

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23651103

研究課題名（和文） 反射型シングルショット時間分解軟 X 線顕微鏡の試作

研究課題名（英文） Development of a single-shot soft-X-ray reflection type microscope

研究代表者

末元 徹 (SUEMOTO TOHRU)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：50134052

研究成果の概要（和文）：

波長 13.9nm、パルス幅 7ps の軟 X 線レーザーを光源とし、フレネルゾーンプレートを結像素子として用いた斜入射型軟 X 線顕微鏡を構築した。Pt 膜上に作成した溝構造をシングルショットで鮮明に捉え、視野の中央部で、縦方向 200nm、横方向 1000nm の分解能を確認した。また、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  の視野範囲で、ほとんど解像度の劣化がないことが分かり、この顕微鏡が実用に耐えうることを実証することができた。

研究成果の概要（英文）：

A grazing angle incident reflection type soft x-ray microscope, using a Fresnel zone plate as an imaging element and a soft x-ray laser with a wavelength of 13.9 nm and a pulse width of 7 ps as a light source was developed. Groove structures made on a Pt film were clearly captured at a single shot exposure. The spatial resolution near the center of the field was 200 nm and 1000 nm in vertical and horizontal directions, respectively. The degradation of the resolution within  $100\mu\text{m}$  square was tolerable. This microscope was proven to have a performance sufficient for scientific use.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：複合新領域

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：ナノ計測、軟 X 線レーザー、顕微技術、時間分解

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) いろいろな顕微観察法

ナノスケールでの固体表面の観察手段として、SEM（走査型電子顕微鏡）、STM（トンネル顕微鏡）、AFM（原子間力顕微鏡）、PEEM（光電子顕微鏡）などがあり、いずれも完成度の高いものであるが、SEM、STM、AFM は、電子ビームや探針を走査して画像を得るもので、原理的に瞬間画像を取得することができない。唯一 PEEM はパルス電子線励起と結像電子光学系を組み合わせるこ

とで、瞬間画像を取得することが可能であり、電子状態やスピン状態の 2 次元の時間分解マッピングが可能になりつつある。しかし、現状ではシングルショットで画像を得ることは困難であり、表面の幾何学的形状（ドメイン境界や、ステップ構造など）のコントラストを得ることも困難である。

したがって、軟 X 線パルス光源を利用する今回の方法は他に例を見ないユニークな「ナノ表面観察手法」であると我々は考えている。本研究が成功すれば、可視における顕微鏡の

延長線上で使え、空間分解能が 40 倍高く、かつピコ秒でシングルショット撮影が可能な画期的な顕微鏡技術を手にすることができる。

## (2) 軟 X 線顕微鏡

X 線のエネルギーが高いほど（波長が短いほど）解像力は上がるが、物質との相互作用が小さくなるので、表面形状の観測は困難になってくる。両者の兼ね合いから 100 eV（波長 13 nm）付近の光が顕微鏡には最適であると言える。

最近、波長が短い軟 X 線を利用した、非常に解像度の高い軟 X 線顕微鏡の開発が活発化している。静的な画像は放射光利用で 15 nm 分解能のもの（W. Chao, *nature* **435**, 1210 (2005)）が報告されている。時間分解測定では、FEL（自由電子レーザー）からの軟 X 線パルスを光源として、SiN 薄膜上に作ったパターン破壊過程を 10 ps 時間分解能で測定したという報告がある（A. Barty, *nature photonics*, **2**, 415 (2008)）。しかし、これは透過配置の測定であり、特殊な方法で作成した非常に薄いフリースタANDING膜を試料としなければならないという問題がある。また、軟 X 線の吸収量は単に光路上に存在する物質の量（密度×厚さ）で決まるので、表面変位を検出することはできない。これに対し、我々は、反射型光学系を用いてピコ秒スナップショットが取得できる汎用性の高い顕微鏡を構築することを提案する。

## 2. 研究の目的

本計画は、反射型軟 X 線シングルショット顕微鏡観測が可能であることの実証実験を行うことを目的とする。具体的には、回折限界の空間分解能と、斜め入射において、実用に耐える広い観察領域を実現することを目指す。さらに可能であれば、時間分解の実証実験としてアブレーション初期過程の表面画像取得を行う。

## 3. 研究の方法

図 1 に各種物質における軟 X 線の進入深さを、光子エネルギーの関数として示す。各元素の内殻吸収端に対応した鋸歯状の構造が見られるが、大まかに見ると 30eV 以上の領域では高エネルギーほど進入深さが大きくなっていることがわかる。一方、点線は、軟 X 線の波長であり、空間分解能の目安を与える。従って、「背景」の節でも述べたように、固体の表面構造を 3 次元的に精密に観察しようとした場合、100eV 近辺の軟 X 線が最適であることが分かる。

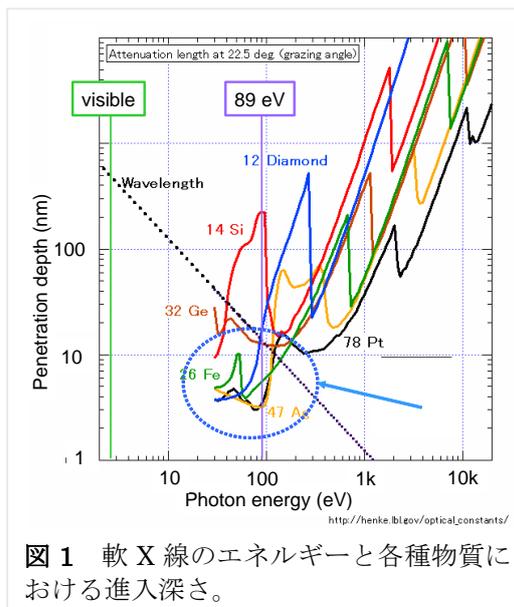


図 1 軟 X 線のエネルギーと各種物質における進入深さ。

## (1) 軟 X 線光源

日本原子力研究開発機構（原子力機構）において共同利用に供している波長 13.9 nm（エネルギー 89 eV）、パルス幅 7 ps の軟 X 線レーザー（図 2）は、上の条件を満たす理想的な光源であるので、本研究ではこれを用いた。この装置はシングルショットで画像取得が可能な高出力と、0.1 Hz という高い繰り返し性能を有しており、今回のような試行錯誤の必要な挑戦的な研究に適している。今回の実験では、空間分解能を上げるために、大きな立体角が必要なので、シングルターゲットにて運転を行った。

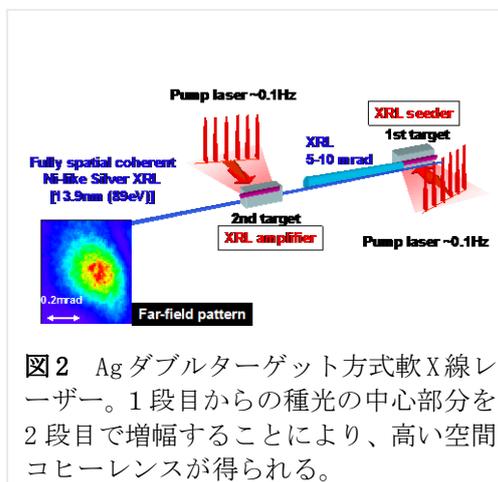


図 2 Ag ダブルターゲット方式軟 X 線レーザー。1 段目からの種光の中心部分を 2 段目で増幅することにより、高い空間コヒーレンスが得られる。

## (2) 光学系の基本設計

我々は、表面構造の凹凸の精密測定を主眼としたシングルショット干渉計の開発を進め、深さ方向に 1nm の分解能を達成している（T. Suemoto, et. al., *Optics Express*, Vol. 18, pp. 14114-14122 (2010)）。これまで顕微鏡としての性能は追求せず、結像には 1 枚の凹面鏡を用いて 20 倍の像を得ていたため、

面内方向の空間分解能は十分でなかった。そこで本研究では原理的に非常に高い倍率が実現できるフレネルゾーンプレート (FZP) を使用することによって高分解能化への道を開こうと考えた。高い倍率を持つ顕微鏡においては、同じ光子数を小さな観察領域に絞り込む必要がある。そこで本計画では、コンデンサーとして短焦点凹面鏡を用い、光学顕微鏡で一般的に用いられるケラー照明 (試料の少し手前に集光する) を採用し、観察領域を効率よく照明する。FZP としては、比較的安価で入手できる口径 0.5 mm、焦点距離 10 mm ( $\lambda=13.9$  nm において) のものを用いる。試料からの反射光 (散乱光) は FZP によって遠方に設置された X 線 CCD カメラ上に結像される。約 100 倍の拡大像を目標とする。CCD の画素サイズが 13  $\mu\text{m}$  なので、試料上換算で 130 nm 間隔の情報が得られると期待される。

### (3) 研究の進め方

本研究は大型実験設備による共同研究であるため、実験は年に 1~2 回のマシンタイム期間に行う。したがって、研究は、各マシンタイムに合わせた準備作業、実験、結果の解析というサイクルにより進められる。

光源および、周辺光学系、画像撮影装置 (X 線 CCD カメラ) は原子力機構に設置済みなので、本計画では、顕微光学系の設計製作が最重要課題になる。精密位置制御機構を含む顕微ユニットは、東京大学物性研究所において試作して最適化し、十分にテストしたものを原子力機構に持ち込んで本測定を行う。

## 4. 研究成果

### (1) 測定試料

試料は Si 基板上に蒸着した Pt 膜に FIB (収束イオンビーム) によってパターンを描画して作成した。また、ナイフによって作った傷も被写体として用いた。

### (2) 顕微光学系の詳細

今回構築した斜入射型軟 X 線顕微鏡の光学系を図 3 に示す。光学系はすべて真空中に設置されている。Ag プラズマから放射された軟 X 線レーザービーム (波長 13.9nm) は、MoSi 多層膜平面鏡によって 90 度方向に反射され、さらに  $f=250\text{mm}$  の MoSi 多層膜凹面鏡によって試料の手前約 30mm の位置に集光される。これが試料を照明するための仮想光源となる。

ビームは試料に 22.5 度の斜入射角で入射され、これにより試料上の短軸 100  $\mu\text{m}$  程度の楕円形の領域が照明される。反射、散乱された軟 X 線は、有効径 500  $\mu\text{m}$ 、 $f=10\text{mm}$ 、F 値 20 の FZP によって距離 L に設置した X 線用

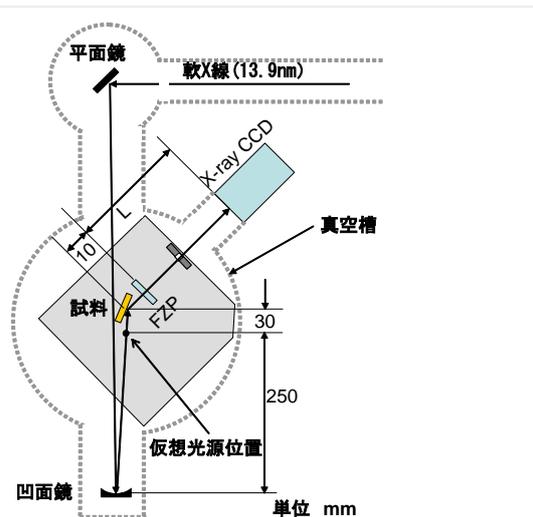


図 3 斜入射型軟 X 線顕微鏡の光学系

CCD カメラ上に結像される。倍率は  $L/10$  で与えられる ( $L \gg 10$  mm)。測定は  $L=500 \sim 1100$  mm の範囲で行った。Ag ターゲットから発生する可視光を除去するために、必要に応じて Zr 膜フィルターを挿入する。

図 4 に FZP による結像の原理を示す。実際には反射配置であるが、ここでは簡単のために、透過配置の光学系を示している。試料からの散乱光の FZP による 1 次の回折光は CCD 上で結像されるが、その他に、点光源による FZP の影 (ゼロ次) と -1 次の回折光が背景に重畳している。試料上の照明された領域がドーナツ状の明るい領域として結像されるので、この領域を利用して顕微観察を行う。

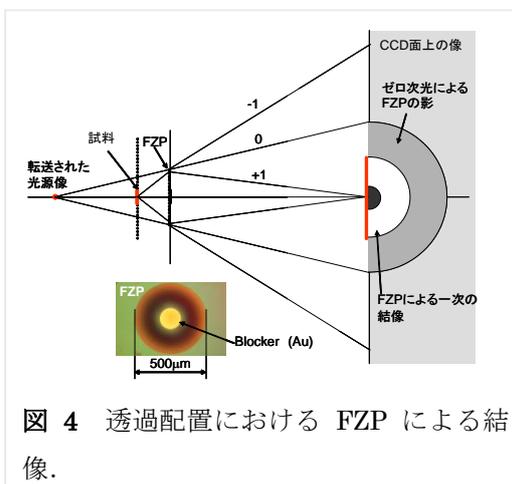


図 4 透過配置における FZP による結像。

ナツ状の明るい領域として結像されるので、この領域を利用して顕微観察を行う。

### (3) 実験結果：分解能の評価

倍率 79 の空間拡大倍率で、実際に取得された像を図 5 に示す。縦方向の空間分解能は横傷のエッジの立ち上がり幅から決定することができる。その幅は 1~1.5 ピクセルであり、CCD の 1 ピクセルは試料上で 170nm に相当するので、分解能は、170~255nm と算定

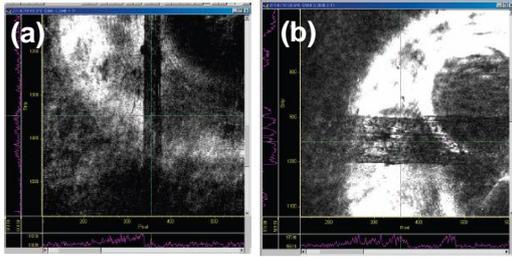


図5 倍率 79 で取得した縦傷(a)と横傷(b)。

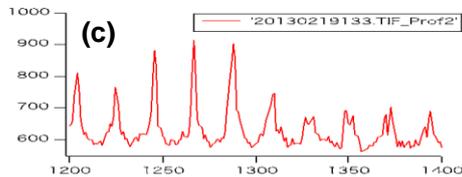
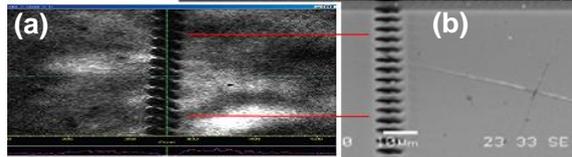


図6 FIB 周期模様の軟 X 線像 (a) と SEM 像 (b) の比較 (完全に同じ部位ではない)。倍率 104。実像と比較するため軟 X 線像は横方向に約 2.6 倍拡大している。(c)は、周期構造の縦方向の輝度分布。

される。横分解能は、斜入射角 22.5 度を考慮すると、この値の約 2.7 倍になる。

図 6(a)は、FIB 加工により Pt 膜上に作成された周期構造(周期  $3.1 \mu\text{m}$ )の 104 倍の像、(b)は SEM 像である。非常によく対応していることが分かる。(c)に示すのは(a)の周期構造の縦方向の輝度分布である。このグラフのエッジの立ち上がり幅より、縦分解能は  $130 \sim 190\text{nm}$  と算定される。一方、 $F=20$  の光学系



図7 縦方向には、 $118 \mu\text{m}$  (図の縦)の範囲が問題なく見えている。

における回折限界は  $170\text{nm}$  であり、ほぼ理論値に近い分解能を達成したと言える。FZP の大口径化を図る事で更なる分解能の向上が期待できる。

#### (4) 実験結果：視野と焦点深度の評価

図 7 に示すのは、図 6 と同じ周期構造を縦方向に  $118 \mu\text{m}$  の範囲で取得したものである。上下の端でやや解像度の低下が見られるが、十分に実用的なレベルと言える。

図 8 に示すのは FIB 加工によるクロス溝構造である。SEM 像 (e) との対応により、(d) の画像の試料面上でのサイズは  $402 \mu\text{m} \times 52.6 \mu\text{m}$  と校正された。横方向溝のエッジ部分の 3 倍拡大像を (a), (b), (c) に示す。細かい周期構造 (ピッチ約  $3 \mu\text{m}$ ) は FIB 加工時のビームスキャンにより形成されたものと思われる。周期構造は、中央部 (b) において最も鮮明に見えている。(a), (c) では上下斜め方向への像の流れが見られるものの、ある程度の横方向分解能は確保されている。 $100 \mu\text{m}$  程度の領域では実用的な分解能が実現されていることがわかる。

左右両端で収差が大きくなるのは、試料が光軸に対して斜めに配置されているため、試料までの距離が、FZP の焦点深度を超えて乖離するためと考えられる。

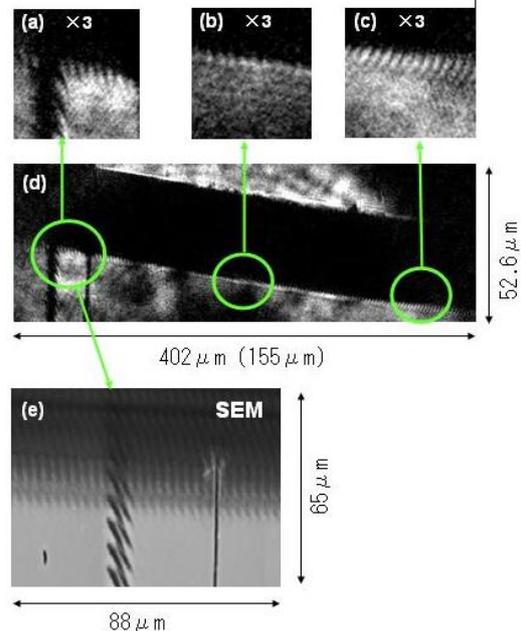


図8 焦点深度の評価のための 104 倍像。(d)はシングルショット軟 X 線顕微画像、(a)(b)(c)はその部分拡大図。(e)は(a)部分に対応する SEM 画像。長さはすべて試料上での値。ただし、(d)において、カッコ内に示したのは、画像上での見掛けの長さ。

## (5) まとめ

以上の結果より、FZP を用いた斜入射反射型軟 X 線顕微鏡によって、回折限界に近い空間分解能が得られ、十分な大きさの視野が確保されていることがわかった。横方向の実用視野は、焦点深度によって制限されているが、今回用いた FZP の F 値が 20 と比較的大きかったために、あまり深刻な影響を受けなかったものと考えられる。

因みに可視の顕微鏡ではサブミクロンの分解能を得るためには NA (開口数) を 0.8 程度まで大きくする必要があり、その場合の焦点深度は  $1\mu\text{m}$  以下になる。これに対して、軟 X 線顕微鏡では格段に大きな焦点深度が実現でき、この観点からも利用価値が高いであろう。

研究期間中にポンププローブによる時間分解を実施することはできなかったが、斜入射反射型軟 X 線顕微鏡の実証ができたので、本研究課題の最も重要な目標は達成できたものと考えている。

今後は、更なる分解能の向上、干渉計測との組み合わせによる、3 次元高分解能測定の実現、ポンププローブによるシングルショット時間分解測定へ展開を図りたい。

## 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 5 件)

- (1) 錦野将元, 長谷川 登, 富田卓朗, 河内哲哉, 山極 満, 末元徹, 他 2 名, 軟 X 線レーザー干渉計と反射率計測で見るフェムト秒レーザーアブレーション, レーザー学会第 436 回研究会報告, 査読無, 2012, 31-35  
DOI: なし
- (2) 富田卓朗, 長谷川登, 錦野将元, 河内哲哉, 末元徹, 軟 X 線レーザープローブによるアブレーションダイナミクスのイメージング, レーザー研究, 査読有, 40 巻, 2012, 592-597  
DOI: なし
- (3) M. Nishikino, M. Baba, T. Suemoto, N. Hasegawa, M. Ishino, T. Kaihori, T. Kawachi, M. Yamagiwa, Development of soft x-ray microscopy using Fresnel zone plate for observation of laser-induced surface dynamics, AIP Conference Proceedings, 査読有, In press
- (4) N. Hasegawa, Y. Ochi, T. Kawachi, M. Nishikino, Y. Minami, M. Baba, T. Tomita, T. Suemoto, 他 8 名,

Observation of the laser-induced surface dynamics using the single-shot soft x-ray laser probe, AIP Conference Proceedings, 査読有, In press

- (5) Takuro Tomita, Minoru Yamamoto, Noboru Hasegawa, Masaharu Nishikino, Masahiko Ishino, Tetsuya Kawachi, Mitsuru Yamagiwa, Tohru Suemoto, 他 4 名, Experimental verification of femtosecond laser ablation schemes by time-resolved soft x-ray reflective imaging, Optics Express, 査読有, 20 巻, 2012, 29329-29337  
DOI: 10.1364/OE.20.029329

[学会発表] (計 20 件)

- (1) 錦野将元, 軟 X 線レーザー干渉計による白金のフェムト秒レーザーアブレーションの初期過程(口頭), 2013年 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013年03月29日~2013年03月29日, 神奈川工科大学 (神奈川県)
- (2) 富田卓朗, 軟 X 線レーザーを用いた金属におけるレーザーアブレーションダイナミクスの観測(口頭), 日本物理学会 2013年年次大会, 2013年03月28日~2013年03月28日, 広島大学 (広島県)
- (3) 長谷川登, 軟 X 線プローブによるフェムト秒レーザーアブレーション過程の直接観測(II), 日本物理学会 2013年年次大会, 2013年03月27日~2013年03月27日, 広島大学 (広島県)
- (4) 長谷川登, 軟 X 線レーザープローブによるフェムト秒レーザーアブレーション過程の時間分解計測(口頭), レーザー学会学術講演会第33回年次大会, 2013年01月30日~2013年01月30日, 兵庫県姫路市
- (5) 錦野将元, 軟 X 線レーザー干渉計による白金のフェムト秒レーザーアブレーション(口頭), レーザー学会学術講演会第33回年次大会, 2013年01月28日~2013年01月28日, 兵庫県姫路市
- (6) 錦野将元, 軟 X 線レーザー干渉計と反射率計測で見るフェムト秒レーザーアブレーション(口頭), レーザー学会第436回研究会「短波長量子ビーム発生と応用」, 2012年12月03日~2012年12月03日, 宮崎市(宮崎県)
- (7) 富田卓朗, 軟 X 線イメージングによる閾値特性を持ったアブレーションダイナミクスの観測(口頭), 日本物理学会 2012年秋季大会, 2012年09月20日~2012年09月20日, 横浜国立大学 (神奈川県)
- (8) 長谷川登, 軟 X 線プローブによるフェムト秒レーザーアブレーション過程の直接観測(口頭), 日本物理学会 2012年秋季大会, 2012年09月20日~2012年09月20日, 横浜国立大学 (神奈川県)

- (9) 富田卓朗, 軟X線干渉計測と反射率計測で観るフェムト秒レーザーアブレーション(口頭), 2012年 応用物理学会秋季学術講演会, 2012年09月11日~2012年09月11日, 愛媛大学(愛媛県)
- (10) 錦野将元, プラズマX線レーザーの発生と物質アブレーション(招待), 2012年 応用物理学会秋季学術講演会(招待講演), 2012年09月11日~2012年09月11日, 愛媛大学(愛媛県)
- (11) Takuro Tomita, Single-shot soft x-ray reflective imaging of femtosecond laser ablation process on platinum (poster), ISSP International Workshop on Coherent Soft X-ray Sciences, 2012年06月29日~2012年06月29日, 東京大学物性研究所
- (12) Noboru Hasegawa, Development of the single shot soft x-ray interferometer for observation of the nanometer-scaled surface dynamics (poster), ISSP International Workshop on Coherent Soft X-ray Sciences, 2012年06月29日~2012年06月29日, 東京大学物性研究所
- (13) Tohru Suemoto, Observation of laser ablation dynamics by soft X-ray imaging and interferometry (invited), ISSP International Workshop on Coherent Soft X-ray Sciences, 2012年06月29日~2012年06月29日, 東京大学物性研究所
- (14) Masaharu Nishikino, Development of soft x-ray microscopy using Fresnel zone plate for observation of laser-induced surface dynamics (poster), International conference on X-ray lasers 2012, 2012年06月14日~2012年06月14日, France Paris
- (15) Noboru Hasegawa, Observation of the laser-induced surface dynamics using the single-shot soft x-ray laser probe (poster), International conference on X-ray lasers 2012, 2012年06月14日~2012年06月14日, France Paris
- (16) 長谷川登, 軟X線反射イメージングによるフェムト秒レーザーアブレーション過程の局所フルエンス依存性の観察, 日本物理学会 第67回年次大会, 2012年3月26日, 関西学院大学(兵庫県)
- (17) 富田卓朗, フェムト秒レーザーアブレーション過程における軟X線反射率の局所フルエンス依存性 II, 日本物理学会第67回年次大会, 2012年3月26日, 関西学院大学(兵庫県)
- (18) 錦野将元, フェムト秒レーザーアブレーション過程における軟X線反射率の局所フルエンス依存性 I, 日本物理学会第67回年次大会, 2012年3月26日, 関西学院大

学(兵庫県)

- (19) 富田卓朗, 白金におけるフェムト秒レーザーアブレーション過程 I, 日本応用物理学会第59回応用物理学関係連合講演, 2012年3月18日, 早稲田大学(東京都)
- (20) 錦野将元, 白金におけるフェムト秒レーザーアブレーション過程 II, 日本応用物理学会第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月18日, 早稲田大学(東京都)

[その他]

ホームページ等

東京大学物性研究所 末元研究室HP

[http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/organization/labs/suemoto\\_group.html](http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/organization/labs/suemoto_group.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

末元 徹 (SUEMOTO TOHRU)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号: 50134052

### (2) 研究分担者

長谷川 登 (HASEGAWA NOBORU)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・研究員  
研究者番号: 50360409

馬場 基芳 (BABA MOTOYOSHI)  
東京大学・物性研究所・助教  
研究者番号: 60159077

南 康夫 (MINAMI YASUO)  
横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・研究教員  
研究者番号: 60578368

### (3) 連携研究者

錦野 将元 (NISHIKINO MASAHARU)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・研究員  
研究者番号: 70370450

富田 卓朗 (TOMITA TAKURO)  
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・助教  
研究者番号: 90359547