



# 深さ分解吸収分光と軟X線共鳴反射率測定を組み合わせたによる 元素・化学組成の統合的解析

山田悟史<sup>a</sup>、山本勝宏<sup>b</sup>、原田哲男<sup>NS</sup>

<sup>a</sup> 高エネルギー加速器研究機構、<sup>b</sup> 名古屋工業大学、<sup>NS</sup> BL10

## 概要

本研究の目的は、自己吸収を利用して吸収スペクトルの深さ依存性を再構成する深さ分解吸収分光と、異常分散を利用して屈折率の深さ分布のエネルギー依存性を評価する軟 X 線共鳴反射率測定データを組み合わせ、解析の精度と信頼性の向上させる手法を開発することである。本課題では、このうち軟 X 線共鳴反射率測定を実施し、吸収端近傍でエネルギーを変えながら異なるスペクトルを測定することに成功した。反射率データのみの予備的な解析においては解の物理的妥当性が十分ではなかったが、別途取得した深さ分解吸収分光のデータと組み合わせることにより、その精度を向上させる予定である。

## 1. 背景と目的

異種物質の境界となる表面および界面では、物質はその影響によりバルクと異なる振る舞いを示すことが広く知られている。そして、その挙動とメカニズムを理解するためには、それを観察する実験手法が必要である。気相や液相に接した固体の表面には走査型プローブ顕微鏡のような手法が適用可能であるが、固体同士の界面を観察するためには、内部まで観察可能な量子ビームを用いた測定法が有効である。本研究で着目する有機材料の積層構造においては、これまで硬 X 線および中性子線を用いた反射率測定がしばしば用いられてきたが、元素組成に関する情報は得られるものの、化学組成に関する情報は得られないという問題があった。一方、有機物を構成する炭素、窒素、酸素、フッ素といった元素は 1 keV 以下に K 殻の吸収端を持つため、軟 X 線の共鳴を利用することによって化学結合などの情報を得ることが可能で、米国 Advanced Light Source の 11.0.1.2 ビームラインでは吸収端近傍の異常分散を利用した解析が行われており、2020 年だけで 96 報の論文が産出ほどの盛り上がりを見せている<sup>1,2</sup>。その一方、他の施設においてはこれを利用した研究は非常に少なく、本邦においても 2024 年の時点で共鳴 X 線散乱・反射率測定が可能な装置は NewSUBARU の BL-10 ビームラインのみである<sup>3-5</sup>。

一方、化学組成に関する情報を得るためには細かなエネルギースキャンが必要であり、角度スキャンが必要な反射率法でエネルギー方向と角度方向の両方をスキャンするのは困難である。また、原理的には反射率データからは複素屈折率の深さ依存性が評価できるが、屈折率を干渉縞から解析するという間接的な解析となるため、吸収スペクトルとして活用できるほど値の信頼度が高くないというのが現状である。そこで、本研究では自己吸収を利用した深さ分解吸収分光<sup>6-8</sup>により信頼性の高いエネルギースペクトルを取得し、反射率と相補的に利用することを試みる。自己吸収を利用したスペクトルの再構成は深さ方向の信頼度に難があるが、反射率法はむしろ深さ依存性に対しては感度が高いため、これらのデータを相補的に活用することで、信頼度と精度が高いデータが得られると期待できる。

## 2. 実験

実験にはシリコン基板上に作成した 2 層の有機薄膜を使用した。1 層目(基板側)にポリエチレンの側鎖にリン酸を結合したポリビニルホスホン酸(PVPA)をスピンキャストした後、2 層目(空気側)に PVPA の貧溶媒であるトルエンを使用して重水素化ポリスチレン(dPS)をスピンキャストした。この試料は事前に中性子反射率計で測定を行い、軟 X 線反射率データとの比較を行った。

測定はニュースバルの BL-10 ビームラインを使用した。使用したエネルギーは 270-340 eV で、最初に全電子収量で吸収スペクトルを測定した後に 270.3, 280.3, 284.3, 287.6 eV にて入射角 0-30 度の範囲にて  $\theta - 2\theta$  スキャンによる反射率測定を行った。ただし、基板の厚さが 2 mm と通常装置で使用する基板よりも厚かったため、入射ビームのオフセット量が通常よりも 0.8 度ほどずれていたため、解析の際にそれを補正した。

### 3. 結果と考察

図 1 に全電子収量法により得られた吸収スペクトルを示す。空気側は  $\pi$  結合を持つポリスチレンで構成されているため、286 eV にこれに由来するピークが観測されている。よって、吸収の影響を避けるためこれより下の 3 点 (270.3, 280.3, 284.3 eV) と、それを越えた 1 点 (287.3 eV) にて反射率測定を行うこととした。図 2 に得られた反射率プロファイルのエネルギー依存性を示す。共鳴による異常分散の効果で複素屈折率が変化し、プロファイルが変化している様子が観測されている。次に、これを定量的に評価するために、全てのエネルギーのデータを同時に最小自乗法で最適化するグローバルフィッティング法にてデータのフィッティングを行った。その際、浅い角度のデータはビームの取りこぼしがあるため、最初のフリンジのデータを避けた Q 領域で解析を行った。結果は図 2 の実線に示すとおりで、プロファイル自体は良く再現しているように見える。大事なのは得られたフィッティングパラメーターの物理的な妥当性であるが、膜厚は中性子反射率プロファイルと良く一致した一方で、複素屈折率の変化はばらつきが大きく、また吸収端より下でも複素屈折率の虚部、すなわち吸収係数が高い値を示すなど、改善の余地があることが分かった。

これとは別に、深さ分解吸収分光のデータも取得済みであるため、今後はこれと組み合わせることによりデータ解析の精度を向上させていく予定である。

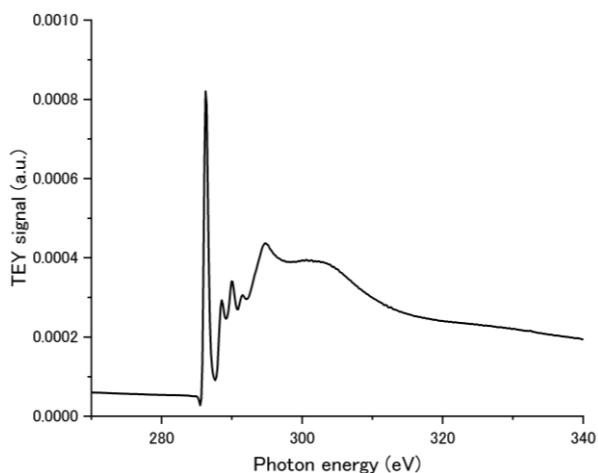


図 1 全電子収量法による吸収スペクトル

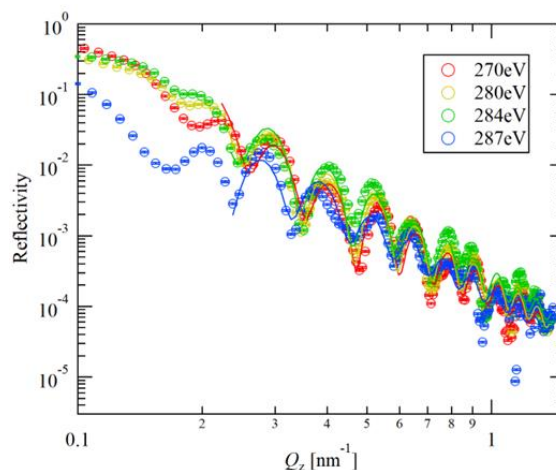


図 2 反射率プロファイルのエネルギー依存性

### 4. 参考文献

1. J. L. Thelen *et al.*, *Chem. Mater.*, **32**, 6295 (2020).
2. T. J. Ferron *et al.*, *JACS Au*, **3**, 1931 (2023).
3. T. Ishiguro *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **32**, 333 (2019).
4. T. Watanabe *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **34**, 49 (2021).
5. Y. Ohta *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **34**, 105 (2021).
6. J. Choi *et al.*, *Small Methods*, **7**, 2300628 (2023).
7. O. Endo *et al.*, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **187**, 72 (2013).
8. O. Endo *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.*, **502**, 012037 (2014).

### 5. 研究成果の公開予定(本報告書を除く。)

- 論文発表: 2025 年投稿予定
- 高度産業科学技術研究所(LASTI) Annual Report への寄稿: 有
- ニュースバルシンポジウム(例年 3 月初頭開催)におけるポスター発表: 未定