

金属・半導体材料の反射小角散乱実験

奥田浩司、落合庄治郎

京都大学国際融合創造センター

GI-SAXS experiments of inorganic materials at BL-15A

Hiroshi OKUDA, Shojiro OCHIAI

International Innovation Center, Kyoto University

1. はじめに

小角散乱は数度程度までの角度範囲の散漫散乱強度を、不均一構造（電子密度分布）のフーリエ変換であるとして解析し、ナノメートルから数十ナノメートル程度のスケールの構造を評価する実験手法である。PFでも筆者らが対象とする金属・無機材料をはじめ、高分子、生体材料など広範な材料に対する実験が2本の異なる特徴をもつ専用ビームラインを中心に活発に行われている[1]。小角散乱法は金属材料においてはナノメートルスケールで起こる析出過程を実時間で観察する目的に対しても有効な手法である。BL-15Aは時分割測定によるその場小角散乱実験には理想的なビームラインであり、筆者らはAl基を中心とした微細析出構造の時間変化について透過小角散乱測定によるその場実験を行ってきた。これらの実験では従来のex-situ実験では全く分からなかった、数秒で終わってしまうナノ粒子の構造変化のキネティクスや、強い外部擾乱のかかった状態での相変態過程など、時分割測定ビームラインであることを生かした新たな知見が得られてきた。一方、ナノスケールの無機材料として重要な薄膜、多層膜に関連しては、初期には透過小角散乱に最適化された集光系の仕様が反射配置のためのすれすれ入射には適さなかったが、1998年のPFの高輝度化、それに続いたBL-15Aの光学系（特にミラー）の改良により、反射配置での実験にも格段に使い勝手が良くなった。

反射配置の小角散乱実験（Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering, GI-SAXS）はNorthwestern大学のJ. B. Cohenのグループ[2]やPoitiers大学のA. Naudonら[3]が十数年前に試み始めた比較的新しい実験手法である。表面近傍のナノ粒子、ナノ組織の評価に有効であるため、特に最近のグラニューラーや自己組織化タイプの薄膜評価には適している。SPM（Scanning Probe Microscopy）などの顕微鏡法と比較した場合には、埋もれた界面、つまりキャップ層をつけた埋めこみ構造の非破壊評価にも利用できるという面で有効であると期待される。また、金属組織評価という観点からは相分離などの空間的な不均一構造を生成する過程における表面効果、例えば原子空孔の枯渇による表面遅延効果、あるいは表面偏析や表面反応などに起因する表面改質初期過程の観察などを非破壊、したがって時間分割で調べることも可能な魅力的な実験手法である。本稿ではBL-15Aでの反射小角散乱実験で得られたSi基板上のGeアイランドおよびアルミニウム合金表面に関する実験結果を紹介する。

2. 実験方法

2-1. 実験配置

GI-SAXSでは通常全反射臨界角 α_c の約2-3倍程度の入射角で入射したビームに対して生じる小角散乱強度を測定、解析する。BL-15Aの波長（ $\sim \text{CuK}\alpha$ ）での臨界角は 0.2° から 0.35° 程度である。多軸ゴニオメータを使った反射率の測定では入射ビームの 0° 調整は比較的簡単にできるが、小角散乱ビームラインでは試料から下流にはゴニオ、スリット系に入る余地はないため、別途、微小角の制御・測定方法が必要になる。Fig. 1aはビームラインに反射配置の小角散乱実験のセットアップをした写真である。試料は回転ステージ上の真空槽（矢印）中にとりつけられ、下流のイメージインテンシファイア（II）とCCDで散乱強度を測定する。通常の小角散乱実験と異なり、GI-SAXSでは直射光用のビームストップ以外に鏡面反射を止めるビームストップも必要となる。本実験では全反射領域からある程度以上離れた部分の鏡面ビームストップは半透過とすることで鏡面反射スポットの位置をモニターし、 $\theta-2\theta$ の角度キャリブレーションに利用している。カメラ長が1m強となる小角散乱実験では臨界角程度の入射角で跳ね上げられる反射光も検出器位置で直射光から8mm程度ずれるため、CCDのライブモードで観察することにより、試料の回転に伴って鏡面反射スポットが例えば $4\alpha_c$ 程度の所定

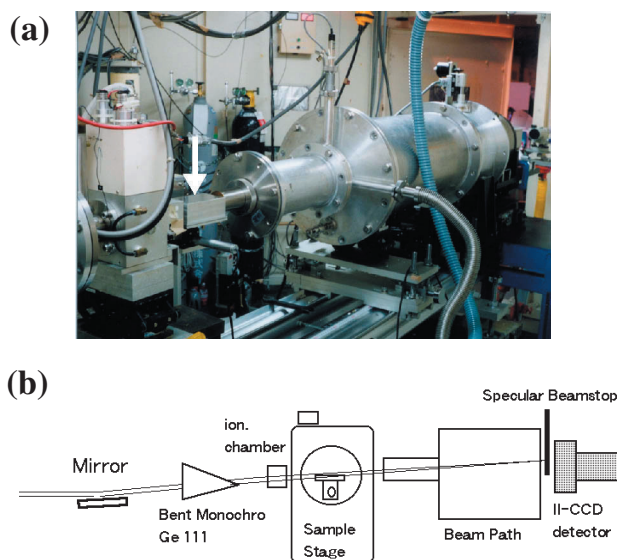


Figure 1 Experimental setup for GI-SAXS measurements at BL-15A.

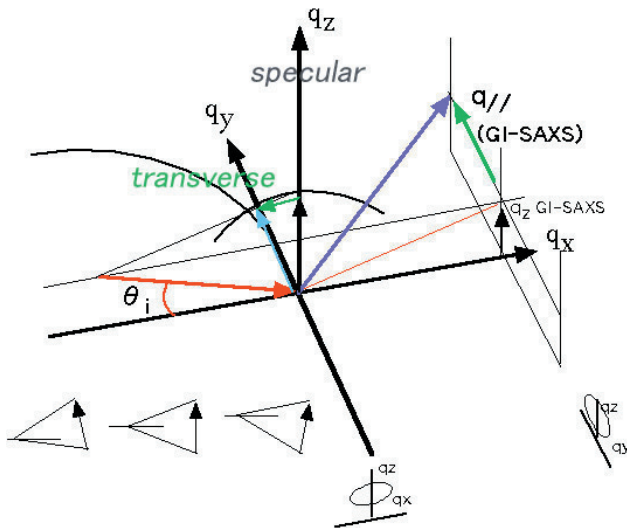


Figure 2 Relationship between GI-SAXS, reflectivity and diffuse scattering measurements.

の位置まで移動する様子を簡単に実時間で確認できる。

Fig. 1b は上の写真を模式的に示したものである。透過配置の小角散乱実験と比較した場合、GI-SAXS では表面あるいは表面近傍のナノ構造を評価できるというメリットがある反面、基板に対するX線の入射角の分、基板自身の影が検出器上にできるという問題がある。膜厚方向の比較的大きな構造、例えば数十ナノメートル程度の構造情報は大部分 $2\alpha_i$ 程度の範囲の内側に隠れてしまうため、膜内部での基板垂直方向の特徴長さが数十ナノメートルを超えるような構造の評価には適さず、むしろ半導体ナノドットのように、基板垂直方向には数ナノメートル程度の大きさを持つ構造の評価を得意とする。ナノドットが最表面にある場合にはエバネッセント波の利用という考え方ができるのでこの限りではないが、上記のように埋もれた構造を $2\alpha_i$ 程度以上の角度で見ると基板の影によるカットオフ長さはおよそ入射角 α_i に対して λ/α_i (λ は X 線波長) 程度となる。

Fig. 2 は反射率測定などの回折計を利用した測定と GI-SAXS の測定する領域を比較したものである。図に示されているように回折計を使った鏡面反射率、散漫散乱測定では散乱ベクトルは散乱面内にあるのに対し、小角散乱測定ではそれに垂直な面内を測定する。ここで散乱面内で図の左右方向を x 方向 (q_x)、上向きを z 方向 (q_z)、GI-SAXS をとる奥行き方向の軸を y 方向 (q_y) と呼ぶことにする。反射率、散漫散乱測定では一つの入射角に対して一つの測定角のデータを逐次一点ずつ測定することになる。GI-SAXS では α_i を固定するために厳密には鏡面反射条件の点で q_y - q_z 平面と交わるエバルト球面上の強度になるが、近似的には q_y 方向に二次元検出器、あるいは q_y - q_z 面方向に二次元検出器を設置することによって一度に散乱プロファイルが得られ、散漫散乱の時分割測定に有利である。二次元検出器としてはダイナミックレンジや画像歪の点で IP に利があるが、回折計をもたない光学系での反射

光学系調整では II-CCD の実時間性が非常に強力なツールになるため、本実験では 9 インチ II と冷却 CCD の組み合わせでの測定を行っている。

3. 結果と解析

3-1. 埋めこまれた半導体アイランドの構造評価

Si(001) 基板上に Ge のナノドット成長後、Si キャップ層で覆った試料について GI-SAXS のデータを紹介する。試料は模式的には Fig. 3 に示すような構造になっている。Si と Ge の格子定数差によって Ge は Stransky-Krastanov 型の成長を示すこと、成長条件によってドットのサイズや数密度は変化し、形状は底辺の広いファセット又はドーム型になることが知られている。このような構造をキャップ層の上から評価する場合、定量的な解析を目指すのであればナノドットからの小角散乱だけでなく、キャップ層の厚さや下地の構造などについての情報も必要になる。従って GI-SAXS と反射率測定を組み合わせることが有効である。

Fig. 4 は上記の Ge ナノドット試料からの反射率曲線である。すぐに分かる特徴として、この曲線は 2 つの振動成分を持っている。一つは周期 0.146nm^{-1} のいわゆる膜厚フリッジ的な振動であり、もう一つはその振動の包絡線と

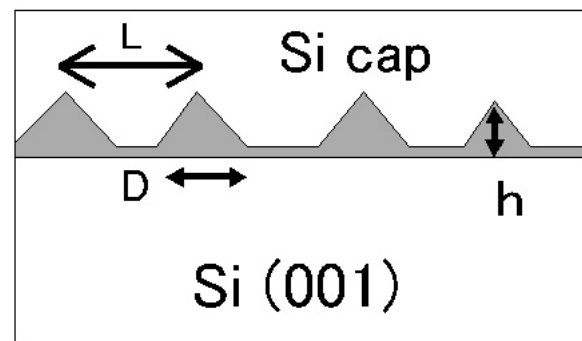


Figure 3 Schematic drawing of the Ge nanodot sample used in the present experiment.

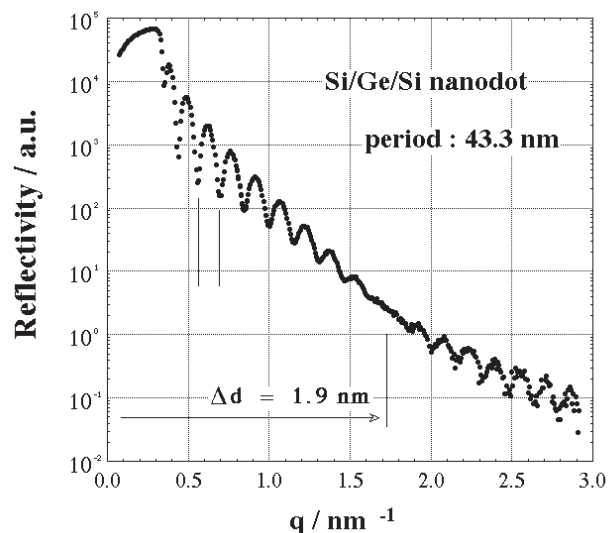


Figure 4 Specular reflectivity of the sample used for GI-SAXS measurements.

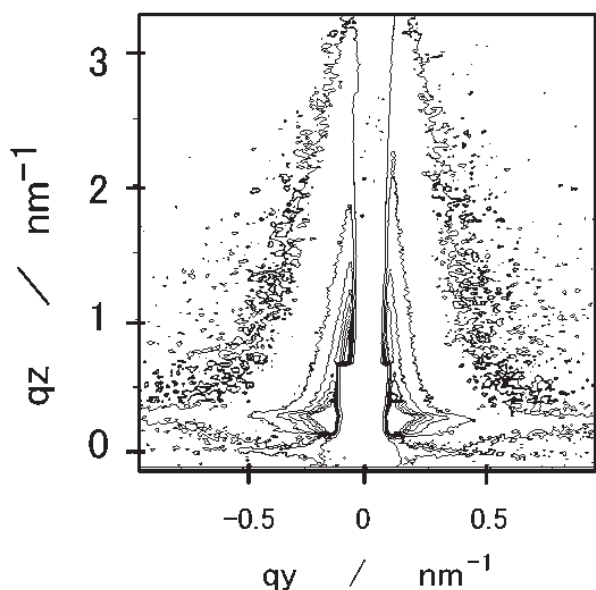


Figure 5 GI-SAXS pattern with $\alpha_i=0.28$ degree.

して認められるゆっくり変動する成分である。これらは例えば Holy の反射率の教科書 [4] にも示されているように、比較的厚い層と薄い層の2層構造になっている膜の反射率でよく現れるパターンである。今回の試料は厳密には多層膜ではないが、多層膜の考え方に即してみるとキャップ厚が 41nm、アイランド層の平均厚さが 1.9nm であることに相当する [5,6]。

Fig. 5 は $\alpha_i = 0.28^\circ$ に対する GI-SAXS パターンである。BL-15A の波長 (0.15nm) では Si の臨界角と Ge の臨界角の中間程度の入射角に相当する。図の下部中央の白抜きの円状の部分が直射光に対するビームストップ、そこから縦に伸びている影が鏡面成分に対するビームストップである。なお、この条件では入射角が臨界角に近いので、鏡面反射は完全に止められている。このパターンを見ると、 q_z 方向に伸びる比較的弱い散漫散乱成分と、 $q_z \sim 0.3\text{nm}^{-1}$ 付近に q_y 方向に伸びる髭のような弱い数本のストリークが認められる。これは入射角が浅いために Ge ナノドットの形状因子がはっきりと認められるほど X 線が侵入していない一方、Si キャップ層の厚さに対応する厚さフリンジの振動成分が q_z の低い側に現れていると考えられる。入射角をこの角度に固定して回折計でディテクタスキャンをすると Fig.5 とほぼ同じ周期の散乱強度の振動が丁度鏡面ビームストップの裏側に相当するところで観察できる。Fig. 6 は入射角を 0.5° にした場合の散乱強度である。GI-SAXS の標準的な条件とされるほぼ $2\alpha_c$ の入射角に相当するが、ナノドットの形状因子に対応する q_z 方向に長く伸びた小角散乱強度が明瞭に認められる。また、ドット間の面内の干渉効果により、 $q_y < 0.15\text{nm}^{-1}$ の範囲では散乱強度が低下し、結果的に散乱強度の等高線が釣鐘型に見えるという効果を与えている。

この散乱パターンの解析からナノドットの構造を調べることになるが、透過配置の小角散乱強度の解析と比較

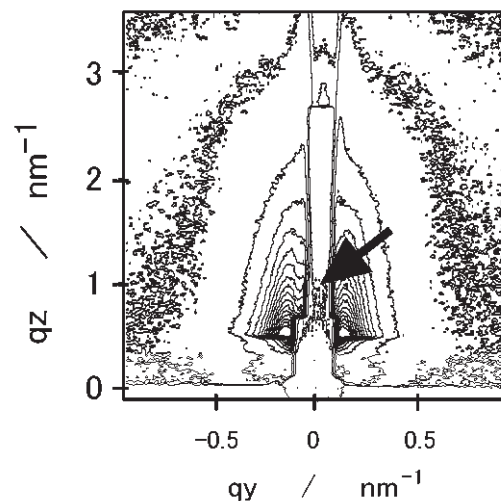


Figure 6 GI-SAXS pattern with $\alpha_i=0.5$ degree. The position of specular reflection transmitted through specular beamstop is shown by an arrow.

Table 1 Structure parameters of Ge islands determined from GI-SAXS.

	0	35	40
$R_g(y)/\text{nm}$	9.3	9.5	9.2
$2R_g(z)/\text{nm}$	3.0	2.9	2.8
L/nm	44.2	42.5	43.6

すると、反射配置に特有のいくつかの条件が出てくる。まず透過小角散乱の場合には散乱強度は絶対強度に換算するため、透過率やバックグラウンド測定とともに、標準試料の散乱強度を測定して強度換算・補正を行う。反射配置でもこれらに対応する規格化方法が必要になる。最も考えやすい方法は反射率との組み合わせである。Fig. 6 の鏡面ビームストップを透過して来る鏡面反射スポットの強度からビームストップの透過率を補正すると、別途測定した反射率曲線を利用することによって入射 X 線の強度を 1 とした時の小角散乱強度に換算することが可能である。強度の規格化という意味では反射配置のサンプルホルダに通常の透過実験用の標準試料を取り付けるという選択もありうるが、z 方向の構造、例えば本試料の場合ではキャップ層の厚さなどが決まらなると吸収補正ができないということを考えると、反射率測定はいずれにせよ必要である。現状では反射率測定と GI-SAXS が全く別個の測定になってしまうため、角度キャリブレーションの精度など検討課題もあるが、今のところ有力な方法ではないかと考えている。得られた散乱強度からギニエ近似によって慣性半径を求めると、Table1 に示すように面内方向に約 9.3nm、垂直厚さに 2.9nm となった。また、試料を面内方向で $0^\circ \sim 45^\circ$ 回転させて測定した結果、慣性半径には異方性が無いことがあきらかになった。運動学的なモデル計算をすると、ファセットによるピラミッド型の構造をとった場合には慣性半径で 1 割程度の異方性が認められなければならない。従って今回測定したナノドットの形状は円錐またはドーム型であると結論できる。さらに面内に異方性が無い場合に限定して同様に強度のモデル計算から形状を考えると、このナノ

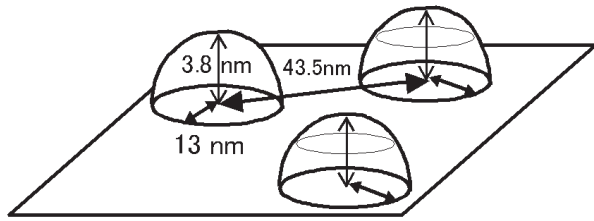


Figure 7 The structure of Ge islands determined by the present measurement.

ドットは斜面の部分が円錐と放物面の中間的なものであるとすると実験的に得られるプロファイルをよく説明できることがわかり、前述のドット間干渉ピークから求まる平均距離の情報を合わせると結論として Fig. 7 に示すように底面半径 13nm、高さ 3.75nm のほぼ回転放物面に近いドーム状のナノドットが $6 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ の密度で等方的に分布していることがわかった。

さて、以上の解析は基本的に透過小角散乱強度の解析と同様、運動学的な取り扱いによってきた。一方、反射配置での散漫散乱解析では入射波だけでなく、物質内部の反射波による散漫散乱の寄与も含めるなどの、鏡面条件に対する多重回折効果まで取り入れた計算が必要になるとされている [7]。実際半導体基板表面に露出したナノドットの場合には比較的低角入射の条件を使い、動力学的回折効果を有効に利用した解析例が報告されている [8,9]。このような取り扱いは散乱強度の解析手法という意味では面白いが、材料評価という立場では DWBA 近似では摂動を与える散乱体を透過してから回折する波、回折してから散乱する波などをすべて考慮して多層膜の光学理論と組み合わせる必要があるため計算が煩雑になり、ナノドットが薄膜中にどのように分布しているかで取り扱いの式自体が変わってしまう [10]。散乱体の形状などと散乱パターンとの関係も直感的な見通しのつきにくいものになってしまう。また、DWBA 自体も近似計算で、実際の散漫散乱強度をうまく説明できるのは特定の条件下であるため [7]、どのような場合に DWBA が、あるいは運動学的解析が適当な解析手法となるのかという見極めも重要である。今回の解析についてこの点を検討する。反射率との対応で考えてみると、摂動を起こすナノドットは一層しかないので、このナノドット層で散乱されてから Ge 層と Si 基板の界面で鏡面反射、あるいは界面で鏡面反射してからナノドットの形状による散乱を受ける波が補正項として加わることになる。そこでこの強度の桁を見積もることになると、解析に使った実験条件は α_i が約 0.5° 、従って 2θ で 1° であるから、対応する反射率は約 10^{-3} 以下である。つまり大雑把に言うと運動学的な強度成分に、反射光の方向を入射方向としてその強度が運動学的散乱を起こしている線源の 10^{-3} 以下であるような入射光による散乱を重ねた程度の補正をすることに相当する。したがって散漫散乱強度自体に q の非常に小さいところに強い強度成分を持つ、というような特徴がなければ、今回解析している実験条件では、基板の影ぎりぎりのような動力学的効果の出やすい部分を除け

ば運動学的回折理論でのデータ解釈で十分であるということになる。この試料のように摂動となる散乱体、つまりナノドットが一層だけ埋もれている場合はこのような検討は反射率データがあれば比較的簡単にでき、もっと大雑把な見積もりであれば多層膜構造に対する Fresnel 反射率を計算してみるだけでも桁の概算はできる。その意味でも GI-SAXS と反射率は一組のデータであると考えるのが良い。また、以上の議論から逆に、同じ Si キャップ層で埋めこまれた Ge ナノドットの GI-SAXS データの解析であっても、ドットサイズが大きくなり、基板の影の影響を避けるために入射角を α_i にかなり近づけて測定する必要がある場合には DWBA による計算を採用しないと散乱プロファイルを解釈できなくなることが予想される。現在このようなケースについての解析を進めている。

3-2. Al 合金の表面近傍の析出物半径

次の例として、Al-Ag 合金の表面近傍での析出物半径の変化を測定した例を紹介する。Al 合金の表面近傍が GI-SAXS 実験の対象として興味あるのはかなり古典的な理由からである。アルミニウムに銅、銀、亜鉛などを加えた合金の場合、高温の均一状態から急冷・熱処理すると準安定状態として Guinier-Preston Zone (GP ゾーン) と呼ばれる構造が生成することが知られている。ジュラルミンが硬くなる原因ともなる相分離現象である。GP ゾーンを形成する Al 合金、高温の高対称相 (固溶体) からのクエンチで相分離を進める場合、拡散を担う原子空孔も高温での高濃度空孔が部分的に凍結されて低温での初期の拡散を加速することは古くから知られていた。ジュラルミン等に代表される高強度アルミニウム合金では拡散による析出物形成によって材料を強化するため、凍結された空孔の挙動には関心がもたれてきている。これらの高強度アルミニウムでは結晶粒界の近傍に析出物のない部分 (PFZ) が形成され、局所的に強度の低い部分を作ってしまうために疲労強度などの機械的性質に悪影響を及ぼし、このような材料を低環境負荷材料として利用して軽量化をはかる場合のネックになっている。PFZ が形成されるメカニズムのひとつと

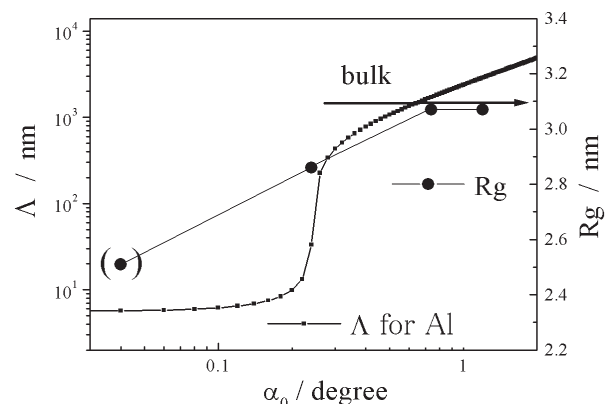


Figure 8 Radius (R_g) and penetration depth (Λ) as a function of the angle of incidence for Al-Ag single crystal sample aged at 423K.

して疑われているのが結晶粒界・表面が凍結原子空孔の消滅場所となるため、粒界近傍のクラスタリングが抑制されてしまうという過程である。GI-SAXSでは従来非破壊で調べることが困難であった表面近傍での析出過程を捕らえることができ、上記の析出過程に対する表面効果を実験的に調べるができる。

Fig. 8はAl-Ag合金を423Kで熱処理したGI-SAXS測定結果である。入射角を変化させた場合のX線の試料への侵入深さのグラフに、実験的に得られた慣性半径を重ねてプロットしている。浅い入射角に対する慣性半径は小さく、したがって試料表面近傍になるほど平均半径は小さい。入射角がより大きくなると慣性半径は一旦小さくなると期待されるが、現状ではその領域の良好なデータは取得できていない。Al合金は熱処理などが関係して反射配置で問題になる厚さ程度での表面モフォロジーの制御が難しいため、現在試料の処理方法などの検討を進めている。

4. 最後に

BL-15Aで進めている反射配置での小角散乱実験の現状を中心に紹介した。半導体アイランドでは、小角散乱実験によってアイランドの形状因子を実験的に決めることができれば次にその情報を利用して内部歪や界面拡散の問題に取り組むことができる。また、実時間性ということから言えば、結晶成長装置を持ち込むことができれば拡散を伴いながら生成するナノクラスターの形成機構を詳しく調べることができ、例えば基板温度との関係で生成時の粒成長がナノクラスター構造制御を阻んでいるいくつかの材料系での制御因子解明などにも役立つと期待できる。

反射配置の小角散乱実験では以上に示したように、反射率と組み合わせた同時測定が可能になると測定精度、得られる情報が極めて豊富になる。当面はそれぞれ別のビームラインを利用した測定という形で結果を出していく必要があるが、GI-SAXSを含む使い勝手の良い広義の反射率ビームラインができれば基礎的な結晶成長から材料開発まで広い範囲での応用が可能ではないかと期待している。

引用文献

- [1] 猪子、松岡ら、結晶学会誌 Vol. 41 「入門講座 意外に多い小角散乱実験からの情報 (基礎編、応用編 連載)
- [2] J. R. Levine et al., J. Appl. Cryst. **22**, 528 (1989).
- [3] A. Naudon in *Modern Aspects of Small-angle scattering*, ed. H. Brumberger, p.181(Kluwer, Dordrecht 1995).
- [4] V. Holy, U. Pietsch and T. Baumbach, *High Resolution X-ray Scattering from Thin Films and Multilayers* p.121 (Springer,1999).
- [5] 奥田浩司, KEK proceedings **2001-25**, 52 (2002).
- [6] H. Okuda, S. Ochiai, K. Ito and Y. Amemiya, Appl. Phys. Letters **81**, 2358 (2002).
- [7] S. K.Sinha et al., Phys.Rev. **B38**, 2297 (1988).
- [8] M. Rauscher et al., J. Appl. Phys. **86**, 6763 (1999).
- [9] J. Stangl et al., Pys. Rev. **B62**, 7229 (2000).

- [10] M. Rauscher, T. Saldit and H. Spohn, Phys. Rev. **B52**, 16855 (1995).

著者紹介

奥田浩司 Hiroshi OKUDA

京都大学 国際融合創造センター 助教授

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

TEL: 075-753-5193

FAX: 075-753-4841

e-mail: okuda@iic.kyoto-u.ac.jp

略歴: 1988年京都大学工学研究科博士課程修了、2002年より現職 工学博士。

最近の研究: 小角散乱法を応用した薄膜、強非平衡材料の構造形成過程解析とシミュレーション。

落合庄治郎 Shojiro OCHIAI

京都大学 国際融合創造センター 教授

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

TEL: 075-753-4834

FAX: 075-753-4841

e-mail: ochiai@iic.kyoto-u.ac.jp

略歴: 1992年京都大学 教授。1997工学部附属メゾ材料研究センター長 2002年より現職 工学博士。

最近の研究: 機能性複合材料の特性評価と設計。