

令和 3 年 6 月 20 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04938

研究課題名(和文)高精度界面構造解析のためのX線反射率法の改良の研究

研究課題名(英文) Research on Improvement of X-ray Reflectivity Method for High-Precision Surface-Interface Structure Analysis

研究代表者

藤居 義和 (Fujii, Yoshikazu)

神戸大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80238534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：X線反射率法(XRR)の以前の研究では、Nevot-Croce理論とParratt形式に基づいて計算されていましたが、散漫散乱を考慮していないため粗い表面に対して誤った結果を示すことがよくありました。そこで、粗い表面と界面での散漫散乱の影響を検討し以前のXRR法の問題を解決したところ、XRRで測定された有効粗さは入射角に依存することがわかり、X線の入射角とコヒーレントX線照射領域のサイズに応じた有効粗さを使用した新しい改良されたXRR式を開発し、より正確な表面界面の粗さ及び粗さ相関関数を導き出しました。この改良されたXRR式は埋もれた界面の構造をより正確に分析することを可能にします。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、粗い表面と界面での散漫散乱の影響を検討し、以前のXRR法の問題を解決しました。そして、X線の入射角とコヒーレントX線照射領域のサイズに応じた有効粗さを使用した新しい改良されたXRR式を開発し、より正確な表面界面の粗さ及び粗さ相関関数を導き出しました。この改良されたXRR式は埋もれた界面の構造をより正確に分析することを可能にします。ナノデバイス等の開発研究に欠かせない表面構造のより正確な分析を可能にし、これらの用いた技術開発に大きく貢献することが期待されます。

研究成果の概要(英文)：In previous studies in X-ray reflectometry (XRR), the XRR was calculated based on the Parratt formalism coupled with the theory of Nevot and Croce. However, the calculated results often showed wrong results for a rougher surface because of a lack of consideration of diffuse scattering. In this study I considered the effect of diffuse scattering at a rough surface and interface, and then resolved the problem of the previous XRR analysis, I found that the effective roughness measured by XRR depend on the angle of incidence. Then I developed new improved XRR formalism with the use of the effective roughness with depending on the incidence angle of X-ray and on the size of coherent X-rays probing area, and derived more accurate surface and interface roughness, and the roughness correlation function. This accurate reflectivity equation gives a physically reasonable result, and enable the structure of buried interfaces to be analyzed more accurately.

研究分野：表面分析

キーワード：表面分析 界面分析 X線反射率解析 ナノ材料 薄膜解析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

表面から深さ方向の構造を原子レベルで評価できる有用な解析方法としてX線反射率法が表面材料開発など多くの分野において利用されているが、最近になってこのX線反射率理論式に重大な誤りが含まれていることが分かった。ほとんどの技術者は現在実用的に使用されているX線反射率理論式に重大な誤りが含まれていることにさえ気が付かずに間違っただけの解析結果を利用している。現在使用されている理論式では正確な構造が得られないばかりでなく場合によっては大きく違った構造の結果を与えてしまうため、正確な理論式を得ることが緊急の課題である。この分野における多くの研究者が長年見過ごしてきた重大な間違いに焦点をあて、X線反射率法以外の分析手法との比較検証によって、正確なX線反射率解析理論式を求めることにより、材料表面と表面直下の構造のさらに精密で正確な分析評価が可能となり、ナノテクノロジーをはじめとするさまざまな分野における材料開発の飛躍的な進歩に貢献することができる。

### 2. 研究の目的

本研究では、この分野における多くの研究者が長年見過ごしてきた重大な間違いに焦点をあて、X線反射率法以外の分析手法との比較検証によって、正確なX線反射率解析理論式を求めることにより、表面界面制御のための高精度解析を可能とする分析法の確立を目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、この分野における多くの研究者が長年見過ごしてきた重大な間違いに焦点をあて、X線反射率法以外の分析手法との比較検証によって正確なX線反射率解析理論式を求めることにより、材料表面と表面直下の構造のさらに精密で正確な分析評価を可能とする。多層膜薄膜表面などのX線反射率測定による構造解析のためのより正確な解析式を求め、その解析式の要である透過係数及び反射係数の減衰率の物理的に合理的な解析式を求めた。X線反射率測定以外の分析法との比較検証、即ち、同一の多層膜表面試料についてX線反射率法と断面TEM観察、AFMによる表面粗さ観察、RBS測定による膜厚測定の4つの測定を並行して行い、深さ方向構造の解析結果の比較検証を行うことにより、粗れた界面における透過係数と反射係数の減衰率について最も適した解析式を求め、X線反射率のより正確な解析理論式を求めた。X線透過係数の減衰率、X線反射係数の減衰率は、共に、表面粗さ、界面粗さの表面に平行な方向のモルフォロジーに依存すると考えられ、このため求めようとする減衰率は、いずれにしても近似的なものとなる。そこで、この表面粗さモルフォロジーの違いによる最適な減衰率近似式の違いを探るため、表面粗さモルフォロジーの違う表面試料についてX線反射率測定結果を解析し、粗さモルフォロジーの違いによる最適な減衰率近似式の違いを求めた。この実験解析について精度を高める十分な検討を行い、その後得られたX線反射率解析式の多層膜表面への適用検討を行った。

### 4. 研究成果

X線反射率法(XRR)の以前の研究では、XRRは、NevotおよびCroceの理論と組み合わせたParratt形式に基づいて計算されていた。ただし、散漫散乱を考慮していないため、計算結果は粗い表面に対して誤った結果を示すことがよくあった。この問題を解決するために、新しい改良された形式を開発した。新しい正確な反射率解析式は以下のように説明される。N層からなる多層薄膜材料のX線反射率Rは、次のように $R_{j-1, j}$ および $R_{j, j+1}$ の正確な反射率方程式を使用して導き出される。

$$R = |R_{0,1}|^2, \\ R_{j-1,j} = \frac{\Psi_{j-1,j} + (\Phi_{j-1,j} \Phi_{j,j-1} - \Psi_{j-1,j} \Psi_{j,j-1}) R_{j,j+1}}{1 - \Psi_{j-1,j} R_{j,j+1}} \exp(2ik_{j-1,z} h_{j-1}), \quad (1) \\ R_{N,N+1} = 0$$

ここで、j 番目の層の屈折率  $n_j = 1 - \delta_j - i\beta_j$ 、 $n_0 = 1$ 、j 番目の層の波数ベクトルの z 方向成分、 $k_{j,z} = k \sqrt{n_j^2 \cos^2 \theta}$ 、 $k = 2\pi/\lambda$ 、 $\lambda$ ；波長、 $\theta$ ；視射入射角、j 番目の層の厚さ  $h_j$ 、j-1 と j 番目の層の界面粗さ  $\sigma_{j-1,j}$ 、 $k_{j,z}$  は j 層での波数ベクトルの z 成分、 $\Psi_{j-1,j}$  および  $\Phi_{j-1,j}$  は、それぞれ (j-1) 番目の層と j 番目の層の間の境界面での反射と屈折のフレネル係数。

$$\Psi_{j-1,j} = \frac{k_{j-1,z} - k_{j,z}}{k_{j-1,z} + k_{j,z}} Q_{j-1,j}, \quad \Psi_{j,j-1} = -\Psi_{j-1,j}, \quad (2)$$

$$\Phi_{j-1,j} = \frac{2k_{j-1,z}}{k_{j-1,z} + k_{j,z}} P_{j-1,j}, \quad \Phi_{j,j-1} = \Phi_{j-1,j} \frac{k_{j,z}}{k_{j-1,z}}, \quad (3)$$

ここで、減衰係数 Q および P は、入射 X 線の角度  $i$  での有効粗さ  $\sigma^*$  を使用して次のように示される。

$$Q_{j-1,j} = \exp\left(-2k_{j-1,z} k_{j,z} \sigma_{j-1,j}^{*2}\right), \quad (4)$$

$$P_{j-1,j} = \exp\left(-\frac{1}{2}(k_{j-1,z} - k_{j,z})^2 \sigma_{j-1,j}^{*2}\right), \quad (5)$$

$$\sigma_{j-1,j}^{*2} = \sigma_{j-1,j}''^2 - \sigma_{j-1,j}'^2 \exp\left\{-\left(\frac{L_x}{L_{j-1,j}}\right)^{2H}\right\}, \quad (6)$$

$$\frac{1}{L_x^2} = \frac{\sin^2 \theta_i}{L_i^2} + \frac{\cos^2 \theta_i}{L_l^2}, \quad (7)$$

ここで、 $L_x$  は横方向のコヒーレンス長であり、 $L_l$  は入射 X 線の縦方向のコヒーレンス長である。が表面に平行な放射のコヒーレンス長  $L_x$  よりも小さいと暗黙のうちに仮定したことに注意してください。この正確な形式で計算された反射率は、物理的に妥当な結果をもたらします。この方程式を使用することで、散漫散乱を無視した以前の計算で発生した奇妙な数値結果が解決され、埋め込み界面構造をより正確に分析できるようになった。XR の計算において、X 線の入射角に応じた有効粗さを考慮した結果、コヒーレント X 線プロービング領域のサイズに応じてより正確な表面と界面の粗さを導き出し、粗さ相関関数と横方向の相関長を導き出す、新しく改良された XRR 形式が示された。

このようにして、粗い表面と界面での散漫散乱の影響を検討し、以前の XRR 分析の問題を解決したところ、XRR で測定された有効粗さは入射角に依存することがわかった。次に、X 線の入射角とコヒーレント X 線プロービング領域のサイズに応じた有効粗さを使用して、新しい改良された XRR 形式を開発し、より正確な表面と界面の粗さ、および粗さ相関関数を導き出した。この正確な反射率方程式は、物理的に妥当な結果をもたらし、埋もれた界面の構造をより正確に分析することを可能にする。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshikazu Fujii	4. 巻 1
2. 論文標題 Derivation of surface roughness correlation function using X-ray reflectivity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ALC'19 Proceedings	6. 最初と最後の頁 1-3
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshikazu FUJII	4. 巻 52
2. 論文標題 Research on Improvement of X-ray Reflectivity Method for High-Precision Surface-Interface Structure Analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan	6. 最初と最後の頁 81-111
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yoshikazu Fujii
2. 発表標題 Derivation of surface roughness correlation function using X-ray reflectivity
3. 学会等名 ALC '19 12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices'19 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------