

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H04457

研究課題名（和文）深部磁気構造研究のための中性子顕微鏡の開発

研究課題名（英文）Research and development of a neutron microscope for investigation of magnetic structure

研究代表者

曾山 和彦（Soyama, Kazuhiko）

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 J-PARCセンター・副ディビジョン長

研究者番号：90343912

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、多層膜スーパーミラーを応用したWolter I型中性子磁気顕微鏡を開発するため、プラズマCVMを用いた精密形状創成法によって、合成石英製Wolter形状のマンドレルの製作に成功するとともに、マンドレルにイオンビームスパッタ法で多層膜スーパーミラーを成膜し、その上からニッケル電鍍膜を電着し、マンドレルを引き抜くレプリカ法において、多層膜の表面粗さを低下させない低融点金属を用いた離型剤を新たに考案し、自立型スーパーミラーの開発に成功した。これによって、自立型円筒スーパーミラー(m=2)の製作に成功した。また、中性子磁気顕微鏡のシミュレーションを行い、空間分解能と磁場可視化の評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁性体表面の磁気状態を可視化する方法としては、スピン偏極走査型電子顕微鏡による磁性体表面の原子レベルでの磁気イメージング、放射光の軟X線を用いたX線磁気円二色性(XMCD)などの分析が用いられているが、これらの手法は、磁性体の極めて表面（数nm～数百nm程度）にその観測領域が限られ、またその観察雰囲気も真空下、清浄面などの特殊環境下となる場合が多い。物性物理学の観点からこれらの詳細な物性を解き明かすとともに、磁気デバイスの高度化、製品化など社会への活用を踏まえると、物質材料のより深部を通常雰囲気でも可視化する手段として貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a neutron magnetic microscope that applies a Wolter type-I multilayer supermirror, we successfully fabricated a Wolter-shaped mandrel made of synthetic quartz with a precise shape on the submicron level using the plasma CVM method, and also developed a coating technique of multilayer supermirror on the mandrel and a new replica method using a low-melting-point metal that does not increase the surface roughness of the multilayer mirror. We have succeeded in developing a free-standing cylindrical supermirror (m=2) by using the new replica method. We also conducted a 3-D simulation of the neutron magnetic microscope to evaluate the spatial resolution and neutron spin depolarization.

研究分野：中性子科学

キーワード：中性子顕微鏡 Wolter型スーパーミラー プラズマCVM加工 レプリカ法

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

中性子は、スピンとこれに起因する磁気モーメントを有し、電荷をもたず、透過性が高いことから、物質深部の磁性を探る優れたプローブであり、現状の中性子イメージングの空間分解能を超える中性子顕微鏡の実現は、磁性物理学、磁気工学等の進展に大きく貢献することが期待される。

本研究では、磁性体表面の磁気状態を可視化する手法である、カー効果顕微鏡、スピン偏極走査型電子顕微鏡、軟X線を用いたX線磁気円二色性顕微鏡などのように、高空間分解能を有する磁気顕微鏡と相補的に、より深部の磁気構造を研究するための顕微鏡として、中性子の最大の課題である強度不足を克服するため、反射鏡として多層膜スーパーミラーを応用したWolter型中性子磁気顕微鏡の開発を目指している。

これまでに、平成27-29年度基盤研究(B)「磁気イメージングのためのWolter型中性子顕微鏡の研究(15H03593)」において、多層膜スーパーミラーを用いた、Wolter型拡大結像光学系の研究を行い、回転楕円面と回転双曲面を持つ非球面マンドレル(母材)を数値制御プラズマCVM法(Numerically Controlled Plasma Chemical Vaporization Machining 法)によって精密加工し、この母材に成膜したNiC/Ti多層膜ミラーを、レプリカ法で転写する作製プロセスの構築に成功し、多層膜スーパーミラーを用いた中性子顕微鏡の実現の可能性を拓いた(図1参照)。

しかしながら、当該研究において、いくつかの課題が明らかとなった。第一は、プラズマCVM法による加工の際、マンドレルの形状精度については、目標とするサブミクロンを達成したものの、表面粗さを十分に低減できず、ナノメートルオーダーの薄膜を多数層積層させるスーパーミラーの反射率に大きく影響する問題があった。また、レプリカ法において、マンドレルに成膜した多層膜ミラーを離型させる際、イオンビームスパッタ法による薄膜の付着力が非常に強く、多層膜が剥離せずマンドレルに残存したり、石英マンドレルに損傷を与えるなど、離型の歩留まりが悪いという問題であった。これらは、光学系の空間分解能や中性子反射率の低下につながるだけでなく、製造上の大きな障壁となっている。

本研究では、これらの高空間分解能化や製造歩留まりの課題を解決しつつ、中性子磁気顕微鏡としての解析手法及び中性子ビームライン機器の開発を行い、これらをもとに、実用磁気デバイスの磁気イメージングを試みる目的を設定した。

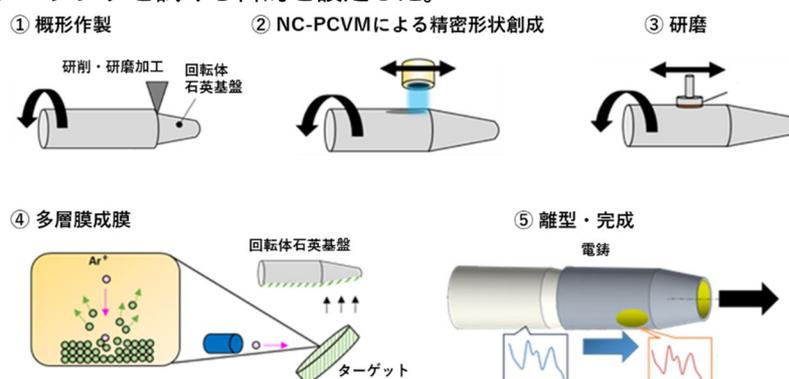


図1 レプリカ法による中性子顕微鏡の作製

### 2. 研究の目的

本研究では、Wolter型スーパーミラーを用いた中性子磁気顕微鏡の実現のため、以下の課題を解決することを目的として研究を進めた。

#### (1) Wolter型スーパーミラー中性子顕微鏡の高空間分解能化

##### 非球面マンドレルの形状精度及び表面粗さの向上

NC-PCVM法は、非接触の原子単位の加工法で、単位時間当たりの体積加工量を決め、マンドレルの加工点温度変化を補正しながらプラズマの滞在時間を制御することで任意の目標形状の加工を行う。切削工具等の加工接触が無いいため加工変質層も形成されず、スーパーミラーの膜応力による剥離等が発生しない利点がある。一方で、これまでの成果では、加工後の表面粗さは数nmに留まっており、実用的な集光性能を得られる表面粗さ0.3 nm程度を達成するためには、追加の研磨加工が必須で、加工変質層の再導入や修正した形状の悪化を招く可能性がある。このため、マンドレルの精密加工において、特に表面粗さの課題を解決し、光学系の空間分解能と中性子反射率(強度)の向上を目指す。

##### 新たなレプリカ法の開発

これまでに実施した研究では、レプリカ法として、主にマンドレルとスーパーミラーの熱膨張率の違いをもとに離型を行ったが、従来の真空蒸着法やマグネトロンスパッタ法などに比べ、イオンビームスパッタ法の膜付着力が極めて高いことから、離型の歩留まりが悪く、非常に高価な非球面マンドレルを用いた製作に問題が残った。このため新たな提案として低融点金属を用いたレプリカ法の開発を行う。マンドレルに、低融点金属膜、多層膜ミラーを成膜後、電鍍膜を形

成し、昇温しながらマンドレルからミラーを離型させ、自立型スーパーミラーを製作する。この際、低融点金属膜の厚さ及び昇温温度は、直接ミラーの多層膜構造を劣化させる原因となり、顕微鏡の空間分解能と中性子反射率(強度)に影響を与える。本テーマでは、低融点金属の離型剤とする手法の開発を行う。

以上の、の課題を検討し、拡大率12.5倍のWolter型スーパーミラーの作製を行うこととした。

#### (2) 中性子スピンを用いた偏極コントラスト法によるイメージング技術の開発

中性子スピンは磁場中でLarmor歳差運動を行い、磁性体中のドメインを通過すると、個々のドメイン長と中性子速度 $v$ から偏極率 $P$ の変化が生じる。これに基づき、拡大結像光学系の3次元シミュレーションコードを整備し、設計したWolter光学系の検証を行うとともに、ドメインの大きさと磁場の強さ、中性子の速度、depolarizationの関係について検討を行った。また、光学系の形状精度、多層膜ミラーの界面粗さが、顕微鏡の空間分解能やイメージ像に与える影響、測定試料内部の磁場解像度について検討を行った。

#### (3) 偏極中性子を用いた中性子顕微鏡用ビームラインの整備

中性子スピンを高精度で制御するための偏極ビームラインをJ-PARC物質・生命科学実験施設(MLF)に整備する。3次元磁場設計コードにより中性子が断熱的に輸送されるようにWolter I型ミラー体系での空間磁場設計を行い、磁気スーパーミラー及びヘルムホルツコイル等を用いた中性子偏極子、スピントリッパー等を利用して、中性子スピンを利用した中性子顕微鏡用ビームラインを整備する。

#### (4) 中性子磁気顕微鏡による実材料の観察

本研究では、本中性子磁気顕微鏡を用いて電磁鋼板試料の磁区の細分化制御に関する高分解能イメージングデータを取得や、MRAMを念頭とした、TRM素子、書き込み・読み出し用ワード線等からなるアレイを模擬した試験素子の磁場観察を試みる。

### 3. 研究の方法

#### (1) Wolter型スーパーミラー中性子顕微鏡の高空間分解能化

##### 非球面マンドレルの形状精度及び表面粗さの向上

PCVM法は、大気圧下で空間的に局在して発生させたマイクロ波プラズマジェットによって高密度の反応種を生成し、加工物表面原子と反応させて揮発性の物質に変えることにより除去を行う。これまでの成果では、マンドレルの形状精度については、目標とするサブミクロン(最大 $0.23\ \mu\text{m}$ )を達成したものの、加工後の表面粗さは数nmに留まっており、実用的な集光性能を得られる表面粗さ $0.3\ \text{nm}$ を達成するためには、研磨加工が必須である。しかし研磨工程において、PCVMで取り除いた加工変質層の再導入や修正した形状の悪化を招く可能性があり、最小限の研磨量に抑えるためにPCVM後の表面粗さを改善する必要がある。そのため、プラズマを用いたエッチングプロセスにおいて生成される堆積物への対応が課題となる。本テーマでは、PCVM時に生成される堆積物の分析、投入電力とプラズマのギャップ長と加工レート、PCVM時の加工点の温度変化や外乱に起因する加工誤差とその低減等の検討を行う。加工には大気圧プラズマ装置NJZ-2925(長野日本無線株式会社製)を用いた(図2参照)。



図2 マイクロ波プラズマジェット型PCVM

##### 新たなレプリカ法の開発

本研究の着目点の一つは、高臨界角の多層膜スーパーミラーを適用することにより、中性子の最大の課題である強度不足を克服することで、そのために、高臨界角の多層膜を成膜できるイオンビームスパッタ装置を採用した点である。しかし、当該成膜法は、真空蒸着やマグネトロンスパッタ法に比べ、成膜粒子のエネルギーが高く、緻密で密着力の高い、界面粗さの小さい膜を成膜出来る一方で、レプリカ法を適用した場合には、その高い密着性の為、離型が極端に困難になるという課題に直面した。従来からレプリカ法は、X線望遠鏡の製作等に応用された歴史があるが、イオンビームスパッタ法を用いた多層膜ミラーの離型方法については、新たな研究課題となり、これを検討した。

本テーマでは、低融点金属であるスズを離型剤として採用した新たなレプリカ法の実現を実施した。スズ薄膜( $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ の範囲)を平板石英ガラス(マンドレル)に成膜し、Ni/C/Tiスーパーミラーを成膜、更にその上からニッケル(約 $1\ \text{mm}$ )を電着する。全体をスズが溶融する点まで昇温しながらマンドレルを引いて剥離させ自立型スーパーミラーを作製する。また、円筒ガラスにも同様の検討を行う。最適条件を求め、最終段では、PCVM法で精密加工した製作したWolter型マンドレルを用いてWolter型スーパーミラーの作製を行う。

(2) 中性子スピンを用いた偏極コントラスト法によるイメージング技術の開発

当該顕微鏡では、物性研究や、磁気デバイス検査などにおいて、サブ $\mu\text{m}$ の空間分解能で磁性体深部等を観察することを目標としている。本テーマでは、Wolter I型光学系の3次元シミュレーションコードを整備し、設計した光学系の検証並びに、磁性体の結晶ドメインの大きさと中性子の速度、depolarizationの関係について、また、Wolter型スーパーミラーの形状精度、多層膜の界面粗さが、顕微鏡の空間分解能やイメージ像に与える影響、さらに測定試料内部の磁場分布の解像度について検討を行う。シミュレーションの体系図を図3に示す。

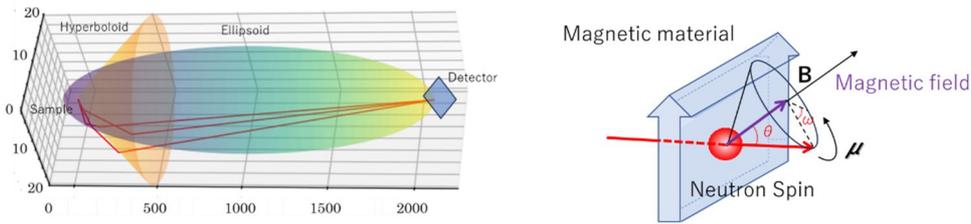


図3 Wolter I型拡大結像光学系のシミュレーション体系

4. 研究成果

(1) Wolter型スーパーミラー中性子顕微鏡の高空間分解能化

非球面マンドレルの形状精度及び表面粗さの向上

(7) PCVM時に生成される堆積物の分析

プラズマによるエッチング時により堆積量の少ない条件を探し出すため、PCVM時のガス組成の影響を検討した。PCVM法は、マイクロ波電界で発生させたArプラズマ中で $\text{CF}_4$ ガスを解離させてフラジカルを生成し、石英表面と反応させて常温で揮発する $\text{SiF}_4$ を生成することで除去加工を行う。この際、 $\text{CF}_4$ と $\text{O}_2$ の流量を合計で100 sccmになるようにしながら、 $\text{O}_2$ の割合を0~80%の間で20%ずつ変化させ、プラズマ照射時間3分で5 mm角の合成石英ガラス基板のスポット加工を行った。その結果、合成石英ガラスの表面をXPS測定したところ、組成が $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$ と推測される化合物の堆積を確認した。図4は、その結果の内、加工痕中心から2 mmの位置でのXPS分析結果である。他の地点を含めCのピークが見られないことから、表面の有機汚染及びC系の堆積物は無いことがわかった。また、 $\text{O}_2$ を導入すると量によらず、OとFのピークが小さくなることから、 $\text{CO}_2$ や $\text{O}_2$ の形で空气中に脱離し堆積物が減少し、 $\text{O}_2$ のガスは生成物の堆積を抑制するのに効果であることが分かった。

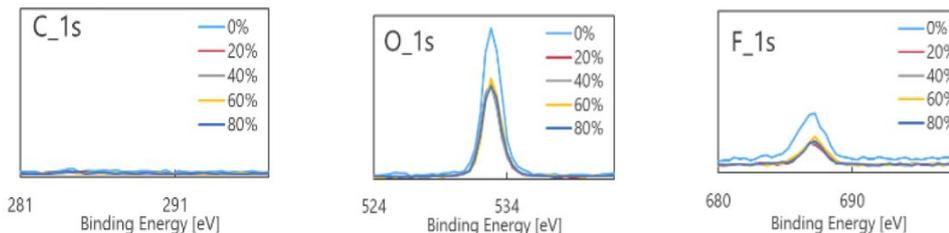


図4 PCVM後の表面のXPS分析

(1) 加工温度と表面粗さの相関

加工時の温度の影響を検討するため、試料を加工前にホットプレートにより加熱し、試料温度を325 K、373 K、473 K、573 Kに変化させて加工を行った。それぞれの条件において、2 mm x 2 mmの領域において、走査速度を5 mm/min、ピッチ0.1 mmとしてプラズマジェットをラスタースキャンさせて面加工を行った。加工痕形状は走査型白色光干渉(SWLI)顕微鏡により観察を行った。図5はそれぞれの基板温度における加工痕の断面図を示しており、基板温度の上昇に従って加工深さが増加していることがわかる。これは、PCVMがラジカルによる化学反応を利用しているため、基板温度の上昇に伴って材料除去量が増加したためと考えられる。また、図6はそれぞれの基板温度における加工後の表面粗さを示している。加工後の表面粗さは基板温度を323 Kに設定した場合、4.6 nmと極値をとる一方で、基板温度を473 Kとした場合には1.0 nmとなり粗さの悪化が抑制されることが確認された。これは室温における加工温度が凡そ383 Kであったことから、基板を473 Kにした場合、プラズマジェット由来の局所的な温度上昇が抑制されて、表面温度が一定となり均一なエッチングが進行したと考えられる。

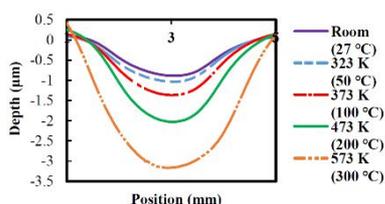


図5 PCVMによる加工断面図

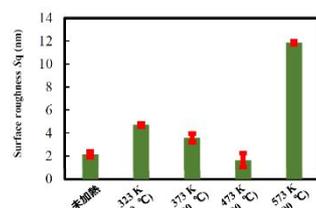


図6 基板温度対加工後表面粗さ



図7 精密加工した合成石英 Wolter型マンドレル

これまでの検討の結果を考慮して、製作したWolter型の合成石英マンドレルの写真を図7に示す。形状精度は、楕円部で $0.1\ \mu\text{m}$ 、表面粗さは $0.3\ \text{nmRMS}$ を達成した。

#### 新たなレプリカ法の開発

図8に低融点金属を用いたレプリカ法の概念図と試作例を示す。石英ガラスに低融点金属スズを離型層として成膜後、スーパーミラー( $m=2$ 、114層)をイオンビームスパッタ法で成膜した。真空槽から取り出した後、耐熱性金属接着剤( $<260^\circ\text{C}$ )でアルミ材とスーパーミラーを接着し、ホットプレートでスズ(融点 $231.9^\circ\text{C}$ )が溶ける $240\sim 250^\circ\text{C}$ まで加熱しながら、アルミ材を離型した。剥離した表面には残存物は見られず、レプリカ面には鏡面が形成された。

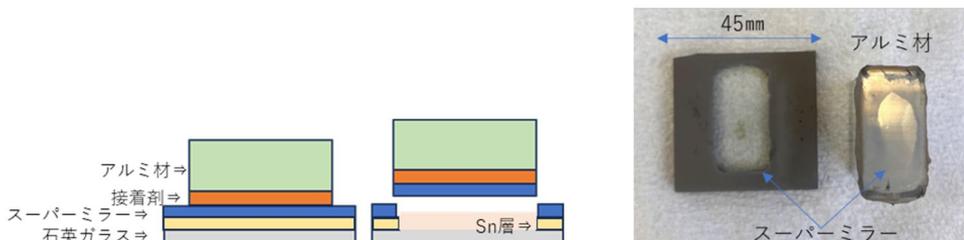


図8 低融点金属を用いたレプリカ法

次に、円筒ガラス管(マンドレル)表面にスズを離型層として成膜後、スーパーミラー( $m=2$ 、114層)を成膜し(図9参照)、その表面にレプリカ作製のためニッケル層を電着した(厚さ約 $1\ \text{mm}$ )。円筒ガラス管の内側に、耐熱性接着剤で治具を接着し、スズが溶融する温度までリボンヒータを用いて加熱して、円筒ガラス管を引き抜き離型した。その結果、図10に示すように長さ $105\text{mm}$ 、内径 $11\text{mm}$ の自立型スーパーミラーの製作に成功した。



図9 マンドレルの成膜用ホルダー

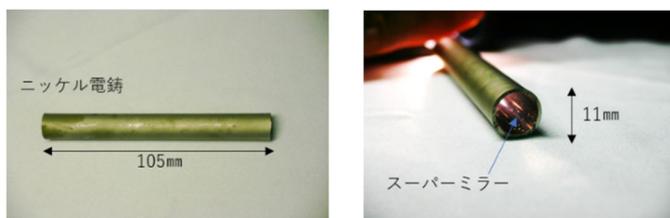


図10 レプリカ法で作製した自立型円筒スーパーミラー

最終段階として、精密加工した合成石英製のWolter型マンドレルに、多層膜スーパーミラーを成膜する予定であったが、当該イオンビームスパッタ装置の冷却システムの故障のため、計画は中断した。

#### (3) 中性子スピンをを用いた偏極コントラスト法によるイメージング技術の開発

Wolter I型光学系の3次元シミュレーションコードを整備し設計した光学系の検証を行った。図11は、顕微鏡の試料位置に、縦 $100\ \mu\text{m}$ ×横 $100\ \mu\text{m}$ の領域内に $10\ \mu\text{m}$ 間隔で線源ポイントを設定し、中性子を発生させた場合の、像点(検出器位置)での拡大結像した2次元中性子分布イメージである。 $100\ \mu\text{m}$ 幅の試料スポット像は、 $12.5$ 倍の拡大光学系によって、 $1250\ \mu\text{m}$ に拡大されている。Wolter光学系では近似的にアッペの正弦条件を満たしコマ収差を低減しており、軸中心部分ではコマ収差が見られないが、軸から外れた周辺部では、わずかにコマ収差が表れている。また、当該範囲内では、拡大倍率は等しくなっている。

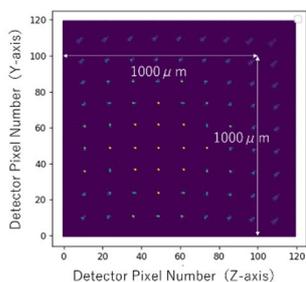


図11 軸上付近の拡大結像イメージ

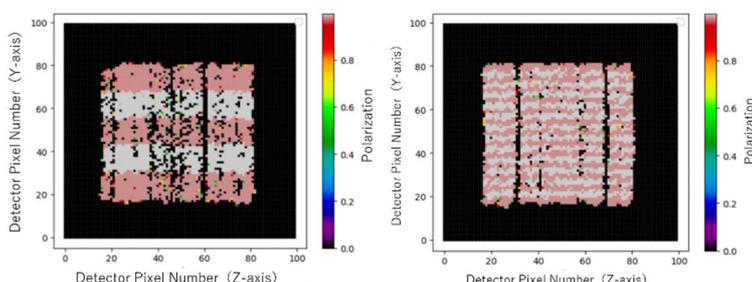


図12 偏極中性子の磁性体内磁場可視化シミュレーション  
(磁区幅、左図：幅 $10\ \mu\text{m}$ 、右図：幅 $2\ \mu\text{m}$ )

図12は、試料として、磁性薄膜(縦 $50\ \mu\text{m}$ ×横 $50\ \mu\text{m}$ 、厚さ $1\ \mu\text{m}$ )内に、 $1\ \text{T}$ 及び $0.1\ \text{T}$ の一樣な磁場を有する磁区が $10\ \mu\text{m}$ 又は $2\ \mu\text{m}$ 間隔で面内に並んでいるとした場合に、偏極中性子が試料面に対して垂直方向に透過しながら、試料像を拡大しつつ、depolarizeする様子をシミュレーションした結果である。この際、Wolterミラーの形状誤差として、Slope誤差を正規分布として与え、標準偏差を $0.0001(\text{rad})$ とした。その結果、 $12.5$ 倍の拡大率を有した顕微鏡において、検出器位置では $2\ \mu\text{m}$ 間隔の磁区の偏極度の違いを十分に判別できることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 曾山和彦、林田洋寿、丸山龍治、山崎大、後藤惟樹、小林有悟、須場健太、山本有悟、山村和也	4. 巻 6
2. 論文標題 多層膜スーパーミラーを用いたWolter I型中性子磁気顕微鏡の光学設計	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 JAEA Research	6. 最初と最後の頁 1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 R. Maruyama D. Yamazaki H. Aoki K. Akutsu-Suyama T. Hanashima N. Miyata K. Soyama T. Bigault T. Saerbeck P. Courtois	4. 巻 130
2. 論文標題 Improved performance of wide bandwidth neutron-spin polarizer due to ferromagnetic interlayer exchange coupling	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 83904
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0062072	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 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山本有悟、須場健太、川合健太郎、有馬健太、山村和也、丸山龍治、曾山和彦、林田洋寿
2. 発表標題 中性子集光用高精度Wolterミラーマンドレルの作製（第11報）：精密加工のためのマンドレル高精度形状測定
3. 学会等名 精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須場健太、山本有悟、川合健太郎、有馬健太、山村和也、丸山龍治、曾山和彦、林田洋寿
2. 発表標題 中性子集光用高精度Wolterミラーマンドレルの作製（第12報）：エッチレートにおける投入電力とギャップ長の相関
3. 学会等名 精密工学会秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本有悟, 荒川翔平, 川合健太郎, 有馬健太, 山村和也, 丸山龍治, 曾山和彦, 林田洋寿
2. 発表標題 中性子集光用高精度Wolterミラーマンドレルの作製 (第9報): プラズマCVM加工後の形状および表面粗さの評価
3. 学会等名 精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本有悟, 川合健太郎, 有馬健太, 山村和也, 丸山龍治, 曾山和彦, 林田洋寿
2. 発表標題 中性子集光用高精度 Wolter ミラーマンドレルの作製 (第 10 報): プラズマCVM加工後の表面粗さの改善
3. 学会等名 精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須場健太, 山本有悟, 丸山龍治, 曾山和彦, 林田洋寿, 川合健太郎, 有馬健太, 山村和也
2. 発表標題 中性子集光用高精度Wolterミラーマンドレルの作製 (第13報) PCVM加工後の表面粗さ悪化要因の究明とその対策
3. 学会等名 精密工学会春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須場健太, 山本有悟, 孫栄硯, 川合健太郎, 有馬健太, 山村和也, 丸山龍治, 曾山和彦, 林田洋寿
2. 発表標題 中性子集光用高精度Wolterミラーマンドレルの作製 (第14報) - PCVMにおける加工温度と表面粗さの相関
3. 学会等名 精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本有悟, 須場健太, 川合健太郎, 有馬健太, 山村和也, 丸山龍治, 曾山和彦, 林田洋寿
2. 発表標題 質量分析による PCVM における反応種と反応生成物の同定に関する基礎研究
3. 学会等名 精密工学会関西地方定期学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須場健太, 山本有悟, 孫栄硯, 川合健太郎, 有馬健太, 山村和也, 丸山龍治, 曾山和彦, 林田洋寿
2. 発表標題 数値制御プラズマCVMによるWolterミラーマンドレルの高精度加工
3. 学会等名 精密工学会関西地方定期学術講演会
4. 発表年 2022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	林田 洋寿  (Hayashida Hirotoshi)  (50444477)	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・副主任研究員)  (82121)	
研究 分担者	山村 和也  (Yamamura Kazuya)  (60240074)	大阪大学・工学研究科・教授  (14401)	

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
---------	---------