

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651040

研究課題名（和文）

ナノメートル空間分解 XAFS イメージング法の開発とナノ組織制御物質の構造評価

研究課題名（英文）

Development of nanometer-resolution XAFS imaging method and structural evaluation of nanostructured materials

研究代表者

高橋 幸生 (TAKAHASHI YUKIO)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00415217

研究成果の概要（和文）：

元素の吸収端近傍の複数の X 線エネルギーでコヒーレント X 線回折イメージングの測定を行うことにより、ナノメートルスケールの空間分解能を有する X 線吸収スペクトルを抽出することが原理的に可能である。このような入射 X エネルギーを変更する実験では、試料に照射された X 線の光子数を精度良く決定する必要がある。本研究では、コヒーレント X 線回折イメージング実験のための入射 X 線フラックスモニターを開発し、FIB-CVD 法で作製したナノ構造材料の電子密度分布を定量的に決定することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

In principle, X-ray absorption spectrum at the nanometer scale can be derived from the coherent X-ray diffraction imaging at the X-ray energies around the X-ray absorption edge of a specific element. In such an experiment, the dose per surface unit of X-rays illuminated onto a sample has to be determined. In this study, incident X-ray intensity monitoring system for coherent X-ray diffraction imaging was developed. By using this system, we determined the dose of X-rays illuminated onto a nanostructured sample and quantitatively derived the electron density distribution of the sample.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	0	1,900,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	270,000	3,070,000

研究分野：X 線イメージング

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：コヒーレント X 線光学、X 線顕微鏡、X 線構造解析、金属ナノ組織解析

## 1. 研究開始当初の背景

物質中のナノメートルスケールの特異な電子密度分布が物質の電気伝導特性や磁気特性に重要な役割を果たしていることがあ

る。確立された電子顕微鏡技術を駆使しても、物質と電子の相互作用は複雑なため、試料の電子密度を非破壊で定量的に評価することは困難である。一方、コヒーレント X 回線イ

イメージングは、電子顕微鏡と比べて、空間分解能は劣るが、物質の電子密度分布を定量的に評価することが可能である。また、X線のエネルギーを吸収端近傍に合わせることで、X線吸収スペクトル(XAFS)の情報を抽出することも、原理的には可能である。

通常の、X線顕微法では、X線の屈折率の変化から試料電子密度分布を導出できるが、空間分解能がX線の結像素子の分解能によって制限されるため、ナノメートルスケールの空間分解能でイメージングすることは困難である。一方、コヒーレントX線回折イメージング法では、試料にコヒーレントX線を照射し、遠方で観測されるコヒーレントX線回折パターンに位相回復計算を実行することで、試料像を得る。よって、空間分解能はレンズによって制限されないため、ナノメートルオーダーの空間分解能を達成可能である。これまで、このコヒーレントX線回折イメージングにより、ポラスシリカやウィルスの電子密度分布を導出したという報告がある。

コヒーレントX線回折イメージングを用いて、試料の電子密度を定量的に導出するためには、試料に照射されたX線光子数を精度良く決定する必要がある。しかしながら、放射光を利用するコヒーレントX線回折イメージングでは、通常、ピンホールを通過したX線ビームの一部分(位相も振幅も一樣な平面波の部分)のみを使って実験するため、X線照射量を見積もることが難しく、電子密度を精度良く決定できないという問題があった。

## 2. 研究の目的

コヒーレントX線回折イメージング実験において、電子密度分布の定量性を高め、XAFSイメージング法へと展開させるために、試料に照射されるX線光子数を精度良く決定する方法を開発・実証することが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

本研究では、電子密度が既知の参照試料およびナノ構造物質を大阪大学の設備を利用して製作する。また、コヒーレントX線回折イメージング実験のための、入射X線フラックスモニターを開発し、第三世代放射光施設SPRING-8に構築したコヒーレントX線回折イメージング装置に導入する。そして、作製した試料のコヒーレントX線回折イメージング実験をSPRING-8の理化学研究所専用のビームラインBL29XULにて行い、電子密度分布の定量的な導出を行う。さらには、特定元素の吸収端近傍での測定も行い、XAFSスペクトルの導出を試みる。

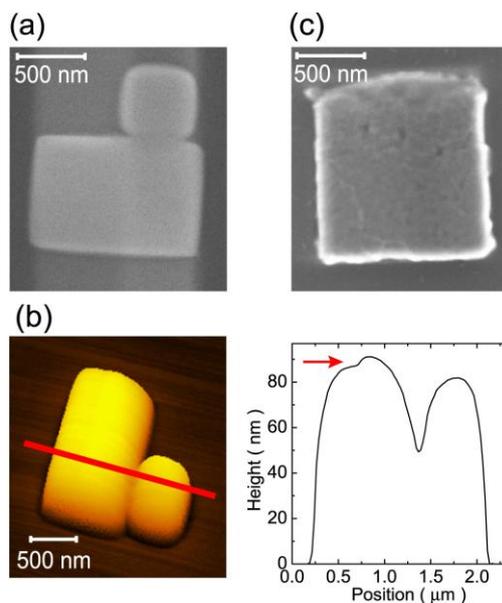


図1 (a)FIB-CVD法で作製したナノ構造物質のSEM像。(b)ナノ構造物質のAFM像および形状分布。(c)参照試料のCuアイランドのSEM像。

## 4. 研究成果

### (1)ナノ構造物質および参照試料の作製

ナノ構造物質は収束イオンビーム化学気相成長(FIB-CVD)法により200nm厚さのSiNメンブレンチップ上に作製した。図1(a)に作製した試料のSEM像を示す。Ga<sup>+</sup>イオンがW(CO)<sub>6</sub>シードガスを分解するために使われており、エネルギー分散型X線分析の結果、39 at. % C、15 at. % Ga、18 at. % O、28 at. % Wであった。図1(b)に試料の原子間力顕微鏡(AFM)像およびその一部分の断面プロファイルを示す。矢印で示した箇所に5nm高さのステップ構造が観測された。また、参照試料として、270nm厚さのSiNメンブレンチップ上にCuのアイランドを作製した。図1(c)は、CuアイランドのSEM像である。SiNメンブレン上にCu薄膜を蒸着し、その後、FIBミリングによって~1.5×1.5μm<sup>2</sup>のアイランド状の形に加工した。このCu薄膜の密度は、X線反射率測定により8.80 g/cm<sup>3</sup>であると評価された。また、Cuアイランドの高さは、AFM観察の結果、125nmであった。

### (2)入射X線フラックスモニターを搭載したコヒーレントX線回折イメージングの開発

図2にコヒーレントX線回折イメージングの実験配置を示す。5keVに単色化したX線を直径20μmのピンホールを通過させ、試料に照射した。ピンホールと試料間に二枚のガードスリットを設置し、ピンホールからの寄生散乱の一部をカットした。また、ピンホールから試料位置までの距離を585mmとした。この時、試料面上での強度分布一様でなく、

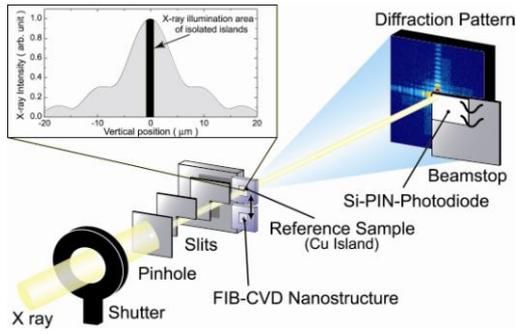


図 2 入射 X 線フラックスモニターを搭載したコヒーレント X 線回折イメージング実験の概略図。

図 2 中の左上の挿入図のような分布を有し、試料をそのピーク中心に配置した。入射 X 線強度のプロファイルのピーク幅に対して、試料サイズが十分小さいため、試料には、位相および振幅が一様な平面波が照射されるとみなすことができる。試料からのコヒーレント回折強度は、試料位置から 2.32m 下流に設置された直接撮像型の CCD 検出器によって測定された。CCD 直前には、ビームストップが配置され、ビームストップには Si-PIN ダイオード検出器が取り付けられており、コヒーレント X 線回折強度データ収集と同時に入射 X 線のフラックスがモニターされた。この Si-PIN ダイオード検出器は International Radiation Detector 社製の特注であり、チップ端付近まで検出感度があり、ダ 200 $\mu$ m の位置に到達する低角領域の測定の際にも、入射 X 線フラックスをモニターすることが可能である。CCD 検出器のダイナミックレンジが小さいため、ビームストップ位置を変更することで低角領域と高角領域に分けて、回折パターンデータを取得した。X 線照射時間は、ナノ構造試料は 2400 秒、参照試料は 3300 秒であった。

### (3) ナノ構造試料の電子密度分布の導出

図 3(a)および図 3(b)に Cu アイランド参照試料および FIB-CVD 試料のコヒーレント回折パターンを示す。そして、この回折パターンに位相回復計算を実行して再構成した像を図 3(c)および図 3(d)に示す。FIB-CVD 試料の半周期分解能を位相回復伝達関数で評価した結果 21.1nm であった。

再構成像の強度は、試料電子密度分布の入射 X 線の進行方向に対する投影と比例関係にある。ここで、電子密度を決定するためには、試料に照射された X 線光子数を知る必要がある。まず、参照試料に照射された単位面積あたりの光子数は、

$$I_0^{\text{ref}} = \frac{r^2 f^{\text{ref}}}{r_e^2 \Delta s (\rho^{\text{ref}} V^{\text{ref}})^2},$$

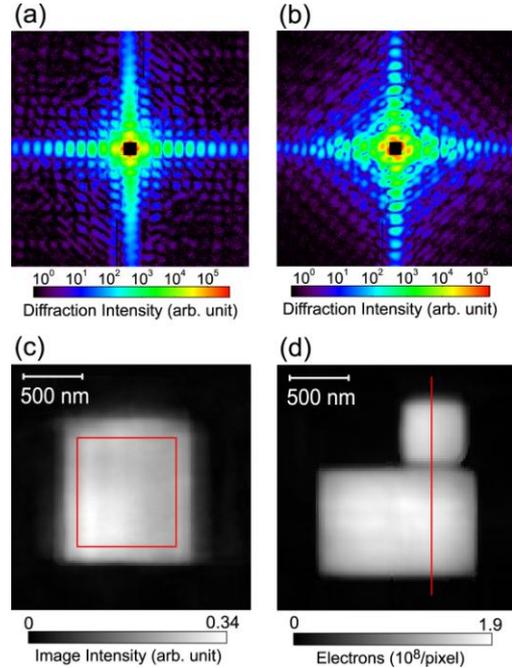


図 3 (a)(b)コヒーレント回折パターン。(a)Cu 参照試料、(b)FIB-CVD 試料。(c)(d) (a)および(b)の回折パターンに位相回復計算を実行して導出された再構成像。

$$I_0 = \frac{N I_0^{\text{ref}}}{N^{\text{ref}}},$$

で与えられ、この式より、 $4.2 \times 10^9$  光子/ $\mu\text{m}^2$  と見積もられた。ここで、 $r$  は試料と検出器間の距離、 $\Delta s$  は CCD の 1 ピクセルあたりの面積、 $r_e$  はトムソン散乱長、 $f^{\text{ref}}$  は参照試料の再構成像のある領域の像強度の和、 $\rho^{\text{ref}}$  は試料のある体積  $V^{\text{ref}}$  での電子密度である。 $f^{\text{ref}}$  および  $V^{\text{ref}}$  は、図 3(c)内の赤で囲まれた領域について計算された。また、 $\rho^{\text{ref}}$  はアボガドロ数、Cu の質量密度、原子番号、質量から計算された。

一方、FIB-CVD 試料に照射された単位面積あたりの光子数( $I_0$ )は、

で与えられる。ここで、 $N$  および  $N^{\text{ref}}$  は FIB-CVD 試料および参照試料の回折パターンの測定中に Si-PIN ダイオードで測定された電荷量の合計である。この式より、 $I_0$  は  $6.3 \times 10^9$  光子/ $\mu\text{m}^2$  と導出された。これより、図 3(d)に示すように再構成像強度を電子密度の単位で表すことが出来た。さらに、AFM で計測した試料高さの情報を用いて、FIB-CVD 試料の電子密度を導出すると  $3.6 \times 10^3$  電子/ $\text{nm}^3$  であった。この電子密度の値は、エネルギー分散型 X 線分析の結果から見積もられる電子密度に矛盾しないものであった。また、図 4 は、図 3(d)の再構成像の線に沿っての断面と AFM 像の断面を並べて表示したものである。5nm のステップ高さが  $2.3 \times 10^7$  電子/ピクセルであり、この再構成像のコントラスト分解能が  $2.3 \times 10^7$  電子/ピクセルより良いこと

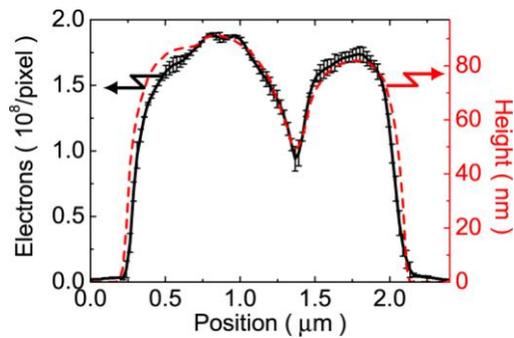


図 4 FIB-CVD ナノ構造試料の断面プロファイル。(赤い点線)AFM。(黒い実線)コヒーレント X 線回折イメージング。

が分かった。また、タングステンの  $L_{III}$  吸収端近傍の複数の X 線エネルギーでコヒーレント X 線回折パターン測定を行い、パターン中のいくつかの斑点強度のエネルギー依存性を調べた結果、XAFS スペクトルと良く似たスペクトルを取得することができた。これは、試料内部の局所領域を反映した XAFS スペクトルであると解釈できた。また、本システムを用いて様々な試料のコヒーレント X 線回折イメージング実験を行い、試料の電子密度分布を定量的に評価する方法として標準化することができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, Y. Kohmura, K. Yamauchi and T. Ishikawa, "Multiscale element mapping of buried structures by ptychographic x-ray diffraction microscopy using anomalous scattering," *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 131905 (2011). (査読有)
2. Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, Y. Kohmura, Y. Senba, H. Ohashi, K. Yamauchi and T. Ishikawa, "Towards High-Resolution Ptychographic X-ray Diffraction Microscopy," *Phys. Rev. B* **83**, 214109 (2011). (査読有)
3. Y. Takahashi, Y. Nishino, R. Tsutsumi, N. Zettsu, E. Matsubara, K. Yamauchi and T. Ishikawa, "High-Resolution Projection Image Reconstruction of Thick Objects by Hard X-ray Diffraction Microscopy," *Phys. Rev. B* **82**, 214102 (2010). (査読有)
4. Y. Takahashi, N. Zettsu, Y. Nishino, R. Tsutsumi, E. Matsubara, T. Ishikawa and K. Yamauchi, "Three-dimensional electron density mapping of shape-controlled nanoparticle by focused hard x-ray diffraction microscopy," *Nano Lett.*, **10**,

1922-1926 (2010). (査読有)

5. Y. Takahashi, H. Kubo, R. Tsutsumi, S. Sakaki, N. Zettsu, Y. Nishino, T. Ishikawa and K. Yamauchi, "Two-dimensional measurement of focused x-ray beam profile using coherent x-ray diffraction of isolated nanoparticle," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **616**, 266-269 (2010). (査読有)
6. Y. Takahashi, H. Kubo, Y. Nishino, H. Furukawa, R. Tsutsumi, K. Yamauchi, T. Ishikawa and E. Matsubara, "An experimental procedure for precise evaluation of electron density distribution of a nanostructured material by coherent x-ray diffraction microscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, **81**, 033707 (2010). (査読有)

[学会発表] (計 12 件)

1. 高橋幸生, 「X 線集光ビームを利用したコヒーレント回折技術の開発と応用」アモルファス・ナノ材料第 1 4 7 委員会 第 1 1 2 回研究会、弘済会館 2012.5.27
2. 高橋幸生, 「コヒーレント X 線回折による構造可視化の新技术」多元物質科学研究所 若手交流研究会、東北大学多元物質科学研究所 2012.2.24
3. 高橋幸生, 「高分解能コヒーレント X 線回折顕微法の現状と将来展望」日本顕微鏡学会の電顕技術開発若手研究部会ワークショップ「様々なイメージング技術の現状と展望」、名古屋ファインセラミックスセンター 2012.1.5
4. 鈴木明大、高橋幸生、山内和人、是津信行、香村芳樹、石川哲也、「高分解能走査型コヒーレント X 線回折顕微法の開発と金属材料のナノ組織解析への応用」、日本金属学会秋期大会、沖縄コンベンションセンター 2011.11.7
5. Y. Takahashi, A. Suzuki, Y. Kohmura, Y. Nishino, K. Yamauchi and Tetsuya Ishikawa, "High-resolution coherent diffraction imaging using focused hard x-ray beam at SPring-8," CXS Annual Workshop 2011, Bio21 Institute, Melbourne, Victoria, Australia, 2011.10.10.
6. Y. Takahashi, "Development and application of high-resolution diffraction microscopy using focused hard x-ray beam," The 4th International Workshop on FEL Science, Peppers Beach Club and Spa, Palm Cove, Cairns, Queensland, Australia, 2011.9.1.
7. Y. Takahashi, "Development of high-resolution coherent X-ray diffraction microscopy and its application in materials

- science,” International conference on processing & manufacturing of advanced materials, Quebec city convention centre, Quebec, Canada, 2011.8.3
8. 高橋幸生、堤 良輔、西野吉則、是津信行、松原英一郎、山内和人、石川哲也、「試料厚さの効果を考慮した高分解能コヒーレント X 線回折顕微法」第 24 回日本放射光学学会年会、エポカルつくば、2011.1.8
  9. Y. Takahashi, “Development and application of high-resolution X-ray diffraction microscopy using advanced mirror optics,” International Global COE Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology 2010, Osaka University Nakanoshima Center, Osaka, Japan, 2010.11.24
  10. 高橋幸生、是津信行、堤良輔、山内和人、西野吉則、石川哲也、松原英一郎、「高分解能コヒーレント X 線回折顕微法による金属ナノ粒子の三次元電子密度マッピング」、日本金属学会秋期大会、北海道大学、2010.9.25
  11. Y. Takahashi, Y. Nishino, E. Matsubara, T. Ishikawa and Kazuto Yamauchi, “Development and application of high-resolution diffraction microscopy using focused hard X-ray beam,” the 10th International Conference of X-ray Microscopy, chicago, illinois, U.S.A. 2010.8.16
  12. Y. Takahashi, “Development of coherent x-ray diffraction microscopy and its application in materials science,” The 7th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science, Oxford, UK 2010.7.12

[その他]

<http://www-up.prec.eng.osaka-u.ac.jp/takahashi/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

高橋 幸生 (TAKAHASHI YUKIO)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00415217

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし