

課題研究報告

偏極量子ビーム源の開発とその分子科学研究への応用

加藤 政博 分子科学研究所極端紫外光研究施設 教授

2011年度より3年間、「偏極量子ビーム源の開発とその分子科学研究への応用」というタイトルで課題研究を行わせていただいた。量子ビームという言葉は、文部科学省が積極的に使用していることもあり、耳にする機会も次第に増えてきた。粒子加速器やその周辺技術により生成される光子や粒子のビームを総称する場合に用いられることが多いが、レーザーも含まれる。我々のグループは、加速器及びその周辺技術を用いることで、シンクロトロン光や自由電子レーザー、電子ビーム、ガンマ線など様々な量子ビームの発生法を研究している。本課題研究では、特に偏極した量子ビーム源の開発とその利用法の開拓に取り組んだ。偏極量子ビームは、分子構造の非対称性や磁性などの研究において強力なツールとなることが期待される。本研究では、スピン偏極電子ビーム、偏極（偏光）ガンマ線、円偏光深紫外自由電子レーザー光の三種類の偏極量子ビームの発生技術の開発を進め、それらを分子科学研究を始めとする幅広い分野へ応用することを目指した。

偏極電子ビーム源の開発では、名古屋大学において長年開発を進めてきた世界最高レベルの性能を有する背面照射型光陰極偏極電子源を分子科学研究所に移設し、UVSORで保有するレーザー装置と組み合わせることで、電子源の高性能化、特に将来の時間分解実験に向けた短パルスレーザーを照射した場合の電子放出の時間応答に重点を置いて研究を進めた。このために高エネルギー加速器研究機構や早稲田大学

の協力も得て、高周波パルス偏向装置を製作し、サブピコ秒レベルの時間特性が計測できるシステムを完成させた。その後、本研究所の協力研究として、名古屋大学のグループが中心となり研究を継続している。

偏極電子ビームの利用では、横浜国立大学のグループの協力により自然界における生体物質の非対称性の起源を探る研究への応用を目指して研究を進めた。また所内グループの協力により逆光電子分光などの手法による物質科

学研究への応用の可能性を探った。前者は、放射壊変により生ずる β 線が偏極していることに自然界の生体物質の非対称性の起源があるとする仮説の実験的検証を目指し、偏極電子線照射システムの構築を完了した（図1）。本研究は、以下で述べる偏光紫外線照射実験とも併せ、その後、自然科学研究機構の新分野創成センターの「宇宙における生命」研究分野の研究プロジェクトに採択され、研究を継続している。

偏極ガンマ線は、UVSOR-II 電子蓄積

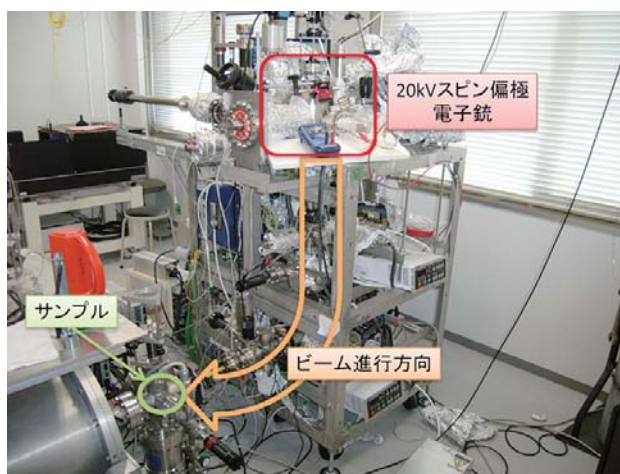


図1 スピン偏極電子源。



図2 可変偏光アンジュレータ装置。

リングを周回する電子ビームと円偏光レーザーを衝突させることで逆コンプトン散乱により生成することができる。生体物質への照射実験や磁気コンプトン散乱を利用した物質科学への応用の可能性を目指して研究を進めた。入射レーザー光の偏極の違いによるガンマ線の空間分布の測定、材料科学への応用を目指した陽電子消滅寿命測定法の試行などを産業技術総合研究所などと協力し実施した。

円偏光紫外・真空紫外光コヒーレント光はUVSOR-II自由電子レーザーを利用して生成できる。自由電子レーザーそのものは長年にわたって研究され技術的には十分に確立されているが、

2011年度初頭に他の研究プロジェクト遂行のため、装置の移設と大幅な改造が行われた。本課題研究期間内には自由電子レーザー装置の再立上には至らなかったが、新しく導入された可変偏光アンジュレータからの円偏光深紫外放射光を用いた照射実験を行うことができた。特に東京理科大学の研究グループと協力し、金属錯体複合材料における偏光誘起分子配向に関する実験を進めた。本研究はその後にも協力研究として継続している。

以上の通り、本課題研究では、分子科学研究所極端紫外光研究施設の加速器グループを中心に、名古屋大学、広島大学、横浜国立大学、産業技術総合

研究所、東京理科大学等から、様々な研究分野の研究グループの参加を得て研究を遂行した。特に量子ビーム源開発では名古屋大学、また、利用側では東京理科大学の大学院生も数多く研究に参加しており、大学院教育にも貢献できたのではないかと考えている。本研究の実施時期にUVSOR光源加速器の大幅な改造計画が同時進行していたこともあり、研究期間内で必ずしも十分な学術的成果は上げられなかったが、装置の整備は着実に進行し、本課題研究終了後も本研究所を始めとする様々な共同研究のシステムを活用して、鋭意、研究を継続しているところである。

新装置紹介①

微細加工・精密測定装置の増強について

装置開発室長 山本 浩史

近年は分子科学が対象とする領域がますます広がり、研究用装置についても、有機エレクトロニクスや生体分子計測などの新しい分野における研究に対応する必要が生じてきている。こうした情勢に対応するため、昨年度はナノテクノロジープラットフォーム事業の一環としてマスクレス露光装置と3次元光学プロファイラーを導入し、装置開発室に配備したので紹介する。

マスクレス露光装置(DL-1000 ナノシステムソリューションズ)は、基板上に塗布した感光性レジストに対してPC上で作成した任意パターンを露光するためのフォトリソグラフィ装置である。本装置はパターンの描画に、DMD(Digital Micromirror Device)を用いた縮小投影露光を採用しており、ステップ&リピート方式で描画を行う点が特徴である。そのため、フォトマスクを作ることなく微細な描画が可能である。具体的には、DMDの1画素は露光面上

で1 μ mとなり、405nmの露光光源に感度を有するレジストに対して、最少線幅1 μ mのL/Sの描画が可能となっている。またオートフォーカス機能は光学式であるため、エアージェジ式に比べて作動距離が大きく、平面基板だけでなく凹凸面形状への直接描画にも利用しやすいなど、様々なデバイスへの描画が可能である。今回導入した装置は厚み8.5mmまでのサンプルにも描画できる特殊仕様としているほか、露光エリアは100mm×100mmの全面露光までが可能で、さらに256階調を制御できるグレースケール露光にも対応しているため、マイクロレンズアレイのような3次元露光も行うことができる。本装置は化学試料棟207室に新たに設置した精密恒温恒湿エロークリーンルーム内に据え付けられており、同クリーンルーム内に整備されているリソグラフィ関連機器を用いた基板洗浄、各種レジスト塗布、露光、現像、アッ

シング、エッチングなどの一連作業と併せて利用することができる。

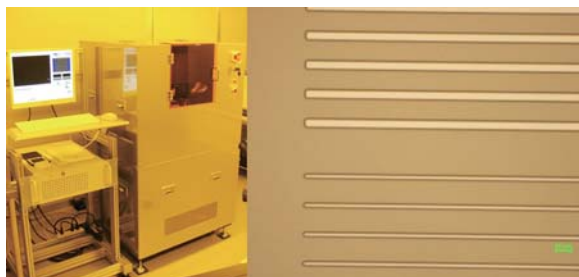
装置開発室では、これらのリソグラフィ設備で製作した微細構造デバイスの形状評価のために、走査型プローブ顕微鏡(SPA400 SII)、触針式段差計(P-7 KLA-Tencor)、走査型電子顕微鏡(VE-8800 Keyence)、レーザープローブ式3次元測定機(NH-3 三鷹光器)などの計測および観察機器を取りそろえているが、さらに広範囲を詳細に形状観察できるよう、3次元光学プロファイラー(NEXVIEW ZYGO社)を新たに導入した。本装置は干涉対物レンズをピエゾ駆動でZ方向にスキャンすることにより、輝度情報を視野全体にわたって取得して3次元データ化する走査型白色干渉計方式の3次元形状測定装置である。非接触による測定で0.1nmの垂直分解能を有すること、スキャンスピードが96 μ m/secと速いこと、自動ステッチング機能によ

り1視野だけでなく50mm×50mm程度の広い範囲を高速で測定可能であることが大きな特徴である。レジストおよび成膜パターンなどの段差測定、透明薄膜の厚さ測定、平面基板の平面度や粗

さ測定、球面および非球面レンズの形状評価、またマイクロ構造体の3次元形状測定などに利用することができる。

いずれの装置もナノテクノロジープラットフォームで施設利用に対応して

いる (<http://nanoims.ims.ac.jp/ims/>)。多くの所外研究者の方々にご利用頂き、分子科学の発展・深化に貢献出来れば幸いである。



マスクレス露光装置 (左) と5 μ m、2 μ mパターン (右)。



3次元光学プロファイラー。

新装置紹介②

走査型透過軟X線顕微鏡 (STXM) 装置

UVSOR施設 大東 琢治

巷では家電は10年保ったら良い方など云うが、昨年、稼働開始30周年を迎えた放射光施設UVSORは2度の大規模な改造を経ることで高水準な光源を実現、維持し、一方でビームラインの代謝によって最先端の科学を実践し続けて今に至る歴史には、畏敬の念すら憶える。2003年に実施されたUVSOR-II計画では、高輝度化に伴って真空紫外光領域～軟X線領域での究極のスペクトル(エネルギー)分解能を目指したアンジュレーター挿入光源ビームラインBL7U、BL3U、BL6Uの開発が行われ、世界トップクラスの価電子領域の角度分解光電子分光装置や、弱い分子間相互作用研究のための軟X線吸収分光装置が完成し、国際共同にも活発に利用されることとなった。さらに2011年のUVSOR-III計画では、準回折限界光源となることを利用した新たな光源開発ビームラインであるBL1Uに加え、

究極のスペクトル分解能を維持した上での顕微分光を目指すことになり、軟X線吸収分光顕微鏡ビームラインBL4Uと、角度・スピン分解光電子分光顕微鏡ビームラインBL5Uの構築が行われてきた。ここで紹介するのはBL4Uの走査型透過X線顕微鏡(Scanning Transmission X-ray Microscope、通称STXM、ステックスエム)である(図1)。

STXMは、UVSORの真空封止型アンジュレーターと不等間隔刻線回折格子を用いた分光器の組み合わせによって得られる高輝度・高指向性の軟X線単色光(150～770 eV, $E/\Delta E > 5,000$)を、Fresnel Zone Plate (FZP) というX線用の回折集光レンズを用い、Order Sorting Aperture (ピンホール)を通して試料上にマイクロビームとして集光し、試料を2次元走査しつつ、その透過光強度を測定する装置である(図2)。STXMの空間分解能は、基本的に

はFZPの最外輪帯幅の小ささによって決定する。現在所有しているFZPでは、～30 nmの分解が実現できる。STXMは、高空間分解能で、軟X線領域に多くある軽元素のK吸収端や遷移金属のL吸収端を利用したX線吸収微細構造(NEXAFSあるいはXAFS)による特定元素の化学状態マッピングができることが特徴である。電子線よりも試料に対する照射ダメージが小さく、X線の透過力の高さから、大気圧下での観察や、Water Window(水の窓)と呼ばれる炭素と酸素のK吸収端の間のX線領域(283～531 eV)を利用することで、含水状態にある試料の観察も可能だが、STXMの汎用性を高めている。そのため、現在の利用ユーザーの研究分野は高分子、カーボンナノチューブなどのナノマテリアル、薬物伝達、生物、医学、惑星科学、環境科学などと、広

範囲に亘っている。

この国内初となるSTXMの導入は、回折光源を目指したUVSOR-III計画において、小杉施設長が推し進めていたUVSOR国際戦略の一環として提案された。STXMは世界の回折限界光源（あるいはそれに準じる光源）でその性能を発揮するシンボリックな装置で、内殻励起がベースになっていたからである。装置面では、海外でのSTXM利用経験が豊富な荒木暢博士（当時、豊田中央研究所。後にイギリスのDIAMOND Light SourceにてSTXMビームライン担当）の全面協力を得て、繁政准教授が仕様を策定し、Bruker社製の3号機となるSTXMの導入が決定した。1号機はSwiss Light Source、2号機はドイツのBESSY-IIと国際的に非常に競争力のある施設に導入されており、UVSOR-IIIのものを含めた3台はBruker社の宣伝に使われている。筆者は機種決定直後の2011年8月に現職に着任し、間もなくSTXM開発及び利用研究の中心であるカリフォルニア・バークレーのAdvanced Light Sourceに1ヶ月強の間滞在した（科研費（小杉）の支援で）。ALSでは、小杉施設長の古くからの友人であり共同研究者でもあるAdam Hitchcock教授（本務はカナダMcMaster大学）、Tolek Tyliczszak博士

から、STXM利用や維持管理技術を学んだ。筆者はこれまでにX線顕微鏡を広く扱って来たが、先述した様に国内にはSTXMが無かった事もあり、実際に触れるのは初めてであった。帰国後、年が明けて2012年4月に博士研究員として新井秀実博士が、客員教授として東海大学の伊藤敦教授が加わり、アンジュレーターの設定、及びビームライン建設が始まった。同年8月にはSTXM装置本体が到着したものの、ドイツBruker社のスタッフらは、今はなき前世代のBESSY-I施設（1999年までベルリンで稼働）とほぼ同じときに完成し、サイズもほぼ同じ小さな施設で性能を出せるのか大きな不安を覚えたそうである。秋にはHitchcock教授が長期滞在して装置立ち上げの準備を行い、年末にはBruker社のスタッフとTyliczszak博士が来日し、装置の立ち上げを完了した。年明けからはビームラインの総合的な調整に伴って評価実験を始めた。その際、小杉教授やHitchcock教授のネットワークを生かしてドイツ、台湾、オーストラリアから、研究者がいろんなテスト試料を持ってやってきた（理研との共同研究「分子システム研究」の予算（小杉）で招聘）。2年ほど先行して2号機を導入したドイツ本国のBESSY-II施設より先に、早くも

UVSORの装置が性能を発揮し始めたことにより、Bruker社から大きな信頼を得るところとなった。

2013年6月より、海外利用や民間利用に対応が容易なナノテクノロジープラットフォーム事業での利用装置に位置づけた上で、共同利用を開始した。それから1年あまりが経過し、半年毎の実験課題利用は3期目に入っている。1日単位で割り当てられるビームタイムは常に満員御礼であり、その利用ユーザーの内訳は、海外から6グループ、国内の学術系ユーザーが10グループ、成果非公開となる民間利用が10社となっている。このための技術サポートスタッフ（派遣職員）1名の配置も受けており、非常に助かっている。顕微分光を活かせる試料は、学術系、特に物理系ユーザーが好むような均一な理想系ではなく、不均一状態をそのまま観測するものなので、長らく国内での導入を切望していた民間利用ユーザーが殺到したのに対し、国内学術系ユーザーには認知度がまだまだ低い。STXMは軽元素のXAFSイメージングそのものなので、分子科学への応用範囲は著しく広い。今後、国際的に特徴ある分子科学研究の成果をあげることで、国内学術系ユーザーのSTXM利用が増えてくるものと考えている。このような



図1 STXM外観。

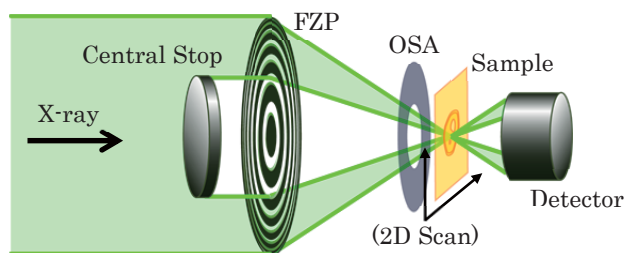


図2 STXM光学系概念図。

UVSORのSTXMビームラインはすでに国際的に知られており、海外で行われる顕微鏡の国際ワークショップなどでの講演依頼も舞い込むようになってきた。近年、台湾や中国では、次世代の究極の回折限界光源の建設や計画が進んでいるのに対し、日本では光源そのものの計画が出遅れている。今のうちに、STXM装置技術・利用技術に関しては、UVSORがアジアにおける指導的立場を確立したいと考えている。

最近の装置稼動状況を公開利用開始時のそれと比較すると、ビームライン全体の統合的な性能、及びUVSOR蓄積リングの運転状況が著しく向上していることから、日進月歩で興味深い成果が上がり始めている。特に利用開始当初、ビームライン内の光学素子（ミラー）上に深刻な炭素汚染が生じたために、利用開始以降、ユーザーから最も測定を切望されている炭素K吸収端近傍（285~300 eV）での測定を行う事ができなかったのだが、UVSORの長期シャットダウン時に各ミラーチャンバーに煮沸洗浄を施すことにより、到

達真空度及びその質の向上を図り、2年目に入って漸く炭素の測定が行えるようになったことは大きい。しかし、未だ炭素汚染の影響が大きいため、今後も汚染の一層の低減を目指してメンテナンスを行っていく予定である。

ここではこれまでの研究の例のひとつとして、ヒト由来のA549細胞核内のタンパク質及びDNAの分布を観察した例を紹介する。細胞は Si_3N_4 膜上（厚さ100 nm）に培養したものを固定し、風乾したものを観察した。窒素K吸収端近傍の399~404 eVでエネルギーを変化させながら51枚のX線透過像（イメージスタック）を得た。これにDNAとヒストン（タンパク質）の参照スペクトル（図3(a))を用いてフィッティングした結果から、分布を得たものである（図3(b), (c))。これらの分布において、明るい（白い）位置が、高濃度を示している。測定時間は、およそ1時間半ほどである。

多様な分子科学研究に貢献するための新たな測定技術として、STXMの長いワーキングディスタンスを活用した

応用観察法の開発を推進している。これまでにin-situで電気化学実験を行うための液体フロー試料セル、試料セル内部の湿度環境をコントロールするための湿度環境セル、放射光の偏光を利用して分子配向性を観察するための面内回転セルの開発を行ってきており、既に実用段階にある。今後も試料搬送システムや新たな試料観察法、UVSORの光源特性を活かした超低エネルギー領域を利用するための光学素子も鋭意開発中である。更には、今年度打ち上げ予定の小惑星探査機「はやぶさ2」が2020年に持ち帰る予定の試料の評価を行うため、JAXAとの研究協定の締結も進行中であり、その測定実施のための必要な要素技術開発を行っている。これらの実現のために、装置開発室との連携が非常に重要なものとなっている。

ここで挙げた以外にも既に多くの研究成果が上がりつつある。各々の紹介は省くが、詳細はUVSOR Activity Report 2013にてご覧戴きたい。

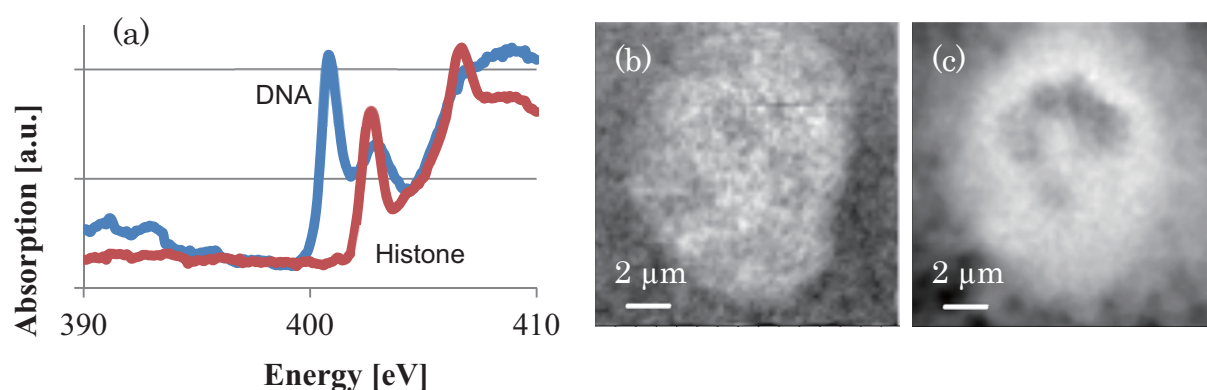


図3 DNAとヒストン（タンパク質）の(a)参照スペクトルと、A549細胞核内の(b)DNAと(c)ヒストン（タンパク質）の2次元分布像。