



施設横断合同研修会 硬 X 線 XAFS と軟 X 線 XAFS の使い分け

上原 康¹, 柴田 佳孝¹, 陰地 宏^{1,2}, 神岡 武文¹, 本間 徹生³, 堂前 和彦³

¹あいちシンクロtron光センター, ²名古屋大学シンクロtron光研究センター,

³高輝度光科学研究センター

キーワード：XAFS, 軟 X 線, シリコン酸化膜, 銅硫化物, セメント, 施設横断合同研修

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, 3 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tron光センターが協力して開催してきた^{(1)~(3)}。今年度は, XAFS(X 線吸収微細構造)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。

いわゆる"XAFS 測定"とは, 着目元素の X 線吸収スペクトルを取得することであるが, 元素の X 線吸収端は軟 X 線領域から硬 X 線領域に幅広く分布する。硬 X 線と呼ばれる約 5 keV より高エネルギーの X 線領域には, 鉄(Fe)や銅(Cu)などの K 吸収端が存在し, 大気による吸収が相対的に小さいことから試料作製や測定が容易で, 早くから利用が進展した。一方で, 5 keV より低エネルギーのいわゆる軟 X 線の領域には, アルミニウム(Al)やシリコン(Si), リン(P)や硫黄(S)などの K 吸収端, 更には Fe や Cu の L 吸収端が存在する。大気による吸収が大きくまた測定において透過法を採用することが難しく, 硬 X 線利用に比べると後発的と言える。今回は, 硬 X 線 XAFS と軟 X 線 XAFS の使い分け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 は高エネルギーまで高輝度の X 線発生が可能で, 研修会に用いる BL14B2 は 3.8 keV ~ 72 keV をカバーするが, 多くの実験は 5 keV 以上で行われている。AichiSR も約 26 keV までをカバーする XAFS 測定用ビームラインを擁するが, 蓄積リングからの放射スペクトルは中・軟 X 線領域で強度が最大となる。今回の研修会は, 1.75 keV ~ 6.0 keV をカバーする BL6N1 にて実施した。BL6N1 では, He 大気圧チェンバを用いた「転換電子収量法(CEY)」と「部分蛍光収量法(PFY)」同時測定, 高真空チェンバを用いた「全電子収量法(TEY)」測定の二通りの方法で吸収分光実験が行える。今回は, 前者に限定した利用とした。

2. 実験内容

持ち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 3 組を受入れた。参加機関と持ち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/測定対象元素

機関	試料/測定対象元素
機関 A(企業)	シリコンウェハ上のシリコン酸化(厚)膜/Si(シリコン)
機関 B(企業)	硫化腐食試験後の銅板/S(イオウ)
機関 C(大学)	セメント/Si と Ca(カルシウム)

He 大気圧チェンバ用試料プレートは, 20 mm x 70 mm の領域に複数の試料を貼り付けることができる構造になっているが, 今回は各実験参加者に自身の試料のプレートへの貼り付けを体験してもらい, 各機関の測定毎に試料交換を実施した。

BL6N1 の二結晶分光器は, InSb(111), Ge(111), Si(111)の 3 組の分光結晶を備えており, XAFS 実験では測定エネルギー範囲とエネルギー分解能および X 線強度が最適となるよう, 分光結晶を使い分けている。今回の実験では, Si と S の吸収端測定では InSb(111), Ca の吸収端測定では Si(111)をそれぞれ用いた。

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。昨年度と同様、実験ステーション横にスクリーンを設置して概要説明資料を投影し、また測定中は制御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。実施時期は COVID-19 感染拡大第3波の前であったが、感染防止のため全員がマスク着用で研修会を行った、という記録として、昨年度報告書に引き続き、写真を掲載した。



図1 施設横断合同研修会の様子

各試料の測定結果概要を以下に記す。

1) Si ウェハ上の Si 酸化(厚)膜

電子デバイス用に用いられる Si 酸化膜の測定を行った。Si 酸化膜は絶縁性が高く、特に厚膜の場合には基板を介しての電子の流れが確保できないことから、今回は真空蒸着装置を用いて表面に薄く C(カーボン)コートを実施することにより導電性を確保した。SEM 観察等には Pt(白金)や Au(金)スパッタコートが多用されるが、それぞれの X 線吸収端が Si K 吸収端に隣接しており、特に Si K-EXAFS 測定用の導電コートには不適である。(Si K: 1839 eV, Pt M₅: 2122 eV, Au M₅: 2206 eV) 図2に得られたスペクトルを示す。図2(左)は参照試料として測定した SiO₂(石英)粉末の CEY スペクトルと酸化膜試料1の CEY スペクトル、PFY スペクトルである。酸化膜試料の PFY スペクトルは、約 1840 eV から吸収が増大、すなわち下地 Si 基板の信号が表れ、一方で酸化膜の吸収に伴う 1848 eV のピークは自己吸収の影響で他2スペクトルに比べてはるかに弱く、本試料系の解析には適さないことがわかる。酸化膜試料1の CEY スペクトルは帯電の影響は見られず、SiO₂粉末のそれと比較して 1848 eV 以降の構造(吸収の波打ち)が見られず、全く周期的構造を持たないことが推定される。図2(右)に成膜後の熱処理条件が異なる Si 酸化膜試料2のスペクトルを重ねて示したが、Si 酸化膜試料1との間に Si 原子周りの局所構造の違いを示すような有意差は認められなかった。

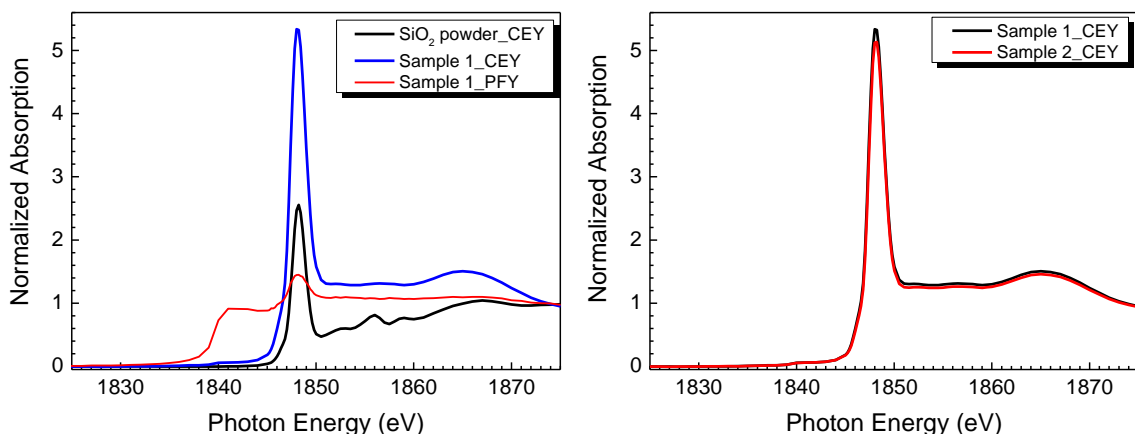


図2 Si K 吸収端スペクトル (左) SiO₂(石英)粉末(CEY)および Si 酸化膜試料1(PFY/CEY) (右) Si 酸化膜試料1, 2 (共に CEY)

2) 硫化腐食試験後の銅板

銅は、良好な導電材料で熱伝導性、加工性にも優れるが、硫化水素や硫化物と反応して腐食することから、実用材料では種々の防錆処理が施され、また防錆処理の信頼性を確認するための加速腐食試験が行われる。本実験では、表面処理状態が異なる銅板を硫化腐食試験したものについて、表面形成層の化学状態を S K 吸

収端 XANES から推定することを目的とした。図 3 に硫化銅 (Cu_2S , CuS) および腐食試験前の処理状態が異なる 4 種類の試験後銅板の S K 吸収端スペクトルを示す。銅板のスペクトルは 4 試料間で有意差は認められず、 Cu_2S , CuS のいずれのスペクトルとも全く一致しない。また、“ SO_4 ” は約 2480 eV に鋭い吸収を示すが、銅板のスペクトルではそのエネルギーが吸収の谷底となっており、硫酸基の存在も否定される。今回の測定からは、腐食試験後銅板表面の S の化学結合状態を推定できる手がかりを得ることができず、参照試料の選び方を含めた考察が必要である。

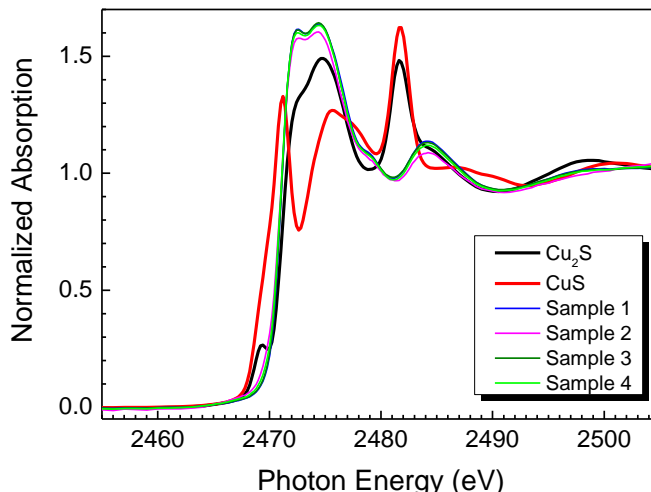


図 3 硫化銅および腐食試験後銅板の S K 吸収端スペクトル

3) セメント中のシリコンとカルシウム

セメントは 200 年近く前からの工業材料で、含まれる化合物の比も JIS で規定されるなどよく制御された材料であるが、近年は有害元素の固定化用途や合成セメントの研究が盛んで、分光分析の適用も増えつつある。今回は代表的な「ポルトランドセメント」を対象に、主成分である Si と Ca の吸収端スペクトル測定を行った。図 4(a) に示したように、Si の K 吸収端ピークは 2 本に分離し、共に SiO_2 (石英) の主ピークとエネルギー位置が一致しない。天然ケイ酸塩の Si K 吸収端ピークはどれも石英より低エネルギー側に現れると報告されており⁽⁴⁾、低エネルギー側のピークはケイ酸塩の主吸収と予想されるが、高エネルギー側ピークについては他の成因を考察する必要がある。なお、含有量から CEY スペクトルを採用すべきであるが、スペクトル吸収端直前の「凹み」があるなど試料帯電の影響が見られており、2 本のピークの強度比が有意であるかを含め再測定が必要である。Ca の K 吸収端スペクトルは、水酸化カルシウムのそれに類似しているが、多くの参照試料データとの比較が必要と考える。

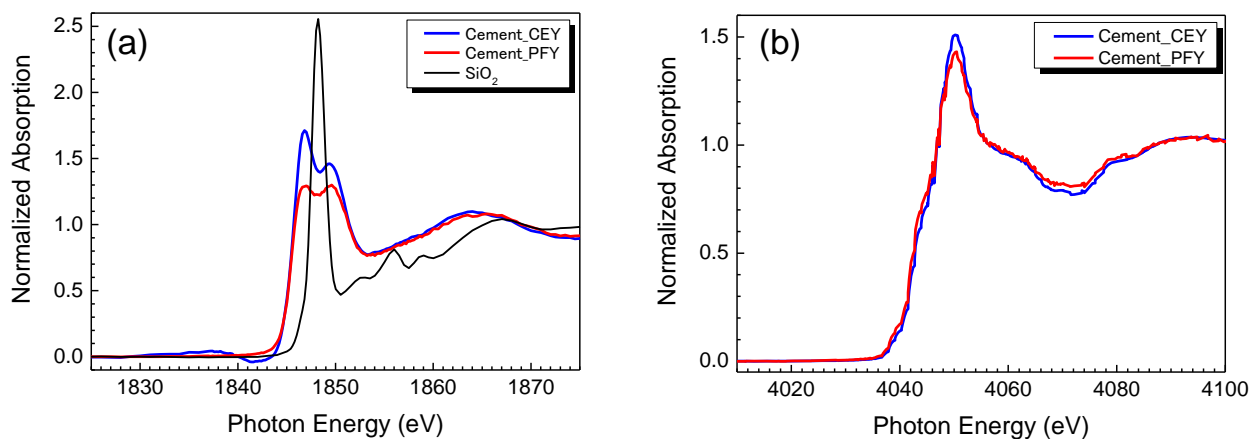


図 4 ポルトランドセメントの (a) Si K 吸収端スペクトル, (b) Ca K 吸収端スペクトル

低エネルギー領域では複数の元素の X 線吸収端が隣接して存在する。スペクトルの解析に有効なエネルギー範囲が限られるのみならず、共存元素の信号が強過ぎて着目元素の測定が行えなくなることもある。今回の参加者持込み試料の中には共存元素の影響が現れたものはなかったが、上述の通り、Si 酸化膜の導電処理材料にも留意が必要であることを理解してもらった。

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.
- (3) 陰地, 他：「あいちシンクロトロ光センター2019年度公共等利用成果報告書」201905015.
- (4) D. Lie, et al., *Phys. Chem. Mineral*, 22, 115 – 122 (1995).