

X線 In-Plane 回折法による薄膜の構造解析

キーワード：In-Plane 回折、薄膜、X線回折

はじめに

X線回折は、いろいろな物質の原子レベルにおける構造を調べる手段として利用されてきました。さらに近年、nmオーダの薄膜や、極表面の構造を調べる必要性が高くなっており、X線全反射を利用した方法が注目されています。

平坦な表面を有する試料にX線が臨界角以下の角度で入射した場合、鏡面反射が起こります。物質のX線に対する屈折率は1より小さく、しかも1に極めて近いため、全反射が起きる角度は非常に低角度に限られます。Cu(K α)線を用いた場合、全反射臨界角は、Siで0.22度、Auで0.57度となります。試料表面にX線を臨界角近傍の角度で入射すると、図1のように、入射角と等しい角度で反射されます。同時に試料表面に平行に伝搬するX線が、Braggの回折条件($n\lambda = 2d\sin\theta$)を満たす、試料表面に垂直な格子面によって回折され、試料表面すれすれに出てきます。これをIn-plane回折とよび、表面構造解析に応用されています。このIn-plane回折による構造解析法は以下のような優れた特徴を有しています。

1) 通常のX線回折法などでは測定できない薄膜の表面に垂直な格子面からの回折を直接測定することが可能であり、表面付近の構造を直接評価することができます。

2) X線が試料内部に侵入する深さは非常に浅く、数nm以下となります。そのため基板、下地からの情報をほとんど無くすることができます。

3) 更に入射角を全反射の臨界角付近で精密にコントロールすることで、構造の深さ方向の変化も測定できます。

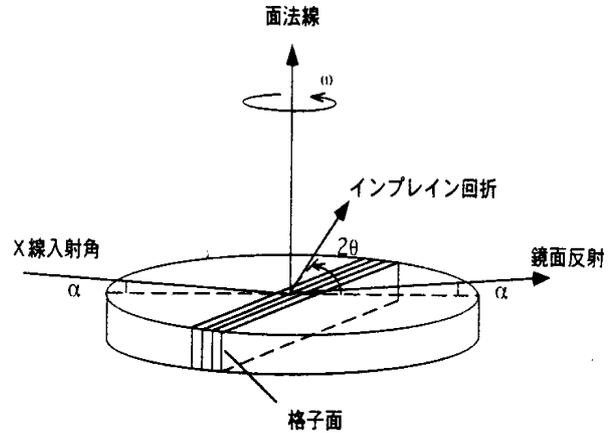


図1 In-plane測定法の概念図

装置

In-plane光学系を装備した回折装置の概略を図2に示します。入射側にはX線源から生じた発散ビームを平行、単色化する多層膜ミラーを装備しています。入射側および受光側にはX線ビームの垂直発散を抑えるソーラースリットを装備し、In-plane方向の角度分解能を確保しています。さらに受光側には平行スリットアナライザーを装備し、通常対称・非対称反射法走査方向(Out of plane)の角度分解能を確保しています。

またIn-plane回折を測定するためには、任意の角度、位置にある薄膜試料の表面位置を常に全反射条件に保つ必要があります。そのため、ゴニオメータ上の試料ステージには、面内回転軸のほかに、試料のあおり調整のRx、Ry軸、前後調整のZ軸の4軸を調整可能な4軸試料台を備えています。

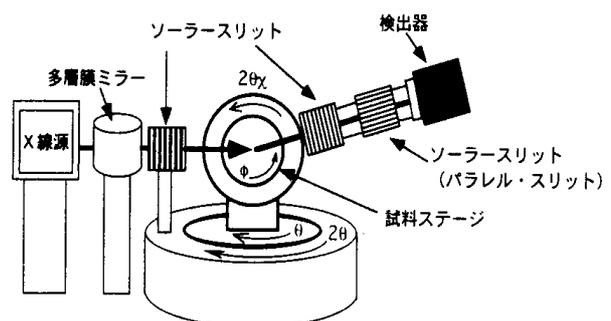


図2 In-plane光学系を装備した回折装置の概略

測定例

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE; $-(CF_2-CF_2)_n-$) は、極めて優れた耐薬品性と耐熱性を合わせ持つ高分子であり、ガスケット、パッキン、バルブ用部品、ライニングなどの用途に、広い分野で用いられています。PTFE は対称性の良い結晶性高分子であり、図3に示したように CF_2 基が15個ごとに180度ねじれたらせん構造をとっており、単位格子 (繊維周期 1.95nm) は六方晶系の結晶構造を有しています。

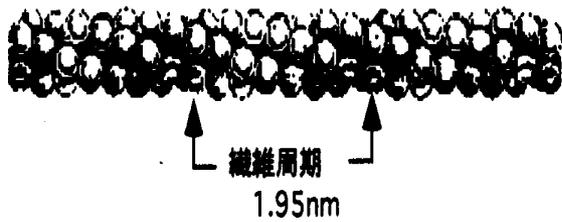


図3 ポリテトラフルオロエチレンの構造モデル

200 程度に加熱したガラス基板の上に PTFE を押しつけてこすりつけると、ガラス基板の上に PTFE の一軸延伸薄膜が得られます。この PTFE 薄膜を通常の X 線回折 (Out of plane 反射) および In-plane 回折法により測定しました。図4の Out of plane 反射では、 $2\theta = 18$ 度付近に PTFE の結晶に基づくピークが認められました。次に試料表面に対する X 線入射角 (θ) を全反射臨界角よりも僅かに大きい 0.3 度で固定して In-plane 方向の測定を行い、その結果を図5に示します。延伸方向と平行方向に X 線を入射した場合、18 度、31 度付近に PTFE の結晶に基づくピークが認められましたが、延伸方向と垂直方向に X 線を入射した場合には、明確なピークが認められませんでした。これらの結果から、PTFE の結晶は延伸方向にある程度の深さまで配向しており、延伸方向に垂直な方向では、明確な規則的構造を有していないことがわかります。

その他の適用例

ここでは有機物への適用例を上げましたが、

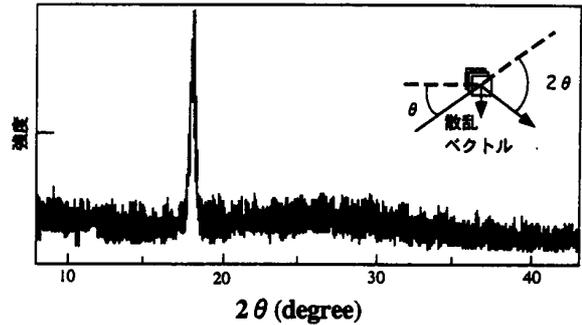


図4 ポリテトラフルオロエチレンの Out of plane X 線回折

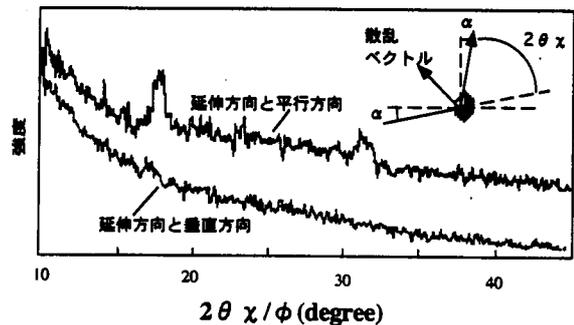


図5 ポリテトラフルオロエチレンの In-plane X 線回折

その他に、1) シリコン基板の上に形成したチタンシリサイド薄膜の構造解析、2) ハードディスクのディスク表面におけるコバルト結晶の構造解析とディスクの評価、3) 発光素子における薄膜構造の解析、などの適用が考えられます。

おわりに

In-plane 回折法は、従来の X 線回折法では困難であった、試料面に対して垂直方向の数 nm 以下の情報が得られ、nm オーダの分析深さを制御可能な、特筆すべき測定法です。ただし、In-Plane 法および Out of plane 法は、互いに相補的な情報であり、薄膜材料の評価を行う際には両方向の測定が必要です。

参考文献

田所宏行, 高分子の構造, 化学同人, (1976)