

# 微小角入射 (GI) SAXS によるナノ表面構造の解析

株式会社リガク 伊藤 義泰

## 1. はじめに

半導体素子や磁性材料の微細化、量子サイズ効果を狙ったナノ粒子の合成、高性能デバイスを目的としたナノドットやナノワイヤやカーボンナノチューブなど、近年のナノテクノロジーの進歩は目覚ましい。X線小角散乱法は、古くから、ナノメートルスケールの形状や大きさを評価する手法として知られてきたが、今まさに、X線小角散乱法がこれらの材料評価する手法として大きく貢献できる機会が巡ってきたと感じざるをえない。

上記に列挙した多くの材料は、薄膜の表面や埋もれた界面や薄膜中に形成されており、また、散乱体の形状や大きさや成長方位には異方性を有する場合が多い。そのため、薄膜材料に適した X 線小角散乱法を用いる必要がある。それが、微小角入射 X 線小角散乱、“GI-SAXS : Grazing-incidence small-angle X-ray scattering”である。

## 2. GI-SAXS 概要と実験装置

GI-SAXS の特徴を簡単に述べ、その概要を図 1 に示す。

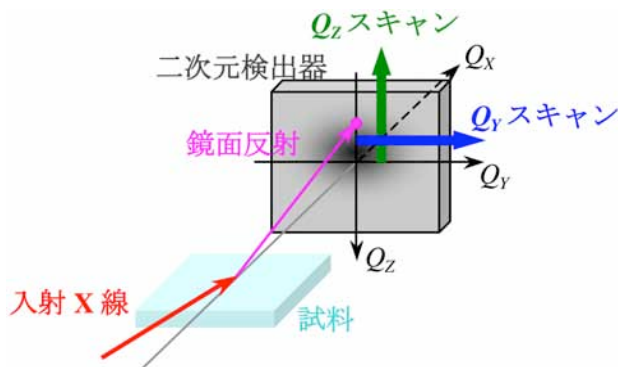


図 1 GI-SAXS の実験配置と概要

第一に、透過配置の X 線小角散乱とは異なり、試料表面すれすれに X 線を入射し、表面すれすれに出射してきた散乱 X 線を計数する。すれすれ入射配置を採用することにより、厚い基板に X 線が吸収されることなく測定することができる。また、すれすれ入射配置では、X 線照射面積が広がるが、散乱に寄与する散乱体の数が増加するため、散乱強度を大きくとれる利点がある。

第二に、GI-SAXS では、通常、試料面内方向 ( $Q_y$ : インプレーン方向) と法線方向 ( $Q_z$ : アウトオブプレーン方向) に対して散乱パターンを測定し、

二次元もしくは三次元的な形状の評価 (形状の異方性の評価) が行われる。簡単かつ迅速に測定するのであれば、二次元検出器を用いて露光する。二次元検出器を用いれば、短時間露光するだけで、一度に  $Q_y - Q_z$  方向の散乱パターンを測定できるため、時分割測定や異方性の把握に絶大な威力を発揮する。ただし、二次元検出器を用いる場合、ビームパスで生じる空気散乱すべてを計数してしまうため、ビームパス全体を真空もしくはヘリウムガスで置換する必要がある。二次元検出器には、一般的に、イメージングプレートや CCD (Charge-coupled device) などが用いられるが、最近では、高感度・低ノイズ・高速読み出しの光子計数型ピクセルアレイ検出器も開発され、小角散乱測定の有望な検出器として期待されている。二次元検出器を使用せず、シンチレーション検出器などの 0 次元検出器でスキャンする場合には、インプレーン及びアウトオブプレーン方向に走査できるゴニオメータを用いて測定する。近年、極薄膜の結晶性評価にインプレーン回折が重要な役割を果たしており、ほとんどの薄膜 X 線回折装置に、インプレーン及びアウトオブプレーン方向に走査できるカウンタ軸が搭載されている。スキャンで測定を行う場合、測定に時間を要するが、汎用の薄膜 X 線回折装置で実験を行うことができ、また、正確に散乱角度を測定できるといった利点がある。また、検出側にダブルスリットを装着することにより空気散乱を大幅に減少させることができ、真空パス等を用いなくても実験ができる。さらに、シンチレーション検出器と比べて一桁以上バックグラウンドの低い APD (Avalanche photo diode) 検出器 (ノイズレベル  $\sim 10^2$  cps, 最高計数率  $\sim 10^8$  cps) を用いると、よりダイナミックレンジの広い測定を実現できる。

図 2 に、本研究に用いた回折装置 (RIGAKU SuperLab) を示す。図 2 に示した SuperLab は、4 軸 ( $\omega, 2\theta, \chi, \phi$ ) + カウンタ  $\chi$  軸 ( $2\theta\chi$ ) で構成されている。X 線入射角度を  $\chi$  軸で制御し、 $Q_y$  方向の散乱角度を  $2\theta$  軸、 $Q_z$  方向の散乱角度を  $2\theta\chi$  軸で測定する。また、 $Q_y$  方向と同じ水平面に配置された結晶コリメータ及びアナライザ結晶を用いれば、高分解能で  $Q_y$  方向の GI-SAXS 測定を行うことができる。また、点光源と CMF ミラーを組み合わせた入射光学素子は、二次元的にコリメートされた微小な入射 X 線を実現する。

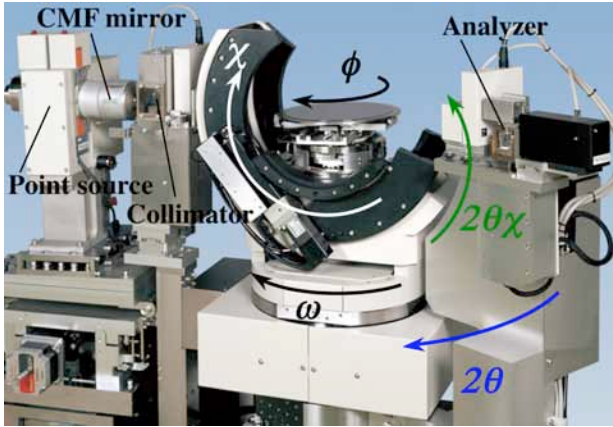


図2 走査型薄膜 X 線回折装置 “SuperLab”

### 3. GISAXS の散乱強度の計算

透過型の X 線小角散乱では、波数ベクトル  $k_0$  の入射平面波  $e^{ik_0 r}$  を基底状態としたボルン近似で散乱を取り扱う。一方、薄膜試料を対象にする GISAXS では、試料表面すれすれに入射した X 線は界面で屈折・反射の影響を受けた歪曲波となり、歪曲波を基底状態としたボルン近似で散乱を取り扱う。歪曲波によるボルン近似を歪曲波ボルン近似 (DWBA : Distorted-wave Born approximation) と言う。DWBA 法は、薄膜界面の乱れ (ラフネスの大きさや形状) の散乱を取り扱うために導入されたが<sup>①</sup>、現在、散乱体を“界面の乱れ”から“ナノ形状”へ、散乱位置を“界面”だけでなく“薄膜内部”へと展開されている<sup>②</sup>。

#### 2.1 多層膜中の歪曲波

DWBA 法で要となる多層膜中の歪曲波について簡単に触れる。X 線の波長に対する物質の屈折率  $n$  は 1 よりわずかに小さいため、平坦かつ平滑な表面すれすれに X 線を入射すると全反射が観測される。全反射臨界角度は、屈折率に依存し、一般的な物質の全反射臨界角度は  $0.1^\circ \sim 0.5^\circ$  程度である。X 線を全反射臨界角度近傍で入射した場合、界面で屈折・反射の効果を受け、薄膜内部では多重反射を満足した歪曲波となる。薄膜内部の歪曲波の波動方程式の解は、フレネルの公式及び電磁波の界面における境界条件を解くことによって厳密に計算することができる<sup>③</sup>。

今、図 3 に示す  $N$  層の多層膜に入射角度  $\theta$  で X 線を入射した場合、 $j$  層目の  $(X, Z_j)$  における入射歪曲波の波動方程式の厳密解を (1) 式で与えることができる。ここで、 $X$  は面内の座標位置、 $Z_j$  は  $j$  層と  $j+1$  層の界面からの深さ方向の距離に対応する。

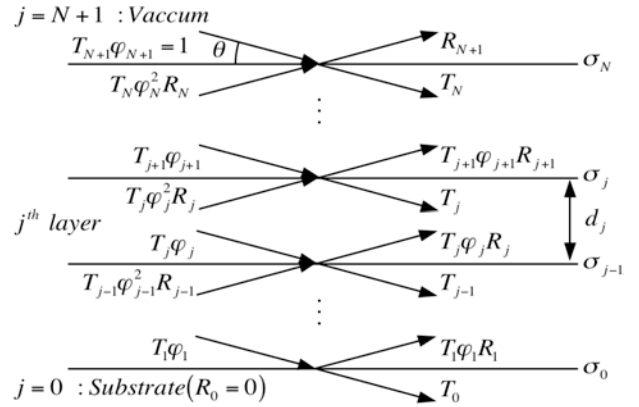


図3  $N$  層の多層膜モデルと界面の入射歪曲波

$$\psi_j(\theta, X, Z_j) = T_j \left( e^{ik_0 \alpha_j Z_j} + R_j \varphi_j^2 e^{-ik_0 \alpha_j Z_j} \right) e^{ik_0 X} \quad (1)$$

(1) 式中の各変数は次式で与えられる。

$$\alpha_j = \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \theta}, \quad \varphi_j = e^{ik_0 \alpha_j d_j} \quad (2)$$

$$\gamma_j = \frac{\alpha_j - \alpha_{j-1}}{\alpha_j + \alpha_{j-1}} e^{-2k_0^2 \sigma_j^2 \alpha_j \alpha_{j-1}}, \quad \tau_j = \frac{2\alpha_{j-1}}{\alpha_j + \alpha_{j-1}}$$

$$R_j = \frac{R_{j-1} \varphi_{j-1}^2 + \gamma_j}{R_{j-1} \varphi_{j-1}^2 \tau_j + 1}, \quad T_j = \prod_{l=j+1}^{N+1} t_l \varphi_l$$

$n_j$ ,  $d_j$ ,  $\sigma_j$  は  $j$  層目の屈折率、膜厚、界面ラフネスに対応し、X 線反射率  $|R_{N+1}|^2$  を測定・解析することによって与えられる。

(1) 式の和の第一項は表面側から基板側に進む波を、第二項は基板側から表面側に進む波を表している。次に、薄膜内部や表面界面の散乱体によって散乱され、試料表面に対して出射角度  $\tilde{\theta}$  で出射される散乱波を考える。散乱体で生成される散乱波もやはり薄膜内部で多重反射を満足した歪曲波となる。多重反射を満たすもう一つの波動方程式の解として、時間反転したものがある。これは、通常解に対して複素共役をとり、波数ベクトルの向きを反転することによって与えられる。具体的に記述すると散乱歪曲波の波動方程式の厳密解は次式で与えられる。

$$\tilde{\psi}_j(\tilde{\theta}, X, Z_j) = \tilde{T}_j \left( e^{-ik_0 \alpha_j^* Z_j} + \tilde{R}_j^* \varphi_j^{*2} e^{ik_0 \alpha_j^* Z_j} \right) e^{ik_0 X} \quad (3)$$

GI-SAXS では、(1) 式で与えられる入射歪曲波を始状態、(3) 式で与えられる散乱歪曲波を終状態として散乱振幅及び微分散乱断面積を計算する。

#### 2.2 基板表面にランダムに分散している場合

基板表面に散乱体が分散している場合、膜構造は基板のみ ( $N=0$ ) で、基板表面側 ( $j=1$ ) の入射歪曲波及び散乱歪曲波は次のように与えられる。

$$\psi_1(\theta, \mathbf{X}, Z_1) = \left( e^{ik_0\alpha_1 Z_1} + R_1 e^{-ik_0\alpha_1 Z_1} \right) e^{ik_0 \cdot \mathbf{X}} \quad (4)$$

$$\tilde{\psi}_1(\tilde{\theta}, \mathbf{X}, Z_1) = \left( e^{-ik_0\tilde{\alpha}_1 Z_1} + \tilde{R}_1 e^{ik_0\tilde{\alpha}_1 Z_1} \right) e^{ik_0 \cdot \mathbf{X}} \quad (5)$$

散乱体が試料面内でランダムな位置に分散している場合、全微分散乱断面積は、個々の散乱体の微分散乱断面積の和として与えることができる。具体的に記述すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left| \frac{\langle \tilde{\psi}_1^* | V(\mathbf{r}) | \psi_1 \rangle}{4\pi} \right|^2 = \left| \frac{1}{4\pi} \int_{\text{Surface}} \tilde{\psi}_1^* V(\mathbf{r}) \psi_1 dV \right|^2 \\ &\approx N_1 \left| \frac{1}{4\pi} \int_{\text{Scatter}} \tilde{\psi}_1^* V(\mathbf{r}) \psi_1 dV \right|^2 = \frac{N_1}{16\pi^2} \left| \begin{array}{l} F(\mathbf{Q}_1) \\ + R_1 F(\mathbf{Q}_2) \\ + \tilde{R}_1 F(\mathbf{Q}_3) \\ + R_1 \tilde{R}_1 F(\mathbf{Q}_4) \end{array} \right|^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$F(\mathbf{Q}) = \int_{\text{Scatter}} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} dV \quad (7)$$

ここで、 $V(\mathbf{r})$ は散乱体の電子数密度差散乱ポテンシャル、 $N_1$ は表面の散乱体の数である。(7)式は、散乱体の形状に関する形状積分を表し、形状因子と呼ばれる。この項に散乱体の形状や大きさの情報が含まれる。また、形状因子は、平面波ボルン近似の散乱振幅に対応している。(6)式から、GI-SAXSでは、4つの異なる散乱ベクトルを持つ散乱が同時に観測されることが分かる。これら4つの散乱ベクトルのうち、 $\mathbf{X}$ 方向(面内方向)の散乱ベクトルはすべて等しく、 $Z$ 方向(法線方向)のみ異なる成分を持つ。具体的に記述すると(8)式で与えられる。

$$\begin{aligned} Q_x &= (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{e}_x \\ Q_{1,z} &= -Q_{4,z} = -k_0(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1) \\ Q_{2,z} &= -Q_{3,z} = -k_0(\tilde{\alpha}_1 - \alpha_1) \end{aligned} \quad (8)$$

また、面内の散乱ベクトル  $Q_x$  を図1にならひ、 $Q_x$  と  $Q_y$  成分に分けると(9)式で与えられる。

$$\begin{aligned} Q_x &= k_0(\cos\tilde{\theta}\cos 2\theta - \cos\theta) \\ Q_y &= k_0\cos\tilde{\theta}\sin 2\theta \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、 $2\theta$ は試料面内方向の散乱角度である。

### 2.3 単層膜中にランダムに分散している場合

単層膜中に散乱体がランダムに分散している場合、膜構造は基板+単層膜( $N=1$ )で、薄膜内部( $j=1$ )の入射歪曲波及び散乱歪曲波は次のように与えられる。

$$\psi_1(\theta, \mathbf{X}, Z_1) = T_1 \left( e^{ik_0\alpha_1 Z_1} + R_1 \varphi_1^2 e^{-ik_0\alpha_1 Z_1} \right) e^{ik_0 \cdot \mathbf{X}} \quad (10)$$

$$\tilde{\psi}_1(\tilde{\theta}, \mathbf{X}, Z_1) = \tilde{T}_1 \left( e^{-ik_0\tilde{\alpha}_1 Z_1} + \tilde{R}_1 \tilde{\varphi}_1^{*2} e^{ik_0\tilde{\alpha}_1 Z_1} \right) e^{ik_0 \cdot \mathbf{X}} \quad (11)$$

散乱体が薄膜中にランダムに存在している場合、散

乱体間の干渉項だけでなく、4つの散乱過程間の干渉項を省略できる。また、散乱体が $Z$ 方向について単位深さあたり  $\rho_z$ だけ存在しているとすると、 $Z$ 方向の和を積分( $Z=0 \sim d_1$ )に置き換えることができ、微分散乱断面積を次のように記述できる。ここで、 $\text{Im}(x)$ は、 $x$ の虚数部を与える関数である。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \frac{\rho_z}{16\pi^2} |\tilde{T}_1 T_1|^2 \left\{ \begin{array}{l} |F(\mathbf{Q}_1)|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)d_1}}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} \\ + |F(\mathbf{Q}_2)|^2 |R_1 \varphi_1|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 - \alpha_1)d_1}}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 - \alpha_1)} \\ + |F(\mathbf{Q}_3)|^2 |\tilde{R}_1 \tilde{\varphi}_1|^2 \frac{1 - e^{-2k_0 \text{Im}(-\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)d_1}}{2k_0 \text{Im}(-\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} \\ + |F(\mathbf{Q}_4)|^2 |R_1 \varphi_1^2 \tilde{R}_1 \tilde{\varphi}_1|^2 \frac{e^{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)d_1} - 1}{2k_0 \text{Im}(\tilde{\alpha}_1 + \alpha_1)} \end{array} \right\} \quad (12)$$

### 2.4 形状因子 $F(\mathbf{Q})$

$X$ 線小角散乱の実験で知りたいのは、散乱ポテンシャルの空間分布  $V(\mathbf{r})$ 、つまり散乱体の形状や大きさである。実験から形状因子  $F(\mathbf{Q})$ を知ることができれば、(7)式の逆フーリエ変換で  $V(\mathbf{r})$ を知ることができる。しかしながら、我々が観測できるのは、 $F(\mathbf{Q})$ の絶対値の二乗であり  $F(\mathbf{Q})$ ではない。そのため、実験データから直接、散乱体の形状や大きさを決定することができない。したがって、形状因子を適当なパラメータを含むモデルに基づいて計算し、実験結果と計算結果が一致するようにパラメータを精密化する。形状因子は、単純な形状積分で計算できるため、現在、様々なモデルに対して計算が行われている<sup>(4)</sup>。参考まで、散乱体が半径  $R$ の球で、散乱ポテンシャルが球内部で一様に  $V$ であった場合の形状因子を以下に示す。

$$\begin{aligned} F(\mathbf{Q}, R) &= \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} V e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} \cos\theta} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= \frac{4\pi V}{Q^3} \{ \sin(QR) - QR \cos(QR) \} \end{aligned} \quad (13)$$

球形モデルを選択した場合、実験値と計算値が一致するように半径  $R$ を精密化する。

### 2.5 サイズ分布

ある決まった形状を有するタンパク質などを除けば、散乱体には少なからずサイズ分布があると考えられる。 $X$ 線は、電子顕微鏡観察とは異なり、各サイズに対する散乱体の数を直接計数することができない。そのため、散乱体のサイズ分布を分布関数で表現することが多い。 $X$ 線小角散乱では、対数正規分布関数やガンマ分布関数などが用いられる。これらの分布関数は0からプラス無限大で定義される関

数である。対照的に、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関数であり、散乱体のサイズにマイナスがないことを考えればこれらの関数はあまり適切でないと考えられる。一方で、最近、籠状タンパク質をテンプレートとして籠状タンパク質内部にナノ粒子を生成する研究が行われている。このような場合、ナノ粒子の粒子サイズ分布を表現するのに0からプラス無限大で定義される分布関数是不適切で、0から籠状タンパク質の内径で定義される分布関数を使用することが望ましい。有限の範囲で定義できる関数に二項分布関数などがある。本稿ではガンマ分布関数を用いた解析を紹介するため、その関数を以下に示す。

$$P(x; x_0, \Delta x) = \frac{1}{\Gamma(x_0^2/\Delta x^2)} \left(\frac{x_0}{\Delta x}\right)^{x_0^2/\Delta x^2} x^{-1+\frac{x_0^2}{\Delta x^2}} e^{-\frac{x_0}{\Delta x^2}x} \quad (14)$$

ここで、 $x_0$  は分布の平均値で、 $\Delta x$  は分布の分散値である。また、 $\Gamma(x)$  はガンマ関数である。サイズ分布がある場合、散乱強度をサイズ  $x$  に対する微分散乱断面積と分布関数の畳み込みで計算し、分布のパラメータ  $x_0$  と  $\Delta x$  を精密化する。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}; x_0, \Delta x) = \int_0^\infty \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}; x) P(x; x_0, \Delta x) dx \quad (15)$$

### 3. GI-SAXS の応用例

#### 3.1 ポーラス *Low-k* 膜の空孔サイズの異方性

半導体 LSI の高集積化に向け、複雑な多層配線構造だけでなく、配線幅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、配線の抵抗値  $R$  を増加させ、配線間距離の微細化は配線間絶縁膜の電気容量  $C$  を増加させ、伝送遅延を引き起こす。電気容量による伝送遅延を解決するため、従来の  $\text{SiO}_2$  絶縁膜 (比誘電率  $k \sim 4.1$ ) より比誘電率の小さい低誘電率絶縁膜の研究・開発が進められている。その一つが、低誘電率絶縁膜のポーラス化である。比誘電率は真空のときに最小の1となり、絶縁膜中に空孔を導入することにより比誘電率を減少させることができる。しかしながら、空孔をただ導入するだけでは絶縁膜自体の信頼性 (機械的・化学的安定性) が低下してしまうため、空孔径が小さくまたサイズの均一な空孔を導入する研究が進められている。そこで、薄膜に埋もれた空孔のサイズ分布を非破壊かつ簡便に、また、統計良く評価することが重要だと考えられている。

実験は、SuperLab を用い、シリコン基板状に成膜された単層ポーラス *Low-k* 膜に対して  $Q_y$  及び  $Q_z$  方向について GI-SAXS 測定を行った。このとき、X 線入射角度  $\theta$  を  $0.2^\circ$  に設定し、 $0.154186 \text{ nm}$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) の波長を使用した。また、GI-SAXS の測

定の前には、あらかじめ X 線反射率を測定・解析し、DWBA 法に必要な、屈折率、膜厚、界面ラフネスを算出しておいた。

GI-SAXS の解析では、空孔が薄膜中にランダムに分散していると仮定し、微分散乱断面積の計算に (12) 式を用いた。また、空孔のサイズ分布をガンマ分布関数で表現した。また、空孔の形状を、面内方向には異方性がなく法線方向のみ異方性のある、回転楕円体で近似した。回転楕円体の形状因子は次式で与えられる。

$$F(\mathbf{Q}; D, D_z) = \frac{4\pi V D_z}{Q^3 D} \left\{ \sin\left(\frac{Q'D}{2}\right) - \frac{Q'D}{2} \cos\left(\frac{Q'D}{2}\right) \right\} \quad (16)$$

$$Q' = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2 + (D_z/D)^2 Q_z^2}$$

ここで、 $D$  は面内方向の直径、 $D_z$  は法線方向の直径である。以下に、GI-SAXS の実験結果、解析で得られた計算結果及び空孔サイズ分布を示す。ただし、図3と図4中  $Q_z$  を真空層 ( $j=2$ ) の  $Q_{1z}$  の座標系  $-k_0(\tilde{\alpha}_2 + \alpha_2) = -k_0(\sin\tilde{\theta} + \sin\theta)$  で表示している。また、参考のため、空孔の形状を異方性のない球形と仮定し、 $Q_y$  方向で最適化したパラメータをもとに  $Q_z$  方向を計算した結果も示す。

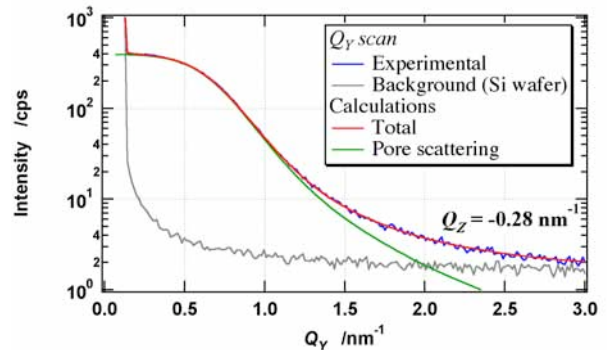


図3 ポーラス *Low-k* 膜の  $Q_y$  方向の GI-SAXS

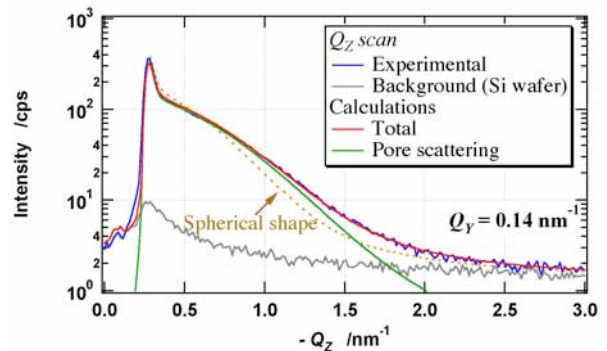


図4 ポーラス *Low-k* 膜の  $Q_z$  方向の GI-SAXS

空孔の形状を球形と仮定すると、 $Q_y$  方向の実験結果と計算結果が一致しても  $Q_z$  方向の実験結果と計算結果は一致しない。一方、空孔の形状を回転楕

円体と仮定すると、 $Q_y$ 方向と  $Q_z$ 方向の実験結果と計算結果を同時に一致させることができる。そのため、回転楕円体は空孔の形状を表す良い近似となっていると考えられる。回転楕円体モデルで得られた、面内方向の平均直径  $D$  及び分散  $\Delta D$  はそれぞれ 4.82 nm, 1.54 nm であった。また、法線方向の平均直径  $D_z$  及び分散  $\Delta D_z$  はそれぞれ 3.90 nm, 1.25 nm であった。この解析で得られたアスペクト比 ( $a=D_z/D$ ) は 0.81 で、空孔が薄膜内部で試料法線方向につぶれていることが分かった。

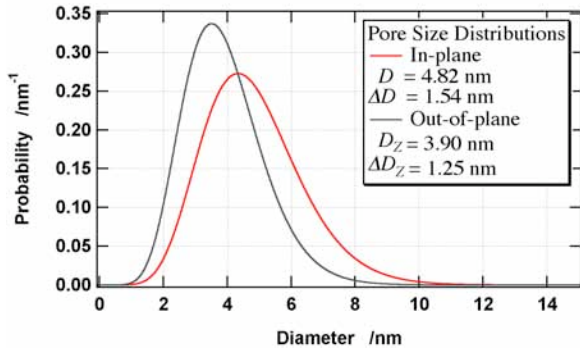


図5 ポーラス  $Low-k$  膜中の空孔サイズ分布

### 3.2 GaP ナノワイヤの直径サイズ分布

次世代の電子・光デバイスとして半導体ナノワイヤが注目を浴びている。一次元的なナノワイヤは、キャリアをワイヤ径方向に束縛することにより（量子閉じ込め効果）、バルク結晶とは異なる光学特性（例えば発光波長）を得ることができる。また、キャリアの運動が、主に、ワイヤ軸方向に制限されるため、低消費電力で効率よくレーザーを発光できる。これらの光学特性は、ナノワイヤの平均直径、また、直径分布に依存するため、ナノワイヤの直径分布を評価することが重要であると考えられている。ナノワイヤの観察や直径分布の評価に電子顕微鏡観察が用いられることが多い。しかしながら、カーボンナノチューブを含め、一次元ナノワイヤは、直径がナノメートルスケールであるのに対して、ワイヤ長がマイクロメートルスケールと極めて大きなアスペクト比を持つ。そのため、局所的な電子顕微鏡観察で巨大なアスペクト比を持つナノワイヤの直径分布を評価することは容易でなく、また、ワイヤ長が長い場合、像の重なりが問題となる場合がある。このような高いアスペクト比を持つナノワイヤを評価する上で GI-SAXS は非常に威力を発揮し、試料全体の平均情報として、高精度かつ統計性良く容易にナノワイヤの直径分布を知ることができる。

実験は、SuperLab を用い、金属ナノ粒子を成長触媒として、シリコン(111)基板表面上に垂直成長させた GaP ナノワイヤに対し、 $Q_y$ 方向（ワイヤ径

方向）についてのみ GI-SAXS 測定を行った。 $Q_z$ 方向（ワイヤ長方向）は、ワイヤ長が数  $\mu\text{m}$  程度あるため、X線で評価することはできない。このとき、X線入射角度  $\theta$  と X線出射角度  $\tilde{\theta}$  を  $0.15^\circ$  に設定し、 $0.154186\text{ nm}$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) の波長を使用した。

GI-SAXS の解析では、ナノワイヤが基板にランダムに分散していると仮定し、微分散乱断面積の計算に(6)式を用いた。また、ナノワイヤの直径分布をガンマ分布関数で表現した。また、ナノワイヤの形状を円筒で近似した。ワイヤ直径が  $D$ 、ワイヤ長が  $L$ 、ワイヤが基板に対して垂直に成長している場合、ナノワイヤの形状因子は次式で与えられる。

$$F(Q;D,L) = \frac{2\pi D}{Q'Q_z} \sin\left(\frac{Q_z L}{2}\right) J_1\left(\frac{Q'D}{2}\right) e^{i\frac{Q_z L}{2}} \quad (17)$$

$$Q' = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}$$

ここで、 $J_1(x)$  は一次のベッセル関数である。以下に、GI-SAXS の実験結果、解析で得られた計算結果及びナノワイヤの直径分布を示す。

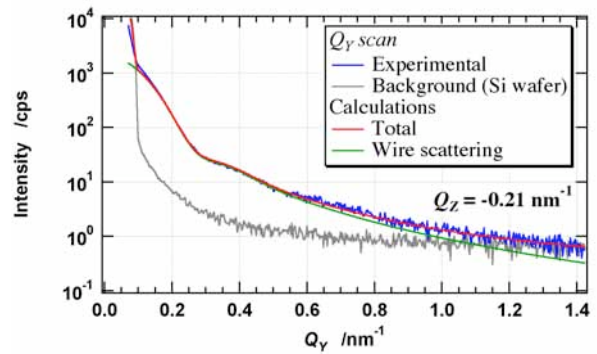


図9 GaP ナノワイヤの  $Q_y$  方向の GI-SAXS

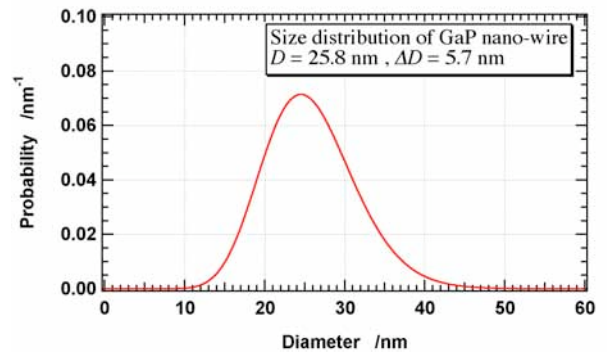


図10 GaP ナノワイヤの直径分布

解析において、ワイヤ長  $L$  を  $5\ \mu\text{m}$ （固定）とした。 $Q_z$  を一定に保つ条件で  $Q_y$  方向の GI-SAXS 測定を行っているため、ナノワイヤの直径分布の解析にワイヤ長の影響はない。このことは、(17)式の  $Q_z$  及び  $Q_z L$  依存性から明らかである。円筒モデルで得られたナノワイヤの平均直径  $D$  及び分散  $\Delta D$  はそれぞれ  $25.8\text{ nm}$ ,  $5.7\text{ nm}$  であった。

## 5. おわりに

最近、高分解能 GI-SAXS が注目を浴びている。そのアプリケーションの一つに、電子線リソグラフィやナノインプリントなどで形成されたナノ加工の形状計測や精密ピッチ幅計測がある。これらの分野においても 100 nm 以下へ微細化が進められており、形状計測やピッチ幅を計測する物差し（波長）がレーザーから X 線へとシフトしている。小角領域の回折ピークを精密に測定する光学系に、結晶コリメータとアナライザ結晶を用いた高分解能 Bonse-Hart 光学系がある。現在、Bonse-Hart 光学系を用いた表面ナノ加工の形状計測や精密ピッチ幅計測の研究がはじまっており<sup>6)</sup>、今後、これらの分野においても、GI-SAXS が活躍することが期待される。

## 引用文献

- (1) S. K. Sinha, E. B. Shirota, S. Garoff, and H. B. Stanley: *Phys. Rev. B*, **38**(1988), 2297-2311.
- (2) K. Omote, Y. Ito, and S. Kawamura: *Appl. Phys. Lett.*, **82**(2003), 544-546.
- (3) L. G. Parratt: *Phys. Rev.*, **95**(1954), 359-369.
- (4) L. Lazzari: *J. Appl. Cryst.*, **35**(2002), 406-421.
- (5) Y. Ito, K. Inaba, K. Omote, Y. Wada, and S. Ikeda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**(2007), L773-L775.