



AichiSR

施設横断合同研修会 X線光電子分光

陰地 宏^{1,2}, 柴田 佳孝¹, 須田 耕平¹, 上原 康¹¹あいちシンクロトロン光センター, ²名古屋大学シンクロトロン光研究センター

キーワード： 硬 X 線光電子分光 (HAXPES), 施設横断合同研修, 酸化クロム被膜, アルミニウム板, エポキシ・銅界面, 銅ナノ粒子

1. 背景と研究目的

現在、国内で稼働中の複数の放射光施設で産業分野の放射光実験が行われているが、放射光産業利用の一層の普及・深化のためには、それぞれの施設の性能や利用制度の特徴を活かした利用促進が効果的である。そこで、施設横断的な利用促進、人材育成並びに標準化活動の一環として、2年前から、ユーザーと支援研究者のための施設横断合同研修会を、SPring-8 とあいちシンクロトロン光センターが協力して開催してきた^{(1),(2)}。今年度は、X線光電子分光をテーマに、両施設で異なる日程で測定実習を行うこととした。

X線光電子分光は、X線照射により試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面を構成する元素の組成や化学結合状態を分析する表面分析手法である。多くのX線光電子分光実験は、Al(アルミニウム)等をターゲットとしたX線管を搭載した実験室装置で行われているが、近年、高輝度放射光からの高エネルギーX線を励起源とすることで光電子の運動エネルギーが大きくなり、最表面から10 nm以上離れた試料内部からの情報が得られることが示され、「硬X線光電子分光」(HARD X-ray Photo Electron Spectroscopy, HAXPES)として利用が広まっている。今回は、各施設における適切なHAXPESの利用法を受講者に学んでもらうことを目的に、本研修会を実施した。SPring-8 BL46XUでは6 keV, 8 keVおよび10 keV励起のHAXPESが可能である。一方、AichiSR BL6N1では硬X線と軟X線の中間領域である3 keV励起の測定が標準で、狭義のHAXPESには当てはまらないが、「実験室装置よりは高エネルギー」と捉え1 keV未満の軟X線励起の光電子分光と区別して利用を推進している。

2. 実験内容

持込み試料や実験結果等が公開されることを条件に参加者募集を行い、場所とビームタイムの制約から先着4組までの受入れとした。参加機関と持込み試料の概要は表1の通りである。

表1 各機関の持ち込み試料

機関	試料
機関 A (企業)	酸化クロム被膜/冷延鋼板
機関 B (企業)	部分変色したアルミニウム板
機関 C (企業)	エポキシ樹脂をスピコートした銅/シリコンウエハ
機関 D (大学)	レーザーで表面改質した銅ナノ粒子膜/銅板

1 機関あたり、試料プレート数1枚、その上に貼付する試料数は2個までを上限とし、各実験参加者に各自の試料のプレートへの貼り付けを体験してもらった。

二結晶分光器(分光結晶: Ge(111))で3 keVに単色化したX線を励起光とし(一部、励起光5 keVの測定も実施)、励起光の入射角55°, 光電子の脱出角90°の配置で実験を行った。ビームサイズは試料位置で2 mm角, 試料上での光のフットプリントサイズは垂直2 mm×水平3.5 mmであった(一部ビーム

サイズの垂直方向を 1 mm に絞った測定も実施)。光電子分光器の設定条件は全試料共通で、パスイエネギー：50 eV (wide scan)または 20 eV (narrow scan), スリットサイズ：7×25 mm (curved), レンズモード：“Large area” (~5 mmφ)とした。1 機関あたりの測定時間は 1 時間 15 分とした。

3. 結果

図 1 は、研修会冒頭に実施した装置概要説明の様子である。この時に説明資料を投影したスクリーンに、測定中は制御 PC の画面を投影して PC から離れた位置からも測定の様子が確認できるようにし、自機関以外の実験の状況も把握してもらうことを狙った。

各試料の測定結果概要を以下に記す。

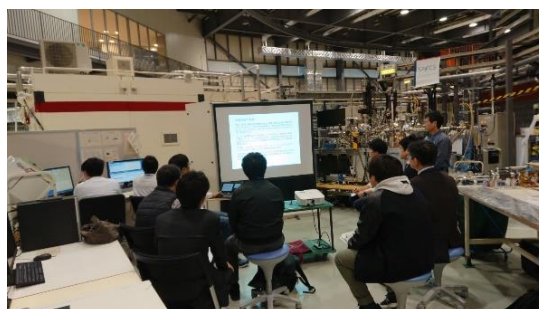


図 1 施設横断合同研修会の様子

1) 酸化クロム被膜／冷延鋼板

実験者は、同じ試料系で 8 keV 励起の光電子分光実験の経験を有し、3 keV 励起の光電子分光における分析深さの確認が目的であった。冷延鋼板上に面内で膜厚を変化させて製膜した酸化クロム被膜 (0~30 nm) において、膜厚が薄い部分、中程度の部分、厚い部分の 3 か所を測定した。図 2 に Cr 2p スペクトルを示す。膜厚が中程度の部分 (膜厚：10~20 nm 程度、膜厚変化試料のため測定領域内の膜厚に幅がある) のスペクトルで既に Cr 2p ピークの強度が飽和しており、膜厚が厚い部分とほとんど強度に差がないことが分かる。励起エネルギー 3 keV で Cr 2p を分析する際の光電子 (運動エネルギー：~2425 eV) の非弾性平均自由行程 λ が 3.3 nm、表面から 95% の情報深さがおよそ 3~10 nm であることを考慮すると、妥当な結果である。

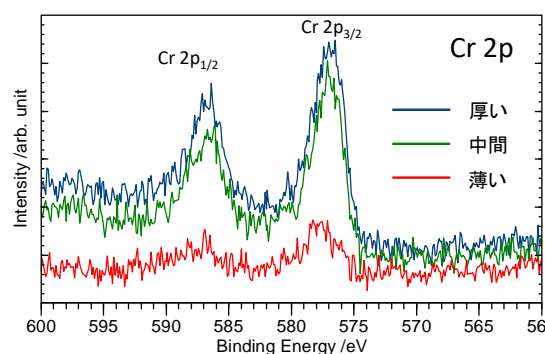


図 2 酸化クロム被膜／冷延鋼板の Cr2p 領域スペクトル

2) アルミニウム板

実験者は HAXPES 実験が初めてで、アルミニウム板の変色部の同定を目的に、変色部と非変色部について測定を行った。試料帯電の影響で酸化 Al 成分が高束縛エネルギー側にシフトしている点に注意しつつ、変色部と非変色部のデータを比較すると、Al 1s では、変色部と非変色部のいずれについても酸化 Al の成分が金属 Al の成分に比べて優勢であるが、変色部の方がその傾向が強いこと、また、Al 1s よりも分析深さが深い Al 2p では、非変色部で金属 Al と酸化 Al の比率が同程度となるのに対し、変色部では依然として酸化 Al の成分が金属 Al の成分に比べて優勢であることが分かった (図 3)。このことから、変色部では非変色部に比べて酸化 Al の層が厚いことが示唆される。また、C 1s について、非変色部の方が強く観測されることも分かったが、その理由の考察には至っていない。

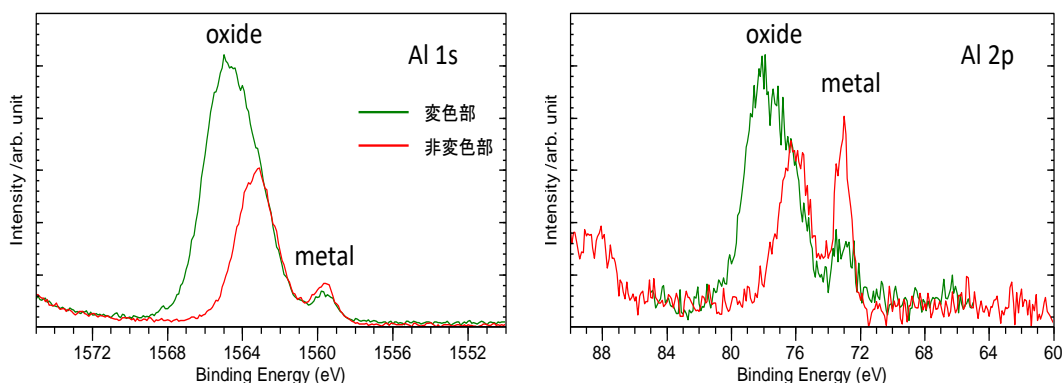


図3 アルミニウム板の Al 1s 及び Al 2p 領域スペクトル

3) エポキシ樹脂をスピコートした銅/シリコンウエハ :

実験者は、SPring-8 での研修会でも同じ試料の測定を行っており、樹脂と Si あるいは樹脂と Cu の界面結合に関する情報の取得が目的であった。本試料のみ測定領域が小さかったので、ビームの縦幅を 1 mm に狭めて測定した。設定膜厚=25 nm で形成されたスピコート膜上からは下地の銅やシリコンがほとんど検出されないことを予想したが、数測定点のいずれから C 1s 信号に加えて Cu 2p や Si 1s の明瞭な信号が検出された。試料作製の際、想定外に膜が「島状」に形成されたことが推測される。製膜状況の事前確認を行うべきであった。

4) レーザー照射で表面改質した銅ナノ粒子膜/銅電極基板 :

実験者は HAXPES 実験が初めてで、レーザー照射前後のナノ粒子の表面から 10~20nm 程度深さの状態分析を目的に、レーザー照射前と後の試料を測定した。照射前に比べて照射後では C 1s と O 1s ピークの強度がやや減少し、Cu 2p ピークの強度がやや増加していた。このことは、レーザー照射による銅ナノ粒子の表面不純物除去の可能性を示している。Cu 2p のピーク位置には約 0.1 eV の違いが認められたが、Cu の化学状態の違いによるものかは不明である。本試料について、より分析深さが深い 5 keV 励起での測定も試みたところ、3 keV に比べて高束縛エネルギー側へのシフト (0.7~0.8 eV 程度) がみられた。これはナノ粒子の表面より内部の方が酸化していることを示唆しているのかもしれない。

BL6N1 においては、これまで XAFS の研修会を実施したことは何度かあったが、光電子分光の研修会を行ったのは今回初めてである。いずれの参加者からも概ね好評だったが、試料についての事前検討不足や、1 機関あたりの実験時間やデータ解析・議論の時間が短いなどの反省点もあった。今後の改善点としたい。

4. 参考文献

(1) 大坂: 「あいちシンクロトロ光センター2017 年度公共等利用成果報告書」 201706045.

(同一番号で合計4報)

(2) 吉見, 他: 「あいちシンクロトロ光センター2018 年度公共等利用成果報告書」 201803015-1,

山上, 他: 「同上」 201803015-2..