

X線による薄膜解析法

桜井 健次

1 はじめに

本進歩総説では、2005年から2009年前半までに発表された研究報告（Web of Science データベースによる調査のほか、筆者の様々な個人的なルートから入手した情報に基づく）をもとに、X線による薄膜解析法の進歩を概観する。本誌では、関連する内容の進歩総説が2004年1月号に掲載されている¹⁾。

X線を用いて薄膜を解析しようとする場合、試料表面すれすれにX線を入射させる斜入射配置をとることが多い。X線の物質に対する透過能（もしくは侵入深さ）は、通常、10 μm~1 mm程度あるので（もちろん、試料の化学組成やX線の波長によっても異なる）、1~数百 nmの薄膜を抜おうとするとき、X線は、その薄膜の下にある基板にまで容易に到達する。ところが、X線の全反射現象が生じる条件の近傍では、侵入深さは非常に浅く、数 nm程度にとどまる。このような条件では、薄膜からの弱い信号が基板等からのバックグラウンドに埋もれてしまうのを防ぐことができ、好都合である。X線の全反射現象は、非常に浅い角度で生じることから、これを利用するために、斜入射配置が採用されることが多い。全反射現象を直接扱うX線反射率法はもちろんのこと、X線回折法、蛍光X線法、X線吸収微細構造法、小角散乱法のように本来はバルク固体分析に用いられている手法も斜入射配置をとることで、薄膜解析の強力な手段になる。また、ブラッグ反射ではなく斜入射配置で全反射を用いるX線定在波法も同様である。本稿では、こうした斜入射配置のX線分析法の進展に着目し、特にX線反射率法とその関連技術を中心に、(1)データ解析法・理論、(2)実験技術・方法・装置、(3)応用事例を解説する。

2 X線による薄膜解析法に関する一般的な解説・総説等

X線による薄膜解析の方法のなかでも、X線反射率法はよく確立され、普及している。2009年に日本語に

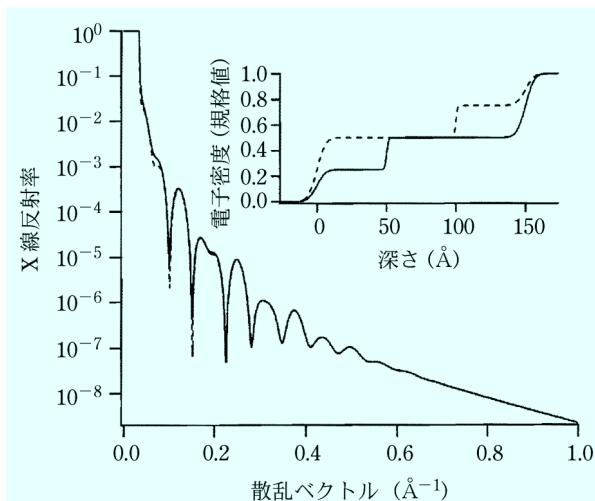
よる最初のX線反射率法の専門的入門書が出版された²⁾。X線反射率法の応用についても、日本語の解説がある³⁾。2006年に本誌で企画された入門講座「界面をはかる」には、X線分析の技術が何度か取り上げられており、いずれも薄膜解析を取り扱っている⁴⁾。ヨーロッパでは、2000年前後にX線反射率法を主な内容とする書籍が連続して出版されているが^{5)~7)}、最近、斜入射配置の小角散乱法であるGISAXS (grazing incidence small angle X-ray scattering) のような比較的新しい内容を大幅に追補した改訂版も刊行された⁸⁾。

最先端の研究の多くが、シンクロトロン放射光施設で行われるようになったので、各施設から発行されるレポートの類が、その動向を知るのに役立つ。シンクロトロン放射光源についてのポータルサイト <http://www.lightsources.org/>に、世界中のほぼ全部の施設へのリンクが張られている。表面X線・中性子散乱国際会議 (Surface X-ray and Neutron Scattering, SXNS) のプロシーディングス⁹⁾は、この分野に関する、特に基礎的な側面での有用な情報源である。2006年(第9回、台湾)、2008年(第10回、パリ近郊)に続いて、今回は2010年7月にシカゴ近郊、ミシガン湖畔で開催される予定である。また、GISAXSワークショップが、2004年以後、ハンブルグを会場にして、ほぼ定期的に行われており、GISAXSの最良、最重要の情報源になっている。プロシーディングスは刊行されていないが、ワークショップ参加者はアブストラクト集を専用Webページからダウンロードできる。2008年5月には、フランス、グルノーブルのラウエ・ランジュバン研究所 (ILL) で「ソフトマターと生物における表面・界面—中性子反射率のインパクトと将来展望」と題する国際シンポジウムがあり、その論文集が2009年のLangmuir誌に掲載された¹⁰⁾。タイトルこそ中性子反射率になっているが、X線反射率やGISAXSの内容も多く含まれている。わが国では(株)応用物理学会傘下の「埋もれた界面のX線・中性子解析研究会」が活動しており、ほぼ毎年、論文集が継続的に出版されている^{11)~18)}。

3 データ解析法・理論

X線反射率のデータ解析では、多層膜構造のモデルを仮定し、シンプレックス法やLevenberg-Marquardt法等の非線形最小二乗法に基づくwhole pattern fittingにより、実験的に得られたプロファイルを最もよく説明できる薄膜構造パラメータ（層数、各層の厚さ、密度、表面・界面の粗さなど）を決定することが多い。任意の層数の多層膜に対する理論的なX線反射率は、Parrattの式¹⁹⁾にNevot-Croceの表面・界面粗さの補正項²⁰⁾を加えることにより表現されるので、工業製品薄膜の管理分析の場合のように、仮定するモデルが妥当で、良い初期値から出発する解析が可能な限りは、この方法でももちろん問題はない。しかし、そうでない場合は注意を要する。最もありがちなのは、局所解（ローカルミニマム）に陥る問題である。一見収束し、実験データとの一致の度合いが悪くないにもかかわらず正しくない場合は、非常に困るであろう。このような問題を避ける大域的最適化の手法としては、シミュレーテッドアニーリング法（焼きなまし法）²¹⁾²²⁾や遺伝的アルゴリズム（genetic algorithm, GA）^{23)~25)}が知られている。特に、後者については様々な改良も行われているが²⁶⁾、最近ヘルシンキ工科大学のTiilikainenは、統計解析の手法の一つである独立成分分析と遺伝的アルゴリズムを複合させたデータ解析法を考案し²⁷⁾、誤差解析等、関連する研究成果を5編の論文により報告している^{28)~32)}。

X線反射率のデータからParrattの式を使わずに薄膜の深さ方向の構造を求めようとするアプローチも有力である。運動学的近似のもとでは、フレネル反射率で規格化したX線反射率は、深さ方向の散乱長密度分布（あるいは電子密度分布）の微分のフーリエ変換で与えられるので、その逆問題を解けばよい。しかし、強度データのみで、位相情報を持たない測定を行っているため、数学的には解がユニークにならないという本質的な問題が存在する。図1は、異なる薄膜構造でも、ほとんど同じX線反射率データが得られる例を示している（経験豊富な読者は、お気づきかもしれないが、この例のように、厚さの異なる層のどちらが表面に近いかを判定できれば済む場合は、実は、wavelet変換を用いる方法^{33)~35)}であっさり解決できる）。Rieutordは、文献8の書籍の補遺のなかで、この図の説明とともに、酷似した反射率データを与えうる薄膜構造の見つけ方や、実際の薄膜構造において、どのようにして解を絞り込みうるか、といった非常に有用な解説を記している。また、文献5の書籍も同種の逆問題の取り扱いに詳しい。最近、ゲッチンゲン大学のSalditt教授グループは、多層膜構造で界面をガウス誤差関数で表現する場合について、得られる解のユニークさに関する詳細な検討を行うとともに、反復法による解法を提案している³⁶⁾。



右上の挿入図は深さ方向の散乱長密度（電子密度）の分布、すなわち薄膜の構造を示している。ともに基板上に2層ある薄膜であるが、実線は上層に50 Å、下層に100 Å、破線はその反対であり、さらに密度も異なる。このように明白に薄膜構造が異なっても、酷似したX線反射率データが得られる。

図1 X線反射率の解が一つとは限らないことを示す例（書籍[8]の第3章補遺3.BのFig. 3.15を許可を得て転載）

GISAXSで測定される散乱パターンは、X線反射率の強いスポットの周辺に現れる微弱な散漫散乱をロッキングスキャンや検出器スキャンにより測定して得られるものと物理的には等価であり、薄膜表面・界面のナノ構造（粒子、空孔、凝集等）に関する定量的な情報を与える。現在のところ、通常の（透過配置の）小角散乱と同じく、真空パスとカメラシステムをベースにした測定方法の方がより多く用いられており、データ解析も小角散乱で行われているものに準じたものにしたという要請が強い。多くの場合、視射角固定で測定が行われるが、X線反射率で干渉パターンが強く出現する角度領域では、構造情報を正しく抽出するために、DWBA（distorted wave Born approximation）の適用が必要で、そのため、直接には、通常の小角散乱のデータ解析に持ち込めないという問題があった。アルゴンヌ研究所のグループは、GISAXSにおける多重散乱の効果に関する詳細な検討を行い³⁷⁾、(1)GISAXSから最大の情報を引き出し得る実験技法の開発、(2)DWBAを使わなくても済むような、従来の小角散乱の解析法に沿ったGISAXSデータ解析手法の開発、(3)他の斜入射配置の測定技法と対比可能なGISAXSの定式化等を実現しようとしている。わが国でも、京大の奥田らが同様の検討を行っている³⁸⁾。

4 新しい実験技術・方法・装置

4.1 迅速・ライブ計測、時分割測定

X線分析法は、安定な試料を対象とする静的な測定技術であると一般的に理解されている。しかし、現実

は安定で変化しないものより不安定なもの、変化するもののほうがはるかに多いし、変化自体に自然現象の本質が含まれている。機能材料の薄膜では、外部からの入力信号に対し、ある応答をするように設計されることはごく普通であり、こうした応答に薄膜の構造や界面の原子レベルの構造変化が関連することも少なくない。こうした機能の発現機構を時系列で詳細に理解し、薄膜の構造を精密に制御するための知見を得ることはきわめて重要である。

X線分析法のなかでも、試料や光学系を動かす必要のない透過および各種の投影型イメージング、小角散乱（視射角を固定する場合のGISAXSも含む）などの場合、高輝度の光源や高速の検出器・カメラシステム等を採用することで迅速・ライブ計測を比較的容易に実現することができる。時分割のGISAXSの測定は、2003年にヨーロッパ放射光施設（ESRF）でMgO(100)上のPdやAu(111)上のCoナノ粒子が成長する過程のリアルタイム観察³⁹⁾に成功して以来、活発に行われるようになった。超高真空チャンバー内でのMBE成長中の計測は、これまでも多くの報告があったが、それ以外にも、ブロック共重合体⁴⁰⁾、Fe酸化物ナノ粒子の自己組織化⁴¹⁾、導電性ポリマー上のAu薄膜の成長⁴²⁾、液体上の単分子膜⁴³⁾と応用範囲が広がっている。そのような測定では、試料まわりの機器開発が重要である。カナダ、クイーンズ大学グループは、ポリマー試料の温調セル⁴⁴⁾を開発した。精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ で、最高 400°C まで制御し、 $73^\circ\text{C}/\text{秒}$ での急冷を再現性よく行えるものである。温度を変えながら、時分割GISAXSを測定するためのものであるが、他のX線分析法にも応用可能な優れた技術である。

それでは、微小角域で精密な $\theta/2\theta$ 走査を行うのが一般的なX線反射率法や、何らかの走査を伴う他のX線分析の方法では、どうであろうか。当然にも、時々刻々の変化をライブで計測することは容易ではない。しかし、角度走査を行わずに同等の情報を得る新技術の開発も含め、迅速・ライブ計測の気運が高まりつつある⁴⁵⁾⁴⁶⁾。その方法を大別すると、白色X線の反射スペクトルを用いる方法と角度的に大きく分散させた単色X線を用いる方法の2通りがある。

前者の場合には、ほとんどの場合、半導体検出器が用いられるが^{47)~51)}、KEKの松下らは、分散型XAFSの技術⁵²⁾と共通するポリクロメーターを用いた新しい方法の開発を行っている^{53)~55)}。1次元検出器の各ピクセルに異なるエネルギーのX線が検出され、半導体検出器とマルチチャンネルアナライザー（もしくはデジタルスペクトロメーター）の組み合わせよりも、格段に高速に反射スペクトルを測定することができる。白色X線を用いる方法では、X線源に含まれる白色スペクトルのエネルギー範囲が重要な要素になる。スペクトル中の

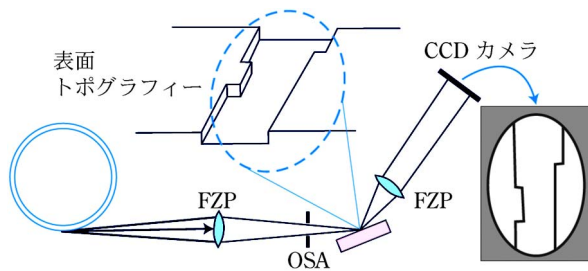
最低エネルギーと最高エネルギーの比がおおよそ20倍以上であれば、角度固定のまま一度に取得できるデータが、単色X線で $\theta/2\theta$ スキャンで得ているX線反射率にはほぼ匹敵すると言ってよい。しかし、シンクロトロン放射光施設を使用する場合、高輝度のものはあっても、高エネルギーの領域までスペクトルが伸びている光源は世界中を見渡しても多くなく、このような広いスペクトルを一度にカバーすることは容易ではない。そのようななかで、わが国のSPring-8の偏向電磁石光源は、例外的に100 keVを超える高エネルギー白色X線スペクトルを含んでおり、こうした測定に適している⁵⁶⁾⁵⁷⁾。

後者は、フランス、ポアチエ大学のNaudon博士が1980年代後半に先駆的に考案した方法⁵⁸⁾が基になっていることから、「Naudonの方法」とも呼ばれる。よく知られているように、ピンホールカメラでは、物体（光源）と反対側に置かれたスクリーン上に倒立した拡大像が得られる。そこで、この物体を単色X線を発する光源であり、このピンホールの位置の下側に薄膜・多層膜の試料を置くかどうか。光源の各点と試料を結ぶ直線は、いずれも試料の表面と異なる角度をなすから、これらの経路を通ったX線は反射した後、スクリーンに到達する。つまり、何も走査しなくても、スクリーン上にX線反射率のデータが投影される。この方法は、実験室系のX線源でもかなり有効であり⁵⁹⁾⁶⁰⁾、回転対陰極X線源と多層膜ミラーを併用すれば、0.5~1秒もしくはそれ以下のライブ計測で時々刻々の変化の計測を行うこともできる⁶¹⁾。検出器の前に受光スリットを置かず⁶²⁾に $\theta/2\theta$ 走査を行った場合の反射率データや、スリットありで散漫散乱測定のための検出器スキャンをあらゆる θ に対して行って総和をとったデータと類似しており、常に散漫散乱を含んだプロファイルになるため、それを考慮した解析が行われる⁶²⁾。

4.2 微小領域分析、3Dビジュアライゼーション

X線分析法は、原子レベルの構造情報を扱う技術でありながら、測定上の空間分解能は全く不足しており、大きな試料のなかの $\text{mm}^2\sim\text{cm}^2$ 程度の視野を測定対象とする場合が多い。もちろん、薄膜試料がそのスケールの面積で均一と見なされ、測定結果が良い代表値を与えるという前提が成立する限りはそれで問題なく、「木を見て森を見ない」リスクを回避し、「森を見る」ことの利を得ていると言ってよいであろう。問題はそうではないケースである。ナノテクノロジーが花盛りの現代では、広い面積の平均情報はあくまで参考程度であり、 μm 以下、あるいは更に狭い面積の視野の中での差異を詳しく検討しなければいけないことがよくあり、「木も森も見る」ことがまさに求められる。

図2は、X線顕微鏡とX線反射率法を組み合わせた装置⁶³⁾の概念図である。アルゴンヌ研究所のグループ



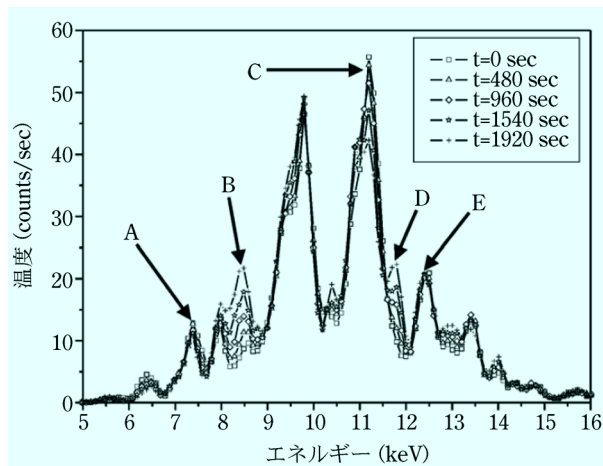
表面形状を実空間画像として取得できる。表面のステップ構造が画像上でコントラストを与える。

図2 X線反射顕微鏡の模式図(文献[63]のFig. 1の一部を許可を得て転載)

により開発された。試料の上流側と下流側に、それぞれ集光用と結像用のゾーンプレートを配置するX線顕微鏡は、最近活発に開発されているが⁶⁴⁾、ほとんどが試料を透過させる配置になっており、このような反射型は初めての試みである。従来のX線反射率法による密度、膜厚、ラフネスの解析とはまた異なり、観察地点の高さの差による位相差をコントラストとして画像化し、表面のナノスケールの形状の直接的なビジュアライゼーションを行う点に特徴がある。この研究では、正長石(orthoclase, KAlSi_3O_8)の表面のステップ構造の可視化が行われたが、ナノテクノロジーの分野では更に多くの応用が期待される。

他方、全視野型のX線顕微鏡と一体化させるところまでいかななくても、単に集光した微小ビームを用いるだけでも、微小領域の分析を行うことができるし、測定場所を走査することにすれば、3次元的なビジュアライゼーションも可能である。第3世代シンクロトロン放射光の登場以来、 $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度のサイズの微小ビームの使用は、わが国のSPring-8を含め、多くの施設ですでに可能になっている。ただし、微小角域で高い角度分解能を保持するためには、平行性を損なわずに微小ビームを形成することが望まれる。兵庫県立大グループは、通常の2結晶モノクロメーターの下流に2組のSi(111)チャンネルカット結晶を置き、333反射を4回繰り返して、角度発散を 10^{-5} 程度におさえた微小ビーム($1.6\ \mu\text{m}\times 3\ \mu\text{m}$)を作製している⁶⁵⁾。この光学系によりダイヤモンドライクカーボン薄膜の微小領域の密度分布をX線反射率測定で評価することが可能になった⁶⁶⁾。また、入射側には屈折レンズ等の集光光学系を用いながらも、検出器側に設けられた複スリット系等により角度分解能を持たせる方法も有望である⁶⁷⁾。英国の放射光施設DiamondのTiwariらは、kinoformレンズを用い、微小領域のX線反射率測定を行っている⁶⁸⁾。

光学系を全く使用せず、白色X線の微小ビームを用いる方法も考えられる。白色X線を複数のスリット刃やピンホールを繰り返し用いて切り刻むような単純な方法でも、 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 前後までのサイズの平行ビームにて



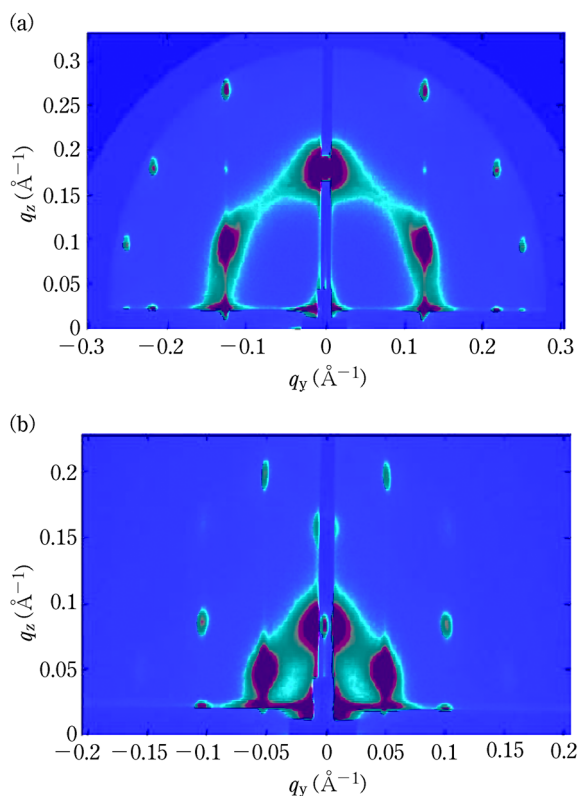
アゾベンゼン高分子薄膜についての白色放射光の反射X線スペクトル。薄膜表面に波長532 nmのレーザーを照射し、スペクトル上の変化を観察した。入射強度で規格化していない生データであるため、プロファイルが直観的にわかりにくい。図中のピークAとEは入射強度の形状(ピンホールによるフレネル回折)によるもので、時間がたっても変化しない。これに対し、B, C, Dは試料表面形状からくるスペックル散乱であり、レーザー照射に伴う時間変化が認められる。

図3 反射X線スペクトルに現れるスペックル散乱の時間変化(文献[71]のFig. 5を許可を得て転載)

きるので、前節で触れたエネルギー分散型の方法で同様の測定が可能である⁵⁶⁾⁵⁷⁾。このとき、低エミッタンス・高輝度のシンクロトロン放射光を用いるとすれば、偏向電磁石光源からの白色X線であっても、ピンホールの径に応じ、その後方にフレネル回折もしくはフラウンホーファー回折のパターンが観測される⁶⁹⁾。単に微小領域分析ということではなく、このようなコヒーレンスの高さを積極利用すると、表面モルフォロジーの静的および動的解析が可能である⁷⁰⁾⁷¹⁾。すなわち、ラフネス等の試料の表面形状要因によりスペックル散乱が生じ、得られる反射スペクトルにその変化分が乗ってくるという点に注目すればよい。図3は、ドイツの放射光施設BESSY IIでの研究例で、アゾベンゼン高分子(pDR1M)薄膜の表面に波長532 nmのレーザーを照射した際の反射スペクトルの時間変化を追跡し、光照射により分子のコンフォメーション変化がいかにかに生じるかを検討した結果を示している。

5 先進的な応用事例

薄膜解析の応用と一口に言っても、単にX線回折、X線反射率のルーチン分析を行うものから、非常に高度なものまでであるが、ここでは後者にあたるものを選んで紹介する。ゾルゲル法の適用と蒸発誘起自己組織化(Evaporation-Induced Self-Assembly)と呼ばれる薄膜形成段階での自己組織化により、様々なメソポーラス薄膜や有機無機ハイブリッド薄膜が作製されているが、フランスのGibaud教授グループは、このような薄膜には、GISAXSとX線反射率と組み合わせた解析がきわ



テンプレートの違いにより異なる対称性の薄膜が得られることが明瞭に示されている。(a)は臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB), (b)は P123 ポリマーが用いられ、それぞれ薄膜構造は 2 次元六方晶 (p6m), 3 次元六方晶 (P6/mmc) になる。

図 4 メソポーラスシリカ薄膜の GISAXS (文献 [74] の Fig. 5 を許可を得て転載)

めて強力であることを先駆的に示した^{72)~75)}。図 4 は、2 種類のメソポーラスシリカ薄膜の GISAXS データを示しており、2 次元または 3 次元の対称性の差異が見取れる。X 線反射率による膜厚や密度のデータと合わせ、ポロシティに関する詳細な検討が行われた。クロアチアの Pivac 博士らは、シリコンの酸化窒化膜 $\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{H}_2$ を研究し、表面層の密度や粒子形状を議論している⁷⁶⁾。また、GISAXS を X 線回折と組み合わせるのも有用である。マックス・プランク金属研究所の Dosch 教授グループは、MgO 基板上の Rh ナノ粒子が酸化還元サイクルのなかで粒子形状が変形する過程を解析している⁷⁷⁾。高温条件の下で、ピラミッド形のナノ粒子は酸化して平坦化するが、CO に曝露されると還元され、元の形状に戻ることが明らかにされた。また、オーストリアの研究グループは、in-situ の X 線回折と GISAXS 測定が可能な UHV-MBE チャンバーを用い、Si(001) 基板上の Ge ナノドットの成長の様々なモードに関し、詳細な検討を行っている⁷⁸⁾。

通常の固体の薄膜ではないが、液体と液体の界面についても興味深い報告がある。イリノイ大学の Schlossman 教授グループは、界面近傍の液体中のイオン分布に関し、古くから信じられている Guoy-Chapman モデ

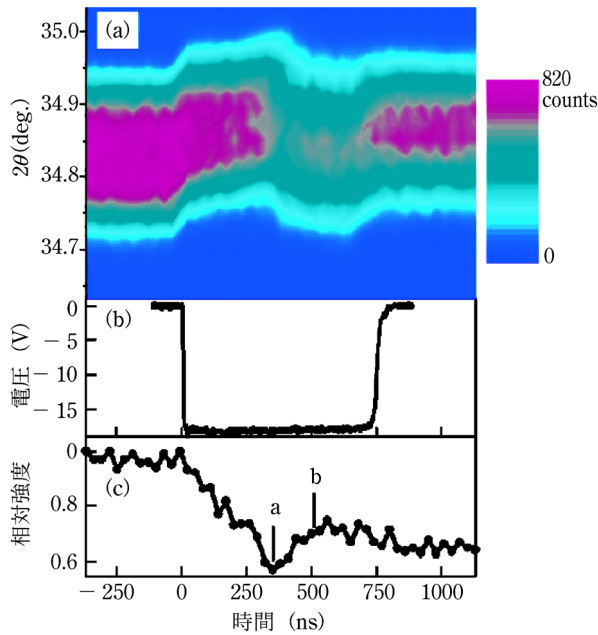
ル⁷⁹⁾と一致しない X 線反射率データを発表した⁸⁰⁾。水と油 (疎水性分子) の界面についても、空隙層の存在をめぐって以前から論争があったが⁸¹⁾⁸²⁾、ヨーロッパ⁸³⁾⁸⁴⁾とアメリカ⁸⁵⁾⁸⁶⁾で、それぞれ別のグループが独立に空隙層の存在を実証し、その厚さや密度を数値で示した。また、ハーバード大学の Pershan 教授グループは、X 線反射率と X 線回折法の研究から、液体なのに固体のような結晶構造が表面層に現れる現象 (表面凝固) を発見している⁸⁷⁾。これは、Au と Si の合金で $\text{Au}_{82}\text{Si}_{18}$ という組成のものである。

ブラッグ反射や全反射条件の近傍で蛍光 X 線強度やオージェ電子収量の依存性を調べる X 線定在波法も盛んに応用されている。スイス ETH チューリッヒの van Bokhoven 教授グループは、ゼオライト (研究試料の化学組成は $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 中の Al サイトを決定し、触媒活性との関係を議論している⁸⁸⁾。ドイツ分析科学研究所の von Bohlen 博士らは、X 線定在法および全反射蛍光 X 線分析法によるナノ粒子の分析におけるコヒーレント長の影響を考察している⁸⁹⁾。

最後に、非常に先進的な X 線回折法の研究例を示そう。ウィスコンシン大学の Evans 教授グループは、強誘電体薄膜 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) に電圧を印加した際のドメイン壁の構造変化の詳細を、ポンプ・プローブ法による時分割解析と微小領域のマッピング解析を複合させることにより解明した^{90)~93)}。この研究では、ビームサイズは 115 nm、時間分解能は約 100 ピコ秒で、ナノ秒~数百ナノ秒の構造変化が検討された。三角波パルスの電界を 1 kHz の繰り返しでかけ、このパルスとシンクロトロン放射光のパルスのタイミングをわずかずつ変化させ、回折強度を測定するという実験である。図 5 に示すような PZT 薄膜からの 002 反射の時間応答が得られ、さらに試料内の 20 μm 角内でマッピングを行って、ドメイン壁の構造変化を明らかにした。わが国では、Pb を含まない強誘電体として知られる BFeO_3 について、SPring-8 の坂田らがほぼ同様の手法により研究を進めている⁹⁴⁾⁹⁵⁾。

6 まとめ

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であり、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。薄膜の層構造は、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 線による測定を行うことが推奨される。もう一つの大きな利点は、他の技術に比べ、結果が定量的であり、それも優れた精度を与えることである。また、X 線反射率法 (GISAXS も含め) と X 線回折法、蛍光 X 線法等、複数の技術を併用、複合することも、同じ斜入射の配置で、比較的容易に実施可能であり、解析のレベルを高めることができる。



(a) PZT (002) ブラッグ反射強度の 2θ および時間依存性, (b) 電圧印加のタイミングチャート, (c) ブラッグ角 $2\theta=34.84$ 度に注目して, (a) のデータをプロットしたもの。図中の a, b は極性反転のそれぞれ開始, 終了を検出した地点にあたる。

図 5 強誘電体薄膜の電圧印加に伴う格子歪みの時分割測定 (文献 [90] の Fig. 2 を許可を得て転載)

以上の利点のみならず, 最近では, 迅速・ライブ計測, ポンプ・プローブ計測や微小領域分析等の点で著しい高度化がなされている。これには高輝度シンクロトロン放射光, および, その利用に関連して開発・普及してきた様々な装置技術が, 大きな役割を果たしており, この傾向は今後も変わらないであろう。装置技術のなかには, ナノビームを形成する光学系や分光器, 検出器のようなものもあるが, それらに加え, 多様な試料セル, 試料まわりの機器等も重要である。従来難しかった研究のブレークスルーは, 一つ一つこうした機器を作りあげる試みを通して開けてゆくのではないかと思う。

2009年4月, スタンフォードにあるSLAC国立加速器研究所では, 世界初のX線波長(1.5 Å)でのレーザー発振に成功している⁹⁶⁾。X線レーザーは, いよいよ現実のものになり⁹⁷⁾, 特にコヒーレンスの利用やフェムト秒以下の時分割解析は, 大きく前進すると期待される。しばらくの間, 実験は, 世界でもごく限られた場所ではしか実施できないかもしれないが, むしろ, 新しい理論やデータ解析法(コヒーレントX線散乱⁹⁸⁾⁹⁹⁾やX線光子相関法¹⁰⁰⁾をよく準備することが最も重要な時期であるように感じられる。レーザーのようなX線源は, 今後, 大型加速器を使うものばかりでなく, テーブルトップのものも含め, 多様な形態で実現するのではないかと予想される。そのような新技術にかかわることで, X線による薄膜解析においても, 今日とは異なる新しい未来が開拓されることを期待したい。

- 1) 表 和彦: ぶんせき, **2004**, 33.
- 2) 桜井健次編: “X線反射率法入門”(2009), (講談社)
- 3) 桜井健次: 応用物理, **78**, 224 (2009).
- 4) 連載入門講座「界面のはかりかた」, ぶんせき, 2006年1月号~12月号.
- 5) M. Tolan: “X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films”, (1999), (Springer).
- 6) J. Als-Nielsen, D. McMorrow: “Elements of Modern X-ray Physics”, (2000), (John Wiley & Sons).
- 7) U. Pietsch, V. Holy, T. Baumbach: “High-Resolution X-ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures”, (2004), (Springer).
- 8) J. Daillant, A. Gibaud Eds.: “X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications”, (2009), (Springer).
- 9) 1SXNS, J. de Physique, C7 (1989); 2SXNS, Springer Proceedings in Physics, Vol. 61 (1992); 3SXNS, Physica B 198 (1994); 4SXNS, Physica B 221, Issues 1-4 (1996); 5SXNS, Physica B 248, Issues 1-4 (1998); 6SXNS, Physica B 283, Issues 1-3 (2000); 7SXNS, Physica B 336, Issues 1-2 (2003); 8SXNS, Physica B 357, Issues 1-2 (2005); 9SXNS, Thin Solid Films, 515, Issue 14 (2007); 10SXNS, Euro. Phys. J. Special Topics, Vol. 167 (2009).
- 10) Langmuir, **25**, Issue 7 (2009).
- 11) KEK Proceedings, 2001-25, 「X線・中性子反射率法による薄膜・多層膜の構造解析」(2002).
- 12) Trans MRS Japan, Vol. 28, special issue (2003).
- 13) KEK Proceedings, 2004-5, 「ナノサイエンス・テクノロジーと放射光/中性子反射率」(2004).
- 14) KEK Proceedings, 2006-3, ‘Buried Interface Science with X-rays and Neutrons’ (2006).
- 15) Trans MRS Japan, Vol. 32, No. 1 (2007).
- 16) J. Phys. Conf. Ser., Vol. 83 (2007).
- 17) Trans MRS Japan, Vol. 33, No. 3 (2008).
- 18) J. Phys. Cond. Matter., special volume for Buried Interface Science with X-rays and Neutrons (to be published).
- 19) L. G. Parratt: Phys. Rev., **95**, 359 (1954).
- 20) L. Nevot, P. Croce: Rev. Phys. Appl., **15**, 761 (1980).
- 21) S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi: Science, **220**, 671 (1983).
- 22) E. Aarts, J. Korst: “Simulated Annealing and Boltzman Machines: A Stochastic Approach to Combinatorial Optimization and Neural Computing”, (1990), (Wiley, New York).
- 23) J. H. Holland: “Adaptation in Natural and Artificial Systems”, (1975), (Univ. of Michigan Press, Ann Arbor).
- 24) M. Wormington, C. Panaccione, K. M. Matney, K. Bowen: “Phil. Trans. R. Soc. Lond”, A357, 2827 (1999).
- 25) A. Ulyanekov, K. Omote, J. Harada: Physica B, **283**, 237 (2000).
- 26) Ulyanekov, S. Sobolewski: J. Phys. D, **A38**, 235 (2005).
- 27) Jouni Tiilikainen, “Novel Genetic Fitting Algorithms and Statistical Error Analysis Methods for X-Ray Reflectivity Analysis” (October, 2008, ヘルシンキ工科大学博士論文)
- 28) J. Tiilikainen, J.-M. Tilli, V. Bosund, M. Mattila, T. Hakkarainen, V.-M. Airaksinen, H. Lipsanen: J. Phys. D, **40**, 215 (2007).
- 29) J. Tiilikainen, V. Bosund, M. Mattila, T. Hakkarainen, J. Sormunen, H. Lipsanen: J. Phys. D, **40**, 4259 (2007).

- 30) J. Tiilikainen, V. Bosund, J.-M. Tilli, J. Sormunen, M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen : *J. Phys. D*, **40**, 6000 (2007).
- 31) J. Tiilikainen, J.-M. Tilli, V. Bosund, M. Mattila, T. Hakkarainen, J. Sormunen, H. Lipsanen : *J. Phys. D*, **40**, 7497 (2007).
- 32) J. Tiilikainen, M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen : *J. Phys. D*, **41**, 115302 (2008).
- 33) E. Smigiel, A. Cornet : *J. Phys. D*, **33**, 1757 (2000).
- 34) R. Prudnikov, R. J. Matyl, R. D. Deslattes : *J. Appl. Phys.*, **90**, 3338 (2001).
- 35) O. Starykov, K. Sakurai : *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 235 (2005).
- 36) T. Hohage, K. Giewekemeyer, T. Salditt : *Phys. Rev. E*, **77**, 051604 (2008).
- 37) B. Lee, C-T. Lo, P. Thiyagarajan, D. R. Lee, Z. Niu, Q. Wang : *J. Appl. Cryst.*, **41**, 134 (2008).
- 38) H. Okuda, K. Kuno, S. Ochiai, N. Usami, K. Nakajima, O. Sakata, S. Sasaki, M. Takata : *J. Phys. : Conf. Ser.*, **184**, 012005 (2009).
- 39) G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C. R. Henry, J-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, O. Fruchart : *Science*, **300**, 1416 (2003).
- 40) B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K-W. Kim, T. Chang, M. Ree : *Macromolecules*, **38**, 4311 (2005).
- 41) P. Siffalovic, E. Majkova, L. Chitu, M. Jergel, S. Luby, A. Satka, S. V. Roth : *Phys. Rev.* **B76**, 195432 (2007).
- 42) G. Kaune, M. A. Ruderer, E. Metwalli, W. Wang, S. Couet, K. Schlage, R. Rohlsberger, S. V. Roth, Peter Muller-Buschbaum : *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 353 (2009).
- 43) L. Wiegart, S. M. O'Flaherty, P. Terech : *Langmuir*, **25**, 4104 (2009).
- 44) M. A. Singh, M. N. Groves, M. S. Muller, I. J. Stahlbrand, D.-M. Smilgies : *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 113910 (2007).
- 45) J. W. White, A. S. Brown, R. F. Garrett, D. J. King, T. L. Dowling : *Aust. J. Phys.*, **52**, 87 (1999) ; R. F. Garrett, J. W. White, D. J. King, T. L. Dowling, W. Fullagar : *Nucl. Instrum. Methods*, **A467-468**, 998 (2001).
- 46) K. Sakurai, M. Mizusawa, M. Ishii : *Trans. MRS Jpn*, **32**, 181 (2007).
- 47) Y. Nakano, T. Fukamachi, K. Hayakawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17-2**, 329 (1978).
- 48) D. H. Bilderback, S. Hubbard : *Nucl. Instrum. & Methods*, **195**, 85 (1982) ; *ibid*, **195**, 91 (1982).
- 49) M. Bhattacharya, M. Mukherjee, M. K. Sanyala, Th. Geue, J. Grenzer, U. Pietsch : *J. Appl. Phys.*, **94**, 2882 (1993).
- 50) W. E. Wallace, W. L. Wu : *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1203 (1995).
- 51) T. Horiuchi, K. Ishida, K. Hayashi, K. Matsushige : *Adv. in X-Ray Anal.*, **39**, 171-180 (1995).
- 52) T. Matsushita, R. P. Physzackerley : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 2223 (1981).
- 53) T. Matsushita, Y. Inada, Y. Niwa, M. Ishii, K. Sakurai, M. Nomura : *J. Phys. Conf. Ser.*, **83**, 012021 (2007).
- 54) T. Matsushita, Y. Niwa, Y. Inada, M. Nomura, M. Ishii, K. Sakurai, E. Arakawa : *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 024103 (2008).
- 55) T. Matsushita, E. Arakawa, Y. Niwa, Y. Inada, T. Hatano, T. Harada, Y. Higashi, K. Hirano, K. Sakurai, M. Ishii, M. Nomura : *Euro. Phys. J. Spec. Topics*, **167**, 113 (2009).
- 56) K. Sakurai, M. Mizusawa, Y. Imai : *KEK Proceedings*, **2006-3**, 29 (2006).
- 57) K. Sakurai, M. Mizusawa, M. Ishii, S. Kobayashi, Y. Imai : *J. Phys. : Conf. Series*, **83**, 012001 (2007).
- 58) A. Naudon, J. Chihab, P. Goudeau, J. Mimault : *J. Appl. Cryst.*, **22**, 460 (1989) ; A. Naudon : *Analisis* (France), **18**, I22 (1992) ; J. Chihab, A. Naudon : *J. de Phys. III* (France), **2**, 2291 (1992).
- 59) U. Niggemeier, K. Lischka, W. M. Plotz, V. Holy : *J. Appl. Cryst.*, **30**, 905 (1997).
- 60) L. N. Koppel, US patent No. 5, 619,548, "X-ray thickness gauge" (1997), Date of Patent : 8 April 1997, Filing Date : 11 August 1995.
- 61) 桜井, 水沢, 特許 3903184 号 ; 2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会予稿集
- 62) K. Stoev, M. Mizusawa, K. Sakurai, 投稿準備中
- 63) P. Fenter, C. Park, Z. Zhang, S. Wang : *Nature Physics*, **2**, 700 (2006).
- 64) Proceedings of the 8th International conference on X-ray microscopy (XRM2005), IPAP Conference Series 7 (2005).
- 65) S. Takeda, K. Yokoyama, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima, J. Matsui, A. Ogura : *J. Synchrotron Rad.* **13**, 373 (2006).
- 66) J. Matsui, K. Fukuda, A. Kamakura, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima, N. Toyoda, I. Yamada : *Nucl. Instrum. & Methods*, **B261**, 634 (2007).
- 67) H. Reichert, V. Honkimaki, A. Snigirev, S. Engemann, H. Dosch : *Physica B*, **336**, 46 (2003).
- 68) M. K. Tiwari, L. Alianelli, I. P. Dolbnya, K. J. S. Sawhney : *J. Synchrotron Rad.*, (submitted).
- 69) T. Panzner, W. Leitenberger, J. Grenzer, Y. Bodenthin, Th. Geue, U. Pietsch, H. Mohwald : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **36**, A93 (2003).
- 70) U. Pietscha, T. Panzner, W. Leitenberger, I. Vartanyants : *Physica*, **B357**, 45 (2005).
- 71) T. Panzner, G. Gleber, T. Sant, W. Leitenberger, U. Pietsch : *Thin Solid Films*, **515**, 5563 (2007).
- 72) A. Gibaud, A. Baptiste, D. A. Doshi, C. J. Brinker, L. Yang, B. Ocko : *Europhys. Lett.*, **63**, 833 (2003).
- 73) S. Dourdain, J-F. Bardeau, M. Colas, B. Smarsly, A. Mehdi, B. M. Ocko, A. Gibaud : *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 113108 (2005).
- 74) S. Dourdain, A. Mehdi, J. F. Bardeau, A. Gibaud : *Thin Solid Films*, **495**, 205 (2006).
- 75) M. Yan, S. Dourdain, A. Gibaud : *Thin Solid Films*, **516**, 7955 (2008).
- 76) S. Bernstorff, P. Dubcek, B. Pivac, I. Kovacevic, A. Sassella, A. Borghesi : *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 33 (2006).
- 77) P. Nolte, A. Stierle, N. Y. Jin-Phillipp, N. Kasper, T. U. Schulli, H. Dosch : *Science*, **321**, 1654 (2008).
- 78) M-I. Richard, T. U. Schulli, G. Renaud, E. Wintersberger, G. Chen, G. Bauer, V. Holy : *Phys. Rev.*, **B80**, 045313 (2009).
- 79) G. Gouy : *C. R. Acad. Sci.*, **149**, 654 (1910) ; D. L. Chapman : *Phil. Mag. Ser. 6*, **25**, 475 (1913).
- 80) G. Luo, S. Malkova, J. Yoon, D. G. Schultz, B. Lin, M. Meron, I. Benjamin, P. Vasek, M. L. Schlossman :

Science, **311**, 216 (2006).

- 81) F. H. Stillinger : *J. Solut. Chem.*, **2**, 141 (1973).
82) D. Chandler : *Nature*, **445**, 831 (2007).
83) M. Mezger, H. Reichert, S. Schroder, J. Okasinski, H. Schroder, H. Dosch, D. Palms, J. Ralston, V. Honkimaki : *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **103**, 18401 (2006).
84) M. Mezger, S. Schoder, H. Reichert, H. Schroder, J. Okasinski, V. Honkimaki, J. Ralston, J. Bilgram, R. Roth, H. Dosch : *J. Chem. Phys.*, **128**, 244705 (2008).
85) A. Poynor, L. Hong, I. K. Robinson, S. Granick, Z. Zhang, P. A. Fenter : *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 266101 (2006).
86) B. M. Ocko et al. : *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 039601 (2008) ; A. Poynor et al. : *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 039602 (2008).
87) O. G. Shpyrko, R. Streitel, V. S. K. Balagurusamy, A. Y. Grigoriev, M. Deutsch, B. M. Ocko, M. Meron, B. Lin, P. S. Pershan : *Science*, **313**, 77 (2006).
88) J. A. van Bokhoven, T-L. Lee, M. Drakopoulos, C. Lamberti, S. Thie, J. Zegenhagen : *Nature Materials*, **7**, 551 (2008).
89) A. von Bohlen, M. Kramer, C. Sternemann, M. Paulus : *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**, 792 (2009).
90) A. Grigoriev, D-H. Do, D. M. Kim, C-B. Eom, B. Adams, E. M. Dufresne, P. G. Evans : *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 187601 (2006).
91) A. Grigoriev, D-H. Do, P. G. Evans : *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 023105 (2007).

- 92) A. Grigoriev, R. Sichel, H. N. Lee, E. C. Landahl, B. Adams, E. M. Dufresne, P. G. Evans : *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 027604 (2008).
93) A. Grigoriev, R. J. Sichel, J. Y. Jo, S. Choudhury, L-Q. Chen, H. N. Lee, E. C. Landahl, B. W. Adams, E. M. Dufresne, P. G. Evans : *Phys. Rev.*, **B80**, 014110 (2009).
94) S. Nakashima, O. Sakata, Y. Nakamura, T. Kanashima, H. Funakubo, M. Okuyama : *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 042907 (2008).
95) 坂田修身 : ナノ学会会報, **7**, 79 (2009).
96) B. McNeil : *Nature Photonics*, **3**, 375 (2009).
97) S. Suckewer, P. Jaegle : *Laser Phys. Lett.*, **6**, 411 (2009).
98) F. van der Veen, F. Pfeiffer : *J. Phys. : Condens. Matter*, **16**, 5003 (2004).
99) *Nature Materials*, **4**, vol. 8 (2009) に特集がある。
100) M. Sutton : *Comptes Rendus Physique*, **9**, 657 (2008).

桜井健次 (Kenji SAKURAI)

独立行政法人物質・材料研究機構 (〒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》蛍光 X 線動画イメージング, ものづくりと計測の融合。《主な著書》“X 線反射率法入門” (編著) (講談社)。



新刊紹介

熱力学要論

—分子論的アプローチ—

Robert M. Hanson · Susan Green 著

千原秀昭・稲葉 章 訳

熱力学を学ぶ際に、使用する教科書がどの部分から書き始められているかということは、その後の学習に大きな影響をもたらすように感じる。最たる例は量子力学であろうが、熱力学の場合でも学ぶ道筋には必ず著者の思想が大いに反映されている。ごく一般的な熱力学の教科書は、熱力学第一・第二法則、あるいは気体の分子運動論・状態方程式あたりから始まるものが多いが、これは熱力学が当初、蒸気機関の研究が重要な課題であった歴史的背景からの当然の帰結であり、古い習慣によるといってもよい。しかし、気体というのは目に見えるわけでもなければ、蒸気機関が研究テーマという研究者は現在多いはずもなく、結局、読者に「熱力学は解り難い」、「自分の研究には

あまり役に立たない」と思われてしまう悪い結果を導く。本書は、そういった古いタイプの熱力学の教科書とは完全に一線を画している。1章は、非常に初歩的な確率論から始まり、基本的な事項を習得しておくだけで化学平衡の動的な側面までもが理解可能であることが示される。続く2章では、1章が確率論で始まったことを受けて、数個の粒子と数個のエネルギーの“量子”からなる単純な化学系から説き起こされ、最も起こりやすい分布つまりボルツマン分布を予測できることへと繋がる。このような論の展開によって、エントロピーやギブズエネルギーなどが説明されていく。プリゴジンは化学熱力学の教科書を、平衡系ではなく平衡からのずれによって解説していくことによって非常に個性的な教科書を残したが、本書のこのような展開は、個性的であると同時に、ある意味で非常に現代的である。目に見えるもの、数値化できるもの、体感できるものから離れずに進んでいく論理は、新しい世代に好意的に受け入れられるであろうし、確率論に立脚した解説の方法は今後、熱力学を学ぶ道筋の新たなスタンダードとなるのではないと思われる。

(ISBN 978-4-8079-0719-9・B5判・292ページ・3,300円+税・2009年刊・東京化学同人)