

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K11926

研究課題名(和文) 複合材料の表面・界面構造解析を目指したスピンコントラスト中性子反射率法の開発

研究課題名(英文) Development of spin-contrast-variation neutron reflectometry to measure multi-layered system

研究代表者

熊田 高之 (Kumada, Takayuki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・リーダー

研究者番号：00343939

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：我々はスピンコントラスト変調中性子反射率測定法を開発し、多層膜試料における表面・界面における反射を面ごとに識別してそれぞれの構造を決定できることを示した。スピンコントラスト変調中性子反射率法では、水素核偏極度によって異なる複数の反射率曲線をグローバルフィットすることによってフィッティングの任意性を大きく抑制したより精度の高い構造決定を可能にすることができる。我々は、ポリスチレン単層膜試料を用いて、スピン拡散機構にもとづいて偏極の空間分布、いわゆる偏極ムラによる反射率曲線のひずみが生じないことを実証した後、スチレン・イソブレンブロックポリマーが作る多層膜構造の解析を行い手法の有用性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

中性子反射率法はナノメートルスケールにおける物質の表面・界面及び薄膜構造を非破壊で測定する手法であり、特に中性子の高い物質透過能を生かした多層膜試料内部に埋もれた界面の構造決定が得意とされている。しかしながら、一つの反射率曲線から面ごとの反射成分を識別してその構造を決定することは容易でない。ところが我々が開発したスピンコントラスト変調中性子反射率法を用いると、水素核偏極度に依存した複数の偏極中性子小角散乱曲線を比較することで、複合材料における成分ごとの構造情報をより正確に取り出すことができる。

研究成果の概要(英文)：Spin contrast variation (SCV) is a technique to determine structure of complex materials from their polarized neutron scattering profiles that vary as a function of proton polarization of the sample. We demonstrated that neutron reflectivity curves vary as a function of the proton polarization coherently with what expected when the film is homogeneously polarized. This result ensures that the SCV-NR curves are not deformed by inhomogeneous polarization in the film, but determine the structures of surfaces and interfaces of filmed samples properly.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：核スピン偏極 中性子反射率法 多層膜構造解析

1. 研究開始当初の背景

中性子反射率 (NR) 法は、ナノメートルスケールにおける物質の表面・界面及び薄膜構造を非破壊で測定する手法であり、特に中性子の高い物質透過能を生かした多層膜試料内部に埋もれた界面の構造決定が得意とされている。しかしながら、一つの反射率曲線から面ごとの反射成分を識別してその構造を決定することは容易でない。そこで一部のソフトマテリアル多層膜試料においては、層ごとに水素原子 (軽水素) を中性子散乱能の異なる重水素に置換した試料を複数用意し、それらの反射率曲線を比較することで面ごとの反射成分を識別している。しかし、この解析法では複数の試料間で面構造や膜厚に小さな差異があると解析は破綻してしまう。

2. 研究の目的

そのような背景のもと、我々はスピンコントラスト変調 (SCV) 中性子反射率法の開発を行った。SCV 法は、軽水素に対する中性子散乱能が中性子スピンと水素核スピンの相対方向に強く依存する性質を利用した構造解析手法である。Stuhrmann らが 1989 年に原理実証して以来、これまで SCV 法は一貫して中性子小角散乱 (SANS) 測定に用いられてきた。SCV-SANS 法では、単一試料から得られる水素核偏極度  $P_H$  に依存した複数の偏極中性子小角散乱曲線を比較することで、複合材料における成分ごとの構造情報を取り出すことができる。同様に多層膜試料に対して SCV-NR 測定を行えば、複数の試料間の構造再現性を憂うことはなく、 $P_H$  に応じて変化する複数の反射率曲線を比較することで反射面ごとの反射成分を識別し、それらの構造を決定できると考えた。

3. 研究の方法

SCV 法の技術的な要となるのが、試料の水素核偏極である。電子スピンに比べて磁気モーメントはるかに小さな水素核を、熱平衡条件で偏極させることは非常に難しい。そこで用いるのが動的核偏極 (DNP) 法である。DNP 法では、試料にあらかじめ添加された電子スピンの偏極状態を核スピんに移動させることで非平衡準安定状態ながら核スピンを電子スピンと同程度 (数百倍) に超偏極する手法である。図 1 に本実験で用いた DNP 装置を示す。装置は J-PARC MLF の TAIKAN (BL15) の試料環境装置である無冷媒横型超電導マグネット (3.36 T, 2.4 K)、偏極移動に用いる磁気共鳴用マイクロ波回路 (94 GHz, 100-600 mW)、および偏極度測定に用いる NMR 回路 (143 MHz) により構成されている。ただし、薄膜試料は薄過ぎて NMR 測定できないことから、SCV-NR 測定においてはマイクロ波の周波数・強度や磁場の調整用に取り付けた参照試料の核偏極モニターとして用いている。

試料としては、DNP および SCV-SANS 実験の標準試料であるポリスチレン (PS) およびスチレン-イソプレン二元ブロック共重合体 (PSPI) 薄膜を用いた。図 2 は PS およびポリイソプレン (PI) における偏極中性子散乱長密度 (SLD) の  $P_H$  依存性を示したものである。両高分子の SLD は、それぞれの体積当たりの水素含有量に比例して  $P_H$  とともに大きく変化する。

通常 DNP では、これらの材料に電子スピンとして 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-Oxyl (TEMPO) フリーラジカルを添加する。その一方で、今回は薄膜試料の測定にあたり TEMPO よりも昇華性の低い TEMPO メタクリラートを 30 mM 程度添加することで試料表面からの揮発を防いでいる。PS 薄膜は、ポリスチレンと TEMPO メタクリラートが入ったトルエン溶液を 20 mm 角のシリコン基板上にスピコートした。PSPI は、トルエン溶液を同基板にスピコートして 85 °C でアニールした後、60 °C で TEMPO メタクリラート蒸気を浸透させた。

試料は DNP 装置にセットした後 J-PARC MLF の偏極中性子反射率計 SHARAKU (BL17) に組み込み、波長 0.24-0.88 nm、偏極度 98.5%、入射角 0.3—1.5° の偏極中性子を PS および PSPI 薄膜試料に照射して SCV-NR 測定を行った。偏極測定においては、試料の水素核偏極を維持したまま、中性子ビームの偏極方向を切り替えることで  $|P_H|$  が等しい正負偏極の反射率曲線を得た。一方、無偏極

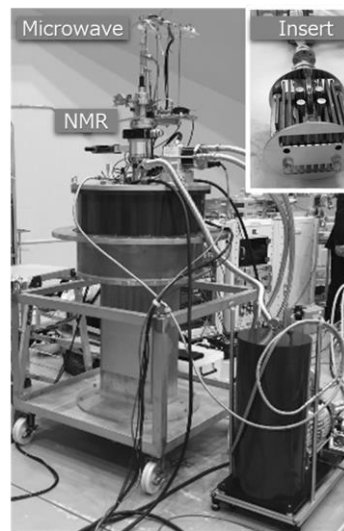


図 1 SCV-NR 用 DNP 装置

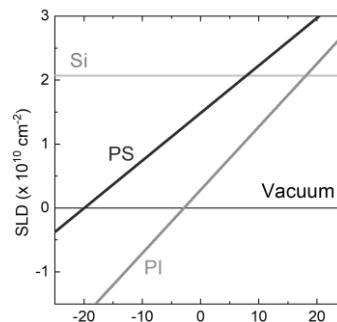


図 2 SLD の  $P_H$  依存性

測定には中性子および試料ともに無偏極のものを用いた。

#### 4. 研究成果

図3はPS単層膜の反射率曲線である。水素核偏極により次のような変化が見られた。i) 全波数領域において反射率は無偏極、負偏極、正偏極の順で大きくなっている。ii) 負偏極反射率の振動の振幅は他の2つに比べ小さい。iii) 正偏極反射率の振動のみ位相がほぼ反転しており、振動周期もわずかに短い。iv) 正偏極反射率の全反射臨界波数 $Q_c$ は他の二つに比べて高い。

図中の実線と破線は、共通の構造因子（面粗さおよび膜厚）と後述の $Q_c$ から求まる $P_H = +16, 0, -16\%$ を用いたシミュレーション曲線であり、実験結果をきれいに再現している。ここで、核偏極による反射率曲線の変化i)-iv)をシミュレーションに用いた挿入図中のSLDプロファイルと比較しながら解説する。i) 反射強度は各面におけるSLDの変化量の二乗の和に比例する。正偏極の反射率が他に比べて大きいのは、図2に示すように試料表面（真空側）におけるSLDの変化が他の表面・界面における変化より大きいためである。ただし、非常に薄いSi基板の酸化層は無視する。また、負偏極の反射率が無偏極に比べて大きいのは、PS-Si界面におけるSLDの変化が、無偏極PSの表面・界面における変化より大きいためである。別の言い方をすれば、正偏極ではほぼ薄膜表面、負偏極ではPS-Si界面からの反射を測定していることを意味する。どちらの偏極でも反射率曲線のスロープがほぼ等しいことから、表面・界面とも同程度の面積を持っていることがわかる。ii) 振動の振幅は二つの反射面におけるSLDの変化量の積に比例する。負偏極において振幅が他より小さい理由は、試料表面におけるSLDの変化が取り分け小さいからである。iii) 正偏極における振動の位相反転は、PS-Si界面におけるPSとSiのSLDの大小関係の反転に起因する。つまり、無・負偏極では真空側から入射した中性子がPS-Si界面において自由端反射しているのに対し、正偏極時は固定端反射しているためである。また正偏極で振動周期が短くなるのは、スネルの法則に従いPSのSLD増加に伴って試料表面における入射中性子ビームの屈折が強まることに起因する。iv) 正偏極における $Q_c$ の上昇も、PS薄膜のSLDがSi基板より高くなり全散乱がSi-PS界面からPS膜表面に移行したことに起因する。この場合、 $Q_c$ は薄膜のSLD( $\rho_f$ )を用いて、

$$Q_c = 4\sqrt{\pi\rho_f} \quad (1)$$

と表される。 $Q_c$ から得られる $\rho_f$ を図2に当てはめると $P_H$ が決定する。SCV-SANS測定に用いるバルク試料とは異なり、SCV-NR測定に用いる薄膜試料ではNMRや中性子透過率測定から $P_H$ を決定できない。そのような中で、 $Q_c$ の変化は薄膜試料の $P_H$ を決定するもっとも信用できる指標である。

本結果から特筆すべき一番の点は、正負偏極ともにPS薄膜の均一なSLDを用いてSCV-NR曲線を再現できたことである。つまり厚さ方向に核偏極度の不均一（偏極ムラ）がないことを意味する。DNP法において、 $P_H$ は電子スピンからの偏極移動速度と核緩和速度の比により決定される。したがって、核偏極を促進するTEMPOメタクリレートや核緩和を誘発する大気中の酸素分子がPS薄膜試料の表面やPS-Si界面に局在することがあれば、その近傍で局所的に $P_H$ が上下して反射率曲線が歪みそうなものである。しかしながら今回の測定ではそのような事象は全く見られなかった。これは、磁気双極子相互作用を通じて隣接するスピン間でスピン状態を交換するスピン拡散機構により偏極が均一化したためである。スピン拡散についてはSCV-SANS法で多く研究されており、PSのような水素を主成分とする高分子において水素核の偏極は1分あたり100nm程度の速さで、核スピン緩和時間（今回の試料・条件で数分程度）内に到達する距離まで拡散する。よって、NR測定に用いるサブナノメートル厚の試料であれば厚さ方向の偏極ムラは残らないと考えてよい。また、マイクロ相分離した複合材料の特定成分にのみTEMPOを添加しても試料はほぼ均一に偏極していることも報告されている。多層膜試料においても $P_H$ は均一と考えてよい。

図4はPSPI多層膜のSCV-NR曲線である。 $Q=0.3\text{ nm}^{-1}$ のメインピークは、マイクロ相分離によりSi基板と平行にPS層とPI層が積層していることを示す。PS単層膜に比べて $P_H$ が小さいため、核偏極に伴う反射率曲線の変化は全体に乏しい。特に $Q_c$ の変化が観測されなかったことから式(1)を用いて $P_H$ を決めることができず、構造因子と $P_H$ の関数であるSLDの双方をパラメーターとしてデータを解析する羽目になってしまった。

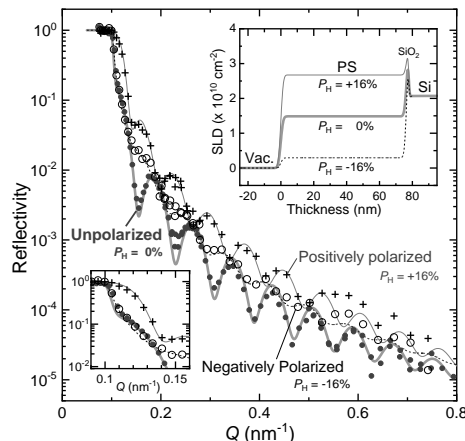


図3 ポリステレン単層膜におけるSCV-NR曲線。挿入図は $P_H$ に伴うSLDプロファイルの変化。

そのような難航した解析作業の末に得られたフィッティング曲線を図中の実線と破線、SLD プロファイルを挿入図で示す。負偏極、無偏極、正偏極の順にメインピークを含めて全体的に反射率が減少しているのは、図2に示すように PS と PI の SLD の差が  $P_H$  の増加とともに小さくなっているためである。一方で、 $P_H = +8\%$  における  $Q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$  のディップなど、本実験ではシミュレーションから予想されるいくつかの特徴を観測することができなかった。これは、測定効率を上げるために  $20 \text{ mm}$  角の試料上における中性子の照射面積を  $15 \text{ mm}$  角 (PS 薄膜の測定では  $10 \text{ mm}$  角) まで広げたために試料面内方向の膜構造の不均一を反射中性子が拾ってしまったという実験上の問題ではないかと考えている。

解析を通じてわかったことは、ここまで複雑な系になると無偏極反射率曲線一つだけなら再現できる構造因子の組み合わせは無数にあるということである。例えば PSPI 多層膜の Si 基板側界面および真空側表面に PS, PI どちらの層を持ってきても反射率曲線が一つだけなら再現できてしまう。ところが、それらのモデルでは  $P_H = \pm 8\%$  の実験結果を再現できない。このように、SCV-NR 測定を行うことにより無偏極反射率測定では絞り切れない無数のモデルの中からより信憑性の高い構造因子の組み合わせを提供することができるようになる。

以上のように、SCV-NR 法によって得られる複数の反射率曲線を解析することにより、一本の反射率曲線しか得られない従来法に比べてより精度よく構造が決定できることが示された。

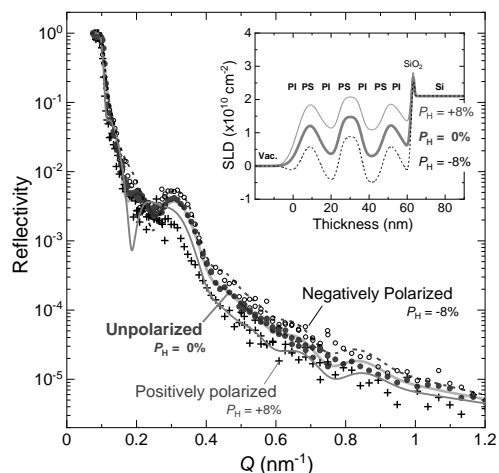


図4 スチレン-イソプレン二元ブロック共重合体の SCV-NR 曲線. 挿入図は  $P_H$  に伴う SLD プロファイルの変化.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kumada Takayuki, Akutsu Kazuhiro, Ohishi Kazuki, Morikawa Toshiaki, Kawamura Yukihiro, Sahara Masae, Suzuki Jun-ichi, Torikai Naoya	4. 巻 52
2. 論文標題 Development of spin-contrast-variation neutron reflectometry for the structural analysis of multilayer films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Crystallography	6. 最初と最後の頁 1054 ~ 1060
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600576719010616	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kumada Takayuki, Oba Yojiro, Motokawa Ryuhei, Morooka Satoshi, Tominaga Aki, Tanida Hajime, Shobu Takahisa, Konno Azusa, Ohwada Kenji, Oono Naoko, Ukai Shigeharu	4. 巻 528
2. 論文標題 Anomalous small-angle X-ray scattering (ASAXS) study of irradiation-induced nanostructure change in Fe-ion beam irradiated oxide dispersion-strengthened (ODS) steel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 151890 ~ 151890
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnucmat.2019.151890	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akagi Hiroshi, Kumada Takayuki, Otobe Tomohito, Itakura Ryuji, Hasegawa Hirokazu, Ohshima Yasuhiro	4. 巻 49
2. 論文標題 Bromine-isotope Selective Ionization Using Field-free Alignment of IBr Isotopologues with a Switched Nanosecond Laser Pulse	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 416 ~ 418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kumada Takayuki, Akutsu Kazuhiro, Ohishi Kazuki, Kawamura Yukihiro, Morikawa Toshiaki, Sahara Masae, Suzuki Jun-ichi, Torikai Naoya	4. 巻 PSPT2017
2. 論文標題 Development of closed -cycle dynamic nuclear polarization system for small -angle neutron scattering and neutron reflectometry	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proceedings of Science	6. 最初と最後の頁 009-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.22323/1.324.0009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kumada Takayuki, Akutsu Kazuhiro, Ohishi Kazuki, Morikawa Toshiaki, Kawamura Yukihiro, Sahara Masae, Suzuki Jun-ichi, Torikai Naoya	4. 巻 22
2. 論文標題 Development of Dynamic Nuclear Polarization System for Spin-Contrast-Variation Neutron Reflectometry	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 011015-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JSPSC.22.011015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計18件(うち招待講演 12件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 富永 亜希; 大場 洋次郎; 菖蒲 敬久; 大和田 謙二; 谷田 肇; 金野 杏彩; 諸岡 聡; 元川 竜平; 熊田 高之
2. 発表標題 BL22XUにおける異常X線小角散乱法の開発
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之
2. 発表標題 Spin contrast variation neutron reflectometry
3. 学会等名 17th Japan-Korea Meeting on Neutron Science (JK 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之; 武田 全康
2. 発表標題 Current status of JRR-3 at JAEA
3. 学会等名 17th Japan-Korea Meeting on Neutron Science (JK 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富永 亜希; 大場 洋次郎; 菅蒲 敬久; 谷田 肇; 大和田 謙二; 金野 杏彩; 諸岡 聡; 元川 竜平; 熊田 高之
2. 発表標題 原子炉材料の放射影響解析を目的とした異常X線小角散乱法の開発
3. 学会等名 日本原子力学会2019年春の年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之
2. 発表標題 偏極中性子反射率法による多層膜試料の表面・界面構造解析手法の開発
3. 学会等名 埋もれた界面のX線・中性子解析研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之
2. 発表標題 水素核偏極技術を用いた中性子小角散乱・反射率・回折測定法の開発と展開
3. 学会等名 CROSSroad Workshop 中性子で見る水・水素化物の物質科学 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之
2. 発表標題 Small-angle neutron scattering, reflectometry, and diffractometry using proton-polarized samples
3. 学会等名 2019 Workshop on Polarized Sources, Targets, and Polarimetry (PSTP 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之
2. 発表標題 Polarized neutron scattering of proton-polarized samples
3. 学会等名 6th Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology; Biological and Materials Science Oriented Applications (AWEST 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之
2. 発表標題 スピンコントラスト変調法の中性子小角散乱・反射率・回折への展開
3. 学会等名 東北大学金属材料研究所-総合科学研究機構ワークショップ「J-PARCとJRR-3の相補利用による偏極中性子科学の新展開」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之
2. 発表標題 偏極中性子と水素核偏極試料を用いた複合材料の構造研究
3. 学会等名 第58回電子スピサイエンス学会年会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之; 三浦 大輔; 岩田 高広
2. 発表標題 スピンコントラスト変調中性子粉末結晶構造解析; 現状と課題
3. 学会等名 第2回ハイドロジェノミクス研究会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 三浦 大輔; 岩田 高広; 宮地 義之; 熊田 高之; 元川 竜平; 関根 由莉奈; 中川 洋; 大場 洋次郎; 大原 高志; 高田 慎一; 廣井 孝介; 森川 利明; 河村 幸彦; 大石 一城
2. 発表標題 スピンコントラスト法を用いた 複合材料の構造解析
3. 学会等名 放射光学会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊田 高之; 武田 全康
2. 発表標題 Current status of JRR-3
3. 学会等名 The 14th Korea-Japan Meeting on Neutron Science (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之
2. 発表標題 Spin contrast variation neutron reflectometry
3. 学会等名 The 14th Korea-Japan Meeting on Neutron Science (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之
2. 発表標題 核偏極中性子反射率法による多層膜試料の表面・界面構造解析手法の開発
3. 学会等名 埋もれた界面のX線・中性子解析研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊田 高之; 阿久津 和宏; 河村 幸彦; 森川 利明; 佐原 雅恵; 鈴木 淳市; 鳥飼 直也
2. 発表標題 スピンコントラスト変調中性子反射率法の開発
3. 学会等名 日本中性子科学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 熊田 高之
2. 発表標題 PROTON HYPERPOLARIZATION FOR POLARIZED NEUTRON SCATTERING
3. 学会等名 HYP18 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 熊田 高之
2. 発表標題 水素核偏極技術を用いた中性子回折法への展開
3. 学会等名 水素量子アトミック研究会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	阿久津 和宏  (Akutsu Kazuhiro)  (60637297)	一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科学センター(研究開発・中性子科学センター・技師)  (82121)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鳥飼 直也  (Torikai Naoya)  (70300671)	三重大学・工学研究科・教授    (14101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関