

## 薄膜試料の X 線回折測定

キーワード：XRD、GIXRD、インプレーン、配向、成長方位、エピタキシャル膜

### 薄膜用 X 線回折測定装置

X 線回折 (X-ray diffraction; XRD) は、結晶性材料 (金属・無機・有機) の定性分析や同定に欠かせない評価法です。しかし、基板に成膜した薄膜試料の場合、“回折強度が弱い”、“基板ピークと重なる”など、粉末試料とは異なる測定上の問題や、“優先成長方位”、“単結晶基板とのエピタキシャル関係”など、結晶配向に関する新たな評価も生じます。

当センターの薄膜用 XRD 装置、リガク社製・SmartLab (図 1) は、回転対陰極 X 線源 (CuK $\alpha$ , 最大出力 9 kW) と水平試料ステージ、1 次元半導体検出器を有し、一般的な $\theta$ -2 $\theta$ 測定をはじめ、インプレーン測定やロックングカーブ測定、極点図測定など多様な測定モードに対応する 5 軸ゴニオメーターを搭載しています。



図 1. SmartLab の外観

### 薄膜 (微小角入射) XRD (GIXRD)

試料に対する X 線の入射角度をおよそ 1°以下で固定し、検出器の角度 (2 $\theta$ ) だけを変化させる方法を Grazing Incidence XRD (GIXRD) と言います。X 線の侵入深さは試料と入射角度に依存し、0°に近づくほど浅くなります。これにより、通常の $\theta$ -2 $\theta$ 法と比較して基板からの回折ピークが弱くなる一方で、薄膜からの回折成分が増加するため、基板の影響がすくない XRD パターンを得ることができます。ただし、 $\theta$ -2 $\theta$  XRD では、基板面と平行な結晶面からの回折を検出しているため、薄膜の優先結晶方位を評価できますが、GIXRD ではその評価が困難である

ことや、配向の強い単結晶薄膜などには不向きな点にも留意する必要があります。

ガラス基板上的多結晶酸化スズ膜 (膜厚約 1  $\mu$ m) の GIXRD パターン (入射角度 = 1°) と通常の $\theta$ -2 $\theta$  XRD パターンを図 2 に示します。ランダム配向膜であるため、ピーク数はあまり変化しませんが、ピーク強度の相対比が変化していることがわかります。

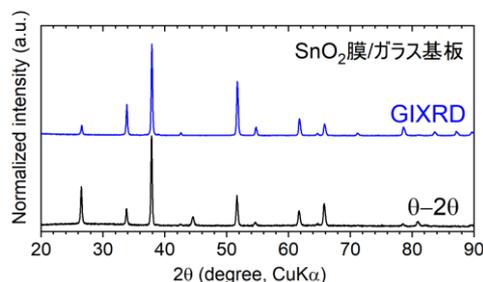


図 2. SnO<sub>2</sub> 膜/ガラス基板の XRD パターン

つぎに、単結晶 Si(100)基板に成膜した Au 薄膜 (膜厚約 50 nm) の XRD パターンを図 3 に示します。通常の $\theta$ -2 $\theta$ 法ではノイズが生じたり、Si ピークが非常に小さいことがわかります。これは Au や Si の配向が非常に強いため、こうした試料の場合はステージの傾き調整が必要となります。調整後 ( $\omega$ -2 $\theta$ ) は、シャープな Au 111 と Si 400 ピークが観測され、Au は[111]方位に成長していることがわかります。また GIXRD では、Si 基板由来のピークは観測されず、複数の Au ピークが観測されています。

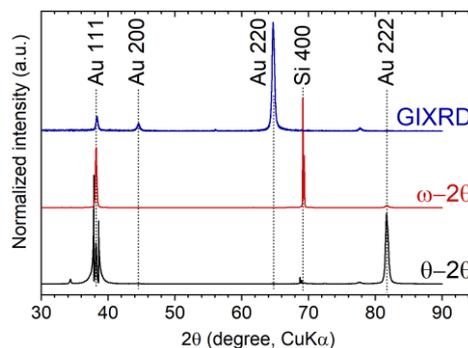


図 3. Au 膜/Si(100)基板の XRD パターン

## インプレーン(In-plane)XRD

インプレーン (in-plane) 測定は、X線を微小角で入射し検出器を基板面と水平に回転移動させて薄膜の面内方位（基板に垂直な結晶面）を評価します。これにより、薄膜の面内配向性や単結晶基板との方位関係を知ることができます。

単結晶 Cu(111)基板上に成長させた ZnO 薄膜の測定例を紹介しします (Shinagawa *et al.*, *CrystEngComm*, **21**, 2476 (2019))。θ-2θ XRD パターンでは、Cu 111 ピークと ZnO 002 ピークだけが観測され、ZnO は[001]方位に優先成長していることがわかります (図 4 a)。図 4 b は同試料の in-plane XRD パターンです。Cu(111)面に垂直な Cu(110)面のピークと ZnO(001)面に垂直な ZnO(110)面のピークが観測されました。この結果から、ZnO の面内方位が Cu[110]//ZnO[110]の関係で配向していることが示唆されます。

基板との面内方位関係をさらに確認する手法として、in-plane φ スキャンや極点図測定があります。同試料の in-plane φ スキャン結果を図 4 c に示しています。この手法では、検出器を測定対象とする結晶面の回折角度に固定し、試料ステージを回転して測定します。本試料では Cu(100)面と ZnO(101)面をそれぞれ測定対象にしており、ZnO 101 ピークは 6 回対称(60°間隔)を示し、3 回対称(120°間隔)の Cu 100 ピークと一致した回転角で出現しています。以上の結果に基づき、Cu(111)と Zn(001)のステレオ投影

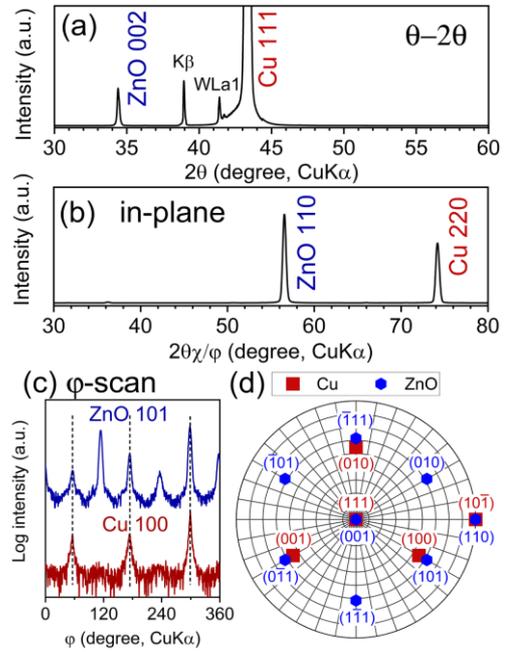
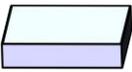
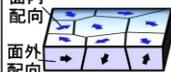
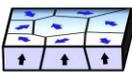
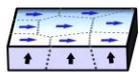
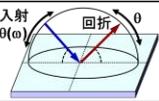
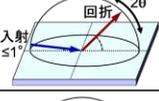
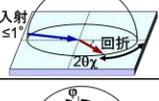
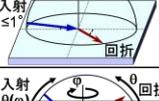
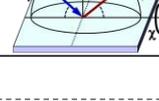


図 4. ZnO 膜/Cu(111)基板の XRD パターン

図を重ねると図 4 d のようになり、ZnO は単結晶 Cu 基板上に Cu(111)[10 $\bar{1}$ ]/ZnO(001)[110]の方位関係でエピタキシャル成長していることが明らかになりました。

## おわりに

各測定モードで得られる情報、および適した試料を下表にまとめています。本装置の利用をご希望の方は、下記連絡先までお尋ねください。

測定モード	測定模式図	得られる情報	アモルファス	多結晶 (ランダム配向膜)	多結晶 (面外配向膜)	単結晶 (エピタキシャル膜)
						
θ-2θ (ω-2θ)		・定性分析 ・面外配向性 ・基板影響大	△	○	○	○
微小角入射 (GIXRD)		・定性分析 ・基板影響小	△	○	△	—
インプレーン		・定性分析 ・面内配向性 ・基板影響小	—	○	○	○
インプレーン φスキャン		・面内配向分布 ・基板との方位関係	—	△	○	○
極点図		・配向分布 ・基板との方位関係	—	—	△	○

発行日 2022年2月2日

作成者 電子材料研究部 表面工学研究室 品川 勉

Phone: 06-6963-8083 E-mail: tshina@orist.jp