

中性子関連技術解説書

中性子利用技術名；中性子反射率法

解説書作成者；技術士 氏名 石田 正浩

1. はじめに

中性子は産業用として、①波の性質を利用して、物質の結晶構造やひずみを調べたり、物体を透過する際の吸収・散乱の差で得た透過像により内部の構造を観る、②照射した際に放出されるガンマ(γ)線を測定し、どのような元素がどのくらい含まれるかを調べる、③照射によって核変換を引き起こし、新しい材料を造る(均質性の高い半導体材料など)、等に利用できます。

ここでは、①の中性子が反射する性質を利用して材料の中のナノメートル(nm、10億分の1メートル)より小さな構造を見る手法について解説します。

2. 中性子反射率法の概要

中性子反射率法は物質表面付近の深さ方向の構造を測定する手法です。これにより、表面付近にある層の厚み、密度、組成、粗さをナノメートル(nm、10億分の1メートル)の精度で知ることができます。表面や界面(層と層の間)は塗装、接着、潤滑、電極、半導体デバイス、磁気デバイスなど非常に広い分野において重要な役割を果たしており、表面・界面構造についての情報はこれらの技術開発に不可欠なものといえます。

3. 中性子反射率法の原理

中性子反射法では、細く絞った平行な中性子ビームを試料表面に対してとても浅い角度で入射させます(図1参照)。試料は表面を研磨したシリコン基板、石英ガラス、フロートガラスなどに膜をつけたものが多く、入射角度 θ は0.1度~6度くらいです。すると中性子は入射角度と同じ角度で中性子は反射します。これを鏡面反射といいます。

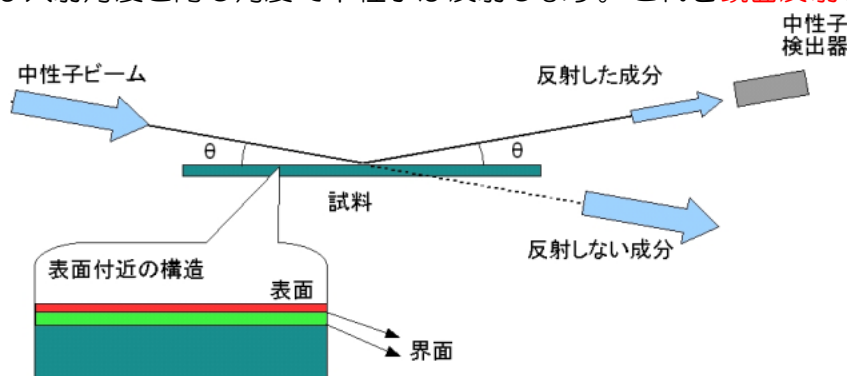


図1 中性子反射率法の原理

資料提供 JAEA/KEK J-PARCセンター

鏡面反射が起こる確率を(鏡面)反射率といいます。この鏡面反射率をビームの入射角度(θ)または中性子の波長(λ)を変えながら測定したデータは、試料の表面・界面構造の情報を含んでいます。

反射率データは例えば図2のようになります。縦軸が反射率で、横軸は入射角度に比例し、波長に反比例する移行運動量(q_z)と呼ばれる量です。

$$q_z = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

(1)

反射率データを解析することによって、各層の厚み、密度、組成、表面・界面の粗さが分かります。これらの正確な値を得るには解析ソフトウェアを使って詳細な解析を行う必要があります。しかし

単純な構造の試料であれば、このデータを眺めるだけでもある程度の情報が得られます。

まずは図2を見てみましょう。移行運動量 q_z が小さいうちは反射率が $1 (=10^0)$ となっています。これは全ての中性子が反射されているということで、この現象を**全反射**と言います。全反射が起こる移行運動量の最大値(全反射臨界値 q_{zc})から膜の密度 ρ または組成を知ることができます。

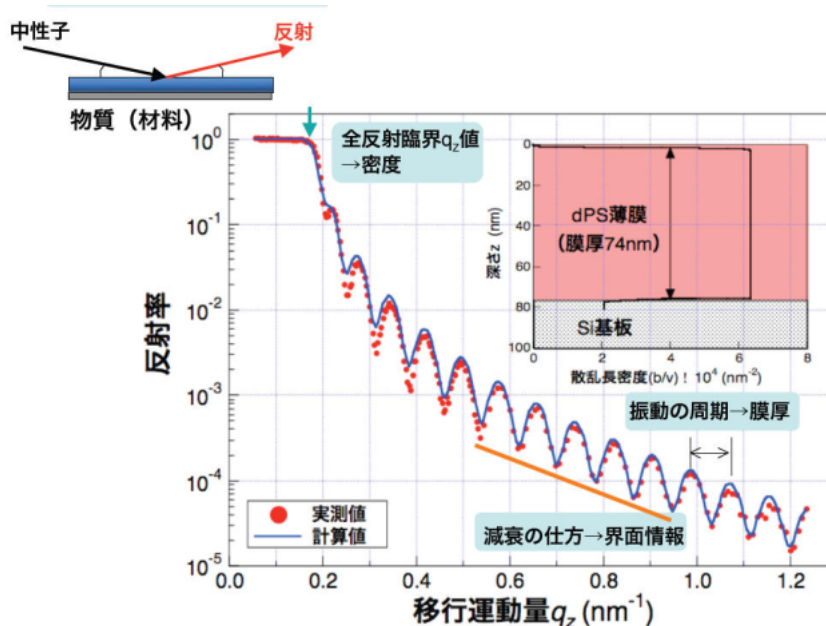


図2 中性子反射率法による反射率データ
資料提供 JAEA/KEK J-PARCセンター

$$q_{zc} = (4\pi/\lambda) \sin \theta_c = 4(\pi \rho b)^{1/2} \quad (2)$$

ただし b は物質を構成する元素とその組成で決まる量で、**散乱長**と呼ばれています。移行運動量 q_z が大きくなると反射率は振動しながら急激に減衰していきませんが、できるだけ大きい q_z まで測定すれば、その分微小な構造を知ることができます。世界最高性能の装置では反射率が 10^{-8} (1億分の1) くらいに落ちるまで測定できます。また振動の周期は膜厚の情報を含んでいます。振動の周期 (Δq と書きます) は次式のように膜厚 (d とします) に反比例します。

$$\Delta q \sim 2\pi/d \quad (3)$$

したがって、反射率が細かく振動しているほど膜が分厚く、振動が緩やかなほど膜は薄いことが判ります。振動が明確に観測できるのは膜厚が5~100nm程度のときです。膜厚が1ミクロン(=1000nm)にもなると、振動が細かすぎて測定では見えなくなります。

また表面・界面の粗さに応じて反射率は減少します。つまり反射率の減衰の仕方から表面・界面の粗さの程度がわかります。ただ、あまり粗さが大きいと鏡面反射ではない散乱(**散漫散乱**)をうける中性子が多くなり、測定の精度が落ちるとともにデータ解析が困難になってくるので要注意です。

中性子反射法に似た測定法として、X線を使った**X線反射率法**があります。X線は非常にビーム強度が強く、中性子よりもさらに低い反射率まで測定することができます。しかし、X線は水素などの軽い原子や物質の磁化に対する感度が弱く、高分子など**有機材料**や**磁性材料**などの分析を苦手としています。それに対して中性子は水素や物質磁化への感度が強いので、これらの材料に対しても適用できることが強みです。また、中性子は軽水素

と重水素など同じ元素の異なる同位体を識別することができます。すると、よく似た有機物質を混ぜた試料でも、一方を重水素で他方を軽水素でつくれば、混ぜたあとでも明確に両者を識別できるのです。これもX線では決してできない測定です。このように中性子反射法にはX線反射法にはない強み、特長があるのです。

4. 技術解説

4. 1 中性子反射率法の種類

中性子反射率の測定法には2種類があります。ひとつが飛行時間法、もうひとつが $\theta \cdot 2\theta$ 法です。中性子ビーム実験施設には、J-PARCのような加速器で発生させるパルス中性子ビームを使う施設とJRR3のような研究用原子炉で発生させる定常中性子ビームを使う施設の2種類がありますが、飛行時間法は前者、 $\theta \cdot 2\theta$ 法は後者の施設で主に使われています。いずれにおいても、反射率は横軸を移行運動量 q_z として測定されます。

飛行時間法は入射角度を固定して広い波長範囲の中性子からなるパルス中性子ビームを入射させる方法です。つまりパルス中性子ビームでは、ひとつひとつの中性子の波長が分かれます¹。したがって波長 λ が広く分布したパルス中性子ビームを試料に当てれば、入射角 θ を固定したまま、(1)式によって広い q_z にわたって反射率が測定できるわけです。この方法は、入射角を変えずに一度に反射率のデータを取得できるのが特長です。

試料表面・界面構造の時間変化をみる時分割測定や試料を動かしたくない自由界面（液面）の試料に対して特に有効です。J-PARCで稼動を控えているARISA-IIはこのタイプの反射率計です。

それに対し $\theta \cdot 2\theta$ 法は、波長の決まった中性子ビーム（単色中性子ビーム）を入射させ、入射角度を変えながら測定していく方法です。そして λ ではなく θ を使って(1)式の q_z を変えるわけです²。この方法は、原子炉からのビームのうち、一番強度の強い波長を取り出して測定できるため、短時間で質の高いデータを得られるのが特長といえます。JRR-3で稼動しているSUIRENとMINEは $\theta \cdot 2\theta$ 法の反射率計です。

4. 2 中性子反射率法で測定される試料

反射法で測定される試料は、3種類に分類できます。固体試料、固液界面試料、自由界面試料です。

固体試料で主なものは、表面をきれいに研磨したシリコン基板、石英ガラス、フロートガラスなどに測定対象となる膜をつけたものです。表面や界面の粗さは 10\AA 程度以下に抑えておく必要があります。また、表面が歪んでいると反射ビームが発散するなどの影響が出ますので、できるだけ平坦、平滑なものが望まれます。試料のサイズは 10mm 角～ 100mm 角程度ですが、反射率装置によって対応できるサイズが異なります。

固液界面試料は、固体と液体の間に吸着した物質の層からなるものです。固体側には、やはりきれいに研磨したシリコン基板、石英ガラス基板などを使います。液体は固体基板

¹ パルスビームは中性子源から数百マイクロ秒程度の短時間に放出されます。つまりヨーイドン！で中性子が飛び出すわけです。運動会の駆けっこと同じです。すると、中性子源(出発点)から数十～百メートル離れた検出器(ゴール)には、速い中性子は早く、遅い中性子は遅れて到着します。そして、中性子が検出器に到達した時刻から、その中性子の速さ(波長)が分かれます。

² ここでは原子炉の中性子ビームから特定の波長の中性子だけを取り出して使います。原子炉の中性子ビームはパルスのに(ヨーイドン！と)発生するわけではなく、定常的に発生しているので検出時刻を測っても波長が分かりません。だから波長の広く分布した中性子ビームを使うことはできないのです。

と接するようにOリングなどで密封します。測定の際、中性子ビームは基板側から入射させます。試料サイズは 30~60mm 角程度です。

自由界面試料は、液体表面（液体と気体の界面）または液液界面（水と油のような上と下に相分離する液体同士の界面）に凝集、吸着した層からなる試料です。液面は水平ですから、試料面を水平にして設置できる反射率計でないと測定できません。J-PARC の ARISA-II は自由界面試料が測定できる国内で唯一の**中性子反射率計**です。

試料周辺には、温調装置、試料用真空槽、強磁場マグネットなど様々な試料環境を置くことができます。これも反射率装置によってすでに準備されているものや持ち込んで設置できるものがあると思います。

5. 産業応用の事例

5. 1 高分子多層膜の内部構造観察例

中性子反射率法を使ってシリコン(s_i)の上に作られた2種の高分子(図中 p,d で表示)

からなる高分子多層膜の内部構造を観察した例を図3に示します。一見ややこしく見える中性子の反射率データを解析すると、次のことがわかります。

約 110nm の厚みの薄膜中で異なる高分子層が規則正しく積層し、層間の厚みは約 43nm、層間の界面(図中濃いピンクで表示)の厚みは約 3.5nm であることなどです。図中、X線によるグラフが規則正しい振動になっているのは、X線では異なる高分子層が区別できず、多層に関する情報は無いことを示しています。

5. 2 垂直磁気記録多層薄膜界面磁気構造の解析

垂直磁気記録媒体の一つである Co-Pt 系合金磁性薄膜は、基板/下地層/磁性層の積層構造から成り、その下地層材質及び膜厚の違いにより磁性層の磁気特性が大幅に変化すると考えられています。したがって、記録密度の高い記録媒体を開発する上で、磁性膜の内部構造と磁気特性の関係を明らかにすることは重要です。本事例は、X線反射率計及び VSM (Vibrating Sample Magnetometer、**試料振動型磁力計**)を用いて得られた測定結果と、偏極中性子反射率計での測定結果との関連を調査したものです。

図4に試料の膜の構造を、図5に Co-Pt-TiO₂ 垂直磁気記録薄膜の**偏極中性子**反射率プロファイルを示します。中性子は速度、位置のほかに「スピン」という回転軸の向きを表す物理量を持っています。**偏極中性子反射率測定**は、このスピンの向きが揃った(偏極し

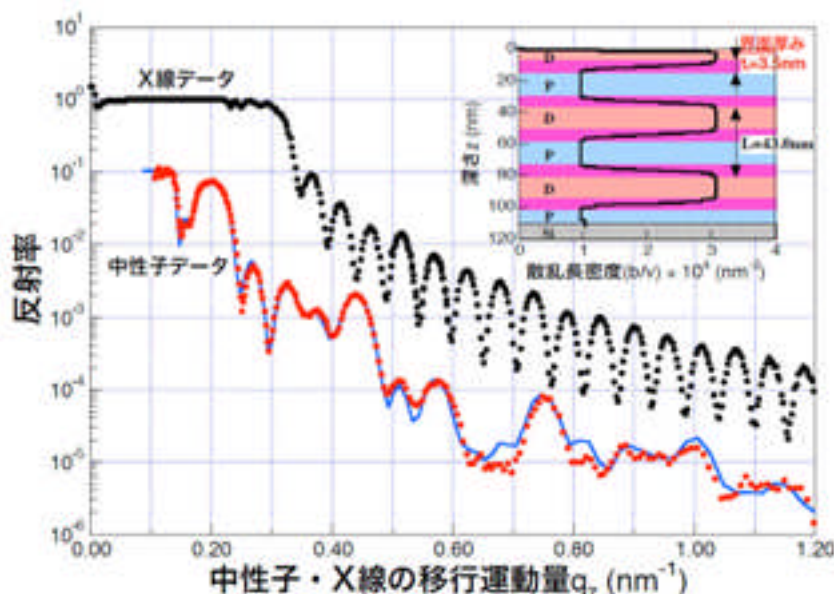


図3 シリコン上の2種の高分子からなる多層膜の観察例

資料提供 JAEA/KEK J-PARCセンター

た) 中性子ビームを使って反射率測定を行います。R+はスピンの磁場に対して平行な中性子ビームに対する反射率、R-は反平行な中性子ビームに対する反射率です。また、また X線反射率法、および偏極中性子反射率法による解析結果を表1に示します。表1の結果から、膜厚は設計構造に近い値となりました。R+と R-の違いを解析すると磁化の深さ方向の分布がわかります。

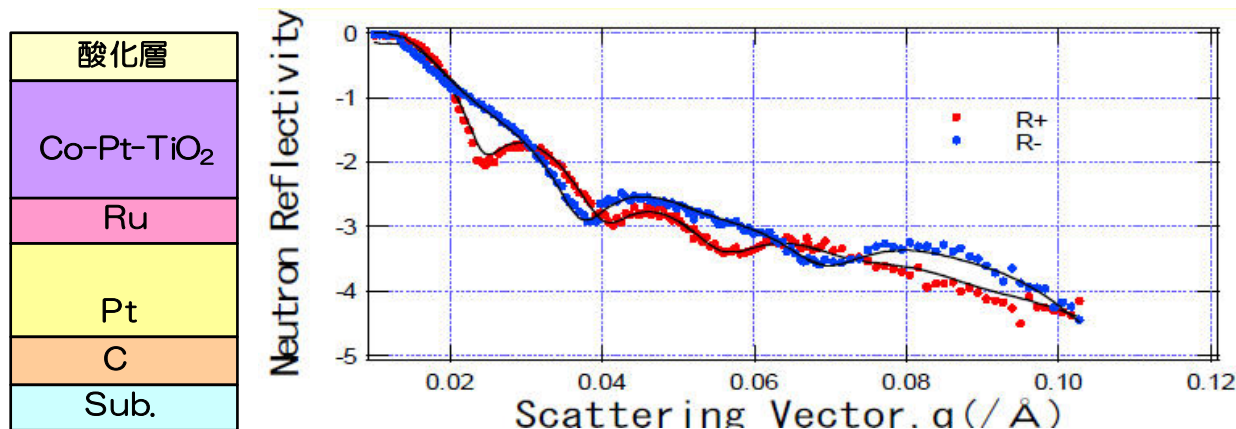


図4 膜構造 図5 Co-Pt-TiO2 垂直磁気記録薄膜の偏極中性子反射率プロフィール
 出典：「中性子利用技術移転推進プログラム」における中性子利用事例集、7. 薄膜材料、財団法人放射線利用振興協会

表1 X線及び偏極中性子反射率法による解析結果

膜構造	設計膜厚Å	密度g/cm ³	核散乱長密度(cm ⁻² ×10 ¹⁰)		磁気散乱長密度(cm ⁻² ×10 ¹⁰)		膜厚(Å)		界面幅(Å)	
			計算	解析	計算	解析	X線	中性子	X線	中性子
酸化層	-	-	-	1.25	0	0	22	30	11	16
Co-Pt-TiO ₂	150	9.71	3.61	←	1.86	1.71	120	148	12	26
Ru	50	12.4	5.17	←	0	0	56	65	7	10
Pt	100	21.5	6.35	←	0	0	95	78	5	10
C	50	2.27	7.54	9.08	0	0	43	44	4	0
SiO ₂	-	2.5	3.95	←	0	0	-	-	12	1
χ ²	3.13									

出典：「中性子利用技術移転推進プログラム」における中性子利用事例集、7. 薄膜材料、財団法人放射線利用振興協会

5. 3 中性子反射率法の応用分野

中性子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ため、さまざまな分野に応用が可能です。これを”「埋もれた」界面の科学”と呼ぶことにすると、その恩恵が期待される産業分野として表2に示すような分野を挙げることができます。

表2 埋もれた界面の科学の恩恵が期待される産業分野

出典：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 桜井健次他

分野	用途
情報・通信電機	配線微細化、フォトレジスト、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

6. 今後開発が必要な周辺機器・技術

- ・測定対象の周囲条件（温度、湿度、雰囲気など）を設定する装置、など
- ・面内方向の構造を調べる斜入射中性子小角散乱法(GISANS)という測定法の実用化

7. まとめ

中性子反射率法の原理、実際の使用に当たっての技術解説、および産業応用の事例について述べました。中性子反射率法は特に、材料の中の表面あるいは界面と呼ばれる非常に薄い部分やさまざまな用途のために作り出された薄膜の密度、膜厚、磁化、表面荒さなどの構造情報を調べるのに威力を発揮します。高性能化、小型化が進む材料設計においてますます中性子反射率法の重要性が増していくものと思われます。

8. 参考文献

- [1] 中性子科学会誌「波紋」(vol.18 No.4~)に、中性子反射法入門の記事が連載されています。
- [2] 元素、同位体の散乱長については、Neutron Data Booklet, OCP Science 2003,またはウェブサイト <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/> を参照。
- [3] X線反射法入門、桜井健次編、講談社（2009）、X線反射法についての非常に詳しい解説書、ほとんどは中性子反射法にも適用できます。
- [4] 垂直磁気記録多層薄膜界面磁気構造の解析、「中性子利用技術移転推進プログラム」における中性子利用事例集、7. 薄膜材料、財団法人放射線利用振興協会
- [5] 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 桜井健次他