背面入射中性子反射率法による厚膜の構造評価

宮田 登

(総合科学研究機構 中性子科学センター)

Thick-film Structure Estimated by Back-incidence Neutron Reflectometry

Noboru Miyata

Neutron Science and Technology Center, CROSS

ABSTRACT

In the normal use of neutron reflectometry, samples with a film thickness of tens nm to a few hundred nm are mainly targeted. In the special case of samples with thicker films about microns, analysis using Kiessig fringes with low order appearing on the low- q region are needed. But in many cases of front incidence, total reflection occurs in the same low- q region. Kiessig fringes with lower order, those are required for analysis of thick films, did not appear and it causes that thick films with thickness of microns were not subject to measurement. However, in the measurement by the neutron introduced from the substrate side (back incidence), it is possible to reduce the critical momentum transfer q_c caused by the difference in scattering length density between the substrate and the vacuum as the incident medium. It becomes possible to measure Kiessig fringes on low- q side which is necessary for analysis of thick films with thicknesses of few micrometers.

Keywords: *neutron reflectometry, back incidence, thick film characterization, total reflection*

1. はじめに

薄膜の深さ方向の構造をナノオーダーで評価する手法として中性子反射率法は非常に有用であり、物性研究だけでなく、中性子の強い透過性を利用して Li イオン電池の充放電過程[1]や、ポリマーの膨潤過程のオペランド解析[2, 3]、偏極中性子を利用したスピンバルブのような磁気デバイスの評価[4, 5]など広く産業利用へも用いられている。

中性子反射率で評価可能とされる膜厚はおおよそ数 10 nm から数 100 nm 程度とされており、それより厚い膜厚の評価は難しいとされている[6]。膜の構造、特に膜厚を求めるのに界面で反射した中性子同士の干渉である Kiessig フリンジの解析は重要になる。膜厚と Kiessig フリンジのピーク位置は以下の関係式で評価できる。

$$q_N \cong \frac{2\pi}{d} N$$

ここで、 q_N ：散乱ベクトルの深さ方向成分、 d ：膜厚、 N ：自然数である。薄膜の構造評価には N が大きい高次の Kiessig フリンジでは振幅が減衰してしまうことから低次の Kiessig フリンジを用いることが望ましい。しかし膜厚が数 100 nm よ

り大きくなると、 0.1 nm^{-1} 程度の q 領域でも現れる Kiessig フリンジは高次のものとなり解析が困難になるのでより小さい q 領域の測定が必要である。一方で通常の膜表面側から中性子を入射させる正面入射では多くの場合、 0.1 nm^{-1} 以下の低 q 領域では全反射が起こり、そもそも中性子が膜内部に侵入せず低次の Kiessig フリンジは観測できない。これが中性子反射率で評価可能とされている膜厚の上限が数 100 nm 程度とされている理由である。

全反射は臨界運動量遷移 (critical momentum transfer: q_c) 以下の q 領域で起こり、入射側媒体と屈折側媒体の屈折率から決まる。媒体 i の屈折率 n_i は各媒体の散乱長密度 ρ_i を用いて以下のように表せる。

$$n_i = \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda^2}{\pi}\right) \rho_i}$$

ここで、 λ ：波長である。Si など散乱長密度が真空より大きい場合、 n_i は真空のものより小さくなる。また、 q_c は

$$q_c \propto \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_0}\right)^2}$$

と表せる．ここで， n_0 は入射側媒質の屈折率のことで正面入射の場合真空となり，基板側から中性子を入射させる背面入射の場合では基板となる．また， n_1 は屈折側媒質の屈折率であり，膜部分である． n_0 が小さくなると q_c も小さくなるので，背面入射を用いることで q_c を小さくすることができる．その結果正面入射では全反射が生じる低 q 領域にも Kiessig フリンジが現れ，厚い膜の評価ができるようになることがわかる．

本研究の目的は，これまで難しいとされていた数 100 nm からミクロン程度の比較的厚い膜でも背面入射によりその構造の評価が可能であることを実験的に示すことである[7]．X 線反射率法(XRR)でこのような厚膜の構造を評価しようとしても，そもそも厚い膜，特に金属膜では厚膜部分での X 線の吸収が大きく適用できない．このことから本手法は中性子の強い透過性を有効に活用した中性子ならではの手法であると言える．

2. 試料の作製

本手法に用いる試料の基板には，大きな散乱長密度を持ち，また吸収や非干渉性散乱長が小さく，かつ基板の側面から中性子を入射できるように 1 mm 程度の厚い基板が容易に入手可能であるものを使用するのがよい．このことから基板には Si, SiO₂, SiC を選択した．散乱長密度はそれぞれ 2.07, 4.18, 5.20 ($\times 10^{-4}$ nm⁻²) である．基板の厚みはそれぞれ 3 mm, 5 mm, 1 mm とし，大きさはすべて直径 2 インチとした．

これらの基板上に Au/Cu 2 層膜を RF スパッタ装置により製作した．設計膜厚は Au 800 nm, Cu 15 nm とした．Au の膜厚は他の手法では評価が困難な程度とした．また，基板の違いの効果を検証するためすべての基板に同時に製膜した．

作成後，XRR 測定を行ったところ低 q 領域では厚い Au 層による全反射が起こり， q_c 以降は単純に減衰するだけで Kiessig フリンジは現れず，埋もれた薄い Cu 層も含め膜構造の解析は不可能であった．

3. 中性子反射率の測定

測定は J-PARC MLF に設置されている偏極中性子反射率計 SHARAKU[8]にて非偏極モードで行った．

SHARAKU では通常 0.22~0.88 nm の波長域の中性子を用いるが，必要に応じてより低 q 領域の反射率が測定できる 1.7 nm までの長波長の中性子を用いた．入射角は $\theta=0.2^\circ$ ， 0.6° ， 1.8° とし，すべての入射角で foot print は 20mm に固定した． q 分解能は約 0.025 とした．

Figure 1 に SiC 基板上に作製した Au/Cu 2 層膜の正面入射及び背面入射の中性子反射率を示す．正面入射では低 q 領域に全反射が現れ， q_c 以降で急激に反射率が減少した．高 q 側には薄い Cu 層に由来した Kiessig フリンジが見えたものの，Au の膜厚に由来するフリンジは観測できず，Au の膜

Fig. 1. Front-incidence (open circle) and back-incidence (solid circle) neutron reflectivity of thick-Au/thin-Cu bilayer with a

厚を求めることはできなかった．

一方で，背面入射では測定した全 q 領域で全反射が起こらず，低 q 領域にも Au 膜に由来する Kiessig フリンジが明瞭に表れた．これは背面入射を用いて入射側の媒質の散乱長密度を大きくしたことで q_c が小さくなった効果である．これらの Kiessig フリンジを用いて解析すると Au の膜厚は約 840 nm であることがわかった．背面入射でも高 q 領域に薄い Cu 層に由来した Kiessig フリンジが現れており，数 10 nm から 1 μ m 程度のより広範囲な膜厚の評価が同時に可能であることを示している．

Figure 2 に基板が異なる Au/Cu 2 層膜の背面入射中性子反射率を示す．基板の散乱長密度は Si, SiO₂, SiC の順で大きくなるが，それに応じて q_c は Si, SiO₂, SiC の順で小さくなった．また，基板の散乱長密度が大きくなるにつれて低次の Kiessig フリンジが観測され，その振幅も大きくなった．散乱長密度の大きい基板を用いて q_c を小さくすることで，低 q 領域に現れる厚い膜に由来する低次の Kiessig フリンジが観測できるようになる様子を明確に示すことができた．

Fig. 2. Back-incidence neutron reflectivity of thick-Au/thin-Cu bilayer with a Si (solid triangle), SiO₂ (solid square), SiC (solid circle) substrate.

Table 1. Results of back-incidence reflectivity analysis of each sample performed using Motofit with a two-layer model. Example of table.

Substrate Material		SiC	SiO ₂	Si
Au	thickness [nm]	843.92	832.77	839.02
	ρ [$\times 10^{-4}$ nm ⁻²]	4.33	4.52	4.35
	roughness [nm]	2.29	0.24	3.25
Cu	thickness [nm]	14.47	13.98	13.66
	ρ [$\times 10^{-4}$ nm ⁻²]	6.49	6.31	6.30
	roughness [nm]	2.82	1.34	0.32
subst -rate	ρ [$\times 10^{-4}$ nm ⁻²]	5.00	3.67	2.07
	roughness [nm]	0.36	0.30	0.41

Table 1 に中性子反射率解析ソフト Motofit[9]を使用して 2 層膜モデルで解析した結果を示す。解析結果は厚い Au 層と薄い Cu 層の膜厚、散乱長密度(ρ)、界面粗さはどの基板の試料についてもおおむね設計値を反映した結果となった。

4. 考察

中性子反射率の測定にはこれまで数 10 nm から数 100 nm 程度の膜厚で、界面粗さが 1 nm 以下のモデルサンプルを準備する必要があった。しかし、上述のように背面入射により観測される低次の Kiessig フリンジを解析することでミクロン程度の膜厚を持つ試料でも評価可能であることを示したことで、メッキなどの数 μ m の金属膜の評価ができる可能性が示された。この章では、本手法の今後の拡張性を議論する。

Fig. 3. Simulation of back-incidence neutron reflectivity for thick Au (1 μ m, 2 μ m, 3 μ m)/thin Cu (15 nm) with a SiC substrate. The interface roughness of each layer and substrate was set to 5 nm, and the resolution was set to $\Delta q/q = 0.03$. The simulation results are vertically shifted for clarity.

より厚い膜の評価の可能性を検討するため、Au の膜厚を変化させた SiC 基板上的 Au (1 μ m, 2 μ m, 3 μ m) / Cu (15 nm) 2 層膜試料について背面入射反射率のシミュレーションを行った。Fig. 3 にその結果を示す。界面粗さは各層で 5 nm とし、 q 分解能は $\Delta q/q = 0.03$ とした。3 μ m の結果でも十分フリンジが現れていることから、数ミクロン程度の膜厚の評価は充分可能であると推定される。

中性子反射率を用いた膜構造の評価では試料の表面粗さが課題となることが多い。特に比較的厚い金属膜では結晶粒界より表面粗さが増加するので、その構造の評価が困難であるとされる。表面粗さ(σ)が反射率に与える影響は以下の式で評価できる。

$$R(q, \sigma) = R^{\sigma=0}(q) \exp(-\sigma^2 q^2)$$

ここで、 $R^{\sigma=0}(q)$: $\sigma=0$ の場合の反射率、である。これから、表面粗さの影響は高 q 領域で大きくなることがわかる。本手法は主に低 q 領域を対象とすることから、表面粗さの影響は受けづらい手法であると考えられる。

本手法の特徴は基板側から中性子を入射するというのではなく、散乱長密度の大きい媒質から評価対象の薄膜試料に中性子を入射することで q_c を小さくすることが本質である。このことから、例えば試料を散乱長密度が多く物質より大きい重水に浸し、その重水側から入射させた中性子反射率が測定できれば膜の物質や基板を選ばず q_c を小さくした反射率の測定が可能となり、厚膜の評価に繋がると考えられる。Fig. 4 に Si 基板上に作製した Au (1 μ m) / Cr (50 nm) 2 層膜 (○内は設計膜厚) について、大気中および重水に浸した場合の中性子反射率を正面入射で測定した例を示す。大気からの入射では低 q 領域では全反射がおり厚い膜に由来する Kiessig フリンジは現れない。一方で重水からの入射の場合は全反射が起らず、低 q 領域に厚い膜に由来する低次の Kiessig フリンジ

Fig. 4. Front-incidence neutron reflectivity of thick-Au/thin-Cr bilayer on Si wafer with the incident medium of an air (solid circle) and D₂O (open circle).

が明確に現れた．これから Au の厚さは約 1.1 μm と見積もることができた．このように重水に浸すことで基板によらず，厚膜の構造が評価可能であることを示すことができた．

5. 結論

背面入射で中性子反射率を測定することで q_c を小さくし，その低 q 領域に現れる低次の Kiessig フリンジを解析することでミクロン程度の膜構造が評価できることを示した．本手法はこれまで中性子反射率の測定対象とならなかったメッキの評価など，産業利用に広く活用できると考えられる．

謝辞等

本研究について宮崎司博士 (CROSS) からは多くのご助言をいただきました．

参考文献

- [1] H. Kawaura, M. Harada, Y. Kondo, H. Kondo, Y. Suganuma, N. Takahashi, J. Sugiyama, Y. Seno, N.L. Yamada, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 9540–9544.
- [2] S. Shimomura, M. Inutsuka, N.L. Yamada, K. Tanaka, Polymer 105 (2016) 526–531.
- [3] T. Miyazaki, A. Shimazu, K. Ikeda, T. Kanaya, Polymer 44 (2003) 1553–1559.
- [4] J.F. Ankner, G.P. Felcher, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 741–754.
- [5] N. Awaji, T. Miyajima, S. Doi, K. Nomura, J. Phys. Condens. Matter 22 (2010) 474012.
- [6] Edited by J. Daillant, A. Gibaud, X-ray and neutron reflectivity, in: C. Fermon, F. Ott, A. Menelle (Eds.), Chapter 5 “Neutron Reflectometry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [7] N. Miyata and T. Miyazaki, PhysicaB in print, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.012>
- [8] M. Takeda, D. Yamazaki, K. Soyama, R. Maruyama, H. Hayashida, H. Asaoka, T. Yamazaki, M. Kubota, K. Aizawa, M. Arai, Y. Inamura, T. Itoh, K. Kaneko, T. Nakamura, T. Nakatani, K. Oikawa, T. Ohhara, Y. Sakaguchi, K. Sakasai, T. Shinohara, J. Suzuki, K. Suzuya, I. Tamura, T. Toh, H. Yamagishi, N. Yoshida, T. Hirano, Chin. J. Phys. 50 (2012) 161–170.
- [9] A. Nelson, J. Appl. Crystallogr. 39 (2006) 273–276.