

## 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25年 5月30日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22651034

研究課題名（和文）共鳴軟X線GISAXS法実現によるナノ多層化材料の3次元機能構造の可視化

研究課題名（英文）Resonant Grazing-Incidence Small-angle soft X-ray scattering method and its application to three-dimensional structure analysis of multilayer thin films

研究代表者：

奥田 浩司（OKUDA HIROSHI）

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50214060

研究成果の概要（和文）：通常X線回折に用いられる波長より長波長である軟X線は軽元素の識別、鉄などの磁性敏感などの特性を持つため、本研究では軟X線を利用して薄膜の内部のナノ構造を評価する手法である軟X線すれすれ入射小角散乱法（GISAXS法）を実現し、元素の吸収端での異常分散効果も利用して三次元構造の評価をおこなった。薄膜の3次元構造の表面からの深さ依存性や薄膜と基板の異常分散効果を利用してコントラストを消す（見かけ上基板が存在しないような散乱を観察する）といった成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：Resonant and nonresonant Grazing-incidence small-angle Soft X-ray scattering (SX-GISAS) has been developed to investigate three dimensional structures and their dependence on the distance from the surface. It has been demonstrated that GISAXS analysis with hard X-rays and that with soft X-rays agree each other, with apparent difference arising just from the curvature of the Ewald sphere. As a typical application of resonant GISAXS, contrast matching between the substrate and the multilayers has been demonstrated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	0	1,500,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	480,000	3,580,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学

キーワード：表面界面ナノ構造、共鳴軟X線散乱法、GISAS、コントラスト変調

## 1. 研究開始当初の背景

(1) すれすれの角度でX線を入射して薄膜の3次元構造を評価するGISAXS法は自己形成する半導体ナノドットやナノ粒子系、ブロック共重合体などの高分子や合金、溶液およびテンプレート構造など、薄膜の3次元構造の制御・評価に有効な方法として盛んに研究されてきており、日本でも高分子材

料を中心に薄膜内部の構造形成のその場観察法として使われるようになってきている。研究開始時には、国内ではナノ構造評価としての小角散乱（SAS）法のコミュニティは形成されていたものの、まだすれすれ入射のX線は8-12keV領域の硬いX線で試行する研究者が散見されるという状況であった。

(2) 一方、薄膜の3次元構造・機能評価と言

う観点から見ると、薄膜評価法としての硬X線によるGISAXS法にはいくつかの制限があり、更なる構造評価の観点からはその制限を打ち破る手法拡張が求められていた。例えば硬X線では高分子や生体分子を含むような軽元素主体の薄膜においては硬いX線は透過しすぎ、深さ分布の評価が難しいこと、軽元素のラベリングに必要な吸収端や3d遷移元素のL吸収端は軟X線領域にあること、などであり、軟X線を利用したGISAXSの実現がきわめて重要な次のステップになると考えるに至った。しかし当時は軟X線でのGISAXS自体我が国では申請者以外に例はなく、要素技術の検討から進めていく必要のある挑戦的な課題であった。課題終了後の現段階では軟X線領域での散乱測定的重要性が認識され、軟X線散乱の専用ビームライン設置(海外)や軟/硬X線散乱ビームライン建設(筑波)が進められている。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は軟X線領域でGISAXS法による3次元構造評価手法を確立し、異常分散効果を利用した元素識別およびコントラスト制御散乱測定法として薄膜の3次元構造を評価する事、さらに確立されつつある硬X線GISAXS法による評価結果との定量的な解析情報の比較検証をおこなう事を目的とし、さらにGISAXS法による機能-構造相関の解明の典型的な例としての磁性ナノドット系への適用をおこなう事を目的とした。本研究は手法としてのFeasibilityを明かにする事を目的とするため、検出器としてはイメージプレートを利用した。実用的な、すなわち実質的な材料評価手法としての測定効率を目指す、上述のような新設の施設では、数千万円～一億円をかけて大型の半導体二次元検出器を導入している、あるいは導入が計画されているが、基本的に手法としては本研究の成果がそのまま応用できるものであると考える。

## 3. 研究の方法

GISAXS測定は軟X線GISAXSについては高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設の軟X線ビームライン、BL11A, BL16Aを用いておこなった。同じ試料のより精密な比較検証のため、硬X線によるGISAXS測定は同じく放射光研究施設のBL6AならびにSPring8のBL03XUを用いておこなった。また、後述するが、GISANSのテスト測定に関してはJPARCのBL17(写楽)を用いた共同研究としておこなった。

## 4. 研究成果

(1) 軟X線によるGISAXS測定によ

る薄膜中のナノ3次元構造の深さ方向分布の解明について: 1.8keV程度の軟X線を使用すると全反射臨界角が通常の硬X線の4倍程度大きくなり、吸収の小さい軽元素薄膜、例えば高分子のブロック共重合体膜のような薄膜のX線侵入長の精密制御が容易になる。図1はSEBS (polyStyrene-block-poly(Ethylene-co-But-1-ene)-block-polyStyrene Triblock Copolymer) 薄膜を熱処理した試料に対して入射角制御によってX線侵入深さを変化させていった場合の、マイクロ相分離構造によって形成される格子定数の変化を表している。

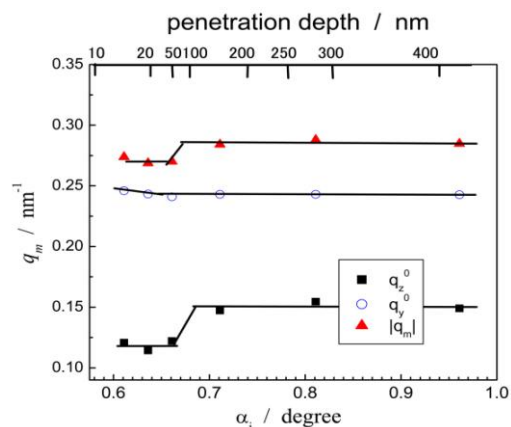


図1 ミクロ相分離したSEBSの基板水平、垂直方向の格子定数の深さ依存性

この試料は熱処理によって球状ドメインを形成するポリスチレン部分がバルク状態ではbcc格子を組む事が知られている一方、最表面のSPM観察では構造が緩和している可能性が示唆されている。軟X線GISAXS法で評価すると図1より非常に明確に試料表面から数十ナノメートル程度の部分が構造緩和層として格子定数の変化を示していることがわかる。このような評価は他の手法では現状では困難であり、例えばブロック共重合体のようなポリマーあるいはポリマーアロイを利用したテンプレート作成や表面機能構造の形成時、表面近傍の3次元構造がバルクから予想されているものと同じであるか否かを定量的に与えるとい

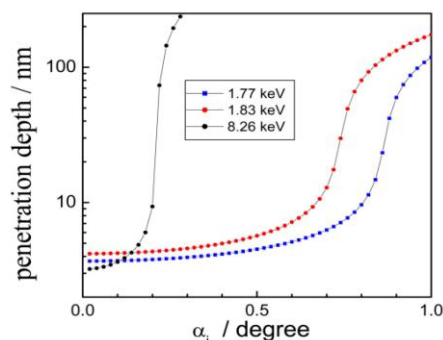


図2 軟X線、硬X線の高分子材料に対する侵入深さの入射角依存性

う意味で重要な手法になると期待される。原理的には硬X線を利用した従来のGISAXS法でも入射角を精密制御すれば同様の計測が可能になるはずであるが、実際には図2に示すように臨界角近傍での侵入深さの立ち上がりが硬X線では非常にシャープになるため、このような自己形成型のナノ構造薄膜で最も興味を持たれる10から100nmのオーダーでの表面構造の定量評価をおこなうには角度幅が小さすぎる。これは単に角度の精密制御を実現すればよいという事ではなく、その角度分解能に対応するだけの表面ならびに試料エッジの平坦性が担保されている必要があることを示しており、実際問題としてはメニスカスや基板のたわみなどによってデータが大きな影響を受けてしまい、必要な深さ分解能が得られない。従って実際の薄膜試料の深さ方向の構造分布を評価するという観点から、軟X線によるGISAXS法は非常に有力な手法である事が実証された。(J. Appl. Cryst. 2011)

(2) 基板と薄膜のコントラストマッチングによる動力学効果の抑制

次に軟X線領域における異常分散効果の利用による薄膜構造評価に関する成果について示す。図3はSiのK吸収端におけるSi(基板)、高分子と水の原子散乱因子密度を計算した結果である。通常原子番号14

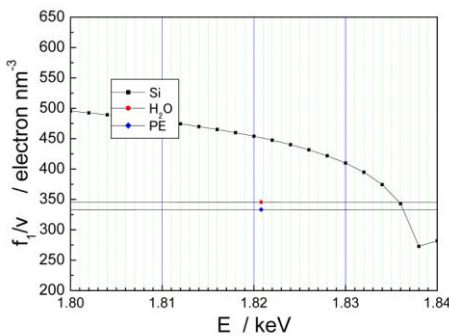


図3 SiのK吸収端近傍でのSi基板、水、ポリエチレンの原子散乱因子の変化

のSiは炭素水素酸素などから成る高分子や水と比べて十分屈折率( $\delta$ )が大きいと考えられるが、SiのK吸収端ごく近傍の共鳴条件を利用することによって高分子や水の見かけの電子密度をSi基板に等しくする「コントラストマッチング」が可能であることを示している。通常コントラストマッ

グは中性子を利用して重水素と水素の混合比によって溶液と試料の一部のコントラストを調整するという使い方がされるが、本方法は異常分散を利用するためにコントラストごとにアイソトープ比を変えた試料を再調整する必要がない。図4はこれによ

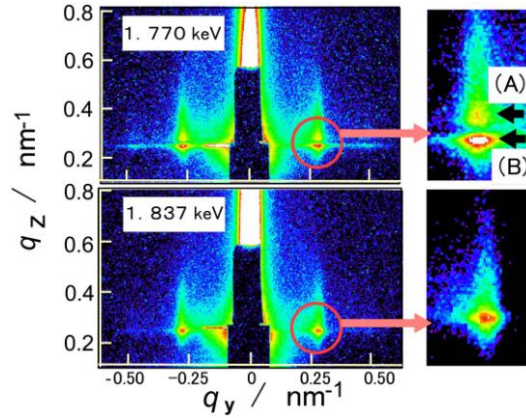


図4 SEBS/Siのコントラストマッチング条件(下)と外れたところ(上)のGISAXSパターン (J. Appl. Cryst. 2012)

コントラストマッチング条件が実現されている事を示すGISAXSプロファイルである。すなわち、Siに起因するYoneda Lineと高分子(SEBS)に起因するYoneda Lineの2本が観察されていたものが、コントラストマッチングポイントでは一本のYoneda Lineのみが観察されるようになった。中性子のコントラストマッチング実験と比較してGISAXS測定において基板とのコントラストマッチングをとった共鳴GISAXS測定は以下のような意義を持つと考えられる。

GISAXS測定が透過小角散乱と比較して解析が困難である場合が多いとされる原因のひとつに動力学効果の正確な見積りの困難さがある。すなわち基板界面での反射波由来の補正項と、基板界面粗さまたは構造由来の散漫散乱がボルン項に重畳して観測されるが、その強度見積りが困難である。コントラストマッチングにより基板と薄膜の界面での屈折率差をなくしてしまえば原理的に基板界面での反射が消滅するため、解析は飛躍的に容易になるとともに精度が向上する。本研究ではGISAXS特有の動力学効果に対して解析を容易にする実験的なアプローチとしてのコントラストマッチングを試み、計算による予想と良い対応を示す結果を得ることができた。これにより、透過小角散乱で原子散乱因子を制御するという共鳴小角散乱法に対し、GISAXSにおいて屈折率による動力学効果制御と言う観点からの共鳴GISAXS測定に取り組み、期待していた効果を確認する事に成功した。

(3) ナノ磁性粒子分散高分子薄膜のGISAXSによる構造評価と軟X線回折計のテスト測定

2keV領域での軟X線GISAXS法と共鳴散乱の利用に目処が立ったため、次により軟らかいFEL吸収端のエネルギーでのGISAXSの試行のための評価用標準サンプルを作成した。図5はSi基板上に作成したマグネタイト分散高分子薄膜の8.2keVでのGISAXSパターンを示している。このエネルギーでは吸収が小さく、X線のフラックスが高いため、電荷散乱による構造評価をおこなうのに適している。

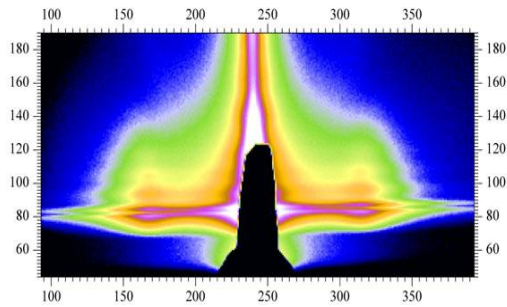


図5 硬X線によるFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子分散PS膜のGISAXSパターン予備評価の結果

得られた解析結果から磁性ナノ粒子は直径8nm、粒子間距離は約10nmとなり、比較的密にパッキングしている事がわかる。一方、SQUIDによる磁化測定から求めたナノ粒子密度は有意に低い事がわかった。極小角散乱による解析の結果、ナノ粒子クラスターが分散するという2重構造を持っていることが明かとなった。このような予備評価の完了した試料について、FEL吸収端近傍での散漫散乱強度の予備測定をPFのBL16Aでおこなった。永久磁石で試料磁場制御した高真空用試料ステージを製作し、PFとの共同研究で高真空チャンパーに挿入、電荷散乱の試験測定を行い、測定条件の検討を試みた。しかし、この調整、予備測定が終わった時点で震災が発生し、ビームライン、チャンパー使用に問題が生じ、その後の共同実験の継続が困難になった。共同研究先の装置であり、復旧見込みが立てづらいため、ナノ磁気構造のGISAXSによる解析への展開という当初方針を継続するための代替手段として、元素選択性はないものの磁気モーメントに対する感度をもつ中性子の利用を平行して検討する事にした。以下にその結果を示す。

(4) ナノ磁性粒子分散高分子薄膜を利用したGISANS測定の試行実験

放射光を利用したGISAXSは光源が高輝度であるという特性から、試料位置でのX線サイズが十分小さいため容易に実行できる

環境にある。しかし中性子は高強度化が達成されているものの、まだGISAXSの測定がそのまま可能になる環境にはないため、現状としてどの程度の散乱強度が得られ、計画されている光学系、測定系の改良によってどの程度の信号が期待されるかを呼び検討することとなった。本実験は原子力機構武田全康博士、坂口佳史博士、水沢まり博士との共同実験としておこなった。現時点では点検出器に

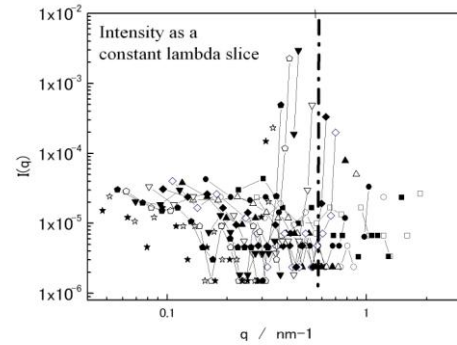


図6 JPARC BL17 (写楽)における図5の試料のGISANSデータ。波長帯ごとの積算でqz方向については積分されている。

よる反射率光学系を利用した測定であったため、qz方向(Yonedaから上)積分強度をqyの関数として測定した。図6はその結果を示している。現時点ではまだ図5との対応がつけられる強度に達しておらず、これは検出器の問題ではないと考えられ、ステーションで計画されている光学系改良を待つ必要がある。

結果として、2keV領域の共鳴GISAXSについては深さ方向の3次元構造分布を求める事に成功し、さらに共鳴効果による屈折率マッチングによって基板界面反射を抑制して動力学的效果の影響を受けやすい表面近傍の面内構造を詳細に検討することができるという反射消失の条件を実証した。さらに軟らかいX線については予備実験が終了した段階で装置利用に問題が生じたため、別のスピン敏感プローブとしてGISANSの可能性の検討をおこなった。現時点では定量解析に耐えるプロファイルは得られなかったものの、GISAXS強度をガイドとする事によって期待される散乱との比較などにより、定量測定に向けて必要な課題の洗い出しができた。解析の観点からは白色光利用に特有の動力学效果の波長依存性の取り扱いが重要になると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① H.Okuda, K.Takeshita, S.Ochiai, S.Sakurai, Y. Kitajima, H.Ogawa 'Contrast matching of an Si substrate with polymer films by anomalous

dispersion at the Si K absorption edge' J. Appl. Cryst. (2012). 45, 119-121 doi:10.1107/s0021888981105206X 査読有

- ② H.Okuda, K.Takshita, S.Ochiai, S.Sakurai, Y.Kitajima 'Near-surface relaxation structure of annealed block copolymer film on Si substrates examined by grazing-incidence small-angle scattering utilizing soft X-rays' J.Appl.Cryst.44(2011)380-384 査読有 doi:10.1107 /S002188981 1003578
- ③ H.Okuda, K.Takeshita, M.Kato, S.Ochiai and K.Kitajima: Effect of Ewald sphere curvature on the GISAXS analysis of capped Germanium nanodot samples in the soft X-ray region J. Phys. Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 24 (2011) 012015. doi:10.1088/1757-899X/24/1/ 012015 査読有
- ④ H.Okuda, M.Kato, K.Kuno, S.Ochiai, N. Usami, K.Nakajima and O.Sakata: A grazing-incidence small-angle scattering on capped Ge nanodots in layer structures', J.Phys. Condens. Matter 22 (2010) 474003(7p) doi: 10.1088/0953-8984/ 22/47/ 474003. 査読有

[学会発表] (計 15 件)

- ① 奥田浩司、山本崇善、竹下浩樹、落合庄治郎、北島義典、小川紘樹、平井光博、P 吸収端でのリン脂質膜の共鳴 GISAXS 測定、第 26 回日本放射光学会年会、名古屋大学、2013 年 1 月 12 日～2013 年 1 月 14 日
- ② 奥田浩司、薄膜評価のための GISAS 法の利用—X 線の現状と中性子への期待、CROSS 研究会、研究社本社ビル、2013 年 1 月 10 日
- ③ H. Okuda, T. Yamamoto, S. Ochiai, S. Sakurai, M. Hirai, Y. Kitajima and H. Ogawa, Resonant GISAXS in 1.8-2.1 keV Region, GISAS2012, 京都工芸繊維大学、2012 年 11 月 13 日～2012 年 11 月 15 日
- ④ 奥田浩司、竹下浩樹、北島義典、櫻井伸一、小川紘樹、平井光博、軟 X 線領域でのコントラストマッチング GISAXS 法、PF 研究会、高エネルギー加速器研究機構、2012 年 6 月 27 日～2012 年 6 月 29 日
- ⑤ 奥田浩司、竹下浩樹、落合庄治郎、櫻井伸一、北島義典、Si 基板上的高分子薄膜に対する コントラストマッチング GISAXS 法の試み、第 25 回日本放射光学会年会、鳥栖市民文化会館・中央公民館、2012 年 1 月 8 日
- ⑥ H. Okuda, K. Takeshita, S. Ochiai, Y. Kitajima, GISAXS with soft X-rays around 2 keV at Photon Factory, GISAS2011, DESY, Hamburg (ドイツ), 2011 年 10 月 11 日
- ⑦ 奥田浩司、竹下浩樹、落合庄治郎、北島義典、横山嘉彦、才田淳治、太田昇、共鳴 SWAXS

法の展開と 無機材料評価への応用、PF 研究会 SAS/XAFS、高エネルギー加速器研究機構、2011 年 9 月 8 日

- ⑧ 奥田浩司、加藤真行、竹下浩樹、落合庄治郎、北島義典、軟 X 線共鳴 GISAXS 測定の現状 (PF)、反射率研究会、名古屋大学、2010 年 7 月 27 日

[その他]

解説

奥田浩司、山本崇善、竹下浩樹、平井光博、櫻井伸一、北島義典 : 軟 X 線を利用した GISAXS 測定 PF ニュース 30 (2013) 21-25

ホームページ等

<http://mcmd.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

奥田浩司 (OKUDA HIROSHI)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号 : 50214060

### (2) 研究分担者

落合庄治郎 (OCHIAI SHOJIRO)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 30111925

### (3) 連携研究者

なし