

解説

薄膜 X 線回折法の基礎 – 1. 装置の構成と光学系 –

稲葉克彦

株式会社リガク X 線研究所, 196-8666 東京都昭島市松原町 3-9-12

Basics of Thin Film X-ray Diffraction Techniques – 1. System Configuration and Optics –

Katsuhiko INABA

X-ray Research Laboratory, Rigaku Corporation, 3-9-12 Matsubara, Akishima, Tokyo 196-8666

Received August 14, 2012; E-mail: inaba@rigaku.co.jp

This article explains a system configuration and major components in the X-ray diffractometry employed for the analysis of thin film samples, in the aspect of differences with powder X-ray diffractometry. Details of the incident optics are explained for epitaxial films with high crystalline quality in the high-resolution X-ray diffraction analysis are explained.

Key Words: *Thin Film, X-ray Diffractometry, Optics, Resolution, Monochromator*

1. はじめに

エネルギー問題から情報媒体の多機能化、高機能化など我々の日常生活で活用される様々な道具が、これまでにない新しい物性探索やプロセス研究の成果物であることは言うまでもない。その中でもフラックス成長法による合成技術は、新規物質の合成・新機能探索の重要な手法として広く活用されている。

さらに、応用物性の研究分野では、実応用を見据えた集積化や複合化のため、基板上に“薄膜”の形態で試料が作成されることが多い。このように基板上に製膜させることは、応用物性研究の観点だけでなく、原料消費の少量化が図れることや、基板の拘束による準安定構造の固定化が実現できることから、粉末・単結晶に次ぐ第三の試料形態として幅広く研究が行われようになっている。

一方、X 線回折法は、様々な物性発現の基礎となる物質の原子配列、すなわち、結晶構造の情報を得るための簡便かつ重要な手法として汎用的に活用されており、その歴史も長い。特に合成実験の初期段階に、まず、どのような条件で育成すれば、何が出来ているかを確認する手段の 1 つとして活用された経験のある読者がほとんどであると予想する。

このように重要な材料研究のツールとして利用される X 線回折法であるが、近年では光学素子の進歩、検出器の機能向上と相まって装置自身の性能向上も著しい。しかしながら、基本的なデータ解析において扱いが適切でなかったり、最新技術がうまく活用されていなかったりする例も見かけることがある。

さらに、対象試料が薄膜となった場合に、体積が稼げないため弱い信号強度を工夫して測定する必要がある。結晶の完全性の高い試料の場合に光学系を切り替えて測定する必要があるなど、実測定の前に検討すべき要素も多い。

また、1990 年代以降、GaAs を代表とする III-V 族化合物半導体材料がレーザ応用として研究が盛んとなる中で、急速に高分解能 X 線測定が評価ツールとして用いられるようになり、“薄膜測定”、すなわち“高分解能測定”、として広ま

ってきた。しかし、近年、LED 応用の GaN などの薄膜材料や様々な材料系が薄膜の形態で研究されるようになり、その裾野が広がりつつあると同時に、評価技法も多様化しつつある。

そこで本報告においては、薄膜試料を対象として行う場合の X 線回折法の測定・解析の基礎の概略を解説するとともに、最新技術を活用することでどのような情報が得られるかを紹介することとした。本報告は 2 回に分け、「1. 装置の基本構成と光学系の考え方」と「2. 測定・解析技法」の二部構成にて薄膜 X 線回折法の測定・解析の基礎の概略を解説する。

既に本会誌では、粉末回折法について、極めて詳細な講座 [1-5] が掲載されており、X 線回折装置の基本構成やデータの考え方について解説がなされている。また、体系的にまとめた教科書 [6-9] も入手可能であるので、こちらも参照していただきたい。

2. 薄膜 X 線回折装置の基本構成

Fig.1 に汎用的な粉末用回折装置の写真を、その模式図を Fig.2 に示す。多様な測定に対応するためにかなり多くの部品から構成されているが、装置の構成は基本的に五つの部分から構成されていると考えるとよい [10]。

1. X 線発生部 (X 線源)
2. 入射光学素子部
3. 試料保持部 (ゴニオメータ部)
4. 受光光学素子部
5. 検出素子部 (検出器)

粉末回折装置の方が馴染みのある読者も多いことが予想されるので、粉末回折装置との違いを中心に、これら構成部について解説してゆく。

粉末回折用装置は基本的に X 線源と検出器の操作の二軸回折計とよばれるのに対し、薄膜回折装置の構成原型は、単結晶構造解析に用いられてきた、いわゆる四軸回折計である。測定に用いられる基本的な走査軸として、 ω 軸 (試料の回転軸または X 線源部操作軸)、 ϕ 軸 (面内回転軸)、 χ 軸 (あおり

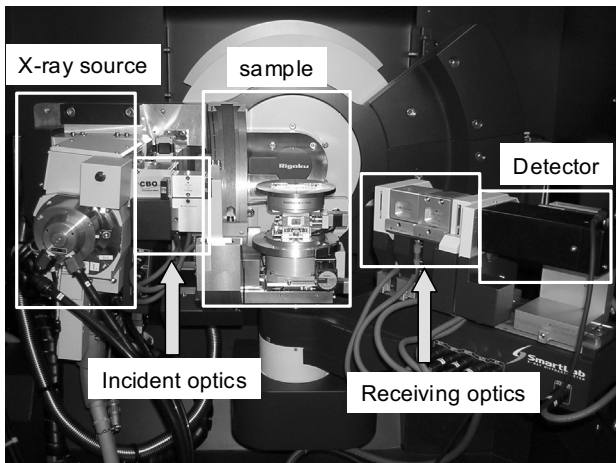


Fig.1 Thin film X-ray diffractometer equipped with in-plane scan axis.

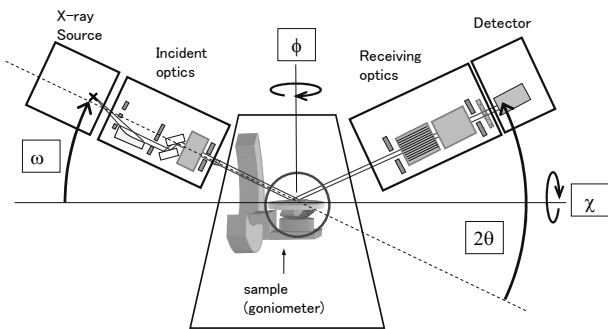


Fig.2 Schematic drawing of thin film X-ray diffractometer.

操作軸)の三軸, および検出器を走査する 2θ 軸と合わせ四軸で一般に構成されている。これら四軸を Fig.2 中に枠線付きで示した。また, 上記 ϕ 軸, χ 軸を持たない粉末回折装置として, ϕ 軸, χ 軸操作機能を代用するアタッチメント(例えば χ - ϕ アタッチメントなどと呼ばれる)を測定に用いることも可能である。

なお, ω 軸は粉末 X 線測定では θ 軸と呼ばれ, 2θ 軸の半分の角度となっていることが多い。薄膜 X 線測定では, 2θ 軸とは独立に操作され, ちょうど 2θ 軸の半分の角度となることはほとんどないため独立な軸として判りやすいように ω 軸という別の名称が使われている。

また, 次回報告にて説明する, 試料表面に直交する格子面を観測する「インプレーン測定」のために, 検出器を 2θ 軸とは直交する方向へ走査する「インプレーン軸 ($2\theta\chi$)」と呼ばれる走査軸を有する五軸回折計も市販されている。

2.1 X線発生部(X線源)

X 線発生部の X 線ターゲットには一般に Cu が利用され, 目的に応じ, Mo, Co, Fe, Cr など用いられることもある。発生した X 線はターゲット素材の金属固有の波長の特性 X 線を用いる。ターゲットとして Cu を用いる場合, Cu $K\alpha_1$ 線(波長 = 0.154059 nm)と Cu $K\alpha_2$ 線(波長 = 0.1544 nm)の 2 つの波長からなり, 特に単色化しない場合には, その 2 つの特

性 X 線強度の加重平均である, Cu $K\alpha$ 線(波長 = 0.15418 nm)として扱われる。

2.2 入射光学素子部

2 の入射 X 線光学素子部は, 照射させる X 線の形をスリット等で整形したり, 平行化, 単色化したりする役割を果たす。Fig.3 に, 二つの光学系の模式図を示した。Fig.3 左が, 一般的に粉末試料に対して用いられる「集中法光学系」である。Fig.3 右が, 薄膜試料測定に一般的に用いられる, 平行ビーム法と呼ばれる光学系である。近年, 市販されている汎用型の X 線回折装置は多目的に利用されることが想定されており, 「集中法光学系」と「平行ビーム光学系」との切り替えが簡単に行えるようになってきている。

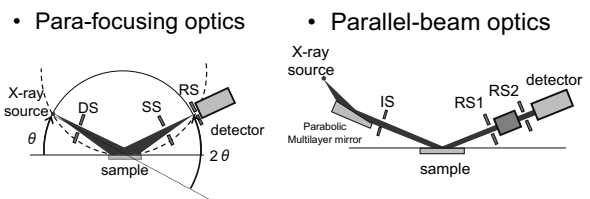


Fig.3 Schematics of optics for XRD para-focusing optics (left) and parallel-beam optics (right).

2.2.1 集中法光学系

粉末回折装置にて良く用いられる, Fig.3 左の「集中法光学系」は正式には, 「ブラッグ-ブレンターノ疑似集中法光学系(Bragg-Brentano para-focusing optics; 略称 = BB 光学系)」と呼ばれる。X 線発生部と検出器は, 試料を中心として一定距離の, 図中の黒実線で示した円弧の軌跡を描くように動き, その移動速度は, 1 : 2 となるように操作される。つまり, 試料表面の延長線上を基準位置として, X 線源の移動量を θ , 入射 X 線の延長線(Fig.3 中点線)の延長線に対する検出器の移動量はその倍の 2θ となるように移動することとなる。このとき, Fig.3 左に示すように, X 線源の位置と検出器の位置は左右対称の配置となり, 観測している試料の格子面は, 試料表面にほぼ平行となっている。

また, X 線源から出射されている X 線は実際には Fig.3 で示したように発散し, 試料に照射されている。その発散角度を規定しているのが, スリット DS であり, ゴニオメータ半径(X 線源部から試料までの距離: 市販の回折装置では, 150 mm から 300 mm 程度)にもよるが, 通常は 1° 程度を用いる。

この光学系は薄膜試料の測定に用いることも可能であるが, ある程度の厚み($\sim 1 \mu\text{m}$ 以上が目安)があり, 配向性の弱い試料の場合に有効である。

2.2.2 平行ビーム光学系

Fig.3 右で模式的に示した平行ビーム光学系は, 入射光学素子を用い, 平行性の高い入射 X 線を形成し, 試料に照射させて測定する光学系である。旧来装置では, DS の幅を狭くし, X 線源から放射状に発散して出てくる X 線の一部だけをカットして用いることが多かったが, 近年では薄膜作成技術の進歩により, 「多層膜ミラー」(Multilayered X-ray Mirror)[11-13]という光学素子が入手できるようになり, 発散する X 線を効率よく集光・平行化することができ, 輝度の高い平行 X 線を利用できるようになった。また, この多層膜ミラーは, 同時にある程度の単色化効果もある。

このような、入射 X 線を平行化する光学素子を用いる装置構成の場合には、DS はもはや発散角度を規定する役割はなく、試料表面に照射させる面積の調整に用いられる。そのため同じ部品であるこのスリットは、平行ビーム光学系では、単に入射スリット IS (Incident Slit) などと、別の名称で呼ばれる。

この多層膜ミラーについては、高分解能測定の際に用いられる、完全単結晶の分光素子である、チャンネルカットモノクロメータ結晶素子の説明とあわせ、第 3 節の高分解能光学系の項にて改めて説明を行う。

2.3 試料保持部(ゴニオメータ部)

粉末試料は粉砕・細粒化した粉末状の試料をガラス製やアルミニウム製の試料板の窪みに充填し、その試料板を装置中心の所定の位置にセットして測定を行うことが多い。同様に薄膜試料も、この試料板の設置させるべき位置に装填させて測定しても構わないが、試料表面に傷が付く、試料全体の厚さに応じた位置調整がしづらい、などの問題があるため、薄膜試料保持用の試料板などに保持して測定されるのが一般的である。試料の保持は背面をグリース等で固定するか、縁辺部を磁石などで固定するのが一般的であるが、専用の吸着試料板が用いられる場合もある。

この試料保持の際に、背面を両面テープで固定することも可能であるが、一般的に市販されている両面テープは粘着性が強く、剥がす際に試料を破損する危険性があることに注意が必要である(片面だけ弱粘着性の両面テープも市販品で存在する)。また、磁石等で保持する場合には、磁石が入射/回折 X 線を遮らない様、固定場所に注意が必要である。小さな試料(例えば、一辺が 10 mm 以下)の保持の場合には、背面固定が便利であるが、試料表面からはみ出した入射 X 線が試料保持板に当たりバックグラウンド信号の原因となることにも注意すると良い。その際には、スライドガラスなどの散乱信号源となりにくい素材の上に試料を固定し、それを試料板の上に設置するのが良い。

第 2 節冒頭の装置構成のところでも説明したように、基本測定軸としては、四軸ないしは五軸の走査軸が測定に用いられるが、主な測定は ω 軸と 2θ 軸の操作により行われる場合がほとんどである。そのため、この 2 つの測定軸は主軸と呼ばれることもある。高分解能測定では、高い精度が要求されるため、最小ステップが 1 万分の 1 度のものが市販されている装置では一般的である。

これら走査軸の他に、試料調整軸としては以下のものが一般的に使用される。

- 「Z 軸」(試料の厚さの違いを補正し、試料表面を入射 X 線の中心に移動する。)
- 「X 軸, Y 軸」(試料表面上で、X 線が照射される位置を調整する。)
- 「Rx 軸, Ry 軸」(特にインプレーン測定の際に表面法線軸を面内回転軸(ϕ)に一致させる。)

この中でも特に、個々に厚さの異なる試料毎に必ずゴニオメータの回転中心位置に試料表面を合わせる必要があるため、Z 軸による調整は必要となるが、近年の市販回折装置では制御ソフトウェアが自動でこの調整を行う機能を有するものが多い。

2.4 受光光学素子部

受光光学素子についても、Fig.2 や Fig.3 右に模式的に示している。基本的には粉末回折装置で用いる、SS や RS といったスリットのセットと、その間に装填される、受光ソーラス

リットや、パラレルスリットアナライザー (Parallel Slit Analyzer : PSA), 受光カウンターモノクロメータ, 受光アナライザー結晶といった素子, および、「アッテネータ」といった素子により構成される。

SS や RS といったスリットは、入射光学系スリットと同様、この平行ビーム光学系の場合には、発散(集光)角度を規定するものではなく、検出器へ導入する回折信号の受け取り幅、または、受光分解能を規定する役割を担い、やはり、集中法光学系とは名称を変えて、試料に近い側から RS1, RS2 などと呼ばれる。

これら RS1, RS2 の間に導入される受光光学素子は、分解能の変更やバックグラウンド低減の役割を果たす。受光アナライザー結晶は、入射光学系として利用されるチャンネルカットモノクロメータ結晶と同種のものであり、エピタキシャル薄膜(基板単結晶と特定方位を持って成長している完全性の高い薄膜試料)の評価の際に用いられることが多い。この素子により作られる分解能は 0.01 °以下であるが、もう少し甘い分解能(0.1~0.5 °)で良い場合には受光スリットまたは PSA が用いられる。特に後者は、広い面積に広がった信号に対しても一定の分解能を実現したい場合に有効な素子である。

さらに、RS2 と検出器の間に設置されているアッテネータは、検出器に入る X 線強度を調整する役割を果たす。単結晶基板上に製膜された薄膜試料を測定するような場合には、単結晶基板は完全性の高いためにその回折信号強度は強大であるが、薄膜試料からの回折信号強度はとても弱い、といった状況は頻繁に起こりえる。一般的な検出器は、検出感度は低い方では 0.1 count \cdot s⁻¹ から、高計数率レベルでは、補正処理を行って数 10 万 count \cdot s⁻¹ レベルまで計測できるようになっている。この時、観測強度のダイナミックレンジは 10⁶ 程度となる。しかし、単結晶基板、薄膜試料、それぞれからの回折信号観測にはもっと広いダイナミックレンジの計数が必要となることもある。そこで、このアッテネータを用い、一定比率だけ信号を減弱させて一連の測定を実行するなどの工夫が必要となってくる。尚、ここでも市販回折装置では自動化が進み、測定中に装置制御ソフトウェアが信号強度を常にモニターし、適切なアッテネータに切り替えて測定が実行させる機能を持つものが多くなってきている。

2.5 検出器

検出器として一般に用いられている計数装置には、その扱いの簡便さから、シンチレーションカウンター (Scintillation Counter : SC) や比例計数管が用いられていることが多いが、これらは、位置分解能をもたないため 0 次元検出器(またはポイント型検出器)と呼ばれる。

一方、高速・高感度測定の実現のため、検出素子を 1 次元または 2 次元的に多連装した検出器も近年広く用いられるようになってきている。様々な検出器の個々の機能・特徴については、文献[14-17]に詳しく紹介されているので、参考にしていただきたい。Fig.4 に、これら検出器の典型的な例を示す。左から順に、0 次元検出器(シンチレーションカウンター)、1 次元検出器、2 次元検出器である。

2.5.1 0次元検出器

0 次元検出器の典型例として、シンチレーションカウンターについて簡単に説明する。検出器の受光素子部はセンチメートルサイズの受光面積を有し、検出面の全体で散乱 X 線信号を感受し、その信号を可視光に変換して計測している。しかし、位置分解能をもっていないので、散乱信号がどの角度(2θ)方向に来ているかの決定精度が極めて甘いこととなる。

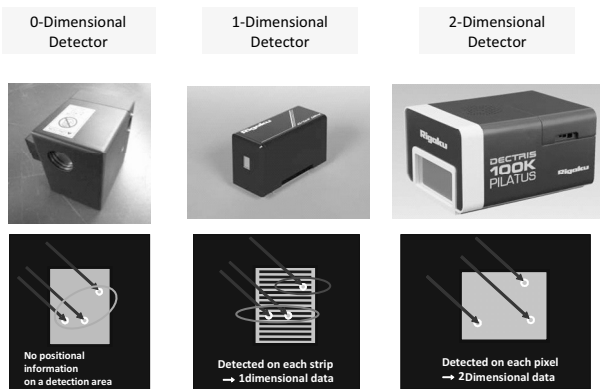


Fig.4 Detectors employed for thin film XRD system.

そのために、適切な受光素子を選択し、必要な位置(角度)分解能を形成すること、迷光や蛍光 X 線などの影響を抑制すること、などの注意が重要である。
 だが、受光面積が広いことは必ずしもデメリットだけではなく、試料表面で広がって散乱してくる信号を集めることも可能となる。このとき、特に受光側の光学素子として PSA を使用することによって、広い受光面積を活かしつつ、高い分解能を実現できる。

2.5.2 1次元検出器

半導体作製技術により、ストリップ電極を狭い間隔で作製し、半導体検出素子を 1 次元的に配列して作製したものが、近年多用されている高速 1 次元検出器と呼ばれるものである [14]。X 線照射による固体内部での電離作用を利用して信号検出するこの素子はエネルギー分解能と高速応答性に優れる。しかし、この検出器が「高速検出器」と評されるのは、この高速応答性よりも、次に述べる多連装の効果が大きい。

Fig.5 に、0 次元検出器および 1 次元検出器を用いて測定した、集中法光学系での測定の模式図を示す。Fig.5 左は従来通りの 0 次元検出器を用い、集中法光学系で行う測定の模式図である。受光部に幅 0.1 mm 程度のスリットを用い、高分解能測定を実現している。見方を変えれば、0 次元検出器の広い素子面の一部だけしか使っていないことになる。これに対し、Fig.5 右では、多連装された検出素子の各々が、少しずつ回折条件の異なる信号を同時に計数することができることを表している。この測定モードは、「Time Delay Integration (TDI) モード」と呼ばれる。この積算効果のため、Fig.5 左、右のそれぞれの装置構成で $2\theta/\theta$ 測定を行うと、Fig.5 右の構成であれば素子の数の分だけ計数を行ったと同じ効果があるので信号を積算できることとなり、結果的に高速測定が行えることとなる。この効果は、集中法光学系と配向性の無い試料との組合せで初めて有効であり入射光学系が平行ビーム光学系の場合や強配向組織を有する試料に対する測定の場合には有効性はかなり少ないものとなる。

素子を多連装した、この 1 次元検出器であるが、個々の素子の強度を足し合わせてしまえば、実質的に素子面積の大きな 0 次元検出器と同じ使い方ができる。検出器のこのモードは「0D モード測定」と呼ばれている。この測定モードであれば、0 次元検出器である SC 検出器と同様に、光学系調整や試料位置調整も可能である。

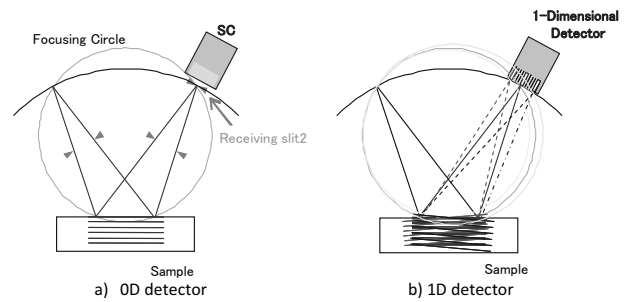


Fig.5 Differences of signal collection in 0D detector and in 1D detector.

平行ビーム光学系の場合であっても、入射 X 線の平行性を甘くすることができれば、この検出器活用による利得をあげることは可能であるが、同時に、分解能も甘くなってしまうことに留意が必要である。また、入射 X 線の単色化の度合いも悪くなるために、様々な特性 X 線や白色 X 線の信号が観測されやすくなるので注意が必要となる。しかし、微弱な信号が短い計数時間で観測できるようになるのは事実であり、微量相の検出、時間変化の速い相転移の追跡などにとっても有効である。

薄膜の高分解能測定でこの 1 次元検出器の有効性が特に発揮される 1 つの測定技法が逆格子マップ測定であろう。この測定技法については、次回の測定技術の項にて解説する。

2.5.3 2次元検出器

従来にも CCD やイメージングプレート (IP)、X 線フィルムといった 2 次元検出器は存在していたが、検出感度やデータ読み取りに少々難があった。しかし、半導体固体検出素子の多連装を 2 次元配列に拡張した X 線検出器も市販され、様々な測定に活用されるようになってきている。

比例計数管をベースとしたガス検出器方式の 2 次元検出器は大型化が容易である一方で、半導体固体検出素子を多連装した 2 次元検出器を用いる利点は、高感度、高いエネルギー分解能の他、高速応答性の利点を活かし、1 次元検出器同様に TDI モードの測定が可能である他、検出器への斜め入射に伴う像のぼやけ(ガス検出器のように検出素子の厚みがある場合に、検出部に信号が斜めに入射するとその光路だけ像が広がる)の影響を受けにくい、などの利点がある [18-20]。

Fig.6(a) は 2 次元検出器を搭載した薄膜 X 線回折装置の一例である検出素子が 2 次元的に多連装されていることで、 2θ 方向(図中の鉛直方向)だけでなく、試料の煽り方向(χ 軸方向)に試料を操作したのと“同等”の信号強度分布をいっぺんに計測できることがわかる。得られた像の例を、Fig.6(b) に示す。このように、 2θ 方向(すなわち、格子定数の情報)と、結晶方位のばらつき情報が簡単に得られるため、高速測定が可能となるのである。

薄膜試料に対して 2 次元検出器を活用するメリットはもうひとつある。それは逆格子マップ測定への応用である。Fig.6(b) から判るように、2 次元検出器では、煽り方向の方位のばらつきと 2θ 方向の 2 つの情報を広い範囲について同時に取得できる。よって、やや結晶方位の乱れの大きい薄膜試料について、高い分解能ではなく、広い範囲の方位の情報を得たい場合に、特にこの 2 次元検出器の特徴を活かした逆

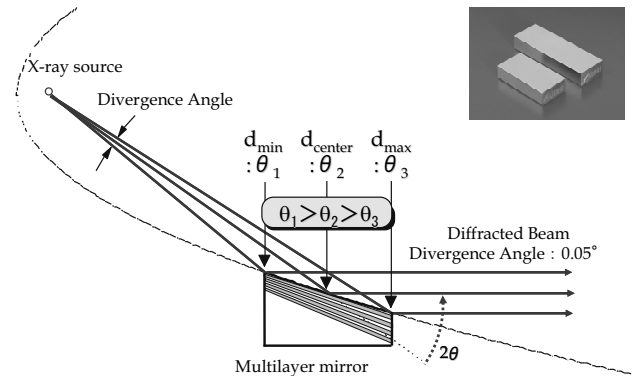
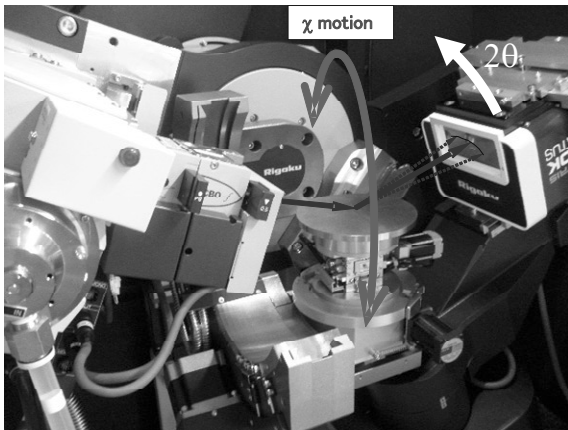


Fig.7 Schematic drawing of parabolic multilayered mirror.

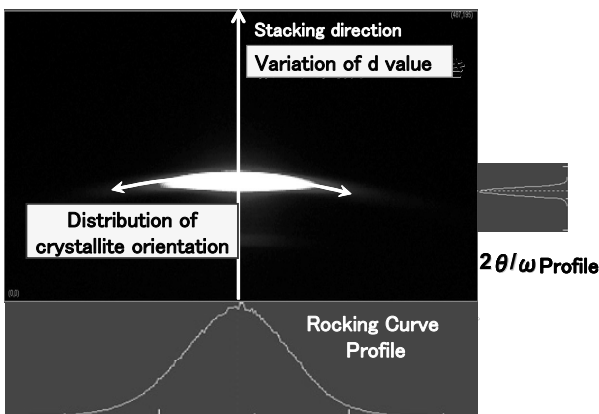


Fig.6 (a) Picture of thin film XRD system with 2D detector, (b) interpretation of data image measured with 2D detector.

さらにその繰り返しの膜厚は多層膜ミラー表面で一様ではなく、Fig.7で示すように、場所により繰り返し周期が少しずつ異なって形成されており、各地点で回折条件を満たすX線波長が一定となるように設計されている(つまり場所により繰り返し周期に勾配が形成されている)。そして、その多層膜ミラー表面の形状は、回転放物面形状であったり、回転楕円面であったりする。どちらの場合も、その曲面の焦点の一つがX線発生源に一致するように設計されている。

放物面形状であれば、多層膜ミラーにて“回折”されたX線は平行ビームとなり、高分解能測定向けのものとなり、楕円面の場合には、試料位置ないしは検出器で集光するように設計されている。特に薄膜X線回折用では、この次に解説するモノクロメータ結晶と組合せて用いることが多いので、前者の放物面形状のものが一般的に採用されている。

Fig.8に、この多層膜ミラーだけを入射光学素子として用いた光学系にて測定した、Si 001単結晶ウェーハの004反射周辺の $2\theta/\omega$ 測定プロファイルを示した。完全単結晶を試料としているのでこのプロファイルは横軸が波長として描いた分光プロファイルとしてみることもできるので換算して得られた波長を縦軸上段に示した。また、縦軸は対数表示としている。図中、 $2\theta = 69.13^\circ$ 付近に、特性X線である、 $\text{Cu } K\alpha_1$ 線

格子マップ測定が可能となる。次回の測定事例の解説の項にて改めて詳細を説明する。

3. 薄膜X線回折装置の光学系

Si, Ge, GaAsなど、完全性の高い結晶では、その結晶の完全性(結晶性の良さ)を、ロッキングカーブ幅にて評価する。この測定では、検出器位置を固定し、試料の回転(ロッキング)による強度変化を計測する。この時観測される強度変化は、入射光学系の発散(分解能)と試料由来の広がりとの重ね合わせとして観測される。その回折ピークの半価幅は百分の数度以下と非常に小さい。そのため、これらの試料を精密に評価するためには、分解能の高い光学系、すなわち平行性の高い入射X線を作り出すことが必要となる。そのような高分解能の測定を可能にする光学素子として薄膜X線回折装置に利用されているのが、完全性の高い単結晶試料の回折を利用する単結晶モノクロメータである。さらにこの高分解能測定を汎用的な薄膜X線回折装置の中で幅広く利用できるようにしたのが、多層膜ミラーである。

3.1 多層膜ミラー光学素子

Fig.7に多層膜ミラー光学素子の模式図を示した。金属の台座の上に、数十層の人工多層膜が製膜されている。その多層膜は、一般に軽元素の層と重元素の層が繰り返されており、その周期は数ナノメートル程度である。つまりX線用の回折格子が形成されているのである。

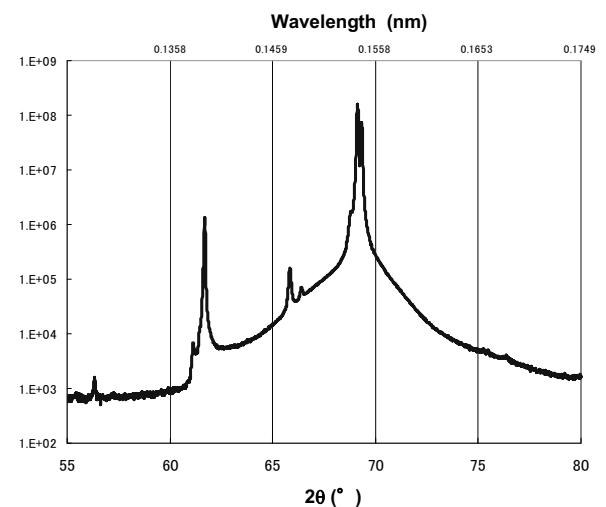


Fig.8 $2\theta/\omega$ profile for Si 004 diffraction with the incident optics of multilayered mirror.

(波長 = 0.154059 nm) と Cu $K\alpha_2$ 線(波長 = 0.1544 nm)の二つの波長が分離して観測されている。また、 $2\theta = 61.7^\circ$ 付近に観測されているのは Cu $K\beta$ 線(波長 = 0.1392 nm)である。Cu $K\beta$ 線の強度は、本来、Cu $K\alpha_1$ 線の強度に対して 1/3 程度であるのに対し、この多層膜ミラー素子の単色化の寄与により、1/100 程度まで減弱されていることがわかる。

尚、Fig.8 中、 $2\theta = 56^\circ$ 付近のピーク、および、 66° 付近に観測されている二重ピークは、X 線発生部にて蒸発しターゲットに付着したタングステンの寄与(それぞれ、 $L_{\beta 1}$ 線、 La_1 、 α_2 線)である。

3.2 チャンネルカットモノクロメータ結晶素子

さらに高い分解能を実現するための入射光学系素子として用いられるものが、モノクロメータ結晶である。ふつう、完全結晶として入手可能な Si や Ge などが用いられ、その結晶で複数回回折を起こさせることで単色化(一般には X 線源は Cu が用いられ、その特性 X 線である Cu $K\alpha_1$ 線が選択される)された平行な光を作り出している。

Fig.9 に、このチャンネルカットモノクロメータ結晶素子の模式図を示す。Fig.9 の灰色部は Si や Ge などの単結晶であり、一部に溝(チャンネル)加工されている。この溝加工された内側の結晶表面が結晶の格子面と平行となるように加工・研磨されている。1 つの単結晶から切り出し加工しているので、Fig.9 に示すように、図左上から入った X 線が最初のブロック(左下)で回折条件を充たしたときに、ちょうど右上ブロックでも 2 回目の回折を起こして出射されることとなる。但し、入射する X 線の幾何学的な発散成分が大きい場合には、このユニットだけでは単色化しきれないので、一般には多層膜ミラー素子などと組み合わせて用いられることが多い。このように、単色化と平行化の役割を担うので、この光学素子は正式には、チャンネルカットモノクロメータ・コリメータと呼ばれる。

尚、この単結晶の光学素子 1 つで 2 回の反射(two-bounce)を起こすので、この素子ユニット 1 つだけを用いた光学系を二結晶光学系と呼ぶ(Fig.10 左)。

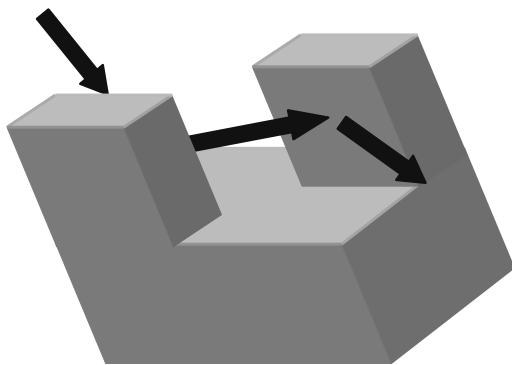


Fig.9 Schematic illustration of channel cut monochromator crystal.



Fig.10 Schematic illustrations of "2-bounce" (left) and "4-bounce" (right) monochromator units.

さらに、Fig.10 右に、四結晶光学系のチャンネルカットモノクロメータ素子ユニットの配置を模式的に示した。Fig.10 左のチャンネルカットモノクロメータ結晶と比較することでわかるように、四結晶光学系ではチャンネルカットモノクロメータ結晶素子 2 つを対で使い、鏡面对称の配置で設置する。これにより完全に単色化された入射 X 線を探り出すことができる。

尚、Fig.10 左をみて判るとおり、チャンネルカットモノクロメータ結晶のみの二結晶光学系においては、この素子に入射する X 線を出射する X 線とは平行ではあるが通る光路(パス)にズレが発生するため、この光学系を採用する装置では基本的にこの光路のズレを補正させる機構を有するのが一般的である。

次に、これら、二結晶、四結晶光学系の分解能について簡単に解説する。Fig.11 に、一般的な薄膜 X 線回折装置で用いられる、異なる 4 つの光学系(Ge220-2 結晶、Ge220-4 結晶、Ge440-4 結晶)で測定した、Si 001 単結晶ウェーハ試料の 004 反射のロッキングカーブ測定プロファイルを示す。尚、このデータは、縦軸は線型表示し、最高強度で規格化している。

このように、同じ Si 結晶を試料として測定しているにも関わらず、同じピーク幅とはなっていない。これは本節冒頭に説明したように、実測プロファイルでは、光学系の分解能幅と試料由来の幅との重なりが観測されるためである。実際に、Cu $K\alpha$ 線により測定した、完全結晶の Si 004 反射のロッキングカーブ幅は 0.001° (3.6 秒)であり、Fig.11 に示したロッキングカーブ幅は全て、光学系の発散角(分解能)を観測していることとなる。

ロッキングカーブ測定における分解能のおおよその目安は、二結晶モノクロメータの分解能の場合で 0.01° 程度、四結晶モノクロメータの場合(Ge220-4 結晶)で 0.003° 程度であり、後者は前者より強度が約 1 桁低下する[21]。分解能と強度はトレードオフの関係にあるため、必要分解能と必要強度をよく見極めて素子を選択する必要がある。

最後に、光学系の比較として、2.2.1 節で述べた集中法の光学系で、上記のように Si 単結晶のロッキングカーブ測定を行うとどのようなデータが得られるかを Fig.12 に示す。Fig.11 のデータと同様に、入射光学系の発散角の広がり観測されており、Si 結晶の結晶性を反映した広がりではない。

このように実測データには、光学系の分解能や使用している入射光学系の単色性にも注意してデータを解析する必要がある。

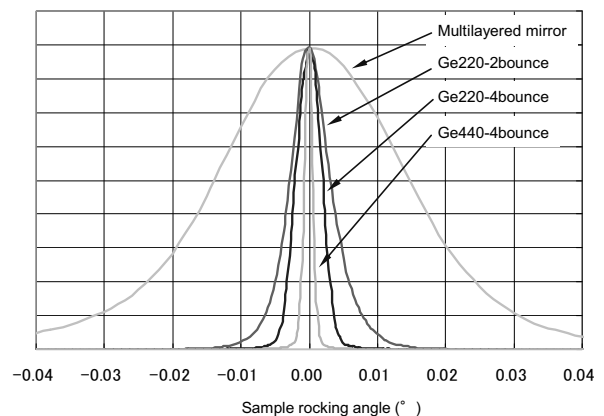


Fig.11 Rocking curve profiles of Si 004 reflection with different incident optics.

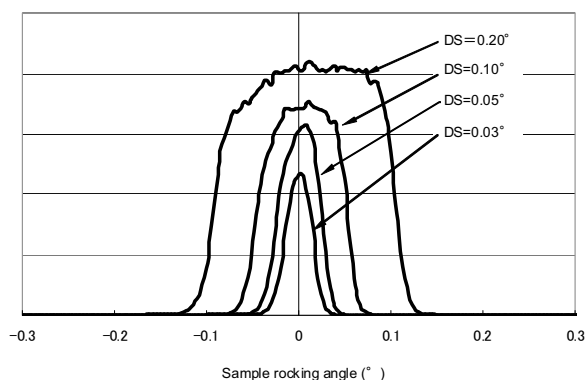


Fig.12 Rocking curve profiles of Si 004 reflection by parafocusing optics with different DS settings.

4. おわりに

薄膜 X 線回折装置の基本構成とその構成部品や素子を、粉末 X 線回折装置との違いを中心に、その名称や機能を解説した。特に薄膜 X 線回折測定の中でも、高分解能測定を行う上で工夫や検討が必要となる入射光学系について詳しく解説した。

実際にこれから測定を行おうとする際やこれまでの測定結果を解析する際の参考になれば幸いである。

今回は、測定技法と実際に得られる事例を中心に解説する予定である。

References

- 1) T. Ida, *J. Flux Growth*, **2008**, 3, 2 [In Japanese].
- 2) T. Ida, *J. Flux Growth*, **2008**, 3, 50 [In Japanese].
- 3) T. Ida, *J. Flux Growth*, **2009**, 4, 2 [In Japanese].
- 4) T. Ida, *J. Flux Growth*, **2009**, 4, 41 [In Japanese].
- 5) T. Ida, *J. Flux Growth*, **2010**, 5, 48 [In Japanese].
- 6) (a) B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Boston, **1997**. (b) B. D. Cullity (translated by G. Matsumura), *X-Sen Kaisetsu Youron*, Agne, Tokyo, **1980** [In Japanese].
- 7) H. P. Klug, L. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1973**.
- 8) T. Yamanaka, *Funmatsu X-Sen Kaisetsu ni yoru Zairyou Bunseki*, Kodansha, Tokyo, **1993** [In Japanese].
- 9) H. Toraya, *Dai-4-Han Jikken Kagaku Kouza Dai-10-Kan*, ed. by The Chemical Society of Japan, Maruzen, Tokyo, **1992**, pp.287-333 [In Japanese].
- 10) (a) K. Inaba, *The Rigaku Journal*, **2008**, 24, 10. (b) K. Inaba, *Rigaku Journal*, **2007**, 38, 11 [In Japanese].
- 11) L. Jiang, B. Verman, B. Kim, Y. Platonov, Z. Al-Mosheky, R. Smith, N. Grupid, *The Rigaku Journal*, **2001**, 18, 13.
- 12) J. Harada, *J. Cryst. Soc. Jpn.*, **2003**, 45, 306 [In Japanese].
- 13) K. Omote, G. Fujinawa, *X-Sen Bunseki no Shinpo 30*, Agne Gijutsu Center Inc., Tokyo, **1999**, pp.165-176 [In Japanese].
- 14) T. Taguchi, *Bunseki*, **2008**, 176 [In Japanese].
- 15) S. Kikuta, *X-Sen Kaisetsu · Sanran Gijutsu Jou*, University of Tokyo Press, Tokyo, **1992**.
- 16) (a) S. Kishimoto, *J. Jpn. Soc. Synchrotron Rad. Res.*, **2008**, 21, 320. (b) K. Uesugi, A. Takeuchi, M. Hoshino, *J. Jpn. Soc. Synchrotron Rad. Res.*, **2008**, 22, 158. (c) M. Yamamoto, *J. Jpn. Soc. Synchrotron Rad. Res.*, **2008**, 22, 210. (d) H. Toyokawa, H. Hyodo, *J. Jpn. Soc. Synchrotron Rad. Res.*, **2008**, 22, 256.
- 17) (a) S. Kobayashi, K. Inaba, *The Rigaku Journal*, **2012**, 28, 8. (b) S. Kobayashi, K. Inaba, *Rigaku Journal*, **2011**, 42, 9 [In Japanese].
- 18) Ch. Broennimann, E. F. Eikenberry, B. Henrich, R. Horisberger, G. Huelsen, E. Pohtl, B. Schmitt, C. Schulze-Briese, M. Suzuki, T. Tomizaki, H. Toyokawa, A. Wagner, *J. Synchrotron Rad.*, **2006**, 13, 120.
- 19) T. Taguchi, C. Brönnimann, E. F. Eikenberry, *Powder Diffraction*, **2008**, 23, 101.
- 20) P. Kraft, A. Bergamaschi, Ch. Broennimann, R. Dinapoli, E. F. Eikenberry, B. Henrich, I. Johanson, A. Mozzanica, C. M. Schlepütz, P. R. Willmatt, B. Schmitt, *J. Synchrotron Rad.*, **2009**, 16, 368.
- 21) (a) T. Konya, *The Rigaku Journal*, **2009**, 25, 1. (b) T. Konya, *Rigaku Journal*, **2008**, 39, 10 [In Japanese].