

微小角入射 X 線散乱法を利用した 薄膜表面層構造評価

藤 居 義 和*

1. はじめに

微小角入射 X 線散乱法は、薄膜積層表面試料に X 線をすれすれの微小角で入射し、その散乱 X 線強度の角度分布から、表面各層の膜厚・密度、表面・界面粗さ、表面近傍層結晶分布などの構造解析を行う手法である⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。当手法は原理的には表面から深さ方向に 0.1 nm の分解能を有し、表面のみならず界面構造の知見を非破壊で得ることができるため、例えば表面多層膜、人工格子膜、極薄酸化膜、表面腐食変質層などの構造解析にうってつけである。そして、この手法によって金属多結晶表面においても表面から深さ方向に 0.1 nm の分解能で構造解析が出来る。例えば本稿の中で紹介する微小角入射 X 線回折による多結晶鉄酸化膜表面の深さ方向構造解析については10年ほど前に SPring-8 で行った実験であるが、鉄酸化膜表面がヘマタイトとマグネタイトの 2 層構造であることを深さ方向 0.1 nm の分解能で示している⁽⁵⁾。

X 線を使った表面層の深さ方向分析としては、他にも、古くから知られている X 線反射率法⁽⁶⁾⁽⁷⁾や、X 線光電子分光法⁽⁸⁾など様々な手法があり、また、簡単な X 線回折装置で手軽に結果が得られるものから、放射光などの強力な X 線光源を必要とするが精度の高い結果が得られるものまで、薄膜表面材料の構造解析に有用な手法として様々な解析の報告がある。しかし、実用技術といった観点からすると半導体産業など一部の分野で利用されているものの、まだまだ研究段階の印象を持たれるところが多い。実際、XPS による表面組成の深さ方向分析においても、せいぜい X 線の進入深

さや光電子の脱出深さを指標とした粗っぽい解析に留まっている。

そこで、本稿では微小角入射 X 線散乱を使った薄膜表面層深さ方向構造解析について、こういった手法で、どのようなことが、どの程度の分解能で測定できるのか、そして測定で得られる情報にはこういった限界があるのかを、X 線反射率法と微小角入射 X 線回折法を中心に、その原理とその基礎理論を解説し、その測定応用例について紹介する。

2. X 線反射率法⁽⁶⁾⁽⁹⁾

X 線反射率法は、図 1 のように X 線散乱角 θ_s を表面入射角 θ_i に対して 2 倍、即ち $\theta_s = 2\theta_i$ となるように連動して走査し、鏡面反射 X 線の強度を計測する手法である。ここで特に表面近傍の媒体からの情報を効果的に検出するため、X 線入射角 θ_i は、表面にすれすれの微小角(数度以下)である。

X 線を固体表面に微小角で入射させた場合、X 線の真空(或いは大気)から固体へ入射した場合の屈折率が 1 より小

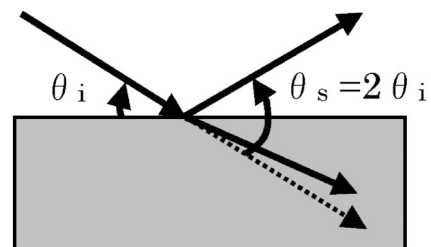


図 1 X 線反射率測定概念図。

* 神戸大学准教授；研究基盤センター(〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1)
Structural Analysis of Surface Layers using X-ray Scattering at Small Glancing Angle of Incidence; Yoshikazu Fujii (Center for Supports to Research and Education Activities, Kobe University, Kobe)
Keywords: structural analysis of surface layers, depth profile analysis of poly-crystalline surface layers, X-ray diffraction at small glancing angle of incidence, crystal grain size, surface strain distribution by residual stresses
2009年4月13日受理

さいため、媒体中屈折角が入射角より小さくなる。そして、入射角がある角度(臨界角 θ_c)以下では屈折 X 線の表面垂直方向の波数成分が虚数となり、エバネッセント波として表面直下の数 nm の領域を表面に沿って伝播する状態となり、全反射が生じる。物質の X 線に対する屈折率 n は、

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1)$$

として複素数で表される。ここで δ と β はそれぞれ主に屈折と吸収の効果を表す。 δ は波長 λ が 0.1 nm 程度の X 線に対して $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 程度の大きさである。 β は線吸収係数 μ を用いて

$$\beta = \mu\lambda/4\pi \quad (2)$$

と表わされ、この β が十分に小さければ、全反射がおこる臨界角度 θ_c は、 δ を用いて近似的に

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (3)$$

となる。そこで、実験で得られた臨界角 θ_c から表面薄膜の屈折率が求められ、さらに表面薄膜の密度を求めることができる。この臨界角度 θ_c は通常 $0.2^\circ \sim 0.5^\circ$ 程度であり、X 線の波長が長いほど大きく、構成物質が重元素で平均電子密度が大きくなるほど大きくなる。

入射角が全反射臨界角よりも大きい場合、媒体表面から浸透する X 線強度は表面から深さ方向に指数関数的に減衰する。このため、表面から出射する X 線は表面近傍で散乱された X 線が主となり表面近傍の情報を反映したものとなっている。

X 線反射率測定では、これらの特徴をうまく利用して表面多層膜層の解析を行う。多層膜の場合、表面或いは多層膜界面で散乱した X 線の干渉効果により反射 X 線の強度が入射角に伴って振動変化する。これを解析することにより表面多層膜の各層の厚さや界面粗さなどが求められる。

例えば、表面が図 2 のように 2 層構造となっている場合、この振動の周期は Bragg の回折条件式と同じ

$$2\Delta\theta = \lambda/d \quad (4)$$

を使って簡単に見積もることができる。実際には屈折効果のため、臨界角より m 番めの極大をとる入射角は、近似的に

$$\theta_m \cong (m\lambda/2d)^2 + \theta_c^2 \quad (5)$$

と表される⁽⁹⁾。(ここで d には屈折率 n をかけた nd が入る)

また、振動の振幅は界面粗さに対応し、界面が粗れているほど振動振幅は小さくなる。表面多層膜における X 線反射率法とは、このような関係を利用して、膜厚、密度、界面粗さなどの膜構造のパラメータを決定する方法である。

一般の多層膜では、図 3 のようなモデルを立て、各界面で

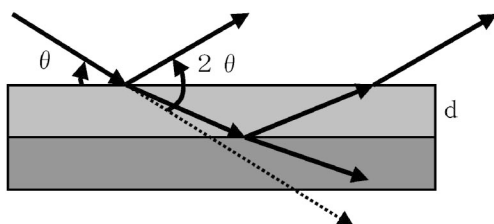


図 2 2層膜表面からの X 線反射。

の境界条件をもとに漸化式を用いて反射率の角度依存性を計算する⁽¹⁰⁾。ここで、真空中(大気中)での X 線の屈折率 n_0 を 1、 l 層の屈折率を n_l とすれば l 層中での X 線の波数ベクトルの深さ方向成分 k_l は、

$$k_l = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_l^2 - \cos^2\theta} \quad (6)$$

として表され、 $l-1$ 層から l 層に入射する X 線の反射フレネル係数 $r_{l-1,l}$ は、

$$r_{l-1,l} = \frac{k_{l-1} - k_l}{k_{l-1} + k_l} \exp(-2k_{l-1}k_l\sigma_{l-1,l}^2) \quad (7)$$

として表される。ここで、界面粗さについてはその効果を X 線の反射フレネル係数に減衰項をかけることによって取り入れている⁽¹¹⁾。実際には、界面は表面に平行な方向の構造を持っているものであるが、その構造は無視し、表面に垂直な方向に rms 界面粗さ σ 分だけ密度の変化がぼやけた界面であるとして扱っている。多層膜での X 線反射強度は、各層での X 線反射振幅の漸化式、

$$\Psi_{l-1,l} = \frac{\Psi_{l,l+1} + r_{l-1,l}}{\Psi_{l,l+1} \cdot r_{l-1,l} + 1} \exp(-2ik_{l-1}d_{l-1}) \quad (8)$$

によって求められ、基盤からの反射を、

$$\Psi_{N,N+1} = 0 \quad (9)$$

として計算することにより、X 線反射率 $R(\theta)$ を、

$$R(\theta) = |\Psi_{0,1}|^2 \quad (10)$$

によって求めることができる。

測定結果の実際の解析では、測定反射率プロファイルと上式に基づいた計算反射率プロファイルが一致するように、膜厚、密度、界面粗さなどを最小二乗法解析によって精密化する。シミュレーション解析によるモデルフィッティングが必要となるが、層数が増える毎に上記三つのパラメータが追加されることになる。そこで、測定反射率プロファイルをフーリエ変換してまず膜厚を求めることでフィッティングパラメータを減らすなど解析の精密化が開発されている⁽¹²⁾。上で示した計算式は、現在、X 線反射率測定装置を製造しているメーカーや、X 線反射率測定を行っている分析メーカーなどが示しているもので、市販されている X 線反射率測定装置には、大抵この計算式によるプロファイルフィッティングを行うソフトが梱包されており、分析を行う者は膜厚、

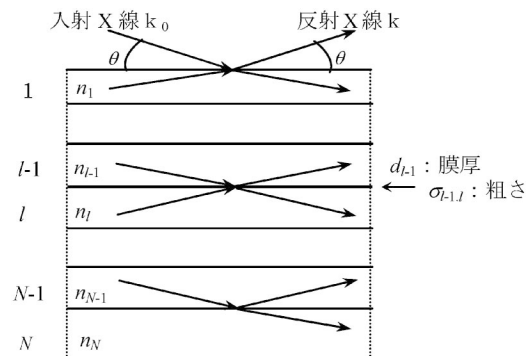


図 3 多層膜からの X 線反射モデル。

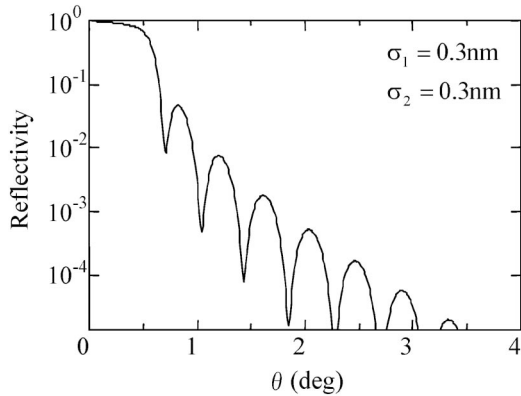


図4 Si上W膜からのX線反射率.

密度, 界面粗さなどを自動的に得られる仕組みとなっている.

図4に, Si基盤上に表面界面粗さが0.3nmで厚さ10nmのW膜層がある場合のX線反射率の計算例を示す.

X線反射率は, 入射角が全反射臨界角(0.5度付近)を越えると振動しながら減衰している様子が見えるが, この振動の周期(約0.4度)がW膜層の厚さ10nmに対応し, 振動の振幅が界面粗さを反映している. ここで, 振動の周期に対応する膜厚は比較的明確に求められ, ある程度の信頼性を持って得られているものと考えてよいが, 界面粗さの値については, どのような近似をもって得られているものかを十分に理解しておく注意が必要である. 上記の計算例では, 表面粗さと界面粗さをどちらも0.3nmと同じ値にしているが, 表面粗さや界面粗さというものは, 本来, 表面に平行な方向の構造を持っているものであり, 粗さの大きさが同じであっても構造が違った場合, 果たして同じ結果が得られるのか, という疑問が湧いてくる. これは界面粗さを界面密度変化のぼけ具合として近似していることによる解析限界を示している. そこで, X線反射率測定で得られる情報がどのようなものか, 次に考察する.

3. 逆空間による理解

X線反射率測定の結果がどういった情報を示すものであるかは, 先に測定反射率プロファイルをフーリエ変換して膜厚を求める手法があることを紹介したように, 逆空間で考えることによってより深い理解を得ることができる. 表面層の膜厚 d の値は, X線反射率の振動の周期 $2\Delta\theta$ からBraggの回折条件式と同様の式(4)を使って簡単に見積もることができた. そこで, 式(4)を入射X線の波数ベクトルと反射X線の波数ベクトルの差であるX線散乱ベクトルの大きさ $\Delta k (= 4\pi\Delta\theta/\lambda)$ を使って書き直すと,

$$\Delta k = 2\pi/d \quad (11)$$

と簡単になる. ここでX線を光子と考えるとプランク定数 \hbar を掛けてX線の運動量の変化として表すことが出来て,

$$\Delta p = \hbar\Delta k = 2\pi\hbar/d \quad (12)$$

である. そこで, $d = \Delta x$, $2\pi\hbar = h$ として表現しなおすと,

$$\Delta x\Delta p = h \quad (13)$$

という, 量子力学で有名なハイゼンベルグの不確定性原理を表すものとなる. 即ち, X線を運動量を持つ光子とみなした時, 膜厚 $d = \Delta x$ の刻みの空間によって, プランク定数 h によって決まった Δp の刻みの運動量の散乱(飛び飛びの値の角度で散乱)をしていると理解できる. 即ち, X線反射率での振動周期は, Braggの回折条件と同様, ハイゼンベルグの不確定性原理と同じことを表していることに気がつく.

光も物質も粒であり波であるという2重性の力学を体系化したものが量子力学であるが, ハイゼンベルグがその論文の中で東洋の哲学的思想と量子論の近縁性を示唆しているように, 粒; 局在するものと, 波; 無限に広がるものが同じものであるという考え方は量子力学が体系化されるよりはるか以前からあった. 般若心経に色即是空という一節がある. 色は形あるもの, 空は目に見えない漠としたものである. ここで色を物質: 粒であり, 空を宇宙空間: 波であるとすれば, 粒はこれ即ち波であるという意味に解釈できる. 粒と波は, 同じものを, 色: 実空間で見るか, 空: 逆空間で見るか, 見方を変えて考えているだけなのだということを示しており, 量子力学の本質と逆空間の理解をよく表している. この詳細は「色即是空による量子と回折の表現」と題して別稿に解説した⁽¹³⁾. 波の性質である干渉や回折現象を考えるときには, 波の空間である逆空間で考えることが最も素直な理解を導く.

X線反射率法を逆空間で見れば, 00逆格子ロッドの強度分布を測定していることになる. 図5は, 散乱ベクトルが逆空間においてどのように走査しているかを示している. そして, X線反射率での振動周期は, 振動周期分のX線散乱ベクトルの波数差が表面膜厚の空間周波数に等しいことを示していることが分かる. 即ち, X線反射率の振動周波数は, 表面多層膜構造を周波数表現で示しているものである.

図5から, 試料表面に対して垂直な方向の情報を測定していることがわかり, 従って, 得られる情報は表面に垂直方向の構造のみであり, 表面に平行な方向の構造の情報は全く得られないことがわかる. これが, 2章の最後に提示した, 粗さの大きさが同じであっても表面に平行な方向の構造が違った場合, 果たして同じ結果が得られるのか, という疑問の答えである. 界面粗さの近似による解析限界ではなく, この測定による情報の限界なのである. X線反射率測定による表面粗さ界面粗さの解析と言っても, 実際に測定されるのは表面から深さ方向の媒体の密度変化のみであり, 粗さに関する表面に平行な方向の情報は得られないことに注意しなければならない. 微小角入射X線散乱法において表面に平行な方向の情報を得ようとする場合, 一般的に, 表面に対する入射角を固定して散乱角分布を測定したり, 散乱角を固定して入射角依存を測定することで, 散乱ベクトルが表面に平行な方向にも走査する測定が行われる⁽⁷⁾.

X線反射率法で得られる情報は, 表面に垂直方向の空間周波数の情報, 即ち逆空間での強度を捉えるものでありその位相情報は失われている. 即ち, 多層膜の解析において, ど

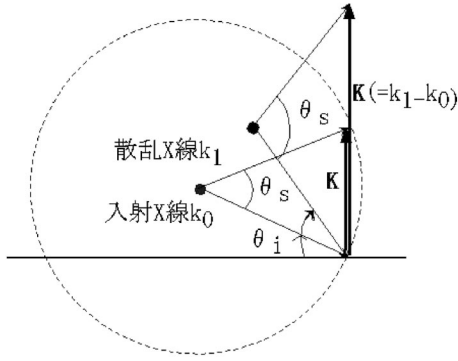


図5 X線反射率測定 of 逆空間での概念図.

ちらが上にあるか下にあるかという位置関係を検出することができないという欠点を持つ。(厳密に言えば、屈折の効果と吸収率の違いから求めることは出来るが、測定精度を考えるととても困難である。)また、この方法は表面から深さ方向の媒体の電子密度変化を捉えるものであるため、電子密度差の小さい物質の境界を判別することが難しいという欠点を持つ。そこで、このような欠点を補うため、微小角入射し表面層で回折したX線の入射角依存を測定することによって電子密度差の小さい物質で構成された表面層の深さ分布を解析する手法が研究された。

4. 微小角入射 X 線回折による表面深さ方向解析

X線を試料に全反射臨界面角付近で入射した際の試料中でのX線強度については古くから解析されており、全反射X線光電子分光法の総説⁽⁸⁾で紹介されている。表面の物質の深さ方向組成分析を行う際には、表面から深さ方向に減衰するX線強度とその深さにおける物質で励起放出される電子の強度を積算することによって評価される。この記述を式で表すと、

$$S_M(\alpha) = \int_0^{\infty} I(\alpha, z) M(z) R(z) dz \quad (14)$$

である。ここで、 $I(\alpha, z)$ は入射角 α で試料表面に入射したX線の表面からの深さ z での強度、 $M(z)$ は深さ z に存在する対象物質がX線または電子を励起放出する強度、 $R(z)$ は励起放出されたX線または電子が表面に向かう行程における減衰を示す。また、ここで、試料表面の構造が密度の均一な単純なものであると近似できる場合、全反射臨界面角よりも大きい場合に、X線の試料内進行波の屈折角を α' として、

$$S_M(\alpha) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{4\pi\beta}{\lambda} \cdot \frac{z}{\sin \alpha'}\right) M(z) \exp\left(-\frac{1}{L} \cdot \frac{z}{\sin \phi}\right) dz \quad (15)$$

と近似される。ここで β は入射X線の吸収係数、 L は励起放出され出射角 ϕ で表面に向かうX線または電子の減衰距離を示す。また、全反射蛍光X線分析法や全反射X線光電子分光法で入射視射角が全反射臨界面角の場合、

$$S_M(\alpha) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{4\pi\sqrt{\beta}}{\lambda} \cdot z\right) M(z) \exp\left(-\frac{1}{L} \cdot \frac{z}{\sin \phi}\right) dz \quad (16)$$

となり、試料内のX線は表面極近傍に局在するため、その狭い領域の情報が検出される。そしてこの出射角 ϕ の依存性から、深さ方向の分布情報が得られる。

ここで検出されるX線や電子線の表面への出射角度が大きい場合、出射行程での減衰を無視して、

$$S_M(\alpha) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{4\pi\sqrt{\beta}}{\lambda} \cdot z\right) M(z) dz \quad (17)$$

と近似的に評価することが出来る。しかし、このような扱いができるのは試料表面の構造が密度の均一な単純な物で入射X線の吸収係数 β が定数と仮定できる場合に限られ、例えば多層膜構造を持つ表面の場合など表面から深さ方向に密度変化がある場合には出射行程での減衰を無視しても、

$$S_M(\alpha) = \int_0^{\infty} I(\alpha, z) M(z) dz \quad (18)$$

の式に戻って試料内のX線強度 $I(\alpha, z)$ を求める必要が生じる。しかし、従来の解析では、表面界面粗さを持つ多層膜や表面から深さ方向に不均一な密度分布を持つ媒体での精密な評価はなされておらず、均一な物質中で減衰しながら進行するX線強度に基づいた近似式で評価するに留まっていた。

そこで、表面界面粗さを持つ多層膜など表面から深さ方向に不均一な密度分布を持つ媒体を、深さ方向に連続的に複素屈折率が変化する媒体としてその中を進行するX線強度を求め、それぞれの深さにおける媒体の散乱強度を積算することによって回折X線の強度を求める解析手法を開発した⁽⁵⁾。この手法で、多結晶体で構成される表面であればその結晶粒界の深さ方向分布や、複雑な構造を持つ表面における残留応力に伴う表面歪の深さ方向分布なども求めることができる。

微小角入射X線が試料表面近傍の結晶によって散乱した結果検出される回折X線強度については、試料中を進行する透過X線の強度は動力学的に求め、その深さで回折を起こす多結晶の量と透過進行X線強度に比例するとした準運動学的散乱モデルによって計算する。界面の乱れによる散漫散乱⁽¹⁴⁾は無視できるとし、Maxwell方程式⁽¹⁵⁾を用いて連続媒体中の電磁波強度を求める。ここで媒体による吸収の効果は複素屈折率 $n(z)$ を用いて考慮され、媒体内でのX線進行波の波数ベクトルも複素数のまま表現することで、入射視射角が全反射臨界面角以上の場合のX線屈折波と、臨界面角以下の場合が統一的に表現される。

X線進行波の実際計算は、媒体を仮想的に厚さ d の薄い層に分割し各層における電磁波を求めるParrattの方法を使う⁽¹⁰⁾分割 j 層の複素屈折率 n_j を、 $n_j = 1 - \delta_j - i\beta_j$ 、波数ベクトルの表面に垂直な z 方向の成分を、

$$k_{j,z} = \sqrt{n_j^2 k_0 \cdot k_0 - k_{0,x}^2} \quad (19)$$

として分割 j 層でのX線進行波の電場を表すと、振幅 A_j は、

$$A_1 = \Phi_1 A_0, A_j = \Phi_j A_{j-1} \exp(ik_{j-1,z}d) \quad (20)$$

と表される。ここで、 Φ_j は $j-1$ 層から j 層への透過波に対

するフレネル係数であり、電磁波の境界条件より、

$$\begin{aligned}\Phi_{j,xx} &= \frac{2k_{j,z}k_{j-1} \cdot k_{j-1}}{k_{j-1,z}k_j \cdot k_j + k_{j,z}k_{j-1} \cdot k_{j-1}} \\ \Phi_{j,yy} &= \frac{2k_{j-1,z}}{k_{j-1,z} + k_{j,z}} \\ \Phi_{j,zz} &= \frac{2k_{j-1,z}k_{j-1} \cdot k_{j-1}}{k_{j-1,z}k_j \cdot k_j + k_{j,z}k_{j-1} \cdot k_{j-1}} \\ \Phi_{j,xy} = \Phi_{j,yx} = \Phi_{j,yz} = \Phi_{j,zy} = \Phi_{j,zx} = \Phi_{j,xz} &= 0\end{aligned}\quad (21)$$

と求められる。そして、これらの式を用いて分割 j 層における X 線進行波の電場は、

$$E_j(z) = \left(\prod_{f=1}^j \Phi_f \right) A_0 \exp \left[i(k_{0,x}x + d \sum_{f=1}^{j-1} k_{f,z} + k_{j,z}(z - (j-1)d) - \omega t) \right] \quad (22)$$

と表される。そして深さ z における透過 X 線進行波の強度は、

$$I(\alpha, z) = \left| \left(\prod_{f=1}^j \Phi_f \right) A_0 \cdot \left(\prod_{f=1}^j \Phi_f \right) A_0 \cdot \exp \left\{ -d \frac{4\pi}{\lambda} \sum_{f=1}^{j-1} b_f - \frac{4\pi}{\lambda} b_j(z - (j-1)d) \right\} \right|^2 \quad (23)$$

と表される。このようにして X 線の深さ z での強度 $I(\alpha, z)$ は X 線の試料表面に対する入射視射角 α によって変化することを示し、X 線回折強度の入射角依存からその深さ z における試料の情報を導き出すことができる。

ここで、微小角入射 X 線回折により多結晶酸化鉄表面層の深さ方向分布解析を行った例を示す。実験は SPring-8 のビームライン BL24XU (Hyogo BL) で実施されたものである。表面を酸化処理した多結晶純鉄試料表面に 10 keV の X 線を微小角入射し散乱 X 線を測定した。図 6 は回折 X 線強度プロファイルを幾つかの入射角 α についてプロットしたものである。

角度 $\theta = 26.6^\circ$ 付近のピークは $\text{Fe}_2\text{O}_3(104)$ による回折、角度 $\theta = 24.1^\circ$ 付近のピークは $\text{Fe}_3\text{O}_4(220)$ による回折、角度 $\theta = 35.6^\circ$ 付近のピークは Fe(110) による回折である。これら

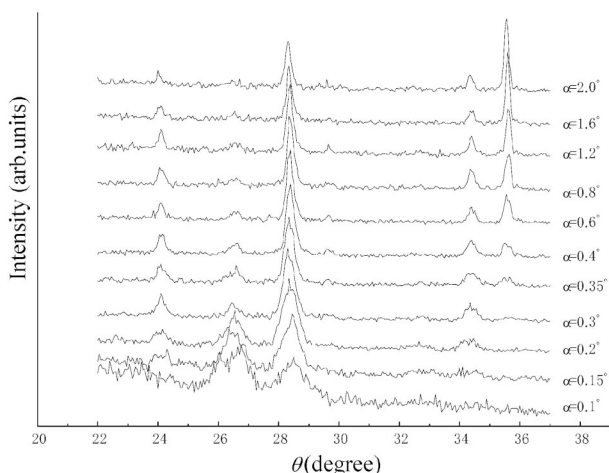


図 6 多結晶純鉄表面における回折 X 線の強度分布⁽¹⁾。

の回折ピークの強度は入射角 α に依存して特徴のある変化を見せている。これらの回折 X 線強度の入射角依存を図 7 に示す。

それぞれの回折強度が極大値をとる入射角は、この後の解析で示されるように、それぞれの多結晶層の X 線全反射臨界面角に対応する。また、入射角が小さい時の強度の比較から、最も強度が大きい Fe_2O_3 多結晶層が最上層にあり、次に Fe_3O_4 多結晶層が存在し、下地層である Fe 層が最下層となっていることが分かる。そこで $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ の 3 層モデルについて解析を行った。それぞれの多結晶層からの回折 X 線強度は、その回折ピークを作り出す多結晶の量と X 線進行波強度の積について深さ方向に加算したものである。即ち、深さ z における多結晶 M の密度を $\rho_M(z)$ とすると回折 X 線強度は、

$$I_M(\alpha) = \int_0^\infty \rho_M(z) I(\alpha, z) dz \quad (24)$$

によって求められる。

ここで、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ のそれぞれの界面粗さをガウス分布関数で仮定し、界面粗さ σ_1, σ_2 、厚さ D の多結晶 M が深さ z_1 から $z_1 + D$ まで存在するとき、その密度 $\rho_M(z)$ を

$$\rho_M(z) = \int_{-\infty}^z f(x - z_1, \sigma_1) dz \cdot \left\{ 1 - \int_{-\infty}^z f(x - z_1 - D, \sigma_2) dz \right\} \quad (25)$$

$$f(x, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left(-\frac{x^2}{2\sigma^2} \right) \quad (26)$$

として表されるとして、式(24)を用いて図 7 の測定結果を解析した。得られた酸化鉄表面層の構造を図 8 に示す。

このようにして、微小角入射 X 線回折強度の入射角依存から、表面酸化層が $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ の順に層構造をなしていることと、それぞれの厚さ、表面界面粗さがサブナノメートルオーダーの精度で求められた。 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の密度差は小さく X 線反射率測定では界面粗さと区別が出来ず精密に求めることが困難な媒体の深さ方向解析に良い情報を与える手法であることがわかる。

次に、多結晶鉄表面層の結晶粒界サイズの深さ方向プロファイリングを行った例を示す⁽¹⁶⁾。図 6 における Fe(110) 回

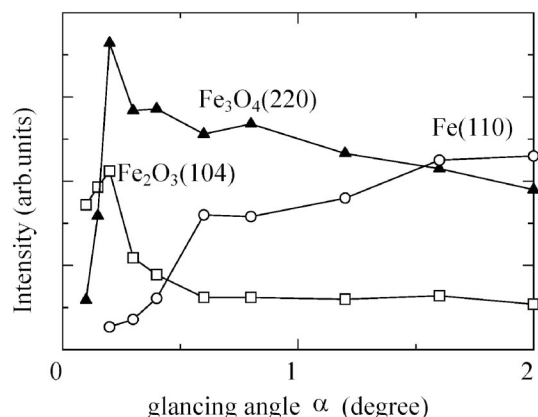


図 7 回折 X 線強度の入射角依存⁽¹⁾。

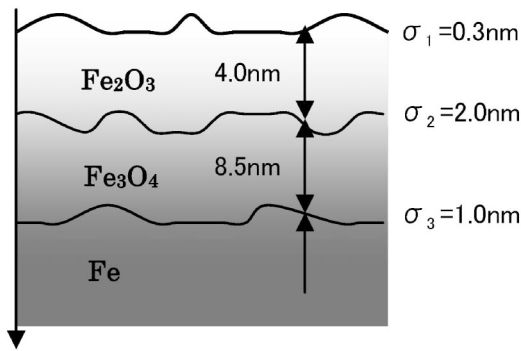


図8 微小角入射X線回折で得られた酸化鉄表面構造⁽⁵⁾.

折ピーク幅は表面層におけるFe多結晶の結晶粒界の大きさを反映しており、小さな入射角においてこの回折ピーク幅が大きくなっているのは、表面近傍においてFe結晶粒が小さくなっていることを示している。測定した多結晶純鉄試料は表面を機械研磨したものであるが、一般に研磨されると表面層の結晶が細かく砕けて粒界サイズが小さくなると言われており、このX線回折ピーク幅の実験結果はそれを良く示している。そこで、Fe(110)回折ピーク幅の入射角依存を解析して、Fe結晶粒界サイズの深さ方向プロファイルを求める。

X線が多結晶表面に入射したとき、回折X線は、表面層中のそれぞれの深さにある結晶粒から回折したX線の総和と考える。即ち、観測される回折X線の強度分布は以下の式で表される。

$$I_M(\alpha, K) = \int_0^\infty S_M(z) \frac{\sin^2\left(\frac{KL(z)}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{Ka_0}{2}\right)} I(\alpha, z) dz \quad (27)$$

ここで $S_M(z)$ は結晶 M の深さ z における面内密度であり、 $L(z)$ は深さ z での結晶粒の粒径である。多結晶表面層中のX線進行波強度 $I(\alpha, z)$ は入射角の関数であるため、結晶粒の粒径 $L(z)$ が深さ z に対して一定でない時、観測される回折X線強度分布 $I_M(\alpha, K)$ は入射角に依存する。この入射角依存を解析することにより、結晶粒の粒径の深さ方向プロファイルが求められる。

実験結果は、表面近傍においてFe結晶粒が小さくなっていることを示しているため、表面最上層での結晶粒の粒径を L_S 、十分深い所での結晶粒の粒径を L_D 、その粒径に収束する深さを D として、深さ z での結晶粒の粒径 $L(z)$ を、以下の式で表す。

$$L(z) = L_D + (L_S - L_D) \exp\left(-\frac{z}{D}\right) \quad (28)$$

このモデルを用いて計算を行い、実験結果に合う回折ピーク幅の入射角依存を求めた結果を図9に合わせて示す。実験結果を再現する結晶粒の粒径の深さプロファイルは、 $L_D = 85$ nm, $L_S = 17$ nm, $D = 150$ nmであった。この粒径は、先に求められた表面粗さ・界面粗さに比べてはるかに大きく、純鉄多結晶表面層の結晶粒が、機械研磨によって細かく砕ける

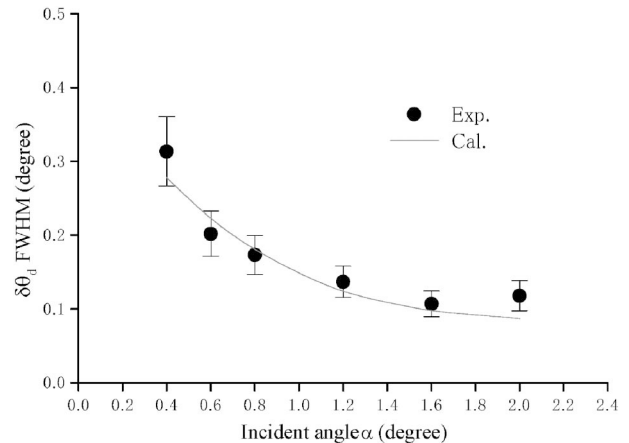


図9 Fe(110)回折ピーク幅 $\delta\theta$ の入射角依存⁽¹⁶⁾.

と同時に削られ平滑化されることで表面全体として滑らかになっていると考えられる。一方、この結晶粒の大きさは、通常多結晶鉄の結晶粒の大きさよりもはるかに小さく、X線回折ピーク幅から求めた粒径は、結晶粒界の粒径ではなく、結晶粒を構成する結晶小片(crystallites)であると予想される。この解析によって、純鉄多結晶表面層の結晶粒が機械研磨によって細かく砕け、表面最上層の結晶粒がバルク内部の結晶粒の1/5程度に小さくなっていること、その影響が深さ方向に約0.1 μ m程進んでいることがわかった。このようにして、表面近傍層における結晶粒界サイズの深さ方向分布が求められた。

この他に、微小角入射X線回折による表面近傍層歪分布の解析例として、クロムメッキ鋼の約2 μ mの厚さの多結晶クロム層に残留応力に伴う表面歪が深さ方向にどのような分布で入っているかを調べた例がある⁽¹⁷⁾。

6. おわりに

多結晶材料表面にX線を微小角で入射し回折X線の入射角依存を測定することで、表面近傍層の深さ方向の構造の様々な情報が得られる。ここで得られた方法を応用すれば、密度変化の小さい多層膜表面の深さ方向の構造解析、表面近傍での格子定数の変化、多結晶膜での配向性や結晶粒サイズの深さ方向の変化、表面や界面の微量析出・反応相の同定・解析、表面加工処理層の歪・配向性評価、表面腐食変質層の構造解析など、多方面の分野における材料表面の深さ方向構造に関するより精密で新しい知見が得られると期待できる。例えば、鉄表面腐食変質層について、鉄の結晶粒サイズの深さ方向分布と腐食変質層の深さ方向分布を同時に測定することで、環境による腐食の進行を観測することも可能であろう。

これらの解析法について、測定で得られる情報にはどういった限界があるのかを理解していただいた上で活用が進み、さらに発展されることを期待する。

文 献

- (1) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho: J. Appl. Phys., **50**(1979), 6927.
- (2) I. K. Robinson: Phys. Rev., **B33**(1986), 3830.
- (3) P. H. Fuoss, D. W. Kisker, F. J. Lamelas, G. B. Stephenson, P. Imperatori and S. Brennan: Phys. Rev. Lett., **69**(1992), 2791.
- (4) Y. Fujii, K. Yoshida, T. Nakamura and K. Yoshida: Rev. Sci., Instrum., **68**(1997), 1975.
- (5) Y. Fujii, T. Komai and K. Ikeda: Surf. Interface Anal., **37**(2005), 190–193.
- (6) V. Holy, U. Pietsch and T. Baumbach (Eds): High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers, Springer, (1999).
- (7) J. Daillant and A. Gibaud (Eds): X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications, Springer, (1999).
- (8) J. Kawai: Bunseki, Japan, **7**(2000), 409–413.
- (9) 桜井健次編: X線反射率法入門, 講談社サイエンティフィック, (2009).
- (10) L. G. Parratt: Phys. Rev., **95**(1954), 359–369.
- (11) L. Nevot and P. Crose: Rev. Phys. Appl. L **15**(1980), 761.
- (12) K. Sakurai and A. Iida: Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992), L113.
- (13) Y. Fujii: Adv. X-ray. Chem. Anal., Japan, **40**(2009), 115–126.
- (14) S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff and H. B. Stanley: Phys. Rev., **B38**(1988), 2297.
- (15) C. Slater and N. H. Frank: Electromagnetism, McGraw-Hill, (1947).
- (16) Y. Fujii and T. Nakayama: Surf. Interface Anal., **38**(2006), 1679–1682.
- (17) Y. Fujii, E. Yanase and K. Arai: Appl. Surf. Sci., **244**(2005), 230–234.



藤居義和

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1980年 京都大学工学部物理工学科卒業(京都大学・博士)

1981年 シャープ株式会社中央研究所

1991年4月 京都大学工学部助手

1994年4月 神戸大学工学部助教授

専門分野: X線・粒子線応用工学, 表面界面, 放射線物理, 結晶物理

X線・電子線・高速イオン線による表面界面の構造解析と表面キャラクタリゼーション, 新規素材分析手法の開発, 色即是空による量子力学の理解に従事している。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★