

HAXPES II ビームライン BL46XU の現状

公益財団法人高輝度光科学研究センター

放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室

安野 聡、SEO Okkyun

公益財団法人高輝度光科学研究センター

放射光利用研究基盤センター 分光推進室

高木 康多、保井 晃

1. はじめに

硬 X 線光電子分光 (HAXPES、HARd X-ray PhotoElectron Spectroscopy) は数 keV~15 keV の硬 X 線を励起光として用いる光電子分光 (XPS、X-ray Photoelectron Spectroscopy) であり、一般に普及している軟 X 線の XPS に比べて、検出される光電子の運動エネルギーが数倍大きく、検出深さが数十 nm 程度にまで大きくなる特徴を持つ^[1]。これにより試料深部の電子状態や結合状態を非破壊で調べることが可能となり、近年は学術分野での利用の他、デバイス開発や実用材料などの産業利用をはじめとした様々な研究分野における分析評価ツールとして定着している。SPring-8 では、その有用性と汎用性の高さから複数のビームラインで運用され、目的や対象の試料構造によった使い分けがなされ利用が進んできた^[2]。一方で、これまでは HAXPES の運用や技術開発がビームライン・装置毎に独自に行われ、制御ソフトやサンプルホルダー等でビームライン・装置間に統一性が無いなど、ユーザビリティの向上や効率的な運用と技術開発の点で課題があった。このため、我々はこれまでに SPring-8 における共用 HAXPES アクティビティを BL46XU 及び BL09XU へ集約し、効率的なビームラ

イン運用と既存の利用ニーズ及び今後の潜在的なニーズに幅広く対応することをコンセプトとして検討しビームラインの改変を進めてきた。先行する BL09XU (HAXPES I) では既にビームラインのアップグレード作業と 2 台の HAXPES 装置の導入、コミッショニングが終了し、2021B 期にユーザーへの供用が開始された^[3,4]。さらに BL46XU においても、2022 年 12 月より光学系から計測装置に亘る大規模なアップグレードを実施し、BL09XU に続く 2 番目の HAXPES 専用ビームライン“HAXPES II”として 2023 年 7 月よりユーザー利用を開始した。表 1 に BL09XU 及び BL46XU の各 HAXPES 装置の特徴をまとめたものを示す。

アップグレード後の BL46XU のビームラインレイアウトを図 1 に示す。

表 1 BL09XU 及び BL46XU における各 HAXPES 装置の特徴。

実験ハッチ	BL09XU (HAXPES I)	BL46XU (HAXPES II)
EH1	共鳴・高分解能	自動測定
EH2	3次元空間分解	大気圧測定

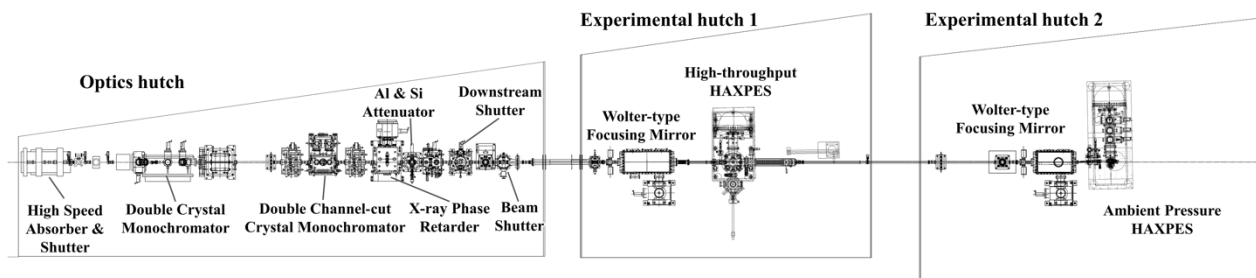


図 1 BL46XU (HAXPES II) のビームラインレイアウト。

今回実施したアップグレードの主な特徴を以下に示す。

(1) 2つの異なる特徴を持つ HAXPES 装置の導入

上流の実験ハッチ 1 (EH1) には自動測定に特化したハイスループット HAXPES 装置、下流の EH2 にはガス雰囲気下での測定が可能な大気圧 HAXPES 装置を整備した。特に大気圧 HAXPES 装置は国内初の共同利用であり、ガス・湿潤雰囲気下の測定に対応し、固気・固液界面反応など幅広い利用が見込まれる。

(2) ダブルチャンネルカット結晶分光器の導入

従来は Si(111)のチャンネルカットモノクロメーター (CCM、Channel-cut Crystal Monochromator) の Si 333、Si 444、Si 555 反射を用いていたため励起エネルギーが 6、8、10 keV に限定されていた HAXPES 計測において、定位置出射化により励起エネルギーの選択性が大幅に拡大した。また、Si(220)と Si(311)の 2 種類の結晶を使い分けることで、分析目的に応じて最適な励起 X 線条件 (分解能、フラックス) を選択でき、効率的な実験が可能になった。Si(311)は 5.5~21.8 keV、Si(220)は 5.5~18.5 keV のエネルギー範囲における使用が可能である。

(3) Wolter 集光ミラーの導入

EH1 及び EH2 の HAXPES 装置の前にそれぞれ Wolter 集光ミラーを新設し、高フラックスかつ安定性の高い X 線の利用が可能となった。また再集光時の再現性が高い特徴を持ち、実験ハッチ切替時間の短縮化によるビームタイムの高効率利用にも繋がっている。

(4) 新しい制御系システム BL774 の導入

BL774 は光学系機器・HAXPES 装置を同じプラットフォーム上で制御できるシステムである⁹⁾。これにより、機器間連携が容易になり、将来の自動計測実現につながる。加えて BL09XU を含めた SPring-8 の各ビームラインへの導入が進められており、BL09XU との制御系ソフトウェアの共通化などさらなるユーザビリティの向上が期待できる。

本アップグレードや新規装置の導入は、今後の一層の成果創出やユーザーの利便性向上に繋がるものと考えている。本報告では、コミショニングで得られたビームラインスペックを紹介するとともに、光学系機器、及び、HAXPES 装置の整備状況について報告する。

2. 光学ハッチに関する整備状況

光学ハッチでは、二結晶分光器以外の機器がほぼ全て一新され、X 線の性能や利便性が大幅に向上した。上流側より、X 線の特性向上や将来の低エネルギー利用を目的とした差圧排気高速遮断アブソーバー&ゲートバルブ機構 (これにより FE 部と光学ハッチ間に設置されていた Be 窓の撤去が可能に)、X 線エネルギーの高分解能化のためのダブルチャンネルカットモノクロメーター (DCCM、Double Channel-cut Crystal Monochromator) 機構、偏光依存性計測を可能にするダイヤモンド移相子 (XPR、X-ray Phase Retarder) 機構、厚みの異なる Al 及び Si フィルターを選択して所望のフラックスに調整することで試料帯電やダメージの緩和を行うアッテネーター機構などを新設した。特に今回導入した DCCM は 2 つの CCM を組み合わせた機構となっており、先述した通りエネルギーを変更させても出射位置が変わらない特徴がある。従来 (1 つの CCM) に比べて、簡便に X 線エネルギーを変更できるため、例えば試料構造に最適な X 線エネルギー条件 (光電子の脱出深さ・分析深さ) での測定が実現できるなど、X 線エネルギーを自在に選択できる放射光の特徴を活かした HAXPES 測定が可能となった。また、Si(311)と Si(220)の 2 種類の結晶を整備しており、分解能やフラックスなど目的に応じた使い分けが可能である。

図 2 に DCCM Si(311)と Si(220)における X 線エネルギーと総エネルギー分解能 (HAXPES アナライザーの分解能を含む) の関係を示す。尚、測定には Au 箔を使用し、12 及び 15 keV の測定データは、アナライ

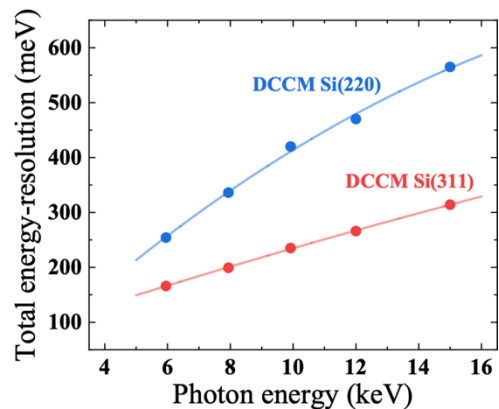


図 2 X 線エネルギーと総エネルギー分解能の関係。HAXPES 測定条件：パスエネルギー100 eV、Slit 0.3 mm。

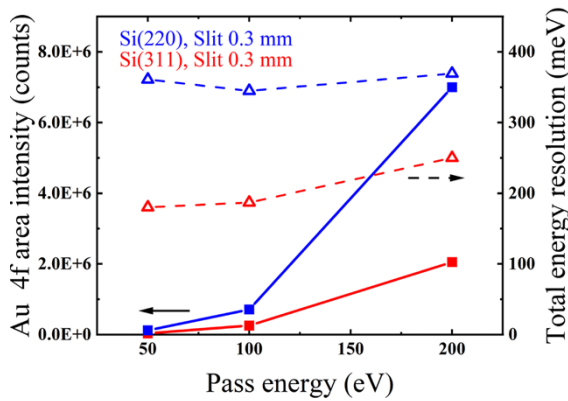


図3 X線エネルギー7.94 keVにおける光電子強度及び総エネルギー分解能のパスエネルギー依存性評価結果。図中の実線は光電子強度、波線は総エネルギー分解能を示している。Slit 0.3 mmは分散方向のアナライザースリットサイズを示している。

ザーで計測可能な10 keV(光電子の運動エネルギー)以下となるように、試料に正電圧を印加して測定を実施している。またこれを含む以下の全てのデータは室温で得たものである。得られた分解能は、BL09XUで得られたものとほぼ同等であった。その他、HAXPESのアナライザ条件を組み合わせることで、光電子強度や分解能の選択範囲をさらに広げることができる。図3にAu箔試料におけるX線エネルギー7.94 keVの光電子強度(Au 4fピーク)及び総エネルギー分解能のパスエネルギー依存性の評価結果を示す。このように適当なDCCMとアナライザ条件を組み合わせることで、試料構造や目的に応じて最適な測定条件(分解能、フラックス、光電子強度)を選択した計測を行うことができる。

3. 実験ハッチ1(EH1)ハイスループットHAXPES装置に関する整備状況

EH1のHAXPES装置では、近年の共用HAXPES全体における高い競争率を緩和するとともに多種試料のコンビナトリアル測定等を実現すべくハイスループット化を目指した自動計測HAXPES装置の開発を行っている。本装置は以前にBL46XU EH2に設置されていた汎用HAXPES装置をEH1に移設したものをベースとしており、これまでに高精度試料位置調節機構(6軸マニピュレーター)と自動試料搬送機構の導入を行ってきた。図4に自動試料搬送機構の概要(イメージ図、写真)を示す。試料の搬送は測定チャ

ンバー下部へ設置されたロードロックチャンバー内でストッカーを交換することによって行われる。現状では、ロードロックチャンバーは一度に4つのストッカーを格納して真空排気することが可能な構造となっている。ストッカーは図5(a)のようなものであり、BL09XUと共通のサンプルホルダーを4つ格納でき

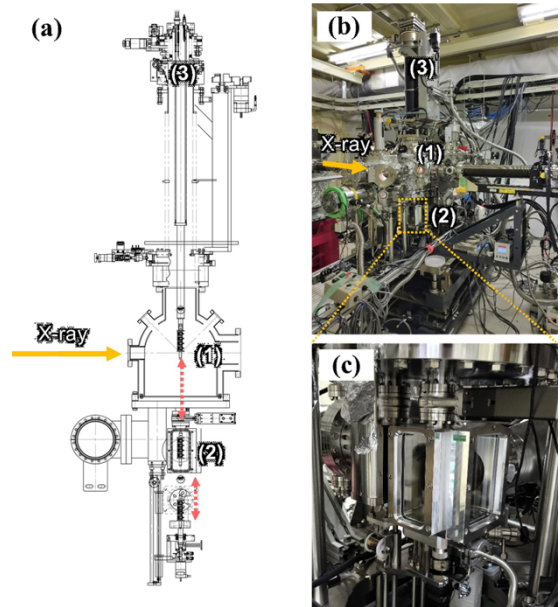


図4 BL46XU EH1に設置されたHAXPES装置用自動試料搬送機構。(a)イメージ図、(b)装置全体写真、(c)ロードロックチャンバー。図(a, b)中の数字は(1)測定チャンバー、(2)ロードロックチャンバー、(3)6軸マニピュレーターをそれぞれ示している。

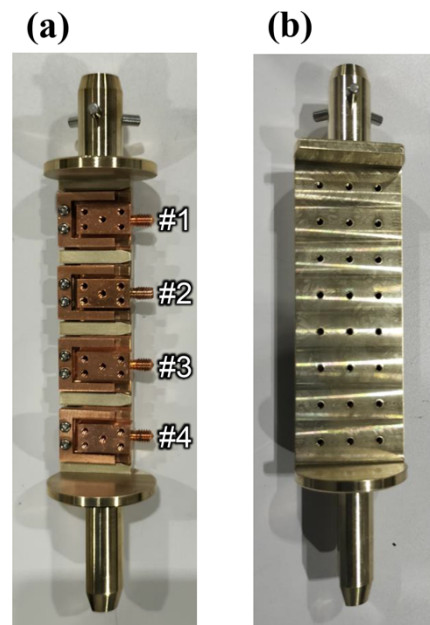


図5 (a)サンプルホルダー用ストッカー、(b)サンプルマウント型ストッカー。

る構造を有する。両ビームラインを利用するユーザーにおいて、同一サンプルの持ち回り測定など利便性向上に繋がることを期待している。この他、これまでにユーザーより要望のあった大型もしくは厚みのあるサンプル形状へ対応するため、ストッカー自体にサンプルマウント機能を持たせたタイプも整備している(図 5(b))。今後、試料搬送などの制御系から計測系を統一的に扱うアプリケーション開発を行うなど、完全自動計測にむけた技術開発を行っていく予定である。

4. 実験ハッチ 2 (EH2) 大気圧 HAXPES 装置に関する整備状況

EH2 にはガス雰囲気下の試料に対する XPS 測定が可能な大気圧 HAXPES 装置が設置された(図 6)。本装置は SPring-8 の BL36XU で運用されていたもので、本ビームラインアップグレードに合わせて BL46XU の EH2 に移設され、共用ビームラインの装置として一般供用が開始された。従来の XPS 装置は真空下の試料しか測定できなかったが、本装置はアナライザー先端の小径アパーチャーとアナライザー前段の差動排気部により、試料の周囲のガス圧を上げてもアナライザー内の真空度が維持されるためガス雰囲気下の試料の HAXPES 測定が可能である。

アナライザーには Scienta Omicron 社の差動排気型アナライザー R4000 Hipp-2 を用いている。標準のアパーチャーは $\phi 300 \mu\text{m}$ であり、カタログスペックとして 5000 Pa までのガス圧の測定に対応している。一方で、 $\phi 30 \mu\text{m}$ のアパーチャーを独自開発し、標準のアパーチャーと交換して利用することで、測定圧力を大気圧まで引き上げることに成功した^[6]。今回のビー

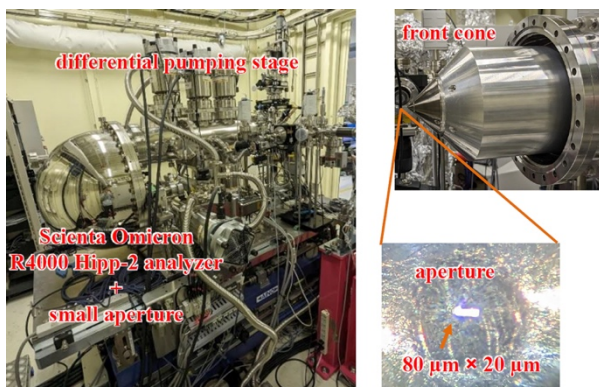


図6 BL46XU EH2 に設置された大気圧 HAXPES 装置。

ムラインのアップグレードに伴い、ビームの集光サイズが BL36XU に比べより小さくなり、試料位置で約横 $10 \mu\text{m} \times$ 縦 $1 \mu\text{m}$ の集光ビームの利用が可能である。アパーチャー形状をビームに合わせることでより効率の良い測定が可能であることから、本アップグレードにおいて、従来の円形ではなく横 $80 \mu\text{m} \times$ 縦 $20 \mu\text{m}$ の長方形にしたものを作製した(図 6)。このアパーチャーを用いた場合でも、試料周りを大気圧にしてもアナライザー内部は 10^5 Pa 以下を維持しており、大気圧下の試料の測定も問題なく行えている。

測定槽に 0.1 気圧 (10 kPa) の大気を導入し、ガスそのものを測定した際のスペクトルを図 7 に示す。試料を入れずに測定槽内をガスで満たしており、入射 X 線がアナライザーのアパーチャー前の大気成分を励起し放出された光電子をアナライザーで分光している。入射光エネルギーは 7.94 keV、集光サイズは $10 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ である。

サーベイスキャンでは大気中の窒素分子と酸素分子からのピークが得られている。特に酸素分子からの O 1s ピークは酸素分子がスピンをもつことに由来して 1.1 eV の分裂が起きている^[7]。一方、測定槽に水を導入し、飽和水蒸気圧の 4000 Pa で満たして測定した結果も図 7 に併せて示す。このサーベイスキャンでは水分子の酸素からのピークが得られた。この O 1s

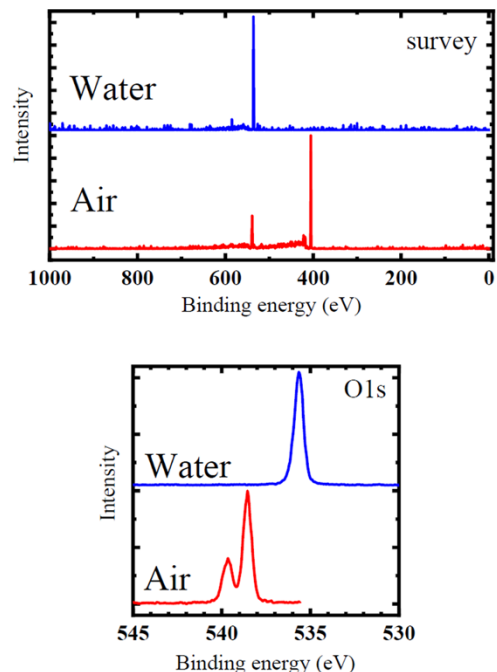


図7 大気 10 kPa と水蒸気 4000 Pa の HAXPES スペクトル。

ピークは酸素分子からのピークよりも 3.5 eV ほど低エネルギー側にあり、また分裂もしていない。このようにガスにおいても酸素原子の化学状態を反映したスペクトルが得られている。

本装置ではガス雰囲気下での測定が可能であり、今後は固体試料を導入してガスとの反応時のオペランド測定や水蒸気下に試料を導入して乾燥を嫌う試料の湿潤状態での測定などを行っていく予定である。

5. 最後に

本アップグレードにより、BL46XU は光学系から計測装置に関して大幅な性能の向上を達成した。正確な比較は励起 X 線の分解能やアナライザー、測定条件によるためにできないが、光電子強度は本アップグレード前に比べ 1000 倍程度に改善している。こうしたシグナルの高強度化や DCCM による励起 X 線エネルギーの選択性の向上を活かし、従来では検出が困難であった電子状態や化学結合状態の微弱な変化の観測、実用的な大気圧測定の実現、これまででない HAXPES をベースとした新しい測定技術の開発などを進めていく。またさらなるユーザーの利便性向上を進めるべく BL09XU との各機器、制御系の共通化にも取り組みたい。BL46XU 及び BL09XU のそれぞれ 2 台で計 4 台の HAXPES 装置を使い分けることで、SPring-8 全体で幅広い測定対象や分析に対応できる体制を構築していく。

謝辞

本ビームラインアップグレードには非常に多くの方々の御尽力をいただきました。光学系全般に関しては、理化学研究所の大坂様、JASRI ビームライン技術推進室の大橋様、仙波様、山崎様、小山様、清水様、齊藤様の御協力をいただきました。また、現場工事作業では、理化学研究所の菅原様、エンジニアリングチームの皆様、JASRI のテクニカルスタッフの皆様の御協力をいただきました。BL774 関連では、理化学研究所の本村様、中嶋様の御協力をいただきました。本ビームラインアップグレード全体につきまして、理化学研究所の矢橋様、玉作様、JASRI の為則様、佐藤様、河村様の御協力をいただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Kobayashi: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **A601** (2009) 32-47.
- [2] C. Kalha *et al.*: *J. Phys. Condes. Matter* **33** (2021) 233001.
- [3] 保井晃、高木康多: *SPring-8/SACLA 利用者情報* **26** (2021) 445-447.
- [4] A. Yasui *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **30** (2023) 1013-1022.
- [5] K. Nakajima *et al.*: *J. Phys. Conf. Ser.* **2380** (2022) 012101.
- [6] Y. Takagi *et al.*: *App. Phys. Exp.* **10** (2017) 076603.
- [7] J. D. Lee: *J. Surf. Analysis* **16** (2009) 127-152.

安野 聡 YASUNO Satoshi

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0924
e-mail : yasuno@spring8.or.jp

ソ オッキョン SEO Okkyun

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0924
e-mail : seo.okkyun@spring8.or.jp

高木 康多 TAKAGI Yasumasa

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 分光推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0833
e-mail : ytakagi@spring8.or.jp

保井 晃 YASUI Akira

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 分光推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0833
e-mail : a-yasui@spring8.or.jp