

平成 21 年 5 月 14 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19360023  
 研究課題名 (和文) 薄膜構造変化の実時間追跡のための時分割X線反射率法の開発  
 研究課題名 (英文) Development of time-resolved X-ray reflectometry for real-time studies of structural changes of thin films  
 研究代表者  
 松下 正 (MATSUSHITA TADASHI)  
 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・名誉教授  
 研究者番号：40092332

研究成果の概要：測定中に機械的運動を何ら必要とせず鏡面X線反射率曲線プロファイル全体を同時に測定し、サブ秒～ミリ秒の時分割測定を可能とする方法を開発した。これを用いシリコン基板上のアゾベンゼンを分子中にもつ光応答高分子 LB 膜 (6Az10PVA ; 9 層) を形成し、波長 375nm の紫外レーザー (CW、8mW) 光を照射しながら X 線反射率曲線を測定したところ、紫外光照射後 10 分程度から X 線反射率曲線に変化が現れることを観測できた。また、液体表面 (エチレングリコールおよび水) からの X 線反射率曲線の測定に成功し、水中に球状タンパク質分子を注入するとタンパク質分子が水面で unfolding を起こすことによる X 線反射率曲線の時間変化を観察できた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2008年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

## 研究分野：放射光科学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：ビーム応用、時分割測定

## 1. 研究開始当初の背景

X線反射率測定法は、膜厚 ( $\sim 0.1 \text{ \AA}$  の精度)、表面・界面の粗さ ( $\sim 0.1 \text{ \AA r.m.s.}$  の精度) や薄膜表面に垂直な方向の精密な電子密度を測定することができ、かつ気体・固体、気体・液体、固体・固体の埋もれた界面や、結晶性を持たない薄膜も研究対象とすることができるために、薄膜構造研究のための重要なプローブのひとつとして、広く認識され利用されている (例えば、シリコン酸化膜の生成方法による膜密度の違いと絶縁性能の間の相関性、シリコン窒化膜、ポラスシリカの誘電率と膜密度の関係、水面上の両親媒性有機薄膜の構造研究、高分子薄膜、

脂質薄膜、磁気記録媒体多層膜、氷表面上の表面融解層の存在など)。

このように X 線反射率測定法は薄膜構造研究にとって有用な手法として確立されているが、対象となる薄膜に対しての外的刺激による構造変化を追跡しようとする、現在の技術では大きな限界があると言わざるを得なかった。それは、通常の X 線反射率測定では、結晶モノクロメーターで単色化した X 線の試料への照射角  $\alpha$  をゴニオメーターの回転により逐次変化させて反射強度の表面垂線方向の散乱ベクトル  $q=4\pi\sin\alpha/\lambda$  ( $\lambda$ : X 線の波長) の関数として逐次測定する (角度分散法) ために、反射率曲線の測

定には放射光を用いても10分~20分程度の時間が必要で、試料の定常状態の観察にとどまっていた。角度分散法のこの欠点を克服することを意図して、試料表面に白色X線を一定のすれすれの照射角で入射させ反射X線をエネルギー分散型固体検出器で測定する方法が、試みられているが、検出器の計数率の限界のために検出器にあまり強いX線が入射することを避けねばならないので測定時間は10秒程度から数百秒かかっており、本研究を開始する時点ではサブ秒からミリ秒でおきる構造変化を追跡することを可能とする測定法は存在していなかった。

何らかの外的刺激により物性等が時間的に変化している薄膜の研究にX線反射率法を適用し、構造についても時間変化を実時間追跡したいというニーズは多くの関連分野に潜在的に存在する。サブ秒からミリ秒の時間分解能が実現すれば薄膜の成長過程の実時間構造研究、薄膜の熱処理中の構造変化の実時間観察、ガスセンサーとなるような機能を持つ薄膜（気体の吸着、膜中への拡散に伴う伝導率などの変化に伴う膜構造変化）、水面上のりん脂質膜へのタンパク分子の吸着に伴う構造変化、など、多岐の分野に亘って研究対象が広がることが期待された。

## 2. 研究の目的

ポリクロメーターで分散し進行方向とエネルギーに1:1の対応のある集束X線ビームを作成しX線エネルギーの関数としてX線反射率曲線プロファイル全体を同時にミリ秒~サブ秒の時間分解能で連続測定が可能となるX線反射率計を開発することを目的とした。それを用い、置かれる環境の急激な変化や外的刺激による薄膜や界面の構造変化の実時間追跡が可能なることを実例をもって示すことを目指した。

## 3. 研究の方法

本研究で実現しようとしているX線反射率計の概略図を図1に示す。X線反射率は試料表面に垂直な方向での散乱ベクトル  $q=4\pi \sin\alpha/\lambda$  ( $\alpha$ : 入射X線が試料表面となす角度、 $\lambda$ : X線の波長) の関数として変化し、試料による

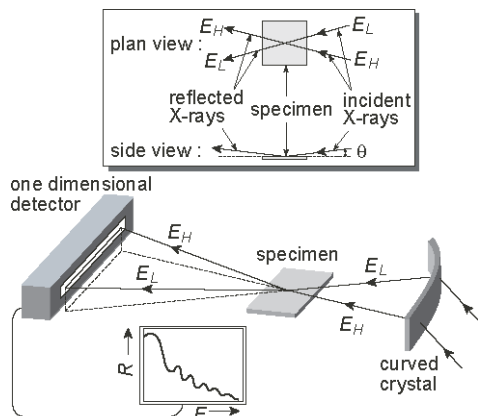


図1. 多波長同時分散型X線反射率計の配置

が $q$ の範囲として大きくても通常 $0.05\sim 0.8\text{\AA}^{-1}$ 程度の範囲の測定が行われX線反射率の値は $q$ の値に依存して1.0に近い値から $10^{-7}\sim 10^{-10}$ と広い範囲に亘ることがある。通常角度分散測定法では、波長 $\lambda$ を一定値に設定し照射角 $\alpha$ を変化させて反射率の $q$ 依存性を測定する。一方、本研究では、ほぼ水平方向に扇型に収束後発散しX線ビームの進行方向に依存してX線の波長あるいはエネルギーが一桁程度（例えば、 $1.6\text{\AA}\sim 0.16\text{\AA}$ ）連続的に変化するX線束を一定の照射角 $\alpha$ で試料表面に照射・反射させ、後方に配置した1次元検出器で反射X線の1次元強度分布を測定することによりX線反射率の $q$ 依存性の曲線すなわちX線反射率曲線全体を高速に同時測定する手法を確立する。

## 4. 研究成果

### (1) シリコン基板上の金薄膜からのX線反射率曲線

図1に示すように白色X線を彎曲結晶に入射させ、進行方向の関数としてエネルギーが $8\text{keV}\sim 40\text{keV}$ と広い範囲を変化する集束ビームを実現し、どの光線でも視射角が等しいように試料表面で反射させ、反射ビーム強度分布を測定することにより、反射率曲線全体をX線エネルギー（波長）の関数として一度に測定できることを示した。1秒露光では反射率 $2\times 10^{-6}$ 程度まで、2ミリ秒では反射率 $10^{-3}$ 程度までの測定ができ（図2）、また試料回転中の反射曲線の変化をサブ秒分解能で時分割測定できている（図3）。

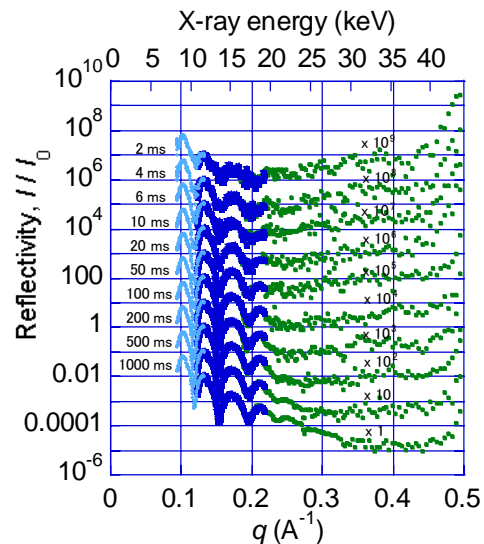


図2. 露光時間2ms~1sで得られたX線反射率曲線。シリコン基盤上の金薄膜(14.3nm)

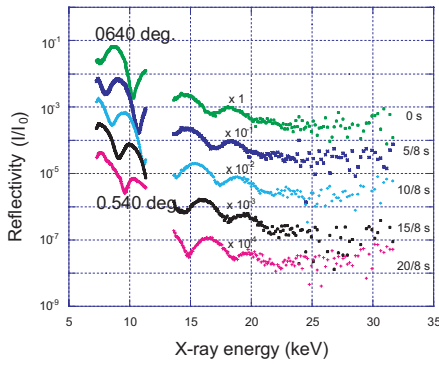


図3. 回転中の試料（シリコン基盤上の14.3nm厚の金薄膜）から20msの時間分解能で得られたX線反射率曲線

(2) 多層膜ポリクロメーターを用いる方法  
 一方、図1の配置では試料まわりのスペースが極めて小さい、エネルギー分解能が必要以上に高くX線強度が減少するという問題点もあり、これらを解決するために結晶ポリクロメーターの代わりに、表面に沿って周期膜厚が連続的に変化している多層膜（図4）を用いた方法の開発も行った。多層膜を形成したシリコンウェハ4枚を楕円基板上にクランプすることにより実質的に60cmの距離にわたり周期膜厚が約6倍変化している多層膜ミラーを作成し、約5keV～30keVの範囲でエネルギーが進行方向の関数として変化する収束X線束を作成した。予備的実験の段階であるがX線反射率曲線を $10^{-4}$ の桁まで測定できた（図5）。またエチレングリコール（図6）や水などの液体表面からのX線反射率曲線を測定できることも示すことができた。

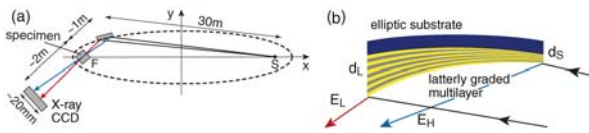


図4. 楕円基板上で周期膜厚が表面に沿って変化している多層膜ポリクロメーターを用いた反射率計の配置

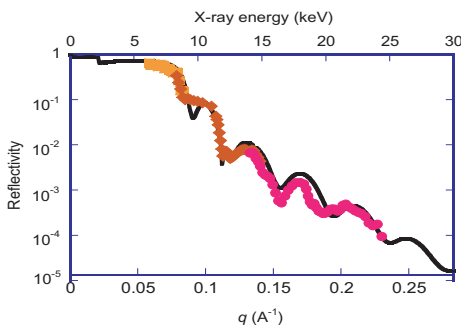


図5. 多層膜ポリクロメーターを用いたX線反射率計を用いて測定されたX線反射率曲線。試料はシリコン基盤上の14.3nm厚の金薄膜。

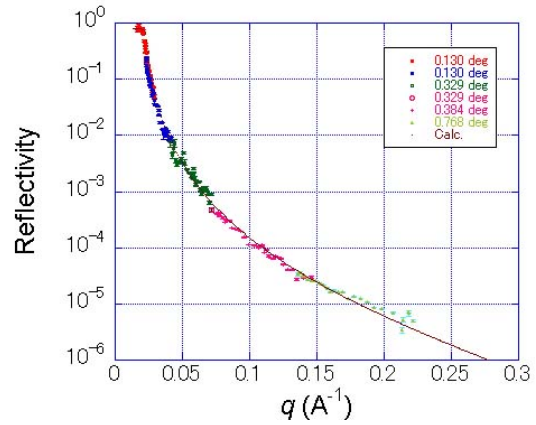


図6. エチレングリコール液面からのX線反射率曲線。赤点；実験データ。青実線；計算値。

(3) 光応答高分子LB膜からのX線反射率曲線の時間変化

アズベンゼンを含む高分子からなるLB膜（6Az10PVA）に紫外光（波長375nm）を照射するとアズベンゼン分子がトランスからシスの状態に異性化しそれに伴いLB膜の厚さが数%程度変化することが予想される。UV紫外光照射中に連続的にX線反射率曲線を測定するとLB膜の厚さの変化に対応してX線反射率曲線のプロファイルも時間とともに変化する様子を初めて観測することができた（図7）。測定した反射率曲線からデータをまとめた各エネルギーでのX線反射率の値の時間変化をプロットしてある。この変化はLB膜の膜厚が約3%小さくなったものに相当することが解析からわかった。

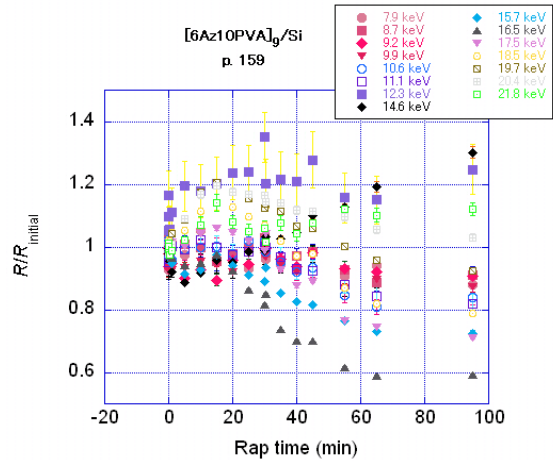


図7. 紫外光（375nm）照射中のアズベンゼン分子を含む光応答高分子LB膜からのX線反射率曲線の各X線エネルギーにおける変化。

(4) 水中から水面への球状タンパク質分子の拡散・展開によるX線反射率曲線の変化

図4に示した多層膜ポリクロメーターを用いる方法では試料周りの空間が十分とれることか

ら、水面からのX線反射率を測定できるトラフを設置し、水中に球状タンパク質を分散させるとタンパク質分子が水面に凝集し unfolding を起こすことにより水面での電子密度分布の変化することに対応するX線反射率曲線の時間変化を1分の時間分解能で観察することができた(図8)。

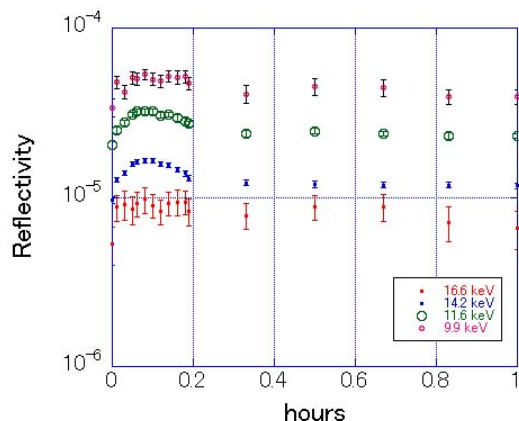


図8. 水中に投入した球状タンパク質が水面に凝集し unfolding してゆく過程でのX線反射率の変化。

(5) 研究成果のまとめと今後の見通し

本研究においてX線反射率曲線全体をX線エネルギーの関数として同時に測定する新しい方法を開発した。装置の能力としては数十ミリ秒の時間分解能でX線反射率曲線を測定できることを示すことができた。また、実際に外的刺激を受けて構造が変化する例としてアゾベンゼンを含む光応答高分子LB膜の紫外光励起による構造変化および球状タンパク質分子の水面への拡散・展開に起因するX線反射率曲線の変化を約1分の時間分解能で追跡できた。

今後の課題として、(i)測定可能な散乱ベクトルの大きさの範囲を広げること、(2)測定可能な低反射率の限界を現在の $10^{-6}$ から $10^{-8}$ に下げること、などがあげられる。(i)に対しては多層膜を用いたKirkpatrick-Baez光学系を用いること、(ii)、(iii)に対してはこれまでに利用した光源に比べて100倍~1000倍強い光源を用いることにより解決の可能性がある。そのような光源としてはSpring-8があるので今後その利用を進める。

## 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 3件)

- ① T. Matsushita, E. Arakawa, Y. Niwa, Y. Inada, T. Hatano, T. Harada, Y. Higashi, K. Hirano, K. Sakurai, M. Ishii and M. Nomura, “Simultaneous Multiwavelength Dispersive X-ray Reflectometer For

Time-Resolved Reflectometry” The European Physical Journal Special Topics 167, 113-119 (2009) (査読あり)

- ② Tadashi Matsushita, Yasuhiro Niwa, Yasuhiro Inada, Masaharu Nomura, Masashi Ishii, Kenji Sakurai and Etsuo Arakawa.

“High-Speed X-ray Reflectometry in Multiwavelength-Dispersive Mode” Applied Physics Letters, 92, 024103 (2008) (査読あり)

- ③ T. Matsushita, Y. Inada, Y. Niwa, M. Ishii, K. Sakurai, and M. Nomura, “Curved crystal X-ray optics for a new type of high speed, multiwavelength dispersive X-ray reflectometer” *J. Phys. : Conf. Ser.* 83 (2007) 012021 (査読あり)

[学会発表] (計 10件)

- ① 第22回日本放射光学会年会・放射光合同シンポジウム (2009年1月11日、東京大学本郷キャンパスZ) 「傾斜膜厚 (laterally graded) 多層膜ポリクロメーターを用いた多波長同時分散型X線反射率計」松下 正, 荒川悦雄, 羽多野忠, 原田哲男, 東 保男, 平野馨一
- ② 第69回応用物理学会学術講演会 (2008年9月3日、愛知県春日井市 中部大学) 「多層膜分光光学系を用いた多波長同時分散型X線反射率計 - 試作とテスト実験 -」松下 正, 荒川悦雄, 羽多野忠, 原田哲男, 東 保男, 平野馨一
- ③ The general Assembly of International Union of Crystallography (2008年8月24日、大阪中ノ島、国際コンベンションセンター) Quick X-ray reflectometry in simultaneous multiwavelength dispersive mode T. Matsushita, E. Arakawa, Y. Niwa, Y. Inada, T. Hatano, T. Harada, Y. Higashi, K. Hirano, K. Sakurai, M. Ishii and M. Nomura
- ④ The 10<sup>th</sup> International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering (2008年7月4日、France, Paris, Soleil) 「Simultaneous Multiwavelength Dispersive X-ray Reflectometer For Time-Resolved Reflectometry」T. Matsushita, E. Arakawa, Y. Niwa, Y. Inada, T. Hatano, T. Harada, Y. Higashi, K. Hirano, K. Sakurai, M. Ishii and M. Nomura
- ⑤ 日本物理学会第63回年次大会 (2008年3月24日、東大阪 (近畿大学) 24pWG-3) 「鏡面X線反射強度曲線の時分割測定の開発」(松下正, 荒川悦雄<sup>A</sup>, 丹羽尉博, 稲田康宏, 石井真史<sup>B</sup>, 桜井健次<sup>B</sup>, 野村昌



- 治, 平野馨一)
- ⑥ 第21回日本放射光学学会年会・放射光合同シンポジウム(2008年1月13日、草津(立命館大学))  
「鏡面 X 線反射率曲線の時分割測定を目指した新しい測定法の開発」(ポスター: 松下 正、丹羽尉博、稲田康宏、荒川悦雄、石井真史、桜井健次、野村昌治)
- ⑦ Second Asia-Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research」(2007年11月1日～2日、新竹(Hsinchu)、台湾)  
「 High-Speed, Multiwavelength Dispersive X-ray Refelctometer Utilizing Curved Crystal Polychromator」(ポスター: 松下、丹羽、稲田、石井、桜井、野村、荒川)
- ⑧ 日本物理学会第62回年次大会(2007年9月21日～24日):北海道大学札幌キャンパス。  
「X線鏡面反射強度曲線の時分割測定をめざした新しい測定法の開発」(22aTC-5:口頭発表、松下、丹羽、稲田、石井、桜井、野村)
- ⑨ 第68回応用物理学会学術講演会(2007年9月4日～8日):北海道工業大学。シンポジウム「X線・中性子による quick 反射率法の展望―表面や埋もれたナノ構造の変化を追う (III)」  
「quick のための装置技術:ポリクロメーターを用いた新しい反射率測定技術」(9月4日:口頭発表、松下)
- ⑩ 埋もれた界面のX線・中性子解析に関するワークショップ 2007 ('Buried' Interface Science with X-rays and Neutrons 2007)  
(社)応用物理学会 埋もれた界面のX線・中性子解析グループ・東北大学金属材料研究所共催、2007年7月22日～24日):東北大学金属材料研究所。  
「X線反射率の高速測定法の開発―彎曲結晶ポリクロメーターを用いた新しい方法」(Development of a high speed X-ray reflectometer- a new approach utilizing a curved crystal polychromator) (7月23日:口頭発表、松下)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松下 正 (MATSUSHITA TADASHI)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・名誉教授  
研究者番号:40092332

### (2) 研究分担者

飯田 厚夫 (IIDA ATSUO)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授  
研究者番号:10143398

野村 昌治 (NOMURA MASAHARU)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授  
研究者番号:70156230  
稲田 康宏 (INADA YASUHIRO)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授  
研究者番号:60242814

(2007年度のみ)

桜井 健次 (SAKURAI KENJI)  
物質・材料研究機構・量子ビームセンター・グループリーダー  
研究者番号:00354176  
石井 真史 (ISHII MASASHI)  
物質・材料研究機構・量子ビームセンター・主任研究員  
研究者番号:90281667  
雨宮 慶幸 (AMEMIYA YOSIYUKI)  
東京大学・新領域創成科学研究科・教授  
研究者番号:70151131

### (3) 連携研究者

(2008年度のみ)

桜井 健次 (SAKURAI KENJI)  
物質・材料研究機構・量子ビームセンター・グループリーダー  
研究者番号:00354176  
石井 真史 (ISHII MASASHI)  
物質・材料研究機構・量子ビームセンター・主任研究員  
研究者番号:90281667  
雨宮 慶幸 (AMEMIYA YOSIYUKI)  
東京大学・新領域創成科学研究科・教授  
研究者番号:70151131