

多層膜中の酸化物膜に挟まれる10nm金属膜の 正確な膜厚と密度の測定技術

利用者 ○今瀬肇¹、酒井千尋²

所属 ¹茨城県企画部、²日本板硝子テクノリサーチ株式会社

1. はじめに（背景、目的）

ガラス基板上の薄膜には、各種の物理的な機能を有する多層膜が多く存在する。そのような多層膜の中で、酸化物/金属/酸化物/ガラス基板の膜構造を有する多層膜は、光学的特性を制御するために汎用的に用いられているものである。これらの多層膜においては、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて膜構造の正確な解析が行なわれているが、酸化物膜に挟まれて10nm以下の金属膜が存在する場合には、TEMでも画像コントラスト的に分離することはしばしば困難である。特性X線分析装置（EDX）などを用いた組成分析においても、これらの金属膜の膜厚は10nm程度と非常に薄いため十分な解析ができていない。X線を用いた反射率測定では、国内外においてもこのような多層膜の測定と解析が行なわれており、膜厚や密度の測定が行なわれているが、複数の金属膜が接する場合には十分な解析ができていないのが現状である。弊社でも、上記のX線反射率の測定と解析を行って、数nmレベルの金属膜の分離と酸化物膜を含めた多層膜の全体での膜構造解析を行なっているが、得られた結果の妥当性に対しては、未だに十分と判断できる他の評価技術を把握していない。以上の理由で、平成19年度にJRR-3のトライアルユースで行なった「数nmのTiO₂極薄膜の膜厚や密度分布の解析」で、実用化が可能と判断された中性子線を用いた反射率測定を行なって、多層膜の正しい膜構造を把握し、信頼度の高い評価技術への応用を目指したいと考える。さらに、平成20年度のトライアルユースでは、2月度にもマシンタイムの確保が可能となった。そのために、平成21年度の申請予定のガラス基板上有機単分子膜の中性子線による測定が可能かどうかを調査した。これらの結果も簡単に報告する。

2. 実験方法

ガラス基板上の多層膜サンプルは、汎用的な真空成膜装置（マグネトロン・スパッタ成膜装置）を用いて試作されたものである。膜構造は、酸化物/金属/金属/酸化物/ガラス基板であり、既にX線反射率測定（XRR）と透過型電子顕微鏡（TEM）による観察では以下の膜構造を有することがわかっている。

ZnO(45.1)/Zn(1.2)/Ag(5.6)/ZnO(43.4)/Glass （ ）内は膜厚nmを示す。

JRR-3の反射率測定装置（SUIREN）を用いた測定と解析を行って、密度（散乱長密度から計算）、膜厚、および表面と界面のラフネスの解析を行った。また、上記のサンプルに加えて、さらに膜構造が複雑な酸化物/金属の多層膜の測定も行った。

3. 実験結果

図1は、ZnO/Zn/Ag/ZnO/Glass基板のサンプルに対する中性子線を用いた反射率測定の結果を示している。反射率測定では、図1に示した回折角度（Q値）に対して12時間以上を要した。図1に示した測定結果から、それぞれの薄膜の界面で反射された中性子線の干渉が高感度で測定できていることがわかる。今回の測定では、それぞれの薄膜は以下のような膜厚と密度の関係であると考えられる（図2を参照）。図2は、解析された散乱長密度を実密度に変換して、それぞれの薄膜に対する膜厚を考慮して密度分布を作成したものである。基板上的ZnOと最表面のZnOの密度が異なるが、ほぼ設計値に近い値が得られている。また、図3は同じ試料のX線反射率の測定と解析の結果を示している。X線を用いた場合には、反射率パターンが複雑になる傾向にある。これらの解析の結果から、中性子線とX線のそれぞれの反射率パターンから解析された多層膜の膜厚と密度は以下のように対比される。したがって、ZnO/Zn/Ag/ZnO/Glass基板の試料に対しては、中性子線を用いてもX線を用いても膜厚は比較的によく求められると考えられる。さらに、複雑な多層膜に対する膜厚と密度の解析を以下に行った（図4を参照）。未だ、それぞれの変数やパラメーター（散乱長密度や膜厚など）を十分に収束できていないが、ほぼ多層膜の構造と密度を把握できるようになったと考える。これらの解析の結果から、計算された多層膜の膜構造は以下の通りである。（ ）内は膜厚をnm単位で表示した。

Si₃N₄(5.0)/ZnO(15.8)/Si₃N₄(4.8)/ZnO(7.1)/TiO₂(2.8)/Ag(9.1)/ZnO(34.1)/Glass

解析の結果、得られたこれらの膜厚は、既に計測されたTEMによる値と比較してほぼ近い値を示しており、また、密度の解析結果も得られたことは、今後の多層膜の製品の評価に対しても大きな成果であると考えられる。次に、中性子線を用いた反射率測定の可否の判断をするために、2月度のマシンタイムで測定したガラス基板上有機単分子膜（FAS）の測定結果を示す。以下の測定では、データ解析に対して十分な時間が確保出来ていないので、測定結果のみで比較して示した（図5を参照）。図5に示されるように、有機単分子膜の状態の違いによって中性子線による反射率の状態が異なることがわかった。これらの結果が、有機単分子膜の膜厚や密度分布によるものか、あるいは下地膜の膜厚の違いによるものかなどに対しては、今後、さらにX線反射率測定や全反射インプレーンX線回折の結果も比較しながら明らかにしていきたいと考えている。ただし、今回の中性子線反射率測定のトライアルユースにおいて、従来では評価が全く出来なかった、有機単分子薄膜の膜厚や密度（深さ方向の密度分布）が詳細に把握できる可能性が高まったと考えている。これらの結果を、次年度のトライアルユースや一般公募でも活用して行きたい。

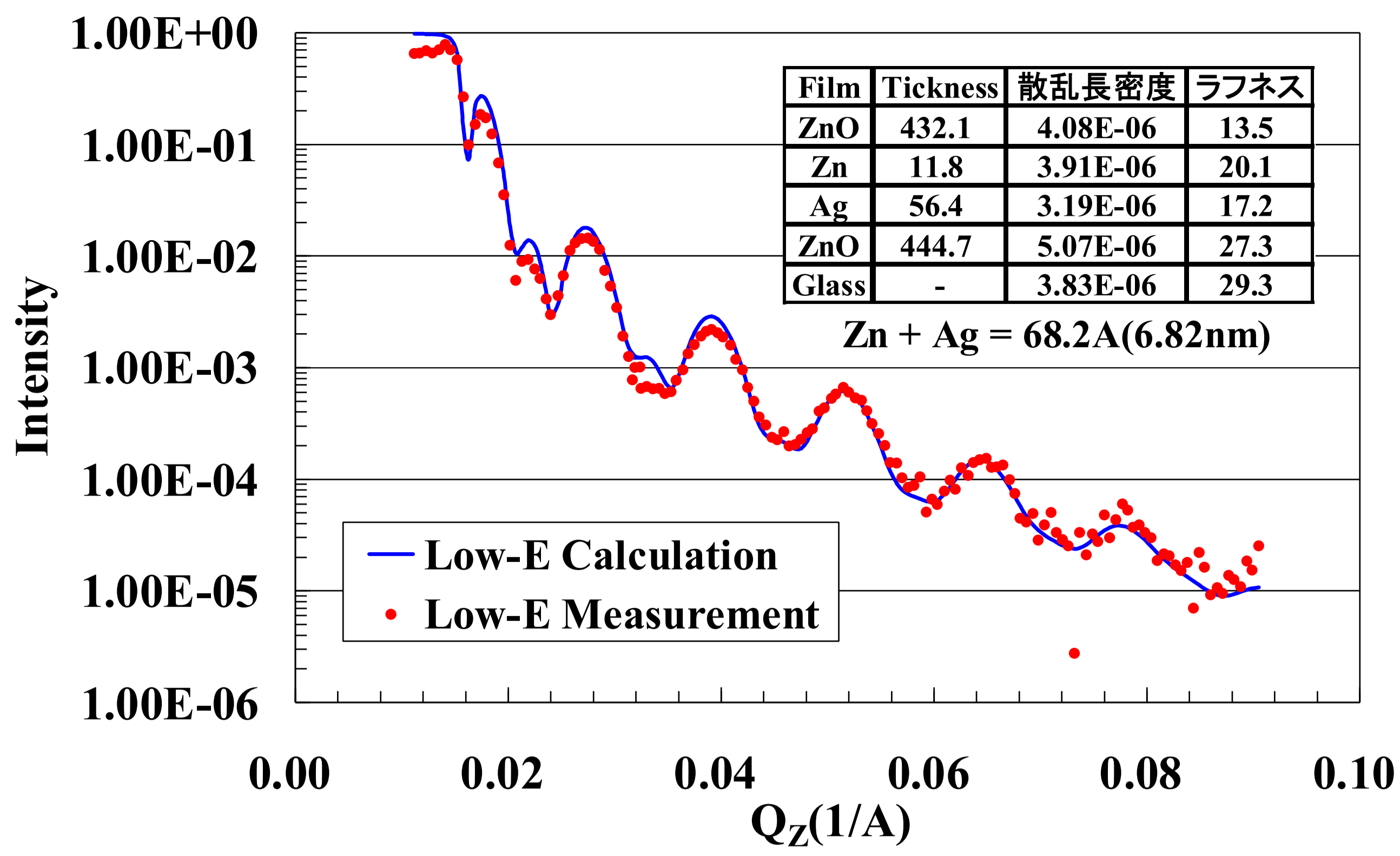


図1. ZnO/Zn/Ag/ZnO/Glass基板の中性子線反射率の測定結果

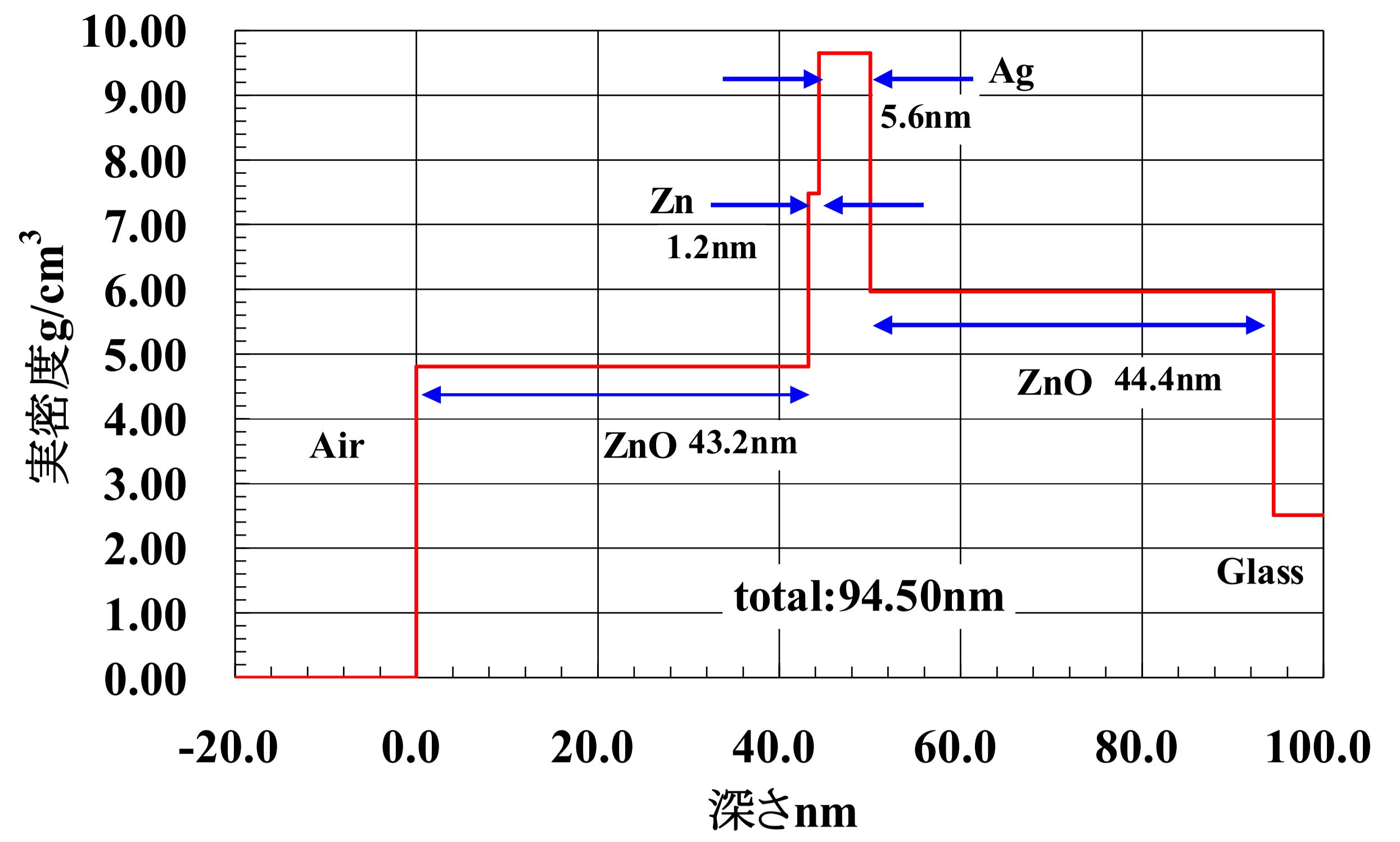


図2. ZnO/Zn/Ag/ZnO/Glass基板の密度分布の概要

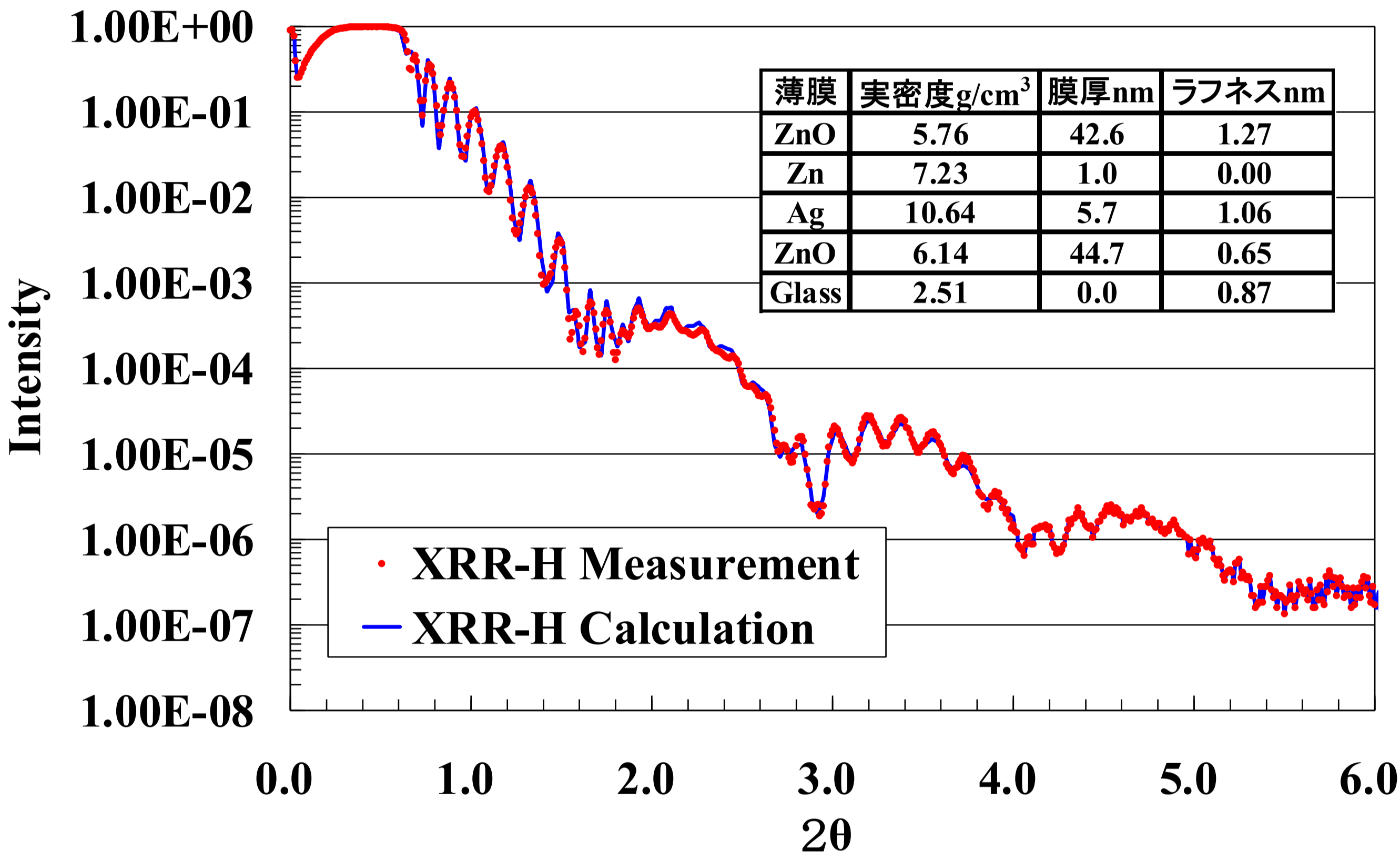


図3. ZnO/Zn/Ag/ZnO/GlassのX線反射率の解析結果

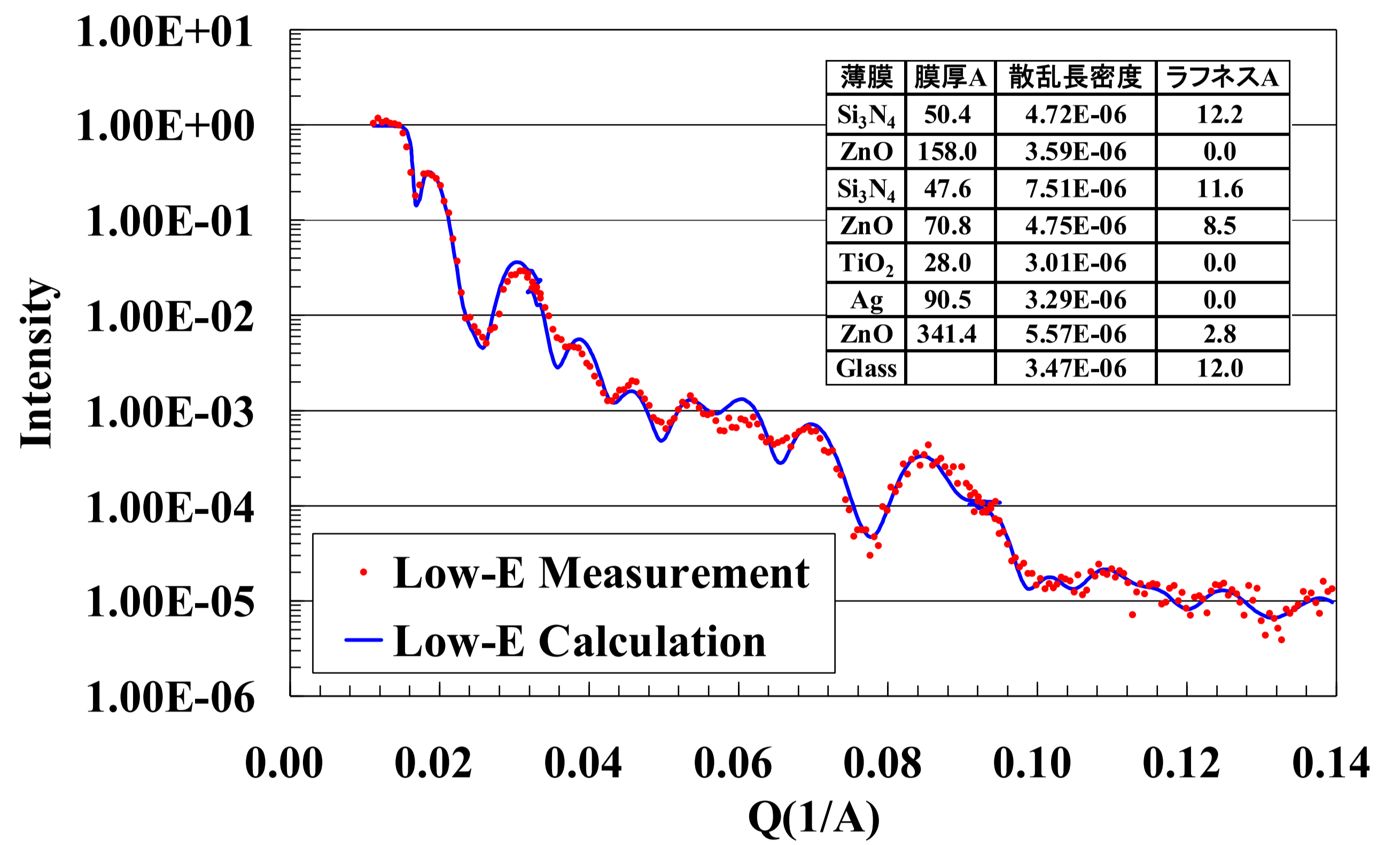


図4. 複雑な多層膜の反射率の解析結果

中性子線: ZnO(43.2)/Zn(1.2)/Ag(5.6)/ZnO(44.4)/Glass基板
 X線: ZnO(42.6)/Zn(1.0)/Ag(5.7)/ZnO(44.7)/Glass基板

4. まとめ

JRR-3の中性子線反射率計 (SUIREN) を用いて、10nm以下の金属極薄膜と酸化物膜の多層膜の膜厚と密度の解析を行った。得られた結果は、X線反射率測定やTEMなどの解析結果とも良い一致を示し、また、7層から構成される複雑な多層膜の解析も可能であることがわかった。今回のSUIRENの中性子線反射率の測定と解析で明らかになったことを以下にまとめる。

- 1) 数nm~10nmの金属極薄膜を挟む多層膜の膜厚と密度の解析が中性子反射率測定でも良好にできた。
- 2) 上記のデータ解析において、シミュレーションやフィッティングが良好な結果は、12時間から20時間の長時間の測定を行うことで得ることができる。
- 3) 企業の製品開発に重要な金属と酸化物の多層膜に対して、中性子線による反射率測定は、サンプルを非破壊で評価でき、また、各薄膜層の密度も求まることから、X線反射率では不明瞭になりやすい低密度の薄膜や界面情報の収集などに大きな期待を持つことができる。
- 4) また、次年度に向けて、ガラス基板上の有機単分子薄膜の反射率測定も行った。その結果、単分子薄膜の密度や膜厚の解析が可能なデータが得られた。従来では測定は困難であった単分子薄膜に対しても、膜厚や密度の解析できる可能性が高まった。

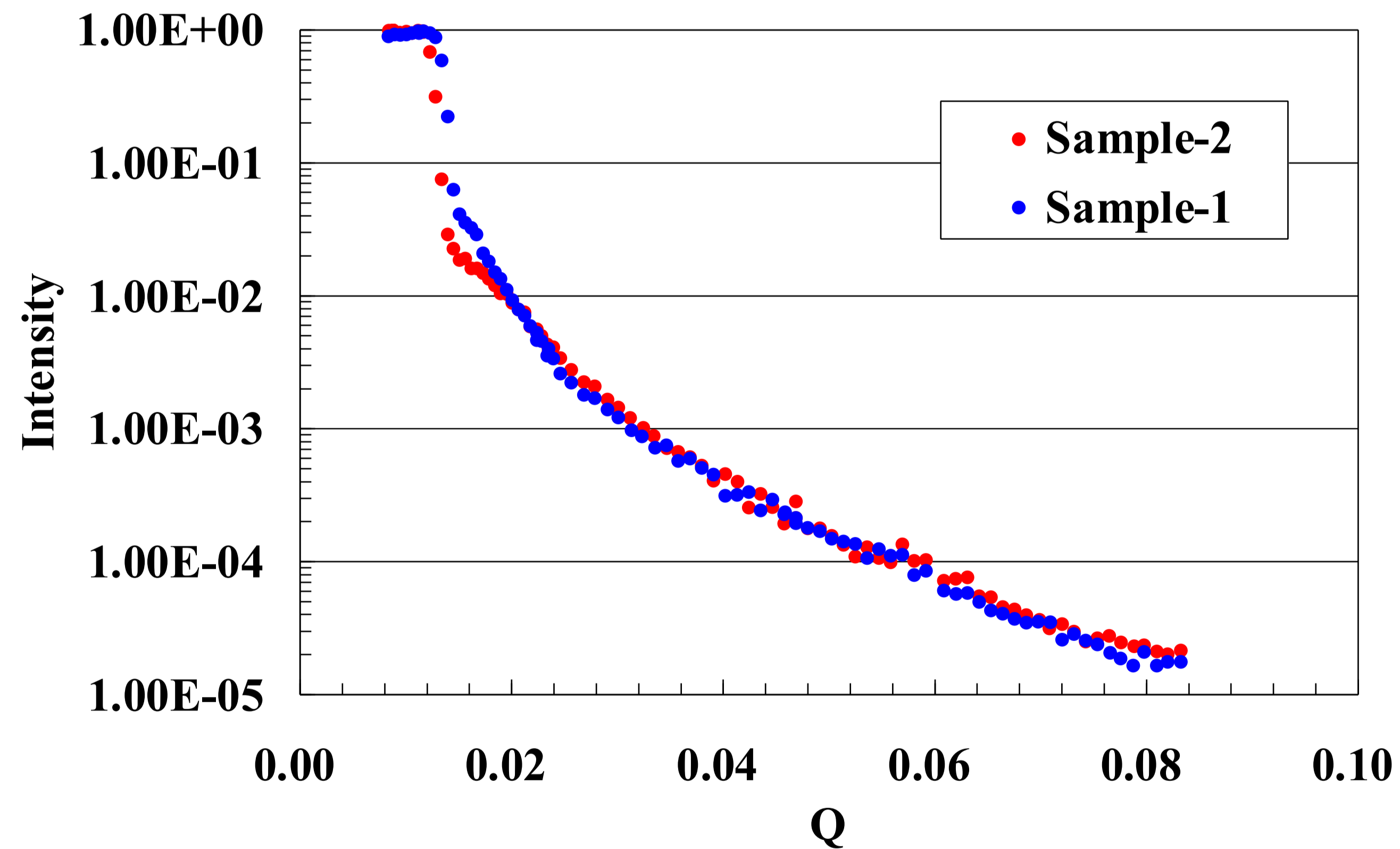


図5. 有機単分子薄膜の中性子線による反射率の測定結果の比較

合わせガラスにおける 中間膜/ガラス界面の評価

利用者 ○今瀬肇¹、鎌田洋平²、浅田光則²

所属 ¹茨城県企画部、²株式会社クラレ

1. はじめに

現在、自動車や建築用途に合わせガラスが広く用いられている。PVB（ポリビニルブチラル）フィルムを用いた合わせガラスは、2枚のガラスの間に、PVBフィルムを貼り合せた3層構造を持つガラスで、衝撃を受けてもひび割れや飛散を起こしにくく、また衝突物が貫通しにくいという特徴を持つ。

この合わせガラスは、PVBフィルムとガラス間の接着力が強すぎると衝撃が加わった部位でガラスとフィルムが接着したまま貫通してしまう。一方、接着力が弱すぎると衝撃時にガラスがフィルムから剥離し飛散してしまう。耐貫通性と耐飛散性を両立する為には、接着力をコントロールすることが重要になる。PVBフィルムとガラス間の接着に影響する因子の一つとして水が重要な役割を果たしているが詳しい機構は分かっていない。

本研究では中性子反射率測定を用い、PVBフィルムとガラス接着界面に注目し水の界面での分布について評価することを試みた。

2. 実験方法

2-1: 試料

PVBフィルム（以後中間膜と呼ぶ）にはPVB樹脂（70wt%）と可塑剤（30wt%）からなる押し出しフィルムを用いた。重水高湿度下で調湿した中間膜と、軽水低湿度下で調湿した中間膜を用い、合わせガラスを作成した。ガラスには50mm×50mm×10mmの石英ガラスを使用した。中間膜との張り合わせ前に、石英ガラスの表面に真空紫外光を照射し、親水処理を施した。合わせガラス作成後、中間膜中に含まれる水分量を、近赤外分光により評価した。

2-2: 中性子線反射率測定

中性子線反射率測定には、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。合わせガラスのガラス断面から中性子線を入射し、ガラス/中間膜界面での反射を測定した。（図1）

表1.試料

試料	合わせガラス中間膜中の水分量
高湿度 (D ₂ O) 調整試料	D ₂ O 2.0wt%
低湿度調整試料	H ₂ O 0.1wt%

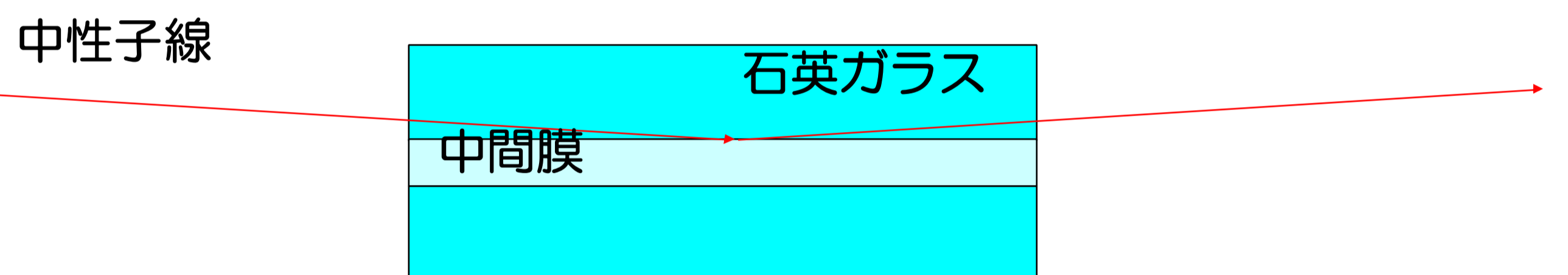


図1.反射率測定

3. 実験結果

図2に反射率曲線を示す。高湿度 (D₂O) 調整試料、低湿度調整試料ともに良く似た反射率曲線が得られた。

中間膜内部はPVB、可塑剤、水が均一に存在すること、ガラス表面には吸着水が存在すること、ガラス界面近傍に水が濃縮することを仮定したモデル散乱密度プロファイルを作成しパラメータのフィッティングを行った。フィッティングにより得られたモデル散乱密度プロファイルを図3に、モデルによる中性子反射率曲線の結果を図4に示す。

得られた散乱密度モデルは、高湿度 (D₂O) 調整試料では約30Å程度の重水濃縮層が、低湿度調整試料では約15Å程度の水濃縮層が存在することを示唆しているものの、今後更なるモデルの検証が必要と考えている。

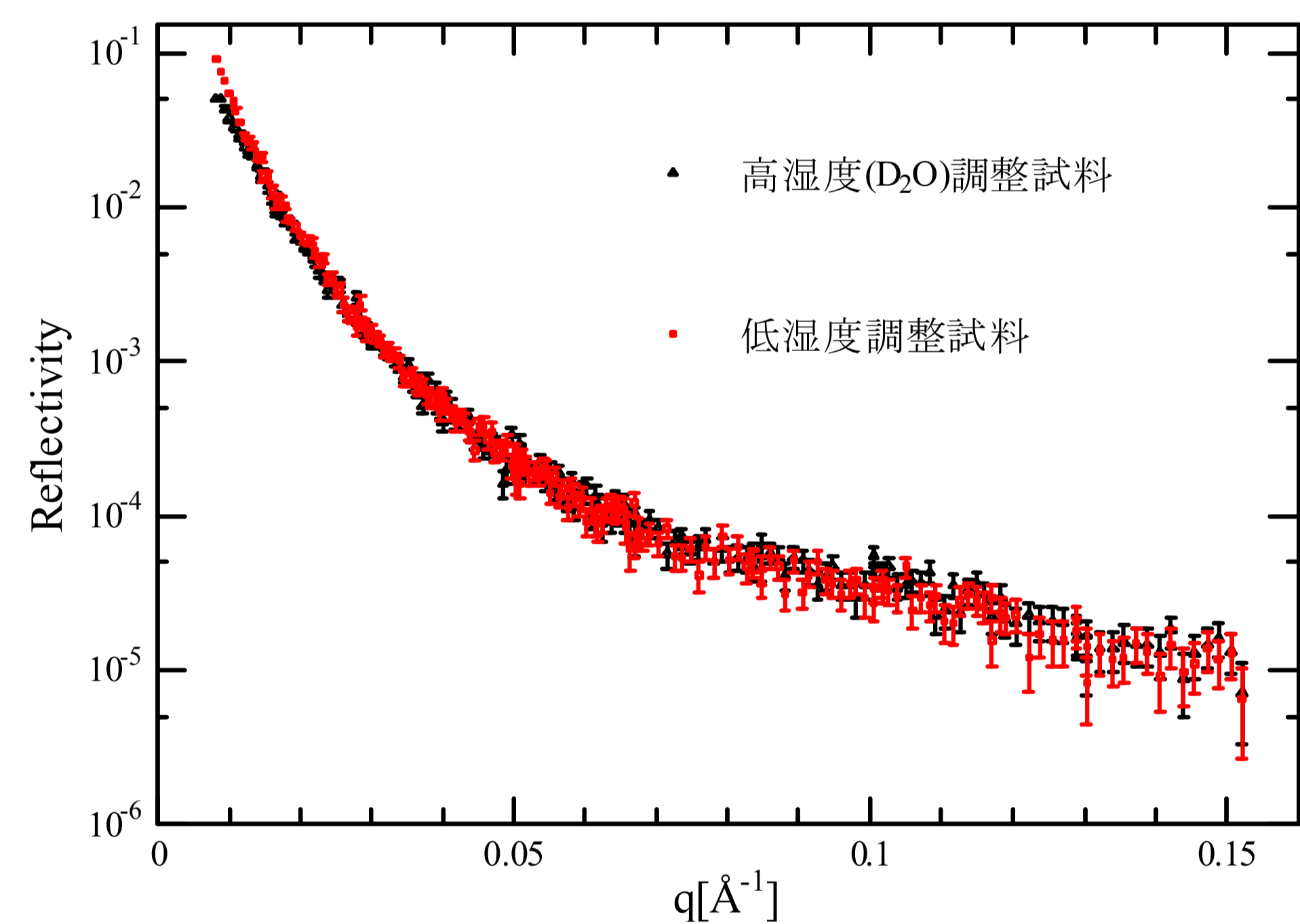


図2.反射率曲線

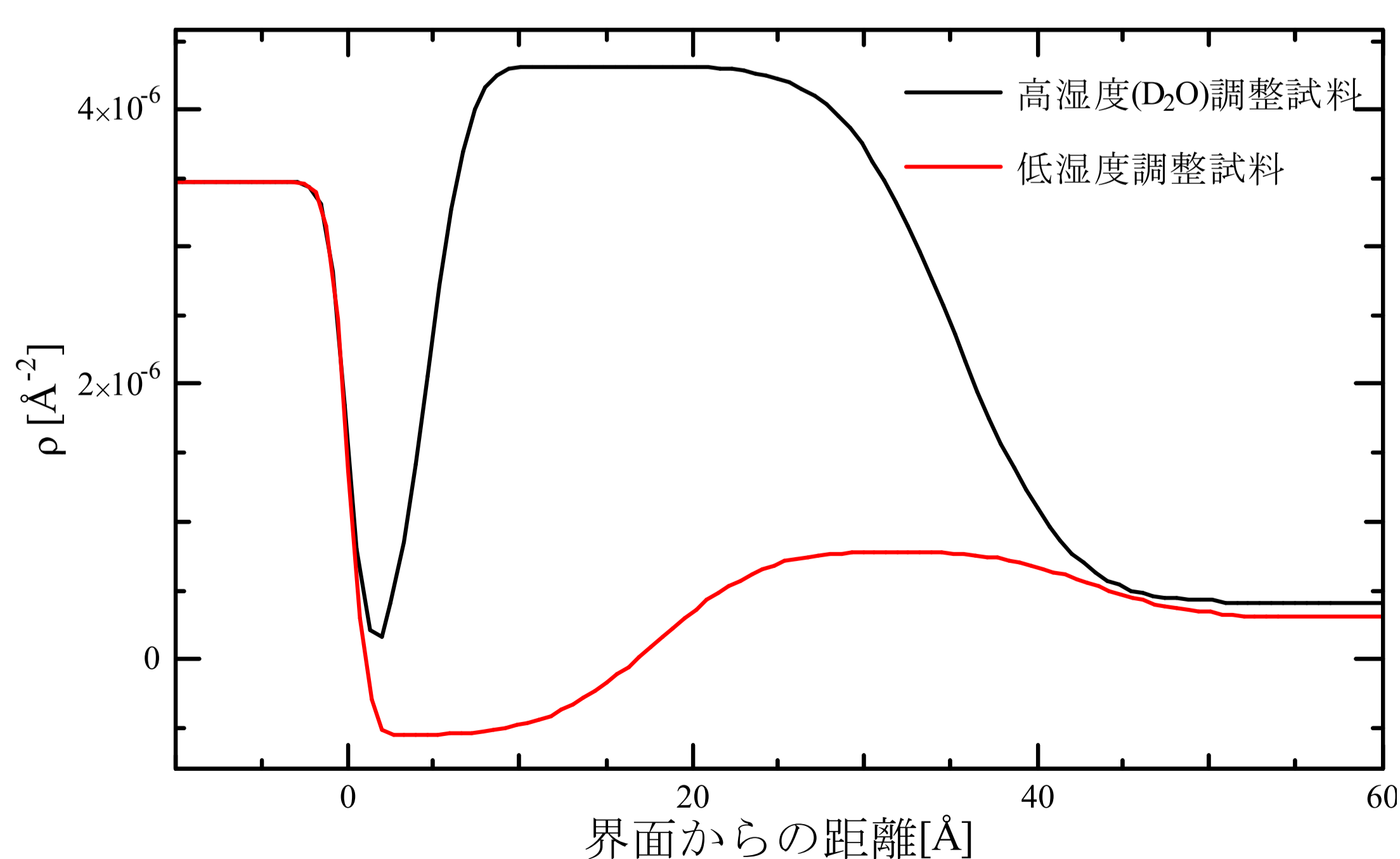


図3.散乱密度モデル

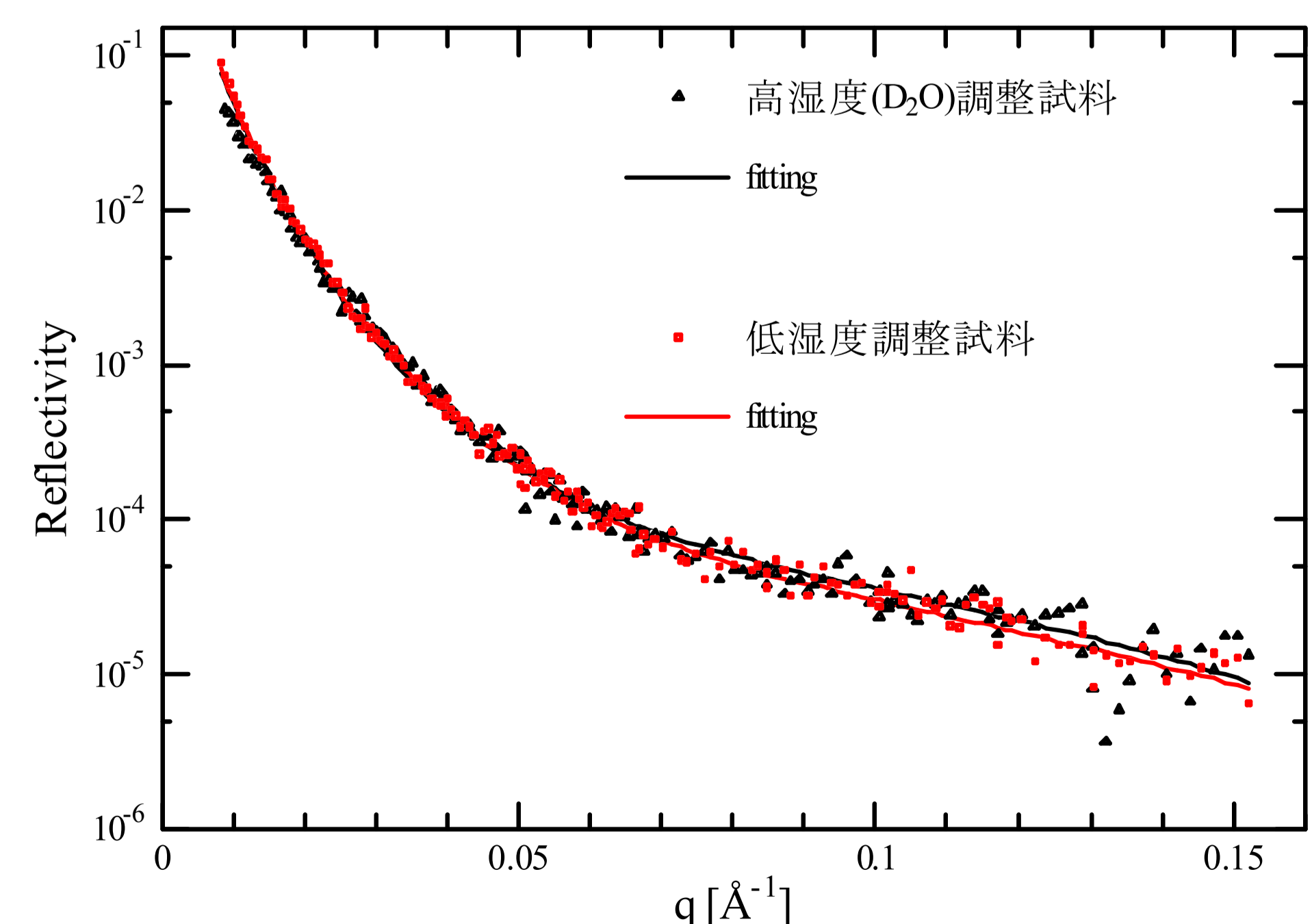


図4.モデル反射率曲線

4. まとめ

本課題では、合わせガラスにおける中間膜/ガラス界面の中性子反射率測定により、界面の水の濃縮挙動についての評価を行った。中間膜の含水率に依存した界面への水の濃縮モデルにより実験を良く再現する結果が得られた。モデルの検証には、今後、水の高湿度調整試料等のより詳細な評価が必要と考えている。

銅エポキシ樹脂接合界面の 中性子反射率測定による研究

利用者 ○久保田正人¹、矢代 航²、服部正³、植田寛康⁴

所属 ¹高エネルギー加速器研究機構、²東京大学、³兵庫県立大学、⁴(株)東海理化

1. はじめに

近年、微細加工技術によりサブミクロンサイズのマイクロマシンを三次元的に作製するMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術の分野が大きな発展を遂げている。この技術の応用は多岐にわたり、アクチュエータ、センサーはもちろんのこと、流体応用デバイスや光通信用スイッチなど様々な方面ですでに実用化されている。このようなマイクロマシンを構成するためには、微細加工技術により個別に作製した微小部品を組み立てる技術 (アセンブリ技術) が不可欠である。しかしながらサイズが微小なため、通常のサイズの機械に用いられるようなネジやボルトによる組み立ては一般に困難である。また、溶接や拡散接合、圧接などでは、融点に近い高温や高圧が要求されるため、部品に熱ひずみなどによる損傷を与えてしまう。さらに接着剤による間接接合では、組み付け精度や接着剤の濡れの問題で適用が限定される。

そのような中、直接接合技術がMEMS業界にブレークスルーを与えるものとして最近大きな注目を集めている。この技術は、Arイオン照射、イオン化された水蒸気の照射により、異種材料を接着剤なしに直接的に接合するものであり、従来では困難であった低温、低圧での接合が可能である画期的なものである。しかしながら、接合の物理的なメカニズムは、現在のところ解明されていない。接合界面の電子密度分布、特に水素、酸素の分布などを非破壊的に明らかにするために、今回中性子反射率法を行った。

2. 実験方法

試料はCu-エポキシ樹脂系を用いた。Siウェハ上に100 nmのエポキシ樹脂 (SU-8) をスピンコートし、真空中で水蒸気イオンを照射して、さらにCuを100 nm成膜した。成膜によりCu層を堆積することで、擬似的に極薄Cu箔をエポキシ樹脂上に接合したのと同様な系を得ることができる。界面の接合のメカニズムを明らかにするために、1) 水蒸気イオン照射した試料 (重水素置換あり)、2) 1) 水蒸気イオン照射した試料 (重水素置換なし)、3) 水蒸気イオン照射なしの試料の3種類について、JRR-3に設置された中性子反射率計SUIRENを用いて、反射率測定を行った。

3. 実験結果

図に中性子反射率測定の結果を示す。横軸は散乱ベクトルの表面に垂直な成分 (Q_z)、赤線、青線、黒線はそれぞれ重水 (D_2O) イオン照射、水蒸気イオン (H_2O) 照射、イオン照射なしの試料の中性子反射率を示している。図のように三種類の試料で明らかに有意な差が見られた。反射率のデータに差が生じた原因としては、イオン照射 (あるいは照射なし) 界面における電子密度の差、Cu層の膜厚の差などが考えられる。後者は主にフリンジの周期に変化を与えるはずであるが、実験データにはフリンジ周期の変化だけでは説明できない位相変調の差が見られた。詳細については、現在解析中である。

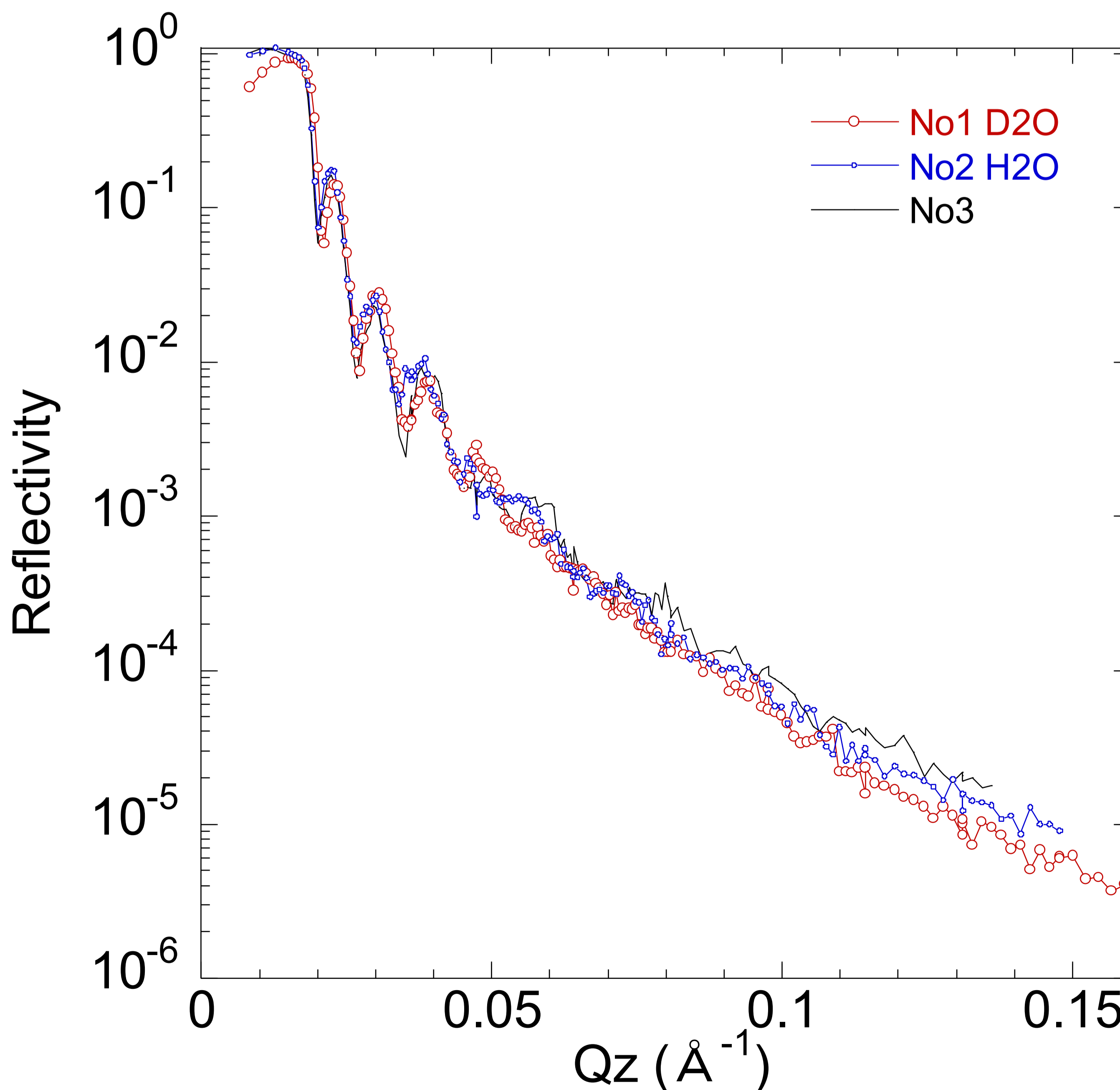


図1. 中性子反射率測定の結果

4. まとめ

本実験により、イオン照射条件の違いによる変化が界面に生じていることが確認できた。また、中性子反射率法が直接接合のメカニズムを解明するためのツールとしてたいへん有効であることが示された。日本原子力研究開発機構 山崎博士のサポートにより、本実験をスムーズに遂行することができた。

中性子反射率計を用いた銅エポキシ樹脂の照射効果の研究

利用者 ○久保田正人¹、矢代航²

所属 ¹高エネルギー加速器研究機構、²東京大学新領域

1. はじめに

近年、微細加工技術によりサブミクロンサイズのマイクロマシンを三次元的に作製するMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術が大きな発展を遂げている[1,2]。このようなマイクロマシンの構築においては、微細加工技術により個別に作製した微小部品を組み立てる技術 (アセンブリ技術) の開発が一つの大きな課題である。サイズが微小なため、通常のサイズの機械に用いられるようなネジやボルトによる組み立ては一般に困難である。また、溶接や拡散接合、圧接などでは、融点に近い高温や高圧が要求されるため、部品に熱ひずみなどによる損傷を与えてしまう。さらに接着剤による間接接合では、組み付け精度や接着剤の濡れの問題で適用範囲が限定される。そのようななか、本研究の協力者の一人である服部氏により開発された直接接合技術がブレークスルーを与える技術として最近大きな注目を集めている[3]。この技術は、異種材料を接着剤なしに直接的に接合するものであり、従来の方法では困難であった低温、低圧での接合が可能である画期的なものである。この方法では接合したい面に真空中でイオン化された水蒸気を照射し、その後接合面どうしを接触させて低圧で加圧することにより接合を実現するというものである。本研究では中性子反射率法およびX線反射率法の相補的に利用することによって、メカニズムの解明を目指した。

2. 実験方法

中性子反射率測定はJRR-3の中性子反射率計 (SUIREN) により行った。試料としては、4インチシリコンウェハ上にエポキシ性樹脂 (SU-8) をスピコートした後に分割したものをを用いた。その後、一枚目についてはa) D_2O イオンを、二枚目はb) H_2O イオンを照射し (図1)、その上にCu層を成膜した (この方法で低温・定圧で接合する場合と同様の接着力が得られることが分かっている)。三枚目についてはc) イオン照射なしでCu層を成膜した。四枚目はリファレンスのためd) SU-8のみとした。

3. 実験結果

図2に中性子反射率測定の結果を示す。横軸は散乱ベクトルの表面に垂直な成分 (q_z)、◆、□、▲、○はそれぞれa) D_2O イオン照射、b) H_2O イオン照射、c) イオン照射なし、d) SU-8のみ (実線は二層モデルのフィッティング結果) の試料の中性子反射率を示している。図のようにCuを成膜した三種類の試料で明らかに有意な差が見られた。今後、X線反射率測定の結果と合わせた詳細な解析が必要であるが、本実験により中性子反射率法が直接接合のメカニズムを解明するためのツールとしてたいへん有効であることが示された。

4. まとめ

中性子反射率法により水蒸気イオン照射により形成した異種材料間の直接接合界面の接合メカニズムの解明を目指した。今回と同じ作製方法の試料の反射率測定については、よい再現性が得られた。今後、X線反射率測定の結果と合わせた詳細な解析により、接合界面付近の電子密度分布を明らかにしていきたいと考えている。

参考文献

- [1] E.W. Becker *et al.*, Eng. 4, 35-36 (1986).
- [2] A. Teshigahara *et al.*, J. Microelectromech. Sys. 4, 76-80 (1995).
- [3] H. Ueda *et al.*, 2006 International Symposium on Micro-Nanomechatronics and Human Science, 545-550 (2006).

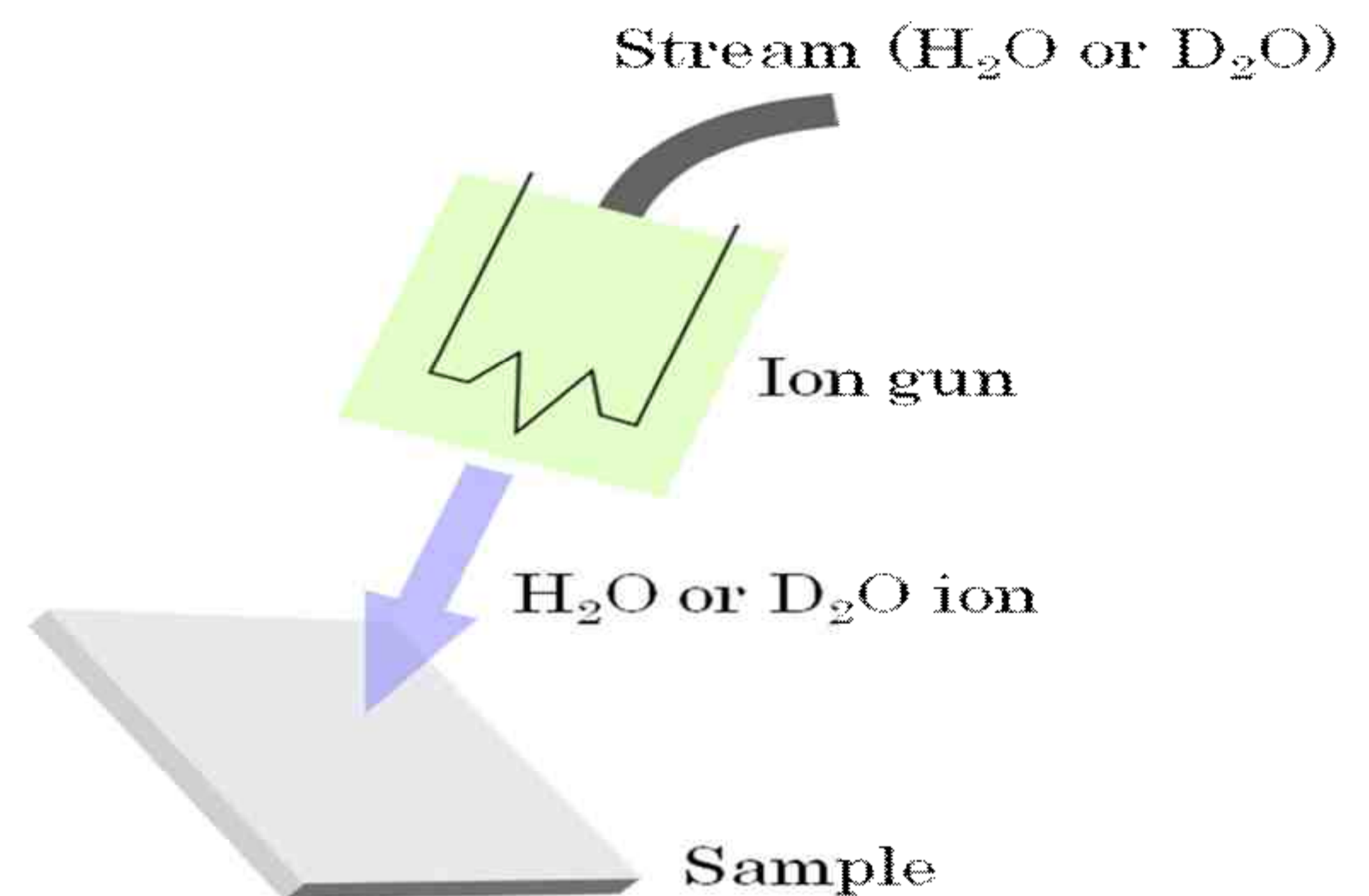


図1. 異種材料の直接接合 (水蒸気イオンおよび重水イオン照射) [3].

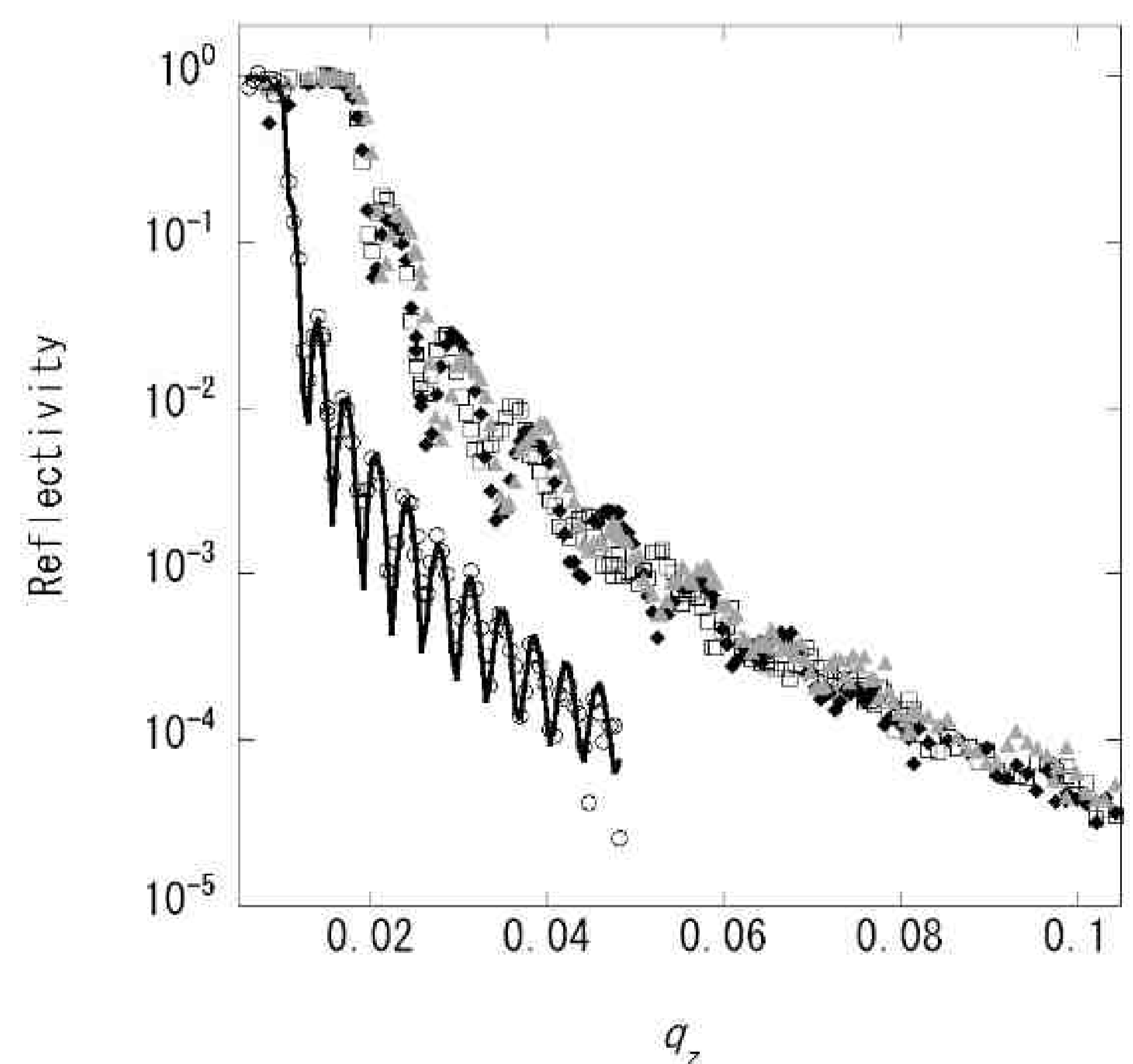


図2 中性子反射率の測定結果。◆、□、▲、○はそれぞれ D_2O イオン照射、 H_2O イオン照射、イオン照射なし、SU-8のみ。

シリコンを添加したダイヤモンドライクカーボン (DLC-Si) 薄膜の表面構造解析

利用者 ○今井肇¹、原田雅史²、蒲沢和也²、森広行²、杉山純²
 所属 ¹茨城県企画部、²豊田中研

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は、高耐摩耗性、低摩擦特性・耐腐食性などの優れた特性を有するため、工具・金型・各種摺動部品の表面コーティングとして適用が検討されている。DLCの低摩擦化のため金属元素の添加や水素含有量の選択等がされているが、大気中無潤滑下で低い摩擦係数を示すシリコンを添加したDLC膜（以下、DLC-Si膜）が注目されている。これまでに、X線光電子分光法と赤外分光法などで、膜中のSiと大気中の水分との反応によるSi-OH基の生成および吸着水膜の存在が明らかにされてきた¹⁾。現在、DLC-Si膜表面の吸着水の役割については、流体膜としての機能あるいは吸着水自身による境界膜としての作用であるか不明であり、吸着水の膜厚測定が必要である。しかし、これまで吸着層の厚さなどDLC-Si表面の構造は明らかとなっていない。そこで、中性子反射率法によって表面近傍の断面プロファイルを解析する。

2. 実験

DLC-Si薄膜は直流プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法によって直径76mmのシリコン基板上に作製した。いずれも、膜厚は2 μmに制御した。原料ガスとしては、CH₄、Si(SH₃)₄、Ar、H₂を用いた。膜の典型的な組成は、C : H : Si = 66 : 30 : 4 (atom%) で、密度は1.7 g/cm³である。DLC-Siの薄膜は組成を変えて3種類調整した (5, 12, 17at.%)。試料は、H₂OまたはD₂Oに浸漬して保存した。中性子反射率計によって3種類のDLC-Si薄膜の鏡面反射を測定した。波長は3.93 Åである。測定の雰囲気は、密閉ボックスにより湿度100%とした。湿度はH₂OまたはD₂Oで与えた。

3. 結果および考察

H₂Oで湿度を与えた試料に関する中性子反射率の測定結果を図1に示す。シリコンの添加量によってスペクトルは系統的に変化した。モデルフィッティングして求めた散乱長密度

(SLD) のプロファイルを図2に示す。SLDは膜の密度と組成の関数で、膜の内部のSLDは計算値にほぼ一致した。表面から100Å程度の領域はいずれもSLDが異なる層が観測され、表面層のSLDの値はシリコン添加量の増加に伴って減少した。膜中の水素が多いほどSLDは小さくなることから知られているので、表面層ではシリカ (SiO₂) が形成されており、シリコンの添加量の増加に伴ってシラノール (SiOH) 基が増加していると推測される。D₂Oで湿度を与えた試料の中性子反射率スペクトルはH₂Oの場合に対して大きく変化した。臨界角が小さくなったので再検討が必要と思われる。

4. まとめ

シリコンを添加したダイヤモンドライクカーボンの表面に散乱長密度の異なる層が約100Å存在することを中性子反射率法で見出した。これは、添加したシリコンや大気中の水などによって表面の組成が変化したことを反映していると考えられる。今後は、X線反射率法を適用して相補的な情報を得るとともに、重水素でコントラストをつけた試料により、モデルの妥当性について検討する予定である。

【参考文献】

1) 森ら, 表面技術, 59, 401 (2008)

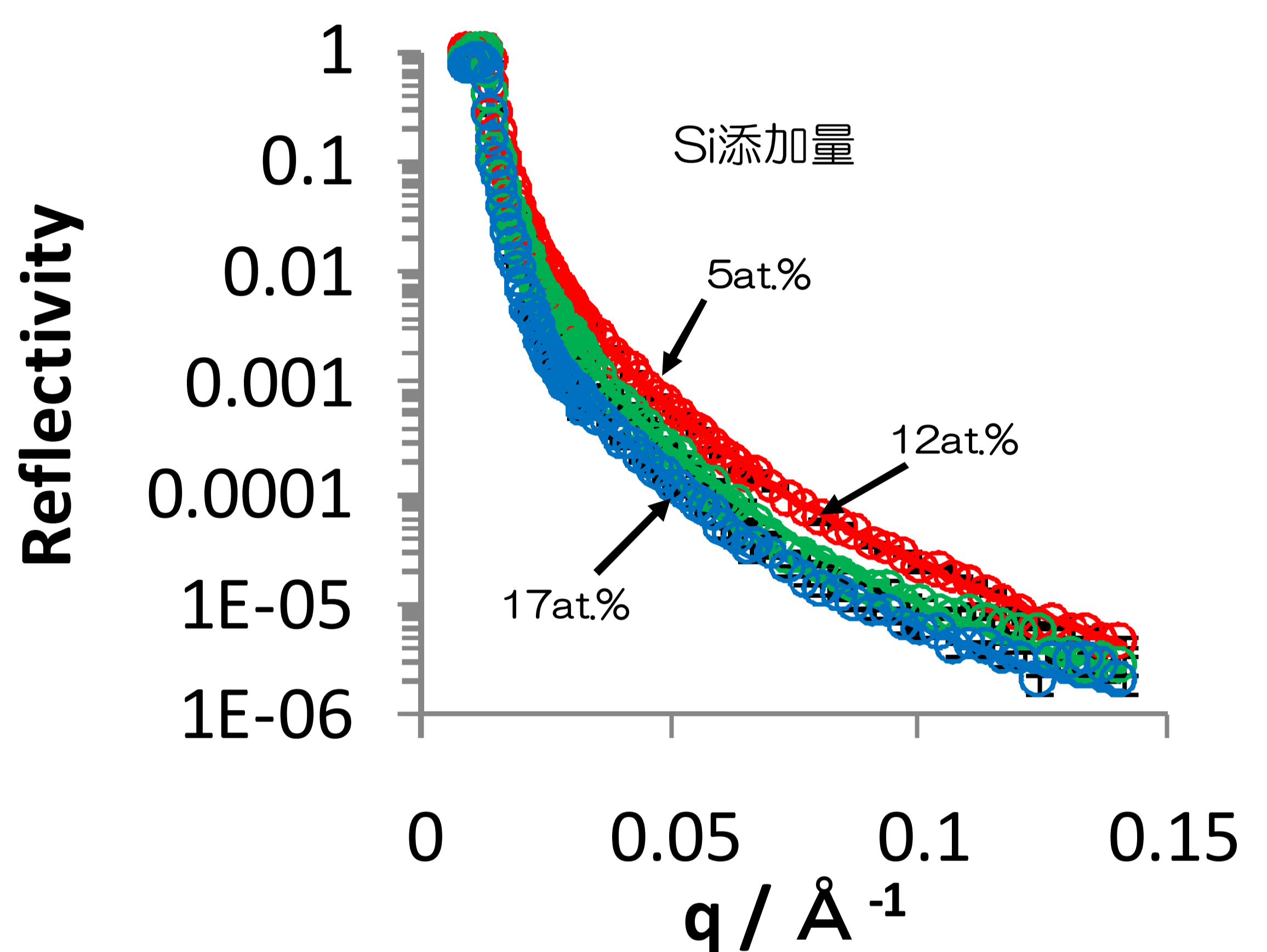


図1 中性子反射率スペクトル

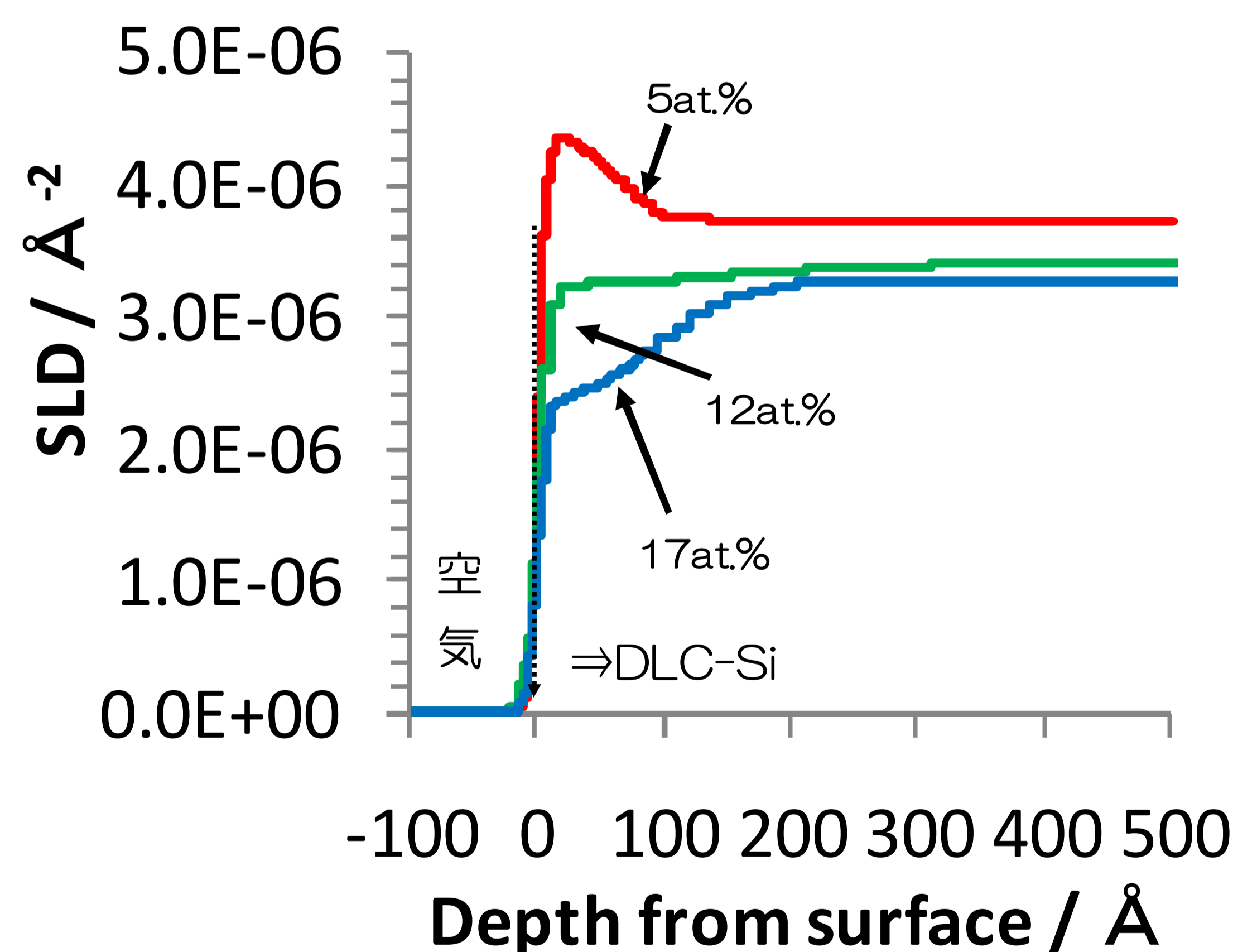


図2 散乱長密度プロファイル

鉄鋼材料の表層酸化物の組成および構造解析

利用者 ○岡田光¹、池田圭太¹、金城有紀²

所属 ¹住友金属工業(株) 総合技術研究所、²茨城大学大学院理工学研究科

1. はじめに

鉄鋼材料の製造プロセスにおいて、表面品質の制御は重要なポイントの1つである。特に自動車に使用される薄板では、熱間圧延や連続焼鈍時における酸化が表面品質に大きな影響を与える。酸化によって、鋼板表層の組織や析出物が変わるため、その状態を知ることが表面品質を制御する上で必要である。従来、鋼板表層の観察は電子顕微鏡などの直接観察法が用いられてきた。しかし、観察領域が狭く表層全体の平均的な評価は難しい。また、表層に析出物などが存在する場合、サイズや形状、深さ方向の分布状況などの平均的な評価を精度良く行うのも難しい。そこで、nmオーダーの膜厚が精度良く測定でき、かつ、中性子を用いることで表層の軽元素の存在状況などの測定が期待できる中性子反射率計を用いて、鉄鋼材料の表面酸化物が測定できないか検討を行った。

2. 実験方法

供試材に純Fe(99.99%)を用い、2t×30w×40L (mm)の試験片を作製した。この試験片を湿式研磨紙で#600から#1200まで研磨し、その後、粒径3 μ mおよび1 μ mのダイヤモンドスプレーでバフ研磨し、試験片表面を鏡面状態とした。研磨後、試験片を赤外線イメージ炉を用いてN₂雰囲気中で室温から10°C/sの昇温速度で加熱し、所定温度で10秒間大気酸化を行った。酸化温度は300、400、450、500°Cとした。酸化後、直ちにN₂ガスで室温まで急冷した。中性子反射率測定は、JRR-3のSUIRENを使用した。PG(Pyrotic Graphit)の(200)で単色化された波長0.393nmの中性子線を用い、 θ -2 θ スキャンを行い試験片表面からの反射を測定した。測定角度は $0.250 \leq \theta \leq 2.700$ [deg.]の範囲で行った。

3. 実験結果

中性子反射率計で測定した結果をFig. 1に示す。反射率プロファイルにおいて、酸化膜厚(酸化量)の違いを示すような差は得られなかった。一方、同じ試料を用いてX線反射率計で測定を行うと、酸化膜厚の差を反映しているフリンジが観測されている。中性子反射率計においてX線反射率計で観測されたようなフリンジが測定されなかった理由として、ビーム径の影響が考えられる。X線反射率計では0.05^W×5^H [mm]の照射面積だが、中性子反射率計は、0.10^W×30^H [mm]であるため、試験片の表面粗さやうねりの影響を受けて、反射率プロファイルがノイズに埋もれてしまった可能性が考えられる。今後はスリットを絞り、照射面積を小さくするとともに、試験片の表面粗さやうねりを低減して測定する必要がある。

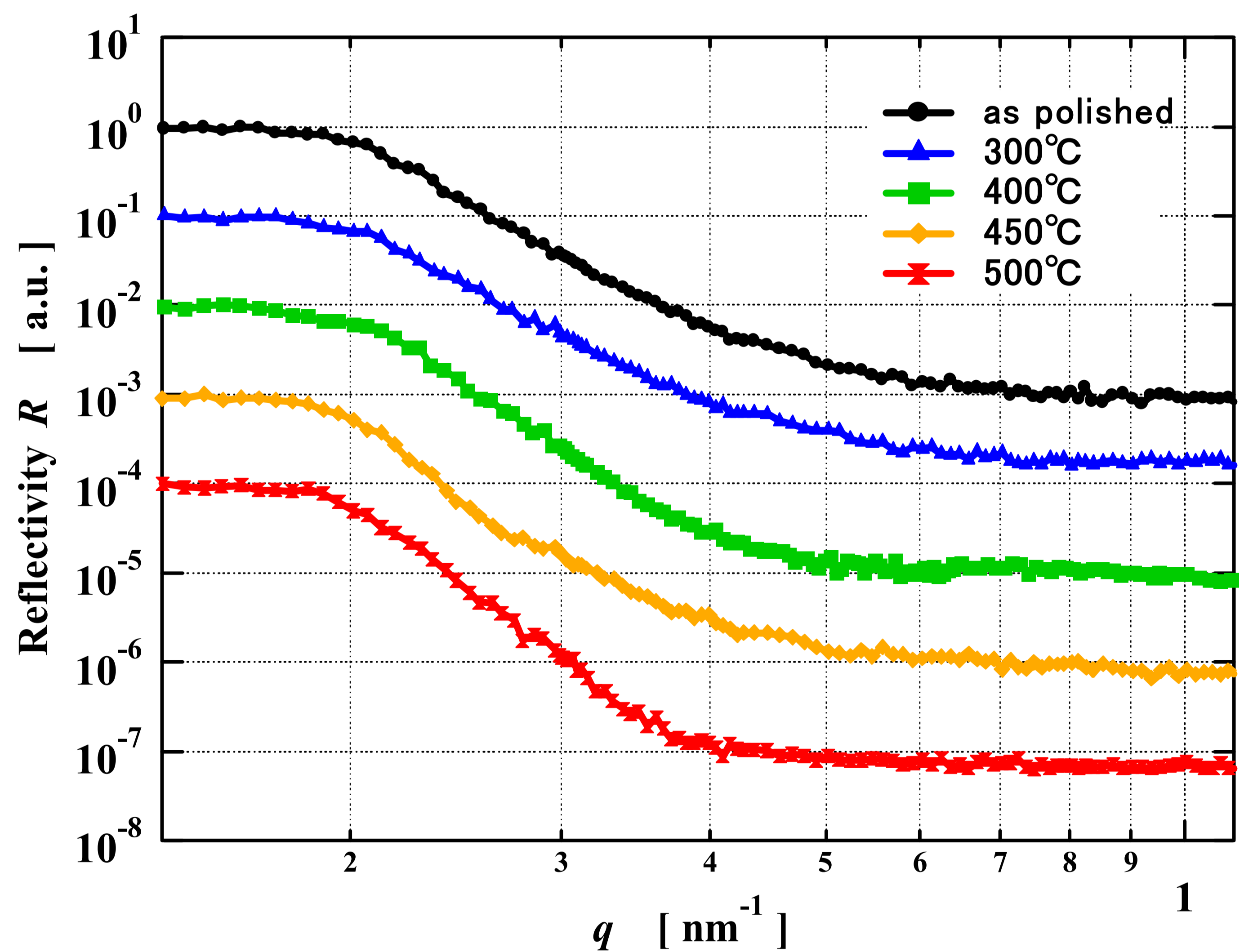


Fig.1 中性子反射率プロファイル

4. まとめ

鉄鋼材料の表面分析に対する中性子線反射率計の有効性を検討した。今回の試験では、酸化条件の差によって中性子反射率プロファイルに明確な変化は認められなかった。しかし、X線反射率計ではプロファイルに変化が得られており、反射率計を用いた測定は有効と考えられる。中性子反射率計でも測定条件(スリット幅やバックグラウンド測定時のオフセット低減)、および試験片の準備状況(表面粗さ、うねり等)を改善すれば、精度良く測定できると考えられ、今後、追加評価を行い反射率計の活用を進めたい。

磁気デバイス用反強磁性／強磁性交換結合膜における界面磁気構造の中性子反射率による解明

利用者 ○山本孝雄¹、 淡路直樹²、 野村健二²、 土井修一²

所属 ¹富士通(株)沼津工場、²富士通研究所村

1. はじめに

磁気ヘッドのスピナルブ膜やMRAM素子には、反強磁性/強磁性薄膜よりなる交換結合膜が、磁気情報の読み出しに用いられている。近年の磁気記録密度の増大により、微小領域の磁気情報を安定に読み出すことが課題になっている。最近、反強磁性材料として開発されたIrMn合金膜は、他の反強磁性材料に比べて交換結合バイアスが大きく、バイアス発生時の最小膜厚も薄いことなどから、ハードディスクドライブの読み取りヘッドやMRAM用のTMR膜に広く用いられはじめている。一方、その交換バイアスの発現機構に関しては、多くの研究が行われているが、未だ十分には解明されていない。そのため、IrMn反強磁性層とCoFe強磁性層の界面付近の磁化構造を明らかにすることは、交換バイアスの発現機構の詳細な理解及び今後の極小磁性デバイスの開発のために重要である。偏極中性子反射率は、磁性体中の磁化の方向・深さ分布を測定することが可能な、数少ない手法であり、IrMn/CoFe交換結合膜の磁化構造の分析に有効な手法である。特にIrMn/CoFe界面における磁化構造を調べることにより、磁気情報読み出しの安定化などのデバイス性能の向上に加え、交換結合の起源考察および巨大Jkの発現機構の考察が可能になると考える。

2. 実験方法

試料はSi基板上にスパッタ製膜したものであり、Si/Ta(1nm)/Ru(2nm)/IrMn/CoFe/Ru(2nm)の構造とした。IrMn及びCoFeの膜厚及び作製条件が異なる4試料を準備した。偏極中性子反射率の実験は、日本原子力研究開発機構JRR-3に設置されているSUIRENを用いて行った。Fig.1に本実験のレイアウトを示す。PG(002)単色器により波長0.3928nmに単色化された中性子を1kOeの磁場中に設置した試料に入射した。試料により反射した中性子の反転/非反転のスピンの偏極をスピフリップパー及び偏極中性子アナライザを用いて解析し、反射前後の偏極に対応したR₊₊、R₊₋、R₋₊、R₋₋の4つの反射率を測定した。測定は2θを0.03° から7.17° までθ-2θスキャンを行った結果、1試料当たりの測定時間は約1日であった。

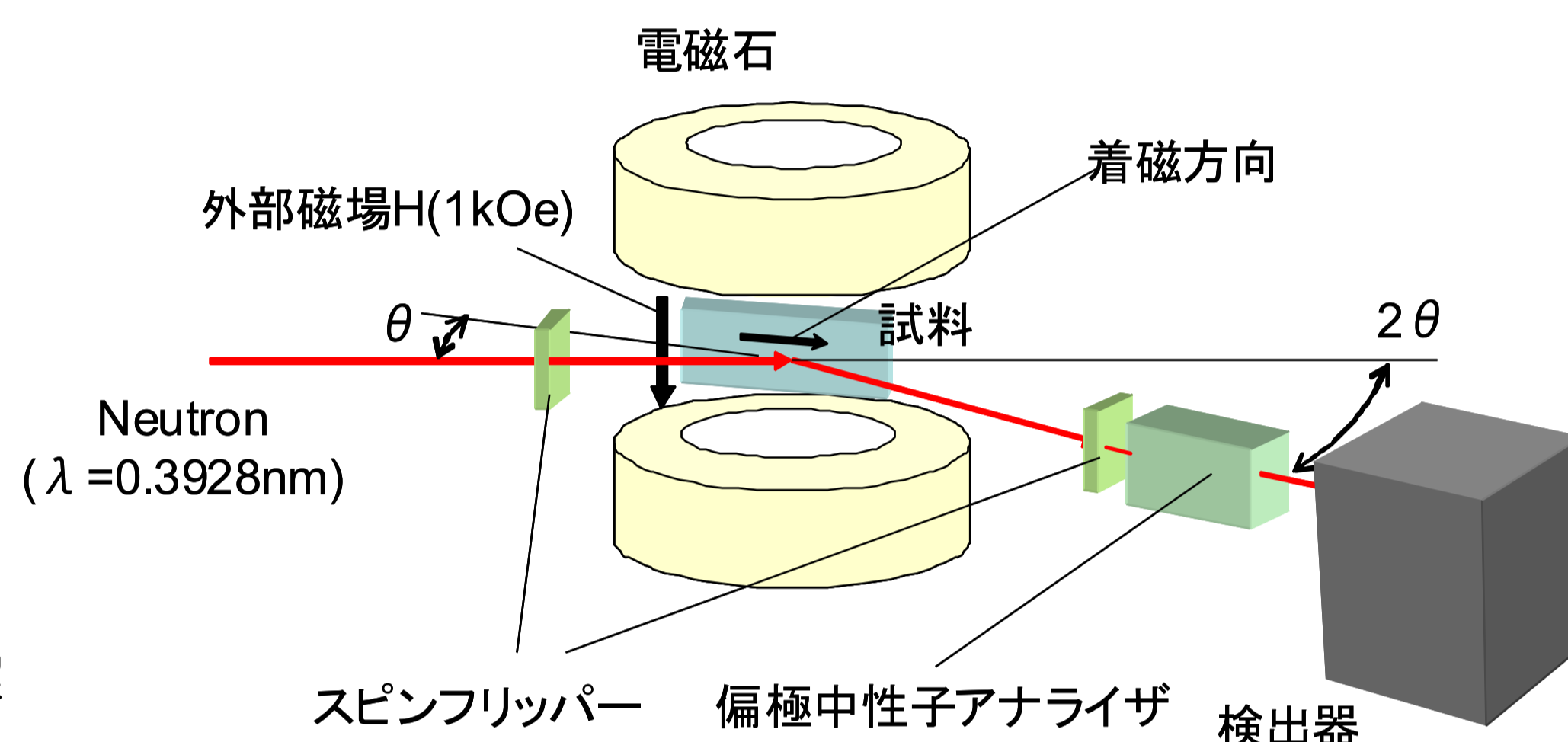


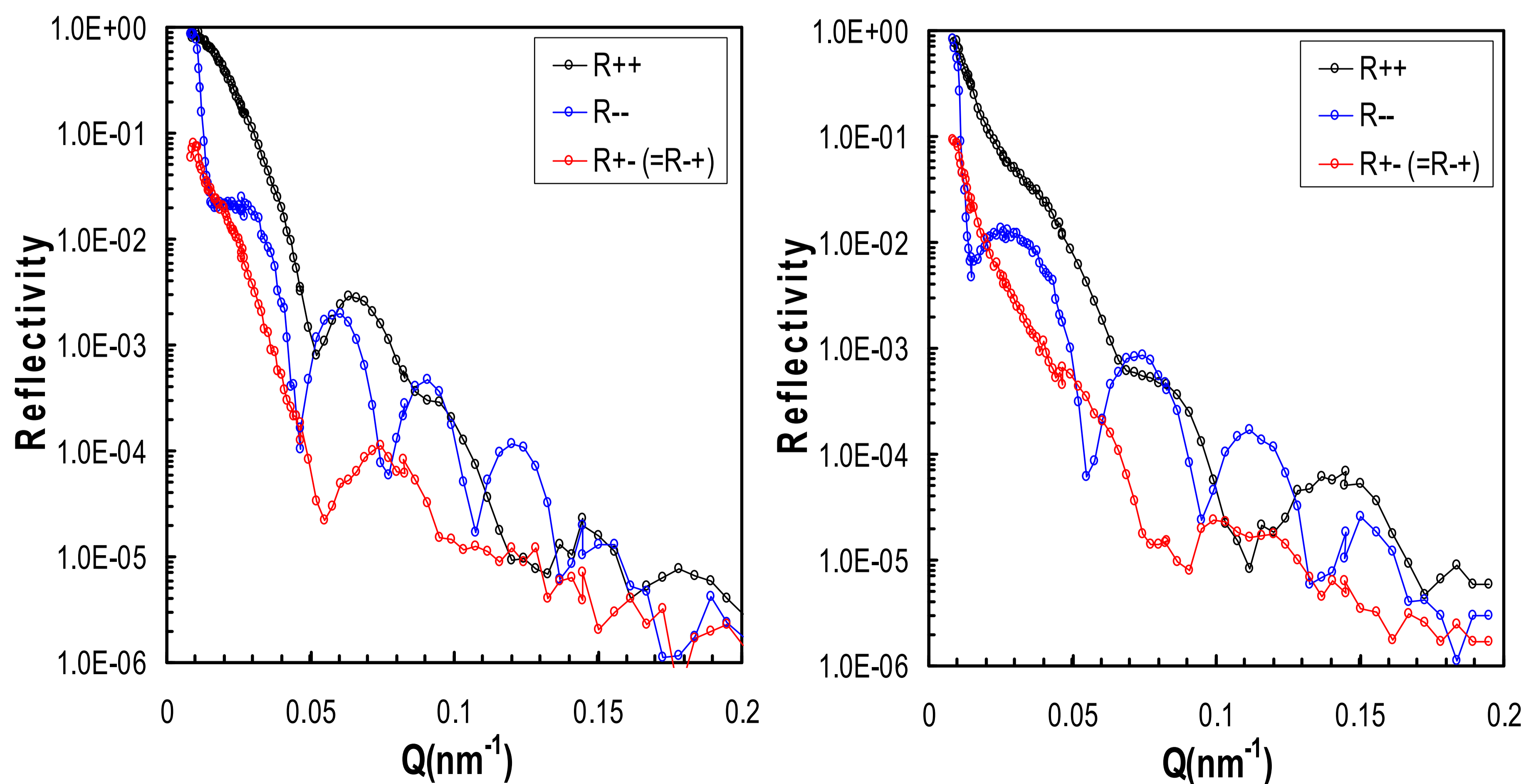
Fig.1 実験レイアウト

3. 実験結果

Fig.2に、今回得られた偏極中性子反射率プロファイルの一例を示す。(a)はIrMn膜厚6nm及びCoFe膜厚12nmの試料、(b)はIrMn膜厚6nm及びCoFe膜厚8nmの試料の反射率プロファイルである。グラフの横軸は $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ である。測定結果から、 $Q=0.0\sim 2.0\text{nm}^{-1}$ の角度領域において、強度6桁にわたる中性子反射率を得ることができた。Fig.2より、中性子スピンと試料磁化との磁気相互作用によりR₊₊とR₋₋の反射プロファイルが明確に異なっている。試料間の振動周期の違いは、全膜厚及び磁性層の厚さの違いを反映していると考えられる。また、2試料ともにR₊₋(R₋₊)が0ではなく有限の強度を持つことから、1kOeの外部磁場の下で、試料中の磁化は外部磁場の方向に向ききらずに、外部磁場に垂直かつ試料の着磁方向を向いている磁化成分が残留していることが分かった。これらの成分は、IrMn/CoFe界面近傍の磁化方向が反転しにくいピンドスピンの存在に関係している可能性がある。現在、本測定結果について解析が進んでおり、偏極中性子反射率プロファイルの詳細な解析により試料中の磁化の方向・深さ分布と、磁気特性及び試料作製条件との関係が明らかになる予定である。

4. まとめ

SUIRENを用いて、IrMn/CoFe交換結合膜4試料について、偏極中性子反射率測定を行った。その結果、試料中の磁化分布を反映した明瞭な偏極中性子反射率を得ることができた。また、試料中に外部磁場の方向に磁化方向が回転しにくい固着成分が存在することが分かった。今後、反射率プロファイルの詳細な解析により、試料中の磁化の方向・深さ分布を決定し、試料条件及び磁気特性との関係を明らかにする。



(a) Si/Ta/Ru/IrMn(6nm)/CoFe(12nm)/Ru

(b) Si/Ta/Ru/IrMn(6nm)/CoFe(8nm)/Ru

Fig.2 実験で得られたIrMn/CoFe交換結合膜の偏極中性子反射率のプロファイル

水素フリーDLC膜の膜密度評価

利用者 ○安井治之、鷹合滋樹
所属 石川県工業試場

1. はじめに（背景、目的等）

金属材料が過酷な条件で摺動し合う自動車部品、工具部品等は低摩擦係数、耐剥離性、表面平滑性、高寿命化が要求される。また、低摩擦によるエネルギーの低減、油不要のドライ加工など環境への配慮を考慮したモノづくりが不可欠となっている。これに対応するには、これまでのDLC膜のさらなる高密度化と高硬度化を追求した膜の開発が要求される。我々はこのような課題に対し、アーキオンプレATING装置による高密度DLC膜の試作を行ってきた。しかし、DLC表面の密度の評価については、膜表面の硬さやラマン分光による間接的な定性的手法に頼らざるを得なかった。これに対し中性子を利用した反射率の分析密度の定量評価ができ、一般的なX線に比べ水素への感度が高いことから、本開発膜の評価において威力を発揮すると考え、DLC密度の評価への有効性を検討することを目的とした。

2. 実験方法

試験片はSiウェーハ上に密度の異なるDLCを成膜した4種類の試験片とした。反射率の測定には日本原子力研究開発機構東海研究所JRR-3内のSUIRENを使用した。装置の外観を図1に示す。実験は膜表面の反射率が測定できるように図2の光学系とし、臨界角付近の中性子回折強度を計測した。

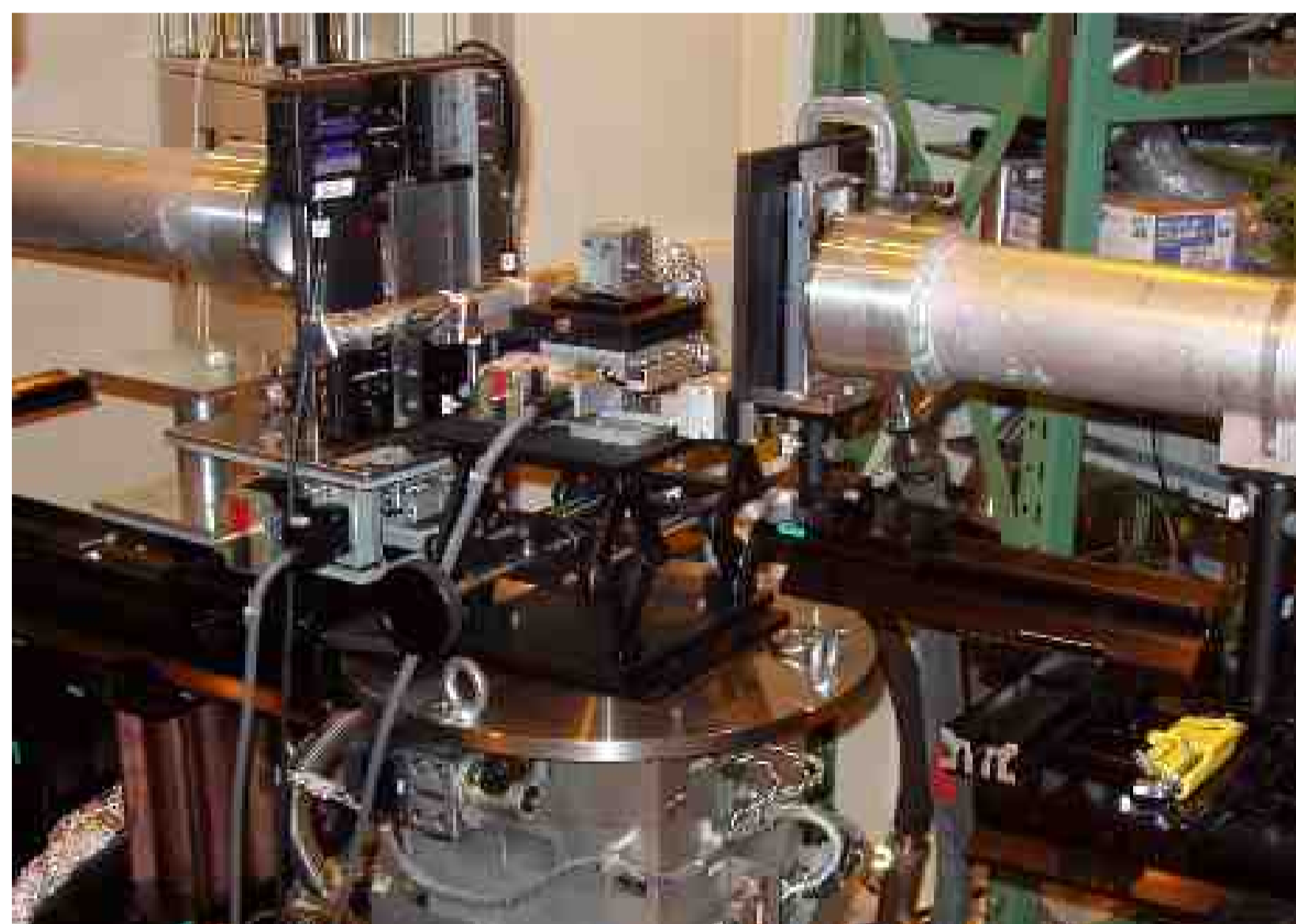


図1 反射率系SUIRENの外観

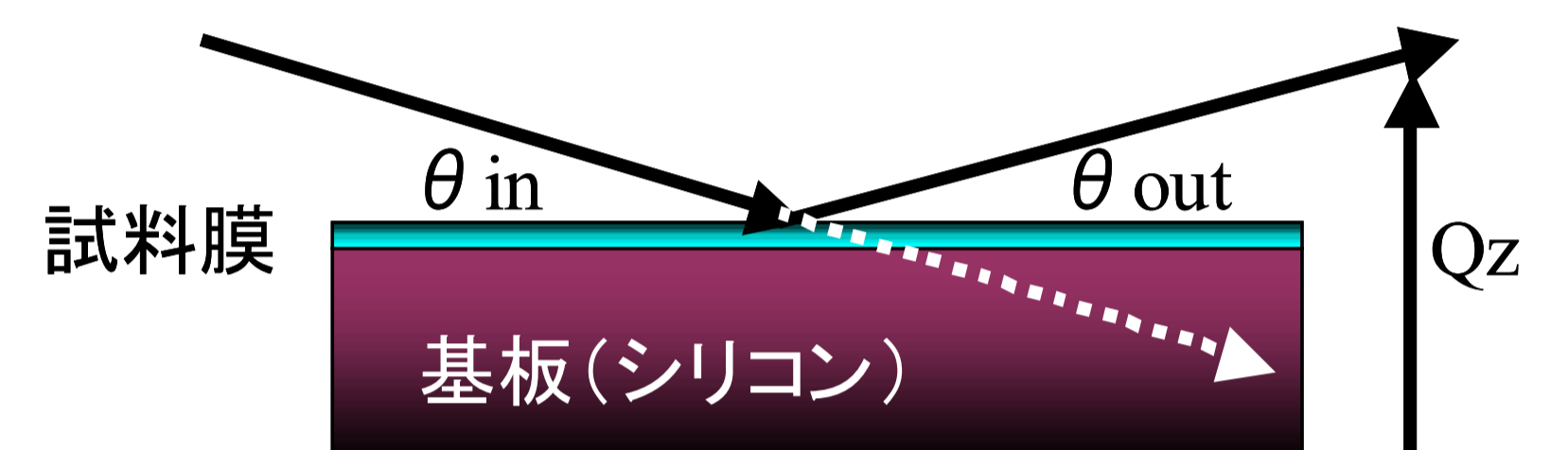


図2 DLC膜の中性子経路

3. 実験結果（図表を含めて）

DLC膜および水素フリーDLC膜の反射率の測定結果を図3に示す。図中の反射率の減少開始点（臨界角）は、水素フリーの場合、回折角度が大きくなっていることがわかる。また、臨界角よりも右の領域では、正弦波状の形状となり、それぞれ異なっていた。これはDLC膜の厚みが各材料とも異なっており、それぞれの膜厚に対応した結果となった。これらの波形に対し解析を行い、密度を計算した結果を表1に示す。その結果、水素フリーDLC膜は通常のDLC膜の密度を上回る 3.0g/cm^3 以上の高密度が得られ、本開発膜の有効性を検証することができた。今後の開発膜の評価技術として中性子の反射率計が有効であることが認められた。

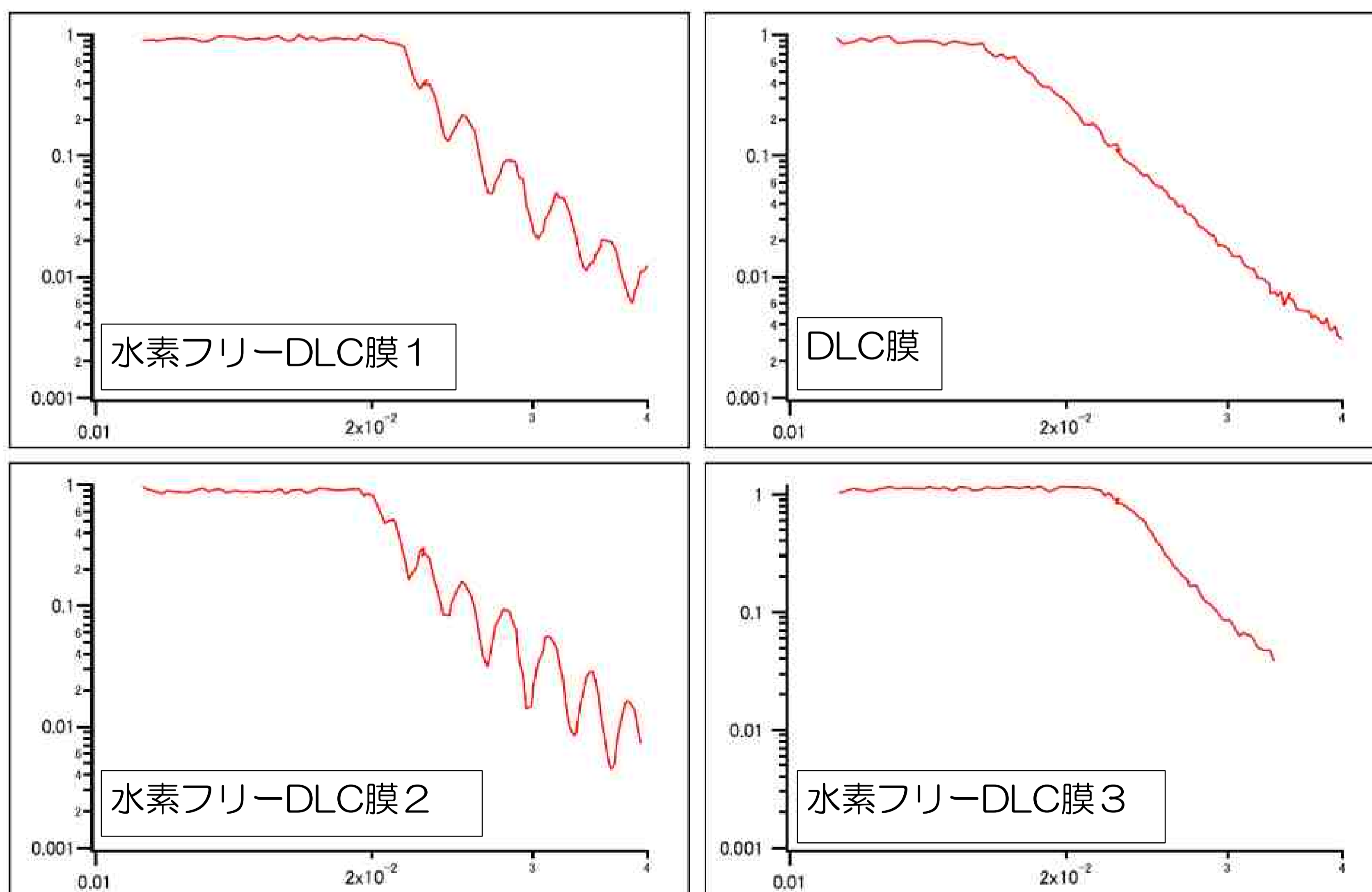


図3 DLC膜における反射率の測定結果（縦軸：反射率、横軸：走査角度[Q]

表1 中性子反射率によるDLC膜の全反射、密度測定結果

試料	膜密度(g/cm^3)
DLC膜	1.95
水素フリーDLC膜1	2.85
水素フリーDLC膜2	2.45
水素フリーDLC膜3	3.19

4. まとめ

原子炉から発生する中性子を利用した反射率計により、薄膜の構造解析（臨界角度、密度等）を行うことができた。その結果、一般に多く利用されているDLC膜に対して水素フリーDLC膜は密度が高いことが確認できた。今後のDLC密度測定に対し、中性子反射率計が活用できると考えられる。

水素フリーDLC膜の膜密度評価技術の確立

利用者 ○安井 治之、鷹合 滋樹

所属 石川県工業試験場

1. 目的

表面処理のひとつであるDLC膜は摩擦係数が小さく、機械部品の摺動部に利用されている。その成膜方法の大半はCVD（化学的蒸着法）に代表されるようにCH系のガスを利用するため、必然的に、水素を含有する。この結果、ダイヤモンドなどの炭素膜に比べると密度が小さく、軟らかくなり、膜としての耐摩耗性、耐久性が劣ると言われている。そこで、我々はPVD（物理的手法）により水素フリーDLC膜を成膜した。本事業では、成膜条件と膜密度の関係について検討した。

2. 方法

実験ではJRR-3ビームホール内の中性子反射率計SUIRENを使用した。反射率計の外観を図1に示す。試料は全てシリコンウェハ上に膜厚100～500nmの膜を作製した。試料形状は中性子ビーム強度を稼ぐために高さ30mm×幅20mm以上になるようカットした。予めビーム調整を行い、反射率のスペクトルを得た。測定時間は1試料あたり約10時間であった。

3. 実験結果

得られた反射率スペクトルの一例を図2に示す。水素フリーDLC膜と従来DLC膜の比較であるが、強度が減衰し始める点（臨界角度）がいずれも得られている。この臨界角は水素フリー膜の方が大きくなっている。これらの波形に対し、フィッティングを行い、膜密度を計算した結果を表1に示す。今回開発した膜は従来のDLC膜に対し、密度が約1.5～2倍になっていることが本実験により確認することができた。



図1 中性子反射率計の外観（左：入射スリット、中央：試料、右：検出器）

表1 各試料の膜密度の解析結果

試料記号		密度 (g/cm ³)
水素フリーDLC	成膜条件A	3.10
	成膜条件B	3.02
	成膜条件C	3.01
	成膜条件D	3.02
従来DLC		1.50

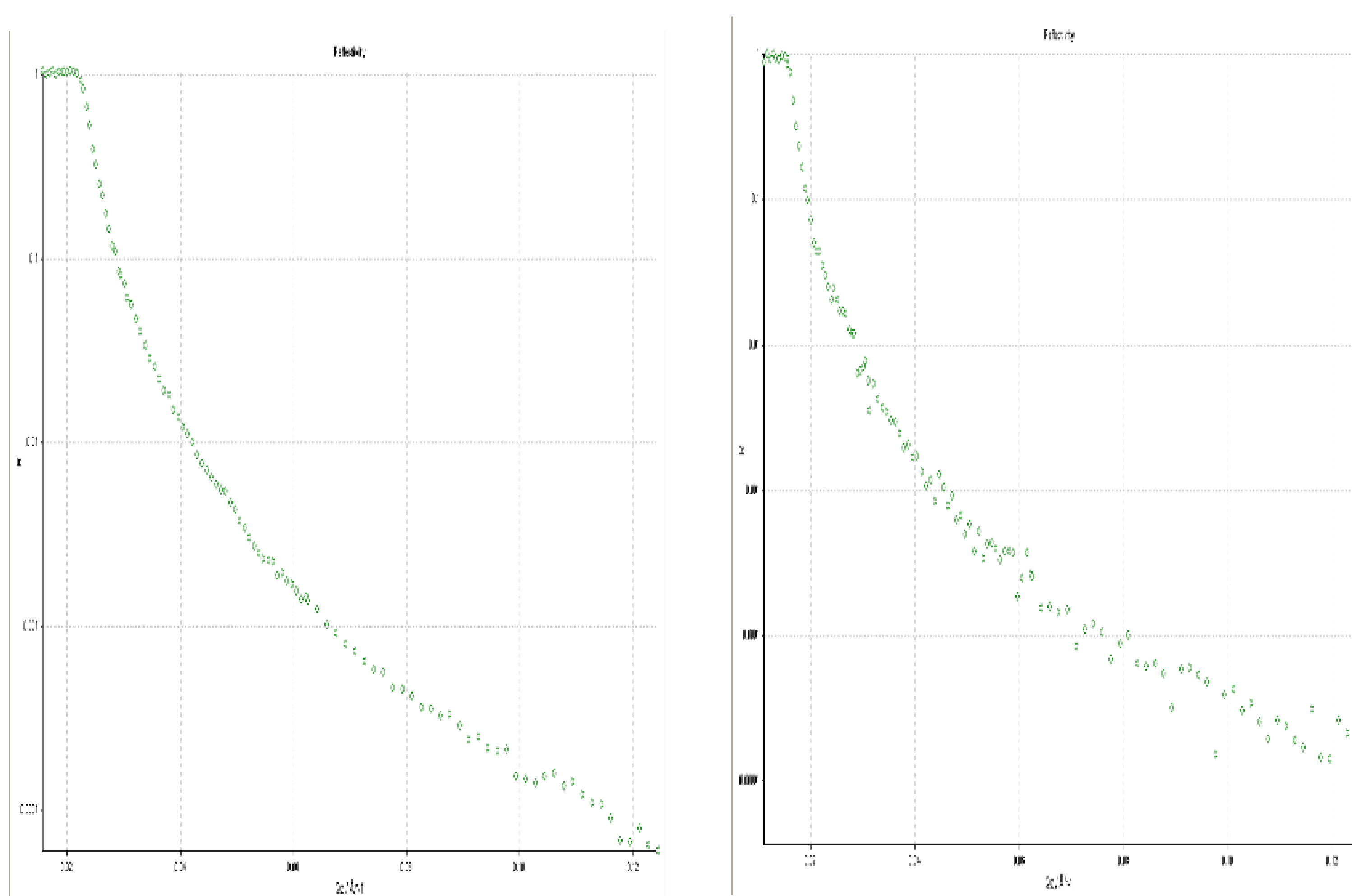


図2 中性子反射率スペクトル（左：成製膜条件Aの水素フリーDLC、右：従来DLC）

4. 結論・考察

本開発膜のDLC膜は、従来膜に対し、密度の向上が確認できた。その原因は製造方法に際し、水素の混入がないためと考えられる。今後、ラマン分光やX線光電子分光法などの評価結果と組み合わせることが今後の課題と思われる。今回得られた中性子反射率法の再現性・精度等は膜の製造方法との関係を鑑みると、信頼性も高く、今後の開発膜の定量評価方法として、活用することが期待される。

DLC膜の膜密度に及ぼす添加元素の影響評価

利用者 ○安井 治之、鷹合 滋樹

所属 石川県工業試験場

1. はじめに

DLC（ダイヤモンドライクカーボン）膜は、摺動特性に優れるため、機械部品などの表面処理として多く利用されている。我々は耐熱性等の性能を向上させるために様々な添加元素を加える検討を行っているが、その製造プロセス上の理由から水素ガスの混入により密度が低下し、結果的には膜の硬度を阻害する要因となっている。そこで本課題では添加元素を有するDLC膜に対し、反射率法を利用した臨界角の測定を行い、膜密度に及ぼす製造条件の影響について検討を行った。

2. 実験目的

本課題では中性子反射率計を用いて、DLC膜の密度に及ぼす添加元素の影響を定量的に評価し、開発膜の品質向上に役立てることを目的とする。DLC膜の場合、耐熱性や撥水性などの付加機能を向上させるため、いくつかの添加元素が必要となるが、それに伴う密度変化への影響については不明な点が多い。そこで、代表的な元素を添加したサンプルの膜密度を測定することで、これらの影響を検証し、成膜条件へフィードバックさせる。また、従来の成膜装置により作製したサンプルと比較を行うことで装置改良の効果についても検討した。

3. 実験方法

実験ではJRR-3ビームホール内の中性子反射率計SUIRENを使用した。反射率計の外観を図1に示す。試料は開発膜（添加元素有、膜厚50nm）、開発膜（添加元素無し、膜厚51nm）、従来膜（膜厚230nm）の3種類とした。基板は全てシリコンの単結晶であり、試料形状は中性子ビーム強度を稼ぐために高さ30mm×幅20mm以上になるようカットした。予め試料高さ、あおり角度等の調整を行い、反射率のスペクトルを得た。測定時間は1試料あたり約7時間であった。



図1 中性子反射率計の外観(左手前:反射側検出器、中央:試料、右奥:入射側検出器)

4. 研究成果

得られた反射率プロファイルを図2に示す。いずれも臨界角が Q_z ($Q_z = 4\pi \sin\theta / \lambda = 2\pi \sin(2\theta) / \lambda$) で0.02以上と密度の高い膜が得られている。(a)の開発膜のみフリンジが観察された。このフリンジは膜厚あるいは面粗さに依存する。(a)と(b)の膜厚は同じであるため表面・界面の粗さや、密度の均一性が影響していると考えられる。添加元素の存在により、層間における不均一性が発生したことを示唆している。これらの波形に対し、各種パラメータ（粗さ、密度）の最適化を行ったシミュレーション結果と比較し、膜密度を計算した値を表1に示す。シミュレーションではフリープログラムのparrat32を用いた。添加元素の影響については、有無それぞれを比較すると密度の差で 0.07g/cm^3 とほとんど変化がない。また、従来膜との比較をすると、今回開発した膜は従来膜に比べると密度が約10%増加し、添加元素による密度の低下も見られないことがわかった。

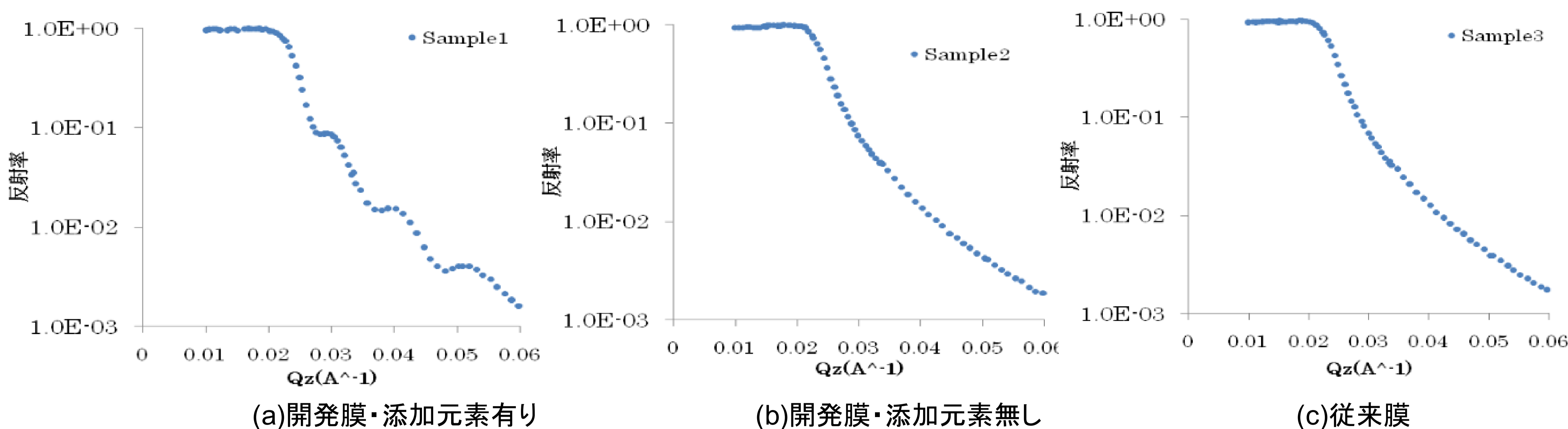


図2 Si基板上に成膜した各種DLC膜の中性子反射率プロファイル

5. 結論・考察

本開発膜のDLC膜は、従来膜に対し、密度の向上が確認できた。解析において添加元素の含有量を加味する必要があるが今回は数%程度と小さく、炭素単体の計算値を利用した。添加元素を考慮した場合、さらに密度は上がる方向になるため、密度への影響は小さいことが確認できた。中性子反射率法を利用したDLC膜の密度測定では、臨界角が明瞭であり、比較的容易に密度を評価することができた。本膜は炭素成分が主であるため特に有効と考えられる。今後も中性子による密度評価が炭素系薄膜の貴重な方法として、活用することが期待される。

表1 各試料の膜密度の解析結果

試料記号		密度(g/cm ³)
開発高密度DLC	添加元素有り	3.33
	添加元素無し	3.40
従来高密度DLC		3.14

6. 引用（参照）文献等

なし

前駆体法セラミックスコーティングの 構造・界面解析

利用者 ○長谷川良雄¹、菱沼行男¹、鈴木将¹、栗原克宜¹、久保陽介¹、児玉弘人²

所属 ¹(株)アート科学、²茨城県商工労働部

1. 要 旨

石英基板上に転写したチタニア薄膜について膜厚だけでなく、厚さ方向の密度分布やポアが石英基板の界面までに達していることが明らかになった。

2. 実験目的

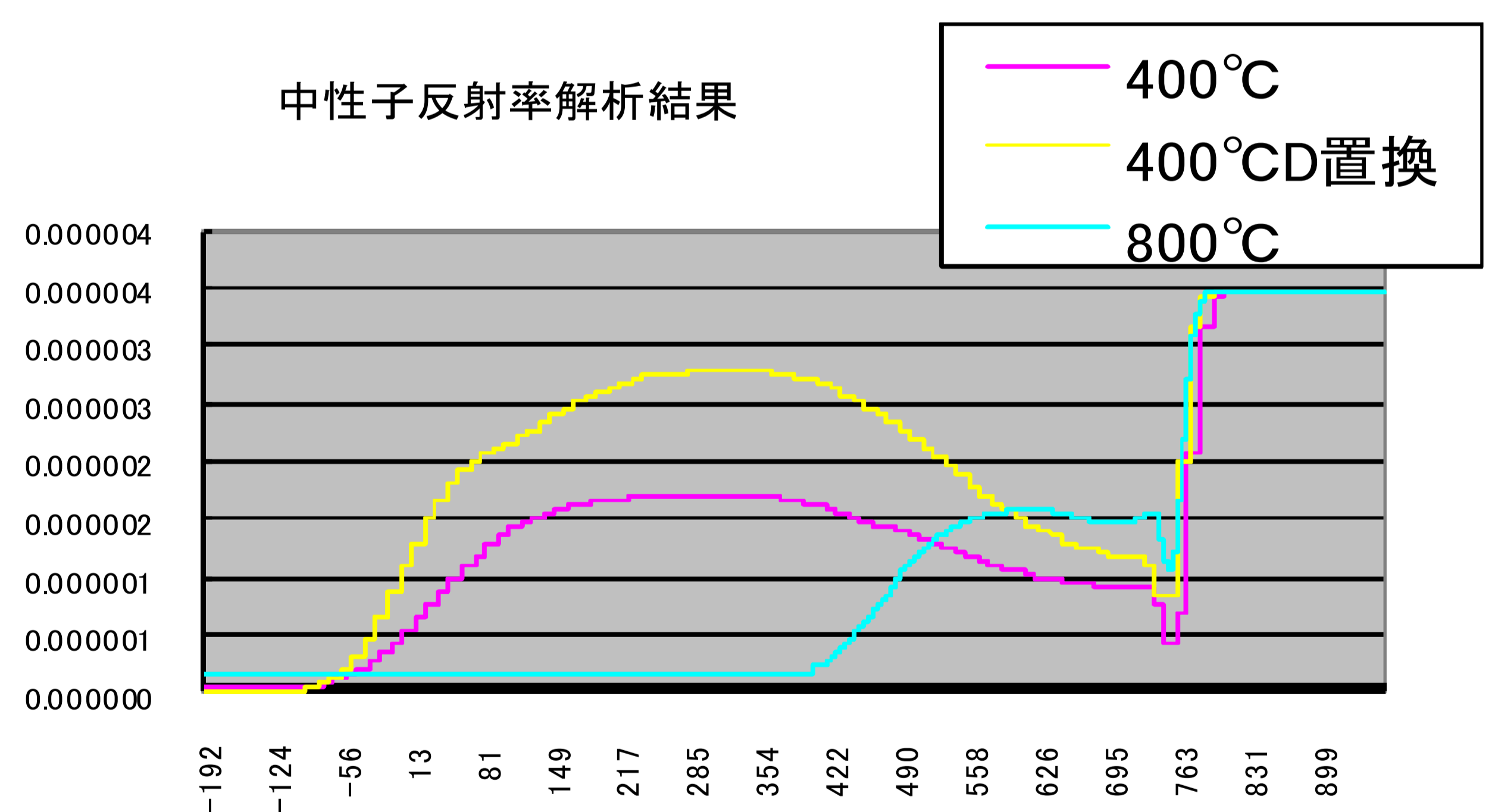
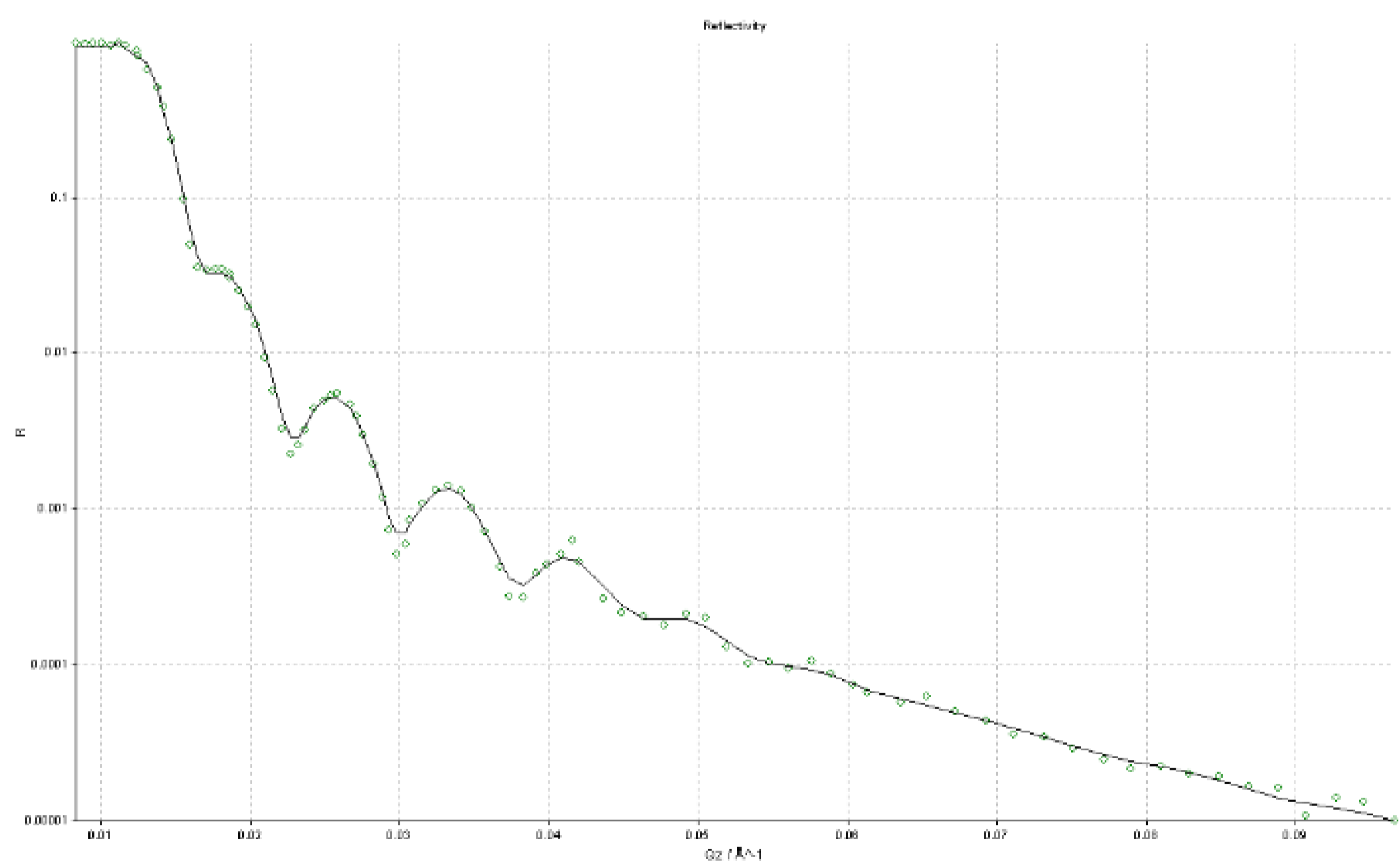
アート科学独自技術の前駆体法セラミックスコーティングは利用法の拡大が期待されているが、コーティング後の状態については詳細な情報が得られていない。具体的にはこれまでにSEMやエリプソメトリーによる測定を行ったが膜厚や厚さ方向の密度分布、ポアの状態等、評価が行えていない部分が多い。そのため、今後の更なる開発や利用の拡大を進めるには詳細な物性構造に関する情報が必要であり、中性子表面反射率測定にて詳細な構造解析を行う。

3. 実験方法

石英基板に転写した、前駆体法によるチタニア薄膜をJRR-3のSUIRENにより中性子反射率を測定し膜の構造解析を行う。また重水に漬け込むことで重水置換を行ったサンプルと比較することで、膜構成粒子表面の吸着水が膜中のどの部分に付着しているのを評価する。

4. 研究成果

中性子反射率を測定し、その結果から以下のような中性子散乱長密度分布をもった膜であることが判明した。



5. 結論・考察

上記の測定結果より、400°C焼成の段階で400Åと当初想定していた膜厚の半分程度の厚さであることや、密度についてかなりのムラがあることがわかった。またそれに加えチタニア薄膜は焼成温度により膜厚が大幅に変化することが今回初めて明らかになった。重水置換による影響は石英基板の界面まで及んでおり400°C焼成の段階では膜全体にポアが広がり、水は膜の内部まで浸透していると思われる。800°C焼成の段階でのポア分布やチタニアだけでなくシリカによる前駆体法セラミックスコーティング膜の評価も行いたかったが、ビームタイムの都合上行うことが出来なかった。この部分は今後SUIRENを使用できる機会があれば積極的に行いたい評価項目である。

6. 引用（参考）文献等

なし