

■第14回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

コヒーレント X 線回折・散乱イメージング技術の開発とその応用

高橋幸生 (大阪大学大学院工学研究科 附属フロンティア研究センター)

1. はじめに

X線をプローブとする顕微鏡は、可視光に比べて波長の短いX線を使用するため空間分解能が高く、硬X線の高い透過力を利用し、物質内部を観察できるという点で他の顕微鏡と比べて潜在的に優位である。しかしながら、原子分解能を実現している電子顕微鏡と比べ、X線顕微鏡は、空間分解能の点で電子顕微鏡に大きな遅れをとっている。これは、X線は電子線のように容易にその進行方向を曲げることができない、すなわち、優れたレンズを作製することが困難であることに起因している。この問題を解決する一つの方法がコヒーレントX線回折・散乱と計算機手法を組み合わせたレンズレスX線顕微鏡であり、その有望な手法として蛍光X線ホログラフィー¹⁾やコヒーレントX線回折顕微鏡²⁾が近年大いに注目を集めている。蛍光X線ホログラフィーは、蛍光X線を発する原子を中心とした近接原子の情報をホログラムとして記録し、フーリエ変換に似た解析手法で、特定原子周りの三次元原子配置を可視化する。一方、コヒーレントX線回折顕微鏡は試料にコヒーレントX線を照射し、回折強度をオーバーサンプリング条件の下で収集し、位相回復計算により試料像を再構成する。これらの手法の原理については、すでに本会報に優れた解説記事^{3,4)}があるのでそちらを参照していただくと幸いである。どちらの方法も、通常のX線顕微鏡では実現が困難とされるX線波長分解能が原理的に可能である。筆者らは、これまで、蛍光X線ホログラフィーによる磁性薄膜の構造解析^{5,6)}、X線異常散乱を利用した複素X線ホログラフィーの開発^{7,8)}、コヒーレントX線回折顕微鏡の電子密度定量化⁹⁾、元素識別化¹⁰⁾、高分解能化¹¹⁻¹³⁾等の高度化に加え、材料科学、生物学分野での応用研究¹⁴⁻¹⁹⁾を行ってきた。本稿では、特に、コヒーレントX線回折顕微鏡の材料科学応用として行ってきたアルミニウム合金の析出物解析¹⁴⁾と銅細線のエレクトロマイグレーションボイドの観察^{16,17)}について紹介する。

2. 析出硬化アルミニウム合金のメゾスコピック析出物の三次元観察

析出硬化とは、過飽和固溶体から金属間化合物などの異相が析出することによって起こる硬化のことで、析出物が転位運動の障害物となることで材料が硬化すると理解されている。ジュラルミンで知られるアルミニウム合金は代表的な析出硬化合金である。例えば、アルミニウム母相にCu, Mgに固溶させて作製する合金はアルミニウム合金

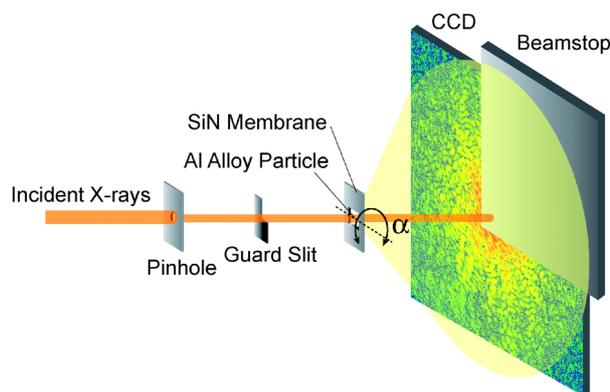


Fig. 1 Experimental setup for the coherent x-ray diffraction pattern measurements of the Al alloy particle.

の中で2000系合金に分類される。このような析出硬化合金の設計には、メゾスコピック析出物の形状、空間分布を理解することがとても大切である。ここでは、住友軽金属工業から提供して頂いた2000系アルミニウム合金粒子をコヒーレントX線回折顕微鏡で観察した。Fig. 1に実験配置を示す。アルミニウム合金粒子を滴下した30 nm厚さのSiNメンブレンチップを真空チャンバー内の回転ステージにマウントした。5 keVに単色化された放射光X線を直径20 μm のピンホールスリットを通過させた。そして、ガードスリットにより、ピンホールからの寄生散乱を除去した。孤立したアルミニウム合金粒子にX線を照射し、1.32 m下流に設置した直接照射型CCD検出器にて試料からの散乱強度を測定した。CCDの直前にはダイレクトビームストップを設置した。回折パターンは回転角度 α の関数として測定され、 -70° から 70° まで 5° ステップで合計29枚のデータを取得した。各角度での測定時間は2時間であった。

Fig. 2(a)に $\alpha=0^\circ$ での回折パターンを示す。ビームストップで測定できない箇所は部分的に回折パターンの中心対称性によって補完された。この回折パターンにFienupのHybrid Input Output (HIO) アルゴリズム²⁰⁾を実行し、Fig. 2(b)に表示してある再構成像を得た。グレイスケールで表示してあるこの再構成像はアルミニウム合金の電子密度分布の投影に相当する。像の明領域は、周りと比べて厚いか高電子密度物体を含んでおり、この投影像からそれらを見分けることはできない。そこで、29枚の回折データから三次元像の再構成を行った。三次元像の再構成を行うにあたり、各角度での二次元再構成の結果に基づき、各回折強

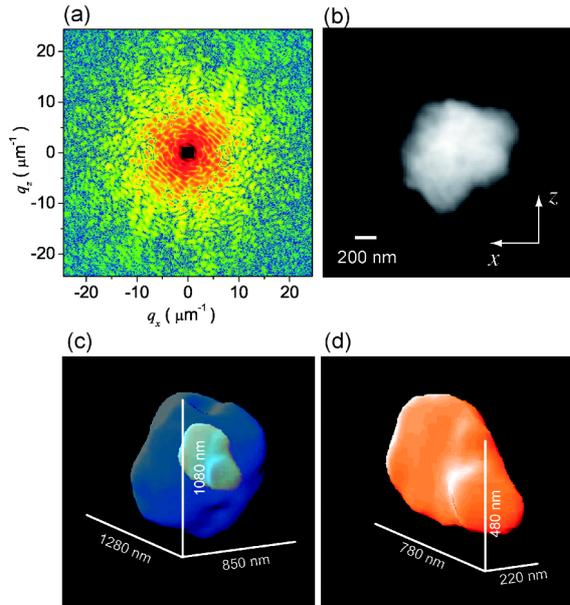


Fig. 2 (a) Coherent x-ray diffraction pattern of the Al alloy particle in 801×801 pixels at $\alpha = 0^\circ$. The region of the central 37×37 pixels is an unmeasurable area due to the direct beam stop. q is defined as $q = 2 \sin(\Theta/2)/\lambda$, where Θ is the scattering angle and λ is the x-ray wavelength. (b) Image reconstructed from the diffraction pattern of (a). The pixel size is 20.4 nm. (c) Three-dimensional surface figure of the Al alloy particle reconstructed from 29 diffraction patterns within $-70^\circ \leq \alpha \leq 70^\circ$ with 5° steps. A high-electron-density region resulting from Al_2CuMg precipitates, which is derived using the known electron density, is drawn inside the particle image. (d) Extracted high-electron-density region figure. The voxel size is 29.1 nm. These figures are convoluted with a Gaussian function with a 2 voxel width.

度データの規格化を行い、 $561 \times 561 \times 561$ ピクセルの三次元の回折強度配列を作成した。この三次元回折データにHIOアルゴリズムを実行し、三次元像を導出した。Fig. 2(c)に青色で示してあるのが、アルミニウム合金粒子の表面のレンダリングであり、そのサイズは $1280 \times 850 \times 1080 \text{ nm}^3$ であった。Silcockら²¹⁾は同種のアルミニウム合金中に Al_2CuMg 析出物(S相)の存在すること報告しており、Alと Al_2CuMg の既知の電子密度から析出物由来の領域を特定した。Fig. 2(c)のオレンジ色の領域が Al_2CuMg 析出物由来の領域である。Fig. 2(d)にその析出物由来の高電子密度領域のみを抽出し、それが $780 \times 480 \times 220 \text{ nm}^3$ の大きさであることが判明した。この解析では、電子密度の既知情報を利用したが、現在では、参照試料を用いて入射X線光子密度を算出することで、絶対的な電子密度を決定することが可能となっている⁹⁾。

3. 銅細線のエレクトロマイグレーションのその場観察

エレクトロマイグレーションとは配線に電流を流した際に、配線中の原子が配線内を移動する一種の拡散現象である。エレクトロマイグレーションによって配線内に生じる

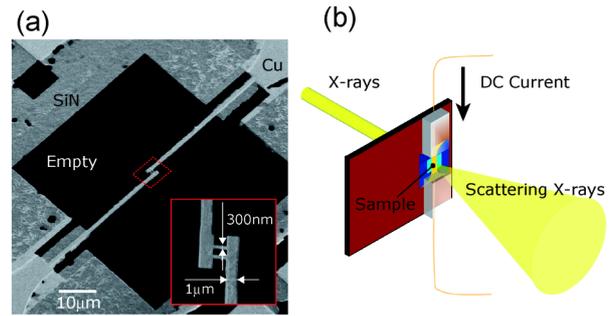


Fig. 3 (a) SEM image of the Cu thin line fabricated on a SiN membrane chip. (b) Schematic of the system used for applying dc to the thin line sample during diffraction measurements.

ポイドはLSIの故障の原因となることが知られている。エレクトロマイグレーションによる故障は質量流束の流束発散が大きな箇所が発生し、LSIでは配線と配線を接続するビア周辺において顕著に見られる。ここでは、ビアをシミュレートしたテスト試料を作製し、電流印加の下、コヒーレントX線回折顕微鏡法観察を行った。Fig. 3(a)にテスト試料の走査電子顕微鏡(SEM)像を示す。この試料はSiNメンブレン上に $1 \mu\text{m}$ 厚のCu膜を蒸着した後、集束イオンビーム加工によって作製され、 $1 \mu\text{m}$ 幅の細線部と 300 nm 幅の接続部から構成されている。この試料をFig. 3(b)に示すように回折顕微鏡装置に設置し、 32 mA の直流電流を印加し、抵抗値が $0, 0.05, 0.3, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0 \Omega$ となったところで、電流印加を中断し、コヒーレントX線回折パターンを測定し、再び電流印加を行った。コヒーレントX線回折パターンには、試料の外形に由来するスペckルに加え、抵抗値が 0.7Ω に到達してからは、エレクトロマイグレーションポイドに由来する特徴的なスペckルが観測された¹⁷⁾。Fig. 4(a), 4(b)は電流印加前後の試料SEM像である。電流印加後に中心部分が傾いているのは、電流印加による局所的な温度上昇で薄膜内部の歪が緩和されたためであると考えられる。また、赤色と桃色の矢印で示してある箇所にポイドが確認できる。Fig. 4(c)は 0.3Ω の回折パターンからの再構成像である。細線の一部が極端に明るくなっているのは、X線の空間コヒーレンスが十分でないことに由来するアーティファクトである。Fig. 4(c)の青い四角で囲まれた領域の再構成像の抵抗値依存性をFigs. 4(d)–4(g)に示す。抵抗値の上昇と共に赤色矢印で示した箇所のコントラストが暗くなっていく様子が分る。これは、回折パターンに現れた変化に対応しており、エレクトロマイグレーションによるポイド形成が 0.7Ω 以降に進行したと考えられる。本研究では、位相回復の計算で、試料に照射されたX線を平面波で近似しているため、再構成像がやや不鮮明になってしまったが、試料位置でのX線の波動場をあらかじめ何らかの方法で決定し、位相回復計算に反映させることで、再構成像の質は向上すると考えられる²²⁾。

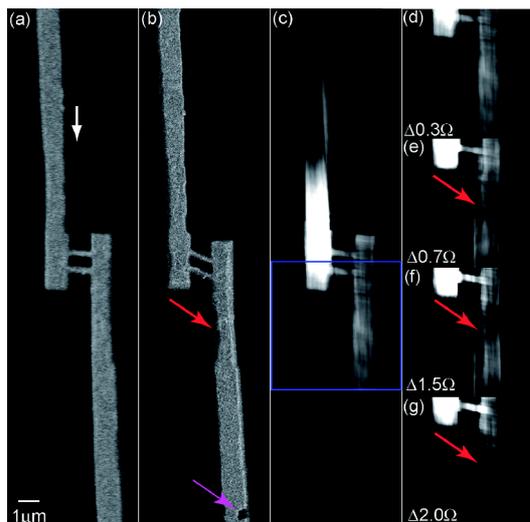


Fig. 4 [(a) and (b)] SEM images of the Cu thin line observed (a) before and (b) after measuring all the diffraction patterns. A dc was applied to the thin line from the upper side along the white arrow. (c) Image in 200×800 pixels reconstructed from diffraction patterns at 0.3Ω . The pixel size is 30.2 nm . The image is displayed in grayscale. [(d)-(g)] Images in 200×200 pixels reconstructed from diffraction patterns in the area surrounded by the blue square in (c). Pixels with intensity greater than 50% of the maximum intensity in each reconstructed image are displayed in white.

4. おわりに

コヒーレント X 線回折顕微法による析出硬化アルミニウム合金のメゾスコピック析出物の解析および銅細線のエレクトロマイグレーションのその場観察について紹介した。現状では、電子顕微鏡の空間分解能に遠く及ばないが、“マイクロメートルオーダーの厚い試料の観察が可能”、“電子密度の定量が可能”といった特長を活かすことによって、本顕微法は他の構造評価法では得られないユニークな構造情報を提供してくれる。現在、X 線全反射集光ミラーによって形成された高密度コヒーレント X 線ビームを利用した高分解能コヒーレント X 線回折顕微法の開発を行っており、 10 nm より優れた空間分解能での観察が可能になりつつある¹³⁾。

最後に、現在、SPring-8 サイトでの次世代光源 X 線自由電子レーザー施設が建設中である。この X 線自由電子レーザーはピーク輝度で SPring-8 の 10 億倍という高輝度 X 線源である。コヒーレント X 線回折顕微法は X 線自由電子レーザーを光源として利用することで、フェムト秒オーダーの時間分解イメージングや生体単粒子のシングルショットイメージングが実現すると期待されている。近い将来、X 線自由電子レーザーを利用して究極的な空間分解能、時間分解能を有するコヒーレント X 線回折顕微法が実現することを願っている。

謝辞

本稿で述べたコヒーレント X 線回折顕微法の研究は、理化学研究所播磨研究所放射光科学研究センターの石川哲也センター長、西野吉則専任研究員、京都大学工学研究科の松原英一郎教授、大阪大学工学研究科の山内和人教授との共同研究によるものである。放射光実験は、SPring-8 の理化学研究所専用ビームライン BL29XUL を利用して行われた。大阪大学大学院生の古川隼人君(現：富士通)、久保英人君、堤良輔君、榊茂之君には放射光実験を手伝って頂いた。心から感謝を申し上げる。また、本稿では詳しく述べなかったが、蛍光 X 線ホログラフィーについては著者が大学院学生時代に東北大学金属材料研究所の林好一准教授から御指導頂いた。本研究は、科学技術振興調整費の委託事業「若手研究者の自立的な研究環境整備促進」プログラムの支援の下、遂行された。

参考文献

- 1) M. Tegze and G. Faigel: *Nature (London)*, **380**, 49-51 (1996).
- 2) J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre: *Nature (London)*, **400**, 342-344 (1999).
- 3) 林 好一: *放射光* **15**, 1-9 (2002).
- 4) 西野吉則, 石川哲也: *放射光* **19**, 3-14 (2006).
- 5) Y. Takahashi, K. Hayashi, E. Matsubara, T. Shima, K. Takanashi, T. Mori and M. Tanaka: *Scr. Mater.* **48**, 975-979 (2003).
- 6) Y. Takahashi, E. Matsubara, Y. Kawazoe and K. Takanashi: *Appl. Phys. Lett.* **87**, 234104 (2005).
- 7) Y. Takahashi, K. Hayashi and E. Matsubara: *Phys. Rev. B*, **68**, 052103 (2003).
- 8) Y. Takahashi, K. Hayashi and E. Matsubara: *Phys. Rev. B*, **71**, 134107 (2005).
- 9) Y. Takahashi, H. Kubo, Y. Nishino, H. Furukawa, R. Tsutsumi, K. Yamauchi, T. Ishikawa and E. Matsubara: *Rev. Sci. Instrum.* (in press).
- 10) Y. Takahashi, H. Kubo, H. Furukawa, K. Yamauchi, E. Matsubara, T. Ishikawa and Y. Nishino: *Phys. Rev. B* **78**, 018101 (2008).
- 11) Y. Takahashi, Y. Nishino and T. Ishikawa: *Phys. Rev. A* **76**, 033822 (2007).
- 12) Y. Takahashi, Y. Nishino, H. Mimura, R. Tsutsumi, H. Kubo, T. Ishikawa and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.* **105**, 083106 (2009).
- 13) Y. Takahashi, Y. Nishino, R. Tsutsumi, H. Kubo, H. Furukawa, H. Mimura: S. Matsuyama, N. Zettsu, E. Matsubara, T. Ishikawa and K. Yamauchi: *Phys. Rev. B* **80**, 054103 (2009).
- 14) Y. Takahashi, Y. Nishino, T. Ishikawa and E. Matsubara: *Appl. Phys. Lett.* **90**, 184105 (2007).
- 15) Y. Takahashi, Y. Nishino, T. Ishikawa and E. Matsubara: *J. Phys., Conf. Ser.* **83**, 012018 (2007).
- 16) Y. Takahashi, H. Furukawa, H. Kubo, K. Yamauchi, Y. Nishino, T. Ishikawa and E. Matsubara: *Surf. Interface Anal.* **40**, 1046-1049 (2008).
- 17) Y. Takahashi, Y. Nishino, H. Furukawa, H. Kubo, K. Yamauchi, T. Ishikawa and E. Matsubara: *J. Appl. Phys.* **105**, 124911 (2009).
- 18) H. Jiang, D. Ramunno-Johnson, C. Song, H. Wang, B. Amirbekian, Y. Kohmura, Y. Nishino, Y. Takahashi, T. Ishikawa, Lila Graham and M. J. Glimcher: *J. Miao, Phys. Rev. Lett.*

- 100, 038103 (2008).
- 19) Y. Nishino, Y. Takahashi, N. Imamoto, T. Ishikawa and K. Maeshima: Phys. Rev. Lett. **102**, 018101 (2009).
- 20) J. R. Fienup: Appl. Opt. **21**, 2758-2769 (1982).
- 21) J. M. Silcock: J. Inst. Met. **89**, 203-210 (1960).
- 22) B. Abbey, K. A. Nugent, G. J. Williams, J. N. Clark, A. G. Peele, M. A. Pfeifer, M. de Jonge and I. McNulty: Nature Phys. **4**, 394-398 (2008).

● 著者紹介 ●



高橋幸生

大阪大学大学院工学研究科特任講師（常勤）

理化学研究所播磨研究所 客員研究員（兼務）

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 特任講師（兼務）

E-mail: takahashi@wakate.frc.eng.osaka-u.ac.jp

専門：コヒーレント X 線光学，位相回復，X 線構造解析

【略歴】

2002年3月東北大学大学院工学研究科修士課程修了，2004年9月同博士後期課程修了，博士（工学）：期間短縮，2002年4月-2004年9月日本学術振興会特別研究員 DC1，2004年10月-2005年3月日本学術振興会特別研究員 PD，2005年4月-2007年3月理化学研究所 基礎科学特別研究員，2007年4月より現職。同年4月より理化学研究所播磨研究所 客員研究員（兼務），2010年2月より兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 特任講師（兼務）。2003年 Jerome B. Cohen Award，2008年日本金属学会奨励賞（物性部門），2009年コニカミノルタ画像科学奨励賞，2010年日本放射光学会奨励賞，2010年 JIM/TMS Young Leader International Scholar，2010年光科学技術研究振興財団研究表彰。