

## X線・中性子解析による「埋もれた」界面の科学

物質・材料研究機構 桜井健次、石井真史  
 京大・国際融合創造セ 奥田浩司  
 名大・工 竹田美和  
 群馬大・工 平井光博  
 東北大・金研 林好一

### 1. はじめに

ナノサイエンス・ナノテクノロジーの研究では、表面に露出しているものばかりではなく、何がしかの物質によって覆われた「埋もれた」ナノ構造を扱う必要がある。また人工的に形成された積層構造の各層や各界面は、常に上層に「埋もれた」状態にある。こうした「埋もれた」界面には、半導体、磁性体デバイス、ソフトマテリアルの薄膜はもとより、さまざまなコーティングにおける界面、接着界面、さらには一般的に異種物質を接合させた際の界面等、非常にいろいろなものを挙げるができる。そこには、それぞれに学術的、産業応用的に重要な課題が多くありながら、研究対象が「埋もれた」状態にあり表面に露出していないために、非破壊的な観察手段がほとんどないという困難があった。この困難さゆえに、物質の種別や材料としての応用の違いを超え、主として原子・分子のスケールでの構造の理解から「埋もれた」界面を研究しようとする広い横断的研究分野が成立する。ここでは、これを「埋もれた」界面の科学と呼ぼう。「埋もれた」界面の科学は、社会的要請の強いナノテクノロジー・材料分野の一環をなしながら、分野全体に大きな影響を及ぼす可能性のあるサイエンスであり、そこで得られる知見や成果は多くの産業分野への波及・展開が期待されている(表1)。

情報・通信電機	配線微細化、フォトリソ、Low-k 材料、ゲート絶縁膜 (High-k 材料)、HDD、量子ドットレーザー、エレクトロルミネセンス素子、LED、フォトニック結晶、鉛フリーはんだ
化学	触媒、腐食、化粧品、色素、界面活性剤、マイクロチャンネル、接着、分子デバイス
環境	水質浄化、光触媒、浮遊微粒子捕捉
鉱物・資源	ゼオライト、メソポーラスシリカ、層状化合物、メタンハイドレード
エネルギー	燃料電池、太陽電池、超電導材料、水素吸蔵材料、人工光合成、タービン、バイオマス
医療・生体材料	バイオセンサー、組織培養、ドラッグデリバリー、生体膜、たんぱく質、神経
食品	製缶、包装フィルム、生分解性プラスチック、ろ過、分離・精製
繊維・素材	撥水・親水処理、ナノ粒子・ナノワイヤ・ナノチューブ、フラーレン、単分子磁石
機械	摺動、潤滑、接合、切削加工、伝熱・断熱材料、流れの可視化、
鉄鋼・金属	熱処理、塗膜、めっき、酸化膜形成、イオンプレーティング、クラッド材料、精密研磨
精密機器	センサ、マイクロアクチュエータ、ナノマシン、生体認証
建設	軽量構造材料、耐候性材料、溶接、温度・湿度調整材料、遮光ガラス
航空・輸送機器	傾斜機能材料、ナノコンポジット、炭素繊維、耐熱コーティング、2次電池
その他	美術品の調査、化石の分析、惑星の岩石・地質探査

表1 埋もれた界面の科学の恩恵が期待される産業分野

### 2. 研究経過

#### (1) X線・中性子反射率法とは

「埋もれた」界面は、通常の顕微鏡的な方法による直接観察が不可能であるため、非破壊的な方法としては、X線および中性子による解析技術が有力である。特に反射率法は、物質の表面や薄膜の深さ方向の内部構造、具体的には各層の膜厚、密度、また各界面のラフネスを非破壊的に求めることができる。中性子反射率法の場合には、これらに加え、磁気構造の情報を得ることができる。原理・方法の根本的なところは、X線と中性子で共通する部分が多いので、以下、X線に限って説明する。

物質のX線に対する屈折率は1よりわずかに小さい値を持ち、平坦かつ平滑な物質表面に全反射臨界角  $\theta_c$  よりも浅い角度で入射したX線は物質の外部で光学的な全反射を生じる。全反射条件の近傍では、X線の侵入深さは数ナノメートルから数100ナノメートル程度であり、またその程度は角度によって調整することができる。多くのナノ構造は、何らかの基板の上に作製される場合が多いが、こうした全反射の条件の近傍では、侵入深さが浅いため基板の影響を抑えた測定が可能である。

物質表面でX線が全反射を起こすとき、試料表面と入射X線のなす角と等しい角度で生じる強い反射スポット(鏡面反射(specular reflection)と呼ばれる)の他にも、弱い散乱X線が観測されることが知られている。これらは、散漫散乱(diffuse scattering)または反射小角散乱(GISAXS(grazing-incidence small angle scattering))と呼ばれ、本来は統一的に扱われるべきものでありながら、実験方法・装置の違いや研究の歴史

的な背景を反映して、現状では、両者の名称はしばしば区別して使用されている。

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 $q$ は

$$q = (2\pi/\lambda (\cos\alpha_f \cos 2\theta_f - \cos\alpha_i), 2\pi/\lambda (\cos\alpha_f \sin^2\theta_f), 2\pi/\lambda (\sin\alpha_f + \sin\alpha_i)) \quad (1)$$

のように書ける。ここで、 $\alpha_i, \alpha_f$ は、試料表面と入射X線、散乱X線のなす角で、 $2\theta_f$ 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。鏡面反射では、 $\alpha_f = \alpha_i, 2\theta_f = 0$ なので、常に $q_x = q_y = 0$ で $q_z = 4\pi \sin\alpha_i / \lambda$ になる。通常は、 $\alpha_i$ を変化させ、それにあわせて検出器の位置も動かして、ちょうどX線回折の $\theta/2\theta$ 走査による測定のようにして鏡面反射率の角度依存性を求めることが多い。鏡面反射が急速に落ちる角度(臨界角)の位置から表面近傍の密度、臨界角よりも高角域に現れる干渉縞の周期から薄膜の各層の平均厚さ、鏡面反射の減衰の度合いや干渉縞の振幅等、プロファイルの形状からラフネスや界面の急峻さを原子スケールの分解能で非破壊に評価することができる。

#### (2) 埋もれた界面の解析への応用

実は、反射率法は、ナノサイエンスの黎明期から「埋もれた」界面を見る方法として有望視されていた。図1は、IBMのEsakiらが分子線エピタキシー(MBE)法による人工格子の作成を先駆的に試み始めた70年代前半に、層構造を原子スケールで精密評価することのできる数少ない方法として適用した結果を示している。その後、磁性体多層膜の評価に多用されるようになり、現在では、生産現場での品質管理や分析にも用いられている。反射率法では、干渉パターンから膜厚を求めるだけでなく、臨界角に注目して密度の決定にも用いられる。図2は、3種類のlow-k膜のX線反射率データからそれぞれのポロシティを決定した例を示している。横軸の低Q側ではいずれもフラットな全反射領域であるが、反射率が急激に落ちるQの位置(臨界角)は密度により違う。トルエンを吸着すると、密度が増加して高Q側に大きくシフトする。臨界角よりも高Q側では、層の厚さに対応した干渉パターンが現れており、トルエンの吸着により膨潤し、密度だけでなく層の厚さも変化していることがわかる。

反射率法は、今日では、成熟した実用技術といえる段階に発展しているが、他方、シンクロトロン放射光源やパルス中性子源の進歩により、これまでとは質的に異なる高みを得、新しい時代を迎えつつある。そこで、こうした新しい線源を活用する高度な解析技術を開発し、あるいは本格的に活用することによって、「埋もれた」界面の科学がまさに直面する今日的な多くの難問題に答えを出そうという機運が高まっている。

#### (3) X線・中性子反射率法の等の高度化

X線・中性子反射率法が今後いかに高度化されるであろうかという青写真は、これまでにも研究コミュニティで繰り返し議論されている。図3はそれをまとめたものであり、少なくともここに示された3つの発展方向が重要であると考えられる。

第1は、測定をこれまでよりも桁違いに迅速で、Quickなものとするところによるリアルタイムの解析である。これまでの反射率法の典型的な測定時間は、X線の場合で15~40分程度、中性子の場合では、数時間~1日程度にもなり、研究対象が静的であることが前提になっていた。しかし、今日、計測と構造制御、もしくは計測と機能評価を一体のものとするのが課題になりつつあり、それにこたえてゆくことが重要である。変化するナノ構造を研究するという観点とはまた異なるが、もっと単純に、きわめてスループットの高い効率的な測定を可能にしたいというニーズ、期待感も大きい。

第2は、微小領域における「埋もれた」界面の解析である。反射率法は、深さ方向にはサブナノメータあるいはそれ以下の分解能、精度を誇るが、面内方向には平均情報を与える技術であり、これまで厚さも組成・密度も一様で均一な薄膜を扱う技術として用いられてきた。微小領域の「埋もれた」ナノ構造、あるいは3次元的な解析の検討は、ほとんど手付かずに残されている。

これまでの反射率法の典型的な測定面積は、X線の場合で10~100mm<sup>2</sup>、中性子の場合では1000mm<sup>2</sup>程度にもなるが、今後は微小領域の解析を主ターゲットとする光学系および測定技術の開発を進め、不均一な構造をもつ試料を扱えるようにし、またナノドット、ナノアレイ、ナノワイヤー等の3次元構造を解析できるように拡張してゆくことが期待されている。

第3は、「埋もれた」界面についての得られる情報の質を拡張する方向である。従来の反射率法は、均一な密度、厚さの薄膜を想定しているが、今日関心が持たれることが多いのは、量子ドットや不均一な格子構造、グラニューラー構造、ナノ粒子を分散制御させた各種ナノ構造であろう。また、ラフネスに代表される表面・界面のモフォロジーは古くて新しい重要な問題である。こうした課題に対応するためには、視射角=出射角の時に得られる鏡面反射のみならず、その周囲に観測される先述の散漫散乱(反射小角散乱)を含めた解析技術として拡張を行う必要がある。すでに世界各地でそのような研究は活発になりつつあるが、単純に小角散乱法のデータ解析手法を流用・踏襲するにとどまらず、実験技術、解析手法の新たな融合、発展の道を見出す必要がある。また、狭義の反射率法にとどまることなく、表面や「埋もれた」界面に敏感な他の手法、とりわけ、X線回折法やX線定在波法等を援用する取り組みも重要である。さらに、反射率法のデータ解析が、これまで過度にモデルに依存する傾向にあったことに鑑み、より広い分野への応用を目指し、モデルフリー解析の道を模索することも重要である。X線と中性子の相補利用についての検討も欠かせない。

#### (4) 本研究の意義

既に述べたとおり、保護層により「埋もれた」デバイス内の部位毎のナノ構造の違いを解析することや、あるいは同様に保護層により「埋もれた」後に、さまざまな処理を追加して行うことにより生じる内部構造の時間変化を解析することは、非常に重要な課題でありながら、これまでの技術ではほとんど不可能と考えられて

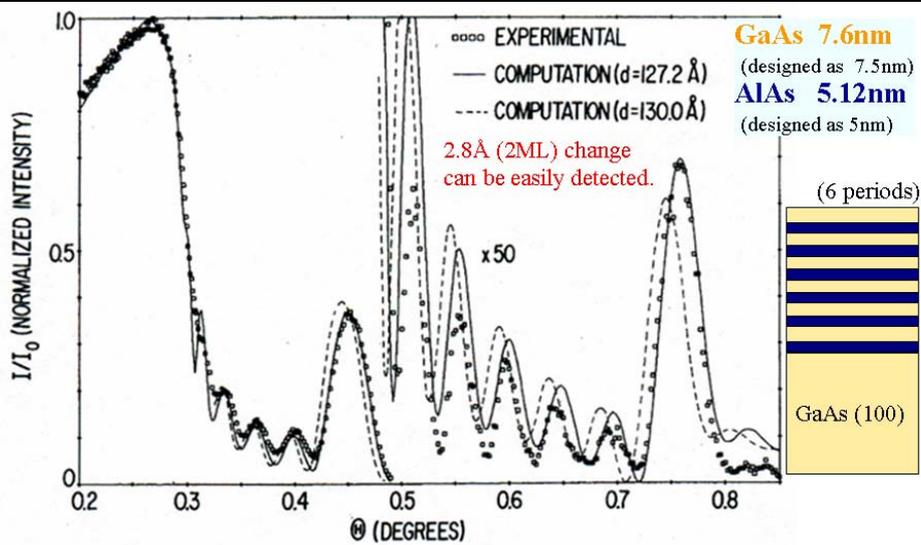


図1 MBE法による半導体人工格子作製の黎明期（70年代）、1原子層レベルでの制御性が可能であることをX線反射率法により検証した例（L. L. Chang, A. Segmuller, L. Esaki; , Appl. Phys. Lett., 28, 39 (1976).） GaAs単結晶基板上にGaAsとAlAsを6レイヤーペア成長させた試料について実験的に得られたX線反射率のプロファイルは、GaAs層とAlAs層の厚さをそれぞれ7.6nmと5.12nmであると想定するモデル計算と良く一致した。図中の破線は層厚が0.28nm厚くなったことを仮定する場合の計算で、Asが1層余分につき可能性を心配して検討されたものであったが、この結果は、仮に起きたとしても明確に判定できることを示している。

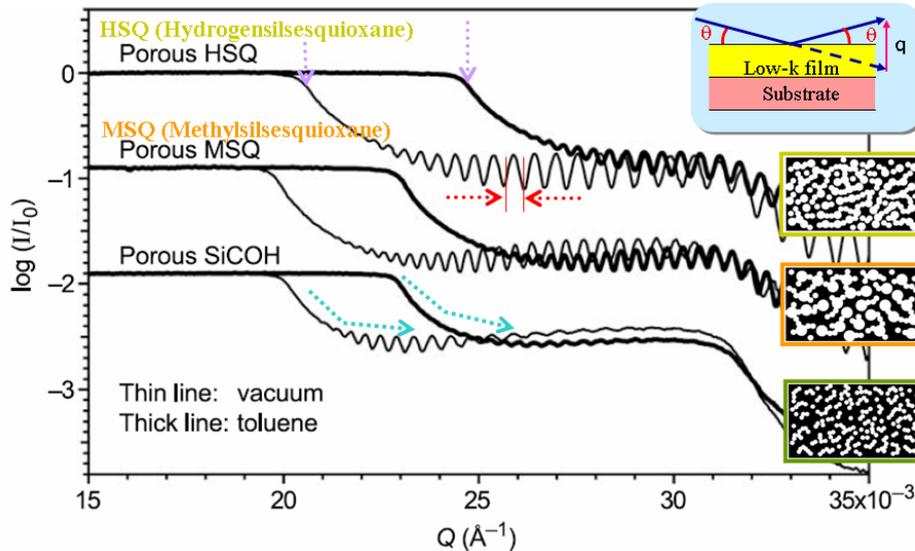


図2 low-k 薄膜材料のポロシティをX線反射率法により定量評価した例（Christopher L. Soles, Hae-Jeong Lee, Eric K. Lin, and Wen-li Wu, NIST Special Publication 960-13 (2004)）3種類の異なる多孔質low-k 薄膜のX線反射率データを示している。真空中で測定した後、トルエンを吸収させて再測定すると、この図に示すように、非常に大きな臨界角の変化が観測される。これは薄膜の密度が変化したためである。

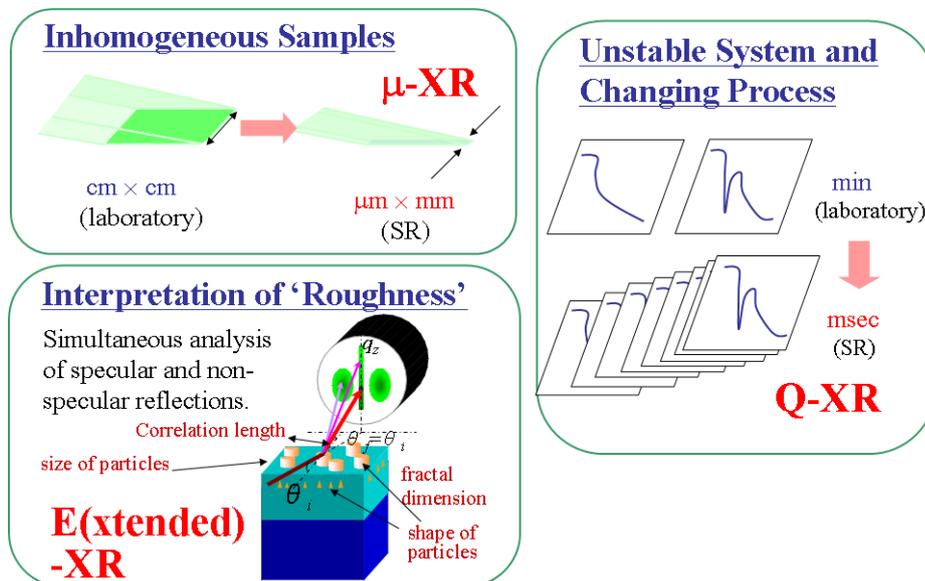


図3 X線反射率法の高度化の方向性

きたが、X線・中性子解析の技術の新しい進歩により、一挙に解決される可能性がある。その恩恵は、このサイエンスがカバーするまさに横断的な広い物質・材料の分野全体に及ぶ。本研究は、このような重要性に鑑み、「埋もれた」界面の制御、機能、反応等に関する未解決問題に対応するための具体的な解決策を検討する。

#### 4. 研究成果

図3に示した高度化のそれぞれの方向について、順に研究成果を述べる。

##### (1) Quick 反射率法等、迅速化

X線および中性子による反射率法は、物質表面での全反射現象を利用して非破壊に薄膜・多層膜の表面や埋もれたナノ構造の情報を与える手法である。通常、平行化させた細束ビームにより微小角域で精密な $\theta/2\theta$ 走査を行う方法が用いられており、他の多くの回折・散乱技術と同様、研究対象が安定な系、あまり変化しない系に限られていたが、最近、こうした角度走査を行わず、「素早い」「時分割」(Quick)あるいは「試料をほとんど動かさない」(Quiet)な反射率法および関連技法への期待感が高まっている。

Quick/Quiet 反射率法の技術は、特にX線の場合にはいろいろな方法が以前より提案されてきている。細く平行化させた白色X線を固定角度で入射させ、反射するX線のスペクトルを半導体検出器で測定するエネルギー分散型反射率法(図4)は最も有名な方法の1つである。半導体検出器としては、従来から用いられているGe 検出器やSi(Li) 検出器のほか、シリコンドリフト検出器がエネルギー分解能と計数率の高さを兼ね備えている点で有望である。特に、デジタルスペクトロメータとの併用が望まれる。また白色X線のスペクトルを分析するのに、結晶分光器を用いる方法も考えられる。図5に示すように、角度的に発散させたX線を同時に試料に入射させ、その反射率を利用する方法も有望であり、フランスのNaudon が実験室系のX線管の線焦点からの発散を利用した先駆的な反射率計を開発している。この方法では、試料も光学系も全く動かす必要がなく、変化するものをそのまま追うことができるが、位置敏感型ガス比例計数管(PSPC)が検出器として用いられている関係上、それほど早い変化には対応できない。実験室系X線源を使用していることの制約もある。なお、このNaudonの方法では、白色X線(正確には連続X線成分を含む特性X線)が用いられ、反射X線をアナライザ結晶で分光し、銅のK $\alpha$ 線のみを使った検討を行っているが、最初から単色化し、単色X線で同様の光学系を組むことも可能である。この技術は、物質・材料研究機構において検討され、確立された(特許第3903184号、図6)。

加速器を用いるパルス中性子の場合、通常の反射率測定が図4と本質的に同じ考え方でなされており、測定時間の長短を措くとすればQuietな計測が標準的に行なわれている。JPARC等、従来とは桁違いの大強度中性子源の登場により、今後飛躍的な進歩が期待される。図5、6の技術は、原子炉でのQuietな中性子反射率測定法として応用可能である。

##### (2) $\mu$ 反射率法等、微小領域化

現在多くのX線反射率測定はX線管を用いて行なわれており、mm~cmの領域を分析する場合が多い。これは、X線反射率法には高いフラックスが必要とされるためであるが、放射光を用いた場合にはマイクロピンホールを用いた比較的簡単な光学系でも数 $\mu$ オーダーのビームを得ることが可能である。この方法は白色マイクロラウエ実験等にすでに用いられており、回折によるビームの広がりのためそれ以上の分解能向上は難しいが、高エネルギー白色X線まで同じ光学系で対応可能なため有力な方法となっている。すなわち、先のQuick反射率測定の際に示した図3のレイアウトで、白色の微小ビームを用いる方法が1つの候補と考えられる。物質・材料研究機構の研究グループが、SPring-8 BL28B2で実験を試みており、図7に示すように、約 $5.5\mu$ ×約 $17\mu$ の高エネルギー白色ビームを形成し、図8のようなパターン試料のごく一部だけを狙った測定に成功した。

今後、更に微小なマイクロビームを得るためには、集光光学素子を用いる必要がある。最近のX線光学素子の進歩は著しく、ゾーンプレート、KBミラー、屈折レンズ等で30~50nm程度のビームが得られる。他方、集光によりビームサイズを小さくすると開き角を大きくする必要があり、ビームの平行性は悪くなる。波長0.1nmのX線を0.01度の開き角で集光した場合には、およそ350nmがビームを絞れる限界となる。これを克服するひとつの方法として、一方向のみ集光することが考えられる。X線反射率法においてビームの入射面に垂直な方向の角度発散はそれほど影響を与えないため、その方向のみ平行性を犠牲にすれば、数10nmまで集光することが可能と考えられる。マイクロビームを用いずに反射X線を直接結像させる方法も考えられる。ウェーブガイドによる線光源からの発散X線を用いて回折像を拡大投影する方法では、分解能100nmですでにシリコン結晶のひずみが測定されている。光学素子を用いて拡大結像する場合には、反射領域がビーム径を1mmとしても斜入射の影響で光軸方向に100mm程度広がるため、焦点深度の影響を考える必要がある。しかし、これをうまく使えば光軸方向にも分解能を持たせることが可能であると考えられる。別の方法として、完全にコヒーレントな平行X線を入射させ、その散乱パターンから試料表層を再構成することも原理的には可能であると思われる。この方法は透過パターンの結像ではすでに分解能8nmが報告されていて分解能的には最も高い。

##### (3) データ解析法や情報取得面での拡張

反射率法は深さ方向の微小な変化には非常に敏感であるが、現実には直面する研究対象では面内方向の構造について情報を得たい場合が少なくない。このような方向の研究は、反射小角散乱法(GISAS)として既に進められているが、従来の透過配置で多く行われている小角散乱法に準じるデータ解析法がとられており、モデルへの依存度が大きい。というよりも、単純に同じ大きさの粒子が決まった距離で分散しているといった感じの強い相関を前提とする場合の解析に限られる。こういった粒子膜の基本構造

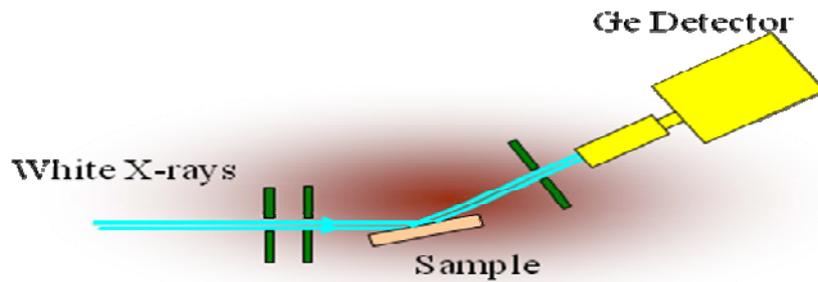


図4 平行な白色X線とエネルギー分解能のある検出器を用いる反射率測定（エネルギー分散法）レイアウト例<sup>3)</sup>

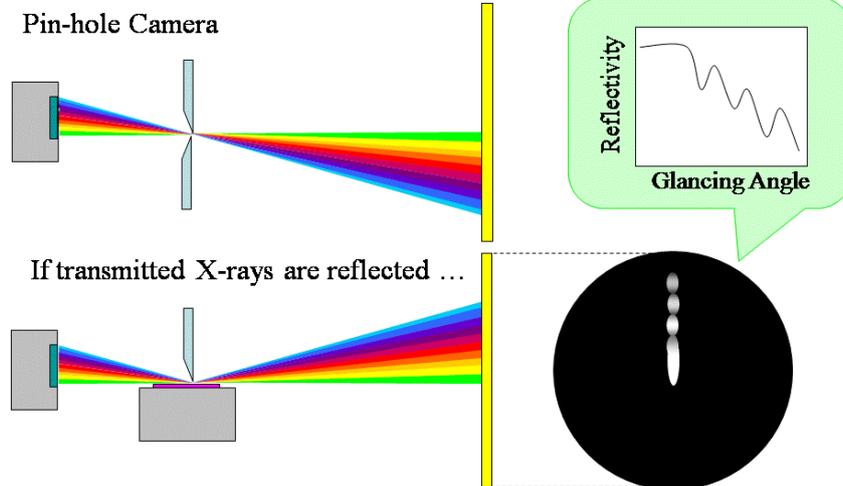


図5 角度分散法によるQuick X線反射率測定の考え方<sup>5)</sup>

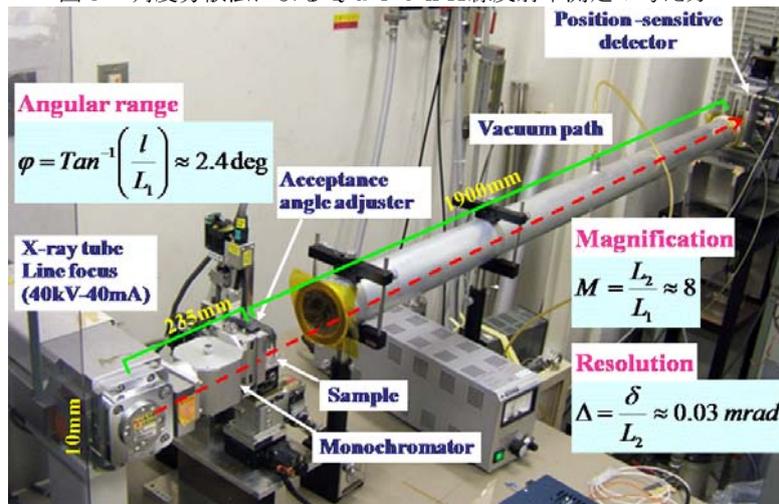


図6 物質・材料研究機構において開発されたQuick X線反射率計

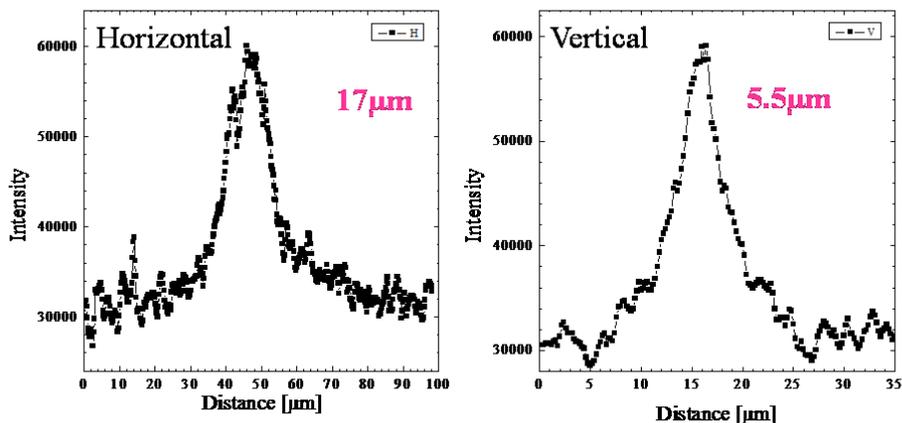
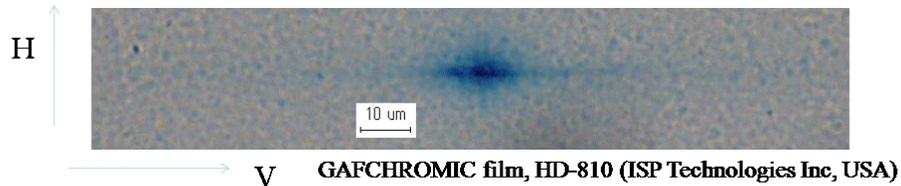


図7 微小領域反射率測定を目的としてSpring-8 BL28B2 で形成された高エネルギー白色微小ビーム

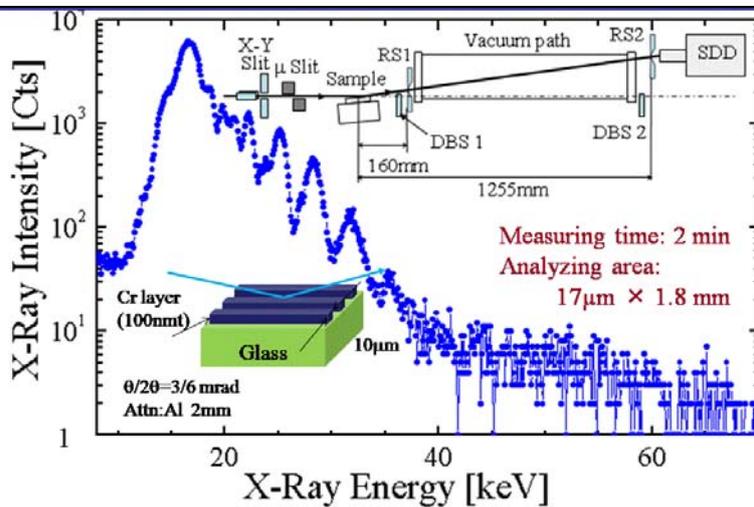


図8 高エネルギー白色X線の微小ビームを用いた反射率測定の例

ではなく、2次構造、もしくはそのなかの特定部位（あるいは特定深さの界面）に着眼した解析のためには、一層の拡張が必要である。X線反射率法のデータ解析についても、従来より良好なフィットを与える複数の解が得られる場合の困難が指摘されており、遺伝的アルゴリズム等の採用により、すべてのローカルミニマムを洗い出す作業等の是非も議論される。ソフトマテリアル等、想定モデルへの確信度があまり高くないケースでは、この問題は更に深刻である。このような場合には、モデルを仮定することなくデータ解析を進めるアプローチの検討が重要である。フーリエ変換もしくはウェーブレット変換を1次解析で使い、無理のないモデルの立案を助ける方法も有力であることが明らかになってきている。

#### 5. ワークショップ開催

以上の成果を含め、埋もれた界面のX線・中性子解析の一層の高度化の方向性を詳細に検討するため、研究ワークショップ（埋もれた界面のX線・中性子解析に関するワークショップ 2007）を東北大学金属材料研究所2号館講堂にて開催した。ほぼ同趣旨の研究会は、2001年12月より継続的に開催されており、今回は9回目にあたる。60名を超える参加者を得て熱心な討論が行われた。この成果は35本の英文論文をまとめた論文集として Journal of Physics : Conference Series にて刊行された。以下、プログラム等を示す。

日時： 2006年7月22日（日）～24日（火）

協賛：（社）日本化学会，（社）日本分析化学会，（社）電気学会，（社）日本鉄鋼協会，日本XAFS研究会，日本分光学会，日本放射光学学会，日本中性子科学会，（社）日本材料学会

プログラム：

2007年7月22日（日）

15:00～17:30 反射率法のモデルフリー解析に関する討論

1. はじめに 桜井健次（物材機構）
2. 特殊条件下におけるX線定在波法による位相問題の解決法 林好一（東北大）
3. 2波長差分反射率法による積層構造解析法の検討 上田和浩（日立）
4. フーリエ変換法およびウェーブレット変換法について 桜井健次（物材機構）
5. 両親媒性ブロック共重合体が形成する単分子膜の反射率測定による構造解析  
吉田博久（首都大）、
6. 反射率測定における位相問題 武田全康（原子力機構）
7. 討論のサマリ

18:00～20:00 懇親会

20:00～21:30 科研費会合

2007年7月23日（月）

09:00～09:40 半導体量子ドット成長の実空間・逆格子空間解析 高橋正光（原子力機構）

09:40～10:20 微小角入射X線回折を使った表面多結晶層の深さ方向構造解析 藤居義和（神戸大）

10:20～10:40 休憩

10:40～11:00 多波回折現象を利用したSiO<sub>2</sub>/Si界面下のひずみの測定 — 深さ方向分布の酸化プロセス依存性 矢代航（東大）

11:00～11:20 シリコン熱酸化のX線全反射によるその場観察 尾身博雄（NTT）

11:20～11:40 X線・中性子相補利用による、磁気多層膜の磁気構造解析 武田全康（原子力機構）

11:40～12:00 表面X線回折法によるInP(001)(2×4)構造の研究 秋本晃一（名大）

12:00～13:30 昼食休憩

13:30～13:40 科研費特定領域研究「埋もれた界面」の提案について 桜井健次（物材機構）

- 13:40 ~ 14:10 埋もれた界面の制御について 竹田美和 (名大)  
 14:10 ~ 14:40 埋もれた界面の機能について 平井光博(群馬大)  
 14:40 ~ 15:10 埋もれた界面の反応について 桜井健次 (物材機構)  
 15:10 ~ 15:30 休憩  
 15:30 ~ 15:50 定在波を用いた内殻吸収MCDによる磁性多層膜界面の研究 柳原美広 (東北大)  
 15:50 ~ 16:30 規則合金系積層構造におけるスピントロニクス機能と界面の役割 高梨弘毅 (東北大)  
 16:30 ~ 17:10 光で見る強相関酸化物の埋め込まれた界面磁性 川崎雅司 (東北大)  
 17:10 ~ 17:30 休憩  
 17:40 ~ 19:30 懇親会  
 19:30 ~ 22:30 イブニングセッション  
 1. 埋もれた界面の化学反応を利用した電子デバイスへのX線反射率測定の実用 石井真史 (物材機構)  
 2. 平行な白色高エネルギーX線を用いた $\mu$ - & quick- 反射率実験 水沢まり (物材機構)  
 3. GISAXSを用いた表面ナノ粒子の形状およびサイズ分布評価 伊藤義泰(リガク)  
 4. ラフトモデル膜の水の透過のX線・中性子散乱法による研究 小内輝明(群馬大)  
 5. 両親媒性ブロック共重合体多層膜の反射率測定による解析 山田武 (首都大)  
 6. コヒーレントX線回折顕微鏡法による金属材料のナノ組織解析 高橋幸生 (阪大)  
 7. 液液界面における全反射 XAFS 法の開発 谷田 肇(JASRI)  
 8. Pt/AlN 多層薄膜の熱処理時の界面安定性と集合組織の発達 春本高志(東工大)  
 9. X線回折による有機分子薄膜 P3HT:PCBM の構造評価 久保田正人(KEK)  
 10. X線反射率の高速測定法の開発ー彎曲結晶ポリクロメーターを用いた新しい方法ー 松下正(KEK)  
 11. 脂質膜界面の構造・相互作用に対する重水効果 高橋浩 (群馬大)  
 22:30 ~ 講評コメント 水木純一郎 (原子力機構)

2007年7月24日(火)

- 09:00 ~ 09:40 貧溶媒と接した高分子の膨潤状態 田中敬二 (九大)  
 09:40 ~ 10:00 タンパク質の気水界面吸着過程のその場 XR 観察 矢野陽子(立命館)  
 10:00 ~ 10:20 斜入射 X 線回折法による有機色素単分子膜の構造解析 加藤徳剛(明治大)  
 10:20 ~ 10:40 休憩  
 10:40 ~ 11:00 GIXD による有機半導体薄膜の成長初期過程の観察 吉本則之 (岩手大)  
 11:00 ~ 11:20 気/水界面でのラフト脂質単分子膜における分子配列の評価 飯村兼一 (宇都宮大)  
 11:20 ~ 11:40 反射率法による複合高分子薄膜の界面構造観察 鳥飼直也 (KEK)  
 11:40 ~ 12:00 白色 X 線を用いた X 線反射率及び導波路現象の観測 林好一 (東北大)  
 12:00 ~ 13:30 昼食休憩  
 13:30 ~ 14:10 塑性加工湾曲半導体結晶による X 線光学素子の可能性 奥田浩司 (京大)  
 14:10 ~ 14:30 X 線 CTR 散乱法で解析する InP/GaInAs 界面形成過程 田淵雅夫 (名大)  
 14:30 ~ 14:50 High-k 材料の界面ナノ構造の精密解析 藤本俊幸 (産総研)  
 14:50 ~ 15:10 X線超小角散乱による表面ナノ加工構造の評価 表和彦 (リガク)  
 15:10 ~ 15:30 FeCo/Pd 超格子膜の X 線共鳴磁気反射率について 淡路直樹(富士通)  
 15:30 ~ 15:50 X線マイクロビームを用いた反射率及び反射小角散乱測定に関する検討 高田一広(キャン  
 ン)  
 15:50 ~ 16:10 講評 菊田惺志 (東大名誉教授)、原田仁平 (名大名誉教授)  
 16:10 ~ 閉会



図9 ワークショップ参加者

#### 4. まとめ

「埋もれた」界面は、通常の顕微鏡的な方法による直接観察が不可能であるため、非破壊的な方法としてはX線および中性子による解析技術が有力である。反射率法は、光学的な全反射現象を利用するもので、結晶質、非結晶質の区別なく適用することができ、測定対象が広い。反射率が急速に落ちる角度（臨界角）の位置から表面近傍の密度、臨界角よりも高角域に現れる干渉縞の周期から薄膜の各層の平均厚さ、反射率の減衰の度合いや干渉縞の振幅等から表面および「埋もれた」界面の原子スケールの凹凸や「埋もれた」界面の急峻さ、拡散等を評価することができる。中性子反射率法の場合には、これらに加え磁気構造の情報が得られる。他方、昨今のナノサイエンス・ナノテクノロジーの進展を反映し、微小領域における「埋もれた」界面の解析、また、測定をこれまでよりも桁違いに迅速なものとするところによるリアルタイムの構造解析、あるいは、きわめてスループットの高い効率的な測定等が求められる機会が増えている。最近、優れた性能を持つ線源が続々と開発されており、特にシンクロトロン放射光源の著しい進歩（SPring-8, Photon Factory）や2008年にも運転開始予定の大強度パルス中性子源（J-PARC）の登場により新時代を迎えつつある。こうした機会を活用し、これまでであれば容易には解くことのできなかった諸問題に明快な解答を与えるべく、解析技術を大幅に高度化しようという機運が高まっている。本研究では、最新の研究状況、特に「埋もれた」界面の制御、機能、反応等に関する未解決問題への取り組み状況や今後の展開を討論するためのワークショップを開催し、所期の成果を得た。

#### 5. 発表（投稿）論文

1. “Instrumentation for X-ray reflectivity in micro area: present status and future outlook”, Kenji Sakurai, Mari Mizusawa, Masashi Ishii, Shun-ichi Kobayashi and Yasuhiko Imai, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012001
2. “The importance to reveal buried interfaces in the semiconductor heterostructure devices”, Yoshikazu Takeda and Masao Tabuchi, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012002
3. “Feasibility of complementary use of neutron and X-ray scattering techniques in research of lipid mixtures”, Mitsuhiro Hirai, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012003
4. “Using Anomalous Dispersion Effect for Maximum Entropy Method Analysis of X-ray Reflectivity from Thin-Film Stacks”, Kazuhiro Ueda, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012004
5. “Structure analysis of amphiphilic di-block copolymer monolayer by X-ray reflectivity”, Takeshi Yamada, Sunyoung Jung and Hirohisa Yoshida, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012005
6. “X-ray diffraction study on self-organization of InAs islands on GaAs(001)”, Masamitsu Takahashi and Jun'ichiro Mizuki, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012006
7. “Depth profile analysis of poly-crystalline layers structure and crystal grain size under surface using x-ray diffraction at small glancing angles of incidence”, Yoshikazu Fujii and Takenori Nakayama, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012007
8. “A proposal of depth profile analysis method of strain distribution in surface layer using x-ray diffraction at small glancing angles of incidence”, Yoshikazu Fujii, Etsuya Yanase and Kozi Nishio, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012008
9. “Oxidation process dependence of strain field under the SiO<sub>2</sub>/Si(001) interface revealed by X-ray multiple-wave diffraction”, W Yashiro, Y Yoda, K Takahashi, M Yamamoto, T Hattori and K Miki, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012009
10. “Magnetic structural analysis of magnetic multilayers by complementary use of X-ray and neutrons”, M Takeda, D Yamazaki, K Soyama, R Maruyama, M Hino and T Hirano, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012010
11. “High-k Gate Dielectric Films Studied by Extremely Asymmetric X-ray Diffraction and X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Yuki Ito, Koichi Akimoto, Hironori Yoshida, Takashi Emoto, Daisuke Kobayashi and Kazuyuki Hirose, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012011
12. “X-ray magnetic circular dichroism studies for Fe/Si interfaces using standing waves”, Kosuke Sato, M asaki Sugawara, Takayoshi Jinno, Mitsunori Toyoda, Tadashi Hatano, Akira Arai, and Mihiro Yanagihara, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012012
13. “Interlayer coupling in epitaxial Co<sub>2</sub>MnSi/X/Co<sub>2</sub>MnSi (X=Cr and V) trilayer structures”, S Bosu, Y Sakuraba, K Saito, H Wang, S Mitani and K Takanashi, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012013
14. “Application of x-ray reflectivity measurement to monitoring of chemical reactions at 'buried' interface”, Masashi Ishii, Aiko Nakao and Kenji Sakurai, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012014
15. “Characterization of a particle size distribution in a Ni-C granular thin film by grazing incidence small-angle X-ray scattering”, Y Ito, K Inaba and K Omote, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012015
16. “Effect of osmotic pressure on ganglioside-cholesterol-DOPC lipid mixture”, Teruaki Onai and Mitsuhiro Hirai, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012016
17. “Analysis of Multilayer Structure of Amphiphilic Di-block Copolymer by X-ray Reflectivity”, Takeshi Yamada, Sunyoung Jung and Hirohisa Yoshida, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012017
18. “Coherent x-ray diffraction pattern of a SnZn cast alloy”, Y Takahashi, Y Nishino, T Ishikawa

- and E Matsubara, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012018
19. “Development of the total-reflection XAFS method for the liquid-liquid interface” , Hajime Tanida, Hirohisa Nagatani and Makoto Harada, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012019
  20. “Development of superlattice during thermal annealing in Pt/AlN multilayer films” , Takashi Harumoto, Ji Shi and Yoshio Nakamura, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012020
  21. “Curved crystal X-ray optics for a new type of high speed, multiwavelength dispersive X-ray reflectometer” , Tadashi Matsushita, Yasuhiro Inada, Yasuhiro Niwa, Masashi Ishii, Kenji Sakurai and Masaharu Nomura, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012021
  22. “Small angle X-ray scattering study on effect of replacement of hydrogen oxide (H<sub>2</sub>O) by deuterium oxide (D<sub>2</sub>O) on anionic phospholipid bilayers” , Hiroshi Takahashi and Kazuki Ito, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012022
  23. “Structural analysis for a poly(methyl methacrylate) ultrathin film in water by neutron reflectivity” , Yoshihisa Fujii, Hironori Atarashi, Kei-ichi Akabori, Masahiro Hino, Keiji Tanaka and Toshihiko Nagamura, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012023
  24. “X-ray reflection from a water surface investigated by a new liquid interface reflectometer at SPring-8” , Yohko F Yano, Tomoya Uruga, Hajime Tanida, Hidenori Toyokawa, Yasuko Terada and Masashi Takagaki, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012024
  25. “X-ray analysis on the size and shape of J-aggregates formed at the air-water interface” , Noritaka Kato, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012025
  26. “Thin-film structure of semiconducting end-capped oligothiophenes” , N Yoshimoto, W Y Li, K Omote, J Ackermann, C Videlot-Ackermann, H Brisset and F Fages, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012026
  27. “Temperature-Dependent Change of Packing Structure of Condensed-Phase in a Micro-Phase Separated Langmuir Monolayer Studied by Grazing-Incidence X-ray Diffraction” , Ken-ichi Iimura, Teiji Kato and Gerald Brezesinski, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012027
  28. “In-Situ Reflectometry Observation on Structural Changes of Thin Self-Assembled Block Copolymer Films” , N Torikai, N L Yamada, D Kawaguchi, A Takano, Y Matsushita, E Watkins, J P Majewski and H Okuda, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012028
  29. “Observation of reflected X-rays from end face of organic thin film” , Kouichi Hayashi, Tokujiro Yamamoto, Takahiro Nakamura, Kensuke Kitani, Kosuke Suzuki, Masahisa Ito and Hiromichi Adachi, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012029
  30. “One-dimensionally curved Si and Ge single crystal wafers prepared by hot-pressing: potential performance for optical components for X-ray diffraction” , Hiroshi Okuda, Shojiro Ochiai, Kozo Fujiwara and Kazuo Nakajima, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012030
  31. “X-ray CTR scattering measurement to investigate the formation process of InP/GaInAs interface” , M Tabuchi, A Mori, Y Ohtake and Y Takeda, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012031
  32. “Study of interfacial structure of HfO<sub>2</sub> thin film on Si by grazing incidence x-ray reflectivity Lulu Zhang, Shin-ya Terauchi, Ruiqin Tan, Yasushi Azuma, and Toshiyuki Fujimoto” , *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012032
  33. “Interdiffusion studies for HfO<sub>2</sub>/Si by GIXR and XPS” , Lulu Zhang, Shin-ya Terauchi, Yasushi Azuma, and Toshiyuki Fujimoto, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012033
  34. “Soft X-ray Resonant Magnetic Reflectivity Study on Induced Magnetism in [Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>/Pd]<sub>n</sub> Super-Lattice Films” , N Awaji, K Noma, K Nomura, S Doi, T Hirono, H Kimura and T Nakamura, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012034
  35. “Real-time observation of formation of indium phosphide nanowires by means of GISAXS” , T Kawamura, S Bhunia, S Fujikawa, Y Watanabe, J Matsui, Y Kagoshima and Y Tsusaka, *J. Phys. : Conf. Ser.* **83** 012035

# 大面積中性子検出システムを用いた磁気散漫散乱の二次元測定法の確立

東北大金研 大山研司、平賀晴弘、山口泰男、山田和芳

東北大理学部 松村武

理研 池田 一昭

本計画の目的は、金研の所有する共同利用装置である中性子散乱装置に大面積二次元中性子検出システムを導入し、磁気フラストレーション系などでみられる磁気散漫散乱の全体像を測定する装置を完成させることである。本計画により、共同利用ユーザーは、金研の装置以外では不可能な新しい視点の研究を進めることができるので、国内の物質科学研究に対する金研共同利用の価値を高めることができる。

## 1 : はじめに

中性子は、スピンを観測できること、軽元素の精密な観測が容易であることから、酸化物、水素化合物や磁性体での構造物性研究での重要な実験手法である。特に中性子は、スピンの時間相関と空間相関を同時に観測できる唯一の実験手法であり、スピンドYNAMICS研究に不可欠である。金研は原子力研究開発機構（原研）の改三号炉に独自に2台の特徴ある中性子散乱装置(HERMES, AKANE)を設置しており、中性子による物質科学研究の拠点として、重要な役割を果たしてきた。また、現原研の敷地内では、現在、世界最高強度の中性子散乱施設を含む巨大加速器施設J-PARCが建設中であり、平成20年度には最初のビームがでる。このため、中性子散乱の重要性は今後ますます高まっていくと考えられる。

現在の固体物理学の重要なテーマの一つに「フラストレーション系の物理」がある。これはスピン間相互作用が幾何学的に矛盾するため、最低エネルギー状態がユニークにきまらない現象であり、特徴的な現象が観測されることから、注目があつまっている。特に、フラストレーション系では、特徴的な磁気散漫散乱が観測されることが知られている。例えばスピネル構造を持つ $ZnFe_2O_4$ など複数の3dフラストレーション系や、4f系のShastry-Sutherland格子 $RB_4$  (R=希土類)や四極子秩序物質 $RB_2C_2$ 系で、通常のスピン相関では理解できない磁気散漫散乱が観測されている。磁気散漫散乱は、逆空間において、ブラッグ散乱のような点ではなく、ブリルアンゾーンに有限の広がりをもった散乱として観測され、フラストレーションに起因する特徴的なスピン相関、ないしスピンドYNAMICSを起源としていると考えられている。そのため、磁気散漫散乱の全体像と他の物性の関連を明らかにすることで、フラストレーション系でのスピン相関と物性の関係が理解できる。

しかしながら、磁気散漫散乱は広範囲に広がっている上、強度も弱いので、通常の中性子実験装置では、全体像の観測に長い時間が必要であり、それが研究を困難にしていた。このような磁

気散漫散乱には、大面積の2次元検出系がもっとも有効であり、

我々は、平成18年度に金研所有の中性子分光器AKANEに、1次元位置敏感型中性子検出器を48本配置した大面積二次元検出系を導入し、テストと基礎測定を行った(図1)。その結果を踏まえ、本計画で

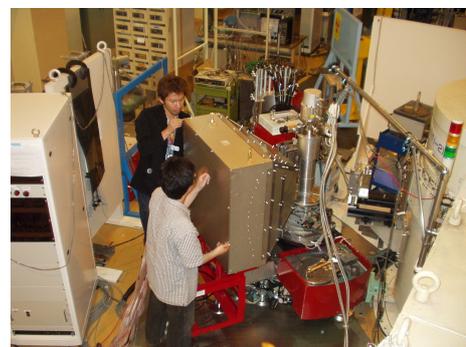


図1 金研中性子散乱装置に設置した二次元測定システム

は平成19年度のマシンタイムを用いて、二次元検出系を用いた物性測定を行った。

## 2. 研究経過

日本原子力研究開発機構の3号炉（東海村）で実験を行った。平成19年度の計画では本格的な物性測定のためにバックグラウンド低減のための各種改良を行った。図2は大面積二次元検出系で測定したニッケル粉末試料からのデバイリングである。このように、広い範囲で高品質のデータがとれるようになった。これにより微弱な磁気散乱シグナルの観測が可能になった。そこで、本計画で

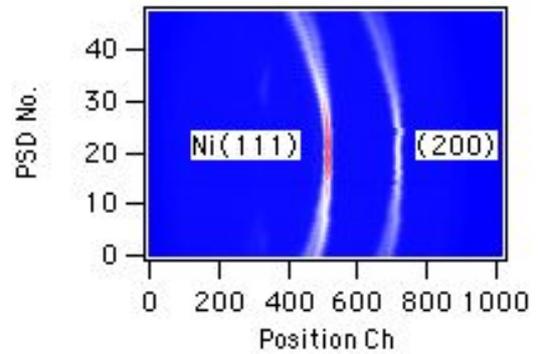


図2 二次元検出系で測定したニッケル粉末試料からの111および200デバイリング

の共同研究によって、東北大理学研究科の松村氏との共同研究により、希土類化合物HoB4での磁気散漫散乱測定を行った。RB4は金属でのフラストレーション系の可能性がある物質で、酸化物系フラストレーションとの比較の観点から重要な物質系である。特にこのHoB4は平成18年度におこなった二次元検出系のテストにおいて、異常に広い磁気散漫散乱がみつかっており、その機構の本格的解明が期待されていた。平成19年度の本実験により、その磁気散漫散乱の全体像の観測を行った。松村氏が作成した試料をa-c面が水平になるように冷凍機に設置し、2Kから30Kの間で測定を行った。単結晶試料を回転させながらの測定を行い、三次元的な測定もこころみた。

## 3. 研究成果

図3は、平成19年度の共同研究によって明らかになった、HoB4での磁気散漫散乱である。磁気転移点以上のT=9Kで測定しており、常磁性状態での信号である。図3からは明瞭な3つの磁気散漫散乱（白または赤い部分）が観測されていることがわかる。

それぞれの磁器散漫散乱は、上からそれぞれ磁氣的なゾーンセンター(2,1,1/2), (2,0,1/2), (2,-1,2)を中心とする散乱であり、散乱がブリルアンゾーン全体に広がる、異常に広い散乱であることがわかった。さらに、試料を回転させながらのデータ測定にも成功し、その結果、この磁気散漫散乱がa\*-c\*面内で異方的な分布をしている兆候を見いだした。磁気散漫散乱の広がりには磁気相関の相関長に対応しておしていることから、この系での磁器相関が、正方対象の結晶構造を反映した異方的なものであることが示差される。今後、他の物性での異方性との比較を行うことによって、この系のスピン相関の理解が深まるはずである。一方、松村らが行った非弾性散乱測定によって、この磁気散漫散乱は主にスピン揺らぎが起源であることがあきらかになった。このことから、

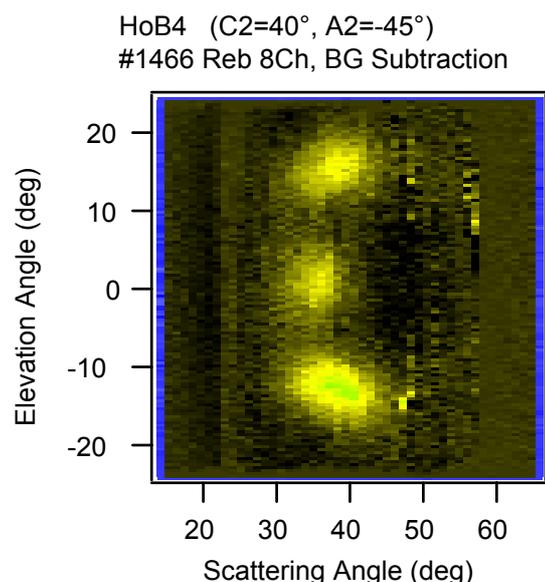


図3 大面積二次元検出系で観測した希土類化合物HoB4での磁気散漫散乱。温度はT=9Kである。

単距離的なスピンドダイナミクスとフラストレーションとの関連がこの系の物性理解の上で重要な問題となると考えられる。

平成 19 年度の共同研究により、導入した二次元検出系が実際の磁気散漫散乱観測での強力なツールとなることが証明でき、かつ三次元測定も可能であることを示した。このような機能をもつ原子炉中性子回折装置は国内では金研の装置のみであり、金研共同利用によって、他ではできない特徴的な実験ができるようになった。

#### 4. まとめ

○平成 18 年度に導入した中性子大面積二次元検出系を整備し、本格的な磁気散漫散乱測定を可能にした。  
○二次元検出系を用いて粉末回折実験を行い、広い面積でのデバイリング観測が可能であることを示した。

○共同研究実験により、希土類化合物  $\text{HoB}_4$  での磁気散漫散乱測定を行った。その結果、三次元的に広がった磁気散漫散乱の全体像測定に成功した。その結果、磁気散漫散乱が異方的な分布をもっていることがあきらかになった。またこの磁気散漫散乱がスピンドダイナミクス起源であることもあきらかになったので、 $\text{RB}_4$  系で予想される磁気フラストレーションとこの動的磁気散漫散乱の関連の解明が重要な問題となる。

今後この機能は、全国共同利用装置としてユーザーに利用される。このような大面積検出系をもつ原子炉中性子実験装置は金研のみが所有しているため、金研共同利用の意義を高めることができる。さらに、二次元測定だけでなく、微弱なブラッグ反射観測にも有効であるため、水素化合物の構造解析や、昨年我々のグループが特許申請した走査型中性子回折法の大幅な検出効率向上にも有効である。

ここで蓄積された検出技術は、平成 20 年 5 月に稼働を開始する J-PARC で直接生かされることになる重要な技術である。

#### 5. 発表（投稿）論文

Scanning Wide-Angle Neutron Diffraction and its Application to Local Structures Investigations in Stainless Steel  
Kenji Ohoyama, Kazuyuki Isawa, Kazuyoshi Yamada  
Jpn.J. Appl. Phys. 46 (2007)7925-7931.

Crystal and magnetic structures of  $\text{Y}_2\text{CrS}_4$   
Keitaro Tezuka, Yue Jin Shan, Hideo Imoto and Kenji Ohoyama  
J. Phys. Chem. oSolids, 68(11) (2007), 2133-2137

Experimental and computational studies on solvent-free rare-earth metal borohydrides  $\text{R}(\text{BH}_4)_3$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{and Gd}$ )  
T. Sato, K. Miwa, Y. Nakamori, K. Ohoyama, H.W. Li, T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, S. Orimo  
Phys. Rev. B 77 (2008) 104114 (8)