

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月3日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05022

研究課題名(和文) 走査型透過軟X線顕微鏡による超軽元素2次元化学状態分析法の開発

研究課題名(英文) Development of analytical system for 2-dimensional chemical state of super light elements by using scanning transmission X-ray microscopy

研究代表者

大東 琢治 (Ohigashi, Takuji)

分子科学研究所・極端紫外光研究施設・助教

研究者番号：50375169

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：走査型透過軟X線顕微鏡を用いて、炭素以下の原子番号の超軽元素、特にリチウムを対象とした、高空間分解能での化学状態分析手法の開発を行った。そのためには低エネルギーのX線を利用する必要があるため、回折効率が高く、長焦点で、高次光フィルターを兼ねた集光光学素子である、低エネルギー用フレネルゾーンプレートを開発を行った。これにより、走査型透過軟X線顕微鏡の利用可能エネルギー領域の低エネルギー側を50 eVまで拡張することに成功し、空間分解能約80 nmでリチウムK吸収端における顕微X線吸収スペクトルを取得可能となった。この手法を用いて、リチウムイオン電池電極試料の2次元顕微化学状態分析を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エネルギー確保が社会的課題になる中、リチウムイオン2次電池はもはや切り離し難いほど、我々の生活に浸透している。しかし一方で、安全性や電池容量など、解決すべき課題は未だ多く残っている。その原因の一つは、リチウムの化学的・形態的挙動を検出、そしてその分析を行うための適切な手法が、これまで存在しなかったことである。本研究の成果は、その解明をもたらすものである。よって今後のリチウムイオン電池研究において、ブレイクスルーをもたらすものと期待される上に、海洋鉱物類に含有される資源探索や、隕石中にビッグバン由来のリチウムの痕跡を認めるなどと言った、新たなサイエンス分野の開拓も期待できる。

研究成果の概要(英文)：Analytical system for chemical states of light elements below carbon, especially lithium, with high spatial resolution was developed by using a synchrotron-based scanning transmission X-ray microscope (STXM). STXM could access around 50 eV by fabricating a special focusing element, a Fresnel zone plate (FZP), which has high diffraction efficiency and longer focal length in low energy region and its supporting membrane of silicon works as a filter to cut off higher order lights above 100 eV. By using this FZP, low X-ray energy region from 50 to 100 eV with spatial resolution around 80 nm could be available to measure microscopic X-ray absorption spectrum around lithium K absorption edge. By using the technique, 2-dimensional chemical state of an electrode of a lithium-ion secondary battery was analyzed.

研究分野：X線光学

キーワード：走査型透過軟X線顕微鏡 高分解能2次元化学状態分析 リチウムK吸収端分析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年のエネルギー確保問題において、高性能の2次電池の開発は喫緊の課題のひとつであると言える。中でもリチウムイオン電池は、その抜きん出た性能と生産性、そしてコストダウンから、もはや切り離し難いほどに我々の生活に広く浸透している一方で、未だにその安全性の確保、エネルギー密度や出力の向上など、解決すべき問題点は多く残存している。そういった問題点の解決が遅れている一つの要因として、主要元素であるリチウムの形態および化学的状態を直接的に観察する、適切な検出および分析手法がほとんど存在しないことが挙げられる。そしてその理由は、リチウムが非常に軽い元素故に、X線などのプローブに対する反応性がとても低く、またリチウム吸収端が55 eVという低エネルギー領域にあるため、利用が極めて難しいことにある。そのようなエネルギー領域において、エネルギー選択性のある光源は希少である上に、適切な光学素子もないことから、特に顕微分析はこれまで実現されてこなかった。

研究代表者の所属する分子科学研究所の放射光施設、極端紫外光研究施設(UVSOR)は、世界的にも希少な、低エネルギー領域の利用に特徴をもった施設なので、リチウムをはじめとする、炭素以下の超軽元素を測定可能とし得る可能性がある。そこでUVSORのBL4Uに設置されている走査型透過X線顕微鏡ビームラインにおいて、低エネルギー用となる光学系を検討することで、その実現が可能になるものと考えた。

### 2. 研究の目的

分子科学研究所の極端紫外光研究施設に設置されている走査型透過X線顕微鏡(STXM)ビームラインにおいて、低エネルギー領域における新規集光光学素子および検出器を用いたSTXM光学系の構築を行うことで、特にリチウムを目標として280 eV以下、55 eVまでのX線エネルギー領域を使用可能とする。そしてこれを用いて、炭素(元素番号6)以下の超軽元素について、空間分解能100 nmで2次元化学状態分析を可能とすることが目的である。

### 3. 研究の方法

本研究における主な研究対象は、ビームライン(分光器)、STXM用光学素子、検出器、そしてリチウムイオン電池の測定、4点である。

#### (1) ビームライン(分光器)の最適化

利用するビームラインは、真空封止型アンジュレーターを挿入光源として、分光光学系でX線を単色化してSTXMに導入するものである。低エネルギーを利用するには、アンジュレーターの電子ビームが通過する磁石列のギャップ幅を非常に小さく設定する必要があるが、それがストレージリングに蓄積された電子ビームの軌道に影響する危険性が高い。そこでストレージリング運転スタッフと協議して運転条件の最適化を図る。また、モノクロメーターのパラメーター調整を行うことによって、50 eVまでのエネルギーを利用できるようにする。この際に最大の問題となるのが、分光器からの高次回折光の存在である。高次回折光は利用X線に対して数倍エネルギーが高く、試料にたいする透過率が高くなるため、試料を透過する際に実際の利用X線よりも強度の高い検出がなされてしまう。そのため精度の高いX線吸収スペクトルを得るのに、この高次回折光の除去は極めて重要である。そこで、実際にどの回折次数の光が問題になるのかを特定した上で、物質の吸収端を利用したフィルターを用いることによって、この除去を行う。

#### (2) 集光用光学素子の開発

STXMに用いる集光用光学素子、Fresnel Zone Plate(FZP)は、エネルギーが低いほど焦点距離が短くなる性質から、おおよそ200 eV程度までの利用が一般的な設計となっている。それらのFZPは、50 eV近傍においては焦点距離が著しく短くなるため、STXMで利用することは不可能である。加えて従来のFZPは、その構造支持膜に窒化シリコンか炭化ケイ素薄膜を用いているため、これらの吸収によって、低エネルギーになるほどX線の集光効率が著しく低下するという問題もある。これらの理由のために、50 eV近傍のエネルギー領域で利用可能なFZPは、現時点では存在しない。そこで本研究では、50 eVまでの低エネルギー領域に適したデザインのFZPの設計・製作を行う。

#### (3) 2次電子検出器の開発

超軽元素の低エネルギー領域において、一般的にはX線吸収断面積が大きくなるので、従来の条件で作成した透過X線の薄片試料作成では、X線が透過せず、吸収スペクトルが充分に取得できない可能性がある。その対策として、従来の透過X線検出と同時に、X線照射時に試料表面から発生する2次電子を並行して検出するための検出器として、チャンネルトロンを導入したSTXM光学系の開発を行う。

#### (4) リチウム電池試料の測定

本研究で開発した手法を用いた応用研究として、リチウムイオン電池の電極の超薄切片試料を作成し、リチウムK吸収端近傍において2次元化学状態分布観察を行う。

### 4. 研究成果

ビームラインにおいて低エネルギー化の最適化を行った際に、50 eV付近での高次光の主成分は3次光(150 eV~)であることが、六フッ化硫黄ガスの吸収スペクトルより確認された。この結果から、3次高次光をカットするフィルターとして、単体シリコン薄膜(100~200 nm厚)のL吸収端(100 eV)の利用が適切であることが判明した。

そこで本研究では、集光用光学素子開発において高次光フィルターと集光を兼ねた光学素子として、シリコン支持膜を用いた透過型 FZP の設計・製作を行った。この FZP は直径 240  $\mu\text{m}$ 、最外輪帯幅 60 nm の金パターンで、500 nm 角で厚さ 200 nm のシリコン薄膜上に形成されている。焦点距離は 50 eV において 580  $\mu\text{m}$  と、STXM に用いるのに十分な設計とした。従来の FZP においては、X 線吸収の低さと強靭さの観点から、その構造支持膜には窒化シリコン或いは炭化ケイ素の薄膜が利用されている。しかし本研究では、薄膜化が難しい上に応力に弱いシリコン薄膜上に、FZP の製作を試みた。この実現により、**世界初となる高次光フィルタリング機能を備えた低エネルギー用 X 線集光光学素子**となり、当初の計画では、STXM 内にて FZP とフィルターの 2 枚透過構成としていた光学系を、単に FZP のみの一枚透過と単純化することによって、X 線集光効率を約 4 倍向上させることに成功した。

この STXM 光学系を用いて、リチウムイオン電池電極として、炭酸リチウムを固め、FIB で 100 nm 以下の厚さの超薄切片として加工したものを用いた。Fig. 1 に 68.6 eV での光学密度像と、図中に示した部位でのリチウム K 吸収端近傍での X 線吸収スペクトルを示す。3 カ所から得たスペクトルのうち、特に緑と青のスペクトルは吸収の飽和が見られないにもかかわらず、大きく形状が異なることから、試料内微小部位によって化学状態の相違が見受けられる結果となった。この原因については議論中である。そしてこの測定での空間分解能は、およそ 80 nm と見積もられた。本研究で実践された**リチウムの顕微化学状態分析**は、研究代表者の知る限りでは**世界初の試み**である。今後、ここで開発した手法が、例えばリチウムイオン電池開発の分野、ひいてはエネルギー問題について、大きな進展をもたらすことが期待される。ここで得られた成果について、現在論文を執筆中である。

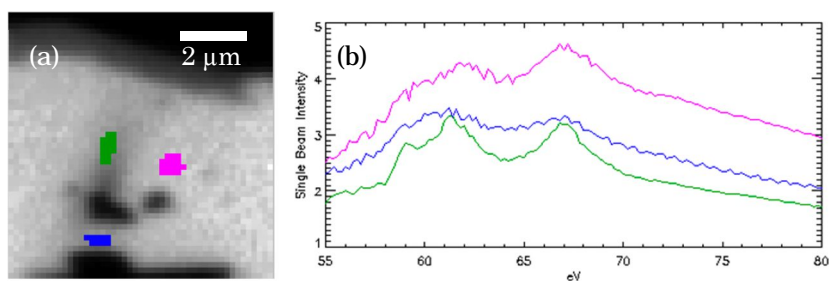


Fig. 1: リチウムイオン電池部切片の(a)光学密度像と(b)その各部位におけるリチウム K 吸収端での X 線吸収スペクトル

またこれと並行して、当初の研究計画において予定していた、支持膜の透過による利用効率の減衰を防いで X 線利用効率を上げることを目的とした、全反射型ゾーンプレート (TRZP) の作成を行った (Fig. 2(a))。シリコン基盤上に、電子線リソグラフィーおよびリフトオフ法を用いて、金のパターンを形成したものである。これを実際に STXM に入射角 5° の設定で導入し、評価用試料として銅#200 メッシュの観察を行なった (Fig. 2(b))。その際のエネルギーは 400 eV で行った。得られた#200 メッシュの X 線透過像のエッジプロファイル (10% - 90%) から分解能を見積もったところ、分解能はおよそ 21  $\mu\text{m}$  であった (Fig. 2(c))。期待されていた 100 nm の分解能を実現することができなかったが、この原因として、主に分解能を決定する外側の輪帯が設計通りのライン & スペース構造を形成しておらず、集光をする X 線回折をしていない可能性が考えられる。

本研究においては、光学系の単純化と高効率化ができることから、50 eV 付近での利用は先述のフィルター型 FZP の利用が有効という結果になったが、適切な光学素子がない 50 eV 以下用の光学素子として、今後も開発を進める予定である。

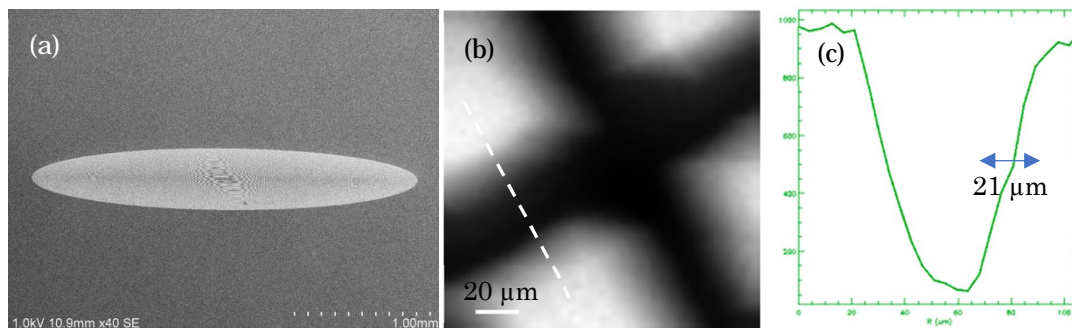


Fig. 2: (a) 全反射型ゾーンプレート (TRZP) の SEM 像、(b) TRZP によって取得した 200 メッシュの X 線透過像、(c) (b) 中に示した点線部のプロファイル

また、チャンネルトロンを試料上流部に設置して、透過 X 線と同時に 2 次電子を検出すること

で、試料表面の情報を得る STXM 光学系の開発を行った。その模式図を Fig. 3(a)に示す。またこの光学系により取得した、銅メッシュ上の高分子薄片の X 線透過像と 2 次電子像を示す。この時、入射 X 線エネルギーには 400 eV を用いた (Fig. 3(b, c))。その結果として、特に銅メッシュ部からの強い 2 次電子信号が得られた。これらの結果より、主目的元素以外からの信号を除去する方法を検討する余地はあるものの、2 次電子による表面と、透過 X 線によるバルク情報を並列して取得する光学系を構築することができた。今後この光学系を用いて、界面での反応測定や、薄片化が困難な隕石などの試料の測定を可能とし、UVSOR における STXM が**新しい科学分野の開拓を行うポテンシャルを持ったシステム**になることが期待できる。

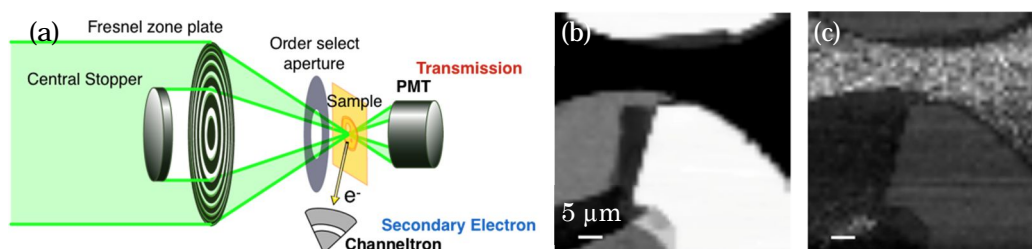


Fig. 3: (a) 2 次電子を同時計測可能な STXM 光学系の模式図。この光学系を利用して得られた銅メッシュ上の高分子切片の(b)X 線透過像と(c)2 次電子像

## 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 1 件 )

T. Ohigashi, A. Ito, K. Shinohara, S. Toné, Y. Inagaki, H. Yuzawa and N. Kosugi, "3-Dimensional Chemical Structures of an Isolated Cell Nucleus by a Scanning Transmission X-ray Microscope", *Microscopy and Microanalysis*, 査読有り, **24**, (2018), pp. 400-401.

DOI: 10.1017/S1431927618014289

[ 学会発表 ] ( 計 5 件 )

“Application of soft x-ray spectro-microscopy beamline in UVSOR”

T. Ohigashi and H. Yuzawa

ACSIN14 & ICSPM26

2018 年

“Progress of STXM beamline in UVSOR-III and its application”

T. Ohigashi and H. Yuzawa

Spectronanoscopia 2018

2018 年

“ 走査型透過 X 線顕微鏡とその応用手法開発 ”

大東 琢治

顕微ナノ表面シンポジウム

2019 年

“UVSOR における走査型透過 X 線顕微鏡の現状と将来展望”

大東 琢治

短期研究会 軟 X 線放射光科学のアップシフト

2018 年 12 月 1 日

“UVSOR BL4U における施設間大気非暴露資料搬送システムの構築 ”

大東 琢治、湯沢 勇人、上梶 真之、伊藤 元雄、富岡 尚敬

日本放射光学会年会

2019年

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

報道関連情報

2019年2月22日、中京TV「キャッチ」内にて、ビームラインの走査型透過X線顕微鏡についての取材を放映

2019年2月22日、Yahoo! Japan ニュースにて、ビームラインの走査型透過X線顕微鏡についての取材を掲載

アウトリーチ活動

“はやぶさ2が教えてくれる宇宙のふしぎ”

大東 琢治

第一回 KIT サイエンスカフェ

2018年11月25日 神戸常盤大学子育て支援施設 KIT (兵庫県神戸市)

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：小杉 信博

ローマ字氏名：Kosugi Nobuhiro

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。