

令和7年度 全国専門技術研修「薄膜 XRD 分析技術研修」受講

外崎 剛

分析技術課

1 はじめに

前年の2025年1月に山口大学工学部に SmartLab が導入され、通常の $\theta/2\theta$ 測定以外の分析が可能になっているが、通常業務では使用する機会に乏しいことと、その内容や操作を教員だけが知っている状況で、引継ぎや不測の事態に対応ができないこと等、維持費用面以外にも問題がある。その解決として今回の出張及び今後機会を作って自主的に測定操作を行うことで、比較的難しい測定操作方法の取得と文書化、現在の山口大学の Smartlab の仕様でできることとできないことの把握、必要なら今後オプション部品の購入などが行えるよう、現状の高度化を今後の目的としていく。

2 開催期間、開催場所

開催場所: 国立大学法人 熊本大学 黒髪南地区 工学研究機器センター 402, 403 室

開催日時: 2026 年 2 月 5 日 (木) 13 時～2 月 6 日 (金) 16:30

使用機器: リガク SmartLab

講習受講人数: 2 人

(事前予習): リガク HP の SmartLab 薄膜コースの動画視聴

2/5(木) 座学: 薄膜 XRD 概要説明

測定実習: 金スパッタ薄膜試料を用いた斜入射 XRD

測定実習: HOPG (高配向性熱分解グラファイト) 試料を用いた In-plane 測定

2/6(金) 測定実習: Si ウエハ試料のロッギングカーブ測定

測定実習: Si ウエハ試料の (111) In-plane 極点測定

測定実習: 金スパッタ試料の多層膜の X 線反射率 (XRR) 測定と計算方法

3 内容: 座学

1) 薄膜測定の概要

- (a) 成膜方法と薄膜材料 (b) 薄膜材料の例 (c) 薄膜測定の特徴 (d) 単結晶と多結晶の違い
- (e) 試料の配向について

2) 光学系

- (a) 表面の情報を得るために (b) 入射角度の制御 (c) 薄膜測定の特徴 (d) 単結晶と多結晶の違い

3) 操作軸の動き

- (a) 表面の情報を得るために (b) 薄膜材料の例 (c) 薄膜測定の特徴 (d) 単結晶と多結晶の違い

4) 測定条件の設定

- (a) 表面の情報を得るために (b) 薄膜材料の例

5) 斜入射 X 線回折法: (GIXRD)

- (a) 薄膜法 (b) In-Plane 測定

6) 配向性の評価

- (a) ロッキングカーブ測定 (b) 極点測定 (c) In-Plane 極点測定

7) 発展的な薄膜評価方法

- (a) 高分解能光学系について (b) 逆格子 (c) 逆格子点 (d) 逆格子マップ測定

4 内容: 実際の試料を用いた測定実習と結果

1) 金スパッタ薄膜試料を用いた斜入射 XRD (図 1)

$\theta/2\theta$ では基盤のピークが強く得られた(赤線)のであるが, X 線を斜め入射 ($\omega=0.1$ 度) に固定し試料表面部分に X 線を照射することで, 表面の金の XRD ピークが見えている(青線).

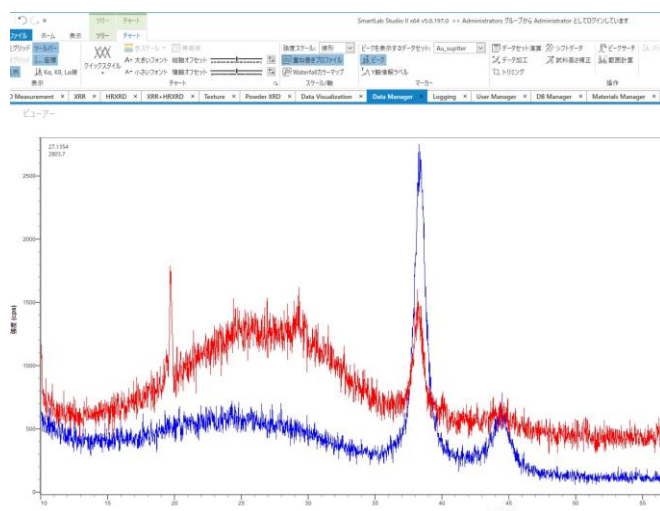


図1. $\theta/2\theta$ 測定と $\omega/2\theta$ 測定結果の比較

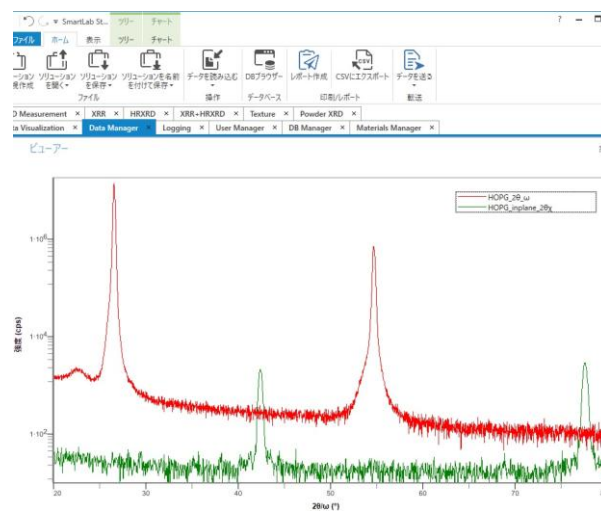


図2. $\theta/2\theta$ 測定と In-Plane 測定の比較

2) HOPG(高配向性熱分解グラファイト) 試料を用いた In-plane 測定(図 2)

HOPG のピーク位置は ($2\theta=26.6, 44.66, 54.79, 77.70, \dots$ 度) である. この試料は高さ方向にのみ配向しているため通常の $\theta/2\theta$ 測定では 002, 004 のピーク(図 2 赤線)しか現れないが, In-plane 測定によって 100, 110 ピーク(図 2 緑線)が表れている. この試料は試料横方向には配向していないため, 横方向に回転させて In-Plane 測定しても同じピークが観測されるはずである.

3) Si ウエハ試料の In-Plane 極点測定(図 3)

試料を固定し, 回折角を調べて 2θ の値を決定し, 試料のあらゆる方向から回折を調べる.

今回は Si111 面を調べるため $2\theta=28.45$ 度に固定し, α (地球を北極点から見て緯度方向の値. 試料の位置は地球の中心) $=0\sim90$ 度(時間がかかるため今回は $30\sim40$ 度のみ), β (地球の経度方向) $=0\sim360$ 度で測定する(図 3). この試料は単結晶であり正確に 100 面が高さ方向に向いており 111 面は c 軸との角度が 54.7 度のため, $\alpha=90-54.7=35.3$ 度にピークが生ずる. また ab 軸方向にも正確に揃っているために 111 を 0 度として, 90 度, 180 度, 270 度の 4 方向にも回折が起きるため 4 点のピークが見えている.

4) Si ウエハ試料のロッキングカーブ測定(図 4)

Si111 面を調べるため $2\theta=28.45$ 度に固定し, θ を動かすことで試料の配向の程度を観測する. 極点測定より短時間で精密な測定ができる.

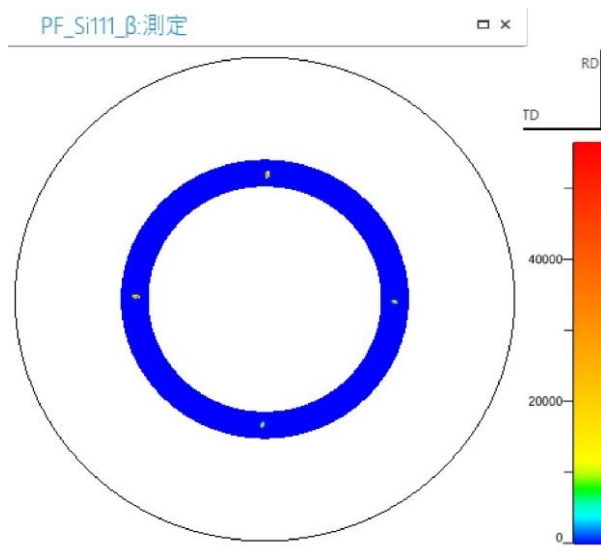


図 3. 極点測定

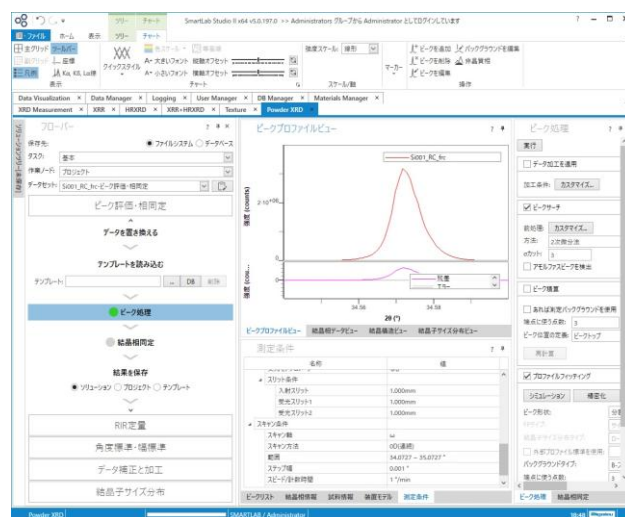


図 4. ロッキングカーブ測定

5) Si ウエハ試料の逆格子マップ測定

- (a) 0 次元モードによる測定
- (b) 1 次元モードによる測定
- (c) 逆光子マップ表示

あらかじめ逆格子データ(図 5)を見て、どの角度(反射)が測定可能か、及びどの角度を測定すれば効率良く反射が得られるかを確認して測定範囲を設定する。複数の結晶の場合も、例えば図 5 のように Si 基板上に MnO_2 膜がある場合、Si004 反射と MnO_2 の 002 反射、あるいは Si224 反射と MnO_2 の 222 反射が比較的近い角度にあるため同時に測定可能かどうか検討した上で測定角度範囲を決める。測定結果より格子定数の計算を行い、結晶(MnO_2 膜)の格子定数と基盤(Si)の格子定数との比較を行うことができる。

また予備測定を行い試料の c 軸が装置の高さ(qz 軸)方向、試料の a 軸を装置の qx 軸方向と合わせるように操作し、精度良く測定できるようにする。

今回は Si004 ($2\theta = 69.2$ 度)、224 反射 ($2\theta = 88.1$ 度)で測定を行い逆格子表示を行った。

004 反射(図 6)に比べて 224 反射(図 7)は出力が小さいのでノイズがやや目立つ。

- (d) 004 反射(図 6)測定結果より格子定数の算出を行う。

$Qz = 7.3607[\text{nm}^{-1}]$ より、 $dQz = 1/7.3606 = 0.13565[\text{nm}]$

これが 004 反射なので、格子定数 $a=b=c = 0.13565 \times 4 = 0.5434[\text{nm}]$

- (e) 224 反射(図 7) 測定結果より格子定数の算出を行う。

$Qz = 7.3656[\text{nm}^{-1}]$ より、 $dQz = 1/7.3656 = 0.135766[\text{nm}]$

これが 224 反射なので、格子定数 $c = 0.135766 \times 4 = 0.54307[\text{nm}]$

また $Qx = 5.205[\text{nm}^{-1}]$ より、 $dQx = 1/5.205 = 0.192123[\text{nm}]$

$dQx = a/\sqrt{(h^2+k^2+l^2)} = a/2\sqrt{2} \quad \therefore a = 0.192123 \times 2\sqrt{2} = 0.54306[\text{nm}]$

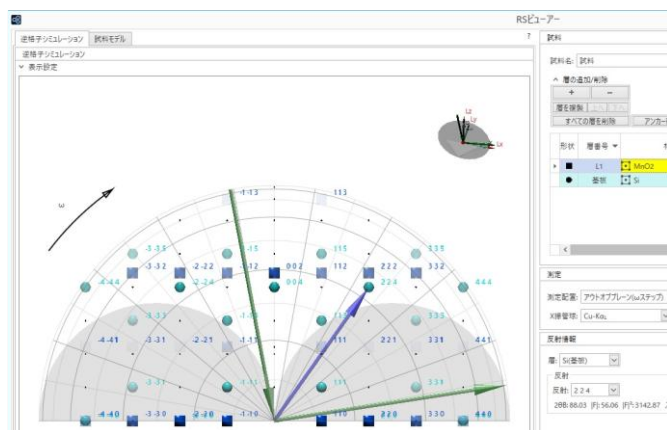


図 5. 逆格子マップビューアー

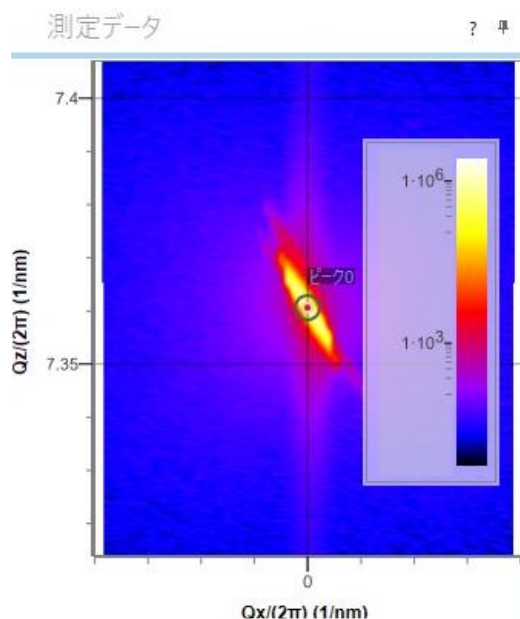


図 6. 逆格子マップ表示 Si 004 面

6) 金スパッタ試料の多層膜のX線反射率(XRR)測定と計算方法(図 8)

- 平行ビーム法の XRR を選び, 光学調整, 試料位置調整を行う.
- 測定を行う.
- ソフトウェアで膜厚, 密度, 粗さを指定して計算を行い, 測定データと計算データを一致させる.

金の密度は 19.3g/cm^3 であるが, この金スパッタでは空隙が生ずるために密度を下げて計算を行った方が, 正しく測定値(黒線)と計算値(青線)を一致させることが可能.

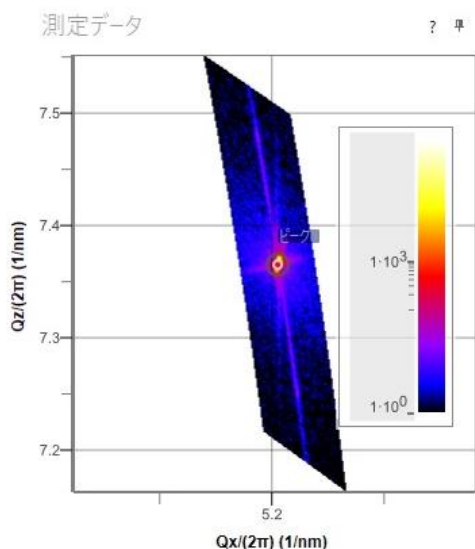


図 7. 逆格子マップ表示 Si 224 面

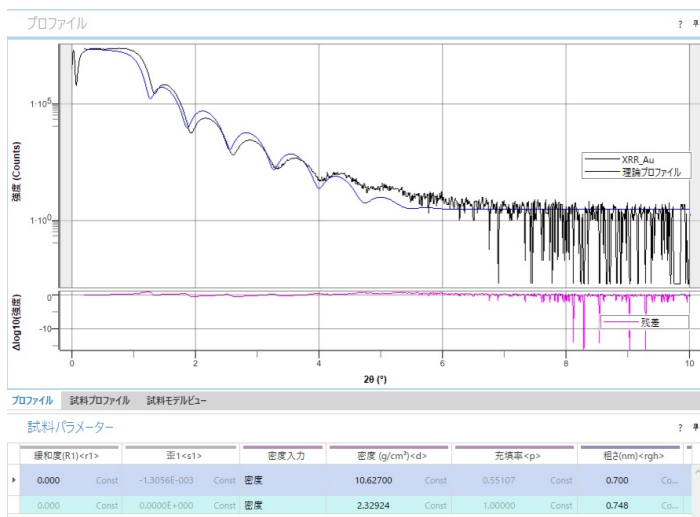


図 8. XRR の測定データと(途中)計算結果

5 終わりに

In-plane 極点測定や逆格子マップ測定は測定時間もかかるだけでなく, 測定用の部品交換と調整, 試料の傾き補正を行わなければならない, 全部を一人で行うには敷居も高く, また間違えやすい. これを学ぶ機会を得たことは得難い経験だったと思われる. 今後可能な限り復習や追実験を行うことで今後大学で生かしていきたい.