

X線反射率法による表面層解析における  
密度傾斜効果のシミュレーション

水沢まり，桜井健次

X-Ray Reflectivity for Graded Surfaces: Calculations

Mari MIZUSAWA and Kenji SAKURAI

X線分析の進歩 第33集(2002) 抜刷

Copyright ©  
The Discussion Group of X-Ray Analysis,  
The Japan Society for Analytical Chemistry



# X線反射率法による表面層解析における 密度傾斜効果のシミュレーション

水沢まり，桜井健次

(2001年10月29日受理)

## X-Ray Reflectivity for Graded Surfaces: Calculations

(Received 29 October, 2001)

Mari MIZUSAWA and Kenji SAKURAI

National Institute for Materials Science, Materials Engineering Laboratory  
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

The X-ray reflectivity analysis taking into account the grading surfaces has been investigated. The density gradient has been treated as a multi-layered structure composed of extremely thin slices with different densities. The calculation has been carried out based on Parratt's theory, and the results indicate that the model neglecting density gradient can sometimes lead wrong conclusion. It can reproduce similar X-ray reflectivity profile, however, the parameters obtained do not give real surface; the density of mid-layer is even larger than that of bulk, and the interface roughness is large. The grading is needed to consider independently as well as the other surface parameters.

**[Key words]** X-ray reflectivity, X-ray specular reflection, Surface layer, Depth profile, Surface morphology, Density gradient, Graded surface

(Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan **33**, P. 175 ~ 184)

実用材料の多くが持っている表面近傍の不均質構造に対応するため、斜入射域での $\theta/2\theta$ 走査によるX線反射率曲線を表面層内部の密度傾斜を考慮して解析する方法を検討した。表面層を異なる密度を持つ薄層を積み重ねた多層膜と仮定し、Parrattの方法を用いてX線反射率を計算した。密度傾斜モデルを用いたX線反射率曲線は強度減衰が緩やかで、表面層の厚さおよび密度傾斜の大きさに応じて強度振動が見られる。均一密度3層の積層モデルによるX線反射率プロファイルは、時に密度傾斜モデルの結果に近い結果を与えることも可能であるが、密度傾斜を他のパラメー

物質・材料研究機構 材料研究所 茨城県つくば市千現1-2-1 〒305-0047

タにおしつけようとするために、中間層の密度や界面粗さが不自然に大きな値を与えることがあり注意が必要である。深さ方向の不均質構造を説明するためには、密度傾斜効果を考慮する必要がある。

[キーワード] X線反射率, 鏡面反射, 表面層, 密度分布, 表面形状, 密度傾斜, 表面密度勾配

## 1. はじめに

全反射臨界角近傍での $\theta / 2\theta$ 走査により得られるX線反射率は表面のモルフォロジーや薄膜の膜厚および積層構造あるいは、埋もれた界面についての詳細な情報を含んでいる<sup>1,3)</sup>。ナノメートルスケールの構造を実空間で直接観察する方法としては電子顕微鏡やトンネル顕微鏡の技術が知られているが、「木を見て森を見ない」危険性から、同じナノメートルスケールの構造であってもミリ～センチメートルの広い領域の平均情報を与えるX線反射率法の意義が広く認められるようになってきた。最近では放射光利用によりダイナミックレンジの広い測定も可能になり、最表面の極薄層やその内部構造を検出することも困難なことではない。

均一な組成・構造を持つ物質であっても、表面近傍には深さ方向に不均一な構造が存在する。薄膜材料では、厚さに対する表面積の増大や界面でのミスフィットによって、格子面間隔の伸縮および格子欠陥などが生じ、深さ方向の密度分布が不均一になることがよく知られている。また、バルク表面においても、研磨やエッチングなどの表面処理の結果、表面に欠陥が生じ、その近傍では密度の傾斜が生じやすい。しかし、従来のX線反射率曲線の解析では、ほとんどの場合、バルクや薄膜内部の密度を均一であると仮定して解析し、各層の厚さや表面および界面のラフネスのようなパラメータを決定している。密度をパラメータに加える場合でも傾斜を無視する解析例が圧倒的に多い。

そこで本研究では、特に表面層に密度傾斜を持つモデルによるX線反射率のデータ解析法を検討した。

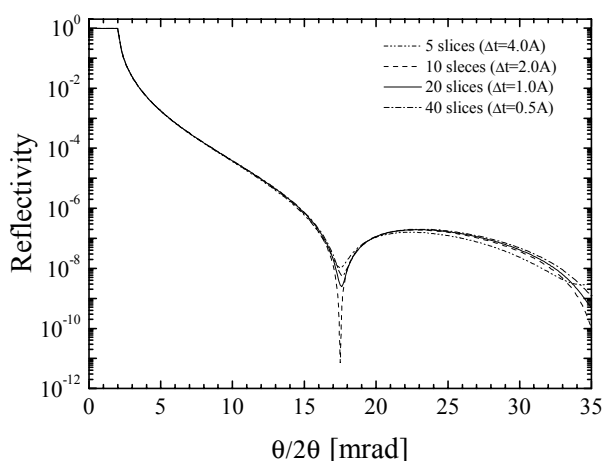
## 2. 計算方法

密度傾斜はある種の高層膜と見なすことができる。すなわち、密度の異なる非常に薄い層の積み重ねであると仮定する。ただし、今回の検討では、薄層の組成はいずれも同一とし、また表面・界面のラフネスはないものとした。この前提のもとで、Parratt<sup>2,4)</sup>の方法を用いることにより、密度傾斜効果を取り入れたX線反射率を計算することができる。

実際の材料表面に現れる純粋な密度傾斜では、表面とバルクとの深さ方向の密度差は高々10%程度である。しかし、X線反射率を直接左右するのは電子密度であり、表面・界面ラフネス、格子欠陥、相互拡散や表面酸化層による組成変化などあらゆる要素が寄与する。電子密度の傾斜という観点では、10%よりもっと大きな傾斜をも検討する必要がある。本研究では、これらの電子密度の傾斜の効果をすべて単純な密度傾斜に置き換え、最表面密度をバルクの10～90%（典型的な値としては30%）のように大きく変化させた計算を行った。

バルク表面層のモデルとしては合成石英（石英のバルク密度  $2.65 \text{ g/cm}^3$ ，表面層の厚さ  $2.0 \text{ nm}$ ），また，薄膜材料の表面層のモデルとして，シリコン基板（密度  $2.33 \text{ g/cm}^3$ ）上のシリコン酸化物層（厚さ  $4.0 \text{ nm}$ ）をとりあげて計算を行った。各々のモデルで標準的に扱った計算条件は，最表面層の密度をバルクの30%，表面層は20分割し，合成石英では  $0.1 \text{ nm}$  の厚さの極薄層が20層，シリコン酸化物は  $0.2 \text{ nm}$  の極薄層が20層とするものである。

表面層を分割するときには，層の厚さや分割数の選び方によく注意を払う必要がある。層の厚さは数値の取り扱い上はいくらでも小さく出来るが，原子のサイズ等を考慮すると，あまりにも薄い厚さの仮定は物理的意味の点から疑問であり，1～2程度がほぼ限界ではないかと考えられる。他方，分割数が少ないときには，密度傾斜のプロファイル自体がステップ型に近くなるため，連続的な密度傾斜を考慮するためには，分割数が多いほうがよい。この状況を実際に計算して調べた結果を Fig.1 に示す。合成石英基板において表面層  $2.0 \text{ nm}$  で，最表面がバルク側の10%の密度にまで減少するような場合について，分割数を変えた結果を示している。この



**Fig.1** The X-ray reflectivity calculated on the synthetic quartz with the density graded models. The thickness of the surface layer is  $2.0 \text{ nm}$ , and the densities of the thin slices distribute linearly, and the density of the out most layer is 10% of bulk. X-ray energy is  $16 \text{ keV}$ .

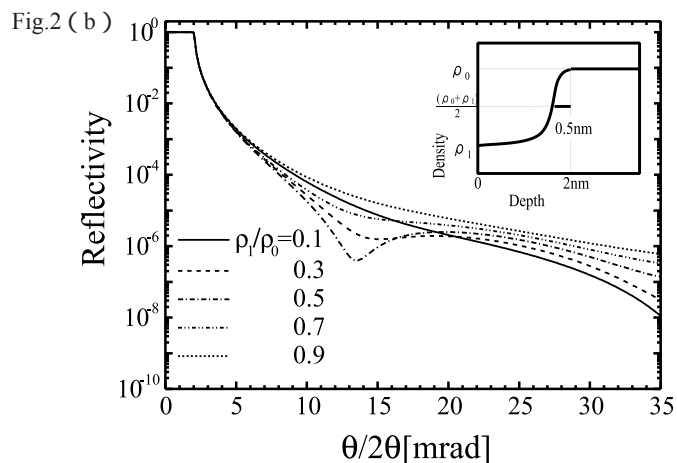
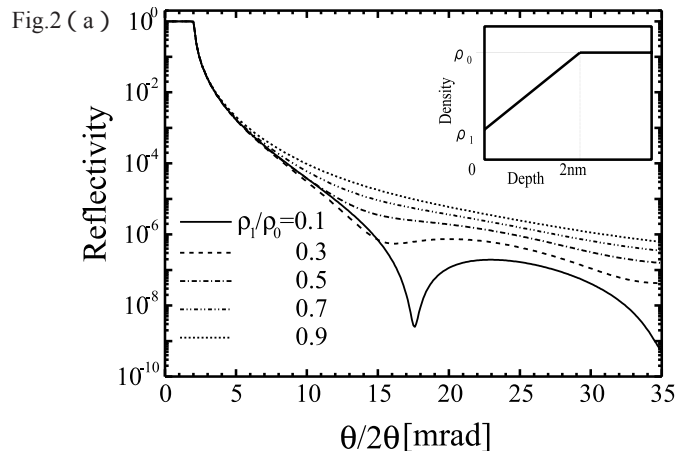
とき、分割数により、反射率のプロファイルは、特に 17.5 mrad 付近の極小値の角度と反射率が少々異なるだけでなく、層間の密度コントラストと層数の関係によって干渉が大きくなる条件になると、時に異常に反射率が低下するような条件を与えることがある。従って、シミュレーションに際しては、事前に分割数を変えた検討をまず試してみるべきである。

上述のモデルを用い、X線のエネルギーは 16 keV とし、入射角 0.5 から 35 mrad 程度までの範囲で計算を行った。この結果と、従来使われている均一密度の積層モデルの計算結果と比較し、モデルの妥当性について検討した。

### 3. 結果・考察

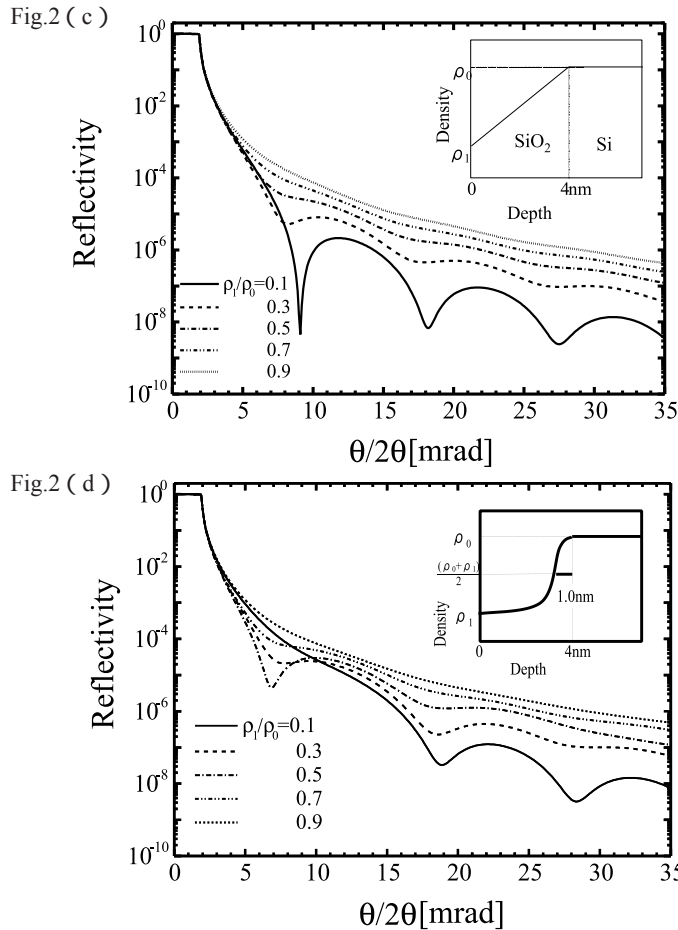
#### 3.1 密度傾斜を考慮した X 線反射率曲線

Fig.2 (a), (b) に合成石英の表面層（厚さ 2.0 nm）、に直線型およびガウシアン型の傾斜を仮定し、スライス厚 0.2 nm として、最表面層とバルク層との密度比を変



化させたときのシミュレーション結果を示す．いずれも全反射臨界角は2.08 mrad にあり，10 mrad 付近から振動が現れている．この反射率強度プロファイルに最も影響するのは表面とバルクとの密度コントラストであった．バルク密度を  $\rho_0$ ，最表面密度を  $\rho_1$  すると密度コントラストは  $\rho_1/\rho_0$  と表わされる．Fig.2 (a) に示すように，直線型の密度傾斜の場合，最初に強度が落ち込む点は  $\rho_1/\rho_0 = 0.1$  のとき  $\theta = 18$  mrad であるが， $\rho_1/\rho_0 = 0.3$  のときは  $\theta = 15$  mrad になり，それより密度傾斜が小さい時には強度の落ち込みが判別不可能である．

ガウシアン型では，最表面および基板との界面近傍は密度勾配が小さく，均一密度層に近いことから，線形密度分布とは異なる反射率プロファイルを示す．Fig.2 (b) からわかるように， $\rho_1/\rho_0 = 0.3 \sim 0.7$  のときは，最初の強度落ち込みが  $\theta = 15$  mrad，



**Fig.2** Simulated X-ray reflectivity profile of the synthetic quartz with density graded surface (2.0 nm). The insets show the density distribution, (a) linear and (b) Gaussian. Calculated results of Silicon oxide layer (4.0 nm) with grading are also shown, for linear grading (c) and Gaussian grading (d).

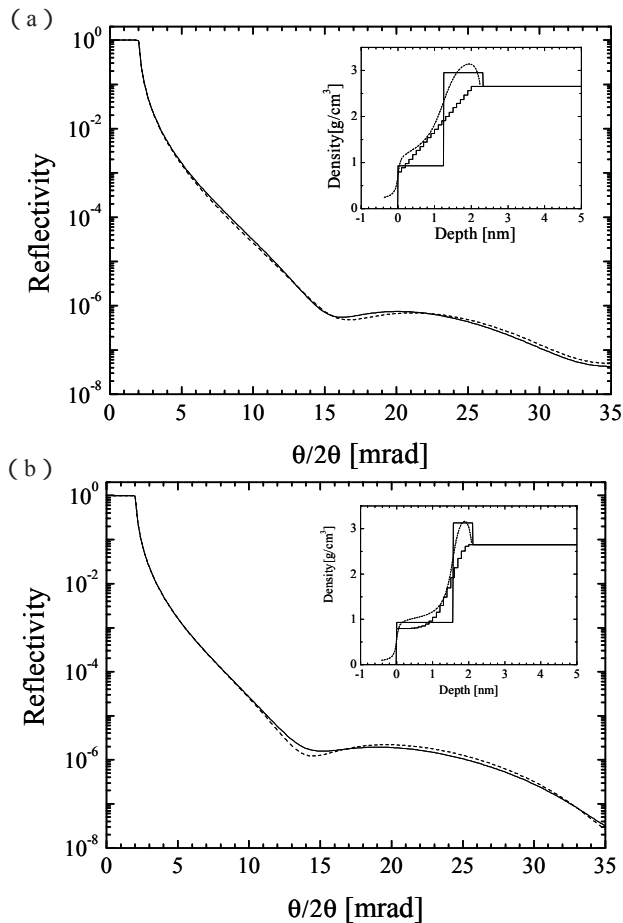
次の落ち込みは  $\theta = 37.5$  mrad に現れる． $\rho_1/\rho_0 = 0.1$  のときには， $\theta = 15$  mrad 付近での落ち込みは現れず，第 2 周期から振動が現れている．

シリコン上の酸化膜 4.0 nm 中に密度傾斜があることを仮定した計算結果を Fig.2 (c) および (d) に示す．臨界角は 1.94 mrad で，振動が現れるのは 3 mrad 付近からである．また，膜厚が大きくなることにより，振動周期が小さくなっている．プロファイルの特徴は合成石英の場合と似ているが，振動振幅がやや大きい．

### 3.2 密度均一モデルとの比較

#### (1) 合成石英表面近傍に密度傾斜がある場合

密度傾斜を持つ表面層モデルによる X 線反射率の計算結果は，表面密度変化に応



**Fig.3** The calculated results for the synthetic quartz with graded surface with density grading (solid line) and fitting result using the model of 3 homogeneous layers (dashed line). The models are shown as the inset (the dashed line is the electron density profile assumed from the 3 layer model). The fitting results is shown in the table 1.



じて強度振動が見られ、表面層の厚さが大きくなるほど振動周期が小さくなるなどの特徴がある。すなわち、密度傾斜を無視した均一2層モデルによく似たプロファイルである。密度傾斜が大きいくほど強度振動が大きくなり、また、反射率強度の減衰が早い傾向がある。

Fig.3 (a) に合成石英の基板表面 2.0 nm に密度傾斜があるモデルを用いて計算した結果を示す。最表面の密度はバルク石英の 30% で、Fig.2 (a) で示した結果と同等である。7.5 ~ 30 mrad 付近に波打ちが見られることから、均一な基板の反射率曲線とは異なっており、基板の上に密度の異なる薄膜が存在する場合に類似している。強度の減衰が緩慢であること、振動の開始角度が高角にあることから密度傾斜を無視した均一2層モデルでは説明できないが、図中に示す通り、均一な3層モデルによりフィッティングされる。密度傾斜を無視したモデルのパラメータを Table 1 に示す。

線形密度傾斜に対するフィッティング結果では、中間層の密度が  $2.95\text{g/cm}^3$  となり、バルクの石英の密度 ( $2.65\text{g/cm}^3$ ) よりも高い。石英は安定な酸化物で、大気中で高密度層が出現することはきわめて稀と考えられる。また、現実の石英では表面に研磨跡が存在しており密度は低くなることが予想され、この中間層の密度は特異的である。また、密度傾斜を考慮していないモデルは、表面ラフネスが 0.10 nm、中間層と基板との界面ラフネスは 0.21 nm で非常に平滑であるにもかかわらず、表面層と中間層との界面のラフネスが 0.83 nm と、他の界面のラフネスに比べて非常に大きくなっている。以上より、密度傾斜を考慮しない計算では、密度傾斜に相応する効果を中間層の密度コントラストによって無理に合わせようとしていると考えられる。

ガウシアン型の密度傾斜を持つモデルを用いた反射率シミュレーションに対してフィッティングした結果でも、Table 1 に合わせて示すように、中間層がバルク石

**Table 1** The parameters obtained by the model neglecting grading effects for synthetic quartz.

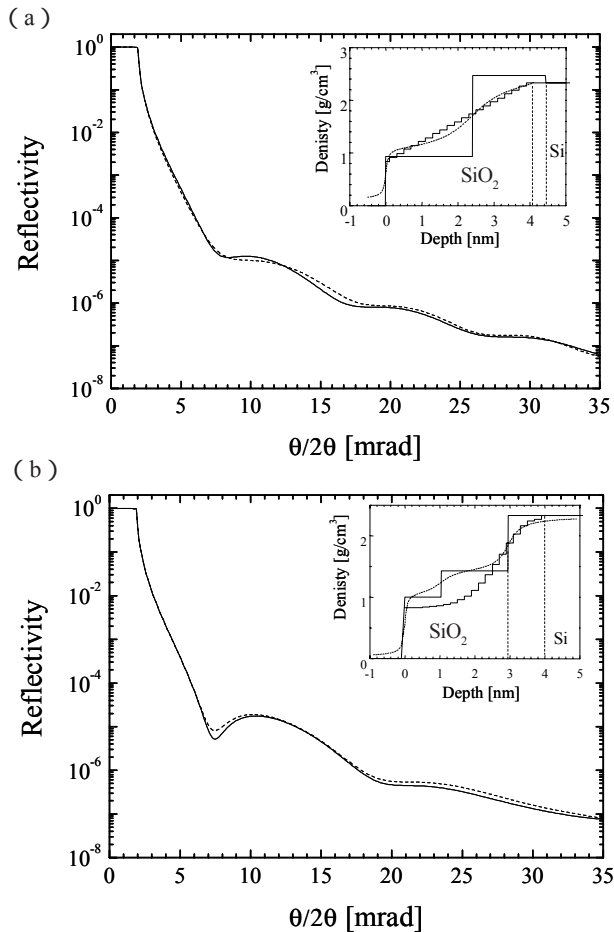
	Linear grading			Gaussian grading		
	Thickness (nm)	Roughness (nm)	Density ( $\text{g/cm}^3$ )	Thickness (nm)	Roughness (nm)	Density ( $\text{g/cm}^3$ )
Layer 1	1.24	0.10	0.93	1.56	0.1	0.93
Layer 2	1.07	0.83	2.95	0.56	0.39	3.13
Substrate		0.21	2.65		0.21	2.65
R value	Normal		$1.56 \times 10^{-6}$	Normal		$1.87 \times 10^{-7}$
	Log		$9.51 \times 10^{-5}$	Log		$1.35 \times 10^{-4}$

英よりも高密度になる結果が得られた．深さ方向の密度変化を考慮しない計算では，密度傾斜の効果は中間層の密度が不自然に高くなることに置き換えられる傾向があることがわかる．

(2) シリコン基板上的酸化膜内部に密度傾斜がある場合

シリコン基板（密度  $2.33 \text{ g/cm}^3$ ）上の厚さ  $4.0 \text{ nm}$  の酸化膜（基板直上の密度  $2.27 \text{ g/cm}^3$ ，表面密度はその  $30\%$ ）があることを仮定した計算結果を Fig.4 に示す．

線形密度傾斜があるとした計算結果に対して均一密度モデルでフィッティングすると R 値は  $1.92 \times 10^{-6}$  で，合成石英の場合とほぼ同等であった．フィッティングの結



**Fig.4** The calculated results for the silicon oxide film on silicon substrate. Density gradient was assumed for the oxide layer with density grading in linear (solid line) and fitting result using 3 homogeneous layer (dashed line). The simulation models are shown as the inset (the dashed line is the electron density profile assumed from the 3 layer model), and fitting results is shown in the table 2.

**Table 2** The parameters obtained by the model neglecting grading effects for SiO<sub>2</sub>/Si.

	Linear grading			Gaussian grading		
	Thickness (nm)	Roughness (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (nm)	Roughness (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
Layer 1	2.40	0.10	0.93	1.03	0.10	1.00
Layer 2	2.02	1.51	2.47	1.92	0.71	1.43
Substrate		0.20	2.33		0.55	2.33
R value	Normal		1.56 × 10 <sup>-6</sup>	Normal		4.40 × 10 <sup>-8</sup>
	Log		137 × 10 <sup>-4</sup>	Log		1.48 × 10 <sup>-4</sup>

果を Table 2 に示す．中間層の密度が 2.47g/cm<sup>3</sup> となり，基板のシリコンの密度よりも高くなる結果となった．また，最表面層と中間層の界面ラフネスが 1.51 nm で他の界面ラフネス (0.1 ~ 0.2nm) に比較すると極端に大きい．通常の表面酸化では酸素濃度は深さ方向に連続的に変化するため，密度傾斜モデルは表面層の状態を近似的に説明している．他方，中間層のみが大きな密度を持ち，かつ1つの界面のみが荒れている状態は非現実的である．密度傾斜を考慮しないことにより，このような特異な結果が得られる可能性を免れないといえる．

一方，ガウシアン型密度傾斜に対する密度傾斜無視モデルによるフィッティングでは，Table 2 に示すように，対応する密度傾斜無視モデルの密度分布は最外層が 1.00g/cm<sup>3</sup> でもっとも小さく，中間層は 1.43 g/cm<sup>3</sup> でシリコン基板よりも小さい値をとっており，傾斜をおよそ近似した形式になった．しかし，密度傾斜モデルの反射率曲線で特徴的な 7mrad における強度の落ち込みが，密度傾斜無視の計算結果では明確に現れていない．すなわち，密度傾斜を無視した計算結果は，密度傾斜の効果をうまく取り入れることができていない．

#### 4. おわりに

密度傾斜を無視した X 線反射率の計算結果は密度傾斜効果を考慮したモデルに一見近そうな反射率プロファイルを与えるが，密度の傾斜以外の効果でコントラストを無理に説明しようとするために，中間層の密度にバルクよりも大きい不自然な値を与え，また最表面層と中間層との界面ラフネスの値に影響があらわれることがある．そのため，実際の表面層の構造と整合しない解析結果に帰結する可能性があり，注意が必要である．他方，密度傾斜を考慮したモデルは，表面層に特有の現象 (near surface damage, diffusion 等) を考慮できるため，実験で得られた反射率強度プロ

ファイルを合理的に解釈できる利点がある。反面、同じ深さにおける層内の密度不均一を考慮することができないことが難点である。また、すべてを単純な密度傾斜で説明するのも当然無理があり、今後、組成変化や表面粗さ、面内方向の形状等の効果も複合的に取り入れた解析方法<sup>3,5)</sup>を確立することが必要である。

本研究の一部は、科学技術振興調整費「ナノヘテロ金属」により行われた。

#### 参考文献

- 1) J.Daillant, A.Gibaud: “ X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications ”, (1999), (Springer).
- 2) M.Tolan: “ X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films ”, (1999), (Springer).
- 3) K.N.Stoev, K.Sakurai: *Spectrochimica Acta*, **B54**, 41, (1999).
- 4) L.G.Parratt: *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).
- 5) 桜井健次, Luc Ortega: *ぶんせき*, No.3, 164 (1998).