

## 軟X線を利用した GISAXS 測定

奥田浩司<sup>1</sup>, 山本崇善<sup>1</sup>, 竹下浩樹<sup>1</sup>, 平井光博<sup>2</sup>, 櫻井伸一<sup>3</sup>, 北島義典<sup>4</sup>

<sup>1</sup>京都大学工学研究科, <sup>2</sup>群馬大学工学研究科, <sup>3</sup>京都工芸繊維大学, <sup>4</sup>物質構造科学研究所 PF

### Grazing-incidence Small-Angle Scattering in soft X-ray region

Hiroshi OKUDA<sup>1</sup>, Takayoshi YAMAMOTO<sup>1</sup>, Kohki TAKESHITA<sup>1</sup>, Mitsuhiro HIRAI<sup>2</sup>,  
Shin-ichi SAKURAI<sup>3</sup>, Yoshinori KITAJIMA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Gunma University  
<sup>3</sup>Graduate School of Biobase Materials, Kyoto Institute of Technology, <sup>4</sup>Photon Factory KEK

#### Abstract

Grazing-incidence Small-Angle Scattering (GISAXS) measurements in soft X-ray region between 1.75 and 2.2 keV, i.e. K absorption edge of Si and P performed at beam-line 11B are shown. Depth- and element sensitive profiles were obtained.

#### 1. はじめに

基板にすれすれの微小角,  $\alpha_i$  で入射して薄膜内部の小角散乱強度を測定する Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering (GI-SAXS) 法は PF では 15 年ほど前のリング高輝度化の後測定されるようになり, 現在では薄膜の相分離や自己組織化など, バルク材料に対して透過小角散乱測定で評価されるようなナノ構造の薄膜材料版として比較的一般化した手法になりつつある。以前旧 BL-15A での GISAXS 測定を紹介させていただいた [1] 頃と比較すると, PF の旧 BL-15A 移転後の現 BL-6A では時間分解測定が問題なくおこなえ, 例えばブロック共重合体などの高分子薄膜の自己組織化過程をその場測定で追うなど, 薄膜の実時間構造変化も容易に追跡できる状況にある。2011 年には PF 研究会として GISAS のチュートリアルと研究発表会を組み合わせた研究会が開催された [2]。GISAS 法に関しては既にいくつかの解説 [3-5] や Review [6,7] が出版されている。また, 小角散乱国際会議のサテライト会議として GISAS 会議が 2009 年 (Hamburg) から開催されており, 昨年シドニーの小角散乱国際会議のサテライトとして京都で 2 回目が開催され [8], 次回は 2015 年にフランス開催の予定である。GISAXS 法は小角散乱法の手法の進歩とともにその知見を取り入れて発展しており, ここ数年ではコーレンスの利用が目ざされている。一方このような先端光源利用とは別に, この何年かで GISAXS 法に新たに出てきた流れが軟X線の利用である。PF での実験例は軟X線を利用した GISAXS 測定としてはかなり早期の結果に属する。一方, ALS ではさらに大幅に軟らかい C の吸収端での実験などが進められている。C の吸収端で観察される化学シフトによる原子散乱因子  $f$  の差を利用して高分子組織の中での結合状態の異なるブロックを色分けするなど,

興味深い研究が進められている。

ここでは筆者らの PF の BL-11B における Si の K 吸収端および P の K 吸収端の近傍での軟X線 GISAXS 測定の結果について紹介する。

#### 2. 軟X線の GISAXS の特徴

BL-11B での GISAXS 測定では, 結晶モノクロメータで分光可能な波長領域の X 線を利用する。具体的には最も軟らかいエネルギーで Si の K 吸収端の低エネルギー側, 1.77 keV 程度となる。このエネルギーは通常の小角散乱測定を行っている感覚からすれば十分に軟らかいが, 分光などの他分野から見れば軟X線と呼んでよいか違和感もあるとのことで, 米国の軟X線散乱グループは soft とよばずに最近 tender という言葉を使っているそうである。2 keV 程度の X 線の場合, 硬い X 線と比較すると (1) 透過能が低い (2) 軽元素の異常分散効果が利用できる という 2 つの特徴が挙げられる。

Si に対する線吸収係数の逆数,  $\mu^{-1}$  は  $\text{CuK}\alpha$  程度の波長では 75  $\mu\text{m}$  程度あるが,  $\text{SiK}$  吸収端直下の波長では 10  $\mu\text{m}$  程度しかない。透過小角散乱測定で十分な試料厚さ精度を持つ試料を作成するには厳しいが, 薄膜を反射配置で測定する場合には薄膜の膜厚と比べて丁度良い程度の侵入深さを与えるため, 2 keV 程度の軟X線は GISAXS 測定にはむしろ適している。一方, 吸収が大きいので, 試料を真空中に置く必要があり, さらに検出器を大気中に置いたり Be などの窓材を介したりできない。そのため現在は IP を真空槽の中に直接入れているが, 真空環境及び軟X線対応の二次元検出器 (Pilatus) の市販が始まっており, 新 15A に装備される計画であることは計測の効率とダイナミックレンジの観点から非常に期待が持てる。

11Bで測定可能な吸収端としてはSi, P, SなどのK吸収端が挙げられる。Siは基板, P, Sはソフトマター系の材料の評価に有効であると期待される。波長がCuK $\alpha$ の4倍強あるため、2 keV程度のエネルギーのGISAXSのプロファイルでは、硬X線では意識しないエバルト球の曲率の効果が顕になることがある[9]。プロファイルのゆがみは異方性の強い構造ほど顕著に現れ、例えば面内の粒子配列による干渉ピークはCuK $\alpha$ を利用したGISAXSでは基板垂直方向( $q_z$ 方向)に直線的に伸びるが、軟X線では $q_z$ の増加とともにピーク位置は面内方向で内側に寄り、最終的に左右の粒子間干渉ピークが中央( $q_y = 0$ )でつながってしまうという見かけ上おかしなGISAXSパターンを与える場合がある[9,10]。しかしGISAXSパターンがエバルト球面上の強度分布であるとして強度分布の対応を計算すると、硬X線の強度分布と一致する形状を与える事がSi基板上のGeナノドットで確認できており[9]、エバルト球の曲率の影響は比較的容易に説明できることがわかった。

### 3. 実験

測定はBL-11Bに試料位置制御ステージを含むGISAXSチャンバーを設置しておこなった。Si吸収端での測定の場合、上流のInSb分光結晶により単色化後、2つのスリットでビームを整形して小角散乱測定をおこなった。波長がCuK $\alpha$ の4倍強あることから、カメラ長が短くなり、チャンパー後部のIPホルダでの測定で十分な小角分解能が得られた。一方、11Bは小角散乱BLではないため、検出面上でのビームサイズがある程度大きくなる。そのため軟X線測定で用いられる事の多いCCDではなく、検出面積の大きなIPによる測定を採用した。

### 4. 高分子薄膜の深さ分解GISAXS測定

軟X線はX線の侵入深さを制御したGISAXS測定の実現に有利である。Fig. 1はX線の侵入深さの入射角依存性をCuK $\alpha$ と1.77 keVの場合について示している[11]。軟X

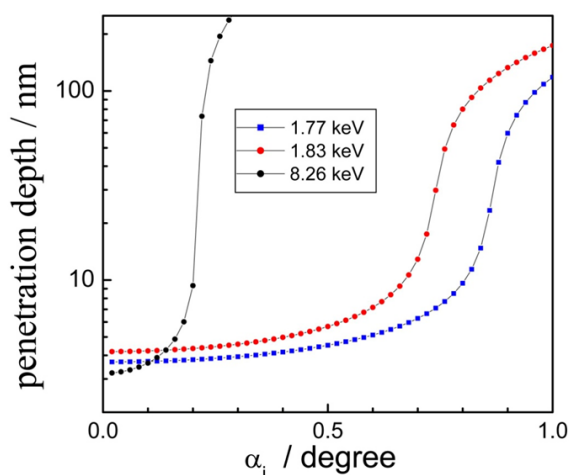


Figure 1 Penetration depth of X-rays as a function of photon energy for Si substrates.

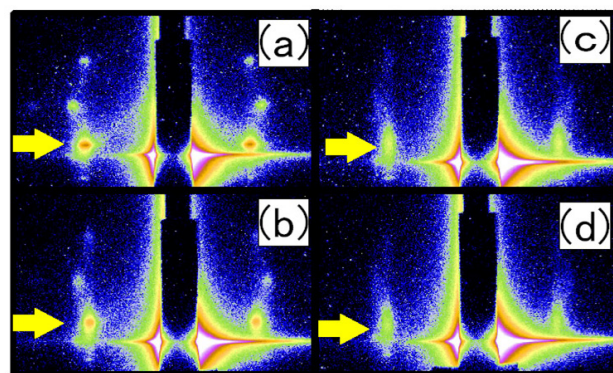


Figure 2 Change of GISAXS pattern with the angle of incidence. The Bragg spots in the figure correspond to the BCC lattice organized by microphase separation of triblock copolymer. Incident angles are (a)0.81 degree,(b)0.66 degree, (c)0.64 degree and (d) 0.61 degree respectively.

線領域では複素屈折率の値が大きくなるため、GISAXSの測定に関係する現象として吸収の増大と同時に全反射臨界角 $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ が増加する。全反射臨界角はほぼX線の波長に比例するため、Si吸収端ではCuK $\alpha$ 線と比較して4倍強の大きな値を持つ。高分子薄膜の構造が最表面近傍から深さ方向にどのように変化しているかを調べる上で、全反射臨界角から入射角を精密に制御する事によってX線の侵入深さを制御する事は硬X線でも可能である。しかし、Fig. 1からもわかるように、高分子の構造評価に適した10 nm程度の分解能で深さ制御をおこなうには硬X線の場合、小さな入射角に対して非常に小さな角度の制御が必要になる。これは試料の方位制御が難しいのみならず、試料表面のうねりやメニスカスといった試料の状態に測定結果が強く影響される事を意味しており、信頼性の高い測定のハードルは高い。一方、軟X線では図にあるように侵入深さの制御ははるかに容易である。深さ制御GISAXSの例としてトリブロック共重合体であるSEBS (polystyrene-block-poly(ethylenebutylene)-block-polystyrene)の薄膜をSi基板上の薄膜に展開した後熱処理によってマイクロ相分離組織を形成した試料の例をFig. 2に示す[11]。本試料はバルク状態ではマイクロ相分離によって形成した球状ドメインがBCC構造をとることが知られており[12]、深さ分解GISAXS測定によって表面近傍でbcc構造に緩和があるかを調べた。Fig. 2は膜厚約400 nmのSEBS膜に対して1.77 keVの入射X線を全反射臨界角よりやや浅い入射角から逐次大きな入射角に変化させていった場合のGISAXSプロファイルである。入射角が0.8°のプロファイルではマイクロ相分離でBCCの格子を組んでいる事に対応したスポットが明確に認められる。入射角が浅くなるにつれてスポットが基板垂直方向に伸びる。この変化はBCC格子を組んだ高分子膜に対して侵入深さが実効的な基板垂直方向の回折に寄与する格子数Nを決めていると考え、ラウエ関数類似の計算で半値幅の期待値を求める事ができる。入射角から計算される侵入深さとマイクロ相分離構造で形成される格子構造から計算した基板垂直方向のスポットの半値幅



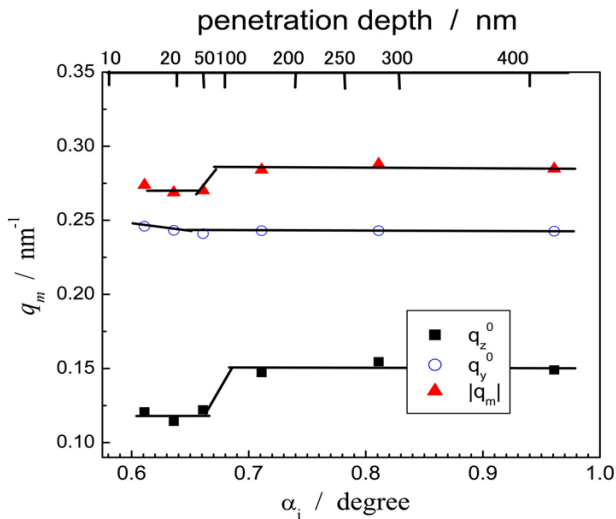


Figure 3 Change of the Bragg peak position with the angle of incidence, i.e., penetration depth.

は、各入射角に対して実験的に求められた半値幅と良い対応を示し、良好な深さ分解 GISAXS 測定が実現できたと結論付けられた。深さ分解が実現されているという前提で、深さの関数として SEBS 薄膜の構造が表面で緩和しているかどうかを調べた結果が Fig. 3 である。表面近傍 20-50 nm 程度の領域で格子定数がバルク中と異なっているという結果が得られた。原子間力顕微鏡 (AFM) などで観察できる最表面でなく、表面近傍の数十 nm ~ 百 nm 程度の領域の構造が緩和しているか否かを調べるうえで、深さ分解軟 X 線 GISAXS 法は有効なツールである事が示された。類似の試みは中性子を利用した GISAS 法でも Buschbaum らによる例 [13] がある。一方、より吸収の大きな金属表面に対して微小なクラスター、すなわちより大きな散乱ベクトル領域での測定が可能な場合には、硬 X 線によって同様な測定をすることも可能である [14]。

### 5. Si 吸収端での異常分散効果の利用

BL-11B の実験では Si ならびに P の K 吸収端を利用した散乱強度の変化を調べた。Fig. 4 は Si の K 吸収端近傍でのいくつかの物質の原子散乱密度の変化を示している [15]。Si 基板は GISAXS 評価用の試料としては標準的であり。多くの高分子試料などが Si 基板上に作成される。この際、薄膜の GISAXS 測定では基板と薄膜の界面での強い反射波による多重散乱効果が多くの場合認められ、その強度解釈には歪形波ボルン近似 (DWBA) による強度シミュレーションが必要となる。

DWBA のシミュレーションには層構造としての試料の厚さや界面粗さなどのパラメータが既知である必要があるが、必ずしも精度良く評価できるとは限らない。また高分子薄膜の評価を Yoneda 線の近傍で試みる時、Si 基板界面に起因する Yoneda 線が重畳すると強度の解析はさらに複雑になる。Fig. 4 において Si の吸収端近傍では Si の原子散乱因子の実部が高分子程度 (PE: 低密度ポリエチレ

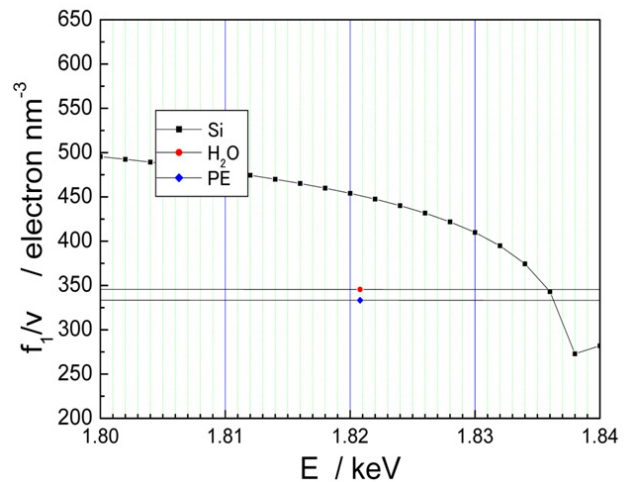


Figure 4 Atomic scattering factor density calculated for Si substrates and several substances at Si K absorption edge.

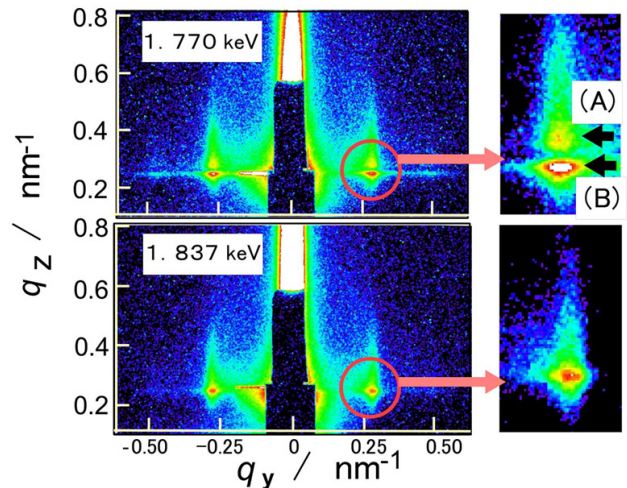


Figure 5 GISAXS pattern of SEBS thin film on a Si substrate showing contrast matching between them.

ン) にまで減少していることがわかる。この条件を使うと Si 基板の屈折率 (実部) を高分子や水の屈折率と一致させる事ができ、反射率としてはあたかも基板が膜と同じ物質になったように見える。したがって基板と薄膜の界面では反射は起こらず、GISAXS だけが膜部分から発生するという、基板と膜のコントラストマッチングの条件が成立する。Fig. 5 は SEBS 薄膜 / Si 試料の GISAXS 強度を入射 X 線のエネルギーをコントラストマッチングの条件と、通常 (非マッチング) の条件で測定したものである [16]。グラフの水平方向に伸びる線がマッチングの条件では一本、非マッチング (吸収端から離れた条件) では 2 本に分裂している事が認められる。この Yoneda 線の位置は入射角および Si と SEBS の屈折率によって決まるため、一本の線が観測されている場合 Si と SEBS の屈折率が一致している事を意味しており、ソフトマター薄膜 / Si 試料で基板と膜のコントラストマッチングが実現されたことを示している。このような条件が成立すれば、基板界面からの散漫散が GISAXS 強度に重畳したり Kiessig フリンジが GISAXS

強度を変調する事が避けられるなど、異常小角散乱で利用される内部構造のコントラストの変調とは異なる目的で利用することができる。

## 6. P 吸収端での異常分散効果の利用

軟X線領域での Si 以外のターゲットとして期待される元素として P と S が挙げられる。P の吸収端を利用した異常分散の利用はリン脂質膜のように P が原子番号の最も高い元素であるような有機材料の場合、P の強いコントラストに隠れて識別しづらいような不均一構造を評価するうえで有効であると期待される。リン脂質を含むモデルラフト膜の構造 [17] については水溶液中での構造を透過小角散乱測定によって解析する試みが平井ら [18] によって進められている。これらの精密な測定と比較すると現状の GISAXS 測定では Si 基板上への展開、真空保持など構造が変化する要因が多く含まれるため、試料環境の更なる精密な定義が必要とされている。现阶段ではデバイス・センサー構造評価への応用を想定してリン脂質膜を Si 基板上に展開し、真空中での試行測定を進めている。Fig. 6 は 2.16 keV での PC (フォスフォチジルコリン) - コレステロール-ガングリオシド混合膜の GISAXS パターンの例である。図中にあるように P 吸収端直下では P の原子散乱因子は C 程度まで下がるため、入射エネルギーを変化させることによって大きなコントラスト変化が期待される。Fig. 6 では 2 層膜の積層構造を示す基板垂直方向の回折ピークに対応する成分に重畳して面内方向から 30° 程傾いた別の構造を共存させた 2 相構造になっていることを示している。これらの相では波長を変えた場合の強度変化の振る舞いが異なっており、現在定量化を進めている。

これまで 11B で進めてきた 2 keV 領域の GISAXS 測定の最近の結果について紹介した。小角散乱用のビームライ

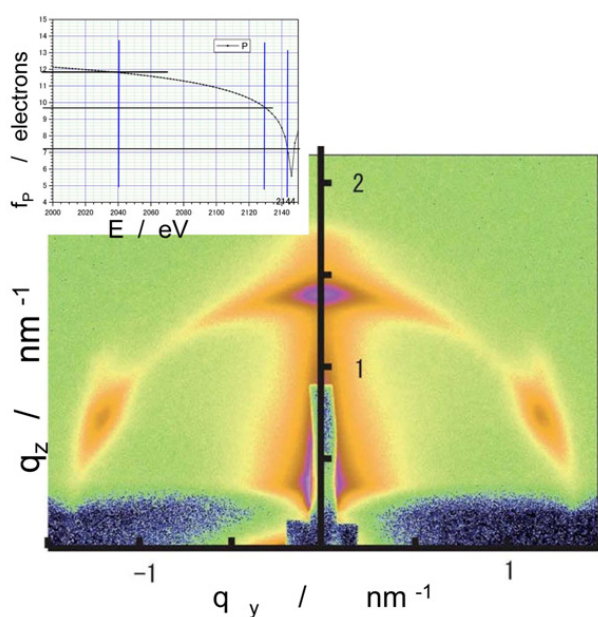


Figure 6 GISAXS at 2.144 keV from a PC/Cholesterol/GD mixtures spin cast on a Si substrate.

ンでない事からビームサイズなどいくつかの課題を抱えつつも、このエネルギー領域でどのようなことができるか、具体的な結果が見えてきている。今後新 BL-15A が立ち上がると P 吸収端以上のエネルギー領域で高輝度光による高分解能の実時間測定が実現の方向に進むと期待される。

## 引用文献

- [1] 奥田浩司, 落合庄治郎, PF ニュース, **20** (2003) 24.
- [2] 奥田浩司, 小泉智, 櫻井伸一, 山崎大 (編) KEK proceedings, 2011-11 (2011).
- [3] A. Naudon, *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*, (2000) 181.
- [4] R. Lazzari, *X-ray and Neutron Reflectivity*, J.Daillant and A.Giabud eds., Springer Berlin, (2009) 283.
- [5] 奥田浩司, X線反射率入門 (櫻井健次編) (2000) 195.
- [6] G. Renaud, R. Lazzari and F. Leroy, *Surf. Sci. Report*, **64** (2009) 255.
- [7] P. M. Buschbaum, *Polymer Journal*, **45** (2013) 34.
- [8] <http://www.gisas2012.kit.ac.jp/>.
- [9] H. Okuda, M. Kato, S. Ochiai and Y. Kitajima, *Applied Physics Express*, **2** (2009) 126501.
- [10] H. Okuda, K. Takeshita, M. Kato, S. Ochiai and Y. Kitajima, *IOP. Conf. Ser. in Mater. Sci. Eng.*, **24** (2011) 012015.
- [11] H. Okuda, K. Takeshita, S. Ochiai, S. Sakurai and Y. Kitajima, *J. Appl. Crystall.*, **44** (2011) 380.
- [12] J. Kim, H. H. Lee, S. Sakurai, S. Aida, J. Masamoto, S. Nomura, Y. Kitagawa and Y. Suda, *Macromolecules*, **32** (1999) 6707.
- [13] H. Okuda, S. Ochiai and K. Ito, *Trans. MRSJ*, **28** (2003) 27.
- [14] P. M-Buschbaum, E. Mauer, E. Bauer and R. Cubitt, *Langmuir*, **22** (2006) 9295.
- [15] Chantler, C. T. (1997). NIST X-ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables, <http://physics.NIST.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>.
- [16] H. Okuda, K. Takeshita, M. Kato, S. Ochiai and Y. Kitajima, and H. Ogawa, *J. Appl. Crystall.*, **45** (2012) 119.
- [17] 例えば M. Edidin, *Ann. Rev. Biophys. Biomoel. Struct.*, **32** (2003) 257.
- [18] M. Hirai, H. Iwase, T. Hayakawa, M. Koizumi and H. Takahashi, *Biophysical Journal*, **85** (2003) 1600.

(原稿受付日: 2013年1月25日)

## 著者紹介

奥田浩司 Hiroshi OKUDA  
 京都大学大学院工学研究科 准教授  
 〒 606-8501 京都市左京区吉田本町  
 TEL: 075-753-5193

e-mail: okuda@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

略歴：1988年京都大学工学研究科博士後期課程修了，1989年同工学部助手 1999年奈良先端科学技術大学院大学助教授，2001年京都大学助教授。工学博士。  
最近の研究：マグネシウム合金（LPSO），アルミニウム合金の組織形成。金属ガラスにおける組成 - 構造揺らぎ。薄膜の組織 - 機能構造解明のための散乱手法の開発。

山本崇善 Takayoshi YAMAMOTO

京都大学大学院 工学研究科 M1

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

TEL: 075-753-5194

e-mail: yamamoto.takayoshi.28z@st.kyoto-u.ac.jp

最近の研究：軟X線 GISAXS 法による薄膜構造解析。

竹下浩樹 Kohki TAKESHITA

京都大学大学院 修士課程（現大阪チタニウムテクノロジー）

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

略歴：2012年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。

平井光博 Mitsuhiro HIRAI

群馬大学工学研究科 教授

〒371-8510 群馬県前橋市荒牧町

TEL: 027-220-7554

FAX: 027-220-7551

e-mail: mhirai@fs.aramaki.gunma-u.ac.jp

略歴：1985年東北大学大学院理学研究科博士後期課程修

了，1998年群馬大学大学院工学研究科教授。理学博士。  
最近の研究：crowding 環境下のタンパク質・生体膜の構造・ダイナミックス。生物物理学。

櫻井伸一 Shin-ichi SAKURAI

京都工芸繊維大学 教授

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町

TEL: 075-724-7864

e-mail: shin@kit.ac.jp

略歴：1989年京都工芸繊維大学助手，1998年同准教授，2010年同教授。工学博士。

最近の研究：高分子物理学。

北島義典 Yoshinori KITAJIMA

物質構造科学研究所 放射光科学研究施設 講師

〒305-0801 茨城県つくば市大穂

TEL: 0298-64-5645

FAX: 0298-64-2801

e-mail: yoshinori.kitajima@kek.jp

略歴：1988年東京大学大学院理学研究科博士課程中退，高エネルギー物理学研究所助手，2012年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所講師。

最近の研究：放射光軟X線分光法（光学系・計測系）および放射光軟X線を利用した固体や表面の構造及び電子状態の研究。