

X-Ray Ultra-Thin Film Diffraction Method Equipped with Vacuum Pass Line



片山 道雄
Michio Katayama
技術研究本部 計測・物
性研究センター 主任
研究員



清水 真人
Masato Shimizu
技術研究本部 計測・物
性研究センター 主任
研究員・工博



前田 千寿子
Tizuko Maeda
技術研究本部 計測・物
性研究センター
研究員

1 緒 言

金属材料に異種物質を電気的、化学的あるいは物理的に被膜形成させて表面改質を図り、従来の材料特性をさらに向上させる素材開発が盛んである。一方、古くから特性評価技術の1つとして、物質の形態を明らかにするのに、X線回折法 (θ - 2θ) が用いられてきた。ところが、この方法では、測定される薄膜が数十 nm 以下になると回折線の検出が困難になり、物質の形態を明らかにすることができない。

今回、当社は超薄膜の形態分析用として、低角一定入射による真空パス付X線回折装置を開発した¹⁻⁴⁾。ここでは、その原理、構成および特徴を明らかにし、さらに、実際の鉄鋼材料への適用例についても述べる。

2 原理と構成

2.1 低角一定入射法

物質の同定あるいは定量などに適用されている通常のディフラクトメータでは十分に厚い試料を対象としている。高分解能および高強度を得るため集中ビーム法が採用されており、一般に、試料表面に平行に存在する結晶格子面を測定する θ - 2θ 法が採られている。

一方、本装置では、Fig. 1 に示すように、入射 X 線を試料面に対し低角入射させ X 線の侵入を極力小さくし、入射 X 線と試料は固定したままで、受光スリット、分光器および検出器が一体となつて、試料軸を中心に角度走査する。

2.2 X 線回折強度と侵入深さ

低角一定入射で得られる X 線回折強度 (I_r) は、物質の線吸収係

要旨

X線通路に真空パスを設けた当社独自の超薄膜用X線回折ディフラクトメータを開発した。従来の大気中で測定されたX線回折パターンに比べ、低真空 (10^{-2} Torr 前後) に保持するだけで約 30% の回折強度の向上が図られ、10 nm 以下の超薄膜でも検出が可能となった。実際の表面解析に本法を適用した結果では、(1) 430 ステンレス鋼板の電解時の酸化層は 200 C/dm² で約 99% 除去されること、(2) 304 ステンレス鋼板の光輝焼鈍で形成される酸化膜は Fe Cr₂O₄ のみで -40°C より高温になると著しく増加すること、(3) Fe-B-Si 系非晶質合金は、焼鈍雰囲気によって温度は一定でも、結晶化に差が生じ、また、結晶化は表層より起こることが判明した。

Synopsis:

A new type of X-ray diffractometer for ultra-thin-film, applicable in vacuum, has been developed. This analysis method has made it possible to increase peak intensity of diffraction measured in vacuum in comparison with in air, resulting in successful detection of an ultra-thin film less than 10 nm in thickness. Its application to the surface film analysis revealed that (1) the thickness of FeCr₂O₄ film formed on AISI 304 stainless steel during bright annealing increased rapidly when the dew point exceeded -40°C, and (2) crystallization temperature of amorphous metal of the Fe-B-Si system depended upon the annealing atmosphere and crystallization started at the surface.

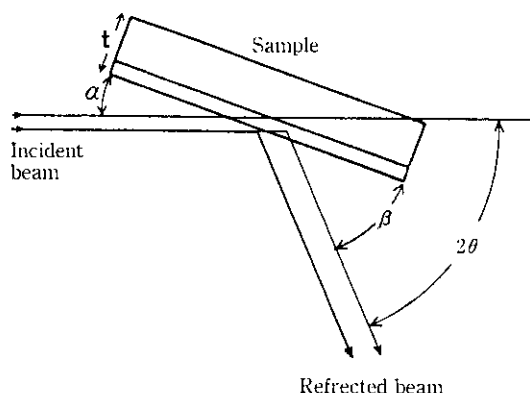


Fig. 1 Surface reflection

数、被膜厚さ入射角度および反射角度を与えることにより、(1) 式で算出される^{5,6)}。

$$I_r = \frac{I_0 S(\sin \beta) \{1 - \exp[-\mu t(\cos \alpha + \cos \beta)]\}}{\mu(\sin \alpha + \sin \beta)} \quad (1)$$

I_0 : 吸収のない単位体積当りの回折 X 線強度

* 平成元年 2 月 1 日原稿受付

- S: 入射 X 線束の断面積
 α : 試料と入射 X 線のなす角
 β : 試料と検出器のなす角
 μ : 試料の線吸収係数
 t : 試料の厚さ

Fig. 2 に (1) 式で求めた 100 nm 厚さの試料に対する回折強度と 2θ の関係を示す。Fig. 2 から明らかなように、入射角 (α) を低角にするほど強度は増加する。一方、 θ - 2θ 法では、回折角度が高角になるほど強度は急激に減少する。薄膜測定では、試料の表面状況にもよるが、 α をより低角に設定するのが有効である。

次に、有効侵入深さ (t) は、十分に厚い試料と有限の厚さとの回折強度比から (2) 式により算出される⁷⁾。

$$R_x = \frac{\int_{t=0}^{t=t} dID}{\int_{t=0}^{t=\infty} dID} = 1 - \exp\{-\mu t(1/\sin\alpha + 1/\sin\beta)\} \quad (2)$$

ただし、 R_x : 十分に厚い試料と薄膜から得られる回折強度比

ID: 単位面積当たりの強度

μ : 線吸収係数

t : 侵入深さ

α : 試料と入射 X 線のなす角

β : 試料と検出器のなす角

低角一定入射では、 α は一定、 β は変化することから、 t は (3) 式で示される。

$$t = \frac{K_x \sin\alpha \sin\beta}{\mu(\sin\alpha + \sin\beta)} \quad (3)$$

Fig. 3 に、 $R_x=0.99$ ($K_x=4.61$) を用いて θ - 2θ 法と低角一定入

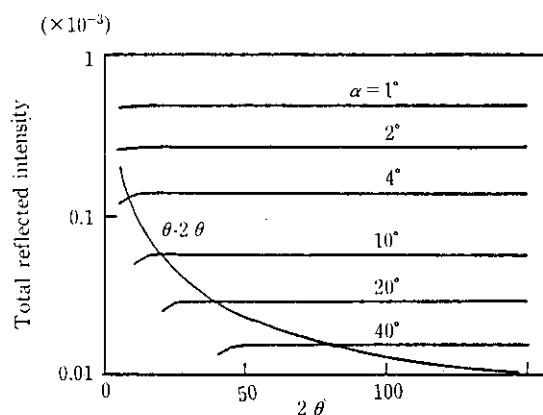


Fig. 2 X-ray reflection intensity for thin specimen ($t=100$ nm)

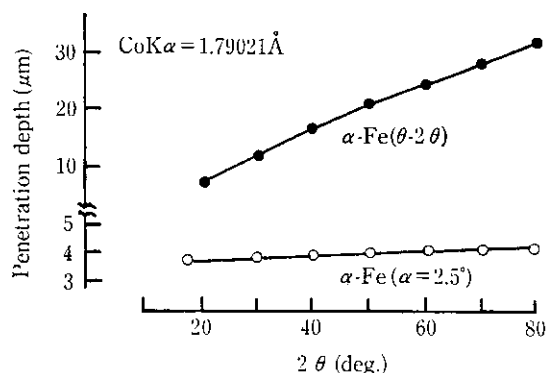


Fig. 3 Effective penetration depth changes with incident angles by the normal (θ - 2θ) diffraction method and the low incident angles ($\alpha=2.5^\circ$) diffraction method

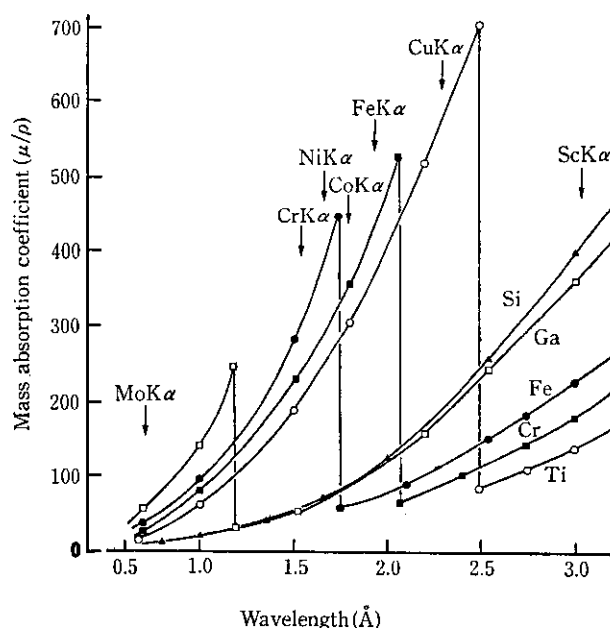


Fig. 4 Mass absorption coefficients of several elements

射法との侵入深さの違いを示す。計算によれば、 θ - 2θ 法は、低角一定入射に比べ2倍から8倍も深く侵入し、回折角度 (2θ) 依存性が高い。

また、侵入深さは、使用する X 線種と測定物により変わることが当然予想される。Fig. 4 に、いくつかの物質の K 吸収端波長と質量吸収係数および市販されている X 線管の波長とを示す。薄膜を構成している物質が Fe の場合、Ni 管球がいいが、CuK α でもそれ程差はない。Cr 系では、FeK α 、Ti 系では CrK α がよい。また、Ga あるいは Si などは、長波長の特長 X 線を使用することにより、侵入深さを小さくすることができる。その他の物質でも、原子番号 22 の Ti 以下の元素および原子番号 29 の Cu 以上の元素に対し同じことがいえる。一方、MoK α のような短波長 X 線を薄膜測定に使用するの是不適当である。

2.3 超薄膜 X 線回折装置の特徴

Fig. 5 に、本装置のゴニオメータ部の概略を示す。入射ビームを低角入射して、X 線侵入深さを小さくしている。また、X 線の通路のほとんどを真空バスにすることにより、超薄膜の微弱ピークの検出を容易にしている。S/N の向上と単色化を図るため、分光器を設け、平行ビーム法を採用している。試料ホルダーに、配向性を考慮して回転試料台を用い、また、強度向上を図るため、X 線源に回転対陰極 (18 kW) を使用した。さらに、微弱ピークの S/N 向上のため、最高 99 回の積算測定が可能なソフトウェアを具備している。

3 本装置の検討

3.1 測定条件

測定条件は以下のとおりである。

- 対陰極: CuK α
 電圧: 55 kV
 電流: 250~280 mA
 DS: 0.25 mm
 RS: 5~6 mm

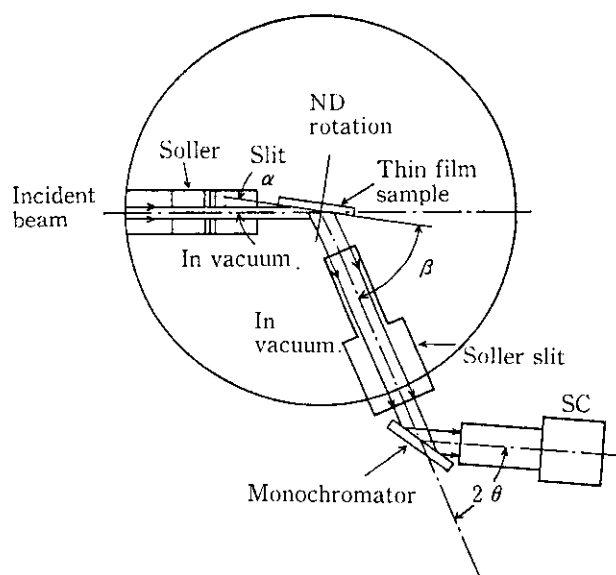


Fig. 5 Principle of the thin film goniometer (Rigaku 2655A1)

走査速度: $4^\circ/\text{min}$

サンプリング幅: 0.02°

入射角: $1.5 \sim 2.0^\circ$

測定雰囲気: 真空バス使用 (10^{-2} Torr $\sim$)

3.2 大気中測定と真空中測定

測定される薄膜が非常に薄くてピークが得られないものや、微弱なピークは物質の同定が困難である。このような解析の困難さを少しでも改善するため、X線通路に真空バスを設け、そのシール材についても検討した。使用した試料は、AISI 430 の酸化膜を用いた。

Fig. 6 に、雰囲気およびシール材を変えて測定した FeCr_2O_4 および Cr_2O_3 のピーク強度の変化を示す。

測定条件 A, B, C は大気中測定によるもので、ピーク強度に差はみられない。一方、D および E では、真空シール材として、前者は Be ($25\ \mu\text{m}$) 4 枚、後者は Kapton ($10\ \mu\text{m}$) 4 枚使用して真空中 (10^{-2} Torr $\sim$) で測定したピーク強度である。Fig. 6 から明らかに、大気中測定に比べ約 30% の強度向上が図られている。また、真空シール材の違いでは、Be 箔使用の方がやや強度の増加が大きい。このことから、本装置では D の条件を採用して以下の測定を行っている。

3.3 θ - 2θ 法と低角一定入射測定

Fig. 7 に、ガラス板上に Si を数十 nm 蒸着した試料について、通常の θ - 2θ 法で測定した回折パターンと、低角一定入射 ($\alpha=2^\circ$) で測定した回折パターンを示す。電圧、電流、スリットなど同じ測定条件で行ったもので、 θ - 2θ 法では確認できないピークも、本装置では、非晶質ではなく、明らかに Si (111), (220), (311) が確認され結晶化していることが判明した。このように、本法は、薄膜に対する検出能力が著しく向上していることがわかる。

3.4 本法による超薄膜測定限界

10 nm 近傍の厚さを変えて、ガラス板上に蒸着した数種の Fe の X 線回折パターンを Fig. 8 に示す。いずれの試料も検出困難が予想され 10 回の積算測定を行っている。通常の θ - 2θ 測定では、全く α -Fe の回折線は認められなかった。

試料 A は、10 nm より少し厚い α -Fe の超薄膜であるが、 $d=$

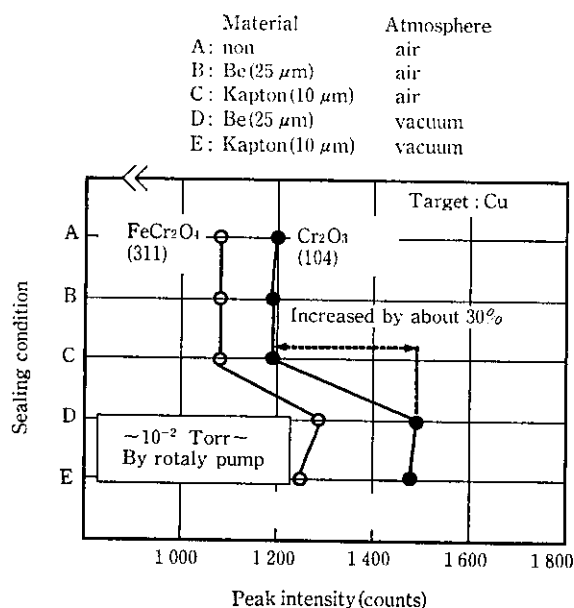


Fig. 6 Comparison of peak intensities between measurement in air and that in vacuum

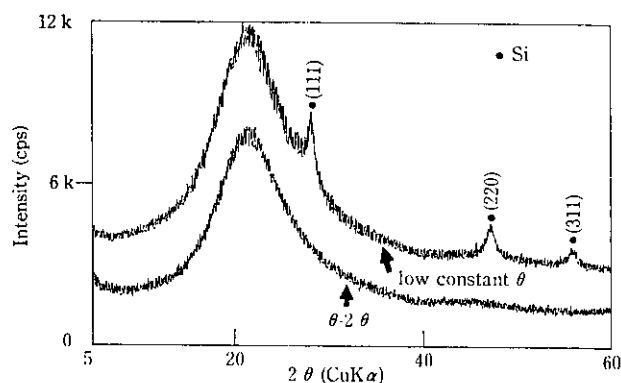


Fig. 7 X-ray diffraction spectra of Si thin films deposited on glass plates

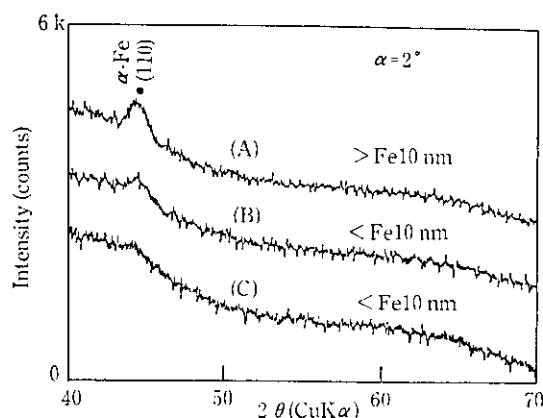


Fig. 8 XRD patterns of Fe thin films deposited on glass plates obtained by the thin film goniometer

0.203 nm が容易に確認されている。試料 B は、10 nm 以下の超薄膜であるが、A と同じく (110) が確認されている。また、B より薄い C でもわずかに (110) が確認できる。しかしながら、C より薄い超薄膜では確認できなかった。

本法では、超薄膜を構成する物質と使用する X 線種により差があると思われるが、10 nm 以下の超薄膜が結晶化していれば、容易に確認できることを明らかにした。今後、相構造解析などに威力を発揮することが期待される。

4 適用例

4.1 430 ステンレス鋼板の酸化層と溶解性

430 ステンレス鋼板表面に焼鈍時に形成される酸化層の形態を明らかにした後、酸化層を除去するための電解条件とその溶解性について検討した。Fig. 9 に、種々の温度条件で焼鈍された 430 ステンレス鋼板表面の X 線回折パターンを示す。酸化層の形態は、 FeCr_2O_4 あるいは Fe_3O_4 と $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ と Cr_2O_3 の 2 種類ある。したがって、ここでは、 FeCr_2O_4 と Cr_2O_3 が共存しているのが認められる。次に、同一焼鈍条件により形成される表面酸化層の溶解性について、溶解クーロン量 (C/dm^2) と、残留酸化物の主要回折線のピーク強度を Fig. 10 に示す。焼鈍のままのものに対し、クーロン量が $25 \text{ C}/\text{dm}^2$ になると、 FeCr_2O_4 および Cr_2O_3 とともに約 50% の酸化層が除去されている。次に、 $125 \text{ C}/\text{dm}^2$ では約 90% の酸化膜が溶解している。さらに、 $200 \text{ C}/\text{dm}^2$ では、97% から 99% の酸化膜が除去されている。また、母材の $\alpha\text{-Fe}$ のピーク強度は、酸化膜の減少とともに増加しているのがわかる。

このように、本法によれば、非常に薄くなった酸化膜についても検出が可能となり、条件設定などが高精度で行えるようになった。

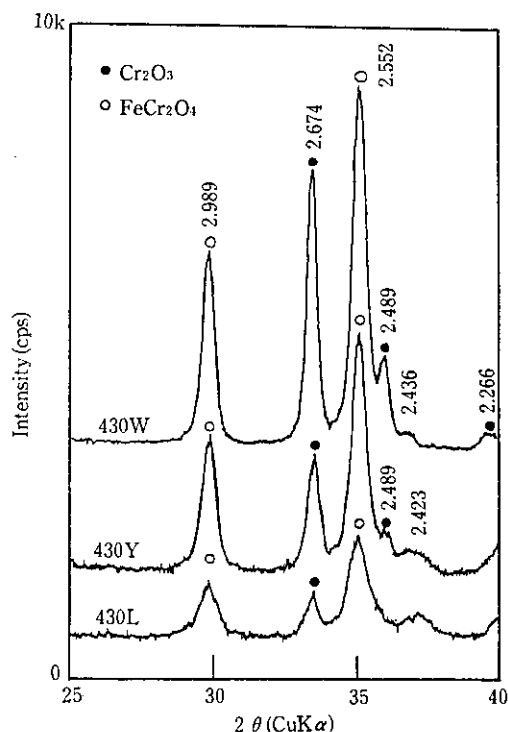


Fig. 9 X-ray diffraction spectra of annealed 430 stainless steels

4.2 304 ステンレス鋼板の光輝焼鈍の酸化膜

304 ステンレス鋼板には、使用目的によって、冷間圧延 (CR) 後、不活性ガス中で光沢性を増すため光輝焼鈍 (BA) される。このような BA 材は、炉内雰囲気により、酸化膜の形成が大きく左右

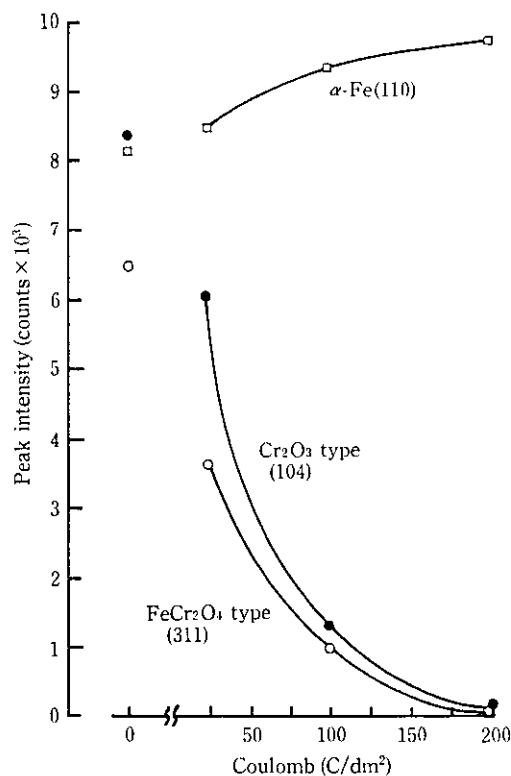


Fig. 10 Peak intensity changes with coulombs for dissolution of oxide films

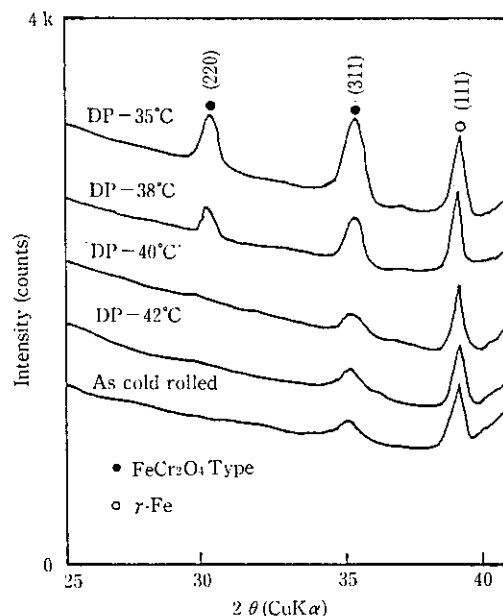


Fig. 11 X-ray diffraction spectra of 304 stainless steels bright annealed with different dew point (DP) temperatures

される。焼鈍炉内の露点 (DP) を種々変化させて、BA 材表面に形成される物質を明らかにし、露点との関係を検討した。冷間圧延後の材料および同一の材料を光輝焼鈍炉内の露点を -58°C から -35°C まで、適当に変化させて形成された超薄膜酸化層の X 線回折パターンの一部を Fig. 11 に示す。光輝焼鈍前の冷間圧延材でもわずかな FeCr_2O_4 (311) が認められているが、露点が -40°C までではほとんど変わらない。しかしながら、露点が -38°C および -35°C に上昇すると FeCr_2O_4 の (311), (220) が容易に確認さ

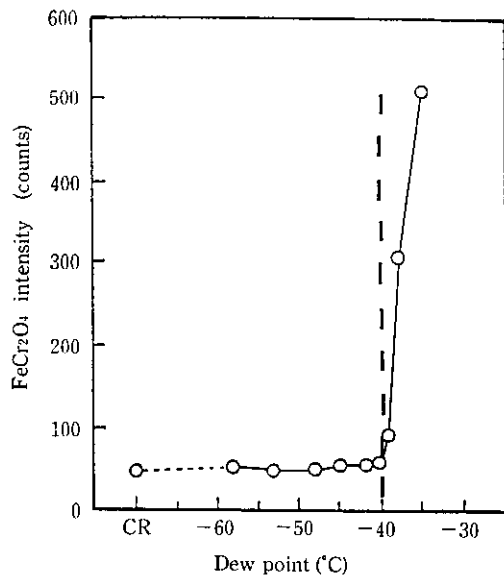


Fig. 12 Diffraction intensities of FeCr_2O_4 layer depending on dew point temperatures

れ、酸化膜の形成が急激に進行しているのがわかる。一方、 Cr_2O_3 酸化膜は形成されていない。Fig. 12 に、X線回折線のピーク強度と露点の関係を示す。露点が -40°C を境に、低温側では FeCr_2O_4 酸化膜は増加しないが、それより高温側では急激に増加している。このように、酸化膜の形成は、炉内の露点に対し非常に敏感に影響を受けることが明らかになり、現在では、高精度な露点管理が行われている。

4.3 化学着色ステンレス鋼板の結晶構造

ステンレス鋼板の化学着色法として INCO 法⁹⁾ が主流をなしている。この方法は、硫酸クロム酸溶液で着色、さらに着色膜を硬化させるが、その際に形成される薄膜層は、もちろん、 θ -2 θ 法では測定不可能である。Fig. 13 に、INCO 法で製膜された超薄膜の X

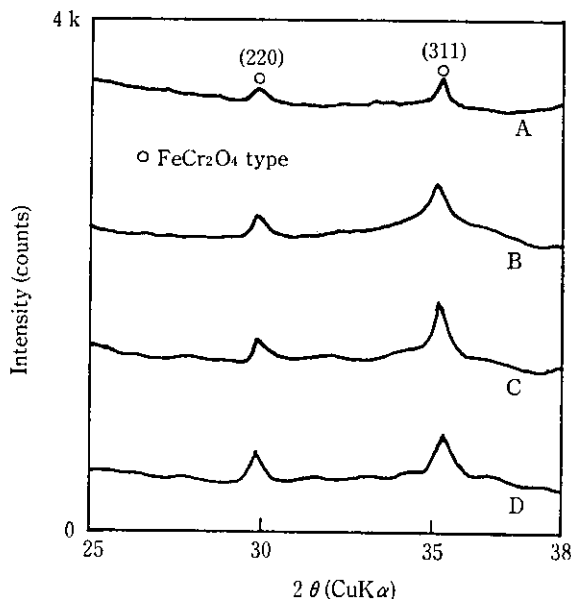


Fig. 13 Thin film diffraction spectra of films on 304 stainless steels

線回折パターンの一例を示す。試料Aは、着色前の BA 材、試料Bは着色のみのもの、試料CおよびDは液温あるいは電流密度などの硬膜条件を変えたものである。 FeCr_2O_4 酸化膜が認められるが、Bでは、 FeCr_2O_4 の他に非晶質のものと思われるハローピークがみられる。CおよびDでは、高温、高電流密度で硬膜処理を行った方が、より結晶化が進むことが判明し、密着性とも関係することが明らかになった。

4.4 Fe-B-Si 系非晶質合金の結晶化

単ロール法により作製された非晶質リボンは、適切な焼鈍を施すことにより鉄損が向上することが知られている。特に、結晶化温度以上での熱処理によって、非晶質合金は結晶化し、顕著に鉄損値が劣化するので、焼鈍温度は厳密に管理する必要がある⁹⁾。しかしながら、焼鈍雰囲気によってこの結晶化温度が変化することが明らかとなった。Fig. 14 に、焼鈍温度 ($400^\circ\text{C} \times 1\text{h}$) は一定で、炉内雰囲気を変えて焼鈍された $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ のリボンの薄膜 X線回折パターンの一例を示す。ドライ H_2 およびドライ $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ガスで焼鈍されたリボンでは結晶化は起こっていないが、ウェット H_2 (DP 50°C) ガス雰囲気中で焼鈍されたリボンでは α -Fe のピークが認められ、鉄損値の劣化は結晶化によるものと判断された。

Fig. 15 に、一部結晶化を生じたリボンを従来の θ -2 θ 測定と $\alpha = 2^\circ$ 一定入射で測定された X線回折パターンを示す。低角入射で測定されたパターン (A) は、比較的ランダムに結晶化が生じていることが推定されるが、 θ -2 θ 測定によるパターン (B) は、高角度 (2θ) の回折線ほど弱く (220) は認められない。このことは、X線侵入深さが前者より後の方が数倍深く、さらに、高角度になるほど深くなることから、結晶化は表層から起こっていることを示している。これは、リボンの断面観察からも確認された。

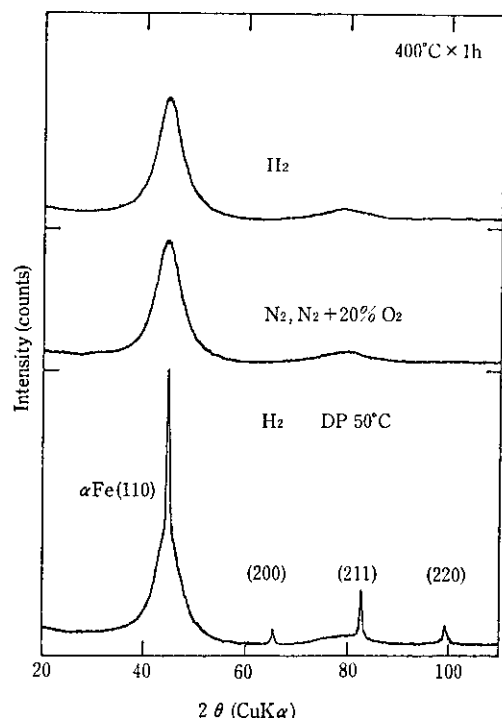


Fig. 14 X-ray diffraction spectra of $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ amorphous ribbons annealed in the different atmospheres

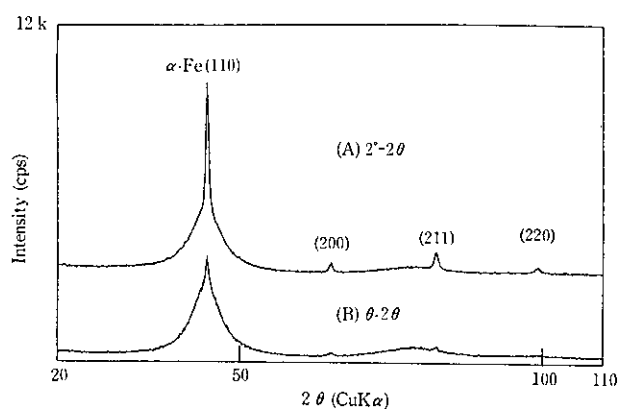


Fig. 15 X-ray diffraction spectra measured by (A) thin film goniometer and (B) conventional θ - 2θ goniometer

5 結 言

極表層に形成される超薄膜の結晶構造解析用に開発された、当社独自の真空バス付薄膜 X 線回折装置を鉄鋼材料に適用し、以下の結

果が得られた。

- (1) 大気中測定に比べ、真空バスにすることにより約 30% の回折強度の向上が図れた。
- (2) θ - 2θ 法で検出されなかった、ガラス板上に蒸着された Si 薄膜が容易に確認された。
- (3) ガラス板上に真空蒸着された 10 nm 以下の超薄膜の α -Fe が確認された。
- (4) 430 ステンレス鋼板の酸化層は、 FeCr_2O_4 と Cr_2O_3 が共存する。
- (5) 430 ステンレス鋼板の酸化膜は、 200 C/dm^2 で 97~99% 除去される。
- (6) 304 ステンレス鋼板の光輝焼鈍で形成される酸化膜は FeCr_2O_4 のみで、露点が -40°C より高温になると著しく増加する。
- (7) INCO 法で形成される化学着色膜は FeCr_2O_4 で、液温、電流密度により結晶化は各々違う。
- (8) Fe-B-Si 系非晶質合金は、焼鈍雰囲気によって結晶化に差が生じる。また、結晶化は表層より形成される。

最後に、本装置の特徴の 1 つである真空バスの作製には、理学電機株式会社にご尽力いただいた。ここにお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 片山道雄, 清水真人: 鉄と鋼, **72** (1986) 5, S418
- 2) M. Shimizu and M. Katayama: *Trans. ISIJ*, **27** (1987) 3, 239
- 3) 片山道雄, 清水真人, 前田千寿子: 第 24 回 X 線材料強度に関する討論会講演論文集, (1987) 12 月, 96
- 4) 片山道雄, 清水真人: X 線分析の進歩, **19** (1988), 281
- 5) H. S. Peiser, H. P. Rooksby and A. J. C. Wilson: "X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials", Inst. Phys., London, (1955), 159
- 6) 小林勇二, 吉松 満: X 線分析の進歩, **7** (1975), 49
- 7) B. D. Cullity (松村訳): 「X 線回折要論」, (1956), [アグネ社]
- 8) 例えば, 高村久雄: ステンレス, **31** (1987) 4, 1
- 9) 森戸延行, 前田千寿子, 鈴木敏子, 山下孝子: 日本金属学会誌, **52** (1988) 4, 420