

薄膜・多層膜のイメージング

薄膜・多層膜の機能は、その膜構造、界面構造に左右されることが多く、構造を評価、検証する技術は不可欠である。これまでの研究では、断面TEMの画像を解釈することが多かったが、それに加えて、非破壊的で定量的な方法が求められてきた。断面TEMとほぼ等価な情報を数値として非破壊的に取得するX線・中性子反射率法や、同じく斜入射配置を利用する回折・散乱・分光手法は有望であるが、標準的な方法では、広面積試料全体を代表する情報のみが得られる。このため、全体として類似した構造をもちながら、ごく一部の限られた領域での膜構造、界面構造の差異がある場合が必然的に盲点になる宿命にある。このような問題を解決するためには、試料上の差異を画像として取得し、膜構造、界面構造が異なる地点を特定するイメージング機能が不可欠である。本シンポジウムでは、最近進歩の著しい光源や各種の光学素子、検出器あるいはデータ解析手法などをさまざまな形で駆使して、薄膜・多層膜の埋もれた層・界面構造解析の諸問題の現状と課題、将来の方向性について討論を行った。招待講演7件と一般講演10件の合計17件の講演が行われた。

桜井健次（物材機構）は「薄膜・多層膜の埋もれた界面を可視化する新計測法について」と題するイントロダクトリートークを行い、本シンポジウムの目的と意義を説明した。

高橋幸生（阪大）は「マルチスライスX線タイコグラフィ：埋もれた界面のナノイメージングに向けて」と題する講演（招待講演）を行った。レンズを用いずにナノレベルの空間分解能の微小領域イメージングを実現するコヒーレントX線回折イメージング法およびその有力な一手法であるX線タイコグラフィの原理と最新状況を説明し、空間分解能を一層向上させるための先端的な試みの数々を紹介した。10nm近傍もしくはそれ以下の極限的な空間分解能を実現しようとする場合、投影近似が成立する範囲が狭くなり、試料の厚さに関して大きな制約が生まれる。その限界を取りはらい、多くの対象に応用するため、マルチスライスX線タイコグラフィの新技术を世界に先駆け開発した。今後、一層の改良と応用分野の拡大を目指している。

福村知昭（東北大）は、「薄膜材料の蛍光X線ホログラフィー」と題する講演（招待講演）を行った。蛍光X線ホログラフィーを用いたさまざまな薄膜材料の構造解析の結果を示し、蛍光X線ホログラフィーがエピタキシャル薄膜の3次元局所結晶構造の同定に有用であることを述べた。そして、ドーパント周囲の結晶構造の変化が物性に大きな影響を与える可能性を指摘した。

和達大樹（東大）は、「レーザー励起磁化反転観測のための時間分解X線磁気円二色性装置開発」と題する講演を行った。特にレーザーで磁化反転を起こす現象の新奇性を説明し、そのメカニズムの解明の必要性を指摘した。そのためにX線の時間構造の利用を提案し、今後の時間分解X線磁気円二色性への期待を述べた。

久保田雄也(東大)は、「偏光変調型軟X線光源による磁気光学効果の研究」と題する講演を行った。特にX線の連続偏光変調光源を利用した光学遅延変調法の重要性を指摘した。そのために、SPring-8の東大物性研ビームラインBL07LSUの分割型クロス・アンジュレータを利用し、鉄のL吸収端での誘電率テンソルの非対角項の決定を行い、今後の磁性研究への展望を示した。

Jinxing Jiang (筑波大) は、「Visualization of buried interfaces by X-ray reflectivity imaging」と題する講演(招待講演)を行った。X線反射率法は薄膜・多層膜の厚さや界面ラフネスなど、深さ方向の電子密度分布のわずかな差異をも精密に検出できる手法として広く用いられているが $\text{mm}^2 \sim \text{cm}^2$ の面積の均一試料の分析にとどまり、不均一な構造をもつ試料の微小領域分析やイメージングはほとんど行われてこなかった。そこで、試料上の各点のX線反射率の情報を画像化する手法の開発を行った。X線反射率の測定で通常用いられる検出器に代えて位置敏感型X線検出器(カメラ)を採用し、反射の強度ではなく、反射の強度プロファイルを取得する。そのようなプロファイルを多数収集し、X線トモグラフィと類似する画像再構成のアルゴリズムにより画像が得られる。キャップ層に埋もれたパターン薄膜試料や、厚さの異なるドット試料への適用例、同じ視野内の異なる金属のパターンの識別、さらには得られた画像群から任意のポイントでのX線反射率カーブを抽出する事例などを紹介した。現状の空間分解能は約 $20 \mu\text{m}$ である。微小ビームを用いずに薄膜・多層膜の微小領域のX線反射率を議論できるようになった。

矢代航(東北大多元研)は、「X線による表面・界面構造解析の新たな展開：X線の位相を利用したイメージング法との融合」と題する講演(招待講演)を行った。物質中に存在する微小サイズの粒子や空孔などの構造は通常小角X線散乱法により検討されることが多いが、同一試料内での不均一さを調べるためには微小ビームを走査するほかないのが実情である。この方法とは全く異なる着想で、小角散乱で得られる情報を画像化する新技術の開発が進んでいる。X線回折格子干渉計の原理を利用し、表面敏感配置で得られる散乱X線のビジビリティコントラスト像を取得すると、小角散乱を与える種々の構造パラメータの実空間分布とよく対応することが見出された。光学的なイメージング手法が伝統的な散乱実験と同等の情報を与えることは多くの科学的な示唆を与えるが、それに加え、応用に関する潜在能力の面でも期待がかかる。実験室系のX線源でも利用でき、いったん確立されると急速に応用が広がる可能性がある。

枝真住(宇都宮大)は、「X線反射率法によるマイクロ相分離単分子膜の構造解析」と題する講演(前回学会での講演奨励賞受賞を記念する招待講演)を行った。数マイクロサイズの凝縮相アイランドとその周囲の膨張相からなるマイクロ相分離単分子膜表面は、三次元的なゾルゲル構造体を成長させるための二次元鋳型となる。講演では、膜形態が異なるマイクロ相分離単分子膜に対して測定されたX線反射率(XR)解析から得られた膜構造情報が、純成分単分子膜に対するXR曲線と原子間力顕微鏡イメージより算出された各相の面積分率を

考慮した解析によって解釈できることを報告した。得られた膜構造情報は、前回学会で述べた微小角入射X線回折法をはじめとした他解析法による知見と一致していたことから、広領域に対するXR測定結果から面内の構成領域の情報を抽出する手法の有用性を示すものである。

谷内敏之(東大)は、「界面ナノ構造評価のための高分解能レーザー励起光電子顕微鏡」と題する講演を行い、大強度の連続波(CW)深紫外レーザーと収差補正機構を備えた新しい光電子顕微鏡の開発について報告した。CW光源の採用によりレーザー光電子間のクーロン反発に起因するスペースチャージ効果による空間分解能劣化を抑えつつ、電子レンズ系の各種収差を補正し、10nm以下の空間分解能を達成した。キャップ層に埋もれた磁性薄膜の磁気イメージングをはじめ、これまで難しかった埋もれた機能界面のナノイメージングへの適用が可能である。

小林治哉(筑波大)は、「超薄膜構造におけるX線の干渉効果を利用した界面の元素分析」と題する講演を行った。X線反射率法と蛍光X線分光法を組み合わせた装置を用い、スパッタ法で製膜した多層膜の蛍光X線スペクトルを取得したところ、界面に偏析した元素からの蛍光X線強度が大きく増減する現象が観測された。解析の結果、薄膜内部でのX線電場強度が干渉効果により説明されることがわかった。この点に着目して微量元素の増感に応用することが有望視されるほか、界面における元素の拡散の非破壊定量評価など、他の分析技術では実現が難しい分析への展開が期待される。

香野淳(福岡大)は「フレキシブル基板上に形成した薄膜のX線反射率測定のための簡便かつ再現性の高い試料固定法」と題する講演を行った。X線反射率測定のきわめて実際的な問題として、試料の保持、固定の方法があり、薄い試料ではその影響が懸念される。特にフレキシブル基板では、その影響も大きく、これまでは測定を断念しているケースも多くあった。今回、様々な厚さのフレキシブル基板に対応できる新規な試料ホルダーと固定法を考案、開発し、その多くの問題を解決することに成功した。

Wenyang Zhao (筑波大)は「Interface imaging of elements in atomic scale - Application of projection-type X-ray fluorescence imaging」と題する講演を行った。動力的回折理論によれば、完全性の高い単結晶の内部や表面の元素からのオージェ電子収量や蛍光X線強度はブラッグ条件近傍でX線定在波による変調構造を示す。この技術は、その後、M. Bedzykらにより周期多層膜の内部や表面、全反射ミラーにも拡張して適用されるようになり、表面、界面の元素の原子レベルの位置を精密に決定する方法として用いられている。この解析は、z方向の差異に非常に精密であるが、xy方向にはかなりの広面積にわたる均一性を前提としている。そこで、この制約を取り払うことを目的とし、投影型蛍光X線イメージング法と組み合わせる装置を開発した。ブラッグ条件近傍での角度走査は必要であるが、試料のXY走査は不要で、 $\sim\text{cm}^2$ 程度の面積の全視野に対し $20\sim 50\ \mu\text{m}\phi$ 程度の空間分解能で画像化できる。

豊田智史(京大)は「異種金属基板を用いた二次元ルテニウムの電子状態操作」と題する講演を行った。ルテニウムの二次元物質であるルネセンの積層構造(下地基板の差異)と軟X線光電子スペクトルの関連を調べたところ、絶縁体(共有結合性)と通常の金属の作り分け操作ができる可能性があることが明らかになった。これに加え、原子スケール薄膜の積層厚みに伴う内殻準位スペクトルシフトに対し、異なる電子軌道に注目して解析を施すことで、二次元物質の共有結合性と金属結合性を定量的に評価する試みについて報告した。

若林裕助(阪大)は「ペロブスカイト酸化物超薄膜の自動構造解析法開発」と題する講演(招待講演)を行った。X線CTR散乱は表面や超薄膜の構造決定の重要なツールであるが、位相問題などに由来する複数解の存在のため、未知構造の決定は必ずしも容易ではない。加えて適切と信じられる構造モデルと初期パラメータを与えても良好なフィッティングが得られない場合も少なからずあり、信頼性の高い構造決定を行うためのデータ解析には課題が残っていた。最近、逆モンテカルロ法を応用したデータ解析プログラムを開発し、ペロブスカイト酸化物超薄膜の精密な構造決定に成功した。汎用性のある方法であり、他の結晶系への展開も期待している。

関澤央輝(電通大)は「固体高分子形燃料電池電極触媒層の空間分解放射光計測」と題する講演(招待講演)を行い、2012年に建設された SPring-8 BL36XU の最新状況を報告した。固体高分子形燃料電池は、膜/電極接合体、ガス拡散層、流路板等が存在する多層複合体である。その反応や劣化のメカニズムを解明することを目的として、X線吸収スペクトルおよびその画像を100ナノメートル以下の空間分解能で取得できる装置を開発した。in-situ 投影型 X 線ラミノグラフィ、XAFS法、投影型X線CT-XAFS法、結像型CT-XAFS法、走査型CT-XAFS法等、それぞれに特色のある多様なタイプの3次元XAFSイメージング技術を駆使し、固体高分子形燃料電池の反応中の化学状態を観察した事例を紹介した。

宮田登(CROSS東海)は、J-PARC MLFの最新の運転状況と偏極中性子反射率計「写楽」の現状を説明した。「写楽」では磁性体の薄膜・多層膜を念頭に置いた偏極中性子反射率を測定することができ、偏極機器のコミッショニングなど通じて装置の高速化、安定化を進めている。また、さまざまな試料ホルダーや試料環境セルを用意してより多くの研究対象に対応するだけでなく、解析ソフトウェアの開発やその使用法の紹介などを通じてユーザー支援に務めている。現在、MWP Cなど新しい検出器の導入も準備中である。

鈴木秀士(名大)は「XANAM の効率的運用を目指した測定法の検討」と題する講演を行い、X線吸収スペクトルと原子間力顕微鏡を組み合わせた新技術の開発に関する最新状況を報告した。注目元素の吸収端近傍のエネルギーのX線を照射しながら、原子間力顕微鏡を用いチップを走査すると、特定の元素の化学結合の情報を含む画像が得られる。現在、短い測定時間で多くの情報量を取得するためのアップグレードに取り組んでいる。

全講演の終了後、総合討論が行われた。過去にも埋もれた界面の可視化、イメージングの意義や重要性は幾度となくとりあげられ、論じられてきたが、多くの未解決の技術的困難もあって、リアリティのある討論には至っていなかった。しかし、そのような壁は今や乗り越えられつつあるようである。かつて困難と思われた課題に対し、最近の光源技術や検出器の技術の進歩を取り入れ、また数多くの工夫を凝らし、それぞれに特色のある多様な取り組みが進んでいることがうかがえた。もちろん、今回のシンポジウムで語られた内容は、ごく一部、またごく限られた側面にすぎないが、それでも非常に広範な内容をカバーするものであった。今回なされた講演のいくつかは、空間分解能に格段に優れ、ナノイメージングを達成し、さらにその上を目指す試みを報告するものであった。空間分解能の追求ばかりではない。埋もれた界面近傍のわずかな電子密度の差異に対する敏感さ、あるいは界面での元素の種類・量、化学結合、磁性等の種々のコントラストに着目し、更にはそれらを複合させてよりよい理解を得ることを意図した研究も進展している。その対象も2次元物質、単分子膜、電池材料、酸化物薄膜等、広範囲である。得られた実験データから定量性に優れ、信頼性の高い解析結果を得るためのソフトウェアや、繰り返し再現性に優れた実験データを安定に取得するための試料まわりの技術も重要である。このような実際的な課題についても詳しい報告があり、熱心な討論が行われたことは有意義であった。もはや夢物語ではなくなった界面イメージングという共通のゴールに向けて、これまで以上に注力すべき段階を迎えている。界面イメージングを第一の主題として最新の研究成果を交流する機会は、これまでほとんどなかったが、一層の発展を期し、今後もさまざまな形で知的刺激を醸成し討論を継続、深化できるようでありたい。

本シンポジウムは、応用物理学会の7.ビーム応用大分科の提案により実施された。同大分科傘下の量子ビーム界面計測セッション(7.4)および応用物理学会「埋もれた界面のX線中性子解析研究会」の関係者がプログラムを立案企画した。2001年12月以来連続的に開催されている同種の研究会としては21回目である。応用物理学会のシンポジウムとしては2002年秋、2005年春、2006年秋、2007年秋、2009年春、2010年春、2011年春(震災のため7月にずらして開催)、2012年春、2014年秋の過去9回のシンポジウムおよび2013年秋のJSAP-MRS合同シンポジウムに続いて11回目にあたる。今後も新しい研究テーマの開拓を志向し、異分野で活動する研究者との交流を重視した会合を企画する予定である。毎月もしくは隔月でミニ研究会を都内で連続開催する計画も進めている。ご関心のある読者には、ぜひ本研究会に入会され、メーリングリストで情報を共有されることをお薦めする。詳しくは、ホームページ(<http://xray-neutron-buried-interface.jp/>)をご参照下さい。

(物質・材料研究機構 桜井健次)