

2.3 マイクロビームからナノビームへ

2.3.1 概要

a) マイクロビーム開発研究の経緯

放射光利用研究が本格化した1980年代の初期から、X線マイクロビームによるX線計測技術の展開は放射光装置技術の主要開発目標の一つとされてきた。'80年代にはX線領域では主に放射光蛍光X線分析を目的とした光学系の開発が、また軟X線領域では生物観察を狙いとした軟X線顕微鏡の開発が行われてきた。'90年代は第3世代リングの計画・建設・稼動時期に当たり、第3世代の高輝度特性を生かした新たな集光光学系の提案・実用化が盛んになった。従来からのX線ミラーやゾンプレートに加えて、Bragg Fresnel lens [1] や屈折型レンズ [2] などが実用化されてきた。このようなマイクロビームの性能向上とともに新たな利用研究が発展してきている。X線領域では、単結晶構造解析や多結晶体の解析、応力分布測定などの回折学的手法による解析への展開が行われている。また軟X線領域では材料評価の面から光電子顕微鏡法の発展が著しい。後者では投影型（非走査型）の進歩も目覚しく、相補的な関係が保たれている。

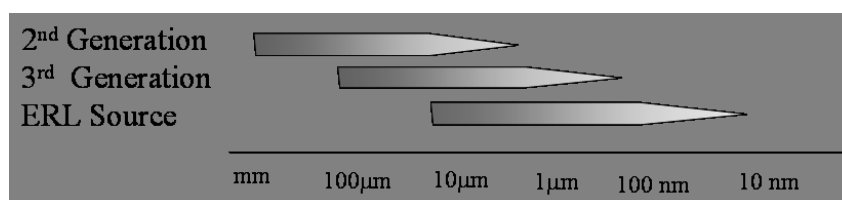


図 2.26: 放射光源とマイクロビームサイズ概念図

超高輝度な ERL 光源によれば、10 nm レベルのナノビームが実現される可能性がある。また使い勝手の良い $1 \mu\text{m} \sim \text{sub } \mu\text{m}$ における X 線強度の増加が期待できる。

b) 集光技術の現状と展望

実用性を視野に入れた放射光マイクロビームは、光源の縮小像を得ていることが多いので、ビームサイズは放射光源のサイズに直接依存する。第2世代で $10 \mu\text{m} \sim \text{数 } \mu\text{m}$ 、第3世代で $\text{数 } \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度である。適当な位置にピンホール（スリットなど）を置き、これを仮想光源とした縮小像を得ている場合もあるが、この場合にも強度の面から高輝度光源が有利である。第3世代での最小ビームサイズは $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ にある [3]。これまで報告されている最も小さいビームは、キャピラリー法によって得られた 50 nm である [4]。

第2世代リングおよび第3世代リングにおいてもビームサイズは多くは幾何光学もしくは光学素子の加工精度で決まっている。しかし ERL では縦・横方向伴にほぼ回折限界に近いビームが得られるので波動光学的な検討が必要となる。X線第3世代リングでも縦方向には現在でも回折限界光が得られており、すでに検討が始まっている。集光ビームサイズを小さくするには開口数が大きいことが必要であり、この点からは反射型の光学系が有利である。ミラーの形状精度、表面粗さに関して現状では十分なものとはいいがたいが、加工精度の向上（EEM法など）は著しいものがあり、今後の展開に期待できる [5]。一方、ERLの特徴である丸型ビームに対しては zone plate が有利であろう。しかし高分解能を得るためにはやはり開口数のより大きい素子を開発する必要がある。更に、超解像などの考え方の芽生えも見られるので [6]、少し長いスパン（5～10年）での技術開発目標として 10 nm の X 線ビームは可能なものと考えられる。10 nm レベルの X 線ビームを扱うには光学素子のみでなく測定環境、振動対策や試料冷却、精密位置合わせなどの工学的要素が大きくクローズアップされる可能性がある。

一方 X 線マイクロビーム光学素子のアクセプタンスは狭いので、第 3 世代リングの高輝度 X 線アンジュレータからのビームでも、横方向のビームは使い切れていない。ERL では縦横のビームサイズ・発散が第 3 世代リングの縦方向と同程度なので、光学系によっては、ほぼ全てのビームを使い切ることができる。つまり ERL による輝度の向上を生かすことができれば、数 μm ~ sub- μm の X 線マイクロビームの強度は 1 桁 ~ 2 桁程度の増加が期待できる。角度発散までを考慮に入れると、最適条件においては第 3 世代に対する輝度の増加分すなわち 3 桁の向上も原理的には可能である。

c) 応用の可能性と問題点

10 nm の X 線ビームの形成は、X 線光学技術における興味深い開発課題であるとともに、回折限界光を扱う場合にコヒーレントビームによりもたらされるサイエンスの新しい展開とも密接に関係している。特に最近最もホットな話題の一つと考えられている単分子計測技術 [7] は、対象試料が単分子という点から必然的にナノビームとコヒーレンスが結びついたテーマである。熱い期待が寄せられている構造生物における非結晶性タンパク質の構造解析のみならず、ナノサイエンスが対象とする物質群やナノテクノロジーのプロセス評価においても、新たなプローブを提供する点で画期的である。一方 ERL 高輝度光源は、極限のビームサイズが狙えるだけでなく、 μm 程度以下のマイクロビームで大幅な強度増加が期待できる。むしろ実用的には、このようなマイクロビームが広範囲な微小領域解析実験に有用である。ただし実用的には、X 線ナノビームに対する試料損傷の問題が特に重要である [8]。損傷の程度の定量的見積もり、損傷過程の理解、抑制策などの検討が必要である。

微小領域蛍光 X 線 (XRF) 元素分析におけるマイクロビームのこれまでの応用の中心は、非破壊分析の観点から生物学的試料であったが、ナノビーム利用としては損傷の問題などのため、無機材料の分析が中心となると思われる。ナノテクノロジーに関係した材料の分析、超微細半導体素子の局所解析、環境科学の面では超微粒子の複合型解析などがあげられる。

一方マイクロビームの XAFS への応用は岩石中の鉱物の状態分析などが行われているがこれまであまり応用は活発でない。ナノビームの測定対象のある部分は XRF の対象と重なるが、将来的には表面化学反応過程を動的に研究することができる可能性がある。極限まで集光された X 線ナノビームは反応自体を擾乱する可能性があるため、投影型のイメージング手法 (PEEM など) を相補的に利用することがますます重要になるとと思われる。XAFS や XRF 元素分析に限らず放射光利用により新しい分光学的手法がこれまで開発されてきたが、これらの手法とナノビームの組み合わせにより拓ける世界も期待の大きい分野でもある。例えばユーザーグループからは「顕微二次元光電子分光によるナノ粒子の 3 次元バンドマッピング」の提案がある (「固体分光 I」。補遺参照)。

既に $\mu\text{-XRF}$ と $\mu\text{-XAFS}$ は相補的に利用されているが、現在発展を遂げつつある各種イメージング手法との複合化は自然な発展と考えられる。ERL によりビーム性質や試料周りの自由度が増したときには、複合化された「放射光分析顕微鏡」が実現されることが期待できる。

X 線回折法による微小試料、微小領域の構造研究も、ビームサイズ微小化に伴って高い空間分解能が実現できる。X 線構造解析の手法による空間的変調構造の解析はこれまではマイクロビームのサイズ 10 μm 径程度までに限られていた。X 線ナノビームをこのような系に適用すると無秩序構造における部分構造の解析に新しい展開が期待される。また鉱物の微細構造に示される成因・履歴の研究、超高圧・高温下での物質構造研究なども期待できる。

本節は、PF 研究会 3 (補遺参照) における議論を元にまとめたものである。参加者各位に感謝します。

参考文献

- [1] A. S. Nigirev, Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 2053.
- [2] B. Lengeler et al., Nucl. Instr. and Method A467-468(2001) 944.
- [3] A. Takeuchi, Y. Suzuki and H. Takano, J. Synchrotron Rad. 9(2002) 115.
- [4] D. H. Bilderback et al., Science 263 (1994) 201.
- [5] 石川哲也他「放射光」15 (2002) 296.
- [6] L. Kipp, M. Skibowski, R. L. Johnson, R. Berndt, R. Adelung, S. Harm and R. Seemann, Nature 414 (2001) 184.
- [7] J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre, Nature 400 (1999) 342.
- [8] R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert and J. Hajdu, Nature 406 (2000) 752.

2.3.2 分光学的応用

2.3.2.1 蛍光 X 線分析の展開

放射光蛍光 X 線分析の元素分析法としての特徴は、非破壊分析でかつ検出下限が低いことと感度が高いことである。放射光利用が本格的に始まったころから放射光マイクロビームによる微小領域元素分析は放射光蛍光 X 線分析の主要な開発目標であった。1980 年代には第 2 世代リングで X 線マイクロビームの開発研究が行われ、1990 年代になり実用的な分析が始まった。引き続き第 3 世代リングの稼動により sub- μm 領域の分析が可能になってきた。現在検討されている ERL 放射光源では (1)10 nm レベルのナノビームによる分析の可能性、および (2)1 μm ~sub- μm における X 線強度の増加が期待できる。

ナノビーム分析とその課題

半導体デバイスの微細加工サイズは 0.1 μm に近づいており解析のためのプローブとしては 10 nm レベルのプローブが必要とされている。活性領域中の金属不純物の分析は実用的な意味が高い。近年開発が盛んな量子ドット・量子ワイヤーなどの量子ナノ構造のデバイスの構成単位とも近づくので、局所的な分析に有効である。またフラーレンや日本発の新材料であるカーボンナノチューブおよびその複合体の単位も 10 nm 程度であるので、内包金属の同定や複合体の分析に有効と思われる。一方 10 nm は巨大分子のサイズであるので生物学的応用では組織と個別の分子の関係が分析できる可能性がある。

10 nm 立方中の原子の数は 10^4 程度であるので 0.1% 程度の検出下限が目標となるであろう (10 個程度の原子数に相当)。これは現在の放射光蛍光 X 線分析の検出下限 (sub-ppm) に比べて緩い条件であるので S/B 比の観点からは可能なレベルである。一方高いフォトンフラックス密度による試料損傷の問題は今後の重要な検討課題である。また X 線は透過能が高いので、極限の分解能を狙った場合には試料も十分薄くする必要があり、試料のハンドリング、分析雰囲気 (真空) などの分析上の技術的な問題が大きくなっていく。これらは、従来の蛍光 X 線分析法の特徴である、非破壊・大気中分析・高精度分析などと矛盾する点があるので、他の超微量分析法との比較検討が必須である。

マイクロビーム分析の高度化

ERLでは縦横のビームサイズ・発散が第3世代リングの縦方向と同程度なので、光学系によっては、ほぼ全てのビームを使い切ることができる。つまりERLによる輝度の向上を生かすことができれば、数 μm ~sub- μm のX線マイクロビームの強度は1桁~2桁程度の増加が期待できる。このことにより、現在の主流であるエネルギー分散型実験でも高速な分析が可能になる。また実際上の利点としては、同じビームサイズに対しては長いworking distanceが確保でき、試料周りの自由度が大幅に向上する。様々な条件下での分析が可能となり、マイクロビーム実験も日常的なツールになると思われる。また高分解能X線分光器（結晶分光器）による高感度分析が容易に行えるようになるであろう（図2.27）。高エネルギー分散型発光分光は主に分光学的興味から研究が進んでいるが、新しい化学情報を得る分光分析手法の開発につながることを期待される。ERLによりビーム操作の自由度が増すことはこれらの手法の実用化に向けて新たな展開が可能になると思われる。

この方向の応用分析実験は、現在X線マイクロビーム蛍光X線分析で行われている分析の自然な延長上で行われ、多くの応用が控えている。環境科学や生物病理に関係した生物試料の分析、やはり環境科学や地球科学に関連した岩石・鉱物試料の評価、これまで十分な感度が得られなかった高純度材料中の微量元素の分析などが迅速に行える。さらに新しい分光学的手法による化学状態分析手法により開かれる新しい分析対象が付け加わることが期待される。現在でも元素分析とXAFS手法による状態分析は非常に近い関係にあり、相補的に行われているが高度な複合化が可能であろう。また、回折的手法との併用も一層加速されると思われる

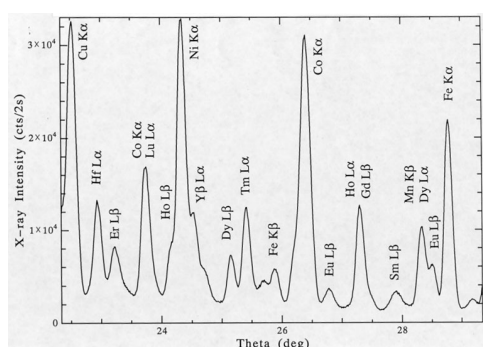


図 2.27: 波長分散法による高分解の蛍光 X 線スペクトルの例。3d 遷移金属と希土類元素の分離。

飯田厚夫 (KEK・PF)

2.3.2.2 X線を用いたナノ領域の直接観察と表面化学反応

表面の反応は、活性点と呼ばれる反応中心で進行している。しかし、選択性の高い高機能触媒は、幾つかの活性点が複合して、働いており、これを開発するには、単に活性点構造を原子レベルで規定するだけでは、十分ではない。このことは、表面構造を一つの組織体として静的にとらえるだけでなく、その反応が起こっている最中の構造や性質を動的に捉え、絶えず変化する組織体として考える必要があることを意味する。すなわち、化学状態を識別しながら、表面各部をリアルタイムに調べることが大切ということなる。本稿では、具体的な現象を取り上げ、ナノ領域の分光学的なアプローチからどのような情報が得られるかを明らかにする。

Remote control 触媒

天然ガスなどの主成分である飽和炭化水素は一般に不活性であり、活性な触媒を用いないと、反

反応は進行しないが、触媒活性が高すぎると、 CO_2 にまで酸化されてしまう。したがって、飽和炭化水素を活性化し、含酸素不飽和化合物などの有用な化合物種に高選択的に変換することは高難度触媒反応として、知られている。一方、Sb を過剰に含む VSbO_4 触媒では、プロパンを選択的にアクリレンに変化させることが知られている。そのメカニズムとして、 Sb_2O_4 と VSbO_4 という2つの相が共存し、それぞれの相で異なる役割を演じるという Remote control メカニズムが提案されている。すなわち、 Sb_2O_4 が酸素を活性化し、そこから拡散してきた酸素を使って、 VSbO_4 がプロパンを穏和な条件で活性化する。これにより、完全酸化生成物である CO_2 の生成が抑えられる。(図 2.28) こうした系において、酸素の拡散や V, Sb の価数、プロパンから生じる反応中間体の時空間変化やそれぞれの相の大きさ・配置と反応性との関連を知ることが反応機構を決定し、よりよい触媒を開発していくときに必要である。

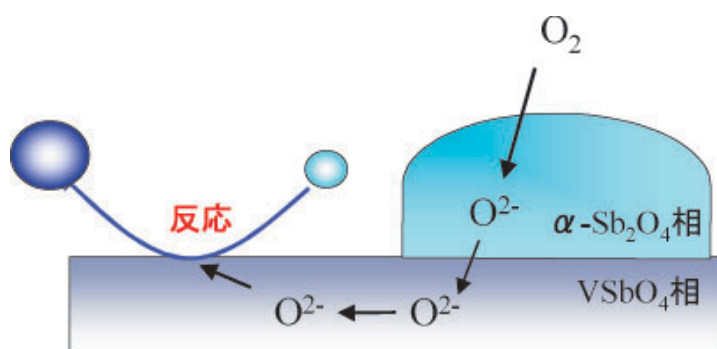


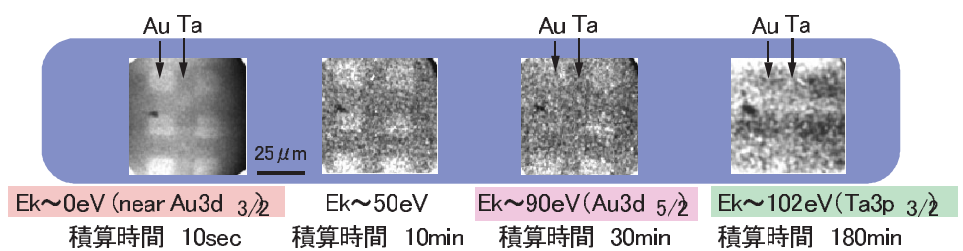
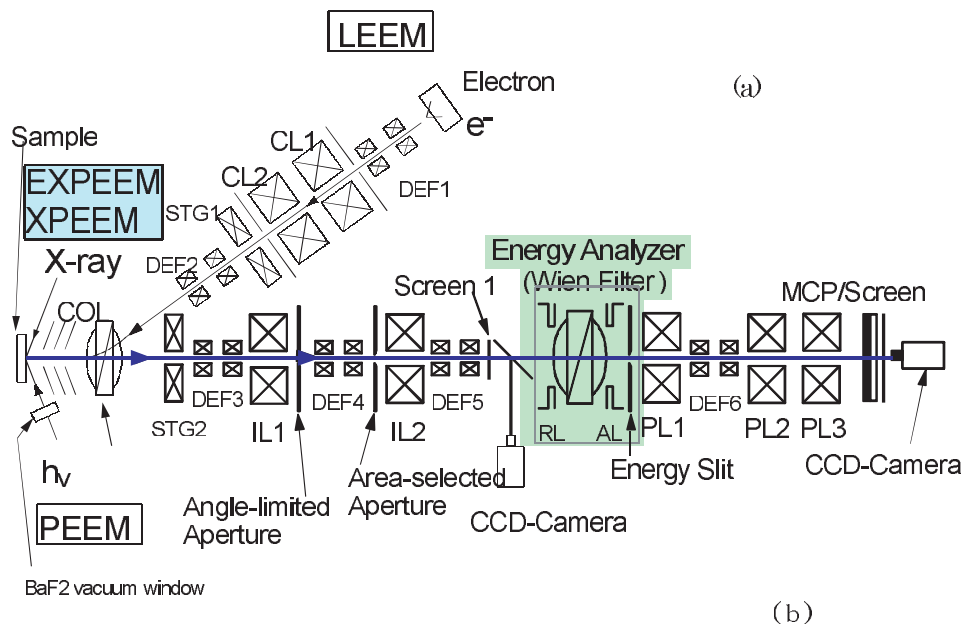
図 2.28: remote control 触媒の図説。 Sb_2O_4 相で活性化された酸素が VSbO_4 相に流れ込み、反応する。

さて、こうした現象のサイズは一般に $100\ \mu\text{m}$ - $10\ \text{nm}$ と考えられる。大きい方は、拡散により制限され、小さい方は、相として結晶サイズに支配される。したがって、 $10\ \text{nm}$ オーダの空間分解能を持ち、化学状態を動的に追跡することができれば、こうした Remote control 触媒の反応機構の解明およびより高機能な触媒設計に役立つ情報が得られることが期待される。特に、元素分析能だけでなく、表面に存在する元素の価数や酸素の状態 (格子酸素、分子状酸素など) を区別することが必要である。すなわち、エネルギー分解能としては、数百 meV - $1\ \text{eV}$ 程度が要求される。放射光を用いた場合、最も簡単には、集光光学系で光を絞りと、放出される光電子のエネルギーを分析するか、吸収端付近で光電子放出量が大きく変わることをうまく利用することにより達成することができる。一方、 $10\ \text{nm}$ 領域に光を絞ることで、表面反応を攪乱する恐れがある。また、時間分解能に関しては、ステージを掃引するため、機械的動きに時間を要する。こういう場合、表面の比較的広い範囲 ($100\ \text{nm}^2$ - $1\ \text{mm}^2$) から飛び出した光電子を電子レンズで結像する投影型の顕微鏡いわゆる PEEM 法が有効である。さらに、光電子の運動エネルギーを分析することができれば、吸収端付近を掃引することなく、元素分析や化学状態分析を行うことができる。その一例を図 2.29 に示した。この装置では、Wien filter 型のエネルギー分析を持ち、入射 X 線の波長固定で元素分析を行うことができる。PEEM 法で要求されるビームの条件はビームの空間広がりながら ($10\ \mu\text{m}^2$ - $100\ \text{nm}^2$) で強度が均一であることで、光源、光学系や窓材によるむらはその画質を低下させる重要な原因となる。

担持金属触媒

金属触媒の多くは、ナノサイズの大きさを持つクラスターを酸化物表面に高分散させた担持金属触媒として用いられる。その金属微粒子一つ一つの大きさは $1\ \text{nm}$ - $10\ \text{nm}$ である。これらが、大

きさや形など分布をもって、広がっている。したがって、光を 1-10 nm まで絞り込み、放出される電子または蛍光を高感度で検出することができれば、金属クラスター 1 個、1 個の XAFS や XPS, XRF を測定することができる。すなわち、ナノビームが使えれば、その平均構造しか知ることのできなかった従来の担持金属ナノ粒子の構造化学が一変する可能性があることを示唆している。さらに、傾斜ステージと放射光の偏光特性を組み合わせることで、1 ナノ粒子の立体構造、特にその金属と担体との相互作用に関する情報を得ることが期待される。担体には、化学的な効果があると言われてきたが、その解明はなかなか難しく、平坦な酸化物基板を用いたモデル触媒の研究が行われているにすぎない。したがって、実触媒をそのまま用いることができれば、より多くの有用な情報を得ることができ、触媒作用の解明に結びつくことが期待される。



(入射エネルギー $h\nu = 2300\text{eV}$
 エネルギースリット幅 約 1eV)

	Au 3d _{3/2}	Au 3d _{5/2}	Ta 3p _{3/2}
Binding energy (eV)	2291	2206	2194
Kinetic energy (eV)	4.1	89.1	101.9

work function
 Au : 4.9eV
 Ta : 4.1eV

図 2.29: (a) エネルギー選別型 X 線 PEEM 装置の概略図と (b) エネルギー選別 XPEEM 像。

2.3.3 微小領域・微小試料の組織・構造の解析

2.3.3.1 はじめに

ビーム径が $10\text{ nm } \phi$ ($100\text{ \AA } \phi$) であり試料の3辺共にこの値の試料を扱うこととすると、単位胞の各辺の長さを平均で 10 \AA とすれば、一辺あたりの周期数は10であるから微小領域中の単位胞の数は 10^3 である。第2世代光源であるPFにおける回折実験ではミクロン程度の試料からの回折強度を収集し解析しているが、このサイズの試料中には同条件の単位胞の数は 10^9 となり、ナノビームを利用する回折実験ではラウエ関数の極大値が 10^{-12} 程度減少することになる。従ってこの様な場合においても十分にS/Nの良い回折データが得られることが前提である。

将来実現が期待される放射光によるナノビームは電子線回折で用いられているサイズと同等であるから、現在そちらで行われている手法の幾つかは放射光利用によっても可能となるであろう [1]。放射光ナノビームは現在の電子線によるナノビーム利用に較べて試料を空气中で測定できることから可能となる実験を含めて利点も多いものと考えられる。

2.3.3.2 研究対象

従来のX線回折によって明らかにされる構造は $100\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 径程度の試料の空間的及び時間的な平均である。放射光X線を用いたマイクロビームの場合でも通常は $10\text{ }\mu\text{m}$ 径程度であるからナノビームの利用は更に空間的領域を大きく狭めることになり、これまでは実験的に明らかにされて来なかった幾つかの結晶学上の問題を解決することができよう。その中から数例を以下に述べる。又応用的な視点から多結晶解析の新しい展開及び極限条件下での物質構造の研究の発展に触れる。

a) 統計構造 (I)

固溶体 (混晶) と呼ばれる構造は異なる原子が無秩序に同じ席を占める構造であり置換型の統計構造である。近年放射光を利用して効果的に異常分散効果を用いることによって隣接する原子番号を持つ原子種の識別のみならず同一原子の原子価の異なる場合の構造も解析されている [2]。また、A,B という2種の原子の無秩序配列のみならず、2種類の原子の組 (A,B) と他の2種の原子の組 (C,D) との置換による無秩序構造の解析も地球惑星科学分野では重要であり、地球上に広く分布する斜長石の場合は曹長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) の ($\text{Na}^{1+}\text{Si}^{4+}$) と灰長石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) の ($\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$) の置換が行われて固溶体の或る組成領域では複雑な変調構造を示すことが知られている [3]。無秩序構造は秩序構造の空間的な平均であると見なされているが、将来はナノビームによる単結晶を用いた解析によって部分構造である秩序構造の空間分布の様式を明らかにする等の更なる詳細を明らかにすることが可能となるであろうと期待される。従来得られる統計構造は構造組織の実態が図 2.30-(a) の場合であっても図 2.30-(b) の場合であっても区別されない。鉱物間の元素分配或いは相内の席分配が鉱物の生成・履歴を示すことが知られているが、固溶体における原子種の存在様式もまた同様に生成・履歴を反映しているであろう。それらを識別するには図中に示すビーム径 (10 nm ; 印) 中の組織の様式を較べれば図 2.30-(a) の場合には A (左上) と B (右下) は殆ど変わらないのに対して図 2.30-(b) においては明らかに異なっており、この様な固溶体中における原子種の存在様式を識別することが期待できる。

b) 統計構造 (II)

固溶体の微細構造と同様の結晶学的問題の解決にナノビームが貢献できるタイプの構造がここで述べる統計構造である。この型の統計構造は固溶体と異なり同種の原子が異なる位置に無秩序に配列する構造である。上記の固溶体と同様に制限された極微小領域において

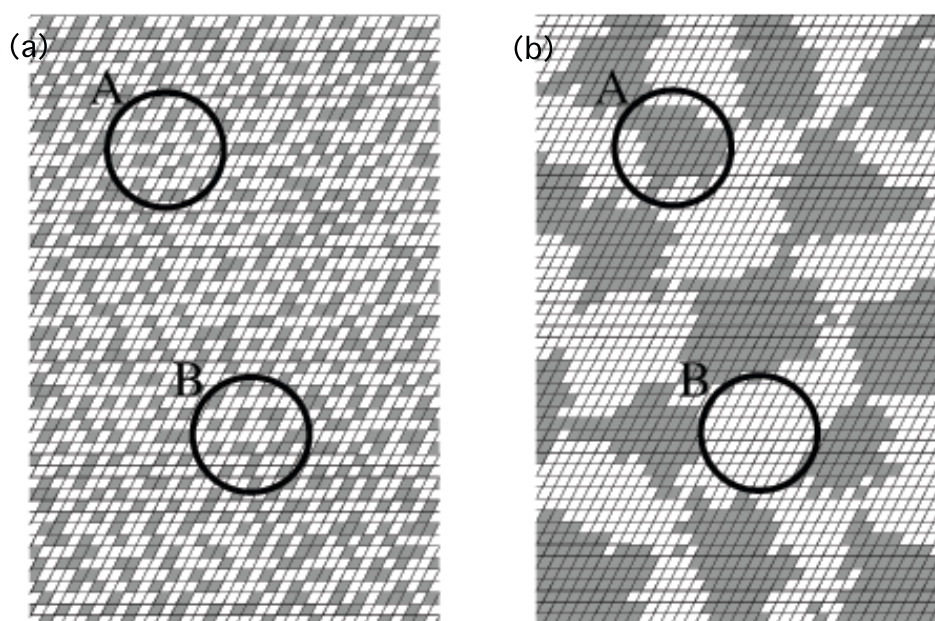


図 2.30: 固溶体における構造組織の模式図。

は秩序構造であることが推測され、これらミクロナ秩序構造とマクロナ無秩序構造の関係、例えば双晶による秩序構造相互の結晶学的方位関係を明らかにすることができるであろう。

一例として、高温型クリストバライト構造 (cristobalite; SiO_2) を挙げると、図 2.31 に示す構造が全体として統計構造であるこの相の予想される秩序構造としての部分構造であり、6 箇の部分構造が双晶した結果が全体の構造となっているであろうと思われる [4,5]。

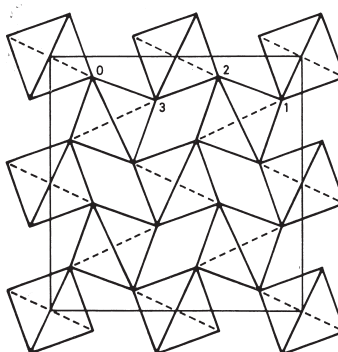


図 2.31: 高温型クリストバライト構造を構成する部分構造の予想モデル。

c) 微細組織

一般的に固体物質は必ずしも均質ではなく、その程度は観察する機器の分解能で評価される。物質の生成・履歴或いは製法の結果はしばしば微細組織にその痕跡を残している。このような事実から地球惑星科学においては、鉱物の共生関係から成因・履歴を特定し、これらの鉱物を含む岩石が置かれていた時系列上の環境が復元されている。例としては「やまと隕石」のユレイライト (ureilite) に見られるカンラン石 (olivine; $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$) からの鉄の離溶を挙げることができる。また惑星間塵 (L2005AG17) の解析により双晶をなす磁硫鉄鉱と粉末状の磁鉄鉱が共存していることが明らかにされたが、試料中におけるこれら両鉱

物の空間的な分布が判れば、この惑星間塵の生成履歴を明らかにすることができよう。

d) 多結晶構造の解析

多くの実用材料は多結晶体であり、構造解析の立場からは精密解析が進んでいる。一方、実用材料で重要な、多結晶を構成するグレインの特性やグレイン間の相関などを調べるには電子線回折の手法が適していると考えられている。一般にはマイクロビームのようにビームサイズが小さくなると、多結晶からの反射は点状になり解析の信頼性が低下する。しかし最近開発されている多結晶体のX線マイクロビーム回折法によれば個々のグレインの方位や歪を非破壊的に立体的に捕らえることができる。例えば各グレインからの反射の距離依存性から試料中のグレインの3次元情報を得たり [6]、白色X線マイクロビームからの回折像を細いワイヤーによって一部を遮り、画像処理の方法によって多結晶試料内の情報を得る試み [7] がある。X線の領域では多結晶は従来統計的に扱われてきたのに対し、多結晶を単結晶の集合体として理解しようとする試みであり、強力なマイクロビームによって実用的な3次元再構成が可能になることが期待される。現在の分解能はミクロンオーダーであり、そのまま sub- μm の領域に応用が可能であるかどうかはこれらの手法の今後の展開によるが、計算手法の開発と相まって期待できる方法である。

e) 超高压実験

ダイヤモンドアンビル装置の発展に伴い超高压実験の圧力領域は飛躍的拡大を遂げ、物性研究・材料化学・地球惑星物理学などの分野における新しい展開が始まっている。圧力領域の拡大はダイヤモンドアンビル装置では試料室容積の減少を意味する。更にこのような条件下では試料室内部に大きな圧力勾配が生じるので、圧力勾配が緩い領域を選択的に観察するためには必然的に小さいX線ビームが必要になっている。さらにレーザー加熱による高温条件を組み合わせた場合には、温度勾配の一様性にも注意を払う必要があり、X線ビームの条件は更に厳しいものになる [8]。現在でも 10~15 μm のマイクロビームが高温超高压実験には利用されており、数 μm のビームも第3世代リングでは利用されている。更に例えば軽元素などへの測定対象の拡大や核共鳴散乱などの新しい測定手法の展開などの最近の例を見るとよりビームサイズの小さい強度の強いマイクロビームに対する要望は高くなる一方である。ERLにより強力なマイクロビームが出現することによる、複合的な極限条件下での物質の構造研究が大きく展開されることが期待できる。

大隅一政・飯田厚夫 (KEK・PF)

参考文献

- [1] K. Tsuda, Y. Ogata, K. Takagi, Acta Cryst. A58 (2002) 514.
- [2] T. Toraya, S. Sasaki and M. Tanaka, Amer.Miner. 84 (1999) 294.
- [3] M. Kitamura and N. Morimoto : In: Feldspars and feldsparthoids (W.L.Brown ed.), D.Reidel Publishing Company, Lancaster, 95-119.
- [4] A. J. Leadbetter, T. W. Smith, and A. F. Wright, Nature, Phys. Sci. 244 (1973) 125.
- [5] 大隅一政、沢田俊幸、竹内慶夫、定永両一、岩石鉱物鉱床学会誌、特別号3号、349-355,1982年3月。

- [6] H. F. Poulsen, S. F. Nielsen, E. M. Lauridsen, S. Schmidt, R. M. Suter, U. Lienert, L. Margulies, T. Lorentzen and D. J. Jensen, J. Appl. Cryst. 34 (2001) 751.
- [7] B. C. Larson, W. Yang, G. E. Ice, J. D. Budai and J. Z. Tischler, Nature, 415 (2002) 887.
- [8] 八木健彦、近藤忠、宮島延吉、亀卦川卓美 Photon Factory News, vol.20, No.3 (2002) 15.

2.3.4 ナノビームのナノテクノロジーへの応用

2.3.4.1 ナノテク材料解析

はじめに

ULSIに代表される半導体やハードディスクなどの磁気記録媒体においては、1つのデバイスの大きさがすでにナノスケールに突入している。研究・開発が急ピッチで進む情報通信技術を支え、さらに次世代の最先端ナノ材料の研究・開発を進めるには、ナノスケールでの解析・観察が必要不可欠である。また、現代の情報テクノロジーでは単にサイズが小さくなるだけではなく、スピード（CPUの駆動速度、HDDの読み出し）の点でも非常に高速になっており、ナノ材料の総合的な評価手法として、ナノスケールの空間分解能を持ち、さらに高い時間分解能を持った測定手法の実現が強く望まれている。また、ERLの特徴である「ナノビーム」というキーワードから最初に思い浮かぶ利用方法として、ナノテクノロジーへの応用あるいはナノ材料の解析が挙げられるであろう。

ナノビームを用いた顕微分光

ナノ材料の解析・評価という観点から考えると、ERLから発生する放射光ナノビームは利用者にとって最も簡単であり、非常に有用な光源であると考えることが出来る。なぜなら、通常の測定手法では空間分解能はビームサイズに依存するため、ビームサイズが小さくなればなるほど微小領域での解析が可能になる。また、ナノビームを用いたナノ材料解析においては、試料を走査するステージが整っていれば、通常の放射光の分析手法（光電子分光、X線吸収分光、蛍光X線、X線磁気円二色性など）や測定装置をそのまま用いて顕微分光を行うことが出来る。このためエネルギー分解能などを犠牲にすることなく、ナノメートルの空間分解能での解析・観察が可能になる。このような観点から考えると、ナノビームはナノ材料の解析にとって非常に大きな恩恵をもたらすであろう。また、パルスレーザなどと放射光を同期させることにより、時間分解測定も可能となるであろう。このような、時間分解かつナノビームを用いた実験が可能となることによって、最先端の物性実験が可能になる。たとえば、ナノ磁性体の磁化の歳差運動などのダイナミクスを詳細に研究することが出来るようになり、量子コンピュータなどの次世代のテクノロジーのブレークスルーに大きく寄与することが出来ると思われる。

光電子顕微鏡によるイメージング

一方、光電子顕微鏡では試料から放出される光電子像を拡大、結像する。前述したナノビーム走査による顕微分光と比較したときの光電子顕微鏡の利点として、視野全体の像を観察することが出来るため実時間での観察が可能ということがあげられる。光電子顕微鏡の場合は対象とする試料に応じた視野の大きさを選択し観察を行う。このため、小さい視野のみが必要というわけではなく、視野をある程度の大きさ（100 μm 程度）から微小領域観察（100 nm）まで変える必要がある。このため、ナノビームを光電子顕微鏡に応用するためには、ビーム径を100 μm 程度まで変化させることが出来るような分光光学系を考える必要がある。光電子顕微鏡では時間分解能は視野の範囲での光強度によって決まってしまうため、ERLのような低エミッタンスかつ大きな光強度を持った光源は非常に魅力的である。このため、現状ではビデオレート（33 ms）で行っている実時

間観察が ERL のナノビームを用いることによって、マイクロ秒からナノ秒の時間分解能での実時間観察を行うことが出来るようになると期待される。

小野寛太 (KEK・PF)

2.3.4.2 半導体デバイス解析への応用

近年の半導体デバイスは、例えば超高集積回路 (LSI) に代表されるシリコン素子のようにゲート長を短くすることで高速化を狙う従来の傾向が今も維持しているように見える。一方、高誘電率の薄膜や、基板と電気的に分離された SOI (Silicon-on-Insulator) 結晶の登場など、より高速化に向けた基盤技術の発展も見逃せない。一般に半導体結晶は、基板結晶の切り出し加工、表面研磨、熱酸化膜の形成、金属電極形成や配線、パッケージングなど、さまざまなデバイスプロセスを経る中で、エピタキシャル層を含む結晶において局所的に応力を受ける機会が増える。このような局所応力はときにすべり転位や析出物の発生を促し、ひいては電気担体のトラップセンターや再結合中心となったりする。したがって、このような局所応力とそれとともに内部歪みの場所とその量およびゆらぎを知ることは、デバイス設計上非常に重要な知見を与えることとなる。このような結晶歪みを測定するには、X線のブラッグ回折を高精度に実行し、格子定数の変化あるいは格子面の傾斜角変化として数値化することが通常行われているが、これを極く狭い局所領域で行うことは、X線光源の強さ (光子数の不足) の点で従来は不可能に近かった。

最近、高輝度放射光を光源として、単結晶の繰り返し非対称反射 [1] やゾーンプレートと結晶反射組み合わせの光学系 [2] を放射光の両偏光に適用して、ミクロンオーダーの準平行 X 線マイクロビームを形成し、上記の各種半導体結晶の局所格子歪みを 10^{-5} 以下の精度で測定できるようになった。これにより、貼り合わせ SOI 結晶、SIMOX (Separation by Implanted Oxygen) ウエハー、青色発光素子や高速デバイスとして期待される GaN エピ結晶、アルミ配線による基板への影響など、各種の半導体結晶の局所歪みとその分布を測定した。図 2.32 の例は、層厚 $5\ \mu\text{m}$ の SOI 層の貼り合わせ結晶にマイクロビームを走査しながら測ったロッキングカーブの位置依存、図 2.33 は、図 2.32 で $Z=125\ \text{mm}$ 地点での SOI 層に対する逆格子空間強度マップである。これらの図から貼り合わせ SOI 層では、格子面がおよそ数十 μm の周期で格子面の傾斜としてゆらいであり、その状況は SIMOX 結晶でも同様であることが判明した。このような局所格子歪みを高位置分解能で検出することは、各種プロセスを経た半導体結晶の評価に極めて有用である。

松井純爾、籠島靖、津坂佳幸 (姫工大)

参考文献

- [1] Y. Tsusaka, K. Yokoyama, S. Takeda, M. Urakawa, Y. Kagoshima, J. Matsui, S. Kimura, H. Kimura, K. Kobayashi and K. Izumi, Japan. J. Appl. Phys. 39 (2000) L635.
- [2] 栗原英明、竹田晋吾、加藤まどみ、渡辺経子、原伸英、横山和司、津坂佳幸、籠島 靖、松井純爾、第 16 回日本放射光学会年会、10 B 2 (2003 年 1 月).

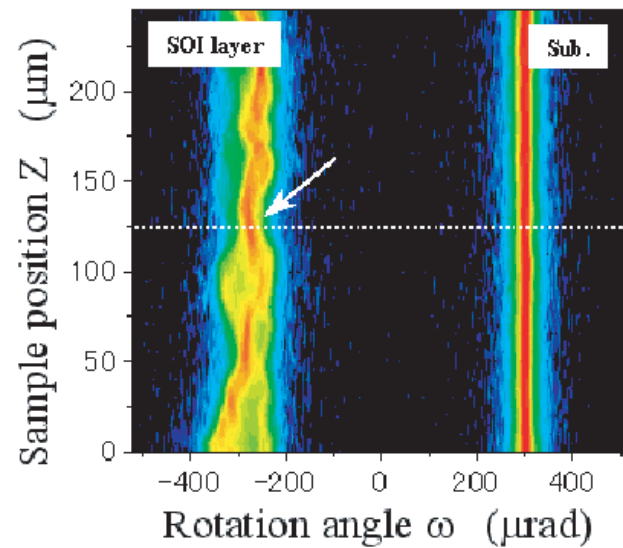


図 2.32: SOI 結晶からの連続ロックアップカーブ。SOI 層からの回折ピークは場所によりゆらいている。

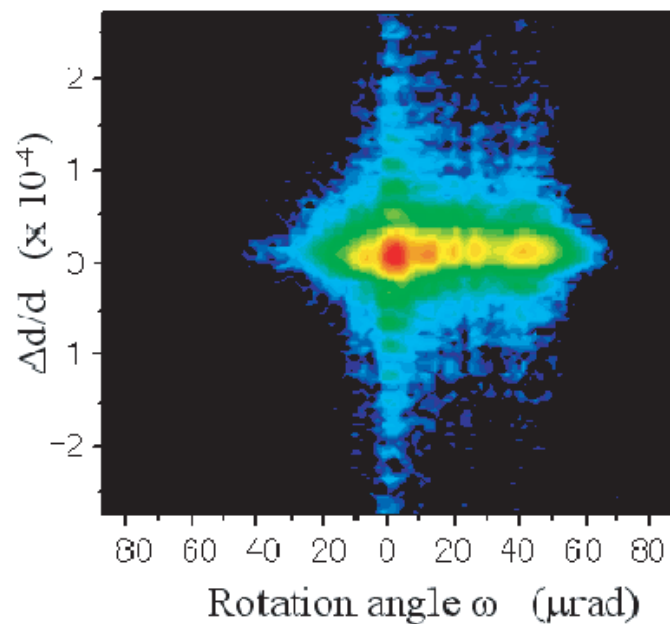


図 2.33: 図 2.32 の部分の逆格子空間強度分布。実空間換算では、横軸—格子面傾斜、縦軸—格子定数変動。