

博士学位論文

微小角入射 X 線小角散乱による薄膜表面および
薄膜に埋もれたナノ構造の評価に関する研究

平成 21 年 3 月

九州工業大学大学院 工学研究科

伊藤 義泰

目 次

第1章 序論.....	5
1.1 研究の背景.....	5
1.2 研究の概要.....	7
1.3 ナノ構造評価技術の動向.....	9
1.4 GI-SAXS の研究の動向.....	12
1.5 実験室系 GI-SAXS の測定システムと測定方法.....	16
1.5.1 T-SAXS と GI-SAXS の比較.....	16
1.5.2 ラインフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS.....	17
1.5.3 ポイントフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS.....	22
1.6 X 線小角散乱の基本的な計算.....	25
1.6.1 密度不均一による X 線小角散乱.....	25
1.6.2 散乱体形状因子.....	26
1.6.3 散乱体のサイズ分布関数.....	27
1.7 DWBA 法を用いた GI-SAXS の散乱強度計算.....	30
1.7.1 X 線の波長に対する物質の屈折率と全反射の効果.....	30
1.7.2 薄膜内部の多重反射の場.....	31
1.7.3 GI-SAXS の散乱強度式.....	33
1.7.4 GI-SAXS 解析までのフローチャート.....	34
第2章 多孔質低誘電率層間絶縁膜中のナノ空孔の構造評価.....	35
2.1 多孔質低誘電率層間絶縁膜について.....	35
2.2 多孔質 MSQ 薄膜の X 線反射率測定.....	37
2.3 多孔質 MSQ 薄膜のオフセットスキャン型 GI-SAXS 測定.....	39
2.4 表面の乱れによる散乱を考慮した GI-SAXS 解析の開発.....	42
2.4.1 ラフネス散乱.....	43
2.4.2 粒子・空孔散乱とラフネス散乱の区別.....	43
2.4.3 ロッキングスキャンを組み合わせた粒子・空孔散乱とラフネス散乱の区別.....	45

2.4.4	ラフネス散乱の散乱理論	49
2.5	表面ラフネス散乱を考慮した多孔質 MSQ 薄膜の GI-SAXS 解析	50
2.6	空孔率の算出法の開発	62
2.6.1	空孔率算出法の概要	62
2.6.2	壁質量密度 ρ_w と空孔率 p の算出法	63
2.6.3	多孔質 MSQ 薄膜の空孔率算出	64
2.7	多孔質 MSQ 薄膜のナノ構造評価のまとめ	67
第 3 章	磁性薄膜中のニッケル磁性ナノ粒子のナノ構造評価	69
3.1	ニッケル磁性ナノ粒子について	69
3.2	磁性薄膜の X 線反射率測定	70
3.3	In-plane GI-SAXS によるニッケル磁性ナノ粒子の粒子サイズ分布	72
3.4	In-plane GI-XRD によるニッケル磁性ナノ粒子の結晶子サイズ分布	75
3.4.1	結晶子サイズ概要	75
3.4.2	磁性薄膜の In-plane GI-XRD 測定	76
3.4.3	シェラーの式を用いたニッケルナノ粒子の結晶子サイズ	77
3.4.4	結晶子サイズ分布の解析	78
3.5	ニッケル磁性ナノ粒子のナノ構造評価のまとめ	84
第 4 章	CD-SAXS による一次元表面回折格子のピッチ幅計測と断面形状の評価	86
4.1	CD-SAXS 開発の背景	86
4.2	CD-SAXS の研究の動向	87
4.3	CD-SAXS による SI トレーサブルなピッチ幅の CD 計測	89
4.3.1	X 線の波長 λ のトレーサビリティ	89
4.3.2	回折計の回折角度 2θ のトレーサビリティ	90
4.3.3	ピッチ幅計測におけるその他の不確かさの要因	90
4.4	CD-SAXS に使用した光学系及び回折計	92
4.5	CD-SAXS による 100 nm ピッチ長さ標準試料のピッチ幅の評価	95
4.5.1	100 nm ピッチ長さ標準試料	95

4.5.2	100 nm ピッチ長さ標準試料の CD-SAXS 測定	97
4.6.2	100 nm ピッチ長さ標準試料のピッチ幅の値付け	99
4.6	一次元表面回折格子の断面形状解析の開発	104
4.6.1	断面形状解析の開発の背景	104
4.6.2	一次元表面回折格子の断面形状の解析法	105
4.6.3	一次元表面回折格子の形状モデル	106
4.7	グラフォエピタキシャル成長用一次元表面回折格子の断面形状評価 ...	108
4.7.1	グラフォエピタキシャル成長用一次元表面回折格子	108
4.7.2	一次元表面回折格子の X 線反射率測定と溝の深さの評価	109
4.7.3	一次元表面回折格子の GI-SAXS 測定	111
4.7.4	一次元表面回折格子のピッチ幅の値付け	112
4.7.5	一次元表面回折格子の側壁幅およびライン幅の算出と断面形状の評価	116
4.8	断面形状解析の考察と今後の課題	121
4.9	第 4 章のまとめ	123
第 5 章	研究の成果と今後の期待	125
5.1	実験室系 GI-SAXS 測定システムの確立	125
5.2	多孔質低誘電率層間絶縁膜中のナノ空孔の構造評価	125
5.3	磁性薄膜中のニッケル磁性ナノ粒子のナノ構造評価	126
5.4	SI トレーサブルなピッチ幅の CD 計測と断面形状評価	127
5.4.1	SI トレーサブルなピッチ幅の CD 計測の成果	127
5.4.2	断面形状評価の成果	127
5.5	GI-SAXS の今後の展望と期待	128
引用文献	130
用語集と解説	134
論文および発表リスト	138
謝辞	141

第1章 序論

1-1 研究の背景

近年の半導体デバイスや磁性デバイスなど多くの電子デバイス材料は、回路の高集積化や記録層の高密度化などを目的とし、サブミクロンスケールからナノメートルスケールへと微細化が進められている。そのため、デバイスのプロセス管理に要求される計測の分解能や精度はナノメートルからサブナノメートルに達しつつある。また、近年のめざましいナノテクノロジーの研究により、バルク状態では考えられなかった新しい機能性材料が多く発見されている。これらの機能性材料はナノメートルスケールの量子サイズ効果によるものと考えられており、新規物性とその大きさの相関関係を知ることが新しい機能性材料の開発に必須であると考えられている。

ナノメートルスケールの微細化にともなうデバイス性能の向上、また、量子サイズ効果による新規物性の発現などの研究が進む一方、これらのナノ構造体の大きさ、形状、ばらつき、乱れなどを評価する計測技術や評価・解析技術にも大きな進歩が望まれている。

計測においては、ナノ構造体の多くが薄膜内部や薄膜表面や埋もれた界面に存在するため、非破壊で分析・評価できることが望まれている。一方で、薄膜の極薄膜化やナノ構造体の個々のサイズが小さいことから、“信号強度の低下”や“プローブの分解能”を克服することが望まれている。もちろん、これらを克服した上で、“再現性”，“安定性”，“迅速性”，“簡便性”，“精度”，“非破壊性”，“感度”，“観察領域（局所構造観察，平均構造の観察）”などの性能や機能が求められる。

X線小角散乱法は、物質中に含まれるナノメートルスケールの密度不均一の大きさや形状を非破壊で評価するのに適している。しかしながら、試料に対してX線を透過させる従来のX線小角散乱を薄膜試料に適用した場合、厚い基板でX線が吸収されてしまい、散乱シグナルを検出できない問題“信号強度の低下”が生じる。そのため、薄膜試料に対する透過配置の実験の多くが圧倒的な高輝度X線の得られる大型放射光施設で行われてきた。一方で、微弱な散乱シグナルを効率良く検出できるよう、透過配置に代わって、試料表面すれすれにX線を入射する

反射配置の X 線小角散乱 (GI-SAXS : Grazing incidence small-angle X-ray scattering) の研究も進められてきた。しかしながら、反射配置の X 線小角散乱においても理想的には高輝度かつ微小スポットの平行 X 線が要求され、反射配置の実験の多くも大型放射光施設で行われてきた。しかしながら、大型放射光施設の利用にはビームラインの数や利用時間に制限があり、材料開発やデバイス開発、さらには製造ラインにおけるプロセス管理に放射光を用いるのは現実的でない。そのため、実験室レベルで“信号強度の低下”の問題を克服し、実験室レベルでナノ構造体の評価を実現することによってはじめて材料評価の技術として貢献できるものと考えられる。

一方、評価・解析技術においては、ナノ構造体の形状モデルの定式化、平均構造に対するばらつきの定式化などを導入し、より具体的なナノ構造評価・解析技術を実現することが望まれる。また、薄膜試料においては、基板の寄与や薄膜内部の多重反射の影響があるため、これらを取り入れた解析技術を実現することが望まれる。また、最終的には、光の波長領域で実現しているサブミクロンスケールの三次元構造体の形状評価に利用されているスキャトロメトリーを X 線の波長領域、すなわちサブナノメートルの分解能で三次元構造体の形状評価を実現する X 線スキャトロメトリーへと展開することが X 線評価技術の究極の目標となる。

実験室レベルで“信号強度の低下”の問題を克服し、ナノ構造評価・解析技術を向上させることにより、物性科学および材料科学の発展に大きな貢献を果たすことができる。

1.2 研究の概要

最近、実験室系の X 線発生装置と光学素子を組み合わせることにより高強度かつ平行性の高い X 線が得られるようになった。本研究では、これらの X 線発生装置と光学素子を組み合わせ、実験室レベルで薄膜表面や薄膜に埋もれたナノ構造の評価を行った。

本論文の第 1 章で、実験室レベルで実現した GI-SAXS 測定システム、具体的なナノ構造評価法について述べる。また、GI-SAXS に特有な歪曲波ボルン近似に基づいた散乱強度の定式化について述べる。

本論文の第 2 章で、多孔質薄膜中のナノ空孔の構造評価に関する研究について述べる。多孔質薄膜は、半導体産業の中心をになう CPU やメモリーなどの LSI 回路内部の配線間層間絶縁膜として応用されている。現在、LSI 回路内部の伝送遅延を回避するため、配線間層間絶縁膜の比誘電率を下げるよう、薄膜中に空孔を導入することが行われている。デバイスの成膜特性や物性は、空孔サイズ分布や薄膜に導入される空孔の量に大きく依存する。そこで、本研究では、GI-SAXS を用いて多孔質薄膜中の空孔サイズ分布を評価することにした。また、ガス吸着法によって得られた空孔サイズ分布と比較した。また、本研究において、薄膜中のナノ構造を評価する場合に、薄膜表面の乱れによる散乱が解析に影響を与えることが分かった。そのため、目的とする薄膜中のナノ構造からの散乱と薄膜表面の乱れによる散乱を分離する手法を開発し、表面の乱れによる散乱の影響を受けない評価法を確立した。また、薄膜中に含まれる空孔の量を定量的に算出する方法を開発し、多孔質薄膜中に含まれる空孔の量を定量的に算出した。この研究において、GI-SAXS 測定には X 線強度に優れたラインフォーカスタイプの X 線発生装置と光学素子を用いた。

本論文の第 3 章で、磁性薄膜中の磁性ナノ粒子の構造評価に関する研究について述べる。本研究で評価した磁性薄膜は、ハードディスクに代表される高密度磁気記録メディアに応用されている。磁気ディスクの高密度化は、磁性薄膜中の磁性ナノ粒子を微細化することによって実現される。そのため、磁性ナノ粒子の微細化とともに、非破壊で薄膜中に埋もれた磁性ナノ粒子の粒子サイズ分布を評価することが期待されている。そこで、本研究では、GI-SAXS を用いて膜厚がわず

か 60 nm の薄膜中に埋もれた磁性ナノ粒子の粒子サイズ分布を評価した。また、透過電子顕微鏡観察の結果と比較した。X 線小角散乱法では物理的な粒子そのものの大きさを評価するが、X 線回折を積極的に用いると粒子内部の結晶子としての大きさを評価することができる。磁性ナノ粒子の場合、粒子内部に結晶粒界があると熱揺らぎによって磁化が反転しやすくなる。そこで、結晶子サイズ分布解析法を開発し、X 線回折パターンから磁性ナノ粒子の結晶子サイズ分布を評価した。X 線小角散乱と X 線回折を組み合わせ、磁性ナノ粒子が結晶粒界を持つナノ粒子であるか評価した。この実験において、GI-SAXS 測定には X 線輝度に優れたポイントフォーカスタイプの X 線発生装置と光学素子を用いた。この組み合わせで得られる X 線は、二次元的にコリメートされた微小スポットの X 線で放射光に近い理想的な X 線である。

本論文の第 4 章で、一次元表面回折格子の格子間隔（ピッチ幅）の絶対寸法計測と一次元表面回折格子の断面形状評価に関する研究について述べる。ピッチ幅の絶対寸法計測には、電子顕微鏡の倍率校正に用いられているピッチ幅が 100 nm の一次元表面回折格子を用いた。この回折格子は、波長 193 nm の深紫外レーザー回折で絶対寸法計測が行われ、長さ標準を与えるマイクロスケールとして国家標準試料となっている。このような長さ標準を与える一次元回折格子は、長さや大きさを測定する様々な計測機器にとって極めて重要であるが、現在、計測機器に求められる分解能や精度がサブナノメートルに達し、ピッチ幅が 100 nm 以下の一次元回折格子が必要となっている。このとき、深紫外レーザーの波長では、もはや Bragg の回折条件“波長はピッチ幅の 2 倍以下でなければならない”を満たすことができず、深紫外レーザー回折で絶対寸法計測を実現できない。そこで、本研究では、GI-SAXS で絶対寸法計測を行い、GI-SAXS が深紫外レーザー回折に代わって長さ標準を与える新しい計測技術として有効かどうか検討を行った。その延長として、一次元表面回折格子は、ピッチ幅を長さ標準として使用するだけでなく、二次元的な断面形状標準試料としての可能性を持つ。そこで、X 線では全く新しい試みとして、一次元表面回折格子の断面形状を GI-SAXS の散乱パターンから評価することに挑戦した。断面形状計測では、ピッチ幅がサブマイクロスケールの一次元回折格子について評価を行った。GI-SAXS 測定には X 線輝度に

優れたポイントフォーカスタイプの X 線発生装置と光学素子を用いた。

一般的に、絶対寸法計測を CD (Critical-dimension) 計測, X 線小角散乱による絶対寸法計測を CD-SAXS (Critical dimension small-angle X-ray scattering) と言う。

1.3 ナノ構造評価技術の動向

薄膜表面や薄膜中に埋もれたナノ構造の評価技術に、ガス吸着法、陽電子消滅法、透過電子顕微鏡観察 (TEM : Transmission electron microscope) や走査型電子顕微鏡観察 (SEM : Scanning electron microscope) に代表される電子顕微鏡観察, 原子間力顕微鏡観察 (AFM : Atomic force microscope) などがある。上記に挙げた評価技術には一長一短があり, 相補に補うことによってはじめて材料評価が可能となっている。本研究においても, X 線小角散乱法だけでなく様々な評価技術と比較を行っている。そのため, 1.3 節では, これらの最近のナノ構造評価技術の動向について簡単に述べる。

(1) ガス吸着法 (オープン型のナノ空孔サイズ分布の評価)

ガス吸着法は, 薄膜表面と薄膜中の空孔がつながっているオープン型の空孔のサイズ分布を評価することが可能で, オープン型の空孔を持つ多孔質薄膜の空孔径評価に利用されている。

試料を冷却した後, 窒素やアルゴンなど試料と反応を起こしにくいガスを吹き込むと試料表面から薄膜中の空孔にわたって空孔壁にガス分子が吸着する。ガス圧を高くするにしたがって空孔壁がガス分子で覆われ, 多層吸着を起こす。多層吸着を起こすとガス分子が凝集しガス分子が気体から液体に変化し吸着量が急激に増加する。吸着量が急激に増加する圧力と空孔サイズに相関があり, ガス圧に対する吸着量の変化から空孔サイズ分布を評価することができる。吸着量の検出には重量変化を直接検出するものが一般的である。しかしながら, 薄膜試料の場合, 基板の重量がかなり大きいため微少の吸着量の変化を精度良く検出することは難しい。そのような場合, 破壊分析となってしまうが, 吸着量を精度良く検出できるよう基板から薄膜を削ぎ落とし

て測定することも行われている。ガス吸着法の応用として、エリプソメータとガス吸着法を組み合わせたエリプソポロシメトリーがある¹。この手法は、ガス吸着量を屈折率の変化として検出するもので、通常の重量分析で困難な薄膜試料に対して有効であると考えられている。

ガス吸着法で精度良く評価できる空孔サイズは1~100 nm 程度である。最小サイズ1 nm は吸着ガスの分子サイズに依存する。また、クローズ型の空孔にガス分子が侵入することができないためクローズ型の空孔に適用することはできない。また、解析モデルとして空孔の形状に円筒形状が使用される。

(2) 陽電子消滅法（オープン型およびクローズ型のナノ空孔サイズ分布評価）

陽電子消滅法は元々原子空孔などの点欠陥などを検出するために利用されており、サブナノメートルの微小の空孔を評価するのに適している。ガス吸着法と同様、多孔質薄膜の空孔サイズ分布評価に利用されている²。

試料に入射した陽電子は薄膜中の空孔に捕獲され、空孔壁の電子と対消滅して γ 線を放射する。 γ 線が放射されるまでの時間を陽電子の寿命と言う。陽電子の寿命と空孔サイズに相関があり、陽電子を照射してから γ 線を検出するまでの時間を計数することにより空孔サイズ分布を評価することができる。陽電子源としては電子加速器を用いたものや²²Na線源の β^+ 崩壊によるものがある。

陽電子消滅法はオープン型クローズ型によらず空孔サイズ分布を評価することができる。また、陽電子のエネルギーを変えることにより、表面からの分析深さを容易に制御できる利点がある。ただし、材料によって陽電子の寿命と空孔サイズの関係が異なるため、検量線が必要になる場合もある。

(3) 電子顕微鏡観察（薄膜表面や薄膜内部の破壊的局所観察）

TEM や SEM に代表される電子顕微鏡観察は、薄膜中のナノ粒子やナノ空孔、また表面のナノ構造を評価するのに最も利用されている分析技術の一つである。

電子顕微鏡観察は、実際のイメージに近いものを観測しているため、三次

元的な形状を直接観察することができる。つまり、他の手法ではモデル関数などを使って解析する機会が多いがその必要がない。ただし、局所的な領域を観測しているため試料全体の平均情報を把握しづらといった問題がある。また、試料を切り出して測定する必要があるため非破壊で分析することができない。また、大気中で測定できないため前処理を必要とする。また、非晶質薄膜中の空孔を観測する場合、空孔の像がはっきりしない場合が多い。このような場合、ALD (Atomic layer deposition) 法などにより空孔にタンゲステンなどの重元素を吸着させ、コントラスト比を高くして空孔の形状を観察することも行われる³。

(4) AFM 観察 (表面形状観察)

AFM 観察は、カンチレバーで試料表面をなぞる、もしくは表面と一定の距離を保って表面をスキャンする。表面の形状分析、特に凹凸の高さの分析に利用されている。

AFM 観察は、表面とカンチレバーの間に働く原子間力を検出して画像を得る。電子顕微鏡観察のように真空下の条件を必要とせず、液体中や *in-situ* などでも分析できる。一般的に、試料表面法線方向の高さを精度良く計測することができる。一方で、4 重光路・ホモダイン方式のレーザー干渉計を組み込んだ測長型 AFM が開発されており、測長型 AFM では試料面内方向の大きさも精度良く計測できる⁴。

カンチレバーの先端径は有限であるため、先端径と同程度のナノ構造に対してはカンチレバーが入り込むことができず分析できない、もしくは先端径で畳み込まれた画像が出力されるといった問題がある。

(5) X 線小角散乱と中性子小角散乱

X 線小角散乱や中性子小角散乱では、薄膜中のナノ粒子やナノ空孔などの密度不均一の形状や大きさを非破壊で分析することが可能で、応用範囲は薄膜表面や埋もれたナノ構造など幅広い。ただし、小角散乱は電子数密度差の絶対値の二乗を計測しているため、観測しているものが粒子であるか空孔で

あるか区別することはできない。これはデメリットとも言えるが、粒子だけでなく空孔についても評価できるという観点からはメリットとも言える。ただし、異常分散を利用した複数の波長で実験を行えば粒子と空孔を区別することも可能である。X線小角散乱の実験は大型放射光施設を用いたものや実験室系のX線発生装置を用いたものがある。前者は圧倒的な輝度と指向性の高いX線が得られ、極微量な表面分析や時分割測定や任意波長の測定に威力を発揮する。ただし施設が限られるため手軽に実験することはできない。後者においてはこれまでX線強度が不十分な場合が多かったが、最近では多層膜ミラーなどの光学素子の発達により実験室系でも十分な測定を手軽に行えるようになった。中性子小角散乱は、限られた原子炉施設などでしか実験できないが、X線で問題となる基板による吸収が少ないため単純な透過配置で容易に測定することができる^{5,6}。小角散乱測定を行うと、散乱角度の小さい領域に粒子や空孔などの形状や大きさに対応した散漫散乱が観測される。これらをパターン解析することにより粒子や空孔の形状および大きさを評価することができる。多くの場合、形状や大きさをモデル関数で与えて解析する。そのため、適切なモデルを選択しないと誤った解析結果が得られてしまう場合がある。

1.4 GI-SAXS の研究の動向

本研究では、反射配置のX線小角散乱であるGI-SAXSを用いてナノ構造評価を行った。GI-SAXSの理論的な計算やGI-SAXSを用いたナノ構造評価の研究は、この20年の間にヨーロッパを中心に活発に行われてきた。1.4節では、GI-SAXSの研究の動向について述べる。

最初の研究をたどると、1954年に報告されたParattによるX線反射率があげられる⁷。X線反射率は、“試料表面すれすれ入射角度＝試料表面すれすれ出射角度”の条件で観測される鏡面反射を測定するもので、薄膜の密度や膜厚やラフネスなどの膜構造パラメータを解析するものである。X線反射率で算出される膜構造パラメータ、特に膜厚は他の膜厚分析法と比較して決定精度が高く、薄膜材料の開発分野だけでなく、今では半導体の製造ラインの膜厚検査装置にも導入され

ている。また、最近では高精度な X 線反射率測定法が開発され、密度や膜厚の温度依存性から薄膜の線膨張係数や体膨張係数を直接評価することができると報告されている^{8,9}。この方法は、X 線回折を観測できない非晶質薄膜の熱膨張率を薄膜状態で測定できるため極めて有効である。X 線反射率自体は、平坦かつ平滑な界面における屈折率差によって生じる屈折および反射を扱うもので、いわゆる密度不均一による散漫散乱を測定するものではない。しかしながら、Paratt による薄膜内部の X 線電場強度計算は、その後の GI-SAXS の散乱の基底状態を与える基本式となっており、GI-SAXS の礎を築いたものとなっている。

1988 年に、Sinha らが鏡面反射の周りに観測される（入射角度≠出射角度）散漫散乱に着目し、薄膜表面の乱れ、いわゆる表面ラフネスの形状解析の研究を行った¹⁰。この研究において、X 線反射率で計算される薄膜内部の X 線電場強度を基底状態として、界面の乱れによる密度不均一散乱をボルン近似で取り扱う歪曲波ボルン近似（DWBA : Distorted-wave Born approximation method）法が提案された。DWBA 法は、薄膜内部での多重反射や屈折の効果や吸収の効果を一元的に取り扱うことが可能で、現在報告されているほとんどの GI-SAXS の散乱強度計算が DWBA 法に基づいて行われている。特に、1988 年以降 DWBA 法を用いた表面の乱れの研究や薄膜内部の密度不均一の研究が盛んになっており、Sinha らによる DWBA 法に基づいた散乱理論が大きな役割を果たしている。

一方で、1988 年以降、GI-SAXS の実験も活発に行われるようになった。Sinha らによる散乱理論の功績も大きいですが、実験の観点からは大型放射光施設が大きな役割を果たしてきた。ここでは、表面や界面の乱れの研究の動向については引用文献とし¹¹⁻¹⁴、GI-SAXS でナノ構造評価が行われてきた研究の動向を示す。

1989 年に Levine らによってガラス基板上の Au 薄膜に対する GI-SAXS 測定が実験室系の X 線発生装置を用いて行われた¹⁵。当時としては入射 X 線強度の弱い実験室系の X 線発生装置で実験が行われたため、散乱強度は数 cps(counts per second)と極めて弱いものであった。しかしながら、Au 薄膜層が凝集したクラスター構造を形成していること、また表面面内でクラスターがオーダリングしていることが観測された。当時の X 線発生装置で GI-SAXS 測定を実現できた大きな理由の一つに、散乱体が Au であったことが挙げられる。X 線小角散乱強度は電

子数密度差の二乗に比例するため、Au は最も散乱強度が得られる材料の一つである。そのため、当時の X 線発生装置でも実験ができたと考えられる。GI-SAXS の実験初期は、散乱強度が得られるよう、重金属や遷移金属など電子密度の高い材料の測定が多いのが特徴である。

1995 年に Laison らによって MgO 基板上的エピタキシャル Fe 薄膜に対する GI-SAXS 測定が SSRL (Stanford synchrotron radiation laboratory) で行われた¹⁶。この研究で、膜厚によつての Fe 薄膜層のアイランド成長状態や凝集状態が変化することが示された。この研究は、薄膜成長初期過程のナノ構造を GI-SAXS で評価できることを示したものである。

1997 年には Naudon らによつて (C 薄膜/Si 基板) 上の Au 薄膜層に対する GI-SAXS 測定が LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique) および ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) で行われた¹⁷。この研究では Au 薄膜層が試料表面法線方向と試料表面面内方向で異方的な凝集状態が生じることが観測された。異方性を評価するために、二次元検出器であるイメージングプレートが使用された。Laison らの研究では一次元検出器であったため、異方性の評価を実現できていなかった。この研究以降、二次元検出器を用いた GI-SAXS 測定が活発に行われるようになった。

1999 年には Stangl らによつて Si と CGe ナノドットの多層膜に対する GI-SAXS 測定が ESRF で行われた¹⁸。この研究では薄膜中に埋もれたナノドットの大きさや高さなどの形状解析、またナノドット間の距離が解析された。また試料面内方位角を変えた測定からナノドットの形状に面内異方性が無いこと、また X 線の出射角度を変えた測定から上下多層膜間でナノドットの位置に相関が無いことが確認された。この研究はまさに、薄膜中に埋もれたナノ構造を非破壊で分析できた代表的な例である。

1999 年には Babonneau らによつて、C-Ag 薄膜に対する GI-SAXS 測定が ESRF で行われた¹⁹。この研究では、試料表面に対する X 線入射角度を制御することによつて表面からの分析深さを制御し、C-Ag 薄膜表面側に球形の粗大な Ag クラスターが生成され、薄膜内部に小さいクラスターおよび膜厚方向に引き延ばした細長いクラスターが生成されることが観測された。また、C キャップ層をつけた C

／C-Ag の試料に対する測定から、キャップ層を用いることにより粗大なクラスターの生成を抑制することができることが確認された。

1999 年には Rauscher らによって、Si(111)基板上に自己組織化した三角錐状の Ge ナノドットに対する GI-SAXS 測定が ESRF で行われた²⁰。この研究では Ge ナノドットがエピタキシャル成長をしており、三角錐状ナノドットの方がそろっていることが確認された。またナノドットの形状および方位解析から錐面（ファセット面）が{113}方位（基板表面と錐面のなす角度が 30°）であることが確認された。GI-SAXS パターンには、{113}ファセット面からの CTR 散乱（Crystal truncation rod scattering）によるピークも明瞭に観測されており、GI-SAXS がナノドットのファセット面の方位および対称性の解析にも有効であることも示された。

放射光における GI-SAXS の基礎的な実験技術や解析技術の開発、また深さ分析や方位解析などのアプリケーション技術は 1990 年頃から 2000 年頃にかけて精力的に研究された。またこの時期は、GI-SAXS を分析ツールとして使うというよりは GI-SAXS 自体が研究の対象であった。しかし、2002 年に Lazzari がこれまでの解析技術を集約した基板上のナノドットの解析プログラムを開発し²¹、X 線の専門家以外の研究者が放射光で GI-SAXS の実験を行うようになった。そのため、2002 年以降から、ポリマー分子やカーボンナノチューブや半導体ナノワイヤや磁性薄膜など実用デバイスに近い材料のナノ構造評価に GI-SAXS が分析ツールの一つとして使われるようになった²²⁻²⁴。

GI-SAXS は創成期から現在に至るまで、ヨーロッパを中心に研究が行われてきた。そのため、ヨーロッパの放射光施設のビームラインでは GI-SAXS の実験サポート体制が十分整備されている。一方、日本国内の GI-SAXS の研究者は少なく、日本の放射光施設の GI-SAXS のサポートは十分整備されていない。そのため、日本ではまだまだ GI-SAXS を材料評価のツールとして使えるという知名度が低いのが現状である。また、実験室系の GI-SAXS はヨーロッパを含めほとんど実現できていないのが現状である。

1.5 実験室系 GI-SAXS の測定システムと測定方法

実験室系で実現した GI-SAXS 測定システムと測定方法を述べる。はじめに、透過配置の T-SAXS と反射配置の GI-SAXS の比較を行う。次に、本研究に使用したラインフォーカス X 線源を用いたオフセットスキャン型 GI-SAXS, ポイントフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS について説明する。1.2 節で述べたが、本研究のテーマの一つに、一次元表面回折格子のピッチ幅の絶対寸法計測 (CD 計測) がある。この CD 計測は、光学系から回折計まで含めたシステム全体として議論する必要がある。そのため、CD 計測の測定システムについては、改めて第 4 章で述べることにする。ただし、CD 計測もポイントフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS に基づいている。

1.5.1 T-SAXS と GI-SAXS の比較

薄膜中の密度不均一による微弱な X 線小角散乱を測定する場合、測定配置が重要となる。測定配置には、試料表面に対して垂直に X 線を入射する透過配置の T-SAXS と、試料表面すれすれに X 線を入射する反射配置の GI-SAXS がある。それぞれの測定配置を図 1.1 に示す。

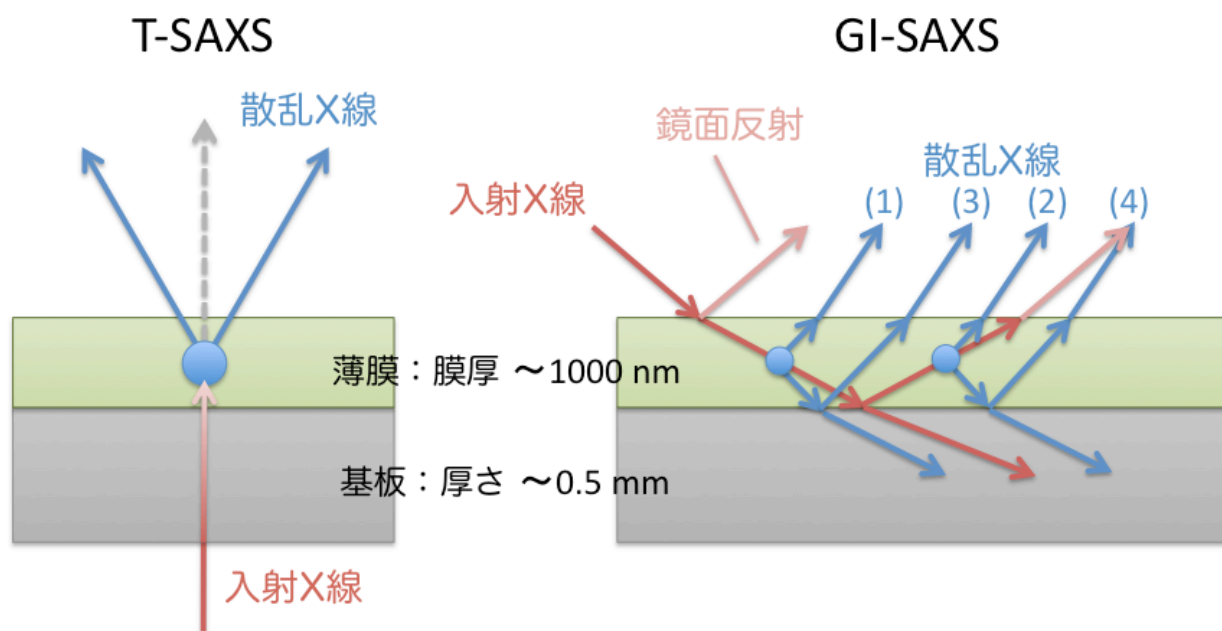


図 1.1 T-SAXS と GI-SAXS の比較

試料表面に対して垂直に X 線を入射する T-SAXS は非常に単純で、“薄膜内部での多重反射”や“薄膜界面での屈折の効果”や“鏡面反射”などの影響を一切受けない理想的な配置である。しかしながら、圧倒的な高輝度 X 線が得られる放射光を除けば、厚い基板に対して X 線を透過させることさえ困難で、微弱な X 線小角散乱を検出することはできない。また、散乱に寄与する散乱体の体積の総和は（ビームサイズ×膜厚）に比例し、散乱強度を大きくとることができない。そのため、T-SAXS は放射光でのみ実現可能と言える。

試料表面すれすれに X 線を入射する反射配置の GI-SAXS は、基板を透過させる必要がないため、放射光だけでなく実験室系の X 線発生装置で得られる X 線を用いても小角散乱測定を実現できる。また、散乱に寄与する散乱体の体積の総和は（ビームサイズ×膜厚÷ $\sin(\text{すれすれ入射角度})$ ）に比例するため、透過配置より散乱強度を大きく取れる利点がある。一方で、“薄膜内部での多重反射”や“薄膜界面での屈折の効果”や“鏡面反射”の影響を大きく受け、薄膜内部での散乱は非常に複雑になる。図 1.1 に示したが、(1)~(4)まで合計四つの散乱過程が存在する。これらの複雑な散乱は、Sinha らによって導入された DWBA (Distorted wave Born approximation) 法に基づいて統一的に計算することができる。また、X 線入射角度と出射角度が等しい条件で、微弱な X 線小角散乱強度に対して桁違いに強い鏡面反射が観測される。そのため、GI-SAXS では鏡面反射を避けた測定を行う必要がある。

1.5.2 ラインフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS

微弱な小角散乱を検出する上で入射 X 線強度は極めて重要である。もちろん散乱面に対して平行ビームでなければならない。散乱面に対して平行ビームが得られ、また高強度の X 線が得られる最も簡単なシステムとして、ラインフォーカスの回転対陰極型 X 線発生装置と放物面多層膜ミラー光学素子の組み合わせたものがある²⁵。ラインフォーカスの回転対陰極型 X 線発生装置と放物面多層膜ミラー光学素子の組み合わせた GI-SAXS の概念図と回折装置を図 1.2 と図 1.3 に示す。

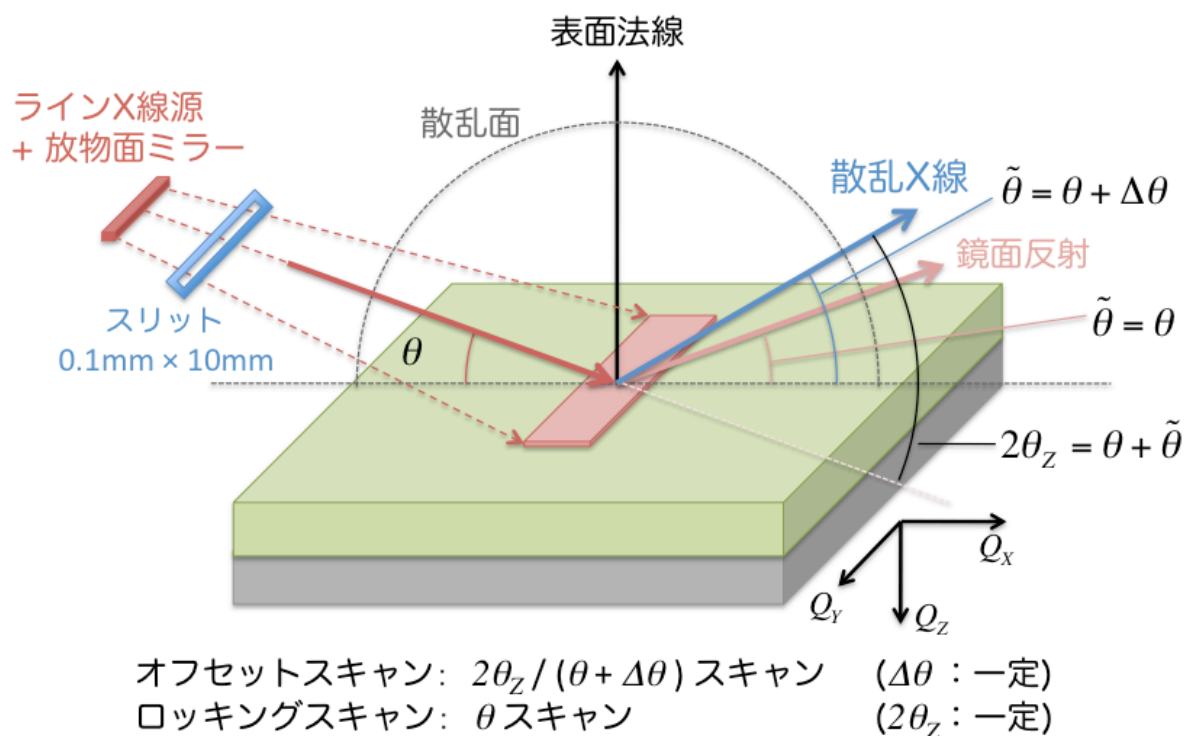


図 1.2 ラインフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS 概念図

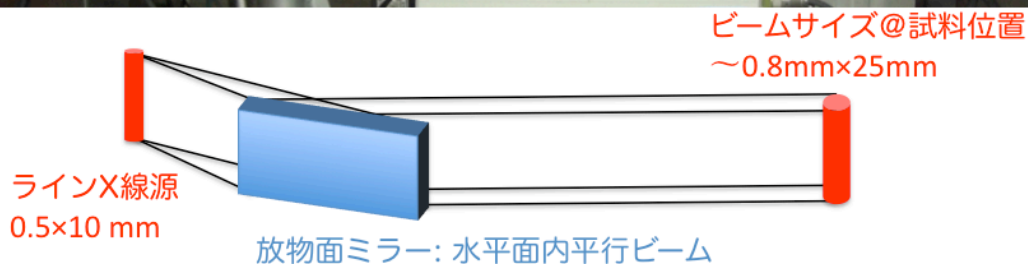
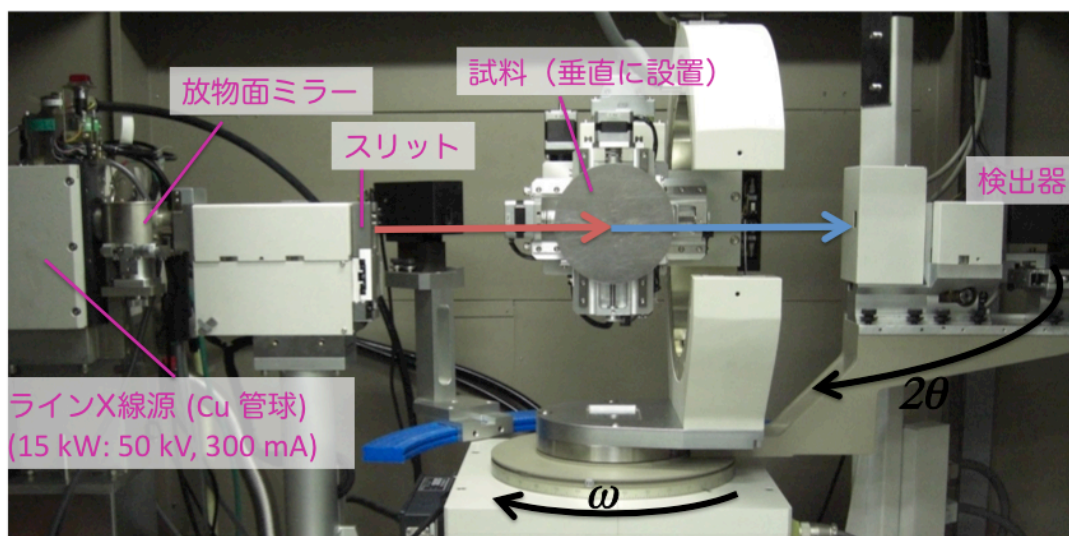


図 1.3 ラインフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS 測定システム RIGAKU ATX-E : 検出器回転 2θ 軸と試料回転 ω 軸を搭載している

ラインフォーカスの X 線源を用いた場合、散乱面に直交するライン方向 (Q_Y 方向) のビーム幅は広く、また発散角度も大きい。そのため、基本的には、試料表面法線方向 (Q_Z 方向) のみ測定が可能である。このことは試料表面法線方向のナノ構造の大きさを評価することを意味する。散乱面に直交するライン方向 (Q_Y 方向) の広がり を考慮した計算方法については引用文献とする^{26,27}。

図 1.2 で、試料表面に対する X 線入射角度と出射角度をそれぞれ θ と $\tilde{\theta}$ と表示している。また、表面法線方向の散乱角度 2θ を $2\theta_z$ と表示している。図 1.3 で ω 軸は X 線入射角度 θ に対応し、 2θ 軸は表面法線方向の散乱角度 $2\theta_z$ に対応する。

X 線入射角度と出射角度が等しいとき ($\theta = \tilde{\theta} = 2\theta_z/2$)、小角散乱に対して桁違いに強い鏡面反射が観測される。そのため、鏡面反射を避けるよう、X 線入射角度と出射角度に一定のオフセット角度 $\Delta\theta$ を持たせ ($\tilde{\theta} = \theta + \Delta\theta$)、X 線入射角度と出射角度の移動量の比が 1:1 になるように走査して測定を行う必要がある。実際には、回折計の走査軸が ω 軸 (θ) と 2θ 軸 ($2\theta_z$) で構成されているため、一定のオフセット角度 $\Delta\theta$ を保ったまま、 ω 軸と 2θ 軸の移動量の比が 1:2 になるように走査して測定を行う。一定のオフセット角度を保った $2\theta_z$ 方向 (Q_Z 方向) のスキヤンを“ $2\theta_z/(\theta + \Delta\theta)$ スキヤン”，もしくは単に“オフセットスキヤン”と呼び，“オフセットスキヤン”による GI-SAXS 測定を“オフセットスキヤン型 GI-SAXS”と呼ぶことにする。オフセットスキヤン型 GI-SAXS の概念図を図 1.4 に示す。

オフセット角度 $\Delta\theta$ は、検出器回転軸 2θ ($2\theta_z$) を任意の角度に固定し、試料回転軸 ω (θ) のみを走査するロッキングスキヤンで見積もることができる。ロッキングスキヤンの概念図を図 1.5 に示す。また、図 1.6 に $2\theta_z$ をそれぞれ 0.8° と 1.2° に設定したときのロッキングスキヤン例を示す。図 1.6 で、オフセット角度量を見積もりやすいように、横軸を θ ではなく“ $\Delta\theta = \theta - 2\theta_z/2$ ”で表示している。図 1.6 を見ると、オフセット角度 $\Delta\theta$ を 0.1° 程度に設定すれば、鏡面反射の影響を受けないことが分かる。オフセット角度は正負を問わず、 -0.1° でも構わない。

ロッキングスキヤンは、鏡面反射を避けるためのオフセット角度 $\Delta\theta$ の見積もりに重要であるが、本研究のテーマの一つである“表面の乱れによる散乱を考慮した GI-SAXS 解析”においても大変重要な役割を果たす。2.4 節で詳しく議論するが、ロッキングスキヤンには、“薄膜中に埋もれたナノ構造からの散乱”と“表面

の乱れによる散乱”を区別するための重要な情報が含まれている。そのため、本節でロッキングスキャンが、検出器回転軸 $2\theta_z$ を固定し、試料回転軸 θ のみを走査する測定 ($\theta + \tilde{\theta} = 2\theta_z = \text{一定}$) であるということを理解しておく必要がある。鏡面反射、オフセットスキャン、ロッキングスキャンの X 線入射角度と出射角度の関係を図 1.7 にまとめる。

ラインフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS を、第 2 章の多孔質薄膜中のナノ空孔の評価に適用した。

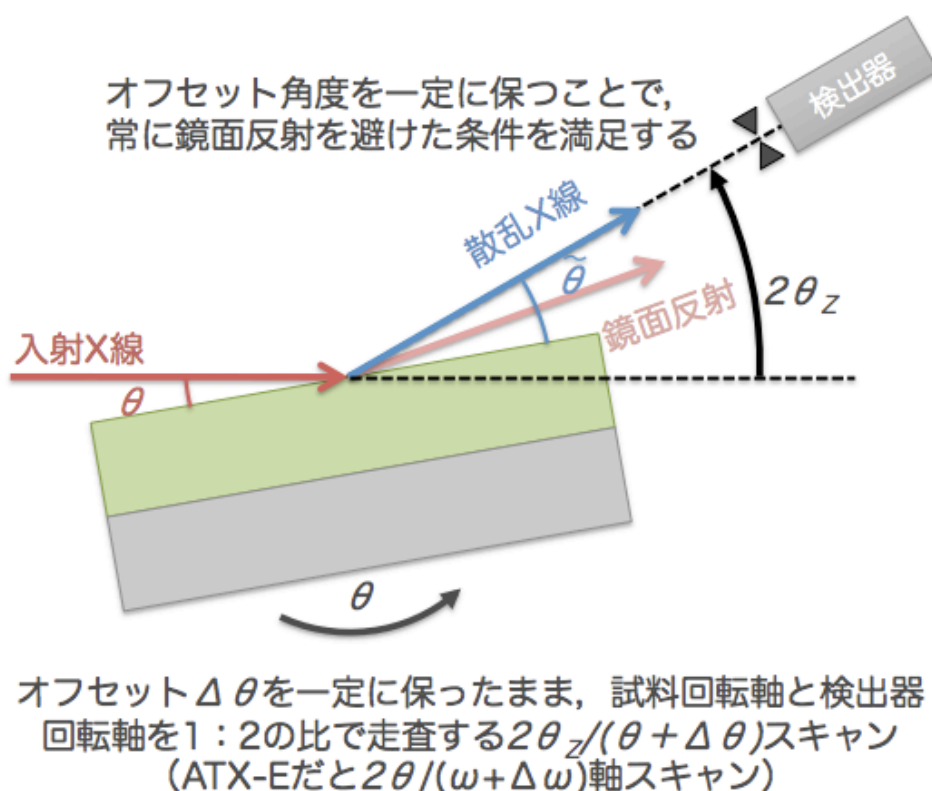


図 1.4 オフセットスキャン型 GI-SAXS の概要

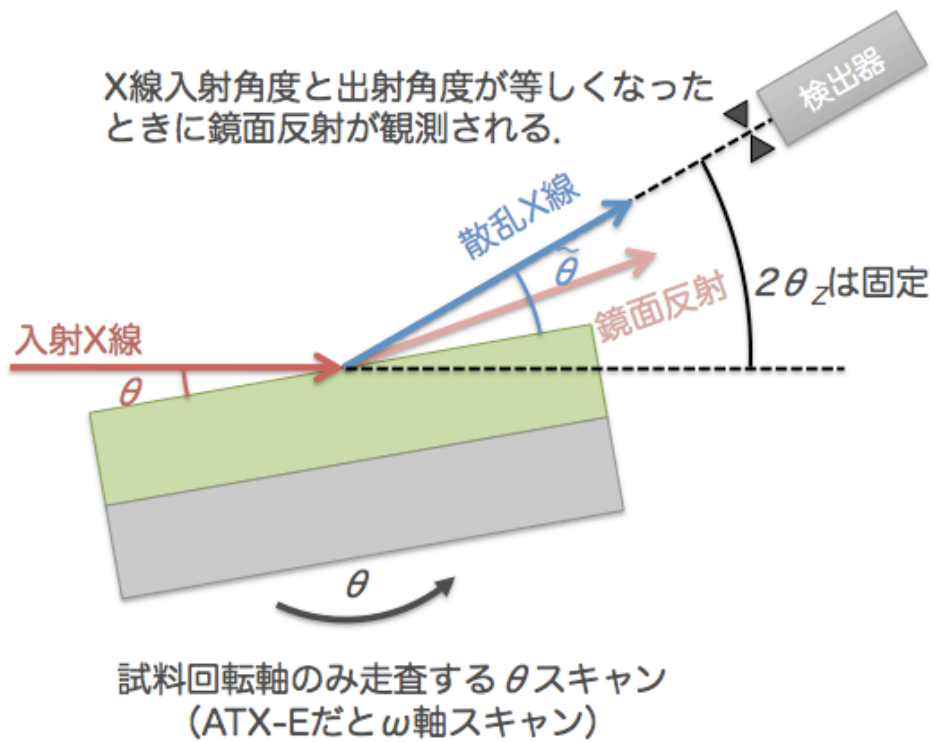


図 1.5 ロッキングスキャン概要

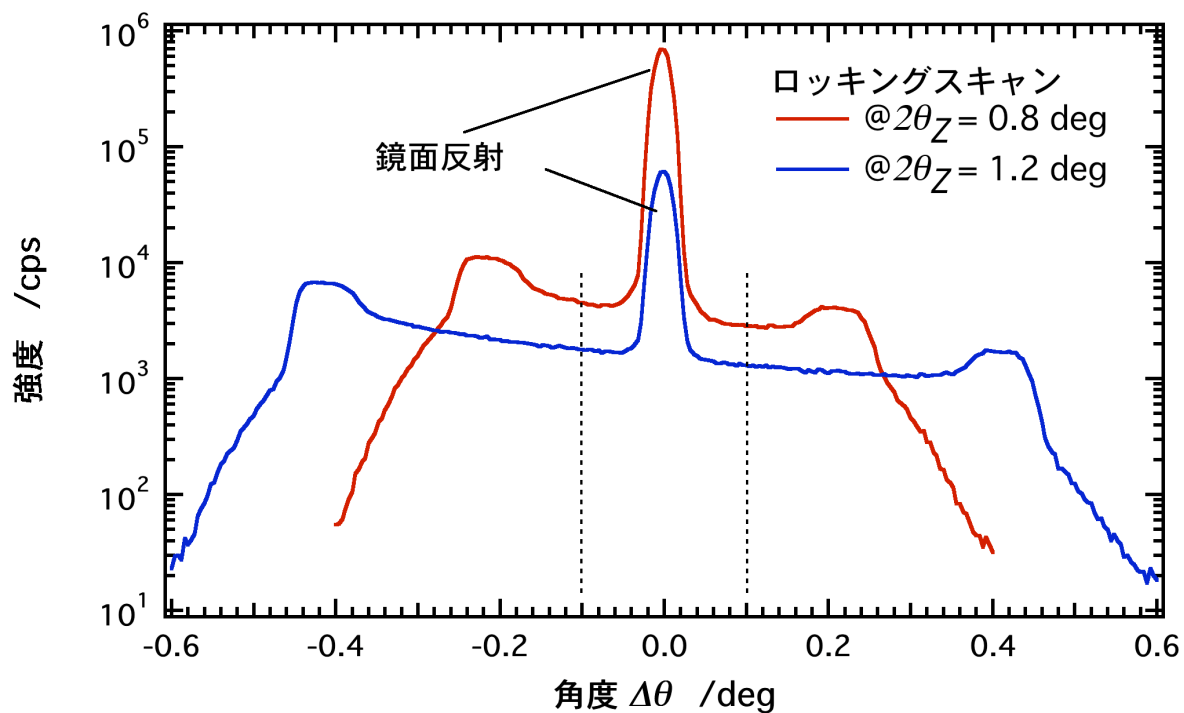


図 1.6 ロッキングスキャン測定例とオフセット角度 $\Delta\theta$ の見積もり

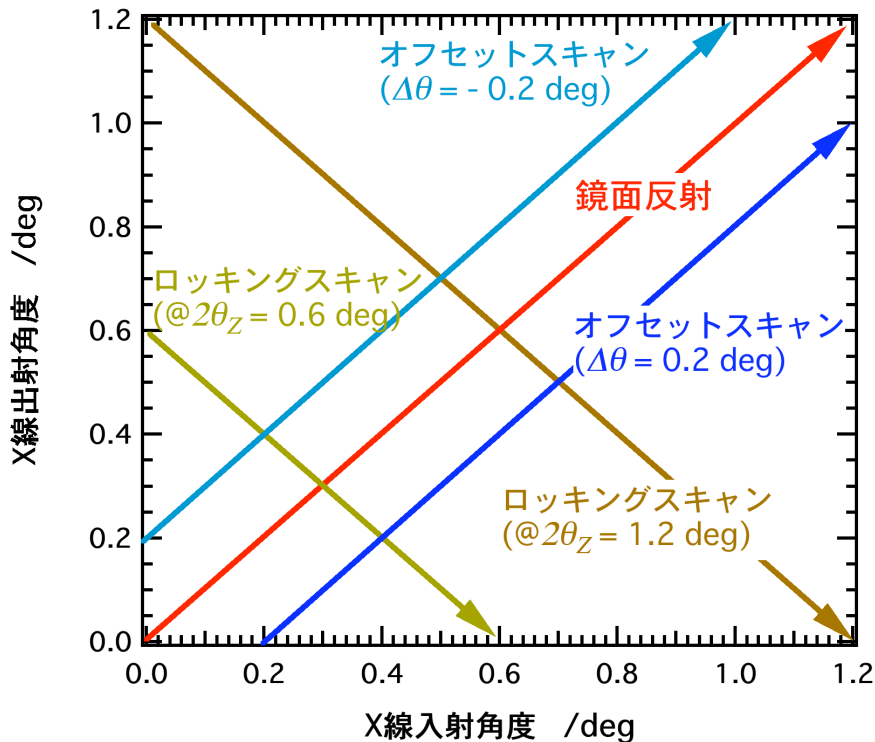


図 1.7 鏡面反射，オフセットスキャン，ロックingsキャンの X 線入射角度と出射角度の関係. 鏡面反射:入射角度と出射角度が常に等しく, $2\theta_z(Q_z)$ 方向に測定. オフセットスキャン:入射角度と出射角度に一定のオフセットを持ち, 鏡面反射を常に避けて $2\theta_z(Q_z)$ 方向に測定. ロックingsキャン: $2\theta_z(Q_z)$ を一定に保って ($2\theta_z = \text{入射角度} + \text{出射角度}$), X 線入射角度を 0° から $2\theta_z$ まで走査する測定

1.5.3 ポイントフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS

ラインフォーカスの X 線源を用いたオフセットスキャン型 GI-SAXS 測定システムは, 入射 X 線強度に優れ, また, 汎用の X 線回折装置に搭載されるシンプルな二軸回折計で GI-SAXS を実現できる点で優れている. しかしながら, Q_y 方向にビームが大きく広がるため Q_z 方向だけしか測定することができない. このことは, 試料表面法線方向の大きさを知ることができても, 試料表面面内方向の大きさを知ることができないことを意味する. 薄膜中の粒子や空孔など密度不均一の散乱体が等方的な形状を有している場合, もしくは異方的な形状であっても散乱体が薄膜中にランダムな方位で分散していれば, 一方向 (例えば Q_z 方向だけ) についてのみ測定を行えば形状や大きさを知ることができる. しかしながら, 薄膜

材料によっては、表面面内方向と表面法線方向で異方的な形状を持つ散乱体が配向している場合があり、このような材料に対して Q_z 方向だけ測定しても正確な形状や大きさを知ることができない。特に、表面や界面に成長したナノドットやナノワイヤやナノチューブなどは基板方位や成長方位の影響を大きく受け、異方性が大きく反映される材料系である。また、2.4 節で詳しく記述するが、ラインフォーカスを用いたオフセットスキャン型 GI-SAXS は、薄膜表面の乱れによる散乱が大きく観測される場合がある。そのような場合、 Q_y 方向の GI-SAXS は薄膜表面の乱れによる散乱の影響をあまり受けることなく目的のナノ構造からの散乱シグナルのみを検出することができる。

表面法線方向だけでなく表面面内方向についても GI-SAXS を実現するためには、二次元的にコリメートされた微小スポットの X 線を試料に照射する必要がある。このような X 線は、最近まで、指向性が高く高輝度な X 線が得られる大型放射光施設だけでしか実現できていなかった。しかしながら最近では、微小ポイントフォーカスの回転対陰極型 X 線発生装置や、ポイントビームを二次元的にコリメートできる CMF (Confocal Max-Flux) ミラーなどの光学素子の登場により実験室系でも輝度の高い二次元的にコリメートされた微小 X 線が得られるようになった²⁸。回折装置としては、検出器が表面法線方向だけでなく、表面面内方向についても走査できる必要がある。ポイントフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS の概念図と測定システム (RIGAKU SuperLab) を図 1.8 と図 1.9 に示す。

図 1.8 の GI-SAXS の角度と図 1.9 の SuperLab の各軸にはそれぞれ (1.1) 式の関係がある。

$$\begin{aligned}
 \theta &= -\chi \\
 \tilde{\theta} &= 2\theta_x - (-\chi) \\
 2\theta_y &= 2\theta \\
 \phi &= \phi
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

試料表面面内方向の GI-SAXS を In-plane GI-SAXS, 試料表面法線方向の GI-SAXS を Out-of-plane GI-SAXS と呼ぶ。In-plane GI-SAXS は鏡面反射の影響を受けずに測定が可能である。また、Out-of-plane GI-SAXS もあらかじめ $2\theta_y$ を 0° からわずかにずらしておけば鏡面反射の影響を受けずに測定することができる。

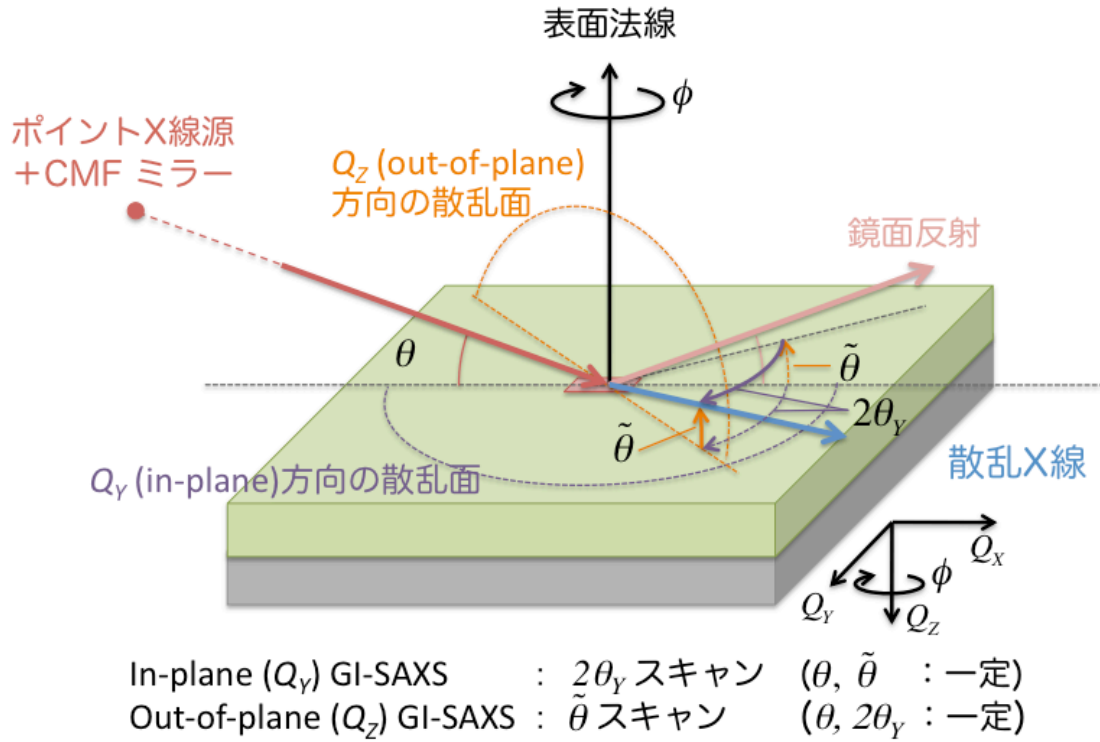


図 1.8 ポイントフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS 概念図

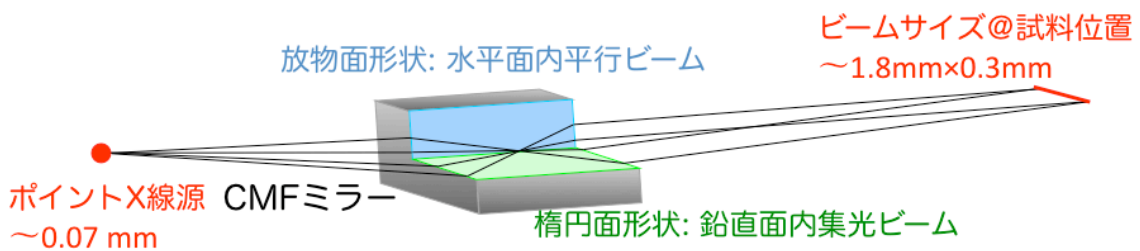
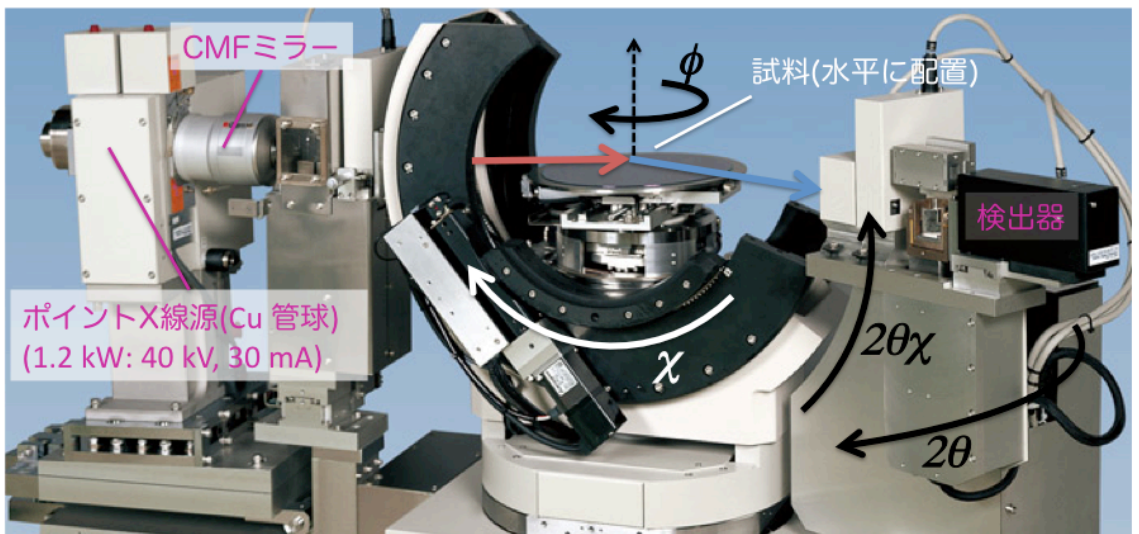


図 1.9 ポイントフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS 測定システム
 2θ 軸で In-plane GI-SAXS, $2\theta_\chi$ 軸で Out-of-plane GI-SAXS を実現.

本研究では、ポイントフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS を磁性薄膜中のナノ粒子の評価に適用した。また、一次元表面回折格子の絶対寸法計測と断面形状評価にもこのポイントフォーカス X 線源を用いた GI-SAXS を応用した。

1.6 X 線小角散乱の基本的な計算

1.6.1 密度不均一による X 線小角散乱

図 1.10 のように、物質中に密度不均一の散乱体（ナノ構造：空孔や粒子）が存在すると X 線は散乱され、散乱体の大きさや形状に反映した散乱パターンが散乱角度 2θ の小さい領域に観測される。この小角散乱パターンを解析することにより、散乱体の形状や大きさを知ることができる。

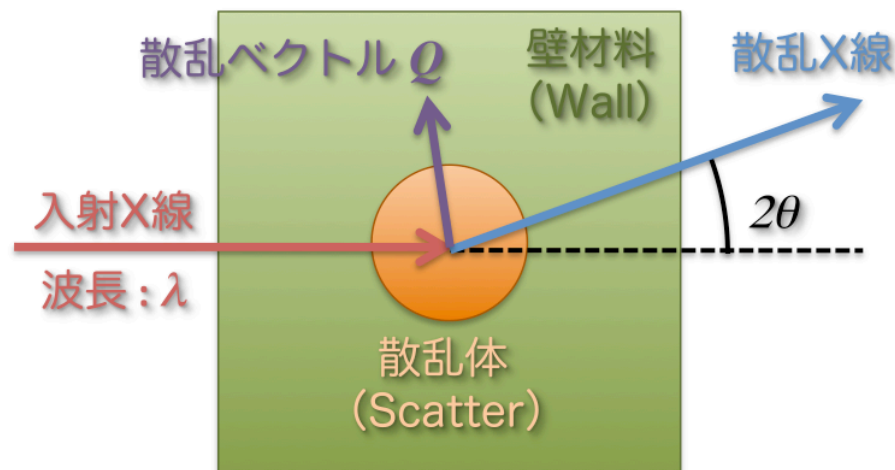


図 1.10 物質中の密度不均一による X 線小角散乱

散乱の強さ（散乱ポテンシャル V_s ）は、物質を構成する壁材料と散乱体の電子数密度差に比例し、(1.2) 式で与えられる。また、X 線小角散乱強度は電子数密度差分布のフーリエ変換の絶対値の二乗で与えられる ((1.3) 式)。

$$V_s = -r_e N_A \left(\frac{\bar{f}_s + \bar{f}_s'}{\bar{M}_s} \rho_s - \frac{\bar{f}_w + \bar{f}_w'}{\bar{M}_w} \rho_w \right) \quad (1.2)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \int_{\text{Scatter}} V_s(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \right|^2 = |V_s|^2 \left| \int_{\text{Scatter}} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \right|^2 \quad (1.3)$$

ここで、 ρ_s , \bar{f}_s , \bar{f}'_s , \bar{M}_s は、それぞれ、散乱体の質量密度、平均の原子散乱因子、平均の異常分散の実部、平均の原子量である。また、 ρ_w , \bar{f}_w , \bar{f}'_w , \bar{M}_w は、それぞれ、散乱体の周りを構成する物質（“壁 (Wall)” という言葉、および “w” の記号を使う）の質量密度、平均の原子散乱因子、平均の異常分散の実部、平均の原子量である。また、 N_A はアボガドロ数($6.0221479(30) \times 10^{23}$), r_e は古典電子半径($2.8179402894(58) \times 10^{-15}\text{m}$)である。(1.3) 式の \mathbf{Q} は散乱ベクトルで、X 線の波長 λ と散乱角度 2θ を用いて (1.4) 式で与えられる。

$$|\mathbf{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{2\theta}{2} \quad (1.4)$$

(1.3) 式の積分項は、散乱体の形状積分で形状因子と呼ばれる。この項に散乱体の大きさと形状の情報が含まれる。

1.6.2 散乱体形状因子

(1.3) 式から分かるように、X 線小角散乱では電子数密度差分布のフーリエ変換の絶対値の二乗を観測するため、散乱振幅の絶対値は分かっても位相情報が欠落する。そのため、逆フーリエ変換で散乱体の形状を直接決定することができない。そのため、散乱体の形状を適当なパラメータを持つ形状モデルで与え、実験結果と計算結果が一致するようにモデルパラメータを最適化することにした。

散乱体の形状は、特定の形状を有するものから不定形のものまで幅広い。様々な形状モデルに対する形状因子の計算が報告されているが ^{21,29}、本研究では、異方性の無い最も単純な球形モデルで解析を進めた。特定の形状を持つ散乱体であっても、サイズ分布が比較的広い場合、また、散乱体の方位がランダムであった場合、特定の形状に特徴的な小角散乱パターンは影を潜め、球形モデルが良い近似となる場合が多い。

散乱体が直径 D の球であった場合、形状因子 $F(\mathbf{Q}, D)$ は単純な球積分で (1.5) 式で与えられる。

$$F(\mathbf{Q}, D) = \int_{\text{Scatter}} \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) dv = \frac{4\pi}{Q^3} \left(\sin \frac{QD}{2} - \frac{QD}{2} \cos \frac{QD}{2} \right) \quad (1.5)$$

散乱体一つの体積 $v_s = \pi D^3/6$ で規格化した $|F(\mathbf{Q}, D)|^2$ の直径 D 依存性を図 1.11 に示

す。図 1.11 を見ると分かるように、直径 D が大きくなるにしたがって、振動の位置が低散乱ベクトル側にシフトし、また、その周期も短くなる。このように、散乱体の大きさが均一な球形であれば、振動の位置から直径 D を決定することができる。

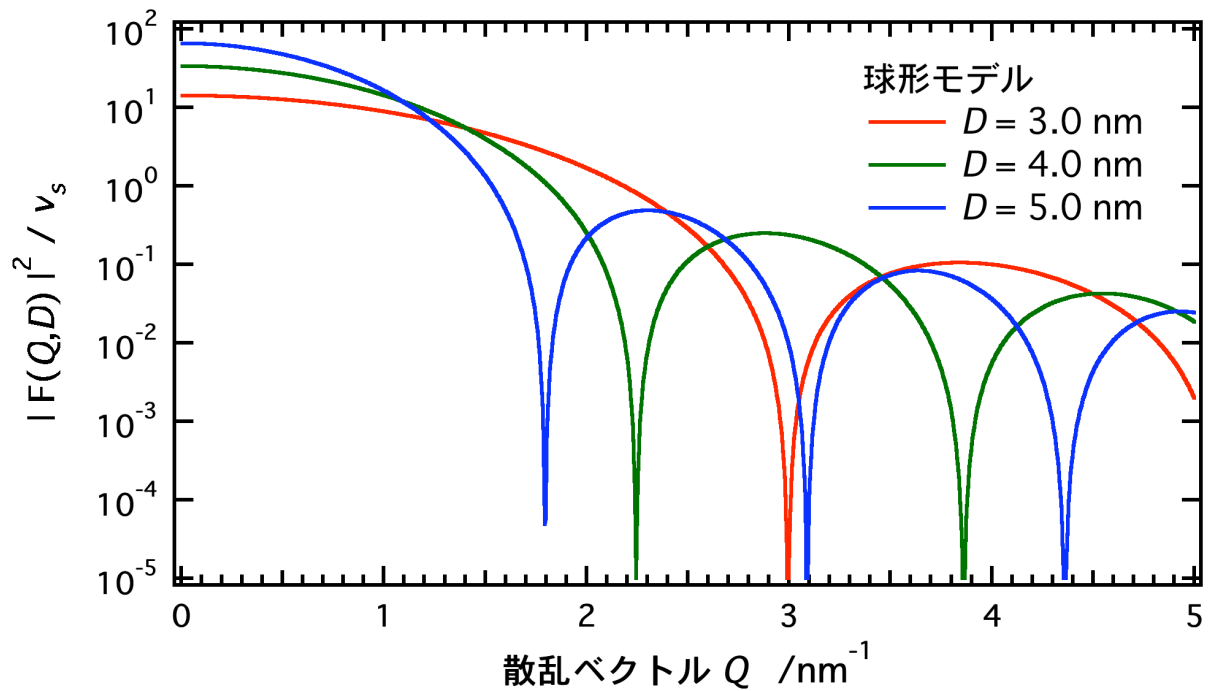


図 1.11 球形モデルを用いた場合の散乱曲線の直径 D 依存性

1.6.3 散乱体のサイズ分布関数

結晶構造で定義される蛋白質を除けば、散乱体の大きさには少なからずサイズ分布が存在する。また、X 線小角散乱では、様々な大きさの散乱体の小角散乱の重ね合わせを観測するため、特定の大きさの散乱体の個数を直接数えることはできない。そのため、サイズ分布を適切なパラメータを含む分布関数で表現することが多い。本研究では、散乱体のサイズ分布を表す関数として、ガンマ分布関数を採用した。(1.6) 式に、ガンマ分布関数を示す。

$$P(D;D_0,\sigma) = \frac{1}{\Gamma(D_0^2/\sigma^2)} \left(\frac{D_0}{\sigma^2}\right)^{D_0^2/\sigma^2} D^{-1+D_0^2/\sigma^2} e^{-\frac{D_0 D}{\sigma^2}} \quad (1.6)$$

ここで、 D_0 は分布の平均値で、 σ は分布の標準偏差である。また、 $\Gamma(x)$ はガン

マ関数である。本研究でガンマ分布関数を採用した理由を以下に挙げる。

- ・ 散乱体の大きさが負になることは許されないので、0 からプラス無限大で定義できる関数であること。(ガウス関数やローレンツ関数はマイナス無限大からプラス無限大で定義されるので不適切)
- ・ サイズ分布が広い場合、サイズ分布が非対称になる傾向があるので、非対称の分布を表現できること。

図 1.12 に、ガンマ分布関数の分布の標準偏差 σ 依存性を示す。このとき、平均値 D_0 をすべて 4 nm とした。

散乱体の大きさにサイズ分布が存在する場合、形状因子 $F(\mathbf{Q}, D)$ の絶対値の二乗の項を分布関数 $P(D; D_0, \sigma)$ で畳み込んで散乱強度を計算することにした((1.7)式)。

$$\begin{aligned} & |F(\mathbf{Q}, D)|^2 \\ \rightarrow & |F(\mathbf{Q}, D_0, \sigma)|^2 = \int_0^{\infty} |F(\mathbf{Q}, D)|^2 P(D; D_0, \sigma) \frac{\pi D_0^3/6}{\pi D^3/6} dD \end{aligned} \quad (1.7)$$

(1.7) 式で、サイズ分布を体積比分布で与えるため、畳み込み積分中で体積の規格化を行った。サイズ分布を個数分布で与える場合は規格化しない。図 1.13 に $|F(\mathbf{Q}, D_0, \sigma)|^2$ の分布の標準偏差 σ 依存性を示す。このとき、平均値 D_0 を 4 nm とした。

図 1.13 を見ると分かるように、分布の標準偏差 σ が大きくなるにしたがって、単分散に特徴的な振動構造が不明瞭になる。これは、振動位置の異なる散乱が重なるためである。このように、散乱体の大きさにサイズ分布がある場合、振動位置および振幅の大きさから平均直径 D_0 と分布の標準偏差 σ 、つまりは散乱体のサイズ分布を決定することができる。

溶液中に分散した Au ナノ粒子に対して透過 X 線小角散乱を行い、球形モデルとガンマ分布関数を用いて得られた粒子サイズ分布が TEM 観察による結果と良く一致していることを既に報告している³⁰。

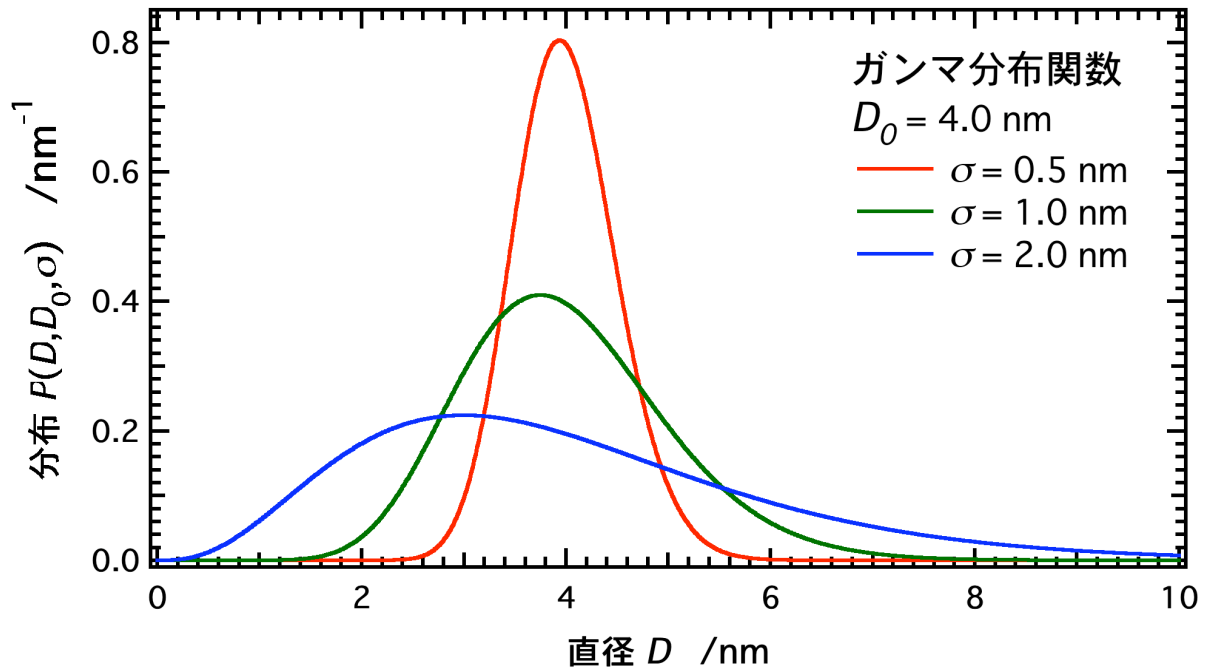


図 1.12 ガンマ分布関数の分布の標準偏差 σ 依存性

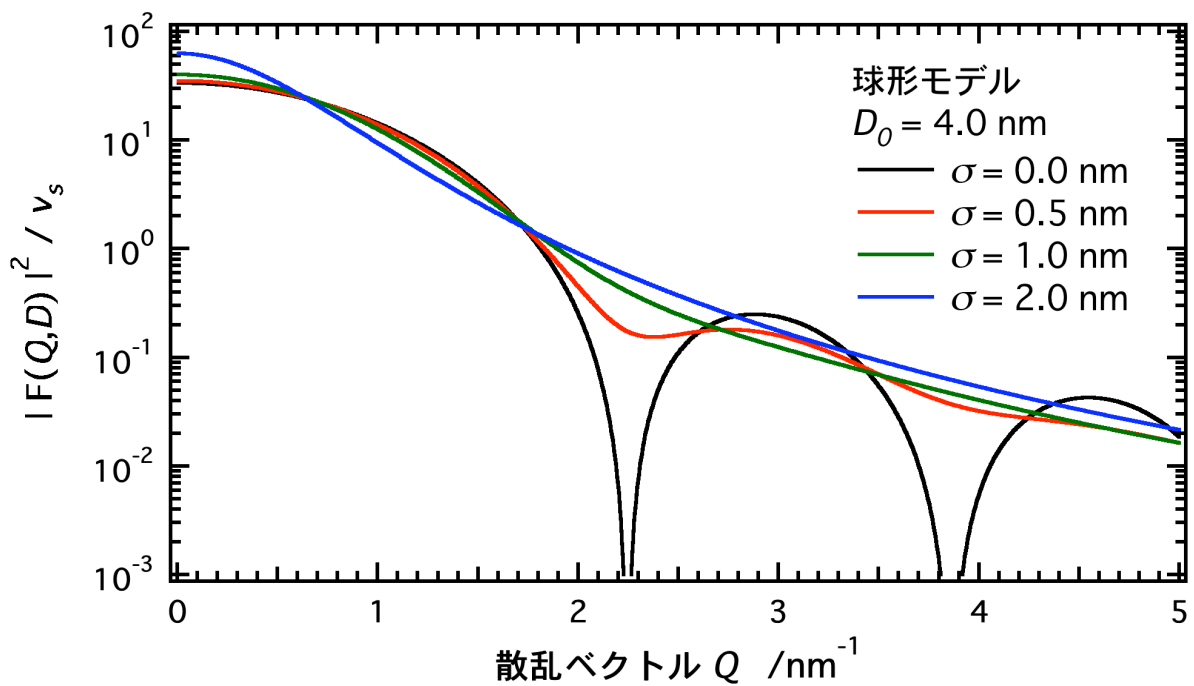


図 1.13 ガンマ分布関数を用いた散乱強度の分布の標準偏差 σ 依存性

1.7 DWBA 法を用いた GI-SAXS の散乱強度計算

1.6 節で基本的な X 線小角散乱法を述べた。1.7 節では、すれすれ入射反射配置の GI-SAXS に特有な薄膜内部での屈折や多重反射を考慮した散乱強度計算について述べる。1.4 節で述べたように、Sinha らによって導入された DWBA 法に基づいて GI-SAXS の散乱強度を計算した。

1.7.1 X 線の波長に対する物質の屈折率と全反射の効果

X 線の波長に対する物質の屈折率 n と全反射の性質について述べておく。特に、全反射の効果は、2.4 節の“表面の乱れによる散乱を考慮した GI-SAXS 解析の開発”で重要な役割を果たす。

X 線の波長に対する物質の屈折率は (1.8) 式で定義される。

$$\begin{aligned} n &= 1 - \delta + i\beta \\ \delta &= \frac{\lambda^2 N_A r_e}{2\pi} \rho_f \frac{\sum_j x_j (Z_j + f_j')}{\sum_j x_j M_j} \\ \beta &= \frac{\lambda^2 N_A r_e}{2\pi} \rho_f \frac{\sum_j x_j f_j''}{\sum_j x_j M_j} \end{aligned} \quad (1.8)$$

ここで、 λ は X 線の波長、 N_A はアボガドロ数 ($6.0221479(30) \times 10^{23}$)、 r_e は古典電子半径 ($2.8179402894(58) \times 10^{-15} \text{m}$)、 ρ_f は薄膜の平均質量密度である。また、 x_j 、 Z_j 、 M_j 、 f_j' 、 f_j'' は、それぞれ、薄膜を構成する j 番目の元素の組成比、原子番号、原子量、異常散乱因子の実数部および虚数部である。

屈折率は波長、密度、組成に依存するが、ほとんどの物質で 1 よりわずかに小さく、 $\delta \sim 10^{-5}$ 、 $\beta \sim 10^{-6}$ 程度である。そのため、薄膜表面すれすれに X 線を入射すると、屈折・反射の影響を大きく受ける。特に、全反射臨界角度以下で X 線を入射すると、全反射が観測され物質内部に X 線は侵入しない。また、逆も真で、物質内部で生じた X 線は全反射臨界角度以下で出射されることは決してない。2.4 節の“表面の乱れによる散乱を考慮した GI-SAXS 解析の開発”では、まさにこの性質を利用している。X 線入射角度が全反射臨界角度近傍の X 線の振る舞いを図 1.14 に簡単に示す。



図 1.14 全反射臨界角度近傍の X 線の振る舞い

1.7.2 薄膜内部の多重反射の場合

1.7.1 で述べたように、表面すれすれに X 線を入射すると屈折の影響を大きく受ける。X 線入射角度が全反射臨界角度以上になると、薄膜内部に X 線が侵入し、薄膜内部に多重反射を満足した場が生じる。薄膜内部に埋もれたナノ構造からの X 線小角散乱は、まさに X 線入射角度が全反射臨界角度以上になったときにはじめて観測される。薄膜表面に対して全反射臨界角度以上で X 線を入射したときの薄膜内部の多重反射の場の状態を図 1.15 に示す。簡単のため、基板上的単層膜としている。

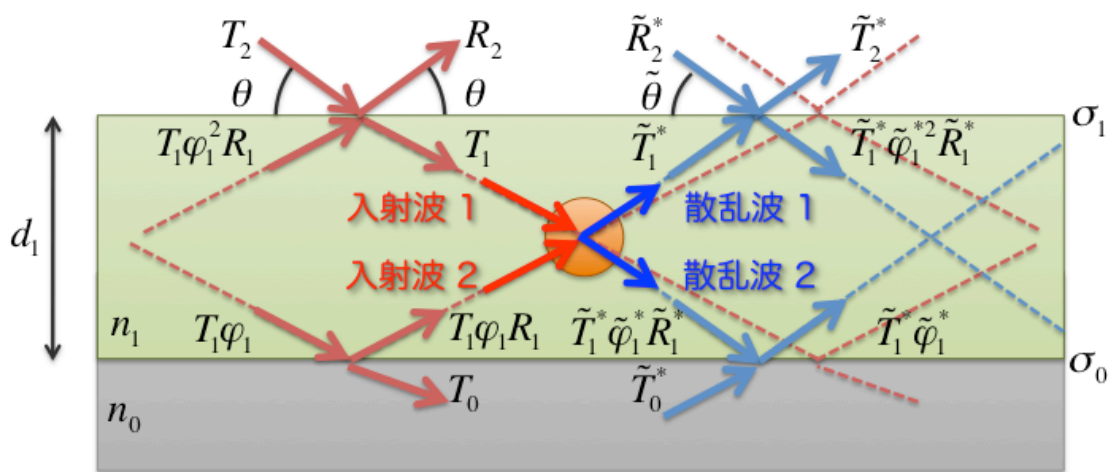


図 1.15 薄膜内部の多重反射の場

(赤色が入射波の多重反射, 青色が散乱体で散乱された散乱波の多重反射)

図 1.15 中で、表面に対する X 線入射角度を θ , X 線出射角度を $\tilde{\theta}$ としている。入射 X 線は T_2 , 鏡面反射は R_2 に対応する。また, 出射 X 線は \tilde{T}_2^* に対応する。 n_0 と n_1 は基板と薄膜の屈折率, d_1 は薄膜の膜厚, σ_0 と σ_1 は基板と薄膜のラフネスである。これらのパラメータ $\{n, d, \sigma\}$ を膜構造パラメータと呼ぶことにする。 T_j, R_j, φ_j は入射波の各界面における透過係数, 反射係数, 位相係数を表している。また, $\tilde{T}_j^*, \tilde{R}_j^*, \tilde{\varphi}_j^*$ は散乱波の各界面における透過係数, 反射係数, 位相係数を表している。散乱波の係数に "*" が記されているが, これは複素共役を示す。これは, 散乱波の多重反射の場を表す波動方程式の解が, 入射波の多重反射の場を時間反転させて与えられることに対応する³¹。薄膜内部の多重反射の場を計算する上で, 透過係数, 反射係数, 位相係数が必要である。これらの係数は, 膜構造パラメータ $\{n, d, \sigma\}$ を与えることによってフレネルの式に基づいて計算することができる。また, 膜構造パラメータ $\{n, d, \sigma\}$ は, 鏡面反射の X 線反射率 $|R_2|^2$ を測定することによって (鏡面反射の入射角度依存性を測定する), 決定することができる。具体的に記述すると, 膜構造パラメータと各係数には (1.9) 式の関係がある⁷。ここで, k_0 は波数ベクトルの絶対値で, ($k_0=2\pi/\lambda$) で与えられる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_j = \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \theta} \\ \varphi_j = e^{ik_0 \alpha_j d_j} \\ R_j = \frac{R_{j-1} \varphi_{j-1}^2 + \gamma_j}{R_{j-1} \varphi_{j-1}^2 \gamma_j + 1} \\ T_j = \prod_{l=j+1}^{N+1} t_l \varphi_l \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma_j = \frac{\alpha_j - \alpha_{j-1}}{\alpha_j + \alpha_{j-1}} e^{-2k_0^2 \sigma_{j-1}^2 \alpha_j \alpha_{j-1}} \\ t_j = \frac{1 - \gamma_j R_j}{\tau_j} \\ \tau_j = \frac{2\alpha_{j-1}}{\alpha_j + \alpha_{j-1}} \end{array} \right. \quad (1.9)$$

今, X 線反射率測定で膜構造パラメータを決定し, 透過係数 T , 反射係数 R , 位相係数 φ を計算できる状態になったとする。このとき薄膜表面から深さ Z (面内の座標位置は \mathbf{X}) における入射波と散乱波をそれぞれ (1.10) と (1.11) 式で記述できる。ここで, \mathbf{k}_0 と $\tilde{\mathbf{k}}_0$ はそれぞれ入射波と散乱波の波数ベクトルである。

$$\psi(\theta, \mathbf{X}, Z) = T_1 \left(e^{ik_0 \alpha_1 Z} + R_1 \varphi_1^2 e^{-ik_0 \alpha_1 Z} \right) e^{ik_0 \cdot \mathbf{X}} \quad (1.10)$$

$$\tilde{\psi}(\tilde{\theta}, \mathbf{X}, Z) = \tilde{T}_1^* \left(e^{-ik_0 \tilde{\alpha}_1^* Z} + \tilde{R}_1^* \tilde{\varphi}_1^{*2} e^{ik_0 \tilde{\alpha}_1^* Z} \right) e^{ik_0 \cdot \mathbf{X}} \quad (1.11)$$

(1.10) 式の第一項と第二項は, それぞれ図 1.15 の入射波 1 と入射波 2 に対応している。同様に, (1.11) 式の第一項と第二項は, それぞれ図 1.15 の散乱波 1 と

散乱波 2 に対応している。

1.7.3 GI-SAXS の散乱強度式

今、単位深さ当たり n_Z 個の散乱体が薄膜中にランダムに存在している場合、散乱強度を (1.12) 式のように微分散乱断面積の深さ方向の積分 ($Z: 0 \sim d_1$) で書き下すことができる ^{32,33}。

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma}{d\Omega} &= \int_0^{d_1} \left| \frac{\langle \tilde{\psi}(\tilde{\theta}, \mathbf{X}, Z) | V_s | \psi(\theta, \mathbf{X}, Z) \rangle}{4\pi} \right|^2 dZ \\
&\approx \frac{n_Z |V_s \tilde{T}_1 T_1|^2}{16\pi^2} \left(\frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)d_1}}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathbf{Q}_1)|^2 \right. \\
&\quad + |R_1 \varphi_1|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 - \alpha_1)d_1}}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 - \alpha_1)} |F(\mathbf{Q}_2)|^2 \\
&\quad + |\tilde{R}_1 \tilde{\varphi}_1|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(-\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)d_1}}{2k_0 \text{Im}(-\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathbf{Q}_3)|^2 \\
&\quad \left. + |R_1 \tilde{R}_1 \varphi_1^2 \tilde{\varphi}_1|^2 \frac{e^{2k_0 \text{Im}(\alpha_1 + \alpha_1)d_1} - 1}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathbf{Q}_4)|^2 \right)
\end{aligned} \tag{1.12}$$

(1.12) 式で 4 種類の散乱ベクトルが存在し、散乱過程の異なる 4 つの散乱が同時に起きていることが分かる。これらの散乱はそれぞれ、図 1.1 の GI-SAXS の散乱過程(1)~(4)に対応する。また、これらの 4 つの散乱の散乱ベクトルは、試料面内方向ですべて等しく、試料法線方向の \mathbf{Q}_Z 方向のみ異なる。具体的に記述すると (1.13) 式で与えられる。

$$\begin{aligned}
Q_{1,X} &= Q_{2,X} = Q_{3,X} = Q_{4,X} = (\tilde{\mathbf{k}}_0 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{e}_X \\
Q_{1,Z} &= -Q_{4,Z} = -k_0 \text{Re}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1) \\
Q_{2,Z} &= -Q_{3,Z} = -k_0 \text{Re}(\tilde{\alpha}_1 - \alpha_1)
\end{aligned} \tag{1.13}$$

(1.12) 式は一見複雑に見えるが、(1.3) 式に GI-SAXS に特徴的な透過係数 T 、反射係数 R 、位相係数 φ などの項が取り入れたものに他ならない。これらの係数は膜構造パラメータが決定していれば具体的に計算できるので、GI-SAXS においても解析の対象となるのは形状因子のパラメータである。

最後に、本研究では、薄膜中に含まれる散乱体の体積分率 p (Volume fraction : 例えば、散乱体が空孔なら空孔率 (porosity)) の算出をテーマとしている。その

ため、(1.12) 式の散乱体数密度 n_Z に着目して散乱強度式に体積分率 p の項を取り入れる。今、散乱体一つの体積を v_s とすると、散乱体の体積分率 p を $p = n_Z \times v_s$ と記述することができる。また、体積分率 p が 1 に近づくと散乱強度は p に比例しなくなる（薄膜中に閉める散乱体の体積比が 100% になってしまい、散乱に寄与するのは散乱体からそれらを取り囲んでいた壁となる）。そこで、体積分率 p が 0 と 1 で p になるような漸近曲線として $p \rightarrow p(1-p)$ を用い、X 線散乱強度式を次のように記述することにした。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} \approx & \frac{p(1-p)|V_s \tilde{T}_1 T_1|^2}{16\pi^2 v_s} \left(\frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1) d_1}}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathcal{Q}_1)|^2 \right. \\ & + |R_1 \varphi_1|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 - \alpha_1) d_1}}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 - \alpha_1)} |F(\mathcal{Q}_2)|^2 \\ & + |\tilde{R}_1 \tilde{\varphi}_1|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(-\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1) d_1}}{2k_0 \text{Im}(-\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathcal{Q}_3)|^2 \\ & \left. + |R_1 \tilde{R}_1 \varphi_1^2 \tilde{\varphi}_1^2|^2 \frac{e^{2k_0 \text{Im}(\alpha_1 + \alpha_1) d_1} - 1}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathcal{Q}_4)|^2 \right) \end{aligned} \quad (1.14)$$

1.7.4 GI-SAXS 解析までのフローチャート

最後に、GI-SAXS 解析までのフローチャートを図 1.16 に示す。

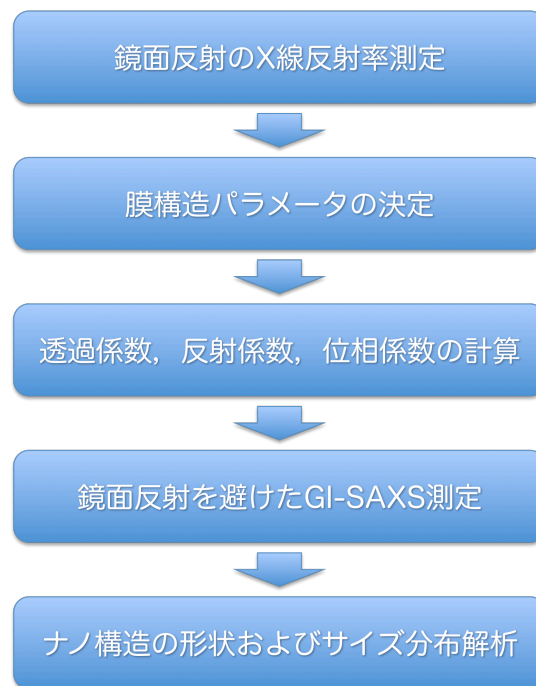


図 1.16 GI-SAXS 解析までのフローチャート

第 2 章 多孔質低誘電率層間絶縁膜中のナノ空孔の構造評価

2.1 多孔質低誘電率層間絶縁膜について

半導体デバイスの LSI (Large-scale integration) 配線技術において、低誘電率層間絶縁膜が注目を浴びている。層間絶縁膜は積層されたデバイスや配線間を絶縁するものである。LSI 回路内部は集積度を高めるため、複雑な多層配線構造だけでなく、配線幅の微細化や配線間距離の微細化が進められている。配線幅の微細化は配線抵抗 R を増大させ、また、配線間距離の微細化は層間絶縁膜の電気容量 C を増加させる。配線抵抗 R と電気容量 C の増加は、配線を伝わる信号が遅くなる伝送遅延 (RC 遅延とも呼ばれる) を引き起こし、電気信号の処理速度の低下や消費電力の増加といった問題を引き起こす。配線抵抗 R の問題は、従来のアルミニウム配線から電気抵抗の小さい銅配線へと移行することにより解決しつつある。一方で、電気容量 C に対する伝送遅延を解決するため、比誘電率の小さい層間絶縁膜の材料開発が急務となっている。これまで主に使用されてきた層間絶縁膜は SiO_2 で比誘電率は 4 から 4.2 程度、また、フッ素添加した SiOF 系の層間絶縁膜でも比誘電率が 3.7 程度である。100 nm ノード以降の配線ルールでは、比誘電率が 2~3 程度の層間絶縁膜が要求される。何らかの物質が存在すれば誘電分極により真空の比誘電率 1 を下まわることができないが、物質中に空孔を導入することにより理想的な真空状態、比誘電率 1 に近づけることができる。ただし、層間絶縁膜に単に空孔を導入するだけでは、成膜やエッチング等のプロセスで薄膜がダメージを受け、また変質する恐れがある。また、銅配線は拡散しやすい性質を持つため、層間絶縁膜を貫通するような空孔 (これをキラーポアと言う) があった場合そこで回路が短絡してしまう危険性がある。そのため、空孔径が小さくまたサイズの均一なナノ空孔を層間絶縁膜に分散させる必要がある。また、薄膜中に導入する空孔の量 (空孔率) は、比誘電率に直接関わるため、デバイス特性の安定に空孔率の制御が必要となっている。

このような背景があり、多孔質層間絶縁膜を開発する上で、また、プロセス管理を行う上でも層間絶縁膜中の空孔サイズ分布や空孔率を非破壊かつ簡便に評価

できる計測技術が求められている。本研究では、オフセット型 GI-SAXS を多孔質層間絶縁膜に適用し、薄膜中に埋もれたナノ空孔の空孔サイズ分布と空孔率を評価した³。

本研究では、シリコン基板上に成膜された、膜厚が 400 nm 程度の比誘電率の異なる三種類の多孔質 MSQ (methyl silsesquioxane) 薄膜について測定を行った。MSQ は、 SiO_2 のシリコン原子と結合する四つの酸素元素のうち一つをメチル基で置換した低誘電率層間絶縁材料の一種で、組成は $\text{SiO}_{3/2}(\text{CH}_3)$ で表される。密度はおよそ $1.4\sim 1.45 \text{ g/cm}^3$ 程度である。多孔質 MSQ 膜は、次のようにして得られる。(1)ポロジェンと呼ばれる熱的に不安定な有機高分子を空孔の鑄型として MSQ の溶液中に分散させる。(2)スピコートによって溶液をシリコン基板に塗布する。(3)その後 $300\sim 400^\circ\text{C}$ で熱処理し、ポロジェンを熱分解させ空孔を形成させる。

本研究に用いた三種類の MSQ 薄膜の比誘電率を表 2.1 に、また、多孔質 MSQ 薄膜の膜構造モデルを図 2.1 に示す。

表 2.1 測定に使用した多孔質 MSQ 薄膜の比誘電率

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
比誘電率	2.54	2.43	2.28

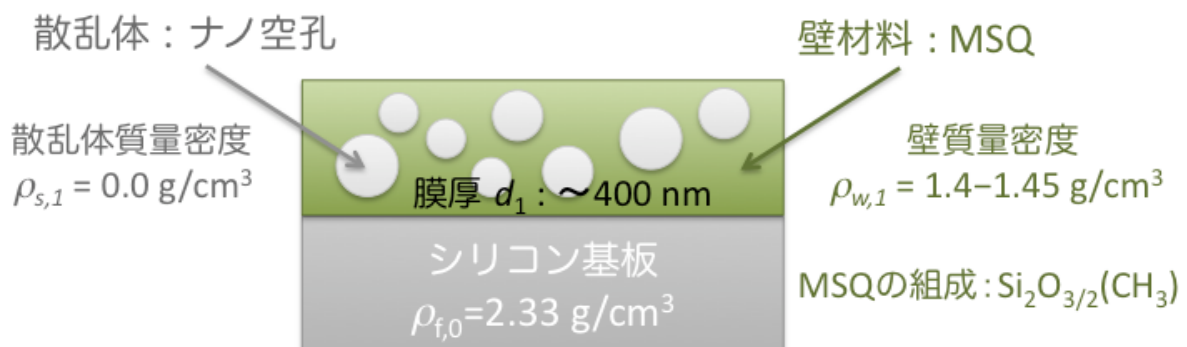


図 2.1 多孔質 MSQ 薄膜の膜構造モデル

2.2 多孔質 MSQ 薄膜の X 線反射率測定

GI-SAXSの前に, DWBA法の計算で要となる膜構造パラメータ(屈折率 n_0, n_1 , 膜厚 d_1 , ラフネス σ_0, σ_1)をX線反射率測定により決定した. また, 基板および薄膜の組成が既知であるため, (1.8)式より屈折率から平均薄膜質量密度 $\rho_{f,0}, \rho_{f,1}$ の算出も行った. 膜構造パラメータはDWBA法の計算においてのみ重要なわけではなく, 特に薄膜の平均薄膜質量密度 $\rho_{f,1}$ は体積分率(空孔率) p と $\rho_{f,1}=(1-p)\times\rho_{w,1}$ の関係があるため, 比誘電率と薄膜平均質量密度もしくは空孔率と物性関係を知る上で重要である. 空孔率 p の解析については, 2.6節で議論する.

X線反射率測定には, ラインフォーカス回転対陰極型のCuターゲットを用い, 50 kV-300 mAで運転した(図1.3). 入射光学素子には, 放物面多層膜ミラーと二つのGe(220)チャンネルカット結晶コリメータを(+,+)配置させた四結晶光学系を組み合わせ, CuK α_1 特性X線($\lambda=0.154059$ nm)を用いた. このときの入射X線の発散角度は 0.004° であった. 多孔質MSQ薄膜のX線反射率測定および計算結果を図2.2と図2.3に示す.

図2.2と表2.1から, 比誘電率小さい試料ほど, 全反射臨界角度が低角度側にシフトし, 薄膜の平均質量密度が小さくなっていることが分かる. つまり, 比誘電率の小さい試料ほど薄膜中により多くの空孔が含まれていることを示唆している. X線反射率解析で得られた膜構造パラメータを表2.2示す.

表 2.2 X 線反射率で得られた多孔質 MSQ 薄膜の膜構造パラメータ

		Sample 1	Sample 2	Sample 3
多孔質 MSQ	薄膜平均質量密度 $\rho_{f,1}$	1.165 g/cm ³	1.078 g/cm ³	0.994 g/cm ³
	膜厚 d_1	405.08 nm	402.95 nm	398.54 nm
	表面ラフネス σ_1	1.55 nm	1.56 nm	1.53 nm
Si	基板質量密度 $\rho_{f,0}$	2.33 g/cm ³ [fixed]		
	界面ラフネス σ_0	0.73 nm	0.87 nm	1.09 nm

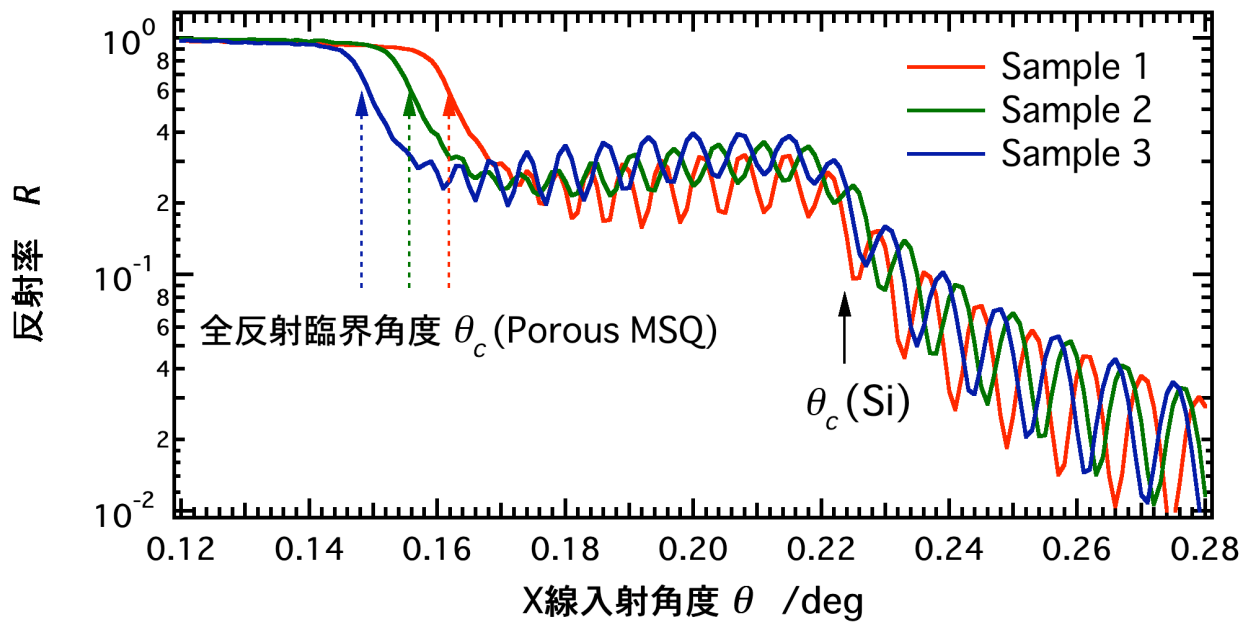


図 2.2 多孔質 MSQ 薄膜の X 線反射率測定（全反射臨界角度近傍）

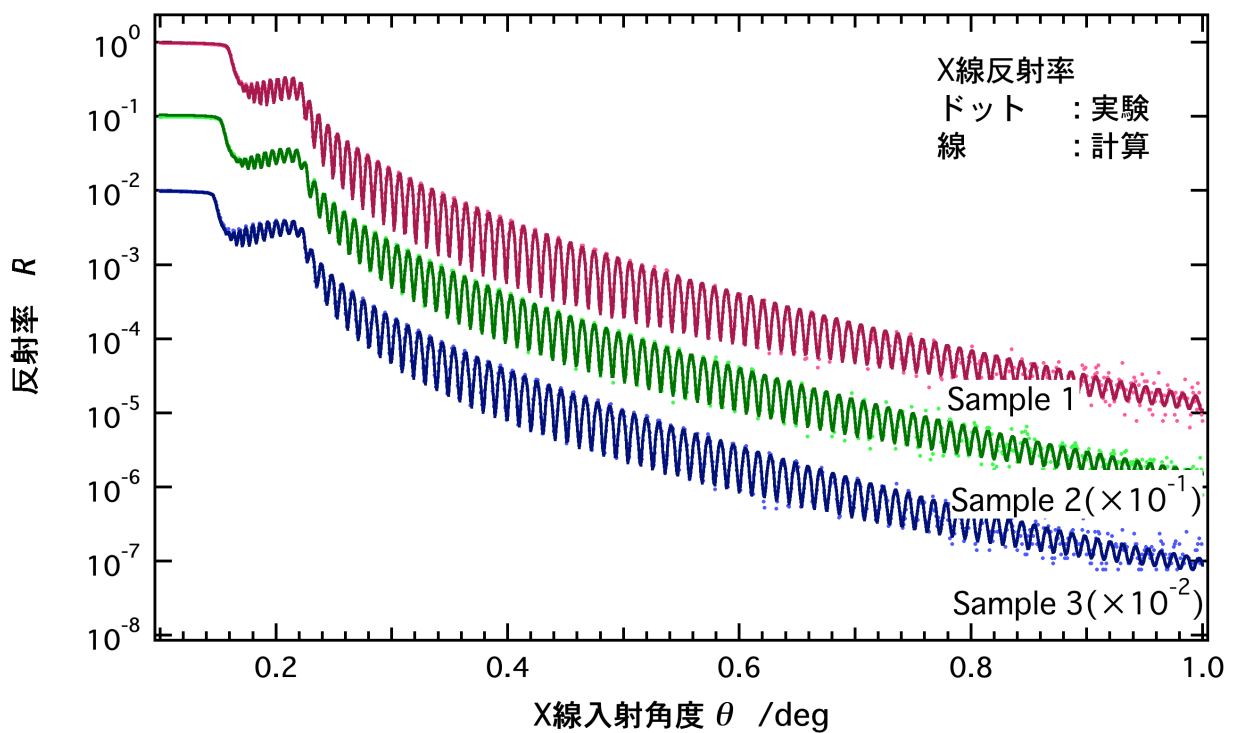


図 2.3 多孔質 MSQ 薄膜の X 線反射率測定と計算結果

2.3 多孔質 MSQ 薄膜のオフセットスキャン型 GI-SAXS 測定

X 線反射率測定により，DWBA 法の計算で要となる膜構造パラメータを決定した．次に，多孔質 MSQ 薄膜に対して GI-SAXS 測定を行った．GI-SAXS 測定には，X 線反射率測定と同様，ラインフォーカス回転対陰極型の Cu ターゲットを用い，50 kV-300 mA で運転した（図 1.3）．一方，入射光学素子には多層膜ミラーのみを使用し CuK α 特性 X 線 ($\lambda=0.15418$ nm) を用いた．このときの入射 X 線の発散角度は 0.04° であった．本実験ではラインフォーカスの X 線源を用いているため，GI-SAXS 測定を図 1.2 と図 1.4 に示したオフセットスキャン型 GI-SAXS により実現した．また，鏡面反射のロッキングスキャン測定を行い，オフセット角度を 0.1° とした．ロッキングスキャンによるオフセット角度の見積もりを図 2.4 に，オフセットスキャン型 GI-SAXS の実験および計算結果を図 2.5 に示す．図 2.5 の Sample 1 および Sample 2 のプロファイルをそれぞれ 100 倍，10 倍して表示している．またオフセットスキャンの横軸（上側）を波長に依存しない散乱ベクトル $Q_z = -k_0(\sin\tilde{\theta} + \sin\theta)$ でも表示している．オフセットスキャン型 GI-SAXS の測定時間は 1 試料当たり 20 分程度であった．

多孔質 MSQ 薄膜中の空孔の形状因子およびサイズ分布をそれぞれ球形モデル（(1.5) 式）およびガンマ分布関数（(1.6) 式）で与え，空孔の平均直径 D_0 と分布の標準偏差 σ を非線形最小二乗法で最適化した．オフセットスキャン型 GI-SAXS の実験結果と計算結果（図 2.5）は良く一致しており，球形モデルおよびガンマ分布関数は，空孔の形状およびサイズ分布を表す良い近似になっていると考えられる．最適化された空孔の平均直径 D_0 および分布の標準偏差 σ を表 2.3 に示す．また，最適化されたパラメータで計算される空孔サイズ分布を図 2.6 に示す．また，窒素ガス吸着法で得られた空孔サイズ分布を図 2.7 に示す．

表 2.3 GI-SAXS で得られた空孔サイズ分布パラメータ

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
平均直径 D_0	2.83 nm	2.20 nm	2.42 nm
分布の標準偏差 σ	1.98 nm	1.43 nm	1.31 nm
(規格化標準偏差 σ / D_0)	(0.70)	(0.65)	(0.54)

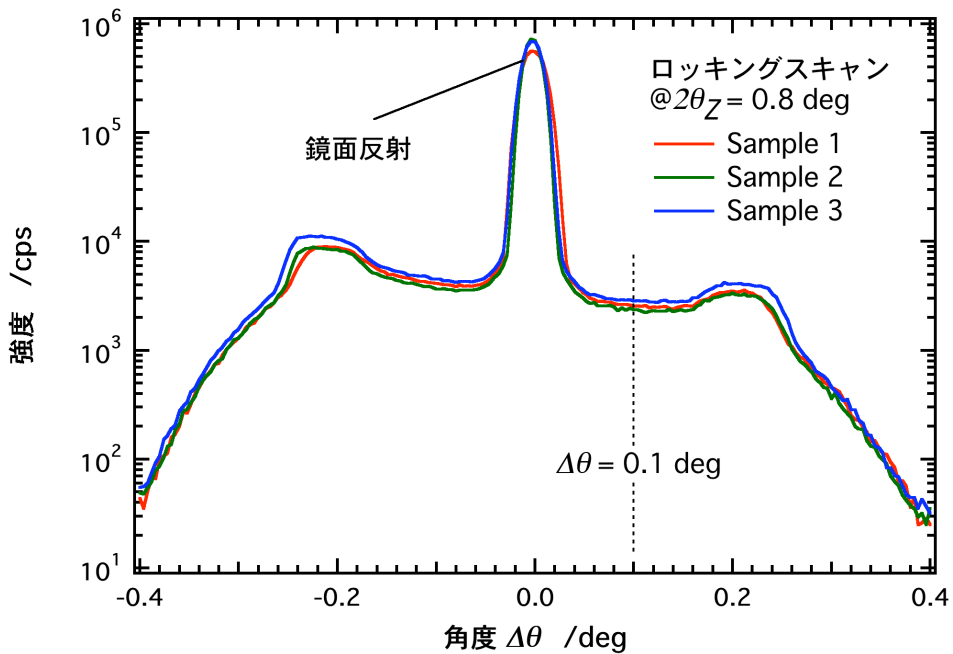


図 2.4 ロッキングスキャンによるオフセット角度 $\Delta\theta$ の見積もり.

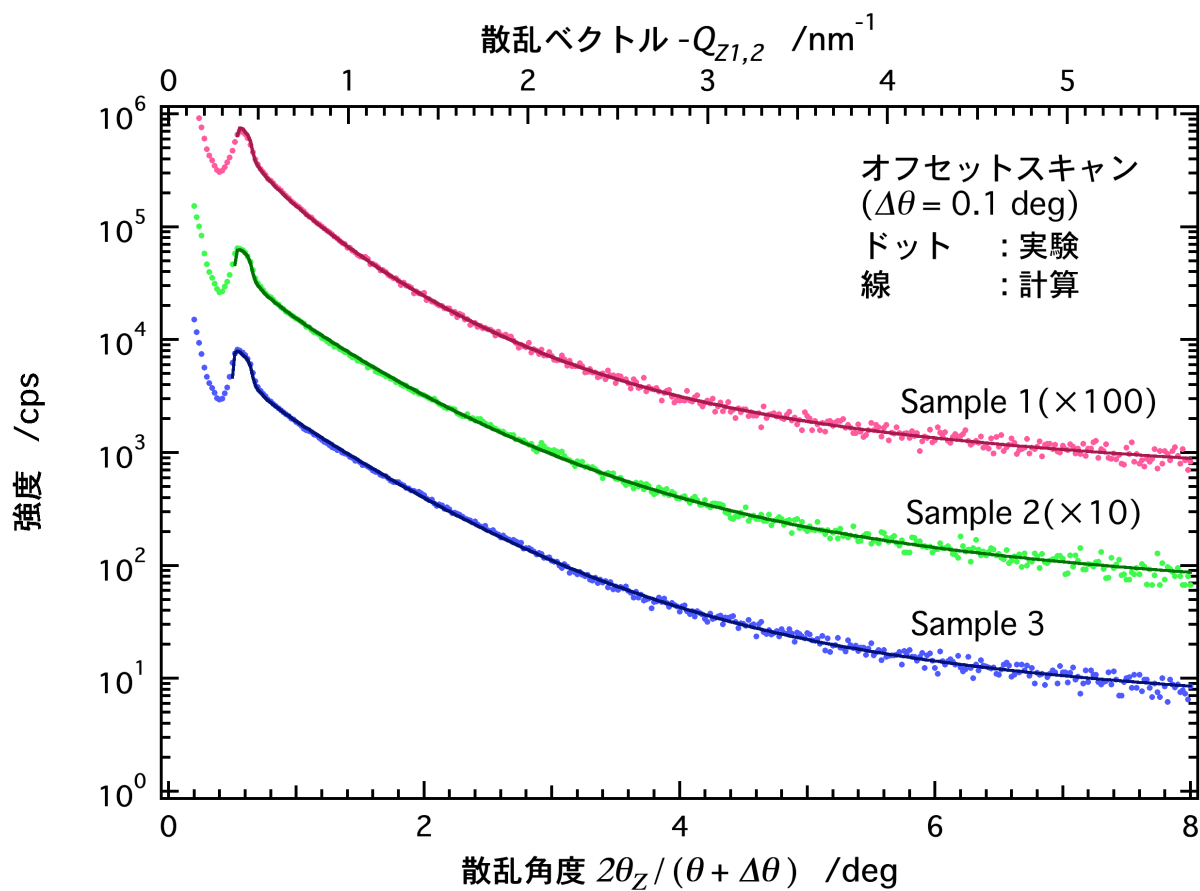


図 2.5 多孔質 MSQ 薄膜のオフセットスキャン型 GI-SAXS 測定と計算

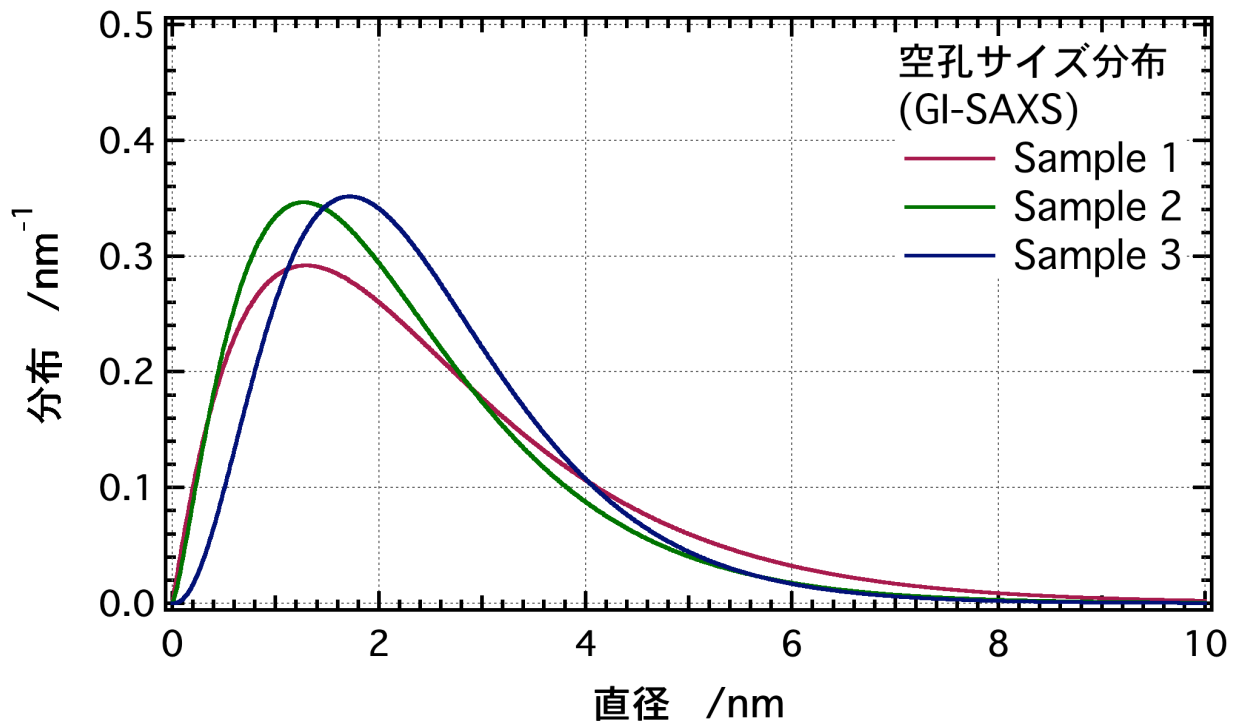


図 2.6 GI-SAXS による多孔質 MSQ 薄膜中の空孔サイズ分布

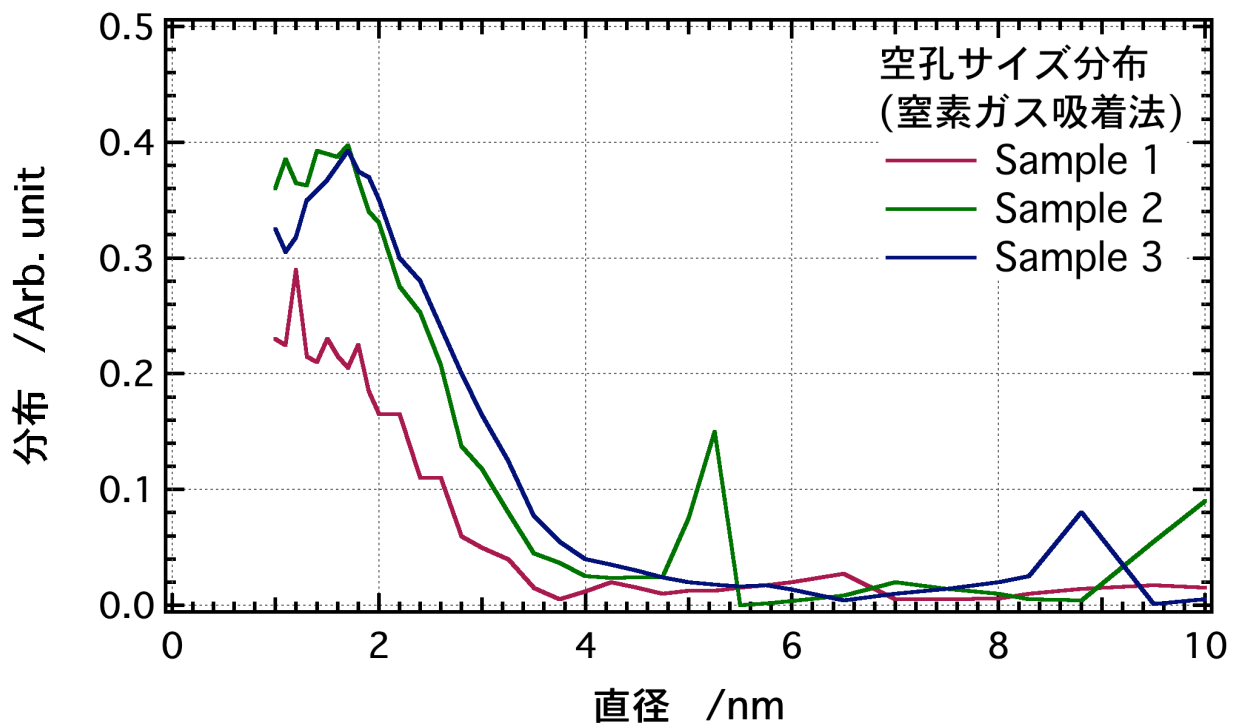


図 2.7 窒素ガス吸着法による多孔質 MSQ 薄膜中の空孔サイズ分布

GI-SAXS とガス吸着法は測定原理が全く異なるが、GI-SAXS によって得られた空孔サイズ分布はガス吸着法によって得られた空孔サイズ分布と比較的良く一致していることが分かった。空孔サイズ 1 nm 以下の分布に着目すると、ガス吸着法では、窒素ガス分子が分子サイズ以下の空孔に侵入できないため 1 nm 以下の空孔を評価できていない。一方、GI-SAXS は、 $2\theta_z$ を高角度まで測定することによって 1 nm 以下の微小な空孔に対しても検出感度を持つ。そのため、GI-SAXS は、ガス吸着法で検出できない 1 nm 以下の微小な空孔サイズ分布評価にも有効であると言える。

実験室系のラインフォーラス X 線発生装置とオフセットスキャン型 GI-SAXS を組み合わせることにより、成膜状態の試料に対して非破壊で薄膜中に埋もれたナノ空孔のサイズ分布を評価することができた。また、測定時間も 20 分程度と短時間測定を実現できた。

ここまで、多孔質 MSQ 薄膜中の空孔サイズ分布解析について議論した。(1.14) 式から分かるように、GI-SAXS では、空孔サイズ分布だけでなく、散乱強度を定量的に取り扱うことによって空孔率 p に関する情報を引き出すことができる。ただし、散乱強度を厳密に取り扱う上で、表面の乱れによる散乱を考慮する必要がある。また、表面の乱れによる散乱を取り扱うことにより、さらに精度良く空孔サイズ分布を解析できると期待できる。2.4 節から 2.7 節にかけて、本研究で開発した、表面の乱れによる散乱を考慮した GI-SAXS の解析法ならびに空孔率 p の算出法について議論する ³⁴⁻³⁹。

2.4 表面の乱れによる散乱を考慮した GI-SAXS 解析の開発

薄膜中の粒子や空孔サイズを精度良く解析するため、また、散乱強度を定量的に取り扱い散乱体の体積分率を算出する場合、表面の乱れによる散乱を取り扱う必要がある。2.4 節では表面の乱れによる散乱を考慮した詳細な解析について議論する。

2.4.1 ラフネス散乱

薄膜中に粒子や空孔による密度不均一が無く、また、薄膜表面・界面が無限に平坦かつ平滑であれば、鏡面反射のみが観測される。しかしながら、表面・界面には少なからず乱れ（凹凸や界面での密度不均一：これらを総称してラフネスと呼ぶ）が存在する。例えば、理想的な成膜法の一つである ALD(Atomic layer deposition)成長を用いたとしても表面法線方向に 0.2 nm 程度の原子レベルのラフネスが存在し、表面・界面から散漫散乱が生じる。

薄膜中の粒子・空孔などの密度不均一の散乱を扱う場合、粒子・空孔の占める体積分率が十分大きくても膜厚が小さくなるにしたがって散乱体の絶対量は減少し、それに比例して散乱強度も減少する。一方、表面・界面の乱れによるラフネス散乱は、散乱体が表面・界面にしか存在しないため散乱強度は膜厚に大きく依存しない。そのため、膜厚が小さくなるにしたがって、相対的にラフネス散乱の寄与が大きくなる。膜厚が十分に大きく粒子・空孔の絶対量が十分大きければ、ラフネス散乱を無視しても形状評価に大きな影響を与えないが、膜厚が小さくなるにしたがってラフネス散乱を考慮する必要がある。また、2.6 節で述べるが、粒子や空孔のサイズ分布だけでなく、散乱強度を定量的に扱い体積分率を算出するためには、たとえ膜厚が十分あったとしてもラフネス散乱を取り扱う必要がある。

2.4.2 粒子・空孔散乱とラフネス散乱の区別

オフセットスキャンは、ほぼ表面法線 Q_z 方向に対して測定を行い、また、このとき表面面内方向の散乱ベクトル (Q_x, Q_y) は極端に小さい。そのため、次のことが懸念される。

- (1) 多くの薄膜材料で、表面法線方向（膜厚方向）のラフネスの大きさは数オングストロームから数ナノメートル程度と、測定したいナノ空孔およびナノ粒子の大きさとほぼ等しい。そのため、散乱体のスケールがほぼ等しく、 Q_z 方向についてのみオフセットスキャンを行っても、粒子・空孔による散乱とラフネスによる散乱を区別することができない。

(2) 多くの薄膜材料で、表面面内方向のラフネスのスケールは数十ナノメートルから最大数マイクロメートルと非常に巨大である。表面面内の巨大なスケールのラフネス散乱は表面面内方向の散乱ベクトル (Q_x, Q_y) の極端に小さい領域に観測される。オフセットスキャンでは、 Q_z の小さい領域で極端に (Q_x, Q_y) が小さく、また、 Q_z が大きくなっても常に小さい (Q_x, Q_y) 成分が含まれ、表面面内方向の巨大なラフネスによって生じるラフネス散乱から逃れることができない。

これらの問題を解決する上で、粒子・空孔散乱とラフネスの散乱を区別するための実験・解析手法、また、ラフネス散乱の影響の小さい実験手法の検討が必要となる。その可能性として以下の二点を挙げる。

(1) 後述するが、ロックンクスキャンにラフネス散乱の情報が多く含まれる。そのため、ロックンクスキャンとオフセットスキャンを組み合わせた複数の実験データを解析することにより粒子・空孔散乱とラフネスの散乱を区別する。

(2) もう一つは、表面面内方向、特に Q_y 方向に対して測定を行う方法が考えられる。表面面内方向は、巨大なラフネスとナノメートルスケールの粒子・空孔で散乱体のスケールが極端に違うため、 Q_y が極端に小さい領域だけに観測されるラフネス散乱を無視しても、 Q_y の大きいところに観測されるナノメートルスケールの粒子・空孔散乱に大きな影響を与えない。ただし、ライン光源を用いた場合、表面面内 Q_y 方向にビーム幅が大きく広がるので、図 1.8 に示した二次元的にコリメートされた微小スポットかつ高輝度な X 線を用いる必要がある。

本節では、オフセットスキャンで評価してきた多孔質 MSQ 薄膜の解析の延長として、ロックンクスキャンとオフセットスキャンを組み合わせた解析、可能性 (1)について議論し、可能性 (2)については、第 3 章の磁性膜の評価に適用する。

2.4.3 ロッキングスキャンを組み合わせた粒子・空孔散乱とラフネス散乱の区別

ラフネス散乱は、表面だけでなく各界面で生じるが、薄膜内部で吸収の影響が少ない表面ラフネス散乱が最も顕著に観測される。そこで、表面ラフネス散乱に焦点を絞って、粒子・空孔散乱と表面ラフネス散乱の分離法について議論する。まず、簡単に薄膜中の粒子・空孔散乱と表面ラフネス散乱の違いを挙げる。

- (1) 薄膜中の粒子・空孔散乱は、散乱体が薄膜内部に存在するため、散乱強度は薄膜内部の X 線電場強度に依存し、X 線入射角度 θ が全反射臨界角度 θ_c 以上にならないと散乱を観測することができない。また、薄膜の屈折率は表面真空側の屈折率 1 より小さいため、薄膜内部で生じた散乱は全反射臨界角度以下で表面から出射することはできない。
- (2) 表面ラフネス散乱は散乱体が表面にあるため、散乱強度は表面における X 線電場強度に依存し、X 線入射角度が全反射臨界角度以下でも散乱を観測することができる。また、表面で生じた散乱は、全反射臨界角度以下で表面から出射することができる。

したがって、検出器の回転角 $2\theta_z$ を任意の角度に固定してロッキングスキャンを行い、X 線入射角度および出射角度が全反射臨界角度以下の領域に着目すれば、ほぼ表面ラフネス散乱の情報だけを抽出することができる。ロッキングスキャンにおける、薄膜内部の X 線電場強度（薄膜中にランダムに存在しているとして膜厚で積分した X 線電場強度）および表面の X 線電場強度の比較を図 2.8 に示す。このとき、膜構造をシリコン基板上の単層膜（多孔質 SiO_2 膜、密度 1.0 g/cm^3 、膜厚 400 nm ）とした。

また、ロッキングスキャンにおける表面ラフネス散乱と薄膜内部の空孔散乱の寄与を図解したものを図 2.9 から図 2.12 に示す。を図 2.9 から図 2.12 で橙色を表面ラフネス散乱、緑色を薄膜内部の空孔散乱、ピンク色を鏡面反射として示している。

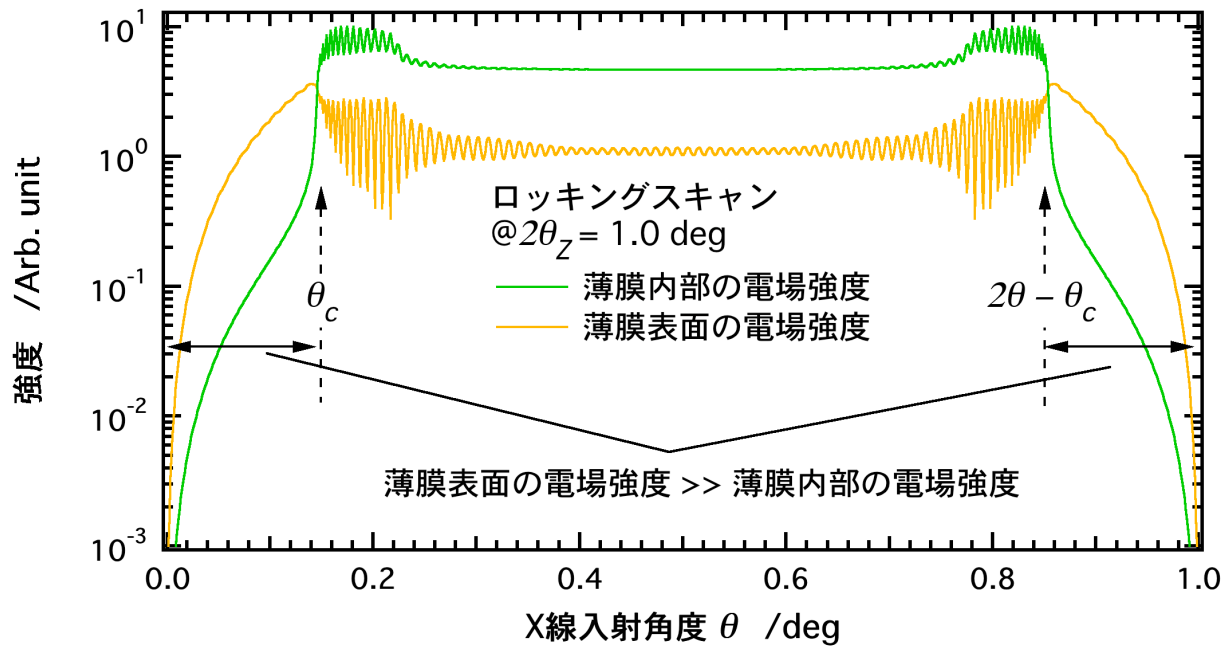


図 2.8 薄膜表面の X 線電場強度と薄膜内部の X 線電場強度

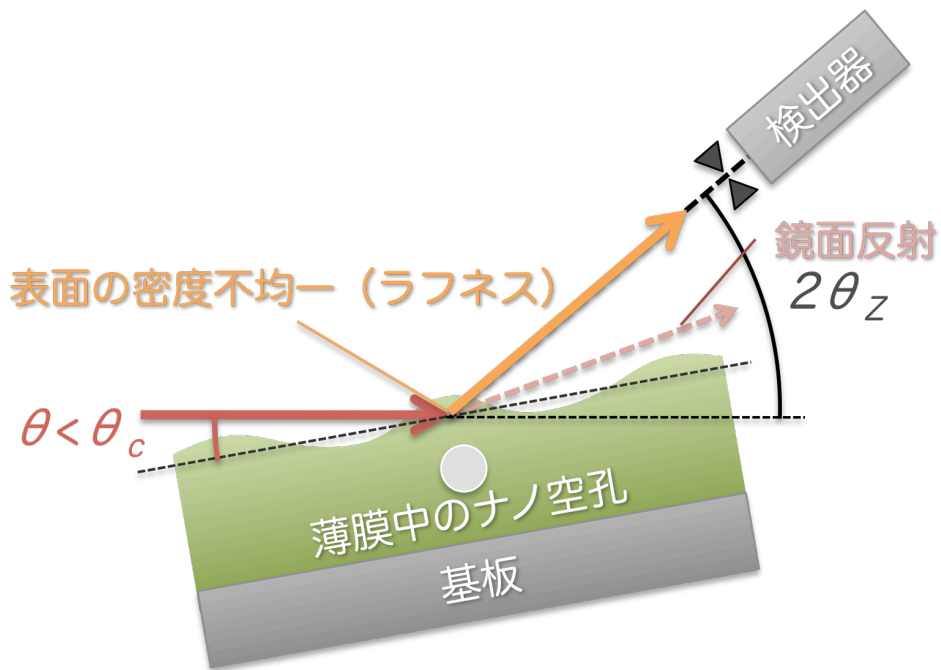


図 2.9 ロッキングスキャンにおけるラフネス散乱と薄膜内部の散乱 (1)
 $\theta < \theta_c$: 入射角度が全反射臨界角度以下だと、薄膜内部に X 線が侵入しない。そのため、ほぼ表面ラフネス散乱のみを観測する。図 2.8 の入射角度 0° から 0.15° に対応する。

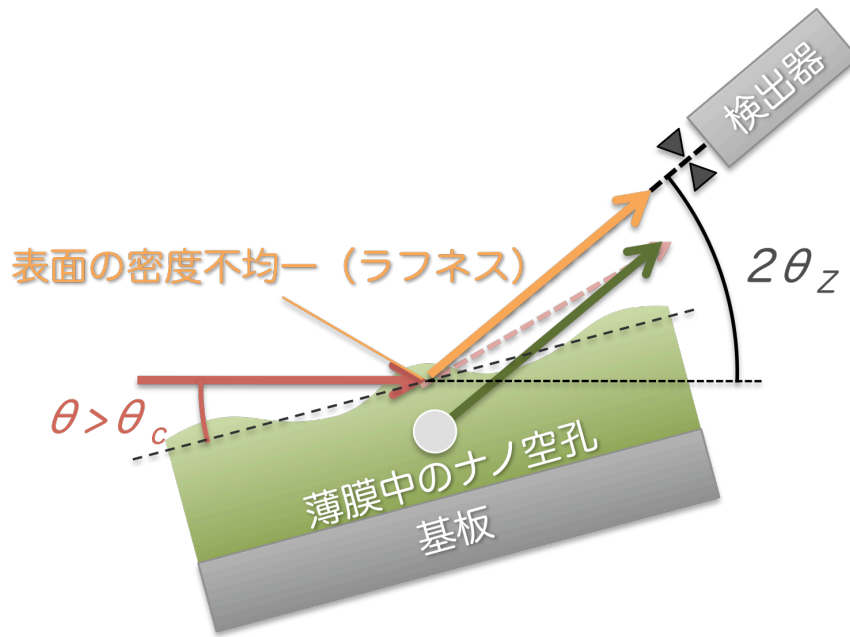


図 2.10 ロッキングスキャンにおけるラフネス散乱と薄膜内部の散乱 (2)
 $\theta > \theta_c$: 入射角度が全反射臨界角度以上になると、薄膜内部に X 線が侵入しはじめ、薄膜内部からの空孔散乱が急激に増加しはじめる。図 2.8 の入射角度 0.15° から 0.50° に対応する。

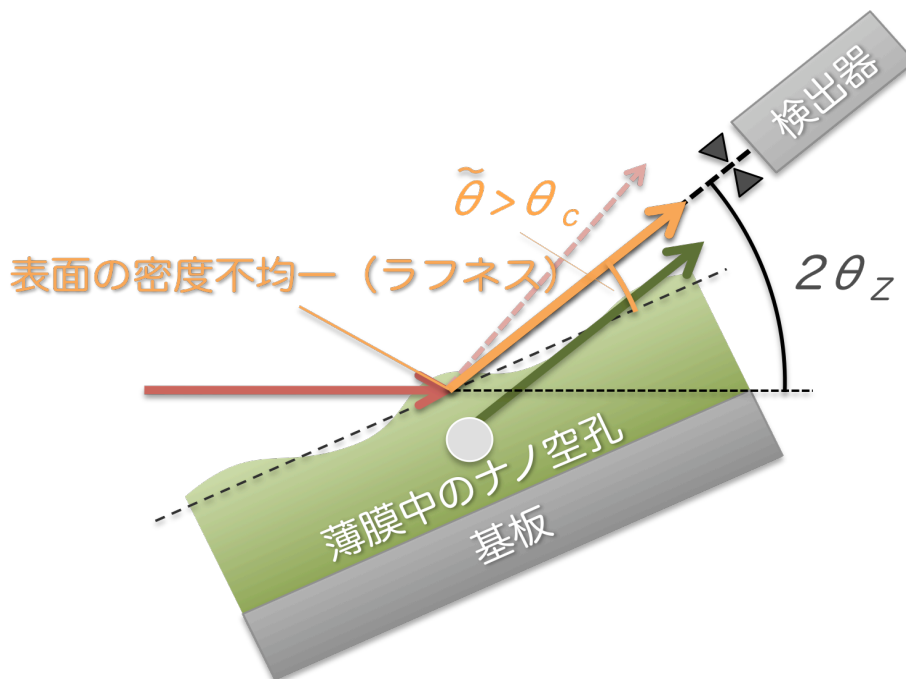


図 2.11 ロッキングスキャンにおけるラフネス散乱と薄膜内部の散乱の (3)
 $\tilde{\theta} > \theta_c$: 薄膜内部で生じた空孔散乱は、全反射臨界角度以上の角度で表面から出射することができる。そのため、依然として強い空孔散乱を観測することができる。図 2.8 の入射角度 0.50° から 0.85° に対応する。

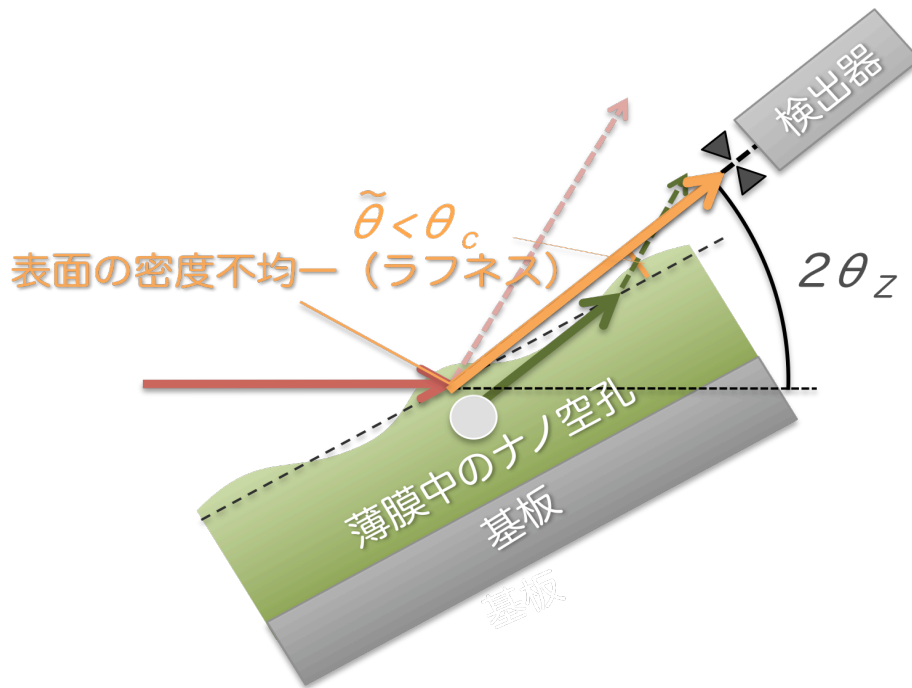


図 2.12 ロッキングスキャンにおけるラフネス散乱と薄膜内部の散乱 (4)
 $\tilde{\theta} < \theta_c$: X 線の波長に対する物質の屈折率が 1 より小さいため、薄膜内部で生じた空孔散乱は、全反射臨界角度以下で表面から出射することはできない。そのため、出射角度が全反射臨界角度以下になると空孔散乱はほぼ観測されず、ラフネス散乱が支配的となる。図 2.8 の入射角度 0.85° から 1.00° に対応する。

図 2.8 を見ると分かるように、X 線入射角度および出射角度が全反射臨界角度以下の領域では、表面における X 線電場強度が薄膜内部の X 線電場強度に対して極めて大きい。一方、X 線入射角度および出射角度が全反射臨界角度より大きくなると急激に薄膜内部の X 線電場強度が大きくなる。このことから、X 線入射角度および出射角度が全反射臨界角度以下の散乱プロファイルに着目することによって、ラフネス散乱の寄与を知ることができる。ただし、ただ一つのロックンクスキャンだけで表面ラフネス散乱の $Q_z (2\theta_z)$ 依存性を知ることができないので、複数の $Q_z (2\theta_z)$ に対してロックンクスキャンを行う必要がある。

図 2.8 中のロックンクスキャンで、膜厚に対応した振動が観測されている。表面における X 線電場強度の振動振幅は薄膜内部の X 線電場強度の振動振幅より大きい。これは、薄膜内部の計算では、薄膜中の散乱体がランダムであることを想

定し，四つの散乱過程がそれぞれ干渉しないこと，また，深さ方向に膜厚で積分していることが原因で振動振幅が小さい．一方，表面における計算では，散乱体が表面のみに存在するので四つの散乱過程がそれぞれ干渉しあうこと，また，ラフネスは表面界面のみにしか存在しないため深さ方向の積分がないことが原因で振動振幅が大きい．振動構造を観測するに十分な光学系分解能があれば，振動振幅の大きさからラフネス散乱と空孔散乱を区別することも可能である．本研究では，表面ラフネス形状を厳密に解くことが目的でなく，表面ラフネス散乱の寄与を推定することによって，より正確に粒子・空孔サイズ分布解析し，また，粒子・空孔散乱の散乱強度を定量化することが目的である．そこで，ここではラフネス散乱について簡単に触れる程度とする．

2.4.4 ラフネス散乱の散乱理論

ラフネス散乱も粒子・空孔散乱と同様，薄膜内部の多重反射を基底状態とした DWBA 法で散乱を記述する．今，薄膜表面に散乱ポテンシャル $V_r = k_0^2(1 - n_1^2)$ のラフネスがあった場合の表面の乱れによる散乱の様子を図 2.13 に示す．

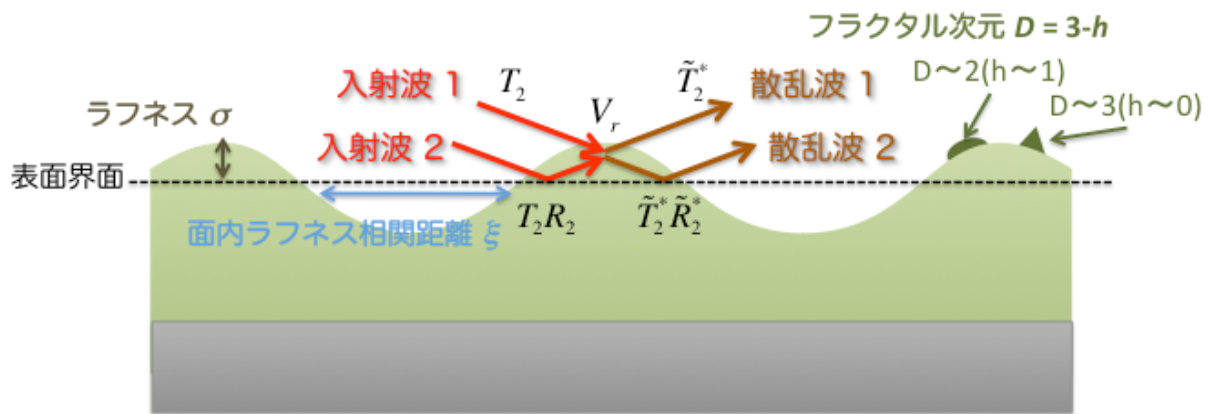


図 2.13 薄膜表面における表面の乱れによる散乱（ラフネス散乱）の様子

ラフネス散乱の特徴として，ラフネスが表面にしか存在しないため，粒子・空孔散乱と異なり，四つの散乱過程の干渉を扱う必要がある．つまり，微分散乱断面積は，各散乱過程の散乱振幅の和の絶対値の二乗を計算する必要がある．さらに，繰り返し周期多層膜のように，上下の界面でラフネス形状に相関がある場合

は、上下界面間の干渉も取り扱う必要がある¹³。ここでは上下界面間の相関については議論しない。

表面から (\mathbf{X}, Z) における入射波と散乱波は、それぞれ (2.1) 式と (2.2) 式で与えられる。

$$\psi(\theta, \mathbf{X}, Z) = T_2 \left(e^{ik_0 \alpha_2 Z} + R_2 e^{-ik_0 \alpha_2 Z} \right) e^{ik_0 \cdot \mathbf{X}} \quad (2.1)$$

$$\tilde{\psi}(\tilde{\theta}, \mathbf{X}, Z) = \tilde{T}_2 \left(e^{-ik_0 \alpha_2^* Z} + \tilde{R}_2 e^{ik_0 \alpha_2^* Z} \right) e^{ik_0 \cdot \mathbf{X}} \quad (2.2)$$

入射波と散乱波、また散乱ポテンシャル V_r による表面ラフネス散乱の散乱強度は以下の式で与えられる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{1}{4\pi} \langle \tilde{\psi} | V_r | \psi \rangle \right|^2 = \left| \frac{k_0^2 (1 - n_1^2) T_2 \tilde{T}_2}{4\pi} \left[F_r(\mathbf{Q}_{1,Z}, \mathbf{Q}_X) + R_2 F_r(\mathbf{Q}_{2,Z}, \mathbf{Q}_X) \right. \right. \quad (2.3)$$

$$\left. \left. + \tilde{R}_2 F_r(\mathbf{Q}_{3,Z}, \mathbf{Q}_X) + R_2 \tilde{R}_2 F_r(\mathbf{Q}_{4,Z}, \mathbf{Q}_X) \right] \right|^2$$

ここで F_r は、ラフネスの形状因子である。図 2.13 では、表面面内方向のラフネスが周期的に描かれているが、実際のラフネスの形状は不定形であるため、形状因子 F_r の項は相関関数で記述される。図 2.13 のように、表面法線方向のラフネスを σ 、表面面内方向の相関距離を ξ 、表面の局所的な形状パラメータを h (二次元的な滑らかな形状なら $h=1$ 、三次元的なジャギーな形状なら $h=0$) としたとき、形状因子 F_r のクロスタームは (2.4) 式で与えられる¹⁰。ここで、積分項に含まれる “-1” は鏡面反射成分を差し引いたものである。

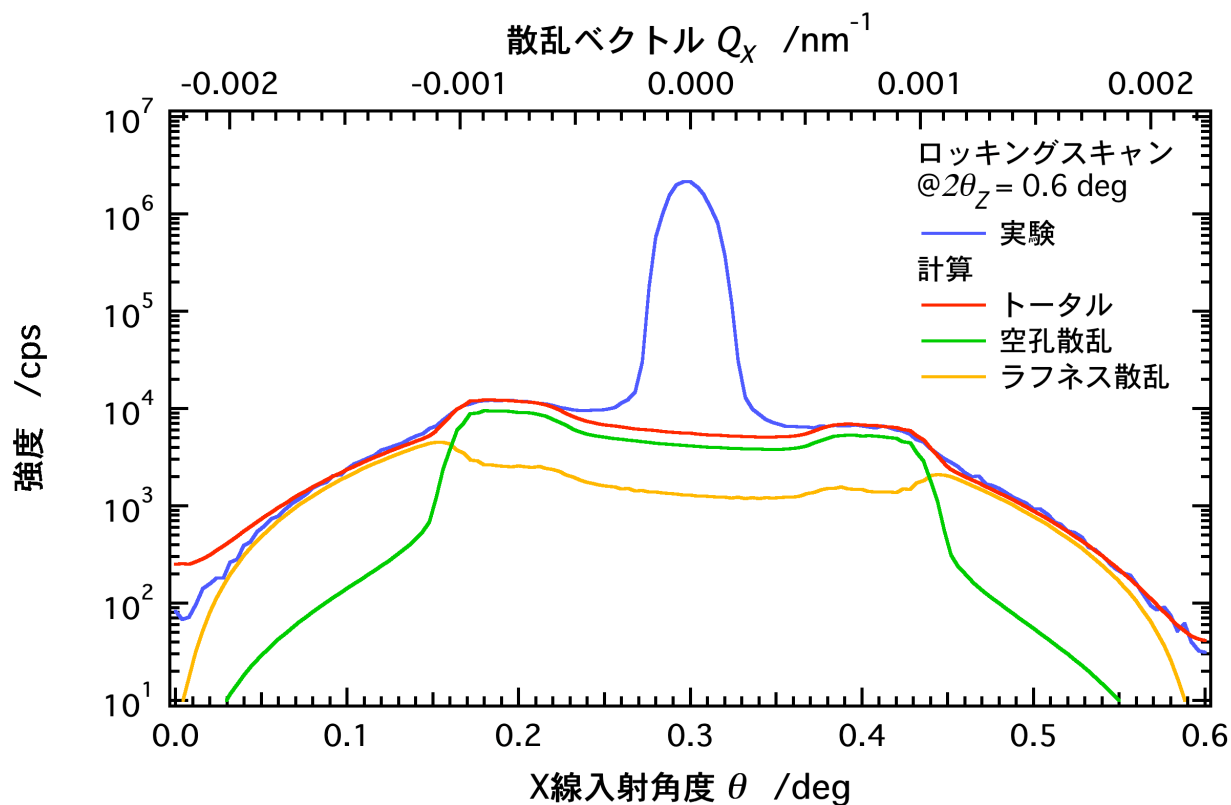
$$F_r(\mathbf{Q}_{1,Z}, \mathbf{Q}_X) F_r^*(\mathbf{Q}_{2,Z}, \mathbf{Q}_X) = \frac{e^{-\frac{1}{2}\sigma^2(Q_{1,Z}^2 + Q_{2,Z}^2)}}{Q_{1,Z} Q_{2,Z}} \int_{Surface} e^{-i\mathbf{Q}_X \cdot \mathbf{X}} \left(e^{Q_{1,Z} Q_{2,Z} C(\mathbf{Q}_X; \sigma, \xi, h)} - 1 \right) dS \quad (2.4)$$

$$C(\mathbf{Q}_X; \sigma, \xi, h) = \sigma^2 e^{-\left(\frac{|\mathbf{Q}_X|}{\xi}\right)^{2h}}$$

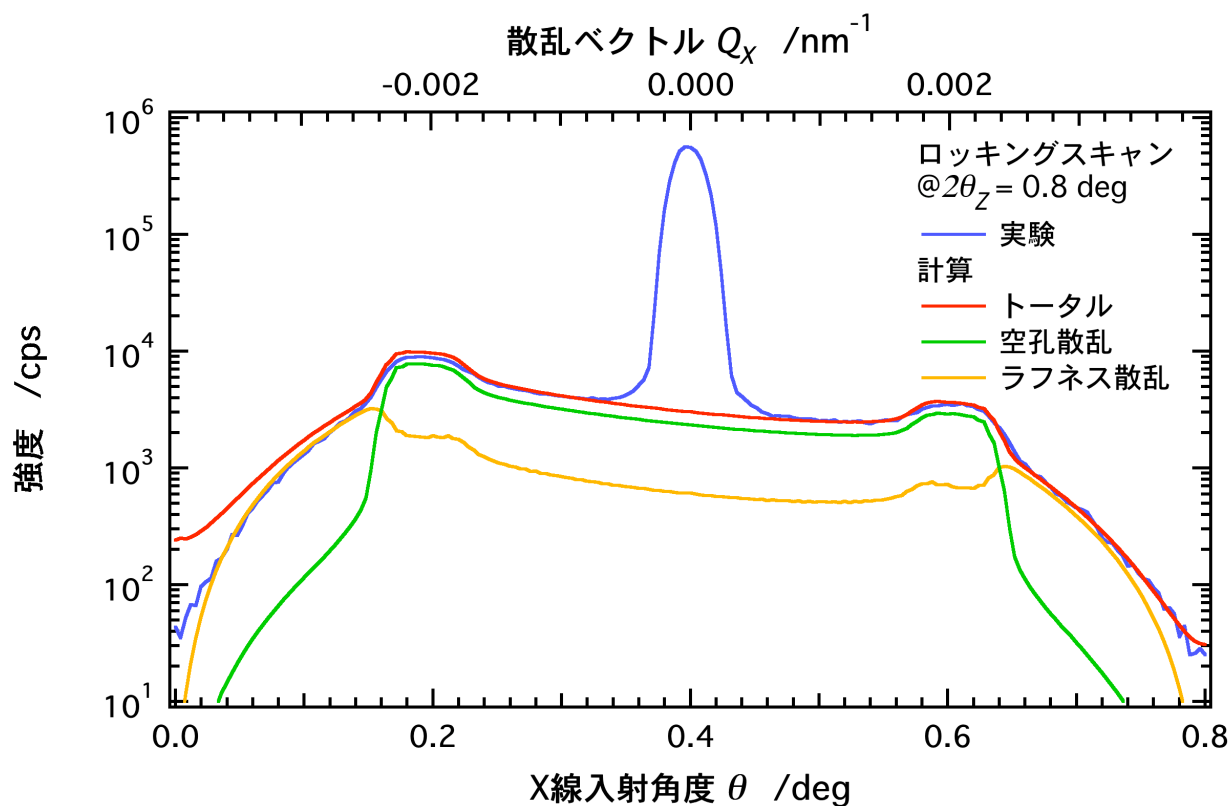
2.5 表面ラフネス散乱を考慮した多孔質 MSQ 薄膜の GI-SAXS 解析

本研究では、多孔質 MSQ 膜に対して、五つのロッキングスキャン ($2\theta = 0.6^\circ, 0.8^\circ, 1.0^\circ, 1.2^\circ, 1.5^\circ$) と一つのオフセットスキャン ($\Delta\theta = 0.1^\circ$) の測定を行い、表面ラフネス散乱を考慮した空孔サイズ分布解析を行った。

各試料に対するロッキングスキャンおよびオフセットスキャンの実験結果と計算結果を図 2.14 の(a)~(e)、図 2.15 の(a)~(e)、図 2.16 の(a)~(e)に示す。

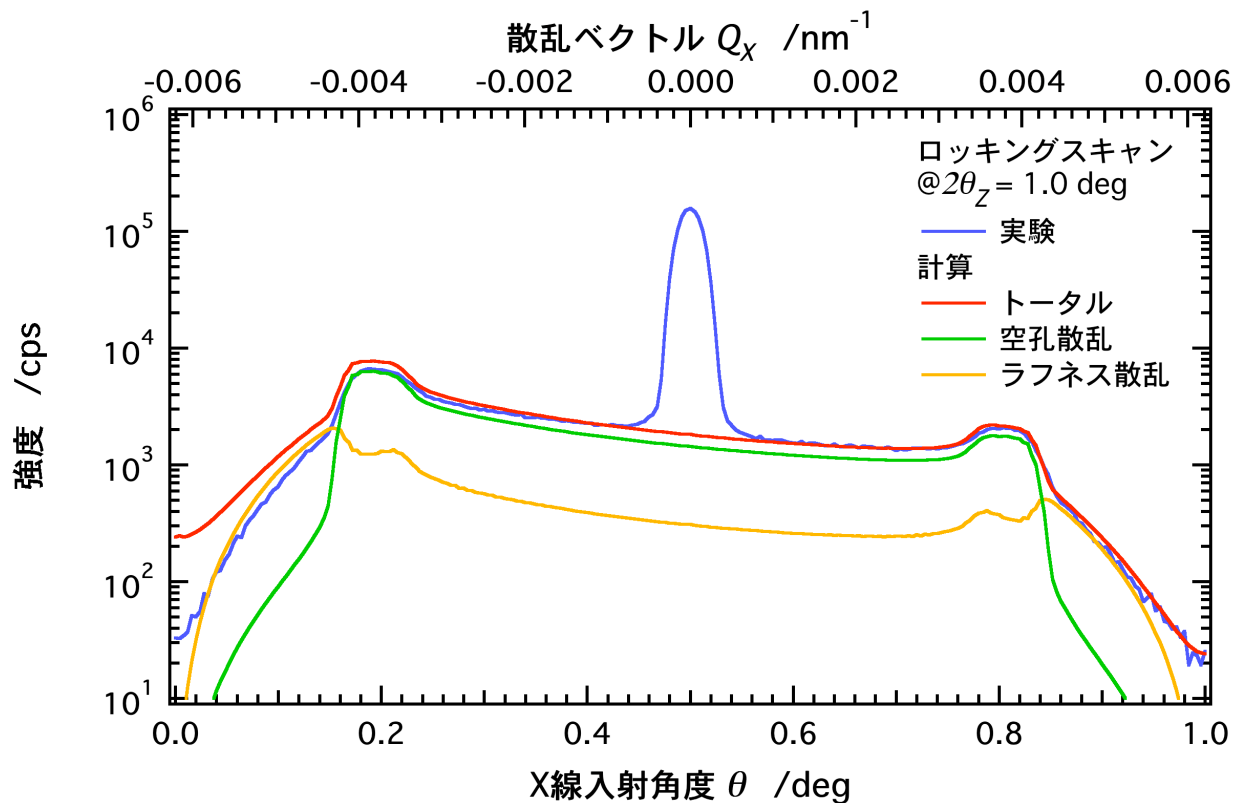


(a) ロックンクスキャン (@ $2\theta_z = 0.6^\circ$)

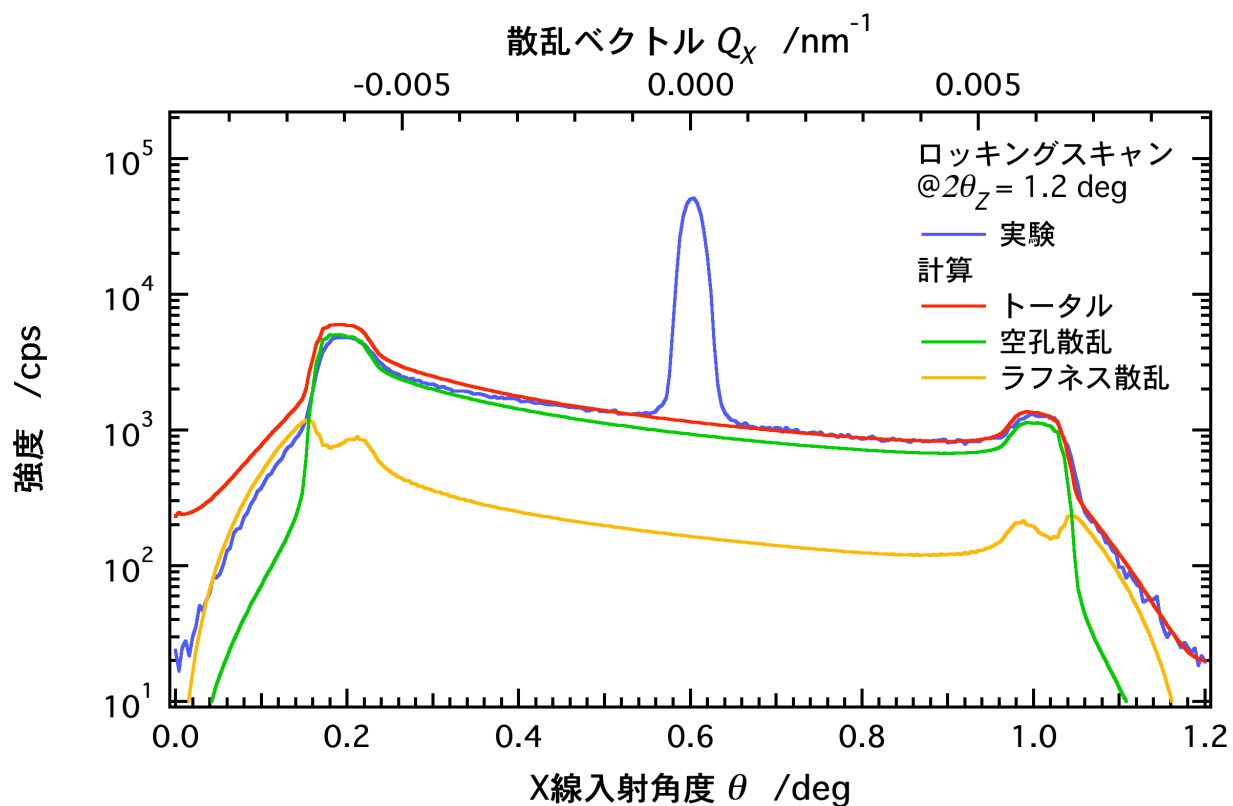


(b) ロックンクスキャン (@ $2\theta_z = 0.8^\circ$)

図 2.14 ラフネス散乱を考慮した MSQ 薄膜 (Sample 1) の実験と計算

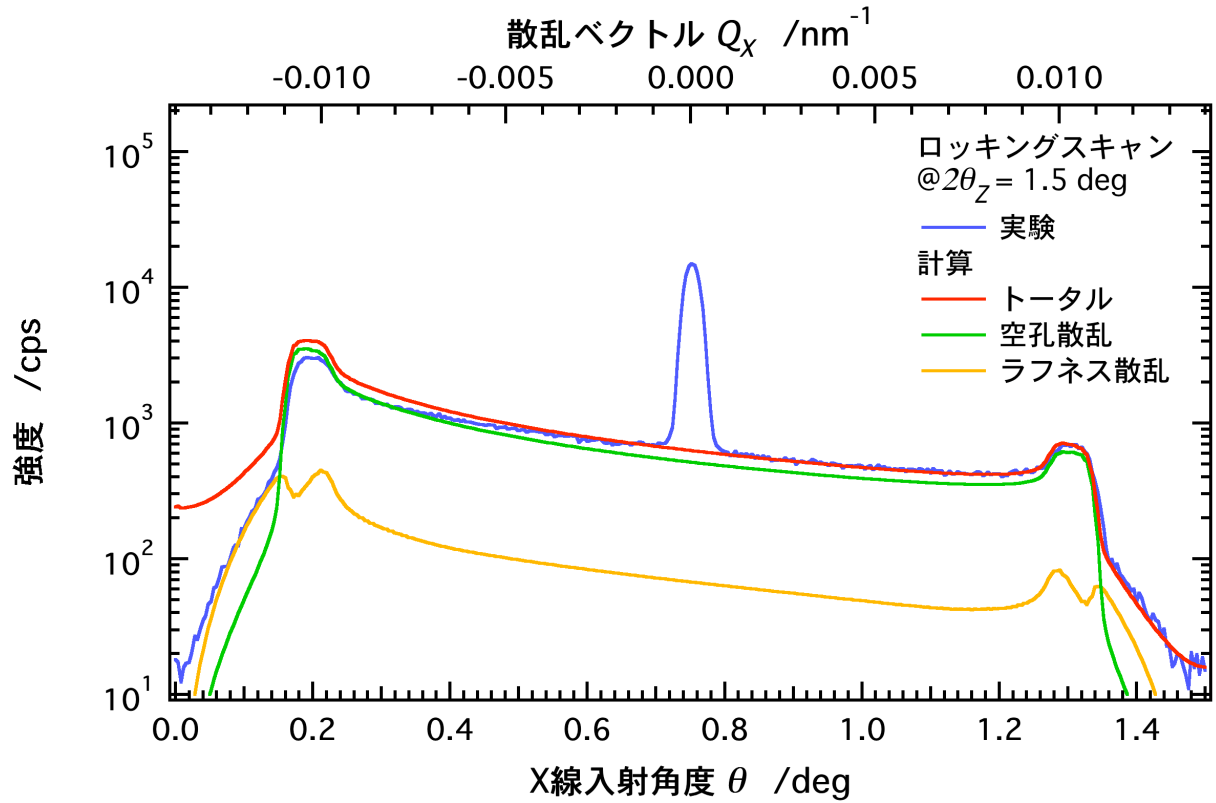


(c) ロッキングスキャン (@ $2\theta_z = 1.0^\circ$)

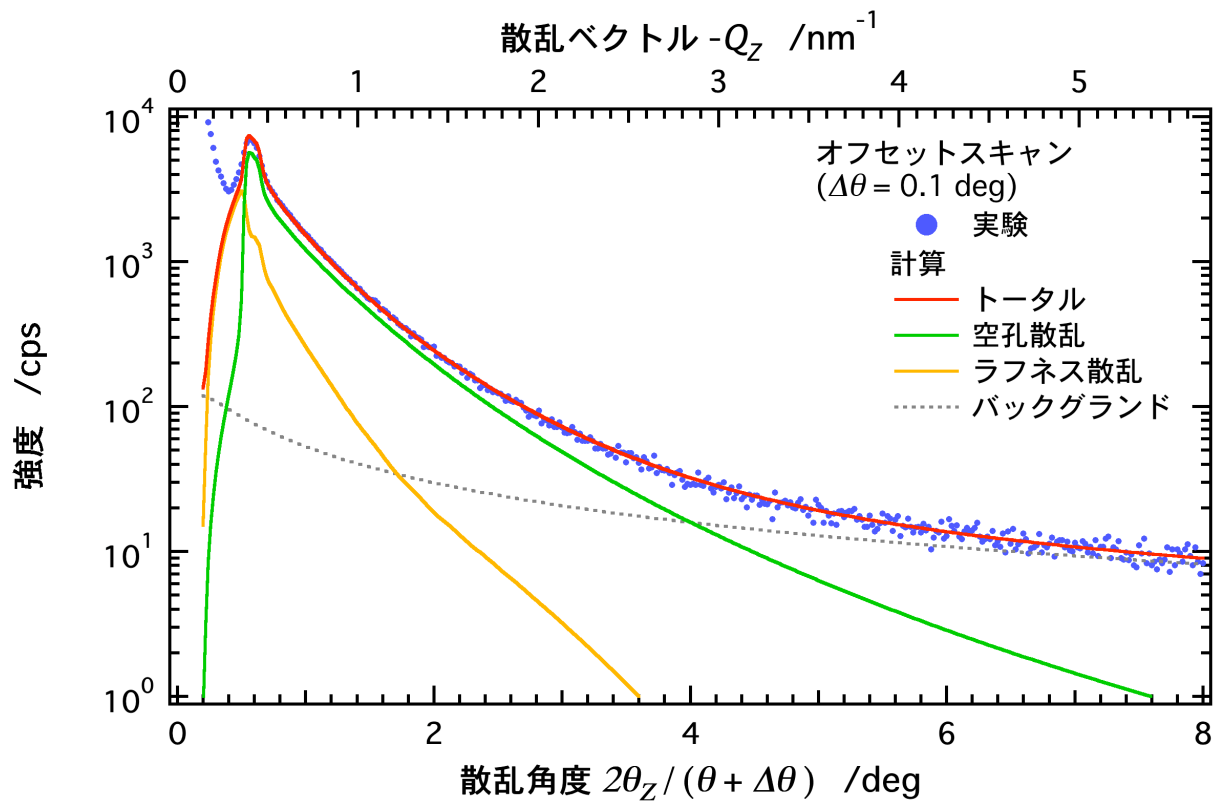


(d) ロッキングスキャン (@ $2\theta_z = 1.2^\circ$)

図 2.14 ラフネス散乱を考慮した MSQ 薄膜 (Sample 1) の実験と計算

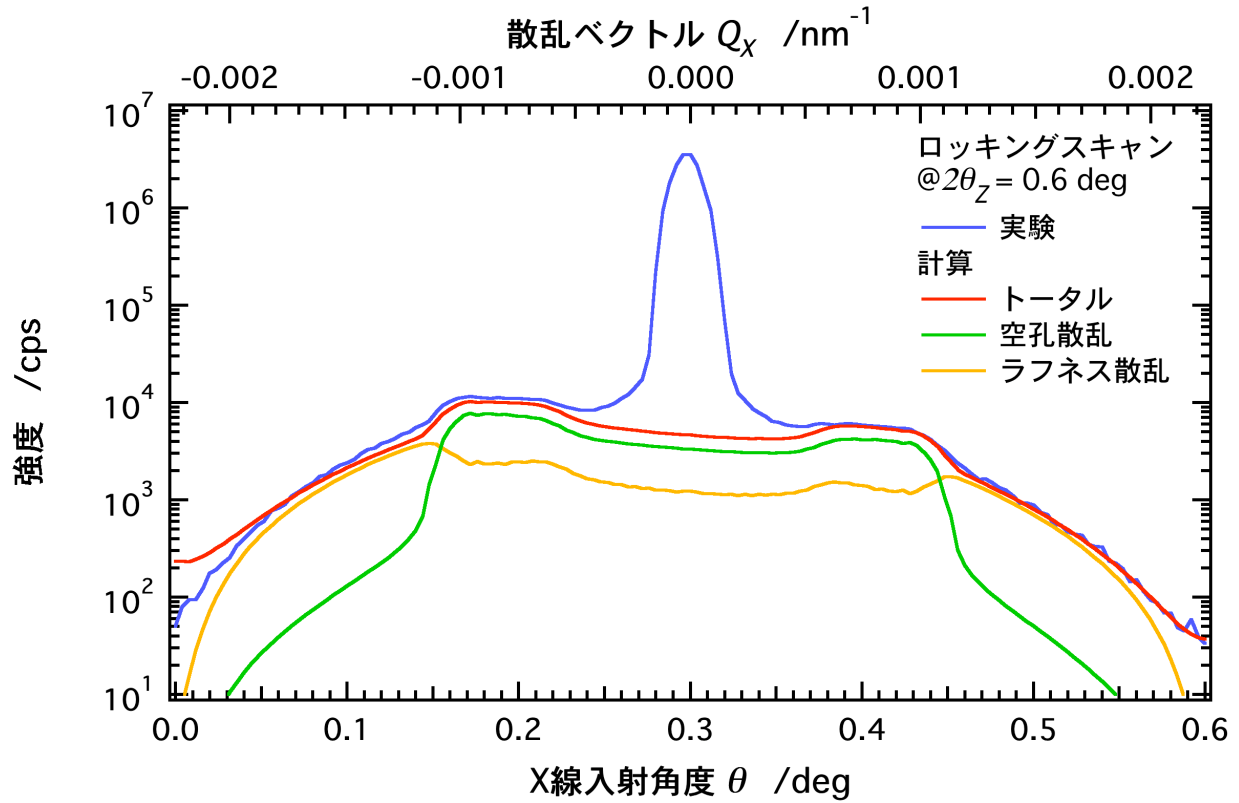


(e) ロッキングスキャン (@ $2\theta_z = 1.5^\circ$)

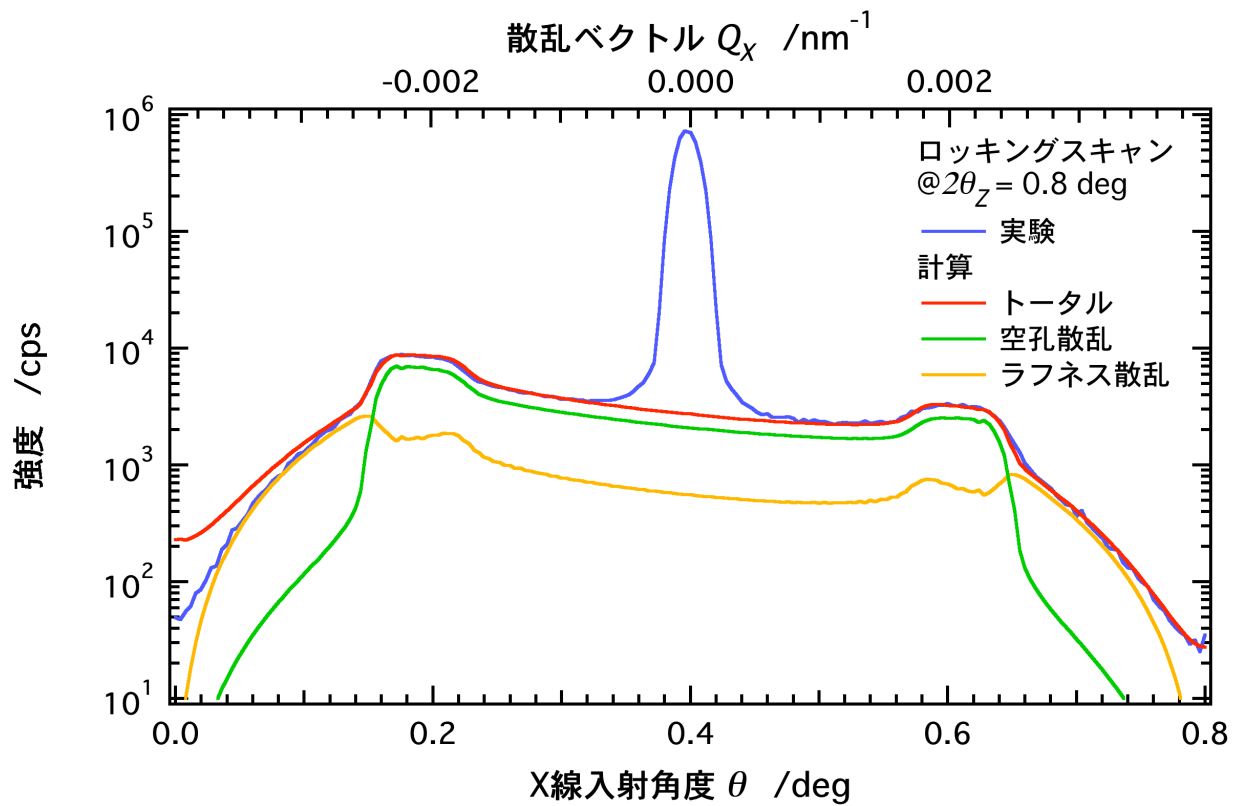


(f) オフセットスキャン ($\Delta\theta = 0.1^\circ$)

図 2.14 ラフネス散乱を考慮した MSQ 薄膜 (Sample 1) の実験と計算

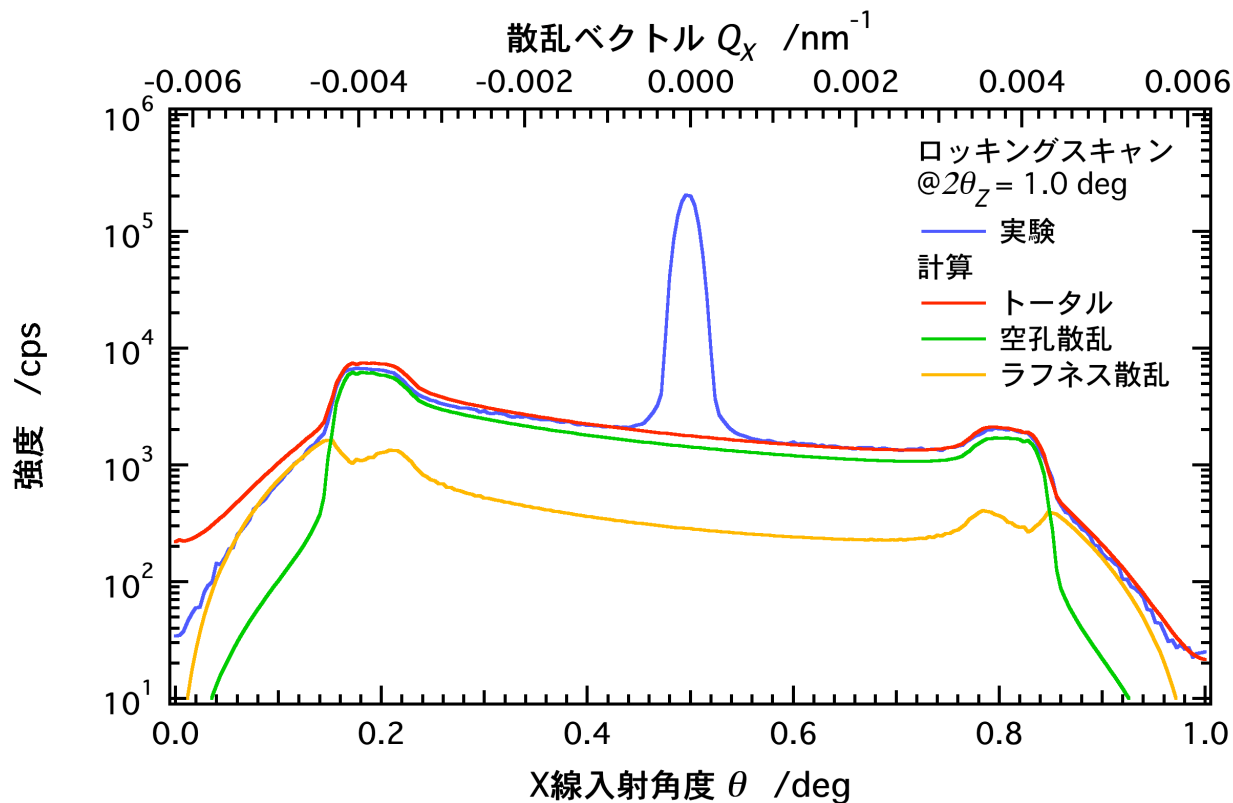


(a) ロックンクスキャン (@ $2\theta_z = 0.6^\circ$)

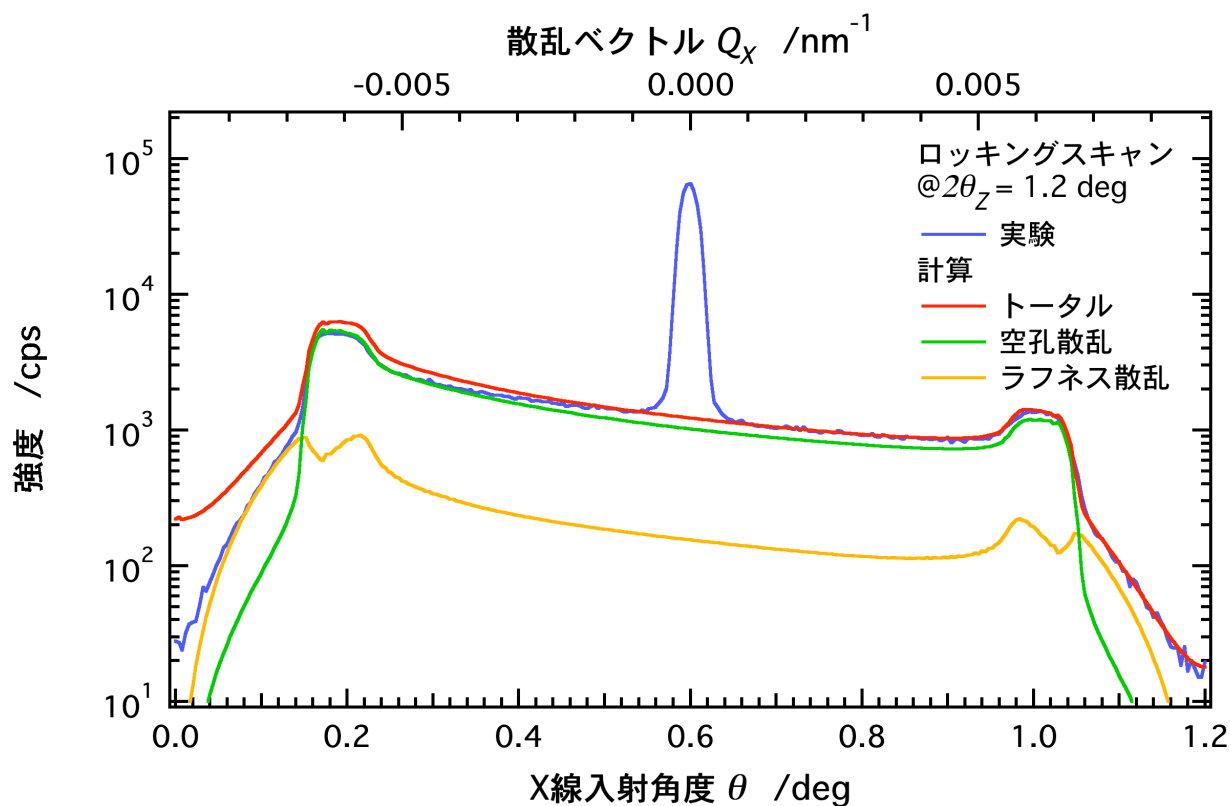


(b) ロックンクスキャン (@ $2\theta_z = 0.8^\circ$)

図 2.15 ラフネス散乱を考慮した MSQ 薄膜 (Sample 2) の実験と計算

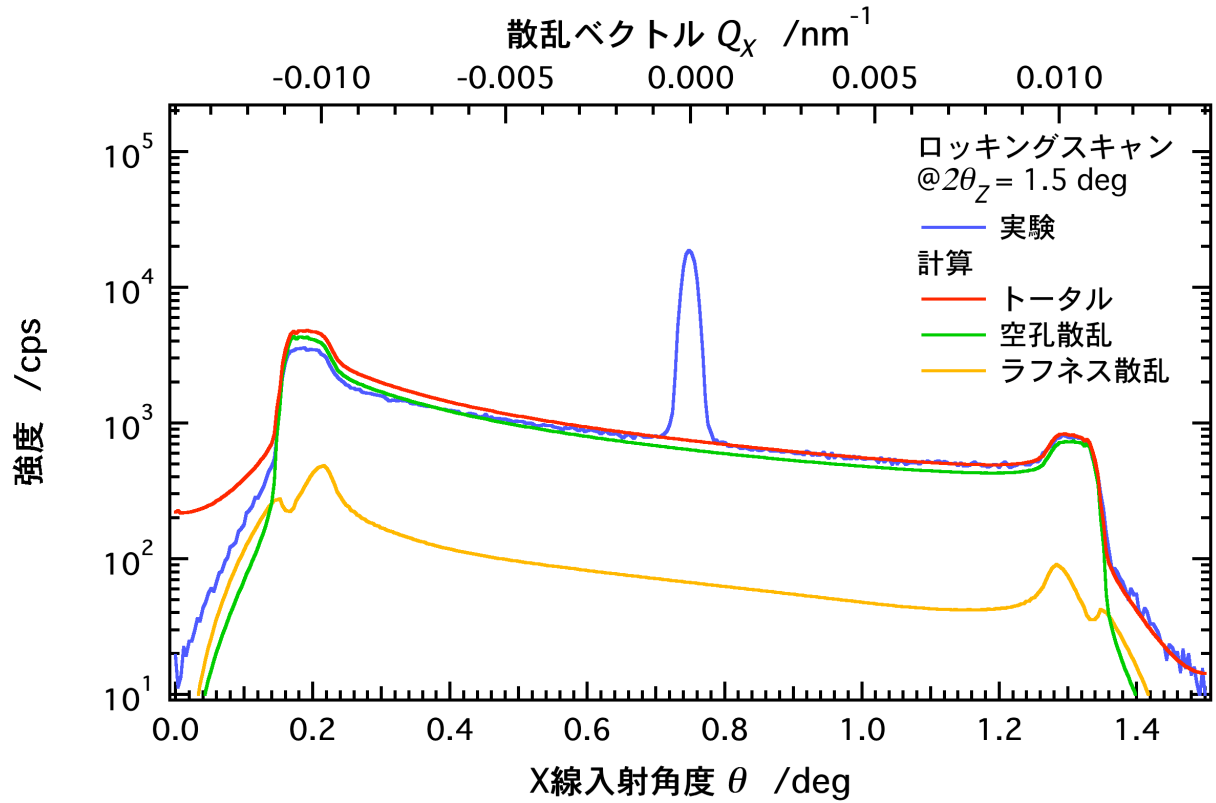


(c) ロッキングスキャン (@ $2\theta_z = 1.0^\circ$)

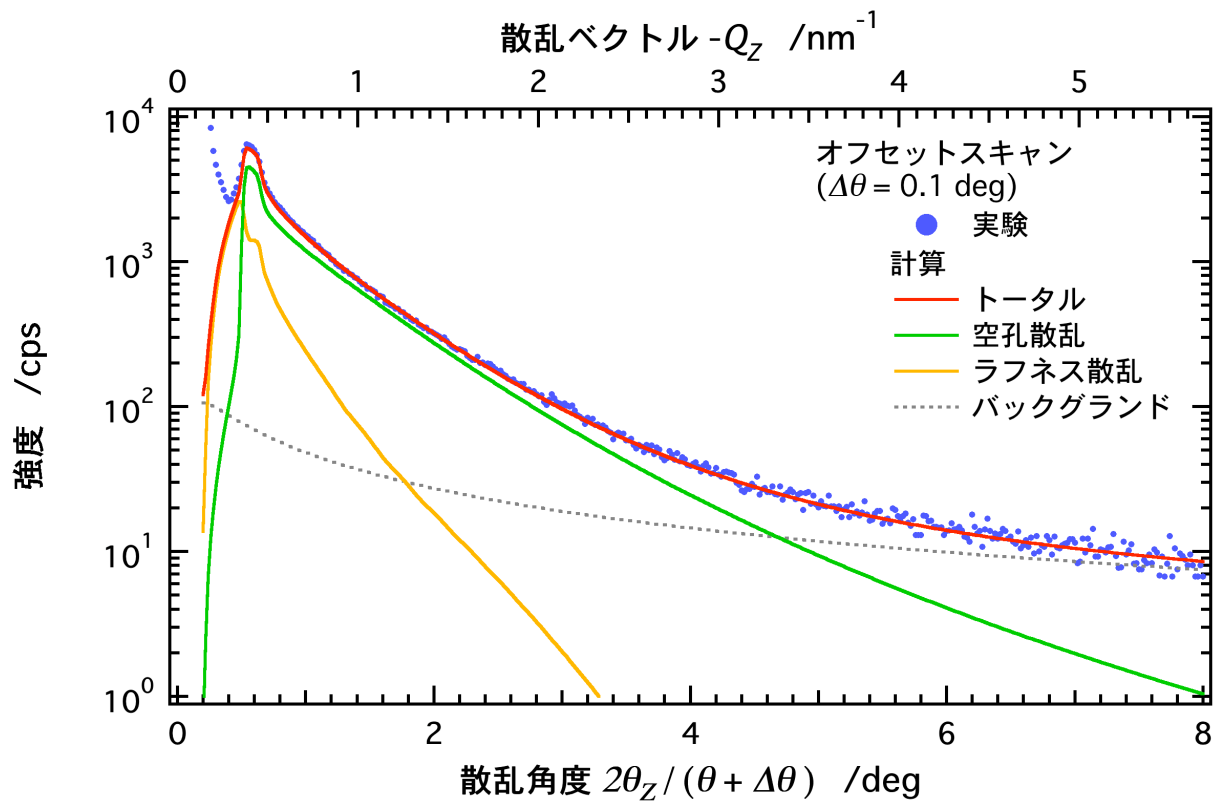


(d) ロッキングスキャン (@ $2\theta_z = 1.2^\circ$)

図 2.15 ラフネス散乱を考慮した MSQ 薄膜 (Sample 2) の実験と計算

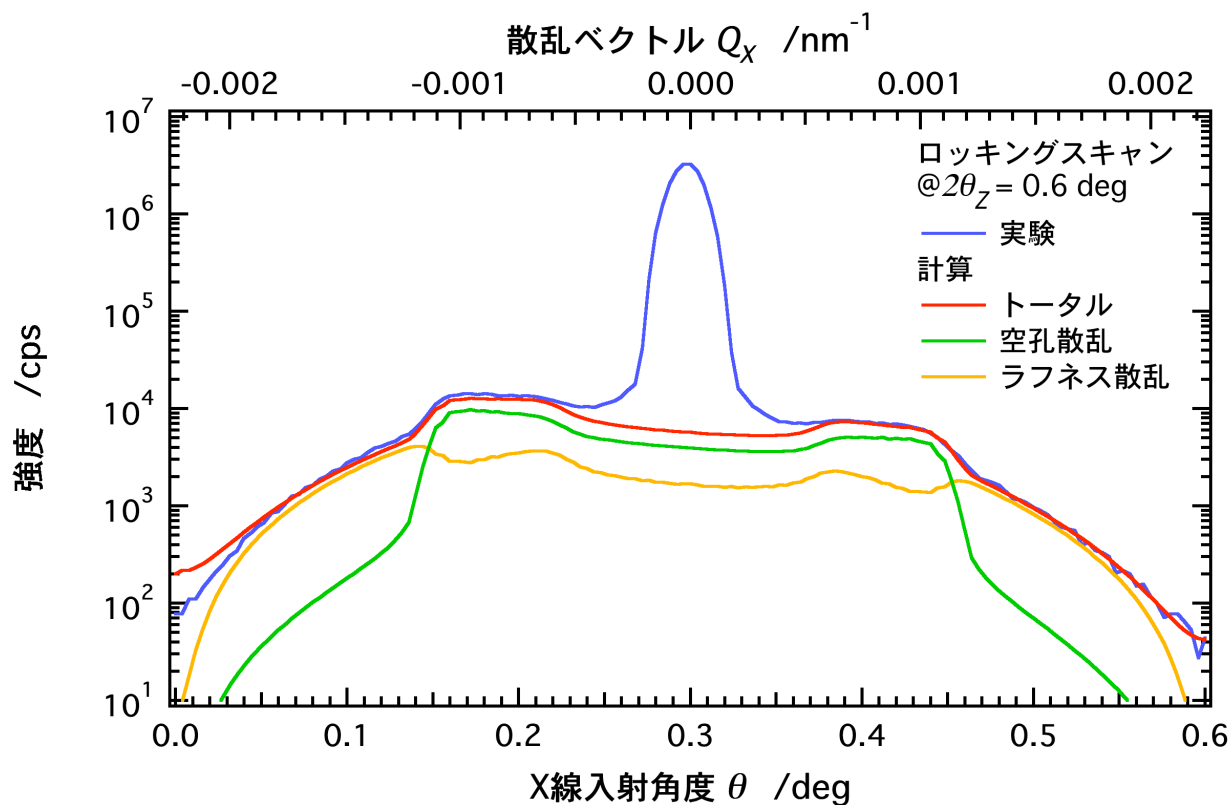


(e) ロッキングスキャン ($@2\theta_z = 1.5^\circ$)

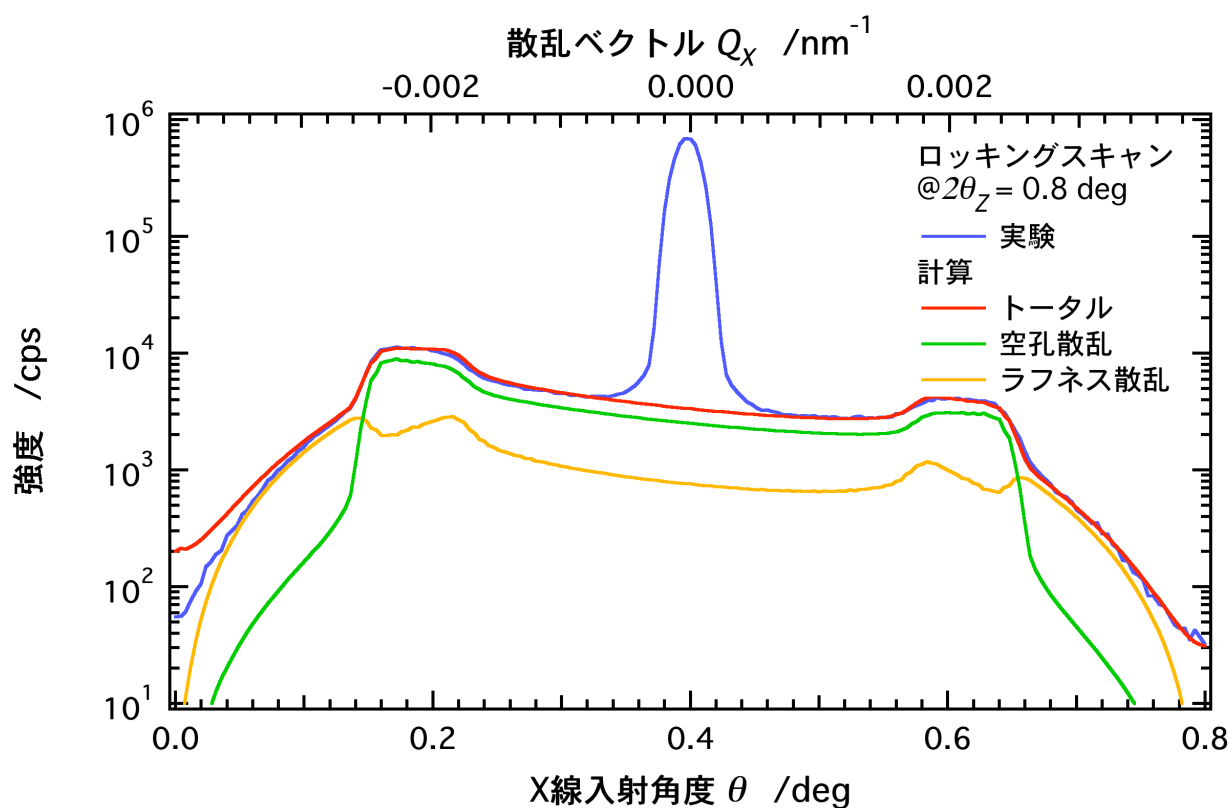


(f) オフセットスキャン ($\Delta\theta = 0.1^\circ$)

図 2.15 ラフネス散乱を考慮した MSQ 薄膜 (Sample 2) の実験と計算

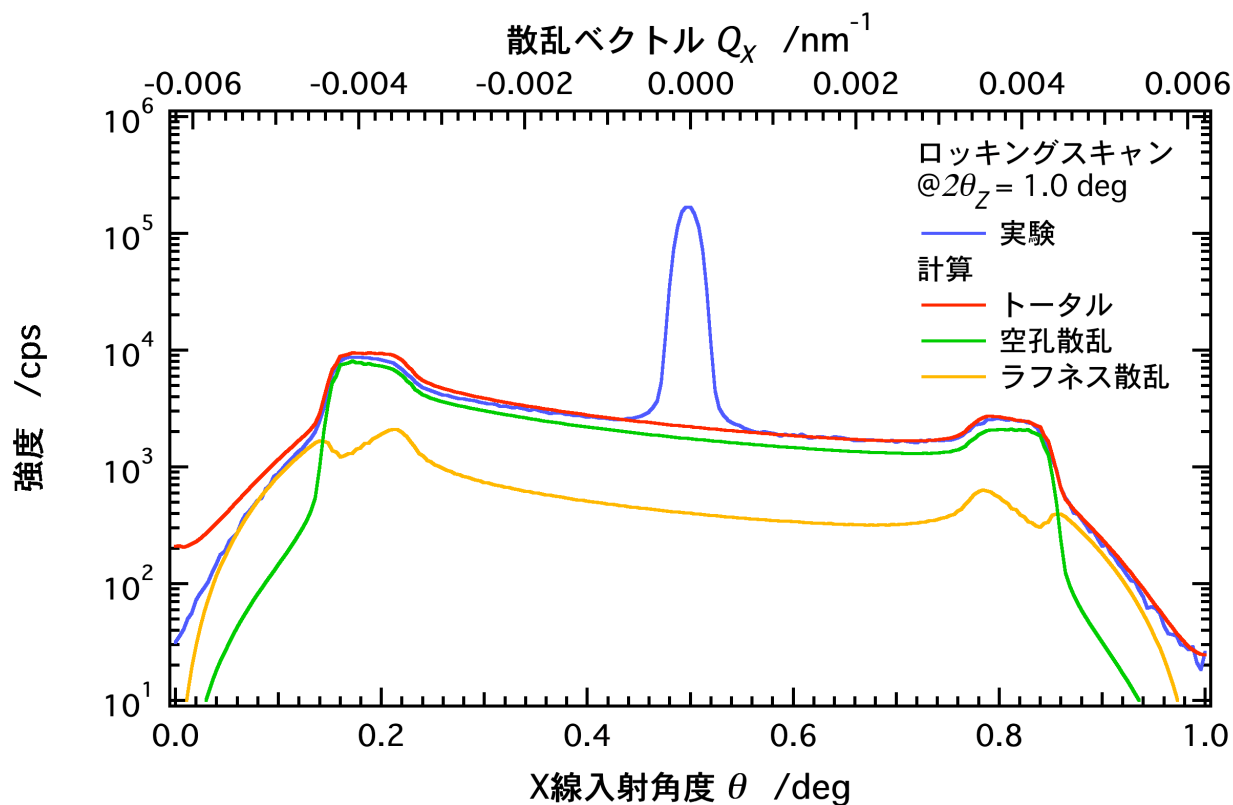


(a) ロックンクスキャン (@ $2\theta_z = 0.6^\circ$)

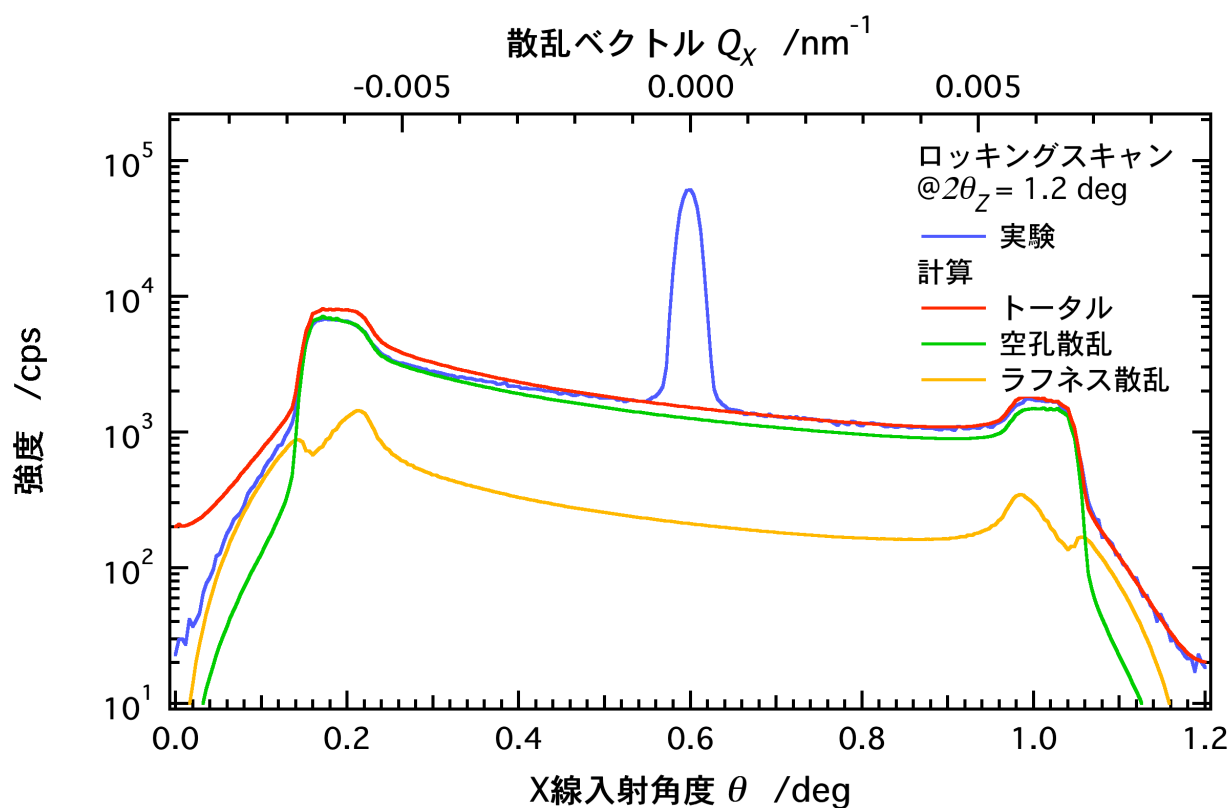


(b) ロックンクスキャン (@ $2\theta_z = 0.8^\circ$)

図 2.16 ラフネス散乱を考慮した MSQ 薄膜 (Sample 3) の実験と計算

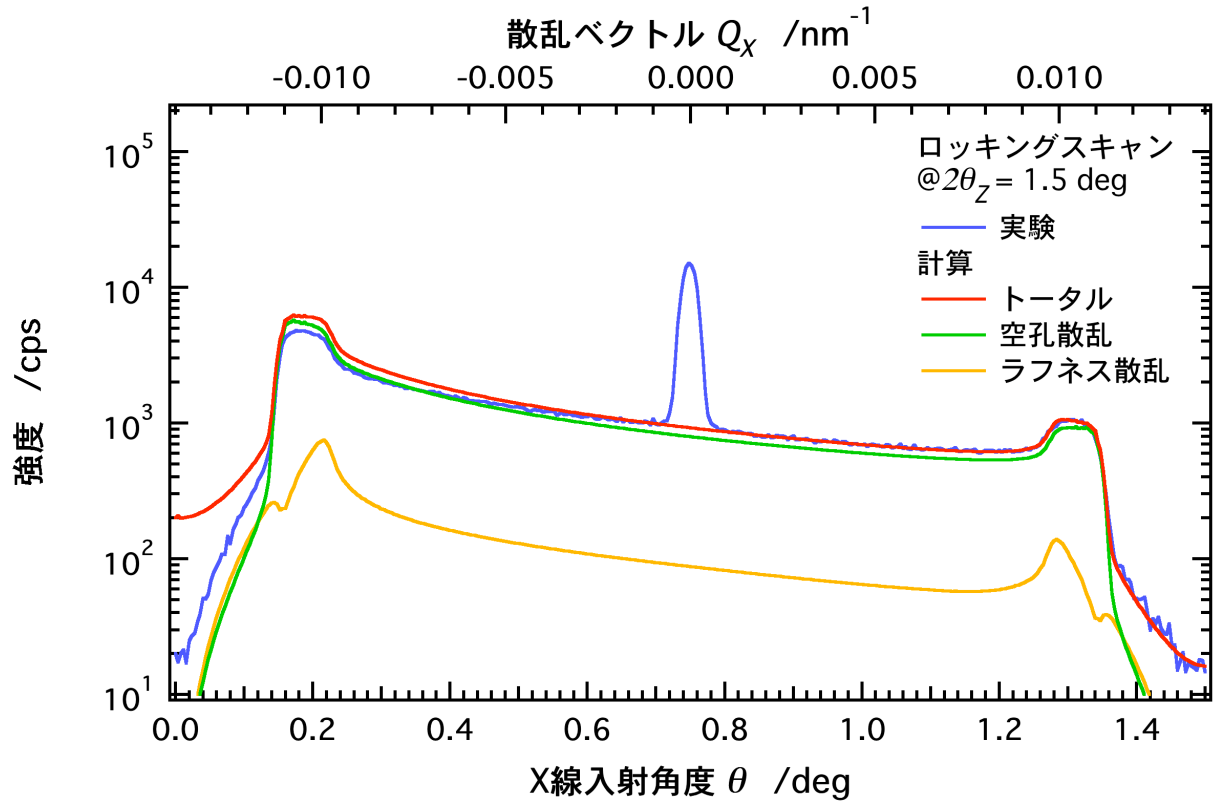


(c) ロッキングスキャン (@ $2\theta_z = 1.0^\circ$)

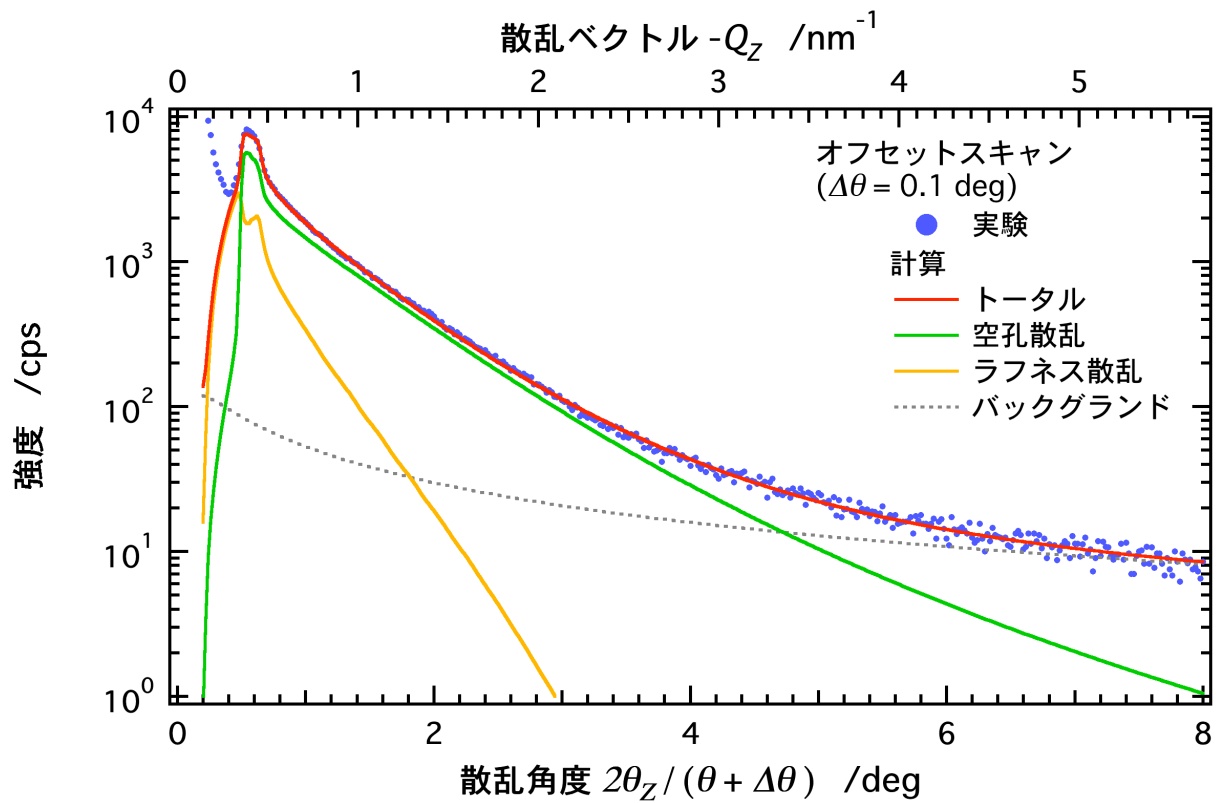


(d) ロッキングスキャン (@ $2\theta_z = 1.2^\circ$)

図 2.16 ラフネス散乱を考慮した MSQ 薄膜 (Sample 3) の実験と計算



(e) ロッキングスキャン (@ $2\theta_z = 1.5^\circ$)



(f) オフセットスキャン ($\Delta\theta = 0.1^\circ$)

図 2.16 ラフネス散乱を考慮した MSQ 薄膜 (Sample 3) の実験と計算

ラフネス散乱を考慮して得られた解析結果および空孔サイズ分布を図 2.17 と表 2.4 に示す. ここで, ラフネス散乱を考慮した場合と無視した場合で比較を行うため, (ラフネス散乱考慮) / (ラフネス散乱無視) でパラメータを記述している.

表 2.4 空孔サイズ分布パラメータの比較 (左の値) と
(左の値: ラフネス散乱を考慮, 右の値: ラフネス散乱無視)

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
平均直径 D_0	2.45 nm / 2.83 nm	2.11 nm / 2.20 nm	2.22 nm / 2.42 nm
分布の標準偏差 σ (規格化標準偏差 σ / D_0)	1.81 nm / 1.98 nm (0.74) / (0.70)	1.16 nm / 1.43 nm (0.55) / (0.65)	1.07 nm / 1.31 nm (0.48) / (0.54)
スケール因子 S	0.854 / 0.869	1.255 / 1.442	1.695 / 1.831

表 2.4 のスケール因子 S は, 空孔率と相関するパラメータで空孔からの散乱強度の強さ (空孔の量) を与えるパラメータである. スケール因子 S は 2.6 節の空孔率算出における (2.7) 式で定義される.

ラフネス散乱を考慮した場合とラフネス散乱を無視した場合の解析結果を比較するとほぼ同じ結果が得られているが, 定性的に次のような傾向がある.

- (1) ラフネス散乱を無視した場合, 散乱角度 $2\theta_z$ の小さい領域に顕著なラフネス散乱の寄与を空孔散乱としているため, 解析で得られる平均直径が, ラフネス散乱を考慮して得られる平均直径より大きく見積もられている.
- (2) 同様に, ラフネス散乱を無視した場合, 散乱角度 $2\theta_z$ の小さい領域に顕著なラフネス散乱の寄与を空孔散乱としているため, 空孔からの散乱強度の強さ (空孔の量) を表すスケール因子 S が大きく見積もられている.

多孔質 MSQ 薄膜は, 膜厚が 400 nm 程度と比較的厚く, また空孔率も比較的高く (壁質量密度の設計値 1.40~1.45 g/cm³ 程度に対して薄膜平均質量密度が 1~1.2 g/cm³ なので空孔率としては 15~30% (図 2.1 と表 2.2 参照)), 空孔の絶対

量が多かったため、ラフネス散乱を無視しても空孔サイズ分布の解析結果にそれほど大きな影響を与えなかった。しかしながら、2.6節で議論するスケール因子 S から算出する空孔率解析においては、ラフネス散乱を考慮した解析が有効であることを示す。また、本論文では述べないが、膜厚が 170 nm 程度と比較的薄い多孔質薄膜に対して空孔サイズ分布解析を行った例を引用文献に記す⁴⁰。この試料においてはラフネス散乱が顕著に観測された代表的な例でラフネス散乱を考慮した解析が重要な役割を果たしている。

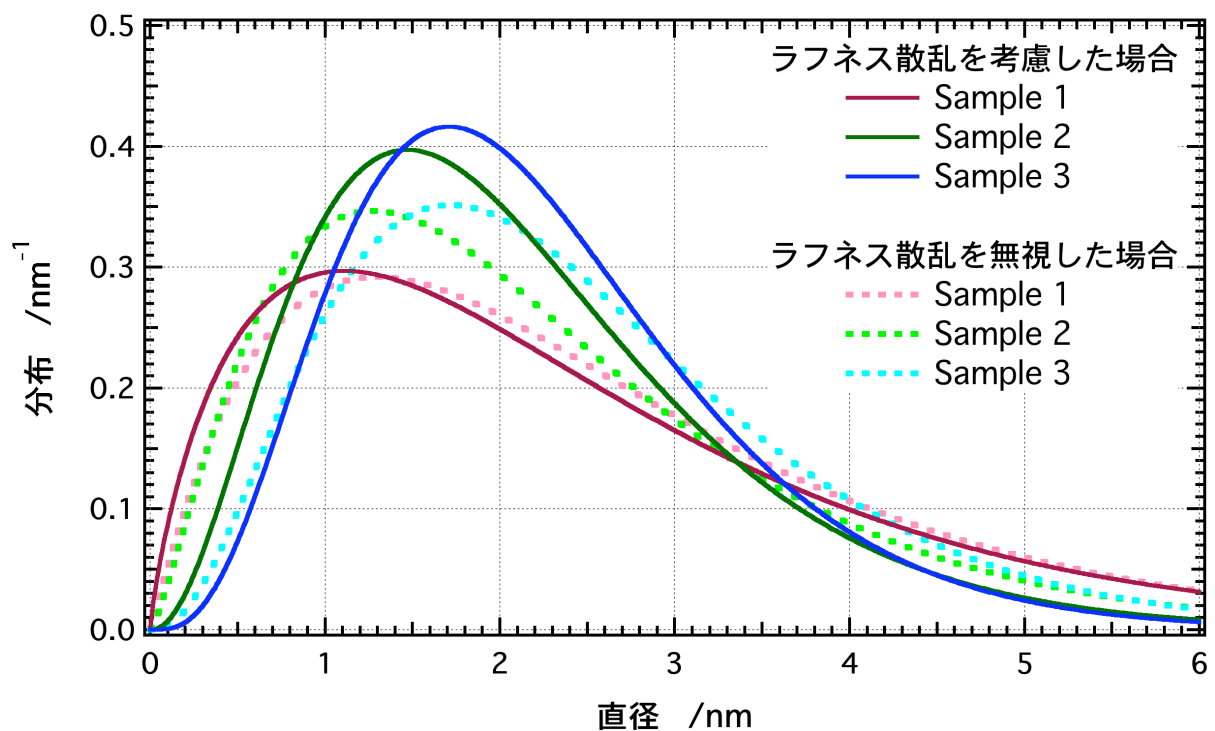


図 2.17 ラフネス散乱を考慮した多孔質 MSQ 薄膜の空孔サイズ分布

2.6 空孔率の算出法の開発

2.6.1 空孔率算出法の概要

オフセットスキャンとロックングスキャンを組み合わせた測定および解析法を提案した．この方法を用いれば，空孔散乱とラフネス散乱を区別できることが可能で，空孔散乱の散乱強度を定量的に扱うことができる．空孔散乱の散乱強度には空孔率（体積分率 p ）に関する情報が含まれている．2.6 節では，本研究で開発した散乱強度から空孔率を算出する手法について述べる^{38, 39}．また，この算出法を多孔質 MSQ 薄膜に適用して空孔率を算出した結果を示す．

(1.2) 式と (1.14) 式を改めて記述すると薄膜内部（空孔）からの X 線小角散乱強度は以下の式で与えられる．

$$V_s = -r_e N_A \left(\frac{\bar{f}_s + \bar{f}'_s}{\bar{M}_s} \rho_s - \frac{\bar{f}_w + \bar{f}'_w}{\bar{M}_w} \rho_w \right) \quad (1.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} \approx & \frac{p(1-p)|V_s \tilde{T}_1 T_1|^2}{16\pi^2 v_s} \left(\frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)d_1}}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathcal{Q}_1)|^2 \right. \\ & + |R_1 \varphi_1|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\alpha_1 - \alpha_1)d_1}}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 - \alpha_1)} |F(\mathcal{Q}_2)|^2 \\ & + |\tilde{R}_1 \tilde{\varphi}_1|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(-\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)d_1}}{2k_0 \text{Im}(-\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathcal{Q}_3)|^2 \\ & \left. + |R_1 \tilde{R}_1 \varphi_1^2 \tilde{\varphi}_1|^2 \frac{e^{2k_0 \text{Im}(\alpha_1 + \alpha_1)d_1} - 1}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathcal{Q}_4)|^2 \right) \end{aligned} \quad (1.14)$$

まず，散乱ポテンシャル V_s に着目する．散乱体が空孔であった場合，散乱体質量密度 ρ_s は 0 である．また，X 線反射率から算出される薄膜平均質量密度 ρ_f ，散乱体質量密度 ρ_s ，壁質量密度 ρ_w ，空孔率 p には (2.5) 式の関係がある．

$$\begin{aligned} \rho_f &= p\rho_s + (1-p)\rho_w = (1-p)\rho_w \\ p &= \frac{\rho_w - \rho_f}{\rho_w} \end{aligned} \quad (2.5)$$

また，散乱体が空孔であるため，壁の平均原子量 \bar{M}_w と平均原子散乱因子 $\bar{f}_w + \bar{f}'_w$ は，それぞれ薄膜の平均原子量 \bar{M}_f と平均原子散乱因子 $\bar{f}_f + \bar{f}'_f$ に等しい．これらの関係式を (1.2) 式と (1.14) 式に代入すると (1.14) 式の係数項を (2.6) 式で記述できる．

$$\frac{p(1-p)}{16\pi^2 v_s} |V_s|^2 = \frac{\rho_w - \rho_f}{\rho_f} \frac{r_e^2 N_A^2}{16\pi^2 v_s} \left(-\frac{\bar{f}_f + \bar{f}_f'}{\bar{M}_f} \rho_f \right)^2 \quad (2.6)$$

X 線反射率解析より屈折率が算出されているので $\rho_f(\bar{f}_f + \bar{f}_f')/\bar{M}_f$ は既知パラメータである。また、 v_s は空孔の平均直径 D_0 で計算される空孔一個当たりの体積 $\pi D_0^3/6$ である。また、 r_e と N_A はそれぞれ古典電子半径およびアボガドロ数である。そのため、 $(\rho_w - \rho_f)/\rho_f$ だけが未知数の項として残る。ただし、 ρ_f は X 線反射率解析より既知のパラメータである。

また、X 線散乱強度は入射 X 線強度や回折計の幾何学的配置（主に回折計の大きさに依存した大気中における X 線の吸収などが影響する）に依存する。そのため、装置固有で測定試料に依存しない装置定数 ε を導入し、空孔からの散乱強度を (2.7) 式で与える。ここで、装置定数 ε と壁質量密度 ρ_w の未知パラメータを含む項をスケール因子 S と定義する。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} \approx S \frac{r_e^2 N_A^2}{16\pi^2 v_s} \left(-\frac{\bar{f}_f + \bar{f}_f'}{\bar{M}_f} \rho_f \right)^2 & |\tilde{T}_1 T_1|^2 \left(\frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1) d_1}}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathbf{Q}_1)|^2 \right. \\ & + |R_1 \varphi_1|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 - \alpha_1) d_1}}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 - \alpha_1)} |F(\mathbf{Q}_2)|^2 \\ & + |\tilde{R}_1 \tilde{\varphi}_1|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(-\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1) d_1}}{2k_0 \text{Im}(-\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathbf{Q}_3)|^2 \quad (2.7) \\ & \left. + |R_1 \tilde{R}_1 \varphi_1^2 \tilde{\varphi}_1^2|^2 \frac{e^{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1) d_1} - 1}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} |F(\mathbf{Q}_4)|^2 \right) \\ S = \varepsilon \frac{\rho_w - \rho_f}{\rho_f} \end{aligned}$$

スケール因子 S から、壁質量密度 ρ_w を算出することができれば (2.5) 式より空孔率 p を算出することができる。表 2.4 のスケール因子は、(2.7) 式のスケール因子 S に対応する。

2.6.2 壁質量密度 ρ_w と空孔率 p の算出法

異なる空孔率を有する N 個の多孔質膜に対して、X 線反射率解析から薄膜平均質量密度 ρ_{fi} 、GI-SAXS からスケール因子 S がそれぞれ算出されたとする。今、 i 個目の多孔質薄膜の薄膜平均質量密度を ρ_{fi} 、スケール因子を S_i 、壁質量密度を

$\rho_{w,i}$, 空孔率を p_i とする. 装置定数 ε は試料に依存しないため, (2.8) 式を導くことができる.

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{\rho_{f,1}}{\rho_{w,1} - \rho_{f,1}} S_1 = \dots = \frac{\rho_{f,i}}{\rho_{w,i} - \rho_{f,i}} S_i = \dots = \frac{\rho_{f,N}}{\rho_{w,N} - \rho_{f,N}} S_N \\ \rho_{w,i}(\rho_{w,1}) &= \frac{\rho_{f,i} S_i}{\rho_{f,1} S_1} (\rho_{w,1} - \rho_{f,i}) + \rho_{f,i} \\ p_i(\rho_{w,i}) &= 1 - \frac{\rho_{f,i}}{\rho_{w,i}(\rho_{w,1})}\end{aligned}\tag{2.8}$$

$\rho_{w,i}$ は既知パラメータを除けば, ただ一つの未知パラメータ $\rho_{w,1}$ (1 個目の試料の壁質量密度) の関数で記述される. また, 壁質量密度 $\rho_{w,i}$ が決まれば空孔率 p_i を算出することができる.

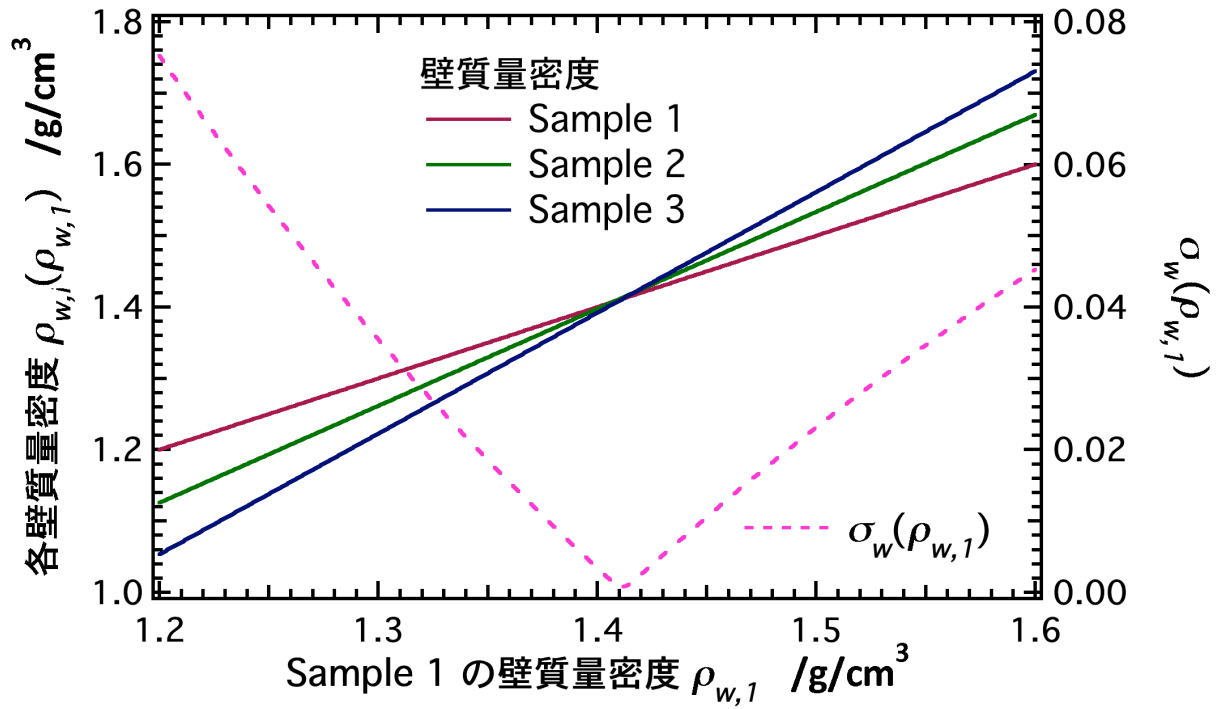
ここで, “空孔率だけ異なるのであれば, N 個の多孔質膜の壁質量密度はほぼ等しい” と仮定を立てる. つまり, 壁質量密度に対して平均値で規格化した残差二乗和の平方根 $\sigma(\rho_{w,i})$ が最小になるように 1 個目の試料の壁質量密度 $\rho_{w,1}$ を最適化する ((2.9) 式).

$$\begin{aligned}\sigma_w(\rho_{w,1}) &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\rho_{w,i}(\rho_{w,1}) - \rho_{w,j}(\rho_{w,1}))^2}{\sum_{i=1}^N \rho_{w,i}(\rho_{w,1})}} \\ \frac{\partial \sigma_w(\rho_{w,1})}{\partial \rho_{w,1}} &= 0\end{aligned}\tag{2.9}$$

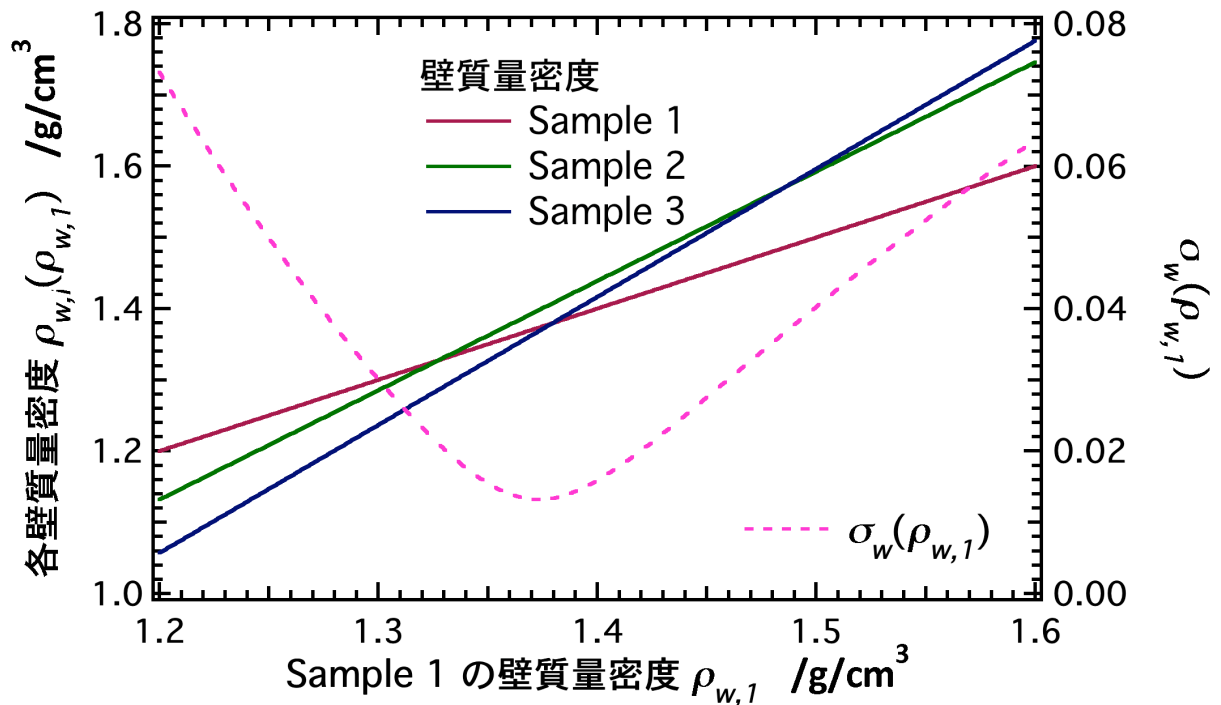
$\sigma(\rho_{w,i})$ が最小になる $\rho_{w,1}$ を算出したら, (2.8) 式を用いて逐次各試料に対する壁質量密度と空孔率を算出することができる.

2.6.3 多孔質 MSQ 薄膜の空孔率算出

表 2.4 のラフネス散乱を考慮したスケール因子およびラフネス散乱を無視したスケール因子で計算される, $\rho_{w,1}$ に対する各壁質量密度 $\rho_{w,i}(\rho_{w,1})$ と平均値で規格化した残差二乗和の平方根 σ_w の計算結果を図 2.18 に示す.



(a) ラフネス散乱考慮



(b) ラフネス散乱無視

図 2.18 $\rho_{w,1}$ に対する各試料の壁質量密度 $\rho_{w,i}(\rho_{w,1})$ と
残差二乗和の平方根 σ_w

図 2.18 の(b)を見ると、ラフネス散乱を無視したスケール因子を用いると、各壁質量密度の直線が一点で交わっていないことが分かる。一方、図 2.18 の(a)を見ると、ラフネス散乱を考慮したスケール因子を用いることによって、各壁質量密度の直線がほぼ一点で交わっていることが分かる。このことは、試料間で壁質量密度に差がほとんどないこと、また、ラフネス散乱を考慮することによって、空孔からの散乱強度を定量的に取り扱うことが可能で、精度良く空孔率と壁質量密度を算出できることを示している。ラフネス散乱を考慮したスケール因子、ラフネス散乱を無視したスケール因子で最適化された壁質量密度および空孔率を表 2.5 に示す。ここで、(ラフネス散乱を考慮した値) / (ラフネス散乱を無視した値) をそれぞれ示している。

表 2.5 壁質量密度 ρ_w と空孔率 p の解析結果の比較

(ラフネス散乱を考慮した値) / (ラフネス散乱を無視した値)

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
スケール因子 S	0.854 / 0.869	1.255 / 1.442	1.695 / 1.831
壁質量密度 ρ_w	1.412 g/cm ³ / 1.373 g/cm ³	1.413 g/cm ³ / 1.398 g/cm ³	1.412 g/cm ³ / 1.398 g/cm ³
空孔率 p	17.5 % / 15.2 %	23.7 % / 22.9 %	29.6 % / 27.4 %
比誘電率	2.54	2.43	2.28

表 2.5 に、それぞれの試料に対する比誘電率（表 2.1 参照）も参考のため記述した。表 2.5 を見ると分かるように、比誘電率の値が小さくなるにしたがって薄膜中の空孔率が増加していることが分かる。このことは、薄膜中に多くの空孔を導入することにより、最も比誘電率の小さい条件である真空（比誘電率 1）に近づいていることを示す。比誘電率は、層間絶縁膜のデバイス特性（伝送遅延）に大きく反映されるため、本研究で示した空孔率の評価は、デバイスの開発、デバイス特性を評価・管理する上で極めて重要であると考えられる。

このように、ラフネス散乱を考慮し、散乱強度を定量的に取り扱うことによって、空孔サイズ分布だけでなく空孔率や壁質量密度など、低誘電率層間絶縁膜の

開発において重要なパラメータも X 線で評価できることが分かった。

2.7 多孔質 MSQ 薄膜のナノ構造評価のまとめ

X 線反射率測定 (XRR : X-ray reflectivity) と GI-SAXS 測定を行い, 多孔質 MSQ 薄膜のナノ構造を評価した. 本研究で得られたナノ構造パラメータを表 2.6 に示す.

表 2.6 多孔質 MSQ 薄膜のナノ構造パラメータ

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	評価法
薄膜平均質量密度 ρ_f	1.165 g/cm ³	1.078 g/cm ³	0.994 g/cm ³	XRR
膜厚 d	405.08 nm	402.95 nm	398.54 nm	
空孔平均直径 D_0	2.45 nm	2.11 nm	2.22 nm	GI-SAXS
分布の標準偏差 σ (規格化標準偏差 σ / D_0)	1.81 nm (0.74)	1.16 nm (0.55)	1.07 nm (0.48)	
壁質量密度 ρ_w	1.412 g/cm ³	1.413 g/cm ³	1.412 g/cm ³	XRR &
空孔率 p	17.5 %	23.7 %	29.6 %	GI-SAXS

本研究の成果を以下にまとめる.

- ・ オフセットスキャン型 GI-SAXS を用い, わずか 20 分で, 薄膜中に埋もれたナノ空孔を非破壊で評価することができた.
- ・ GI-SAXS で得られた多孔質 MSQ 薄膜中の空孔の平均直径はおよそ 2.0 nm であった. また, GI-SAXS で得られた空孔サイズ分布は, 窒素ガス吸着法で得られた空孔サイズ分布と良く一致し, かつ, ガス吸着法で検出できない 1 nm 以下の微細な空孔に対しても感度があることが分かった.
- ・ X 線入射角度および出射角度が全反射臨界角度以下のロッキングスキャンに着目し, 表面の乱れによる散乱と薄膜内部の空孔からの散乱を分離することに成功した. その結果, 表面の乱れによる散乱の影響を受けない高精度な空孔サイズ分布解析を実現した. また, 空孔からの散乱強度を定量的に取り扱うことに成功した.
- ・ 空孔率算出法を開発し, また, 表面の乱れの散乱を分離して得られた定量的

な散乱強度から、薄膜中に含まれる空孔率を算出することに成功した。その結果、多孔質 MSQ 薄膜の比誘電率が小さくなるにしたがって空孔率が増加していることが分かった。

本研究で開発した評価法は、多くの多孔質薄膜の研究分野で利用され、また、比較的測定時間が短いため、半導体生産ラインの抜き打ち検査装置にも導入されている。

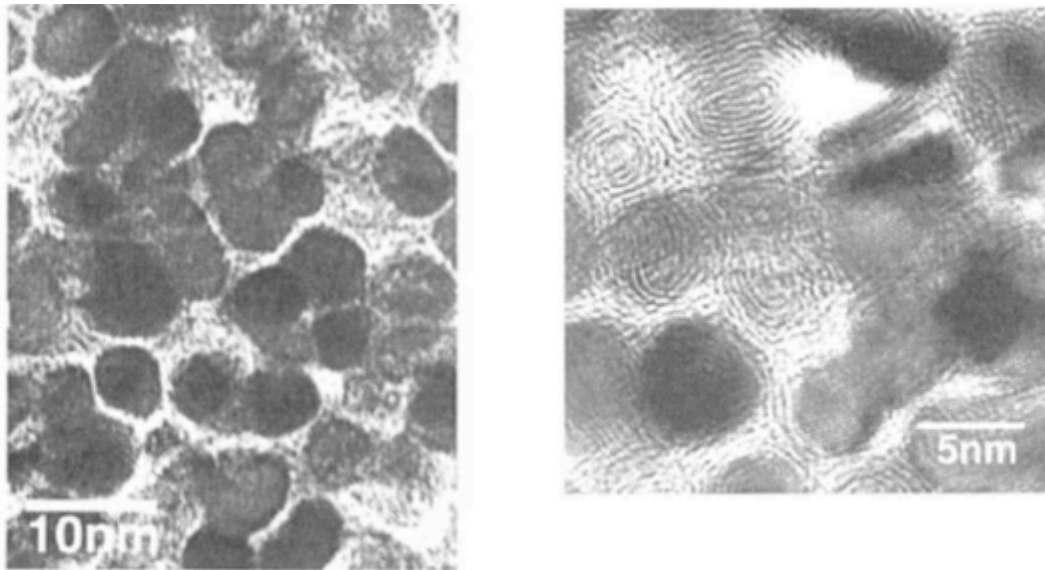
第3章 磁性薄膜中のニッケル磁性ナノ粒子のナノ構造評価

3.1 ニッケル磁性ナノ粒子について

ハードディスクに代表される磁気記録メディアの記録密度は年々増加の一途をたどっている。記録層の高密度化には、ディスクリートトラック型の新しい記録方式（パターンメディア）も検討されているが、現状では磁性層の粒子を小さくすることによって実現されている。つまり、マクロな磁性粒子をナノメートルスケールまで微細化することによって記録密度を高めることができる。一方で、粒子がナノメートルスケールになると、粒子を構成する原子数に対して表面に露出する原子数の割合が多くなる。そのため、ナノ粒子化することにより、バルク状態とは異なる磁気特性、例えば巨大磁気抵抗などが生じると考えられる。このような効果を表面量子効果や量子サイズ効果と言うが、粒子サイズと磁気特性を知ることも磁気記録メディアの高密度化に向けて重要であると位置づけられている。このことは、薄膜中のナノ粒子の粒子サイズ分布を非破壊かつ簡便に測定できる計測技術が要求されていることを意味する。このような要求を満たすべく、本研究では磁性ナノ粒子に対して GI-SAXS を適用し、薄膜中に埋もれたナノ粒子の粒子サイズ分布を評価した⁴¹。また、磁性ナノ粒子がただ一つの結晶子で構成される単結晶であるか、もしくは多結晶であるかを知るため、X線回折の実験からナノ粒子の結晶子サイズ分布についても評価した。

本研究では、SiO₂熱酸化膜（～数十 nm）/シリコンウェハ上（試料サイズ 3 mm × 5 mm）に成膜された膜厚が約 60 nm 程度のカーボン薄膜中に分散したニッケル磁性ナノ粒子について評価した。この薄膜層を磁性薄膜層と呼ぶことにする。また、この試料を単に磁性薄膜と呼ぶことにする。

通常、磁性ナノ粒子は、そのナノメートルスケールの大きさから熱揺らぎによって磁化が反転しやすくなる。ニッケル磁性ナノ粒子は比較的高い保磁力を持ち、また、非磁性のカーボン層に包み込まれているため、熱揺らぎによる磁化反転が生じにくい理想的な構造を持つ⁴²⁻⁴⁴。



(a) TEM 観察

(b) 高分解能 TEM 観察

図 3.1 磁性薄膜層の TEM 観察(黒い部分:ニッケル, 白い部分:カーボン)

本研究に用いた磁性薄膜の透過電子顕微鏡観察 (TEM) の結果を図 3.1 に示す⁴²。図 3.1 の TEM 観察から、ニッケル磁性ナノ粒子の大きさはおよそ 3~8 nm 程度であることが分かる。

3.2 磁性薄膜の X 線反射率測定

GI-SAXS の前に、DWBA 法の計算で要となる膜構造パラメータを X 線反射率測定によって決定した。試料サイズが 3 mm×5 mm と小さいため、X 線反射率測定には、ポイントフォーカス回転対陰極型の Cu ターゲットを用い、40 kV-30 mA で運転した (図 1.9)。また、入射光学素子に CMF ミラーを用い、CuK α 特性 X 線 ($\lambda=0.15418$ nm) を実験に使用した。このときの入射 X 線の発散角度は 0.03° であった。磁性薄膜に対する X 線反射率測定と計算結果を図 3.2 に示す。また、最適化された膜構造パラメータを図 3.3 と表 3.1 に示す。

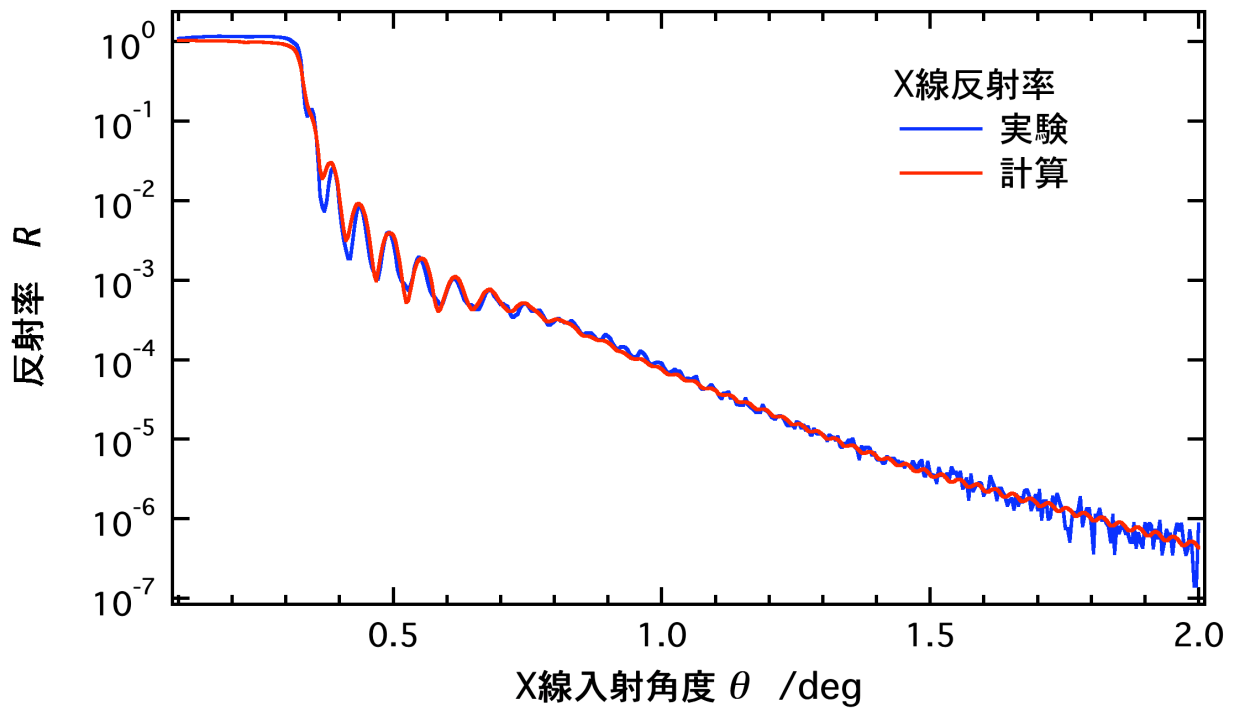


図 3.2 磁性薄膜の X 線反射率の実験と計算結果

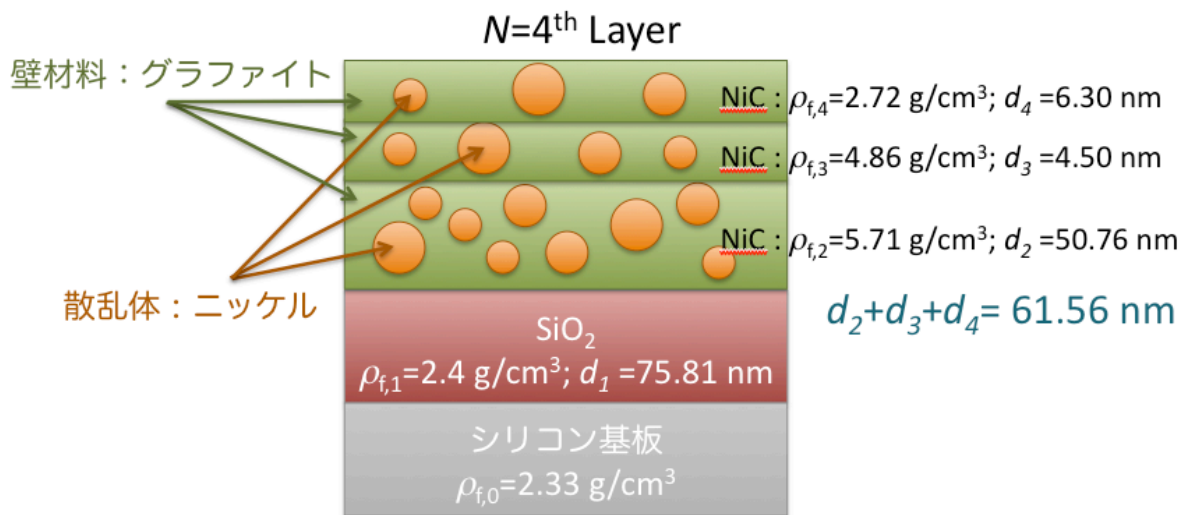


図 3.3 X 線反射率から解析された磁性薄膜の膜構造

表 3.1 X 線反射率で解析された磁性薄膜の膜構造パラメータ

	薄膜平均質量密度	膜厚	ラフネス
Ni-C 磁性層	2.72 g/cm ³	6.30 nm	1.8 nm
Ni-C 磁性層	4.86 g/cm ³	4.50 nm	0.6 nm
Ni-C 磁性層	5.71 g/cm ³	50.76 nm	1.1 nm
SiO ₂	2.43 g/cm ³	75.81 nm	2.3 nm
Si	2.33 g/cm ³	-	0.3 nm

磁性薄膜層を単純な一層モデルと仮定すると、X 線反射率の実験と計算を一致させることができなかつた。そのため、磁性薄膜層を三層に分離して詳しく解析を行った。その結果、磁性薄膜層は表面側で密度が低く、表面側にニッケルナノ粒子が少なくなっていることが示唆された。磁性薄膜層の合計膜厚は、61.56 nm でほぼ設計値通りであった。GI-SAXS ではこれらの膜構造パラメータで計算される X 線電場強度を基底状態として散乱強度を計算することにした。

3.3 In-plane GI-SAXS によるニッケル磁性ナノ粒子の粒子サイズ分布

磁性薄膜に対して GI-SAXS を適用し、磁性薄膜層に分散したニッケル磁性ナノ粒子の粒子サイズ分布を評価した。X 線反射率から得られた界面ラフネスが比較的大きかったこと、また、磁性薄膜層の合計膜厚が 60 nm 程度と薄く、粒子からの散乱に対してラフネス散乱が相対的に強くなることが予想されるため、表面ラフネス散乱の影響の少ないポイントフォーカス X 線源と SuperLab 回折計を組み合わせた In-plane GI-SAXS を適用した (図 1.8, 図 1.9)。表面法線 Q_z 方向の散乱面は屈折の影響を大きく受けるが、インプレーン Q_y 方向の散乱面は Q_z が一定であるため、屈折の影響を大きく受けずに測定することができる。そのため、特にこの磁性薄膜のように複雑な多層構造を持つ試料に対して屈折の影響の少ないインプレーン方向の測定は膜構造の解析結果の不確かさの影響をあまり受けずに GI-SAXS の解析を実現することができる。

In-plane GI-SAXS 測定には、X 線反射率測定と同様、ポイントフォーカス回折対陰極型の Cu ターゲットを用い、40 kV-30 mA で運転した。入射光学素子には

CMF ミラーのみを使用し CuK α 特性 X 線 ($\lambda=0.15418$ nm) を実験に用いた. また, 入射側に 0.1 mm 幅のスリットを用い散乱面のビームサイズを 0.1 mm とした(散乱面に直交する方向のビームサイズは CMF ミラーの集光サイズ 0.3 mm である (図 1.9 参照)). また, 受光側に 0.3 mm \times 0.3 mm のスリットを用いて散乱面の角度分解能と出射角度に制限を与えた. X 線入射角度 θ および X 線出射角度 $\tilde{\theta}$ を, それぞれ全反射臨界角度よりわずかに大きい 0.33° とした. In-plane GI-SAXS の実験および計算結果を図 3.4 に示す. また, 参考のため, シリコンウェハによる In-plane GI-SAXS の結果も示す.

実験室系の X 線発生装置にもかかわらず, わずか 60 nm 程度の磁性薄膜層からダイナミックレンジで最大二桁以上の小角散乱シグナルを検出することに成功した. また, この散乱強度はシリコンウェハからの散乱強度 (シリコンウェハからのラフネス散乱と空気散乱の和) より十分大きいことが確認できた.

解析において, ニッケル磁性ナノ粒子の形状因子およびサイズ分布をそれぞれ球形モデル ((1.5) 式) およびガンマ分布関数 ((1.6) 式) で与え, 粒子の平均直径 D_0 と分布の標準偏差 σ を非線形最小二乗法で最適化した. このとき, 磁性薄膜層を三層モデルとしているが, 各層の粒子サイズ分布を分離することは困難なので, 磁性薄膜層の層によらず同じ粒子サイズ分布であると仮定した. 図 3.4 を見ると実験結果と計算結果は比較的良く一致しており, 球形モデルおよびガンマ分布関数は, 粒子の形状およびサイズ分布を表す良い近似になっていると考えられる. 最適化された粒子の平均直径 D_0 および分布の標準偏差 σ を表 3.2 に示す. また, 最適化されたパラメータで計算される粒子サイズ分布を図 3.5 に示す.

表 3.2 ニッケル磁性ナノ粒子の粒子サイズ分布パラメータ

平均直径 D_0	5.78 nm
分布の標準偏差 σ	1.68 nm
(規格化標準偏差 σ / D_0)	(0.29)

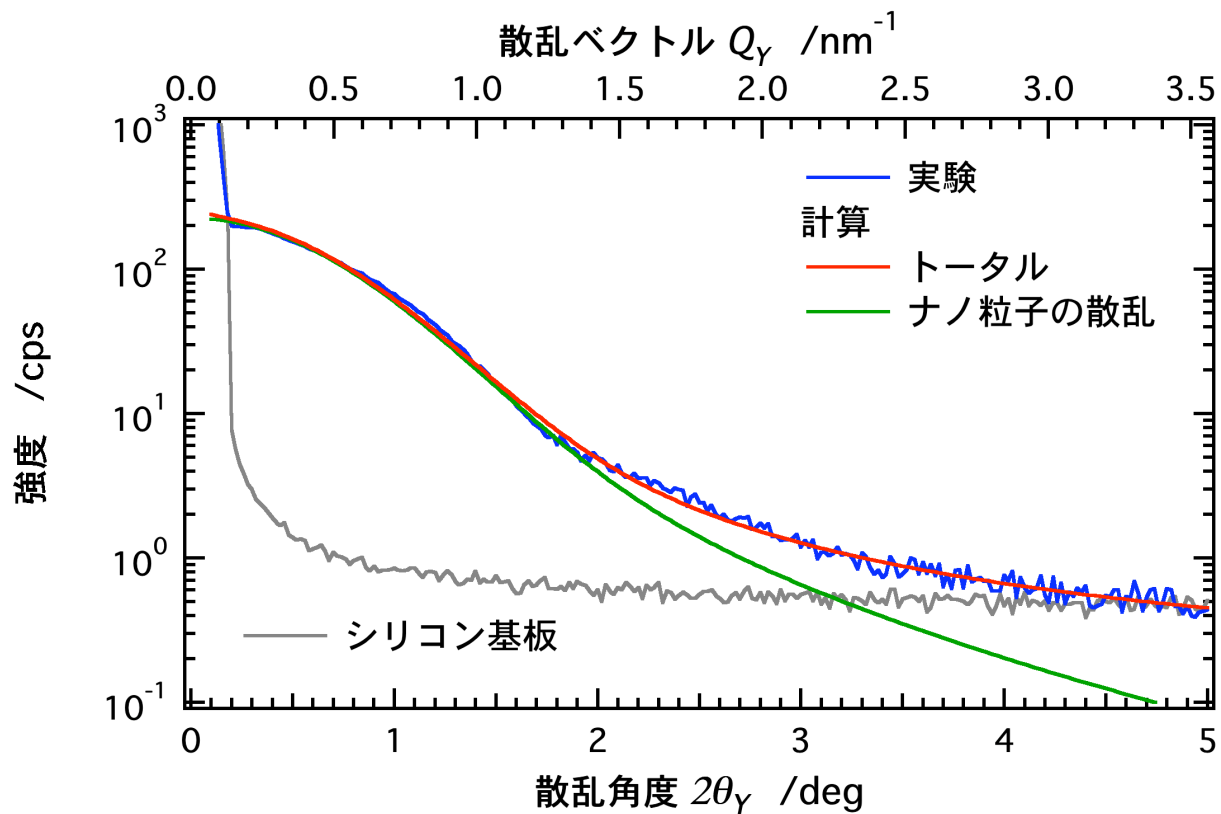


図 3.4 磁性薄膜の In-plane GI-SAXS 測定の実験と計算結果

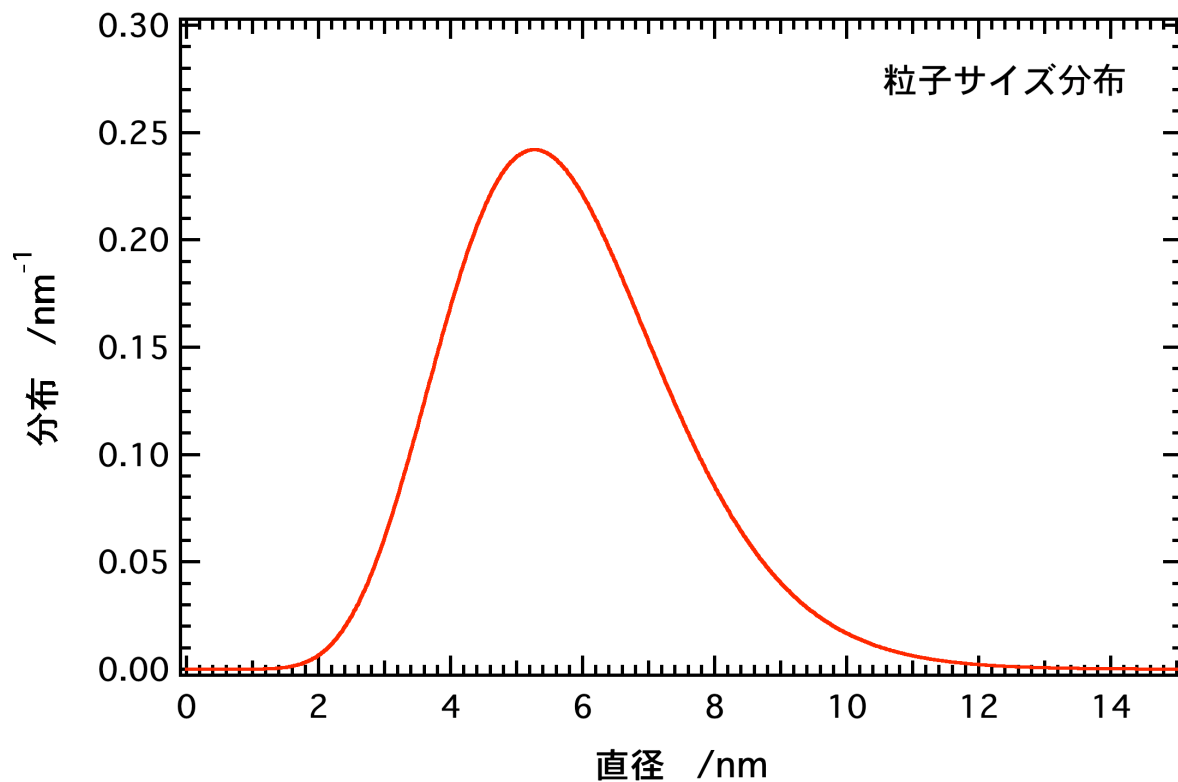


図 3.5 ニッケル磁性ナノ粒子の粒子サイズ分布

In-plane GI-SAXS で得られたニッケル磁性ナノ粒子の粒子サイズ分布は TEM 観察による結果（粒子サイズ：3~8 nm 程度）と比較的良く一致していることが分かった。また、膜構造が複雑で比較的薄い薄膜に対しても、In-plane GI-SAXS を適用することにより、薄膜中に埋もれたナノ粒子の粒子サイズ分布を非破壊かつ簡便に実験室系の装置で実現できることが確認できた。このときの測定時間は四時間程度であった。

3.4 In-plane GI-XRD によるニッケル磁性ナノ粒子の結晶子サイズ分布

3.4.1 結晶子サイズ概要

ニッケル磁性ナノ粒子が一つの結晶子で構成される単結晶ナノ粒子であるか、もしくは複数の結晶子の集合体である多結晶ナノ粒子であるか、それともアモルファスナノ粒子であるか大変興味深い。多結晶であればナノ粒子内部に結晶粒界を持つことが予想され、磁気特性や熱揺らぎによる磁気安定性などに影響を与えると考えられる。

そこで、まず X 線回折測定を行い、ナノ粒子が結晶質であるかを判定した。次に、結晶質による回折線を観測したら、回折パターンから結晶子サイズを決定することにした。回折パターン、主に回折線の半価全幅は、結晶内の X 線の干渉距離、つまり干渉に寄与した結晶子の大きさや、格子定数のばらつきに依存することが知られている。ただし、ニッケルナノ粒子の結晶子サイズは最大でも粒子サイズの 8 nm 程度と十分小さく、格子定数のばらつきによる回折線の広がりに対して、結晶子のサイズ効果による回折線の広がりの方が十分大きいと考えられる。そのため、本研究では、格子定数のばらつきによる回折線の広がりとは十分小さいとして結晶子サイズを算出することにした。

結晶子サイズの解析の利点の一つに、各結晶方位(hkl)に対する結晶子の大きさをそれぞれ評価できることが挙げられる。

3.4.2 磁性薄膜の In-plane GI-XRD 測定

粒子サイズ分布で用いた In-plane GI-SAXS と同じ散乱面で、磁性薄膜の X 線回折測定を行った。散乱面を同じにすることにより、粒子サイズおよび結晶子サイズとも同じ試料面内方向の大きさを解析することになる。インプレーン方向のすれすれ入射 X 線回折を In-plane GI-XRD (In-plane Grazing incidence X-ray diffraction) と言う。これは In-plane GI-SAXS の散乱角度 $2\theta_Y$ (Q_Y) を大きくしたものに他ならない。その様子を図 3.6 に示す。

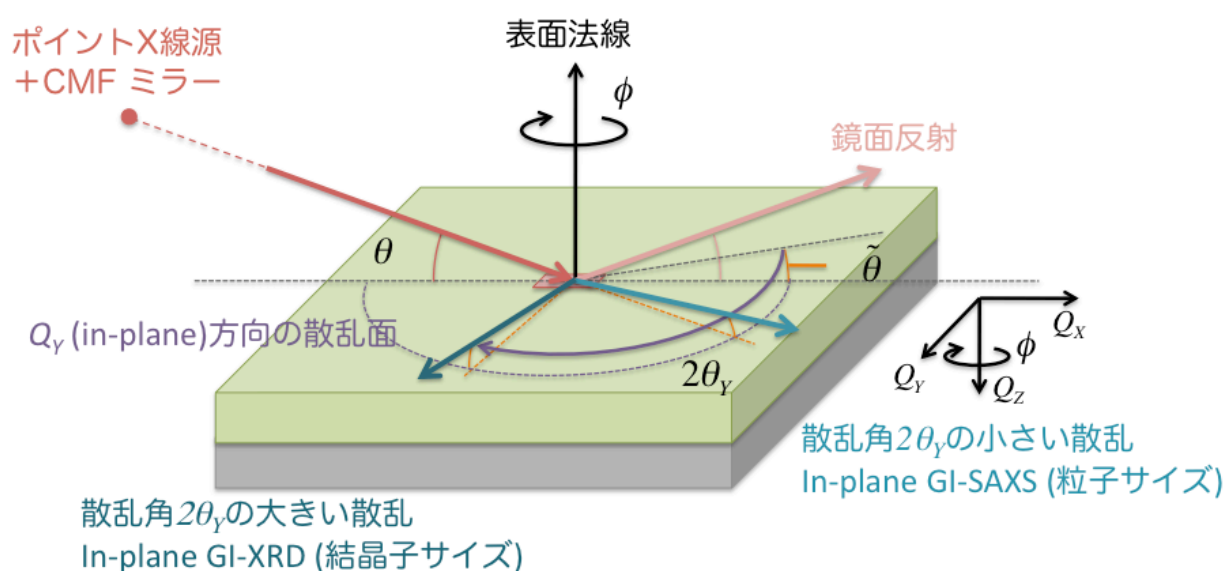


図 3.6 In-plane GI-XRD 測定概念図

磁性薄膜の In-plane GI-XRD の実験結果を図 3.7 に示す。このとき、X 線入射角度 θ および X 線出射角度 $\tilde{\theta}$ を In-plane GISAXS と同じ 0.33° とした。また、散乱面 $2\theta_Y$ 方向に開口角 0.4° (半価全幅 0.3°) のソーラーズリットを使用した。

In-plane GI-XRD の実験から、五つの回折線を観測することができた。これらの回折線は、格子定数が 0.352 nm の面心立方構造で指数付けすることができ、この構造はバルクのニッケルと同じ結晶構造であることが分かった。そのため、ニッケルナノ粒子が結晶質であることが分かった。また、試料面内方向の測定に対してすべての指数の回折線を観測していることから、ニッケルナノ粒子は薄膜中にランダムな方位で分散していることも分かった。

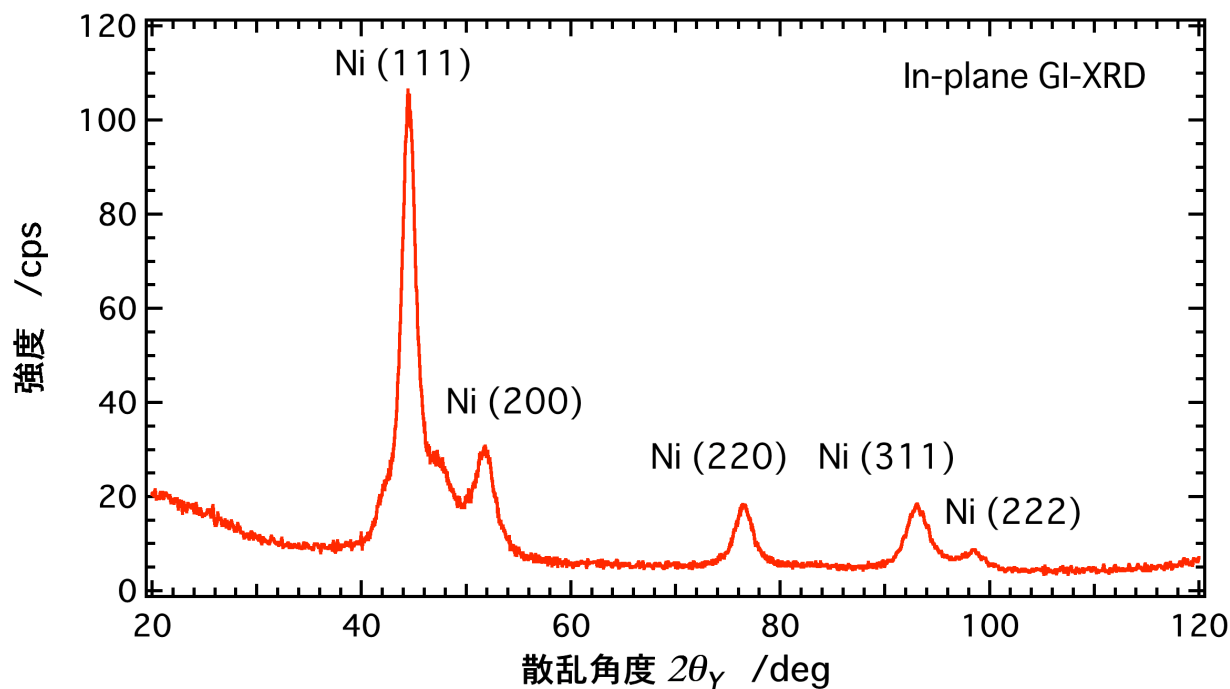


図 3.7 磁性薄膜の In-plane GI-XRD 測定結果

3.4.3 シェラーの式を用いたニッケルナノ粒子の結晶子サイズ

シェラーの式を用いると回折線の半価全幅から直接結晶子サイズを算出することができる。本来、シェラーの式は結晶子サイズにばらつきがないと仮定した式であるが、結晶子サイズ分布がそれほど広くなければ、平均値を与える良い近似となる。シェラーの式を用いると、 (hkl) 方向の結晶子サイズ D_{hkl} は、回折角度 θ_B 、回折線半価全幅 $\Delta 2\theta$ 、X線の波長 λ を用いて (3.1) 式で与えられる⁴⁵。

$$D_{hkl} = \frac{0.94\lambda}{\Delta 2\theta \times \cos\theta_B} \quad (3.1)$$

比較的回折強度が大きく、また別の指数の回折線との重なりが小さい (111)、(220)、(311) 回折線に対して結晶子サイズを算出した。表 3.3 に各回折線の半価全幅とシェラーの式によって算出した結晶子サイズを示す。

シェラーの式で算出した結晶子サイズは、粒子サイズ分布の平均値 $D_0=5.78$ nm とほぼ等しい。そのため、ニッケルナノ粒子は一つの結晶子で構成された単結晶であると考えられる。高次の反射に行くにしたがってわずかに結晶子サイズが小さく算出されているのは、格子定数のばらつきの効果が多少影響しているものと

考えられる。

表 3.3 シェラーの式を用いたニッケルナノ粒子の結晶子サイズ

結晶方位	(111)	(220)	(311)
半価全幅	1.60 deg	2.00 deg	2.50 deg
結晶子サイズ D_{hkl}	5.60 nm	5.28 nm	4.82 nm

3.4.4 結晶サイズ分布の解析

シェラーの式は、結晶子サイズのばらつきが小さい場合の平均の結晶子サイズを算出するのに適している。しかしながら、結晶子サイズ分布を知ることはできない。そこで、粒子サイズ分布の解析と同じように、直径 D の球状結晶子の回折パターンとガンマ分布関数を用い、回折線をパターンフィッティングすることによって結晶子サイズ分布を解析することにした。

直径 D の球状結晶子による回折パターンは (3.2) 式で与えられる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\Delta Q, D) = \frac{\pi}{\Delta Q^4} \left(1 + \frac{\Delta Q^2 D^2}{2} - \cos(\Delta Q D) - \Delta Q D \sin(\Delta Q D) \right) \quad (3.2)$$

ここで、 ΔQ は回折角度 $2\theta_B$ からのずれを散乱ベクトルで示したもので (3.3) 式で与えられる。

$$\Delta Q = \frac{4\pi}{\lambda} \left(\sin \frac{2\theta}{2} - \sin \frac{2\theta_B}{2} \right) \quad (3.3)$$

図 3.8 に球状結晶子による回折パターンの直径 D 依存性を示す。図 3.8 を見ると、結晶子の直径 D が大きくなるにしたがって、回折線の半価全幅が狭くなっていることが分かる。また、小角散乱と同様に周期的な振動構造が存在するのが分かる。この振動の周期もやはり結晶子サイズに対応する。ただし、本実験では非常に微弱な回折強度を測定しており、ダイナミックレンジが不十分で振動構造を観測することができていない。そのため、直径の情報の多くは半価全幅から得られると期待される。

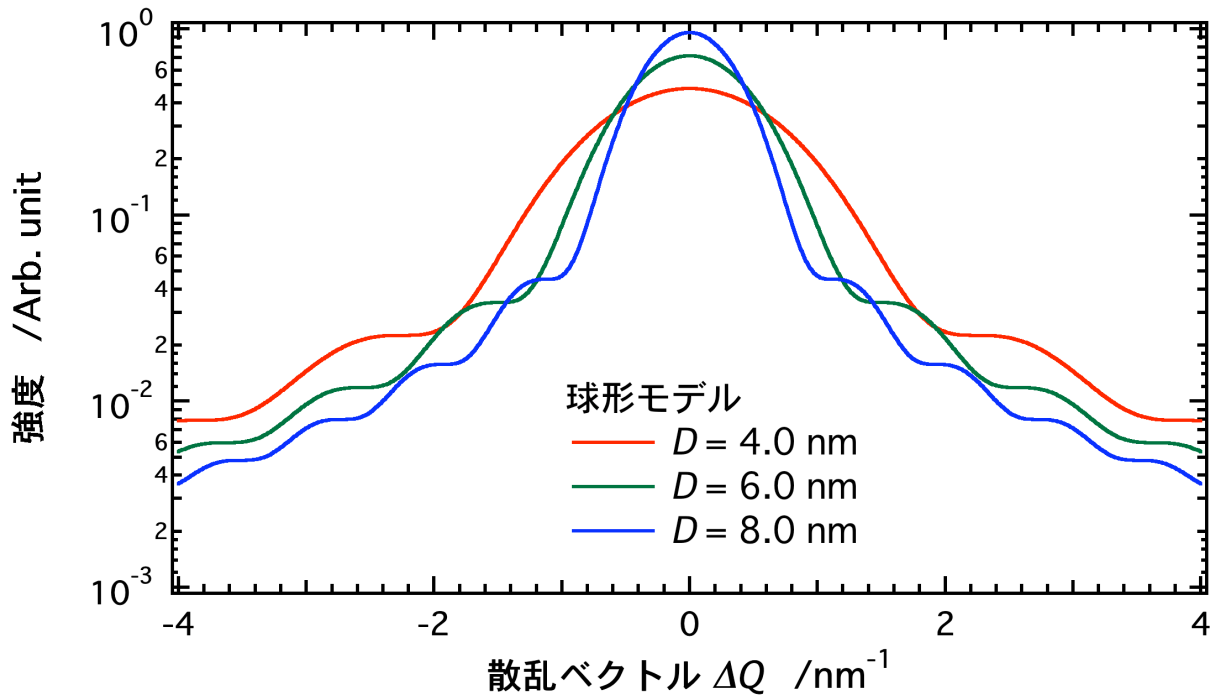


図 3.8 球状結晶子による回折パターンの直径 D 依存性

次に、粒子サイズ分布解析と同様に、(3.2) 式をガンマ分布関数 $P(D; D_0, \sigma)$ ((1.6) 式) で畳み込み、サイズ分布に対応した回折強度を計算することにした。このとき、粒子サイズ分布のときと同様、体積比率で分布を与えるため体積で規格化した。個数比率で分布を与える場合は体積による規格化を行わない。畳み込み計算式を (3.4) 式に示す。

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Delta Q; D_0, \sigma) &= \frac{1}{\pi D_0^3/6} \int_0^\infty \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Delta Q, D) P(D; D_0, \sigma) \frac{\pi D^3/6}{\pi D^3/6} dD \\
 &= \frac{\pi D_0}{M(M-3)(M-2)(M-1)x^4} \left(1 + \frac{(M-3)(M-2)}{2} x^2 \right. \\
 &\quad \left. - (1+x^2)^{-\frac{M-3}{2}} \cos((M-3)\tan^{-1} x) - (M-3)x(1+x^2)^{-\frac{M-2}{2}} \sin((M-2)\tan^{-1} x) \right) \quad (3.4)
 \end{aligned}$$

ここで、(3.4) 式中の M および x を (3.5) 式で定義した。

$$M = \frac{D_0^2}{\sigma^2}, \quad x = \frac{\Delta Q D_0}{M} \quad (3.5)$$

結晶子の平均直径 D_0 を 6 nm とし、分布の標準偏差 σ を変化させたときの回折パターンを図 3.9 に示す。

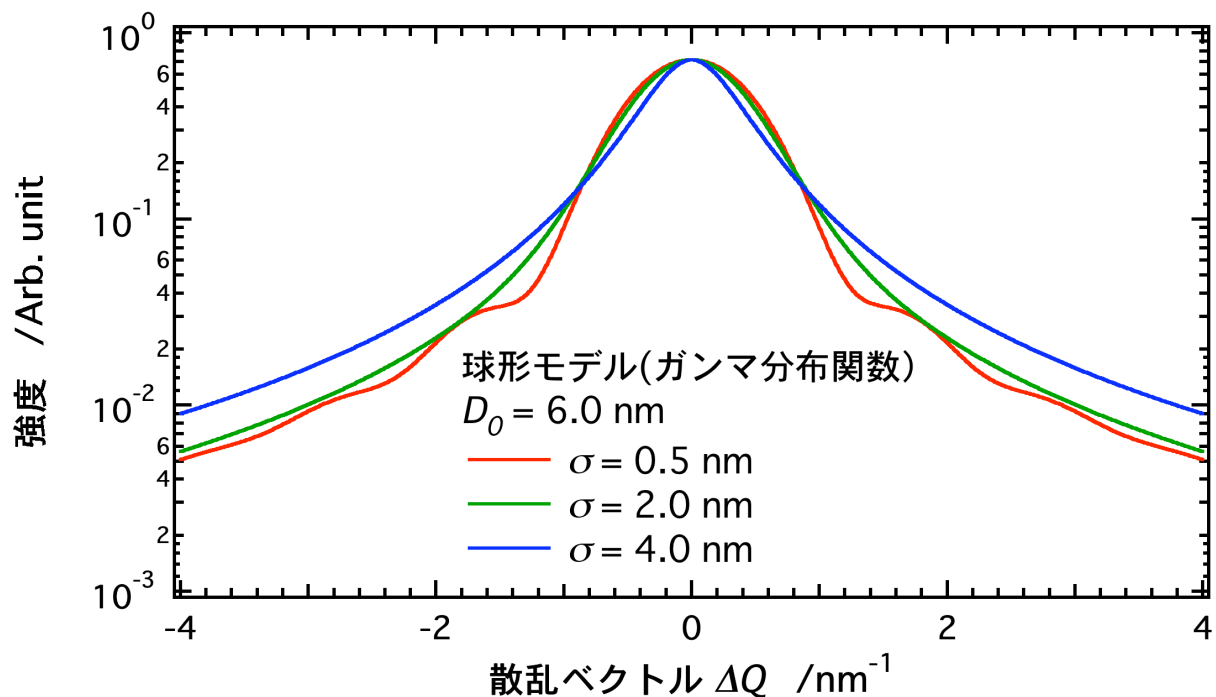


図 3.9 回折パターンの分布の標準偏差 σ 依存性

図 3.9 を見ると、分布の標準偏差 σ が増加するにしたがって、回折パターンのピーク形状が、ガウス関数的形状からローレンツ関数的形状へと変化していることが分かる。また、分布の標準偏差 σ が増加するにしたがって振動構造が減少しているのが分かる。ただし、本実験では非常に微弱な回折強度を測定しており、ダイナミックレンジが不十分で振動構造を観測することができていない。そのため、分布の標準偏差 σ の情報の多くは、振動構造の振幅からではなくピーク形状から得られると期待される。また、分布の標準偏差が大きくなるにしたがって半価全幅が減少する傾向がある。サイズ分布が広い場合にシェラーの式の近似が良くないのはこのためであると考えられる。

各回折パターンに対して (3.4) 式でパターンフィッティングした結果を図 3.10 から図 3.12 に示す。また、最適化して得られた各結晶方位の平均直径 D_0 および分布の標準偏差 σ を表 3.4 に示す。また、最適化したパラメータで計算される各結晶方位の結晶子サイズ分布を図 3.13 に示す。また、方位で平均化した平均の結晶子サイズ分布も図 3.13 に示す。

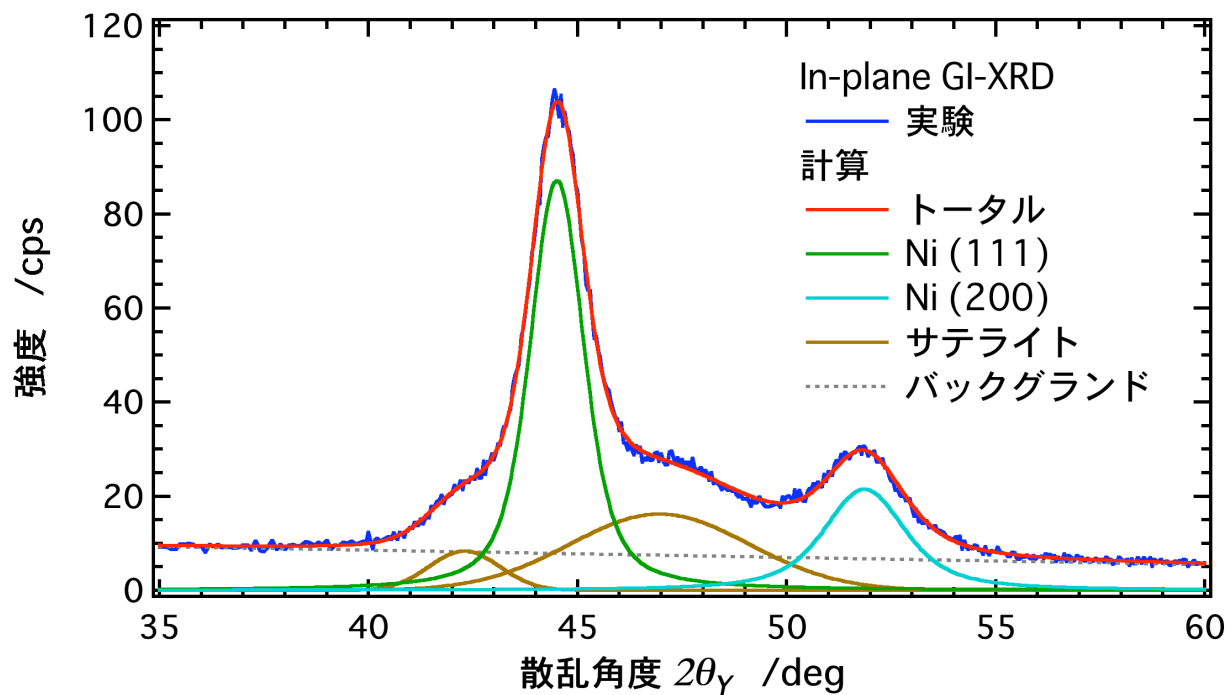


図 3.10 Ni(111)と Ni(200)回折線の結晶子サイズ分布解析

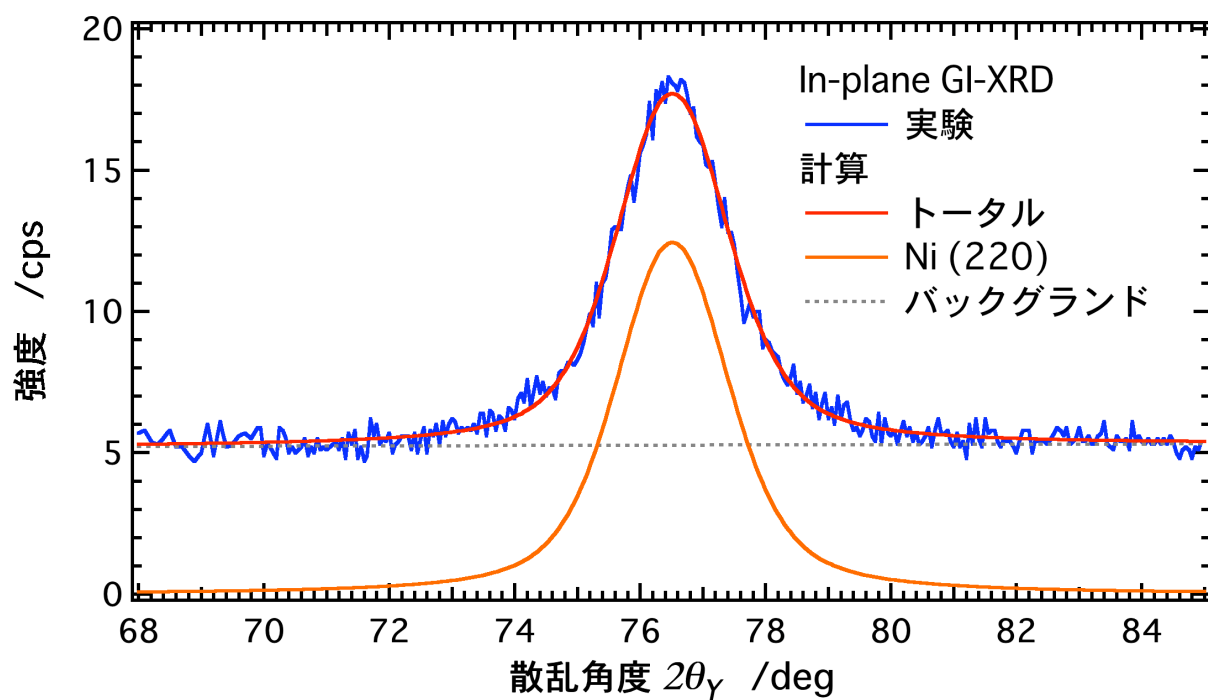


図 3.11 Ni(200)回折線の結晶子サイズ分布解析

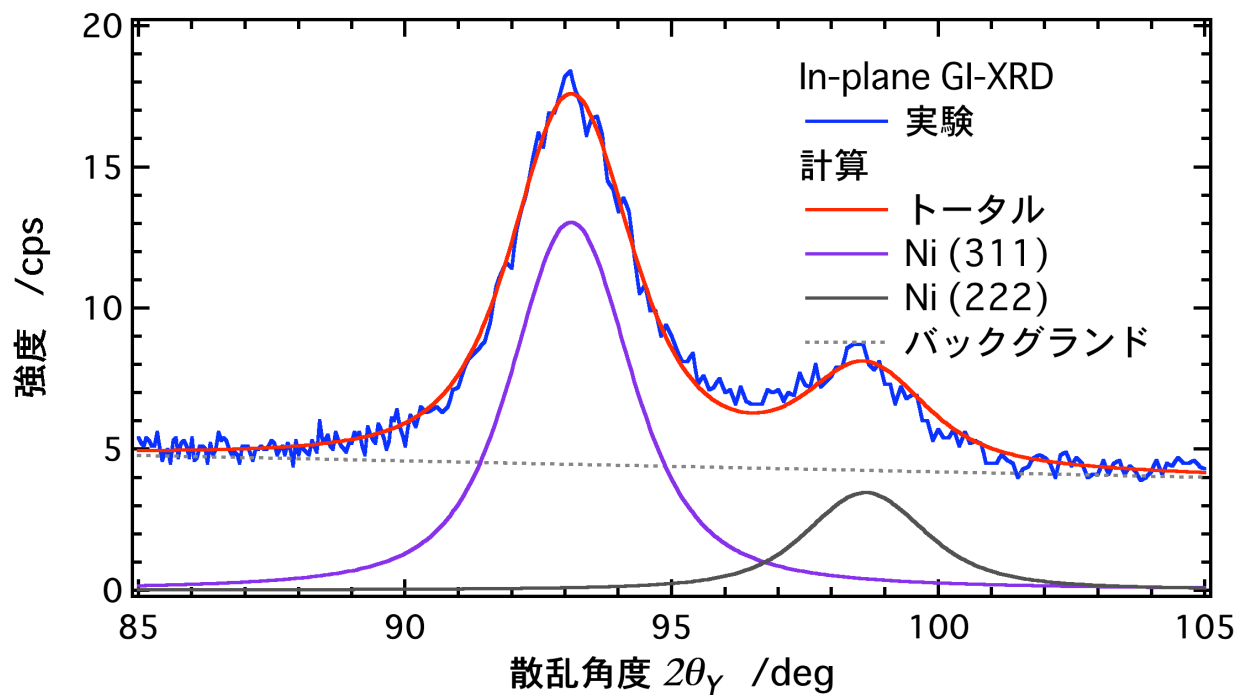


図 3.12 Ni(311)と Ni(222)回折線の結晶子サイズ分布解析

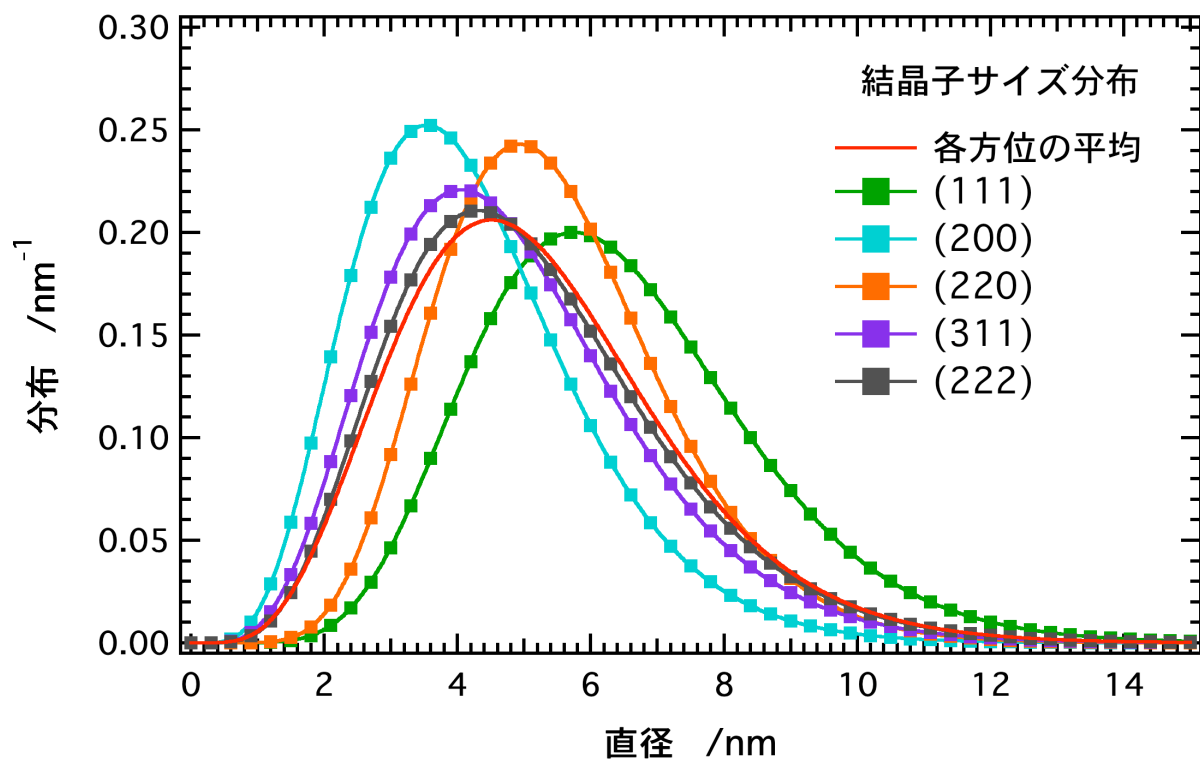


図 3.13 ニッケルナノ粒子の各結晶方位の結晶子サイズ分布
(赤実線：各方位で平均化した結晶子サイズ分布)

表 3.4 ニッケルナノ粒子の結晶子サイズ分布パラメータ

結晶方位	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	各方位の 平均
平均直径 D_0	6.24 nm	4.22 nm	5.47 nm	4.83 nm	5.12 nm	5.26 nm
分布の標準偏差 σ (σ/D_0)	2.02 nm (0.32)	1.70 nm (0.40)	1.70 nm (0.31)	1.94 nm (0.40)	2.03 nm (0.40)	2.05 nm (0.39)

本来、(111)回折線と(222)回折線から算出される結晶子サイズは同じでなければならない。しかしながら、解析で得られた結晶子サイズには約 1 nm 程度のずれがあった。理由の一つに本解析で無視している格子定数のばらつき効果が考えられる。一方で、(111)回折線がサテライト回折線(アモルファスに近い Ni_3C)と重なっていること、また、(222)回折線は回折強度が弱く、また(311)回折線と一部重なっていること、これらの要因も重なって解析結果に誤差が生じた可能性もある。このような観点から、比較的強度が強く回折線の重なりのない(220)方位の結晶子サイズ分布が最も精度良く解析できているものと思われる。回折強度や回折線の重なりによって解析結果の不確かさは小さくないと思われるが、定性的に[100]方位から[111]方位にむかって結晶子が大きくなっている傾向がある。

平均の結晶子サイズ分布、最も精度良く解析できていると思われる(220)方位の結晶子サイズ分布、In-plane GI-SAXS で得られた粒子サイズ分布を比較した結果を表 3.5 と図 3.14 に示す。

表 3.5 ニッケル磁性ナノ粒子の粒子と結晶子サイズ分布パラメータ

	粒子サイズ	結晶子サイズ	
		各方位の平均	(220)
平均直径 D_0	5.78 nm	5.26 nm	5.47 nm
分布の標準偏差 σ (規格化標準偏差 σ/D_0)	1.68 nm (0.29)	2.05 nm (0.39)	1.70 nm (0.31)

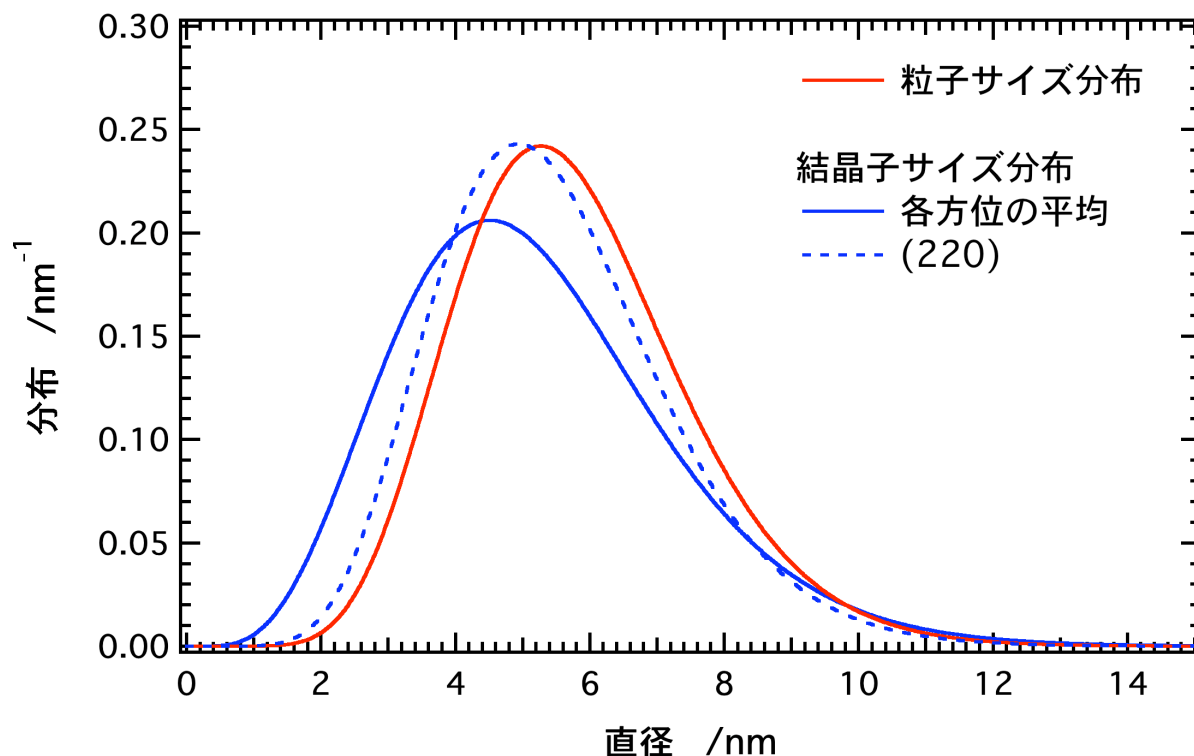


図 3.14 ニッケルナノ粒子の粒子サイズ分布と結晶子サイズ分布

In-plane GI-XRD によって算出されたニッケルナノ粒子結晶サイズ分布は、In-plane GI-SAXS によって算出された粒子サイズ分布とほぼ等しいことが分かった。このことは、ニッケルナノ粒子が、結晶粒界を持たないただ一つの結晶子で構成された単結晶ナノ粒子であることを示唆する。

回折強度や回折線の重なりによって各方位の結晶サイズ分布に解析誤差は含まれるが、合計五つもの回折線を用いることによって各結晶方位で平均した結晶子サイズ分布の解析結果の信頼性が高いと考えられる。

3.5 ニッケル磁性ナノ粒子のナノ構造評価のまとめ

ニッケル磁性ナノ粒子のナノ構造を評価した結果をまとめる。

- ・ 二次元的にコリメートされた微小スポットの X 線を用い、放射光に近い理想的な X 線で GI-SAXS 測定を実現した。
- ・ 膜厚がわずか 60 nm の磁性薄膜においても、In-plane GI-SAXS を適用することにより表面の乱れによる散乱の影響を大きく受けずに、2 桁以上の十分

なダイナミックレンジで小角散乱シグナルを検出することに成功した。

- In-plane GI-SAXS から、ニッケルナノ粒子の平均粒子サイズが 5.78 nm、分布の標準偏差が 1.68 nm であることが分かった。この結果は、TEM 観察像の粒子サイズ (3~8 nm) と良く一致していた。
- In-plane GI-XRD 測定を行い、ニッケルナノ粒子がバルクのニッケルと同じ結晶構造を持つ結晶質であることが分かった。
- シェラーの式だけでなく、サイズ分布に対応した結晶子サイズ分布解析法を開発し、各結晶方位に対する結晶子サイズ分布を評価した。
- ニッケルナノ粒子の結晶子サイズ分布は[100]方位から[111]方位に向かってわずかに結晶子が大きくなっていることが分かった。
- 回折線の重なりがなく、また、比較的回折強度の大きかった (220) 方位の平均の結晶子サイズは 5.47 nm、分布の標準偏差が 1.70 nm で In-plane GI-SAXS で得られた粒子サイズ分布とほぼ一致していることが分かった。このことから、ニッケルナノ粒子は、結晶粒界を持たない、ただ一つの結晶子で構成された単結晶ナノ粒子であることが分かった。

本研究では、ニッケルナノ粒子の形状が、試料表面法線方向と面内方向で異方性がないとして評価を行った。一方で、図 1.8 と図 1.9 で示したように、In-plane GI-SAXS と Out-of-plane GI-SAXS を組み合わせることにより、二次元的な形状評価が可能である。In-plane GI-SAXS と Out-of-plane GI-SAXS を組み合わせた形状評価は、回転楕円体形状のナノ空孔、円筒形状の半導体ナノワイヤ、カーボンナノチューブ (中空の円筒形状) の評価にも応用が可能である。In-plane GI-SAXS と Out-of-plane GI-SAXS を組み合わせ、これらの二次元形状を評価した結果を引用文献とする 46-48。

第4章 CD-SAXSによる一次元表面回折格子のピッチ幅計測と断面形状の評価

4.1 CD-SAXS 開発の背景

ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) 2003年度版では、半導体の微細化がムーアの法則から鈍化すると予想されたが、半導体産業会の継続的な研究開発の成果により、微細化の再加速と多様化が進むと予想されている⁴⁹。DRAM (Dynamic Random Access Memory) の微細化ペースは3年/サイクルであるが、フラッシュメモリは2006年まで2年/サイクルで微細化が進み、MPU (Micro Processing Unit) は2010年まで2.5年/サイクルで微細化が進む。代表的なトランジスタである金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET : Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) のゲート長は現在100 nm以下にまで微細化が進んでおり、微細化は2016年まで継続され、DRAMの最少線幅は22 nm、MPUのトランジスタのゲート長は9 nmに達すると予想されている。

現在、半導体デバイス製造ラインにおいて、デバイス形状検査用にCD-SEM (Critical-Dimension Scanning Electron Microscopy) (測長走査型電子顕微鏡) が広く用いられている。CD-SEMの倍率校正には、格子間隔が240 nmピッチおよび100 nmピッチの一次元表面回折格子が用いられている(図4.1)^{50,51}。長さ標準試料となる一次元表面回折格子のピッチ幅は、深紫外レーザー回折によって値付けされ、財団法人日本品質保証機構 (JQA : Japan Quality Assurance Organization) の校正証明書とともにCD-SEM装置に付属されている。

一方で、先に述べたように、半導体の微細化は100 nm以下のナノ領域に達しており、半導体デバイスの配線パターン寸法や形状制御など、プロセス管理に要求される計測の分解能や精度はナノメートルからサブナノメートルに達しつつある。そのため、高倍率に対応したピッチ幅100 nm以下の標準試料の開発はもちろん、深紫外レーザー回折に代わる、“新しいナノの世界の目盛り標準(長さ標準へのトレーサビリティ)”を与える計測学、すなわちナノメトロジーへの関心が急速に高まっている。なぜなら、ピッチ幅100 nm以下の標準試料に対して、深

紫外レーザーの波長領域ではもはや回折条件 $\lambda \leq 2d$ を満たすことができないからである。現在、新しい計測学として期待されているのが、波長の短いプローブとして代表的な X 線を用いた小角領域の X 線回折である。

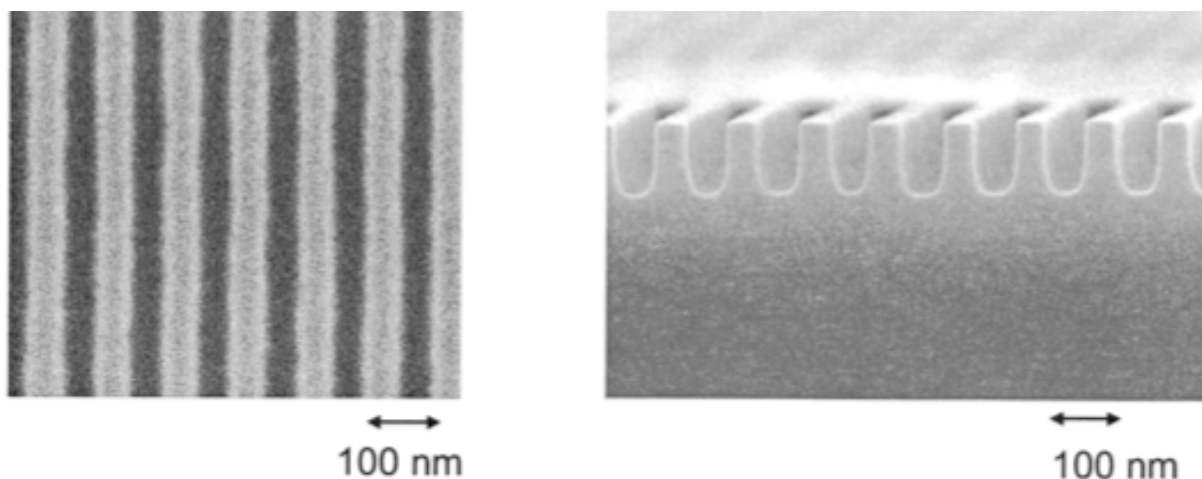


図 4.1 ピッチ幅 100 nm の長さ標準マイクロスケール
(一次元表面回折格子)

4.2 CD-SAXS の研究の動向

小角領域の X 線回折を用いて絶対寸法計測（CD 計測）を行うことを、一般的に CD-SAXS（Critical dimension small-angle X-ray scattering）と言う。現在、CD-SAXS による CD 計測の標準化に向けて、主に、我々のグループと NIST（National Institute of Standards and Technology）のグループが精力的に研究を進めている。両グループの CD-SAXS の特徴を表 4.1 に簡単にまとめる⁵²⁻⁵⁴。

NIST のグループは放射光の圧倒的輝度を利用し、透過配置で CD-SAXS を行っている。一方、我々は実験室系の X 線発生装置を用い、すれすれ入射の反射配置で CD-SAXS を行っている。透過配置のメリットは入射ビームサイズと同等の微小なエリアを測定できる点が挙げられる。しかし、透過配置を採用しても、実際の微細パターンに対して入射ビームは十分大きく、どちらの配置を採用しても、得られるピッチ幅は、微細パターンに対して十分広い領域からの平均値となる。

両グループの違いの一つに X 線の中心波長の不確かさが挙げられる。後述するが、我々は特性 X 線を採用しているため、中心波長の不確かさが極めて小さい。

一方、NIST のグループは、放射光の連続 X 線から任意の波長を切り出しているため、分光結晶の角度の不確かさに依存して中心波長に大きな不確かさが生じる。試料からの回折線を計測し、ピッチ幅を算出する場合、X 線の波長が長さの基準となる。そのため、CD 計測では波長の不確かさの小さい特性 X 線が理想的である。もう一つの違いに回折計および検出部が挙げられる。我々のグループは角度校正が可能な超高分解能高精度回折計を用い、回折角度を直接測定している。一方、NIST のグループは二次元検出器の一つである CCD カメラを用い、回折ピークのピクセル位置とカメラ長およびピクセルサイズから回折角度に変換している。NIST のグループはカメラ長を十分大きくとることによって分解能を確保しているが、長さへのトレーサビリティを考えた場合、言い換えると、回折角度へのトレーサビリティを考えた場合には、カメラ長やピクセルサイズやピクセル位置に対するトレーサビリティを確保しなければならない。そのため、長さ標準へのトレーサビリティを与える CD 計測では、回折角度を直接測定する回折計を用いた我々の手法の方が優れていると考えられる。

表 4.1 我々のグループと NIST のグループでの CD-SAXS の比較

	Our group	NIST
測定配置	すれすれ入射配置 (GI-SAXS)	透過配置 (T-SAXS)
X 線源	実験室系 X 線発生装置 MicroMax007HF (40 kV, 30 mA)	シンクロトロン放射光 APS (Advanced Photon Source)
波長	CuK α_1 : 0.154059292(45) nm	0.0729(1) nm (17 keV)
回折計	超高分解能エンコーダ + 閉ループサーボモータ制御 (角度校正可能)	CCD カメラのピクセルから 角度へ変換 CCD 素子:78.75(5) $\mu\text{m}/\text{pixel}$
検出部	アナライザ結晶付き 2θ 軸による回折角度の直接測定	カメラ長:704.0(1) cm
角度分解能	0.00002 $^\circ$	0.00064 $^\circ$
X 線照射領域	1.6 mm \times 5.0 mm	0.09 mm \times 0.09 mm

4.3 CD-SAXS による SI トレーサブルなピッチ幅の CD 計測

CD-SAXS によるピッチ幅の CD 計測で、基本となるのは良く知られた Bragg の回折条件 ((4.1) 式) である。現在、ピッチ幅の CD 計測に深紫外レーザー回折が用いられているが、深紫外レーザー回折でも Bragg の回折条件によってピッチ幅の値付けが行われている。

$$2d \sin \frac{2\theta}{2} = n\lambda \quad (4.1)$$

式(5.1)で、 d はピッチ幅、 2θ は回折角度、 n は回折次数、 λ は X 線の波長である。

(4.1) 式から分かるように、X 線の波長 λ と回折角度 2θ が決まれば、ピッチ幅を値付けすることが可能である。そのため、X 線の波長 λ と回折角度 2θ のトレーサビリティを持つことによって、長さ標準へのトレーサビリティを与えることができる。

4.3.1 X 線の波長 λ のトレーサビリティ

一般的に、X 線には連続 X 線と特性 X 線がある。

放射光に代表される連続 X 線は、電子あるいは陽電子が磁場によって曲げられ、円運動するとき軌道の曲率中心方向に加速度を受けて軌道の接線方向に放射される、いわゆる制動放射 X 線である。制動放射 X 線の波長分布は広く、また、連続的に分布している。そのため、分光結晶を用い、連続 X 線から特定の波長を選択して実験が行われる。このとき、分光結晶の回折角度の不確かさに起因して X 線の中心波長には不確かさが生じる。そのため、中心波長のトレーサビリティを与えるのは容易ではない。

一方、実験室系の X 線発生装置に代表される特性 X 線は、ターゲットと呼ばれる金属に熱電子を照射し、核に近い内殻の電子を励起し、外殻の電子が内殻に遷移することにより放射される、いわゆる蛍光 X 線である。蛍光 X 線の波長はターゲットの種類および電子の遷移先の準位エネルギーのみで決まる。また、 L 殻から K 殻へ遷移する蛍光 X 線 ($K\alpha_1$ 線, $K\alpha_2$ 線) は最も内殻の電子の遷移で、原子の結合状態や温度に対して準位エネルギーは極めて安定である。そのため、特性 X 線を用いればいつでも同じ中心波長の X 線を得ることができる。表 4.2 に実験

室系でよく使われる特性 X 線の波長を示す⁵⁵.

表 4.2 代表的な特性 X 線の波長. 単位は nm.

	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$
Ag	0.055942177(76)	0.05638131(26)	0.04970817(60)
Mo	0.070931713(41)	0.0713607(12)	0.0632303(13)
Cu	0.154059292(45)	0.1544414(19)	0.1392246(14)
Ni	0.1657943(12)	0.1661780(12)	0.1500165(12)
Co	0.1789001(14)	0.1792886(14)	0.1620823(30)
Fe	0.1936081(14)	0.1940019(14)	0.1756645(30)
Cr	0.2289746(30)	0.22936517(32)	0.2084912(30)

4.3.2 回折計の回折角度 2θ のトレーサビリティ

絶対角度を直接保証している回折計は世の中に存在しないが、絶対角度を発生させる角度校正システムを搭載した回折計が開発されている（角度自己校正機能付き回折計）⁵⁶⁻⁶⁰。また、自己校正機能を搭載していない回折計でも、角度校正器で校正曲線を測定することによって、回折計の絶対角度とその不確かさに対するトレーサビリティを与えることができる。

回折計でもう一つ重要なのが角度分解能と制御である。絶対角度のトレーサビリティを与えることができても、角度分解能がなければ十分なデータ点数で回折プロファイルを得ることができない。また、常に正しい角度へポジショニングできるフルクローズ制御が理想的である。

4.3.3 ピッチ幅計測におけるその他の不確かさの要因

(1) 回折角度の決定不確かさ

回折角度を精度良く決定する上で重要となるのが回折線の半価全幅 FWHM (Full Width at Half of Maximum) である。回折線の半価全幅が狭いほど回折角度を精度良く決定することができる。半価全幅の広がりには、試料由来によるものと光学系由来によるものがある。試料由来には、

主にピッチ幅のばらつきなどがあり，ピッチ幅のばらつきが大きくなるにしたがって半価全幅は広くなる．光学系由来には，光学系の分解能，つまり X 線の平行性が挙げられる．X 線の平行性が良くなるにしたがって半価全幅は狭くなり，平行性が悪くなるにしたがって半価全幅は広くなる．X 線の平行性を向上させる上で，結晶コリメータやアナライザ結晶を用いることが有効である．ただし，一般的に，発散光から平行光の成分を取り出す場合，X 線強度と平行性には相反する関係があるので，X 線強度の減少をなるべく抑えた上で平行性の高い X 線の得られる結晶コリメータとアナライザ結晶の選択及び組み合わせが重要となる．

(2) 非線形最小二乗法による解析不確かさ

Bragg の回折条件を用いれば，原理的にはただ一つの回折線を用いるだけでピッチ幅を値付けすることができる．しかしながら，回折角度には，回折計の絶対角度の不確かさや回折角度の決定精度の不確かさが含まれる．また，回折角度の不確かさによって生じるピッチ幅の不確かさは，低次の回折線で影響が大きく，なるべく高次の回折線を多数用いてピッチ幅を値付けすることが望ましい．高次の回折線を多数用いてピッチ幅を最適化することにより，ピッチ幅の解析不確かさ（標準偏差）を小さくすることができる．また，測定原点（ $2\theta = 0^\circ$ ）の不確かさを打ち消す上でも，また解析に使用する回折線の数を増やす上でも，プラスの次数の回折線（ $n > 0$ ）だけでなくマイナスの次数の回折線（ $n < 0$ ）も測定することが望ましい．回折角度の不確かさ $\Delta 2\theta$ とピッチ幅の不確かさ Δd には Bragg の回折条件より (4.2) 式の関係がある．

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta 2\theta}{2 \tan \frac{2\theta}{2}} \quad (4.2)$$

一方で，グレーティングパターンの断面形状が完全な矩形であった場合，回折強度は回折角度 2θ の絶対値の二乗に反比例して減衰する．そのため，高次の回折線まで測定する上で，入射 X 線強度もまた重要である．

4.4 CD-SAXS に使用した光学系及び回折計

ここまで記述してきたように、CD-SAXS を実現する上で重要なのは、X 線の中心波長の絶対値、X 線の強度と平行性、回折計の絶対角度と分解能と制御である。これらを克服すべく、図 4.2 と図 4.3 に示す回折計および光学系を用いて実験室系で CD-SAXS を実現した。

先にも述べたが、X 線の中心波長の不確かさを小さくする上で、特性 X 線が有効である。そのため、X 線源に Cu ターゲットを搭載したりガク社製回転対陰極型 X 線発生装置 MicroMax007HF (1.2 kW:40 kV, 30 mA) を用いることにした。また、Cu の特性 X 線の波長は、厚い基板を透過するに十分なエネルギーではないので、試料表面すれすれに X 線を入射する GI-SAXS を採用した。

表面すれすれ入射配置で測定を行う場合、水平面内（回折面内）で平行 X 線が得られることはもちろん、鉛直面内（X 線入射角度方向）では、試料位置で集光する X 線が理想的である。鉛直面内の集光 X 線は、すれすれ入射の条件で X 線の広がり小さくすることが可能で、効率よく X 線を照射することができる。このような理想的な X 線が得られるように、CMF (Confocal Max-Flux) ミラー（図 1.9 参照）をターゲットの下流に設置した。CMF ミラーを用いることにより、水平面内には発散角度 0.03° のほぼ平行な X 線が、また鉛直面内には集光角度が 0.15° で、試料位置で 0.3 mm に集光する集光 X 線が得られる。

CMF ミラーで得られる X 線には、 $\text{CuK}\alpha_1$ 線だけでなく $\text{CuK}\alpha_2$ 線を含み、また、水平面内の発散角度 0.03° も平行性として十分でない。そこで、入射側に Ge (220) 2 回反射のチャンネルカット結晶コリメータを、受光側に Ge (220) 4 回反射のチャンネルカットアナライザ結晶を用い、すべての結晶を (+, -) に配置する波長分散のない光学系を採用した⁶¹。波長分散のない (+, -) 配置は、 $\text{CuK}\alpha_1$ 線の自然幅のすべての X 線を同時に回折させることが可能で、X 線強度を大きくロスすることなく、また Ge (220) 回折面が持つ最高の分解能（発散角度 0.003° ）を実現できる。このとき、 $\text{CuK}\alpha_1$ 線の中心波長は変わらない。また、2 回反射でなく、あえて 4 回反射のアナライザ結晶を用いることにより、ダイレクトビーム及び回折線の裾の反射率を落としている。これにより高い（回折強度）/（バックグラウンド強度）比を実現した。

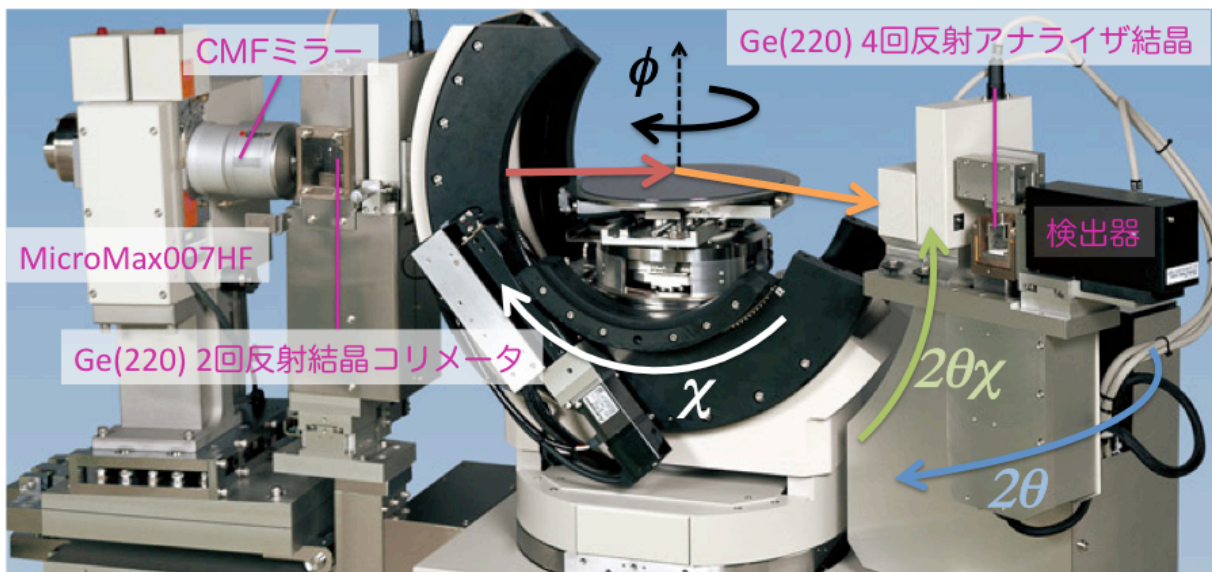


図 4.2 実験室系 CD-SAXS (In-plane GI-SAXS) 測定システム

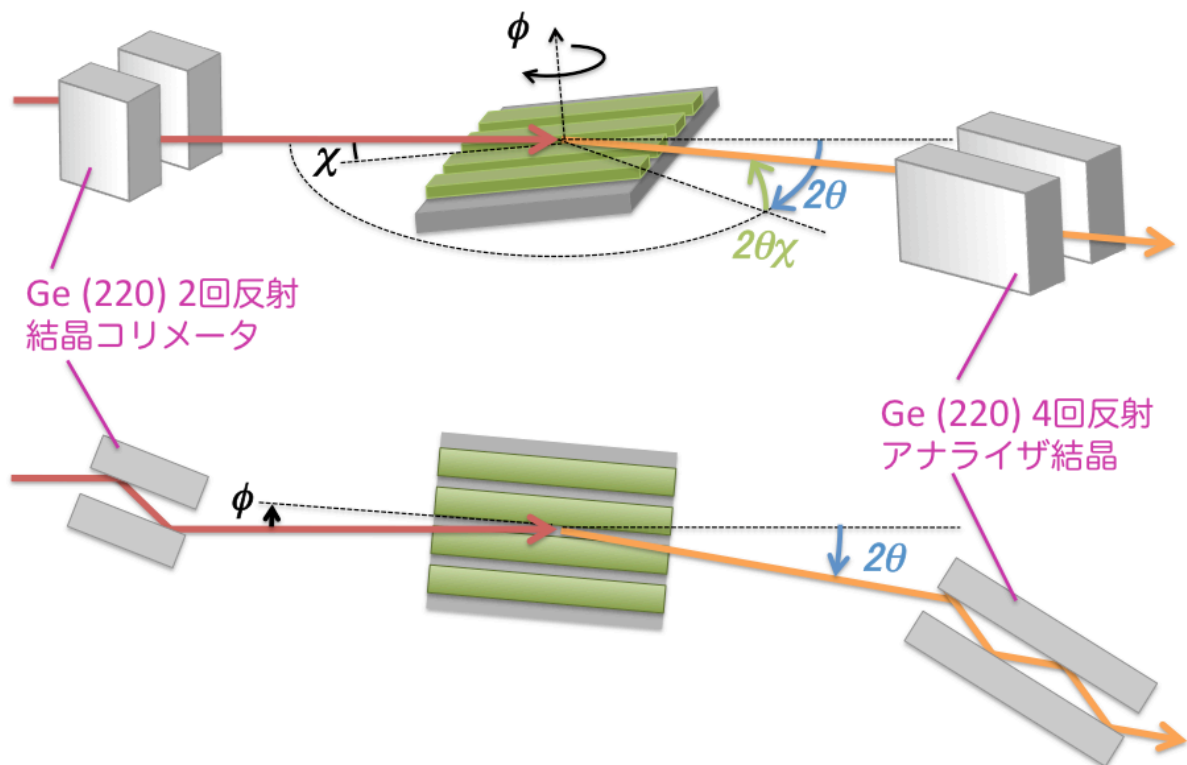


図 4.3 実験室系 CD-SAXS の光学系(波長分散のない (+, -) 配置光学系)
(装置水平方向から見た光学系と装置上方から見た光学系)

回折計にはリガク社製の SuperLab を採用した。SuperLab の 2θ 軸は、超高分解能のエンコーダとフルクローズサーボモータにより 0.00002° (0.072 秒)の角度分解能で制御されている。また、角度校正システムによって得られた角度校正曲線から、小角領域の測定範囲 ($2\theta = \pm 1.5^\circ$) で、 2θ 軸の絶対角度の不確かさが 0.0001° 以内であることを確認した。測定に用いた SuperLab の 2θ 軸の角度校正曲線を図 4.4 に示す。

図 4.4 の角度校正曲線を積極的に利用し、回折角度 2θ に絶対角度を与えてピッチ幅を値づけることが可能である。しかし、絶対角度の不確かさ 0.0001° に起因するピッチ幅の不確かさは、合成標準不確かさ (様々な不確かさから見積もられる不確かさ) より十分小さくなることが予想されるため、角度校正を行わずにピッチ幅の値付けを行い、合成標準不確かさに絶対角度の不確かさ 0.0001° に起因した不確かさを畳み込むことにした。

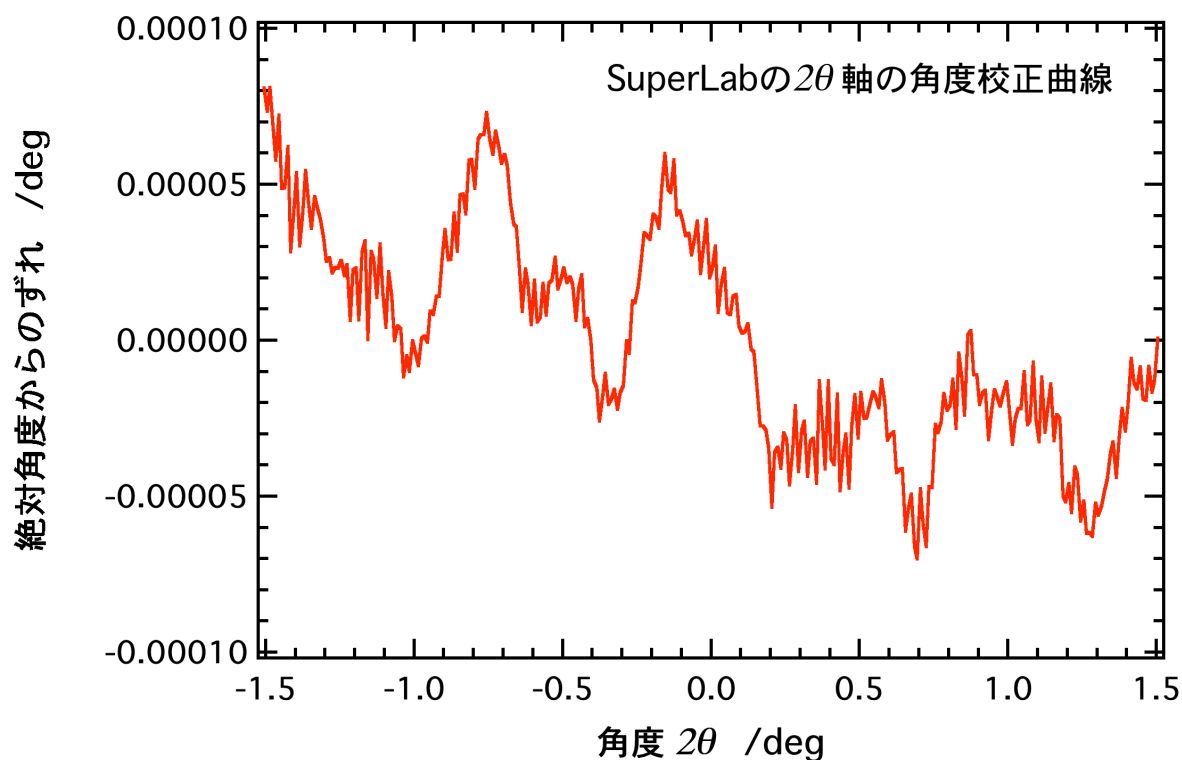


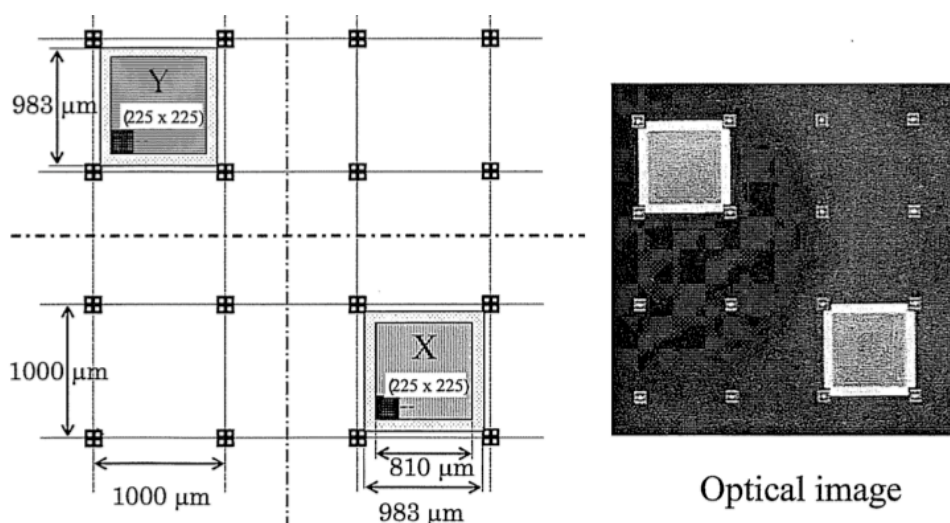
図 4.4 RIGAKU SuperLab の 2θ 軸の角度校正曲線

4.5 CD-SAXS による 100 nm ピッチ長さ標準試料のピッチ幅の評価

4.5.1 100 nm ピッチ長さ標準試料

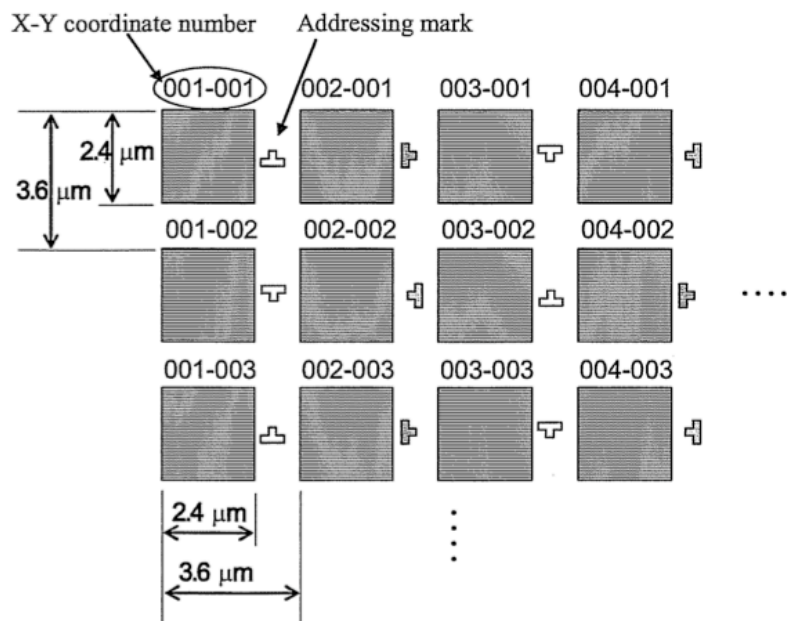
すれすれ入射配置の CD-SAXS を用い、CD-SEM の倍率校正用に用いられている 100 nm ピッチの長さ標準試料のピッチ幅の値付けを行った。長さ標準試料は、格子間隔が 100 nm のシリコン一次元表面回折格子である。一次元表面回折格子は、シリコンウェハ上にレジスト膜を塗布し、100 nm ピッチのマスクを用いて電子線ビームリソグラフィでレジスト膜を露光し、 HBr/SF_6 ガスでシリコンを選択的にドライエッチングしてレジスト膜を除去することによって得られる。一次元表面回折格子はシリコンウェハ上に二箇所存在し（それぞれ、エリア X とエリア Y と呼ぶことにする）、一次元表面回折格子の面積はそれぞれの $810 \times 810 \mu\text{m}^2$ である。また、各エリア内部の実際は、 $2.4 \mu\text{m}$ 角の一次元表面回折格子のセルが $3.6 \mu\text{m}$ 間隔で配列した、 225×225 個のセルの集合体となっている。また、各セルの X-Y 座標位置が分かるように、座標番号とアドレスマークも電子線リソグラフィで書き込まれている。また、一次元表面回折格子以外にも $1000 \mu\text{m}$ 間隔でいくつかのサブパターンが形成されている。

シリコンウェハ中の一次元表面回折格子の構造を図 4.5 に、一次元表面回折格子の SEM 観察像を図 4.6 に示す⁵¹。



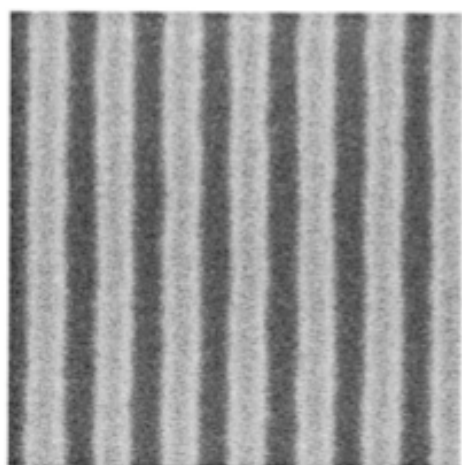
(a) シリコンウェハ中のエリア X とエリア Y

図 4.5(a) シリコンウェハ中の一次元表面回折格子の構造



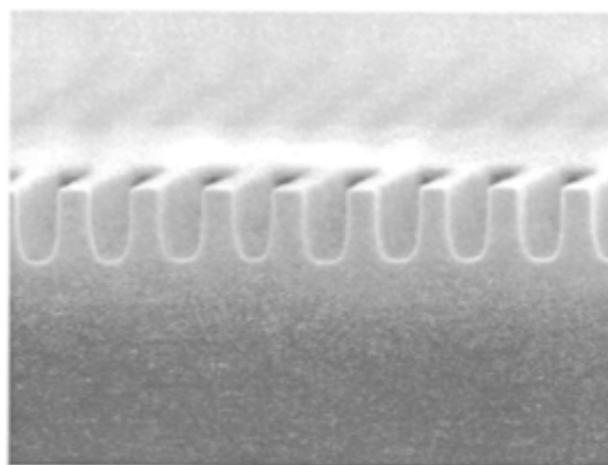
(b) 各エリア内部のセル構造

図 4.5(b) シリコンウェハ中の一次元表面回折格子の構造



100 nm

(a) CD-SEM



100 nm

(b) 断面 SEM

図 4.6 シリコンウェハ中の一次元表面回折格子の SEM 観察像

4.5.2 100 nm ピッチ長さ標準試料の CD-SAXS 測定

ピッチ幅 100 nm の長さ標準試料の一次元回折格子に対して、すれすれ入射の CD-SAXS 測定を行った結果を図 4.7 に示す。このとき、試料表面に対する X 線の入射角度および出射角度をシリコンの全反射臨界角度 (0.22°) よりわずかに小さい 0.2° とした。エリア X とエリア Y からの回折線を明瞭に表示するため、エリア X の回折強度を実測の 10 倍で表示している。また、回折角度 0° 付近の拡大図と一次線の拡大図を図 4.8 の(a)と(b)に示す。

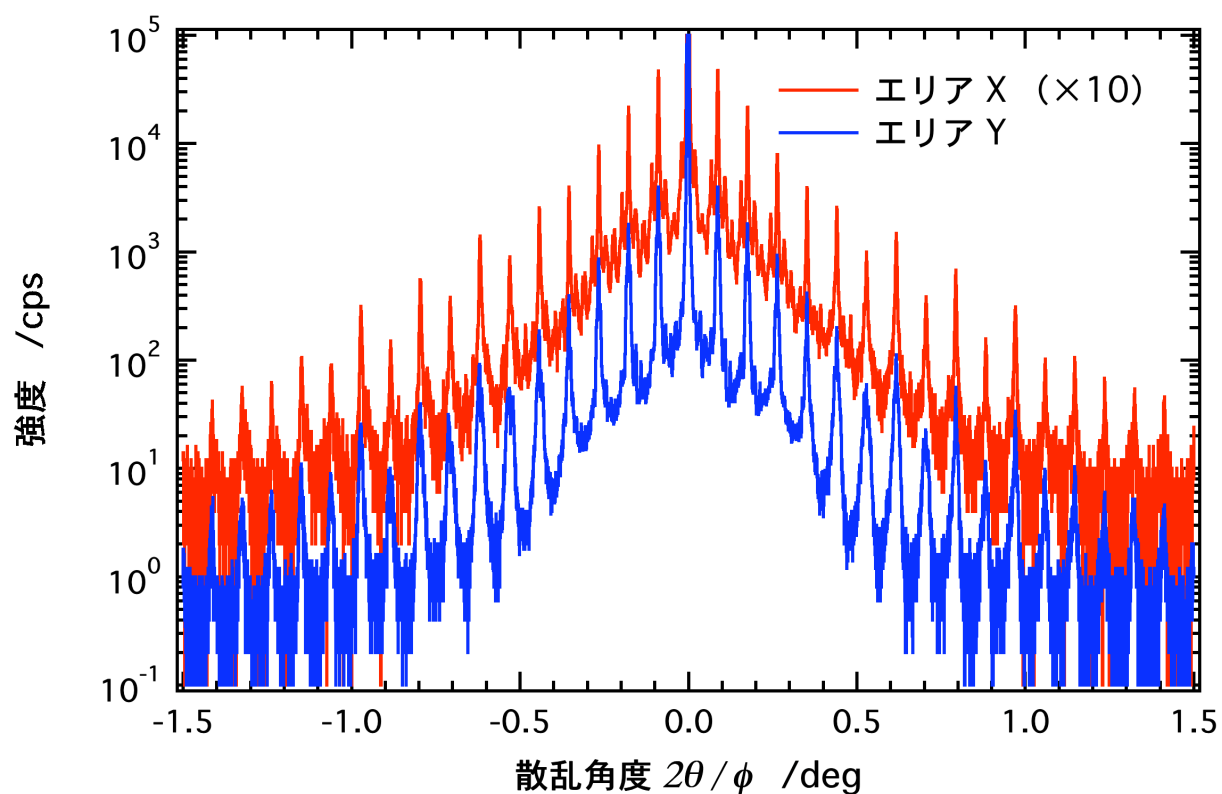


図 4.7 100 nm ピッチ長さ標準試料の CD-SAXS 測定

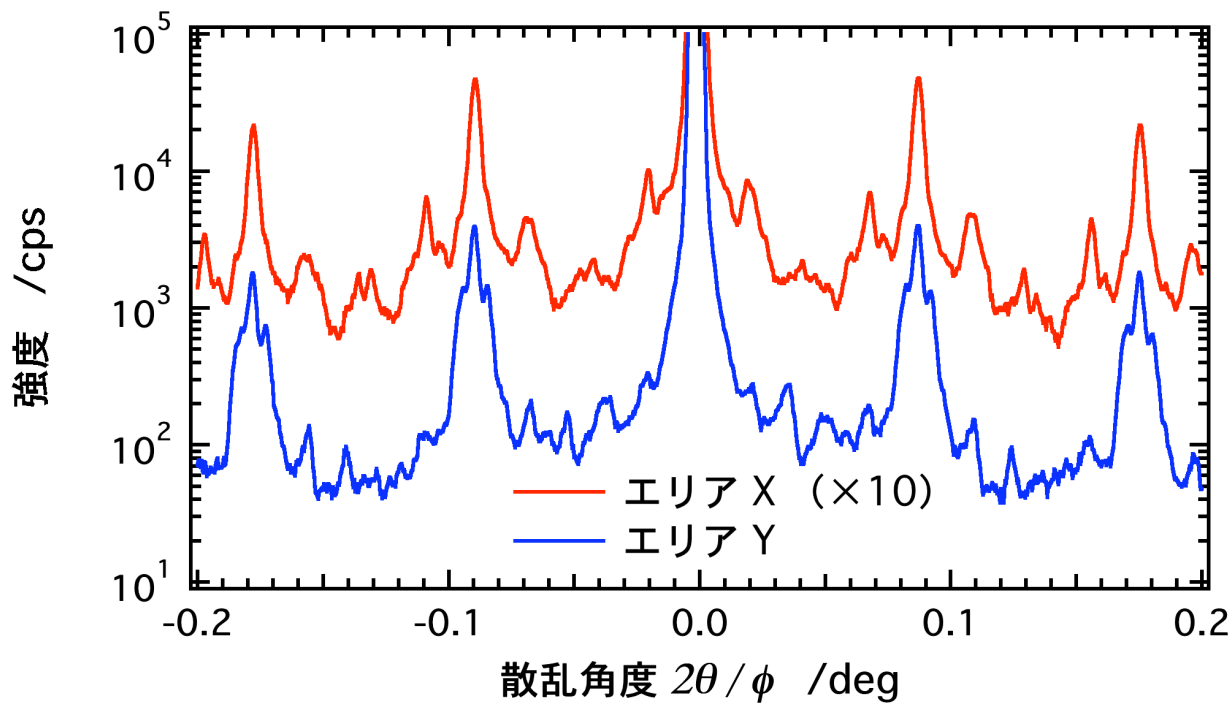


図 4.8(a) CD-SAXS 測定 of 拡大図 : 0° 近傍

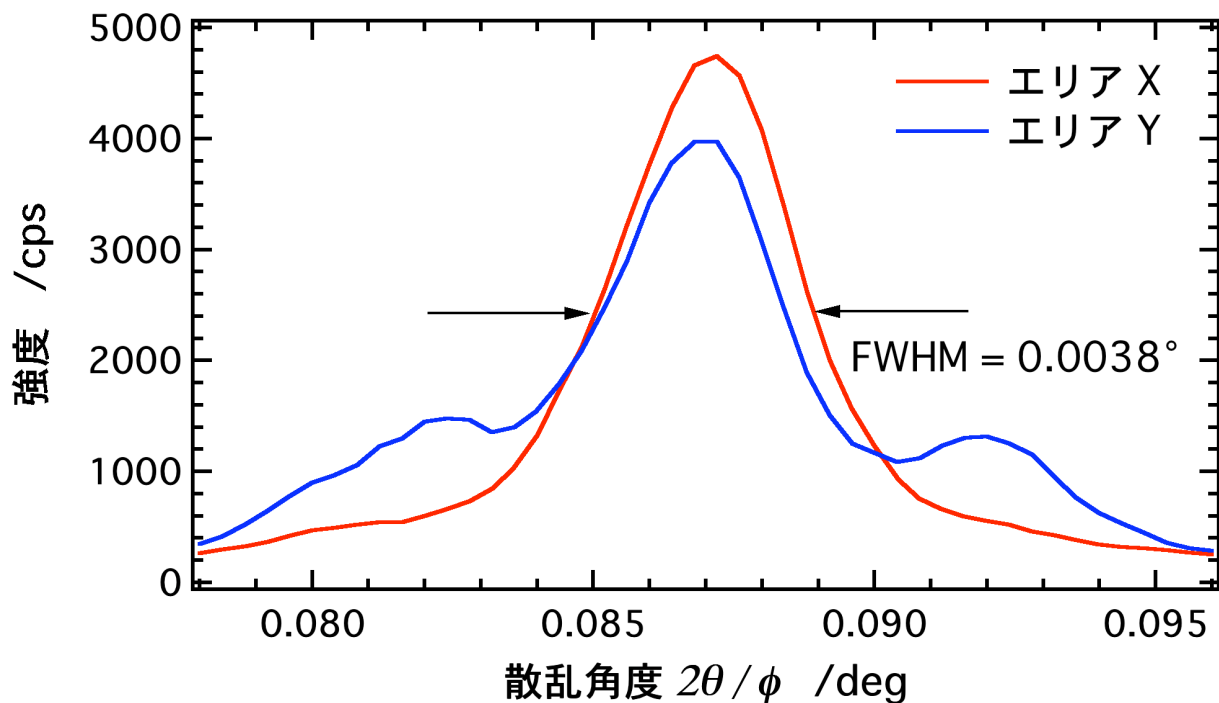


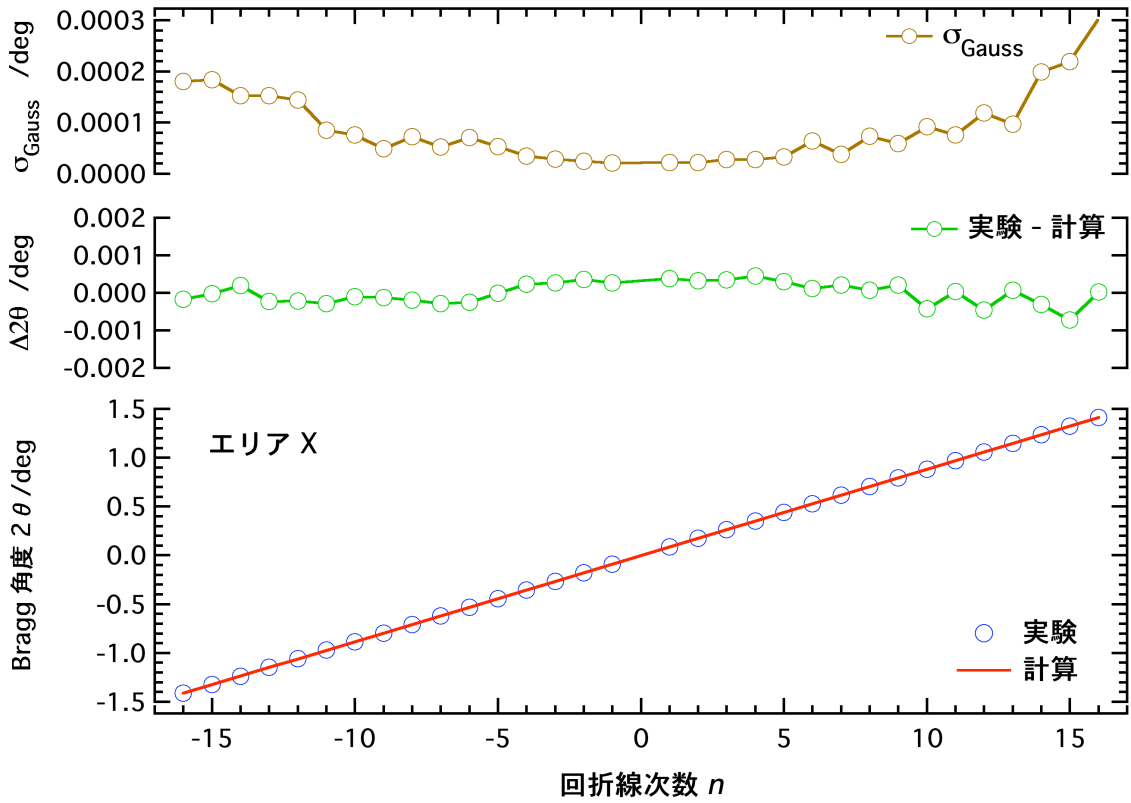
図 4.8(b) CD-SAXS 測定 of 拡大図 : 一次線近傍

CD-SAXS の回折パターンを見ると、エリア X およびエリア Y で、 -16 次から $+16$ 次まで合計 32 本の回折 X 線を十分な強度で観測できていることが分かる。また、これらの回折線の半価全幅は 0.0038° (図 4.8(b)) で、光学系の持つ分解能 0.0033° でほぼ実験できていることが分かる。メインの回折線の周りにサテライト回折線 (超格子回折線) が多数存在する (図 4.8(a))。これは、一次元表面回折格子のピッチ幅の数倍の周期を持つ超格子回折で、マスクを作成する際の装置固有の描画揺らぎやその他のサブパターンに対応していると思われる。本研究では、ピッチ幅の値付けを目的としているため、超格子の詳細な解析は省略する。4 回反射のアナライザ結晶を用いているにもかかわらず、回折角度 $\pm 0.5^\circ$ の範囲でバックグラウンドが高い。これは、図 4.5(a), (b) に示したように、座標番号とアドレスマークからの散漫散乱が影響していると思われる。

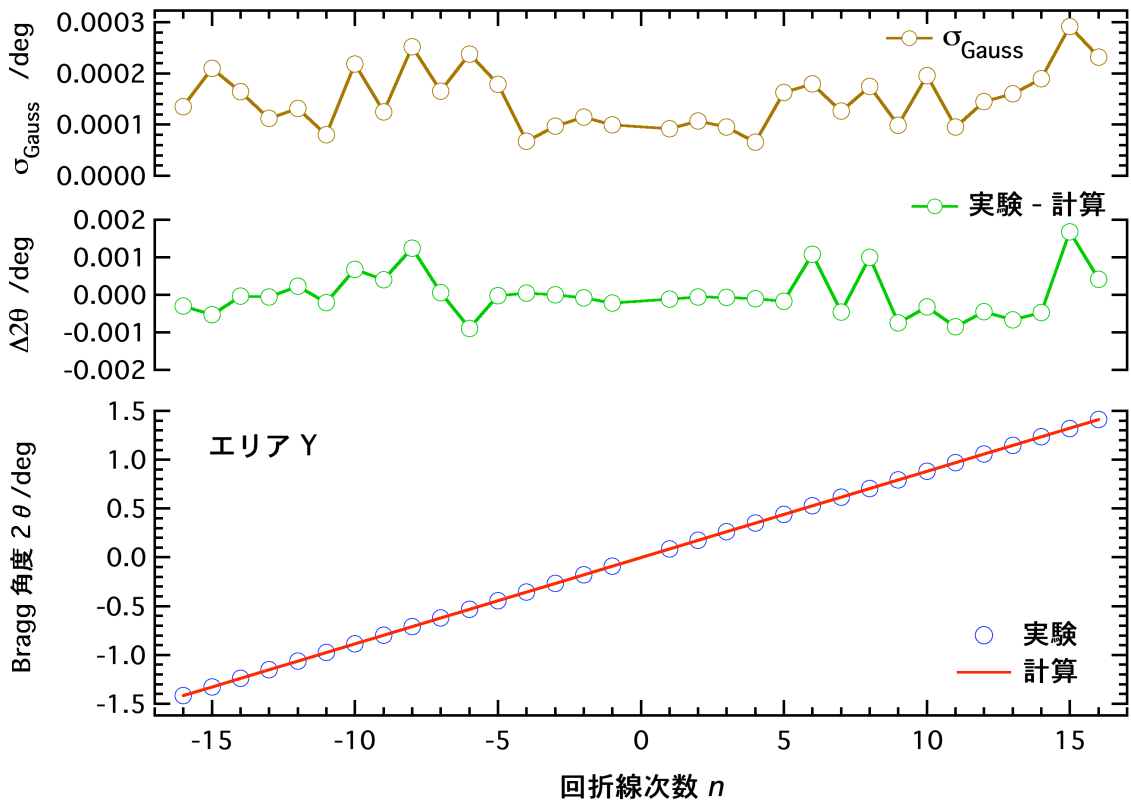
4.6.2 100 nm ピッチ長さ標準試料のピッチ幅の値付け

実験室系の X 線源と高分解能光学系を用いて、わずか 1 mm^2 以下の領域に形成された一次元表面回折格子から、十分な回折線本数、回折強度、また高い分解能で回折線を観測することができた。次にこれらの回折線を用いてピッチ幅の値付けを行い、深紫外レーザー回折で値付けされたピッチ幅と比較することにした。

まず、各回折線に対してガウス関数を用いたフィッティングで回折角度を算出した。このとき、回折角度の不確かさ σ_{Gauss} (標準偏差) は、ピーク決定精度の不確かさに対応するので記録しておく。次に、算出された各回折線の回折角度と Bragg の回折条件から、非線形最小二乗法によりピッチ幅を最適化した。図 4.9 に Bragg の回折条件でピッチ幅を最適化した結果を示す。Bragg の回折条件で最適化されたピッチ幅は、エリア X で 99.9759 nm 、エリア Y で 99.9807 nm であった。また、非線形最小二乗法によるピッチ幅の解析不確かさ $\sigma_{\text{Least-square}}$ (標準偏差) は、エリア X で 0.0061 nm 、エリア Y で 0.0126 nm であった。



(a) エリア X



(b) エリア Y

図 4.9 Bragg の回折条件によるピッチの最適化

次に、ピーク決定精度に起因したピッチ幅の不確かさを算出した。各回折線に対して、回折角度の不確かさ σ_{Gauss} の範囲で乱数を発生させ、それぞれの乱数を各回折角度に加える。乱数を加えたら、Bragg の回折条件でピッチ幅を算出する。この操作を 10000 回繰り返してピッチ幅の分布を与えた。10000 回繰り返して得られたピッチ幅分布を図 4.10 に示す。得られたピッチ幅分布から、ピーク決定精度に起因したピッチ幅の不確かさ $\sigma_{\text{Peak-search}}$ は、エリア X で 0.0036 nm, エリア Y で 0.0077 nm あった。

次に回折計の絶対角度の不確かさに起因したピッチ幅の不確かさを算出した。測定範囲内で SuperLab の回折角度の不確かさは 0.0001° である。そのため、上記と同様に、 0.0001° の範囲で乱数を発生させ、それぞれの回折角度に乱数を加え Bragg の回折条件でピッチ幅を算出した。図 4.11 に、この操作を 10000 回繰り返して得られたピッチ幅分布を示す。得られたピッチ幅分布から、絶対角度の不確かさ 0.0001° に起因したピッチ幅の不確かさ $\sigma_{\text{Absolute-angle}}$ は、エリア X で 0.0012 nm, エリア Y で 0.0012 nm あった。

次に、X 線の中心波長の絶対値の不確かさに起因したピッチ幅の不確かさを算出した。特性 X 線を用いているため、中心波長の不確かさに起因したピッチ幅の不確かさは極めて小さいものと予想される。CuK α_1 線の中心波長は 0.154059292 nm, 不確かさは 0.000000045 nm である。そのため、 $0.154059292 \pm 0.000000045$ nm でピッチ幅を算出し、X 線の中心波長の絶対値に起因したピッチ幅の不確かさ $\sigma_{\text{Wavelength}}$ を算出した。中心波長の絶対値の不確かさに起因したピッチ幅の不確かさ $\sigma_{\text{Wavelength}}$ は、エリア X で 0.000029 nm, エリア Y で 0.000029 nm あった。

最後に、すべての不確かさを考慮したピッチ幅の合成標準不確かさ σ を (4.3) 式で計算した。

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{\text{Least-square}}^2 + \sigma_{\text{Peak-search}}^2 + \sigma_{\text{Absolute-angle}}^2 + \sigma_{\text{Wavelength}}^2} \quad (4.3)$$

(4.3) 式で算出した合成標準不確かさ σ は、エリア X で 0.0071 nm, エリア Y で 0.015 nm あった。表 4.3 に CD-SAXS で値付けしたピッチ幅と不確かさを示す。また、深紫外レーザー回折によって値付けされた結果を表 4.4 に示す⁵¹。

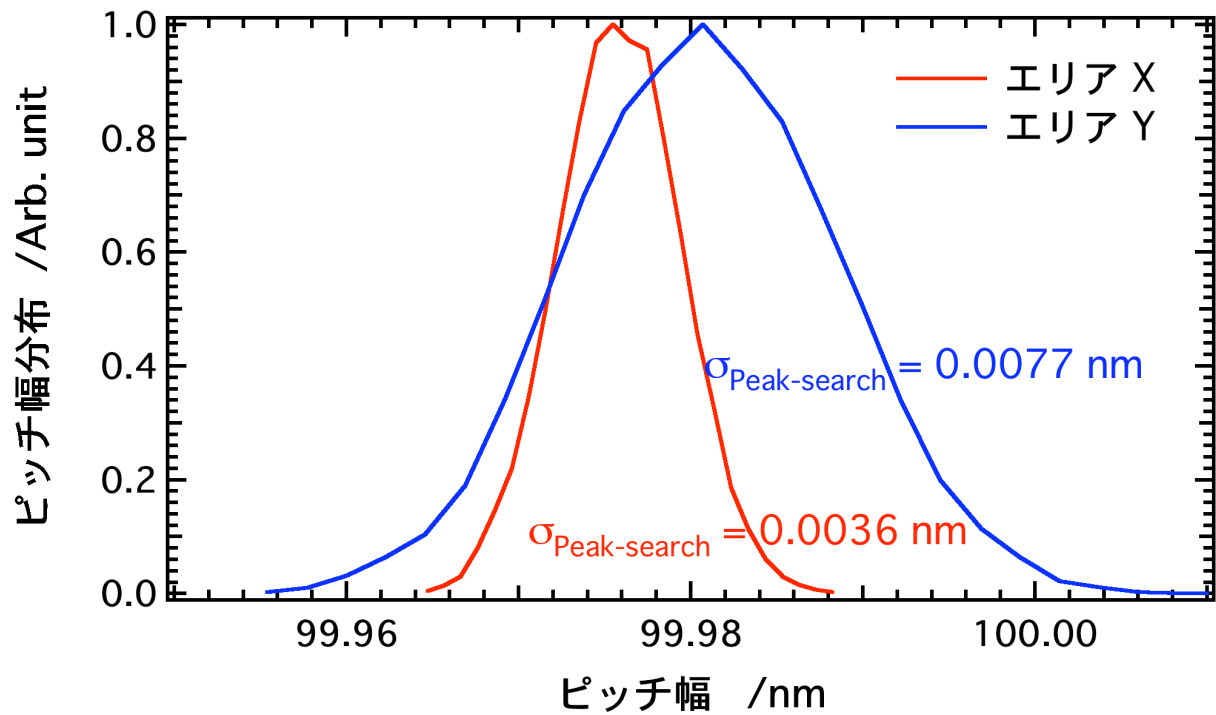


図 4.10 ピーク決定精度に起因したピッチ幅の不確かさ $\sigma_{\text{Peak-search}}$

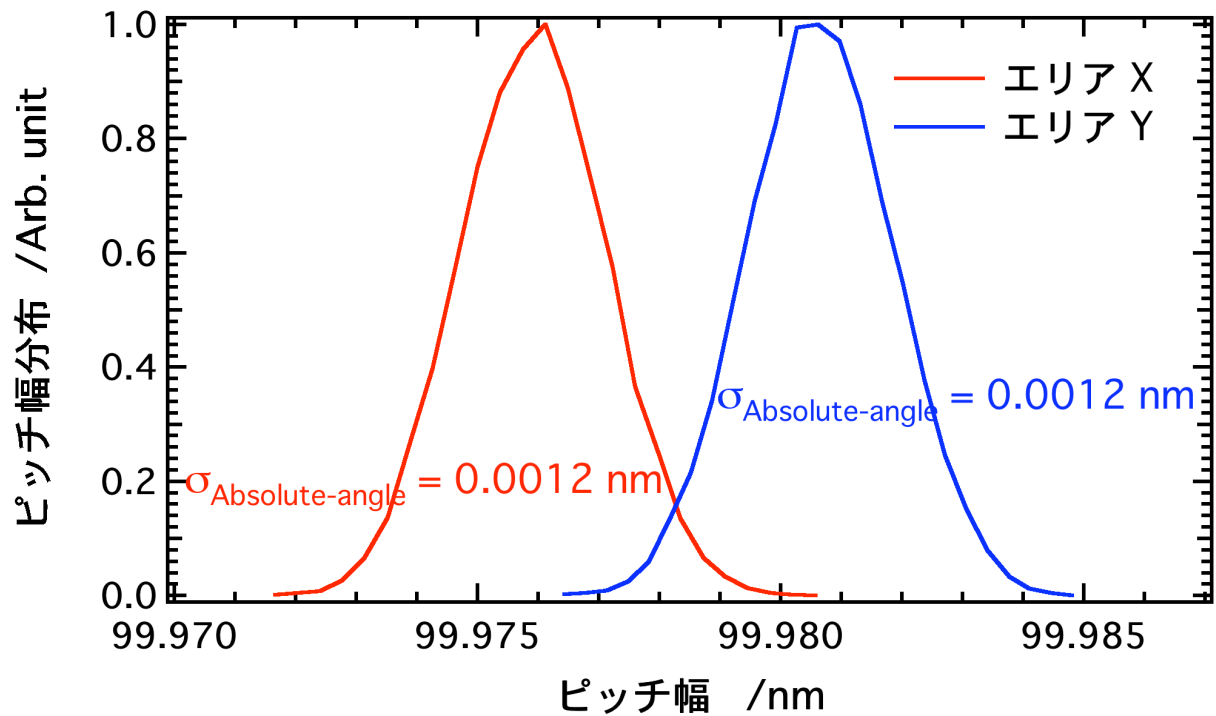


図 4.11 絶対角度の不確かさに起因したピッチ幅の不確かさ

$\sigma_{\text{Absolute-angle}}$

表 4.3 CD-SAXS によるピッチ幅の値付けと標準不確かさ

	エリア X	エリア Y
ピッチ幅	99.9759 nm	99.981 nm
合成標準不確かさ σ	0.0071 nm	0.015 nm
非線形最小二乗法による 解析不確かさ $\sigma_{\text{Least-square}}$	0.0061 nm	0.013 nm
ピーク決定精度による 不確かさ $\sigma_{\text{Peak-search}}$	0.0036 nm	0.0077 nm
回折計の絶対角度による 不確かさ $\sigma_{\text{Absolute-angle}}$	0.0012 nm	0.0012 nm
中心波長の絶対値による 不確かさ $\sigma_{\text{Wavelength}}$	0.000029 nm	0.000029 nm

表 4.4 深紫外レーザー回折によるピッチ幅の値付け

	エリア X	エリア Y
ピッチ幅	99.9644 nm	99.9846 nm
合成標準不確かさ σ	0.04 nm	0.04 nm

表 4.3 と表 4.4 を見ると分かるように、CD-SAXS で値付けしたピッチ幅は、合成標準不確かさの範囲で、深紫外レーザー回折で値付けされたピッチ幅と一致していることが分かる。また、深紫外レーザー回折より、小さい標準不確かさでピッチ幅を値付けすることができている。このことは、CD-SAXS が深紫外レーザー回折に代わって“新しいナノの世界の目盛り標準（長さ標準へのトレーサビリティ）”を与えるナノメトロジーとして活躍できることを意味する。本来、X線はその波長の長さからサブナノメートルスケールの原子の周期的な結晶構造評価を最も得意としており、ピッチ幅が 100 nm 以下になればなるほど計測技術としての価値を高めることができる。なぜなら、狭ピッチになればなるほど回折角度は大きくなり、また隣り合う回折線の角度が広がる。回折角度が大きくなれば、(4.2)式が示すように回折角度のずれ $\Delta 2\theta$ に対するピッチ幅の解析不確かさ ($\Delta d/d$) は

小さくなり、また隣り合う回折線の角度が広がれば、結晶コリメータやアナライザ結晶を用いずとも、容易にピッチ幅を値付けすることもできるからである。もちろん、本研究で用いた結晶コリメータとアナライザ結晶を組み合わせた高分解能光学系(分解能 0.0033°)は、深紫外レーザー回折が得意とする、ピッチ幅 1000 nm (1 μm) 程度までなら容易にピッチ幅の値付けを実現できる。

ピッチ幅の値付けで不確かさが大きかったのは、非線形最小二乗法の解析不確かさ $\sigma_{\text{Least-square}}$ とピーク決定精度による不確かさ $\sigma_{\text{Peak-search}}$ であった。非線形最小二乗法の解析不確かさ $\sigma_{\text{Least-square}}$ は、ピーク決定精度に依存しているため、ピーク決定精度の不確かさ $\sigma_{\text{Peak-search}}$ が合成標準不確かさに最も大きな影響を与えていると考えられる。ピーク決定精度が悪かった理由として、メインの回折線の周りにサテライトの回折線があったことが挙げられる。特にエリア Y では、高次の回折線でメインの回折線とサテライトの回折線が重なり、精度良く回折角度を決定できなかった。図 4.9(b)のエリア Y の中段“実験-計算”(観測した回折角度と計算による回折角度の差)を見ると分かるように、最大 0.002° のばらつきがあった。合成標準不確かさを小さくする上で、サテライトによる回折線が観測される場合に、サテライトとメインの回折線を分離する手法を開発することも今後の課題となる。

一方、測定範囲内で絶対角度精度 0.0001° の回折計、また、中心波長の不確かさの小さい特性 X 線を用いることにより、絶対角度精度に起因した不確かさ $\sigma_{\text{Absolute-angle}}$ と中心波長の絶対値に起因した不確かさ $\sigma_{\text{Wavelength}}$ を、放射光の実験では実現できないほど小さくすることができた。

4.6 一次元表面回折格子の断面形状解析の開発

4.6.1 断面形状解析の開発の背景

ここまで、CD-SAXS を用いた SI トレーサブルなピッチ幅の CD 計測について議論した。また、100 nm ピッチの長さ標準試料のピッチ幅を小さい合成標準不確かさで値付けできることを示した。また、合成標準不確かさの範囲で深紫外レーザー回折の結果と一致していることを示した。

一方で、線幅 22 nm 以下の次世代の超微細化半導体技術では、従来の二次元的

な MOS-FET からフィン型電界効果トランジスタ (Fin-FET) などに代表される三次元構造を持つトランジスタへとトレンドが移行しつつある。Fin-FET の側壁厚は 10 nm 程度と非常に薄く、形状寸法が 1/10 ばらつくだけでデバイス特性が大きく変化する。このようなナノスケールのデバイスでは、線幅のばらつきだけでなく、側壁粗さ (LER : Line Edge Roughness) の制御も原子サイズのレベルに達すると予想される。そのため、三次元的にサブナノメートルスケールで形状制御されたデバイス作成が必須と考えられている。このような三次元的半導体デバイスの形状寸法を CD-SEM で高精度に検査する場合、長さ標準試料で倍率を校正するだけでなく、形状標準試料が必要となる。なぜなら、CD-SEM の電子ビームサイズは 5 nm ϕ 程度と有限の大きさを持ち、また、電子ビーム断面が必ずしも理想的な円形でないためである。なんらかの形状標準試料があれば、画像校正により真の寸法形状を得ることができると期待できる。形状標準試料として、一次元表面回折格子の断面形状が採用される可能性が高い。なぜなら、長さ標準試料と形状標準試料を一つの試料で実現できるからである。

断面形状の値付けには有限の大きさを持つプローブ (電子顕微鏡に代表される有限サイズの電子線や AFM の針など) ではなく、X 線に代表される電磁波が適していると考えられる。

そこで、本研究では、はじめての試みとして、GI-SAXS によって一次元表面回折格子の断面形状を評価した⁵²。上記の議論によれば、10 nm 程度の超微細な一次元表面回折格子、もしくは長さ標準試料に対して評価を行うべきであるが、実験室系の X 線源で回折 X 線を観測するに十分な面積 (数 mm 角) に 10 nm 程度の微細パターンを作成するのは容易ではないこと、また、長さ標準試料にはアドレスマークやその他のサブパターンがあることから、大面積に比較的容易に一次元表面回折格子のみを作成できるサブミクロンスケールの一次元表面回折格子の断面形状を評価することにした。

4.6.2 一次元表面回折格子の断面形状の解析法

X 線散乱強度は、電子数密度分布のフーリエ変換 (形状因子) の絶対値の二乗で与えられる。そのため、形状因子が分かればフーリエ逆変換で電子密度分布、

つまり一次元表面回折格子の形状が分かる。しかしながら、我々が観測できる X 線散乱強度は、形状因子の絶対値の二乗であり、形状因子の絶対値を知ることができても位相を知ることができない。そのため、何らかの方法で位相を回復することができなければ、X 線散乱強度から直接形状を決定することはできない。位相を回復する強力な方法として、オーバーサンプリング法などが提案されているが⁶²、一次元表面回折格子のように周期的な構造を持つ形状に対しては必ずしも有効でない。

一次元表面回折格子の形状解析でもう一つ問題点がある。それは、一次元表面回折格子が周期的な構造を持つため、X 線散乱強度が離散的な Bragg 角度のみに制限されることである。一次元表面回折格子が周期的な構造を持たず、ランダムに存在していれば、第 2 章と第 3 章で評価したナノ空孔やナノの粒子の散乱パターンのように、形状に対応した散乱パターンが連続的に観測される。一方、X 線散乱強度が離散的であった場合、フーリエ逆変換によって形状の空間分解能を向上させるにはかなり高次までの Bragg 反射を必要とし、高輝度かつ高強度の X 線源が必要となる。

何らかの方法で位相回復を行い、フーリエ逆変換によってモデルフリーで直接一次元表面回折格子の形状を決定するのが最良の選択であることに間違いはないが、本研究では上記の問題に依存しない方法として、一次元表面回折格子の形状を適切なパラメータを含むモデル関数で与え、実験結果と計算結果が一致するように断面形状パラメータを最適化することにした。

4.6.3 一次元表面回折格子の形状モデル

ミリメートルオーダーの広い領域に X 線を照射する GI-SAXS では、電子顕微鏡や AFM などに代表される局所的な観察とは異なり、あくまで広い領域の平均の形状を解析することになる。そのため、複雑なモデルを用いるのではなく、パラメータ数が少なくなるべく単純なモデルで形状を表現することが望ましいと考えられる。

そこで、本研究では、パラメータ数の少ない単純なモデルとして一次元表面回折格子の断面形状を (4.4) 式のように、誤差関数の重ね合わせ $C(Y)$ で与えること

にした。

$$C(Y) = t \sum_i \frac{\text{Erf}\left(\frac{Y-id}{a}\right) - \text{Erf}\left(\frac{Y-b-id}{a}\right)}{2} \quad (4.4)$$

ここで、 t は溝の深さ、 d はピッチ幅、 a は側壁幅、 b はライン幅に対応する。溝の深さ t を 12 nm、ピッチ幅 d を 400 nm、側壁幅 a を 20 nm、ライン幅 b を 250 nm としたときの断面形状モデルを図 4.12 に示す。

誤差関数の重ね合わせ $C(Y)$ を用いたときの X 線散乱強度を次のように計算した。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q_y; t, d, a, b) = \left| \int C(Y; t, d, a, b) e^{-iQ_y Y} dY \right|^2 \quad (4.5)$$

$$Q_y = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{2\theta}{2}$$

X 線散乱強度には、断面形状を与える四つパラメータが含まれるが、X 線反射率から溝の深さ t を、回折角度からピッチ幅 d をそれぞれ独立に算出できる。そのため、未知パラメータは側壁幅 a とライン幅 b だけでとなる。

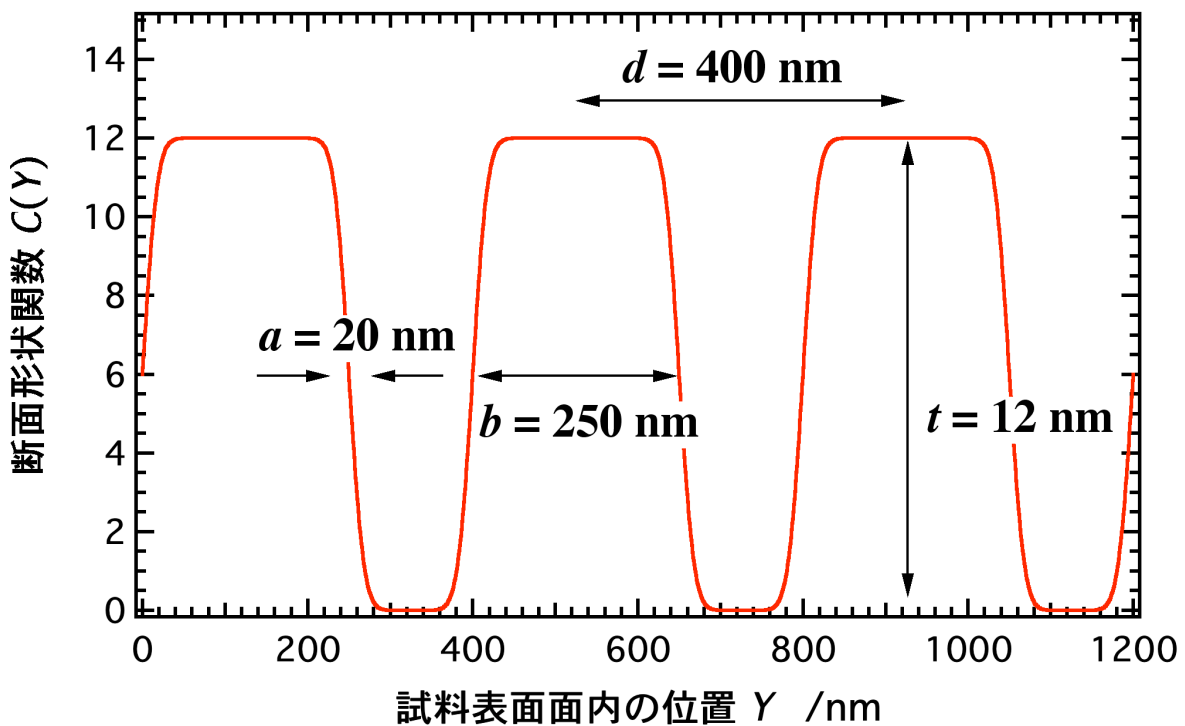


図 4.12 誤差関数の重ねあわせによる断面形状モデル

4.7 グラフォエピタキシャル成長用一次元表面回折格子の断面形状評価

一次元表面回折格子は，半導体や計測学の分野だけでなく，様々な分野に応用されている．その一つが，断面形状評価に使用したグラフォエピタキシャル成長用の一次元表面回折格子である．この一次元表面回折格子は，有機薄膜成長用の基板として有効で，有機分子が一次元表面回折格子に揃って配向成長することが報告されている^{63,64}．

4.7.1 グラフォエピタキシャル成長用一次元表面回折格子

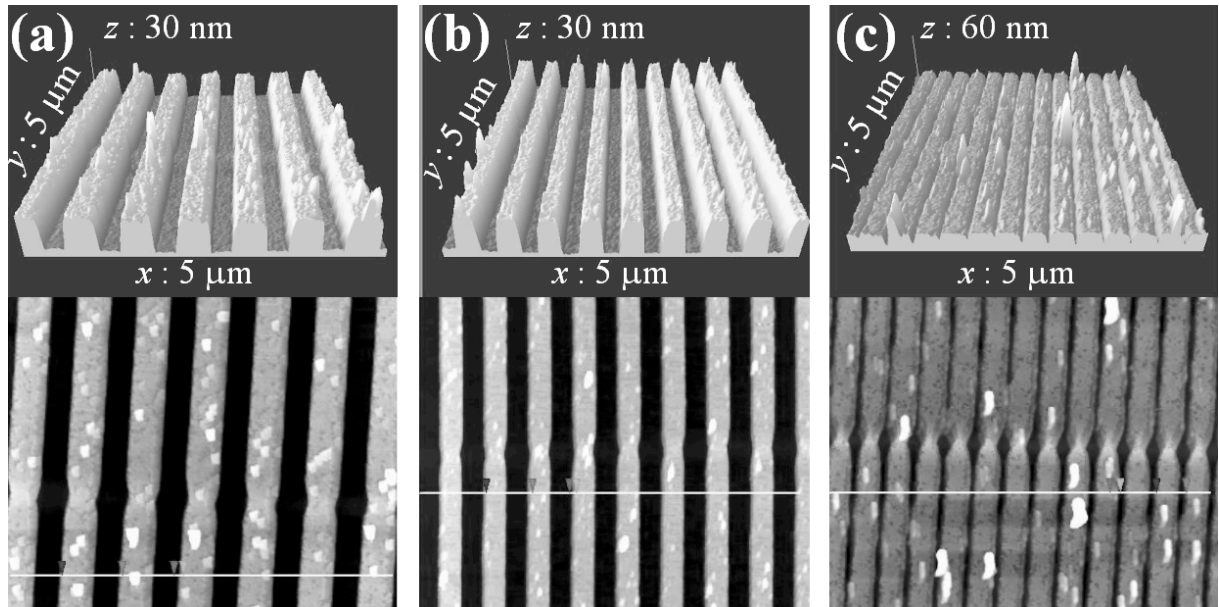
断面形状評価に使用したグラフォエピタキシャル成長用の一次元表面回折格子は次のように作成された．まず，12 mm 角の *p* 型シリコン(001)基板を三つ用意し，それぞれ 200 nm の熱酸化膜をシリコン基板上に成長させた．次に，基板中心から 5 mm 角の領域についてのみ，熱酸化膜の表面に，深さ 12 nm，ピッチ幅 800 nm，600 nm，400 nm の一次元表面回折格子を電子線リソグラフィで作成した．このときライン幅とスペース幅の比が 1:1 となるようにした．断面形状評価に使用した三種類の一次元表面回折格子の AFM 観察像を図 4.13 に，設計値を表 4.5 に示す．

表 4.5 断面形状評価用一次元表面回折格子の設計値

	800 nm ピッチ	600 nm ピッチ	400 nm ピッチ
ピッチ幅	800 nm	600 nm	400 nm
ライン幅	400 nm	300 nm	200 nm
/ スペース幅	/ 400 nm	/ 300 nm	/ 200 nm
深さ	12 nm	12 nm	12 nm

AFM 像を見ると，400 nm ピッチの一次元表面回折格子のライン幅とスペース幅の比率が 1:1 から大きくずれており，スペース幅に対してライン幅が広がっていることが分かる．また，溝の深さも十分でないと思われる．一方，800 nm ピッチと 600 nm ピッチの一次元表面回折格子については，若干ライン幅が広いも

ののライン幅とスペース幅の比率はほぼ 1:1 で溝の深さも十分（設計値 12 nm）であると思われる。



(a) 800 nm ピッチ (b) 600 nm ピッチ (c) 400 nm ピッチ

図 4.13 断面形状評価用一次元表面回折格子の AFM 観察像

4.7.2 一次元表面回折格子の X 線反射率測定と溝の深さの評価

一次元表面回折格子は、表面面内方向に対して電子密度は一様でないが（ラインの部分は SiO_2 の電子密度、スペースの部分は大気の電子密度）、表面法線方向に対しては一様な平均電子数密度をもつ。そのため、入射 X 線は平均の電子密度層として一次元表面回折格子のトップとボトムでそれぞれ屈折・反射を起こす。一次元表面回折格子のトップとボトムそれぞれ反射した X 線が干渉し、溝の深さを平均密度層の膜厚として決定することができる。ただし、実験室系の X 線発生装置で得られる X 線のコヒーレンシーがそれほど高くないため、入射 X 線とラインが直交するように配置して X 線反射率を測定した。X 線反射率の配置を図 4.14 に、三種類の一次元表面回折格子の X 線反射率測定結果を図 4.15 に示す。

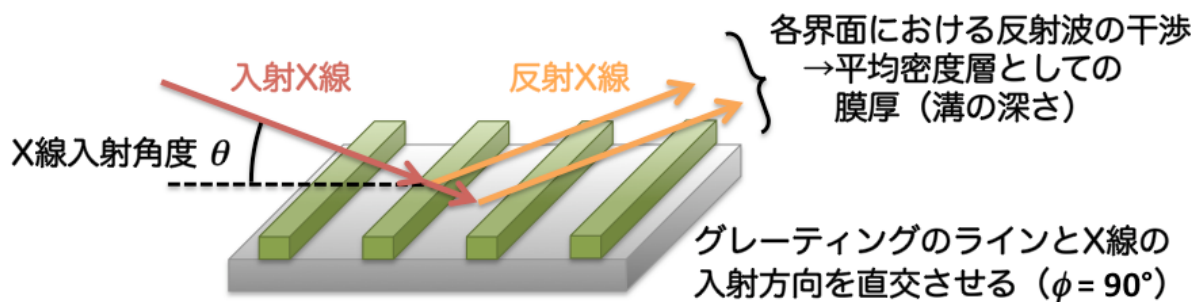


図 4.14 一次元表面回折格子の X 線反射率測定配置.

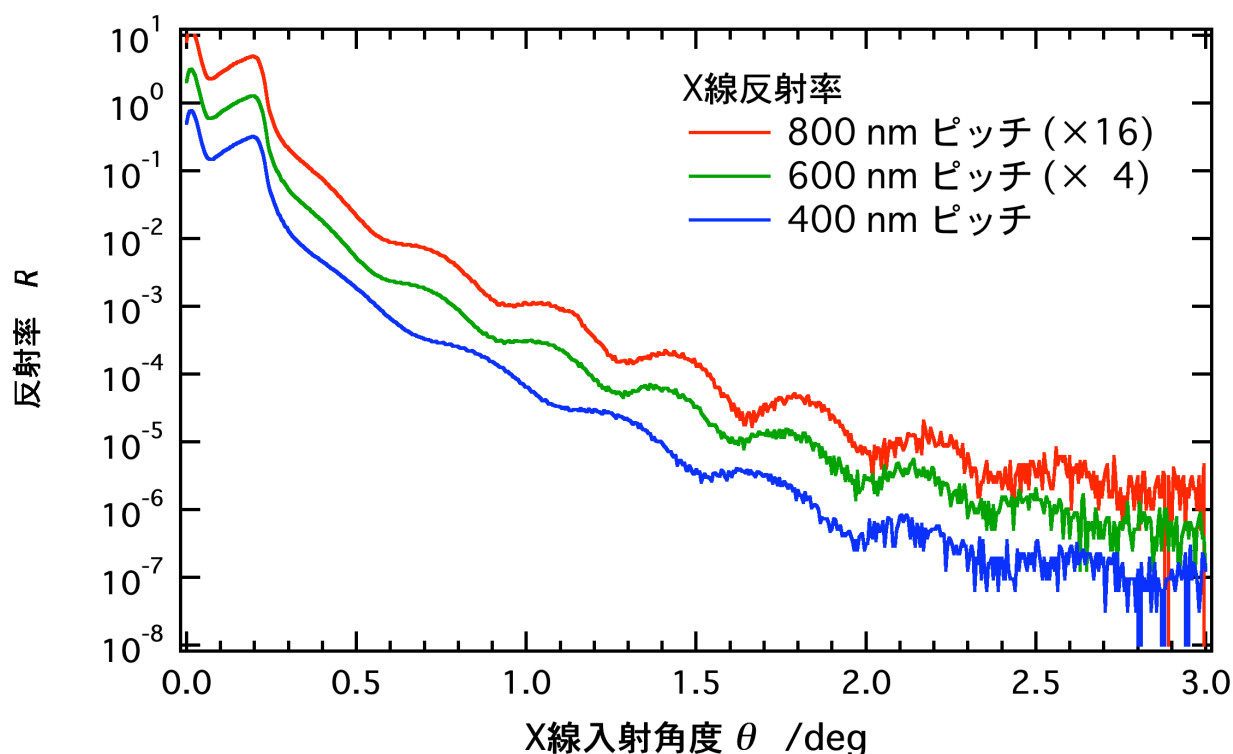


図 4.15 一次元表面回折格子の X 線反射率測定

X 線反射率を見やすくするため、800 nm ピッチおよび 600 nm ピッチの X 線反射率プロファイルをそれぞれ 16 倍および 4 倍して表示している。図 4.15 の X 線反射率プロファイルを見ると、平均密度層としての膜厚（溝の深さ）に対応した振動パターンが観測されていることが分かる。振動の周期の詳細を見ると、赤線の 800 nm ピッチと緑線の 600 nm ピッチの振動の周期（約 0.4° 周期）はほぼ等しいが、青線の 400 nm ピッチの振動の周期（約 0.45° 周期）は前者らに比べ

て長い。このことは、400 nm ピッチの溝の深さが、他の 800 nm ピッチおよび 600 nm ピッチの溝の深さより浅いことを示唆している。X 線反射率プロファイルを解析した結果、800 nm ピッチ、600 nm ピッチおよび 400 nm ピッチの溝の深さはそれぞれ、12.13 nm、12.40 nm、10.26 nm であった。表 4.5 で示したように、すべての一次元表面回折格子に対して溝の深さが 12 nm となるように電子線リソグラフィが行われたが、400 nm ピッチの一次元表面回折格子については十分の深さで描画できていないことが分かった。

本来、X 線反射率の全反射臨界角度から、最表層の一次元表面回折格子層の平均密度を知ることができる。しかしながら、“溝の深さが 12 nm と浅かったこと”が最大の原因で一次元表面回折格子層の全反射臨界角度を十分に観測することができなかった。仮に、溝の深さが 100 nm 程度あれば、明瞭な全反射臨界角度を観測することが可能で、一次元表面回折格子層の平均密度と SiO₂ の密度（一次元表面回折格子のないところの密度）を比較することによりライン幅とスペース幅の比率を与えることができる。X 線反射率の全反射臨界角度から算出される密度の精度は 0.5%程度と高いため、X 線反射率法による密度測定は、ライン幅とスペース幅の比を与える良い指針となると期待される。

4.7.3 一次元表面回折格子の GI-SAXS 測定

一次元表面回折格子の溝の深さを X 線反射率によって算出した。次に、GI-SAXS の回折ピーク位置からピッチ幅 d の値付けと、GI-SAXS パターン全体から側壁幅 a 及びライン幅 b を算出した。図 4.16 に、図 4.2 および図 4.3 と全く同じ条件で三種類の一次元表面回折格子について GI-SAXS 測定を行った結果を示す。このとき、試料表面に対する X 線の入射角度および出射角度をシリコンの全反射臨界角度 (0.22°) より小さい 0.16° とした。回折線を明瞭に表示するため、800 nm ピッチおよび 600 nm ピッチの X 線強度を、それぞれ 10^6 倍及び 10^3 倍して表示している。

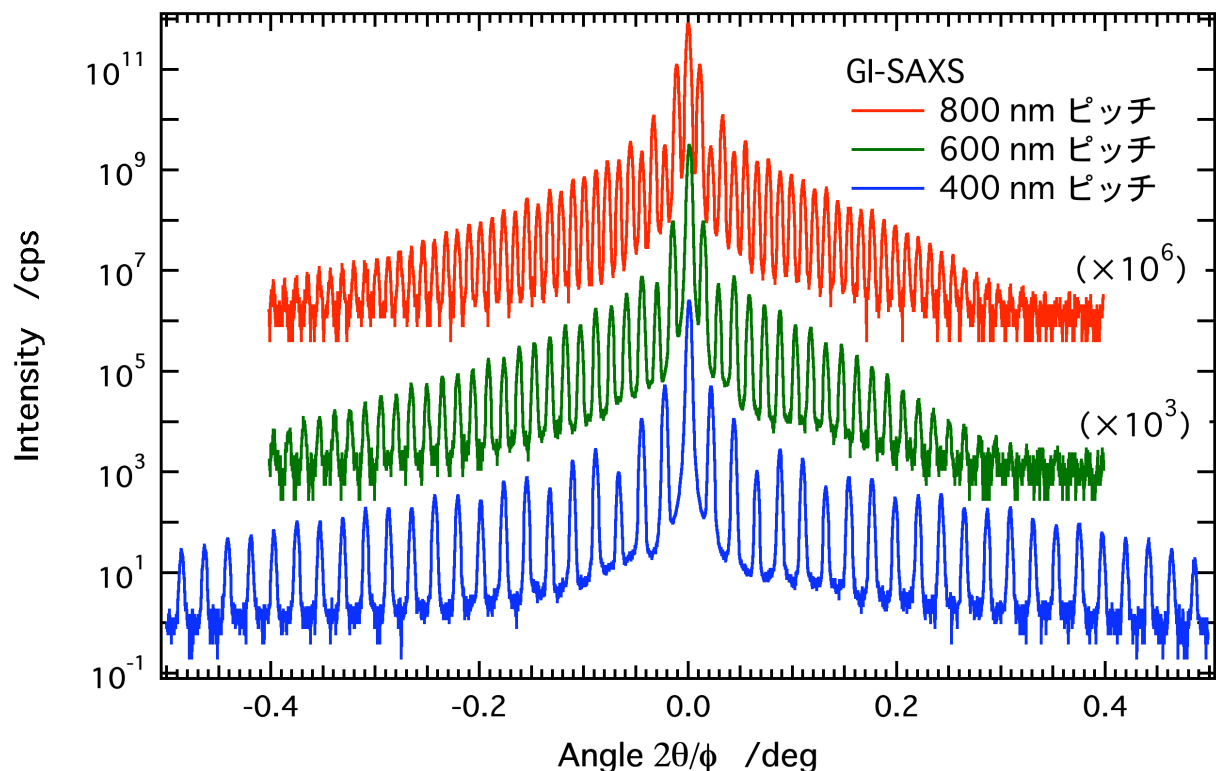
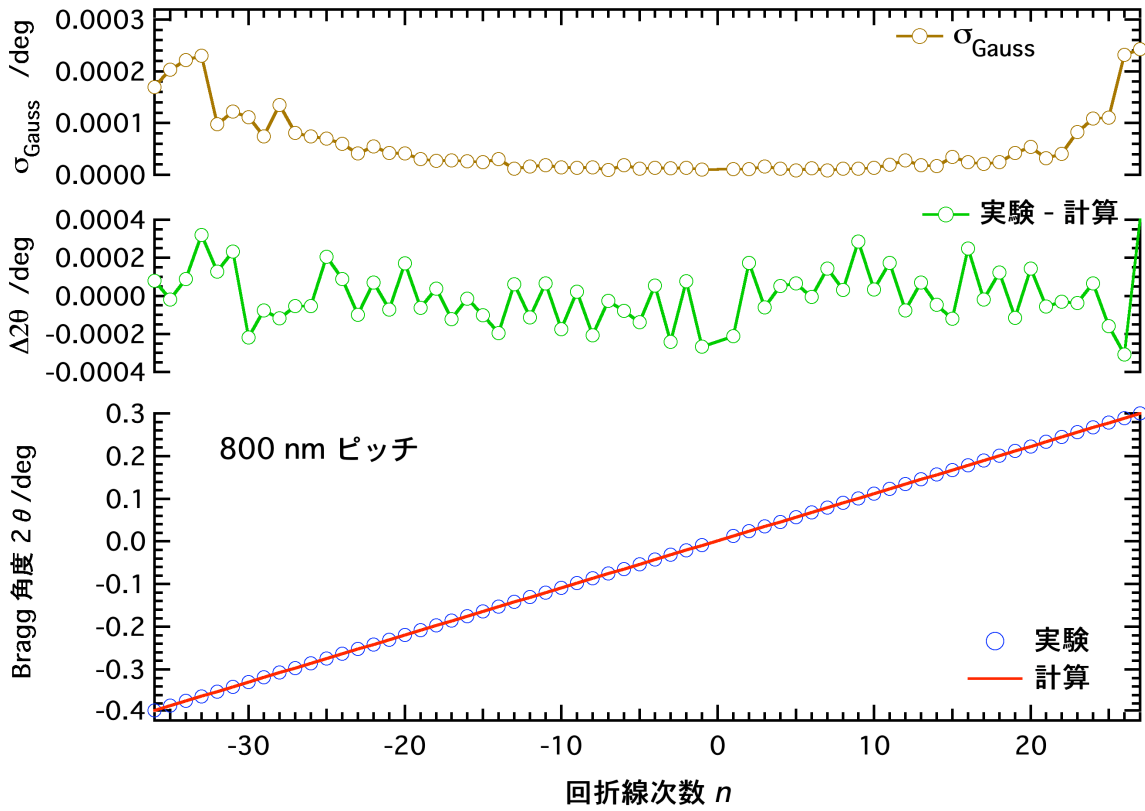


図 4.16 一次元表面回折格子の GI-SAXS 測定

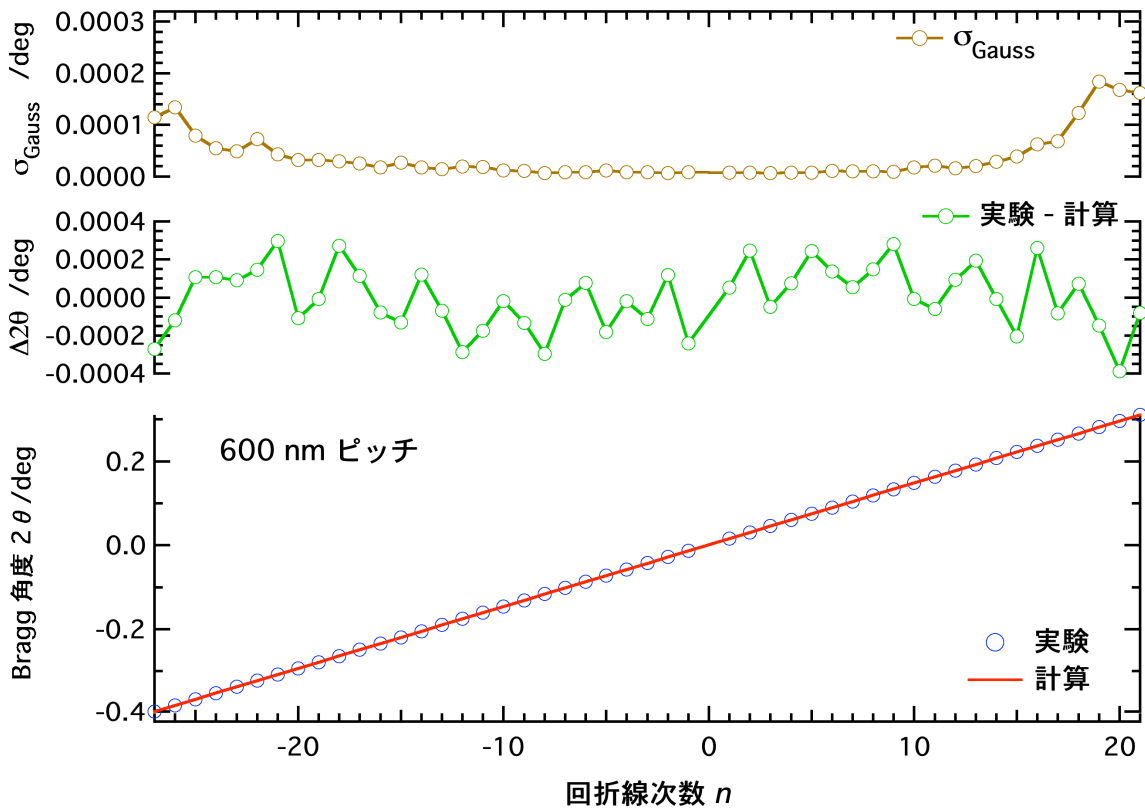
800 nm ピッチ, 600 nm ピッチ, 400 nm ピッチで, それぞれ 72 本, 54 本, 44 本もの回折線を観測すること成功した. また, 4 回反射のアナライザ結晶の効果として S/N (Signal / Noise) 比最大 10^5 を実現し, これまで報告されている放射光に CCD カメラを搭載した実験データの S/N 比を遥かに凌駕していることが確認できた⁵³. また, 各回折線の半価全幅は 0.0033° で結晶コリメータの持つ最高の分解能で実験できていることが確認できた. また, 高分解能光学系を用いているため, 800 nm ピッチの試料においても各回折線を十分に分離できていることが分かる. このことは, 深紫外レーザー回折が得意とするサブミクロンスケールの領域においても, X 線によるピッチ幅の CD 計測が有効であることを示唆する.

4.7.4 一次元表面回折格子のピッチ幅の値付け

100 nm ピッチ長さ標準試料のピッチ幅の値付けと全く同じ手順で, 三種類の一次元表面回折格子のピッチ幅 d の値付けを行った. Bragg の回折条件でピッチ幅を最適化した結果を図 4.17 に示す.

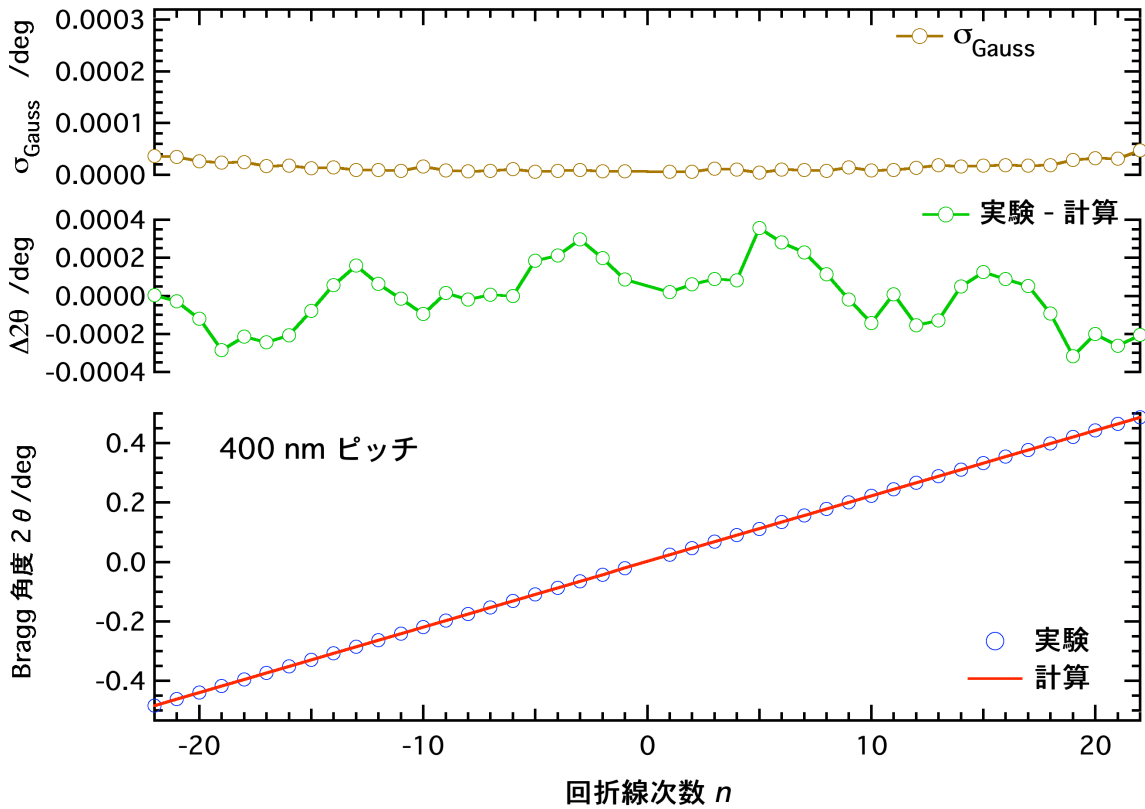


(a) 800 nm ピッチ



(b) 600 nm ピッチ

図 4.17 Bragg の回折条件によるピッチの最適化



(c) 400 nm ピッチ

図 4.17 Bragg の回折条件によるピッチの最適化

非線形最小二乗法で最適化されたピッチ幅は、800 nm ピッチ, 600 nm ピッチ, 400 nm ピッチで、それぞれ、798.886 nm, 599.557nm, 399.933 nm で、設計値 (表 4.5) とほぼ等しいことが確認できた。また、非線形最小二乗法によるピッチ幅の解析不確かさ $\sigma_{\text{Least-square}}$ (標準偏差) は、それぞれ、0.073 nm, 0.070 nm, 0.034 nm であった。

次に、ピーク決定精度に起因したピッチ幅の不確かさを評価した結果を図 4.18 に示す。図 4.18 で横軸をピッチ幅でなく、それぞれのピッチ幅 (798.886 nm, 599.557nm, 399.933 nm) で規格化した値で表示している。ピーク決定精度に起因したピッチ幅の不確かさ $\sigma_{\text{Peak-search}}$ は、800 nm ピッチ, 600 nm ピッチ, 400 nm ピッチで、それぞれ、0.057 nm, 0.043 nm, 0.020 nm であった。

次に、回折計の絶対角度の不確かさに起因したピッチ幅の不確かさを評価した結果を図 4.19 に示す。図 4.19 で横軸をピッチ幅でなく、それぞれのピッチ幅 (798.886 nm, 599.557nm, 399.933 nm) で規格化した値で表示している。絶

対角度の不確かさ 0.0001° に起因したピッチ幅の不確かさ $\sigma_{\text{Absolute-angle}}$ は、800 nm ピッチ、600 nm ピッチ、400 nm ピッチで、それぞれ、0.028 nm, 0.024 nm, 0.012 nm であった。

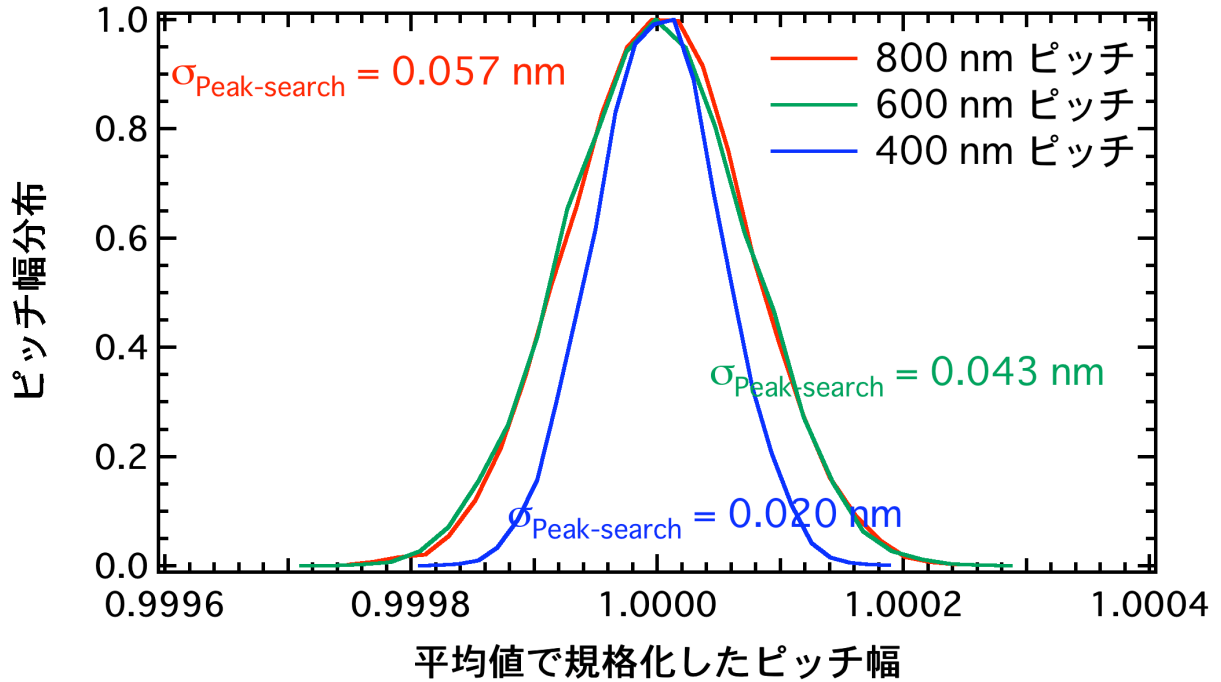


図 4.18 ピーク決定精度に起因したピッチ幅の不確かさ $\sigma_{\text{Peak-search}}$

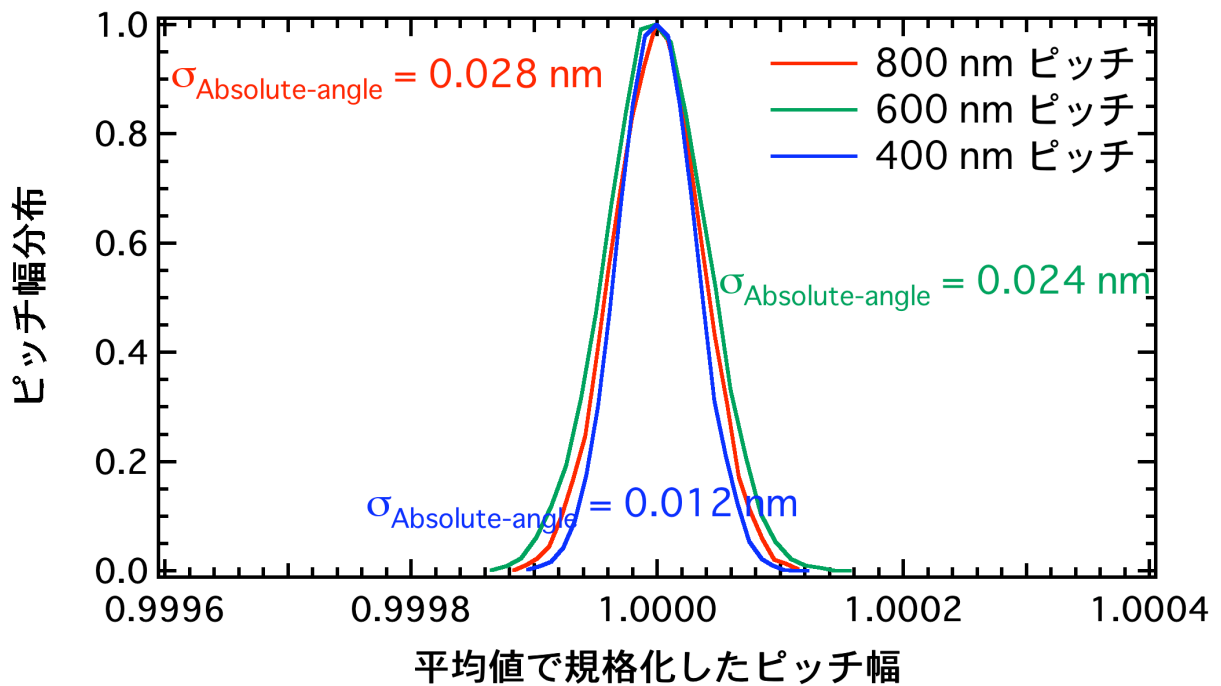


図 4.19 絶対角度の不確かさに起因したピッチ幅の不確かさ $\sigma_{\text{Absolute-angle}}$

X 線の中心波長の絶対値に起因したピッチ幅の不確かさ $\sigma_{\text{Wavelength}}$ は、800 nm ピッチ, 600 nm ピッチ, 400 nm ピッチで、それぞれ、0.00024 nm, 0.00018 nm, 0.00012 nm であった。

また、(4.4) 式によって算出した合成標準不確かさ σ は、800 nm ピッチ, 600 nm ピッチ, 400 nm ピッチで、それぞれ、0.097 nm, 0.085 nm, 0.042 nm であった。三種類の一次元表面回折格子のピッチ幅の値付けの結果を表 4.6 に示す。

表 4.6 三種類の一次元表面回折格子のピッチ幅の値付けの結果

	800 nm ピッチ	600 nm ピッチ	400 nm ピッチ
ピッチ幅	798.886 nm	599.557 nm	399.933 nm
合成標準不確かさ σ	0.097 nm	0.085 nm	0.042 nm
非線形最小二乗法による 解析不確かさ $\sigma_{\text{Least-square}}$	0.073 nm	0.070 nm	0.034 nm
ピーク決定精度による 不確かさ $\sigma_{\text{Peak-search}}$	0.057 nm	0.043 nm	0.020 nm
回折計の絶対角度による 不確かさ $\sigma_{\text{Absolute-angle}}$	0.028 nm	0.024 nm	0.012 nm
中心波長の絶対値による 不確かさ $\sigma_{\text{Wavelength}}$	0.00024 nm	0.00018 nm	0.00012 nm

表 4.6 から分かるように、深紫外レーザー回折が得意とするサブミクロンスケールの領域においても小さい合成標準不確かさでピッチ幅の値付けを実現できた。

4.7.5 一次元表面回折格子の側壁幅およびライン幅の算出と断面形状の評価

ここまで、溝の深さ t およびピッチ幅 d を独立に算出した。次に、(4.5) 式と (4.6) 式を用い、図 4.16 の GI-SAXS 回折パターンから側壁幅 a とライン幅 b の算出した。

まず、側壁幅とライン幅との解析の前に図 4.16 を用いて定性的な議論を行う。

800 nm ピッチと 600 nm ピッチの GI-SAXS パターンを見ると、二の倍数次の回折強度が弱いことが分かる。一方、400 nm ピッチの GI-SAXS パターンを見ると、三の倍数次の回折強度が弱いことが分かる。(4.6) 式から分かるように、X 線回折強度は、周期的な断面形状のフーリエ成分で計算される。そのため、800 nm ピッチと 600 nm ピッチのライン幅とスペース幅の比はほぼ 1 : 1、また 400 nm ピッチのライン幅とスペース幅の比はほぼ 2 : 1 (もしくは 1 : 2) であると予想される。また、高次になればなるほど回折強度の次数依存性が見られなくなるため (特に 600 nm ピッチ)、断面形状は矩形から乱れた大きな側壁幅を持つ形状であると予想される。

(4.6) 式を用いて GI-SAXS 回折パターンを計算し、実験結果と計算結果が一致するよう非線形最小二乗法で側壁幅 a とライン幅 b を最適化した結果を図 4.20 (800 nm ピッチ)、図 4.22 (600 nm ピッチ)、図 4.24 (400 nm ピッチ) に示す。また、最適化した断面形状パラメータを表 4.7 に示す。また、これらのパラメータを用いて計算される一次元表面回折格子の断面形状を図 4.21 (800 nm ピッチ)、図 4.23 (600 nm ピッチ)、図 4.25 (400 nm ピッチ) に示す。参考のため、AFM 観察で得られた局所的な断面プロファイル (図 4.13 の白線の断面プロファイル ; 一箇所を一回測定した局所的断面プロファイル) も図 4.21 (800 nm ピッチ)、図 4.23 (600 nm ピッチ)、図 4.25 (400 nm ピッチ) に示す。

表 4.7 グレーティングパターンの形状パラメータ

	800 nm ピッチ	600 nm ピッチ	400 nm ピッチ
溝の深さ t	12.13 nm	12.40 nm	10.26 nm
ピッチ幅 d	798.886(97) nm	599.557(85) nm	399.933(42) nm
側壁幅 a	56.02 nm	58.64 nm	14.70 nm
ライン幅 b	448.84 nm	348.64 nm	280.62 nm
スペース幅 $d-b$	350.05 nm	250.92 nm	119.31 nm
ライン幅 : スペース幅	56 : 44	58 : 42	70 : 30

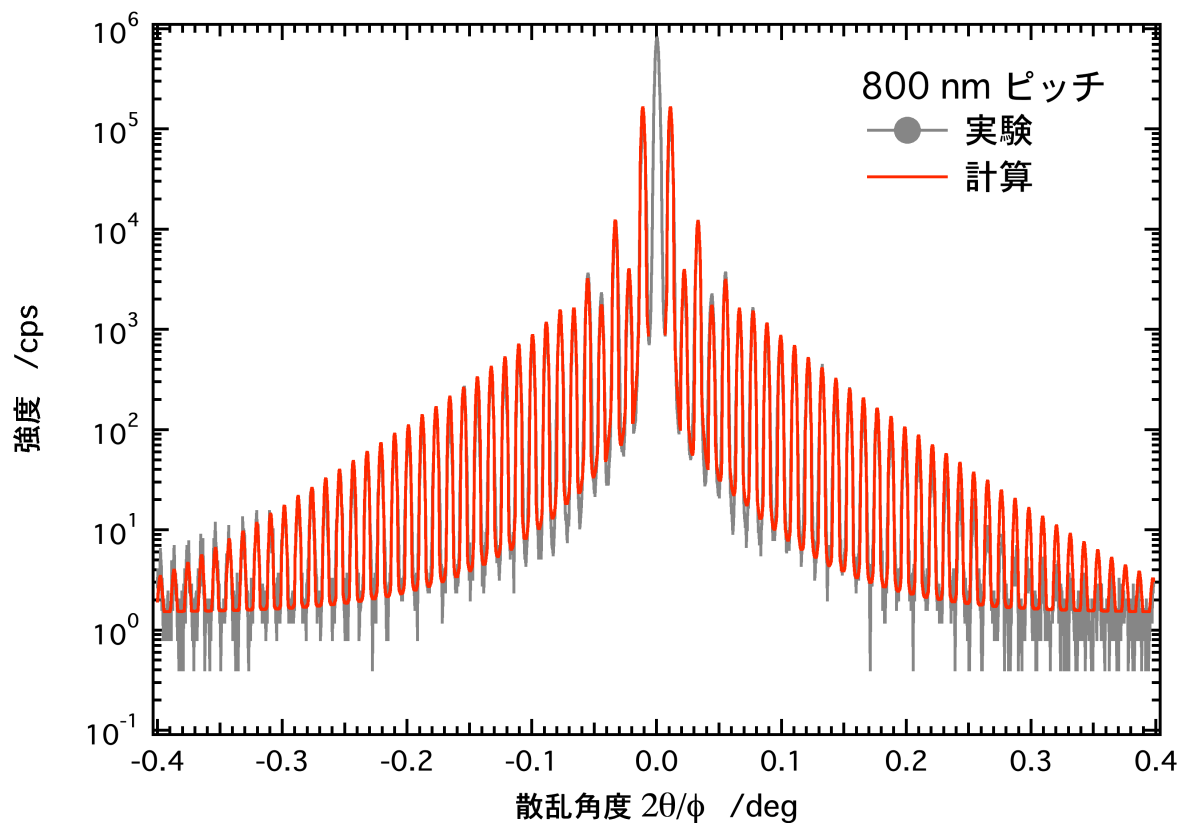


図 4.20 800 nm ピッチ一次元表面回折格子の GI-SAXS 解析

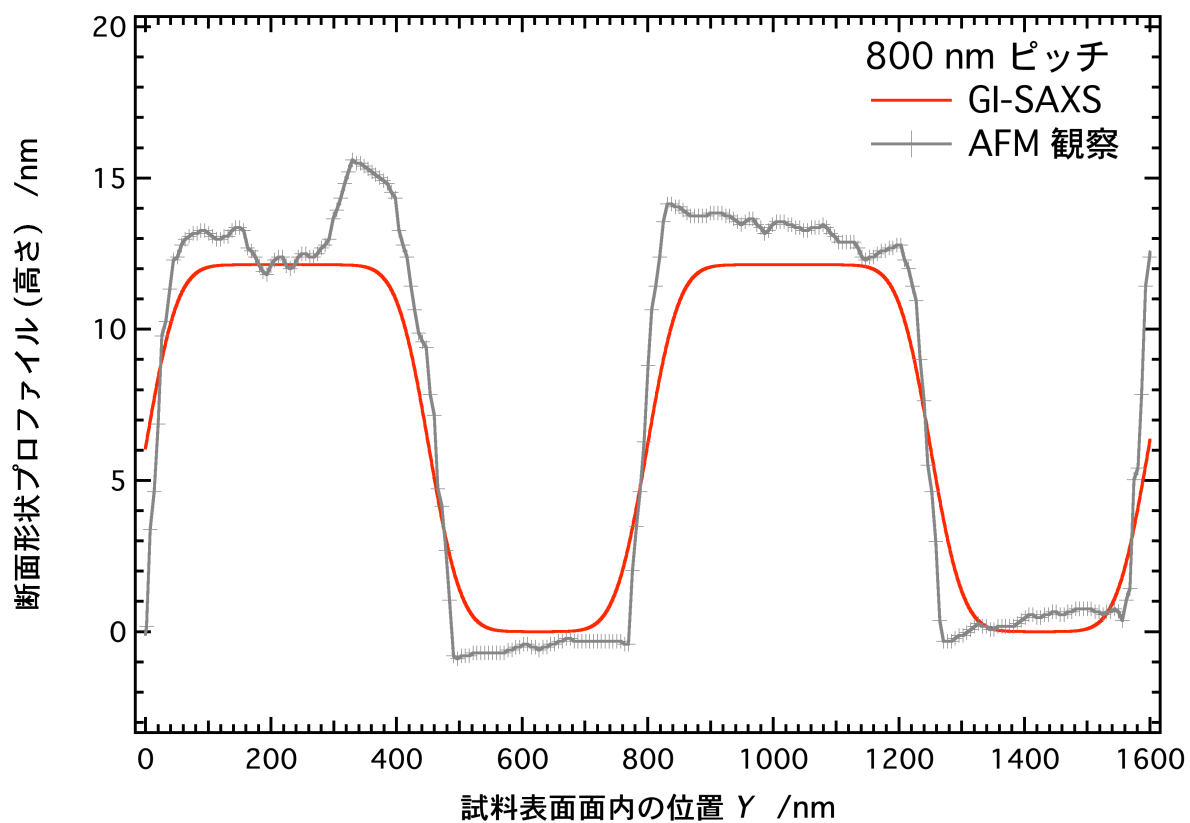


図 4.21 800 nm ピッチ一次元表面回折格子の断面形状

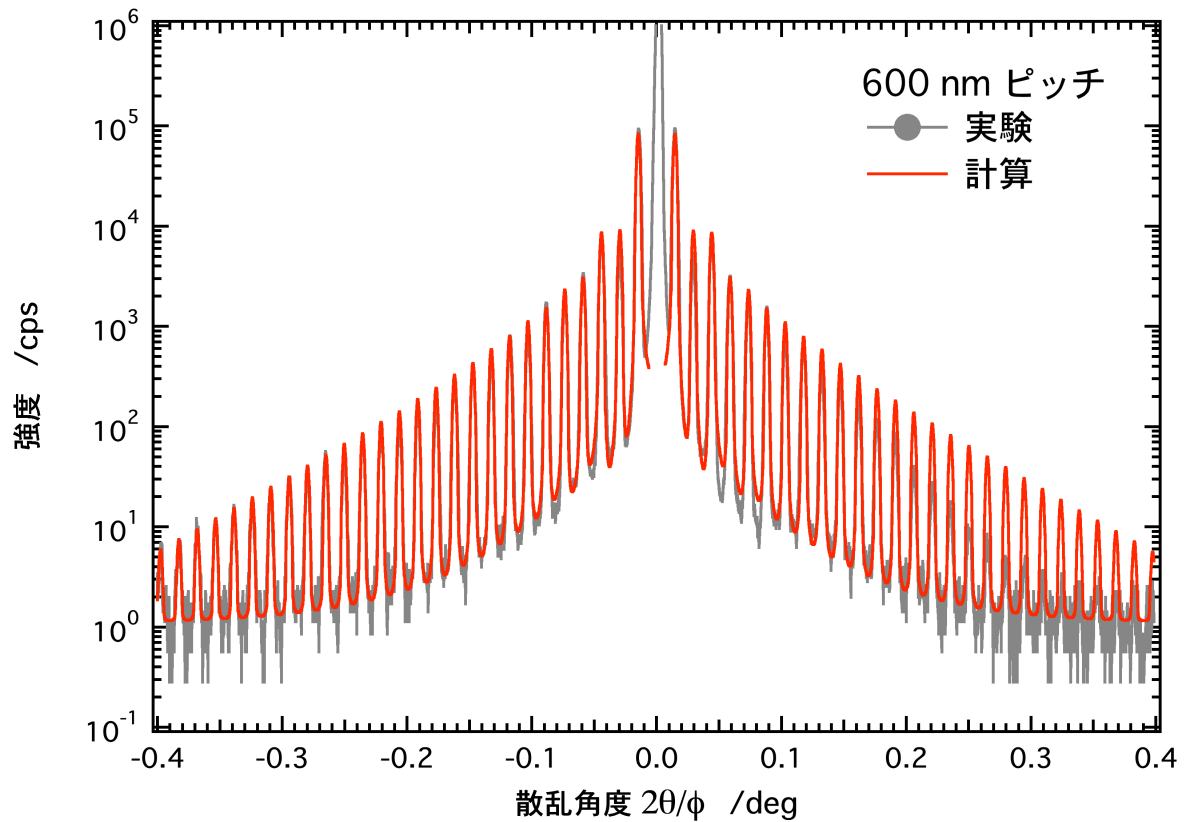


図 4.22 600 nm ピッチ一次元表面回折格子の GI-SAXS 解析

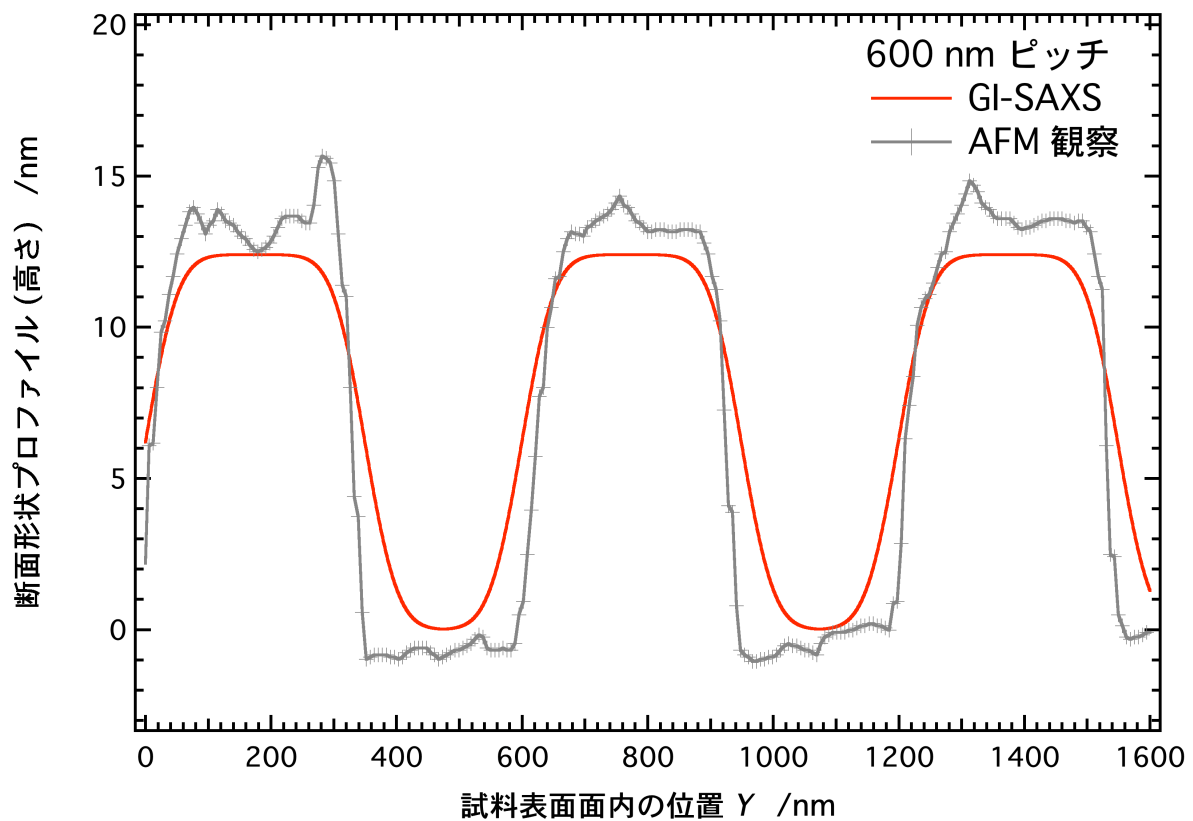


図 4.23 600 nm ピッチ一次元表面回折格子の断面形状

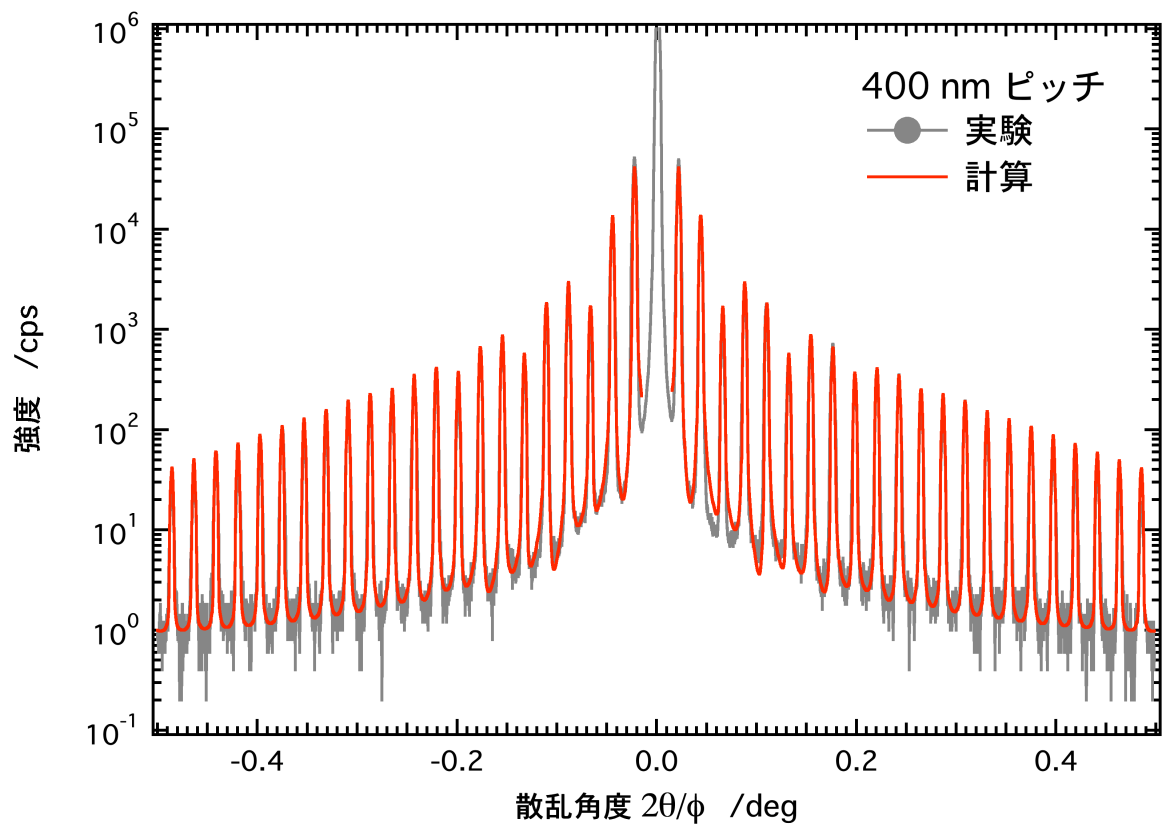


図 4.24 400 nm ピッチ一次元表面回折格子の GI-SAXS 解析

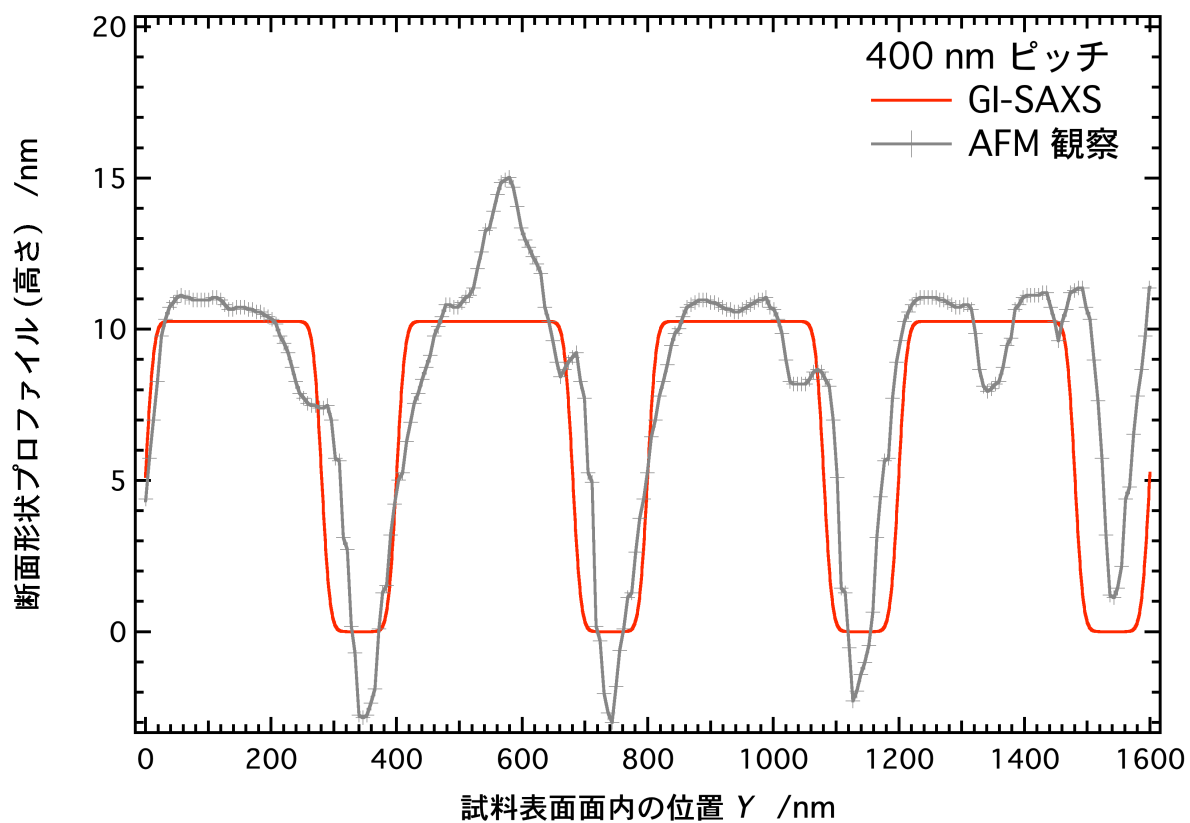


図 4.25 400 nm ピッチ一次元表面回折格子の断面形状

AFM 観察は、試料表面法線方向（一次元表面回折格子の高さ：溝の深さ）に対する感度は比較的高いが、試料表面面内方向（断面スキャン方向）に対する感度は低い。また、有限の大きさを持つ針で走査するため、AFM 観察像が必ずしも真の断面形状（特に側壁の形状）を与えているわけではない。また、AFM 観察が局所的な観察に対して、GI-SAXS は試料全体の平均的な断面形状を与える。そのため、AFM 観察像と直接比較することが必ずしも良いことではないが、GI-SAXS によって得られた一次元表面回折格子の断面形状は、AFM 観察による断面プロファイルと比較的良く一致していることが確認できた。図 4.13 の AFM 観察像から、ライン幅とスペース幅の比率が設計値の 1:1 からずれることが予想されていたが、やはり、GI-SAXS でも AFM 観察と同じように、ライン幅とスペース幅の比率が 1:1 からずれている結果が得られた。

このように、GI-SAXS は、ピッチ幅の CD 計測だけでなく、断面形状評価にも有効であると期待され、今後の断面形状の標準試料の開発および断面形状の値付けの標準化に向けて重要な役割を果たすと考えられる。

4.8 断面形状解析の考察と今後の課題

断面形状の解析において、ライン幅とスペース幅を反転させた解においても実験結果と計算結果が一致する。そのため、AFM 像を参考に、ライン幅 > スペース幅として解析を行った。反転した解が存在する理由として、X 線回折強度が電子密度分布のフーリエ変換の絶対値の二乗を観測しており、電子密度の大小を区別できないことが挙げられる。4.7.2 の X 線反射率測定で、全反射臨界角度から一次元表面回折格子層の平均密度を算出できれば、ライン幅とスペース幅の比を与える良い指針になることを議論した。本研究に用いた三種類の一次元表面回折格子の溝の深さはいずれも 12 nm 程度と全反射臨界角度を観測するに十分な深さではなかったが、数十 nm 程度の溝の深さがあれば全反射臨界角度を十分観測できる。そのような場合、X 線反射率と GI-SAXS を組み合わせることにより、ライン幅とスペース幅の大小を含め、一義的な断面形状解析が可能となる。特に、CD-SEM の倍率校正に用いられている長さ標準試料は、回折格子のラインをはっきり観測できるよう溝が深く掘られている（溝の深さ 100 nm 以上）。そのため、長さ（と

形状) 標準試料に対しては, X線反射率と GI-SAXS を組み合わせた評価でライン幅とスペース幅の大小を含めた一義的な断面形状解析を実現できると期待できる.

GI-SAXS で得られた断面形状と AFM 観察で得られた断面形状の最も大きな違いが側壁幅であった. GI-SAXS と AFM 観察の実験的な違いは 4.7.5 節の最後に述べたが, それ以外に, 解析モデルもその一つの原因と考えられる. 電子線リソグラフィで一次元表面回折格子を描画した場合, 装置固有の描画揺らぎに由来した数ミクロンから数十ミクロン周期のマクロなうねりが存在すると考えられる. また, ナノメートルスケールの局所的な領域には, ラインエッジラフネス (ラインの側壁の直線からの乱れ) が含まれると考えられる. また, ライン幅にもばらつきがあると考えられる. 本解析では, パラメータ数をなるべく少なく, また, 単純なモデルで断面形状を与えたため, 側壁幅のパラメータにこれらの効果がすべて畳み込まれてしまった可能性がある.

断面形状を値付けする上で, 当然これらの効果を分離し, 真の断面形状を与えることが要求される. これらの効果を分離することは容易ではないが, GI-SAXS で断面形状を値付けする上で克服すべき大きな課題である.

本研究で, ラインのマクロなうねりの構造とラインエッジラフネスを分離する解析に言及できないが, 分離するための実験及び解析法を提案する. まず, ラインの側壁を図 2.13 で議論した薄膜表面だと考える. 2.4 節の表面の乱れによる散乱で議論したが, 低次の回折角度に 2θ を固定して試料面内方向のロッキングスキャン (In-plane GI-SAXS だと ϕ スキャン) を行うと, ライン方向の散乱ベクトルが極めて小さい領域, 実空間にすると数ミクロンから数十ミクロン巨大なスケールの構造を見ることが出来る. そのため, 低次の回折線のロッキングスキャンによりラインのマクロなうねりの構造を評価できる可能性がある. 一方, オフセットスキャン (In-plane GI-SAXS だと $2\theta/(\phi+\Delta\phi)$ スキャン) を用いると, ナノメートルスケールのラインエッジラフネスに対応した散漫散乱を観測できる. そのため, この散漫散乱を解析することにより, ラインエッジラフネスを評価できる可能性がある.

最後に, 今回, 形状として比較的単純な一次元表面回折格子の形状を評価した. 形状標準試料としてこのような一次元表面回折格子が採用される可能性は高く,

上述したように、一次元表面回折格子の形状評価技術を向上させることは極めて重要である。一方で、モデル関数で表現するのが難しい複雑な形状（例えば三次元的なフィン型電界効果トランジスタなど）についても評価できることが期待される。回折強度から位相を回復することは容易ではないが、位相回復により、フーリエ逆変換で形状を直接決定するモデルフリー解析も今後の大きな課題となる。

4.9 第4章のまとめ

- (1) ピッチ幅の CD 計測システム (CD-SAXS) を確立し、ピッチ幅 100 nm の長さ標準一次元表面回折格子のピッチ幅の CD 計測を行った。
 - ・ CuK α_1 特性 X 線および絶対角度精度 0.0001° 以下（今回測定した $\pm 1.5^\circ$ の範囲において）の回折計を用い、SI トレーサブルな CD 計測システムを実現した。
 - ・ 結晶コリメータとアナライザ結晶を (+, -) 配置にした光学系を採用し、十分な回折強度、S/N 比、角度分解能が得られる CD 計測システムであることを示した。
 - ・ ピッチ幅が 100 nm の長さ標準一次元表面回折格子に対して、エリア X とエリア Y の 2 箇所についてピッチ幅の CD 計測を行った。得られたピッチ幅はそれぞれ 99.9759(59) nm, 99.981(15) nm で、現在 CD 計測に用いられている深紫外レーザー回折の結果 99.96(4) nm, 99.98(4) nm と標準不確かさの範囲で一致した。
 - ・ ピッチ幅 100 nm 以下の CD 計測に X 線が深紫外レーザー回折に代わる新しい計測技術として有効であることを示した。
- (2) ピッチ幅がサブミクロンスケールの 3 種類 (800 nm ピッチ, 600 nm ピッチ, 400 nm ピッチ) の一次元表面回折格子の断面形状を評価した。
 - ・ X 線反射率測定から、800 nm ピッチおよび 600 nm ピッチの一次元表面回折格子の溝の深さは、それぞれ 12.13 nm, 12.40 nm とほぼ設計値 (12 nm) 通りであることが分かった。一方、400 nm ピッチの一次元表面回折格子の溝の深さは 10.26 nm で、十分の深さで電子線描画が行われていないことが

分かった。

- ピッチ幅の CD 計測を行い，800 nm ピッチ，600 nm ピッチ，400 nm ピッチのピッチ幅がほぼ設計値通り，798.886(97) nm，599.557(85) nm，399.933(42) nm であることが分かった。また，深紫外レーザー回折が得意とするサブミクロンスケールのピッチ幅の CD 計測においても X 線が有効であることを示した。
- 一次元表面回折格子の断面形状を誤差関数の重ねあわせでモデル化し，GI-SAXS 回折パターンから断面形状を評価した。その結果，ライン幅とスペース幅は設計値の 1 : 1 からずれていることが分かった。特に，400 nm ピッチの一次元表面回折格子のライン幅とスペース幅の比は 2 : 1 と設計値から大きくずれていることが分かった。また，GI-SAXS によって得られた断面形状は AFM 観察によって得られた結果と比較的良く一致していることを示した。

第 5 章 研究の成果と今後の期待

物性科学，材料科学の発展に貢献できる計測および評価技術を目指し，実験室レベルの GI-SAXS 測定の向上，評価・解析技術の向上を行った．第 5 章で研究の成果をまとめ，今後の期待を述べる．

5.1 実験室系 GI-SAXS 測定システムの確立

実験室における X 線小角散乱の計測技術を向上すべく，実験室系の X 線発生装置と光学素子を組み合わせ，以下の GI-SAXS 測定を実験室レベルで実現した．

- ・ 短時間で測定を実現する，ラインフォーカス X 線源を用いたオフセットスキャン型 GI-SAXS（多孔質低誘電率層間絶縁膜中のナノ空孔の構造評価）
- ・ 極薄膜試料に有効で，表面の乱れによる散乱の影響を受けない，放射光源に近い，ポイントフォーカス X 線源を用いた In-plane GI-SAXS（磁性薄膜中のニッケルナノ粒子のナノ構造評価）
- ・ SI トレサブルな CD 計測を実現する高分解能 GI-SAXS (100 nm ピッチ長さ標準一次元回折格子のピッチ幅の値付けと断面形状評価)

5.2 多孔質低誘電率層間絶縁膜中のナノ空孔の構造評価

第 1 章で述べたように，多孔質低誘電率層間絶縁膜中の空孔サイズ分布や空孔の量はデバイスの成膜特性やデバイス特性に大きな影響を与える．そのため，空孔サイズと空孔の量の制御と評価はデバイス開発を行う上で重要である．本研究では，多孔質低誘電率層間絶縁膜中のナノ空孔の構造評価を行い，次の成果を得ることができた．

- ・ オフセットスキャン型 GI-SAXS を用い，わずか 20 分で薄膜中に埋もれたナノ空孔の空孔サイズ分布を非破壊で評価した．その結果，ナノ空孔の平均サイズがおよそ 2.0 nm であることが分かった．
- ・ 得られた空孔サイズ分布は窒素ガス吸着法の結果と良く一致し，ガス吸着法で検出できない空孔径が 1 nm 以下の微小な空孔についても評価できることを示した．

- ・ ロッキングスキャンに着目し，表面の乱れによる散乱と薄膜内部の空孔からの散乱を区別することに成功し，高精度な空孔サイズ分布解析，空孔からの散乱強度の定量化を実現した．
- ・ 空孔率算出法を開発し，また，定量化された空孔からの散乱強度を用い，薄膜中に含まれている空孔の量を定量的に評価した．その結果，比誘電率が小さくなるにしたがって，薄膜中の空孔の量が増加していることが分かった．

5.3 磁性薄膜中のニッケル磁性ナノ粒子のナノ構造評価

第1章で述べたように，ハードディスクに代表される高密度磁気記録メディアは，薄膜中の磁性ナノ粒子を微細化することによって容量の高密度化を実現できる．また，ナノ粒子内部に結晶粒界が存在すると磁気特性に影響を与えることが予想され，記録密度の高密化に向けて磁性ナノ粒子の粒子サイズおよび結晶子サイズ分布の評価が重要である．本研究では，磁性薄膜中の磁性ナノ粒子の構造評価を行い，次の成果を得ることができた．

- ・ ポイントフォーカス X 線源を用い，In-plane GI-SAXS を適用することにより，膜厚がわずか 60 nm の薄膜中に分散したニッケル磁性ナノ粒子から，ダイナミックレンジで 2 桁以上の散乱シグナルを検出することに成功した．
- ・ In-plane GI-SAXS から，ニッケル磁性ナノ粒子の平均粒子サイズが 5.78 nm，分布の標準偏差が 1.68 nm であることが分かった．この結果は，TEM 観察像の粒子サイズ分布と良く一致していた．
- ・ ニッケル磁性ナノ粒子の結晶質としての構造を評価するため，インプレーン X 線回折 (In-plane GI-XRD) 実験を行い，また解析においては結晶子サイズ分布解析法を開発した．
- ・ ニッケル磁性ナノ粒子の結晶子サイズ分布は，[100]方位から[111]方位に向かってわずか大きくなっていることが分かった．
- ・ 最も精度良く算出された(220)方位の平均の結晶子サイズは 5.47 nm，分布の標準偏差が 1.70 nm で，粒子サイズ分布の結果と一致していた．このことから，ニッケル磁性ナノ粒子が，結晶粒界を持たない，ただ一つの結晶子で構成された単結晶ナノ粒子であることが分かった．

5.4 SI トレサブルなピッチ幅の CD 計測と断面形状評価

第 1 章で述べたように、ピッチ幅 100 nm 以下の長さ標準試料の絶対寸法計測 (CD 計測) に向けて深紫外レーザー回折に代わる新しい計測技術が求められている。また、二次元的な形状標準試料に向けた形状の評価が期待されている。本研究では、深紫外レーザー回折に代わる新しい計測技術として、CD-SAXS 計測技術の開発を行い、ピッチ幅 100 nm の長さ標準一次元回折格子のピッチ幅を評価した。また、一次元表面回折格子の断面形状評価も行った。その結果、次の成果を得ることができた。

5.4.1 SI トレサブルなピッチ幅の CD 計測の成果

- CuK α_1 特性 X 線および絶対角度精度 0.0001° 以下 (今回測定した $\pm 1.5^\circ$ の範囲において) の回折計を用い、SI トレサブルな CD 計測システムを確立した。
- 結晶コリメータとアナライザ結晶を (+, -) 配置にした光学系を採用し、十分な回折強度、S/N 比、角度分解能が得られる CD 計測システムであることを示した。
- ピッチ幅が 100 nm の長さ標準一次元表面回折格子に対して、ピッチ幅の CD 計測を行い、深紫外レーザー回折の結果と標準不確かさの範囲で一致することを示し、ピッチ幅 100 nm 以下の CD 計測に X 線が深紫外レーザー回折に代わる新しい計測技術として有効であることを示した。

5.4.2 断面形状評価の成果

- ピッチ幅がサブミクロンスケールの 3 種類 (800 nm ピッチ, 600 nm ピッチ, 400 nm ピッチ) の一次元表面回折格子の断面形状を評価した。
- X 線反射率測定から、800 nm ピッチおよび 600 nm ピッチの一次元表面回折格子の溝の深さは、設計値 (12 nm) 通りであるのに対して、400 nm ピッチの溝の深さは 10.26 nm と電子線描画が十分な深さで行われていないことが分かった。
- サブミクロンスケールの CD 計測においても、小さい標準不確かさでピッチ

幅を値付けできることを示し、深紫外レーザー回折が得意とするサブミクロンスケールのピッチ幅の CD 計測においても X 線が有効であることを示した。

- 一次元表面回折格子の断面形状を誤差関数の重ねあわせでモデル化し、GI-SAXS 回折パターンから断面形状を評価した。その結果、ライン幅とスペース幅は設計値の 1 : 1 からずれていることが分かった。特に、400 nm ピッチのライン幅とスペース幅の比は 2 : 1 と設計値から大きくずれていることが分かった。
- GI-SAXS によって得られた断面形状は AFM 観察によって得られた結果と比較的良く一致しており、断面形状評価にも GI-SAXS が有効であることを示した。

5.5 GI-SAXS の今後の展望と期待

実験室レベルの GI-SAXS 測定技術の改善、評価・解析技術の向上を行い、実験室レベルで様々なナノ構造評価を実現できることを示した。第 1 章でも述べたように、GI-SAXS はヨーロッパを中心に研究が盛んで、日本では GI-SAXS それ自身の研究者も少なく、まだまだ材料評価のツールとして認知度が低い。一方で、本研究により、例えば、多孔質低誘電率層間絶縁膜の評価が半導体の生産ラインの抜き打ち検査に導入されるなど、少しずつではあるが GI-SAXS が材料評価に貢献しつつある。

今後の GI-SAXS の展望として期待されるのは、まずは、様々な材料に対して評価を行い、さらに計測・評価技術を向上させ、ナノテクノロジーに大きく貢献できる手法であることを示すことである。GI-SAXS は、ナノワイヤ、ナノチューブ、ナノドット、また生体関係の蛋白質など、ナノ構造解析への応用は非常に幅広い。また、本研究では、散乱体それ自身の密度が一様なナノ空孔やナノ粒子などを対象にしてきたが、X 線小角散乱は、薄膜中の固容体ナノ構造（例えば、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ナノワイヤや $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ナノドット）の密度や組成が拡散した状態についても評価することができる。薄膜に埋もれた拡散状態を非破壊で評価する技術は他になく、今後 GI-SAXS の重要なアプリケーションと位置づけることができる。

絶対寸法計測については、本研究で示したように、ピッチ幅 100 nm 以下の狭

ピッチの標準試料の値付けに GI-SAXS が大きく貢献できるものと考えられる。今後、様々な計測機器の標準試料が GI-SAXS によって値付けされたものになることが期待される。

断面形状評価に関しては、まだまだはじまったばかりの研究で、解決すべき問題（マクロなうねりの構造、側壁粗さの構造、ライン幅ラフネスの構造、逆問題を解くモデルフリーな解析）を多く持つ。本研究は、X 線スキャットロメトリーへ向けた形状計測の第一歩を示したものにすぎないが、今後これらの問題を解決し、X 線スキャットロメトリーでナノメートルスケールの三次元構造評価が実現することを大きく期待したい。

最後に、実験室系の X 線発生装置と光学素子は、ここ 10 年で飛躍的に進歩し、計測技術は大きく向上した。また、評価技術も年々向上しつつある。時を同じくして、ナノテクノロジーもこの 10 年の間に大変注目され大きく進歩してきた。今後、GI-SAXS の計測・評価技術の発展とナノテクノロジーの発展が同じように進んでいくことを期待したい。

引用文献

- ¹ M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsev, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**(3), 1385 (2000).
- ² R. Suzuki, T. Ohdaira, Y. Shioya, and T. Ishimaru, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L414 (2001).
- ³ Y. Ito, K. Omote, and J. Harada, *Advances in X-ray Analysis*, **46**, 56 (2003).
- ⁴ S. Gonda, T. Doi, T. Kurosawa, Y. Tanimura, N. Hisata, T. Yamagishi, H. Fujimoto, and H. Yukawa, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3362 (1999).
- ⁵ W.-L. Wu, W. E. Wallance, E. L. Lin, and G. W. Lynn, *J. Appl. Phys.*, **87**, 1193 (2000).
- ⁶ M. S. Silverstein, B. J. Bauer, R. C. Hedden, H. J. Lee, and B. G. Landes, *Polymeric Materials: Science & Engineering*, **94**, 829 (2006).
- ⁷ L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- ⁸ K. Omote and Y. Ito, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **875**, O 8. 2. 1 (2005).
- ⁹ 表 和彦, 伊藤 義泰, *表面化学* **27**, 16 (2006).
- ¹⁰ S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988)
- ¹¹ V. Holy, J. Kubena, and I. Ohlidal, *Phys. Rev. B* **47**, 15896 (1993).
- ¹² J.P. Schlomka, M. Tolan, L. Schwalowsky, O. H. Seeck, J. Stettner, and W. Press, *Phys. Rev. B* **51**, 2311 (1995).
- ¹³ A. Ulyanenkoy, R. Matsuo, K. Omote, K. Inaba, J. Harada, M. Ishimoto, M. Nishii, and O. Yoda, *J. Appl. Phys.* **87**, 7255 (2000).
- ¹⁴ M. Meduna, V. Holy, T. Roch, J. Stangl, G. Bauer, J. Zhu, K. Brunner, and G. Abstreiter, *J. Appl. Phys.* **89**, 4836 (2001).
- ¹⁵ J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos, *J. Appl. Cryst.* **22**, 528 (1989).
- ¹⁶ B. M. Lairson, A. P. Payne, S. Brennan, N. M. Rensing, B. J. Daniels, and B. M. Clemens, *J. Appl. Phys.* **78**, 4449 (1995).
- ¹⁷ A. Naudon, D. Thiaudiere, *J. Appl. Cryst.* **30**, 822 (1997).

- ¹⁸ J. Stangle, V. Holy, P. Mikulik, G. Bauer, I. Kegel, T. H. Metzger, O. G. Schmidt, C. Lange, and K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3785 (1999).
- ¹⁹ D. Badonneau, A. Naudon, D. Thiaudiere, S. Lequien, *J. Appl. Cryst.* **32**, 226 (1999).
- ²⁰ M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovats, J. Domke, H.-D. Pfannes, J. Schulze, and I. Eisele, *J. Appl. Phys.* **86**, 6763 (1999).
- ²¹ R. Lazzari, *J. Appl. Cryst.* **35**, 406 (2002).
- ²² J. M. Mane, C. S. Cojocaru, A. Barbier, J. P. Deville, B. Thiodjio, and F. L. Normand, *Phys. Stat. Sol. (a)* **204**, 4209 (2007).
- ²³ N. Radic, P. Dubcek, S. Bernstorff, I. Djerdj, and A. M. Tonejc, *J. Appl. Cryst.* **40**, s377 (2007).
- ²⁴ T.-W. Huang, K.-L. Yu, Y.-F. Liao, and C.-H. Lee, *J. Appl. Cryst.* **40**, s480 (2007).
- ²⁵ 表 和彦, 藤縄 剛, *X線分析の進歩*, **30**, 165 (1999).
- ²⁶ K. Omote, A. Sasaki, and Y. Ito, Patent No.: US 7,098,459 B2 (2006).
- ²⁷ 表 和彦, 佐々木 明登, 伊藤 義泰, 特許第 3717115 号 (2005).
- ²⁸ L. Jiang, A. Al-Mosheky, and N. Grupido, *Powder diffraction* 17(2), 81 (2002).
- ²⁹ P. Debye, H. R. Anderson, H. Brumberger, *J. Appl. Phys.*, **28**, 679 (1957).
- ³⁰ O. Nagao, G. Harada, T. Sugawara, A. Sasaki, and Y. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 7742 (2004).
- ³¹ L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1968).
- ³² K. Omote, Y. Ito, and S. Kawamura, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 544 (2003).
- ³³ 表 和彦, 伊藤 義泰, *X線分析の進歩* **33**, 185 (2002).
- ³⁴ Y. Ito and K. Omote, Patent No.: US 6,920,200 B2 (2005).
- ³⁵ 伊藤 義泰, 表 和彦, 特許第 3764407 号 (2006).
- ³⁶ Y. Ito and K. Omote, Patent No.: US 7,039,161 B2 (2006).
- ³⁷ 伊藤 義泰, 表 和彦, 特開 2005-121613 (2006).
- ³⁸ Y. Ito, Patent No.: US 7,272,206 B2 (2007).

- ³⁹ 伊藤 義泰, 特許第 3927960 号 (2007).
- ⁴⁰ T. Suzuki, K. Omote, Y. Ito, I. Hirose, Y. Nakata, I. Sugiura, N. Shimizu, and T. Nakamura, *Thin Solid Films*, **515**, 2410 (2006).
- ⁴¹ Y. Ito, K. Inaba, and K. Omote, *J. Phys.: Conference Series* **83**, 012015, (2007).
- ⁴² O. Maezaki, H. Adachi, S. Tomita, M. Fujii, and S. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 6680 (2000).
- ⁴³ S. Tomita, H. Adachi, M. Fujii, and S. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 6370 (2001).
- ⁴⁴ J.-J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hoshino, and S. Umemura, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3427 (1997).
- ⁴⁵ B. E. Warren, *X-RAY DIFFRACTION* (DOVER PUBLICATIONS, INC., New York, 1990).
- ⁴⁶ 伊藤 義泰, *J. Vac. Soc. Jpn. (真空)*, **46**, 104 (2006).
- ⁴⁷ 伊藤 義泰, *Material Stage*, **4**, 27 (2004).
- ⁴⁸ 伊藤 義泰, *リガクジャーナル*, **39**, 13 (2008).
- ⁴⁹ *International Technology Roadmap for semiconductors*, <http://public.itrs.net/Files/2003ITRS/Home2003.htm>, 2003.
- ⁵⁰ I. Misumi, S. Gonda, T. Kurosawa, Y. Tanimura, N. Ochiai, J. Kitta, F. Kubota, M. Yamada, Y. Fujiwara, Y. Nakayama, and K. Takamasu, *Meas. Sci. Technol.*, **14**, 2065 (2003).
- ⁵¹ Y. Makayama, H. Kawada, S. Yoneda, and T. Mizuno, *Proc. of SPIE*, **6518**, 65181D (2007).
- ⁵² Y. Ito, K. Inaba, K. Omote, Y. Wada, and S. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L773 (2007).
- ⁵³ R. J. Jones, T. Hu, E. K. Lin, W.-L. Wu, R. Kolb, D. M. Casa, P. J. Bolton, and G. G. Barclay, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4059 (2003).
- ⁵⁴ T. Hu, R. J. Jones, W.-L. Wu, E. K. Lin, Q. Lin, D. Keane, S. Weigand, and J. Quintana, *J. Appl. Phys.* **96**, 1893 (2004).

- 55 “International Tables for Crystallography, Vol. C” (Section Ed.), (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1999), 206.
- 56 X.-D. Lu and D. L. Trumper, *Annals of the CRIP*, **56**, 499 (2007).
- 57 T. Watanabe, T. Masuda, M. Kajitani, H. Fujimoto, and K. Nakayama, *AIST Bulletin of Metrology*, **1**, 19 (2002)
- 58 渡部 司, 益田 正, 梶谷 誠, 藤本 弘之, 中山 貫, *精密工学会誌*, **67-7**, 1091 (2001).
- 59 渡部 司, *計測技術* 2003.9.
- 60 益田 正, *計測と技術*, 第**47** 卷, 第**9** 号 (2008)
- 61 菊田 惺志, *X線回折・散乱技術 上*, 東京大学出版会 (1992)
- 62 J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz, and D. Sayer, *Nature* **400**, 432 (1999).
- 63 S. Ikeda, K. Saiki, K. Tsutsui, T. Edura, Y. Wada, H. Miyazoe, K. Terashima, K. Inaba, T. Mitsunaga, and T. Shimada, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 251905 (2006).
- 64 S. Ikeda, K. Saiki, Y. Wada, K. Inaba, Y. Ito, H. Kikuchi, K. Terashima, and T. Shimada, *J. Appl. Phys.* **103**, 084313 (2008).

用語集と解説

GI-SAXS (Grazing-Incidence Small-Ange X-ray Scattering)

表面すれすれに X 線を入射し、反射の配置で X 線小角散乱を測定する方法を GI-SAXS と呼ぶ。反射配置では、厚い基板を透過させる必要がなく、また、表面すれすれに X 線を入射することによりフットプリント（照射エリア）を大きくとれ、散乱に寄与する散乱体の総量を大きく取れるメリットがある。一方で、反射配置では界面での屈折・多重反射や複雑な散乱過程が生じるため、DWBA 法に基づいて散乱を記述する必要がある。

DWBA 法 (Distorted-Wave Born Approximation method)

歪局波ボルン近似。二種類の散乱ポテンシャルが存在し、一方の散乱ポテンシャルによって生じる場が、もう一方の散乱ポテンシャルによって生じる場より十分大きい場合、前者の散乱ポテンシャルで生じる場（歪局波の場）を基底状態として、弱い散乱をボルン近似で扱う方法を DWBA 法と呼ぶ。DWBA 法は原子の衝突の散乱理論に用いられてきたが、Sinha らによって表面の密度不均一の散乱に DWBA 法が応用された。GI-SAXS では、界面における屈折率散乱ポテンシャルによって薄膜内部に強い多重反射の場（歪局波の場）が生じる。この多重反射の場を基底状態として、薄膜内部や表面の密度不均一の弱い散乱をボルン近似で扱う。

オフセットスキャン・オフセットスキャン型 GI-SAXS

X 線入射角度と出射角度が等しい条件では、X 線小角散乱に対して桁違いに強い鏡面反射が観測される。オフセットスキャンは X 線入射角度と出射角度に一定のオフセット角度を保ったまま走査する測定で、常に鏡面反射を避けながら GI-SAXS 測定を実現できる。オフセットスキャンによる GI-SAXS 測定を特に、オフセットスキャン型 GI-SAXS と呼ぶ。オフセットスキャン型 GI-SAXS 測定では試料表面法線方向に対して測定を行うため、試料表面法線方向の密度不均一の形状と大きさを評価することに相当する。X 線強度に優れたラインフォーカス X

線源を用いたオフセットスキャンを用いると、短時間で測定を実現できるが、膜厚が薄い試料の場合ラフネス散乱との区別が難しくロックングスキャンを組み合わせた測定・解析が必要となる。本研究では、多孔質低誘電率層間絶縁膜中の空孔サイズ評価に用いた。

ロックングスキャン

ロックングスキャンは散乱角度 2θ を一定に保ちながら、試料表面に対する X 線入射角度を変わるように、試料を回転・走査する測定である。このとき試料表面に対する X 線入射角度と出射角度の和は 2θ に保たれている。ロックングスキャンは、オフセットスキャンのオフセット角度の見積もりに利用される。また、X 線入射角度と出射角度が全反射臨界角度以下のロックングスキャンのに着目することにより、表面の乱れによるラフネス散乱と薄膜内部からの散乱を分離することができる。

ラフネス・ラフネス散乱

薄膜表面や界面の密度不均一（凹凸や拡散）をラフネスと呼ぶ。また、ラフネスによる散漫散乱をラフネス散乱と呼ぶ。通常、試料表面法線方向のラフネスは原子レベルの 0.2 から 4.0 ナノメートル程度の大きさを持ち、試料表面面内方向のラフネスは数十ナノメートルから数マイクロメートルの大きさを持つ。表面ラフネス散乱の特徴として、X 線入射角度が全反射臨界角度以下でも散乱が観測されることが挙げられ、この特徴を生かすことによって表面ラフネス散乱と薄膜内部の散乱を分離することができる。

In-plane GI-SAXS

試料表面面内方向の GI-SAXS 測定を特に In-plane GI-SAXS と言う。試料面内方向を測定するため、試料表面面内方向の密度不均一の形状と大きさを評価することに相当する。In-plane GI-SAXS では、ラフネスの散乱の影響を大きく受けない理想的な測定を実現でき、極薄膜の GI-SAXS に適している。ただし、二次元的にコリメートされた X 線を用いる必要がある。本研究では、膜厚がわずか 60 nm の

磁性薄膜中に分散したニッケルナノ粒子の評価に用いた。また、一次元グレーティングパターンを試料面内の周期構造と断面形状評価にも In-plane GI-SAXS を用いた。

SI トレーサブルとトレーサビリティ

SI トレーサブルとは、測定する物理量を SI 単位系の中で不確かさがすべて表記された切れ目のない比較の連鎖で校正できること。例えば、長さ標準の頂点に君臨する He-Ne レーザー(633nm)を基準とし、X 線干渉計とレーザー干渉計により、シリコン単結晶の格子定数を不確かさの範囲で校正することができる。そのシリコン単結晶を用いて X 線回折測定を行うと不確かさの範囲で X 線の波長を校正することができる。X 線の波長が校正されるとその不確かさの範囲で例えばピッチ幅の計測を実現できる。このようなトレーサブルな体系を持つことをトレーサビリティと言う。

不確かさ

測定結果の信頼性として誤差や精度と言った言葉が用いられ場面が多いが、計測の分野や国によって定義が曖昧な部分がある。例えば、通常、「誤差」とは真の値からのずれを示すが、そもそも真の値が分からないのに、そこからのずれを定義することはできないといった問題もある。そのため、測定結果の信頼性を統一的に定義する目的で、「不確かさ」(Uncertainty)という言葉および尺度が国際的に用いられるようになった。不確かさとは、「測定の結果に付随した、合理的に測定量に結び付け得られる値のばらつきを特徴づけるパラメータ」と定義されており、測定値からどの程度のばらつきの範囲に真の値があるかを示す。

CD (Critical-Dimension) ・ CD 計測

絶対寸法。経験的なパラメータや SI 単位系以外の物理量で定義されない絶対寸法。通常、長さならメートルを基準とした単位が用いられる。絶対寸法計測を行うことを CD 計測と呼ぶ。本研究では、一次元表面回折格子のピッチ幅の値付けを行っているが、特性 X 線の波長 (CuK α_1 : 0.155405929 nm) が長さの基準とな

りピッチ幅を SI 単位のメートル基準で値付けしている。

CD-SAXS (Critical-Dimension Small-Angle X-ray Scattering)

測長型 X 線小角散乱。X 線小角散乱による形状評価はモデル関数に依存する部分があるが、回折線として観測できる繰り返し周期の寸法（例えば表面一次元回折格子のピッチ幅）はモデルによらず回折角度から直接絶対寸法を決定することができる。このような CD 計測を目的とした X 線小角散乱を特に CD-SAXS と呼ぶ。

SEM (Scanning Electron Microscope)

走型電子顕微鏡観察。表面や断面の形状計測に利用される。電子顕微鏡の一種で、電子ビームを物質に照射し、物質から放出される二次電子、反射電子、透過電子を検出して物質の像を観察する。一般的には二次電子像が用いられる。SEM の倍率には不確かさがあり、絶対寸法を与えるものではない。標準試料を用いて倍率校正し、絶対寸法を与える SEM を CD-SEM と言う。

CD-SEM (Critical-Dimension Scanning Electron Microscope)

測長型走査型電子顕微鏡。ピッチ幅の値付けされた一次元表面回折格子で SEM の倍率が校正された絶対寸法を与える測長型走査電子顕微鏡観察。半導体デバイス製造ラインにおいて、デバイス形状検査用に利用されている。

深紫外レーザー回折

深紫外領域の波長を用いた回折を深紫外レーザー回折と言う。使用されている波長は 193 nm 程度である。深紫外レーザー回折は、CD-SEM 倍率校正用標準試料（ピッチ 100 nm）の値付けに用いられているが、次世代の狭ピッチ標準試料に対して回折条件 $\lambda < 2d$ (λ : 波長, d : ピッチ幅) を満足することができない。そのため、深紫外レーザーに代わる短波長の電磁波が必要となる。しかし、X 線の波長の数ナノメートルから深紫外レーザーの波長にかけて大気中で安定的に得られる波長帯がないため、深紫外レーザーの波長から 4 桁も波長の短い X 線を用いたピッチ幅の値付けが期待されている。

論文および発表リスト

本研究に関する論文リスト

- 表 和彦, 伊藤 義泰, “反射 X 線小角散乱法による薄膜中のナノ粒子・空孔サイズ測定”, X 線分析の進歩 **33**, pp.185-195 (2002)
- Y. Ito, K. Omote, and J. Harada, “A NEW SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING TECHNIQUE FOR DETERMINING NANO-SCALE PORE/PARTICLE SIZE DISTRIBUTIONS IN THIN FILM”, Advances in X-ray Analysis, **46**, pp.185-195 (2003)
- K. Omote, Y. Ito, and S. Kawamura, “Small angle x-ray scattering for measuring pore-size distributions in porous low- κ films”, Appl. Phys. Lett., **82**, pp.544-546 (2003)
- 伊藤 義泰, “反射 X 線小角散乱法によるナノ粒子・空孔サイズの評価”, MATERIAL STAGE 雑誌第 4 巻第 5 号 pp.27-34 (2004)
- 伊藤 義泰, “反射 X 線小角散乱法による薄膜構造評価”, 真空雑誌第 49 巻第 2 号 pp.104-108 (2006)
- T. Suzuki, K. Omote, Y. Ito, I. Hirose, Y. Nakata, I. Sugiura, N. Shimizu, and T. Nakamura, “Small angle X-ray scattering measurements of porous low- k films using synchrotron radiation”, Thin Solid Films, **545**, pp.2410-2414 (2006)
- Y. Ito, K. Inaba, K. Omote, Y. Wada, and S. Ikeda, “Characterization of Submicron-scale Periodic Grooves by Grazing Incidence Ultra-small-angle X-ray Scattering”, Jpn. J. Appl. Phys., **46**, pp.L773-L775 (2007)
- Y. Ito, K. Inaba, and K. Omote, “Characterization of a particle size distribution in a Ni-C granular thin film by grazing incidence small-angle X-ray scattering”, J. Phys.: Conference Series, **83**, 012015, pp.1-4 (2007)
- 伊藤 義泰, “すれすれ入射 X 線小角散乱”GI-SAXS”によるナノ構造の評価”, リグジャーナル雑誌第 39 巻第 1 号 pp.10-16 (2008)

参考論文リスト

- O. Nagao, G. Harada, T. Sugawara, A. Sasaki, and Y. Ito, “Small-Angle X-Ray Scattering Method to Determine the Size Distribution of Gold Nanoparticles Chemisorbed by Thiol Ligands”, Jpn. J. Appl. Phys., **43**, pp.7742-7746 (2004)
- K. Omote and Y. Ito, “Thermal Expansion of Low Dielectric Constant Thin Films by High-Resolution X-Ray Reflectivity”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **875**, pp.O8.2.1-O8.2.6 (2005)
- 表 和彦, 伊藤 義泰, “X線反射率による膜構造測定における不確かさ”, 表面科学 **27** pp.16-22 (2006)
- S. Ikeda, K. Saiki, Y. Wada, K. Inaba, Y. Ito, H. Kikuchi, K. Terashima, and T. Shimada, “Graphoepitaxy of sexithiophene and orientation control by surface treatment”, J. Appl. Phys., **103**, pp.084313 (2008)

国際会議発表リスト

- Y. Ito, K. Inaba, K. Omote, M. Kurakado, C. Otani, H. Sato, Y. Takizawa, and H. Shimizu, “IN-PLANE X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF THIN FILM”, Frontiers of Surface Engineering 2001 (October 2001, Nagoya)
- Y. Ito and K. Omote, “X-rays Scattering Method for Determining Pore-Size Distribution in Low-k Thin Films”, International Interconnect Technology Conference (June 2002, San Francisco)
- Y. Ito, K. Omote, and J. Harada, “A New Small Angle X-ray Scattering Technique for Determining Nano-Scale Pore/Particle Size Distributions in Thin Films”, 51st Annual Conference on Applications of X-ray Analysis (July 2002, Colorado)
- Y. Ito, K. Omote, K. Inaba and A. Sasaki, “Small Angle X-ray Scattering Technique for Measuring Nanometer Size Structure”, First International Symposium on Standard Materials and Metrology for Nanotechnology (March 2005, Tokyo)

- Y. Ito, K. Inaba, K. Omote, Y. Wada, T. Edura, K. Tsutsui, and S. Ikeda, “Bonse-Hart type GISAXS for characterizing microfabricated wafers”, Second International Symposium on Standard Materials and Metrology for Nanotechnology (May 2006, Tokyo)
- Y. Ito, K. Inaba, K. Omote, Y. Wada, T. Edura, K. Tsutsui, and S. Ikeda, “Bonse-Hart type GISAXS for characterizing microfabricated wafers”, XIII International Conference on Small-angle scattering (July 2006, Kyoto)

国内会議発表リスト

- 伊藤 義泰, 表 和彦, 和泉 富雄, 岩瀬 満雄, 佐藤 慶介, 森崎 弘, “反射 X 線小角散乱による Si 微粒子の粒径分布評価”, 2002 年秋季 第 63 回応用物理学会学術講演会 (2002 年 9 月)
- 伊藤 義泰, 表 和彦, “表面散乱を考慮した反射法 X 線小角散乱による粒子・空隙分布解析”, 第 38 回 X 線分析討論会 (2002 年 10 月)
- 伊藤 義泰, 表 和彦, 稲葉 克彦, “面内 X 線小角散乱及び回折を用いた薄膜中の Ni 微粒子評価”, 2003 年秋季 第 64 回応用物理学会学術講演会 (2003 年 9 月)
- 伊藤 義泰, “Cu 膜の膜構造及び熱膨張率評価”, 2005 年春季 第 52 回応用物理学会学術講演会 (2005 年 3 月)
- 伊藤 義泰, 稲葉 克彦, 本久 順一, 佐藤 拓也, “高分解能 X 線小角散乱および X 線回折を用いた InGaAs ナノワイヤの評価”, 2007 年春季 第 54 回応用物理学会学術講演会 (2007 年 3 月)
- 伊藤 義泰, 表 和彦, 山寄 明, 鈴木 友子, 吉村 英恭, “X 線小角散乱法による鉄内包フェリチンの構造評価”, 2007 年秋季 第 68 回応用物理学会学術講演会 (2007 年 9 月)
- Y. Ito, A. Yamazaki, and K. Omote, “Structural evaluation for ferritin nano-particles by small-angle X-ray scattering”, 第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム (2007 年 12 月)

謝辞

本研究を進めるにあたって、鈴木 芳文 教授には多くの適切なご指導をしていただいたことを心より感謝申し上げます。また、近浦吉則 教授にも多くの適切なご指導をしていただいたことを心より感謝申し上げます。また、鈴木 芳文 教授には有意義な議論だけでなく、学生生活においても多大なサポートをしていただいたことを感謝いたします。

弊社株式会社リガクにおいては、適切なご指導をいただいた、虎谷秀穂 X 線研究所所長、原田仁平 顧問、中野朝雄 開発推進本部本部長に心より感謝申し上げます。また、表和彦 開発推進本部副部長、稲葉克彦 開発推進本部薄膜グループ長には、X 線の基礎から最先端の研究に至るまで、実験および理論をご指導いただいたことを心より感謝いたします。

本研究のピッチ幅の絶対寸法計測においては、大変貴重な 100 nm ピッチ標準マイクロスケールをご提供していただいた、株式会社日立製作所 中央研究所 ナノプロセス研究部 中山義則 博士に心より感謝いたします。

最後に、博士課程後期取得の機会を与えていただいた、近浦吉則 教授および弊社株式会社リガクに改めて心より感謝いたします。