

X線を用いた電気・電子材料における ナノスケール計測技術

構造をナノスケールレベルで制御し、機能や性能を向上させることは電気・電子材料の分野で広く応用されている。ダウンサイジングによる効果は量子効果のみならず、化学反応や材料強度などさまざまな特性に深く関与している。材料設計上、これらナノ構造体を計測し構造解析することはきわめて重要である。ここでは非破壊でナノ構造体の計測が可能なX線による分析事例を紹介する。



エレクトロニクス事業部
物理解析センター
表面・物性解析室

北原 周

D-1 X線回折法によるサイズ計測の基本原則

結晶の単位格子と同程度の波長のX線を用いるX線回折法は、古くから結晶の構造解析に用いられてきた。回折現象は以下のブラッグの法則で記述される。

$$2d\sin\theta=\lambda \quad (1)$$

ここに、 d : 格子面間隔

θ : 格子面と入射X線のなす角度
(散乱角: 2θ)

λ : X線波長 (0.1nm程度)

つまり、X線回折測定によって、容易にナノスケール以下の結晶構造の情報を得ることができる。 d は結晶系および格子定数によって決まる結晶種に固有なパラメータである。粉末試料の場合、ICDD*1)等のデータベースを活用すれば、X線回折測定によって結晶種の同定が可能である。

結晶では格子面の繰返し構造による長距離秩序が存在する。長距離秩序が存在するとラウエ関数を用いて、以下のようにブラッグ反射の回折強度が表される。

$$I \propto \frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x} \quad (2)$$

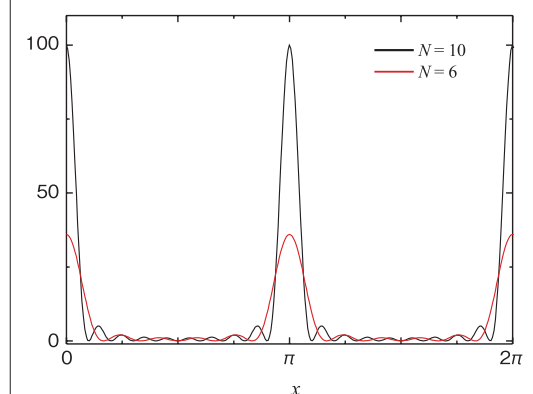
ここに、 I : 回折強度

N : 格子の繰返し数

x : 格子定数と散乱角のパラメータ

X線の回折は、繰返し構造を反映し、 $x=n\pi$ (n :整数~逆格子点近傍)のみで観測される。ラウエ関数はX線で測定されるブラッグ反射の広がりや強度を示している。第1図にラウエ関数の計算例を示す。ラウエ関数は N が大きくなると鋭いピークとなることがわかる。したがって、ラウエ関数を用いれば、X線回折で観測した回折ピーク幅から N が見積ることが可能である。実用的にはラウエ関数を応用したシェラーの式*2)を用いて、結晶子サイズとして算出される。結晶子サイズ測長の適応範囲は1nm~数100nm程度のサイズである。

第1図 ラウエ関数の計算例 ($N = 6, 10$)



D-2 ロッキングカーブ測定を用いた発光ダイオードの量子井戸構造解析

発光ダイオード(LED)などに用いられる超格子薄膜のX線回折による解析例を紹介する。エピタキシャル成長した超格子膜のX線回折はロッキングカーブといわれ、膜の組成や膜厚などの解析に用いられる。

第2図(a)はサファイア基板上のGa_{0.5}N_{0.5}テンプレートにInGa_{0.5}N/GaNの超格子を6周期堆積させた量子井戸構造からのロッキングカーブ測定結果とフィッティング解析結果である。鋭いGa_{0.5}N(002)

のブラッグ反射が $2\theta=34.5$ (deg.)付近に観測され、そのすぐ低角度側に、わずかに格子定数の異なるInGa_{0.5}N(002)反射が観測される。

式(2)のラウエ関数は結晶構造のみならず、超格子構造にも対応する。第2図(a)の矢印で示す高次の回折ピークはラウエ関数の $x=n\pi$ の極大値であり、InGa_{0.5}N/GaNの超格子構造に対応したパラメータで表される。InGa_{0.5}N(002)位置からの高次ピーク位置や、高次ピークの間隔を解析することで、

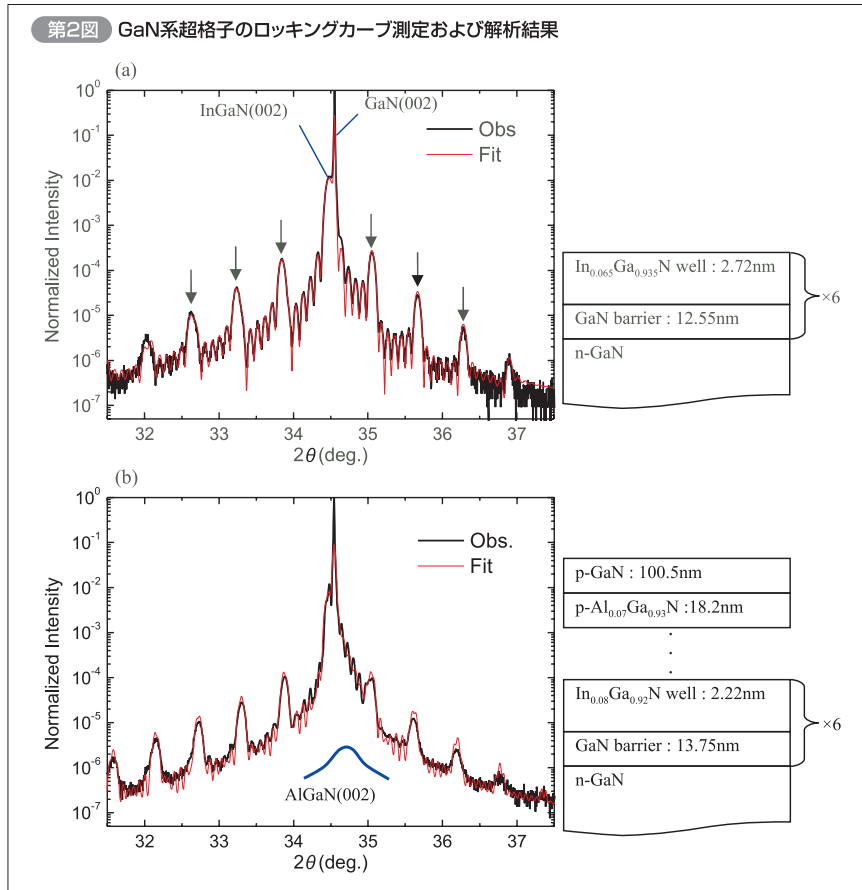
参考文献

*1) The International Centre for Diffraction Data® が収集する、結晶構造データベース

*2) B. E. Warren : X-ray diffraction, p251 (1969), Dover

超格子構造の積層膜厚が計測できる。また、InGa_NはInとGa_Nの固溶と考え、弾性定数が既知であれば格子整合による歪を考慮してInGa_Nの組成も算出できる。それぞれ解析による定量結果を第2図(a)右図中に示してある。

実際のLED構造の測定結果および解析結果を第2図(b)にならべて示す*3)。積層数が増えて最適化が必要なパラメータ数も増えるが、複雑な構造も解析可能である。多重量子井戸構造など繰返し構造であれば、平均積層厚さの測長分解能は0.1nm以下を達成できる。



参考文献

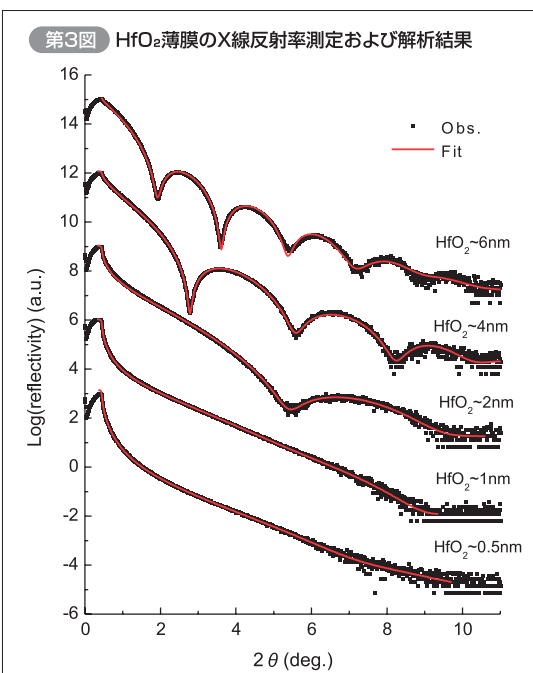
- *3) 豊田 忠:こべるにくす, vol.19 (2010)No.37, p7 *4) A. Kitahara, et al. : Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.34 (2009) No.4, p613

D-3 X線反射率法によるhigh-k膜の膜厚解析

X線反射率法は平坦性が高い平板試料に対し、式(1)の入射角 $\theta=0^\circ$ 付近からの反射強度を測定する手法である。結晶質・非晶質を問わず1nm～数100nmの薄膜の膜厚および密度の分析などに用いられる。ラフネスが小さい薄膜のX線反射率プロファイルには、膜厚に応じて干渉による振動が観測される。干渉による振動周期の極大値の間隔を

$\Delta\theta$ とすると、式(1)より膜厚は、近似的に $d \sim \lambda/2 / \Delta\theta$ と見積られる。なお、実際の膜厚の解析には、多重散乱の影響を考慮した計算式が用いられる。

シリコン基板上に成膜したHfO₂膜の膜厚を変化させたときのX線反射率測定結果とフィッティング解析結果を第3図に示す。それぞれHfO₂皮膜の設計膜厚を図にラベルしてある。HfO₂皮膜の膜厚が厚くなると振動の周期が短くなり、実験室のX線源では膜厚が1nm程度になると干渉による振動は観測されにくくなる。解析より得られたHfO₂皮膜膜厚の定量結果を第1表に示す。X線反射率から得られた密度を用いて計算した高分解能ラザフォード後方散乱(HR-RBS)の膜厚分析結果と比較しても、設計値1nm以上では互いの結果は ± 0.1 nm程度の差でよく一致している*4)。



第1表 HfO₂薄膜膜厚(nm)分析結果

HfO ₂ 薄膜膜厚 設計値	X線反射率 測定結果	HR-RBS 測定結果
~ 0.5	1.20	0.79
~ 1.0	0.78	0.68
~ 2.0	1.72	1.66
~ 4.0	3.27	3.22
~ 6.0	4.92	4.89

D-4 X線小角散乱法による白金ナノ微粒子の解析

参考文献

*5) 建石剛: こべるにくす, vol.4 (1995) No.7, p9

X線小角散乱は主に試料にX線を透過させたとき得られる散乱を測定する手法である*5)。散乱角 2θ の領域が一般的なX線回折に比べ低角度であるため、小角散乱といわれる。小角領域で対象とする d 値は結晶の面間隔に比べて大きく、ナノ粒子のサイズ分布や粒子間隔などの計測に用いられる。小角領域のX線強度 $I(q)$ はギニエ近似によって表される。

$$I(q) \approx I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2}{3} q^2\right) \quad (3)$$

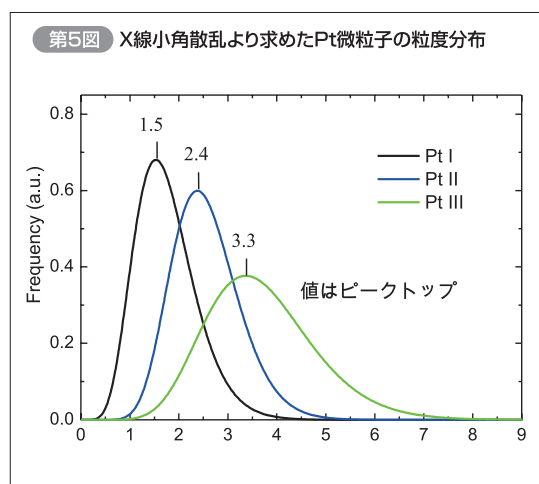
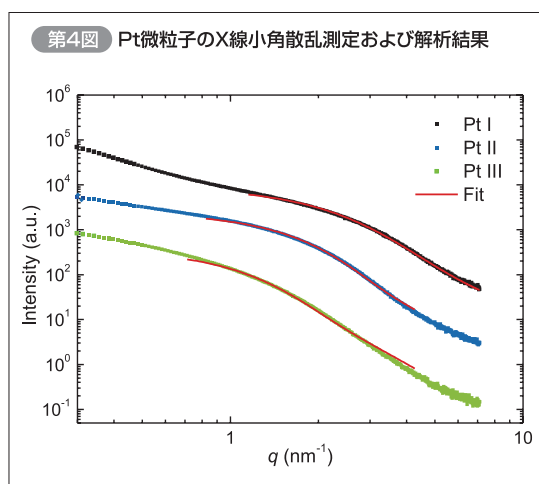
ここに、 $q: 4\pi \sin\theta/\lambda$

R_g : 微粒子の慣性半径

R_g はナノ構造物の重心から測った慣性平均サイズと

いう意味を持つ。式(3)の近似は明瞭な形を持たないものに対しても成り立つため、不規則構造の平均的スケールを計測するのにも有効である。

第4図に燃料電池の触媒に用いられる白金微粒子の小角散乱測定結果とフィッティング解析結果を示す。第5図に球形粒子形状および粒度分布関数を仮定した解析より得られた粒度分布結果を示す。第2表に小角散乱で得られた平均粒子径および、比較のためX線回折のピーク幅より求めた結晶子サイズを示す。結晶子は1つの単結晶を単位とするため、必ずしも粒径とはならないが、両者のサイズはおよそ一致している。X線小角散乱法もまた、結晶質・非晶質によらず、分散の小さい1nm~100nm程度の微粒子のサイズ計測が可能である。



第2表 Pt微粒子のサイズ(nm)分析結果

試料	小角散乱より得られた平均粒径	X線回折より得られた結晶子サイズ
Pt I	1.8	1.3
Pt II	2.6	1.8
Pt III	3.7	3.6

X線回折は材料の平均的な構造を非破壊で解析可能な手軽な分析手法の一つである。しかしながら、今回紹介したX線によるナノ構造体の評価法は、正しい構造モデルから解析を始めないと、解が得られないことしばしばある。未知パラメータ

が多い場合は、電子顕微鏡によるイメージングや状態分析など破壊測定を活用して解析することも必要になる。それぞれの分析によって、長所と短所があるため、ニーズにあった分析を提案できれば幸いである。