
X線導波路を用いたX線進行波による
表面分析法の開発

(13555232)

平成13年度～平成15年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2)展開)
研究成果報告書

平成16年3月

研究代表者 河合 潤

(京都大学大学院工学研究科 教授)

はしがき

ここに報告する研究は、研究課題「X線導波路を用いたX線進行波による表面分析法の開発」として平成13年度から平成15年度まで、文部省科学研究費補助金 基盤研究(B)(2) 展開の交付を受けて京都大学大学院工学研究科において進められたものです。本研究に関する成果をまとめます。

本研究の組織、経費、成果は以下の通りです。

研究組織

研究代表者：河合 潤（京都大学大学院工学研究科 教授）

研究分担者：井手亜里（京都大学国際融合創造センター 教授）

研究分担者：田辺晃生（京都大学大学院工学研究科 助教授）

研究分担者：竹中久貴（NTTアドバンステクノロジー 研究員）

研究経費

平成13年度 6,200 千円

平成14年度 4,200 千円

平成15年度 2,700 千円

合 計 13,100 千円

研究申請当初、河合、井手は助教授、田邊は助手でしたが、本研究の途上で上記のように職位が変わりました。以下では、本研究の目的を述べた後、本研究課題に関連して発表した論文等を掲載しました。

本研究を行なうにあたり、困難な実験に取り組んでくれた修士課程学生 原田信吾君とロシアからの特別コース留学生 Pavel Karimov 君に感謝します。本研究はこの2名の協力により飛躍的に発展しました。X線導波路という概念自体が信用されない状態から研究が始まりましたが、現在ではX線導波路に関する論文が多くの研究者によって発表され始めています。最後に3年間にわたり、継続して科研費を使わせていただくことができ、大変感謝しています。科研費を十分に活用できたかどうかは自信がありませんが、X線分光分析に関する研究をそれなりに発展させることができたと思っています。本報告書をもとにご判断ください。

本研究の目的

近年、数ナノメートル膜厚の層が多数積層した多層膜は、局在電子素子として注目を集めているが、同時に、それら多層膜は、X線の光導波路としての働きも期待できる。したがって、これらの多層膜材料を分析する場合、その光導波路としての働きを利用すれば、表面敏感な化学計測が可能となり、表面・界面の原子の化学状態、相互拡散、界面粗さ、バルクとの密度の違いなどに関する化学情報を得られる。またこれらの積層素子のエージングや熱処理プロセス効果をその場で検査することも可能となる。さらに多層膜への化学吸着による光導波路の性質の変化(エバネッセント波は浸み出して吸着化学種の影響を受ける)を利用すれば、表面の新しいキャラクタリゼーション法となる。

進行波(traveling wave)は定在波(standing wave)と対の概念である。両方の用語とも、ラジオ波からマイクロ波にかけての電子工学で使用されてきた。X線が表面で全反射しているときには、入射波と反射波とが干渉して定在波を形成する。全反射臨界角で定在波を消し、進行波が表面に形成されるような工夫(X線に対する光導波路を人工的に作るか利用する)をして表面敏感測定を行なったのが本研究の目的である。

2001~2003年の成果報告等 (*印の論文は本 報告書に再録)

原著論文

1. J. Kawai, H. Takahashi: High spatial resolution extended x-ray emission fine structure (EXEFS) spectra of an electronic device measured by electron probe microanalysis (EPMA), *Surf. Interface Anal.*, 31, 114-117 (2001).
2. S. Tohno, J. Kawai, Y. Kitajima: Identification of the chemical states of phosphorus in atmospheric aerosols by XANES spectrometry, *J. Synchrotron Rad.*, 8, 958-960 (2001).
3. 河合潤, 原田真吾, 岸田逸平, 岩住俊明, 片野林太郎, 五十棲泰人, 小路博信, 七尾進: V K β スペクトルの吸収端励起, X線分析の進歩, 32, 125-137 (2001). J. Kawai, S. Harada, I. Kishida, T. Iwazumi, R. Katano, Y. Isozumi, H. Shoji, S. Nanao: Threshold Excitation of V K β , *Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan*, 32, 125-137 (2001).
4. 杉村哲郎, 河合潤, 元山宗之, 辛 埴, 福島 昭子, 中島 剛, 前田邦子: 軟 X 線を用いた弗化物の K 吸収端の測定, X線分析の進歩, 32, 161-172 (2001). T. Sugimura, J. Kawai, M. Motoyama, S. Shin, A. Fukushima, T. Nakajima, K. Maeda: F- K-edge soft X-ray absorption spectroscopy, *Adv. X-ray Chem. Anal. Japan*, 32, 161-172 (2001).
5. 原田真吾, 鈴木貴史, 杉村哲郎, 河合潤, 大森真二, 二瓶好正: パラジウム単結晶の蛍光 X 線極角依存性測定の試み, *分析化学*, 50, 405-410 (2001). S. Harada, T. Suzuki, T. Sugimura, J. Kawai, S. Omori, Y. Nihei: Polar-angle dependence of the X-ray fluorescence intensity from a Pd single crystal, *BUNSEKI KAGAKU*, 50, 405-410 (2001).
6. J. Kawai, S. Tohno: Extended X-ray Emission Fine Structure (EXEFS) and X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) of Soil Samples, *J. Trace Microprobe Techniques*, 19, 497-507 (2001).
7. * J. Kawai, K. Takagawa, S. Fujisawa, A. Ektessabi, S. Hayakawa: Microbeam XANES and X-ray Fluorescence Analysis of Cadmium in Kidney, *J. Trace Microprobe Techniques*, 19, 541-546 (2001).
8. * J. Kawai, P. Karimov, S. Harada: X-ray traveling waves, *Anal. Sci.*, 17, Suppl. i1205-i1206 (2002).
9. * J. Kawai, S. Harada, P. Karimov: X-ray wave guide and its possible application to surface analysis; X-ray traveling waves, *J. Surf. Anal.*, 9, 356-358 (2002).
10. * パベル・カリモフ, 河合潤: 多層膜 X 線反射率シミュレーションプログラム, *理学電機ジャーナル*, 33(1), 20-24 (2002): P. Karimov, J. Kawai: An X-Ray Reflectivity Simulation Program, *RIGAKU DENKI Journal* 33(1), 20-24 (2002).
11. * P. Karimov, S. Harada, J. Kawai: Multilayers X-ray reflection and traveling waves, *Proceedings 3rd International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '01*, Nov. 11-14, 2001, Nara, pp.255-258 (2002).
12. 古谷吉章, 真鍋晶一, 河合潤: エネルギー分散型蛍光 X 線分析による環境試料分析のための基礎検討, X線分析の進歩, 33, 345-362 (2002). Y. Furuya, S. Manabe, J. Kawai: The fundamental consideration for the energy dispersive X-ray fluorescence analysis of environmental samples, *Adv. X-ray Chem. Anal. Japan*, 33, 345-362 (2002).
13. * H. Mizutani, K. Hirano, J. Kadono, S. Nishiuchi, S. Yamamoto, T. Tanabe, J. Kawai: Characteristics of hydrogen absorption-desorption reaction in R-M (R=Y, La, Ce; M=Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) binary systems, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 753, "Defect Properties and Related Phenomena in Intermetallic Alloys"*, Eds. E. P. George, H. Inui, M. J. Mills, G. Eggeler, Materials Research Society, Warrendale,

Pennsylvania (2003) pp.451-456.

14. * S. Tanabe, S. Harada: Examination of compound formation at interface of tin-bismuth-silver solder and copper substrate by using electron probe micro analysis, X-Ray Spectrom., 31, 3-6 (2002).
15. * P. Karimov, S. Harada, J. Kawai: X-rays reflection from thin multilayers. Symmetric patterns, Surf. Interface Anal. 35, 76-79 (2003).
16. * J. Kawai, S. Tohno, Y. Kitajima, O. E. Raola, M. Takaoka: Depth selective chemical state analysis of Pb and S in fly ash in municipal solid waste incinerator using X-ray absorption spectroscopy, Spectrochim. Acta, B58, 635-639 (2003).
17. 貝淵和喜, 河合潤, 永園充, 福島昭子, 辛埴, 希土類フッ化物の X 線吸収スペクトル, X 線分析の進歩, 34, 253-258 (2003). K. Kaibuchi, J. Kawai, M. Nagasono, A. Fukushima, S. Shin, X-ray absorption spectra of rare earth fluorides, Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan, 34, 253-258 (2003).

総説・解説・著書・特集号編集・特許

18. 河合潤: 遷移金属の $L\alpha$, $L\beta$ スペクトルの化学結合効果, X 線分析の進歩, 32, 1-24 (2001). J. Kawai: Chemical effects on $L\alpha$ and $L\beta$ spectra of transition metals, Adv. X-Ray Chem. Anal. Japan, 32, 1-24 (2001).
19. 河合潤: 蛍光 X 線スペクトルの微細構造について, 日本結晶学会誌, 43, 185-188 (2001).
20. * 河合潤: X 線進行波, 表面科学, 22, 397-403 (2001).
21. J. Kawai: Intensity ratio of transition-metal $L\alpha$ and $L\beta$ lines, The RIGAKU Journal, 18 (1), 31-37 (2001).
22. 河合潤: 鉄鋼分析法の犯罪抑制効果, ふえらむ, 6, 324 (2001).
23. 河合潤: ラジエーティブ・オージェ効果, 日本結晶学会誌, 43, 194 (2001).
24. 河合潤: シェーク・アップ(シェーク・オフ), 日本結晶学会誌, 43, 194 (2001).
25. * J. Kawai: Surface multilayer characterization using total reflection X-rays, Proceedings 3rd International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '01, Nov. 11-14, 2001, Nara, pp.249-254 (2002).
26. * 一村信吾, 河合潤, 田中順三, 田沼繁夫, 鈴木茂, 鈴木峰晴, 橋本哲, 吉原一紘: 「オージェ電子分光法」, 日本表面科学会編, 丸善 (2001).
27. * 日本材料学会編: 材料と評価の最前線, 培風館 (2001).
28. * 河合潤: 界面ハンドブック, 岩澤康裕, 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 辻井薫監修, エヌ・ティー・エス, 東京 (2001) pp.48-50, 110-111, 169-172, 243-248, 371-373.
29. 日本分析化学会編: 改訂五版, 分析化学便覧, 丸善 (2001). 分担執筆.
30. 日本分析化学会近畿支部編: はかつてなんぼ 学校編, 丸善 (2002) 共著. pp.80-93
31. I. Nakai, T. Tanaka, J. Kawai (guest eds.), Journal of Trace and Microprobe Techniques, Vol.19, No.4 (2001).
32. * 河合潤, 原田真吾: 多層薄膜分析方法および測定装置, 特願 2002-127696.
33. * 河合潤: 非破壊検査の最前線, 非破壊検査工学叢書, 日本非破壊検査協会 創立 50 周年記念出版, 4 巻 1-99~1-105, (2002).
34. * J. Kawai: X-ray characterization of nano stratified materials, Proc. of the China-Japan Joint Seminar on Atomic Level Characterization - 2002, November 4-8, 2002, Guilin, China (2002) pp.56-60.
35. 河合潤, 劉振林: 蛍光・発光 X 線分光法による状態分析, ぶんせき, (1), 11-18 (2004).