

BL46XU 産業利用Ⅲ

BL46XUは標準アンジュレータを光源とし、主として硬X線電子分光とX線回折を測定手法とした利用実験に供されている。2010年度、硬X線電子分光装置では成果専有課題の増加に伴い、測定スループットの向上とユーザーフレンドリーな測定環境整備のため、試料移送機構の改良と測定プログラムのバージョンアップを実施した。X線回折装置では新しい測定技術開発として、ユーザーと協力して水中の固液界に形成した吸着膜のX線反射率測定を行う技術を開発した。

1. 硬X線光電子分光（Hard X-ray Photoemission Spectroscopy：HAXPES）

2010年度は試料移送機構の改良とR-4000 測定プログラムのバージョンアップを行った。

試料交換に要する時間は2009年に導入したロードロック機構により大幅に短時間化した。測定室と試料移送室の間をバルブで仕切るために試料移送棒の長さが約900 mmと長くなった。試料交換を行う際には、この長い移送棒を手で支え平行を維持しながらマニピュレータに取り付けるため試料が試料移送室の内壁に衝突して試料面を損傷することがたびたび発生した。そこで、移送中の試料衝突を回避するために移送棒を確実に支えるガイドを製作した。このガイドの導入後によりガイドレール上で移送棒をスライドさせることで平行を保ちながら試料棒を移動することが可能でマニピュレータへ試料移送棒の取り付けが容易になり、試料交換時間をさらに約20分短縮する事ができた（図1を参考）。

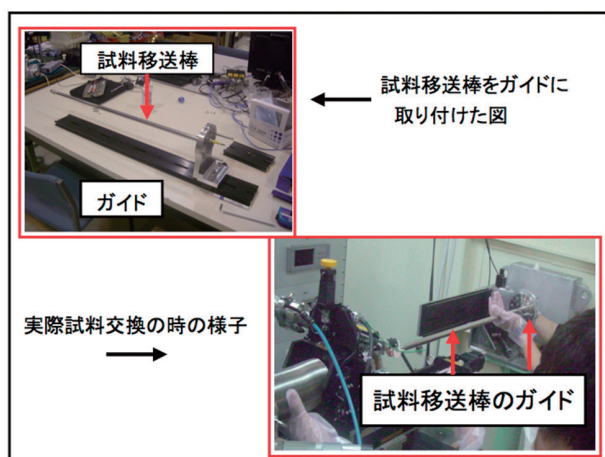


図1 試料移送棒のガイドの実際の図

BL46XUの硬X線光電子分光装置の測定プログラムは観測する光電子の運動エネルギーに誤った値を入力すると、急激な昇圧によりアナライザーの放電や電源ボートの破損が発生する恐れがあった。今回導入した新しい制御プログラム（SES 1.2.6）は電圧昇圧レートの設定が可能となり、装置の操作性が大きく向上した。

2010年度は、現有のR-4000に加えて、運動エネルギー15 keVの光電子を測定できるFOCUS社製 HV-CSA 300/15を光電子エネルギー分析器に導入した。本装置の導入により、例えばSiO₂の場合、分析深さは通常8 keVで運用しているR-4000装置に比べ、約20 nmから約30 nmまで向上する。また、10～15 keVの間には、Ga、Ge、Asの各K殻や、Hf、Ta、W、Pt、Auの各L殻など産業応用上重要な元素のエネルギー準位が多数存在しているという点でも魅力的である。本装置は2010年度末に納入され2011年度に本装置の立上げ及び性能評価を行う予定である。

2. X線回折計（多軸回折計、薄膜構造評価用X線回折計）

多軸回折計を用いて水中の固液界に形成した厚さがナノメートルオーダー吸着膜のX線反射率（X-ray Reflectivity：XR）測定を行う技術を、宇都宮大学 飯村准教授のグループと協力して開発した。この技術において水によるX線の強い吸収による信号の減衰への対応が必要であるが、平行性に優れた高エネルギーのX線（20 keV）を利用するとともに、このエネルギーで十分な透過X線強度を確保できる専用の試料セルを開発した（図2）。試料セルはアルミ製で、X線の上下流側面にカプトンフィルムのX線窓を設け、セル内部に液体を保持できるようにし、この液体を満たした試料セルの底部に吸着膜を形成させる固体基板を沈めた。なお、セル上部には注水及び排水用のチューブを設置し、セル内部の溶液をマイクロポンプを用いて連続的に置換できる機構とした。基板上的固／液界面に対し、カプトンフィルムを透過したX線を液体（水）側から入射し、XRを測定した。

図3に測定例を示す。各測定試料は、①シリコンウエハ（最表面は自然酸化膜、Si/SiO₂）②同基板表面を、ウレイドプロピルトリエトキシシラン（UPTES）単分子膜で被覆した試料（UPTES）③②の測定の後、セル内の超純水を界面活性剤（長鎖アルコールとカチオン性界面活性剤）（CD）とアニオン性高分子（P）を含む水溶液に置換し、更に、異なる量の超純水で置換（洗浄）した試料（CDP、洗浄量240、480、720 mL）、及び④②の測定の後、CDのみの水溶液で置換し、超純水480 mLで洗浄した試料（CD、

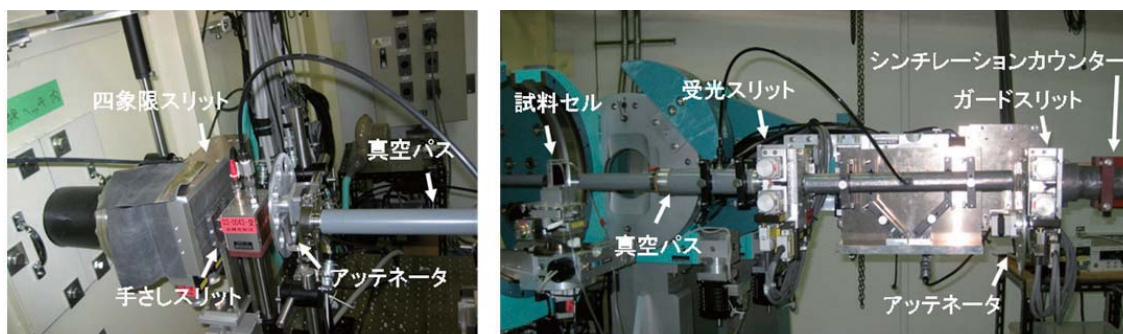


図2 入射側（左図）と反射側（右図）の機器配置

480 mL) である。ただしこれらのXRプロファイルは、見やすくするために、反射率を 10^{-1} ずつずらしてプロットしている。これらのデータが示す通り、反射率 10^{-9} 程度までの良好なXR曲線を得ることに成功した。また、この図中には、Si/SiO₂、UPTES、CDPとCDの480 mL洗浄試料については、ボックスモデル解析によって得られた現時点でのベストフィットパラメータを用いて計算されたXR曲線も重ねて示した。これらの解析結果において、シリコンウエハ／超純水界面に対するXR曲線 (①) は、Si層と自然酸化層 (SiO₂) の電子密度をそれぞれ、シリコンウエハに対して報告されている値である 0.71 \AA^{-3} と 0.67 \AA^{-3} として計算したフィッティング曲線と良く一致した。このことから、本実験の装置系及び測定条件により、水中での固／水界面

のX線反射率が正しく測定できていることが確認された。

産業利用推進室 産業利用支援グループ
 小金澤 智之、佐藤 真直
 廣沢 一郎、陰地 宏、孫 珍永

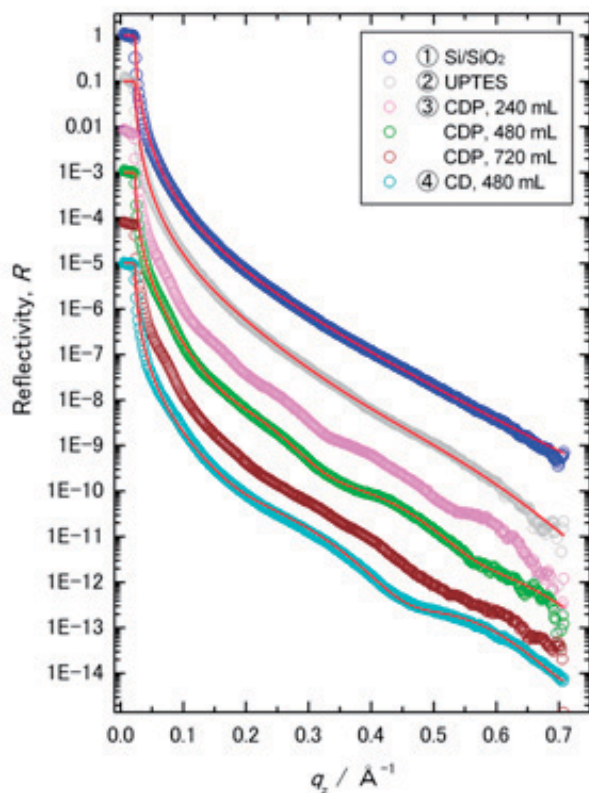


図3 X線反射率曲線