

## BL46XU 産業利用Ⅲ

BL46XUは標準アンジュレータを光源とし、硬X線光電子分光とX線回折を測定手法とした利用実験に供されている。2011年度、硬X線電子分光装置では最大10 keVまでの光電子を分析できるR4000に加えて、最大15 keVまで光電子を分析できる装置を新規に導入し、立上げ調整及び評価測定を実施した。

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

BL46XUでは現在VG-Scienta製電子エネルギー分析器R4000を備えるHAXPES装置がユーザーに供用されている。この装置では最大10 keVまでの光電子を分析可能である (通常は8 keVで運用)。2011年度は、R4000に加えて最大15 keVの光電子を分析できるFOCUS製HV-CSA 300/15を分析器として備えるHAXPES装置を新たに導入した (以降、本報告ではこれらの装置を「R4000装置」、「HV-CSA装置」とそれぞれ呼ぶ)。2011年度はR4000装

置の新測定システムの開発とHV-CSA装置の立ち上げ及び性能評価を行った。また、2011年度より開始したHAXPESデータベース (DB) 作成にも着手した。

#### 1-1 R4000装置用自動測定システムの開発

R4000装置で採用していた分析器と試料位置の制御を別々のシステム (前者はVG-Scienta純正の制御プログラムSES, 後者はCertified Scientific Software製のSPEC) を統合する新しい測定システムの立ち上げに着手した。統合を行うにあたり分析器制御にはVG-Scientaが提供するLabVIEW用ライブラリを用いてTCPサーバを構築し、これに試料位置制御に用いるSPECからソケット通信でコマンドを送信し分析器を制御する方法を採用した (図1)。本システムにより、測定位置と測定エネルギー範囲等の測定条件を設定したマクロをあらかじめSPECで設定しておけば、マクロに記述された測定を全自動で行うことが可能となった。このシステムは後で述べるDB用スペクトル測

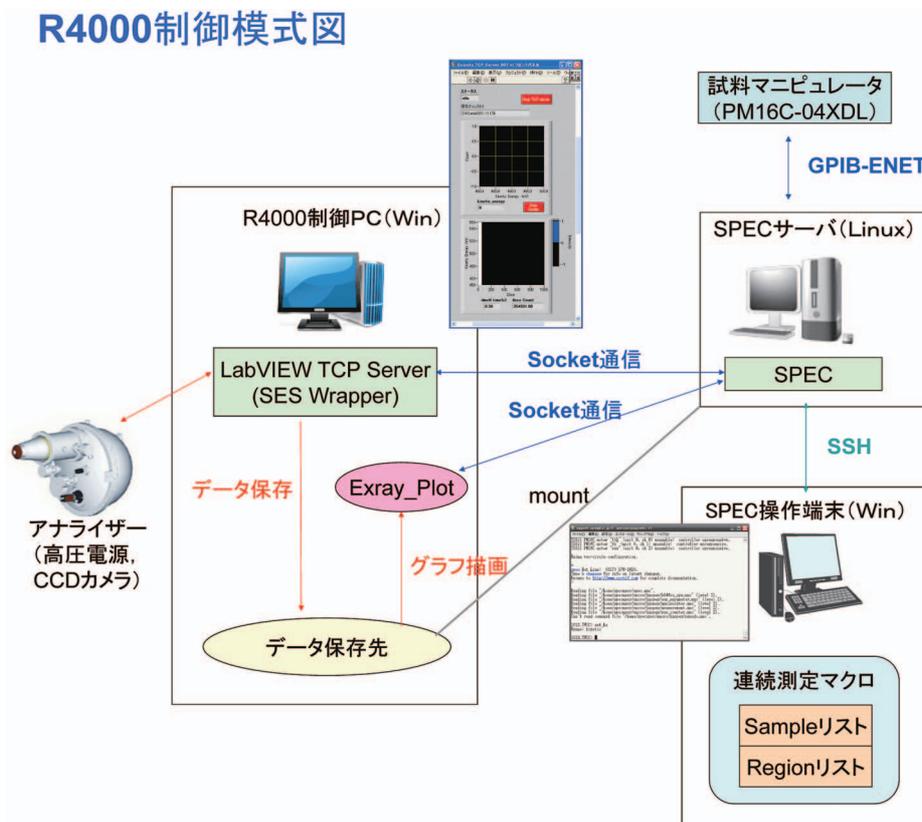


図1 R4000装置新測定システム概念図。

定のようなルーチン測定で特に威力を発揮し、測定条件にして100弱、測定時間にして半日以上かかる自動測定を実施することができた。

### 1-2 HV-CSA装置の立ち上げ調整

運動エネルギー15 keVまでの光電子スペクトルの観測が可能でR4000装置よりも更に深部の分析ができるHV-CSA装置の立ち上げと性能評価を行った(2011A1746, 2011A1850, 2011B1971)。図2にAu(15 nm)/Ni(3 nm)/Siウエハーの構造を持つ多層膜試料のHAXPESスペクトルの光電子脱出角(Take-off angle: TOA)依存性を、励起X線エネルギー8 keVと14 keVで測定した結果を示す。この試料のNi/Si界面にはごく薄い酸化Si層があると思われるが、同じTOAで見ると、8 keVの場合(a)に比べ14 keVの場合(b)の方が、酸化Si由来のピーク(図中SiO<sub>x</sub>と表記)よりも深部に位置するバルクSi由来のピーク(同bulk Si)が相対的に強く観測され、14 keVの方がより深部の分析ができることがわかる。図3は励起エネルギー8 keVで測定したAu4f及び価電子領域HAXPESスペクトルのパスエネルギー依存性であるが、期待通りパスエネルギーが小さくなるにつれてスペクトル分解能が向上している。

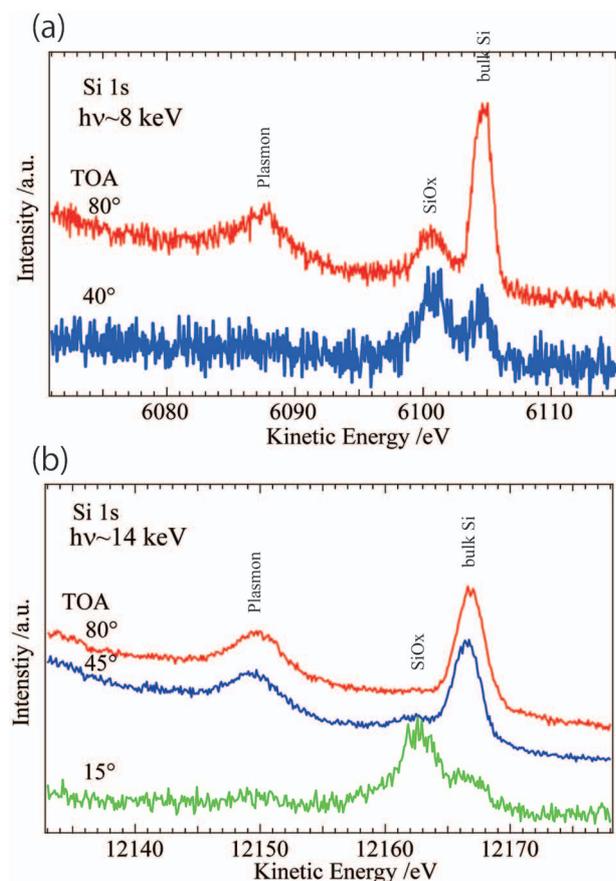


図2 多層膜試料 (Au (15 nm)/Ni (3 nm)/Si wafer) のSi 1s 領域 HAXPES スペクトルの TOA 依存性。(a) 励起X線エネルギー8 keV。(b) 同14 keV。

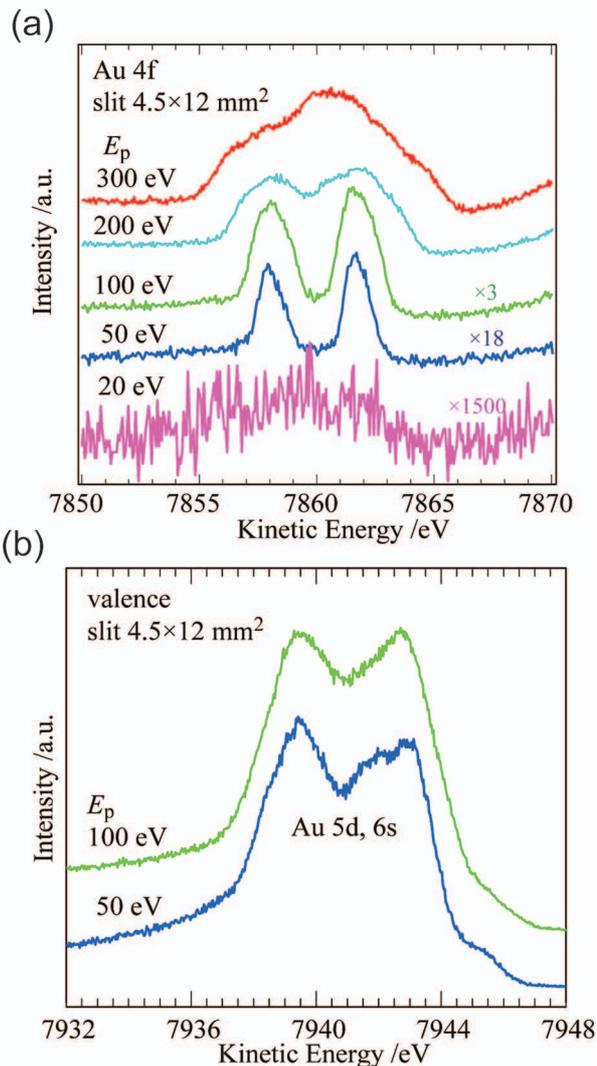


図3 金のHAXPESスペクトルのパスエネルギー依存性。(a) Au 4f領域。(b) 価電子帯領域。励起X線エネルギーはいずれも8 keV。

### 1-3 データベース用スペクトルの測定

HAXPESの実用分析における利便性を考えると、スペクトルのデータベース(DB)の存在が重要となるが、以下の理由で従来のXPSのDBをそのまま適応することができない。

- ・光電子の検出深さが大きいため、特に埋れた層を観測する場合、光電子の非弾性散乱効果が大きくなり、スペクトルのバックグラウンド形状が従来のXPSに比べてかなり異なる。
- ・光電子のイオン化断面積の値が著しく減少し、減少の度合いが準位の方量子数(s, p, d, f)によって異なるため、価電子帯のスペクトル形状や、内殻準位間の相対強度が従来のXPSと大きく異なる。
- ・従来のXPSでは見えない深い電子準位が観測できる。

そこで我々自身の手で標準試料のHAXPESのDBを構築することにした。2011年度はR4000装置を用い入射X線

エネルギー 8 keV の条件で単体試料や化合物試料 (Au, In, Ta, Ti, Cu, Zn, Al, Mo, Ni, Co, Sn, SnO, SnO<sub>2</sub>, HOPG, SiC) 及び多層膜試料 (Au, Ni, Ru, SiO<sub>2</sub> on Si wafer) の測定を行った (2011B2085)。

## 2. X線回折計 (多軸回折計)

0次元検出器走査による広ダイナミックレンジの散乱プロファイルデータ測定の高効率化のため、YAPシンチレーション検出器 (YAP) の導入を行った。図4に空気散乱を用いてYAPとNaIの数え落としの信号強度依存性を比較検討した結果を示す。X線のエネルギーは12.39 keV、信号強度は入射X線の総光量を回折計上流に設置した4象限スリットの開口サイズを変更することで調整した。横軸が回折計上流に設置したイオンチャンバーで測定した入射X線の総光量、縦軸が各検出器で検出した空気散乱の信号強度である。図4に示されるように標準検出器として現在使用しているNaIでは $3 \times 10^4$  counts/sec以上で入射ビーム強度との線形性がずれ、数え落としが顕著になり始めるが、YAPでは少なくとも測定した $4 \times 10^5$  counts/secの範囲で数え落としは問題になっていない。このことからYAP導入により0次元検出器の1ケタ以上の高計数率化を実現することができた。

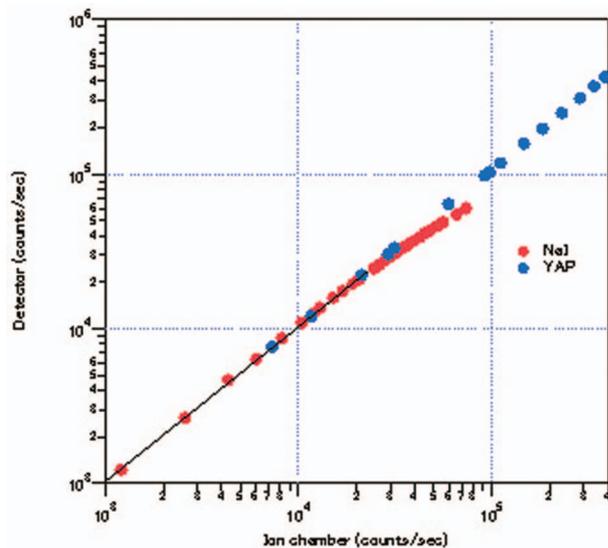


図4 空気散乱によるNaIとYAPの数え落としの比較。

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、崔 芸涛