X線回折法による2次元検出器を用いた 薄膜材料の極点図測定・残留応力測定

長尾 圭悟^a

^a(株)リガク 応用技術センター(〒196-8666 東京都昭島市松原町3-9-12)

Pole Figure and Residual Stress Measurement of Thin Film Materials by X-Ray Diffraction Method Using a Two-Dimensional Detector

Keigo NAGAO^a

^aRigaku Corporation(3-9-12, Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo 196-8666)

Keywords : X-Ray Diffraction, Thin Film, Pole Figure, Residual Stress, Two-Dimensional Detector

1. はじめに

X線回折法は、ブラッグの回折条件を基にして結晶構造情報を得るための重要な手段として様々な分野・材料に用いられており、その歴史も長い。元素分析である蛍光X線分析法と比較して、X線回折法の定性分析は元素ではなく「化合物」として同定できるという利点がある。

実験室系のX線回折装置で用いられるターゲットとしては、Cuをはじめ、Cr, Co, Moなどが用いられる。試料表面からの侵入深さは、使用する波長や入射角、試料の線吸収係数によって異なるが、およそ数 μm ～数十 μm であり、試料の表面近傍の情報を得ることができる。めっき膜をはじめとする薄膜材料の膜厚は数十nmから数 μm のオーダーが多いこと、また、X線照射野としては数十 μm から数十mmであることから、電子顕微鏡と比較するとX線回折法は薄膜材料の巨視的な評価に適していると言える。

薄膜材料、特にめっき膜では、膜の結晶方位と配向の強さ、結晶粒径、また内部応力(残留応力)によって機能性、密着性等の材料特性に大きな影響を及ぼす^{1),2)}。結晶方位や残留応力をX線回折装置で評価する際、シンチレーションカウンタなどの0次元検出器や半導体素子が搭載された1次元検出器が従来使用されてきた。しかし、ここ最近では実験室系の装置でも、デバイリングを直接観測できる2次元検出器も一般的になりつつある。

本稿では、Znめっき膜を試料として、2次元検出器を用いた極点図測定・結晶方位解析と残留応力測定について解説する。また、従来行われてきた0次元測定と比較し、2次元での測定の長所・短所についても言及する。

2. 2次元検出器の特徴

図1に2次元検出器を搭載した装置概観を示す。検出面上にはピクセルと呼ばれる微細な検出素子が縦・横方向に並ん

でおり、デバイリング(回折像)を取得する2次元測定を行う際はソーラスリットや受光スリットなどは取り外し、受光側は検出器のみにする。

2次元検出器の長所として以下が挙げられる。

- (1) 配向の有無や粗大粒が一目で把握可能。
- (2) 2θ 方向と ϕ 方向(β)方向の情報が同時に得られる。
- (3) 試料と検出面間の距離(カメラ長)を変更することができ、一度に取得できる 2θ 範囲や ϕ 方向の範囲を広げることができる。
- (4) 半導体素子を搭載した2次元検出器では走査しながら測定できるため、画像のつなぎ合わせをせずに広い 2θ 範囲の2次元回折像を取得できる。
- (5) 検出器を固定して測定する露光方式の場合は、短時間で多量の画像を取得できるため、温調などのin-situ測定において、試料の速い相変化を追従して観測することができる。

また、短所としては以下が挙げられる。

- (1) 正しい回折像を得るためには、試料上でX線をポイント状にして照射する必要がある、微小部測定用の光学系となる。試料上に広く照射されるライン線源に対し、回

図1 試料水平ゴニオメータに2次元検出器を搭載したX線回折装置概観

折に寄与する格子面が少ないため、粗大粒の影響を受けやすい。

- (2) 受光側にスリット類が無いために、試料上でのX線照射幅が角度分解能に直結する。集中法など従来のライン線源よりも角度分解能が劣る場合が多い。

図2に標準的な作製条件でのZnめっき膜(a)と作製条件を変更したZnめっき膜(b)の2次元回折像を示す。 $2\theta = 30$ から 90° までを $10^\circ/\text{分}$ で $2\theta/\theta$ 測定を行った。デバイリングの周方向(あおり方向)の強度分布は、試料表面に対し傾いた格子面の情報を表しており、標準めっき試料と作製条件変更試料②では回折線の観測位置は同じだが、あおり方向の強度変化が異なることから配向状態が異なることが一目で分かる。

3. 2次元回折像を用いた簡易方位解析

図2の2次元画像の赤道部分付近のみを1次元プロファイル(2θ -強度)に変換し、定性分析を行った結果を図3に示す。

めっき膜の厚みが約 $3\mu\text{m}$ で、入射X線が基板である鋼板に到達するため $\alpha\text{-Fe}$ の回折線も観測される。1次元プロファイルから、どの格子面が試料表面と平行であるか、また、その配向の程度(強さ)を解析するには、ランダムな強度比を表すデータベース(もしくは粉末試料の実測データ)の相対強度を用いて、各指数の実測の強度比を規格化する手法がよく用いられる³⁾。規格化された各指数の値の内、1.0よりも高い値を示した指数が試料表面と平行に集積していることになる。

図2のような2次元回折像から結晶方位を解析するには、あおり方向の強度情報も同時に得られるという利点を生かし、 β 方向の強度分布(β プロファイル)を用いる。図4に各指数のデバイリングに沿った β プロファイルを示す。 $\beta = 180^\circ$ の位置が図2の2次元回折像の赤道部分に相当し、試料表面と

平行な格子面の情報が得られる。 β の値が 180° から離れるほど、試料表面に対し傾いた格子面の情報を表す。標準めっき試料ではZn 0002の β プロファイルのピーク位置が 180° に位置していることから、(0002)面が試料表面と平行であることが分かる。また、そのピークの半値幅から配向の程度を知ることができる。0次元検出器の場合は、各指数の 2θ 位置にゴニオメータを固定し、入射角(ω)を変化させたプロファイル(ロッキングカーブプロファイル)から半値幅を得ていた。2次元検出器を用いれば $10^\circ/\text{分}$ 程度のスキャン1回のみで解析が可能であり、0次元に比べて格段に短い時間で評価を行うことができる。

作製条件変更試料②の β プロファイルにおいて、 $\beta = 180^\circ$

図3 Zn標準めっき試料(a)と作製条件変更試料②(b)の定性分析結果と各指数間の相対強度比較

図2 Zn標準めっき試料(a)と作製条件変更試料②(b)の2次元回折像

図4 Zn標準めっき試料(a)と作製条件変更試料②(b)の各指数の β プロファイル

の位置にピークがある指数は 10-13 であるが、(10-12)面も試料表面に対しほぼ平行に位置している格子面と推測される。このことから作製条件変更試料②の結晶方位は、ある単一の指数で表すことはできず、複数の優先方位があり、分布が存在すると推測される。また、面内方向に 90° 回転させた 10-13 の β プロファイルを見るとその形状が異なっており、面内方向に異方性があることが分かる。より詳細に結晶方位を評価するには次章の極点図測定が適している。

4. 2次元検出器による極点図測定

0次元検出器による極点図測定法としてシュルツ反射法がある。測定としては、ある指数の 2θ 位置にゴニオメータを固定し、固定したあおり角の位置で面内方向に試料を回転させ、5° ステップ程度で強度分布を取得する。終了後、あおり角を 5° 程度ずらし、その位置で面内方向の強度分布を取得、という操作を繰り返す。通常、あおり角は 0 から 75° までを測定する。

一方、図 5 (a) は作製条件変更試料②をあおり角 30° にて露光時間 5 秒で測定した 2次元回折像である。この場合、あおり角 60° 分の情報を同時に得ることができる。図 5 (a) の各指数にある枠は極点図への取り込み範囲を示している。上記を踏まえて、2次元検出器による極点図測定の長所は以下が挙げられる。

- (1) あおり角を段階的に変化させて測定する必要はなく、一つのあおり角にて面内方向に試料を回して 5° ステップ程度で画像を取得していくだけで極点図を作成するためのデータが得られる。72 枚の画像が必要になるが、画像 1 枚の露光時間は 5 秒なので、ゴニオメータや軸の移動を加味しない測定時間は 6 分とかなりの高速で測定できる。
- (2) 検出面に観測された複数の指数の極点図を 1 回の測定で同時に作成できる。図 5 (a) の場合、Zn 0002, 10-10, 10-11 の極点図が同時に得られる。

図 5 (a) 2次元回折像から複数極点図の同時作成
(b) 近接した回折線存在下での極点図の作成

- (3) シュルツ反射法では、回折線による強度が検出されないバックグラウンド位置にゴニオメータを移動し、各々のあおり角でバックグラウンド測定を行う必要がある。一方、2次元回折像ではバックグラウンド位置の強度も同時に得られるため、バックグラウンド測定は必要ない。
- (4) Zn10-13 の極点図を作成する場合、図 5 (b) に示すように Zn11-20 がかなり近接した位置に存在している。0次元測定によるシュルツ反射法では、受光スリットの幅を調節して、Zn 11-20 の信号が取り込まれない 2θ 範囲を決定する。ただ、受光スリット幅の設定に誤りがあった場合、再度測定する必要がある。2次元回折像の場合、再測定は必要なく、極点図を作成するための切り出し範囲を再設定するだけでよい。また、近接した反射が存在するという記録を残すことができる。

2次元検出器の極点図測定の短所としては下記が挙げられる。

- (1) 極点図の中心部は、試料表面と平行な格子面の情報を表している。特別な計算を行わずに極点図中心部の情報を得るためには対称配置 ($2\theta/\theta$ 配置) で着目する指数の回折像が検出面の中心に観測されるように設定する必要がある。従って、極点図の中心部分を得るためには 1 指数ずつ 2θ 位置を変更して測定を行う必要がある。
- (2) 一つのあおり角による測定だけでは極点図中で得られる α 範囲が 0次元によるシュルツ反射法に比べて狭い。また、得られる α 範囲は 2θ 位置、入射角、あおり角、カメラ長によって変化する。
- (3) 試料の吸収による影響で、ランダムな粉末を測定しても、2次元回折像中のデバイリングの端と端で強度差は数倍になる。正しい強度を持った極点図を得るには、ランダム粉末もしくは 2次元画像上での吸収補正による強度補正が必要である。異なるあおり角で測定した極点図を結合する際は注意を要する。
- (4) 微小部用の光学系で測定するため、粗大粒の影響を受けやすく、極点図上にスポットが検出される場合がある。粗大粒の影響は ω 揺動と χ 揺動で抑制できる。

あおり角 30° における作製条件変更試料②の 2次元検出器による極点図を図 6 に示す。Zn10-13 の極点図作成において、

図 6 作製条件変更試料② Zn 0002, 10-10, 10-11, 10-13 の測定極点図

あおり角 0° と 30° で測定し、各々のあおり角での極点図を結合した。破線の範囲内が得られた α 範囲である。Zn 10-13 の極は RD と定義した方向に伸びていることが分かる。得られた極点図だけを用いての結晶方位の解析には限界があるため、次章の結晶方位分布解析(ODF)が有効である。

5. ODF 解析による全極点図と逆極点図の作成

ODF (Orientation Distribution Function) では、試料軸 (RD, TD, ND) と結晶軸の角度差である Euler 角 (ϕ_1 , Φ , ϕ_2) から解析する⁴⁾。この ϕ_1 , Φ , ϕ_2 を 3 軸に取り、3 次元的な極密度分布を描くと図 7 のようなオイラー空間が得られる。通常は ϕ_2 方向の断面図で表すことが多く、結晶方位分布図と呼ばれる。この結晶方位分布図から下記の解析が可能である。

- (1) 優先方位 $|hkl| \langle uvw \rangle$ の特定
- (2) 任意の指数の全極点図の再計算
- (3) 逆極点図の作成
- (4) 複数の優先方位間における体積分率の算出⁵⁾

今回は上記の解析の内、全極点図の再計算と逆極点図の作成を行った(図 8)。単一のあおり角にて 2 次元検出器を用いて得られた極点図の α 範囲は広くはないため、複数の極点図から ODF 解析により極点図の中心部を含む全極点図を作成できることは非常に有効である。ND 方向の逆極点図からは試料表面に平行な格子面の情報が得られる。3 章でも、ランダムな相対強度を用いての試料表面と平行な格子面の評価法について触れたが、実際に観測される指数のみでの評価になるため、試料表面と平行な格子面が観測されない指数である場合は正確な評価が困難である。結晶方位分布図から計算される逆極点図では任意の指数を考慮するため、多くの情報を有している。図 8 (b) から、(10-13) の他に (22-49) 付近の格子面が試料表面と平行であることが分かる。

6. 2 次元検出器による残留応力測定

汎用機による残留応力測定では従来、0 次元検出器の前に PSA (Parallel Slit Analyzer) を設置した光学系で測定する。Parallel Slit Analyzer は特定の角度の回折 X 線のみを通過させるため、試料表面が湾曲している、もしくは偏心がある場合でもピーク位置はシフトしない。X 線回折による残留応力測

定は Ψ に対するピーク位置のシフトから求めるため、Parallel Slit Analyzer は正確な残留応力値を求めるために非常に有効である。しかし、0 次元測定であるため、強度が低い高角度側の回折線を測定するには長時間を要する場合がある。図 9 に 0 次元検出器と 2 次元検出器での強度比較を行ったプロファイルを示す。入射側は試料上でポイント状に集光する光学系であり、両検出器で全く変更していない。2 次元検出器の場合は残留応力測定でよく設定されるカメラ長 200 mm で行い、0 次元検出器の場合は 300 mm で測定した。両検出器で測定所要時間を揃えた結果が (a) と (b) である。2 次元検出

図 8 (a) ODF 解析による作製条件変更試料② Zn 0002, 10-10, 10-11, 10-13 の再計算全極点図
(b) 逆極点図 (ND)

図 7 極密度分布の 3 次元的表示(立方晶)

図 9 PSA (Parallel Slit Analyzer) 0.5° を用いた 0 次元測定と 2 次元露光測定の強度比較(試料: セラミックキャパシタ)

- (a) 2 次元露光測定(露光時間: 1 分, $\beta: 20^\circ$ を 1 次元プロファイルに変換)
- (b) 0 次元測定(スキャン速度: 4° / 分, 測定所要時間: 1 分)
- (c) 0 次元測定(スキャン速度: 0.04° / 分, 測定所要時間: 100 分)

器の場合は露光時間 1 分でも解析を十分に行える強度が得られた。2 次元検出器と同等のピーク強度を 0 次元検出器で得るためには 100 分を要した(c)。この強度差は、カメラ長の違いもあるが、2 次元検出器は露光方式で測定しており、測定している全角度範囲の強度が同時に積算されること、また、得られたデバイリングの周方向 20° 分を 1 次元プロファイルに変換している点が高強度化に寄与していると考えられる(0 次元検出器の周方向の取込み範囲は約 5°)。

0 次元検出器による測定と比較した、2 次元検出器を用いた残留応力測定における長所は下記が挙げられる。

- (1) 上記の説明のように検出器を 2 θ 方向にスキャンする必要がないため 0 次元検出器に比べて圧倒的に短時間で測定可能。
- (2) あおり方向の情報も得られるため、粗大粒や配向(集合組織)を有する試料に対し、0 次元に比べて残留応力値の偏差が小さい、質の高いデータが得られる。
- (3) 露光方式で測定するため、入射角(ω)を揺動することができ、回折に寄与する格子面を増やすことにより粗大粒や配向の影響を軽減することができる(あおり方向の試料揺動は 0 次元・2 次元両方で可能)。

欠点としては下記が挙げられる。

- (1) 0 次元測定時のように検出器の前に PSA が無いため、偏心誤差が存在する。従って、並傾法の場合は ω 方向に Ψ が傾くためゴニオメータ円の中心に正確に X 線が照射される必要がある。側傾法の場合は、試料があおり方向に傾くため、あおり軸の回転中心に X 線が照射される必要がある。光学系のアライメント状態を確かめるために、残留応力が存在しない粉末試料を測定し、誤差の範囲内で残留応力値が 0 MPa であることを確認する必要がある。
- (2) 前述したように受光側にスリット類が無いため、試料上の X 線照射野がそのまま角度分解能に直結する。低角度(おおよそ 20° 以下)で X 線を入射した場合、ピーク幅が広がり、ピーク位置(2 θ)を決定する精度が落ちる。

表 1 に配向状態が異なる無光沢 Zn めっき膜の残留応力測定結果を示す。測定・解析は従来の $\sin^2\Psi$ 法ではなく 2D 応力法を用いた。2D 応力法は、1 つの指数のデバイリングの歪から残留応力を求める手法で⁶⁾、面内方向に直交する応力成分 σ_{11} 、 σ_{22} とせん断応力である σ_{12} が同時に得られる。測定法としては $\sin^2\Psi$ 法と似ており、面内方向(ϕ)に 45° ステッ

表 1 配向状態が異なる試料の 2D 応力法による Zn めっき膜の残留応力解析結果

測定試料	残留応力値(MPa)	配向状態
標準めっき	σ_{11} : - 2.5 $\pm$ 2.8	0001 配向
	σ_{22} : - 4.9 $\pm$ 2.8	
	σ_{12} : 2.4 $\pm$ 1.0	
作製条件 変更試料①	σ_{11} : - 19.5 $\pm$ 1.9	0001 配向
	σ_{22} : - 25.2 $\pm$ 1.9	
	σ_{12} : 0.8 $\pm$ 0.7	
作製条件 変更試料②	σ_{11} : - 5.5 $\pm$ 0.9	10-13 配向
	σ_{22} : - 3.7 $\pm$ 0.9	
	σ_{12} : - 0.3 $\pm$ 0.6	
作製条件 変更試料③	σ_{11} : 2.8 $\pm$ 1.0	10-12 配向
	σ_{22} : 5.1 $\pm$ 1.0	
	σ_{12} : - 1.1 $\pm$ 0.6	

プで 4 点測定し、各 ϕ 位置で Ψ を変えて 4 点、計 16 枚の回折像を取得した。露光時間は、4 ~ 10 分とした。測定後、2 次元データ上のデバイリングを分割し、各々の箇所における 2 θ 位置をプロファイルフィッティングで求め、歪を解析する。 β プロファイルを用いた手法により作製条件変更試料①、③についても配向状態を評価し、表 1 に記した。測定に使用した指数が 0002 であっても、配向状態は 0001 配向と記した。標準めっきでは 0001 配向であり僅かな圧縮応力であるが、配向状態が異なると、作製条件変更試料①では圧縮応力が高く観測され、また、作製条件変更試料③では圧縮から引張りに僅かに転じていることが分かる。また、誤差の範囲内でどの試料もせん断応力は無いと言える。

表 2 に、光沢材の投入量を変化させた場合の Zn めっき膜の残留応力値と結晶子サイズ・格子歪を示す。ここでの格子歪(e)は、 $e = \delta d/d$ で表され、結晶の不均一歪みを指す。結晶子サイズを正確に求めたい場合は、回折線幅が広がるもう 1 つの要因である格子歪も併せて解析したほうがよい。格子歪が存在するかどうかは複数試料の低角度側と高角度側の回折線幅に着目し、高角度側で回折線幅が増大しているかで判断できる。今回は、集中法(Bragg-Brentano)光学系にて 1 次元測定で広い 2 θ 範囲のプロファイルを取得し、WPPF (Whole Powder Pattern Fitting) 解析により値を算出した。光沢材の投入量が増えると圧縮の残留応力が高くなり、結晶子サイズは小さくなっていることが分かる。これは、結晶粒が微細化すると内部応力が増加すると考えられる。なお、表 1 の標準めっきの結晶子サイズは 100 nm を超えるため絶対値としては評価できないが、結晶子を球形として解析すると 285 nm であり、格子歪は 0.01 % 以下であった。

図 10 に平板試料を直角に折り曲げた試料を示す。試料観察カメラを用いて、その折り曲げ部付近のみにポイント状の X 線を照射して、折り曲げによる影響を調べた。このような特定の箇所を狙う測定では微小点測定になるため、0 次

表 2 光沢材投入量を変化させた場合の残留応力値と結晶子サイズ・格子歪

光沢材投入量	残留応力値(MPa)	結晶子サイズ(nm)	格子歪(%)
1/6*	- 9.1 $\pm$ 2.6	121	0.10
1/2*	- 8.1 $\pm$ 3.9	86.8	0.19
標準量	- 59.0 $\pm$ 10.6	70.3	0.24
1.5 倍*	- 63.7 $\pm$ 13.3	69.4	0.20

* 標準量に対しての相対的な投入量を表す

図 10 直角曲げ試料の微小部応力測定

元検出器で測定する場合は多大な時間を要する。表1にある作製条件変更試料②、③の直角曲げ試料を $\sin^2\Psi$ 法により測定した。表1の解析結果は2D応力法であるが、せん断応力 σ_{12} の値が誤差の範囲内で0 MPaであれば $\sin^2\Psi$ 法の値と比較できる。解析の結果、作製条件変更試料②では -13.1 ± 1.2 MPa、③では -10.8 ± 0.3 MPaと算出され、折り曲げの影響により圧縮応力が増大していることが分かった。

7. おわりに

Znめっき膜を試料として、2次元検出器を用いた極点図測定・結晶方位解析、残留応力測定、また0次元検出器と比較しての長所・短所について解説した。2次元検出器では、あおり方向の情報を含め、露光方式で測定を行うことにより測定している範囲の強度が同時に積算されるため、0次元検出器に比べて大幅に測定時間を短縮することができる。しかし、全ての点において2次元検出器による測定が優れている

という訳ではなく、従来の0次元で測定したほうが質の高いデータが得られる場合も多い。従って、評価の目的に応じて、0次元と2次元による測定を使い分けることが重要である。

(Received August 28, 2015)

文 献

- 1) 土井 正, 水元和成, 青沼昌幸, 田中慎一; 表面技術, **53**, 335 (2002).
- 2) 津留 豊, 井上安幸, 高松亮太, 細川邦典; 表面技術, **45**, 82 (1994).
- 3) 井上晃一郎, 中田 毅, 渡辺 徹; 日本金属学会誌, **65**, 229 (2001).
- 4) H. J. Bunge; *Texture Analysis in Materials Science*, Butterworths (1982).
- 5) J. -H. Cho, A. S. Rollett, K. H. Oh; *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35A**, 1075 (2004).
- 6) M. Gelfi, E. Bontempo, R. Roberiti, L. E. Depero; *Acta Materialia*, **52**, 583 (2004).