

2次元検出器を用いた 微小角入射X線回折（GI-SAXS/WAXS）測定

小林 信太郎*, 稲葉 克彦**

1. はじめに

我々の日常生活では高効率、省電力、軽量化といった快適さの追求が常にされており、その典型的な例である「スマートフォン」ではディスプレイ、バックライト、駆動用バッテリー、データストレージなど多くの構成デバイスにおける機能性の向上が求められている。これらデバイスの材料としては機能性薄膜が利用されており、その物理的パラメータの評価はデバイスの特性に大きく関係するため大変重要である。X線回折装置を利用すると構成物質の同定だけでなく、膜を構成する結晶の配向性や方位関係、結晶格子の歪、膜厚といった構成結晶の結晶学的特性の観点からの評価が可能であるが、近年ではそれら評価の高速化が求められている。測定に2次元検出器を用いることで逆空間の広い範囲におけるX線回折信号を一度に測定することができ短時間での測定が可能となる⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾が、薄膜からの信号が微弱であるため、これまでその多くは入射X線の輝度が極めて高い放射光施設にて測定されていた。しかしながら近年の2次元半導体検出器の登場と光学素子の向上により実験室向けのX線回折装置でも薄膜材料の2次元検出器を用いた測定が可能となった。リガク製の新型X線回折装置、SmartLabには自社製の2次元検出器「HyPix-3000」を装備することができる⁽²⁾。この検出器はダイレクトフォトン計測方式のピクセルアレイセンサーが採用されているため、高感度、広ダイナミックレンジ、高空間分解能での2次元回折像の測定が可能である。ここでは2次元検出器を利用した微小角入射X線回折（Glazing Incidence X-Ray Diffraction, GI-XRD）測定により多結晶薄膜材料からの微弱な信号を測定した事例について紹介する。

2. 2次元検出器を用いた多結晶薄膜のGI-XRD測定 の概念

試料表面に対しすれすれの角度でX線ビームを入射するGI-XRD測定は、薄膜層からの微弱な回折信号を得る手段としてしばしば採用されている。また2次元検出器は試料の選択配向の評価を行う上で非常に強力なツールとして利用されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。故に両者を組み合わせることで薄膜試料の評価をより迅速に行うことができることが期待できる。しかしながら、2次元検出器を使用した評価では一般的な実験室向けの回折測定で使用されているライン状のビームではなく、ピーク位置の分解能を得るため点形状のビームを必要とする。さらにGI-XRDの光学系⁽⁵⁾では低角度入射による試料上でのビーム広がり抑制するため細く絞ったビーム形状とする必要があるため、2次元検出器を使用したGI-XRD測定では直径が0.1 mm程度以下に絞った点形状のビームが良く用いられている。

図1に2次元検出器を使用したGI-XRD測定の光学系概略図を示した。一般に入射X線ビームはピンホールコリメータ等を用いて点形状に成形され、入射するX線の角度は、通常、薄膜層の全反射臨界角付近に設定される。X線源にCuK α 線を使用した有機膜の測定

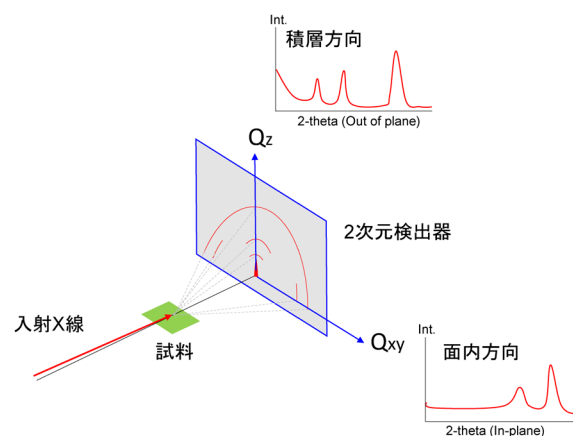


図1. 2次元検出器を使用したGI-XRDの光学系概略図。

* 株式会社リガク 応用技術センター

** 株式会社リガク X線研究所

の場合、この角度は $0.15 \sim 0.20^\circ$ となる⁽⁶⁾。入射X線は薄膜層で回折され円錐状に広がり、2次元検出器はこの広がりによるDebye-Scherrerリングの一部を回折像として記録する。リングのおよそ半分は主に試料自身により遮蔽されてしまうため得られる画像は最大でDebye-Scherrerリングの半分の部分となる。この像は回折角(従って格子面間隔、 d 値)の情報だけでなく、試料の表面法線方向を基準とした空間的な分布情報を含み、薄膜層の選択配向の方向とそのばらつき具合を評価することができる。説明の便宜上、図中では2次元検出器の試料法線方向を「積層方向(Qz)」と表記しているが実際には正しい表現ではない。この測定では試料から見た測定の方向(=散乱ベクトル)が入射するX線の方角に対して回折角度に応じて傾く「入射角度固定、 2θ スキャン」と同じであり、散乱ベクトルが試料表面方向からどの程度傾いているかは(2θ 値の半分) - (入射角)として計算することができる。このため積層方向に非常に強い優先配向を有する試料を測定した場合には、測定の方位がずれてしまうことにより高次指数の反射信号が見えなくなってしまうことがある。

入射角度を固定した露光モードの測定によって2次元検出器で測定できる回折角度の範囲は、ゴニオメータの回転中心から検出器までの距離(カメラ長)を変更することにより制御することが可能である。カメラ長が短い場合、検出器の窓の大きさが見込む角度が増大するため、回折角度の観測可能範囲が広がる。微小角入射X線によるこの広範囲の測定はGI-WAXS (Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering) と呼ばれる。一方、GI-SAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) はカメラ長を長くすることにより検出器の窓が見込む角度を狭めて角度分解能を上げ、かつ回折角度の小さな領域を測定する手法である。本稿ではこれらGI-WAXSとGI-SAXSを合わせてGI-XRDと呼ぶ。

図2はSmartLab + HyPix-3000システムに搭載した2D-SAXS/WAXS (反射) アタッチメントの写真であり、図3にこのアタッチメントの構成の詳細を示した。試料はステージの中央に設置する。高バックグラウンドの原因となる入射X線ビームによる空気散乱の影響を抑制するため、測定時は試料上部にナイフエッジおよび散乱シールドを設置する。またサイズと位置調整が可能な全反射ビームストッパーを使用することで薄膜層からの弱い回折の明瞭なコントラストを得ることができる。

次章では、いくつかの多結晶薄膜試料について2次元検出器を使用したGI-XRD測定の事例を紹介する。すべての測定で2D-SAXS/WAXS (反射) アタッチメントを搭載したSmartLab + HyPix-3000システムを使用した。

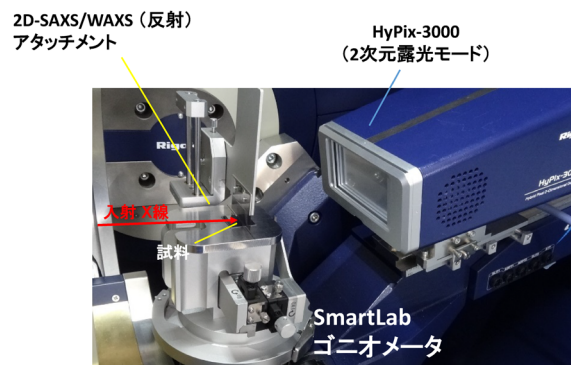


図2. SmartLab + HyPix-3000 システムに搭載した図2D-SAXS/WAXS (反射) アタッチメント。

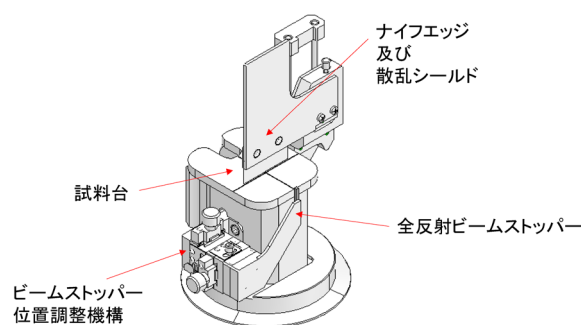


図3. 2D-SAXS/WAXS (反射) アタッチメント詳細図。

3. 多結晶薄膜の測定例

3.1. 極薄AZO膜のテクスチャ(優先配向)解析

ZnO 薄膜は、太陽電池、ディスプレイなどの分野で透明導電性酸化物 (TCO) 電極として広く使用されている。ZnO 結晶の結晶構造は六方晶系のウルツ鉱型構造として知られており、成膜組織としては主に積層方向に沿って $[0001]$ (c 軸) 結晶学的優先配向組織を示すことが多い⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾。この優先配向の方位は、膜が十分に厚い場合は $2\theta/\theta$ 測定を行うことで 00ℓ ($\ell = 2n$; n = 整数) 反射のピーク強度が他の指数のピークよりも高くなることから判断することができる。この配向状態は膜成長の非常に初期の段階で形成されていると予想されるが、試料が極薄膜の場合に $2\theta/\theta$ 測定を行っても薄膜層から十分な強度の回折信号を得ることは困難となってしまう。これは $2\theta/\theta$ 測定では測定角度が高角度となるに従って入射角が高くなることにより、薄膜層での入射X線の経路が短くなり過ぎてしまうため極薄膜層からの十分な信号を生成することができないためである。このように、 $2\theta/\theta$ 測定が適用できない極薄膜の測定では2次元検出器を使用したGI-XRD測定が強力なツールとなる。

図4に、ガラス基板上に成膜されたAlドーブZnO (AZO) 極薄膜の2次元回折像を示した。X線の入射角は 0.35° に設定した。AZO膜は、DCマグネトロンスパッタリング⁽¹²⁾によって成膜され、その厚さは、X

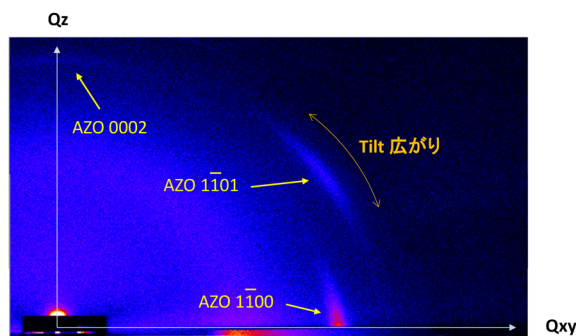


図4. ガラス基板上に成膜したAZO極薄膜の2次元回折像。

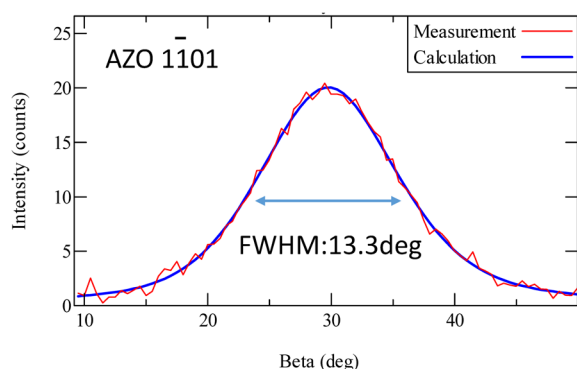


図5. AZO 1101の円弧方向に切り出した回折プロファイル (Tilt広がり)。

線反射率分析によって10.6 nmとして推定された。この図ではいくつかの回折スポットが検出されているが、 d 値からそれぞれAZO 1100, 0002, 1101と同定された。この結果はAZO膜の成長初期段階である約10 nmの厚さにおいて既にAZO膜には c 軸優先配向組織が形成されていることを明瞭に示している。第2章で説明したように解析においては散乱ベクトルの傾き効果の影響に注意する必要がある。CuK α を用いたAZO 0002反射の回折角度は約34.4°である。従って、図4の Q_z 軸上のAZO 0002反射の信号は c 軸が表面法線方向を向いた結晶子からの信号ではなく、表面から約17.2° (34.4/2) 傾いた結晶子からの信号である。このためAZO 0002反射の代わりに、明瞭なピークが得られているAZO 1101反射を利用し、優先配向度 (Tilt広がり) の程度を評価した。AZO 1101は Q_z 軸方向の座標の値が小さいため、上で述べた散乱ベクトルの傾きによる影響が比較的小さいといえる。一方で、エピタキシャル薄膜のように、表面面内方向について結晶方位分布の異方性や偏りがあるとすると、GI-WAXSデータから優先配向度を評価する際に影響が出る可能性もある。しかし、今回の試料はガラス基板上にAZO膜を成長させているため、表面面内はランダムな配向組織であり、方位角方向の結晶方位分布による影響は無視できるほど小さいと考えられる。

AZO1101の円弧方向に切り出したピークプロファ

イルを図5に示した。プロファイルフィッティングによって優先配向の程度を示すTilt広がり(FWHM)は13.3°と求められた。

3.2. Si基板上のペンタセン薄膜の結晶構造解析

ペンタセンはよく知られた有機半導体材料の1つである。有機薄膜トランジスタ(TFT)の有望な候補として広く研究されており、薄膜の形態ではバルク安定相とは異なる分子充填を有する準安定相(薄膜相)で安定化することが報告されている⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。ここでは、実測の回折像とシミュレーションの比較を行うことによりペンタセン薄膜の結晶構造の評価を行った。図6は入射角0.12°のGI-WAXS配置によって測定されたSi基板上のペンタセン薄膜⁽¹⁵⁾の回折像である。

実験室向けのXRDシステムでありながら図6には30分ほどの測定時間で2次元回折像に明瞭な回折スポットが観察されている。 Q_z 軸に沿って観察されているいくつかのスポットは、ペンタセンの001反射として指数付けされ、これによりペンタセン層には強い(001)優先配向があることを示している。図7(左上および左下)は、それぞれ(001)優先配向を有する薄膜相およびバルク相のペンタセンについて逆格子マップシミュレーションを行った結果である。薄膜相とバルク相の逆格子マップパターンは結晶構造の相違により明確に異なっている。測定により得られた回折像は薄膜相のシミュレーションパターンと一致することからこの試料は(001)優先配向を有する薄膜相のペンタセンとして決定され、回折像上に観察された全ての回折スポットはこれにより指数付けすることができた。

一般的な2次元検出器を用いたGI-WAXS測定では入射ビームをコリメータや集光素子を用いてポイント状に成形する。これは観測される回折スポットの光学系由来の空間的な広がりを抑制することにより分解能を得るためであるが、微小角入射固定での測定では回折角度が高角度になるにつれ、図8に示したように低角度入射のために入射X線が試料表面で広がる効果を受けて広がってしまう。上で述べたペンタセン薄膜の測定において入射光学系に ϕ 0.3 mmのコリメータを使用した場合ですら図9に示したようにピークが広がってしまうために指数付けが困難となる。この影響を受けることがなく、さらにより回折強度を得るために上記ペンタセンの測定ではコリメータは使用せず、リガク独自のApertureスリットを利用した光学系(特許出願中)を使用した(図10)。この光学系はゴニオメータの回転中心位置にピンホールを設けており、ここを擬似焦点とする回折像を2次元検出器でとらえるものである。擬似焦点により高角度側での回折線幅の広がりが抑制できるようになる。さらに入射ビームにラインビームを用いることで試料の比較的広い範囲にX線を照射できることから特にインプレーン方向の回折信

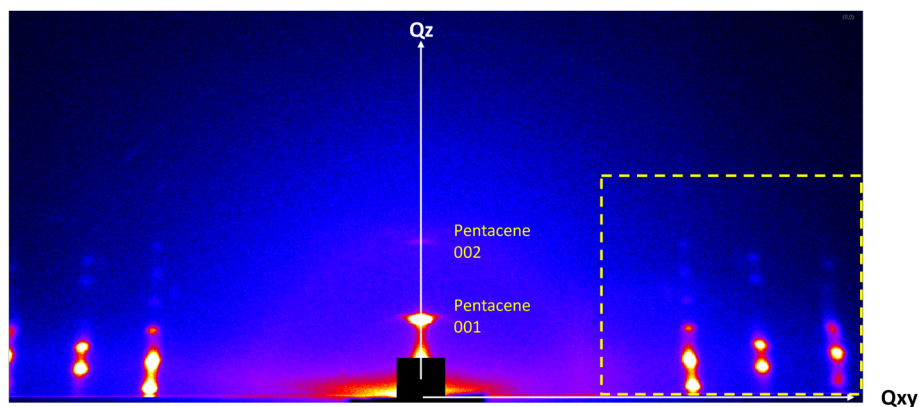


図6. GI-WAXS 配置によって測定されたSi基板上のペンタセン薄膜の回折像。

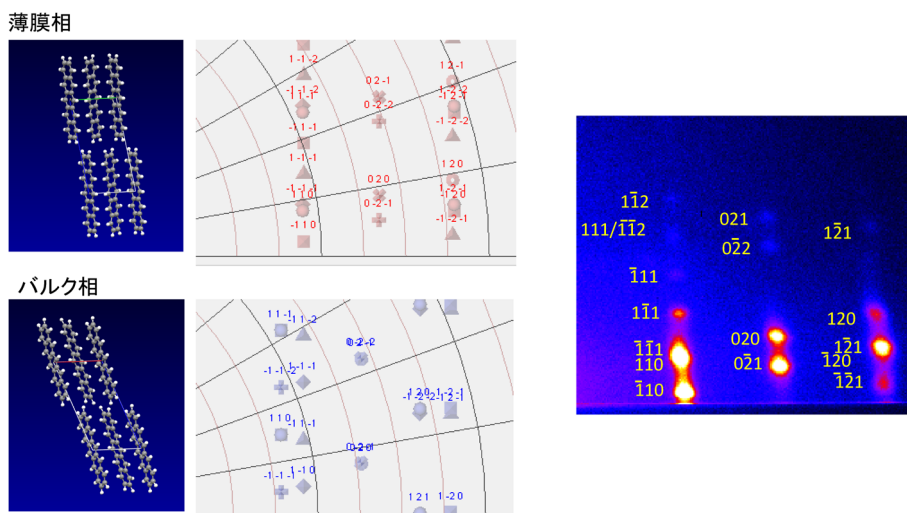


図7. ペンタセン薄膜の薄膜相 (左上) とバルク相 (左下) の逆格子マップシミュレーションおよび図6の指定箇所拡大図。

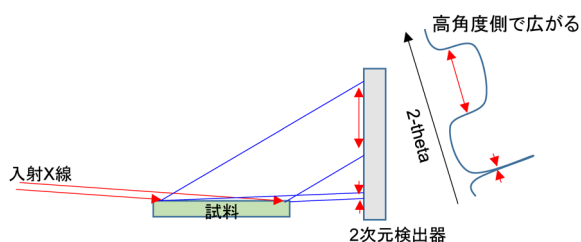


図8. GI-WAXS 測定による回折線幅の広がり。

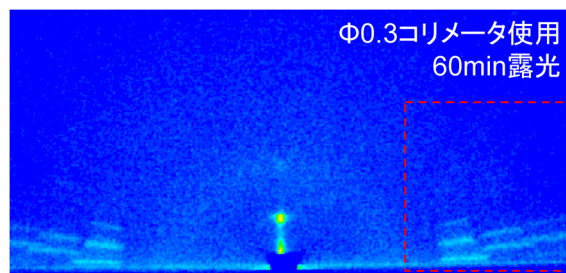


図9. 2次元GI-WAXS 測定での回折線幅の広がり。

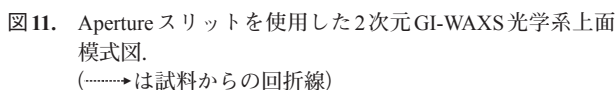
号に対して強度を稼ぐことが可能である。

図11にこの光学系の上面模式図を示した。入射光学系にラインビームとパラレルスリットコリメーターを使用することにより、試料の広い範囲に対し、表面内方向の発散を抑えたX線を照射できるようになる。しかしながら試料の広い範囲からの回折線をそのまま2次元検出器で受けてしまうと回折線幅も広がってしまい分解能が得られない。ここでApertureスリットを使用することによりゴニオメータ中心にある疑似焦点を通過できるものだけが2次元検出器でとらえられるため、回折線幅の広がりを抑えた、分解能の良い

回折スポットを得ることができるようになる。これにより図6では30分程度の測定時間であっても、分離の良いはっきりとした回折スポットが得られている。

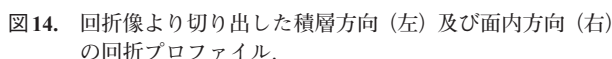
3.3. 有機半導体の分子配向評価

有機半導体の塗布により作成する有機薄膜太陽電池は、軽量化や大面積化が容易、伸縮性材料への塗布が可能といった優れた特徴を持つことから次世代の太陽電池として様々な分野での応用が期待されている。近年では10%を超える高いエネルギー変換効率を持つものも報告されておりさらなる向上を目指した研究が



PNTz4Tは理化学研究所の研究チームが開発したp型有機半導体材料であり、図12のような分子構造を有している^{(16), (17)}。

図13. ZnO/ITO 基板上に成膜したPNTz4T/PC71BM混合薄膜のGI-WAXS配置による回折像.



3.4. メソポーラスシリカ膜の長周期構造解析

2次元検出器を用いたGI-SAXS測定では、長周期構造を持つ材料からの回折信号を観測することができる。これらの長周期構造を持つ材料の信号はダイレクトビーム近傍領域に表れるため、広い範囲の逆空間を測定する必要はない。代わりに検出器の各ピクセルの見込み角度を小さく抑えることで角度分解能が向上するため、検出器をサンプルから遠ざけて設置することが好ましい。(図15(a))は、ガラス基板上に堆積されたメソポーラスシリカ薄膜の構造解析のため行ったGI-SAXSによる回折像を示す。X線の入射角は 0.2° とした。構造化されていない(ランダムな)細孔の配置の場合、半円形のDebye-Scherrerリングが2次元回折像に観察されるが、この場合には当てはまっていない。この回折像における回折点の存在は、シリカ膜中

の細孔に規則的な配列があることを示している。回折点を結ぶことにより、規則的な細孔配置による六方格子パターンが明らかとなり(図15(b))、ある断面における六方最密充填孔の配置が示唆された(図15(c))。この六方格子パターンから細孔同士の平均間隔は7.6 nmと算出された。この試料中の細孔の3次元配列を理解するためにはMiyataおよびNomaグループの研究と類似のアプローチによるさらなる分析が必要となる^{(21)–(23)}。

4. まとめ

本稿では、優先配向組織を有する多結晶薄膜を対象試料とし、2次元検出器を活用して薄膜からの弱い信

号を如何に効果的に収集して結晶性や配向組織などの解析を行っていけばよいかを紹介した。その際有効となる微小角入射の光学系について、どのような点に留意して利用すべきかを解説した。特に、新しいアタッチメントとして開発された「2D-SAXS/WAXS(反射)アタッチメント」は本目的において、非常に有効なツールとして測定を支援する。尚、本稿の作成に当たっては3.1節のAZO極薄膜試料を高知工科大学 山本哲也先生、産業技術総合研究所 野本淳一様、3.3節の有機半導体薄膜試料を広島大学 尾坂格先生にご提供いただいた。貴重な試料をお借りできたことと合わせ、先端材料に実際に触れ、学ぶ機会を頂けたことを深く感謝いたします。

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) 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>
- (5) 光永徹: リガクジャーナル, **39** (2008), No. 1, 26–30.
- (6) 小林信太郎: リガクジャーナル, **40** (2009), No. 1, 14–21.
- (7) J. Nomoto, K. Inaba, S. Kobayashi, T. Watanabe, H. Makino and T. Yamamoto: *Materials*, **10** (2017), 916–1–918–18. (*Open Access*) <http://www.mdpi.com/1996-1944/10/8/916>
- (8) J. Nomoto, H. Makino, K. Inaba, S. Kobayashi and T. Yamamoto: *J. Appl. Phys.*, **124** (2018), 065304–1–065304–10.
- (9) T. Yamamoto, T. Yamada, A. Miyake, H. Makino and N. Yamamoto: *J. Soc. Inf. Display*, **16** (2008), No. 7, 713–719.
- (10) T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto and T. Yamamoto: *J. Appl. Phys.*, **107** (2010), 123534–1–123534–8.
- (11) J. Nomoto, H. Makino and T. Yamamoto: *J. Appl. Phys.*, **117** (2015), 045304–1–045304–9.
- (12) J. Nomoto, H. Makino and T. Yamamoto: *Thin Solid Films*, **601** (2016), 13–17.
- (13) J. Lee, J. H. Kim, S. Im and D. Y. Jung: *J. Appl. Phys.*, **96** (2004), 2301–2304.
- (14) T. Kakudate, N. Yoshimoto and Y. Saito: *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007), 081903–1–081903–3.
- (15) H. Yoshida, K. Inaba and N. Sato: *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007), 181930–1–181930–3.
- (16) S. Mataka, K. Takahashi, Y. Ikezaki, T. Hatta, A. Tori-i and M. Tashiro: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64** (1991), 68–73.
- (17) M. Wang, X. Hu, P. Liu, W. Li, X. Gong, F. Huang and Y. Cao: *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2012), 9638–9641.

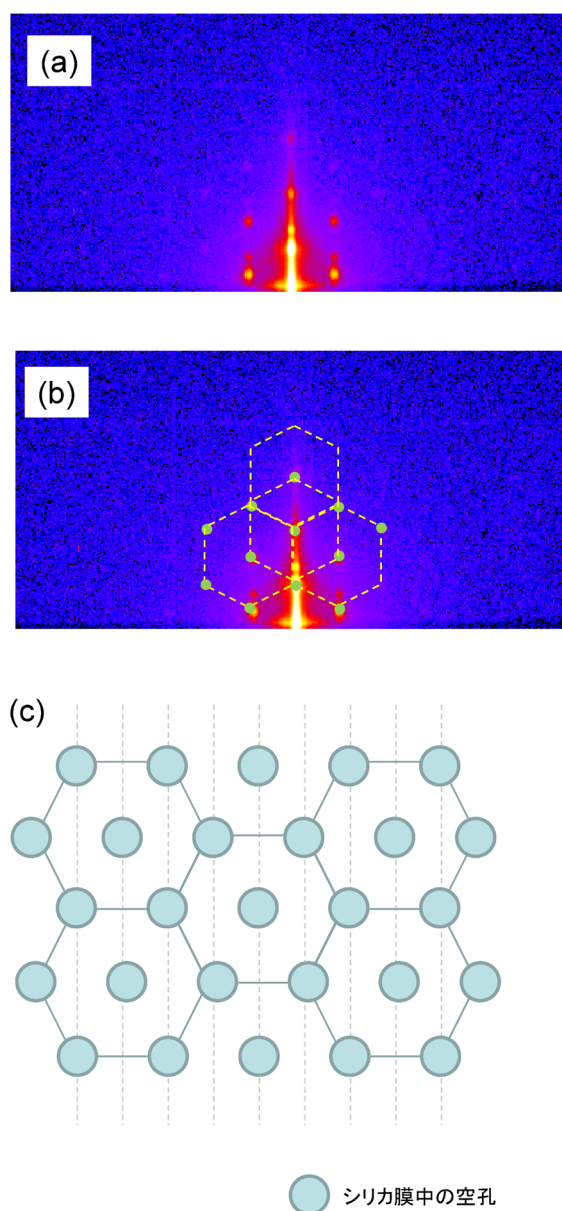


図15. (a) メソポーラスシリカ薄膜のGI-SAXS像, (b) 回折点を結ぶことにより得られた六方格子パターン, (c) 予測される実空間中の空孔の配置。

- (18) V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya and H. Murata: *Nature Photonics*, **9** (2015), 403–408.
- (19) J. M. Szarko, J. Guo, Y. Liang, B. Lee, B. S. Rolczynski, J. Strzalka, T. Xu, S. Loser, T. J. Marks, L. Yu and L. X. Chen: *Adv. Mater.*, **22** (2010), 5468–5472.
- (20) X. Guo, N. Zhou, S. J. Lou, J. W. Hennek, R. P. Ortiz, M. R. Butler, P.-L. T. Boudreault, J. Strzalka, P.-O. Morin, M. Leclerc, J. T. López Navarrete, M. A. Ratner, L. X. Chen, R. P. H. Chang, A. Facchetti and T. J. Marks: *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012), 18427–18439.
- (21) T. Noma, H. Miyata, K. Takada and A. Iida: *Adv. X-ray Anal.*, **45** (2002), 359–364.
- (22) H. Miyata and K. Kuroda: *Chem. Mater.*, **12** (2000), 49–54.
- (23) H. Miyata and K. Kuroda: *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999), 7618–7624.