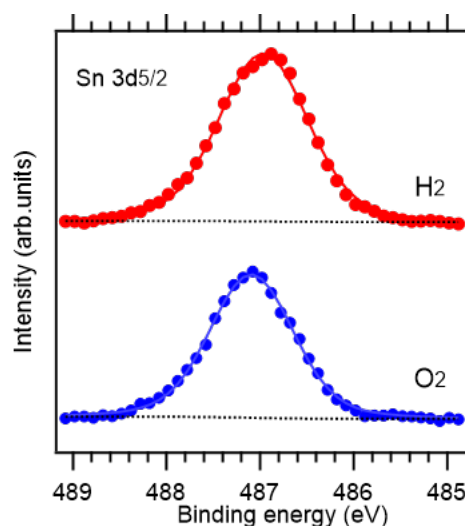


Figure 1. Sn 3d_{5/2} spectra of SnO₂ obtained in H₂ and O₂ atmospheres. The solid and dotted lines are the curve-fitting results and backgrounds, respectively.

and reducing gases, respectively. H₂ gas was diluted with N₂ because of safety concerns. These gases were introduced into the analysis chamber at pressures of 1000 –1200 Pa to study the changes in the electronic states of the samples using NAP-HAXPES. In our experimental conditions, the decrease in photoelectron intensity due to the gas was about half.²⁴⁾

3. Results and Discussion

3.1 SnO₂

Oxygen vacancies are considered to form in a reducing atmosphere (H₂) and are expected to produce SnO components in core-level spectra. The Sn 3d_{5/2} spectra obtained at 300°C in O₂ (1000 Pa) and 1% H₂ (1200 Pa, H₂ partial pressure: 12 Pa) atmospheres are shown in Fig. 1. No significant differences were observed between the shapes of the two spectra. If there was an SnO component, it would appear at approximately 0.7 eV lower binding energy^{29, 30)} of the SnO₂ component at ~487 eV. However, attempts to fit these two components were unsuccessful. Both spectra were adequately fitted with a single SnO₂ component, as depicted in the figure. Figure 2 shows the Sn 4d spectra collected in the H₂ and O₂ atmosphere. The broad hump at around 22 eV is the O 2s band.^{31, 32)} The doublet structure is due to the Sn 4d spin-orbit splitting of about 1.1 eV. Again, both the spectra were well-fitted with a single SnO₂ component, and the SnO component, which would appear at approximately 0.7 eV lower binding energy of the SnO₂ component,³³⁾ was below the detection limit. These results indicate that the amount of the SnO component was too small to be observed in the core-level spectra, even in the H₂ atmosphere.

However, the valence band spectra clearly show changes owing to the difference in gas, as shown in Fig. 3. The two spectra were normalized at the upper part of the valence band around 5 eV. In the O₂ atmosphere, the valence band rises at around 3.5 eV, which is consistent with SnO₂ being an n-type semiconductor with a band gap of 3.6 eV.^{32, 34)} In contrast, in the H₂ atmosphere, the spectral intensity is observed just above the valence band (at ~3 eV), which is absent in the O₂ atmosphere. The appearance and disappearance of this feature reversed as the gas was changed. This feature is attributed to the Sn 5s peak,^{11, 35)} observed for Sn²⁺ (electron configuration of 5s² in the ionic model), but absent for Sn⁴⁺ (5s⁰). The appearance of this peak indicates that oxygen vacancies form in the H₂ atmosphere. The Sn 5s peak is more

easily observed in HAXPES than in soft X-ray PES (see below).

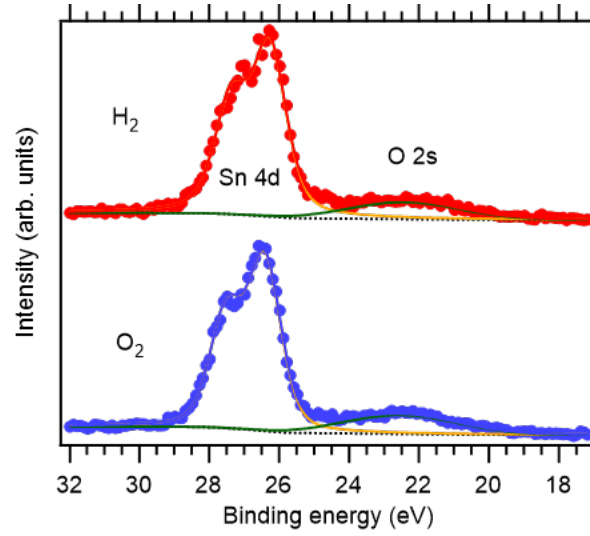


Figure 2. Sn 4d spectra of SnO₂ obtained in H₂ and O₂ atmospheres. The solid and dotted lines are the curve-fitting results and backgrounds, respectively.

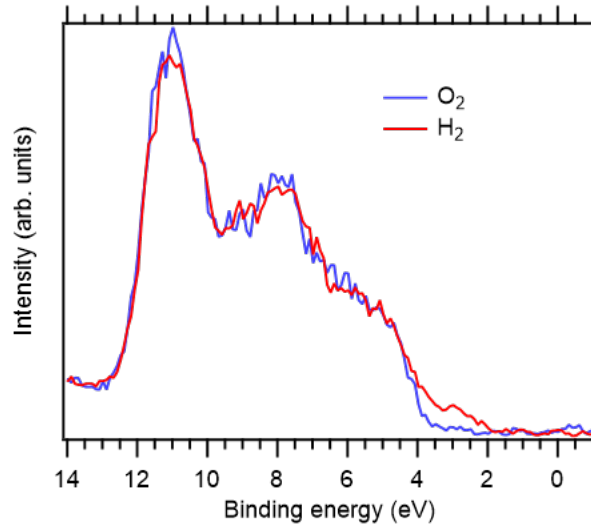


Figure 3. Valence band spectra of SnO₂ obtained in H₂ and O₂ atmospheres.

As mentioned previously, the divalent Sn component in the H₂ atmosphere was too small to be detected in the core-level spectra. We estimated the value x in SnO_{2-x} from the Sn 5s peak observed in the valence band. The intensities of Sn 5s (I_{5s}) and Sn 3d (I_{3d}) are given by³⁶⁾

$$I_{5s} = xnFTDA\Delta\Omega\lambda_{5s}\cdot\frac{d\sigma_{5s}}{d\Omega}, \quad (1)$$

$$I_{3d} = nFTDA\Delta\Omega\lambda_{3d}\cdot\frac{d\sigma_{3d}}{d\Omega}. \quad (2)$$

Where, n is the density of Sn atoms, F is the flux of X-ray, T is the transmission function on analyzer, D is the detector efficiency, A is the analysis area, $\Delta\Omega$ is the solid acceptance angle of the analyzer, λ is the inelastic mean free path of the photoelectron, and σ is the excitation cross-section of an atomic subshell. The

product $TDA\Delta\Omega$ is called spectrometer function and is kinetic energy dependent. However, in this study, the kinetic energy is in a relatively narrow range from ~7500 to 8000 eV, so the kinetic energy dependence is ignored in the following discussion. In eqs. (1) and (2), the differential cross section $d\sigma/d\Omega$ is approximated by

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \cdot (1 + \beta \cdot \frac{3\cos^2\gamma - 1}{2}), \quad (3)$$

where, β is the asymmetry parameter of the orbital and γ is the angle between the polarization vector and photoelectron direction.³⁷⁾ From the measurement geometry, γ is approximated to 0°. Then, from Eqs. (1)–(3), x is calculated as

$$x = \frac{I_{5s}}{I_{3d}} \cdot \frac{\lambda_{3d}}{\lambda_{5s}} \cdot \frac{\sigma_{3d}(1+\beta_{3d})}{\sigma_{5s}(1+\beta_{5s})}. \quad (4)$$

The I_{5s} value was obtained by subtracting the two spectra shown in Fig. 2. Multiple subtraction attempts with different normalizations showed that the distribution of the I_{5s} value was within a range of $\pm 5\%$. Simply taking the difference between the two spectra divided by the number of scans without normalization also yielded a value within this range. The λ values were calculated using the TPP-2M formula.³⁸⁻⁴⁰⁾ The σ and β values at the photon energy of 8047.8 eV were adapted from the calculation results by Yeh et al.³⁷⁾ Hence, the x value was estimated to be ~0.007 from Eq. (4). This result was cross-checked using Sn 4d spectrum instead of Sn 3d. Substituting 4d for 3d in eq. (4) also gave a value of ~0.007.

In the above discussion, the values of σ and β were taken from Yeh et al.'s paper.³⁷⁾ Next, we estimated the x value using the σ and β values at the photon energy of 8000 eV calculated more recently by Trzhaskovskaya et al.⁴¹⁾ In the calculation, σ and β values are obtained for each branch of the spin-orbit splitting. Accordingly, the x values were also obtained for each branch. The photoelectron intensities of each branch were obtained assuming $I_{d5/2} : I_{d3/2} = 3 : 2$. The x values of ~0.01, 0.01, 0.009 and 0.01 were obtained using $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$, $4d_{5/2}$ and $4d_{3/2}$ intensities, respectively, which are relatively close to 0.007 obtained above.

The x values and the corresponding vacancy ratios ($\frac{x}{2} \times 100\%$) are summarized in Table 1 along with the I , σ , β , and λ values used in eq. (4). The vacancy ratios are within the range of ~0.3 to 0.6%. Thus, valence-band HAXPES enabled to characterize such sub-percent oxygen vacancies.

Table 1. The I , σ , β and λ values used to obtain x in eq. (4), and the resulting x values and vacancy ratios. * from ref. 37. ** from ref. 41.

	photoelectron intensity (I)	σ (10^{-28} m^2)	β	λ (nm)	x	vacancy ratio (%)
Sn 5s	1	59.0*, 36.7**	2.00*, 1.985**	7.4	—	—
Sn 3d	1680	1200*	0.7666*	7.0	0.0067	0.33
Sn 3d _{5/2}	1008	699**	0.706**	7.0	0.010	0.51
Sn 3d _{3/2}	672	505**	0.722**	7.0	0.011	0.56
Sn 4d	257	180*	0.7309*	7.4	0.0068	0.34
Sn 4d _{5/2}	154	88.6**	0.687**	7.4	0.0088	0.44
Sn 4d _{3/2}	103	64.2**	0.702**	7.4	0.010	0.48

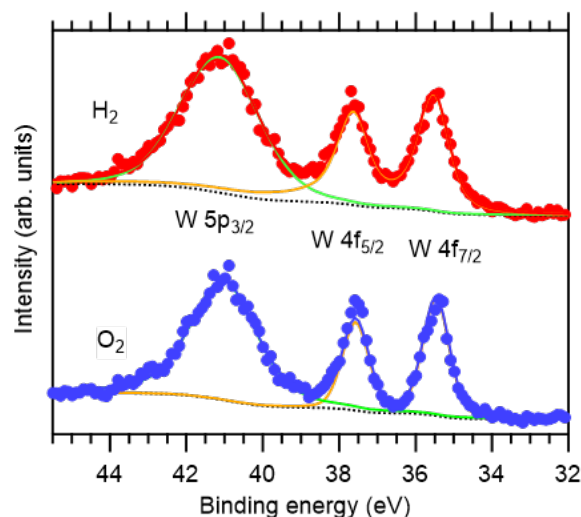


Figure 4. W 4f and W 5p_{3/2} spectrum of WO₃ obtained in H₂ and O₂ atmosphere. The solid and dotted lines are the curve-fitting results and backgrounds, respectively.

3.2 WO₃

The WO₃ powder sample was also analyzed. The W 4f spectra obtained in H₂ (sample temperature: 300°C) and O₂ (150°C) atmosphere at 1000 Pa are shown in Fig. 4. The W 5p_{3/2} peak, which is weakly observed in conventional XPS, is strongly observed. This is because σ_{5p}/σ_{4f} (0.09 at 1253.6 eV, 2.5 at 8047.8 eV)³⁷⁾ becomes large at a high photon energy. The peaks at approximately 35.5 and 37.6 eV are assigned to W 4f_{7/2} and 4f_{5/2} of W⁶⁺ (5d⁰ in the ionic limit) in WO₃. Oxygen vacancies create reduced W components such as W⁵⁺ (5d¹) and W⁴⁺ (5d²), which are expected to appear at about 1.0 and 2.0 eV lower binding energy side of W⁶⁺.^{42, 43)} However, these components were not explicitly observed, indicating that the oxygen vacancies were below the detection limits.

Fig. 5 shows the valence band spectra of WO₃ obtained in the O₂ and H₂ atmospheres. The two spectra were normalized at the upper part of the valence band around 3.5 eV. The overall spectra are similar. The valence band starts to rise at a binding energy of ~2.5 eV, which is consistent with WO₃ being an n-type semiconductor with a band gap of 2.6–2.7 eV.^{9, 44, 45)} However, in the H₂ atmosphere, a small hump appears at approximately 0.5 eV. Similar spectral features were observed in previous XPS studies on WO₃^{4, 42)}, which contained a large number of oxygen vacancies, and were assigned to W 5d states. We, thus, conclude that the small hump corresponds to the W 5d states occupied by electrons owing to oxygen vacancies.

We estimated the value of y in WO_{3-y} from the peak intensities of W 5d (I_{5d}) and W 4f (I_{4f}). Similar to Eq. (4), y was calculated as:

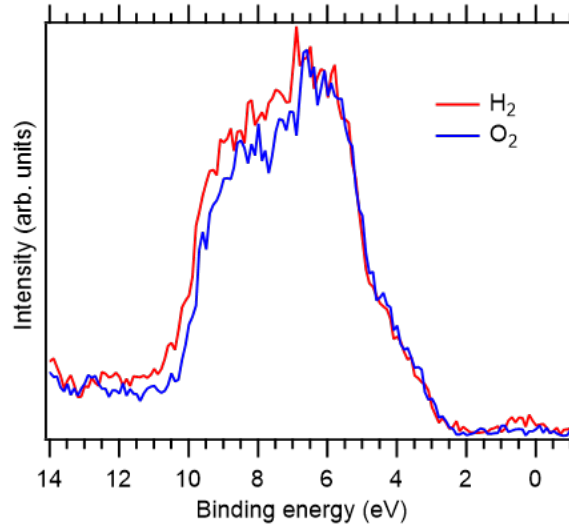


Figure 5. Valence band spectra of WO₃ obtained at in H₂ and O₂ atmosphere.

$$y = 2 \cdot \frac{I_{5d}}{I_{4f}} \cdot \frac{\lambda_{4f}}{\lambda_{5d}} \cdot \frac{\sigma_{4f}(1+\beta_{4f})}{\sigma_{5d}(1+\beta_{5d})}. \quad (5)$$

The factor 2 on the right-hand side accounts for the four 5d (and two 6s) electrons in a W atom and two in W⁴⁺ in WO₂ ($y=1$), and the calculated σ value is for an atom. The I_{5d} value was obtained by subtracting the two spectra shown in Fig. 5. In this case, the I_{5d} value was in a relatively wide range of $\pm 20\%$ depending on the details of the normalization. I_{4f} was obtained by subtracting the background and fitted W 5p_{3/2} component from the spectrum shown in Fig. 4.

By using σ and β values of Yeh et al., the value of y was estimated to be ~0.008 from eq. (5). When we used I_{5p} instead of I_{4f} , the y value of ~0.01 was obtained [I_{5p} ($=I_{5p3/2} + I_{5p1/2}$) was obtained from $I_{5p3/2}$ by assuming $I_{5p} = 3I_{5p3/2} / 2$]. When we used the σ and β values of Trzhaskovskaya et al. instead of Yeh et al., eq. (5) yielded the y values of ~0.008 for both W4f_{5/2} and 4f_{3/2}. The y values of ~0.02 were obtained for both W5p_{3/2} and 5p_{1/2}. The results are summarized in Table 2. The x value varies considerably depending on whether 4f or 5p orbital is used. One of the reason for this is that the tails of the 4f and 5p spectra overlap significantly, as shown in Fig. 4, which may lead to a large amount of error in I_{4f} and I_{5p} . Nonetheless, the vacancy ratio ($\frac{y}{3} \times 100\%$) is in a sub-percent range of ~0.3 to 0.7%. Again, we could characterize such a

small number of oxygen vacancies by utilizing valence band HAXPES.

Table 2. The I , σ , β and λ values used to obtain γ in eq. (5), and the resulting γ values and vacancy ratios.
* from ref. 37. ** from ref. 41.

	photoelectron intensity (I)	σ (10^{-28} m^2)	β	λ (nm)	γ	vacancy ratio (%)
W 5d	1	91*, 73.7**	1.104*, 1.137**	7.1	–	–
W 4f	550	240*	0.6823*	7.1	0.0076	0.25
W 4f _{7/2}	314	122**	0.591**	7.1	0.0078	0.26
W 4f _{5/2}	235	98.8**	0.587**	7.1	0.0084	0.28
W 5p	1068	600*	1.503*	7.1	0.014	0.49
W 5p _{3/2}	712	361**	1.707**	7.1	0.017	0.58
W 5p _{1/2}	356	214**	1.595**	7.1	0.019	0.66

3.3 Sensitivity of valence band HAXPES to oxygen vacancies

Now, we discuss the reason why such a small number of oxygen vacancies was detected in valence-band HAXPES. As in most oxides, the valence band of SnO₂ and WO₃ consists predominantly of O 2p orbitals.^{31, 32, 44-46} In particular, the top of the valence band is composed almost entirely of O 2p orbitals. When oxygen vacancies form in SnO₂ and WO₃, the Sn 5s and W 5d orbitals accommodate electrons, which appear above the top of the valence bands in the photoemission spectra. Fig. 6 shows the photon energy dependences σ of Sn 5s, W 5d, and O 2p obtained from the previous calculations by Yeh et al.³⁷ In all three cases, σ decreases with increasing photon energy. However, the decrease in $\sigma_{\text{O } 2p}$ is the most significant. Consequently, at a photon energy of $\sim 8 \text{ keV}$, $\sigma_{\text{Sn } 5s}$ and $\sigma_{\text{W } 5d}$ are approximately 150 and 240 times larger than $\sigma_{\text{O } 2p}$.

As evident in Eq. (3), the photoelectron intensity also depends on β and γ . Fig. 7 shows the γ dependence of photoelectron emission intensity, $1 + \beta \cdot \frac{3\cos^2\gamma - 1}{2}$ of Sn 5s, and W 5d, and O 2p orbitals at the photon energy of 8047.8 eV. Again, the β values for Sn 5s (2.0), W 5d (1.014), and O 2p (-0.828) were obtained from the calculations by Yeh et al.³⁷ For Sn 5s and W 5d, whose β values are positive, photoelectrons are strongly emitted in the direction of $\gamma=0^\circ$. However, for O 2p with a negative β value, emission in the direction of $\gamma=0^\circ$ is largely suppressed. As a result, the angle factors at $\gamma=0^\circ$, $1+\beta_{\text{Sn } 5s}$ and $1+\beta_{\text{W } 5d}$ are approximately 17 and 12 times larger than $1+\beta_{\text{O } 2p}$. Finally, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ values for Sn 5s and W 5d are estimated to be approximately 2700 and 2800 times larger than that for O 2p in our experiments. The Sn 5s and W 5d states are considered to be visible without being buried in the valence band HAXPES owing to the relative magnitude of $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. In the soft X-ray region, as the difference in σ decreases as shown in Fig. 5, the difference in $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ is not so large. In fact, in a previous study on a SnO₂ single crystal, the Sn 5s state observed in hard X-rays was not observed

in soft X-rays.³⁵⁾

4. Conclusion

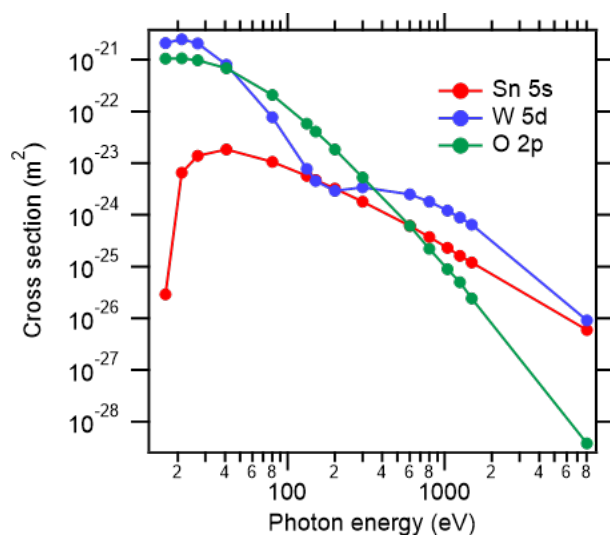


Figure 6. Photon energy dependence of σ of Sn 5s, W 5d, and O 2p.

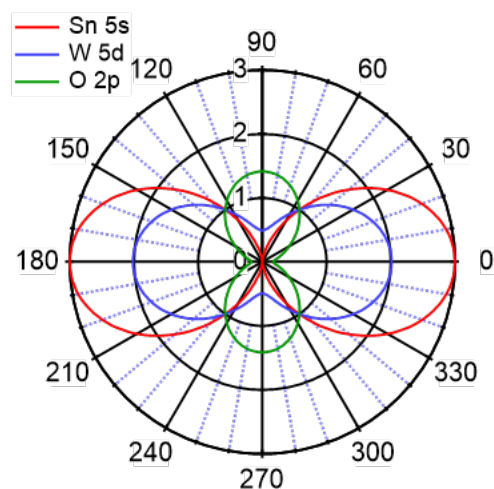


Figure 7. γ dependence of photoelectron emission intensities of Sn 5s, W 5d, and O 2p at 8047.8 eV.

Oxygen vacancies in SnO_{2-x} and WO_{3-y} were formed in situ in a H_2 atmosphere using NAP-HAXPES. The number of oxygen vacancies was so small that they were not detected in the Sn 3d or W 4f spectra. Instead, the Sn 5s and W 5d peaks created by oxygen vacancies were observed above the top of the valence bands. Based on the intensities of these peaks, the x and y values were estimated to be ~ 0.007 to 0.01 (vacancy ratio: 0.3 to 0.6%) and ~ 0.008 to 0.02 (0.3 to 0.7%), respectively. The relative sensitivity of the Sn 5d and W 5d orbitals to O 2p made valence band HAXPES very sensitive to oxygen vacancies in these materials.

Acknowledgements

The authors thank Tomoki Eguchi and Yuhei Miki for their help with the HAXPES measurements. The HAXPES measurements were performed at the beamline BL24XU of SPring-8 (Proposal Nos. 2023A3231 and 2023B3231).

References

- [1] Y. Xu, L. Zheng, C. Yang, W. Zheng, X. Liu and J. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 20704 (2020).
- [2] E. Ciftiyerek, B. Šmíd, Z. Li, V. Matolín and K. Schierbaum, *Sensors (Basel, Switzerland)* **19**, 4737 (2019).
- [3] G. Jung, S. Hong, Y. Jeong, W. Shin, J. Park, D. Kim and J.-H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 17950 (2022).
- [4] S. Santucci, L. Lozzi, E. Maccallini, M. Passacantando, L. Ottaviano and C. Cantalini, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1467 (2001).
- [5] A. Staerz, S. Somacescu, M. Epifani, T. Kida, U. Weimar and N. Barsan, *ACS Sens.* **5**, 1624 (2020).

- [6] J. A. Spencer, A. L. Mock, A. G. Jacobs, M. Schubert, Y. Zhang and M. J. Tadjer, *Appl. Phys. Rev.* **9**, 011315 (2022).
- [7] T. Ghosh, C. Rani, S. Kandpal, M. Tanwar, L. Bansal and R. Kumar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55**, 365103 (2022).
- [8] K. Kakinuma, K. Suda, R. Kobayashi, T. Tano, C. Arata, I. Amemiya, S. Watanabe, M. Matsumoto, H. Imai, A. Iiyama and M. Uchida, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 34957 (2019).
- [9] S. Yadav, P. Lohia and A. Sahu, *J. Opt.* **52**, 776 (2023).
- [10] D. K. Sarkar, A. K. Mahmud Hasan, M. Mottakin, V. Selvanathan, K. Sobayel, M. Ariful Islam, G. Muhammad, M. Aminuzzaman, M. Shahiduzzaman, K. Sopian and M. Akhtaruzzaman, *Sol. Energy* **243**, 215 (2022).
- [11] M. Vorokhta, I. Khalakhan, M. Vondráček, D. Tomeček, M. Vorokhta, E. Marešová, J. Nováková, J. Vlček, P. Fitl, M. Novotný, P. Hozák, J. Lančok, M. Vršata, I. Matolínová and V. Matolín, *Surf. Sci.* **677**, 284 (2018).
- [12] F. Schipani, M. A. Ponce, E. Joanni, F. J. Williams and C. M. Aldao, *J. Appl. Phys.* **116**, 194502 (2014).
- [13] L. Liu, Y. Wang, K. Guan, Y. Liu, Y. Li, F. Sun, X. Wang, C. Zhang, S. Feng and T. Zhang, *Sens. Actuators B Chem.* **393**, 134252 (2023).
- [14] M. Epifani, J. D. Prades, E. Comini, E. Pellicer, M. Avella, P. Siciliano, G. Faglia, A. Cirera, R. Scotti, F. Morazzoni and J. R. Morante, *J. Phys. Chem. C* **112**, 19540 (2008).
- [15] Q. Zhao, B. Zhang, W. Hui, Z. Su, H. Wang, Q. Zhang, K. Gao, X. Zhang, B.-h. Li, X. Gao, X. Wang, S. De Wolf, K. Wang and S. Pang, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 19108 (2024).
- [16] D. A. Zatsepin, A. F. Zatsepin, D. W. Boukhvalov, E. Z. Kurmaev and N. V. Gavrilov, *Appl. Surf. Sci.* **367**, 320 (2016).
- [17] G. Greczynski and L. Hultman, *J. Appl. Phys.* **132**, 011101 (2022).
- [18] F. Reinert and S. Hüfner, *New J. Phys.* **7**, 97 (2005).
- [19] D. E. Starr, Z. Liu, M. Hävecker, A. Knop-Gericke and H. Bluhm, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5833 (2013).
- [20] Y. Takagi, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama, *Acc. Chem. Res.* **51**, 719 (2018).
- [21] C. Kalha, N. K. Fernando, P. Bhatt, F. O. L. Johansson, A. Lindblad, H. Rensmo, L. Z. Medina, R. Lindblad, S. Siol, L. P. H. Jeurgens, C. Cancellieri, K. Rossnagel, K. Medjanik, G. Schönhense, M. Simon, A. X. Gray, S. Nemšák, P. Lömker, C. Schlueter and A. Regoutz, *J. Phys. Condens. Matter* **33**, 233001 (2021).
- [22] K. Kobayashi, M. Kobata and H. Iwai, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **190**, 210 (2013).
- [23] S. Suzuki, K. Takenaka, K. Takahara and H. Sumida, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **257**, 147192 (2022).
- [24] K. Takenaka, K. Takahara, T. Eguchi, H. Sumida and S. Suzuki, *J. Vac. Sci. Technol. B* **41**, 044204 (2023).
- [25] K. Fujitani, Y. Utsumi, A. Yamaguchi, H. Sumida and S. Suzuki, *Applied Surface Science* **637**, 157891 (2023).
- [26] K. Fujitani, K. Takenaka, K. Takahara, H. Sumida, A. Yamaguchi, Y. Utsumi and S. Suzuki, *Heliyon* **9**, e15794 (2023).
- [27] J. M. Kahl, I. J. Villar-Garcia, L. Grechy, P. J. K. Bruce, P. E. Vincent, S. K. Eriksson, H. Rensmo, M. Hahlin, J. Åhlund, M. O. M. Edwards and D. J. Payne, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **205**, 57 (2015).
- [28] Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, E. Ikenaga, K. Horiba, S. Shin, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Nohira, T. Hattori, S. Södergren, B. Wannberg and K. Kobayashi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **547**, 50 (2005).
- [29] J. Szuber, G. Czempik, R. Larciprete and B. Adamowicz, *Sens. Actuators B Chem.* **70**, 177 (2000).

- [30] M. Fondell, M. Gorgoi, M. Boman and A. Lindblad, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **195**, 195 (2014).
- [31] P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, H. W. Leite Alves and E. F. da Silva, *Theor. Chem. Acc.* **126**, 39 (2010).
- [32] W. Zhou, Y. Liu, Y. Yang and P. Wu, *J. Phys. Chem. C* **118**, 6448 (2014).
- [33] F. A. Akgul, C. Gumus, A. O. Er, A. H. Farha, G. Akgul, Y. Ufuktepe and Z. Liu, *J. Alloys Compd.* **579**, 50 (2013).
- [34] F. Trani, M. Causà, D. Ninno, G. Cantele and V. Barone, *Phys. Rev. B* **77**, 245410 (2008).
- [35] T. Nagata, O. Bierwagen, Z. Galazka, S. Ueda, M. Imura, Y. Yamashita and T. Chikyow, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 080903 (2019).
- [36] S. Yasuno, H. Oji, Y. Watanabe and I. Hirosawa, *Surf. Interface Anal.* **52**, 869 (2020).
- [37] J. J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [38] Tanuma, S., C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **43**, 689 (2011).
- [39] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).
- [40] S. Tanuma, *J. Vac. Soc. Jpn.* **48**, 261 (2005).
- [41] M. B. Trzhaskovskaya and V. G. Yarzhevsky, *At. Data Nucl. Data Tables* **119**, 99 (2018).
- [42] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis and A. Siokou, *Thin Solid Films* **384**, 298 (2001).
- [43] C. Guo, S. Yin, Q. Dong and T. Sato, *RSC Advances* **2**, 5041 (2012).
- [44] M. N. Huda, Y. Yan, C.-Y. Moon, S.-H. Wei and M. M. Al-Jassim, *Phys. Rev. B* **77**, 195102 (2008).
- [45] C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **60**, 201 (2000).
- [46] F. Wang, C. Di Valentin and G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* **115**, 8345 (2011).

多層膜ミラー材料 Mo_2N の硬 X 線光電子分光

筒井 大志¹、早勢 直紀¹、原田 哲男¹、住田 弘祐²、鈴木 哲¹

¹ 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

² マツダ(株)

Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy of a Multilayer Mirror Material, Mo_2N

Taishi Tsutsui¹, Naoki Hayase¹, Tetsuo Harada¹, Hirosuke Sumida², Satoru Suzuki¹

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

²Mazda Motor Corp.

Mo and its nitrides are used as constituent materials for multilayer mirrors, such as those for EUV light. By the way, in photoelectron spectroscopy of Mo nitrides, there is a problem in which the binding energy positions of Mo $3p_{3/2}$ and N $1s$ almost overlap. For this reason, even in past reports on Mo_2N , a representative Mo nitride, there are instances where the assignment of these peaks does not match. Furthermore, in these studies, Al or Mg $K\alpha$ X-rays, which are a common light source, have been used. In this study, we investigated a Mo_2N powder sample using hard X-ray photoelectron spectroscopy, which has a greater detection depth. We were able to clearly resolve the Mo $3p_{3/2}$ and N $1s$ peaks. The composition ratio of Mo and N was also estimated based on the photoelectron intensities.

1. はじめに

現在、高度産業科学技術研究所では、EUVL および EUVL よりも更に短波長の光を使用する BEUVL 関連の研究開発が進められている。 Mo_2N は B との多層膜を形成した際、BEUV 光に対して屈折率 n が小さく、高い反射率を示す。加えて水素プラズマに対する高い耐性を持つ。これらの点から高度研では BEUV 用多層膜ミラー材料として Mo_2N に注目している。¹⁾ところで Mo_2N の光電子分光においては、Mo $3p_{3/2}$ と N $1s$ の結合エネルギーの値が近いことピークの分離が難しいという問題がある。そのため Mo_2N とその関連物質の光電子分光による研究では、論文によってピークのアサインが異なる例や、そもそも Mo $3p_{3/2}$ の存在が考慮されていない例なども見受けられる。^{2,4)}本研究では将来の多層膜ミラーの分析を見据え、硬X線光電子分光(HAXPES)を用いて Mo_2N の測定を行った。HAXPES では高エネルギーの光を照射するため光電子の平均自由行程が大きく、多層膜試料の分析において重要な埋もれた層からの光電子の検出も期待できる。

2. 実験方法

試料には粉末状の Mo_2N (高純度化学研究所)をカーボンテープで試料ホルダーに張り付けものを使用した。実験では SPring-8 BL24XU の準大気圧硬 X 線光電子分光装置(NAP-HAXPES)を利用した。本装置のアナライザーはシエンタオミクロン社製 Scienta R4000HiPP-2 を採用している。⁵⁾プレレンズ部にはアパーチャーコーンが備えられており、先端の穴の直径 ϕ と試料-アパーチャーコーン間の距離 d は

いずれも 0.3 mm である。Figure 1 にアパーチャーコーンと試料の位置関係を示す。なお入射 X 線のエネルギーは約 8 keV である。測定は真空中 ($\sim 10^{-6}$ Pa)、室温で行った。なお参照試料の測定には実験室系の HAXPES (シエンタオミクロン: HAXPES-Lab.) も用いた。HAXPES は従来の Mg K α や Al K α 光源と比べて平均自由行程が大きく検出深さが増加するため、より深いバルクからの電子状態の評価が可能である。⁶⁾ 多層膜材料としての Mo₂N の測定を想定した場合、多層膜測定において重要な内部、界面部分からの光電子を測定することが可能である。

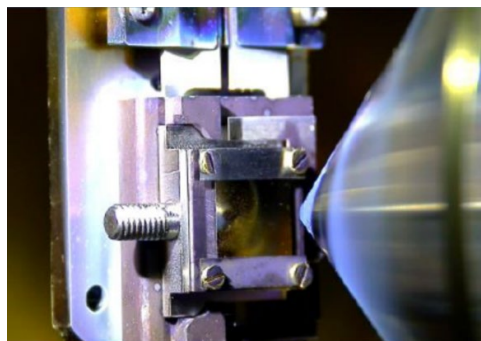


Figure 1. Sample and aperture cone.

3. 結果と考察

Figure 2(a) は N 1s、Mo 3p 領域のスペクトルである。411.9 eV と 394.3 eV のピークは p 軌道のスピン軌道相互作用によると思われる分裂と強度比 (1 : 2) をしていることから、それぞれ Mo 3p_{1/2}、3p_{3/2} であると考えられる。また Mo 3p_{3/2} の高結合エネルギー側にある 398 eV 付近のピークにはスピン軌道分裂が見られないため s 軌道のピークである。よってこれが N 1s であると考えられる。このように今回の HAXPES 測定では Mo 3p_{3/2} ピークと N 1s ピークを明確に得ることができた。なお、実験室 HAXPES で得られた単体 Mo の Mo 3p_{3/2} 結合エネルギーは 394.5 eV、MoSi₂ の Mo 3p_{3/2} 結合エネルギーは 394.0 eV 程度であった。Mo₂N の Mo 3p_{3/2} 結合エネルギーはこれらの Mo 金属あるいは金属間化合物の値に近い。

Figure 2(b)、Figure 2(c) は Mo 3p_{1/2} と Mo 3p_{3/2} をそれぞれカーブフィッティングしたものである。バックグラウンドには Shirley 法を用いている。酸化モリブデンの 3p_{3/2} 結合エネルギーはおよそ 396 eV から 398 eV 程度であることが実験室 HAXPES 測定から分かっている。点線で示したように、酸化物と思われる成分も入れてフィッティングを行った。同様に Mo 3d_{3/2} および Mo 3d_{5/2} についてもフィッティングを行ったものを Figure 2(d)、Figure 2(e) に示す。3p と同様に、酸化物成分を入れることで良くフィットさせることができた。

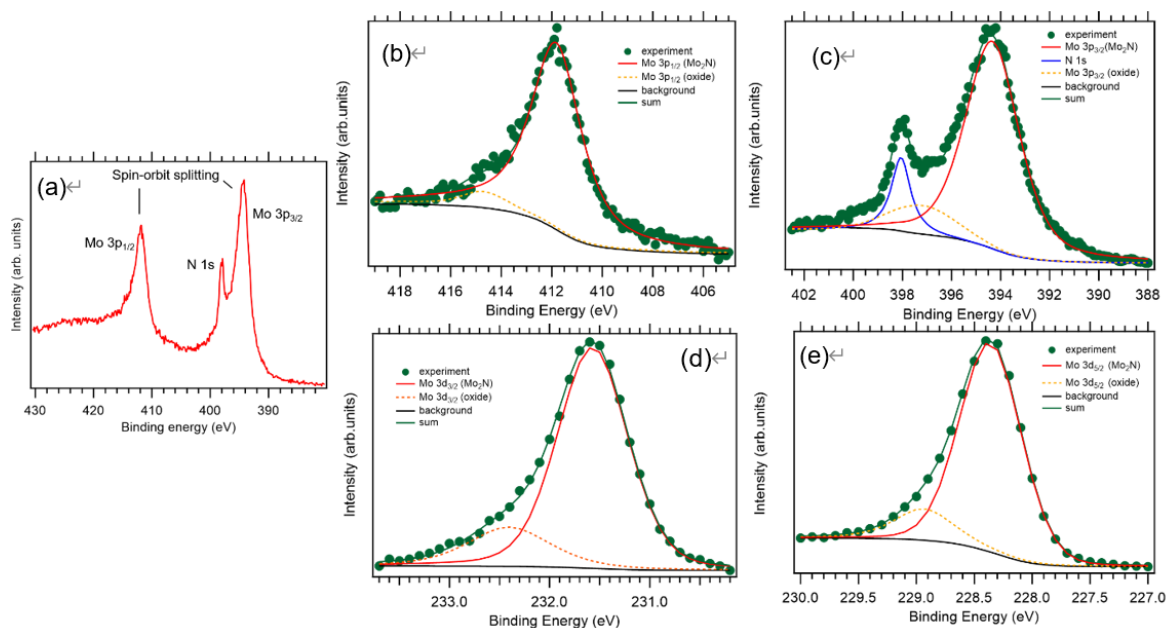


Figure 2. (a) N 1s, Mo 3p, HAXPES, (b) Mo 3p_{1/2}, HAXPES, (c) Mo 3p_{3/2}, N 1s, HAXPES, (d) Mo 3d_{3/2}, HAXPES, (e) Mo 3d_{5/2}, HAXPES.

今回 HAXPES で得られた Mo 3p_{3/2}、N 1s スペクトルの結合エネルギー位置は文献 8 の XPS ($h\nu = 1486.6$ eV)の結果に近い。しかし、Mo 3p と N 1s の強度比は両者で大きく異なり、本研究では N 1s 強度が相対的に小さい。Figure 3 は Mo 3p_{3/2} と N 1s の励起断面積の $h\nu$ 依存性の計算値を示したものである。励起断面積の値は文献値 σ を参照している。HAXPES では XPS よりも高 $h\nu$ の光を用いるため励起断面積が減少するが、N 1s の励起断面積は Mo 3p_{3/2} よりも大きく減少する。このため、HAXPES では XPS よりも N 1s のピーク強度比が相対的に小さくなると考えられる。

Mo₂N の Mo と N の組成比は 2 : 1 であるが、本研究で得られた光電子強度からの組成比の導出を試みた。使用した式は以下のとおりである。⁹⁾

$$I = nFS\lambda \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (1)$$

ここで I は光電子強度である。 n は原子濃度、 F は photon flux、 S は装置関数、 λ は平均自由行程を表す。また $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ は以下の式で表す。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \left(1 + \beta \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2}\right) \quad (2)$$

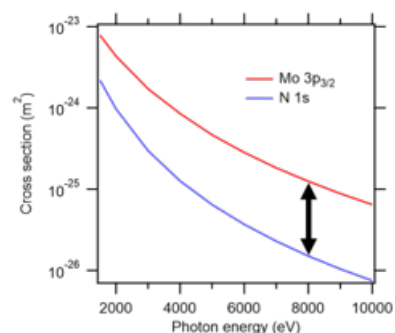


Figure 3. $h\nu$ Dependence of the excitation cross section (calculated values).

ここで σ は励起断面積、 β は非対称性パラメター、 γ は入射光の電場ベクトルと光電子放出のなす角である。

原子濃度の比 $\frac{n_N}{n_{Mo}}$ を Mo_2N の組成比であるとして考える。上記式(1)(2)から Mo_2N の組成比を求める式は以下のようになる。

$$\frac{n_N}{n_{Mo}} = \frac{I_N}{I_{Mo}} \cdot \frac{\lambda_{Mo}}{\lambda_N} \cdot \frac{\sigma_{Mo}(1+\beta_{Mo})}{\sigma_N(1+\beta_N)} \quad (3)$$

光電子強度比 $\frac{I_N}{I_{Mo}}$ は測定したピークから求める。平均自由行程 $\frac{\lambda_{Mo}}{\lambda_N}$ は今回光電子の運動エネルギーがほぼ同じであるため1と近似する。励起断面積 σ と非対称性パラメター β は文献値を参照した。¹⁰⁻¹¹⁾また

Figure 4 に示すように、入射光の電場ベクトルと光電子放出のなす角 γ について今回使用した装置では入射光は水平偏光であるため角度 γ は 0° とした。Table 1 に式(3)の計算結果を示す。色付きで網掛けをしている数値は文献値である。左と右でそれぞれ別の文献値を参照したため分けて記述している。光電子強度 I はN 1sの値を1とした時の相対強度で表している。ピークごとに組成比計算を行った結果N/Moはおおよそ0.6程度となった。理想値0.5からずれている理由として、実際の試料の組成が理想値からずれていること、(3)式で用いた σ と β の計算値が正確でないこと、N 1sと特に酸化モリブデンのMo 3p_{3/2}の重なりが大きいこと、フィッティング誤差を生じていること、などが考えられる。

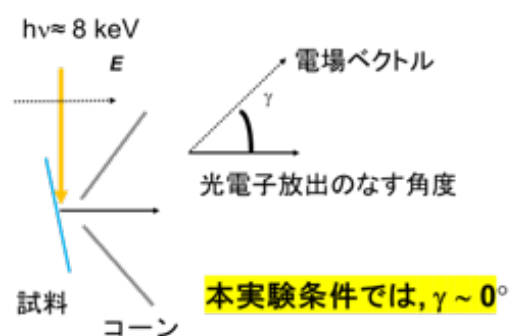


Figure 4. Top view of the measurement section

Figure 4 に示すように、入射光の電場ベクトルと光電子放出のなす角 γ について今回使用した装置では入射光は水平偏光であるため角度 γ は 0° とした。Table 1 に式(3)の計算結果を示す。色付きで網掛けをしている数値は文献値である。左と右でそれぞれ別の文献値を参照したため分けて記述している。光電子強度 I はN 1sの値を1とした時の相対強度で表している。ピークごとに組成比計算を行った結果N/Moはおおよそ0.6程度となった。理想値0.5からずれている理由として、実際の試料の組成が理想値からずれていること、(3)式で用いた σ と β の計算値が正確でないこと、N 1sと特に酸化モリブデンのMo 3p_{3/2}の重なりが大きいこと、フィッティング誤差を生じていること、などが考えられる。

Table 1. Calculation results

	Photoelectron intensity (<i>I</i>)	σ (10^{-28} m^2)	β	n_N/n_{Mo}
N 1s	1	150.7	1.923	
Mo 3p _{1/2}	5.037	701	1.173	0.686
Mo 3p _{3/2}	10.02	1246	1.225	0.628
Mo 3d _{3/2}	0.841	132.7	0.556	0.561
Mo 3d _{5/2}	1.145	185.2	0.562	0.578

	Photoelectron intensity (<i>I</i>)	σ (10^{-28} m^2)	β	n_N/n_{Mo}
N 1s	1	150	2	
Mo 3p	15.06	1800	1.193	0.582
Mo 3d	1.986	330	0.639	0.605

M. B. Trzhaskovskaya and V. G. Yarzhemsky, At. Data Nucl. Data Tables 119, 99 (2018).

J. J. Yeh and I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables 32, 1 (1985).

今回のHAXPES測定では通常の光電子分光では測定できない深い準位のスペクトルも併せて取得したので報告する。Figure 5 は広域のHAXPESスペクトルである。図のようにHAXPESでは一般に深い準位が強く観測される。上で計算に使用したMo 3p, 3d軌道よりもMo 2s, 2p軌道といった深い軌道のスペクトルをより高強度で検出されている。従って深い準位を分析に用いる方が有利である。一方欠点としては、深い準位の空孔は一般に寿命が短く、従ってピークのローレンツ幅が増大してしまうこと、参照すべきスペクトルデータが過去の文献等に存在しないことが多いこと、 σ や β の計算値も報告例がないこと、などが挙げられる。

Figure 6 はMo 2p_{3/2}スペクトルである。3p, 3dと同様に酸化物の成分を高エネルギー側に加えることで、ピーク形状を良く再現することができる。またFigure 7 に Mo_2N

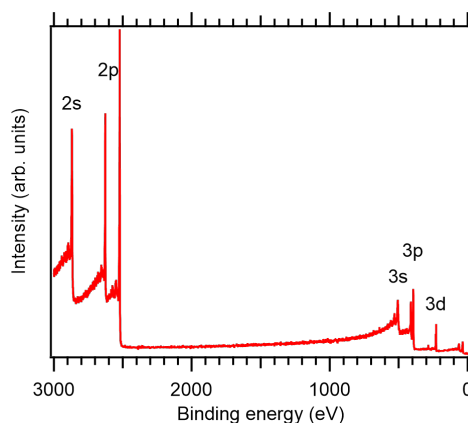


Figure 5. Wide range HAXPES of Mo_2N .

と幾つかの参照試料の $\text{Mo } 2p_{3/2}$ スペクトルを示す。金属 Mo および Mo_2N を含む金属間化合物と、酸化物の間には明確な化学シフトが観測されており(MoSi_2 の高結合エネルギー側のピークは表面酸化物によると推定される)、これら深い準位を用いた化学状態の分析の可能性を示している。今後、これらの深い準位のスペクトルの積極的な活用を検討していく。

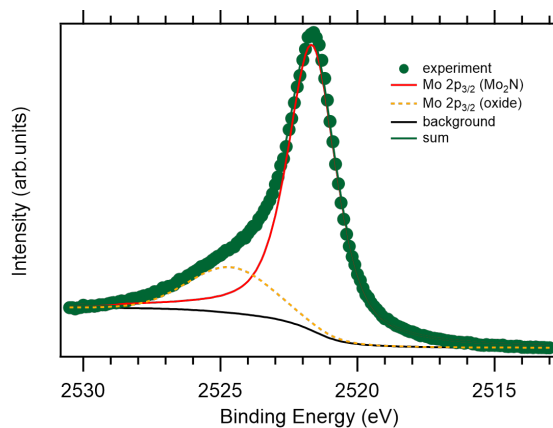


Figure 6. $\text{Mo } 2p_{3/2}$ HAXPES of Mo_2N .

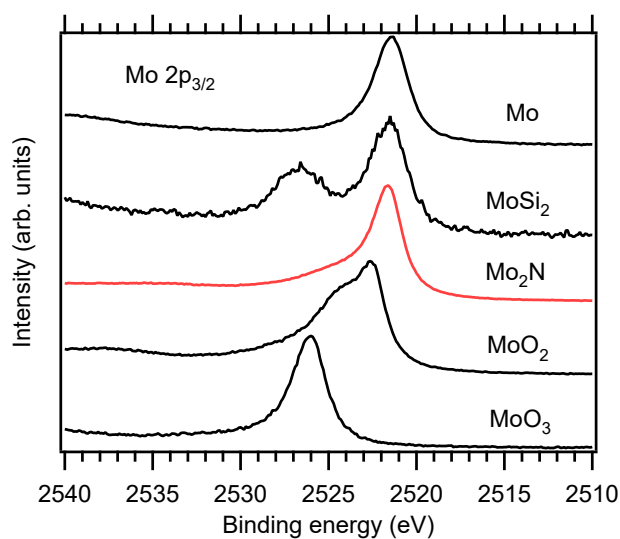


Figure 7. $\text{Mo } 2p_{3/2}$ HAXPES of Mo_2N and some reference samples.

4. まとめ

本実験では多層膜材料 Mo_2N の HAXPES 測定を行った。文献によってピークのアサインが一致していなかった $\text{N } 1s$ と $\text{Mo } 3p_{3/2}$ を明確に分離して観測することができた。得られた各ピークの光電子強度から見積もった組成比 $\text{N}:\text{Mo}$ はおよそ 0.6 程度となった。また、一般的な XPS では測定できない $\text{Mo } 2p$ 準位などの測定を行った。

5. 謝辞

本研究は SPring-8 BL24XU で行われました(課題番号:2025A3231, 2025B3231)。

文 献

- [1] N.Hayase et al., Proc. SPIE 13983, Advances in Patterning Materials and Processes XLIII, 139830R (9 Apr 2026).
- [2] N. Attarzadeh et al., ACS Appl. Mater. Interfaces **16**, 6958 (2024).
- [3] D. Ruan et al., ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 29699 (2017).
- [4] D. Su et al., NPG Asia Mater. **11**, 78 (2019).
- [5] シエンタオミクロン株式会社: HiPP-2
<https://premium.ipros.jp/omicron/catalog/detail/557590/>
- [6] T. Nishihara et al: Vac. Surf. Sci. **65**, 361 (2022).
- [7] M. B. Trzhaskovskaya and V. G. Yarzhemsky, At. Data Nucl. Data Tables **119**, 99 (2018).
- [8] X. Chen et al., Chem. Eng. J. **500**, 156908 (2024)
- [9] S.Yasuno, et al., Surf. Interface Anal,**52**, 869 (2020).
- [10] J.J.YEH, I.LINDAU,At.datanucl. data tables, **32**, 3 (1985).
- [11] M. B. Trzhaskovskaya and V. G. Yarzhemsky, At. Data Nucl. Data Tables **119**, 99 (2018).

EUV 露光実験に向けた BL07A の改造

平野 宏和, 石川 知希, 筒井 大志, 山川 進二, 原田 哲男, 鈴木 哲

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

Reconstruction of BL07A for EUV Lithography Experiments

Kowa Hirano, Tomoki Ishikawa, Taishi Tsutsui, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada and Satoru Suzuki

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

To establish an experimental environment for EUV lithography, an exposure system and an EUV spectrometer were installed at BL07A. Following the modifications, EUV radiation was successfully delivered to the exposure system, enabling EUV exposure experiments. These developments are expected to facilitate the development of high-performance photoresists through future EUV exposure studies.

1. 緒言

EUV(極端紫外線)リソグラフィーの実用化に伴い、EUV 光に高い感度を有するレジスト開発のニーズが高まっている。¹⁾ これを受け、高度研はニュースバル放射光施設 BL07A に大面積レジスト露光設備を整えてきた。アンジュレーターを光源とし、高い輝度をもつ BL07A を活かし次世代のレジスト開発を行うことが目的である。

本研究では、元々光照射反応研究用ビームラインであったニュースバル放射光施設の BL07A に EUV 光に特化した新規分光器を調整、導入を行い、その評価を行った。

2. 露光装置と EUV 用分光器の導入

Figure 1 に BL07A の現状の光学系の模式図を示す。エンドステーションに、12 インチまでの基板を挿入可能な露光装置、露光実験に必要なシャッターや光学フィルター、排気系などを設置した。またこのビームラインには、主に軟 X 線照射による光化学反応の解析に用いられている既存の多層膜分光器がある

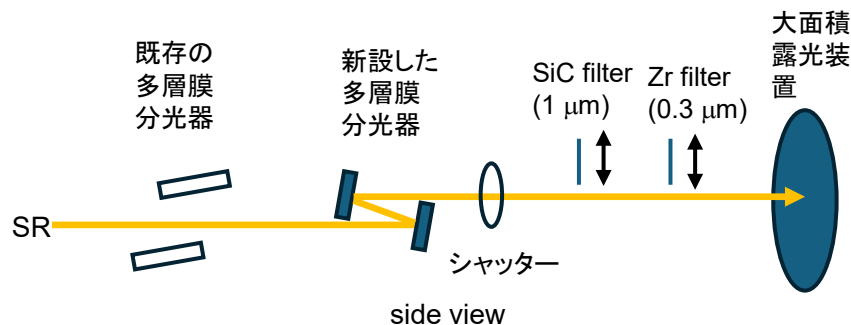


Figure 1. Schematic diagram of the BL07A optics.

が、これに加えて 2025 年度、波長 13.5 nm の EUV 光に特化した Mo/Si 多層膜分光器を新たに設置した。

今回導入した分光器を Figure 2 に示す。Mo/Si 多層膜ミラーを2枚使用し、入射角が 81°で、かつ 2 枚のミラーができるだけ平行になるように固定した。多層膜ミラーは 6.95 nm 周期で周期数は 40、膜厚比は 0.4 の Mo:Si=4:6、最上層はシリコンである。CXRO データベースで計算した入射角 81°の際の反射率のグラフは Figure 3 のようになり、波長 13.44 nm で最大反射率 73%である。

2 枚の多層膜ミラーは手作業で固定された。平行度のずれを Figure 4 に示すようにレーザーを用いて測定した。平行度のずれを θ とし、分光器のミラーと実際に光が到達した位置、平行度のずれがなかった場合に光が到達する位置を 2 か所で測定した。この結果から以下のように θ を求めた。

$$2\theta = \frac{9}{5100} \text{ rad} = \frac{9}{5100} \times \frac{180}{\pi} \approx 0.1^\circ \quad \theta = 0.05^\circ$$

この計算結果より θ は 0.05°に抑えられている。ミラーの平行度のずれを加味し、分光器の反射率を改めて求めた。今回は 81°と 80.95°の 2 つの入射角を用いて計算した反射率のグラフを Figure 5 に示す。両者はほぼ重なっており、13.44 nm にて最大反射率が得られた。そのため 0.05°のミラーの平行度のずれは分光特性に対してほとんど影響がないと考えられる。また 2 つの入射角から得た反射率を掛け合わせ、分光器の反射率も計算したところ、Figure 6 に示すように波長 13.4 nm で反射率 53%であった。

新たに設置した分光器から実際に得られた EUV 光の強度とアンジュレーターギャップの関係を Figure 7 に示す(蓄



Figure 2. Newly installed EUV multilayer mirror monochromators.

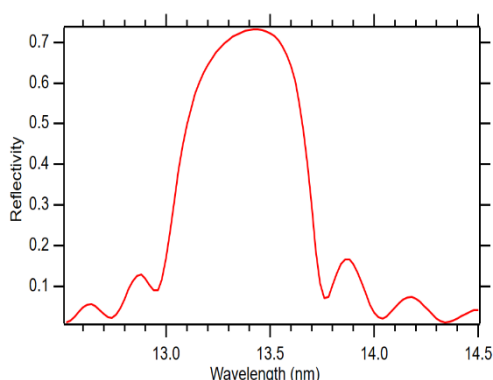


Figure 3. Calculated reflectance at an incidence angle of 81°.

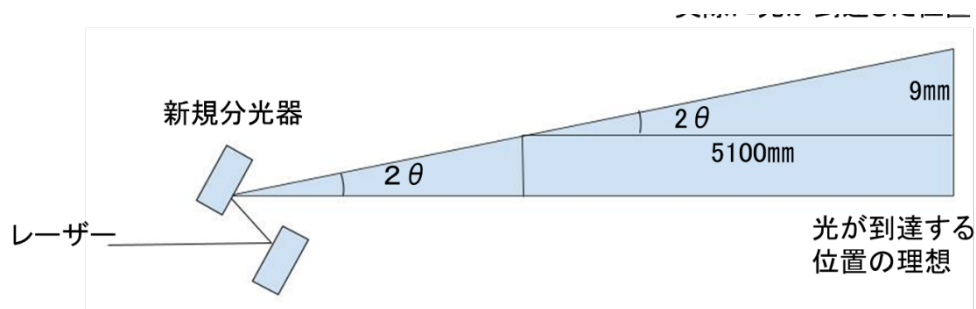


Figure 4. Schematic diagram of the method for verifying the spectrometer alignment.

積電子エネルギー: 1 GeV、蓄積電流: 350 mA)。光の強度の測定は Si 板の光電流をモニターすることにより行った。低エネルギーカット用の Zr フィルターと高次光カット用の SiC フィルターを挿入したときの特性も併せて示した。これらのフィルターを挿入した際には、ギャップが約 54、45、40、37 mm で極大が見られており、これらはそれぞれアンジュレーター光の 2、3、4、5 次光が約 92.5 eV にピークを持つ位置に対応する。

この分光器から得られた EUV 光の蛍光体による最初の観測例を Figure 8 に示す。最下流に設置され

た露光装置は分光器から 4.5 m ほど離れている。上述のように θ を 0.05° に抑えることによって、露光装置まで EUV 光を導入することができた。

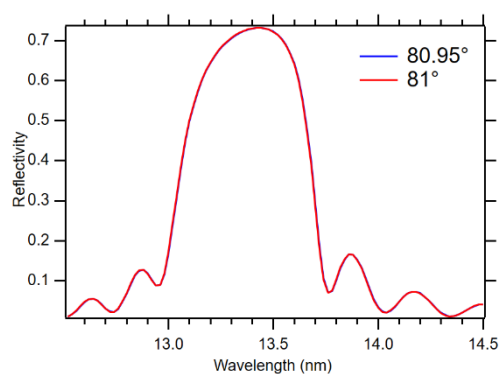


Figure 5. Calculated reflectivity at incidence angles of 81.00° and 80.95° .

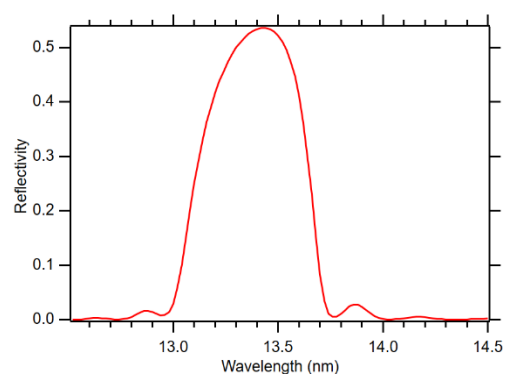


Figure 6. Calculated reflectance of the spectrometer.

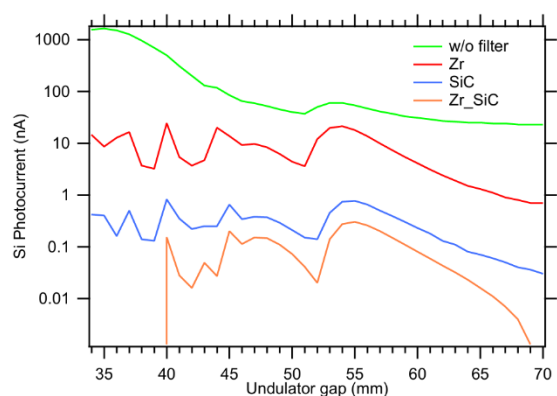


Figure 7. Relationship between the undulator gap and the photocurrent.

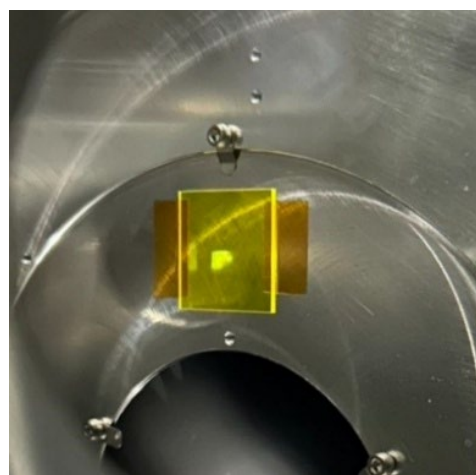


Figure 8. $30 \times 30 \text{ mm}^2$ Ce:YAG ceramics irradiated with EUV light.

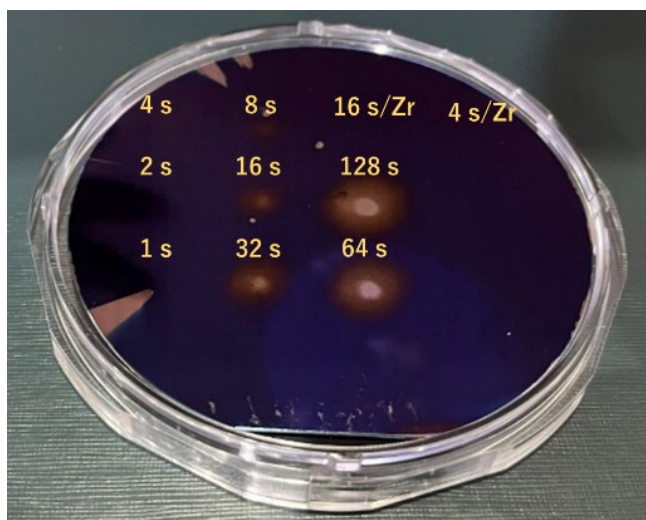


Figure 9. Results of EUV exposure on ZEP520A/Si.

3. 露光実験

新たな分光器による最初の露光・現像実験の結果を Figure 9 に示す。試料には、ZEP520A (90 nm)を塗布した Si 基板を用いた。アンジュレーターギャップは Figure 7 で極大を示す 40 mm とした。概ね 32 s 程度で照射部が現像されていることがわかる。Figure 8 および Figure 9 から、EUV 光の広がり $は 5 (V) \times 10 (H) \text{ mm}^2$ 程度と見積もられた。

4. 結言

BL07A に新たに露光装置や EUV 光用分光器を導入し、EUV 露光実験を行う環境を整えた。今後、本ビームラインが高性能な EUV 光用レジスト開発に資することが期待される。

文 献

[1] 原田哲男、早勢直紀、山川進二、表面と真空 **68**, 656 (2025).

単層カーボンナノチューブ合成における Ni 触媒の検討

丸山 隆浩¹、香田 彩佳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

Single-walled carbon nanotube growth with Ni catalysts

Takahiro Maruyama¹, Ayaka Koda¹ and Yuichi Haruyama²

¹Meijo University

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

Single-walled carbon nanotube (SWCNT) growth was performed by chemical vapor deposition (CVD) with Ni catalysts. Compared with Ni catalysts on SiO₂/Si substrates, SWCNT yield was enhanced on Al₂O₃ layers, and vertically aligned SWCNTs were grown from Ni catalysts on Al₂O₃ layer. Resonant photoelectron spectroscopy measurements showed that d band center of Ni catalyst particles became closer on Al₂O₃ layers, suggesting that reactivity with feedstock gas was enhanced.

1. はじめに

化学気相成長 (CVD) 法による単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の合成には、Fe や Co などの鉄族元素の触媒が一般に用いられている[1, 2]。これは、Fe や Co ナノ粒子が比較的安価で、かつ効率よく SWCNT を生成できるためである。Fe や Co を触媒にもちいることで、高密度で垂直配向した SWCNT が生成することが、これまでに多くのグループから報告されている。しかし、鉄族元素の一つである Ni 触媒を用いてカーボンナノチューブ (CNT) を合成した報告は少なく、しかも、多くの場合、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) が得られており[3, 4]、高密度で SWCNT 合成に成功した報告はほとんどない。本研究では、Ni 触媒を用いた SWCNT の合成について、その可能性を調べるため、実験を行った。

2. 実験方法

Si 基板の表面に熱酸化により酸化膜を形成したのち、RF マグネトロンスパッタ法により Al₂O₃ 層を堆積させた。さらに、Al₂O₃ 層上にパルスアークプラズマ蒸着により Ni 触媒粒子を堆積させた。この基板を用いて、アルコール化学気相成長 (CVD) 法により、SWCNT 成長を行った。生成した SWCNT に対し、ラマン分光測定と走査電子顕微鏡 (SEM) 観察により評価を行った。比較のため、Al₂O₃ 層を堆積していない SiO₂/Si 基板上に Ni 触媒を堆積した基板に対しても同様に SWCNT 成長を行った。また、Ni 触媒の価電子帯中の d バンドセンターを決定するため、ニューズパルのビームライン BL07B において真空紫外光電子分光 (UPS) 測定を行った。測定の際、原子状水素を用いた表面清浄化処理を行ったのち、UPS スペクトルの測定を行った。

3. 実験結果

最適条件で合成を行った試料に対する SEM 観察の結果、SiO₂/Si 基板上に担持した Ni 触媒を用いて SWCNT 成長を行った場合、基板表面に比較的低密度で蜘蛛の巣状に SWCNT が生成したのに対し、Al₂O₃ 上に Ni 触媒を担持した基板では高密度で垂直に配向した SWCNT が成長した。これより、Fe 触媒や Co 触媒と同様[1, 2]、Ni 触媒の場合も Al₂O₃ 上に担持する方が、SWCNT 成長に有利であることがわかった。また、ラマン分光測定を行い、ラマンスペクトル中の RBM (Radial

Breathing Mode) ピークの振動数から SWCNT 直径を見積もったところ、 Al_2O_3 上に担持した Ni 触媒のほうが、やや直径の太い SWCNT が成長している傾向がみられた。

Ni 触媒を Al_2O_3 に担持した試料に対して行った光電子スペクトルを Figure 1 に示す。価電子帯直上に Ni の d 準位に起因するピークが観測された。励起エネルギーを変化させながら、光電子スペクトルを測定したところ、励起エネルギー $h\nu=90\text{ eV}$ 付近で d 準位のピーク強度が増加した。Ni 触媒を堆積した基板と堆積していない基板に対して、 $h\nu=90\text{ eV}$ で測定した光電子スペクトルを測定し、その差分をとったスペクトルを Figure 2 に示す。比較のため、図中には SiO_2 基板上に Ni 触媒を堆積させた試料の光電子スペクトルと SiO_2 基板のみの光電子スペクトルの差分スペクトルも示してある。結合エネルギーが $2\sim 6\text{ eV}$ 付近にみられる構造が Ni 触媒の d 準位に由来する成分である。差分スペクトルから d バンドセンターの位置を見積もったところ、 Al_2O_3 上の Ni 触媒の d バンドセンターのほうがフェルミ準位に近いことがわかった。一般に、d バンドセンターがフェルミ準位に近いほど、原料ガス（エタノール）の分解効率が高くなると考えられることから[5]、 Al_2O_3 上に担持することで SWCNT の生成密度が向上した原因の一つに、このような d バンドセンターシフトが寄与した可能性がある。

4. まとめ

Ni 触媒を用いた SWCNT 成長を行った。Fe や Co と同様、Ni を触媒に用いた場合も、 SiO_2 に担持した場合に比べ、 Al_2O_3 に担持することで SWCNT の成長量が増加した。光電子分光測定により d バンドセンター位置を見積もったところ、 Al_2O_3 に担持したほうが Ni ナノ粒子の d バンドセンターがフェルミ準位に近く、原料ガスの分解効率が高くなっている可能性があることがわかった。

文 献

- [1] A. Kaneko, K. Yamada, R. Kumahara, H. Kato, Y. Homma, J. Phys. Chem. C **116**, 26060 (2012).
- [2] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, Science **306**, 1362 (2004).
- [3] T.D. Makris, L. Giorgi, R. Giorgi, N. Lisi, E. Salernitano, Diamond Relat. Mater. **14**, 815 (2005).
- [4] G. S. Choi, Y.S. Cho, S.Y. Hong, J.B. Park, K.H. Soon, D.J. Kim, J. Appl. Phys. **91**, 3847 (2002).
- [5] B. Hammer, J.K. Nørskov, Adv. Catal. **45**, 71 (2000).

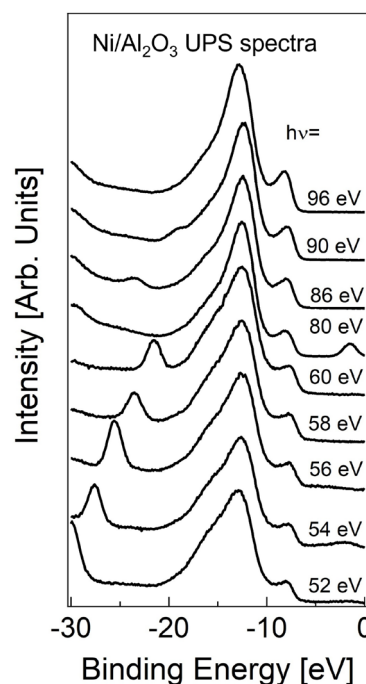


Figure 1. Resonant UPS spectra of Ni/ Al_2O_3 samples.

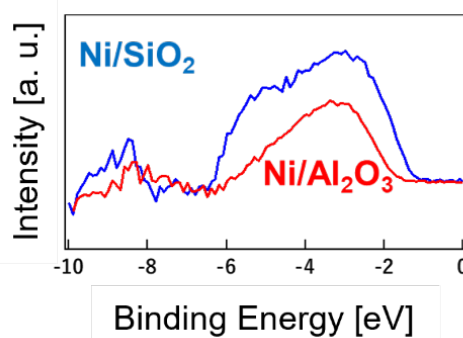


Figure 2. Differential UPS spectra of Ni/ Al_2O_3 - Al_2O_3 and Ni/ SiO_2 - SiO_2 samples.

NewSUBARU 光源の減衰運転モードにおける 二次電池オペランド XAS 解析のためのエネルギー校正法の開発

飛田 有輝¹、十河 理沙¹、森 拓弥¹、坪田 隆之¹、中西 康次²

¹株式会社コベルコ科研

²兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

Development of an Energy Calibration Method for *Operando* XAS Analysis of Secondary Batteries during Decay-Mode Operation at NewSUBARU

Yuki Tobita¹, Risa Sogo¹, Takuya Mori¹, Takayuki Tsubota¹ and Koji Nakanishi²

¹Kobelco Research Institute, Inc.

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

During 1.5 GeV decay-mode operation at NewSUBARU, the decreasing stored beam current changes the thermal load on beamline optics and can cause photon-energy drift during long-duration *operando* X-ray absorption spectroscopy (XAS). We developed an autosampler-based energy calibration method at BL05C to track and correct this time-dependent drift. Sodium-ion battery cells and Mn, Fe, Co, and Ni reference foils were measured alternately. The centers of the lowest-energy peaks in the first-derivative spectra of the foils were determined visually, and their temporal variations were fitted with quadratic functions. The estimated energy offsets were converted into equivalent Bragg-angle corrections to recalibrate the energy axis of each battery spectrum. The apparent reference-edge positions varied by up to approximately 0.4 eV during the measurement. The calibrated Ni K-edge spectra of a $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ positive electrode shifted to higher energy during charging, consistent with Ni oxidation. Although several spectral crossings appeared to be isosbestic points over a broad energy range, magnified views revealed slight differences in their positions. These observations alone do not establish the abundance of Ni^{3+} or a specific reaction pathway. This method reduces the influence of instrumental drift and supports detailed evaluation of electrode redox behavior during *operando* XAS under decay-mode operation.

1. はじめに

X線吸収分光(X-ray absorption spectroscopy: XAS)は、試料中の元素の化学状態を元素選択的に評価するX線分析手法である[1]。XASスペクトルの取得には単色化された入射X線エネルギーの掃引が必要であるため、広いエネルギー範囲のX線を利用可能な放射光光源が一般に用いられる。近年、放射光を用いた実材料分析において、蓄電池は主要な分析対象の一つとなっている。蓄電池は正極、負極、電解質、セパレータなどの複数の構成要素からなるが、XAS測定では、容量特性に直接関与する電極活物質の酸化／還元反応を非破壊かつ元素選択的に観察できる。特に、活物質に含まれる複数元素について、それぞれの化学状態を個別に評価できることから、XAS測定は蓄電池の研究開発における重要な分析手法となっている。

広く普及しているリチウムイオン電池 (lithium-ion battery: LIB) の正極材料には、高い安全性、良好なサイクル特性、長寿命、低コストを特徴とするオリビン型 LiFePO_4 正極[2]、および層状岩塩型 LiCoO_2 [3] の基本構造を基に、Co の一部を Mn や Ni に置換することで高容量化・低コスト化を図った三元系 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM, $x + y + z = 1$) 正極[4]などが用いられている。蓄電池の XAS 分析では、電極活物質中で主に電荷補償を担う 3d 遷移金属の酸化／還元反応を観察し、充放電レートや温度、バインダ、導電助剤、電解質、添加剤などの違いによる反応挙動の変化を調べるとともに、充放電曲線との相関を評価することを主な目的とする。

一方、資源供給の多様化やコスト低減、環境負荷の低減への要請を背景として、リチウムを用いない二次電池の研究開発も世界的に進められている。2025 年にはナトリウムイオン電池 (sodium-ion battery: SIB) [5]を採用したモバイルバッテリーが販売された[6]。また、2026 年 2 月には、中国 CATL 社と長安汽車が SIB 搭載乗用車を発表し、同年半ばの市場投入計画を公表した[7]。SIB では代表的な負極材料としてハードカーボンが用いられる[5]一方、正極材料には層状酸化物型 (例えば、 NaCoO_2 、 $\text{NaFe}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$) [5]、プルシアンブルー類似体 (例えば、 $\text{Na}_x\text{Fe}_a\text{Mn}_{1-a}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) [8, 9]、ポリアニオン系化合物 (例えば、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) [10]など、多数の候補材料がある。SIB の研究開発が世界的に進展する中、電荷補償に関与する 3d 遷移金属の反応を XAS で評価する重要性が高まっている。

NewSUBARU 放射光施設 BL05C (以下、施設を NS、ビームラインを NS BL05C と略記) では、二結晶分光器により 1～12 keV 程度の軟 X 線～硬 X 線を利用可能であり、このエネルギー範囲を活用した XAS 分析を実施している。測定可能な吸収端は、本誌第一部「NewSUBARU Beamline の現状」に示すように、Na～As までの K 吸収端および Zn～Au までの L_3 吸収端であり、実材料に含まれる多くの元素を対象とすることが可能である。NS BL05C では XAS 分析の需要が高い蓄電池を重点分析対象とし、必要な測定機器を整備している。ビームライン横には乾燥アルゴンガスで置換されたグローブボックスを設置し、軟 X 線 XAS 用には中西らが開発した大気非暴露試料輸送機構[11]、硬 X 線 XAS 用にはガスバリアフィルムによる密封セル、およびアルミニウムラミネートフィルムを用いた「ラミセル」の作製・利用が可能である。また、充放電動作中の反応を追跡する *operando* XAS 測定に対応する充放電装置も複数種備えている。

NS BL05C は NS において硬 X 線 XAS 測定が可能な唯一のビームラインであり、1.5 GeV 運転時に硬 X 線を用いた蓄電池電極中の 3d 遷移金属の XAS 測定を実施している。一方、*operando* XAS 測定には光源の運転方式に起因する課題がある。蓄電池の *operando* XAS 測定では、充放電レートにもよるが数時間かけて充電または放電を行い、その間に対象とする吸収端の XAS 測定を繰り返してスペクトル変化を観察する。NS 光源の 1.5 GeV 運転はトップアップを行わない減衰運転であり、蓄積電流値は利用開始時の約 400 mA から時間経過とともに減少し、終了時には約 200 mA となる。

NS BL05C では、NS 光源からの白色光を最上流の平行化ミラーで反射し、その下流でベリリウム箔を

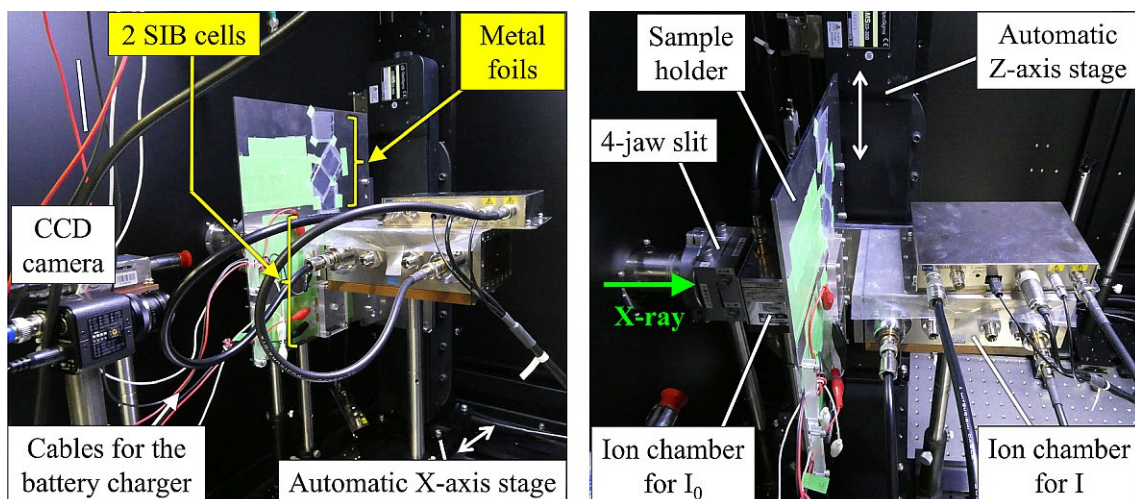


Fig. 1. Autosampler system developed for *operando* XAS measurements at NS BL05C.

透過させて可視光・紫外光を除去した後、二結晶分光器に入射させている。二結晶分光器では、X 線反射面がほぼ平行に配置された 2 枚の分光結晶を用い、Bragg 条件 $2D \sin\theta = n\lambda$ ($n = 1$, D : 面間隔, θ : Bragg 角, λ : 波長) によって放射光を単色化する。光源の蓄積電流値の減少は、特に白色光が直接照射される第 1 結晶の熱負荷を変化させる。第 1 結晶はホルダーを介して水冷されているものの、白色光照射による熱負荷によって熱膨張が生じる。一方、第 2 結晶には第 1 結晶で単色化された X 線のみが照射されるため、熱負荷および熱膨張は第 1 結晶に比べて小さい。このため、NS の利用開始時には第 1 結晶と第 2 結晶の熱膨張差が大きく、それぞれの面間隔 D_1 と D_2 にも差が生じる。実際の調整では、分光強度が最大となるよう幾何学配置を最適化(チューニング)するため、第 1 結晶と第 2 結晶の Bragg 角 θ_1 , θ_2 をわずかにずらしている。しかし、蓄積電流値の減少に伴って熱膨張および D_1 と D_2 の差が変化するため、 θ_1 , θ_2 を固定していても二結晶分光器から取り出される単色 X 線にはエネルギーずれが生じる。分光強度も変化するが、透過法では入射・透過 X 線強度の比から吸光度を求めるため、強度変動の影響は比較的小さい。一方、エネルギーずれは XAS スペクトルのエネルギー軸の再現性を低下させる。蓄電池電極の酸化／還元状態は、XAS スペクトルの吸収端エネルギーのシフトを指標として評価するため、わずかなエネルギーずれでも蓄電池分析に大きな影響を及ぼす可能性がある。

標準試料の吸収端を基準とするエネルギー校正により、入射 X 線のエネルギーずれを補正できる。ただし、長時間の測定では、測定開始時の校正だけではその後のドリフトを追跡できない。本研究では、自動試料交換を行うオートサンプラー機構と標準試料によるエネルギー校正を組み合わせた。蓄電池試料と標準試料を交互に測定し、標準試料の見かけの吸収端エネルギーの時間変化に基づいて、各蓄電池スペクトルのエネルギー軸を補正する手法を開発した。

2. 実験

オートサンプラー機構の開発および XAS 測定は NS BL05C で実施した。オートサンプラー機構として、硬 X 線測定用ハッチ内に X 軸、Z 軸用の自動ステージ(シグマ光機製 OSMS33-300(Z)-M6)を設置し、厚さ 3 mm のアルミニウム板に複数の X 線透過用貫通穴を設けた試料ホルダーを取り付けた。試料はあらかじめテープを用いて試料ホルダーに固定した(Fig. 1)。ステージの駆動には、ステッピングモータードライバ内蔵の専用ステージコントローラー(シグマ光機製 SHOT-304GS)を用いた。また、各ステージの駆動と XAS 測定を連動させるため、*operando* XAS 専用測定プログラムを開発した。

operando XAS の評価測定用試料として、正極活物質に $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Na-NFM) および $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Na-NCM)、負極活物質にハードカーボンを用いたラミセル型 SIB を使用した。また、

マンガン、鉄、コバルト、ニッケル金属箔を各吸収端のエネルギー校正用標準試料として用いた。測定効率を高めるため、2 種の SIB をオートサンプラー機構で交換しながら *operando* XAS 測定を実施した。

各金属箔の XAS スペクトルの一次微分における最低エネルギー側のピーク中心を、吸収端位置の指標とした。基準エネルギーには、XAS 解析ソフトウェア Demeter に付属する Hephaestus[12]の値を用い、Mn K、Fe K、Co K、Ni K 吸収端について、それぞれ 6539、7112、7709、8333 eV とした。全測定終了後、これらの基準値を用いて各スペクトルのエネルギー軸を校正した。分光結晶には Ge(311)を用い、測定開始前に 8300 eV(校正前の設定値)でチューニングを行った。入射 X 線強度 I_0 および透過 X 線強度 I をイオンチャンバで測定し、透過法により XAS スペクトルを取得した。

SIB セルと標準試料では透過 X 線量に大きな差があり、透過 X 線強度 I を測定するイオンチャンバのアンプを共通のゲインで使用するため、金属箔に適切な枚数のアルミニウム箔を重ねて透過 X 線量を調整した。各金属箔試料では吸収端近傍の約 10 eV の範囲を測定し、測定時間は 1 スペクトル当たり約 1.5 min とした。SIB 試料については、各吸収端の前後を含む約 600～850 eV の範囲を 1 スペクトル当たり 10～13 min で測定した。*operando* XAS 測定の手順を以下に示す。

- ① オートサンプラー機構で試料を交換しながら、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル金属箔について、Mn K、Fe K、Co K、Ni K 吸収端のエネルギー校正に必要な吸収端近傍のみを順次測定する。
- ② Na-NFM 正極の SIB セルに交換し、Mn、Fe、Ni K 吸収端 XAS を測定する。
- ③ Na-NCM 正極の SIB セルに交換し、Mn、Co、Ni K 吸収端 XAS を測定する。
- ④ ステージを機械原点に戻し、位置座標を初期化する。
- ⑤ 上記①～④を充電または放電が終了するまで繰り返す。

充電前、充電後および放電後には、充放電を停止して開回路電圧(OCV)を測定する休止状態(Rest)で上記の手順で XAS スペクトルを取得した。

3. 実験結果と考察

ニッケル金属箔の Ni K 吸収端 XAS スペクトルと、その一次微分スペクトルを Fig. 2 に示す。一次微分スペクトルの最低エネルギー側のピーク(以下、吸収端ピーク)の中心が 8333 eV となるようにエネルギー校正した。ピーク中心は、ピーク最大値を示す測定点ではなく、ピーク形状に基づいて目視で決定した。他の金属箔にも同様の方法を適用した。*operando* XAS 測定時には標準試料の測定時間を短縮するため、吸収端近傍の約 10 eV のみを測定した。

Fig. 3 に、*operando* XAS 測定中に繰り返し取得したニッケル金属箔の Ni K 吸収端一次微分スペクトルを示す。校正前の Fig. 3(a)では、吸収端ピーク中心は 8334 eV 付近に位置し、測定時刻によって変動した。後述する時間依存の校正を適用した Fig. 3(b)では、ピーク中心は基準値の 8333 eV 付近にそろった。これは、初期のエネルギーオフセットに加え、測定中の時間依存ドリフトを補正した結果である。

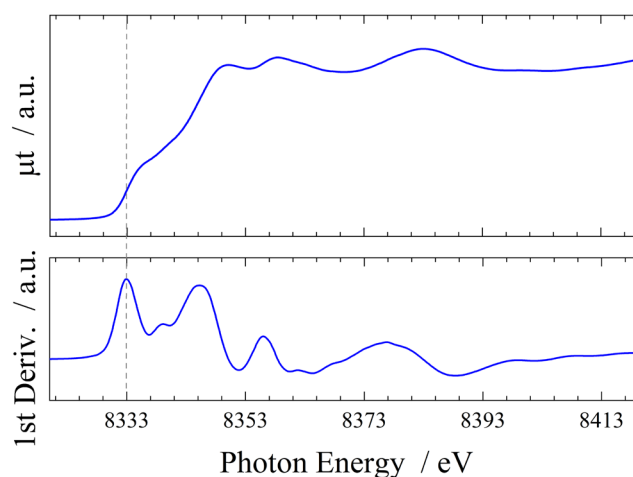


Fig. 2. Ni K-edge XAS spectrum of a nickel metal foil and its first derivative.

最初のマンガン金属箔測定を開始時刻を原点とし、各金属箔の測定開始までの経過時間 t と、校正前の見かけの吸収端エネルギーとの関係を求めた(以下、T-E プロット)。SIB 充電過程における T-E プロットを Fig. 4 に示す。各吸収端の時間変化を二次関数で近似し、その近似曲線を校正に用いた。近似係数は小数点以下 12 桁まで保存したが、これは係数の保存桁数であり、校正の物理的精度を表すものではない。各スペクトルの時刻には測定開始時刻を用いた。実際の吸収端の測定は、試料および吸収端によって開始から約 40 s ~ 3 min 後となる。本解析では、この時間差の間に生じる局所的なドリフトの影響は無視できると仮定した。

SIB 測定中には標準試料を同時に測定していないため、近似曲線から、その時刻における標準試料の見かけの吸収端エネルギーを推定した。近似には、ノイズや繰り返し測定による個々の値のばらつきを平滑化する役割もある。例えば、マンガン金属箔の 2 回目の測定(開始時刻 $t = 6017$ s)では、吸収端ピーク中心の実測値は 6539.32 eV であったのに対し、近似曲線による推定値は 6539.40 eV であった。本解析では、時間変化を平滑化した後者を用い、基準値 6539 eV との差を校正に反映した。

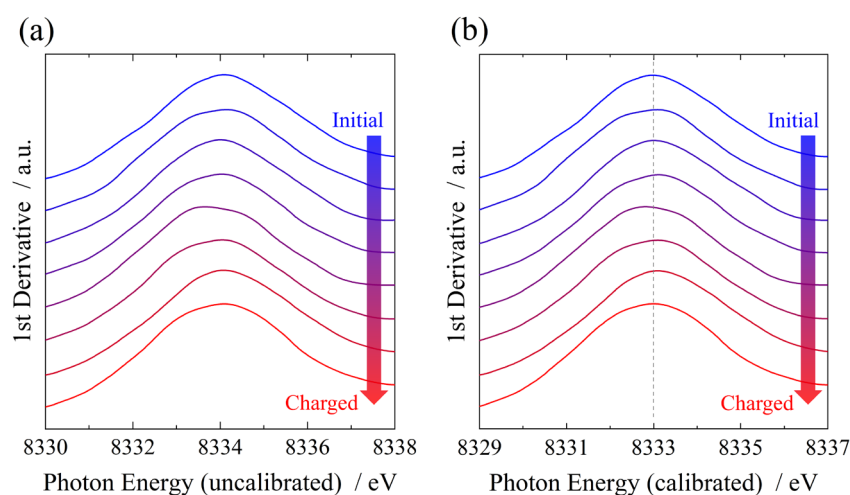


Fig. 3. First derivatives of Ni K-edge XAS spectra of a nickel metal foil (a) before and (b) after time-dependent energy calibration.

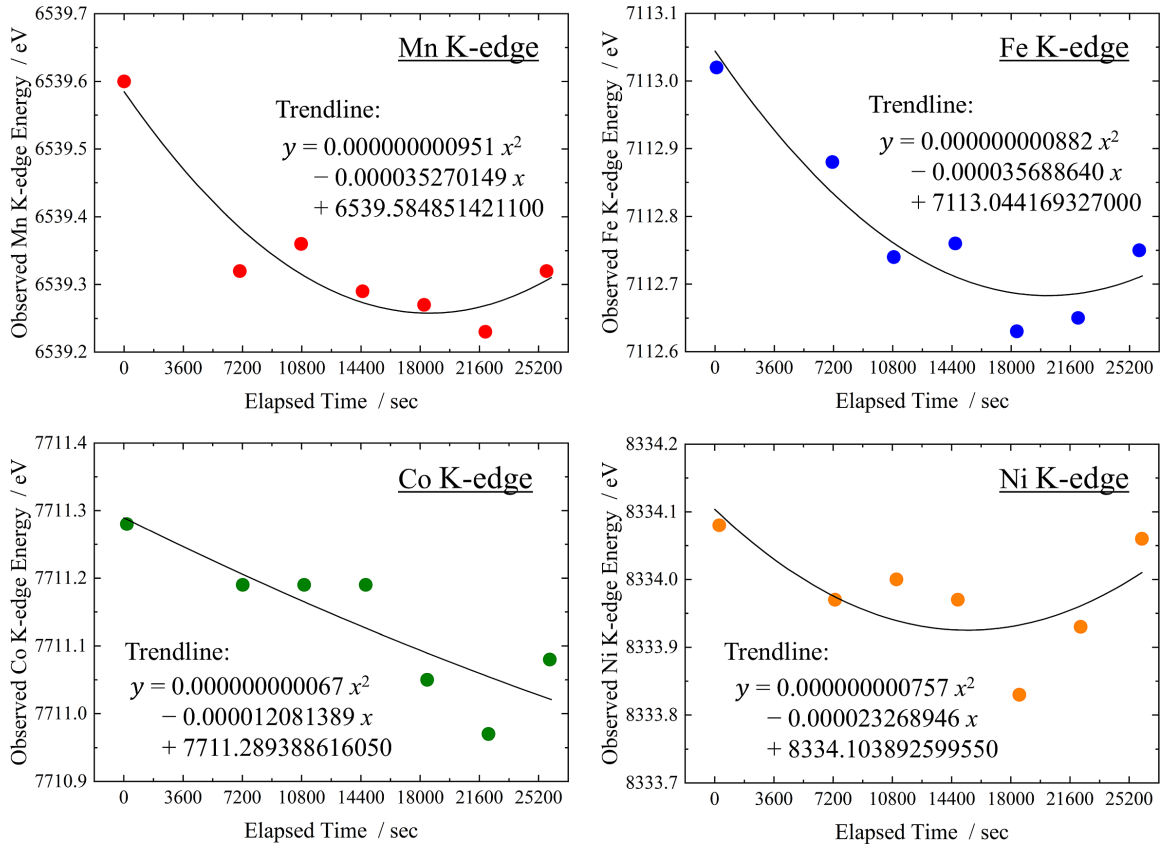


Fig. 4. Apparent absorption-edge energies of the reference metal foils as a function of elapsed time during *operando* XAS measurements of Na-NFM and Na-NCM SIB cells during charging. Lines represent quadratic fits.

入射 X 線の設定エネルギーは、分光結晶の面間隔 d を一定とし、エンコーダから読み取った Bragg 角 θ を Bragg 条件に代入して求める。測定中の熱膨張による D の変化を直接測定することは困難であるため、本解析では、補正式を簡単化する目的でエネルギーずれを等価な Bragg 角の補正量として扱った。具体的には、各吸収端の近似曲線から得た見かけの吸収端エネルギーが基準値に一致するように、 d を固定したまま角度補正量へ換算し、スペクトルのエネルギー軸を再計算した。この角度補正は解析上の換算であり、測定中に分光器を駆動して行う補正ではない。

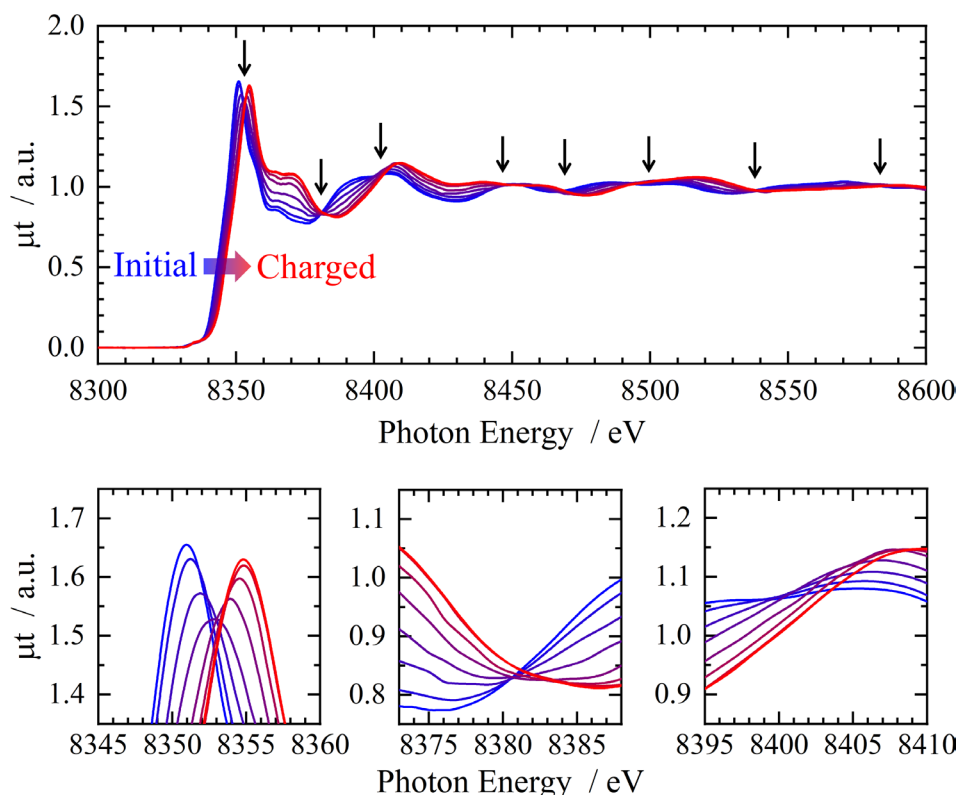


Fig. 5. Calibrated *operando* Ni K-edge XAS spectra of a sodium-ion battery cell with a Na-NFM positive electrode during charging. The upper panel shows the absorption-edge shift to higher energy and apparent spectral crossings marked by downward arrows. The lower panels show magnified views of selected regions, where the crossing positions do not coincide exactly.

Fig. 4 では、いずれの吸収端でも測定前半に見かけの吸収端エネルギーが低下し、全測定を通じた変動幅は最大約 0.4 eV であった。Mn、Fe、Ni K 吸収端では後半に上昇へ転じる傾向がみられたが、Co K 吸収端の近似曲線は測定範囲内で低下傾向を示した。これらの変化には、分光結晶のチューニング状態、スリット開口や光源点位置による白色光の照射条件、結晶ホルダーの固定状態による冷却効率の違いなどが関与する可能性がある。したがって、ドリフトの時間変化が別の測定でも再現されるとは限らない。したがって、別の測定で取得した T-E プロットを基にエネルギーずれを推定・校正することは困難であり、各 *operando* XAS 測定中に標準試料を繰り返し測定し、その時間変化に基づいてエネルギー校正を行う必要がある。

Fig. 5 に、時間依存エネルギー校正を適用した Na-NFM 正極 SIB セルの *operando* Ni K 吸収端 XAS スペクトルを示す。充電に伴って吸収端が高エネルギー側へシフトし(図中太矢印、青から赤)、Na 脱離に伴う Ni の酸化が示唆された。上段の広いエネルギー範囲のスペクトルでは、下向き矢印の位置に等吸収点が存在するように見える。しかし、下段の拡大図では交差位置にわずかなずれが認められ、厳密に共通する等吸収点は確認できない。二つの不変なスペクトル成分の比率のみが変化する場合、両成分のスペクトルが交わるエネルギーでは等吸収点が現れる。ただし、その有無だけから中間状態の存在や結晶学的な二相共存を確定することはできない。Na-NFM を対象とした先行研究では、Ni²⁺、Ni³⁺および Ni⁴⁺が関与する酸化/還元反応が *operando* XAS により報告されている[13]。本測定についても、Ni²⁺に富む状態から Ni⁴⁺に富む状態への変化に加え、少量の Ni³⁺が生成・残存する、あるいは Ni³⁺を経由して酸化が進む可能性が考えられる。一方、交差位置のずれには、残存するエネルギードリフトや測定ノイズ、

局所構造変化なども影響し得る。本測定では Ni^{3+} の存在量を定量しておらず、この結果のみからその割合や反応経路を特定することはできない。

このようなスペクトルの交差位置を議論するには、各スペクトルのエネルギー軸を共通の基準にそろえる必要がある。装置由来のエネルギードリフトが反応に伴うスペクトル変化に重なると、吸収端シフトや等吸収点の有無の評価が妨げられる。本手法は、標準試料の見かけの吸収端エネルギーの時間変化に基づく校正により、この影響を低減するものである。Na-NFM の充電過程では、広いエネルギー範囲では等吸収点に見える交差を、拡大図で詳細に比較することができた。今後は、吸収端ピーク中心の決定に関連数フィットを導入するとともに、近似曲線の残差および校正後のピーク位置のばらつきを評価し、校正の不確かさを定量化する必要がある。

4. まとめ

NewSUBARU の 1.5 GeV 減衰運転下における長時間の *operando* XAS 測定に対し、オートサンプラーを用いた時間依存エネルギー校正法を開発した。蓄電池試料と Mn、Fe、Co、Ni 金属箔を交互に測定し、標準箔の一次微分スペクトルにおける吸収端ピーク中心の時間変化を二次関数で近似した。この近似曲線から各蓄電池スペクトルの測定時刻に対応するエネルギーずれを推定し、等価な Bragg 角の補正量に換算してエネルギー軸を校正した。標準箔の吸収端位置には最大約 0.4 eV の時間変動が認められた。校正後の Na-NFM 正極の Ni K 吸収端スペクトルでは、充電に伴う高エネルギー側へのシフトが観察され、Ni の酸化が示唆された。また、等吸収点に見える交差位置を拡大して比較した結果、それらは厳密には一致していなかった。本手法は、減衰運転中のエネルギードリフトの影響を低減し、蓄電池電極の酸化／還元反応およびスペクトル形状の変化を評価するために有用である。

参考文献

- [1] 日本 XAFS 研究会 編、“XAFS の基礎と応用 第2版”、講談社サイエンティフィク、(2025).
- [2] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1187 (1997).
- [3] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
- [4] T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **30**, 642 (2001).
- [5] K. Kubota, S. Komaba, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2538 (2015).
- [6] エレコム株式会社、「世界初ナトリウムイオンモバイルバッテリー」、
<https://www.elecom.co.jp/pickup/contents/00113/> (2026 年 9 月 16 日閲覧).
- [7] CATL, “CATL and CHANGAN Launch World’s First Mass-Production Sodium-Ion Passenger Vehicle,” February 5, 2026, <https://www.catl.com/en/news/6720.html> (2026 年 9 月 16 日閲覧).
- [8] Y. Xiao, J. Xiao, H. Zhao, J. Li, G. Zhang, D. Zhang, X. Guo, H. Gao, Y. Wang, J. Chen, G. Wang, H. Liu, *Small* **20**, 2401957 (2024).
- [9] A. Rudola, K. Du, P. Balaya, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A1098 (2017).
- [10] T. Jin, H. Li, K. Zhu, P.-F. Wang, P. Liu, L. Jiao, *Chem. Soc. Rev.* **49**, 2342 (2020).
- [11] K. Nakanishi, T. Ohta, “XAFS Measurement System in the Soft X-Ray Region for Various Sample Conditions and Multipurpose Measurements”, in Md. Zahurul Haq (Ed.) “*Advanced Topics in Measurements*”, InTech, Croatia (2012).
- [12] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12**, 537 (2005).
- [13] D. Zhou, J. Wang, X. Liu, X. He, F. Sun, V. Murzin, G. Schumacher, X. Yao, M. Winter, J. Li, J. Power Sources **473**, 228557 (2020).

第三部 論文等一覽



NewSUBARU 制御室

受賞

“Best Academic Poster Presentation”

Takumi Nukisato

Photomask Japan 2025 (PMJ2025), Yokohama, Japan, 2025/5.

「学生奨励賞(最優秀講演賞)」

“X 線吸収分光法による全固体フッ化物イオン電池ビスマス電極の充放電反応機構の解析”

今道祐翔

第 61 回 X 線分析討論会、水戸, 2025/10.

学術論文

“Photoneutron emission process on nuclei around $A = 200$ for giant dipole resonance energies based on neutron energy and angular distribution”

Nguyen Thi Hong Thuong, Toshiya Sanami, Hirohito Yamazaki, Nobuyuki Iwamoto, Toshiro Itoga, Yoichi Kirihaara, Eunji Lee, Kenta Sugihara, Shuji Miyamoto, Satoshi Hashimoto, Yoshihiro Asano, Physics Letters B **870** 139900 (2025).

“Spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction of chirped wavepackets generated from a tapered undulator”

Takao Fuji, Takashi Tanaka, Tatsuo Kaneyasu, Yuichiro Kida, Kei Imamura, Satoshi Hashimoto, Aoi Gocho, Keisuke Kaneshima, Yoshihito Tanaka, Masahiro Katoh
Optics Letters **50**(24) 7604-7607 (2025).

“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, Jpn. J. Appl. Phys. **64** (2025) addf59.

“Nanoscale Resist-Pattern Defects Clustered in the Micron Region Found by Soft X-ray Microscopy”

Takeharu Motokawa, Shuhei Iguchi, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, J. Photopolym. Sci. Technol. **38** (2025) 145.

“In situ formation and characterization of oxygen vacancies in SnO_2 and WO_3 in near-ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy”

Masaki Nakamura, Hirosuke Sumida, Satoru Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 055505 (2025).

“Examples of thermally induced charge compensation in photoelectron spectroscopy of insulators”

Daisuke Fujiki, Hirosuke Sumida, Satoru Suzuki, J. Appl. Phys. **139**, 065301 (2026).

“Attempts at Electron Energy Loss Spectroscopy Using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy”

Satoru Suzuki, Hirosuke Sumida, Adv. X-Ray Chem. Anal., Jpn. **57**, 95-102 (2026).

“Highly efficient synthesis of small-diameter single-walled carbon nanowires through transformation of polyyne molecules into long linear carbon chains inside single-walled carbon nanotubes”

Takahiro Maruyama, Haruma Sunako, Chen Zhao, Takahiro Saida, Yuichi Haruyama, Shu Morita, Minoru Osada, Xinluo Zhao

Chemical Physics Letters, **877**, pp. 142308, 2025.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2025.142308>

“Evaluation of sp^2 content distribution of hydrogenated diamond-like carbon film after atomic hydrogen irradiation investigated by using photoelectron, NEXAFS and Raman spectroscopy”

Y. Haruyama, A. Heya, K. Sumitomo, S. Ito, M. Yotsumoto, T. Maruyama

Diamond & Related Materials **162**, pp. 113260, 2026.

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.113260>

“Ultra-High-Capacity of Earth-Abundant Cathodes Enabled by Excess Fluoride-Ion Insertion/Extraction”

Yanchang Wang, Kentaro Yamamoto, Yuki Sakaguchi, Jun Miyawaki, Toshiyuki Matsunaga, Datong Zhang, Hisao Kiuchi, Zulai Cao, Koji Nakanishi, Toshiki Watanabe, Neha Thakur, Mukesh Kumar, Hidenori Miki, Hideki Iba, Kazuhiko Maeda, Yoshihisa Harada, Hiroshi Kageyama, Yoshiharu Uchimoto, *Adv. Energy Mater.* **15**, 2406131 (2025).

“Fast Solid-State Defluorination/Fluorination of $FeFx$ ($x = 3-0$) as Fluoride-Ion Battery Cathode”

Akira Yano, So Fujinami, Tomotaka Nakatani, Hiroki Yamamoto, Yuta Maeyoshi, Koji Nakanishi, Masahiro Shikano, Hikari Sakaebe, Kazuki Yoshii, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17**, 56119 (2025).

“Analysis of the charge/discharge mechanism of an Fe-containing Li_2S positive electrode material and its visualization by computational simulation”

Tomonari Takeuchi, Yoyo Hinuma, Koji Ohara, Hiroyuki Kageyama, Koji Nakanishi, Toshiaki Ohta, So Fujinami, Hisao Kiuchi, Hikari Sakaebe, *Dalton Trans.* **55**, 4128 (2026).

“X線吸収分光法による全固体フッ化物イオン電池ビスマス電極の充放電反応機構解析”

今道 祐翔, 嶺重 温, 猪石 篤, 神田 一浩, 中西 康次, *X線分析の進歩* **57**, 261 (2026).

"Comprehensive characterization of DLC films: Comparative insights from NEXAFS and SXES"

Thitikorn Chamchuang, Tsuneo Suzuki, Sarayut Tunmee, Praphaphon Silawong, Peng Guo, Aiying Wang, Kazuhiro Kanda, Keiji Komatsu, Hidetoshi Saitoh, *Diam. Relat. Mater.* **159**, 112762 (2025).

"An electronic cam control technology for maintaining the output beam height from a symmetrical layout type double crystal monochromator"

Masato Okui, Naoki Yato, Atsushi Shimoguchi, Akinobu Watanabe, Ichiro Tsuboki, Hironobu Fukuzawa, Hiroyuki Yamane, Junya Yoshida, Tetsuya Nakamura, *J. Phys.: Conf. Ser.* **3010**, 012091 (2025).

"Formation of nitrogen-doped graphene by soft X-ray irradiation and atomic hydrogen and atomic nitrogen"

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

J. Appl. Phys. **64**, 11SP22 (2025).

"Parallel Microwave Heating at Different Temperature in Multiple Microchannels Using a Post-Wall Waveguide for Combinatorial Synthesis"

Kaito Fujitani, Hiroshi Nakamura, Taki Watanabe, Mitsuyoshi Kishihara, Yoshiaki Ukita, Kazuhiro Kanda, and Yuichi Utsumi, *Microfluid. Nanofluidics* **30**, 4 (2026).

"Non-Volatile Electric-Field Control of Ferro- and Antiferroelectric States in Multiferroic Oxides"

Xiaoyu Jiang, Yujun Zhang, Di Yi, Xingyu Yan, Xiaofu Qiu, Qinghua Zhang, Jing Chen, Hetian Chen, Takuo Ohkochi, Jing Ma, Tianxiang Nan, Pu Yu, Qing He, Yuanhua Lin, Ce-Wen Nan, *Adv. Funct. Mater.* e29056 (2026), *in press*.

"Tuning Anisotropic Magnon Transport in Multiferroic Oxides by Crystal Symmetry"

Xiaofu Qiu, Hetian Chen, Yujun Zhang, Ji Ma, Yiming Yang, Xingyu Yan, Xiaoyu Jiang, Zenghui Jin, Yuhang Liang, Takuo Ohkochi, Jing Ma, Fangyuan Zhu, Pu Yu, Yuanhua Lin, Tianxiang Nan, Di Yi, *Adv. Funct. Mater.* **36**, e18681 (2026).

"Control of Covalent Bond Enables Efficient Magnetic Cooling"

Xin Tang, Yoshio Miura, Noriki Terada, Enda Xiao, Shintaro Kobayashi, Allan Döring, Terumasa Tadano, Andres Martin-Cid, Takuo Ohkochi, Shogo Kawaguchi, Yoshitaka Matsushita, Tadakatsu Ohkubo, Tetsuya Nakamura, Konstantin Skokov, Oliver Gutfleisch, Kazuhiro Hono, Hossein Sepehri-Amin, *Adv. Mater.* **38**, e14295 (2026).

"Visualization of heated latent fingerprints by synchrotron radiation soft X-ray photoemission electron microscopy"

Satoru Hamamoto, Masahisa Takatsu, Hiroyuki Fujiwara, Hideya Okada, Takuo Ohkochi, Shimpei Watanabe, Masaki Oura, Y. Seto, *Analyst* **151**, 1163 (2026).

"Topological Aspect of Magnetic Structures in Paramagnetic Liquid Crystal"

Yoshiaki Uchida, Takuya Akita, Takuo Ohkochi, Xiao-Qian Ma, Norikazu Nishiyama, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **23**, 368 (2025).

"Pure spin current polarizer enabled by antiferromagnetic insulator"

Hetian Chen, Dingsong Jiang, Yujun Zhang, Xiaofu Qiu, Yuhang Liang, Qinghua Zhang, Fangyuan Zhu, Takuo Ohkochi, Mingfeng Chen, Yue Wang, Jingchun Liu, Qing He, Jing Ma, Pu Yu, Yuanhua Lin, Tianxiang Nan, Di Yi, *Nat. Commun.* **16**, 6257 (2025).

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

Takahiro Yamazaki, Takahiro Kawasaki, Alexandre Lira Foggiatto, Ryo Toyama, Kentaro Fuku, Varun Kumar Kushwaha, Yoshinori Kotani, Takuo Ohkochi, Kotaro Higashi, Naomi Kawamura, Yuya Sakuraba, Yuma Iwasaki, and Masato Kotsugi, *Phys. Rev. Materials* **9**, 034408 (2025).

"Synchrotron Radiation Photoemission Electron Microscopy Study on Radioactive Cesium-bearing Microparticle Collected in Fukushima"

Akitaka Yoshigoe, Yasutaka Tsuda, Masaaki Kobata, Tetsuo Okane, Yukihiro Satou, Takuo Ohkuchi, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **23**,16(2025).

プロシーディングス

“ニュースバル放射光施設ガンマ線ビームライン BL01 の高出力化”

Keita Fujimoto, Yuuki Yoshikane, Toshiya Sanami, Satoshi Hashimoto, Proceedings of the 40th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses (2026).

“Evaluation of hydrogen plasma and ion injection to the EUV photomask using high power irradiation tool at NewSUBARU”

Hayato Ishida, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Proc. SPIE **13655** (2025) 136550X.

“Mo-based multilayer for beyond EUV lithography”

Naoki Hayase, Masashi Yoshimura, Satoru Suzuki, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Proc. SPIE **13983** (2026) 139830R.

解説記事

“ニュースバル放射光での EUV リソグラフィ評価装置の開発”

原田哲男、早勢直紀、山川進二、表面と真空 **68**, 656-661 (2025).

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

“Evaluation of hydrogen plasma and ion injection to the EUV photomask using high power irradiation tool at NewSUBARU”

Hayato Ishida, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada
Photomask Japan 2025 (PMJ2025), Yokohama, Japan, 2025/04.

“Out of Band Reflectometer for EUV Lithography at NewSUBARU BL-3 Beamline”

Takumi Nukisato, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada

Photomask Japan 2025 (PMJ2025), Yokohama, Japan, 2025/04.

“Background level theory for EUV multilayer deposition”

Naoki Hayase, Tetsuo Harada

Photomask Japan 2025 (PMJ2025), Yokohama, Japan, 2025/04.

“Development of Beyond EUV Interference Lithography tool at NewSUBARU”

Ryuta Shiga, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada

The 42nd International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-42), Himeji, Japan, 2025/6

“Evaluation of Resists Exposed using sub-200 eV Electron Beam towards Beyond-EUV Lithography”

Ryuichi Yamasaki, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada

The 42nd International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-42), Himeji, Japan, 2025/6

“Acquisition of micron-scale chemical mapping image of resist by PEEM”

Shinji Yamakawa, Tsukasa Sasakura, Tetsuo Harada

The 42nd International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-42), Himeji, Japan, 2025/6

“Nanoscale resist pattern defects clustered in the micron region found by soft X-ray microscopy”

Takeharu Motokawa, Shuhei Iguchi, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe

The 42nd International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-42), Himeji, Japan, 2025/6

“Evaluation of blister formation condition on EUV photomask using high power irradiation tool at NewSUBARU”

Hayato Ishida, Tetsuo Harada, Naoki Hayase, Shinji Yamakawa

SPIE Photomask Technology 2025, Monterey, USA, 2025/9.

“Evaluation of thinner resist film in beyond EUV interference lithography tool at NewSUBARU”

Ryuta Shiga, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Naoki Hayase

SPIE International Conference on Extreme Ultraviolet Lithography 2025, Monterey, USA, 2025/9.

“Reflection-mode resonant soft-x-ray scattering for the spatial distribution analysis in chemically amplified resist film”

Yuri Ebuchi, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Naoki Hayase

SPIE International Conference on Extreme Ultraviolet Lithography 2025, Monterey, USA, 2025/9.

“Development of Electron Exposure Tool (LEEFET) for EUV Resist Evaluation”

Ryuichi Yamasaki, Shinji Yamakawa, Naoki Hayase, Tetsuo Harada

38th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2025), Tokyo, Japan, 2025/11.

“Mo-based multilayer for beyond EUV lithography”

Naoki Hayase, Satoru Suzuki, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada
SPIE Advances in Patterning Materials and Processes XLIII, San Jose, USA, 2026/2.

“Development of a liquid cell for X-ray PEEM and its demonstration of imaging and spectroscopy using pure water”

Masaya Takeuchi, Noriaki Toyoda, Satoru Suzuki
38th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2025), Tokyo, Japan, 2025/11.

“Depth Distribution of Carbon Bond in Atomic Hydrogen Exposed Diamond-like Carbon Film Investigated by Using Ar Ion Bombardment”

Y. Haruyama, A. Heya, K. Sumitomo, S. Ito, M. Yotsumoto, and T. Maruyama
18th International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2025), B-Con Plaza, Beppu, Oita, Japan, 2025/5.

“Effect of Al₂O₃ buffer layer on Ni-catalyzed SWCNT growth”

Ayaka Koda, Mana Selva Raji, Takahiro Saida, Yuichi Haruyama, Takahiro Maruyama
The 70th Commemorative Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium,
Noyori Conference Hall, Nagoya University, Nagoya, Japan, 2026/3.

“Thermal decomposition processes of highly hydrogenated diamond-like carbon film by temperature increase”

K. Kazuhiro, D. Niwa, T. Mishima, K. Nakanishi, N. Fukumuro, M. Takeuchi, T. Suzuki, H. Akasaka, F.Hori, A. Yabuuchi, and A. Kinomura
35th International Conference on Diamond and Carbon Materials (DIAM2025), 2025.8.31-9.4, Hilton Glasgow, Glasgow, UK.

“Properties and Classification of Diamond-Like Carbon Films”

Kazuhiro Kanda (Invited)
4th International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (ICCCE-2025), 2025.7.21-22, Van der Valk Hotel Paris CDG Airport, Paris, France.

“Photon Energy Dependence of Reduction of Graphene Oxide by Soft X-ray Irradiation and Nitrogen doping using NH₃ gas”

Misora Ueshimo, Junichi Inamoto, Yoshiaki Matsuo, Kazuhiro Kanda, Koji Sumitomo, Akira Heya
The 10th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO2025), 2025.6.11-14, Fukui Prefectural Hall, Fukui.

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

K. Kanda, T. Mishima, K. Morita, K. Nakanishi, T. Suzuki, H. Akasaka
18th International Conference on New Diamond and Nano Carbon (NDNC2025), 2025.5.11-15, B-Con Plaza, Beppu

“Development of Submicron mist generating nebulizer”

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

51st International Micro and Nano Engineering Conference (MNE2025), 2025.9.15-18, Leonardo Royal Hotel Southampton Grand Harbour, Southampton, UK.

“First observation of γ -ray beam production via Compton scattering of undulator X-rays in an electron storage ring”

Norihito Muramatsu, Atsushi Tokiyasu, Hajime Shimizu, Haruo Ohkuma, Kazuhiro Kanda, Manabu Miyabe, Masahiro Okabe, Shin Date, Shinsuke Suzuki, Shuji Miyamoto, Tetsuo Harada

The 5th Nuclear Photonics Conference (Nuclear Photonics 2025), 2025.10.6-10, Technische Universitat Darmstadt, Darmstadt, Germany.

学位

博士(工学)

渡部 太希

三次元微細加工技術とそれを用いたマイクロエアロゾル生成機構に関する研究

修士(工学)

趙 直佑

Geant4を用いたLCSガンマ線光源のシミュレーション研究

石田隼登

水素雰囲気中における高強度EUV照射によるマスク材料のBlister耐性評価

江渕友梨

軟X線共鳴散乱による薄膜レジストプロセス評価

志賀竜太

EUV/BEUVリソグラフィーにおける膜厚50 nm以下の薄膜レジストに関する研究

三木悠平

HAXPESを利用した基板上薄膜の電子エネルギー損失分光

今道 祐翔

室温動作型全固体フッ化物イオン電池の実用化検証のための充放電反応機構研究