

反応現象の X 線ピンポイント構造計測 —DVD 材料の光記録現象を SPring-8 で見る—

木村 滋^{1,2}, 田中義人^{2,3}, 山田 昇^{2,4}, 高田昌樹^{1,2,3,5}

¹財団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

²独立行政法人科学技術振興機構 CREST 〒102-0075 東京都千代田区三番町 5 番地

³独立行政法人理化学研究所播磨研究所放射光科学総合研究センター 〒678-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

⁴パナソニック株式会社 デジタル・ネットワーク開発センター 〒570-8501 大阪府守口市八雲中町 3-1-1

⁵東京大学大学院 新領域創成科学研究科 〒277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

要旨 SPring-8 の放射光は、高輝度、低エミッタンス、短パルス特性といった光源性能のみならず、トップアップ運転による非常に安定な放射光が供給されるため、ポンプ・プローブ法による時分割計測を 100 nm 程度の集光放射光ビームで行うことが可能である。我々は、(1)空間分解能としてサブ 100 nm 領域、(2)時間分解能として 40 ps、(3)デバイス動作状態でのその場観察を含む様々な環境下、を同時に満たす構造計測を可能にする「X 線ピンポイント構造計測」装置の開発を SPring-8 において進めてきた。これは、物質現象の解明と応用に資する新しい構造ダイナミクス・構造プロセス計測技術を提供するものであり、かつ、放射光の光源特性を活かした構造科学の究極の形を目指すものである。

1. はじめに

近年、物理、化学、物質科学、ナノテクノロジー、バイオ関連等のさまざまな分野で、ナノ・ピコ秒の反応現象や、ナノ領域の原子・分子レベルの構造を、非破壊でその場観察することが求められている。放射光はそれを可能にする強力なプローブの一つである。とりわけ、SPring-8 の放射光は、「高輝度」「低エミッタンス」「短パルス特性」といった光源性能のみならず、トップアップ運転による「非常に安定」な放射光が供給されるため、ポンプ・プローブ法による時分割計測を 100 nm 程度の集光放射光ビームで行うことが可能である。我々はこのような計測を実現するため、2004年度より戦略的創造研究推進事業 (CREST) 研究プロジェクト「反応現象の X 線ピンポイント構造計測 (研究代表者: 高田昌樹)」の一環として、SPring-8 BL40XU において X 線ピンポイント構造計測装置の開発を進めてきた。Fig. 1 に研究開発体制を示す。統合計測システム開発・デバイス応用チーム (チームリーダー: 高田昌樹)、X 線マイクロビーム測定技術開発チーム (木村滋)、極短時間計測技術開発チーム (田中義人)、極限環境計測技術開発チーム (守友 浩)、微小空間計測技術開発チーム (鳥海幸四郎)、の 5 研究チームが丸一となって研究を進めている。なお、ここで言う「ピンポイント」とは、1)空間的に限られた領域、2)時間的に限られた領域、3)デバイス動作状態でのその場観察を含む様々な環境下、を意味し、例えば、光照射のような外場により誘起される反

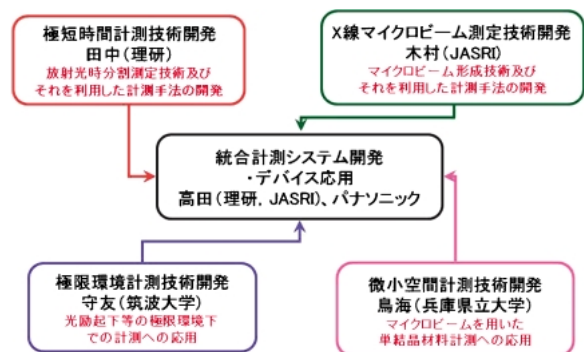


Fig. 1 Five research teams of the CREST research project “X-ray pinpoint structural measurement for nano-materials and devices”.

応現象を、100 nm の空間分解能、40ピコ秒の時間分解能で構造計測することを目標としている。

この目標を達成すべく、フェムト秒パルスレーザー (ポンプ光) と SPring-8 放射光 (プローブ光) を組み合わせたポンプ・プローブ法を基調とする時間分解能 40ピコ秒の時間分解 X 線回折装置を開発した。この装置には、ポンプレーザーと放射光の遅延時間を無限に長く設定することが可能で、かつ、遅延時間を 10ピコ秒以下の精度で制御できる新開発の遅延器が組み込まれ、更に、回折計には X 線を 100 nm 程度まで集光可能なゾーンプレートが装備されているため、時間的・空間的にピンポイントな構造計測が可能となっている。

本報では、プロジェクトも最終年を迎え開発を進めてきた X 線ピンポイント構造計測装置もほぼ完成に近づいていることから、その詳細について述べるとともに、代表的な研究例として、DVD 光記録材料のデータ消去過程に対応するアモルファスから結晶への相変化過程の時間分解 X 線回折測定に適用した例を紹介する。

2. ピンポイント構造計測装置

ピンポイント構造計測装置は、極短時間（時間分解能 40 ps）・極小空間（空間分解能サブ100 nm）・極限環境（強光励起下、電場下、デバイスの動作時等）、を同時に満たす構造計測を可能にする装置であり、SPring-8 の BL40XU で開発してきた。空間分解能の実現には、ゾーンプレートにより X 線を 100 nm に集光し、その極小サイズ X 線ビームを測定試料に確実に照射するための試料回転精度サブミクロンの精密回折計を開発した。時間分解能は、40 ps の放射光パルスを、パルスセレクターで正確に 1 パルス取り出し、フェムト秒パルスレーザーと放射光 X 線パルスの時間遅延を高精度に設定する技術開発により実現した。以下の章で、それぞれの要素技術について開発の詳細を述べる。

2.1 極小空間構造計測を可能にする精密回折計

極小空間構造計測を行うために必要な精密回折計を開発するためには、(i)調整が簡単で、かつ 100 nm ビームが実現できる集光技術、および、(ii)ビーム集光位置で正確に試料を回転することができる精密ゴニオメータの開発、が必要不可欠であった。このため、SPring-8 の BL40XU のヘリカルアンジュレータ光源が利用できるビームライン^{1,2)}で精密回折計³⁾の開発を進めた (Fig. 2)。本システムでは、集光ビーム形成には位相ゾーンプレート (ZP)⁴⁾を採用し

た。この最大の理由は、位相 ZP による集光では集光点が入射 X 線の光軸上にあることである。これは、回折計の粗調整を集光前の放射光ビームで実施できることを意味し、最終的な調整を行う場合、重量が重い回折計を大きく動かす必要がなくなり、精密な回転軸位置の調整が比較的容易になるという利点を持つ。その他、位相 ZP 自体が比較的調整が容易な光学素子であることも採用の大きな理由である。試料を回転するためのゴニオメータとしては、交差精度の問題から多軸ゴニオメータの採用をあきらめ、1 軸 (ω 軸) 回転のみのゴニオメータを採用した。更に、この 1 軸ゴニオメータも出来る限り回転偏芯を小さくするために、偏芯誤差の小さい空気軸受 (Canon AB-100R) を採用するとともに、重力の影響が少なくなるよう垂直軸配置で使用することにした。通常、シンクロトロン放射光は水平偏光であるため、垂直軸ゴニオメータはあまり使用されないが、ヘリカルアンジュレータ光源の場合、円偏光放射光が放射されるため、垂直軸ゴニオメータを使用することに問題はない。

ヘリカルアンジュレータ光源の他の利点は、高調波が軸外に放射されるため、放射光の中心部だけをスリットにより取り出した場合、高調波をほとんど含まないエネルギー幅 ($\Delta E/E \sim 2\%$) の高フラックス放射光ビーム ($\sim 10^{15}$ photons/s) を準単色光として利用できることである。したがって、ピンポイント構造計測システムでは、実験ハッチ内に直接水冷のチャンネルカット Si(111)モノクロメータを設置し、オプションで準単色光も利用可能にしている。通常は、Si(111)モノクロメータにより、エネルギー幅 ($\Delta E/E \sim 0.02\%$) の単色光にして利用する。なお、使用可能な基本波のエネルギーは、アンジュレータ磁石間隔を変更することにより 8–17 keV の間で選択可能である。

2.1.1 位相ゾーンプレートによる集光光学系

ピンポイント構造計測システムでは、集光ビーム形成のため、2 種類の位相 ZP を設計導入した。作製は NTT-AT ナノファブリケーション㈱に依頼した。仕様を Table 1 に示す。位相 ZP による集光は、最外周ゾーン幅で回折限界集光サイズ (最外周ゾーン幅の 1.22 倍) が決まるが、回折効率もゾーンの位相シフト量が半波長のとき最大となるため、硬 X 線領域で高い回折効率を得るためには、ゾーン幅と厚さの比 (アスペクト比) の高いゾーンを形成する

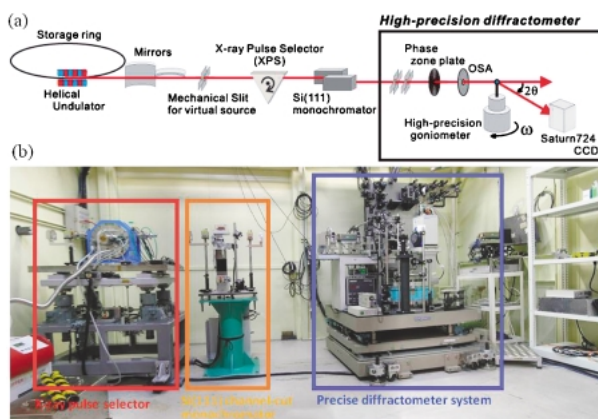


Fig. 2 (a) Schematic figure of the experimental setup of the high-precision diffractometer system. (b) Photograph of the X-ray pulse selector, the Si(111) channel-cut monochromator and the high-precision diffractometer.

Table 1 Specifications of phase zone plates ZP1 and ZP2

	ZP1	ZP2
Outermost zone width (nm)	250	75
Number of zones	100	400
Diameter (μm)	100	120
Ta thickness (μm)	2.5	0.8

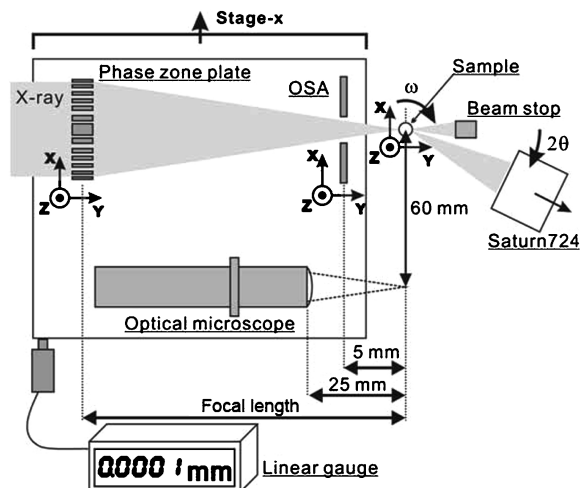


Fig. 3 Schematic figure of the zone plate focusing optics.³⁾ The phase zone plate and OSA are aligned by the XYZ positioning stages. These components are mounted on the same translation stage (stage-x), which can be moved by 60 mm on the aligned light axis to make a sample centering using the optical microscope. The position repeatability of the stage-x is monitored by the linear gauge with 100 nm resolution.

必要がある⁴⁾。一方、現状ではアスペクト比としては10程度が精密に加工できる限界であるため、回折効率を重視した ZP1 とサブ100 nm のビーム形成を目的とした ZP2 の2種類の位相 ZP を作製し、目的に応じて使い分けることにした。ZP1 は BL40XU で使用できるエネルギー領域全域で20%以上の高い回折効率が得られるよう、Ta ゾーン厚を2.5 μm とした。ただし、この場合、加工が可能なアスペクト比の制約から最外周ゾーン幅は250 nm となり、100 nm を切るビームサイズは実現不可能である。したがって、ZP1 はフラックスを重視する実験に使用する。一方、ZP2 は100 nm を切るマイクロビームを実現するために最外周ゾーン幅を75 nm に設定した。ZP2 は、Ta ゾーンの厚さが750 nm と薄いので、エネルギー 8 keV の放射光に対しても12%の回折効率しか得られない。したがって、フラックスよりも空間分解能を重視する実験に利用する。

位相 ZP は集光 X 線 (1 次回折光) だけを取り出すための order sorting aperture (OSA) や試料観察用の光学顕微鏡 (キーエンス VH-Z100) とともに 1 軸ステージ上に載っており、試料位置調整時には光軸上から試料を観察するためにステージが移動し、位相 ZP 光学系と光学顕微鏡を入れ替える仕組みになっている (Fig. 3)。この光学顕微鏡は作動距離25 mm で、1000倍の観察が可能であるため、数 μm 以内の精度でビーム集光位置に試料位置を調整することが可能である。また、このステージはリニアゲージを備え付けることにより、ステージ入れ替えの再現性を100 nm の精度で確保している。

2.1.2 精密ゴニオメータシステム

精密ゴニオメータは、試料回転 (ω) 軸、検出器回転 (2θ) 軸、および、試料位置を調整するための XYZ ステージで構成されている (Fig. 3)。この中で、 ω 軸は集光ビームから外れないように回転する必要があるため、偏芯誤差の小さい ($< \pm 100$ nm/360°) 空気静圧軸受 (キャノン AB-100R) を採用した精密回転ステージを新規に作製した。 ω 軸上には、試料位置を精密に調整するため、ステップモータ駆動の XYZ ステージに加え、静電容量センサを備えた位置分解能 1 nm のピエゾステージも設置可能になっている。一方、 2θ 軸は ω 軸ほど偏芯誤差に厳しい要求は必要ないが、重い X 線 CCD 検出器を設置するため、耐荷重に優れた市販の大型回転ステージ (フーバー model 480) を採用した。

検出器としては、単結晶回折用に X 線 CCD 検出器、粉末回折用に湾曲イメージングプレート (IP) 検出器を使用することが可能である。X 線 CCD 検出器はリガク Saturn724 を採用した。この CCD 検出器は、高感度 ($108e^-/\text{ピクセル}/\text{photon}$)、低ノイズ ($16e^-/\text{ピクセル}$) な検出器であり、微弱な回折強度を効率良く測定するのに適している。口径は $72 \text{ mm} \times 72 \text{ mm}$ で、 2084×2084 ピクセルを持ち、カメラ長は 2θ アーム上に設置されているステージにより、30~135 mm の間で任意に設定できる。

一方、湾曲 IP 検出器は、カメラ半径286.5 mm、角度分解能 0.01° で $2\theta = 0 \sim 75^\circ$ の X 線回折測定が可能カメラである。富士フィルム製の $200 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$ の IP (BAS-IP-MS 2040) を装着して利用する。データの読み取りはオフラインの読み取り装置 (フルオロ・イメージアナライザ 富士フィルム FLA-7000) を使用する。

2.1.3 集光ビームのサイズとフラックス

集光ビームの形成は、光学ハッチにある Kirkpatrick-Baez (KB) 配置ミラーにより、試料位置より 8900 mm 上流にあるスリット位置に集光し、このスリット位置を仮想光源として利用している [Fig. 2(a)]。このスリットでビームを整形しない場合の仮想光源サイズは、15 keV で、縦 $47 \mu\text{m}$ 、横 $188 \mu\text{m}$ 、8 keV で、縦 $35 \mu\text{m}$ 、横 $59 \mu\text{m}$ であった。また、この時の試料位置での光子フラックス密度 (単色光) は、15 keV と 8 keV で、それぞれ 7.9×10^6 、 $4.3 \times 10^5 \text{ photons/s}/\mu\text{m}^2$ であった。集光ビームサイズを金 1000メッシュによるナイフエッジスキャン法で評価した結果を Fig. 4 と Table 2 に示す。ZP1 では、15 keV の放射光に対して、縦 $1.4 \mu\text{m}$ 、横 $2.9 \mu\text{m}$ 、ZP2 では、8 keV で、縦 330 nm 、横 470 nm の集光ビームが得られている。集光ビームの光子フラックス密度は、それぞれ、 3.1×10^9 、 $1.9 \times 10^9 \text{ photons/s}/\mu\text{m}^2$ であるため、集光により、それぞれ ZP1 では約400倍、ZP2 では約4400倍の明るくなっている。集光によるビームの発散角は、ZP1 (15 keV) の場合、 0.019° 、ZP2 (8 keV) の場合、 0.13° である。

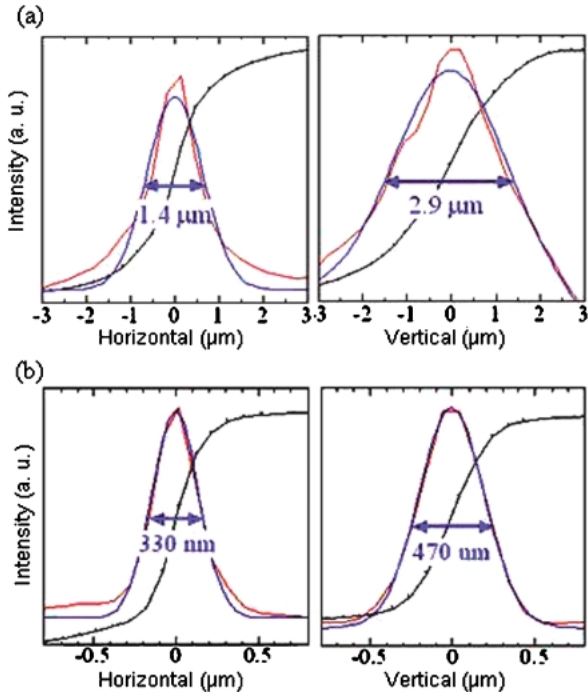


Fig. 4 Knife edge scan intensity data of the (a) 15 and (b) 8 keV microfocusing SR beams in the vertical and horizontal direction at the focal position (black line). Red and blue lines are derivatives of the measured intensity and the Gaussian fitting profiles, respectively.

Table 2 Achieved performances of ZP1 and ZP2³⁾

Phase zone plate	ZP1	ZP2
Photon energy (keV)	15	8
Beam size, vertical × horizontal (μm)	1.4 × 2.9	0.33 × 0.47
Photon flux (photons/sec)	1.25 × 10 ¹⁰	2.92 × 10 ⁸
Photon flux density (photons/sec/μm ²)	3.1 × 10 ⁹	1.9 × 10 ⁹
Gain factor	400	4400

更に小さなビームを得るためには、フラックスは減少するが、仮想光源のサイズを小さくすることにより可能である。本システムでも、ZP2による集光で、仮想光源サイズを10 × 10 μm²にすることにより、縦79 nm、横87 nmのビームサイズを実現している³⁾。この場合、フラックスは1.5 × 10⁷ photons/sである。

2.2 極短時間構造計測を可能にするレーザーポンプ放射光プローブシステム

放射光は、その荷電粒子の加速機構のために短パルス性を持ち、そのパルス幅はSPring-8の場合、40–50 ps (FWHM) である。この短パルス性を利用したピコ秒時間スケールのX線ストロボ撮影をX線回折に応用した場合の概念図をFig. 5に示す。放射光パルスに時間同期した短

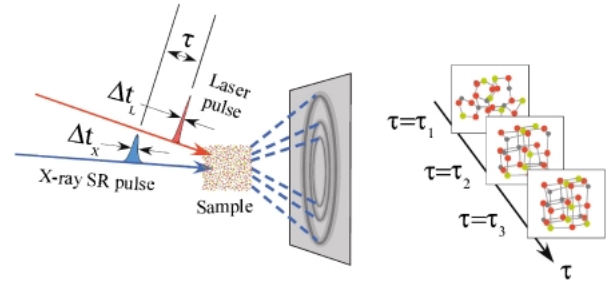


Fig. 5 Schematic illustration of time-resolved X-ray diffraction measurement using a laser-pump X-ray probe method.⁶⁾

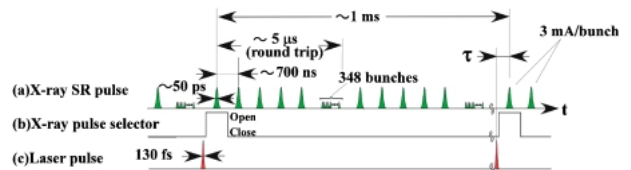


Fig. 6 Time chart of the pulsed laser, X-ray SR, and the gate of an X-ray pulse selector for a snapshot measurement with time delay of τ .

パルスレーザー（ポンプ光）が試料を照射し、時間が τ 経過後、放射光X線パルス（プローブ光）が試料上に到達し、その回折パターンを取得する。レーザーと放射光のパルス時間間隔 τ を変えることによって、X線回折パターンのスナップショットの時間変化を追うことができる。

物質のインパルス光応答を調べるために、パルス幅が130 fs (FWHM) のモードロックチタンサファイアレーザーを励起レーザーとして採用した。レーザーシステムは、再生増幅器を擁し、波長800 nm、パルスエネルギー1 mJ、繰り返し1 kHzの出力が得られる。このレーザーは、放射光蓄積リングの高周波加速空洞に信号を与えるRF基準信号に同期されている。放射光のパルス幅40–50 psを活かしたレーザーポンプ・放射光プローブ法を行うためには、放射光の時間幅より十分高い精度でこれらのパルスを時間同期させる必要がある。モードロックレーザーの場合、そのレーザー発振器の共振器長を制御することにより、外部信号と、数ps以上の精度で同期できる。レーザー発振器の繰り返しは、RF基準信号の1/6の周波数の84.76 MHzに設定している。再生増幅器からの出力タイミングは、蓄積リングの周回周波数200 kHzを考慮して、その整数分の1になるようなタイミングで出力させている。これらのレーザーシステムは、X線照射室である実験ハッチのすぐ横に建てられたレーザー専用ブースに格納され、レーザービームを水平方向に迂回させることにより、放射線安全基準を満たして実験ハッチに導入されている。

一方、放射光パルスの時間間隔をレーザーと同じ周期にするために、X線用メカニカル回転シャッターであるパルスセレクターを設置した。また、切り出すX線のパル

強度を稼ぐために、Fig. 6 に示すような孤立バンチ電流の大きなフィリングパターン (3 mA/bunch) を利用している。

2.2.1 高精度遅延時間制御技術

放射光パルスに時間同期した短パルスレーザーが試料を照射し、時間が τ 経った後、放射光 X 線パルスが試料上に到達し、その回折パターンを取得する。レーザーと放射光のパルス時間間隔 τ を変えることによって、X 線回折パターンのスナップショットの時間変化を追うことができる。一般に、レーザー光の遅延時間を制御する方法としては、並進ステージ上に載せたミラーやプリズムによって光の経路を迂回させて調整する光学遅延法があるが、大きな遅延をつけようとする、光軸がずれ、X 線との空間オーバーラップ条件を保持できなくなる恐れがある。そこで、我々は、レーザーへの高周波トリガー信号の遅延を、その位相を変えることにより、時間を変える方式を採用した。特に、位相を 2π 以上でも連続して変える方式を開発し (特許取得)、本プロジェクトにて製品化を行った⁵⁾。

Fig. 7 は、櫛キャンボックスと製品化を行った高精度トリガーロック遅延装置である。レーザー共振器への 84.76 MHz の信号に加えて、再生増幅器への繰り返し周波数 1 kHz のトリガー信号も出力できる。この装置の最大の特徴は、時間精度が、遅延量に依存しないほぼ一定であることである。SPring-8 の基準信号発生器の時間のずれが、一日あたり 10^{-8} 以下であるので、1 ms の遅延をつけたとしても、100 fs 以下のずれしか起こらないことになる。

この装置を用いたレーザーポンプ・放射光プローブ実験での実際の遅延精度を調べるため、GaAs 単結晶における高速格子膨脹に対して、時間分解 X 線回折測定を行い、19.7 ps (FWHM) という遅延精度を得た。Fig. 8 は、GaAs 単結晶の 400 面からのブラッグ反射強度を、あるオフセット角にて、時間分解測定したものである。レーザー照射により 200 ps 程度で格子膨脹が起こるため、ブラッグピークから低角側にシフトさせておくと、この図のように急激な回折強度の増大を観測することができる。この強度変化の開始時刻を 21 回測定し、分布を示したのが Fig. 9 である。これは、実際の遅延精度が SPring-8 の放射光のパルス幅 40–50 ps より十分小さい幅であることを示している。

2.2.2 不可逆測定用試料回転試料台

一般に、X 線シングルショットで得られる回折強度が小さい場合、繰り返し測定が必要になる。相変化の多くは、ある刺激に対して一方向に反応が進むものが少ない。そのため、試料回転ステージを製作し、測定回ごとに、いつも新しい試料面が現れるような装置を開発・整備した (Fig. 11 参照)⁶⁾。レーザーの繰り返し周波数 1 kHz に対応させるため、試料ステージの回転速度と試料上の



Fig. 7 Photograph of precise timing delay unit. The unit is composed of a continuous phase shifter of 508.58 MHz RF signal, frequency dividers, and digital memories to control the phase or timing delay.

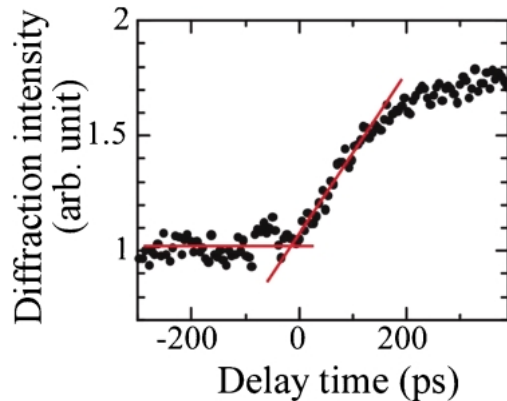


Fig. 8 Time-resolved (400) diffraction intensity of a GaAs single crystal at an offset angle when the surface is irradiated by the femtosecond pulsed laser.

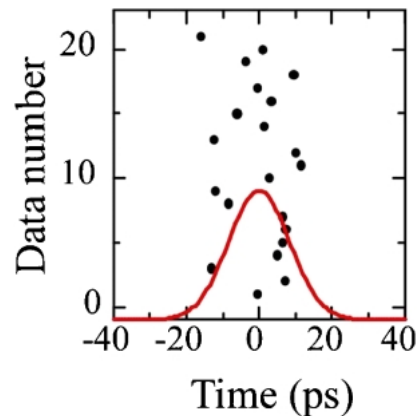


Fig. 9 21st measurements of the start time of the diffraction intensity change in Fig. 8 (solid circle). The start time is determined by fitting the signals before and after laser irradiation to linear functions. Red curve is a Gaussian fitting of the the start times, which shows the time precision of 19.7 ps (FWHM).

レーザービーム径の関係が $v > f \cdot s$ を満たすように最適化した。ここで、 v , f , s はそれぞれ試料の移動速度 (m/s)、繰り返し周波数 (Hz)、レーザーのビーム径 (m) である。シャフトの軸ブレが小さいスピンドルモーターを採用し、回転している間、非平行に入射する X 線とレーザー光の試料上での空間オーバーラップが崩れないようにした。試

料表面方向への照射位置のずれは、 $< \pm 2 \mu\text{m}$ の精度で制御されている。

3. DVD 光記録材料相変化過程の時間分解 X 線回折への適応

DVD ビデオレコーダーやパソコン用データレコーダーに広く普及が進んでいる書き換え可能な相変化光ディスクである DVD-RAM や DVD-RW 等は、Ge-Sb-Te 系や Ag-In-Sb-Te 系のカルコゲン材料で構成されるメモリ薄膜層にサブミクロンサイズの微小スポットに絞り込んだレーザー照射を行うことで、メモリ薄膜内部の原子結合状態（物質相）を局所的かつ可逆的に変化させ、その際に生じる状態間の反射率差を利用して情報の記録再生、書き換えを行なっている。記録を行う場合は、結晶相であるメモリ薄膜層に強いレーザー光を瞬時照射することにより、照射部において、薄膜材料の原子配列が大きく乱れる液体状態を瞬間的に経過し、そこから超急冷されることにより液体の乱れた状態が室温で凍結されアモルファス相になる現象を利用する。記録状態の再生は、アモルファス相が結晶化しない程度のパワーでレーザーを照射し、照射部からの反射光強度の変化を検出することにより行う。また、消去は、アモルファス相が融解しないパワーでレーザーを照射し、原子を再配列させることでメモリ薄膜層を結晶化することにより行われる。この結晶→液体→アモルファス→結晶の相変化のサイクルを繰り返すことにより、書き換え可能な DVD-RAM は動作している。Ge₂Sb₂Te₅ (GST) では相変化速度が20ナノ秒と短く、しかもアモルファス相は室温では数十年以上も安定であるという優れたメモリ特性を有することからこれら書き換え可能な相変化光ディスク DVD-RAM の基本材料として使われてきた。ところが、その速度とくに消去速度を支配する因子は多くの研究

が報告されているにもかかわらず、まだ結論が得られていないのが現状である。

そこで、われわれは「反応現象の X 線ピンポイント構造計測」の最重要テーマとして、相変化光ディスク材料の消去プロセスに対応するアモルファス→結晶相変化過程を直接観測することを掲げ、取り組んできた。次節以降、その現状について紹介する。

3.1 DVD 光記録材料研究に最適化したピンポイント構造計測装置⁶⁾

DVD 光記録材料のデータ消去過程に対応する、アモルファス相から結晶相への相変化を時間分解 X 線回折法により調べるために最適化したピンポイント構造計測装置を Fig. 10 に示す。検出器として湾曲 IP を使用し、X 線のビームサイズ $3 \mu\text{m}$ 、時間分解能 40 ps、繰り返し測定の周波数 1 kHz での時分割 X 線回折測定を実現した。フェムト秒レーザービームは、焦点距離 40 mm のレンズを用いて、約 $30 \mu\text{m}$ に絞った。これにより、試料 1 枚あたり 180 万回分の繰り返し積算測定が 30 分程度で可能になった。Table 3 には、マイクロビームを使用せず、5 Hz の繰り返しでデータ取得した以前の測定^{7,8)}と比較したパラメータを示す。また、本装置には、試料の可視光の反射率の時間変化を、オンラインモニターできる装置を取り付けた。

Table 3 Optical parameters of the time-resolved X-ray diffraction measurement system

Repetition rate (Hz)	Disk rotation speed (m/s)	Laser beam size (μm)	X-ray beam size (μm)	Number of repetition for one disk
1×10^3	8×10^{-2}	30	3	1.8×10^6
5	5×10^{-3}	300	50	3×10^4

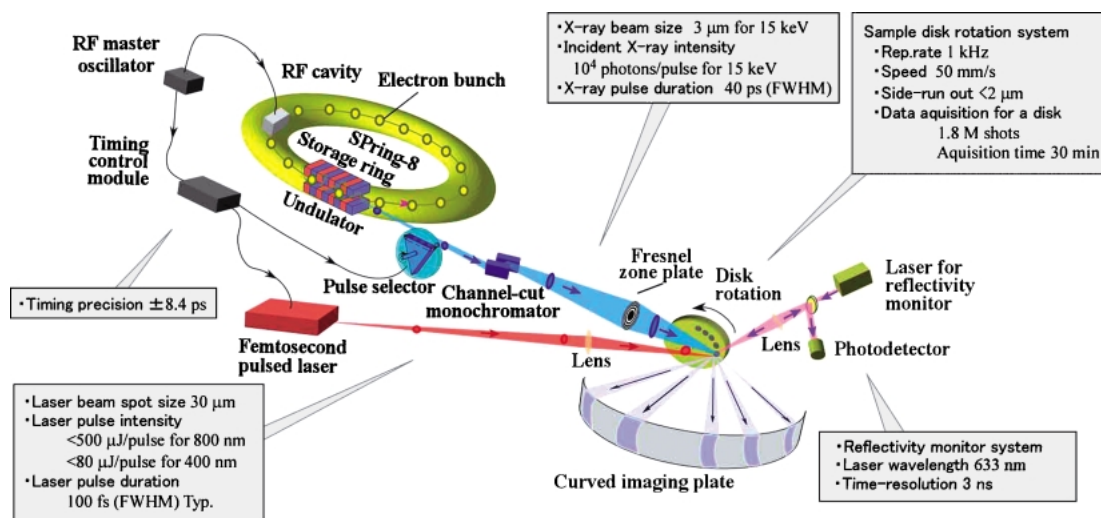


Fig. 10 Experimental setup for taking a snapshot of X-ray diffraction profile of optical phase-change materials.

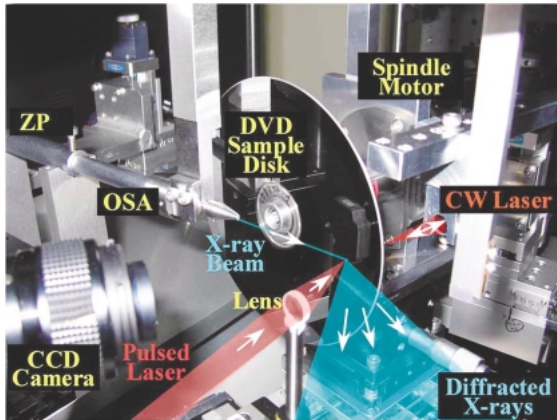


Fig. 11 Photograph of the rotating sample disk.⁶⁾ The He-Ne laser beam for a reflectivity monitor is guided from the back side of the sample disk. The X-ray SR beam irradiates the sample through a phase zone plate (ZP), order-sorting aperture (OSA), and a collimator to reduce the X-ray background noise.

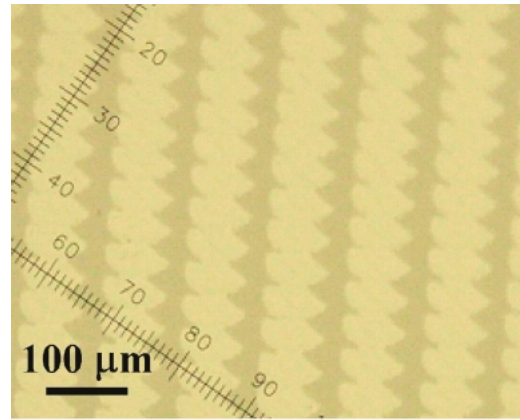


Fig. 12 Photograph of the GST sample surface after the laser irradiation.⁶⁾ The light-colored area corresponds to the footprints of the femtosecond laser pulse irradiation, where the reflectivity changed owing to the phase change from amorphous to crystal state. The disk moved in the vertical direction in the figure.

DVD 材料測定での光学反射率同時計測システムを Fig. 11 に示す。表面方向から、励起用レーザーを、小さいスポット径を達成するために比較的短い焦点距離のレンズで導入しているため、表面側には別の光学系を設置できない。そこで、この図のように、He-Ne レーザーを試料の裏面から導入し、透明な試料基板（合成石英板）を通して、試料裏面の反射率をフォトダイオードで観測できるようにした。反射強度は、ビームスプリッターを通して、応答時間が約10 ns のフォトダイオードにて検出され、その信号はデジタルオシロスコープで積算できるようになっている。

3.2 DVD 光記録材料相変化過程の時間分解 X 線回折

DVD 光記録材料の試料は、石英ガラス基板（直径120 mm、厚さ0.6 mm）にスパッタ法で相変化光ディスクの代表的な母体材料である GST を製膜し、その上に 2 nm 厚の ZnS (80 mol%)–SiO₂ (20 mol%) のキャップ層を製膜したものを使用した。相変化膜の厚さは、回折強度を稼ぐために、アモルファス層が安定して存在できる最大の厚さである300 nm とした。この厚さは、実際の相変化光ディスクでの膜厚と比較すると10倍程度厚くなっている。このため、30 μm に絞ったフェムト秒パルスレーザービームによる結晶化について最適条件を探索した。Fig. 12 に回転試料台に試料ディスクを取り付け、最適条件でフェムト秒レーザーパルスを照射した後の GST ディスク表面の写真を示す。結晶化にともなって反射率強度が高くなることを反映して、レーザー照射位置が明るいマークとして観察される。また、照射マークは整然と並んでおり、回転試料台が高精度に制御されていることが分かる。

Fig. 13 には、光学反射率同時計測システムで測定した反射率の時間変化を示す。170 ns 付近で急に反射率が増加していることが分かる。この測定により、ポンプブロー

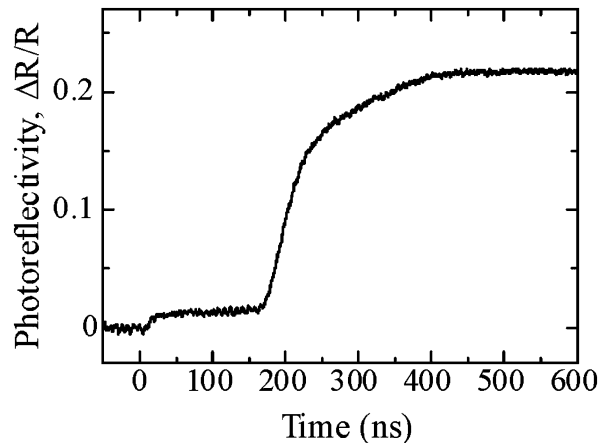


Fig. 13 Time-evolution of the photorefectivity for GST.⁶⁾

ブ測定を行う遅延時間を決めることができる。

Fig. 14 に測定例として、遅延時間 τ が、(a) $\tau = 225$ ns と (b) $\tau < 0$ ns の X 線回折パターンのスナップショットを示す。比較のため、マイクロビームを使用せず、5 Hz の繰り返しでのデータ取得した以前の測定結果を (c) と (d) に示す。積算回数が増えていることにより、明らかに以前のデータと比較して S/N 比が向上していることが分かる。これにより、以前のデータでは測定できていなかった高角のブラッグピーク [Fig. 14 (a)] や $2\theta = 16^\circ$ や 26° 付近に見られるブロードなアモルファスピークが計測可能になった。詳細な解析は現在進行中であるが、 $\tau < 100$ ns ではほとんど同じアモルファスのプロファイルが観測され、アモルファス相から結晶相へ中間相を経ることなく相変化していることが示唆されている。現在、この S/N 比の向上した測定データにより、アモルファス相の中に結晶核が生まれてくるような、ごく初期の過程の解明に挑戦している。

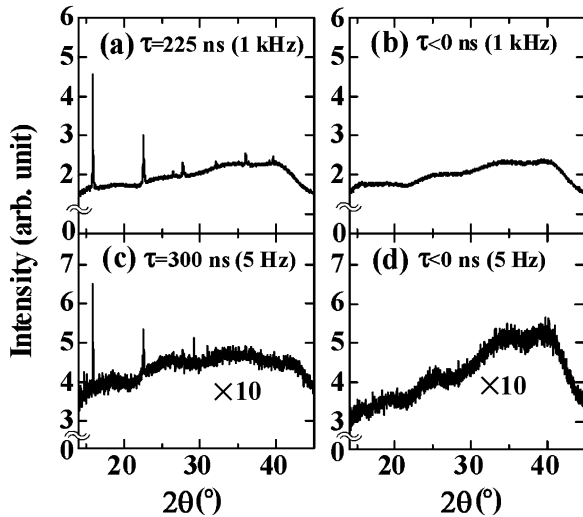


Fig. 14 Snapshots of the diffraction profile at $\tau =$ (a) 225 ns and (b) < 0 ns, obtained by 1 kHz repetitive measurement.⁶⁾ The signal-to-noise ratio in (a) and (b) is at least several times better than that in the snapshot at (c) $\tau = 300$ ns and (d) $\tau < 0$ ns, which were previously obtained by 5 Hz repetitive measurement.⁷⁾

4. おわりに

CREST 研究プロジェクト「反応現象の X 線ピンポイント構造計測」で開発を進めている X 線ピンポイント構造計測装置について紹介した。これは、物質現象の解明と応用に資する新しい構造ダイナミクス・構造プロセス計測技術を提供するものであり、かつ、放射光の光源特性を活かした構造科学の究極の形を目指すものである。現在、X 線のビームサイズ $3 \mu\text{m}$ 、時間分解能 40 ps、繰り返し測定周波数 1 kHz での時分割 X 線回折測定が実現している。

本稿では、マイクロビーム技術と時分割計測技術を融合した時分割マイクロ X 線回折による測定例として、DVD 光記録材料の相変化過程の研究について紹介したが、X 線ピンポイント構造計測装置を利用した研究としては、この他、マイクロビーム技術を使い、サブミクロンサイズの粉末 1 粒の構造解析解析を実現した研究^{3,9)}や、時分割計測技術を使い、価数制御されたコバルト-鉄シアノ錯体膜において、ナノ秒-マイクロ秒時間領域における電荷ダイナミクスと構造ダイナミクスの同時測定を行った研究¹⁰⁾、等も実施している。更に、100 nm サイズの集光 X 線を利用し、パルス電場印加による電子デバイス動作下の時分割構造計測も精力的に進めていく予定である。

謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業 CREST 研究「反応現象の X 線ピンポイント構造計測 (領域総括: 田中通義, 研究代表者: 高田昌樹)」により、SPring-8 の BL40XU において行われた。なお、本研究はパナソニック㈱の松永利之氏、児島理恵氏、高輝度光科学研究センターの小原真司氏、安田伸広氏、福山祥光氏、大沢仁志氏、金 廷恩氏、田中 均氏 (現: 理化学研究所)、大島 隆氏 (現: 理化学研究所)、村山美乃氏 (現: 中央大学)、理化学研究所播磨研究所の加藤健一氏、筑波大学の守友 浩教授、兵庫県立大の鳥海幸四郎教授、小澤芳樹准教授、広島大学の黒岩芳弘教授らとの共同研究である。

参考文献

- 1) K. Inoue, T. Oka, T. Suzuki, N. Yagi, K. Takeshita, S. Goto and T. Ishikawa: Nucl. Instrum. & Methods A, **467-468**, 674 (2001).
- 2) S. Kimura, Y. Moritomo, Y. Tanaka, H. Tanaka, K. Toriumi, K. Kato, N. Yasuda, Y. Fukuyama, J. Kim, H. Murayama and M. Takata: AIP Conf. Proc. **879**, 1238 (2007).
- 3) N. Yasuda, H. Murayama, Y. Fukuyama, J. Kim, S. Kimura, K. Toriumi, Y. Tanaka, Y. Moritomo, Y. Kuroiwa, K. Kato, H. Tanaka and M. Takata, J. Synchrotron Rad. **16**, 352 (2009).
- 4) 高野秀和, 香村芳樹: 放射光ビームライン光学技術入門第 9 章 (日本放射光学会, 2008) 211.
- 5) Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. E. Kim, H. Murayama, T. Ohshima, Y. Tanaka, S. Kimura, H. Kamioka, Y. Moritomo, K. Toriumi, H. Tanaka, K. Kato, T. Ishikawa and M. Takata: Rev. Sci. Instrum. **79**, 045107 (2008).
- 6) Y. Tanaka, Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, S. Kohara, H. Osawa, T. Nakagawa, S. Kimura, K. Kato, F. Yoshida, H. Kamioka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Toriumi, T. Ohshima, H. Tanaka and M. Takata: Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 03A001 (2009).
- 7) Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, Y. Tanaka, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima and M. Takata: Appl. Phys. Express **1**, 045001 (2008).
- 8) 木村 滋, 田中義人: 日本結晶学会誌 **50**, 354 (2008).
- 9) 安田伸広, 福山祥光, 金 廷恩, 木村 滋, 村山美乃: 日本結晶学会誌 **51**, 201 (2009).
- 10) Y. Moritomo, Y. Fukuyama, N. Yasuda, T. Nakagawa, H. Ohsawa, J. E. Kim, Y. Tanaka, S. Kimura, H. Tanaka, K. Kato, M. Takata, H. Kamioka, F. Nakada, W. Kasaka and S. Ohkoshi: J. Phys. Conf. Ser. **148**, 012028 (2009).

● 著者紹介 ●



木村 滋

財団法人高輝度光科学研究センター利用
研究促進部門・グループリーダー

e-mail: kimuras@spring8.or.jp

専門分野：材料評価，精密 X 線回折

【略歴】

1994年名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士課程終了，博士(工学)。NEC 基礎研究所，マイクロエレクトロニクス研究所，シリコンシステム研究所を経て，2002年9月より高輝度光科学研究センター主幹研究員。2007年8月より現職。



田中義人

独立行政法人理化学研究所放射光科学総合
研究センター・ユニットリーダー

e-mail: yotanaka@riken.jp

専門分野：放射光光学，超高速時間分解
X 線計測

【略歴】

1991年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程中退。1992年博士(理学)。1991年理化学研究所，1997年理化学研究所播磨研究所を経て，2009年1月より現職。



山田 昇

パナソニック株式会社 デジタル・ネット
ワーク開発センター ストレージメ
ディア総括担当参事

e-mail: yamada.noboru@jp.panasonic.com

専門分野：光記録材料，カルコゲナイド
材料

【略歴】

1974年京都大学工学部電子学科卒業，博士(工学)。パナソニック株式会社本社研究所で光記録材料・光ディスクの開発に従事。この間，世界初の実用的相変化材料 GeSbTe を開発し，世界初の4.7 GB DVD-RAM，2層50 GB Blu-ray Disc 等への応用・実用化を牽引。2005年より高輝度光科学研究センター，客員研究員兼務。2009年4月より現職。



高田昌樹

独立行政法人理化学研究所放射光科学総合
研究センター・主任研究員

e-mail: takatama@spring8.or.jp

専門分野：放射光構造物性

【略歴】

1987年広島大学大学院理学研究科物性学専攻博士課程終了，理学博士。名古屋大学助手，島根大学助教授，名古屋大学助教授，高輝度光科学研究センター主席研究員，利用研究促進部門長を経て2006年4月より現職。

X-ray pinpoint structural measurement for nanomaterials and devices

—Watching optical recording process of DVD phase change materials at SPring-8—

Shigeru KIMURA Research & Utilization Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

Yoshihito TANAKA RIKEN Harima Institute, RIKEN SPring-8 Center,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 678-5148, Japan

Noboru YAMADA Digital & Network Technology Development Center, Panasonic Corporation,
3-1-1 Yagumo-Nakamachi, Moriguchi, Osaka 570-8501, Japan

Masaki TAKATA RIKEN Harima Institute, RIKEN SPring-8 Center,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 678-5148, Japan

Abstract The pulse characteristic and high coherent x-ray beam of SPring-8 allow us to investigate dynamics of chemical reactions and phase transition of materials caused by applied field. In order to realize such direct investigation, "x-ray pinpoint structural measurement", which is the advanced x-ray measurement technique in nanometer spatial scale and picosecond time scale, have developed at SPring-8. The features of "x-ray pinpoint structural measurement" technique are, 1) spatial resolution: ~ 100 nm, 2) time resolution: ~ 40 ps, and 3) measurement under the photo-irradiation, electric field and active devices. Using this technique, we will explore the novel concept and new phenomena for nanomaterials and nanodevices.
