

ロッキングカーブ測定を用いた多結晶薄膜における配向の解析

虎谷秀穂*・日比野寿*・井田 隆*・桑野範之**

*名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 多治見市旭ヶ丘 10-6-29

**九州大学先端科学技術共同研究センター

〒816-8580 福岡市春日公園 6-1

Analysis of Preferred Orientation in Polycrystalline Thin Films Using Rocking Curve Measurement

H. Toraya*, H. Hibino*, T. Ida* and N. Kuwano**

*Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology,
Asahigaoka, Tajimi 507-0071, Japan

**Advanced Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

A quantitative basis for the rocking curve measurement of the preferred orientation in polycrystalline thin films is presented. The preferred orientation distribution, represented by the Gaussian distribution functions, is determined by the least-squares fit of a theoretical rocking curve to the observed curve, and a volume fraction of crystallites, whose normals to the crystal plane are present within a semi-vertical angle, can be obtained from it. A depth-dependent preferred orientation distribution in the AlN thin film was revealed by using double-layer and multiple-layer models. The preferred orientation of very small degree in Au thin films could also be measured.

1. はじめに

ロッキングカーブ(以下, RC と呼ぶ)測定は極めて簡便な実験的手法であり, 多結晶薄膜における結晶子の一軸性配向分布の解析に広く使用されている。配向性が高い場合, RC は鋭いピーク形状を与え, その測定ピークの半値幅(FWHM)が配向の度合を表す尺度として使用されている。しかし, この FWHM は配向の度合を表す量に理論的に関連付けられているわけではない。また, この FWHM は実験条件の変更に伴って変動し易く, 特に Schulz (Schulz, 1949) による専用スリットを装着していない集中法回折計を使用した場合, その FWHM の信頼性は極めて低い。それゆえ, 同一実験条件下で測定した FWHM の相対的な大きさを比較することが実際的な方法として採られており, 今までは RC 測定の結果に関して定性的議論しかできなかった。RC は非対称 Bragg 反射条件下で測定されるため, 非対称 Bragg 反射における強度の増大/減少を考慮しなければならない (Toraya *et al.*, 1993)。さらに薄膜の厚さが有限であることを RC の強度計算に取り込まなければならない。本研究は, 多結晶薄膜における一軸性の配向分布を解析するための定量的な基礎を与えるものである。

2. 理論

2.1. 配向した結晶子に対する分布関数

試料面の法線 (n_s) 周りにおける結晶面の法線 (n_c) の密度分布を, 球面分布関数 $\rho(\vartheta, \varphi)$ を用いて表す。ここで ϑ と φ は球面座標であり, 座標系の z -軸は n_s 方向にあるものとする。 $\rho(\vartheta, \varphi)$ は半球上において規格化条件 $\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \rho(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1$ を満足し, 結晶子がデタラメな方向を向いている場合, $\rho(\vartheta, \varphi) = \text{const.}$ である。本研究においては, n_c の分布は n_s の周囲に軸対称をもつものとし, $\rho(\vartheta, \varphi)$ として以下の形をもつ Gauss 関数を用いた。

$$\rho(\vartheta, \varphi) = G \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\vartheta}{H} \right)^2 \right], \quad (1)$$

ここで H は FWHM であり, G は規格化因子であり, 次式で与えられる。

$$G = \left\{ 2\pi \int_0^{\pi/2} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\vartheta}{H} \right)^2 \right] \sin \vartheta d\vartheta \right\}^{-1}, \quad (2)$$

式(2)における積分を実行し, G に対して次式を得る。

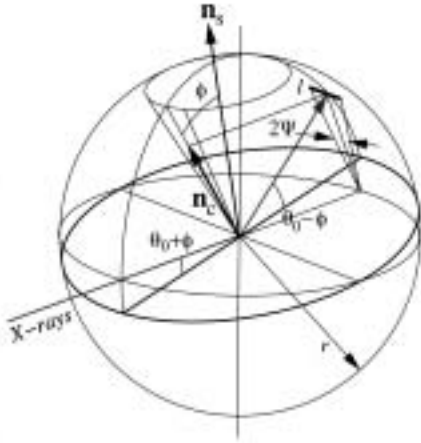


図1. ロッキングカーブ測定に対する回折の幾何学.

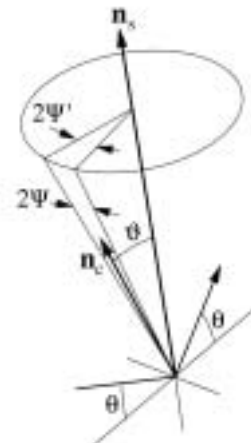


図2. 2Ψ と 2Ψ' の幾何学的関係.

$$G = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi^{3/2}H} \left[\text{Im}[w(z)] - \exp\left(-\frac{\pi^2 \ln 2}{H^2}\right) \text{Re}[w(z)] \right]^{-1}, \quad (3)$$

ここで $\text{Re}[w(z)]$ および $\text{Im}[w(z)]$ は、スケール化された複素補誤差関数 $w(z)$ の実数部および虚数部で、 $w(z) = \exp(-z^2) \text{erfc}(-iz)$ および $z = x + iy = H/(4\sqrt{\ln 2}) + i\pi\sqrt{\ln 2}/H$ で定義される March-Dollase 関数を $\rho(\vartheta, \phi)$ の第二候補として用い、その規格化された形は次式で与えられる。

$$\rho(\vartheta, \phi) = \frac{1}{2\pi} \left(r^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{r} \sin^2 \vartheta \right)^{-3/2}, \quad (4)$$

ここで r は配向パラメータである (Dollase, 1986)。

2.2. 強度式

RC 測定における回折の幾何学を図1に示す。X線ビームは角度 $\alpha = \theta_0 + \phi$ で入射し、 $\beta = \theta_0 - \phi$ で回折される。ここで θ_0 は Bragg 角であり、 ϕ はロッキング角である。回折ビームは、ゴニオメータ軸から距離 r にある長さ l のスリットで走査される。回折強度に関する法線 n_c は、角度 $[-\Psi, +\Psi]$ の範囲内にあり、 $2\Psi \approx l/(2r \sin \theta_0)$ の関係がある。ここで被照射試料中に一樣な体積をもつ N 個の結晶子があるとすれば、角度範囲 $[\vartheta, \vartheta + d\vartheta]$ にある法線の個数は次式で計算される。

$$N \int_{-\Psi'}^{+\Psi'} \rho(\vartheta, \phi) \sin \vartheta d\vartheta d\phi \approx 2\Psi N \rho(\vartheta) d\vartheta,$$

ここで $2\Psi' \approx 2\Psi / \sin \vartheta$ である (図2)。回折は θ_0 近傍の非常に狭い θ 角の範囲で起こるので、 $\rho(\vartheta)$ はロッキング角 ϕ で一定と見なせる。さらに、赤道面の近傍では $d\vartheta = d\theta$ である (図1)。James (1967) による形式に従い、回折強度 P として次式を得る。

$$P/I_0 = 2\Psi p N \rho(\phi) \int \bar{P}(\theta) d\theta = \frac{pl}{2r \sin \theta_0} Q \rho(\phi) V, \quad (5)$$

ここで I_0 は単位時間・単位面積当りの入射強度、 p は反射の多重度、 $\bar{P}(\theta)$ は結晶子からの平均の反射能であり Q

は次式で与えられる。

$$Q = \frac{N_0 \lambda^3}{\sin 2\theta_0} |F(hkl)|^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta_0}{2},$$

ここで N_0 は単位体積当りの単位胞の個数、 λ は波長、 $F(hkl)$ は構造因子、 e と m は電子の電荷と質量、 c は自由空間における光の速度、そして V は次式で与えられる。

$$V = \int_0^t \exp\left[-\frac{\rho'}{\rho} \mu z \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right)\right] \frac{\rho'}{\rho} \frac{S_0}{\sin \alpha} dz, \quad (6)$$

ここで ρ' と ρ はそれぞれ薄膜およびバルク結晶の密度、 μ は線吸収係数、 t は層の厚さ、および S_0 は入射ビームの断面積である。式(6)における積分を実行し、 V に対して次式を得る。

$$V = \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\rho'}{\rho} \mu t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right)\right] \right\} \frac{S_0}{\mu} \quad (7)$$

式(7)の第1項は非対称 Bragg 反射における強度の増大/減少を表し (Toraya *et al.*, 1993)、第2項は薄膜の厚さの有限性に起因している。

2.3. ロッキングカーブの形

式(5)における $\rho(\phi)V$ 項が、Bragg 角 θ_0 における RC の形を決定する。それゆえ、ここで ϕ に対する V の変化を見ておくことは有用である。角度 ϕ が小さい時、式(7)は次の様に近似できる。

$$V \approx \left(1 + \frac{\phi}{\tan \theta_0} \right) \left[1 + \phi^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \theta_0} - \frac{1}{2} \right) \right] \frac{S_0}{\sin \theta_0} \frac{\rho'}{\rho} t. \quad (8)$$

式(8)は、式(7)の第1項が ϕ とともに直線的に変化し、一方、第2項は放物線的に変化することを示している。そして V の形は、これら2項の積として与えられる。さらにここで記しておくべき重要な事柄は、*i*) V の形は主として Bragg 角によって決まり、*ii*) μ はキャンセルされ、*iii*) 最後の項 $(\rho'/\rho)t$ は単にスケール因子としてしか作用しないことである。そしてこれら後2者の因子は、RC の形状の決定になんら関与していない。図3は、厚さ

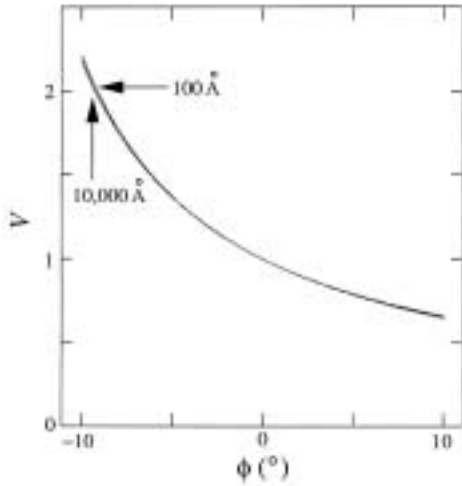


図3．膜厚 100 および 10000 をもつ仮定の AlN 薄膜 ($\mu = 115.15/\text{cm}$ for CuK α) に対する V の に対する変化。

100 および 10000 をそれぞれ仮定した 2 つのランダムに配向した多結晶 AlN 薄膜 ($\mu = 115.15/\text{cm}$, CuK α) に対し, 式(7)を用いて計算した V の変化を示す。角度 $\phi = 0$ において同じ強度を持つようにしてプロットされた 2 本の計算曲線は 2 つの膜厚が 2 桁も異なるにも関わらず, お互いにほとんど完全に重なっている。このことは, ρ と t の値がそれほど正確に求まっていなくても, RC の相対強度を極めて正確に計算できることを意味している。

2.4. 二層モデル

以上において, 法線 n_c の配向分布が薄膜全体で一様であると仮定してきた。しかし, 実際の試料においては, 配向は一般に深さの関数として変化する。そこで, 配向の深さ依存性を記述する第一近似として, 薄膜を上層と下層に分割し, 配向分布が上層から下層に階段状に変化する, 二層モデルを導入する。

二層モデルに対し, 式(5)を次の様に修正する。

$$P/I_0 = \frac{pIQ}{2r \sin \theta_0} [\rho(\phi)_U V_U + \rho(\phi)_L V_L], \quad (9)$$

ここで下付きの U および L は, 上層および下層をそれぞれ表す。式(1)で表される $\rho(\phi)_U$ および $\rho(\phi)_L$ は同じ Bragg 角を持つが, 一方, FWHM の値は異なる。ここで上層と下層の層厚を次式で表す。

$$t_U = \xi \cdot t \quad \text{および} \quad t_L = (1-\xi) \cdot t, \quad (10)$$

ここで ξ は, 上層の層厚 t_U の, 薄膜全体の層厚 t に対する比率を表す。式(9)における表現 V_U および V_L は, 式(6)における積分をそれぞれ範囲 $[0, t_U]$ および $[t_U, t_U+t_L]$ に対して実行し, 次式で得られる。:

$$V_U = \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-\xi \frac{\rho'}{\rho} \mu t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] \right\} \frac{S_0}{\mu} \quad (11)$$

$$V_L = \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}\right)^{-1} \left\{ \exp \left[-\xi \frac{\rho'}{\rho} \mu t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] - \exp \left[-\frac{\rho'}{\rho} \mu t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] \right\} \frac{S_0}{\mu} \quad (12)$$

比 V_L/V_U は, $\log(\mu t) < -2$ の範囲 (例えば, $\mu \sim 1000/\text{cm}$ and $t \sim 1000$) において, $V_L/V_U \approx 1/\xi - 1$ と近似でき, V_L/V_U は実質上 μt と Bragg 角に依存せず, 無色性を有する。この場合, 式(9)の鉤括弧内における項は次式で近似できる。

$$\rho(\phi)_U V_U + \rho(\phi)_L V_L \approx V [\xi \rho(\phi)_U + (1-\xi) \rho(\phi)_L]. \quad (13)$$

範囲 $-2 < \log(\mu t)$ においては, μ あるいは t の増大とともに, 下層からの強度は徐々に弱くなる。

2.5. 多層モデル

式(9)を次の様に書き換えることによって, 配向分布の深さ依存性をもう少し工夫したモデルに拡張することができる。

$$P/I_0 = \frac{pIQ}{2r \sin \theta_0} \sum_m^M \rho(\phi)_m V_m, \quad (14)$$

ここで M は一様な厚さ $t=M$ を持つ層の枚数, $\rho(\phi)_m$ は m 番目の層に対する配向分布関数, そして V_m は, 式(6)を範囲 $[(m-1)\Delta t, m\Delta t]$ に対して積分して, 次式で与えられる。

$$V_m = \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}\right)^{-1} \left\{ \exp \left[-\frac{\rho'}{\rho} \mu (m-1) \Delta t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] - \exp \left[-\frac{\rho'}{\rho} \mu m \Delta t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] \right\} \frac{S_0}{\mu} \quad (15)$$

$\rho(\phi)_m$ に対し, 深さに依存した FWHM(H_m) をもつ Gauss 分布関数を用いる。 H_m に対する簡単な線型モデルとして, 次式を用いる。

$$H_m = a + b \cdot z_m, \quad (16)$$

ここで a および b は最小二乗法で精密化できるパラメータであり, $z_m (-1 \leq z_m \leq 0)$ は層における深さを表す。式(16)による関数 H_m は物理的モデルではないが, 薄膜内における深さに依存した配向分布の変化の様子を近似的に見つけるのに使用できる。

2.6. RC の最小二乗法フィッティングと定量化

式(5), (9)あるいは(14)から計算される理論 RC を, 最小二乗法を用いて観測曲線にフィッティングすることにより, モデル関数中のパラメータを決定できる。一つの Gauss 関数あるいは March-Dollase 関数を用いた単層モデルは, 最適化できるパラメータとして H (あるいは r), θ_0

および全体のスケール因子 S をもつ 二層モデルは 2 つの Gauss 分布関数を用いて構築され、式 (11) および (12) における ξ パラメータも最小二乗法を用いて決定できる。多層モデルを用いた場合、 H_U, H_L および ξ の代わりに、例えば、式 (16) における下位のパラメータ a および b を精密化する。一つの試料に対するこれらパラメータの決定に際し、通常、単数の強度データセットを使用する。一方、複数の強度データセット (例えば、異なる波長で測定したもの) を同時に使用してこれらのパラメータを決定することもできる。この場合、モデル関数は、それぞれのデータセットにあてがわれたスケール因子 $\{S_k\}$ および Bragg 角 $\{\theta_{0k}\}$ ($k = 1, 2, \dots, K$; $K =$ データセットの個数) を含む。

その法線 n_c が角度範囲 $[0, \Theta]$ にある、配向した結晶子の体積分率 v は、次式で計算できる。

$$v = \int_0^\Theta \int_0^{2\pi} \rho(\vartheta, \phi) \sin \vartheta d\phi d\vartheta \quad (17)$$

計算機用プログラム ROCK-FIT (ver.1.20) は、FORTRAN77 を用いて書かれている。

3. 実験

CeO₂ 粉末 (NIST SRM 674), AlN 薄膜 (スputtering 多結晶 Al 境界層をもつガラス基板, 厚さ ~ 1.4 μm), および Au 薄膜 (スputtering, ガラス基板, 厚さ 300 および 500) を試料として用いた。CeO₂ 粉末は直径 2-3 μm のほぼ球形の形状をもつ結晶粒からなり (Sakata *et al.*, 1990), ランダムに配向した場合における理論式の有効性確認のために使用された。

集中法光学系に基づいた回折計を用いた場合、非対称 Bragg 反射条件下においてプロファイルの崩壊が生じる。それゆえ、RC の正確な測定には、これを避けることができる平行ビーム光学系に基づいた回折計の使用が重要である (Hart *et al.*, 1988)。強度測定には、二結晶 Si (111) モノクロメータを用いて単色化した波長 0.70686 (9) および 1.20711 (9) の放射光 (SR) (つくば、フォトンファクトリー), および Si/W 放物面多層膜を用いて平行化した実験室系 X 線 (LABX) (CuK 線) を用いた。両実験に用いた二軸回折計の詳細に関しては、Toraya *et al.* (1996) および Toraya & Hibino (2000) によってそれぞれ詳細に記されている。RC 測定の間、全ての試料を試料面内において回転させた。

通常の RC 測定においては ω -スキャン法を使用し、ここではアナライザーと計数管を備えた 2-軸は所定の散乱角に固定し、試料面のみを ψ -軸の周囲に回転する。 ω -スキャン法は迅速な強度測定に適しているが、この方法によって測定されるピーク高さは、そのまま積分強度に等しくは無い。例えば、入射角が小さくなれば、被照射試料面積が増大し、バックグラウンド強度も増大するが、 ω -スキャン法における測定強度は、通常、バックグラウンドに

対する補正を含まない。本研究では、ロッキング角をステップで変化させ、個々のステップにおいて非対称 2-スキャン法を用い、プロファイル強度を測定した。そこからバックグラウンド強度を差し引いた後、数値的に積分、あるいはプロファイルフィッティング法を用い、積分強度を求めた。

AlN 薄膜の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) (JEOL, JEM2000-EX/T) (加速電圧 200kV) を用いて観察した (NK)。何箇所かの薄膜の断面部分において、制限視野電子線回折図形を記録した。

4. 結果と考察

4.1. CeO₂ 粉末

十分な厚さをもつ平板状 CeO₂ 粉末からの 220 反射の観測 RC (SR) を $\rho(\vartheta, \phi) =$ 一定として解析した。そのフィッティングの結果を図 4 に示す。観測回折強度は、入射角の増加とともにほぼ直線的に減少し、その変化は式 (8) の

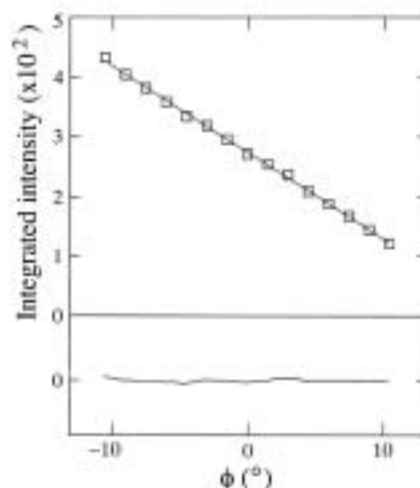


図 4. CeO₂ 粉末からの 220 反射のロッキングカーブに対するフィッティングの結果。ロッキングカーブは放射光で ($\lambda = 1.20711$) で測定したもの。および実線は、それぞれ観測および計算ロッキングカーブを表す。図の底部におけるプロットは、観測および計算値の差を表す。

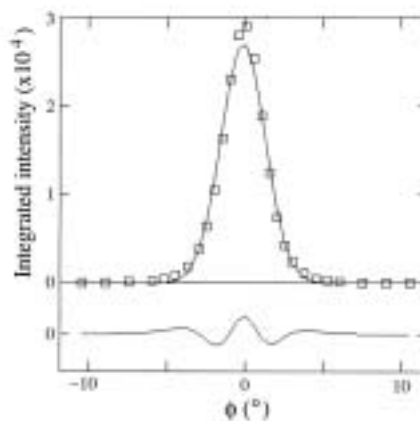


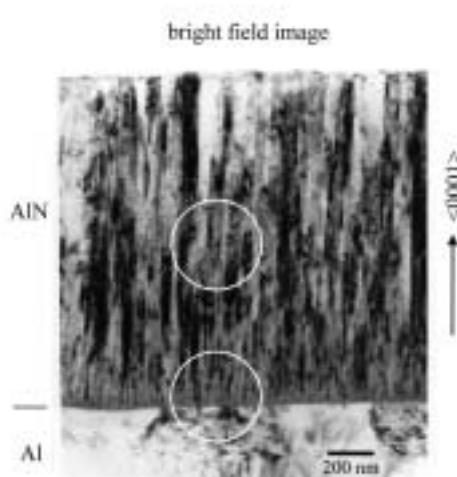
図 5. 高配向 AlN 薄膜からの 0002 反射のロッキングカーブに対するフィッティングの結果。測定は CuK 線、単層モデルおよび Gauss 分布関数を使用。記号は図 4 における表記に従う。

第一項から予想される変化とよく一致している 図 4 における直線の傾きは、実質上、 $(\tan \theta_0)^{-1}$ で与えられ、それゆえ Bragg 角 θ_0 の関数である。精密化された 220 反射に対する Bragg 角 $18.45 (12)^\circ$ は、 $\lambda = 1.20711 (9)$ に対して計算された値 18.39° とよく一致しており、このことは積分強度が正確に測定できていることを意味している。解析対象の薄膜に関して測定を開始する前に 標準試料の RC を測定することが、装置の調整と観測強度データの正確さを検証するために必用である。

4.2. Gauss 関数および March-Dollase 関数を用いた AlN 薄膜の解析

SR および LABX を用いて測定した高配向 AlN 薄膜からの 0002 反射の RC を、Gauss 分布関数と March-Dollase 関

(a) AlN/Al



(b)

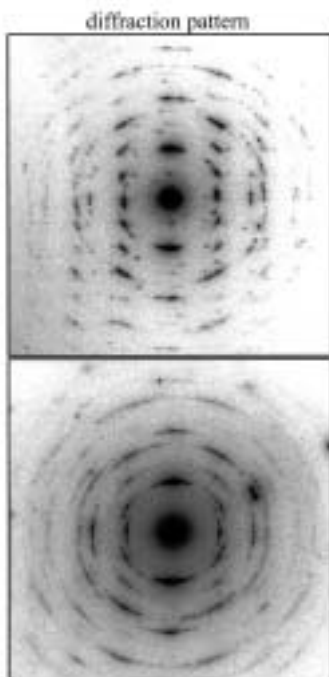


図 6 a) 透過型電子顕微鏡を用いて観測された AlN 薄膜の断面図および b) 断面図上、円で囲まれた部分に対応する制限視野電子線回折図。

数を用いて解析した LABX に対するフィッティングの結果を図 5 に示す。また、信頼度因子および精密化されたパラメータを表 1 に与える。実験条件が大きく異なる SR および LABX の強度データを用いたにも拘わらず、2 つの Gauss 関数の FWHM 値は実験誤差の範囲内で極めて良く一致している。このことは、March-Dollase 関数の 2 つの配向パラメータ r に関しても同様である。SR および LABX のデータセット間における Bragg 角の違いは、単に両実験に用いた波長の違いによるものである。Gauss 分布関数を用いた場合、式 (17) から体積分率 v は $\Theta = H = 3.4^\circ$ で 93.8% と計算され、 $\Theta = 1.5H$ まで広げた場合、99.8% となる。

図 5 における観測および計算 RC の間には多少の残差があるが、Gauss 分布関数は $\rho(\vartheta, \phi)$ の第一近似として十分に機能している。March-Dollase 関数は、式 (4) における配向パラメータ r を 0 から 1 まで変化させると、そのプロファイルの形状が δ -関数から一様分布まで変化するという一般的形式をもつ。しかし、Gauss 分布関数のプロファイルと比較して、March-Dollase 関数は Lorentz 関数のような長い裾野をもつ。それゆえ、本研究で用いた AlN 薄膜に対する計算 RC は、最小二乗法によるフィッティングの結果、 $\phi < 0$ の角度領域において跳ねあがった裾野をもち、信頼度因子は Gauss 分布関数の場合に比較して、4% から 12% 増大している (表 1)。さらに、Gauss 分布関数の場合と同じ角度範囲 ($\Theta = 3.4^\circ$) を積分した場合、体積分率は 60.1% と極めて少なくなる。このことの原因は、単に、March-Dollase 関数の長い裾野によるものである。AlN 薄膜の観察 TEM 断面は、霜柱の様に成長した結晶子を示し (図 6)、March-Dollase 関数によって導かれた体積分率が不自然に小さすぎることを示している。それゆえ、本解析では、Gauss 分布関数が $\rho(\vartheta, \phi)$ のより優れた表現形式であると結論付けることができる。

4.3. 二層モデルを用いた AlN 薄膜の解析

二層モデルを用い、図 5 に示した同じ観測 RC を解析した。SR + LABX のデータセットを用いてフィッティングした結果を図 7 に示し、信頼度因子と精密化したパラメータを表 2 に与える。SR + LABX を用いた H_U および H_L の値は、SR および LABX データを個々に用いて得られたパラメータ値の中間の値となっている。

図 7 の差のプロットおよび表 2 に与えた信頼度因子から分かるように、最小二乗法によるフィッティングの結果は、二層モデルによって著しく改善されている。図 7 における RC の非対称なピーク形状は、 V 関数の非対称な形状に起因したものである (図 3)。より小さな Bragg 角に対する V のより大きな曲率は、短い波長を用いた SR データに対するより大きな非対称度に反映されている。本研究で導いた公式は、これらの観測された非対称な形状を正確になぞっており、観測および計算 RC の間に優れたフィッティングを与えている。

H_U と H_L のパラメータ値は、下層に比較して、上層の

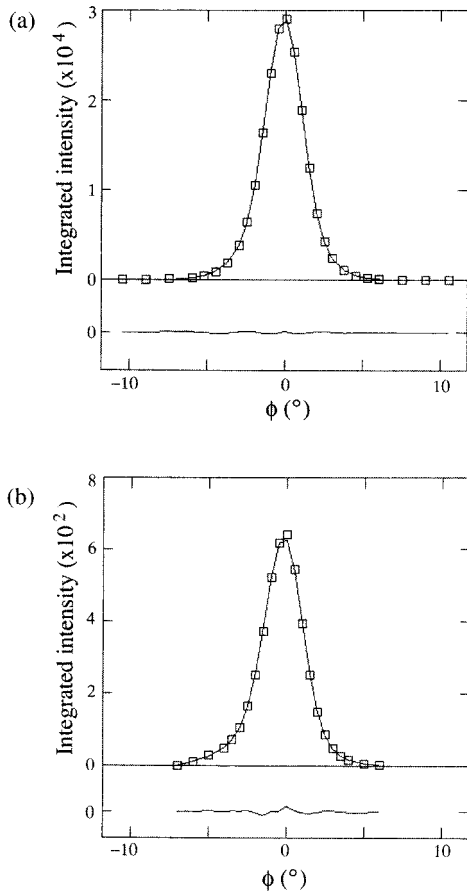


図7. 高配向 AlN 薄膜からの 0002 反射のロックンクカーブに対するフィッティングの結果. 二層モデルを使用. a) 実験系データ (CuK 線) および b) 放射光 (SR, $\lambda = 0.70686$ Å)

結晶子がおよそ2倍程度高い配向性をもつことを示している. この結果は, 図6に示された AlN 薄膜の制限視野電子線回折の結果によく一致している: 薄膜の底部からの回折斑点は, 層の中間深さで撮られたものに比較して, およそ2倍程度の広がりを見せている. $\xi \sim 0.5$ および $H_L \sim 2 \times H_U$ の関係をもつこれらパラメータの値は, 薄膜中の深度が深くなるに従い, 第一近似として配向度がほぼ直線的に低下することを予想させる.

4.4. 多層モデルを用いた AlN 薄膜の解析

式(16)を組み込んだ多層モデル ($M = 50$) を用いて得られた信頼度因子および精密化されたパラメータを表3の上半分に与える. 予想に反し, SR および LABX の両者に対する信頼度因子は, 二層モデルの値に比較して僅かばかり増大している. AlN 薄膜の断面に対する TEN 像は, 底部における微小な針状の結晶粒が, 深度が浅くなるに従ってその寸法を増大し, あたかも自然淘汰によって表面を向いたものだけが成長できるような状況を示している (図6). この観察は, H_m 関数に対して次のような漸近的な形を提案する.

$$H_m = c / (d + z_m) \quad (18)$$

ここで c および d は最適化できるパラメータである. 式(18)を用いた最小二乗法フィッティングの結果を表3の下半分に与える. 二層モデルに比べてモデルの自由度が1個少ないにもかかわらず, LABX データに対して信頼度因子の最小値が得られた. SR データに対する R および R_w は僅かばかり増大している. しかし, 式(18)にもう1項追加した次式の形に修正し, 二層モデルと同じ自由度をモデルに与えることにより, SR に対しても最小の信頼度因子 ($R=0.007$ および $R_w=0.019$) が得られた.

$$H_m = c / (d + z_m) + e \quad (19)$$

深さ z に対する H の変化を図8に示す. 直線, 漸近線, および破線がそれぞれ式(16), (18) および (19) を用いて決定された結果に相当する. 2本の水平線は, SR および LABX に二層モデルをそれぞれ適用して決められた深さ ξ を表す. 記号 \circ および \square は, H_U および H_L を表し, それらは $z = -\xi/2$ および $z = -(1-\xi)/2$ の深さ (Table 2) にプロットされている. 記号 \triangle および \square は, 単層モデルの H を表し, 深さ $z = -0.5$ (Table 1) にプロットされている. 単層モデルおよび二層モデルから導かれた FWHM の値は, 深さに依存した配向分布の平均値を表したものである. 漸近式 [式(18)あるいは(19)] を用いた多層モデルから導かれた $H-z$ 曲線は, これらの平均構造に対するプロットを通過している. これらの $H-z$ 曲線は最小の信頼度因子を与え, AlN 薄膜における配向分布の深さ依存性が非線型であることを示している.

4.5. Au 薄膜

Gauss 分布関数を用い, SR および LABX を用いた 300 - および 500 - Å Au 薄膜からの 111 反射に対する観測 RC を解析した. SR データに対するフィッティングの結果を図9に示す. また, 信頼度因子および精密化されたパラメータを表4に与える. RC がこのような凹の曲線形状をもつにもかかわらず, AlN 薄膜の場合と同様に, SR および

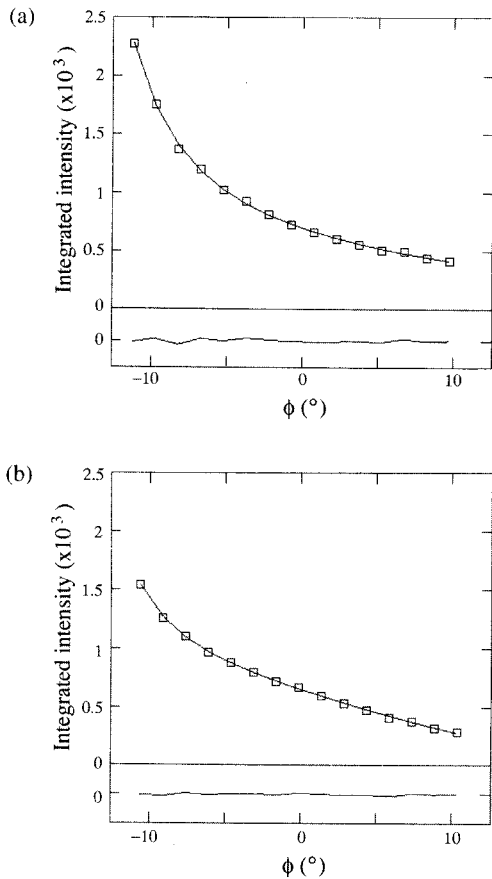


図9 .a) 300 -Au および b) 500 -Au 薄膜からの 111 反射のロッキングカーブに対するフィッティングの結果。測定は放射光 (SR, $\lambda = 1.20711$)。記号は図4における表記に従う。

LABX データは実験誤差の範囲内で同じ結果を与えている。

図9において、500 -Au 薄膜に対する RC は、300 -Au 薄膜の RC に比べて僅かながら小さい曲率を持っている。V の ϕ に対する変化は、同じ波長を用いて観測された両曲線に対して実質上同じはずである。それゆえ、曲率の違いは両試料における Au 結晶子の配向度の差から生じているものである。実際、500 -Au 薄膜に対する精密化された FWHM の値は、300 -Au 薄膜のそれに比較して 63% 小さい。

300 -Au 薄膜に対する 81-89° の FWHM の値は、ランダムな分布に近いほどに大きい。しかし、Au 結晶子のランダムな配向を仮定した場合、 R および R_w 因子はそれぞれ 0.012 および 0.015 から 0.021 および 0.024 へと増大し、差のプロットに小さな系統的残差を生じさせた。このことから、300 -Au 薄膜においても Au 結晶子は [111] 方向の周囲に配向していると考えることができる。

5. 結論

一般に高配向性の薄膜は僅かな本数の反射しか観測できず、本研究における Au 薄膜のように、層厚が極めて薄いときには、最強線のピーク、と言ってもその強度は決して強いものではないが、1 本しか観測できないということもしばしばある。RC 測定は、1 本の反射に対する 1 回の測定で一軸性配向分布に関する情報が得られ、この単純な手法は広く使用されてきた。ここで展開した、RC 測定に

表1．Gaussian 分布関数および March-Dollase 関数を用いて得られた、AIN 薄膜に対する信頼度因子および精密化されたパラメータ

Function	Data	R	R_w	$\phi_0 (^{\circ})$	$\phi_0 (^{\circ})$	$H (^{\circ})$	r
Gaussian	SR	0.095	0.146	8.15(5)	-	3.38(9)	-
	LABX	0.074	0.132	-	18.06(4)	3.32(8)	-
March-Dollase	SR	0.123	0.189	8.16(6)	-	-	0.087(3)
	LABX	0.156	0.248	-	18.05(7)	-	0.084(3)

表2．二層モデルを用いて得られた、AIN 薄膜に対する信頼度因子および精密化されたパラメータ

Data	R	R_w	$\phi_0 (^{\circ})$	$\phi_0 (^{\circ})$	$H_U (^{\circ})$	$H_L (^{\circ})$	r
SR	0.010	0.020	8.147(7)	-	2.59(4)	5.03(9)	0.47(2)
LABX	0.014	0.026	-	18.059(8)	2.81(4)	5.67(16)	0.59(2)
SR+LABX	0.011	0.027	8.149(8)	18.058(9)	2.67(3)	5.20(9)	0.51(2)

表3．多層モデルを用いて得られた、AIN 薄膜に対する信頼度因子および精密化されたパラメータ

Equation	Data	R	R_w	a	b	c	d
(16)	SR	0.013	0.025	1.81(3)	-4.1(1)	-	-
	LABX	0.018	0.039	1.86(4)	-4.1(2)	-	-
(18)	SR	0.016	0.029	-	-	3.12(8)	1.39(3)
	LABX	0.003	0.011	-	-	3.04(2)	1.356(7)

表4．Gaussian 分布関数を用いて得られた、Au 薄膜に対する信頼度因子および精密化されたパラメータ

Sample	Data	R	R_w	$\phi_0 (^{\circ})$	$\phi_0 (^{\circ})$	$H (^{\circ})$
300	SR	0.012	0.015	15.5(1)	-	81(16)
	LABX	0.015	0.021	-	19.9(3)	89(25)
500	SR	0.009	0.012	14.92(5)	-	30.9(6)
	LABX	0.005	0.006	-	19.23(4)	32.3(3)

基づく本方法は、球面分布関数の半値幅あるいはある角度範囲内に分布した結晶子の体積分率として、配向分布の定量的な評価を与える事ができる。さらにこの方法は、もし試料中に存在するならば、深さに依存した配向分布解析ができ、また僅かしか配向していない試料の配向の検出が可能である。

RC 測定における回折プロセスは、非対称ブラッグ反射の場合に適用した運動学的理論を用いて十分記述できる。多結晶薄膜に対する RC 測定は、理論および測定実験ともに単純であり、それゆえ、RC さえ正確に測定できれば、正確な解析を実行できる。装置と波長に関して全く異なる条件下で収集された強度データセットを用いても、実験誤差の範囲内で一致した結果を導くことができた本研究の結果は、理論と実験の正確さを証明している。信頼性の高い RC 測定のためには、平行ビーム光学系に基づいた回折計およびピーク高さの代わりに積分強度を使用することが重要である。

謝意 実験に用いた AlN および Au 薄膜は、それぞれ産業技術総合研究所九州センターの秋山守人博士および株式会社 INAX・基礎研究所の山崎悟博士から提供を受けた。ここに謝意を表する。

参考文献

- Dollase, W. A. (1986) *J. Appl. Cryst.*, **20**, 267-272.
 Hart, M., Parrish, W., Bellotto, M. & Lim, G. S. (1988) *Acta Cryst.* **A44**, 193-197.
 James, R. W. (1967) "*The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*", Bell, London.
 Sakata, M. Mori, R., Kumazawa, S., Takata, M. & Toraya, H. (1990) *J. Appl. Cryst.* **23**, 526-534.
 Schulz, L. G. (1949) *J. Appl. Phys.* **20**, 1030-1033.
 Toraya, H. & Hibino, H. (2000) *J. Appl. Cryst.* **33**, 1317-1323.
 Toraya, H., Hibino, H. & Ohsumi, K. (1996) *J. Synchrotron Rad.* **3**, 75-83.
 Toraya, H., Huang, T. C. & Wu, Y. (1993) *J. Appl. Cryst.* **26**, 774-777.