

ガラス表面と薄膜の分析技術

日本板硝子テクノロジーサーチ株式会社

酒井 千尋

Analytical technique of glass surface and thin film

Chihiro Sakai

NSG Techno-Research, Co., Ltd.

1. はじめに

ガラスはよく知られているように非結晶体である。原子や分子の配列が結晶体のように特定の周期構造を作らずにランダムに分布すると言われている。したがって、これらの周期構造を測定するためのX線回折(X-ray diffraction)や電子線回折(Electron diffraction)の測定技術は一見して無縁のように思われる。

しかしながら、ガラス素材を用いた製品の高機能化や高付加価値化に伴って、ガラスはもはやガラス単体としては扱われなくなってきた。すなわち、ガラス内部に結晶相を析出させたり、ガラス表面に無機や有機の薄膜を成膜したり、あるいは無機と有機の素材を複合させたりして、ガラスそのものだけでなく付随する基材の特性や物性の把握が非常に重要となってきた。さらに、我々が測定する領域は、製品の小型化や高精細化や多機能化によって、数nmレベルの極最表面部分であったり、 ϕ 数 μm 以下の微小部分であったり、また、これらの複合的な領域であったりして、製品の性能と用途に応じて必要な情報領域は大きく変化してきた。

このような製品技術の進歩に伴って、近年、結晶学的な情報を高精度に知るための要望は高まり、ガラス素材を扱う分野においてもX線を用いた評価技術が積極的に活用されるようになってきた。そのキーポイントは、厚さ数nm以下の極薄膜、サブミクロン以下の微小部、数%以下の微量成分分析、そして有機単分子薄膜の評価と、薄膜に対する各種の物性評価(特に密度測定)である。

2. ガラスと薄膜の表面分析技術

ガラス表面やガラス基板上の薄膜の表面分析に対しては、X線光電子分光分析(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, またはESCA: Electron Spectroscopy for chemical analysis), オージェ電子分光分析(AES: Auger Electron Spectroscopy), あるいは二次イオン質量分析(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)などが用いられてきた。これらの表面分析は、元素の結合状態(例えば酸化と還元の状態)や深さ方向での元素の濃度分布の測定に対して有効である。数nm程度の深さ分解能を持ったこれらの表面分析法とアルゴンやセシウムなどのイオン・スパッタリング法を併用して、数100nmまでの組成プロファイルを描くことができる。

近年になり、有機材料の分子やそれらのフラ

グメントも測定できる飛行時間型二次イオン質量分析 (ToF-SIMS: Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) や、数 nm から数 μ m の深さ方向分析が可能なグロー放電発光分光分析 (GDS: Glow Discharge Spectrometry) も汎用化され、我々の表面分析のためのツールは充実されてきた (詳細は酒井¹⁾を参照のこと)。

しかしながら、これらの表面分析の技術は、主として化学的な情報の収集に対しては極めて有効であるが、物理的あるいは構造的な情報に対しては、ToF-SIMS での有機分子の分子構造の解析などを除けば、分析原理の面から必ずしも適していないものである。そのために、物質表面の構造や物理的な情報を得ることができる X 線や中性子線を用いた評価技術の汎用化も期待されていた。

X 線回折は、中性子線を用いた評価技術に対して大規模な設備が必要ではなく、従来から実験室で汎用的に用いられている機器分析の評価技術である (酒井²⁾)。この測定では、ブラグ (Bragg) の式 ($n\lambda = 2d\sin\theta$) に基づいて、特定の格子面距離 (d 値) で回折される X 線の回折角 (θ や 2θ の値) と強度 (count や cps) を測定することによって、結晶相を同定し、また結晶状態 (結晶化度や配向性など) を解析することができる。

従来から用いられている X 線回折法は、サンプル面に対して垂直な面内でゴニオメーターが走査する $\theta-2\theta$ (あるいは $\theta-\theta$) 測定法と呼

ばれるものであり、いわゆる粉末 X 線回折法と言われている。この測定では、図 1 に示されるように、法線ベクトルは常にサンプル面に対して垂直にあるので、基板面に対する結晶相の配向性などを評価することができる。

しかし、この測定法は、X 線が深部まで侵入するために、膜厚が nm レベルの薄膜に対しては検出感度の面で不利である。そのために、平行な X 線ビームを用いて、X 線の入射角度 (ω) を 0.5° 以下の低角度で固定して 2θ のみをスキャンする測定法が用いられる。通常、この測定法は、薄膜 X 線回折法とか斜入射 X 線回折法 (GIXD: Grazing Incidence X-ray Diffraction) と呼ばれる (図 1 参照)。この測定法では、30 nm 以上の薄膜や表面部分の測定が可能である (ただし、測定の可否は薄膜の配向状態や結晶化度に大きく依存する)。しかしながら、結晶相に対する検出感度は向上するが、法線ベクトルの方向が 2θ スキャンに伴って連続的に変化するので、結晶相の配向性を評価することは難しい。

そこで、近年、急速に普及してきた薄膜 X 線回折法がインプレーン X 線回折 (in-plane X-ray diffraction) である (図 2 を参照のこと)。インプレーン X 線回折は、 $\phi-2\theta_x$ スキャン法などとも呼ばれ、ゴニオメーターがサンプル面内で水平方向にスキャンされるために、サンプルの面内での傾きや煽りの軸調整を精度良く行なうことが重要となる。その結果、入射される X 線の角度を $\omega < 0.2^\circ$ レベルまで制御するこ

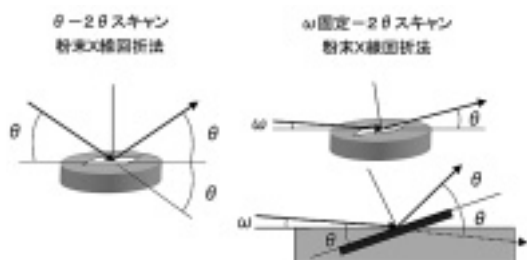


図 1 粉末 X 線回折 ($\theta-2\theta$ 法) と薄膜 X 線回折 (ω 固定- 2θ 法) の違い

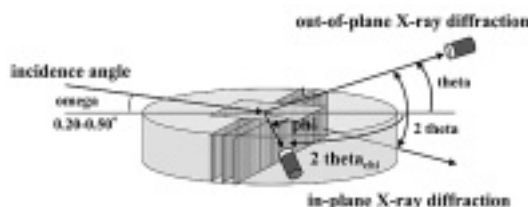


図 2 インプレーン X 線回折法の概要

とができ、膜厚が数 nm 以下の極薄膜の結晶状態や、多層膜を構成するそれぞれの単層膜の結晶面の配向状態を基板面に垂直な方向で測定することが可能となる。

3. 進歩したX線回折法

1) 全反射インプレーンX線回折

図2に示されるように、インプレーンX線回折では基板面に対して高角度で配向する結晶面からの回折線を測定する。したがって、従来の粉末X線回折法の格子面法線に対して 90° 傾いた方向からの結晶性や配向の状態を評価することになる。このようなX線光学系の利点を生かしてX線をさらに低角度で入射させる測定方法がある。このX線回折法は、全反射インプレーンX線回折法と呼ばれ、表³⁾や小林⁴⁾によって詳しく紹介された。X線の入射角度を全反射臨界角よりも僅かに低い角度に設定することによって、数 nm 以下の極表面での結晶状態や配向性を評価することができる(図3は測定の概要図を示す)。

全反射インプレーンX線回折では、薄膜内部に進入したX線が基板面に対してほぼ平行に進むときに、基板面に対して垂直方向に格子面が存在する場合には、ブラグ反射によって回折線が検出される。薄膜がある程度の膜厚を持ち(20~30 nm 以上)、また多結晶体である場合には、out-of-plane 測定($\theta-2\theta$ 測定)と組み合わせれば、薄膜を構成する結晶相の選択的な配向状態を半定量的に知ることができる(定量的に知るためにはさらに極点測定(pole figure)が必要となる)。また、有機単分子薄膜などのように、分子鎖が周期的に配向して充填構造を形成する場合には、特定の格子面間隔の位置(d 値)に回折線が現れる。このような薄膜と表面に対する新しいX線回折法を応用して、膜厚が数 nm 以下の極薄膜や有機の単分子薄膜などの結晶状態の調査が広く行われている。

図4は、ガラス基板上に成膜された金属膜と酸化物膜から構成される多層膜に対するインプ

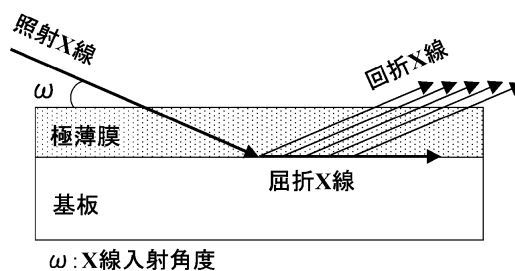


図3 全反射インプレーンX線回折の測定原理

レーンX線回折の結果を示している。この多層膜は、以下のような膜構造を有する。

(最表面) ZnO/Zn/Ag/ZnO/ガラス基板

酸化亜鉛(ZnO)は、真空雰囲気下でのスパッタ成膜の場合には、一般的に基板面に対して平行な方向に(002)の結晶面が選択配向するためにインプレーンX線回折では(002)の回折線をほとんど検出することがない。その代わりに、(002)に対して垂直な結晶面となる(100)、(110)および(200)の結晶面が明瞭に検出される(ZnOは六方晶系である)。また、(001)に対して傾いて配向する(101)の結晶面も僅かに確認できる。このように、通常の 2θ スキャンでは(00h)しか検出できなかったZnO薄膜に対しても多くの回折線を確認することができた。さらに、 $2\theta=66^\circ$ 付近にはAg(220)の回折線も確認できた。

このとき、X線の入射角度が $\omega=0.40^\circ$ の場合にはAg(220)は明瞭な回折線を示すが、 $\omega=0.30^\circ$ ではZnO(200)のみの回折線しか確認できないことがわかる。すなわち、これらのことから、X線の入射角度を連続的に変化させることによって、多層膜の深さ方向での結晶状態の違いや配向状態の変化を評価できることがわかる。

図5は、斜入射X線回折法において、照射されたX線のサンプル表面に対する入射角度(ω 値)とサンプル内部に侵入するX線の深さをnmで示した関係図である。図中の曲線を用い

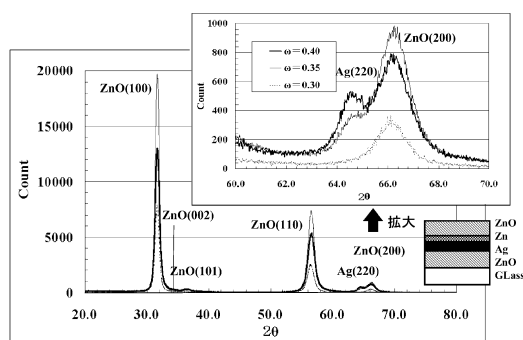


図4 ガラス基板上の金属と酸化物の多層膜のインプレーン X 線回折の測定結果

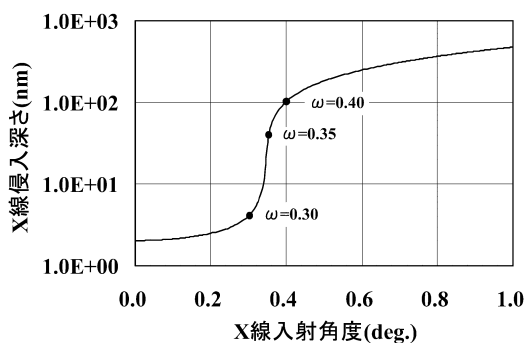


図5 X 線回折における X 線入射角度と侵入深度との関係

て、それぞれの入射角度に対する X 線の侵入深度を知ることができる（この曲線の位置や形状は X 線が照射されるサンプルの密度の違いによって大きく変化する。図5では ZnO の密度を $\rho = 5.6$ に合わせている）。

図4の測定結果と図5の計算値を比較すると、 $\omega = 0.40^\circ$ では約 100 nm の深さまで X 線が侵入しており、この部分では ZnO と Ag が検出されている。 $\omega = 0.35^\circ$ では、約 40 nm の深さで僅かに Ag が確認できるが、 $\omega = 0.30^\circ$ では数 nm 以下の深さの情報のみが図4で示される。すなわち、これらの結果から、最表面の ZnO 層は 40 nm 程度の膜厚であることが推測できる。正確な膜厚は、以下に述べる X 線反射率の測定結果のデータ解析、あるいは透過電子

顕微鏡を用いた観察などが必要であるが、X 線光電子分光分析（XPS や ESCA）とオージェ電子分光分析（AES）と同様に、nm オーダーでの深さ方向分析を結晶状態の違いに関して評価することが可能であることがわかる。

2) X 線反射率測定

最近の X 線回折装置では、X 線分光のシステムや光学系の改善による検出感度の向上とフレキシブルな多機能化によって、従来では測定が困難であった種々の評価が高いパフォーマンスを持って可能となってきた。それらの中には、X 線反射率測定と汎用化された小角散乱測定（透過 X 線と反射 X 線）がある。

X 線反射率測定は、GIXR (Grazing Incidence X-ray Reflectivity)、あるいは XRR (X-ray Reflectivity) と呼ばれる。図6は、X 線反射率測定の原理と、得られた反射率パターンを用いた解析で得られる情報を示している。これらの解析では、密度と膜厚とラフネスを用いて、薄膜のモデルを構築して、計算によって反射率パターンを測定結果にフィッティングさせることによって精密化が行われる。

一般的に、入射された X 線は、薄膜の最表面と薄膜と基板、あるいは薄膜間の界面で反射する。その際に、反射された X 線の行路長の違いから干渉が生じる。この干渉は、反射率曲線では、定常的な周期をもつリップル（小さな周期パターン）となって記録される。このとき、リップルの周期から膜厚が計算され、臨界角度や振幅の変化から密度の情報が得られる。反射率曲線の解析では、薄膜の表面や界面での凹凸（ラフネス）のフィッティングが最も難しいが、良好に解析ができると数層以上の多層膜でもそれぞれの薄膜の密度や膜厚が計算できる。

表1には、異なる真空成膜法で成膜されたソーダ石灰組成のガラス基板上的 TiO_2 薄膜の X 線反射率測定による密度解析の結果を比較して示した。EB は電子ビーム蒸着法を示し、また、RF-IP は高周波イオンプレーティング法

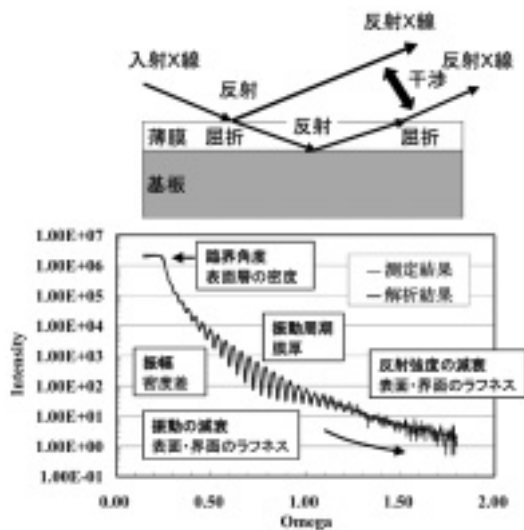


図6 X線反射率測定 の原理と結果の概要

表1 真空成膜された TiO₂ 膜の X線反射率測定と解析の結果

成膜方法	加熱温度	密度g/cm ³
EB	RT	3.17
EB	300	3.65
RF-IP	150	3.74
		3.86

による成膜を示している。加熱温度は、成膜時の基板ガラス板の加熱温度を示しており、室温(RT), 150℃, および 300℃ での比較を行った。これらの結果から、EB 蒸着法では、室温(RT)よりも 300℃ の方が薄膜の密度が高いことがわかる。また、RF-IP 成膜では 150℃ 加熱品においても EB 蒸着法よりも薄膜の密度が高くなっている。これらの結果から、それぞれの薄膜の成膜方法と得られる膜質の比較が可能となった。

図7はガラス基板上的の酸化物と金属から構成された多層膜に対するX線反射率測定とその解析結果を示した図である。これらの結果から、多層膜は以下のような膜構造を持つことがわか

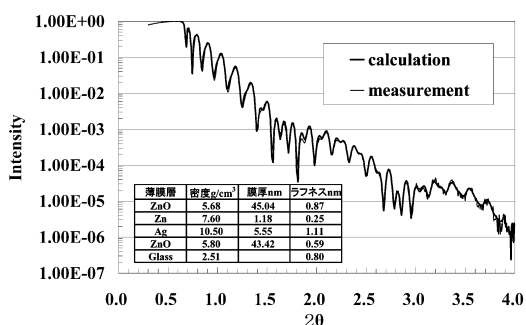


図7 ガラス基板上的の多層膜の X線反射率測定と解析の結果

った (() 内は膜厚を nm 単位で示した)。

ZnO(45.0)/Zn(1.2)/Ag(5.6)/ZnO(43.4)

X線反射率の解析では、薄膜の実密度の値も同時に計算されるので、薄膜や多層膜の膜構造と物性値を比較する場合においては、X線反射率法は極めて有効な評価手段であると考えられる。

4. ラボ装置で SPring-8 の結果に迫る

ラボの X線回折装置に比べて、高輝度の X線光源としてシンクロトロン放射光がある。国内で代表的な高輝度放射光の実験装置は、兵庫県西播磨に位置する SPring-8 (財団法人高輝度光科学研究センター: JASRI) の設備である。この実験設備では、放射光を供給するリング(直径約 300 m)と接線方向に伸びた 62 本のビームライン端末に設置された各評価設備 (X線回折: XRD, 蛍光 X線分析: XRF, X線光電子分光分析: XPS, あるいは X線吸収端微細構造解析: XAFS など) から構成されている。

一般的に、SPring-8 の放射光線源は、ラボの X線回折装置の出力 (回転対陰極: ~18 kW) に対して ~10⁸ 倍レベルの大きな輝度を持つ。この出力の値に比例して検出感度があるまま飛躍的に向上するわけではないが (ビームの平行性の向上や分解能の向上のために幾つかのモノクロメーターを通過する度に強度が減衰する), ビーム平行性が極めて高いことや、散

乱X線強度が相対的に低くバックグラウンドを低くさせてS/N比の高いデータを得ることが可能である。

したがって、SPring-8において測定を行うことには大きな利点を持つが、その反面、日常的に測定をすることはマシンタイムの関係から不可能に近い。そこで、可能な限り放射光の測定結果にラボの結果を近づけられないかを調査した。

ラボのX線回折装置では、光源の出力は～18kWで固定されているので、照射されるX線と回折されたX線に対する環境を改善することが最も重要となる。すなわち、このためにはX線回折において最も大きな障害となる大気(空気)による散乱を減少させることが重要である。図8には、サンプル周辺をヘリウム(He)ガス置換するための治具を示した。この治具は、ポリイミド製のフィルム(カプトン膜の名称で販売されている)を用いて自作したものである。図8に示されるHeガス置換用の治具は、 ϕ 軸と $2\theta_x$ 軸をスキャンするin-plane光学系のものであり、out-of-plane光学系での測定では半球状のドーム型をした治具が必要となる。この治具を用いた場合に、従来の場合と同様にしてサンプルの高さ調整から行ったが、検出器に取り込まれるダイレクトビームの強度は100倍以上に大きくなった。

図9は、ガラス基板上で数nm以下の膜厚を



図8 回折X線の強度を向上させるためのHeガス置換の治具を装着したX線回折

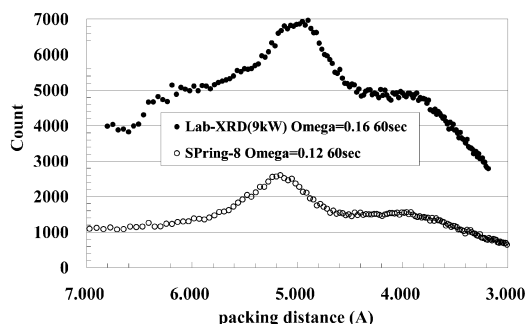


図9 SPring-8と汎用X線回折装置の測定結果の比較 (in-plane X線回折)

有するフルオロアルキル鎖の単分子薄膜の全反射インプレーンX線回折に対して(図3を参照のこと)、SPring-8と汎用X線回折の結果を比較したものである。図9に示されたラボのX線回折装置で照射されたX線の出力は9.0kWである。He雰囲気中での測定結果は、SPring-8の測定結果よりもバックグラウンドが高くS/N比がやや悪いものの、高野・橋本⁵⁾や高原⁶⁾が示したように、ガラス基板上で配向するフルオロアルキル鎖の5Åの分子間距離を示す周期構造の回折線を明瞭に検出していることがわかる。このように、X線回折の基本原則に基づいてX線の空気散乱を減少させることで、汎用的な分析においても高精度の結果を得ることが可能となった。

5. おわりに

X線回折における全反射インプレーン光学系の汎用化に伴って、薄膜X線回折はもはや表面分析技術の1つの分野を確立したと言われるまでになった。従来の表面分析技術(XPS,AESあるいはSIMS)は、薄膜やガラス表面の化学的情報を得ることに対しては非常に有効であったが、RBS(ラザフォード後方散乱分析)での密度測定などを除けば、物性値の測定に対しては汎用的な評価技術を持たなかったといっても言い過ぎでは無いであろう。

しかしながら、全反射インプレーンX線回折

が汎用的に利用できるようになり、数 nm 以下の極薄膜の結晶状態や配向性を定量的に解析できるようになった。さらに、従来から普及していたX線反射率測定技術と組み合わせることによって、それらの極薄膜の密度や表面と界面の凹凸情報も把握できるようになってきた。また、最近では、小角散乱測定も汎用化されており、薄膜の空孔径や粒子径などの解析にも応用できる。これらの試験分析技術と従来の表面分析技術を組み合わせることによって、薄膜や多層膜の化学組成や元素分布と対比させながら、結晶情報や密度などの物性値を比較することも可能となった。

近年の評価分析装置は、上記の通り従来では測定ができなかった領域までの評価や解析を可能にした。これらの成果は試験分析や研究開発に対しては非常に大きく（貢献し）、ガラスや薄膜を初めとした素材の表面分析に対して非常に大きな成果をもたらした。特にX線回折の測定技術においては、既存の表面分析技術の深さ方向での分解能レベルを越えたさらに浅い領域においても評価を可能にした。

そして、装置のハードの構成上の制約から生じる測定理論や原理に起因する各種の基本的な課題（例えば、空気散乱によるX線の強度減衰

など）を乗り越えることができれば、さらに飛躍的に精度の高い結果を得ることも可能であることもわかった。この理論に基づいた改善によって、場合によってはSPring-8の高輝度放射光設備を用いた結果と比較することも可能になる。

我々は、常に、試験分析において測定技術と解析技術の基礎的な原理や理論を理解して、把握しながら、日々の改善に取り組まなくてはならないと考えている。

参考文献

- 1) 酒井千尋 「ガラスの分析評価技術についての総論」 NEW GLASS, 19, 3-10, 2004。
- 2) 酒井千尋 「ラボスケールでのX線による最近の評価技術と薄膜最表面の解析」 検査技術, 12, 11, 23-30, 2007。
- 3) 表 和彦 「微小角入射X線回折で界面の構造をみる」 ぶんせき, 2-8, 2006。
- 4) 小林信太郎 「薄膜X線回折法 基礎講座 第4回 In-plane測定」 リガクジャーナル, 40, 14-21, 2009。
- 5) 高野 聖史・橋本 豊 「フッ素系表面改質剤によるポリマー表面改質」 DIC Technical Review, No.7, 13-20, 2001。
- 6) 高原 淳 「高性能高分子材料の開発を支える表面・界面解析技術」 デンソーテクニカルレビュー, Vol.12, No.2, 3-12, 2007。