

全反射X線表面回折装置の開発および ステンレス鋼上の酸化被膜の構造解析例

小坂 知己* 齋藤 正敏** 松原英一郎*** 早稲田嘉夫**

A New In-House Grazing Incidence X-ray Scattering (GIXS) Apparatus and its Application to the Structural Analysis of Oxide Film Grown on a Stainless Steel.

By Tomomi KOSAKA, Masatoshi SAITO, Eiichiro MATSUBARA and Yoshio WASEDA

1. はじめに

近年、半導体に代表される先端技術の高度化には目覚ましく、これら産業の発展は新素材の開発によるところが大きい。特に、表面に形成した薄膜により機能性を付加した材料は、製膜技術の向上に伴い、研究・開発がより盛んになっている。今後、着実にこの分野を発展させるためには、物質の表面及び界面における特性発現のメカニズムを、正確に把握できる装置の開発もキーポイントの1つである。

解析に必要な原子数の少ない表面の構造解析には通常、X線に比べて原子の散乱能が5～6桁大きい電子線回折 (LEED・RHEED) が用いられる。しかし、電子線の利用は高真空の測定環境を必要とし、空气中など実用に近い状態での研究は困難である。また多重散乱を考慮した動力学的回折理論による面倒な解析が要求される。一方、物質表面でのX線の全反射を利用して表面感度を上げる全反射X線表面回折法 (Grazing Incidence X-ray Scattering: GIXS) は、プローブとしてX線を用いるため大気圧下での測定が可能であり、運動学的理論による解析も比較的容易である。この全反射X線表面回折法は、1979年に Marra らのグループにより GaAs 上にエピタキシャル成長させた Al 薄膜の格子ひずみの解析¹⁾ に応用されたのをはじめとして、Cu(110) 単結晶上の Pb の表面融解に伴う構造変化の測定²⁾、InSb(111)2×2 の再構成された表面の構造決定³⁾ などに利用されている。この背景には高輝度で非常に強い強度のX線が得られる放射光の出現があり、全反射表面回折法を用いたほとんどの研究は放射光が用いられている。しかし、放射光はビームタイムの制約から、必ずしも容易に利用できるX線源とは言えない。そこで我々のグループでは、この分野の重要性を考慮して、実験室規模で全反射X線表面回折法が行える装置の開発を試みた。本稿は、新たに開発し本研究所局所構造解析室に設置した全反射X線表面回折装置の概略と、ステンレス基板上に形成した酸化被膜の構造研究への応用例を紹介する。

平成6年10月1日受理

* 東北大学大学院工学研究科

** 東北大学素材工学研究所

*** 京都大学大学院工学研究科

2. 全反射X線表面回折法の原理

X線に対する物質の屈折率は、次式で与えられる。

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1)$$

ここで

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi v_c} \sum_j (Z_j + f'_j) \quad (2)$$

$$\beta = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi v_c} \sum_j (-f''_j) = \frac{\mu\lambda}{4\pi} \quad (3)$$

λ : X線の波長, r_e : 古典電子半径, v_c : 単位体積, μ : 線吸収係数

Z_j : 平均原子番号, f' f'' : 異常分散項の実数部, 虚数部

屈折率 n は, 1 より少し小さい程度であるため, X線を物質表面に対して臨界角以下の非常に浅い角度で入射させると全反射が起こり⁴⁾, この場合, X線の強度が表面の深さ方向に対して指数関数的に減衰する, いわゆるエバネッセント波が物質中に生じる. このX線の全反射現象を利用する手法が表面回折法の原理である. 全反射領域におけるX線の e^{-1} 侵入深さ $D(\alpha)$ は入射角 α に依存し, 次式で表される⁵⁾.

$$D(\alpha) = \lambda\pi q \quad (4)$$

ここで

$$q = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\alpha^2 - \alpha_c^2) + 4\beta^2} - (\alpha^2 - \alpha_c^2)} \quad (5)$$

一例として SUS304 ステンレス鋼表面に MoK α 線 ($\lambda = 0.0711\text{nm}$) が, 浅い角度で入射した場合の侵入深さを Fig. 1 に示す. 臨界角 ($\alpha_c = 0.18^\circ$) を境として侵入深さが急激に変化し, 臨界角以下では, X線が表面から高々数ナノメートル程度しか侵入しないことが判る. 従って, 全反

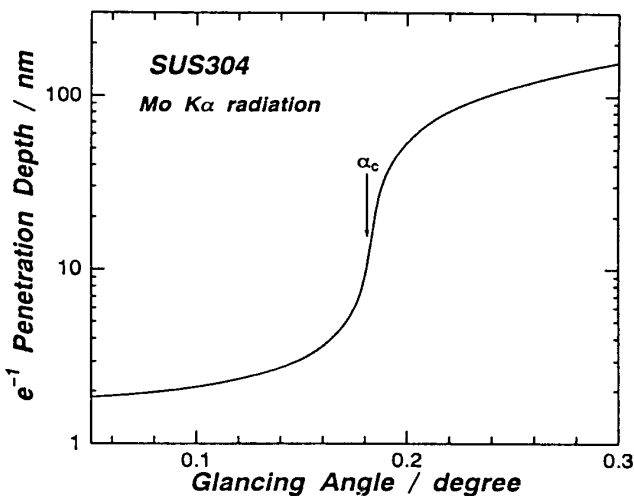


Fig. 1 Relationship between glancing angle and penetration depth of SUS304 stainless steel for MoK α radiation.

射角度領域でX線を入射することによって物質表面近傍層からの情報が優先的に検出でき, また, 入射角を変化させてX線の侵入深さを制御することにより深さ方向 (数ナノメートルから数百ナノメートル) の構造解析が可能となる.

X線表面回折法では Fig. 2 に示す 2 通りの測定法がある. Fig. 2(a) は Seemann-Bohlin 法で, この測定法は入射角 α を固定しカウンターのみをスキャンする方法で, 散乱ベクトルの方向が回折角 2θ と共に変化し, 円弧を描くことから, 表面に対し $\theta - \alpha$ 傾いた面からの情報 (3次元格子構造) が得られる. Lim ら⁶⁾ は, この方法を用いて鉄酸化膜からの散乱強度を測定し, 極表面の鉄の酸化状態がバルクのそれと異なっている

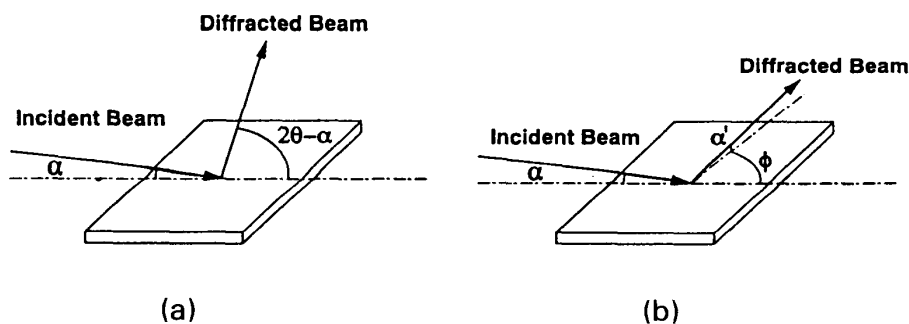
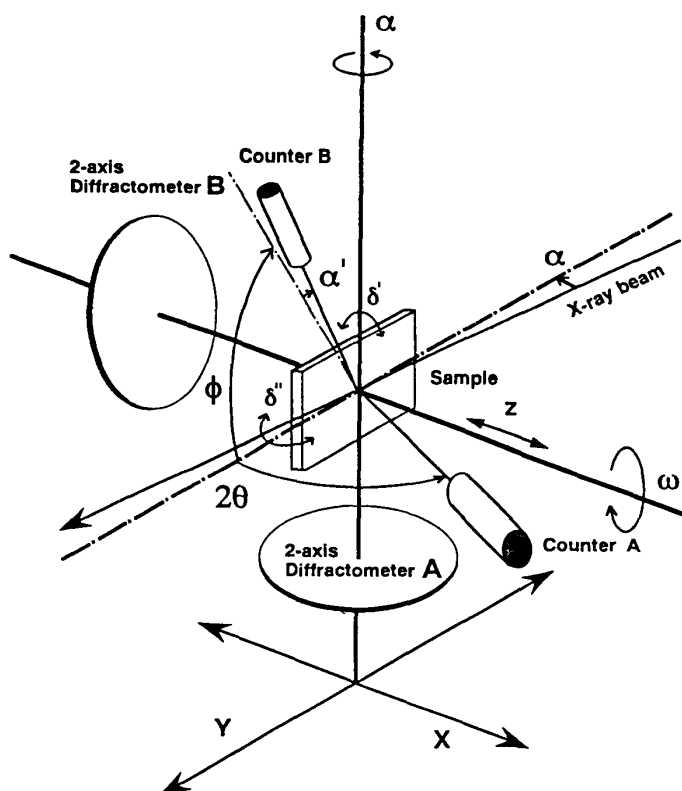


Fig. 2 (a) The Seemann-Bohlin geometry and (b) the GIXS geometry.

ことを見出している。一方, Fig. 2(b)は Grazing Incidence X-ray Scattering (以下 GIXS と記す) 法を示している。この方法では, 表面からの回折X線を視射角 α' で取り出すことから, 散乱ベクトルが物質表面と平行となり, 表面に対し垂直な面からの構造情報 (2次元格子構造) を得ることが可能である。Toneyら⁷⁾は, GIXS法を用いて鉄酸化薄膜からのピーク強度を, 入射角の関数として取り出し, γ - Fe_2O_3 薄膜上に存在する非磁性の α - Fe_2O_3 層の厚さを見積っている。

3. 装置の概略

Fig. 3に, 新たに製作した表面回折ゴニオメータの概観図並びに装置全体図を示す。このゴニオメータは, 2つの二軸ゴニオメータの互いの回転軸が, 垂直になるように構成されている。水平に設置されたゴニオメータAは, α と 2θ の二つの回転軸を持つ。もう一方のゴニオメータBは ω と ϕ の回転軸からなる。ゴニオメータの位置は x y ステージと高さ調節器により, 入射



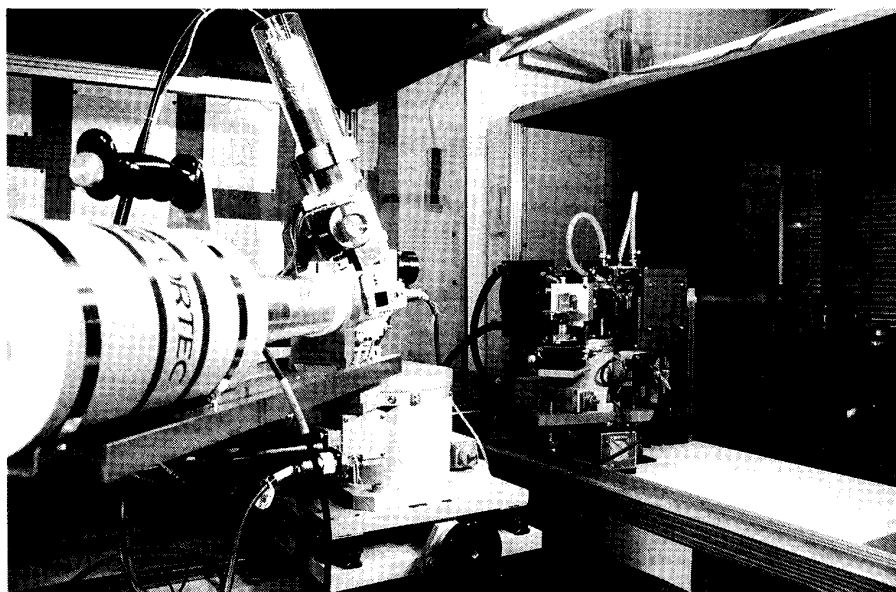


Fig. 3 (a) Schematic diagram of configurations of rotation axes equipped in the crossed double-axis diffractometer and (b) its over-view.

ビームが α と ω の回転軸の交点を通るように精密に決められる構造となっている。また、試料はゴニオメータBに取り付けられた試料ホルダーに固定し、その位置が交差した傾斜微調整ステージ(δ' と δ'')とZステージによって試料表面の法線が ω 軸と一致するように、また表面が入射ビームと α 軸を含む面と平行になるようにセットできる機構となっている。試料への入射角は、ゴニオメータBの α 軸周りの回転から決定される。

本装置では、Fig. 2に示した2種類の測定法が、一台の装置で実施できる様に設計されている点の特徴の1つである。入射角 α を固定し、カウンターAを α 軸の周りに 2θ 回転させることで、Seemann-Bohlin法(Fig. 2(a))の測定が実施できる。このジオメトリーで臨界角の近傍で入射角を変化させて測定を行なえば、深さ方向の構造に関する情報を得ることが可能で、薄膜の構造解析に有効である。また、同様に入射角を固定し、試料表面と微小角 α' をなすカウンターBで、 ϕ 軸周りの面内スキャンを行なえば、Fig. 2(b)のGIXS法で測定を行なうことができる。ゴニオメータの各回転軸(α , α' , 2θ , ω , ϕ)の動きは、すべてコンピュータ(NEC PC9801VX)により制御されている。

X線源には、18kWの回転対陰極X線発生装置(Rigaku Rotaflex RU-300)を使用している。今回の測定では、CuあるいはMoのターゲットを必要に応じて使い分けた。また、平板あるいはチャンネルカットのGe(111)単結晶モノクロメーターを用いて試料へ入射するX線ビームを単色化している。平板モノクロメーターは、特に強度の強い入射ビームを必要とする表面回折実験に用い、チャンネルカットモノクロメーターは高いエネルギー分解能を必要とするX線反射プロファイルの測定に使用した。また、カウンターAには、シンチレーションあるいは半導体検出器を、カウンターBにはシンチレーション検出器をそれぞれ用い、データはRS-232Cシリアルポートを通して、測定器系の回路から、コンピュータに転送・蓄積されるようになっている。

4. 測定例

4.1 陽極酸化カラーステンレス鋼

近年、ビルの内壁、外壁などの高級建築資材としてカラーステンレス鋼が多く使用されるよう

になっている。本実験では、発色がゴールド、ブルー、ブロンズの三種類のカラーステンレス鋼⁸⁾(川崎製鉄(株)製、商品名「ルミナカラー」)を用いた。このカラーステンレス鋼は、交番電流電解法でステンレス表面上に、クロム酸化膜を形成して製造されており、主に酸化層の厚さの違いによる光の干渉効果を利用して、発色する色を変化させている。これらのカラーステンレス鋼のX線反射曲線を、CuK α 線とMoK α 線を用いて測定を行なった。Fig. 4(a)にCuK α 線($\lambda = 0.1542\text{nm}$)で、Fig. 4(b)にMoK α 線($\lambda = 0.0711\text{nm}$)で測定した場合に観察された反射曲線をそれぞれ示す。(a),(b)いずれの場合も、反射曲線に振動が見られる。また、発色がブロン

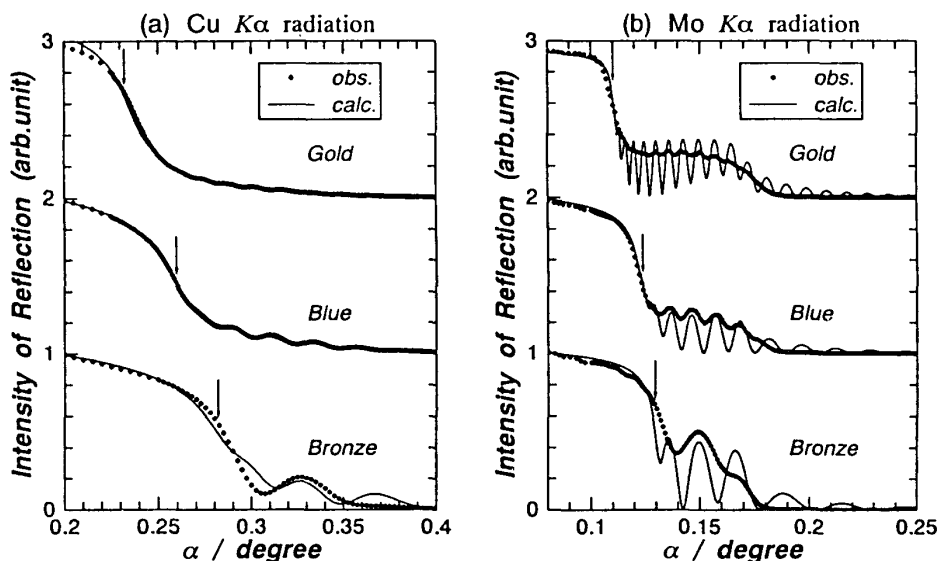


Fig. 4 Experimental reflection curves(dotted curves) of the colored stainless steels observed with (a)Cu K α and (b) MoK α radiations are compared with the calculated ones(solid curves).

ズからゴールドへ変化するに伴って、振動の周期が短くなることが判る。この振動成分は、クロム酸化膜の表面で反射したX線と、膜とステンレス基板の界面で反射したX線の干渉により生じるが、後で述べるように、その周期は膜厚と関係している。ところで、(b)では反射曲線が二段になっていることが観察される。鉄の吸収端に近い波長のX線を用いた(a)の場合、Fig. 5の結果からも容易に理解できるように吸収が大きくなることから膜の臨界角前後で侵入深さは、吸収の少ない(b)の場合と比べ大きく変化しない。従って、(b)では1段目の酸化膜の臨界角を越えると、急激に侵入深さが増加しステンレス基板との界面に達する。その後、入射角がステンレス基板の臨界角になるまで、X線は界面で全反射するため、反射曲線が2段になると結論できる。また、X線が酸化膜/ステンレスの界面で、全反射する入射角で測定を行なえば、界面の構造解析を行なうことが可能になる。

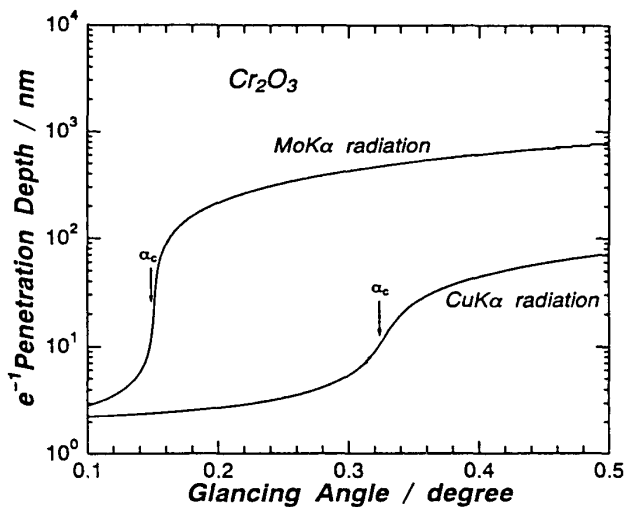


Fig. 5 The e^{-1} depth profiles of Cr_2O_3 oxide film for CuK α and MoK α radiations.

空気(第一層)、酸化膜(第二層)、ステ

ステンレス（第三層）の三層モデルを考えた場合，微小視射角入射における反射強度 $R(\alpha)$ ($=R_{1,2}^2$) は漸化式によって以下の様に表される．

$$R_{j,j+1} = e^{2i\gamma_j} \frac{R_{j+1,j+2} + F_{j,j+1}}{R_{j+1,j+2} F_{j,j+1} + 1} \quad (6)$$

ここで

$$\gamma_j = 2\pi t_j \sqrt{\alpha^2 - \alpha_{cj}^2 + 2i\beta_j/\lambda} \quad (7)$$

$R_{j,j+1}$ と $F_{j,j+1}$ は，それぞれ j 層と $j+1$ 層の界面における反射係数とフレネル係数である． α は入射角， α_{cj} と t_j は j 番目の層の臨界角及び膜厚，また β_j は複素屈折率の吸収項で， j 層の線吸収係数 μ_j と $\beta_j = \mu_j \lambda / 4\pi$ の関係がある．式(6)から計算した反射曲線を，最小自乗法でフィッティングさせた結果を実線で Fig. 4 中に示す．干渉振動の振幅に関しては十分には再現出来ていないが，周期はよく一致している．酸化層の表面あるいは界面における粗さを評価する場合には，振幅を含めたフィッティングが必要とされるが，酸化膜の厚さのみを決定する場合には干渉振動の周期だけが問題になる．計算によって見積もった各色のカラーステンレス鋼の臨界角と膜厚を Table 1 に示す．なお，Fig. 4 に各測定における臨界角を矢印で示す．物質の X 線に対する臨界角と密度 ρ との間には次式の関係が成立する．

Table 1 Comparison of the critical angles and thicknesses for the chromium oxide layer of the colored stainless steels. The densities are also estimated from the critical angle α_c by eq. (8)

Color	Thickness (nm)	α_c/λ (°/nm)	Density (Mg/m ³)
Bronze	56.5	1.82	4.0
Blue	105.2	1.65	3.2
Gold	189.3	1.51	2.7

$$\alpha_c = \sqrt{N_A (r_e/\pi) (Z/A) \rho \lambda} \quad (8)$$

ここで， N_A はアボガドロ数， Z は平均原子番号， A は平均原子量である．Table 1 には式(8)から算出した密度の値も列記したが，この結果から，酸化膜の密度が膜厚の増加に伴い減少することが明らかになった．前述のように，このカラーステンレス鋼は，陽極電解と陰極電解を1サイクルとして同一の電流密度，電解時間で交互に繰り返して作製され，その色は合計電解時間を一定としたとき，その間に繰り返される総サイクル数によって変化する．ブロンズ色のステンレス鋼は，電解時間が短いサイクルを多数回繰り返すことで作られる．一方，ゴールド色のステンレス鋼は電解時間が長いサイクルで数回繰り返して製作される．従って，短いサイクルの電解を増やすことで酸化膜の膜厚が薄くなると，その密度は増加すると考えられる．また，GIXS法を用いてこの酸化膜からの散乱強度を測定したところ，明瞭な Bragg ピークが観測されなかったことから，酸化膜の構造は結晶相でないことも確認できた．しかし，膜厚の違いによって酸化膜の密度が異なる原因を十分解明するためには，このアモルファス酸化膜の構造解析が必要であり，現在研究を継続中である．

4. 2 高温酸化ステンレス鋼

本装置の有効性を確認するため、カラスステンレス鋼の表面構造の解析に続いて、高温酸化したステンレス鋼 (SUS304) の酸化膜に関する構造評価を試みた。試料はステンレス棒 (径: 25mm) から厚さ数ミリのディスクを切り出し、その表面を鏡面研磨したのち、空气中でステンレス鋼表面の光沢が失われない程度に高温酸化した。この試料の散乱強度を GIXS 法で臨界角近傍の種々の入射角で測定した。Fig. 6 に研磨直後と研磨後 1073K で 240sec 高温酸化した試料の反射曲線を示す。高温酸化した試料の反射強度では酸化していない試料のそれと比べ、低角側で減少が始まり、反射曲線に二つの変曲点が観測される。この結果は、高温酸化によってステンレス鋼表面に、ステンレス鋼自身より密度が小さい (臨界角が小さい) 酸化膜が形成されているを示唆している。この高温酸化したステンレス鋼の酸化膜の臨界角近傍で入射角を変化させて、GIXS 法で測定した強度プロファイルを図 7 に示す。観察されたピークは Cr_2O_3 や FeCr_2O_4 と基板の SUS304 によるものであることが判明した。Fig. 8 には、 FeCr_2O_4 の 311 反射と SUS304 の 111 反射の積分強度について、種々の入射角で測定した結果を示す。 FeCr_2O_4 の積分強度は、臨界角 $\alpha_c = 0.15^\circ$ (式 (3) により計算される) で強度が最大となる。一方、SUS304 の積分強度は、入射角の低下と共に単調に減少し、 FeCr_2O_4 の臨界角以下では殆どゼロとなっている。

FeCr_2O_4 の臨界角 ($\alpha_c = 0.147^\circ$) では、式 (4) より X 線の侵入深さは 7.1nm となる。従って、 FeCr_2O_4 酸化膜の膜厚は、7.1nm より厚いと予想される。この膜厚をさらに精度良く決定するため、 FeCr_2O_4 と SUS304 の相の積分強度をモデルに基づき計算を試みた。深さ z 方向に濃度分布 $c(z)$ を持った相からのピーク積分強度の角度依存性は、次式により表される⁷⁾。

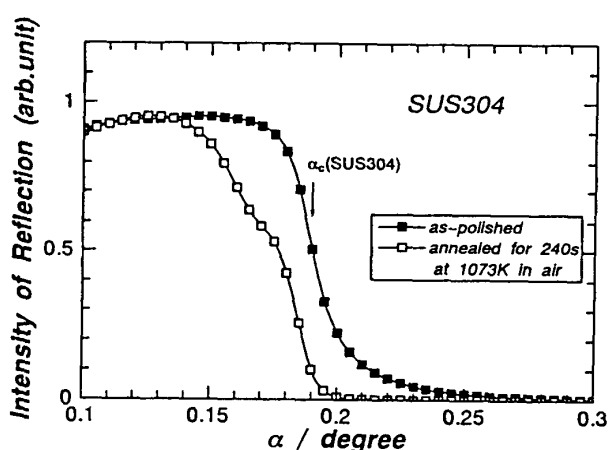


Fig. 6 The reflection curves of the as-polished SUS304 stainless steel (open circles) and the annealed one for 240 sec at 1073K in air (full circles).

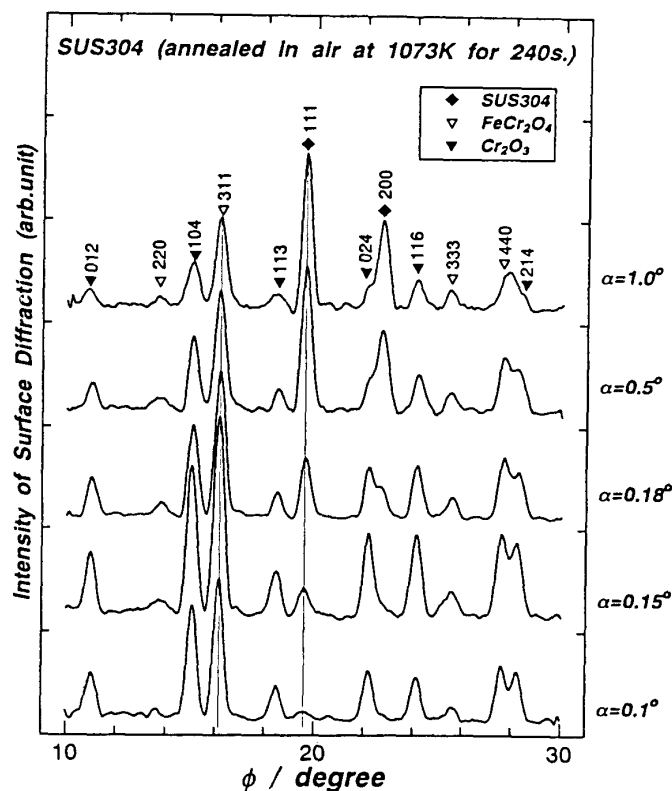


Fig. 7 Intensity profiles of SUS304 stainless steel annealed for 240 sec at 1073K in air measured at several glancing angles with the GIXS geometry.

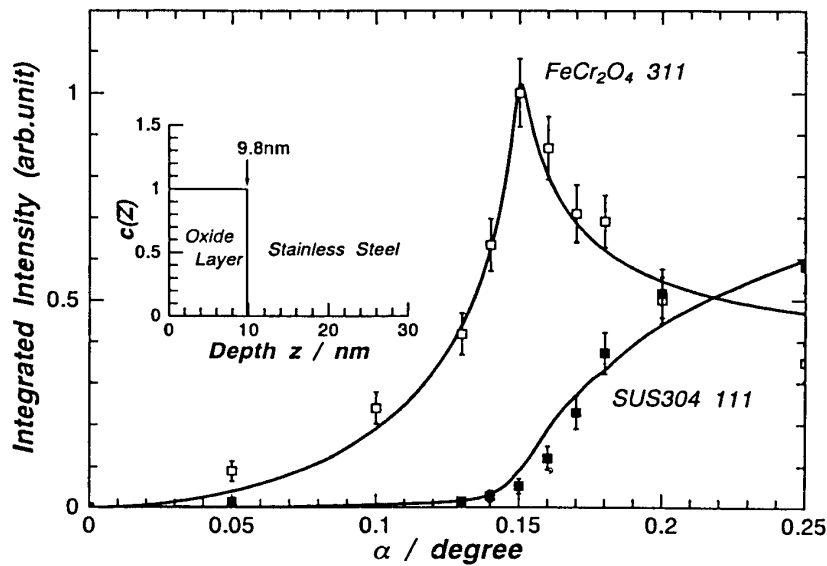


Fig. 8 Integrated intensities of 311 reflection of FeCr_2O_4 and 111 reflection of SUS304 as a function of incident angle. A model used for the simulation is schematically shown in an inset.

$$I(\alpha) = G(\alpha) |E_0^2(\alpha)| \int_a^b c(z) \exp\left(-\frac{z}{D(\alpha)}\right) dz \quad (9)$$

ここで

$$|E_0^2(\alpha)| = \frac{4\alpha}{(\alpha + p)^2 + q^2} \quad (10)$$

$$p = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\alpha^2 - \alpha_c^2) + 4\beta^2} + (\alpha^2 - \alpha_c^2)} \quad (11)$$

E_0 は試料表面における電場で、 $G(\alpha)$ はジオメトリー因子である。今回の算出では濃度分布 $c(z)$ が、Fig. 8 の挿入図に示すように $0 < z < t$ で 1、 $z > t$ で 0 となるモデルを用いた。非線形最小自乗法を用いて式(9)で強度プロファイルをフィッティングすることにより、膜厚 t は 9.8nm という値が算出された。この値は式(4)を用いて算出した侵入深さよりも若干厚いが、妥当な結果が得られていると考えられる。この実験を通して、GIXS 法により表面構造の深さ方向のプロファイルを非破壊的に測定できることが確認された。

5. おわりに

材料表面に関する構造情報が新しい素材研究において重要視されている昨今、実用条件に相当する大気圧下で、非破壊的に物質表面の深さ方向の構造解析ができる全反射X線表面回折法は、非常に有効な手段と考えられる。全反射X線表面回折法は、角度分解能、空間分解能、散乱強度の点では線源として放射光を用いることが最適であるが、本稿に示したように実験室規模の装置でも物質表面の構造に関するいくつかの有効な情報を得ることが可能である。現在、表面回折法による素材評価手法の一層の確立を目指し、解析データの蓄積や実験精度の向上など研究開発を

進めているところである。本稿がこの分野に感心をお持ちの方に少しでもお役に立てば幸いである。

文 献

- 1) Marra, W.C.; Eisenberger, P.; Cho, A.Y.: J.Appl.Phys., **50**(1979),6927.
- 2) Marra, W.C.; Fuoss, P.H.; Eisenberger, P.:Phys.Rev.Lett., **46**(1981),1081.
- 3) Bohr, J.; Feidenhans'l, R.; Nielsen, M.; Toney, M.; Johnson, R.L.; Robinson, I.K.: Phys.Rev.Lett., **54**(1985), 1275
- 4) James, R.W.:*"The Optical Principles of the Diffraction of X-rays"* OX Bow Press, Woodbridge, Conn. (1982), Chap.4.
- 5) Doener, M.F.; Brennan, S.: J.Appl.Phys., **63**(1988), 126.
- 6) Lim, G.; Parrish, W.; Ortiz, C.; Belloto, M.; Hart,M.: J.Mater.Res., **2**(1987), 471.
- 7) Toney, M.F.; Huang, T.C.; Brennan, S.; Rek, Z.: J.Mater.Res., **3**(1988),351.
- 8) Sone, Y.; Yoshioka, K.; Tochiyama, M.; Hashimoto, O.: Kawasaki Steel Giho **21**(1983),34
- 9) Parratt, L.G.:Phys.Rev. **95**(1954), 359.