

X線反射率法

桜井 健次

1 はじめに

X線分析の代表選手と言え、X線回折法と蛍光X線分光法を挙げられる方が多いのではないかと。それぞれ構造と化学組成を精密に決定する有力ツールであり、その応用範囲も非常に広範である。いずれの方法でも、X線を試料に対して侵入あるいは透過させ、バルクのキャラクタリゼーションの方法として用いられている。測定に際しての試料準備に関する制約が緩やかであるため、様々な形態、形状の試料を測定することができる。さらには測定環境、雰囲気自由度も大きく、大気中で測定できる場合も多いなど、X線分析ならではの利点が多くなる。

その同じX線をバルクの評価だけでなく、表面・界面や薄膜の分析に用いることはできないだろうか。近年の新材料は薄膜・多層膜の形態のものが多くあるので、そのような分析ニーズはこれまでに広がっている。大変好都合なことに、X線回折法も蛍光X線分光法も、どちらもその期待にこたえることができる。X線を試料に対して非常に浅い角度で入射させる斜入射配置では、光学的な反射が生じ、X線の試料に対する侵入を非常に小さく抑えられることに着目すればよい。特に、臨界角よりも浅い角度では、全反射が生じる。今から約90数年前、1923年にComptonにより報告されたX線の全反射現象¹⁾は、当初は、その反射率の角度依存性を測定するX線反射率法を中心に研究が進んだが、後には、X線回折法や蛍光X線分光法のようなバルク分析法として定評も実績もある分析技術に表面感性を付与することにも成功した。このような発展には、1980年代前後以来のシンクロトロン放射光利用専用加速器の登場と、その後35年以上の長きにわたって止まることのない光源技術の革新が大きく寄与している。

上述の斜入射配置のX線分析技術群は、必ずしもそのうちの一つを単独で用いるだけでなく、複数の分析手法を動員して複合的に解析することも技術的に容易であり、一層進んだ表面および薄膜・多層膜の解析を行うこ

Utilization of Synchrotron Radiation in Analytical Chemistry—
X-ray Reflectivity.

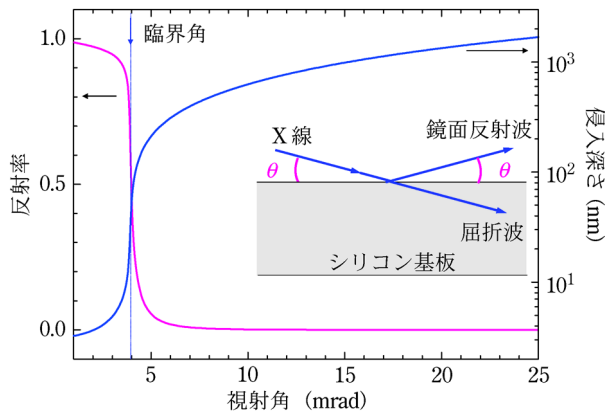
とができる。本稿では、そのような斜入射X線分析技術、あるいは表面および薄膜・多層膜に適したX線分析技術のファミリーの中心に位置するX線反射率法について解説する。

2 X線の反射と屈折

物質の表面に入射したあらゆる電磁波はSnellの法則に従って反射、屈折する²⁾。物質を構成する電子の結合に関与する種々の共鳴周波数よりも高周波の電磁波であるX線領域では、ほとんどの物質の屈折率が1より小さく、しかし非常に1に近い値になる。物質中でのX線の位相速度は光速を超えるが、他方、情報の伝達速度である群速度は光速を下回る。複素屈折率 n は $n = 1 - \delta - i\beta$ のように、

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2 \rho N_A}{2\pi} \frac{\sum a_i (Z_i + f_i')}{\sum a_i A_i}, \quad \beta = \frac{r_e \lambda^2 \rho N_A}{2\pi} \frac{\sum a_i f_i''}{\sum a_i A_i}$$

を用いて表現できる。ここで、 r_e は古典電子半径 (2.817939×10^{-6} nm)、 λ はX線波長、 ρ は密度、 N_A はアボガドロ数 (6.02214×10^{23})、また、物質の化学組成を元素 i の原子数での比率 a_i で表現して ($\sum a_i = 1$)、 Z_i は原子番号、 A_i は原子量、 f_i', f_i'' は原子散乱因子の異常分散項のそれぞれ実数部と虚数部とする。複素屈折率の実数部の1からのずれである δ の値はほとんどの固体で $10^{-5} \sim 10^{-6}$ である。また β は吸収に関係する量で、線吸収係数 μ を用いて $\beta = \mu \lambda / 4\pi$ のように書け、単色光では μ に対して直線関係がある。その値の大きさは波長に依存するが、多くの場合、高々 10^{-6} 程度にとどまる。以上のとおり、X線領域では、わずかではあるが物質内よりも真空側で屈折率が大きいため、真空側から物質表面に向かって入射するX線は、全反射臨界角よりも浅い角度領域で全反射を生じる (図1)。全反射臨界角 θ_c は、吸収が小さいとき (β が十分に小さいとき)、上述の δ を用いて $\theta_c = \sqrt{2\delta}$ と近似して表現することができる。その大きさは、表1に示すように、数~10数ミリラジアン (1ミリラジアンは1000分の1ラジアンで約0.06度に相当) ときわめて小さい。広いエネルギー分布を持つ白色X線を固定角で入射させる



視射角 θ を変えたときのシリコン基板の X 線反射率およびシリコン基板内への侵入深さ (X 線エネルギー, 8.0 keV)。挿入図に反射, 屈折の模式図を示す。

図 1 X 線反射率と侵入深さ

表 1 いろいろな物質の全反射臨界面角 {X 線エネルギー 8.04 keV (波長 0.154 nm, CuK α_1 線) に対する全反射臨界面角 (単位ミリラジアン)}

石英ガラス	3.79	銅	6.97
シリコン	3.90	モリブデン	7.58
アルミニウム	4.11	銀	7.65
チタン	5.17	ルテニウム	8.19
ガドリニウム	5.94	ロジウム	8.33
クロム	6.50	タンタル	8.86
鉄	6.69	タングステン	9.55
コバルト	6.87	金	9.63
ニッケル	6.94	白金	10.11

と, あるエネルギーより低エネルギー (長波長) の X 線が全反射を起こす。上述の単色 X 線の角度分布とよく似たプロファイルの X 線スペクトルが得られ, 全反射臨界面エネルギー E_c が同様に定義される。 θ_c と E_c の積は物質固有の定数になる。

単色 X 線の全反射が生じるとき, 入射波に対して鏡面反射波と屈折波が生じている。もし, 物質表面の密度が均一であれば, 理想的に平滑な表面に対する波長 λ の X 線の反射率 R は, 視射角 θ に依存して, 次式のように書ける。

$$R(\theta) = \frac{(\theta - A)^2 + B^2}{(\theta + A)^2 + B^2} \dots\dots\dots(1)$$

ここで,

$$A = \sqrt{\frac{(\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2 + (\theta^2 - 2\delta)}{2}}, \quad B = \frac{\beta}{A}$$

である。屈折波は深さ方向に指数関数的に強度が減衰するエバネセント波であり, 視射角 θ のときに深さ z における強度は

$$I(\theta, z) = S(\theta) \times \exp\left(-\frac{z}{D(\theta)}\right),$$

$$S(\theta) = \frac{4\theta^2}{(\theta + A)^2 + B^2}, \quad D(\theta) = \frac{\lambda}{4\pi B^2} \dots\dots\dots(2)$$

のように表すことができる。 $S(\theta)$, $D(\theta)$ は表面での X 線強度, ならびに侵入深さである。上の式は z が正または 0 の場合にあてはまる式であるが, 負の時, すなわち表面から真空 (もしくは気相) 側での強度分布は, 反射波との重なりによる干渉を反映した次式のようになる。

$$I(\theta, z) = \frac{S(\theta)}{2\theta^2} \{ \theta^2 + A^2 + B^2 + (\theta^2 - A^2 - B^2) \times \cos(\tau(\theta)) + B\theta \sin(\tau(\theta)) \}$$

$$= \frac{S(\theta)}{2\theta^2} \{ \theta^2 + \sqrt{(\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} + (\theta^2 - \sqrt{(\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2}) \cos(\tau(\theta)) + B\theta \sin(\tau(\theta)) \}$$

$$\tau(\theta) = \frac{4\pi\theta|z|}{\lambda} \dots\dots\dots(3)$$

$z=0$ のときは $S(\theta)$ に一致する。また, この式から視射角 θ のとき, $\lambda/(2\theta)$ を周期とする定在波が物質表面に立つことがわかる。

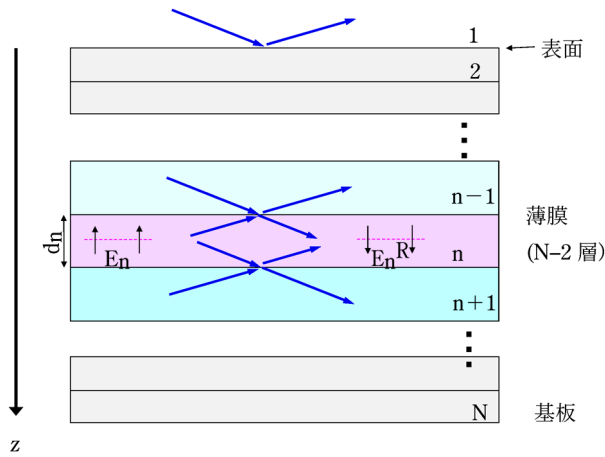
薄膜・多層膜の場合は, 深さ方向に屈折率の不連続な断絶, すなわち界面が存在し, 界面での多重反射による干渉効果を考慮する必要がある。 X 線反射率は, もはや, 式(1)のような, 臨界面角を境にして単調減少する挙動にはならず, 干渉を反映して振動する。振動周期は薄膜の厚さと関連があり, 膜厚が大きくなると周期が減少する。屈折波は単純な指数関数のエバネセント波ではなく, 干渉効果を反映した複雑な強度分布を持つ。このような強度分布を定在波と呼んでいる解説もしばしば散見されるが, 厳密には定在波を形成するのは, 周期多層膜のような特殊な場合だけである。図 2 は N 層からなる一般的な多層膜の第 $(n-1)$ 層と第 n 層を模式的に示したものである。1954 年に Parratt は, 界面での電場ベクトルの境界条件を考慮して, 多層膜の X 線反射率の式を導く方法を示した³⁾。第 n 層中央での入射波 (深い方向に進む波), 反射波 (表面に向かう波) の電場ベクトルの振幅をそれぞれ E_n, E_n^R とすれば, 第 $(n-1, n)$ 界面での連続性から

$$a_{n-1}E_{n-1} + a_{n-1}E_{n-1}^R = a_{n-1}E_n + a_nE_n^R$$

$$(a_{n-1}E_{n-1} + a_{n-1}E_{n-1}^R)f_{n-1}k = (a_{n-1}E_n + a_nE_n^R)f_nk$$

$$\dots\dots\dots(4)$$

の関係が成り立つ。ここで



Parrattにより提案され、X線反射率の理論式の導出に用いられる³⁾。

図2 多層膜モデル

$$f_n = \sqrt{(\theta^2 - 2\delta) - i2\beta}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$a_n = \exp\left(-i \frac{kf_n d_n}{2}\right)$$

である。これらの関係から、第 $(n-1, n)$ 界面での反射係数 $R_{n-1,n} (= a_{n-1}^2 E_n/E_n^R)$ は、X線波長と視射角と界面を挟むそれぞれの層の化学組成だけで決まる（その他の層構造の影響を受けない）フレネル係数 $F_{n-1,n} (= (f_{n-1} - f_n)/(f_{n-1} + f_n))$ を用いて、

$$R_{n-1,n} = a_{n-1}^4 \frac{R_{n,n+1} + F_{n-1,n}}{R_{n,n+1} F_{n-1,n} + 1} \dots \dots \dots (5)$$

のような漸化式で表現される。ただし、 $R_{n-1,n}$ は複素数であり、実際の計算では、実数部と虚数部をそれぞれ計算することになる。最下の界面、すなわち基板の底での反射係数は0であるので、そこから順に上の界面の反射係数を計算してゆくと、最終的に $R(\theta) = |R_{1,2}|^2$ により、X線反射率を求めることができる。

ところで、以上のParrattの定式化では、表面、界面でのラフネスは考慮されていない。式(5)で与えられる第 $(n-1, n)$ 界面での反射係数 $R_{n-1,n}$ に対して、ラフネスが $\sigma_{n-1,n}$ であるとき、Nevot-Croceの研究⁴⁾による次の補正を行う。

$$R'_{n-1,n} = R_{n-1,n} \text{Exp}\left(-\frac{\sigma_{n-1,n}^2}{2} \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 f_{n-1} f_n\right) \dots (6)$$

これを用いて計算したX線反射率は、後に散漫散乱の定量解析のためにSinhaらが導入したDWBA (distorted wave Born approximation)⁵⁾の1次の効果を考慮して計算した結果と一致する。

以上から明らかなように、視射角を走査して得られるX線反射率のプロファイルは、層数、各層の密度、膜

厚、表面・各界面のラフネスのような構造情報を含んでいる。実験データから、それらを決定する際には、定数としてX線波長と各層の屈折率（化学組成、構成原子の原子番号、原子量、原子散乱因子の異常分散項の実数部、虚数部）を与える必要がある。

3 X線の反射における散乱ベクトル

入射X線の進行方向をX軸、これに直行するようにY、Z軸をとり、X線と試料の幾何学的な関係を考慮すると、散乱ベクトル \vec{q} は

$$\vec{q} = \left(\frac{2\pi}{\lambda} (\cos \theta_i \cos 2\phi_i - \cos \theta_s), \right.$$

$$\left. \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \theta_i \sin 2\phi_i), \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \theta_i + \sin \theta_s) \right)$$

.....(7)

のように書ける。ここで、 θ_i, θ_s は、試料表面と入射X線、散乱X線のなす角であり、 $2\phi_i$ は、散乱X線の試料表面への投影が入射X線進行方向(X軸)となす角である。狭い意味でのX線反射率法では、鏡面反射、つまり $\theta_i = \theta_s, 2\phi_i = 0$ のケースを扱うため、常に $q_x = q_y = 0$ で $q_z = 4\pi \sin \theta_i / \lambda$ になるが、 θ_i は非常に小さいので、 $\sin \theta_i = \theta_i$ として、 $q_z = 4\pi \theta_i / \lambda$ になる。

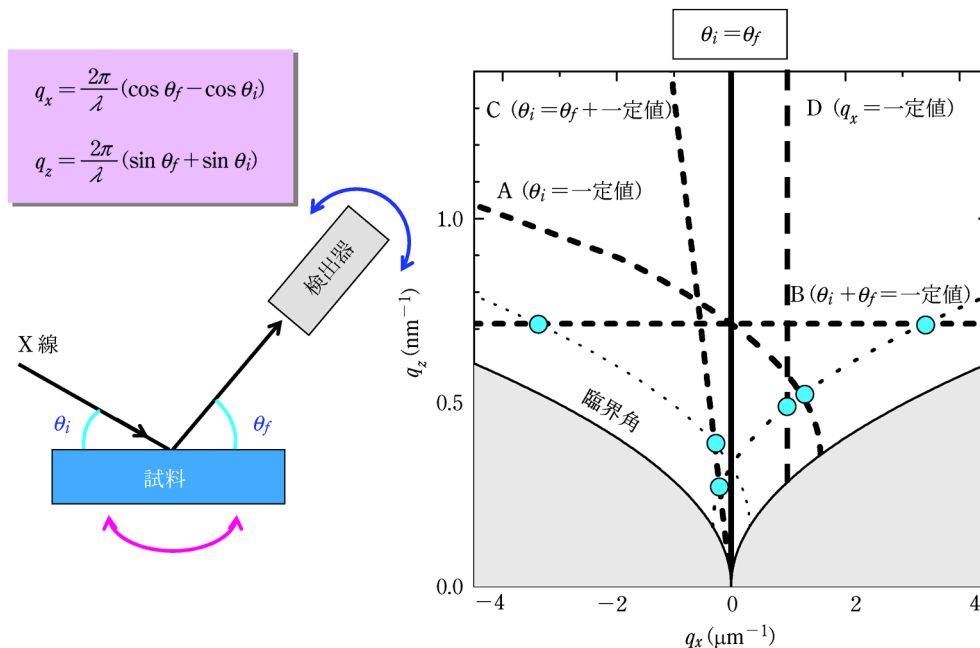
X方向とY方向の区別をやめ、面内を q_x で代表することにし便宜的に $q_y = 0$ としよう。すると、

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \theta_i - \cos \theta_s), \quad q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \theta_i \sin \theta_s)$$

.....(8)

となる。

図3は、X線反射率の測定が、どのような範囲をどのように測定するかを示したものである。上述のとおり、 $\theta_i = \theta_s$ になる鏡面反射では $q_x = 0$ である。すなわち、狭い意味でのX線反射率法では、太い実線で示した $q_x = 0$ の直線上を走査していることになる。検出器の位置にX線フィルムを置くと、X線の反射スポットの周辺に、弱い散乱X線が観測されることが多くある。散漫散乱とも、非鏡面反射とも呼ばれるが、これは、図3では、 $q_x = 0$ の直線上以外のすべての空間に広がっている。そのいくつかの測定方法を破線で図3中に示した。 θ_i を固定し、検出器だけを鏡面反射の周囲で走査する方法(検出器スキャン, detector scan または radial scan, 図中A)、逆に検出器を固定して、試料のみを回転走査する方法(ロッキングスキャン, rocking scan または transverse scan, 図中B)、鏡面反射位置から検出器を常に決まった角度だけずらして測定する方法(オフセットスキャン, offset scan または longitudinal scan, 図中C)、さらには、計算式を用いて決まった q_x の値を固定した走査になるように試料も検出器も動かして測定する



模式図 (左) と q_x - q_z 空間におけるいろいろな走査方法 (右)。右図の太い実線 ($q_x=0$) が狭い意味の X 線反射率法のカバーする範囲である。A ~ D の太い破線は、それぞれ散漫散乱のデータ取得を行う走査方法である。細い点線は視射角 (θ_i) および脱出角 (θ_f) が全反射臨界角に等しくなる軌跡である。この点線と A ~ D の交点では Yoneda Peak が観測される。

図 3 X 線の反射における散乱ベクトル

方法 (true longitudinal scan, 図中 D) などがある。図中に θ_i または θ_f が全反射臨界角になる軌跡を点線で示した。この点線と A ~ D の交点では、特異的に強い散乱 X 線が観測され、発見者の米田泰治先生の名を冠して Yoneda wing または Yoneda peak と呼ばれる⁶⁾。周期多層膜等のような場合には、その周期に対応する Bragg 角のところで、やはり散乱 X 線が強められ、generalized Yoneda peak が現れる。

鏡面反射が q_z の走査により得られ、従って深さ方向の変化に敏感であるのに対し、A ~ D のような走査で得られる散漫散乱は水平な成分を含んでおり、面内方向の情報、すなわち表面や各界面のモフォロジーを議論することができる。Sinha らは、鏡面研磨されたガラスの表面を典型とするようなランダムなラフニングのある表面の任意の座標 (x, y) における z 方向の位置 (表面からの高さ) についての相関関数を rms 表面ラフネス σ 、相関距離 ξ 、Hurst パラメーター h を用いて、

$$C(x, y) = \sigma^2 \exp\left(-\left(\frac{R}{\xi}\right)^{2h}\right) \dots\dots\dots (9)$$

のように記述し、散漫散乱のプロファイルからの解析によって各構造パラメーターを決定できることを示した⁵⁾。多層膜の場合には、各界面についての同様の議論に加え、界面間の相関を考慮することになる。

狭い意味での X 線反射率法は、以上のような多様な走査による散漫散乱の測定も含めた q_z - q_x 空間の測定法のなかのごく一部でしかない。同じ装置を使って、ほん

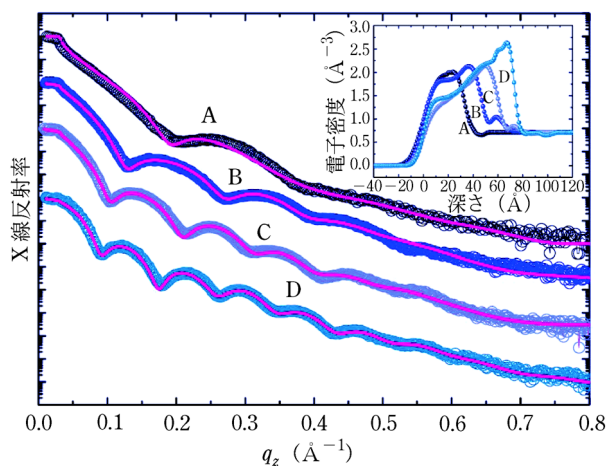
の少し走査の仕方を変えるだけで、 q_x 成分に着目した解析を追加することができる。

4 放射光による X 線反射率測定

X 線反射率の測定そのものは、実験室系の X 線管などを使ってルーチン的に行うことができ、薄膜・多層膜の各層の密度や膜厚、表面や各界面のラフネスの解析に広く用いられている。放射光を用いると、さらにその能力を高め、魅力的な応用を行うことができる。

4.1 超薄膜

X 線反射率法は、MOSFET のきわめて薄いゲート絶縁膜の評価に用いられている。放射光は強度が強く平行性に優れているため、楽に何桁もの変化を測定することができ、薄い膜でも精密に評価できる。ゲート絶縁膜のこれまでの主流は SiO_2 であったが、最近では HfO_2 等の高誘電率 (high-k) の薄膜材料が主な対象になりつつある。シリコン基板上に HfO_2 薄膜を堆積する際、製膜条件によってシリコンと HfO_2 層の間に形成される SiO_2 の厚さや界面ラフネスが変化する。図 4 は、インド放射光施設 INDUS-2 の BL-12 において測定された HfO_2/Si の X 線反射率のデータと解析の結果得られた電子密度の深さ分布である⁷⁾。金属 Hf を Ar イオンでスパッタリングしつつ酸素を導入して酸化させて HfO_2 を製膜する方法を採っているが、ここでは主に酸素分圧の違いによる効果が検討された。図中に現れている振動の周期は膜厚に対応している。この結果から、 HfO_2 ,



A～Dは、酸素分圧が順に4, 3, 2, 1 mTorr。挿入図は、データを解析して密度、膜厚やラフネスを求め、それをもとに電子密度の深さ分布をプロットしたものである。左が表面側、右がシリコン基板側に相当し、ピークはHfO₂を含む層、その右側に浅い谷が見えるが、その部分がSiO₂層に対応する。

図4 反応性スパッタ法で作成されたHfO₂/SiのX線反射率データの酸素分圧依存性

SiO₂とともに酸素分圧が大きいほうが膜厚は薄くなり、酸素分圧が小さいほうが膜厚は厚くなることになった。この例では、図中のAが最も薄いケースになり、HfO₂層が33±8 Å, SiO₂層が17±4 Åであることがわかった。このような酸素分圧依存性になる理由としては、Ar分圧が大きく酸素分圧が小さい条件では、準安定状態Arの比率が増え、酸素分子を解離し酸素ラジカルをより多く作り出すことができるためと考えられる。酸素ラジカルは、HfO₂/Hf界面に容易に入り込み、HfO₂の膜厚増とともにSiO₂層の形成にも寄与する。この研究では、アニーリングの効果もX線反射率法によって検討され、HfO₂層の膜厚が小さくなり密度が20～50%高い緻密な膜になる一方SiO₂層の厚さはあまり変化せず、界面ラフネスは小さくなること示された。

4.2 電気化学界面

電池材料は、工業的な応用の面からも関心の高い研究対象であり、最近では放射光施設において、X線反射率法に限らず、あらゆる手法を総動員して解析が行われている。X線反射率法の得意とするのは、材料の部位の中でも電極表面、すなわち電極と電解液の界面の解析である。放射光を利用し、*in-situ* X線反射率法によって電気化学界面を調べる本格的な試みは、アルゴン国立研究所のH. Youらにより1992年に行われた⁸⁾。当時のX線反射率法の対象は固体が圧倒的に多く、入射および反射強度の激しい減衰を覚悟しなくてはならない固液界面の研究は限られていた。放射光は強度に余裕がありきわめて有利ではあるが、精密な測定を再現性良く行うためには、セルの構造も含めた装置技術上の工夫が重要である。

正負の電極板を電解質溶液に浸し、両極間に電位差を与えると電荷の移動が生じる。印加した電位を横軸、応答電流値を縦軸とするプロットは、サイクリックボルタモグラムの名で知られている。こうしたマクロな電気化学的特性と、電極の表面で生じる酸化還元反応による酸化膜の成長、ラフネスの変化といった界面のナノスケールの構造がどのように関連するのか、大いに関心が持たれる。

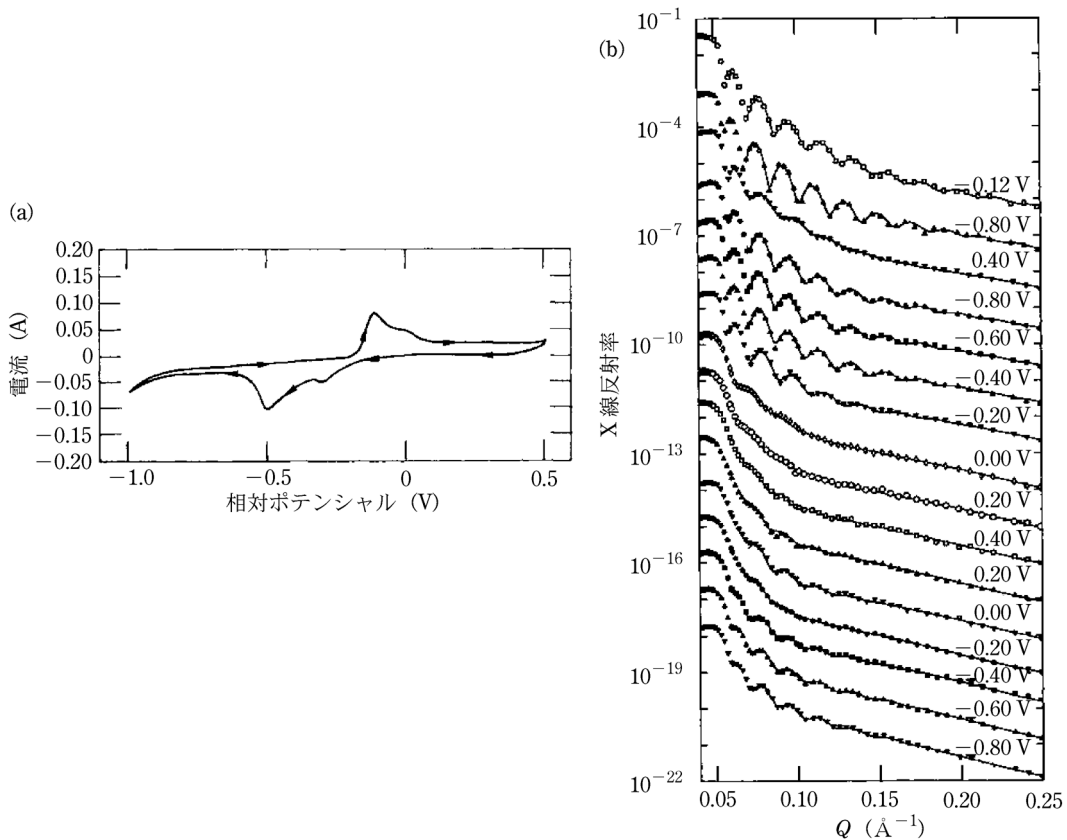
図5(a)は、pH=8.6のホウ酸塩緩衝溶液中で、正極にSi(001)単結晶基板上に作製した25 nmの銅薄膜、負極に白金ワイヤー、参照極としてカロメル電極を用いて測定したサイクリックボルタモグラムである。このカーブに見られる大小のピークの位置から、-0.1 Vと0 Vで銅表面での酸化（従って酸化膜の成長）が、また-0.3 Vと-0.5 Vでは、その酸化膜の金属への還元が生じていることがわかる。

図5(b)は、このサイクリックボルタモグラムに対応する電位条件での*in-situ*のX線反射率の測定結果（ブルックヘブン国立研究所の放射光施設SLSのX22Cビームライン、X線波長1.48 Å）を示している。ここでは電位を固定し、その間に $\theta/2\theta$ 走査によるX線反射率測定が行われた。与える電位差に対応して、干渉縞の周期や振幅が明瞭に変化することがわかる。例えば、データの上から四つくらいを眺めると、-0.12 V（1番上）から-0.8 Vに変化させた時、干渉縞の振幅がやや大きく明瞭になり（酸化物が完全消失）、次に0.4 Vにすると、周期が長く、また振幅が非常に小さくなり（酸化物の膜が成長）、更に再び-0.8 Vにすると、ほぼ元に戻るといった変化が認められる。これは、酸化膜の成長・消失（同時に金属部分の膜厚の減少・増大）やラフネスの増大・減少に対応する。解析の結果、金属部分の膜厚は250～280 Å、酸化膜は0～35 Å、ラフネスのrms値は11～30 Åの間で変化することなどが示された。

このようなX線反射率測定に使用する電気化学セル⁹⁾は、現在では、世界中のどの放射光施設でもそれぞれに開発され、高度な研究が行なえるようになった。リチウムイオン電池のリチウムの移動に対応したX線反射率の測定による評価なども行われている¹⁰⁾。

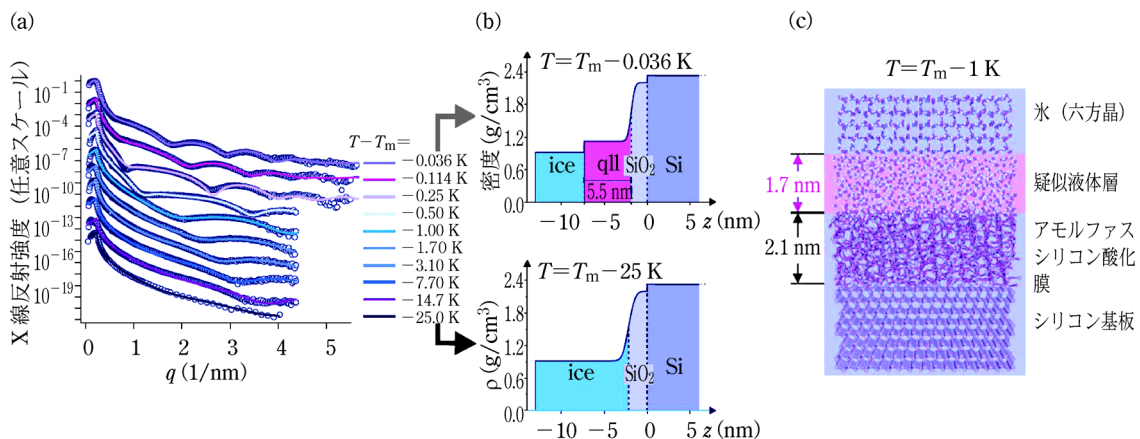
4.3 融解する界面

放射光のような高輝度光源を利用すると、通常の薄膜・多層膜の安定で静的な構造にとどまらず、物性、機能を大きく左右する相変態のような現象をも守備範囲に入れることができる。例えば、融解・凝固により固体と液体の状態を遷移するとき、界面ではどのような変化が起きるのだろうか。その際、密度はどうなるか、深さ方向および面内方向にどのような分布を持つか、圧力や温度の関数としてどのように挙動するのかなど、重要な問題が未解明のまま、多く残されている。



(a) サイクリックボルタモグラム (走査速度 10 mV/秒), (b) サイクリックボルタモグラムに対応する電位条件での *in-situ* の X 線反射率の測定結果

図 5 I-V 特性に対応させた銅電極の X 線反射率測定 (文献[8] Fig. 7 と Fig. 8 を許可を得て引用転載)



(a) X 線反射率データの温度依存性, (b) データ解析の結果得られた電子密度の深さ方向分布 (融点のごく近くでは疑似液体層が形成), (c) 得られた構造の模式図。実験はヨーロッパ放射光施設 (ESRF) で 70 keV の X 線を用いて行われた。

図 6 氷の融解により界面に生じる疑似液体層の解析 (文献[10] Fig. 3 を許可を得て引用転載)

ヨーロッパ放射光施設 (ESRF) では, H. Doshch 教授らのグループが, 通常より約 1 桁高いエネルギー (短い波長) の 70 keV の放射光を用い, 融解する界面の精密な構造を X 線反射率法により解明した¹¹⁾。検討した系は, シリコン基板とその上に生成した氷の間の界

面である。図 6 に示すように, 温度を非常に精密に制御しながら X 線反射率を測定することにより, 融解初期に前駆現象のようなものが生じ, 界面に疑似液体状態の層ができることを見いだした。解析の結果, その厚さは 1.7 nm であり, 密度は 1.17 で, 水の固体の構造のな

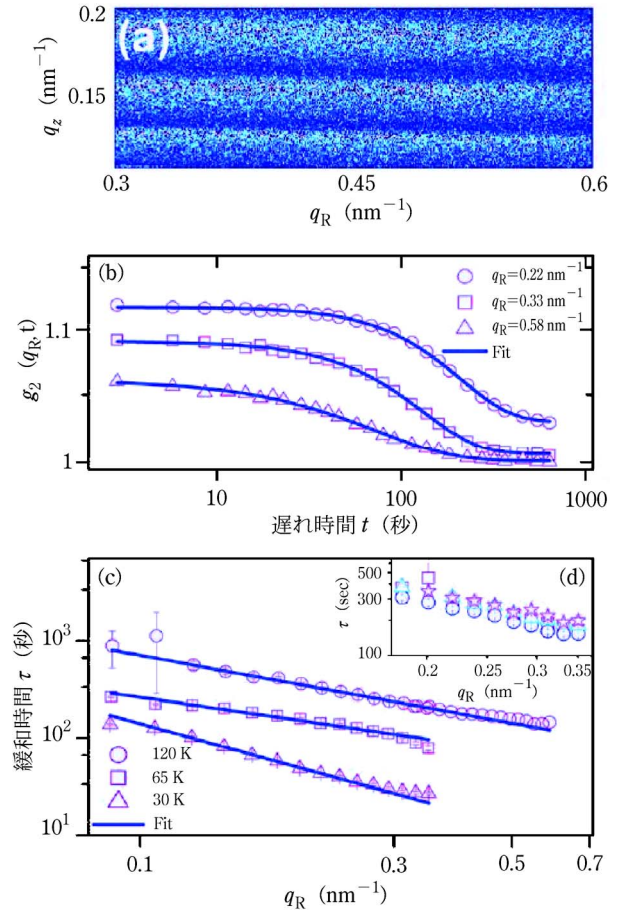
かでは高密度アモルファス (HDA) 相の値に近いことが明らかになった。融解初期に疑似液体状態の構造が生じることは、固体状態の水である雪や氷の上を人がスキーやアイススケートで滑ることのできる科学的理由として、1850年代より見いだされていた¹²⁾¹³⁾。雪や氷に対し圧力を加えることにより疑似液体状態の水の層が作り出され、摩擦が小さくなるためであるが、放射光による研究では、ナノメートルオーダーの厚さや密度まで精密に決定することができた。

4.4 表面・界面のダイナミクス

液体やソフトマテリアルの粘弾性等のダイナミクスは、放射光のコヒーレントフラクシオンを切りだし、スペックル散乱の時間応答を計測する X 線光子相関分光法 (X-ray photo-correlation spectroscopy, XPCS) によって研究されている。X 線反射率法と組み合わせることにより、薄膜・多層膜の表面、界面のダイナミクスへの展開が長く待望されているが、最新、最先端の放射光施設をもってしても、十分な強度が得られず、応用はこれまでのところ限定されている。

アルゴン国立研究所の Jin Wang 博士らの研究グループでは、全反射条件の近傍での干渉効果により、薄膜内部の X 線電場強度分布が強くなる条件を巧妙に利用して信号強度を稼ぎ、こうした研究を行っている。実験に用いた試料はポリスチレン薄膜で、臨界絡み合い分子量の異なるものを用意しダイナミクスを比較した。シリコン基板上に、まず金の超薄膜 (0.4 nm) をつけ、その上にポリスチレンをコーティングしたものである。コヒーレントではない普通の放射光で X 線反射率の角度プロファイルデータを取得し、これを解析すると電子密度の深さ分布が得られる。それをもとに X 線の内部電場強度分布を計算すると、深さと q_z の 2 軸を持つ三次元プロットが得られるが、そこから特定の狙った深さで X 線強度が強くなるような q_z が読み取れる。こうした条件で、スペックル散乱を画像検出器で取得する。この測定そのものは、反射小角散乱 (grazing incidence small angle X-ray scattering, GISAXS) の技術と共通であるが、物理的には、第 2 節で説明した散漫散乱の検出器スキャンの測定に相当するものを画像検出器で取得していることになる。

図 7 の (a) は、実際に取得されたスペックル散乱のパターンのスナップショットである。その自己相関関数を求めたものが (b) である。ここでは、三つの異なる q_R を選んで表示しているが、このプロットを解析して緩和時間を求めることができる。その緩和時間を、今度は異なる分子量の薄膜で比較のために並べたのが (c) である。このようにして、放射光により表面、界面のダイナミクスを議論することが徐々に可能になってきている。



(a) 放射光のコヒーレント成分がポリスチレンの薄膜によって散乱されて得られるスペックルパターン。(b) スペックルパターンの時間解析によって得られる自己相関関数。ここでは、臨界絡み合い分子量が 120 kg/mol の試料について、例として 3 つの q_R のデータを表示している。このカーブから緩和時間を求めることができる。(c) 緩和時間の q_R 依存性を log-log プロットしたもの。臨界絡み合い分子量が 120, 65, 30 kg/mol の 3 試料と比較すると、違いが鮮明になった。(d) 緩和時間の q_R 依存性。臨界絡み合い分子量が 120 の試料についての 180°C での経時変化を示す。□ 1 時間後、○ 2 時間後、△ 3 時間後、☆ 4 時間後。

図 7 ポリマー薄膜の粘弾性ダイナミクスの解析 (文献[14] Fig. 3 を許可を得て引用転載)

5 おわりに

放射光による X 線反射率法について、基礎的な事項とともにいくつかの応用事例を挙げて解説した。本稿では触れなかったが、微小領域の X 線反射率法、イメージング機能を備えた X 線反射率法、変化の素過程を追う超高速の X 線反射率法等、高度な技術はまだまだまだたくさんある。加えて、放射光の光源は、いまなお進化の途上にある。わが国の SPring-8 に代表される第 3 世代放射光源、もしくはそれと実質的に同等以上の性能を持つ中小型の新第 3 世代光源のあらゆる利用経験と知識、技術を受け継ぎながら、さらに高度な光源技術が遠からず姿を現すと期待される。また、これとは別に X 線自由電子レーザーの利用が世界の何か所かで実際に行われるようになってきた。これらの新光源を活用する

ことで、これまでは難しかった研究、全く新しい研究が
続々と進められるようになるであろう。

これまで、X線による薄膜解析法の最大の利点は、
非破壊的であることと誰もが考えてきた。同じ試料を他
の測定法によって別途検証する余地を常に保証している
ことが、X線の技術を有用な方法と認める大きな根拠
にもなっている。X線反射率法で解析する薄膜・多層
膜の層構造は、断面試料を作って電子顕微鏡による観察
を行うことも可能であるが、その前にX線による測定
を素早く行えることは、材料開発の研究現場では非常に
貴重なことである。それだけに、光源だけを高度化し、
光学系や検出器、試料まわりの機器の高度化や新たな工
夫の導入を行わなければ、試料にダメージを与え、せつ
かくの非破壊性を損なう恐れがあることに注意を払うべ
きであろう。

X線反射率法の与える結果は、常に定量的であり、
それも優れた精度を伴っている。ただし、そのような結
果を得るためには前提があり、正しい方法で試料の準備
や機器の調整を行うことや、データの取り扱い、解析に
も注意を払うことが必須である。いくらルーチン分析で
も、過剰なブラックボックス化に陥らないようにしなく
てはならない。本稿では、必ずしも、そのような点まで
の解説は十分にはできなかつた。X線反射率法につい
ての日本語の教科書¹⁵⁾が出版されているので、必要な
とき、一読をお薦めする。

文 献

- 1) A. H. Compton : *Phil. Mag.*, **45**, 1121 (1923).
- 2) M. Born, E. Wolf : "*Principles of Optics 7th edition*", (2000),
(Cambridge University Press).

- 3) L. G. Parratt : *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).
- 4) L. Nevot, P. Croce : *Rev. Phys. Appl.*, **15**, 761 (1980).
- 5) S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garof, H. B. Stanley : *Phys. Rev.*, **B38**, 2297 (1988).
- 6) Y. Yoneda : *Phys. Rev.*, **131**, 2010 (1963).
- 7) D. Biswas, S. A. K. M. Faruque, A. K. Sinha, A. Upadhyay, and S. Chakraborty : *Appl. Phys. Lett.* **105**, 113511 (2014).
- 8) H. You, C. A. Melendres, Z. Nagy, V. A. Maroni, W. Yun, R. M. Yonco : *Phys. Rev.*, **B45**, 11288 (1992).
- 9) Z. Nagy, H. You, R. M. Yonco : *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 2199 (1994).
- 10) T. T. Fister, B. R. Long, A. A. Gewirth, B. Shi, L. Assoufid, S. S. Lee, P. Fenter : *J. Phys. Chem.*, **C116**, 22341 (2012).
- 11) S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimäki, A. Snigirev : *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 205701 (2004).
- 12) J. Thomson : *Cambridge and Dublin Mathematical Journal*, **11**, 248 (1850) ; W. Thomson : *Philos. Mag., Ser. 3*, **37**, 123 (1850).
- 13) R. Rosenberg : *Physics Today*, December 2005, p. 50-55.
- 14) S. Narayanan, D. R. Lee, A. Hagman, X. Li, J. Wang : *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 185506 (2007).
- 15) 桜井健次編 : "X線反射率法入門", (2009), (講談社).



桜井健次 (Kenji SAKURAI)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
高輝度光解析グループ (〒305-0047 茨城
県つくば市千現 1-2-1)。東京大学大学院
工学系研究科博士課程修了。工学博士。
《現在の研究テーマ》時々刻々変化する試
料のX線分析。《趣味》味噌、梅干し、
ジャムづくり。
E-mail : sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

新刊紹介

近赤外分光法

—分光法シリーズ 第2巻—

尾崎幸洋 編著

本書は今から19年前に日本分光学会から出版された測定法
シリーズの同タイトル「近赤外分光法」とは内容を異にする一
冊である。第1章：近赤外分光法の発展から始まり、第2章

での近赤外分光法の基礎はもちろんのこと、第3章のスペク
トル解析では、ケモメトリックス、二次元相関分光法、量子化
学計算法が詳しく解説されている。以降、第4章は近赤外分
光法の実際として装置と実験法に関して、第5章では応用に
ついて幅広く解説され、最後の第6章は近赤外イメージング
が取り上げられている。付録のスペクトルデータも充実してお
り、実際の現場で近赤外スペクトル計測を行っている者に必携
の書になると言える。一部の写真やグラフがカラー化されてい
る点でも読みやすい書籍に仕上がっている。

(ISBN 978-4-06-156902-7・A5判・278ページ・4,500円+税・
2015年刊・講談社)