

次世代機能性酸化物薄膜材料の評価

—2次元検出器を活用して—

小林 信太郎*・稲葉 克彦**

1. はじめに

我々の日常生活には、高効率、省エネ、軽量化といった性能向上を目指して様々な機能性薄膜材料が活用されている。わかりやすい事例で言えば、若い世代では所有率がもはや100%に届かんとするスマートフォンにおいては、ディスプレイの表示画素やバックライト、駆動バッテリー、メモリー等々に機能性薄膜材料が利用されている。こうした薄膜材料の物性や機能を制御するには、薄膜材料自体を構成する結晶の結晶構造や分子・原子の結合に起因する基本的な物性だけでなく、個々の結晶の集合体である薄膜材料の配向組織（または集合組織）つまり、配向性や結晶性、結晶子サイズ分布⁽¹⁾とが、どのように結びついているかを評価することが重要である。特に薄膜材料は、非晶質（ガラス）、結晶質を問わず、基板の上に形成することで配向性に大きな異方性をもたらすことができ、様々な配向組織を制御して実現することが可能である。単結晶基板の上に形成したエピタキシャル薄膜がその良い例であろう。

また、近年の成膜技術の進歩により、様々な材料系の薄膜育成が実現されるようになってきている。特に酸化物系薄膜は、その元素組み合わせの多様さと、応用物性の広がりから、次世代機能性デバイスを形成する重要な材料系の一つの柱として注目され、研究が盛んである。しかし、その一方で、結晶構造の複雑さ、結晶構造の対称性の低さゆえに、結晶方位の解析が煩雑であったり、複雑な配向組織を形成していたりする場合も多く、評価・解析がとても難解であることが多い。

一方、X線回折法は、非破壊で結晶構造の平均的な情報を取得できるため、薄膜材料の構成結晶相の同定から固溶体系の組成、配向性、異方性のある格子歪といった、物性と密接に関係した状態パラメータの解析に活用されてきている。さらに、近年では、2次元検

出器を活用することで、従来では非常に長い時間を要した測定が短時間で簡便に実現できるようになってきている^{(1)–(3)}。

本稿では、こうした背景を踏まえ、X線回折法を用いて、次世代の機能性酸化物薄膜を評価した事例を紹介する。特に、難解な結晶構造材料の評価や配向組織の解析について事例を中心に解説し、2次元検出器の活用方法を紹介する。

2. 実測例

2.1. ガラス基板上的強配向多結晶 ZnO–TCO 薄膜

本節では、ガラス基板上に成膜された ZnO 多結晶薄膜の評価事例について説明する。ZnO は半導体であり、Al または Ga などの元素を添加し、透明導電性酸化物薄膜（TCO: Transparent Conductive Oxide）として、タッチパネル用電極や、太陽光発電素子の窓材等の実用化が進んでいる機能性薄膜である^{(4)–(8)}。

ZnO そのものの結晶構造は GaN と同じ、ウルツ鉱（wurtzite）型の六方晶系の結晶構造であり、スパッタ法などの成膜方式では、原子のパッキングがよい c 面が表面に平行となる配向組織を形成することが多い⁽⁹⁾。

本事例では、成長初期段階から配向組織を制御する試みを行った⁽¹⁰⁾。具体的には、成長初期段階において、高周波プラズマを利用してガラス基板上に極薄（厚さ 10 nm）の強配向 ZnO 薄膜（これを CL（critical layer）層と呼ぶ）を形成したもの（「CL 層有り」）と、形成しない試料（「CL 層無し」）を用意した。さらにこの上に引き続いて、高速成膜が可能な、直流マグネトロンスパッタ成膜法にて厚さ 500 nm の Al 添加 ZnO 層（Al₂O₃ 2.0 wt%，以下 AZO 膜）を成膜し、その配向組織が、CL 層の有り、無しにより、どのように影響されるかを調べた。測定は、HyPix-3000 多次元検出器を搭載した、Cu 回転対陰極線源の薄膜評価用 SmartLab 機にて行った。

一般的に X 線回折評価にてよく用いられる、 $2\theta/\omega$

*株式会社リガク X線機器事業部 応用技術センター

**株式会社リガク X線研究所

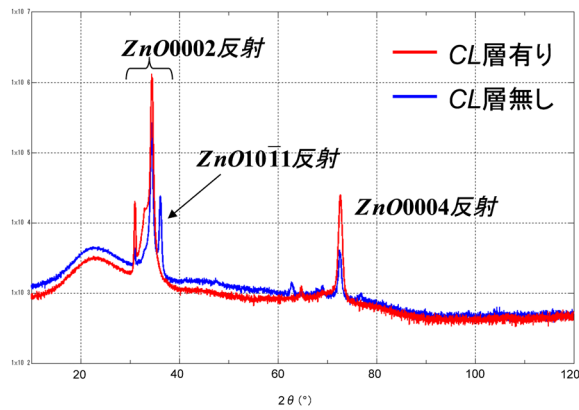


図1. Al:ZnO薄膜の $2\theta/\omega$ スキャンプロファイル (赤:CL層有り, 青:CL層無し).

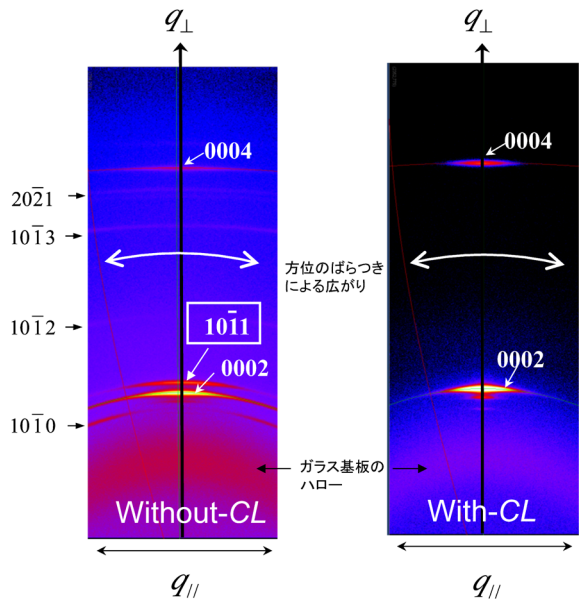


図2. 2次元モードTDI測定によるAl:ZnO薄膜の逆格子マップ測定データ (左:CL層無し, 右:CL層有り).

スキャンプロファイルを図1に示す。検出器は、0次元モードで行った。このプロファイルにおいては両試料とも、AZOの0002反射、0004反射が卓越して観測されており、 c 軸配向性を示唆している。しかし、青線で示した、「CL層無し」試料のデータにおいては、0002反射の高角側に1011反射が観測されている⁽¹¹⁾。この1011反射が観測された理由が、「CL層無し」試料において c 軸配向性が緩まったためなのか、または、異なる配向組織が存在するためなのかは、この $2\theta/\omega$ スキャンプロファイルだけでは特定できない。したがって、配向性や配向組織をもっと突っ込んで議論するためには、 $2\theta/\omega$ スキャンプロファイルにて観測された各ピークについて、複数のロッギングカーブ測定を行う、また、いくつかの反射指数を選んで極点測定を行うなど、複数の手順を踏んでさらに解析を進める必要がある。

次に、検出器を2次元モードに切り替え、TDIモ

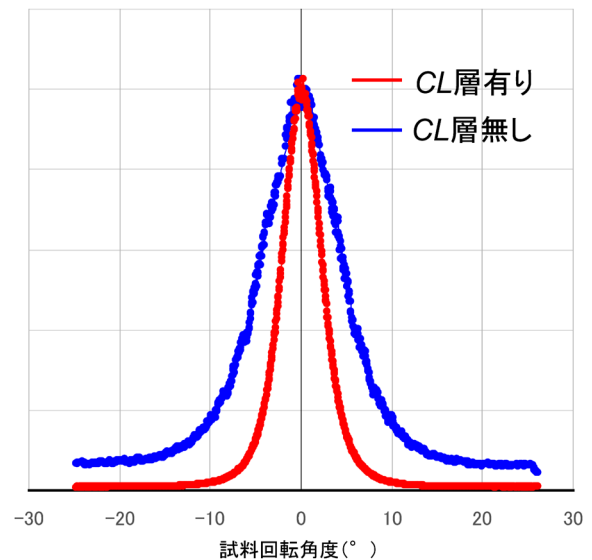


図3. 逆格子マップ測定データから切り出したAZO 0002反射のロッギングカーブプロファイル。

ドにて測定した逆格子マップ測定データを図2に示す。測定に要した時間は、わずか10分である。左図が「CL層無し」の試料の、右図が「CL層有り」の試料の測定データである。図中、「 $q_{\perp}$ 」で示した軸は、試料の表面法線方向に一致し、その軸上の強度分布を計測したのが、 $2\theta/\omega$ スキャンプロファイルに対応する。また、図中横長の円弧状の白線矢印にて示した方向の強度分布が、 ω スキャン (または、 χ スキャン) ロッキンカーブにて得られる強度分布であり、配向方位のばらつきの程度が表されている。

まず、両試料の0002反射および0004反射の像を比較すると、どちらも、分布中心が $q_{\perp}$ 軸上にあり、 c 軸配向組織による信号であることが明瞭に確認できる。また、その強度分布中心から左右に広がる円弧状の分布は「CL層有り」試料の方が狭く、配向性が高いことがわかる。図2に示した逆格子マップ測定データから、ロッギングカーブプロファイルを切り出し、比較したものが、図3であり、最大強度で規格化して表示している。「CL層有り」試料では半値全幅が約 5° であるのに対し、「CL層無し」試料では半値全幅が約 10° であることが求められ、配向性の程度を定量的に比較することができた。このように、2次元検出器を用いて測定した逆格子マップ測定を行えば、短時間で測定が実現できるうえに、そのデータからロッギングカーブプロファイルも取得でき、0次元検出器を用いた測定の際のように、 $2\theta/\theta$ 測定→ピークトップをみつけて軸移動し ω スキャンロッギングカーブ測定→別のピークトップへ移動し、また ω スキャンロッギングカーブ測定、といった複数回の測定手順を踏まなくとも、一括してデータ取得が可能である。

次に、図2左の「CL層無し」試料に観測されてい

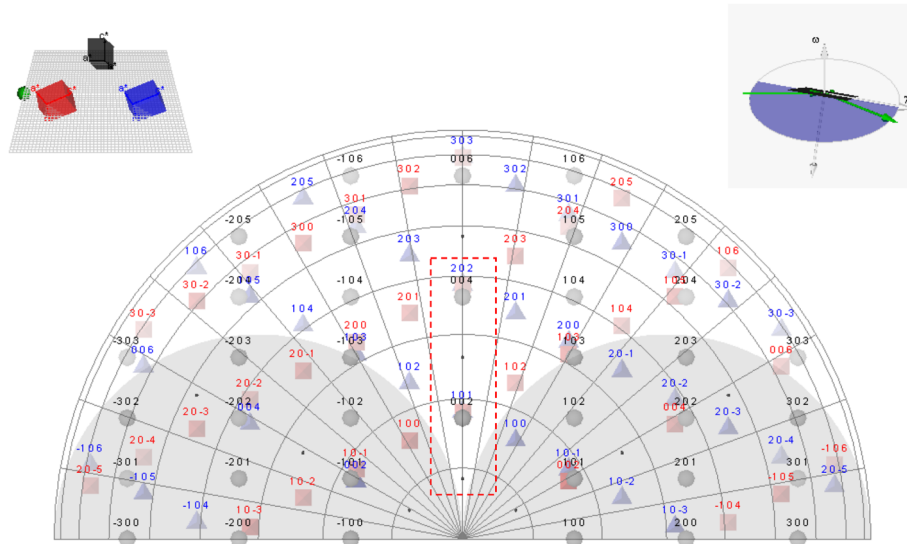


図4. c 軸配向, および $(10\bar{1}1)$ 配向AZO結晶の逆格子逆格子.
(●が c 軸配向結晶由来, ▲と■が $(10\bar{1}1)$ 配向結晶由来).

る $10\bar{1}1$ 反射に着目する. この $10\bar{1}1$ 反射の強度分布の中心もまた $q_{\perp}$ 軸上にあることは, $(10\bar{1}1)$ 面が表面と平行となっていることを意味し, c 軸配向とは異なる, $(10\bar{1}1)$ 配向組織が共存していると判断できる. また, 同試料の測定データに観測されている $10\bar{1}0$ 反射の信号は, 「CL層有り」試料には観測されていない. $(10\bar{1}1)$ 配向組織の場合, $(10\bar{1}0)$ 面は表面と 28.4° または, 63.9° の角度を成すことが計算から求められる. 一方, c 軸配向の場合には, $(10\bar{1}0)$ 面は表面と直交する. したがって, 図2左に観測されている $10\bar{1}0$ 反射の信号は, $(10\bar{1}1)$ 配向組織由来のもので, 表面と 28.4° 傾いたところに極大を有する強度分布の裾野が観測されているものと推測される. このような考察の際には, 逆格子のシミュレーションツールを使うと便利である. SmartLab システムにおいては, 制御ソフトウェアに, この機能を有する Diffraction Space Simulation というソフトウェアが装備されている. このソフトウェアを用いて, c 軸配向, および $(10\bar{1}1)$ 配向のAZO結晶の逆格子点がどのような分布で観測されるかを表示したものが, 図4である. 図中, 赤破線にて表示した領域が, 図2に示した逆格子マップ測定領域と対応する. 図中の黒色の円 (●) で示した逆格子点は, c 軸配向成分起因のものであり, 赤色の四角 (■) と青色の三角 (▲) は, $(10\bar{1}1)$ 配向成分に起因するものである. $10\bar{1}0$ 反射は, その分布中心が実際には逆格子マップ測定領域外にあるが, 方位揺らぎがあるため強度分布を持ち, その結果として, 強度分布の裾が逆格子マップ測定データに観測されたという予想の正しさが, このシミュレーション結果からも導きだせる. さらに, 図2左の, 「CL層無し」試料の逆格子マップ測定データにおいて, わずかに観測されているリング状の強度

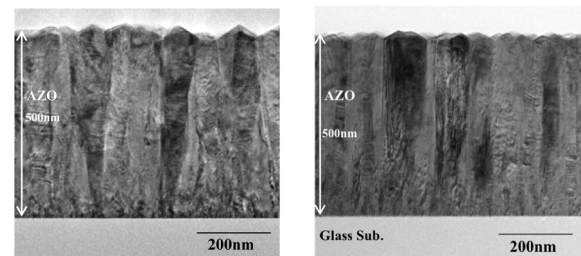


図5. 断面TEM観察像.
(左: CL層無し, 右: CL層有り).

分布についても, 図4の逆格子シミュレーション結果とつぎ合わせて考えると, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}2$, $10\bar{1}3$, $20\bar{2}1$ といった反射の強度分布の裾が観測されていたものであろうと推測できる. このように, 逆格子シミュレーションソフトウェアは, 逆格子測定データの解析を強力にサポートする, 重要な解析ツールである.

以上, 示してきたように, 成長初期にCL層を導入することで, より強い c 軸配向組織が形成され, かつ, 異なる配向組織成分の混入を抑制できることがわかった.

電気特性の評価結果からは, 「CL層有り」の試料は, 電気抵抗の値は $2.32 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ と低抵抗であり, キャリア密度, ホール移動度, それぞれの値も, $7.00 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ および $38.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い値を示した. このことから, CL層の導入により, 電気特性がより良好なAZO膜を成膜することができるとわかった.

図5に, 両試料の断面TEM観測による粒界組織の様子を示す. c 軸強配向組織を有する「CL層有り」の試料では, 粒子界面はほぼ成長方向に平行に形成されており, 表面も比較的平坦であるのに対し, 「CL層無し」の試料では, 粒子界面同士が交差しあっていたり

界面がうねっていたりすると同時に、表面荒れも大きいことがわかる。特に粒子界面の組織の違いは、電子やホール粒子界面での散乱に大きな影響があると予想される。

これら解析結果から、CL層を導入したAZO薄膜では、強い c 軸配向組織が促進されると同時に、これ以外の配向組織が抑制され、電気特性の向上がもたらされたものと予想される。GI-XRD測定、in-plane測定、極点測定、広域逆格子マップ測定などのアプローチも行い、より詳細な解析を進行中である。

2.2. サファイア基板上的 (La, Sr)MnO₃/ZnO ダブルヘテロ構造

本節では、 c 面サファイア（以下、Sapと略す）基板上にエピタキシャル成長させた、(La, Sr)MnO₃/ZnOの2層ヘテロエピタキシャル薄膜の評価事例について説明する^{(12)–(15)}。(La, Sr)MnO₃（以降、LSMOと略す）は強誘電性、強磁性などの物性を示すマルチフェロイック材料として注目され、高温では p 型の半導体挙動を示すといわれている。また、 n 型半導体であるZnOとのヘテロ構造を作成できれば、酸化物で構成された p - n 接合が実現できる可能性がある。

LSMOは、ペロブスカイト型の結晶構造を基本としたマンガン酸系の複合酸化物である。ここでは立方晶系として扱うこととする。余談であるが、この材料の名称がLa, Sr-manganite（マンガナイト）と表記されているものをよくみかける。Manganiteは、MnOOHの組成で表現される化合物の鉱物名称である。LiTaO₃（タンタル酸リチウム）がlithium tantalate, LaAlO₃（アルミン酸ランタン）がlanthanum alminate, SrTiO₃（チタン酸ストロンチウム）がstrontium titanate、と表記するルールに従えば、La, Sr-manganate（マンガネイト）と呼ぶ方が適していると思われる。

このLSMO/ZnO/Sapダブルヘテロ構造は、イオンビームスパッタ成膜法にて作成し、成膜温度は650～750°Cの間で変化させ、また、酸素欠損を補うため、分子状酸素、または、酸素プラズマの状態酸素供給を行った。成膜方法、条件の詳細は、文献(12)、(13)を参考にしていきたい。複雑なドメイン構造組織を有する本試料の解析では、 $2\theta/\theta$ 測定、 ω ロックンガープ測定、in-plane測定、in-plane逆格子マップ測定、極点測定、広域逆格子マップ測定といった手法を駆使し、解析を行った。この解析結果は、測定技法の解説、解析の考え方、注意点の解説とともに、文献(14)に詳細が示されているので、こちらも参照していきたい。本節では紙面の都合上、その中のいくつかのトピックスを紹介することとする。

図6に、本試料の $2\theta/\theta$ 測定プロファイルを示めした。LSMOからの信号は、110、220反射が強く観測され、(110)配向性が主であることが予想される。ほか

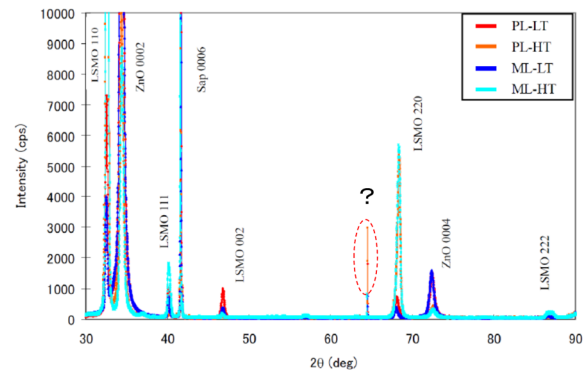


図6. (La, Sr)MnO₃/ZnO/Sap試料の $2\theta/\theta$ 測定プロファイル（PLは酸素プラズマ供給、MLは分子状酸素供給、LTは低温成長、HTは高温成長）。

にも、111反射、001反射などが観測されていることから、(111)配向成分、(001)配向成分も共存していることも予想できる。高温成長である、PL-HTやML-HTでは220反射が強く観測されていることから、高温成長では(110)配向が促進されているものと思われる。

ところで、図6中の、 $2\theta \approx 65^\circ$ 付近には帰属不明のピークがある。非常にシャープなピークであることから、Sap基板由来ではないかと考え、指数づけしてみると、0009反射と 2θ 角度は一致するが、これは禁制反射であるため、本来は観測されない反射である。この反射が観測されたのは、「多重反射効果」（または「同時反射効果」）によるものである⁽¹⁶⁾。非常に結晶性の高い単結晶試料のX線回折現象を考える場合に、試料結晶内での複数回の散乱が起こる状況も無視できなくなる。このような効果で禁制反射のところに信号が観測される現象は、Sapに限らない。身近な基板で言えば、Si(001)ウェーハの002反射、上記、 c 面Sapの0003反射、0009反射、00015反射、4H-SiCの0002反射、0006反射などでも観測される。また、単結晶基板に限らず、単結晶エピタキシャル薄膜でも観測され、 c 面成長GaNエピタキシャル薄膜の0001反射、0003反射、0005反射なども観測されることがある⁽¹⁷⁾。このとき、試料結晶内での散乱に、表面と平行ではない格子面の寄与も考える必要がある。したがって、この、同時反射効果による散乱強度は、試料表面法線の回りで試料を回転させると大きく変化する。この現象についてもっと詳しく知りたい読者は、文献(16)–(20)をご覧ください。

$2\theta/\theta$ 測定プロファイルから、LSMOには(111)配向、(110)配向、(001)配向の3つの配向（またはエピタキシャル成長）組織が共存していることが予想されたので、より詳細に結晶方位解析を行った。In-plane方向の観測を行えば、複雑なエピタキシャル方位関係が共存する場合でも議論が容易になるので、in-plane測

表1. 表面法線方向と表面面内方向で観測されるLSMOの結晶軸の組み合わせ.

表面法線方向に観測される結晶軸 ($2\theta/\theta$ 測定で観測される)		表面面内方向の結晶軸 (In-plane測定で観測される)		
		[111]	[110]	[001]
[111]	○	X (観測されない)	○ (6方向) (正確には $[\bar{1}\bar{1}0]$ 等)	X (観測されない)
[110]	△	○ (4方向) (正確には $[\bar{1}\bar{1}1]$ 等)	○ (2方向) (正確には $[\bar{1}\bar{1}0]/[\bar{1}\bar{1}0]$)	○ (2方向)
[001]	□	X (観測されない)	○ (4方向)	○ (4方向) (正確には $[100]/[010]$ 等)

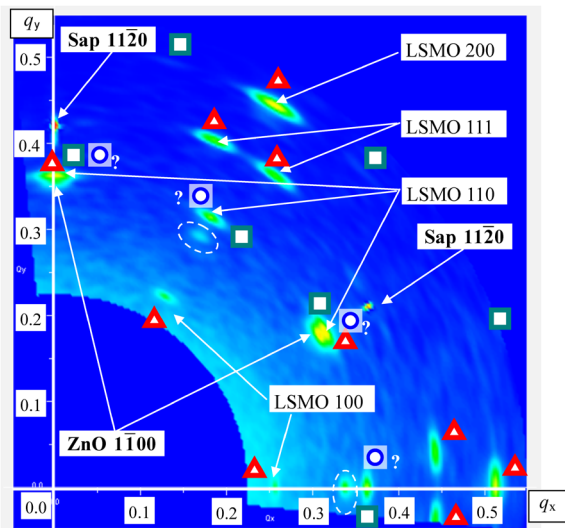


図7. LSMO/ZnO/Sap 試料の in-plane 逆格子マップ測定データ (図中の記号は、表1に示したエピタキシャル方位の記号に対応).

定を行うこととした. このとき, 3種のエピタキシャル方位関係の場合に, in-plane 方向ではどんな結晶方位が存在するのかわ, 表1のように事前にまとめ, in-plane 逆格子マップ測定を含む, in-plane 測定において観測される反射が, 3種のエピタキシャル方位のどの方位に起因するものかを整理することとした.

図7に, 分子状酸素供給, 高温成長の LSMO/ZnO/Sap 試料について行った, in-plane 逆格子マップ測定の結果を一例として示す. 例えば, in-plane 方向に観測される 111 反射のうち, $[110]$ 成長の LSMO 由来のものは, 4本観測される (表1) が, 出現する方向は 90° ごとではなく, 成す角度が $70.5^\circ, 180^\circ, 250.5^\circ$ の方向に観測される. さらに, ZnO/Sap 基板の表面对称性が六回対称性であることを考慮して, 図7の△印にて示した 111 反射が, $[110]$ 成長 LSMO 由来であると解析できた. このようにして, $[111]$ 成長 (○印), $[110]$ 成長 (△印), $[001]$ 成長 (□印) 由来の反射を特定し, 面内配向性, 結晶性を評価した⁽¹⁴⁾.

さらに, in-plane 測定とは別に極点測定や2次元検出器を利用した広域逆格子マップ測定も行った^{(14), (15)}.

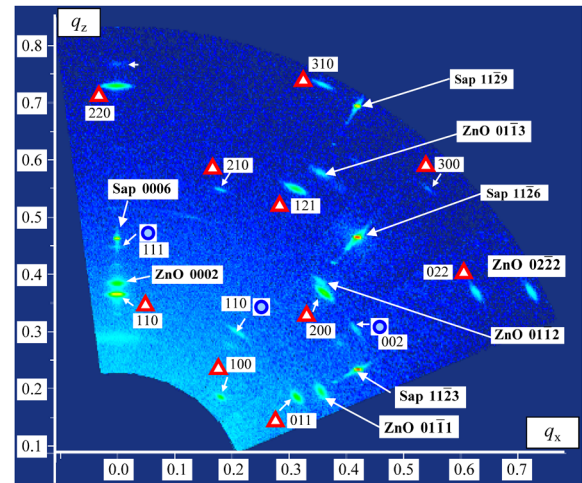


図8. 2D検出器を利用して測定した, LSMO/ZnO/Sap 試料の広域逆格子マップ測定データの例.

図7にデータを示したものと同一試料の, TDIモードの広域逆格子マップ測定データを図8に示した. このようにしてエピタキシャル方位関係を詳細に解析し, 得られた方位関係を方位模式図とともに, 図9に示した. このように, エピタキシャル成長方位を考える上では, 自身の結晶方位の対称性, 成長基板の対称性を考慮して, 方位関係を丁寧に議論する必要がある. この解析においては, 極点測定や逆格子マップ測定からの解析が有効であり, 2次元検出器が大きく貢献する.

2.3. サファイア基板上の α - MoO_3 エピタキシャル薄膜

本節では, c 面 Sap 基板上に MBE 法にて成膜した MoO_3 エピタキシャル薄膜の結晶性評価の例を説明する⁽²¹⁾⁻⁽²⁵⁾. MoO_3 はワイドギャップ半導体酸化物として応用研究があるほか, エレクトロクロミック物性を利用したスマートウィンドウ応用や, 抵抗変化型メモリ応用, 触媒応用など, 多方面での応用が期待される材料系である. この MoO_3 には結晶構造相転移があり, 室温では直方晶系⁽²⁶⁾ (Orthorhombic system) の α 相が安定であり, 高温では単斜晶系 (Monoclinic system) の β 相が安定である. 室温安定な α - MoO_3 の結晶構造は, 空間群設定 $Pbnm$ ($a=3.96290 \text{ \AA}$, $b=13.8649 \text{ \AA}$,



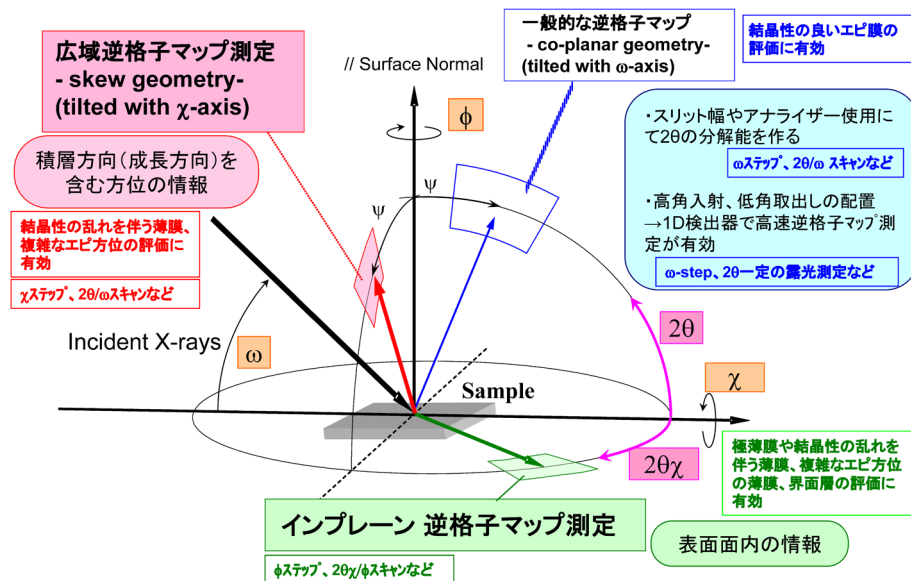
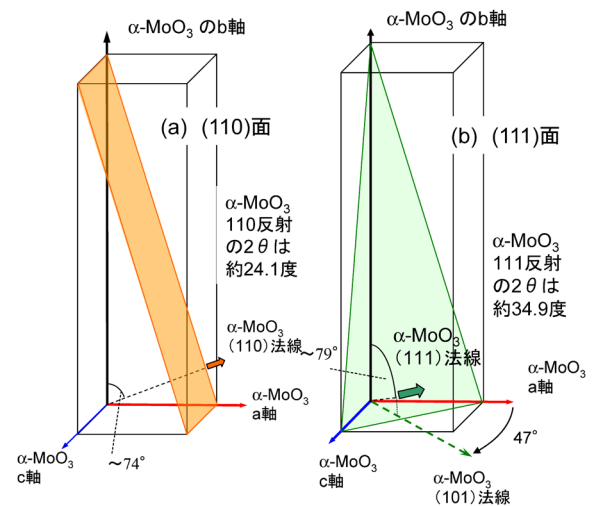


図10. 逆格子マップ測定 3種の配置の模式図。

$c=3.69756 \text{ \AA}$ ⁽²⁷⁾で考えたときの b 軸に垂直な二重シート構造として考えることができる⁽²¹⁾。なお、直方晶系の場合、同じ結晶構造であっても、 a, b, c 軸の取り方が異なる空間群設定で表記されている場合もある。空間群の設定がどの場合について結晶構造や反射指数、結晶方位を議論しているかにも注意が必要である。このように、対称性が低い結晶構造の材料系の扱いの場合、各結晶軸が等価ではなく、個々の結晶軸方位を区別して議論しなくてはならない。また、その結果として、複雑なドメイン構造（方位関係）が形成されることも多い。

c 面Sap基板の上にMBE法にて成長温度 350°C で成膜した厚さ 100 nm の本試料は、 $2\theta/\theta$ 測定の結果から、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 相が生成し、 b 軸が成長方向に揃っていることが確認された。次に、 a 軸、および c 軸が表面面内方向でどのような方位関係で存在しているか確認すべきである。このとき、2.2節のLSMOエピタキシャル薄膜の方位解析のように、直接、in-plane測定によりSap基板との方位関係を議論することもできるが、ここでは、表面と斜交する格子面の情報から、基板との方位関係を議論することとする。表面と斜交する格子面にアクセスするには、観察する回折ベクトルが表面と斜交する格子面からの信号を観測すればよい。このとき、測定装置の配置としては、 $2\theta/\theta$ の関係を維持したまま、傾き分を試料の煽り軸（一般には χ 軸）にて操作する配置（skew geometry）と、 $2\theta/\theta$ の関係は崩し、 χ 軸は 0° のままで、 ω 軸にて操作する配置（co-planar geometry）とが可能である⁽²⁸⁾。skew geometryであれば、広い範囲の χ 軸操作が可能であり、次いで ϕ 軸を回転操作させて強度分布を調べるならば、それは極点測定そのものである⁽²⁹⁾。また、この配置で ϕ 軸は固定

図11. $\alpha\text{-MoO}_3$ 単位胞における格子面模式図。
(a) (110)面と、(b) (111)面。

し、2次元検出器を用いて、 χ 軸ステップ、 $2\theta/\theta$ スキャンを行い、広い範囲の強度分布情報を観測するのが、図8でも示した広域逆格子マップ測定である^{(1), (14), (20)}。一方、co-planar geometryでは、傾き成分の操作が光学系分解能の高い ω 軸の操作によって制御できるので、微小な方位のずれを観測することができる。この特徴を活かして測定しているのが、エピタキシャル薄膜の評価で一般的に用いられている逆格子マップ測定であり、受光アナライザー結晶を入れて 2θ 方向の分解能を高めて高分解能の逆格子マップ測定を行う場合や、 2θ の広い範囲の情報を1次元検出器で一度に計測して行う、高速の逆格子マップ測定などの場合にはこの配置が用いられる（図10）。

まず、skew-geometryの配置にて、 $\alpha\text{-MoO}_3$ の110反射、111反射の ϕ スキャンを測定したところ、110反射

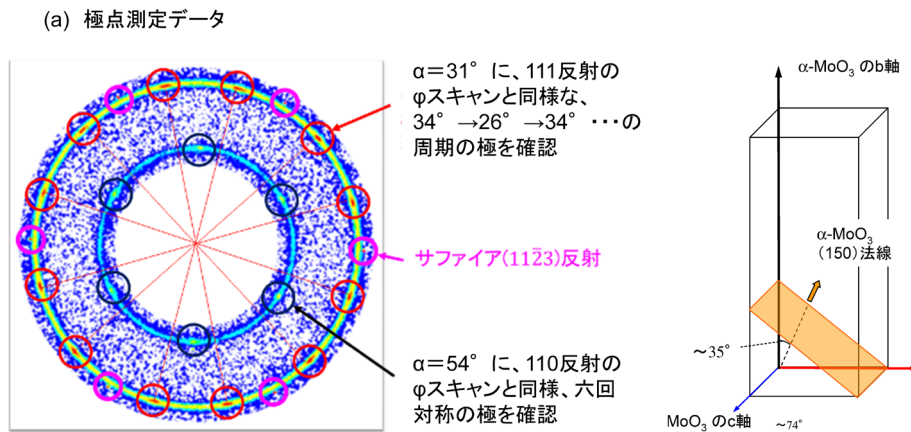


図 12. (a) $\alpha\text{-MoO}_3$ 150 反射の極点データと、(b) (150) 格子面模式図.

($2\theta=24.1^\circ$, $\chi=74^\circ$, 図 11 (a) 参照) では、 60° 間隔でピークが現れる、六回対称のプロファイルが得られ、111 反射 ($2\theta=34.9^\circ$, $\chi=79^\circ$, 図 11 (b) 参照) では、ピーク間隔が、 $34^\circ \rightarrow 26^\circ \rightarrow 34^\circ \dots$ という等間隔でない周期で、合計 12 本のピークが観測された。よって、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 相は、エピタキシャル成長をしていると判断できた⁽²²⁾。そこで、Sap 基板とのエピタキシャル方位関係を調べるため、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 相の 150 反射の極点測定を行うこととした。図 12 (a) に実測データを示す。また、単位胞における (150) 面の模式図を図 12 (b) に示す。

測定する反射指数として、なぜ 150 反射を選択したかを説明する。まず、結晶構造因子が大きく、反射強度が強いことが期待できる。また、 2θ 値 ($=41.0^\circ$) が低角度であるので、エピタキシャル成長に伴う格子歪が発生していても、 2θ 値の変化量が小さいので、受光側分解能を極端に甘くして測定する必要がない。さらに、本試料において重要なポイントとしては、 a 軸と c 軸の区別ができる、という点も重要である。反射指数が 150 であるので、 c 軸成分の寄与がないため、極点測定でこの反射の極が観測された β 軸方向には、 $\alpha\text{-MoO}_3$ の a 軸が存在する方向であり、エピタキシャル方位を議論するうえで、便利である。しかし、格子定数の a 軸、 c 軸の長さはわずかな差しかないので、051 反射と区別がつかないのではないかと心配される読者もあろう。この結晶構造においては、051 反射は禁制反射であり、信号が観測されない反射であるので、極点測定において信号が観測されたものは、051 反射ではなく 150 反射であると考えることができる。測定する反射指数の選択の際に、このように、結晶構造の対称性を良く考慮して実行すると、有効な解析を行うことができる。

ところで、この反射の 2θ 値 ($=41.0^\circ$) と、131 反射の 2θ 値 ($=40.0^\circ$) とはかなり近いので、図 12 (a) に示した実測データには、131 反射の極も観測されてい

る。しかし、 b 軸が立っているということが $2\theta/\theta$ 測定の結果から既知であるので、150 反射と 131 反射の極が出現する α 角は異なっており、両者を区別することは可能である。図 12 (a) において、150 反射の極の位置は赤丸 (○)、131 反射の極の位置は黒丸 (○) にて示している。実際に、この図に示した極は、リング状分布と重なっていることから、表面面内方向には方位ばらつきのある、 b 軸強配向組織が共存していることが予想される。

この極点測定の狙いは、 $\alpha\text{-MoO}_3$ と Sap 基板のエピタキシャル方位を求めることであったが、まだ、Sap 基板の方位が確定できていない。しかし、実は図 12 (a) のデータには、Sap 基板の方位の情報も含まれているのである。Sap 基板の 11 $\bar{2}$ 3 反射の 2θ 値は 43.3° であり、150 反射の 2θ 値とかなり近い。この極点測定は、SmartLab 装置の CBO 光学系における平行ビーム光学系で行っている。この光学系では入射光学系として人工多層膜ミラー光学素子が用いられ、単色化・平行化された入射 X 線が使われている。人工多層膜ミラー光学素子の単色化は、チャンネルカットモノクロメータ結晶を用いた光学系のように $\text{CuK}\alpha_1$ 線だけを取り出すのではなく、 $\text{CuK}\alpha_1$ 、 $\text{K}\alpha_2$ 線が含まれ、かつ、 $\text{CuK}\alpha$ 線波長周辺の白色 X 線成分も含まれている。したがって、単結晶基板からの信号のように強い反射の場合には、 2θ 値が多少異なっても観測されることがあることに留意が必要である。本事例の場合は、この点を逆に利用し、基板からの反射も同時に観測することで、一回の測定でエピタキシャル方位を解析しようと考えたのである。図 12 (a) において、Sap 基板の 11 $\bar{2}$ 3 反射の極の位置は、桃色の丸 (○) にて示した。この結果から、エピタキシャル方位関係としては、

1. $[100] (010) \text{MoO}_3 // [1\bar{1}00] (0001) \text{Sap}$
2. $[001] (010) \text{MoO}_3 // [11\bar{2}0] (0001) \text{Sap}$

が同時に成立するエピタキシャル方位関係であると予想される。その方位模式図を図13に示した。

次に、このエピタキシャル方位関係が正しいかどうかを検証するため、2.2節、図8で示したような広域逆格子マップ測定を行うこととした。その結果を図14に示す。この広域逆格子マップ測定は、入射X線がSap基板の a 軸方向と平行になるような配置で測定しており、Sap基板の反射としては、 $h\bar{h}0l$ の系列の反射が観測されている。 α - MoO_3 からの反射としては、エピタキシャル方位関係から予想されたとおり、 $1k0$ 、および $0k1$ の系列の反射が観測されている。また、それ以外の反射も観測されていることから、エピタキシャル成長成分のほかに、 b 軸強配向組織成分の寄与

(例えば、 $1k1$ 系列の反射)も確認される。

次に、この広域逆格子マップ測定にて観測されるエピタキシャル成長成分について詳細に解析を行った。まず、積層方向の 0100 反射(注：指数の表示桁数が2桁になる場合には、下線を付すのが規則。)の座標から、 b 軸長さは、 $13.903 \text{ \AA}$ と求められた。文献値の $13.8649 \text{ \AA}$ ⁽²⁷⁾と比べると、若干、伸長していた。また、別途行った、in-plane測定データから、 a 軸、 c 軸長を求めると、 $a=3.957 \text{ \AA}$ 、 $c=3.690 \text{ \AA}$ となり、文献値とは大きな差異はなかった。

さらに、 $0k0$ 系列のほかに、 $1k0$ 、 $0k1$ 、 $1k1$ 、 $0k2$ 、 $1k2$ 系列の反射の出現パターンを解析し(図15)、その出現パターンを表2にまとめた。また、空間群設定が $Pbnm$ の場合に予想される、出現パターンも合わせて記載した。この両者を比較すると、実測データの出現パターンは、 $0k0$ 、 $0k1$ 、 $0k2$ の系列では、空間群設定 $Pbnm$ と一致している。しかし、 $1k0$ 、 $1k1$ 、 $1k2$ の系列では、実測データの方は、 $k=2n+1$ の場合のみ出現しているのに対し、空間群設定 $Pbnm$ では本来、限定条件は存在しない。

したがって、本試料の MoO_3 の結晶構造は、基本骨格は空間群設定 $Pbnm$ の α - MoO_3 相とほぼ同じ骨格を有しているものの、異なる結晶構造に変化している可能性があると考えられる。例えば、表2の規則性から、 $h+k=2n$ のときに出現するという規則性が推測され、直方晶系のC底心格子を形成しているのではないかと現在は考えている⁽²⁹⁾。Bursillらは、収束電子線回折法による極薄の単結晶 MoO_3 試料の構造解析から、積層欠陥の発生、および、それに伴う極薄のドメインの形成によると考えられる、空間群で規定される消滅則の

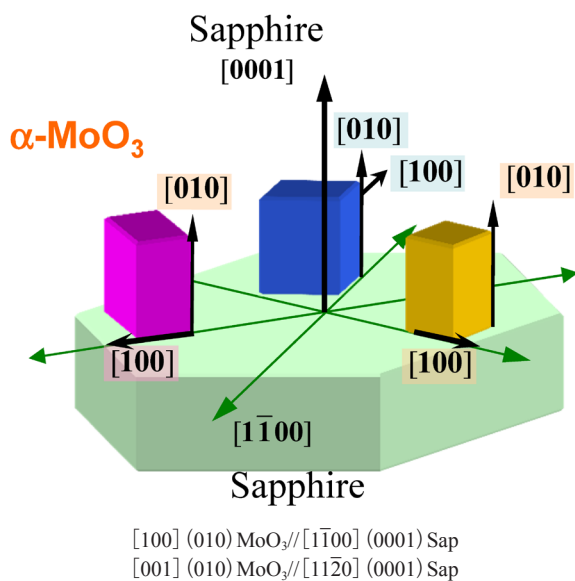


図13. c -Sap基板上的 α - MoO_3 エピタキシャル方位模式図。

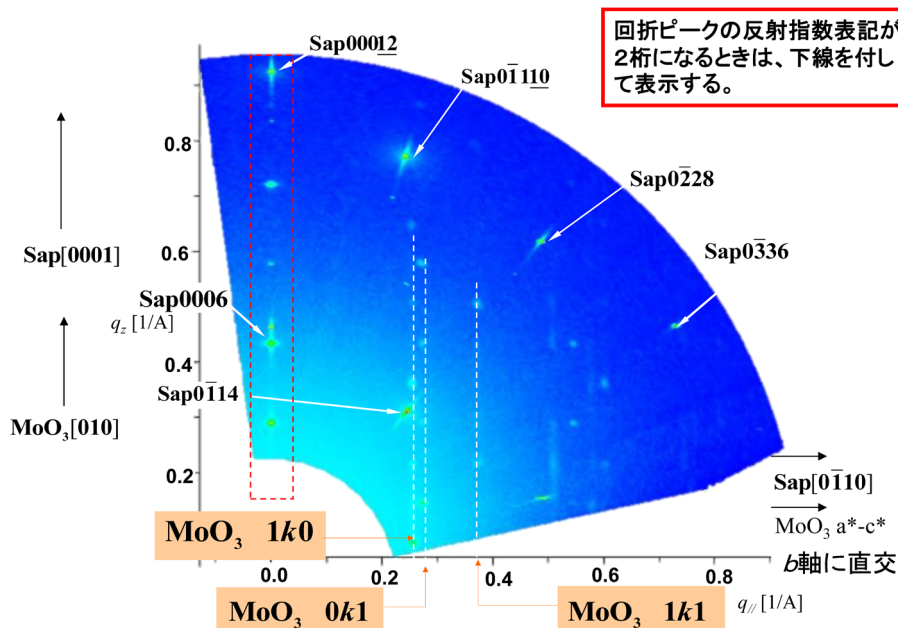
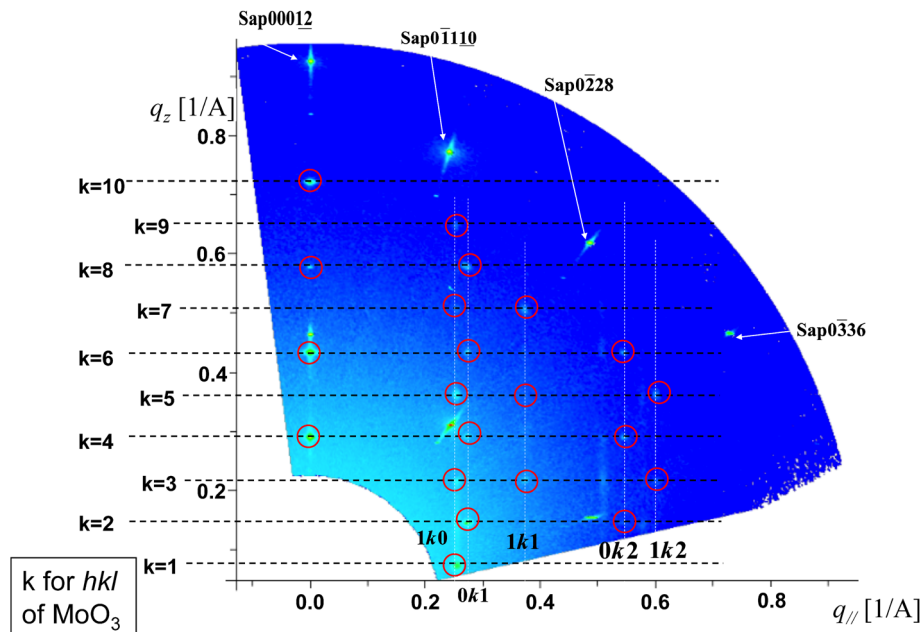


図14. α - MoO_3 /Sap試料の広域逆工マップ測定データ。

図 15. α - MoO_3 相からの反射に指数付けを行った広域逆格子マップデータ.表 2. 実測と空間群設定 $Pbnm$ の場合のピーク出現条件の比較.

	ピーク出現条件 (実測)	ピーク出現条件 (空間群設定 $Pbnm$ の場合)
0k0	$k=2n$	$k=2n$
1k0	$k=2n+1$	限定条件無し
0k1	$k=2n$	$k=2n$
1k1	$k=2n+1$	限定条件無し
0k2	$k=2n$	$k=2n$
1k2	$k=2n+1$	限定条件無し

破れを報告している⁽³⁰⁾. さらに彼らは、水素の混入・拡散により表面近傍に、 α - MoO_3 の結晶構造の基本骨格は保ちつつ積層欠陥が誘発され、 $\text{MoO}_{3-x}(\text{OH})_x$ 相が生成しているのではないかと予想している. これと同じような現象が、本試料でも起こっているのではないかと推測しており、より詳細な検討を進行中である.

3. おわりに

様々な機能性酸化物薄膜材料の評価事例を紹介してきた. 複雑な配向組織やエピタキシャル方位を有する試料であったが、非破壊で結晶構造に関する情報取得ができるX線回折からのアプローチにより、その配向組織やエピタキシャル方位が解明できた. その過程においては、極点測定、in-plane測定、逆格子マップ測定など、様々な技法を駆使して解析していく必要がある. 特に、広域逆格子マップ測定においては、2次元検出器を使用しTDIモードで広い範囲の情報を取得することで、多くの反射の情報取得が可能となり、結晶

構造の検討とあわせて、配向組織やエピタキシャル方位の詳細の解析が可能となるため、2次元検出器が大いに活躍する. さらに、SmartLabシステムに搭載されている逆格子シミュレーションソフトウェアがこの解析を強力にサポートする. そして、HyPix-3000検出器はその面積の大きさから、広い範囲の散乱信号を取得できる一方で、多次元検出器であるため、ソフトウェアからの設定だけで0次元、1次元、2次元検出器の切り替えが可能であるので、検出器載せ換えの手間も不要である.

HyPix-3000搭載SmartLabシステムが、様々な機能性酸化物薄膜材料の評価・解析に貢献し、我々の未来の明るく快適な日常の実現を支援してくれると期待している.

本稿は、2015年秋の第76回応用物理学会秋季学術講演会 合同セッションKシンポジウム「酸化物半導体の評価技術」にて行った招待講演発表の内容をまとめたものです. 講演発表スライドに補足説明を加えた資料は、文献18として一般公開しており、リガクのウェブサイトから取得可能です. この講演発表の機会を設定していただきました、高知工科大学の山本哲也教授、川原村敏幸准教授に御礼を申し上げます.

2.1節のAZO-TCO薄膜の評価は、高知工科大学の山本教授の研究室と共同で行ったものです. また、2.2節のLSMOダブルヘテロ構造の評価は、元三重大学の遠藤研究室と共同で行ったものです. さらに、2.3節の MoO_3 エピタキシャル薄膜の評価は、大阪工業大学の矢野研究室と共同で行ったものです. ここに、研究室の皆様にも御礼を申し上げます.

参考文献

- (1) 小林信太郎, 稲葉克彦: リガクジャーナル, **42** (2011), No. 1, 9–14.
- (2) 大淵敦司: リガクジャーナル, **45** (2014), No. 2, 1–6.
- (3) 白又勇士: リガクジャーナル, **46**, (2015), No. 2, 1–7.
- (4) 岸本誠一, 山田高寛, 三宅亜紀, 牧野久雄, 山本哲也: リガクジャーナル, **37** (2006), No. 2, 3–7.
- (5) T. Yamamoto, T. Yamada, A. Miyake, H. Makino and N. Yamamoto: *J. Soc. Inf. Display*, **16** (2008), 713–719.
- (6) 山本哲也, 山田高寛, 三宅亜紀, 牧野久雄, 山本直樹: セラミックス, **44** (2009), 365–370.
- (7) T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto and T. Yamamoto: *Jour. Appl. Phys.*, **107** (2010), 123534-1–123534-8.
- (8) J. Nomoto, H. Makino and T. Yamamoto: *Thin Solid Films*, **601** (2016), 13–17.
- (9) 稲葉克彦, 小池一步, 佐々誠彦, 井上正崇, 矢野満明: 材料, **56** (2007), 223–228.
- (10) 野本淳一, 牧野久雄, 山本哲也: 2015年第62回応用物理学会春季学術講演会講演予稿, 11p-D1-1.
- (11) J. Nomoto, H. Makino and T. Yamamoto: *Jour. Appl. Phys.*, **117** (2015), 045304-1–045304-9.
- (12) T. Endo, K. Uehara, T. Yoshii, M. Yokura, H. Zhu, J. Nogues, J. Colino and K. Endo: *Transact. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 20th Anniversary Special Issue, (2012), 65–76.
- (13) K. Uehara, A. Okada, A. Okamoto, M. Yokura, S. L. Reddy, S. Kobayashi, K. Inaba, N. Iwata, R. Philip, H. Kezuka, M. Matsui and T. Endo: *Jpn. Jour. App. Phys.*, **51** (2012), 11PG07-1–11PG07-4.
- (14) K. Inaba, S. Kobayashi, K. Uehara, A. Okada, S. L. Reddy and T. Endo: *Adv. Mater. Phys. Chem.*, **3** (2013), 72–89 (Open Access).
<http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2013.31A010>
- (15) S. Kobayashi, K. Inaba, K. Saito, A. Okada, K. Uehara and T. Endo: *E-MRS 2013*, O-XV-7.
- (16) M. Renninger: *Zeit. Phys.*, **106** (1937), 141–176.
- (17) 稲葉克彦: リガクジャーナル, **44** (2013), No. 2, 7–15.
- (18) J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G.F. Clark, E. Pantos and M. A. Sacilotti: *Jour. Appl. Cryst.*, **29** (2015), 528–532.
- (19) P. Zaumseil: *Jour. Appl. Cryst.*, **48** (2015), 528–532.
- (20) 稲葉克彦: 第76回応用物理学会秋季学術講演会合同セッションKシンポジウム「酸化物半導体の評価技術」講演資料「X線回折による機能性酸化物薄膜の評価」
<http://www.rigaku.co.jp/rigaku.com/event/150913.html>
- (21) K. Koike, R. Wada, S. Yagi, Y. Harada, S. Sasa and M. Yano: *Jpn. Jour. Appl. Phys.*, **53** (2014), 05FJ02-1–05FJ02-4.
- (22) 八木信治, 松尾昌幸, 小池一步, 原田義之, 佐々誠彦, 矢野満明, 稲葉克彦: 2014年第61回春季応用物理学会講演予稿, 17p-E10-3.
- (23) 稲葉克彦, 小林信太郎, 八木信治, 松尾昌幸, 小池一步, 原田義之, 佐々誠彦, 矢野満明: 2014年第75回秋季応用物理学会講演予稿, 19p-A12-3.
- (24) 稲葉克彦: 2014年第44回日本結晶成長学会シンポジウム講演予稿, 07aB08.
- (25) K. Inaba, S. Kobayashi, S. Yagi, M. Matsuo, K. Koike, Y. Harada, S. Sasa and M. Yano: IWZ-nO-2014, C08.
- (26) 2014年の世界結晶年に日本結晶学会で議決された方針として, 従来の「斜方晶系」という呼称ではなく, 「直方晶系」という呼び方をできるだけ使うことが推奨されている。
<http://www.crsj.jp/activity/Orthorhombic.html>
- (27) H. Negishi, S. Negishi, Y. Kuroiwa, N. Sato and S. Aoyagi: *Phys. Rev., B: Condensed Matter*, **69** (2004), 0641111-1–0641111-8.
- (28) 表 和彦: ぶんせき, (2002), No. 11, 623–629.
- (29) 長尾圭吾, 鏡英理奈: リガクジャーナル, **41** (2010), No. 2, 1–8.
- (30) L. A. Bursill, W. C. T. Dowell, P. Goodman and N. Tate: *Acta Cryst.*, **A34**, (1974), 296–308.