

イメージングと融合する新しい中性子反射率法

桜井 健次

(物質・材料研究機構)

Novel Neutron Reflectometry with Imaging Capability

Kenji Sakurai

National Institute for Materials Science

ABSTRACT

A promising novel technique has been developed to visualize the inhomogeneity of buried layers and interfaces in thin films non-destructively. The present technique gives real-space neutron image corresponding to positions in the sample, by combining the image reconstruction method and neutron reflectivity, which is extremely sensitive to the layered structures. It has become possible to obtain neutron reflectivity profile at each local point in the sample, without the use of micro beam.

Keywords: *surfaces and interfaces, multilayers, neutron reflectivity, buried interface, projection, visualization, image reconstruction*

1. はじめに

中性子反射率法は、金属、無機物質およびソフトマターの固体の薄膜・多層膜、さらには液体の表面、固体/液体界面および液体/液体界面の構造を研究する方法として知られている。中性子を X 線に置き換えた X 線反射率法[1] とは共通点、類似点が多いとされるが、実のところ、原理的には上位互換性を持つ。X 線反射率法でわかることのほとんどが解析可能である一方、X 線でほぼ不可能と思える検討がごく普通に行える。高分子の官能基を重水素置換によりコントラストをつけて機能と構造の詳細情報を得る、偏極中性子反射率を用いる磁性薄膜の磁気構造を解析する、非常に厚い保護層の下にある薄膜界面や固液界面を解析するなどは、中性子反射率法ならではの特色である。

他方、薄膜界面の種々の問題の解決に関し、特に中性子反射率法が優位に展開しているとは必ずしも言えない。薄膜の積層方向の構造は、固体の場合は断面試料を作成し、電子顕微鏡による直接観察により検討されることが多い。これと等価な情報を非破壊的に高効率に取得するには、現状 X 線反射率法が最もよく用いられる。いずれの場合も機能との関係を議論するには、構造の不均一さをおさえる必要がある。種々の機能の顕著な差は、全体から見ればわずかな面積・体積になる特定部位の構造の差異によって生まれ、広面積で見た構造はどれも似通って見えるのである。従って電子顕微鏡観察の断面試料を作るのにどの地点を選ぶのか、X 線の場合も、試料上のどの地点に照射して比較分析するかは検討の重要ポイントになる。

微小ビームが得にくい中性子では、こうした課題には技術的に対応しにくいと長く考えられてきた。

筆者らは、その突破口を見出すべく、イメージング技術と融合させ、中性子反射率法に空間分解能を付与させることを追求してきた[2,3]。本稿では、これまでに得られているデータ[4,5]をもとに、その性能や今後の展望を述べる。

2. 中性子反射率イメージングでどんなデータが得られるか

まず通常の中性子反射率のデータは、横軸に散乱ベクトルの Z 成分 $q_z (=4\pi\sin\theta/\lambda, \theta: \text{視射角}, \lambda: \text{中性子波長})$ 、縦軸に中性子反射率 ($I_R/I_0, I_R$ 反射強度, I_0 入射強度) をプロットして得られるグラフが典型的なデータである。おおまかに積層構造がわかっていることを前提に、各層の密度、厚さ、各界面のラフネス等の構造パラメータをフィッティングによって精密化して解析する。他の測定技術に比較すればかなり大面積 (30mm 角以上) の試料が用いられ、その全域を均一とみなした散乱長密度の深さ方向分布が得られることになる。

中性子反射率イメージングは、この中性子反射率法を拡張し、試料内の各点を区別して解析することを可能にした方法である。Fig.1 は、中性子反射率イメージングの取得データ例である。後述するように、データは 3 次元で表現されるので、試料内の実寸法で (X,Y) の各地点の中性子反射率を示す q_z に関する多数の画像セットになる。その一連の画像群からいくつかの特徴的な q_z についての画像を抜き出したものがこの図である。ここ

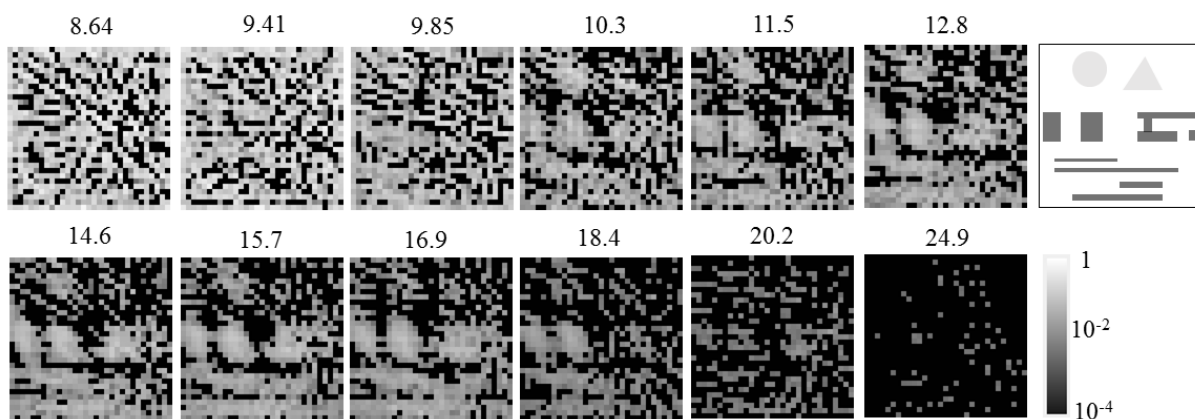


Fig. 1 (top). Selected neutron reflectivity images in real space (31mm×31mm) as a function of q_z [$\times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$], which are labeled on the top. Each q_z corresponds to the wavelength of neutrons collected at the same reflection angle. The right schematic figure shows the metallic patterns (light and dark gray correspond to gold and nickel, respectively), and the whole area is buried under the uniform titanium film. Though no contrast is observed at lower q_z , the contrast becomes clear at between q_z of 10 and 18 [$\times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$], which corresponds to critical scattering vector q_c for silicon and nickel, respectively.

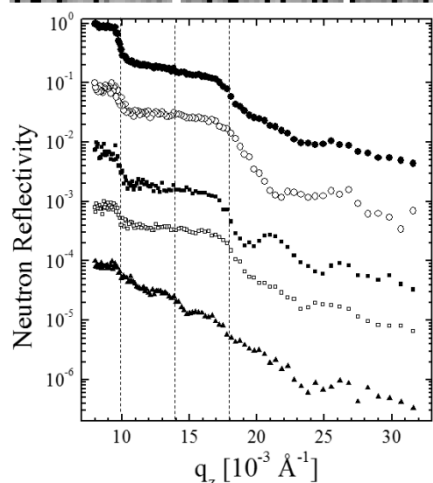


Fig. 2 (left). Examples of neutron reflectivity profiles extracted from specific region of interests (ROIs) in the sample. Dashed lines indicate the critical scattering vector q_c for silicon (10), gold (14) and nickel (18). The top reflectivity curve (closed circle) corresponds to the case that ROI is set as the whole area, which corresponds to the conventional neutron reflectivity data. As clearly seen, such ‘averaging’ leads to wrong conclusion, while the present imaging technique can provide local information, as shown in other 4 curves obtained from some specific ROIs in the sample.

では 31×31 の合計 961 点の中性子反射強度を画像としている。測定された試料は、シリコン基板の上にさまざまな形状の金属パターン(ニッケル, 金)を作り、厚さ約 $0.1 \mu\text{m}$ の金属保護膜(チタン)で全体を覆ったものである。Fig. 1 の右端にパターンの模式図を示した。 q_z を変えることにより試料内の各地点の積層構造の差異を反映したコントラストが明確に表れていることをご確認いただけるであろうか。

薄膜が不均一さを持っている場合、中性子反射強度の画像群を眺めれば一目瞭然になる。そこで、機能に差のある複数の薄膜試料間で、こうした画像を比較すると、機能に影響を与える要因の検討で威力を発揮することが期待できる。本測定は単なるイメージング技術ではなく、中性子反射率の情報を詳細に含んでいるため、画像比較にとどまらず、さらに解析を進めることができる。一連の画像を取得すると、試料内のどの部分を同一もしくは違うものと見なすべきであるかは画像上で明らかになる。そこで、ある領域の範囲内で一貫した q_z 依存性を持つ場合は、その領域の積分強度を抜き出せばよい。Fig. 2 は、そのようにして得られた試料内の特定領域の中性子反射率プロファイルである。通常の中性子反射率の実験と同様、約 30mm 角の試料全体に中性子を照明しながらも、ここでは、約 1mm の空間分解能があり、不均一さを無視した平均化による誤った解釈に陥ることなく、局所領域の中性子反射率プロファイルを抽出することができた。

紙面の制約上、限られた大きさ・品質の画像をわずかな枚数しか載せることができないが、視認性の良い疑似カラー、高精細の動画データを公開の予定である。関心のある読者はお問い合わせ頂きたい。

3. 微小ビームを使用しない中性子反射率イメージング法の実際

3.1 機器と測定原理

前節で示した中性子反射率イメージングのデータ(動画)を取得する機器と測定原理を説明する。現状、特殊で高価な機器はまったく用いていない。どこの施設にでもある中性子反射率の標準装備でも、わずかな変更を加えるだけで同様の実験を行うことができる。原理はきわめて単純であり、難解な理論を必要とするわけではない。

中性子反射率のプロファイルを測定するのに、原子炉からの中性子を結晶モノクロメータで単色化し $\theta/2\theta$ 走査を行う方法と加速器を用いた核破碎型中性子源で白色のパルス中性子により視射角 θ 固定のまま飛行時間法により取得する方法があり、それぞれに特色がある。中性子反射率イメージングの場合にも両方の可能性があるが、Fig. 1, Fig. 2 のデータは後者の方法を用い、J-PARC MLF の BL17 (SHARAKU) で取得された。 q_z に関する動画まで取得し、各地点のプロファイルを抽出するところまでを行う場合は、測定時間の点で圧倒的に有利である。単色中性子を用いる場合は、数～数 10 ミクロンの高い空間分解能を得やすい点

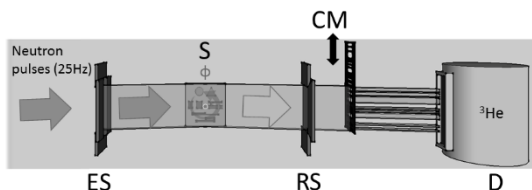


Fig. 3. Schematic view of the experimental setup (side view) at BL17, J-PARC MLF. ES: two dimensional entrance slit, 0.15 mm (H) × 30 mm (V); S: Sample; RS: two dimensional receiving slit, 0.15 mm (H) × 70 mm (V); CM: 31 slots×2 coded mask (see Fig.4); D: ³He detector. In the neutron beam path from the moderator to the sample (15.5m), 6 slits (including ES in this sketch) is used to control the angular divergence

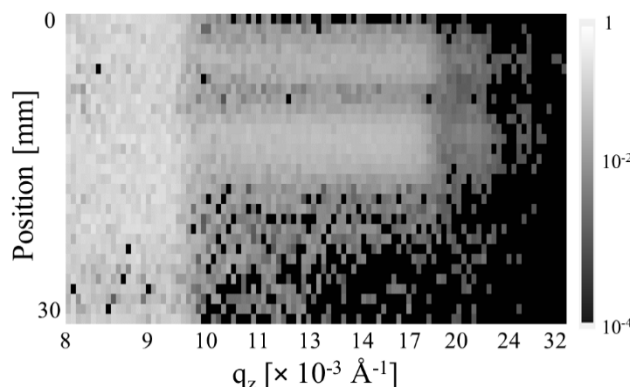


Fig. 4. Examples of sinogram (left, $q_z = 16.9 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) and reflectogram (top, taken at $\phi = 170 \text{ deg.}$), both of which are raw experimental data.

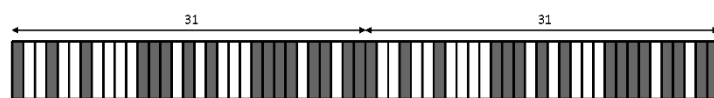
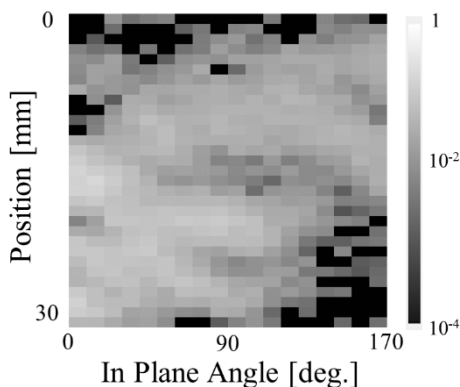


Fig. 5. Schematic of Hadamard coded mask (31 slots, 2 repetition, negative pattern). The colored and white parts are closed (with cadmium) and open (without cadmium), respectively. The width of each slot is 1 mm

が利点になるので、限定した q_z 地点での画像のコントラストを精密に議論するのに適している。

具体的な実験配置を Fig. 3 に示す。ビームラインの標準装置をほぼそのまま使用し、試料に 0.35° で入射した中性子が約 30mm 角程度の領域を照明している。水平方向の発散は複スリットで限定し $\Delta\theta/\theta \approx 4\%$ である。ここでは、次の軽微な変更を実施した[4]。(1)試料に面内回転の走査機構を追加、(2) 検出器前に coded mask (カドミウム板にある規則に従い開口率 50%で穴を開けたもの)を設置(後述)、(3)ビームラインの ³He 検出器を標準位置(18m)より前進させた地点 (16.3695 m)へ移動(遅い長波長の中性子をとらえ少しでも q_z レンジを稼ぐため)。

通常の中性子反射率法では反射の積分強度を測定するのに対し、本法ではその強度分布を収集する。均一ではない試料からの中性子の反射像は一樣ではない。一次元の中性子強度プロファイル $P_{q_z, \phi}(r)$ が取得したい生データである (r は中性子進行方向に直交する方向に固定された座標で、検出位置での反射投影像内の位置をあらわす)。ここで、 q_z は先述の通り視射角 θ 、中性子波長 λ で決まる散乱ベクトルの Z 方向成分、 ϕ は面内回転角である。中性子進行方向(投影方向)に固定された座標を w とすれば、面内回転させた際の試料上の位置は $(r \cos \phi - w \sin \phi, r \sin \phi + w \cos \phi)$ である。従って、その座標の地点の中性子反射強度が q_z に対し R であるとすれば、その投影は

$$p_{q_z, \phi}(r) = \int_{-\infty}^{\infty} R_{q_z}(r \cos \phi - w \sin \phi, r \sin \phi + w \cos \phi) dw$$

のように表現できる。これを縦軸 r としながら、横軸を ϕ とする画像、 q_z とする画像をそれぞれ、reflectogram, sinogram と呼ぶ。それぞれの例を Fig. 4 に示す。

特定の面内角で得られた reflectogram は、反射投影と q_z の関係を画像化したものである。Fig. 4 の上図で、 $10 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ 以下の q_z 領域に色の薄い領域がフラットに広がっているのが見られるが、これは全反射領域に対応し、試料内のどの地点でも高い中性子反射率が得られる。右に長く伸びるような帯状のパターンが見られ、そこにも特定の q_z で反射率が大きく変わるコントラストが見られる。これは埋もれた金属薄膜の臨界散乱ベクトルに対応するものである。詳しく見れば、この画像のなかにも反射率の干涉縞が確認できる。

他方、Sinogram は、 q_z を固定し、その際の投影の面内角依存性を画像化したものである。これを用い、コンピュータ・トモグラフィと類似する画像再構成計算を行うと、その q_z における試料内部の中性子反射率分布像が得られる。Fig. 1 は、そのようにして得られたものである。Sinogram は q_z ごとに得られるので、今回のように飛行時間法で一度に多数の q_z について取得していれば、実空間の分布像を q_z についての動画を得ることができる。そこには、すべての地点の中性子反射率プロファイルが含まれているので、位置情報に着眼して抽出すると、Fig. 2 のような特定地点の中性子反射率プロファイルが得られる。

3.2 空間分解能, 測定時間, q レンジ, データ量

もし1次元または2次元の高い空間分解能の高性能な中性子検出器が利用できれば, 中性子反射率イメージングの技術は大幅に進歩すると予想される. そこは現状まだ難しいとして迂回路を取っている. 検出器は空間分解能を持たない普通の ^3He 検出器を用い, Fig. 5 に示すような coded mask を置いて走査する方法で, 狭いスリットを走査して得られるのと等価な分布プロファイルを比較的少ない強度損失(高々平均 50%) で取得できる. 空間分解能は, この coded mask のスロットサイズで決まっており, 今回のデータは 1mm である. Coded mask 走査で得られたデータの decoding などについては, 文献[4]を参照して頂きたい.

1点あたりの生データの測定は 272 秒である. 1つの反射投影のプロファイルを得るのに 31 点のスキャンが必要であり, さらに面内回転(18 点)を行って同じスキャンを繰り返す必要がある. 最終的に 558 のデータセットが記録され, 合計の測定時間は 42.16 時間になる. これで得られるものが 31×31 (961 画素) で $8 \sim 32 \times 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$ の q_z レンジ (2~9.67 \AA 波長範囲) の画像群が得られる.

この現状を, 他の微小領域測定法, 例えば, 微小ビームを走査する方法と比較して考えてみよう. 1mm 程度のサイズであれば微小化は難しくはないかもしれない. だがそのビームの XY 走査によっては 961 画素の画像を, この程度の測定時間で得ることはできないだろう. さらに, 微小角では試料上で進行方向にビームが広がる問題があり, 微小ビームだけを得たとしても, 試料内の特定地点の解析はそれほど簡単ではない.

微小ビームを用いることなく反射投影を収集し画像再構成する本法は, 非常に合理的であり, 現状では最有力と考えられる. 筆者らは, X 線によって埋もれた薄膜界面を可視化するイメージングの研究も並行して行っており[6-10], わずか 15W の低出力 X 線源によっても画像を得ることに成功している[8]. 方法自体が, 線源の強度があまり強くなくても画像を得るのに適しているのである. 他方, 1mm 程度の空間分解能は, もちろん実用上不十分である. 一層の改良が求められる. 一般論として白色中性子を用いる飛行時間法には, 広い q_z レンジを同時に取得する利点があるが, 線源の中性子波長分布, 検出器までの距離, 繰り返し周波数等の条件に左右され, 満足な条件は必ずしも利用できない. 広い q_z レンジが得られるように注意が払われ, 工夫のある施設等を利用すると一層競争力を高められる可能性がある.

中性子反射率イメージングのデータ解析は複雑ではなく, 誰でもできるものである. ただ, 最低でも 558 の大量データを一度に扱うため, 迅速・効率的で, きめ細かく細部も検討できる柔軟性を備えたソフトウェアがあるほうがよい. 本研究では, J-PARC MLF で取得された生のイベントデータから出発して, decoding による反射投影の再生,

reflectogram と sinogram の画像群, 最終的な反射率の画像群の取得, 表示, 動画上映, 指定された領域の反射率プロファイルの抽出まですべての処理を行うプログラムを自作した.

4. 今後の展望

現実に構造に関心を持ち, 解析を必要とする薄膜は, 必ずしも均一ではない. 機能や物性の差異が, そのような不均一さと関連していることもよくあることである. 積極的にある種の微細構造パターンを作りこんだ薄膜・多層膜の解析を行いたい場合も少なくない. このような試料は, 中性子反射率の測定・解析には難があるが, 不均一さを無視した検討を行っている例も見かける. 本研究では, そのような状況を突破することを試みた. 従来から知られている中性子反射率法を拡張し, イメージング機能を付加することにより, パターン構造や不均一さを持つ薄膜・多層膜の埋もれた界面の非破壊的な可視化が可能になった.

今後は, 空間分解能の一層の向上をはかるとともに, イメージングならではの特色を生かし, 界面における欠陥や不良部の可視化や, さらに例えは密着性という言葉で曖昧に語られる材料工学等の概念を画像を用いて定量化するなどの応用展開が期待される.

筆者は X 線分析・計測を専門とする研究者であり, 中性子の利用経験はもとより多くない. ただ, 中性子反射率の実験を始めて, イメージングの必要性を強く感じた. 今から 10 年前の 2008 年夏, 運転が始まったばかりの J-PARC MLF の BL10 (NOBORU) に前川藤夫博士, 及川健一博士を訪ね, 中性子反射率イメージングの実験計画を説明したのが本研究の開始点になった. 当時 X 線による検討で確信を得ており, JRR-3 で単色中性子を用いた予備実験も始めようとしていた. 震災の翌年からは J-PARC MLF で実験を開始した. その間, 多くの方にご協力をいただいた. 当研究室所属の大学院生(筑波大およびチェコ共和国 Charles Univ) はほぼ全員なんらかの形で JRR3 と J-PARC MLF の実験に参加したが, 特に蔣金星君(筑波大)は, 測定試料の作製やデータ整理によく貢献してくれた. CROSS の水沢まり博士は研究の初期からの共同研究者であり, 取得した特許の共同発明者でもある. 同じく CROSS の伊藤崇芳博士には, ビームラインでの制御およびデータ取得関係で多大なご協力を頂いた. ビームタイム中は BL17 (SHARAKU) の宮田登博士, 阿久津和宏博士にもお世話になった. ここに深く感謝する次第である. 本稿で紹介した実験は, J-PARC MLF の実験課題 2013A0227, 2014A002, 2014B002, 2015A0011 により行われた.

参考文献

- [1] 桜井健次編, 新版X線反射率法入門 (講談社, 2018).
- [2] 特許第 5825602 号 (2015), 「中性子線イメージングの方法及び装置」, 桜井健次, 水沢多鶴子, (特願 2011-028432) .
- [3] 特許第 6202484 号 (2017), 「中性子撮像装置およびその使用方法」, 桜井健次, サムソンヴァレリーアーンニス, 水沢多鶴子, (特願 2012-178025)
- [4] Kenji Sakurai, Mari Mizusawa, Jinxing Jiang and Takayoshi Ito, Physica B (2018). Web 公開済み, 印刷中 <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.014>
- [5] Kenji Sakurai et al, 投稿中
- [6]. V. A. Innis-Samson, M. Mizusawa and K. Sakurai: Anal. Chem. 83, 7600 (2011).
- [7] J. Jiang, K. Hirano and K. Sakurai: J. Appl. Phys. 120, 115301 (2016).
- [8] J. Jiang and K. Sakurai: Rev. Sci. Instrum. 87, 093709 (2016).
- [9] J. Jiang, K. Hirano and K. Sakurai: J. Appl. Cryst. 50, 712 (2017).
- [10] 桜井健次, 蔣金星, 表面科学, 38, 448-454(2017).

桜井 健次 (さくらい けんじ)

略歴: 1988年3月東京大学大学院工学系研究科修了, 工学博士. 1988年4月科学技術庁金属材料技術研究所入所.

所属: (国) 物質・材料研究機構
先端材料解析研究拠点

e-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp

専門: X線分光イメージング計測

趣味: 味噌, 梅干し, ジャムづくり.

