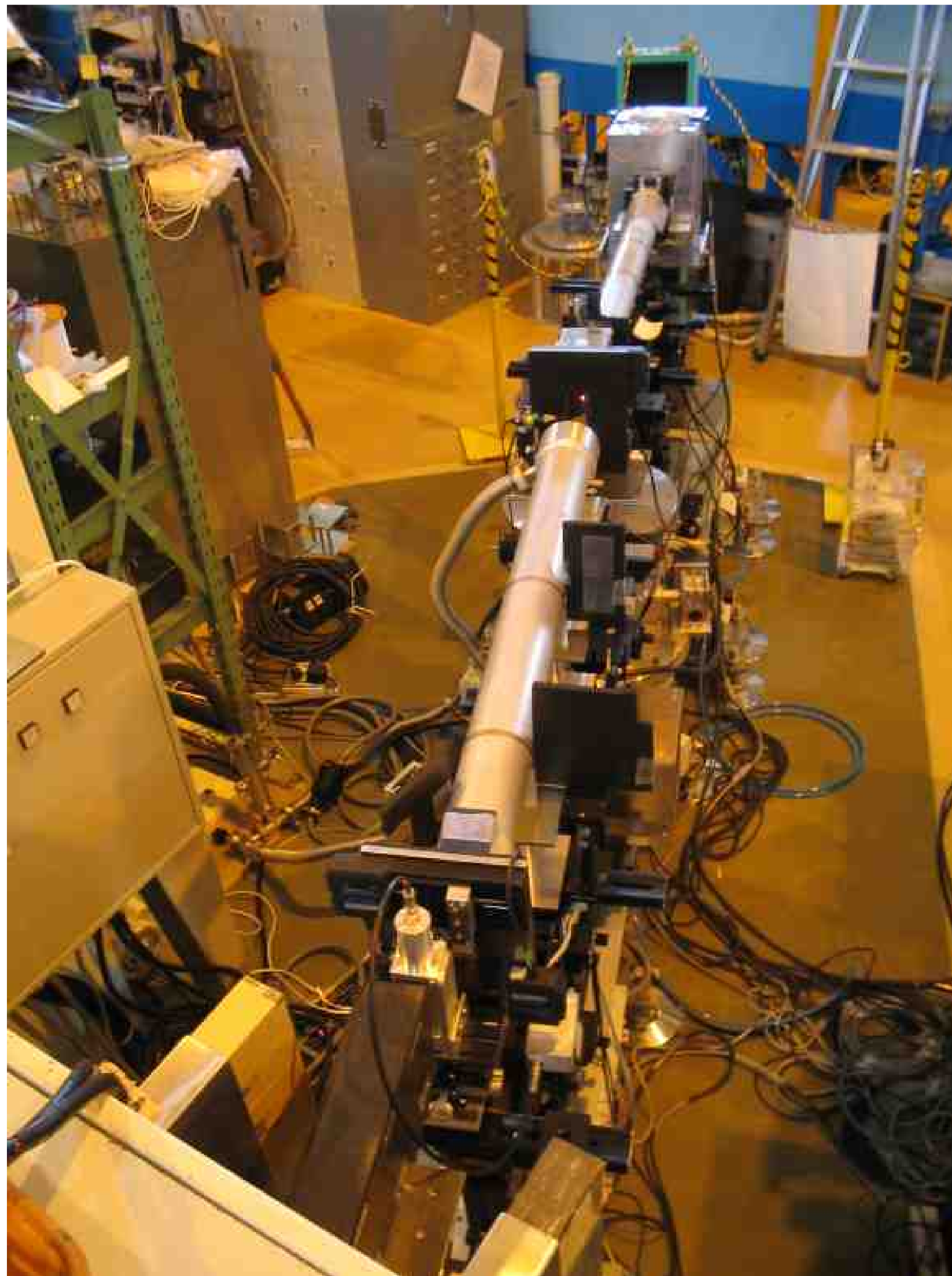


## (7) 薄膜材料

### 中性子反射率計 (SUIREN)



SUIRENは中性子の反射率を測定する装置です。これにより、多重薄膜のそれぞれの膜厚さやその密度などが判ります。磁性薄膜材料に磁場を印加した計測から、磁気方向などが判ります。これは、情報を高密度に記録する磁気デバイスの開発などに用いられます。

# 中性子反射率による単分子層修飾金電極の構造解析

利用者 ○今瀬 肇<sup>1</sup>、高妻孝光<sup>2</sup>、樋口貴之<sup>2</sup>、塩野菜穂子<sup>2</sup>、福島信弘<sup>3</sup>、鳥飼直也<sup>4</sup>  
 所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>茨城大学、<sup>3</sup>サイエンステクノロジー・システムズ、  
<sup>4</sup>高エネルギー加速器研究機構

## 1. はじめに

電極上におけるタンパク質の反応は、糖尿病診断に重要なグルコースセンサー等に利用されている。近年では、反応の高選択性や効率の高い電子移動システムを構築するために単分子層吸着金電極（SAM）を用いて、タンパク質の電極界面における挙動が数多く検討されている。電極上でのタンパク質の吸着挙動、反応のダイナミクスおよび電極界面構造変化を詳細に検討することは、有用なバイオセンサーの開発上重要である。これまで、SAM上でのタンパク質の電子移動反応を検討してきたが、電極上におけるタンパク質の吸着構造およびタンパク質の電子移動反応に伴う電極界面構造変化に関する知見は乏しく、Surface Enhanced Raman Scattering法によって電極界面でのタンパク質の分子構造情報が得られつつあるところである。このため、SAMの基本構造となる高研磨石英基盤および金蒸着石英基盤の作成を行い、初期モデルを使っての中性子反射率測定実験を日本原子力研究機構JRR-3に設置されているSUIRENを用いて行った。

## 2. 実験方法

平成18年度においては、（株）サイエンステクノロジーシステムズ、高エネルギー加速器研究機構、日本原子力研究開発機構と協力してJRR-3に設置された中性子反射率計SUIRENを用い、1) 蒸着金薄膜、2) 金薄膜上に修飾した機能性有機薄膜について中性子反射率の測定を行った。実験は全て室温で行った。

## 3. 実験結果

固液界面セルを用いて得られた蒸着金薄膜および重水中のシュウドアズリンの中性子鏡面反射率プロファイルを図.1および図.2に示す。中性子は石英ブロック（厚み10mm）の側面から入射し、石英中を透過して測定対象である固液界面での反射が観測される。図.1に示した蒸着金薄膜では、石英側から散乱長密度の低い空気との界面に中性子が入射されるために、全反射が観測されていない。図.2の重水中のシュウドアズリンの場合には、低角側に全反射領域が観測され、非常に小さな膜厚を反映した規則的なKiessigフリンジもプロファイル中に見られる。

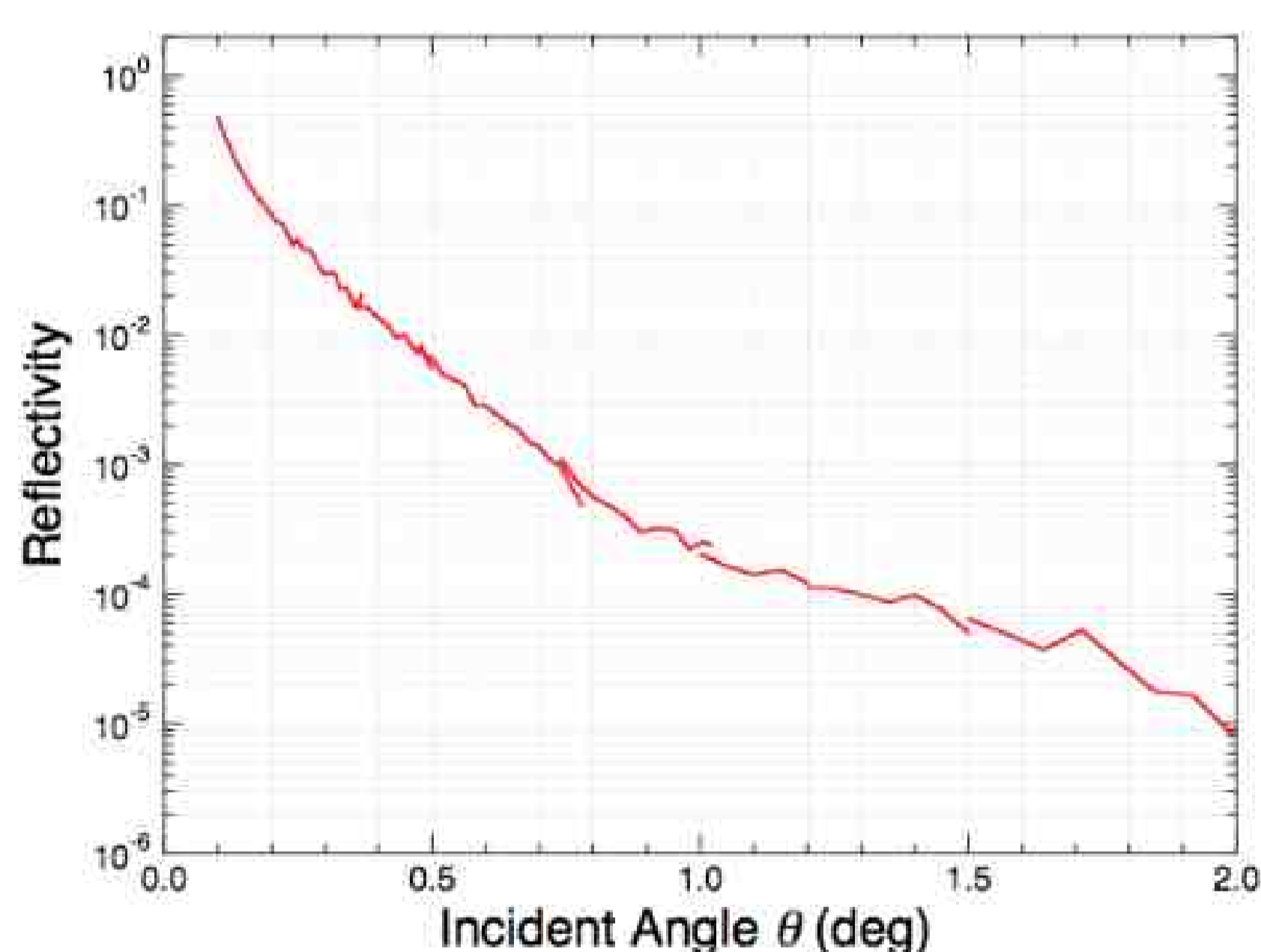


Fig.1 蒸着金薄膜の中性子鏡面反射率プロファイル

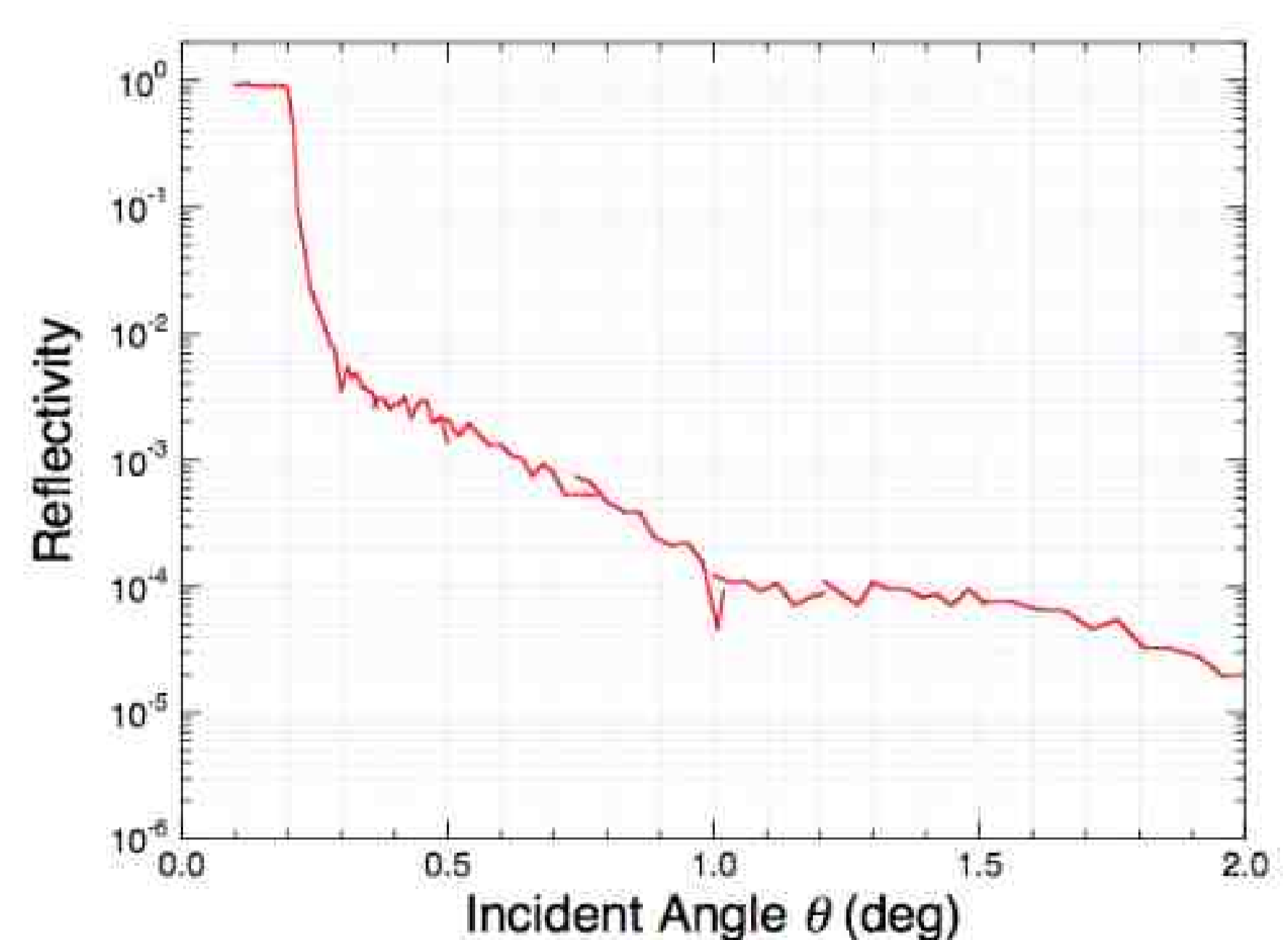


Fig.2 重水中のシュウドアズリンの中性子鏡面反射率プロファイル。

## 4. まとめ

機能性有機薄膜を形成させた金薄膜の固液界面での中性子反射率プロファイルから、微細な膜構造をプレリミナリーに見いだすことができた。今後、機能性有機薄膜の材料や機能性有機薄膜へ担持させるタンパク質を変え、中性子反射率計測セルの改良を行い、詳細な界面構造を明らかにすることにより、バイオセンサー開発において有用な電極界面構造データを取得できる。また、本トリアルユースにおいては、日本原子力研究開発機構の山崎博士、曾山博士による多大なるバックアップ体制とサポート体制が構築されており、プレリミナリーではあるが、重要なデータを得ることができた。このようなバックアップ体制によって中性子反射率の計測が今後のバイオセンサー開発や生体分子の構造と機能との相関解明に大きく寄与するものと思われた。

# Bi系高密度光記録材料薄膜の 深さ方向の組成分布解析

利用者 鳥飼 直也<sup>1</sup>, 谷 克彦<sup>2</sup>, 林 嘉隆<sup>2</sup>, ○今瀬 肇<sup>3</sup>

所属 <sup>1</sup>高エネルギー加速器研究機構, <sup>2</sup>リコー研究開発本部, <sup>3</sup>茨城県企画部

## 1. はじめに

Bi系の高密度光記録材料は、青色レーザーに対応できる興味深い材料である。しかしながら、そのキャラクターゼーションはまだ十分なされていないのが実状である。X線反射率測定なども実施しているが、X線のBに対する散乱断面積が小さいため、薄膜中のBの定量にはとりわけ困難を伴う。しかし、中性子をプローブとする反射率測定を用いることにより、基板上的薄膜試料のみならず、下地層や保護層のある積層構造に対しても、非破壊でこれらの分布構造を評価できる可能性がある。本課題では、X線および中性子をプローブとする反射率測定を併用し、シミュレーションを行うことで、他の測定手法を使っては困難な膜厚深さ方向の界面構造や組成分布変化などを解明する。これらの把握は光記録材料の性能向上に大きく寄与できるものと期待される。

## 2. 実験方法

試料：Si(100)基板上に、スパッタリングにより保護層（10nm）ZnS・SiO<sub>2</sub>、記録層（20nm）BiBSbTeO、保護層（10nm）ZnS・SiO<sub>2</sub>（あるいはSiN）の形成を行った。試料サイズは10mm×40mm。

測定条件：中性子反射率測定には、JRR-3原子炉のC2-2ビームラインに設置されたSUIREN中性子反射率計を用いた。モノクロメータPG(002)により単色化された波長3.82Å（Δλ/λ=1.3%）の中性子を用い、θ-2θスキャンを行うことにより試料薄膜からの鏡面反射を観測した。

## 3. 実験結果

Fig.1に、保護層として各々ZnSSiO<sub>2</sub>及びSiNを用いた場合の中性子反射率（NR）プロファイルと比較する。これにより最上層（厚み10nm）の物質の違いによりNRプロファイルに違いが生じることが判った。このことは、NR測定およびスパッタリングを用いた試料調製の確からしさを支持する。また、Fig.2に示された同じ薄膜試料に対し得られたX線反射率プロファイルでも保護層の違いによる影響が顕著に見られた。保護層がZnSSiO<sub>2</sub>の薄膜で得られたX線反射率プロファイルに対するモデル解析の結果をFig.3に構造パラメータと共に示す。しかし、保護層がSiNの薄膜の場合には、X線反射率プロファイルと同様の3層モデルでの解析を試みたが良いフィッティングの結果を得ることが出来なかった。これにより、保護層にSiNを用いた場合に、保護層と記録層（BiBSbTeO）の間で拡散遷移層の形成が示唆され、Bの識別により効果的な中性子反射率法の解析と合わせ今後検討が進められる。

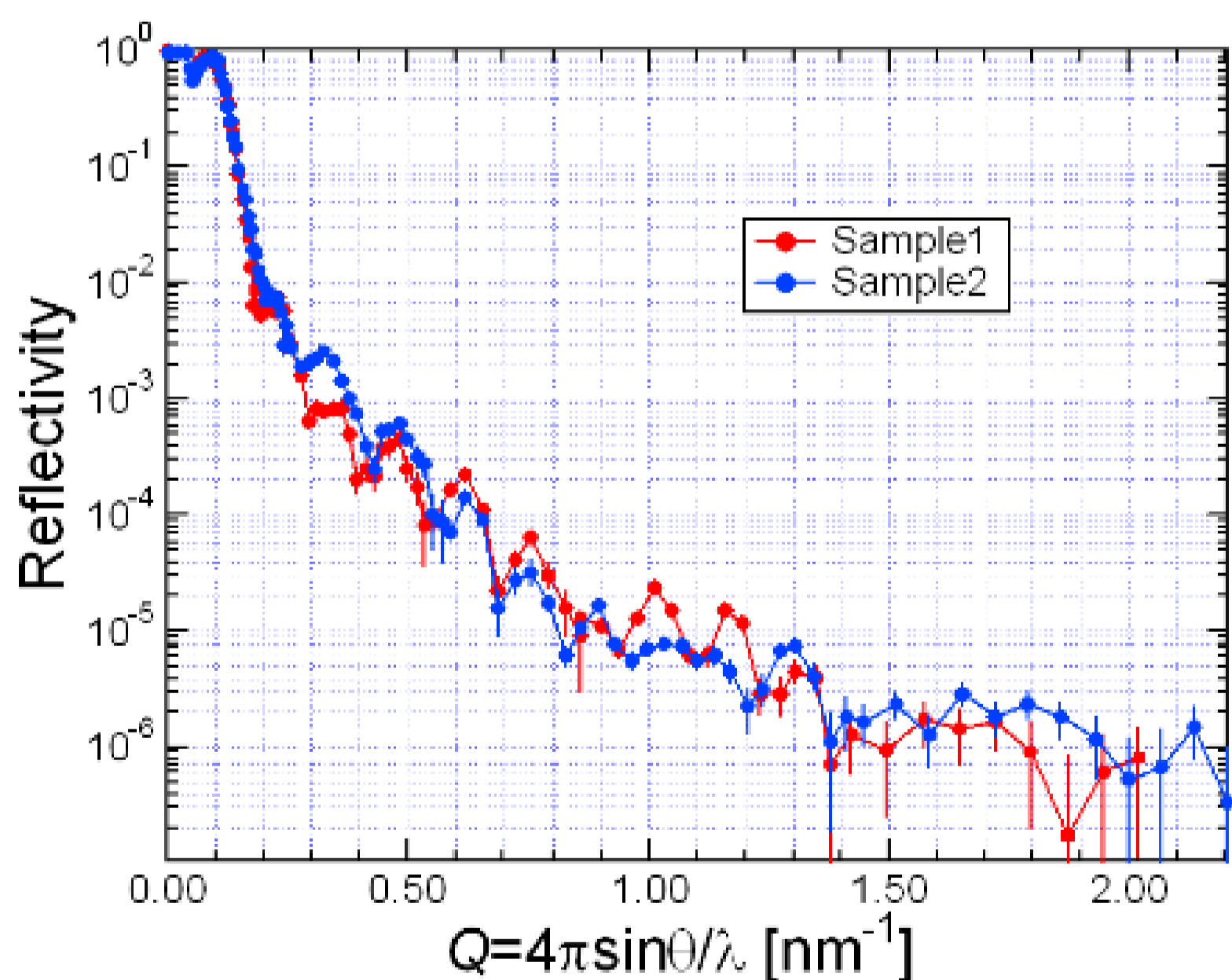


Fig.1 中性子反射率測定結果

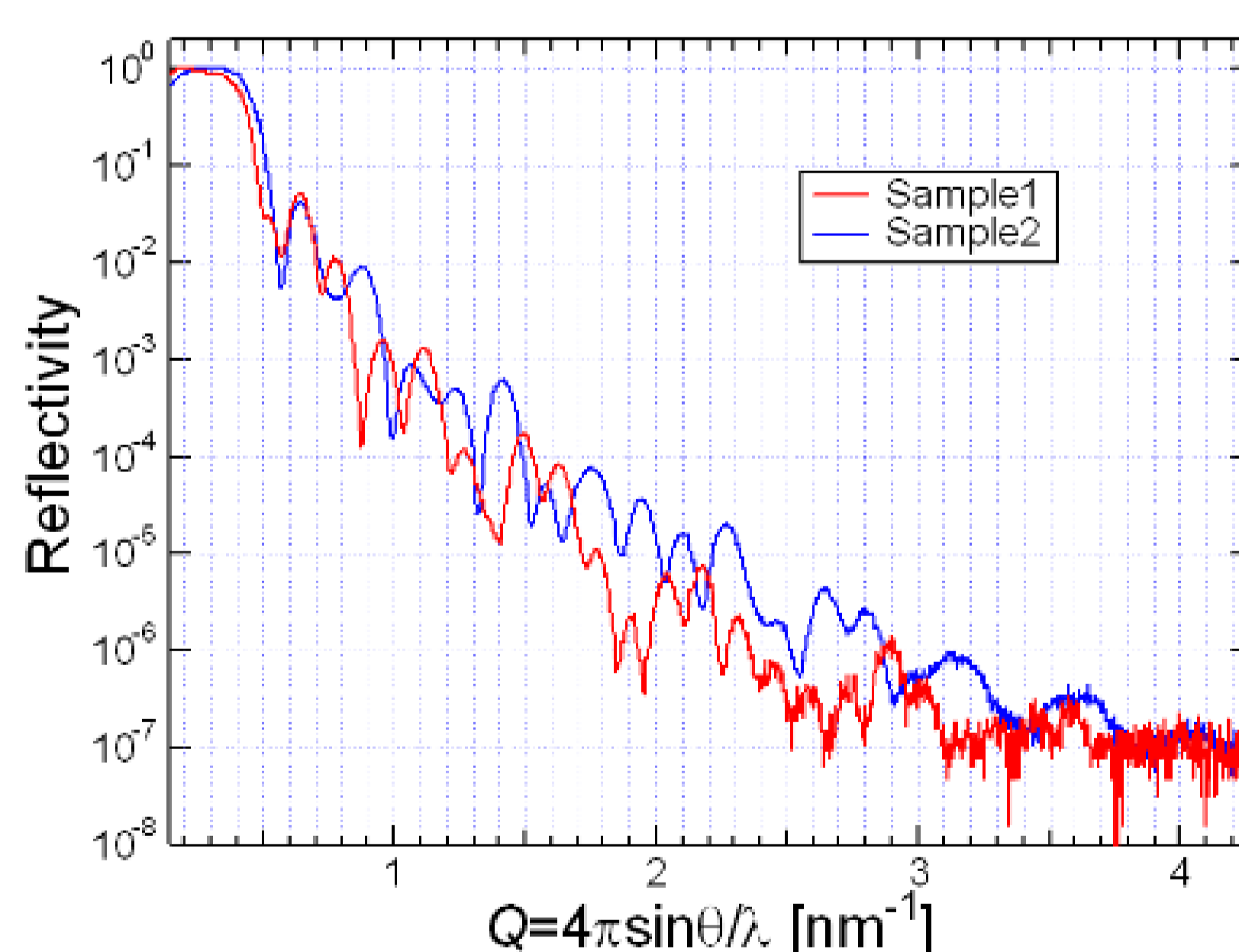


Fig.2 X線反射率測定結果.

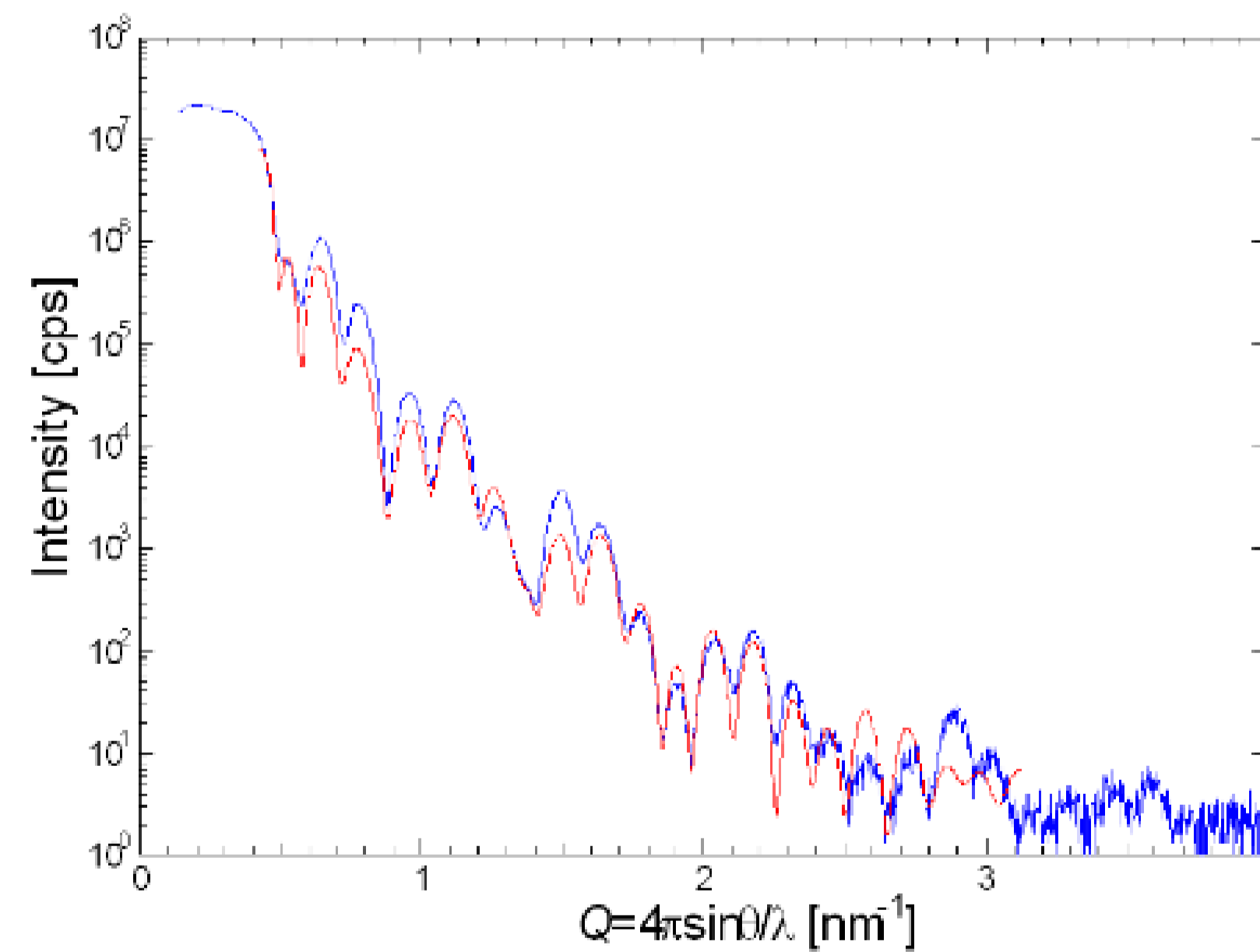


Fig.3 試料1のX線反射率（青線）とそのシミュレーション（赤線）

<Sample1>

|                            |
|----------------------------|
| ZnSSiO <sub>2</sub> (10nm) |
| BiBSbTeO (20nm)            |
| ZnSSiO <sub>2</sub> (10nm) |
| Si(100)                    |

<Sample2>

|                            |
|----------------------------|
| SiN (10nm)                 |
| BiBSbTeO (20nm)            |
| ZnSSiO <sub>2</sub> (10nm) |
| Si(100)                    |

|                     | 密度g/cm <sup>3</sup> | 膜厚nm  | 界面粗nm |
|---------------------|---------------------|-------|-------|
| ZnSSiO <sub>2</sub> | 4.21                | 12.05 | 0.93  |
| BiBSbTeO            | 6.30                | 21.59 | 0.82  |
| ZnSSiO <sub>2</sub> | 3.06                | 11.96 | 1.26  |
| Si                  | 2.33                | ∞     |       |

## 4. まとめ

本課題ではBi系の高密度光記録材料薄膜を中性子およびX線反射率測定の併用により調べ、保護層に用いる物質によって薄膜中の層構造に違いが生じること（層間に拡散遷移層の形成）が判った。より広い空間領域を調べられるX線とBの識別に力を発揮する中性子を組み合わせることにより、それぞれ単独の測定より精度の高い構造解析を実現することが出来る。

# Bi系高密度光記録材料薄膜の深さ方向の組成分布解析

利用者 谷 克彦<sup>1</sup>、林 嘉隆<sup>1</sup>、○今瀬肇<sup>2</sup>  
 所属 <sup>1</sup>(株)リコー、<sup>2</sup>茨城県企画部

## 1. はじめに

Bi酸化物系薄膜は、光記録材料として興味深い材料である。記録層と保護層界面の遷移層の評価の目的で、単純な層構造のモデル試料を作製し、このモデル層構造におけるB原子の拡散状態を、中性子反射率計を用いて解明することを狙った。薄膜中のBの定量はX線反射率だけでは困難であるが、Bは中性子に対して大きな散乱長を有するので、中性子反射率を併用することでより正確な情報を得ることが期待される。

## 2. 実験および結果

モデル試料は、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびBi<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の20nm単層膜を、スパッタリングによりSiウエハー上に形成したものと、これらの上に8ZnS・2SiO<sub>2</sub>層をスパッタリングにより形成した2層構造のものがある。

中性子反射率計SUIRENを用い、 $\lambda=3.8\text{\AA}$ の熱中性子を用いて行った。中性子反射率の解析にはParratt32 (v.1.6) を用いた。

結果を図1 (a) (b)、図2(a) (b)に示す。まず、単層膜の反射率を解析し、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびBi<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の散乱長密度を求めた。散乱長密度の実部と虚部を表1に示す。次にこれらの散乱長密度を固定し、各2層膜で8ZnS・2SiO<sub>2</sub>の散乱長密度を求めた。結果を表1に示す。表内の ( ) 付きで示した値は、Bi<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>に対する2層膜での値である。

2層膜の反射率カーブのフィティングは、表1の散乱長密度でほぼ良い一致が得られるのだが、 $q=0.04$ のディップ近傍に不一致が生じる。そこで10nm近傍の界面の散乱長密度に指数関数型の遷移層を仮定して、再度シミュレーションの試行錯誤を行った。その結果、図2(a),(b)下図プロファイルに示されるような低散乱長密度の界面層が形成されていることが判明した。

表1. 求めた散乱長密度

|  | $\rho$ [ $\text{\AA}^{-2}$ ] | $\text{Im } \rho$    |
|--|------------------------------|----------------------|
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 3.908e-6                     | 3.287e-7             |
| (Bi <sub>4</sub> B <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ) | 4.064e-6                     | 1.852e-7             |
| 8ZnS・2SiO <sub>2</sub>                           | 2.268e-6<br>(1.8e-6)         | 6.53e-7<br>(5.59e-7) |

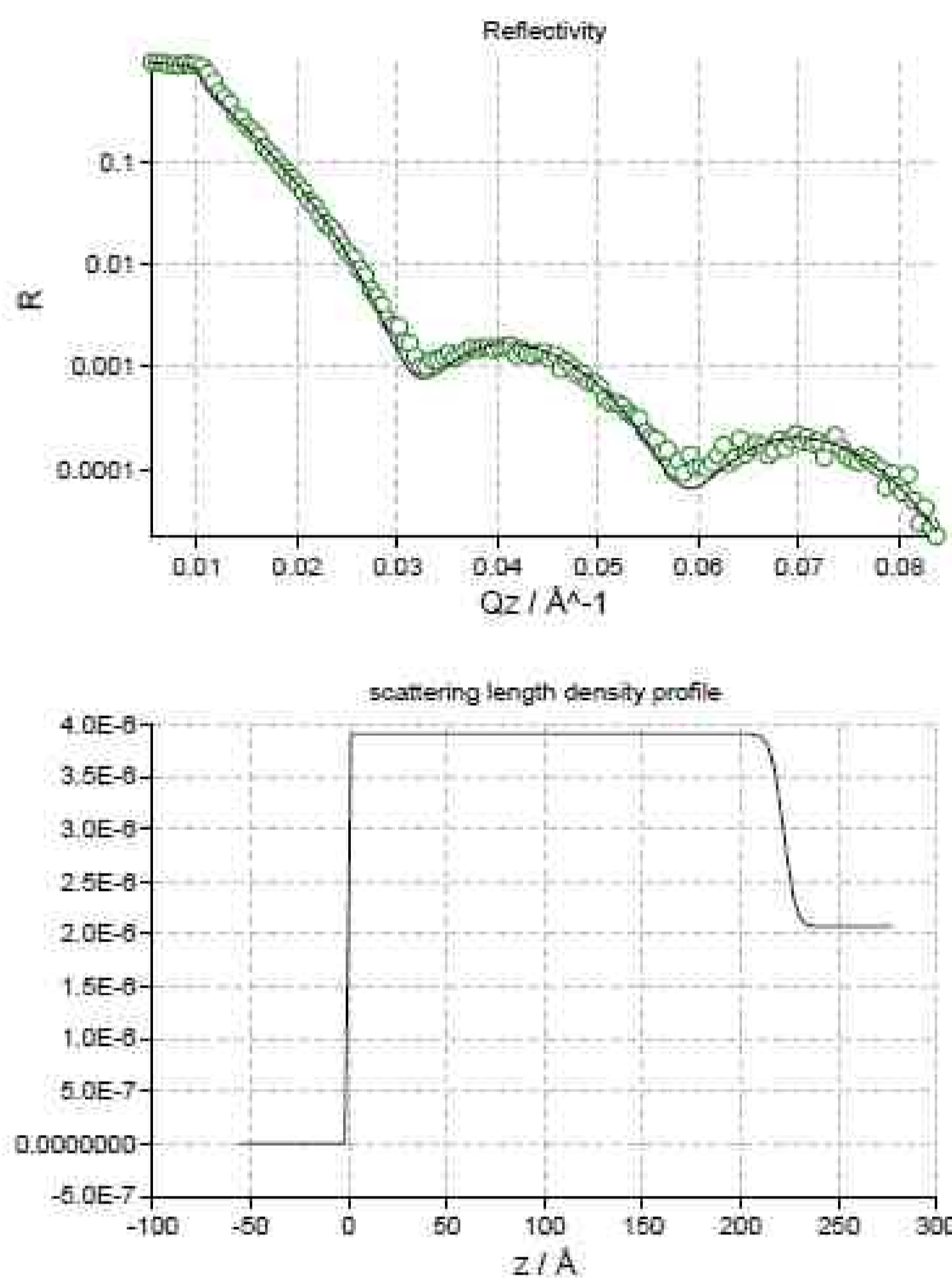


図1 (a) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si

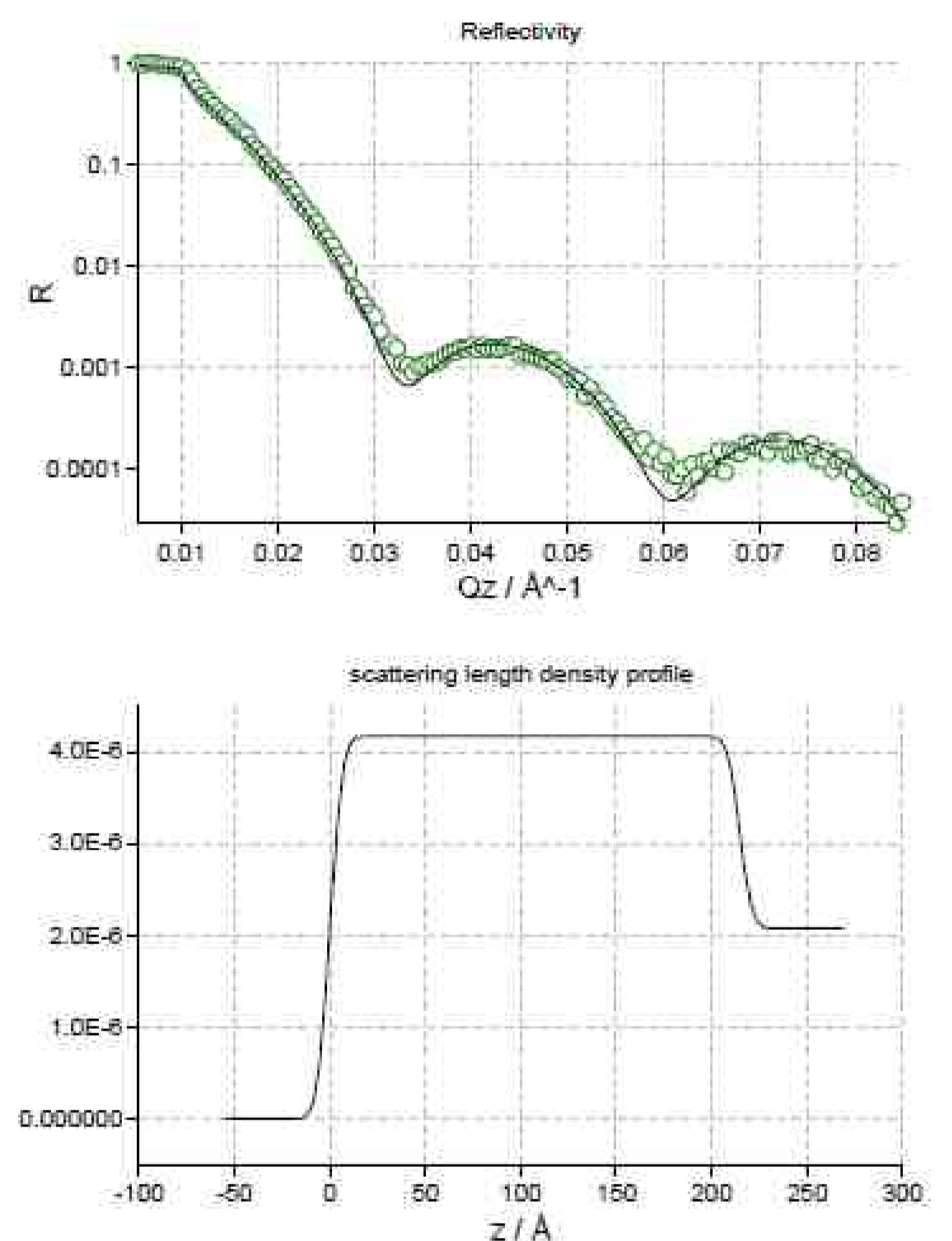


図1 (b) Bi<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Si

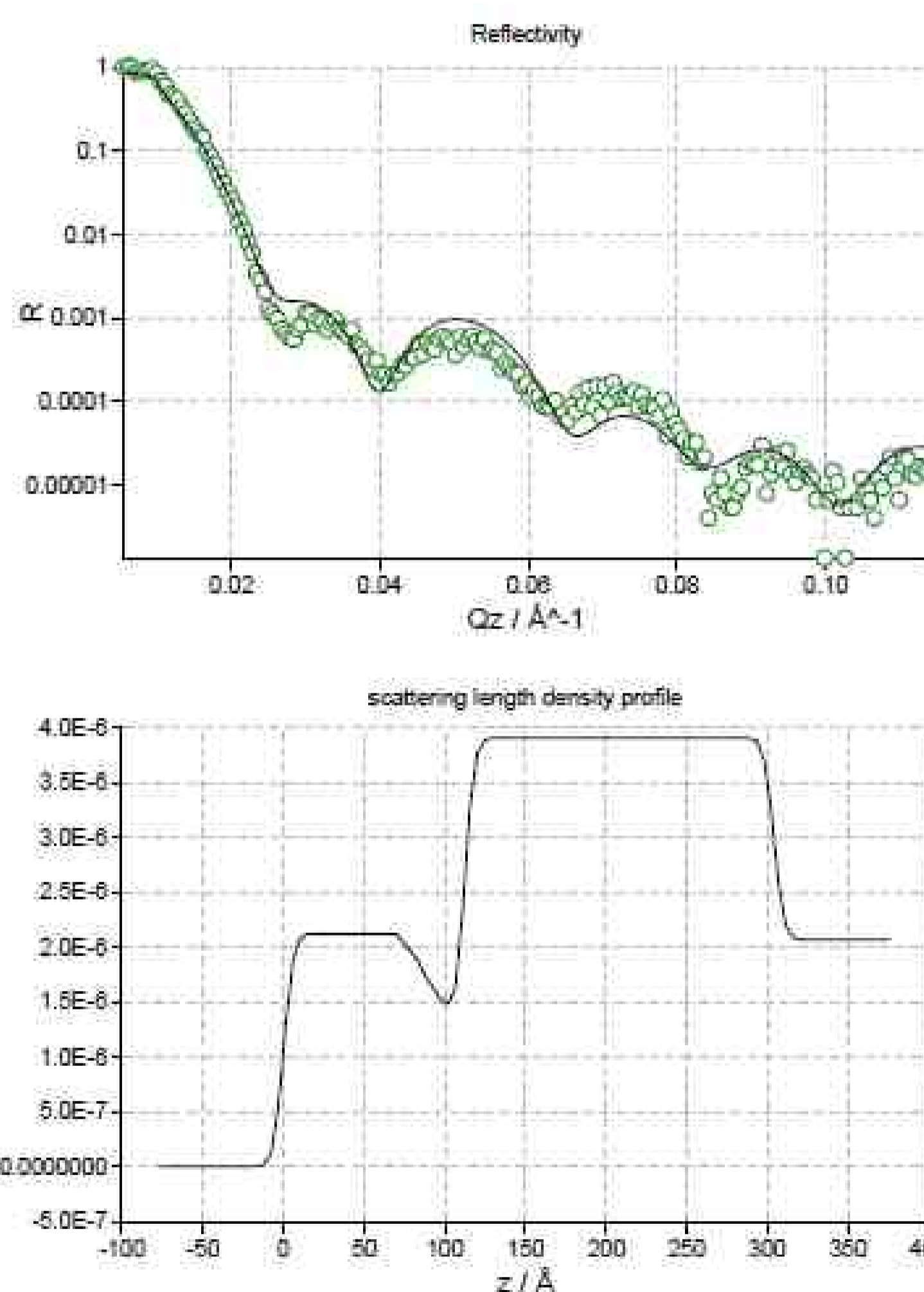


図2 (a) 8ZnS・2SiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si

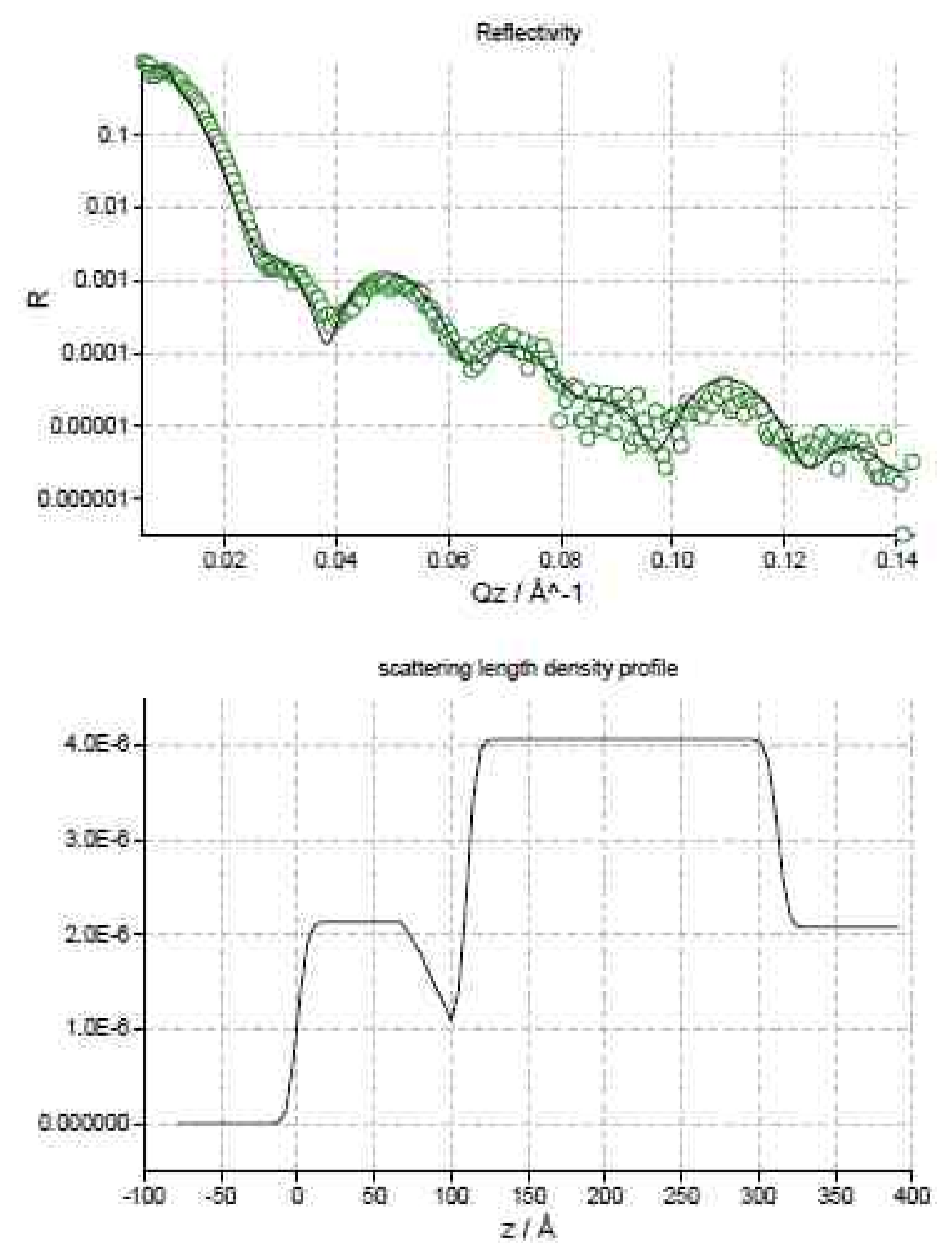


図2 (b) 8ZnS・2SiO<sub>2</sub>/Bi<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/Si

# NdFeBの表面磁気構造評価

利用者 ○平野辰巳<sup>1</sup>、広沢哲<sup>2</sup>、深川智機<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>日立製作所、<sup>2</sup>日立金属

## 1. 緒言

ハイブリッド自動車の駆動および発電の基幹要素である磁石式回転機として、Nd-Fe-B系永久磁石は今後、大量の需要が予測されている。Nd-Fe-B系永久磁石は、使用環境温度(160~200°C)で必要な高保磁力を維持できるよう、多量の重希土類元素(Tb,Dy)を添加して主相化合物(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B)の結晶磁気異方性を増強している。稀少元素であるこれら重希土類元素の使用量を低減する技術が必要となっているが、保磁力の発現メカニズムが充分解明されていない現状にある。このため、保磁力の決定要因である逆磁区の核発生磁界を支配すると考えられる主相表面欠陥層における結晶磁気異方性の表面深さ構造の解析が重要となる。

偏極中性子反射率法は、磁性多層膜などにおける磁性膜の磁化量、界面磁化の深さ分布やラフネス、磁化方向の分散などの界面磁気構造を非破壊で評価する有力な手法である[1]。日本原子力研究開発機構の原子炉：JRR-3の冷中性子ビームポート(C2-2)に、中性子反射率計：SUIRENが新たに設置された[2]。更に、本装置に中性子スピンを制御する偏極光学系を新たに組み込むことにより、偏極中性子反射率の実験が可能となった。本実験は、偏極中性子反射率の磁性材料への初めての適用でもあり、本報告では、NdFeB磁性材料を例にして、偏極中性子による反射率測定の可能性を検討した。

## 2. 実験方法

図1に、偏極中性子反射率モードにおけるSUIREN実験配置を示す。実験装置は、分光器、中性子スピンの偏極ミラー、中性子スピンの方向をそろえる外部磁場電磁石、中性子スピンを反転させるスピNFLリッパ、1.2Tまでの外部磁場電磁石を備えた試料回転台( $\theta$ )、試料で反射した中性子のスピン方向を解析するアナライザーミラー、中性子検出器からなる。試料下流側の外部磁場電磁石、アナライザーミラー、検出器は同一駆動台上に設置してあり、試料による中性子の反射角度( $2\theta$ )の走査が可能である。JRR-3からの非偏極・冷中性子の中性子は、Pyrolytic Graphite(OO2)により波長：3.93Åに分光され、偏極ミラーにより中性子スピンは一方向(アップ：+)に偏極される。外部電磁石により中性子スピン方向を揃えた後、スピNFLリッパの動作により、スピン反転(ダウン：-)した中性子を試料に照射することもできる。試料で反射した中性子は、下流側のスピNFLリッパ、アナライザーミラーにより、そのスピン方向(アップ：+/ダウン：-)を特定しての検出が可能である。

中性子は、散乱ベクトルに垂直な試料面内磁化： $M$ と相互作用する。更に、中性子スピン： $S$ に平行な成分である $M_{//}$ との相互作用では、中性子スピンは非反転である。一方、 $S$ に垂直な成分である $M_{\perp}$ との作用では、中性子スピンは反転する。本装置では、4つの反射率： $R_{++}$ 、 $R_{+-}$ 、 $R_{-+}$ 、 $R_{--}$ の測定が可能である。ここで、 $R_{+-}$ は、試料に入射する中性子スピン(アップ：+)が試料での反射によりスピン反転(ダウン：-)した中性子反射率を表す。 $R_{++}$ と $R_{--}$ は $S$ と $M_{//}$ が平行及び反平行配置となるため、その反射率プロファイルは異なる。一方、 $R_{+-}$ と $R_{-+}$ は $S$ と $M_{\perp}$ が同等配置となるため、その反射率は原理的に一致する。これらの反射率から、 $M$ の方向まで含めた深さ分布の解析が可能となる。

## 3. 実験結果

試料は、鏡面研磨したNdFeB焼結体で、そのサイズは15mm(磁化容易軸方向)×30mmである。磁化容易軸方向に、1.1Tの外部磁場を负荷した後、試料を回転させて磁化容易軸の垂直方向に1Tの外部磁場を负荷した4つの反射率を測定した。スピン非反転の反射率測定は各4時間、スピン反転反射率測定は各10時間程度である。偏極光学系の性能評価として、試料が無い状態での各偏極状態の中性子強度から、偏極ミラーの偏極率：0.986(アナライザーミラーも同値と仮定)、上流側スピNFLリッパの反転効率：0.993、下流側スピNFLリッパの反転効率：0.994が得られた。これらの偏極率、反転効率を補正した各反射率を図2に示す。また、X線反射率の測定結果も併せて示す。反射率が急激に減少する角度( $\theta_c$ )は中性子とX線と異なる。これは、屈折率の差異によるものである。 $R_{++}$ と $R_{--}$ の差異から、 $M_{//}$ の評価が可能である。また、 $R_{+-}$ と $R_{-+}$ は、ほぼ一致しており妥当な結果である。更にスピン非反転および反転した反射率は同等レベルにある。これは、容易軸方向の磁化成分( $R_{+-}$ 、 $R_{-+}$ )と外部磁場により表面側で回転した磁化成分( $R_{++}$ 、 $R_{--}$ )の測定ができていていることを示している。

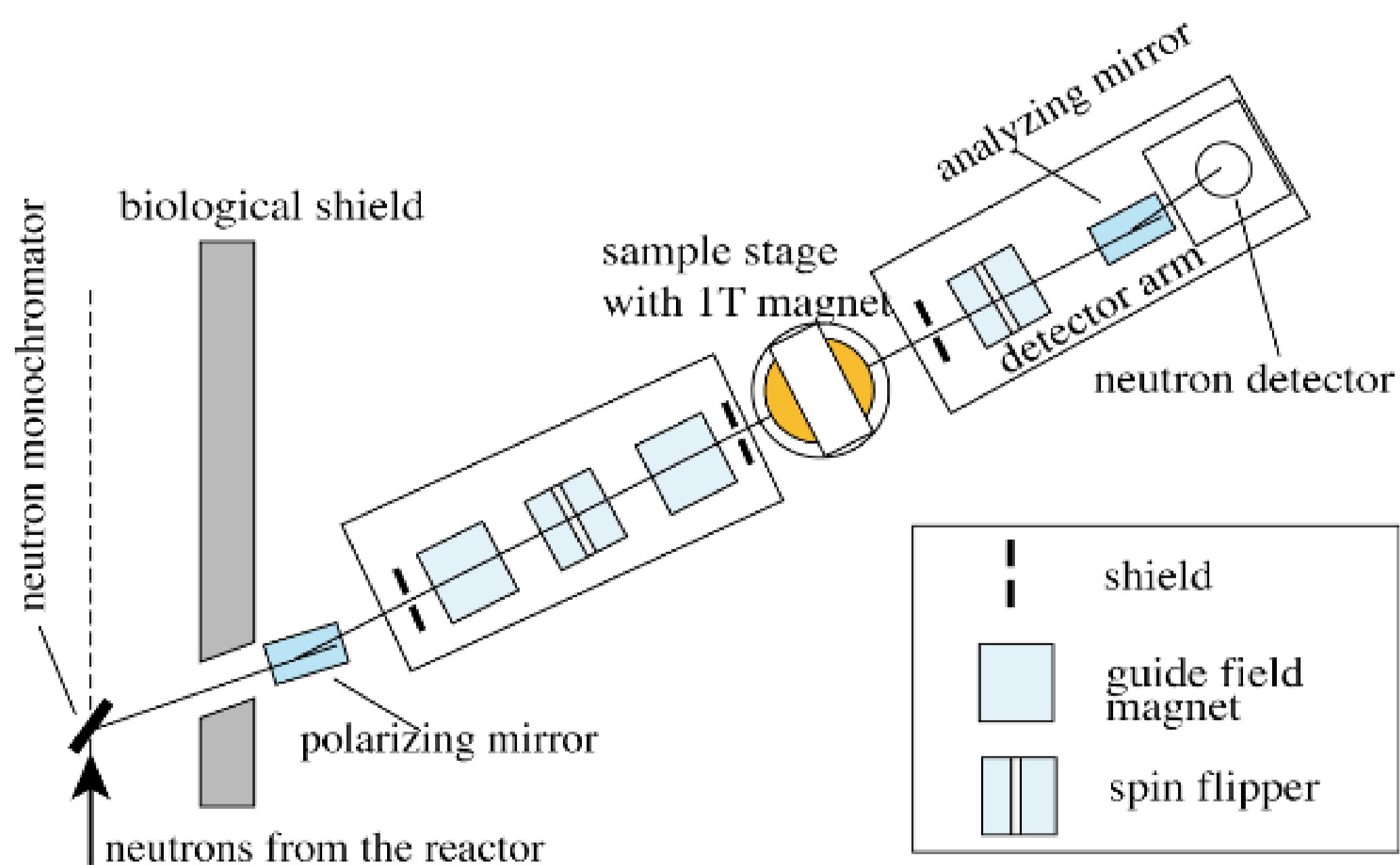


図1 偏極中性子反射率モードにおけるSUIREN実験配置

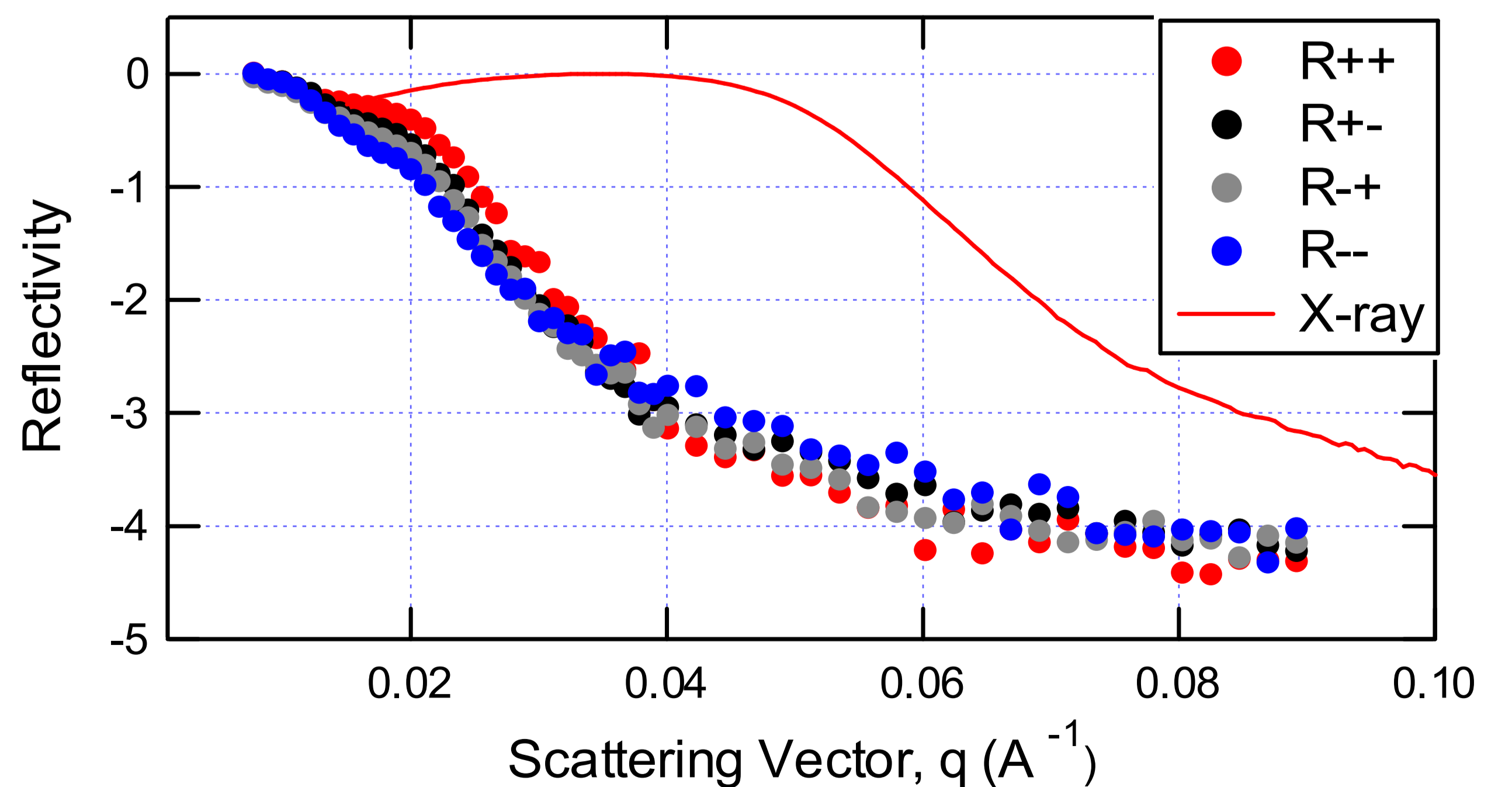


図2 鏡面研磨したNdFeB焼結体の偏極中性子反射率およびX線反射率の測定結果

## 参考文献

- [1] G. P. Felcher et al., Rev. Sci. Instrum. **58**, 609-619 (1986).
- [2] D. Yamazaki et al., JAEA-Technology 2007-030, 1-21 (2007).

# コンデンサ用誘電体皮膜解析

利用者 ○今瀬 肇<sup>1</sup>、西村成興<sup>2</sup>、北村武久<sup>2</sup>、遠藤英治<sup>2</sup>、池田正則<sup>3</sup>、清水博文<sup>3</sup>  
 所属 <sup>1</sup>茨城県、<sup>2</sup>日立エーアイシー（株）、<sup>3</sup>日本大学

## 1. はじめに

高信頼性、小型、高容量のタンタル固体電解コンデンサが現在モバイル機器、PC等に多く用いられている。しかし、さらなる高容量化への要求と資源量の問題から、ニオブ、チタンなどのバルブ金属を用いようとする動きがある。しかし、これらの材料を今までのタンタルコンデンサと同様な扱いでコンデンサに組み立てても、漏れ電流が大きい、耐電圧が低いなどのため、大きな誘電率をもつにもかかわらず、実用化には至っていない。それは、バルブ金属の酸化物であるコンデンサの誘電体皮膜の酸素欠損の状態が特性を大きく左右するのにもかかわらず、その状態を有効に分析し評価する手段がなかったためである。中性子反射率法では、誘電体皮膜中の酸素の分布を深さ方向に評価できるため、その知見によりニオブやチタンを用いたコンデンサを実用化するための足がかりを得られることが期待できる。

## 2. 実験方法

試料はガラス基板上にスパッタ法で200nmの厚さのニオブとタンタルを成膜したものを用意し、それらに対して、1. ニオブ、リン酸陽極化成（熱処理なし）、2. ニオブ、リン酸陽極化成（熱処理あり）、3. タンタル、リン酸陽極化成（熱処理あり）、4. タンタル、硝酸陽極化成（熱処理なし）という異なる化成処理と熱処理を施した。それらの試料に対して、中性子反射率計SUIRENを用いて、中性子反射率を $Q=0.01 - 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で測定し、反射率プロファイルと比較した。

## 3. 実験結果

図1に測定によって得られたそれぞれの試料に対する反射率プロファイルを示す。縦軸は反射率で、横軸は  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  あり、SUIRENの場合は波長（ $\lambda$ ）が3.93 Åと一定であるために、横軸は視斜角（90度から入射角を引いたもの、試料面から測定した、中性子の運動方向となす角度。）に対応する量である。すべての試料で、小さなQの領域、すなわち試料面にすれすれに中性子を入射させた場合、反射率が1となる全反射現象が観測されているのがわかる。Qが大きくなって、ある値を超えると、反射率は急速に減少するが、反射率に振動（干渉縞）が観測される。この干渉縞は、表面で反射した中性子と酸化膜とメタルの境界、あるいはメタルと基板との境界で反射した反射中性子の位相が一致すれば強めあい、半波長分ずれると打ち消しあうことによるものである。この干渉縞は表面や界面が平坦であればあるほど明瞭に観測されるので、ニオブでもタンタルでも酸化処理後の熱処理によって、表面、あるいは界面が平坦になることが定性的にわかる。

ガラス基板の上にニオブ/酸化ニオブ、タンタル/酸化タンタルが乗っているという2層モデルで反射率をフィッティングした結果が、図中の実線である。得られた膜厚は、試料1 3295 Å (1326 Å)、試料2 2199 Å (345 Å)、試料3 3628 Å (658 Å)、試料4 3144 Å (689 Å)である（括弧の中は酸化膜の厚さ）。また、酸化層とメタルの境界の平坦性を表すラフネスパラメータは、試料4を除きほぼ0で、きれいな界面が形成されていることを示唆している。その一方で、表面に対するラフネスはニオブの場合には熱処理によって乱れるが、タンタルの場合には平滑になる。しかし、タンタルの場合には陽極化成の方法が異なるため、表面ラフネスの変化は熱処理によるものと結論付けることはできない。

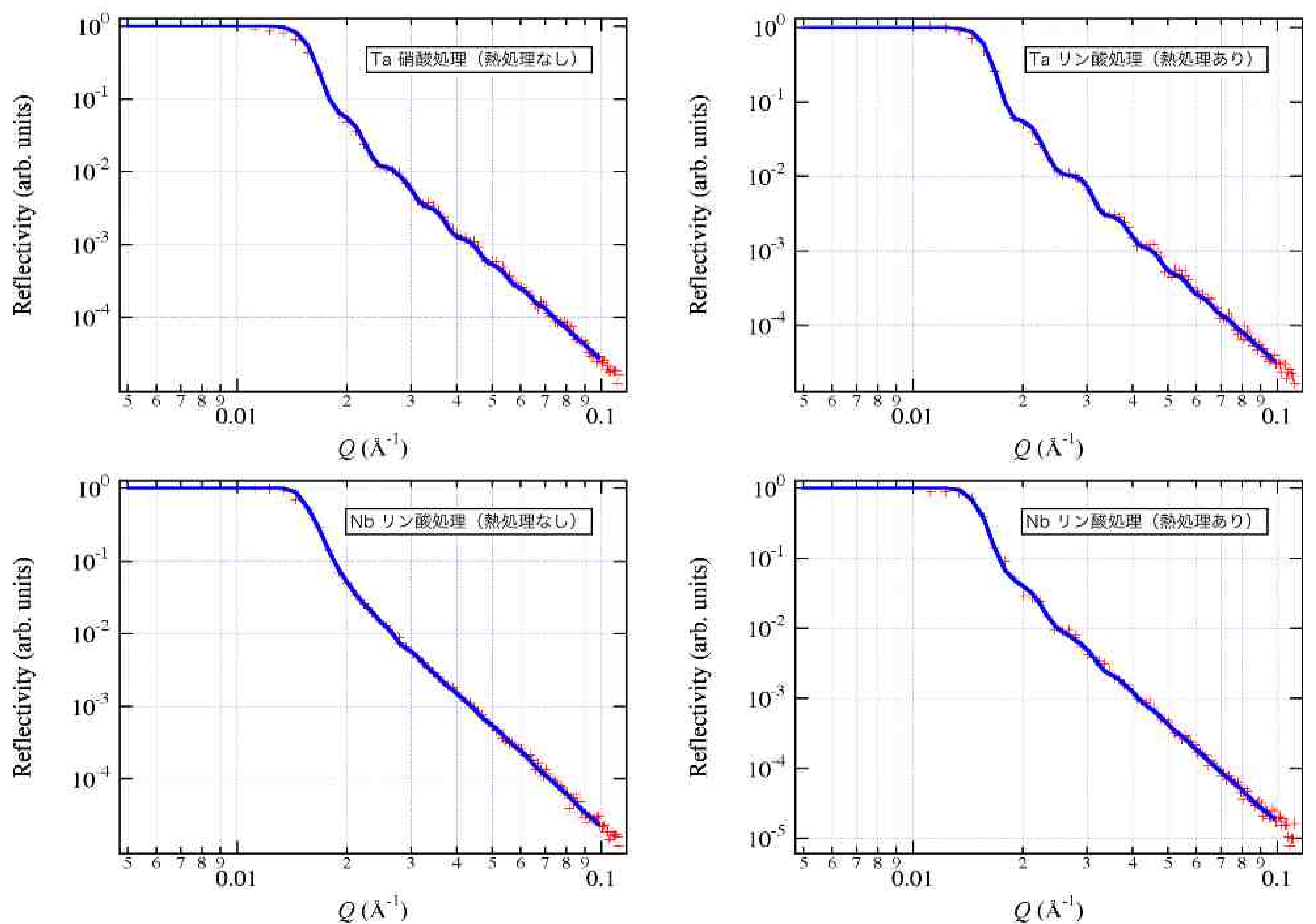


図1 各試料の反射率プロファイル。

## 4. まとめ

中性子反射率は、陽極化成処理や熱処理の違いによって敏感に変化し、誘電体皮膜中の酸素の分布を深さ方向に評価するのに有望であることがわかった。干渉縞の周期は、膜の厚さに依存するので、今後は、干渉縞がより明確に観測されるような膜厚をもつ試料を用意することで、解析精度を上げることができると考えられる。

# コンデンサ界面の解析

利用者 ○今瀬 肇<sup>1</sup>、西村成興<sup>2</sup>、北村武久<sup>2</sup>、遠藤英治<sup>2</sup>、池田正則<sup>3</sup>、清水博文<sup>3</sup>  
 所属 <sup>1</sup>茨城県、<sup>2</sup>日立エーアイシー（株）、<sup>3</sup>日本大学

## 1. はじめに

デジタル家電、モバイル機器や自動車電装品などデジタル機器では、小型・薄型化や高機能・多機能化が飛躍的に進んでいる。この技術動向に伴って、受動部品には高密度実装技術に対応した実装性と高速化するCPU処理速度に対応した電気性能が必要となった。受動部品の一つであるコンデンサでは、小型薄型で大容量と低インピーダンスであることが望まれている。それらの特徴を有する導電性高分子陰極タンタルコンデンサは期待の大きな製品となっている。

この導電性高分子を用いたコンデンサは、漏れ電流に対して非常に高い自己修復挙動を示すことでも知られているものの、その現象について実験的に調べられていない。

本検討では、複合層で構成されたコンデンサの絶縁層と導電性高分子層の界面状態について調査し、構造解析を行った。

## 2. 実験方法

ガラス基盤上に200nm形成したタンタルおよびニオブスパッタ膜に0.1 mol/L 燐酸水溶液中で30Vの陽極酸化処理を施して絶縁皮膜を形成した。その上に化学酸化重合法を5回繰り返して、導電性高分子層(ポリエチレンジオキシチオフェン)を形成した。このようにして作成した試料の一方に10V30分間電圧処理を施した。それらの試料に対して、中性子反射率計SUIRENを用いて、中性子反射率を $Q = 0.01 - 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で測定し、反射率プロファイルと比較した。

## 3. 実験結果

タンタル膜の場合には、電圧処理の有無によって、界面構造の変化を示唆する中性子反射率プロファイルの明瞭な差が現れた。一方、ニオブ膜の場合には差は明確には現れなかった。図1に測定によってタンタル膜に対して得られた反射率プロファイルを示す。縦軸は反射率で、横軸はである。反射率には導電性ポリマー層、酸化絶縁層、メタルの厚さの情報を持つ振動（干渉縞）が観測されている。表1にこの反射率を基板/Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEDOT という3層構造を仮定したモデルによってフィッティングして得られた結果をまとめた。図1の中の実線はベストフィットの結果である。表中のカッコ内の数字は、fittingの際に固定したものである。たとえば、Ta、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ガラス基板の核散乱長密度は文献値で固定したということを表している。PEDOTの核散乱長密度は、電圧処理しなかった膜に対するフィッティングで得られた値に固定した。

この結果を見ると、電圧処理を行うことによって導電性ポリマーと絶縁酸化膜層の間の界面幅が狭まる、すなわち界面がより平坦になることを示唆しているデータが得られていることがわかる。

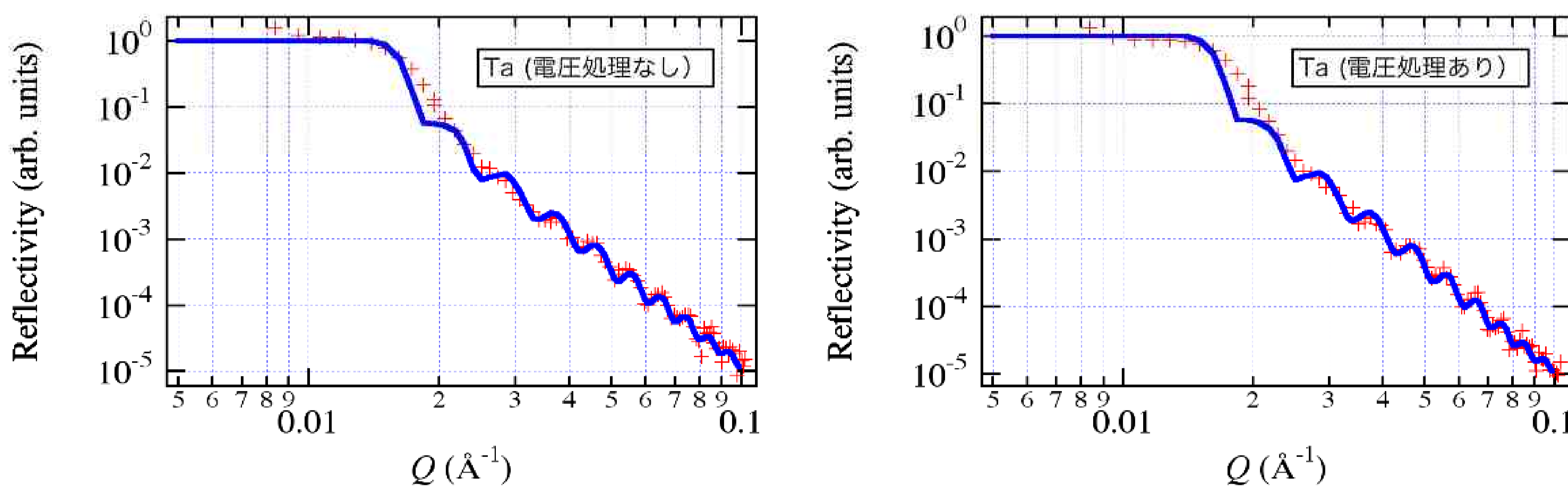


図1 各試料の反射率プロファイル。

表1 Ta膜に対して得られたパラメータ。

|   | 電圧処理なし | 電圧処理あり |
|---|--------|--------|
| PEDOT 散乱長密度 $\times 10^{-10} [\text{cm}^{-2}]$                          | 3.52   | (3.52) |
| 膜厚 [nm]   | 2.2    | 3.9    |
| 大気界面幅 (表面の乱れ) [nm]  | 0.8    | 0.1    |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 散乱長密度 $\times 10^{-10} [\text{cm}^{-2}]$ | (4.78) | (4.78) |
| 膜厚 [nm]   | 62.6   | 61.1   |
| 界面幅 [nm]  | 2.0    | 0.6    |
| Ta 散乱長密度 $\times 10^{-10} [\text{cm}^{-2}]$                             | (3.82) | (3.82) |
| 膜厚 [nm]   | 230.1  | 234.7  |
| 界面幅 [nm]  | 0.0    | 0.0    |
| 基板 散乱長密度 $\times 10^{-10} [\text{cm}^{-2}]$                             | (3.54) | (3.54) |
| 界面幅 [nm]  | 0.0    | 0.0    |
| R因子   | 4.6    | 3.2    |

## 4. まとめ

タンタルおよびニオブと母材の異なる複合構造コンデンサにおいて、共に反射プロファイルが明確に観察された。電圧処理の有無によって界面の平坦化されることを示唆する解析結果は非常に興味深い。今後、このような複合材料の構造解析を進めて界面に生じる状態変化を明確にし、コンデンサ電気伝導現象の解明に寄与を期待する。

# Fe/炭化物スパッタ多層膜の中性子反射率測定による水素トラップ状態の検討

利用者 ○白神 哲夫<sup>1</sup>、中山 武典<sup>2</sup>、佐藤 馨<sup>3</sup>、安原 久雄<sup>3</sup>、杉山 昌章<sup>4</sup>、  
谷山 明<sup>5</sup>、野田 俊治<sup>6</sup>、大沼 正人<sup>7</sup>

所属 <sup>1</sup>JFE条鋼(株)、<sup>2</sup>(株)神戸製鋼所、<sup>3</sup>JFEスチール(株)、<sup>4</sup>新日本製鉄(株)、  
<sup>5</sup>住友金属工業(株)、<sup>6</sup>大同特殊鋼(株)、<sup>7</sup>物材機構

## 1. はじめに

鉄鋼材料の高強度化を図って行く際の克服すべき問題の1つに、環境より侵入した水素の遅れ破壊の問題がある。これに対して、鉄マトリクスと整合状態を保った炭化物や窒化物との界面に水素をトラップする方法が提案されているが、水素のトラップサイトを直接観察することは困難であり、これまでは透過電子顕微鏡観察による炭窒化物/鉄母相の総界面積と水素吸蔵量と関係から間接的に確かめられてきた。しかし、最近になって中性子小角散乱測定によりトラップされた水素を検出できることがわかってきた。本研究では界面にトラップされた水素についてより定量的な議論を行うべく、鉄とTiNとの多層膜を作製し、人工的な窒化物/鉄界面を作製、そこに水素を吸蔵させることで中性子反射率法により水素のトラップ状態を検討することを目的とした。

## 2. 実験方法

中性子反射率測定はJRR-3冷中性子源のSUIRENを利用して測定を行った。作成した試料は10nmの鉄層と10nmのTiN層を交互にそれぞれ20層重ねた多層膜を200nm程度のアンダーレーヤーをひいたSi基板上に作製した。作製条件を揃えた試料を複数用意し、電解チャージにより水素を導入した試料と製膜ままの2試料を測定し、両者を比較した。チャージした水素は軽水素である。多層膜に鉄層が強磁性相であるために測定は偏極中性子を用い、磁場中で行い、スピントリッパーon/offの両条件で行った。

## 3. 実験結果

図1に測定結果を示す。青が水素チャージを行った多層膜、赤が製膜ままの試料である。両者には明確な差異が認められた。0.04Å<sup>-1</sup>以下の領域の差は水素の含有による試料の屈折率変化を反映した全反射角の変化であり、水素チャージにより軽水素原子が多層膜中に存在していることを示している。一方、0.04Å<sup>-1</sup>以上の領域には多層膜構造の周期性を反映したピークが出現する。今後はこのピーク位置が軽水素の吸収によるものか多層膜試料の作製バッチの差によるものかを検証する必要がある。このため、脱水素処理を行い、改めて同一条件の測定を行う計画である。

## 4. まとめ

現在、製膜時のデザインパラメータを用いて得られた反射率プロファイルを再現すべく解析を進めている。水素チャージの有無でかなり大きなプロファイルの差が観測できたため、中性子反射率測定は鉄鋼材料中の水素の存在状態を模擬的に検討する有力な手法となることが確かめられた。実際に水素のトラップ状態を議論するためにはX線反射率のデータとの比較、脱水素処理を行った後での中性子反射率の測定等が今後必要となると考えられる。

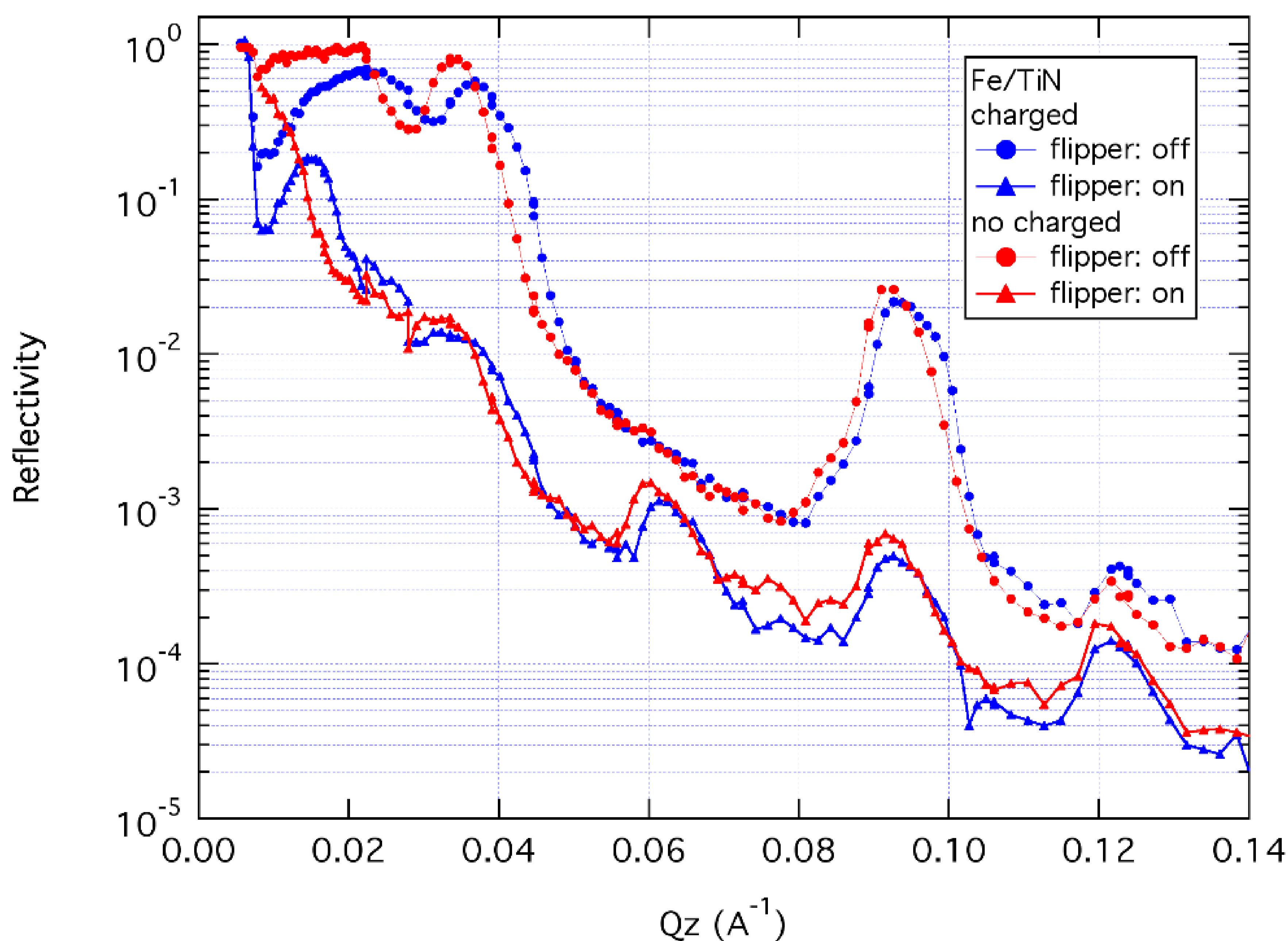


図1 図1 Fe/TiN多層膜の中性子反射率プロファイル  
青：水素チャージ試料（●：偏極フリッパー-off、▲：偏極フリッパー-on）  
赤：製膜まま試料（●：偏極フリッパー-off、▲：偏極フリッパー-on）



# 中性子反射率による バイオ燃料電池電極界面の構造解析

利用者 ○金子正夫<sup>1</sup>、高妻孝光<sup>2</sup>、樋口貴之<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>(株)バイオフォトケモニクス研究所、<sup>2</sup>茨城大学

## 1. 緒言

微生物、細胞、酵素を触媒として用いるバイオ燃料電池は、触媒反応を非常に温和な条件で行う事ができ、燃料として多種多様なものを利用する事ができる。また、燃料電池の燃料として、種々のバイオマスを利用することのできる光燃料電池では、バイオマスの処理とともにエネルギーを獲得できる方法が提案されている。これらの燃料電池の開発上、起電力や電流密度等の特性と電子の授受を行う電極界面の構造との相関を調べることが重要である。バイオマスを燃料とする光燃料電池においては、光酸化触媒中心として機能する酸化チタン薄膜を基本とする電極設計が重要である。本施設利用では、燃料電池の電極材料として用いられる酸化チタン薄膜電極の構造を中性子反射率の測定によって得ようとするものである。本施設利用によって得られる成果によって、バイオ系の燃料電池開発における電極デザインのための基礎的知見を得ることができ、バイオ系の燃料電池の開発を加速することが可能である。本テーマで用いる光アノード膜では、その作製方法によって、光触媒電流特性が影響を受ける。つまり、スピコートによって作製される光アノード膜を適切な膜厚へと調整し、有効な多層膜構造を評価することが重要である。光アノード膜は、多孔質酸化チタン薄膜であり、アンモニアなどの小分子の燃料が多孔質酸化チタンへどのように吸着分布するかを知ることによって、電池寿命の改善等につながると考えている。また、リチウムイオン電池と比較して、電極物性の変化を本テーマの電池電極について検討したものはなく、電極物性の変化に関する知見も得られることによって、さらに改善が進むものと考えられる。

## 2. 実験方法

本実験では、石英ガラス基板上に作成された酸化チタン薄膜の中性子反射率測定を行う。測定試料には、30×30×10mmの石英ガラス基板を基本とし、この上に酸化チタン薄膜を形成する。今回の測定においては、酸化チタン薄膜そのもの、酸化チタン薄膜+重水の系について中性子反射率の計測を行なった。

## 3. 実験結果

図1に石英ガラス基板上にスピコーティングによって形成させた酸化チタン薄膜および重水存在化での酸化チタン薄膜の中性子反射率プロフィールを示す。

酸化チタン薄膜そのものの中性子反射率プロフィールは、あまり明瞭な反射率パターンを示さなかった。これは、薄膜形成の条件を吟味し、ある程度明瞭な膜構造をもつ電極を作る事により、解決できると考えられる。重水存在においては、酸化チタン薄膜と重水界面に由来すると考えられる反射率の変化が観測されたが、詳細な構造情報を得るためには、より厳密に制御された薄膜形成条件によって得られた酸化チタン薄膜を作成し、計測を行う必要があると考えられる。

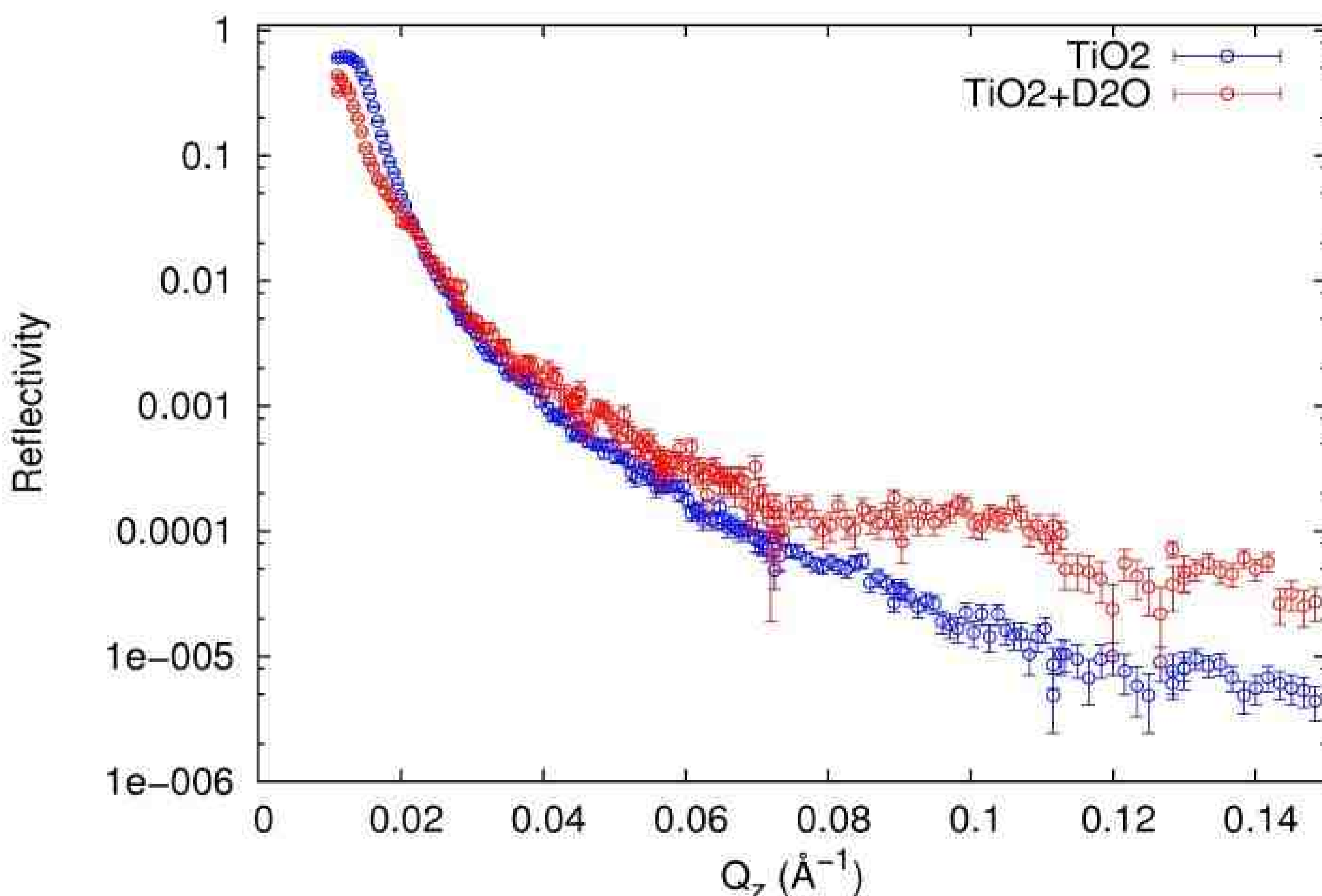


図1. 石英基盤上にスピコーティングによって形成させた酸化チタン薄膜と重水存在化での酸化チタン薄膜の中性子反射率プロフィール。

## 4. まとめ

本研究では、バイオマスを燃料とする光バイオ燃料電池の電極材料としての酸化チタン薄膜の中性子反射率から、電極界面における構造情報を得ようとした。酸化チタンは光応答性の材料であり、今後は、光照射下での中性子反射率の計測を行う事により、光反応によって変化する酸化チタン薄膜構造等の情報を得られる事が期待される。

# 磁気ヘッド膜の反強磁性／強磁性界面における磁気構造の評価

利用者 ○平野辰巳<sup>1</sup>、今瀬肇<sup>2</sup>  
 所属 <sup>1</sup>日立製作所、<sup>2</sup>茨城県企画部

## 1. 緒言

情報化社会を支える磁気ディスク装置(HDD)の記録密度は年率40%程度で向上しており、記録密度：500Gb/in<sup>2</sup>のHDDが研究・開発されている。記録密度の高いヘッドを開発および量産する上で解決すべき課題の一つに、反強磁性層／磁化固定層(AFM/FM)間の安定した磁気結合の実現がある。即ち、磁気ヘッドの高感度化と狭トラック化に伴い、AFM/FMの磁気結合の不安定性が顕在化し、ヘッドの加工ダメージ等により固定した磁化の反転や回転現象が発生し、磁気ヘッドの特性を満足しないという問題がある。この解決には、1)交換結合の起源の解明、2)AFMの材料系(MnIr、MnPt)、膜厚、配向、粒径などの支配因子によるAFM/FM界面磁気構造の制御が必要となる。

X線磁気円二色性によるAFM/FM界面に誘起されたMnのMHL- $\mu$ の結果から、a)AFM/FM界面に外部磁場で回転しない、固着したMn磁化は存在せず、交換結合の起源ではないこと[1]、b)Mnの磁化量と交換結合磁界との相関がないこと[2]、が明らかになり、AFM/FM界面におけるMn磁化の深さ分布が重要と考えられる。

偏極中性子反射率法は、磁性多層膜などにおける磁性膜の磁化量、界面磁化の深さ分布やラフネス、磁化方向の分散などの界面磁気構造を非破壊で評価する有力な手法である[3]。日本原子力研究開発機構の原子炉：JRR-3の冷中性子ビームポート(C2-2)に、中性子反射率計：SUIRENが新たに設置された[4]。更に、本装置に中性子スピンを制御する偏極光学系を新たに組み込むことにより、偏極中性子反射率の実験が可能となった。

AFM材料に単結晶FeF<sub>2</sub>、FM材料にCoを用いた理想試料系で、ALS放射光、ILL中性子施設を利用して、FeF<sub>2</sub>/Co界面において反強磁性結合した磁化構造が報告[5]されており、実ヘッド材料系での界面構造との差異に興味を持たれている。そこで本報告では、実ヘッド材料系のMnIr(AFM)/CoFe(FM)試料の偏極中性子による反射率測定の可能性を検討した。

## 2. 実験方法

図1に、偏極中性子反射率モードにおけるSUIREN実験配置を示す。JRR-3からの非偏極・冷中性子の中性子は、Pyrolytic Graphite(002)により波長：3.93Åに分光され、偏極ミラーにより中性子スピンは一方向(アップ：+)に偏極される。スピントリッパにより、スピン反転(ダウン：-)した中性子を試料に照射することもできる。試料で反射した中性子は、下流側のスピントリッパ、アナライザーミラーにより、そのスピン方向(アップ/ダウン)を特定しての検出が可能である。中性子は、散乱ベクトルに垂直な試料面内磁化： $M$ と相互作用し、中性子スピン： $S$ に平行(垂直)な成分である $M_{//}$  ( $M_{\perp}$ )との相互作用では、中性子スピンは非反転(反転)である。本装置では、4つの反射率： $R_{++}$ 、 $R_{+-}$ 、 $R_{-+}$ 、 $R_{--}$ の測定が可能で、 $R_{+-}$ は、試料に入射する中性子スピン(アップ：+)が試料での反射によりスピン反転(ダウン：-)した中性子反射率を表す。これらの反射率から、 $M$ の方向まで含めた深さ分布の解析が可能となる。

## 3. 実験結果

試料は、Si基板/Ta(5)/Ru(5)/MnIr(5)/CoFe(2)/Cu(1)/Ru(2)の一軸配向の多結晶体である。括弧内の数値は膜厚でnm単位である。着磁方向に、1Tの外部磁場を付与した後、試料を回転させて着磁方向垂直に0.18Tの外部磁場を付与した4つの反射率を測定した。スピン非反転の反射率測定は各7時間、スピン反転反射率測定は各11時間程度である。偏極光学系の性能評価として、試料が無い状態での各偏極状態の中性子強度から、偏極ミラーの偏極率：0.986 (アナライザーミラーも同値と仮定)、上流側スピントリッパの反転効率：0.993、下流側スピントリッパの反転効率：0.994が得られた。これらの偏極率、反転効率を補正した各反射率を図2に示す。併せて示したX線反射率では、膜厚に依存した振動構造が明瞭に観察されている。 $R_{++}$ と $R_{--}$ の反射率は異なり、その差異から、外部磁場により着磁方向から回転したCoFeの磁化成分( $M_{//}$ )の評価が可能である。一方、 $R_{+-}$ と $R_{-+}$ は、ほぼ一致しており妥当な結果である。 $R_{+-}$ と $R_{-+}$ は、 $S$ に垂直な磁化成分( $M_{\perp}$ )による反射率であるため、着磁方向に平行なCoFe/MnIr界面での磁化成分を反映していると考えられる。これらの反射率は、CoFe/MnIrのCoFe及びその界面の磁化構造の測定ができていることを示している。

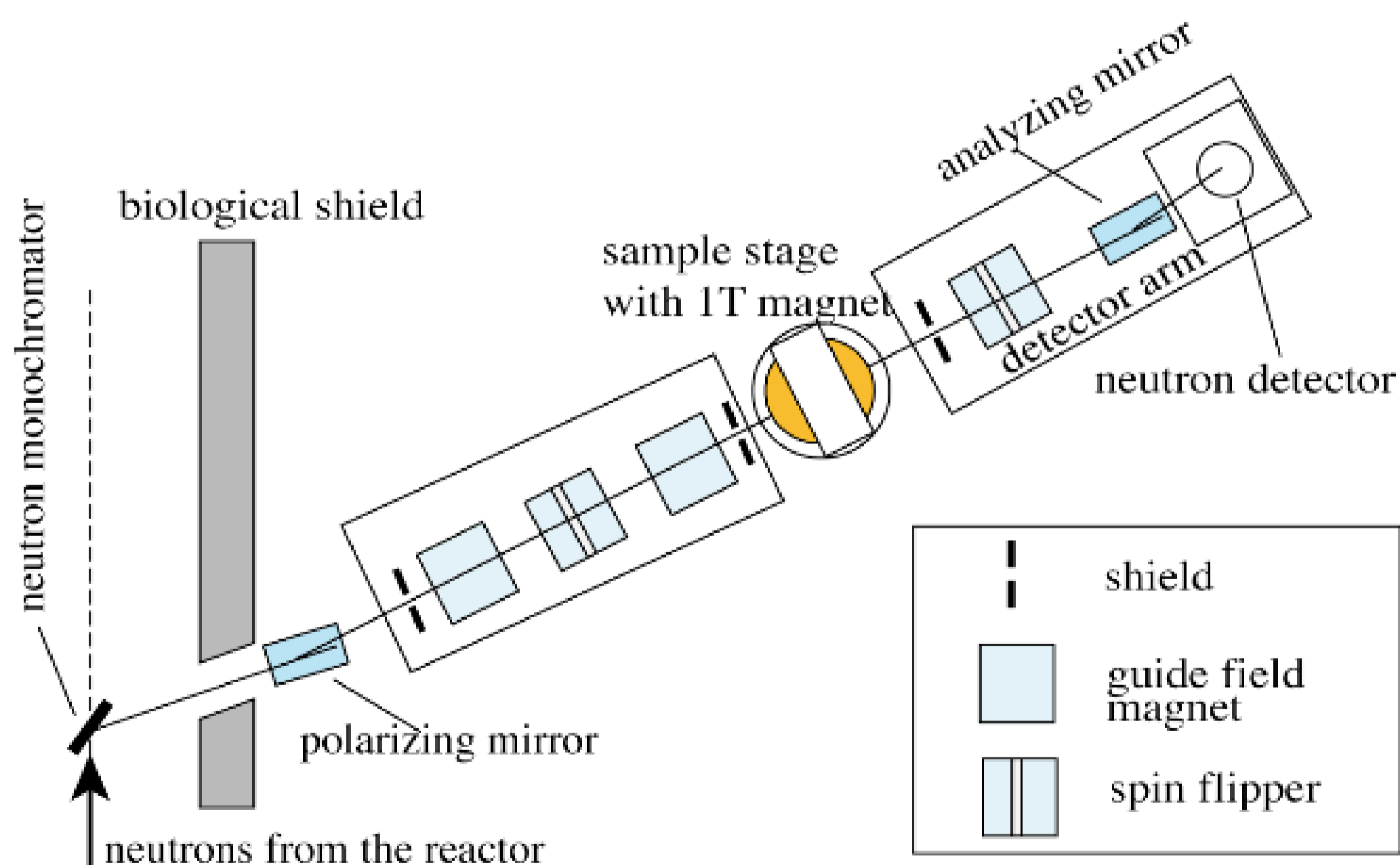


図1 偏極中性子反射率モードにおけるSUIREN実験配置

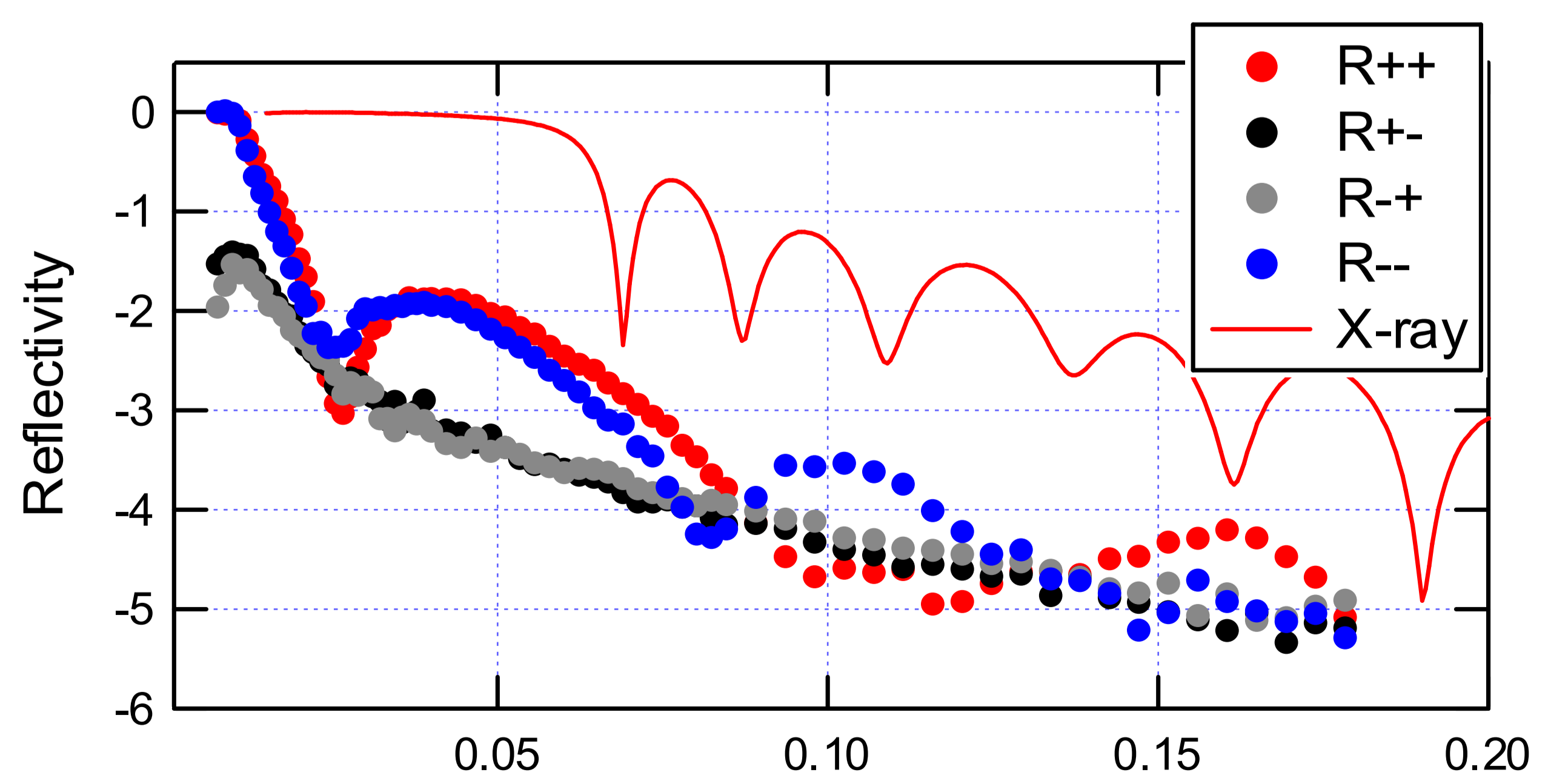


図2 MnIr/CoFe界面の偏極中性子反射率およびX線反射率の測定結果

## 参考文献

- [1] M. Tsunoda et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 172501 (2006). [2] T. Hirano et al., SPring-8 Experimental Report (2006B). [3] G. P. Felcher et al., Rev. Sci. Instrum. **58**, 609 (1986). [4] D. Yamazaki et al., JAEA-Technology 2007-030, 1-21 (2007). [5] S. Roy et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 047201 (2005).

# 磁気ヘッド膜の反強磁性／強磁性界面における磁気構造の評価

利用者 ○平野辰巳<sup>1</sup>、今瀬肇<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>日立製作所、<sup>2</sup>茨城県企画部

## 1. 緒言

情報化社会を支える磁気ディスク装置(HDD)の記録密度は年率40%程度で向上しており、記録密度：500Gb/in<sup>2</sup>のHDDが研究・開発されている。記録密度の高いヘッドを開発および量産する上で解決すべき課題の一つに、反強磁性層／磁化固定層(AFM/FM)間の安定した磁気結合の実現がある。磁気ヘッドの高感度化と狭トラック化に伴い、AFM/FMの磁気結合の不安定性が顕在化し、ヘッドの加工ダメージ等により固定した磁化の反転や回転現象が発生し、磁気ヘッドの特性を満足しないという問題がある。この解決には、1)交換結合の起源の解明、2)AFMの材料系(MnIr、MnPt)、膜厚、配向、粒径などの支配因子によるAFM/FM界面磁気構造の制御が必要となる。

X線磁気円二色性によるAFM/FM界面に誘起されたMnのMHL- $\mu$ の結果から、a)AFM/FM界面に外部磁場で回転しない、固着したMn磁化は存在せず、交換結合の起源ではないこと[1]、b)Mnの磁化量と交換結合磁界との相関がないこと[2]、が明らかになり、AFM/FM界面におけるMn磁化の深さ分布が重要と考えられる。

偏極中性子反射率法は、磁性多層膜などにおける磁性膜の磁化量、界面磁化の深さ分布やラフネス、磁化方向の分散などの界面磁気構造を非破壊で評価する有力な手法である[3]。日本原子力研究開発機構の原子炉：JRR-3の冷中性子ビームポート(C2-2)に、中性子反射率計：SUIRENが設置された[4]。更に、本装置に中性子スピンを制御する偏極光学系を新たに組み込むことで、偏極中性子反射率の実験が可能となった。

AFM材料に単結晶FeF<sub>2</sub>、FM材料にCoを用いた理想試料系で、ALS放射光、ILL中性子施設を利用して、FeF<sub>2</sub>/Co界面において反強磁性結合した磁化構造が報告[5]されており、実ヘッド材料系での界面構造との差異に興味を持たれている。そこで本報告では、実ヘッド材料系で、交換結合が異なるMnIr(AFM)/CoFe(FM)試料の偏極中性子による反射率測定を検討した。

## 2. 実験方法

図1に、偏極中性子反射率モードにおけるSUIREN実験配置を示す。JRR-3からの非偏極・冷中性子の中性子は、Pyrolytic Graphite(OO2)により波長：3.93Åに分光され、偏極ミラーにより中性子スピンは鉛直方向(アップ：+)に偏極される。スピントリッパにより、スピン反転(ダウン：-)した中性子を試料に照射することもできる。試料で反射した中性子は、下流側のスピントリッパ、アナライザーミラーにより、そのスピン方向(アップ/ダウン)が特定できる。中性子は、散乱ベクトルに垂直な試料面内磁化： $M$ と相互作用し、中性子スピン： $S$ に平行(垂直)な成分である $M//$  ( $M\perp$ )との相互作用では、中性子スピンは非反転(反転)である。本装置では、4つの反射率： $R_{++}$ 、 $R_{+-}$ 、 $R_{-+}$ 、 $R_{--}$ の測定が可能で、 $R_{+-}$ は、試料に入射する中性子スピン(アップ：+)が試料での反射によりスピン反転(ダウン：-)した中性子反射率を表す。

## 3. 実験結果

試料の膜構成は、Si基板 /Ta(5)/Ru(5)/MnIr(3,5)/CoFe(2)/Cu(1)/Ru(2)である。括弧内の数値は膜厚でnm単位である。MnIrの膜厚が異なる2試料で、交換結合は各々、0.1、0.5erg/cm<sup>2</sup>である。着磁方向に、1Tの外部磁場を负荷した後、試料を回転させて着磁方向垂直に0.18Tの外部磁場を负荷した4つの反射率を測定した。スピン非反転の反射率測定は各7時間、スピン反転反射率測定は各11時間程度である。試料が無い状態での各偏極状態の中性子強度から、偏極/アナライザミラーの偏極率、上下スピントリッパの反転効率を評価した。これらの偏極率、反転効率を補正した各反射率を図2に示す。併せて示したX線反射率では、膜厚に依存した振動構造が明瞭に観察されている。 $R_{++}$ と $R_{--}$ の反射率は異なり、その差異から、外部磁場により着磁方向から回転したCoFeの磁化成分( $M//$ )の評価が可能である。また、2試料間での反射率も異なり、MnIrの膜厚差異を表している。 $R_{+-}$ と $R_{-+}$ は、 $S$ に垂直な磁化成分( $M\perp$ )による反射率であるため、着磁方向に平行なCoFe/MnIr界面での磁化成分を反映していると考えられる。高 $J_k$ 試料は、低 $J_k$ 試料に比べて $R_{+-}$ と $R_{-+}$ の反射率は高く、着磁方向に平行なCoFe/MnIr界面での磁化成分が多いと考えられ、両試料における界面磁化構造の差異が測定できていることを示している。

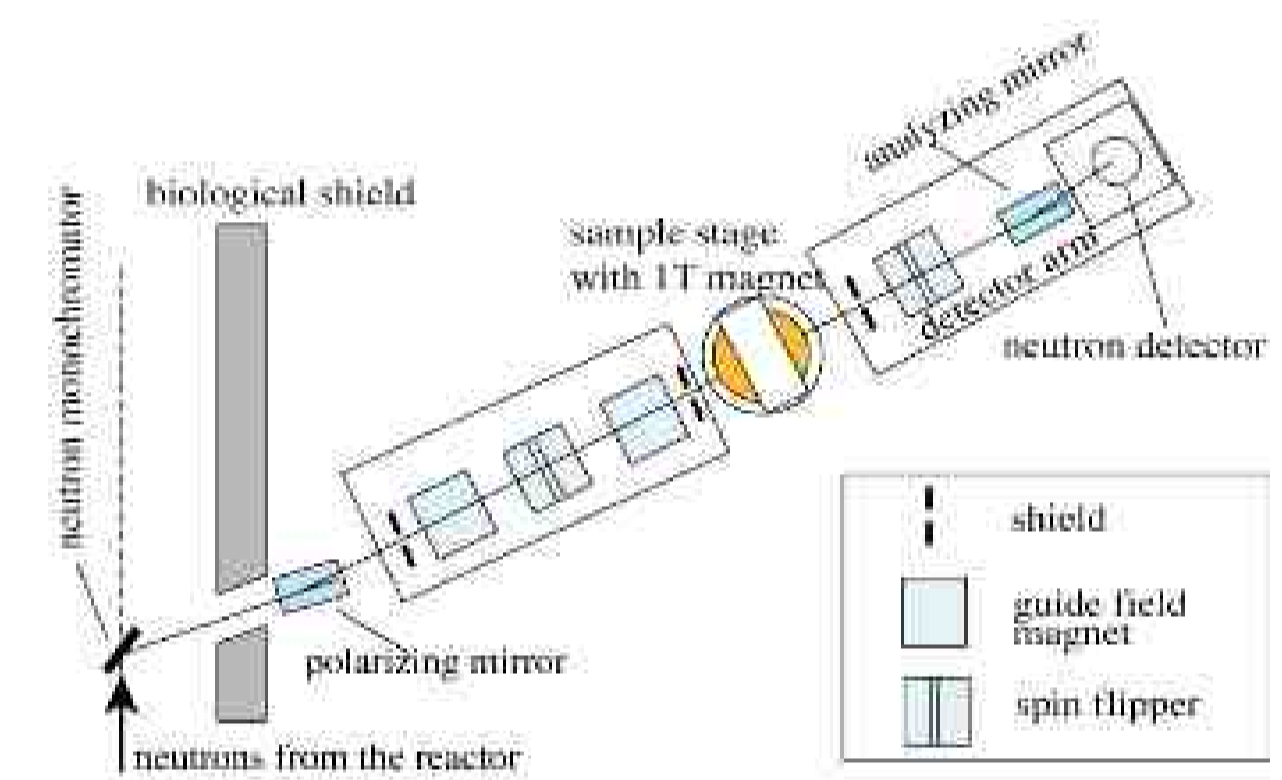


図1 偏極中性子反射率モードにおけるSUIREN実験配置

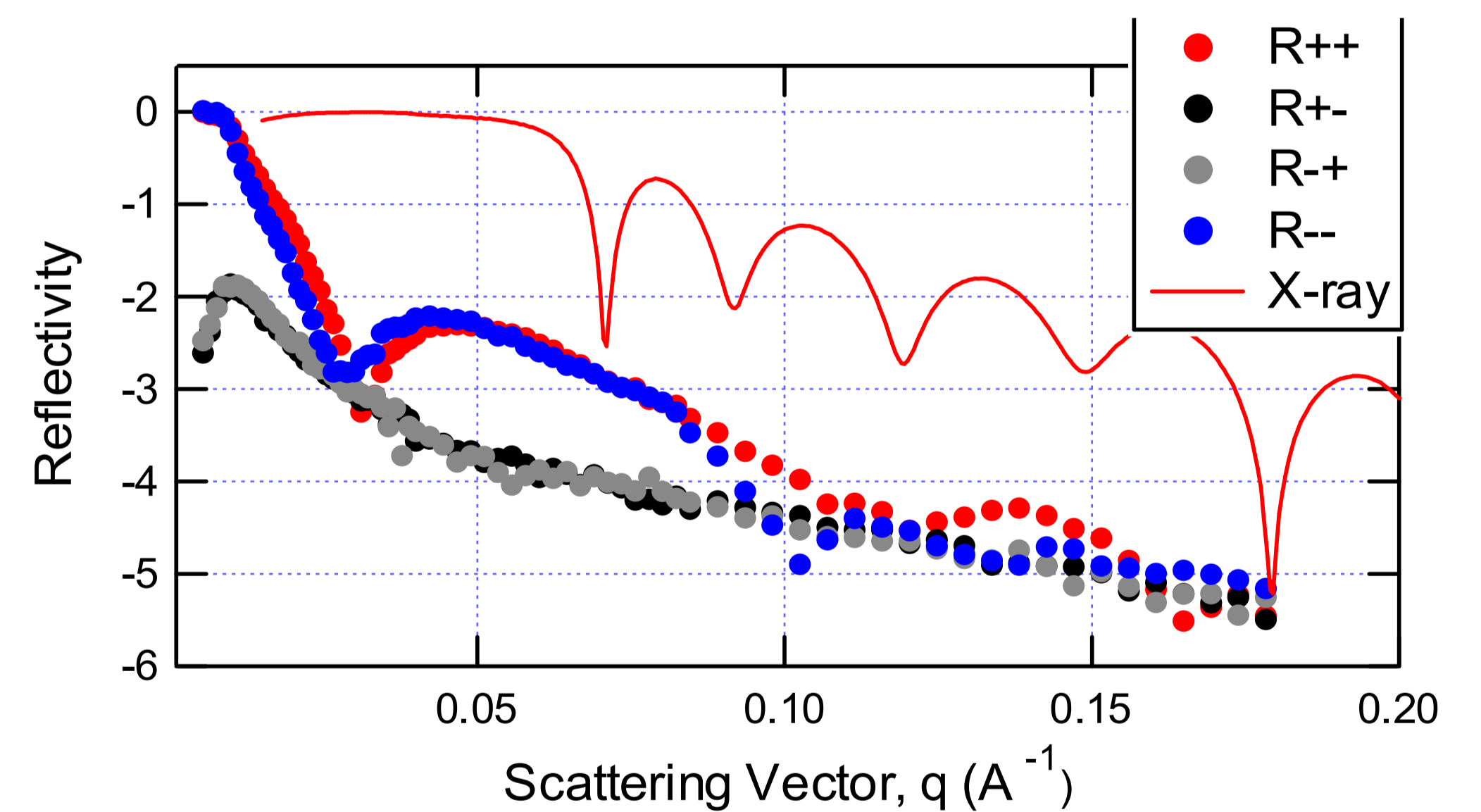


図2 (a) MnIr(3)/CoFe系試料の偏極中性子反射率およびX線反射率の測定結果。Jk=0.1 erg/cm<sup>2</sup>。

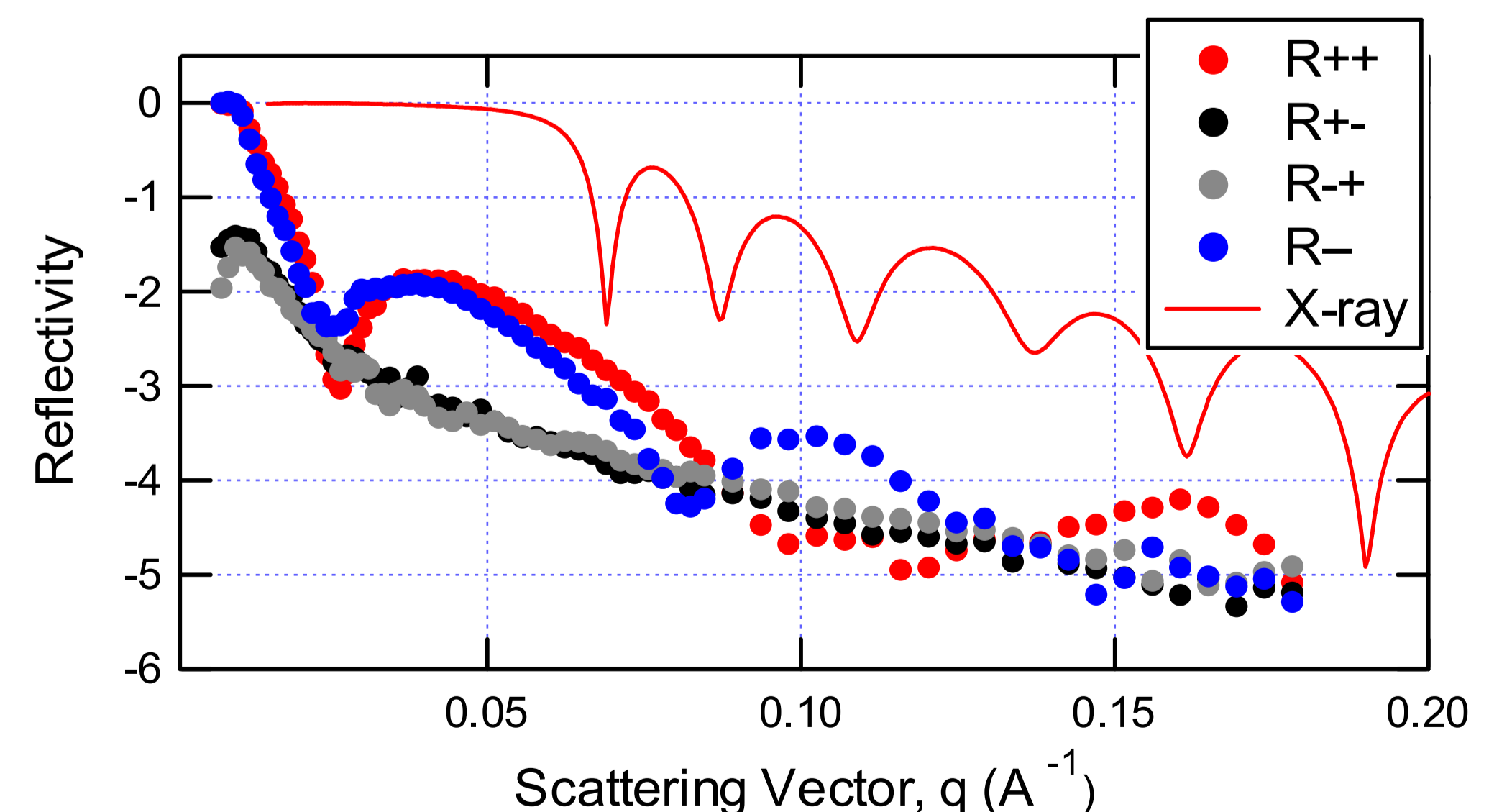


図2 (b) MnIr(5)/CoFe系試料の偏極中性子反射率およびX線反射率の測定結果。Jk=0.5 erg/cm<sup>2</sup>。

## 参考文献

- [1] M. Tsunoda et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 172501 (2006). [2] T. Hirano et al., SPring-8 Experimental Report (2006B). [3] G. P. Felcher et al., Rev. Sci. Instrum. **58**, 609 (1986). [4] D. Yamazaki et al., JAEA-Technology 2007-030, 1-21 (2007). [5] S. Roy et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 047201 (2005).

# 中性子反射率法による シロキサン樹脂膜の評価

利用者 ○今瀬肇<sup>1</sup>、八木康洋<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>日立化成工業（株）

## 1. はじめに

半導体集積回路の技術分野において、年々その設計サイズは縮小化の方向に向かっており、それに伴って層間絶縁膜の低誘電率化が図られて来た。具体的には材料系としてメチルシルセスキオキサン（CH<sub>3</sub>SiO<sub>1.5</sub>）系を用い、更には膜の中に細孔構造を導入し、空気の低い誘電率を利用することで比誘電率の値が3以下となるような材料が検討されている。しかしながら、細孔構造を有する設計においては銅の拡散が起これると考えられ、その拡散の起点である薄膜と基板の界面を上手に評価することが望まれている。そこで、中性子測定の可能性を探るため、Si基板上に作成したシロキサン樹脂膜（CH<sub>3</sub>SiO<sub>1.5</sub>系）の中性子反射率測定を行った。

## 2. 実験方法

シロキサン樹脂の溶液をエトキシシランの加水分解によって作成し、5インチSiウエハにスピンコート／加熱処理することにより成膜した。比較データを取るためにX線反射率測定を行ったが、これはリガク製のX線回折装置ATX-Gにて実施した。中性子反射率測定はJRR-3原子炉のC2-2ビームラインに設置されたSUIREN反射率計を用いて行った。

## 3. 実験結果

図1にX線反射率測定および解析の結果を示す。これはSi基板の膜厚846.7 Åのシロキサン樹脂膜のモデルで十分フィッティング可能であった。Si基板の密度、表面粗さはそれぞれ2.33 g/cm<sup>3</sup>、8.68 Åで、シロキサン樹脂膜のそれらは1.32 g/cm<sup>3</sup>、10.1 Åであった。この時のフィッティングのR値は3.20%であった。中性子反射率測定および解析の結果を図2に示す。この場合、Si基板に1層のシロキサン樹脂膜を考えただけではフィッティングが不十分であったが（R値4.08%）、Si基板上と膜厚約800 Åのシロキサン樹脂膜との間に膜厚約70 Åの界面層を考えた場合にフィッティングが収束するようになった。それぞれの成分の散乱長密度を深さプロファイルとして図3に示す。R値は3.47%であったが、界面層の散乱長密度の見積りはまだ不十分と考えられ、現在、精密に解析しているところである。

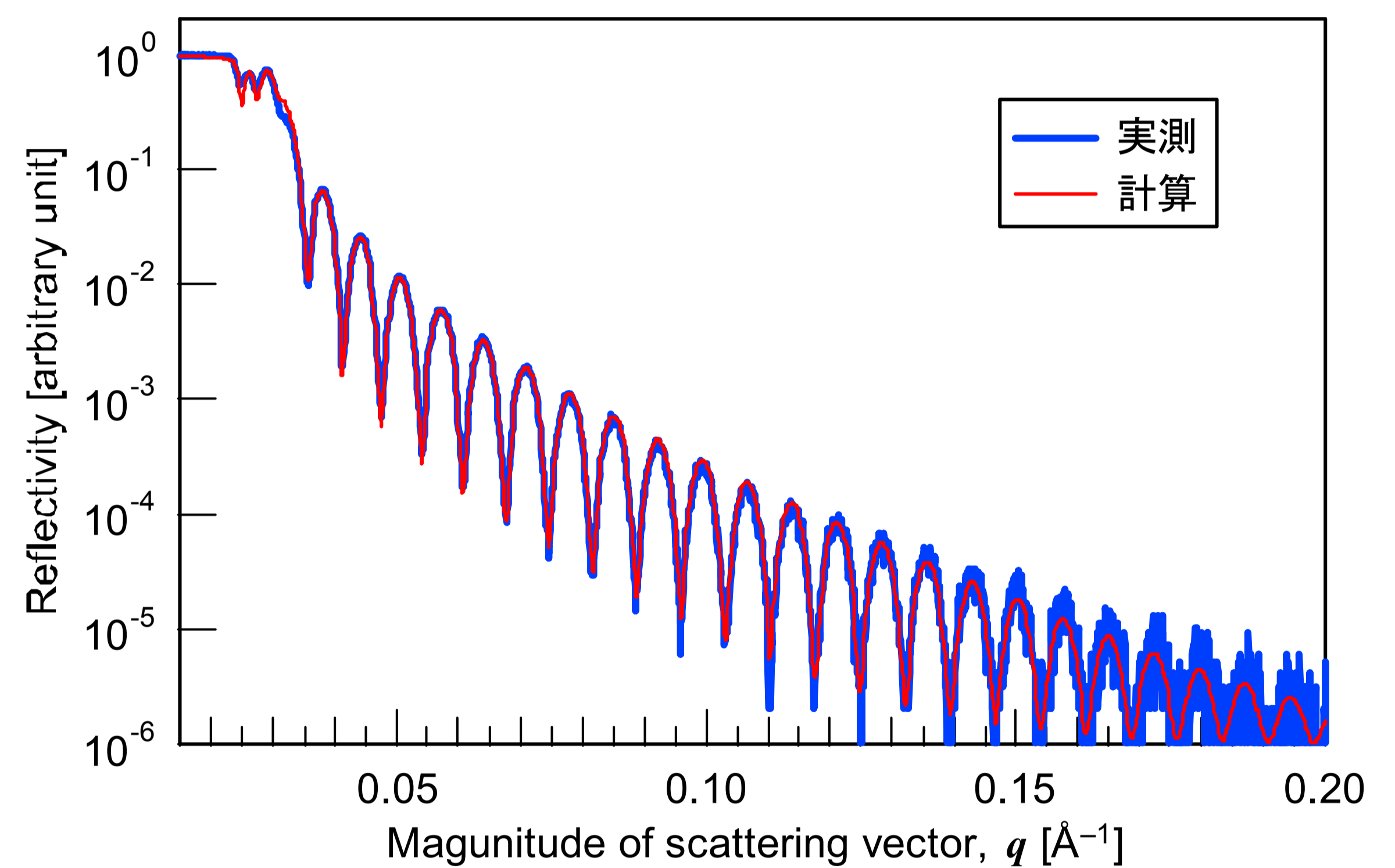


図1 X線反射率測定および解析の結果

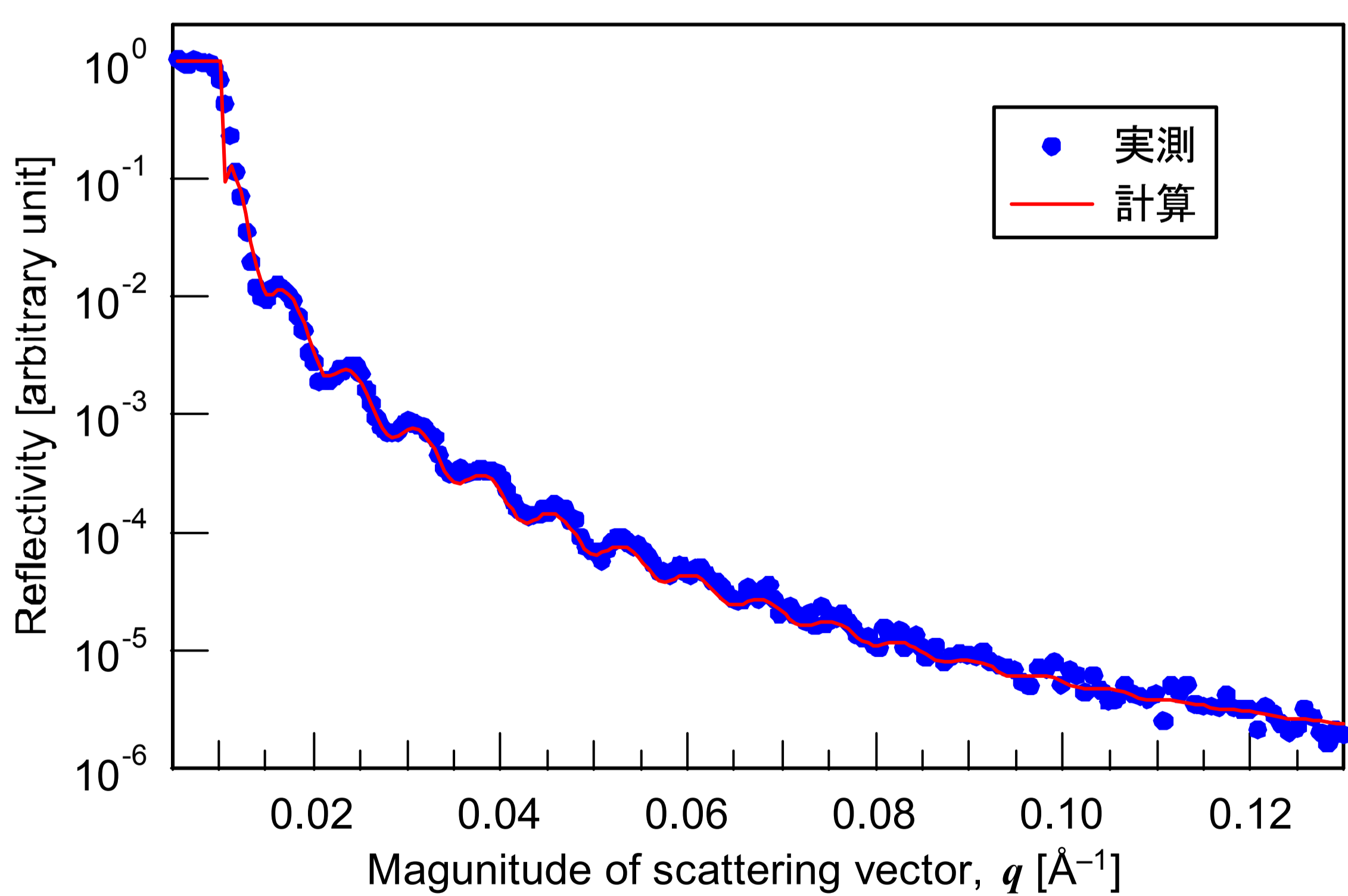


図2 中性子反射率測定および解析の結果

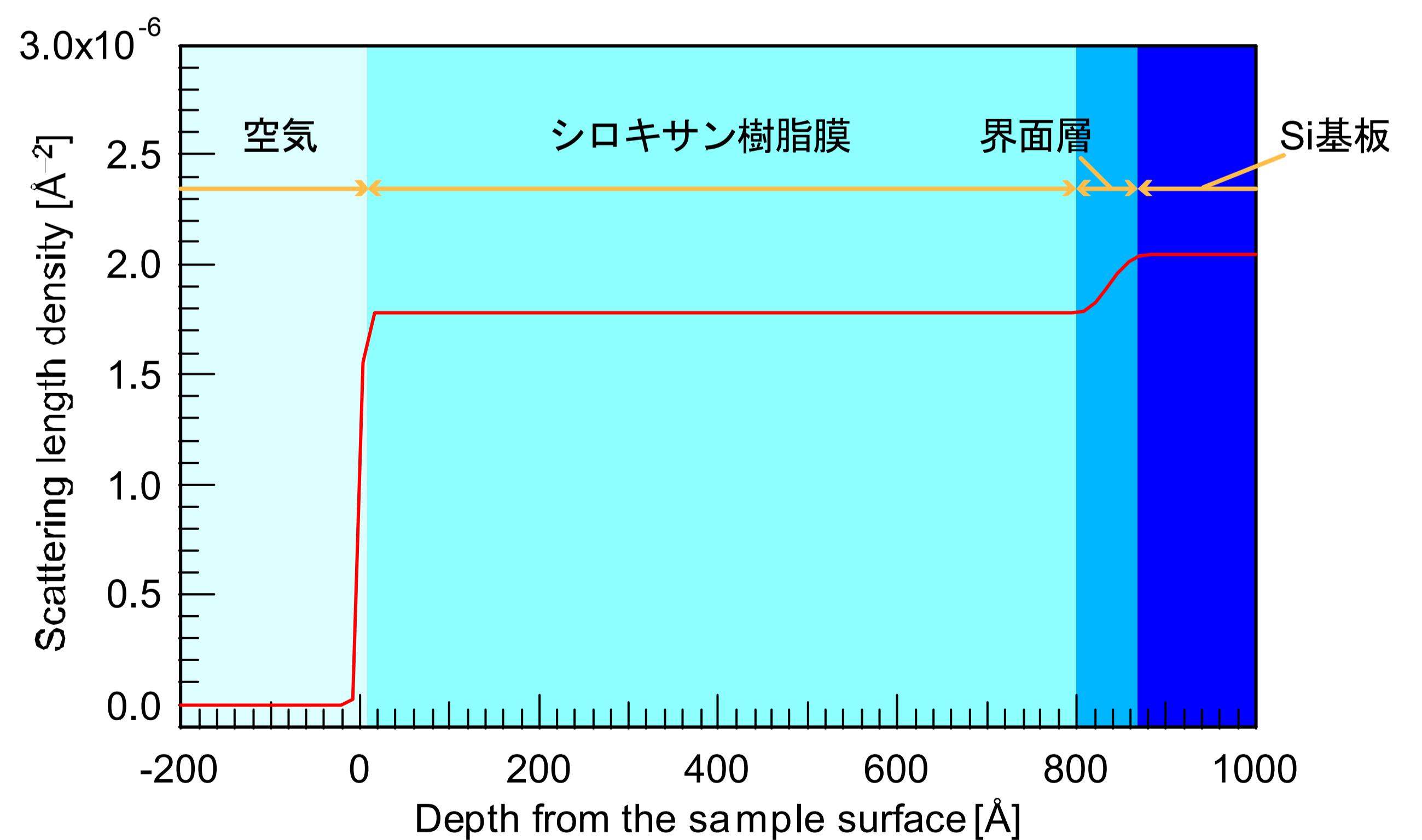


図3 散乱長密度の深さプロファイル

## 4. まとめ

以上、Si基板上に作成したシロキサン樹脂膜の中性子反射率測定を行った。その結果をX線反射率測定の結果と比較することによって、同法の界面評価における有用性を見出した。なお実験では、実際の系に近い銅とシロキサン樹脂界面を作った試料の測定も行っており、上記解析を完了してから、順次こちらの測定の解析も進めていく予定である。

# 中性子反射率法によるシロキサン樹脂膜の 界面評価

利用者 ○今瀬肇<sup>1</sup>、八木康洋<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>日立化成工業（株）

## 1. はじめに

半導体集積回路の技術分野において、年々その設計サイズは縮小化の方向に向かっており、それに伴って層間絶縁膜の低誘電率化が図られて来た。具体的には材料系としてメチルシルセスキオキサン（ $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ ）系を用い、更には膜の中に細孔構造を導入し、空気の低い誘電率を利用することで比誘電率の値が3以下となるような材料が検討されている。しかしながら、層間絶縁膜と配線材の銅が接すると銅の拡散が起こると考えられ、その拡散の起点である薄膜と基板の界面を詳細に評価することが望まれている。そこで、シロキサン樹脂中の銅の拡散を評価するため、銅膜付Si基板上に作成したシロキサン樹脂膜（ $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ 系）の中性子反射率測定を行った。

## 2. 実験方法

シロキサン樹脂の溶液をエトキシシランの加水分解によって作成し、銅膜付5インチSiウエハにスピコート／加熱処理して成膜した。中性子反射率測定はJRR-3原子炉のC2-2ビームラインに設置されたSUIREN反射率計を用いて行った。また、比較データを取るため、リガク製X線回折装置ATX-Gを用いてX線反射率測定を行った。

## 3. 実験結果

図1にX線反射率測定および解析の結果を示す。シロキサン樹脂、Cu、Ta、Siに加えてシロキサン樹脂とCuの間に混合層の1層を想定し解析を行った。シロキサン樹脂膜の密度は $1.5 \text{ g/cm}^3$ と算出され、元々の膜密度 $1.3 \text{ g/cm}^3$ に比べて高い値となり、銅の拡散を確かめる事ができた。一方、中性子反射率測定の結果を解析結果とともにプロットすると図2のようになる。解析の結果、図3に示す散乱長密度プロファイルを得た。中性子反射率測定ではシロキサン樹脂の密度に相当する臨界角の落ち込みが見られず、密度の評価には至らなかったが、界面にシロキサン樹脂とCuの混合物層を見出す事ができた。両測定ともに下部層の膜成分については密度・膜厚ともに実際のものから大きくずれた解析値となった。

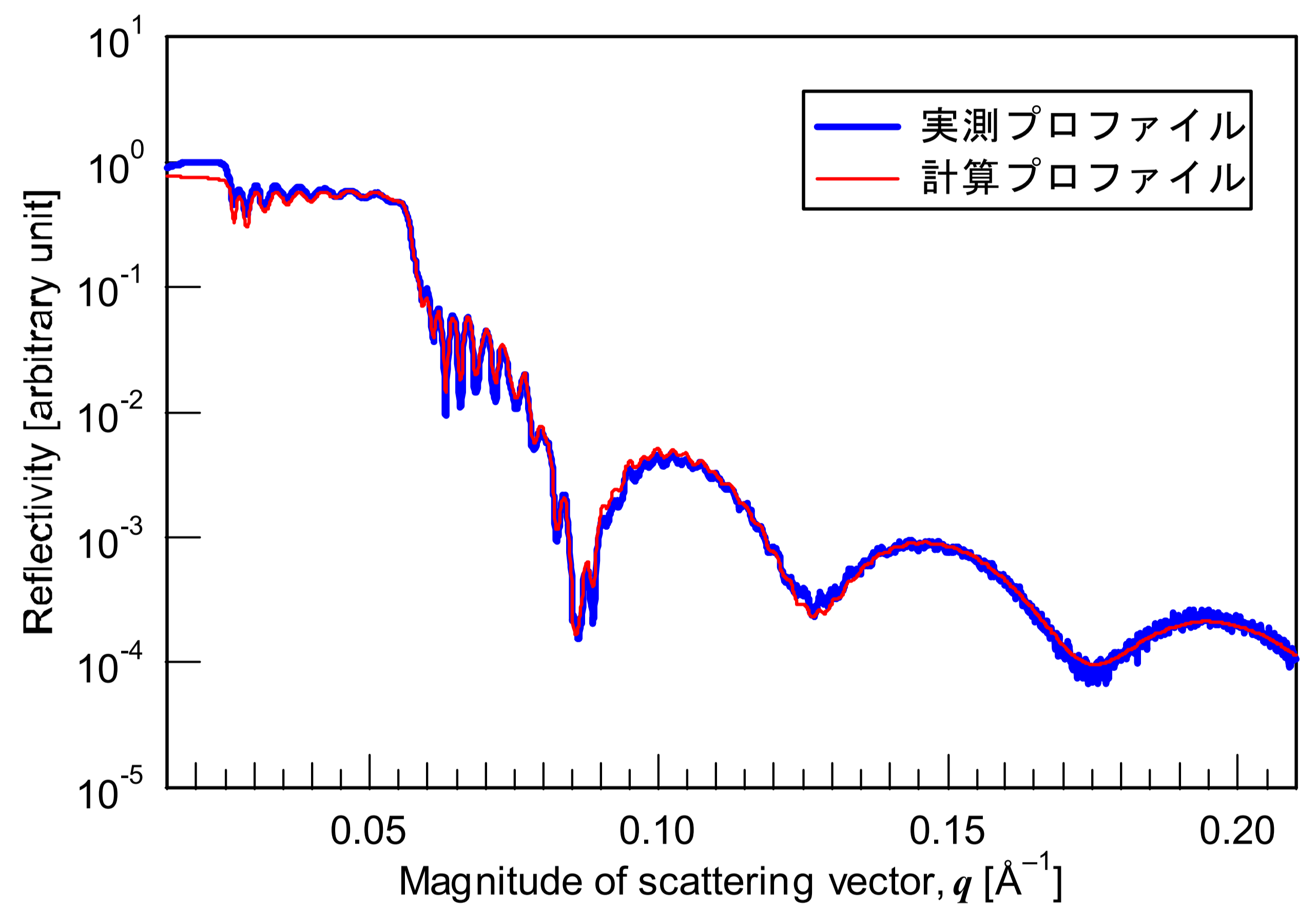


図1 X線反射率測定及び解析の結果

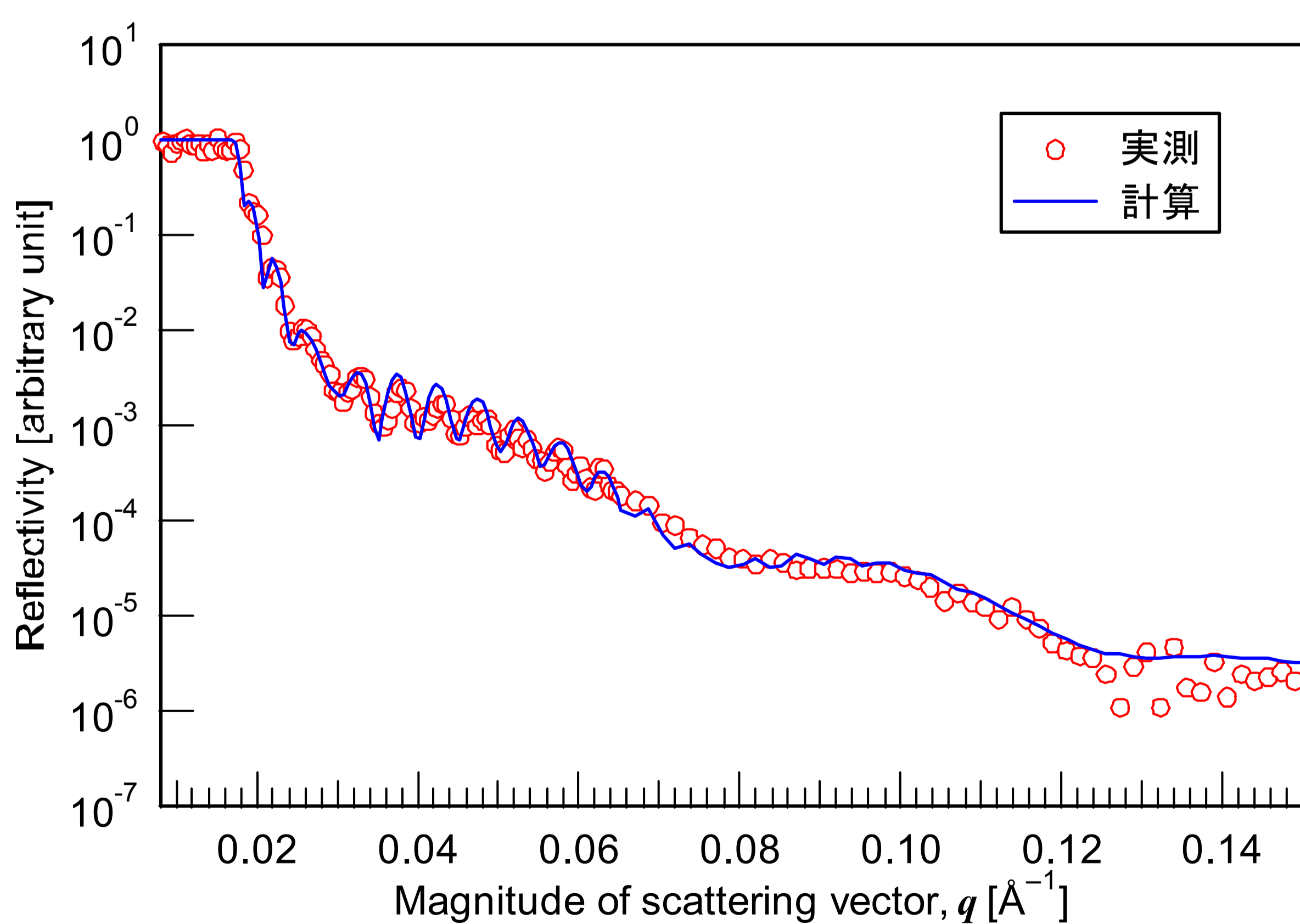


図2 中性子反射率測定および解析結果

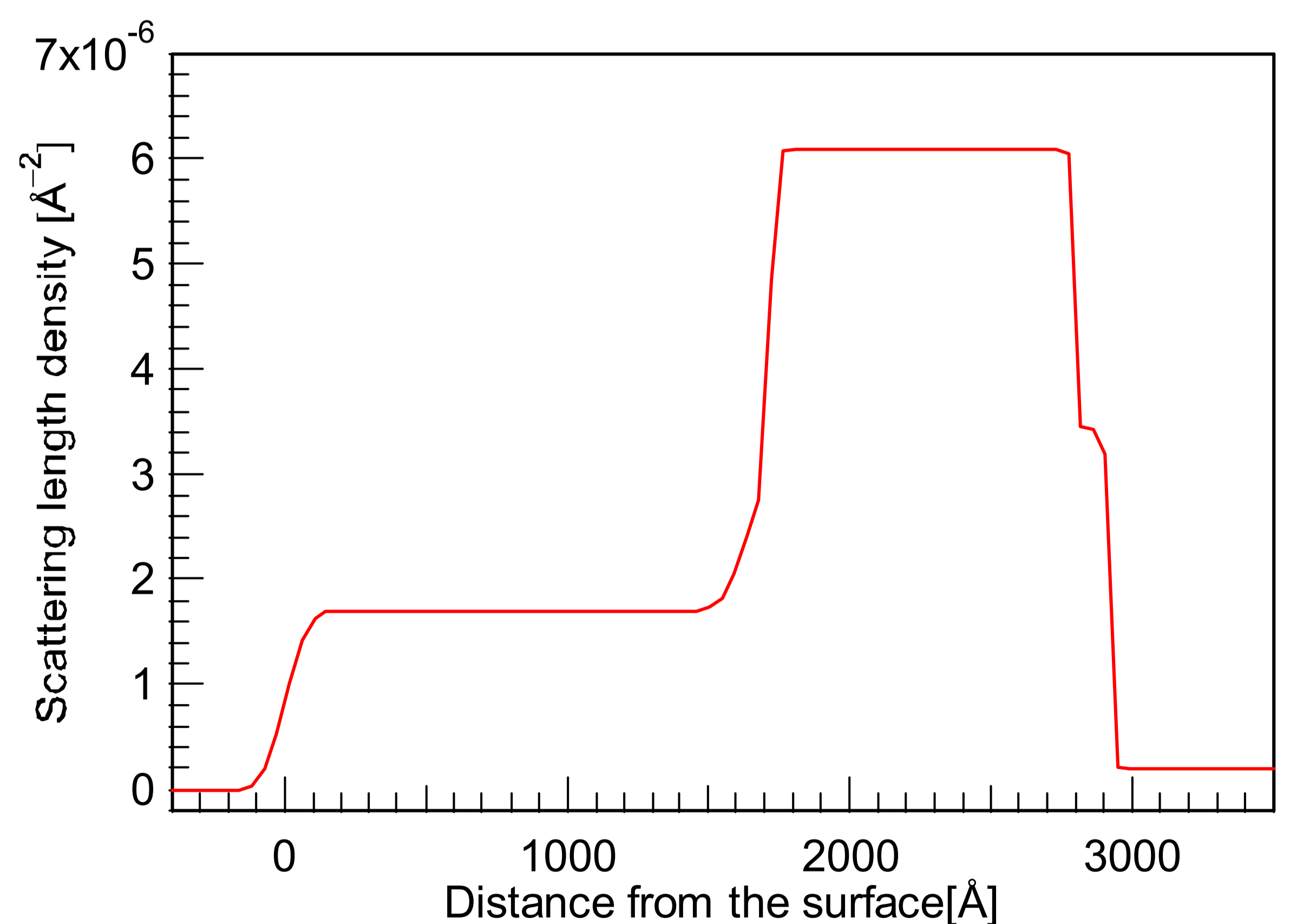


図3 散乱長密度の深さプロファイル

## 4. まとめ

以上、銅膜付Si基板上に作成したシロキサン樹脂膜のX線および中性子反射率測定を行った。両者の結果を併用する事によって界面の構造を評価することができ、また、シロキサン樹脂中の銅の拡散を確かめる事ができた。

# TiO<sub>2</sub>薄膜の5nm不完全極薄膜の薄膜密度の測定技術の調査

利用者 ○今瀬肇<sup>1</sup>、酒井千尋<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>日本板硝子テクノリサーチ株式会社

## 1. はじめに

近年の薄膜製品の高機能化や高性能化に伴い、汎用的な分析装置である市販のX線回折装置を用いた測定では、通常の回折測定のみならず反射率や小角散乱の測定など広範囲な試験分析の技術が要求されている。このような試験分析において、X線反射率測定（XRR）は、数nm以下の極薄膜に対して、膜厚や密度あるいは表面と界面のラフネスの測定など、従来の測定技術では対応が困難であった薄膜の物性値に関する測定や評価を可能にした。

これらのX線反射率測定においては、測定や解析の理論や原理に対してはほぼ確立している。しかしながら、数nm以下の極薄膜の解析においては、それらの薄膜や多層膜の最表面や界面の状態の変化に伴って、薄膜の層数を増やした解析モデルや、薄膜層中での傾斜した密度分布、あるいは膜厚を超えた表面や界面のラフネスの設定など、通常ではそれらの適用に疑問な部分も解析された結果に含まれることがある。特に、数nm膜厚の薄膜の場合には、最表面部分においては理想的な3次元結晶を形成しているとは考えにくく、また、空気層などとnmオーダーで平坦でない界面を構成している可能性が高い。このような、表面や界面の状態に対して、特に中性子線を用いた反射率測定では軽元素の検出感度が高いこともあり、比較的界面の状態を正確に測定できる可能性を含んでいると思われる。また、上記のX線反射率（XRR）の測定と解析の妥当性の検証のためにも、新たに中性子線を用いた反射率測定を行い、正しい界面情報と薄膜の密度を求めらる中で、数nm以下の極薄膜の実体を解明して製品開発の基礎データとしていきたいと考えている。

## 2. 実験方法

汎用的な真空成膜装置（マグネトロン・スパッタ成膜装置）を用いて、ガラス基板上に成膜された酸化クロム膜（Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>）と、さらにその薄膜上にスパッタ成膜されたTiO<sub>2</sub>膜を測定サンプルとして用いた。今回の測定では、上記のTiO<sub>2</sub>/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Glass基板のサンプルに対して、TiO<sub>2</sub>膜の膜厚が5nmと10nmを用いた（いずれも成膜時の設定値）。

## 3. 実験結果

図1は、TiO<sub>2</sub>(5nm)/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(5nm)/Glass基板のX線反射率測定の結果を示した図である。X線反射率測定の結果から、上記の薄膜サンプルの膜構造は、数nmレベルの膜厚を有するが（TiO<sub>2</sub>膜：6.85nm、Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>膜：5.71nm）、それぞれの薄膜に対しては異なる密度の層を2層設定することで測定結果とのほぼ妥当な計算結果を得ている。X線反射率測定では、多くの場合にはこのように薄膜の層数を増やしなが測定結果と解析結果の一致を目指す。そのため、得られた密度の値が妥当なものであるかを検証する必要があると考えていた。

上記のサンプルに対して中性子線反射率測定を行なった結果を図2に示す。また、図2にはそれぞれの薄膜に対する散乱長密度分布の概要も示した。中性子線を用いた反射率測定では、それぞれの薄膜や基板の界面からの反射波によって形成される干渉曲線がX線反射率のものよりも単純なパターンを示す。また、散乱長密度分布の図からもわかるように、TiO<sub>2</sub>膜とCr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>膜の界面、およびTiO<sub>2</sub>膜の最表面部分の密度分布に対しては、徐々に変化している状況を再現していることがわかる。

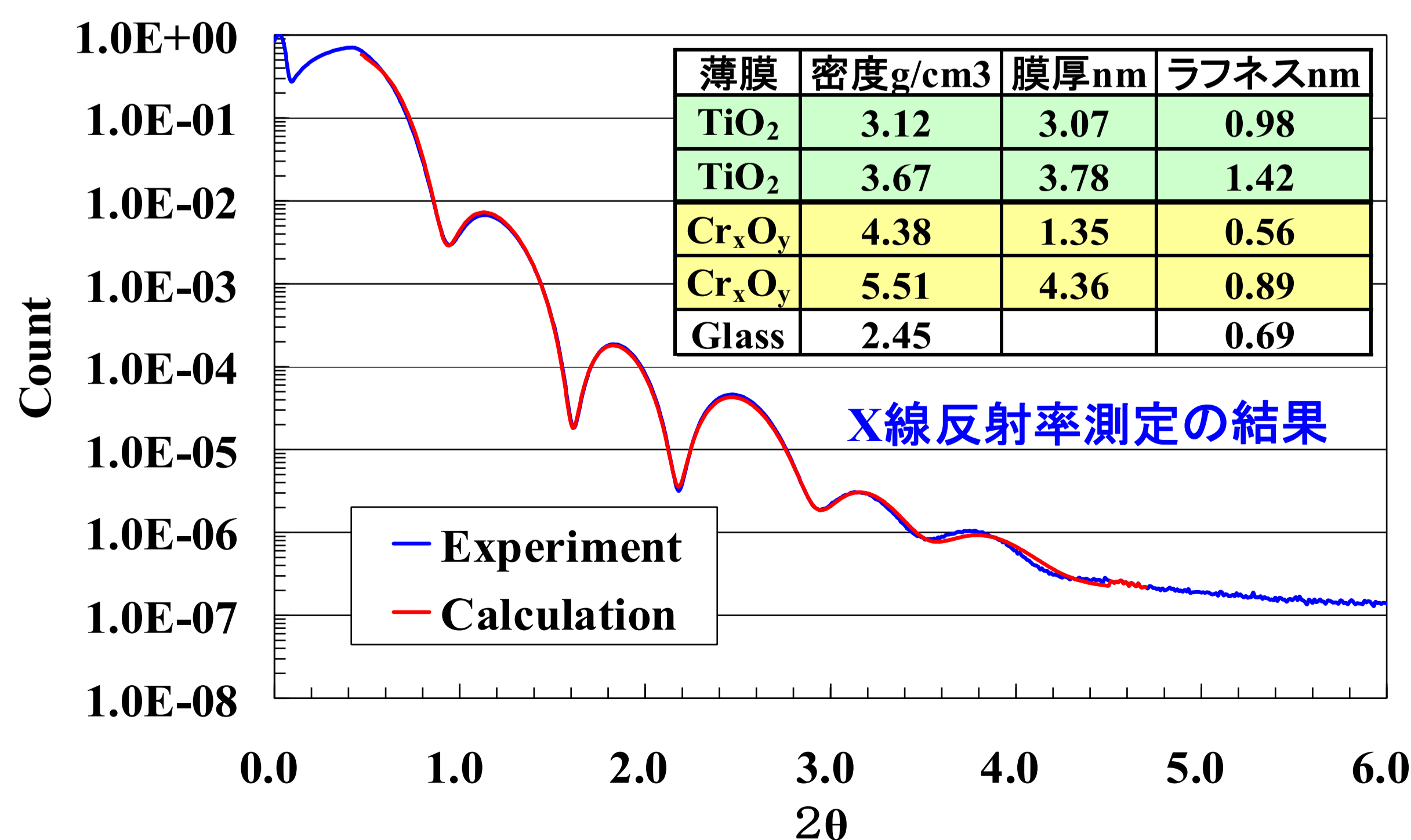


図1. 5nmTiO<sub>2</sub>膜のX線反射率測定と解析の結果

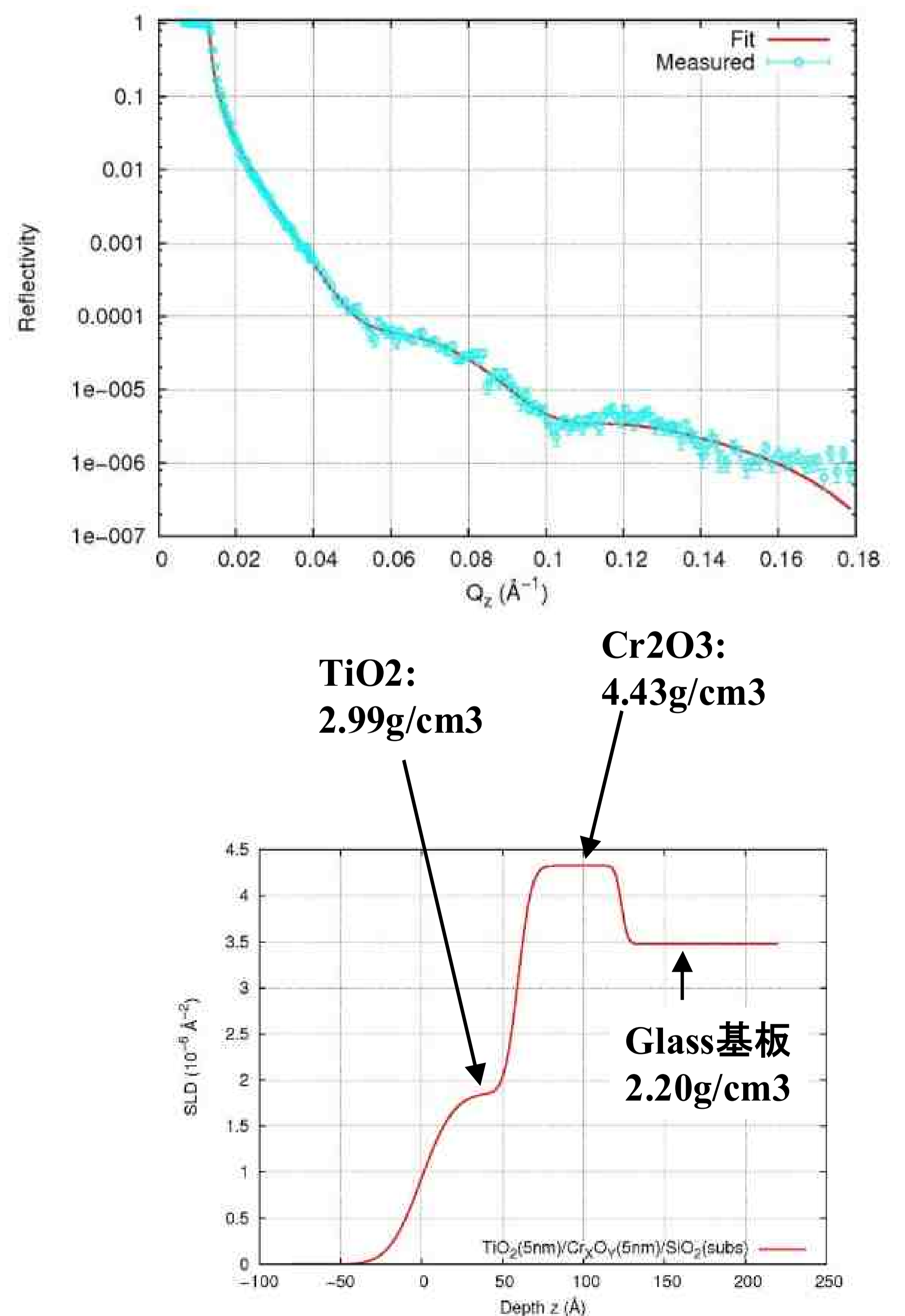


図2. 中性子線反射率の測定結果と解析結果

これらの解析の結果から得られた密度と膜厚は、X線反射率測定で得られた結果に対して、密度は大まかには似た数値に収束し、また、膜厚もオーダー的には類似の値になった。ただし、ここでは示さないが、ラフネスはオーダー的には非常に良く一致している(図3を参照)。

図4はTiO<sub>2</sub>(10nm)/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(5nm)/Glass基板のX線反射率の測定結果を示し、また、図5は同じサンプルの中性子線反射率の測定結果を示している。

これらの図から、TiO<sub>2</sub>薄膜の膜厚が10nmのサンプルにおいても、大まかには整合的な解析結果が得られており(X線反射率: 10.79nmに対して中性子線反射率: 9.13nm)、また散乱長密度分布のグラフからもTiO<sub>2</sub>薄膜中の密度の分布が成膜時の状況をよく反映したものであることがわかった。

| 薄膜                             | 密度g/cm <sup>3</sup> |      | 薄膜                             | 膜厚nm |      |
|--------------------------------|---------------------|------|--------------------------------|------|------|
|                                | X線                  | 中性子線 |                                | X線   | 中性子線 |
| TiO <sub>2</sub>               | 3.12                | 3.00 | TiO <sub>2</sub>               | 3.07 | 5.97 |
| TiO <sub>2</sub>               | 3.67                |      | TiO <sub>2</sub>               | 3.78 |      |
| Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | 4.38                | 4.43 | Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | 1.35 | 6.37 |
| Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | 5.51                |      | Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | 4.36 |      |
| Glass                          | 2.45                | 2.20 | Glass                          |      |      |

図3. 中性子線を用いた反射率測定から得られた膜厚と密度の計算値とX線反射率測定の計算結果との比較

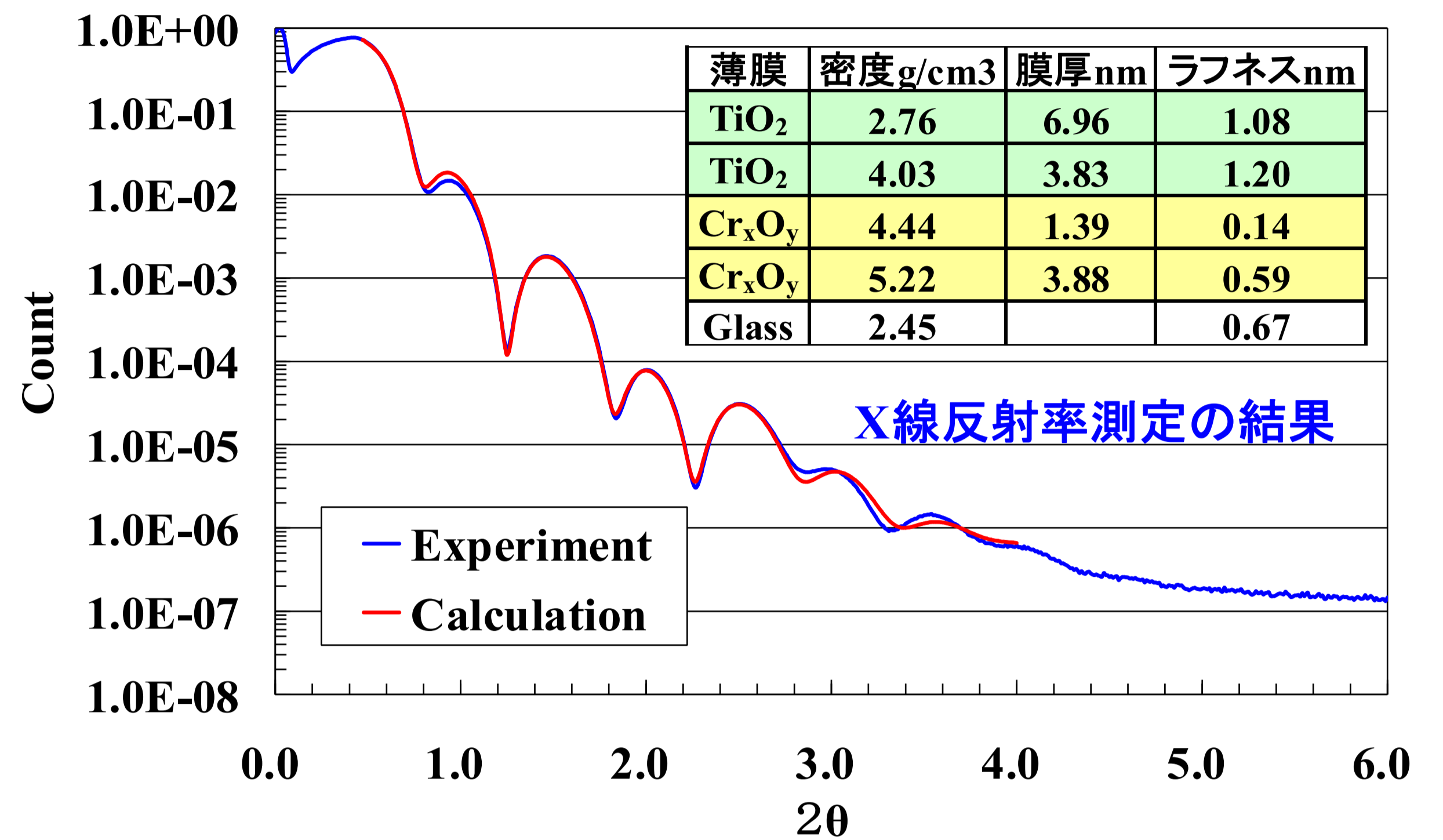
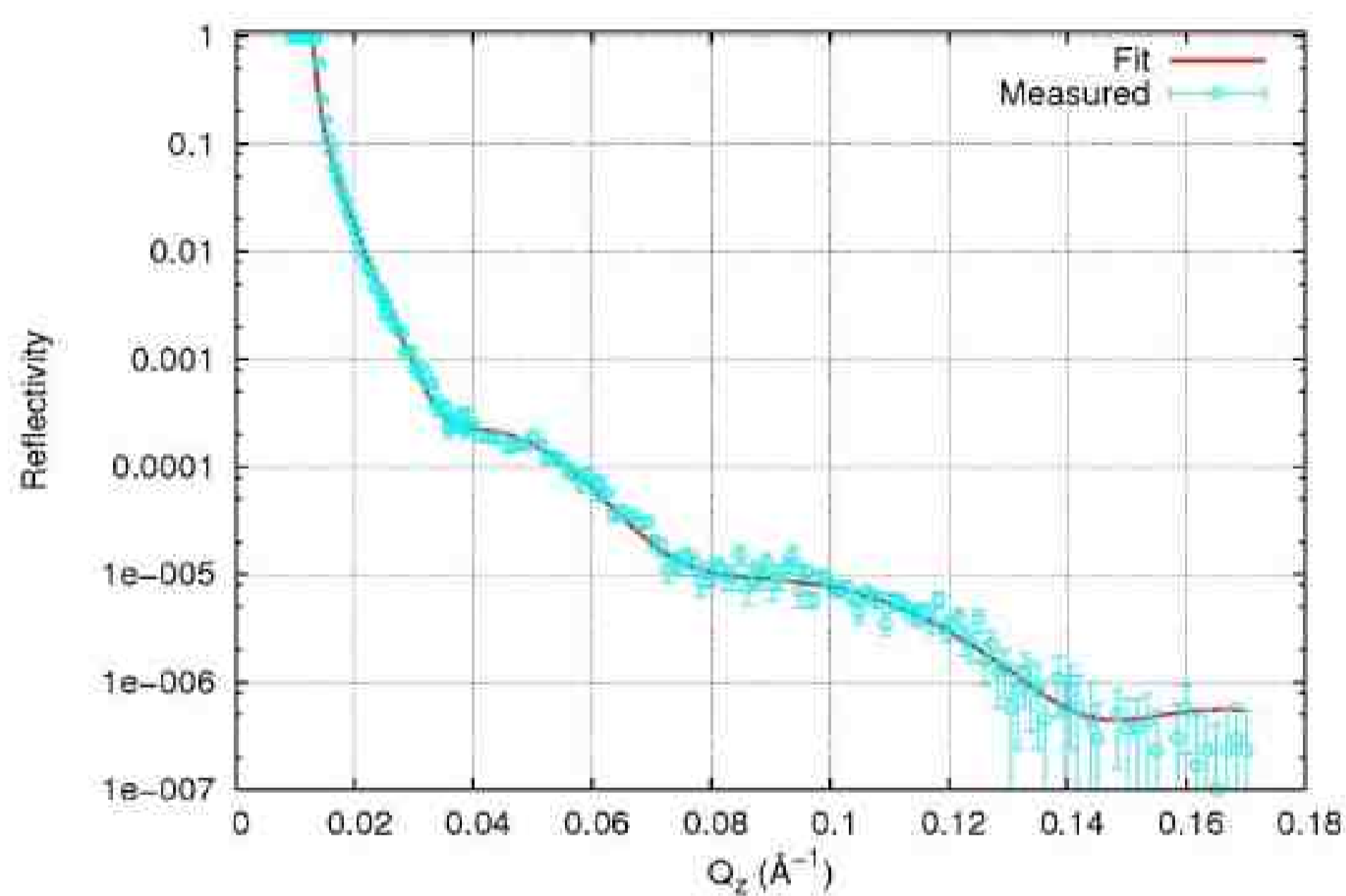


図4. TiO<sub>2</sub>(10nm)/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(5nm)/Glass基板のX線反射率の測定結果



|                                | 散乱長密度                     | 質量密度                   | 膜厚      | ラフネス     |
|--------------------------------|---------------------------|------------------------|---------|----------|
| TiO <sub>2</sub>               | 1.986E-06 Å <sup>-2</sup> | 3.19 g/cm <sup>3</sup> | 91.31 Å | 28.898 Å |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.032E-06 Å <sup>-2</sup> | 4.12 g/cm <sup>3</sup> | 88.24 Å | 5.813 Å  |
| SiO <sub>2</sub>               | 3.475E-06 Å <sup>-2</sup> | 2.20 g/cm <sup>3</sup> | 基板      | 3 Å      |

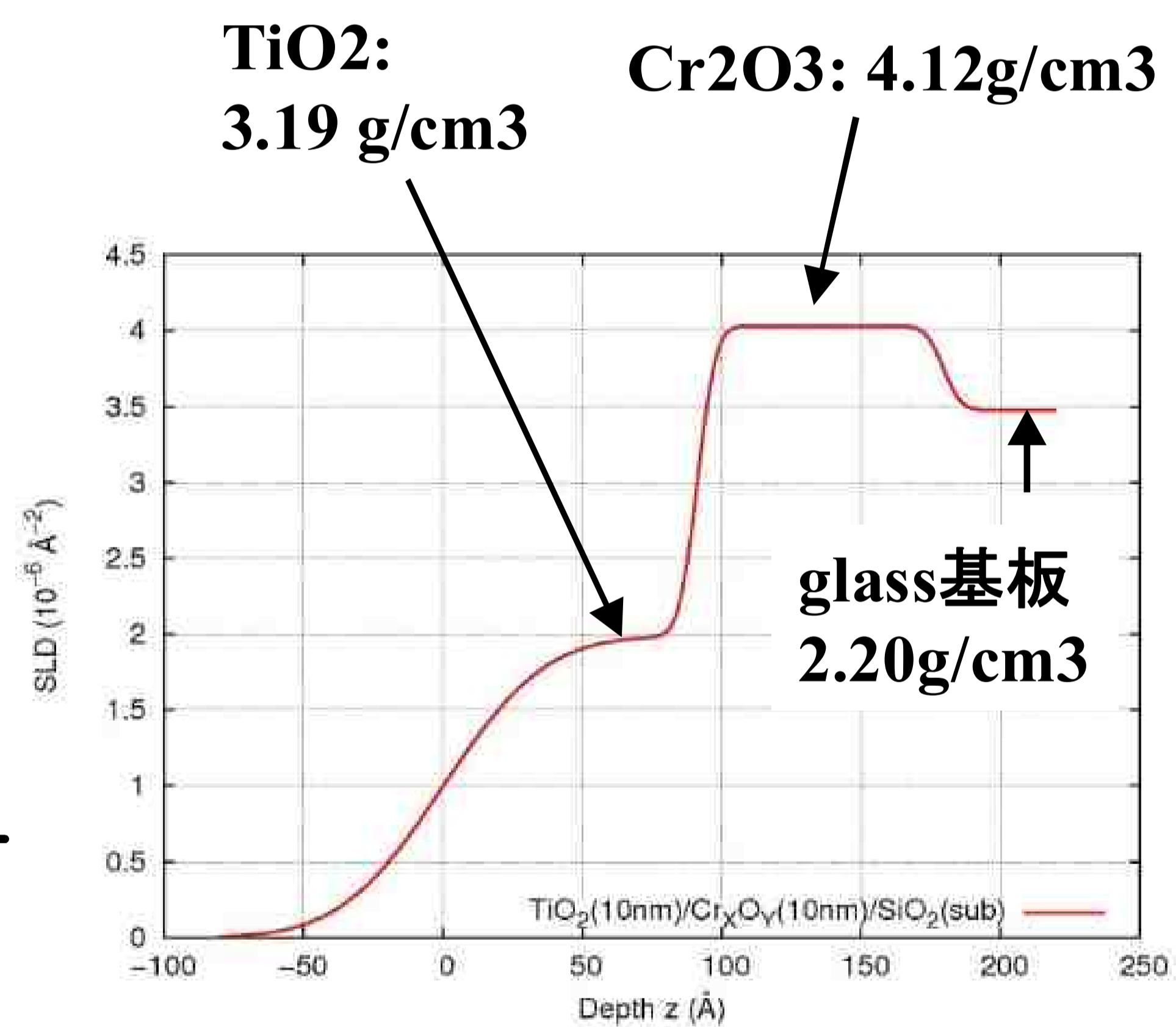


図5. TiO<sub>2</sub>(10nm)/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(5nm)/Glass基板の中性子線反射率の測定結果

#### 4. まとめ

JRR-3の中性子線反射率計(SUIREN)を用いたTiO<sub>2</sub>(5nmと10nm)/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(5nm)/Glass基板サンプルの反射率の測定と解析の結果から以下のことが明らかになった。

- 1) 5nm膜厚のTiO<sub>2</sub>薄膜の密度は最も高いところでも2.99g/cm<sup>3</sup>前後で、TiO<sub>2</sub>結晶(ルチル: rutile)の密度(4.26g/cm<sup>3</sup>)に比べてかなり小さくなっている。また、密度の値は最表面に向かって減少している。10nm膜厚品でも同様な傾向が確認された。
- 2) TiO<sub>2</sub>薄膜の最表面とTiO<sub>2</sub>/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>界面での密度分布は、成膜時の設計値や予測に近いものが得られた。
- 3) 中性子線反射率の測定と解析の結果はX線反射率の結果とほぼ整合的である。また、中性子線を用いた反射率測定の方が実際の薄膜の密度分布に近いと思われるが、複雑な多層膜の解析が可能か否かは不明であるので今後の課題と考えられる。