

実験室系 X 線回折装置の進歩とその測定事例

—高輝度 X 線源と多次元型検出器—

森 岡 仁*

1. 緒 言

1895年の W. Röntgen による X 線の発見以来, X 線は材料科学において無くてはならない存在である⁽¹⁾⁻⁽³⁾. 続いて 1912年の M. Laue による回折現象の発見, 翌 1913年の Bragg 父子による Bragg の式の定式化は, 100年を超える X 線回折(X-ray diffraction: XRD)の最初の革新であるとも言える.

XRD を含む表面分析には代表的な手法として, 走査型または透過型電子顕微鏡(Scanning/Transmission Electron Microscope: SEM/TEM), 走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM), ラマン分光などが広く用いられる. 各分析手法の特徴を, 表 1 にまとめた. これらの分析手法の中で, XRD は非破壊でかつ比較的的平均的な情報を得られる点, 透明, 不透明, 金属光沢の有無に関わらず測定が行える点, 併せて結晶格子に対する感度が高い点で, 金属をはじめとした結晶構造を有する材料の評価に欠かせない手法である. 一方で, 実験室系 XRD 装置としては,

より短時間でより高い感度や精度が求められてきたことも事実である. 特に, 近年では位置分解能を高めた微小領域での測定を, 大型放射光施設を利用せずとも, 簡便に実施できるようになってきている.

本稿では, 近年の実験室系 XRD 装置における進歩を, 特に X 線源と多次元型検出器に焦点を当てて紹介する. 併せて, XRD が得意とする結晶格子歪みの評価ついて, 微小領域への適用事例を述べる.

2. X 線の発生

実験室系 XRD 装置における X 線の発生は, 真空雰囲気において金属ターゲットに電子線を照射することで, 必要な特性 X 線を取り出す⁽⁴⁾. 一定の電子線照射領域においては, 取り出す X 線光子の量は印加電力値に比例するため, 旧来の手法では 20 kW を超える大電力を印加してより明るい X 線を取り出すことを目的としていた. 大電力を用いる問題の一つは, 発生する熱量である. その熱量は, ターゲットとなる金属の融点に達する. そのため, ターゲット裏面に

表 1 主な表面分析手法とその特徴.

| | XRD | SEM/TEM | 走査型プローブ顕微鏡 | ラマン分光 |
|--------|---|-------------------------------------|-----------------------------|--|
| 探針 | X 線 (波長 = 0.154 nm@CuK α) | 電子線 (波長 = 0.01~0.004 nm) | 針状探針 (チップまたはカンチレバー) | レーザー光 (波長 = 515 nm@Ar ⁺ Laser) |
| 試料 | 非破壊, 任意雰囲気 | 破壊, 真空雰囲気 | 非破壊, 任意雰囲気 | 非破壊, 任意雰囲気 |
| 得られる情報 | 構成結晶相(定性・定量), 結晶構造/微細構造, 格子定数, 残留応力・歪み, 結晶子サイズなど | 表面形状, 結晶構造/微細構造, イメージング, 格子定数 | 表面構造, 微細構造, イメージング | 構成相(定性), 分子結合, 残留応力・歪み |
| 位置分解能 | 50 μ m ϕ ~20 mm 角 (可変, 平均情報) | 1 nm~1 μ m (局所情報) | 10 nm~100 μ m (局所情報) | 1 μ m ϕ ~100 μ m ϕ (平均情報) |
| 情報深さ | nm~ μ m | nm~ μ m | nm(極表面) | <1 μ m |
| 測定時間 | 数十秒~数時間 | 数分 | 数分 | 数秒~数分 |

* ブルカー・エイエックスエス株式会社 X 線事業部 アプリケーショングループ XRD アプリケーション(〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町 3-9)

Innovations and Examples of Laboratory-type X-ray Diffractometry —High-brilliance X-ray Sources and Multi-dimensional Detectors—; Hitoshi Morioka(XRD Application, Application Laboratory, X-ray Business Unit, Bruker AXS K.K., Yokohama)

Keywords: X-ray diffraction, high-brilliance X-ray source, multi-dimensional X-ray detector, lattice strain, residual stress

2015年 7 月 3 日受理[doi:10.2320/materia.54.602]

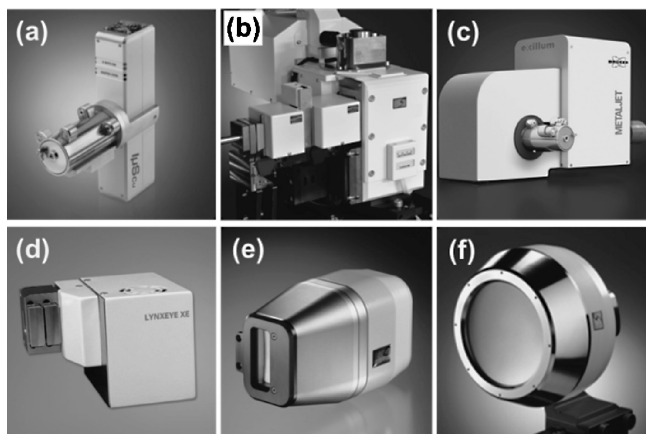


図1 (a)–(c)高輝度 X 線源と (d)–(f)多次元型 X 線検出器の例. (a)微小焦点空冷型 X 線源, (b)回転対陰極型 X 線源, (c) METALJET X 線源. (d) 1次元シリコンストリップ半導体検出器, (e) 1次元 MIKROGAP 検出器, (f) 2次元 MIKROGAP 検出器.

冷却水を循環させ、かつターゲット自体を回転させることで、冷却効率を確保する手法が採用されている⁽⁴⁾。一方で、近年では単位面積当たりの X 線光子量に着目し、小さい印加電力でも高効率に X 線を取り出す手法が注目されている。この手法の特徴は、印加電力を数十 W に制限でき、冷却水を用いることなく X 線を発生できる点である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。いずれの手法も、ターゲットの熔融を抑制するための工夫が施されている一方で、近年、逆転の発想を取り入れた X 線発生手法が開発された。金属ターゲットの代わりに、液体金属の噴流に電子線を照射する方法で X 線を取り出す手法である⁽⁷⁾。得られる波長は、現在のところ Ga K 線に限定されるが、実験室系で放射光に迫る X 線密度を得ることができる唯一の手法である。これらの X 線源の例を図 1(a)–(c)に示した。

3. X 線の検出

XRD 装置においては、シンチレーション検出器または比例計数型検出器が広く用いられている。これらの検出器は、その直前に設置された光学系により分解能が可変である一方、データを 1 点 1 点記録するため、測定に多大な時間を要する。この課題を克服するために、1次元型または2次元型の位置敏感型検出器 (Position Sensitive Detector: PSD) が用いられるようになってきている。

1次元検出器としては、半導体の P/N 接合を利用し、検出器に到達した X 線光子を電荷として読み出す方式⁽⁸⁾と、検出器内部を充満する希ガスのイオン化により読み出す方式⁽⁹⁾が広く使用されている。半導体検出器の特徴としては、高い計数直線性やエネルギー分解能が挙げられる。一方、ガス検出器の特徴としては、低いバックグラウンドや簡便な構造であるため大型化が容易である点が挙げられる。

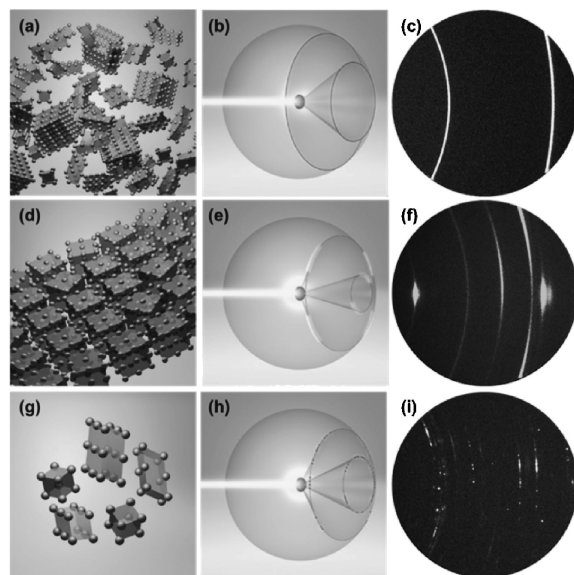


図2 試料中の結晶状態とそこから得られる2次元回折パターンの模式図 (a)–(c)多結晶体(粉末試料), (d)–(f)配向結晶または集合組織, (g)–(i)粗大結晶粒子. (a), (d), (g)試料中の結晶配列状態の模式図. (b), (e), (h)試料から種々の方向に回折される X 線の模式図. (c), (f), (i) 2次元検出器に記録された回折像.

同様に、これらの技術を基に2次元化した検出器群も利用が進められている。放射光施設向けに開発された検出器として、Hybrid Pixel Array Detector (HPAD)があるが、高密度化と大面積化を同時に実現するのは困難である⁽¹⁰⁾。一方、ガス検出器を基にした検出器は、MIKROGAP方式と呼ばれる手法により、最大 140 mm × 140 mm の検出面積を有し、68 μm ピッチで読み出すことができる⁽¹¹⁾。1次元および2次元 X 線検出器の例を図 1(d)–(f)に示した。

1次元検出器を利用することにより、ある一定の回折角 2θ の範囲を複数回積算する効果があるため、従来の0次元検出器での測定に比較して、短時間および高強度に測定を行うことができる。加えて2次元検出器を利用することで、一般的な反射測定配置においては、表面垂直方向のみならずそこから傾いた方向に存在する回折強度を一括して記録することができる。図 2には試料結晶状態とそこから回折する X 線の模式図、実際に得られる2次元 XRD 像を示した。粉末試料における多結晶体では、結晶方位が任意の方向に等確率で存在するため、回折 X 線は X 線照射位置から円錐状に拡がり、その断面を2次元検出器で切り取る。一方、結晶に配向が存在する場合は、その方向に X 線が多く回折するため、三日月状のパターンを得る。照射範囲に対して結晶粒が有限個数である場合には、不規則な強度分布が見られ、粗大結晶粒子であることが分かる。これらの X 線源と検出器を組み合わせることにより、従来の XRD 装置では為し得なかった微小領域における試料結晶の歪みや残留応力の解析が容易に達成できる。

4. X線回折を用いた結晶格子歪みおよび残留応力の解析

(1) 多結晶またはそれに準ずる結晶状態の解析

多結晶体の残留応力解析手法としては、 $\sin^2\psi$ 法が知られている⁽¹²⁾。本手法は、試料表面垂直方向およびそこから連続的に傾斜した方向に観察される格子面間隔の変化量から、結晶格子歪みを導出し、材料定数を乗ずることで残留応力値として算出する手法である。 θ 軸および 2θ 軸を独立で制御できるXRD装置の場合、並傾法と呼ばれる手法を採用できる。 θ 軸と直交する試料傾斜軸(χ または ψ)を有するXRD装置の場合、側傾法と呼ばれる手法を選択できる。いずれの手法も、傾斜した方向の応力値が評価できる一方で、測定できる試料に制限もある。例えば、歪みに対する感度を得るために、 2θ で 130° 以上の回折ピークを用いることが望ましいとされる。しかしながら、試料表面に形成された薄膜材料においては高角領域における回折強度そのものを観察することが困難な場合が多い。また、直線近似を満たす弾性等方多結晶体、すなわち無配向であることが望ましい。これらの問題を解決する手法の一つとして、2次元検出器を採用する試みがある。先に示したとおり、2次元検出器では特定の方向に加えて、そこから傾斜した回折点の情報を含んでいる⁽³⁾。そのため、 $\sin^2\psi$ 法では離散的になる結晶歪みの情報を連続的に記録することができ、得られる情報量を数十倍に増加させることができる。結果、統計的に解析誤差を低減する効果があり、ひいては解析に用いる 2θ 角を小さくできる利点がある。加えて、試料を回転方向にステップさせながら測定を行うことで、3次元的な結晶歪みを記録することができる。得られた歪みの情報は、最大で6成分の応力テンソルに分解することで、一度の測定結果を用いてより詳細な試料情報を得ることができる。

(2) 単結晶およびエピタキシャル薄膜の解析

単結晶やエピタキシャル薄膜の場合は、上記のアプローチを直接適用することは困難である。一方で、それらの試料の場合は、正確な格子定数を得ることができ、そこから結晶歪みを算出できる。近年では、試料面内方向の回折パターンを直接取得する手法も広く用いられるが、試料表面すれすれにX線を入射する視斜角入射配置になるため照射面積が大きくなり、位置分解能が大幅に低下する⁽²⁾。そのため、エピタキシャル薄膜試料の場合は、以前より逆格子空間マップ測定(Reciprocal Space Map: RSM)が用いられてきた⁽²⁾⁽¹³⁾。この手法では、一度の測定結果から試料面法線方向と面内方向の格子定数が一括して評価できる点が有効である反面、複数の測定を繰り返す必要があり、測定に長時間を要していた。RSMに1次元検出器を適用することで、一方向の測定は一括して記録することができ、入射角をステップさせるだけで、短時間で測定が可能である⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

5. 測定事例

(1) パターニングによる金めっき残留応力の解放

真鍮下地に施した膜厚 $1\mu\text{m}$ を有する金めっきの残留応力について2次元検出器を用いた解析事例を示す。空冷型高輝度X線源から発生したX線を多層膜ミラーにより 1mm 角に集光した後、コリメータを用いて入射X線径を $0.5\text{mm}\phi$ に成形した。試料-検出器間距離を約 200mm に設置し、回折角 2θ で約 30° に相当する領域を一括して記録した。X線照射時間は1ステップあたり60秒とし、 2θ で 30° から 110° の範囲を3ステップ、計180秒で $\theta-2\theta$ 測定に相当する測定を行った。得られた2次元XRD像とその1次元積分プロファイル、および指数付けの結果を図3に示す。2次元XRD像中、赤道方向は回折角 2θ に、それと交差する回折円環に沿った方向は γ と定義される⁽³⁾。2次元XRD像中には、不均一な強度分布は認められないが、緩やかな強度分布が存在することから、試料結晶が弱い配向を有していることが示唆される。得られた1次元回折パターンは下地である真鍮と成膜された金に加え、 2θ で約 45° 近傍に非晶質成分に由来するハローパターンが明瞭に観察されていることが分かる。また、金めっき層が有限の厚みであるため、 2θ が 90° を超える領域では照射体積が大幅に低下するため、回折ピークが検出困難であることが分かる。このような薄膜試料においては、従来の $\sin^2\psi$ 法を用いることが困難である。ここでは、 $2\theta=78^\circ$ 近傍の金311回折を用いて2次元法による解析手法を採用した。検出器中心を $2\theta=80^\circ$ に配置し、 2θ で 65° から 95° を一括して記録した。試料傾斜角 ψ は2次元検出器で補うことができるため、 15° と 45° の2ステップとする一方、面内回転角 ϕ を 0° から 180° の範囲で 30° ずつ7ステップの測定を実施した。全14ステップに対し、それぞれ120秒間のX線露光時間とした。入射X線径は $0.5\text{mm}\phi$ である。測定箇所は、 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 角の領域と $2\text{mm}\times 8\text{mm}$ の矩形領域にめっき膜を残した領域の2箇所とした。すべて

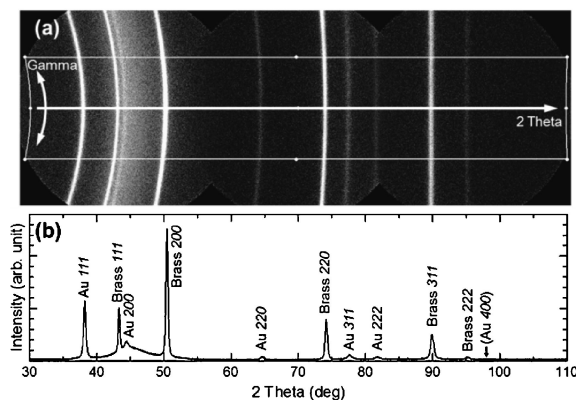


図3 (a)真鍮上に形成された金めっき試料からの2次元XRD像。(b)矩形領域で強度積分され得られた1次元XRDプロファイル。

の2次元回折像に対し、 2θ 範囲で 76.0° から 79.5° 、 γ 範囲で $\pm 15^\circ$ を選択し、 γ 方向へ10分割を行った(図4)。得られた1次元プロファイルは 0.06° ステップで抽出され、吸収補正、バックグラウンド補正、偏光補正、 $K\alpha_2$ 除去⁽¹⁶⁾、スムージングを行った。その後、PearsonVII関数を用いてフィッティングし⁽¹⁷⁾、ピーク位置を決定した。得られたピーク位置は、図4に示す×印となりそれらを最小二乗法によりフィッティング近似し、すべての $(\gamma, 2\theta)$ データセットを得た⁽³⁾。換算された残留応力値は、図5に示す通り10 mm×10 mm 角領域においては、平行方向、直交方向にかかわらず約 $80(\pm 5)$ MPaの面内引っ張り応力が得られている。一方、2 mm×8 mm 領域では、長手方向に $25(\pm 7)$ MPaの面内引っ張り応力が、短手方向に $8(\pm 7)$ MPaの面内圧縮応力が得られた。いずれの方向も残留応力の緩和が認められ、短手方向ではほぼゼロになっていることが分かる。これは、下地真鍮からの拘束力がパターニングにより緩和されていることを明確に示している。パターニングによる応力緩和は、微小電気機械システム(Microelectromechanical System:

MEMS)などのデバイス作製時にも考慮されるべき事象である。

(2) エピタキシャル SrTiO₃ 基薄膜の電界印加その場歪み観察

チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)はペロブスカイト構造を有する代表的な遷移金属複合酸化物である。SrTiO₃は高誘電率を有する半導体であり、NbやLaなどを置換することにより、高い移動度を示す⁽¹⁸⁾。加えて、超伝導相を有する⁽¹⁹⁾。また、薄膜中に歪みを誘起することで、強誘電相転移点を制御できることが理論的および実験的に示されている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。このようなさまざまな機能を有する材料の評価には、前述の電気的な特性と結晶構造の動的な観察結果からそれらの相関を議論する手法が有効である。試料は1 at%のNbを添加した(001)SrTiO₃を基板とし、導電性下部電極としても取り扱う。基板温度 700°C にてパルスレーザー堆積法により、SrTiO₃ 薄膜を100 nm成長した。その後、シャドウマスク法により、直径0.25 mmを有する上部Pt電極を形成した。試料積層構造の模式図を図6(a)に示す。電界印加その場RSM測定には、高輝度X線源から発生したX線をGe(220)2結晶モノクロメータにより単色化・平行化し、試料上で幅0.1 m、高さ0.25 mmとなるようスリットおよびコリメータにより入射X線サイズを整えた。検出器には1次元MIKROGAP検出器を用い、 2θ で 73.7° から 79.7° を一括記録し、SrTiO₃ 103回折近傍のパターンを得た。 2θ の読み出しステップ幅は約 0.006° に相当する。入射角 ω は 56.5° から 57.15° を 0.015° ステップで記録した。測定は1800秒で行った。XRD装置に搭載された顕微鏡による試料表面の観察像を図6(b)に示す。

図7には、500 kV/cmの外部電界を印加する前と印加時のRSM測定結果を示す。横軸 q_x および縦軸 q_z は、それぞれ試料面内、面法線方向の格子面間隔の逆数を示す。電界の印加にかかわらず、SrTiO₃ 基薄膜の q_x の値は基板のそれと一致していることから、面内格子定数が拘束されたPseudomorphic成長であることがわかり、電界印加により拘束が緩和することはなかった。一方で、 q_z の値は電界印加に伴い小さくなっていることから、電界印加方向に格子伸長が認められる。印加電界に対する格子歪みの依存性を図8に示す。500 kV/cm以上の電界では格子歪みが飽和していることから、基板による拘束のため、電界誘起歪みが抑制されている

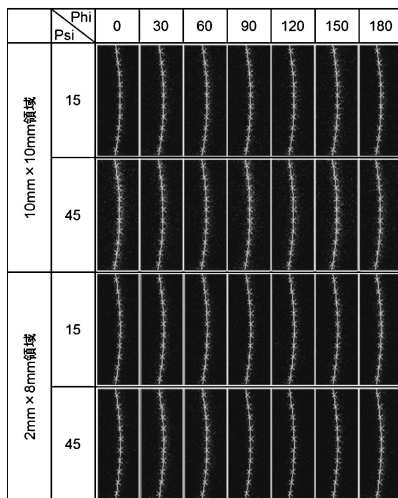


図4 2次元残留応力解析法(2次元法)により記録された各方位の回折パターンとピーク位置決定結果(×印)。図中の曲線は、各ピーク位置を最小二乗近似によりフィッティングされた軌跡を示している。

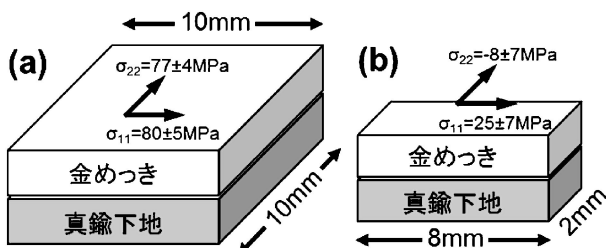


図5 2次元残留応力解析法により解析された金めっきの残留応力値。(a) 10 mm×10 mm 領域、(b) 2 mm×8 mm 領域。応力値は正が引っ張り、負が圧縮応力を示す。

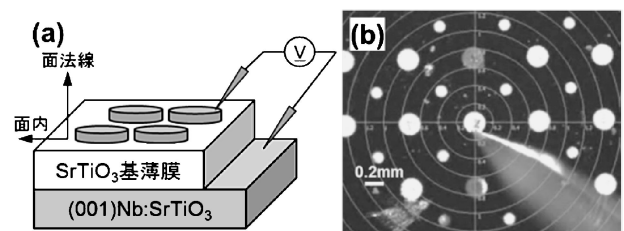


図6 (a) Nb:SrTiO₃ 基板上に作製された SrTiO₃ 基薄膜と上部電極の模式図。(b) XRD 装置に搭載された顕微鏡による実際の試料写真。

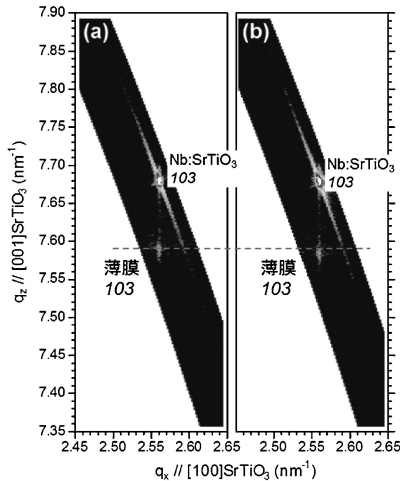


図7 SrTiO₃ 103回折近傍における逆格子空間マップ測定結果. (a)外部電界印加前, (b)500 kV/cm外部電界印加状態. 横軸 q_x および縦軸 q_z は, それぞれ試料面内および面法線方向の格子面間隔の逆数を示す.

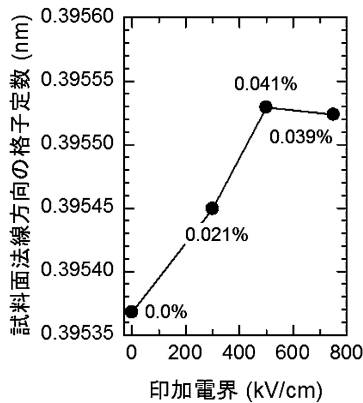


図8 印加電界に対する面法線方向の格子定数変化量. 添え字は無印加電界からの歪み量.

と考えられる. このような微小領域における0.05%以下の小さな格子歪みを検出するには, 高輝度なX線源, 高感度な検出器のみならず, 高精度な位置決め機構, 回折計の高い精度が要求される.

6. 結 言

本稿では, 実験室系XRD装置に应用されている高輝度X線源, ならびに多次元型検出器について, その特徴を示した. また, 実際に微小な測定領域における結晶試料の残留応力, 格子歪みを測定・評価した事例について, 金めっきならびにエピタキシャルSrTiO₃薄膜を紹介した. 従来型XRD装置と比較して, 微小領域での測定が簡便になり, かつこれまで見落としていた情報を得ることができる点でこれらの技術は有益であると言える.

最後にエピタキシャルSrTiO₃薄膜をご提供いただきまし

た東京工業大学大学院 材料工学専攻教授 篠崎和夫先生に感謝申し上げます.

文 献

- (1) カリティ: 新版X線回折要論, アグネ承風社, (1980).
- (2) M. Birkholz: Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, Wiley, (2006).
- (3) B. B. He: Two-Dimensional X-Ray Diffraction, Wiley, (2009).
- (4) 菊田惺志: X線散乱と放射光科学 基礎編, 東京大学出版会, (2011).
- (5) T. Schulz, K. Meindl, D. Leusser, D. Stern, J. Graf, C. Michaelsen, M. Ruf, G. M. Sheldrick and D. Stalke: J. Appl. Cryst., **42**(2009), 885–891.
- (6) J. Wiesmann, J. Graf, C. Hoffmann, A. Hembd, C. Michaelsen, N. Yang, H. Cordes, B. He, U. Preckwinkel and K. Erlacher: Part. Part. Syst. Charact., **26**(2009), 112–116.
- (7) O. Hemberg, M. Otendal and H. M. Hertz: Appl. Phys. Lett., **83**(2003), 1483–1485.
- (8) P. Wiacek, W. Dąbrowski, J. Fink, T. Fiutowski, H.-G. Krane, F. Loyer, A. Schwamberger, K. Świątek and C. Venanzi: J. Instrumentation, **10**(2015), P04002.
- (9) R. D. Durst, S. N. Carney, Y. Diawara and R. Shuvalov: U.S. Patent 6340819, (2002).
- (10) B. Schmitt, C. Brönnimann, E. F. Eikenberry, G. Hülsen, H. Toyokawa, R. Horisberger, F. Gozzo, B. Patterson, C. Schulze-Briese and T. Tomizaki: Nucl. Instr. Meth. A, **518**(2004), 436–439.
- (11) D. M. Khazins, B. L. Becker, Y. Diawara, R. D. Durst, B. B. He, S. A. Medved, V. Sedov and T. A. Thorson: IEEE Trans. Nucl. Sci., **51**(2004), 943–947.
- (12) 田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明: 残留応力のX線評価—基礎と応用—, 養賢堂, (2006).
- (13) M. A. Moram and M. E. Vickers: Rep. Prog. Phys., **72**(2009), 036502.
- (14) K. Saito, A. Ulyanenkov, V. Grossmann, H. Röss, L. Bruegemann, H. Ohta, T. Kurosawa, S. Ueki and H. Funakubo: Jpn. J. Appl. Phys., **45**(2006), 7311–7314.
- (15) H. Morioka, T. Yamada, A. K. Tagantsev, R. Ikariyama, T. Nagasaki, T. Kurosawa and H. Funakubo: Appl. Phys. Lett., **106**(2015), 042905.
- (16) H. P. Klug and L. E. Alexander: X-Ray Diffraction Procedures, Wiley, (1974).
- (17) J. M. Sprauel and H. Michaud: Mater. Sci. Forum, **404–407**(2002), 19–24.
- (18) H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler, W. R. Thurber, J. Babiskin and P. G. Siebenmann: Phys. Rev., **158**(1967), 775.
- (19) J. F. Schooley, W. R. Hosler and M. L. Cohen: Phys. Rev. Lett., **12**(1964), 474.
- (20) N. A. Pertsev, A. K. Tagantsev and N. Setter: Phys. Rev. B, **61**(2002), R825–R829.
- (21) T. Yamada, B. W. Eerd, O. Sakata, A. K. Tagantsev, H. Morioka, Y. Ehara, S. Yasui, H. Funakubo, T. Nagasaki and H. J. Trodahl: Phys. Rev. B, **91**(2015), 214101.



森岡 仁

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2004年3月 東京工業大学大学院 総合理工学研究科
修士課程修了

2004年4月–2006年9月 エルピーダメモリ株式会社

2006年10月– 現職

2010年3月 東京工業大学大学院 総合理工学研究科
博士課程修了

専門分野: X線結晶学, 材料科学, 物性物理学, 強誘電体

◎実験室系X線回折装置を用いた測定・解析技術の
開発と応用に従事.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★