

マイクロ X 線回折法

木村 滋

(公財) 高輝度光科学研究センター

1. はじめに

X線回折法の主流は多くのブラッグ反射の積分強度を測定し、結晶構造の決定を行う結晶構造解析である。しかし、物質の多様な性質は、単位胞の結晶構造のみでは決まらず、広い意味での結晶の不完全さに関わっていることが多い。このような単位胞以外の構造を評価するためには、高分解能X線回折法によりブラッグピークのプロファイルを測定する方法が有効である。

本稿で取り扱うマイクロ回折法とは、放射光マイクロビームを入射ビームとする高分解能X線回折法である。そこで本テキストでは、最初に高分解能X線回折法について解説し、その後、シンクロトロン放射光を利用するマイクロ回折装置の詳細について述べる。さらに、最先端の局所歪評価例として、シリコン貫通ビア配線周辺の局所歪、m面InGaN/GaNヘテロ構造におけるミスフィット転位による格子傾斜、選択エピタキシャル成長したサブミクロンサイズGe薄膜/Siの局所歪、を評価した研究を紹介する。

2. 高分解能X線回折法についての基本的な知識[1, 2]

(1) 逆格子ベクトル

回折条件を考えるには格子面の方向と面間隔が必要である。格子面(hkl)の方向を表すには、ある原点からひいた格子面の法線を用いる。面間隔 d_{hkl} はその法線の長さが面間隔の逆数の 2π 倍に等しくなるようにとって表す。このようにして方向と長さを決めた法線の先端点の集合は格子を形成する。その空間は長さの逆数の次元をもつので、逆空間(reciprocal space)、形成された格子は逆格子(reciprocal lattice)と呼ばれる。各点は逆格子点(reciprocal lattice point)と呼ばれ、座標は(hk)である。

いま、結晶格子の基本ベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} に対して逆格子の基本ベクトル \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* は次のように定義される。

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{v_c}, \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{v_c}, \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{v_c} \quad (1)$$

ここで、 v_c は単位格子の体積である。 (hkl) 面に対応する逆格子点 $\mathbf{Q}(hkl)$ に至る逆格子ベクトルは

$$\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (2)$$

と書ける.

ブラッグ条件は逆空間で幾何学的に表すことができる. 図1にその関係を示す. 逆空間でブラッグ条件は, 回折波(波数ベクトル \mathbf{k}_f) と入射波(波数ベクトル \mathbf{k}_i) との差, すなわち散乱ベクトル \mathbf{K} が, ある逆格子ベクトル \mathbf{Q} に一致するとき満たされる. このことは, 入射波 \mathbf{k}_i と散乱波 \mathbf{k}_f のなす角が $2\theta_B$, $|\mathbf{Q}| = 2\pi/d_{hkl}$, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = 2\pi/\lambda$ であるから, $4\pi \sin \theta_B / \lambda = 2\pi/d_{hkl}$ となることから分かる.

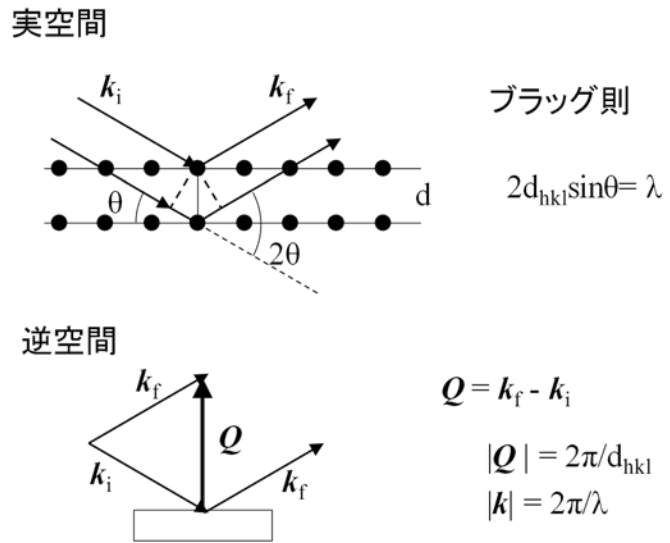


図1 実空間と逆空間でのブラッグ則の関係.

(2) X線の散乱強度

X線の散乱強度は,

$$I = |G(\mathbf{K})|^2 |F(\mathbf{K})|^2 \quad (3)$$

と表される. ここで, $F(\mathbf{K})$ は結晶構造因子と呼ばれ, 単位胞内の電子分布あるいは原子配置により決まる量である. 一方, $|G(\mathbf{K})|^2$ は, 単格格子の繰り返しの数を N_a, N_b, N_c とすると,

$$|G(\mathbf{K})|^2 = \frac{\sin^2(\frac{N_a \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2})}{\sin^2(\frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2})} \frac{\sin^2(\frac{N_b \mathbf{K} \cdot \mathbf{b}}{2})}{\sin^2(\frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{b}}{2})} \frac{\sin^2(\frac{N_c \mathbf{K} \cdot \mathbf{c}}{2})}{\sin^2(\frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}}{2})} \quad (4)$$

で表され, これはラウエ関数と呼ばれる. ラウエ関数は, N_a, N_b, N_c がすべて大きいふつうの結晶の場合には, h, k, l を0または正, 負の整数として

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h, \mathbf{K} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k, \mathbf{K} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l \quad (5)$$

のときだけ鋭い極大をもち, 極大値は N^2 ($N = N_a \cdot N_b \cdot N_c$ で単格格子の総数) となる. (5)式はラウエ条件と呼ばれる.

理想的な薄膜結晶からの散乱を考えると, \mathbf{a}, \mathbf{b} を面内, \mathbf{c} を表面法線方向にとると, (4)式の N_a, N_b が十分大きな値で N_c は小さい値なので, 散乱強度は各逆格子点において, 面内方向に細く, 法線方向に伸びた散乱強度を示す[図2(a)]. (4)式から得

られる法線方向の強度分布は、図 2(b)に示すようなプロファイルを持っている。L ($=Kc/2\pi$) が 0 または正、負の整数のところでは主極大をもち、主極大から $\pm 1/N_c$, $\pm 2/N_c$ などのところで 0 となり、その間に副極大を持つ。主極大の半値幅は、薄膜結晶の厚さを t と

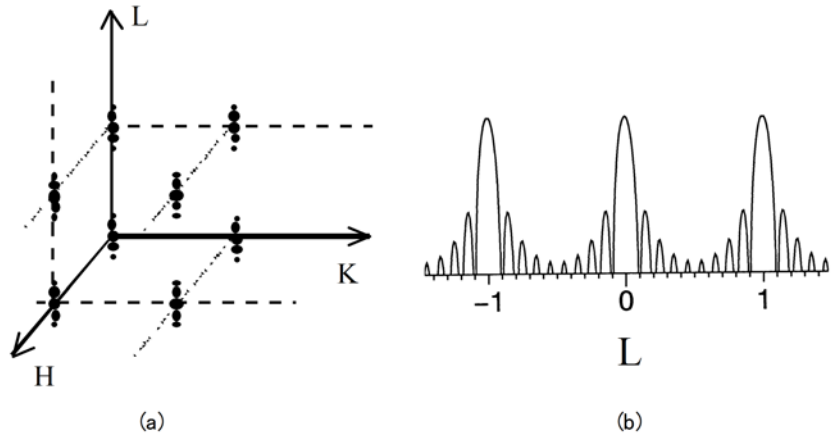


図 2 薄膜からの (a) 逆空間での回折パターン, (b) ラウエ関数

すると、 $2/N_c = 2dt$ と表される。このように、 $|G(\mathbf{K})|^2$ の広がりから、薄膜結晶や微小結晶の外形や大きさに関する情報が得られる。

(3) 逆格子の測定

前述したように、散乱ベクトル \mathbf{K} が、ある逆格子ベクトル \mathbf{Q} に一致するとき、ブラッグ条件が満たされる。この条件を逆格子空間内で図示すると図 3 のようになる。ここでは、結晶表面方向と回折波 \mathbf{k}_f と入射波 \mathbf{k}_i が同一平面内にある場合を扱う。そのため、逆格子は 3 次元であるが、ここではその 2 次元の断面を示している。図に示すように、ある逆格子点の回折条件を求めるためには、原点と逆格子点を結ぶ線を底辺とし、他の 2 辺の長さが $2\pi/\lambda$ ($= |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$) の二等辺三角形を作図すれば、入射方向や回折角が求められることが分かる。なお、図 3 で大きな半円の外側は、長さが $4\pi/\lambda$ を超えるため $|\mathbf{K}| = 4\pi \sin \theta_B / \lambda$ が $\theta_B = 90^\circ$ でも届かず、測定できない領域である。また、内側の 2 つの半円の領域は、入射角、および、出射角が負になる領域で、ブラッグ配置では測定が出来ない領域を表している。このような作図をすることで、測定したい逆格子に対してどのような条件で測定を行えば良いかが判断できる。

実際に逆格子点を測定する場合、逆格子点近傍を回折計によりスキャンして測定することになる。最もシンプルな回折計である 2 軸回折計 (試料回転軸: ω 軸, 検出器回転軸: 2θ 軸) の場合、逆空間のスキャン方法には図 4 で示されるようなものがある。試料を

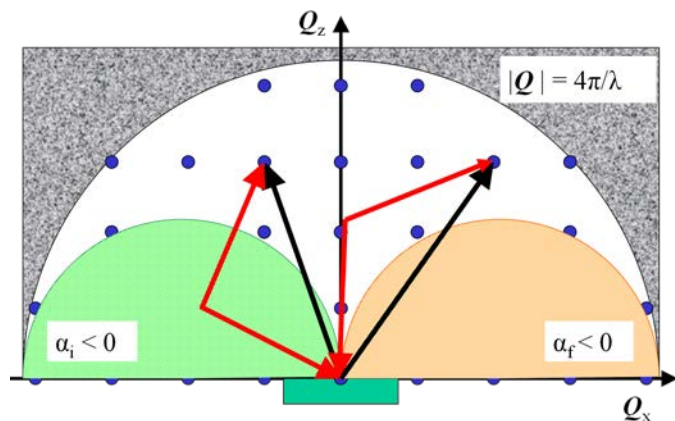


図 3 逆空間でのブラッグ条件.

逆格子点周りで回転するスキャン (ω スキャン) は、逆空間上では、逆空間の原点を中心とした半径 $|K|$ の円周上を測定することに相当する。また、オフセットスキャン (逆格子点から $\Delta\omega$ と $\Delta 2\theta$ を 1 : 2 の関係で移動するスキャン) は、逆格子ベクトルの動径方向のスキャンに相当する。2 θ スキャンは入射波の波数ベクトル k_i の原点を中心とした半径 $2\pi/\lambda$ ($= |k_i|$) の円周上の上のスキャンを意味する。

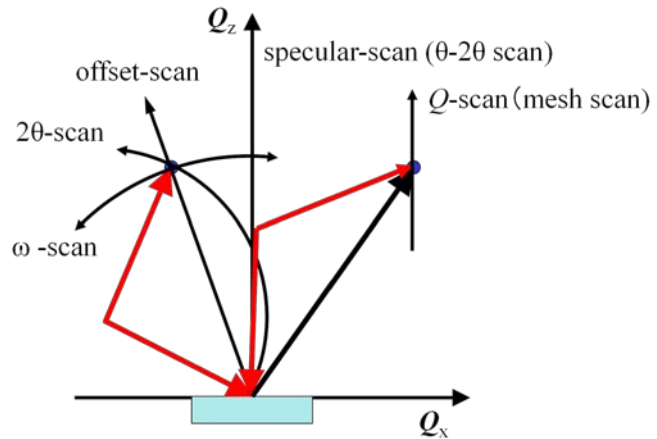


図4 逆格子のスキャン方法

ちなみに、射波の波数ベクトル k_i の原点を中心とした半径 $2\pi/\lambda$ の球はエwald球と呼ばれ、エwald球上に逆格子点に乗るとき、ラウエ条件が満たされ、回折が起こる。その他、 ω の角度を2 θ のちょうど半分の角度になるようなスキャンは θ -2 θ スキャンと呼ばれ、 Q_z 軸上の上スキャンに相当する。上記のようなスキャン方法の他に、逆格子点近傍を Q_z もしくは Q_x 方向にスキャンする方法もある。このようなスキャンを Q スキャンもしくはメッシュスキャンなどと呼ぶ。逆格子マップの測定は、 ω スキャンとオフセットスキャンを組み合わせる行うか、メッシュスキャンによる測定が行われる。

(4) 高分解能X線回折装置

ここでいう高分解能とは、逆空間で散乱強度分布を測定する場合の分解能が高いことを意味する。図5に代表的な高分解能X線回折測定の配置図を示す。この配置は、3結晶配置に分類されるもので、高分解能に適した配置である。モノクロメータ、精密試料回転回折計、受光部 (アナライザ一部) の3つの部分から構成され、それぞれの部分で結晶が利用されるので3結晶配置と呼ばれる。高分解能測定を行うには、入射X線の単色化と平行化、精密な試料回転、小さな受光角を実現する必要がある。図5の配置では、モノクロメータとしてSiやGe結晶の(-, +, +, -)配置4回反射モノクロメータを採用することで、発散角を $10^{-5} \sim 10^{-6}$ rad, エネルギー幅を $\Delta E/E = 10^{-5} \sim 10^{-6}$ にすることができる。また、受光角もSiやGe結晶をアナライザ結晶として利用することで $10^{-5} \sim 10^{-6}$ rad を実現できる。したがって、回折計の角度送り精度を 10^{-6} rad 以下にできれば、高

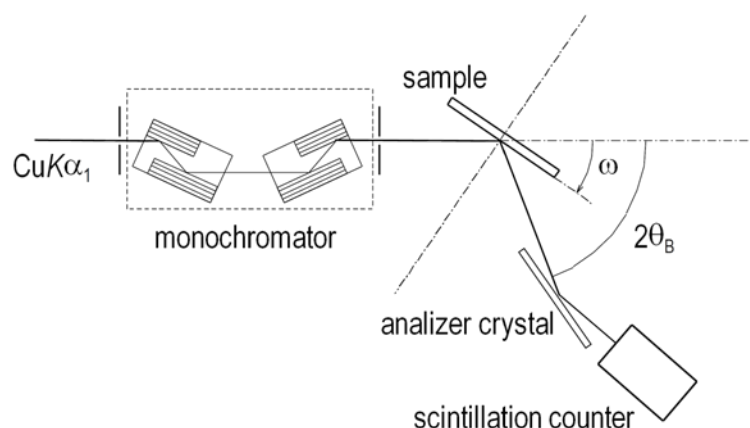


図5 高分解能X線回折測定の配置例

分解能測定が可能となる。

3. 放射光の利用

これまでは、実験室X線発生装置による高分解能X線回折法について解説してきたが、放射光を使う場合も基本的な測定原理は同じである。放射光を使う優位性は、1) 波長を選択できるため測定できる逆格子の自由度が高い、2) 輝度が高いため入射ビームの角度および波長分解を上げて十分な強度が得られる、3) モノクロメータの散乱面に垂直な方向の角度発散が小さい、4) ビームを小さくして微小領域での測定ができる、等が挙げられる。1) の例としては、高エネルギーX線の利用が挙げられる。高エネルギーX線を利用すれば高次の反射まで測定可能になるので、歪に高感度な測定が可能となる。2) はSi結晶のような完全性の高い結晶の逆格子点ごく近傍の測定がしたい場合に有効である。3) は比較的に見逃されがちなものであるが、逆空間を3次元的に測定したいときなどに必要である。4) については、本稿の主題であり、次節以降に我々が開発している高分解能マイクロX線回折システムを例に解説する。

4. 高分解能マイクロX線回折システム

SPring-8 のアンジュレーター放射光は光源サイズが小さいため、マイクロビーム形成に有利である。ここでは位相ゾンプレート(Zone Plate: ZP)と呼ばれるX線集光素子を利用する高分解能マイクロX線回折システムについて紹介する。

ZPはX線に対して透明・不透明の輪帯を交互に繰り返した円形の透過型回折格子である。不透明部分を半透明にして入射光に π だけ位相差を加えることにより、回折効率を向上させることができる。これが位相ZPである。図6にZPの模式図を示す。軟X線領域では、ニッケルやゲルマニウム等の軽金属が用いられ、硬X線ではタンタルや金などの重金属が用いられている。X線の複素屈折率を $n=1-\delta-i\beta$ とすると、硬X線領域では $\delta \gg \beta$ なので、半透明部分の寄与が相対的に大きくなり、結果として軟X線ZPに比べて比較的高い回折効率が期待できる。例えば、硬X線用ZPの例としてタンタルの厚さを $2.4 \mu\text{m}$ にすれば、X線のエネルギーが 10 keV において最大 26.1% の回折効率を得ら

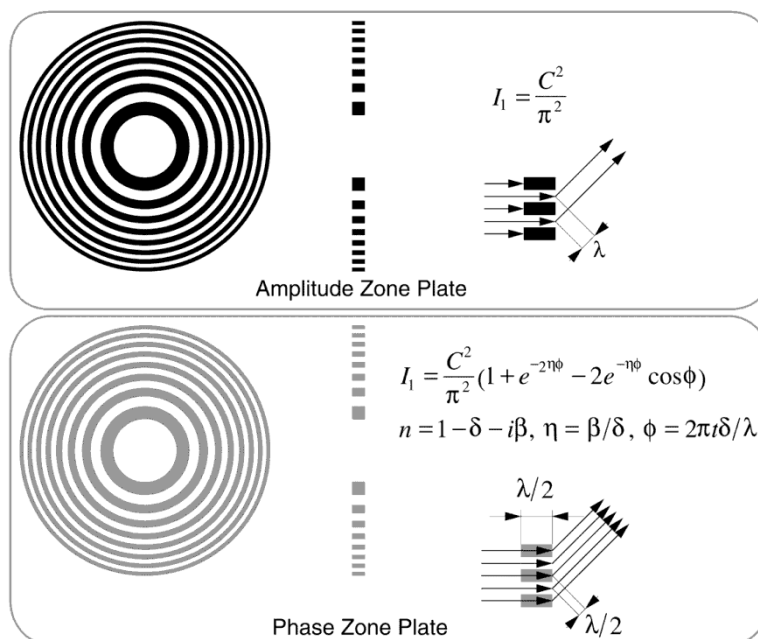


図6 ゾンプレートの模式図

れ、エネルギーが 30 keV に達しても 11% という振幅 ZP とほぼ等しい回折効率が得られる[3]. ZP は軟 X 線用が先行して実用化された光学素子であるが、重元素を用いることによりむしろ硬 X 線に適した光学素子であることが最近認識されつつある。

図 7 に SPring-8 のビームライン BL13XU に設置されている。高分解能マイクロ X 線回折装置の写真を示す[4,5]. X 線は位相 ZP によってサブミクロンに集光される。通常、 $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ 程度のビームサイズが良く利用され、その場合のフラックスは 2.3×10^8 photons/sec である。適当な仮想光源を用いると、ビームサイズは 0.15 (水平方向) \times 0.25 (垂直方向) μm^2 まで小さくすることが出来る (図 8)。

利用実績のある X 線のエネルギーは 8~15 keV である。入射 X 線の発散角は、スリットの幅を調整することで、最小 $50 \mu\text{rad}$ 程度となる。試料の回転には、全周回転で偏心が $0.5 \mu\text{m}$ という高い精度を持つ精密回転ステージを鉛直軸で使用している。測定できる試料の最大サイズは横幅 10 mm, 縦幅 20 mm 程度, 厚さは 5 mm 程度である。試料上での X 線の照射位置は長焦点の顕微鏡で観察可能である。

5. 実際の研究例

本節では、マイクロ X 線回折装置を使用した実際の研究例を紹介する。

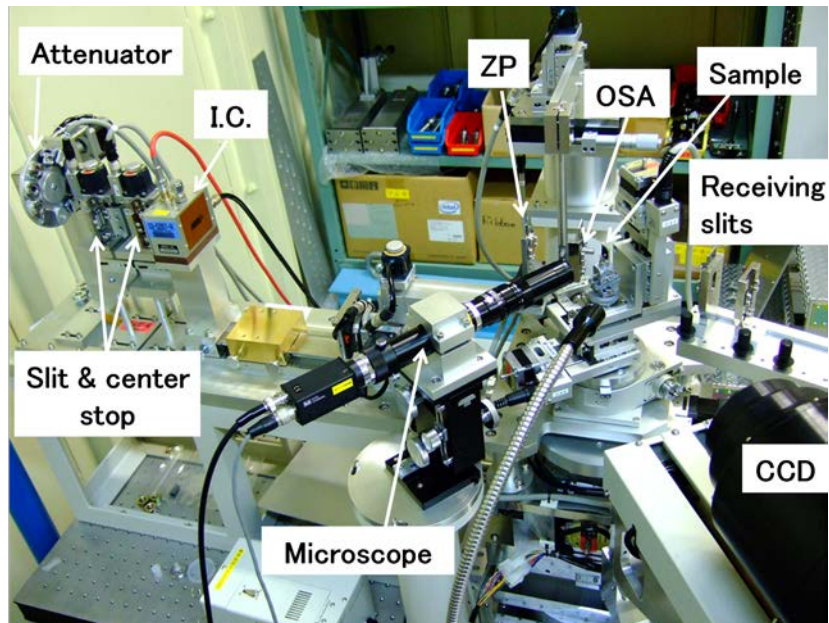


図 7 SPring-8 BL13XU におけるマイクロ X 線回折装置の写真。X 線は図の左から入射する。光軸上には上流から順に、アッテネーター、スリット、センターストップ、イオンチェンバー、ZP、オーダーソーティングアパチャー (OSA)、サンプル、CCD 検出器と並んでいる。

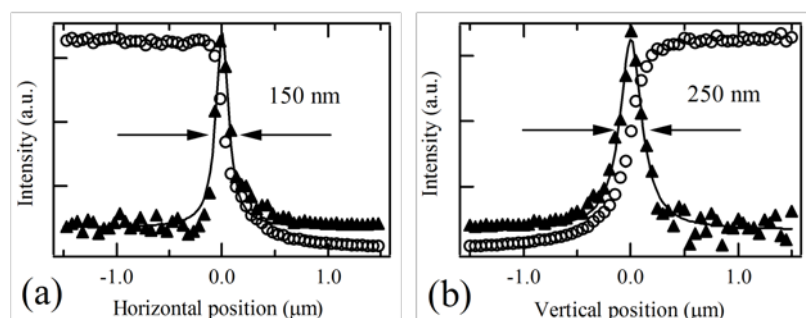


図 8 ナイフエッジ法によるビームサイズの測定結果。(a) : 150 nm (水平方向), (b) : 250 nm (垂直方向)。

(1) シリコン貫通ビア配線周辺の局所歪評価

3次元積層デバイスの将来への応用に向けて、Wafer-on-wafer (WOW) 技術などのウェハレベルでの積層構造構築技術が注目されている。多層 WOW 技術においては、各層を相互接続する無数のシリコン貫通ビア電極 (TSV) が個々の素子の側に必要となる。この時、薄膜化された Si ウェハの積層構造内部は、TSV 周辺形成される局所的なひずみが、金属 Cu 配線からの金属元素や不純物の拡散、および素子特性のばらつきなどに与える影響が懸念される。しかし、WOW 構造内部の局所ひずみの大きさ、構造や、これらが素子特性に与える影響についての研究はまだ少ないのが現状である。高輝度放射光を用いた X 線マイクロ回折は、高い歪分解能とサブミクロンスケールの空間分解能を持つことから、上記局所ひずみ構造の評価に適している。そこで、TSV 構造を有する薄膜 Si 層中における局所ひずみ構造の評価を行った[6]。

試料として、Si(001)基板上に接着層となる CYCLOTENE 膜および Cu 電極薄膜を有する厚さ 10 μm に薄膜化した Si 構造を用意した。Si 層中には直径 10 μm、40 μm ピッチの Cu を埋め込んだ TSV 電極を形成してある (図 9)。

測定は、Si115 面の Bragg 反射を測定することで、Si 層中のひずみ構造の評価を行った。この場合、試料に対する X 線の照射領域は 0.76 μm×0.56μm である。入射 X 線マイクロビームの照射位置を変えながら Si 115 面の Bragg 反射を測定して得られた Bragg 反射強度の等高線図を図 10(a)に示す。TSV 構造に対応すると考えられる強度ゆらぎが明瞭に観察される。

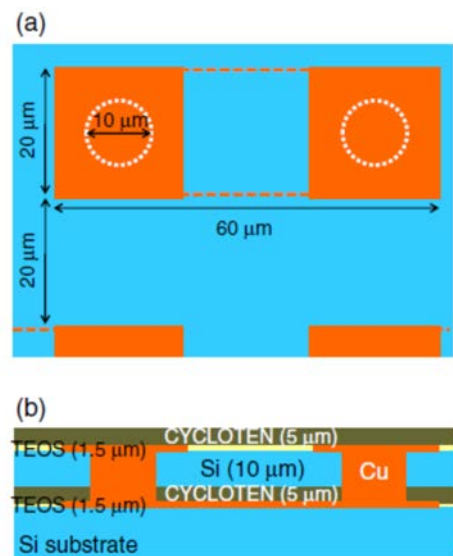


図9 TSV構造を有する薄膜Si 試料の模式図。(a)表面、(b)断面。

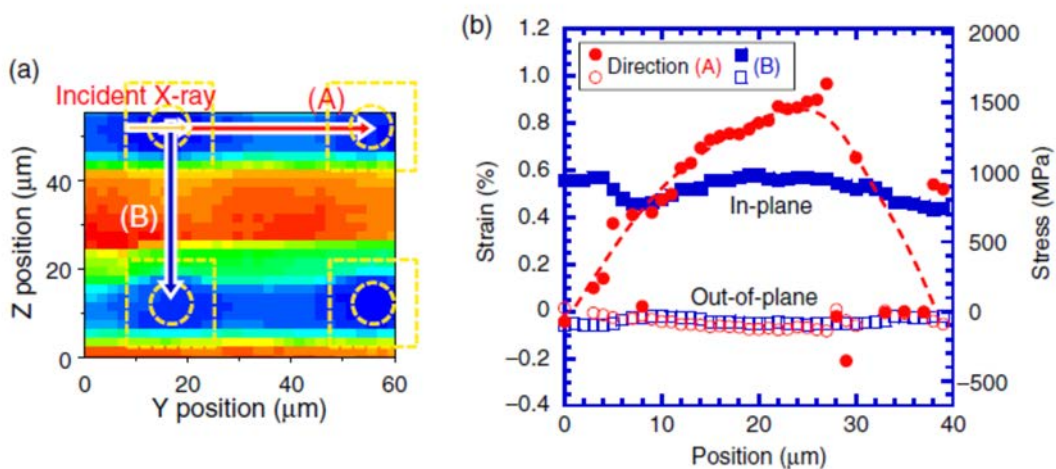


図 10 SiGe 004 回折点周りの逆格子マップ。

図 10(b)には、測定から得られた面内、および面外のひずみ量を示す。赤が図 10(a)の(A)の方向にスキャンしたもので、青が(B)の方向にスキャンしたものである。なお、X線の入射方向は(A)に平行である。入射X線に平行な方向では、面内方向に引っ張りひずみが導入されていることが分かる(●)。また、この歪みは場所により大きく変化しており、TSVの中間で最大となっている。一方、入射方向に垂直な方向では、面内に均一な引っ張りひずみが導入されている。このような、非等方性はTSV構造に起因していると考えられる。サブミクロンの空間分解能でこのような測定ができるマイクロ回折は、3次元積層技術の評価法として非常に有望なものである。

(2) m 面 InGaN/GaN ヘテロ構造におけるミスフィット転位による格子傾斜解析

InGaN/GaN 系発光デバイスの研究開発は近年急速に進展し、青色 LED や青紫色レーザなどの実用化や更なる応用が期待されている。最近では、従来の c 面ではなく非極性 (m 面や a 面) や半極性面の InGaN 結晶を活性層に用いることでピエゾ電界を抑制でき、更なる発光効率の向上や緑色レーザ開発などが期待されている。ここでは、非極性面 m 面 GaN 上に成長した臨海膜厚よりも厚い InGaN 層に対し、ミスフィット転位により生じる格子傾斜の局所的な変化について調べた結果を紹介する[7]。

試料には、非極性M面自立 GaN 基板の上に MOCVD 法によって成長された 200 nm 厚 InGaN 層を用いた。In 組成は 10%とした。

局所的な逆格子マッピング測定は、ビームサイズを 0.32 (水平方向) × 0.45 (垂直方向) μm^2 にまで集光されたマイクロ X 線ビームを用いた。試料ステージを 500 nm ずつ精密に繰り返し移動し、それぞれの位置において X 線回折の測定を行った。

m 面においてマイクロ X 線ビームを a 軸 [11-20] 方向へ入射させ、任意位置における対称面(2-200)の逆格子マップを示す (図 11)。横軸を a 軸 [11-20] 方向、縦軸を m 軸 [1-100] 方向とし、それぞれ q_x, q_y で表す。図 11 より、GaN 基板のピーク位置に比べ InGaN 結晶のピーク位置が q_x 方向にオフセットしており、InGaN 結晶が基板面方位から傾斜していることを確認した。

更に、図 11 に示した InGaN 結晶の回折ピークにおける 2θ 値を固定して、マイクロ X 線ビームの照射位置を、ほぼビーム径に等しい 500 nm ピッチで入射方向 [11-20] へ試料ステージを微動した際の回折強度を

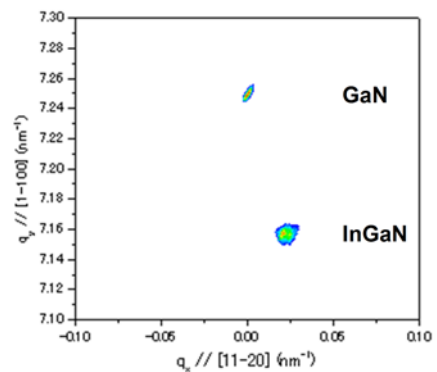


図 11 測定された逆格子マップ。

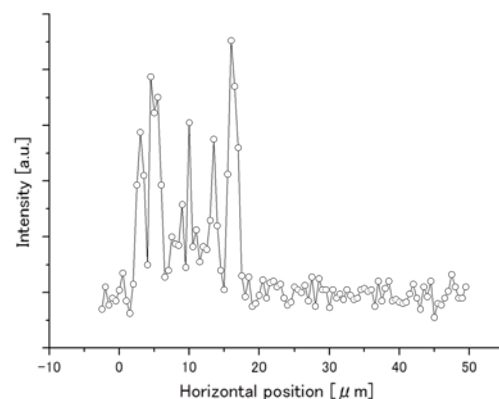


図 12 測定された逆格子マップ。

図 12 に示す. この結果から約 20 μm の領域で InGaN 結晶の格子傾斜が存在し, 局所的に傾斜が変化していることが明らかとなった.

(3) 選択エピタキシャル成長したサブミクロンサイズ Ge 薄膜/Si の局所歪評価

Si 基板上の Ge 薄膜をチャンネル層に利用することで, 次世代高移動度 MOSFET の開発を目指した研究がなされている. 産業利用上, 酸化膜パターンニングを用いて微細な領域に Ge 薄膜を選択エピタキシャル成長するプロセスが有効である. しかしながら, サブミクロンサイズ領域への選択エピタキシャル成長は, 通常の二次元薄膜の成長機構および歪緩和機構とは異なるため, それらを理解することが必要である. そこで, 我々は, 高分解能マイクロ X 線回折法を行うことで, 選択成長した Ge/Si(001) 基板の結晶性, 局所歪を評価した.

パターンニングした Si 酸化膜に CVD 成長を行うことで, $\langle 110 \rangle$ 方向に 2 μm 辺をもつ正方形 Ge 層 (マイクロ Ge) と $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びたライン状の Ge 層 (ライン Ge) を Si(001) 基板上に選択エピタキシャル成長した試料を用意した.

マイクロ Ge に対しては, 熱処理 (550-850 $^{\circ}\text{C}$) による歪緩和過程・結晶性変化を, また, ライン Ge に対しては, 成長機構の Ge 層形状依存性を調べた. マイクロ Ge の逆格子空間マップから求めたロッキングカーブの半値幅のアニール温度依存性を約 300 μm サイズの Ge 層 (Ge 薄膜) と比較した. その結果, 高温アニール処理を施す前は, マイクロ Ge より Ge 薄膜の方が結晶性が高いが, 高温でアニール処理を施すと, どちらの Ge 層も結晶性が改善し, 750 $^{\circ}\text{C}$ の高温アニール処理では, 両者に違いは認められないことが分かった[8].

次に, Ge 層の形状効果を調べるため測定したライン Ge (幅: 100-1000 nm) の二次元逆格子空間マップを図 13 に示す. 2θ 軸は基板 Si の $\langle 113 \rangle$ 方向に対応している. Ge ライン幅を大きくするにつれて, 113 逆格子点の広がりが小さく, 結晶性が高くなることがわかる. これは, サブミクロン領域への結晶成長機構が, その成長領域の形状に強く依存することを示している. この結果は, マイクロ X 線回折法を用い

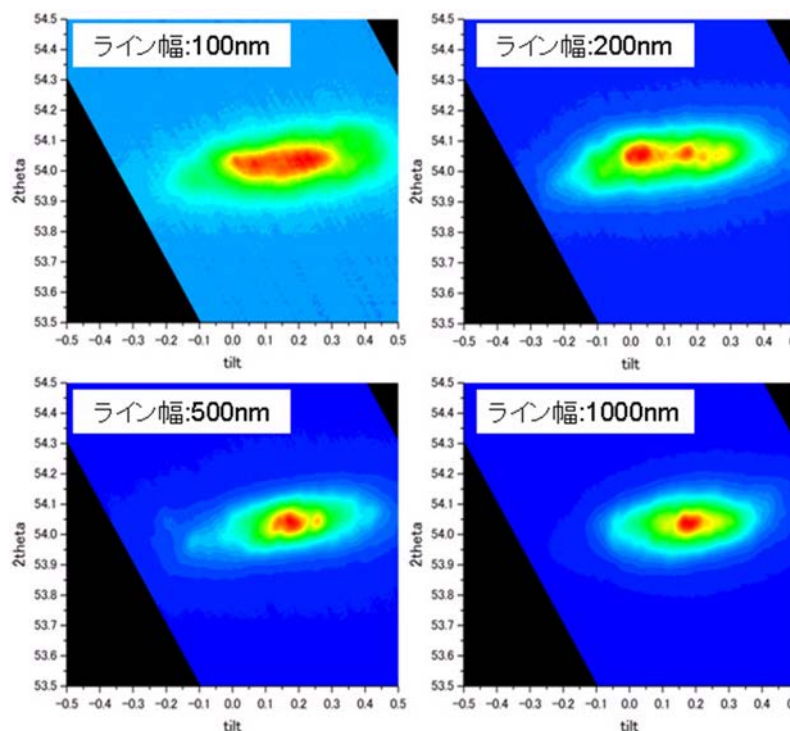


図 13 $\langle 110 \rangle$ 方向に伸びたライン状の Ge 層 (幅: 100-1000 nm) の 004 逆格子マップ.

ることで、微細な結晶層の歪や結晶性が観測可能となり、サブミクロンサイズの Ge 形状が結晶成長に与える影響を評価できることを意味している[9].

参考文献

- [1] 菊田惺志, X線回折・散乱技術(上)第3章, 東京大学出版会, pp. 78 (1992).
- [2] 原田仁平, 結晶解析ハンドブック第I編第2章, 共立出版, pp. 4 (1999).
- [3] 松井純爾, 籠島靖, 津坂佳幸, 木村 滋, 応用物理 **72**, 557 (2003).
- [4] Y. Imai, S. Kimura, O. Sakata, and A. Sakai, AIP Conf. Proc. **1221**, 30 (2010).
- [5] S. Kimura, Y. Imai, O. Sakata, and A. Sakai, Key Eng. **470**, 104 (2011).
- [6] O. Nakatsuka *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 05ED03 (2011).
- [7] S. Yoshida *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 131909 (2011).
- [8] K. Ebihara *et al.*, ECS Trans. **33**, 887 (2010).
- [9] K. Ebihara *et al.*, Solid-State Electronics **60**, 26 (2011).