



JAEA-Technology

2006-058



JP0750017

## 放射光軟X線顕微XAFS 装置の立ち上げ

Outline of Micro-XAFS System Installed at the Synchrotron Soft X-ray Beamline

馬場 祐治 関口 哲弘 下山 巍 平尾 法恵

Yuji BABA, Tetsuhiro SEKIGUCHI, Iwao SHIMOYAMA and Norie HIRAO

量子ビーム応用研究部門  
放射光表面・薄膜創製研究グループ

Surface Chemistry Research Group  
Quantum Beam Science Directorate

January 2007

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Technology  
K8010017

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)  
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター\*では実費による複写頒布を行つ  
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4  
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

\* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,  
Japan Atomic Energy Agency  
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920

## 放射光軟 X 線顕微 XAFS 装置の立ち上げ

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット

馬場 祐治、関口 哲弘、下山 巍、平尾 法恵

(2006 年 11 月 12 日受理)

本報告書は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設(KEK-PF)の放射光ビームライン BL-27A に設置された軟 X 線顕微 X 線吸収微細構造(顕微 XAFS)測定装置の概要をまとめたものである。本装置は、固体表面のミクロンからナノメートルオーダーの局所領域における形状、凹凸、元素分布、化学結合状態分布のマッピングを行うことを目的として設置された。本報告書では、装置の概要、仕様、操作法について述べた後、紫外光源を用いた Si マイクロパターンの観察と分解能測定および放射光軟 X 線を用いた Si-SiO<sub>2</sub> マイクロパターンの測定結果を記す。

Outline of Micro-XAFS System Installed at the Synchrotron Soft X-ray Beamline

Yuji BABA , Tetsuhiro SEKIGUCHI, Iwao SHIMOYAMA and Norie HIRAO

Synchrotron Radiation Research Unit, Quantum Beam Science Directorate,  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received November 22, 2006)

The present report summarizes the outline and details of synchrotron soft X-ray micro-XAFS (X-ray absorption fine structure) system installed at the synchrotron beamline (BL-27A) of the Photon Factory (PF), High Energy Accelerator Research organization (KEK). The system was installed for the purpose of measuring morphology, element-selective and chemical-state-selective mappings of solid surfaces at micrometer or nanometer scale. In this report, the detailed outlines, specification, and operation manual are firstly described. Then the experimental data about the observations on Si micro-pattern and estimation of spacial resolution using ultraviolet light are presented. Preliminary experimental results for chemical-state-selective mapping of Si/SiO<sub>2</sub> micro-patterns using synchrotron radiation are also presented.

Keywords: Synchrotron Radiation, X-ray Photoemission Microscopy, X-ray Absorption Fine Structure, Nanotechnology, Micro-XAFS, Nano-XAFS

## 目次

1.はじめに	1
2.光電子顕微鏡について	2
3.顕微 XAFS 研究の現状と本装置の特徴	3
4.顕微 XAFS 装置の概要	3
5.顕微 XAFS 装置の仕様	4
5.1 装置の構成	4
5.2 分析チャンバー系	4
5.3 光電子顕微鏡	7
5.4 光電子顕微鏡用試料ステージ	7
5.5 試料導入系	8
5.6 データ取り込み系	8
5.7 紫外線光源	9
6.顕微 XAFS 装置の操作法	9
6.1 試料の搬入	9
6.2 UV 光による PEEM 像測定	10
6.3 放射光による顕微 XAFS 測定	11
6.4 CCD カメラコントロールソフトウェア	12
7.UV を使った Si マイクロパターンの観察と分解能測定	13
7.1 概要	13
7.2 Si マイクロパターン上の Pb クラスターを使用した分解能評価	13
7.3 PF における Si マイクロパターン断面による分解能評価	13
7.4 PF における Pb クラスターによる分解能評価	14
8.放射光を使った Si-SiO <sub>2</sub> マイクロパターンの chemical-state-selective mapping	14
8.1 概要	14
8.2 Si-SiO <sub>2</sub> マイクロパターン試料の作成	14
8.3 Hg ランプによる Si-SiO <sub>2</sub> マイクロパターンの PEEM 観察	15
8.4 放射光による Si-SiO <sub>2</sub> マイクロパターンの PEEM 観察	15
9.おわりに	16
謝辞	16
文献	17

## Contents

1. Introduction -----	1
2. Photoelectron emission microscope -----	2
3. Present status of research on micro-XAFS and characteristic of present system -----	3
4. Detailed outline of micro-XAFS system -----	3
5. Specifications of micro-XAFS system -----	4
5.1 System components -----	4
5.2 Analysis chamber -----	4
5.3 Photoelectron emission microscope -----	7
5.4 Manipulator system -----	7
5.5 Sample transfer chamber -----	8
5.6 Data processing system -----	8
5.7 UV light source -----	9
6. Operation manual of micro-XAFS system -----	9
6.1 Sample transfer -----	9
6.2 Observation on PEEM image using UV source -----	10
6.3 Observation on micro-XAFS using synchrotron X-rays -----	11
6.4 CCD control software -----	12
7. Measurements on Si micro-pattern and estimation of spacial resolution using ultraviolet -----	13
7.1 General description -----	13
7.2 Estimation of spacial resolution by spherical Pb clusters on Si micro-pattern -----	13
7.3 Estimation of spacial resolution by Si micro-pattern edges at the PF beamline -----	13
7.4 Estimation of spacial resolution by spherical Pb clusters on Si micro-pattern at the PF -----	14
8. Chemical-state-selective mapping of Si/SiO <sub>2</sub> micro-patterns using synchrotron radiation -----	14
8.1 General description -----	14
8.2 Preparation of Si/SiO <sub>2</sub> micro-pattern -----	14
8.3 Observation on PEEM images of Si/SiO <sub>2</sub> micro-pattern using ultraviolet light -----	15
8.4 Observation on PEEM images of Si/SiO <sub>2</sub> micro-pattern using synchrotron radiation -----	15
9. Conclusion -----	16
Acknowledgements -----	16
References -----	17

## List of Tables and Figures

## List of Tables

Table 1 マイクロビームをプローブとする表面分析手法

Table 2 PEEM チェンバー各部の注釈

## List of Figures

Fig. 1 XPS チェンバーと PEEM チェンバーの全体の概略図 (a)平面図 (b)側面図

Fig. 2 PEEM チェンバーの全体図と写真

Fig. 3 PEEM 除震台全体図と写真

Fig. 4 分析チャンバー系架台全体図と写真 (a) 除震台 (b) 調整架台 (c) オフセット架台

Fig. 5 PEEM 分析チャンバー全体図、側面図および各ポートの詳細

Fig. 6 PEEM 分析チャンバー平面図と写真。図中の(A)、(B)は写真方向を示す。

Fig. 7 防震ベローズ詳細図と写真

(a)断面図 (b)全体図 (c)側面図 (d)詳細

Fig. 8 ビーム形状確認用蛍光板部配置図と写真

Fig. 9 PEEM 光学系配置図と写真。図中の(A)、(B)は写真方向を示す。

Fig. 10 PEEM 光学系平面図と写真。図中の(A)、(B)は写真方向を示す。

Fig. 11 PEEM 光学系側面図と PEEM 本体の写真。図中の(A)、(B)は写真方向を示す。

Fig. 12 5 軸ステージの詳細図と写真

(a)試料ステージ側側面図 (b)全体図 (c)断面図 (d)側面図

Fig. 13 試料ホルダー部の写真

Fig. 14 試料導入チャンバーの詳細と写真。(a)断面図 (b)側面図 (c)全体図

Fig. 15 CCD 遮光ガイド

Fig. 16 UV を用いた Si マイクロパターンの PEEM 像および Pb クラスターによる空間分解能測定①

Fig. 17 UV を用いた Si マイクロパターンの PEEM 像および Pb クラスターによる空間分解能測定②

Fig. 18 PF における UV を用いた Si マイクロパターンの PEEM 像および Si マイクロパターン断面による空間分解能測定

Fig. 19 PF における UV を用いた Si マイクロパターンの PEEM 像および Pb クラスターによる空間分解能測定

- Fig. 20 Hg ランプ( $h\nu=4.8$  eV)により測定した Si-SiO<sub>2</sub> マイクロパターンの PEEM 像。FOV(視野)は 50 μm. (a):室温、(b)470°Cに加熱後
- Fig. 21 Si(001)および SiO<sub>2</sub> の Si K-吸収端における X 線吸収スペクトル。試料電流法による測定。
- Fig. 22 放射光により測定した Si-SiO<sub>2</sub> マイクロパターン像。FOV(視野)は 50 μm. (a)  $h\nu=1838$  eV、(b)  $h\nu=1847$  eV
- Fig. 23 Si K-吸収端領域の放射光により測定した Si-SiO<sub>2</sub> マイクロパターン像。FOV(視野)は 50 μm. 放射光のエネルギーを各図の下に示した。
- Fig. 24 左図: $h\nu=1847$  eV の放射光により測定した Si-SiO<sub>2</sub> マイクロパターン像。右図:(a)点および(b)点における輝度の放射光エネルギー依存性。

## List of Table

- Table 1 List of surface analysis methods using micro-probe.
- Table 2 Port allocations for PEEM chamber.

## List of Figures

- Fig. 1 Schematic illustrations of XPS chamber and PEEM chamber. (a) Top view. (b) Side view.
- Fig. 2 Schematics and photographs of PEEM analysis chamber.
- Fig. 3 Schematic and photograph of shock absorber.
- Fig. 4 Schematics and photographs of analysis chamber rack. (a) Shock absorber. (b) Rack for the height adjustment. (c) Off-set rack.
- Fig. 5 Schematic, side view, and port allocations of PEEM analysis chamber.
- Fig. 6 Top view and photographs of PEEM analysis chamber. (A) and (B) show the directions from which the photographs were taken.
- Fig. 7 Detailed figure and photographs of bellows to eliminate vibration from beamline. (a) Cross view (b) Arrangements of apparatus (c) Side view (d) Details
- Fig. 8 Arrangements and photograph of fluorescence screen to measure the beam profile.
- Fig. 9 Arrangements and photographs of PEEM optics. (A) and (B) show the directions from which the photographs were taken.
- Fig. 10 Arrangements and photographs of PEEM optics. (A) and (B) show the directions from which the photographs were taken.

- Fig. 11 Side view of PEEM optics and photographs of PEEM apparatus. (A) and (B) show the directions from which the photographs were taken.
- Fig. 12 Details and photographs five-axis manipulator.  
(a) Front view of sample stage. (b) Schematic. (c) Cross view. (d) Side view.
- Fig. 13 Photographs of sample holder
- Fig. 14 Photographs and details of sample transfer chamber. (a) Cross view. (b) Side view. (c) Schematic.
- Fig. 15 Shade guide for CCD camera.
- Fig. 16 PEEM image of Si micro-pattern and estimation of spacial resolution by spherical Pb cluster using ultraviolet light①
- Fig. 17 PEEM image of Si micro-pattern and estimation of spacial resolution by spherical Pb cluster using ultraviolet light②
- Fig. 18 PEEM image of Si micro-pattern and estimation of spacial resolution by Si micro-pattern edge using ultraviolet light. The measurements were conducted at the beamline of the Photon Factory.
- Fig. 19 PEEM image of Si micro-pattern and estimation of spacial resolution by spherical Pb cluster using ultraviolet light. The measurements were conducted at the beamline of the Photon Factory.
- Fig. 20 PEEM images of Si-SiO<sub>2</sub> micro-pattern using Hg lamp ( $h\nu=4.8$  eV). FOV (field of view) is 50  $\mu\text{m}$ . (a) Room temperature. (b) After heated at 470°C
- Fig. 21 Si K-edge X-ray absorption spectra for Si(001) and SiO<sub>2</sub>. Spectra were measured by plotting sample current as a function of photon energy (total electron yield mode).
- Fig. 22 PEEM images of Si-SiO<sub>2</sub> micro-pattern using synchrotron radiation. FOV is 50  $\mu\text{m}$ .  
(a)  $h\nu=1838$  eV, (b)  $h\nu=1847$  eV
- Fig. 23 PEEM images of Si-SiO<sub>2</sub> micro-pattern using synchrotron radiation around the Si K-edge. FOV is 50  $\mu\text{m}$ . Photon energy is shown under each image.
- Fig. 24 Left:PEEM image of Si-SiO<sub>2</sub> micro-pattern using 1847 eV photons. Right:Photon energy dependencies of brightness of the points (a) and (b), indicated in the left image.

This is a blank page.

## 1. はじめに

ナノテクノロジーの急速な発展に伴い、ナノチューブやナノホーン、半導体量子ドット、磁性ナノ構造など新しいナノ構造物質が数多く見出され、その応用が期待されている。また、次世代の ULSI 材料の開発においては、ナノメートルレベルの微細化が進んでいる。このようなナノ構造物質の新しい機能の発現機構を明らかにするためには、ミクロンからナノメートルオーダーの局所領域(メゾスコピック領域)の電子構造解析法の開発が急務となっている。また、近年進歩の著しい化学センサー、光触媒、バイオセンサー、バイオチップなどの表面・薄膜機能性材料の開発においても、表面の平均的な情報だけでなく、メゾスコピック領域の形状(凹凸、モルフォロジー)、元素分布、化学結合状態分布、磁気構造などの解析が重要であり、金属、半導体だけでなく、絶縁体(誘電体)表面や薄膜の局所分析手法の開発が必須となっている。

固体表面の局所分析手法は、これまでに数多く開発されている。これらは大きく分けると、探針を用いて物質の表面をなぞる走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)と、電子、X線、イオンビームなど量子ビームをマイクロビーム化して固体表面に照射し、発生する二次粒子を測定する顕微分光法に分けられる。前者は、走査型トンネル顕微鏡(STM)、原子間力顕微鏡(AFM)などがあり、その多くは既に原子レベルの空間分解能を持っている。しかしながら、SPM は主として表面の形状を測定するものであり、元素分布、化学結合状態分布に関する情報を得ることは難しい。一方、後者のマイクロビームをプローブとする手法は、原子レベルの分解能は得られないが、用いるビームの種類によって様々な情報が得られるため、メゾスコピック領域の分析に広く用いられている。マイクロビームをプローブとする手法の特徴を Table 1 にまとめた。これらの手法の多くは、表面の形状を観察するためのものであるが、EPMA や SAM は蛍光 X 線やオージェ電子のエネルギーを解析することにより、元素分布の測定が可能である。また、蛍光 X 線やオージェ電子のケミカルシフトを測定することにより、化学結合状態分布の測定も試みられているが、マイクロビームの電子線を照射すると表面損傷が大きいという問題がある。とくに有機分子、生体分子などの薄膜は放射線損傷が大きい。また電子線をプローブとするため、表面に電荷が蓄積するため絶縁体の分析は不可能である。

このような困難が比較的少なく、しかも元素分析と化学結合状態分析を同時に行うことができる有力な手法として光電子分光法(Photoelectron Spectroscopy, PES)がある。光電子分光法は X 線をプローブとする X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)と紫外線をプローブとする紫外線光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)にわかれるが、X 線も紫外線も集光が難しいため、1980 年代までは、光電子分光法を局所分析として用いる試みは少なかった。しかしながら、1990 年代以降、放射光の発展にともない、光電子分光法を顕微鏡的に用いる光電子顕微鏡(Photoelectron Emission Microscope, PEEM)が大いに発展した。

PEEM の概要については次章で述べるが、本報告書に記した装置は、放射光軟 X 線と PEEM を組み合わせることにより、金属、半導体だけでなく、有機分子や生体分子薄膜などの絶縁体表面のミクロンからナノメートル領域の元素分析、化学結合状態分析を同時に行うためのものである。

## 2. 光電子顕微鏡について

PEEM には大きく分けて 2 通りのタイプがある。ひとつは照射する光を集光して試料表面に照射するマイクロビームタイプ(スキャニングタイプ)であり、もうひとつは、光のほうは必ずしも集光しないで、表面の局所領域から放出される光電子を静電場で拡大するイメージングタイプである。前者はスキャニング光電子顕微鏡ともいえるタイプであり、光をゾーンプレートやミラーで集光して試料表面に照射し、光電子を通常の電子エネルギー分析器で検出する。X 線を用いた場合は、XPEEM とよばれることもあり、元素分布だけでなく、光電子のケミカルシフトを使った化学結合状態マッピングも可能である。しかしながら、XPEEM はエネルギー分析した後の光電子を測定するため検出効率が低く、強力な X 線を必要とする。第三世代放射光のアンジュレーター光を用いても測定に時間がかかるという難点がある。また、強力な X 線を集光させて照射するので、有機薄膜などの放射線に弱い物質の分析には不向きである。

一方イメージングタイプは、照射する光を必ずしも集光する必要がないこと、そのため試料に対する照射損傷が少ないと、電子エネルギー分析器を必ずしも必要としないので電子収束系が簡単で小型にできること、などの利点がある。特に放射光を光源に用いた場合、X 線のエネルギーを特定の元素の内殻吸収端に合わせることにより、元素ごとのマッピング測定が可能である。この場合、検出する電子のエネルギーを選別する必要がなく、全電子(ほとんどは運動エネルギーが 0 eV 近くの低エネルギー電子)を加速したのち収束することにより、高い効率で元素選別マッピングが可能である。さらに、化合物の内殻吸収端のエネルギーは、化学結合状態によって数 eV ほどシフトするので(化学シフト)、このエネルギー差を利用することにより、化学結合状態(原子価状態)に依存したマッピング測定ができることが期待される。このような内殻領域の放射光 X 線を用いて全電子を測定する PEEM は、光電子顕微鏡というよりは、むしろ X 線吸収端微細構造(XAFS)を顕微鏡的に使ったものといえるので、以下、顕微 XAFS と呼ぶこととする。顕微 XAFS は硬 X 線でも開発されているが、これは集光した放射光を用いたスキャニングタイプが多いので、PEEM により光電子を拡大する方式をここでは軟 X 線顕微 XAFS とよぶ。

### 3. 顕微 XAFS 研究の現状と本装置の特徴

PEEM を使った軟 X 線顕微 XAFS は、1990 年代後半から、主として真空紫外領域の放射光を用いて研究が始まった。H. Ade, S. Ulquhart らは、200 eV-900 eV の真空紫外放射光を用いた顕微 XAFS により、PMMA など数多くの有機ポリマーの測定を行い、最高で 20 nm の空間分解能を得ている[1]。W. Kuch, S. Suga, J. Kirschner らは円偏光放射光を用いて Ni/Fe/Co 多層膜の各元素について磁気円二色性の測定を行い、磁気構造の元素選択的マッピングを行なった[2]。T.Kinoshita らは、反強磁性物質の NiO 単結晶について、酸素の K 吸収端の顕微 XAFS 測定を行い、反強磁性磁区ドメイン観察に成功した[3]。これらの PEEM を使った顕微 XAFS の研究は、回折格子を用いた 1 keV 以下の真空紫外光を用いて行なわれたものである。

本装置は、InSb(111) 二結晶分光器( $2d=0.74806 \text{ nm}$ )を用いた軟 X 線ビームラインの PF BL-27A に設置した。従って本装置の特色は、軟 X 線(1.8 keV-5 keV)を用いて深い内殻軌道を励起して化学結合状態(原子価状態)に依存したマッピング測定を試みる点にある。Si, P, S, Cl など第三周期元素の K-吸収端の XAFS は L-吸収端に比べてエッジジャンプ(吸収端のエネルギーの前後における吸収係数の比)が非常に大きいため、吸収端の前後で明瞭なコントラストが観察できると期待される。また、1s 軌道は 2p 軌道と異なり spin-orbit splitting によるピークの分裂がない上、元素によっては化学シフトが 2p など外側の軌道の化学シフトより大きいため、化学結合状態(原子価状態)の選別が容易である。Si, S, P などの第三周期元素は、様々な原子価状態をとり、原子価状態の違いにより電気伝導、光物性などが異なり、これを用いた様々な機能性材料が開発されている。本装置の特徴はこれらの元素の化学結合状態(原子価状態)に依存したマッピングすなわち“chemical-state-selective mapping”を行うことにある。これらの元素を含む機能性薄膜などの局所分析に威力を發揮することが期待できる。また、軟 X 線領域の放射光を用いた深い内殻励起の場合、4d 遷移金属の  $2p \rightarrow 4d^*$ (\*は非占有軌道)、アクチノイド元素の  $3d \rightarrow 5f^*$  など双極子遷移に基づく他の共鳴励起の場合も大きなコントラストが得られると予想されるので、これらの元素の chemical-state-selective mapping にも応用することができる。

### 4. 顕微 XAFS 装置の概要

本装置は高エネ研 PF のビームライン BL-27A に設置した。XPS チェンバーと PEEM チェンバーの全体の概略図を Fig.1 に示す。本装置は既存の X 線光電子分光装置のビームライン下流側に設置した。PEEM チェンバーの全体図を Fig.2 に、各部の詳細を Table 2 に示す。真空チェンバーはゲートバルブを介して PEEM の分析チェンバーと試料導入チェンバーの 2 つから成り、試料の搬送が可能である。

PEEM チェンバーの除震台部全体図を Fig.3 に示す。PF の標準ビームラインの高さは 1200 mm であるが、BL-27A は集光ミラーを用いているため 1.6°の角度で跳ね上げになっており、このため、PEEM 測

定点の高さは 1785 mm となっている。従って分析点が 1200 mm になる除振台の下にオフセット架台を置き、全体で分析点が 1785 mm になるように設計した。オフセット架台を取り除いて移動することにより、真空紫外光や硬 X 線などの他のビームラインでも使用することが出来る。各部の仕様は以下の通りである。

## 5. 顕微 XAFS 装置の仕様

### 5.1. 装置の構成

本装置は次の各部から構成される。

- A) 分析チャンバー系
- B) 光電子顕微鏡
- C) 光電子顕微鏡(PEEM)用試料ステージ
- D) 試料導入系
- E) データ取り込み系
- F) 紫外線光源

### 5.2. 分析チャンバー系

#### 5.2.1. 除震台

##### 5.2.1.1 分析点の高さ

床面より 1785 mm

他のビームラインへ移動して使用する場合はオフセット架台をはずし、除振台部と調整架台部を使用する。この場合の分析点の高さは 1200 mm である。

##### 5.2.1.2. 装置設置場所の振動

装置の所定の分解能が得られる設置条件かどうかの確認のため、設置場所である PF BL-27A の振動レベルの調査を行った。

測定内容:床振動 振動加速度レベル

基準振動加速度:  $10^{-5} \text{m/s}^2$  ( $60\text{dB}=1\text{gal}=10^{-2}\text{m/s}^2$ )

使用機器: レーザー加速度センサー リオン社製 LS-50

センサー電源・アンプ リオン社製 LF-50

FFT 解析装置 リオン社製 SA-74

測定位置: 測定点 1: 設置箇所床

測定点 2: 接続先チェンバー上

測定結果: 速度  $10\mu\text{m}/\text{s}$  以下であり、床振動設置環境として除震台を使用すれば振動の影響を取り除くことが出来るため、装置性能に影響を及ぼすことが無いことが確認できた。  
BL-27B ハッチ扉の開閉に関しては以上の条件内ではない。

#### 5.2.1.3. 除震台部

床面からの振動を除去するためのものでチェンバーを搭載している部分である。図面を Fig. 4 (a) に示す。

材質: ステンレス製

構造: 空気バネ式除震台

圧搾空気:  $480 \sim 700\text{kPa}$  ( $4.8 \sim 7.0\text{kgf/cm}^2$ )

質量: 590kg

搭載質量: 150kg

外形寸法:  $800 \times 860 \times 935$  (ビームラインに垂直  $\times$  ビームラインに平行  $\times$  高さ) mm

#### 5.2.2. 調整架台部

ビームラインに対しチェンバー全体を上下左右に動かし微調整を行う部分である。図面を Fig. 4 (b) に示す。

材質: ステンレス製

構造: 調整用ブラケット・ベース板 2 層

調整範囲:  $\pm 30\text{mm}$  (水平 2 軸)

:  $\pm 50\text{mm}$  (垂直軸)

質量: 150kg

外形寸法:  $820 \times 930 \times 935$  (ビームラインに垂直  $\times$  ビームラインに平行  $\times$  高さ) mm

#### 5.2.3. オフセット架台

PF の標準ビームラインの高さである 1200 mm に対してビームラインの高さが床面より 1785mm であるため、その嵩上げ部分である。他のビームラインへ移動して使用する場合は、本架台をはずして使用する。振動を防ぐため、脚部分内にはコンクリートが内包されている。図面を Fig. 4 (c) に示す。

材質: ステンレス製

構造: 脚部  $250 \times 6\text{t}$ 、内コンクリート、他

質量: 750kg

外形寸法 820×840×74(ビームラインに垂直×ビームラインに平行×高さ) mm

#### 5.2.4 排気系

a) 排気: イオンポンプ(IP) 150L/s、チタンサブリメーションポンプ

b) 粗排気: 試料導入系からのターボ・ロータリーポンプにて行う。

c) ベーキング: チェンバーはリボンヒーターより行う。

イオンポンプはベーキング機構を組み込み済み。

最高温度は 150°C

d) 到達圧力:  $6.4 \times 10^{-8}$ Pa 以下

#### 5.2.5 分析チェンバー

a) 配置: ビームラインの光電子分光装置の後ろにタンデムで取り付ける。

b) 材質: ステンレス製

c) 形状: 円筒型Φ310×215mm 放射光ビームラインに対し 60 度で入射する。

d) ポート: 合計 17 個、寸法及び用途を Fig. 5 下部の Table に、全体図および側面図を Fig. 5 に、平面図を Fig. 6 に示す。

#### 5.2.6. 振動除去用ベローズ

ビームライン上流に設置された光電子分光装置からビームラインを介して伝わる振動を除去するため、光電子分光装置と PEEM 分析チェンバーの中間に設置されたベローズである。

a) 配置: ビームラインの光電子分光装置の後ろにタンデムで取り付ける。

ベローズの詳細図を Fig. 7 に示す。

b) 材質: ベロ一部: ステンレス

振動除去部: シリコンゴム

c) 機構: ベロー支柱シリコンゴムにてビームライン上流の振動を除去する。

#### 5.2.7. ビーム形状確認用蛍光板

a) 配置: ビームラインの光電子分光装置の後ろにタンデムで取り付ける。

配置図を Fig. 8 に示す。

b) 材質: クロスチェンバー: ステンレス

蛍光版: ステンレス

蛍光剤: ZnO

c) 機構: 直線導入の先端に蛍光版を取り付ける。

対面のビューから形状を確認する。

測定時はビームラインから引き抜く。

### 5.3. 光電子顕微鏡

PEEM 分析点等の光学系の配置を Fig.9 に、平面図を Fig. 10 に、側面図を Fig.11 に示す。

#### 5.3.1. 光電子顕微鏡オプティクス

a) 分解能:ビームライン接続時 130 nm 以下

ビームライン非接続時(125 mm 高さで使用) 35 nm 以下

b) レンズ印加方式:静電型

c) 検出器:マルチチャンネルプレート(1 枚)

d) 動作距離:2.3mm

e) 先端レンズ角:35°

f) 取り付けフランジ 114mmICF フランジ

#### 5.3.2. ディフレクター・ステイグメーター

a) ディフレクター:8 極子を 4 象限に分け、第 1 象限と第 3 象限にプラスの電位を第 2 象限と第 4 象限にマイナスの電位をかけ、水平、垂直方向の電位差によりイメージを調整する。

b) ステイグメーター:8 極子のうち隣り合わない極子のなかで  $\pi[\text{rad}]$  をとる 2 極子とその 2 極子から  $1/2\pi[\text{rad}]$  異なる 2 極子に微小( $\pm n$ )の電位差によりイメージを調整する。

#### 5.3.3. 光電子顕微鏡コントロール

a) 最大引き込み電圧: +15kV

b) 視野径(Field Of View): 500 $\mu\text{m}$  (Inspec)、100 $\mu\text{m}$ 、50 $\mu\text{m}$ 、25 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$

### 5.4. 光電子顕微鏡(PEEM)用試料ステージ

分析チャンバー内に搬送された試料を、PEEM 分析の最適位置に調整するための 5 軸可動試料ステージである。詳細図を Fig.12 に示す。

#### 5.4.1. 5 軸試料ステージ

a) 動作軸: 5 軸(X、Y、Z、チルト×2)

b) XY ストローク: $\pm 3\text{mm}$

c) Z 軸ストローク: 0~30mm

- d) チルト軸:チルト軸 $\pm 2^\circ$
- e) 加熱方式:背面電子衝突式
- f) 設計加熱温度(最大値):1300°C
- g) 試料電位耐圧:3kV

#### 5.4.2. 試料ホルダー

背面電子衝撃加熱フィラメント・測温機構(レニウム・タンクステンの板バネ)と一体型となっており、試料ステージのレールへのはめ込み式となっている。

試料ホルダーは  $\phi$  の大きさとなっており、背面電子衝撃加熱を行う場合  $\phi 7 \sim 14$  までの試料を測定することができる。また、背面電子衝撃加熱を行わない場合背面にカーボンテープ等で貼り付け  $\phi 14$  までの試料を測定することが可能である。詳細の写真を Fig.13 に示す。

#### 5.5. 試料導入系

##### 5.5.1. 試料導入チャンバー

- a) 配置:分析チャンバー軸より  $90^\circ$

配置図を Fig. 2 に示す。

- b) 材質:ステンレス製

- c) 形状:円筒型  $310 \times \Phi 125$  放射光ビームラインに対し  $60$  度で入射する。詳細図を Fig.14 に示す。

#### 5.5.2. 排気系

- a) 主排気:ターボ分子ポンプ
- b) 粗排気:ロータリーポンプ
- c) バルブ:手動

#### 5.6. データ取り込み系

##### 5.6.1. CCD カメラ

- a) CCD カメラ
- b) CCD カメラフード

CCD カメラレンズと PEEMImage intensifier ICF70 フランジを接続し、遮光をする。詳細図を Fig.15 に示す

材質:ステンレス製

構造:遮光のため黒クロムメッキ光沢なし

使用レンズの WD 値が 72-90mm のためスライド式で遮光を持たせる。

c) CCD カメラコントローラー

コントロールソフトは MaxImDLV4 でデータ取り込みソフトとかねる。

詳細は 6 章の操作法にて説明する。

#### 5.6.2. データ取り込み PC

各自の PC によりデータを取り込む。

プログラムは MaxIm DL V4 で

CCD カメラのコントローラーと兼ねる。

詳細は 6 章の操作法にて説明する。

### 5.7. 紫外線光源

#### 5.7.1. 紫外線ランプ

a) ランプ種類: 超高圧水銀ランプ

b) ランプタイプ: HBO100

c) 電力: 100W

#### 5.7.2. ランプハウジング

ランプ背面から見て上のつまみ・左側のつまみ・中心のつまみは反射板の垂直方向あり・反射板の水平方向あり・反射板の前後の動作に対応する。玉の交換時以外は動かさない。

玉の垂直方向動作はランプ背面から見て左面の赤いつまみで動かす。

はランプ背面から見て左面の灰色つまみで動かす。

ランプのフォーカスは像を見ながらランプハウジング自身を動かす。

## 6. 顕微 XAFS 装置の操作法

### 6.1. 試料の搬入

①試料を試料ホルダーにセットし、試料導入チェンバーへの搬入用レールに取り付ける。

②分析チェンバー・試料導入チェンバー間のバルブ (VA20※Fig.1(b)参照) を閉の状態になっていることを確認する。

③試料導入チェンバーを液体窒素を使用し、リークする。

- ④試料導入チャンバーの CF114 ビューポートを開け、搬入用レールを使い試料導入チャンバーの試料導入機構先端部に取り付ける。
- ⑤試料導入チャンバーの CF114 ビューポートを閉じる。
- ⑥試料導入チャンバーのターボポンプ・ロータリーポンプを作動する。
- ⑦分析チャンバー・試料導入チャンバーの真空度し、真空度が搬入条件になるまで待つ。
- ⑧分析チャンバー・試料導入チャンバー間のバルブ (VA20※Fig.1(b)参照) を開の状態にする。
- ⑨試料導入機構ロッドを使用し、試料ホルダーを分析チャンバーのステージ先端部のレールに試料ホルダー側面を嵌め込む。
- ⑩試料導入機構ロッドを 90°C 回転し、試料導入機構先端部を試料ホルダーから外す。
- ⑪分析チャンバー・試料導入チャンバー間のバルブ (VA20※Fig.1(b)参照) を閉の状態にする。

## 6.2. UV 光による PEEM 像測定

- ①除震台の確認(センサーに乗っているか、台に加重を加えると沈み外すと元の状態に戻るか、圧搾空気は流れているか 0.5MPa が保持されているか)を行う。
- ②分析チャンバー・試料導入チャンバーの真空度、イオンポンプの作動の確認を行う。
- ③振動源であるターボポンプ・ロータリーポンプの停止の確認を行う。
- ④水銀ランプ電源をオンにする。ランプハウジングの測定位置条件は固定しているので通常は動かない。  
※動かす際は CCD カメラで測定をしながら中央部に可視光の円形のスポットが出る条件まで持っていく。  
※ランプの球が熱くなっている状態では 3 分くらい待たないと点灯しない。  
※ランプの球を交換する際以外はハウジングは動かさない。ハウジング調節の説明は 5 章参照に示す。  
※リーク・ベーキング後に初めてランプ点灯を行うときは長時間つけて出ガスを行う。
- ⑤HV・MCP・SCREEN の値が 0 になっていることを確認して Field of View を 100 μm に選択し光電子顕微鏡コントロール・ディフレクター・スティグメーターコントロールの電源をすべてをオンにする。  
※Focus に関しては前回の測定条件が入っていることがあるので、その場合そのままの条件を用いる。  
※Inspec での引き出し電圧は最大値 1kV、100μm～5μm での引き出し電圧最大値は 15kV と異なる。  
内部の放電を防ぐため Inspec を 100μm に変更する際は、HV を一旦 0kV まで下げる。
- ⑥operate ボタンを押し、on の状態にする。  
自動的に screen 値が 0.24kV まで上がる。  
MCP 値は 0kV のままである。
- ⑦Extractor の HV をゆっくり上げる。

※0~10のポテンショメーターにより0~15kVまでの電圧がかかる。

※数値を上げていくとFocus値が2~3kV位に自動的に上がる。

※リーク・ベーキング後は放電を防ぐため1日かけてゆっくりHVを上げる。

⑧screen HVを4kVまで上げる。(screen-MCPout間のHVが5kV以上になると放電する危険がある。)

⑨MCP HVを0.6kVまで上げる。

⑩MCPとscreenのHVを調整する。

※MCPは1kVまで(0.6~0.7で使うのがベスト)

※screenは最終的に4.5kVまで上げても良い。

⑪ランプの位置調整

⑫試料角度調整

⑬FocusとZ軸の調整

⑭非点収差と試料チルトの調整

⑮CCDの調整→4.4CCDカメラコントロールソフトウェアへ

測定終了後は

①MCPを0kVの状態まで下げる。

②screenを0kVの状態まで下げる。

③HVを0kVの状態まで下げる。

④stand byを2回押す。

※1回押すと点滅状態

### 6.3. 放射光による顕微 XAFS 測定

初期動作はUV光を使用し測定した状態と同じ動作を行う。

①ビームライン上流のビーム導入系チェンバー・XPS分析チェンバー各位の真空度を確認する。

②ビーム導入系チェンバー・XPS分析チェンバー間のバルブ(VA13※Fig.1(b)参照)を開の状態にする。

③XPS分析チェンバー・顕微XAFS分析チェンバー間の蛍光版を引き抜く。

④XPS分析チェンバー・顕微XAFS分析チェンバー間のバルブ(VA18※Fig.1(b)参照)を開の状態にする。

#### 6.4. CCD カメラコントロールソフトウェア

- ①各自のパソコン上の MaxIm DL のアイコンをクリックしプログラムを立ち上げる。
  - ②Toggle CCD control のアイコンをクリックし、MaxIm CCD のダイアログを開く。
  - ③Toggle Screen Stretch window のアイコンをクリックし、Screen Stretch のダイアログを開く。
  - ④Screen Stretch のダイアログ内の出力チャンネルの設定を Moon または Medium に設定する。
  - ⑤MaxIm CCD のダイアログ内の set up のタグを選択し、Connect ボタンをクリックしカメラとの通信をスタートする。
  - ⑥MaxIm CCD のダイアログ内の set up のタグ内の Cooler on ボタンをクリックし CCD カメラの冷却をスタートする。
  - ⑦MaxIm CCD のダイアログ内の set up のタグ内の Mein CCD Camera 内の Box に現状が出てくる。Cooler ボタンをクリックすると冷却温度設定ウインドウが表示され-20°C になっていることを確認する。
  - ⑧MaxIm CCD のダイアログ内の Focus のタグで露光時間をセットする。
  - ⑨MaxIm CCD のダイアログ内の Focus のタグの Comtinuous のチェックを入れておくと連続撮像する。
  - ⑩MaxIm CCD のダイアログ内の Focus のタグの Start Focus で撮像を開始する。
  - ⑪MaxIm CCD のダイアログ内の Focus のタグの subframe または撮像画面のマウスドラッグで領域を設定できる。(領域を狭めることで読み込み速度を上げることが出来る) キャンセルは reset ボタンを押す。
  - ⑫MaxIm CCD のダイアログ内の Focus のタグの Dark のチェックを入れておくと貯め込み時間分シャッターを閉じて Dark 測定する。
  - ⑬MaxIm CCD のダイアログ内の Expose のタグの Type 選択は通常 Light を選択する。(Dark には Bias ノイズも含まれている。)
  - ⑭MaxIm CCD のダイアログ内の Expose のタグの time 選択は Focus で決めた露光時間を入力する。
  - ⑮MaxIm CCD のダイアログ内の Expose のタグの Dark の差し引きは同ダイアログ内の Setting タグ内の Auto Calibration の Simple Auto-dark にチェックを入れる。このとき Expose のタグの type は選択できない。同ダイアログ内の Setting タグ内で Binning の設定が出来る。
  - ⑯MaxIm CCD のダイアログ内の Expose のタグの New buffer をチェックすると撮像語の画像をウインドウで残すことが出来る。
- 以上のように Focus のタグで調整を行い、Expose と Setting タグで測定を行う。

## 7. UV を使った Si マイクロパターンの観察と分解能測定

### 7.1 概要

UV 光源として超高压水銀ランプを用い、Si マイクロパターンの像観察と空間分解の測定を行った。紫外線のエネルギーは 4.8 eV で一定である。したがって、元素分布や化学結合状態分布の測定はできないが、多くの物質の仕事関数は 4.8 eV 前後にあるので、表面の元素分布や凹凸の微妙な変化により光電子放出率が大きく変わるために像の観察が可能である。

試料としては、シリコン基板表面のモルフォロジー(凹凸)のグリッドが異なる 4 種類のマイクロパターン標準試料(Elmitec 社製)を用いた。Fig.16 および 17 に測定した像を示す。空間分解能の測定は、グリッド断面、即ち凹凸の界面(Fig.16 の明るい部分と暗い部分の境目)の輝度をプロットすることで評価することも可能であるが、この部分では紫外線の入射角が変わるために輝度が変化し、実像とイメージング像とが異なる可能性がある。そこで、より正確な方法として標準試料上に鉛を少量蒸着し、背面電子衝撃加熱により、球状に固まった Pb クラスター(Fig.16 の測定ポイント B)を作成し、空間分解能の測定も併せて行った。Pb クラスターを使用する利点は、1) Pb と Si の光電子放出率が大きく異なるため、測定時におけるコントラストの調整が容易なためである。2) 球状試料は非点収差の調整が容易であるためである。なお分解能はエッジプロファイルの 16 % - 84 % で定義せるものとする。各測定共に視野(field of view, FOV)は 5 μm である。

### 7.2 Si マイクロパターン上の Pb クラスターを使用した分解能評価

測定は ULVAC 社の実験室において、オフセット架台をはずした条件、即ち高さ 1200±50mm の除震台上で行った。測定時の真空度は、 $6.4 \times 10^{-8}$ Pa 以下である。CCD カメラは浜松ホトニクスの室温用を使用した。試料導入後、背面電子衝撃加熱(EB)により Pb クラスターを球状にした後、Hg ランプ( $h\nu=4.8\text{eV}$ )によりイメージングを行った。PEEM イメージを観察し球状に固まった Pb クラスターのコントラストエッジを使用した。以上の条件で PEEM イメージ観察と分解能測定(エッジプロファイル)を 2 回行った。結果を Fig.16 と Fig.17 に示す。分解能はそれぞれ 29nm および 28nm であり、いずれも仕様の 35nm 以下あることを確認した。

### 7.3 PF における Si マイクロパターン断面による分解能評価

次に、装置を PF に搬入した後、高さ 1785±50mm のビームラインに接続し、空間分解能の測定を行った。十分な比重を持ったオフセット架台の上に除震台をセットアップし、ビームライン上流の振動を除去するため、ビームラインと PEEM チェンバーの間にシリコンゲルを張った防震ベローズを使用した。測定時

の真空度は  $3.8 \times 10^{-8}$  Pa 以下である。光源は Hg ランプ ( $h\nu=4.8\text{eV}$ ) を用いた。CCD カメラは浜松ホトニクス製(7.2 と同様の室温用)を使用した。

PEEM イメージの測定結果と分解能データ(エッジプロファイル)を Fig.18 に示す。シリコンの凹凸の界面(Fig.18 の明るい部分と暗い部分の境目)の輝度のプロット(下図)から空間分解能を評価すると 32 nm であった。これはオフセット架台を用いて 1785mm の高さにしても、1200mm における仕様の 35nm 以下を満足することを示している。

#### 7.4 PF における Pb クラスターによる分解能評価

測定条件は、7.3 と同様である。また、真空条件も 7.3 と同様である。浜松ホトニクス製 CCD カメラは 7.2、7.3 と同様の室温用を使用した。試料導入後、7.2 と同様に背面電子衝撃加熱(EB)により Pb クラスターを球状にした後、Hg ランプ ( $h\nu=4.8\text{eV}$ ) によりイメージングを行った。球状に固まった Pb クラスター(測定ポイント B)の PEEM イメージと分解能データ(エッジプロファイル)を Fig.19 に示す。下図から求めた分解能は 39nm であった。この値は 7.2 の結果に比べてやや大きくなっているが、これは、オフセット架台により 1785mm までかさ上げしたことと、装置設置場所の床振動などが原因と考えられる。しかし、39nm の空間分解能が得られたことで、今後ナノメートオーダーのマッピングが可能である見通しを得た。

### 8. 放射光を使った Si-SiO<sub>2</sub>マイクロパターンの chemical-state-selective mapping

#### 8.1. 概要

放射光を使った予備実験として、Si-SiO<sub>2</sub>マイクロパターンを作成し、Si K-吸収端のケミカルシフトを利用した chemical-state-selective mapping に関する検討を行った。1 章で述べたとおり、表面のモルフォロジー(凹凸)や元素分布の mapping 測定を行う手法は数多くあるので、本装置の有用性を確認するためには、“表面が平坦で”、かつ“化学結合状態だけが変化する”表面を観察する必要がある。そこで、そのような条件を満たす標準物質として、以下に述べる手順により Si-SiO<sub>2</sub>マイクロパターンを作成した。

#### 8.2. Si-SiO<sub>2</sub>マイクロパターン試料の作成

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 社製 THIN BAR グリッド 2000 メッシュ)を貼り付け、真空中で 5 keV O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを垂直方向から照射した。このグリッドは、グリッド間隔 7.5 μm、バーの幅 5 μm、ピッチ 12.5 μm である。酸素イオンの照射量は  $2.6 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>2</sup> である。過去の研究において、シリコン表面に keV 領域の酸素イオンを照射した場合、表面の化学結合状態は Si と SiO<sub>2</sub>(Si<sup>4+</sup>)

の 2 つのドメインに分かれることがわかっている[4]。酸素イオン照射後、試料を大気中に取り出し、グリッドを取り去り、PEEM 分析チャンバーに搬入した後、Hg ランプ ( $h\nu=4.8\text{eV}$ ) および放射光により像観察を行った。

### 8.3. Hg ランプによる Si-SiO<sub>2</sub> マイクロパターンの PEEM 観察

Fig.20 に Hg ランプにより測定した Si-SiO<sub>2</sub> マイクロパターンの PEEM 像を示す。明るい部分が光電子放出量の多い領域である。室温で測定した像 (Fig. 20 (a)) は Si と SiO<sub>2</sub> の界面が明るくリング状に観察された。これを 470°C に加熱すると、Fig. 20 (b) のように変化した。グリッドの形状から明るい部分が Si、暗い部分が SiO<sub>2</sub> と推測される。

一般に Hg ランプによる二次電子放出は、表面の仕事関数を反映したものと考えられる。表面に凹凸がある場合は、モルフォロジーによる仕事関数に依存した像が得られるが、この試料の表面は平坦と考えられるので、Fig. 18 の明暗は Si と SiO<sub>2</sub> の仕事関数の違いによるものと思われる。ただし Si の仕事関数は結晶構造により異なるが、およそ 4.8 eV であり Hg ランプのエネルギーとほとんど同じである。また SiO<sub>2</sub> の仕事関数も結晶構造や厚みなどにより変化するため[5]、Fig. 20 のみから Si と SiO<sub>2</sub> を同定することはできない。そこで次に放射光による像観察を行った。

### 8.4. 放射光による Si-SiO<sub>2</sub> マイクロパターンの PEEM 観察

まず基本的なデータとして、Si と SiO<sub>2</sub> の Si K-吸収端の XAFS スペクトルを Fig.21 に示す。吸収スペクトルの測定は、放射光のエネルギーを掃引しながらプラスの試料電流を測定することにより行った。したがって Fig. 21 のスペクトルは表面から放出される全電子の強度、すなわち PEEM 像の輝度に比例すると考えられる。Si のスペクトルにおけるピーク A および SiO<sub>2</sub> のスペクトルにおけるピーク B は Si 1s 軌道からそれぞれ Si-Si 結合、Si-O 結合の  $\sigma^*$  軌道への共鳴吸収によるものである。A と B のエネルギー差(ケミカルシフト)は約 7 eV である。

Fig.22(a), 22(b) にそれぞれ  $h\nu=1838.0\text{ eV}$ (ピーク A より 2 eV 低いエネルギー) および  $h\nu=1847\text{ eV}$ (ピーク B) における PEEM 像を示す。視野(field of view, FOV) は 50 μm である。(a) と (b) ではコントラストが反転している。Fig.21 の XAFS スペクトルを参照すると、Fig.22 (a) の明るい部分は Si、Fig.22 (b) の明るい部分は SiO<sub>2</sub> であることが容易にわかる。

Fig.23 に 1835 eV から 1865 eV まで放射光のエネルギーを変化させたときの PEEM 像の変化を示す。測定は同じ条件で行っているので、各測定点における輝度が二次電子放出量すなわち X 線吸収量に比例する。これらの図の中では SiO<sub>2</sub> の Si →  $\sigma^*$  吸収ピークである 1847 eVにおいて、丸い部分が最も明るくなってしまっており、このことからもこの部分が SiO<sub>2</sub> であることが確認できる。

Fig.23 の各点(ピクセル)における輝度を放射光のエネルギーに対してプロットしていけば、それが即ちその点における顕微 XAFS スペクトルになる。一例として、得られた像の各点における輝度をプロットした結果を Fig.24 に示す。左の図は 1847 eV で測定した像であるが、図に示した点(a)および点(b)における輝度をプロットした結果を右図に示す。(b)点のプロットは Si(001) の XAFS スペクトル (Fig.21) にほぼ等しい。(a)点のプロットは Si(001) と SiO<sub>2</sub> の重ね合わせたものになっている。これは全電子の放出される深度が大きいため、表面の SiO<sub>2</sub> 層だけでなく、基板の Si から放出される電子も検出されるためと考えられる。

以上のように、放射光のエネルギーを掃引することにより、平坦な試料であっても、化学結合状態に依存したイメージの測定が可能であることがわかった。

#### 9. おわりに

以上、放射光軟 X 線ビームライン設置された軟 X 線顕微 XAFS 測定装置の概要、仕様、操作法について記した。本装置による予備実験結果として、Si-SiO<sub>2</sub> マイクロパターンの測定結果についても記した。Si と SiO<sub>2</sub> の Si K-吸収端のケミカルシフトを利用することにより、Si-SiO<sub>2</sub> の化学結合状態のみに依存したマッピング測定を行うことが可能であることがわかった。現段階の測定はミクロンオーダーであるが、今後の課題としては、1) ナノメートル領域までの分解能向上、2) 微小領域における XAFS スペクトル測定のためのソフトウェアの整備などがある。これらと平行して、本装置を各種の表面・薄膜材料の分析に応用していきたい。主な応用分野は以下の通りである。

- 1) 固体表面に蒸着した SiC、S,P-系有機分子・生体分子薄膜の分析
- 2) 光触媒用遷移金属酸化物 (MoO<sub>3</sub> etc.) 表面の粒界の化学結合状態分析
- 3) シリサイド半導体、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 生成および加熱に伴う粒状化過程の解析 (中性子科学研究所共同)
- 4) 金属・鉄鋼材料表面の極薄かつ不均一な酸化物層や微粒子の局所状態分析 (JFE スチール株式会社と共同)

#### 謝辞

本報告書に記載された軟 X 線顕微 XAFS 装置は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設の放射光ビームラインに設置されたものである。装置の設置にあたってお世話をなった同研究施設の小林克己助教授および同研究所スタッフの方々に感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Ade and S. Urquhart, Chemical Applications of Synchrotron Radiation Part 1, ed. by Tsun-Kong Sham, World Scientific (2001) p.285.
- [2] W. Kuch, J. Gilles, F. Offi, S.S. Kang, S. Imada, S. Suga and J. Kirschner, Surf. Sci. 480, 153 (2001).
- [3] T. Kinoshita, T. Wakita, H. Sun, T. Tohyama, A. Harasawa, H. Kiwata, F. Ulrich Hillebrecht, K. Ono, T. Matsushima, M. Oshima, N. Ueno and T. Okuda, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2932 (2004).
- [4] Y. Baba, H. Yamamoto and T.A. Sasaki, Phys. Rev. B 48, 10972 (1993).
- [5] C. Raisin, E. Vieujot-Testemale, A. Ben Brahim, J. M. Palau and L. Lassabatere, Solid-State Electronics, 27, 413 (1984).

Table 1 マイクロビームをプローブとする表面分析手法

名称	英語名	略称	プローブ粒子	検出粒子	特徴、得られる情報	空間分解能
電子線プローブマイクロアナライザー	Electron Probe Micro-analyzer	EPM A	電子線	X線	元素分布、(化学結合状態分布)	~100 nm
走査型電子顕微鏡	Scanning Electron Microscope	SEM	電子線	電子	モルフォロジー	数nm
透過型電子顕微鏡	Transmission Electron Microscope	TEM	電子	電子	形状、元素分布(EDX)、化学結合状態分布(EELS)	1 nm (薄膜)
X線顕微鏡	X-ray Microscope		X線	X線	空気中、生物試料(開発中)	~0.1 μm
二次イオン質量分析法	Secondary Ion Mass Spectrometry	SIMS	イオンビーム	イオン	元素分布、同位体分布	数百 nm
走査型オージェ電子分光法	Scanning Auger Microscopy	SAM	電子線	オージェ電子	元素分布、(化学結合状態分布)	数十nm
低速電子顕微鏡	Low Energy Electron Microscopy	LEE M	電子線	散乱電子	形状、結晶構造	数nm

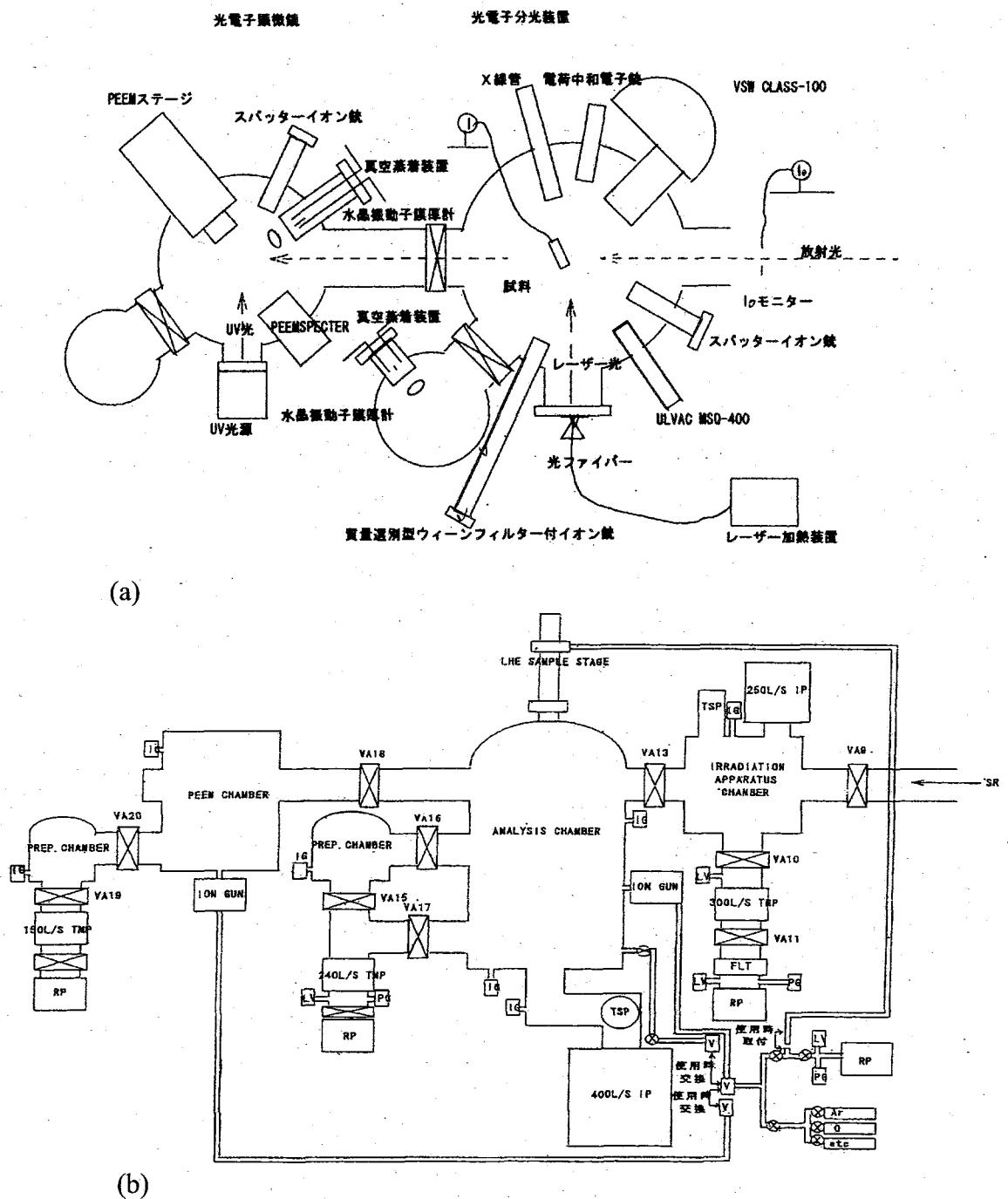


Fig.1 XPSチャンバーとPEEMチャンバーの全体の概略図

(a):平面図 (b):側面図

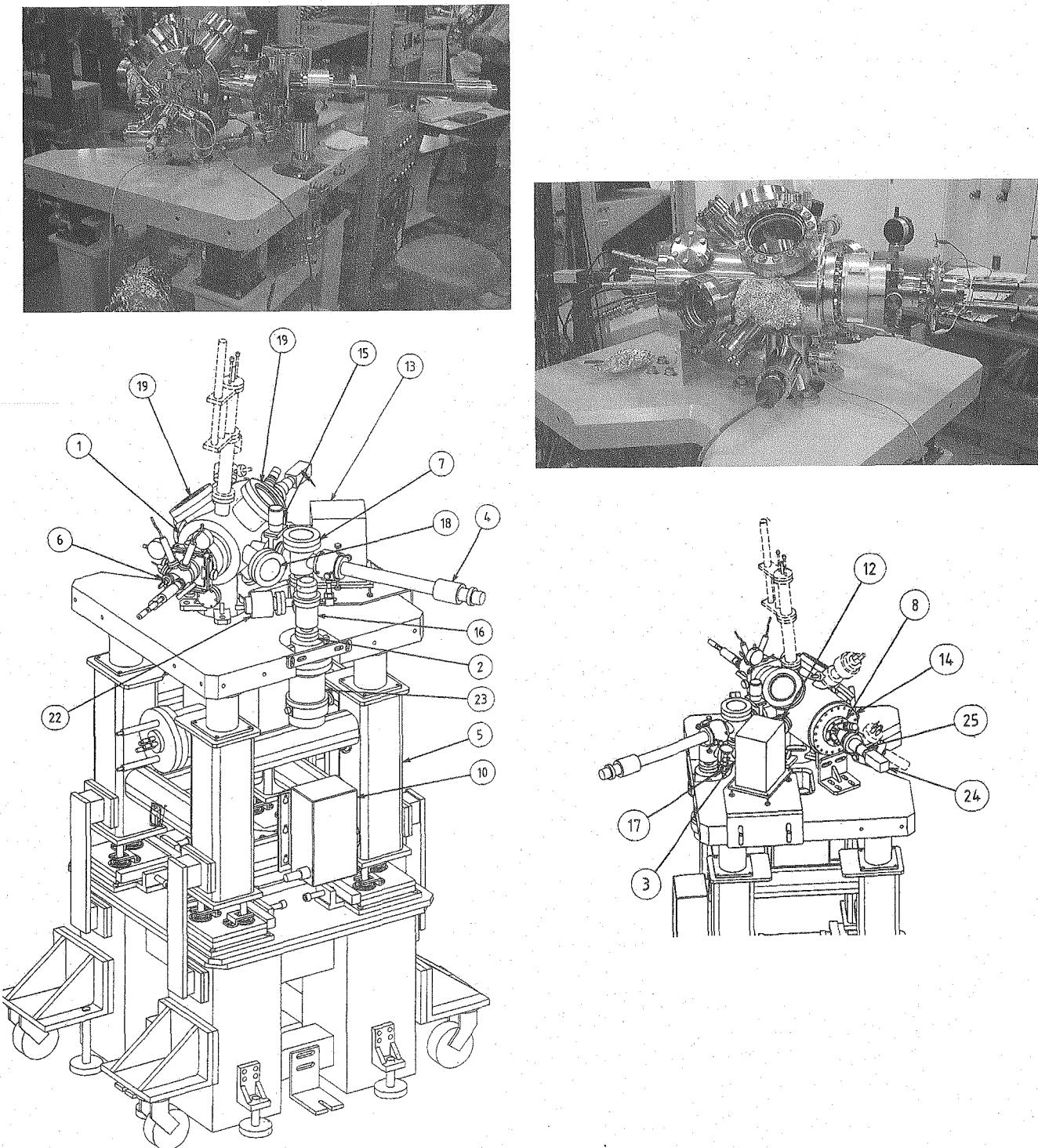


Fig.2 PEEM チェンバーの全体図と写真

Table 2 PEEM チェンバー各部の注釈

ITEM	DESCRIPTION	DWG/MODEL No.	MATERIAL	SUPPLIER
1	分析チャンバー	M040071-011-01A	SUS304	
2	ターボ短管	M040071-020	SUS304	
3	エルボ配管	M040071-020	SUS304	
4	試料導入機構	M040071-045	SUS304	
5	架台類	M040071-026	SS	
6	ステージ	M040071-030A	SUS304	
7	試料導入チャンバー	M040071-040	SUS304	
8	PEEMSPECTOR			Elmitec
9	TSP		SUS304	Gamma
10	リモートTSP-NEG			Gamma
11	イオンポンプ	Titan150Tall		Gamma
12	ビューアングルポート	VP-150QZ	石英ガラス	MDC
13	紫外線光源			Oriel
14	相フランジ	UFC203/114	SUS304	ULVAC
15	ゲートバルブ	01032-CE01	SUS304	VAT
16	アングルバルブCF070	28332-GE 01	SUS304	VAT
17	ベローズシールバルブ	SS-4BG-VD		Swagelok
18	蛍光塗料付のぞき窓	CF114		
19	ビューアングルポート	CF152		
22	CCゲージ	IKR		PFEIFFER
23	ターボ分子ポンプ	PT150		三菱
24	CCDカメラ	AltaU260		Apogee
25	カメラサポート			

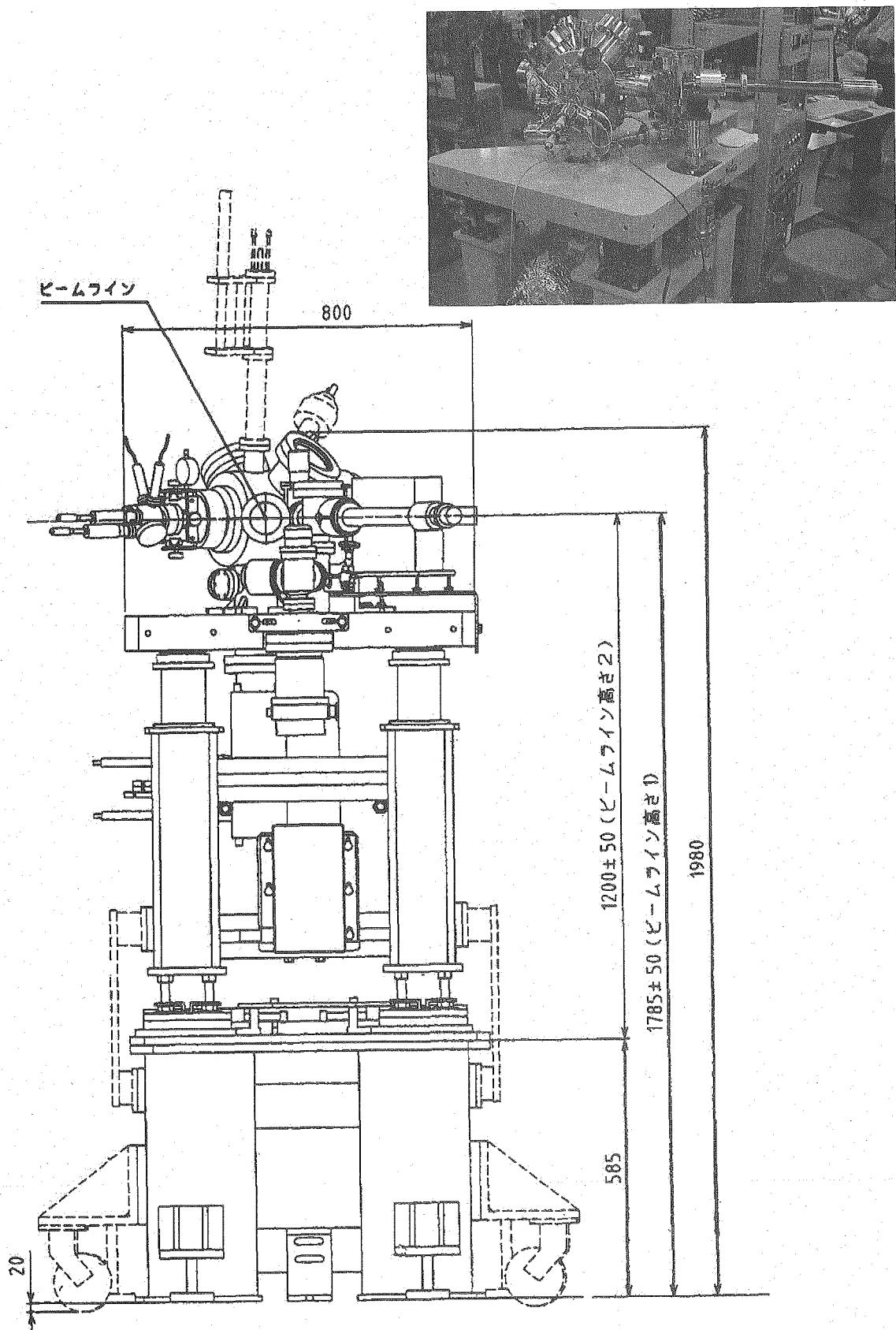


Fig.3 PEEM 除震台全体図と写真

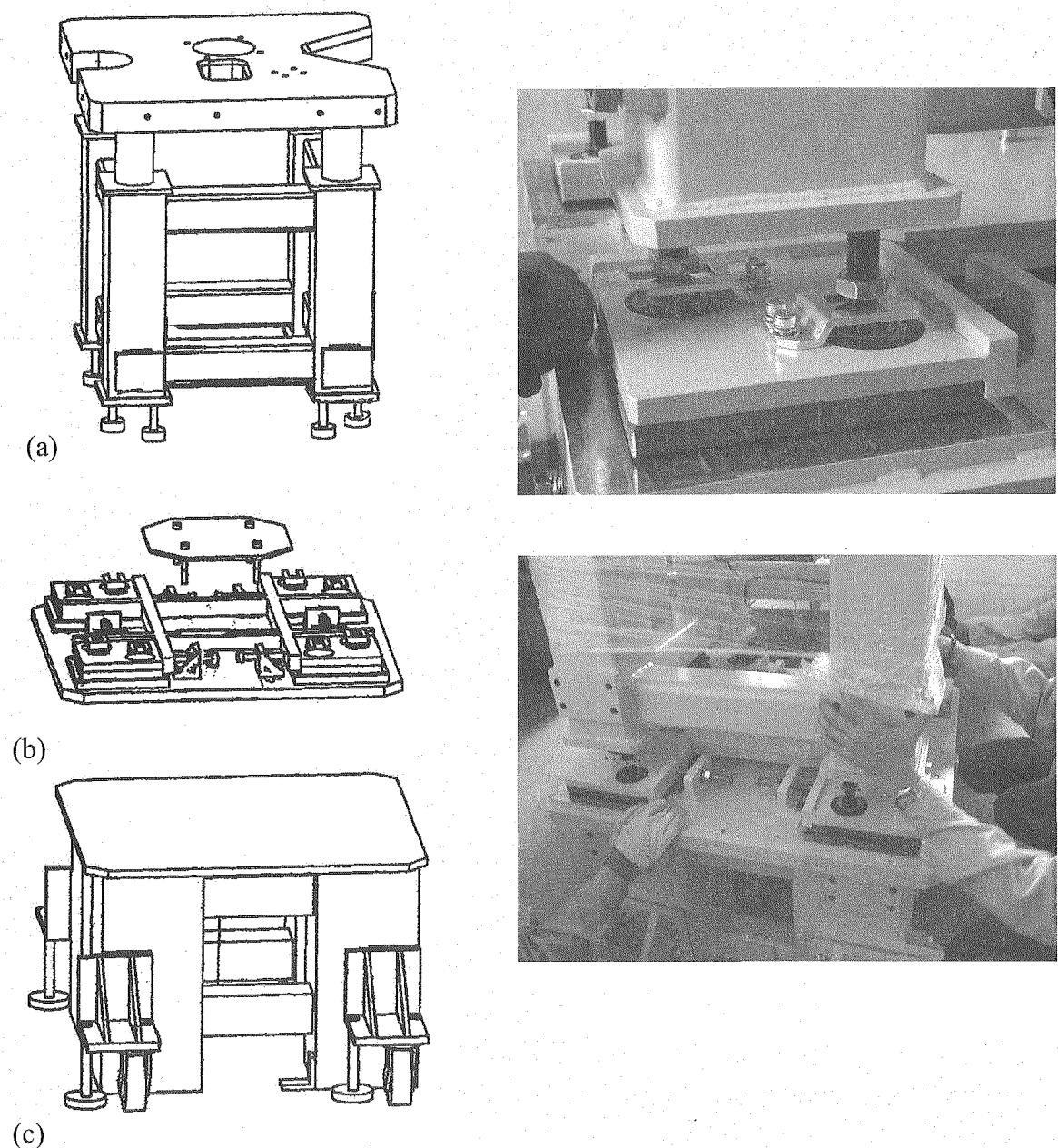
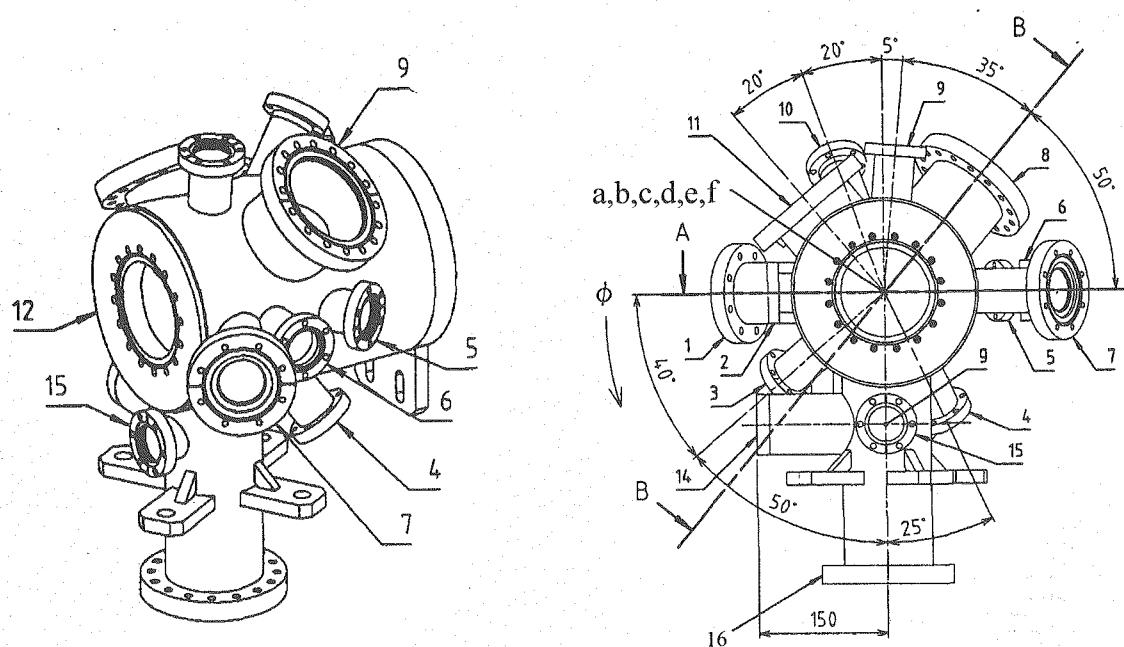


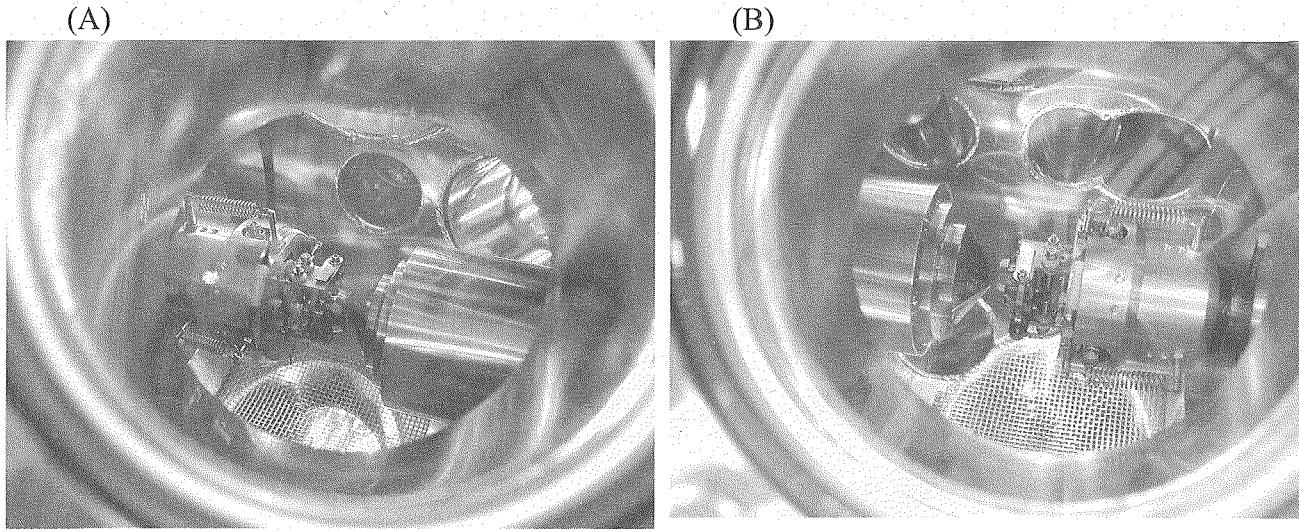
Fig.4 分析チャンバー系架台全体図と写真

(a) 除震台 (b) 調整架台 (c) オフセット架台



No.	規格	基準点	パイプ	ポート長さ	位値 ( $\phi$ )	極角 ( $\alpha$ )	説明
1	CF114	a	$\Phi 50.8 \times 1.5t$	200	0.9	60	放射光入口
2	CF70	b	$\Phi 45 \times 1.5t$	135	0	90	のぞき窓
3	CF70	c	$\Phi 45 \times 1.5t$	180	40	60	蒸着
4	CF70	c	$\Phi 45 \times 1.5t$	180	90	60	蒸着
5	CF70	c	$\Phi 45 \times 1.5t$	180	125	60	蒸着
6	CF70	a	$\Phi 45 \times 1.5t$	160	180	60	UV光源
7	CF70	a	$\Phi 45 \times 1.5t$	170	180	90	試料導入チャンバー
8	CF114	a	$\Phi 50.8 \times 1.5t$	160	180.9	120	放射光出口
9	CF152	d	$\Phi 101.6 \times 2.0t$	160	-125	65	のぞき窓
10	CF152	e	$\Phi 101.6 \times 2.0t$	150	-55	90	のぞき窓
11	CF152準拠	a	-	-	-	180	PEEM-STAGE
12	CF203準拠	a	$\Phi 216.3 \times 12.7t$	-	-	0	PEEM
14	CF70	f	$\Phi 45 \times 1.5t$	80	-	-90	予備
15	CF70	f	$\Phi 45 \times 1.5t$	80	-	180	予備
16	CF152	a	$\Phi 101.6 \times 2.0t$	335	-	-	イオンポンプ

Fig.5 PEEM 分析チャンバー全体図、側面図および各ポートの詳細



試料交換位置

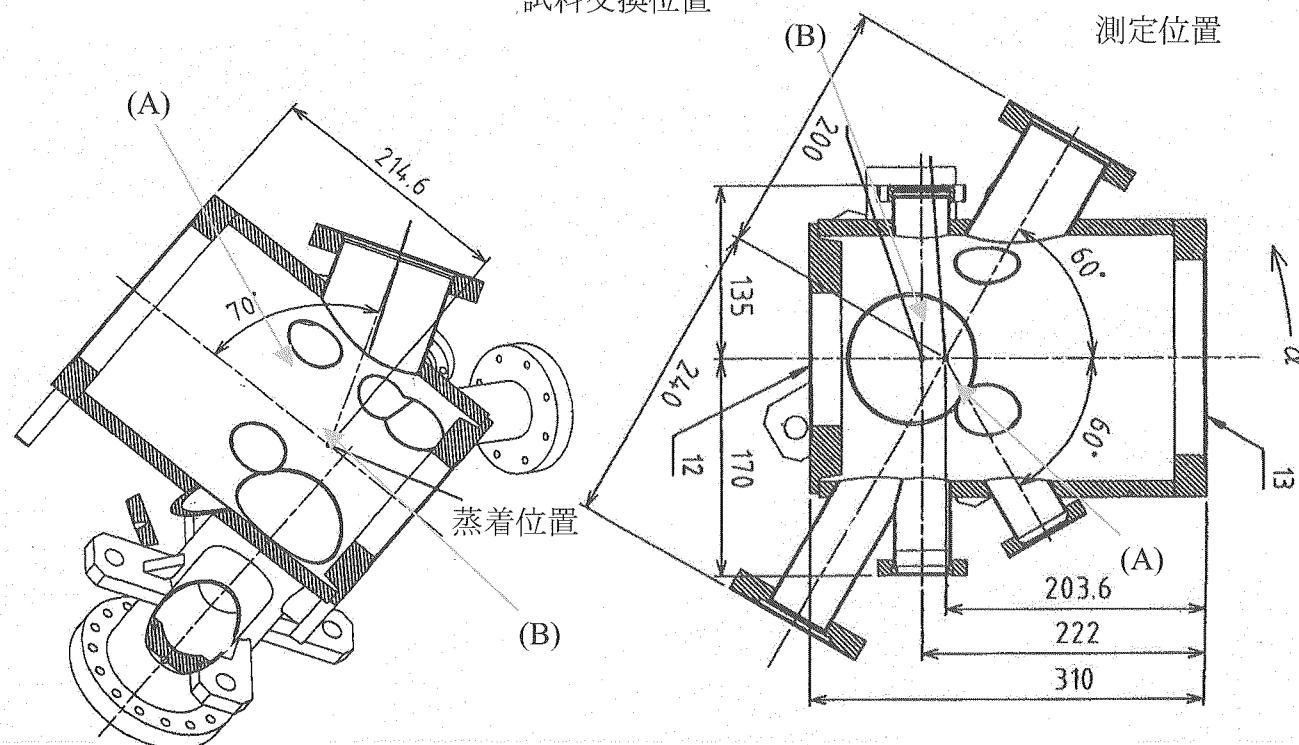


Fig.6 PEEM 分析チャンバー平面図と写真

図中の(A)(B)は写真方向を示す

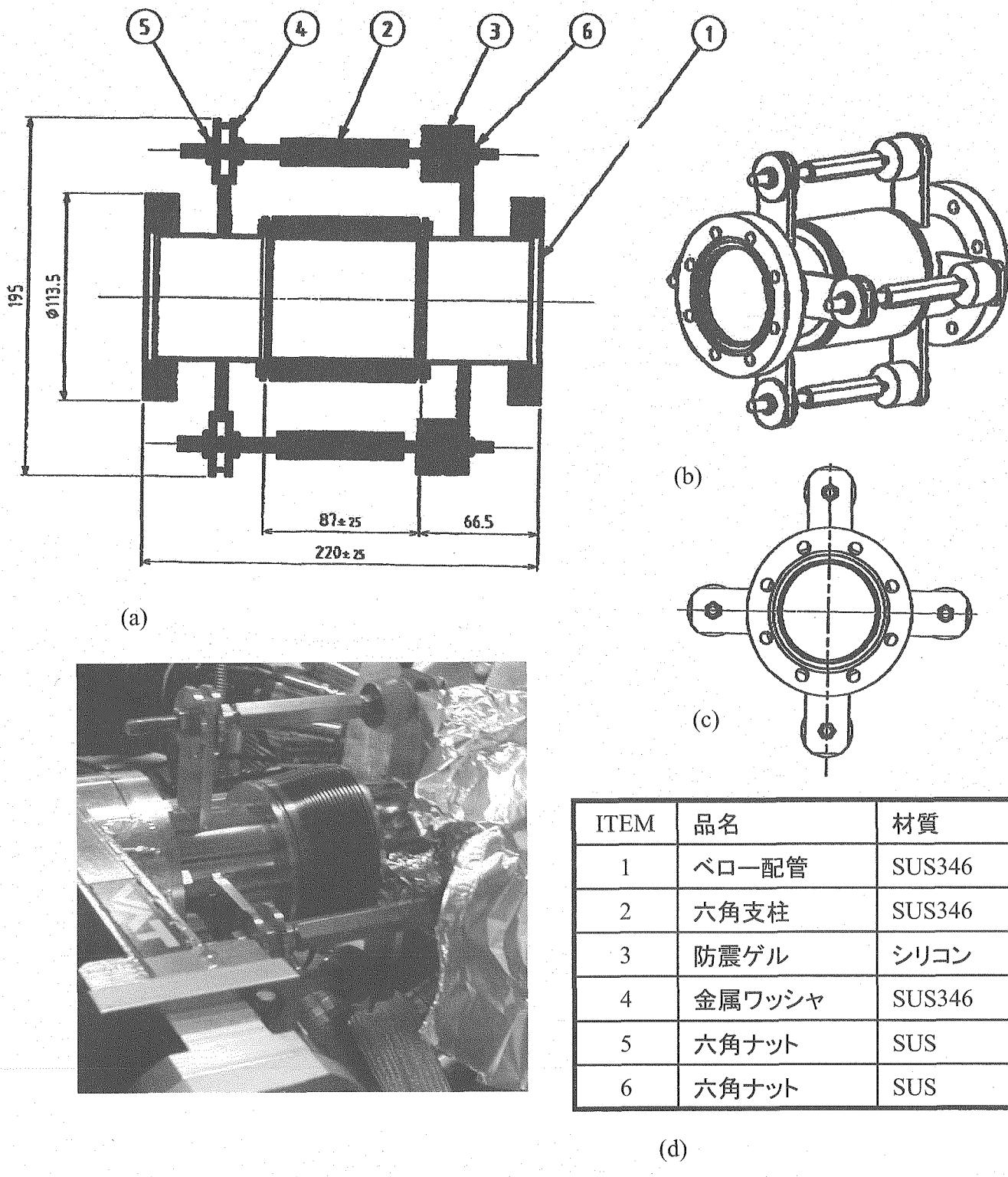


Fig.7 防震ベローズ詳細図と写真

(a)断面図 (b)全体図 (c)側面図 (d)詳細

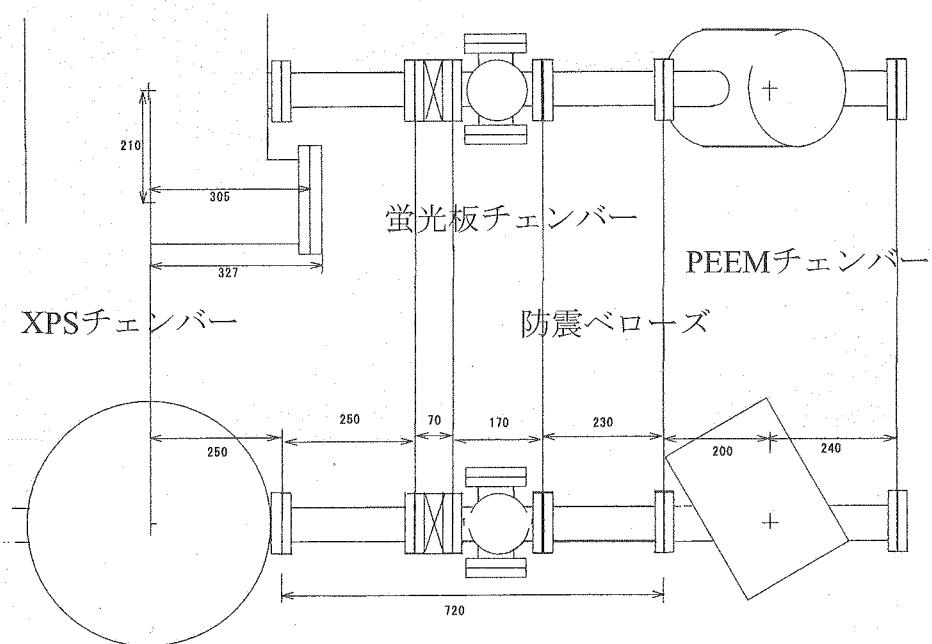


Fig.8. ビーム形状確認用蛍光板部配置図と写真

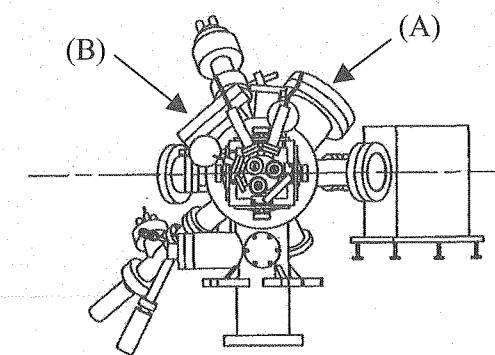
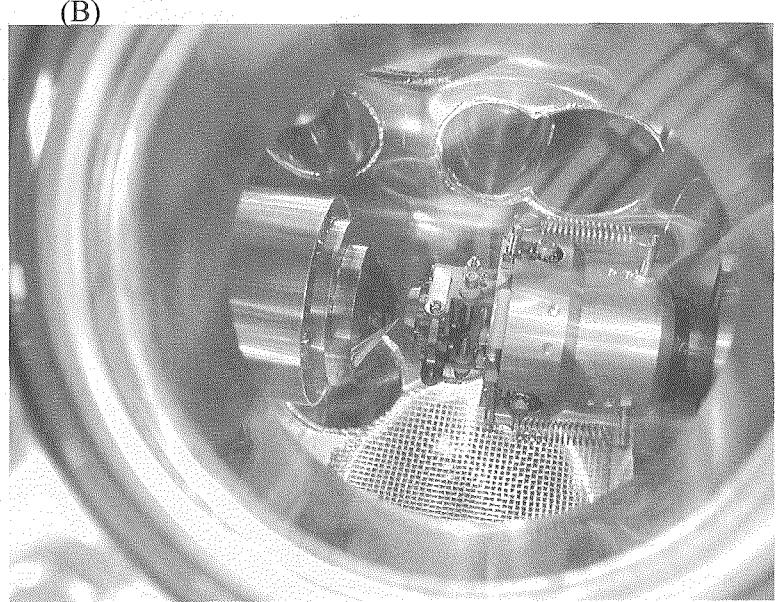
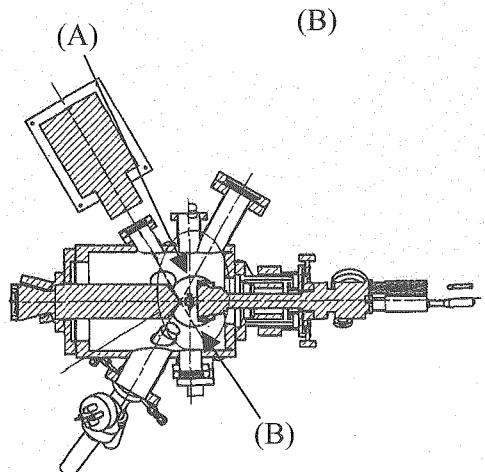
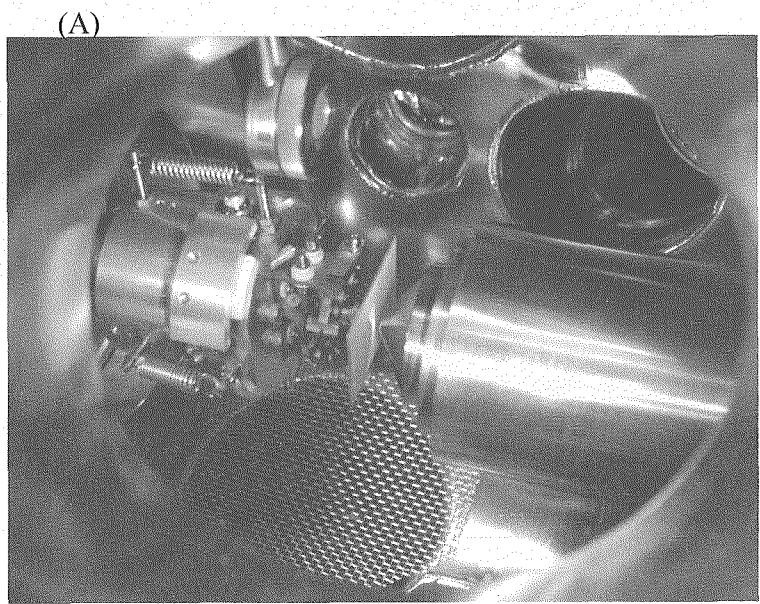
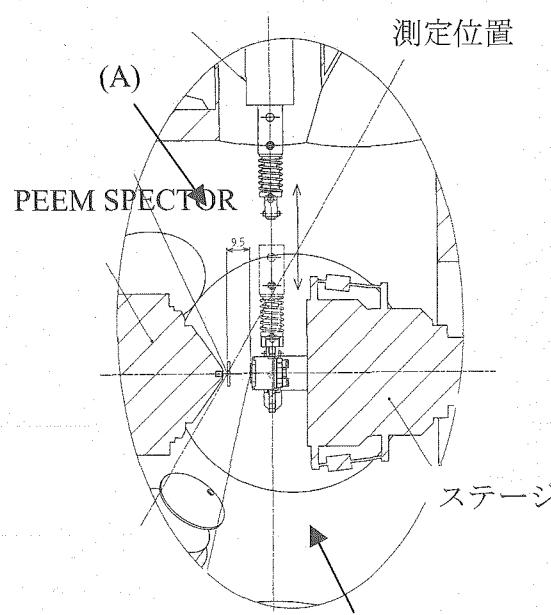


Fig. 9 PEEM 光学系配置図と写真

図中の(A)(B)は写真方向を示す

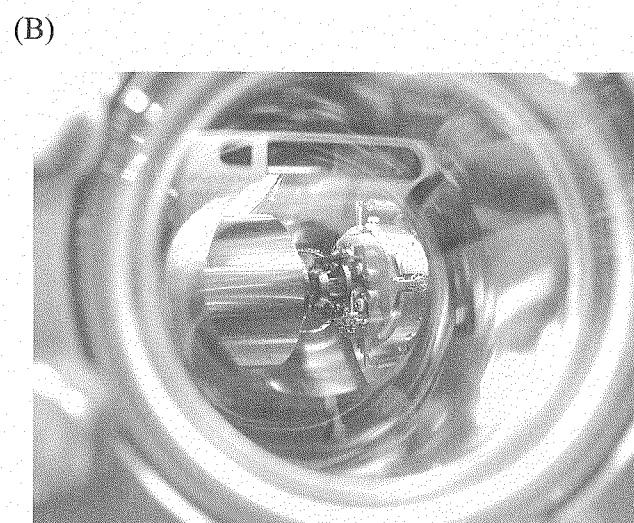
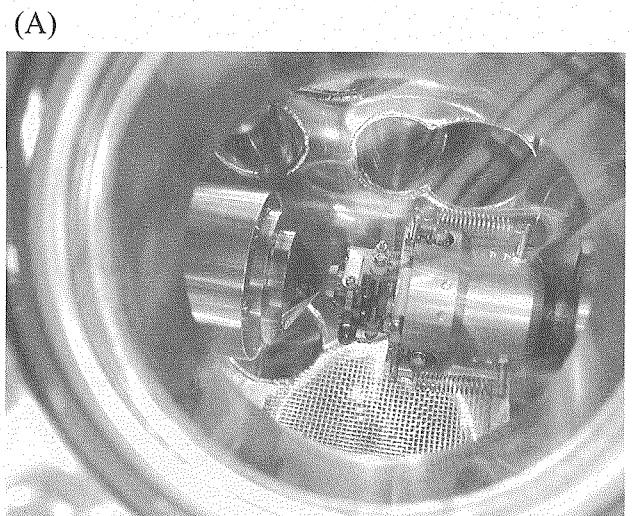
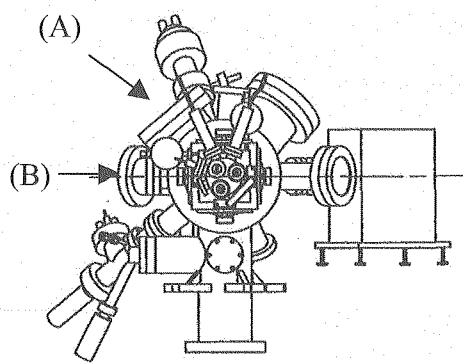
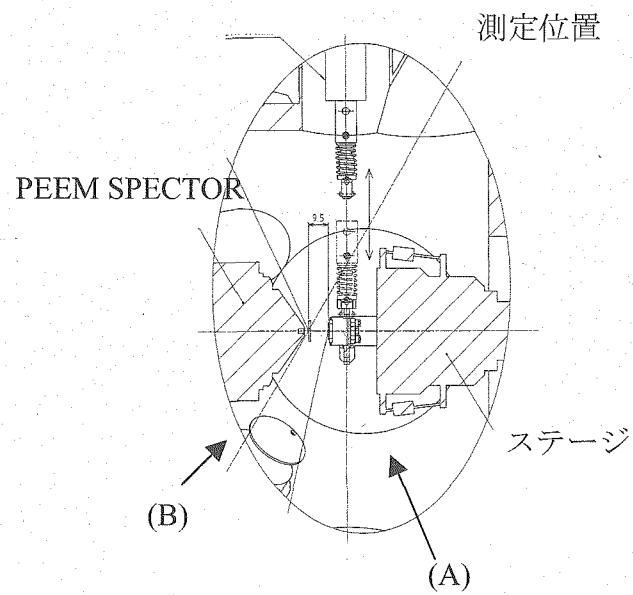
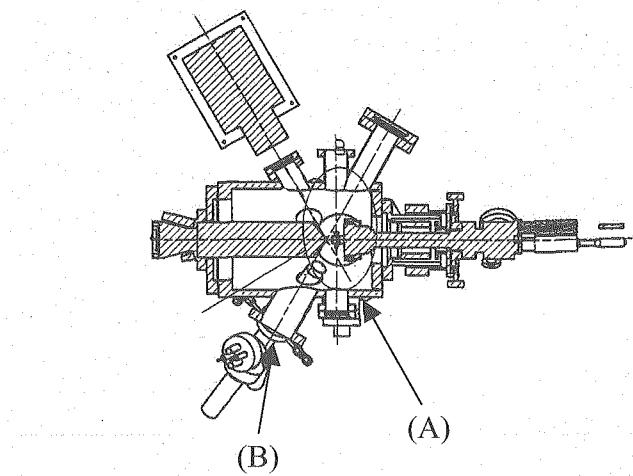


Fig. 10 PEEM光学系平面図と写真  
図中の(A)(B)は写真方向を示す

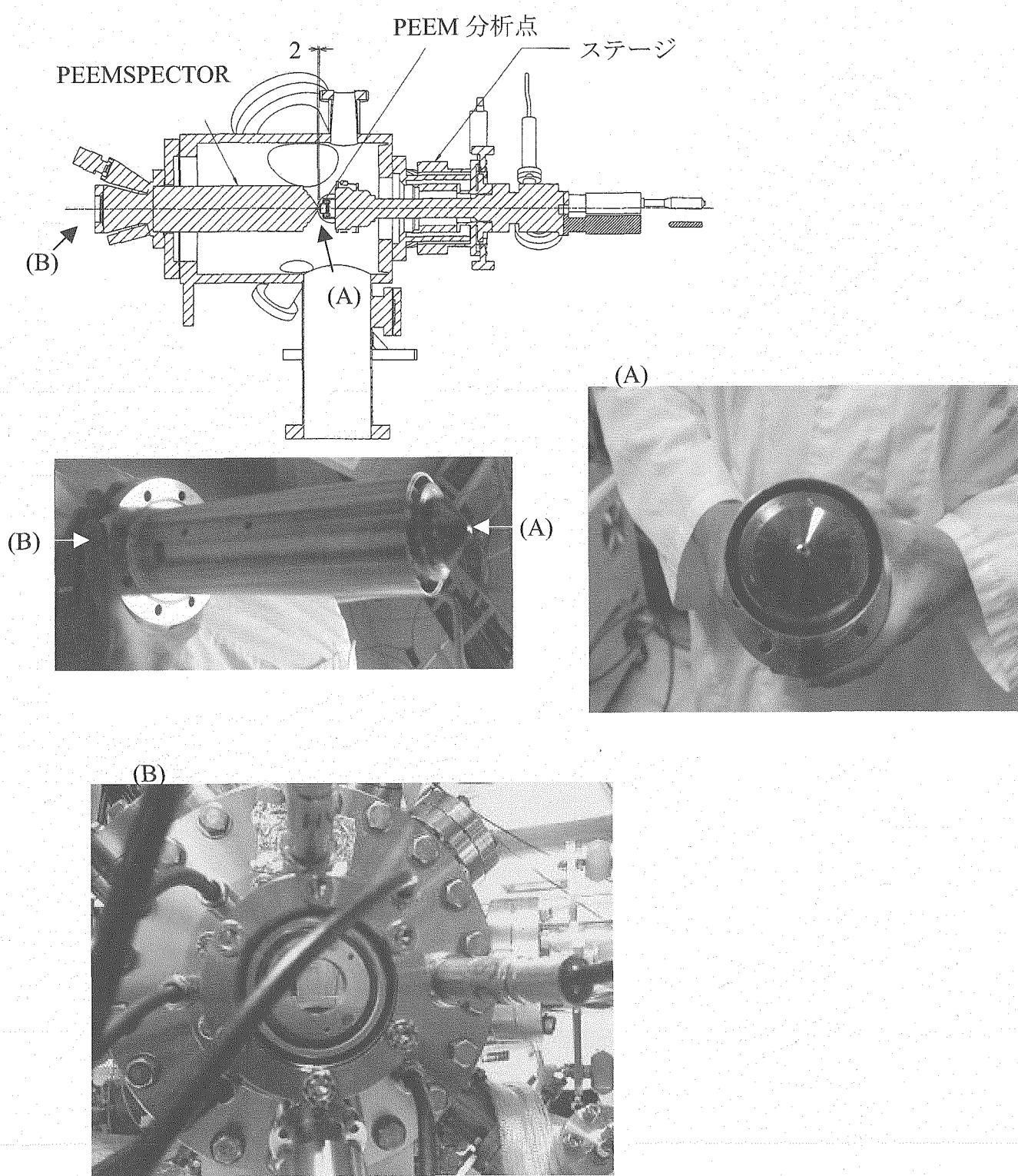


Fig. 11 PEEM 光学系側面図とPEEM本体の写真

図中の(A)(B)は写真方向を示す

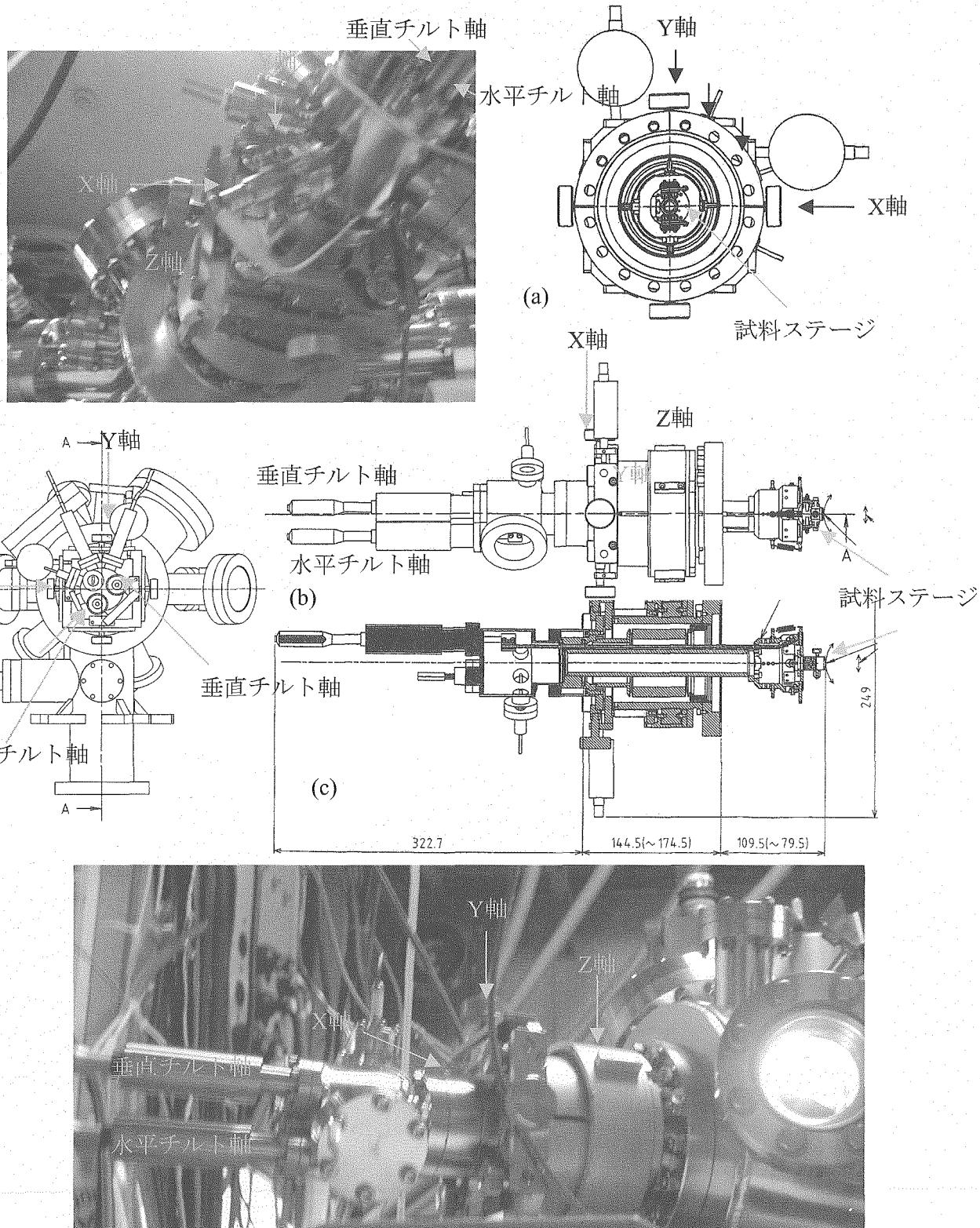


Fig.12 5軸ステージの詳細図と写真

(a)試料ステージ側側面図 (b)全体図 (c)断面図 (d)側面図

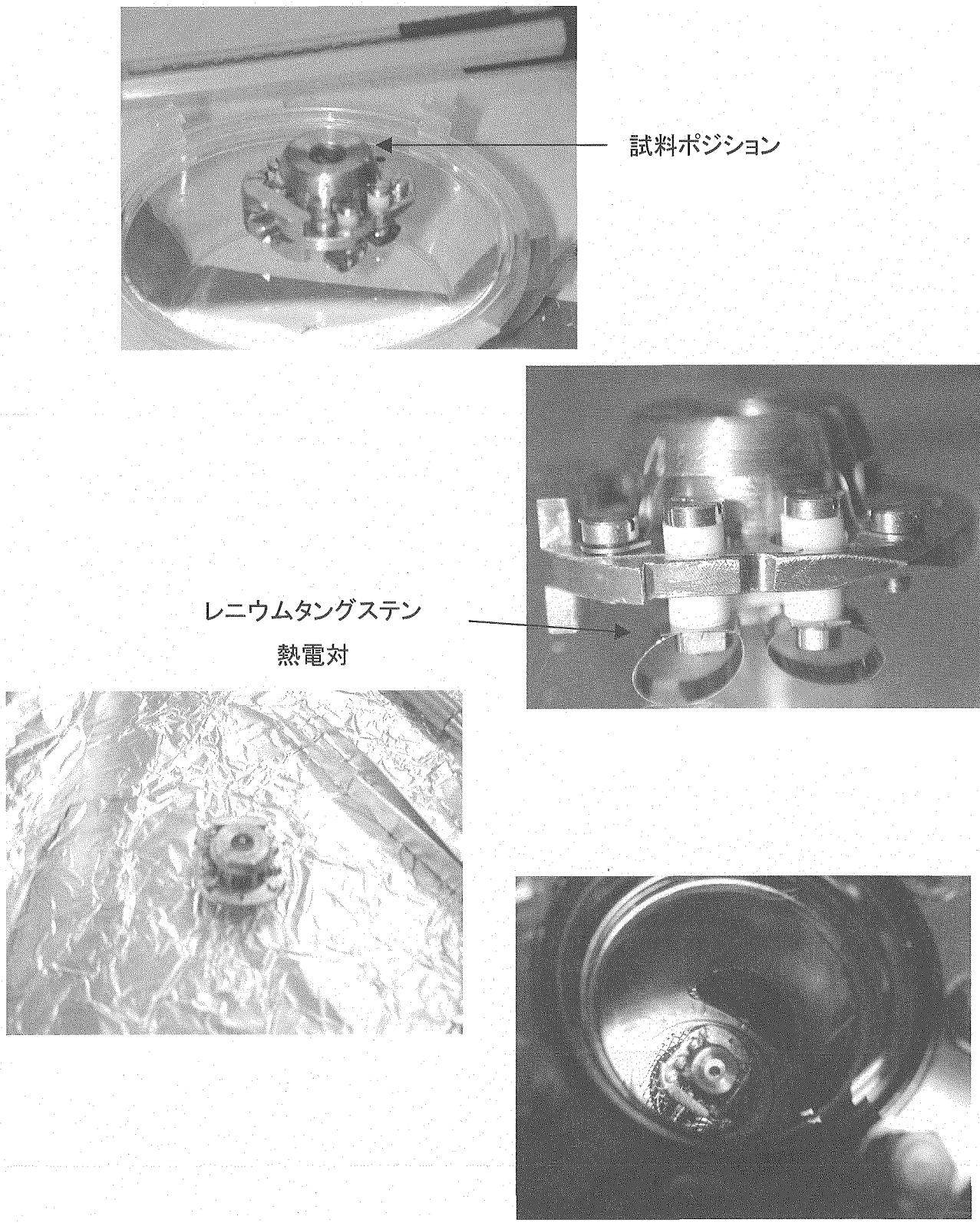


Fig. 13 試料ホルダ一部の写真

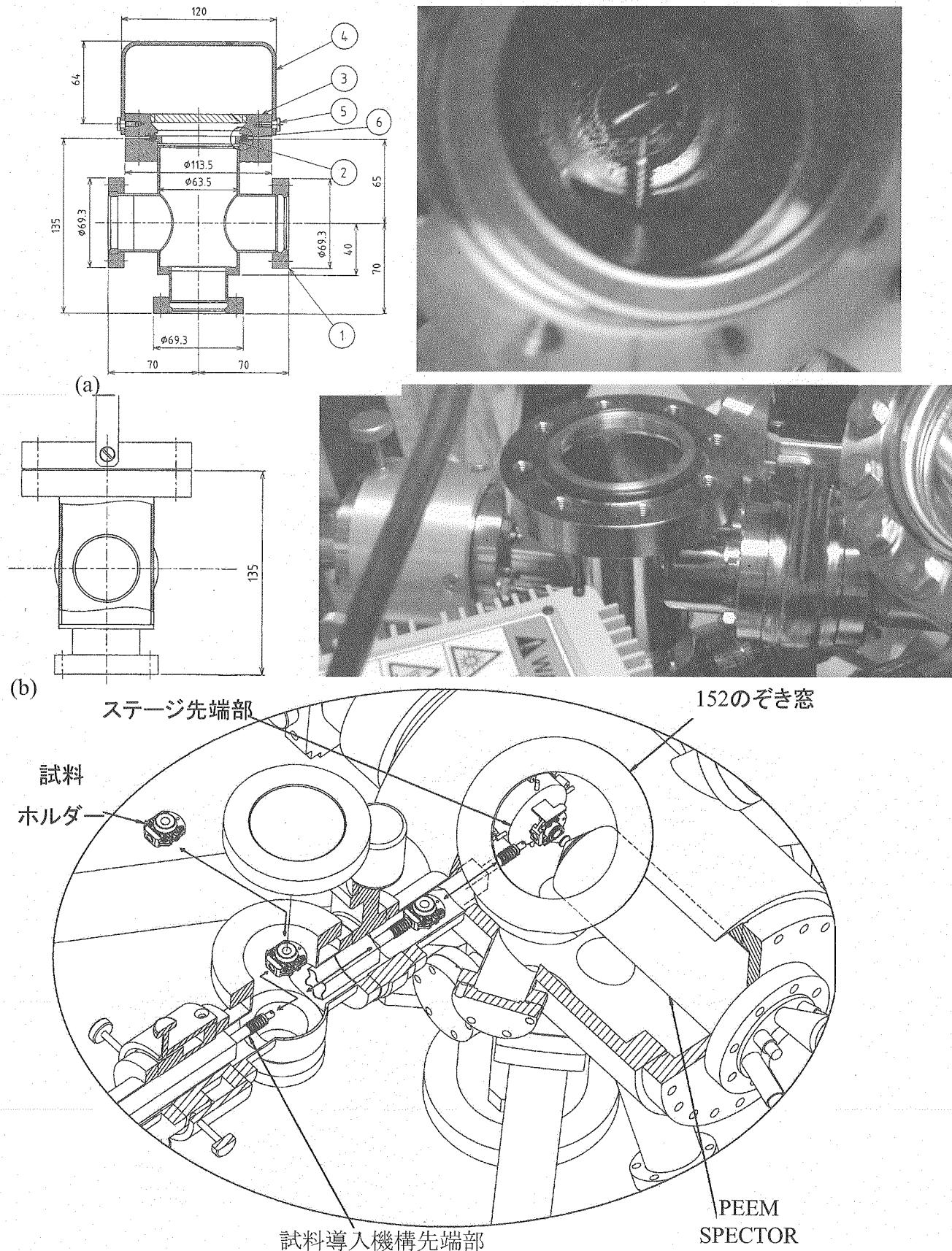


Fig. 14 試料導入チャンバーの詳細と写真

(a)断面図 (b)側面図 (c)全体図

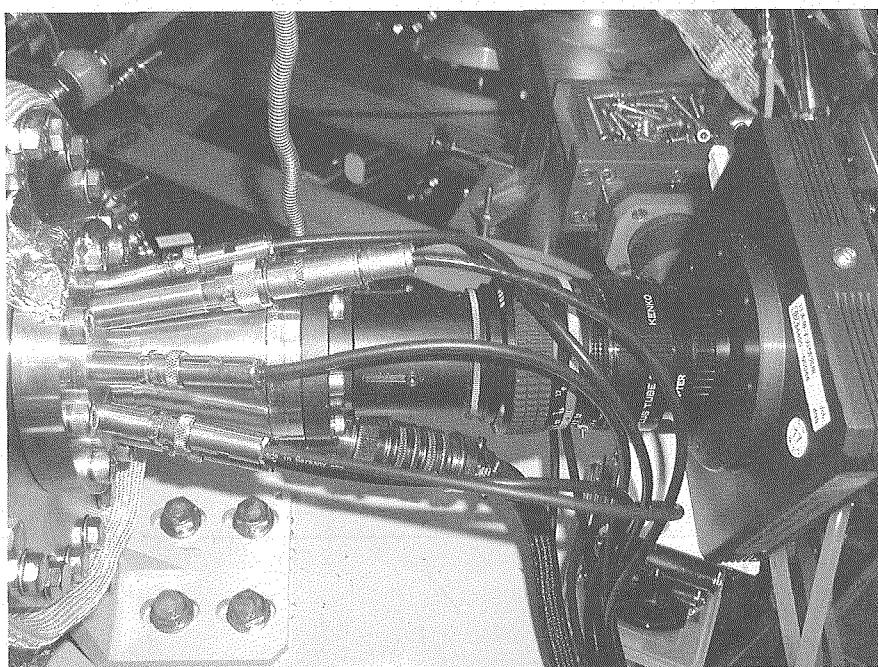
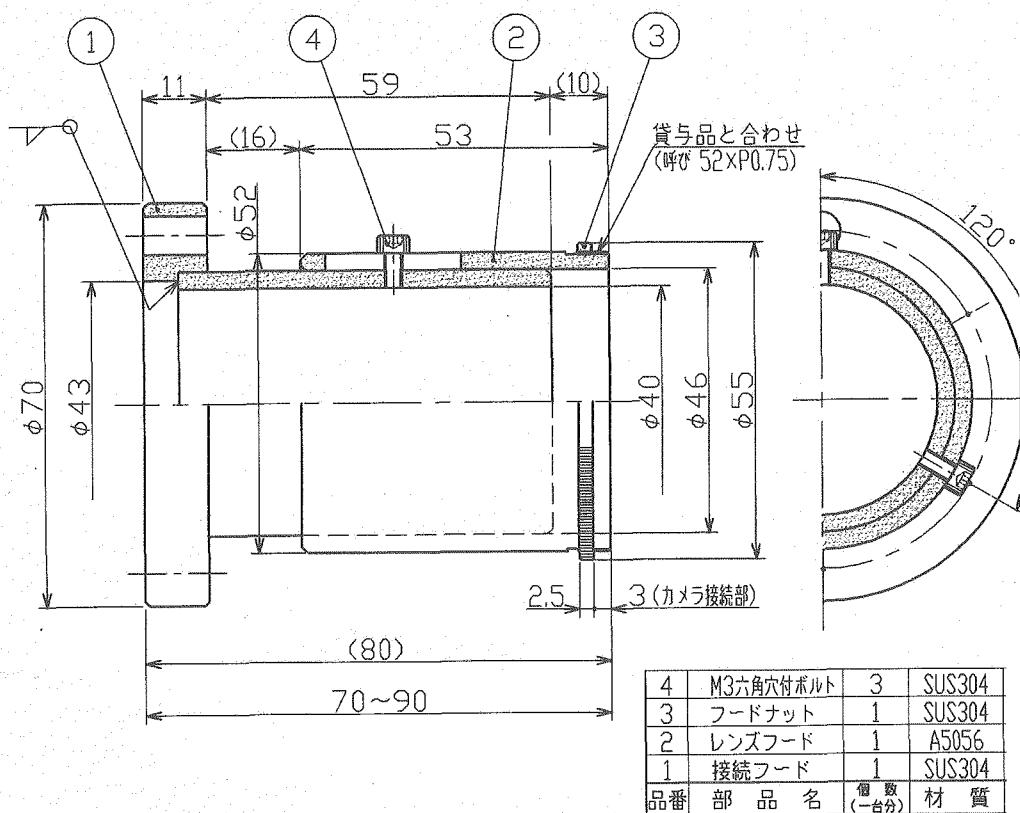
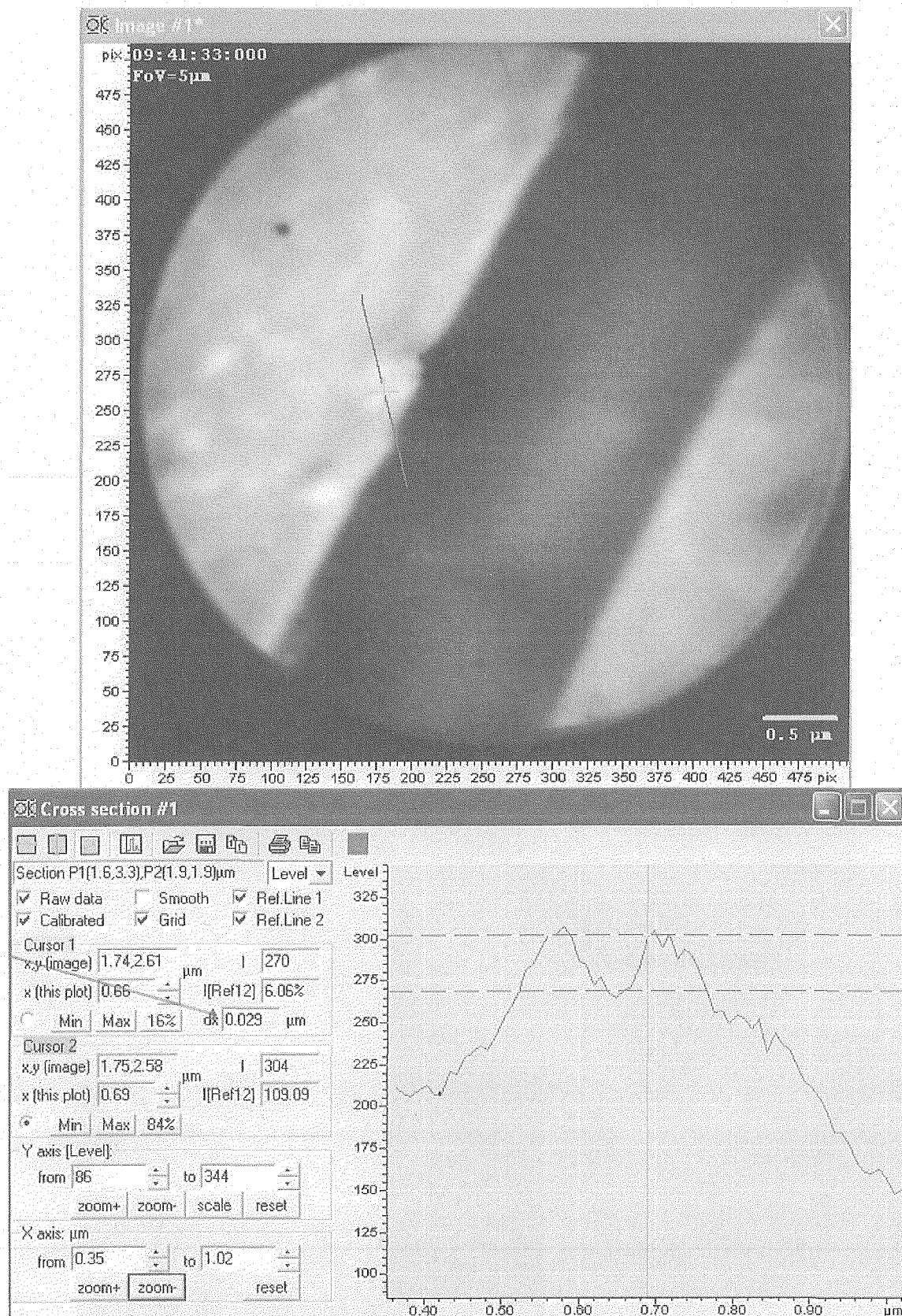


Fig.15 CCD 遮光ガイド



空間分解能 29 [nm]

Fig. 16 UVを用いたSiマイクロパターンのPEEM像およびPbクラスターによる空間分解能測定①

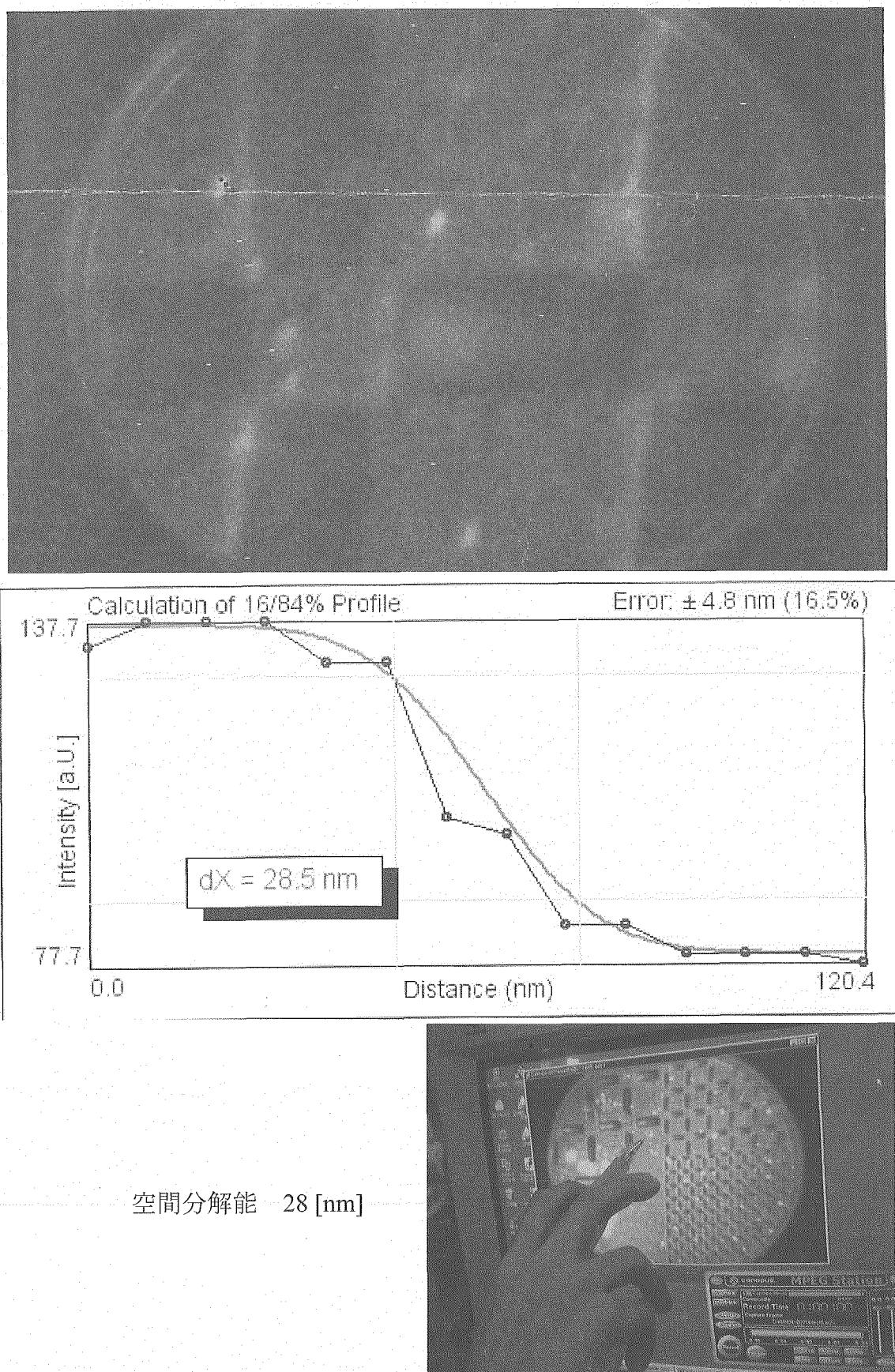


Fig. 17 UVを用いたSiマイクロパターンのPEEM像およびPbクラスターによる空間分解能測定②

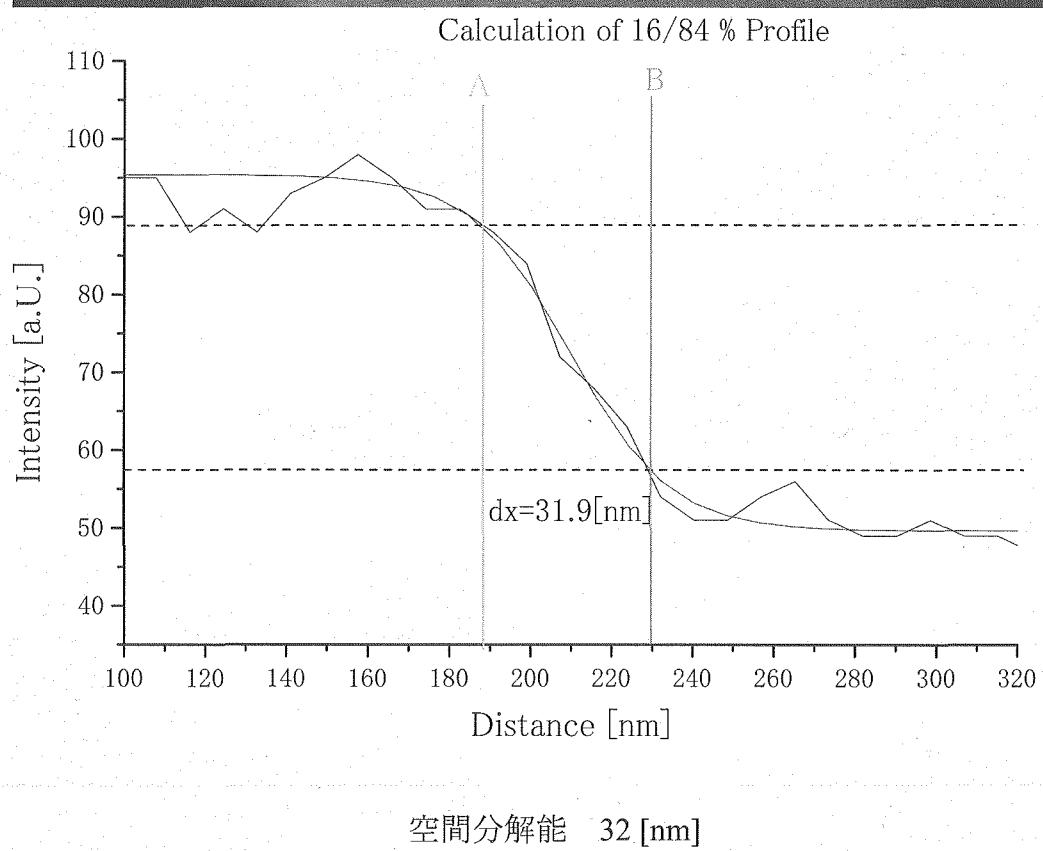
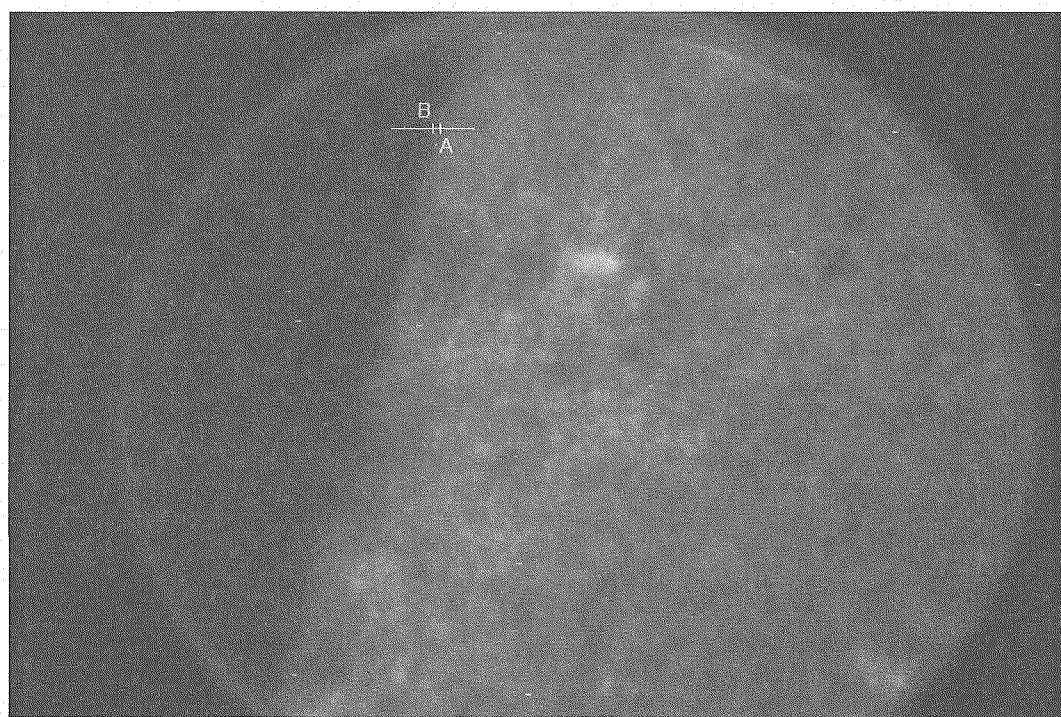
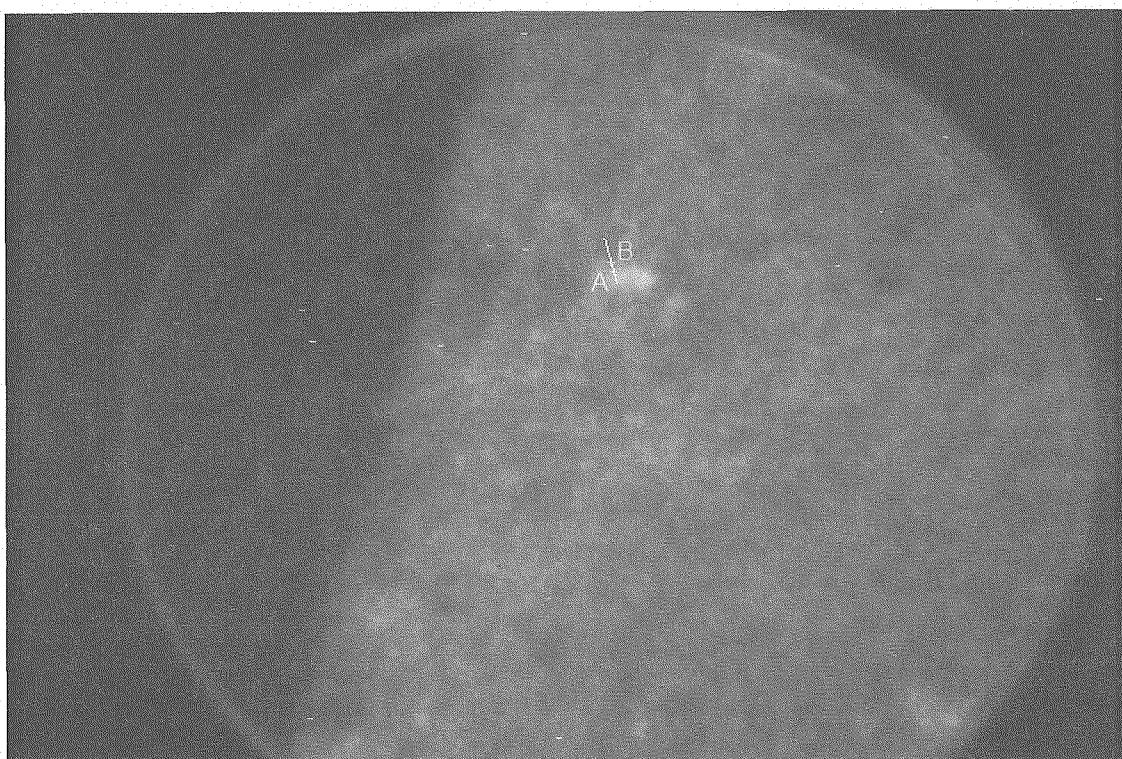
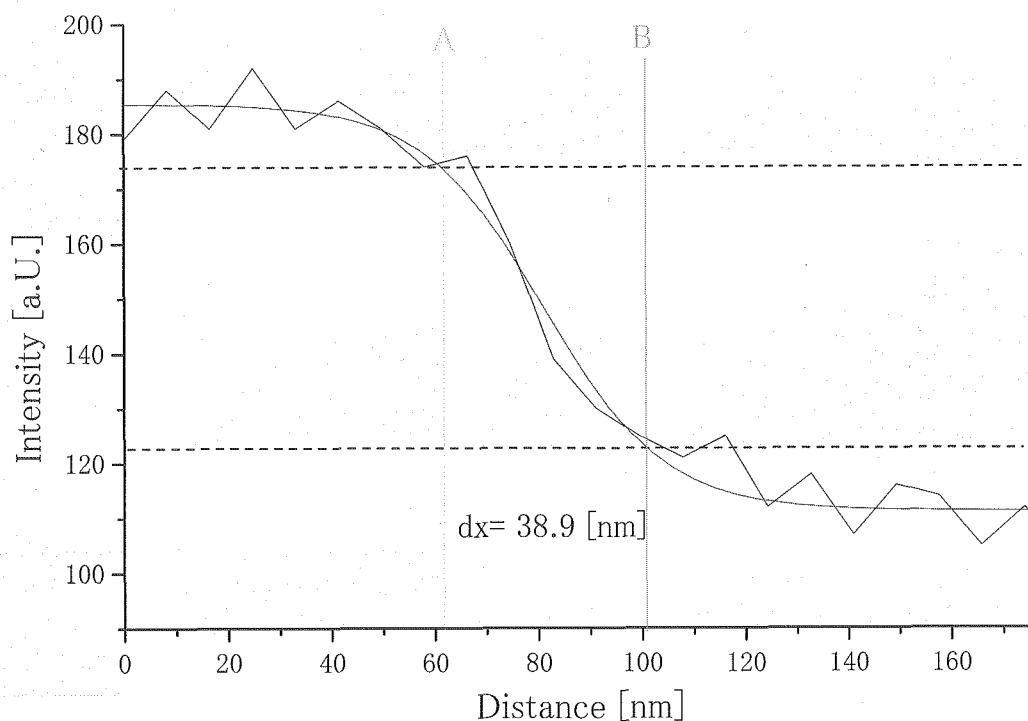


Fig. 18 PFにおけるUVを用いたSiマイクロパターンのPEEM像およびSiマイクロパターン  
断面による空間分解能測定

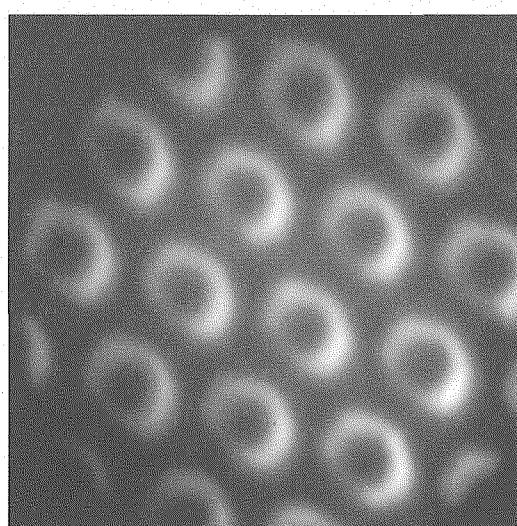


Calculation of 16/84 % Profile

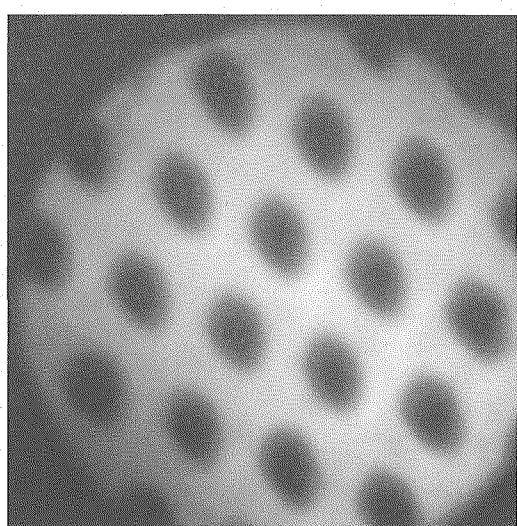


空間分解能 39 [nm]

Fig.19 PFにおけるUVを用いたSiマイクロパターンのPEEM像およびPbクラスターによる空間分解能測定



(a)



(b)

Fig.20 Hgランプ( $h\nu=4.8\text{ eV}$ )により測定したSi-SiO<sub>2</sub>マイクロパターンのPEEM像。FOV(視野)は  
50 μm。(a):室温、(b)470°Cに加熱後

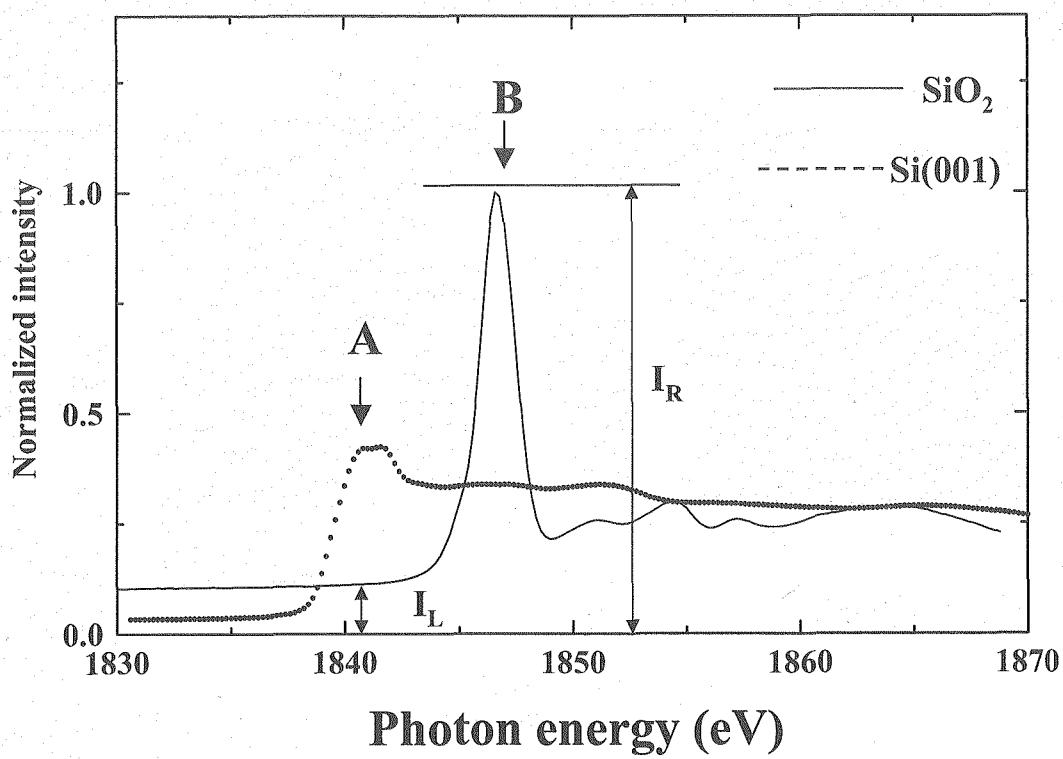


Fig.21  $\text{Si}(001)$ および $\text{SiO}_2$ のSi K-吸収端におけるX線吸収スペクトル。試料電流法による測定。

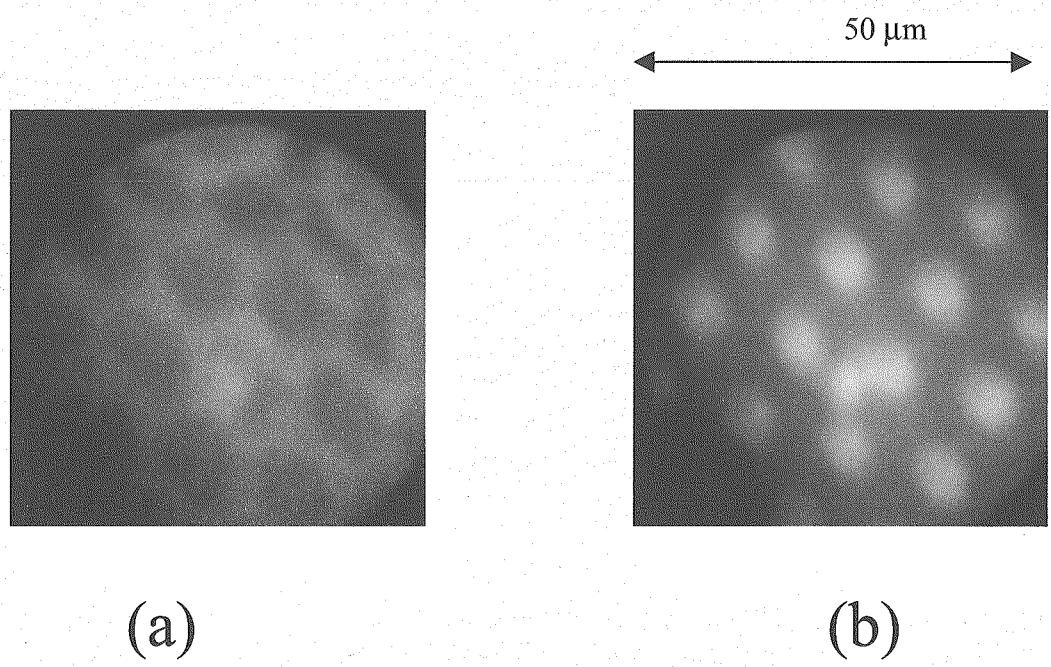


Fig.22 放射光により測定したSi-SiO<sub>2</sub>マイクロパターン像。FOV(視野)は50 μm。  
(a): $h\nu=1838\text{ eV}$ 、(b)  $h\nu=1847\text{ eV}$

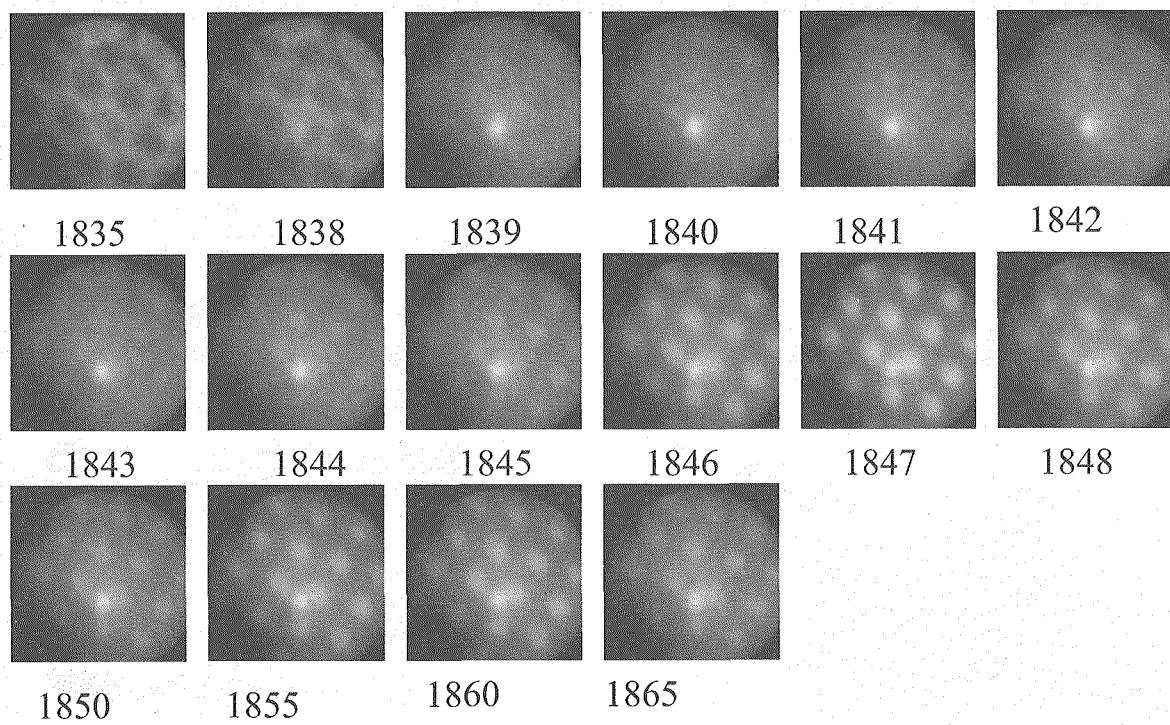


Fig.23 Si K-吸収端領域の放射光により測定したSi-SiO<sub>2</sub>マイクロパターン像。  
FOV(視野)は50 μm。放射光のエネルギーを各図の下に示した。

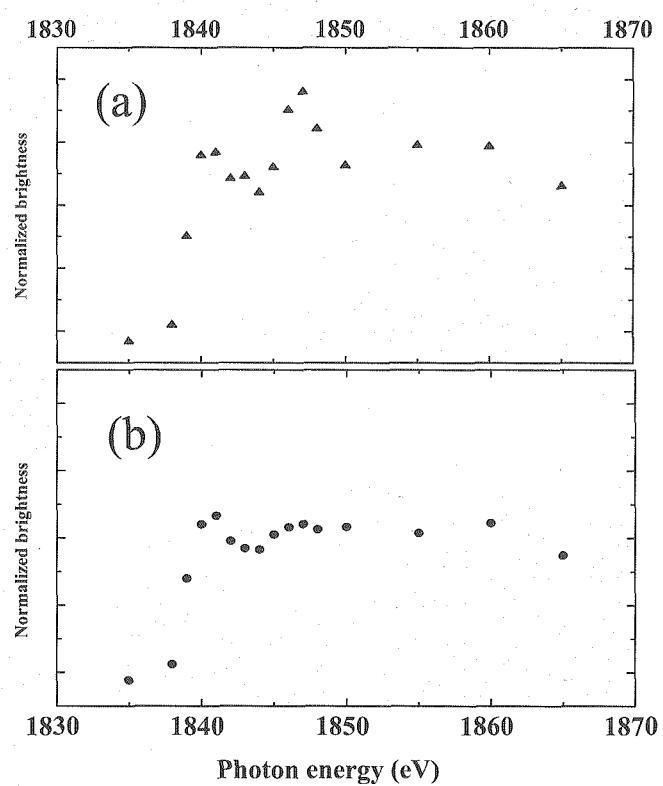
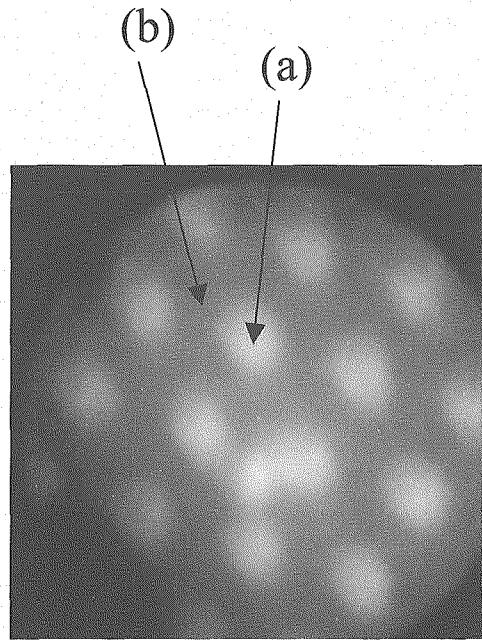


Fig.24 左図: $h\nu=1847\text{ eV}$ の放射光により測定したSi-SiO<sub>2</sub>マイクロパターン像。右図:(a)点および(b)点における輝度の放射光エネルギー依存性。

This is a blank page.

# 国際単位系 (SI)

表 1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	$m^2$
体積	立方メートル	$m^3$
速度	メートル毎秒	$m/s$
加速度	メートル毎秒毎秒	$m/s^2$
密度 (質量密度)	キログラム毎立法メートル	$kg/m^3$
質量体積 (比体積)	立法メートル毎キログラム	$m^3/kg$
電流密度	アンペア毎平方メートル	$A/m^2$
磁界の強さ	アンペア毎メートル	$A/m$
(物質量の)濃度	モル毎立方メートル	$mol/m^3$
輝度	カンデラ毎平方メートル	$cd/m^2$
屈折率	(数の) 1	1

表 5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
$10^{24}$	ヨーダ	Y	$10^{-1}$	デシ	d
$10^{21}$	ゼタ	Z	$10^{-2}$	センチ	c
$10^{18}$	エクサ	E	$10^{-3}$	ミリ	m
$10^{15}$	ペタ	P	$10^{-6}$	マイクロ	μ
$10^{12}$	テラ	T	$10^{-9}$	ナノ	n
$10^9$	ギガ	G	$10^{-12}$	ピコ	p
$10^6$	メガ	M	$10^{-15}$	フェムト	f
$10^3$	キロ	k	$10^{-18}$	アトト	a
$10^2$	ヘクト	h	$10^{-21}$	ゼット	z
$10^1$	デカ	da	$10^{-24}$	ヨクト	y

表 3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン <sup>(a)</sup>	rad	$m \cdot m^{-1} = 1^{(b)}$
立体角	ステラジアン <sup>(a)</sup>	sr <sup>(c)</sup>	$m^2 \cdot m^{-2} = 1^{(b)}$
周波数	ヘルツ	Hz	$s^{-1}$
压力	ニュートン	N	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
エネルギー, 仕事, 熱量	パスカル	Pa	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
功率, 放射束	ワット	W	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
電荷, 電気量	クーロン	C	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
静電容量	ファラード	F	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
コンダクタンス	スイッチ	S	$m^2 \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
磁束密度	テスラ	T	$Wb/m^2$
インダクタンス	ヘンリ	H	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(d)</sup>	°C	$Wb/A$
光度	ルーメン	lm	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot cd = cd$
(放射性核種)放射能	ベクレル	Bq	$lm/m^2$
吸収線量, 質量エネルギー	グレイ	Gy	$m^2 \cdot s^{-2}$
ギー分与, カーマ			
線量当量, 周辺線量当量			
方向性線量当量, 個	シーベルト	Sv	$J/kg$
人線量当量, 総線量当量			$m^2 \cdot s^{-2}$

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なる性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表 4 に示されている。

(b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。

(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。

(d) この単位は、例としてミリセルシウス度 $m^{\circ}\text{C}$ のようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表 4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa·s	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$
の分子張	ニュートンメートル	N·m	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
表面角速度	ニュートン毎メートル	N/m	$kg \cdot s^{-2}$
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} = s^{-1}$
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎平方秒	rad/s <sup>2</sup>	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = s^{-2}$
熱容量, エントロピー	ワット毎メートル	W/m	$kg \cdot s^{-3}$
質量熱容量 (比熱容量)	ジュール毎ケルビン	J/K	$kg \cdot s^{-3}$
質量エンントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
質量エネルギー (比エネルギー)	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m·K)	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m <sup>3</sup>	$m^{-3} \cdot s \cdot A$
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	$m^{-2} \cdot s \cdot A$
誘電率	ファラード毎メートル	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
モルエンントロピー	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol·K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル	W/(m <sup>2</sup> ·sr)	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3}$

表 6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h = 60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	$1^{\circ}=(\pi/180) \text{ rad}$
分	'	$1'=(1/60)^{\circ}=(\pi/10800) \text{ rad}$
秒	"	$1''=(1/60)'=(\pi/648000) \text{ rad}$
リットル	L	$1L=1 \text{ dm}^3=10^{-3} \text{ m}^3$
トン	t	$1t=10^3 \text{ kg}$
ネーベル	Np	$1Np=1$
ペル	B	$1B=(1/2) \ln 10 (Np)$

表 7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	$1eV=1.60217733(49) \times 10^{-19} \text{ J}$
統一原子質量単位	u	$1u=1.6605402(10) \times 10^{-27} \text{ kg}$
天文単位	ua	$1ua=1.49597870691(30) \times 10^{11} \text{ m}$

表 8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用される他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	里	1 海里=1852m
ノット	ト	1 ノット=1 海里毎時=(1852/3600)m/s
アーチル	a	$1a=1 \text{ dam}^2=10^2 \text{ m}^2$
ヘルツ	ha	$1ha=1 \text{ hm}^2=10^4 \text{ m}^2$
バルス	bar	1 bar=0.1MPa=100hPa=10 <sup>5</sup> Pa
オングストローム	Å	$1 \text{ \AA}=0.1nm=10^{-10} \text{ m}$
バーン	b	$1b=100fm^2=10^{-28} \text{ m}^2$

表 9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルゴ	erg	$1 \text{ erg}=10^{-7} \text{ J}$
ダynes	dyn	$1 \text{ dyn}=10^{-5} \text{ N}$
ボルト	P	$1 P=1 \text{ dyn} \cdot s/cm^2=0.1 \text{ Pa} \cdot s$
ストップス	St	$1 St=1cm^2/s=10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
ガウス	G	$1 G=10^{-4} \text{ T}$
エルステッド	Oe	$1 Oe=(1000/4\pi) A/m$
マックスウェル	Mx	$1 Mx=10^{-8} \text{ Wb}$
スチール	sb	$1 sb=1cd/cm^2=10^4 \text{ cd/m}^2$
ガル	ph	$1 ph=10^4 \text{ lx}$
	Gal	$1 Gal=1cm/s^2=10^{-2} \text{ m/s}^2$

表 10. 国際単位に属さない他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリ	Ci	$1 Ci=3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$
レントゲン	R	$1 R=2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$
ラド	rad	$1 rad=1 \text{ cGy}=10^{-2} \text{ Gy}$
レム	rem	$1 rem=1 \text{ cSv}=10^{-2} \text{ Sv}$
X線単位	IX unit	$1 X \text{ unit}=1.002 \times 10^{-4} \text{ hm}$
ガンマ	γ	$1 \gamma=1 \text{ nT}=10^{-9} \text{ T}$
ジャンスキー	Jy	$1 Jy=10^{-26} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$
フェルミ	fermi	$1 fermi=1 \text{ fm}=10^{-15} \text{ m}$
メートル系カラット	Torr	$1 \text{ metric carat}=200 \text{ mg}=2 \times 10^{-4} \text{ kg}$
標準大気圧	atm	$1 \text{ Torr}=(101.325/760) \text{ Pa}$
カロリ	cal	$1 \text{ atm}=101.325 \text{ Pa}$
ミクロ	μ	$1 \mu=1 \text{ um}=10^{-6} \text{ m}$