

ISSN 2435-7499 (Online)  
ISSN 2189-6909 (Print)  
October 2024

# LASTI

# Annual Report

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry  
University of Hyogo

Vol.25 (2023)



## 巻頭言

2024 年度より兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所の所長を拝命しています原田哲男と申します。本アニュアルレポートは 2023 年度の報告ですので、少し気が早いのですが、紙面をお借りして挨拶申し上げます。本アニュアルレポートから、ユーザーの皆様が情報を得やすいことを第一に考え、日本語での報告とさせていただきます。

ニュースバル放射光施設は、大型放射光施設 SPring-8 敷地内に立地した兵庫県立大学の施設であり、運営を高度産業科学技術研究所が担っています。蓄積リングのエネルギーは 1.0 GeV と 1.5 GeV であり、主に X 線領域の光をユーザーに提供しています。ニュースバルでの研究としては、(1) 光源開発、(2) EUV リソグラフィ用評価装置の開発と産業利用、(3) 分析装置の開発と産業利用があります。2023 年度までは LIGA プロセスの開発もターゲットしておりました。研究所の名称の通り、国立研究所・大学関係の研究だけでなく、産業界からの利用を広く受け入れて放射光施設を運用しております。

1994 年の研究所創立、2000 年のニュースバル供用開始、2020 年からの新入射器による運用など 29 年にわたり研究を続けてきております。特に新入射器の導入におきましても SPring-8 からの多大なご協力をいただき、感謝いたします。

ニュースバル放射光施設は供用開始から 20 年以上が経過し、加速器の老朽化が進んでおります。そのため、運転が一時的に停止するなど影響が出てきており、皆様には非常にご迷惑をおかけしており申し訳ありません。老朽化対策に関しましても、様々な方にご尽力いただき、一部主要部品の改修を進めることができる状況となりました。まだ対策途上ではありますが、運転を継続できるよう所員一同、努力する所存です。皆様のご協力に感謝申し上げます。

原田哲男

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・所長

## 目次

巻頭言	原田 哲男	2
第一部 NewSUBARU ビームラインの現状		
光源開発ビームライン BL01	橋本 智	7
BL03 極端紫外線ビームライン	山川 進二	10
BL05C 産業用分析ビームライン 二結晶分光テンダーX線/硬X線吸収分光	中西 康次	11
BL07A 機能性表面創製ビームライン 高輝度単色光軟X線照射	神田 一浩	13
BL09A ビームライン 軟X線吸収分光/光電子顕微鏡	大河内 拓雄	15
BL09B 極端紫外線リソグラフィビームライン	山川 進二	18
BL-9C Beamline	原田哲男	19
BL-10 Beamline	原田哲男	21
第二部 研究報告		
加熱 <i>in-situ</i> XANES による鶏卵タンパク質の熱変性観察	下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司	24
MD/DFT 計算によるイミダゾリウム系イオン液体の XANES 解析	宇田真之介, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司	25
放射光軟X線吸収分光法と第一原理計算によるシリコンドープナノダイヤモンドの局所構造解析	濱田隆暉, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司	26
放射光軟X線吸収分光法と第一原理計算による加硫ゴムの架橋形態解析	森口陽菜, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司	27
第一原理計算によるハロゲン化アントラセンの XANES 解析	原田一未, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司	28
第一原理計算によるハロゲン化ターフェニルの XANES 解析	深瀬奈々, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司	29
脂肪族化合物における $sp^2/sp^3$ 炭素の全電子収量比の考察	平子大樹, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 村松康司	31

軟 X 線照射と原子状水素・原子状窒素による酸化グラフェンの低温還元・窒素ドーピング	上霜 未空, 稲本 純一, 松尾 吉晃, 神田 一浩, 住友 弘二, 部家 彰	33
放射光軟 X 線分光法による鋳鉄の構造解析	.....佐藤 海斗, 永瀬 丈嗣, 神田 一浩, 丸山 徹	36
金属/シリコン酸化物界面における軟 X 線照射効果	山口 大智, 永瀬 丈嗣, 部家 彰, 住友 弘二, 井上 尚三, 神田 一浩, 山下 満	40
XANES 測定によるリチウムイオン電池電解液中における次世代型ケイ素負極の化学的安定性評価	.....今道 祐翔, 中西 康次, 神田 一浩	46
水素脱離による高水素化 DLC 膜の構造変化	神田一浩, 丹羽大輔, 三嶋友博, 中西康次, 福室直樹, 堀史説, 藪内敦, 木野村淳	51
<b>Improved simulations and estimations in the development of a high-energy <math>\gamma</math>-ray source via X-ray Compton scattering at NewSUBARU BL07A</b>	<b>Norihito Muramatsu, Shuji Miyamoto, Schin Daté, Tetsuo Harada, Kazuhiro Kanda, Manabu Miyabe, Masahiro Okabe, Hajime Shimizu, Shinsuke Suzuki, and Atsushi Tokiyasu</b>	<b>53</b>
アモルファス窒化炭素薄膜における光可視照射下での一時的な局所構造変化と光誘起変形の関係	.....青野 祐美, 森田 恭司, 井上 祐, 神田 一浩	56
カーボンナノチューブ成長における Co および Ir 触媒粒子の電子状態への担持体の影響	.....丸山 隆浩, 四本 真央, 春山 雄一	60
放射光 PEEM を用いた液体試料の直接分光・イメージングの原理実証	.....竹内雅耶, 鈴木哲	63
準大気圧硬 X 線光電子分光を用いた酸化物半導体の酸素欠損量評価	.....中村 雅基, 三木 悠平, 江口 智己, 住田 弘祐, 鈴木 哲	66
<b>Deviation of photoelectron intensity from Beer–Lambert law in near-ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy</b>	<b>Kento Takenaka, Koji Takahara, Tomoki Eguchi, Hirosuke Sumida, and Satoru Suzuki</b>	<b>72</b>

準大気圧光電子における試料とアパーチャーコーンを離して得られる顕著な 環境帯電補償効果 .....鈴木 哲	79
放射光利用光電子分光法による水素含有炭化酸化珪素膜の組成制御に 関する研究 .....藤木 大輔、藤谷 海斗	86
<b>Development of a microwave applicator embedded in a post-wall waveguide for in-situ soft X-ray absorbance spectroscopy</b> Kaito Fujitani, Satoru Suzuki, Mitsuyoshi Kishihara, and Yuichi Utsumi	91
PMMA 加工速度のニュースバル蓄積エネルギー依存性 .....渡部太希、伊澤伸哉、天野壮、山口明啓、内海裕一	98
MEMS デバイスを用いたオペランド計測系 .....山口 明啓、大河内 拓雄、大浦 正樹、横松 得滋、神田 健介	101
SiCO <sub>x</sub> Hy 膜を形成したマイクロ流路集合構造を用いた酵素免疫測定の特 性 本川 茉奈、藤木 大輔、寺山 暢之、杉山 宗弘、才木 常正、 住友 弘二、内海 裕一	107
<b>第三部 論文等一覧 .....</b>	<b>112</b>
学術論文	
プロシーディングス	
解説記事	
国際会議	
学位	

## 第一部 NewSUBARU ビームラインの現状



NewSUBARU 放射光施設

# 光源開発ビームライン BL01

橋本 智

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

## Activities of light source development beamline BL01 in FY2023

Satoshi Hashimoto

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

We will report on the activities of beamline BL01 in FY2023. In the monocyclus Free Electron Laser demonstration experiment, we succeeded in generating and observing ultrashort pulsed light for the first time in the world. In developing a light source for laser Compton scattered gamma rays, we succeeded in increasing the gamma ray intensity by several tens of percent by optimizing the laser optical system, and we also conducted research on the use of gamma rays in collaboration with external research institutions.

### 1. 光源開発ビームライン BL01

ニュースバル光源開発ビームライン BL01[1]では、蓄積リングのユニークな特色(10m超の長い直線部、蓄積電子エネルギーの可変性など)を活かして、2つの新光源開発:①単一サイクル自由電子レーザー(Free Electron Laser, FEL)、②レーザーコンプトン散乱(Laser Compton Scattering, LCS)ガンマ線の光源開発とその利用研究を行っている。

#### 2. 単一サイクル自由電子レーザー実証実験

FEL では電子バンチを圧縮するか、シード光のパルス長を短くすることで短パルス化が可能である。しかし、単一サイクルパルスの生成は理論上不可能で、これは光スリッページという現象が原因である。この効果を抑制する新しい概念(図1)の実証実験をニュースバルにおいて理化学研究所、高輝度光科学研究センター、兵庫県立大学大学院理学研究科との共同研究として進めてきた。2020年までに任意テーパ可能なアンジュレータなど必要な設備が整い、2021年に実証実験が始まり、2022年に短パルスシード光を用いたコヒーレント光の生成に成功した。そして、2023年には短パルス FEL 光を観測し、この基本原理の実証に世

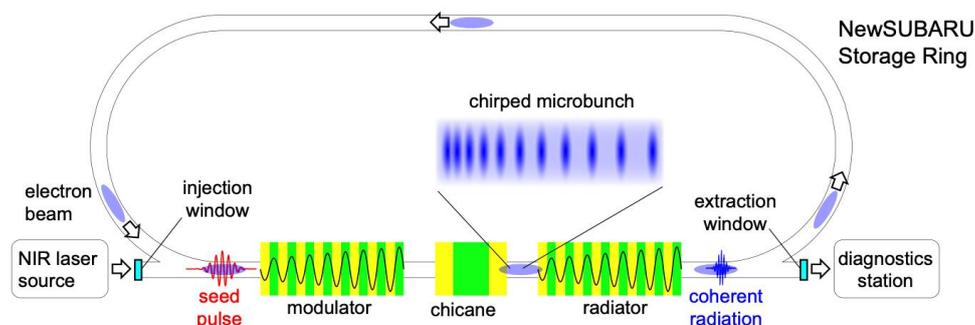


Figure 1. Monocyclus FEL: a new concept for generating ultrashort pulse light (from figure 1 in reference [2]).

界で初めて成功した[2-4]。

### 3. レーザーコンプトン散乱ガンマ線

蓄積リングを周回する相対論的電子と外部から入射したレーザー光子(赤外～可視光)を正面衝突させると、逆コンプトン散乱現象により、レーザー光子はガンマ線領域の高エネルギー光子となって散乱される(図2)。LCS ガンマ線ビームは、エネルギー可変、準単色、高指向性、レーザーと同じ偏光性など優れた特徴を持つが、供用利用可能なLCSガンマ線施設は世界でも数例しかない。ガンマ線光子エネルギー $E_\gamma$ は次式のように電子エネルギー(ローレンツファクター) $\gamma$ 、レーザー光子エネルギー $E_L$ 、散乱角度 $\theta$ で決まる。

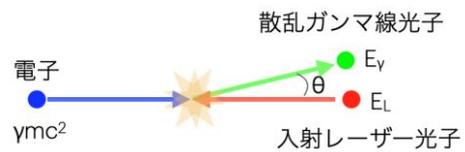


Figure 2. Laser Compton Scattering Gamma-ray.

$$E_\gamma = \frac{4\gamma^2 E_L}{1+(\gamma\theta)^2+4\gamma E_L/(m_e c^2)}$$

ここで、 $m_e$ は電子静止質量、 $c$ は光速度を表す。ニュースバルの特徴である電子エネルギー可変性(0.5～1.5GeV)とレーザー波長(532, 1064, 10600nm)の組み合わせにより、0.5～64MeVの広範囲のガンマ線ビームを生成できる。図3にBL01の全体配置図を、表1に

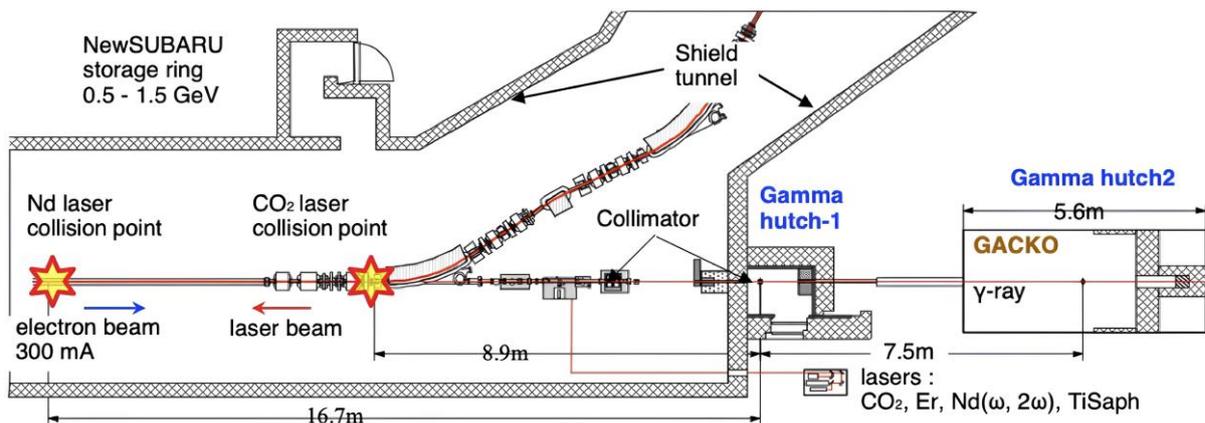
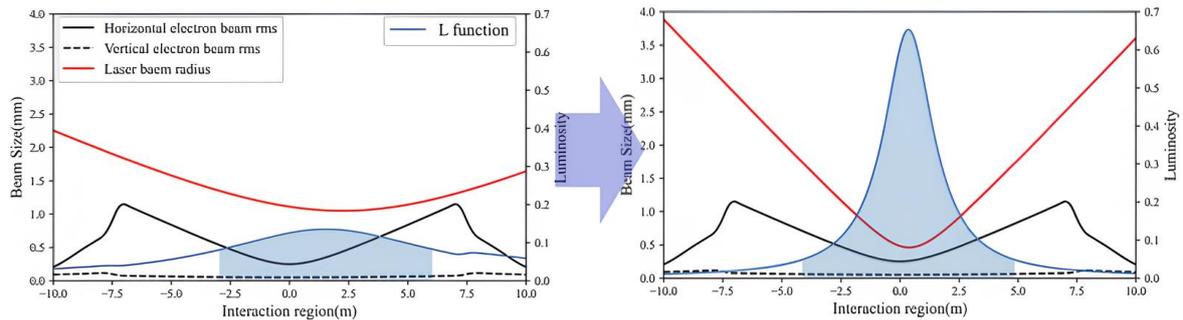


Figure 3. Layout of LCS gamma-ray beamline BL01.

Beams	Typical parameters	
Electron	Energy	0.5 - 1.5 GeV
	Lorentz factor	979 - 2936
	Current	350 mA Top-up @1.0 GeV user-time 400 mA decay @1.5 GeV user-time 20mA Single bunch etc. @machine study
Laser	type	Wavelength / photon energy
	Nd:YVO <sub>4</sub> - $\omega$	1064 nm / 1.16 eV
	Nd:YVO <sub>4</sub> -2 $\omega$	532 nm / 2.33 eV
	Solid state	532 nm / 2.33 eV
	CO <sub>2</sub>	10590 nm / 0.12 eV
Gamma ray beam	Normalized Flux (with Nd laser 1064nm)	
	Max. energy	4.4 - 17.7 MeV
	W/O collimator	6000 photons/s/mA/W
	6mm $\phi$ collimator	900 photons/s/mA/W
	3mm $\phi$ collimator	250 photons/s/mA/W

Table 1. Typical parameters of LCS Gamma-ray at NewSUBARU BL01.

典型的な BL パラメータを示す。



**Figure 4.** Improved overlap factor due to laser optics optimization. Before (left) and after (right) optimization.

2023 年度には、入射レーザー光学系の最適化を行った。最適化計算に示す様に(図 4)、レーザーウエストの最小化と、電子とレーザーの二つのビームのウエスト位置を一致させることにより、オーバーラップ関数が改善された。これにより、図 5 に示すように、ガンマ線光子数を 33% 向上させることに成功した[6,7]。

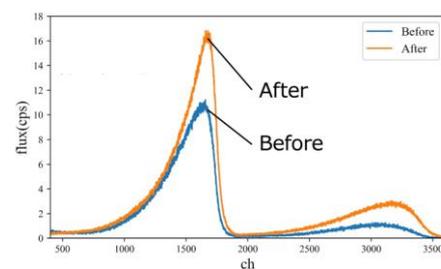
ユーザーグループと連携して、LCS ガンマ線ビームの空間的及び周波数的特性を定量的に評価した[8,9]。さらに、光核反応中性子発生時のガンマ線偏光度依存性の計測等、偏光性を持つ LCS ガンマ線源でのみ可能な研究成果が得られた[10]。

## 謝 辞

ニュースバル加速器運転および BL01 調整に多大の貢献を頂きましたニュースバル加速器運転員(スプリングエイトサービス株式会社)の皆様に感謝します。

## 文 献

- [ 1 ] <https://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/NS/facility-bl01.html>
- [ 2 ] T. Tanaka, Y. Kida, S. Hashimoto, S. Miyamoto, T. Togashi, H. Tomizawa, A. Gocho, K. Kaneshima, Y. Tanaka: *Physical Review Letters* **131**(14), 145001 (2023).
- [ 4 ] 田中隆次, 貴田祐一郎, 橋本智, 宮本修治, 富樫格, 富澤宏光, 後長葵, 金島圭佑, 田中義人, 第 20 回日本加速器学会年会, p.981 (2023)
- [ 5 ] 後長葵, 金島圭佑, 田中義人, 貴田祐一郎, 橋本智, 田中隆次, 第 20 回日本加速器学会年会, p.95 (2023)
- [ 6 ] 平川悠人, 橋本智, 第 37 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 12E1-1S (2024)
- [ 7 ] 平川悠人, 橋本智, 第 20 回日本加速器学会年会, p.981 (2023)
- [ 8 ] T. Ari-Izumi, I. Gheorghe, D. Filipescu, S. Hashimoto, S. Miyamoto, H. Utsunomiya: *Journal of Instrumentation*. **18**(06), T06005 (2023).
- [ 9 ] D. Filipescu, I. Gheorghe, K. Stopani, S. Belyshev, S. Hashimoto, S. Miyamoto, H. Utsunomiya: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. **1047**, 167885 (2023).
- [10] N. T. Hong Thuong, T. Sanami, H. Yamazaki, T. Itoga, Y. Kiriwara, K. Sugihara, T. K. Tuyet, Mohd Faiz Bin Mohd Zin, S. Miyamoto, S. Hashimoto, Y. Asano: *Journal of Nuclear Science and Technology*, **61**(2), 261 (2024).



**Figure 5.** Improved gamma ray intensity by optimizing the laser optics.

# BL03 極端紫外線ビームライン

山川 進二

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

## BL03 Extreme ultraviolet beamline

Shinji Yamakawa

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

BL03 is extreme ultraviolet (EUV) beamline for EUV dose estimation.

### 1. BL03 の概要と露光実験例

BL03 は EUV 光を用いた大面積露光実証実験のために、古くは 1998 年から設置されたビームラインである。2001 年の ETS-1 による EUV 実証実験[1]の終了後、EUV レジスト材料開発を目的とした EUV 感度評価のためにフラッド露光装置へと改修された。レジストから放出されるアウトガス評価も検討するために、四重極質量分析機が備え付けられている。フラッド露光装置の概要図を図 1 に示す。

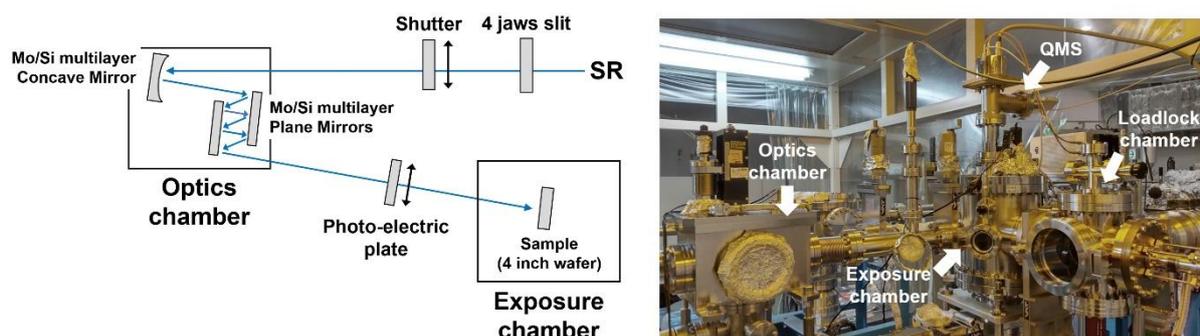


図 1. BL03 EUV フラッド露光装置概要図

最上流の M1, M2 の 2 枚のトロイダルミラーによって放射光を拡大・平行化し、下流の 4 象限スリットでビームを切り出す。光学チャンバー内の凹面 Mo/Si 多層膜ミラーで折り返し、2 枚の平面 Mo/Si 多層膜ミラーを通し、都合 7 回の反射によって分光した EUV 光を最下流の露光チャンバーに導く。光学チャンバーと露光チャンバーの間のステンレス板により露光強度 ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) を算出する。4 象限スリット下流の 11 ms の時間分解能のシャッターにて露光時間を制御し、任意の照射量 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) を照射する。サンプル面上のビーム径は  $3 \text{ mm(H)} \times 4 \text{ mm(V)}$  であり、2024 年現在では  $0.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$  程度の露光強度にて運用している。サンプルは X, Y ステージによって 4 インチウエハ全面露光が可能であり、図 2 に示すように任意の位置に露光時間を変えながら EUV を照射する。また、四重極質量分析機では分子量 512 までのアウトガス種を測定できる。

### EUV感度評価サンプル例



図 2. 感度評価例

### 参考

[ 1 ] Takeo Watanabe, Hiroo Kinoshita, Kazuhiro Hamamoto, Morio Hosoya, Tsutomu Shoki, Hideo Hada, Hiroshi Komano, Shinji Okazaki, “Fine Pattern Replication Using ETS-1 Three-Aspherical Mirror Imaging System”, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 4105.

# BL05C 産業用分析ビームライン 二結晶分光テンダーX線／硬X線吸収分光

中西 康次

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

## BL05C X-ray absorption spectroscopy beamline for industrial applications

Koji Nakanishi

*Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo*

BL05C, X-ray absorption spectroscopy beamline, at the NewSUBARU Synchrotron Radiation Facility is a beamline constructed in 2021 for industrial analytical use of synchrotron radiation. When BL05C was first constructed, available photon energies were 1-4 keV (the so-called tender X-ray region). Later, with the upgrading of beamlines, photon energies below 11 keV became available. BL05C is particularly focused on the measurement of rechargeable batteries and hydrogen energy-related samples. We are constantly evolving to enable analysis of next-generation energy devices and their in-operation measurements.

### 1. BL05C

ニュースバル放射光施設(NS)のBL05Cは放射光産業分析を担うために2021年に建設されたX線吸収分光(XAS)ビームラインである。2021年当時は利用可能なX線エネルギーは1~4 keV程度であったが、その後のビームライン移設や光学素子の変更などにより、2022年に1~11 keVのテンダーX線／硬X線の利用が可能となった。これにより、XASでニーズの高いTiやV、Mn、Fe、Ni、Cu、Znなどの3d遷移金属のK吸収端やRu、Pd、Ag、Snなどの4d遷移金属のL吸収端のほか、AlやSi、S、Clなど周期表第3周期の軽元素なども測定可能である。重点測定ターゲットはリチウムイオン電池(LIB)、ポストLIB、全固体電池などの蓄電池デバイスや燃料電池、メタネーション用触媒など水素エネルギー関連材料であるが、測定可能元素・吸収端(Fig. 1参照)が含まれるその他の産業用実試料の測定も数多く実施している。

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
ランタノイド	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
アクチノイド	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Fig. 1. Measurable absorption edges at the BL05C.

### 2. BL05C の仕様

BL05C は主要光学系を Fig. 2 に示す。分光結晶として Beryl(10-10)、KTP(011)、Quartz(10-10)、InSb(111)、Ge(111)、Si(111)、Ge(220)、Si(220)、Ge(311)、Si(311) を入射 X 線エネルギーや測定対象元素により選択して利用する。測定室はタンダーX線 XAS 用に高真空条件とヘリウムガス置換の大気圧条件が選択可能な測定チャンバ、硬 X 線 XAS 用に測定ハッチが設置されている。前者では試料電流に依る全電子収量 (TEY) 検出、ならびにシリコドリフト検出器 (SDD) とデジタルシグナルプロセッサ (DSP) による部分蛍光収量 (PFY) 検出が可能で、後者ではイオンチャンバを用いた透過法、ならびに SDD と DSP による PFY 検出が可能である。

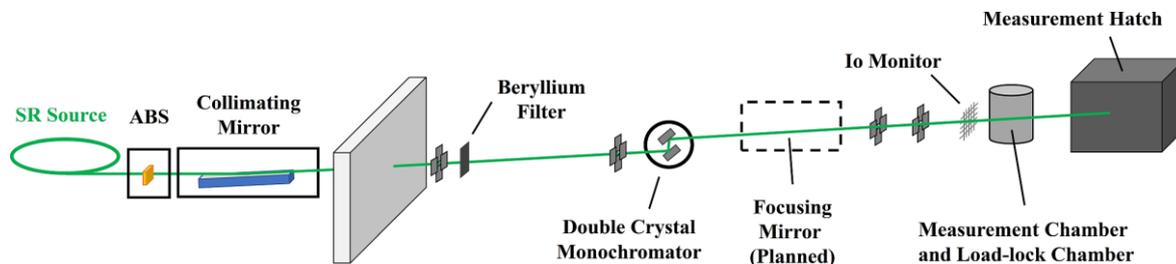


Fig. 2. The schematic configuration of the BL05C at NS.

### 3. XAS 測定例

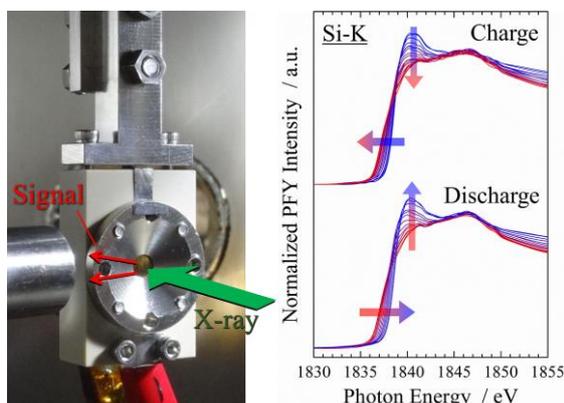


Fig. 3. Originally-developed electrochemical cell (left) and *operando* Si K-edge XAS spectra of amorphous Si thin film electrode (right).

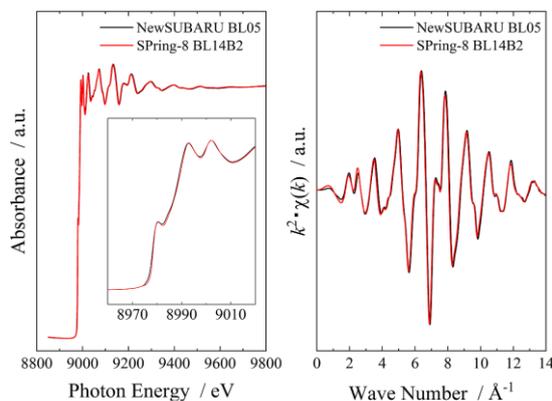


Fig. 4. Comparison of XAS spectra and EXAFS oscillations of Cu foil measured at SPring-8 BL14B2[1] and NS BL05C.

### 4. 産業利用支援

産業界の利用を促進するため、ALSY-ONE 合同会社(代表 鶴井宣仁)[2]による総合的な支援(事前相談、利用手続き、測定代行、解析支援など)を受けることが可能である。

参考

[ 1 ] MDR XAFS Database, DOI: <https://doi.org/10.48505/nims.1759>

[ 2 ] ALSY-ONE 合同会社, URL: <https://alsy-one.kmtl.co.jp/>

# BL07A 機能性表面創製ビームライン

## 高輝度単色光軟 X 線照射

神田 一浩

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

### BL07A Single-color soft X-ray irradiation beamline for creation of functional surfaces

Kazuhiro Kanda

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

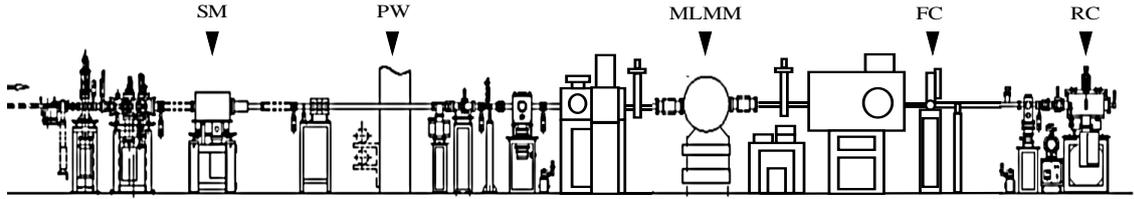
BL07A was constructed for the purpose to create functional surfaces by modifying surfaces due to the irradiation of single-color soft X-rays. The combination of the 3-m undulator as the light source and the multi-layered-mirror monochromator makes it possible to irradiate samples with a single-color light of high flux in the range of 50 to 800 eV by extracting specific higher harmonics of the undulator. By irradiating single-color soft X-rays, only specific elements can be selectively excited and the temperature of the irradiated sample surface can be lowered by removing unwanted harmonic light from the undulator, making it possible to perform low-temperature processes.

#### 1. BL07A

BL07A は単色光軟X線の照射により表面の改質を行い、機能性表面を創製する目的のために建設されたビームラインである。3 m のアンジュレータを光源とし、多層膜鏡分光器によりアンジュレータの特定の高次高調波を取り出すことで、50～800 eV の範囲で高輝度の単色光を試料に照射することが可能である。単色光軟X線の照射により、特定の元素のみを選択的に励起することができ、さらに、素反応過程の解明に用いることができる。また、アンジュレータの不要な高調波光を除去することで、照射試料表面の温度を下げるため、低温プロセスを行うことが可能である。照射面積は 20 mm×20 mm という大面積であり、照射した試料の抵抗・ぬれ性などの様々な物性の評価が可能である。

#### 2. BL07A の仕様

Figure 1 に、BL07A のレイアウトを示す。光源は 76 mm 周期 29 セットの永久磁石から構成された 2.20 m のプラナーアンジュレータである。アンジュレータから供給された入射ビームは切替鏡(SM)である球面鏡によりコリメートされ、遮蔽壁(PW)外に設置された多層膜鏡分光器(MLMM)に導入される[1]。球面鏡への入射角は 3°である。多層膜鏡分光器はシメトリックレイアウトタイプの分光器であり[2]、3種類の多層膜鏡を用意した。多層膜鏡分光器とフィルターチェンバー(FC)内に設置された3種類のフィルターによって単色化された光を、反応チャンバー(RC)内の試料ステージに照射される。Table 1 にエネルギーによって使用する多層膜鏡とフィルターの組み合わせを示す。X-D と X-R は追加実験用のチャンバーであり、X-D チャンバーでは、多層膜鏡分光器を通過する前の高強度光を照射する実験が可能で、チラーを利用した低温照射用のホルダーも利用可能である。各実験条件で見積もられた光子束のエネルギー依存性を Figure 2 に示す[3]。試料位置での軟 X 線のフラックスは、エネルギー範囲 80-800 eV で  $10^{13}$  photons/s·cm<sup>2</sup> 以上であった。このフラックスは選択励起を目的とした照射実験に十分であり、エネルギーは C 原子の K 吸収端や Si 原子 L 吸収端などの有用な軽元素のイオン化エネルギーをカバーしている。以上の様に、BL07A は軽元素材料の放射光過程の研究に有用なビームラインである。

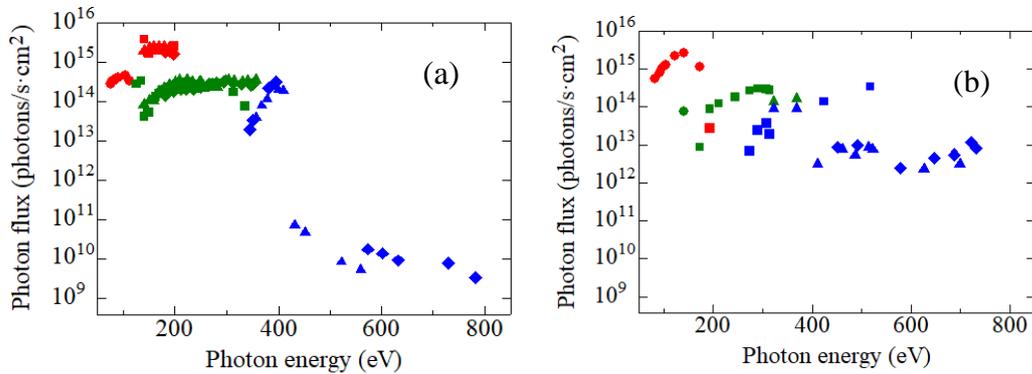


**Figure 1.** Layout of BL07A showing the position of beamline components. SM: switching mirror; PW: protective wall; MLMM: multi-layered-mirror monochromator; FC: filter chamber; RC: reaction chamber.

## 文献

Table 1. Summary of beamline 7A

Energy range (eV)	Multilayer mirror					Filter	
	material	spacing	thickness ratio	number of layers	$\Delta E/E$	material	thickness
50-60	Mo/Si	20 nm	0.8	20	6.2 %	Al	100 nm
60-95						None	—
90-140	Mo/B4C	11 nm	0.5	25	3.3 %	Ag	100 nm
140-194							
190-400	Ni/C	5 nm	0.5	60	2.5 %	Cr	500 nm
400-560						Ni	500 nm
550-800							



**Figure 2.** Photon flux at the irradiation point of the sample stage of BL07A in 1.0 GeV operation mode (a) and 1.5 GeV operation mode (b). Ring current was 300 mA. Red dots, green dots and blue dots were measured with Mo/Si, Mo/B4C and Ni/C MLM pairs, respectively. Circular, square, triangular and diamond-shaped dots represent fundamental, third, fifth and seventh harmonics of undulator light, respectively.

- [ 1 ] K. Kanda, Y. Haruyama, M. Fujisawa, S. Matsui: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* **467–468**, 500–503 (2001).
- [ 2 ] M. Okui, N. Yato, A. Watanabe, B. Lin, N. Murayama, S. Fukushima, K. Kanda: *AIP Conf. Proc.* **1741**, 030033 (2016).
- [ 3 ] S. Tanaka, S. Suzuki, T. Mishima, K. Kanda: *J. Synchrotron Rad.* **28**, 618-623 (2021).

# BL09A ビームライン 軟 X 線吸収分光／光電子顕微鏡

大河内 拓雄

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

## BL09A beamline: soft X-ray absorption spectroscopy and photoemission electron microscopy

Takuo Ohkochi

*Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo*

The BL09A beamline at the NewSUBARU synchrotron radiation facility is equipped with X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray emission spectroscopy (XES) apparatuses, utilizing extremely high brilliance soft X-rays ranging from 50 to 750 eV provided by a long undulator. In 2021, a photoemission electron microscope (PEEM) was newly installed at the farthest experimental station of this beamline, aimed at microscopic chemical analysis of photoresist materials. This article reports on the current status of the XAS and PEEM apparatuses.

### 1. BL09A

ニュースバル放射光施設(NS)の BL09A ビームラインは、長尺アンジュレータービームライン BL09 のブランチラインであり、高輝度な軟 X 線を利用した分光分析を行うことを目的に建設された。3 種類(300、900、1200 lines/mm)の平面不等間隔刻線回折格子を利用することで、利用できる光子エネルギー範囲はおおよそ 50–750 eV となっており、このエネルギー領域全体で、偏向電磁石ビームラインと比べておおよそ 4~5 桁程度、輝度の高い分光光を利用できる。

光学系の詳細はホームページにて公開している[1]。

### 2. X 線吸収分光(XAS)装置

本実験ステーションはカーボン材料を中心とした電子物性分析に精力的に利用されてきた。Fig. 1(a)と(b)にそれぞれ、現在の XAS 実験ステーションの写真と、標準的な試料(グラファイト)の CK 吸収端 XAS スペクトルの例を示す。放射光照射による光学系の汚染の影響を受けやすく大型放射光施設のビームラインが不得手とする、C の K 吸収端で明瞭な吸収スペクトルが得られる点や、中型放射光施設が得意とする低エネルギー領域(<200 eV)に吸収端をもつ軽元素の分析といった観点で大型施設とは相補的な長所をもつ光であり、また、同 NewSUBARU の BL05C 産業利用ビームラインのカバーする光子エネルギー領域(1–11 keV)とも相補的でワンストップ分析に適しているため、産業応用利用を中心としたさらなる利用対象の拡大を見込める。そのようなポテンシャルを鑑みて、これまでの電子収量法による表面敏感な測定環境に加え、蛍光 X 線収量法によるバルク敏感測定の導入を計画しており、また、研究対象を広げるため、本ビームラインのカバーするエネルギー帯中の様々な元素でのテスト測定を始めている。2023 年度は、蛍光収量 XAS 測定を実現するためのシリコンドリフト検出器や周辺機器の納品を完了した。2024 年度は XAS ステーションへの導入、測定ソフトウェアの整備とテスト実験を経て、下半期に供用を開始することを計画している。

一方、BL09A の集光点位置に設置された X 線発光分光(XES)装置は、基礎材料分析において精力的に利用されてきたが、2023 年での利用実績がなく、また、応用材料分析へのシフトを鑑みて、今後の運用体系を再考するフェーズに入っている。

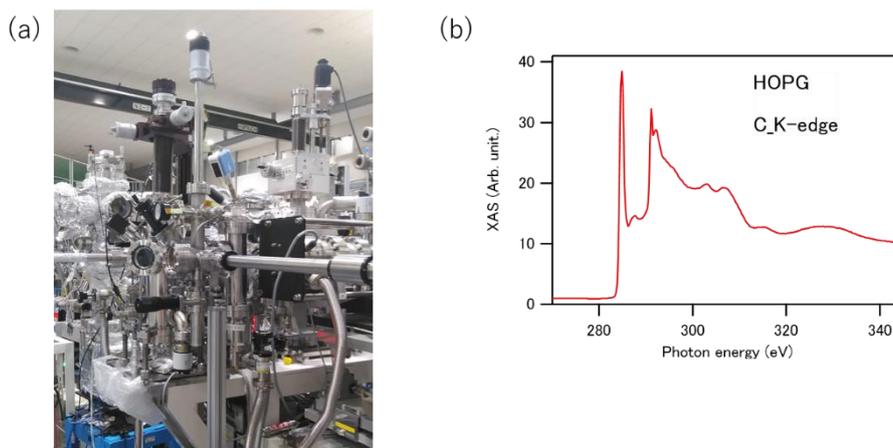


Fig. 1. (a) Photograph of the XAS experimental station and (b) C K-edge XAS spectrum of a graphite specimen obtained at the XAS station.

### 3. 光電子顕微鏡(PEEM)装置

光電子顕微鏡装置(FOCUS PEEM, FOCUS GmbH)は2021年に、本ビームラインの最下流ステーションに新規に導入された装置で、半導体デバイスの微細化の要となるレジスト材料の顕微化学分析を主な目的として導入された。実験ステーションの写真をFig. 2 (a)に示す。電子レンズ系と一体型の試料ステージ(integrated sample (IS) stage)と、阻止電位型のイメージングエネルギーフィルターを備えており、堅牢な定盤によって高空間分解能を目指した作りとなっている。導入時のテストでは紫外線光源にて空間分解能は30 nmを切っており、放射光励起においても100 nmに迫る分解能が期待されている。2023年度は、BL09A上流の光学制御系とPEEMの測定ソフトウェアとの相互の通信プログラムを構築し、光子エネルギーを掃引しながらのPEEM像の取得(XAS-PEEM)が可能になった(Fig. 2 (b))。

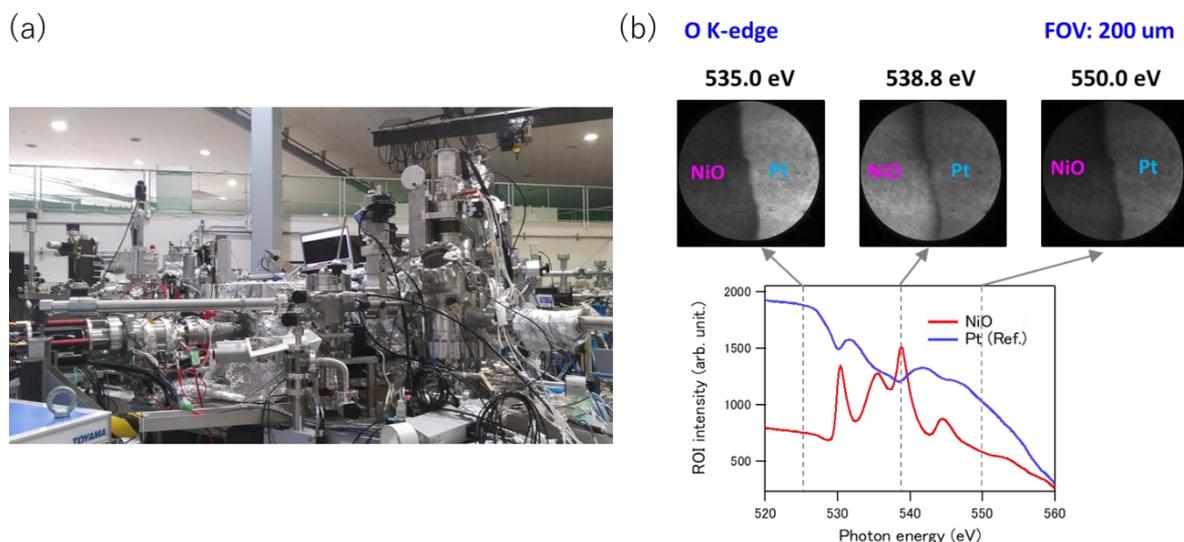


Fig. 2 (a) Photograph of the PEEM apparatus. (b) XAS-PEEM images around the O K-edge of a NiO specimen partially covered with a Pt thick film.

これによって元素選択的な顕微分光分析の機能が広がったが、一方でこれからの課題も見えてきた。一つは、ビームライン上流の分光系の、光照射による熱負荷に由来したエネルギードリフトである。特定の吸収端エネルギーに固定して長時間、画像を積算するといった観測を行う際には致命的な問題となる。根本的な解決法としては冷却系の整備などのハードの改修が考えられるが、当面は、熱負荷を考慮したエネルギー補正をソフトウェア的に行う機構を整備することを考えている。また、本PEEM装置はレジストの化学分析のみならず、XAS装置と相補的に、産学研究用試料に広く利用する価値がある装置といえる。その意味で、測定できる試料の形状に対する制約が大きいISステージの方式を廃止し、マニピュレー

ター型の試料導入機構への改修が有効であると考えている。加えて基本的な整備事項として、精度良い XAS-PEEM スペクトルを得るために、PEEM 測定に適した上流の  $I_0$  モニター機構の構築も必要である。2024 年度は、これらの課題を解決するための装置の大幅な改修とソフトウェアの開発を計画している。

## 文 献

- [ 1 ] <https://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/NS/facility-bl09.html>

# BL09B 極端紫外線リソグラフィービームライン

山川 進二

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

## BL09B Extreme ultraviolet lithography beamline

Shinji Yamakawa

*Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo*

BL09B is extreme ultraviolet lithography (EUVL) beamline for EUV patterning evaluation.

### 1. BL09B の概要と露光実験例

BL09B は BL09 の分岐ラインであり、EUV リソグラフィにおいて必須となるフォトレジストの解像性評価系を設置している。光学系の詳細は BL09C の章に譲る。EUV 露光機は 1 台数百億円のコストがかかるため、フォトレジストのパターニング評価は電子線リソグラフィか、放射光施設での露光が主である。BL09B では露光方式として二光束干渉露光を採用している[1]。概要図を図 1 に示す。

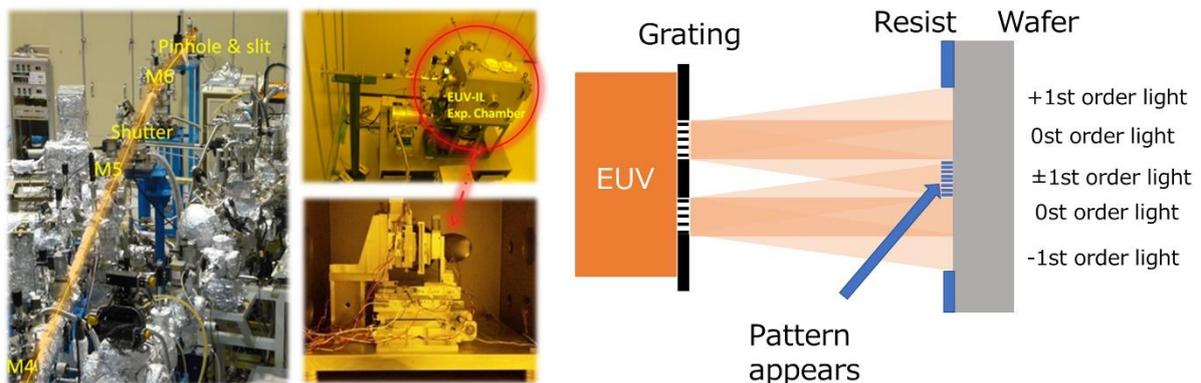


図 1. BL09B EUV 干渉露光装置概要図

分光した EUV 光を露光チャンパー内に設置した 2 窓の透過型回折格子を通し、通過した $\pm 1$  次光の干渉によりパターンを描画する。描画されるパターンは回折格子のピッチの半分であり、2024 年現在ではハーフピッチ 50, 30, 25, 20, 17.5, 15 ナノメートルのパターンが解像可能である(図 2)。

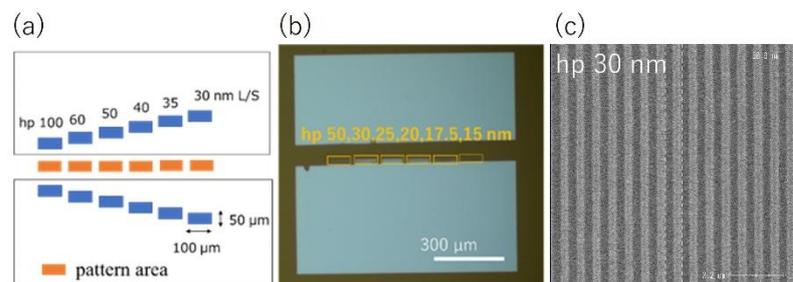


図 2. a)回折格子デザイン、露光後の b)光学顕微鏡像と c)SEM 像

参考

[ 1 ] Rikuya Imai, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, “Present Status of EUV Interference Lithography at NewSUBARU”, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **36**, (2023), 53.

# BL-9C Beamline

BL-9C ビームライン担当者: 原田哲男/Tetsuo Harada  
兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所/LASTI, University of Hyogo

BL-9C is the high-power EUV irradiation beamline for EUV durability evaluation.

## 1. ビームライン概要

BL-9C ビームラインの光源は長尺アンジュレーターからのアンジュレーター光である。BL-9 ビームラインの概要図を図1に示す。

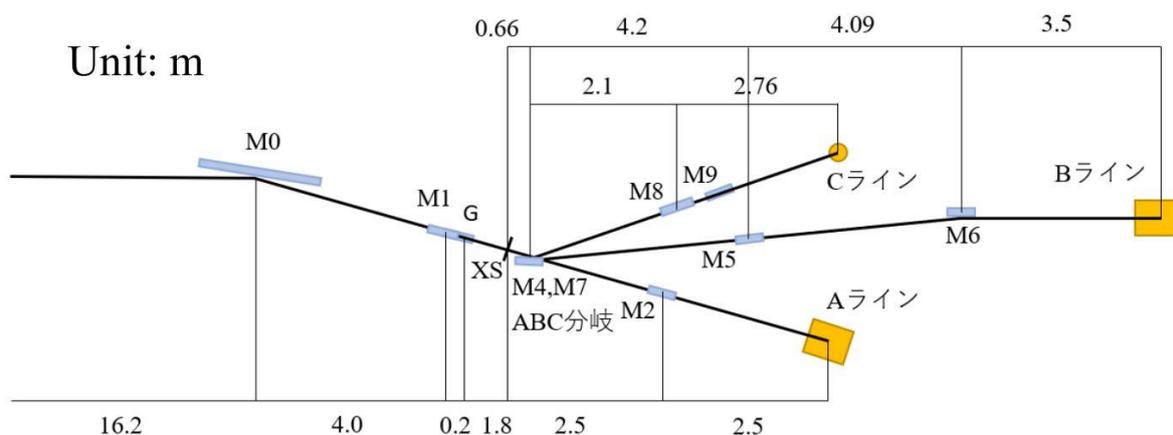


図 1. BL-9 ビームラインの概要図.

BL-9A ビームラインがストレートラインであり、BL-9B, BL-9C ビームラインは M4, M7 にて、途中で分岐したビームラインである。本報告では BL-9C の分岐ビームラインについて紹介する。A ラインは分岐しないストレートラインであり、吸収分光や PEEM に利用されている。また、B ラインは M4 ミラーの入射角 5.9°で分岐しており、EUV, BEUV, CK まで利用可能で、現在は EUV 干渉露光での EUV レジストへの微細パターン形成に利用している。C ラインでは M7 ミラーで入射角 10°に分岐しており、主に高強度 EUV 照射に対する光学素子の耐性評価に用いられる。M8 ミラーの入射角も 9°と大きく、EUV のみが効率よく反射される。分岐ミラーの上流に設置されている分光器は BL-10 と同様に固定偏角型であり、通常分光実験であれば回折格子の回転により波長を走査して測定する。しかし、BL-9C ビームラインで照射実験利用する場合は、なるべく照射強度を大きくするため、回折格子の製版社の 0 次光で分光せずに利用する。

## 2. ビームラインのスペクトルと測定装置

C ラインに設置している照射耐性評価装置 (H3 チャンバー) と照射スペクトルを図2に示す。照射スペクトルは分光器で分光した X 線をフォトダイオード検出器 (Optodiode SXUV-100) で測定した。照射装置は反射率と透過率が測定可能な反射率計であり、サンプル回転  $\theta$ 、検出器回転  $2\theta$ 、サンプル垂直移動 X 軸、サンプル水平移動 Y 軸の 4 軸駆動である。検出器は Optodiode 社製 SXUV-100 Si/Zr であり、BL-10 にて EUV に対する感度をあらかじめ校正して用いている。ビームサイズはサンプル位置に設置した YAG シンチレーター上のビーム強度分布を可視光のカメラで評価している。得られたビームサイズは縦方向 0.3 mm × 横方向 0.8 mm 程度である。測定された EUV 強度は 80 mW 程度であり、EUV エネルギー密度はおおよそ 30 – 40 W/cm<sup>2</sup> 程度の出力が可能である。[1, 2] この EUV エネルギー密度 30 W/cm<sup>2</sup> は、露光機ではおおよそ 600 W の EUV 光源出力に対応し、次世代の光学素子耐性評価が可

能となっている。

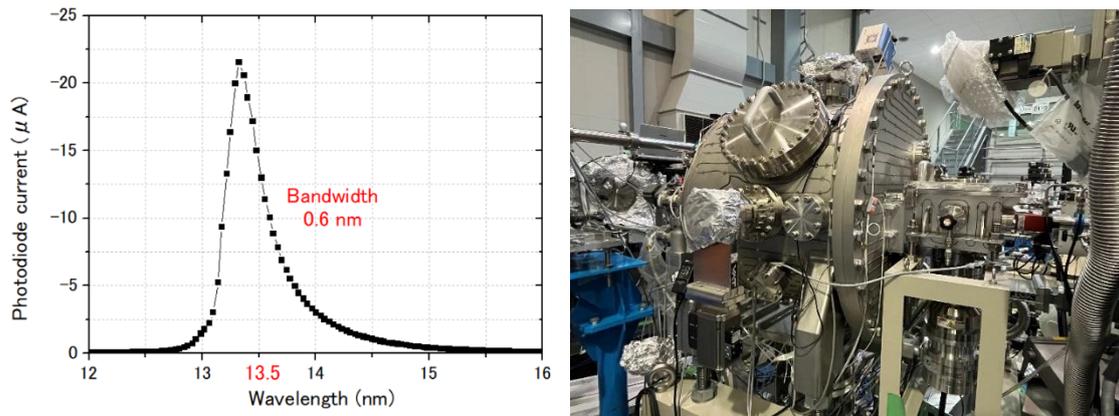


図 2. BL-9C 照射装置での照射スペクトルと、照射装置(H3 チャンバー)の写真。

EUV 露光機内は水素が 5 Pa 程度導入されており、水素によるクリーニング効果が期待されている。一方で、水素によって多層膜内部に泡ができて、膜が剥がれるブリストアという現象も報告されており、水素環境での高強度 EUV 照射耐性評価が重要となっている。そのため、本照射装置では、最大 70 Pa の水素が導入可能であり、通常より高い水素圧力での加速実験が可能となっている。同時に純水も最大  $10^{-1}$  Pa 程度まで導入可能であり、酸化による影響など様々な照射条件で耐久性評価が可能である。このような圧力の高い水素や水を導入するため、上流側との接続は直径 3 mm のオリフィスを 3 個搭載し、オリフィス間をターボ分子ポンプで差動排気している。メインチャンバー内の残留ガスは質量分析計で測定可能で、水素を導入しない場合は EUV 照射中のガス放出量も測定可能である。

### 3. ビームラインの測定例

主に多層膜[1-2]と EUV ベリクル[3-4]の照射耐性を評価している。照射時の炭素コンタミは水素圧力が 20 Pa と高いと生じず、EUV 照射による水素クリーニング効果を初めて実証できた。また、ブリストアは多層膜にゴミが含まれているような欠陥が存在する場合は、多く発生することも実証できた。

## 文 献

1. Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa, Mitsunori Toyoda, and Takeo Watanabe, “Development of a High-Power EUV Irradiation Tool in a Hydrogen Atmosphere,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** (2021) 087005.
2. T. Harada, A. Ohgata, S. Yamakawa, T. Watanabe, “Hydrogen damage and cleaning evaluation of Mo/Si multilayer using high-power EUV irradiation tool,” *Proc. SPIE* **11908** (2021)119080U.
3. Takahiro Ueda, Marcio D. Lima, Tetsuo Harada and Takeshi Kondo, “CNT-based pellicles for the next generation of EUV scanners,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **63** (2023) SG0805.
4. Márcio D. Lima, Takahiro Ueda, Luis Plata, Yang Yang, Vincent Le, Nicklas Keller, Chi Huynh, Tetsuo Harada, Takeshi Kondo, “Ultra-low density, nanostructured free-standing films for EUV Pellicles,” *Proc. SPIE* **11517** (2021) 1151709.

# BL-10 Beamline

BL-10 ビームライン担当者: 原田哲男/Tetsuo Harada  
 兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所/LASTI, University of Hyogo

BL-10 is the general-purpose beamline for EUV reflectometer and soft X-ray measurements. The energy region is 60 – 950 eV, which includes EUV, BEUV, CK, and OK regions. At the EUV reflectometry, the high-order-suppression unit is installed to measure absolute reflectance/transmittance. The resonant soft X-ray reflectance and scattering can be used for the resist film analysis.

## 1. ビームライン概要

BL-10 ビームラインの光源は偏向電磁石光源であり、幅広い波長領域での安定した測定が可能である。BL-10 概要を以下に示す。

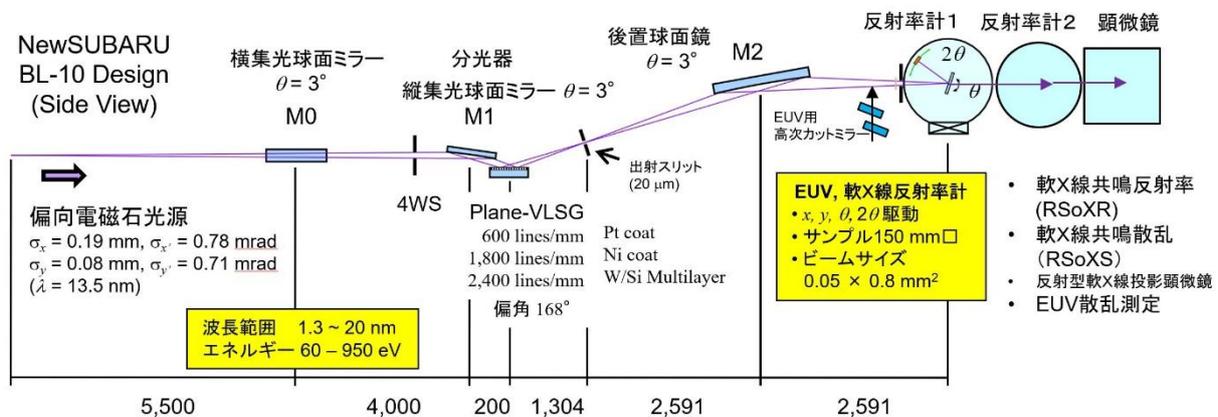


図 1. BL-10 ビームラインの概要図.

分光器は固定偏角タイプであり、回折格子の回転駆動だけで波長を走査できる。入射スリットレスの設計で、ニュースバル光源自体を出射スリット上に投影して分光する。回折格子の偏角は  $168^\circ$  と比較的大きく、3本の回折格子を切り替えて利用する。出射スリットから出たX線は後置鏡により反射率計1中心に縦集光される。横方向は M0 ミラーにより同様に反射率計1中心で集光される。集光サイズは縦方向  $0.05 \text{ mm} \times$  横方向  $0.08 \text{ mm}$  である。EUV 領域での高精度測定のため、反射率計1の上流には斜入射角  $15^\circ$  の Ru もしくは Mo コートミラー2枚からなる高次光カット機構が挿入可能である。[1]

## 2. ビームラインのスペクトルと分解能

各回折格子での実測のビームラインスペクトルとレイトレース計算から導出した分解能を図2に示す。G1 回折格子: 600 本/mm は Pt コーティングで、主に EUV 領域で利用する。G2 回折格子: 1800 本/mm は、Ni コーティングであり  $150 - 550 \text{ eV}$  の軟X線領域で利用する。G3 回折格子: 2400 本/mm は、W/Si 多層膜でコーティングされており[2]、主に  $950 \text{ eV}$  までの高エネルギー領域で利用する。G2 回折格子は Ni コーティングであり、偏角も  $168^\circ$  と深いため、 $280 \text{ eV}$  以上の炭素領域で2次光の影響をあまり受けずに吸収分光可能である。ただし、絶対値が重要な炭素領域の反射率測定では反射率計1に高次カットミラーを導入することで、反射率計2で高精度に反射率測定可能である。[3]

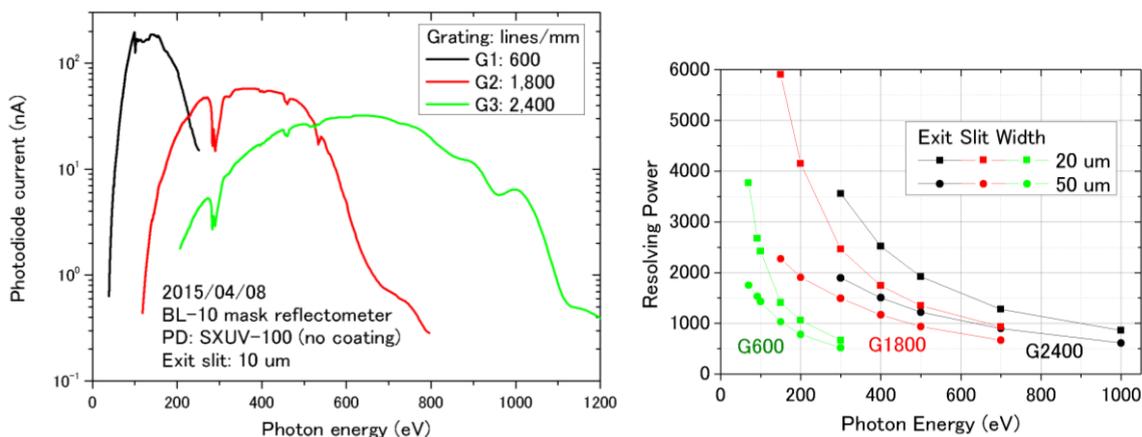


図 2. BL-10 ビームラインの利用可能エネルギー範囲とエネルギー分解能.

現在、炭素領域は M0, M1 ミラーのコンタミにより、285 eV 付近での光量が局所的に 1/8 程度まで減少している。しかし、波長再現性が 1 pm 以下と非常に良いため、吸収分光や反射率測定は問題なく測定可能である。エネルギー分解能は通常利用する 20 μm のスリット条件ではおおよそ 1000~2000 程度と十分高い。

### 3. ビームラインの測定例

主に EUV 領域の反射率・透過率測定に利用しているが、様々な用途に利用しているため以下に使用例の一覧を示す。

#### <反射率計1>

EUV 多層膜反射率測定(波長スペクトル・角度スペクトル・反射率面内分布測定、散乱の角度分布)、EUV ペリクル測定(波長スペクトル、透過率分布測定)、吸収分光測定(TEY 法、透過法)、フォトダイオードの絶対感度評価

#### <反射率計2>

レジストの角度反射率測定による吸収係数評価、レジスト EUV/BEUV 感度測定、レジスト EUV・軟X線 TEY 測定、BEUV 反射率測定(波長/角度スペクトル)、RSoXR 測定、反射型の RSoXS 測定、軟X線イメージセンサの絶対感度測定

#### <顕微鏡(マイクロ CSM チャンバ)>

EUV ペリクルの散乱測定、透過型 RSoXS 測定、反射型軟X線投影顕微鏡によるレジスト観察

このほかにも、工学研究科村松教授設置の XAS チャンバーや、最大 800 mm のミラー測定が可能な大型反射率計も設置している。

## 文 献

- [1] Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, "Reflectance measurement of EUV mirrors with s- and p-polarization light using polarization control unit," Proc. SPIE **10809** (2018) 108091T.
- [2] Masaki Kuki, Tomoyuki Uemura, Masato Yamaguchi, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, Yasuji Muramatsu, and Hiroo Kinoshita, "Development of High-Reflective W/Si-multilayer Diffraction Grating for the Analysis of Fluorine Materials," J. Photopolym. Sci. Technol., **28** (2015) pp. 531 - 536.
- [3] T. Fujii, S. Yamakawa, T. Harada, T. Watanabe, "Beyond EUV measurement at NewSUBARU synchrotron light facility," Proc. SPIE **11908** (2021) 119080T.

## 第二部 研究報告



EUVL 研究開発用ビームライン

# 加熱 *in-situ* XANES による鶏卵タンパク質の熱変性観察

下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司

兵庫県立大学工学研究科

## *In-situ* XANES observation of thermal denaturation of proteins in eggs

Ikuya Shimogaki, Miyu Mamezaki, Saki Yamada, and Yasuji Muramatsu

Graduate School of Engineering, University of Hyogo

Thermal denaturation of proteins in egg yolk and egg white was observed by *in-situ* XANES during sample heating. The samples were heated from room temperature (RT) to 180°C in the sample heating system, and XANES spectra were measured at the C K, N K, and O K edges. XANES spectra suggested that the main chain structures of peptide are formed on molecular surface due to the collapse of the steric structure by heating.

### 1. 緒言

BL10/NewSUBARU の軟X線吸収分析 (XAS) 装置に試料加熱機構を導入した[1]。これにより、調理で加熱処理を施す食品材料の熱変化分析が可能となり、実際に砂糖の加熱融解変化を *in-situ* で XANES 観察することに成功した[2]。そこで、本 XAS 装置を利用した分析対象を拡大するため、我々はタンパク質の熱変性に着目した。タンパク質は重要な生体試料であり、これまでに様々な研究が行われてきた。タンパク質の熱変性過程における複雑な立体構造の変化はX線回折で詳しく解析されているが、局所的な化学状態変化の観察は多くない。そこで本研究では、タンパク質の熱変性過程における化学状態変化を加熱 *in-situ* XANES で捉えることを目的とした。具体的には鶏卵熱変性に着目した。

### 2. 実験

XANES 測定はBL10/NewSUBARUのXAS装置を用いて全電子収量 (TEY) 法で行った。NewSUBARUの運転モードは、1.5 GeV運転の減衰モード(初期リング電流: 330 mA)であった。測定試料は市販の鶏卵から採取した卵黄と卵白であり、金 (Au) 基板に塗布して加熱試料ホルダーに保持した。28°C (RT), 130°C, 180°Cの各温度で加熱して C K端, N K端, O K端のXANESを測定した。なお、卵黄、卵白ともに180°Cの加熱で十分に固化することを目視で確認した。

### 3. 結果と考察

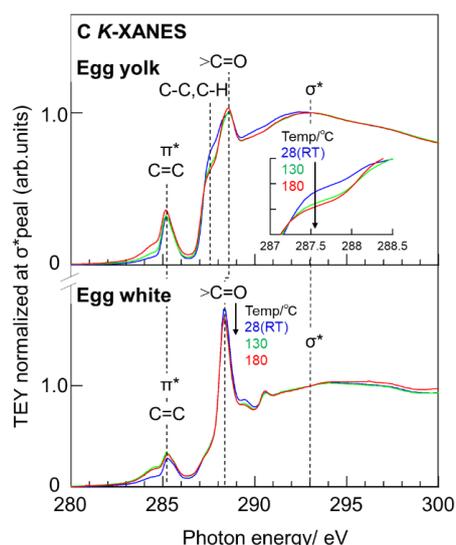
Fig.1に卵黄、卵白の加熱*in-situ* C K端XANESを示す。温度変化が観測された構造に注目すると、卵黄では287~288 eVのショルダー高が変化した。このショルダーは脂肪酸のsp<sup>3</sup>炭素(C-C, C-H)に起因し、加熱による脂肪酸の変化が捉えられた。また卵黄、卵白ともにカルボニル炭素 (>C=O) に起因するピークを288 eVに呈し、卵白のこのピークは加熱によって低くなった。タンパク質はペプチド結合を有することから、加熱によるこのピーク高変化は加熱によるペプチド結合の変化を示唆する。

BL10での測定をサポートして頂きました原田哲男教授に感謝いたします。

### 4. 参考文献

[1] Y. Muramatsu, K. Hiramatsu, K. Mae, and K. Sakamoto, *Anal. Sci.*, 38, 717-723 (2022).

[2] K. Hiramatsu, K. Mae, and Y. Muramatsu, *e-J. Surf. Sci. and Nanotechnol.*, 21, 300-304 (2023).



**Fig.1** C K-XANES spectra of egg yolk and egg white heated up to 180°C.

# MD/DFT 計算によるイミダゾリウム系イオン液体の XANES 解析

宇田真之介, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司

兵庫県立大学工学研究科

## XANES analysis of imidazorium-ionic-liquids by MD/DFT calculations

Shinnosuke Uda, Ikuya Shimogaki, Miyu Mamezaki, Saki Yamada, and Yasuji Muramatsu

Graduate School of Engineering, University of Hyogo

XANES spectra in the CK, NK, and OK regions of imidazorium (Im)-system ionic liquid (IL) were measured to investigate the aggregation structure. In the target IL, alkyl-side chains of methyl, ethyl, and butyl were chosen, and anions were FSA or TFSA. From the measured and DFT-calculated XANES spectra, it can be suggested that shorter alkyl-side chains take much intermolecular aggregated structure.

### 1. 緒言

イオン液体(IL: ionic liquid)は粘性, 密度, 導電性などの優れた化学的・物理的性質を示し, アルカリイオン二次電池やキャパシタの電解質材料などの先端技術応用に期待されている。一方, その物性はカチオンとアニオンの会合構造に依存するため, IL の開発には会合構造の解明が重要である。これまでに, 我々はアルキル側鎖の長さを変化させたイミダゾリウム(Im)系 IL に着目し, アニオンにビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド(TFSA)と臭化物イオン Br<sup>-</sup>を組み合わせさせた IL のX線吸収端近傍構造(XANES)測定と密度汎関数理論(DFT)計算から, アルキル側鎖の長さが短い IL ほど分子間相互作用が働き, 特に Im の電子状態に影響を及ぼすことを明らかにした[1]。本研究では, このイミダゾリウム系 IL におけるイオンサイズ効果が, ビス(フルオロスルホニル)アミド(FSA)アニオンでも成立するか否かを確認することを目的とした。具体的には, FSA または TFSA アニオンのイミダゾリウム系 IL の CK 端 XANES を測定し, 分子動力学(MD)計算と DFT 計算で XANES を解析した。

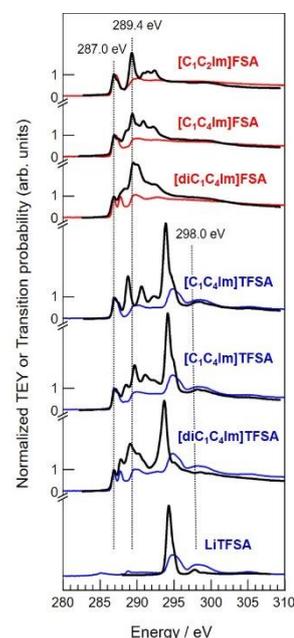
### 2. 実験と計算

Im カチオンはメチル(C<sub>1</sub>), エチル(C<sub>2</sub>), ブチル(C<sub>4</sub>)を側鎖とする。XANES シミュレーションには Materials Studio プラットフォームの DFT 計算パッケージ CASTEP を用いた。なお, Im は 2 つの窒素とその間の炭素に正電荷が入る電荷分布の共鳴構造をとる。したがって, この 3 つの電荷分布それぞれのモデルで計算 XANES を算出し, これらを合算することで IL 分子の計算 XANES とした。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に測定 XANES (細線)と計算 XANES (太線)を示す。計算 XANES のピーク構造は実測 XANES と定性的に整合するが, ピーク強度は再現しているとは言い難い。今回の計算モデルはカチオン-アニオン対のモデルを用いており, 複数イオンの相互作用が見込まれる会合構造を考慮していない。この影響が実測 XANES と計算 XANES との乖離を反映していると考えられる。しかし, [C<sub>x</sub>C<sub>y</sub>Im]TFSA - [C<sub>x</sub>C<sub>y</sub>Im]FSA の差分スペクトルを解析すると, 実測, 計算 XANES とともに側鎖長が短い IL ほど差分スペクトルの形状差が大きい。これはイミダゾリウム系 IL におけるイオンサイズ効果が FSA アニオンでも成立することを示唆する。測定に協力頂いた原田哲男教授に感謝します。

[1] Y. Muramatsu *et al.*, J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom., 262, 147267 (2023).



**Fig. 1** Calculated C K-XANES spectra of [C<sub>x</sub>C<sub>y</sub>Im]FSA and [C<sub>x</sub>C<sub>y</sub>Im]TFSA (bold lines), compared to the measured XANES (fine lines).

# 放射光軟 X 線吸収分光法と第一原理計算によるシリコンドーパナノダイヤモンドの局所構造解析

濱田隆暉, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司

兵庫県立大学工学研究科

## Local structure analysis of Si-doped nano-diamond by soft X-ray absorption spectroscopy and the first-principles calculations

Ryuki Hamada, Ikuya Shimogaki, Miyu Mamezaki, Saki Yamada, and Yasuji Muramatsu

Graduate School of Engineering, University of Hyogo

Local structure of Si-doped nano-diamonds was analyzed by XANES measurements in the SiL and CK regions with the theoretical analysis by DFT calculations. It can be confirmed that the fine structure at the CK-threshold results in vacancies formed in bulk diamond structure.

### 1. 緒言

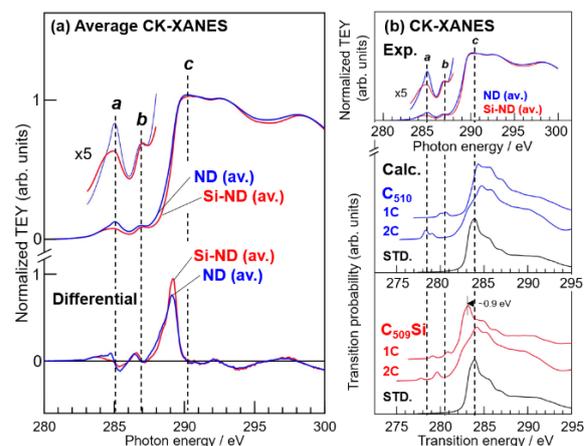
平均粒子径がナノメートルオーダーのナノダイヤモンド(ND)は、優れた機械的・電氣的性質から次世代材料として注目されている。これまで、我々は放射光軟 X 線吸収分光法と第一原理計算により工業 ND のキャラクターゼーションを行い、表面が  $sp^2$  炭素で覆われた“バッキーダイヤモンド”構造と、内部のバルクダイヤモンドに形成されるダングリングボンドを評価できることを明らかにした。また最近、蛍光(PL)を発する機能を持たせたシリコン(Si)ドーパナノダイヤモンド(Si-ND)の開発が進められている。しかし、その局所構造と電子状態は未だ解明されていない。そこで本研究では Si-ND に注目し、その PL 特性を局所構造から理解することを目的とした。具体的には、様々な工業 Si-ND の X 線吸収端構造(XANES)を測定し、密度汎関数理論(DFT)計算で理論解析した。

### 2. 実験と計算

試料は、(株)ダイセルにおいて様々な条件加下で調製された6種類のSi-ND及び標準となるNDである。XANES測定はNewSUBARUのBL10において全電子収量(TEY)法で行った。XANESシミュレーションにはMaterials StudioプラットフォームのDFT計算パッケージ、CASTEPを用いた。

### 3. 結果と考察

Si-ND とNDのCK端XANES及び、その微分スペクトルをFig.1(a)に示す。なお複数試料で複数回測定した各XANESの平均スペクトルを描画した。微分スペクトルから、XANESにはピーク  $a$ ,  $b$ ,  $c$  が確認できた。さらに、289.1 eVに変曲点が存在し、Si-NDはNDに比べその傾きが高いことが確認できた。Fig.1(b)に二欠陥モデル( $C_{510}$ ,  $C_{509}Si$ )の中心炭素(1C)及び欠陥に隣接する炭素(2C)の計算CK端XANESを基準炭素(STD.)と比べて示す。1Cに注目すると、Si-NDの主ピークはNDに対して0.9 eV低エネルギーシフトした。ピーク  $a$ ,  $b$  に注目すると、Siの導入に加えて格子欠陥がこの領域にピークを呈した。以上から、Si-NDのSi-C結合とこれに伴う格子欠陥の存在が伝導帯の構造変化をもたらし、これがPL特性に影響すると考えられる。BL10での測定をサポートして頂きました原田哲男教授に感謝いたします。



**Fig.1** Left panel (a) shows the average CK-XANES spectra of the Si-NDs and NDs with their differential spectra. Right panel (b) shows the calculated CK-XANES of C atoms near doped Si and/or vacancies, compared to the measured CK-XANES of Si-ND and ND.

# 放射光軟 X 線吸収分光法と第一原理計算による加硫ゴムの架橋形態解析

森口陽菜, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司

兵庫県立大学工学研究科

## Crosslinking structure analysis of vulcanized rubber by soft X-ray absorption spectroscopy and the first-principles calculations

Hina Moriguchi, Ikuya Shimogaki, Miyu Mamezaki, Saki Yamada, and Yasuji Muramatsu

Graduate School of Engineering, University of Hyogo

Crosslinking structure of vulcanized rubber has been analyzed by XANES measurements and the first-principles calculations. The S-S bonds can be clearly observed in SL-XANES. However, the number of S atoms in the crosslinking cannot be estimated.

### 1. 緒言

加硫ゴムは、天然ゴムを硫黄(S)で架橋反応させることにより補強したゴムである。S による架橋形態にはモノスルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィド架橋等があり、一般にこれらが混在している。これら S-S 結合の量や割合は、ゴムの物理的性質を決定しゴム製品の性能に大きく影響することから、加硫ゴムの架橋形態、特に、S の結合数を明らかにすることは重要である。そこで、本研究では、加硫ゴムの架橋形態解析を目的とした。具体的には、加硫ゴムと参照試料のX線吸収端構造(XANES)を測定し、第一原理計算による理論解析から、加硫形態に関する情報を抽出した。

### 2. 実験と計算

測定試料はタイヤメーカーで調製された加硫ゴム(r1~r4と表記)と、参照試料の硫黄含有化合物(S<sub>8</sub>, CZ, re1~re9, Fig. 1 参照)である。SL 端 XANES 測定は BL10/NewSUBARU で実施した。加硫構造の理論解析は、両端にアルキル鎖をもつスルフィド C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-(S)<sub>m</sub>-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n = 1~5, 16; m=1~4)をモデルとし、この計算 XANES を第一原理計算パッケージの CASTEP で算出した。

### 3. 結果と考察

加硫ゴムと参照試料の SL 端 XANES を Fig. 1 (a, b) に示す。加硫ゴムは、162.4 eV (a と表記), 163.9 eV (b), 165.3 eV (c) にピークを呈した。参照試料のうち、ピーク a を呈するのは S<sub>8</sub> と re6 である。ピーク b は CZ, re1, re4, re7 で、ピーク c は CZ, re5, re6, re7 であった。これら参照試料における硫黄の原子価は全て 2 価であり、原子価が 4 または 6 の参照試料の XANES はピーク a~c に一致しない。したがって、加硫ゴム中の S は 2 価の S-S 結合の形態で存在すると考えられる。また、両端にアルキル鎖をもつスルフィドの計算 SL 端 XANES から、S 鎖長が 1 と 2 の場合は XANES に差異が現れ両者を識別できるが、2 以上では差異がほとんど無く、S 鎖長を識別することは困難であることがわかった。BL10 での測定をサポートして頂きました原田哲男教授に感謝いたします。

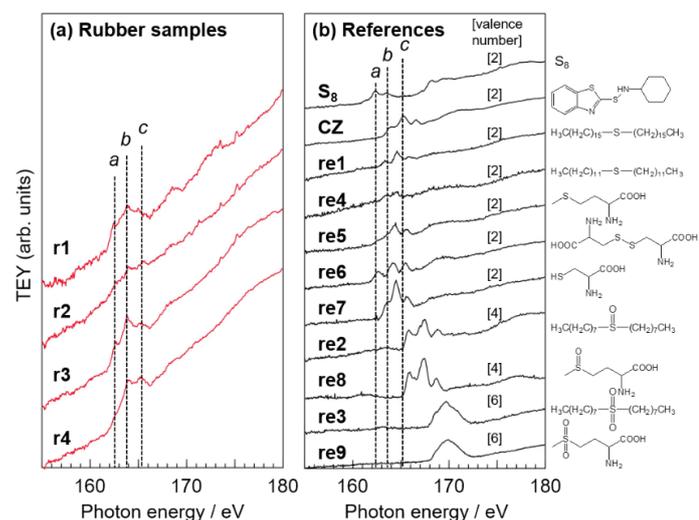


Fig. 1 SL-XANES spectra of vulcanized rubbers (a) and reference compounds (b).

# 第一原理計算によるハロゲン化アントラセンの XANES 解析

原田一未, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司

兵庫県立大学工学研究科

## XANES analysis of halogenated anthracenes by the first-principles calculations

Hitomi Harada, Ikuya Shimogaki, Miyu Mamezaki, Saki Yamada, and Yasuji Muramatsu

Graduate School of Engineering, University of Hyogo

CK-XANES of halogenated anthracenes was analyzed by the first-principles calculations. Carbon atoms bonding to halogen atoms exhibited higher-energy shifts in XANES. The energy shifts depend on the electronegativity of halogen atoms or functional groups bonding to carbon atoms.

### 1. 緒言

放射光を用いて測定するX線吸収端構造(XANES)は分子の電子状態や化学状態の情報を与える。特に、炭素材料のXANES分析では、参照試料として芳香族化合物の測定が重要である。また、最近では物材機構が牽引するXANESデータベース化(MDR XAFS DB: Materials Data Repository for XAFS Database)の動きが活発である。そこで本研究では、縮合多環芳香族のCK端XANESに対する置換基効果を明らかにすることと、このXANESのデータベース化を目的として、アントラセン誘導体のXANES測定と理論解析を行った。

### 2. 実験と計算

対象分子は基本骨格であるAnthraceneと、これにブロモ基(-Br)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、メチル基(-CH<sub>3</sub>)などの置換基が一置換した分子、およびブロモ基(-Br)、クロロ基(-Cl)が二置換した分子の合計9つの分子とした。XANES測定はBL10/NewSUBARUで行った。理論解析では第一原理計算プログラムCASTEPで計算XANESを算出し、DV-X $\alpha$ 法で電子状態密度(DOS)と静電ポテンシャルを導出した。

### 3. 結果と考察

例として、1-Bromoanthraceneの実測CK端XANESと計算XANESを比較してFig. 1に示す。炭素原子を1C~14Cとラベルし、各炭素原子の計算XANES(実線)をAnthraceneの計算XANES(破線)と重ねて描画した。Brが結合した3Cの $\pi^*$ ピークは高エネルギー側にシフトした。また、3C近傍の炭素原子も若干の高エネルギーシフトを呈し、これは六員環における $\pi$ 電子の偏在性を反映している。他の分子でも同様のピークシフトが確認できた[1]。以上より、縮合多環骨格にハロゲン、アミノ基、メチル基などが結合すると、結合した炭素のXANESが高エネルギーシフトする傾向があることがわかった。また、置換基の電気陰性度が大きい場合や、二置換基の場合はより大きな影響が予測される。BL10での測定をサポートして頂きました原田哲男教授に感謝いたします。

[1] 村松康司, 平井佑磨, X線分析の進歩, 55, 153-204 (2024).

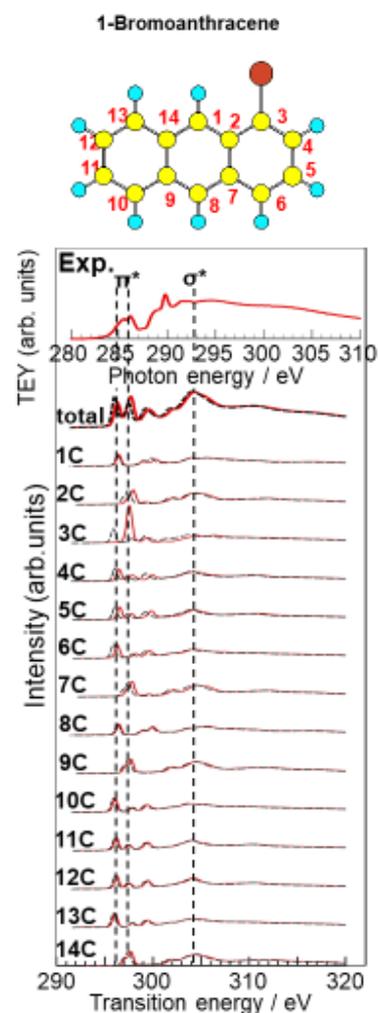


Fig. 1 Calculated CK-XANES of 1-bromoanthracene, compared to the measured XANES.

# 第一原理計算によるハロゲン化ターフェニルの XANES 解析

深瀬奈々, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 山田咲樹, 村松康司

兵庫県立大学工学研究科

## XANES analysis of halogenated terphenyls by the first-principles calculations

Nana Fukase, Ikuya Shimogaki, Miyu Mamezaki, Saki Yamada, and Yasuji Muramatsu

Graduate School of Engineering, University of Hyogo

CK-XANES of halogenated terphenyls was analyzed by the first-principles calculations. Carbon atoms bonding to halogen atoms exhibited higher-energy shifts in XANES. The energy shifts depend on the electronegativity of halogen atoms or functional groups bonding to carbon atoms.

### 1. 緒言

放射光を用いて測定するX線吸収端構造(XANES)は分子の電子状態や化学状態の情報を与える。特に、炭素材料のXANES分析では、参照試料として芳香族化合物の測定が重要である。また、最近では物材機構が牽引するXANESデータベース化(MDR XAFS DB: Materials Data Repository for XAFS Database)の動きが活発である。本研究ではベンゼン環が単結合で連結したターフェニルに注目し、このCK端XANESに対する置換基効果を明らかにすることと、このXANESのデータベース化を目的として、*p*-ターフェニル誘導体のXANES測定と理論解析を行った。

### 2. 実験と計算

対象分子は基本骨格である*p*-Terphenyl( $C_{18}H_{14}$ )と、これにブロモ基(-Br)やアミノ基(-NH<sub>2</sub>)が一置換した分子、およびブロモ基(-Br)やヨード基(-I)が二置換した分子である。XANES測定はBL10/NewSUBARUで行った。理論解析では第一原理計算プログラムCASTEPで計算XANESを算出し、DV-X $\alpha$ 法で電子状態密度(DOS)と静電ポテンシャルを導出した。

### 3. 結果と考察

例として、4-Amino-*p*-terphenylの実測CK端XANESと計算XANESを比較してFig. 1に示す。炭素原子を1C~12Cとラベルし、各炭素原子の計算XANES(実線)を*p*-Terphenylの計算XANES(破線)と重ねて描画した。アミノ基が結合した1Cの $\pi^*$ ピークが高エネルギーシフトし、これから離れたベンゼン環の5C~12Cが低エネルギーシフトした。他の分子でも同様の傾向が確認できた[1]。以上より、単結合で結合したベンゼン環はフェニル基として隣接ベンゼン環に置換基効果を及ぼすと考え

4-Amino-*p*-terphenyl( $C_{18}H_{15}N$ )

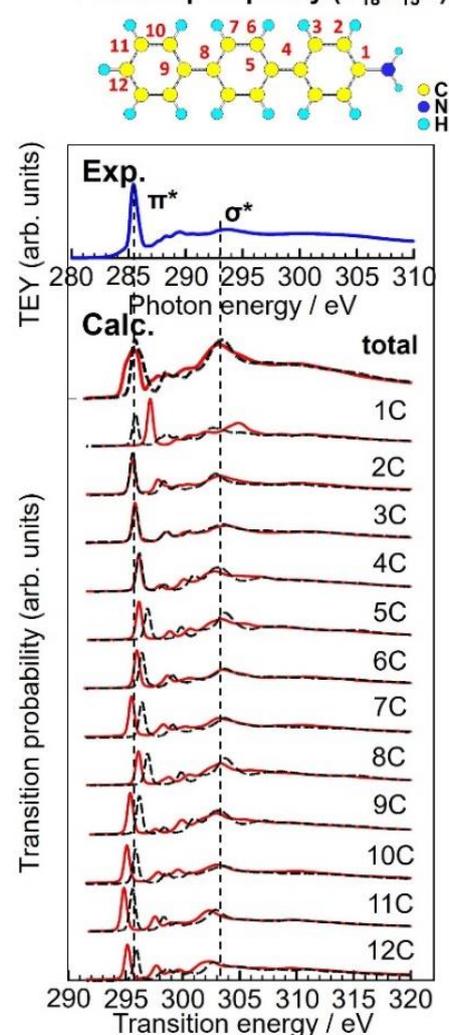


Fig. 1 Calculated CK-XANES of 4-amino-*p*-terphenyl, compared to the measured XANES.

られる。その置換基効果の大きさは置換基の種類や電気陰性度に依存すると予測される。BL10 での測定をサポートして頂きました原田哲男教授に感謝いたします。

[1] 村松康司, 平井佑磨, X線分析の進歩, 55, 153-204 (2024).

# 脂肪族化合物における $sp^2/sp^3$ 炭素の全電子収量比の考察

平子大樹, 下垣郁弥, 豆崎実夢, 村松康司

兵庫県立大学工学研究科

## Total-electron-yield in the CK-XANES of $sp^2/sp^3$ -carbon atoms in aliphatic compounds

Daiki Hirako, Ikuya Shimogaki, Miyu Mamezaki, Saki Yamada, and Yasuji Muramatsu

Graduate School of Engineering, University of Hyogo

Relationships between  $\pi^*/\sigma^*$ -peak height ratio and atomic fraction of  $sp^2$ -C atoms in TEY-CK-XANES of alkenes and unsaturated fatty acids were measured, to consider the TEY efficiency between  $sp^2$ - and  $sp^3$ -C atoms. Alkenes and unsaturated fatty acids took different behavior in TEY efficiency. Further measurements will be necessary to confirm the TEY efficiency between them.

### 1. 緒言

炭素材料において  $sp^2$  炭素と  $sp^3$  炭素の組成比を求めることは重要であり, 通常, 全電子収量(TEY)法で測定した CK 端のX線吸収端構造(XANES)における  $\pi^*/\sigma^*$ ピーク高比から概算されてきた。しかし, TEY法においては,  $sp^3$ 炭素と $sp^2$ 炭素の電気伝導性を考慮しなければ, 両者の組成比を議論できない。これまでに, 当研究室では様々な  $sp^3/sp^2$ 炭素混在試料における  $sp^3/sp^2$ TEY比( $k$ )を測定してきた。その結果,  $sp^3/sp^2$ 炭素粒子混合系においても,  $sp^3/sp^2$ 炭素からなるアルキルナフタセンにおいても  $k < 1$ であった[1-3]。本研究では, 次にアルケンにおける  $k$ 値を求めることを目的とした。

### 2. 実験

測定試料は直鎖構造で分子内に二重結合が1つ存在するアルケンを用いた。具体的には, 2-ヘキセン(C6[2]と表記,  $sp^2/sp^3$ 組成比=0.33), 2-ヘプテン(C7[2], 0.29), 4-オクテン(C8[4], 0.25), 4-ノネン(C9[4], 0.22), 2-デセン(C10[2], 0.20)である。いずれも液体試料で, これを金基板に塗布してXANES測定試料とした。TEY-CK端XANESはBL10/NewSUBARUで測定した。

### 3. 結果と考察

Fig. 1(a)に各試料のCK端XANESを示す。参考として既報[4]で報告した4種の不飽和脂肪酸のオレイン酸(C18[9]と表記,  $sp^2$ 炭素組成比=0.22), リノール酸(C18[9,12], 0.16),  $\alpha$ -リノレン酸(C18[9,12,15], 0.11),  $\gamma$ -リノレン酸(C18[6,9,12], 0.11)のTEY-CK端XANESをFig. 1(b)に示す。XANESから読み取った $\pi^*/\sigma^*$ ピーク高比と $sp^2$ 炭素組成比との相関をFig. 2に示す。アルケンと不飽和脂肪酸の分布を $sp^3/sp^2$ TEY比を考慮して回帰曲線を描くと両者の $k$ 値は0.35であった。しかし, 両者の分布はあきらかに乖離した。これがカルボキシ基の有無による影響なのかは不明であり, 再測定が必要である。BL10での測定をサポートして頂きました原田

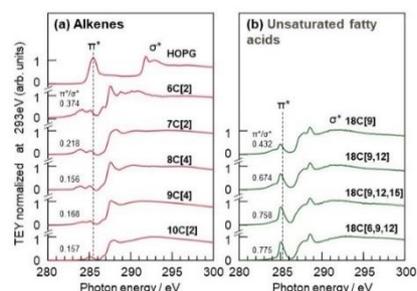


Fig. 1 CK-XANES of alkenes (a) and unsaturated fatty acids (b).

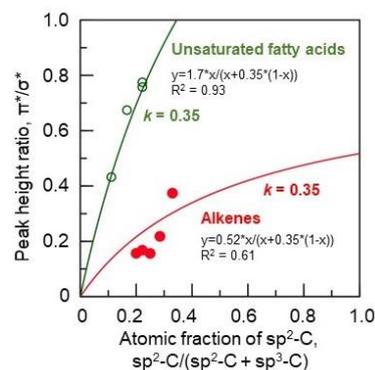


Fig. 2 Relationships between  $\pi^*/\sigma^*$ -peak height ratio and atomic fraction of  $sp^2$ -C atoms in alkenes and unsaturated fatty acids.

哲男教授に感謝いたします。

#### 4. 参考文献

- [1] Y. Muramatsu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 066514 (2009).
- [2] 村松康司 *et al.*, X線分析の進歩, 43, 425-436 (2012).
- [3] Y. Muramatsu *et al.*, Anal. Sci., 39, 2041-2048 (2023).
- [4] 丸山瑠菜 *et al.*, X線分析の進歩, 53, 243-256 (2022).

# 軟 X 線照射と原子状水素・原子状窒素による 酸化グラフェンの低温還元・窒素ドーピング

上霜 未空<sup>1\*</sup>, 稲本 純一<sup>2</sup>, 松尾 吉晃<sup>2</sup>, 神田 一浩<sup>3</sup>, 住友 弘二<sup>1</sup>, 部家 彰<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 兵庫県立大学 工学研究科 材料放射工学専攻 671-2280 兵庫県姫路市書写 2167

<sup>2</sup> 兵庫県立大学 工学研究科 応用化学専攻 671-2280 兵庫県姫路市書写 2167

<sup>3</sup> 兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 678-1205 兵庫県立赤穂郡上郡町光都 3-1-2

## Low-Temperature Reduction and N Doping of Graphene Oxide by Soft X-ray Irradiation and Atomic Hydrogen/Nitrogen

Misora Ueshimo<sup>1\*</sup>, Junichi Inamoto<sup>2</sup>, Yoshiaki Matsuo<sup>2</sup>, Kazuhiro Kanda<sup>3</sup>,  
Koji Sumitomo<sup>1</sup>, and Akira Heya<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, University of Hyogo, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, University of Hyogo, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan

<sup>3</sup> LASTI, Univ. of Hyogo, 3-1-2 Koto, Kamigori, Ako, Hyogo 678-1205, Japan

A study was conducted to investigate the promotion of reduction and nitrogen doping of graphene oxide (GO) films on quartz substrates through atomic hydrogen atomic nitrogen annealing (AHAN) treatment using NH<sub>3</sub>, following soft X-ray irradiation, with attempts made to produce n-type graphene. The resistance of pristine GO was over 10<sup>8</sup> Ω, whereas the resistance of GO treated with AHAN decreased to around 6.0×10<sup>4</sup> Ω. Furthermore, GO treated with AHAN after soft X-ray irradiation demonstrated an even lower resistance of around 7.5×10<sup>3</sup> Ω. This suggests that soft X-ray irradiation enhanced the reduction and nitrogen doping through AHAN treatment.

### 1. はじめに

近年、Si 電界効果トランジスタ(field effect transistor, FET)の微細加工技術が限界を迎えつつあり、Si に代わる新半導体材料として、二次元材料のグラフェンが注目されている。グラフェンは、Si に比べキャリアの移動度が高く導電性が高いことから、FET への応用に期待されている。しかし、n 型グラフェンの作製は、p 型に比べドーピングの制御が難しいため、未だにグラフェン FET の実用化には至っていない。これまでに、H<sub>2</sub> ガスを通電加熱した触媒体上で接触分解して得られる原子状水素を用いることで、250 °Cの低温で酸化グラフェン(graphene oxide, GO)が還元されることが明らかになっている[1-3]。また、原料ガスに水素ガスではなく、NH<sub>3</sub> ガスを用いることで、原子状水素だけでなく、原子状窒素が生成され、GO の還元・窒素ドーピングが同時に達成できる可能性がある。そこで、本研究では、原子状水素・原子状窒素アニール(atomic hydrogen atomic nitrogen annealing, AHAN)処理を用いた GO の還元法に着目し、AHAN 処理前の GO 膜に軟 X 線照射することで、AHAN 処理による GO の還元・Nドーピングが促進される可能性について検討した。

### 2. 実験方法

Brodie 法により、作製した GO を凍結融解で処理し GO 分散液(0.16 mg/ml)を得た後、洗浄した石英基板(20×20 mm<sup>2</sup>)に 2 ml(500 μl×4 回)滴下し 100 °Cのホットプレートで乾燥させ、GO 膜を作製した[4]。

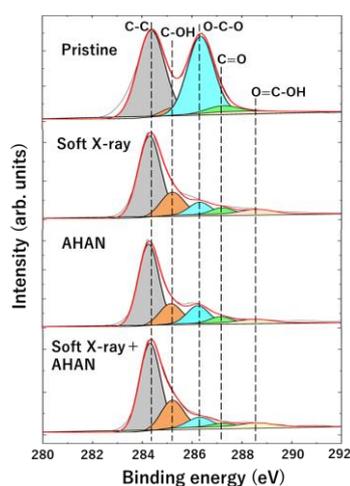
軟 X 線照射を、アンジュレータを光源とし、多層膜鏡分光器を用いて単色光照射が可能な NewSUBARU の BL07A で行った。照射する軟 X 線のエネルギーは C 1s 軌道準位 284.6 eV の電子を励起するために 300 eV とした。蓄積リングエネルギー 1 GeV、蓄積リング電流 350 mA の条件で 1800 s 照射を行った。この条件での照射光子数は  $4.1 \times 10^{15}$  photons/mm<sup>2</sup> と求められる。軟 X 線照射中の石英基板の温度は 30 °C 以下であった。

AHAN 処理装置は、SUS 製の真空槽(直径 200 mm、高さ 200 mm の円筒形)、真空排気装置(ロータリーポンプ)、ターボ分子ポンプ、触媒体(W メッシュ)、NH<sub>3</sub> 供給ラインで構成される。石英基板(20×20×0.5 mm<sup>3</sup>)を AHAN 処理装置内のサンプルホルダーに固定し、 $1 \times 10^{-3}$  Pa 程度に真空引き後、NH<sub>3</sub> ガスを導入し、ガス圧を 30 Pa 調整した。その後、NH<sub>3</sub> を分解し H、N を生成するために、金属触媒(W メッシュ)を投入電力 387 W(12.56 V、30.8 A)で通電加熱した。触媒体温度 1700 °C、W メッシュと試料との距離 60 mm、処理時間 3600 s とした。処理中の試料温度は 210 °C であった。

GO の結合状態と構造について、X 線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)やラマン分光法により評価した。また、各処理後の GO 膜の電気特性について、四探針法により評価し、未処理の GO 膜についてはリング電極を使用した。

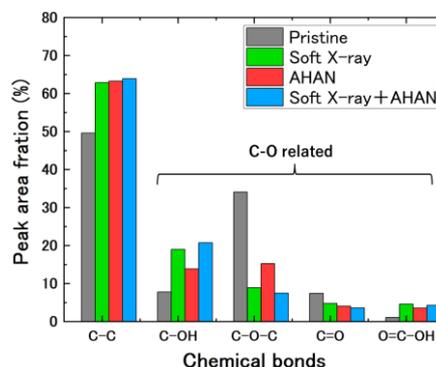
### 3. 結果と考察

“未処理”、“軟 X 線照射”、“AHAN 処理”、“軟 X 線照射+AHAN 処理”をした GO/石英基板の XPS の C 1s スペクトルを図 1 に示す。GO の C 1s スペクトルは次の 5 つのピークからなる:C-C (284.6 eV), C-OH (285.5 eV), C-O-C (286.6 eV), C=O (287.5 eV), O=C-OH (288.9 eV)[5]。これらの各官能基のピーク面積率を図 2 に示す。処理後の GO はいずれも未処理の GO に比べ、C-O-C、C=O 結合のピーク面積率が減少し、C-OH、O=C-OH 結合のピーク面積率が増加していたことから、各処理による GO の還元反応が確認できた。また、N 原子濃度の測定により、GO 膜中の窒素原子濃度が未処理の場合、 $2.5 \pm 0.1$  at% であったのに対して AHAN 処理後は  $3.1 \pm 0.1$  at% と増加していた。未処理の GO に N 原子が含有しているのは、GO 片の分散を促進させるためにアンモニア水を添加していることが要因であると考えられる。



**Figure 1.** XPS spectra of C 1s for GO films treated with “Pristine”, “AHAN treatment”, “soft X-ray irradiation”, and “soft X-ray irradiation + AHAN treatment”.

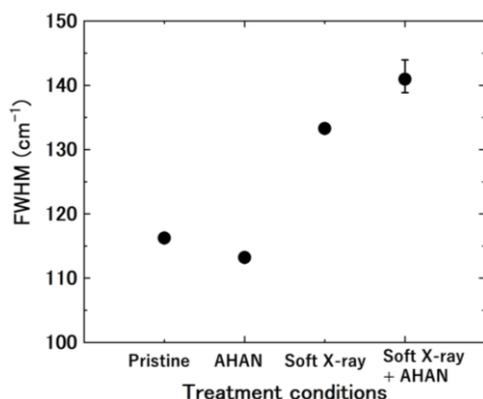
ているのは、GO 片の分散を促進させるためにアンモニア水を添加していることが要因であると考えられる。



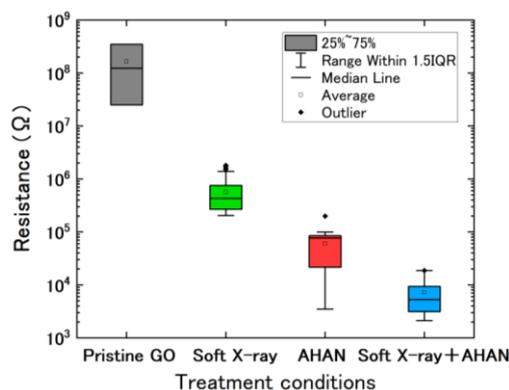
**Figure 2.** Peak area fractions of each functional group at each processing step.

各処理における GO/石英基板のラマン分光法によって得られた D ピークの半値幅を図 3 に示す。未処理の GO と AHAN 処理した GO の D ピークの半値幅は、それぞれ  $116\text{ cm}^{-1}$ 、 $113\text{ cm}^{-1}$  であり、D ピーク半値幅における AHAN 処理による有意な差は確認されなかった。しかし、軟 X 線照射した GO と軟 X 線照射後に AHAN 処理した試料の D ピーク半値幅は、それぞれ  $133\text{ cm}^{-1}$ 、 $141\text{ cm}^{-1}$  であり、未処理の GO に比べて D ピーク半値幅が増加した。D ピークは、炭素材料において、不完全な結晶構造やエッジ、欠陥が存在する際に観測されるピークである。このことから、GO 膜に軟 X 線を照射することにより、酸素官能基が除去される過程で、点欠陥や不均一性が生じたと考えられる。

各処理における GO 膜の抵抗値を図 4 に示す。いずれの処理においても、未処理の GO に比べ 3~5 桁程度抵抗値が減少していた。軟 X 線照射のみで抵抗値が減少したのは、点欠陥生成によりキャリア密度が増加し、導電性が向上したことが要因であると考えられる。さらに、“AHAN 処理”の試料より、“軟 X 線照射 + AHAN 処理”の試料の方が、抵抗値が小さかった。これらのことより、AHAN 処理前に軟 X 線を照射することにより、点欠陥が生成することで、AHAN 処理による GO の還元や N 原子の導入が促進される可能性があると考えられる。



**Figure 3.** Full width at half maximum of the D peak of the Raman spectrum obtained.



**Figure 4.** Resistance of the GO films at each processing step.

#### 4. まとめ

XPS の C 1s スペクトル測定により、いずれの処理においても、酸素官能基が除去され、GO 膜が還元されたことがわかった。ラマン D ピーク半値幅の増加により、GO 膜に軟 X 線を照射することで、点欠陥が生成されることが分かった。また、各処理後の GO 膜の抵抗値測定により、AHAN 処理のみより、軟 X 線照射後 AHAN 処理した方が抵抗値が小さかった。このことから、AHAN 処理前の GO 膜に軟 X 線を照射することで、 $\text{NH}_3$  を用いた AHAN 処理による GO の還元・窒素ドーピングを促進できる可能性があることがわかった。

#### 文献

- [ 1 ] A. Heya, N. Matsuo: *Thin Solid Films*. **625**, 93 (2017).
- [ 2 ] A. Heya, A. Masuda, H. Matsumura: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2143 (1999).
- [ 3 ] A. Heya, N. Matsuo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 3545 (2007).
- [ 4 ] J. Inamoto, S. Komiyama, Y. Matsuo: *Carbon Reports*. **1**, 142 (2022).
- [ 5 ] O. Park, M. Hahm, S. Lee, H. Joh, S. Na, R. Vajtai, J. Lee, B. Ku, P. Ajayan: *Nano Lett.* **12**, 1789(2012).

# 放射光軟X線分光法による鑄鉄の構造解析

佐藤 海斗<sup>1</sup>、永瀬 丈嗣<sup>1</sup>、神田 一浩<sup>2</sup>、丸山 徹<sup>3</sup>

<sup>1</sup>兵庫県立大学工学研究科

<sup>2</sup>兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

<sup>3</sup>関西大学化学生命工学部

## Structural analysis of cast iron by synchrotron soft X-ray spectroscopy.

K. Sato<sup>1</sup>, T. Nagase<sup>1</sup>, K. Kanda<sup>2</sup>, and T. Maruyama<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, University of Hyogo

<sup>2</sup>Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

<sup>3</sup>Department of Chemistry and Materials Engineering, Kansai University

### Abstract

This paper is the first report on the structural analysis of cast irons by synchrotron soft X-ray spectroscopy. Synchrotron soft X-ray spectroscopy analysis was performed using the total electron yield method at the carbon K absorption edge X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) at NewSUBARU synchrotron radiation facility, University of Hyogo.

### 1. 緒言

Fe-C系合金のうち、一般的に2 mass%以上の炭素を含む合金のことを鑄鉄と呼び、鋼と異なり黒鉛が材料中に分散した組織を示す。鑄鉄の特性は黒鉛に形状に大きく依存するため、鑄鉄は黒鉛の形状により分類が行われており、片状黒鉛鑄鉄や球状黒鉛鑄鉄などに分類される。鑄鉄は、破壊の際に、鉄よりも強度の低い黒鉛にクラックが発生しやすい。片状黒鉛鑄鉄では、片状の黒鉛が立体的で複雑かつ連続的に存在し、黒鉛が破壊の進行経路として働くため靱性が乏しい。一方、球状黒鉛鑄鉄では、球状黒鉛が鉄基地中に分散した組織を持ち各黒鉛が独立的に存在するため、片状黒鉛鑄鉄と比較して靱性に優れている。球状黒鉛鑄鉄は、その機械的特性と鑄造性の良さから上下水道やガスの幹線といった社会インフラを支える重要構造材料に用いられており、国家レジリエンス（防災・減災）の強化を支える中核材料である。

工業的に球状黒鉛化するプロセスはある程度確立されているが、球状黒鉛の形成メカニズムについては諸説あり、その詳細は未だ完全には解明されていない。これは、鑄鉄は極めて古い歴史を持つ材料である一方で、金属と黒鉛の複合材料という他の金属構造材料にはない特徴を持つことから、その組織・構造解析が極めて困難であるためである。炭素からなる固体は、(1)ダイヤモンド、(2)グラファイト、(3)グラフェン、(4)フラーレン、(5)カーボンナノチューブ、(6)ダイヤモンドライクカーボンなど数多くの形態・構造を示す。そのため、炭素からなる固体への電子顕微鏡法の適用において、明視野像・暗視野像において回折コントラストと散乱コントラストからなる結像を解釈する必要があること、電子回折図形において明瞭な回折コントラストのみから結像するパターンが得られず構造の解釈が難しいなどの特徴が生じる。すなわち、炭素材料の組織・構造解析は、電子顕微鏡法単独では限界がある。さらに、これまでの球状黒鉛中に分散した球状黒鉛の電子顕微鏡観察の結果から、球状黒鉛は、単一の構造ではなく、極めて複雑かつ、多量の欠陥を含む微細な構造を示すことが報告されている[1,2]。球状黒鉛の明視野像の解釈は極めて難しく、さらに構造解析を可能とする明瞭な電子回折図形の取得が困難であり、これが球状黒鉛の構造解明を妨げている。実際に、これまで報告された電子顕微鏡法による球状黒鉛の構造解析の結果の報告では、様々な組織・構造が報告されており、統一的な解釈はなされていない[2-5]。電子顕微鏡法では、高空間分解能の組織情報をイメージングとして得ると同時に局所領域の

構造情報を反映した電子回折情報を取得することが出来るが、結合情報を取得することは困難である。一方で、放射光軟 X 線分光法やラマン分光法は詳細な結合情報をスペクトルとして取得できる。本研究では、放射光軟 X 線分光法を用いた鋳鉄の構造解析の実例について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1. 試料作製

鋳鉄試料は、30k VA 高周波誘導炉を用いて大気雰囲気下でシェルモールド鋳造にて作製した。球状化処理は、サンドイッチ法で行った。全溶解量は 4 kg であり、鋳込み温度は約 1350 °C である。各試料の仕込み組成を Table 1 に示す。Specimen 1、Specimen 2、Specimen 3 はそれぞれ球状黒鉛、片状黒鉛(A 型)、片状黒鉛(D 型)が凝固した組織を目指したものである。

鋳鉄試料をマイクロカッターで切り出し、研磨と精密加工機を用いて 5 mm × 8 mm × 500 μm の観察用試料を作製した。

Table 1. Nominal composition of cast irons (mass %).

	Fe	C	Si	Mn	Mg	S	P	Ti	CE
Specimen 1	Bal.	3.5	2.4	0.30	0.04	0.012	0.07	-	4.3
Specimen 2	Bal.	3.5	2.1	0.32	-	0.030	0.07	-	4.2
Specimen 3	Bal.	3.5	2.1	0.32	-	0.030	0.07	0.5	4.2

### 2.2. 研磨

SiC エメリー紙で#2000 まで湿式研磨した後に、#4000 で乾式研磨を行った。その後、ダイヤモンドペースト(1 μm)でバフ研磨を行い鏡面に仕上げた。研磨した試料はアセトン中で超音波洗浄した後に、エタノール中で超音波洗浄を行った。洗浄後は試料に速やかに風を当て瞬間乾燥した。

### 2.3. 組織観察

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)により組織観察を行った。SEM は日本電子製の JCM-7000 NeoScope™を使用した。

### 2.4. 放射光軟 X 線分光

放射光軟 X 線分光法は、炭素の K 吸収端の X 線吸収端近傍構造(X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)を全電子収量法にてニュースバル放射光施設 BL09A で行った。得られたスペクトルは HOPG の π ピーク、285.38 eV [6]を基準にエネルギーを校正し、強度は最大値と最低値の差が一定になるように規格化した。

## 3. 実験結果

### 3.1. 組織観察

Figure 1 に、各鋳鉄試料の SEM 反射電子線像を示す。黒いコントラストは黒鉛、灰色コントラストは鉄基地に対応している。Specimen 1 は、球状黒鉛鋳鉄の特徴である直径数十 μm 程の球状黒鉛が分散した組織を有していた。Specimen 2 は、片状黒鉛鋳鉄(A 型)の特徴である黒鉛が方向性を持たず無秩序で且つ均一に分布した凝固組織を有していた。Specimen 3 は、片状黒鉛鋳鉄(D 型)の特徴である微細な黒鉛が樹枝状晶の間に分布した組織を有していた。

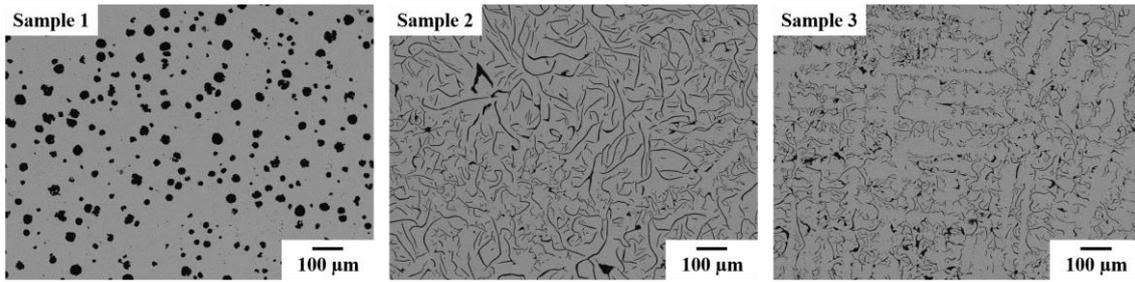


Figure 1. SEM-back scattered electron images of the cast irons.

### 3.2. 放射光軟 X 線分光法

Figure 2 に XANES スペクトル(Fig. 2a)と XANES 差分スペクトル(Fig. 2b)を示す。3 種類の鑄鉄試料に加え、電解鉄(Electrolytic iron)のスペクトルも参考データとして示している。Fig. 2a に示す各鑄鉄と電解鉄の XANES スペクトルにおいて、285 eV 付近の強度が低いピーク(図中のインデックス X)と 290 eV 付近に、ピーク幅が大きい(図中のインデックス Y)が観察された。電解鉄においてインデックス X および Y で示す位置にピークが存在することから、3 種類の鑄鉄試料で観察されるインデックス X および Y で示す位置にピークには、鑄鉄中の黒鉛に起因するものだけでなく、表面汚染に由来する炭素に関連する信号を含んでいる可能性が考えられた。そこで、電解鉄と鑄鉄いずれの試料も同様に表面が汚染されていると仮定し、各鑄鉄試料のスペクトルから電解鉄のスペクトルを差し引いた差分スペクトルを作成した。高配向性熱分解グラファイト(Highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)のスペクトルを参考データとして示している。Fig. 2b における差分スペクトルでは、285.5 eV を中心とした大きなピーク幅を持つピークと 288 eV から 293 eV までの間に複数のピークを確認した。285.5 eV のピークは HOPG の  $\pi^*$  ピークとよく一致している。

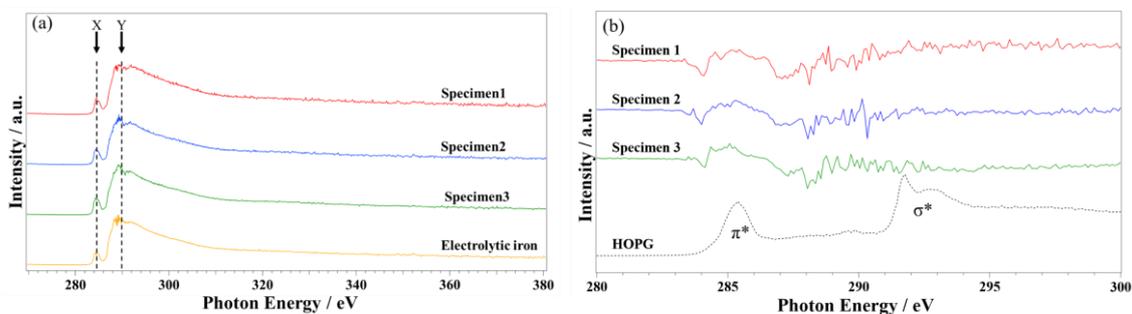


Figure 2. (a) XANES spectra of cast irons. The electrolytic iron as a reference. (b) Differential spectra

### 4. 考察

表面汚染の原因として表面汚染の原因として観察試料作製時に用いた炭素を含む材料が試料表面に残っている可能性が考えられた。また、他の原因として試料を装置に設置するまでに表面汚染が起こった可能性が考えられ、試料の取り扱いに改良が必要である。

差分スペクトルのピークについては、詳細な解析は行っていない。本研究は測定回数が十分でないため詳細なピークの解析は再現性を確認した後にラマン分光法の結果を併せて行う。ラマン分光法を用いた鑄鉄中の黒鉛の構造解析では、球状黒鉛の表面近傍領域と、片状黒鉛(A,D型)は似た構造を持っている可能性があるとして報告されている[7]。また、球状黒鉛の中心部は、球状黒鉛の表面近傍領域とは異なる構造を持っている可能性があるとして報告されている[7-10]。

### 5. 結言

凝固組織を制御した鑄鉄試料を作製した。放射光軟 X 線分光法による鑄鉄の構造解析の実例を

報告した。今後の展望としては、測定回数を増やし再現性の確認を行い、ラマン分光法の結果を併せて XANES スペクトルの詳細な解析を行う。

## 6. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、適切なお指導および御助言を賜りました兵庫県立大学永瀬丈嗣博士に厚く御礼申し上げます。また、本研究での試料作製にご協力いただいた関西大学の丸山徹博士、放射光軟 X 線分光法にご協力いただいた兵庫県立大学の神田一浩博士に厚く御礼申し上げます。

## 7. 文献

- [1] K. Sato, T. Nagase, T. Maruyama, S. Ichikawa, R. Nishi: *Reports of JFS Meeting*. **181**, 56 (2023).
- [2] Y. Igarashi: *Doctor thesis*. Waseda University.
- [3] J. Qing, V.L. Richards, D.C. Van Aken: *Carbon*. **116**, 456-469 (2017).
- [4] K. Theuwissen, J. Lacaze, M. Véron, L. Laffont: *Materials Characterization*. **95**, 187-191 (2014).
- [5] T. Hara, T. Kitagawa, K. Kuroki, S. Saikawa, K. Terayama, S. Ikeno, K. Matsuda: *Materials Transactions*. **55**, 1500-1505 (2014).
- [6] P. E. Batson: *Phys. Rev. B*. **48**, 2608 (1992).
- [7] K. Sato, T. Nagase, K. Kanda, T. Matsunobe, T. Maruyama: *Reports of JFS Meeting*. **183**, 26 (2024).
- [8] T. Nagase, S. Kamoi, K. Matsumura, K. Nakazawa, S. Furuya, N. Ozoe, K. Yoshino, T. Maruyama, Y. Igarashi: *Reports of JFS Meeting*. **174**, 50 (2019).
- [9] R. Jday, O. Marsan, J. Bourdie, L. Laffont, F. Bruneseaux, J. Lacaze: *Trans Indian Inst Met*. **68**, 1071-1074 (2015).
- [10] C. A. Cooper, R. Elliott, R. J. Young: *Journal of Materials Science*. **38**, 795-802 (2003).

# 金属/シリコン酸化物界面における軟 X 線照射効果

山口 大智<sup>1</sup>、永瀬 丈嗣<sup>1</sup>、部家 彰<sup>1</sup>、住友 弘二<sup>1</sup>、井上 尚三<sup>1</sup>、神田 一浩<sup>2</sup>、山下 満<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 兵庫県立大学工学研究科材料・放射光工学専攻

<sup>2</sup> 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

<sup>3</sup> 兵庫県立工業技術センター

## Effect of soft-Xray irradiation on the metal/SiO<sub>x</sub> interfaces

D. Yamaguchi<sup>1</sup>, T. Nagase<sup>1</sup>, K. Sumitomo<sup>1</sup>, A. Heya<sup>1</sup>, S. Inoue<sup>1</sup>, K. Kanda<sup>2</sup> and M. Yamashita<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, University of Hyogo

<sup>2</sup> Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

<sup>3</sup> Hyogo Prefectural Institute of Technology

### Abstract

Metal silicide formation at the metal /silicon oxide (M/SiO<sub>x</sub>) interface via electronic excitation under electron irradiation was reported in some M/SiO<sub>x</sub> systems of Pt/SiO<sub>x</sub>, Pd/SiO<sub>x</sub>, and Pd-Si amorphous phase/SiO<sub>x</sub> by in-situ transmission electron microscopy (TEM) observation. Soft-Xray irradiation via Synchrotron radiation is effective for the basic research works for the electronic excitation induced structural change at M/SiO<sub>x</sub> interfaces. The present study reports the effect of soft X-ray irradiation on the structural changes at M/SiO<sub>x</sub> interfaces. TEM specimens of Ni/SiO<sub>x</sub> system for soft X-ray irradiation and electron microscopy analysis were prepared by Vapor deposition of Ni and DC sputtering of SiO<sub>x</sub>. Soft-Xray irradiation on M/SiO<sub>x</sub> TEM specimens was performed at NewSUBARU BL07A beam line at 140eV, where 140 eV was selected for the electronic excitation of Si 2p core level. Structural changes in Ni/SiO<sub>x</sub> interfaces were investigated by TEM observation using JEOL JEM-2010 at the acceleration voltage of 200 keV.

## 1. 緒言

金属/シリコン酸化物界面 (M/SiO<sub>x</sub>) において、シリコン酸化物の電子励起を起点とし、金属と酸化物が反応することで金属シリサイドが形成する「電子励起誘起シリサイド形成現象」が、透過電子顕微鏡を利用した電子線照射法・その場観察法により見いだされている[1,2]。電子線照射法を利用した場合、電子線と物質の強い相互作用によって高い反応断面積を実現できる。さらに電子顕微鏡を利用すれば、電子照射による電子励起に加え、実空間イメージングと微小領域からの電子回折図形のその場観察により、電子励起誘起シリサイド形成現象の解析が可能となる。電子線は、コア準位を含む様々な準位の電子励起が可能であるが、特定の準位の電子のみを励起することが出来ず、これが M/SiO<sub>x</sub> 界面における電子励起誘起シリサイド形成現象のメカニズムが解明されない大きな障害であった。

我々は、M/SiO<sub>x</sub> 界面における電子励起誘起シリサイド形成現象を発現するための励起光として、電子顕微鏡を利用した電子線に加え、新たに NewSUBARU を利用した放射光・軟 X 線に注目した。放射光を利用した軟 X 線を利用すれば、高いエネルギー選択性により特定の準位のみを励起することが可能となる。放射光・軟 X 線を励起光とし電子顕微鏡法を構造解析法とする手法、すなわち電子線と放射光のそれぞれの長所を融合させた手法を用いることで、電子顕微鏡法と放射光それぞれ単独では実現できなかった材料解析法・相転移制御法が実現できると考えられる。本研究では、電子顕微鏡・放射光複合観察法ともいべき新たな手法を用いた M/SiO<sub>x</sub> 界面における電子励起誘起シリサイド形成現象の解明に向けた研究について報告する。

## 2. 実験方法

電子顕微鏡・放射光複合観察法による  $M/\text{SiO}_x$  界面における電子励起誘起シリサイド形成現象の研究として、これまで  $M=\text{Pt}$  (白金)系である  $\text{Pt}/\text{SiO}_x$  系を対象とし、大阪大学超高压電子顕微鏡センター、九州大学超顕微解析研究センター、佐賀県立九州シンクロトン光研究センターにて実施された報告[3]がある。我々は、電子顕微鏡・放射光複合観察法を兵庫県内にてワンストップで実現するため、試料作製を兵庫県立大学姫路工学キャンパス、電子顕微鏡を利用した電子線照射と電子顕微鏡観察を兵庫県立工業技術センター、放射光・軟X線照射を NewSUBARU で実施する体制を構築してきた。さらに、兵庫県立大学姫路工学キャンパス・兵庫県立工業技術センター・NewSUBARU を遠隔電子顕微鏡観察法の一つである network tele-microscopy を利用することで、電子線照射にともなう構造変化のその場観察と電子顕微鏡による構造解析データをリアルタイム共有するシステムを構築してきた[4,5]。

$M/\text{SiO}_x$ 系として  $\text{Ni}/\text{SiO}_x$  ( $M=\text{Ni}$ )系を選択した。試料作製は以下に示すプロセスで作製した：(1)  $\text{NaCl}$  を剃刀の刃でへき開した。(2)  $\text{NaCl}$  基板に真空蒸着で  $\text{Ni}$  を製膜した。(3)  $\text{Ni}/\text{NaCl}$  試料に  $\text{SiO}_x$  を DC スパッタリングで製膜した。(4)  $(\text{Ni}/\text{SiO}_x)/\text{NaCl}$  試料を蒸留水に浮かべることによって  $\text{NaCl}$  基板を溶解した。(5) 親水性処理をした TEM-Cu グリッドで  $\text{Ni}/\text{SiO}_x$  膜をすくい、試料を作製した。

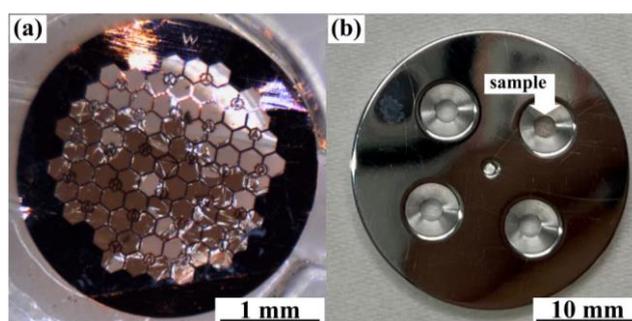


Figure 1.  $\text{Ni}/\text{SiO}_x$  TEM specimen(a), specimen holder(b)

放射光・軟X線照射は、NewSUBARU の BL07A を使用し、エネルギー  $140\text{eV}$  にて、 $2.88 \times 10^3 \text{ s}$  照射を行った。Fig.1(a)に、作製した  $\text{Ni}/\text{SiO}_x$  TEM 試料の外観図、Fig.1(b)に  $\text{Ni}/\text{SiO}_x$  TEM 試料を固定し、NewSUBARU に挿入する試料ホルダをそれぞれ示す。Fig.1(a)の試料が Fig.1(b)の矢印の先に試料が固定されている。

電子顕微鏡観察は、兵庫県立工業技術センターが所有する透過電子顕微鏡 JEOL JEM-2010 を利用して行った。解析に必要な材料データベースとして、状態図は Atom Work Adv.、第一原理計算状態図は Materials Project と The Open Quantum Materials Database (OQMD) を利用した。

## 3. 実験結果・考察

Fig.2 に、 $\text{Ni}/\text{SiO}_x$  試料における放射光照射前 (Fig. 2a)、放射光照射後 (Fig. 2b) の電子回折図形を示す。放射光照射前 (Fig.2a) の試料では、 $\text{SiO}_x$  に起因するブロードなハローリングと、 $\text{Ni}$  (Fcc) として指数付け可能なデバイリングが観察された。放射光照射後 (Fig. 2b) 試料においても、 $\text{SiO}_x$  に起因するブロードなハローリングと、 $\text{Ni}$  (Fcc) として指数付け可能なデバイリングが観察された。放射光照射後 (Fig. 2b) 試料ではインデックス  $p$  に示すデバイリングの存在が確認された。

デバイリングの解析に必要な、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Ni-Si}$  二元系化合物、および  $\text{Ni-Si-O}$  三元系化合物などの結晶相の情報は、まず OQMD, Materials Project, Atom Work Adv. および文献[8]に示された状態図と結晶相の情報を整理した。Table 1(a)に  $\text{Ni-Si}$  化合物、Table 1(b)に  $\text{Ni-Si-O}$  化合物のリストを示す。Table 1(a), (b)に示されている◎は、化合物の存在が確認されており、かつ結晶構造まで判明しているもの、○は、化合物の存在が確認されているが、結晶構造が判明していないもの、?は、Space Group が判明していないもの、×は、化合物と結晶構造が判明していないものをそれぞれ示す。それぞれのデータベースによって報告されている化合物が異なる。。また、文献[8]では、結晶構造情報がなく、化合物の種類のみ示されている。第一原理計算は、 $0\text{K}$  での安定相のデータであり、高温相と室温安定相で構造が変化する化合物が多数存在する  $\text{Ni-Si}$  系における議論が難しい。そのため本研究では、放射光照射によって得られた電子回折

図形をデバイリングの計算結果と比較して画像解析を行うため Atom Work Adv.を利用し、その後、結晶

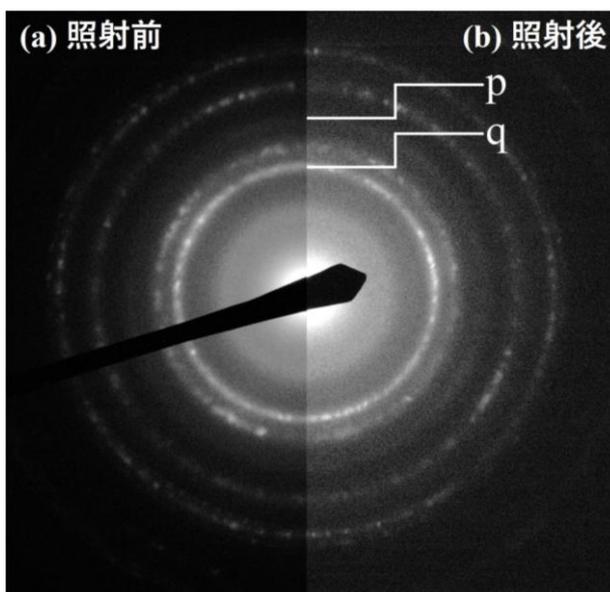


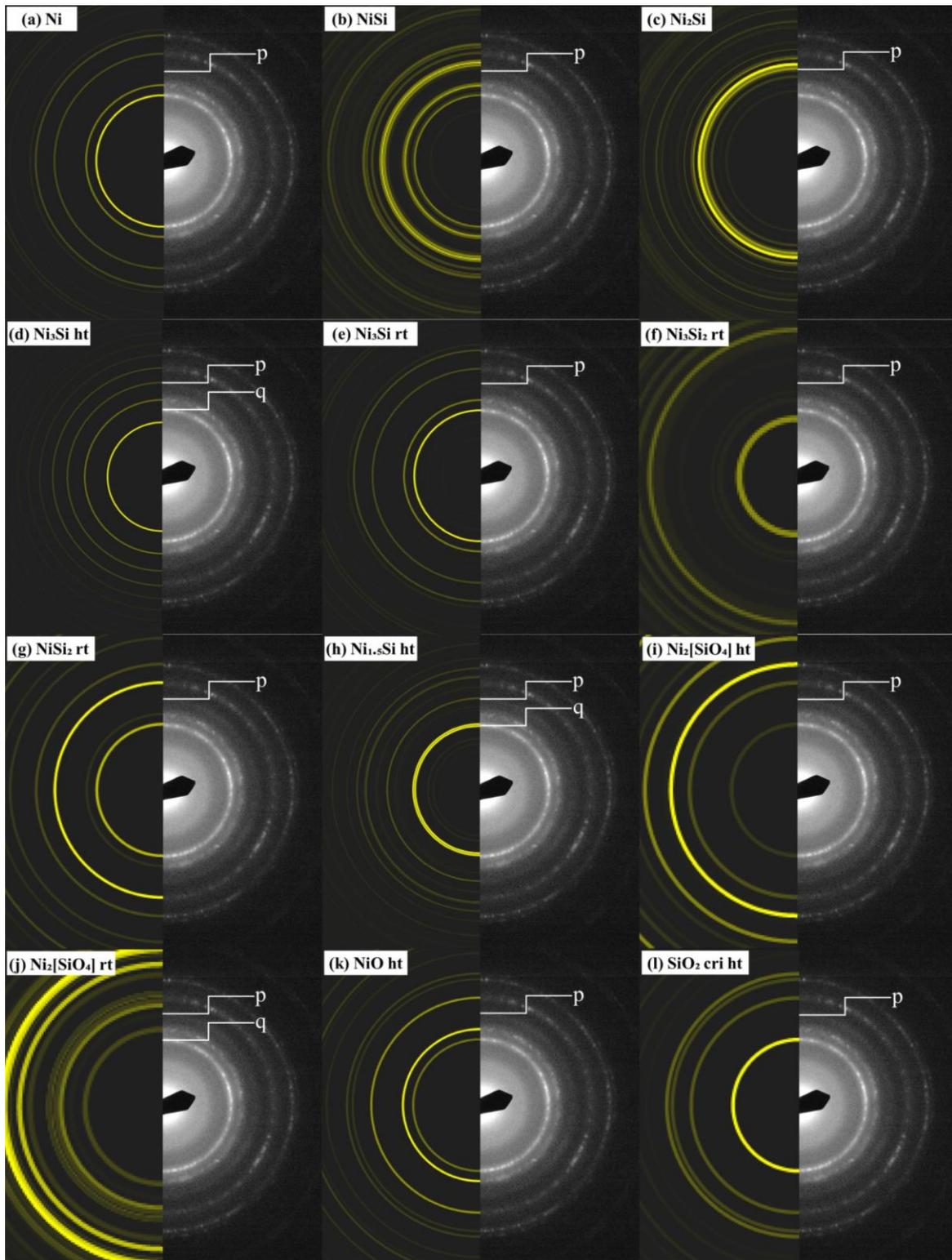
Figure 2. Ni/SiO<sub>x</sub> SAED pattern before soft X-ray irradiation (a), after soft X-ray irradiation(b).

Table 1(a). Ni-Si compounds reported by OQMD, Reference [8], Materials Project, Atom Work Adv. (a)

Ni-Si compound	Space Group	OQMD	Reference [7]	Materials Project	Atom Work
NiSi	Pnma	⊙	○	⊙	⊙
NiSi	Pnmn	⊙	×	⊙	×
NiSi <sub>2</sub> rt	Fm-3m	⊙	×	⊙	⊙
NiSi <sub>2</sub> ht	?	×	○	×	×
Ni <sub>1.5</sub> Si ht (Ni <sub>2</sub> Si)	P6 <sub>3</sub> /mmc	⊙	×	⊙	⊙
Ni <sub>2</sub> Si	Pnma	⊙	○	⊙	⊙
Ni <sub>3</sub> Si rt	Pm-3m	⊙	×	⊙	⊙
Ni <sub>3</sub> Si ht	Pnma	×	○	×	⊙
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> rt	Cmcm	×	×	⊙	⊙
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> ht	?	×	○	×	×
Ni <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	?	×	○	×	×
Ni <sub>2.5</sub> Si <sub>9</sub>	P-3	⊙	×	⊙	×
Ni <sub>2.5</sub> Si <sub>9</sub> rhom ht	?	×	×	×	○
Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub>	P321	⊙	×	⊙	⊙

Table 1(b). Ni-Si-O compounds reported by OQMD, Reference [8], Materials Project, Atom Work Adv. (b)

Ni-Si-O compound	Space Group	OQMD	Reference [7]	Materials Project	Atom Work
NiO	R-3m	⊙	×	×	×
NiO ht	Fm-3m	⊙	×	⊙	⊙
NiO <sub>2</sub>	Pa-3	⊙	×	×	×
Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cmmm	⊙	×	⊙	×
Ni <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	Fd-3m	⊙	×	⊙	×
Ni <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] rt	Pnma	⊙	×	⊙	⊙
SiO <sub>2</sub>	I-42d	⊙	×	⊙	×
SiO <sub>2</sub> cri ht	Fd-3m	⊙	×	×	⊙
SiO <sub>2</sub> tri ht	P6 <sub>3</sub> /mmc	⊙	×	×	⊙



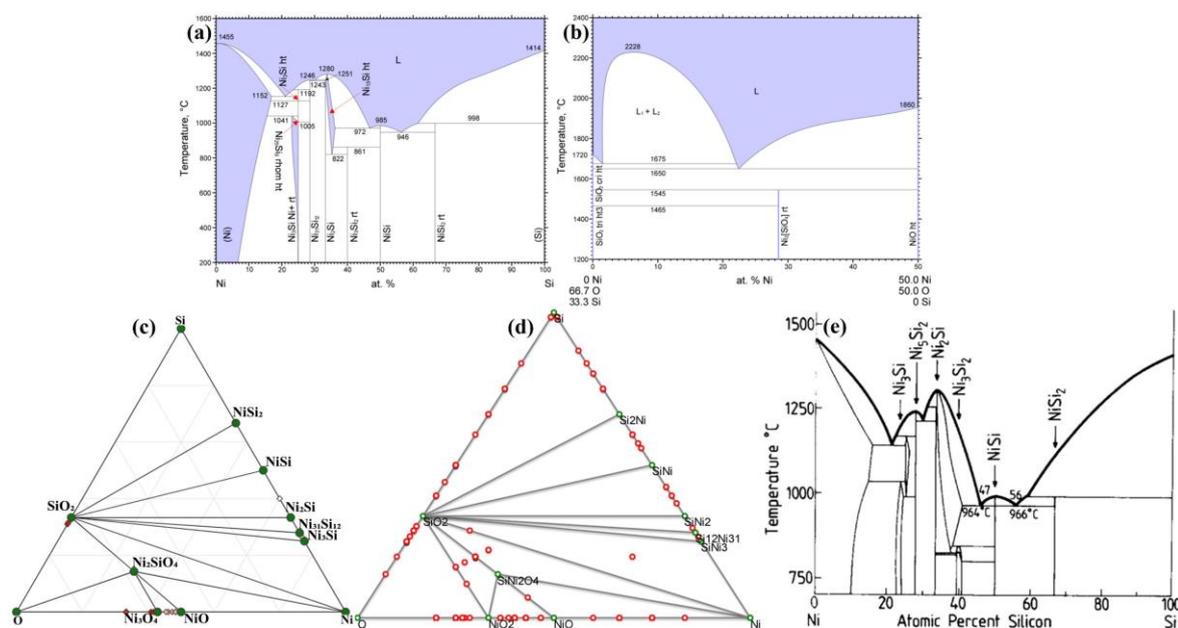
**Figure 3.** SAED patterns after irradiation(right side) and calculation results Debye ring(left side).

構造が既知となっている結晶相のみを選択して解析を行った。

軟 X 線照射により形成された化合物の相同定を行うために、得られた電子回折図形と、既知である化合物のデバイリング計算結果との比較を行った。Fig.3 に、放射光照射後試料の電子回折図形(Fig.2b)で観察されたインデックス p、インデックス q で示すデバイリングの解析結果を示す。Fig.3(a)では、Ni のデバイリングの計算結果と良く対応しているが、インデックス p に示したリングは、Ni のデバイリングの計算結果

と対応していない。そのため、確かに新たなリングが形成されていることが示されている。Fig.3(b, c, f, g, i, k, l)では、デバイリングの計算結果とインデックス p が一致しておらず、特に Fig.3(c, f)は、高強度のデバイリングの計算結果と電子回折図形が一致していない。そのため、本実験での軟 X 線照射によって形成された化合物は、NiSi, Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> rt, NiSi<sub>2</sub> rt, Ni<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] ht, NiO ht, SiO<sub>2</sub> cri ht である可能性は低いと考えられ、特に Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> rt である可能性は非常に低いと考えられた。

Fig.3(d, e, h, j)では、インデックス p とデバイリングの計算結果がよく一致していた。しかし、Fig.3(d, j)では、インデックス q に示す高強度の Ni デバイリングとデバイリングの計算結果が一致していない。Fig.3(e)は、インデックス p とデバイリングの計算結果および Ni のデバイリングの計算結果ともよく一致しているが、インデックス p と対応しているデバイリングの強度がとても低い。逆に Fig.3(h)では、インデックス p および高強度のデバイリングの計算結果とインデックス q のどちらもよく一致している。そのため、本実験では、Ni<sub>1.5</sub>Si ht が形成された可能性が高いと考えられる。



**Figure 4.** Ni-Si phase diagram reported by Atom Work Adv(a). Ni-Si-O phase diagram reported by Atom Work Adv(b). Ni-Si-O phase diagram reported by Materials Project (c). Ni-Si-O phase diagram reported by OQMD(d). Ni-Si phase diagram reported by reference[8].

**Table2.** Ni-Si compounds reported by reference[8].

Phase	Congruency	Composition	$\Delta H^\circ$ (kJ (mol at.) <sup>-1</sup> )	Limiting element	$\Delta H^f$ (kJ (mol at.) <sup>-1</sup> )
Liquidus minimum	=	Ni <sub>0.535</sub> Si <sub>0.465</sub>			
Ni <sub>3</sub> Si (4)	NC	Ni <sub>0.750</sub> Si <sub>0.250</sub>	-37.2	Ni	-26.54
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> (43)	C	Ni <sub>0.714</sub> Si <sub>0.286</sub>	-42.3	Ni	-31.68
Ni <sub>2</sub> Si (6/12)	C	Ni <sub>0.667</sub> Si <sub>0.333</sub>	-46.9	Ni	-37.64
Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> (80)	NC	Ni <sub>0.600</sub> Si <sub>0.400</sub>	-45.2	Ni	-40.30
NiSi (8)	C	Ni <sub>0.500</sub> Si <sub>0.500</sub>	-42.4	Si	-39.43
NiSi <sub>2</sub> (12)	NC	Ni <sub>0.333</sub> Si <sub>0.667</sub>	-29.3	Si	-20.44

Fig.4(a), (b)に Atom Work adv.による Ni-Si 二元系状態図[6]、Ni-Si-O 擬二元系状態図[7]、Fig.4(c)に Materials Project による Ni-Si-O 三元系状態図、Fig.4(d)に OQMD による Ni-Si-O 三元系状態図、Fig.4(e)に Ni-Si 二元系状態図[8]を示す。Fig.4(b)は、Atom Work Adv.には Ni-Si-O 三元系状態図が報告されていなかったため、Ni-Si-O 擬二元系状態図を用いた。また、Table 2 に文献[8]より Ni-Si 化合物を示す。Fig.4, Table 1, 2 から Ni-Si 化合物では、NiSi, NiSi<sub>2</sub> rt, Ni<sub>1.5</sub>Si ht(Ni<sub>2</sub>Si), Ni<sub>2</sub>Si, Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> が、Ni-Si-O 化合物では、NiO ht, Ni<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] rt が安定に存在すると考えられる。また、Atom Work Adv.で

は  $\text{Ni}_{1.5}\text{Si}$  である化合物は、Materials Project, OQMD では、 $\text{Ni}_2\text{Si}$  と記述されている。Fig.4(a)と Fig.4(e)の比較により、 $\text{Ni}_{1.5}\text{Si}$  ht( $\text{Ni}_2\text{Si}$ )は、Table 2 に示された  $\text{Ni}_2\text{Si}$  とは異なるものであることがわかり、文献[7]では、考慮されていない構造である。

Fig.4(e), Table 2 より、 $\text{M}/\text{SiO}_x$  系において、 $\text{M}=\text{Ni}$  の場合、 $\text{Ni}_2\text{Si}$  が形成されやすいとされている[8]。しかし、本実験では、 $\text{Ni}_2\text{Si}$  が形成しやすいという報告とは一致しない結果となった。

Fig.3 より、デバイリングの計算結果と放射光照射後の電子回折図形の比較がよく一致し、高強度のデバイリングと高強度のデバイリングの計算結果との一致も見られることや、Table 1(a)より、OQMD, Materials Project, Atom Work Adv.それぞれのデータベースに対して安定に存在する化合物であるため、本実験で形成された Ni シリサイドは、 $\text{Ni}_{1.5}\text{Si}$  ht である可能性が高いと考えられた。また、さらなる詳細な解析については高空間分解能電子顕微鏡法(HRTEM)などの利用が考えられる。

#### 4. 結言

$\text{Ni}/\text{SiO}_x$  系に対して、放射光照射を NewSUBARU、電子顕微鏡観察を兵庫県立工業技術センターで実施する体制を構築した。作製した  $\text{Ni}/\text{SiO}_x$  試料に対して放射光照射を行うことで Ni シリサイドの形成が確認された。データベースを利用したデバイリングの計算結果と放射光照射後の電子回折図形を比較し、解析を行ったところ、形成された Ni シリサイドは  $\text{Ni}_{1.5}\text{Si}$  ht である可能性が高いことが示唆された。

#### 5. 参考文献

- [1] J.-G. Lee, T. Nagase, H. Yasuda, H. Mori, *Journal of Applied Physics*, **117**, 194307 (2015)., <https://dx.doi.org/10.1063/1.4921429>
- [2] T. Nagase, R. Yamashita, J.-G. Lee, *Journal of Applied Physics*, **119**, 165103 1-9 (2016)., <https://dx.doi.org/10.1063/1.4947519>
- [3] K. Sato, H. Yasuda, S. Ichikawa, M. Imamura, K. Takahashi, S. Hata, S. Matsumura, S. Anada, J.-G. Lee, H. Mori, *Acta Materialia*, **154**, 284-294 (2018)., <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.045>
- [4] T. Nagase, R. Nishi, S. Ichikawa, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, **72**, 226-227 (2023)., <https://doi.org/10.2472/jsms.72.226>
- [5] T. Nagase, R. Nishi, S. Ichikawa, A. Shibata, M. Matsumuro, M. Takemura, T. Nagaoka, Y. Kimoto, K. Tokieda, M. Yamashita, T. Yamazaki *Reports of JFS Meeting*, **183**, 99 (2024)., [https://doi.org/10.11279/jfeskoen.183\\_99](https://doi.org/10.11279/jfeskoen.183_99)
- [6] X. Yuan, L. Zhang, Y. Du, W. Xiong, Y. Tang, A. Wang, S. Liu, *Materials Chemistry and Physics*, **135**, 94-105 (2012)., <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.04.028>
- [7] V. Prostavkova, J. Chen, E. Jak, S. A. Decterov, *Calphad*, **37**, 1-10 (2012)., <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.12.009>
- [8] R. Pretorius, T.K. Marais, C.C. Theron, *Materials Science Reports*, **10**, 1-83 (1993)., [https://doi.org/10.1016/0920-2307\(93\)90003-W](https://doi.org/10.1016/0920-2307(93)90003-W)

# XANES 測定によるリチウムイオン電池電解液中における 次世代型ケイ素負極の化学的安定性評価

今道 祐翔, 中西 康次, 神田 一浩

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

## XANES analysis of chemical stability of next-generation silicon negative electrode in electrolyte solution of lithium-ion batteries

Yuto Imamichi, Koji Nakanishi, Kazuhiro Kanda

*Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo*

Lithium-ion batteries have been used in not only various compact mobile devices but large equipment such as electric vehicles and stationary grid-connected energy storage systems. Therefore, further performance improvements are expected, such as higher energy density and lower cost. Silicon is expected to be a next-generation negative-electrode active material because of its high theoretical capacity, which can take up significantly more lithium ions than graphite. However, the chemical charge-discharge reaction behavior, which is necessary for practical application, has not been well understood. In this study, to investigate the stability of silicon electrodes in electrolyte solutions, amorphous silicon (a-Si) thin film electrodes were immersed in various electrolyte solutions, and the chemical state changes were observed by X-ray absorption near edge structure measurements. As a result, it is clear that a-Si reacts chemically with  $\text{PF}_6^-$  ions in the  $\text{LiPF}_6$  electrolyte, transforming itself into a fluorine 6-coordinated product.

### 1. 序論

リチウムイオン電池 (LIB) は、高エネルギー密度、高出力密度で軽量設計が可能であることから携帯電話やパソコンなどのポータブルデバイスなどのモバイル機器に搭載されているほか、電気自動車 (EV) やハイブリッド自動車 (HEV) などの主要電力源としても利用されている。近年では 2015 年の国連総会での SDGs の採択やカーボンニュートラルの機運が高まっていることを受け、世界各国でガソリン車の販売が制限されることもあり EV の市場は急成長している。特に EV では航続距離や価格、安全性などガソリン車に匹敵する性能を求めて、この根本となる LIB のさらなる高性能化が求められている。

LIB の主な構成要素は、正極、負極、電解液である。正極に関しては活物質として、層状岩塩型構造のコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) や  $\text{LiCoO}_2$  を改良した  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、オリビン型構造を持つリン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ )、スピネル構造を持つマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) などリチウムイオンをインターカレーションできる様々な活物質が開発され用いられてきた[1]。実用化には至っていないものの、高容量が得られる硫化物系正極やリチウム過剰系電極などをはじめ様々な正極材料が研究されている。負極に関しては LIB の実用化以来、グラファイトが長年活物質として使用されている。合金型負極 (Al, Sn, Mg など) やコンバージョン型負極 (磁鉄鉱;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) など様々な研究が進められてきた[2]が、サイクル特性や材料コストの要因から実用化には至っていない。現在、グラファイトに置きかわる負極活物質の候補として圧倒的な理論容量を示すケイ素が注目されている[3-5]。ケイ素は環境負荷が低く、資源が豊富であることなどの利点も有するが、圧倒的な理論容量を示すことから大きな注目を集めている。グラファイトの理論容量は、 $\text{LiC}_6$  で 370 mAh/g であるのに対し、ケイ素は、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$  まで充電が進行すると 4200 mAh/g にまで達すると考えられている[3]。しかし、LIB 用ケイ素電極の実用化には大きな問題がある。それはケイ素が大量のリチウムイオンを取りこんで合金化できる能力を有する反面、充放電中に活物質ケイ素の体積が過剰に膨張/収縮することである。これによ

りケイ素粒子のひび割れや微粉化を引き起こし、電子伝導パスの喪失や電極からの剥離につながり、容量やサイクル特性を悪化させる。上記の充放電に伴う活物質の物理的な体積変化現象に注目した劣化現象に関しては走査電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) や透過電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) 観察により数多く報告されてきた[6, 7]。この問題の改善法としてナノ粒子化やナノワイヤー、ケイ素活物質のカーボンシェルによるコーティング、膨張/収縮によって生じる応力を緩和するため中空構造を持つケイ素活物質の開発など多くの方法が検討されてきた[3, 8, 9]。しかし、高コストであることや大量生産が不可能であることから実用化には至っていない。また、Si 系合金や有機化 Si、アモルファスケイ素 (a-Si) ナノ粒子が SiO<sub>2</sub> 母材に分散された SiO のほか、現在実用化されているグラファイトと混合、もしくは固溶化させた複合化電極など、新規材料や新規電極形態創出による研究も進められている。2020 年にはケイ素を約 5 %を含んだ複合化電極が一部で実用化され話題になった [10]ものの、これ以降目立ったケイ素電極の実用化の話は出ていない。これは上述の充電/放電に伴う電極の酸化/還元反応や電極劣化反応など、化学的な充放電反応挙動の理解が進んでいないこともその大きな要因の一つである。例えば、LIB セル組み後、電解液を注液しただけの初期状態におけるケイ素電極の化学的安定性ですらその検証例がほとんど見られない。このような化学的安定性を調べる手段として、非破壊で化学状態分析ができる X 線分析手法が有効である。しかし、ケイ素電極に関しては初回充電でアモルファス構造になることから X 線回折法 (XRD : X-ray diffraction) による解析は困難である。また、初回充電以降、負極活物質上には、厚い有機不働態被膜 (SEI : solid electrolyte interphase) が堆積するため表面敏感な X 線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) では電極からのシグナルを直接得ることは難しい。本研究では結晶性に依らず、元素選択的に化学状態分析が可能な X 線吸収端近傍構造 (XANES : X-ray Absorption Near-Edge Structure) 測定によりケイ素電極の電解液浸漬における化学的安定性について調べた。

## 2. 実験

本研究では、電極として反応系の単純化のため DC マグネトロンスパッタリング法で銅箔上に膜厚を 40 nm で製膜した a-Si 薄膜電極を使用した (Fig. 1)。電解液は、電解質として六フッ化リン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>)、過塩素酸リチウム (LiClO<sub>4</sub>)、ビストリフルオロメタンスルホニルイミドリチウム (LiTFSI: LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF<sub>4</sub>) を用い、その濃度はいずれも 1 mol/L とした。また溶媒として LIB 用電解液溶媒としては一般的な炭酸系溶媒であるエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を EC:DEC=1:1 v/v% で混合したものを用いた。これらの電解液を蓋つきのポリプロピレン容器に準備しておき、a-Si 薄膜電極を 10 分 (10 min)、17 時間 (17 h)、ならびに 35 時間 (35 h) 浸漬した。既定の浸漬時間終了後、これらの電極はジメチルカーボネート (DMC) にて洗浄した。これらの浸漬実験はすべ



Fig. 1. 作製した a-Si 薄膜電極.

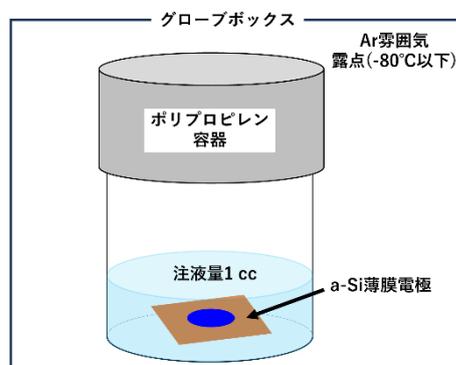


Fig. 2. a-Si 薄膜電極の浸漬のイメージ.

て乾燥アルゴンガス雰囲気ของกลุ่มボックスにて実施した。

Si K 吸収端 XANES 測定は、NewSUBARU 放射光施設 BL05C で実施した。測定において二結晶分光器の分光結晶として InSb(111)を用い、Si K 吸収端エネルギーは石英のホワイトラインを 1846.8 eV として校正した。Si K 吸収端 XANES のシグナルは、試料電流測定による全電子収量法を用いた。指紋分析のための参照試薬として石英粉末 (quartz)、ヘキサフルオロケイ酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ )、ならびに DC マグネトロンスパッタリング後に電解液未浸漬の a-Si 薄膜電極を用いた。なお、DC スパッタリング後から XANES 測定に至るまで、試料の輸送はトランスファーベッセルを用い、大気非暴露にて実施した。

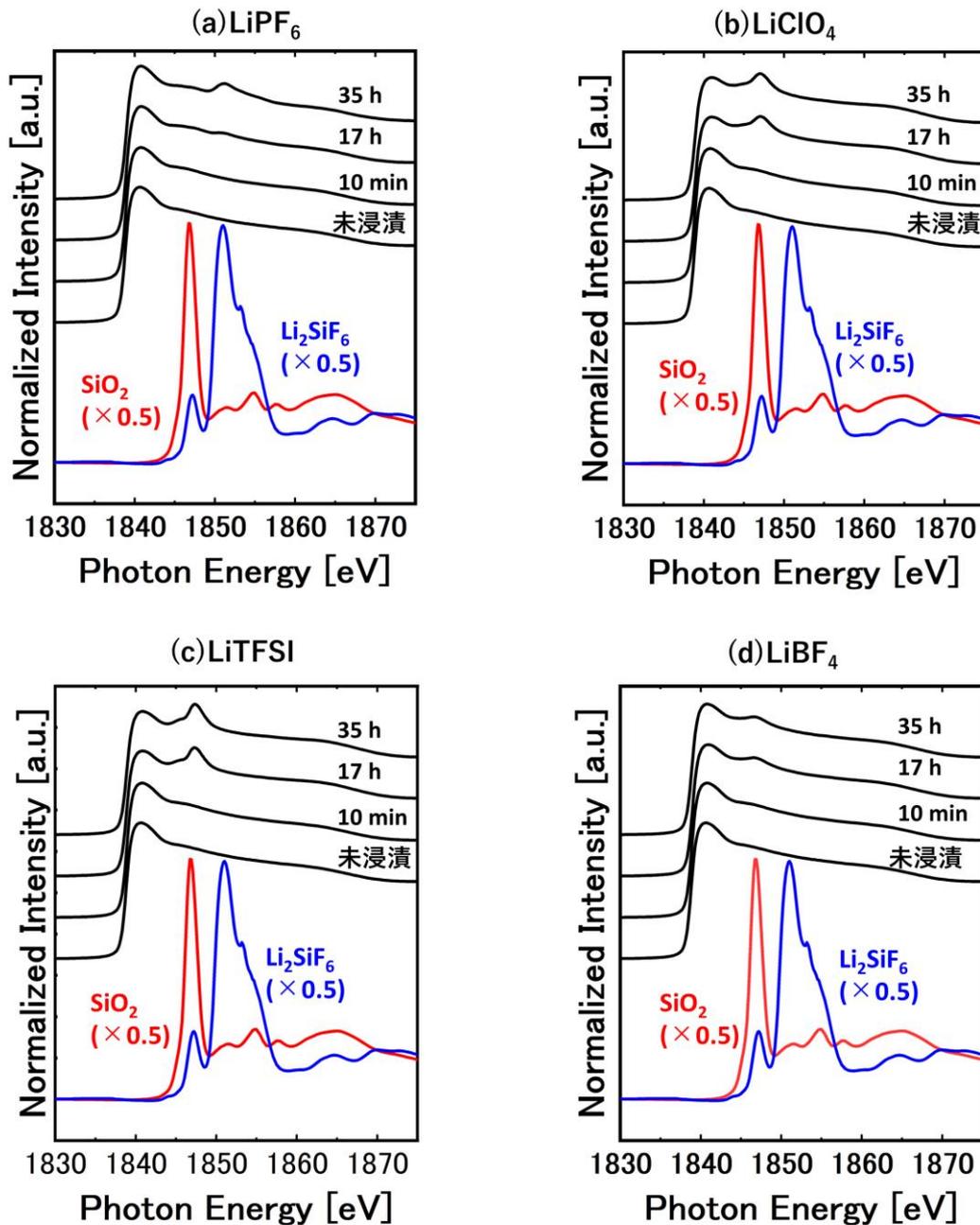


Fig. 3. 各種電解液への浸漬時間違いによる Si K 吸収端 XANES スペクトル。

- (a) 1 mol/L- $\text{LiPF}_6$ /EC:DEC = 1:1 v/v%, (b) 1 mol/L- $\text{LiClO}_4$ /EC:DEC = 1:1 v/v%,  
(c) 1 mol/L- $\text{LiTFSI}$ /EC:DEC = 1:1 v/v%, (d) 1 mol/L- $\text{LiBF}_4$ /EC : DEC = 1:1 v/v%.

### 3. 結果と考察

Fig. 3 に各電解液への浸漬時間違いの Si K 吸収端 XANES スペクトルを示す。いずれにおいても 10 min ではほとんど変化は見られないが、17 h、35 h 浸漬すると元の未浸漬のスペクトルには見られなかった新規のピークがはっきりと出現しており、これはわずかに a-Si が化学反応していることを示している。この化学反応は電解液により強度の違いはあるが、生成したピークのエネルギー位置で 2 つのグループに分類される。a-Si 薄膜電極を LiClO<sub>4</sub>、LiTFSI、LiBF<sub>4</sub> 電解液に浸漬すると 1847 eV 付近にピークが出現している。これは参照試料との比較より quartz のホワイトラインと同等のエネルギー位置であることから、酸素 4 配位型の化学状態 (SiO<sub>4</sub>) に由来するピークであると考えられる。他方、a-Si 薄膜電極を LiPF<sub>6</sub> 電解液に浸漬すると 1851 eV 付近にピークが出現している。これは参照試料との比較より Li<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> と同等のフッ素 6 配位型の化学状態 (SiF<sub>6</sub>) に由来するピークであると考えられる。

上記の反応機構について以下に考察する。前者のグループでは電解液中に混合する水分が影響していると考えられる。電解液中には脱水しきれずにごくわずかに水が残存することが知られているが、この水と a-Si が反応して SiO<sub>4</sub> が生成したと考えられる。一方で、後者のグループでは SiO<sub>4</sub> は観測されず、SiF<sub>6</sub> が観測されている。LiPF<sub>6</sub> 電解液中にも他と同様に水が残存していることが考えられるが、LiPF<sub>6</sub> は水と反応してフッ酸を生成することが知られている。このため、a-Si 上に SiO<sub>4</sub> が生成してもフッ酸によりエッチングされることが考えられる。このエッチング過程において H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> が生成することも考えられるが、他実験等でケイ素をフッ酸処理してもケイ素上に XSiF<sub>6</sub> に由来する堆積物は TEY 検出に依る Si K 吸収端 XANES 測定では全く見られない。このため、本研究で a-Si 上に生成した XSiF<sub>6</sub> がフッ酸による反応生成物とは考えにくい。電解液中のフッ素成分は電解質の LiPF<sub>6</sub> とフッ酸のみであるため、電解質の PF<sub>6</sub><sup>-</sup> イオンが直接 a-Si 薄膜電極に作用し、SiF<sub>6</sub> を生成していると考えられる。

### 4. まとめ

ケイ素電極の電解液浸漬における化学的安定性について調べるため、a-Si 薄膜電極を各種電解液に浸漬し、Si K 吸収端 XANES 測定によりその化学状態を観察した。この結果、a-Si 薄膜電極を LiClO<sub>4</sub>、LiTFSI、LiBF<sub>4</sub> 電解液に浸漬すると電解液にごくわずかに残存する水と反応し、SiO<sub>4</sub> が生成することが明らかとなった。一方で、LiPF<sub>6</sub> 電解液に浸漬すると電解質の PF<sub>6</sub><sup>-</sup> との反応により SiF<sub>6</sub> が生成することが明らかとなった。詳細は現在調査中であるが、LiPF<sub>6</sub> 電解液に 17 h 浸漬した a-Si 薄膜電極を用いると、初期充電曲線の異常や著しいサイクル劣化などを引き起こすことが分かってきている。商用 LIB では電解質には LiPF<sub>6</sub> が用いられており、Si 系電極を制御してうまく使いこなすためには LiPF<sub>6</sub> 電解液との化学的反応性やこれが充放電に与える影響などを詳細に調べる必要がある。本研究ではそのための基盤となる情報を得ることができた。

### 参考文献

- [ 1 ] J. W. Ferguh et al., *J. Power Sources*, **195**, 4554 (2010).
- [ 2 ] P. U. Nzereogu et al., *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **9**, 100233 (2022).
- [ 3 ] H. Wu et al., *Nano Today*, **7**, 414 (2012).
- [ 4 ] A. Mukanova et al., *Mater. Today Ener.*, **9**, 66 (2018).
- [ 5 ] Y. Li et al., *ACS Mater. Lett.*, **5**, 2970 (2023).
- [ 6 ] J. W. Wang et al., *Nano Lett.*, **13**, 709 (2013).
- [ 7 ] J. Yin et al., *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A472 (2006).
- [ 8 ] C. Yu et al., *Nano Lett.*, **19**, 5124 (2019).

- [9] C. E. L. Foss et al., *Sci. Rep.*, **10**, 13193 (2020).
- [10] 日経クロステック, “テスラのパナソニック製電池, Ni リッチ正極とシリコン負極採用”, 2020年5月30日, <https://xtec.nikkei.com/atcl/nxt/mag/at/18/00006/00261>

# 水素脱離による高水素化 DLC 膜の構造変化

神田一浩<sup>1\*</sup>, 丹羽大輔<sup>1</sup>, 三嶋友博<sup>1</sup>, 中西康次<sup>1</sup>, 福室直樹<sup>2</sup>, 堀史説<sup>3</sup>, 藪内敦<sup>4</sup>, 木野村淳<sup>4</sup>

<sup>1</sup>兵庫県立大学高度産業科学技術研究所, <sup>2</sup>兵庫県立大学工学研究科, <sup>3</sup>大阪公立大学工学研究科,  
<sup>4</sup>京都大学複合原子力科学研究所

## Structural changes in highly hydrogenated DLC films due to hydrogen desorption

Kazuhiro Kanda<sup>1</sup>, Daisuke Niwa<sup>1</sup>, Tomohiro Mishima<sup>1</sup>, Koji Nakanishi<sup>1</sup>, Naoki Fukumuro<sup>2</sup>,  
Fuminobu Hori<sup>3</sup>, Atsushi Yabuuchi<sup>4</sup>, and Atsushi Kinomura<sup>4</sup>

<sup>1</sup>LASTI, Univ. Hyogo, <sup>2</sup>Sch. Engineering, Univ. Hyogo, <sup>3</sup>Sch. Engineering, Osaka Metropolitan Univ.,  
<sup>4</sup>KURNS, Kyoto Univ.

Positron annihilation spectroscopy using a slow positron beam was used to study the process of hydrogen desorption from highly hydrogenated DLC films upon soft X-ray irradiation and temperature increase. The Doppler broadening of the  $\gamma$ -rays produced by the annihilation was found to be different between the soft X-ray irradiation and temperature increase.

### 1. はじめに

水素含有率が 40% を超える高水素化ダイヤモンドライクカーボン膜(Highly hydrogenated diamond-like carbon, H-DLC 膜)は、一般的な DLC 膜と異なり、真空下でも低摩擦係数を保つという特性を持つために宇宙空間や真空槽内などで固体潤滑剤としての利用が期待されている。宇宙空間で固体潤滑剤として使用する際、軟 X 線や大きな温度変化など大気中と異なる環境要因が存在する。これまでの我々の研究で、H-DLC 膜は軟 X 線の照射や温度上昇により、水素などの放出が起きることが明らかになっている[1,2]。本研究では、軟 X 線照射と昇温を原因とした水素放出によって、H-DLC 膜の構造変化に違いがあるのかを調べるために、低速陽電子線を用いて陽電子消滅分光法(Positron Annihilation Spectroscopy, PAS)の測定を行い、H-DLC 膜中の自由体積の軟 X 線照射量依存性・昇温温度依存性を比較した。

### 2. 実験

H-DLC 膜は プラズマエンハンスド化学気相成長法により Si 基板上に膜厚 400 nm で製膜した。水素含有率は 50% である。軟 X 線の照射はニュースバル BL06 で 1000 eV までの白色光を照射した。昇温は電気炉を用いて室温から 1100°C までの範囲で行い、四重極質量分析計を用いて Thermal Desorption Spectrometry (TDS) スペクトルを観測した。京大研究用原子炉 (KUR) の B-1 孔に設置された低速陽電子線装置を用いて、対消滅により生成する  $\gamma$  線を観測して H-DLC 膜中の自由体積に関する情報を取得した。

### 3. 結果

TDS スペクトルから 360°C 以上で水素分子イオンが脱離し、400°C 以上で炭化水素分子イオンが脱離していることがわかっている。また、高エネルギーイオンビームを用いた弾性反跳散乱分析と BL09A における C K 端吸収端近傍 X 線吸収微細構造の測定から、軟 X 線照射と昇温の両方で H-DLC 膜から水素が脱離し、膜中炭素の  $sp^2/sp^3$  比が増加することがわかっている。

図 1 に対消滅で生成する  $\gamma$  線のドップラー拡がりの測定スペクトルの軟 X 線照射量依存性を示す。縦軸はドップラーシフトの小さい領域の割合である  $S$  パラメータを示している。入射陽電子エネルギーの高エネルギー範囲 (10~30 keV) は基板のシリコンウェハから得られる  $\gamma$  線の  $S$  パラ

メータであり、この部分を用いて S パラメータの値の校正を行った。低エネルギー側 (0~6 keV) が H-DLC 膜から得られる  $\gamma$  線の S パラメータであり、照射量と共に減少していることがわかる。この測定結果から陽電子消滅寿命 (Positron Annihilation Lifetime, PAL) の測定に用いる陽電子の入射エネルギーを 2 keV に設定し、チョッパーを用いてパルス化した陽電子線を用いて  $\gamma$  線の減衰を測定した。なお、400°C 以上に昇温した H-DLC 膜では膜厚の減少のために PAL は測定できなかった。S パラメータと PAL の軟 X 線照射量依存性と昇温温度依存性をそれぞれ図 2, 3 に示す。軟 X 線照射では陽電子消滅寿命は照射量の増加に伴って増加するが、S パラメータは減少する。これは H-DLC 膜中の自由体積周辺の水素が脱離したことで炭素の内殻電子との対消滅が増えたためと考えられる。H-DLC 膜の昇温では、水素の脱離が起きる 360°C までの温度領域で、陽電子消滅寿命と S パラメータはともに増加している。また、450°C 以上では炭化水素の脱離により S パラメータが大幅に増加しており、自由体積は昇温とともに増加していると考えられる。このように H-DLC 膜の昇温では軟 X 線照射で見られたような S パラメータの減少は見られない。これは昇温では水素だけでなく DLC 膜の骨格をなす炭素も同時に脱離するためだと考えられる。

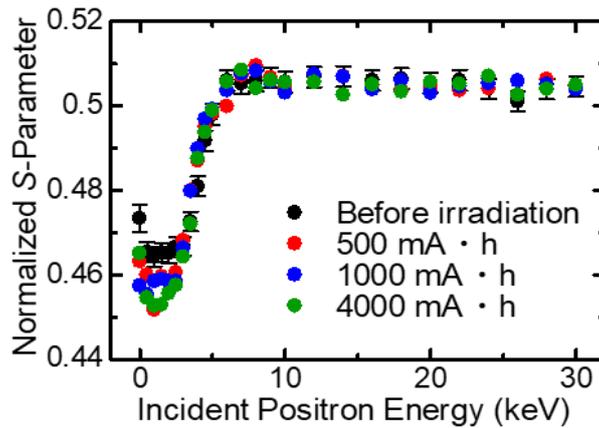


Figure 1 Incident positron energy dependence on S-parameter of H-DLC film in soft X-ray irradiation.

軟 X 線照射では陽電子消滅寿命は照射量の増加に伴って増加するが、S パラメータは減少する。これは H-DLC 膜中の自由体積周辺の水素が脱離したことで炭素の内殻電子との対消滅が増えたためと考えられる。H-DLC 膜の昇温では、水素の脱離が起きる 360°C までの温度領域で、陽電子消滅寿命と S パラメータはともに増加している。また、450°C 以上では炭化水素の脱離により S パラメータが大幅に増加しており、自由体積は昇温とともに増加していると考えられる。このように H-DLC 膜の昇温では軟 X 線照射で見られたような S パラメータの減少は見られない。これは昇温では水素だけでなく DLC 膜の骨格をなす炭素も同時に脱離するためだと考えられる。

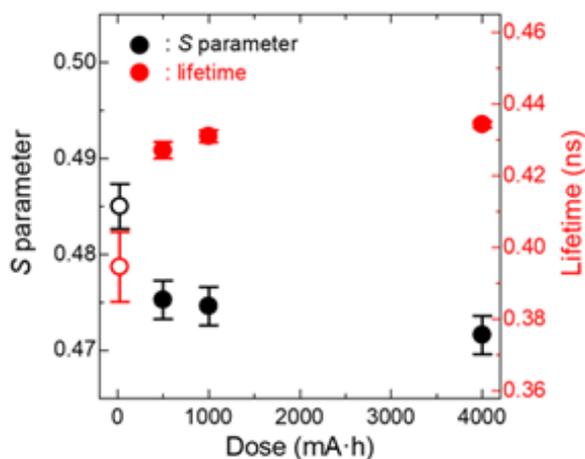


Figure 2 Dependence of S parameter and PAL on soft X-ray irradiation dose

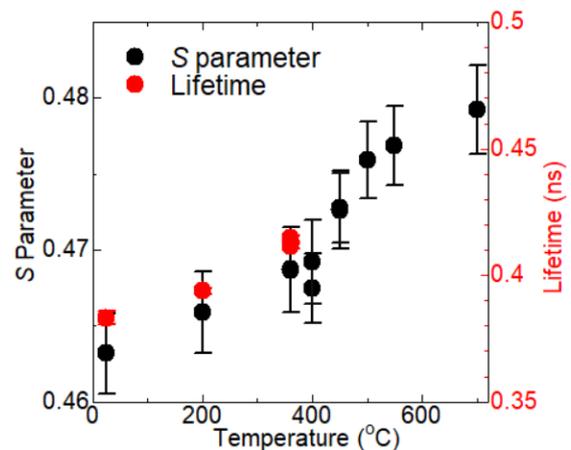


Figure 3 Dependence of S parameter and PAL on temperature

## 文献

- [ 1 ] R. Imai, A. Fujimoto, M. Okada, S. Matsui, T. Yokogawa, E. Miura, T. Yamasaki, T. Suzuki, K. Kanda: *Diam. Rel. Mat.*, **44**, 8 (2014).
- [ 2 ] 三嶋友博, 寺井響, 中西康次, 新部正人, 神田一浩, 福室直樹, 竹内雅耶, 堀史説, 藪内敦, 木野村淳: 第 69 回応用物理春季年会講演要旨集, [23p-P05-3].

# Improved simulations and estimations in the development of a high-energy $\gamma$ -ray source via X-ray Compton scattering at NewSUBARU BL07A

Norihito Muramatsu<sup>1</sup>, Shuji Miyamoto<sup>2</sup>, Schin Daté<sup>3</sup>, Tetsuo Harada<sup>4</sup>, Kazuhiro Kanda<sup>4</sup>, Manabu Miyabe<sup>1</sup>, Masahiro Okabe<sup>1</sup>, Hajime Shimizu<sup>1</sup>, Shinsuke Suzuki<sup>3</sup>, and Atsushi Tokiyasu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Research Center for Accelerator and Radioisotope Science, Tohoku University

<sup>2</sup> Institute of Laser Engineering, Osaka University

<sup>3</sup> Research Center for Nuclear Physics, Osaka University

<sup>4</sup> Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

Technical development of a high-energy  $\gamma$ -ray beam produced by Compton scattering of soft X-rays from the NewSUBARU storage ring are in progress at BL07A. Simulations for the X-ray radiation from the short undulator and its propagation until the injection into the storage ring were carried out to find an improved design of the Mo/Si multi-layer mirror. The estimation of a  $\gamma$ -ray beam intensity by the X-ray Compton scattering was also updated with the input of new simulation results.

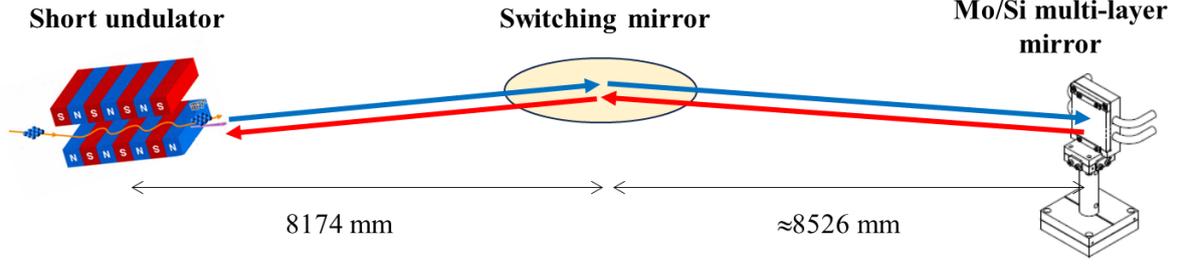
## 1. Introduction

A new light source via Compton scattering of soft X-rays is under development at BL07A [1]. In this project, 92 eV X-rays from the 2.28 m-long short undulator are backwardly reflected at a Mo/Si multi-layer mirror to inject them into the original storage ring. By the Compton scattering of these X-rays from a 1 GeV electron beam at NewSUBARU, high-energy  $\gamma$ -rays up to 0.58 GeV can be obtained as a narrow cone beam. Such a new development is useful to construct a high-energy photon beamline for hadron physics with relatively low costs in near future.

At BL07A, a Mo/Si multi-layer mirror with angle adjustment motors has been installed inside a large vacuum chamber at a distance of 16.7 m from the central position of the short undulator. In addition, a wire scanner and a PWO calorimeter with a fiber BPM have been set up to measure X-rays and  $\gamma$ -rays, respectively [2]. Recently, precise simulations and improved estimations of 92 eV X-ray radiation from the short undulator, its propagation until coming back to the electron storage ring,  $\gamma$ -ray production via Compton scattering, and a dominant background contribution from residual gas bremsstrahlung were performed for the above experimental setup. Simultaneously, an improved surface shape of the multi-layer mirror was designed to make a better focus of X-rays at the straight section of BL07. The present report describes methods and results of these simulations, estimations, and design.

## 2. Simulations of the experiment

X-ray radiation from the short undulator was simulated by using Synchrotron Radiation Workshop (SRW), developed in ESRF [3]. If an undulator gap is optimized for 92 eV radiation with realistic electron beam parameters (e.g., horizontal and vertical emittance of 37 and 3.7 nm-rad, respectively), X-rays with this



**Figure 1** The experimental setup for X-ray Compton scattering at BL07A. Distances between optical elements are described in the figure.

energy is concentrated to a narrow core of the overall radiation, whose divergence is typically around 0.3 mrad including higher energy components. As a result, the beam size and divergence of 92 eV X-rays were found to be  $\sigma_{\text{horizontal}} = 0.63 \text{ mm}$  /  $\sigma_{\text{vertical}} = 0.66 \text{ mm}$  and  $\sigma'_{\text{horizontal}} = 0.081 \text{ mrad}$  /  $\sigma'_{\text{vertical}} = 0.042 \text{ mrad}$ , respectively. Here the vertical beam size is enlarged by the influence of a shaker for the electron beam.

Propagation of these 92 eV X-rays was simulated with the existing setup, shown in Fig.1, by using a ray-tracing code SHADOW3 [4], also developed in ESRF. Radiated X-rays are reflected with the shallow reflection angle of  $87^\circ$  at the switching mirror that selects the path to BL07A using a spherical reflection surface with a curvature radius of 316.9 m. Then, the direction of X-rays is changed backwardly with the reflection angle of  $0^\circ$  at a Mo/Si multi-layer mirror. The surface of this mirror was formed in a cylindrical shape, whose vertical curvature radius was originally set to 16.7 m by taking into account the distance to the short undulator. In the simulation, it was confirmed that reflected X-rays reached the undulator center with a beam size of  $\sigma_{\text{horizontal}} = 0.59 \text{ mm}$  and  $\sigma_{\text{vertical}} = 0.65 \text{ mm}$ , which were consistent with the electron beam size mentioned below. Thus, the current mirror design is already acceptable for the Compton scattering of a 92 eV component. However, a weak position dependence along the straight section of BL07 was observed for the vertical beam size of injected X-rays. To erase this dependence, further simulations with trial and error suggest that the optimum curvature radius in the vertical direction should be 27 m, providing the X-ray beam size of  $\sigma_{\text{vertical}} = 0.54 \text{ mm}$ . A Mo/Si multi-layer mirror with the improved design is now being prepared as a spare for Compton scattering test experiments.

### 3. Intensity of $\gamma$ -rays

The intensity estimation for the  $\gamma$ -rays produced by Compton scattering was updated based on the simulation results of 92 eV X-rays. The new SRW simulation suggests that the first harmonic radiation intensity from the short undulator reaches  $2.7 \times 10^{14}$  photons/s/0.1% b.w. in the case of 1 GeV operation of NewSUBARU with the electron current of 300 mA. Therefore, the number of X-rays reflected back to the storage ring was estimated to be  $4.04 \times 10^{15}$  photons/s by taking into account the reflectance of the switching mirror (0.88) twice, the reflectance of the Mo/Si multi-layer mirror (0.65), the FWHM of the radiated X-ray spectrum (13 eV), and the reflection bandwidth of the multi-layer mirror (2.7 eV). On the other hand,  $3.75 \times 10^{10}$  electrons always exist in the 6 m-long straight section with the beam size of  $\sigma_{\text{horizontal}} \approx \sigma_{\text{vertical}} \approx 0.6 \text{ mm}$ . Thus, the luminosity was evaluated to be  $(4.04 \times 10^{15}) \times (3.75 \times 10^{10}) / (4\pi \times 0.0006^2) = 3.35 \times 10^{31} \text{ m}^{-2}$ . Because the Compton scattering cross section of 92 eV X-rays from 1 GeV electrons is 330 mb as recognized from the integration of the spectrum in Fig.2, the intensity of  $\gamma$ -rays produced by X-ray Compton scattering is estimated to be 1100 photons/s.

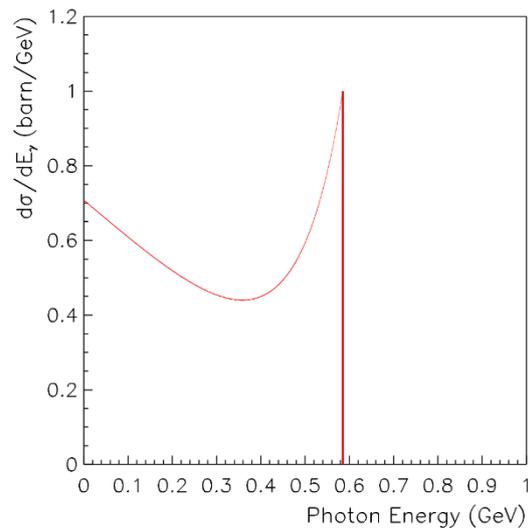
In contrast,  $\gamma$ -rays due to the bremsstrahlung from residual gas inside the storage ring become a main background when measuring the energy spectrum for Compton scattered  $\gamma$ -rays. This background intensity at BL07 was estimated to be about 3 kcps based on the past measurement at BL01, where a length of the straight section was three times longer than the corresponding length of BL07. In this estimation, a  $\gamma$ -ray transmission through a lead collimator (a 6 mm-diameter hole), a laser mirror (a 4 mm-thick Si baseplate with the setting angle of  $45^\circ$ ), and an extracting port at BL01 (a 5 mm-thick quartz glass window) was realistically taken into account. By comparing the estimated intensities of Compton scattered and bremsstrahlung  $\gamma$ -rays, the signal spectrum is expected to be observed in coming demonstration experiments.

#### 4. Summary

The X-ray radiation from the short undulator and the propagation until the X-rays were reflected back to the storage ring were simulated by using SRW and SHADOW3 codes with realistic parameters of the electron beam and the existing setup at BL07A. The first harmonic X-ray radiation with 92 eV was generated with a small divergence much less than 0.1 mrad, and the size of an X-ray beam injected into the storage ring was suppressed to about 0.6 mm by using a Mo/Si multi-layer mirror with a vertical curvature radius of 16.7 m. It was found that an improved design with a new curvature radius of 27 m solved the position dependence of an injected X-ray beam size. A realistic estimation for the beam intensity of  $\gamma$ -rays produced via X-ray Compton scattering resulted in 1100 photons/s, while the background  $\gamma$ -ray intensity due to the residual gas bremsstrahlung was evaluated to be 3 kcps. The signal and background  $\gamma$ -rays have different energy spectra which are enhanced at the Compton edge of 0.58 GeV and lower energies, respectively, so that clear observation of the X-ray Compton scattering signal is expected in test experiments.

#### References

- [1] S. Tanaka, S. Suzuki, T. Mishima, K. Kanda: *J. Synchrotron Rad.* **28**, 618 (2021).
- [2] N. Muramatsu *et al.*: *J. Particle Accelerator Society of Japan* **Vol.16 No.3**, 154 (2019).
- [3] <https://www.esrf.fr/Accelerators/Groups/InsertionDevices/Software/SRW>
- [4] <https://www.esrf.fr/Instrumentation/software/data-analysis/OurSoftware/raytracing>



**Figure 2** Differential cross sections depending on the  $\gamma$ -ray energy in the case of Compton scattering of 92 eV X-rays from 1 GeV electrons.

# アモルファス窒化炭素薄膜における光可視照射下での一時的な局所構造変化と光誘起変形の関係

青野 祐美<sup>1\*</sup>、森田 恭司<sup>2</sup>、井上 祐<sup>2</sup>、神田 一浩<sup>3</sup>

<sup>1</sup>鹿児島大学大学院理工学研究科電気電子工学プログラム

<sup>2</sup>兵庫県立大学工学部

<sup>3</sup>兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

## Relationship between photo-induced deformation and temporary local structural change in amorphous carbon nitride thin films under visible light irradiation

Masami Aono<sup>1</sup>, Kyoji Morita<sup>2</sup>, Tasuku Inoue<sup>2</sup>, and Kazuhiro Kanda<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Electrical and Electronics Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

<sup>2</sup>Faculty of Engineering, University of Hyogo

<sup>3</sup>Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry (LASTI), University of Hyogo

Amorphous carbon nitride (a-CN<sub>x</sub>) films exhibit unique characteristics under visible light irradiation, referred to as photoinduced deformation. This phenomenon represents an energy conversion system wherein photon energy transforms into kinetic energy. The films prepared on the ultra-thin Si substrate from a graphite target and nitrogen gas by reactive radio frequency (RF) magnetron sputtering. The chemical bonding structure of a-CN<sub>x</sub> films under visible light irradiation and in the dark condition was analyzed using near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) at the NewSUBARU synchrotron facility. This analysis aimed to elucidate the mechanisms behind the photoinduced deformation observed in a-CN<sub>x</sub> films. The NEXAFS spectra of the a-CN<sub>x</sub> films with substantial photoinduced deformation showed changes under light irradiation from a Xe lamp. Specifically, the peaks corresponding to the 1s to π\* transition related to C–C and 1s to σ\* transition related to C–N bonds exhibited high sensitivity to visible light irradiation. Simultaneously, the N K-edge spectra associated with the 1s to π\* transition, attributed to the N–C bond, exhibited a slight intensity decrease. Conversely, the C K-edge spectrum in the a-CN<sub>x</sub> films displaying minimal photoinduced deformation remained unchanged under visible light irradiation. The N K-edge spectra maintained a consistent shape under both visible light and dark conditions.

### 1. はじめに

スパッタ法で作製されるある種のアモルファス窒化炭素(a-CN<sub>x</sub>)薄膜では可視光が照射されているときだけ形状が変形することが知られている[1, 2]。この現象は光誘起変形と呼ばれており、光誘起変形材料は光駆動スイッチなど光駆動機構の要となる。光誘起変形は、アゾベンゼンなどの有機分子やタリウム化合物などでも見つかっているが、a-CN<sub>x</sub>薄膜の光誘起変形の特徴は、異性化や相転移を伴わない可視光照射下でのみ生じる可逆性の現象であり、可視光のほぼ全ての波長に応答する点にある。これまでの研究から、光誘起変形が見られるa-CN<sub>x</sub>薄膜では、光照射下で一時的な化学結合状態変化が生じている可能性が示唆されているが、決定的な証拠を得るまでには至っていない。

変形機構解明を難しくしているのが、炭素の多様な化学結合状態とさまざまな結合距離、結合角が混在するアモルファス状態である。炭素は sp<sup>1</sup>、sp<sup>2</sup>、sp<sup>3</sup> の 3 つの化学結合状態を有する。a-CN<sub>x</sub>薄膜中にはこれらの化学結合状態、sp<sup>2</sup>C-C、sp<sup>3</sup>C-C、sp<sup>2</sup>C-N、sp<sup>3</sup>C-N の 4 つの状態が混在している。そのため、化

学結合状態の分析に広く用いられる X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) では 4 つのピークが重なり合ってブロードな C1s スペクトルが得られる。光照射により前述の 4 種類のうち、仮に 1 種類の化学結合状態だけが変化しているとしても、アモルファスのブロードなスペクトルから、特定の化学結合状態の変化を抽出することは困難である。

そこで本研究では、炭素の詳細な構造解析が可能な吸収端近傍 X 線微細構造 (NEXAFS: Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) を用いて [3]、可視光照射中および暗状態での a-CN<sub>x</sub> 薄膜の化学結合状態を調べた。

## 2. 実験方法

a-CN<sub>x</sub> 薄膜は、グラファイトと窒素ガスを原料とする反応性高周波マグネトロンスパッタリング法により作製した。投入電力は 85 W、プロセス圧力は 16 Pa に固定し、光誘起変形量の異なる薄膜を作製するため、基板温度を室温 (RT)、300 °C、600 °C とした。基板には、幅 2 mm、長さ 20 mm、厚さ 0.05 mm の極薄短冊状 Si 基板を用いた。

NEXAFS 測定にはニューズバル放射光施設 BL09 長尺アンジュレーター分光ビームラインを用いた。NEXAFS 測定時に 150 W の Xe ランプ (HAL-C100; ASAHI SPECTRA) を用いて装置外側から光学窓を通して白色光照射を行った。1 つの試料に対して、暗状態で 2 回 NEXAFS 測定を行った後、可視光照射しながら 2 回測定 (明状態)、さらに暗状態で 1 回の合計 5 回を行った。C K 吸収端と N K 吸収端のスペクトルは、それぞれ 275-330 eV と 380-480 eV の範囲で記録された。エネルギー分解能は 0.5 eV (FWHM) 未満であった。C K 吸収スペクトルおよび N K 吸収スペクトルの補正のため、それぞれ高配向性熱分解グラファイト (HOPG)、六方晶窒化ホウ素 (h-BH) を測定した。吸収スペクトルは全電子収量 (TEY) モードで得られ、強度はスペクトルの高エネルギー側の無構造領域を基準に規格化した [4, 5]。試料は短冊状の基板の一端をカーボンテープを用いて金属製ホルダーに固定し、可視光が照射されると変形が可能な状態で測定を行った (図 1)。

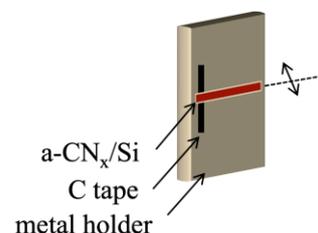


Figure 1. Schematic image of the sample setting for NEXAFS analysis.

## 3. 結果および考察

図 2 に光誘起変形が見られた室温で作製した a-CN<sub>x</sub> 薄膜の NEXAFS スペクトルを示す。それぞれ黒いラインが暗状態、赤色のラインが明状態で測定した際の NEXAFS スペクトルである。図 2(a) に示す C K スペクトルでは顕著に光照射下でスペクトル強度が大きくなっていることがわかる。さらに、このスペクトルの変化は、明状態の時のみ見られることを確認した。したがって、このスペクトル強度の変化は、可視光照射による影響であると思われる。スペクトル強度の面積が増加していることから、可視光照射下では軟 X 線が照射される部分の炭素の原子数が増えていることにな

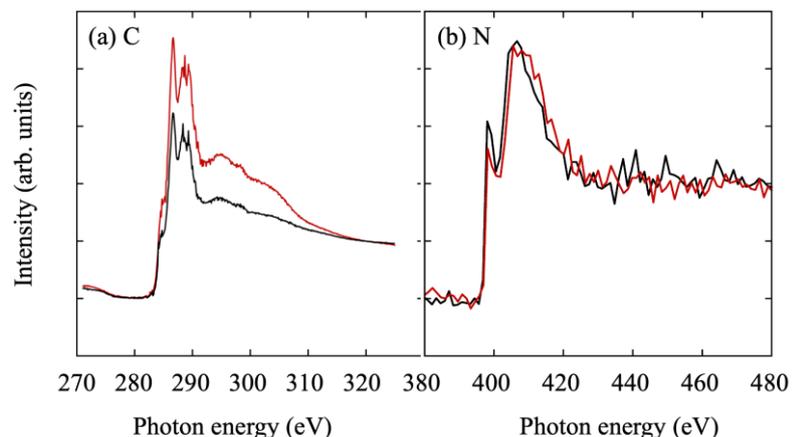


Figure 2. C and N K-edge NEXAFS spectra of a-CN<sub>x</sub> film deposited at RT. The spectra obtained under dark conditions and visible light illumination are indicated by black and red lines, respectively.

る。一方、図 2(b)の N K スペクトルは C K スペクトルほど顕著な変化は見られなかった。XPS の結果から算出した組成比  $x(=N/C)$  は 0.59 である。比較のため、同じく光誘起変形が見られる 300 °C で作製した a-CN<sub>x</sub> 薄膜および光誘起変形がほとんど見られない 600 °C で作製した a-CN<sub>x</sub> 薄膜の 2 つの試料についても実験を行ったが、300 °C の試料では RT と同様に可視光照射中のスペクトル強度の増加が見られた一方、600 °C で作製した試料では明状態と暗状態のスペクトルは一致し、可視光照射によるスペクトル強度の変化は見られなかった。

図 2(a)の C K スペクトルには複数のピークが見られる。ピークの起源については、研究者により統一的な見解が見られるものとそうでないものがあるため、本報告では主要なピークについてのみ言及するにとどめることとする[6-11]。図 2(a)において最も強度の高い 285 eV 付近のピークはグラファイトにも見られる sp<sup>2</sup>C-C 結合における 1s 軌道から p\*軌道への遷移に帰属される。286.6 eV のピークは sp<sup>3</sup>C-C、sp<sup>3</sup>C-N 結合の C 1s 軌道から p\*軌道への遷移に由来するものと考えられる。290.8 eV は sp<sup>2</sup>C-C 結合における 1s 軌道から s\*軌道への遷移に帰属される。294.5-300.6 eV のブロードなピークは 1s 軌道から s\*軌道への遷移であり sp<sup>2</sup>C-C、sp<sup>3</sup>C-C、sp<sup>2</sup>C-N、sp<sup>3</sup>C-N のいずれも該当する。光電子の影響を除いて[2]、285 eV のピーク強度を 1 としたときの明状態と暗状態のスペクトル強度を比較すると、1s からσ\*への遷移に対応する 294.5-300.6 eV のブロードなピークの強度は明らかに可視光照射下で増加していることがわかった。

図 2(b)に示す N K 吸収端スペクトルは、398.5 eV の N=C 結合に起因する 1s からπ\*遷移に関連するピーク強度のわずかな低下と 408 eV に見られる N-C 結合に起因する 1s からσ\*遷移に関連するピーク強度のわずかな増加が見られた。a-CN<sub>x</sub> 中には多くのダングリングボンドが存在しており、可視光により N—C が N=C に代わるとすると、結合距離はそれぞれ平均 0.147 nm、0.128 nm であることから、体積収縮が生じることになる。

#### 4. まとめ

a-CN<sub>x</sub> 膜の光誘起変形と化学結合状態との関係を調べるため、NewSUBARU 放射光施設において、可視光下(明状態)および暗状態での a-CN<sub>x</sub> 膜の NEXAFS スペクトル測定を実施した。その結果、暗状態と明状態で異なるスペクトルが得られ、可視光照射中に a-CN<sub>x</sub> 薄膜の化学結合状態が一時的に変化している明確な証拠を得ることができた。さらなる検証のため、光誘起変形量が生じない試料を用いて同様の実験を行ったところ、明状態と暗状態でスペクトルの変化が見られなかった。以上の結果から、a-CN<sub>x</sub> 膜の化学結合構造が可視光照射中に一時的に変化することが、光誘起変形の一因と考えられる。

#### 謝 辞

本研究は、科研費 18H01715 の助成を受けて行われました。

#### 文 献

- [ 1 ] T. Harata, M. Aono, N. Tamura, N. Kitazawa, Y. Watanabe: *J. Phys.: Conference Series*, **619**, 012007 (2015).
- [ 2 ] T. Harata, M. Aono, H. Miyazaki, N. Kitazawa, y. Watanabe: *Diamond Relat. Mater.*, **63**, 132 (2016).
- [ 3 ] 神田 一浩 : 第 53 回真空に関する連合講演会論文集, **56**, 117 (2013).
- [ 4 ] K. Kanda, R. Imai, S. Tanaka, S. Suzuki, Ma. Niibe, T. Hasegawa, T. Suzuki, H. Akasaka: *Materials*, **14**, 924 (2021).
- [ 5 ] A. Saikubo, N. Yamada, K. Kanda, S. Matsui, T. Suzuki, K. Niihara, H. Saitoh: *Diamond Relet. Mater.*, **17**, 1743 (2008).
- [ 6 ] C. Lenardi, P. Piseri, V. Briosis, C. E. Bottani, A. Li Bassi, P. Milani: *J. Appl. Phys.*, **85**, 7159 (1999) .
- [ 7 ] J.-H. Guo, W. T. Zhang, C. S athe, N. Hellgren, A. Agui, J.-E. Sundgren, J. Nordgren,: *J. Electron Spectro. Relat. Phenomena*, **101-103**, 551 (1999).
- [ 8 ] K. G. Latham, M. I Simone, W. M. Dose, J. A. Allen, S. W. Donne: *Carbon*, **114**, 566 (2017).

- [ 9] B. Bouchet-Fabre, K. Zellama, C. Godet, D. Ballutaud, T. Mineaé: *Thin Solid Films*, **482**, 156 (2005).
- [10] R. Kuzuo, M. Terauchi, M. Tanaka: *Phys. Rev. B*, **49**, 5054 (1994).
- [11] J. Diaz, S. Anders, X. Zhou, E.J. Moler, S. A. Kellar, Z. Hussain: *Phys. Rev. B*, **64**, 125204 (2001).

# カーボンナノチューブ成長における Co および Ir 触媒粒子の電子状態への担持体の影響

丸山 隆浩<sup>1</sup>、四本 真央<sup>1</sup>、春山 雄一<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>名城大学理工学部

<sup>2</sup>兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

## Effect of support materials on electronic states of Co and Ir catalysts for carbon nanotube growth

Takahiro Maruyama<sup>1</sup>, Mao Yotsumoto<sup>1</sup> and Yuichi Haruyama<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Meijo University

<sup>2</sup>Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

We performed single-walled carbon nanotube (SWCNT) growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition (ACCVD) with Co and Ir catalysts on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MgO support layers. Raman results showed that, in the case of Co catalysts, SWCNT yield was its maximum on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support layer, while it was the highest on SiO<sub>2</sub> support layer for Ir catalysts. Ultra-violet photoelectron (UPS) analysis showed that the d band centers of Co and Ir catalysts depends on the support layers. Our result show that the support layers affected the electronic state of catalysts particles, which is related to the catalyst activity in SWCNT growth.

### 1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は炭素原子のみから成る直径数 nm の円筒状の物質である。構造により半導体になり、また Si を上回る高い電子移動度をもつことから、エレクトロニクス材料への応用が期待されている。現在、主に化学気相成長(CVD)法により SWCNT の作製が行われている。CVD 法では、Si などの基板の表面に粒径数 nm の金属触媒粒子を担持し、高温で原料ガスと反応させることにより、SWCNT の成長を行う。その際、触媒粒子を堆積させる担持材により、SWCNT の成長量が変化することが知られており[1]、SWCNT の低コスト化を進めるためには、担持材が SWCNT 成長に与える影響を理解し、より生成効率を高めることが重要となる。

本研究では、SWCNT 作製用に一般に用いられる Co 触媒を、SiO<sub>2</sub>と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO の 3 種類の担持材上に堆積し、各担持材料の触媒粒子の電子状態と SWCNT の成長量の関係について調べた。また、我々のグループが報告してきた、細径の SWCNT 作製に適した触媒として知られる Ir [2-3]に対しても同様の分析を行った。

### 2. 実験方法

触媒堆積用担持材として SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO を用いた。SiO<sub>2</sub> は Si 基板の表面熱酸化により、また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO は、RF スパッタ蒸着装置を用いて、Si 基板の上に膜状に形成した。膜厚は、SiO<sub>2</sub> が 100 nm、また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO は 20 nm のものを用いた。これらの基板の上に Co および Ir 触媒粒子を、パルスアークプラズマ蒸着装置を用いて堆積させた。透過電子顕微鏡(TEM)観察による評価を行ったところ、各触媒粒子の粒径は 1~5 nm に分布しており、SWCNT 成長に適した粒径 1~3 nm のものが多数を占めていた。

各担持材上に堆積した触媒粒子を用いて、エタノールを炭素源に用いた CVD 法による SWCNT 成長を行った。作製した試料に対し、ラマン分光測定と走査電子顕微鏡(SEM)観察を行い、SWCNT の成長

量と直径分布や結晶性の評価を行った。ラマン分光測定は、励起波長 671 nm のレーザを用いて測定を行った。さらに、触媒を堆積した(CNT 成長前の)基板をニュースバルのビームライン BL7B の超高真空チャンバーに導入し、原子状水素処理を行ったのち、室温で真空紫外光電子分光(UPS)測定を行った。

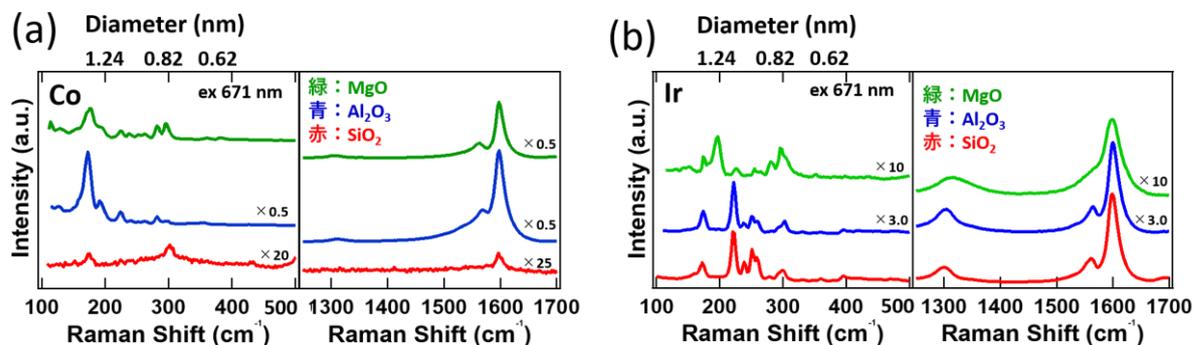
### 3. 実験結果

Figure 1 に各基板上的 Co と Ir 触媒を用いて SWCNT 成長を行った試料のラマンスペクトルを示す。各スペクトルにおいて、 $1600\text{ cm}^{-1}$  付近の G バンドピークに加え、 $400\text{ cm}^{-1}$  以下の低波数領域に SWCNT の直径方向の振動に由来する Radial Breathing Mode (RBM) によるピークが観測されたことから、SWCNT が成長していることが確認できた。G バンドピーク強度は、概ね SWCNT の成長量に対応しており、Co 触媒の場合、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持した場合に成長量が最も多く、Ir 触媒の場合、 $\text{SiO}_2$  に担持した場合に最も SWCNT が成長している結果となった。MgO に担持した場合は、どちらの触媒においても  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に担持したときの中間の成長量であった。また、断面 SEM 観察も行ったが、SWCNT 成長量はラマン測定の結果に概ね対応していた。

一般に RBM ピークの波数 $\omega_{\text{RBM}}$ は、SWCNT 直径  $d$  と反比例し、以下の関係式が成立することが知られている [4]。

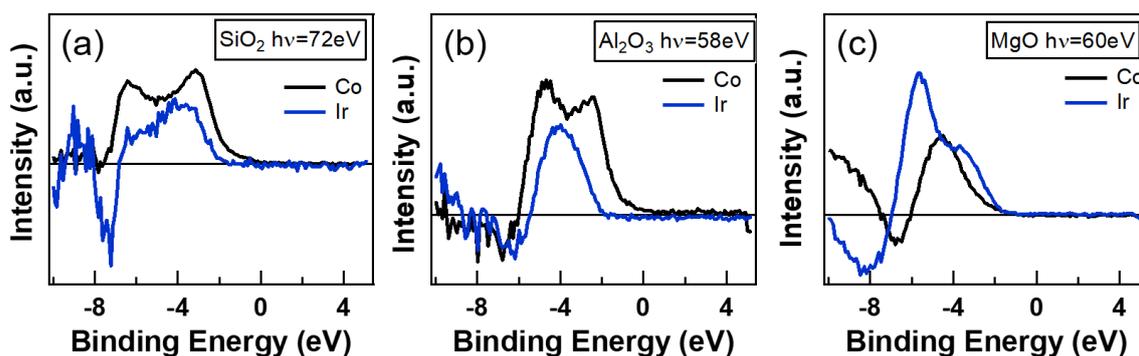
$$d [\text{nm}] = 248 / \omega_{\text{RBM}} [\text{cm}^{-1}]$$

この関係式より、Co 触媒を用いて成長した SWCNT は直径が概ね 1.4 nm 以上に分布しているのに対し、Ir 触媒から成長した SWCNT の直径は  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を担持材とした場合、直径が 1.1 nm 以下のものが多いことがわかる。以前我々が報告したように、Ir 触媒からは細径の SWCNT が成長しやすいと考えられる[2, 3]。



**Figure 1.** Raman spectra of SWCNTs grown from (a) Co and (b) Ir catalysts on  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and MgO support layers. The excitation wavelength was 671 nm.

担持材が触媒粒子の電子状態に与える影響を調べるため、各担持材料の Co と Ir 触媒粒子に対し、UPS 測定を行った。Figure 2 に、各担持材に堆積した触媒粒子に対して測定した UPS スペクトルから、触媒を担持していない基板のみからのスペクトルを差し引いた差分スペクトルを示す。すなわち、Figure 2 の各スペクトルは触媒粒子のみの電子状態に対応し、それぞれ、Co の 3d 準位と Ir の 5d 準位に起因する成分に対応するスペクトルであると考えられる。Co 触媒の場合、MgO 以外の担持材上では 2 つのピークに分裂する様子がみられた。これは金属 Co の 3d 準位のスピン軌道分裂によるものと考えられる。MgO 上では分裂が明確ではなく、Co と MgO が反応している可能性がある。一方、Ir 触媒の場合、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上で分裂の様子は観測されなかった。これは金属 Ir の Ir 5d 準位のスペクトル形状を反映している。



**Figure 2.** Differential spectra of valence band of Co and Ir catalysts on (a) SiO<sub>2</sub>, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (c) MgO.

Figure 2 の差分スペクトルから見積もった各担持材上の触媒粒子のフェルミ準位を基準とする d バンドセンターの位置を Table 1 に示す。SiO<sub>2</sub> に担持した場合は、Co 触媒に比べ Ir 触媒のほうが d バンドセンターがフェルミ準位に近いのに対し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持した場合は、Co 触媒のほうが d バンドセンターがフェルミ準位に近いところに位置した。d バンドセンター位置がフェルミ準位に近くなるほど、エタノールの分解反応が進むと考えられることから[5]、担持材により触媒粒子の d バンドセンター位置が変化し、その結果、SWCNT の成長量に変化している可能性があることがわかった。なお、MgO 上の触媒粒子の場合、SWCNT の成長量に関して、SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは異なる振る舞いを示したが、触媒金属と MgO の反応による影響が考えられる。

Table. 1 d band center of Co and Ir catalysts on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MgO, estimated from differential UPS spectra.

単位 [eV]	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Co	-4.39	-3.69	-4.39
Ir	-4.19	-3.99	-5.09

#### 4. まとめ

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO 上に担持した Co および Ir 触媒を用いて SWCNT 成長を行い、成長量の比較を行った。さらに、各担持材に堆積した両触媒の電子状態を UPS 測定により調べた。担持材により、触媒粒子の d バンドセンター位置が変化し、SWCNT の成長量に影響を与えている可能性があることが明らかとなった。

#### 文献

- [ 1 ] T. de los Arcos, M. G. Garnier, P. Oelhafen, D. Mathys, J. W. Seo, C. Domingo, J. V. García-Ramos, S. Sánchez-Cortés: *Carbon*. **42**, 187 (2004).
- [ 2 ] T. Maruyama, T. Okada, K. P. Sharma, T. Saida, S. Naritsuka, Y. Iizumi, T. Okazaki, S. Iijima: *Appl. Surf. Sci.* **509**, 145340 (2020).
- [ 3 ] A. Misaki, T. Saida, S. Naritsuka, T. Maruyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 015003 (2020).
- [ 4 ] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Liever, M. Hanter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1118 (2001).
- [ 5 ] J. H. Wang, C. S. Lee, M. C. Lin: *J. Phys. Chem. C* **113**, 6681 (2009).

# 放射光 PEEM を用いた液体試料の 直接分光・イメージングの原理実証

竹内雅耶<sup>1</sup>、鈴木哲<sup>2</sup>

<sup>1</sup>兵庫県立大学大学院 工学研究科

<sup>2</sup>兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

## Imaging and spectroscopy of liquid-water using X-ray PEEM

Masaya Takeuchi<sup>1</sup>, Satoru Suzuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduated school of engineering, University of Hyogo

<sup>2</sup>Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

The mesoscopic scale (5-100 nm) is a region where living organisms change into chemical structures, and if direct observation of liquid samples in this region become possible, it is expected to have a large ripple effect in the fields of battery and nanobiotechnology. X-ray photoelectron emission microscopy (X-ray PEEM) enables elemental analysis by spectroscopy and imaging with a spatial resolution of several tens of nm. NewSUBARU synchrotron radiation facility at University of Hyogo is installed with a PEEM system (BL09A) manufactured by FOCUS, and soft X-ray as excitation light, which wavelength is selected by an undulator in the storage ring, can be irradiated to a sample. We have demonstrated spectroscopic imaging of liquid-water using the system.

### 1. 序論

近年、固液界面・気液界面の物性情報の取得は、産業的・学術的に重要なトピックとなっている。例えば、リチウムイオン電池の電極反応や優れた洗浄効果を示すナノバブル、ウィルスの細胞侵入過程など、液中のナノ・マイクロスケールで起きる現象をイメージングした事例は少なく、未開拓領域となっている。これまで、液中 AFM や共焦点顕微鏡などを用いた測定が行われてきたが、それらの方法では物性コントラストの取得は困難である。我々は、放射光 PEEM を用いた液体分析を検討している。放射光 PEEM は X-ray absorption spectroscopy (XAS) と組み合わせることで、空間分解能 50 nm 以下での分光イメージングが可能となる。本研究では、この測定手法を液体に適用すること試みる。

### 2. 実験・結果

PEEM 測定は、通常超高真空中で行われるため、液体は Fig. 1 に示される「液体セル」に封止される<sup>1,2</sup>。液体から光電子および二次電子を取り出すための window は SiNx メンブレンが用いられるが、光電子および二次電子の平均自由行程は数 nm 程度でありメンブレンもそれと同程度にする必要がある。我々は上記の条件で、超高真空中でも液体を保持できる液体セルを開発した。最初にその液体セルを用いた液体分析を実証するため、簡易的に測定できる Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) を用いて純水の測定を行った。その結果を Fig. 1 示す。この時、入射電子線の運動エネルギーは 5 keV である。SiNx/Si の位置では強い Si ピークが観察された一方、SiNx/water の位置では強い O peak が観察された。この O peak は SiNx/Si の位置で現れなかったことから、この O peak は純水に由来すると考えられる。我々は液体セルを用いた液体分析の原理実証に成功した。

次に我々は、放射光施設 NewSUBARU に設置されている放射光 PEEM (BL-9A) を用いた純水の分光イメージングを試みた。純水の場合、537-538 eV に Main-edge と呼ばれるピークが観察される<sup>3</sup>。Fig. 2(b)に入射 X 線を 538 eV とした時の PEEM 像を示す。黄線で囲った部分は SiNx メン

ブレン直下に純水が設置されている領域 (SiNx/water) であり、SiNx/Si の領域とのコントラストはほとんど確認できない。一方、525 eV の入射 X 線を照射した場合 SiNx/Si 領域とのコントラストが明確に確認できた。これら PEEM 像の差分したイメージを Fig. 2(c)に示す。SiNx/water の領域が明確に確認でき、我々は放射光 PEEM を用いた純水の直接分光・イメージングに成功した。

### 3. 結論

本研究では、厚さ数 nm の極薄 SiNx メンブレンを用いた液体セルを開発し、液体サンプルの直接分析の原理実証を試みた。最初に簡易測定可能な EDS を用いて純水の分析を行い、水由来の O peak の検出に成功した。次に、放射光 PEEM を用いて純水の分光イメージングを行った。その結果、水の共鳴波長 (538 eV) と非共鳴波長 (525 eV) の PEEM イメージの差分イメージより、純水の存在するエリアを検出できた。今後の展開として、メンブレンに金属膜 (電極) を成膜し、電気化学反応のその場観察を検討している。

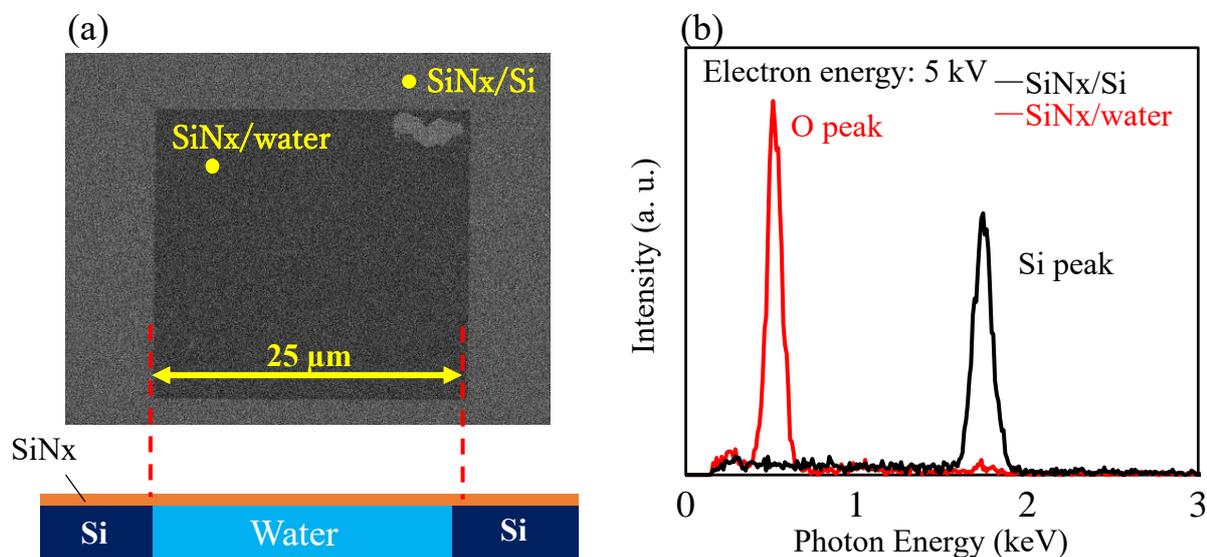


Fig. 1 (a) The measurement points of EDS and (b) EDS spectra of each measurement points.

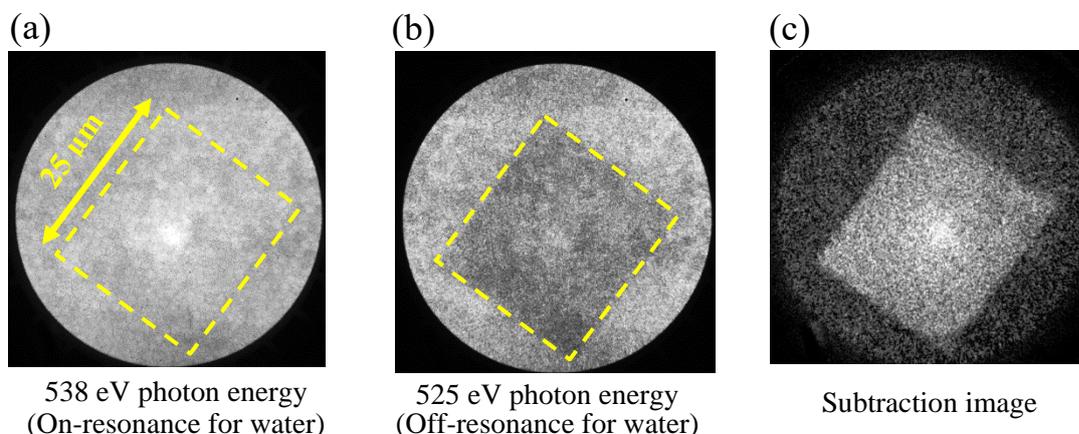


Fig. 2 (a), (b) Measured PEEM images of each photon energy of input X-ray. (c) Subtraction image

参考文献

- [1] T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi, and K. Uosaki, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 111605 (2013).
- [2] R. Endo, D. Watanabe, M. Shimomura, and T. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, 173702 (2019).
- [3] Ph. Werne, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L.Å. Näslund, T. K.Hirsch, L. Ojamae, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *Science*, **304**, 995 (2004).

# 準大気圧硬 X 線光電子分光を用いた酸化物半導体の酸素欠損量評価

中村 雅基<sup>1</sup>、三木 悠平<sup>1</sup>、江口 智己<sup>1</sup>、住田 弘祐<sup>2</sup>、鈴木 哲<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>兵庫県立大学高度産業科学技術研究所、<sup>2</sup>マツダ株式会社

## Evaluation of oxygen deficiency in oxide semiconductors using Near-Ambient-Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

Masaki Nakamura<sup>1</sup>, Yuhei Miki<sup>1</sup>, Tomoki Eguchi<sup>1</sup>, Hirotsuke Sumida<sup>2</sup>, Satoru Suzuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo  
<sup>2</sup>Mazda Motor Corp

Photoelectron spectroscopy usually analyzes the composition of a sample from peak intensity ratios. On the other hand, detection and analysis of trace amounts of oxygen deficiency in oxides is difficult with this method. In this study, we investigated a method to evaluate the small amount of oxygen deficiency by measuring the electronic structure of SnO<sub>2</sub> powder and WO<sub>3</sub> powder under each gas atmosphere using near-ambient-pressure hard x-ray photoelectron spectroscopy (NAP-HAXPES). We also discussed the factors that led to the observed oxygen deficiency-specific peaks.

### 1. はじめに

光電子分光は X 線を試料に照射することで発生する光電子を計測し、物質表面を定量分析する手法である<sup>1</sup>。光電子の運動エネルギーを計測することで、物質中のある軌道に存在する電子の結合エネルギーを算出する。結合エネルギーは元素及び電子状態に依存した値であるため<sup>2</sup>、そのピーク強度比から組成分析を行う。しかしながらこの方法では、僅かな組成のずれを定量することは一般に困難である。本研究では準大気圧硬 X 線光電子分光法を用いて各ガス雰囲気下における SnO<sub>2</sub> 粉末と WO<sub>3</sub> 粉末の電子状態の計測を行うことで、わずかな酸素欠損量を評価する手法の検討を行った。

その結果、H<sub>2</sub>ガス雰囲気下で酸素欠損により生じるピークを価電子帯に観測した。観測したピークを用いて微量の酸素欠損量を見積もったので報告する。また通常の XPS では観測が出来ない酸素欠損特有のピークを観測した要因についても考察を行った。

### 2. 実験

SnO<sub>2</sub> 粉末(高純度化学研究所)を水中に分散して Si 基板上に滴下し、自然乾燥したものを試料とした。WO<sub>3</sub> 粉末(高純度化学研究所)は銅箔(株式会社ニラコ製)に滴下した。実験では SPring-8 BL24XU の準大気圧硬 X 線光電子分光装置(NAP-HAXPES)を利用した。HAXPES は従来の MgK $\alpha$ や AlK $\alpha$ 光源と比べ検出深さが増加するため、より深いバルクからの電子状態の評価が可能である<sup>3</sup>。本装置のアナライザーはシエンタオミクロン社製 Scienta R4000HiPP-2 を採用しており<sup>4</sup>、レンズ部付近には多段の

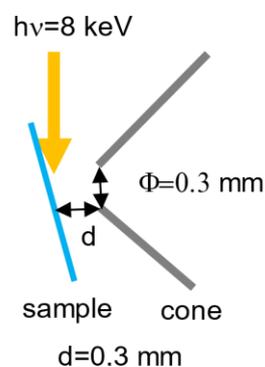


Figure 1. Positional relationship between sample and aperture cone.

ターボ分子ポンプを搭載した差動排気システムを有している。これにより測定チェンバーでは数 1000 Pa のガス雰囲気条件での測定が可能である。図 1 に試料とアパーチャーコーンの位置関係を示す。プレレンズ部にはアパーチャーコーンが備えられており、先端の穴の直径 $\Phi$ と試料-アパーチャーコーン間の距離  $d$  はいずれも 0.3 mm である。なお入射 X 線のエネルギーは約 8 keV である。1000 Pa の  $O_2$  ガス、あるいは 1200 Pa の 1% $H_2$  ガス( $N_2$  ベース)を分析層に導入し、測定を行った。測定中、試料は加熱した。

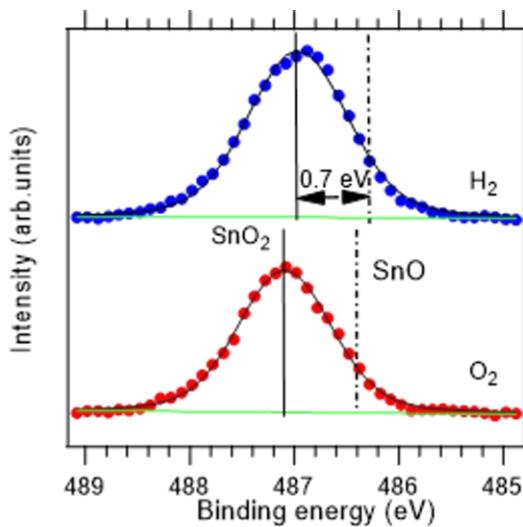


Figure 2. Sn  $3d_{5/2}$  HAXPES of  $SnO_2$  powder under each gas atmosphere.

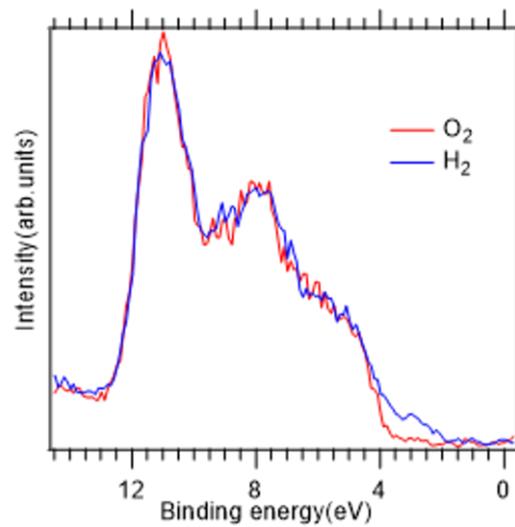


Figure 3. Valence band HAXPES of  $SnO_2$  powder under each gas atmosphere.

### 3. 結果と考察

図 2 に 300°C、各ガス雰囲気下における Sn  $3d_{5/2}$  スペクトルを示す。ここではスペクトルの形状に大きな差は見られなかった。通常は  $SnO_2$  ピークより 0.7 eV 低結合エネルギー側に  $SnO$  の成分があるが<sup>5,6</sup>、今回のピークフィッティング解析では 4 価の成分 1 本でほぼ再現され、酸素欠損によって生じる 2 価の成分は観測できないほど微量であることが分かった。

次に図 3 に各ガス雰囲気下における価電子帯スペクトルの比較を示す。ここでは  $H_2$  ガス雰囲気下において、約 3 eV 付近に特徴的なピークを検出した。これは 2 価の Sn に見られる Sn 5s ピークを表しており<sup>7,8</sup>、微量の酸素欠損を価電子帯で確認した。

次に  $WO_3$  について図 4 に各ガス雰囲気下における W 4f のスペクトル、図 5 に価電子帯スペクトルの比較を示す。図 4 では W 4f のスペクトルが W  $5p_{3/2}$  軌道と重なっているが、全体的にガスの違いによる大きな変化は見られなかった。一方で図 5 では  $H_2$  ガス雰囲気下において、約 0.5 eV 付近に着目するとわずかなピークを検出することができた。これは酸素欠損を表す W 5d ピーク<sup>9</sup>であり、 $SnO_2$  同様、微量の酸素欠損を価電子帯にて確認することができた。

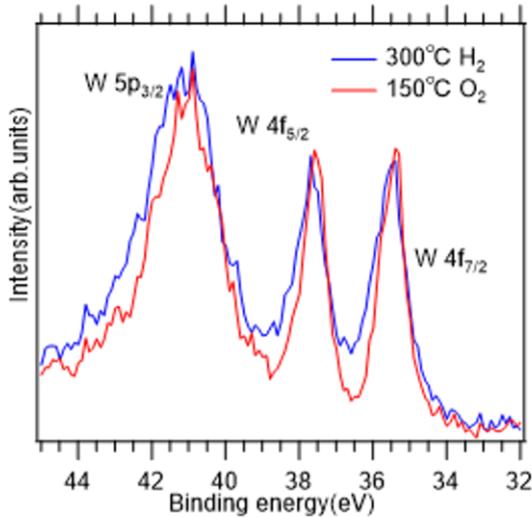


Figure 4. W 4f HAXPES of WO<sub>3</sub> powder under each gas atmosphere.

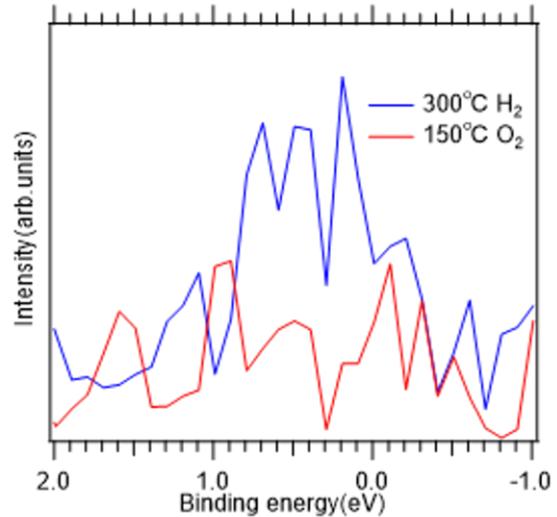


Figure 5. Valence band HAXPES of WO<sub>3</sub> powder under each gas atmosphere.

ここで観測したデータから酸素欠損量を導出する手法の検討を行った。光電子強度の角度分布の式<sup>10</sup>は下記の通りである。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} \cdot \left[ 1 + \beta \cdot \frac{3\cos^2\gamma - 1}{2} \right] \quad (1)$$

$\gamma$ は電場ベクトルと光電子放出方向のなす角度である。図 1 より光と垂直の方向が電場ベクトルであるため $\gamma=0^\circ$ である。 $\sigma$ は電子の光イオン化断面積で元素のイオン化効率を表しており、励起線の波長や試料の電子軌道によって変化する<sup>11</sup>。 $\beta$ は軌道特有の非対称性パラメータである。ピーク強度を  $I$  と定義すると(1)式より下記が成り立つ。

$$I_{5s} \propto \frac{d\sigma_{5s}}{d\Omega} \cdot \delta \quad (2)$$

$$I_{3d} \propto \frac{d\sigma_{3d}}{d\Omega} \quad (3)$$

なお  $I_{3d}$  は Sn 3d<sub>5/2</sub> 軌道のピーク面積より全体の面積を導出した。(2)と(3)式より、

$$\frac{I_{5s}}{I_{3d}} = \frac{\frac{d\sigma_{5s}}{d\Omega}}{\frac{d\sigma_{3d}}{d\Omega}} \cdot \delta \quad (4)$$

$\sigma$ と $\beta$ は Yeh らの論文<sup>10</sup>より  $h\nu=8047.8$  eV の時の値を代入した。(4)より SnO<sub>2.8</sub>の酸素欠損量 $\delta$ を導出したところ、 $\delta=0.00748\cdots$ となった。これにより Sn<sup>2+</sup>の割合が 0.75 %と見積もられた。

また WO<sub>3</sub>については W 4fと W 5dを用いて同様に酸素欠損を評価した。ここで図 6 に W 4fのフィッティング結果を、図 7 に W 5dピークを示す。

図 6 より黒色が実測値、橙色が W 5p<sub>3/2</sub>ピーク、緑色がバックグラウンドを表している。実測値からバックグラウンドと W 5p<sub>3/2</sub>成分を引くことで、ピーク面積  $I_{4f}$  を求めた。また図 7 より  $I_{5d}$  は、水素雰囲気下でのピーク面積からバックグラウンドを引いた領域とした。

$I_{5d}$ と $I_{4f}$ の式は下記の通りである。

$$I_{5d} \propto \frac{d\sigma_{5d}}{d\Omega} \cdot \frac{2}{4} \cdot \delta \quad (5)$$

$$I_{4f} \propto \frac{d\sigma_{4f}}{d\Omega} \quad (6)$$

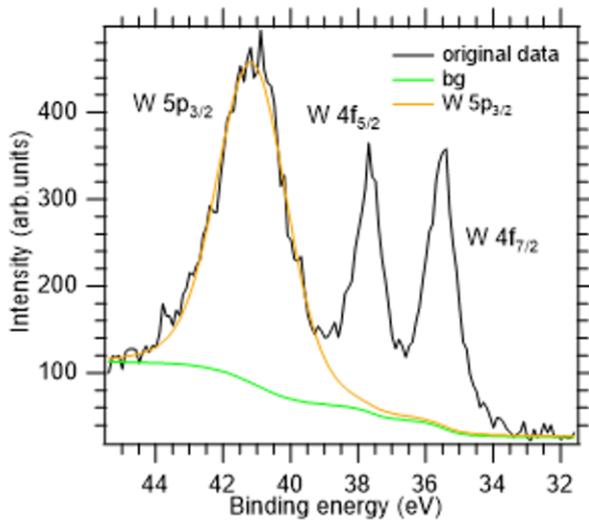


Figure 6. W 4f HAXPES of  $\text{WO}_3$  powder under each gas atmosphere. Measured values are shown in black, background in green, and W  $5p_{3/2}$  component in orange.

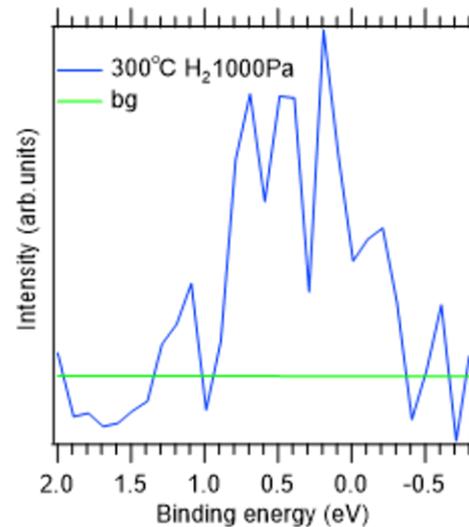


Figure 7. Valence band HAXPES of  $\text{WO}_3$  powder under hydrogen atmosphere. Background is shown in green.

(5)と(6)式より、

$$\frac{I_{5d}}{I_{4f}} = \frac{\frac{d\sigma_{5d}}{d\Omega}}{\frac{d\sigma_{4f}}{d\Omega}} \cdot \frac{\delta}{2} \quad (7)$$

(7)より  $\text{WO}_{3-\delta}$  の酸素欠損量  $\delta$  を導出したところ、 $\delta=0.02300\cdots$  となった。これにより  $\text{W}^{4+}$  の割合が 2.3% と見積もられた。

今回の測定では通常の XPS では観測が出来ない酸素欠損特有のピークを検出した。Nagata らの  $\text{SnO}_2$  の研究でも SX PES ( $h\nu=1486.6$  eV) と HAX PES (5.95 keV) の比較で HAX PES のみ同様のピークが検出されている<sup>7</sup>。第一原理計算では  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  共に価電子帯上部は主に O-p 軌道で構成されているが<sup>12,13</sup>、今回のピークの検出には光イオン化断面積が関与している。図 8,9 に励起エネルギーと光イオン化断面積の関係図、表 1 に今回用いた各軌道の光イオン化断面積と非対称性パラメーターの値を示す。

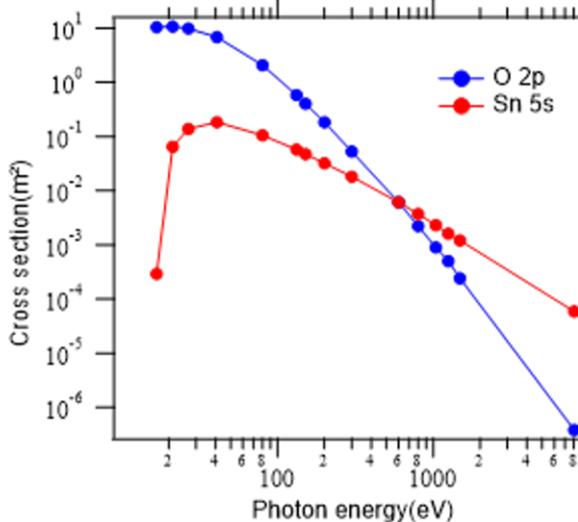


Figure 8. Relation between photon energy and cross section ( $\text{SnO}_2$ ).

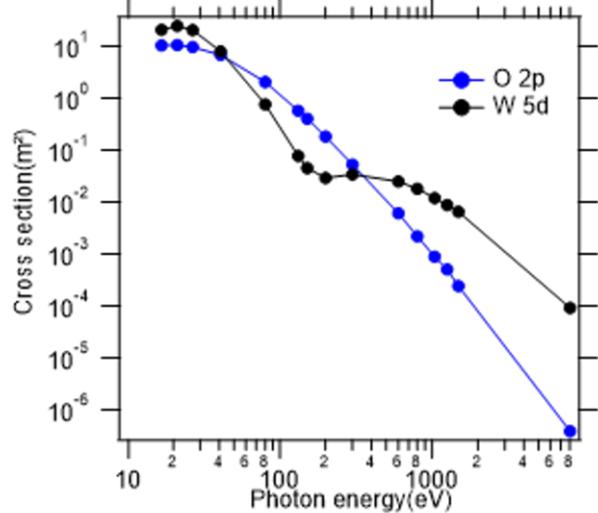


Figure 9. Relation between photon energy and cross section ( $\text{WO}_3$ ).

Table 1. Excitation cross section and asymmetry parameters.

	Cross section ( $\sigma$ )	Asymmetry parameters( $\beta$ )
Sn 5s	$5.9 \times 10^{-5}$	2
W 5d	$9.1 \times 10^{-5}$	1.014
O 2p	$3.8 \times 10^{-7}$	-0.8280

$\sigma$ と $\beta$ は Yeh らの論文<sup>10</sup>より  $h\nu=8047.8$  eV の時の値を参照した。

図 8、9 より光のエネルギーが高くなるにつれて、Sn 5s と W 5d の光イオン断面積は O 2p より大きくなる傾向があることが分かる。特に今回の測定条件である  $h\nu=8000$  eV に注目すると圧倒的に O 2p の励起確率は弱くなる。

ここで(1)を用いて各軌道の光イオン化断面積を比較した。表 2 に Sn 5s と O 2p の比較、表 3 に W 5d と O 2p の比較を示す。

Table 2. Comparison of Sn 5s and O 2p.

$\frac{\sigma_{Sn\ 5s}}{\sigma_{O\ 2p}}$	$\frac{1 + \beta_{Sn\ 5s}}{1 + \beta_{O\ 2p}}$	$\frac{\sigma_{Sn\ 5s} \times (1 + \beta_{Sn\ 5s})}{\sigma_{O\ 2p} \times (1 + \beta_{O\ 2p})}$
約 155 倍	約 17 倍	約 2708 倍

Table 3. Comparison of W 5d and O 2p.

$\frac{\sigma_{W\ 5d}}{\sigma_{O\ 2p}}$	$\frac{1 + \beta_{W\ 5d}}{1 + \beta_{O\ 2p}}$	$\frac{\sigma_{W\ 5d} \times (1 + \beta_{W\ 5d})}{\sigma_{O\ 2p} \times (1 + \beta_{O\ 2p})}$
約 239 倍	約 12 倍	約 2804 倍

表 2 より O 2p 軌道と Sn 5s 軌道の光イオン化断面積 $\sigma$ を単純比較すると、約 155 倍異なる。また(1)式を用いたところ、Sn 5s 軌道の電子は O 2p 軌道の電子より約 2700 倍高感度であることが分かった。

同様に表 3 より、O 2p 軌道と W 5d 軌道の光イオン化断面積 $\sigma$ を比較すると約 240 倍異なり、(1)を用いて計算した結果、W 5d 軌道の電子は O 2p 軌道の電子より約 2800 倍高感度であることが分かった。

これらの結果より、8 keV における O 2p の励起確率は、Sn 5s や W 5d に比べ圧倒的に小さいため Sn 5s ピーク、W 5d ピークが出現したと考察した。

#### 4. まとめ

今回 NAP-HAXPES を用いて SnO<sub>2</sub> と WO<sub>3</sub> の電子状態を計測した結果、H<sub>2</sub> 雰囲気下で酸素欠損により生じるピークを価電子帯に観測した。また各軌道のピーク面積から、SnO<sub>2- $\delta$</sub> の $\delta$ は 0.00748・・・、WO<sub>3- $\delta$</sub> の $\delta$ は 0.02300・・・となった。この結果より、Sn<sup>2+</sup>の割合が 0.75 %、W<sup>4+</sup>の割合が 2.3 %と見積もられた。今回の測定により微量の酸素欠損を PES により評価することができた。また、光イオン化断面積と非対称性パラメーターから HAXPES を用いて Sn 5s 軌道と W 5d 軌道を敏感に検出できた要因を考察した。

## 謝辞

HAXPES 測定は SPring-8 の兵庫県ビームライン BL24XU で行われました(課題番号 2023A3231 および 2023B3231)。

## 文献

- [ 1 ] M. Shima: *J. Surf. Anal.* **26**, 41 (2019).
- [ 2 ] JAIMA: X 線光電子分光法(XPS)の原理と応用  
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/electronbeam/xps/>
- [ 3 ] T. Nishihara et al: *Vac. Surf. Sci.* **65**, 361 (2022).
- [ 4 ] シエンタオミクロン株式会社: HiPP-2  
<https://premium.ipros.jp/omicron/catalog/detail/557590/>
- [ 5 ] F. A. Akgul et al: *J. Alloys Compd.* **579**, 50 (2013).
- [ 6 ] J. Szuber et al: *Thin Solid Films.* **391**, 198 (2001).
- [ 7 ] T. Nagata et al: *J. Appl. Phys.* **58**, 080903 (2019).
- [ 8 ] 材料科学技術振興財団: XPS による Sn 酸化物の価数評価  
<https://www.mst.or.jp/Portals/0/case/pdf/c0492.pdf>
- [ 9 ] S. A. A. Terohid et al: *Appl. Phys. A.* **124**, 567 (2018).
- [ 10 ] J. Yeh and I. Lindau: *At. Data Nucl. Data Tables.* **32**, 1 (1985).
- [ 11 ] T. Umegaki and T. Kanazawa: *Gypsum & Lime.* **213**, 37 (1988).
- [ 12 ] W. Zhou et al: *J. Phys. Chem. C.* **118**, 12 (2014).
- [ 13 ] C. G. Granquist: *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.* **60**, 201 (2000).

# Deviation of photoelectron intensity from Beer–Lambert law in near-ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy

Kento Takenaka,<sup>1</sup> Koji Takahara,<sup>2</sup> Tomoki Eguchi,<sup>2</sup> Hirosuke Sumida,<sup>3</sup> and Satoru Suzuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, University of Hyogo

<sup>2</sup> Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

<sup>3</sup> Mazda Motor Corporation

\*The contents of this report have been published in J. Vac. Sci. Technol. B **41**, 044204 (2023) (<https://doi.org/10.1116/6.0002662>).

In near-ambient-pressure photoelectron spectroscopy, the photoelectron intensity is assumed to follow the Beer–Lambert law, that is, the intensity decreases exponentially with distance  $d$  between the sample and the aperture cone. In this study, the gas pressure dependence of the photoelectron intensity is systematically studied in a wide range of  $d$  values from 0.3 up to 5 mm. The experimental results were reproduced by replacing  $d$  with  $d + do$  ( $do$  is a constant) in the Beer–Lambert law. The  $do$  value was evaluated as  $\sim 1$  mm, which is considerably larger than the normal  $d$  value of 0.3 mm. Fluid dynamics simulation results obtained using a structural model with a size close to that of the actual differential pumping system suggested that the residual gas in the long pumping path caused a large  $do$  value.

## 1. Introduction

Recently, near-ambient pressure (NAP) photoelectron spectroscopy equipped with a differential pumping system has become popular.<sup>1,2</sup> It enables the study of chemical reactions in a gas atmosphere.<sup>3,4</sup> It is also useful for removing or decreasing the charging effect of insulating samples owing to environmental charge compensation.<sup>5,6</sup> In an NAP photoelectron spectroscopy apparatus, the aperture cone of the electron energy analyzer acts as a nozzle for a differential pumping system, in addition to collecting photoelectrons. Under gas pressure, the attenuation of the photoelectron intensity owing to scattering by gas molecules becomes severe. Therefore, the aperture cone is normally placed as close as possible to the sample surface within the range that does not cause a pressure drop on the sample surface.<sup>7,8</sup> Recently, however, we showed that the larger the distance ( $d$ ) between the sample surface and aperture cone, the more pronounced the environmental charge compensation effect in the NAP hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES).<sup>9</sup> For example, at  $d = 0.3$  mm, a pressure of 2500 Pa was required for the charge compensation of a glass slide, whereas 250 Pa was sufficient at  $d = 2.1$  mm.<sup>9</sup> Large  $d$  can also be applied to powders and granular samples that are prone to non-uniform charging.<sup>10</sup>

In a study by Kahk et al.,<sup>7</sup>  $d$  was varied from 0.3 to 1 mm to investigate the effect of  $d$  on the sample surface pressure. Herein, we systematically studied the pressure dependence of the photoelectron intensity at various  $d$  values ranging from 0.3 to 5 mm. Few studies have addressed these wide-ranging effects using NAP photoelectron spectroscopy. A formal deviation in the photoelectron intensity from the Beer–Lambert law was observed.

## 2. Methods

NAP-HAXPES measurements were performed at the beamline BL24XU, SPring-8, using a HAXPES apparatus equipped with a HiPP-2 electron energy analyzer (Scienta Omicron). The diameter  $\phi$  of the

aperture cone was 0.3 mm. The aperture cone permits the photoelectrons to enter the analyzer while providing efficient differential pumping. The HiPP-2 analyzer allowed the introduction of gases up to  $\sim 5000$  Pa into the analysis chamber. The photon energy was set to  $\sim 8$  keV by using a Si channel-cut monochromator. The X-ray spot size at the sample position, which was focused using a Kirkpatrick-Baez mirror, was  $\sim 30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . The angle of incidence of the X-rays was set to  $2^\circ$  from the sample surface. In our normal arrangement, the distance  $d$  between the sample surface on the X-ray beam axis and aperture cone was set to 0.3 mm. The HAXPES apparatus was mounted on a stepping-motor-controlled mobile stage. The  $d$  value was changed by moving the stage. The photon flux measured by a free-air ion chamber did not change after the movement. The details of how to vary  $d$  are described in our previous report.<sup>9</sup> The Au  $3d_{5/2}$  (kinetic energy of  $\sim 5788$  eV) and  $4f$  ( $\sim 7910$  eV) photoemission intensities were measured at various  $d$  values and under various  $\text{N}_2$  or Ar pressures using an Au plate ( $\sim 1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) as a sample.

Fluid dynamics simulations of the gas flow through the aperture cone of the differential pumping system were performed using the finite element method through the commercial software COMSOL Multiphysics Ver. 6.0. The turbulent flow that occurs at a large Reynolds number ( $Re$ ,  $Re > 2000$ ) or a high Mach number ( $Ma$ ) flow ( $Ma > 0.3$ ) could not be dealt with because of the limitations of the available modules, and a laminar flow model was used. The simulations were performed by setting conditions in the range of  $Ma < 0.3$  and  $Re < 2000$ , so that the laminar flow model is applicable. The laminar flow model was used in a simulation study by Kahk et al.<sup>7</sup> to estimate the pressure on a sample surface using NAP X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

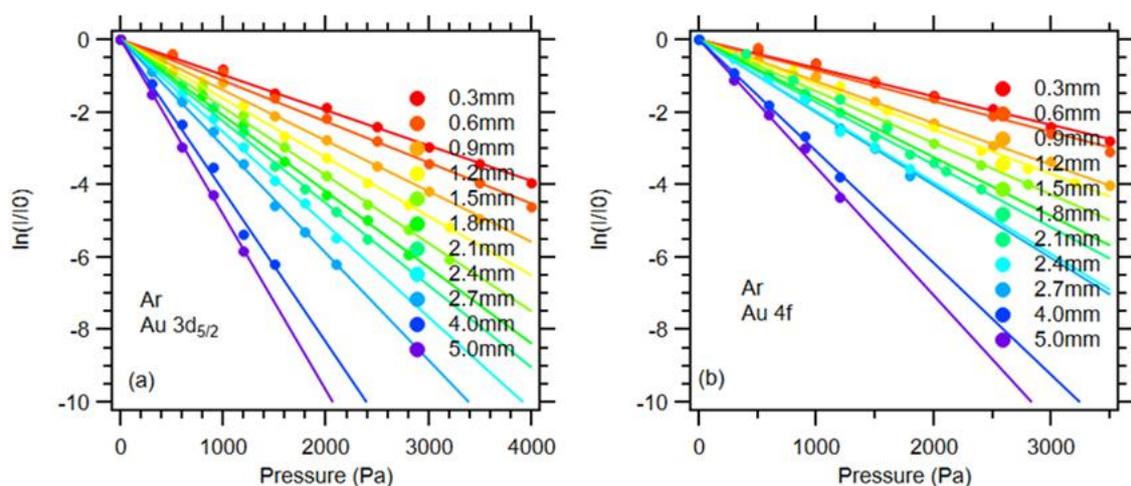
### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Experiments

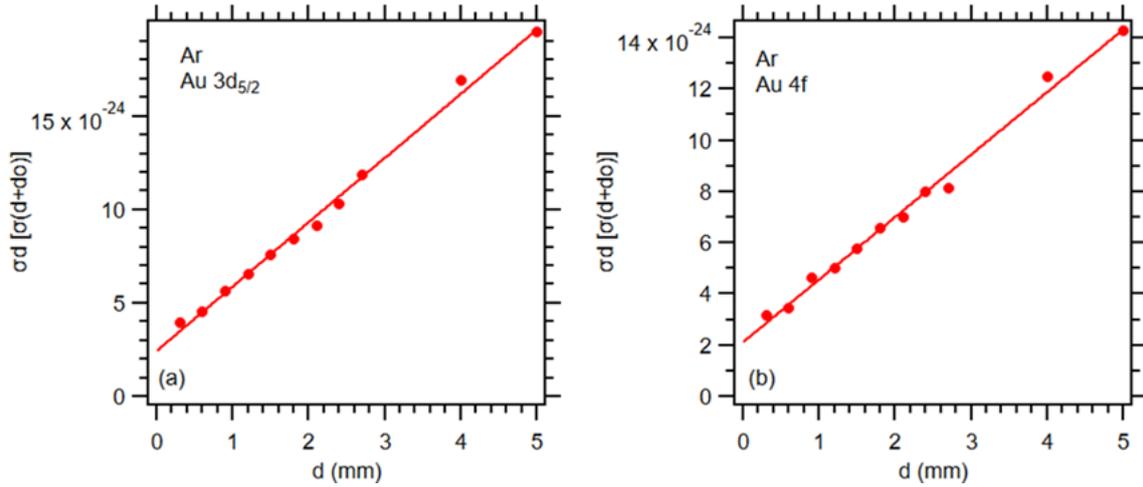
The phonon intensity in a gas atmosphere is generally assumed to follow the Beer–Lambert law, which is expressed as follows:<sup>7, 11</sup>

$$I / I_0 = \exp(-\sigma P d / k_B T), \quad (1)$$

where  $I$  and  $I_0$  are the photoelectron intensities at a certain pressure and vacuum, respectively,  $\sigma$  is the electron scattering cross-section,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the temperature (293 K). Figures 1(a) and (b) show the Ar pressure dependence of the Au  $3d_{5/2}$  and Au  $4f$  ( $4f_{7/2}$  and  $4f_{5/2}$ ) photoelectron intensities at various  $d$  values. The photoelectron intensity  $I$  was normalized to  $I_0$  for each  $d$  value. As expected from (1),  $\ln(I / I_0)$  decreased linearly with  $P$  at each value of  $d$ , and the absolute value of the slope increased as  $d$  increased.



**Figure 1.** Ar pressure dependence of (a) Au  $3d$  and (b) Au  $4f$  photoelectron intensity obtained at various  $d$  values.



**Figure 2.** (a) and (b);  $\sigma d$  vs.  $d$  plots obtained from Fig. 1(a) and (b).

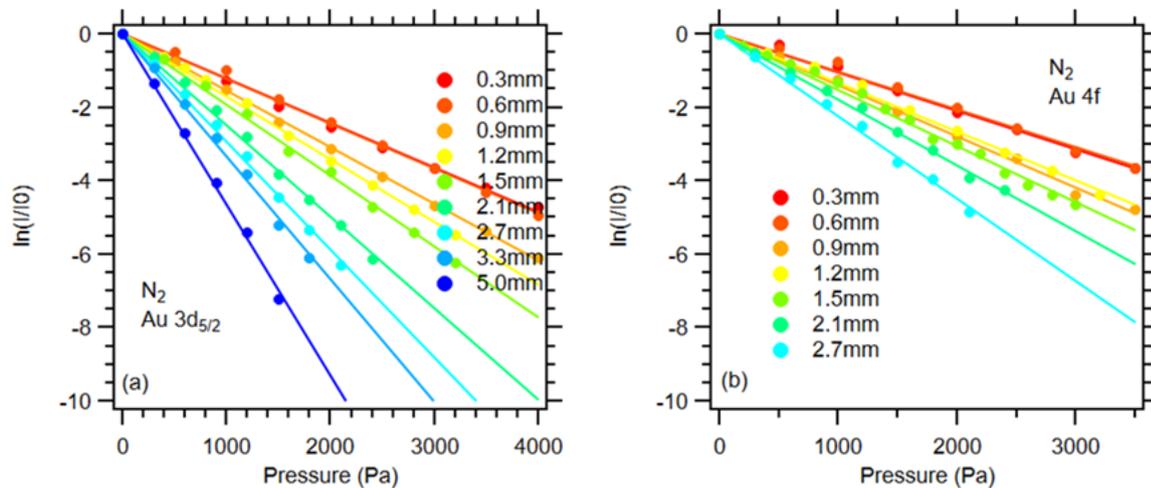
The slopes in Fig. 1 represent the  $\sigma d$  values according to (1). Thus, we obtained  $\sigma d$  value for each  $d$  values. Fig. 2(a) and (b) show  $\sigma d$  vs.  $d$  plots obtained from Fig. 1. As expected, the data points are aligned in a straight line. However, it is noteworthy that the straight line does not pass through the origin. Similar results were obtained in a previous NAP XPS study (Fig. 10 in Ref. 7).<sup>7</sup> The result implies that the photoelectron intensity did not obey (1), but obeyed the following modified Beer–Lambert law:

$$I/I_0 = \exp(-\sigma P (d + do) / k_B T), \quad (2)$$

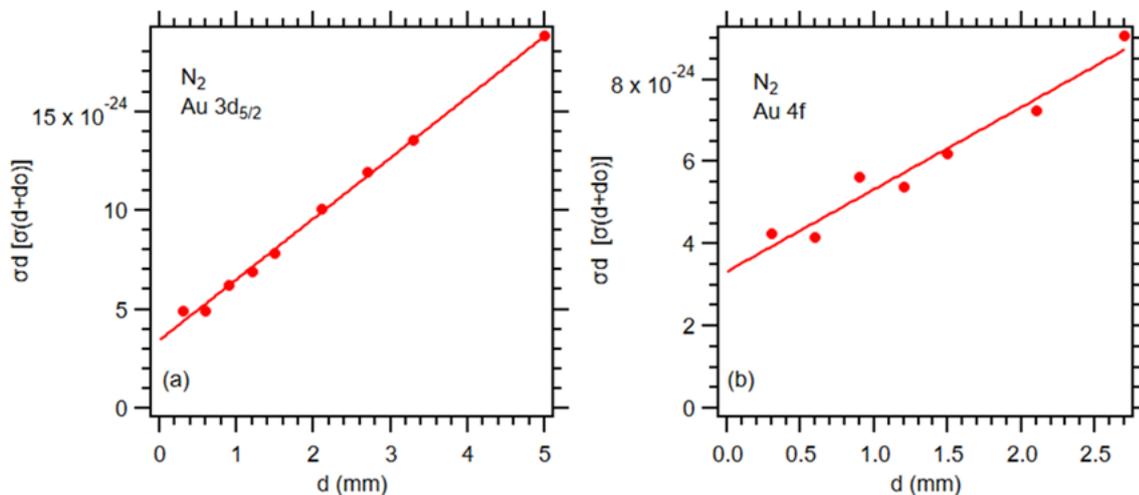
where  $do$  is the constant required to reproduce the experimental results. Based on (2) and the results in Fig. 1(a) and (b), the  $do$  values were approximately 0.72 mm and 0.88 mm for Au  $3d_{5/2}$  and Au  $4f$ , respectively. These values are non-negligible compared to the usual  $d$  value of 0.3 mm. The possible origins of  $do$  are discussed later.

The slopes of the graphs in Fig. 2 indicate this  $\sigma$  value. The values of  $3.4 \times 10^{-21}$ ,  $2.4 \times 10^{-21}$  m<sup>2</sup> were obtained, respectively, from Fig. 2(a) and (b). These values are comparable to the ionization cross sections of Ar ( $\sim 2.1 \times 10^{-21}$  at 5788 eV, and  $1.9 \times 10^{-21}$  m<sup>2</sup> at 7910 eV) reported in the literature.<sup>12</sup>

Similar results were obtained for the photoelectron intensity in an N<sub>2</sub> atmosphere. Fig. 3(a) and (b) show the N<sub>2</sub> pressure dependence of the Au  $3d$  and  $4f$  photoelectron intensities at various  $d$  values. The  $\sigma d$  versus  $d$  plots obtained from Fig. 3(a) and (b) are shown in Fig. 4(a) and (b), respectively. Moreover, the straight lines did not pass through the origin. Therefore, it was necessary to introduce  $do$ . The  $do$  values were



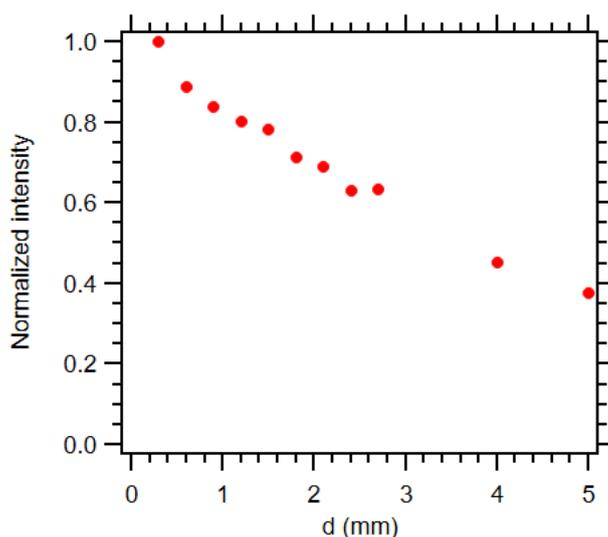
**Figure 3.** N<sub>2</sub> pressure dependence of (a) Au  $3d$  and (b) Au  $4f$  photoelectron intensity obtained at various  $d$  values.



**Figure 4.** (a) and (b);  $\sigma d$  vs.  $d$  plots obtained from Fig. 3(a) and (b).

approximately 1.1 mm and 1.6 mm for Au  $3d$  and Au  $4f$ , respectively. The  $\sigma$  values were approximately  $3.1 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  and  $2.0 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  for Au  $3d$  and Au  $4f$ , respectively. These values are comparable to the ionization cross-sections of  $\text{N}_2$  in the literature ( $\sim 2.0 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  at 5788 eV and  $1.5 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  at 7910 eV).<sup>12</sup>

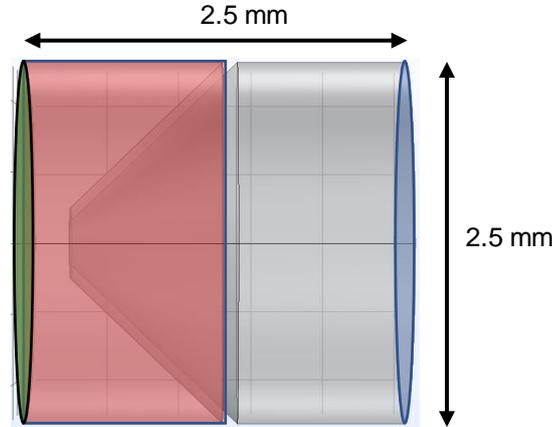
In previous studies, we demonstrated the effective environmental charge compensation obtained at large  $d$  values.<sup>9,10</sup> It may be assumed that a large- $d$  photoelectron intensity would be severely attenuated. However, this was not observed in the present study. As shown in Fig. 5, the  $d$  value dependence of the Au  $3d$  photoelectron intensity was obtained in vacuum. The solid angle of the cone viewed from a point on the sample decreased in inverse proportion to the square of  $d$ . However, the decrease in intensity was considerably gradual. The results indicate that the larger the  $d$  value, the larger the area from which the analyzer collects photoelectrons (note that at a grazing incidence of  $2^\circ$ , the  $30\text{-}\mu\text{m}$  spot extends to nearly 1 mm on a flat sample.). Moreover, at a large  $d$  value, charging can be compensated for at a lower pressure. Owing to these effects, it is advantageous from the viewpoint of photoelectron intensity to use a large  $d$  value for the charge compensation measurement of the insulator samples. However, it should be noted that the results shown in Fig. 5 depend on the detailed experimental conditions, such as the X-ray beam size, X-ray angle of incidence, aperture diameter  $\phi$ , type of electron analyzer, and sample size.



**Figure 5.**  $d$  value dependence of Au  $3d$  photoelectron intensity in a vacuum.

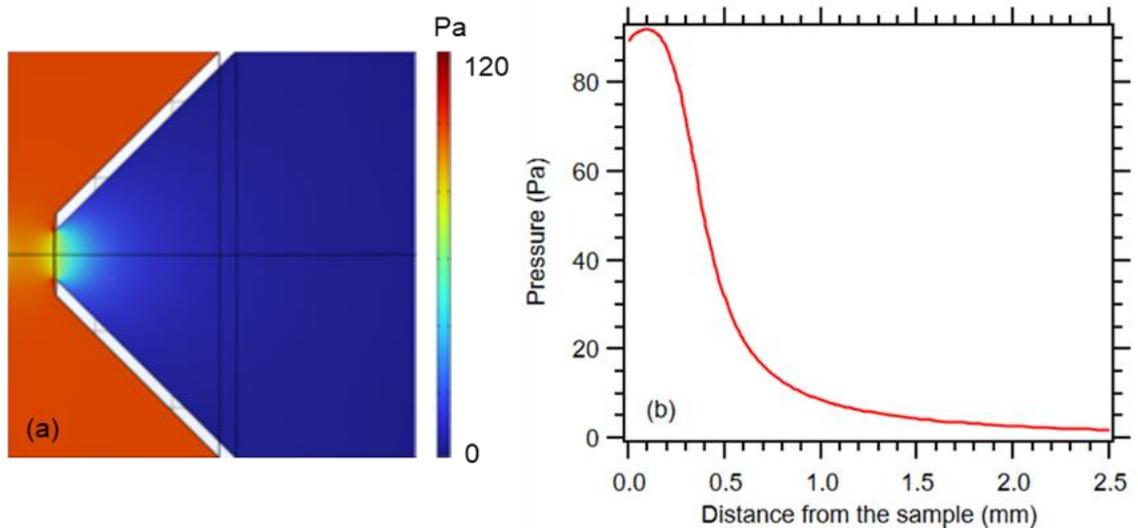
### 3.1 Simulation

In (1), the photoelectron intensity attenuation is assumed to occur only between the sample surface and the cone tip. However, our results suggest that electron scattering also occurs inside the aperture cone owing to residual gas. We discuss the possible origin of the large  $do$  value based on fluid dynamics simulations. Figure 6 shows the structure model of the aperture cone tip used in the simulation. The green part corresponds to the sample surface, and both  $\phi$  and  $d$  are set to 0.3 mm. The blue region represents the gas outlet, where the pressure is set to 0.1 Pa. The red part is the gas inlet, where the pressure is set to 100 Pa so that  $Ma < 0.3$  in the simulation results. The simulation results of the  $N_2$  pressure map are shown in Fig. 7(a). It can be seen that the pressure changes in the vicinity of the cone tip, although the pressure drop at the sample surface is not remarkable. The results qualitatively agree with those of a previous simulation study.<sup>7</sup> Figure 7(b) shows the pressure profile along the central axis of the cone. An abrupt pressure drop is observed near the aperture (0.3 mm). However, a certain amount of gas pressure seeped into the cone, resulting in a finite value of  $do$ . From the area of the graph, the  $do$  value is approximately 0.40 mm, which is considerably smaller than the  $do$  values obtained experimentally.

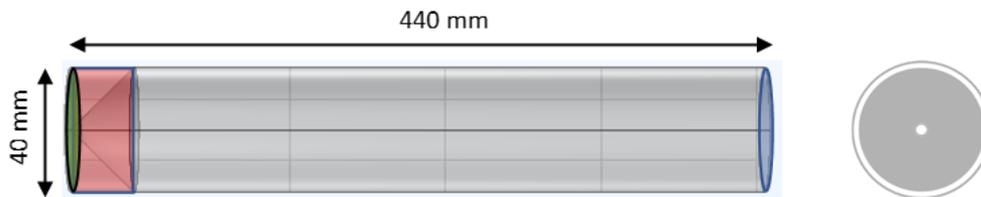


**Figure 6.** Structure model used in the simulation. The green, red, and blue walls correspond to the sample, gas inlet, and gas outlet, respectively.

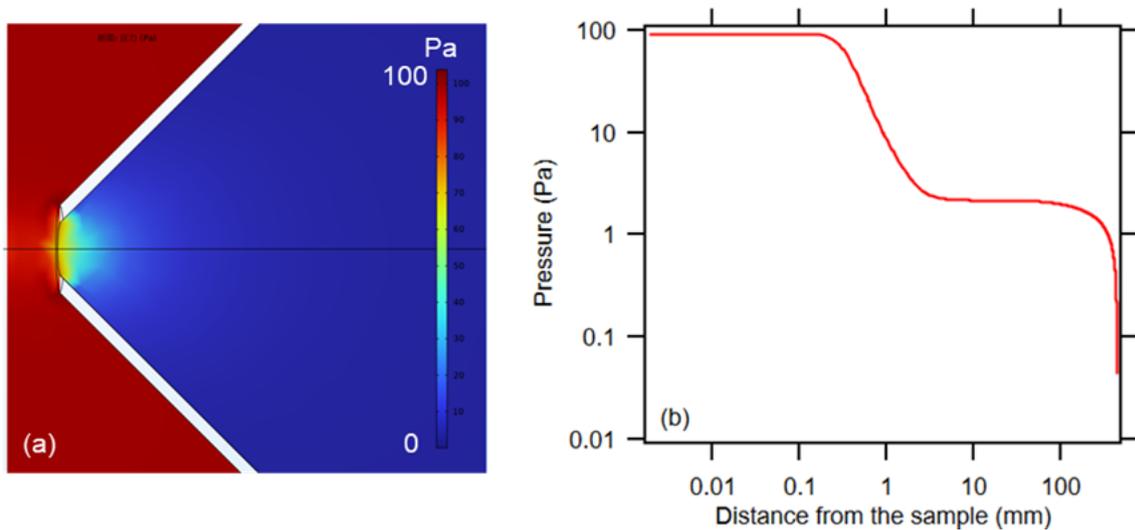
Subsequently, we attempted to increase the size of the model structure significantly, as shown in Fig. 8. The diameter of the cone was set to 40 mm, which is the same size as that of the replacement part (this part can be replaced when another aperture size is required). The gas outlet, where the pressure was set to 0.01 Pa, was placed approximately 440 mm from the cone tip, which corresponded to the location of the HiPP-2's first differential pump. Because the inside of the actual cone was not hollow but contained an electron lens, the obstacle shown in the cross-sectional view was installed. The diameter of the central hole was 3 mm, and the gap at the outer periphery was 1.7 mm. The obstacle shape was simplified for simulation purposes and did not represent the actual shape of the electron lens. Figure 9(a) shows the  $N_2$  pressure map near the cone. The dimensions shown in this figure are the same as those shown in Fig. 7(a). At this scale, the results were very similar to those shown in Fig. 7(a). However, as shown in Fig. 9(b), the low pressure (1–2 Pa) owing to the residual gas continued up to  $\sim 400$  mm. The  $do$  value was 1.2 mm, which is close to the experimentally obtained value ( $\sim 1$  mm). Because the photoelectrons travel a long path in an actual differential pumping system, the low pressure of the residual gas is considered to contribute significantly to the  $do$  value.



**Figure 7.** (a) Pressure map. (b) Pressure profile along the central axis of the cone.



**Figure 8.** (left) Another structure model used in the simulation. (right) Cross-sectional view of the structure.



**Figure 9.** (a) Pressure map near the cone. (b) Pressure profile along the central axis of the cone.

The maximum probable velocity of a gas molecule is proportional to  $1/\sqrt{M}$ , where  $M$  denotes the molecular weight. Thus, the pumping efficiency of the turbomolecular pump decreases as  $M$  decreases. Therefore, the  $do$  value depends on  $M$ . In our experiments, the  $do$  value obtained under  $N_2$  gas ( $M=28$ ) was higher than that obtained under Ar ( $M=40$ ).

#### 4. Summary and Conclusions

Using a NAP–HAXPES apparatus, we studied the gas pressure dependence of photoelectron intensity in a wide range of  $d$  values from 0.3 up to 5 mm. The results revealed that the photoelectron intensity did not follow the typical Beer–Lambert law expressed in (1), but followed the modified Beer–Lambert law expressed in (2), where  $d$  is replaced with  $d + do$ . The evaluated  $do$  value reached  $\sim 1$  mm, which was considerably larger than the normal  $d$  value of 0.3 mm. Based on the fluid dynamics simulation results, the residual gas in the long pumping path was considered to be the cause of the large  $do$  value.

#### Acknowledgements

The authors thank Dr. Masashi Yoshimura, Dr. Kazushi Yokoyama, and Ms. Nanami Hosoe for their support with NAP–HAXPES measurements. They also thank Prof. Yuichi Utsumi, Prof. Akinobu Yamaguchi, and Mr. Kaito Fujitani for their assistance with the simulations. The NAP–HAXPES measurements were performed using the beamline BL24XU at SPring-8 (proposal nos. 2021A3231 and 2021B3231).

#### References

- [ 1] C. Kalha et al., *J. Phys.: Condensed Matter* **33**, 233001 (2021).
- [ 2] S. Yamamoto et al., *Synchrotron Radiat. News*, 1 (2022).
- [ 3] X. Zhang et al., *Nature* **589**, 396 (2021).
- [ 4] L. Yu et al., *J. Phys. Chem. C* **123**, 603 (2019).
- [ 5] D. I. Patel et al., *Surf. Sci. Spectra* **26**, 016801 (2019).
- [ 6] <https://www.specs-group.com/nc/specsgroup/knowledge/methods/detail/nap-xps-and-nap-ups-1/>
- [ 7] J. M. Kahk et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **205**, 57 (2015).
- [ 8] D. F. Ogletree et al., *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3872 (2002).
- [ 9] S. Suzuki et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **257**, 147192 (2022).
- [10] K. Takahara, K. Takenaka, H. Sumida and S. Suzuki, *Adv. X-Ray Chem. Anal.* **54**, 75 (2023).
- [11] Y. Takagi, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa and T. Yokoyama, *Acc. Chem. Res.* **51**, 719 (2018).
- [12] H. Tawara and T. Kato, *At. Data Nucl. Data Tables* **36**, 167 (1987).

# 準大気圧光電子における試料とアパーチャーコーンを離して得られる顕著な環境帯電補償効果

鈴木 哲

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

## Remarkable Environmental Charge Compensation Effect in Near-Ambient Pressure Photoemission Spectroscopy Obtained by Separating the Sample and Aperture Cone

Satoru Suzuki

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

\*The contents of this report have been published in *Hyomen to Shinku*, **67**, 106 (2024) (<https://doi.org/10.1380/vss.67.106>).

In photoelectron spectroscopy in a gas atmosphere, the charging of an insulator sample is relaxed (environmental charge compensation). Here, we show that the environmental charge compensation effect becomes more remarkable when the distance ( $d$ ) between the sample and the aperture cone increases. The large  $d$  dependence can be attributed to that electron scattering is largely suppressed by the aperture cone with vacuum inside at small  $d$  values. Moreover, photoelectron intensities obtained at various  $d$  values were found to be reproduced by replacing  $d$  with  $d + d_0$  ( $d_0$  is a constant) in the Beer – Lambert law. The residual gas in the pre-lens is considered to be the cause of  $d_0$ .

### 1. はじめに

近年、差動排気システムを備えた電子エネルギー分析器（アナライザー）を用いる準大気圧（near-ambient pressure: NAP）光電子分光が盛んになってきている。NAP 光電子分光では、触媒反応などガス中での化学反応を調べることができる。また光電子分光では絶縁体試料の帯電がしばしば問題になるが、NAP 光電子分光ではガスの効果によりこの帯電が緩和されることが知られている（環境帯電補償効果）<sup>1)</sup>。

NAP 光電子分光ではアナライザーのプレレンズに備えられたアパーチャーコーンが光電子の取り込み口および差動排気のノズルを兼ねている。ガス分子による光電子の散乱を抑制するため、通常試料とアパーチャーコーン間距離（以下  $d$ 、図 1 参照）は試料表面の圧力が低下しない範囲で小さくする。流体力学シミュレーションから  $d$  とアパーチャーコーンの穴径  $\phi$  が  $d \geq \phi$  のとき試料表面の圧力低下はほぼ無視できるとされており<sup>2)</sup>、実際  $d \approx \phi$  の条件下で測定が行われることが多いようである。

しかし本稿では、 $d$  を大きくすることによって環境帯電補償が顕著となり、より低いガス圧で絶縁体試料の帯電が解消できることを示す。また  $d$  依存性が生じるメカニズムを議論する。

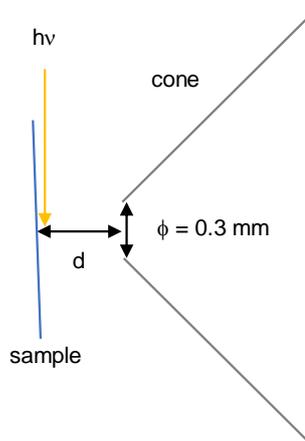


Fig. 1. Schematic of the sample and aperture cone (top view), and definition of  $d$  and  $\phi$ .

光電子強度の観点から、 $d$  を大きくすることをためらう向きもあると思われる。 $d$  を大きくしたときの光電子強度の実測結果などについても紹介する。

## 2. NAP-HAXPES 測定の概要

NAP-硬 X 線光電子分光 (hard X-ray photoelectron spectroscopy: HAXPES) 測定は SPring-8 の兵庫県 ID (insertion device) ビームライン BL24XU で行った。ここにはマツダ (株) と兵庫県立大学の共同研究により HiPP-2 アナライザー (Scienta Omicron) を備えた NAP-HAXPES ステーションが設置されている。我々の測定系の試料近傍の模式図を図 1 に示す。アパーチャーコーン径  $\phi$  は 0.3 mm であり約 5000 Pa のガス圧下での HAXPES 測定が可能である。第 1 章で述べた観点から、通常の測定では我々も  $d$  を 0.3 mm にしている。アナライザーの電子レンズの軸は励起光ビームと垂直になるように設置されている。この配置は励起光エネルギー  $h\nu$  の増大に伴う電子励起断面積の低下を補い、光電子強度を最大にするために HAXPES では良く用いられている<sup>3)</sup>。本研究で用いた  $h\nu$  は約 8 keV、試料位置でのスポットサイズは  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  である。試料表面から  $2^\circ$  の角度で励起光を照射した。

NAP-HAXPES 装置はパルスモーターで移動可能な架台上に設置されている。励起光ビームに対して装置全体を移動させることにより  $d$  を変えた。励起光強度は分析槽の上流と下流に設置されたイオンチャンバーでモニターされる。 $d$  を変えることによる励起光強度の変化は本質的に生じない。詳細は文献 4) を参照されたい。ガスには Ar あるいは  $\text{N}_2$  を用いた。



Fig. 2. Si 1s spectra of a glass slide obtained at various  $\text{N}_2$  pressures and at (a)  $d = 0.3$  mm, and (b) 0.9 mm.

## 3. 環境帯電補償効果の $d$ 依存性

$d = 0.3$  mm において、様々な  $\text{N}_2$  ガス圧下で得られたスライドガラス (1 mm 厚) の Si 1s スペクトルを図 2(a) に示す<sup>4)</sup>。高真空中 (0 Pa) では激しい帯電により、図に示す範囲では光電子強度がほぼ観測されない。500 Pa ではスペクトルが現れるが、帯電により見かけの結合エネルギーは大きく ( $\sim 20$  eV) シフトしている。また不均一な帯電により、スペクトル形状が大きく歪んでいる。しかしガス圧の増加とともに環境帯電補償効果によって帯電が解消されていくことがわかる。このときスペクトルの積分強度が減少するのはガス分子による光電子の散乱のためである。2500 Pa 以上で結合エネルギーが本来値 ( $\sim 1483.6$  eV<sup>5)</sup>) に収束し、帯電がほぼ完全に解消されていることがわかる。

我々は、帯電解消に必要な圧力が  $d$  に大きく依存することを見つけた。上と同様な測定を  $d = 0.9$  mm で行った結果を図 2(b) に示す<sup>4)</sup>。先ほどより低い 1000 Pa で既に帯電が解消されていることがわかる。様々な  $d$  値においてスライドガラスと  $\text{LiNbO}_3$  (厚さ 0.5 mm) の帯電が解消された圧力を調べた結果を

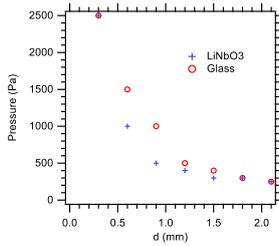


Fig. 3.  $d$  dependence of  $N_2$  pressure required for full charge compensation of the  $LiNbO_3$  and glass slide samples.

$d = 0.3$  mm では装置の限界圧力までガスを導入しても完全に帯電を解消することは困難であった。

図 3 に示す。いずれも  $d = 0.3$  mm では帯電解消に 2500 Pa のガス圧が必要であったが、帯電解消圧力は  $d$  に対して単調に減少している。 $d = 2.1$  mm ではいずれも僅か 250 Pa, 即ち  $d = 0.3$  mm に比して十分の一の圧力で帯電が解消された。このように  $d$  を大きくすると低い圧力で帯電が解消されることを利用して、装置の許容圧力の範囲内で様々な絶縁体の帯電を解消できる。また、ターボ分子ポンプが用いられている差動排気系の負荷を減少させて帯電フリー測定を行うことができる。

これまでに我々は, polytetrafluorethylene (PTFE)<sup>6,7)</sup>, perfluoroalkoxy (PFA)<sup>8)</sup>, fluorinated ethylene propylene (FEP)<sup>8)</sup>などの HAXPES 分析を報告しているが、いずれも  $d$  を大きくした状態でガスを導入することにより帯電を解消している。これらのフッ素樹脂は絶縁性が大きく、通常位置の  $d$

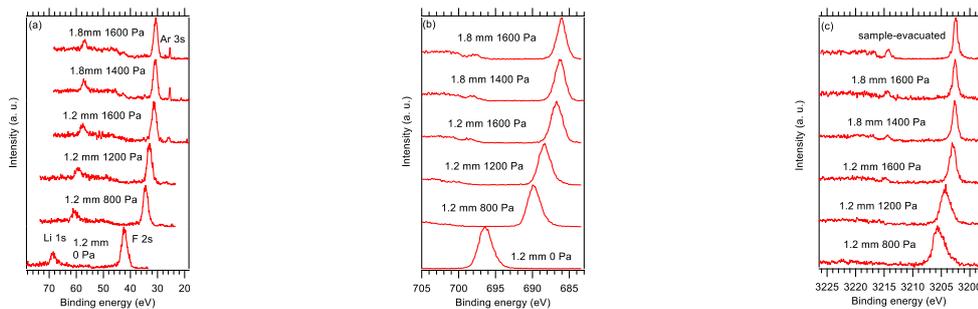


Fig. 4. (a) Li 1s, F 2s and Ar 3s, (b) F 1s, and (c) Ar 1s photoelectron spectra from a LiF sample under various Ar pressures. The  $d$  values and Ar pressures are noted.

ここまで挙げた試料はいずれも平坦な表面を持つが、本手法は粉末や粒状試料など表面に凹凸のある試料にも適用することができる<sup>9)</sup>。これらの試料は不均一な帯電が生じやすいとされている<sup>10)</sup>。図 4(a)に様々な Ar ガス圧で得られた粒径 $\sim 200$   $\mu m$  の LiF 粒の Li 1s, F 2s, スペクトルを示す。低いガス圧では結合エネルギーが見かけ上シフトし、ピークの形状が歪んでいるが、ガス圧の増加とともにシフトと歪みが緩和されている。 $d = 1.8$  mm, Ar ガス圧 1600 Pa ではピークの歪みがなくなり、Li 1s, F 2s の結合エネルギーも一定値に収束した。図 4(b)に示すように F 1s スペクトルにも同様な振る舞いが見られた。これらのことから  $d = 1.8$  mm, ガス圧 1600 Pa で帯電はほぼ解消されたと考えられる。図 4(c)に試料表面近傍の Ar ガスから得られた Ar 1s スペクトルを示す。低いガス圧ではピークがシフトし、形も歪んでいる。これは試料近傍の Ar から放出される光電子が試料の帯電によって生じる電場の

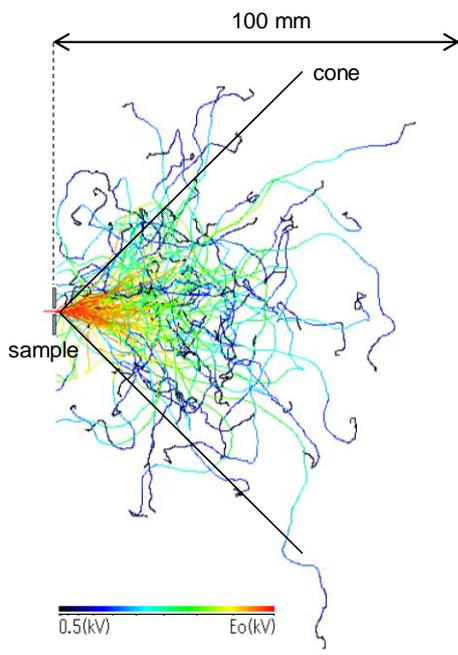


Fig. 5. Monte Carlo simulation of electron scattering in N<sub>2</sub> atmosphere. The initial electron energy is 8 keV and N<sub>2</sub> gas pressure is 2500 Pa. The cross section of the aperture cone is also shown.

束し、また試料を退避して測定した Ar のスペクトル (sample evacuated) とほぼ一致することから、スペクトルは電場の影響を受けていない、すなわち試料が帯電していないことがわかる。このように、帯電解消のために導入したガスのスペクトルのシフトや歪みの有無から試料の帯電の有無を判断することができる<sup>9)</sup>。なお図 4(a)には Ar 3s のスペクトルも観測されている。このような鋭いピークは、帯電の状態のより詳細な判定に適している。

#### 4. 帯電補償とその d 依存性のメカニズム

はじめに環境帯電補償効果が生じる理由について考察する。8 keV の運動エネルギーを持つ電子が 2500 Pa の N<sub>2</sub> ガス中で散乱される様子をモンテカルロシミュレーションした結果を図 5 に示す<sup>4)</sup>。電子は N<sub>2</sub> 分子と何度も衝突を繰り返し、止まるまでに走る総行程は 100 mm に達する。このシミュレーションには含まれていないが、衝突により N<sub>2</sub> 分子から二次電子が放出され、その二次電子もまた N<sub>2</sub> 分子による散乱と更なる二次電子の生成を繰り返すと考えられる。これらの散乱と二次電子生成により、試料の近傍には非常にエネルギーの低い電子の集団が形成されると考えている。試料が帯電すると電場が発生するので、この電場が消失するまで必要な量の電子が引き寄せられて帯電が補償されると推測している。

次に帯電補償効果に d 依存性が生じる理由を考察する。一つの可能性として、d が小さくなると試料表面上の圧力が低下することが考えられる。アパーチャーコーンはターボ分子ポンプで強力的に排気されているため、圧力計 (試料から離れている) の表示と実際の試料表面上の圧力に大きな乖離が生じる可能性がある。例えば、d = 0.3 mm では圧力計の表示は 2500 Pa であるが、実際の試料上の圧力は 250 Pa になっているということである。しかし第 1 章で述べたように、Kahk らの流体力学シミュレーションによれば  $d \geq \phi$  のとき試料表面の圧力低下はほぼ無視できるとされている<sup>2)</sup>。我々も独自に流体力学

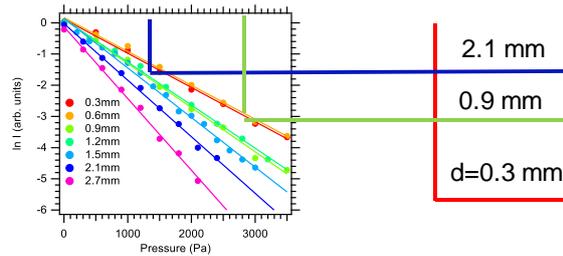


Fig. 6. N<sub>2</sub> pressure dependence of Au 4f photoelectron intensity obtained at various d values. The auxiliary lines show the charge compensation pressure of the glass slide at the three d values obtained from Fig. 3.

影響を必然的に受けるためと考えられる。h-BN 試料の帯電の緩和とともに Ar のスペクトルのシフトも緩和されピーク形状も鋭くなっていく。d = 1.8 mm, ガス圧 1600 Pa では結合エネルギーが 3202.5 eV に収

シミュレーションを行なったが Kahk らと同様な結果を得ている<sup>11)</sup>。これらの結果は、第一の可能性について否定的であるといえる。

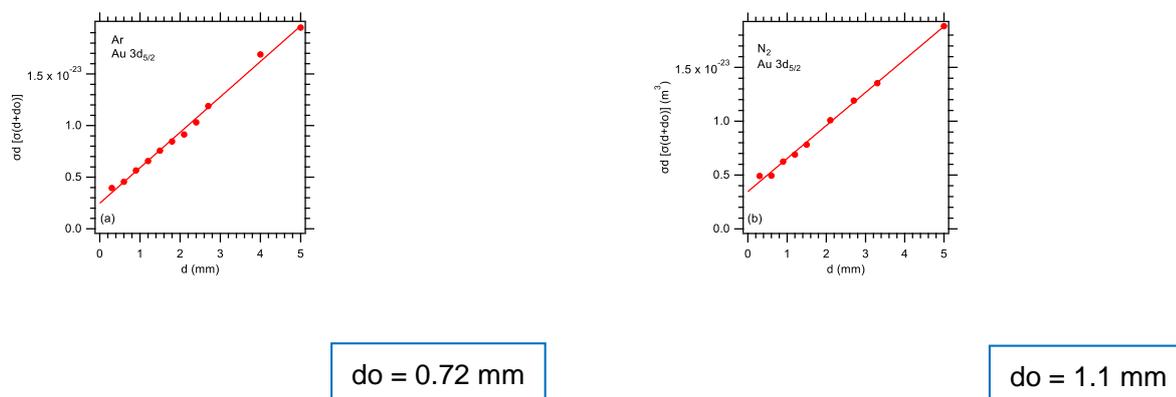


Fig. 7.  $\sigma d$  vs  $d$  plots obtained from Au 3d photoelectron intensity measurements in (a) Ar, and (b) N<sub>2</sub>

第二の可能性としてアパーチャーコーンによる電子とガス分子の衝突の障害が挙げられる。図 5 にはモンテカルロシミュレーションの結果にアパーチャーコーンの断面も重ねて示している。アパーチャーコーンの内部は急速に真空に近づくため、図 5 に示した電子のガス分子による散乱は実のところコーン内部ではほとんど起こらないと考えられる。電子とガス分子の衝突、およびこれによる二次電子生成が帯電補償効果に本質的に重要であるとするならば、内部が真空のコーンの存在は帯電補償効果を妨害することになる。コーンが試料に近づくほど、すなわち  $d$  が小さくなるほど散乱がコーンによって大きく妨害されると考えられる。逆に  $d$  が大きくなるほどコーンの影響は小さくなると考えられ、これが帯電補償効果に  $d$  依存性が見られる理由であると考えている<sup>4)</sup>。

## 5. $d$ が大きいときの光電子強度

ここでは  $d$  や  $P$  を大きく変化させたときの光電子強度の振る舞いについて述べる<sup>11)</sup>。絶縁体試料では図 2(a)にもあるように帯電により光電子スペクトルの激しいシフトや歪みが起こる、場合によっては全く観測されないこともある。ここでは光電子強度に着目するため、絶縁体ではなく Au 板を試料として用いた。

図 6 に様々な  $d$  で得られた Au 4f 光電子強度  $I$  の N<sub>2</sub> ガス圧依存性を示す。ここでは光電子強度の  $d$  依存性もわかるように 0 Pa での規格化は行っていない。補助線は図 3 に示した  $d$  が 0.3, 0.9, および 2.1 mm におけるスライドガラスの帯電解消圧力と対応する光電子強度を示している。これからわかるように、スライドガラスの帯電を解消して測定を行う場合、 $d$  を大きくした方がむしろ大きな光電子強度が得られる。この理由の一つは 3 章で述べたように、 $d$  が大きい方が帯電解消に必要なガス圧が小さくて済むからである。もう一つには、アナライザーが検出する試料上の面積も  $d$  が大きくなるほど大きくなるためと考えている。図の 0 Pa に着目すると真空中の光電子強度の  $d$  依存性は非常に緩やかであることがわかる。本研究では図 1 に示したように硬 X 線を試料に浅い角度 (2°) で入射しているため、30  $\mu$ m のスポットサイズは試料上で横方向に 1 mm 弱に広がっていると考えられる。アパーチャー径  $\phi$  (0.3 mm) と光電子取り込み角 ( $\pm 13^\circ$ ) が有限であるため、 $d$  が小さいときには試料上の照射領域のごく一部しかプローブされていないと考えられる。もちろん検出領域の  $d$  依存性については実験条件やアナライザーに大きく依存すると思われる。

NAP 光電子分光において一般に光電子強度は Beer - Lambert の法則

$$I / I_0 = \exp (- \sigma P d / k_B T) \quad (1)$$

に従うと考えられている。ここで  $I$  と  $I_0$  はガス中および真空中の光電子強度、 $\sigma$  は電子の散乱断面積、 $k_B$  は Boltzmann 定数、 $T$  は温度（ここでは 293 K）である。図 6 を見ると、(1)式から予想されるように  $\ln I$  は  $P$  に対して直線的に減少し、その傾きは  $d$  とともに大きくなっている。またこの傾きが  $\sigma d$  を与える。今の場合、様々な  $d$  値で測定を行っているので各  $d$  値において  $\sigma d$  が得られることになる。

図 7 に Ar および  $N_2$  中での Au 3d 光電子強度の観測から得られた  $\sigma d$  と  $d$  の関係を示す<sup>11)</sup>。データ点は予想されるように直線上に並んでおり、この傾きが  $\sigma$  を与える。Ar と  $N_2$  に対して  $\sigma$  はそれぞれ約  $3.4 \times 10^{-21}$ 、 $3.1 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  と求められた。ところで  $\sigma d$  vs  $d$  プロットであるにも関わらず、図 7 に示す直線は明らかに原点を通らないことがわかる。この実験結果を表現するためには、縦軸の  $\sigma d$  を  $\sigma(d + d_0)$  に変える必要がある。ここで  $d_0$  は定数である。またこの結果は光電子強度が(1)式で表される通常の Beer - Lambert の法則に従うのではなく、部分的に修正された Beer - Lambert の法則

$$I / I_0 = \exp [- \sigma P (d + d_0) / k_B T] \quad (2)$$

に従うことを示している。

(2)式の定数  $d_0$  の値も図 7 に示した結果から求めることができる。Ar、および  $N_2$  ガスについてそれぞれ約 0.72 および 1.1 mm という値が得られた。これらの  $d_0$  値は、我々が通常用いている  $d$  値 0.3 mm と比べて大きく、全く無視できない。 $d_0$  の存在は、光電子がガス中を試料 - アパーチャーコーン間距離  $d$  よりも長く走っているように見えることを意味しており、プレレンズ内の残留ガスの影響が示唆される。我々は、アパーチャーコーンから初段のターボ分子ポンプがある場所（コーン先端から 440 mm 離れている）までのプレレンズの構造を簡略化したモデルを用いて流体力学シミュレーションによりその内部の圧力を見積もった<sup>11)</sup>。その結果、導入ガス ( $N_2$ ) 圧の 1~2% の圧力がプレレンズ内の大部分の長さにとまって残存し、 $d_0$  値として 1.2 mm の値が得られた。これらのことから  $d_0$  の存在はプレレンズ内の残留ガスによるものと考えられる。なお、ターボ分子ポンプの排気効率は分子量  $M$  に依存する。Ar ( $M=40$ ) 中よりも  $N_2$  ( $M=28$ ) 中の方がやや大きな  $d_0$  が得られているのは、最大確率速度が大きい  $N_2$  では Ar に比べて排気効率がやや低下するためと考えている。

## 6. まとめ

準大気圧光電子分光における環境帯電補償効果に大きな  $d$  依存性が見られ、 $d$  を大きくするほど顕著になる。この  $d$  依存性を利用することにより、差動排気系への負荷を減らし帯電フリーの光電子スペクトルが得られる。また帯電フリーで測定を行うという条件下では、むしろ  $d$  を大きくした方が大きな光電子強度が得られる。 $d$  依存性は、内部が真空に近いアパーチャーコーンによって、電子のガス分子による散乱が抑制され、従って帯電補償に必要な低エネルギー二次電子の生成が抑制されるためと考えられる。また、 $d$  を大きく変化させて光電子強度を測定すると、光電子強度の Beer - Lambert 則からのずれが観測され、Beer - Lambert 則の  $d$  を  $d + d_0$  ( $d_0$  は 1 mm 程度の定数) に変えた式に従うことがわかった。 $d_0$  はプレレンズ内の残留ガスの影響により生じると考えられる。

(準) 大気圧光電子分光は今後ますます盛んになると思われる。拙稿が何かのお役に立つことがあれば望外の喜びである。

## 謝辞

本研究はマツダ (株) と兵庫県立大学との共同研究です。NAP-HAXPES 測定は SPring-8 の兵庫県 ID ビームライン BL24XU で行いました (課題番号: 2020A3231, 2020B3231, 2021A3231, 2021B3231, 2022A3231, 2022B3231)。

## 文 献

[1] 高桑雄二, 小川修一, 吉越章隆: 放射光 **35**, 158 (2022).

- [ 2] J. M. Kahk et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **205**, 57 (2015).
- [ 3] Y. Takata et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **547**, 50 (2005).
- [ 4] S. Suzuki et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **257**, 147192 (2022).
- [ 5] M. Kobata, K. Kobayashi : J. Vac. Soc. Jpn **58**, 43 (2015).
- [ 6] K. Fujitani et al., Heliyon **9**, e15794 (2023).
- [ 7] K. Fujitani, Y. Utsumi, A. Yamaguchi, H. Sumida, S. Suzuki : Appl. Surf. Sci. **637**, 157891 (2023).
- [ 8] A. Yamaguchi et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **267**, 147385 (2023).
- [ 9] 高原光司, 竹中研人, 住田弘祐, 鈴木哲 : X線分析の進歩 **54**, 75 (2023).
- [10] 一村信吾 : 表面科学 **24**, 207 (2003).
- [11] K. Takenaka, K. Takahara, T. Eguchi, H. Sumida, S. Suzuki : J. Va. Sci. Technol. B **41**, 044204 (2023).

# 放射光利用光電子分光法による 水素含有炭化酸化珪素膜の組成制御に関する研究

藤木 大輔<sup>1</sup>、藤谷 海斗<sup>1</sup>

<sup>1</sup>兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

## Study on composition control of hydrogen-containing silicon carbide oxide films by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy

Daisuke Fujiki<sup>1\*</sup> and Kaito Fujitani<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratory of Advanced Science and technology for Industry, University of Hyogo, Kamigori, 678-1205, Japan*

With the recent breakthrough in microfabrication technology, microdevices in analytical chemistry have made remarkable progress and are now being put to practical use as micro chemical analysis systems such as  $\mu$ TAS and Lab on a Chip. In microfluidic channels, which are an elemental function of these systems, it is necessary to make the channel walls partially hydrophilic or hydrophobic for solution control, but it has been difficult to obtain a continuous and spatially stable contact angle surface. In this study, hydrogen-containing silicon carbide films were deposited on silicon under various conditions using a sputtering deposition system, a newly developed (Shinko Seiki) PIG plasma CVD method, in order to control the contact angle. The surface structures of these films were analyzed by photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation to control the composition of the hydrogen-containing silicon carbide oxide films. As a result, hydrophilicity of the surface was obtained with increasing oxygen flow rate in the deposition. This result is important in that it can be used for channel walls of microdevices to obtain stable contact angle surfaces and to control fluid flow.

### 1. 緒言

近年の微細加工技術の飛躍的な進歩により、分析化学でのマイクロデバイスの発展はめざましく、微小化学分析システム  $\mu$ TAS や Lab on a Chip として実用化が進んでいる[1,2]。この集積化流体システムは、チップ上に機械的機能、電気的機能、化学的機能、光学的機能を集約したものであり、各種の生化学検査や臨床診断、環境・食品分析等に広く応用が試みられている。このシステムの要素機能となるマイクロ流路では溶液制御のために流路壁を部分的に親水や疎水にする必要があるが、従来継続的かつ空間的に安定した接触角表面を得ることが困難であった。この接触角制御するため、スパッタリング成膜装置を用いてシリコン上に様々な条件で水素含有炭化酸化珪素膜を成膜し、それらの膜の表面構造を原子レベルで詳細に分析評価することが求められている。我々は今回放射光を利用した雰囲気制御型光電子分光法(NAP-HAXPES)を用いて水素含有炭化酸化珪素膜の組成制御に関する分析評価を行ったので報告する。

### 2. 材料と方法

#### 2.1 成膜原理

今回成膜した  $\text{SiCO}_x\text{H}_y$  膜は、材料ガスとして TMS(tetramethyl silane)ガスと酸素ガスを用いたプラズマ CVD 法によって形成される[3,4]。低コストで生産可能であり、比較的耐熱性の低い母材からなる被処理物にも適用可能なメリットがある。成膜方法は、ホルダーに基板を取り付け真空引きし、放電用ガスのアルゴンと洗浄用ガスの水素を供給する。それら二つのガスが衝突することでプラズマが発生する。ミラー磁場と PIG 放電によってプラズマを高密度化し、成膜速度を向上させる。公転と自転をし、アルゴンイオンによるスパッタ作用と水素イオンによる化学反応作用によって基板表面の不純物を取り除かれ、放電洗浄処理が行われる。その後、材料ガスの TMS ガスと酸素ガスを供給する。結果、それぞれの電離したガス粒子が CVD 法によって基板表面に均一に形成される。

成膜装置を図 1 に示す。成膜条件は、アルゴンガスと TMS ガスの流量をそれぞれ 50, 25 mL/min の一定とする。一方、酸素ガスの流量  $Q_{\text{O}}$  を 0,25,50,100 および 200 mL/min とし、それぞれの条件下で膜厚が概ね 100nm となるように水素含有炭酸化珪素膜を形成した (表 1)。

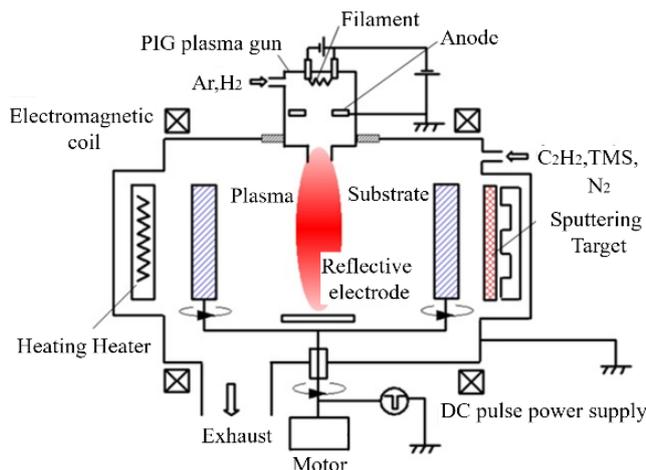


Fig. 1.  $\text{SiCO}_x\text{H}_y$  film deposition principle.

Gas Flow Rate(mL/min)			Pressure(Pa)	Time(min)	Processing temperature(°C)	Film thickness(nm)
Ar	TMS	O <sub>2</sub>				
50	25	200	1.0	16	65≤t<70	106
		100		10	60≤t<65	103
		50		6	50≤t<55	98
		25				90
		0				105

Table 1.  $\text{SiCO}_x\text{H}_y$  film deposition conditions.

## 2.2 硬 X 線光電子分光法 (HAXPES 測定)

HAXPE は、HiPP-2 電気エネルギーアナライザー (Scienta Omicron、スウェーデン) を用いて、Spring-8 BL24XU アンジュレーターで行った[5]。X 線エネルギーは、Si チャネルカット分光器を用いて 8keV に設定した。図 2 は分光室で使用した実験セットアップを示している[6]。ビームラインからの高エネルギー X 線は、厚さ 200 $\mu\text{m}$  の Be フィルターを通して分析チャンバーに導入された。試料表面での X 線フラックスは、30×30 $\mu\text{m}^2$  ビームスポットで約  $2.5 \times 10^{10}$  photons/s であり、入射角  $\theta$  は 4°であった。また、入射 X 線とアナライザーの間の角度は 90°である。0.3mm 系のアパーチャーコーン  $\Phi$  により差動排気を効率よく行いながら光電子を分光器に到達させることができた。HiPP-2 電子エネルギーアナライザーを使用することで、最大 5000Pa のガス圧力を使用することができる[7]。 $\text{SiCO}_x\text{H}_y$  膜は絶縁体であるため、真空中で測定すると帯電

が激しく、スペクトルが観測できない。帯電効果を除去するために環境変化補償の利用を考えた。試料表面からコーンまでの距離  $d$  を 1.8mm にし、2000Pa で窒素を導入することでチャージアップをなくした[8-10]。

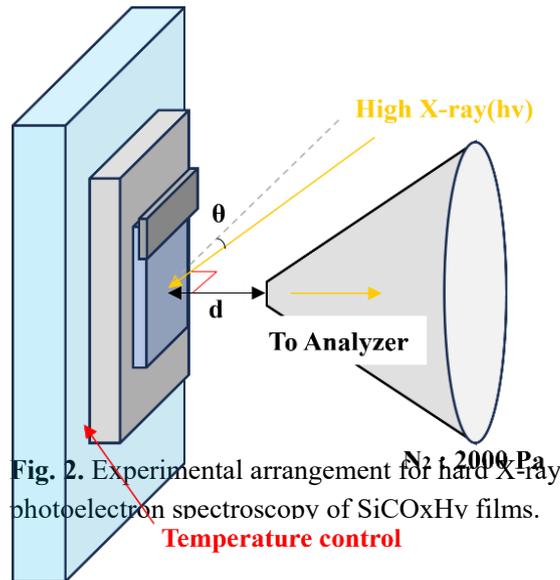


Fig. 2. Experimental arrangement for hard X-ray photoelectron spectroscopy of  $SiCO_xH_y$  films.

### 3. 結果と考察

図3は、 $SiCO_xH_y$  膜の形成における酸素流量変化を示している。Si 基板上に形成した  $SiCO_xH_y$  膜を硬 X 線光電子分光測定の結果を示す。各スペクトルに対して Voigt 関数を用いたカーブフィッティングを行った。C1s スペクトルのシグナル強度が弱いのは、電荷除去に用いる  $N_2$  ガスを導入したためであり、光電子強度は  $d$  とともに指数関数的に減少した[11]。

図より、 $SiCO_xH_y$  膜の HAXPES の測定スペクトルがわずかに高エネルギー側にシフトしている。

また図より、O1s ピークと Si2p ピークから、 $Si-O_2$ ,  $Si-O_3$ ,  $Si-O_4$ , という複数相が混在している可能性が考えられる[12-17]。つまり、TMS ガス（テトラメチルシラン）での水素含有炭酸化珪素膜生成において、メチル基がどんどん酸素原子に置換されてき、最終的には二酸化ケイ素成分が形成されているという結果がわかった。親水性表面となるメカニズムは、 $SiCO_xH_y$  膜の表面が特異的に OSiO 結合を有し、この官能基が親水性を示すと推測される。

つまり、 $Si-CH_3$  などの疎水性結合が O-Si-O 結合に変化する。表面において疎水基である  $Si-CH_3$  結合よりも親水基である O-Si-O 結合の影響が大きくなったことに起因すると考えられる。

このことは、PIG プラズマ CVD 法で薄膜を形成したため、成膜時に Si-H 結合が形成されない。または、成膜過程で酸素ガスと接触しているため、酸化し親水化したと考えられる。

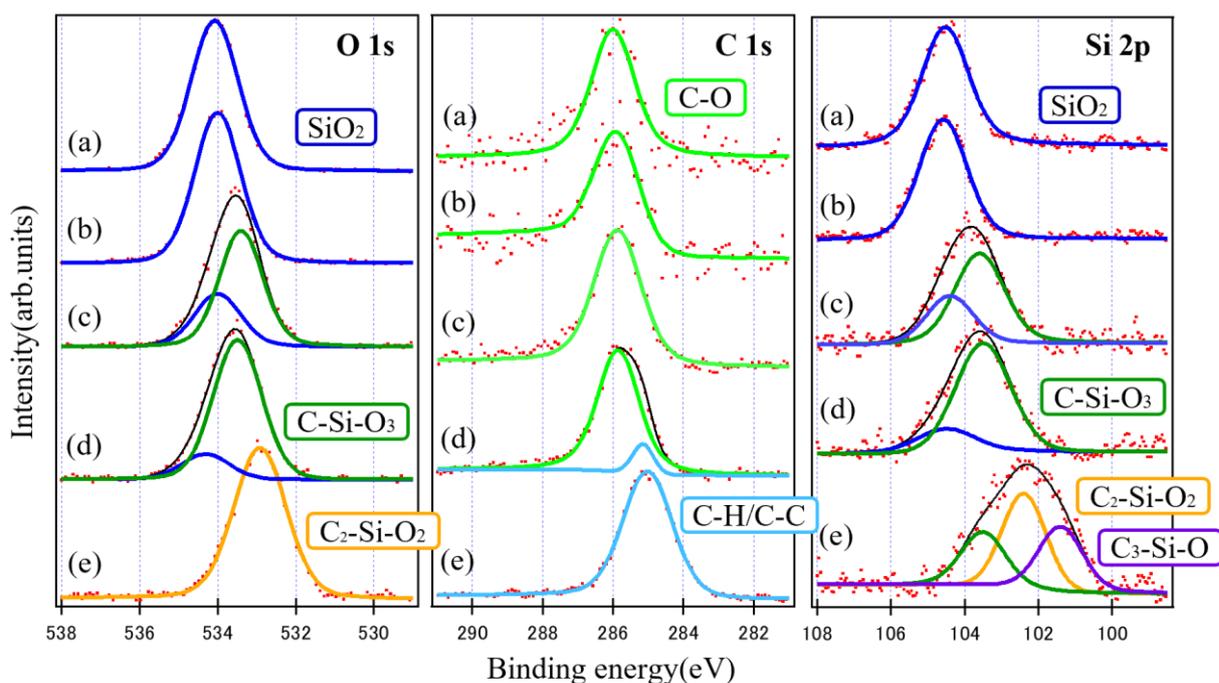


Fig. 3. HAXPES spectra of the O 1s, C 1s and Si 2p regions of the  $\text{SiCO}_x\text{H}_y$  films as deposited with oxygen gas (a) 200, (b)100, (c)50, (d)25 and (e)0 mL/min.

#### 4. 結論

本研究では、継続的かつ空間的に安定した接触角表面で流体制御を行うために、 $\text{SiCO}_x\text{H}_y$  膜（神港精機株式会社）を放射光利用光電子分光法による組成分析を行った。シリコン基板（0.5nm）上に PIG プラズマ CVD 法によって  $\text{SiCO}$  (H) 膜（100nm）を成長させ、5つの異なるサンプル構造を調べたところ、成膜における酸素流量増加に伴い、二酸化珪素成分が形成された。これにより、 $\text{SiCO}_x\text{H}_y$  膜の組成制御によって接触角制御が可能であると考えられる。今後は、マイクロ流体システムに  $\text{SiCO}_x\text{H}_y$  膜を使用することで、部分的な接触角を変化させ、高精度な流体制御を行うことができると考えられる。

#### 5. 謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会特別研究員（第 22J22928 号）の助成を受けた。HAXPES 測定はビームライン Spring-8 BL24XU で行われた。（Proposal Nos. 2022B3231 and 2023A3231）

1. J. Yoshida, S. Suga, A. Nagaki: *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **63**, 511 (2005).
2. G.M. Whitesides: *Nature*, **442**, 368 (2006).
3. N. Terayama: *J. Vac. Soc. Japan*, **60**, 459 (2017).
4. Shinko Seiki Co., Ltd., patent publication bulletin: JP 2017-101265.
5. S. Ogawa, B. Zhang, A. Yoshigoe and Y. Takakuwa, *Vacuum and Surface Science*, **64**, 218 (2021).
6. Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, E. Ikenaga, K. Horiba, S. Shin, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Nohira, T. Hattori, S. Södergren, B. Wannberg, K. Kobayashi: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **547**, 50 (2005).
7. L. Edwards, P. Mack, D.J. Morgan: *Anal Sci*, **51**, 925 (2019).
8. S. Suzuki, K. Takenaka, K. Takahara, H. Sumida: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **257**, 147192 (2022).
9. K. Takenaka, K. Takahara, T. Eguchi, H. Sumida, S. Suzuki: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **41**, 044204 (2023).
10. S. Suzuki: *Vac. Surf. Sci.* **67**, 106 (2024).
11. S. Toyoda, T. Yamamoto, M. Yoshimura, H. Sumida, S. Mineoi, M. Machida, A. Yoshigoe, S. Suzuki, K. Yokoyama, Y. Ohashi, S. Kurosawa, K. Kamada, H. Sato, A. Yamaji, M. Yoshino, T. Hanada, Y.

- Yokota, A. Yoshikawa: *Vac. Surf. Sci.* **64**, 86 (2021).
12. A. Grill and Deborah A. Neumayer: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **94**, 6697 (2003).
  13. N. Cui, C. Liu, W. Yang: *Anal Sci.*, **43**, 1082 (2011).
  14. S. Armyanov, N.E. Stankova, P.A. Atanasov, E. Valova, K. Kolev, J. Georgieva, O. Steenhaut, K. Baert, A. Hubin: *NIM-B*, **360**, 30 (2015).
  15. G. Zheng, Y. Xiang, L. Xu, H. Luo, B. Wang, Y. Liu, X. Han, W. Zhao, S. Chen, H. Chen, Q. Zhang, T. Zhu, Y. Yang: *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1801718 (2018).
  16. M. Czernohorsky, K. Seidel, K. Kühnel, J. Niess, N. Sacher, W. Kegel, W. Lerch: *Microelectron Eng.*, **178**, 262 (2017).
  17. Benjamin T. Young, David R. Heskett, Cao Cuong Nguyen, Mengyun Nie, Joseph C. Woicik, Brett L. Lucht: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **36**, 20004 (2015).

# Development of a microwave applicator embedded in a post-wall waveguide for in-situ soft X-ray absorbance spectroscopy

Kaito Fujitani<sup>1\*</sup>, Satoru Suzuki<sup>1</sup>, Mitsuyoshi Kishihara<sup>2</sup>, and Yuichi Utsumi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry (LASTI), University of Hyogo

<sup>2</sup>Okayama Prefectural University

## Abstract

\*This article has been originally published in *Journal of Applied Physics* **135**, 034901 (2024) (<https://doi.org/10.1063/5.0177212>).

We developed a microwave applicator for total-electron-yield soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) using synchrotron radiation during microwave irradiation. In addition, in situ XAS measurements of ammonia borane during microwave heating were demonstrated using the developed device. This device consists of a post-wall waveguide and a sample holder formed in the waveguide. The electrons emitted from the sample by soft X-ray irradiation passed through the metal plates of the waveguide and were measured using a picoammeter. Temperature distribution simulation and temperature measurement of water were used to evaluate the device. The sample holder was filled with water and irradiated with 3 W microwaves, resulting in a temperature rise to 97 °C, close to the boiling point. Using this device, in-situ XAS measurements of ammonia borane/graphite (2:1) powder at the B-K edge during microwave irradiation showed that the peaks originating from the desorption of hydrogen became more pronounced with increasing microwave heating time. This result indicates that microwave heating in a vacuum and soft X-ray analysis during microwave heating were achieved.

## 1. Introduction

Microwave chemistry, in which chemical reactions are activated by microwave irradiation, has been studied and applied in various fields such as drug discovery, chemical analysis, and medicine. In particular, chemical synthesis using microwaves as a heat source has been reported to achieve much faster and more efficient reactions and selective synthesis than chemical synthesis using conventional heating; it is widely applied to organic/inorganic, polymer, and material synthesis and is recognized as an innovative clean technology [1-3]. However, the difficulty of in situ observation of the underlying reaction processes prevents a better understanding of the reaction dynamics and limits their widespread application. To elucidate these mechanisms and understand how microwaves affect the reaction process, it is necessary to introduce new advanced analytical techniques to track the changes in the electronic state and chemical composition in situ.

Synchrotron radiation is a powerful tool for such analysis. This analytical method is based on high-energy X-rays and sophisticated high-speed data acquisition techniques. In particular, since the absorption edges of light elements, including C, are in the soft X-ray region, synchrotron radiation analysis using soft X-rays as a light source is essential for in situ analysis of reaction processes in organic and polymer synthesis, where many acceleration effects of microwave have been reported. In addition, by combining these analyses with tender and hard X-ray analyses, it will be possible to trace reactions from both perspectives of chemical bonding between heavy and light elements. In other words, it is expected to lead to a better understanding of microwave chemical synthesis not only in the field of organic and polymer synthesis but also in a wide range of other fields. Several studies have been reported that integrated these techniques with microwave reactors to establish new characterization methods for microwave synthesis methods [4]. However, all these reports used high-energy hard X-rays and tender X-rays as the light source, and no studies have integrated a microwave reactor with a beamline

using soft X-rays as the light source. Two possible reasons exist for the lack of integration between microwave reactors and soft X-ray beamlines.

(1) The measurement atmosphere must be maintained at a high vacuum for soft X-ray analysis because soft X-rays are easily attenuated in air, and existing microwave reactors are difficult to vacuum seal, making integration with the beamline difficult.

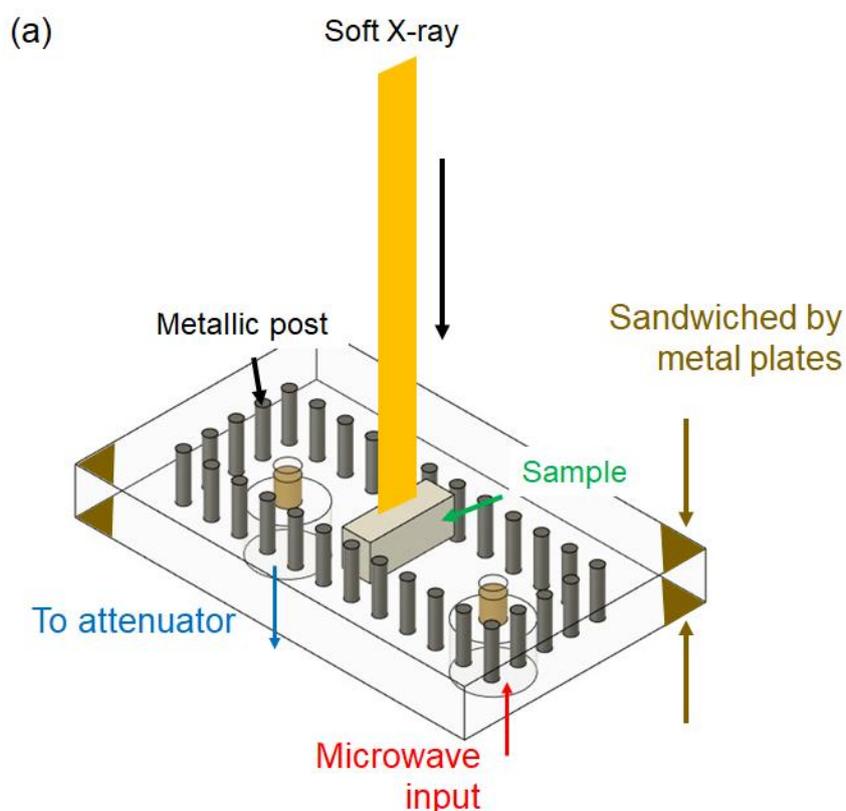
(2) Integration with a relatively large 2.45 GHz microwave waveguide in a limited beam time requires time and effort, including vacuuming and encapsulation.

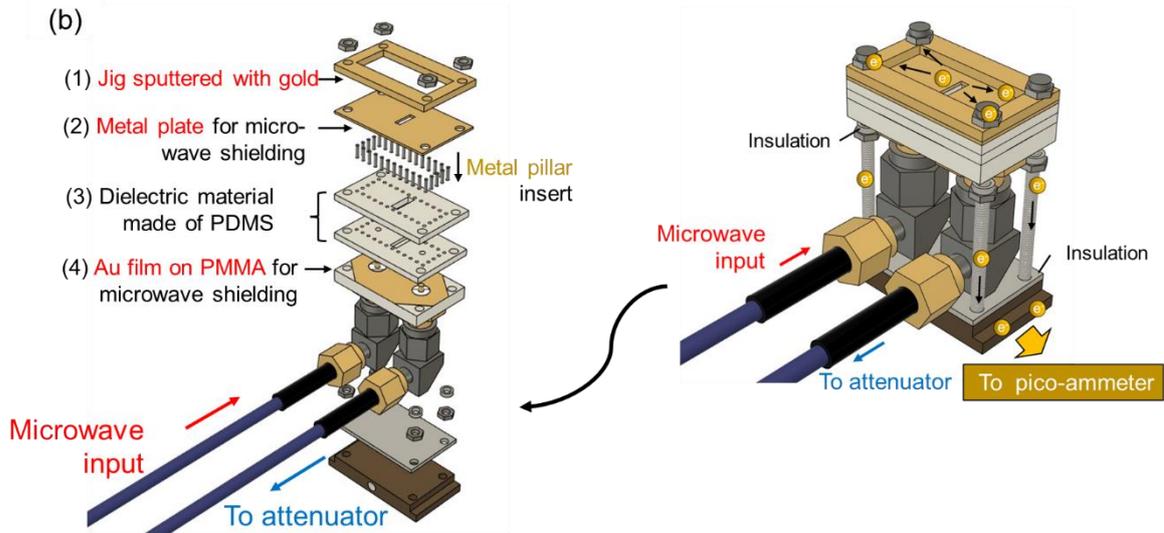
Here, we report the integration of a microwave reactor with soft X-ray synchrotron radiation beamlines, which solves the abovementioned problems and enables in-situ soft X-ray total electron yield absorption spectroscopy (TEY-XAS) measurements of solid samples for the first time. For soft X-ray analysis, which requires measurements in a high-vacuum atmosphere, we developed a microwave applicator, a miniaturized microwave reactor using microfluidic device technology that maintains airtightness in the measurement chamber. By combining this device with a hermetic SMA connector that enables microwave transmission while maintaining airtightness in the measurement chamber, in-situ measurements can be easily realized. The structure of the proposed device uses a post-wall waveguide composed of metal pillars for easy insulation and structural integration. In addition, to miniaturize the device, 24.125 GHz ISM band microwaves are used instead of the common 2.45 GHz ISM band microwaves.

The performance of the prototype device was evaluated using temperature distribution simulation and temperature measurement. Finally, we report the results of the in-situ TEY-XAS measurement of the B-K edge of ammonia borane, which became possible for the first time using the developed microwave applicator.

## 2. Experimental methods

### 2.1 Design and prototype of a microwave applicator embedded in the post-wall waveguide



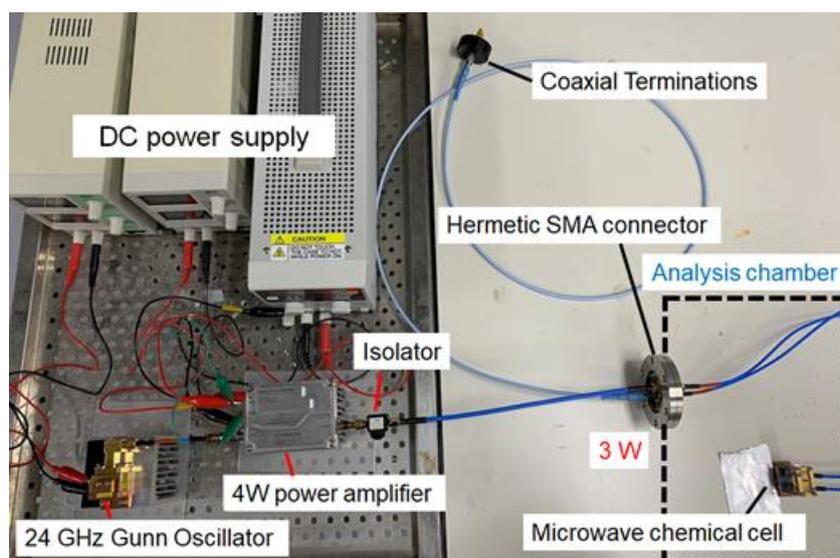


**Figure 1.** (a) Perspective diagram of the microwave heating device for in situ soft X-ray analysis during microwave heating. (b) Layered and schematic diagram of a prototype device for measuring electrons emitted from the sample by soft X-ray irradiation.

The developed device comprises a post-wall waveguide [5,6] and a sample folder formed in the waveguide. Fig 1(a) shows the perspective diagram of the developed microwave applicator. The post-wall waveguide comprises metal columns arranged at arbitrary intervals in a dielectric material as the sidewalls, and parallel plates with conductive Au films are formed on the upper and lower sides (Fig 1(a)). This enables microwave shielding within the waveguide, with a performance equivalent to that of a typical metal waveguide. Another advantage of this structure is that it can be easily integrated with the input/output cables, jigs, and other device components. Furthermore, the structure can be insulated. In addition, a window on the metal plate, designed considering microwave leakage, is provided to enable the direct irradiation of soft X-rays onto the sample in the sample holder formed in the post-wall waveguide. A  $50\ \Omega$  coaxial connector is connected to the post-wall waveguide to input 24.125 GHz microwaves and terminate microwaves not absorbed by the sample (Fig 1(a)).

Fig 1(b) shows layered and schematic diagram of a prototype device. Please refer to the reference [7] for detailed design and fabricated methods. The sidewalls of the post-wall and sample holder were formed using PDMS, the dielectric material (Fig 1(b)-(3)). The PDMS layers were fabricated by molding using resin molds (standard photopolymer resin, Elegoo, China) using a 3D printer (ELEGOO MARS PRO, Elegoo, China) [8]. Two fabricated PDMS layers were laminated, and metal pins (Ni-coated Fe) were inserted. Furthermore, the fabricated PDMS layer was sandwiched between a PMMA substrate sputtered with an Au film (Fig 1(b)-(4)) and a Cu plate sputtered with an Au film from above and below (Fig 1(b)-(2)). As shown in Fig 1(a)-(2), a window was provided in this metal plate to irradiate the sample with soft X-rays. In addition, by fixing the waveguide using a conductive jig with an Au film (Fig 1(b)-(1)) and insulating jigs fabricated by a 3D printer, the gap between the layers can be lost, and microwave leakage can be prevented. Furthermore, each fabricated layer (Fig 1(b)) is fixed using screws. Electrons emitted from the sample by soft X-ray irradiation are transferred to the conductive layer (Fig 1(b)-(1) and (2)) by the adhesion of the sample and the metal plate of Fig 1(b)-(2). The electrons are then measured using a picoammeter via screws that fix these layers (Fig 1(b)).

## 2.2 Evaluation methods of the developed microwave chemical cell



**Figure 2.** Photograph of the experimental setup for microwave irradiation and measurement of TEY XAS.

Evaluation of the microwave chemical cell performed by temperature distribution simulation using COMSOL Multiphysics v6.1, measurement of the water temperature. Water temperature during microwave irradiation was measured using an optical fiber cable (FS100-2M Anritsu-Meter Co., Ltd.).

Fig 2 shows the experimental setup for the microwave irradiation of the microwave applicator. The microwaves emitted by the Gunn oscillator at 24.125 GHz were amplified using a power amplifier to 4 W. However, the input power was 3 W owing to microwave attenuation caused by connecting the isolator and the SMA cable. In addition, the isolator can prevent microwave reflection to the amplifier when connected between the amplifier and the microwave applicator. Furthermore, to transmit microwaves into the analysis chamber, which was maintained in high vacuum, a hermetic SMA connector was attached to the chamber, and microwaves were transmitted to the microwave chemical cell. Here, it should be noted that the microwave irradiated to the microwave chemistry cell is attenuated to less than 3 W by connecting the hermetic SMA connector and the SMA cable inside the chamber.

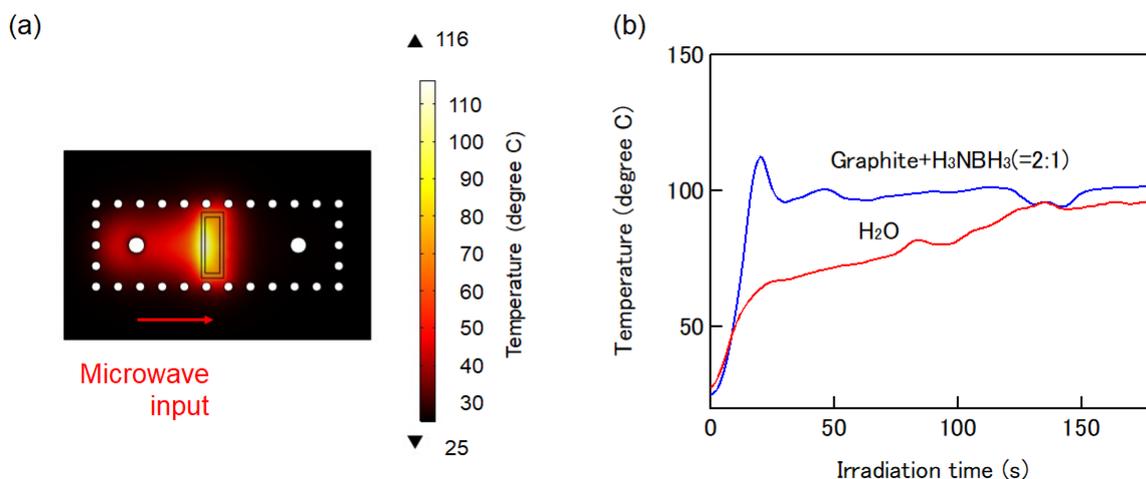
### 2.3 Experimental method of TEY-XAS

The XAS measurements at the B-K edge were performed at the end station of the long undulator beamline BL9A at the NewSUBARU synchrotron radiation facility, [9] equipped with a constant deviation angle varied-line-spacing plane grating monochromator. The electron energy in the storage ring is 1.22 GeV. XAS measurements were performed using the total electron yield (TEY) method. The sample in the microwave chemical cell was irradiated vertically with soft X-rays (Fig 1(a)).

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Evaluation of prototype device by simulation and temperature measurement

Fig 3(a) shows the temperature distribution simulation of the designed device during 3 W microwave irradiation when the sample holder was filled with water. The water parameters used in this simulation were as follows: A thermal conductivity of 0.615 W/ mK, a complex permittivity of  $32.5 - i*34.98$ , and a heat capacity of 4.2 kJ/ kg. In addition, the room temperature was 25 °C. As shown in the simulation results of



**Figure 3.** (a) Water temperature simulation in sample cell during microwave irradiation at 3 W input power. (b) Irradiation time dependence on water and graphite/ammonia borane in sample cell during microwave irradiation when a hermetic SMA connector is connected to a 3 W microwave irradiation system.

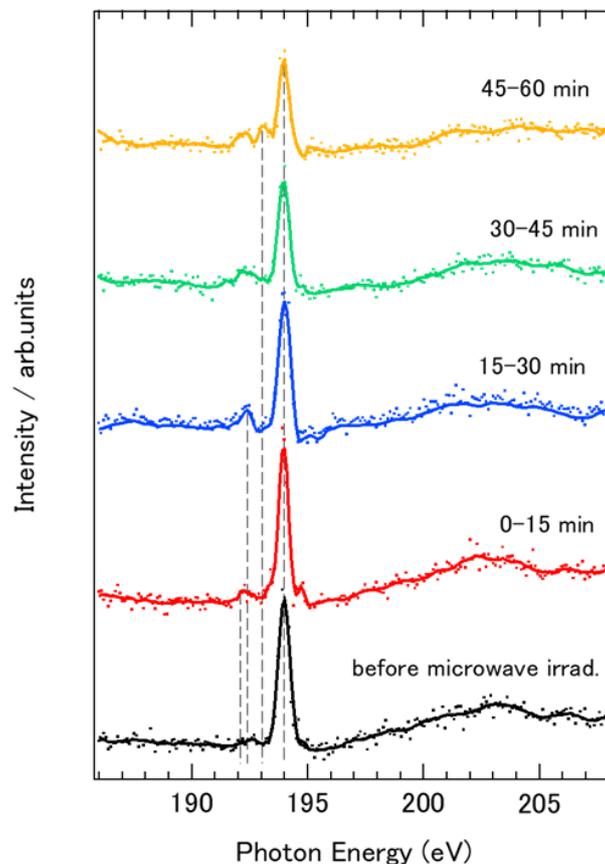
Fig 3(a), it can be seen that the water in the sample holder is locally heated and at a higher temperature than the PDMS, which is a dielectric material. The water temperature is the highest near the center of the solvent in the sample holder and rises to a maximum of 116 °C. As will be discussed later, the target heating temperature with this device is intended to be above 90 °C, where the ammonia borane to be measured undergoes significant hydrogen desorption, and the simulated value is well achieved [10].

Fig 3(b) shows the temperature measurement results obtained when the sample holder in the microwave chemical cell was filled with pure water and graphite/ammonia borane and continuously irradiated with microwaves of 3 W input power. An optical fiber cable was directly inserted into the sample holder and measured. As shown in Fig 3(b), when irradiated with microwaves at an input power of 3 W used in this measurement, the water temperature rises to a maximum of 97.8 °C, close to the boiling point. This result is lower than the simulated value in Fig 3(b) because the simulation cannot account for the phase transitions. However, the actual value of water at an input power of 3 W was above 90°C, where the ammonia borane to be measured undergoes significant hydrogen desorption. In addition, as shown in Fig 3(b), the temperature of the mixed powder of graphite and ammonia boron, measured in this experiment, reached a maximum of 112 °C and a steady state at approximately 101 °C. When heated at this temperature, ammonia borane dehydrogenates [10]. Here, graphite is added to increase the maximum temperature of ammonia borane.

### 3.2 In situ TEY-XAS measurement of ammonia borane during microwave irradiation using the microwave chemical cell

TEY-XAS measurements of ammonia borane (H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub>) during microwave heating were performed using the developed microwave applicator. This material has a significantly high hydrogen storage capacity of 19.6 wt%. Furthermore, it is characterized by its nonflammability and nonexplosive properties, making it a promising hydrogen storage material for the realization of the recent hydrogen society [10,11]. In addition, it has been reported that hydrogen is desorbed by heating; therefore, it is possible to observe the structural changes associated with heating and the changes in vacuum in the chamber associated with the desorption of hydrogen.

Fig 4 shows the XAS spectra of a mixture of carbon and ammonia borane powders at the B-K edge under microwave irradiation. The obtained spectra were fitted by smoothing with the Savitzky-Golay method (solid



**Figure 4.** XAS spectra of B K- absorption edges of fine powder of ammonia borane/graphite (2:1).

lines). A sharp single peak was observed at 194 eV. This peak corresponds to the  $\pi^*$  peak found in boron oxides, which is probably formed by surface oxidation of the ammonia borane sample [12,13]. In addition, broad peaks were observed at 197–206 eV, which were attributed to the overlap of the oxide and ammonia borane peaks [12,13]. On the other hand, prominent peaks at 192 eV and 192.5 eV were observed after microwave heating. From previous studies, the peak at 192 eV was the  $\pi^*$  peak of hexagonal boron nitride [12,13]. The 192.5 eV peak is considered to be the peak of a chemical species in which one of the N atoms around the B atom of boron nitride at 192 eV is replaced with an O atom because of the direction and amount of chemical shift of the O-replaced species. In addition, As previously mentioned, this emerging peak is thought to have appeared because of hydrogen desorption [14]. Furthermore, as the microwave heating time increased (>30 min), the peak at 194 eV, or borane oxide, decreased with microwave irradiation time. Here, the area of each B-K edge absorption spectrum did not change with the microwave heating time. This indicates that microwave heating using this device did not cause desorption of B atoms. Therefore, the decrease in the borane oxide peak was most likely because of the desorption of the O atoms of borane oxide by microwave heating. In addition, peaks appeared near 193 eV with an increase in the microwave heating time. Based on previous studies, this peak is considered the peak of a chemical species in which some of the three N atoms around the B atom of boron nitride at 192 eV are replaced by O atoms. Furthermore, two or more of the three N atoms around the B atom of boron nitride were considered to have been replaced with O atoms because of the direction and amount of the chemical shift of the O-replaced species [12].

These results suggest that ammonia borane, from which hydrogen is desorbed, combines with the O atoms desorbed from borane oxide and appears as a peak. In other words, these results indicate that microwave heating in a vacuum in a soft X-ray analysis chamber and soft X-ray analysis during microwave heating were

achieved. Therefore, since the developed microwave applicator enables tracing reactions of light elements under microwave irradiation, it is expected to lead to the elucidation of reaction processes in organic and polymer synthesis during microwave chemical reactions. We are convinced that the combination of these experiments with the developed device will provide a powerful analytical tool for investigating and elucidating microwave-specific effects.

#### 4. Conclusion

A microwave applicator for TEY-XAS measurement using soft X-rays was developed, and we demonstrated the in situ XAS measurement of ammonia borane under microwave irradiation. The device consists of a post-wall waveguide and a sample holder fabricated in the waveguide. In addition, the characteristics of the device were determined by temperature distribution simulations and water temperature measurements. This device was irradiated with 3 W microwaves, resulting in a maximum water temperature increase to 97.8 °C.

Using this device, soft X-ray analysis of a mixed powder of ammonia borane and graphite under microwave irradiation revealed a significant peak corresponding to hydrogen desorption. These results demonstrate that the developed device is capable of microwave heating under vacuum and in-situ soft X-ray absorption spectroscopy during microwave heating. In summary, this device is expected to be a powerful tool for elucidating elementary chemical processes and microwave-specific effects such as local heating during microwave heating when integrated with soft X-ray analysis. In addition, integrating microfluidic device technology with this device is expected to enable synchrotron radiation analysis with precise control of chemical reaction time.

#### Acknowledgment

This study was partially supported by the JSPS Research Fellowship grant (no. 22J22928).

#### Reference

- [ 1] A. Kumar, Y. Kuang, Z. Liang, X. Sun: *Mater. Today Nano*, **11**, 100076 (2020).
- [ 2] A. Lamaoui, J. M. Palacios-Santander, A. Amine, L. Cubillana-Aguilera: *Talanta* **232**, 122430 (2021).
- [ 3] H. J. Lee, J. H. Lee, H. S. Moon, I. S. Jang, J. S. Choi, J. G. Yook, H. Jung: *Sens. Actuators B Chem.* **169**, 26–31 (2012).
- [ 4] H. N. Nakamura, B. Reeja-Jayan: *J. Mater. Res.*, **34**, 1, 194-205 (2019).
- [ 5] J. Hirokawa, M. Ando: *IEEE Trans. Antennas Propag.*, **48**, 1742 (2000).
- [ 6] J. Hirokawa, M. Ando: *IEEE Trans. Antennas Propag.*, **46**, 625 (1998).
- [ 7] K. Fujitani, S. Suzuki: M. Kishihara, Y. Utsumi, *J. Appl. Phys.* **135**, 034901 (2024).
- [ 8] K. Fujitani, M. Kishihara, M. Sugiyama, Y. Utsumi: *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.*, accepted.
- [ 9] M. Niibe, T. Tokushima: *AIP Conference Proceedings*, **1741**, 030042 (2016).
- [10] O. V. Komova, O. V. Netskina, A. M. Ozerova, G. V. Odegova, S. S. Arzumanov, V. I. Simagina: *Inorganics* **7**, 8, 96 (2019).
- [11] C. Y. Alpaydin, S. K. Gülbay, C. O. Colpan: *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 5, 3414-3434 (2020).
- [12] M. Niibe, Y. Haruyama, A. Heya, S. Ito: *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, **20**, 4, 226-231 (2022).
- [13] Y. Muramatsu, H. Takenaka, T. Oyama, T. Hayashi, M. M. Grush, R. C. C. Perera: *X-Ray Spectrom.*, **28**, 503 (1999).
- [14] D. W. Himmelberger, C. W. Yoon, M. E. Bluhm, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 39, 14101–14110 (2009).

# PMMA 加工速度のニューズバル蓄積エネルギー依存性

渡部太希<sup>1</sup>、伊澤伸哉<sup>1</sup>、天野壮<sup>1</sup>、山口明啓<sup>1</sup>、内海裕一<sup>1</sup>

<sup>1</sup>兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

## Dependence of PMMA processing speed on NewSUBARU storage ring energies

Taki Watanabe<sup>1</sup>, Shinya Izawa<sup>1</sup>, Sho Amano<sup>1</sup>, Akinobu Yamaguchi<sup>1</sup>, and Yuichi Utsumi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

The processing speed of PMMA was investigated by X-ray lithography at each storage ring energy of NewSUBARU. As a result of studying the processing depth versus the number of irradiated photons at each stored energy, it was found that the processing speed of PMMA is determined by the number of irradiated photons. Although exposure takes longer at low energy operation, it is possible to control the processing depth with high precision. In contrast, in high-energy operation, high aspect ratio processing with a depth of 250  $\mu\text{m}$  or more can be performed in a short time. It is important to select the optimum storage energy according to the shape to be fabricated.

### 1. 序論

PMMA (Poly Methyl Methacrylate)は、X 線リソグラフィーにおいてポジ型レジストとして用いられている。PMMA への X 線の照射によってラジカルが形成され、現像液との反応が促進されるようになるが、照射する X 線のエネルギー、また照射量によって加工深さや反応速度が変化することが知られている。そのため、PMMA を材料として微細加工を行うには、作製目標とする加工形状のサイズオーダーに合わせた X 線エネルギーと露光量の選択が重要である。最近、NewSUBARU ではその蓄積エネルギーを 0.98 GeV から 0.95 GeV、1.48 GeV から 1.23 GeV に変更する運転がなされた。このため、本研究では、ニューズバルの各蓄積エネルギーにおける X 線リソグラフィーでの PMMA の加工速度を調べ、その影響について報告する。

### 2. 実験方法

NewSUBARU BL11 にて、0.95 GeV、0.98 GeV、1.23 GeV、1.48 GeV 運転時に X 線リソグラフィーを行った。<sup>1</sup>BL11 の露光チャンバー内に、Fig.1 に示す X 線マスクを使用した X 線リソグラフィーシステムを構築し、露光実験を行った。X 線リソグラフィーシステムの概要を Fig.2 に示す。<sup>2</sup>露光実験時には、Fig.2 に示すクロスローラーテーブルを Y 軸方向に一定速度でスキャンし、X 線露光量分布を均一化する。X 線マスクを透過する X 線は、Cr スパッタ膜、Au スパッタ膜、ポリイミドメンブレンに合計 30 %ほど吸収され PMMA 表面に照射される。この X 線強度の各蓄積エネルギーにおける光子エネルギー依存性を Fig.3 に示す。PMMA の加工速度を調べるため、BL11 における X 線露光量パラメータ(Dose)を設定し、各蓄積エネルギーにて Dose 値を変化させ露光を行った。また、各 Dose 値における照射光子数を Fig.3 より計算した。X 線露光後、Table 1 に示す現像液用い、24 時間現像した。現像液温度は 37.8°Cとした。現像した PMMA の加工深さは段差計を用いて測定した。

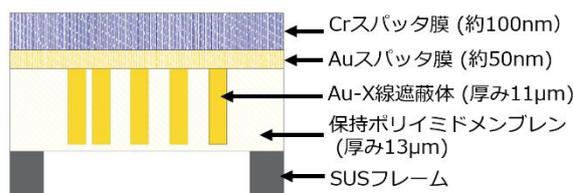


Figure 1 X-ray mask.

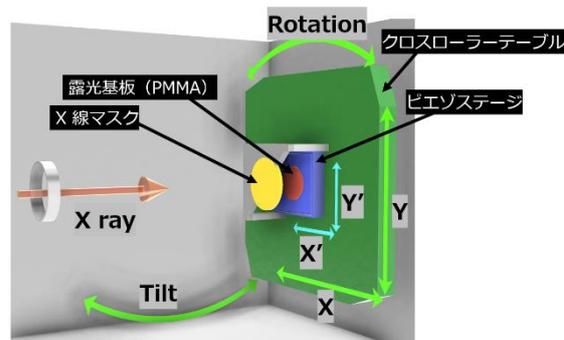


Figure 2 Exposure system on BL11.

## 2. 結果および考察

PMMA 現像後に加工深さを測定した。その結果を Fig.4 に示す。Fig.4 は、Dose 値に対する現像後の加工深さを示しており、Dose 値は、蓄積電流値  $I$  [mA]、ステージスキャン回数  $n$ 、ステージスキャンスピード  $v$  [mm/s]を用いて下の式で表す。

$$Dose = I \times n / v$$

同じ Dose 値でも、蓄積エネルギーによって PMMA へ照射する光子数は大きく異なる。1.48 GeV や 1.23 GeV の高エネルギー運転時には、少ない Dose 値で多くの光子を照射することができる。反対に 0.98 GeV, 0.95 GeV 運転時には、光子を多く照射するのに多大な時間を要する。次に、各蓄積エネルギーにおける、照射光子数に対する PMMA 加工速度を Fig.5 に示す。Fig.5 より、BL11 における PMMA の加工速度は照射光子数と比例関係にあることがわかる。同じ照射光子数において、各蓄積エネルギーでの加工深さを比べると、高エネルギーなほどやや浅く、低エネルギーであるとやや深くなっている。これは、PMMA の深さ方向に対する吸収光子数分布の差に起因すると考えられる。これを確かめるため、0.95 GeV および 1.48 GeV 運転時での照射したすべての光子数に対する、深さ 10  $\mu\text{m}$  ずつの吸収光子数割合を計算した。この結果を Fig.6 に示す。Fig.6 より、深さ 250  $\mu\text{m}$  付近までは、0.95 GeV 運転時の方がより多くの光子を吸収すると分かる。このことから、照射する光子数をそろえた場合、深さ 250  $\mu\text{m}$  より浅い範囲において、低エネルギー運転時ではより深い加工が可能となる。以上より、PMMA の加工速度は PMMA へ吸収された光子数によって決まると言える。低エネルギー運転時の X 線露光では照射光子数を稼ぐのに長く時間がかかるが、正確に加工深さを制御することができる。これに対し高エネルギー運転時には、短時間で照射光子数を稼ぐことができ、加えて深さ 250  $\mu\text{m}$  以上の高アスペクト比形状の加工を短時間で可能にする。加工形状の高さ、要求精度から適切な蓄積エネルギーを選択することで、所望の3次元微細構造体の作製を実現できる。今後、この結果を活用し、高精度デバイス製作

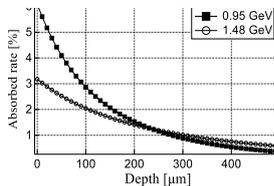


Figure 6 Photon absorption rate for each 10  $\mu\text{m}$  depth of PMMA relative to the total number of exposed photons

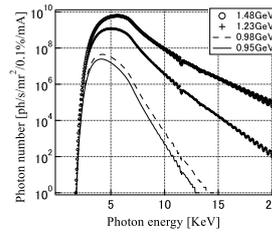


Figure 3 X-ray energy spectrum on sample surface.

Table 1 Developer.

Component	Vol%
2-(2-n-butoxy)ethanol	60
Tetrahydro-1, 4-oxazine	20
2-amino-ethanol	5
D.I.water	15

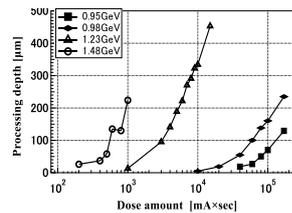


Figure 4 PMMA processing depth relative to x-ray exposure dose.

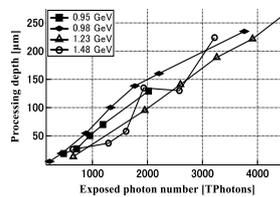


Figure 5 PMMA processing depth relative to exposed photon number

を目指す。

## 文 献

- [ 1 ] M. Takeuchi, A. Yamaguchi, and Y. Utsumi: *Journal of synchrotron radiation*. **26**, 528 (2019).
- [ 2 ] T. Watanabe, S. Amano, K. Fujitani, A. Yamaguchi, and Y. Utsumi: *Journal of Photopolymer Science and Technology*. **36**, 91-96 (2023).

# MEMS デバイスを用いたオペランド計測系

山口 明啓<sup>1,3\*</sup>、大河内 拓雄<sup>2,3</sup>、大浦 正樹<sup>3</sup>、横松 得滋<sup>4</sup>、神田 健介<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 東洋大学 理工学部 電気電子情報工学科

<sup>2</sup> 兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

<sup>3</sup> 理化学研究所 放射光科学研究センター

<sup>4</sup> 兵庫県立大学 大学院 工学研究科

## Operando measurement system using MEMS devices

A. Yamaguchi,<sup>1,3\*</sup> T. Ohkochi,<sup>2,3</sup> M. Oura,<sup>3</sup> T. Yokomatsu,<sup>4</sup> and K. Kanda<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical, Electronic and Communications Engineering, Faculty of Science and Engineering, Toyo University

<sup>2</sup> Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

<sup>3</sup> RIKEN SPring-8 Center

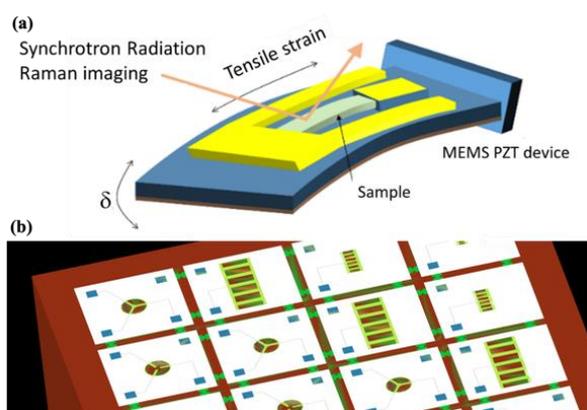
<sup>4</sup> Graduate School of Engineering, University of Hyogo

\*Here, we report a summary of the published paper: Sensors and Materials Vol. 36, No. 8 (2024) 3465 – 3477 (<https://doi.org/10.18494/SAM5169>).[1]

Chemical states and electric densities can be modulated by mechanical stress. For example, X-ray diffraction experiments are often performed simultaneously with tensile tests. Plastic deformation due to stress can be analyzed at the lattice level during the application of mechanical stress. Here, we developed an operando measurement system for Raman spectroscopy and photoelectron spectroscopy microscopy (PEEM) combined with a Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) device.

### 1. はじめに

近年、グラフェン[2]やトポロジカル絶縁体[3]など、非常に興味深く、低次元での応用が期待される新規材料の創製に関する報告が数多くなされている。特にグラフェンは、Beyond-CMOS 材料として期待されている材料であり、グラフェンから作製された電界効果トランジスタの報告もある[4–6]。しかし、半導体デバイスのようにキャリアドーピングによって自由に電子構造を変調し、機能を発現させることは難しい。特にシリコン系半導体では、純度が 11N まで保証されているため、キャリア濃度制御とバンド構造制御が非常に効果的に機能する。化合物半導体では、人工格子を用いた結晶成長や薄膜成長によってバンド構造を制御することが可能であり、高電子移動度トランジ



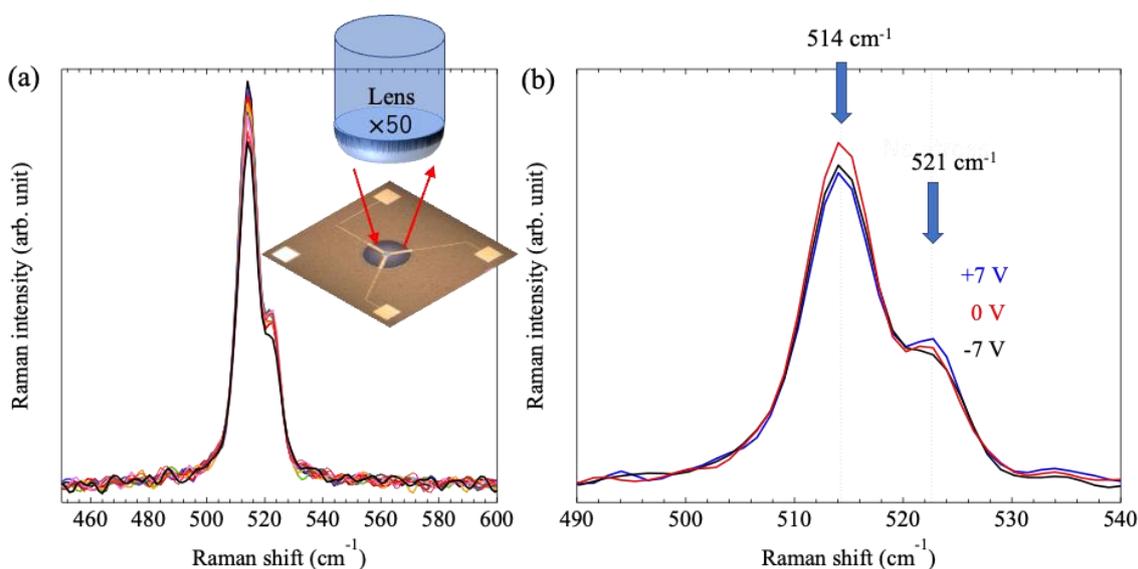
**Figure 1.** (a) Schematic of synchrotron radiation analysis and Raman spectroscopy for a sample strained by using MEMS device. (b) Layout of MEMS devices on silicon wafer generated from CAD data. Reproduced with permission from ref. 1. Copyright 2024 Sensors and Materials.

スタなどの高周波デバイスの開発が可能となった。一方、シリコン系半導体は、コスト・プロセスの両面で非常に重要なデバイスであるが、微細加工やバンド構造自体の進歩によるデバイス性能の限界が明らかになりつつある。そこで SiGe 系半導体デバイスでは、高いキャリア移動度を実現するために、格子歪みに基づくバンド変調メカニズムが導入されている。この格子歪みの積極的な利用は、既知の材料系のバンド構造を変調させるだけでなく、新たな機能性を発現させる可能性を秘めている。また、接着や摩擦などの界面での化学状態や電子状態、さらにその接着面を破断するときの電子状態や化学結合状態の変異メカニズムはよく理解されているとは言えない。

著者らは、基本的な物理的・化学的メカニズムを理解するためにナノスケールやマイクロスケールの力学特性の支配因子や作用メカニズムを精密かつ定量的に制御し、分光法と組み合わせることで解明することができるのではないかと考えた。そこで、本研究では、電氣的刺激によって機械的挙動を制御でき、またその逆も可能な MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) デバイスに着目した[7 – 11]。放射光分析は非常に強力な分析ツールであるが、特に軟 X 線分析ではデバイスを真空中で操作する必要があり、通常の機械的引張試験機やアクチュエーターを真空チャンバー内に導入することは困難である。そこで、図 1(a)に模式的に示すように、MEMS デバイスを用いて放射光解析とマイクロラマン分光測定を行う実験システムを構築することとした。

## 2. 実験方法について

面内 3 点引張試験用 MEMS デバイスと面外曲げ変形用 MEMS デバイスを実現するために MEMS 設計を行った。本来は静電アクチュエータ構造が多用されるが、今回は、チタン酸ジルコン酸鉛  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) を用いた面外曲げ変形素子構造による面内 3 点引張試験構造が可能かどうかを試作した。理由は 2 つある：ひとつは、面内 3 点引張によってグラフェンの電子状態が大きく変調されるという実験報告があったため、面内 3 点引張試験を MEMS 構造で行える素子構造を考えていたこと。もう 1 つは、駆動源として実績のある PZT



**Figure 2.** Raman spectra at the central Si island of a three-point tensile test type MEMS device. (a) Raman spectra measurement results over a wide range when the electric voltages of +7, 0, and -7V were applied. (b) Raman spectra with extended Raman spectra shown in (a). The device arrangement and Raman spectroscopy arrangement are schematically shown in the inset. Reproduced with permission from ref. 1. Copyright 2024 Sensors and Materials.

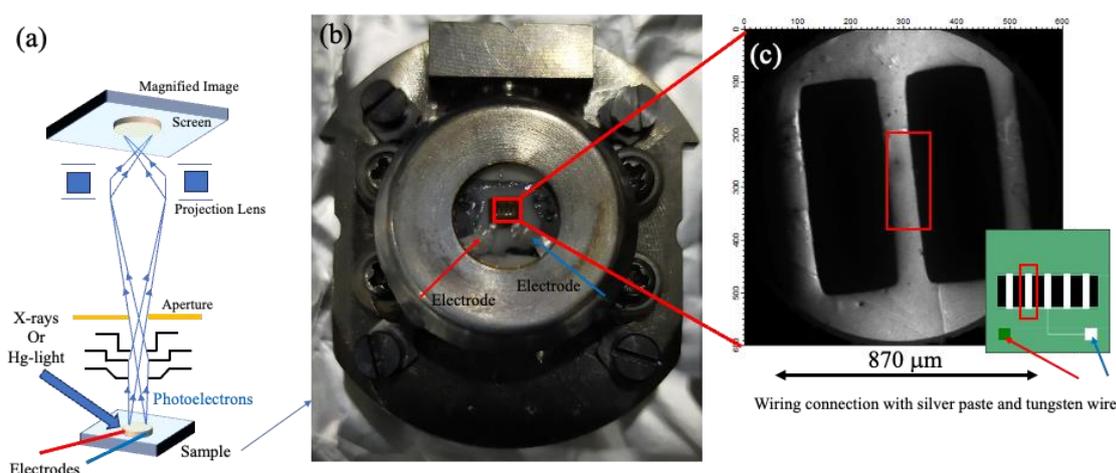
を用いて、両持ち梁構造の MEMS と同時に面内 3 点引張試験デバイスを作製し、プロセスやデバイス作製の効率化を図ることであった。詳細は、論文に記載したとおりである。結果として、PZT を用いた面外曲げ変形機構を用いて、面内 3 点引張り試験と両持ち梁による面外曲げ変形試験を行う素子を同時に同じプロセスで作製することに成功した。

シリコン基板上に 3 点引張試験機構と両面对称折り返し梁構造を実現する MEMS デバイスを作製した。図 1(b)に実 CAD データから作成した MEMS デバイスの構造概念図を示す。作製する MEMS 素子は  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  角の大きさで、ウェハ上に複数の半導体プロセスを同時に用いて作製した。面内 3 点引張り試験素子では、厚さ  $5\text{ }\mu\text{m}$  の梁構造を  $120^\circ$  に構成し、その上にスパッタリング装置を用いて、下部電極 (Ti/Pt) /PZT 薄膜/上部電極 (Ti/Pt) /ポリイミド保護層という構成で薄膜作製を行った。同様に、同じプロセスでパターンを変更することにより、両面对称の折り返し梁構造を持つ MEMS デバイスを作製した。上部電極と下部電極に電気的圧力を加えることで、PZT が圧電効果を発現し、梁構造体が屈曲しながら上下する。

本研究の目的は、MEMS デバイスを放射光分析システムや顕微ラマン分光システムに組み込むかどうかを確認することである。顕微ラマン分光では、3 点引張型の MEMS デバイスをレンズの下に動かないように固定した。図 2(a)の挿入図に模式的に示すように、デバイスをセットし、梁構造が接続されている中心領域でラマンスペクトルを測定した。また、SPRING-8 の BL17SU の放射光分析装置を用いた X 線磁気円二色性(XMCD)光電子顕微鏡(PEEM)に本素子を組み込み、歪みを加えながら、電子状態や元素の化学状態をイメージングしたいので、PEEM 装置の超高真空 (UHV) 装置内で動作させる実験を実施した。BL17SU-PEEM では、これまで RF 印加実験や加熱実験を行ってきたシステムに MEMS デバイスを導入することで、動作可能かどうかを確認する[12–14]。

### 3. 実験結果と議論について

まず、顕微ラマン分光と MEMS 素子駆動の組み合わせシステムでの実験を行なった。面内 3 点引張り試験用阻止における観察領域でのシリコン梁の歪みに起因するラマンシフトが観測できるか否かを確認した。3 点引張試験用デバイスの中心位置に顕微ラマン分光装置の対物



**Figure 3.** (a) Schematic of device arrangement and PEEM observation setup. (b) Optical image of a double-sided beam structure type MEMS device after it is mounted in a PEEM holder at the BL17SU in SPRING-8. (c) PEEM observation image of a double-sided beam. Reproduced with permission from ref. 1. Copyright 2024 Sensors and Materials.

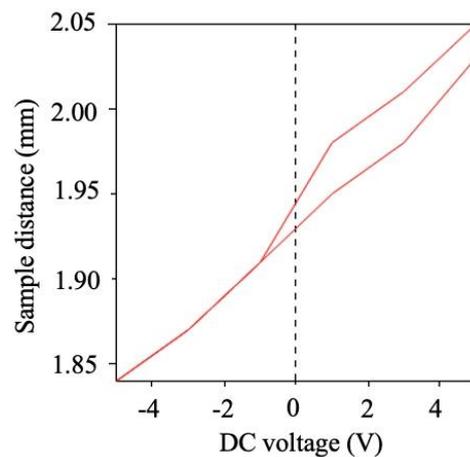
レンズ (50 倍) を集光し、ラマンスペクトルを測定した。測定結果を図 2 に示す。結晶にひずみがない状態では、Si の光学モード (F2g モード) はラマン活性を持つ三重縮退モードであり、 $520\text{ cm}^{-1}$  に 1 つのラマンバンドのみが観測される [15 – 18]。一軸または二軸応力を加えると、三重縮退モードは縮退し、一重項モードと二重項モードに分裂する。後方散乱配置では、原子が  $\langle 001 \rangle$  方向に変異する LO モードのみが観測される。つまり、 $514\text{ cm}^{-1}$  で観測されるモードに対応する一重項モードのみが観測される。ひずみ  $\varepsilon$  を加えると、各ラマンモードの波数シフト  $\Delta\omega$  はひずみに比例することが知られている [15 – 18]。

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = b\varepsilon$$

ここで、 $\omega$  と  $\omega_0$  はそれぞれ、歪みを加えたときに得られるラマン波数と、歪みがないときに得られる元のラマン波数である。LO モードの比例係数  $b$  は  $b \sim 723 \pm 15\text{ cm}^{-1}$  と報告されている。 $1 \times 10^{-4}$  の歪みを与えると、約  $0.7\text{ cm}^{-1}$  の波数変化が得られるはずである。本研究で用いた素子設計では、 $1 \times 10^{-4}$  のひずみを与えることが可能であるが、ラマン分光器の波数分解能が数  $\text{cm}^{-1}$  であるため、この波数変化を検出することは困難である。しかし、MEMS デバイスの駆動に応じてスペクトル測定が行われ、波形が変化していることから、このラマンシフトは歪みが付加されたことによるものであると推測できる。もともと、デバイスを作製する際に歪みを付加しているため、歪みのない  $521\text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドと LO モードに対応する  $514\text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドが検出できる。そこで、素子を駆動させたときに、両者の強度比がどの程度変化するかを見ることで、この装置と研究開発の方向性が目的に合っていることを確認する。

詳細は、省略するが、MEMS 素子を動作させて、歪みを印加した状態での顕微ラマンスペクトルの検出ができることを確認した。また、ラマンマッピングの計測にも成功し、ラマン強度の空間分布が存在していることが分かった。MEMS に印加する電圧を変化させると、ラマン強度の空間分布も変化することが分かった。よって、MEMS 素子による歪み印加を制御しつつ、顕微ラマン分光計測が可能であるシステムを構築できた。

次に、同様に軟 X 線 PEEM 装置に MEMS デバイスを導入する実験を行った。実験は SPring-8 の BL17SU に設置された PEEM 装置で行った。我々の先行研究 [12 – 14] において、磁気円盤中に形成される磁気渦の旋回挙動を直接観察することに成功した。このとき用いたマイクロ波導入用の電流電極端子を今回も利用することとし、この電流電極端子に MEMS 素子を接続し、MEMS 素子が超高真空環境状態で動作するかどうかを確認した。図 3(a) は、電極が電源に配線された PEEM 装置における MEMS 素子の概略セットアップを示している。図 3(b) は、両持ち梁構造型 MEMS 素子を PEEM 装置のサンプルホルダに配線した後の MEMS 素子の光学写真である。MEMS 素子の中央部は両持ち梁構造となっており、梁の全体が屈曲し、主に中央付近一帯が弓形に変形する。実際に観察した低倍率 PEEM 観察結果を図 3(c) に示す。MEMS 素子を駆動させると、梁構造の中央一帯が上下に変形するので、PEEM 観察時の焦点が変化する。この焦点位置を PEEM 装置から読み取り、PEEM 検出器と試料面の位置関係から、曲げ応力による MEMS 素子の変位を調べた。その結果を試料表面と検出器の距離の電圧依存性として、図



**Figure 4.** The distance when the electric voltage was applied to the MEMS device was changed by repeating this operation. By measuring this distance, the operating range of the beam when the electric voltage is applied to the MEMS device can be examined. The data obtained in this way are summarized, the electric voltage dependence of the distance. Reproduced with permission from ref. 1. Copyright 2024 Sensors and Materials.

4 に示す。試料表面と PEEM 検出器間の距離の電圧依存性から、正電圧を印加したときに若干のヒステリシスがあることがわかる。しかし、MEMS 素子における梁の曲げ変位はほぼ直線的に変化しており、電圧を-5V から+5V に上げると約 200  $\mu\text{m}$  の変位を制御できることを示している。以上の結果は、MEMS 素子が超高真空環境実験状態で期待通りに動作することを示している。

#### 4. まとめ

MEMS デバイスを用いることで、小さなサンプルサイズでも、引張応力試験を行いながら PEEM 観察とマイクロラマン分光マッピングができることを見出した。本システムは真空中で動作させることが可能であり、軟 X 線を用いた放射光分析への応用も可能である。このシステムを用いることで、MEMS デバイスや接着界面に取り付けた試料の電子状態や化学状態を、機械的に変調させながら直接測定できる環境を構築することができた。

#### 文 献

- [ 1] A. Yamaguchi, T. Ohkochi, M. Oura, T. Yokomatsu, and K. Kanda: *Sensors and Materials* **36**, 3465 (2024).
- [ 2] A. K. Geim: *Science* **324**, 1530 (2009).
- [ 3] M. Z. Hasan and C. L. Kane: *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [ 4] E. Guerriero et al.: *Scientific Reports* **7**, 2419 (2017).
- [ 5] Y. Yamashita, A. Endoh, K. Shinohara, K. Hikosaka, T. Matsui, S. Hiyamizu, and T. Mimura: *IEEE Electron Device Lett.*, **23**, 573 (2002).
- [ 6] D. L. Harnum, J. H. Comfort, J. D. Cressler, E. F. Crabbe, J. Y.-C. Sun, B. S. Meyerson, and T. Tice: *IEEE Transactions on electron devices* **42**, 455 (1995).
- [ 7] T. Namazu: *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, **18**, 308 (2023).
- [ 8] K. Kanda, T. Okubo, M. Shima, T. Fujita, and K. Maenaka: *IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines*, **137**, 284 (2017).
- [ 9] K. Kanda, S. Toyama, K. Takahara, T. Fujita, and K. Maenaka: *IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines*, **139**, 369 (2019).
- [10] K. Kanda, K. Takahara, S. Toyama, T. Fujita, and K. Maenaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 11UF14 (2018).
- [11] K. Kanada, T. Aiba, and K. Maenaka: *Sensors and Materials* **34**, 1879 (2022).
- [12] T. Ohkochi, A. Yamaguchi, M. Kotsugi, H. Hata, M. Goto, Y. Nozaki, T. Nakamura, H. Oiwa, and T. Kinoshita: *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, 128001 (2012).
- [13] T. Ohkochi, M. Tanaka, T. Ohtuski, Z. Horita, F. Kitajima, A. Yamaguchi, M. Kotsugi, H. Ogawa,

- and M. Oura: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **267**, 147371 (2023).
- [14] A. Yamaguchi, H. Hata, T. Ohkochi, M. Goto, M. Kodama, Y. Kasatani, K. Sekiguchi, Y. Nozaki, M. Kotsugi, and T. Kinoshita: *Japanese Journal of Applied Physics* **55**, 023002-1-13 (2016).
- [15] R. Loudon: *Advances in Physics*, **13**, 423 (1964)
- [16] H. J. Mcskimin, W. L. Bond, E. Buehler, and G. K. Teal: *Physical Review*, **83**, 1080 (1951).
- [17] H. Miura, H. Ohta, H. Sakata, and N. Okamoto: *The Japan Society of Mechanical Engineers international journal. Ser. A, Mechanics and material engineering*, **36**, 302 (1993).
- [18] S. Nakashima, T. Mitani, and M. Yoshikawa: *Oyo Buturi* **75**, 1224 (2006).

# SiCO<sub>x</sub>Hy 膜を形成したマイクロ流路集合構造を用いた 酵素免疫測定の特性

本川 茉奈<sup>1</sup>、藤木 大輔<sup>1</sup>、寺山 暢之<sup>2</sup>、杉山 宗弘<sup>3</sup>、才木 常正<sup>4</sup>、住友 弘二<sup>5</sup>、内海 裕一<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

<sup>2</sup> 神港精機株式会社

<sup>3</sup> 順天堂大学静岡病院

<sup>4</sup> 兵庫県立工業技術センター

<sup>5</sup> 兵庫県立大学大学院工学研究科

## Characteristic of Immunosorbent Assay using Microcapillary Arrays coated by SiCO<sub>x</sub>Hy CVD Films

Mana Honkawa<sup>1</sup>, Daisuke Fujiki<sup>1</sup>, Nobuyuki Terayama<sup>2</sup>, Munehiro Sugiyama<sup>3</sup>, Tsunemasa Saiki<sup>4</sup>,  
Koji Sumitomo<sup>5</sup> and Yuichi Utsumi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo

<sup>2</sup>Shinko Seiki Co., Ltd

<sup>3</sup>Juntendo University Shizuoka Hospital

<sup>4</sup>Hyogo Prefectural Institute of Technology

<sup>5</sup>Graduated School of Engineering, University of Hyogo

Microfluidic devices utilize size effect to achieve fast and high-yield reactions with simple structures. In this study, high aspect ratio micro capillary arrays were fabricated using synchrotron radiation Deep X-ray Lithography (DXL). The structures have four functions such as reservoirs, valves, mixers and reaction fields to provide to vertical fluid control. However, fluid behavior in microcapillary is affected by the material surface. Then, hydrogen contained silicon carbide oxide (SiCO<sub>x</sub>Hy) films which can control of contact angle by changing deposition conditions, were coated on 96-well microtiter plates and measured stability and characteristic of immunosorbent assay of the films. From that the prospect of applying SiCO<sub>x</sub>Hy films to microfluidic devices for immunosorbent assays were obtained.

### 1. はじめに

マイクロ流体デバイスは、マイクロ流路内で混合、反応、抽出など様々な単位化学操作を行う。マイクロ流路はサイズが小さいため、特徴として物質の拡散距離が短いこと、単位体積当たりの表面積が大きいことが挙げられる。これにより、高速かつ高収率の反応を少ない試薬で分析することが可能となる。そのため、医療、食品衛生、環境物質などの測定において省試薬かつ迅速に高感度検出を行うことが期待されている。しかし、マイクロ流路内の流体操作や化学反応は、流路表面の接触角の影響を受ける[1,2]。そのため、マイクロ流路内で各種の単位化学操作を行うためには、デバイスの部分的な接触角制御が必要となる。また、接触角の安定性も重要である。

本研究では、水素含有炭化酸化珪素(Hydrogen contained Silicon Carbide Oxide film, SiCO<sub>x</sub>Hy)膜[3]を反応場に形成し、酵素免疫測定法(Enzyme Linked Immunosorbent Assay, ELISA)への応用を検討した。SiCO<sub>x</sub>Hy 膜は、材料ガスとしてテトラメチルシラン(Tetramethylsilane, TMS)と酸素ガスを用いたプラズマ化学気相成長(Cheical Vapor Diposition, CVD)法によって形成される超親水性を呈する水素含有炭化酸化珪素膜であり、成膜処理工程において酸素ガスの流量を変化させることで接触角を制御すること

が可能である[4]。また、比較的耐熱性の低い母材に対しても適用可能かつ低コストの生産を実現する。接触角制御を行うマイクロ流路としてマイクロキャピラリー集合構造を作製した。これは、直径数十  $\mu\text{m}$  の微細貫通孔が規則的に配列した構造であり、ポリメチルメタクリレート(Polymethylmethacrylate, PMMA)を材料として、放射光 Deep X 線リソグラフィ(Deep X-ray Lithography, DXL)[5-8]を用いて作製した。この構造は、溶液を保持、送液するリザーバ、バルブ機能、キャピラリー内を溶液が通過するときに混合されるミキサー機能、キャピラリー内壁に抗体を固着させて反応を起こす反応場などの機能を持ち、垂直型マイクロリアクター[9-15]に導入することで 3 次元の流体操作[16-18]を行うことが可能となる。特に、キャピラリー内壁で溶液を保持する場合、その保持位置が接触角によって異なる。そのため、表面の接触角を制御することでマイクロキャピラリー集合構造[19,20]を用いた複雑な流体制御が可能となる。本研究では、 $\text{SiCOxHy}$  膜をマイクロ流路に適用する前段階として、生化学検査で用いられる 96 穴マイクロタイタープレートに  $\text{SiCOxHy}$  膜をコーティングして ELISA を行い、化学反応場に適用可能かどうかを検討した。

## 2. 実験

### 1. DXL によるマイクロキャピラリー集合構造の作製

マイクロキャピラリー集合構造を作製した。この構造は、ニュースパル放射光施設の BL11 を使用し、DXL を用いて作製した。DXL とは、高エネルギー X 線を用いて高アスペクト比の微細加工を精密に行う手法である。また、BL11 は、高い平行度を持つため、垂直なパターンを高精度に作製することができる。DXL の原理を図 1 に示す。また、構造作成における放射光露光、現像の条件を表 1 に示す。

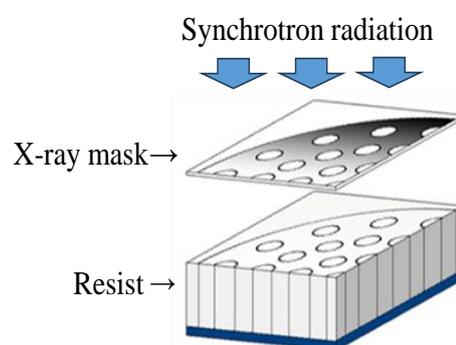


Figure.1 Principle of DXL.

Table.1 Experimental conditions for micro capillary arrays.

Synchrotron radiation exposure	
Mask	X-ray mask for micro capillary arrays
Material	Polymethyl methacrylate, 300( $\mu\text{m}$ )
Dose amount	10000( $\text{mA} \cdot \text{sec}/\text{mm}$ )
Scanning speed	5( $\text{mm}/\text{s}$ )
Gas	$\text{N}_2$ , 10000( $\text{Pa}$ )
Store ring energy	1.23( $\text{GeV}$ )
Development	
Developing solution	GG Developer (Dietulene glycol monobutyle ether 60vol%, Morpholine 20vol%, 2-aminoethanol 5vol%, pure water 15vol%)
Bath temperature	37.8( $^{\circ}\text{C}$ )
Stirring speed	300( $\text{rpm}$ )
Developing time	24( $\text{h}$ )

図 2 より、PMMA をレジストとして直径 40  $\mu\text{m}$ 、厚さ 300  $\mu\text{m}$  のマイクロキャピラリーが規則的に配列した高アスペクト比構造を作製することができた。

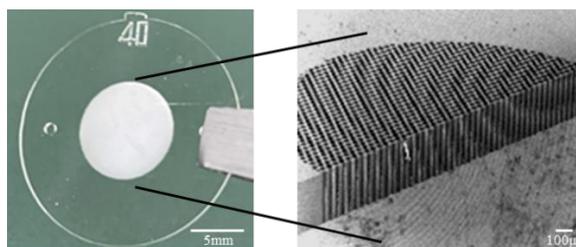


Figure.2 Fabricated micro capillary arrays

## 2. PIG CVD 法による SiCOxHy 膜のコーティング

マイクロキャピラリー内の流体挙動を制御するために用いる、SiCOxHy 膜が免疫測定に適応可能であることを確かめるために、96 穴マイクロタイタープレートへのコーティングを行った。まず、成膜方法について説明する。装置内にサンプルを取り付け真空にした後、放電用ガスの Ar と洗浄用ガスの H<sub>2</sub> が供給され、PIG 放電によって高密度のプラズマが発生する。サンプルは plasma の周囲を自公転し、Ar<sup>+</sup>によるスパッタ作用と、水素イオンによる化学反応によって放電洗浄処理が行われる。次に、材料ガスの TMS ガスと O<sub>2</sub> ガスが供給される。すると、TMS ガスと O<sub>2</sub> ガスの粒子が電離され、それらの化合物である水素含有炭化酸化珪素膜が CVD 法によってサンプル表面に形成される。

本研究では、96 穴マイクロタイタープレートに接触角 70 °と 90 °の条件でコーティングした。接触角は、酸素流量を変化させることで制御することができる。成膜条件を図 2 に示す。

Table.2 SiCOxHy film deposition conditions.

Sample	Gas flow late			APC(deg.)	Pressure(Pa)	Voltage(V)	Time(min)	Processing temperature(? )	Film thickness(nm)	Contact angl	
	Ar	TMS	O?							Si	PC
Aiming for 70 deg.	50	25	30	79.0	1.0	-20~-25	15	50 <= t < 55	170	65.2	65.6
Aiming for 90 deg.	50	25	10	81.0	1.0	-20~-22	15	51 <= t < 55	190	93.2	91.9

## 3. ELISA 実験

SiCOxHy 膜コーティングを行った 96 穴マイクロタイタープレートを用いて、マウス IgG を検出対象物質としたサンドイッチ ELISA を行った。まず、サンドイッチ ELISA について説明する。サンドイッチ法は、検出対象物質である抗原を 2 種類の抗体で挟み込む測定手法である。固相に固定した第一抗体に対し、抗原を反応させる。その後、酵素標識抗体を添加し 2 つの抗体で抗原をサンドイッチする。そして、発色基質を添加することによって抗体に標識された酵素の活性を測定する。第一抗体と結合した抗原の量に依存して酵素標識抗体が結合するため、第一抗体に結合した抗原量が多いほど発色量が多くなる。本実験では、第一抗体に抗マウス IgG 抗体、抗原にマウス IgG、酵素標識抗体に HRP 標識抗マウス IgG 抗体を使用し、吸収波長を 450 nm、630 nm に設定して測定を行った。実験は、抗原、抗体、発色基質、反応停止液をそれぞれ 100 μl ずつ使用し、反応時間は抗体の固定、抗原と抗体の反応で 60 分、発色基質の反応は 15 分とした。また、抗原濃度は 0.1 ng/mL から 1000 ng/mL の 8 種類とブランクで行った。同時に 3 つのデータを測定したため 1 回の実験で同一濃度のデータを 3 つ測定し、その平均を算出した。

## 3. 結果

### 1. SiCOxHy 膜の接触角安定性

SiCOxHy 膜は、特徴の一つとして接触角の安定性が挙げられるため、膜コーティング後の 96 穴マイクロタイタープレートの接触角安定性を 3 週間測定した。測定は、プレートの一つの穴に純水を 2 μl 滴下することにより行った。結果を図 3 に示す。

3 週間の測定後、それぞれの接触角の平均は(a)63.8 °、(b)76.5 °であった。図より、接触角に大きな変化はなく、安定していることが確認できた。

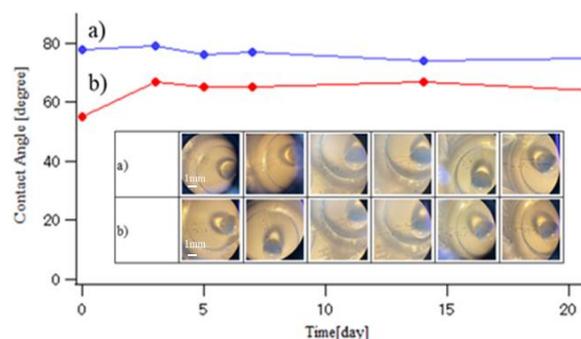


Figure.3 Change over time of contact angle of SiCOxHy films.

(a)Contact angle of 76.5 °

(b)Contact angle of 63.8 °

## 2. SiCOxHy 膜コーティングの ELISA

SiCOxHy 膜をコーティングした 96 穴マイクロタイタープレートを用いたサンドイッチ ELISA によるマウス IgG の検出結果を示す。図 4 は接触角 63.8°、図 5 は接触角 76.5°の結果である。

図より、接触角 63.8°の場合に抗原濃度が低濃度から高濃度にかけて比較的良い特性を示していることがわかる。接触角 76.5°の場合、吸光度は全体的に低く、濃度の変化による吸光度の差はほとんど見られない。したがって、SiCOxHy 膜による固相表面の接触角制御により、抗体と材料の親和性が安定的に高くなり、比較的定量性の良い検出が可能であると考えられる。これより、SiCOxHy 膜被膜の PMMA を構造材としたマイクロキャピラリー集合構造を用いることにより、ELISA 測定が可能である見通しを得た。

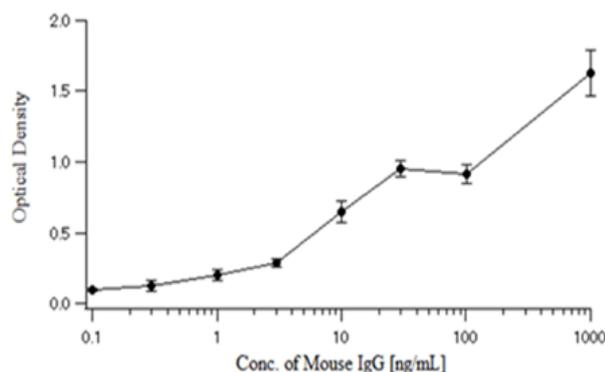


Figure.4 Calibration curve for a contact angle of 63.8°.

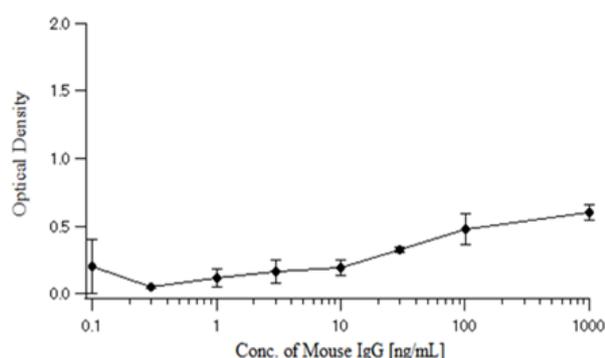


Figure.5 Calibration curve for a contact angle of 76.5°.

## 4. 結論

本研究では、放射光 DXL を用いて作製したマイクロキャピラリー集合構造で安定的な流体制御を行うための前段階として、SiCOxHy 膜(神港精機株式会社)をコーティングしたマイクロタイタープレートにおける ELISA 特性について検討した。生化学検査に用いる 96 穴マイクロタイタープレートに SiCOxHy 膜を接触角 63.8°と 76.5°の 2 条件でコーティングし、それぞれサンドイッチ ELISA を行ったところ、接触角 63.8°では抗原濃度の増加とともに吸光度が増加し、検量線を引くことができた。このことから、SiCOxHy 膜はマイクロ流路の接触角を制御でき、生化学反応の検出に応用可能であると考えられる。将来的には、SiCOxHy 膜をマイクロキャピラリー集合構造にコーティングし、部分的に接触角を変化させることで精密な流体操作や ELISA の検出が可能であると考えられる。

## 参考文献

- [ 1 ] E. Gogolides, K. Ellinas, A. Tserepi: *Microel Eng.* **132**, 135 (2015).
- [ 2 ] H. Yoshiki: *J. Vac. Soc. Jpn.* **55**, 121 (2012).
- [ 3 ] N. Terayama: *J. Vac. Soc. Jpn.* **60**, 85 (2017).
- [ 4 ] Shinko Seiki Co., Ltd., patent publication bulletin. JP 2017-101265.
- [ 5 ] A. Ando, S. Amano, S. Hashimoto, H. Kinoshita, S. Miyamoto, T. Mochizuki, M. Niibe, Y. Shoji, M. Terasawa, T. Watanabe and N. Kumagai: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 342 (1998).
- [ 6 ] Y. Utsumi, Takefumi Kishimoto, Tadashi hattori, Hirotsugu Hara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7B, 5500 (2005).
- [ 7 ] M. Takeuchi, A. Yamaguchi, Y. Utsumi: *J. Synchrotron Rad.* **26**, 528 (2019).
- [ 8 ] H. Mekaru, Y. Utsumi, T. Hattori: *NIM-A.* **467**, 741 (2001).
- [ 9 ] H. Hisamoto, T. Saito, M. Tokeshi, A. Hibara, T. Kitamori: *Chem. Commun.* **24**, 2662 (2001).

- [10] S. J. Haswell, R. J. Middleton, B. O'Sullivan, V. Skelton, P. Watts, P. Styring: *Chem. Commun.* **5**, 391 (2001).
- [11] H. Lu, M. A. Schmidt, K. F. Jensen: *Lab Chip.* **1**, 22 (2001).
- [12] M. Gheorghe, D. Dascalu, M. Ghita: *Proc. SPIE.* **3680**, 1159 (1999).
- [13] Y. Utsumi, T. Asano, Y. Ukita, K. Matsui, M. Takeo, S. Negoro: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5707 (2005).
- [14] Y. Utsumi, T. Asano, Y. Ukita, K. Matsui, M. Takeo, S. Negoro: *J. Vac. Sci. Technol.* **24**, 2606 (2006).
- [15] Y. Ukita, T. Asano, K. Fujiwara, K. Matsui, M. Takeo, S. Negoro, Y. Utsumi: *Microsyst Technol.* **14**, 1573 (2008).
- [16] B. H. van der Schoot, S. Jeanneret, A. van den Berg, N. F. de Rooij: *Sens Actuatos, B.* **15**, 211 (1993).
- [17] T. C. Kuo, D. M. Cannon, W. Feng, M. A. Shannon, J. V. Sweedler, P. W. Bohn: *Proc. Micro Total Analysis Systems.* 60 (2001).
- [18] Y. Kikutani, H. Hisamoto, M. Tokeshi, T. Kitamori: *Proc. Micro Total Analysis Systems.* 161 (2001).
- [19] T. Asano, Y. Ukita, K. Matsui, M. Takeo, S. Negoro, Y. Utsumi: *Microsyst Technol.* **13**, 441 (2007).
- [20] Y. Ukita, T. Asano, Y. Utsumi: *Microsyst Technol.* **13**, 435 (2007).

### 第三部 論文等一覽



NewSUBARU 制御室

学術論文

**“Experimental study of photoneutron spectra from tantalum, tungsten, and bismuth targets for 16.6 MeV polarized photons”**

Nguyen Thi Hong Thuong, Toshiya Sanami, Hirohito Yamazaki, Toshiro Itoga, Yoichi Kirihara, Kenta Sugihara, Tran Kim Tuyet, Mohd Faiz Bin Mohd Zin, Shuji Miyamoto, Satoshi Hashimoto ...  
Journal of Nuclear Science and Technology **61**, 261-268 (2024).

**“Experimental Demonstration to Control the Pulse Length of Coherent Undulator Radiation by Chirped Microbunching”**

Takashi Tanaka, Yuichiro Kida, Satoshi Hashimoto, Shuji Miyamoto, Tadashi Togashi, Hiromitsu Tomizawa, Aoi Gocho, Keisuke Kaneshima, Yoshihito Tanaka  
Physical Review Letters **131**(14) 2023.

**“Spatial profiles of collimated laser Compton-scattering  $\gamma$ -ray beams”**

Takashi Ari-Izumi, Ioana Gheorghe, Dan Filipescu, Satoshi Hashimoto, Shuji Miyamoto, Hiroaki Utsunomiya  
Journal of Instrumentation **18**(06) T06005-T06005 2023.

**“Present Status of EUV Interference Lithography at NewSUBARU”**

Rikuya Imai, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe  
J. Photopolym. Sci. Technol. **36** (2023) 53.

**“Characterization of Photoacid Generation Bound Resist with X-ray Absorption”**

Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Koji Nakanishi, and Takeo Watanabe  
J. Photopolym. Sci. Technol. **36** (2023) 47.

**“Spatial Distribution Analysis of Polymers in Resist Thin Film by Reflection-mode Resonant Soft X-ray Scattering”**

Atsunori Nakamoto, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe  
J. Photopolym. Sci. Technol. **36** (2023) 41.

**“Spatial Distribution Imaging of Resist Thin Film with Micrometer Resolution using Reflection Type Soft X-ray Projection Microscope”**

Shuhei Iguchi, Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa, Takeo Watanabe, and Takeharu Motokawa  
J. Photopolym. Sci. Technol. **36** (2023) 25.

**“CNT-based pellicles for the next generation of EUV scanners”**

Takahiro Ueda, Marcio D. Lima, Tetsuo Harada and Takeshi Kondo  
Jpn. J. Appl. Phys. **63** (2023) SG0805.

**“Biomimetic Diamond-like Carbon Coating on a Lumen of Small-diameter Long-sized Tube Modified Surface Uniformly with Carboxyl Group using Oxygen Plasma**

Yuichi Imai, Hiroyuki Fukue, Tatsuyuki Nakatani, Shinsuke Kunitsugu, Kazuhiro Kanda, Tsuneo Suzuki, Shogo Watari, Yasuhiro Fujii, Daiki Ousaka, Susumu Oozawa, and Tomio Uchi

J. Photopolymer Sci. Tech. **35**, 289-297 (2022)

**“Deposition of amorphous carbon nitride thin films using pressure-gradient RF magnetron sputtering and their chemical bonding structures”**

Masami Aono, Masami Terauchi, Yohei K. Sato, Kyoji Morita, Tasuku Inoue, Kazuhiro Kanda, and Ken Yonezawa  
Appl. Surf. Sci. **635**, 157677 (2023)

**"Effects of underlayer on the reduction of graphene oxide through atomic hydrogen annealing and soft X-ray irradiation"**

Akira Heya, Akinori Fujibuchi, Masahiro Hirata, Kazuhiro Kanda, Yoshiaki Matsuo, Junichi Inamoto, and Koji Sumitomo

Jpn J. Appl. Phys. **62**, SC1028 (2023)

**"Soft X-ray microspectroscopic imaging studies of exfoliated surface between fluoropolymer and Cu plate directly bonded by plasma irradiation with ammonia gas"**

A. Yamaguchi, S. Ikeda, M. Nakaya, Y. Kobayashi, Y. Haruyama, S. Suzuki, K. Kanda, Y. Utsumi, T. Ohkochi, H. Sumida, and M. Oura

J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom. **267**, 147385 (2023)

<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2023.147385>

**“軟 X 線吸収分光によるリチウムイオン二次電池高容量 Si 負極と LiPF<sub>6</sub>電解質溶液との固-液界面反応現象の観測”**

中西 康次, 森 拓弥, 大園 洋史, 神田 一浩, 鈴木 哲

X 線分析の進歩 **54**, 185-192 (2023)

**“ニュースバルにおける X 線リソグラフィ微細加工”**

天野 壮

エレクトロニクス実装学会誌, **26**, 483-487(2023)

**“金ナノフェーブ型 SERS 活性ナノ構造体とマイクロ流体デバイスの統合”**

三枝 峻也, 田中 拓, 納谷 昌之, 福岡 隆夫, 天野 壮, 内海 裕一, 山口 明啓

電気学会論文誌 E, **143**, 120-125(2023)

**“Photodisintegration cross section of <sup>4</sup>He in the giant dipole resonance energy region”**

M. Murata, T. Kawabata, S. Adachi, H. Akimune, S. Amano, Y. Fujiwara, T. Furuno, K. Inaba, Y. Ishii, S. Miyamoto, M. Tsumira, H. Utsunomiya

Physics Review C, **107**, 064317(2023)

**“Development of High Accurate Multi Step Deep X-ray Exposure System Using Two-axial PZT Actuators”**

T. Watanabe, S. Amano, K. Fujitani, A. Yamaguchi, Y. Utsumi

J. Photopolym. Sci. Technol., **36**, 91-96(2023)

**“Study of DCRA Fabrication Process Using Soft X-ray Deep X-ray Lithography”**

T. Watanabe, S. Amano, S. Izawa, S. Maekawa, K. Yoshiki, A. Yamaguchi, Y. Utsumi  
J. Photopolym. Sci. Technol., **36**, 97-100(2023)

**“Mechanical strength evaluation of Ni-W micro-gears fabricated By LIGA Process”**

K. Yamamoto, M. Takahashi, K. Tamada, K. Okamoto, S. Amano, A. Yamaguchi, Y. Utsumi, T. Yamasaki  
J. Photopolym. Sci. Technol., **36**, 123-126(2023)

**“Vertical chemical unit operation using micro capillary bundle structure for immunoabsorbent assay”**

M. Honkawa, I. Kawaji, S. Amano, A. Yamaguchi, M. Tekeo, Y. Utsumi  
J. Photopolym. Sci. Technol., **36**, 19-23(2023)

**“Aggregation of Au colloids using surface acoustic waves”**

S. Saegusa, T. Saiki, S. Amano, T. Fukuoka, Y. Takizawa, M. Takahashi, K. Yoshiki, K. Fujimoto, K. Sumitomo, Y. Utsumi, A. Yamaguchi  
J. Photopolym. Sci. Technol., **36**, 127-132(2023)

**“Plasma-assisted annealing of Pt-doped rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles for enhanced decomposition and bacterial inactivation under general lighting”**

Retsuo Kawakami, Yuta Makino, Shin-ichiro Yanagiya, Akihiro Shirai, Masahito Niibe, Yoshitaka Nakano  
J. Vac. Sci. Technol. B., **42**, 012203 (2024)

**“Temperature dependence of spray pyrolysis deposited NiO<sub>x</sub> layer in inverted perovskite solar cells”**

Naoyuki Shibayama, Shota Fukumoto, Hiroyuki Kanda, Takaya Shioki, Takeshi Fukuda, Yoshihiro Oka, Yuichi Haruyama, Satoru Suzuki, Seigo Ito  
Oxford Open Energy **3**, oiae003 (2024)

**“Origin of Unexpected Ir<sup>3+</sup> in a Superconducting Candidate Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> System Analyzed by Photoelectron Holography”**

Rie Horie, Tomohiro Matsushita, Sota Kawamura, Tsubasa Hase, Kazumasa Horigane, Hiroki Momono, Soichiro Takeuchi, Masaki Tanaka, Hiroto Tomita, Yusuke Hashimoto, Kaya Kobayashi, Yuichi Haruyama, Hiroshi Daimon, Yoshitada Morikawa, Munetaka Taguchi, and Jun Akimitsu  
Inorganic Chemistry **62**, 10897–10904 (2023)  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03788>

**“Soft X-ray microspectroscopic imaging studies of exfoliated surface between Fluoropolymer and Cu plate directly bonded by plasma irradiation with ammonia gas”**

A. Yamaguchi, S. Ikeda, M. Nakaya, Y. Kobayashi, Y. Haruyama, S. Suzuki, K. Kanda, Y. Utsumi, T. Ohkochi, H. Sumida, and M. Oura  
J. Electron Spectrosc. Related Phenom **267**, 147385, 2023  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2023.147385>

**“Development of a microwave chemical cell coupled with post-wall waveguide for in situ/operando soft x-ray absorbance spectroscopy under microwave irradiation”**

Kaito Fujitani, Satoru Suzuki, Mitsuyoshi Kishihara, Yuichi Utsumi  
J. Appl. Phys. **135**, 034901 (2024)  
<https://doi.org/10.1063/5.0177212>

**“Preferential side chain scission of polytetrafluoroethylene by bending stress”**

Kaito Fujitani, Yuichi Utsumi, Akinobu Yamaguchi, Hirosuke Sumida, Satoru Suzuki  
Appl. Surf. Sci. **637** 157891-1-157891-9 (2023)  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157891>

**“X-ray multi-scale microfabrication system and x-ray imaging evaluation system all in one beamline”**

Kanta Yamamoto, Yuichi Utsumi, Ikuya Sakurai, Ikuo Okada, Kenji Hanada, Hidehiro Ishizawa, Masahiro Takeo, Taki Watanabe, Sho Amano, Satoru Suzuki, Koji Sumitomo, Akinobu Yamaguchi  
Journal of Vacuum Science & Technology B **41**, 062602 (2023).  
<https://doi.org/10.1116/6.0003021>

「放射光光電子分光を用いた触媒反応メカニズムの解明ーカーボンニュートラルと省資源の両立を目指してー」

國府田 由紀, 近藤 寛, 豊島 遼, 鈴木 哲  
SPRING-8/SACLA Information **28**, 238 (2023).  
<https://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=42030>

**“Soft X-ray microspectroscopic imaging studies of exfoliated surface between fluoropolymer and Cu plate directly bonded by plasma irradiation with ammonia gas”**

A. Yamaguchi, S. Ikeda, M. Nakaya, Y. Kobayashi, Y. Haruyama, S. Suzuki, K. Kanda, Y. Utsumi, T. Ohkochi, H. Sumida, M. Oura  
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **267**, 147385 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2023.147385>

**“Deviation of photoelectron intensity from Beer-Lambert law in near-ambient pressure hard x-ray photoelectron spectroscopy”**

Kento Takenaka, Koji Takahara, Tomoki Eguchi, Hirosuke Sumida, Satoru Suzuki  
Journal of Vacuum Science & Technology B **41**, 044204 (2023).  
<https://doi.org/10.1116/6.0002662>

**“In situ synchrotron X-ray scission of polytetrafluoroethylene chains and elucidation of dry etching”**

Kaito Fujitani, Kento Takenaka, Koji Takahara, Hirosuke Sumida, Akinobu Yamaguchi, Yuichi Utsumi, Satoru Suzuki  
Helv. Phys. Acta **9**, e15794 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15794>

**“Investigation of deterministic and cumulative nature in helicity-dependent optical switching of ferrimagnetic Gd-Fe-Co films”**

Takuo Ohkochi, Ryunosuke Takahashi, Hidenori Fujiwara, Hirokazu Takahashi, Roman Adam, Umut Parlak, Kohei Yamamoto, Hitoshi Osawa, Masato Kotsugi, Arata Tsukamoto, Hiroki Wadati, Akira Sekiyama, Claus M. Schneider, Masakiyo Tsunoda, Shigemasa Suga, and Toyohiko Kinoshita  
J. Magn. Magn. Mater. **593**, 171854 (2024)  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.171854>

**“Visualization of the Exchange Bias Effect in an FeMn/Co Heterostructure via Photoemission Electron Microscopy”**

Takuo Ohkochi, Akihiro Yoshida, Akira Yasui, Yu Maeda, Hiroaki Nishimoto, Keisuke Nogawa, Taku Konishi, and Nobuyoshi Hosoi

e-JSSNT **21**, 331-336 (2023)

<https://doi.org/10.1380/ejssnt.2023-043>

**“Charge transport and thermopower in the electron-doped narrow gap semiconductor  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ ”**

Kouta Kazama, Masato Sakano, Kohei Yamagami, Takuo Ohkochi, Kyoko Ishizaka, Terumasa Tadano, Yusuke Kozuka, Hidetoshi Yoshizawa, Yoshihiro Tsujimoto, Kazunari Yamaura, and Jun Fujioka

Phys. Rev. Materials **7**, 085402 (2023)

<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.085402>

**“Soft X-ray microspectroscopic imaging studies of exfoliated surface between fluoropolymer and Cu plate directly bonded by plasma irradiation with ammonia gas”**

A. Yamaguchi, S. Ikeda, M. Nakaya, Y. Kobayashi, Y. Haruyama a, S. Suzuki, K. Kanda, Y. Utsumi, T. Ohkochi, H. Sumida, and M. Oura

J. electron spectros. relat. phenomena **267**, 147385 (2023)

<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2023.147385>

**“Present status and recent progress of research, using photoemission-electron microscopy at SPring-8”**

T. Ohkochi, M. Tanaka, T. Ohtsuki, Z. Horita, F. Kitajima, A. Yamaguchi, M. Kotsugi, H. Ogawa, and M. Oura

J. electron spectros. relat. Phenomena Volume **267**, 147371 (2023)

<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2023.147371>

**“Micromagnetic understanding of evolutions of antiferromagnetic domains in NiO”**

Takahiro Moriyama, Luis Sánchez-Tejerina, Kent Oda, Takuo Ohkochi, Motoi Kimata, Yoichi Shiota, Hiroyuki Nojiri, Giovanni Finocchio, and Teruo Ono

Phys. Rev. Materials **7**, 054401 (2023)

<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.054401>

プロシーディングス

**“Carbon/boron multilayer for beyond EUV lithography”**

Umi Fujimoto, Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa, Takeo Watanabe

Proc. SPIE **12915** (2023) 129150M.

**“The x-ray absorption spectroscopy analysis of the negative-tone PAG bound resist”**

Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe

Proc. SPIE **12750** (2023) 127500Y.

**“Gamma-induced positron spectroscopy for bulk materials using a MeV energy LCS gamma-ray beam”**

K. Sugita, S. Miyamoto, M. Terasawa, S. Amano, S. Hashimoto, K. Umezawa, F. Hori

JJAP Conf. Proc., **9**, 011302(2023)

解説記事

**“EUV リソグラフィ用の実露光波長マスク検査装置の開発—Development of At-Wavelength Mask Microscopes for EUV Lithography”**

原田哲男

レーザー研究, **52** 31 (2024).

**「試料とアパーチャーコーンを離して得られる顕著な環境帯電補償効果」**

鈴木 哲

表面と真空 **67**, 106 (2024).

<https://doi.org/10.1380/vss.67.106>

**「兵庫県立大学高度産業科学技術研究所のご紹介」**

鈴木 哲

まてりあ **62**, 131 (2023).

<https://doi.org/10.2320/materia.62.131>

## 国際会議

### **“Optical constants of carbon and boron material for beyond EUV lithography”**

Umi Fujimoto, Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa, Takeo Watanabe

Physics of X-ray and Neutron Multilayer Structures 2023 (PXRNMS2023), Himeji, Japan, 2023/10.

### **“High reflective C/B multilayer for beyond EUV lithography”**

Tetsuo Harada, Umi Fujimoto, Shinji Yamakawa, Takeo Watanabe

Physics of X-ray and Neutron Multilayer Structures 2023 (PXRNMS2023), Himeji, Japan, 2023/10.

### **“Current status and prospect for EUV lithography which is a significant application”**

Takeo Watanabe, Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa

Physics of X-ray and Neutron Multilayer Structures 2023 (PXRNMS2023), Himeji, Japan, 2023/10.

### **“Latest development of CNT based pellicles for high-power EUV lithography”**

Marcio D. Lima, Takahiro Ueda, Takeshi Kondo, Tetsuo Harada

SPIE Photomask Technology + EUV Lithography 2023 (PUV2023), Monterey, USA, 2023/10.

### **“Research activities on EUV mask at NewSUBARU synchrotron light facility for the advanced EUV lithography”**

Takeo Watanabe, Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa

SPIE Photomask Technology + EUV Lithography 2023 (PUV2023), Monterey, USA, 2023/10.

### **“Comparison of photoresist sensitivity between KrF, EB, and EUV exposure”**

Yosuke Ohta, Atsushi Sekiguchi, Takeo Watanabe, Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa, Hiroki Yamamoto

SPIE Photomask Technology + EUV Lithography 2023 (PUV2023), Monterey, USA, 2023/10.

### **“High Power EUV Irradiation tool with EUV-Induced Hydrogen Plasma at NewSUBARU”**

Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa, Takeo Watanabe

SPIE Photomask Technology + EUV Lithography 2023 (PUV2023), Monterey, USA, 2023/10.

### **“The X-ray absorption spectroscopy analysis of the negative-tone PAG bound resist”**

Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe

SPIE Photomask Technology + EUV Lithography 2023 (PUV2023), Monterey, USA, 2023/10.

### **“EUV resists fundamental studies at NewSUBARU synchrotron light facility especially on EUV high-NA lithography”**

Takeo Watanabe, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada

SPIE Photomask Technology + EUV Lithography 2023 (PUV2023), Monterey, USA, 2023/10.

### **“Investigation of the Chemical Imaging of Resist Thin Films by Photoemission Electron Microscopy at NewSUBARU”**

Tsukasa Sasakura, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe

13th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2023), Sapporo, Japan, 2023/7.

### **“Spatial Distribution Evaluation of EUV Resist Using Reflection-type Projection Soft X-Ray Microscope”**

Shuhei Iguchi, Tetsuo Harada, Shinji Yamakawa, Takeo Watanabe

13th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2023), Sapporo, Japan, 2023/7.

**“Evaluation of the Chemical Component Distribution in Resist Thin Film by Grazing Incidence Resonant Soft X-ray Scattering”**

Atsunori Nakamoto, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe

13th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2023), Sapporo, Japan, 2023/7.

**“Analysis of the Chemical Component Distribution in EUV Resist Thin Film by Soft X-ray”**

Shinji Yamakawa, Atsunori Nakamoto, Shuhei Iguchi, Tsukasa Sasakura, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe

13th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2023), Sapporo, Japan, 2023/7.

**“Fundamental evaluation of KrF resist changing formulation by EB and EUV exposure”**

Yosuke Ohta, Atsushi Sekiguchi, Shinji Yamakawa, Takeo Watanabe, Tetsuo Harada, Hiroki Yamamoto

The 40th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-40), Chiba, Japan, 2023/06.

**“Present Status of EUV Interference Lithography at NewSUBARU”**

Rikuya Imai, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe

The 40th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-40), Chiba, Japan, 2023/06.

**“Characterization of Photoacid Generator Bound Resist with X-ray Absorption Spectroscopy at NewSUBARU”**

Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe

The 40th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-40), Chiba, Japan, 2023/06.

**“Spatial Distribution Analysis of Polymers in Resist Thin Film by Reflection-mode Resonant Soft X-ray Scattering”**

Atsunori Nakamoto, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe

The 40th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-40), Chiba, Japan, 2023/06.

**“Spatial Distribution Imaging of Resist Thin Film with Micrometer Resolution using Reflection Type Soft X-ray Projection Microscope”**

Shuhei Iguchi, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe

The 40th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-40), Chiba, Japan, 2023/06.

**“Carbon/Boron Multilayer for Beyond EUV Lithography”**

Umi Fujimoto, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe

Photomask Japan 2023 (PMJ2023), Yokohama, Japan, 2023/4.

**“Network tele-microscopy observation of spheroidal graphite cast iron at Hyogo Prefecture in Japan”**

Kaito Sato, Takeshi Nagase, Kazuhiro Kanda, Michiru Yamashita, Toru Maruyama, Satoshi Ichikawa, and Ryuji Nishi

The 9th TKU-ECUST-KIST-OMU-UH-IHU-KMITL-UTAR-TNU-HUFI Joint Symposium on Advanced Materials and Applications (JSAMA-9), Himeji, Japan, 2023/9

**“Decomposition process of highly-hydrogenated diamond-like carbon films by the annealing effect”**

Daisuke Niwa, Tomohiro Mishima, Naoya Iida, Koji Nakanishi, Naoki Fukumuro, Tsuneo Suzuki, and Kazuhiro Kanda

The 9th TKU-ECUST-KIST-OMU-UH-IHU-KMITL-UTAR-TNU-HUFI Joint Symposium on Advanced Materials

and Applications (JSAMA-9), Himeji, Japan, 2023/9

**“Energy dependence of soft X-ray irradiation effect on highly hydrogenated diamond-like carbon films”**

Tomohiro Mishima, Kyoji Morita, Koji Nakanishi, Hiroki Akasaka, Tsuneo

Suzuki, and Kazuhiro Kanda

The 9th TKU-ECUST-KIST-OMU-UH-IHU-KMITL-UTAR-TNU-HUFI Joint Symposium on Advanced Materials and Applications (JSAMA-9), Himeji, Japan, 2023/9

**“Structural Analysis and Classification of DLC Films Using Low Energy Positron Beam, Soft X-ray Beam and High Energy Ion Beam”**

Kazuhiro Kanda

The 2nd World Symposium on Materials Sciences and Engineering (SMSE-2023), Singapore, 2023/11

**“Annealing effect on the structure and physical properties of H-DLC films”**

Daisuke Niwa, Tomoya Mishima, Koji Nakanishi, Naoki Fukumuro, Masaya Takeuchi, Tsuneo Suzuki, and Kazuhiro Kanda

The 2nd World Symposium on Materials Sciences and Engineering (SMSE-2023), Singapore, 2023/11

**“Dependence of Soft X-ray Irradiation Effect on Highly Hydrogenated DLC Films on Photon Energy”**

Tomohiro Mishima, Kyoji Morita, Koji Nakanishi, Hiroki Akasaka, Tsuneo

Suzuki, and Kazuhiro Kanda

The 2nd World Symposium on Materials Sciences and Engineering (SMSE-2023), Singapore, 2023/11

**“Reactive etching and pressure resistance evaluation of SiN<sub>x</sub> film by O<sub>2</sub>-GCIB for electron transmission window of liquid cell”**

Masaya Takeuchi, Satoru Suzuki, Masaki Nakamura, Takashi Hata, Yusuke Nishiuchi, Kaori Tada, Noriaki Toyoda

36th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2023), Sapporo, 2023/11.

**“Sample – aperture cone distance dependence of photoelectron intensity in near-ambient pressure photoemission spectroscopy”**

Satoru Suzuki, Kento Takenaka, Koji Takahara, Hirosuke Sumida

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023, Nagoya, 2023/11.

**“Imaging and spectroscopy of liquid-water using X-ray PEEM ”**

Masaya Takeuchi, Noriaki Toyoda, Satoru Suzuki

UVSOR-III + MAX IV International Workshop: Frontier of Soft X-ray Spectroscopy for Chemical Processes in Solutions, Okazaki, 2023/10.

**“Photoemission spectroscopy of insulators using enhanced environmental charge compensation”**

Satoru Suzuki, Kento Takenaka, Koji Takahara, Hirosuke Sumida

Seeds and Needs for Tomorrow's Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy Research, Okazaki, 2023/7.

**“Current status of NewSUBARU ”**

Satoru Suzuki

60 years of Synchrotron Radiation in Japan (JPSR60), Okazaki, 2023/10

**“Real-space Investigation of Exchange Bias Effect in FeMn/Co Bilayer Film by Photoemission Electron Microscopy (PEEM)”**

Takuo Ohkochi, Akihiro Yoshida, Akira Yasui, Yu Maeda, Hiroaki Nishimoto, Keisuke Nogawa, Taku Konishi, and Nobuyoshi Hosoi

MRM2023/IUMRS-ICA2023, Nagoya, Japan, 2023/12

## 学位

博士(工学)

三枝 峻也

In situ 分子追跡マイクロ流体システムの研究

修士(工学)

草田 航

高感度EUVレジスト開発のための低エネルギー電子照射装置 (LEEFET)の開発

修士(工学)

中本 敦啓

軟X線反射型共鳴散乱法によるEUVレジスト薄膜中の構成物の空間分布評価

修士(工学)

丹羽 大輔

軟X線照射および昇温による高水素化DLC膜の脱離過程の研究

修士(工学)

三嶋 友博

高輝度単色光照射によるDLC膜の選択励起反応と新しい標準化のためのDLC膜の構造分析に関する研究

修士(工学)

江口 智己

ガス分子の光電子スペクトルを利用した仕事関数変化量測定の検討

修士(工学)

伊澤 伸哉

空中像投影用マイクロダミラーアレイの研究開発

修士(工学)

高橋 正俊

表面弾性波を駆動源としたマイクロディスパーザブル流体デバイスの研究

修士(工学)

藤本 剛志

マイクロ流体デバイスを用いた微小液滴の生成と酵素反応への応用

Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry,  
University of Hyogo

3-1-2 Koto, Kamigori, Ako, Hyogo 678-1205 Japan

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所  
〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-1-2