世界の放射光施設を使ってみよう (2)

放射光ナノビームX線回折による
結晶評価の現状

(公財) 高輝度光科学研究センター
今井康彦, 隅谷和嗣, 木村 滋

Yasuhiko IMAI, Kazushi SUMITANI and Shigeru KIMURA:
Current Status of Material Characterization by Synchrotron
Radiation Nanobeam X-ray Diffraction

Synchrotron radiation X-rays can be focused to 100 nm order in beam size taking advantage of its high brilliance and development of X-ray optical devices. We have been performing crystal quality assessment in high-spatial-resolution by X-ray diffraction using the focused X-rays. Our main target samples are single crystalline thin films grown on substrates, nano structure like super-lattice or semiconductor devices. We report the synchrotron nanobeam X-ray diffraction system at SPring-8 and typical recent results.

1. はじめに

X線回折法というと、単結晶試料からの多くのBragg反射の強度を測定して結晶構造を求める手法や、粉末結晶からのDebye-Scherrerリングを測定することによる相の同定・Rietveld法による結晶構造を求める方法などが一般に知られている。また一方、X線回折を結晶性の評価に用いる場合、ロックンカーブを測定する方法が簡単で最も広く使われている。ロックンカーブの半値幅が狭ければ結晶性が良く、広ければ悪いという具合に、結晶性の指標の1つとなっている。また、化合物半導体エピタキシャル薄膜などの結晶性の評価には、Bragg反射のプロファイルを精密に測定する高分解能X線回折法¹⁾が用いられている。ここでいう高分解能とは、実空間の空間的な分解能ではなく、逆空間における分解能(実空間の角度分解能)であることに注意していただきたい。この高分解能X線回折法では、いわゆる逆格子マップの測定を行うことで、基板と薄膜の格子のミスマッチ、方位のズレ、転位密度、モザイク広がり、反り、歪みの緩和などを定量的に評価することができる。さらに、X線に対して試料を走査しながら、各点で逆格子マップを測定すると、試料面内の結晶性の空間的な分布が得られる。この高分解能X線回折法を試料の局所領域に対して適用したのが放射光ナノビームX線回折法となる。厚さ数十nmという薄膜からのX線回折を十分な強度で得るには、実験室のX線源では100 μm 程度のビームサイズが良いところであるが、放射光X線を使

えば、ビームサイズ100 nmオーダーのX線をプローブとして用いることができるため、局所領域の測定が可能である。ナノビームX線回折を詳しく知りたい方は教科書²⁾を参照していただきたい。ここでは、手法の説明は簡単にして、具体的にどのような試料を用意すれば良いかや、研究の実例を挙げて紹介する。

2. 逆格子マップ

図1に対称反射と非対称反射の逆格子マップの模式図を示す。対称反射では、格子面の傾きと表面法線方向の格子面間隔(歪み)を分離して測定することができる。一方、非対称反射では表面法線方向だけでなく、面内の歪みの情報も逆格子スポットに含まれている。しかし、

図1 対称反射と非対称反射の逆格子マップ (Reciprocal space maps for symmetrical and asymmetrical diffractions.)

図2 基板上的単結晶薄膜の逆格子マップの模式図。(Schematics of epitaxially grown film on a substrate and its reciprocal space maps.) 実空間・逆空間とも黄色と青がそれぞれ膜, 基板を表す. 編集部注: カラーの図は電子版を参照下さい.

非対称反射だけでは格子面の傾きと歪みの成分を分離できないため, 通常は対称反射と非対称反射はセットで測定される. 対称反射から格子面の傾きと表面法線方向の歪みを求め, 非対称反射から面内の歪みを求める, というように使われる.

シリコンなどの完全に近い結晶を除くと, 実在の単結晶はさまざまな要因による不完全性を有しており, 逆格子点は実空間の結晶格子の構造を反映した形となる. 図2に基板とその上にエピタキシャル成長させた単結晶薄膜の対称反射の逆格子マップの模式図を示す. 薄膜は単体では基板よりも大きな格子定数をもっているものとする. 薄膜が横方向に格子整合しているものとする, 縦方向に伸びるため, 逆格子点は原点方向にシフトして観測される. このシフト割合が歪みである. さらに, 欠陥の導入などにより歪みが緩和すると, 逆格子スポットはその構造を反映した形になる. このように逆格子スポットの形状を精密に測定することで試料の構造を調べることができる.

3. 放射光ナノビームX線回折

3.1 世界の放射光施設における状況

放射光ナノビームX線回折は, 第3世代の大型放射光施設(フランスのEuropean Synchrotron Radiation Facility (ESRF), アメリカのAdvanced Photon Source (APS), 日本のSPring-8)において技術開発と利用研究が行われてきた. また, 比較的新しいドイツのPETRA IIIでも利用研究が始まっている. これら4つの施設におけるナノビームX線回折システムでは, 利用できるX線のエネルギー範囲や実用ビームサイズは同程度である. 一方, 回折計の回転自由度やステージ類, 検出器, 利用できる試料環境などには違いがあり, それぞれに特徴がある. ESRFのID01では, 最大300 frame/sという高速ピクセル検出器とピエゾ駆動ステージを組み合わせた高速マッピングや,

図3 ナノビームX線回折装置の写真。(A photo of the nanobeam X-ray diffraction system.)

低温から高温(2.5 K~1,000℃)にまで対応した試料環境という特徴がある.³⁾APSの2-ID-Dは, ナノビームX線回折のバイオニア的ビームラインで, 大型の多軸回折計を用いている.⁴⁾PETRA IIIのP06では, X線の空間的コヒーレンスを利用したBragg X-ray Ptychographyを実試料に適用した成果などが報告され始めている.⁵⁾SPring-8のBL13XUでは, 瞬間最大風速ではなく安定した利用のため, 全周で0.5 μm以下という高い偏芯精度をもつゴニオメーターをナノビームX線回折実験専用用にとともに, 実験ハッチ内を精密温調することでナノビームX線利用において最も大きな課題となるビーム位置のドリフトを低減している, という特徴がある.⁶⁾また, 近年運転を開始した中規模の高輝度放射光施設(NSLS-II, TPS, MAX-IVなど)でも, ナノビームX線を利用するビームラインが整備され, 走査型のイメージング実験などが始まっている.

3.2 SPring-8 BL13XUのシステム⁶⁻⁸⁾

SPring-8 BL13XUのナノビームX線回折装置は実験ハッチ4に設置されている. 装置の主要部分の写真を図3に示す. X線の集光にはゾーンプレート(ZP)を用い, Order sorting aperture (OSA)を通して試料に入射する. 試料は長焦点顕微鏡で観察することができる. 回折測定用の検出器にはピクセルサイズ55 μmのピクセル検出器を用いている. 8 keVにおける最小ビームサイズは110 × 160 nm²であるが, 通常は200 ~ 300 nm程度のビームサイズで実験を行っている. このときのフラックスは10⁹ ph/s程度である. 最小サイズまで絞ると, フラックスは1桁以上落ちるため, 実試料の測定は強度的に難しくなる.

試料は, アルミ製のサンプルホルダー(図4参照)に蜜蝋や弱粘性の両面テープで固定し, HUBER製のゴニオメーターヘッドに取り付ける. ゴニオメーターヘッドは, キネマティックマウント回折計にマウントする. このマウントは, 脱着による位置再現性を高めるため, 標準のIUCrマウントから取り替えてある.

ビームサイズが1 μm より小さくなると、試料上で測定したい位置とX線の位置を合わせることが難しくなる。この作業を容易にするために、オフラインに、オンラインと同じ平行移動ステージと長焦点顕微鏡が整備してある。このオフラインステージを使うと、試料上の測定したい位置に対応する平行移動ステージの座標をあらかじめ調べておくことができる。この座標を使うことで、試料上の測定したい位置を、数 μm の精度で容易にビーム位置に合わせることができる。より高い精度で試料上の位置を特定して測定するには、工夫が必要である。試料の構造がわかっている場合には、比較的広い範囲で回折強度の実空間マップを測り、そのデータと構造とを突き合わせ、最終的に測る領域を決める方法がある。一方、試料の構造に特徴がない場合などには、あらかじめ白金などのマーカーを試料に付けておき、これからの蛍光X線を検出することでマーカーの位置を求め、マーカーからの相対的な座標を使って、X線回折を測定する位置を決める方法がとられる。

20~30 keV までの高エネルギー X線用には、石英を用いた屈折レンズが用意されている。30 keVでの集光ビームサイズは $1.3 \times 1.1 \mu\text{m}^2$ で、フラックス $1.4 \times 10^9 \text{ ph/s}$ が実現できている。^{9,10)}

3.3 どのような試料に対応しているのか

試料は基本的な結晶構造と方位がわかっている必要がある。基板のサイズは $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 程度以下、厚さは数 mm 程度以下で、薄膜試料の厚さは10 nm 程度以上あることが望ましい。基板のサイズは、試料周りのワーキングスペースで制限されている。試料の厚さの下限は、Laue関数がピークをもつ程度の厚さが必要という意味である。逆に膜が厚すぎると、X線の侵入長がビームサイズと比べて長いことから空間分解能が悪化し、ナノビームX線を使うメリットが薄くなる。また、試料表面は平らであることが望ましい。表面の凹凸やラフネスが

100 nm 程度以上あると、試料表面をゴニオメーターの回転中心に合わせるための試料によるビームの半割りの作業が困難になるためである。

4. 研究例

4.1 m面InGaN/GaNヘテロ構造におけるミスフィット転位による格子傾斜解析^{11,12)}

InGaN/GaN系発光デバイスの研究開発は近年急速に進展し、青色LEDや青紫色レーザーなどの実用化やさらなる応用が期待されている。最近では、従来のc面ではなく非極性(m面やa面)や半極性面のInGaN結晶を活性層に用いることでピエゾ電界を抑制し、さらなる発光効率の向上や緑色レーザー開発などが期待されている。ここでは、非極性面m面GaN上に成長した臨界膜厚よりも厚いInGaN層に対し、ミスフィット転位により生じる格子傾斜の局所的な変化について調べた結果を紹介する。

試料には、非極性m面自立GaN基板上にMOCVD法によって成長された200 nm 厚InGaN層を用いた。In組成は10%とした。局所的な逆格子マッピング測定は、ビームサイズを320 (水平) $\times$ 450 (垂直) nm^2 に集光したX線を用いた。試料ステージを500 nm ずつ精密に繰り返し移動し、それぞれの位置においてX線回折の測定を行った。

m面においてX線をa軸 $[11\bar{2}0]$ 方向へ入射させ、任意位置における対称面 $(2\bar{2}00)$ の逆格子空間マップを示す(図5)。横軸をa軸 $[11\bar{2}0]$ 方向、縦軸をm軸 $[1\bar{1}00]$ 方向とし、それぞれ q_x , q_y で表す。図5より、GaN基板のピーク位置に比べInGaN結晶のピーク位置が q_x 方向にオフセットしており、InGaN結晶が基板面方位から傾斜していることを確認した。さらに、図5に示したInGaNの回折ピーク位置に ω を固定して、X線ビームの照射位置を、ほぼビーム径に等しい500 nm ピッチで入射方向 $[11\bar{2}0]$ へ試料ステージを微動した際の回折強度を図6

図4 各種サンプルホルダー (左上) とゴニオメーターヘッド。(Sample holders (inset) and goniometer heads.)

図5 測定された $2\bar{2}00$ 近傍の逆格子空間マップ。¹²⁾
(Reciprocal space map of GaN and InGaN $2\bar{2}00$.)

に示す. この結果から数十 μm の領域で InGa N 結晶の格子傾斜が存在し, 局所的に傾斜が変化していることが明らかとなった.

4.2 埋め込み $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ 微細構造内部の局所歪評価^{12,13)}

CMOS デバイスの省電力化と性能向上のためには, 微細化だけではなく, 新しい技術が必要となっている. その技術の1つに, 高移動度チャネル材料と歪技術を合わせた歪 Ge チャネルがある. 特に, 高い正孔移動度が得られる一軸圧縮歪 Ge において, チャネル領域への歪印加のための局所応力印加源として Ge より格子定数の大きな $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の利用が提案されている. 平面基板上的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の結晶成長については報告が増えている一方で, 立体的な局所領域への結晶成長, 埋め込み GS/Ge

図6 図5の InGa N の回折ピーク位置に ω 値を固定して測定した強度の場所依存性.¹²⁾ (Beam position dependence of the InGa N 2200 Bragg peak intensity at a fixed omega that gives the intensity maximum in Fig. 6.)

構造内部の局所歪および結晶構造に関しては世界でもほとんど報告例がない. チャネル歪制御のためには, 局所領域における歪分布や結晶構造の解明は不可欠である. そこで, サブミクロンオーダーの空間分解能を有し, かつ直接的に歪構造を観察できる放射光ナノビーム X 線回折法を用いて, 埋め込み GS/Ge 構造内部の局所歪分布を調べた. Ge (001) 基板表面に細線状の SiO_2 層を形成後, 化学エッチングによりパターンニング基板 (Ge 細線幅/ピッチ = 25~60/500 nm, リセス深さ 130 nm) を作製した. 化学洗浄および超高真空中熱処理により表面清浄化した基板の上に, 固体ソース MBE 法を用いて基板温度 150 $^{\circ}\text{C}$ において Sn 組成 2.9~6.5 %, 膜厚 120~130 nm の埋め込み $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を形成した. 作製試料に対して, $380 \times 260 \text{ nm}^2 \sim 820 \times 260 \text{ nm}^2$ の領域に集光したエネルギー 8 keV の放射光 X 線を照射し, 回折測定を行った. 図7には, 25~60 nm それぞれの細線を横切るように 50 nm ステップでナノビーム X 線を走査して得た Ge 004 および GeSn 004 Bragg 反射の回折プロファイルを示す. 無歪の Ge 基板および埋め込み GeSn 回折ピークに加えて, Ge 細線に印加される局所歪を反映した回折ピークが見られる. 細線幅の縮小に伴い, 歪量増大の方向に歪 Ge ピーク位置がシフトする様子が観察された. ピーク位置から, 基板面直方向の平均伸張歪量は細線幅 60 nm から 25 nm においてそれぞれ 0.46 %, 0.68 %, 0.83 % と推移し, 面内一軸歪を仮定した場合はそれぞれ 1.2 %, 1.8 %, 2.2 % の圧縮歪が印加されていると見積もられた. これは, マイクロ回折測定がナノメートルオーダー領域の局所歪評価において有力な手法であることを示すとともに, GeSn ローカルストレッサの導入により Ge に局所歪が印加されることを実証した.

図7 細線幅 60~25 nm のそれぞれの細線を横切るように 50 nm ステップで X 線ナノビームを走査して得た Ge 004 および GeSn 004 Bragg 反射の回折プロファイル.¹²⁾ (Ge 004 and GeSn 004 Bragg diffraction profiles as a function of the nanobeam position scanned with 50 nm step for Ge widths of 60~25 nm.)

5. おわりに

放射光ナノビームX線回折法は、一部のエキスパートだけが利用できる特別な方法ということではなく、一般の利用者にも使える手法となっている。実験室のX線ではマクロな領域の和として得られる情報が、ナノビームX線を使えば、局所領域についてその空間分布まで得ることができる。あらかじめ試料上にX線でわかる印を付けておけば、狙った位置の測定も容易である。本稿がナノビームX線回折による結晶評価を試してみるきっかけとなれば幸いである。

文 献

- 1) D. K. Bowen and B. K. Tanner: High Resolution X-ray Diffraction and Topography, Taylor & Francis (1998).
- 2) J. Stangl, C. Mocuta, V. Chamard and D. Carnone: Nanobeam X-Ray Scattering, Wiley-VCH (2014).
- 3) G. A. Chahine, *et al.*: *J. Appl. Cryst.* **47**, 762 (2014).
- 4) C. E. Murray, *et al.*: *Powder Diffraction* **23**, 106 (2008).
- 5) D. Dzhigaev, *et al.*: *ACS Nano* **11**, 6605 (2017).
- 6) Y. Imai, K. Sumitani and S. Kimura: *AIP Conf. Proc.* **2054**, 050004 (2019).
- 7) Y. Imai, S. Kimura and A. Sakai: *AIP Conf. Proc.* **CP1221**, 30 (2010).
- 8) S. Kimura, Y. Imai, O. Sakata and A. Sakai: *Key Eng. Mater.* **470**, 104 (2011).
- 9) S. Kimura and Y. Imai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 038001 (2016).
- 10) K. Sumitani, Y. Imai and S. Kimura: *J. Instrum.* **13**, C09002 (2018).
- 11) S. Yoshida, *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **99**, 131909 (2011).
- 12) 木村 滋, 今井康彦, 田尻寛男: *SPring-8/SACLA Information* **20**, 246 (2015). より許可を得て転載.
- 13) S. Ike, *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **106**, 182104 (2015).

プロフィール

今井康彦 Yasuhiko IMAI
(公財)高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198,
Japan
e-mail: imai@spring8.or.jp
最終学歴：博士（工学）
専門分野：精密X線回折
現在の研究テーマ：深さ分解ナノビームX線回折法の開発
趣味：トライアスロン

隅谷和嗣 Kazushi SUMITANI
(公財)高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198,
Japan
e-mail: sumitani@spring8.or.jp
最終学歴：博士（工学）
専門分野：精密X線回折
現在の研究テーマ：高エネルギーX線用集光素子の開発・評価

木村 滋 Shigeru KIMURA
(公財)高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198,
Japan
e-mail: kimuras@spring8.or.jp
最終学歴：博士（工学）
専門分野：材料評価, 精密X線回折
現在の研究テーマ：マイクロ・ナノビーム回折法およびその利用技術の開発