

技術論文

微調整機構付きポリキャピラリーを用いた軟 X 線の集光と その高速化学状態分析への応用

平尾 法恵¹, 馬場 祐治^{®1}, 関口 哲弘¹, 下山 巖¹

固体表面のナノメートル領域における化学結合状態（原子価状態）変化を高速でリアルタイム観察するための手法について述べた。本手法の概略は、固体試料に放射光軟 X 線を照射し、表面から放出される全光電子を静電レンズ系で拡大し画像化するものであり、空間分解能は 40 nm である。照射する放射光軟 X 線の集光素子として、近年開発されたポリキャピラリーを用い、キャピラリーの位置をビーム方向及びビームと直角の水平方向に微調整しビームを最適化することにより、バルクの試料について 10 ミリ秒でも明瞭な画像観察を行うことが可能となった。また、局所部における化学結合状態を観察するための顕微 X 線吸収スペクトル（顕微 XAFS）測定的高速化について検討した結果、シリコンと酸化シリコンから成る試料に関し、画像中のすべての点の XAFS スペクトルを数十秒で測定することができ、これにより原子価状態分布をナノメートルスケールでリアルタイム観察することが可能となった。

1 緒 言

固体表面のナノメートル領域を観察するための局所分析法は数多く開発されている。これらの手法の多くは、電子線、イオンなどのマイクロビームを試料表面に照射することにより局所領域の形状、元素分布、結晶構造などに関する情報を得るものである。これに対し、著者らは前報において、材料の機能を決定する重要なファクターである化学結合状態（原子価状態）をナノメートルスケールで観察するための局所分析法について報告した¹⁾。その手法は、試料表面に放射光軟 X 線を照射し、観察しようとする局所領域から放出される全光電子をイメージング型の光電子顕微鏡（PEEM）で拡大して、画像化するものである。X 線のエネルギーを掃引し、輝度をプロットすることにより、画像内のすべての領域の X 線吸収スペクトル（以下、顕微 XAFS スペクトル）が得られ、これによりナノメートルスケールの原子価状態に関する情報が得られる。この方法は、プローブとして照射する X 線を走査する必要がなく、全電子を一度に計測するので検出効率が高く、マイクロビームを走査するスキニング型の局所分析法に比べ、比較的短時間で顕微画像を観察できるという特長を持つ。

しかしながら、各種の機能性材料の局所分析を行う場合、試料を真空に入れてから測定する「静的観察」だけでは不十分であり、実際の環境下で起こる様々な現象や状態

変化などの「動的過程」をその場観察することも重要となっている。例えば、電子デバイスや光学素子などの作動環境下での測定や、固体表面で起こる触媒反応、吸着、脱離過程、表面拡散、自己組織化などの観察においては、ミクロンからナノメートル領域の状態変化をその場測定することが重要となっている。このような動的現象における化学結合状態変化をリアルタイムで観察するためには、上述の手法のさらなる高速化が必要である。

そこで、本研究では、X 線の集光素子として近年開発されたポリキャピラリーを用い、キャピラリーの位置を、ビーム方向とビームと直角の水平方向に微調整する集光装置を作製した。これを用いてビームの最適化を図り、その結果得られた本手法による化学結合状態観察の高速化について報告する。

2 実 験

2.1 装 置

実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設（KEK-PF）のビームライン、BL-27A で行った。このビームラインは偏向電磁石を通過して放出される放射光をミラーで集光した後、InSb (111) 単結晶により分光している。X 線のエネルギー範囲は 1.8 keV から 5 keV、エネルギー分解能は $E/\Delta E \sim 2000$ (1.8 keV で $\Delta E = 0.9$ eV)、X 線のフラックスは約 10^{10} photons cm⁻² s⁻¹ である。

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。ビームライン最下流に置かれた光電子顕微鏡の前段にパイプ状のポリキャピラリー（後述）を設置した。このポリキャピラリーはステン

[®] E-mail: baba.yuji@jaea.go.jp

¹ 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門: 319-1195
茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

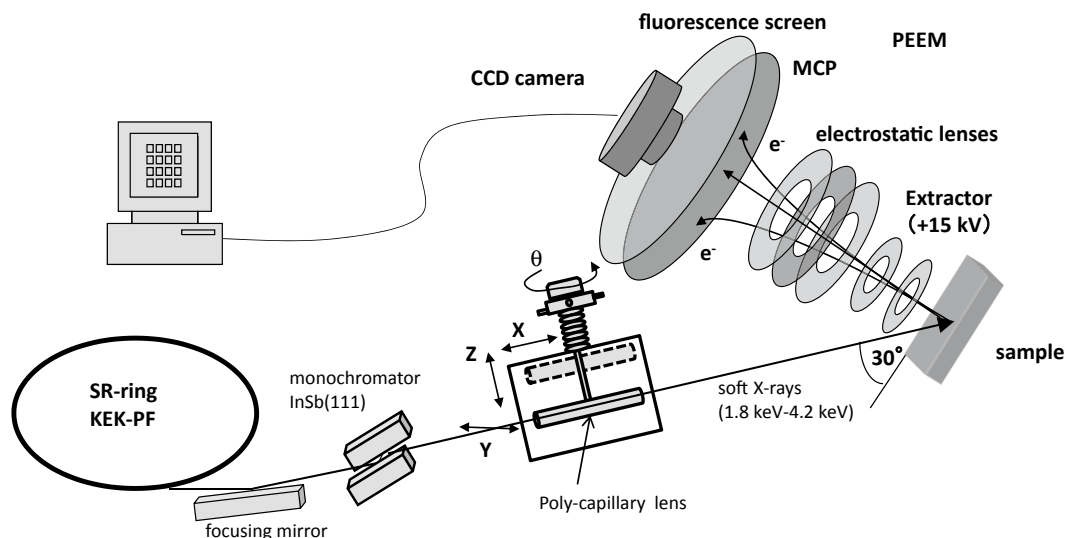


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system

レスパイプの中に収められており、このパイプは、マニピュレーターにより位置調整することができる。前報では、このキャピラリーレンズを図のZ方向に引き抜くことにより、集光と非集光を切り替えることが可能であることを示したが²⁾、今回新たにビームに平行な方向(X軸)、ビームに直角で水平方向(Y軸)、及び回転(θ)の微調整が可能な機構を作製し、ビームの最適化を図った。

2.2 試料

試料は、元素分布観察用試料と原子価状態観察用試料の2種類を作成して用いた。元素分布観察用試料は、Si(001)単結晶の清浄表面に金を蒸着し、その上にマスクとして銅グリッド(日新EM製THIN BARグリッド1000メッシュ、グリッド間隔16 μm 、バーの幅9 μm)を貼り付け、真空中で3 keV Ar^+ イオンを垂直方向から照射した。 Ar^+ 照射された部分は金がスパッターされ、基板のシリコンに戻る。照射後、マスクを取り去り、金とシリコンから成るパターン状の試料を得た。原子価状態観察用試料は、Si(001)単結晶の清浄表面にマスクとして銅グリッド(日新EM製THIN BARグリッド2000メッシュ、グリッド間隔7.5 μm 、バーの幅5 μm)を貼り付け、真空中で5 keV O_2^+ イオンを垂直方向から $2.3 \times 10^{18} \text{ ions cm}^{-2}$ 照射した。 O_2^+ イオンが照射された部分だけが SiO_2 になる。照射後、マスクを取り去り、 Si-SiO_2 から成るパターン状の試料を得た。

2.3 ポリキャピラリー

ポリキャピラリーは、Kumakhovらにより最近開発されたX線の集光素子である^{3)~5)}。これは、ガラス管をパラボラ状に引き伸ばしてできる細長い管を束にした構造になっている。X線は1本のキャピラリーの内壁を全反射しながら

に進み、キャピラリーの出口から一定の距離の点に集光する。ポリキャピラリーの特長は、回折現象を利用していないため、X線のエネルギーを変化させても焦点位置が全く変化しない点にある。この特長のため、XAFSのようにエネルギースキャンをする必要のある実験におけるX線の集光にはきわめて有効である。また、円筒形の集光装置なので、試料直前のビームの中心に置くことができるため、前述のように抜き差しするだけで簡単に集光と非集光を切り替えることができる。ポリキャピラリーをX線の集光レンズとして用いる試みは、硬X線領域では行われているが^{6)~9)}、エネルギーが5 keV以下の軟X線や真空紫外光領域では、X線の透過率が高いにもかかわらず、超高真空中で微妙な位置調整をする必要があるため、まだほとんど使用されていない。そのため集光性能は未知であり最適な集光条件も確立していない。

一般には、ポリキャピラリーはX線管などの点光源から発生するX線の集光に用いられている。したがって、Fig. 2上図のように、前段でいったん平行ビームにした後、後段で再び集光するものが製作されている。本研究では、ほぼ平行光の放射光ビームの集光に使用するため、Fig. 2下図に示すように、最大の断面で入射するハーフキャピラリーを設計し、ドイツInstitute for Scientific Instrumentsに製作を依頼した。ポリキャピラリーの長さは350 mm、焦点距離は300 mmである。また入射部の口径は10 mm ϕ 、出射部の口径は6.8 mm ϕ である。

Fig. 3は、X線のエネルギーが3 keVのときの、焦点におけるビームプロファイルの計算値である¹⁰⁾。本ビームラインのエネルギー範囲である1.8 keVから4.0 keVの各エネルギーにおいても同様な計算を行ったが、エネルギーによるビームプロファイルの変化はほとんどなかった。ビー

ムプロファイルは, ビームの広がり (ダイバージェンス) が小さいほど集光度は高い. 本ビームラインにおける放射光軟 X 線のダイバージェンスは約 0.2 mRad なので, 右の図から計算上は, ビーム強度プロファイルの半値幅として約 100 μm まで集光されると考えられる.

3 結果と考察

3.1 ポリキャピラリーを用いた軟 X 線の集光試験

まず, ポリキャピラリーの集光性能を調べるため, ポリキャピラリー使用前後の PEEM 像を比較した. Fig. 4 は元素分布観察用試料として作成したシリコンと金のパターン状試料の PEEM 像である. (b) はポリキャピラリーを用いる前の PEEM 像であるが, 明瞭な像を得るのに, 約 60 s を

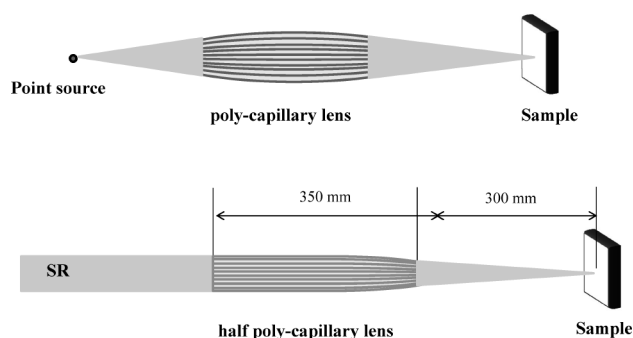


Fig. 2 Schematics of a poly-capillary lens

The upper figure shows a poly-capillary lens generally used for a point X-ray source. The lower figure shows the half poly-capillary lens used in the present work.

要した. これに対して下の (c)~(e) はポリキャピラリーを挿入し輝度が最大になるようにキャピラリーの位置を調整したときの PEEM 像である. 輝度は格段に増大し, (c) に示すように 1 秒でも明瞭な画像が得られた. さらに (e) に示すように, 10 ms でもパターンは認められる. この 10 ms という時間は, 使用した CCD カメラの時間分解能に依存しており, より高性能の CCD カメラを用いれば, 測定時間はさらに短縮可能であると考えられる.

3.2 局所高速分析

次に, X 線をポリキャピラリーで集光することにより, 具体的にどのくらい高速で元素分布観察, 化学結合状態観察を行うことができるかどうかについて述べる. まず元素分布観察について記す. Fig. 5 左側の写真は, 先ほど示したシリコンと金のパターン状試料の PEEM 像である. X 線のエネルギーは, 金の $3p_{3/2}$ 軌道の内殻吸収端に相当する 2752 eV に合わせた. このエネルギーでは X 線の吸収係数はシリコンよりも金の方が大きいため, 輝度の高い部分が金である. 次に, 放射光のエネルギーを掃引することにより, PEEM 像中の顕微 XAFS スペクトルを測定した. 例として, 右側の図は, PEEM 像中の黒丸 (●) 及び白丸 (○) の点の輝度を Si K 吸収端 (Si 1s 軌道) 付近の放射光のエネルギーに対してプロットしたものである. 白丸の点のプロットは実線で示した Si 標準試料の XAFS スペクトルとよく一致しており, この領域が Si であることが確認できる. したがって, 放射光のエネルギーを観察対象の元素の吸収端に合わせることで, 元素分布に依存した画像観察が可能である. 測定時間については, ポリキャピラリーによ

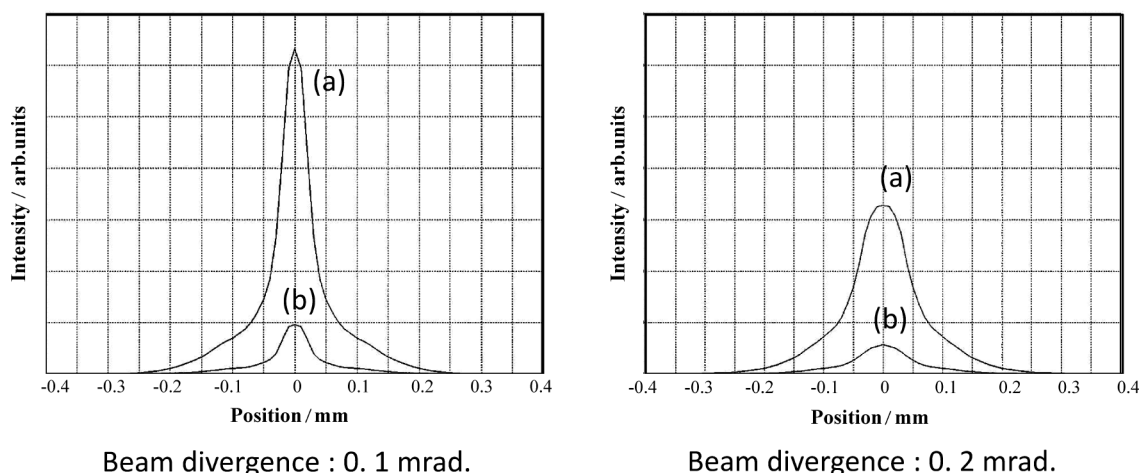


Fig. 3 Simulations of X-ray beam profiles at the focusing point using a poly capillary. The energy of X-rays is 3 keV. The divergence of the X-ray beam is shown at the lower side of each graph. Profile (a) shows the simulation when all of the capillary (entrance diameter 10 mm) captures the radiation. Profile (b) indicates that the entrance beam has dimensions of 2 mm \times 10 mm, therefore, only a part of the capillary captures radiation. The intensities are normalized to the intensity of the direct beam.

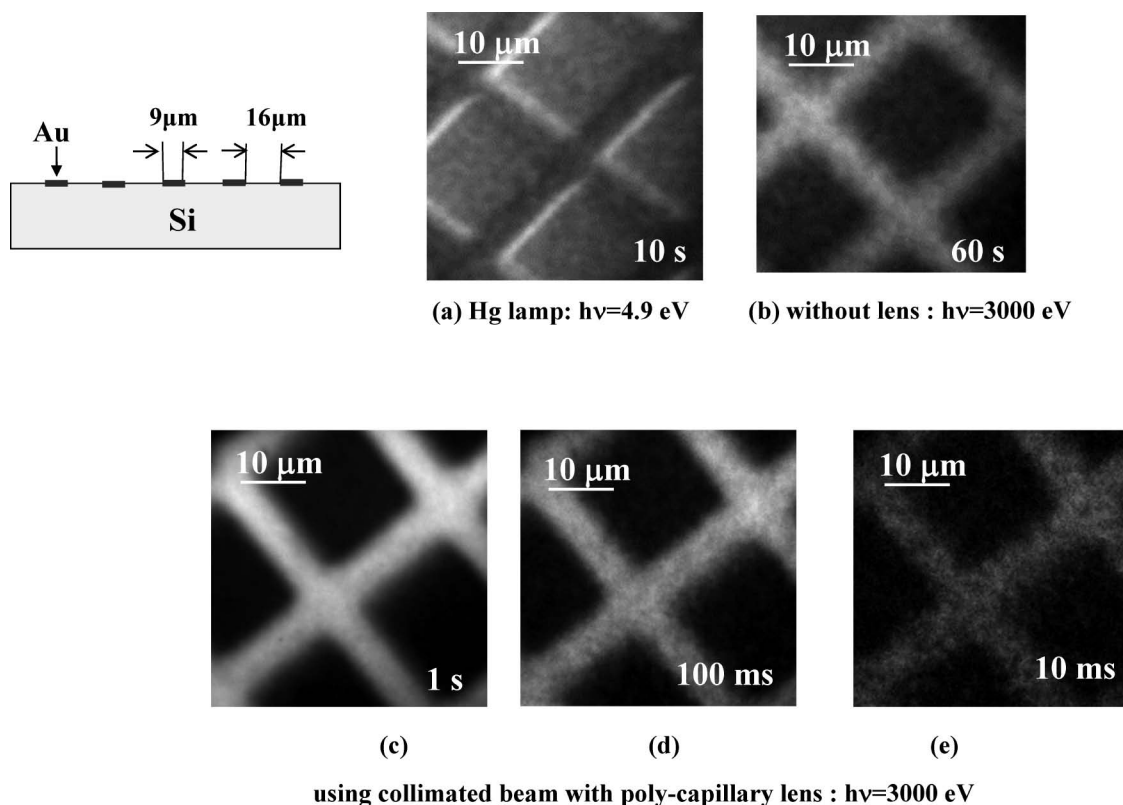


Fig. 4 PEEM images for a micro-patterned sample made of Au and Si

(a) Irradiated with a mercury lamp as an excitation source. The photon energy was 4.9 eV. (b) Irradiated with 3 keV X-rays without a poly capillary. (c) - (e) Irradiated with 3 keV X-rays with a poly capillary. The measuring time is shown in each image.

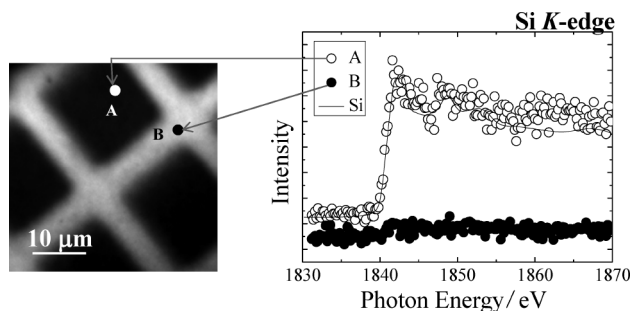


Fig. 5 Left: PEEM image of the Si-Au micro-pattern excited by 2752 eV photons using a poly capillary. Right: Photon energy dependences of the brightnesses of the spots A and B in the PEEM image around the Si K-edge. The solid line shows the XAFS spectrum of silicon.

る集光前は1画像約1分、顕微XAFSスペクトルに約1時間を要していたが、前述のとおり集光後は1画像の測定は10ミリ秒でも可能となった。Fig. 5の右図は十分な統計を得るために1秒間計測しているの、実際に全体の顕微XAFSの測定には数十秒を要したが、1画像10ミリ秒で吸収端近傍だけを掃引することにより、秒のオーダーで元素

分布観察が可能であった。

さらに、化学結合状態観察の高速化について検討を行った結果を示す。Fig. 6左側の写真は、原子価状態観察用試料として作成したSi-SiO₂から成るパターン状試料のPEEM像である。X線のエネルギーは、SiO₂のSi 1s軌道の内殻共鳴エネルギーに相当する1847 eVを用いた。このエネルギーでは、X線の吸収量はSiよりもSiO₂の方が大きいため、輝度の大きいところがSiO₂である。次に、放射光のエネルギーを掃引することにより、顕微XAFSスペクトルを測定した。Fig. 6右側の上図はPEEM像中のA点の輝度をSi K吸収端(Si 1s軌道)領域の放射光のエネルギーに対してプロットした。このプロットは、実線で示したSi標準試料のXAFSスペクトルとよく一致しており、この領域がSiであることが明らかとなった。同様にFig. 6右側の下図は、B点の輝度をプロットしたものであるが、この部分は実線で示したSiO₂標準試料のXAFSスペクトルとよく一致した。したがって、放射光のエネルギーを観察しようとする原子価状態の共鳴吸収エネルギーに合致させることにより、同一元素であっても原子価状態に依存した画像観察が可能であった。

また測定時間についての検討では、ポリキャピラリーに

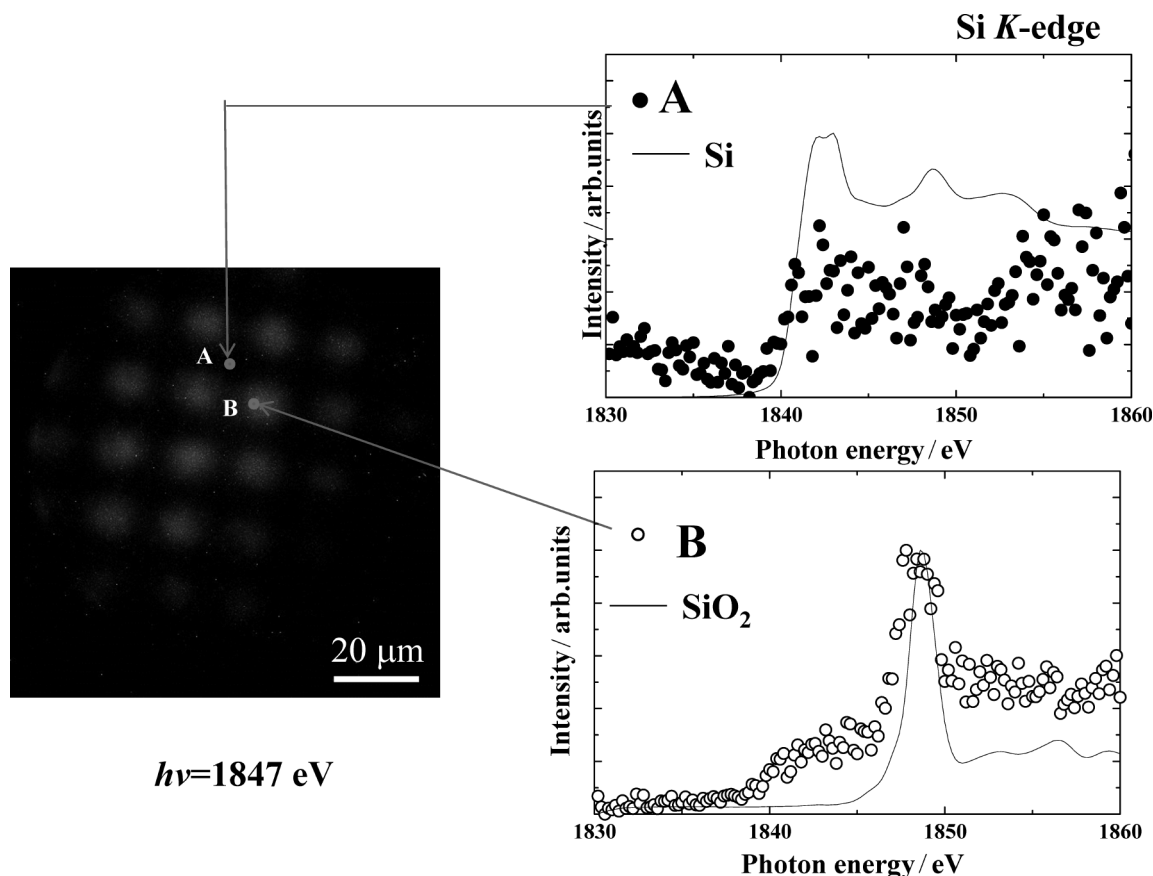


Fig. 6 Left: PEEM image of Si-SiO₂ micro-pattern excited by 1847 eV photons using a poly-capillary. Right: The upper figure shows the photon energy dependence of the brightness of spot A in the PEEM image around the Si K-edge. The solid line shows the XAFS spectrum of silicon. The lower figure shows the photon energy dependence of the brightness of the spot B in the PEEM image around the Si K-edge. The dotted line shows the XAFS spectrum of SiO₂.

よる集光前は1画像の計測に約1分、顕微XAFSスペクトルに約1時間を要していたが、ポリキャピラリーによる集光後は約1秒で1画像を観測可能であり、図に示したエネルギー範囲の顕微XAFSスペクトルの測定は最速で約1分で可能となった。実際には原子価状態を識別するために必要なXAFSエネルギー範囲は10 eV程度であるので、これより短時間(～数十秒)での原子価状態分布観察が可能となった。

以上のように、ポリキャピラリーにより集光した軟X線と光電子顕微鏡を組み合わせることにより、固体表面の化学結合状態(原子価状態)を高速でリアルタイム観察することが可能となった。XAFSスペクトルは元素組成や原子価状態だけでなく、非占有軌道すなわち固体の伝導帯に関する情報も含んでいる。また放射光は直線偏光、円偏光などの偏光特性を持つので、XAFSスペクトルから磁気構造や有機分子の配向¹¹⁾などに関する情報も得られる。これらの特徴を併用することにより、本手法は今後、電子デバイスや光学素子などの作動環境下での測定や、触媒反応、吸着、脱離過程、表面拡散、自己組織化などの過程のリアル

タイム観察に応用可能と考えられた。

4 結 言

固体表面の化学結合状態(原子価状態)を高速でリアルタイム観察する手法の開発を目的とし、ポリキャピラリーを集光素子として用いた軟X線光電子顕微鏡により、高速の元素分布観察及び化学状態観察に関する検討を行い、以下の結果を得た。

- 1) ポリキャピラリーをビーム方向及びビームと直角の水平方向に微調整しビームの最適化を図ることにより、金-シリコンについて1画像10ミリ秒で明瞭な画像を得ることが可能となった。
- 2) Si-SiO₂ マイクロパターンを用いた化学状態観察については、ポリキャピラリーによりX線を集光することにより約1秒で1画像を観測でき、原子価状態を判別するための顕微XAFSスペクトルの測定は最速数十秒で測定可能となった。

以上の結果から、ポリキャピラリーにより集光した軟X線と光電子顕微鏡を組み合わせることにより、固体表面の

化学結合状態（原子価状態）を高速でリアルタイム観察することが可能となり、本手法は今後、電子デバイスや光学素子などの作動環境下での測定や、触媒反応、吸着、脱離過程、表面拡散、自己組織化などの過程のリアルタイム観察への応用の可能性が示唆された。

謝 辞

本研究は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設（KEK-PF）の共同利用実験（課題番号 2008G532, 2011G175）のもとに PF BL-27A で行われた。同研究施設の小林克己教授、宇佐美徳子講師はじめ PF のスタッフの方々に感謝する。

文 献

- 1) 平尾法恵, 馬場祐治, 関口哲弘, 下山 巖, 本田充紀: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **57**, 41 (2008).
- 2) N. Hirao, Y. Baba, T. Sekiguchi, I. Shimoyama: *J.*

- Surf. Anal.*, **17**, 227 (2011).
- 3) M. A. Kmakhov: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **48**, 283 (1990).
 - 4) M. A. Kmakhov: *X-ray Spectrom.*, **29**, 343 (2000).
 - 5) 辻 幸一: ぶんせき (*Bunseki*), **2006**, 378.
 - 6) F. A. Hofmann, C. A. Freinberg-Trufas, S. M. Owens, S. D. Padiyar, C. A. Macdonald: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **133**, 145 (1997).
 - 7) A. Rindby, P. Engstrom, K. Janssens, J. Osan: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **124**, 591 (1997).
 - 8) T. Sun, Z. Liu, B. He, S. Wei, Y. Xie, T. Liu, T. Hu, X. Ding: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **574**, 285 (2007).
 - 9) A. Bjeoumikhov, M. Erko, S. Bjeoumikhova, A. Erko, I. Snigireva, A. Snigirev, T. Wolff, I. Mantouvalou, W. Malzer, B. Kanngießer: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **587**, 458 (2008).
 - 10) V. Arkadiev: Private communication.
 - 11) Y. Baba, T. Sekiguchi, I. Shimoyama, M. Honda, N. Hirao, A. Narita, J. Deng: *Surf. Sci.*, **603**, 2612 (2009).

Focusing of Soft X-rays Using Poly-capillary with Precise Adjustment Mechanism and Its Application to Quick Chemical-state Analysis

Norie HIRAO¹, Yuji BABA^{®1}, Tetsuhiro SEKIGUCHI¹ and Iwao SHIMOYAMA¹

[®] E-mail: baba.yuji@jaea.go.jp

¹ Japan Atomic Energy Agency, 2-4, shirakatashirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

(Received June 17, 2013; Accepted August 21, 2013)

A method for quick and real-time observations of a solid surface at nanometer scale is described. The principle of the method is as follows. Soft X-rays from a synchrotron light source are irradiated on a solid surface, and the total photoelectrons are expanded and focused on a screen using electrostatic lenses. When the energy of X-rays is scanned and the brightness is plotted, we can obtain micro X-ray absorption (micro-XAFS) spectra in all regions of the image. The spacial resolution of the method was 40 nm. In order to more quickly observe a microscopic image and measure micro-XAFS spectra, the soft X-rays from the bending magnet were focused using a newly developed poly-capillary. As a result, we succeeded in observing a clear image at 10 ms for a bulk sample. We have also tried to shorten the measuring time of the micro-XAFS spectrum. For a Si-SiO₂ sample, it has been demonstrated that micro-XAFS spectra in all regions of an image can be obtained in the order of 10 sec. It is concluded that real-time observations of chemical-states at nanometer scale are possible by the present method.

Keywords: X-ray absorption spectrum; photoelectron emission microscopy; chemical-state analysis; poly-capillary; synchrotron radiation.