

# X線回折法の原理

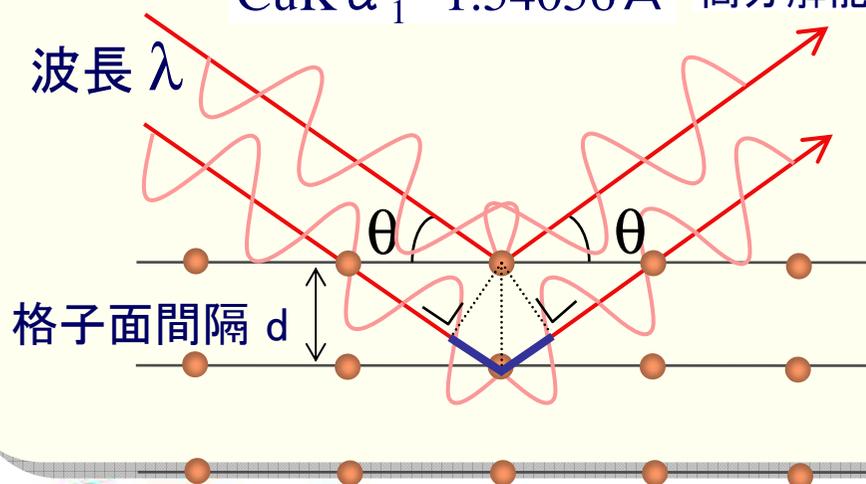
- 分子・原子などの規則構造により、回折現象が起こる。
- 表面・界面の測定では、透過ではなく反射の配置で測定

Braggの回折条件  $2d \sin \theta = \lambda$

一般にはCuK  $\alpha$  線 (特性X線)

CuK  $\bar{\alpha}$  1.5418 Å

CuK  $\alpha_1$  1.54056 Å 高分解能測定

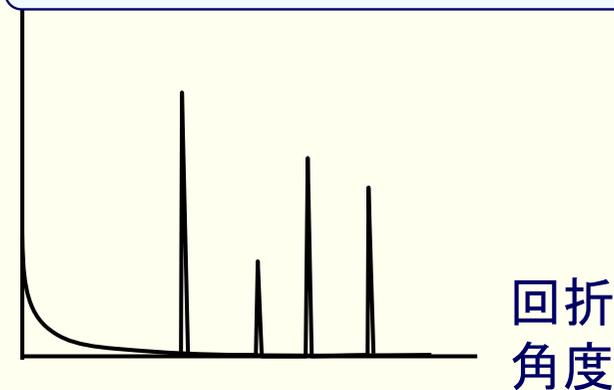


ピークの角度から構造の周期

ピークの幅から結晶性

ピークの強度比から配向性

強度



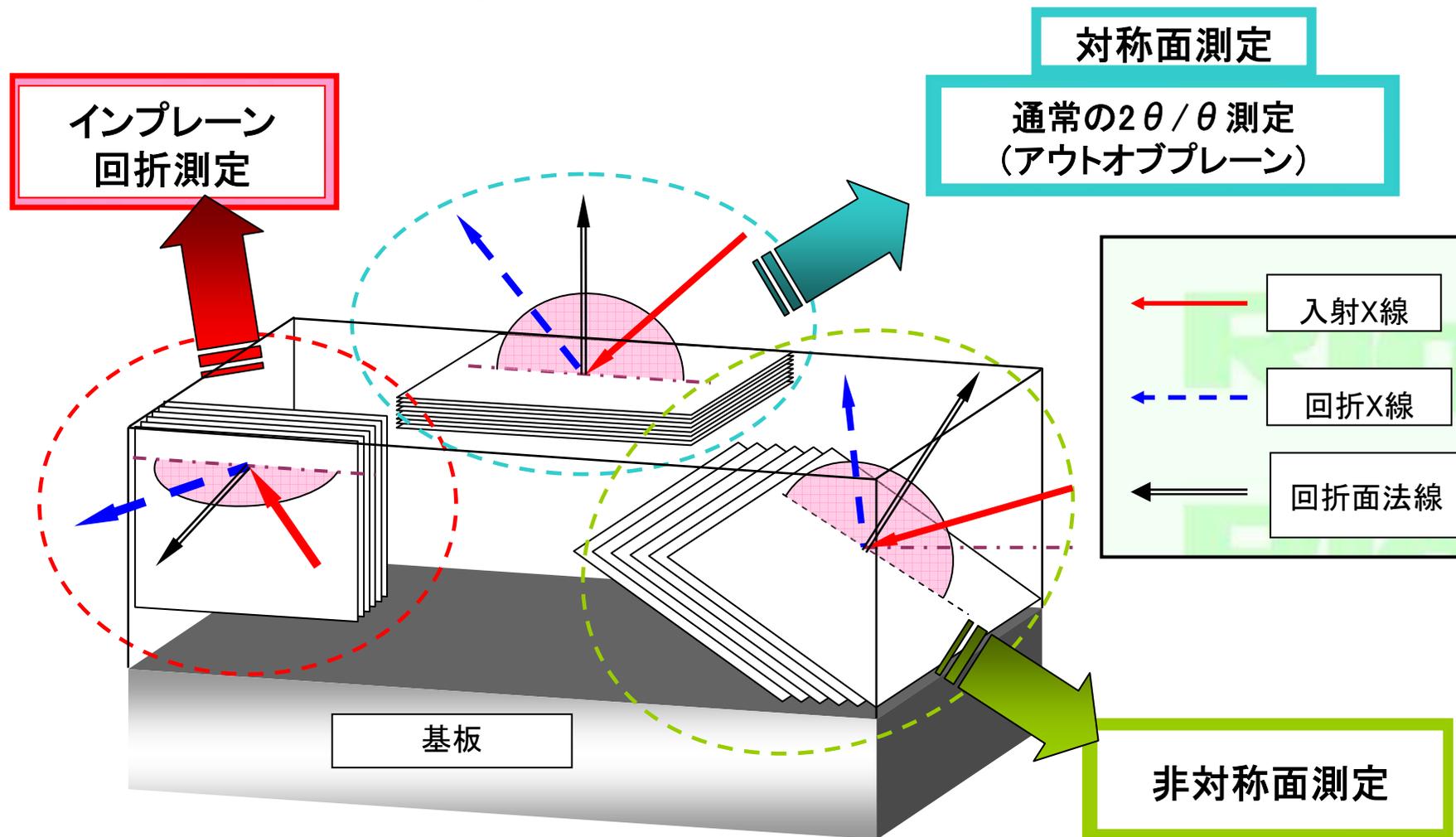
X線回折プロファイル

## 構造パラメータと測定手法

構造パラメータ		測定オーダー	測定手法
膜構造	膜厚	1～数百nm 精度:約数%	X線反射率法
	密度	H <sub>2</sub> Oなど～あらゆる物質	
	界面の粗さ	約0.2～数nm	
結晶構造	相の同定	—	Out of Plane回折、 In-plane回折、 など
	結晶系	—	
	格子定数	～数nm	
	結晶性	多結晶～単結晶・完全結晶	
	配向	無配向～強配向～単結晶	ロッキングカーブ測定、極点測定 など
	方位関係	単結晶基板と膜の関係	ロッキングカーブ測定、 逆格子マップなど

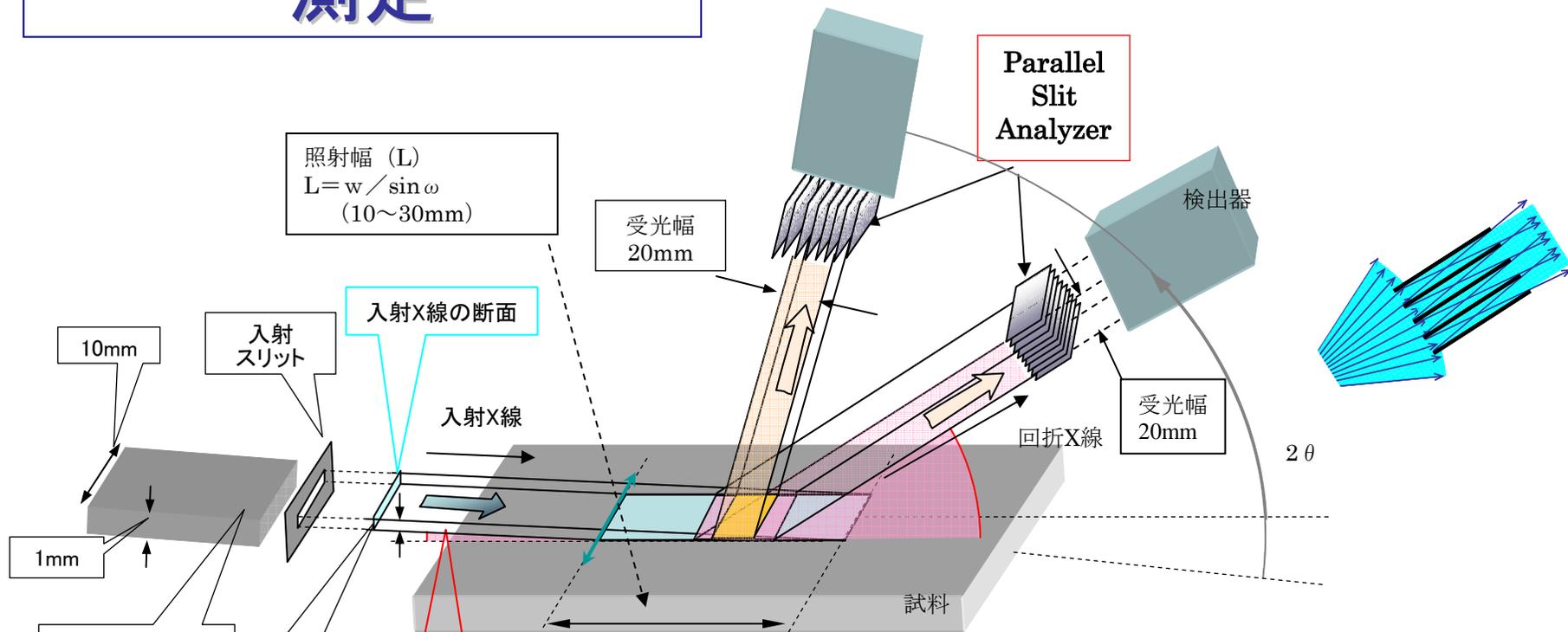
参考:リガクジャーナル vol.38-2 (2007) ”薄膜基礎講座 第1回“

# 各測定配置



# GI-XRD (薄膜法) 測定

- ・ $2\theta$  角(検出器)の動きに伴い、出射X線の幅が変わる。  
→広い出射X線幅に対して一定の分解能を作る  
受光光学素子を活用



## 入射角のおおよその目安

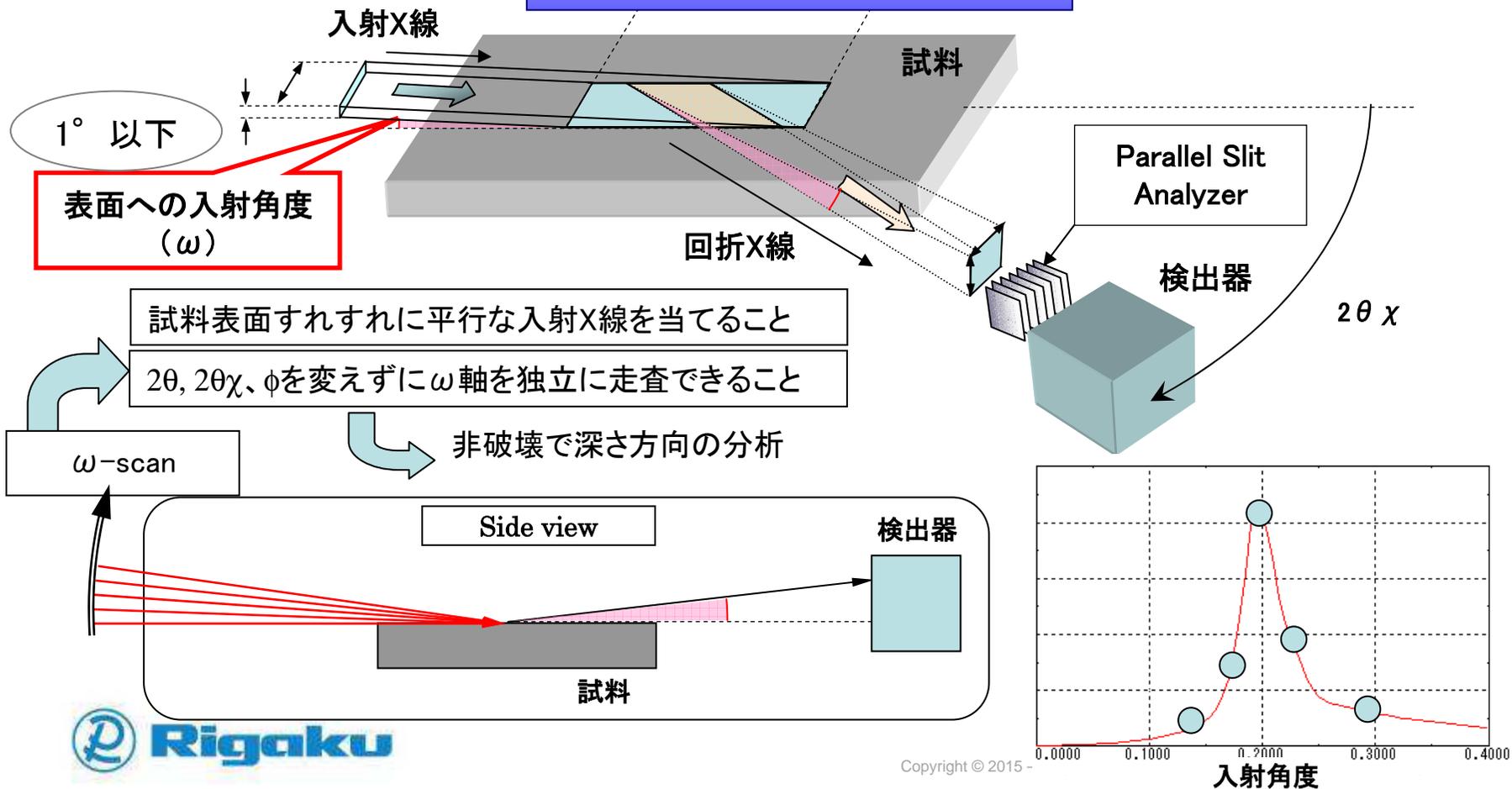
- 有機薄膜 ( $\rho \doteq 1.0\text{gr}/\text{cm}^3$ 程度)  $\Rightarrow 0.15 \sim 0.2^\circ$
- 軽元素酸化膜やSi, Alの場合 ( $\rho \doteq 2.0 \sim 4.0\text{gr}/\text{cm}^3$ 程度)  $\Rightarrow 0.25 \sim 0.3^\circ$
- 遷移金属酸化膜 (ZnOなど) 場合 ( $\rho \doteq 5.0 \sim 7.0\text{gr}/\text{cm}^3$ 付近)  $\Rightarrow 0.3 \sim 0.35^\circ$
- 遷移金属膜場合 ( $\rho \doteq 8.0 \sim 9.0\text{gr}/\text{cm}^3$ 付近)  $\Rightarrow 0.4 \sim 0.45^\circ$
- 重元素金属膜場合 ( $\rho \doteq 10 \sim 20\text{gr}/\text{cm}^3$ 付近)  $\Rightarrow 0.45 \sim 0.55^\circ$

# - In-Plane 回折測定 -

・表面に垂直な方向の情報  
⇒基板との方位、格子マッチング

・極薄膜でもS/N良く測定可能  
(厚さ ~nmオーダー)  
⇒薄くなる一方の薄膜の評価

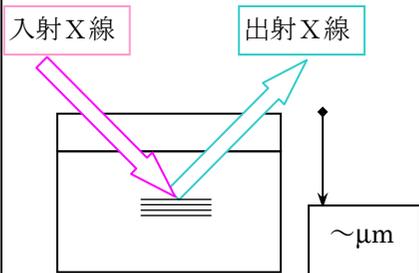
・深さ方向の解析が可能  
⇒膜厚方向の変化を非破壊で



# In-Plane回折測定-2

-他測定方法との比較-

## 通常の $\theta/2\theta$ 測定



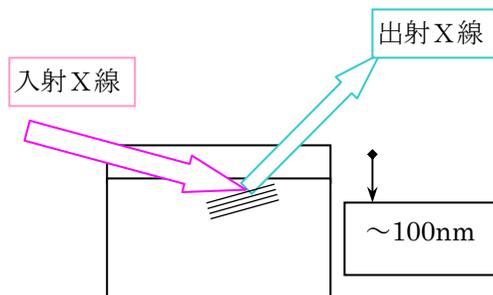
### メリット

- ・条件だしが容易

### デメリット

- ・回折に寄与する体積小
- ・一方向(積層方向)の情報のみ
- ・基板の影響大

## 薄膜法( $\theta$ 固定)



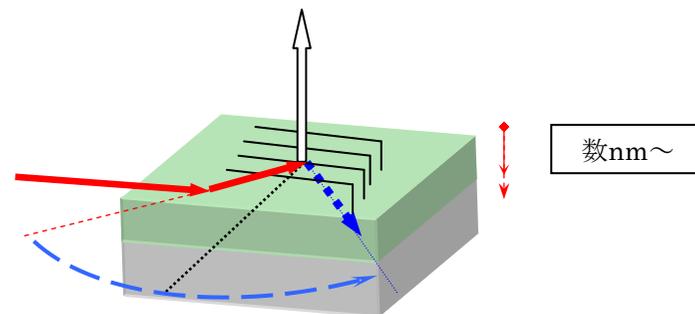
### メリット

- ・膜からの信号が比較的強い

### デメリット

- ・どの方向について観察しているか解析が極めて複雑
- ・配向膜の場合には不向(適切な方位の選択が必要)

## In-Plane測定

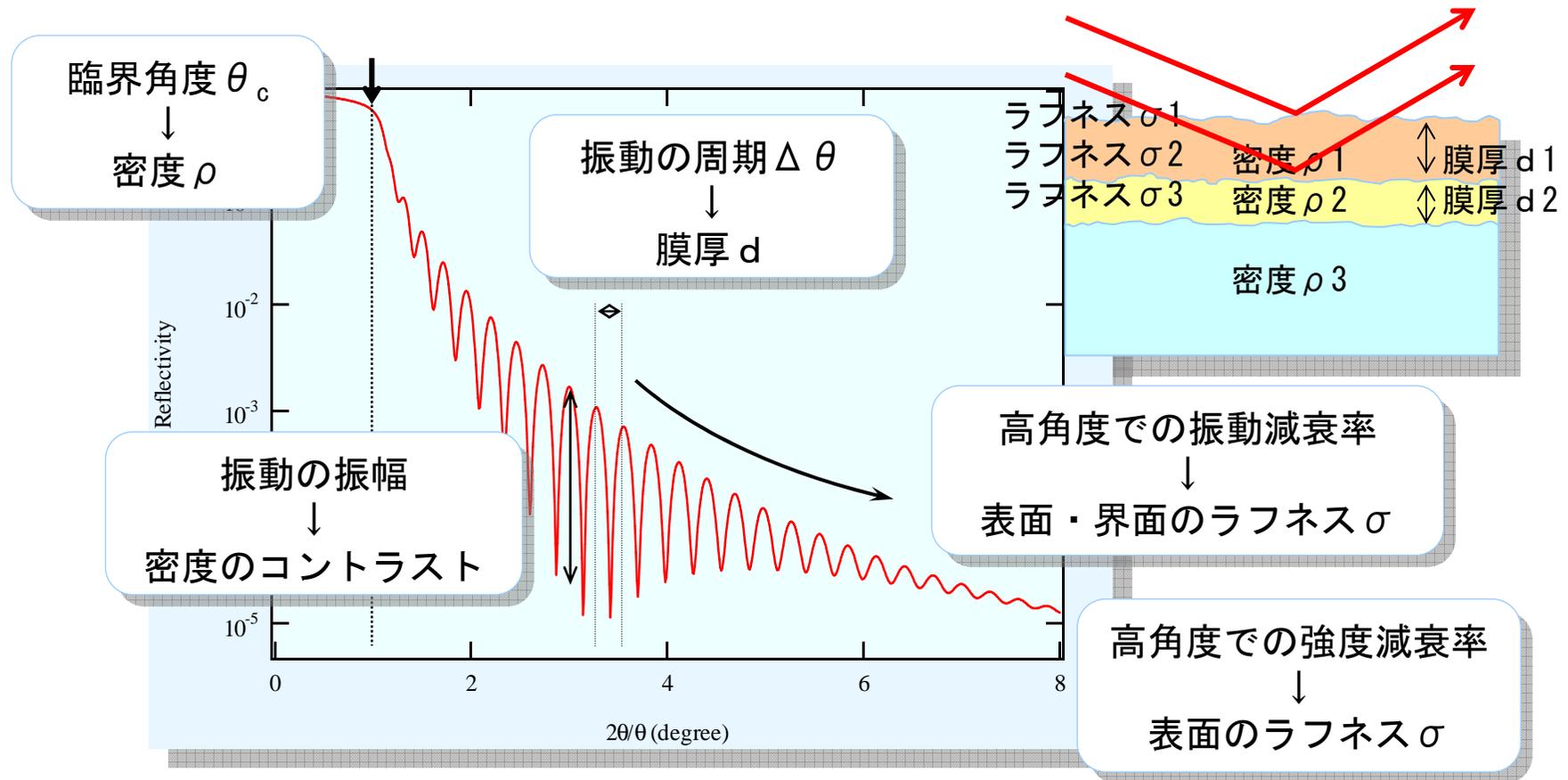


### メリット

- 極微量相の信号から同定可能!
- 深さ方向の解析から、表面析出相や界面反応相の確認、膜の歪み状態の解析も可能
- 基板の影響を避けた測定も可能!
- 界面方向の平均結晶子サイズ
- 界面面内の異方性分布

組み合わせて解析して  
格子歪/結晶子サイズの異方性、配向性...

# 反射率データの解釈



# “まとめ”に代えて

## 材料別にみた一般的な評価手段・評価項目

分類	メジャーな材料	X線回折測定							反射率測定		小角散乱測定	
		定性	結晶子	方位解析・配向性	歪	固溶体組成	格子定数	リラックス度	膜厚評価・界面評価	密度	粒子/空孔サイズ分布	
半導体エピ膜	IV族	Si, SiGe, SiC...	-	-	△	-	◎	◎	◎	◎	○	-
	III-V族	GaAs, AlGaAs, InP...	-	-	△	-	◎	◎	◎	◎	○	-
	III-N族	GaN, AlN, InN, BN...	△	-	○	△	◎	◎	◎	◎	○	-
	II-VI族	ZnO, ZnSe...	△	-	○	△	△	○	○	△	△	-
	その他	FeSi <sub>2</sub> ...	△	△	◎	△	△	△	△	△	△	-
半導体ポリ膜	poly-Si, $\mu$ c-Si...	-	○	◎	○	-	○	-	◎	◎	-	
半導体アモルファス膜	a-Si, a-SiN...	-	△	-	△	○	-	-	◎	◎	-	
バリア膜	Ta, TaN, Ti, SiN, ...	○	○	△	○	◎	△	-	○	○	-	
配線膜	Cu, Al...	△	○	◎	○	△	△	-	○	○	-	
電極膜	一般電極	CoSi <sub>2</sub> , NiSi, W, Pt, Ir...	◎	○	◎	○	△	△	△	○	○	-
	透明電極	ITO, ZnO, CdO...	○	○	◎	○	△	△	-	○	○	-
low-k		-	-	-	-	-	-	-	◎	◎	◎	
high-k	ZrO <sub>2</sub> , HfAlO <sub>x</sub> , SiON...	◎	○	△	○	○	-	-	◎	◎	-	
強誘電体膜	PZT, SBT, BST, AlN...	◎	△	◎	○	◎	△	△	○	○	-	
保護膜	DLC...	-	-	-	△	△	-	-	◎	◎	-	
有機薄膜	低分子, 高分子, 液晶	○	○	○	△	-	△	-	○	○	-	
磁性膜	media	Co, CoCrPt...	○	○	○	○	△	○	-	◎	○	-
	次世代メディア	FePt, CoPt, グラニューラ...	○	○	◎	○	△	○	-	○	○	◎
	head	NiFe/Ta...	○	○	△	○	○	△	-	◎	◎	-
	その他	MnGaAs, I <sup>+</sup> Fe...	△	○	◎	○	○	○	○	◎	◎	-
圧電結晶	LN, LT, SiO <sub>2</sub> , Langasite, AlN, BBO...	△	-	○	○	○	◎	-	△	○	-	
超伝導体	YBCO, La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> , MgB <sub>2</sub> ...	○	○	◎	○	○	○	○	△	△	-	
基板	Si, GaAs, Sap, SiC, ZnO, YSZ, STO, LSAT...	△	-	△	○	△	◎	-	△	-	-	
バルク	被覆基板 (ITO/GI)、窓材 (CaF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> )	△	△	○	-	-	-	-	△	△	-	
ナノテク材料	ナノ粒子、Photonic結晶、メソポーラス材	-	△	△	△	-	○	-	○	○	◎	

凡例：◎ 頻繁に評価する、○ よく評価する、△ 時々評価する、- 殆ど評価しない

参考：リガクジャーナル vol.38-2 (2007) ”薄膜基礎講座 第1回“