

# 大学連携研究設備ネットワーク 令和5年度 薄膜X線回折講習会 2024.01.25

東北大学 電気通信研究所 研究基盤技術センター  
技術専門職員 丹野 健徳  
eac-riec@grp.tohoku.ac.jp  
(YouTube) <https://youtu.be/qahWXnDWY9U>



# はじめに

【初歩】分析装置初歩セミナー

XRD薄膜測定基礎

熊本大学 佐藤徹哉 技術職員



- 粉末XRDと比較しながら薄膜試料の特徴やなどといった基礎・入門から、応用・測定事例までまとめられています。

- この講習会の視聴をオススメします。

<https://www.eqnet-portal.jp/eq-study/documents>

<https://youtu.be/qo9jBYNeih0>

# 参考文献の紹介



## X線構造解析

早稲田 嘉夫, 松原 英一郎  
内田老鶴圃



## 演習X線構造解析の基礎

早稲田 嘉夫, 松原 英一郎, 篠田 弘造  
内田老鶴圃  
余談ですが....

表紙画像の六方晶は学生時代に描きました

## 薄膜X線測定法 基礎講座(全8回)

リガクジャーナル38-42 (2007-2011)  
Rigakuの会員登録が必要ですが  
よくまとまっております非常に参考になる

## X線反射率法入門

桜井健次  
講談社



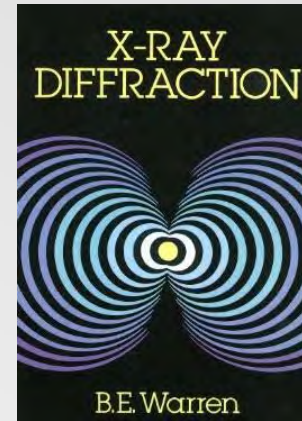
## X線散乱と放射光化学

菊田惺志  
東京大学出版



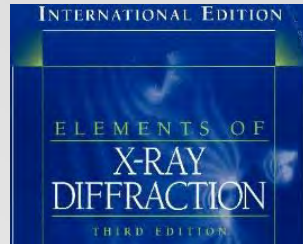
## 放射光ビームライン

光学技術入門  
日本放射光学会



## X-ray Diffraction

B. E. Warren



## Element of X-ray Diffraction

B. D. Cullity and S. R. Stock

# レジюме

- XRDの原理
  - 粉末XRDと単結晶XRD
  - 薄膜試料について
  - ラウエの法則と逆格子
  - 逆格子のシミュレーション
- 薄膜XRD装置について
  - X線管球
  - 光学系
  - ゴニオメータ
- 薄膜XRDの分類
  - ゴニオメータ配置による分類
  - 測定手法による分類
  - 非対称面の測定方法
- 薄膜XRDの測定方法
  - 試料位置調整
  - 回折ピーク位置調整
- 実際の測定例の紹介
  - 斜入射測定
  - Out-of-plane XRD
  - In-plane XRD
  - ロッキングカーブ測定
  - 逆格子マッピング
  - X線反射率測定
  - 極点図測定
- その他の測定方法
  - XRT
  - GI-SAXS
  - CTR

# レジュメ

## • XRDの原理

- 粉末XRDと単結晶XRD
- 薄膜試料について
- ラウエの法則と逆格子
- 逆格子のシミュレーション

## • 薄膜XRD装置について

- X線管球
- 光学系
- ゴニオメータ

## • 薄膜XRDの分類

- ゴニオメータ配置による分類
- 測定手法による分類
- 非対称面の測定方法

## • 薄膜XRDの測定方法

- 試料位置調整
- 回折ピーク位置調整

## • 実際の測定例の紹介

- 斜入射測定
- Out-of-plane XRD
- In-plane XRD
- ロッキングカーブ測定
- 逆格子マッピング
- X線反射率測定
- 極点図測定

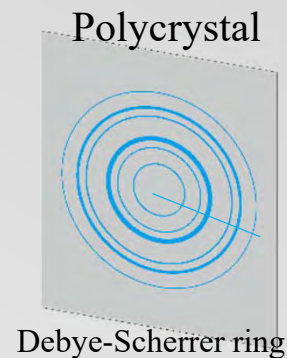
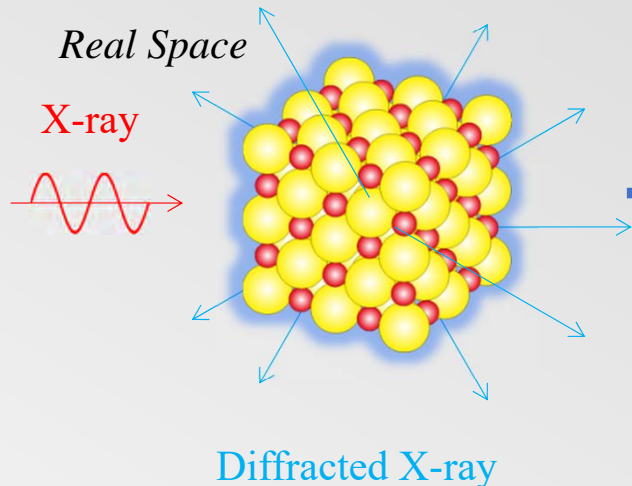
## • その他の測定方法

- XRT
- GI-SAXS
- CTR

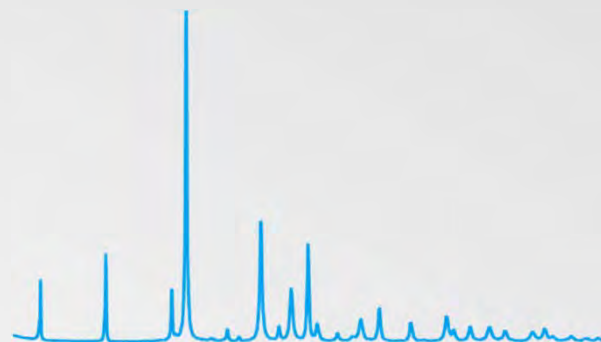


# X線回折の原理

X線の波長  $\approx$  原子サイズ  
相互作用を起こしやすい

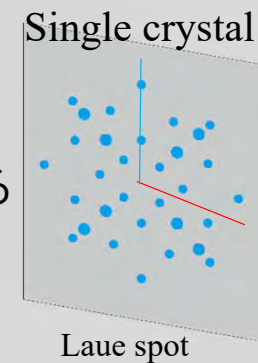


結晶構造を反映した  
XRDパターン



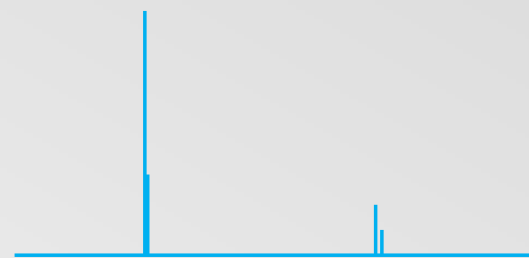
Reciprocal Space

単結晶の場合は  
スポット上に回折される



調整ができていないと  
XRDパターンが検出されない

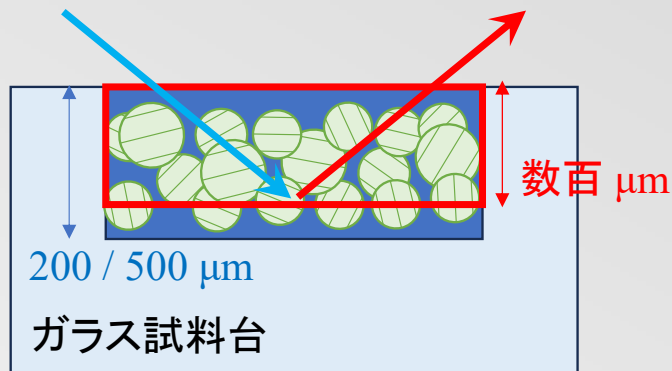
XRDパターンが検出されても  
一部の回折線のみ検出



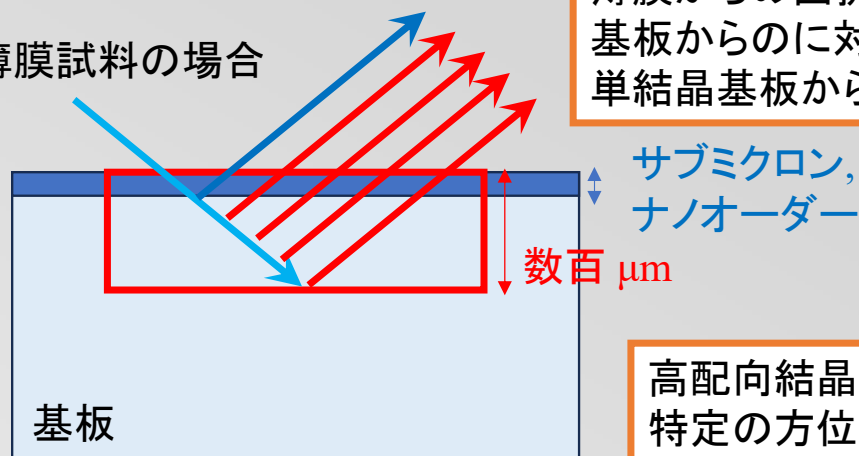
**薄膜XRDでは試料位置や  
測定軸の調整が重要**

# 薄膜試料について

粉末試料の場合



薄膜試料の場合



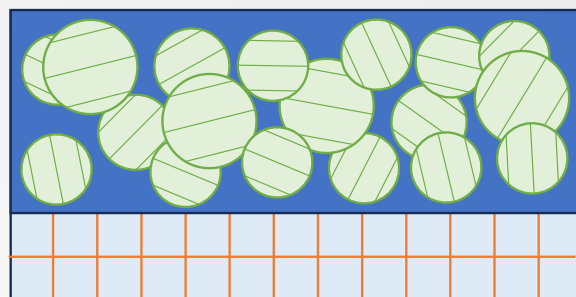
薄膜からの回折X線への寄与は  
基板からのに対して圧倒的に少ない。  
単結晶基板からの回折X線は圧倒的に強い。

高配向結晶や単結晶、エピ結晶では  
特定の方角のみでしか回折が起こらない。

Ex) 単結晶を切り出した際にミスカットがある  
Ex) SiCなどは基板から4度のオフ角  
表面方向に結晶が揃っているとは限らない

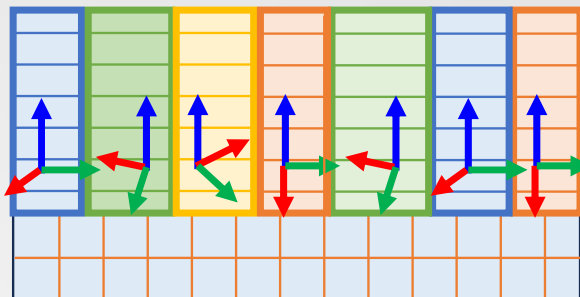
## ・バルク(多結晶)

粉末試料と同じように色々な方向  
を向いた結晶が存在  
結晶方向が特定方位に配向する  
場合もある(集合組織)



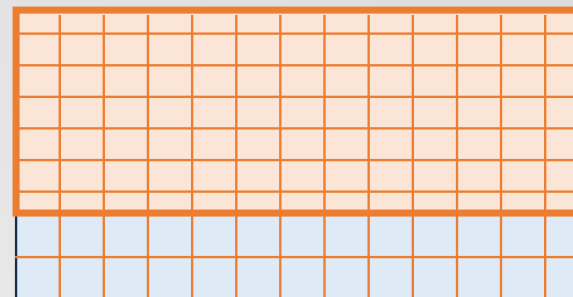
## ・高配向結晶

PVDなどでは特定方向に膜が成長  
例: fccの場合111配向, bccの場合110配向



## ・エピタキシャル結晶

単結晶基板上に結晶方位をそろえて  
他の(同じ)単結晶を成膜



# 回折強度と回折位置を表す式

$$I = |F|^2 p(LP) \frac{1}{2\mu} (1 - e^{-2\mu t / \sin \theta}) e^{-2M}$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

ブラッグの式

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a} = h\lambda$$

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{b} = k\lambda$$

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{c} = l\lambda$$

ラウエの式

粉末X線回折における回折X線強度を表す一般式。

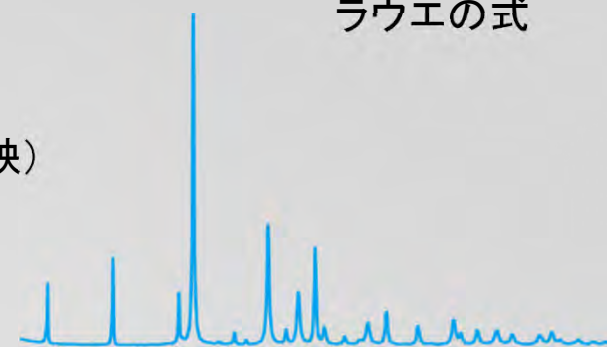
$F$ : **構造因子** (結晶構造を反映)       $p$ : 多重度因子 (結晶の対称性を反映)

$LP$ : ローレンツ偏光因子 (光学系と結晶の大きさを反映)

$1/2\mu^*(1-e^{-})$ : 吸収因子 (試料によるX線の吸収を反映)

$M$ : 温度因子 (熱振動による原子位置の変位を反映)

$f$ : **原子散乱因子** (原子がX線を散乱する能力、**原子の種類**を反映)



XRDパターン

含まれる情報

分析手法

ピーク位置

面間隔 **格子定数**

定性分析 (結晶の種類)

ピーク強度  
(消滅測)

原子座標  
原子の種類 **結晶の配向**

定量分析 (混合相の組成)  
**集合組織の解析**

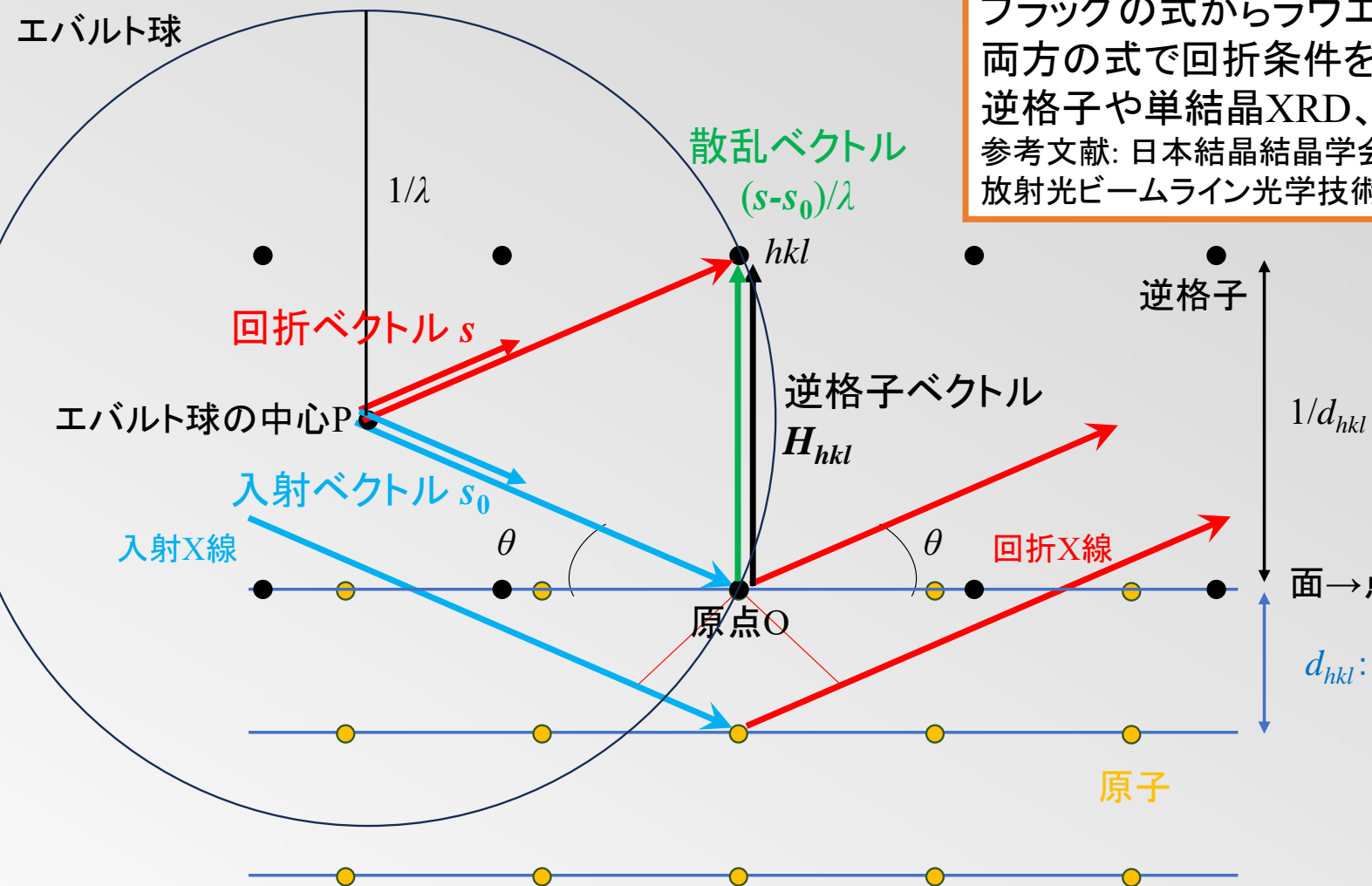
ピーク形状

**結晶性** **格子欠陥**  
**格子不整** 光学系

結晶子サイズの分析  
**格子歪、残留応力の解析**



# ラウエの式と逆格子



ブラッグの式からラウエの式が導出できる。  
 両方の式で回折条件を理解することで、  
 逆格子や単結晶XRD、薄膜XRDの理解につながる。  
 参考文献: 日本結晶結晶学会, 38, 128, (1996).  
 放射光ビームライン光学技術入門. X線散乱と放射光化学 基礎編.

$$\begin{aligned}
 (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a} &= h\lambda \\
 (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{b} &= k\lambda \\
 (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{c} &= l\lambda
 \end{aligned}$$

ラウエの式

面 → 点に変換

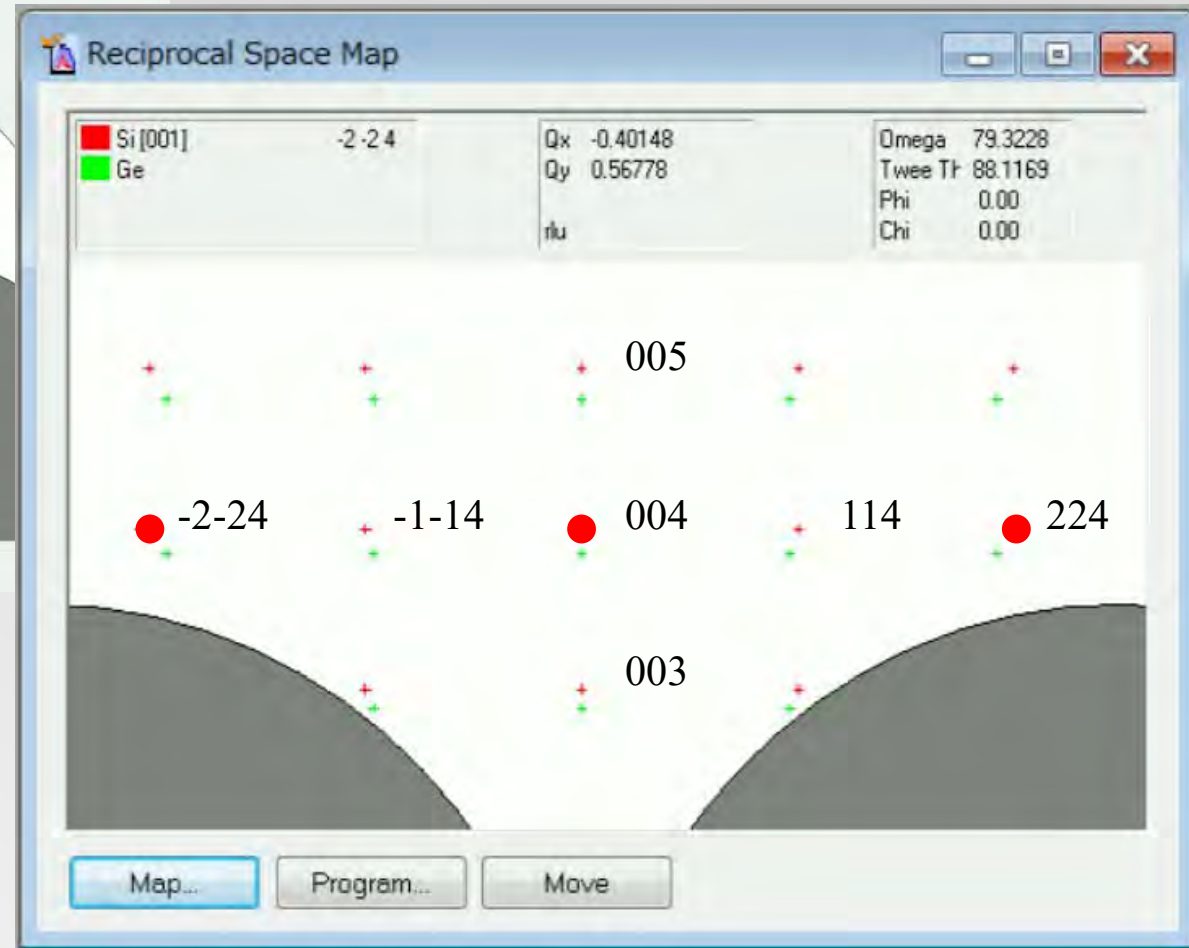
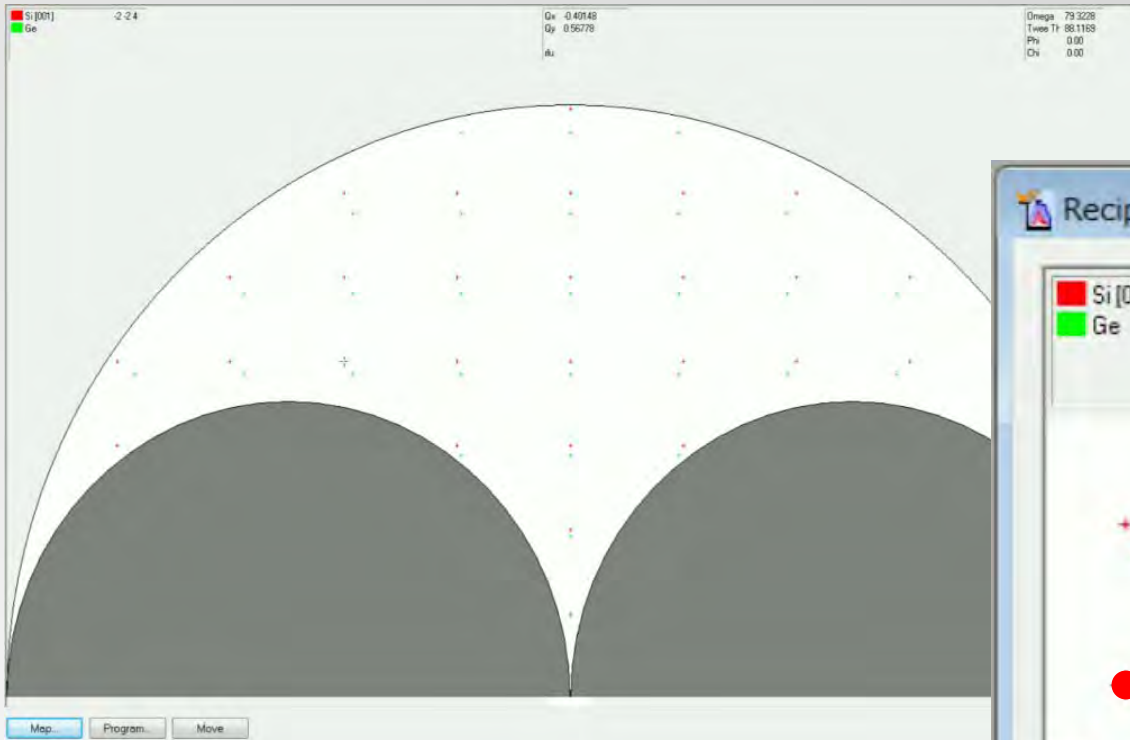
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

ブラッグの式

$d_{hkl}$ : (hkl)面間隔

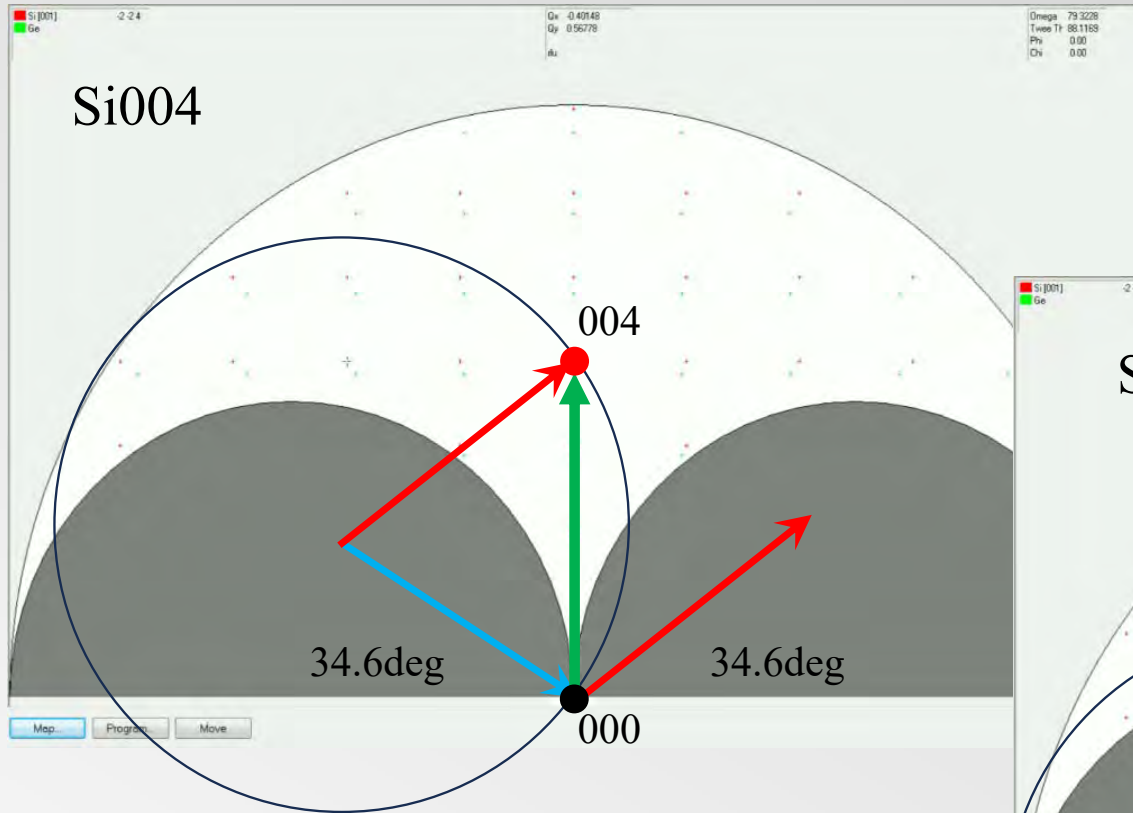
$1/d_{hkl}$

# 逆格子マップのシミュレーション

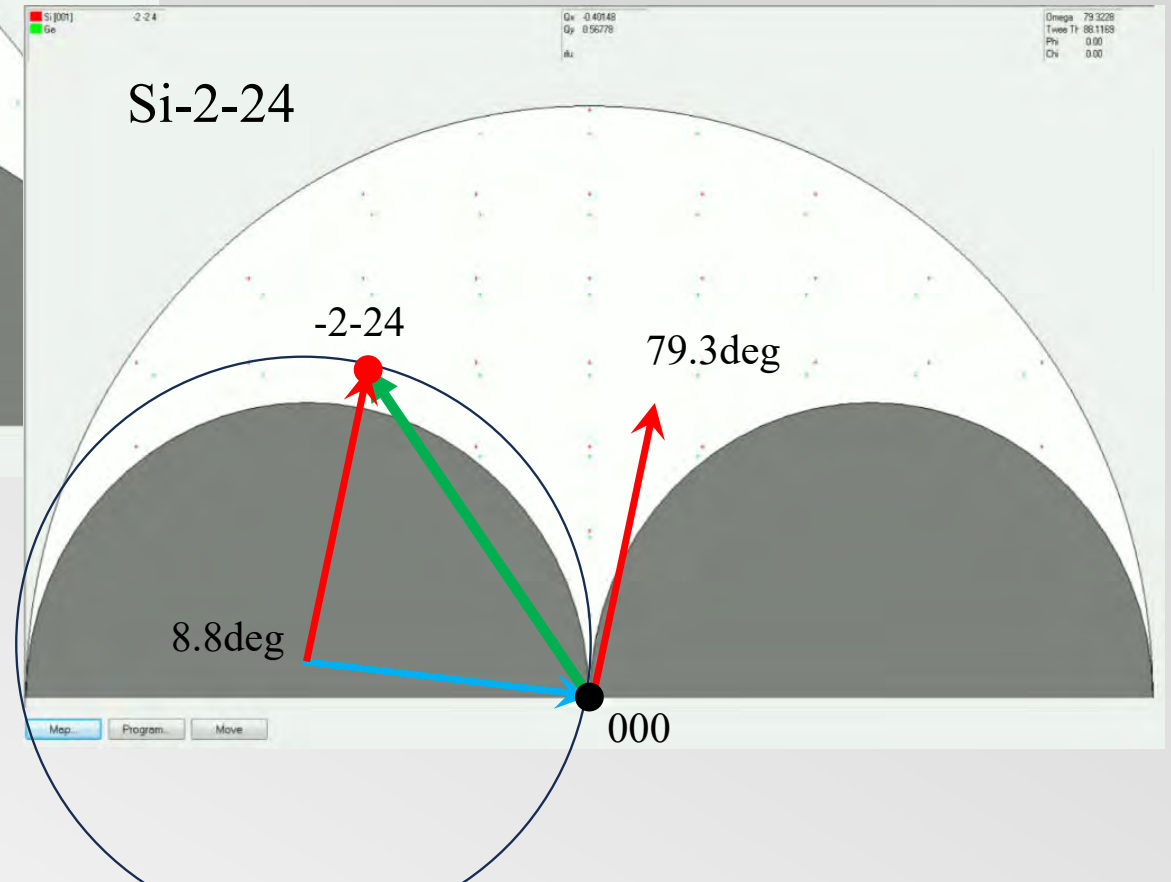


Rigaku, PANalyticalの測定ソフトウェア、Python(xrayutilities)、ReciPro(フリーソフト)などで逆格子のシミュレーションが可能。  
特にRigaku, PANalyticalの場合は逆格子点の位置に試料と検出器を移動可能。

# 逆格子マップのシミュレーション



ラウエの式を満たすように入射方向や試料を回転させて調整する。  
非対称面についても同様。



# 2つの格子面が交わる角度

- 立方晶

$$\cos \alpha = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

- 正方晶

$$\cos \alpha = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

- 六方晶

$$\cos \alpha = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2\right) \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2\right)}}$$

- 立方晶での主要な格子面の交わる角度は参考文献1に表としてまとめられているので参照
- その他の結晶系においては参考文献2の付録5を参照

参考文献1: X線構造解析

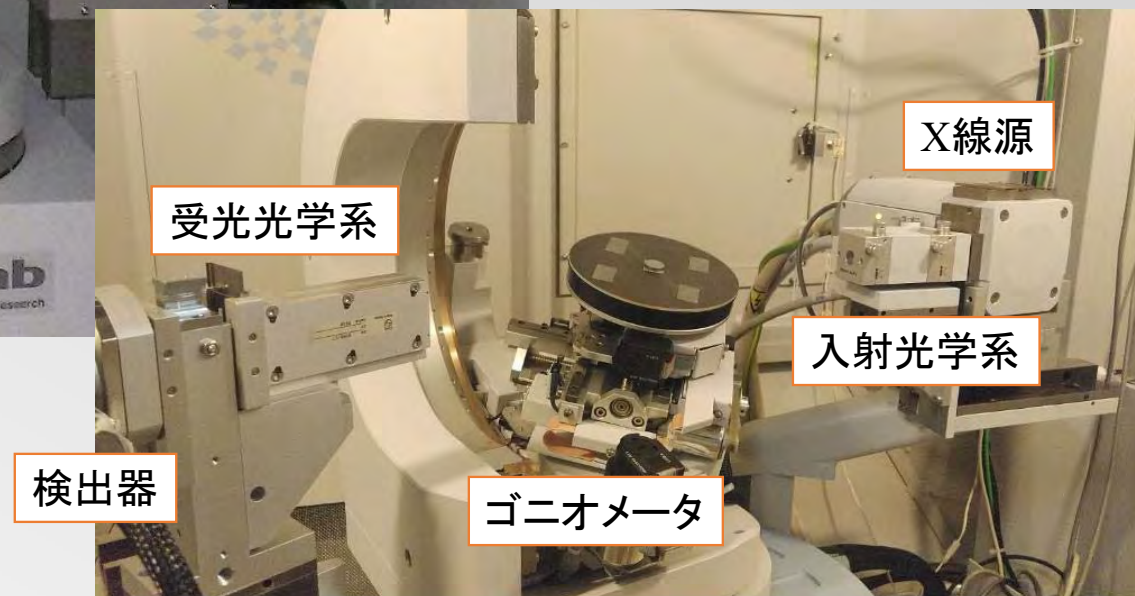
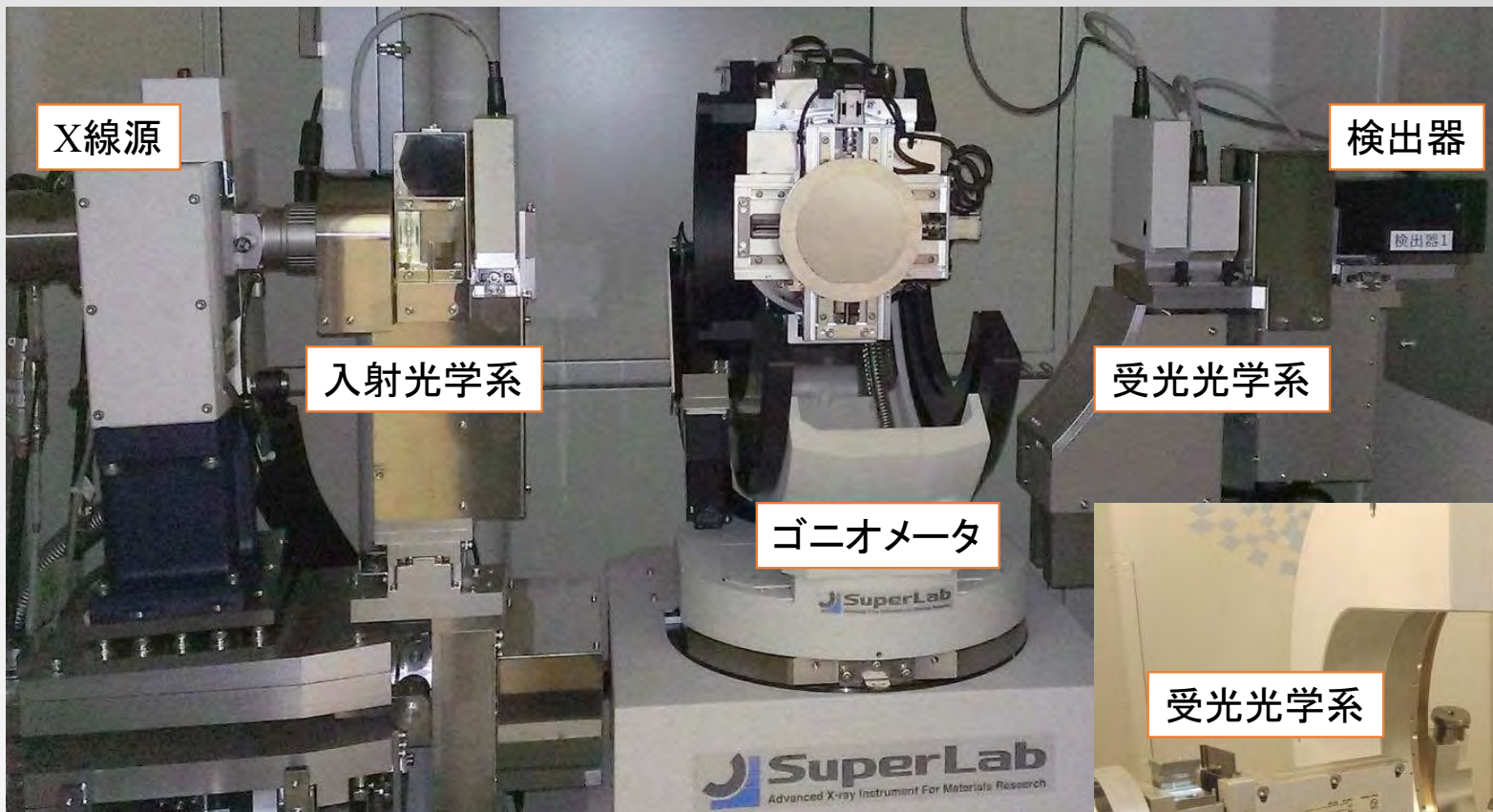
参考文献2: 演習X線構造解析の基礎

# レジュメ

- XRDの原理
  - 粉末XRDと単結晶XRD
  - 薄膜試料について
  - ラウエの法則と逆格子
  - 逆格子のシミュレーション
- **薄膜XRD装置について**
  - X線管球
  - 光学系
  - ゴニオメータ
- 薄膜XRDの分類
  - ゴニオメータ配置による分類
  - 測定手法による分類
  - 非対称面の測定方法
- 薄膜XRDの測定方法
  - 試料位置調整
  - 回折ピーク位置調整
- 実際の測定例の紹介
  - 斜入射測定
  - Out-of-plane XRD
  - In-plane XRD
  - ロッキングカーブ測定
  - 逆格子マッピング
  - X線反射率測定
  - 極点図測定
- その他の測定方法
  - XRT
  - GI-SAXS
  - CTR



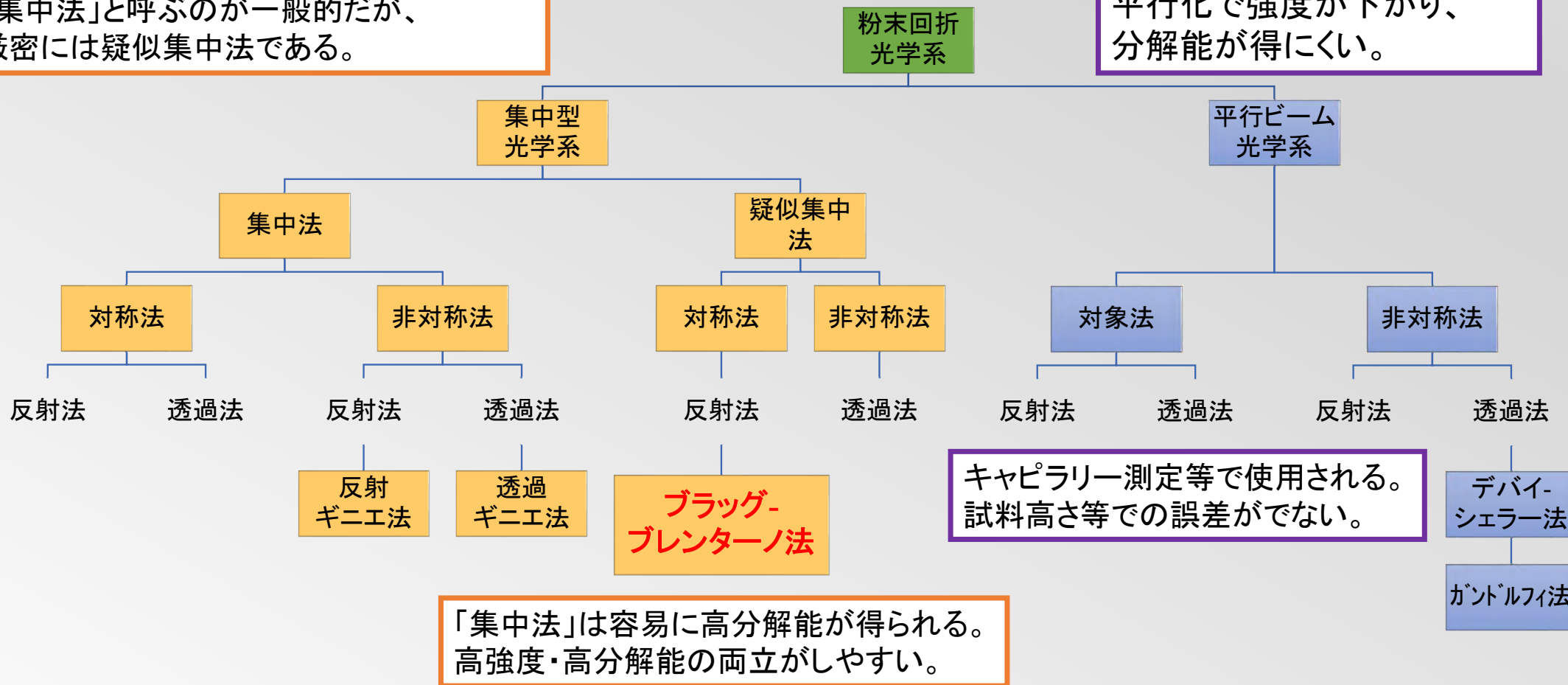
# 薄膜XRD装置について



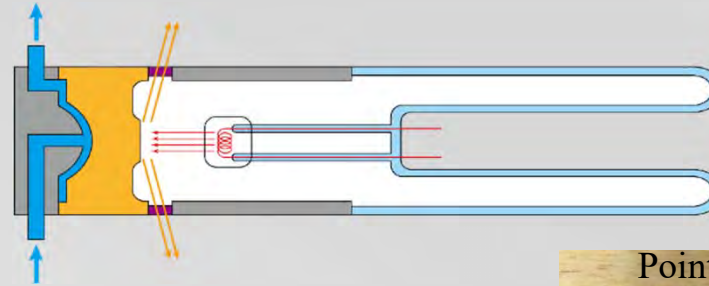
# 粉末XRD装置の場合

粉末XRD測定には**ブラッグ-ブレンターノの集中法光学系**が広く用いられる。「集中法」と呼ぶのが一般的だが、厳密には疑似集中法である。

入射角度を制御することで深さ方向の情報を得られる。平行化で強度が下がり、分解能が得にくい。

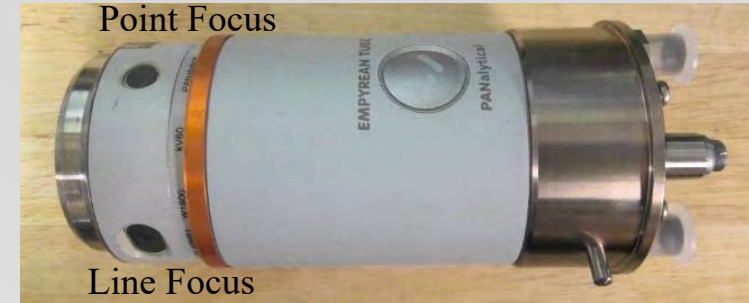


# X線源

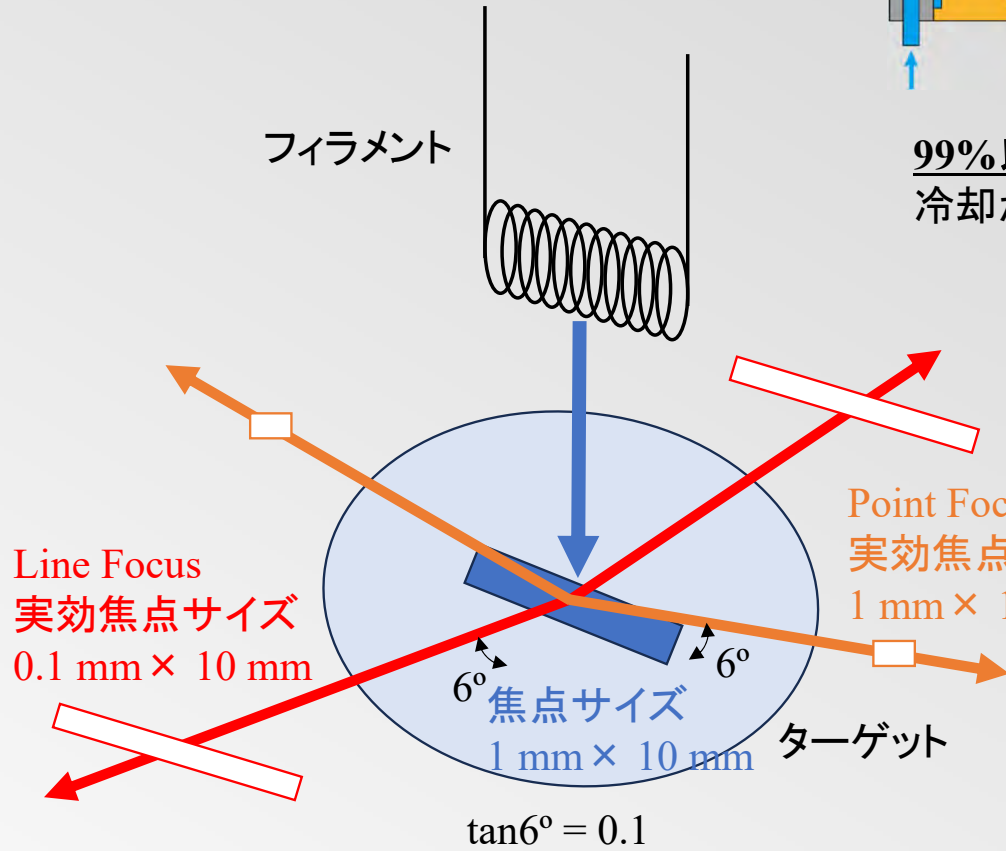


封入型X線管球

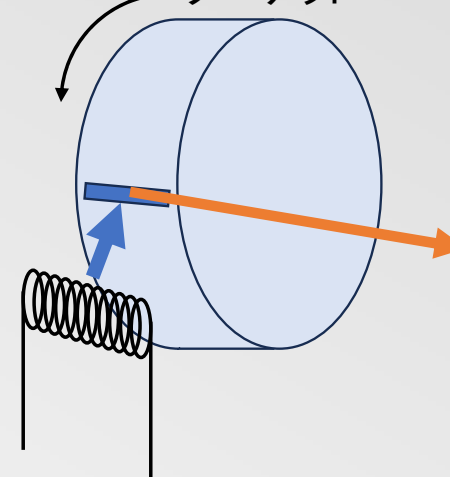
99%以上は熱になるため  
冷却が必要



回転陽極型X線管球

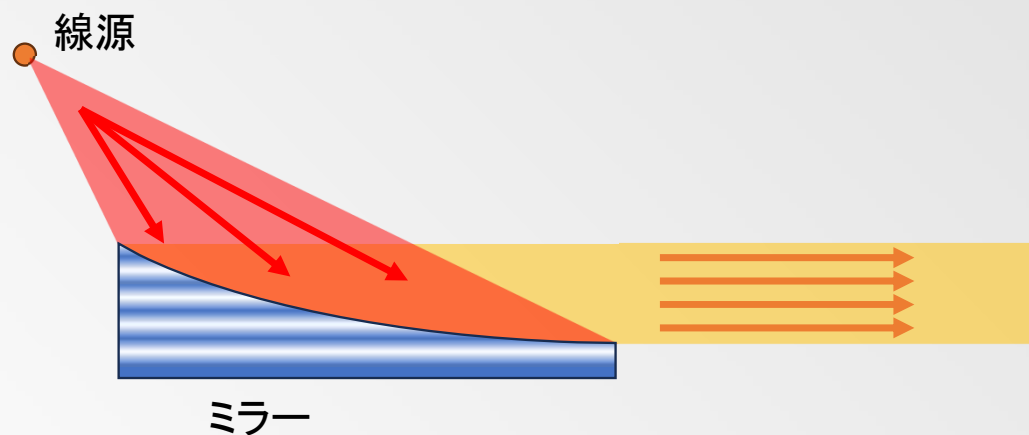


効率よくターゲットを冷却可能  
ターゲット

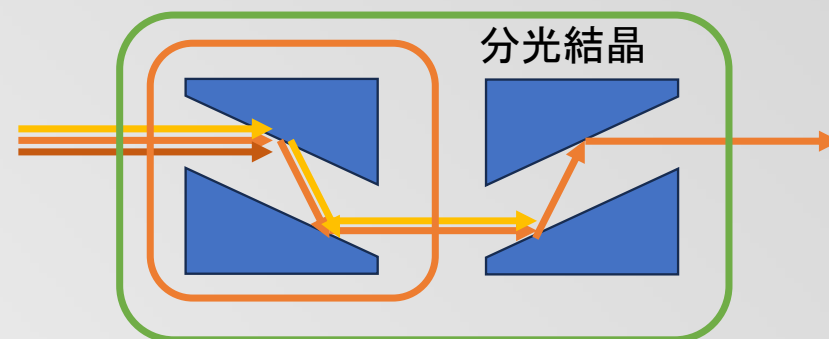


# 入射光学系

- X線源から発生する発散X線を放物線ミラーによって方向を揃えた平行X線にする。
- ミラーには密度の高い物質(Wなど)と低い物質(Siなど)の多層膜が用いられ、これらによる回折を利用してX線を平行化する。
- 入射X線には $K\alpha$  ( $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ )線と $K\beta$ 線が含まれる。ミラーを通すことで、X線の向きを揃えるだけでなく、入射X線に含まれる $K\beta$ 線の割合を低くすることができる(単色化)。
- 平行X線といっても、実際にはわずかに発散している。



- エピタキシャル試料などを測定する場合や格子定数を精密に測定したい場合などは、高分解能で測定する必要がある。
- 波長幅を低減して分解能をあげるためにはモノクロメータを使用する(同時に発散も小)。
- モノクロメータを通すことで、 $K\alpha_2$ を除去した $K\alpha_1$ 線のみ、 $K\alpha_1$ の一部のみなどと波長を切り出すことができる(単色化)。
- 加工したGeなどの単結晶を1つ用いて内部で2回回折させる2結晶系と、単結晶を2つの用いて内部で4回回折させる4結晶系がある。

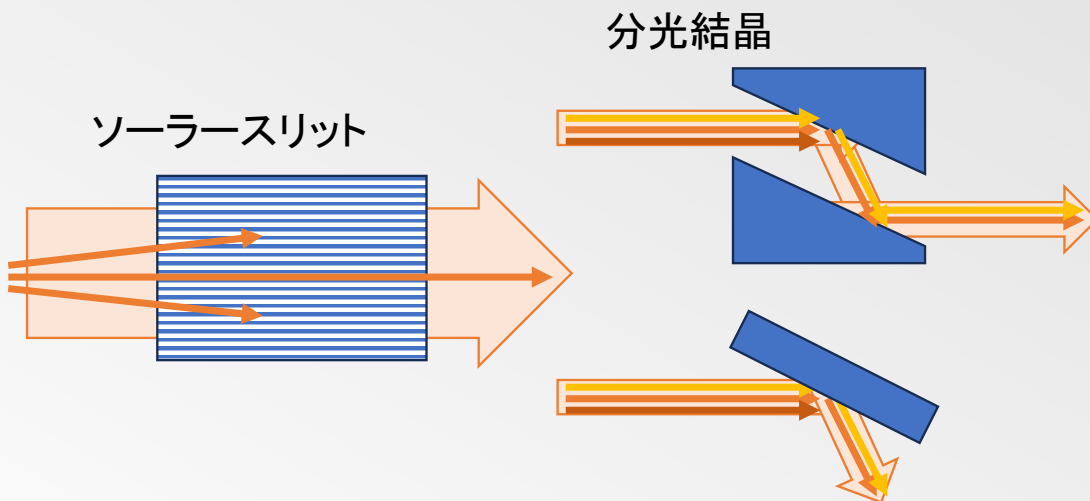


同時に強度も低下することに注意！  
2結晶系で1/20、4結晶系で1/200に強度が低下。



# 受光光学系と検出器

- 分解能を得るために受光光学系を使用する。
- スリットを細める、ソーラースリット、分光結晶を使用することで分解能を得る。
- ソーラースリットはビーム幅を広くとれるため強度的に有利。平行に並んだ平板に遮られなかったX線のみが検出され、散乱X線などが除去される。
- 分光結晶はエピタキシャル試料を測定する際など、高分解能測定に使用する。試料から蛍光X線が発生する場合にも、波長の異なる蛍光X線を除去するのに用いられる。

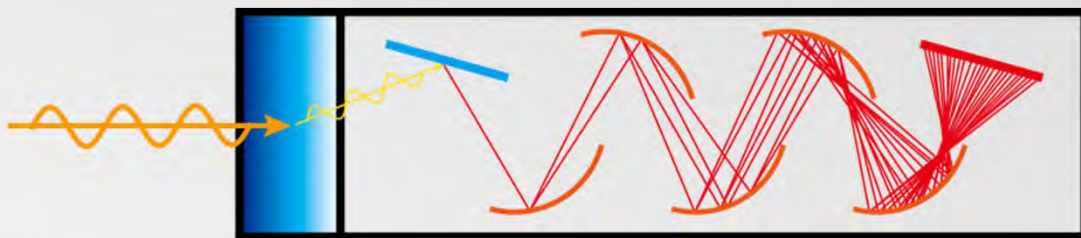
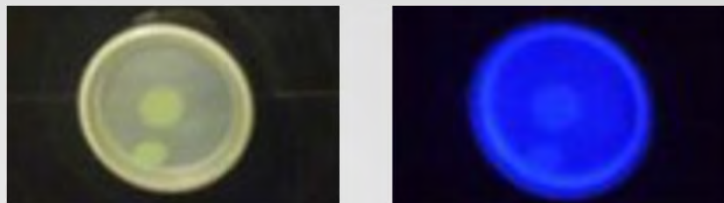


- 検出器には、シンチレーション検出器、プロポーションナル検出器や半導体などがある。
- シンチレーション検出器は、X線を蛍光物質（シンチレータ）によって微弱な可視光に変換して、さらに光電子増倍管によって電気信号に変換して検出する。
- プロポーションナル検出器は、キセノン等の希ガス中をX線が通過した際に電離された電子（一次電子）を高電圧によって加速して、さらに他のガスを電離することで多量の二次電子に増幅して電気信号として検出する。
- 半導体検出器は、半導体にX線が入射した際に電離された電子・正孔対を電気信号として検出する。この半導体検出器を集積することで二次元の位置情報・高分解能・高計数・高速測定が可能な半導体二次元検出器なども開発されている。半導体分野の発展により、広範囲を測定できる半導体二次元検出器が開発されており、近年の装置では主流になりつつある。

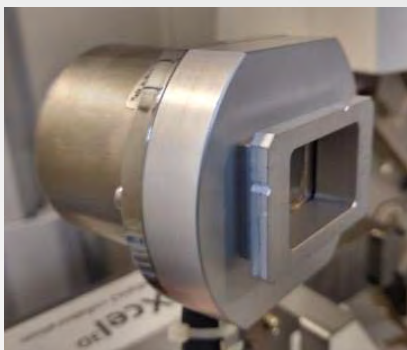


# 検出器の一例

X線照射時のシンチレータの発光



シンチレーション検出器の模式図



プロポーショナル検出器



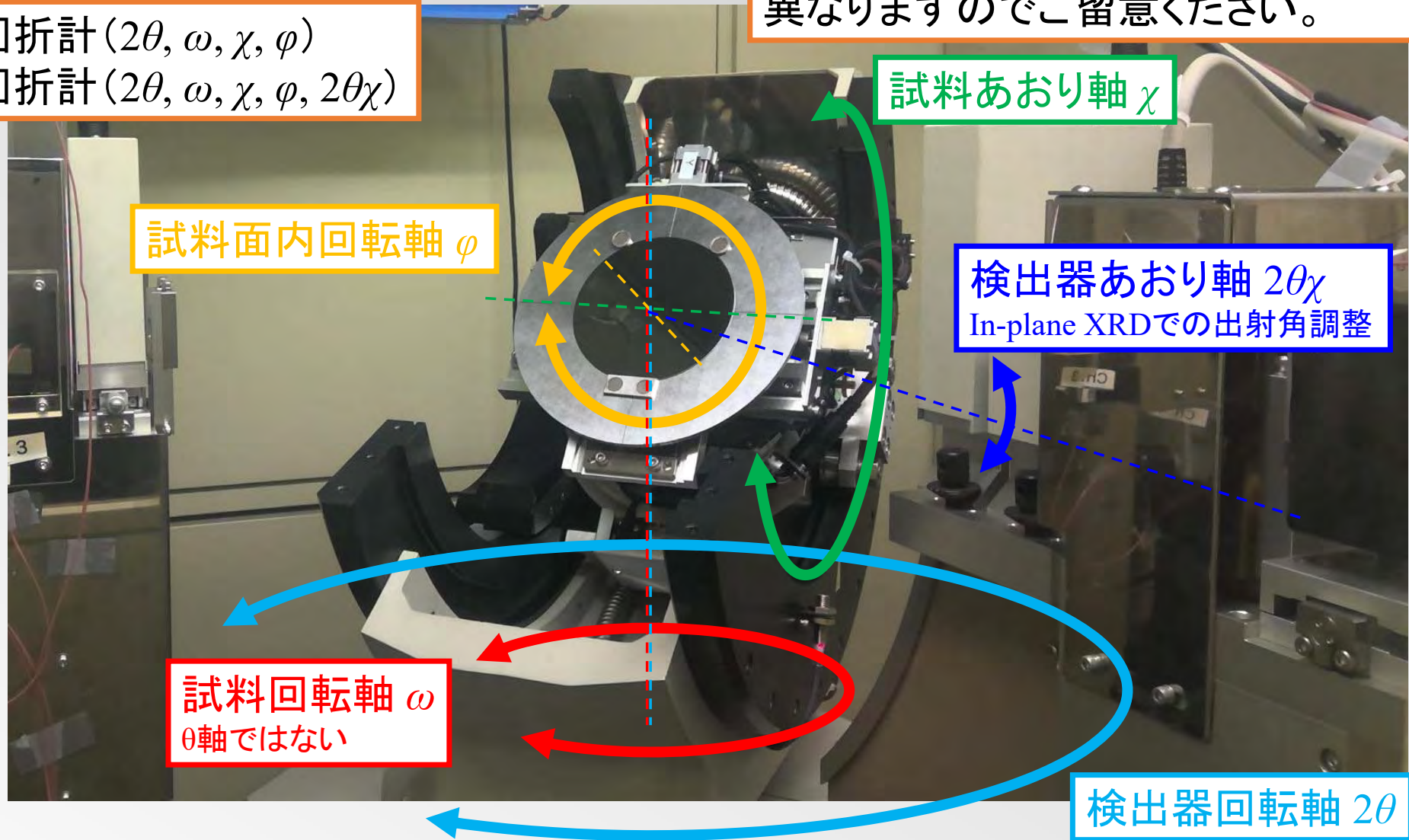
半導体二次元検出器

# ゴニオメータ

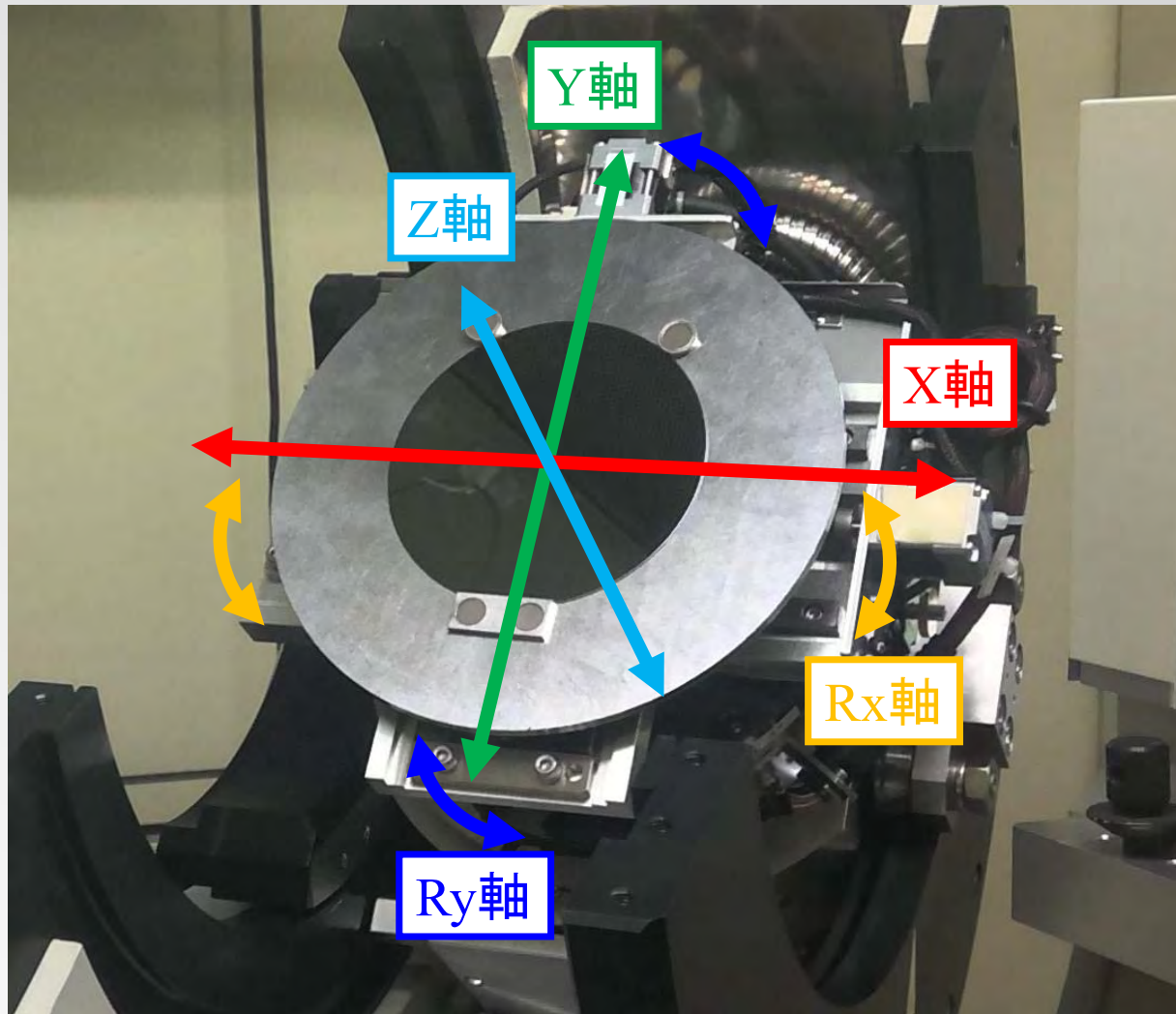
4軸回折計 ( $2\theta, \omega, \chi, \varphi$ )

5軸回折計 ( $2\theta, \omega, \chi, \varphi, 2\theta\chi$ )

装置のによってゴニオメータの軸等が異なりますのでご注意ください。



# その他の試料調整軸



X, Y軸はX線の照射位置調整  
Z軸は試料の高さ調整

In-plane XRDようにRx, Ry軸を  
有する装置もある

# レジュメ

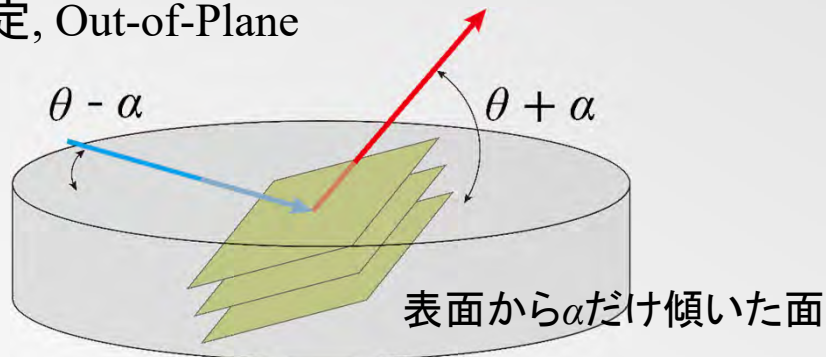
- XRDの原理
  - 粉末XRDと単結晶XRD
  - 薄膜試料について
  - ラウエの法則と逆格子
  - 逆格子のシミュレーション
- 薄膜XRD装置について
  - X線管球
  - 光学系
  - ゴニオメータ
- **薄膜XRDの分類**
  - ゴニオメータ配置による分類
  - 測定手法による分類
  - 非対称面の測定方法
- 薄膜XRDの測定方法
  - 試料位置調整
  - 回折ピーク位置調整
- 実際の測定例の紹介
  - 斜入射測定
  - Out-of-plane XRD
  - In-plane XRD
  - ロッキングカーブ測定
  - 逆格子マッピング
  - X線反射率測定
  - 極点図測定
- その他の測定方法
  - XRT
  - GI-SAXS
  - CTR



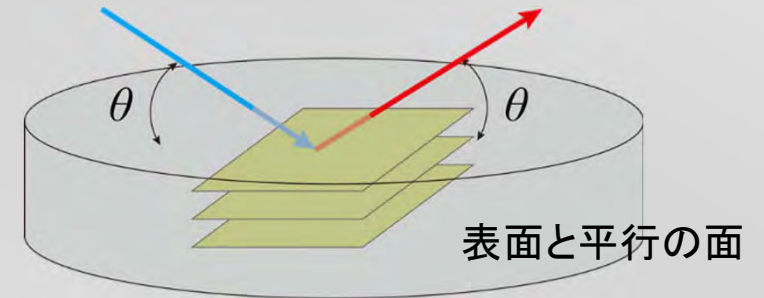
# 薄膜XRDの分類

- ゴニオメータ配置による分類
  - 透過測定 / 反射測定
  - 対称測定 / 非対称測定
    - 入射X線の角度と出射X線の角度
  - Out-of-Plane / In-Plane
    - 試料表面に対して面外 / 面内
  - 斜入射測定 (Grazing Incident)
    - 試料表面にすれすれ入射で固定

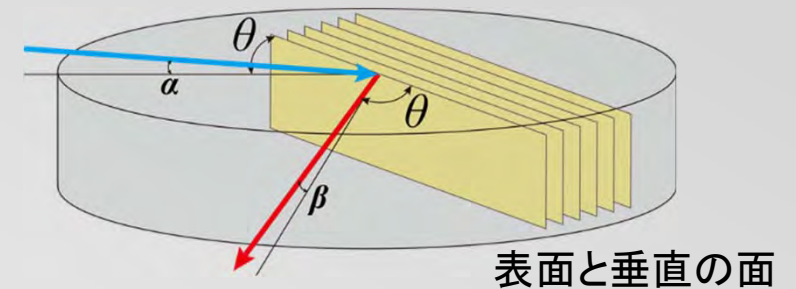
非対称測定, Out-of-Plane



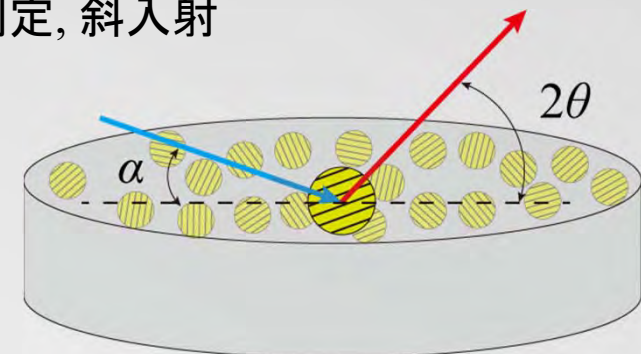
対称測定, Out-of-Plane



対称測定, In-Plane



非対称測定, 斜入射





# 薄膜XRDの分類

測定手法	スキャン軸	含まれる情報
斜入射測定 (GI XRD)	$2\theta$	定性分析, 格子定数, 結晶構造
Out-of-Plane XRD	$2\theta/\omega$	定性分析, 格子定数, 結晶構造
In-Plane XRD	$2\theta/\varphi$	定性分析, 格子定数, 結晶構造
ロッキングカーブ測定	$\omega$ (Out-of-Plane) $\varphi$ (In-Plane) $2\theta/\omega$	結晶性 膜厚, 格子歪み
逆格子マッピング	$2\theta$ - $\omega$ と $\omega$ の組合せ	結晶性, 結晶配向, 格子歪み
X線反射率測定	$2\theta/\omega$	膜厚, 密度, 界面粗さ
極点図測定	$\chi, \varphi$	結晶配向, 集合組織

これらの測定手法について  
後半では測定事例を交えつつ  
紹介する。

# 非対称面（表面から $\alpha^\circ$ 傾いた面）の測定方法

対称配置 (Co-planar geometry)  
傾き $\alpha$ をあおり軸 $\chi$ で調整

非対称配置 (Skew geometry)  
傾き $\alpha$ を試料軸 $\omega$ で調整

あおり軸  $\chi = 90^\circ - \alpha$

あおり軸  $\chi = 90^\circ$

入射角  $\theta$

出射角  $\theta$

入射角  $\theta + \alpha$

出射角  $\theta - \alpha$

検出器位置  $2\theta$   
試料回転軸  $\omega = 2\theta/2$

検出器位置  $2\theta$   
試料回転軸  $\omega = 2\theta/2 \pm \alpha$

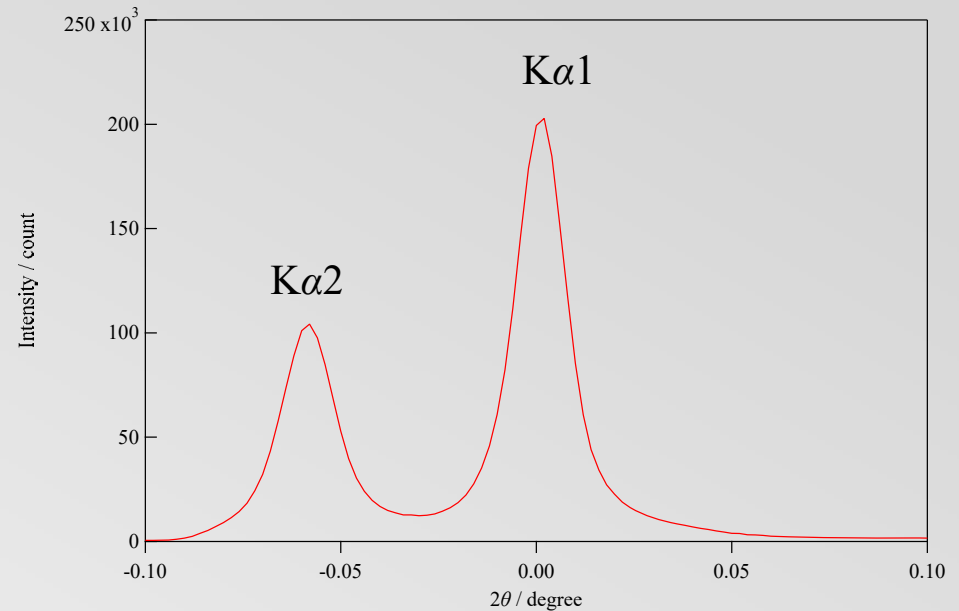
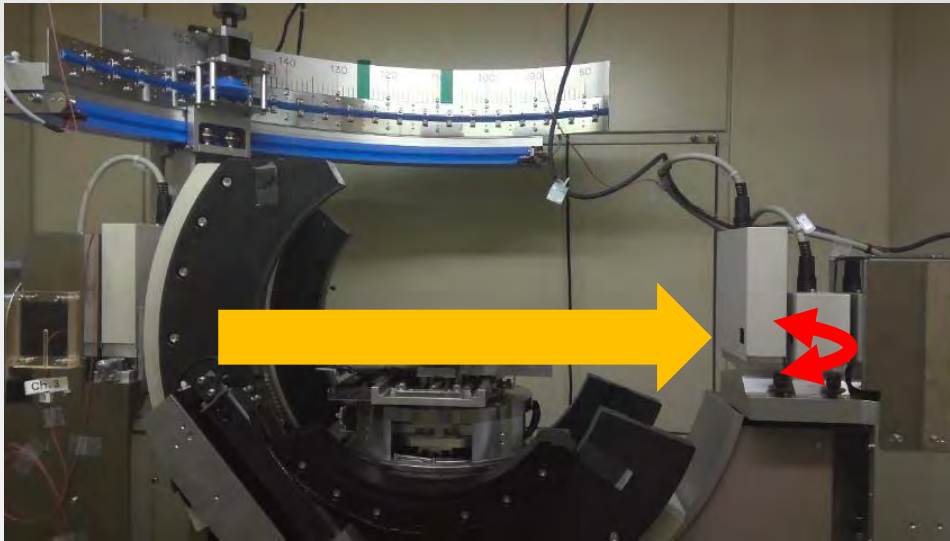
非対称面の傾いている方向に合わせて  
試料面内回転軸  $\varphi$ を回転させる

# レジューメ

- XRDの原理
  - 粉末XRDと単結晶XRD
  - 薄膜試料について
  - ラウエの法則と逆格子
  - 逆格子のシミュレーション
- 薄膜XRD装置について
  - X線管球
  - 光学系
  - ゴニオメータ
- 薄膜XRDの分類
  - ゴニオメータ配置による分類
  - 測定手法による分類
  - 非対称面の測定方法
- 薄膜XRDの測定方法
  - 試料位置調整
  - 回折ピーク位置調整
- 実際の測定例の紹介
  - 斜入射測定
  - Out-of-plane XRD
  - In-plane XRD
  - ロッキングカーブ測定
  - 逆格子マッピング
  - X線反射率測定
  - 極点図測定
- その他の測定方法
  - XRT
  - GI-SAXS
  - CTR

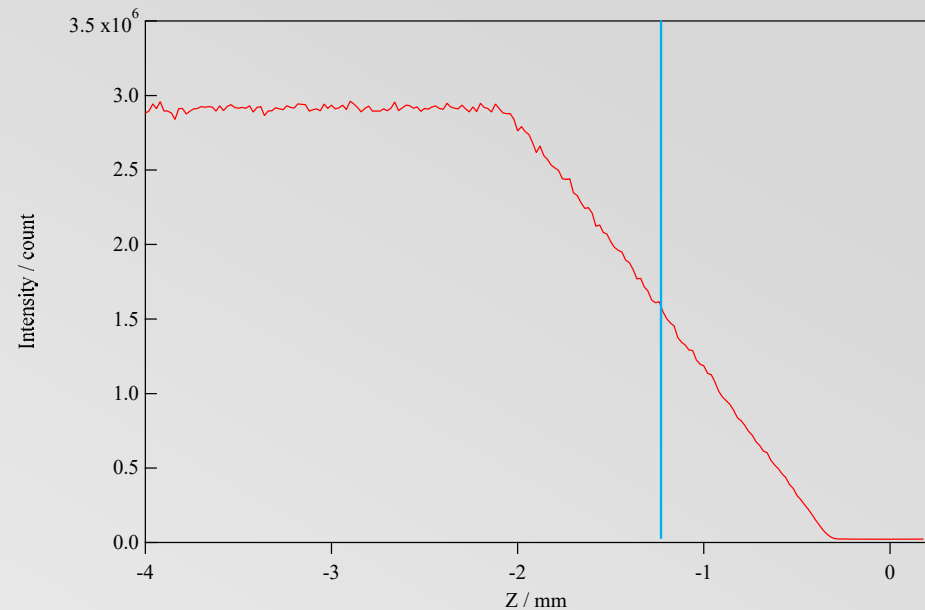
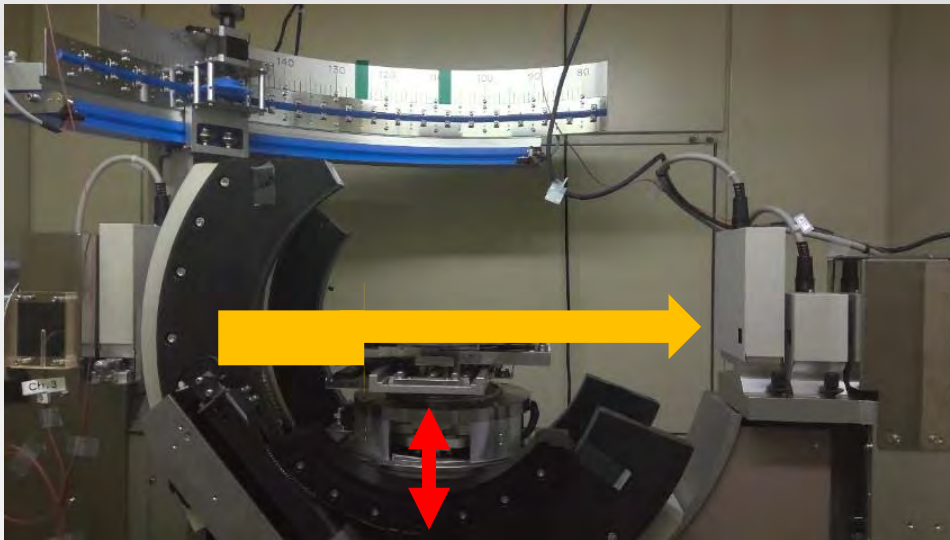
# 薄膜XRDの測定方法 ダイレクトビーム位置

In-PlaneXRDでの配置を例に



ダイレクトビームの位置を調整するために、試料をX線が当たらない位置に退避させて、 $2\theta$ 軸のスキャンを行う。  
光学系によって、 $K\alpha 1$ と $K\alpha 2$ の両方や $K\alpha 1$ のみ、 $K\alpha 1$ の一部が測定される。  
十分にエージングなどを行わないとピーク位置がずれる可能性がある。

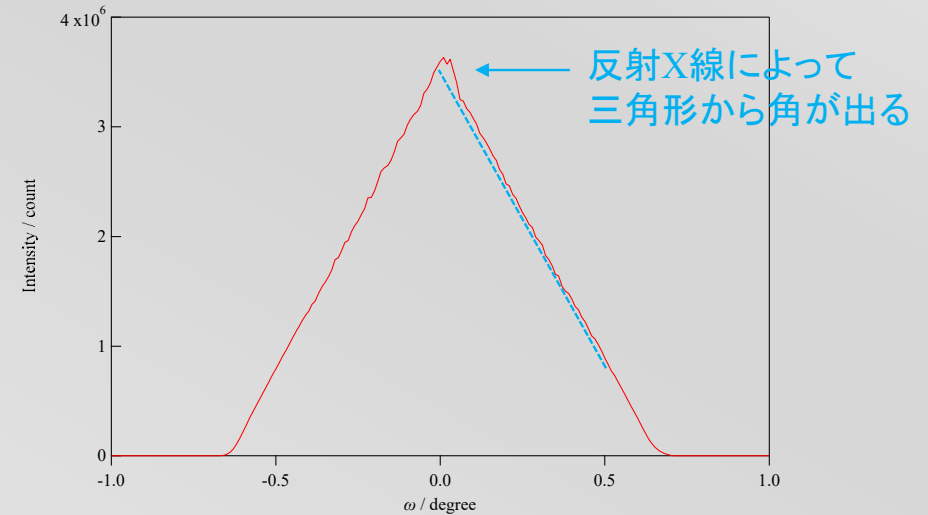
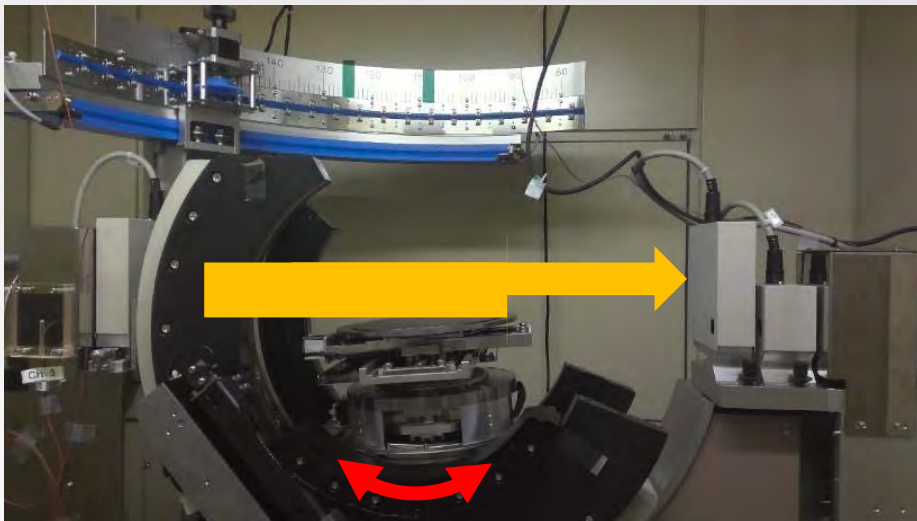
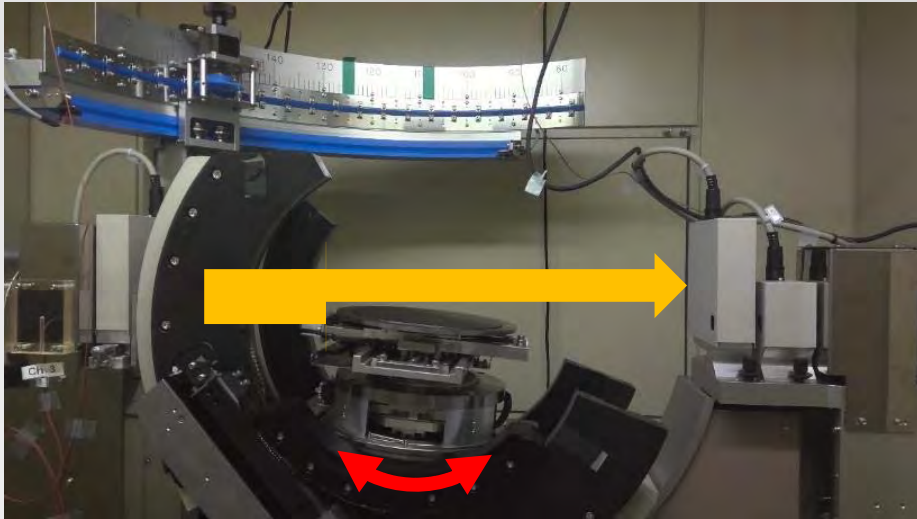
# 薄膜XRDの測定方法 試料位置(半割調整)①



試料位置を調整するために、いわゆる半割調整(高さ調整)を行う。  
試料高さを制御するZ軸のスキャンを行う。  
X線強度が半分になる位置に試料高さを調整する。



# 薄膜XRDの測定方法 試料位置(半割調整)②



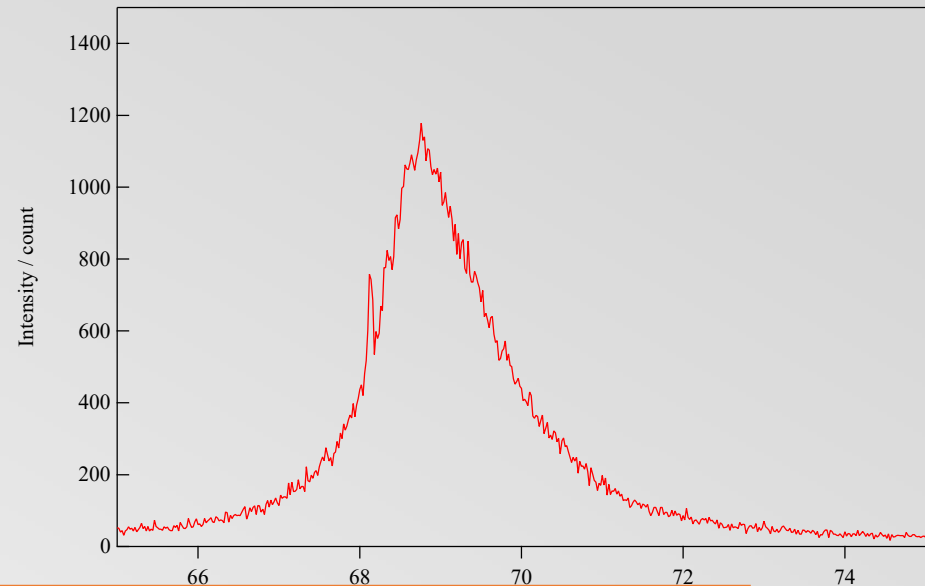
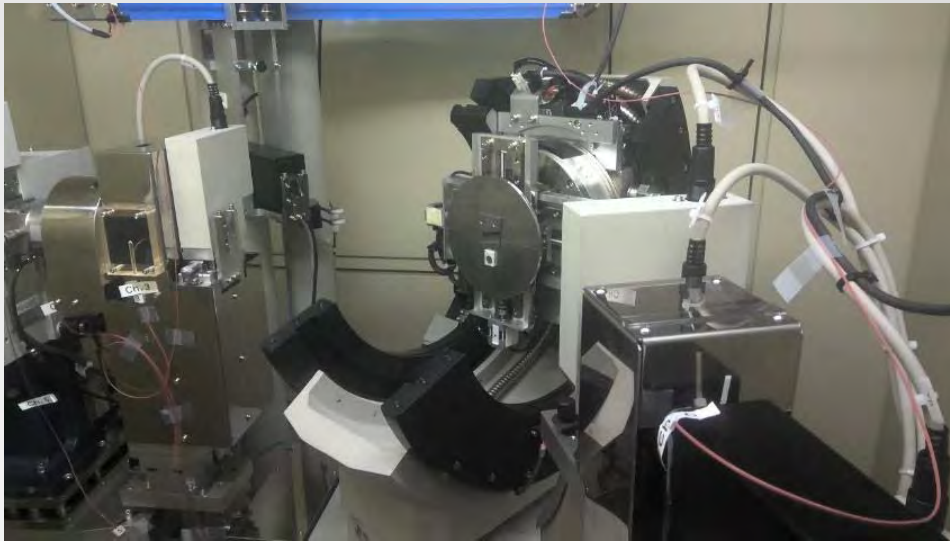
試料のミスカットなどを補整するために試料回転軸である $\omega$ 軸(In-Plane XRDでは $\chi$ 軸)のスキャンを行う。この調整で試料表面とX線ビームが平行になる。

試料位置(半割調整)①と②を繰り返すことで、試料回転の中心位置とX線ビームの中心位置が一致して、測定中にビーム照射位置が一定になる。

# 薄膜XRDの測定方法 回折ピーク位置の検索

Out-of-Plane XRDでの配置を例に

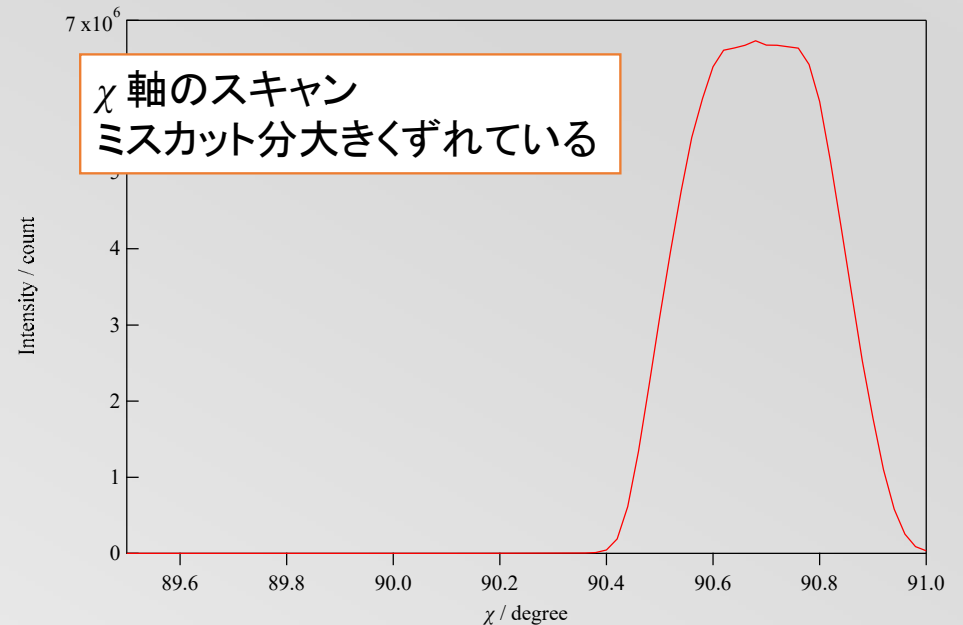
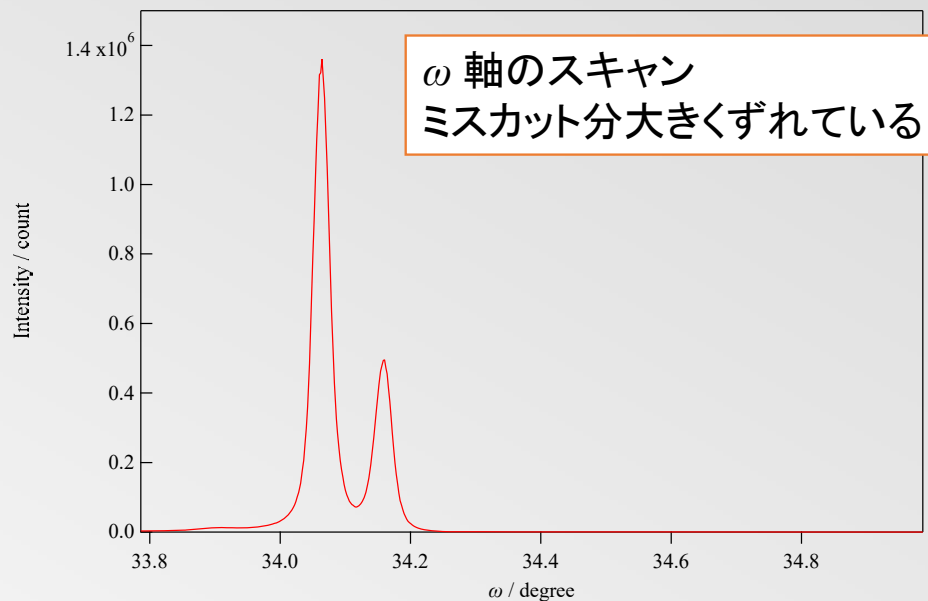
出来る限り高角側の回折ピークで  
精密な調整を行う→高分解能



受光側からソーラスリットやモノクロメータ等の光学系を外して、スリットを最大限に広げた状態で回折ピークを検索する。  
ミスカットによって試料表面に対して結晶面がわずかに傾いているため、十分な回折強度が得られないことが多い。  
回折ピーク位置をおおよそ見つけた後により精密な調整を行う。

# 薄膜XRDの測定方法 回折ピーク位置の精密化①

Out-of-Plane XRDでの配置を例に

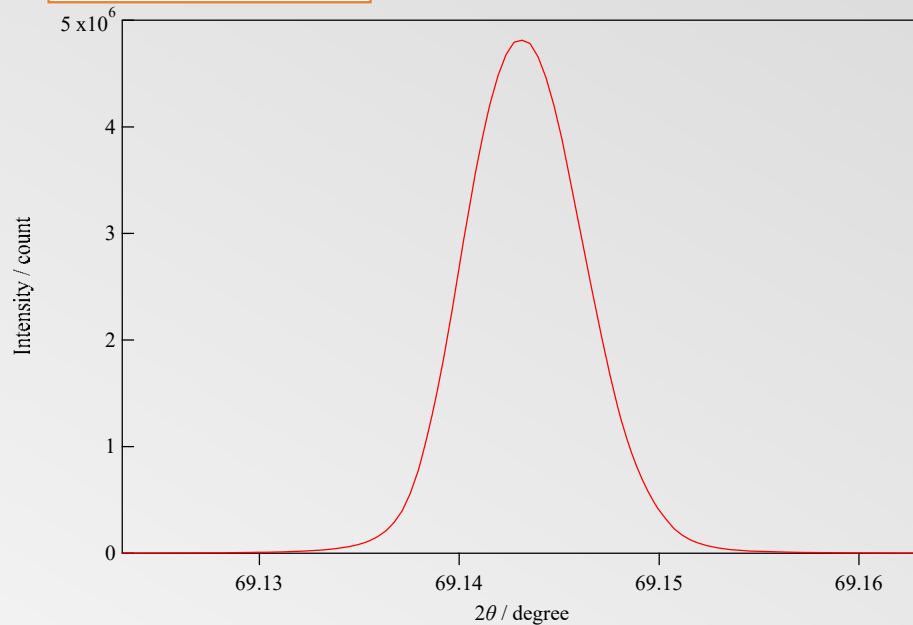


ミスカットによって試料表面に対して結晶面がわずかに傾いているため、検出器 $2\theta$ を固定して、試料回転軸である $\omega$ 軸のスキャンを行う。  
また、回折ベクトルが水平面と一致するようにBragg反射の最適化を行う。  
測定ソフトによって専用の調整プログラムが用意されている場合がある。  
垂直方向の受光スリットを狭めて試料あり軸である $\chi$ 軸のスキャンを行う。

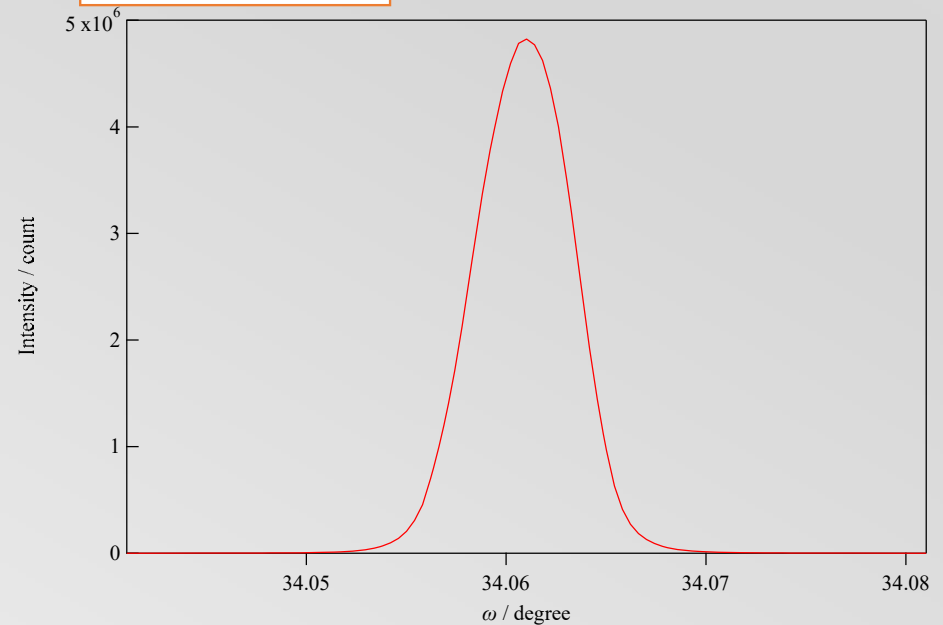
# 薄膜XRDの測定方法 回折ピーク位置の精密化②

Out-of-Plane XRDでの配置を例に

$2\theta$  軸のスキャン



$\omega$  軸のスキャン



受光側にソーラスリットやモノクロメータ等の光学系を入れて、検出器位置  $2\theta$  のスキャンを行う。その後、検出器位置  $2\theta$  を固定して、試料回転軸である  $\omega$  軸のスキャンを行う。 $\omega$  が  $2\theta$  の  $1/2$  になるようにオフセットを行えば回折ピーク位置の精密な調整は完了である。

In-Plane XRDの場合Rx軸やRy軸の調整を行える装置もある。

# レジュメ

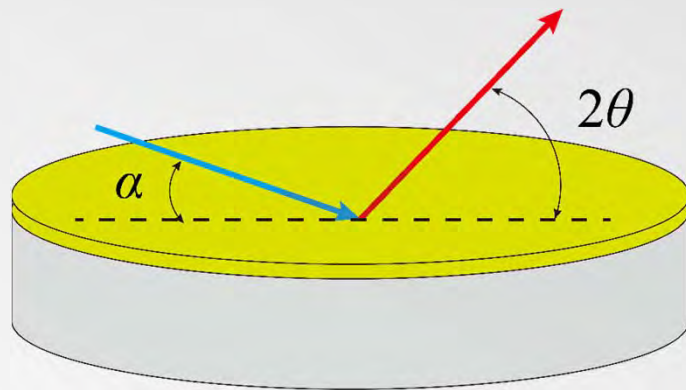
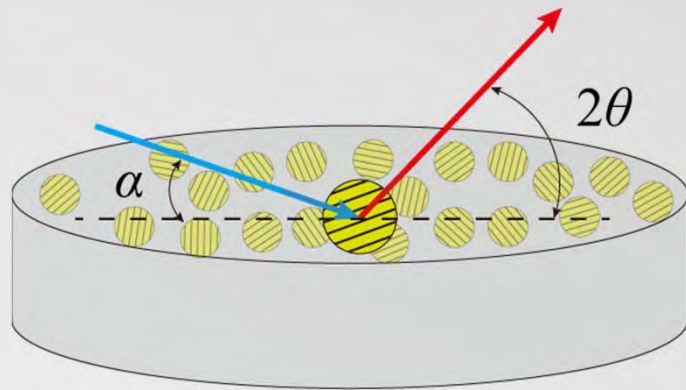
- XRDの原理
  - 粉末XRDと単結晶XRD
  - 薄膜試料について
  - ラウエの法則と逆格子
  - 逆格子のシミュレーション
- 薄膜XRD装置について
  - X線管球
  - 光学系
  - ゴニオメータ
- 薄膜XRDの分類
  - ゴニオメータ配置による分類
  - 測定手法による分類
  - 非対称面の測定方法
- 薄膜XRDの測定方法
  - 試料位置調整
  - 回折ピーク位置調整
- **実際の測定例の紹介**
  - 斜入射測定
  - **Out-of-plane XRD**
  - **In-plane XRD**
  - ロッキングカーブ測定
  - 逆格子マッピング
  - X線反射率測定
  - 極点図測定
- **その他の測定方法**
  - XRT
  - GI-SAXS
  - CTR



# 薄膜XRDの分類

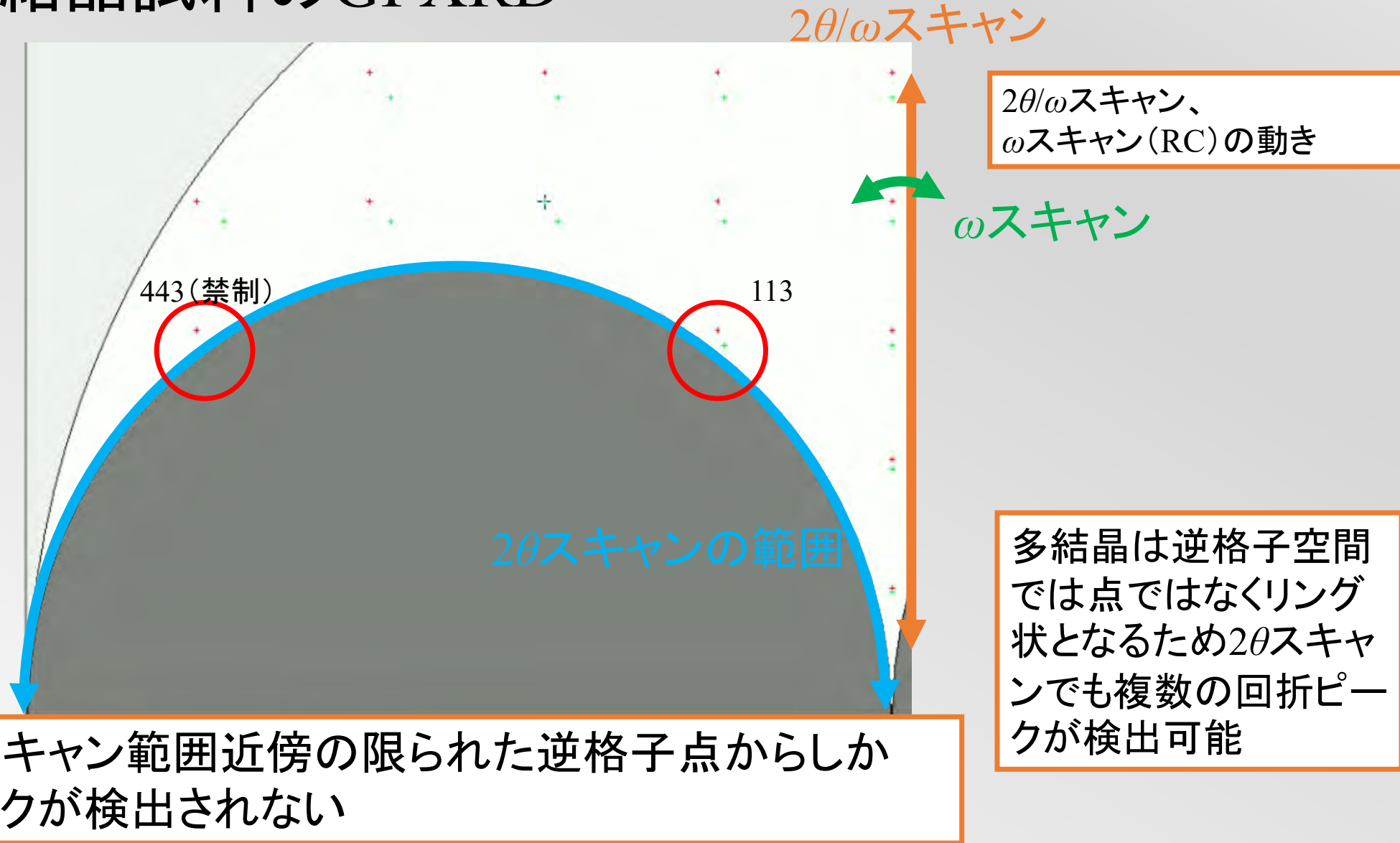
測定手法	スキャン軸	含まれる情報
斜入射測定 (GI XRD)	$2\theta$	定性分析, 格子定数, 結晶構造
Out-of-Plane XRD	$2\theta/\omega$	定性分析, 格子定数, 結晶構造
In-Plane XRD	$2\theta/\varphi$	定性分析, 格子定数, 結晶構造
ロッキングカーブ測定	$\omega$ (Out-of-Plane) $\varphi$ (In-Plane) $2\theta/\omega$	結晶性 膜厚, 格子歪み
逆格子マッピング	$2\theta$ - $\omega$ と $\omega$ の組合せ	結晶性, 結晶配向, 格子歪み
X線反射率測定	$2\theta/\omega$	膜厚, 密度, 界面粗さ
極点図測定	$\chi, \varphi$	結晶配向, 集合組織

# GI(Grazing Incidence) XRD(斜入射測定法)

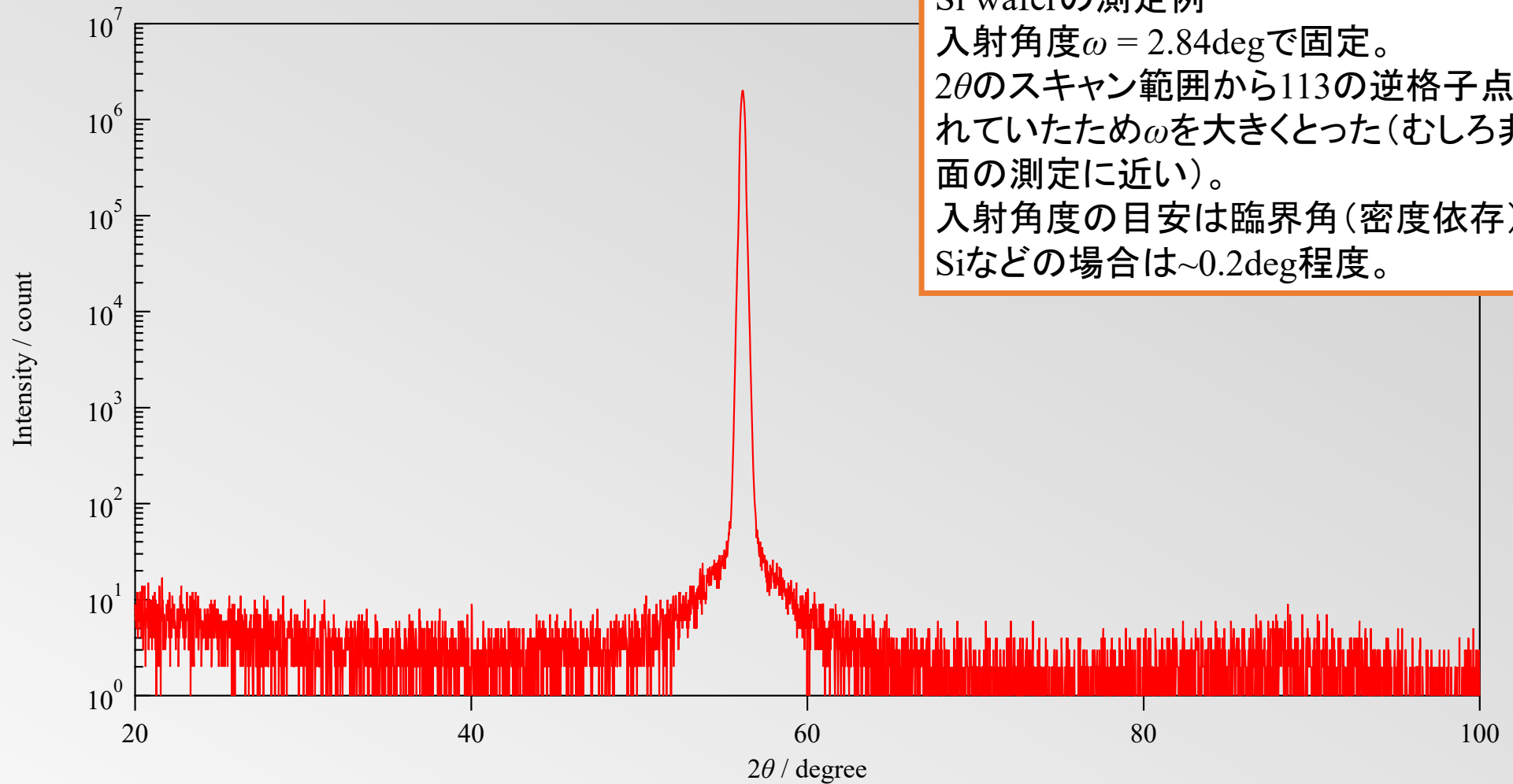


- 入射角度 $\alpha$ を固定して $2\theta$ のみスキャン。
- 入射角度によってX線の侵入深さが変わる。
- 入射角度が小さいほど侵入深さが浅くなり、試料表面の情報が得られる。
- バルク表面の測定に用いられる。  
高配向結晶や単結晶には不向き。
  - 酸化物層
  - 反応層(窒化、炭化、メッキなど)
  - 多結晶薄膜(ガラス状のスパッタ膜など)
  - etc.

# 単結晶試料のGI XRD



# GI XRDの測定例



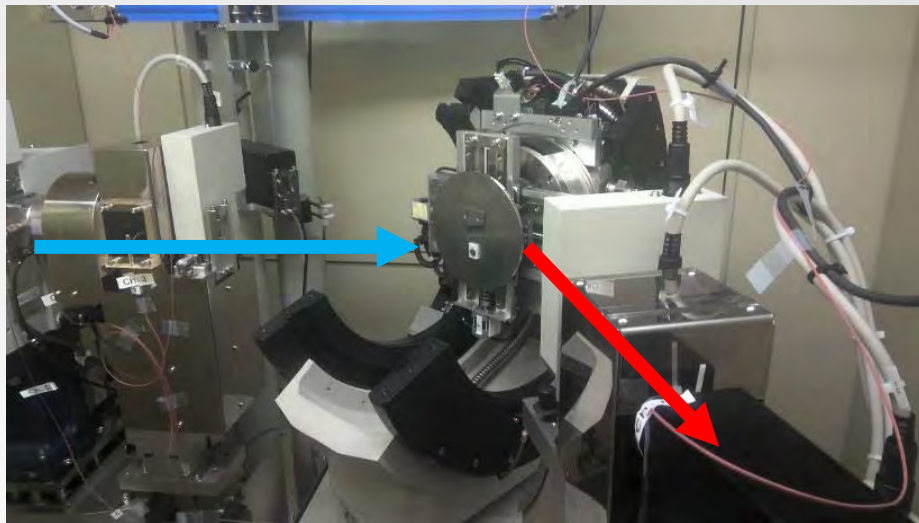
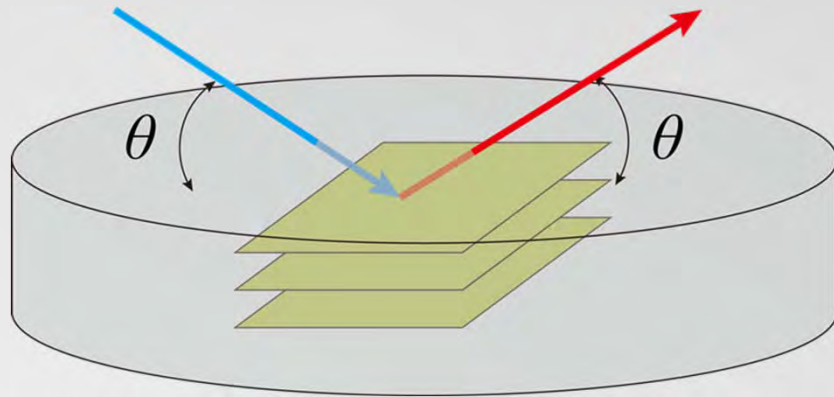
## Si waferの測定例

入射角度 $\omega = 2.84\text{deg}$ で固定。

$2\theta$ のスキャン範囲から113の逆格子点が離れていたため $\omega$ を大きくとった(むしろ非対称面の測定に近い)。

入射角度の目安は臨界角(密度依存)程度。Siなどの場合は $\sim 0.2\text{deg}$ 程度。

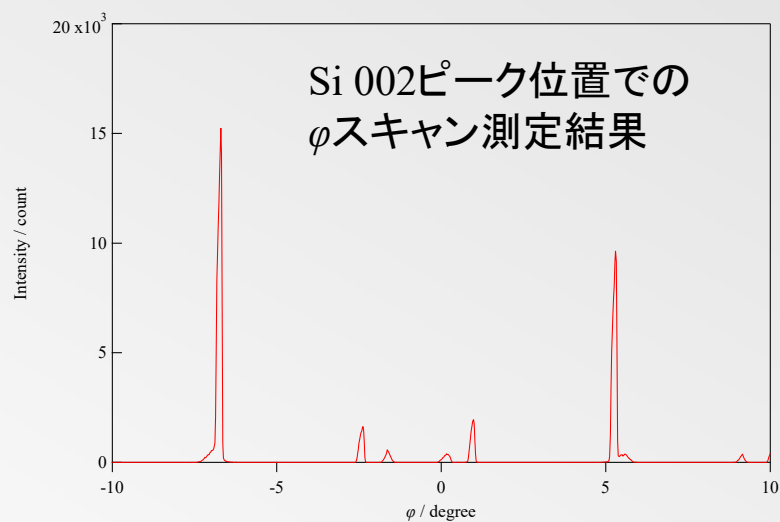
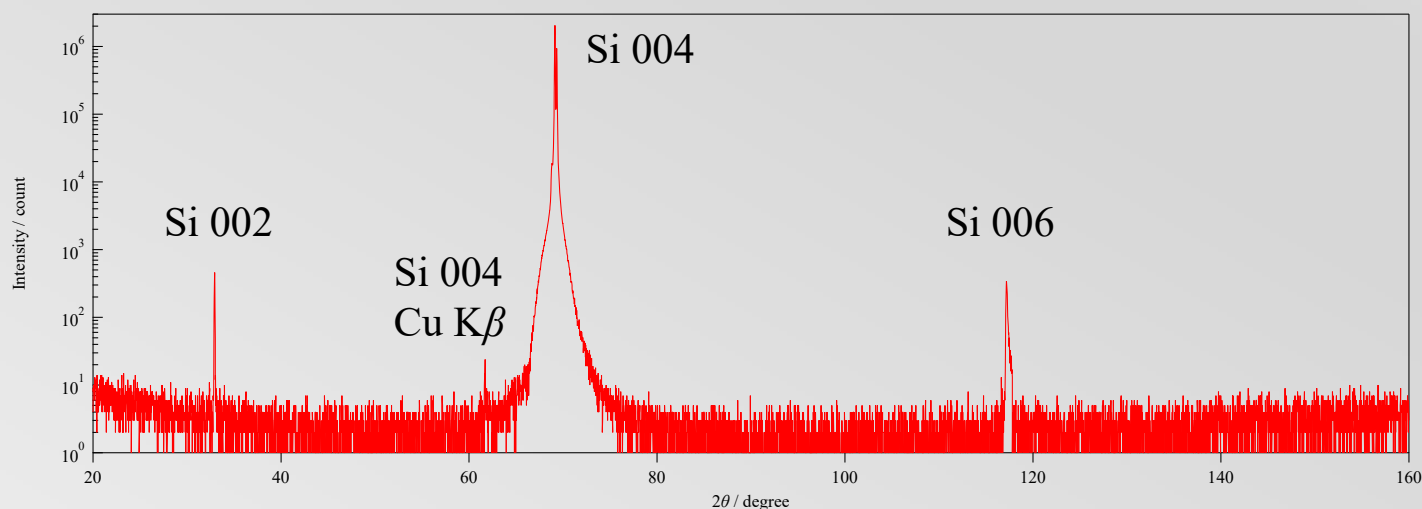
# Out-of-Plane XRD (面外測定)



- 一般的なXRD測定で用いられる配置。
- 試料表面に対して平行な格子面、つまり試料表面に対して垂直方向に並んだ結晶からの回折を測定。
- 回折したX線が表面から外側(面外方向)に向かうため**Out-of-Plane XRD**と呼ばれる。
- 非常に強い基板からの回折ピークに対して、薄膜試料の強度は低くなる。
- 試料表面から垂直(深さ)方向の測定になるため、極薄膜や最表面を測定する場合には回折に寄与する結晶の数が少なすぎる。
- そのため分析に必要な回折パターンが得られないことがある。

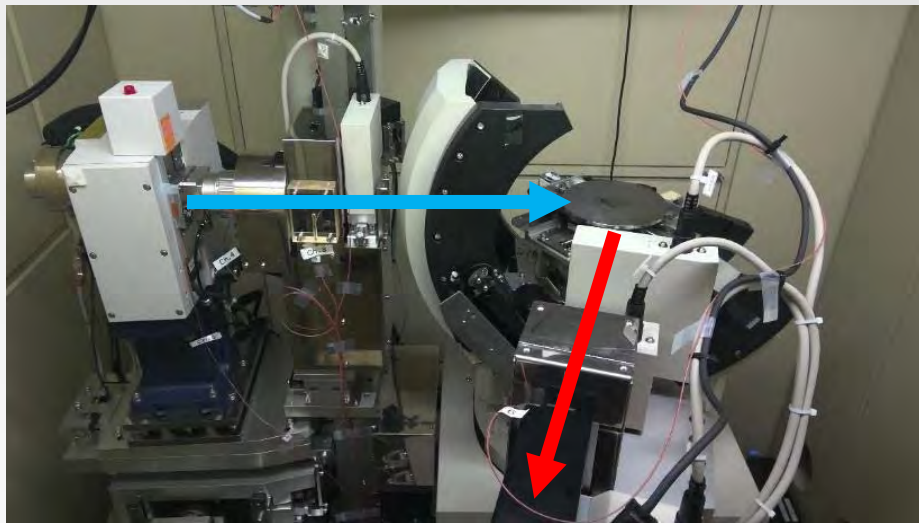
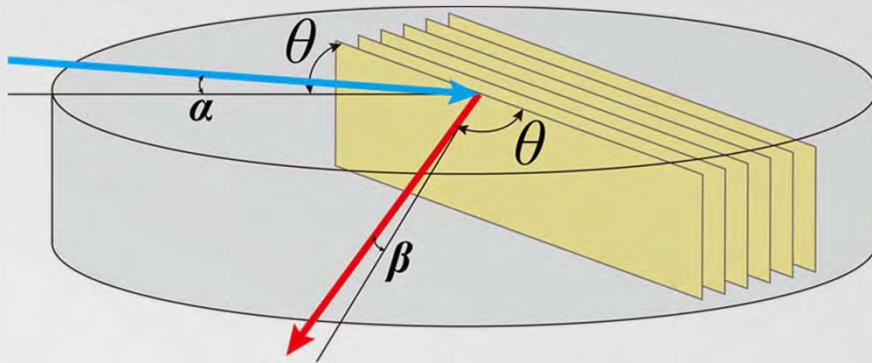


# Out-of-Plane XRD (面外測定)



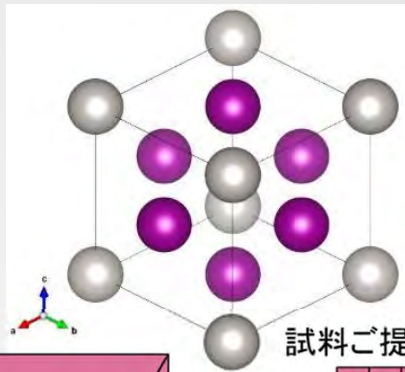
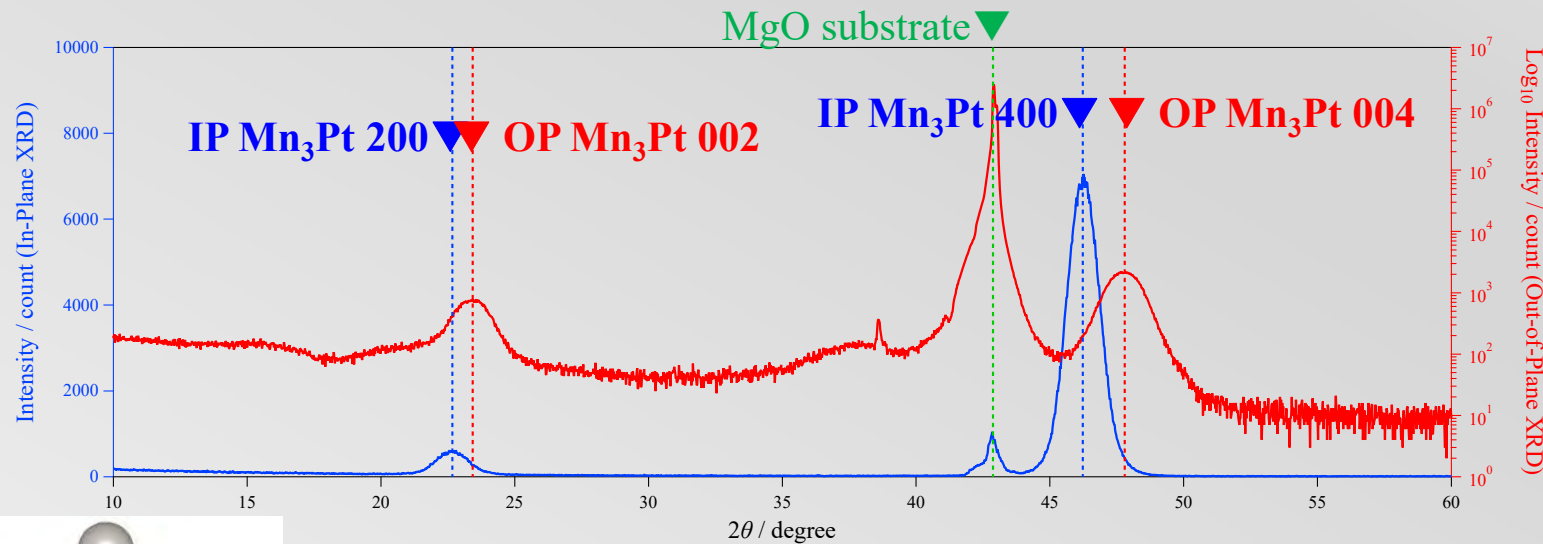
単結晶試料を測定した場合、禁制反射のピークが検出されることがある。  
これは単結晶内部での多重反射(同時反射)によるもので、試料回転軸である $\phi$ 軸をわずかにずらすと検出されなくなる。  
また、光学系によっては $K\beta$ 線での回折ピークが検出されることもある。

# In-Plane XRD (面内測定)

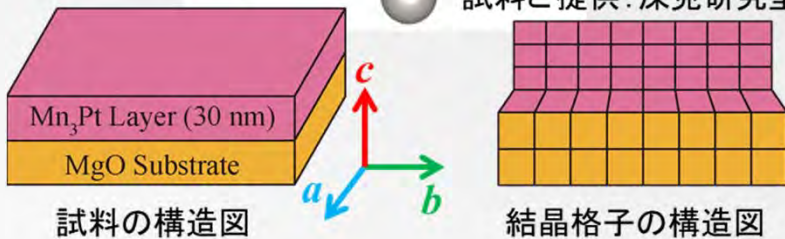


- 試料表面に対して垂直な格子面、つまり表面に対して平行方向に並んだ結晶の回折を測定。
- 回折したX線が表面と同じ方向(面内方向)に向かうため**In-Plane XRD**と呼ばれる。
- 基板からの回折ピークを低減できる表面敏感な測定で、ナノオーダーの極薄膜や最表面の結晶構造の測定が可能。
- 薄膜を測定する場合でも回折の寄与する平行方向に並んだ結晶の数が十分多いため、定性分析などに十分な回折パターンが得られる。
- X線の入射角度 $\alpha$ と出射角度 $\beta$ を変えることで、X線が侵入する深さを変えることができるので、X線回折パターンが得られる深さ方向の制御が可能。

# Out-of-Plane and In-Plane XRD



試料ご提供: 深見研究室

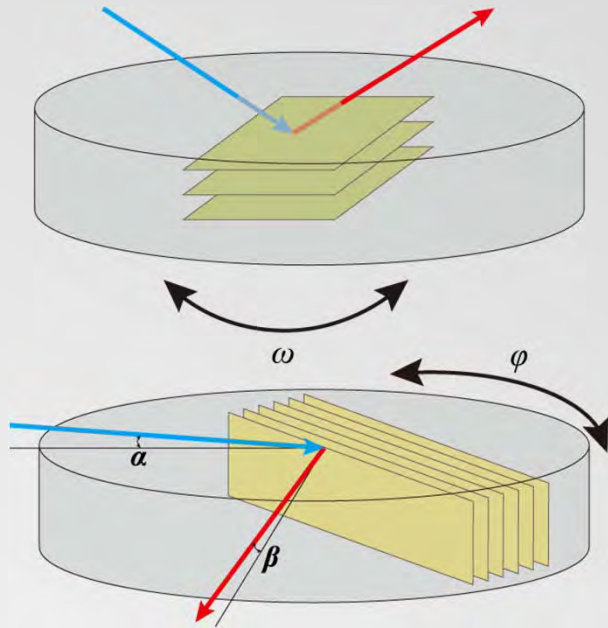


試料の構造図

結晶格子の構造図

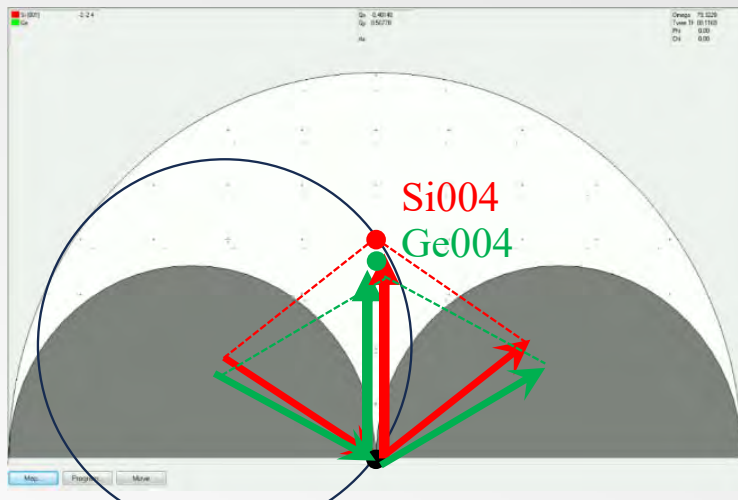
同一試料におけるOut-of-Plane XRDとIn-Plane XRDの測定例。  
 MgO基板の上にMn<sub>3</sub>Ptをエピタキシャル成長させた試料を測定。  
 In-Plane XRDではMgO基板からの回折ピーク強度が低減される。  
 Out-of-PlaneとIn-Planeとでは、Mn<sub>3</sub>Ptのピーク位置が異なる。試料の垂直方向と水平方向とで、エピタキシャル成長させたことで格子定数が異なる(歪んでいる)ことを反映。

# ロッキングカーブ (RC, Rocking Curve) 測定

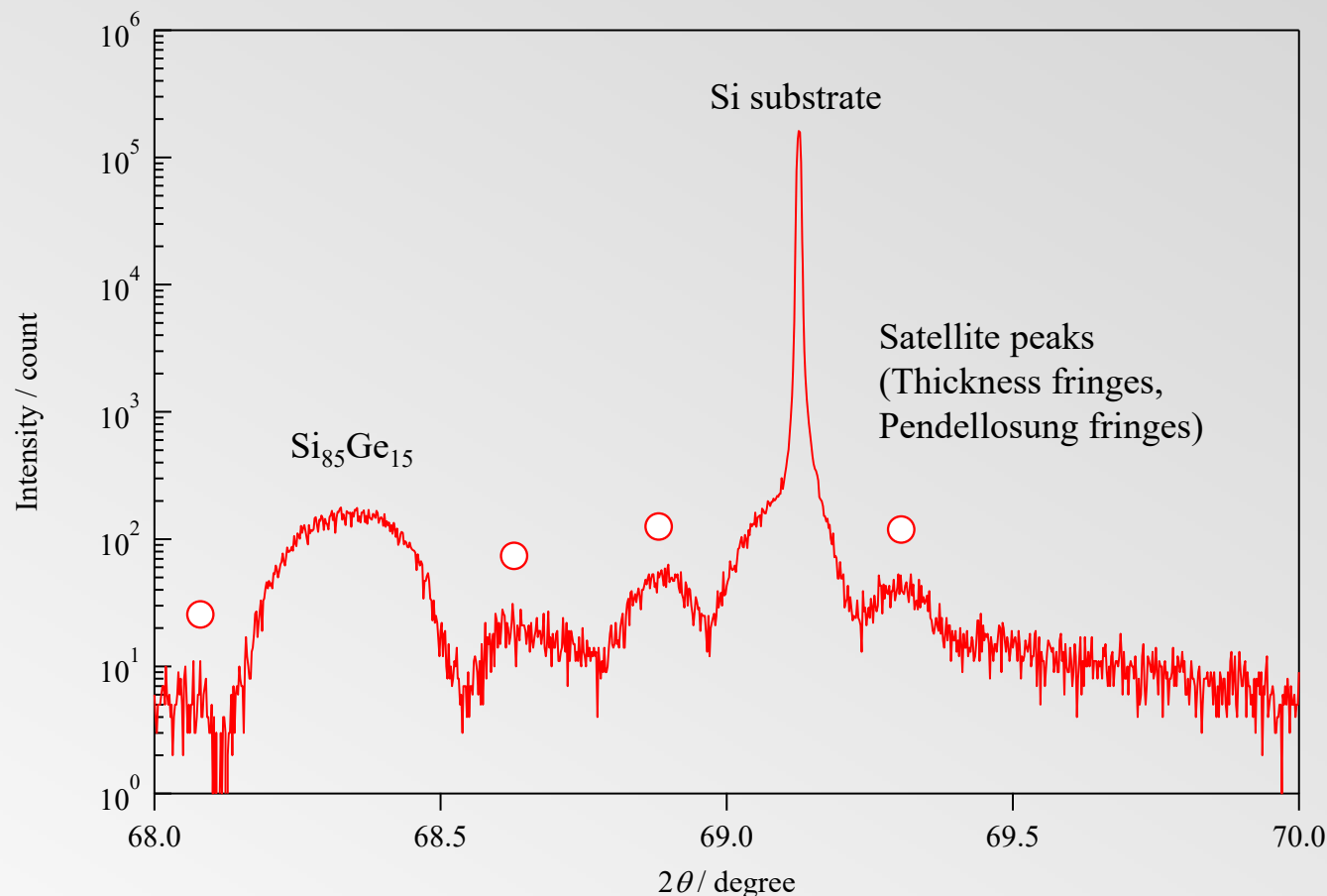


- 検出器を回折ピーク位置 $2\theta_B$ に固定して、試料回転軸 $\omega$  (In-Plane XRDの場合は $\varphi$ ) 軸周りに揺動 (Rocking) してスキャンする。
- 多結晶薄膜の配向や単結晶の結晶性を評価することができる。

- 特に単結晶やエピタキシャル結晶の場合は、 $2\theta/\omega$  スキャンの場合でもロッキングカーブ測定と呼ぶこともある。
- 散乱ベクトルの方向が同じで格子面間隔が異なる格子面の回折が測定される。



# ロックンクカーブ (RC, Rocking Curve) 測定



Si基板上にSiGeを50 nm、Siを20 nmエピタキシャル成長させた試料のXRDパターン。

エピタキシャル試料を $2\theta$ - $\omega$ スキャン測定すると、特有のサテライトピークが観測される。

サテライトピークの周期は膜厚に依存しており、これらのピークを解析することで膜厚と格子歪、組成が解析可能である。

高分解能で測定する必要があるため、入射側は分光結晶光学系で出射側はスリット、入射側はミラー光学系で出射側は分光結晶、といった条件で測定される。



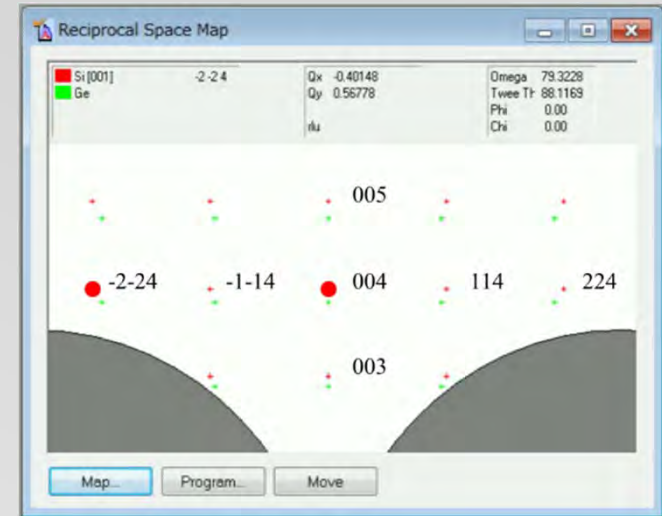
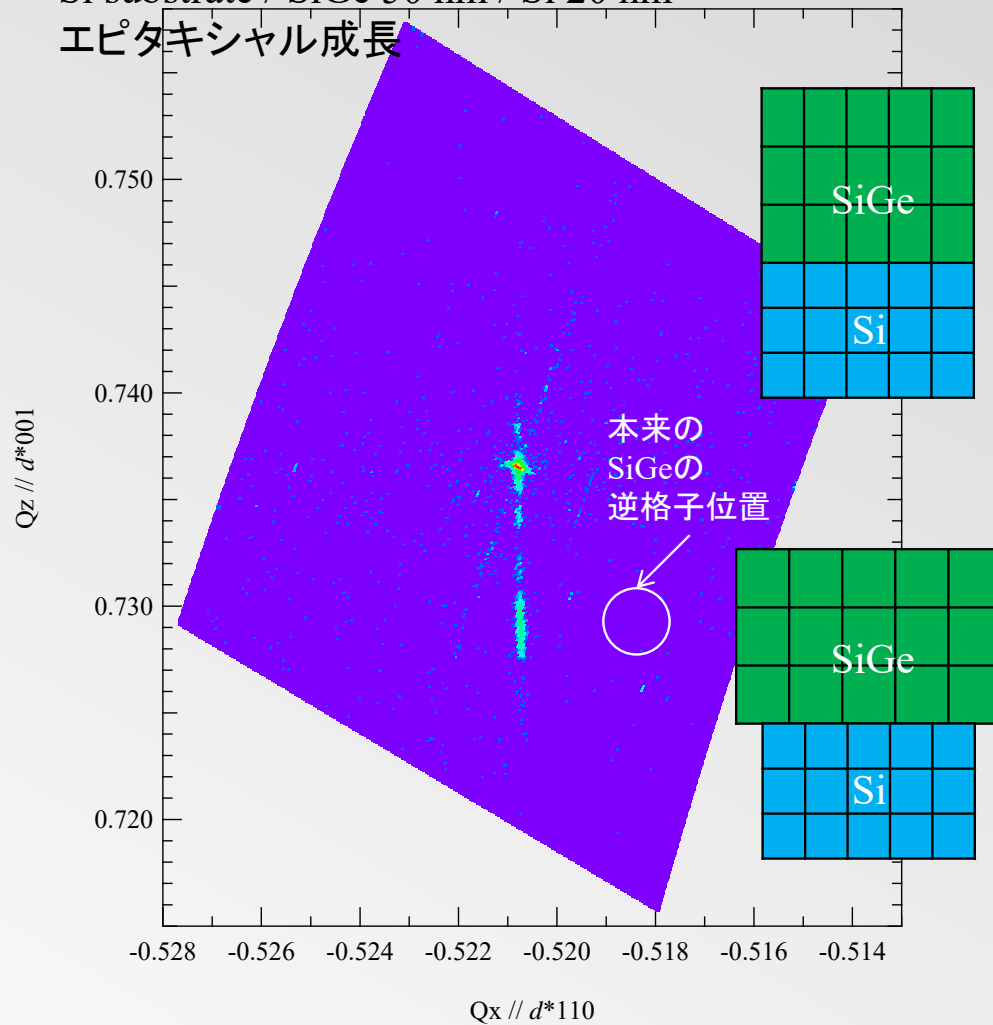
# 逆格子マッピング (RSM, Reciprocal Space Mapping)

- 単結晶材料やエピタキシャル薄膜などの結晶性評価。
- 格子面間隔と結晶方位分布を2次元(3次元)表示したもので、基板との格子定数のズレや、結晶方位や格子定数のばらつきを視覚的に表す。
- ウェハの結晶性評価、エピタキシャル膜のミスフィット、結晶性評価などを視覚的に理解し、定量的な解析も可能。
- 非対称面を測定することで、表面に垂直な方向の格子定数と、水平な方向の格子定数とを同時に測定することが可能。
- 例: 立方晶では非対称面(224)を測定することで、表面に垂直な方向[001]の格子定数(面間隔)と、水平な方向[110]の格子定数(面間隔)とを同時に測定することが可能。

# 逆格子マッピング (RSM, Reciprocal Space Mapping)

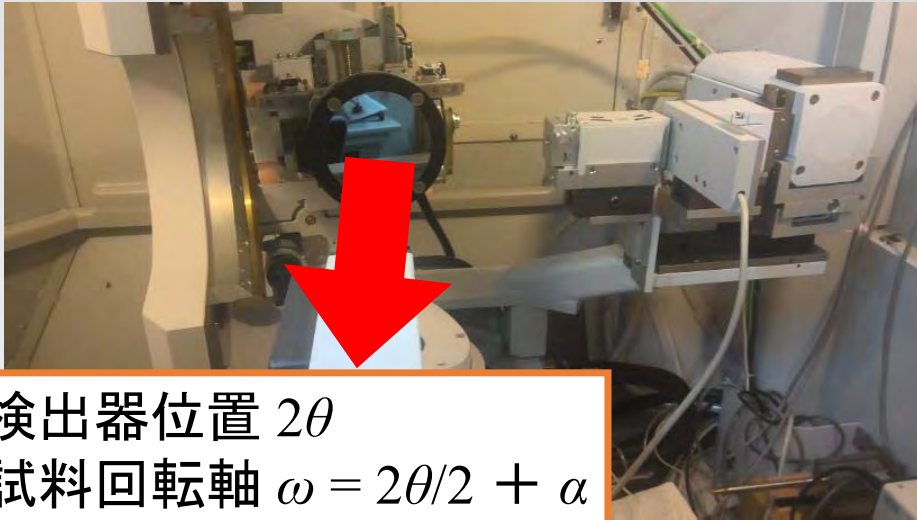
Si substrate / SiGe 50 nm / Si 20 nm

エピタキシャル成長

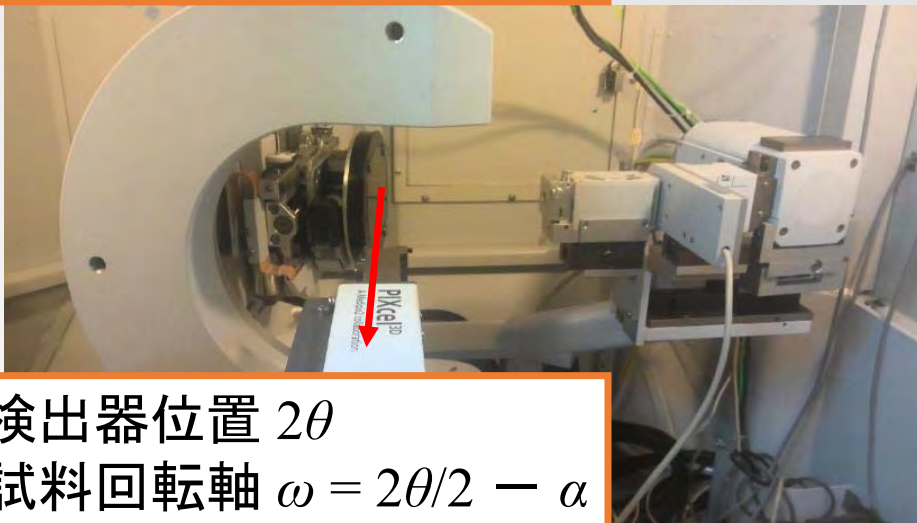


- 0次元検出器でも測定可能。  
 $\omega$ をずらしながら $2\theta/\omega$ スキャンを繰り返すため時間がかかる。
- 2次元検出器を用いることで短時間で測定。
- 近年は2次元検出器や制御技術の進歩によりIn-planeでのRSMや広範囲でのRSM測定が可能になってきた。

# 逆格子マッピング (RSM, Reciprocal Space Mapping)

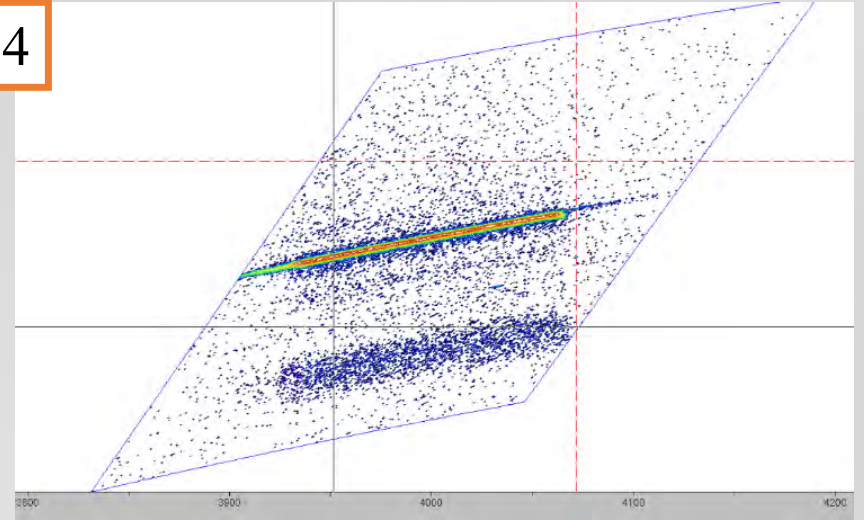


検出器位置  $2\theta$   
試料回転軸  $\omega = 2\theta/2 + \alpha$

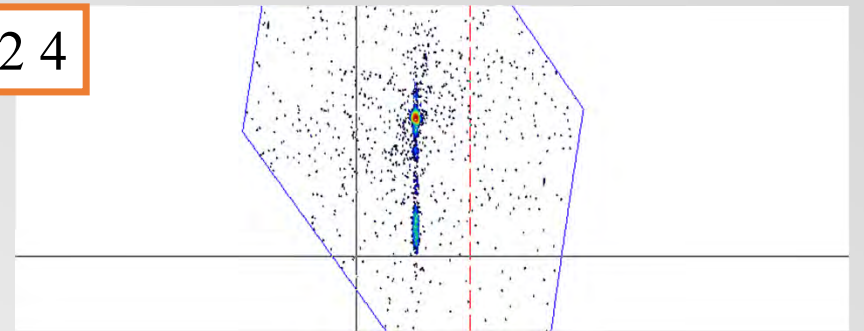


検出器位置  $2\theta$   
試料回転軸  $\omega = 2\theta/2 - \alpha$

2 2 4

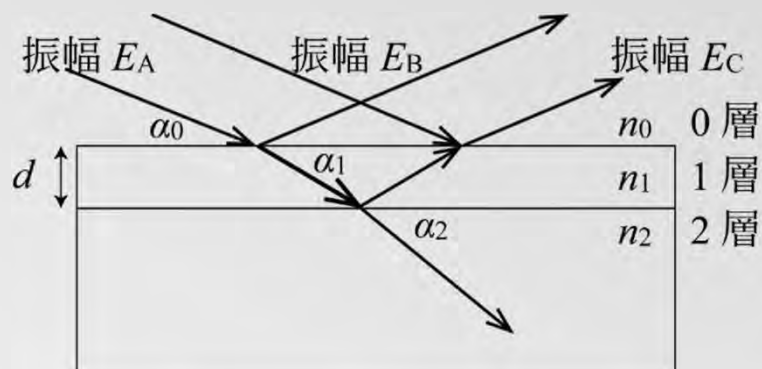


-2 -2 4

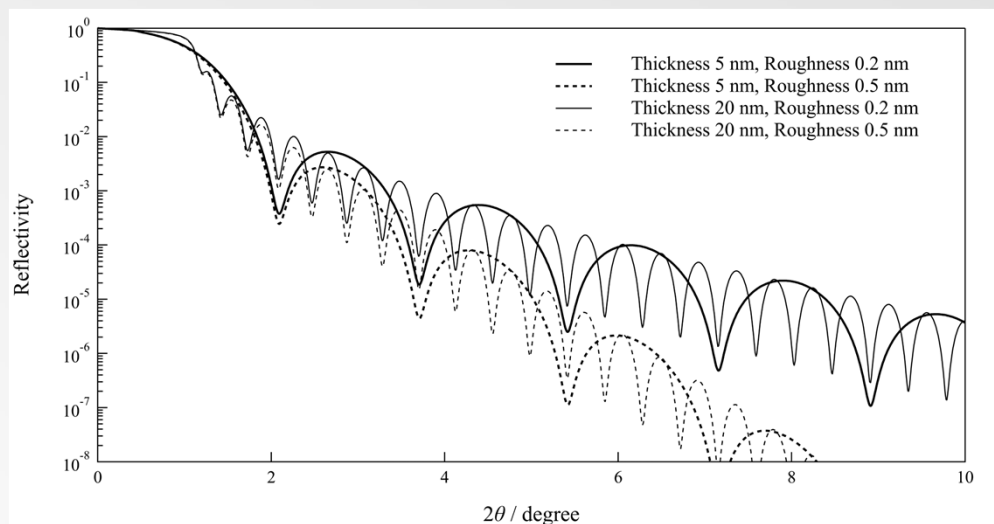


非対称面の測定時は、  
検出器方向から試料が正面ではなく  
横向きに見えるように $\omega$ を回転させる

# X線反射率測定 (XRR, X-ray Reflectivity)

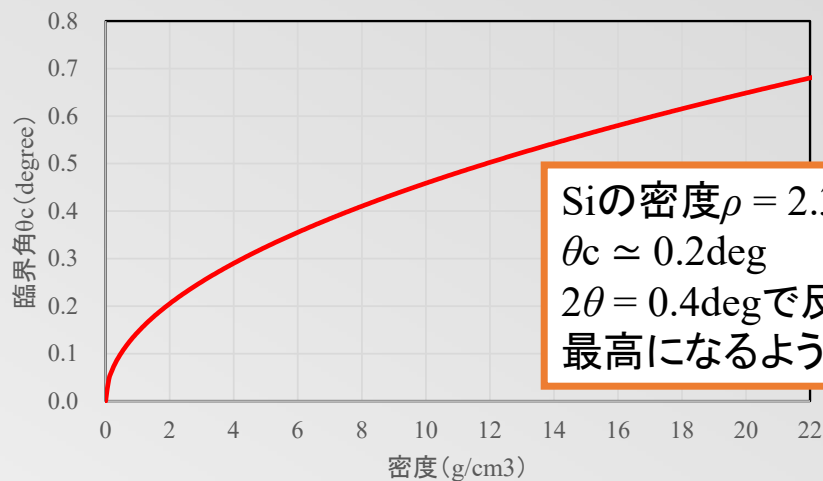


- 薄膜にX線を低角で入射させ膜の内部で屈折・干渉・反射した全反射X線の強度を測定して、**薄膜の膜厚、密度、界面粗さ**を解析するのがX線反射率測定法(XRR, X-ray Reflectivity)である。
- 総膜厚が500 nm程度以下であれば、結晶/非結晶、有機/無機を問わずに、膜厚、密度、粗さの解析が可能。



- 膜厚と界面粗さを変化させたときのXRRプロファイルのシミュレーション。
- 膜が厚くなるほど振動の周期が短くなる。
- 界面が荒れるほど強度が減衰する。

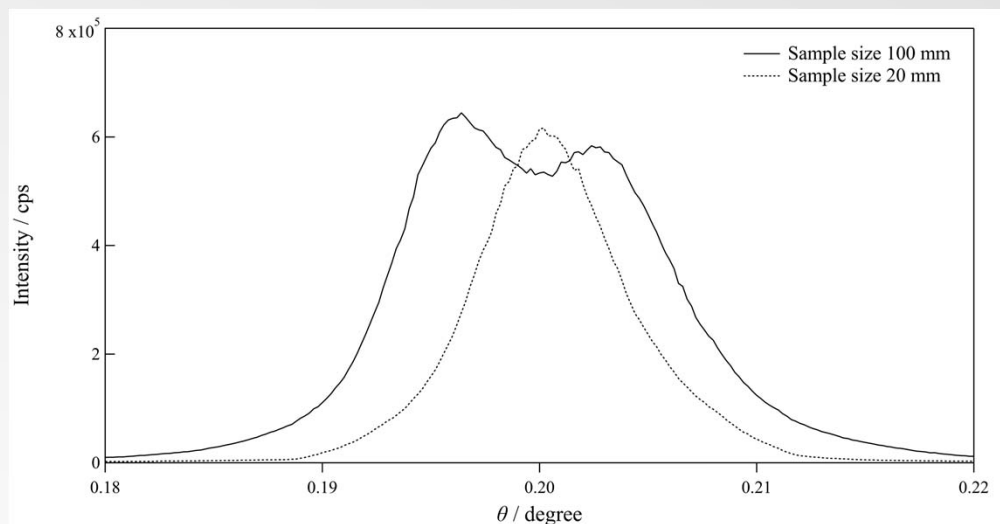
# X線反射率測定 (XRR, X-ray Reflectivity)



密度 $\rho$ と臨界角 $\theta_c$ の関係

$$\theta_c = \sqrt{\delta}$$
$$\tilde{n} = 1 - \delta - i\beta$$
$$\delta = (r_e \lambda^2 N_A / 2\pi) \rho_M f_0 / A$$

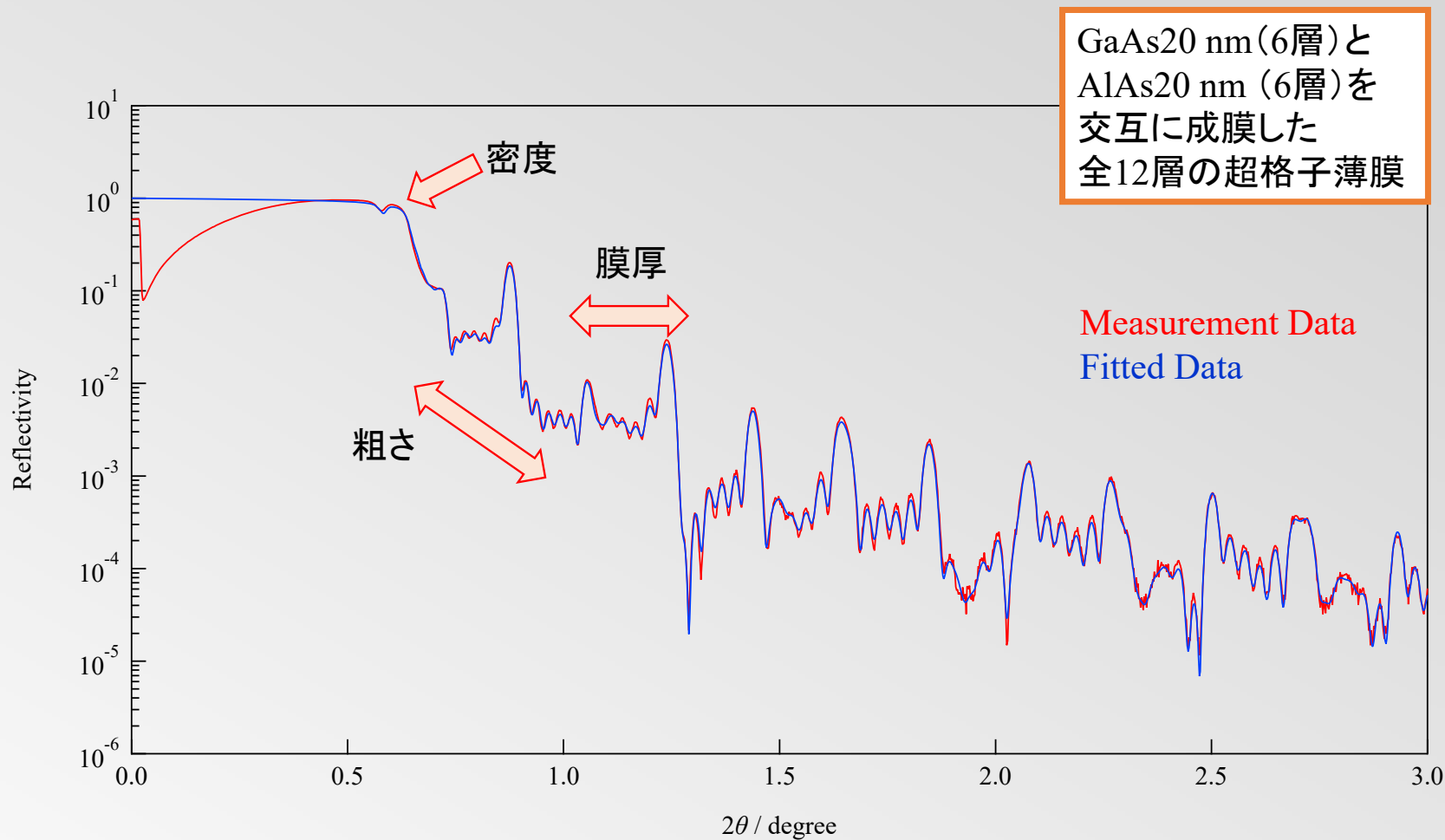
ここで、古典電子半径 $r_e$ 、アボガドロ定数 $N_A$ 、原子散乱因子 $f_0$  (原子番号で近似)、質量数 $A$ として、原子番号と質量数の比を $1/2$ で近似、波長などの単位は $\text{cm}$ で計算して、角度をラジアンから度数に変換すると左のグラフが得られる。



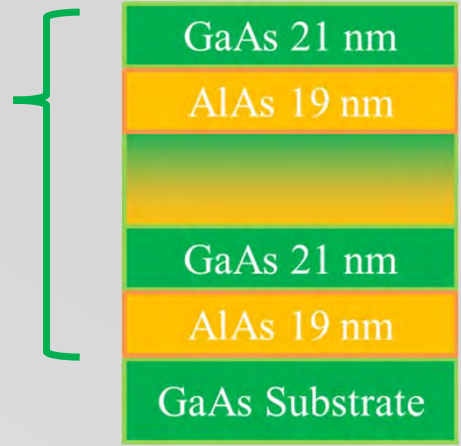
- 検出器を臨界角位置に固定して試料のみを回転させるロッキングカーブ測定の結果。
- 反射強度が最高になる位置で、 $2\theta / 2 = \omega$ となるようにオフセットを行うことで、試料の位置調整。
- 大型試料では、試料を固定した応力による歪みや、反りによって、反射方向が変わったり、X線を遮ったりして反射X線強度が低くなることがある。
- 表面粗さが大きい場合は、反射強度がガウス関数にならず、XRRを上手く測定できない場合がある。



# X線反射率測定 (XRR, X-ray Reflectivity)

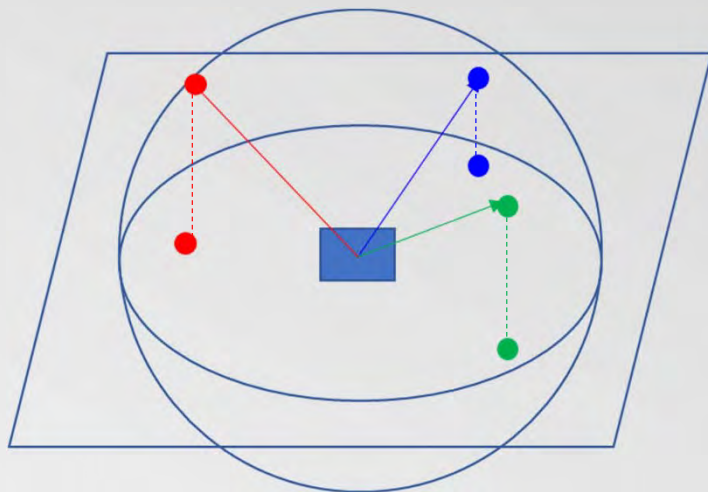


GaAs20 nm (6層)と  
AlAs20 nm (6層)を  
交互に成膜した  
全12層の超格子薄膜



有機薄膜や薄膜内部  
にある界面での反応  
層についても膜厚や  
密度を解析できる。

# 極点図 (PF, Pole Figure)



北半球のステレオ投影



極点図とは、3次元で生じる回折線を2次元図形としてステレオ投影したもの。

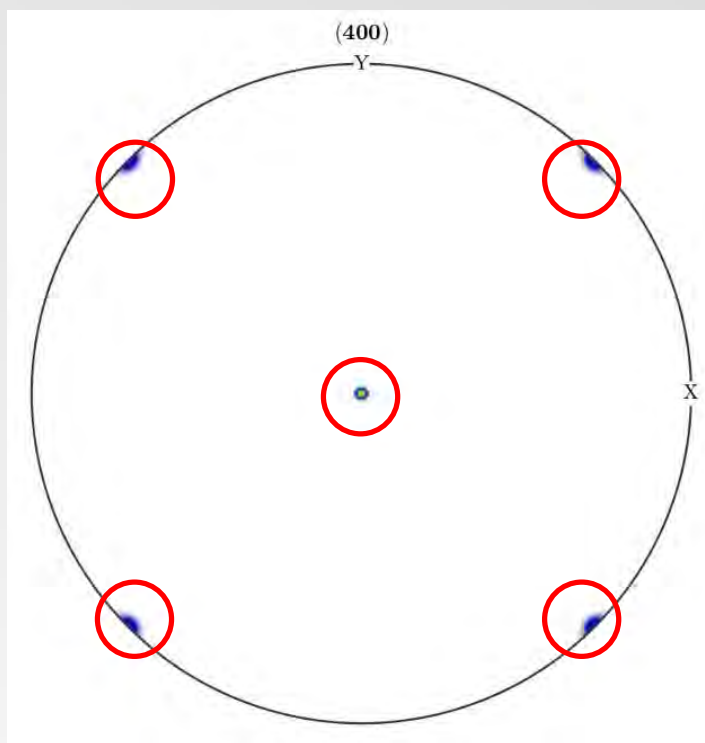
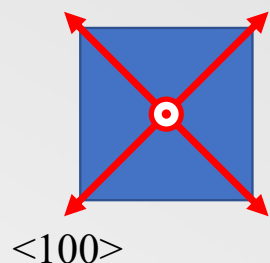
反射法だけでは試料の表側(北半球)の情報のみになる(不完全極点図)。

そのため透過法によって試料の裏側(南半球)の情報も取得して、これらを接続することで試料の全方向での情報が得られる(完全極点図)。

ただし、近年はPCやソフトウェアの進歩によって、不完全極点図から結晶方位分布関数(ODF, Orientation Distribution Function)解析を行うことで、完全極点図を再描画することができるようになった。

# 極点図 (PF, Pole Figure)

単結晶Si100試料の  
100極点図



例として、単結晶Siの100極点図を示す。

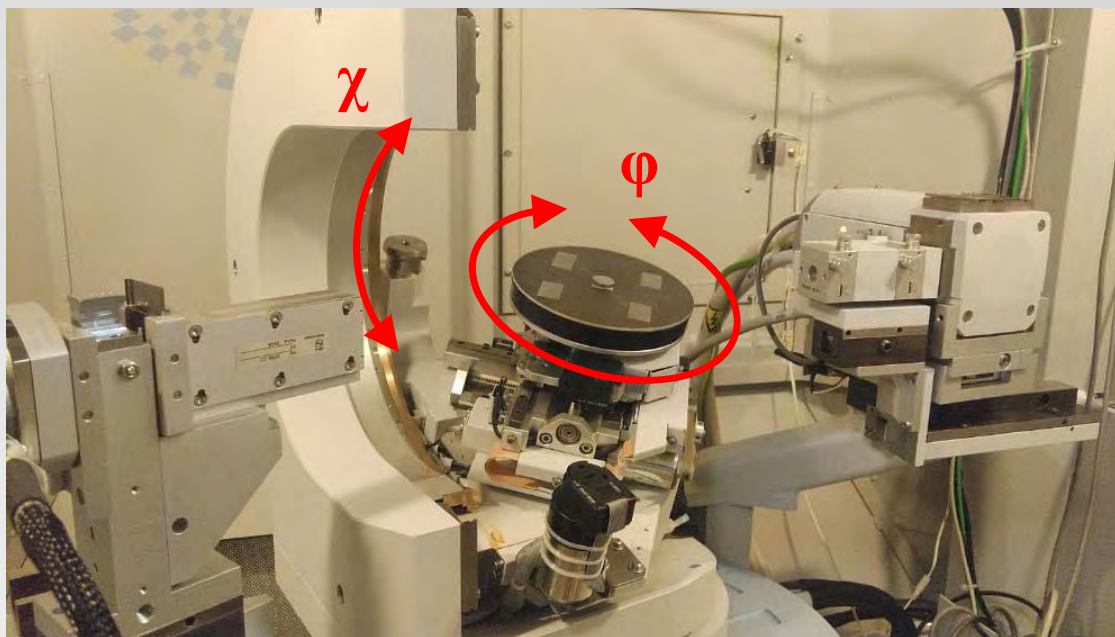
(001)が試料の垂直方向を向いている。

試料の各辺は劈開面である $\{110\}$ にあたるため、ほかの $\{100\}$ は試料の各辺から45度ずれた方向を向いている。

単結晶やエピタキシャル薄膜、押出し・圧延・引張加工後の材料にみられる集合組織などについて、材料中の結晶の向きを測定する。

塑性変形における変形機構や、残留応力の測定、伸びや破断が生じた原因の分析に利用可能。

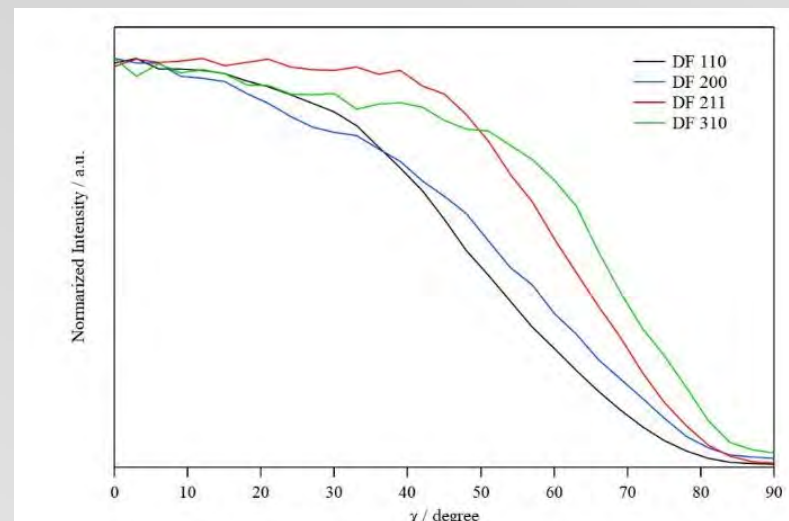
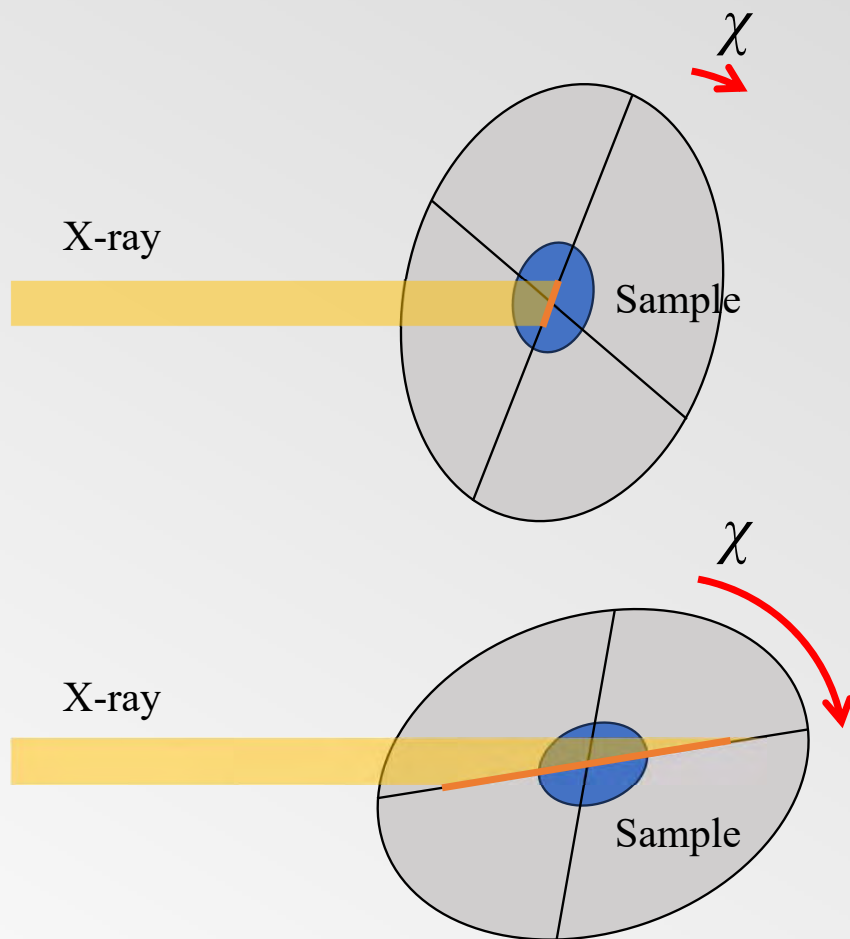
# 極点図 (Pole Figure)



- 検出器を回折ピーク位置に固定して、試料あおり軸 $\chi$ を $0^\circ$ から $90^\circ$  (or  $75^\circ$ ) まで、試料面内回転軸 $\phi$ を $0^\circ$ から $360^\circ$ まで回転させながら測定を行う。
- 通常は $\chi$ と $\phi$ のステップを揃える。 $5^\circ$ ステップや $3^\circ$ 、 $1^\circ$ ステップなど。解析ソフトウェアによってはステップを揃えていない場合やステップが細かい場合は、データを読み込めないことがある。
- 複数の回折ピーク位置で極点図を測定して、Background処理やDefocus補整を行い、ODF解析を行う。
- 各装置メーカーの解析ソフト, LaboTex, TexTools, popLA, ATEX, StandardODF, MTEX (on MATLAB)

# 極点図 (Pole Figure)

## Defocus補整



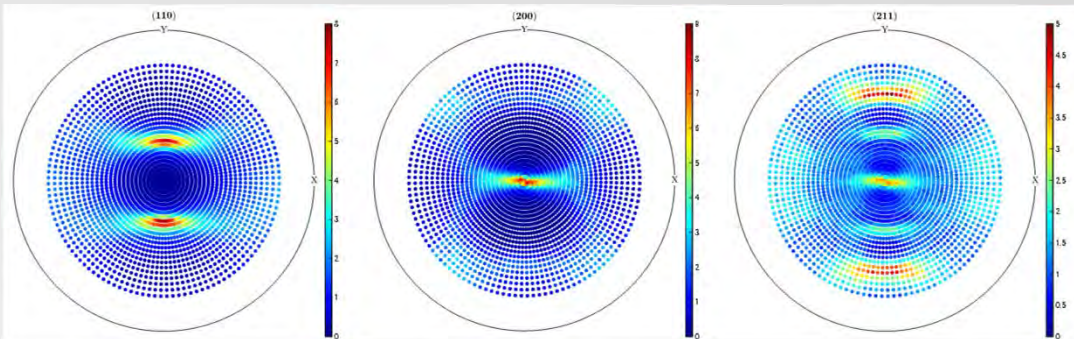
- 試料あたり軸 $\chi$ が大きくなるとX線が試料からはみ出す。
- それによって回折X線強度が低下する。
- 強度低下を補整するため配向のないランダム試料を用いてDefocus補整を行う。
- Defocusの傾向は試料形状や回折位置によって異なるため同一の物質や回折位置に近い物質を試料形状に成形して用いる。
- 通常75度程度までしか解析に使用しない。



# 極点図 (Pole Figure)

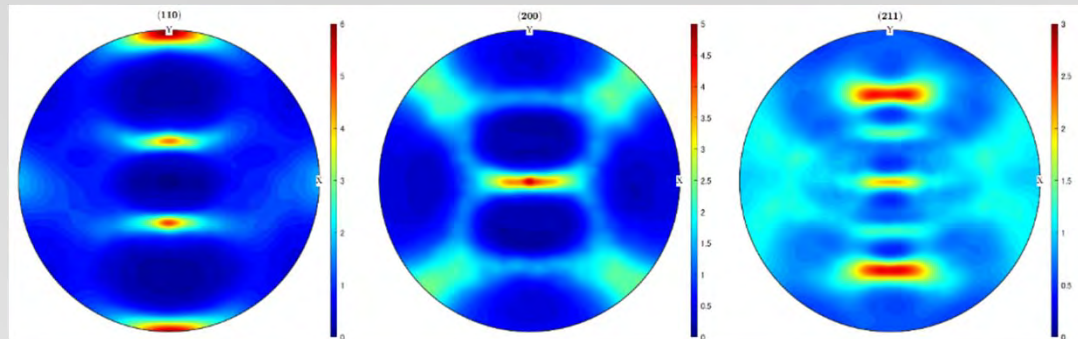
極点図 (BG処理、Defocus補整を実施)

110                      200                      211



再計算極点図 この他に100, 110, 111などでも描画可能

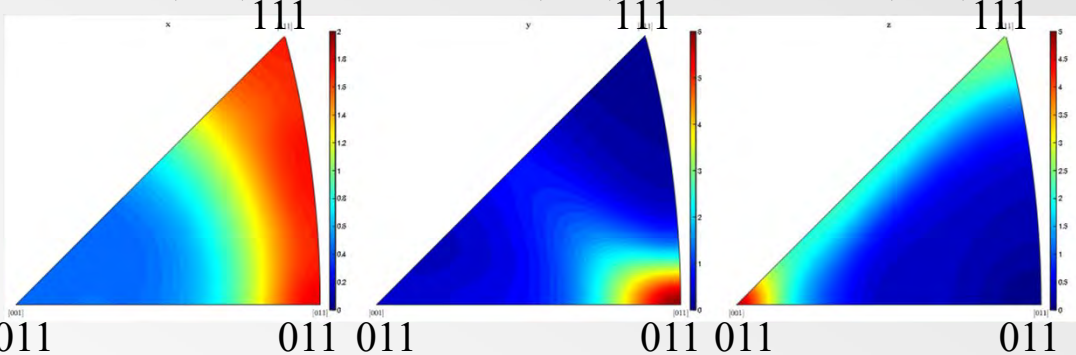
110                      200                      211



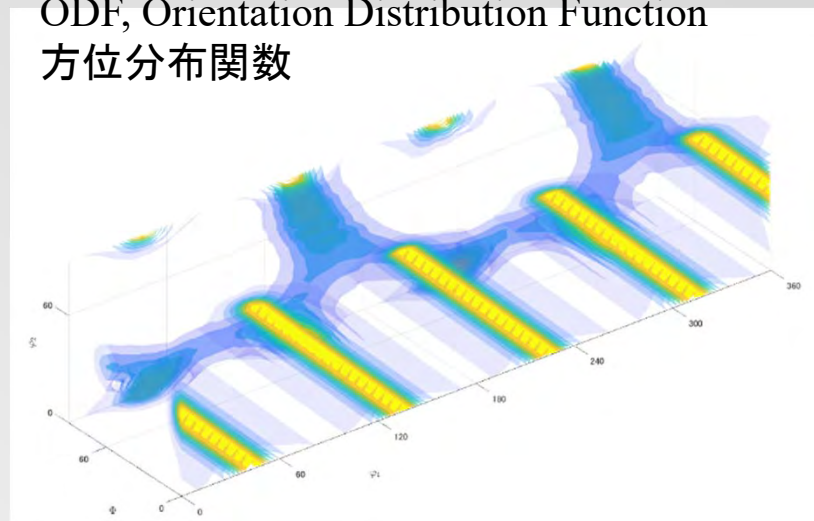
ランダムを1としてその何倍配向しているか集積度として表される。

逆極点図 (IPF, Inverse Pole Figure)

X (TD)                      Y (RD)                      Z (ND)



ODF, Orientation Distribution Function  
方位分布関数



# その他の測定方法

- XRT (X-ray Topography)
  - 試料が完全結晶に近い場合は、結晶内部で多数の格子面で多重散乱が起こる。この多重散乱を考慮したのが動力学的回折理論。
  - 試料が完全結晶に近い場合、多重散乱を起こして、結果として回折強度が低くなる。逆に欠陥や転位が存在する場合は、回折強度が強くなる。
  - XRTではこの回折強度の強弱によって結晶の完全性を評価する。
- GI-SAXS (Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering)
  - 透過ではなくX線を薄膜表面にすれすれに入射して、鏡面反射方向に出射した散乱X線を測定する。
  - 薄膜中のナノ粒子な細孔、ナノスケールの繰り返し構造などによって生じる散乱X線を測定して、構造を評価する。
  - LSIに用いられるlow-k材料である多孔質SiO<sub>2</sub>や、ナノ粒子、ナノドットなナノワイヤといったデバイスなどの形状評価に用いられる。
- X-ray CTR (Crystal Truncation Rod) Scattering
  - 結晶表面において電子密度が裁断されることで生じるロッド上の散乱。
  - 表面構造に敏感で、原子位置や動的/静的な構造の揺らぎなどが解析できる。