

弾性定数を用いない X線格子ひずみの解析手法

春本高志¹⁾ 三宮 工²⁾ 村石信二³⁾
史 蹟⁴⁾ 中村吉男⁴⁾

1. はじめに

残留応力を評価する手法のひとつに、X線回折による応力測定(X線応力解析)が挙げられる。本方法は、非破壊・非接触である、容易に測定可能である等の特徴を有しているため、幅広く利用されている。薄膜・コーティングにおいては、しばしば残留応力が物性(磁性や弾性率など)に影響を及ぼすと知られているが、特に、そうした場合の応力測定に適している。

ところで、X線回折測定より直接的に得られる結果は、応力ではなく、格子の面間隔である。そのため、面間隔を格子ひずみへと換算し、その後、応力に変換するという手順を踏む事が一般的である⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。その際、回折弾性定数と呼ばれる、応力と格子ひずみの関係を表す係数が必要となる。よって、正しく応力を評価するためには、正確な回折弾性定数を入手することが大切である。

回折弾性定数は、既知の応力を掛けながら、格子ひずみを測定することにより決定できる。しかし、薄膜においては、この方法は困難である。そこで、測定条件や試料状態(例えば、回折測定に用いる面の指数(hkl), 集合組織(配向性), いわゆる「grain-interaction」)を反映したモデルを考え、単結晶の弾性定数から回折弾性定数を推定することが一般的である⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。しかし、結晶粒がナノサイズの場合、または、欠陥や不純物元素が格子中に含まれる場合、単結晶とは異なる弾性定数を示すことがあると報告されている⁽⁸⁾。そのため、欠陥などを多く含む試料(極薄膜など)においては、算出した回折弾性定数の信頼性を常に考慮する必要がある。

そこで、回折弾性定数を用いることなく格子ひずみを解析する手法があれば望ましい。本報では、試験的な取り組みとして、実験的に得られた面間隔を、各種弾性定数を用いることなく、直感的に理解可能な構造パラメータへと変換する菱面体ひずみ解析法を紹介する⁽⁹⁾。

2. 菱面体によるfcc(111)配向薄膜の格子ひずみ解析

菱面体は、面心立方格子(fcc)のプリミティブセルであり、菱面体格子の基底ベクトルの長さ(a_r)、および、基底ベクトル間のなす角(α_r)という2個のパラメータによって記述することができる(図1(a))。なお、以降、菱面体(rhomboidal)格子のパラメータには、下付きrを付与するものとする。ここで、理想的なfccの場合、fccの格子定数aを用いて、 $a_r = \sqrt{2}a/2 (= a_{r, \text{bulk}}$ とおく)、 $\alpha_r = 60^\circ$ である。

ところで、菱面体の(111)面は、fccの(111)面と対応している(図1(b))、(111)配向薄膜にこの菱面体を埋め込むと図1(c)の通りである。ここで、薄膜に、面内等2軸応力(面内方向を x_1, x_2 , 面垂直方向を x_3 とおくと、 $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\parallel}$ かつ $\sigma_{33} = 0$ であるような応力)がかかっている場合を考えると、直感的に、菱面体格子のなす角 α_r は、引張の時は増加し、圧縮の時は減少すると予想される(図1(d): 引張の場合)。実際、一般的な応力範囲内(± 2 GPa)では、 α_r の 60° からのずれ $\Delta\alpha_r (= \alpha_r - 60^\circ)$ は、面内応力(σ_{\parallel})とほぼ線形の関係にあり、具体的には、以下の通りであると判明している。

$$\Delta\alpha_r \approx \frac{4\sqrt{3}}{9} \frac{1}{2} S_2^{111} \sigma_{\parallel} \quad (1)$$

ここで、 $\frac{1}{2} S_2^{111}$ は(111)配向膜に対する回折弾性係数である(詳細は3.(2))。したがって、同一物質の場合、 $\Delta\alpha_r$ を用いて応力の大小を議論することが可能である。表1に、式(1)の係数 $(4\sqrt{3}/9) \frac{1}{2} S_2^{111}$ を、各種金属について計算した結果を示す。金属によっても異なるが、 α_r の 1° は、数GPaの面内等2軸応力に相当するとわかる。一方で、fcc格子の単純な膨張・収縮は、 $\alpha_r = 60^\circ$ (一定)を維持した状態で、 a_r だけが変化する(図1(e): 膨張の場合)。

菱面体格子の構造パラメータは、回折弾性係数を用いることなく、算出することができる。例えば、基板面と平行の関係にある(111)面の面間隔($d_{\psi=0^\circ}^{111}$)、および、基板面から 70.5° 傾いている(111)面の面間隔($d_{\psi=70.5^\circ}^{111}$)より計算する場合、以下の通りである。

* 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻; 1)助教 2)講師 3)准教授 4)教授(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1 S8-6) Rhombohedral Distortion Analysis of (111)-textured fcc Film; Takashi Harumoto, Takumi Sannomiya, Shinji Muraishi, Ji Shi and Yoshio Nakamura (Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
Keywords: stress, strain, distortion, ultrathin film, rhombohedral
2015年4月16日受理[doi:10.2320/materia.54.612]

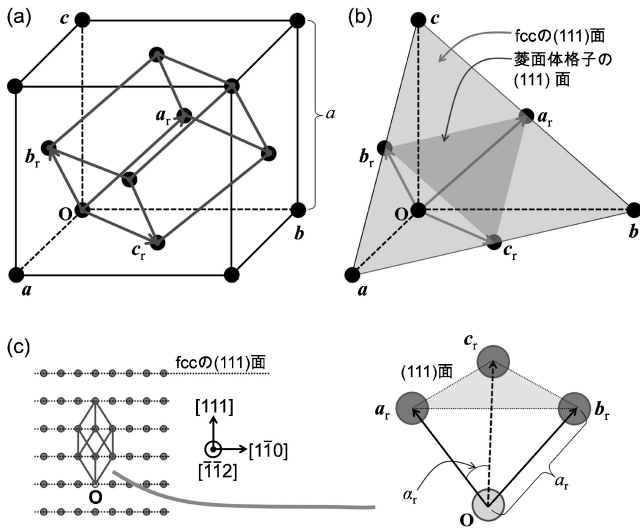


図1 fccのプリミティブセルである菱面体格子と菱面体ひずみ解析法.

表1 各種fcc金属における $\alpha_r(^{\circ})$ と $\sigma_{\parallel}(\text{GPa})$ との間の比例係数.

金属	$(4\sqrt{3}/9)\frac{1}{2}S_2^{111}/(^{\circ}/\text{GPa})$
Ni	0.179
Pt	0.288
Cu	0.293
Pd	0.308
Ag	0.474
Au	0.520
Al	0.782

$$\alpha_r = \arccos\left(\frac{3d_{\psi=0^{\circ}}^{111,2} - d_{\psi=70.5^{\circ}}^{111,2}}{3d_{\psi=0^{\circ}}^{111,2} + d_{\psi=70.5^{\circ}}^{111,2}}\right) \quad (2)$$

$$a_r = \sqrt{\frac{3}{1 + 2\cos\alpha_r}} d_{\psi=0^{\circ}}^{111} \quad (3)$$

ここで、解析手法とパラメータの関係をまとめると、図2の通りであり、菱面体ひずみ解析法により得られる結果は、菱面体格子のなす角(α_r)、および、長さ(a_r)である。一方、回折弾性定数を用いた応力解析を行うと、応力(σ_{\parallel})、および、無ひずみ時の格子定数(a_0)が得られる。上述のとおり、 α_r と σ_{\parallel} は、ほぼ線形に対応している。そのため、回折弾性定数が不明の場合には、まず、菱面体ひずみ解析法を用いて応力状態の概略をつかみ、その後、弾性定数が判明した時に、具体的な応力値を用いて議論するというような使い方も出来る。一方、本稿では詳細は割愛するが、 a_r は、 σ_{\parallel} と a_0

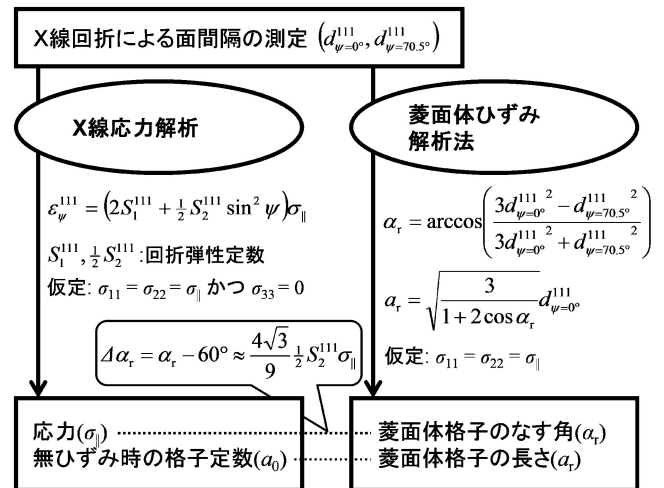


図2 X線応力解析と菱面体ひずみ解析法の関係.

の両方に依存するため、 σ_{\parallel} がほぼ一定値の時のみ、 a_0 を反映するパラメータとして扱うことができる。なお、菱面体ひずみ解析法は、現在のところ、面内等2軸応力状態にあるfcc(111)配向薄膜にしか適用できない。

3. 適用例：Pt極薄膜における格子の変形と伸縮

本章では、菱面体ひずみ解析法を用いて、(111)配向した白金(Pt)極薄膜における格子ひずみを系統的に解析した例を紹介する⁽⁹⁾。また、同一の測定結果をX線応力解析法によっても解析し、解析結果の比較を行う。

(1) 試料構造 —AINによる挟み込み—

極薄膜は、表面積を減らすべく、凝集する傾向にある。そこで、本研究では、Pt極薄膜を窒化アルミニウム(AIN)により挟み込むことにより、凝集を抑制し、室温・大気下で安定的に取り扱い可能な形態にして実験を行った(図3)。なお、Pt-AIN界面は873 Kの熱処理にも耐え得るので、Pt極薄膜をAINにより挟み込んだ構造(AIN/Pt/AIN多層薄膜)は非常に安定である。試料作製は、効率的に多層構造を実現できる連続成膜法により行った⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。そのため、スパッタリングガス(Ar-N₂)に含まれる窒素が、Pt格子に少し固溶している。そこで、真空中での熱処理も行った。

(2) 2次元検出器によるX線回折測定

極薄膜からの回折X線は微弱であるので、効率的に計数する必要がある。そこで、2次元位置敏感型検出器(Hi-STAR; Bruker AXS)を備えたX線回折装置(D8 Discover; Bruker AXS)を用いて測定を行った。位置敏感型検出器を用いる利点としては、効率的に回折X線を収集できる点に加え、ピークの無い角度域も広く取得できる点が挙げられる。これらの利点により、バックグラウンドの除去、その後の極薄膜からの信号(=シェラーの式に従うブロードなピー

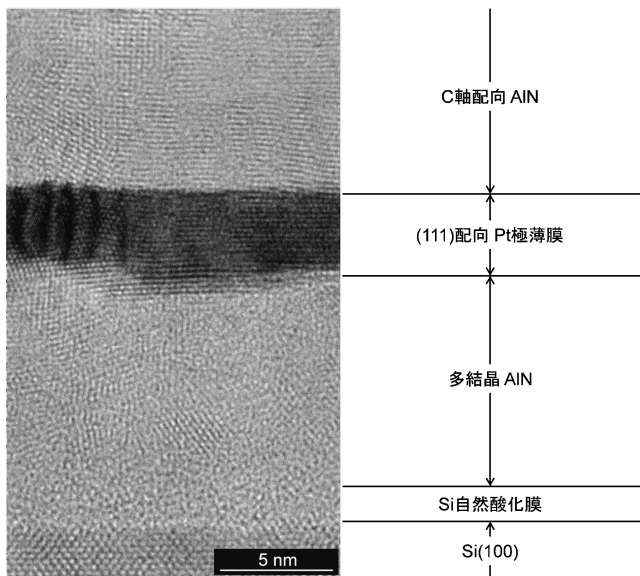


図3 AlN/Pt/AlN 多層薄膜の断面 HRTEM 像.

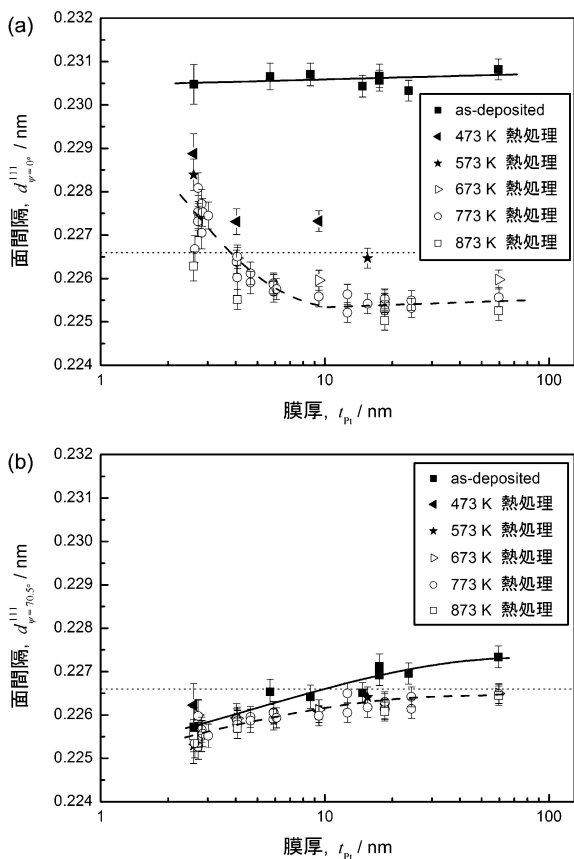


図4 Pt 極薄膜における膜厚(t_{Pt})と面間隔の関係.
(a) $d_{\psi=0^\circ}^{111}$, および, (b) $d_{\psi=70.5^\circ}^{111}$. 実線と鎖線は, それぞれ, as-deposited と 773 K 熱処理後の傾向を, 点線は, バルク Pt の (111) 面間隔を示す.

ク)の抽出を容易に行うことが可能である. その結果, 膜厚 2.5 nm に至るまで, 系統的に面間隔($d_{\psi=0^\circ}^{111}$ および $d_{\psi=70.5^\circ}^{111}$) の変化を測定することができた. 得られた測定結果を用い

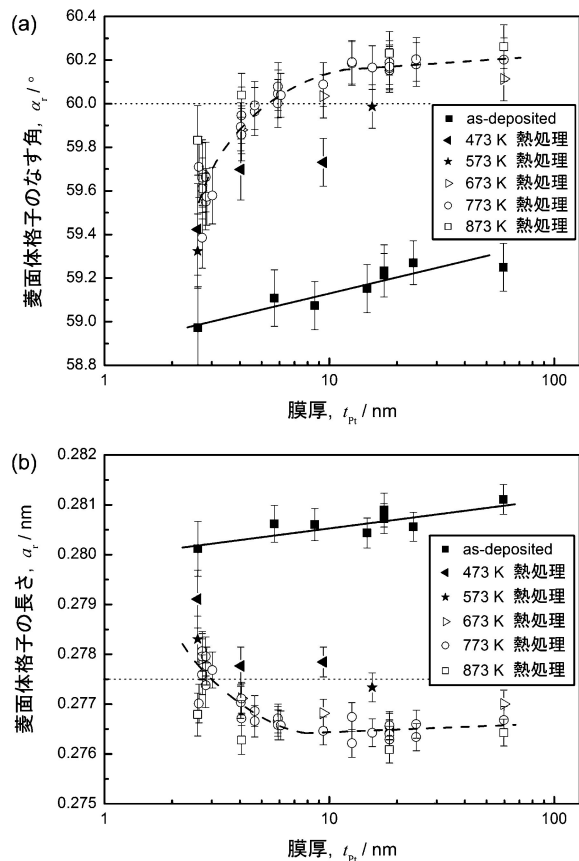


図5 菱面体ひずみ解析法により解析した結果. 菱面体格子の(a)なす角 α_r , および, (b)長さ a_r . 実線と鎖線は, それぞれ, as-deposited と 773 K 熱処理後の傾向を, 点線は, バルク Pt である応力を受けていない時の値を示す.

て, 菱面体ひずみ解析を, 式(2), (3)により行った. また, 回折弾性定数を用いた応力解析を, (111)配向薄膜に対する応力と格子ひずみの関係式(5)-(7),

$$\varepsilon_{\psi}^{111} = (2S_1^{111} + \frac{1}{2}S_2^{111} \sin^2 \psi) \sigma_{\parallel} \quad (4)$$

に基づき行った. なお, (111)配向膜に対する回折弾性定数 S_1^{111} , $\frac{1}{2}S_2^{111}$ は, 単結晶の弾性コンプライアンス(s_{11} , s_{12} , s_{44})を用いて $(1/3)s_{11} + (2/3)s_{12} - (1/6)s_{44}$, $(1/2)s_{44}$ と記述される.

(3) 解析結果

図4は, 様々な膜厚(t_{Pt})の Pt 極薄膜について, 面間隔を測定した結果である. $d_{\psi=0^\circ}^{111}$ は, as-deposited では, 膜厚依存性を示さず, バルク(点線)に比べ大きな値である. しかし, 熱処理を行うと, 膜厚にもよるが, 格子の膨張が解消される傾向にある. 一方, $d_{\psi=70.5^\circ}^{111}$ は, 熱処理前後での変化はほとんど無く, 弱い膜厚依存性が見られるだけである. よって, Pt 格子は, as-deposited では窒素の混入により面垂直方向に膨張しているが, 熱処理により窒素が離脱し, その結果, 面垂直方向に収縮するといえる. なお, 面内方向での収縮はごく僅かであるので, 面垂直方向には自由に伸縮可能であるが, 面内方向は何らかの拘束を受けているものと考えら

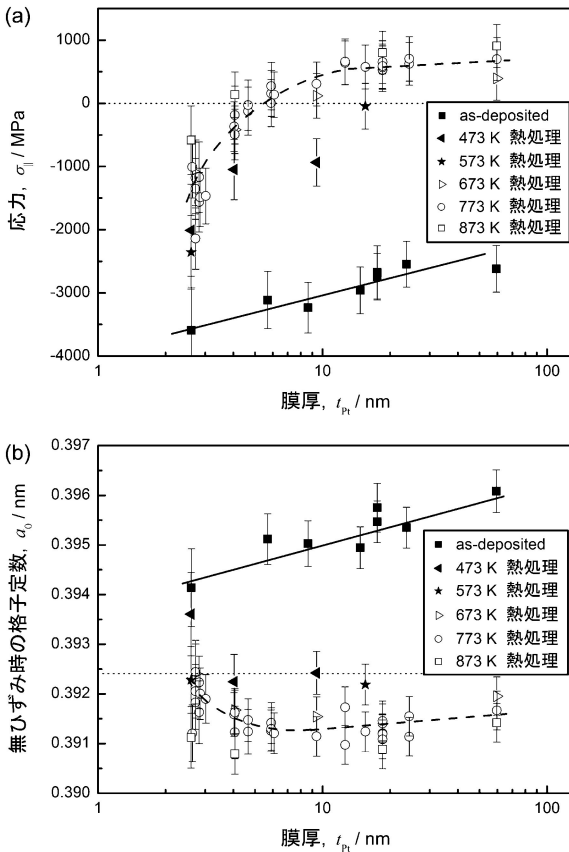


図6 X線応力解析により解析した結果。(a)応力 $\sigma_{||}$, および, (b)無ひずみ時の格子定数 a_0 . 実線と鎖線は, それぞれ, as-depositedと773 K熱処理後の傾向を, 点線は, バルクPtであって応力を受けていない時の値を示す.

れる. AlNによる挟み込み効果, Pt/AlN界面でのローカルエピタキシャル関係, および, (111)配向膜の面内等方性などがその原因と思われる.

次に, 図4の面間隔を, 菱面体ひずみ解析法により解析した結果を図5に示す. また, 同一の測定結果(面間隔)を用いて, X線応力解析した結果を図6に示す. 図5(a)は, 図6(a)とほぼ同等の傾向を示しているが, これは, 菱面体の基底ベクトルのなす角の 60° からのずれは, 膜中の面内応力($\sigma_{||}$)に対応しているからである. また, 菱面体格子の長さに関する図5(b)も, 図6(b)とほぼ同様の傾向である(注: a_r は応力依存性も有しているのに, 応力が大きく変化する系では注意が必要である). よって, 菱面体ひずみ解析法は, X線応力解析と類似の結果を, 弾性定数を用いることなく得ることが可能である.

図5および図6より, as-depositedでは, 「圧縮応力かつ格子膨張」の状態にあるが, 熱処理により, 「引張応力かつ格子収縮」へと変化するとわかる. しかし, 膜厚が5 nm以下では, 熱処理の効果は限定的であり, 「圧縮応力」が残る

ようである. したがって, 熱処理時の応力緩和挙動は膜厚依存性を有しており, 非常に薄い場合は緩和しにくいといえる. なお, 熱処理後も圧縮応力が残ると表現するより, 極薄膜にあっては, 圧縮応力を受けたような構造の方がより安定であると捉える方が適切かもしれない.

4. まとめ

菱面体ひずみ解析法は, 弾性定数を要しないにも関わらず, 応力に対応し, 直感的に理解可能な構造パラメータを導くことができる. したがって, 回折弾性定数の算定を行うことが困難なケースにおいて特に有効である. しかし, 本解析法の適用は, 面内等2軸応力状態にあるfcc(111)配向薄膜に限られており, 適用可能範囲を広げることが今後の課題である.

文献

- (1) V. Hauk (Editor): Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods, Elsevier, Amsterdam, (1997).
- (2) U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A. C. Vermeulen and E. J. Mittemeijer: J. Appl. Cryst., **38**(2005), 1-29.
- (3) 田中啓介, 秋庭義明, 鈴木賢二: 残留応力のX線評価—基礎と応用, 養賢堂, (2006).
- (4) 田中啓介, 秋庭義明, 菅浦敬久, 鈴木賢治: 放射光による応力とひずみの評価, 養賢堂, (2009).
- (5) J.-D. Kamminga, T. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer and R. Delhez: J. Appl. Cryst., **33**(2000), 1059-1066.
- (6) K. Tanaka, Y. Akiniwa, T. Ito and K. Inoue: Jpn. Soc. Mech. Eng. Int. J. Ser. A, **42**(1999), 224-234.
- (7) R. Yokoyama and J. Harada: J. Appl. Cryst., **42**(2009), 185-191.
- (8) H. Ogi, M. Fujii, N. Nakamura, T. Yasui and M. Hirao: Phys. Rev. Lett., **98**(2007), 195503.
- (9) T. Harumoto, T. Sannomiya, S. Muraishi, J. Shi and Y. Nakamura: J. Appl. Cryst., **47**(2014), 1490-1501.
- (10) Y. Hodumi, J. Shi and Y. Nakamura: Appl. Phys. Lett., **90**(2007), 212506.
- (11) Y. Yu, J. Shi and Y. Nakamura: Acta Mater., **60**(2012), 6770-6778.
- (12) T. Harumoto, T. Sannomiya, Y. Matsukawa, S. Muraishi, J. Shi, Y. Nakamura, H. Sawada, T. Tanaka, Y. Tanishiro and K. Takayanagi: J. Appl. Phys., **113**(2013), 084306.

★★
春本高志

2012年 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 博士課程修了

同年 東京理科大学基礎工学部材料工学科助教

2015年4月より現職

専門分野: 回折結晶学的手法による薄膜の構造解析

©主にスパッタリング法により作製した多層薄膜の構造解析, および, その物性研究に従事.

★★



春本高志 三宮工 村石信二 史蹟 中村吉男