



産総研先端ナノ計測施設

AIST Nanocharacterization Facility

文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM)

Advanced Research Infrastructure for Materials and Nanotechnology in Japan (ARIM)
by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT).



産総研 先端ナノ計測施設 (ANCF) AIST Nanocharacterization Facility

産総研 ANCF は、TIA と共用研究開発施設、および、文部科学省のマテリアル先端リサーチインフラ (ARIM) の双方に参画し、両制度の併用で全国からの計測要望に幅広く対応しています。

AIST Nanocharacterization Facility (ANCF), one of AIST's Open Research Facilities, participates in both TIA, an open innovation hub, and the Advanced Research Infrastructure for Materials and Nanotechnology (ARIM) in Japan sponsored by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT). Through these two channels, we respond to a wide range of measurement requests from all over the country.



文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM) Advanced Research Infrastructure for Materials and Nanotechnology (ARIM) funded by MEXT



2021年度より文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ事業 (ARIM) が10年計画で推進されています。ARIMはマテリアルの計測・分析・加工に関する最先端設備の共用とデータ収集・利活用のためのインフラを構築し、以って『マテリアルDXプラットフォーム』の一翼を担い、我が国のマテリアル革新力の一層の強化を目指します。そのため、これまでのナノテクノロジープラットフォーム事業で構築した共用設備と高度な技術支援を提供する専門技術者集団の基盤を十分に活用しています。産総研先端ナノ計測施設 (ANCF) は産総研ナノプロセッシング施設 (NPF) とともに ARIM に参画し、量子・電子マテリアルを中心とする最先端ナノ材料のデータ取得・分析・収集に取り組みます。

Advanced Research Infrastructure for Materials and Nanotechnology (ARIM) is one of the research projects by Japan's Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), which started in FY 2021 under the 10-year-long plan. ARIM is devoted to construct and maintain state-of-the-art open facilities for materials processing, measurement and analysis as well as their data collection and utilization system for public share-use, thus playing a key role in "Materials DX Platform" so as to promote Japan's materials innovations. This project utilizes nationwide network of both R&D facilities and highly skilled technical professionals, which was established under the Nanotechnology Platform Project. AIST Nanocharacterization Facility (ANCF) is a member of ARIM, together with AIST Nanoprocessing Facility (NPF), for data acquisition, analysis, and collection of cutting-edge nanometer-scale materials including quantum and electronic materials.

TIA



産総研、NIMS、筑波大学、KEK、東京大学、東北大学が協力して運営するオープンイノベーション拠点です。総合的な研究開発能力 (人材、施設、知的財産等) を結集して、知の創出から産業化までを一貫して支援します。

TIA is an open innovation hub operated in cooperation with AIST, NIMS, the University of Tsukuba, KEK, the University of Tokyo and Tohoku University. We will comprehensively bring together our R&D capabilities (human resources, facilities, intellectual property, etc.) to provide consistent support, from knowledge creation to industrialization.

産総研 共用研究開発施設 AIST Open Research Facilities



産総研で、これまで蓄積して来たノウハウ・成果を広く社会に普及させることを目的に、幅広い分野の先端機器をノウハウ等とともに共用施設として社会に公開しています。

AIST provides access to a wide range of advanced equipment and know-how for shared use, with the aim of widely disseminating such know-how and findings that have been accumulated so far.

産総研 先端ナノ計測施設 (ANCF) による 先端計測分析技術の開発と公開

Development and disclosure of advanced measurement and analysis technology by AIST Nanocharacterization Facility (ANCF)



産総研では、国内の産業力強化と新産業創出の先導や社会イノベーションへの貢献を目指して、先端計測分析技術の開発を実施しています。これまで見えなかったものを見るようにする計測技術を創造し、次いで、それらを各種の応用に適用して分析技術として仕上げることをミッションにしています。これらを実現する手法として、開発した装置や技術を公開して、社会における課題の解決に挑戦しています。

産総研 先端ナノ計測施設 (ANCF) では、市販装置ではない独自に開発した計測装置や技術を中心に公開しています。陽電子プローブマイクロアナライザーは、電子加速器から生成した陽電子マイクロビームを用いており、世界的には他にドイツに類似の装置があるだけです。また、X線吸収微細構造分析装置や走査型電子顕微鏡は、産総研が開発した超伝導検出器を搭載して既存装置を上回る分解能と感度を実現しています。過渡吸収分光装置、リアル表面プローブ顕微鏡や固体 NMR 装置でも、市販製品である基本装置を精巧に合わせ、かつ、高技能な試料調整法と解析法等を適用することで、他を凌駕する性能を実現しています。

AIST is developing advanced measurement and analysis technology with the aim of strengthening domestic industries, leading the creation of new industries, and contributing to social innovation. Our mission is to create measurement technologies that make the invisible visible, and then to apply such technologies to various fields to refine them as formed analytical methods. To achieve this mission, we are trying to solve problems in society by sharing the equipment and technology that we have developed.

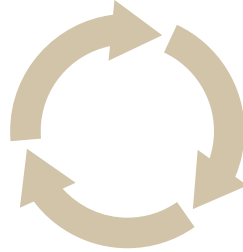
At ANCF, we mainly offer our proprietary measuring equipment and technologies for common use that are not commercially available. For example, one of AIST's unique devices, the positron probe microanalyzer, uses a positron microbeam generated from an electron accelerator; there is only one other similar device in the world, in Germany. In addition, AIST has developed a superconducting detector for X-ray absorption fine structure analyzers and scanning electron microscopes to achieve higher resolution and sensitivity than existing devices. Even with transient absorption spectrometers, real surface probe microscopes, and solid-state NMR devices, we have achieved unsurpassed performance by precisely combining basic commercially-available devices and applying highly skilled sample preparation methods and analytical methods.

見えなかったものを見るようにする
より精密に計る

Making the invisible visible
Measuring more precisely

計測要素技術の開発
Development of
measurement element
technology

先端計測分析システムの開発
Development of advanced
measurement and analysis
system



新規開発
New development
ニーズを反映した改良
Improvements that reflect your needs

分析技術に仕上げる
Completion of analytical technology
分析評価
適用・応用
Analysis evaluation and application

公開利用・適用
Common use and research
support



大学や企業の研究開発、材料開発等を支援
Supporting academic and commercial R&D
and material development

ANCF 公開機器と分析対象

陽電子プローブマイクロアナライザー (PPMA)	ナノ空孔	P.6
超伝導蛍光収量 X 線吸収微細構造分析装置 (SC-XAFS)	ナノ局所構造、電子状態	P.10
可視-近赤外過渡吸収分光計測装置 (VITA)	光反応ダイナミクス	P.14
リアル表面プローブ顕微鏡 (RSPM)	ナノ表面構造	P.18
固体 NMR 装置 (SSNMR)	固体材料局所構造	P.22
極端紫外光光電子分光装置 (EUPS)	ナノ表面物性	P.26
超伝導蛍光 X 線検出器付走査型電子顕微鏡 (SC-SEM)	軽元素の状態分析	P.30

ANCF Equipment and Analysis Targets

Positron probe microanalyzer (PPMA)	nano vacancy	P.6
X-ray absorption fine structure spectroscopy with a superconducting fluorescence detector (SC-XAFS)	nano local structure, electronic state	P.10
Visible/near-infrared transient absorption spectrometer (VITA)	dynamics of photo-reaction	P.14
Real surface probe microscope (RSPM)	nano surface structure	P.18
Solid-state nuclear magnetic resonance spectrometer (SSNMR)	local structure of solid-state materials	P.22
Photoelectron spectroscopy with a pulse EUV source (EUPS)	nano surface physical properties	P.26
Superconducting scanning electron microscope (SC-SEM)	state analysis for light elements	P.30

陽電子プローブマイクロアナライザー (PPMA)

PPMA は、電子線形加速器で発生させた高強度陽電子マイクロビーム（ビーム径 $< 100 \mu\text{m}$ ）を利用して、試料中の陽電子寿命のマッピング測定を行う走査型の陽電子顕微鏡です。

PPMA is a scanning positron microscope for mapping positron lifetimes in samples. The PPMA uses an intense positron microbeam (beam diameter $< 100 \mu\text{m}$) generated by an electron linear accelerator.

公開装置 / Equipment

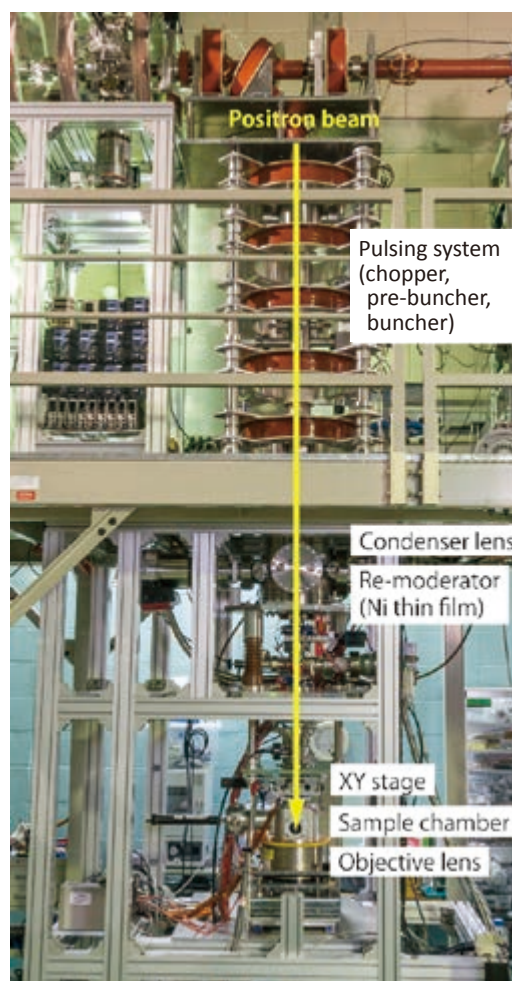
陽電子プローブマイクロアナライザー (PPMA)

電子線形加速器で発生させた高強度陽電子ビームを短パルス化・マイクロビーム化して試料へ入射します。陽電子寿命を測定することで、試料中の原子～ナノメートルスケールの原子空孔・空隙を評価できます。

Positron Probe MicroAnalyzer (PPMA)

An intense positron beam generated by an electron linear accelerator is formed into a series of short pulses which are focused to micrometer size, and are then directed onto a sample. The structures of atomic and nanoscale vacancy-type defects and voids are evaluated by employing positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS).

Time resolution	200 ps - 300 ps
Implantation energy	1 keV - 30 keV
Beam diameter	0.01 mm - 10 mm
Pulse duration	$\cong 30 \text{ ns}$



PPMA 装置の写真
Overview of PPMA

何を測定するか/できるか? / Applications

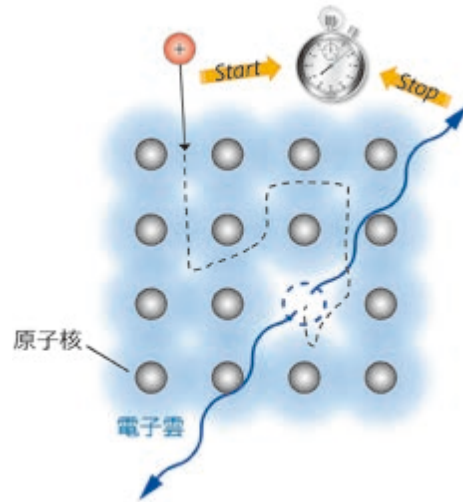
- 薄膜、バルク、粉末体中に含まれる原子～ナノメートルスケールの原子空孔・空孔クラスターの構造を評価
- 高分子材料中の自由体積評価
- 原子空孔・空隙分布のマッピング測定
- Structural evaluation of atomic and nanoscale vacancy-type defects and voids in membranes, bulk and powder materials
- Evaluation of free volume in polymeric materials
- Mapping measurement of vacancy-type defect and void distributions



Positron Probe MicroAnalyzer

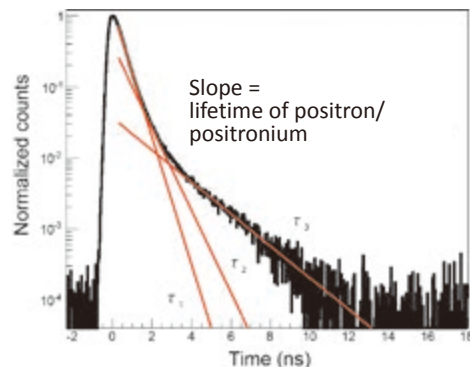
原理、特徴 / Principle and Features¹

- 電子の反粒子である陽電子を材料中に入射し、陽電子あるいは内部で形成されたポジトロニウム（陽電子と電子の結合状態）の寿命を測定することで、材料中に含まれる原子空孔・空隙の構造を評価できます。
- 原子～サブナノメートルスケールの空隙を非破壊かつ高感度（ppm）で検出できます。さらに、ビームの特徴を活かして、陽電子の注入深さ（入射エネルギー）を変えた測定ができます。
- 陽電子をマイクロビーム化して、試料上を走査することで、陽電子やポジトロニウム寿命のマッピング測定ができます。
- Structures of vacancy-type defects and nanopores can be evaluated by measuring the lifetimes of positrons or positroniums (a bound state of an electron and a positron) in materials
- Non-destructive and highly sensitive (ppm) detection of atomic and nanoscale voids. Measurement with different characteristic implantation depth by varying the positron beam energy
- 2D mapping of the positron/positronium lifetime by scanning the positron microbeam on samples

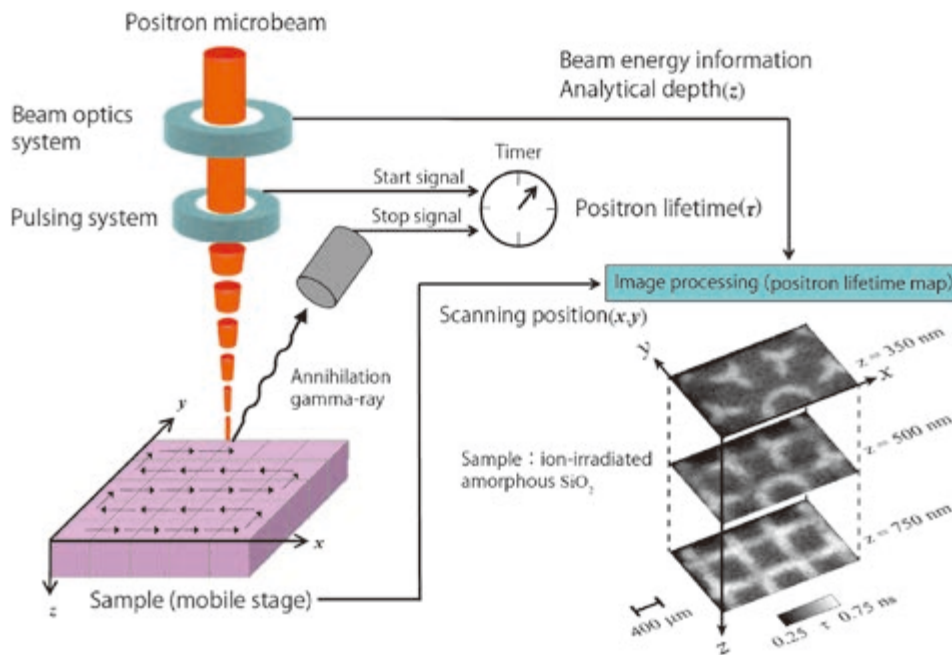


陽電子消滅寿命測定概念（結晶材料）

Schematic of positron lifetime spectroscopy (crystalline materials)



陽電子消滅寿命スペクトル
Positron lifetime spectrum



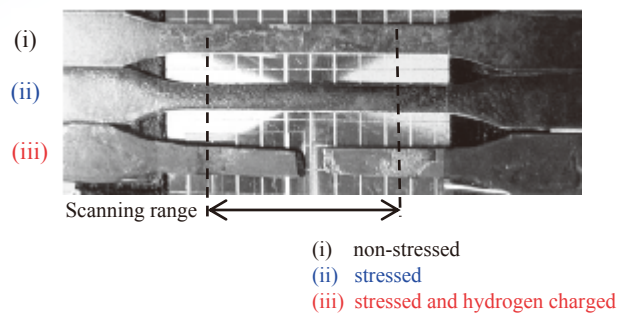
陽電子マイクロビームを用いた陽電子消滅寿命マッピング測定
Positron annihilation lifetime mapping using a positron microbeam²

• 高強度鋼の水素脆化と原子空孔の関連性評価³

陽電子マイクロプローブを用いて、高強度鋼の水素脆化と原子空孔との関連を調べました。応力を加え、水素チャージ有りの試験片では、破断面近傍で陽電子寿命が長くなったことから、原子空孔や空孔クラスターが形成されていることが分かりました。

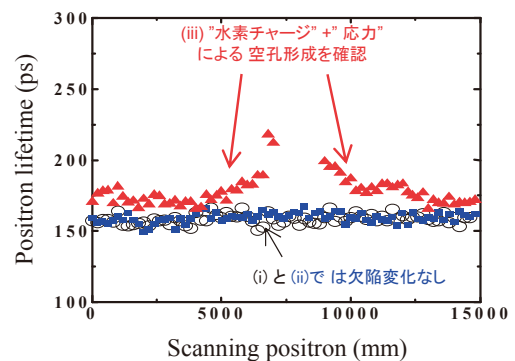
• Evaluation of relationship between hydrogen embrittlement and defects in high-strength steels³

The relationship between hydrogen embrittlement and defects in high-strength steels was investigated using the positron probe microanalyzer. Since the positron lifetime became longer in the vicinity of fracture surfaces for the tensile-stressed and hydrogen-charged specimen, it was found that vacancy-type defects and defect clusters are formed in the specimen.



高強度鋼試験片

High-strength steel specimens

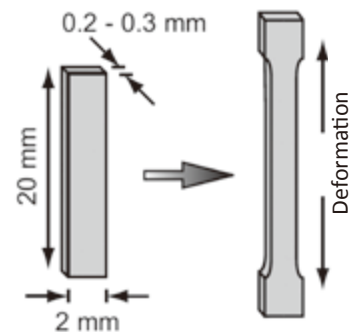


陽電子寿命分布の測定結果

Result of positron lifetime distributions

• 延伸高分子の構造変化の評価⁴

陽電子マイクロプローブを用いて、延伸した低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) の陽電子寿命を異なる部位で測定しました。延伸によりポリエチレンの非晶領域で消滅するオルソポジトロニウム (陽電子と電子のスピンの互いに平行) の寿命が短くなり、非晶領域の自由体積の状態が変化することが分かりました。

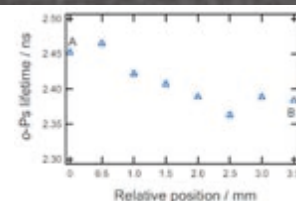


ポリエチレン延伸試料

Stretched polyethylene specimen

• Evaluation of structural change of stretched polymers⁴

The positron lifetimes of stretched low- and high-density polyethylenes were measured at different positions. It was found that the lifetime of the ortho-positronium (a bound state of an electron and a positron with parallel spins), which annihilates in amorphous regions of the polyethylene, was shortened in the stretched part. This indicates that the state of free volumes in the amorphous region changes due to stretching.



延伸によるオルソポジトロニウム (o-Ps) 寿命の変化 (LDPE)

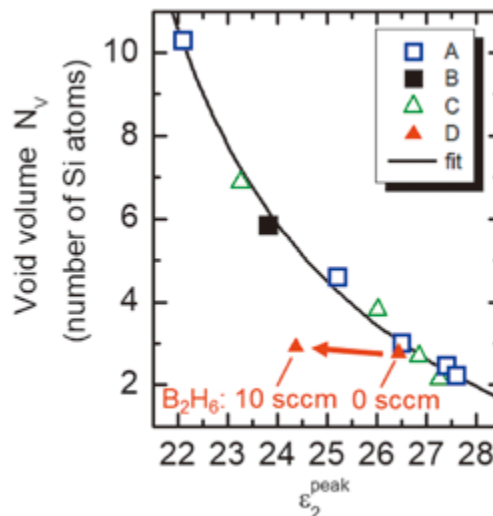
Variation of o-Ps lifetime upon stretching (LDPE)

• a-Si:H/c-Si ヘテロ接合太陽電池の微細構造解析⁵

陽電子マイクロプローブを用いて a-Si:H 構造中の微小ボイドのサイズを測定し、そのサイズと光学定数との相関を調べました。陽電子寿命から同定したボイドサイズは、成膜温度によって変化し、さらに、光学定数と相関することが分かりました。

• Structural analysis of a-Si:H/c-Si heterojunction solar cell⁵

The size of micro voids in a-Si:H was measured using the positron probe microanalyzer, and the relationship between the void size and an optical parameter was investigated. It was found that the void size as determined by the positron lifetime changes depending on the film formation temperature, and that the size is correlated with the optical parameter.



a-Si:H 内ボイドサイズと光学定数の関係性

Relationship between void size in a-Si:H and optical parameter

■ その他計測例 / Other examples

- フラーレン粉末体の空隙評価
- 構造材料の塑性変形、疲労破壊過程における空孔形成メカニズムの解明
- 逆浸透膜の空隙評価
- 酸化物半導体薄膜の欠陥解析
- Evaluation of pores in fullerene powders
- Elucidation of the mechanism of formation of vacancy-type defects and voids in the plastic deformation and fatigue fracture processes of structural materials
- Evaluation of free volumes in reverse osmosis membranes
- Defect analysis of oxide semiconductor films

参考文献 / References

- ¹ 産総研 TODAY, 14-9, (2014).
- ² 大島永康ら, 陽電子科学会会報, 陽電子マイクロプローブ, **1**, 27-39 (2013).
- ³ T. Doshida *et al.*, ISIJ International, Enhanced Lattice Defect Formation Associated with Hydrogen and Hydrogen Embrittlement under Elastic Stress of a Tempered Martensitic Steel, **52 (2)**, 198-207 (2012).
- ⁴ T. Oka *et al.*, Appl. Phys. Lett., Free volume change of elongated polyethylene films studied using a positron probe microanalyzer, **101**, 203108 (2012).
- ⁵ N. Matsuki *et al.*, ECS Transactions, A Novel Optical Characterization of a-Si:H/c-Si Interface Microstructures Based on Data of Positron Annihilation Spectroscopy, **92(9)**, 21-24 (2019).

超伝導蛍光収量X線吸収微細構造分析装置 (SC-XAFS)

放射光を光源とし、蛍光収量法によりX線吸収スペクトルを測定する装置です。微量元素の局所構造解析に利用できます。半導体検出器よりエネルギー分解能が優れている超伝導検出器を搭載していることが特徴で、100 - 1500 eV で 10 - 20 eV(FWHM) のエネルギー分解能が得られ、微量の軽元素・遷移金属元素を分離・検出できます。

SC-XAFS can measure the nanostructure of a light element dopant in a solid sample due to the high flux of synchrotron radiation as X-ray source and precise energy resolution of the superconducting detector.

公開装置 / Equipment

超伝導蛍光収量X線吸収微細構造分析装置 (SC-XAFS)

本装置は、高エネルギー加速器研究機構・放射光施設の軟X線ビームラインを光源として用い、超伝導検出器 (STJ 検出器) を用いたエネルギー分散型X線分析 (EDS) により、蛍光収量法によるX線吸収スペクトルを測定します。¹

X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy with a Superconducting Fluorescence Detector (SC-XAFS)

The apparatus provides partial fluorescence yield X-ray absorption spectroscopy using a synchrotron light source and superconducting tunnel junction X-ray spectrometer, achieving an excellent X-ray energy resolution of 10–20 eV.¹

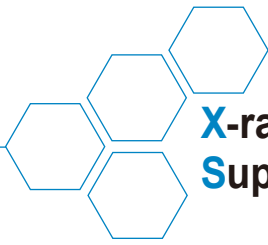


SC-XAFS 装置の写真 (KEK-PF BL-11A に設置した状態)

SC-XAFS apparatus mounted on KEK-PF BL-11A

何を測定するか/できるか? / Applications

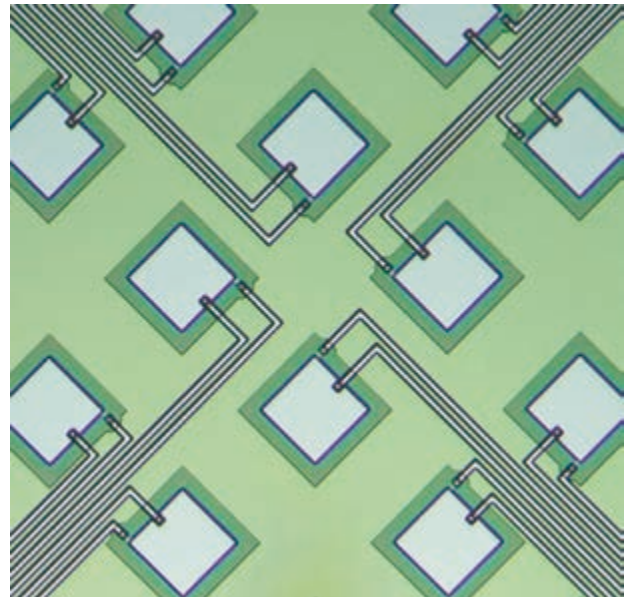
- 微量元素の結合状態・ナノ構造 (例: SiC 中の窒素 300 ppm)
- 軽元素 K 吸収端、遷移金属 L 吸収端 (100-1500 eV, エネルギー分解能 10-20 eV FWHM @ 1 keV)
- 固体試料 (真空中、パウダーまたは板状 15 mm 角以下)
- バルク材料 (分析深さ 100 nm ~ 1000 nm)
- Nanostructures of trace light elements
- K-edge X-ray absorption spectrum of light elements
- L-edge X-ray absorption spectrum of transition metals
- Solid samples (powder, substrate, etc., size less than 15 mm²)
- Information about bulk (analysis depth of 100–1000 nm)



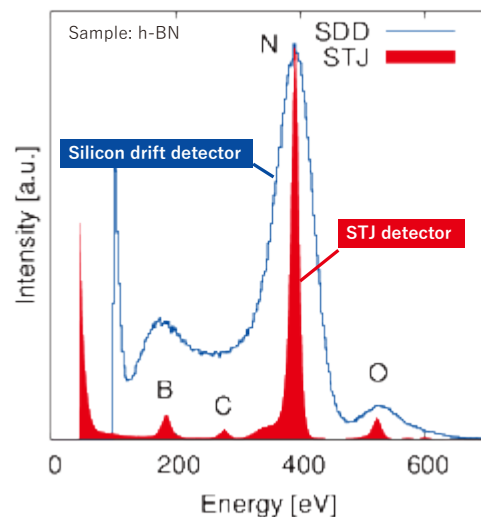
X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy with a Superconducting Fluorescence Detector

原理、特徴 / Principle and Features

- X線吸収分光法では、特定元素に着目して、元素周辺のナノ構造（価数、電子状態、結合距離等）が測定できます。
- 本装置は、エネルギー可変の単色光を試料に入射し、入射光エネルギーと蛍光収量の関係性を測定することにより、X線吸収スペクトルを測定します。軟X線領域では電子収量法が用いられることが一般的ですが、バックグラウンドが大きく微量元素の測定が困難です。蛍光収量法では、バックグラウンドが小さいため、極微量の元素でも検出可能です。ただし、微量元素の蛍光収量を得るには、多くの元素の特性X線の中から目的の元素の蛍光収量を分離する必要があります。優れたエネルギー分解能を有する超伝導検出器を用いることで、高精度の元素の選別が可能です。
- 光源には高エネルギー加速器研究機構・放射光施設の軟X線ビームライン BL-11A, BL-11B, BL-13A, BL-16A が利用できます。
- X-ray absorption spectroscopy provides information about nanostructures, such as valence, electronic state, bond length, etc., around a specific element.
- This apparatus measures the X-ray absorption spectrum by measuring the fluorescence yield of a specific element as a function of incident X-ray energy. The electron yield method is generally used to measure the X-ray absorption spectrum in the soft X-ray region, but it is difficult to measure the spectrum of trace elements due to high background. Since the background is small in the fluorescence yield method, even trace elements can be measured. However, in order to obtain the fluorescence yield of trace elements, it is necessary to separate the fluorescence yield of the target element from the characteristic X-rays of many elements. By using a superconducting detector with excellent energy resolution, it is possible to select elements with high accuracy.
- The soft X-ray beamlines BL-11A, BL-11B, BL-13A, BL-16A of the Photon Factory of the High Energy Accelerator Research Organization can be used as the light source.



超伝導トンネル接合検出器の顕微鏡写真
Microphotograph of a superconducting tunnel junction detector



超伝導検出器で測定した蛍光X線スペクトルの例。参考のためシリコンドリフト検出器で測定した結果が重ねて示されている

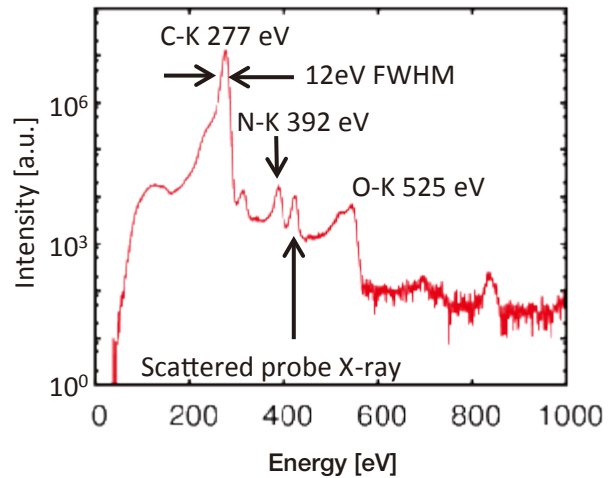
Example of a fluorescent X-ray spectrum measured with a superconducting detector. For reference, a fluorescent X-ray spectrum measured by a silicon drift detector is also shown

• 高耐圧スイッチ材料実用化のための SiC の特性評価²

SiC は化合物半導体で、高耐圧のスイッチ材料として実用化が進んでおり、窒素は高温イオン注入によりドーピングされます。消費電力を抑制するためには低抵抗化が必要ですが、窒素を高濃度でドーピングすると、活性化率が下がり抵抗値が高くなることが課題となっています。

イオン注入後、およびアニール後に窒素が格子のどこにあるかを明らかにするため、窒素 K α 線の蛍光収量を用いて窒素 K 吸収端の X 線吸収スペクトルを測定しました。

シミュレーションとの比較により、ドーピングされた窒素は、イオン注入直後に炭素と置換されること、アニールにより構造がほとんど変わらないことが明らかになりました。



超伝導検出器で測定した、窒素ドーピングした SiC の蛍光 X 線スペクトル

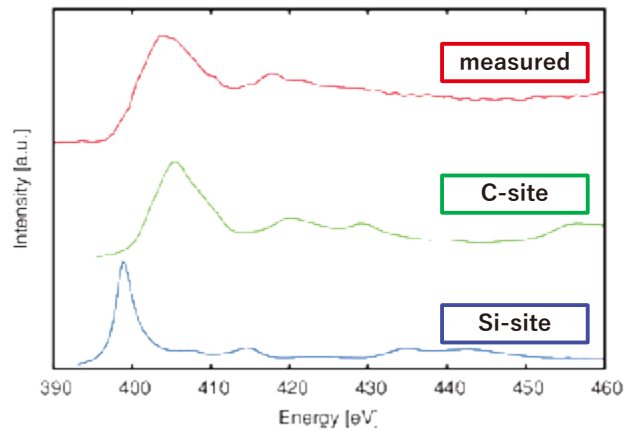
Fluorescent X-ray spectrum of nitrogen doped SiC obtained with a superconducting detector. The characteristic X-ray of N-K is clearly separated from that of C-K

• Evaluation of SiC characteristics for practical use of high-voltage switch materials²

SiC is a compound semiconductor that is used as a high withstand voltage switch material. Nitrogen is doped into SiC by high-temperature ion implantation. It is necessary to reduce the resistance in order to suppress the power consumption. However, when nitrogen is doped at a high concentration, the activation rate decreases and the resistance value increases.

To clarify the location of nitrogen in the lattice after ion implantation and annealing, the fluorescence yield X-ray absorption spectrum at the nitrogen K-edge was measured.

Comparison with the simulation revealed that the doped nitrogen was replaced with carbon immediately after ion implantation, and that the structure was not changed by annealing.



高温イオン注入法により窒素をドーピングした SiC の X 線吸収スペクトル

X-ray absorption spectrum of SiC at N-K edge

• 発光材料の低消費電力化を目指した GaN の測定

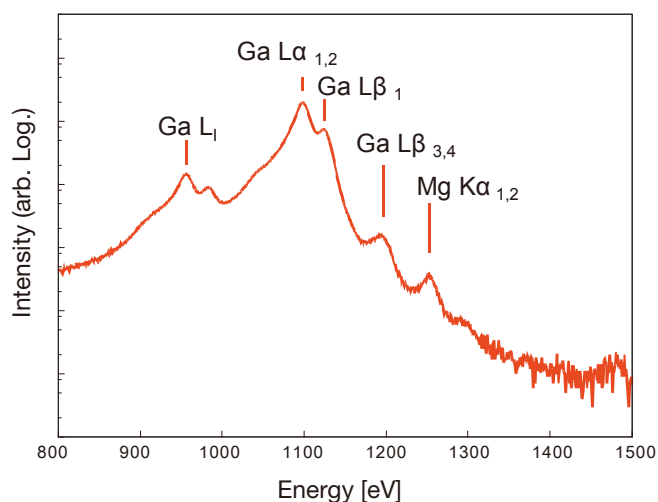
GaN は化合物半導体であり、発光材料として実用化が進んでいます。低消費電力化のためには Mg などのドーピングで活性化率を高めることが求められますが、ドーピングされた Mg の局所構造は、Mg-K 線に隣接する Ga-L 線の妨害により測定できませんでした。

本装置を用いて Mg がドーピングされた GaN の蛍光 X 線スペクトルを測定したところ、Ga-L 線と Mg-K 線が明瞭に区別できることがわかりました。Ga-L 線の妨害が解消されたことにより、Mg の局所構造の解明と、低消費電力化への寄与が期待されます。

• Measurement of GaN to reduce the power consumption of luminescent materials

GaN is a compound semiconductor that is used as a light emitting material. In order to reduce power consumption, it is necessary to increase the activation ratio by doping with Mg etc., but the local structure of the doped Mg cannot be measured due to the interference of the Ga-L line adjacent to the Mg-K line.

The fluorescence X-ray spectrum of Mg-doped GaN was measured using the apparatus, and it was found that Ga-L and Mg-K rays could be clearly distinguished. The elimination of Ga-L line interference is expected to help elucidate the local structure of Mg and reduce the power consumption.



Mg ドープした GaN の蛍光 X 線スペクトル
Fluorescent X-ray spectrum of Mg-doped GaN

■ その他計測例 / Other examples

- 太陽電池材料 CIGS 中の Na の分析
- ガラスに含まれる微量元素 (S, Cl 等) の分析
- マクロポーラス SiC 触媒の活性と微量窒素の化学状態の関係³
- Analysis of Na in the solar cell material CIGS
- Analysis of trace elements (S, Cl, etc.) contained in glass
- Effect of chemical state of trace nitrogen on macroporous SiC catalyst activity³

参考文献 / References

- ¹ S. Shiki, M. Ukibe, Y. Kitajima, M. Ohkubo, J. Low Temp. Phys. 167 (2012) 748-753.
- ² M. Ohkubo, S. Shiki, M. Ukibe, N. Matsubayashi, Y. Kitajima, S. Nagamachi, Sci. Rep. 2, 831 (2012).
- ³ Y. Maeda, Á. Muñoz-Noval, E. Suzuki, S. Kondo, A. Kitada, S. Shiki, M. Ohkubo, S. Hayakawa, K. Murase, K. Fukami, J. Phys. Chem. C 124-20 (2020) 11032-11039

可視-近赤外過渡吸収分光計測装置 (VITA)

VITA は、可視から近赤外の波長領域に渡って、過渡吸収スペクトルおよび蛍光寿命を測定する分光装置です。

VITA is a spectrometer to measure a transient absorption spectrum and luminescence lifetime from the visible to infrared wavelength region.

公開装置 / Equipment

ナノ秒/ピコ秒可視・近赤外過渡吸収分光装置

パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ分光法により、試料に生成する各種の励起状態や反応中間体、電荷キャリアからの過渡吸収スペクトルと強度の時間変化を検出します。

ナノ秒/ピコ秒蛍光寿命計測装置

パルスレーザーを励起光とすることで、試料からの発光スペクトルと発光強度の時間変化（発光寿命）を検出します。

Nano/picosecond transient absorption spectrometer

Detection of transient absorption spectra and their time profile of excited state, reaction intermediate, and charge carrier produced by pulse laser irradiation

Nano/picosecond luminescence lifetime spectrometer

Detection of luminescence spectra and lifetime by pulse laser irradiation



ピコ秒過渡吸収分光装置

Ps transient absorption spectrometer



ピコ秒蛍光寿命計測装置

Ps luminescence lifetime spectrometer

何を測定するか/できるか? / Applications

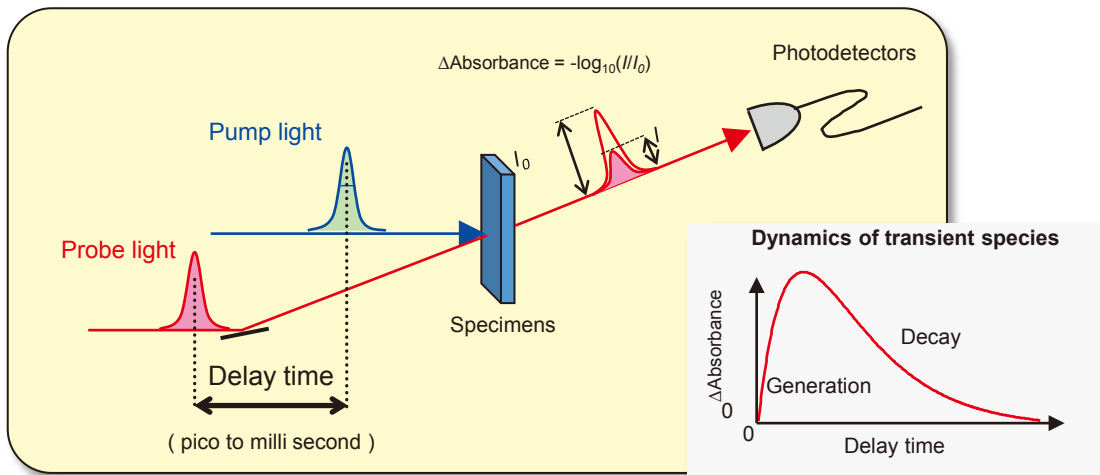
- 液体試料や、固体試料（粉体、単結晶、薄膜、デバイスなど）が対象
- 光照射で生成する電荷キャリア、励起状態や反応中間体の種類およびその時間変化を評価
- 蛍光、燐光、遅延蛍光（熱活性化遅延蛍光など）の発光寿命を評価
- Liquids, particles, single crystals, thin films, devices
- Dynamics of charge carrier, excited state, and reaction intermediate
- Lifetime of fluorescence, phosphorescence and delayed fluorescence



Visible/near-Infrared Transient Absorption Spectrometer

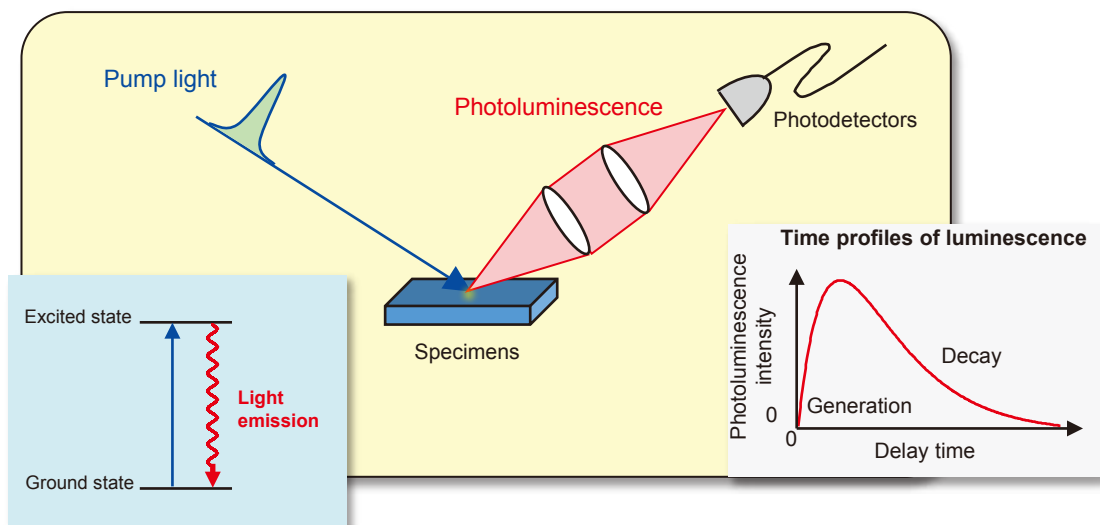
原理、特徴 / Principle, Feature

- フェムト秒やピコ秒などのパルスレーザーで試料を励起して過渡状態を形成させます。
 - 反応状態の時間的な変化を検出光の吸収（または発光）量の時間変化で追跡します。
 - 電荷キャリアの生成、移動、再結合、分離過程の速度や、材料の励起状態の生成および消滅速度、反応中間体の存在と状態を知ることができます。
- Formation of the transient state of samples by irradiation with femto- or pico-second pulsed laser light
 - Measurement of the time profile of absorbance or luminescence intensity of samples in the transient state
 - Detection of reaction intermediate, and evaluation of rate of charge carrier generation, transport, recombination and dissociation processes, and evaluation of generation and decay rate of excited states and species



過渡吸収分光法の原理説明図

Schematic diagram of transient absorption spectroscopy



蛍光寿命計測の原理説明図

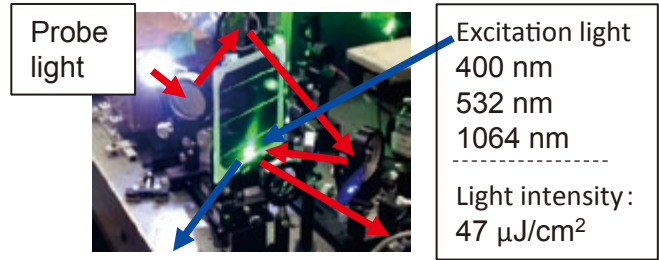
Schematic diagram of photoluminescence lifetime spectroscopy

• Si 太陽電池モジュールの劣化試験前後の状態評価¹

伝導キャリアの生成量を光の吸収量の時間変化として計測しました。表面敏感な励起波長（短波長）で計測するほど、光吸収量の減衰が認められました。Si 太陽電池のモジュールの劣化が表面において起こっていることを確認しました。

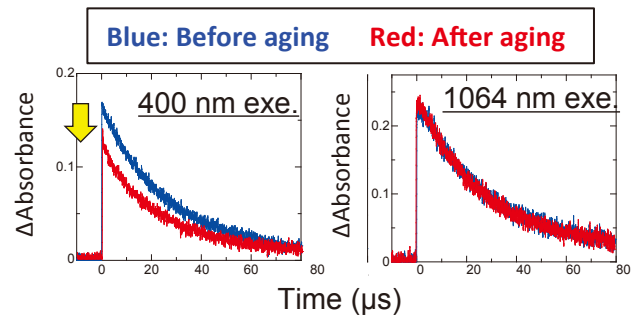
• Deterioration test of Si solar cell¹

The amount of conduction carriers produced in Si solar cells was determined from the time dependence of light absorbance by the carriers. A decrease of the absorbance at the surface region of the cells after degradation was confirmed by using surface sensitive excitation light at shorter wavelengths. This result indicates that the degradation of Si solar cells occurs at their surface.



Si 太陽電池モジュールの計測風景

Transient absorption measurement of Si solar cell



Si 太陽電池モジュールの劣化試験前後の過渡吸収計測

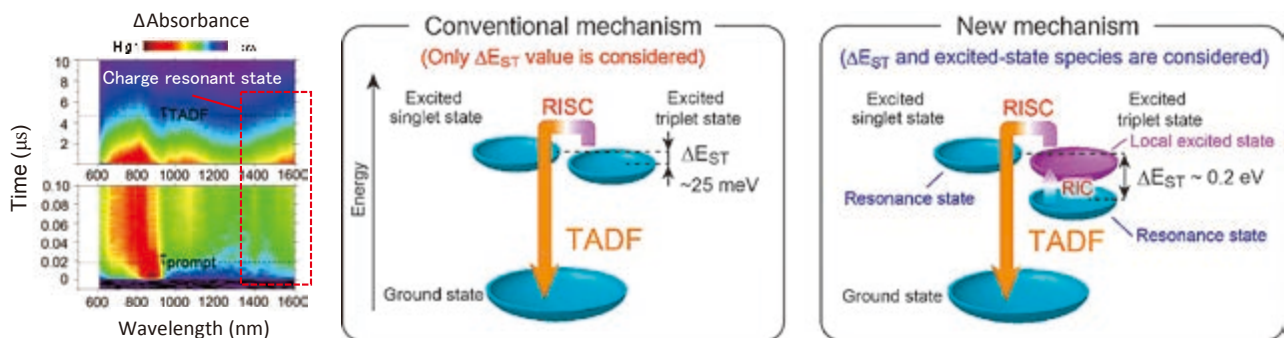
Excitation wavelength dependence of transient absorption of Si solar cell before and after degradation test

• 有機 EL 材料の励起状態ダイナミクスの評価²

次世代有機 EL 発光材料として知られる熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料において、高効率な材料には近赤外波長領域に吸収がある特徴的な励起状態が形成されることが分かりました。この情報により、高効率 TADF 材料の発光メカニズムが明らかになりました。

• Revealing the excited-state dynamics of organic electroluminescent materials²

Highly efficient thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials form specific species in the excited state. Based on this information, a new mechanism of TADF is proposed.



高効率 TADF 材料の過渡吸収スペクトルの等高線図 (左) と得られた新しい TADF 発光機構の模式図 (右)

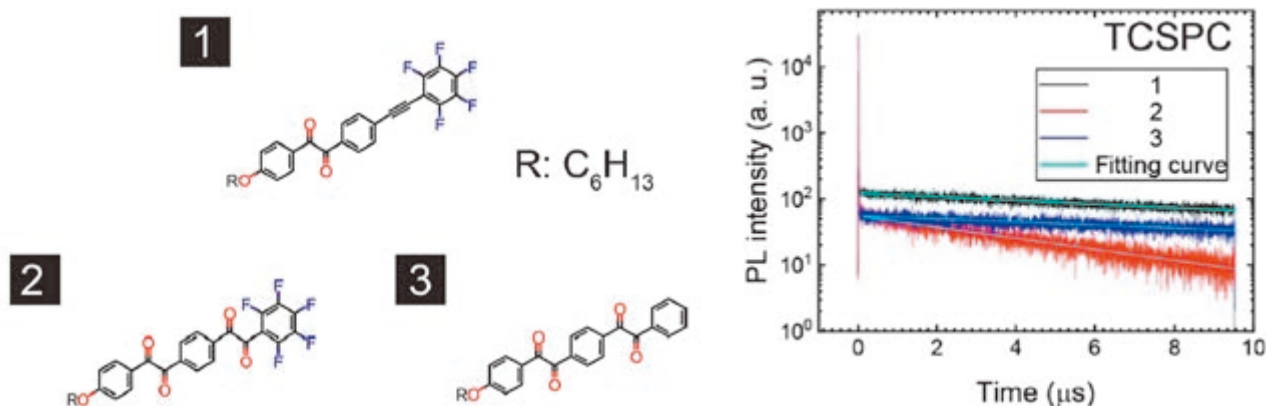
Transient absorption spectral map of highly efficient TADF molecule (left) and new TADF mechanism (right)

• 室温燐光材料の発光ダイナミクスの評価³

室温燐光材料の発光特性を蛍光寿命装置を用いて評価しました。下図の3種類の室温燐光材料のうち、1のモノベンジル誘導体が最も長い寿命と強い室温燐光を示すことが分かりました。

• Photoluminescence dynamics of room-temperature phosphorescent materials³

The photophysical properties of room-temperature phosphorescent (RTP) materials were investigated using a fluorescence lifetime spectrometer. For three kinds of benzil derivatives, mono benzil derivative 1 was revealed to exhibit the most efficient RTP.



室温燐光材料の化学構造式 (左) と室温燐光の時間プロフィール (右)
Room-temperature phosphorescent materials (left) and their luminescence time profiles (right)

■ その他計測例 / Other examples

ナノ粒子、ペロブスカイト太陽電池、光触媒材料、酸化半導体、光ファイバー材料、ナノ炭素材料、光感光性材料、円偏光材料、金属錯体化合物、細胞、蛋白分子、生体プローブ蛍光分子、等

Nanoparticles, perovskite materials, photocatalysts, metal-oxide semiconductors, optical light fiber materials, nanocarbon materials, photosensitive materials, circular polarization materials, organometallic materials, cells, proteins, fluorescence probe materials

参考文献 / References

¹ K. Hara, H. Matsuzaki, et al., Solar Energy Materials and Solar Cells 166, 132 (2017)

² T. Hosokai, H. Matsuzaki, et al., Science Advances 3, e1603282 (2017)

³ K. Maduwantha, T. Hosokai, et al., Materials, 13, 3904 (2020)

リアル表面プローブ顕微鏡 (RSPM)

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 用の標準試料やカンチレバー校正機器 (ばね定数や探針先端) を有する、実環境 (液中や真空等) 対応のナノプローブ装置です。各種ナノ物性測定 (赤外分光、電位、弾性率等) に対応しています。付帯設備として、SPM に最適化した試料調整装置を有しています。

Scanning probe microscope system with calibration system and sample preparation facility, such as reference material, laser interferometer and etc. The system includes functions, such as KPFM, elastic modulus, spectroscopic images in various environment (in air, in vacuum, and in liquid).

公開装置 / Equipment

RSPM 1

高分解近接場顕微鏡装置を利用して、10nm 分解能の赤外分光 (FTIR) 測定が行える SPM 装置です。ナノフーリエ分光測定では、700 ~ 3800 cm^{-1} の波数に対応しています。

RSPM 2

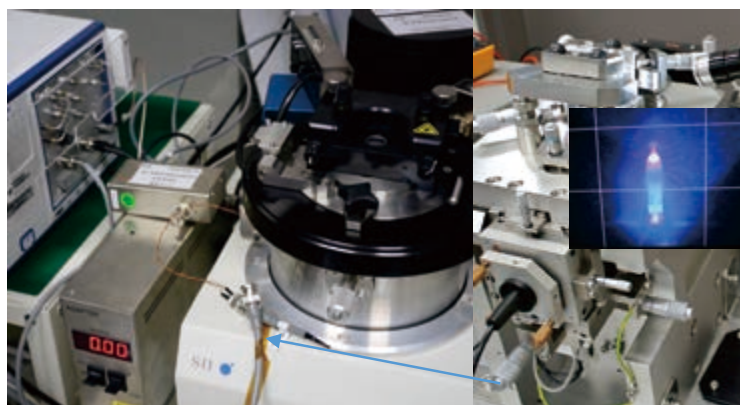
実環境 (大気、高真空、ガス雰囲気、溶液中) で、形状とナノ物性測定 (弾性率・表面電位・誘電率等) が可能な走査型プローブ顕微鏡装置です。溶液中では高速走査が可能です。

RSPM 1

High resolution nearfield scanning optical microscope. The optical resolution is 10nm in FTIR mode.

RSPM 2

Scanning probe microscope (SPM) system for nano material characterization (KPFM, SNDM, elastic modulus, and spectroscopic images) in various environment, such as in air, in liquid, and in vacuum.



RSPM2 の写真
Photograph of RSPM2

何を測定するか/できるか? / Applications

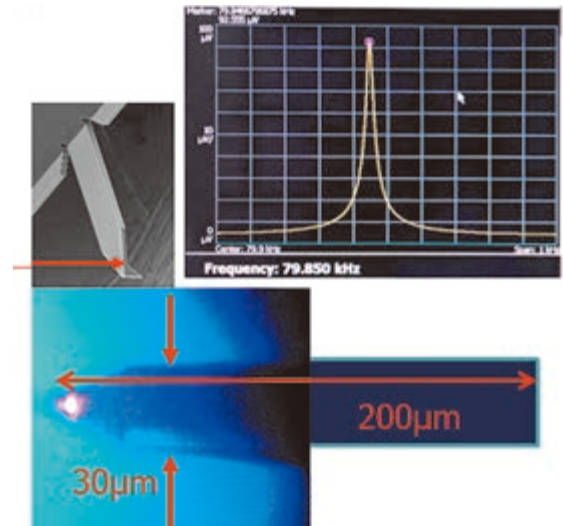
- 表面ナノ形状 (探針形状測定用プログラム有)
- 弾性率 (ドップラー干渉計によるばね定数校正有)
- ナノスケール表面電位・静電容量
- 表面電流・広がり抵抗測定
- 溶液中の反応計測機能 (毎秒 1 ~ 10 画像取得可能)
- 断面作成や表面処理のための付帯設備有
- High resolution surface morphology measurement with probe calibration system.
- Elastic modulus measurement for compliant- (DMT or JKR) and stiff materials.
- Electrical SPM, such as KPFM, SCM, SNDM, SSRM, and C-AFM.
- Fast scanning system is available in liquid environment (10 frames/second).
- Surface preparation system is available such as ion beam polisher, plasma cleaning equipment, laser marking system.



Real Surface Probe Microscope

原理、特徴 / Principle and Features

- ナノ計測機器校正用に開発した標準試料や校正機器の付帯設備を有する実環境対応のナノプローブ装置です。溶液中での高速走査やカンチレバーのレーザー励起機能（正確な位相像の計測）も有しています。
- 標準試料：探針形状評価、半導体キャリア濃度
各種分光測定校正用標準試料
- 校正機器：カンチレバーのばね定数校正（真空レーザー
ドップラー干渉計）、SEM（探針の3次元形状）
- 付帯設備：研磨装置、断面作成用イオンミリング装置、
表面（プラズマ）クリーニング装置、
レーザーマーキング装置
- RSPM is a scanning probe microscope with facilities for characterizing nano-materials in various environments such as air, liquid, and vacuum. Fast scanning in liquids is possible. The dynamic mode with laser excitation system produces accurate phase images.
- Reference materials
 - * Probe shape (probe shank or 3D shape)
 - * Reference samples for carrier concentration
 - * Resolution test sample for various imaging techniques
- Calibration system
 - * Laser doppler interferometer for calibrating normal spring constant of a cantilever
 - * SEM for probe shape
- Sample preparation devices
 - * Mechanical polishing machine
 - * Ion milling equipment for preparing cross-sections of thin samples
 - * Laser marking system for aligning the field of view
 - * Plasma surface cleaning system (Ar, O, N)



レーザー干渉計によるカンチレバーばね定数測定

Laser interferometer system for determining cantilever spring constant



50 µm x 12.5 µm

半導体のキャリア濃度校正用サンプルの例

Reference material for calibrating carrier concentration in silicon

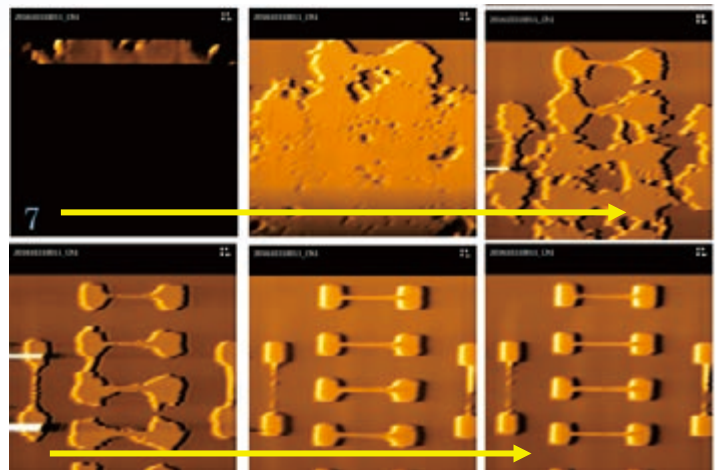


プラズマクリーニング装置

Plasma cleaning system for SPM

• レジスト現像過程

現象過程でのパターン倒れの原因等を探るために、半導体のリソグラフィーで使用するレジストの現像過程を溶液中でその場観察しました。右図は、電子ビーム露光されたレジストに現像液を灌流し、50 nm クラスのパターンが現像されていく様子を 10 秒の時間間隔で、リアルタイム観察した画像データです。左上から右下に向けて、パターンの現像が進行していることが分かります。



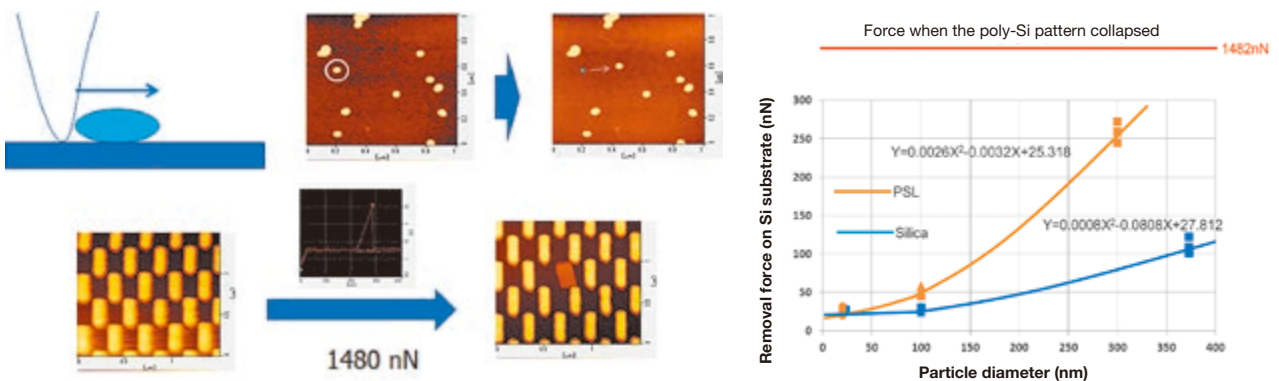
半導体レジストの現像過程のその場観察（現像溶液中）

Real-time observation of developing process of photoresist

• Developing process of photoresist

The developing process of photoresist on Si substrate was observed in a liquid. The origin of defects in the electron beam lithography process was studied with a high-speed scanning system. Real-time AFM images were obtained every ten seconds in the developer solution. The photoresist, which is designed as a 50-nm line, was clearly observed as shown in the figures.

• 微粒子の剥離力評価



半導体基板上の微粒子の剥離力測定の実例（粒径依存性、パターンが倒れる力との比較）

Measurement of removal force of nano-particles with scanning probe microscope

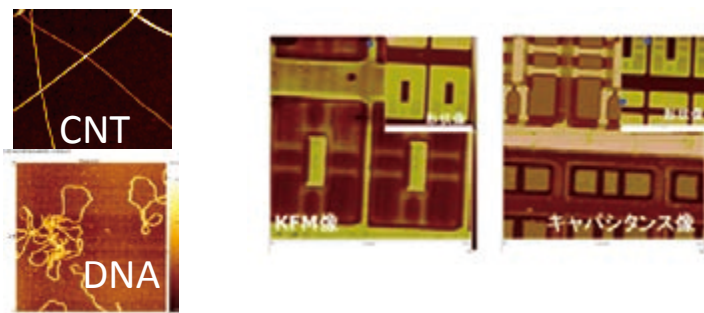
半導体表面上の汚染物質除去のための基礎データとして、微粒子の剥離力測定を行いました²。探針を利用して、30～300 nm の粒子を剥離させるために必要な力を測定し、ポリシリコンパターンが倒壊する力との比較を行いました。

• Removal force of nano-particles on Si substrate

The removal force of nano-particles on Si substrate was measured with a scanning probe microscope. Forces required to remove particles and nano-patterns were compared. The results will be useful for developing cleaning equipment for semiconductor factories.

■ その他計測例 / Other examples

- ナノ材料形態の計測 (右図の CNT)
- 生体材料 DNA の溶液中での観察
- 表面電位、デバイスのキャリア濃度計測
- 探針接触を利用したデバイス計測
- 高電圧 (～ 200 V) 表面電位計測
- オペランド計測 (KPFM、Phase image)



(左) CNT や DNA の高分解能原子間力顕微鏡画像

(右) デバイス構造 (市販テストサンプル) の局所電気計測 (20 μm \times 20 μm)

(Left) High resolution AFM images of CNT and DNA

(Right) Local electric-property measurement of semiconductor devices

- Surface morphology measurement of nano-materials such as CNT and DNA
- DNA or large molecules can be observed in liquid
- Surface potential and carrier concentration in silicon can be observed with KPFM, SCM and SSRM
- Nano-device measurement in contact mode (current, thermal property) is possible
- High-voltage surface charge can be measured with KPFM
- Nano-devices can be measured while in operation with a device analyzer

参考文献 / References

¹ M. Watanabe, T. Morimoto, H. Itoh, J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS 11(1), 011009 (Jan-Mar 2012)

² <https://www.nanonet.go.jp/magazine/archive/?page=1315>

固体 NMR 装置 (SSNMR)

固体試料を対象とし、原子が持つ核スピンをプローブとして、局所構造およびダイナミクスを原子・分子レベルで測定する装置です。

SSNMR is used to measure the local structure and motion of atoms and molecules in solid materials by using atomic nuclear spin as a probe.

公開装置 / Equipment

固体 NMR 装置 (600 MHz)

ワイドボア超伝導磁石タイプ、固体高分解能測定、多核種対応 ($^1\text{H} \sim ^{109}\text{Ag}$)、二次元にも対応

固体 NMR 装置 (200 MHz)

ワイドボア超伝導磁石タイプ、固体高分解能測定、多核種対応 ($^1\text{H} \sim ^{15}\text{N}$)、二次元にも対応

固体 NMR 装置 (20 MHz)

永久磁石卓上型、緩和時間測定、拡散係数測定、 ^1H 専用

Equipment 1

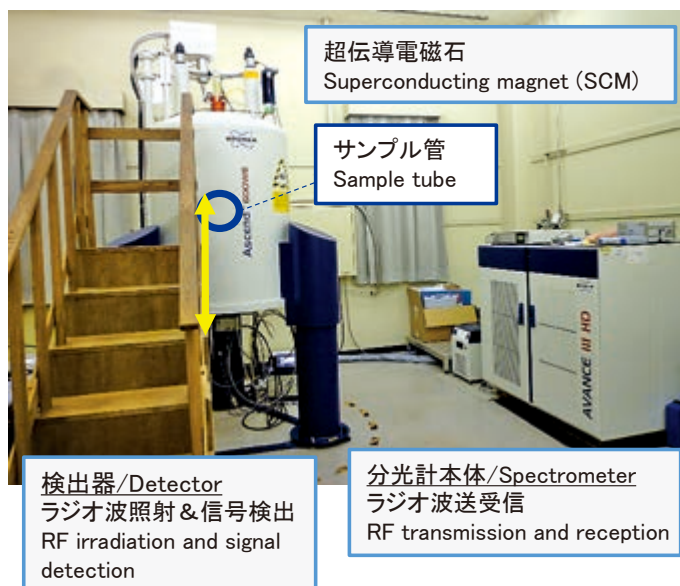
Solid-state NMR (600 MHz) for ^1H - ^{109}Ag , Wide bore SCM type, 1D and 2D experiments

Equipment 2

Solid-state NMR (200 MHz) for ^1H - ^{15}N , Wide bore SCM type, 1D and 2D experiments

Equipment 3

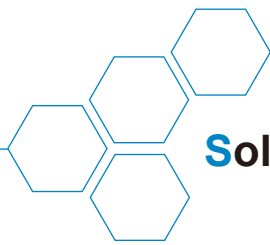
Solid-state NMR (20 MHz) for ^1H only, Permanent magnet type, relaxation time measurement



固体 NMR 装置 (600 MHz) 説明写真
Overview of SSNMR equipment (600 MHz)

何を測定するか/できるか? / Applications

- 固体試料を高速回転 (0 ~ 60,000 回転/sec) させて高分解能 NMR 測定ができます。
- 溶媒に溶かすと構造変化する物質 (高分子・ゴム・蛋白質 etc.) でも、そのままの状態でも分析できます。
- 気体・固体・半固体試料の分子結合状態を解析できます。
- Detects solid-state nuclear magnetic resonance with high resolution by circulating a solid sample at high speed (0-60 kHz).
- Used for in-situ measurement of materials (polymer, rubber, protein) whose structures can change when solved into a solvent.
- Analyzes the molecular bonding state of gaseous, solid, and semi-solid samples.



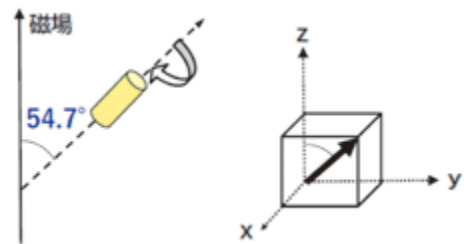
Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer

原理、特徴 / Principle and Features

- 核スピンをもつ物質に磁場中でラジオ波を照射すると、ラジオ波の吸収が起こります。この現象を利用して固体中における原子や分子の構造や運動を調べることができます。測定核スピン周辺の平均的エネルギー（化学シフト）を測定して、分子・原子周辺の結合状態を解析します。また、スペクトルの形や緩和時間測定から、物質のダイナミクスを評価します。
- 固体のまま測定して材料のナノレベルの構造を評価できます。固体内の原子、イオン、分子の運動を非破壊・非接触で観察できます。
- Materials that possess nuclear spins in a strong magnetic field absorb radio-frequency (RF) waves. By using this phenomenon, it is possible to observe the spectrum in the RF region and analyze the averaged energy (chemical shifts) around nuclear spins.
- The solid-state NMR method can analyze the nanoscale structure of solid-state samples. It observes the dynamics of atoms, ions and molecules in a non-invasive, non-contact manner in the solid state.

マジック角回転法：MAS (Magic Angle Spinning)

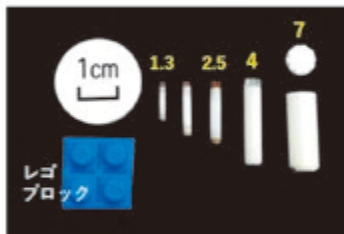
静磁場に対して54.7°傾いた方向を軸にしてサンプル管を高速回転させる手法



マジック角での回転により、双極子-双極子相互作用などの、核が固定されていることによるNMR共鳴線の広幅化の原因が取り除かれ、先鋭なスペクトルを得られます。

Magic Angle Spinning takes an average of phenomena such as dipole-dipole interactions, so a narrower spectrum will appear.

固体MAS-NMR測定用サンプル管



外径 (mm)	1.3	1.9	2.5	4	7
最高回転速度 (kHz)	67	42	35	15	7

高分解能固体NMRの実験では、専用の小さなジルコニア製の試料管を使用します。最大回転数は、試料管の外径によって決まります。

In high-resolution solid-state NMR experiments, a special small sample tube (ZrO₂) is used, and the maximum sample rotation speed depends on the diameter of the tube selected.

固体NMRの特徴/Features of SSNMR

- NMR核種の存在を直接測定できます。
- 非破壊計測です。
- 原理的には感度が低いが、高磁場化により高感度化を達成しています。
- 磁性体を含む試料の測定は、やや難しいです。
- Direct detection of the existence of the NMR active nucleus
- Non-invasive method for all materials
- In principle, NMR is not a sensitive method, but high sensitivity is achieved by applying a strong magnetic field.
- It is difficult to conduct NMR experiments for magnetic samples.

Nuclides 公開中の固体NMRデータ

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

NMR spectra: 958
NMR parameter: 418

I=1/2 I>1/2

固体NMRスペクトルデータベースにて公開中の核種一覧産総研で測定した、固体試料の多核NMRスペクトルを収録しています。

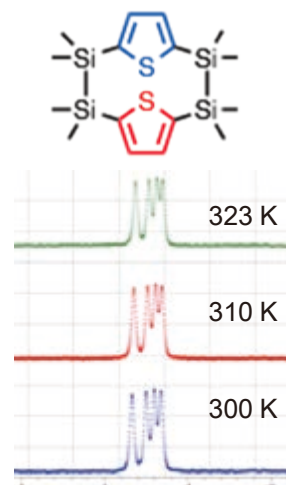
A table of nuclides in "Solid-State NMR Spectral Database". It contains multi-nuclear NMR spectra of solid samples measured in AIST.

• 発光性分子の構造解析 (^{13}C CP/MAS NMR)

右図の有機ジシラン化合物が固体状態で発光を示すとともに溶液中で様々なコンフォメーションを取ることがわかりました。固体におけるコンフォメーション変化を調べるため、 ^{13}C 固体高分解能 NMR スペクトルを測定しました。測定周波数は 150.97 MHz です。外径 4 mm のジルコニアローターを用い、マジック角回転 (MAS) 速度を 8 kHz としました。パルス系列は、クロスポーラリゼーション (CP) 法を用いました。

図に、 ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルのメチル基の部分の温度変化を示します。等強度の 4 本の線が観測されました。向きの異なる 2 種類のメチル基が存在し、2 つのチオフェン環の向きによって 2 種類の立体異性体があり、運動がない時は 4 本の共鳴線が観測されます。本結果は、固体中ではコンフォメーション変化が起きていないことを示しています。

利用装置：固体 NMR 装置 (600 MHz) (SSNMR)



有機ジシラン化合物の分子構造と ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルの一部

Molecular structure of organic di-silane compound and part of the ^{13}C SSNMR spectrum

• Structure of light emitting materials (^{13}C)

Organic di-silane molecules are synthesized, and show a light emitting property and take various molecular conformations in the solution state. We have investigated molecular conformations in the solid state using solid-state NMR measurements. ^{13}C CP/MAS NMR was performed at 150.97 MHz using a 4 mm sample tube and 8 kHz rotation speed.

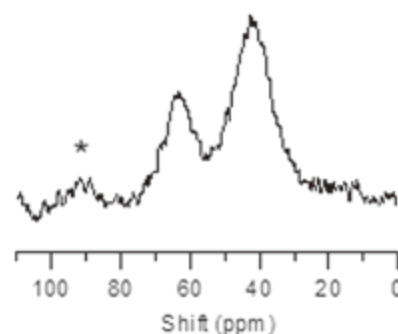
The figure shows the molecular structure of an organic di-silane compound and the temperature dependence and part of the ^{13}C SSNMR spectrum. This shows that no conformation change occurs in solid-state samples.

• 触媒の酸塩基特性評価 (^{31}P MAS NMR)

六方晶窒化ホウ素 (BN) はボールミル処理することで、ニトロアルドール反応やクネーベナゲル縮合反応に活性を示します。表面に塩基性プローブ分子、トリメチルホスフィンオキシド (TMPO) を吸着させ、 ^{31}P MAS NMR スペクトルを測定して酸性質を調べました。測定周波数は、161.98 MHz であり、室温で測定した。試料を外径 4 mm のジルコニアローターに充填し、8 kHz で回転させました。パルス系列はシングルパルスに、 ^1H 双極子デカップリングを併用しました。

図に、 ^{31}P MAS NMR スペクトルを示します。63 ppm と 43 ppm にシグナルが観測され、化学シフト値から、後者は物理吸着した TMPO、前者は酸点に吸着した TMPO と帰属されます。

利用装置：固体 NMR 装置 (600 MHz) (SSNMR)



TMPO を導入した、ボールミル処理後の BN の ^{31}P MAS NMR スペクトル

^{31}P MAS NMR spectrum of BN with TMPO after ball-milling process

• Acid-base property of BN catalyst (^{31}P)

Hexagonal boron nitride (BN) exhibits nitro-aldol reaction and Knoevenagel condensation reaction activity after the ball-milling process. Absorbing basic probe molecules, trimethylphosphineoxide (TMPO), ^{31}P MAS NMR was performed at 161.98 MHz using a 4 mm sample tube and 8 kHz rotation speed.

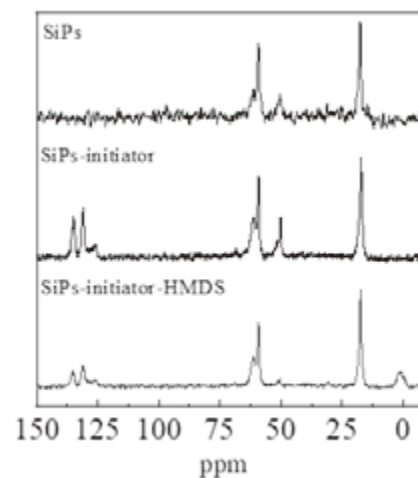
The figure shows the ^{31}P MAS NMR spectrum: 63 ppm and 43 ppm signals were observed. The 43 ppm signal is assigned to physisorbed TMPO and the 63 ppm signal is assigned to adsorption on acidic sites, based on chemical shift values.

・有機・無機ハイブリッド材料の表面解析

シリカ粒子上に導電性高分子をグラフト化した複合材料を開発します。粒子表面へのグラフト密度、グラフト鎖長は得られる複合粒子の特性に影響を与えるため、その制御と、開始剤の導入の確認する。また、ヒドロキシ基が残存することにより、グリニヤール化モノマーの失活が懸念されるため、その確認も行います。

図に ^{13}C CP/MAS NMR の結果を示します。SiPs において、粒子表面に TEOS に起因するエトキシ基のピークが 19 ppm と 59 ppm に確認された。SiPs-initiator において、ベンゼン環に起因するピークが 131 ppm と 135 ppm に観測され、重合開始基とブROMO が結合した炭素のピークも 124 ppm に確認されたため、重合開始基の導入を確認しました。SiPs-initiator-HMDS において、HMDS のトリメチルシランに起因するピークを確認しました。ヒドロキシル基のキャッピングがされているのがわかります。

利用装置：固体 NMR 装置 (600 MHz) (SSNMR)



シリカ粒子、重合開始剤を導入したシリカ粒子、開始剤導入後に残存するヒドロキシ基を保護したもの ^{13}C 固体 NMR

^{13}C CP/MAS NMR spectra of SiPs, SiPs-initiator and SiPs-initiator-HMDS

・ Organic-inorganic hybrid materials (^{13}C)

The development of grafted silica particles of electrically conductive polymers was investigated. The figure shows the solid-state ^{13}C CP/MAS NMR spectrum of silica particles in preparing grafted silica particle components, SiPs, SiPs-initiator and SiPs-initiator-HMDS. Capping of -OH was achieved by replacing -HMDS residue.

■ その他計測例 / Other examples

- 金属水素化物の構造解析評価、水素貯蔵材料における水素のサイトと拡散挙動
- 無機有機ハイブリッド材料における界面の構造、可逆的な溶解固化反応の構造変化を測定
- 電池材料の伝導メカニズムを評価、イオン伝導材料におけるイオン拡散とそのメカニズム
- 食肉の固体脂含量を評価
- Structural analysis of metal hydrate, hydrogen sites and the diffusion process in hydrogen storage materials
- Interfacial structure and change of structure in the reversible melt-solidification reaction in inorganic and organic hybrid materials
- Mechanisms of conduction of batteries, ionic diffusion, and ion conducting materials
- Quantification of solid fat included in meats

参考文献 / References

固体 NMR スペクトルデータベース (無料公開中) <https://ssnmr-sd.db.aist.go.jp/SSNMR/Top.php>

極端紫外光光電子分光装置 (EUPS)

EUPS は産総研で原理を考案し実用化した世界で唯一の装置です¹。レーザー生成プラズマから出るパルス EUV 光 (255.17 eV、パルス幅 3 nsec) で励起し飛行時間法で電子分光し、表面の電子状態を分析します。(この装置は産総研独自事業のみでの公開となります。)

EUPS is a photoelectron spectroscopy system, in which an EUV pulse (255.17 eV, 3-ns duration) emitted from a laser-produced plasma excites a sample and the energy spectrum of electrons is analyzed with a time-of-flight (TOF) analyzer. The principle of EUPS was invented and many technologies for implementing the EUPS were developed at AIST.¹ (This equipment is publicly open only under AIST-self-sponsored project.)

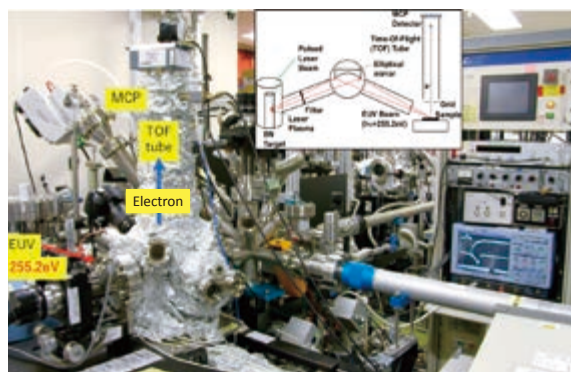
公開装置 / Equipment

極端紫外光光電子分光装置 (EUPS)

高出力短パルスレーザーを BN 丸棒ターゲットに照射し、生成したプラズマからのホウ素イオンの輝線 (255.17 eV) を楕円鏡で試料上に集光します。試料から放出される電子を飛行管で遅延させ、電子の到達時間を運動エネルギーに変換してエネルギースペクトルを得ます。

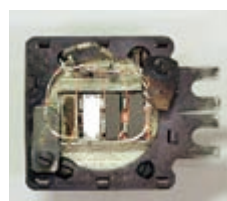
Photoelectron Spectroscopy with a Pulsed EUV Source (EUPS)

A high-power short-pulse laser is focused on a BN round bar target to generate a high-temperature plasma. The emission line at 255.17 eV from boron ions in the plasma is focused on a sample with an elliptical mirror. The electrons emitted from the sample travel in a flight tube, and the time taken to arrive at an electron detector is converted into kinetic energy to obtain the energy spectrum.



EUPS システムの全景

Overview of the EUPS system



試料ホルダー

4 試料 (10 mm × 3 mm) を載せることが可能
粉末試料の測定も可能
単一試料は最大 20 mm × 20 mm
室温から 400 °C までの温度依存

測定可能。前処理として、スパッタリング、ガス雰囲気中の 1,000 °C 加熱が可能。

Sample holder

4 samples (10 mm × 3 mm) can be loaded. Powder samples can be measured. Maximum size of sample: 20 mm × 20 mm. Temperature dependence from RT to 400 °C. Pre-treatment: sputtering, heating up to 1,000 °C in gas atmosphere

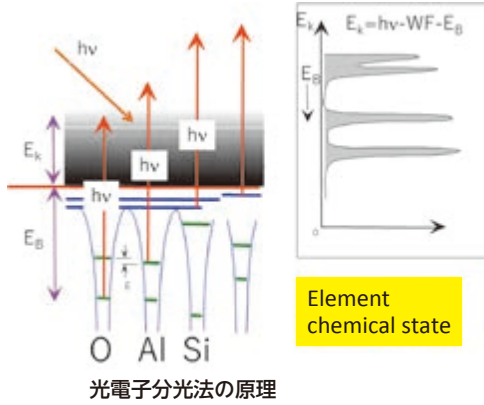
何を測定するか/できるか? / Applications

- 粉体含む固体試料の最表面原子層 (0.5 nm 程度) の電子状態を分析
- ナノ薄膜への下層中の元素の拡散の評価
- 絶縁薄膜、有機薄膜を帯電させることなく測定可能
- 酸素空孔の評価
- Analysis of the electronic states of the outermost atomic layer (about 0.5 nm) of a solid sample including a powder sample
- Evaluation of the diffusion of elements from the lower layer to a nanometer-thin film
- Measurement of insulating and organic thin films while suppressing charging
- 半導体のバンド曲がり进行评估
- 二次電子スペクトルを使って、絶縁物の仕事関数、粉末試料の導電率、電子のエネルギー緩和速度、電荷捕獲中心の量を評価
- Evaluation of oxygen vacancies
- Evaluation of the band bending of semiconductors
- Evaluation of the work function of insulators, the conductivity of powder samples, the electron energy relaxation time, and the amount of charge trap centers using a secondary electron spectrum



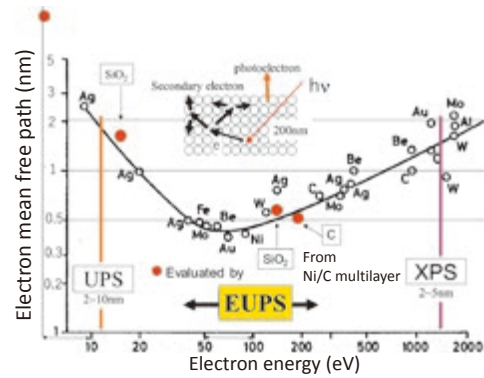
Photoelectron Spectroscopy with a Pulsed EUV Source

原理、特徴 / Principle and Features



光電子分光法の原理

Schematic diagram of photoelectron spectroscopy



電子のエネルギーと平均自由行程の関係

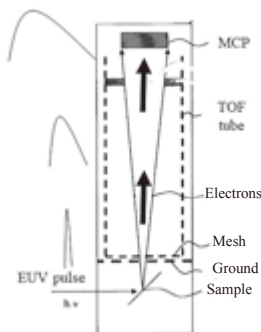
Relation of electron mean free path and electron energy

光励起放出の電子のエネルギースペクトルを得る光電子分光法は、表面の電子状態情報を与えます。

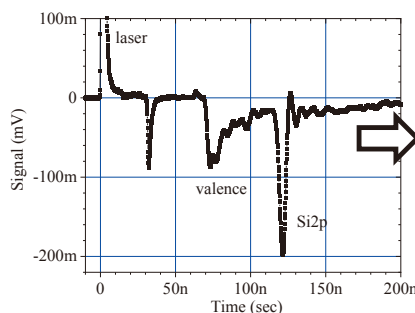
- EUPS では、励起光の光子エネルギーが 250 eV で光電子の運動エネルギーが、電子の脱出深度が最も浅い 0.5 nm の領域になりますので、1 原子層以下の不純物が検出できます。
- パルス光源を活かして飛行時間法 (TOF 法) で電子のエネルギー分光を行います。全エネルギー領域の電子が同時に測定できるため、少ない照射数で広いエネルギー領域のスペクトルが得られます。
- 上記特長により、帯電が抑制できるため、絶縁物の測定が可能です。
- 光源の輝度が極めて高く瞬時の光子密度が非常に高いので、超薄膜の抵抗が評価でき、また、励起光強度依存からバンド曲がりや、ミリ秒以下の寿命の電荷捕獲中心が評価できます。

Photoelectron spectroscopy, which obtains the energy spectrum of photo-emitted electrons, provides information on the electronic states of the surface.

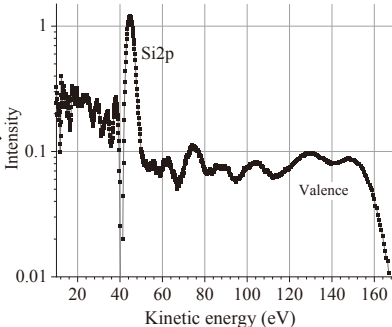
- In EUPS, the photon energy of the excitation light is 250 eV and the kinetic energy of the photoelectrons is in the energy region where the electron escape depth is the shallowest at 0.5 nm, so it has ultra-high sensitivity for detecting impurities of one atomic layer or less.
- Utilizing the pulse nature of the light source, the electron energy is analyzed by the time-of-flight (TOF) method. Since electrons in the entire energy region are measured at the same time, a wide spectrum can be obtained with a small number of irradiations.
- Thanks to this feature, the charging of insulators is minimized, and so the work function of insulators can be measured.
- Since the brightness of the light source is extremely high and the instantaneous photon density on the surface is very high, the resistance of an ultra-thin film can be evaluated. Band bending and charge trap centers having a lifetime of milliseconds or less can also be evaluated from the dependence of the electron spectrum on the excitation intensity.



飛行管
TOF tube



飛行時間スペクトル
TOF spectrum



エネルギースペクトル
Energy spectrum

・二次電子スペクトルの利用 / Analyses using a secondary electron spectrum

TOF では1ショットで広いエネルギー領域のスペクトルが得られます。

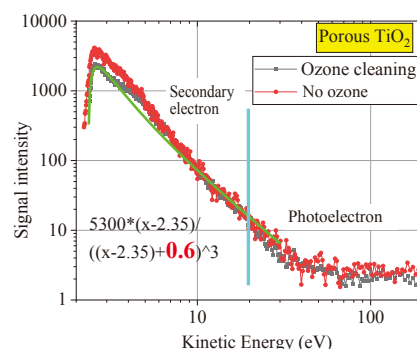
In TOF, a spectrum in a wide energy region is obtained with only one-shot EUV irradiation.

基板のオゾン洗浄によるTiO₂ナノ粒子の物性変化の検出 /

Detection of changes of the properties of TiO₂ nanocrystals by ozone cleaning of the Si substrate

試料：Si基板をオゾン洗浄した場合と酸洗浄をした場合のポーラスTiO₂および緻密TiO₂層の4種類

4 samples: Porous and compact TiO₂ with and without ozone cleaning of the Si substrate



・電荷捕獲中心量への影響 / Effect to the density of charge traps

左図：励起 EUV 強度を大きくすると、二次電子スペクトルが低エネルギーにシフトしました。

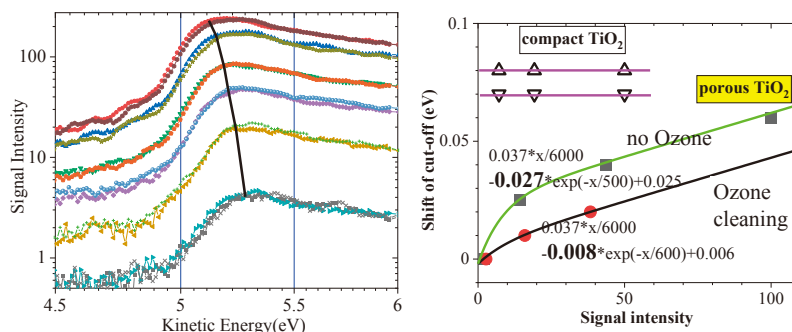
右図：縦軸がスペクトルのシフト量。横軸がピークでの信号強度です。

右図の勾配から抵抗が求まります。低強度での級数飽和の大きさから、電荷捕獲中心の量が求まります。

ポーラス TiO₂ では、抵抗が大きいこと、オゾン洗浄で電荷捕獲中心が 1/3.5 に減ることが分かりました。

The shift of the cut-off position, as seen in the left figure, gives:

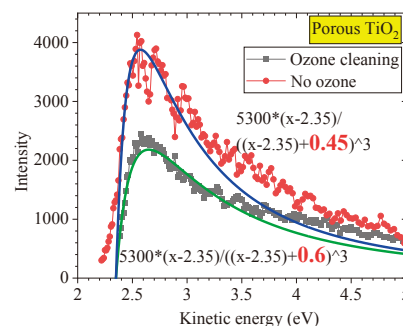
a) the resistivity of a sample from the slope, and b) the density of charge trap centers from the rapid saturation at low intensity. The right figure shows that, in nano-porous TiO₂, the number of charge trap centers was reduced by ozone cleaning.



・励起電子の寿命への影響 / Effect to lifetime of excited electrons

カットオフ近傍の波形は励起電子の寿命を反映します。エネルギー緩和時間が長いとカットオフ近傍の波形が大きく鋭くなります。ポーラスTiO₂で、オゾン洗浄すると、電子寿命が短くなったので欠陥が減ったことが分かりました。

The spectral shape near the cut-off reflects the energy relaxation time of excited electrons. In porous TiO₂, ozone cleaning increased the lifetime, indicating that the density of defects was reduced.

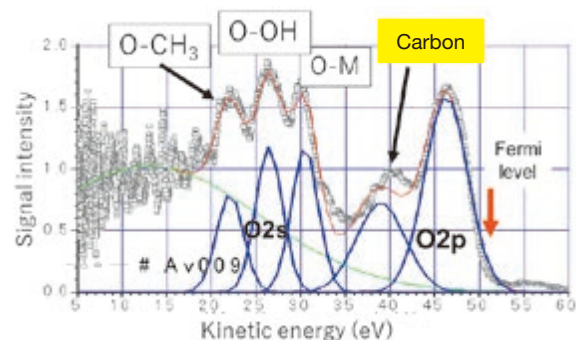


・表面超高感度性の利用／ Applications using high surface sensitivity

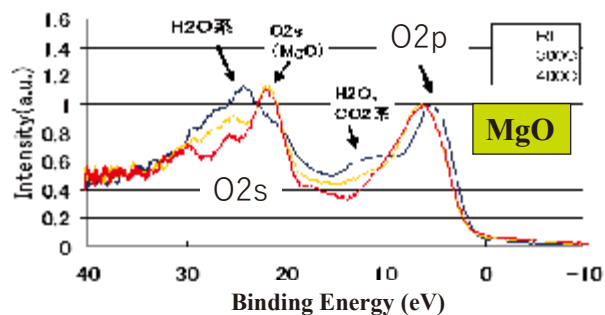
プラズマディスプレイ用電極保護絶縁膜の評価 Evaluation of contamination on a protective oxide for a plasma display

EUPS は、光電子の脱出深さが 0.5 nm 程度であるため、サブ単原子層の付着物が検出できます。通常の XPS では測定困難だったごく微量汚染物が EUPS で検出でき、汚染源の特定に結び付き、プラズマディスプレイ用電極保護絶縁膜の製造プロセスが改良できました。

EUPS has high surface sensitivity for detecting sub-mono atomic-layer contamination owing to a small photoelectron escape depth of about 0.5 nm. Detection by EUPS of a very small amount of contaminants on a protective oxide of a plasma display panel, which was difficult to measure with ordinary XPS, led to identification of the contamination source, and the manufacturing process was improved.



Sub-monolayer organic molecule on MgO



Removal of contamination on MgO by heating

■ その他計測例／ Other examples

- Si ウエハーのバンド曲がりを測定しました。
- ガラス、アルミナなど絶縁材料の仕事関数の温度依存性を測定しました。
- TaN, W ナノ薄膜中に Si は拡散しないが TiN には大量に拡散すること、TiN への Hf の拡散が O または Al の添加で大きく変わることを見出しました。
- 排気ガス浄化粉末触媒の導電率が大きくなる温度と触媒活性が高くなる温度が一致することを見出しました。
- 粉末触媒表面の電子雲の傾斜角が触媒活性と相関があることを見出しました。
- Band bending of Si wafer was measured.
- Temperature dependence of the work function of insulating materials such as glass and alumina was measured.
- It was found that Si does not diffuse into TaN and W nano-thin films, but diffuses in large amounts in TiN, and that the diffusion of Hf in TiN changes significantly with the addition of O or Al.
- It was found that the temperature at which the conductivity of the exhaust gas purification powder catalyst increases coincides with the temperature at which the catalytic activity increases.
- Correlation between the inclination angle of the electron cloud on the surface of the powder catalyst and the catalytic activity was measured.

参考文献／ References

¹ 最表面原子層を分析する光電子分光装置 EUPS の開発

—レーザー生成プラズマ光源の実用化技術開発と EUPS が見せる材料最表面の魅力—

¹ Development of EUPS for analyzing electronic states of topmost atomic layer

—Materialization of laser-produced plasma source application and EUPS observed fascinating surface—

https://www.aist.go.jp/pdf/aist_j/synthesiology/vol09_04/vol09_04_p216_p234.pdf

超伝導蛍光 X 線検出器付走査型 電子顕微鏡 (SC-SEM)

超伝導蛍光 X 線検出器付走査型電子顕微鏡 (SC-SEM) は半導体 X 線検出器の高スループット (10^{-3} Sr) と波長分散型 X 線検出器の高エネルギー分解能 (<10 eV) を両立する超伝導トンネル接合 X 線検出器を搭載した SEM-EDX 分析装置です。SEM で試料表面を観察しながら、その表面の任意の場所で発生する X 線を高感度で測定することにより、元素分析を行うことができる装置です。

Scanning electron microscope with a superconducting tunnel junction X-ray detector (SC-SEM) is a SEM-EDX analyzer utilizing the superconducting X-ray detector which is realized a high throughput (10^{-3} Sr) of semiconductor X-ray detectors and a high energy resolution (<10 eV) of wave-dispersive X-ray detectors (WDS). The SC-SEM is suitable to obtain spatial information on the elemental composition of a sample nondestructively.

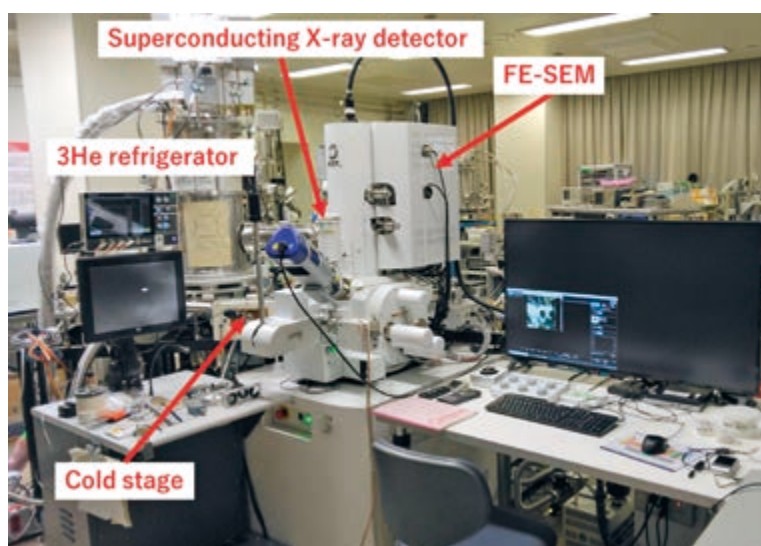
公開装置 / Equipment

超伝導蛍光 X 線検出器付走査型電子顕微鏡 (SC-SEM)

- X 線検出器：超伝導トンネル X 線検出器 + ポリキャピラリー X 線集光レンズ
- SEM：JSM-IT800SHLs (JEOL)

Scanning Electron Microscope with a Superconducting tunnel junction X-ray detector(SC-SEM)

- X-ray detector: Superconducting tunnel junction X-ray detector + Polycapillary X-ray lens
- SEM: JSM-IT800SHLs (JEOL)



SC-SEM 装置説明写真
Picture of SC-SEM equipment

何を測定するか/できるか? / Applications

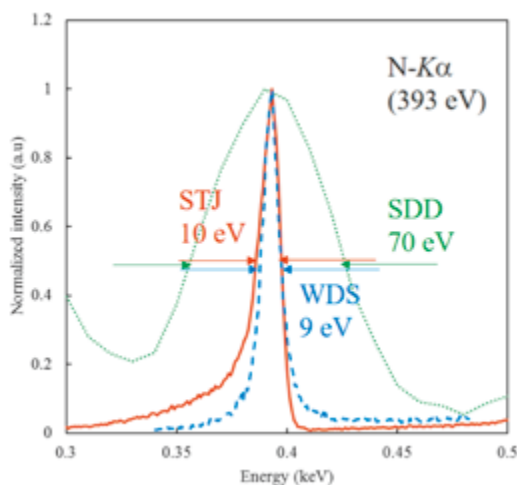
- パワー半導体、構造材料などに含まれる 100 ppm 以上の微量軽元素分析
- リチウム (Li) の 2 次元分布分析
- 鉄 (Fe) や銅 (Cu) などの遷移金属の酸化状態分析
- nm スケールでの元素分析
- Trace light element analysis in semiconductor materials and structural materials
- 2D mapping of lithium (Li)
- Oxidation state analysis of transition metals such as iron (Fe) and copper (Cu)
- Nanometer scaled elemental mapping



Scanning Electron Microscope with a Superconducting tunnel junction X-ray detector

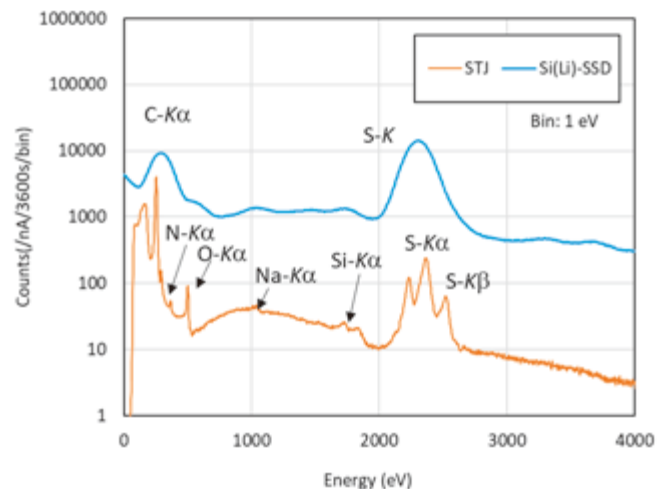
原理、特徴 / Principle and Features

- 搭載しているエネルギー分散超伝導検出器は半導体 X 線検出器に匹敵するスループットと波長分散型検出器と同等のエネルギー分解能を実現しているため、軽元素の K 線や重い元素の L, M 線の X 線を明瞭分離し、元素分析を行うことができます。また、低エネルギー X 線に高い感度を持ち、リチウム (Li) の特性 X 線を検出することが可能です。波長分散型検出器で行うような化学状態分析を高空間分解能で行うことが可能です。公開装置は、世界的にも本装置のみです。
 - X 線検出部性能
 - ・蛍光 X 線エネルギー範囲: 50 eV - 4 keV
 - ・エネルギー分解能: 約 7 eV@400 eV X-ray
 - ・計数率: 200 kcps
 - 走査型電子顕微鏡: JSM-IT800SHLs (JEOL)
 - ・加速電圧範囲: 10 V - 30 kV
 - ・電子ビームサイズ (最適値): 0.6 nm at 15 kV, 1.1 nm at 1 kV.
 - ・最大サンプルサイズ: 100 mm (直径)
- Energy dispersive X-ray detector based on the STJs exhibits both the high throughputs of semiconductor X-ray detectors and the high energy resolution of wavelength-dispersive X-ray spectrometers (WDSs). The STJ X-ray detector can clearly distinguish the K-lines of the light elements from the L- and M-lines of various elements and can detect Li-K α (54 eV) due to the high sensitivity for low energy.
 - X-ray Detection Performances
 - ・ X-ray detection energy range: 50 eV - 4 keV
 - ・ Energy resolution: approximately 7 eV at 400 eV X-ray
 - ・ Maximum counting rate: 200 kcps
 - Scanning electron microscope: JSM-IT800SHLs (JEOL)
 - ・ Accelerating voltage range: 10 V - 30 kV
 - ・ Electron beam spot size: 0.6 nm at 15 kV, 1.1 nm at 1 kV.
 - ・ Maximum sample size: 100 mm (diameter)



窒素 K α 線のエネルギースペクトル¹

Energy spectra in the vicinity of the N-K α peak acquired using the STJ detector (red solid), SDD (green dots), and WDS (blue dashes).



樹脂材料を分析した際のエネルギースペクトル²

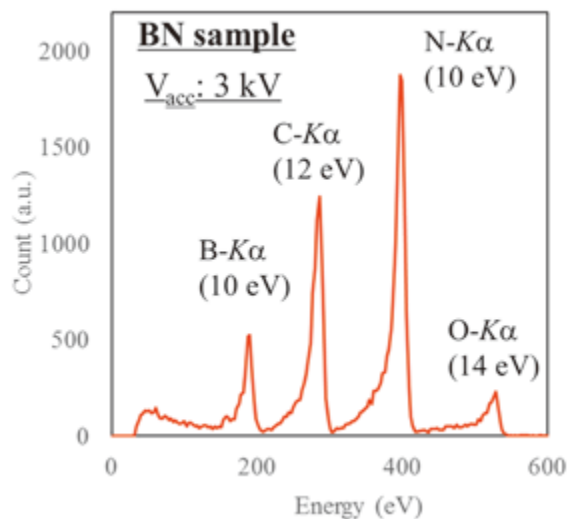
Energy spectra for PPS acquired using the STJ detector (red line) and Si(Li)-SSD (blue line).

• 窒化ホウ素 (BN) の元素分析¹

窒化ホウ素 (BN) のパウダーを分析した際のスペクトル (図)。通常の半導体 X 線検出器より 10 倍程度高いエネルギー分解能を持つ X 線検出器であるため、軽元素のホウ素、炭素、窒素、酸素の特性 X 線を明瞭に分離できます。

• Elemental analysis of boron nitride (BN)¹

X-ray spectrum acquired by using the SC-SEM for a BN powder is displayed in the figure. Separate B- $K\alpha$ (188 eV), C- $K\alpha$ (277 eV), N- $K\alpha$ (393 eV), and O- $K\alpha$ (525 eV) peaks can be clearly observed due to the high energy resolution. The C- $K\alpha$ and O- $K\alpha$ peaks originated from carbon compound materials and an oxidized layer on the surface of the BN, respectively.



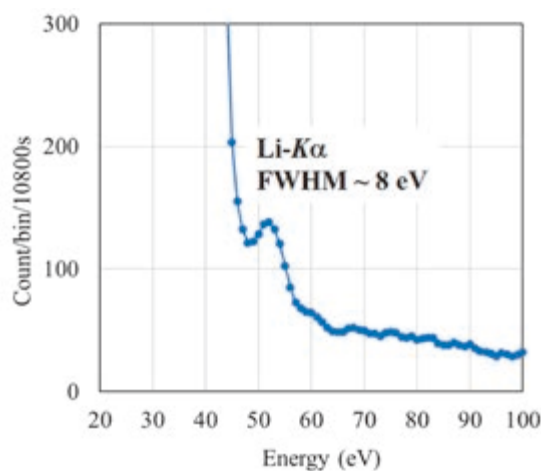
窒化ホウ素の X 線スペクトル
X-ray spectrum for pure BN.

• フッ化リチウム (LiF) の元素分析³

フッ化リチウム (LiF) の単結晶を分析。通常の半導体 X 線検出器より低エネルギー X 線に高い感度を持つ X 線検出器であるため、Li- $K\alpha$ 線を直接測定できます。また、Li- $K\alpha$ 線の半値幅は約 8 eV でした。

• Elemental analysis of a lithium fluoride (LiF)³

X-ray spectrum acquired by using the SC-SEM for a LiF crystal is displayed in the figure. Li- $K\alpha$ (54 eV) peaks can be detected due to the high sensitivity for low energy. The energy resolution of Li- $K\alpha$ was approximately 8 eV.



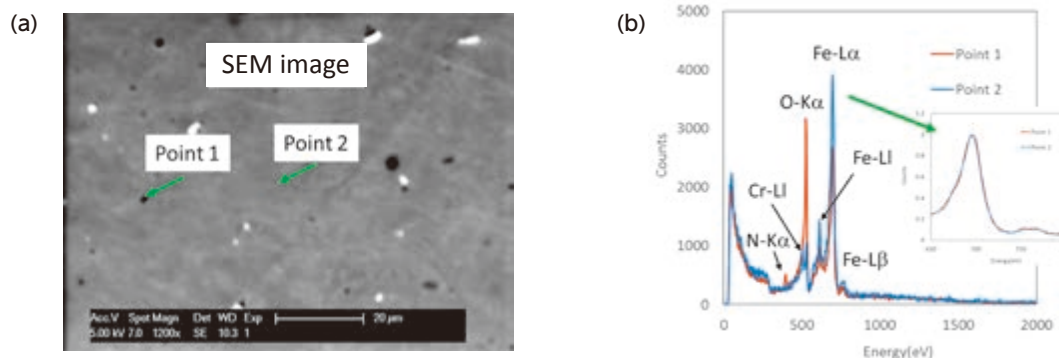
フッ化リチウムの X 線スペクトル
X-ray spectrum for LiF.

● 耐熱鋼中の析出物の元素分析および鉄の化学状態分析^{2,4}

軽元素 (B,C,N,O...) は耐熱鋼などの構造材料の特性に非常に影響を及ぼします。軽元素の影響を調査し、性能を向上させるためには、軽元素の空間分布を評価することが非常に重要であります。図 (a) に 9% クロム鋼の SEM イメージを示します。黒色や白色のサブ mm の析出物があることが分かります。黒い析出物の定性分析を行うため、Point1 と 2 の特性 X 線スペクトルを SC-SEM で測定しました (図 (b))。Point1 では、25 eV しか離れていない Cr-L α と O-K α を明瞭に分離でき、一方で、Point2 では、N-K α を計測、また、Point1 に比べ 3 倍程度の O-K α を計測しました。これらの結果から黒色の析出物が大量の酸素、微量の窒素を含むクロム鋼になっていることが分かりました。

● Elemental analysis and chemical state analysis of precipitates in heat resistant steel^{2,4}

Light elements (B, C, N, O ...) have a big influence on performances of structural materials, such as high-resistance steels. To understand the effects of the light elements in the steels and to improve those properties, it is very important to evaluate amounts of each light element and their spatial distribution. Fig. (a) shows a SEM image of a 9% Cr steel. Black and white inclusions of sub-micrometer size can be seen. To evaluate the elemental composition of the black inclusion, X-ray spectra of point 1 and 2 in the SEM image were measured by using the SC-SEM (Fig. (b)). In the spectrum of point 1, Cr-LI (500 eV) and O-K α (525 eV) peaks can be clearly separated. In contrast, in the spectrum of point 2, the N-K α peak was observed in addition to peaks observed in the spectrum of point 1, and the intensity of O-K α peak was about 3 times higher than that in the spectrum of point 1. As a result of comparison with the two spectra, it is supposed that the black inclusion is the steel containing a lot of oxygen and a little nitrogen.



(a) SEM 像と (b) 9% クロム鋼の X 線スペクトル
(a) SEM image and (b) X-ray spectra for the 9% Cr steel.

■ その他計測例 / Other examples

- GaN 中の約 100 ppm の Mg ドーパント分析
- Trace Mg dopant analysis in GaN
- SiC 中の約 100 ppm の Al ドーパント分析
- Trace Al dopant analysis in SiC
- メタル Li での Li-K α 直接検出⁵
- Direct detection of Li K α ⁵
- デバイス中の不純物分析⁶
- Analysis of impurity elements in devices⁶

参考文献 / References

- ¹ G. Fujii, et. al., X-ray spectrometry, 46, 325 (2017).
- ² G. Fujii, et. al., Journal of the Japan Society for Precision Engineering, 197 (2020).
- ³ M. Ukibe, et. al., Microscopy and Microanalysis, 24, 1036 (2018).
- ⁴ G. Fujii, et. al., Microscopy and Microanalysis, 23, 1088 (2017).
- ⁵ Ukibe, et. al., 75th Annual Meeting of The Japanese Society of Microscopy, abstract (2019).
- ⁶ T. Irimatsugawa, et. al., IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 29 (2019).

■ 利用の形態 Service mode

「利用結果公開」または「データ提供」が可能な場合はマテリアル先端リサーチインフラ (ARIM) 事業として、「利用結果非公開」の場合は産総研の自主運用として支援いたします。

If your use or research results can be disclosed or if your data can be publicly shared, we will provide support under the program of Advanced Research Infrastructure for Materials and Nanotechnology (ARIM); if confidentiality is required, we will provide support as an independent operation of AIST.

産総研の自主運用
Self-sponsored projects of AIST

マテリアル先端リサーチインフラ事業
Advanced Research Infrastructure for
Materials and Nanotechnology
(ARIM) Program

利用結果非公開
Confidential
research

①技術相談

Technical consultation

・計測技術コンサルティング
Measurement technology consulting

②技術代行

Technical surrogate

・産総研が代行して設備を操作
AIST staff operate the equipment on your behalf

③技術補助

Technical support

・産総研が補助指導し、利用者が機器を操作
AIST staff assist and guide users to operate the equipment

④機器利用

Common use

・利用者が機器を操作
User operates the equipment on own

④の利用はほとんど
ありません。
Case ④ is quite rare.

⑤共同研究

Collaborative study

・利用者と産総研が共同で実施
Jointly implemented by users and AIST staff

契約・約款に基づく支援 (有料)
Contract-based support (charged)

■ 利用の方法 Access procedure

STEP 1

会員登録とユーザー登録 Member registration and user registration

Web サイトから会員登録とユーザー登録の後、事前相談申請をお願い致します。(登録等は無料です)
After registering as a member and user on the website, please apply for prior consultation (registration is free).

STEP 2

事前相談 Prior consultation

装置担当者をご紹介しますので、支援内容、支援形態などについてご相談ください。

We will introduce the person in charge of the equipment; please ask us about the details and form of support.

STEP 3

利用申請 Application

支援可能と判断されたら、申請手続きをお願い致します。

If it is judged that support is possible, please apply.

STEP 4

支援の実施 Implementation of support

STEP 5

利用料金の支払 Billing

ご利用後は利用時間に応じて課金請求（利用料の徴収）をさせていただきます。

After use, you will be billed (collection of usage fee) according to the usage time.

STEP 6

利用報告書、データ登録、アンケートなど Usage report, registration of data, questionnaire etc.

ARIM 事業の制度による利用では、支援終了後に利用報告書、データ登録、アンケートを提出していただきます。

For use under the ARIM, you will be required to submit a usage report, register data, and complete the questionnaire form after the support ends.

■ セミナー&見学会 Seminars & Lab tours

地域セミナー、設備利用講習会や施設見学会などで、公開装置などの紹介や見学を行っています。是非ご参加ください。

We provide facility training, lab tours and seminars. Please join us.

最新情報などは **Web** をご覧ください！

産総研 ANCF

検索

Please see the latest information on the **Web** !

AIST ANCF

Search



<https://unit.aist.go.jp/rima/nanotech/>



■ 問い合わせ先 Contact

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
先端ナノ計測施設 ANCF 事務局

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央事業所 2 群
E-mail: ancf-contact-ml@aist.go.jp

National Institute of Advanced Industrial
Science and Technology
AIST Nanocharacterization Facility (ANCF)
Secretariat

AIST Tsukuba Central 2, 1-1-1 Umezono,
Tsukuba, Ibaraki 305-8568 Japan
E-mail: ancf-contact-ml@aist.go.jp