



金属・半導体材料の小角散乱実験： 異常小角散乱と GI-SAXS

奥田浩司

京都大学国際融合創造センター 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

大高幹雄

京都大学大学院工学研究科院生 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

落合庄治郎

京都大学国際融合創造センター 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

要旨 金属材料や半導体材料を小角散乱法で評価する場合に有効な手法となる異常小角散乱法 (ASAXS) とすれすれ入射 (Grazing Incidence) 配置での小角散乱 (GI-SAXS) 法について、いくつかの例を紹介する。

1. はじめに

金属材料や半導体材料などの無機材料ではナノメートルの程度の異相構造、例えば析出構造や自己形成するナノドット、反応拡散を使ったナノ空隙やナノ鑄型などの定量評価に小角散乱法を利用する。無機材料は真空中においても、電子線を当てても有機材料ほど強いダメージを受けないため、電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡などによる直接観察が選択される場合が多い。しかし小角散乱法による組織評価は非破壊である、マクロな領域の統計的な平均値が与えられる、といった特徴をもち、ナノ構造の自己組織化過程を定量的に理解するためにはきわめて有効な手法である。本特集の雨宮・篠原による解説で述べられているが、小角散乱は結晶・非晶を問わず、ナノメートルスケールの平均電子密度の不均一に敏感な手法である。つまり、結晶性固体中の析出物についても、歪には極めて鈍感であるという特徴を持つ。これはコントラストが析出物の歪場による影響を強くは受けないため、例えば組成コントラストだけを分離して知りたい場合、あるいは析出物と母相の結晶方位関係が不明な場合などには便利な特徴である。そのため、主要なアルミニウム基、あるいは鉄基合金などの構造用バルク金属材料での析出過程における、平均半径や析出量の変化、あるいはサイズ分布の評価に利用されてきている¹⁻⁴⁾。これらの実用材料では通常三種以上の元素からなる多成分系であることから、元素敏感 (選択) 性のある評価が必要になる場合があり、異常分散効果の利用が有力な手段となる。また、新規の機能性無機材料の候補として、従来の平坦な薄膜・多層膜とは異なる多相薄膜、例えばナノドット構造やナノドット超格子などの組織が注目されるようになってきている。薄膜中、あるいは最表面に形成されたナノドットやナノポアのような三次元形状をもつ構造の評価の場合に有効な手法として基板にすれすれの角度で

X線を入射する Grazing-Incidence Small-angle X-ray Scattering (GI-SAXS) 法が注目されている。本稿では放射光を利用した無機系の材料評価に有効な小角散乱手法として異常小角散乱法 (Anomalous Small-angle Scattering, ASAXS) と GI-SAXS について紹介する。

2. 異常小角散乱法

2.1 異常小角散乱の特徴と原理

実用合金は通常基本成分だけで三成分以上の多元合金として利用される。多くの場合このような多元系を加工を加えながら熱処理する、といった複雑な工程を通して析出物サイズや結晶粒、転位密度など種々の微細組織を最適化して使用する。したがって、その内部組織は析出物、結晶粒界、粒界での偏析や格子欠陥など、種々の散乱体を内包する複雑な構造になっていることが珍しくない。Fig. 1はこのような組織を模式的に描いたもので、丸い粒内析出物を持つ3つの結晶粒が粒界に隔てられ、その粒界、あるいは粒界3重点に粒界析出物が存在している。金属材料は基本的に多結晶材料であるから、析出物以外に結晶粒界や転位が散乱体となる。析出物も粒内、粒界など生成場所によって組成や形態が異なる。組織の評価をするためにはこれらを区別することが必要である。また、球状のナノ粒子が内部に析出した単純な構造の場合ですら、どの元素についてもナノ粒子内部・外部 (母相) でそれぞれ均一な組成になっている (二相構造) という保証はなく、ある特定の元素が析出界面に集まる (偏析) という現象がしばしば認められる。偏析は高い界面エネルギーをもつ異相界面での自由エネルギーの低下を駆動力として起こり、結果として析出初期の核生成バリアを低下させることを通じて析出核の生成速度や密度を変化させる。したがって組織制御の観点からは重要な知見である。しかし通常の小角散乱測定で

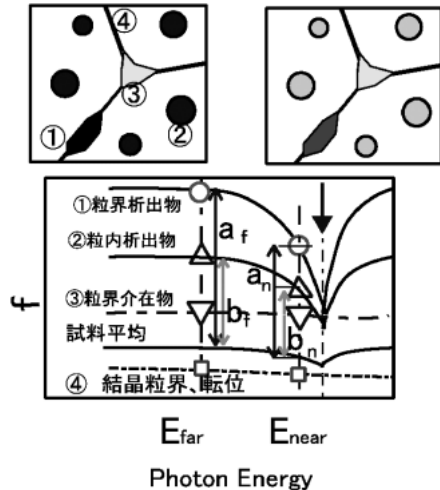


Fig. 1 Schematic drawing of a microstructure of alloy and its contrast change by anomalous effect.

は界面で組成がなだらかに変化していることはわかっていても、それが偏析に対応しているかどうかはわからない。また、液相あるいは気相から急冷によって作成される多元強非平衡材料の場合には複数の相が同時に生成する⁵⁾、あるいは均一析出と不均一析出という異なる形成メカニズムによって異なる形態やサイズをもつ同じ相が同時に形成される⁶⁾など、複雑なナノ組織形成過程を経ることが多い。このような場合に、吸収端を利用して特定の元素に関する構造情報を分離評価するのが異常小角散乱法である。

入射 X 線を試料の構成元素いずれかの吸収端近傍のエネルギー、 E に設定すると、異常分散効果によって該当元素の原子散乱因子が(1)のように変化する。ここで f_0 は異常分散効果を含まない定数、 f' は異常分散項の実部、 f'' は虚部である。 f' は吸収端で急激に負の値をとるため、吸収端では見かけ上その元素の原子番号が小さくなったように見え、それ以外の元素はほぼ一定値のままとなる。

$$f(E) = f_0 + f'(E) + if''(E) \quad (1)$$

回折の実験ではこの効果を利用して特定の元素にかかわる構造情報を取り出したり、あるいは精密化する手法が利用されている^{7,8)}が、小角散乱測定では対象とする構造は格子定数程度よりも大きなスケールであるため、例えば異なる相を区別するだけでなく、析出相-母相間のコントラストを結晶粒界や転位によるコントラストと区別する、などといった用途にも利用可能である⁹⁾。このような利用は先端的な利用法ではない反面、実用材料の評価という観点からは有用である。多成分系の金属材料のナノ析出物の定量評価に異常小角散乱を利用する試みは、準安定相に対する 3 元合金の状態図の位置を決定する試み¹⁰⁾や、スピノーダル分解中の組成変動の検討¹¹⁾など、海外では放射光小角散乱法のごく通常の機能の一部として利用されてい

る。

Fig. 1 についてみると、通常、小角散乱を与えるコントラストは電子密度差、 $\Delta\rho(r)$ である。この場合の小角散乱強度式は本特集の雨宮・篠原の解説にあるとおり、次式で与えられる。

$$I(q) = \int \Delta\rho(r)\Delta\rho(r+r') \exp(iqr') drdr' \quad (2)$$

異常分散効果を考慮する場合にはより厳密に電子密度でなく原子散乱因子密度の差、

$$\Delta f(r, E) = f(r, E) - \bar{f}(E) \quad (3)$$

で考える。ここで $\bar{f}(E) = \sum \bar{c}_i(E) \bar{c}_i$ は入射 X 線エネルギーに対する試料全体での原子散乱因子密度の組成 \bar{c}_i に関する平均値である。

対応する小角散乱強度は

$$I(q, E) = \int \Delta f(r, E) \Delta f(r, +r', E) \exp(iqr') drdr' \quad (4)$$

で与えられる。

簡単な例として、Fig. 1 で元素 A の吸収端を利用している場合、どのようにコントラストが変化するかを考える。主として元素 B からなる母相の中に①のような A を多く含む粒界析出物がある場合、そのコントラストは吸収端から離れたところ (FarEdge) では十分強く、吸収端近傍 (NearEdge) では弱くなる。例えば粒内に A の組成が異なる析出物が同時に存在する場合、2つのエネルギーに対するコントラストの差は Fig. 1 の下図に示すように①に対しては $(a_f/a_n)^2$ 、②に対しては $(b_f/b_n)^2$ となる。一方、例えば③や④で示すように、B の酸化物などの介在物や空隙 (ポイド)、結晶粒界などが存在する場合、これらはたとえ強い小角散乱のコントラストを持っていても、X 線の波長に対してコントラストは変化しない。従って NearEdge と FarEdge での強度の変化から Fig. 1 のような複雑な組織からの散乱源を切り分ける事ができる。例えば 2つのエネルギーで強度が同じであれば、対応する散乱源は組成のコントラストをもたない粒界や転位、ポイドなどか、あるいは該当する吸収端の元素についての濃度差がない多元系の析出物であると結論できる。より定量的な評価には以下に示す部分構造因子による解析をおこなう。(4) 式は $c_i(r)$ を第 i 番目の元素の濃度、 $f_i(E)$ を第 i 番目の元素のエネルギー E での原子散乱因子として

$$I(q) = \int \sum_{i,j} \Delta(f_i c_i(r)) \Delta(f_j c_j(r+r')) \exp(iqr') drdr' \quad (5)$$

と書くことができるので、式の中の各項を

$$S_{ij}(q) = \int c_i(r) c_j(r+r') \exp(iqr') dr dr' \quad (6)$$

と書くことにすると（部分構造因子）、多元系の小角散乱強度は

$$I(q) = \sum_{i,j} f_i(E) f_j(E) S_{ij}(q) \quad (7)$$

となる¹⁰⁾。最も詳細な異常小角散乱の解析は測定結果を部分構造因子に分解して定量解析することである。(6)式から明らかのように、構造として知りたい情報は各元素に関する濃度のフーリエ変換、 $S_{ij}(q)$ であり、成分の数に応じて未知数が増える。したがって未知数の数以上の独立な測定によって(7)を連立方程式として解くことができれば $S_{ij}(q)$ を求めることができる。そこで未知数 $S_{ij}(q)$ の係数、 $f_i(E) f_j(E)$ が異なるような測定を複数回おこなうために E を吸収端の近傍で逐次変化させたデータを取得する。放射光の利用が不可能であった時代には、Cu や Mo の特性 X 線と中性子を組み合わせることによって $S_{ij}(q)$ の係数を変化させることがおこなわれていた。

2.2 実験方法

異常小角散乱法は上述のように、多元系や粒界・ポイドを含むなどの複雑な組織の解析に有効である。その解析のためには、

1. 各元素の原子散乱因子、 $f_i(E)$ のエネルギー依存性が既知であること
2. 異なる X 線のエネルギーでの測定間で測定単位が共通であること、できれば絶対値での測定になっていること

の 2 つの条件が必要となる。異常分散効果による f' の変化は吸収端のごく近傍で顕著となるため、実験条件としては着目する端の吸収端から 10–30 eV 程度低エネルギー側を NearEdge 条件として、それより十分低エネルギー側を FarEdge としてこの間のいくつかのエネルギーでの測定をおこなう。低エネルギー側を利用するのは蛍光 X 線の発生を避けるためである。小角散乱では測定効率の観点から通常エネルギー分解能のほとんどない位置敏感検出器 (PSPC や CCD) が用いられるため重要なポイントである。また、吸収端ぎりぎりを利用する場合には、モノクロメータのエネルギー分解能だけでなく、その安定性にも注意が必要になる場合がある。回折実験での異常分散効果の利用の際には入射 X 線のフラックスの絶対値を知るための方法として、高精度のイオンチャンバが利用される。しかし小角散乱測定の場合には長尺のイオンチャンバ中のガスによる気体散乱がバックグラウンドとして測定データ

を劣化させるという問題がある。そこで強度の規格化には真空中での極薄膜からの高角散乱のモニタや測定条件では異常分散効果を示さない軽い元素で構成される絶対強度既知の標準試料 (ルポレンやアルミニウム基の析出材料など) が利用されることが多い。

2.3 応用例：Zr 基金属ガラスの不均一構造

上述のように理想的な測定が可能であれば(4)式の連立方程式を解くことによって部分構造因子が得られることになるが、多元系では未知数の数が組み合わせの数だけ増えることになるため、十分な精度で連立方程式を解ける条件になっているか、という点で多くの場合には困難である。特に複数の吸収端をうまく組み合わせることができなければ連立方程式の係数比はどれもほとんど同じになるので、悪条件の方程式になりやすい。部分構造因子への分解は、例えば状態図の解析¹⁰⁾ やスピノーダル合金の構造解析¹¹⁾ などのように第二相の体積率が大きく、小角散乱強度の強い三元系合金についてはすでに報告されている。一方、興味のある構造情報が特定の元素に関する局所環境構造や相対的な変化である場合、必ずしもすべての部分構造因子を知る必要はない。

ここではバルク金属ガラス (BMG) と呼ばれる Zr 基の合金ガラス材料、ZrCuNiAl 四元合金材料に関する Zr 吸収端での異常小角散乱の結果を紹介する。通常金属のアモルファスは気相急冷、あるいは液相急冷による非平衡性のきわめて強いプロセスを用いなければ冷却中に結晶化する。一方、東北大学の井上らによって発見された一連のバルク金属ガラス合金は安定なものでは直径数 cm の铸塊に铸込んでも全体が非晶質のままであり、作成された試料を加熱するとガラス転移点が観察されるというきわめて興味深い物質である (例えば総説として文献12)。このように安定な非晶質材料の内部構造はどのようになっているのか、その結晶化の過程は不安定な非晶質材料の場合とどのように異なるのか、という問題は金属ガラスの安定性の起源を理解する上で重要な、興味ある問題である。安定性の起源を原子配列の観点から明らかにしようとする試みが高エネルギー X 線や中性子を利用した多面体解析によって進められている。その一方、力学的な解析などにより、ガラス中にはより大きな中距離秩序、あるいはクラスターの秩序が存在しているのではないかと指摘がなされてきている。そこで Zr 基金属ガラスの中でも金属元素のみから構成されるにもかかわらず、安定性が非常に高い ZrCuNiAl 四元合金について、熱処理に伴う小角散乱強度の変化を調べた。

Fig. 3 は試料の構成元素の原子散乱因子の実数部分、 $f_0 + f'$ が Zr の吸収端直下でどのように変化しているかを示している。Zr の K 吸収端の前後でその原子散乱因子が小さくなっている。図中に破線で描かれているものは試料の組成で計算した平均原子散乱因子、 \bar{f} の波長依存性であ

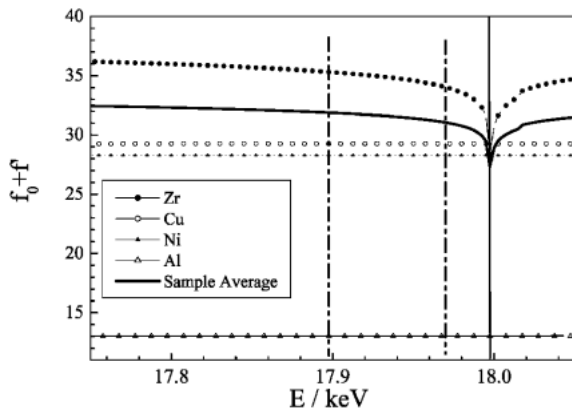


Fig. 2 Real part of atomic scattering factors for a Zr-based quaternary bulk metallic alloy at Zr K edge. The figure was calculated from Sasaki's Table (13).

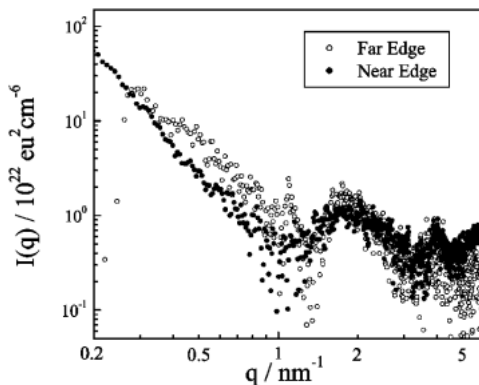


Fig. 3 ASAXS profiles for $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ melt-spun ribbons at Zr K edge.

る。主成分である Zr の f の変化に対応して Zr の K 吸収端で減少している。Fig. 2 は佐々木による孤立原子に対する異常分散項の計算値¹³⁾をもとに作成している。従って、実験的に XAFS 振動の出る吸収端の高エネルギー側や化学シフトの影響が予想される吸収端のきわめて近くでは問題があるが、金属材料で吸収端の低エネルギー側を利用する場合にはほぼ十分な近似とみなせる。

Fig. 3 は $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 合金の小角散乱プロファイルの例である¹⁴⁾。ガラス構造が均質なものであれば、小角散乱の原因となる散乱体は表面の粗さ、または酸化物など以外には存在しないはずである。Fig. 3 の散乱プロファイルは低角側のべき乗的な単調減少する強度成分と、 $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ 付近に見られる肩状の強度成分によって特徴づけられる。低角側の単調減少する強度成分は表面が As-prepared で鏡面の試料でも機械研磨仕上げの試料でも認められ、さらに試料厚さ 1 cm 弱となる中性子小角散乱でも認められた。したがって結晶子をまったく含まないガラス状態の試料中にこれらの小角散乱を生じる不均一な構造が存在することを示している。なお、本測定では準安定結晶相

(初晶)の回折ピーク位置までを同時に測定しているため、結晶化の有無は厳密に判定可能である。アモルファス状態の材料は結晶性の固体と比較すると密度がわずかに低い。そのため、多元系のアモルファス材料の不均一な構造としては密度のゆらぎである可能性と、組成の揺らぎである可能性、いずれもありうる。そこでまず組成は均一であるにもかかわらず密度に空間的な変調がある場合の小角散乱強度を考えると、(4)式は

$$I(q) = \sum_{i,j} f_i(E) f_j(E) u_i^0 u_j^0 \int n_i(r) n_j(r+r') \exp(iqr') dr dr' \quad (8)$$

と書くことができる。ここで濃度 $c_i(r)$ は元素 i のモル比、 $u_i(r)$ と原子数密度 $n(r)$ で表わされるとする。 u_i^0 は $u_i(r)$ の平均値である。式(5)から、密度のみの変調によって小角散乱強度が生じているとすると、入射 X 線のエネルギーを変えると散乱強度は密度の空間変調の特徴とは無関係に試料の平均原子散乱因子の二乗に比例して散乱強度が定数倍だけ変化することになる。したがって Fig. 2 に示す Zr 基金属ガラスの Zr K 吸収端の場合では Fig. 1 中の実線あるいは破線で示したような試料の組成に応じた小角散乱強度のエネルギー依存性を示すかどうかの問題となる。

Fig. 3 のクラスター成分について検討すると、その散乱強度は吸収端から離れた条件のほうが強いという結果が得られ、また入射エネルギーによって慣性半径の違いも有意には認められなかった。これは密度揺らぎのモデルで期待される変化と定性的には一致する。しかしその Near Edge と Far Edge での強度比は約 2 倍ほどあり、平均原子散乱因子から期待される比よりも大きい。したがって本測定で認められたクラスターは組成変動を伴ったものであると考えるのが妥当である。仮に部分構造因子解析により各構成元素の単位体積あたりの原子数密度、 $c_i(r)$ を独立に求めることができれば、数密度と組成の変動を分けて考える必要はない。しかし現実的には Fig. 3 に示される散乱強度はきわめて弱いため、多数の未知数を含む連立方程式を安定に解けるほどの実験精度は現状では望めない。そこで次に数密度の空間的な揺らぎは無視して組成変動によって小角散乱が観察されていると考えた場合の解析について考える。

Fig. 4 は 3 元系の状態図上で二相分離による小角散乱のコントラストと組成の関係を模式的に示したものである。Fig. 1 の模式図と比べ、今回はより単純に三元系で 2 つの相に分離している場合を考え、その構造を評価することにする。組成が均一でも原子数の密度は場所によって異なりうると思う場合には三元系では原子数密度は 3 個の変数になってしまうが、一定と考えてよければ独立変数はひとつ減る。したがって A, B, C 三元合金の小角散乱強度は $c_A + c_B + c_C = n_0$ から

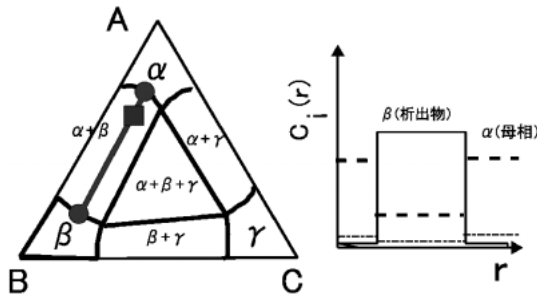


Fig. 4 Model phase diagram and the contrast expected for two-phase model. Two phases, α and β coexist for the sample composition (■) in the two-phase region.

$$I(q) = (f_A - f_C)^2 S_{AA}(q) + (f_B - f_C)^2 S_{BB}(q) + 2(f_A - f_C)(f_B - f_C) S_{AB}(q) \quad (9)$$

となる。このとき、(7)式に戻って考えると、吸収端をうまく使って3つ以上の独立な（係数が十分異なる）測定を精度良くおこなえば部分構造因子、 $S_{AA}(q)$, $S_{BB}(q)$, $S_{AB}(q)$ を求めることができる。しかしデータを絶対値として十分な精度で求めることができなくとも、二相モデル、すなわち状態図を考える場合のように2つの組成の異なる領域に分離しているというモデルを採用することによって、組成の揺らぎが状態図上でどの方向に向いているかを議論することが可能である^{10,15)}。このモデルは式の上では S_{AA} と S_{BB} が比例すると仮定することに対応する。

Fig. 3 に示す2つの平衡相への分離と同様に、クラスターの形成で近似される特定の方向への濃度揺らぎは状態図上で組成の分配を決める直線（タイライン）で示される。このときの元素 A, B に関するクラスターと母相の濃度差をそれぞれ $\Delta c_A, \Delta c_B$ 、とおいた場合、二相モデルを採用すれば Near Edge, Far Edge での小角散乱プロファイルの違いは強度の絶対値のみで、クラスターの大きさなど、散乱曲線の形状は同じになる。2つのエネルギーでの散乱強度の比は

$$r = \frac{\Delta f(E_{near})}{\Delta f(E_{far})} = \frac{(f_{near}^A - f_{near}^C) \Delta c_A + (f_{near}^B - f_{near}^C) \Delta c_B}{(f_{far}^A - f_{far}^C) \Delta c_A + (f_{far}^B - f_{far}^C) \Delta c_B} \quad (10)$$

を用いて r^2 で与えられる^{15,16)}。したがって実験的に得られた強度比から2つの成分の濃度差の比が求まる。上記の Zr 基 4 元合金の場合には四元系であることからそのままでは直接比較ができない。しかし Ni と Cu の原子番号が近く、Zr の吸収端を使った実験であることから便宜的に Ni+Cu の濃度を一変数として取り扱おうと上記の方法で Fig. 3 に示したデータに関しては濃度揺らぎの方向は主として Al とそれ以外の成分との間での濃度の揺らぎであると考えると最もよく説明できることがわかった¹⁷⁾。

2.4 異常小角散乱法の拡張 A-SWAXS

金属系の構造あるいは機能材料は当然のことながら結晶性材料が大部分を占め、また格子定数も原子レベルの桁であるために高分子などと比べればはるかに結晶性が高い。また、強度や磁性など、高機能を与える材料を創出するための手段として例えば fcc の母相中にその角と面心位置を異なる元素が占める $L1_2$ などの規則構造をもつ第二相を分散させる。また、このような従来型材料に限らず、Si 基板上的 Ge ナノドットや GaAs 基板上的 InAs ナノドットなど、ナノスケールのヘテロ構造をもった結晶性材料は数多く存在する。例えば fcc の母相中に $L1_2$ の規則構造を持つナノ析出物が形成される場合、小角散乱法を用いれば母相と析出物の濃度コントラストに対応した小角散乱像が得られ、その体積率やサイズなどの組織情報が得られる。一方、母相では禁制となる100などの規則反射の強度プロファイルは $L1_2$ 規則度の空間分布のフーリエ変換を与えることになるため、析出物を濃度ではなく、規則度で見たときの形状などの組織情報を与えることになる。例えば Al-Li 合金では Al の母相中に Al_3Li の $L1_2$ 構造をもつ球状の δ' 相が析出するが、球状であれば格子定数差による歪は静水圧であるから、 δ' 相の規則反射のプロファイルは歪の変調を考慮しないでもよく、歪の影響を考慮することなく規則度と濃度の空間変調の関係を議論することができる。Fig. 5 は Al-Li 合金で母相 (Al 合金) と δ' 相 ($L1_2$ 規則相) に分離した組織をもつ材料の小角散乱強度と100回折強度を重ねてプロットしたものであり、濃度で見た析出物界面も規則度で見た析出物界面も一致しており、異なるのは粒子間干渉効果のみであることを示している¹⁸⁾。濃度は保存パラメータであるのに対して規則度は非保存のパラメータであり、高温 (対称) 相からの規則化を伴う相分離過程では、両者の変化の時間則に関する研究に放射光を利用したその場測定が利用されている。このように小角散乱と高角回折の組み合わせは原子レベルでの配列秩序 (規則度、結晶構造など) とナノメゾスケールでの秩序 (析出、濃度変動) の関係を同時に知る有力な実験手法である。小角と高角の同時測定は Small- and Wide-Angle X-ray Scattering (SWAXS) とよばれ、構造の階層性を調べる有力な手法として本特集でも別稿で紹介されている。高角側の情報については、高角の回折線の形状そのものを小角散乱と同じ分解能で解析することを目的とするものと、高角側は多数の回折線の位置のみを問題にするものがある。本稿では特に前者について、低指数規則反射である100のプロファイルのみに注目するので、中角領域ということで小中角散乱と呼ぶことにする。

さて、このような規則化と相分離を同時に起こす多元合金系の例として、Ni-Al 基合金がある。Ni 合金 (fcc) 母相中に $L1_2$ 規則相である Ni_3Al 系の析出物が分散し、その析出強化によって高温強度を高めるタービンブレード用途の耐熱材料の基本合金である。析出相の高温強度は規則

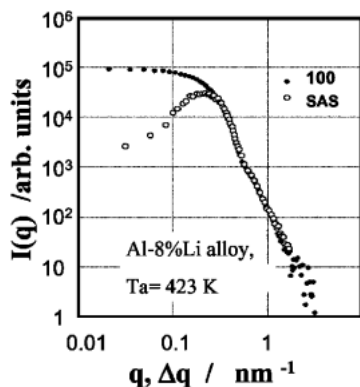


Fig. 5 Relationship between SAS and 100 profile for Al-Li binary alloy annealed at 420 K.

度によって変化し、また析出相の成長速度も大きく影響されるため、熱処理による析出（相分離）の速度と規則化の速度の関係を明らかにすることは材料の設計上重要である。材料研究では三元以上の多元系が対象となるが、Ni-Al-X 系の 3 元合金では小角散乱については 2.2 節と同様に異常小角散乱 (ASAXS) 測定による部分構造因子解析がおこなわれる¹⁹⁾。一方、三元系の規則相の場合には規則度についても定義した副格子にどの元素が来るかにより、規則度と規則反射強度 I_{SL} の関係が同様に規則度 η_i (r) のフーリエ変換で与えられ、小角散乱における部分構造因子と同様に元素ごとの規則度の空間分布のフーリエ変換の重ね合わせと考えることができる。この場合も二相モデル、すなわち析出相の内部では組成だけでなく規則度も一定値をもつと仮定すると、規則反射の積分強度を利用して析出相内部の規則度を計算することができる²⁰⁾。例えば 873 K で熱処理した場合の組織変化を異常小角散乱と異常中角散乱 (100 および 110 強度解析) によって調べると、析出初期の半径約 1 nm 程度の微細析出物が分散している状況から 10 nm 程度の大きな析出物に成長するまで、ニッケル組成は析出物と母相で同じであり、析出とともに Cr の規則度が徐々に減少、アルミの規則度が増加していくことが明らかとなった。すなわち、この合金の相変態過程では、Ni についてはほぼ決まった濃度を持った第二相がごく初期から異相境界を保って生成し、その規則相内部の Ni₃Al の Al サイトでは時間とともに Al 濃度の増加、Cr 濃度が減少するという過程が示され、従来示唆されていたコングレントオーダーリング（相分離を起こす以前に長範囲規則化が先行する相変態）は認められないことが示された²¹⁾。このように異常小角散乱と異常高角（規則反射）測定を組み合わせることにより、多元系のナノ析出構造を組成と規則度の観点から独立に、同時解析することが可能となる。これは異常小中角散乱法による解析は規則度が強度特性に直接かわる高温構造材料や、磁気特性に直接かわる鉄基金属間化合物などでは組織制御のための定量情報を得る有力な実験手段となることを示している。

A-SWAXS に関する最近の研究としては高角領域の測定として基本反射の周りの散漫散乱強度を異常分散効果を利用して測定し、元素分布と析出物によって引き起こされる歪の分布を分離解析する試みもなされている²²⁾。この試みは析出物の歪場による転位運動の阻害が低温構造材料における重要な強化機構であり²³⁾、また組織の粗大化や形態分岐にも歪エネルギーが重要な役割を果たすこと²⁴⁾から重要な手法である。

3. GI-SAXS による無機材料表面近傍の構造評価

3.1 GI-SAXS の特徴

薄膜材料の組織は、MBE などではほぼ理想的な一様な多層膜を作成する場合には膜組成、膜厚や界面の粗さなどが評価対象であるため、反射率測定による解析が適切である。しかしナノ粒子やナノドットを含む表面あるいは薄膜の構造評価では、3 次元構造情報を得ることのできる小角散乱法による評価が必要になる。薄膜内部の析出構造や空隙（ポア）の構造は膜厚が数 μm 以上ある場合には透過測定でも評価が可能であるが、透過配置では基板に垂直な方向と面内に異方性のある場合や、基板の深さ方向に分布がある場合には一部の情報しか得られない。基板にすれすれの角度（Grazing Incidence）で入射した X 線による小角散乱の解析は Si 基板の上の金微粒子に関する Levine らの報告²⁵⁾が初期の代表的なものであろう。斜入射配置での小角散乱の特徴は、

- 1) 入射角は全反射臨界角程度から臨界角の 2, 3 倍程度までのごく小さな角度で固定される。入射角に対応して X 線は表面から侵入長で特徴づけられる程度の深さ範囲の構造情報を拾い出す。
- 2) 小角散乱像は基板に垂直方向と面内方向いずれの構造情報も持っている。
- 3) 全反射に近い光学条件であるため、多重反射の効果を取り入れた解析が必要となる。

などをあげることができる²⁶⁾。

すれすれ入射に対する物質への X 線の侵入深さは

$$L = 1 / \sqrt{2k \{ \sqrt{(\theta_c^2 - \theta^2)^2 + 4\beta^2} + (\theta_c^2 - \theta^2) \}^{1/2}} \quad (11)$$

で近似的に与えられる²⁷⁾。ここで k , θ , β はおのおの屈折波の波数ベクトル, $\theta = \sqrt{\theta_0^2 - \theta_c^2}$ ただし θ_c は臨界角, θ_0 は入射角, β は屈折率の虚数部で与えられ、X 線の入射角と物質の複素屈折率で決まる定数である。Fig. 6 は Si, Al などに対する視斜角 α_i の関数としての X 線の侵入深さの計算例である。 α_i が全反射臨界角 α_c 以上で侵入深さは増加するが、同時に基板自身が散乱強度をブロックすることになるため、 α_c の 2, 3 倍以内で測定されることが多い。

GI-SAXS では試料形状および X 線との位置関係などは

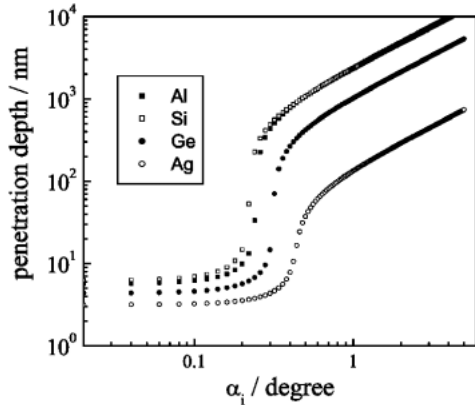


Fig. 6 Penetration depth of X-ray as a function of incidence angle for Cu-Ka radiation.

反射率測定と同じである。したがって試料には平坦性が要求され、X線は試料上で入射方向に細長く伸びる。上述の1)の特徴から、例えば表面から深さ方向に構造の分布がある場合にはX線の入射角を変化させることによって深さ方向の構造変化を調べることができる。また、基板上的自己組織化過程を調べる場合には2)は基板面内と基板垂直方向の異方性のため、必須の特徴である。一方、3)の条件がGI-SAXSの解析を複雑にしており、シミュレーションによる強度計算がデータ解釈に必須となる。簡単な例に対するシミュレーションプログラムはLazzariによるものがESRFのサイトで公開されている²⁸⁾。

3.2 GI-SAXS 測定

具体的なGI-SAXSの測定配置の例として、著者らによるものをFig. 7に示す。前節で述べたように、GI-SAXSは反射率測定の試料セッティングで小角散乱測定をおこなう実験である。したがって測定では小角散乱カメラの試料位置に反射率測定に使用するような試料ステージを設置するか、反射率測定の回折計に小角散乱測定の可能なセッティングを持ち込むかのいずれかを選択する。Fig. 7(a)は小角散乱ステーションであるPFのBL-15Aに斜入射配置の可能なステージを設置した例であり、Fig. 7(b)は逆に回折計を備えたSPring-8のBL13XUに小角散乱測定の可能なパスを設置した例である。前者では寄生散乱などの小角散乱測定で重要な対策は基本的にすべてクリアされており、計測系も整っているというメリットがあるが、斜入射条件の精密な制御が容易でないという課題をもつ。一方後者は反射率測定が可能な装置であるため、試料の角度や高さ制御の精度は非常に高く、また反射率測定を組み合わせることも可能というメリットを持つ一方、小角散乱カメラとしての光学調整や検出器などに検討を要する。

3.3 応用例

金属や半導体材料でのGI-SAXSの測定は主として基板

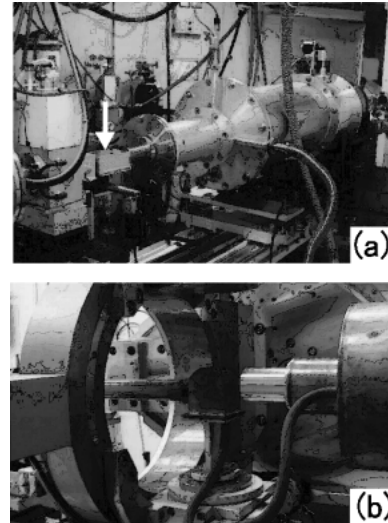


Fig. 7 Experimental setup for GI-SAXS at SAXS beamline (a) and a diffractometer beamline (b).

上の金属微粒子²⁵⁾、基板へのコスパッタリングによるナノ多結晶膜³⁰⁾、金属の表面近傍での析出組織の評価^{31,32)}、基板清浄表面での半導体ナノドット³³⁾、あるいはキャップ層を持ったナノドット³⁴⁾などを対象として研究が進んできた。また、ここ数年では低誘電率材料としてポーラスシリカなどの材料評価も積極的におこなわれている。基板表面での半導体ナノドットに関しては1990年代終りごろからいくつかの報告があり、さらにサブミクロン程度の大きなドットに関しては、高角の散漫散乱強度の解析による歪や組成変化の評価報告もされている³⁴⁻³⁶⁾。

ここではSiキャップ層をもつGeナノドットに関する著者らの結果を例に紹介する。GI-SAXSのデータが透過小角散乱測定と最も異なる点は多重回折効果であり、その効果の評価には歪形波ボルン近似 (Distorted Wave Born Approximation, DWBA) が利用される³⁷⁾。その場合、ナノ組織の構造因子を $S(q)$ であらわすと、GI-SAXSの強度は

$$I(q) = T(\alpha_i) T(\alpha_f) S(q) \quad (12)$$

で与えられる²⁹⁾。ここに $T(\alpha)$ は入射角 α_i あるいは出射角 α_f に対するFresnel係数である。Fig. 8はSi基板上にGeナノドットを成長した後、Siキャップ層を形成した試料のGI-SAXSパターンの例である。縦方向は基板垂直方向、 q_z 、横方向は基板面内方向、 q_y である。また、 $q_y = 0$ の位置に縦に伸びる線は鏡面反射を止めるためのSpecular Beamstopであり、強い鏡面反射が検出器に直接入射することを防ぐためのものである。GI-SAXSでは通常このような棒状ビームストップが使われるが、HASY研究所のS. RothらによるGI-USAXSのビームライン³⁸⁾のように、鏡面反射のみを止める点状ビームストップを利用し

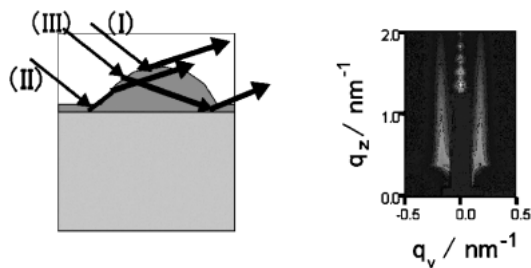


Fig. 8 Schematic drawing of GI-SAXS from Ge nanodots and a GI-SAXS pattern obtained for $\alpha_i = 0.35$ degree for $l = 0.15$ nm.

て広い範囲の非鏡面散乱強度を測定する例もある。図中でビームストップの両側に認められる散乱強度が Ge ナノドットからの小角散乱であり、 q_y の小さい部分（ビームストップの近く）で二次元的なナノドットの配置による干渉効果のため、強度が低下していることが分かる。試料が単結晶基板上的エピタキシャル構造であるため、散乱強度 $I(q)$ が直接 $S(q)$ に対応している場合は、小角散乱強度はナノドットのリファクタ面などの結晶方位異方性も含めた 3 次元構造を直接評価でき、この点はバルク材料中の異方性クラスターの析出や方位について平均操作の必要な溶液・多結晶の小角散乱と異なる。GI-SAXS の強度解析においては(9)式で示されるような多重回折・散乱効果の補正が必要であるとされている。例えば Fig. 8 に示すケースでは、図の上を示すように通常の一回散乱による小角散乱強度成分 (I) 以外に、Ge 層/Si 基板界面での鏡面反射波が Ge ナノドットによって散乱される成分 (II)、通常の一回散乱で基板側に進んだ波が界面で鏡面反射する成分などの寄与 (III) も含まれることになる。しかしこのケースではナノドットの高さが低い（約 3 nm）ため、入射角は全反射臨界角の 2 倍強の条件を使い、散乱強度は q_z の十分な領域を測定している。この場合には出射角が基板とほとんど平行である領域を除けば $T(\alpha_f)$ に大きな動力学的な効果が認められることはないため、通常の運動学的な解析を適用することができる。運動学的な解析がどの程度の範囲で使えるか、という検討は、例えば上記の Si 基板上の Si キャップ Ge ナノドットの反射率測定データの解析を考えて見るとよい。多層膜モデルでは上記の (II) のような界面での鏡面反射強度がどの程度であるか近似的に評価できるので、その反射波によって散乱される強度が直射光によって散乱される強度と比べて無視しうるかどうかが見積もれる。

なお、 $q_y = 0$ の q_z の大きな領域に見られる振動成分は主としてキャップ層の層厚に由来する Kiessig フリンジの非鏡面成分であり、デテクタスキャンによる散漫散乱測定に相当する。

Fig. 8 の強度分布の主要部分が運動学的な解析で取り扱えることから、二次元強度分布を形状モデルにフィッティ

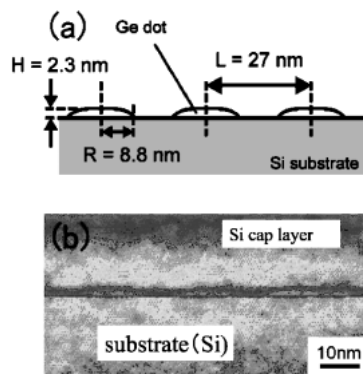


Fig. 9 Shape and size parameters obtained from GI-SAXS pattern analysis and corresponding cross-sectional TEM image.

ングすることによってキャップ層中の Ge ナノドットの形状を評価することができる。このようにして求めたナノドットのサイズと形状、空間分布に関する解析結果を Fig. 9 に示す。また、この試料の断面 TEM 写真を図の下側に示す。これらを比較すると、運動学的な取り扱いが可能な条件での GI-SAXS 測定は定量的な非破壊組織評価に有効な手法であると結論できる。また、形状やサイズだけでなく、バルク材料での析出物界面の解析と同様に高角側のべき乗則の解析によって相互拡散層の評価が可能であり、格子定数程度の桁での相互拡散層の形成について評価可能な感度があることが明らかになってきている³⁷⁾。この点は光デバイスなどへの応用の場合にはナノドットの界面拡散の制御が重要な研究対象になると予想されることから、GI-SAXS の特徴として期待される。

4. 最後に

金属、半導体材料に対する小角散乱測定の応用例として、放射光を利用するメリットが明確な異常小角散乱法と GI-SAXS 法について、著者らのデータを例として紹介した。異常小角散乱法は本稿で紹介したような非常に弱い散乱に限らず、多元金属材料では散乱体の起源を簡単に見分けるといふ意味でも有効な手法であり、海外の放射光光源では従来から SR-SAXS の機能の一部として普通に使われてきている。一方国内では、波長固定を前提とする小角ビームラインが多いため、金属材料の評価には使いづらいのが金属ユーザから見た課題と思われる。少なくとも実用材料として重要な 3d 遷移金属などの K 吸収端から、重要な微量添加元素である Nb や Mo などの K 吸収端で XAFS の取れる（定位置出射）モノクロメータのある小角ビームラインの実現が強く望まれる。本稿で示した ASAXS データは波長を変えながら測定が可能な数少ない小角専用ビームラインである SPring-8 の BL40B2 を利用して取得した。ASAXS の利用とともに金属材料では中性子との相補的な解析が有効である。多結晶金属材料は意図

したナノクラスターなどの組織以外に転位や粒界、偏析などさまざまな不均一構造を含んでおり、これらの化学的な成分分離は ASAXS の活用によって可能になる。その一方、ナノ磁性材料などでは化学的なナノ構造が磁気構造とどのようにかかわっているかを調べるのが重要であるが、この部分は磁気散乱断面積が大きな中性子小角散乱法が得意とする分野である。JPARC の稼動などにより、相補的な解析がますます身近になることを期待したい。

GI-SAXS 法については薄膜の 3 次元ナノ構造、特にキャップ層などに埋め込まれたナノドット系材料や、高温あるいは湿潤環境などでの薄膜組織構造形成の実時間測定などで他の手法では得られない構造評価が可能である。前述のように、現状では GI-SAXS 機能を標準で備えるビームラインがないため、セットアップにビームタイムを消費するという状況が続いている。薄膜材料評価の重要性は増すことから、簡便な GI-SAXS 測定を可能にするビームライン整備が望まれる。本年 7 月開催の小角散乱国際会議でも GI-SAXS が初めて独立セッションとして設置された。無機系の材料では今後 In-situ による実時間計測と、デバイス模擬環境での評価が可能な微小領域の静的測定の方角での研究がさらに増えると期待される。

謝辞

金属ガラスに関する実験は科研費特定領域「金属ガラスの材料科学」15074210 の助成を受けた。また金属ガラスに関する異常小角散乱実験は SPring-8 (BL40B2)、半導体ナノドットの GI-SAXS に関する実験は PF (BL15A) および SPring-8 (BL13XU) での実験による成果である。

参考文献

- 1) A. Guinier and G. Fournet: Small-angle scattering of X-rays, John-Wiley & Sons, NY., 1955 p195.
- 2) G. Kostorz: in 'Physical Metallurgy' ed by R. Cahn et al., North Holland, Amsterdam, 1983, p793.
- 3) V. Gerold: in 'Small-angle X-ray Scattering' ed. by Brumberger, Gordon & Breach, NY., 1965, p277.
- 4) J. Loeffler et al.: Phys. Rev. Letters **85**, 1990 (2000).
- 5) Y. Yokoyama et al.: Mater. Trans. **43**, 575 (2002).
- 6) N. Kataoka et al.: Mater. Sci. Eng. **A181/182**, 888 (1994).
- 7) Y. Waseda: 'Novel Application of Anomalous X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials' Springer Verlag, Berlin 1984.
- 8) G. E. Ice et al.: 'Resonant X-ray Scattering, ed. C. J. Materlik et al., (1994) North Holland, Amsterdam, p265.
- 9) 奥田浩司, 落合庄治郎: 井上明久監修 'ナノ金属' フジテクノシステム, 2005. p394.
- 10) O. Lyon and J. P. Simon: Acta Metall. **34**, 1197 (1986).
- 11) O. Lyon and J. P. Simon: J. Phys. Condens. Matter **4**, 6073 (1987).
- 12) A. Inoue: Acta Mater. **48**, 279 (2000).
- 13) S. Sasaki: KEK report, 88-14 (1989).
- 14) H. Okuda et al.: Intermetallics **14**, 1038 (2006).
- 15) J. P. Simon and O. Lyon: 'Resonant X-ray Scattering, ed. C. J. Materlik et al., (1994) North Holland, Amsterdam, pp305.
- 16) H. Okuda et al.: Mater. Sci. Forum, in press.
- 17) H. Okuda et al.: abstract SAS2006, Kyoto (2006), p12.
- 18) H. Okuda et al.: J. Appl. Cryst. **30**, 585 (1997).
- 19) F. Bley et al.: J. Appl. Cryst. **30**, 914 (1997).
- 20) Marty et al.: Acta Metall. Mater. **38**, 345 (1990).
- 21) J. P. Simon: Plenary Talk at SAS2006, Kyoto (2006), SAS2006 abstract, p1.
- 22) O. Lyon et al.: J. Appl. Cryst. **33**, 928 (2000).
- 23) V. Gerold and Haberkorn: Phys. Stat. Sol. **16**, 675 (1966).
- 24) M. Doi: Progress in Materials Science **40**, 79 (1996).
- 25) Levine et al.: J. Appl. Cryst. **22**, 528 (1989).
- 26) A. Naudon: in 'Modern Aspects in Small-angle Scattering' ed. Brumberger, p181.
- 27) 菊田惺志: X線回折・散乱技術, 東大出版会1992.
- 28) R. Lazzari: <http://www.insp.jussieu.fr/axe2/Oxydes/IsGI-SAXS/isgisaxs.htm>
- 29) D. Babbonaue et al.: J. Appl. Cryst. **33**, 437 (2000).
- 30) A. Naudon et al.: J. Phys. I France **2**, 1083 (1992).
- 31) H. Okuda et al.: J. Mater. Res. Soc. Japan **28**, 27 (2003).
- 32) R. Paniago et al.: J. Appl. Cryst. **33**, 433 (2000).
- 33) H. Okuda et al.: Appl. Phys. Letters. **81**, 2358 (2002).
- 34) M. Schmidtbauer et al.: Cryst. Res. Tech. **37**, 3 (2002).
- 35) M. Schmidtbauer et al.: Phys. Rev. **B65**, 125320 (2002).
- 36) I. Kegel et al.: Appl. Phys. Letters **74**, 2978 (1999).
- 37) S. K. Sinha et al.: Phys. Rev. **B38**, 2297 (1988).
- 38) http://www-hasylab.desy.de/facility/experimental_stations/BW4/BW4.htm
- 39) M. Ohtaka et al.: abstract SAS2006, Kyoto (2006) p130.

● 著者紹介 ●

奥田浩司

国際融合創造センター 創造部門 助教授

E-mail: okuda@iic.kyoto-u.ac.jp

専門: 小角散乱, 複合化構造解析, 拡散相変態

落合庄治郎

国際融合創造センター 創造部門 教授

E-mail: ochiai@iic.kyoto-u.ac.jp

専門: メゾメカニクス, 複合化機能解析, 複合材料学

大高幹雄

京都大学大学院工学研究科 M2

E-mail: ohtaka@t01.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

Application of Small-angle scattering to metallic and semiconducting materials: examples from anomalous small-angle scattering (ASAXS) and grazing-incidence small-angle scattering (GISAXS)

Hiroshi OKUDA International Innovation Center, Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606-8501
Shojiro OCHIAI International Innovation Center, Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606-8501
Mikio OHTAKA Graduate School of Materials Science and Engineering, Kyoto University,
Yoshida, Kyoto 606-8501

Abstract Two useful applications of small-angle scattering to inorganic materials, i.e., anomalous small-angle scattering and grazing-incidence small-angle scattering have been introduced. ASAXS is useful in examining element sensitive nanostructures in multicomponent systems. An example on GISAXS demonstrates that the size, shape and distribution of only one layer of nanodots covered with a cap layer can be evaluated.
