

X線・中性子解析による

「埋もれた」界面の

科学に関する調査

研究代表者 (独)物質・材料研究機構 桜井 健次

【中間報告】

課題番号 18631004

平成18年11月

平成18年度科学研究費補助金【基盤研究(C)】

目次

第1章 はじめに

1

第2章 埋もれた界面の科学の現状と課題

7

1	半導体多層構造の作製とデバイス特性	7
2	化合物半導体界面の原子層単位構造制御	11
3	次世代半導体用極薄SOI基板の界面構造	13
4	量子ドット半導体レーザーの成長制御	17
5	ゲート絶縁膜界面格子歪のナノメータスケール制御	21
6	次世代ULSIに向けたIV族系半導体の局所ひずみの制御	23
7	強誘電体FFT型メモリーにおける界面ナノ構造	27
8	強誘電体薄膜の界面制御とスイッチング特性	29
9	High-k材料の界面ナノ構造の精密解析とインラインスクリーニング	31
10	高密度ポリマーブラシの表面・界面構造と高機能性	33
11	生体膜情報伝達系における埋もれた界面のナノ構造のサイエンス	37
12	“複合高分子”薄膜が示す複雑な相分離挙動	41
13	金属材料の液体/固体界面ナノ構造	45
14	界面高分子電解質ブラシのナノ構造	49
15	水面上に展開された生体膜モデル単分子膜の界面構造	53
16	埋もれた界面で探るタンパク質の立体構造形成機構	57
17	有機薄膜トランジスタの界面ナノ構造および分子配向制御	61
18	有機ELデバイスの構造の安定化	63
19	電子伝達系の界面ナノ構造	65
20	薄膜界面の相変態	67
21	自律的に周期変化する界面構造	69
22	抵抗変化型メモリーデバイスの界面ナノ構造	71
23	グラニューラー材料の構造制御技術	73
24	磁性人工格子界面微小領域の磁性と伝導	77
25	はんだの接合界面	81
26	高密度光記録デバイスの界面遷移層と化学状態	83
27	磁気ヘッド用磁性多層膜の界面磁気構造	85

第3章 X線・中性子反射率法等の高度化

87

1	反射率法の高度化(Quick/Quiet測定)	87
2	X線反射率法の高度化(微小領域)	91
3	中性子反射率法の高度化(微小領域)	93
4	反射率法の拡張(GI-SASと関連技術)	95
5	反射率法の拡張(モデルフリー解析)	97

第4章 結論

99

付録1	Quick反射率法シンポジウムのサマリ	101
付録2	中性子施設の現状と将来計画	103
	執筆者一覧	105
	会合記録	107

第1章 はじめに

1. 埋もれた界面の科学とは

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、バイオシステムの薄膜はもとより、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ことができる。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)。

2. 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¹⁾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 θ_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(GISAS(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

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

のように書ける。ここで、 α_i, α_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、 α_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評価することができる(図1)。

表1 埋もれた界面の科学の恩恵が期待される産業分野

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、メタンハイドレート
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

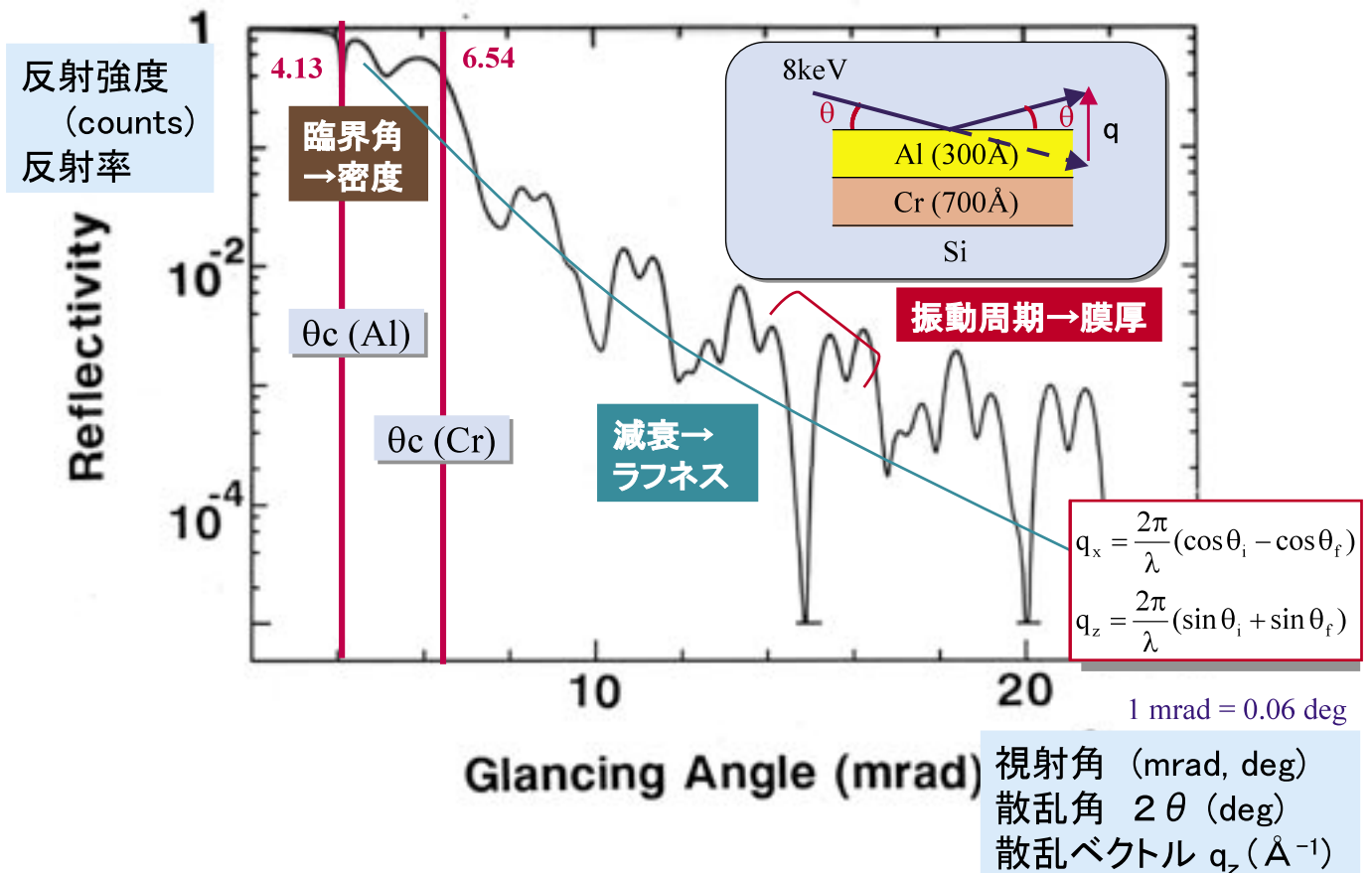


図1 反射率法で何がわかるか

Si基板の上に金属Crと金属Alを堆積させた薄膜のX線反射率プロファイル。各層の密度や膜厚、表面・界面のラフネスについて、原子スケールの分解能で非破壊に分析することができる。

3. 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2は、IBMのEsakiら²⁾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**³⁾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、干渉パターンの周期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3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⁴⁾。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^{5, 6)}。

4. 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、これまでも研究コミュニティで繰り返し議論されている⁶⁾。図4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なものとすることによる**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**こと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トル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、これまでは厚さも組成・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10~100mm²、中性子の場合では1000mm²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。

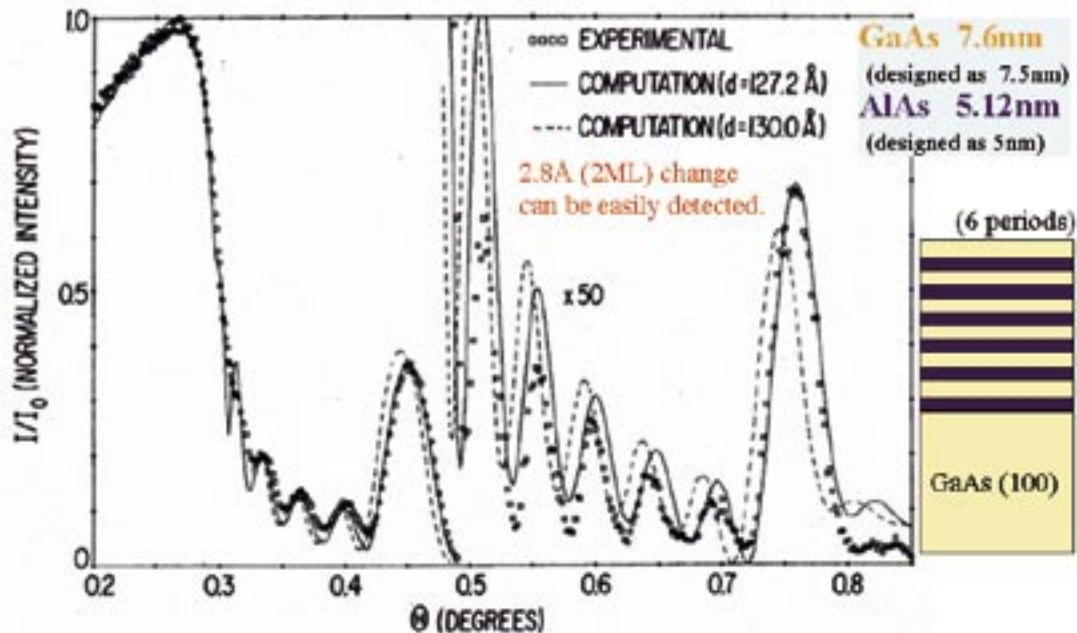


図2 MBE法による半導体人工格子作製の黎明期(70年代)、1原子層レベルでの制御性が可能であることをX線反射率法により検証した例³⁾

GaAs単結晶基板の上に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層余分につく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。

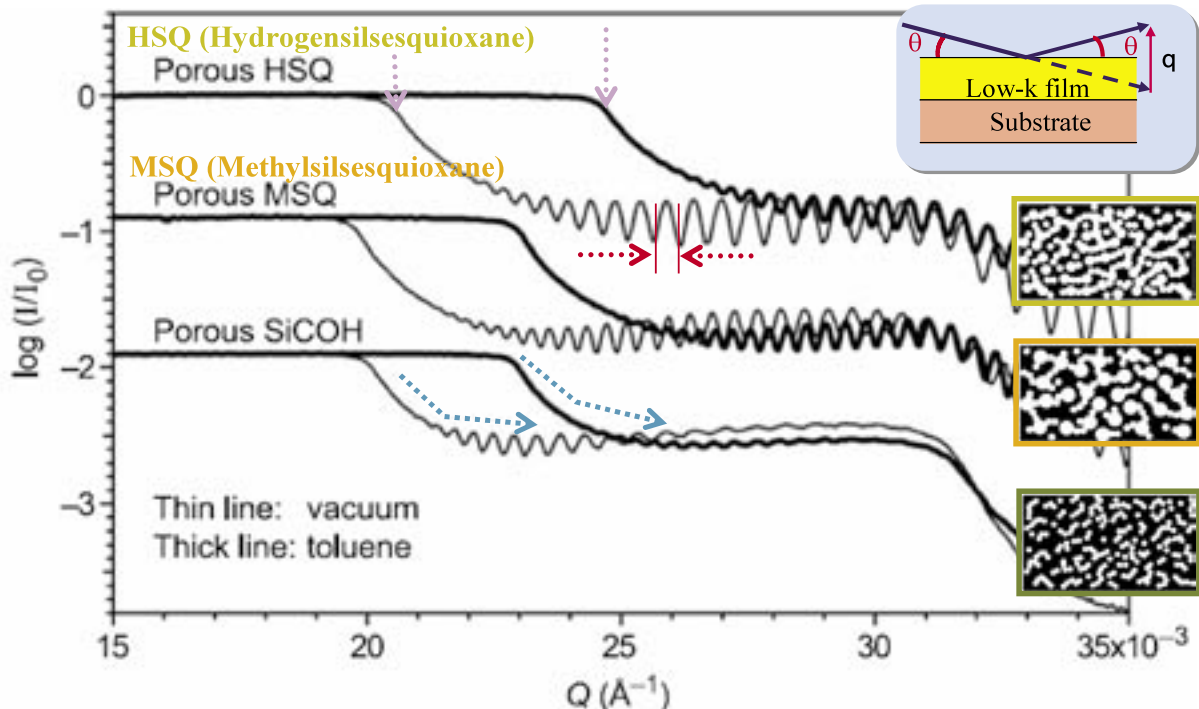


図2 low-k 薄膜材料のポロシティをX線反射率法により定量評価した例⁴⁾

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。また膜の膨潤により干渉縞の周期に変化が生じる。こうした密度と膜厚の変化量から、ポロシティを決定することができる。

5. 本企画調査について

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。本企画調査は、このような重要性に鑑み、物質の種別や材料としての応用の違いを超え、分野横断的な学問領域と研究コミュニティの育成、発展をめざし、X線・中性子解析による「埋もれた」界面の科学を科研費特定領域研究、あるいはその他のプロジェクト研究として、いかにして有効に展開するべきであるかを検討することを目的として行なわれた。

本企画調査では、2006年5月～8月の間に3回の会合を開催し、またほぼ全関係者が(社)応用物理学会新領域グループ(埋もれた界面のX線・中性子解析グループ)の主催する国際ワークショップ(2006年7月、横浜)やシンポジウム(2006年8月、草津)での討論に参加した。その上で、今日の「埋もれた」界面の科学では具体的にどのような課題があり、新技術によりどのような解決がもたらされるか、というニーズ・ソリューションについて調査(第2章、27テーマ)、X線・中性子反射率法等の高度化の最新状況についての調査(第3章、5テーマ)を行った。その全結果を桜井健次(物材機構)、竹田美和(名大)、高原淳(九大)、奥田浩司(京大)、武田全康(原子力機構)、鳥飼直也(KEK)の6名による最終回会合(2006年9月)で検討し、報告書にまとめることとした。

なお、X線・中性子解析による「埋もれた」界面の科学の可能性を探る試みは、本企画調査のほとんどの参加者を中心とし、表2に示すとおり、2001年12月以来、今日まで毎年のように継続的に研究会を開催することにより行なわれてきた。

表2 埋もれた界面の科学の開拓に関するこれまでの検討

2001年12月21日～22日	PF研究会「X線・中性子反射率法による薄膜・多層膜の構造解析」(KEK、つくば市) KEK Proceedings 2001-25 発行
2002年3月18日	PF懇談会・X線反射率ユーザーグループ結成
2002年9月26日	秋の応用物理学会シンポジウム「X線中性子線反射率/散乱法による薄膜・多層膜の構造研究の新展開」(新潟大)
2003年7月21日～23日	「X線・中性子による薄膜ナノ構造および埋もれた界面の先端解析技術に関するワークショップ」(名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー) プロシーディングスの発行(MRS-J, 2003.11)
2004年7月20日～21日	PF・KENS合同研究会「ナノサイエンス・テクノロジーと放射光・中性子反射率法」(KEK、つくば市) KEK Proceedings 2004-5 発行
2005年3月30日	春の応用物理学会シンポジウム「X線・中性子による quick 反射率法の展望 - 表面や埋もれたナノ構造の変化を追う」(埼玉大) (サマリを付録1に掲載)
2005年11月17日	(社)応用物理学会 新領域グループ 埋もれた界面のX線・中性子解析グループ結成
2006年7月3日～4日	「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2006」(マルコイン横浜) KEK Proceedings 2006-3 発行
2006年8月29日	春の応用物理学会シンポジウム「X線・中性子による quick 反射率法の展望 - 表面や埋もれたナノ構造の変化を追う(II)」(立命館大) (サマリを付録1に掲載)
2006年12月9日～10日 (予定)	日本MRS学術シンポジウムのセッション「量子ビームによる埋もれた界面の解析 - 半導体・電子材料からソフトマテリアルまで」(日本大)

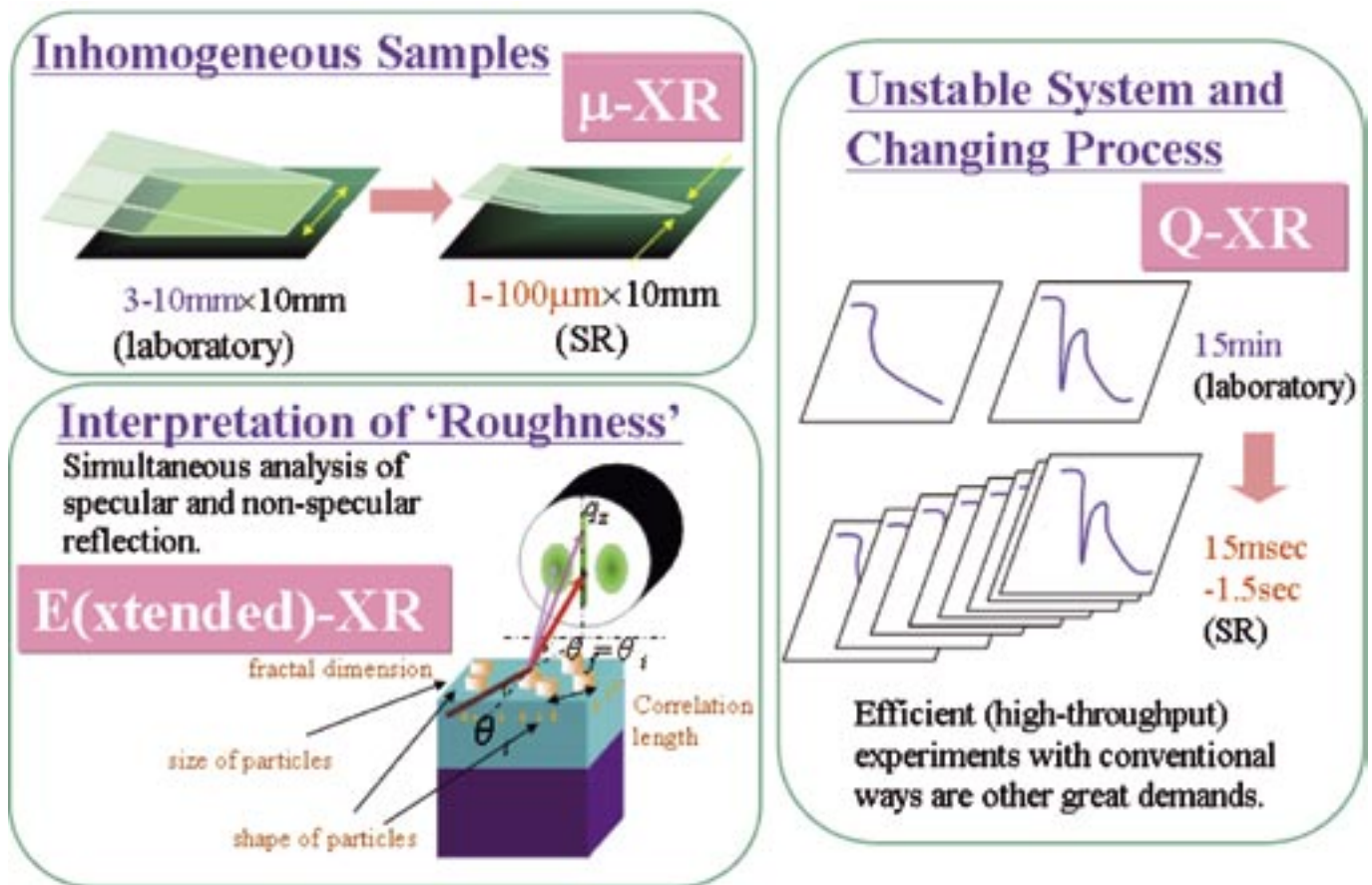


図3 X線反射率法の高度化の方向性⁵⁾

参考資料

- 1) J. Daillant and A. Gibaud Eds., "X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications", Springer (1999).
- 2) L. L. Chang, A. Segmuller, L. Esaki, Appl. Phys. Lett., **28**, 39 (1976).
- 3) T. C. Huang and W. Parrish, Adv. in X-ray Anal., **35A**, 137 (1992).
- 4) Christopher L. Soles, Hae-Jeong Lee, Eric K. Lin, and Wen-li Wu, NIST Special Publication 960-13 (2004).
- 5) KEK Proceedings 2001-25「X線・中性子反射率法による薄膜・多層膜の構造解析」
(桜井健次、平野馨一編)
- 6) KEK Proceedings 2004-5「ナノサイエンス・ナノテクノロジーと放射光/中性子反射率法」
(桜井健次、平野馨一、鳥飼直也編)
- 7) 埋もれた界面のX線中性子解析グループのページ <http://www.nims.go.jp/xray/ref/>

第2章 埋もれた界面の科学の現状と課題

1

半導体多層構造の作製とデバイス特性

1. 概要

半導体(シリコン、化合物)のデバイスはさまざまな材料を多層に組み合わせた構造から成っている。 μm の単位で作製されていた時は問題にならなかった数原子層(1nm程度以下)の界面層が、数nm~100nmのデバイス・サイズではデバイス特性に決定的な役割を果たす。デバイス中で、キャリア(電子と正孔)は界面に沿って走り、界面を越えて移動し、界面の近くで光を発生することによってデバイスの機能を発揮しているからである。その界面は、必ず他の安定層(シリコンでは酸化膜・窒化膜、化合物半導体では他の半導体膜)で覆われ、埋もれている。

多層構造からなるデバイスは、精密に制御できる作製装置と作製プロセスから作り上げられる。我が国の得意とする分野である。しかし、そのプロセスを経て、どのような界面を持った構造が形成されているかを「ありのまま」(薄膜化や加工などの損傷を与えず)に見る手段が確立されていない。

作製装置と作製プロセスが界面構造を作り、界面構造がデバイスの機能を定める。ありのままの界面構造が明らかにできれば、デバイス特性の構造的由来が分かり、作製プロセスの何が界面構造の形成を決めるかが分かる。即ち、デバイス特性を作製プロセスで正しく制御できる。これは作製装置の設計指針にまで遡り、他の追随を許さない「ものづくり」サイエンスとテクノロジーを我が国で確立するものである。

2. 当面する課題

埋もれた界面をありのままに見るには、物質に対する透過率が高く、しかも、原子レベルの構造や組成に敏感であるという相反する特性を持つプローブが必要である。これを満たすのは、まずはX線であろう。

シリコン・デバイスでは、シリコンと絶縁体膜の界面に多くの問題が発生している。シリコンから数nmの厚さしかない酸化膜への変遷層(即ち界面)の微結晶部分、欠陥の分布がMOS構造における深刻な問題となっている【図1】(1)。絶縁体膜の漏れ電流を減少すべく高誘電率膜の堆積が進められているが、ここでは、シリコンと誘電体膜との界面の特性がよくなるということが問題である。絶縁体膜は酸化膜として、シリコンをシリコン・ゲルマニウムに置き換えて、問題回避も試みられてるが、ここでは、格子不整合による利点と問題点が混在している。マイクロプローブ放射光によるX線反射率、X線回折と同時に高分解能透過電子顕微鏡が界面構造の解明の主要ツールである。

化合物半導体では、ほとんどの電子デバイス・光デバイスでヘテロ構造・量子井戸構造が用いられており、数nmの厚さで多層構造を作製することが必須である。界面がデバイス特性を決めていると言ってよい。また、界面における組成のずれが、その上の多層膜の品質・表面モフォロジーを決めている。半導体レーザーで明らかにされた例を示す【図2】(2)。

図2(b)の様な定量的分析を原子層レベルでできる手法は他にない。また、ここで示されたような成長プロセス・界面構造・デバイス特性をすべて結び付けた例もない。

問題は、測定と解析に要する時間と空間分解能である。

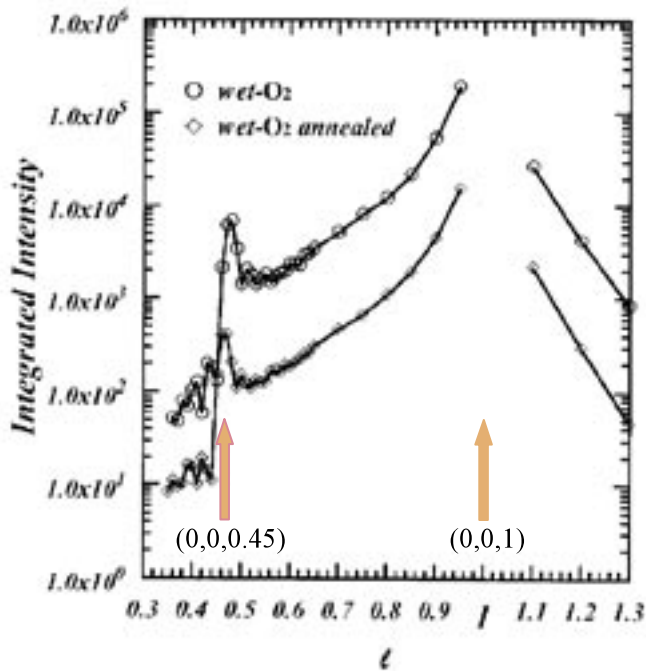
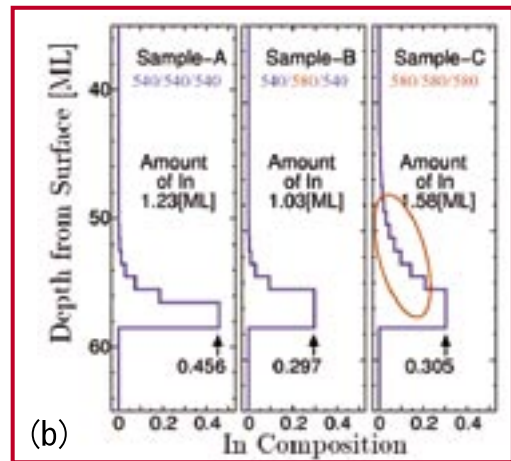
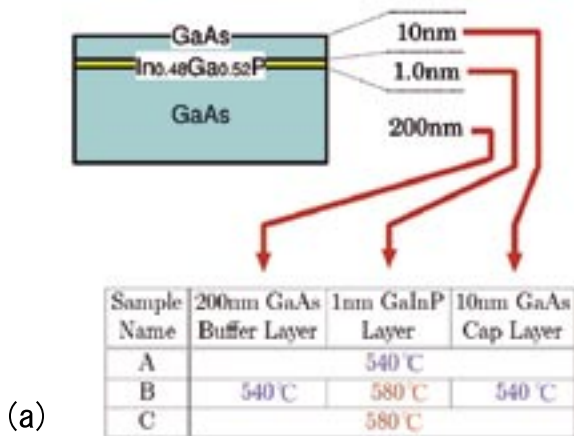


図1 Si(001)/SiO₂界面に発生した異常な(0,0,0.45)面からのごく微弱な回折ピーク。放射光を用いた(0,0,1)付近のX線反射率測定により始めて観察され、界面構造の解析のきっかけとなった(1)。

図2 界面の構造、デバイス特性、作製プロセスの3者を結び付けた例。



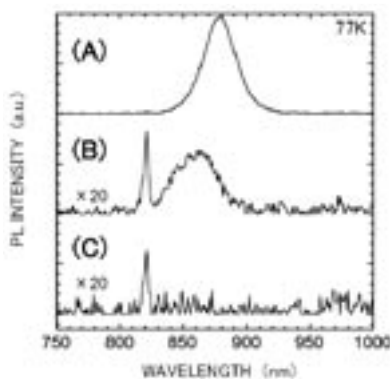
(a)

(b)

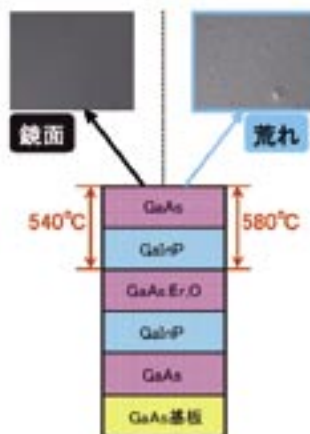
(a) 界面の高い成長温度が

→

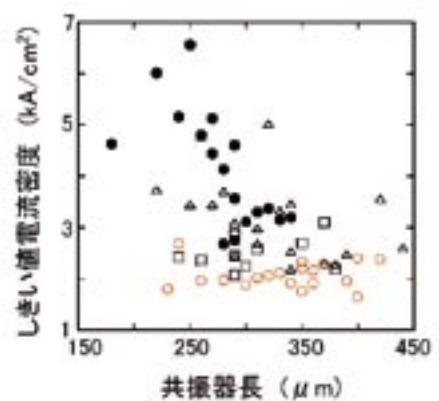
(b) Inの広がり（量子井戸の形成、格子定数の変化）をもたらす。



(c)



(d)



(e)

Inの広がりが、(c) 量子井戸からの不要な発光、(d) 成長層表面の荒れをもたらし、(e) レーザの特性を大幅にばらつかせる。(○は界面制御されたレーザ)

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

X線の高い物質透過率は、試料そのもののありのままの測定だけでなく、プロセス雰囲気透過しての測定も可能であることを示している。即ち、その場測定である。そのためには、図3(a)のようにすべての反射パターンを一気に収集する光源と光学系および検出器の工夫が必要である。また、特徴ある信号を選択的に取り出す事(b)による測定の迅速化(1秒程度)、および、マイクロビーム(当面数 μm)によるマッピング等が考えられ、またそれが必要である。半導体デバイス作製では、面内均一性(デバイス特性の均一性)が重要な評価因子であるからである。

実験室系の光源の更なる高輝度化と適切な光学系の考案と設計により、角度走査を不要とする測定手法を作り出すことが、成長やプロセスのその場測定を可能とする一方法である。

一方で、大強度と平行性を併せ持つ放射光では、マイクロビームによる2次元マッピングを是非進める必要がある。成長やプロセス過程がどのような界面構造の不均一を生じさせているかが極めて重要な情報であり、デバイス特性の均一化と成長・プロセスパラメータを結びつけるからである。もの作りは、再現性と安定性が重要であり、専有のビームラインと測定装置で、そのような実験を保証する必要がある。

反射パターンの解析(CTR信号の抽出とフィッティング)の自動化と迅速化も「すぐに使える手法」として重要な課題である。

4. 将来展望、波及効果

当分の間、実験室系の光源と放射光の両方向から、現在の実験手法と解析手法を高度化していき、将来的には、研究室あるいは製造の現場に設置できる小型放射光源が適正価格で購入できることになれば、上記の多くの問題が解決できると思われる。そのような将来展望もここでは描いておきたい。

従来のように、表面だけを見る、層(バルク的な)全体の平均値を見て想像するのではなく、デバイス特性を決めている「埋もれた界面」の構造を明らかにする手法を手に入れる必要性は目前に迫っている。その大きい可能性を持つ手法がX線反射率(ここでは特にブラッグ・ピーク付近の)法であると考えている。

デバイスの構成要素(層厚、線幅等)が縮小される一方で、それを作りつけるウェファー径(シリコンでは現在30cm ϕ)は益々増加する。測定・分析・評価に対しても、精度高く迅速に、が必須要件となる。これを可能にした手法は、世界のデファクト・スタンダードになり、これを持つことが製造業で生き残る必須の要件である。

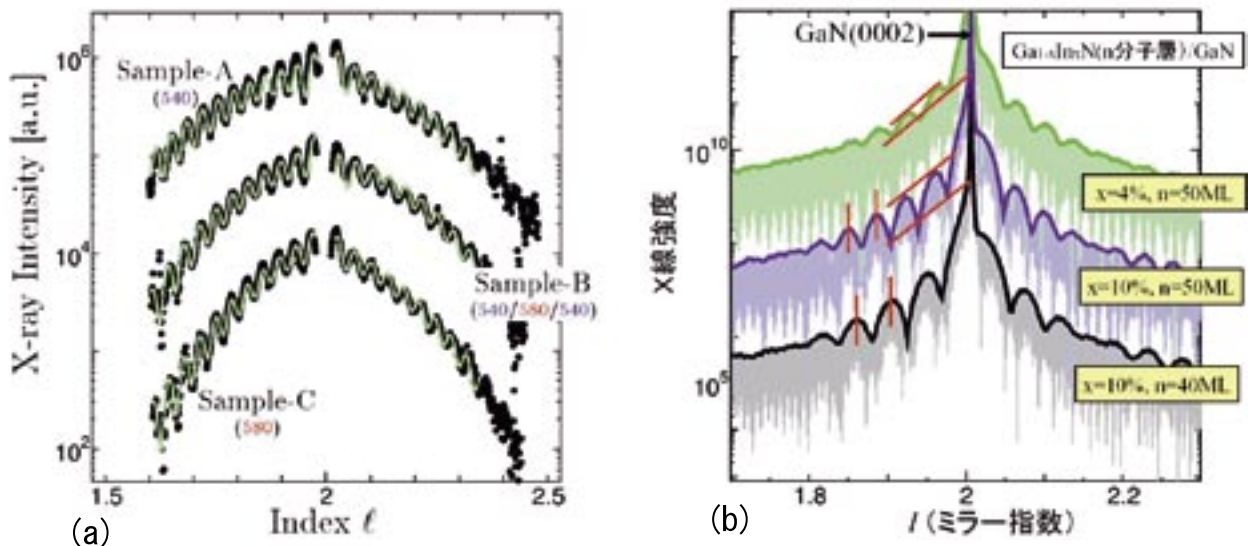


図3 反射パターンには界面構造を反映する特徴あるピークがある。全パターンを短時間で収集するには、光源、光学系、検出器の総合的工夫が必要である。全パターンの解析は後ですとして、特徴ある信号に着目することによる迅速化で、その場モニタリングやマイクロビームによるマッピングを行うことも考えられる。(a)は赤色レーザの基本構造GaInP/GaAs/GaInP。(b)は青／緑色LEDの基本構造GaN/GaInN/GaN。(b)では組成と厚さによって、振幅、ピーク間隔が敏感に変わる。

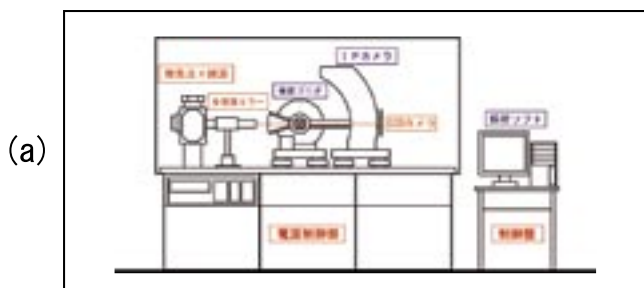
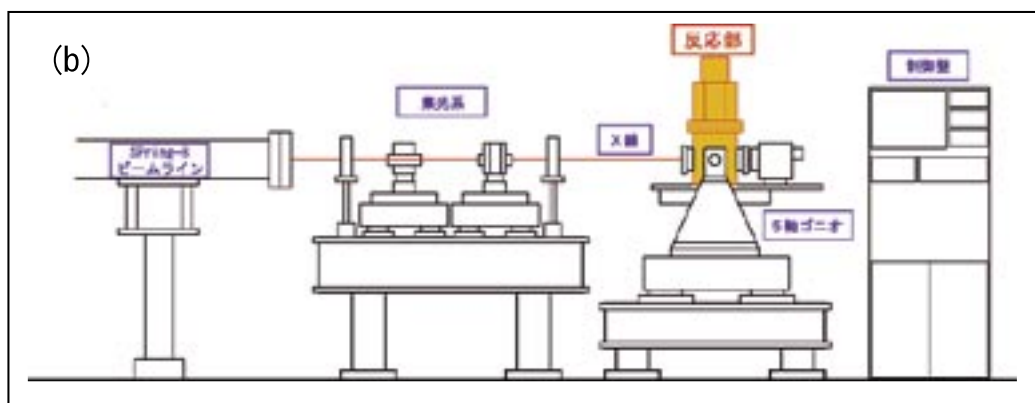


図4 成長その場観測装置のイメージ図。(a)実験室系のプロセスその場測定系イメージ図。(b)放射光ビームを用いたマイクロビームその場測定系イメージ図。



参考資料

- 1) I. Takahashi, S. Okita, N. Awaji, Y. Sugita, and S. Komiya, Physica B, 245, pp. 306–310 (1998).
- 2) Y. Takeda, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 28, 11–14 (2003).
- 3) Y. Takeda and M. Tabuchi, InP and Related Compounds, pp. 459–512 (Gordon and Breach, London, 2000).
- 4) Y. Takeda and M. Tabuchi, Advances in Crystal Growth Researches, pp. 320–336 (Elsevier, Amsterdam, 2001).
- 5) 竹田美和、田淵雅夫、応用物理, 71, pp. 529–535 (2002).

2

化合物半導体界面の原子層単位構造制御

1. 概要

我々は、X線CTR(crystal truncation rod)散乱法[1,2]により半導体の「埋もれた界面」を原子層単位で解析できることを示してきた[3-9]。原子スケールで設計された半導体デバイスを実現するには、1) 結晶成長条件、2) 界面構造、3) 得られる特性、の3者間の関係を明確にすることが必要である(図1)。X線CTR散乱法によって、従来ブラックボックスであった「界面構造」を明らかにできる。従って「成長条件」と「特性」を結ぶ「構造」を理解し、真に、原子スケールで設計されたデバイスを原子層単位で制御して作製し、実現できると期待される。

2. 当面する課題

高機能半導体デバイスの作製には半導体異種接合構造が重要である。異種接合を利用したデバイスでは、高性能と新機能が追求されるに従い、原子スケールの微細構造の利用が進んでおり、1原子単位の世界揺らぎの制御が重要となっている。一例を挙げれば、半導体レーザーでは盛んに量子井戸が利用され、その設計は原子層単位で行なわれている[10,11]。

一方、現在の半導体成長技術では、原子層単位で急峻な界面が形成可能と考えられているが、実際の検証は困難である(図2)。その場でRHEED観察を行なっても、「表面」が、「埋もれた界面」となった後の構造は不明である。例えば、量子ドットレーザーの実現を目指した自己形成InAs/GaAsドットでは、波長制御のためにInAsの窒化が試みられているが[12]、実際の機構は明確でない(図3)。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μ m以下 ②1~100 μ m ③100 μ m~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

半導体成長は、常にモニターフィードバックをかけることが望ましいが、現在、CTR散乱測定には放射光を用いる。従って、必要な試料を常に測定し構造制御につなげることは難しい。さらに、CTR散乱法は最表面の原子が結晶中に埋もれる様子、すなわち界面形成過程をその場で観察する能力を秘めており、半導体デバイスの研究を越え、結晶成長の研究に重要なツールと成る。

これらのために必要なのは、色々なレベルでの測定の高速度化である。放射光を用いた測定の高速度化は、分の単位での測定でも測定をより広範に利用可能なものとする。さらに高速度化が進み、秒単位以下の測定が実現されれば、その場観察も可能になる。一方、高速度化の技術を実験室レベルのX線源と組み合わせれば、結晶成長の現場で常に利用可能な測定が実現できると期待される。

4. 将来展望、波及効果

X線CTR散乱法が発展し「埋もれた界面」観察と制御が実現すれば、直接には、量子効果を利用し、原子層単位での設計とそれを実現する作製技術を要する半導体デバイスが飛躍的に発展する。真の構造を知らずに、結果として得られる諸特性を元にしたデバイス設計は破綻する。原子層単位でデバイスを設計し、確実に構造制御を行なうためには、「埋もれた界面」の真の構造を知った上で、諸特性の評価結果と対比することが重要である。X線CTR散乱法が発展すれば、構造と機能を完全に人間が制御したナノ構造の作製が可能になることを意味する。

半導体デバイス設計

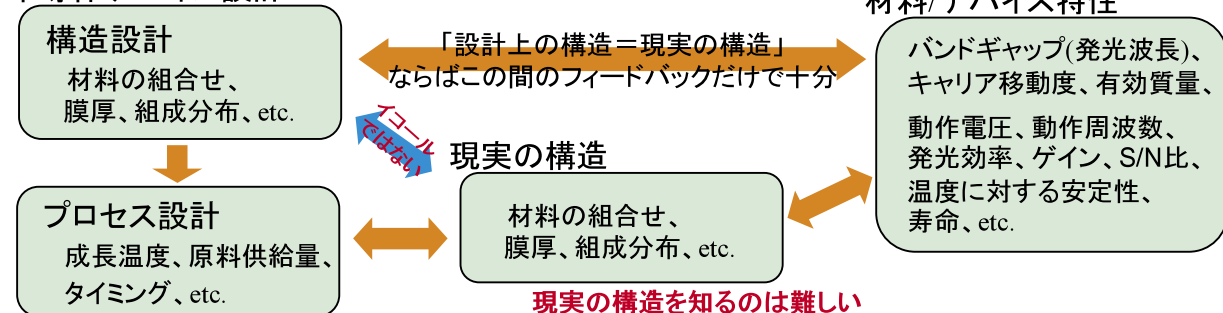


図1 「設計上の構造=現実の構造」ならば、特性を評価して、構造設計に反映させることに問題は無いが、現実には異なる。このため、特性から直接構造設計にフィードバックをかけると矛盾が発生する。正しくは、「プロセス」と「現実の構造」、「現実の構造」と「特性」の関係をそれぞれ把握して、構造設計、プロセス設計を行なう必要がある。

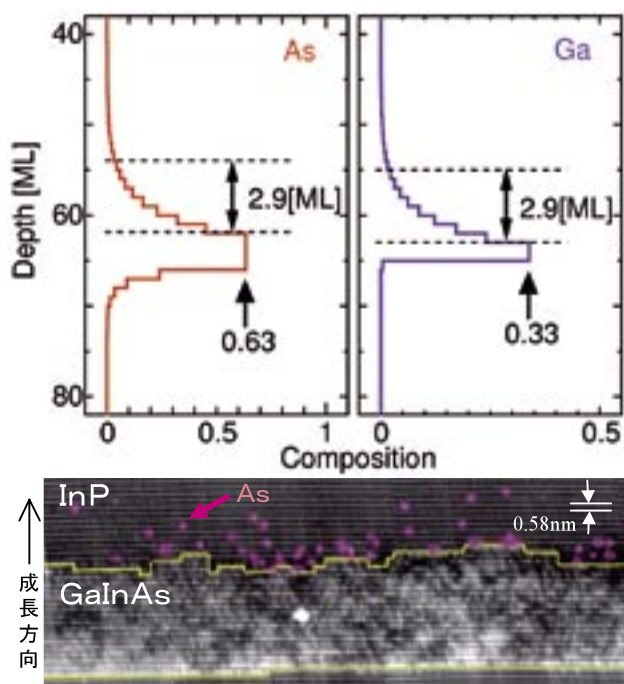


図2 上の図は、GaAs/GaInAs(3ML)/GaAs構造中の、As、Ga原子分布をX線CTR散乱法により解析した結果。下の図は、同様の構造の断面をSTMによって観察し、As/P原子分布を明らかにしたもの。どちらの図を見ても、界面は設計上想定されている理想的な状態とはほど遠いことが明らかである。

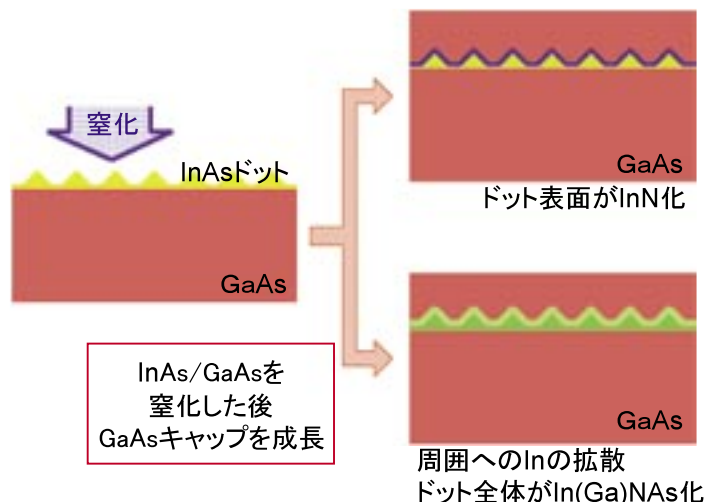


図3 GaAs/InAs/GaAs量子ドット構造を発光デバイスに利用するため、発光の長波長化が工夫されている。InNAsがInAsよりもバンドギャップが小さいことを利用して、InAsを窒化することで長波長化するのもその試みの一つである。しかし現実に行っている現象が、InAsのInAsN化であるのか、InAs表面だけがInN化し、Inの拡散を抑える効果で長波長化(短波長化を抑える)しているのかは、議論の余地がある。量子井戸構造の埋め込みの場合でも、同様で、完成後の原子分布は、プロセス中の表面分析からでは分からない。

参考資料

- 1) I.K. Robinson, Phys. Rev. B, **33** (1986) 3830.
- 2) T. Shimura and J. Harada, J. Appl. Cryst., **26** (1993) 151.
- 3) Y. Takeda, Y. Sakuraba, K. Fujibayashi, M. Tabuchi, T. Kumamoto, I. Takahashi, J. Harada, and H. Kamei, Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 332.
- 4) M. Tabuchi, K. Fujibayashi, N. Yamada, K. Hagiwara, A. Kobashi, T. Iguchi, Y. Takeda, and H. Kamei, J. Cryst. Growth, **186** (1998) 48.
- 5) M. Tabuchi, R. Takahashi, M. Araki, K. Hirayama, N. Futakuchi, Y. Shimogaki, Y. Nakano, and Y. Takeda, Appl. Surf. Sci., **159-160** (2000) 250.
- 6) M. Tabuchi, N. Matsumoto, Y. Takeda, T. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, J. Cryst. Growth, **189/190** (1998) 291.
- 7) M. Tabuchi, Y. Takeda, N. Matsumoto, H. Amano, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 281.
- 8) M. Tabuchi, K. Hirayama, Y. Takeda, T. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, Appl. Surf. Sci., **159-160** (2000) 432.
- 9) M. Tabuchi, M. Araki, and Y. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) 1090.
- 10) T. Shioda, T. Doi, A.A. Amin, X.L. Song, M. Sugiyama, Y. Shimogaki, and Y. Nakano, Thin Solid Films, **498** (2006) 174.
- 11) E. Darabi, V. Ahmadi, K. Mirabbaszadeh, Solid-State Electronics, **50** (2006) 473.
- 12) T. Kita, T. Mori, H. Seki, M. Matsushita, M. Kikuno, O. Wada, H. Ebe, M. Sugawara, Y. Arakawa, and Y. Nakata, J. Appl. Phys., **97** (2005) 024306.

3

次世代半導体用極薄SOI基板の界面構造

1. 概要

近年における微細加工技術の進展はシリコンの物理的性質の限界まで達しており、シリコンデバイスのさらなる集積化・高度化には材料・構造に立ち戻った新たなブレークスルーが求められている。これに対しては図1に示すように従来のシリコンプロセスとは異なる種々の材料、構造の検討が進められており、ゲート酸化膜としてのhigh-K材料や、配線材料としてのlow-K材料等の実用化が進められている。さらに近年短チャンネル効果の抑制、低消費電力化やデバイス動作速度の向上が期待できる絶縁体材料上に形成した極薄半導体ナノ薄膜(Semiconductors -On-Insulators, SOIs)が再度注目を浴び始めており、デバイスへの応用も始まっている[1]。

SOIsを用いたデバイスのアイデア自体は古く、1978年にはすでにSOIs基板の一種であるSIMOX (Separation by Implanted Oxygen)基板上で動作するMOSTランジスターが開発されている[2]。また基板としてサファイヤを用いたSOS (Silicon-On-Sapphire)基板の開発も進められており、現在では主に軍用デバイスとして用いられている。このように次世代半導体基板として大いに注目されているSOIsであるがその実用化にはまだ多くの課題が残されている。例えば、SOIs層の歪み・欠陥制御、SOIs層へのドーピング (低温ドーピングおよびキャリア活性化)、FUSIゲート作製技術の確立などがある。特に今後のトレンドであるチャンネル領域の極薄化(~10nm)に備えた高品質ナノ薄膜作成技術の確立は急務である。

SOIsの作製には高品質な半導体薄膜をアモルファスまたは低品質結晶である絶縁体材料上にエピタキシャル成長させる必要があることから、通常は結晶基板をベースとし何らかの手法で途中で絶縁体酸化膜を挟み込む手法が用いられている。半導体としてシリコンを用いる場合、イオン打ち込みを利用したSIMOX法、ポーラスシリコンを利用したELTRAN法、貼り合わせ技術を利用したUnibond法等が提案されており、Unibond法の一つであるSmart-Cut法で作製したウェファーについては一部商用レベルでの入手も可能となっている。

2. 当面する課題

前述のように絶縁体層の上にデバイスレベルの半導体層を作製することは容易ではなく、現状で実用化レベルに達しているのは半導体層としてSi、Ge系を用いたSOI、SGOIおよびGOI^(*)のみであり、本テーマでも主にこれらの材料についての課題を述べる。図2にSOIの代表的な作製法であるSIMOX法[2]およびSmart-Cutを用いたUnibond法[3]を示す。詳細なプロセスは異なっているが、いずれも作製プロセス中にSi熱酸化を用えており熱酸化機構の解明が重要となる。Siの熱酸化機構の研究は古くから進められてきたが、近年は計算科学の発展に伴い原子レベルからのSi酸化メカニズムが提案されている[4]。しかしながら測定対象が“埋もれた界面”であり、良い観測手段がないことから酸化機構の実験的実証はまだ十分とはいえない。下記に酸化プロセス研究の現状および主な課題を示す。

①SiO₂/Si界面構造の原子レベルからの解明

X線反射率測定によりSiO₂/Si界面にSiO₂とは異なる高密度の中間層があることが分かっており[5]、X線散乱解析による界面モデル[6]も提唱されている。しかしながら酸化プロセスとの関係は未だ明確ではなく、極薄SOI構造においても存在している界面中間層(図3)の解析は今後予想されるSOIデバイスのチャンネル層の極薄化において非常に重要となる。

(*) SOI : silicon-on-insulator, SGOI : silicon-germanium-on-insulator, GOI : germanium-on insulator

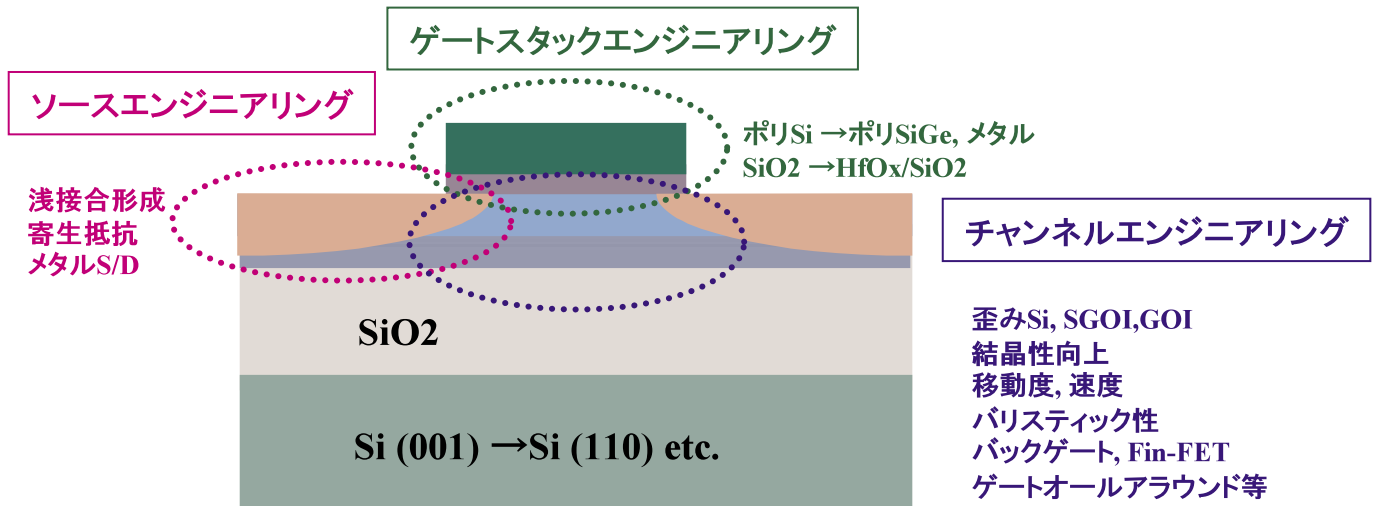


図1 次世代半導体へ向けての要素技術

(2005 Mirai成果発表会より)

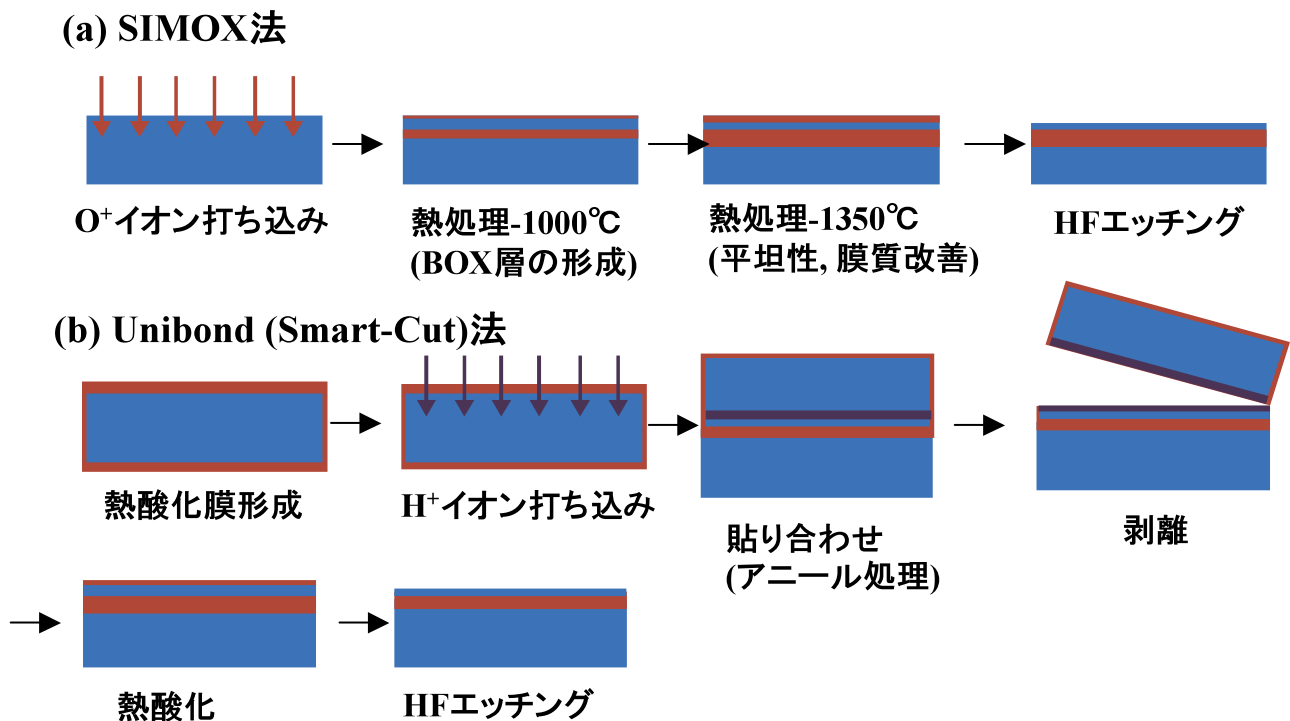


図2 SOI基板作製プロセス

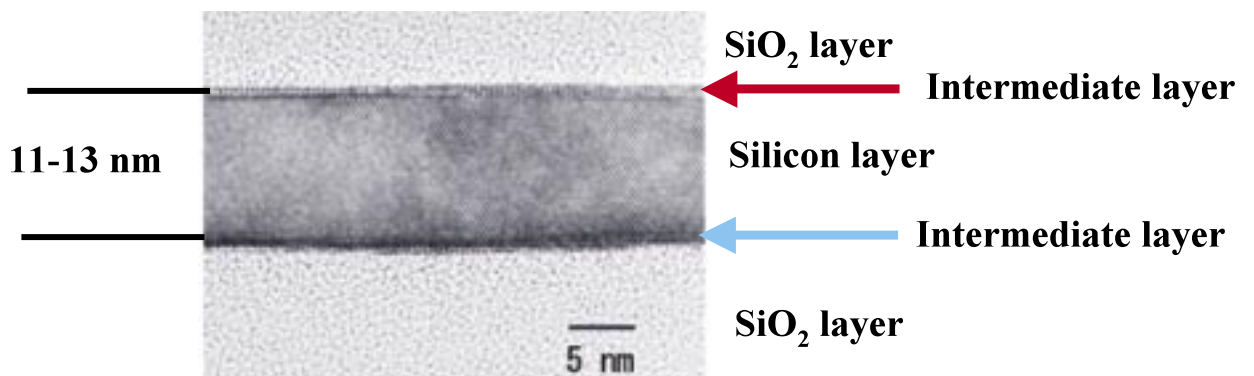


図3 極薄SOIの断面TEMイメージ

② 熱平衡/非平衡状態における歪み解放機構の解明

SiとSiO₂の熱膨張係数の違いにより、SOI薄膜内に存在する熱歪みの制御は極薄SOIデバイス作製上大きな問題となる。TEMイメージ等からSiO₂/Si界面の熱歪みが転位発生やSOI層の湾曲の一因であると考えられるが(図4)、全反射X線回折によれば、歪みメインの形成により解放されるケース[7]もあり、熱酸化プロセス中での歪み発生およびその解放の詳細なメカニズムの解明が待たれる。

③ 熱酸化プロセスの原子レベルでの解明

SiO₂/Si(001)界面準位の少なさが電子デバイス材料としてのSiの優位性の一つであることが知られており、その一因としてlayer-by-layerで進むSiの酸化プロセスがある。しかし原子レベルでのlayer-by-layer酸化機構については理論計算からはいくつかのモデルが提唱されているが[8]、実験的には確認されておらず、その詳細を明らかにすることは科学的にも工業的にも非常に重要である。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μ m以下 ②1~100 μ m ③100 μ m~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

前述のように今後のデバイス材料である極薄SOI基板の特性向上にはまだ多くの課題が残されているが、その基盤となる熱酸化機構の研究は専ら形成後のSiO₂/Si界面を対象としており、Si-Siボンドの切断およびSi-O-Siボンドの形成が起きる酸化プロセス中の“生きた界面”の研究は殆ど行われていない[7]。この理由として従来の全反射X線回折および反射率測定では測定に時間を要すること、斜入射領域で測定するため平均情報しか得られない、という点が挙げられる。従って今後反射率測定および全反射X線回折の高度化として時分割およびマイクロビーム測定を実現することは上記の問題点を解決する上で非常に重要である。

① 時分割測定(全反射X線回折および反射率)

熱酸化プロセスは比較的安定した反応であるが、注目すべき界面領域の厚さは1-2nm程度と非常に小さく反射率測定による構造評価を行う場合、10⁻⁹-10⁻¹⁰程度のダイナミックレンジが必要となる。高温測定での技術的困難を考えると10-20分程度で反射率測定を終了することが望ましく、またX線回折を用いた歪み評価においてはその変化は急激であると考えられることから、1分以下のより高速な測定が求められる。図5(a)に一例として全反射X線測定系に熱酸化プロセス観察用加熱炉を組み込む場合の概略を示す。

② マイクロビーム測定(全反射X線回折および反射率)

測定の技術的困難を考えるとマイクロビーム測定による熱酸化プロセス解明はリアルタイム測定の次の段階で実施するテーマになると考えられる。X線回折から推定したSOIの歪み領域のサイズは数百nm程度[7]と考えられることから、図5(b)に示すようにSOI薄膜界面での面内方向のサブミクロン領域の測定をリアルタイムで可能とすることは歪み発生機構の解明につながるが大いに期待できる。

4. 将来展望、波及効果

このようにSOIs基板(SOI, SGOI, GOI)は今後の半導体デバイスのキー材料であるにもかかわらず、その形成過程の詳細は未だ十分に研究されていない。反射率法および全反射X線回折の高度化を図るとともにその詳細を明らかにすることは学術上のみならず工業的にも非常に重要なテーマである。また本テーマで用いる手法はSOIsのみならず他の多くの酸化膜材料(high-K, low-K材料)への適用も可能であり半導体業界への波及効果も高い。さらに全反射条件のBragg反射のメカニズムはまだ充分解析されておらず、本テーマを発展させることにより臨界角以下におけるX線の光学的現象の解明にも繋がる等、材料のみならず測定手法としても大いに有意義であると考えられる。

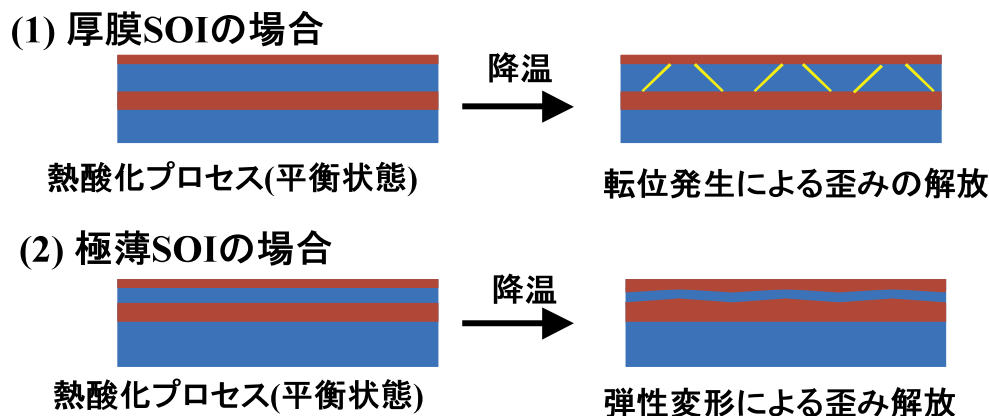


図4 熱酸化プロセスにおける歪み変化

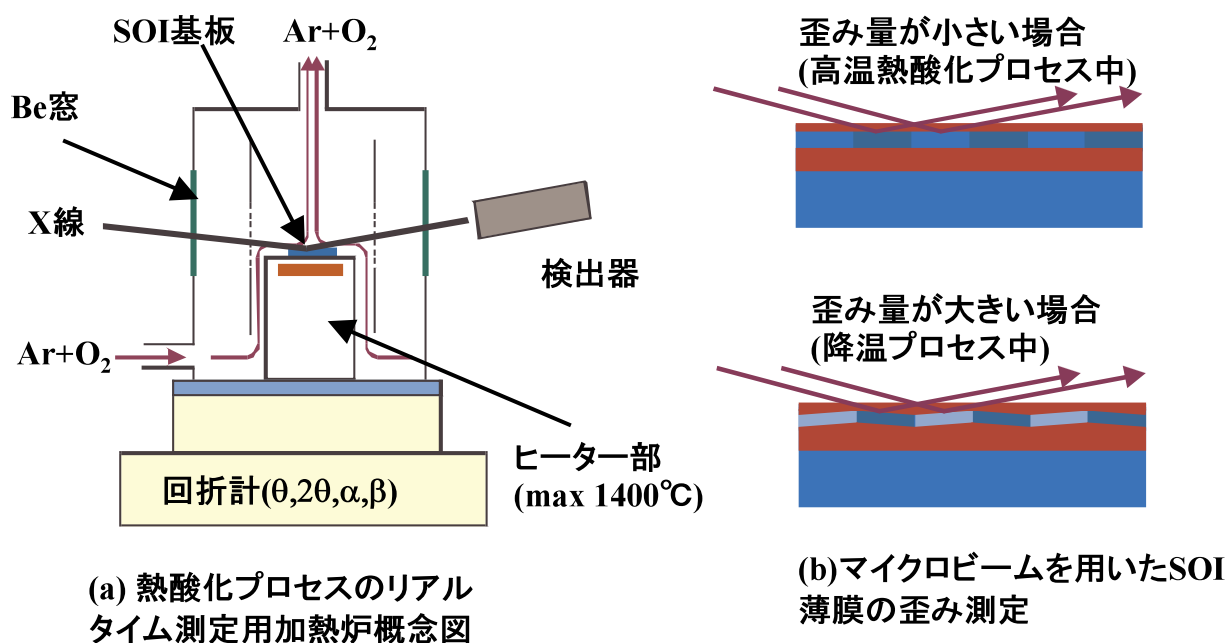


図5 全反射X線回折法および反射率測定法の高度化による極薄SOI構造の解析

参考資料

- 1) K. Izumi, M. Doken, H. Ariyoshi, Electron Lett. **14** (1978) 593 .
- 2) 2005 MIRAIプロジェクト成果報告会, 2005年10月, パシフィコ横浜
- 3) M. Bruel, Nuclear. Inst. Meth. **B108** (1996), 313.
- 4) 例えば<http://www.ohdomari.comm.waseda.ac.jp/index-j.html>
- 5) N. Awaji, Y. Sugita, T. Nakanishi, S. Ohkubo, K. Takasaki, and S. Komiya, J. Vac. Sci. Technol. **A14** (1996) 971.
- 6) I. Takahashi, K. Nakano, J. Harada, T. Shimura and M. Umeno, Acta Cryst., **A49** (1993), 329.
- 7) H. Omi, T. Kawamura, S. Fujikawa, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima, J. Matsui, Appl. Phys. Lett. **86**(2005), 263112.
- 8) T. Watanabe et al., Appl. Surf. Sci. **237** (2004) 125-133.

4

量子ドット半導体レーザーの成長制御

1. 概要

光通信の光源となる半導体レーザーの現在の主流は、二重ヘテロ接合レーザーである。そのデバイス構造の概略を図1に示す。基板の上にまずn型クラッド層、活性層、その上にp型クラッド層が作製されるので、最低で2つのヘテロ接合面を持つ。活性層がナノメートルオーダーの厚さになると、量子井戸レーザーになる。クラッド層は、キャリアと光を活性層に閉じ込めるために不可欠な構造であり、活性層に比べてバンドギャップが大きく、屈折率が小さい材料で構成される。

近年の光通信網の普及・大容量化にともなって、半導体レーザーには、小型化・高密度実装・低消費電力動作・高速動作への要求が高まりつつある。現行の二重ヘテロ接合レーザーは、バンド間の遷移を利用しているため、周囲の温度が変化すると発光波長やレーザー出力が変化する。これを安定化させるために、半導体レーザーは、温度調整器や出力フィードバック用回路とセットで用いられるのが普通である。このような付加的なデバイスは、小型化・高密度実装の妨げになると同時に、全体としての消費電力を増やす原因となっている。

このような現行レーザーの限界を打開する可能性を持っているのが量子ドットレーザーである[1]。活性層を図2に示すような量子ドット構造に置き換えて、三次元的にキャリアを閉じ込めることにより、高い発光効率と高速動作が得られる。さらに、状態密度が離散化していることで、発光波長・効率が温度に依存しなくなる。その結果、温度調整器などの付加部品が不要になり、小型化・高密度実装・低消費電力を実現できると期待されている。

2. 当面する課題

量子ドットレーザー実用化のための課題は、まず第一に、活性層中のドットの個数を増やすことである。活性層の厚さは、クラッド層による光閉じ込めの効果を考慮すると、 $0.6 \sim 0.8 \mu\text{m}$ が最適値になると見積もられる。この厚さの中にできるだけたくさんの量子ドットを配置させるには、図2に示したような量子ドットの多層構造(10層程度)を作製することが最適解である。このような構造を作製するさいは、ドットをGaAsキャップ層で埋めた後、さらに複数回ドットの成長・キャップ層成長を繰り返す積層化をおこなうことになる。ところが、InAsドットの層数が増えるに従い、ひずみが蓄積していくので、同じ成長を機械的に繰り返すだけでは、特性のそろった量子ドットを積層させることにはならない。各層ごとに変化していくひずみをその場測定し、フィードバックをかけることができれば、量子ドット作製技術にとって大きな進歩である。

さらに、レーザーを構成するためには、活性層に量子ドットを作製するだけでなく、その後p型クラッド層を成長させる必要がある。良好な結晶性のクラッド層を得るには、量子ドットを成長させるときの温度よりも高い成長温度が必要であるが、この工程は、すでに出来上がった量子ドット活性層に対しては、ポストアニールとして作用し、量子ドットの形状を変化させることが知られている。その変化をその場で定量的に把握することは、量子ドットレーザー作製に欠かせないステップである。

これらの測定は、試料成長後の事後評価として行われるのではなく、成長中にその場で行われることが重要である。そのさいに必要な時間分解能は、結晶成長の一般的な時間スケールである $0.1 \sim 10$ 秒程度である。

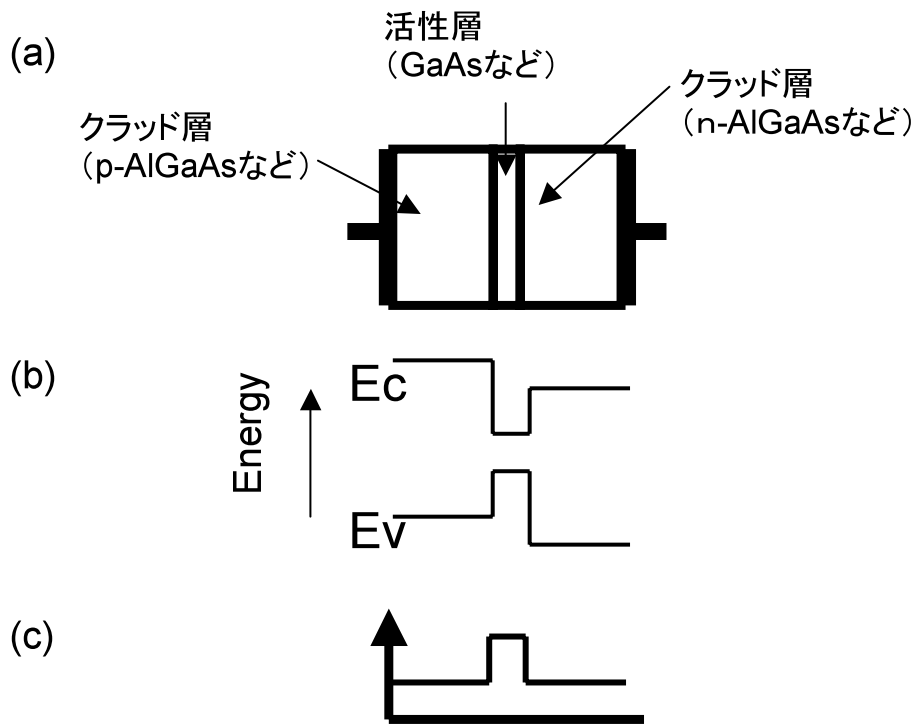


図1 半導体レーザーの構造
 (a)デバイス構造、(b)電子構造、(c)屈折率

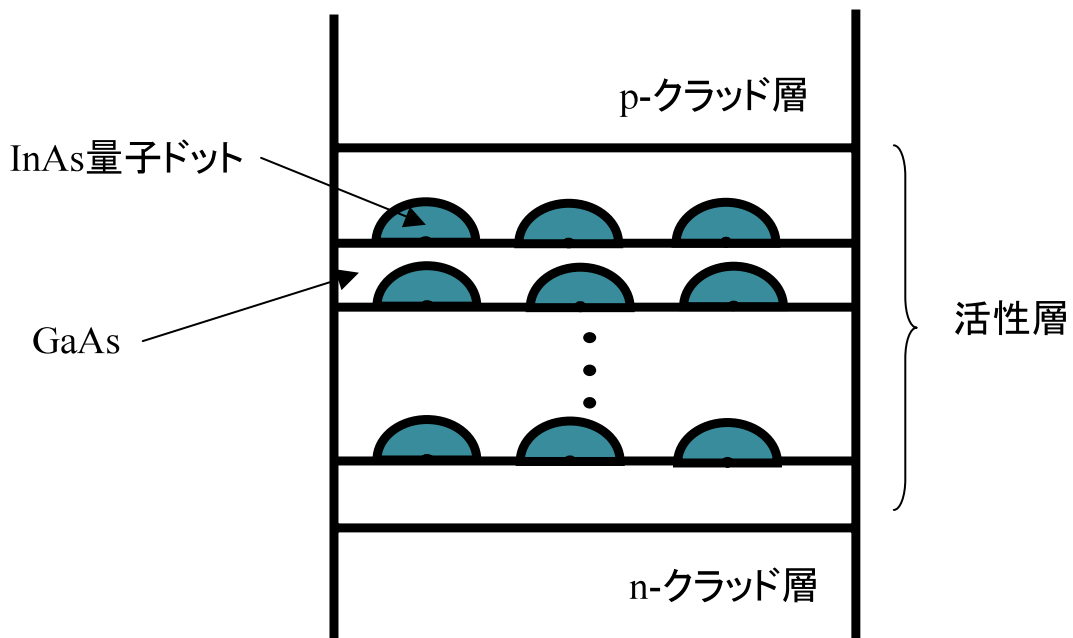


図2 積層量子ドットを用いた活性層

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μ m以下 ②1~100 μ m ③100 μ m~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

量子ドット成長のその場X線回折測定に重要なのは、結晶成長の時間スケールである数秒程度以下の時間分解能である。通常のX線測定では、測定時間の大部分は、試料の角度スキャンに費やされている。したがって、必要な時間分解能を達成するためには、試料を固定したまま素早く測定できる「Quick/Quiet」測定の実現が不可欠である。

現状において、十分な高速性を有し、量子ドット成長のその場・リアルタイム測定に最も多く使われているのは、反射型高速電子線回折(RHEED)である。この手法は、表面粗さに敏感であることと、迅速性があることから、二次元成長から三次元成長への遷移などの現象を調べるのに適している。透過型電子顕微鏡(TEM)によるその場測定の例もあり、量子ドット成長中での転位の発生を検出したことが報告されている[5]。走査型トンネル顕微鏡法(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)は、成長後クエンチした試料を用いて、SK島の形状や数密度の事後評価に用いられてきた[6]。最近になって、分子線エピタキシー装置にSTMを組み込んだ装置が開発され、InAs島の形成過程のその場測定もおこなわれている[7]。これらの測定はしかし、量子ドットの組成・内部のひずみについての情報に限界があり、X線測定に対する期待は大きい。近年、X線によるナノ構造の解析技術には大きな進歩が見られ、時間さえかければ、図3に示すようなナノ結晶のひずみ・組成を高精度に解析できることが示されている[2-4]。これを迅速化しその場測定に応用すれば、積層量子ドットのモニターや、p型クラッド層成長のさいのドットの形状の大幅な変化の定量的な把握に役立つ。

一方、空間分解能については、とくに制限はない。むしろ、試料の一定体積にわたる平均的・統計的な情報を一度に得られるので、局所的な情報を得意とするSTMと相補的な役割を果たすことが可能である。

4. 将来展望、波及効果

X線の高い透過性がもたらすもうひとつの重要な利点として、実際の半導体デバイス作製に使われる有機金属気相化学成長(MOCVD)法のその場測定にも適用できるということを目指しておきたい。MOCVD成長では、ほぼ大気圧に近い濃厚なガス雰囲気中で成長が行われる。そのため、分子線エピタキシー(MBE)法におけるRHEEDのような広く使われているモニターがそもそも存在しない。量子ドットレーザーにおいても、将来的な量産体制や光集積素子への応用を考えると、成長速度の速いMOCVDの利点は大きい。半導体レーザーはさまざまな製造ノウハウの詰め込まれた複合技術である。それらが量子ドット活性層と組み合わせて用いられることは明らかであり、高性能レーザー実現のためにMOCVDが必要になる可能性は十分に考えられる。そのさい、MBE法において開発されたひずみのその場測定手法や、それによるフィードバックによって可能になる作製技術は、ほとんどそのままMOCVDにも適用できるはずである。X線測定がMOCVD条件化の表面構造の解析に適用された事例はすでに存在し[8]、X線測定とMOCVD成長とを組み合わせることじたいについての基本的な問題は解決済みと考えられる。

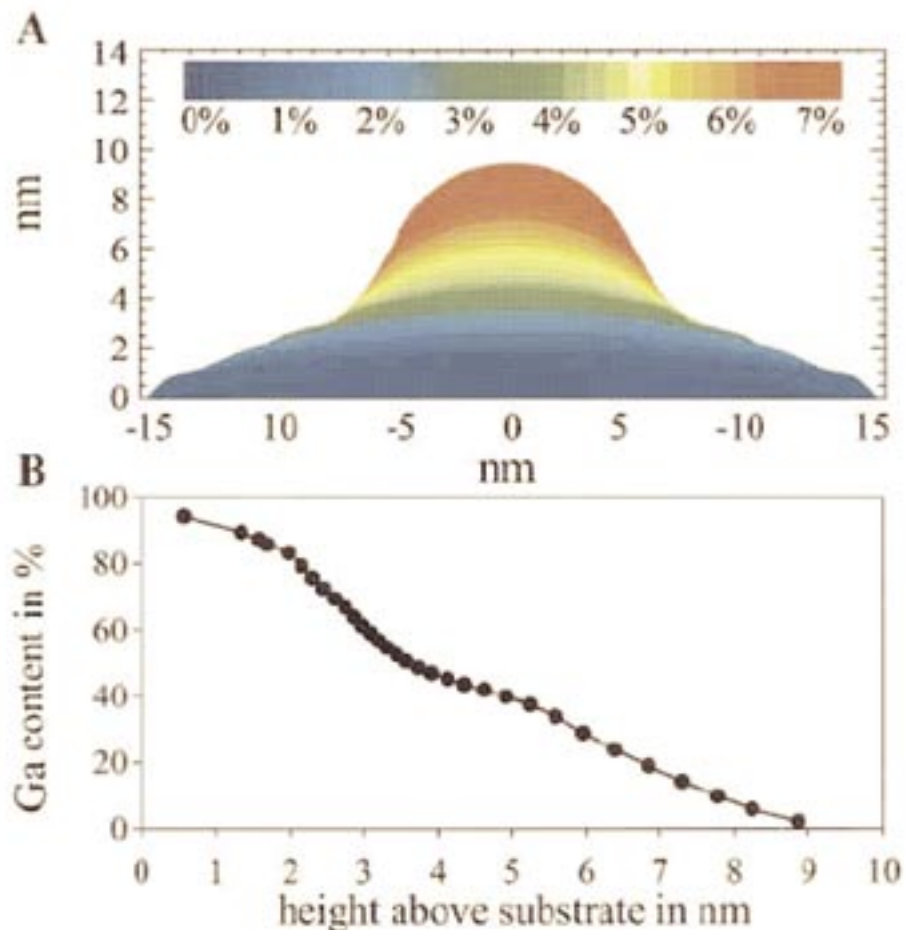


図3 InAs/GaAs(001)量子ドットの(A)ひずみ・(B)組成の ex situ X線回折による構造解明の例[2]。

参考資料

- 1) Y. Arakawa, H. Sakaki, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 1982.
 - 2) I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. Garcia and P. M. Petroff, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1694.
 - 3) A. Malachias, S. Kycia, G. Medeiros-Riberio, R. Magalhães-Paniago, T. I. Kamins, R. S. Williams, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 176101.
 - 4) J. Stangl, V. Holy and G. Bauer, Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 76.
 - 5) S. Guha, A. Madhukar, K. C. Rajkumar, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2110.
 - 6) B. A. Joyce, D. D. Vvedensky, Materials Science and Engineering R46 (2004) 12
 - 7) S. Tsukamoto, T. Homma, G. R. Bell, A. Ishii and Y. Arakawa, Small 2 (2006) 386
 - 8) P. H. Fuoss, D. W. Kisker, F. J. Lamelas, G. B. Stephenson, P. Imperatori, S. Brennan, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 2791.
-

5

ゲート絶縁膜界面格子歪のナノメートルスケール制御

1. 概要

次世代CMOS技術では、ゲート絶縁膜として漏れ電流が少なく信頼性の高い高誘電率絶縁膜の開発とともに、MOSFETの動作速度向上のため半導体の高い移動度の実現が求められる。そのため、絶縁膜と半導体界面の特に半導体側の格子歪のナノメートルスケールの深さでの制御が求められる。

2. 当面する課題

半導体技術は「LSIに集積可能なトランジスタの数は約3年で4倍になる」というムーアの法則と呼ばれる経験則に従って発展してきた。その原動力となってきたのは、トランジスタの微細加工技術の進展である。しかし微細化が進展した結果、MOSTランジスタに一般的に使われている絶縁膜であるSiO₂の漏れ電流増大による消費電力の増大が大きな問題になりつつある。そこで現在、誘電率がSiO₂より高い材料を用いて、物理的な膜厚を厚くすることが試みられている。しかし候補となる高誘電率絶縁膜はSiとの界面の制御が、SiO₂と比べて困難であり、界面の制御が重要な課題となっている。確かにここ数年で、このような高誘電率絶縁膜について研究開発が精力的に進められてきたが、材料についての科学的知見の蓄積は十分ではない。

特に2010年以降のCMOS性能向上のための半導体技術開発課題として、新材料、新チャネル材料などの最適組み合わせによる集積化があげられている[1]。ここではpMOSFETにおいてはSiGeに代表される歪シリコンと高誘電率絶縁膜との融合が企図されている。その目的は漏れ電流を最小にしながら高移動度を実現することにある。

現在の高誘電率絶縁膜に関する材料の研究は高い誘電率の実現と漏れ電流の抑制及び高い信頼性の確保を主な目的として、シリサイド化反応などシリコンとの界面反応の抑制や絶縁膜の結晶化温度の上昇を目的としたAlの導入によるアルミネートの利用やSiの導入によるシリケートの利用さらにはNの導入に関する研究が多い。しかし、いずれトータルなCMOS性能を議論しなければならず、その際に歪評価が重要になってくることは論を俟たない。この場合、界面直下を電子や空孔が移動することになり、格子歪を深さ方向にナノメートルスケールで制御することが必要である。

歪評価に関してはラマン散乱を用いる方法とX線を用いる方法が現在までのところ報告されている。しかし、体系的な研究の段階には至っていない。一例として図2に高誘電率絶縁膜とSiとの界面に生ずる歪の揺らぎに関するX線を用いた実験結果を示す[2]。データはアニール前がばらついているのに対し、アニール後はそのばらつきが抑えられている。このような揺らぎは、試料の不均一性に由来すると考えられるが、詳細は不明である。最近の高誘電率絶縁膜ではAl、Si、Nなどさまざまな元素を混合することから、不均一性に関する研究が重要になってくると考えられる。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm以下 ②1~100 μm ③100 μm~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

このような界面の格子歪を明らかにする手法として極端に非対称なX線回折法があげられる。しかし、上述の界面の格子歪の揺らぎの現象を解明するためには、その方法の高度化が必要になる。このためには、図3に示されるように回折X線の検出にCCDカメラを用いることが考えられる。回折X線の20~30ミクロン程度の微小領域ごとに測定することで、問題を解決できると考えられる。

4. 将来展望と波及効果

SiのCMOS技術は、 SiO_2 膜との界面が自然にしかも良質に形成されることに依拠してきたが、自然に良質な界面が形成されるわけではない高誘電率絶縁膜の制御技術を確立すれば、基板の半導体はSiに限らず、例えばnMOSFETに関しては移動度の高いInP等の化合物半導体を用いることも可能となる[1]。

Siを用いた半導体素子がさまざまな製品で使われるようになると、より低温でSiのMOSデバイスを形成する必要も場合によっては生じている。この場合、 SiO_2 膜の膜質を保ったまま形成温度を下げるために、酸素の分圧を数MPa程度の高圧にすることが考えられる。このような場合に格子歪の問題は一層重要となるが、その問題の解決にも結びつくはずである。

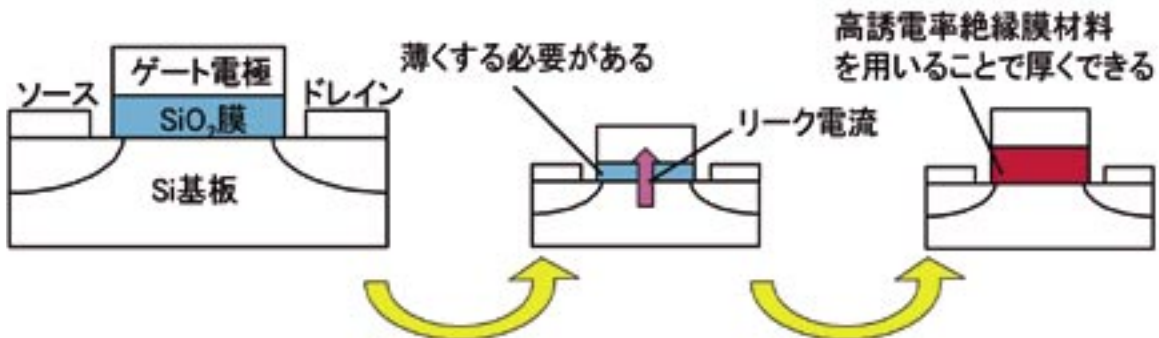


図1 ゲート絶縁膜の今後の展望: SiO_2 膜から高誘電率絶縁膜へ

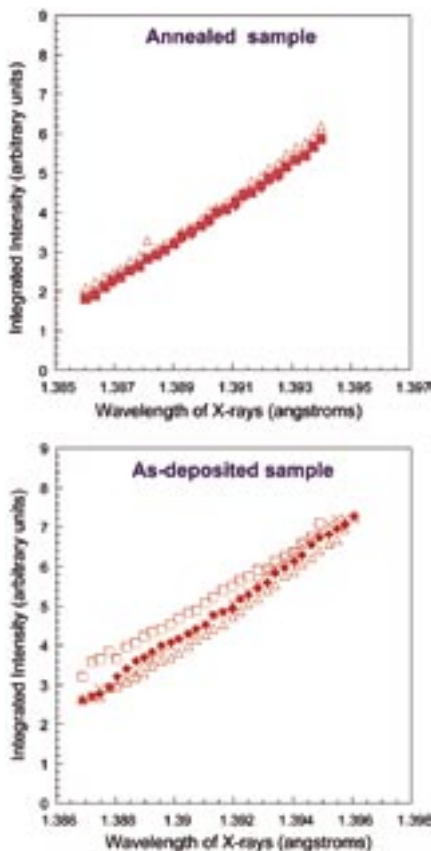


図2(左) 高誘電率絶縁膜における格子歪の揺らぎ

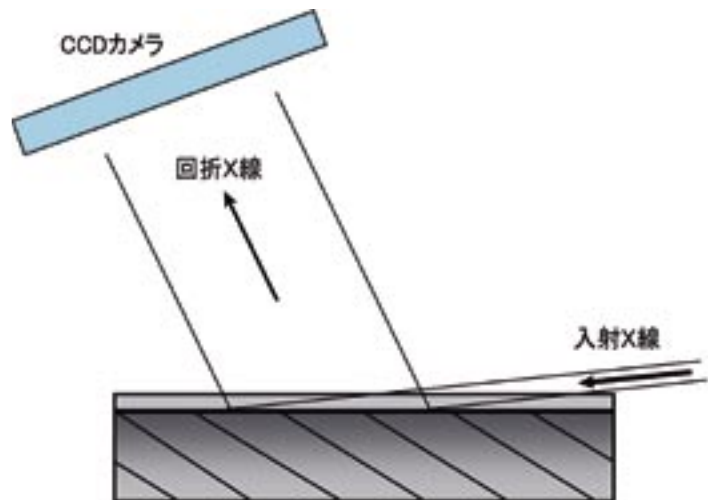


図3 極端に非対称なX線回折法の高度化

参考資料

- [1] 廣瀬全孝, 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会第75回研究会資料, (2006).
 [2] T.Emoto, K.Akimoto, Y.Yoshida, T.Nabatame, and A.Toriumi, Appl. Surf. Sci., **244**, 55–60, (2005).

1. 概要

2005年の世界半導体市場は2300億ドルに達し、史上最大規模を記録したといわれている。このような巨大市場の成長は半導体集積回路の目覚ましい性能向上により支えられてきたことは言うまでもない。そしてその性能向上は、これまで主に素子寸法の微細化を押し進めることによって達成されてきた。ULSIの特性長は今や数10nmの時代を迎えつつある。2005年版の国際半導体技術ロードマップ(ITRS)によれば¹⁾、2010年の技術ノードは45nm、MOSFETゲート長は18nmとされている。しかしながら集積回路の高性能化をさらなる微細化に頼る方法の踏襲では近い将来物理的な限界に直面する。そのような中、MOSFETのチャネル材料や構造を改良することで性能向上を図る試みが最近精力的に研究されている。特に「ひずみシリコンMOSFET」は、低消費電力で高い動作速度が実現できることがIntelのCPUでも既の実証されており、ITRSの「テクノロジーブースター」と称される新技術群の一つに挙げられている将来も有望な技術である²⁾。

ひずみシリコンMOSFETの例を図1に示す。ひずみシリコンとは外部応力により格子変形したシリコン層のことであり、このひずみによりシリコンのバンド構造が変化してチャネル移動度を高めることができる(図2)。外部応力は例えば $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ や $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ などのIV族系半導体の混晶をSi層と整合させたり、あるいはSiN膜などの層間膜を堆積することにより与えることができる。

我が国では「半導体MIRAIプロジェクト」において産官学連携による次世代半導体の共同集中研究が毎年約45億円の政府予算のもとで実施されており、ひずみシリコンMOSFETについても「新構造トランジスタ及び計測解析技術」研究開発グループ(グループリーダー: 東大新領域 高木信一)において精力的な研究が行われている。

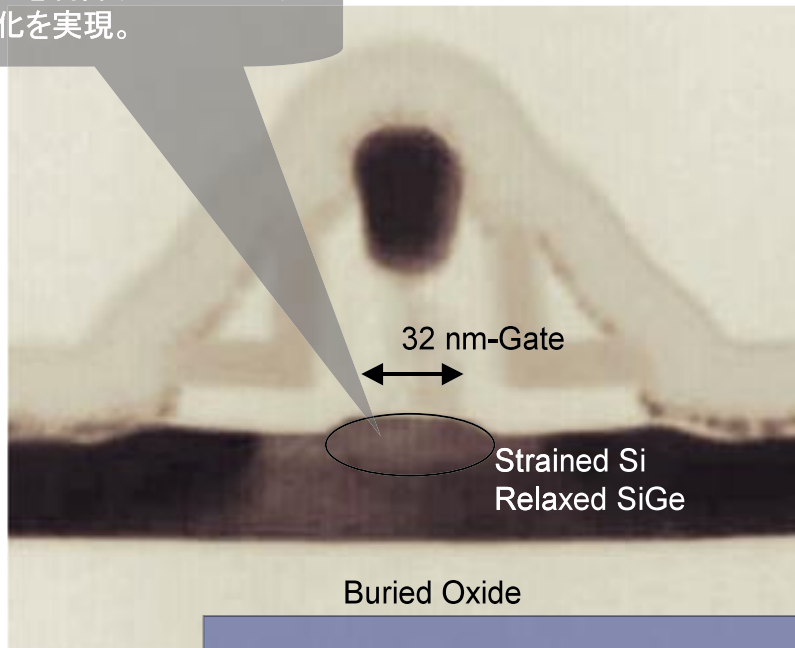
2. 当面する課題

上述の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ などにより局所的なひずみ領域を形成する技術(「ローカルひずみ技術」)は、90nm技術ノード(ゲート長37nm)以降のMOSFETへの応用へ向けて最近急速に注目を集めている。しかしながら①チャネル内での不均一性が大きい、②素子寸法や形状によってひずみ量が増加する、などの問題の発生が懸念されている。MOSFETのゲート長が小さくなるにつれて、ひずみ領域とそれを取り巻くまわりの領域との界面の影響が相対的に大きくなることから、このような問題はますます顕著になると考えられる。転位や欠陥はもろんのことひずみの不均一性も性能に弊害をもたらすといわれている⁴⁾。したがって埋め込まれたひずみ領域およびその周りの構造を高い空間分解能で評価する技術の開発が一つの課題である。また同時に組成(固溶、拡散、偏析)についても高分解能で観察できるとよい。ひずみ制御の研究を効率的に行うためには、結晶成長の様子を非破壊でその場観察(例えば時間分解能10分程度)できることも望ましい。

現在、転位や組成を評価する方法として、TEMやSIMSなどの破壊検査が用いられている。またひずみの評価については最近プローブ励起ラマン分光による非破壊の評価が注目を集めている⁵⁾。フォトルミネッセンスによるマッピングも試みられている⁶⁾。前者については空間分解能100nm程度でひずみ分布の二次元的なマッピングが行われている。さらに破壊測定ではあるが、ナノビーム電子線回折(NBD)法により空間分解能10 nmでひずみの測定が行われている⁷⁾。

X線回折による評価も行われている。X線回折では埋め込まれた領域のひずみ分布を格子定数分布として直接的に非破壊で評価できることが他の手法にはない特長である。微小領域の評価については現在のところフレネルゾーンプレートを用いた1.0 μm 弱程度のサイズのマイクロビームによる二次元的な評価が主流である^{4,8,9)}。

チャネルのひずみを制御することによりデバイスの高速化を実現。



- ①チャネル内での不均一性
 - ②素子寸法や形状の影響
- 三次元的なひずみ分布を高空間分解能で評価することが課題。

図1 ゲート長32nmのひずみシリコンMOSFETの断面TEM画像¹¹⁾。

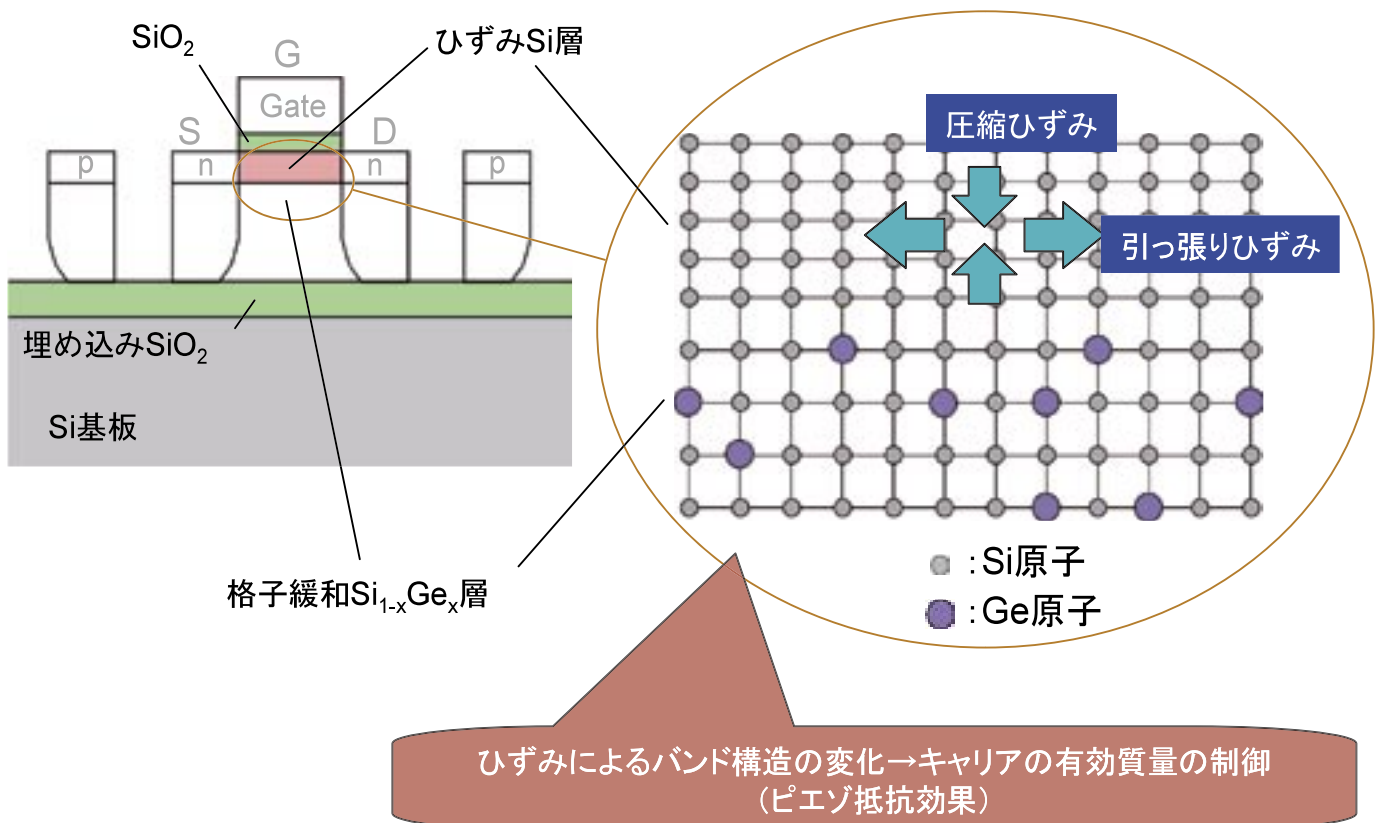


図2 ひずみシリコンMOSFETの高速化の原理。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

来るべきゲート長20nm以下の時代に向けて、埋め込まれた局所ひずみ領域を数10nm程度以下の高空間分解能で三次元的にマッピングする技術の出現が望まれる。X線回折は埋め込まれた微小領域の三次元的な格子定数分布の非破壊でのマッピングが原理的に可能である。しかしながら近い将来のひずみシリコンデバイスの評価という要請に対しては、現状では必ずしも対応できていないのは上述の通りである。今後この分野への応用のためにはさらなる高度化が不可欠である。以下その高度化の内容とその方法、意義、必要性について述べる。

① 高空間分解能化

X線ウェーブガイド¹⁰⁾やフレネルゾーンプレートの高高度化により、硬X線を10nm程度のサイズに集光することは近い将来達成可能であると考えられる。これらを積極的に使用することにより20nm以下のゲート長のMOSFETの評価に対応する。

② 三次元マッピング

従来の非破壊検査は主に二次元マッピングであった。X線回折により三次元マッピングを実現するには、例えば表面敏感な配置にして侵入深さを変えるなどの方法により深さ方向のひずみ分布を求めたり、コンピュータトモグラフィ(CT)、位相計測(波面計測)の方法と組み合わせるなどの方法が考えられる(図3)。これによりひずみの三次元分布と電気特性の対応を明らかにし、さらなるプロセスの改良につなげる。

③ コンパクト化

結晶成長装置にX線回折による評価装置をコンパクトに組み込む方法の開発。強度が十分に強いことが条件であるためX線ウェーブガイドなどとの組み合わせが一つの候補と考えられる¹²⁾。これにより結晶成長中に埋め込み領域のひずみ分布のその場観察が可能になる。また従来の評価によるデバイス開発に比べ条件出しが圧倒的に迅速化する可能性がある。クリーンルーム内のような条件の抑えられた環境下にもちこめることも大きな利点である。さらに他の組成分析手法などとの組み合わせも容易となる。

4. 将来展望、波及効果

以上の高度化が実現できれば半導体デバイス開発の現場に新旋風を巻き起こすことは疑う余地がないであろう。特に「コンパクト化」の実現がその鍵をにぎっていると考えられる。「三次元マッピング」は、MOSFETのような半導体素子の評価だけでなく、量子細線や量子ドットの評価にもそのまま応用できる可能性がある。結晶学的性質を高空間分解能で三次元的に可視化したいというニーズは今後ますます高まると予想される。CTとの融合はまさにそのようなニーズに応えるものと考えている。

「高空間分解能化」についてはX線集光技術の発展に依存するところが大きいですが、この技術の進歩はそのままX線を利用するすべての分析および加工技術の進歩につながる。弱い光源の大強度化の観点からも重要である。放射光を利用しなくても、実験室のX線光源で十分な強度が達成できれば、従来は放射光の利用なしには難しかった多くの手法を実験室単位で行えることになる。すなわち、大強度X線源による評価のコンパクト化、低コスト化、汎用化、大衆化が期待される。X線の集光サイズを究極的に原子スケールに近づけることができれば、物質や生体内部の原子・分子操作技術といった夢のテクノロジーにつながるであろう。光による原子・分子操作技術は、物理・化学・生物などあらゆる科学研究の場に無限の可能性を提供する。

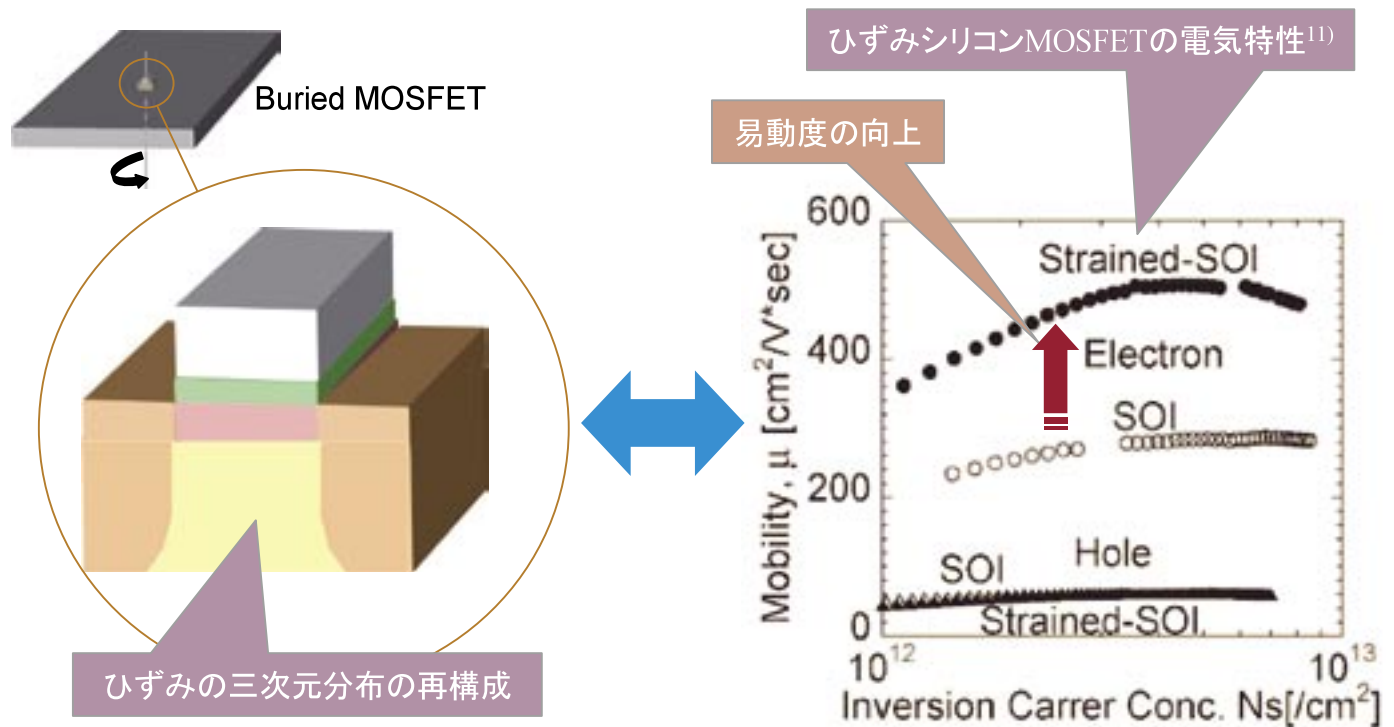


図3 ひずみシリコンMOSFETの評価のための高度化の一例。
ひずみ分布を三次元的に再構成し、電気特性との対応を明らかにする。

参考資料

- 1) <http://www.itrs.net/>
- 2) 高木信一、応用物理 **74** (2005) 1158.
- 3) <http://www.miraipj.jp/>
- 4) 酒井朗、財満鎮明、応用物理 **75** (2006) 426.
- 5) V. Poborchii, T. Tada, and T. Kanayama, Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L202.
- 6) 八代吉宗、平下紀夫、手塚勉、高木信一、仙田剛士、本臼正周、泉妻宏治、田島道夫、応用物理学会分科会 シリコンテクノロジー **80** (2006) 21.
- 7) K. Usuda, T. Numata, T. Irisawa, N. Hirashita, and S. Takagi, Mat. Sci. and Eng. B **124-125** (2005) 143.
- 8) S. Kimura, Y. Kagoshima, K. Kobayashi, K. Izumi, Y. Sakata, S. Sudo, Y. Yokoyama, T. Niimi, Y. Tsusaka, and J. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) L1013.
- 9) J. Matsui, Y. Tsusaka, K. Yokoyama, S. Takeda, M. Urakawa, Y. Kagoshima, and S. Kimura, J. Cryst. Growth **237-239** (2002) 317.
- 10) S. Di Fonzo, W. Jark, S. Lagomarsino, C. Giannini, L. De Caro, A. Cedola, and M. Müller, Nature **403** (2000) 638.
- 11) T. Numata, T. Irisawa, T. Tezuka, J. Koga, N. Hirashita, K. Usuda, E. Toyoda, Y. Miyamura, A. Tanabe, N. Sugiyama, and S. Takagi, IEEE Transactions on Electron Devices, **53** (2006) 1030.
- 12) S. Almaviva, F. Bonfigli, I. Franzini, A. Lai, R.M. Montecali, D. Pelliccia, A. Cedola, and S. Lagomarsino, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 54102.

7

強誘電体FFT型メモリーにおける界面ナノ構造

1. 概要

高速・低消費電力の不揮発性メモリーとして、トランジスタ型強誘電体(FeFET)メモリーが期待されており[1, 2]、2005年版国際半導体ロードマップでも取り上げられている[3]。強誘電体薄膜／シリコン型構造では界面の制御が非常に難しいため、バッファ層を挿入した構造(MFIS構造: metal-ferroelectric-insulator-semiconductor構造、図1)が主に研究されている。強誘電体薄膜のみならず、素子特性を左右する絶縁膜／シリコン界面の物性制御は重要である。また、シリコンと薄膜との間に形成される界面層の計測・評価技術とその制御が重要となっている。X線反射率(XRR)法は、多層構造の各膜厚、膜密度、埋もれた界面構造を計測、評価する技術として有望である。

2. 当面する課題

強誘電体薄膜およびバッファ層への要求と現在考えられる材料候補を表1に示す。実際には、材料の組み合わせや熱処理工程によって薄膜内の密度分布、界面層厚さ、ラフネスが変化するため、その制御は難しい。界面特性を分析・評価し、適切な材料系を探る必要がある。そのため、まず、強誘電体および絶縁体の材料、熱処理プロセスによる薄膜および界面構造の変化と物性との関係を明らかにすることが課題となる。薄膜や界面層は数nmであり、薄膜の膜厚と膜密度、界面層の厚さやラフネスを精密にかつ非破壊で定量することが必要不可欠である(図2参照)。また、多くの材料系の構造と物性を調べる観点からは、網羅的な計測・評価を行うためハイスループットな測定、評価技術が求められる。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μ m以下 ②1~100 μ m ③100 μ m~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

FeFETメモリーへの要求は厳しく、例えばMFIS構造におけるI層の膜厚は(強誘電体と絶縁体の誘電率に依存するが)SiO₂換算膜厚で5nm以下となると予想され、界面層やラフネスについては原子層レベルの制御が求められる(表1参照)。そのため、膜厚、界面層の計測にはより高精度の測定・解析技術開発が要求され、またデバイススケールでの構造計測・評価が不可欠となる。そのため、埋もれた積層構造・界面を高精度かつ非破壊で計測できるXRR法を用いて微小領域($\leq 1\mu$ m)を計測・評価する技術を開発し、構造と物性との相関をデバイススケールで精密分析する必要がある。微小領域測定技術が実用化すれば、ウエハ上のチップ間隙などを利用したXRR測定が可能となり、構造解析と素子特性評価とを同一ウエハ内で行うことができる。これは材料・プロセス制御の観点から非常に有用である。また、新材料の探索、材料の組み合わせの検討、新プロセスの開発を幅広くかつ効率的に行うため、ハイスループット計測・評価(短時間での計測)がぜひとも必要である。

4. 将来展望、波及効果

強誘電体／極薄絶縁膜／シリコン構造において、薄膜の膜厚や密度、界面層の厚さやラフネスを原子レベルで精密にかつ非破壊で定量分析・評価する技術を開発し、構造と物性との相関を解明することは、薄膜・界面構造と物性の制御技術の開発につながり、FeFETメモリーの実用化に貢献できる。微小領域の構造計測およびハイスループット計測・評価技術が実現できれば、FeFETメモリーに限らず、微細化が進むLSIIにおける新規材料、プロセス開発およびプロセス管理などに応用でき、その波及効果は非常に大きい。

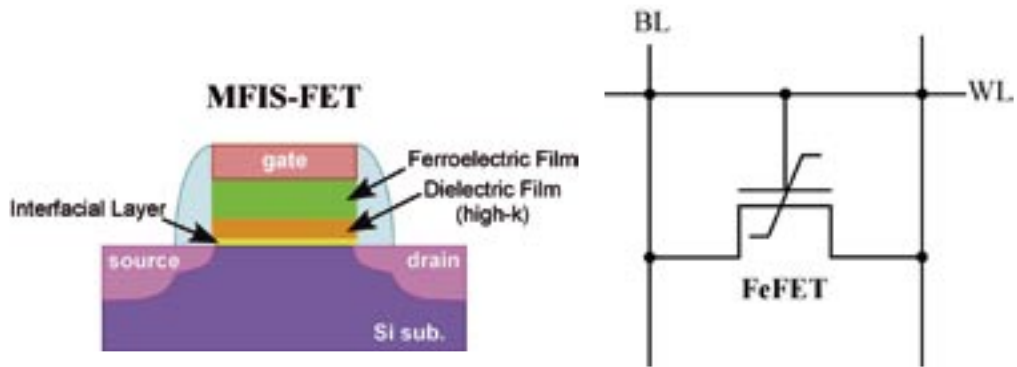


図1 FeFETの構造(左)とFeFETを用いたメモリセル構成(右)

表1 FeFETメモリ(MFIS構造)材料への要求と材料の候補¹⁾⁻²⁾

	要求	考えられる材料候補
強誘電体薄膜	<ul style="list-style-type: none"> ・残留分極 $\sim 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ・抗電圧($\sim 1\text{V}$) ・リーク電流が低い ・疲労現象、インプリント現象が少ない ・素子の微細化に対応など 	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ (SBT) (Bi, La) ₄ Ti ₃ O ₁₂ (BLT) Sr ₂ (Ta, Nb) ₂ O ₇ (SBN) Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁ (PGO) など
バッファ層 (絶縁膜)	<ul style="list-style-type: none"> ・比誘電率が高い (強誘電体との関係による) ・リーク電流が低い ・シリコンとの界面が良好 ・熱的に安定 ・素子の微細化に対応など 	ZrO ₂ Al ₂ O ₃ HfO ₂ HfSiON La ₂ O ₃ LaAlO ₃ など

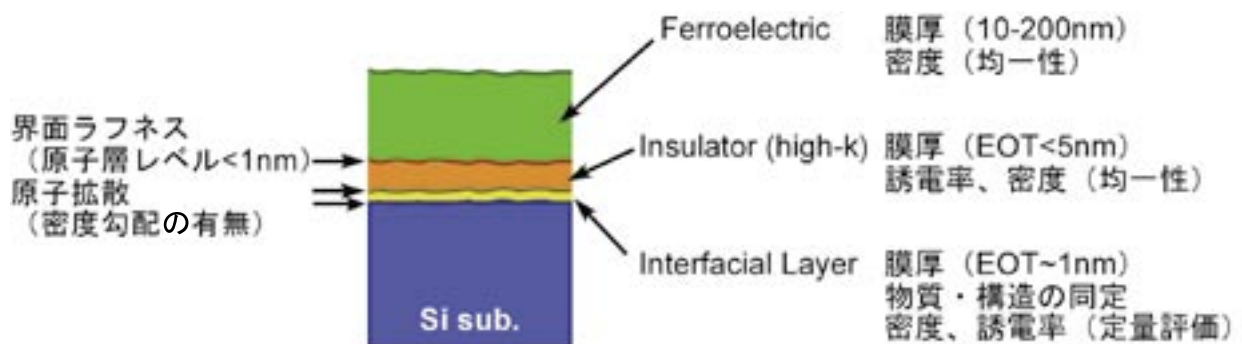


図2 MFISの薄膜・界面構造評価に対する要求

参考資料

- 1) “強誘電体メモリーの新展開”, シーエムシー出版, (2004).
- 2) 石原宏: “トランジスタ型強誘電体メモリーの現状と展望”, 応用物理, vol. 75, No. 5, pp. 546-552, (2006).
- 3) International Technology Roadmap for Semiconductors 2005 Edition, SIA, (2005).

8

強誘電体薄膜の界面制御とスイッチング特性

1. 概要

強誘電体薄膜の機能向上のためには、その動作時、すなわち、埋もれた薄膜構造(広い意味での界面構造)が外部電場によってどう変化するのかを原子スケールで解明することが重要である。このためには、数10ナノ秒程度の時分割測定が可能になるよう、反射率法を高度化させることが必須である。その高度化技術を実現できれば、A)分極スイッチング過程の構造を理解でき、強誘電体性、分極特性の起源を解明できる、B)デバイスの素過程の速さが分かり、デバイスの限界速度が推定できる。

ペロフスカイト型構造を有する酸化物 ABO_3 の強誘電性の起源に関しては、Bの3dとOの2pが混成してBとOの反発を弱めることが、強誘電性の本質であろうと推測されている。¹⁾ 正方晶相歪みがある場合(格子定数比 $c/a > 1$)、歪みがない場合($c/a = 1$)とも、Bイオンは酸素8面体の重心にあるのではなく、その重心位置から単位胞の対角方向に沿って、+、あるいは、-の2カ所のいずれかに変位して安定に存在することが、局所密度近似に基づくエネルギー計算から予測されている。スイッチング途中の構造がこの予測で説明できるかどうか、興味深い。

エピタキシャル・チタン酸ジルコン酸鉛 $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT)強誘電体薄膜が電極には含まれている試料(図1)について、Wisconsin大学のEvansらは、アルゴン国立研究所アドバンス・フロンティア・ソース(APS)の放射光で強誘電体薄膜のスイッチングに伴う構造を調べ、電極周辺と電極内でPZT薄膜の構造に歪みの差が生じることを観察した。²⁾ さらに、PZT薄膜中のドメイン壁の変化をナノ秒の分解能で報告した。³⁾

2. 当面する課題

強誘電体薄膜はメモリ材料、プリンタの圧電素子など広く現在使われている。また、最近磁性体ハードディスクに替わる強誘電体薄膜ハードディスクが最近、研究・開発されている。⁴⁾ 高速化、疲労特性や安定性などの機能向上に関わる諸課題がある。ここでは、高速化と直接関係するスイッチング特性と原子構造を調べることを課題として取り上げる。

対象とする試料は、格子定数比 c/a 比が大きく、かつ、電圧耐圧が高いエピタキシャル・PZT薄膜(厚さ数10 nm)である。とくに、 180° ドメイン構造のみからなるものを用いる。強誘電体薄膜分極スイッチング(分極—電場ヒステリシス現象)の遷移過程の途中(図1のA,B,C)における原子構造(すなわち、原子の単位胞内の3次元位置)をダイナミックに決定する。その結果から、分極が反転する遷移過程を解明する。すなわち、(i)強誘電相(cドメイン)のみが関与して遷移するのか、つまり、上下向きの 180° ドメインが混在しているのか、(ii)ドメインの回転が起こり 90° ドメイン相(aドメイン)が関係するのか、(iii)常誘電体(酸素原子が作る8面体の重心位置にZr or Ti)構造を経て遷移がおこるかを明らかにする。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

数ナノ秒から数10ナノ秒の間隔を有するX線パルスと印加する電場を同期させて、反射率が測定できるよう高度化する必要である。また、直径数マイクロメートル程度の大きさの電極によって挟まれている強誘電体薄膜を試料とするため、マイクロ、あるいは、サブマイクロの大きさを有する入射X線を用いる必要がある。このため、通常の反射率法よりも、ビームサイズを小さく形成できる集光オプティクスが必要である。

4. 将来展望、波及効果

最近、磁性体ハードディスクに替わる強誘電体薄膜ハードディスクの開発研究がある。強誘電体ハードディスクを実用化するには、安定性や記録・再生の速さの向上など解決すべき点がある。その究極の分極スイッチング速度を実験的に知ることは、その実用化に寄与すると期待する。また光通信ネットワークにおいて光ファイバ分波器が不可欠である。現在は、機械的に非線形光学性を誘起しているため、信号伝達のを律速となっている。将来、光ファイバ分波器を強誘電体薄膜を用いて制御できれば、来たるユビキタス社会に貢献できると予想する。

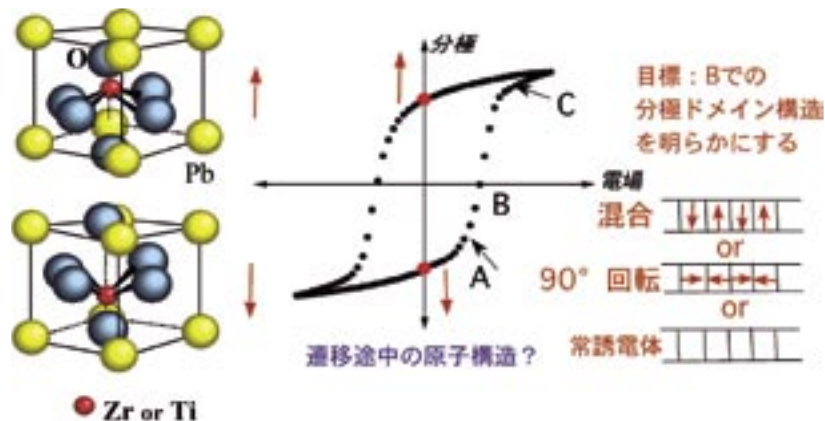


図1 分極スイッチングの遷移過程の原子構造解析。Bでは、180°ドメインが混合か、回転した、90°ドメインが混合か、常誘電体かを解明する。↑、↓、←、→は薄膜結晶の分極方向を示す。

参考資料

- 1) R. E. Cohen, Nature 358, 136-138 (1992).
- 2) D.-H. Do et al., Nature Materials 3, 365 (2004).
- 3) A. Grigoriev et al., Phys. Rev. Lett. 96, 187601 (2006).
- 4) <http://www.d-nanodev.riec.tohoku.ac.jp/>

1. 概要

半導体デバイスにおいて、ゲート酸化膜は最も重要な構造の一つである。3年間で4倍という目覚ましい集積度の向上に伴い、ゲート酸化膜の極薄膜化が進んでおり、2009年には等価換算膜厚が1.0 nmを下回ることが要求されている。現在用いられているSiO₂膜では1.0 nm程度が限界とされており、比誘電率の大きな(High-k)材料の開発が精力的に行われている。High-k材料としてHf系材料が最も有望視されており、熱安定性、モビリティ向上等を主眼に研究が進められている。有望とされているHigh-k材料と現在用いられているシリカとの比較を表1に示した。

2. 当面する課題

High-k膜の誘電率は基板とHigh-k材料間に形成される界面層の影響を受けることから、次世代デバイスに利用可能なHigh-k膜調製法を確立するため、さらに生産プロセスにおける品質管理のためにも、界面情報を含む薄膜構造を正確に評価する手法の確立が望まれている。

① 界面層の計測および制御

製膜時やその後のアニールプロセスで、基板であるシリコンと製膜されたハフニアとの界面にハフニウムシリケート、シリカ、更に酸素欠乏雰囲気ではハフニウムシリサイドといった界面層が生成することがXPS、SIMS、IR等を用いて確認されている(代表的な構造を図1に示した)。比誘電率の低いこれら界面層の抑制は大きな課題であり再現性の高い界面層構造評価法の確立が必要である。

② 生産プロセスにおける品質管理

現在半導体プロセスにおいてはゲート酸化膜厚管理にエリプソメトリが用いられている。界面層の問題からエリプソメトリはHigh-kプロセスへの適応が困難とされており、これに代わるスループットが高くかつ普遍性の高い膜厚評価法の確立が望まれている。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm以下 ②1~100 μm ③100 μm~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

X線反射率法は非破壊で直接長さのディメンションで膜厚の評価が可能であり、かつ、非常に高い測定再現性を有している。更にアニール雰囲気による界面層の密度変化に関する報告例があるようにHigh-k材料の界面層やそこにおける組成変遷に関する情報も得ることができる。X線反射率法は次世代半導体プロセスにおける膜厚管理の最有力候補であり、早急な高度化(スループットの向上、更なる再現性の向上、不確かさの正確な評価等)が必要である。特にラインへの応用を考慮すると、試料位置の調整を含めた測定時間をこれまでの10分の1以下に短縮する必要がある。

4. 将来展望、波及効果

膜厚評価の手法としてXPS、SIMS、TEM、エリプソメトリ、X線反射率等数多くの手法が用いられている。対象膜厚の減少に伴い手法間における評価値の違いが顕在化しつつある。X線反射率法は最も再現性の高い膜厚評価法の一つであり、表面/界面の考慮や適切な校正を行うことによってWorldwideな普遍性を有する膜厚評価技術となるポテンシャルを有しており、今度の発展が期待されている。

表1 有望とされるHigh-k材料^{1)~4)}とSiO₂膜の比較

材料	特徴	誘電率 k
SiO ₂	SiO ₂ /Si界面特性は優れているが膜厚の薄さは限界	3.9
Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ /Si界面特性は安定だが、誘電率はSiO ₂ 膜と大差ない	7
HfSi _x O _y 、 ZrSi _x O _y	熱安定性は良いため、実用化候補材料として期待されているが、界面制御・計測が難しい	10~20
HfO ₂ , ZrO ₂	誘電率は高いが、SiO ₂ 等の界面層の形成、熱処理による結晶化等が課題	15~30

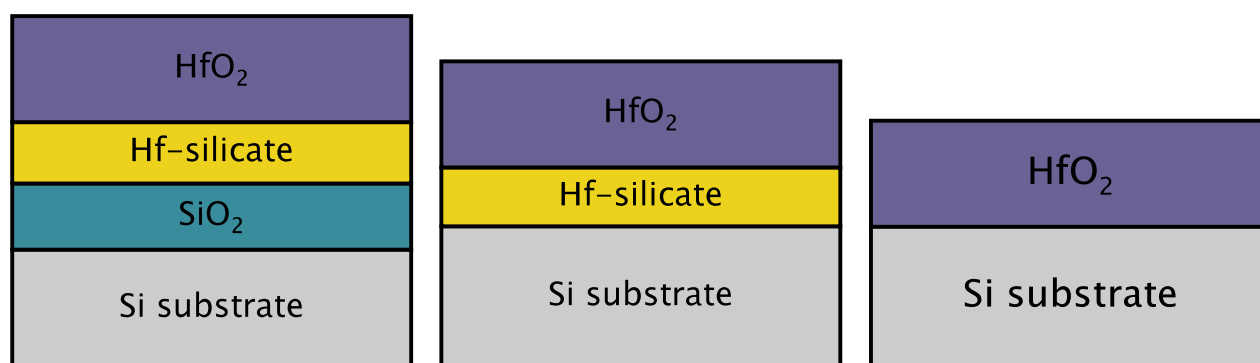


図1 代表的なハフニアーシリコン界面の構造

参考資料

- 1) G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, Hafium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics, J. Appl. Phys. 87 (2000) 484.
- 2) M. A. Quevedo-Lopez, M. El-Bouanani, B. E. Gnade, R. M. Wallace, M. R. Visokay, M. Douglas, M. J. Bevan and L. Colombo, Interdiffusion studies for HfSixOy and ZrSixOy on Si, J. Appl. Phys. 92 (2002) 3540.
- 3) M. Gutowski, J. E. Jaffe, C. -L. Liu, M. Stoker, R. I. Hegde, R. S. Rai and P. J. Tobin, Thermodynamic stability of high-k dielectric metal oxides ZrO₂ and HfO₂ in contact with Si and SiO₂, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1897.
- 4) M. Cho, J. Park, H. B. Park, C. S. Hwang, J. Jeong and K. S. Hyun, Chemical interaction between atomic-layer-deposition HfO₂ thin films and the Si substrate, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 334.

1. 概要

固体表面に高分子鎖の一端が固定され、表面から「ひげ」のように伸びている組織体をポリマーブラシという¹⁾。図1にポリマーブラシのモデル図を示す。固体基板の表面改質や無機微粒子の分散相溶性を向上させる方法として古くからポリマーブラシに関する研究が行われている。特に最近では精密高分子合成技術の発展に伴い、この「ひげ」の密度、すなわちグラフト密度が飛躍的に向上し、表面占有率にして十数～数十パーセントに達するような高密度ポリマーブラシが得られている^{1, 2)}。このような高密度ポリマーブラシの構造は原子間力顕微鏡(AFM)をはじめ、X線または中性子反射率測定(XR、NR)などにより解析されている。一般的にポリマーブラシは良溶媒に接すると膨潤するため膜厚が増大し、貧溶媒中では収縮することが知られているが³⁾、最近の研究では貧溶媒の場合でも膨潤することがあり、さらに固定端(基板)近傍と上層部(表面)近傍では高分子鎖の収縮状態が異なることが中性子反射率測定から明らかにされている⁴⁾。これは中性子反射率が基板に対し垂直方向にポリマーセグメントの密度勾配をナノメートルスケールで検出できるためであり、AFM等による外部形状観察だけからは見出せない現象である。また、高速流体中で高い剪断変形が加えられた状態のポリマーブラシの構造を中性子反射率測定によりモニターする試みも行われている⁵⁾。

2. 当面する課題

学術的な課題: 1) 高密度ポリマーブラシのような極限的な状態での分子鎖の形態あるいは分子鎖熱運動や結晶化機構の解明

工学的課題: 1) ポリマーブラシのグラフト密度、分子量と濡れ性、摩擦特性、タンパク質の吸着特性、分離特性とポリマーブラシの構造の関係を明らかにする。2) ポリマーブラシと同種、異種高分子の界面構造を明らかにし、複合材料の界面強化のための設計指針を明らかにする。

上記の課題と関連して下記のような様々な界面での構造評価が必要不可欠である。

- ① ポリマーブラシ／液体 界面の構造(溶媒、剪断応力依存性)→NR
- ② ポリマーブラシ／液体 界面へのタンパク質の吸着挙動→NR
- ③ ポリマーブラシ／異種あるいは同種高分子の界面構造→NR, GIXD
- ④ 結晶性ポリマーブラシの表面結晶構造→微小視斜角入射X線回折(GIXD)

このようなポリマーブラシの表面・界面解析法としてはエリプソメトリーがあるが、得られる情報が膜厚方向の屈折率の分布のみであり、中性子、X線のようなナノスケールでの組成の分布などの精度の高い構造情報を得ることは不可能である。

固液界面でのポリマーブラシの構造評価法について典型的な手法を筆者らのものを例として以下に示す。数平均分子量約6万、分子量分布 $M_w/M_n = 1.5$ の高密度PMPCブラシを調製し、NR測定を行った。図2は反射率曲線とそれに対応する散乱長密度分布である。乾燥状態では膜厚25 nmのブラシが重水界面においては膨潤し、基板表面から約60 nmまで伸長している。これはほぼ伸びきり鎖長に匹敵することから、溶媒の高い浸透圧によりブラシ鎖がほぼ垂直方向に伸長していると考えられる。一方、PMPCに対して貧溶媒であるエタノール・水混合溶媒中ではブラシは約30 nmまで収縮した。

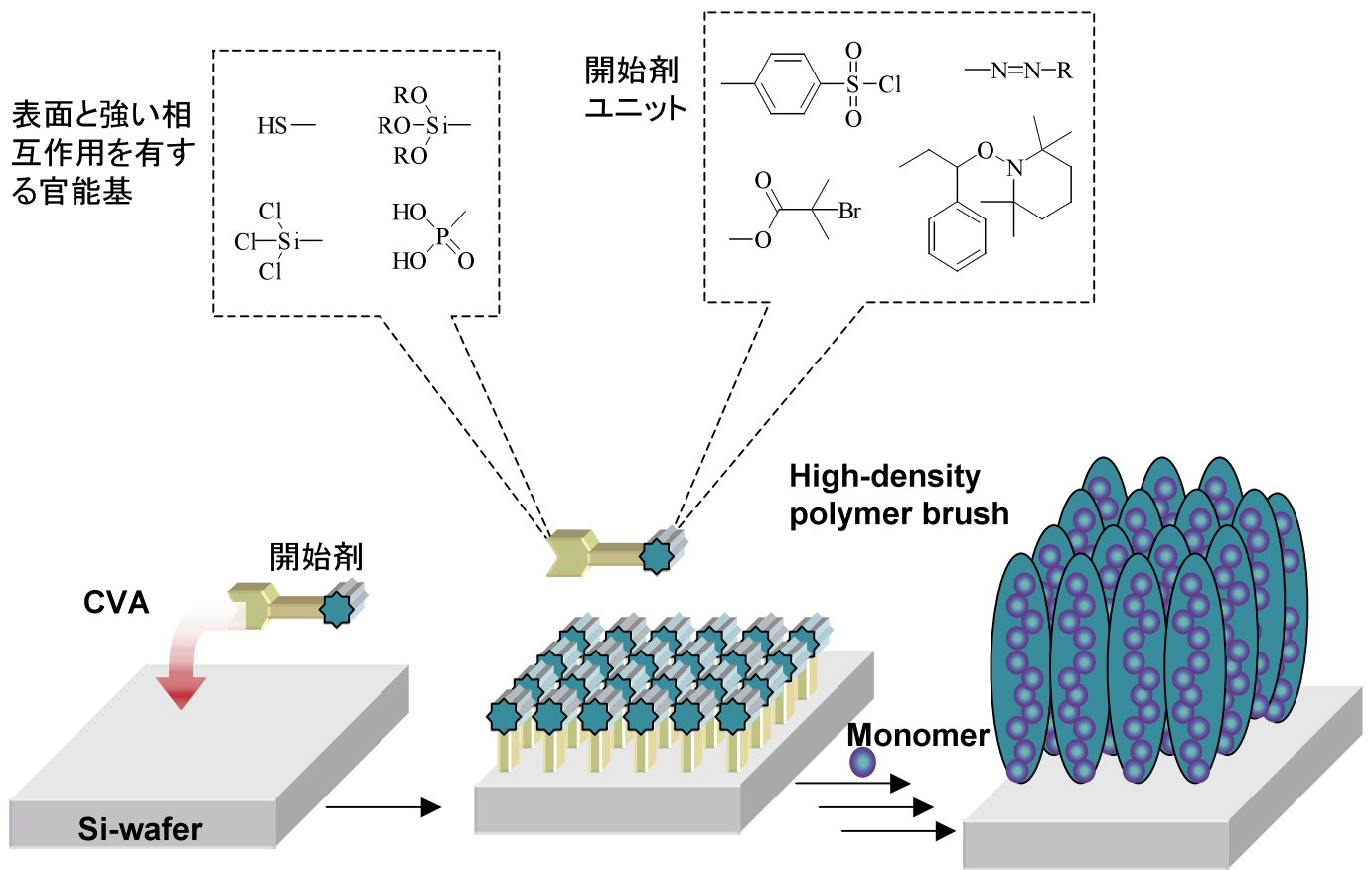


図1 ポリマーブラシの構造のモデル

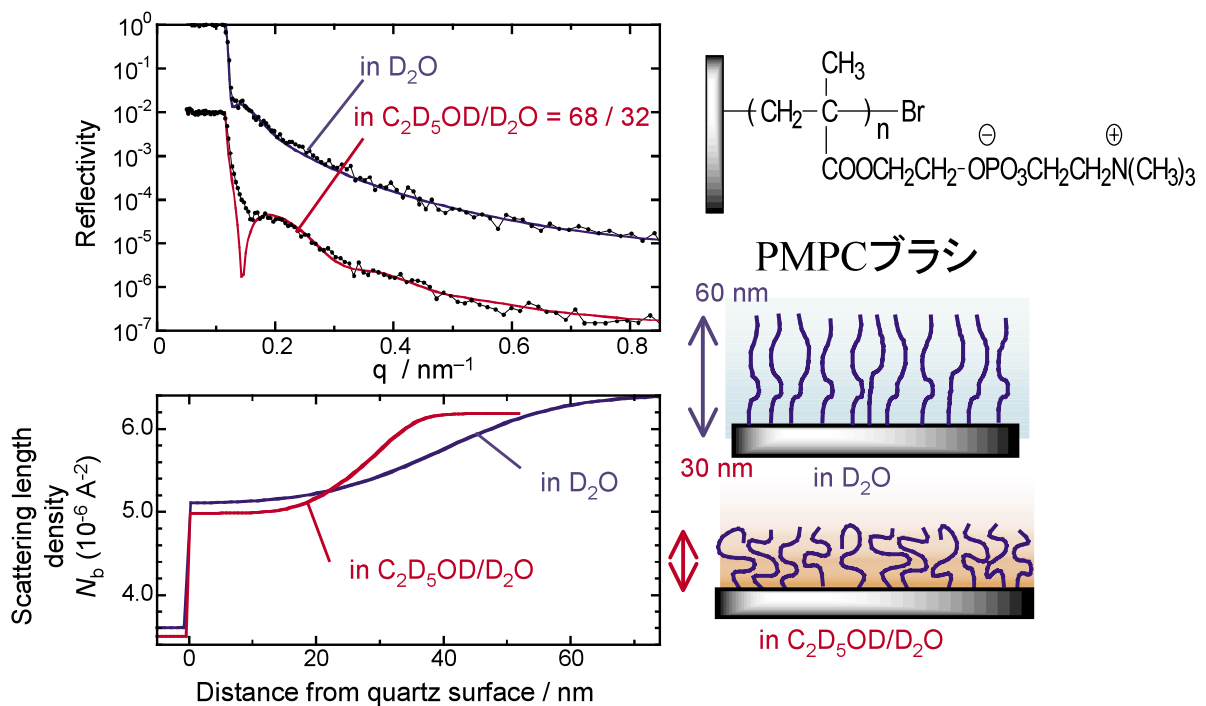


図2 水および水／エタノールとPMPCブラシ界面での中性子反射率プロファイルと得られた散乱長密度プロファイル、および界面構造モデル

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

固液界面での構造、液体の流れの存在下、液体の組成の変化、吸着物質存在下あるいは剪断応力下での膜厚方向の散乱長密度分布などの評価のためには時間分割のNR測定が必要不可欠である。この場合は水平型の光学系(図3参照)が必要不可欠である。この場合、液体の組成は定常状態を測定し、吸着物質としてはタンパク質のような高分子量ものを対象とする。また摩擦下での構造評価のためには数十MPaの応力に耐えうる試料ステージが必要となる。実際に、膜厚方向の構造に関する知見を精度良く評価するためにはqレンジで 1.2nm^{-1} 程度までの領域の反射率プロファイルが30秒以内で、かつ反射率で 10^{-5} の範囲まで測定出来ること、さらにモデルフリー解析が必要不可欠である。

一方、従来測定例のない結晶性のブラシの最表面の結晶状態に関してはGIXD(in-plane, out-of-plane)が有効である。この場合は、水平型のゴニオメーターを前提として、温度ジャンプのための融解温度に設定したステージから、結晶化温度に設定したゴニオメーターのステージまで数秒以内での水平を保持した状態での試料移動の機構、結晶からの回折の時間変化を測定するために数十秒の積算時間での時分割GIXD測定が必要となる。この場合、qレンジで $2\text{--}30\text{nm}^{-1}$ 程度をin-plane, out-of-planeで、1分以内の積算時間で測定可能な2次元検出器が必要となる。

上記、現状ではいずれの系もNRの場合は直径2-3インチ、GIXDの場合も1インチ程度の試料を用いている、ビームサイズが0.5mm以下に収束出来れば、試料の調製も容易となり、高効率の実験が可能となる。

4. 将来展望、波及効果

学術的観点からの将来展望、波及効果：本研究の課題は、バルクの高分子固体やその表面、従来の固体表面に吸着したポリマーブラシとは大きく特性の異なる「高密度ポリマーブラシ」の構造と物性の関係を解明するという点で、学問的には「末端を拘束された高分子の物理化学」に関して新しい知見を与えるものであり、ソフトマテリアル分野での「埋もれた界面の科学」の学問分野の創成に寄与するものである。

工学的観点からの将来展望、波及効果：工学的分野に対してはグラフト密度、分子量などの「高密度ポリマーブラシ」の構造を支配するパラメーターが、

- ① 材料表面の濡れ性(超親水性、超撥水性、超撥油性)
- ② 摩擦特性(水系の環境にやさしい潤滑、低摩擦-高摩擦のスイッチング)
- ③ 生体適合性や抗菌性(タンパクや細胞の吸着特性)
- ④ 複合材料の界面での接着性(高分子界面での分子鎖の相互貫入、強化材界面でのブラシとマトリクスの高分子鎖の相互貫入)

などの機能性に関連しており、「埋もれた界面の高精度の解析」は材料表面・界面の最適構造設計に関して多くの知見を与えるものであり、新規高性能材料への展開と関連して、大きな波及効果が期待される。

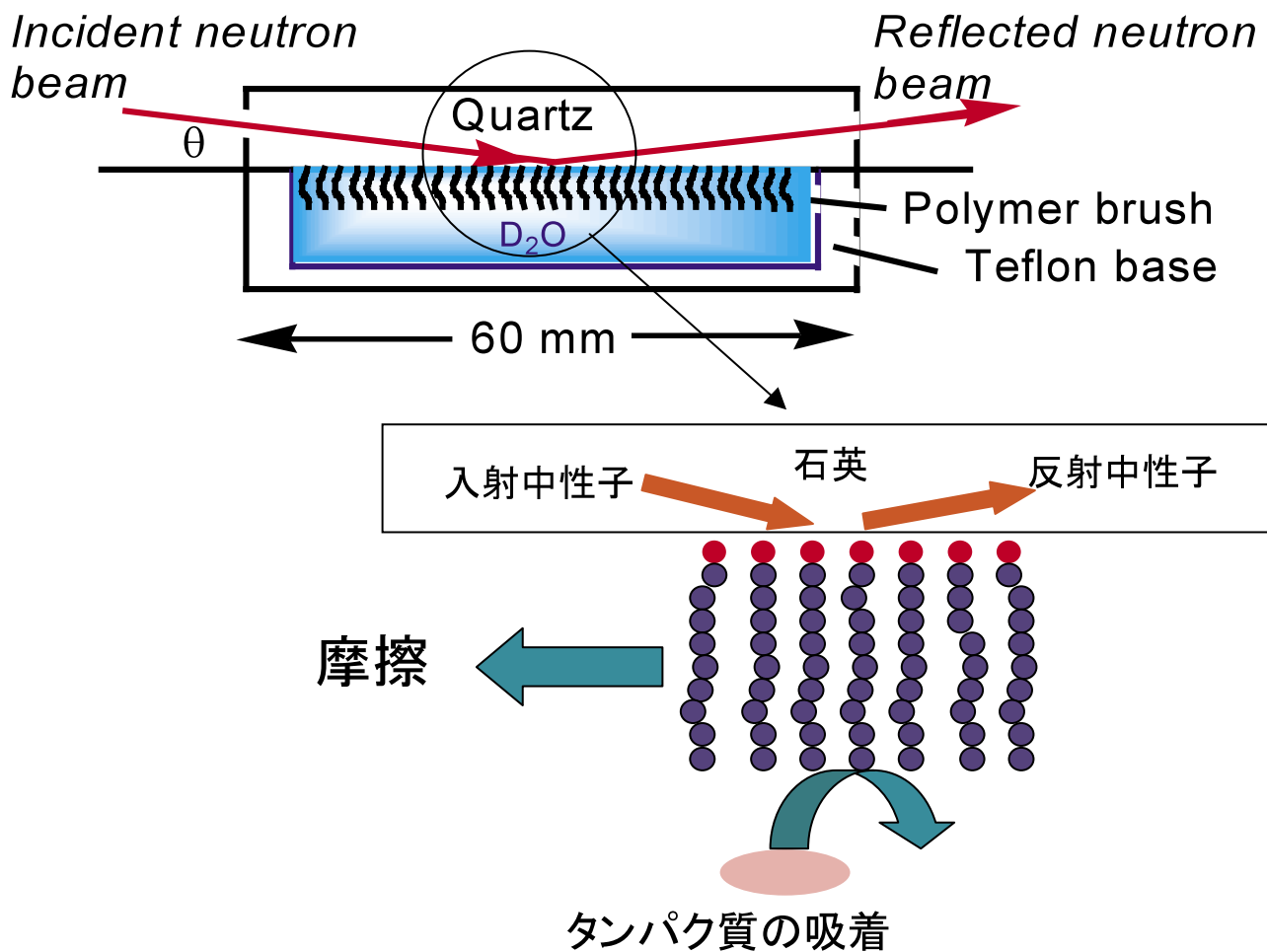


図3 ポリマーブラシの摩擦特性、タンパク質吸着測定のための固液界面でのNR測定

参考資料

1. R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster and J. R uhe, "Polymer Brush", Wiley-VCH, Weinheim(2004).
2. Surface-Initiated Polymerization I & II, Adv. Polym. Sci., Vol.197&198(2006).
3. C. Devux, F. Cousin, E. Beyou, J. P. Chapel, Macromolecules, 38, 4296 (2005).
4. P. D. Callagher, S. K. Satija, A. Karim, J. F. Douglas, L. J. Fetters, J. Polym. Sci. Part B Polym. Chem. 42, 4126 (2004).
5. S. M. Baker, G. S. Smith, D. L. Anastassopoulos, C. Toprakcioglu, A. A. Vradis, D.G. Bucknall, Macromolecules, 33, 1120 (2000).

1. 概要

近年、細胞表面にスフィンゴ糖脂質(GSL)、コレステロール、さまざまなシグナル伝達分子(GPIアンカー型蛋白質、srcファミリーのリン酸化酵素、G蛋白質など)が会合してマイクロドメイン(脂質ラフト(参考資料1)を形成し(表1)、このGSLドメインが情報伝達の受容と発信のプラットフォームとして重要な役割を果たしていることが明らかになりつつあり(参考資料2-4)、世界的に注目を集めている。膜情報伝達の機能的プラットフォームとしての脂質ラフトの役割として、①外来性分子との相互作用、同じ細胞膜内の会合分子との相互作用、②シグナル伝達に関わる蛋白質の集積とそれらの活性の制御、③シグナル伝達効率の向上、④シグナル伝達の不適切なクロストークの排除、などが考えられている(図1)。これらの知見は、主に、免疫学・生理学的な実験や、遺伝子ノックアウトマウス実験などから得られたものであり、特殊な脂質組成とタンパク質で構成されるGSLドメインの実体やその構造物的・機能的特徴は不明のままである(参考資料5)。

また、ガングリオシドは、シアル酸を有する親水性糖鎖頭部が疎水性尾部であるセラミドに結合した代表的なGSLであり、糖鎖長とシアル酸結合部位や数の多様性によって今までにおよそ80種類が同定されており、特に脳神経系に多く発現し総膜脂質量の約10%を占めている。脳神経発生に伴いガングリオシドは質的・量的に著しく変化することが知られ、脳神経の機能に何らかの役割を果たしていることが示唆されてきた(参考資料3, 4)。例えば、アルツハイマー病の原因物質であるアミロイドβ蛋白質の細胞表面結合標的がガングリオシドであり、ラフト画分に回収されること、クロイツフェルト・ヤコブ病などのプリオン病を引き起こすプリオン蛋白質がラフト画分に蓄積されること、GSL合成酵素系や分解酵素系の異常によって、さまざまな神経障害が起きることなど、情報伝達系の疾病とラフトとの密接な関連が示唆されている(参考資料6)。

このように、生体膜界面上の「脂質ラフト(GSLドメイン)」の構造形成の一般原理、構造物性、その生体膜情報伝達における役割の解明は、生命基礎科学領域のみならず、医学・創薬領域との関連において重要な課題を担っている。

2. 当面する課題

当面する重要な研究課題の一つとして、「ガングリオシドおよびそれが細胞膜上で形成するGSLドメインの形成機構とシグナル伝達異常(アルツハイマー病発症)における役割の解明」が上げられる。アルツハイマー病(AD)は、老人性痴呆の主要な疾患であるが、その発症機構の全貌に関しては依然不明であるために有効な治療法は見つかっていない。現在AD発症機序として、アミロイド前駆蛋白質から2種類の酵素により切り出されてくるAβ蛋白質がシート構造に富んだ凝集体を形成して脳内異常凝集と蓄積、神経細胞毒性を示すとされるβアミロイドカスケード説が有力であり、そのため、生理的代謝産物であるAβがその可溶性を失って重合を開始する第一段階と、それに伴う情報伝達異常と神経細胞の死に至る第二段階の過程の分子機構の解明が極めて重要であると長い間考えられている(参考資料7)。特に、最近、*in vitro*の円二色性スペクトル測定によって、可溶性アミロイドβ蛋白質(Aβ)の構造がシート構造に転移して凝集・沈着を開始することが示唆され、また、Aβ(1-40)の膜表面への結合によってレセプター非依存的にG蛋白質(GαFi)が活性化されることが報告された(参考資料8, 9)。これらの結果は、ガングリオシドとAβの結合が脂質ドメインに存在するG蛋白質の正常な情報伝達機能発現に直接的な影響を与えることを予測させるが、Aβとガングリオシドとの相互作用、結合・凝集(重合・成長)の機構やそれともなう脂質膜構造の変化、膜内面に存在するG蛋白質への影響については全く不明である。

上記の課題を解決するための極めて有力な研究手法が、X線や中性子線を利用した反射率測定などの生体膜界面の直接的な構造解析であることは言うまでもない。反射率測定を含め様々な構造物性・構造生物学的手法と物理化学的手法を組み合わせ、ガングリオシドとAβとの結合・凝集・成長ともなうGSLドメイン及び脂質二重膜構造の変化が細胞情報伝達の異常、細胞毒性、ひいてはAD発症に繋がるとの仮説(図2)を立てて、その分子レベルでの作用機序の解明を目的として行うことが重要であろう。

既に、平井らは放射光X線散乱法(参考資料10)、中性子逆コントラスト法(参考資料11)、中性子スピネコー法(参考資料12)などを用いて、ガングリオシドおよびガングリオシド含有脂質ラフトモデルリポソーム系の構造特性とダイナミクスに関して研究を進め、ガングリオシド分子の特性(糖鎖頭部の水和や有効電荷の変化)、糖鎖を介した蛋白質との特異的な相互作用、コレステロールによるガングリオシド糖鎖間相互作用の制御、ラフト成分存在下での膜の流動性・剛直性の変化など、通常のグリセリン脂質系などとは極めて異なった物理化学的性質を示すこと明らかにしてきた。従来のこれらの研究結果は、ラフトに存在するガングリオシドやコレステロールが生体膜表面の構造・水和・電荷分布・ダイナミクスに局所的な特徴を与えて膜界面へのリガンドの特異的吸着・結合、膜蛋白質の機能構造・蛋白質間相互作用などの情報伝達の機能と制御に関与している可能性を示唆している(参考資料10-12)。

表1 神経系のラフト画分に存在する蛋白質

神経細胞標識分子		GTP結合蛋白質	
TAG-1	<i>J. Biol. Chem.</i> , 275, 34701-34709 (2000)*	Gs, Gi	<i>Mol. Biol. Cell.</i> , 12, 665-756(2001)
F3	<i>J. Neurochem.</i> , 65, 2307-2317(1995)	トランスデュースン	<i>J. Biol. Chem.</i> , 276, 20813-20819(2001)*
Kilon	<i>J. Biol. Chem.</i> , 274, 8224-8230(1999)	Ras	<i>J. Biol. Chem.</i> , 272, 3554-3559(1997)
NCAM120	<i>J. Neurochem.</i> , 65, 2307-2317(1995)	Rho A	<i>J. Biol. Chem.</i> , 274, 20315-20324(1999)
Thy-1	<i>EMBO J.</i> , 18, 6917-6926(1999)	Rac1	<i>Neurosci. Res.</i> , 30, 189-196(2001)
LI	<i>J. Neurochem.</i> , 65, 2307-2317(1995)	アダプター	
ラフト膜貫通蛋白質		Grb2	<i>J. Biol. Chem.</i> , 272, 3554-3559(1997)
PLP	<i>J. Cell Biol.</i> , 151, 143-153(2000)	GRIIP	<i>Neuron</i> , 22, 511-524(1999)
Cbo	<i>Nature</i> , 404, 999-1003(2000)*	細胞骨格関連	
Caspr/Paranodin	<i>J. Cell Biol.</i> , 149, 491-501(2000)	チューブリン	<i>J. Biol. Chem.</i> , 275, 9976-9985(2000)
カベオリン	<i>J. Neurosci.</i> , 17, 9529-9535(1997)	SCG10	<i>J. Biochem.</i> , 129, 691-697(2001)
フロティリン	<i>J. Neurobiol.</i> , 37, 502-523(1998)	アネキシンVI	<i>J. Neurosci. Res.</i> , 64, 235-241(2001)
チャンネル		ニューロカルシン	<i>J. Neurosci. Res.</i> , 64, 235-241(2001)
カリウムチャンネル (Kv2.1)	<i>J. Biol. Chem.</i> , 275, 7443-7446(2000)	ゲルソリン	<i>Neurosci. Res.</i> , 36, 311-317(2000)
アセチルコリン受容体 (α7nAChR)	<i>J. Neurosci.</i> , 21, 504-512(2001)	神経病関連	
受容体		アミロイドβ蛋白質前駆体	<i>Biochem. J.</i> , 344, 29-30(1999)
Trk	<i>J. Biol. Chem.</i> , 272, 3554-3559(1997)*	アミロイドβ蛋白質	<i>Nature Med.</i> , 4, 730-734(1998)
GFRα1	<i>Neuron</i> , 25, 611-623(2000)	αセクレターゼ	<i>J. Biol. Chem.</i> , 273, 10485-10495(1998)
RET	<i>Neuron</i> , 25, 611-623(2000)	βセクレターゼ(BACE1)	<i>Curr. Biol.</i> , 11, 1288-1293(2001)
p75	<i>J. Biol. Chem.</i> , 272, 10922-10927(1997)	γセクレターゼ(プレセニン)	<i>J. Neurochem.</i> , 72, 1534-1543(1999)
インスリン受容体	<i>J. Biol. Chem.</i> , 272, 3554-3559(1997)	プラスミン	<i>EMBO Rep.</i> , 1, 530-535(2000)
プロテインキナーゼ		プリオン	<i>Proc Natl Acad Sci USA</i> , 98, 14945-14949(2001)*
Fyn	<i>J. Neurochem.</i> , 65, 2307-2317(1995)	その他	
Lyn	<i>J. Biol. Chem.</i> , 272, 29947-29953 (1997)*	Ehrrin A5	<i>Gene Dev.</i> , 13, 3125-3135(1999)
c-src	<i>J. Biol. Chem.</i> , 274, 20316-20324 (1999)	Ehrrin B1	<i>Neuron</i> , 22, 511-524(1999)
Csk	<i>J. Biol. Chem.</i> , 274, 20316-20324 (1999)	cGMPホスホジエステラーゼ	<i>J. Biol. Chem.</i> , 276, 20813-20818 (2001)
Erk2	<i>J. Biol. Chem.</i> , 272, 3554-3559(1997)	パルミトイルトランスフェラーゼ	<i>J. Biol. Chem.</i> (in press)
Cキナーゼ	<i>J. Neurosci. Res.</i> , 64, 235-241(2001)	シアリダーゼ	<i>Biochem Biophys Res Commun.</i> , 263, 989-993(2001)
Cキナーゼ結合蛋白質			
GAP43	<i>J. Cell Biol.</i> , 149, 1455-1471(2000)**		
NAP22	<i>J. Biol. Chem.</i> , 274, 21369-21374 (1999)		
MARCKS	<i>J. Cell Biol.</i> , 149, 1455-1471(2000)		

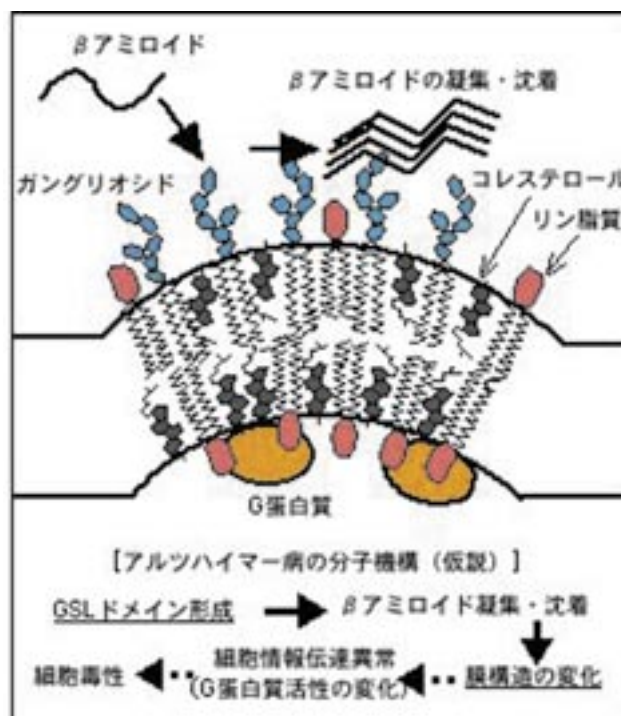
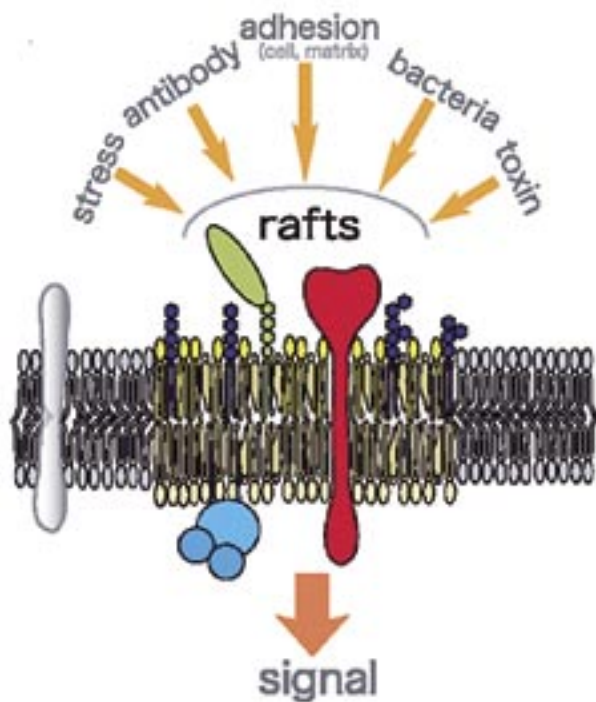


図1:ラフトの細胞膜情報伝達における機能 図2:アルツハイマー病におけるラフトの役割(仮説)

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μ m以下 ②1~100 μ m ③100 μ m~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

生体膜上で生起するさまざまな情報伝達機能の解明には、中性子・X線を用いた反射率測定などによる膜界面の構造情報が極めて重要である。そのため、世界の主な研究所ではそれらの装置開発とその利用が急速に展開している(参考資料13)。例えば、2005年9月開催のIUPAB/EBSA生物物理会議サテライトNeutron in Biology会議(ILL, Institut Laue Langevin, フランス)、2006年7月開催の米結晶学会ACS2006(ハワイ)で糖脂質関係の研究で招待講演を行う機会を得たが、欧米では中性子を利用した生命科学研究は一般化しており、選択的重水素化中性子小角散乱法による超分子構造解析、中性子非弾性・準弾性散乱による細胞内におけるタンパク質や核酸のダイナミクス、時間領域0.1psから150ns、空間領域0.3nmから100nmに及ぶ生体膜のダイナミクスに関する研究などに加え、中性子・X線反射率測定による、生体膜ラフト、生体膜とアミロイドタンパク質との相互作用、細胞接着分子と膜との相互作用に関する研究が展開していた(参考資料14)。ちなみにILLでは設置された3台の中性子反射率計を利用して、固体・高分子薄膜、生体膜の研究が活発に進められている。現在、茨城県東海村に建設中の大強度陽子加速器施設J-PARCにおいても、水平型反射率計が設置され、特に気・液界面上の生体膜の面内と面深さ方向の構造が観測可能となり、様々なイベントを研究対象にできると大いに期待されているが、装置開発と同時に、生体膜界面の研究体制も早急に整えることが必要である。膜厚、タンパク質のサイズなどを考慮すると、所要の空間分解能はnmオーダー、入射ビーム強度に依存するが、時間分解能1secは必要である。

中性子とX線の利用に当たって重要な点は、両者の散乱機構が異なるため得られる構造情報が互いに相補的であり、併用することで格段に精密な構造解析が可能になることである。すなわち、散乱振幅は、X線では核外電子数に依存し、中性子では核との直接的な相互作用に依存する。そのため、水素/炭素の散乱振幅の比はX線では0.28/1、7であるのに対して、中性子では軽水素では-0.37/0.67、重水素では0.66/0.67であるため、両者のデータの比較によって、対象となる生体物質系の構造の骨格(主に炭素)と水素を多く含む領域を明確にできる。さらに、中性子では溶媒、或は溶質の軽水素/重水素置換(溶媒の場合には軽水/重水置換、溶質の場合には重水素化)を行うことで、生体膜系など異なる脂質成分や、蛋白質からなる複合系の特定部位の構造を際立たせて観測することが可能となる。このような手法をコントラスト変化法と呼ぶが、さまざまなタイプのコントラスト変化法がすでに開発され、利用されている(参考資料15)。中でも、中性子逆コントラスト法は中性子散乱法の弱点である軽水素の非干渉性散乱による観測シグナルのS/N比の大幅な低下を克服する有効な方法であり、既に、平井らは中性子および放射光X線を相補的に用いたガンリオシド含有重水素化生体脂質リポソーム研究においてこのこと示した(参考資料1、6)。

具体的には、例えば、ラフト脂質成分(ガンリオシド/コレステロール)を含む生体モデル膜(ガンリオシド/コレステロール/リン脂質三元系)の界面構造を反射率測定によって決定する場合、重水溶媒中において逆コントラスト法(ラフト成分のマトリックスであるリン脂質の重水素化率を変化させた複数の試料)を用いて測定を行い、また、同じ試料をX線反射率測定に供することにより、複数の位相(コントラスト)で観測したモデル膜界面構造の情報が得られるため、ラフト領域とリン脂質領域の構造情報を分離できるため、ラフトの構造、ラフト間相関距離、面内分布などを決定することが可能であろう。さらに、この膜系に対して、A β 蛋白質などのラフト脂質成分との相互作用が想定される外来因子を添加して構造変化を追跡することにより、ラフトを介したA β 結合反応の協同性と特異性、膜構造に対する影響などの詳細を明らかにできる。さらに、将来的には、様々な情報伝達タンパク質を組み込んだ人工生体膜の反射率測定や中性子スピンエコー測定などを相補的に用いた界面構造とその動態の研究が、その生命科学的な重要性から一般化すると予測される。

4. 将来展望、波及効果

欧米での反射率計やGI-SASなどを利用した生体膜界面の構造学的研究の展開は始まったばかりであり、その装置、実験手法や解析法などに関しても開発段階にある。我が国においても早急に研究体制を整える必要があり、国内の放射光施設(高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設、高輝度光科学研究センター)やJ-PARCにおいても開発やその利用を中心的な課題として取り組むことで、世界の趨勢と伍して、十分な科学的な成果あげて、産業・医療への貢献をなし得ることが可能である。

第1項の「概要」で既に記述したが、現在、生命科学の重要かつ困難な研究課題としては、生体膜上で起きる複雑な情報伝達の機構を様々な手法、観点から解明することであり、そのための強力な研究手法としてGI-SASや反射率測定は位置づけられる。重要な課題の例としてここで取り上げた「ラフトとアルツハイマー病発症の分子機構の研究」は、長寿社会が抱える深刻な問題を解決する糸口をつかむと同時に、生命科学研究の新たな手法の開発と展開に繋がり、その波及効果と貢献は極めて大きいと期待できる。

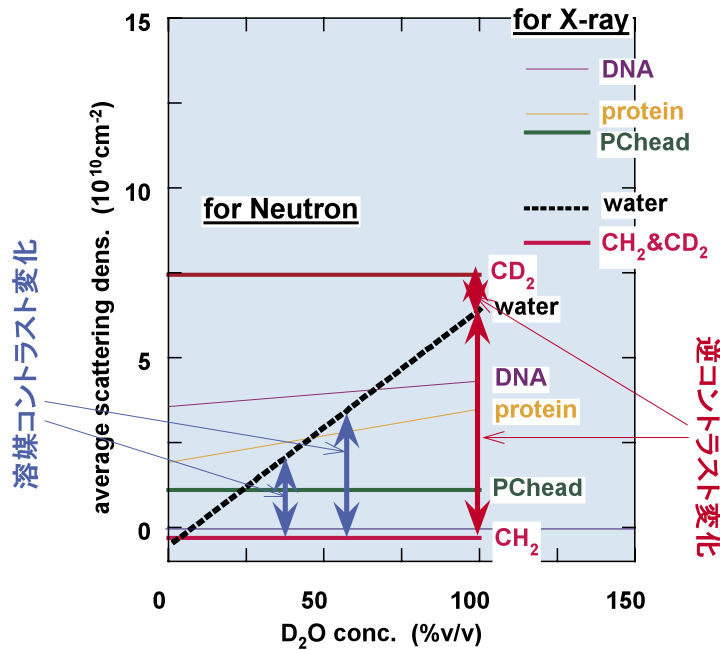


図3: 主な生体物質のX線・中性子散乱振幅と、生体脂質における中性子溶媒コントラスト変化法と逆コントラスト変化法の比較

参考資料

- [1] E. Simons and E. Ikonen. *Nature* 387 569 (1997).
- [2] S. Hakomori et al. *Glycobiology* 8 xi (1998)
- [3] R. W. Ledeen et al. *Sphingolipids as signaling modulators in the nervous system*, New York: The New York Academy of Sciences (1998).
- [4] S. Hakomori. *Trends in Glycoscience and Glycotechnology* 13 219 (2001).
- [5] 谷口直之、川・敏祐、古川鋼一、木全弘治、鈴木明美 編 「糖鎖機能: 第3の生命の鎖」、蛋白質核酸酵素、vol.48、No.8 (2003)
- [6] 柳澤勝彦、遠藤玉夫、古川鋼一、大平敦彦 編 神経糖鎖生物学、共立出版 (2004).
- [7] D. J. Selkoe. *Annu. Rev. Cell Biol.* 10, 373 (1994); *Science* 275, 630 (1997).
- [8] A. Kakio et al. *J. Biol. Chem.* 276, 24985 (2001).
- [9] N. Yamamoto et al. *J. Neurochem.* 90, 62 (2004).
- [10] M. Hirai et al. *Biophys. J.* 70, 1761 (1996); *J. Phys. Chem.*, 100, 11675 (1996); *Biophys. J.* 74, 3010 (1998); *Biophys. J.* 74, 1380 (1998); *J. Phys. Chem. B*, 103, 10136 (1999); *Euro. Biophys. J.* 31, 62 (2002); *J. Appl. Cryst.*, 36, 489 (2003).
- [11] M. Hirai et al. *J. Phys. Chem. Solids* 60, 1297 (1999); *Biophys. J.* 85, 1600-1610 (2003); *Physica B* doi:10.1016/j.physb.2006.05.129 (2006).
- [12] M. Hirai et al. *J. Phys. Soc. Jpn*, 70, 420 (2001); *J. Phys.: Condens. Matter* 17, s2965 (2005).
- [13] 新村信雄、平井光博、片岡幹雄 *生物物理* 46、182 (2006).
- [14] D. Leckband, pp.34; T. Gutberlet, pp.38; M. Ferrand, pp.43; M. Rheinstadter, pp.44 in Abstract of Neutron in Biology (A satellite meeting of the IUPAB/EBSR Biophysics Congress), 4-7 September, Grenoble, France (2005).
- [15] 平井光博 *波紋* 12、210 (2002); *膜*、23、8-16 (1998); *生物物理* 31、20 (1991).

1. 概要

高分子ブレンドやブロック・グラフト共重合体に代表される”複合高分子”が示す凝集構造のモルフォロジーを制御することは学術的にも実用的にも非常に興味深く、これまでもバルク試料を対象として多くの研究がなされてきた。中でも、分子内で異種の高分子鎖を共有結合により繋ぐブロック・グラフト共重合体は、分子スケールで規則正しく配列したマイクロ相分離構造(サイズ: 10-100 nm)を形成し、そのサイズやモルフォロジーは構成分子の一次構造(分子量や組成、分子構造)を変えることにより制御できることが明らかにされている¹⁾。(図1)また、最近では、水素結合等の非共有結合を利用して、超分子型の複合体形成により階層的な凝集構造の構築も試みられている^{2), 3)}。

一方、これら”複合高分子”は、薄膜中では、構成分子の分子パラメータに加えて、膜厚や基板の種類・表面形状等の薄膜特有の因子が寄与するために、バルク中より遥かに多様で複雑な相分離挙動・構造を示す。”複合高分子”薄膜の相分離挙動を統一的に理解することにより、従来、化学的な合成技術に依存してきた高分子凝集構造のモルフォロジー制御法に新たな指針を提示できるだけでなく、リソグラフィ等の技術との組み合わせによりナノ構造の鑄型やナノ多孔材料の前駆体として高分子凝集構造の実用的な用途の拡大に繋がることを期待される^{4), 5)}。(図2)

”複合高分子”薄膜の複雑な相分離挙動を統一的に理解するためには、重水素ラベリングと組み合わせた高輝度の収束中性子ビームをプローブとする反射率・斜入射小角散乱測定によるコンビナトリアル解析が有力となる。

2. 当面する課題

”複合高分子”薄膜が形成する相分離構造の観察には、これまでも中性子をプローブとする反射率法が利用され、重水素ラベル法の活用により異種相間の界面プロファイルや相分離構造中のセグメント分布がサブnmスケールの非常に高い精度で明らかにされてきた^{6), 7)}。しかし、中性子は線源強度が小さいために、通常、直径3インチを標準とする大きな試料面積をフルに利用して測定が行われてきた。そのため、一度に調製できる試料数、即ち変化させられる薄膜の調製条件に制約があり、しかも比較的大きな強度が得られる鏡面反射による試料深さ方向の構造観察に限られることから、”複合高分子”の複雑で多様な相分離構造の系統的な観察には用いられてこなかった。近年、中性子ではなく、X線をプローブに用いる斜入射小角散乱(GISAS)測定は、”複合高分子”薄膜中の非層状構造のモルフォロジー観察に盛んに利用され始めている^{8), 9)}。

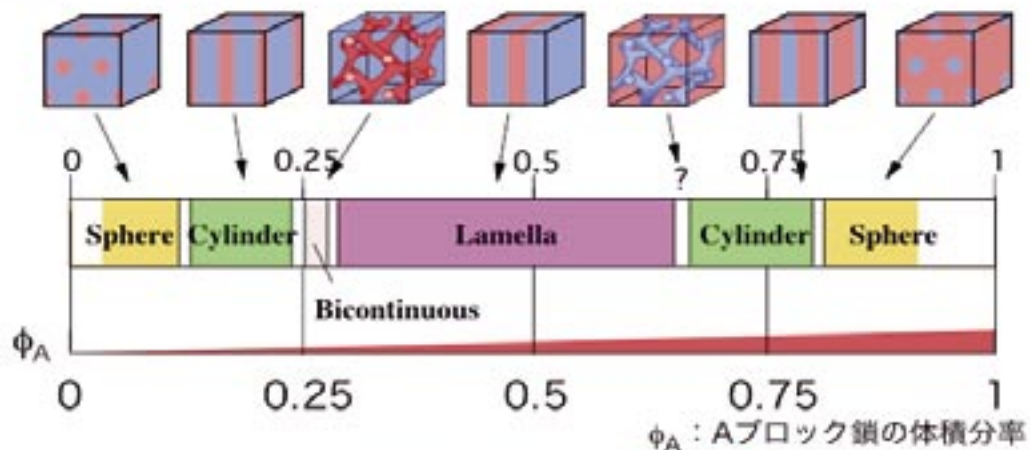
近年の試料作製・測定技術の進歩により、“複合高分子”薄膜中の相分離構造の観察に透過型電子顕微鏡(TEM)が利用されるようになってきた。構造を直接イメージングできる点でTEMは非常に優れた観察手段であるが、切削・染色による試料の破壊は不可避であり、また相分離界面の幾何学的・形態学的な情報は得られても異種相間の界面プロファイルを明らかにすることは出来ない。また、光学顕微鏡や原子間力顕微鏡(AFM)により、“複合高分子”薄膜の表面構造の観察が行われているが、薄膜中に埋もれた構造にはアプローチできず、いずれにせよ複雑な相分離挙動の統一的な理解には至っていないのが実情である。

マイクロ相分離構造



AB型二元ブロック共重合体

1) モルフォロジーの組成依存性



2) ドメインサイズの分子量依存性

$$D \propto M^{2/3}$$

図1 ブロック共重合体が示すマイクロ相分離構造の組成・分子量依存性

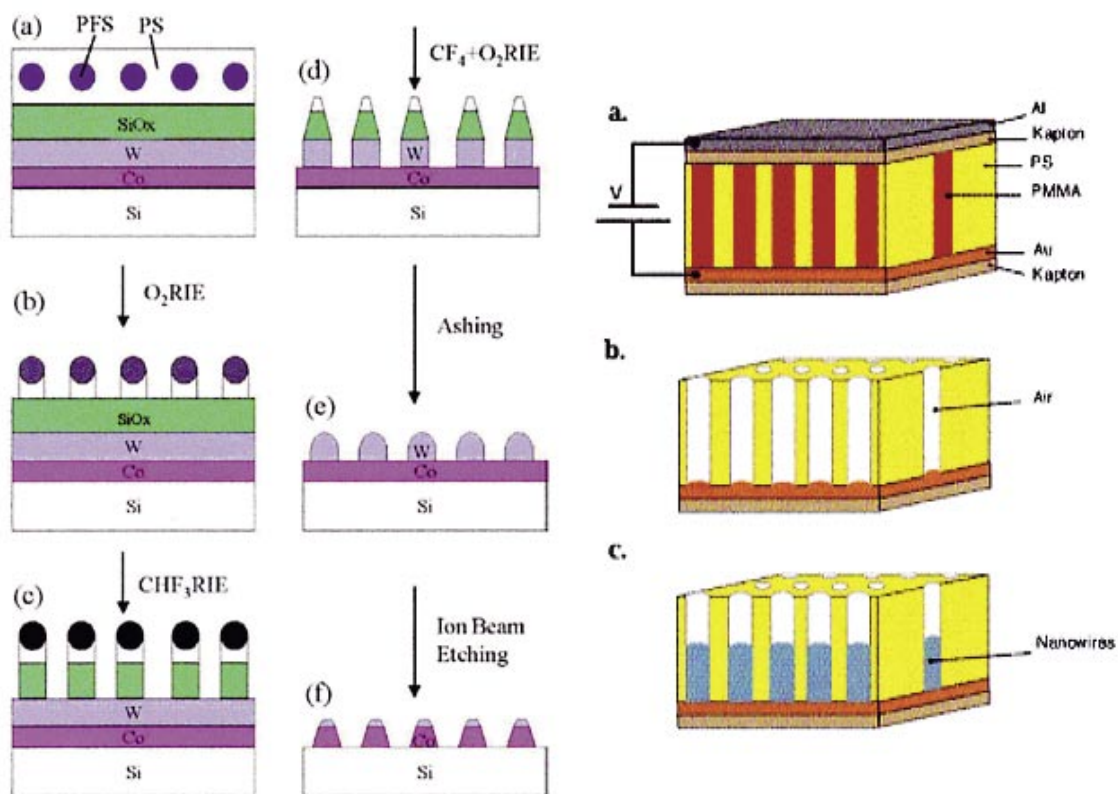


図2 複合高分子薄膜の埋もれたナノ構造の実用例^{4), 5)}

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

膜厚や組成等の多くの因子が関与する“複合高分子”薄膜の複雑な相分離挙動を統一的に理解するためには、ハイスループット測定を利用したコンビナトリアル解析が力を発揮する。これまでに膜厚や熱処理条件に関し傾斜を有する“複合高分子”薄膜が調製され、光学顕微鏡やAFMにより薄膜の表面構造についてコンビナトリアル解析が試みられてきた¹⁰⁾、¹¹⁾。(図3)この薄膜作製技術を用い、25-35mmの大きさの薄膜試料中に10nmから最大で5 μm もの膜厚の傾斜が作り出されている¹¹⁾。“複合高分子”を初めとする有機薄膜中に埋もれた、ナノ構造の観察には、重水素ラベリングと組み合わせた中性子反射率法が極めて有力である。中性子反射率法により前述のスケールで膜厚に傾斜を有する薄膜に対しコンビナトリアル解析を実現するためには、試料位置において<1mmの大きさを持ち且つ輝度の高い収束中性子ビームを作り出し、それを用いて反射率測定をハイスループットで行える必要がある。また、“複合高分子”薄膜が形成する多様な相分離構造の観察にはGISAS測定が不可欠であり、中性子をプローブとしてGISAS測定を実現する上でも高輝度の収束中性子ビームを作り出すことが鍵をにぎる。

4. 将来展望、波及効果

高輝度の収束中性子ビームをプローブとする反射率・GISAS測定を用いたコンビナトリアル解析の実現により、多数の因子が関わる“複合高分子”薄膜の複雑な相分離挙動に対し多次元での詳細な相図を作成することができ、その統一的な理解が大きく進展することが期待される。この測定技術は、“複合高分子”薄膜以外にも、多数の因子が関与する複雑な界面現象の理解や新規界面ナノ材料の開発等に応用でき、その波及効果は極めて大きい。また、高輝度の収束中性子ビームが実現されることにより、従来のような大きな面積を有する試料に対し面内でのマッピングや、さらにレーザーやカンチレバー等のピンポイントで印可される外場に対する界面応答の観測が可能になる。

現在、中性子では茨城県東海村に大強度陽子加速器計画(J-PARC)の建設が進み、世界最大級の大強度パルス中性子源が近い将来に実現される。このJ-PARCパルス中性子源に試料水平型の反射率計の設置が提案されている。J-PARCでは、国内の既存のパルス中性子反射率計に比べ、少なくとも数百倍の入射中性子強度の増加が期待されている。高輝度の収束中性子ビームに基づく反射率・GISASハイスループット測定実現のために開発される技術は、J-PARC反射率計において初めてフルに活用され、これによりJ-PARCにおいて埋もれた界面の科学・ナノテクノロジーが大きく発展することが期待される。

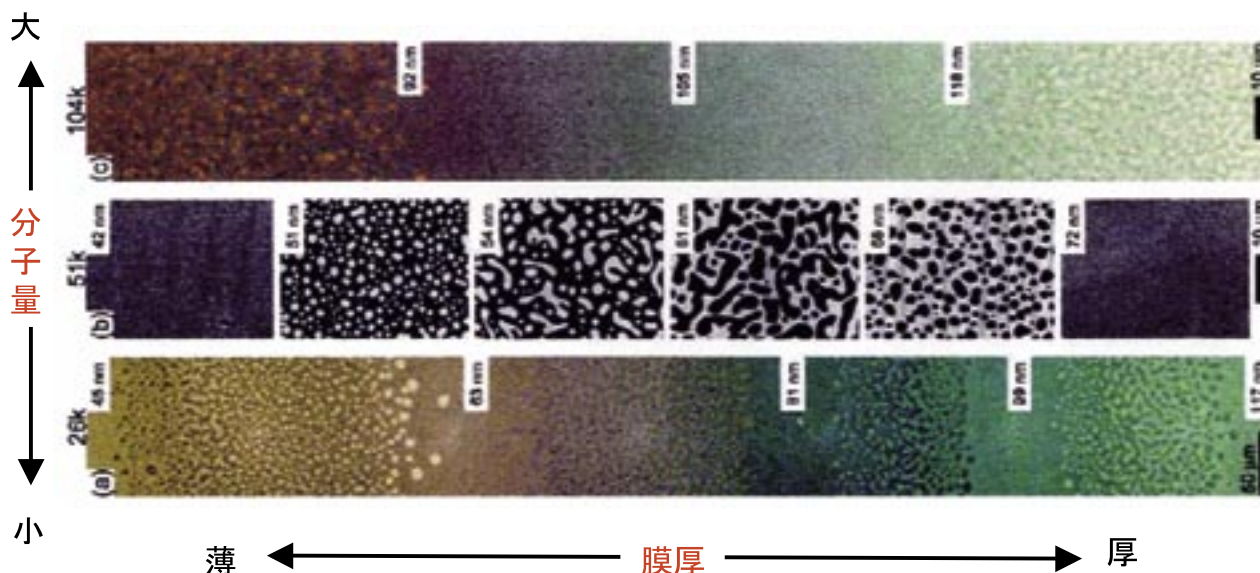


図3 膜厚に傾斜を有するブロック共重合体薄膜の光学顕微鏡・AFMによる表面構造観察¹⁰⁾

参考資料

- 1) I. W. Hamley : “The Physics of Block Copolymers”, (1998), (Oxford University Press, Oxford).
- 2) O. Ikkara, and G. ten Brinke, *Science*, **295**, 2407 (2002).
- 3) T. Asari, S. Matsuo, A. Takano, and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **38**, 8811 (2005).
- 4) J. Y. Cheng, C. A. Ross, V. Z.-H. Chan, E. L. Thomas, R. G. H. Lammertink, and G. J. Vancso, *Adv. Mater.*, **13**, 1174 (2001).
- 5) T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell, *Science*, **290**, 2126 (2000).
- 6) N. Torikai, Y. Matsushita, S. Langridge, D. Bucknall, J. Penfold, and M. Takeda, *Physica B*, **283**, 12 (2000).
- 7) A. Noro, M. Okuda, F. Odamaki, D. Kawaguchi, N. Torikai, A. Takano, and Y. Matsushita, *Macromolecules*, accepted.
- 8) B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K.-W. Kim, T. Chang, and M. Ree, *Macromolecules*, **38**, 4311 (2005).
- 9) I. Park, B. Lee, J. Ryu, K. Im, J. Yoon, M. Ree, and T. Chang, *Macromolecules*, **38**, 10532 (2005).
- 10) A. P. Smith, J. F. Douglas, J. C. Meredith, E. J. Amis, and A. Karim, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 015503 (2001).
- 11) A. P. Smith, J. F. Douglas, J. C. Meredith, E. J. Amis, and A. Karim, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 2141 (2001).

1. 概要

金属材料を実環境で使う際の課題のひとつとして腐食があげられる。先進国では腐食技術のもたらす**経済効果がGNPの3-5%**になるという試算が報告されている[1]。代表的な金属材料である鉄鋼材料は、建築物・橋梁といった大型構造物をはじめとして、自動車・家電、そしてさらにはハードディスク読み取り用の部品、といった小型部品に到るまで、幅広く使用されている。こうした部材が実際に使用されている環境下で生じる腐食現象を低減することは、社会的インフラを維持するうえで極めて重要であることは言うまでもない。

腐食はマクロ的には古くから知られた現象であり、表面を塗料やめっきでコーティングする、合金元素を添加する、等様々な方法で、その耐食性を向上させる方法が研究開発されてきた。その一方で、材料が使用される環境の広がりに対応して、**耐食性に求められる条件や制約も多様化**している。例えば、環境への影響が懸念される成分の使用を控える、より過酷なガス雰囲気・温度条件での耐食性の向上、といったニーズである。こうした多彩な社会的ニーズに応えるには、腐食を基礎科学の観点から理解し、それを制御する新たな方策が強く求められている。

2. 当面する課題

金属材料の腐食現象解明のアプローチの中で重要でありながら欠けているのが、「**液体下の埋もれた液体/固体界面のサイエンス**」[2]という視点である。ナノレベルでみると腐食とは、液体/金属表面の界面で進行する電気化学反応であり、その界面状態はバルクの金属状態と大きく異なっており、水溶液中の原子種や界面に印加された電気化学ポテンシャルに応じて様々に構造をとる。例えば、酸化された鉄表面は、水溶液中のpHに応じてその原子構造が変化し、表面電荷が低pHでは正、高pHでは負と、全く逆の挙動をとる(図1)。「液体下の埋もれた液体/固体界面」の反応をナノレベルで解明する試みは最近始まったばかりである。例えば、理想的モデル試料として合金系の単結晶を用いた腐食反応観察[3]でさえ、極最近行われ始めたに過ぎない。

直面する具体的な課題の1つとして、**鉄鋼表面に形成されるさびの形成過程の解明**がある。通常の鋼では一旦さびが形成されるとさらに腐食が進行しさびが形成されるという悪循環のため、加速度的に腐食が進行する。しかし、さびのナノ構造を制御することにより、さびが形成しても腐食がほとんど進行しないようにすることが可能になる。この差異を液体/固体界面のナノレベルで解明することは非常に重要な課題である。

従来は、腐食後の状態を表面分析や電子顕微鏡等で観察するアプローチが主体であった。その場観察の試みとしては、溶液中STMによる固体表面の形態観察やマイクロ電極によるポテンシャル分測定等が行われている。これらの方法は、液体/固体界面の面内方向の位置分解能がnm~mmオーダーであり、界面内での形態や反応の不均一性の評価に優れているが、界面の原子構造に関する情報は得られず、さらに測定による外乱が反応に影響を与える懸念があった。

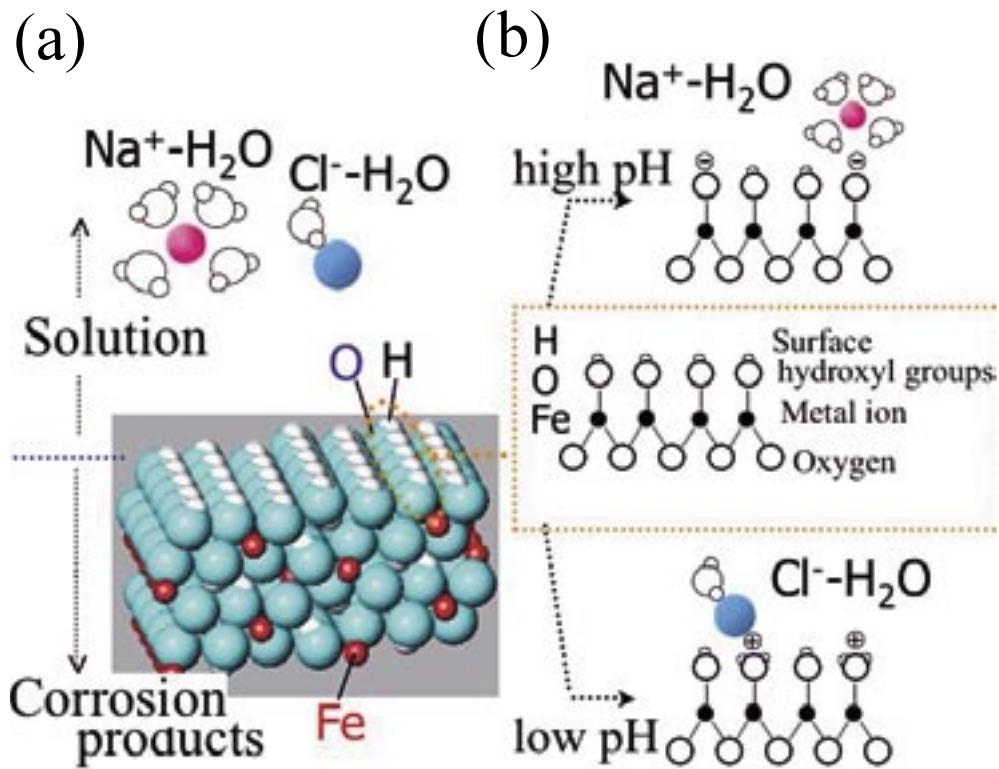


図1 (a) 鉄のオキシ水酸化物(FeOOH)表面と水溶液の界面のモデル図。(b) オキシ水酸化物の最表面のFe-OH, Fe=O基は、水溶液のpHに応じてその構造が変化する。低pHでは表面電荷が正となり水溶液中の陰イオンが表面に近づく((b)下図)。逆に、高pHでは陽イオンが表面に近づく((b)上図)。[2]

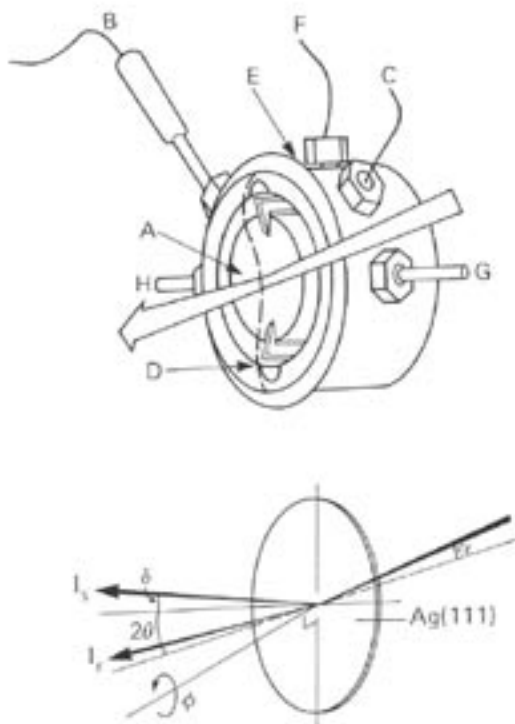


図2 液体下の金属表面をその場観察するための電気化学セルシステムの例 [4]。

Passive-Film Defect	Fe(001)	Fe(110)
Particle size	-35 Å -40 Å	-25 Å -45 Å
Mosaic spread	2.5°	3.7°
Stacking faults	77%	Yes along (111)
Antiphase boundaries	-25 Å	-30 Å

図3 鉄の不動態皮膜の構造の特徴と結晶方位による差異[5]。

それに対して、X線・中性子を用いたその場観察法は、測定による外乱はなく、かつ界面の原子構造を詳細に観察可能である。一例として液体下の鋼表面の状態を放射光の斜入射表面回折法(GIXS:Grazing-Incidence X-ray Scattering)やXAFS(X-ray Absorption Fine Structures)により観察する研究が行われている[4-7]。例えば、液体下の金属表面をその場観察するための電気化学セルシステム(図2)を用いてin-plane回折強度を測定し、鉄の結晶方位により生成する不動態皮膜の構造が異なること(図3)を報告しているが、界面近傍の深さ分解能は数10-100nmオーダー、時間間隔は10min.オーダーである。界面近傍の深さ分解能を数-10nm、時間間隔を1min.以下にすることにより、実際に反応が進行する状況を直接観察することが可能となり、大きなインパクトが期待できる。

第二の課題として、**水溶液中の様々な化学種が腐食に与える影響を解明**することが挙げられる。腐食を進行させる有害元素としては、水素イオンやハロゲン化物イオン、がある。例えば、水溶液中の多量の水素イオン(i.e. 低pH雰囲気)は、金属イオンの溶け出しを促進し、さらに金属中の水素は金属結合を弱め破壊を促進するとされている。そのため、界面近傍での水素の挙動を明らかにすることは重要である。

現状の解析手法では、水素イオンやハロゲン化物イオンの挙動をナノレベルで調べるのは非常に困難である。最近の試みとして、モデル材料としてSi上に蒸着したTi膜を用いて、水溶液中におけるその表面構造を中性子反射率を用いて調べた例が報告されている[8]。表面に形成される膜が二層から構成され、内層は大気中で形成される酸化物に近い組成であるが、外層は水素濃度が高い、としている。しかし界面近傍の深さ分解能は数100nmオーダーで静的観察である。界面近傍の深さ分解能を数-10nm、動的な時分割測定を実現することにより、実際に反応が進行する状況を直接観察することが可能となり、大きなインパクトが期待できる。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③**100 μm ~1mm** ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②**1sec~1min** ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

液体/金属界面での金属表面の状態の変化を捉える試みがなされているが、測定に時間を要するために、短い時間間隔での時分割測定はなされていない。水溶液中の化学種の拡散速度を考慮すると、水溶液中に溶け出した金属イオンの挙動や、水溶液中の化学種が金属表面に近づいてきて反応に寄与する様子を観察するには、**秒~数分のオーダーで表面構造を観察する技術**、つまり「Quick測定技術」が必要になる。またこれらの反応は界面の局所から開始し全体に広がる不均一反応であり、X線や中性子の「微小領域測定」の高度化により、反応の進行を直接モニタリングすることが期待できる。さらに、常温近傍の液体/金属界面というマイルドな条件で進行する反応のため、その生成物の結晶性が低く、さらに生成層の厚さは数nmスケールであることが多い。そうした界面構造の変化の解明には、「GI-SAXS」や「表面回折」による観察手法の高度化が必須となる。

金属材料が実際にさらされる環境および時間スケールで、界面近傍の構造変化を解明することは、「液体下の埋もれた界面のサイエンス」として非常に大きなインパクトを与えることが期待できる。腐食は材料の信頼性に関わる問題であり、実環境でそのメカニズムをナノレベルで解明することは、材料の信頼性評価に大きく貢献すると期待される。

4. 将来展望、波及効果

「液体下の埋もれた液体/固体界面のサイエンス」の視点から腐食を理解・制御することにより、「**金属は腐食しやすい**」という常識を覆した**材料開発**が期待できる。実際にそうした発想から、塩分が飛来する過酷な大気中でも、塗装なしで100年近い長期間橋梁等の大型構造物の部材として使用可能な鋼の開発が行われている(図4)[9]。鋼のもつ潜在力を活かしてやると、インドのデリーにある The Iron Pillar * のようにさらに長期の使用に耐える材料の開発も夢ではない。

* 屋外に設置された3m余りの鉄塔(もちろんステンレスではなく純鉄である)。建設後1100年以上経っても朽ちることなく金属光沢を保ったまま健在である。

このようにして「液体下の埋もれた界面のサイエンス」が進展すれば、単に腐食に限らず、現在の多くの材料科学のトピックスにも貢献すると期待される。例えば、**燃料電池等の各種電池での電極反応、水溶液系での触媒反応、液相合成法によるナノ粒子作製反応**、等、一見腐食とは全く異なる現象のように思えるが、界面での反応は図1で示されるような状態に近く、腐食と非常に共通点が多いことが理解できる。

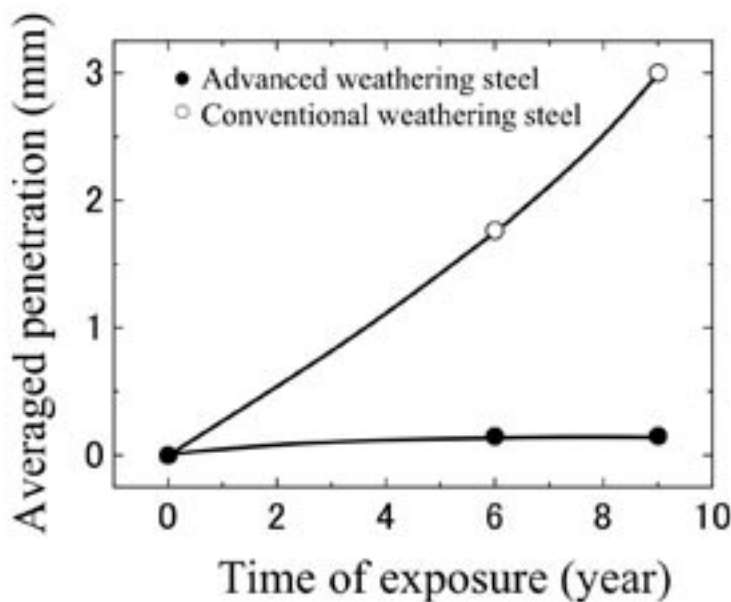


図4 鋼を海岸地域に長期間大気暴露した際の腐食量の比較;従来の耐候性鋼(○)と新型の耐候性鋼(●)[6,9]。「**液体/固体界面**」での**反応制御の視点**から、新型の耐候性鋼では、3mass%のNiが添加されており、過酷な環境下でも腐食量を大幅に低減することに成功している。

参考資料

- 1 JCSS (1997).
- 2 M. Kimura, T. Mizoguchi, H. Kihira, et al., Chap.11 in *Characterization of Corrosion Products on Steel Surface*, edited by Y. Waseda and S. Suzuki (Springer, 2006).
- 3 F. U. Renner, A. Stierle, H. Dosch, et al., *Nature* **439**, 707 (2006).
- 4 M. G. Samant, M. F. Toney, G. L. Borges, et al., *Surf. Sci.* **193**, L29 (1988).
- 5 M. F. Toney, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4282 (1997).
- 6 M. Kimura, H. Kihira, M. Nomura, et al., in *Electrochemical Soc. Int. Symp., Vol.2004-14*, edited by D. A. Shifler, T. Tsuru, P. M. Natishan and S. Ito, Honolulu, 2004, Vol. 2004-14, p. 133.
- 7 M. Kimura, H. Kihira, N. Ohta, et al., *Corros. Sci.* **47**, 2499 (2005).
- 8 Z. Tun, J. J. Noel, and D. W. Shoesmith, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 988 (1999).
- 9 H. Kihira, A. Usami, K. Tanabe, et al., in *Electrochemical Soc. Int. Symp.*, edited by D. A. Shifler, T. Tsuru, P. M. Natishan and S. Ito (The Electrochemical Soc. Inc., Honolulu, 1999, Vol.99-26), p. 127.

1. 概要

界面から垂直に密に生えた高分子系を「高分子ブラシ」と言う。高分子ブラシは、新しい表面改質法として注目されており、撥水性・撥油性、摩擦、生体適合性、微粒子の安定化などへの応用が期待されている。機能発現を正しく理解するには静的および動的性質の正しい理解が不可欠である。親水鎖と疎水鎖をブロック的に結合した両親媒性ジブロックコポリマーを水面に展開すると単分子膜を形成し、親水鎖部分は水面直下で高分子ブラシを形成する。水面系では単分子膜を圧縮することにより容易にブラシ密度をコントロールでき、ブラシ構造とその変化を調査する絶好の系であり、また、細胞表面のモデルと見なすことも出来る。しかしながら水面下に形成された埋もれた構造であるので、*in situ*な構造解析は、反射率法が唯一の手段である。我々は、親水鎖部分が高分子電解質からなるイオン性両親媒性ブロックコポリマーを用いて、高分子電解質ブラシのナノ構造をXRとNRを相補的に用いることにより明らかとしてきた。高分子電解質ブラシは摩擦を大幅に低減させる作用があることが最近報告されたが、反射率測定により、そのナノ構造は単純なブラシ構造ではないことが明らかとなった。これは我々により世界に先駆け発見された事実である。

2. 当面する課題

気水界面高分子単分子膜およびその中の高分子電解質ブラシは図1のようなナノ構造を取っていることが系統的反射率測定により明らかとなった。水面上の疎水性高分子の層の下には、直接ブラシが形成されるのではなく、我々が「絨毯層」と名付けた親水鎖が密に詰まった厚さ15 Åほどの層がまず形成され、その下にブラシが形成される。ブラシが形成されるには、親水鎖長が十分長く、かつブラシ密度が十分高いことが必要で、その臨界値を満たさなければ絨毯層のみが形成され、ブラシは形成されない。この臨界ブラシ密度は、たとえば、弱酸性鎖では、図2のような鎖長依存性を示すが、強酸性鎖では依存性はない。このようなブラシ形成機構の差異とメカニズム解明、絨毯層がなぜ形成されるか、などが当該分野研究者の大きな今後の課題となっている。

また、スルホン酸基などを有する強イオン性のブラシでは、そのナノ構造が塩(NaCl)の添加により影響される場合と影響されない領域があることが分かり、その境界の塩濃度を臨界塩濃度と名付けた。この転移現象は、ブラシ層内外のイオン濃度の大小関係により説明できる。(図3)また逆に、膜を圧縮または収縮させると、塩の小イオンは、ブラシ内外へ移動する。換言すれば陽イオンのcatch and releaseができる。これらはいずれも動的過程である。

しかしながら、これら構造転移を動的に直接捉えた例は未だに存在しない。ブラシ鎖自身の呼吸モードなどの時間的揺らぎとともに、このような転移のダイナミクスは、ブラシが示す特性、たとえば低摩擦現象の発現機構と深く関わっていると考えられており、今後解明すべき大きな課題である。それを可能にするは、時分割反射率測定のみである。

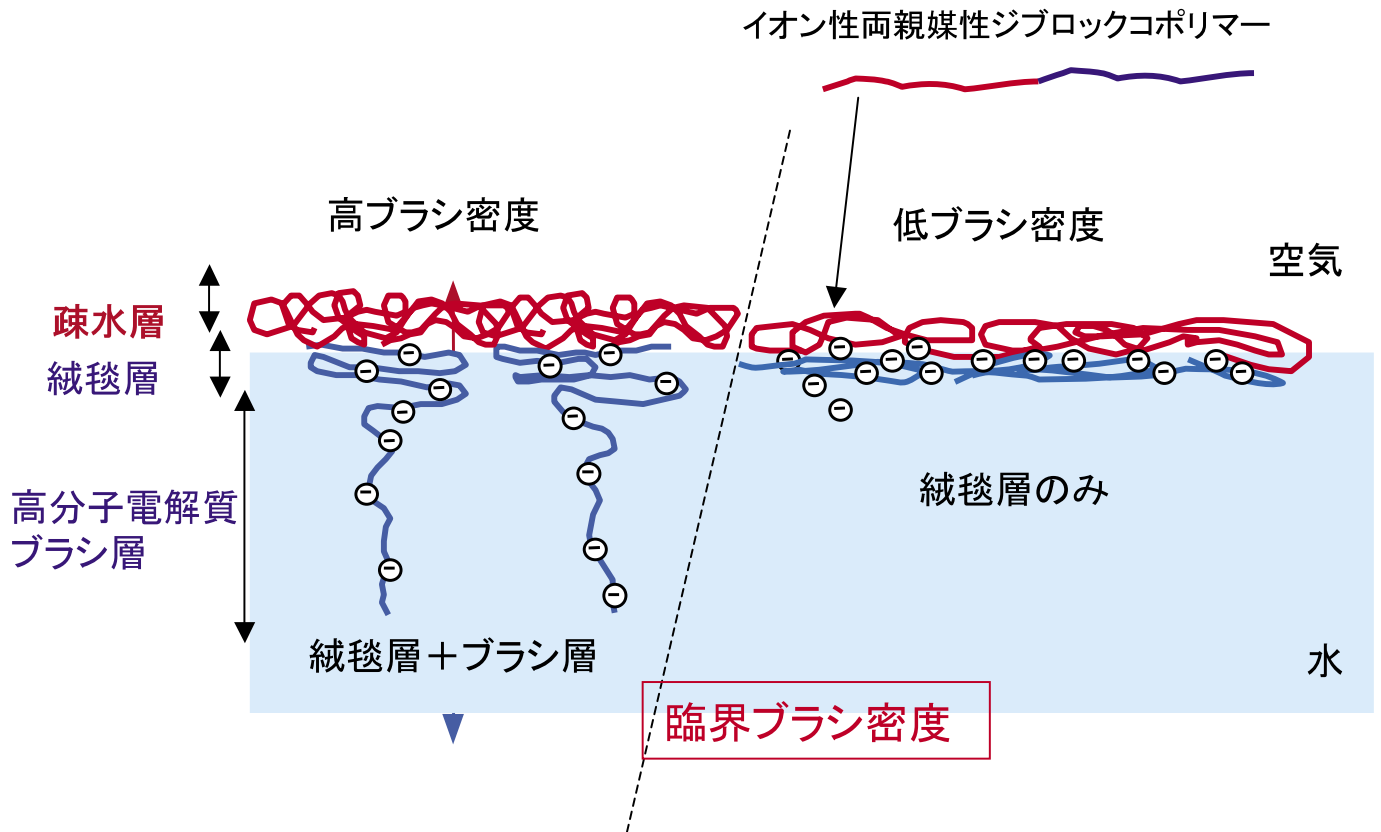


図1 イオン性両親媒性高分子水面単分子膜のナノ構造^{1,2)}

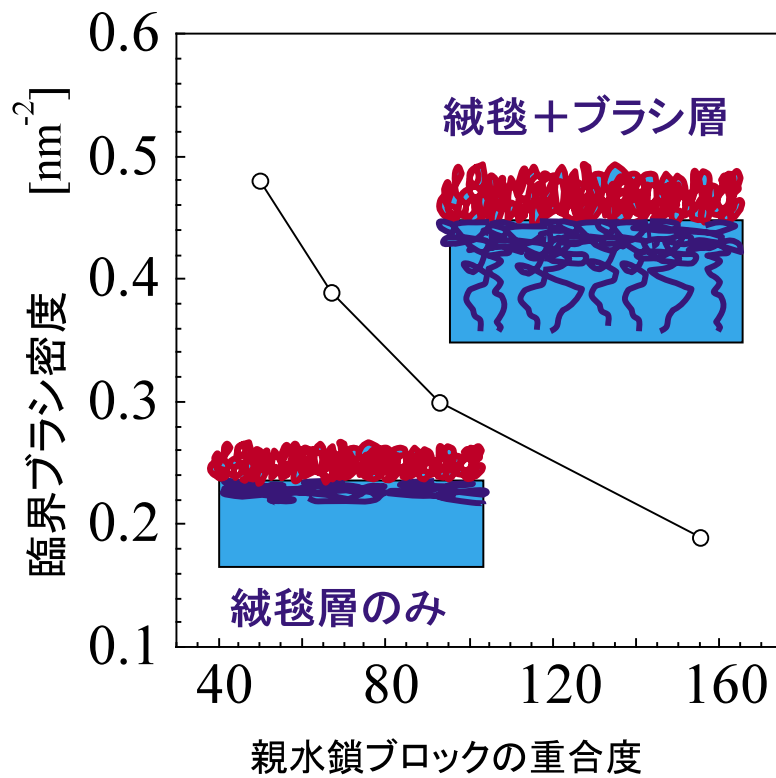


図2 構造転移を起こす臨界ブラシ密度の親水鎖長依存性^{3,4)}

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

以上のように、埋もれた界面に存在するイオン性高分子ブラシのナノ構造が定量的に明らかとなってきている。分子構造(分子量)やブラシ密度や塩濃度など物理化学的パラメータにより構造転移することも明らかとなっている。しかし、例えば前述の低摩擦性を理解するにも摩擦は動的過程であり、構造そのものの動的性質や構造転移のダイナミクスに関する知見が必須である。また、高分子ブラシそのものが、エントロピー効果と浸透圧効果の兼ね合いにより、動的に揺らいでいる(「呼吸効果」と呼ばれている)との説もある。したがって、機能性発現の理解や材料への応用を考える上では、ダイナミクスの情報を得る必要があるが、高分子系であるので、その時間スケールはそれほど早くないと予想される。XRで、ミリ秒からマイクロ秒程度の時分割測定ができれば、膜自身の揺らぎや、外部刺激に応答して構造転移する過程を追跡できると期待される。

一般の両親媒性高分子単分子膜は二次元相分離構造などは形成せず均一なため、短時間での測定を実現するため、ある程度ビームを大きくし強度を稼ぐことは問題はない。ただし、転移を確実に定量的に捉えるためには、時分割測定でも 10^{-6} ~ 10^{-7} のダイナミックレンジが必要であり、放射光に頼らざるを得ない。

なお、高分子ブレンド系で相分離する場合は、 μm の分解能が必要と考えられる。

4. 将来展望、波及効果

前述の「絨毯層」の発見は、全く予期・予知していなかった新しい発見である。実際、イオン性高分子ブラシの理論では、絨毯層の存在は未だに全く考慮されていないのが実情である。水面下にある界面ナノ構造を反射率法により、高精度の測定をし、厳密に解析した結果、この発見に至ったものである。高精度と「水面の直接観察」が重要な因子である。低分子単分子膜系でよくやられるように水面単分子膜を固体基盤上に移し取り乾燥させてAFM等で観察していたら、絨毯層とブラシ層は当然区別できず、発見には至っていなかった。反射率法で埋もれた界面を直接観察できることの意義は極めて大きいのである。静的なナノ構造は、系統的な反射率測定で明らかとなってきている。構造的な理解にとどまらず機能性や材料への応用を図るブレイクスルーのために、反射率によるダイナミクス測定が必要不可欠である。

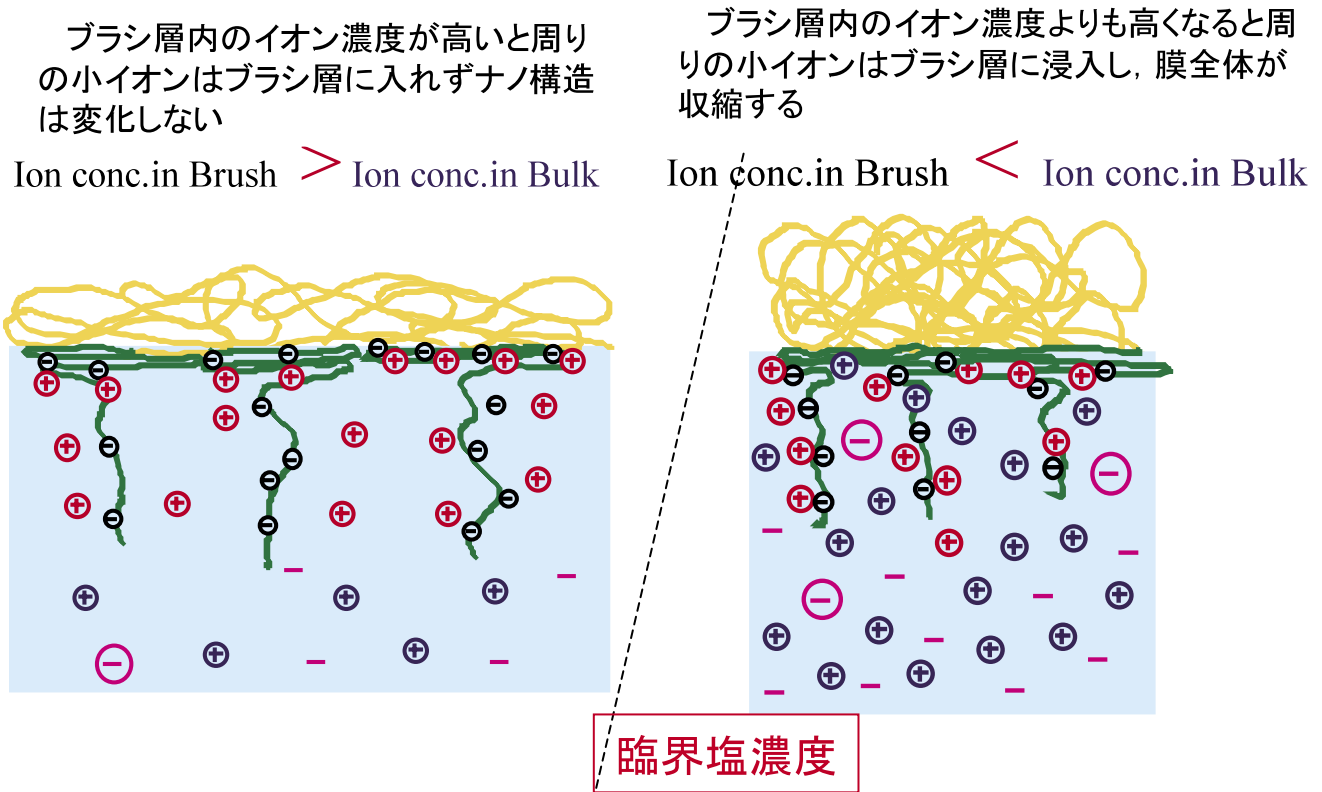


図3 添加塩イオンによる高分子電解質ブラシのナノ構造転移⁵⁾

参考資料

- 1) 松岡秀樹・松本幸三・毛利恵美子・Ploysai Kaewsaiha
水面高分子電解質ブラシの反射率法によるイメージング
高分子論文集、62(10), 449-457 (2005).
- 2) Emiko Mouri, Kozo Matsumoto, Hideki Matsuoka, Naoya Torikai
Nanostructure of "Carpet"-like Dense Layer/Polyelectrolyte Brush Layer in Block Copolymer Monolayer at the Air/Water Interface
Langmuir, 21(5), 1840-1847 (2005).
- 3) H.Matsuoka, Y.Furuya, P.Kaewsaiha, E.Mouri, K.Matsumoto
"The Critical Brush Density for the Transition between Carpet-Only and Carpet/Brush Double Layer Structures."
Langmuir, 21(15), 6842 - 6845 (2005).
- 4) H.Matsuoka, Y.Furuya, P.Kaewsaiha, E.Mouri, K.Matsumoto
"The Critical Brush Density for the Transition between Carpet-Only and Carpet/Brush Double Layer Structures.2"
Macromolecules, submitted.
- 5) Ploysai Kaewsaiha, Kozo Matsumoto, and Hideki Matsuoka
Synthesis and Nanostructure of Strong Polyelectrolyte Brush in Amphiphilic Diblock Copolymer Monolayers on Water Surface
Langmuir, 20(16), 6754 - 6761 (2004).

1. 概要

脂質分子を水面上に展開することによって形成される単分子膜は、生体二分子膜を一枚に引き剥がした構造をしていることから、しばしば、生体膜モデルとして、水中に分散させたタンパク質や酵素などの生体物質との相互作用の研究に用いられている[1,2]。例えば、フオスファチジルエタノールアミン (DPPE) とガングリオシド GM_1 からなる混合単分子膜へのコレラ毒素タンパク質の吸着構造を中性子反射率測定によって研究した例が報告されている(図1)[3]。この毒素は、5つのサブユニットBからなるドーナツ状のホールの中に、Aユニットが入り込んだ構造をしている。この毒素タンパク質の細胞内での毒性発現機構についてはかなり解明されつつあるが、細胞膜への吸着現象についてはよくわかっていない。著者らは、反射率測定による構造解析とモンテカルロシミュレーションの結果から、コレラ毒素は、膜の親水部に一旦吸着してから、脂質分子の配列の乱れにより生じた疎水的な場を利用して、Aのサブユニットを細胞内部へ侵入させるのではないかと結論づけている。

一方、水面上の展開単分子膜では、分子が数nmから数百 μm の範囲にわたって組織化したドメインが形成されることがある[4]。図2に、水面上単分子膜のブリュースター角顕微鏡 (BAM) による観察例を示す。(a)はステアリン酸展開単分子膜の圧縮前の観察像、(b)(c)はそれぞれグリセロール誘導体とシス型不飽和脂肪酸の展開単分子膜を圧縮しながら、二次元の液体状態(膨張相)から固体状態(凝縮相)への相転移領域で観察されたものである。これらの膜をさらに圧縮すると、水面は凝縮相で均一に覆われる。また、(d)は、 GM_1 とホスファチジルコリンの混合単分子膜で観察されたイメージであるが、興味深いことに、円形と線状の二種類の凝縮相ドメインが形成されている。

2. 当面する課題

水面上単分子膜におけるモルフォロジーは、BAMの開発[5,6]と普及によって、リアルタイムでその場観察できるようになった。しかし、BAMでは、膜面内における分子密度(膜厚)と分子配列の違いを明暗のコントラストとして定性的にとらえることができるものの、それらを定量的に評価するのは困難である。単分子膜研究における課題としては、ドメイン内外の領域における分子の状態を、いかにしてリアルタイムでかつ定量的に評価するか、ということが挙げられる。膜において異なる2相が形成され、それぞれの領域へのタンパク質の吸着挙動や状態は異なるらしい、ということがBAM観察によってわかっても、各領域における膜分子やタンパク質の厚み、配向・配列を定量的に知ることができないままでは、生体物質と膜の相互作用の分子レベルでの本質的な理解にはつながらない。分子配列・配向の定量的評価という点では、赤外分光測定やX線を用いた反射率・回折測定が最も強力な手法として挙げられる[7-9]。しかし、不均一膜に対しては、試料の広面積から得られた情報の中から各領域の情報を抽出する試みが続けられているものの、得られた結果にはかなりの不確かさが包含されることが多いため、実質上、均一膜が主な測定対象とされてきた。また、単分子膜にタンパク質が吸着する場合、吸着密度の増加にともなって、膜分子はもちろん、タンパク質の吸着構造も中間的な配列状態を経て終状態へ変化する可能性は充分あるが、これまではそれらを時分解で直接的に評価する手法がないことから、吸着前と吸着平衡後の界面構造のみが研究の対象となってきた。

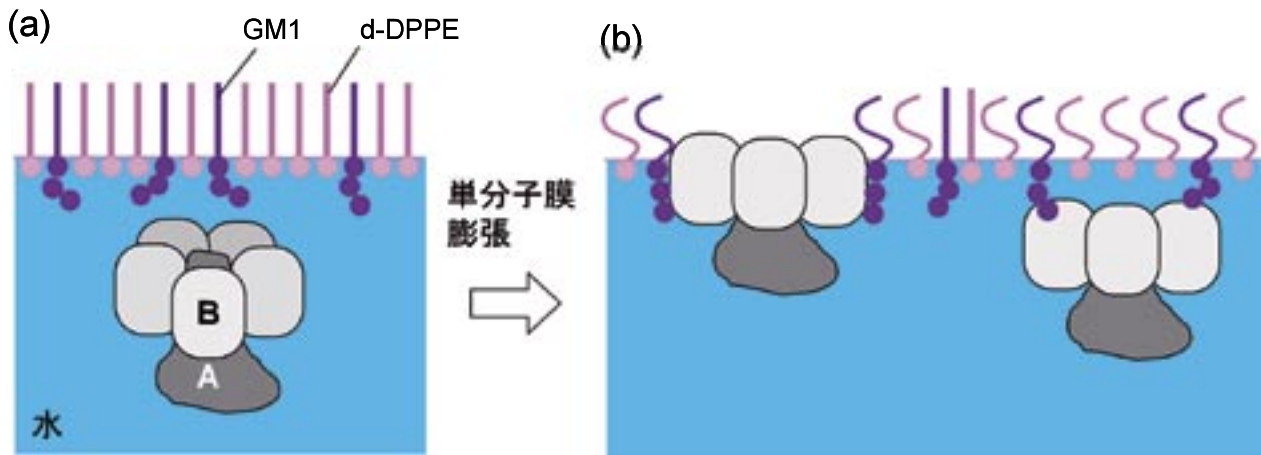


図1 コレラ毒素の脂質単分子膜への吸着を示す模式図

(a)吸着前 (b)吸着後。コレラ毒素を分散させた水の表面に混合脂質膜を展開し、一定表面圧に保つと(a)、コレラ毒素の吸着によって膜面積が増加する。この現象からは、毒素が単分子膜を押しつけて空気側に貫通することで膜を膨張させている場合と、膜分子の親水部に吸着することで分子配列を乱し膜を膨張させている場合が考えられる(b)が、NRの結果は明らかに後者を支持していた。

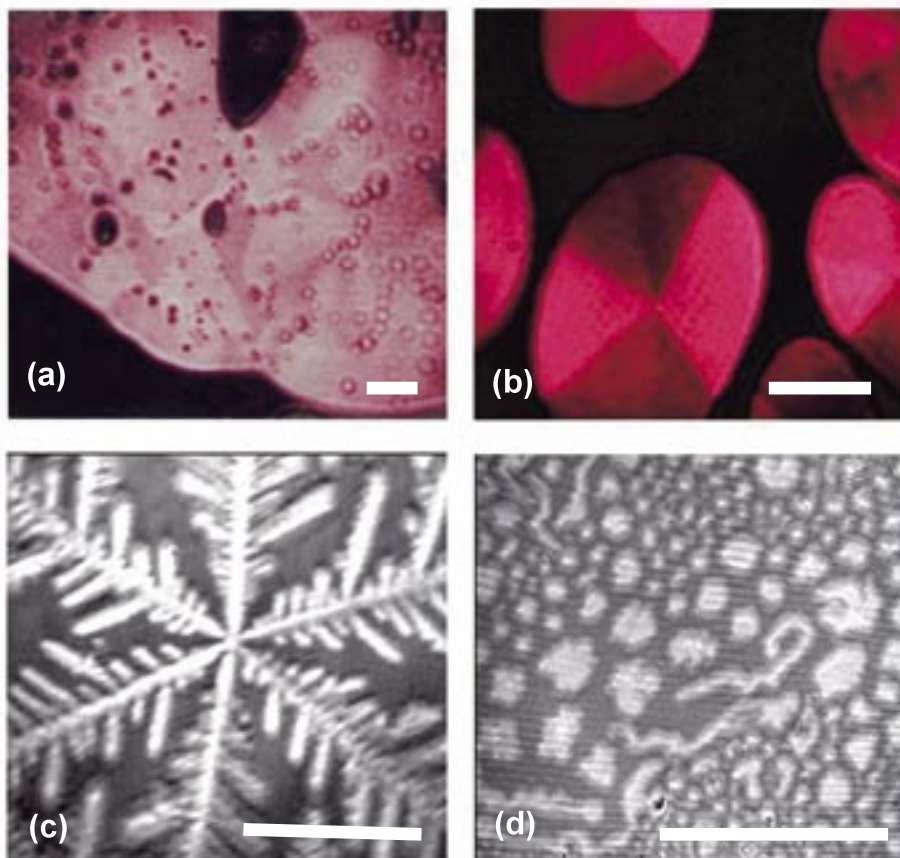


図2 展開単分子膜における自己組織化構造のBAMイメージ(バーの長さは100 μm)
 (a)ステアリン酸, (b)グリセロール誘導体, (c)シス型不飽和脂肪酸, (d)ガングリオシドGM1とフォスファチジルコリンの混合膜(モル比1:1)。観察像において明るい部分が凝縮相ドメイン、その周囲は膨張相である。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

水面上単分子膜の研究に関して言えば、X線や中性子による反射率法は、空気側にある疎水鎖部分から水中に埋もれた親水基部分まで、膜の深さプロファイルをオングストロームの分解能で精密に解析できる点、および単分子膜を固体基板に移行することなく、水面にあるがままの状態での場測定できるという点において極めて優れた手法である。しかしながら、面内に不均一性を有する表面やそこで起こるダイナミクスに対しては、現状では測定・解析は困難であり、これを解決することは単分子膜を生体モデル膜として用いた研究に対して、極めて重要な進歩をもたらすことになる。

実際の細胞膜では多種の脂質分子がさまざまな状態で共存し、場合によっては複合化することによって、種々の機能を発現していると考えられている。従って、生体膜モデルとしての水面上単分子膜に対しても、単一成分膜における単一状態のみではなく、膜分子の状態や組成の変化と生体機能分子の吸着能や吸着構造の変化の関係を詳細に検討する必要がある。すなわち、単一成分膜であれば凝縮相と膨張相、多成分の混合膜であれば相分離構造におけるそれぞれの相について、膜構造をキャラクタライズするとともに、その領域の特性に依存した生体機能物質の吸着の過程や吸着構造の違い、或いは生体物質の吸着による膜分子の配列・配向変化を定量的に調べる必要がある。これを可能にするためには、微小領域測定と時分解測定技術の確立が必須である。反射率測定におけるフットプリントのサイズを、単分子膜中に形成されるマイクロドメインのサイズである数十 μm から百 μm 以下に抑えることができれば、ドメイン内部とその周囲を別々に測定することができる。更に、単分子膜への生体機能物質の吸着は、多くの場合、数十分から数時間の時間スケールで起こることから、1分以下で測定できる技術が実現されれば、始状態と終状態の界面構造だけでなく、吸着に伴うダイナミックな諸現象を、膜の領域ごとにほぼリアルタイムで追跡できることになる。

4. 将来展望、波及効果

水面上単分子膜を生体膜モデルとして利用した研究は、実際の生体系では複雑すぎてわかりにくい現象を構成している過程の一つ一つを、単純化した系で着実に解明してゆこうとするものであるが、あまりにも実際の生体膜とかけ離れた系で研究をすすめても意味がない。BAMで観察された単分子膜のドメイン領域の内外における膜分子と吸着物質の配列・配向構造をリアルタイムで定量的にとらえることが可能になれば、これまで評価手法の欠如により成しえなかった、分子密度や組成の不均一性を含む、言うなれば「高度化された生体膜モデル単分子膜」を研究に適用できることになる。それによって、平衡に達した均一膜という限定された条件の下では得られなかった、タンパク質の吸着過程や膜分子の状態変化にともなった配列構造の変化(図3)、中間配列構造、吸着選択性といった新たな知見が得られるようになるものと期待される。それらの知見は、生化学現象の機構解明にとってきわめて重要な示唆を与えるだけでなく、例えば単分子膜への生体機能物質の吸着を利用したバイオミメティック材料の開発など応用分野の発展をも促すことになろう。また、生体膜モデル以外の単分子膜研究に目を向けても、水面における両親媒性分子の自己組織化現象の解明、更にはその組織化構造そのものや組織化による機能性原子団の配列構造を利用した機能性表面の構築など、微小領域の分子の状態をリアルタイムで定量評価することは、様々な効果をもたらすことになる。

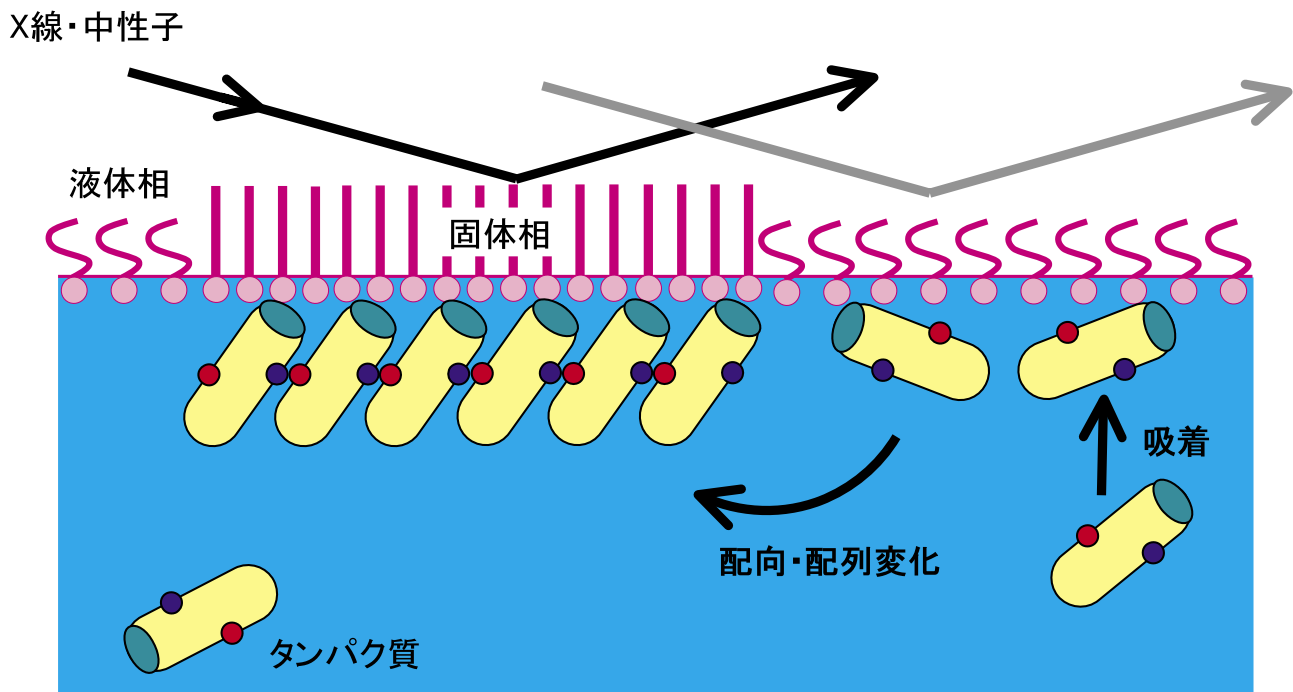


図3 水面上脂質単分子膜へのタンパク質の吸着を示す模式図

液体相に吸着したタンパク質は、単分子膜が固体相へ相転移すると、それに伴って再配列・配向するとしている。微小領域解析および時分解測定の利用を同時に活用することによって、(i) 脂質膜の相転移過程、(ii) タンパクの吸着過程 (iii) 膜の圧縮に伴う吸着タンパク分子の配向・配列の変化を、広い試料面積からの平均の情報としてではなく、その現象が起っている領域のみからの情報によってリアルタイムで測定・評価することができる。

参考資料

- [1] K. S. Birdi, *Self-Assembly Monolayer Structures of Lipids and Macromolecules at Interfaces*, Kluwer Academic / Plenum Publishers (1999).
- [2] R. Maget-Dana, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1462**, 109-140 (1999)
- [3] C. E. Miller, J. Majewski, R. Faller, S. Satija, T. L. Kuhl, *Biophysical Journal*, **86**, 370-3708 (2004).
- [4] N. Nandi, D. Vollhardt, *Chem. Rev.*, **103**, 4033-4075 (2003).
- [5] D. Hönig, D. Möbius, Ed, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4590-4592 (1991)
- [6] S. Hénon, J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 936-939 (1991)
- [7] P. Dynarowicz-Latka, A. Dhanabalan, O. N. Oliveira Jr., *Advances in Colloid and Interface Science*, **91**, 221-293 (2001).
- [8] J. Als-Nielsen, H. Möhwald, Synchrotron X-ray Scattering Studies of Langmuir Films, in *Handbook on Synchrotron Radiation Vol.4*, Ed. S. Sbash, M. Koch, E. Rubenstein, Borth-Holland (1991).
- [9] M. Schalke, M. Lösche, *Advances in Colloid and Interface Science*, **88**, 243-274 (2000)

1. 概要

タンパク質は、生命を担う最も重要な物質のひとつであり、また、その機能の発現には固有の立体構造の形成が必須であることが知られている。タンパク質は、化学的には鎖状の高分子である。そのひも様の分子が、いかなる分子機構を経て自ら折りたたみ、最終的にどのような立体構造になるのかという疑問は、フォールディング問題^{1),2)}と呼ばれている。折りたたみ構造は単にアミノ酸の配列を見ただけでは予測できず、また多くの病気はタンパク質の不良フォールドによって発現するため、フォールディング問題を解決することが分子生物学あるいは医学を飛躍的に発展させるといっても過言ではない。これまでタンパク質のフォールディングのin vitroな研究では、溶液中のpHを調節したり、変性剤を加えた時に起こる溶液中でのタンパク質の構造変化を観測してきた。

一方、タンパク質は、水中では疎水性のアミノ酸残基を内側に、親水基を外側に向けた構造をとることから、気液界面では疎水基を気相側に向けた構造にアンフォールドすることが予測される。よって、タンパク質の気液界面への吸着過程での構造変化をリアルタイムで観測することができれば、従来とはまったく新しい側面からフォールディング機構の解明に迫ることができると思われる。

2. 当面する課題

タンパク質のフォールディング機構を理解するためには、フォールディング過程の特徴に関する実験データを得ることが必須である。フォールディングはせいぜいミリ秒程度で完了するため、その過程を追うことは非常に難しい。

現在用いられている測定法(図1)には、NMRによって溶媒とタンパク質のH/D交換速度を測定する方法(交換速度がタンパク質の折れたたみ度に依存)や、分光学的手法(CD、蛍光、etc)によって局所的なコンフォメーションの変化を追跡する方法、X線小角散乱によってタンパク質分子全体の大きさや形の変化を追跡する方法などがある。またタンパク質のフォールディング反応を開始するためには、迅速混合法、温度/圧力ジャンプ法などが使われている²⁾。

近年、迅速混合のできる連続フローセルと放射光を組み合わせ、X線の照射位置をずらすことで反応経過時間を変えるという工夫をすることにより、ミリ秒の時分割X線小角散乱測定が可能になった³⁾。しかしながら、X線小角散乱では、タンパク質の3次元構造を1次元に投影したものしか観測できないため、タンパク質の構造を球や楕円体と言った簡単な剛体でしか捉えられないという欠点がある。

一方、最近、中性子反射率測定によって、ラクトフェリン水溶液表面のアンフォールド構造が明らかになった(図2⁴⁾)。反射率測定で得られる表面深さ方向の密度プロファイルは2次元表面を1次元に投影したものであるため、小角散乱よりも、より詳細な情報が得られる。

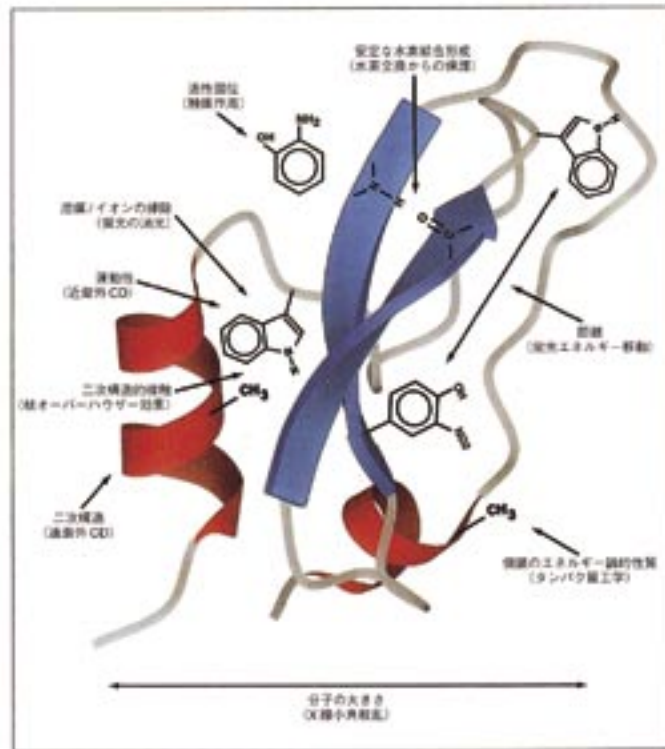


図1 秒からミリ秒の範囲の時間分解能を持つ生物物理学的手法
(文献2より引用)

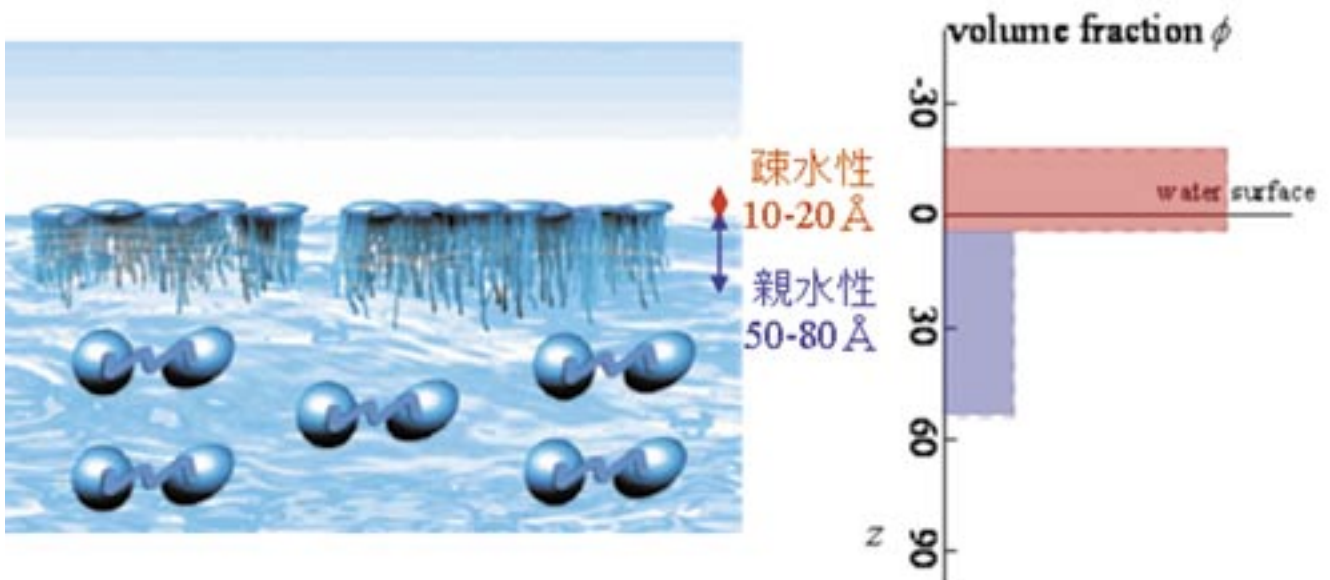


図2 ラクトフェリンの水溶液表面でのアンフォールド

気液界面では疎水性のアミノ酸が気相中に突き出し、親水性基が水中に長く伸びたアンフォールド構造をとる。中性子反射率測定により観測⁴⁾

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μ m以下 ②1~100 μ m ③100 μ m~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

気液界面におけるタンパク質のアンフォールド構造の観測例は少なく、かつそれらはどれも平衡状態のものばかりである。動的表面張力の結果によれば、ラクトフェリンが気液界面に吸着し平衡状態に達するまで1時間ほどかかる。この時間内にタンパク質は拡散 \Rightarrow 液面への吸着 \Rightarrow アンフォールド \Rightarrow タンパク質同士の凝集という過程をとる。気液界面でのタンパク質のアンフォールドが溶液内部と同じタイムスケールで起こっているとすれば、1sec以下の時間分割測定が必要である。一方、溶液内の測定に用いられるような液体表面フローセルの開発によって、1分以内の時間分解能で測定を実現できる可能性もある。

気液界面は気相側が疎水性、液相側が親水性という非対称な環境にあるため、このときの構造変化は、表面深さ方向には水との相互作用、表面内には疎水性相互作用が現れる(図3)。よってX線反射率測定(XR)で得られた表面深さ方向の密度プロファイルはタンパク質の水との相互作用を反映する。一方、XRと同時に水平面内の回折(GIXD)を観測することによって、タンパク質の疎水性相互作用も見ることができる。同時測定により、タンパク質のフォールディングの駆動力がタンパク質内部の疎水性相互作用にあるのか、水との相互作用にあるのかを見極めることができる。

以上より本研究では、XRの迅速化と、GIXDとの同時測定を実現することが必要である。

4. 将来展望、波及効果

この手法は、これまで溶液内で観測していたタンパク質の(アン)フォールディング過程を気液表面から眺めるといふ、非常にユニークな研究であるというだけでなく、現在タンパク質のフォールディング過程の研究の主流となっているX線小角散乱法と比較して、得られる構造が2次元であること、相互作用を分けて議論できることが優れている。

現在、タンパク質の立体構造はX線結晶構造解析・NMR・電子顕微鏡などを用いて精力的に決定されている。新しいタンパク質の構造を予測するには、既知構造データベースを検索し、同一アミノ酸残基率が25%以上の候補を探索して比較するという、あくまでも経験的な手法がとられている。よって、タンパク質の折りたたみの過程が物理化学的観点から理論的に理解されれば、立体構造の予測が格段に容易となるだけでなく、将来的には、次々と合成される新たなタンパク質の構造を実験的手段を経なくとも知ることができるようになるであろう。

また、本研究ではタンパク質の水との相互作用を明らかにできることから、以前から抱かれていた、結晶構造解析で得られた立体構造が果たして水溶液中のものと同じであるかどうか、という疑問に答えを出すことができるはずである。

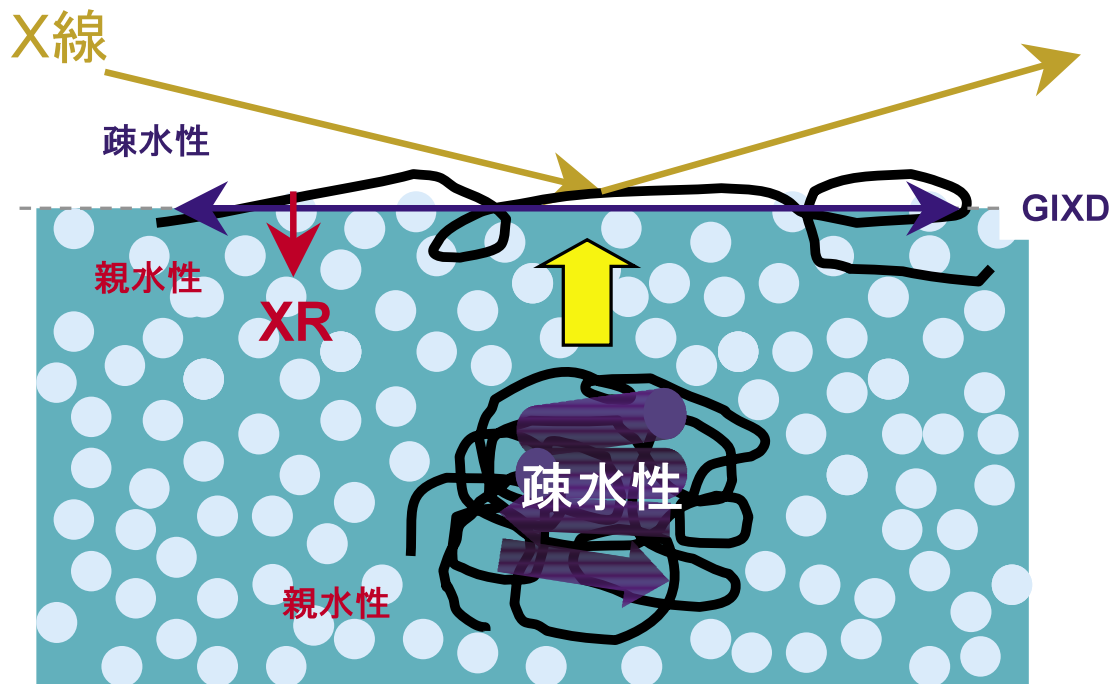


図3 タンパク質のフォールディング機構の解明

Quick XRとGIXDを併用することで、タンパク質のアンフォールドの駆動力が水との相互作用(表面深さ方向に伸びる速度)なのか、タンパク質自身の疎水性相互作用(弱ければ表面内に広がっていく)なのかを見極めることができる。

参考資料

- 1) 中村春木、有坂文雄、「タンパク質のかたちと物性」、共立出版(1997)
- 2) R. H. Pain編、「タンパク質のフォールディング」、Springer (2002)
- 3) Akiyama, S., Takahashi, S., Kimura, T., Ishimori, K., Morishima, I., Nishikawa, Y. & Fujisawa, T., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 99, 1329–1334 (2002).
- 4) J. R. Lu, S. Perumal, X. Zhao, F. Miano, V. Enea, R. R. Heeman , and J. Penfold, *Langmuir*, 21,3354–3361 (2005).

1. 概要

有機電界効果トランジスタ(OFET)など有機半導体をベースとした電子デバイスの研究は、薄型軽量性に優れフレキシビリティが高い、可溶性材料であるためプリンタブルであり画期的なデバイスプロセスの革新が期待される等の理由から近年盛んになってきている。OFETを用いた有機TFTの研究は、経済産業省の2つのプロジェクト(高効率有機デバイス研究開発PJ、超フレキシブルディスプレイ部材開発PJ)を始め、産学官が一体となって研究開発を推進している最中である¹⁾。OFETのデバイス構造は図1に示すように極めてシンプルであるが、数多くの界面を制御することが求められる。デバイス特性を向上するために、各々の界面の電子状態やナノ構造を詳細に調べ、全ての界面を制御することが重要である。

2. 当面する課題

OFETにおける界面ナノ構造、即ち積層薄膜の界面を研究することの重要性は現在指摘され、その流れの中でOFETの電荷移動度に関して、単結晶および薄膜結晶での相違、分子配向による相違、グレインサイズへの依存性などが明らかになりつつある。

有機半導体Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)の配向に関する研究²⁾では、図2の様にチオフェン環のスタッキングしている方向、即ち π 電子が重なる方向でキャリアが最も流れやすい。そのチオフェン環が基板に垂直配向した際、そのスタッキング方向とチャネルが平行になり高移動度となることが明らかになった。また、高分子特有の数十ナノメートルのフィブリル状の凝集構造をGISAXS(図3)により観測して、分子量が大きくなるに従ってある程度まではそのサイズが大きくなり、移動度が上がることを確認した³⁻⁵⁾。

有機半導体のチャネルの厚みは界面数分子層、10ナノメートル程度であり、その構造でOFET性能が決まると言われている。その界面ナノ構造での結晶の微細構造、グレインサイズ、分子配向などを明らかにすることが性能向上への全ての鍵となる。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

数百から数千の有機TFTアレイを構築する際、個々のTFTのサイズは数十マイクロンとなる。そこで、数十マイクロンの微細なプリンタブルプロセスでは、アレイの中の歩留まりの問題が重要となる。マイクロプローブによる微小領域の測定は、約100 μm 間隔に並んだ数十 μm 平方の個々のTFTの有機半導体層の評価を可能にし、歩留まり解析への活用が期待される。また、材料選択性の極めて幅広い有機TFTの研究では、早急に有機半導体のスタンダードを絞り込むことが必要であり、有機半導体材料のスクリーニングの為に数多くの評価が可能なハイスループット化も重要である。

4. 将来展望、波及効果

当該技術の高度化により、有機TFTにおける界面ナノ構造が明らかになり、溶液プロセスへのフィードバックにより高性能化に向けた高結晶化および分子配向制御の指針が確立される。例えば、インク溶液を用いるために真空プロセスに比べて歩留まりの悪い溶液プロセスで、材料毎に溶媒や乾燥条件などプロセス最適化が進み、高安定かつ高移動度デバイスの実現へ向けた研究が加速されることとなる。埋もれた界面ナノ構造のスタンダードな非破壊評価技術として、有機TFT開発の必須のツールとして活用されていくことが期待される。

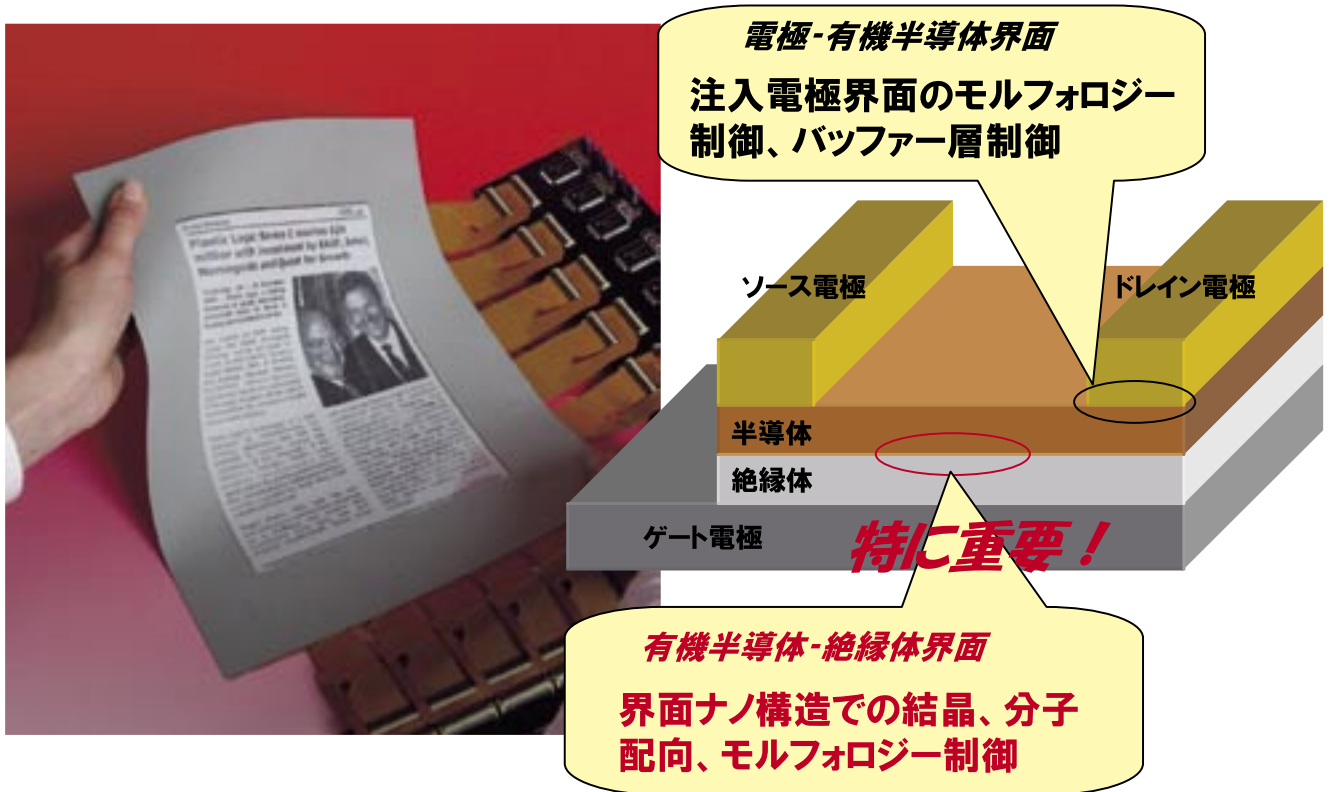


図1 OFET利用のディスプレイ、および界面ナノ構造に関するOFETの課題

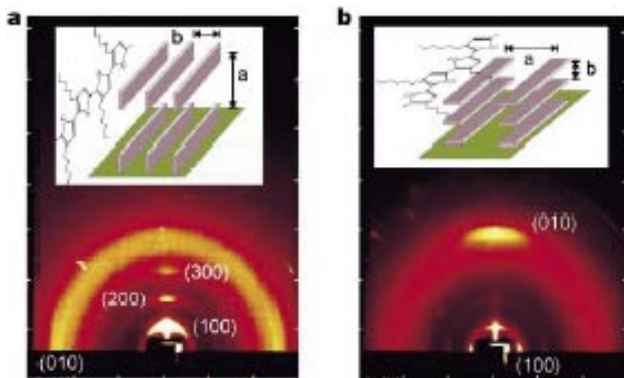


図2 P3HT薄膜の分子配向の評価²⁾

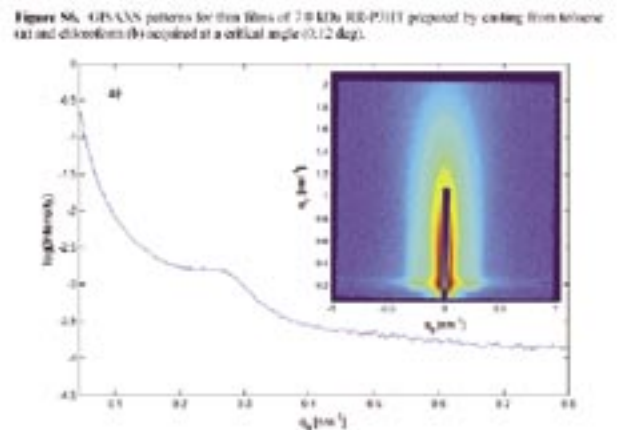


図3 P3HT薄膜の結晶サイズの評価³⁾

参考資料

- 1) 例えばNEDO有機EL関連プロジェクトにおける解説については以下のWeb Siteを参照。
http://www1.infoc.nedo.go.jp/kaisetsu/ele/el02/el02_p.html
- 2) Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers., H. Sirringhaus, M. M. Nielsen (DESY, Risoe Nat. Lab.), et al, Nature, 401, 685-688, 1999.
- 3) Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Field Effect Transistors., R. Zhang, D. M. Smilgies (CHESS), et al., J. Am. Chem. Soc., 128, 3480-348, 2006.
- 4) Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene), A. Zen, U. Pietsch (ESRF, Univ. Potsdam), et al, Macromolecules, 39, 2162-2171, 2006.
- 5) Highly Oriented Crystals at the Buried Interface in Polythiophene Thin Film Transistors., R. J. Kline, M. Toney (SSRL), et al, Nature Materials, 5, 222, 2006.
 (アンダーラインは、放射光関連研究者およびその研究拠点を示す。)

1. 概要

現代社会においてテレビやパソコンのモニタなどの情報表示用素子は、人間と様々な媒体を繋ぐインターフェイスとしての中核をなすことは周知の事実である。とりわけ、ここ5-6年は表示装置の薄型化が進み、液晶・プラズマを用いたものが従来のブラウン管に代わろうとしている。有機EL(エレクトロルミネッセンス)は、次世代の薄型モニタとして、その可能性をかなり以前から期待されてきた¹⁾。有機物であるために、曲げたりすることが可能なフレキシブルディスプレイや電子ペーパーの製作が可能なことや、液晶などと比べると自発光素子であることから応答速度が速く動画に最適なことが利点として挙げられる²⁾。

2. 当面する課題

有機ELの実用化に向けた大きな課題は、その寿命が10000時間程度しかない点である。寿命の指標は素子の輝度の低下であるが、これは液晶ディスプレイの寿命に比べ桁程度悪く、テレビなど長時間使用する機器の開発を目指す場合、必ず克服しなければならない課題である。但し、この点は年々向上しており、解決されるのは時間の問題との見方もある。一方、輝度の低下とは別に素子の劣化に伴う色変化があり、こちらがより深刻な問題ともされている。これら劣化の原因として挙げられるのが異物の混入、ボイドや粒界などの欠陥、汚れやごみの付着による基板表面状態の悪さ、局所的な結晶化、拡散など薄膜自体や界面の構造変性に伴うものが有力とされており³⁾、原子間力顕微鏡、X線光電子分光、飛行時間型二次イオン質量分析など様々な分析法で評価されているが⁴⁾、詳細な原因の特定には至っていない。これを解明するためには、実際に発光時における膜構造の変性過程を動的に評価する必要があるが、そのような測定例は皆無である。唯一、X線反射率を用い有機EL薄膜の熱処理による変化を測定した例はある⁵⁾。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

有機ELに用いられる有機材料の多くは、アモルファス状態で層を形成するものが殆どであり、電荷注入による局所的な温度上昇に伴う結晶化が生じる可能性が十分にある。これより結晶粒が形成され、有機-無機もしくは有機-有機界面の密着性が悪くなり、素子の劣化に繋がることは予測できる³⁾。このような界面の評価には、X線・中性子線反射率法は適した手法の一つである。劣化過程の非破壊分析を行うためには、発光時における反射率の時分割測定を行う必要があるが、一方で、素子の劣化は薄膜全体に均一的に起こるのではなく、ダークスポットと呼ばれる非発光エリアが最初に発生し全体に広がっていく。(封止した素子における変化は日単位のオーダーである)このため、ダークスポットが視認できるmmオーダーの微小領域が観測できる反射率法の高度化はキーとなるものである。

4. 将来展望、波及効果

上述したよう高度化させたX線・中性子線反射率法を有機EL薄膜に適用することにより、どのような膜・界面構造を持った場所にダークスポットが生じるのか、その相関性が明瞭に提示される。このことは、安定した有機EL素子の開発に指針を与えられる極めて貴重な知見となり得る。有機EL産業は、2010年に1,500億円市場になると予測され、その後も成長が見込まれている。産業界に与えるインパクトは大きい。

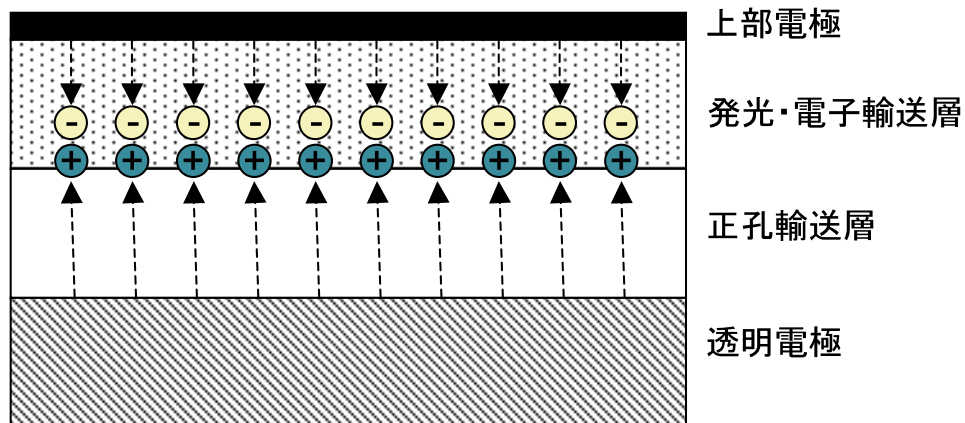


図1 有機EL素子の構造

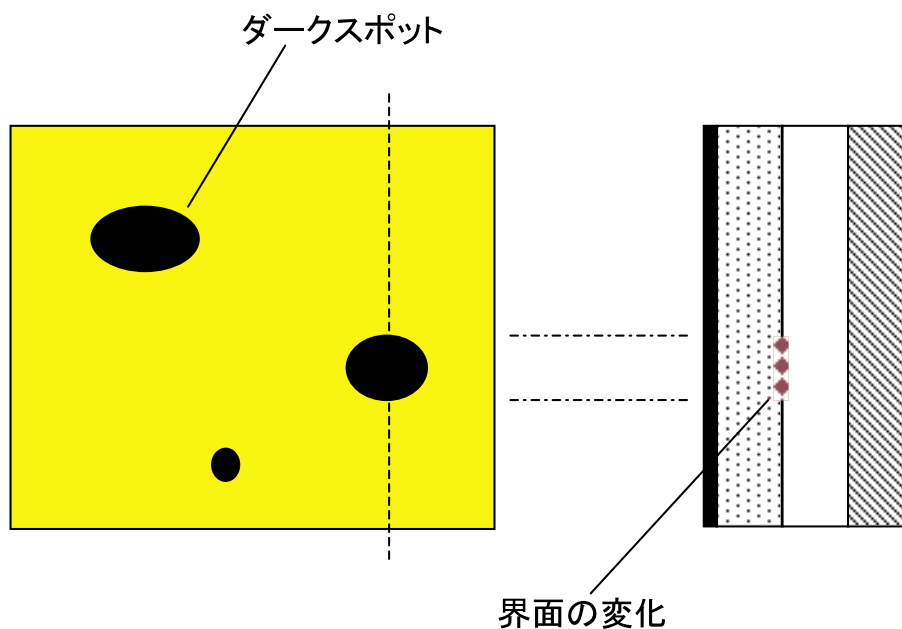


図2 発光過程におけるダークスポットの発生と予測される界面構造の変化

参考資料

- 1) C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989).
- 2) 時田澄男 他 著「有機EL材料とディスプレイ」シーエムシー出版(2001年).
- 3) <http://www3.kyoto-su.ac.jp/liaison/sankangaku/seeds/1005.html>
- 4) A. Murase, T. Mitsuoka and N. Isomura, R&D Review of Toyota CRDL Vol.37 (2002).
- 5) K. Orita, T. Moriyama, T. Horiuchi and K. Matsushige, Synthetic Metals 91, 155 (1997).

1. 概要

21世紀に入り、今後燃料電池の本格的な普及期を迎えようとしており、また太陽電池やリチウムイオン電池等がモバイル機器を中心にますます応用分野を拡大する傾向にある(図1)。電池の最も基本的なキーテクノロジーの1つは、電極・電解質界面の設計、制御に関するものであるが、詳細な機構はあまりよくわかっておらず、経験の蓄積にもとづく定性的理解に依存する傾向が強い。新たなブレークスルーを見出すためには、それを超える「何か」が必要である。

2. 当面する課題

色素増感型太陽電池(図2)の原理は、光を吸収した色素が放出した電子が透明電極上に密着された TiO_2 、 ZnO 等の半導体薄膜/微粒子層を介して高速に伝達され、外部回路で取り出されるというものである(図3)。各層の厚さが適切でなかったり、界面の密着性が不良であると、電子伝達の抵抗となり全体の反応効率が低下すると考えられる。また、半導体電極のラフネス、微粒子電極の場合には粒径や粒子密度も電極の活性に大きな影響があると想像される。さらに、色素の吸着構造も電荷の受け渡しの効率に関係があると言われている。こうした経験的、あるいは定性的には信じられている電池内でのさまざまな事象を、特にもっとも重要と考えられる界面構造を定量的な解析を通して解明することは、重要性は明らかであるが、有効な研究手段がほとんどないため、なかなかなされてこなかった。非破壊的に電池の反応中に生じる界面の原子スケールでの構造変化を観察することは、電池の今後の発展のために欠かせない、まさに焦眉の課題である。また、最近ではナノワイヤを用いた電極の報告もあり(図4)、ナノスケールのモフォロジーの評価も重要な課題になりつつある。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

① $1\mu\text{m}$ 以下 ② $1\sim 100\mu\text{m}$ ③ $100\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ ④ $1\text{mm}\sim 1\text{cm}$ ⑤ 1cm 以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

① 1sec 以下 ② $1\text{sec}\sim 1\text{min}$ ③ $1\sim 10\text{min}$ ④ $10\text{min}\sim 1\text{H}$ ⑤ 1H 以上 ⑥特になし

電極/電解質界面の電子伝達過程そのものはきわめて高速であり、直接観察は困難であるが、ミリ秒～秒程度の界面における物質移動に伴う構造変化を観測できれば、電池に関する多くの未解決問題への最も重要な手がかりが得られると期待される。電池の反応中に界面のラフネスの変化があると考えられるので、反射率の減衰をみるため強度範囲は4桁程度測定できると有用である。

電圧-電流特性と反射率の同時測定を行う必要がある。太陽電池の評価には、光応答との同時測定を行うことになる。これらの測定と反射率測定を同期させるようにする。また、試料セル周辺にこれらの測定機器が配置できるような十分な空間が必要である。

測定領域は、初期段階では mm^2 程度の領域の平均値が得られることが目標である。次段階では、実用的に大きな電極について局所的な異常電流などを評価するため、更に1桁高い空間分解能で不均一な界面構造をイメージングする技術が必要になると考えられる。

4. 将来展望、波及効果

電子伝達系に関する界面構造の研究はその重要性が指摘されて久しいが、まだ多くの問題が未解決のままである。荷電粒子の吸着と電荷移動が起こる界面の結晶方位、結晶化度、ラフネスの影響などが明らかになれば、電池のみならず、他の電子伝達を利用するデバイスの材料の最適化や新材料の開発にも貢献できる。

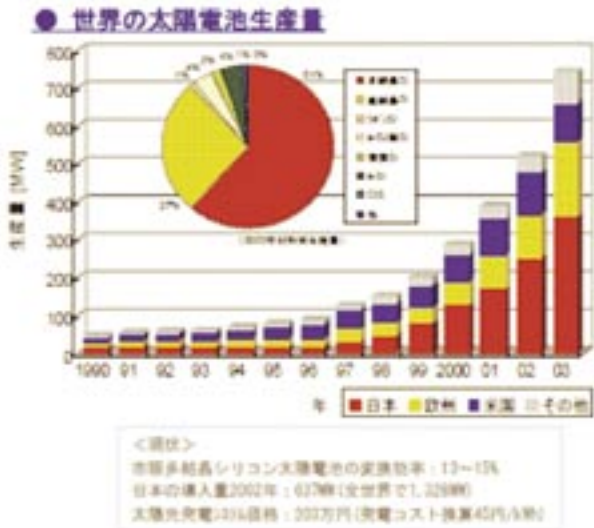


図1 太陽電池の生産状況¹⁾
 シリコン系を中心に近年急激に生産量が増加しており、
 今後更に需要が見込まれる。

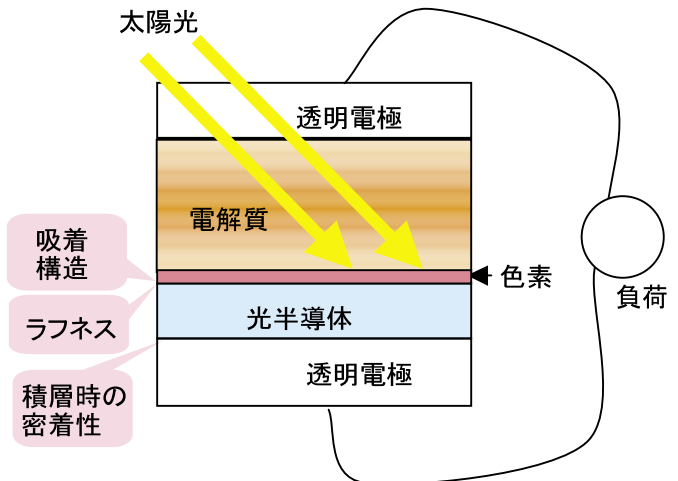


図2 色素増感太陽電池の構造
 半導体電極の形成する界面の構造が
 性能向上の決め手になる。

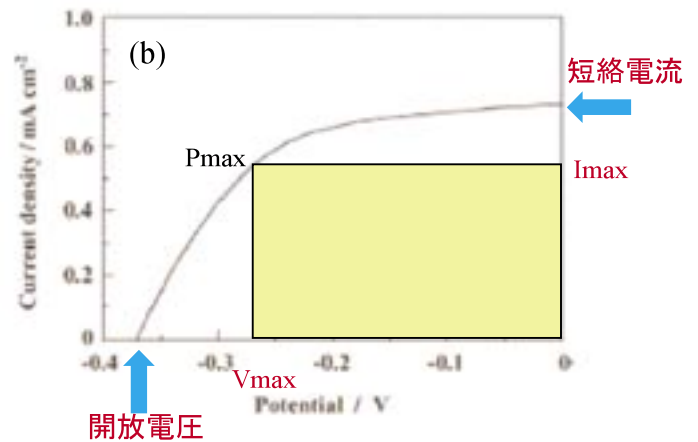
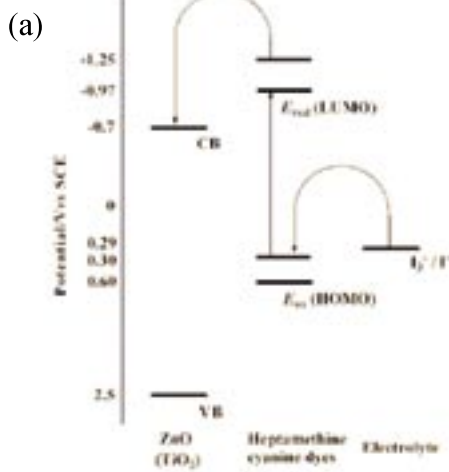


図3 ZnO電極を用いた色素増感太陽電池の評価²⁾
 (a) 電極反応電位の模式図 (b) 電圧-電流特性

P_{max} を電池の最大出力、入射光の
 パワーを P_{in} とすると、面積 S の電池の変
 換効率は $\eta = V_{max} \times I_{max} / P_{in} \cdot S$ で与え
 られる³⁾。図中 P_{max} を模式的に示す。

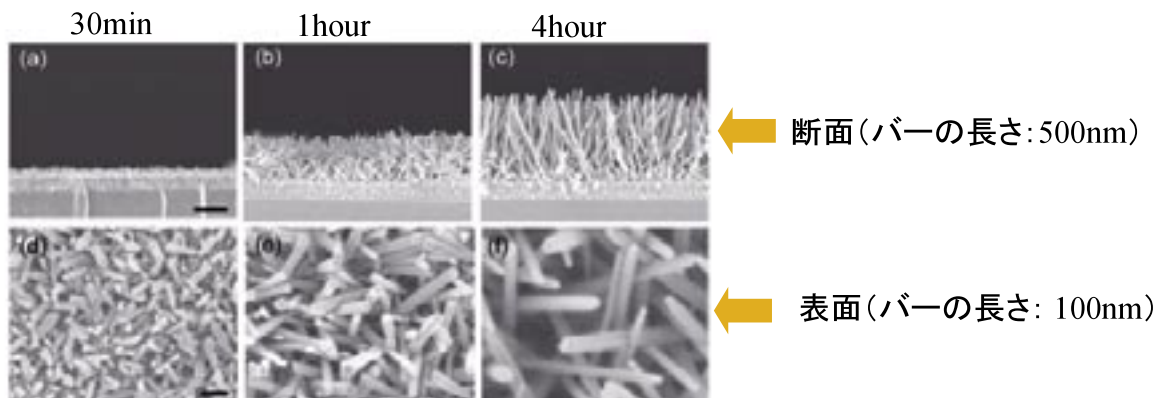


図4 透明電極上に成長させたZnOナノワイヤーのSEM像⁴⁾

参考資料

- 1) 2030年に向けた太陽光発電ロードマップ(PV2030)、(独)新エネルギー・産業技術開発機構、2004年
- 2) Masaki Matsui, Yoshimi Hashimoto, Kazumasa Funabiki, Ji-Ye Jin, Tsukasa Yoshida, Hideki Minoura; Synthetic Metals 148 (2005) 147-153
- 3) 電池便覧(第3版)、丸善、2001年
- 4) J B Baxter, A M Walker, K van Ommering and E S Aydil, Nanotechnology 17 (2006) S304-S312

1. 概要

薄膜の相変態は、バルクとは異なる挙動を示すことが多い。その機能を制御すれば、材料を智能化させることもできる。感温性高分子材料では、相変態によって表面が親水性あるいは疎水性に変化する。これを用いると、材料の接着特性を温度によって制御することができ、様々な分野への応用が可能になる。例えば、Poly(N-isopropylacrylamide) (NIPAM) は体温に近い32°Cで相転移が生じ、疎水性の高温相から親水性の低温相へ変化することから、細胞シートの培地として実用化が進められている。

2. 当面する課題

感温性高分子¹⁾ (図1) は実用的な応用への関心から研究が進められている。薄膜のNIPAMの相変態では、疎水性／親水性の強さは膜厚によって異なると言われている。薄い膜では疎水性の下地との相互作用が表面にまで影響し、高温相で表面の疎水性が強く現れるが、他方、厚い膜では界面からの影響が小さくなるので、疎水性が弱くなるとされている^{2,3)}。しかし、実際の界面の構造は、特に定量的には、ほとんどわかっておらず、接着の機構は未解明である。温度変化と界面構造の関係をj知することは、相変態のメカニズムを明らかにし、接着性を制御する上できわめて重要である。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

表面相変態の研究には、Ni₃Alの表面マルテンサイト変態の挙動を調べた例などがある。温度を逐次的に変化させてX線反射率を測定しており、表面の相変態がバルクとは異なることが明瞭に示されている⁴⁾。しかし、相変態のような非平衡状態の研究では、速い温度変化を与えたときの構造・形態の変化をリアルタイムで観察することが本質的に重要であり、測定時間は数秒から1秒以下にできることが望まれる。温度が均一な領域を測定するため、照射面積は大きくない方がよい。

全反射領域近傍のプロファイル解析が重要なので、強度範囲は3桁程度あれば十分である。臨界角近傍のプロファイルを精密に測定するため、角度分解能はできるだけ高いことが望まれる。

4. 将来展望、波及効果

界面の濡れ性と密着性の問題は、コーティングから薄膜積層構造に至るまで様々な分野で重要とされているが、動的な状態を、非破壊的かつ定量的に評価する手法は殆どない。反射率法で密着性をもつ界面形成過程を解析することが可能になれば様々な材料系で応用が期待される。

界面の密着性とはなにか、という根本的な問題に光を投げかけるサイエンスの展開も可能になる。

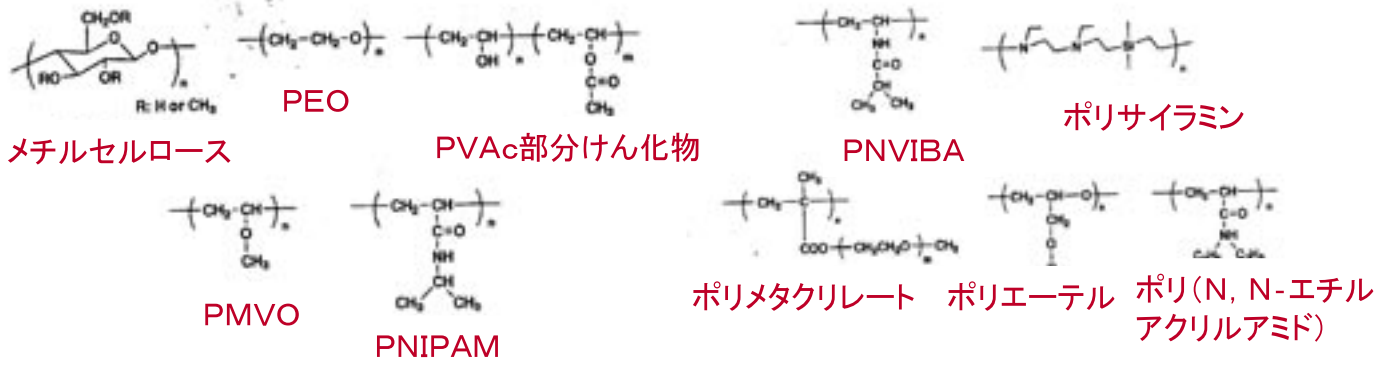


図1 感温性高分子の例¹⁾

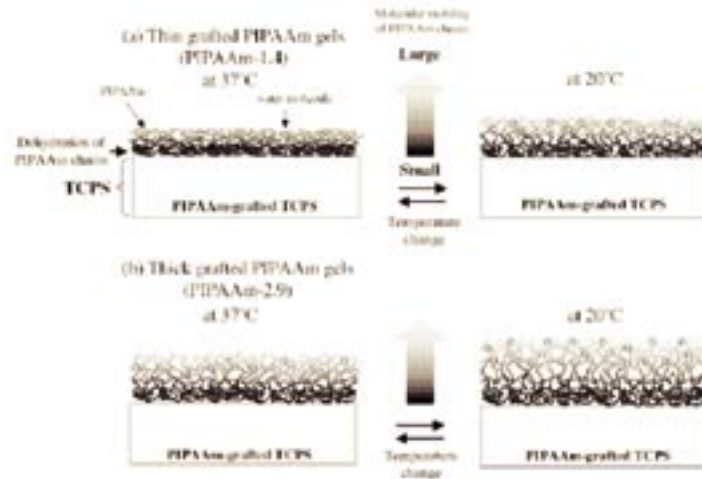


図2 感温性高分子の薄膜化²⁾

薄い膜は37°Cで疎水性になるが、厚い膜では高温でも水分子を取り込む。これは、下地と薄膜とのなす界面の構造が表面に影響しているためと考えられる。

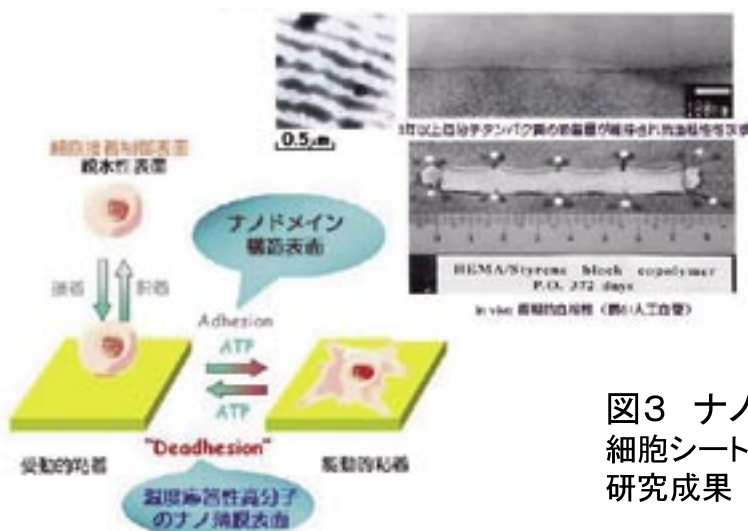


図3 ナンバイオインターフェイスの形成³⁾
細胞シートの培地に利用される NIPAM 薄膜の研究結果

参考資料

- 1) 柴山充弘、梶原莞爾 監修:『高分子ゲルの最新動向』シーエムシー出版 2004
- 2) Y. Akiyama, A. Kikuchi, M. Yamano, T. Okano; Langmuir, 20(13), 5506-5511, 2004.
- 3) Japan Nanonet Bulletin, 64号、2004年
- 4) U. Klemradt, M. Fromm, G. Landmesser, H. Amschler and J. Peisl, Physica B 248, 83-89 (1998).

1. 概要

化学反応の進行に時間的、周期的なパターンを生じる振動反応は、1951年に発見された Belousov-Zhabotinsky(B-Z)反応に始まり多数報告されている。最近では、触媒系やゲルなどでも自律振動が生じることが発表されている。しかし、最初の報告例であるB-Z反応でも、その反応機構は未だ詳細になっていない部分が多い。振動反応は散逸構造の1つの実例として、数学的にも化学的にも興味を持たれ、その詳細が明らかになることが望まれている。

2. 当面する課題

振動反応が形成するパターンでは、界面の位置と形態が徐々に変化していく。目に見える変化は秒オーダーであるが、そのような目視で確認できる変化や、今まで明らかになっている反応だけでなく、中間的な反応や物質輸送過程などがあることが推測されている。これらはパターンが急激に変化している界面で生じ、振動パターンの状態や形状を支配していることが推測されることから、中間反応および反応生成物の輸送機構とそれが生じる位置の関係を詳細に知る必要がある。

通常、振動パターンの解析は2次元的な形態認識に留まっており、深さ方向の界面の形成と変化については観察方法がないために、どのような変化が生じているかは殆どわかっていない。パターン振動の全貌を明らかにするためにも3次元的な形態の解析を行うことは重要である。これらの反応では、時間的なパターンの変化だけでなく、空間的なパターン形成に興味を持たれるため、微視的な局所構造と同時に巨視的なパターンニングを観測し、その関連性を議論していく必要がある。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μ m以下 ②1~100 μ m ③100 μ m~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

初期の研究では、目視の変化と反射率との関係を確認するため、1~数秒程度の時間間隔での測定が必要である。次の段階では、中間的な反応を解明するために、さらに速い変化に追従する反射率測定が必要になる。

反応種の特定のため、高速かつ高分解能の蛍光X線分析装置と反射率計を組み合わせる用いることが有効である。

また、反応に関与する軽元素の解析のため、高速・高分解能の中性子反射率法の利用が不可欠になる可能性が高い。

4. 将来展望、波及効果

振動反応の反応機構解明自体に科学的に大きな意義がある。中間生成物の分析や生成機構の解明、界面の物質輸送機構、化学種の濃度勾配、電荷のやりとりなどが、特徴的なパターンの形成にどのように影響しているかを究明することで散逸構造の形成過程を理解する一助になる。

周期的変動を生じる反応系の解析は、生命活動における自律運動のメカニズムの解明に役立てられると期待される。また、ナノマシン、ナノパワーソースなどの開発へ応用される可能性がある。



図1 Belousov-Zhabotinsky反応の例¹⁾

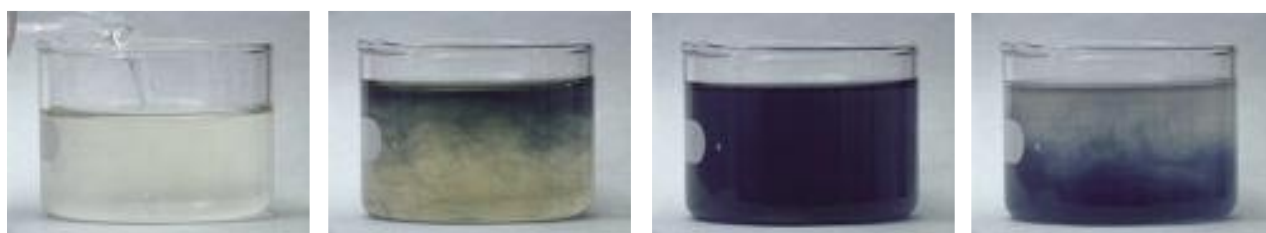


図2 Briggs-Rascher反応の例²⁾

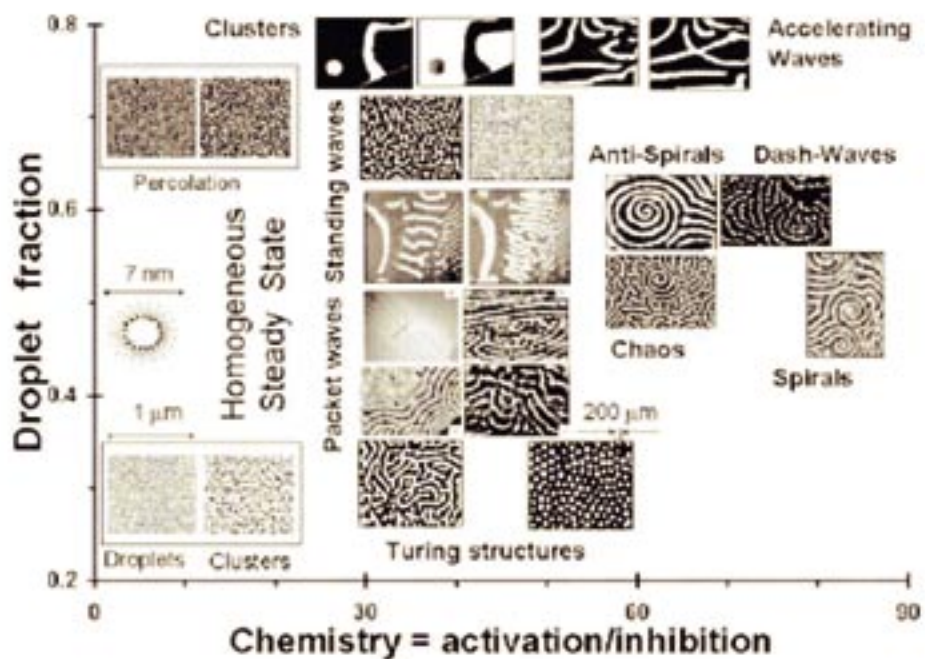


図3 界面活性剤(AOT)で包まれた水滴を油(octane)上に導入した時に生じるBZ反応のパターン³⁾

参考資料

- 1) http://www.ceu.hu/envsci/corliss/course/04_Coll_Sys_Emergence.html
- 2) <http://jchemed.chem.wisc.edu/JCESoft/CCA/CCA3/MAIN/OSCRXBR/PAGE1.HTM>
- 3) F. Sagues, I. Epstein; Dalton trans., 2003, 1201-1217.

1. 概要

多様な電子状態の相をもつ酸化物材料は、その相変化を利用した新しいデバイス応用が期待されている。例えば、 $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ のような金属酸化物に電圧を印加すると、数桁にも及ぶ巨大な抵抗のヒステリシス変化を示す¹⁾。このことを利用して図1に示すように、パルス電圧をデータの書き込み信号にして、抵抗を読み出し信号にすれば、抵抗変化型の不揮発メモリー(Resistive Random Access Memory; RRAM)を作る事が出来る。

表1に各種メモリーデバイスの特性と課題をまとめる。メモリーデバイスのサイズが100nmを切る状況にあつて、FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) では強誘電体材料の分極の低下、MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory) では書き込み磁場が増大や熱揺らぎの顕著化など、各種の既製のメモリーは不安要素を抱えている。これに対してRRAMは、簡単な構造で従来のLSI上への混載が容易な上、1Gbit/chip以上の高密度の集積化、更に50ns以下の高速動作が可能であると目されている。これらの利点より、RRAMは高速アクセスと大容量の特長を併せ持つ“ユニバーサルメモリー”となることが期待され、精力的に研究が進められている。巨大抵抗変化が注目され始めてから日が浅いにもかかわらず、近年のメモリー開発競争を背景に、RRAMの実用化は目前に迫っている。実際、2004年にはサムソンはNiOを使ったRRAMの試作に成功し、産業界に衝撃を与えた²⁾。

2. 当面する課題

RRAMの実用化に向けた急速な動きにもかかわらず、巨大抵抗変化の機構の解明は殆ど進んでいない。巨大抵抗変化は多数の単純酸化物でも観測されることから³⁾、強相関電子などのバルクの特長ではなく、金属電極と酸化物界面での酸化・還元化学反応によって引き起されると考えられている⁴⁾。しかし、抵抗のヒステリシス変化に対応した界面の酸化・還元反応過程は直接観測されていないばかりか、ヒステリシス特性をもたらす反応機構すら提唱されていない。

反応過程の観測を難しくしているのが、この現象が界面の全体的な変化によるものではなく、 μm レベル以下の部分的な変化による点である。従来の反射率法などによって界面全体を評価しても、化学反応を起こしている部分は界面のごく一部であるため、知りたい情報を抽出できない。本テーマにおいて必要とされていることは、RRAM内の電極-酸化物界面をマッピングして、反応による界面のナノ構造変化を直接観測する事である。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

X線反射率法は、垂直方向についてはnmの高空間分解能で評価できる能力を持ち、埋もれた界面の分析に威力を発揮してきた。しかしRRAMの機構解明には、垂直方向ばかりでなく水平方向の空間分解能が求められている。巨大抵抗変化を司る界面ナノ構造のサイズは、数10から数100nm径とも考えられており、測定には水平面内についてサブ μm 以下の空間分解能が必要である。従って三次元で界面のナノ構造評価ができるように、反射率法を高度化することが必須である。

このような高度化が達成できれば、非破壊で単一デバイス内の現象をピンポイント追跡できる唯一の技術となる。電子デバイスは微細化と高層化が進み、ナノ界面の集合体となっている現状にあつて、この技術は意義深い。

4. 将来展望、波及効果

ナノサイズの界面構造を明らかにする反射率法の開発により、RRAMの動作状態、すなわち巨大抵抗変化をもたらす電圧による酸化・還元反応過程を逐一追うことが可能になる。注目すべきことは、そもそも酸化・還元反応を起こすナノ構造は、メモリーデバイスに限らず触媒反応の鍵といえる点である。実際、RRAMの酸化物材料の候補であるTiO₂は二酸化炭素削減のための環境触媒材料として有名であり、その分野でも波及効果は大きい。また、更に反射率法の高度化が進み、界面ナノ領域の時分割測定が実現できれば、これらの界面反応の動的な過程の解明へ道が開かれる。

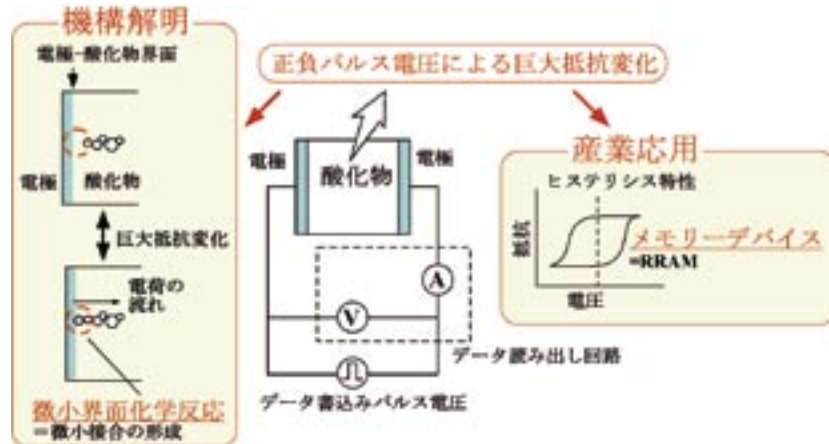


図1 巨大抵抗変化のRRAMへの応用と機構解明の必要性

表1 各種メモリーデバイスの比較

メモリー	メモリー効果	揮発/不揮発性	利点	課題	研究機関
DRAM	静電容量	揮発性	無限回書換 高速 セル面積	リーク電流大 待機電流要	
FLASH	フローティングゲートへの電荷蓄積	不揮発性	大容量化 セル面積 先行	書換回数 高電圧	サムソン インテル、他
FRAM	強誘電体分極反転	不揮発性	低消費電力 高速 CMOS混載	書換回数 微細セルの分極 低下	富士通 松下、他
MRAM	スピンによるトンネル磁気抵抗変化	不揮発性	無限回書換 高速 CMOS混載	書込み磁場 MTJ特性のばらつき	IBM ルネサス ソニー、他
PRAM	加熱による抵抗変化	不揮発性	高速 CMOS混載 微細化	書込み電流 書換回数 熱制御	インテル サムソン Infineon、他
RRAM	パルス電圧による酸化物抵抗変化	不揮発性	高速 CMOS混載 微細化	メカニズム不明 書換回数	サムソン シャープ 産総研、他

参考資料

- 1) S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Ignatieva, Appl. Phys. Lett., 76, 2749 (2000).
- 2) I. G. Baek et al., IEEE International Electron Devices Meeting, (San Francisco, Dec. 2004).
- 3) W. R. Hiatt and T. W. Hickmott., Appl. Phys. Lett. 6, 106 (1965).
- 4) A. Baikalov, et. al., Appl. Phys. Lett. 83, 957 (2003).

1. 概要

1990年代から光デバイス応用や単電子トランジスタへの適用研究を目指した研究のすすむ半導体量子構造や、超高密度磁気記録を実現するFe-Ptをはじめとする大きな磁気異方性をもつ磁気構造作成技術のひとつの極限として、数ナノメートルの微細構造(ナノドット、ナノワイヤ)を二次元、あるいは三次元に整列配置する、自己組織化材料が注目されている⁽¹⁾⁽²⁾。半導体では量子井戸などの1次元方向のみの量子効果と比較して三次元閉じ込め構造を実現することによって状態密度の形状を大きく変化させられることから、材料組成ではなく、材料形状によるバンドエンジニアリングを可能にするポテンシャルをもつ。このような閉じ込め効果を発揮するためには半導体中の励起子の程度より十分小さな三次元構造を制御性よく作成する必要がある。また、面内磁化による記録では材料、方式ともに限界に達しつつある磁気記録材料に対し、垂直磁気異方性をもつFe-Pt系ナノドットはブレークスルーを与えると期待されている。これらは熱力学的に安定な方向へ自然に三次元ナノ構造を形成するナノ材料量産手法として注目されている。

ナノグラニュー材料としては、他にCo-Al₂O₃系などの金属/絶縁体磁性材料などのいわゆるCermets類縁機能材料、蛍光指標用化合物半導体ナノ結晶や、触媒粒子としてのチタニアやPtのナノ粒子担持複合構造などをあげることができる。これら自由エネルギーを制御したナノ形態の自己形成過程を利用することによって数nm程度の局在化した構造を高密度に作成するプロセスとして開発・研究がすすめられている。

自己組織化現象を利用する最大の魅力は、現行技術であるトップダウン型がぶつかっている微細化の2つの壁、即ち **1.サイズの壁 2.コストの壁** を破るポテンシャルを持つ点である。

2. 当面する課題

自己組織化を利用することでこのようなメリットを期待できるにもかかわらず、これまで典型的といわれる実用例が出ていないのは何故かを考えることが、当面のブレークスルーを目指す研究の方向をしめすことになる。

- ① トップダウン手法と比べるとサイズと空間配置に非常に大きな分布をもつ⁽³⁾。
- ② 形成後の界面構造の評価・制御方法が確立されていない。
- ③ 制限された領域での自己組織化過程についてはほとんど未解明のままである。

このような材料を具体的なデバイス材料として応用する場合には「必要なサイズと空間分布で」「組成、規則度および界面構造を精密制御して」材料を大量生産する原理が確立しない限り実用には至らないため、

- (A) 組織形成の駆動力である、自由エネルギーに基づく自己組織化過程の評価⁽⁴⁾
- (B) 三次元形状をもつナノ構造埋め込み構造の界面の定量解析手法の確立
- (C) 極薄膜、ナノチャネル中の自己組織化初期の核生成、界面構造の評価手法の開発が必要とされる。

現在(A)については時間分解測定法による組織変化過程の定量評価がまず必要である。この方向では時分割高角回折測定⁽⁵⁾、時分割GISAXS⁽⁶⁾による評価が試みられ始めている。(B)についてはGISAXS⁽⁷⁾などの散漫散乱評価を試みる手法が報告され始めているが、まだ適用しやすい系の変化を見ている段階であるのが現状である。

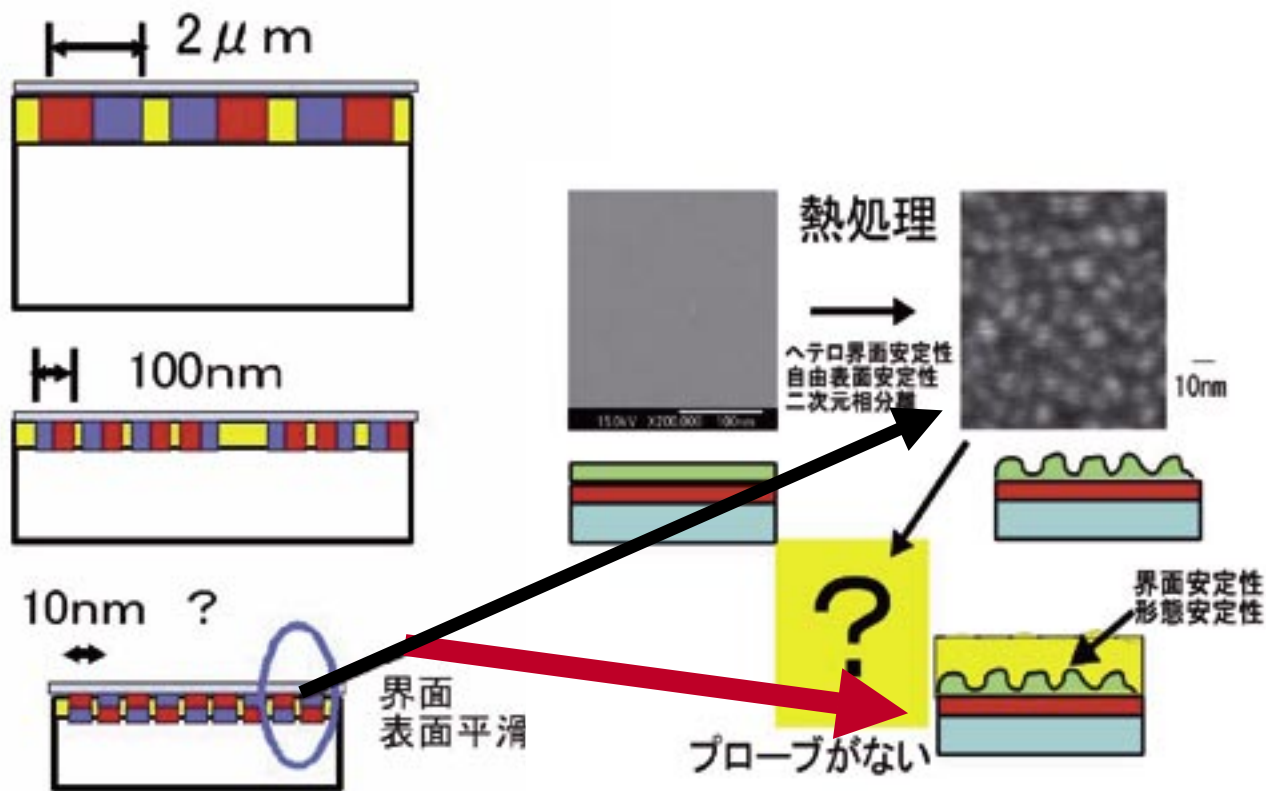


図1 磁気記録媒体の材料イメージ。初期(上)→現状(50Gbクラス)の次には材料系の変更(金属間化合物系)と同時に、界面厚さが無視できないサイズでの埋め込みが必要になる。

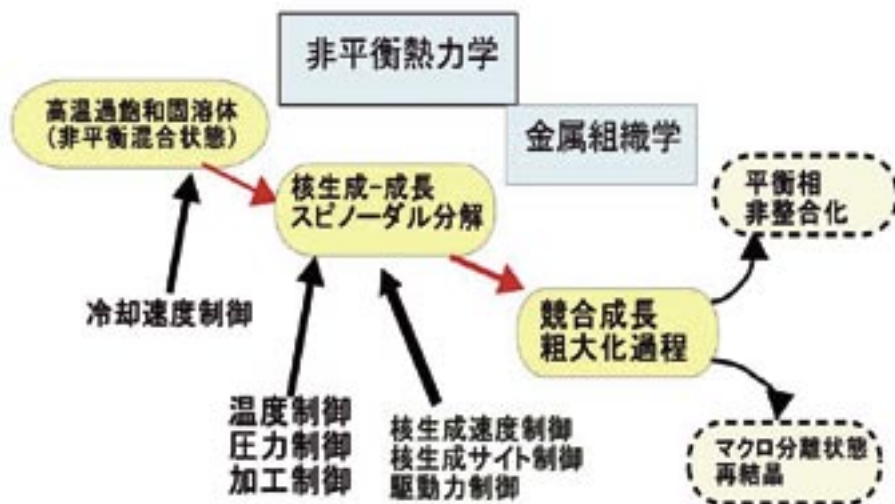


図2 ナノ自己組織化を制御するために必要な枠組み・バルク材料の場合。薄膜の場合にはさらに表面効果と閉じ込め効果が顕著になる。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

① 三次元構造作成の精密制御について

ナドットやナドット超格子の自己組織化過程やミセル、高分子を前駆体を利用した超低誘電率材料の構造制御など、いずれも三次元の構造形成過程を実時間モニターすることが構造制御手法の開発に必須である。このため、雰囲気(蒸気圧、温度)制御下での実時間構造評価手法の開拓が必要である。

その有効なアプローチのひとつが**In-situGISAXS法**であると考えられ、海外ではすでに活発な研究が進んでいるが^{(8),(9)}、国内では専用装置がなく、研究活動もようやくこれからという分野である。成長過程のその場測定には時間分解能で少なくとも1秒-30秒/Frameが要。

② 多層化ナノ構造における空間配置、空間構造の定量評価

半導体ナドットでは活性層体積を稼ぐために多層化される。その構造は歪相互作用による自己組織化によって規定されることが知られており、化学的なナノ構造と力学的なナノ構造情報を分離評価する必要があることが知られている。^{(10),(11)} 現在手法としては実験しやすい条件に限って解析がおこなわれているが、今後実デバイスの評価に結びつくためにはブラッグ領域を含めた**GI-SWAXS法の高感度化**が必須となる。さらに多層化などの空間構造形成による磁気結合状態の評価が磁気デバイスでは必要となり、埋もれた状態での評価には**中性子の利用(Polarized GISANS)**の開発が求められる。

③ 立体異相界面構造の安定性・埋め込みに伴う構造変化と物性変化

従来の量子井戸構造のような一次元界面の完全性が定量化された段階である⁽¹²⁾。

現状ではナドットなどの三次元形状を持った機能層の界面を定量化する手法は確立していない。しかし、レーザにせよトランジスタにせよ、固体内に埋込まずにデバイス化は不可能である。このような埋もれた三次元形状界面の定量評価手法の確立は自己組織化材料の評価のために是非必要な課題である(図3参照)。

ひとつの候補は小角散乱法による**べき乗領域解析手法をGI-SAXSあるいは散漫散乱法の一部として確立**させること⁽⁷⁾である。時間分解能は熱処理過程を追うためには30秒-数分でのデータ取得が必要となる。

最終的にはこれらの測定をOn-deviceでおこなえる実験手法として確立し、**マイクロビーム**によるデバイス配線界面構造評価につなげる必要がある。

4. 将来展望、波及効果

① ナドット形成の制御には「環境時分割GI-SAXS」を利用することによって三次元ナノ構造形成過程そのものが実時間で観察できるようになり、プロセス設計上強力なツールになると期待される。実験技術としては環境制御のチャンバーの設計と二次元強度検出の高ダイナミックレンジ化と高速化を同時に追求する必要がある。

② 次世代技術としては共鳴散乱および中性子との相補的利用、マイクロビーム、階層的な構造形成過程の評価の3つが上げられる。複合化(デバイス化)された磁気応用材料では共鳴散乱による元素(レイヤー)分離構造評価技術と磁気構造情報を分離できる中性子利用がきわめて重要な鍵になると思われる。現状では中性子はプローブ(ビーム)サイズが磁気デバイス評価には大きすぎ、次世代(J-PARC)でのFocusing SANSなどの新技術による微小部解析技術の飛躍が鍵を握っていると考えられる。

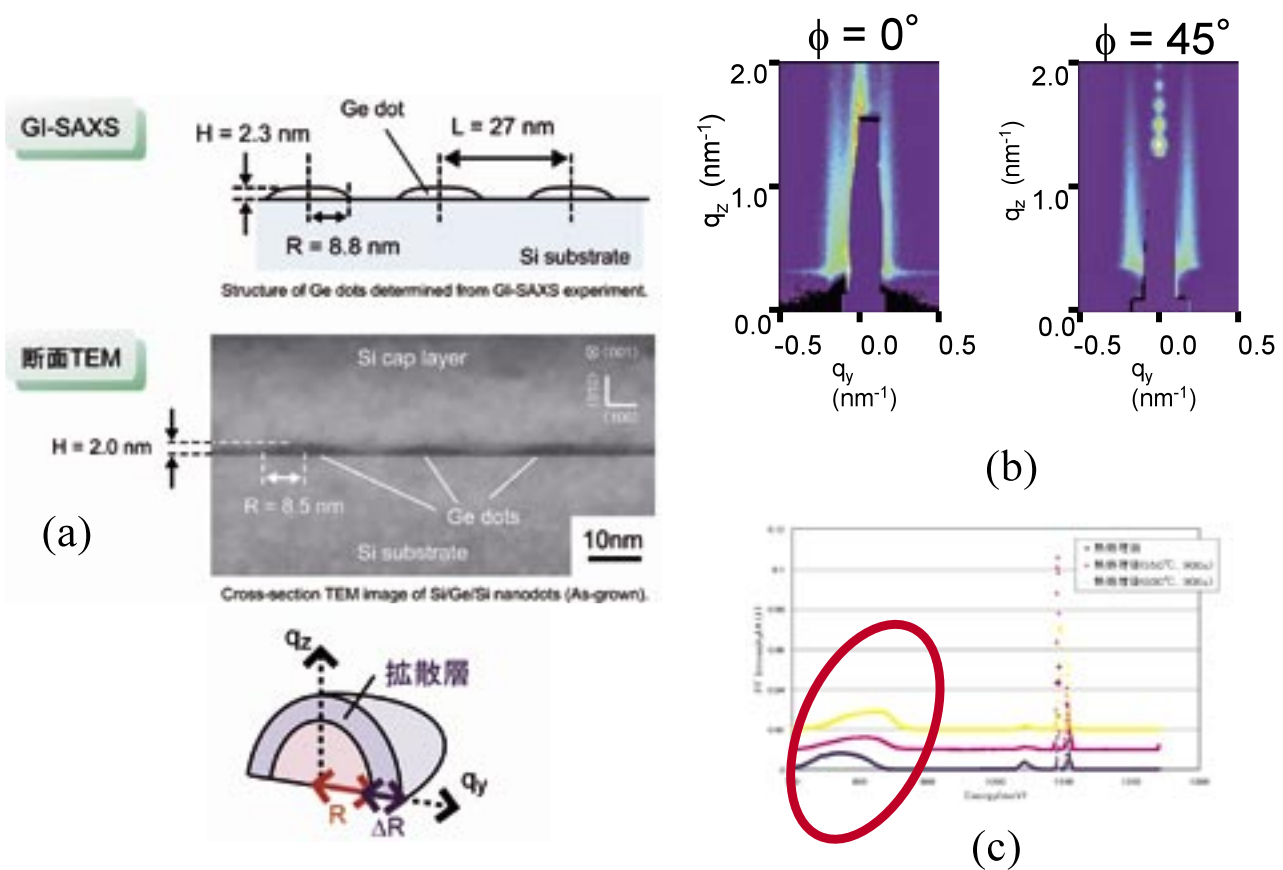


図3 埋込まれた三次元構造体(ナノドット)の形状と界面の構造(a)。GI-SAXSパターン(b)とIsothermal AnnealingでPLのブルーシフト(c)。熱処理により界面拡散層が増加していることが明らかになった。現状ではある程度コントラストが強く、大きなドットでの測定に成功しているという段階である。

参考資料

- 1) Sugawara.M ed. Self-Assembled InGaAs/GaAs Quantum dots, Academic Press, San Diego, 1999.
- 2) Ustinov. V.M. et al., Quantum Nanodot Lasers, Oxford UP, N.Y. 2003.
- 3) Tersoff, J. Phys. Rev. Lett.,81(1998)3183
- 4) Cahn,R.W., Haasen,P, eds. *Physical Metallurgy*, North Holland, 1983.
- 5) Takahashi,M.KEK Proc. 2006-3(2006)25.
- 6) Renaud,G. et al., Science, 30(2003)1416.
- 7) Ohtaka,M., Abstract SAS2006, Jul.10-13,2006 Kyoto. p130.
- 8) Simon, J.P. et al, Abstract SAS2006, Kyoto ., Jul 10-13,2006. p129
- 9) Gibaud,A. et al., Phys.Rev. B70(2004)161403.
- 10) Stangl,J. et al., Phys. Rev. B62(2000)7229.
- 11) Wiebach, T., et al., Phys. Rev. B61(2000)5571.
- 12) 竹田、田淵 応用物理 71(2002)529.

1. 概要

人工格子(人工的多層膜)とは、異なる元素または合金を含む化合物を、膜厚を原子層単位で制御しながら積層したものである¹⁾。

特に、人工格子の構成要素として磁性体を含むものは磁性人工格子と呼ばれるが、層状という2次元性からくる次元効果や異種物質が接する界面の存在による界面効果によって、巨大磁気抵抗効果(GMR効果)²⁾に代表されるような新規な物理現象の発現が期待され、GMR発見以来20年近く経とうとする現在においても、決して興味が失われることはない。

特に、磁性と伝導が相関する現象は、物性物理学という自然科学としての興味という側面に平行して、今日の高度情報化社会を支える高密度磁気記録のキーコンポーネントとなる読み取りヘッドとしての応用の観点からも非常に注目を浴びている。

このような現在の状況を先取りした先駆的な研究として、すでに、平成9年度から12年度にかけて、新庄輝也教授(現 京都大学名誉教授)を領域代表者とする重点領域(特定領域)研究「微小領域の磁性と伝導」がすでに行われている³⁾。しかしながら、磁性研究にとって理想的なプローブである中性子はその微小領域の磁性に対する研究手法として主流を占めるには至らないまま終了しており、中性子が活躍できる数多くのテーマが残されている。

2. 当面する課題

GMR効果発現の原因として「界面の乱れ」という概念が導入されているが、「界面の乱れ」に対する研究者間の統一的な定義がなく、界面の乱れと電気伝導の定量的な相関は明確になっていない。一言で言うならば、「界面の乱れ」に対する定量的な評価方法が存在していない。

さらに、界面での原子拡散などによる、結晶学的な乱れに加えて、実際にはそれに付随する磁気的な乱れも界面には存在すると考えられる。GMR効果の本質である、界面における伝導電子のスピン依存性散乱は、この磁気界面の乱れの影響を強く受けていると考えられるが、このような観点からの研究は、ほぼ手つかずの状態である。

これらの問題は、現在の高度情報化社会を支えている高密度磁気記録のキーコンポーネントである、TMRヘッドの性能向上で問題になっている、界面の磁気モーメントの分散制御や面内の磁区構造制御の評価と密接に関連している。また、記録の高密度化から、記録サイズの最小単位である1ビットに対応する記録領域はどんどん小さくなっており、微小領域の磁性への関心がますます高まっている。

試料全体のバルクとしてもつ磁気特性に関しては、VSMやSQUID磁束計等の装置を使って調べられているが、その中から、界面あるいは特定の領域に関する磁性の情報を取り出すことは不可能である。一方で、表面に限定すれば、SEMPAやMFMIによって表面の磁性を調べることが可能である。空間分解能は前者でほぼ原子サイズ、後方で20nm前後まで迫ることができる。しかし、これらもまた、埋もれた界面に対しては無力である。

界面での伝導電子のスピンの依存性散乱を支配する
界面の乱れ

界面の乱れ
(結晶+磁気)

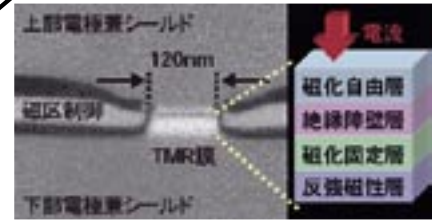
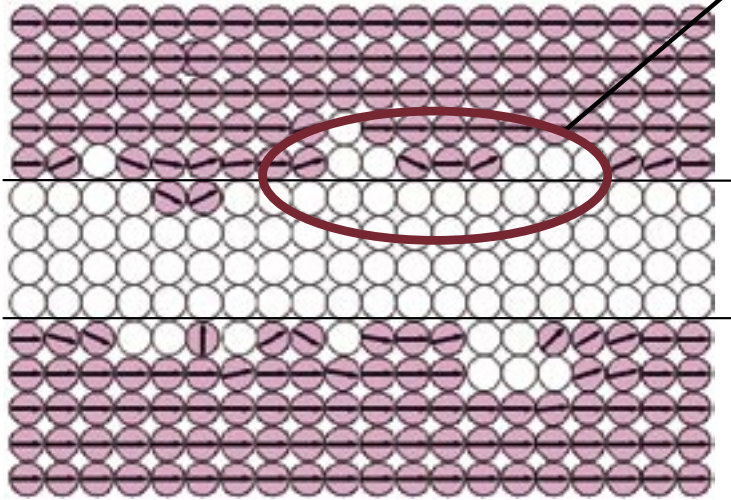


写真 日立研究所平野氏 提供

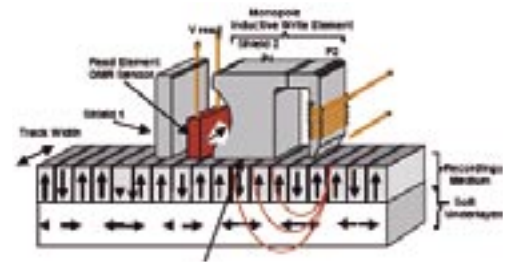
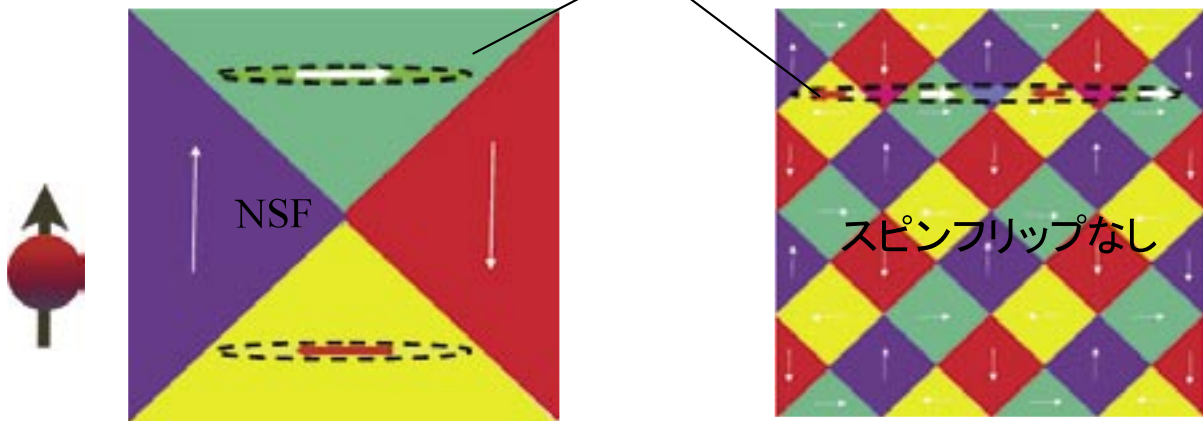


図1 磁性人工格子の界面構造

中性子の相関長



偏極中性子の特徴を使い磁区構造を知る
(磁気モーメントと中性子スピンの垂直で
スピン反転(SF) 平行で非反転(NSF))

図2 磁性人工格子の面内の磁区構造と偏極中性子

PNCMI 2004 における
K. Theis-Brohls氏の発表資料を改変⁴⁾

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μm 以下 ②1~100 μm ③100 μm ~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

GMR効果の発見によって、磁気構造、特に界面構造が電気伝導に与える影響が誰もが予想し得なかったほど大きくなり得ることがわかった結果、磁性と伝導の相関に注目が集まり、今日では磁性人工格子という一つの分野を築き上げている。これらの技術は、高度情報化社会を支えている磁気記録技術に直結しているため、社会への貢献という視点からも重要である。磁気記録の高密度化には書き込み、読み込みヘッドと記録媒体のふたつともに極小化がキーとなる。長年の課題であった垂直磁気記録を実現したまさに今、磁性体表面に微細加工を施したパターンメディアの開発競争が始まっている。

現在使われている読み込みヘッドでは、1 nmを切る薄さのスペーサー層が重要な役割を果たすことがわかっており、その薄い層を十分な精度で調べるためには、厚さ方向に対しては1.0 nm以下の分解能が必要である。一方、面内方向に関しては、同様にデバイスとしての性能を左右する磁区の大きさが、0.1 μm 程度から数mmに及ぶ広い範囲に分布するため、0.1 μm をきる空間分解能を持つ必要がある。しかし、SERGIS等のより高度化された手法(p.89参照)を使わなければ、中性子の散乱面内での相関長100 μm が理論的な検出限界になる。

界面における微小領域の磁性をより詳細に調べるためには、偏極中性子の利用と高分解能2次元検出器と組み合わせた偏極中性子アナライザーの設置が、中性子反射率計にとって必要不可欠である⁴⁾。このように高度化された中性子反射率計を使うと、上述の空間分解能での偏極解析された鏡面反射率と非鏡面反射率を測定することが可能になり、磁気構造に関する逆格子空間での2次元マップを得ることができる。このマップから、界面情報を含む磁気モーメントの面内成分の実空間での3次元分布を明らかにすることができる。

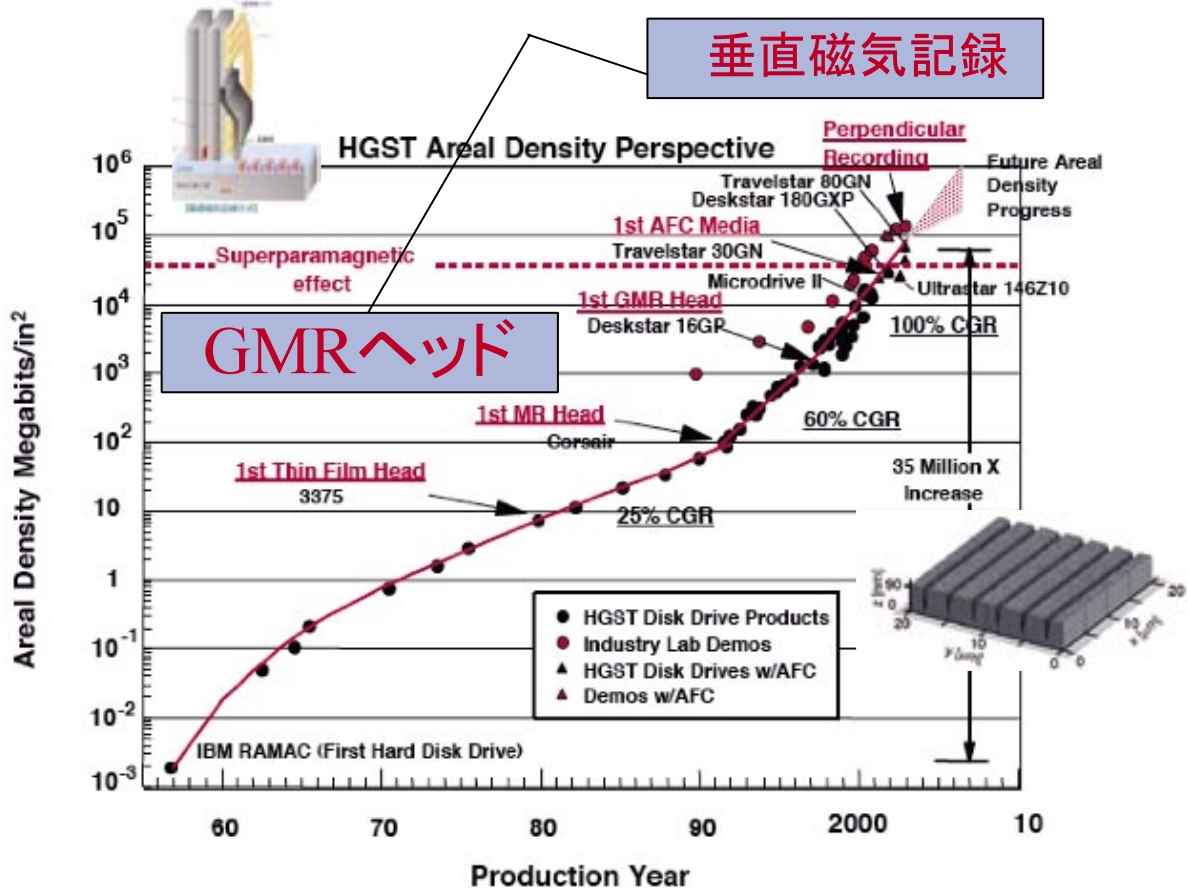
4. 将来展望、波及効果

GMR効果の本質が伝導電子のスピン依存性散乱であり、界面におけるステップや原子同士の混じりあいによって、大きく電子状態が変わることが知られているが、それによる磁気構造への影響とまた逆に微小領域の磁気構造と電気伝導の相関が直接調べられたことはない。また、MRAMや磁気記録読み出しデバイスとして実用化の進むスピンバルブ素子では交換磁気異方性が重要になるが、その特性を決めているピン層の反強磁性層と強磁性層の界面の磁気構造については、反強磁性磁気構造を決める有効な手段が中性子反射/回折法をのぞいては存在しないために、ほとんど何もわかっていないのが現状である。

本研究の特色は、これまで、X線による構造情報と磁化等のマクロな測定手法によって推察した磁気構造に基づく様々な結論をサポートあるいは覆す直接的な証拠である磁気構造そのものを、中性子反射法を使って与えることである。

中性子を利用した研究は、中性子源という巨額な設備投資の上で行われているのにもかかわらず、これまでは、基礎科学偏重の傾向があり、中性子を利用した研究成果を積極的に社会に還元するという考えが特に磁性研究の分野では欠如していた。本研究は、そのような、磁気記録材料・デバイスという実用材料開発への指針を与えることによって、社会への還元が期待できると同時に、磁性人工格子、さらには基板に微細加工を施した磁性薄膜特有の物理現象を解明するというサイエンスの側面からの意義も併せ持っている。

1ビットあたりの占める面積の微小領域化



日立グローバルストレージテクノロジーの資料より⁵⁾
 秋田県高度技術研究所 AITニュースより⁶⁾

図3 HDDの記録密度のロードマップとその基盤技術

参考資料

- 1) 一新素材を拓くー 金属人工格子,
藤森啓安／新庄輝也／山本良一／前川禎通／松井正顕 編, アグネ技術センター
- 2) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, Van Dau, F. Petroff, P. Etienne,
G. Creuzet, A. Friedrich and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- 3) 特定領域研究「微小領域の磁性と伝導」研究成果報告書 新庄輝也 平成12年3月
- 4) K. Theis-Brohl, H. Zabel, J. McCord, and B. P. Toperverg, Physica B **356** 14 (2005)
- 5) <http://www.hgst.com/>
- 6) AITニュース 2005年3月 vol. 12

1. 概要

電子産業においては様々な材料を組み合わせる実装技術は重要な役割を果たしており、その中で接合技術はまさに現代産業を支えている基幹技術の一つである。特に製品の小型化のスピードが速いマイクロエレクトロニクスにおける接合技術の役割は大きく、微細な目的箇所を正確かつ確実に接合する微小はんだ付け技術の向上は大きな課題と位置づけられている。また、有毒である鉛を排除するため2006年に7月より施行予定の有害物質規制RoHS(Restriction of the use of certain Hazardous Substances)のような規制が世界規模で整い、今日、鉛を含有しない鉛フリーはんだをはじめRoHSに関連する製品が多数開発、販売されている。一般的には、Sn-Ag-Cu系が選ばれているが、融点が高く実装する上での障害となっている。200度以下の低温実装を可能にするはんだ材料は、Sn-Ag-In、Sn-Ag-Bi、Sn-Bi、Sn-Zn系があり、研究開発が現在進行されている。

2. 当面する課題

開発中のはんだにおける共通の問題点として、はんだと基板の界面に硬くて脆い金属間化合物層を形成することが挙げられる¹⁾。(図1)金属間化合物層形成過程メカニズムの解明は、開発研究者にとって必要不可欠であり、それが十分に理解されれば、劣化や剥離を抑える対策にも自ずと道筋がつく。接合界面に関する研究の多くは、条件の異なるいくつかの試料の断面SEMによるものが殆どであり、このような手法では、特に成長が生じ始める条件の探索には制限がある。そのため、界面の構造を、接合過程において動的に観測することは重要な課題である。近年、その重要性は認識されはじめ、例えばESRF(ヨーロッパ放射光施設)での放射光X線回折による、金属間化合物層形成過程の観測に関する実験が最近行われた²⁾。一方、金属表面の酸化物の除去が役割とされるフラックスに関しても、科学的には不明瞭な点が多いが³⁾、FT-IRを用い化学反応に関する知見を得ることを目的とした研究も現れ⁴⁾、原子レベルでの界面評価を主体とした基礎研究の重要性は認識されて始めている。フラックスによる界面化学反応も接合過程の一環であり、この過程の構造観測も、金属間化合物層形成の観測と同様に重要な課題である。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μ m以下 ②1~100 μ m ③100 μ m~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

フラックスによる酸化物の除去が数ミリ秒のオーダーで生じる化学反応であり、その速度でX線・中性子反射率測定を達成することにより界面の高次構造の変化を解析できれば、酸化物層の除去そして、まさしく問題となっている金属間化合物層の生成などに関して、多くの有益な知見を得ることができる。(図2)一方で、金属間化合物層の厚みが数 μ mオーダーに達し、せいぜい数100nmの厚みしか評価できない従来の反射率技術をそのまま適用できない問題がある。このため、ミリ秒オーダーの測定迅速化とともに、コヒーレントX線源を用いることも一つの手段とした、より大きな(深い)領域の測定が可能となるよう技術の拡張が求められる。

4. 将来展望、波及効果

接合メカニズムに関する理解が飛躍的に深まることが期待される。とりわけ、金属間化合物層の発生メカニズムを理解することにより、それを抑えるような材料設計が可能となり、より接合能力の高い鉛フリーはんだの開発に対し指針を与えることができる。上述したよう、はんだは現代産業を支えている基幹技術の一つであると同時に一般人にも馴染みの深い材料である。このような分野へ反射率法が適用される場合、その波及効果は極めて大きい。

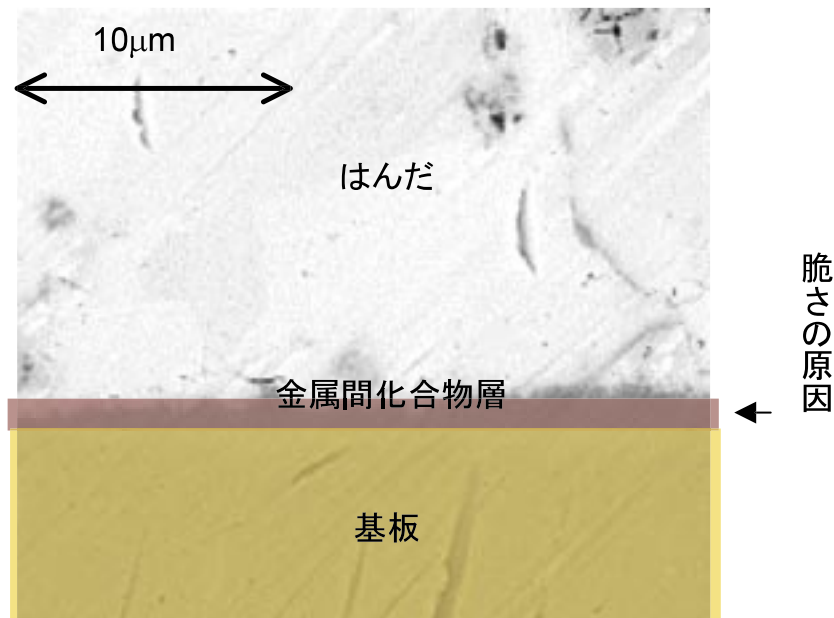
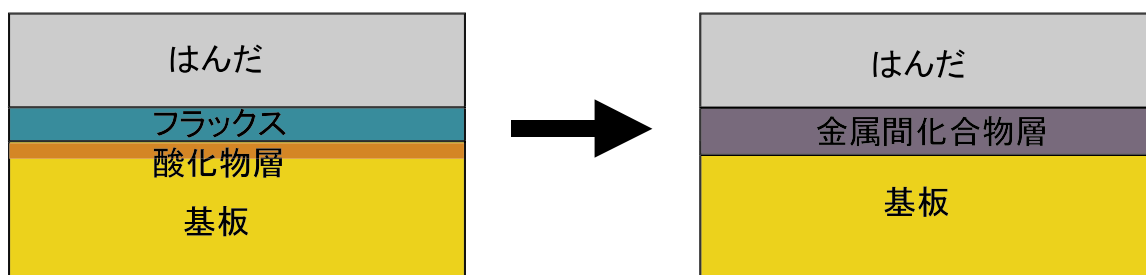


図1 はんだ-基板接合界面断面の電子顕微鏡写真



時分割測定の実必要性
 酸化物層を取り除くフラックスの役割の解明。
 金属間化合物の生成メカニズムの解明。

図2 熱処理による界面構造の変化

参考資料

- 1) 菅沼克昭 著 「はじめての鉛フリーはんだ付けの信頼性」工業調査会 (2005).
- 2) M. F. Arenas, M. He and V. L. Acoff, J. Electro. Mater. 35, 1530 (2006).
- 3) G. J. Jackson, H. Lu, R. Durairaj, N. Hoo, C. Bailey, N. N. Ekere and J. Wright, J. Electro. Mater. 33, 1524 (2004).
- 4) <http://www.mtc.pref.kyoto.jp/news/2000/kiden130117.htm>

1. 概要

情報化社会の進展とともに、高密度の光記録 DVD、DVD-RAM が切望されている。書き換え可能な相変化型の光ディスクでは、AgInSbTe系合金やGeSbTe系合金の記録膜が実用化されている。これらの光記録では、記録マーク(アモルファス)の保存性を確保しつつ、記録・消去の速度向上を目指して研究が行われている。さらに、次世代青色レーザー対応の追記型高密度光ディスクのために、より高速な記録ができる記録膜BiTe系合金やBiOx系などの研究が進行中である。(図1)

2. 当面する課題

記録膜の構造解析は、XAFSやX線回折により実施された¹⁾。微細な記録マークのXAFSもXPEEMによる電子分光が可能にした²⁾(図2)[対象元素によりSTXMも適用できる(空間分解能30nm)]。しかしながら、光記録の動的特性は全くといっていいほど解明されていない。この動的特性こそが、記録の保存性や記録・消去の速度向上に直結するものである。記録膜は、保護層 ZnS・SiO₂ 間にはさまれた状態にあり、記録膜と保護層の界面遷移層が動的特性に影響を与えている可能性がある。また、記録膜中に微細なクラスタリングが生じている可能性もある[GISAXSとの融合発展要]。これらの研究は、記録膜単独ではなく、保護層のある状態で、非破壊で膜の厚さ方向の分解能(nmオーダー)を有する測定手法を必要とする。反射率測定を基盤に原子種やその化学状態も特定できる手法[reflXAFS、および異常分散を利用したモデルフリー解析]に発展させる必要がある。(図3)

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μ m以下 ②1~100 μ m ③100 μ m~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

反射率解析では、界面近傍遷移層の積層モデルを作り、各層ごとの屈折率 $n=1-\delta-i\beta$ が決定できるが、層を構成する原子種の特定には任意性が残る。そこで、層を構成する原子種や化学状態・局所構造まで決定できる反射率測定の高度化が必要となる。デバイスが微細化しており、斜入射ビーム前提でも、1次元方向だけでも高空間分解能が望ましい。

一般化された反射率(図4): 入射X線のエネルギーを変化させて、反射率測定を行い、得られた反射スペクトルから、K-K(クラマース-クローニツヒ)変換を介し、総和則を満たすようにしながら、吸収スペクトルを導出できる。しかし、反射(refl)XAFSは、 β -XAFS(通常のXAFS)と δ -XAFSの重畳であり、これらの寄与率は、入射角により変化する³⁾ので、界面遷移層の膜厚方向の混合状態の変化を見るには、入射角と入射エネルギーの2変数関数としての一般化された反射率測定が必要であり、通常の反射率測定の1000倍の測定量となる。このためには、反射率測定の高速度化と入射光エネルギーの高速度スキャン[あるいは、これと等価なエネルギー分散型の高速度測定]が必要である。

4. 将来展望、波及効果

非破壊で「埋もれた」界面近傍の遷移層で、原子の分散状態と、注目原子の局所構造を解析できる技術が出来れば、界面での反応・拡散、繰り返し記録による特性劣化などの機構解析が進む。多くのデバイスで、デバイス機能の発現は、「埋もれた」界面近傍で生じており、同様な解析への波及効果は大きい。

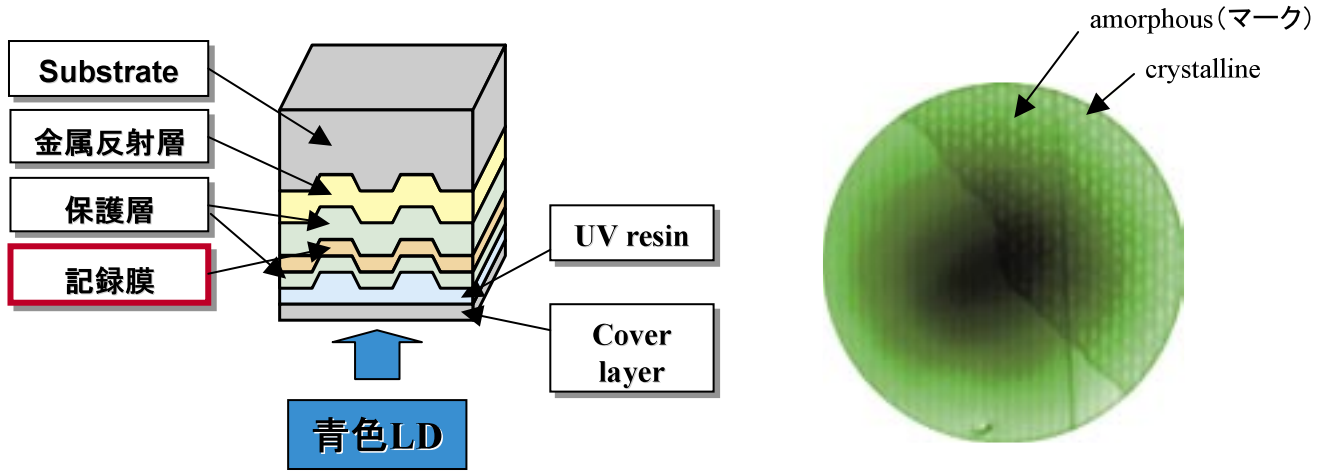


図1 高密度光記録デバイス

図2 XPEEM像²⁾($h\nu=5\text{keV}$)

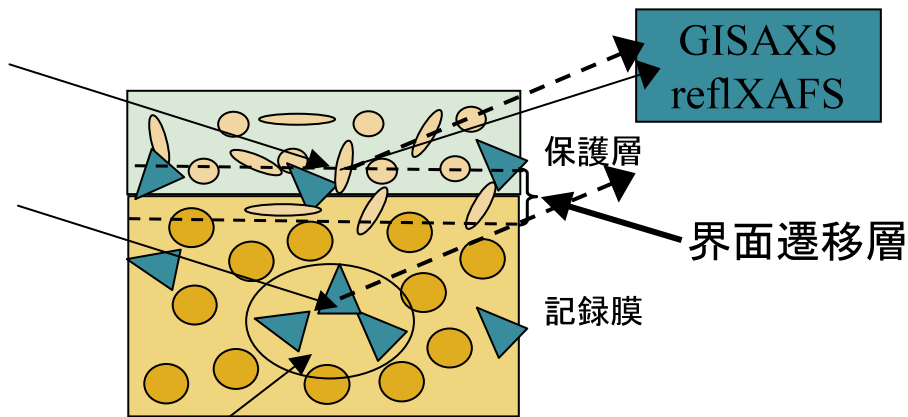


図3 界面遷移層の状態

一般化された反射率は、入射角とエネルギーの2変数関数

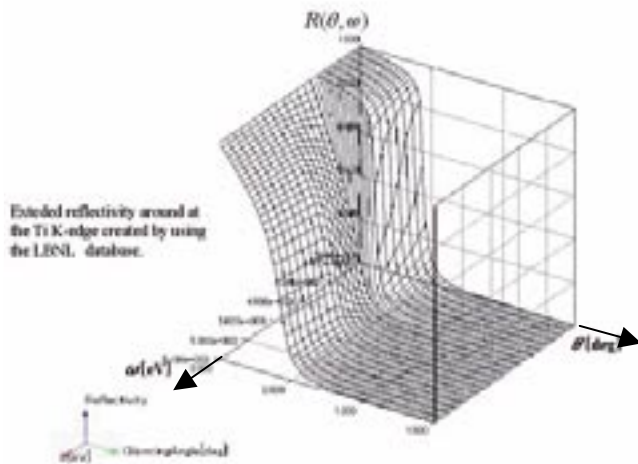


図4 一般化された反射率⁴⁾ (reflXAFS) 概念

参考資料

- 1) K. Tani, et al., Transactions of Materials Research Soc. of Japa, 28 (2003) 67
- 2) H. Yasufuku, et al., Surf. Interface Anal., 36 (2004) 892
- 3) P. Borthen and H-H Strehblow., J. Phys. Condens. Matter, 7 (1995) 3779
- 4) K. Tani, et al., Spectrochimica Acta, 59, 8 (2004) 1221

リコー 谷 克彦

1. 概要

現在の磁気ディスク装置(HDD)の記録密度は年率40%程度で向上しており、記録密度が400Gb/in²のHDDが精力的に研究・開発されている^[1]。その開発は磁気ヘッドや記録媒体の高感度化が鍵である。GMR(Giant MagnetoResistance)ヘッドの基本構造は非磁性層(Cu)層を固定層、自由層と呼ばれる2層の強磁性層(NiFe、CoFeなど)で挟んだ構造で、サブnmから数nm膜厚の反強磁性層/磁化固定層/非磁性層/磁化自由層の積層構造からなる。その高感度化に向けて磁性膜の開発や、積層膜の極薄膜化と固定層・自由層の多層化が検討されている^[1]。

2. 当面する課題

記録密度の高い磁気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/強磁性(AFМ/FM)間の安定した交換磁気結合(J_k)の実現がある。この解決には、1)交換結合の起源の解明、2)AFMの材料系、配向、粒径などの制御因子によるAFM/FM界面における磁気構造の評価、3)交換結合の高いAFM材料^[2]のヘッドへの適用などが重要である。最近、X線磁気円二色性(XMCD)を用いた元素選択磁気ヒステリシス法(ESMH)により、AFM/FM界面のMn磁化において、外部磁場により回転および固着された成分があることが報告された^[3]。これは、MnのESMHループにおける磁化方向(縦軸)のシフト量を界面に固着された磁化成分(Mpin)と解釈している。しかし、その検証実験によりMpinは存在しないことが示された^[4]ことから、AFM/FM界面の深さ方向の磁化分布などの磁気構造の評価が極めて重要となっている[図1参照]。

3. 反射率法等の測定技術の高度化の意義、必要性

必要な空間分解能(測定面積に関連)

①1 μ m以下 ②1~100 μ m ③100 μ m~1mm ④1mm~1cm ⑤1cm以上 ⑥特になし

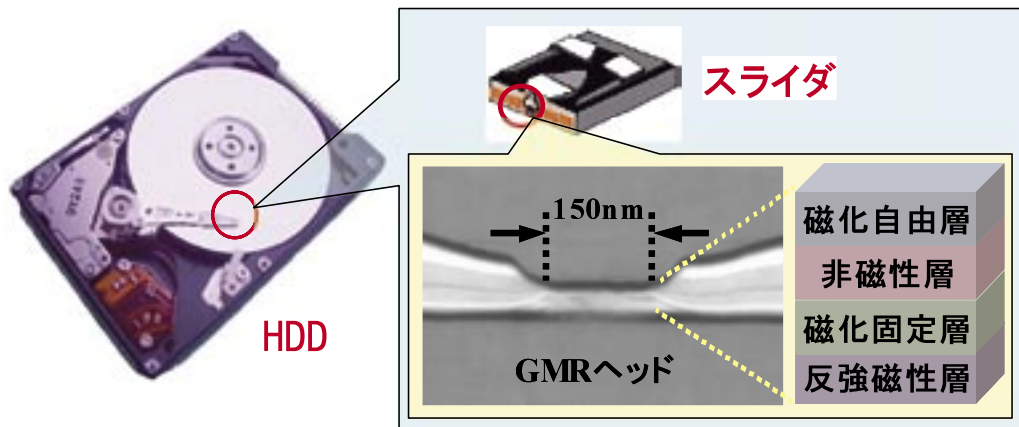
必要な時間分解能(測定時間に関連)

①1sec以下 ②1sec~1min ③1~10min ④10min~1H ⑤1H以上 ⑥特になし

上記のESMH法は、界面近傍(深さ方向)の磁気構造を詳細に評価できない。一方、反射率法は、界面近傍の構造を評価する有力な手法であり、本手法を界面近傍の磁気構造評価として高度化する必要がある。この高度化には、1)磁化感応・元素選択性のあるMCDを利用したX線反射率法の計測技術の確立と汎用化、2)中性子スピンと界面磁化の垂直成分との作用により中性子スピンが反転する現象を利用したスピン反転偏極中性子反射率法の計測技術の確立と汎用化、3)上記1)と2)を併用した界面近傍の磁気構造の解析技術の確立、4)各計測法における、冷却システムの導入、外部磁場印加、5)ヘッドのTEG(Test Element Group)サイズ領域での測定などが必要となる。

4. 将来展望、波及効果

既に国外では、上記反射率法の高感度化の一部を実現して、理想形態である単結晶AFMとFMの界面近傍の磁気構造が報告されている^[5]。今後、実デバイス材料の評価による安定した交換磁気結合の実現が期待される。国内では、世界最高レベルの放射光施設(SPring-8)が既に稼動しており、同レベルの中性子施設(J-PARC)の早期稼動が待たれている。HDDは国内の基幹産業の一つであり、高性能磁性材料の開発、理論解釈、X線や中性子による構造評価を相互に連携/活用することで、世界市場を席卷する産業になることが期待される。



積層構造



反強磁性材料	MnPt (L1 ₀)	MnIr (fcc)	Mn ₃ Ir (L1 ₂)
J _k (erg/cm ²)	0.3~0.4	0.3~0.8	1.3

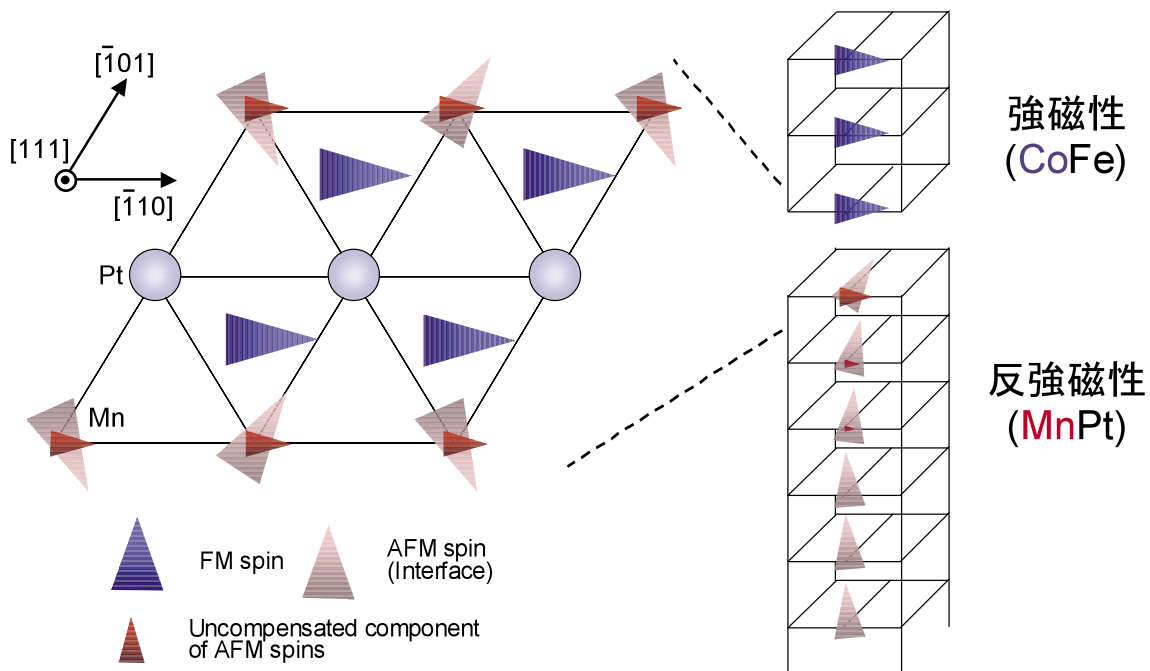


図1 AFM/FM界面の磁気構造モデル

参考資料

- 1) (社)日本応用磁気学会, 第128回研究会資料, "磁気ストレージ技術の趨勢はどこに", (2003).
- 2) K. Imakita, M. Tsunoda and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 85, 3812 (2004).
- 3) H. Ohldag et. al., Phys. Rev. Lett. 91, 017203 (2003).
- 4) 平野辰巳他、Spring-8 Experimental Report 2006A.
- 5) S. Roy et. al., Phys. Rev. Lett. 95, 047201 (2005).

第3章 X線・中性子反射率法等の高度化

1

反射率法の高度化(Quick/Quiet測定)

1. 現状

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。

2. 従来技術の活用例

研究例は限られるが、角度走査を必須とする従来 of 反射率法の技術的制約のなかでも、変化する(させる)試料、動かさない試料の検討はそれなりに行われている。

ドイツ、ミュンヘンのPeisl教授のグループは、表面のマルテンサイト変態をX線反射率法により解明した¹⁾。図1は電解研磨で得られた $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}(001)$ 表面のX線反射率を、試料を冷却しながら $\theta/2\theta$ 走査により測定した結果である。同一試料のバルクの変態温度である85Kより高い90Kで、 0.14° 近傍に変曲点が認められた。加熱過程ではヒステリシスがあり、同じ温度であっても異なる結果が得られる。X線回折法による検討から判定できるバルクのマルテンサイト変態温度は85Kであり、またヒステリシスは認められない。すなわち、バルクのマルテンサイト変態は二次相転移だが、表面のマルテンサイト変態は一次相転移のような挙動を示し、かつ変態温度も高いことが明らかにされた。

氷の表面は 0°C 以下でも薄い擬似液体層で覆われていることが知られている。マックスプランク研究所のDosch教授のグループは、氷とシリコン基板の界面に形成される埋もれた擬似液体層の挙動をX線反射率法により解明した²⁾。図2は、その実験セットアップを示している。ESRFのビームラインID15Aにおいて、高エネルギーX線を屈折レンズで集光し、角度的に発散させた微小な単色X線を用い、試料の側面から擬似液体層に入射させ、反射X線を複スリットを通し、平行成分のみ検出する条件下で検出器走査を行うことにより反射率プロファイルを得た。擬似液体層は、融点から0.036K低い温度で1.7nmの厚みで存在し、その密度は $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ で、高密度アモルファス(HDA)氷の $1.17\text{g}/\text{cm}^3$ にきわめて近いことが初めて明らかにされた。

こうした研究は、理想的には、変化する様子を時々刻々とらえることができればよいと考えられながら、やむを得ず、試料動かすこと(前者の例)、角度走査を行うこと(前者は $\theta/2\theta$ 走査、後者は検出器のみの走査)を余儀なくされたものである。

3. 高度化の動向

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3)は最も有名な方法の1つである³⁾。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。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4は、オーストラリアのJ. W. White教授グループが提案している反射率計のシステムである。

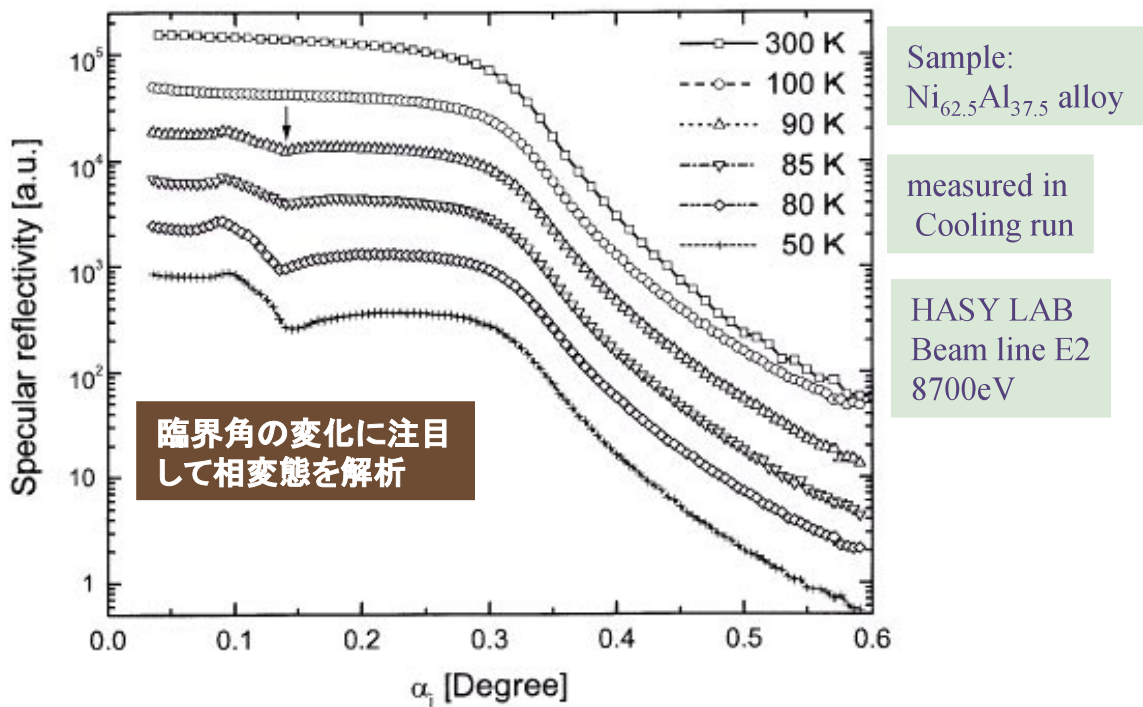


図1 従来の $\theta/2\theta$ 走査法による測定技術により NiAl 合金の表面のマルテンサイト変態を研究した例¹⁾

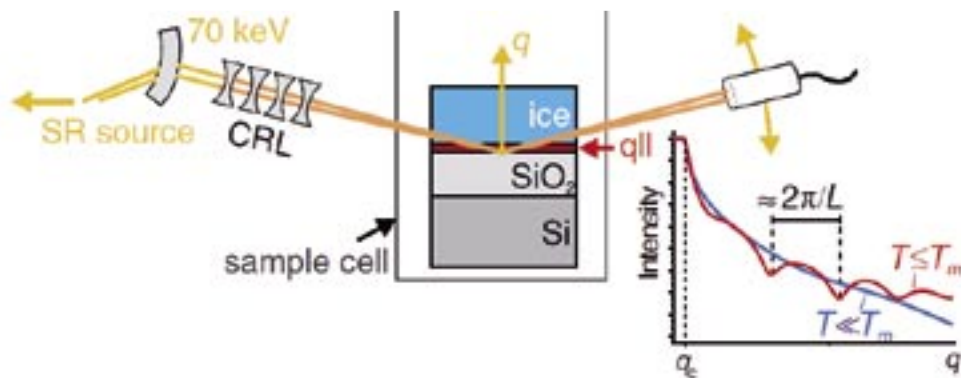


図2 放射光を屈折レンズで集光することによって入射側に単色の発散ビームを用い、反射X線を平行性の高い条件で操作する方法により、氷とシリコン基板の界面に存在する擬似液体層 (QLL) を挙動を解明した例²⁾

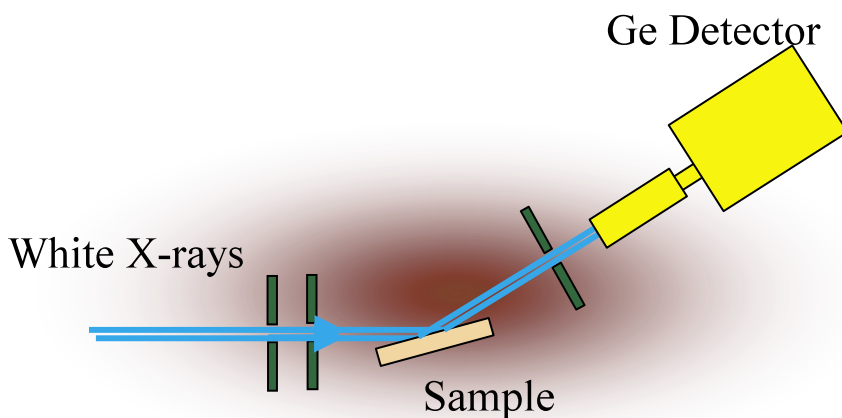


図3 平行な白色X線とエネルギー分解能のある検出器を用いる反射率測定 (エネルギー分散法)レイアウト例³⁾

他方、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⁵⁾。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 α 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。

これらの技術の主な仕様と技術課題を表1に示す。主な制約要因は検出器の性能にあると考えられる。今後の検出器技術の高速化、特に高速・広ダイナミックレンジのカメラシステムの登場等により、また放射光等、優れた光源、さらには優れた光学素子との併用により、Quick化はかなり進むであろう。これらの配置は、必ずしも迅速な時分割測定を必要としない場合でも、試料や光学系を動かすことが困難、あるいは望ましくないケースにも Quietな測定技術として有効に用いることができる。

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3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。

4. 期待される応用分野

先に従来技術での研究例を紹介した。反射率法の高度化は、こうしたチャレンジングな研究に一層多くの機会を提供するものと期待される。特に、プロファイルの全部を取得しようとするのではなく、着目するポイントを特定の部分に限定することで、さまざまな興味深い応用が比較的容易に達成できる可能性がある。全反射臨界角はかなり正確に表面の密度を与えるので、臨界角に着目し、その変化を調べる研究は有力である。表面の相転移や、凝固・融解、吸着や堆積の観察や、温度・光・電流等、外的な刺激による密度変化等、多くの興味深い応用が考えられる。また、臨界角よりも高角側に現れる干渉縞に着目し、その周期の変化を時間変化として測定すれば、薄膜・多層膜の層構造・界面構造の変化 (層の厚さや表面・界面のラフネス) をとらえることが可能であり、薄膜における表面・界面での拡散や自己組織化の変化の過程を観察できる。このように反射率法に Quick/Quietな性格を付与することにより、多くの重要な分野に展開できる可能性を秘めている。

表1 Quick/Quiet X線反射率法の仕様と技術課題

	エネルギー分散法 (図3参照)	角度分散法 (図5参照)
測定時間	検出器およびエレクトロニクスで決まる。10秒～1分程度は標準的に実施できる。秒以下の測定のためには新工夫、技術が必要。	光源の強度が弱いときはそこでまず制約を受ける。十分な強度があるときは、1次元または2次元検出器の読み出し速度で決まる。他の諸条件にも依存するが、現状で10～30ミリ秒程度までの高速化は可能。
qのレンジ	使用する光源のスペクトル分布と設定する視射角により決まる。高エネルギー放射光の利用は有利。	実験室系ではX線強度はあまり取れないがqレンジを広く取ることは容易。放射光のような平行光に2～3度の大きな角度分散を持たせるには特殊な光学素子が必要。
qの分解能	検出器のエネルギー分解能と設定する視射角により決まる。	検出器のピクセルサイズと幾何学的条件 (距離等) により決まる。
備考	高エネルギー白色X線の微小ビームと組み合わせ、微小領域測定が可能	

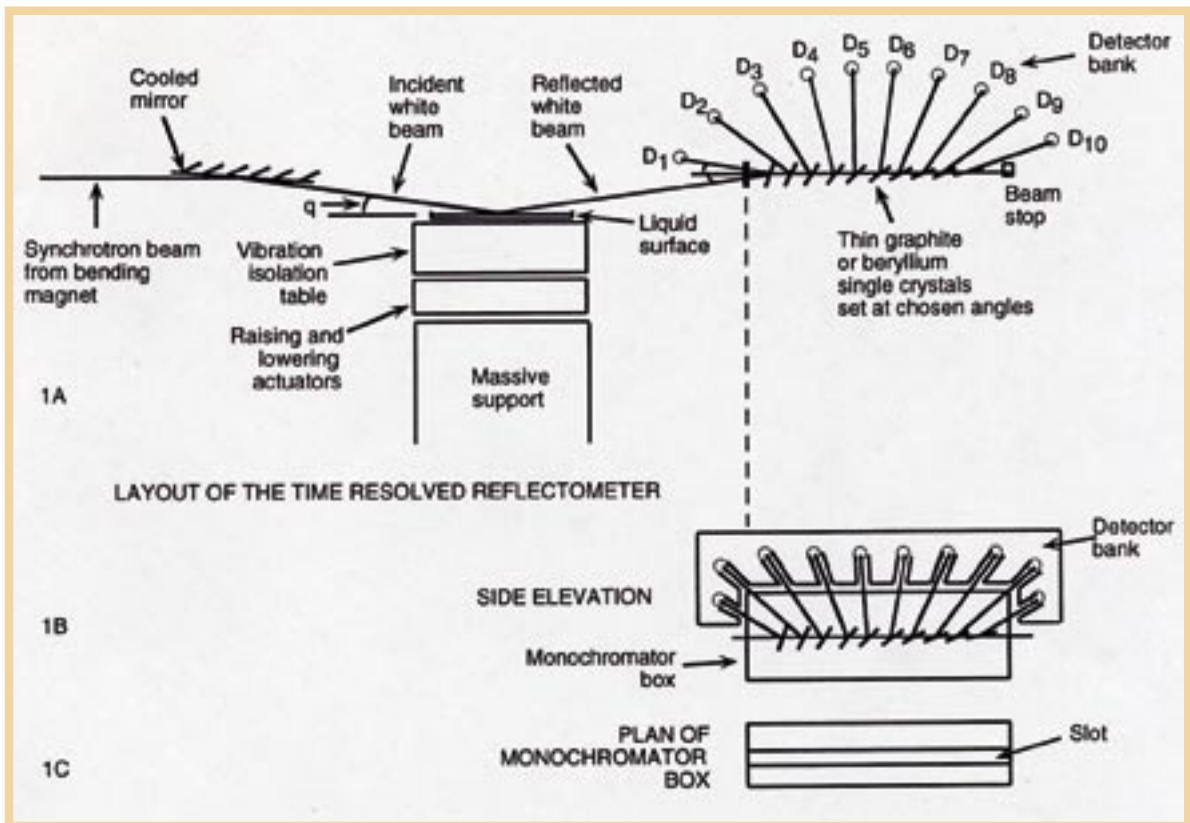


図4 平行な白色X線を反射させ、広範囲のエネルギーのX線を分光できるアナライザを用いて反射率測定を行なうレイアウト例⁴⁾

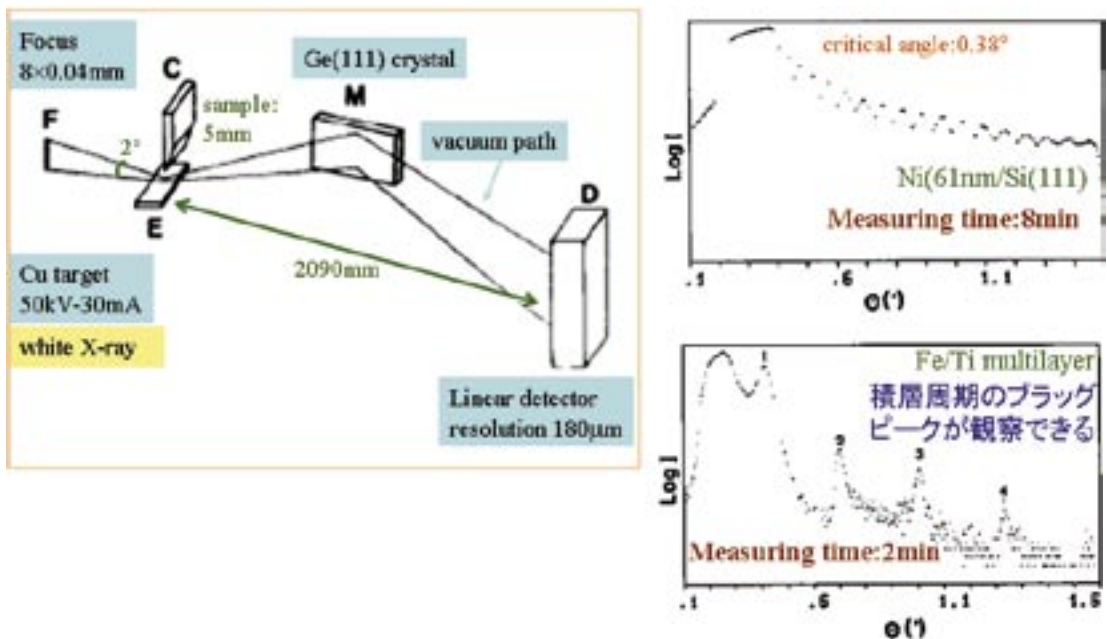


図5 角度分散法によるQuick/QuietX線反射率測定レイアウト例⁵⁾

参考資料

- 1) U. Klemradt, M. Fromm, G. Landmesser, H. Amschler and J. Peisl, Physica B 248, 83-89 (1998).
- 2) S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimaki, and A. Snigirev, Phys. Rev. Lett., 92, 205701 (2004).
- 3) Y. Nakano, T. Fukamachi, K. Hayakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 17-2, 329 (1978).
- 4) J. W. White, A. S. Brown, R. F. Garrett, D. J. King and T. L. Dowling, Aust. J. Phys. 52, 87 (1999).
- 5) A. Naudon, J. Chihab, P. Goudeau, J. Mimault; J. Appl. Cryst. 22, 460 (1989).

2

X線反射率法の高度化(微小領域)

1. 現状

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 μm 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¹⁾、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。

より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²⁾及びKBミラー³⁾で30～50 nm程度のビームが得られている。また、屈折レンズでも50 nmスポットが得られている⁴⁾。図1にピンホール、及びKBミラーを用いた光学系の例を示す。また、表1に目的とするビームサイズ、それを可能とする技術を示す。

実際にマイクロビームを用いた反射率測定の例としては、SPring-8でKBミラーを用いてビームサイズ1 μm 、 10^{10} photons/sのマイクロビームを用いた報告があり、実験室系でのmm領域の測定と同様のデータが μm 領域で得られている⁵⁾。ゾーンプレートや屈折レンズを用いた光学系でも同様のマイクロビーム実験が可能であると思われる。

2. 高度化の動向

マイクロビームを作成する光学素子技術は、すでに現状の技術で30～50 nm程度まで対応が可能である。しかし、物理的な制約として分解能を高めようとするとうちでも集光ビームの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⁶⁾。波長0.1 nmのX線を0.01度の開き角で集光した場合には、およそ350 nm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10 nmまで集光することが可能となる。別の方法として、位置分解能を持った検出器を用いてその開き角に対応するデータを一度に記録する方法が考えられる。これは、測定の高速化にもつながる方法である。

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100 nmですでにシリコン結晶のひずみが測定されている⁷⁾。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1 μm としても斜入射の影響で光軸方向に100 μm 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8 nmが報告されていて分解能的には最も高い⁸⁾。

3. 期待される応用分野

磁気デバイスや電子デバイスは微小領域に積層構造を形成しており、その微小領域を直接見ることが出来れば平均値ではない真の物性を測定することが可能となる。例えばSiO₂/Si膜の組み合わせはSiデバイスの基本的構成要素であるが、マイクロビームを用いた格子ひずみの測定ではパターンの境界領域で明確な格子定数の変動が観測されている¹⁾。それに伴ってSiO₂/Si界面の構造も変化していることが考えられるが、これは微小部分の測定が可能となって初めて明らかとなることである。

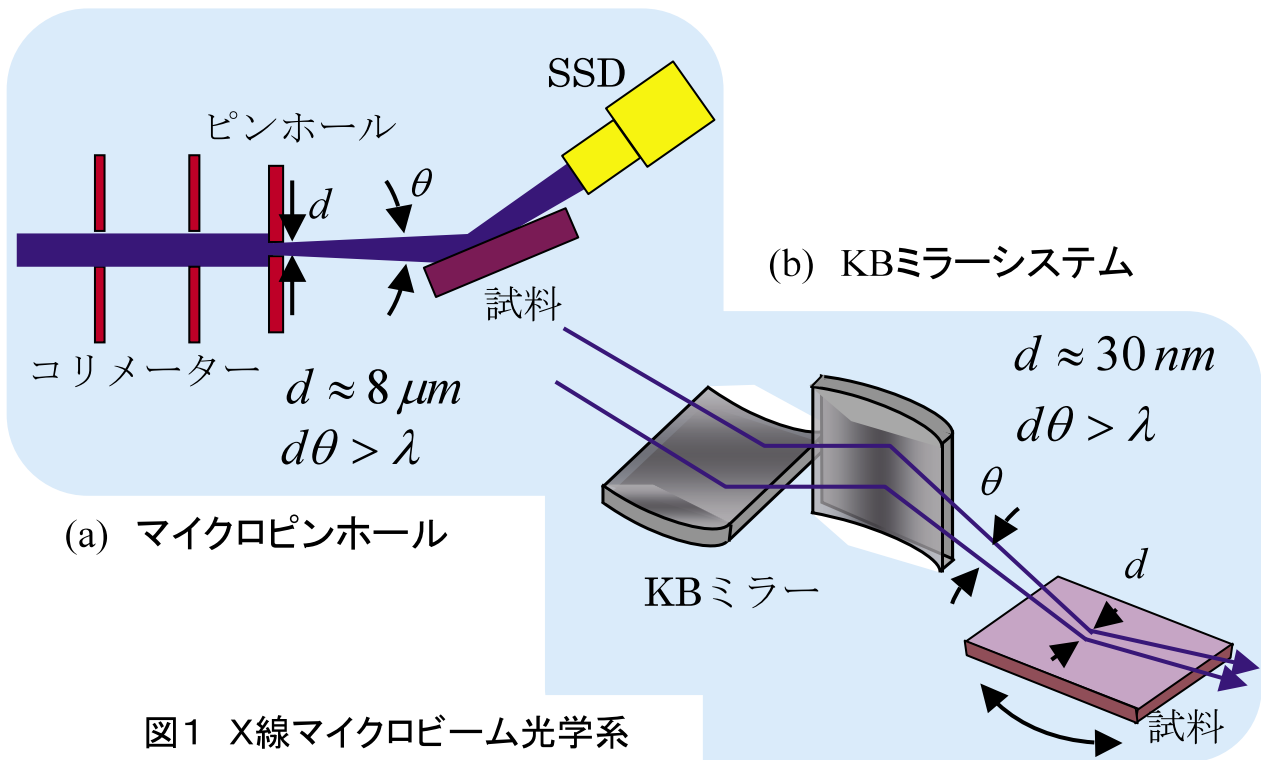


図1 X線マイクロビーム光学系

表1 マイクロビーム作成用光学素子

ビーム径	光学素子	平行性	応用例
1 mm	ピンホール 白色可	<0.01度	<ul style="list-style-type: none"> 有機ELデバイス 単分子膜マイクロドメイン TFT素子界面 強誘電体薄膜界面
0.1 mm			
10 μm			
1 μm	KBミラー 白色可 ゾーンプレート 単色 屈折レンズ 単色	0.01度	<ul style="list-style-type: none"> ゲート絶縁膜など単一素子内薄膜界面
0.1 μm		0.1度	

参考資料

- 1) K. Ohsumi, et al., Rev. Sci. Instrum., 66, 1448 (1995).
- 2) <http://nano.anl.gov/project.html>
- 3) H. Miura, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 44, L539 (2005).
- 4) C. G. Schroer, et al., Appl. Phys. Lett. 87, 124103 (2005).
- 5) SPring-8 Annual Report 2004, p128. (<http://www.spring8.or.jp>).
- 6) 松井純爾、et al.、応用物理 72, 557 (2003).
- 7) S. Di Fonzo, et al., Nature 403, 638 (2000).
- 8) J. Miao, et al., Phys. Rev. Lett., 89, 088303 (2002).

3

中性子反射率法の高度化(微小領域)

1. 現状

現在国内で唯一中性子反射率の測定が可能な日本原子力研究開発機構のJRR-3は、世界的な規模で見た場合、中規模の熱出力(20MW)を持つ研究用原子炉である。JRR-3では中性子反射率計SUIRENが稼働している。大きな試料の測定には支障がないが、試料の大きさが20mm角程度より小さくなってくると、入射中性子強度は決して十分とは言えないのが現状である。J-PARCの大強度中性子源の利用が可能になれば、マイクロビーム化も視野に入ってくるが、現状では、埋もれた界面のさらに微小領域へのアプローチ方として、実空間でこれ以上入射中性子のビームサイズを絞り込むやり方は現実的ではない。

しかし、中性子がスピンを持つという特徴を活かし、実空間から逆格子空間へと発想の転換を行うことで、マイクロビームを用いることなく、微小領域へ迫る測定手法の新しい技術開発研究が進められている。

2. 高度化の動向

中性子はスピンを持つために、外部磁場中で回転する性質を持っており、Larmor回転として知られている。散乱体の前後で、偏極中性子のビームパスによって中性子スピンの回転角が異なるように外部磁場を与えておくと、回転角によって偏極中性子の軌跡を決定することができる。この性質を使うと、散乱の際に起こる微小な角度変化(極小角)を測定することができる。これを利用したのが、Spin-Echo Resolved Grazing Incidence Scattering(SERGIS)法であり、現在、国外では盛んに開発研究が行われており、300nm程度の間隔で表面加工された光学回折格子(次ページ図1b)の測定に成功している¹⁾。しかし、パターンドメディアへの応用を考えた場合、10nm程度の幅をもつ磁性ドットが数nmから数10nm間隔で配列することが予想され、分解能を現状より1桁下げる必要がある。

そのために必要不可欠なのが高位置分解能2次元検出器と中性子偏極法である。原子力研究開発機構では、空間分解能が1mmピクセルを切る検出器の開発に成功し、1年以内にSUIRENに実装できる見込みである。中性子偏極法は、現在すでに確立された技術が利用可能であるが、機構では、主にJ-PARC向けにHeガスによるスピフィルター法の開発を始めている。スピフィルター法では、従来の方法では不可能である、高エネルギー中性子の偏極も可能になるだけでなく、幅広い立体角をカバーできるため、散乱中性子の偏極解析デバイスとして非常に多くの期待が集まっている。

3. 期待される応用分野

現在、主に応用的な観点から、表面に微細加工を施して新機能の発現を期待する動きがある。磁性にかかわらない物質の表面観察では、電子顕微鏡やSTMといった表面観察手法が有効であるが、磁気的な性質を興味の対象とする場合、あるいは、“埋もれた界面”では、SERGIS法は他の追従を許さないほど、ユニークで強力な研究手法となりうる。

したがって、今日の高度情報化社会、あるいはデジタル化社会を支える基盤である磁気記録密度をさらに上げるために記録媒体側のブレークスルーとして検討の進んでいるパターンドメディア等、微細加工を施された磁気デバイス、磁性人工格子などの磁気構造評価に有効に使われることが期待される。

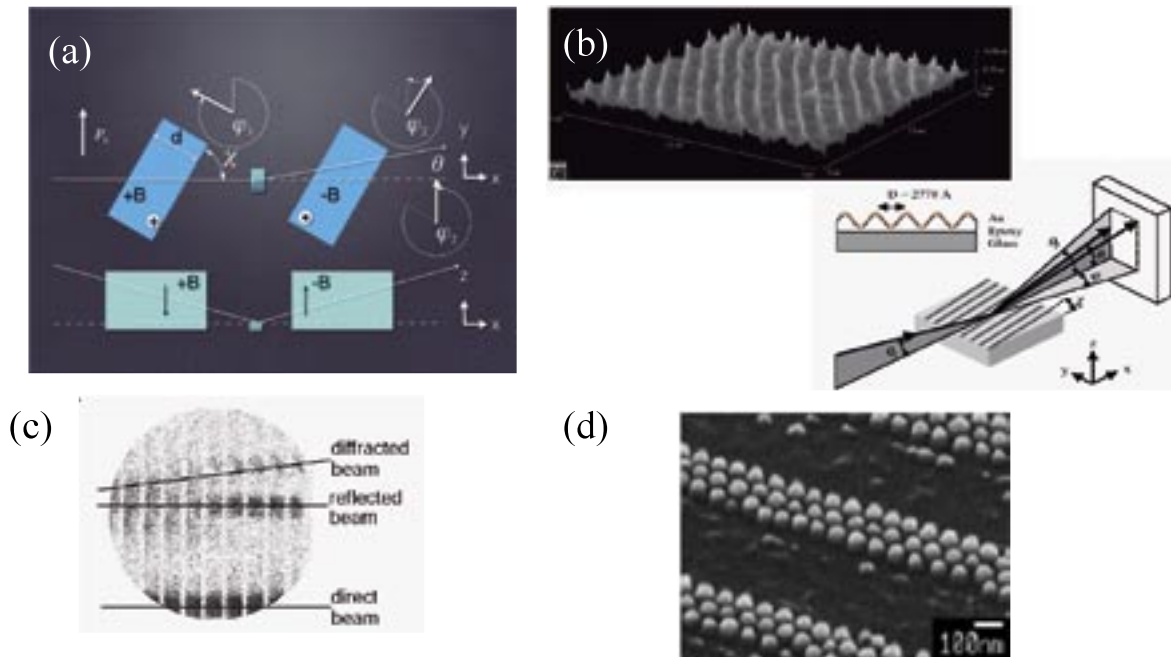


図1 SERGIS(Spin-Echo Resolved Glazing Incidence Scattering)のテスト実験¹⁾(a) 測定概念図、(b)試料と測定の様子、(c)2次元検出器上の強度分布、(d) パターンドメディアの試作品²⁾ 40nmの幅の磁性ドットが80nm間隔で並んでいる。

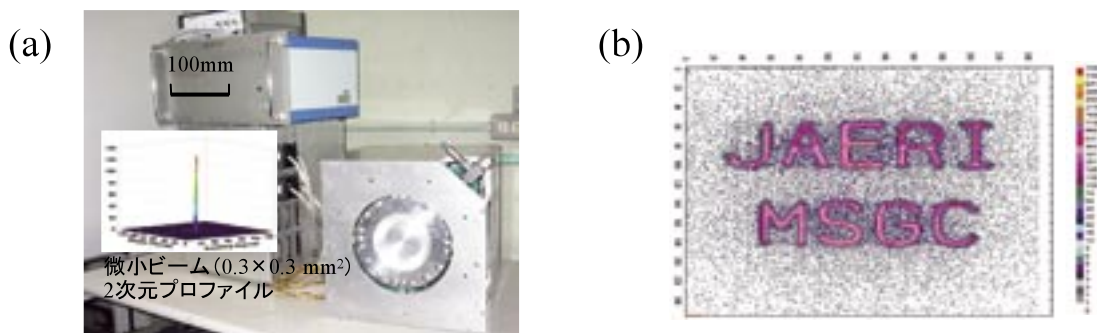


図2 実用化段階に入った高分解能MSGC中性子検出器³⁾
 (a) 試作した個別読出し型MSGC検出器システム
 (b) 試作機によるイメージング画像

表1 反射率法(SERGIS)の高度化を達成するために要求される検出器特性

エネルギー	・15 meV以下が用いられることが多い。
分解能	・1ピクセル1mm × 1mm 以下。
ダイナミックレンジ	・10の6-7乗以上。

参考資料

- 1) J. Major, H. Dosch, G. P. Felcher, K. Habicht, T. Keller, S. G. E. te Velthuis, A. Vorobiev and M. Wahl, Physica B 336 (1993) 8
- 2) 櫻井正敏, 蒲田芳幸, 稗田泰之, 東芝レビューVol.57No.12 (2002) 52.
- 3) J-PARC News 2005年8月 <http://j-parc.jp/ja/news/2005/news-j0508.html#Jaeri>

4

反射率法の拡張(GI-SASと関連技術)

1. 現状

薄膜中、あるいは表面に三次元的なナノ構造の作成は、トップダウン手法で作成の困難なナノ構造の高密度作成を目指して試みられている。このような三次元構造を評価する手法はバルク材料では半世紀近く前から小角散乱法として発展している⁽¹⁾。その薄膜への適用の契機のひとつはSinhaらによるDWBAをつかった解析手法の提案により⁽²⁾、従来完全な膜と三次元構造との境界で明確な処方箋を持たなかった「すれすれ入射の小角散乱(GISAS)」の解析手法の見通しが良くなったことであろう。

完全な平面に非常に近い膜構造からのわずかなずれを前提としたこれらの解析手法は、適用の局面では構造がむしろ完全な三次元散乱体というべき場合も多いなどの問題も含む。しかしその有効性から米国(APS, NSLS, CHESSなど)や欧州(ESRF, DESYなど)で活発に利用されており、通常の(ビームサイズが0.1mm程度)小角散乱と同程度の光学条件では既に技術的にはこなれた実験手法となってきた。

2. 高度化の動向

現在の国内状況では、特別な熟練なしに定量的なデータ取得が可能なGISAXSビームライン自体が存在せず、GI-SAXS測定を通常材料研究者に容易にアクセス可能にすることは急務であろう。その上で、次代の材料開発に必要な高度化として

- ① **環境制御In-situGISAXSの実現。** 成長あるいは溶媒蒸気圧の制御や高温、高磁場あるいは高真空条件など、実際の材料作成条件下での実時間測定を可能にする開発が必要である。そのためには専用ゴニオメータの開発が必要となる。ESRF, CHESSなどではMBEに直付けしたGI-SAXS装置や有機溶媒雰囲気GISAXSチャンバなどが既に開発され、稼動している。
- ② **共鳴GI-SAXS法およびGISANS法の実現。** 磁性多層膜などでは膜中のどの層由来の散漫散乱であるかを分離評価することが必要である。この際必要なスペックは異常小角散乱(ASAXS)と同様に、6-20keV程度の領域内で ΔE が3-5eV程度、エネルギー変化によるビーム変動と強度変動がほとんどないことである。検出器面上で合焦点である共鳴GI-SAXS(A-GISAXS)光学系の設計が必要である。また散乱強度の絶対値化、ダイナミックレンジの問題から、新規検出器の開発が望まれる。共鳴磁気散乱断面積に関するGI-SAXSは将来ナノ磁性材料評価に対し、次世代中性子(GI-SANS)との相補的な利用で磁気構造解析に有効なツールになると期待される。長期的に開発すべき計測技術としては偏光制御GISAXSと偏極GISANSがあげられる。
- ③ 高分子材料など、ナノテンプレートを想定した開発においては、階層的な構造形成が薄膜中でどのように変化するかを知ることが有効である。小角散乱における階層構造解析(光散乱-USAXS-SAXS-WAXS/D)に対応する**階層GISAS**(対応する言葉はまだない。SWAXSより広い階層構造探求という意味でGI-HiXSとでもよぶべきか。)を実現することは新たな材料設計科学の創出にもつながると期待される。

3. 期待される応用分野

環境制御GI-SAS技術の確立は基板表面に物理的(物理蒸着、熱処理)、化学的(反応拡散、ミセルやマイクロ相分離など)な過程を利用した三次元構造を構築する場合の形成原理を理解する有効な手段である。対象は半導体や磁性ナノドットの形成過程や埋め込み過程、半導体の超低誘電率材料やマイクロ相分離テンプレート材料の形成過程など、きわめて多岐にわたる。マイクロビームは複合化するLSIや光あるいは磁気ピックアップデバイス構造の評価には重要な手法になると期待される。

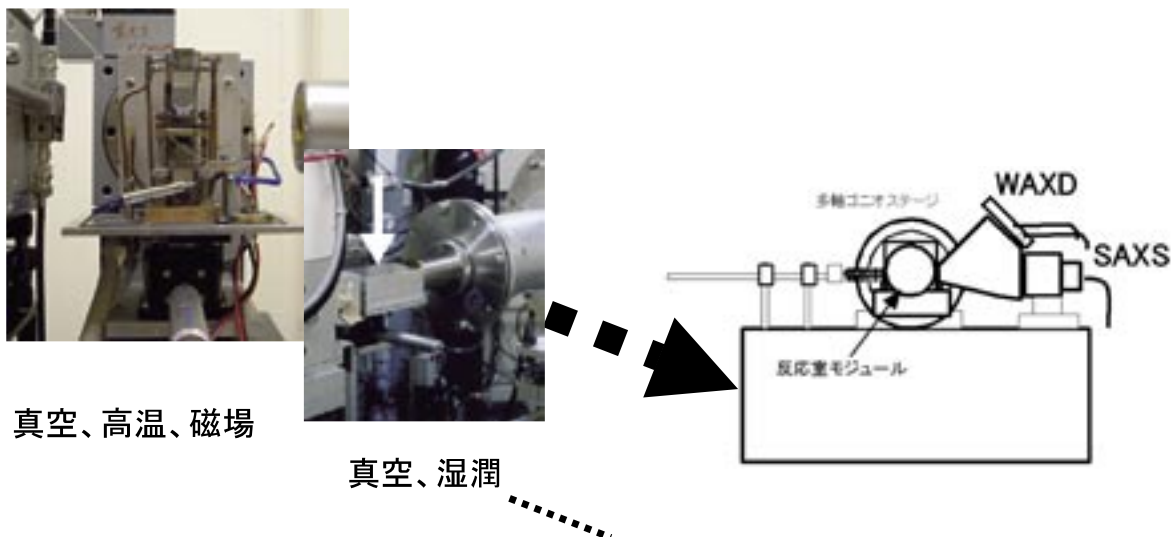


図1 環境GI-SWAXSの概念：材料開発をミッションとするIn-situGISAXSには生産性の観点からモジュール方式での環境調整機構が必須となる。特徴は反射率と同程度の試料位置・角度調整精度が要求される点である。

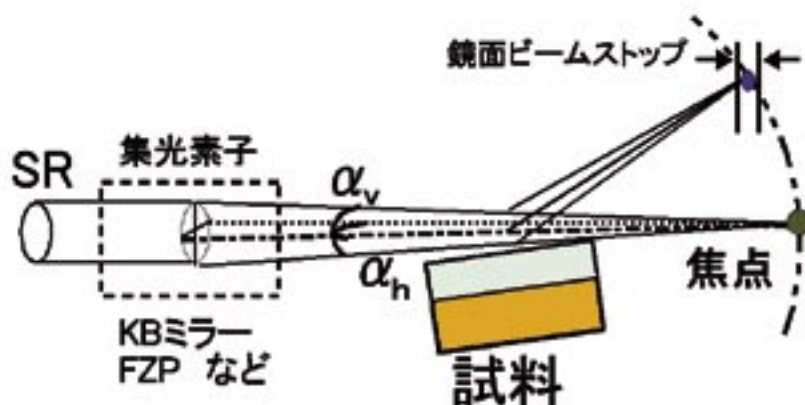


図2 GI-SAXS光学系：階層構造解析やマイクロビームに要求される分解能と強度は集光光学系を前提とするが、GISAXSの場合、低角分解能の劣化を避けるため、集光光学系の使用は検出器位置に集光することが大原則である。そのため、ナノビームGI-SAXSの設計には試料位置と検出器の位置でのビームサイズ、検出器位置分解能とのバランスにより検出器面からの意図的なDefocusを設計する必要がある。将来的には偏極中性子によるPolarizedGISANSとの組み合わせが強力なツールとなると期待される。

参考資料

- 1) ‘Small-Angle X-ray Scattering’, ed. O.Glatter et al., Academic Press N.Y. 1983.
- 2) Sinha S.K. et al., Phys. Rev. B38(1988)2297.
- 3) A.Naudon in ‘Modern Aspects of Small-angle scattering’, ed. Brumberger, Kluwer 1990.
- 4) Mueller-Buschbaum, P. et al., J. Macromol. Sci. B38(1999)577.
- 5) http://www-hASYLAB.desy.de/facility/experimental_stations/BW4/BW4.htm

5

反射率法の拡張(モデルフリー解析)

1. 現状

現在、X線・中性子反射率法は、薄膜積層体の個々の膜厚や密度、表面・界面幅を評価できる強力な手法として、薄膜積層体の膜構造評価への応用が進んでいる。一方、反射率プロファイルの解析は、フーリエ変換法¹⁾や理論近似式を用いた最小二乗法が検討されてきたが、現在利用されている解析法は、多層膜モデルを与え、Parrattの漸化式²⁾をSinhaら³⁾の界面凹凸理論で拡張した理論近似式で反射率を計算し、計測された反射率プロファイルとの残差2乗和を最小にするように、モデルを最適化する手法である。

しかし、このモデルを利用した最小二乗法解析の場合、①積層数が多くなるとフィッティングパラメータが多くなり、ローカルミニマムに解析結果が入り込む可能性が高くなる。②試料作成中に積層材料同士が反応し、合金層が形成された場合等、正しいモデルを与える事が難しい場合がある。等の問題がある。[図1]

工業材料のように設計膜厚や積層構造が分かっているならば、モデルを利用した最小二乗法解析でも十分であるが、自然物の構造や、界面反応を観察する場合等では、積層モデルを構築することが困難であるが、非破壊で、サブnmの精度で膜厚、界面構造を評価できるX線・中性子反射率法は、このような分野においても非常に有用であると考えられている。このため、積層構造モデルを利用しない解析法の開発は今後の、X線・中性子反射率法の応用展開において重要である。

2. 高度化の動向

モデルフリーの解析方法としては、これまで、フーリエ変換等を利用し、X線反射率プロファイルの振動構造の周波数解析から膜厚を求める方法等が検討されてきた¹⁾。しかし、周波数解析の場合、振動が2周期分ないと膜厚が求まらない、近い膜厚の積層体の場合、解析ピークが重なる、積層体の屈折率補正が必要、積層順に関する情報が失われる等の問題から、まだ、一般的に利用されるには至っていない。

放射光を利用し、X線反射率の実験条件を工夫することで、モデルフリーの解析方法に近づく方法も検討されている。その一つが、異常分散を利用することで、同じ膜厚の解析ピークの重なりや、積層の順番に関する情報の保持、屈折率の影響を小さくする方法⁴⁾である。しかし、この方法では、薄い膜を解析ピークとして得る事ができてない。[図2]

また、反射率プロファイルを周波数解析するための、アルゴリズムとして、フーリエ変換法以外にも、Wavelet変換法⁵⁾やマキシマム・エントロピー法等が検討されている。Wavelet変換法は積層順に関する情報と膜厚に関する情報を得るために、最近検討されている周波数解析法である。マキシマム・エントロピー法は、フーリエ解析されていた放射光粉末X線回折法において、その有効性が示めされており、X線反射率法においても、有望な解析技術になると考えられる。

以上のように、モデルフリーで解析するためには、解析アルゴリズムと反射率測定法の両方を改良して行く必要がある。放射光・中性子反射率法は、モデルフリーで反射率プロファイルを解析するために必要な先端計測技術である。

3. 期待される応用分野

モデルフリーの解析方法が確立されたなら、他のX線・中性子反射率測定技術との組み合わせにより、界面での相互拡散や固液界面反応等、反応界面領域の幅等が解析でき、自己組織化等ナノレベル制御のための知見が得られると考えられる。また、積層構造が未知でも解析が可能となることから、不良解析等の工業用分析応用も期待できる。

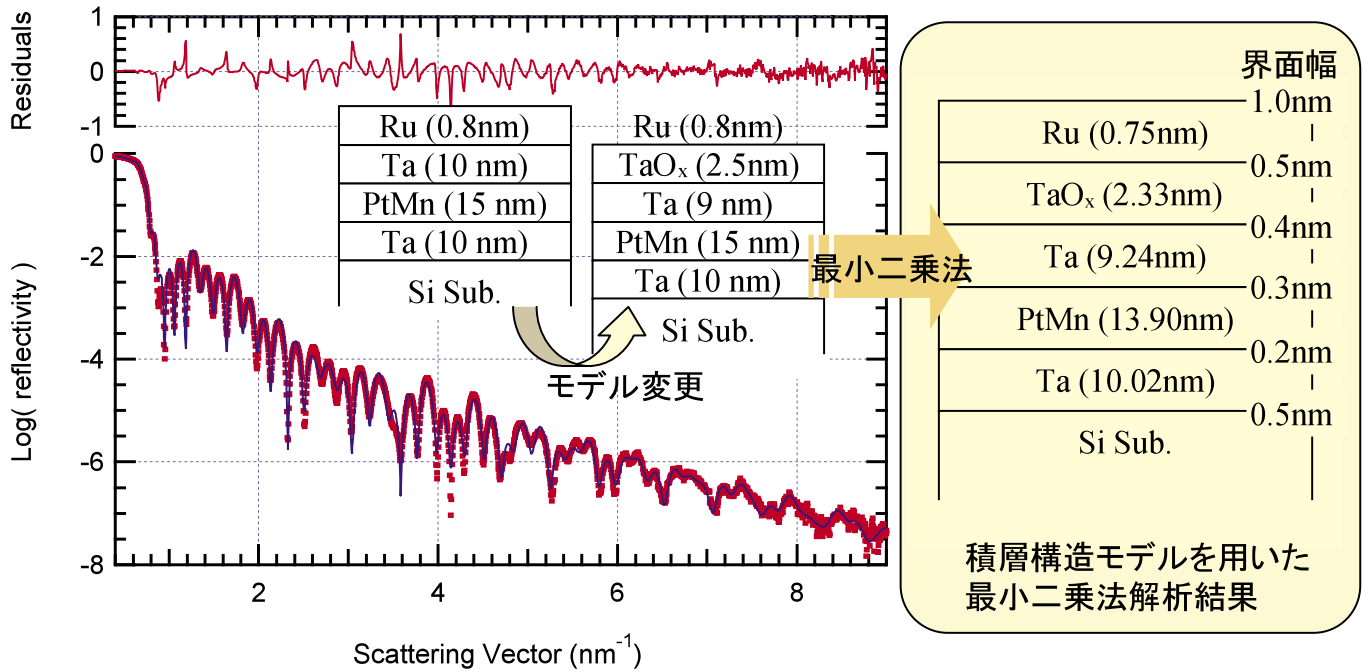
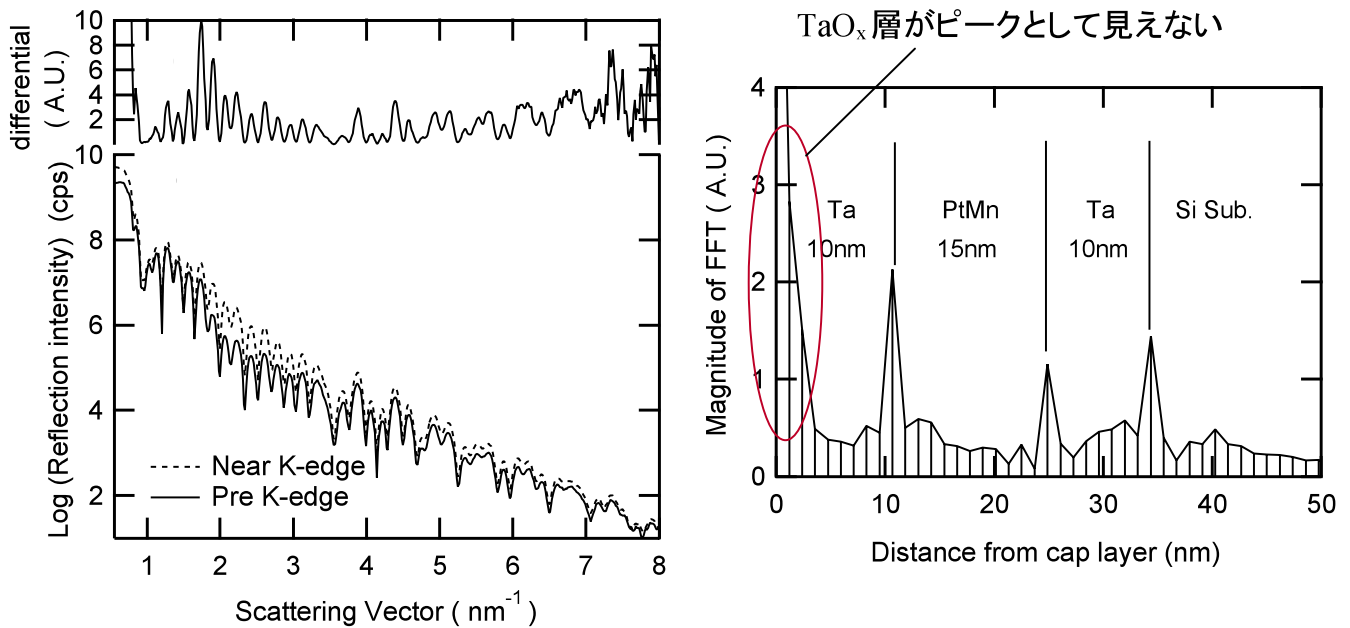


図1 現状の解析技術



(a) 2波長反射率プロファイル

(b) 高速フーリエ変換を利用した解析結果

図2 異常分散を利用したモデルフリー解析例

参考資料

- 1) K. Sakurai and A. Iida, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L113 (1992).
- 2) L. G. Parratt Phys. Rev., 95, 359 (1954).
- 3) K. S. Sinha, et al. Phys. Rev., B38, 2297 (1988).
- 4) K. Ueda, SPring-8 User Experiment Report No15 (2005A), 272 (2005).
- 5) E. Smigiel and A. Cornet, J. Phys. D: Appl. Phys. 33, 1757 (2000).

第4章 結論

1. 「埋もれた」界面の科学を新しい学問領域として確立することの必要性

本企画調査では、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を新しい学問領域として設定する意義を、27の研究課題についての調査を通じ(第2章)、次の観点から検討した。その結果、ぜひとも確立することが必要との結論を得た。

(1) 学術的観点

異種物質の境界としての界面の構造を制御しようとし、あるいはそこで生じる特異な機能の本質を考察しようとし、またそこで生じる反応を時々刻々と追跡しようとする研究課題が、半導体・電子材料からソフトマテリアル、バイオシステムまでの広汎な系について数多く存在する。すなわち、「埋もれた」界面の制御、機能、反応等に関わる横断的研究分野を新たな切り口とする新しい学問領域の萌芽が形成されつつあり、機は熟している。

(2) 技術的観点

「埋もれた」界面の研究ツールは、現状ではX線・中性子解析が最有力であり、特に反射率法等を活用することが有望である。特に優れた放射光・中性子施設の利用による高度化(第3章)により、「埋もれた」界面に関連する研究は一様に恩恵を受ける可能性が高い。図1に示すように、多くの課題が従来より高い空間分解能(微小領域)、または高い時間分解能(迅速、Quick)での計測を求めつつある。すなわち、計測技術の高度化により、物質・材料の相違を超えて横断的研究分野としての発展を遂げることが期待される。

(3) 社会的観点

「埋もれた」界面は、多様な産業分野の製品群、特に社会ニーズの高いナノ・バイオテクノロジーに関連する分野の製品の最も重要な技術課題の1つである(第1章)。研究成果が分野横断的な仕方で社会へ波及することが期待される。

2. 「埋もれた」界面の科学の新領域を効果的に形成する方策案

本企画調査では、物質・材料の相違を超えた横断的研究分野として「埋もれた」界面の科学を新しい学問領域として確立するために、**科研費特定領域研究等に応募すべきであるという結論に達した**。その方策を検討し、最終的に表1のようにとりまとめた。3つの有力なシナリオが考えられる。すなわち、研究場所や基盤である**共通施設・機器**、物質・材料の違いを超えた**科学的な切り口での共通課題**、あるいは高度化・ブレークスルーを求める**共通技術**を軸として新領域を形成することが有望である。

表1 「埋もれた」界面の科学の新領域を効果的に形成する方策案

	内容	利点	留意点
共通施設案	放射光・中性子研究施設のビームライン等や機器、研究ツール群を 共通の研究基盤、研究拠点 とし、測定対象とする物質・材料の違いを超えた新領域を形成。	・重点投資の目標が明確。 ・アウトプットや波及効果も比較的評価しやすい(当該施設のビームライン等のアクティビティ等)。	・当該施設の将来整備計画と内容的・時間的な同期を取れるよう、十分な計画協議が必要。 ・ハードウェアの整備に資金的、時間的犠牲を払いすぎるべきではない。
共通課題案	測定対象とする物質・材料の違いを超えて 共通する研究課題 を軸として(例えば、埋もれた界面の制御、機能、反応等)新領域を形成。これらは、反射率法等のさまざまな高度化の技術課題(空間分解能、ハイスループット、Quick)に対応。	・共通する課題での連携により測定技術の高度化を促進する効果が期待される。	・主要機器を共有するなど、チーム間の連携性を目的意識的に追求することが望ましい。 ・高度化を利用し成果を挙げることも重要であるが、高度化そのものを担当し、実際に達成した研究グループを適切に評価する仕組みが必要。
共通技術案	測定対象とする物質・材料の違いを超えて 共通する高度化の技術課題 を絞って(例えばQuick化等)新領域を形成	同上。技術課題が絞られる分、目標はいつそうクリアになる。	同上。さらに、高度化の内容を限定する分、アウトプットをより魅力的にし、波及効果を大きくする努力や工夫が必要。

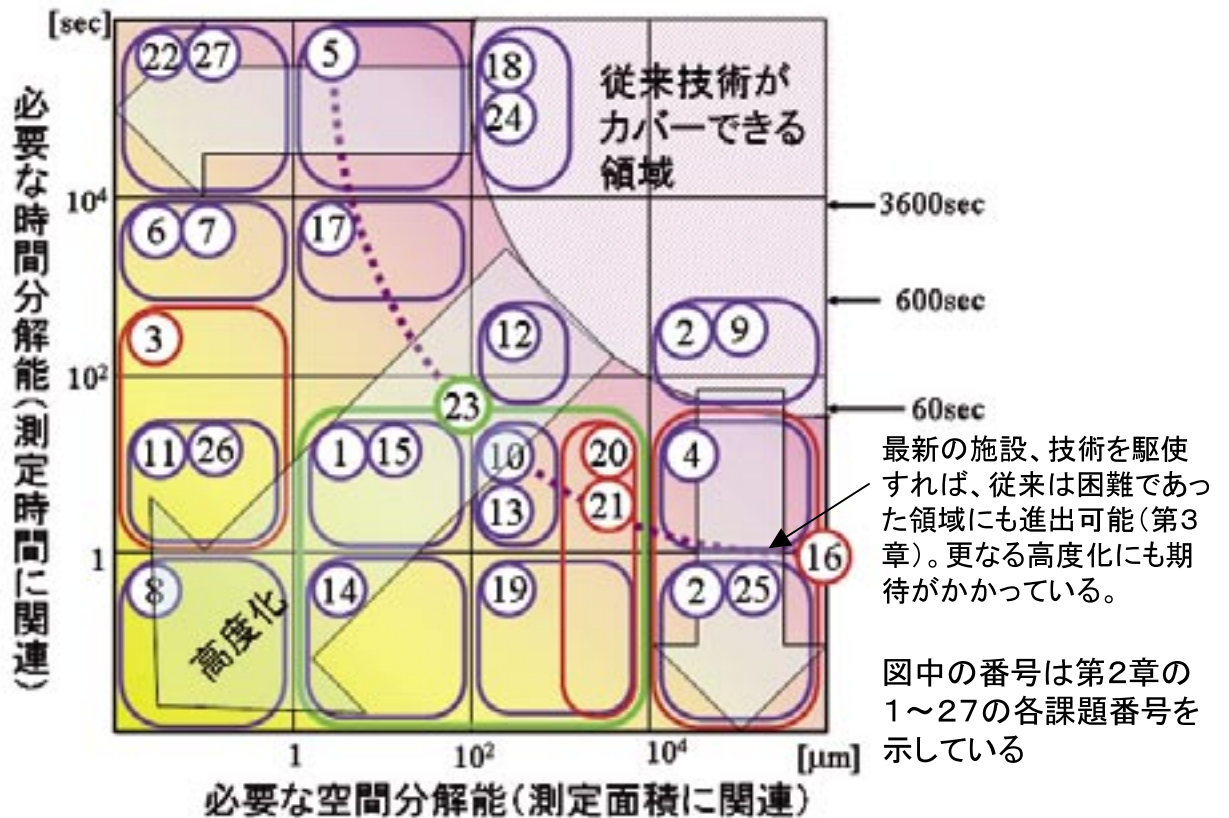


図1 第2章で取り上げた27課題が必要とする反射率法等の空間分解能および時間分解能についての高度化のレベル。
 従来の技術レベルでは容易には達成できない1分以下、100μm以下の測定を要求する課題はそれぞれ17、14で過半数にのぼった。両者を同時に必要とする課題は8で、その半数程度であった。どちらか一方における高度化によっても新たな展開がもたらされると期待される。

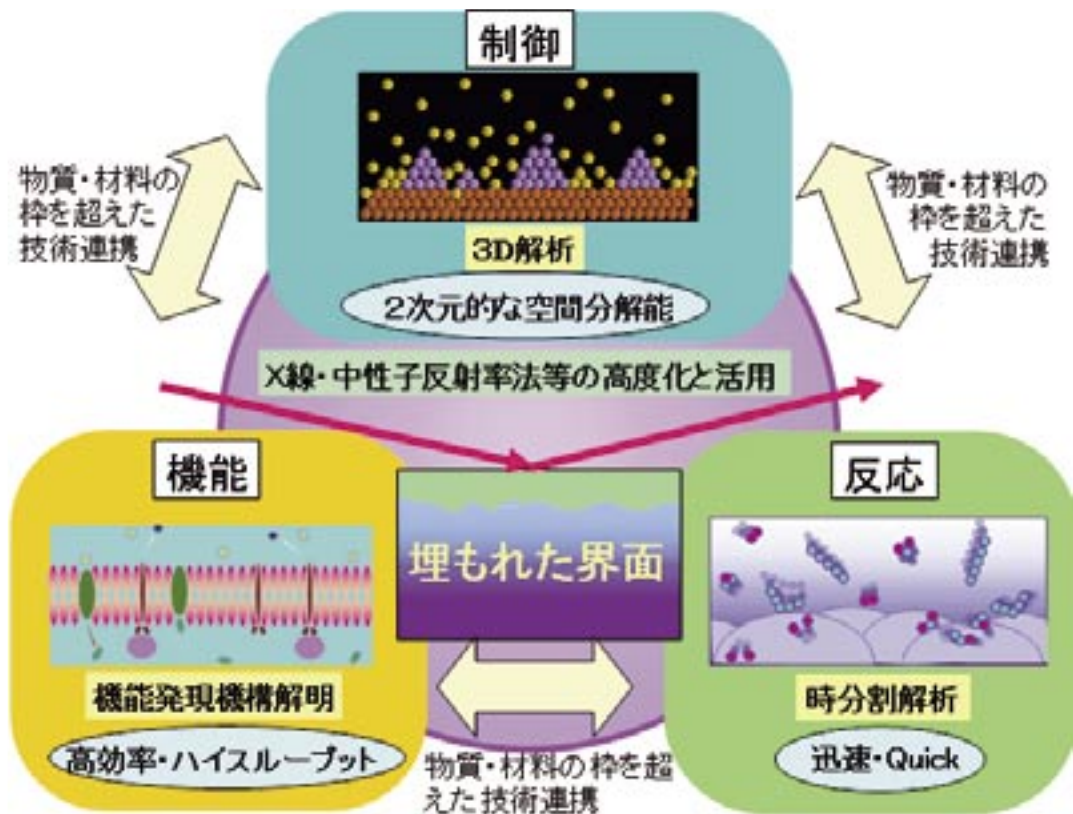


図2 「埋もれた」界面の科学の新領域を効果的に形成する方策案
 (表1の共通課題案の場合)

付録1 Quick 反射率法シンポジウムのサマリ

X線・中性子による quick 反射率法の展望

—表面や埋もれたナノ構造の変化を追う—

物材機構・材料研 桜井健次

X線および中性子による反射率法は、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、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、きわめて迅速にデータを取得する技術への期待感が高まっている。本シンポジウムでは、「素早い」「時分割」あるいは「試料をほとんど動かさない」反射率法および関連技法の技術開発動向と応用を展望したいという問題意識を背景として開催された。

桜井健次(物材機構)は、quick型X線反射率法の技術としては、すでに実用段階にあるエネルギー分散法(白色X線を固定角度で入射させ反射X線をエネルギー分析する技術)のほか、広い角度分散をもつ単色X線を同時に入射させる方法などがあり、最近の要素技術の革新、とりわけ検出器の進歩により、今後数十ミリ秒~数十秒レベルの迅速測定が広く行われるようになるという見通しについて述べた。川村朋晃(NTT)は、SPring-8の兵庫県ビームラインにおいてInP系ナノワイヤの構造形成過程のその場観察をX線反射率法の測定モードの一つであるGISAXS(Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering)によって行った事例を紹介した。田淵雅夫(名大)は、InAs(001)基板上にエピタキシャル成長させたGaInAsP層界面の原子層レベル組成制御を(002)ブラッグ反射ピーク裾の強度プロファイル解析により行ってきた研究成果を述べ、今後デバイス開発に有用な技術として発展させるためにquick型反射率法と同等のコンセプトを導入する計画であることを予備実験の結果とともに報告した。海津利行(原研、高橋正光の代理)は、SPring-8の原研ビームラインにおいてInAs/GaAs(001)量子ドット全成長過程をX線回折の逆格子マップにより格子定数の分布やドットの高さをパラメーターとして8秒単位で連続モニターした結果や成長終了状態で15分程度の測定時間で精密解析した結果を示した。

矢野陽子(学習院大)は、液体表面など、動かすことのできない試料を対象として反射率測定を行う際に考慮すべき点を指摘し、気液界面の解析ではintrinsicなラフネスはほとんどないが、表面の熱揺らぎによって生じるCapillary waveの影響が大きく、その散漫散乱の取り扱いが重要であると述べた。飯村兼一(宇都宮大)は、水面上の有機単分子膜の反射率および面内回折について、SPring-8での研究データのほか、海外での豊富な研究事例を紹介し、温度変化による相変態など、quick型反射率法の応用により飛躍的進展が期待される研究テーマが多数あることを報告した。林好一(東北大)は、エネルギー分散型反射率法

について、白色X線ビームは小さくしてもなお十分な強度が得られることに着目し、微小領域をターゲットにするとよいという構想を述べ、薄膜の場合にはX線導波路現象を用いたユニークな解析法も適用可能であることを示した。武田全康(原研)は、国内外におけるこれまでの中性子反射率法の研究状況、特にKENSの反射率計POREを用いた研究事例を総括し、KENSの数百倍もの大強度パルス中性子が得られるJ-PARCにおいては、quick型測定も視野に入れる必要があると述べた。

谷克彦(リコー)は、実材料の薄膜解析においては、層構造にとどまらず化学状態に着目することが重要であると指摘し、反射率法のレイアウトのままに入射X線のエネルギーを変化させる反射率XAFS法の研究事例をもとに、そのquick化が強く望まれていると報告した。奥田浩司(京大)は、二次元検出器を用い、かつ角度走査も行わない技術であることからGISAXSがquick型の反射率技法として先行している状況を報告し、どのような情報を得たいかによってダイナミックレンジの異なるII-CCDやイメージングプレートなどの既存の検出システムを使い分けることが現時点でのソリューションであると述べた。

本シンポジウムは、PF懇談会・X線反射率ユーザーグループのメンバーが中心になって開催された。今後も同種の研究会が連続企画される予定であるので、関心のある読者は、ホームページ(<http://www.nims.go.jp/xray/xr/>)を参照してほしい。

(注)

2005年春の応用物理学会(埼玉大学)のシンポジウムの1つとして開催された。

「応用物理」第74巻第6号(2005)
800ページより転載

X線・中性子による quick 反射率法の展望

—表面や埋もれたナノ構造の変化を追う(II)—

物材機構 桜井健次

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。これまでは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、 $\theta/2\theta$ 走査を行うことなく迅速にデータを取得する技術への期待が高まっている。「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のテーマは、2005年春に埼玉大学で開催されたシンポジウムにおいてもとりあげられたが、今回、問題意識が一層深まり、講演や討論の内容も以前より広範囲にわたり、詳細なものになっているとの印象を強くした。文字通り変化するものを迅速に計測する quick な技術は、ものをつくる過程で生じるあらゆる問題を理解する能力に深く関わると考えられ、熱心に取り組まれている。尾身博雄(NTT)は、ゴニオメータに高温酸化プロセス用の電気炉を組み込んだ専用の観察装置を用い、極薄SOI基板について、in-plane X線回折法により得られた回折ピークの変化を検討した。プロファイルの非対称さの温度依存性の解析により、熱酸化プロセスの界面構造への寄与、歪みの深さ分布への影響等が検討された。高橋正光(原子力機構)は、MBE成長装置に、回折X線を画像として検出するCCDカメラを備えつけ、InAs/GaAs(001)量子ドット等の成長モニター方法としてのフィージビリティを検証した。その結果、RHEEDでは必ずしも得意とはいえない埋もれた界面に感度があり、また格子定数と組成の分布から歪みエネルギーの3次元マップが得られること、秒オーダーの計測は既に達成されているが、今後一層迅速化するための新技術が求められること等が明らかにされた。松野信也(旭化成)は、シリコン基板上にスピンキャストしたポリイミド薄膜の結晶化を400℃までの昇温、降温過程で観察した結果を報告した。上記の3つの講演のすべてが、SPRING-8のアンジュレタ放射光を用いた研究成果であった。

試料をほとんど動かさない quiet な技術は、上述の quick な計測にとって有用であるばかりでなく、測定時間に関係なく、傾けたり動かしたりすることが困難な多様な試料を研究対象にするうえできわめて重要である。矢野陽子(立命館大)は、液体表面を対象として、試料を動かさずに $\theta/2\theta$ 走査による反射率測定を行うために開発した実験室規模の測定装置を紹介するとともに、白色X線を用いて反射率や回折を半導体検出器によりスペクトルデータを迅速に取得する方法の有用性を指摘した。宇留賀朋哉

(JASRI)は、SPRING-8において最近完成した溶液化学用の放射光反射率計を紹介した。ソフトウェアもよく整備されておりルーチン分析にも活用可能である。奥田浩司(京

大)は、単色X線を角度的に分散させて入射させ位置敏感型検出器により反射率プロファイルを一括取得する Naudon の方法を再度現代的な観点で見直し、新たな技術開発を行なうことの意義を述べた。その例として、最近成功した塑性変形法による湾曲結晶モノクロメータ作製技術を挙げた。

中性子反射率法は、軽元素、特に水素、あるいは磁気構造に関わるテーマではきわめて有効である。朝岡秀人(原子力機構)は、シリコン基板上に水素または重水素をバッファ層として用い、その上にストロンチウムやその酸化物の薄膜をエピタキシャル成長させることに成功した研究試料の測定例を紹介した。山崎大(原子力機構)は、ごく最近、原子炉JRR-3内に完成した中性子反射率計 SUIREN の紹介を行なった。今後は試料環境の制御を充実させ、また偏極中性子反射率測定への対応等の改良が予定されている。本シンポジウムは、応用物理学会新領域グループ「埋もれた界面のX線中性子解析グループ」により企画された。今後同種の研究会が連続企画される予定であるので、関心のある読者は、ホームページ(<http://www.nims.go.jp/xray/ref/>)を参照してほしい。

(注)

2006年秋の応用物理学会(立命館大学)のシンポジウムの1つとして開催された。

(社)応用物理学会ホームページ
<http://www.jsap.or.jp/>より転載

付録2 中性子施設の現状と将来計画

シンクロトロン放射光の登場と普及によりX線による構造解析の技術は大幅に革新され、特に1990年代以後、ESRF(グルノーブル、フランス)、APS(アルゴンヌ、アメリカ)、SPring-8(兵庫県、日本)等の第3世代放射光施設の相次ぐ完成による高度化はめざましいものがある。他方、中性子による解析技術も、最近の施設整備の計画によりかなりの進歩が期待されており、これまでになくX線(放射光)と中性子の相補利用を本格化させる機運が高まっている。そこで、本企画調査では、埋もれた界面の科学への活用を念頭に置き、中性子施設の最新状況と将来計画を調査した。

中性子源(原子炉)

日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター 原子力科学研究所の研究用原子炉 JRR-3¹⁾には、埋もれた界面のサイエンスを展開することが可能な中性子反射率計SUIRENが設置されており、平成18年度下期から課題審査を経て企業を含む機構外部の利用者に開放されている²⁾。現状では、非偏極中性子を利用した試料垂直型の反射率計であるが、偏極中性子を利用するためのオプションの整備が急ピッチで進められている。また、自由表面/界面に対する反射率測定にも対応できるように、中性子ベンダーの開発も平行して進められ、2年後の水平型反射率計としての稼働を目指している。

課題審査は年に2回行われており、いくつかの利用形態があるが、基本的に成果公開型ではビーム使用料金は免除であるため、年度当初の事務手数料のみでSUIRENの利用が可能である³⁾。特定領域研究を含む機構外部のプロジェクト研究の場合は、個々の研究テーマごとに成果公開型課題に応募することで、SUIRENを利用することになる。JRR-3の年間運転日数は170日前後で、機構側の独自研究使用枠として留保する残りの約40日が、原則外部ユーザーに開放されることになっている。

現在、JRR-3と同じ敷地内に、世界最高性能を誇るパルス中性子源であるJ-PARCの建設が着々と進んでいる。JRR-3では、J-PARC完成後も定常中性子源の特徴を最大限に活かした研究を行うことによって、J-PARCに設置される装置群との相補利用による中性子を利用した研究推進を念頭においた戦略的な施設整備とビーム技術開発が行われている。そのひとつが、冷中性子ビームの10倍化計画であり、中性子減速材容器の高性能化と中性子導管のスーパーミラー化による冷中性子の強度増強計画が進行中である。

原子力機構 武田 全康






SUIRENの基本性能

中性子の波長	3.8 nm
波長分解能	1.3%
ビームサイズ	高さ80 mm × 幅 20 mm
中性子強度	2.3×10^{-4} cps/cm ²
バックグラウンド	4.5×10^{-3} cps

SUIRENが設置されているJRR-3の実験ガイドホール

表1 JRR-3における埋もれた界面のサイエンスの戦略と展開

埋もれた界面のサイエンス	<ul style="list-style-type: none"> ・中性子反射率計(SUIREN)の完成 ・平成18年度下期から供用利用開始 	
偏極中性子による 界面微小領域磁性	<ul style="list-style-type: none"> ・平成18年度中に完成予定 	
自由表面/界面のサイエンス	<ul style="list-style-type: none"> ・革新的中性子ベンダー開発中 ・冷中性子ビーム10倍化 ・平成20年度に供用開始予定 	

大強度陽子加速器計画(J-PARC)

高エネルギー加速器研究機構(KEK)と日本原子力研究開発機構(JAEA)の共同プロジェクトとして、現在、茨城県東海村に大強度陽子加速器計画(J-PARC)の建設が急ピッチで進められている⁴⁾。J-PARCは大強度の陽子加速器をベースにする大型実験施設群(図1)で、その主要な実験施設の一つとして、物質・生命科学実験施設内に世界最大級の大強度パルス中性子源が実現される。平成20年度の前半に、最初の中性子ビームの供給が予定されている。

J-PARCパルス中性子源には最終的に23本の中性子ビームラインが整備される。その内の1本に専用ビームラインとして、埋もれた界面のサイエンス展開も可能な試料水平型の中性子反射率計(図2)の設置提案が認められ設計が進められている⁵⁾。この反射率計では、KEK中性子科学研究施設の少なくとも数百倍の入射中性子強度の増加が見込まれている。これにより秒あるいは分オーダーでの時分割の反射率測定が可能になるだけでなく、最先端の測定オプション群の導入により、埋もれた界面のサイエンスが大きく展開される。

また、将来的には、試料垂直型で、磁気構造解析が可能な偏極中性子反射率計も設置される。

高エネ研 鳥飼 直也



図1 J-PARC全体の完成イメージ図(J-PARCホームページ⁴⁾より)。



図2 試料水平型パルス中性子反射率計の概念図。

(主な仕様)

減速材: 結合型液体水素

線源-試料間距離: 15 m

試料-検出器間距離: 2.5 m

ガイド管: $3Q_c$ スーパーミラー

中性子波長: 2.5 - 9 (18) Å

下方直視ビームライン角度:
5.71°、2.22°

Q_z 範囲: $\leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ (液体表面)

参考資料

1) <http://rrsys.tokai-sc.jaea.go.jp/>

2) <http://www3.tokai-sc.jaea.go.jp/sangaku/3-facility/index.html>

3) ただし、消耗品は除く。また、機構職員が共同研究者とならない場合は実験／解析補助等の役務提供に対して課金される場合がある。

4) <http://j-parc.jp/>

5) N. Torikai et al., *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**, 47 (2003).

執筆者一覧

★はオブザーバー参加者

	氏名・所属	専門分野	執筆担当
	桜井 健次 物質・材料研究機構 量子ビームセンター 放射光解析グループ リーダー	・材料化学、表面化学 ・X線分光計測、反射率、イメージング ・分析ロボティクス	1章 2章-19・20・21 3章-1 4章 付録1
	竹田 美和 名古屋大学大学院工学研究科 材料工学専攻 教授 大型放射光施設安全性検討委員会専門委員	・半導体材料学 ・半導体デバイス ・X線構造解析 ・半導体のエピタキシャル成長	2章-1
	田淵 雅夫 名古屋大学大学院 工学研究科 助教授	・半導体材料学 ・化合物半導体結晶成長と結晶成長機構の放射光を用いた評価	2章-2
	川村 朋晃 NTT物性科学基礎研究所 機能物質科学研究部 主任研究員	・半導体ナノ材料の構造評価 ・IV族およびIII-V族半導体ナノワイヤーの構造評価 ・シリコン系ナノ薄膜の物性・歪み評価	2章-3
	高橋 正光 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 研究員	・X線光学 ・表面物理学 ・結晶成長	2章-4
	秋本 晃一★ 名古屋大学大学院工学研究科 量子工学専攻 助教授	・表面界面物理 ・X線回折	2章-5
	矢代 航★ 東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 助手	・X線の位相を利用した新しい回折法およびイメージング法の開発 ・半導体中の微小ひずみの研究 ・LIGA技術によるX線光学素子の作製	2章-6
	香野 淳 福岡大学理学部 助教授 九州シンクロtron光研究センター特別研究員	・強誘電体薄膜/シリコン構造における薄膜・界面構造と物性に関する研究 ・溶液コート法による強誘電体薄膜の低温形成プロセス開発 ・サイズおよび配列制御された誘電体ナノ粒子の形成 ・シンクロtron光を用いた薄膜・界面の構造物性解析と材料評価への応用	2章-7
	坂田 修身 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 主幹研究員	・X線回折法による表界面・超薄膜・ナノ構造体の原子配列構造観察 ・材料科学	2章-8
	藤本 俊幸★ 産業技術総合研究所計測標準研究部門 先端材料科 材料評価研究室長	・薄膜構造解析 ・薄膜・多層膜標準物質の開発 ・金属クラスター錯体のイオンビーム応用	2章-9
	高原 淳 九州大学 先導物質化学研究所 教授 高エネルギー加速器研究機構客員教授 理化学研究所播磨研究所客員研究員 日本学術会議第3部会会員	・高分子物性 ・高分子表面科学 ・ソフトインターフェース	2章-10
	平井 光博★ 群馬大学大学院工学研究科 教授 J-PARC中性子実験装置検討委員会 専門部会委員	・生物物理学 ・放射光X線・中性子構造解析 ・生体膜情報伝達系の機能構造 ・タンパク質のフォールディング	2章-11
	鳥飼 直也 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 助教授	・中性子による構造解析 ・高分子物性 ・界面科学	2章-12 付録2

氏名・所属	専門分野	執筆担当
 木村 正雄 新日本製鐵株式会社技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員	・放射光/X線による構造解析 ・金属材料科学 ・液体/金属界面の反応制御(腐食・触媒)	2章-13
 松岡 秀樹 京都大学工学研究科高分子化学専攻 助教授	・高分子界面化学 ・両親媒性高分子の合成と物性 ・高分子ミセル・高分子単分子膜 ・高分子微粒子	2章-14
 飯村 兼一 宇都宮大学工学部 応用化学科 助教授	・分子組織膜の物性・構造評価、機能化 ・生体モデル膜の構築と機能解明	2章-15
 矢野 陽子 立命館大学 COE推進機構 放射光生命科学研究センター 助教授	・実験室系X線反射率測定装置の開発 ・液体表面から探る新しい溶液化学 ・超音波で発生した霧の構造研究	2章-16
 吉田 郵司 産業技術総合研究所 光技術 分子薄膜グループ 主任研究員		2章-17
 林 好一 東北大学 金属材料研究所 助教授	・X線ホログラフィー ・全反射X線分析	2章-18・25
 石井 真史★ 物質・材料研究機構 若手国際研究拠点 主任研究員	・X線マイクロスペクトロスコピー ・電子材料物性	2章-22
 奥田 浩司 京都大学国際融合創造センター 助教授		2章-23 3章-4
 武田 全康 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 中性子偏極解析磁性研究グループ	・偏極中性子を使った磁性研究 ・金属磁性人工格子の特異な磁気構造の研究 ・先端3次元偏極中性子解析装置の開発とそれを用いた複雑な反強磁性磁気構造の研究	2章-24 3章-3 付録2
 谷 克彦★ 株式会社リコー 基盤技術研究所 シニアパートナー	・実験室系反射率XAFS装置開発 ・STXMIによる化学成分マッピング ・結晶構造解析	2章-26
 平野 辰巳★ 株式会社日立製作所 日立研究所 電子材料研究部 界面ユニット	・磁気ヘッドの界面磁気構造、加工損傷構造	2章-27
 渡辺 紀生 筑波大学大学院 数理物質科学研究科 電子・物理工学専攻 講師	・X線結像光学	3章-2
 上田 和浩★ 株式会社日立製作所 日立基礎研究所		3章-5

会合記録

第1回会合

日時:平成18年5月19日(金)9:00~13:00

場所:物質・材料研究機構 第2会議室

出席者:竹田美和 高原淳 奥田浩司 武田全康
鳥飼直也 飯村兼一 田淵雅夫 香野淳
川村朋晃 木村正雄 高橋正光 林好一
矢野陽子 桜井健次 藤本俊幸★ 松野信也★
清水川豊★ 谷克彦★ 谷田肇★ (計19名)

内容:

- ・「埋もれた」界面の科学の意義について
- ・企画調査の進め方について
- ・研究紹介



第2回会合

日時:平成18年7月3日(月)22:00~23:00

場所:ホテル マルコーイン新横浜

出席者:高原淳 奥田浩司 武田全康 鳥飼直也
田淵雅夫 香野淳 川村朋晃 高橋正光
林好一 坂田修身 桜井健次 谷克彦★
谷田肇★ 表和彦★ 松野信也★ 石井真史★
柳原美広★ 久保田正人★ 山田悟史★
毛利恵美子★ (計20名)

内容:

- ・企画調査の進捗について
- ・同日に開催された「埋もれた界面ワークショップ2006」の研究討論について



第3回会合

日時:平成18年8月28日(月)13:30~17:00

場所:立命館大学

出席者:高原淳 奥田浩司 武田全康 鳥飼直也
青木貞雄 飯村兼一 田淵雅夫 香野淳
木村正雄 高橋正光 林好一 矢野陽子
渡辺紀生 桜井健次 谷克彦★ 宇留賀朋哉★
谷田肇★ 石井真史★ 秋本晃一★ 矢代航★
加藤徳剛★ (計21名)

内容:

- ・企画調査の中間報告書の発行について
- ・特定領域研究に向けた各自の研究計画のプレゼンテーション



第4回会合

日時:平成18年9月15日(金)9:30~12:30

場所:物質・材料研究機構 特別応接室

出席者:桜井健次 竹田美和 高原淳 奥田浩司
武田全康 鳥飼直也 (計6名)

内容:

- ・企画調査の結論について
- ・新研究領域の開拓を効果的に進める方策について



★はオブザーバー参加者