

氏名・(本籍)	むら 村	まつ 松	やす 康	じ 司
学位の種類	博 士 (理 学)			
学位記番号	理 第 1 0 0 1 号			
学位授与年月日	平 成 4 年 11 月 25 日			
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当			
最 終 学 歴	昭和59年3月 東北大学大学院理学研究科 (前期2年の課程)化学専攻修了			
学位論文題目	アンジュレータ斜入射分光器を用いた放射光励起蛍光X線分 光法に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教 授 吉 原 賢 二			
			教 授 伊 藤	翼
			教 授 楠	勲
			教 授 佐 藤	繁

## 論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 アンジュレータ斜入射分光器の開発
- 第3章 SiC基板耐熱回折格子を用いたアンジュレータ斜入射分光器の分光特性
- 第4章 アンジュレータ光励起蛍光X線分光法
- 第5章 ホウ素化合物のK殻吸収端近傍における選択励起蛍光X線分光
- 第6章  $\text{BF}_2^+$ イオン注入シリコンにおけるホウ素の状態分析
- 第7章  $\text{C}_{60}$ のCK $\alpha$ -SXEおよび蛍光XANES測定
- 第8章 総括

# 論文内容要旨

## 第1章 序論

従来の電子線やX線管球からのX線の代わりに放射光を蛍光X線の励起線として利用することにより、近年、蛍光X線分光研究はその基礎的な分光研究のみならず分析研究においても著しい進歩をとげつつある。しかし、蛍光収率が小さな極軽元素（B, C, N, Oなど）については、偏向電磁石からの放射光を用いても高分解能測定に耐え得る蛍光X線強度を得ることが事実上困難であるため、この極軽元素の蛍光X線分光研究はほとんど未開の研究領域となっている。この研究領域を開拓するためには、従来の放射光に比べて格段に輝度が高い光を励起線として利用することが不可欠である。

本研究ではこの極軽元素に関する蛍光X線分光の研究領域を開拓することを目的として、次世代の高輝度放射光であるアンジュレータ光を利用したアンジュレータ光励起光X線分光法を提案した。具体的には、まず最初にアンジュレータ光の分光技術の確立を目指し、シリンドリカルミラーとシリンドリカル回折格子を組み合わせた新しい収差補正縮小光学系を考案した。そして高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 BL-16Uにおいて、この光学系に基づくアンジュレータ斜入射分光器を開発し、アンジュレータ光の高効率かつ高分解能な分光を実現した。次にこのアンジュレータ光を用いて極軽元素の高分解能蛍光X線発光スペクトル測定および蛍光 XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトル測定を実現するため、不等間隔刻線回折格子を分散素子とする新しい分光系の蛍光X線分光装置を開発した。そして、本装置を用いてホウ素化合物のK殻吸収端近傍における選択励起蛍光X線分光実験を行い、今まで不明であったBK  $\alpha$  蛍光X線スペクトルの高エネルギーサテライトの成因を初めて解明した。また極軽元素状態分析法への応用をねらいとして、高濃度のBF<sub>2</sub><sup>+</sup>でイオン注入されたシリコン中のホウ素の状態分析を試みた。これにより、従来は推測の域を出ることができなかったシリコン中ホウ素の化学状態について明らかにした。さらに本法の炭素への応用として、新素材として注目されているC<sub>60</sub>に着目し、アンジュレータ光を用いて穏やかに励起を行うことにより、試料分解を抑えた信頼度の高いCK  $\alpha$  発光スペクトルを測定した。これにより、C<sub>60</sub>の物性研究に対する基礎物性データを提供した。

## 第2章 アンジュレータ斜入射分光器の開発

アンジュレータ光は偏向電磁石から得られる通常の放射光に比べて2~3桁輝度の強い干渉性準単色放射光であり、0.1mrad程度の狭発散角を持つ指向性の高い真空紫外/軟X線領域（BL 16のアンジュレータの場合：一次基本波のエネルギー=28eV~420eV）の光である。このアンジュレータ光の分光において相反する分光特性である効率と分解能を高いレベルで両立させるためには、入射スリットレスの非対称光学配置において回折光を無収差の微小スポットとして集光させることが必要である。そこで、この非対称配置を実現するためにシリンドリカルミラーとシ

リンドリカル回折格子の組み合わせによる新しい分光方式を考案し、この分光方式による収差補正集光条件式を導出した。この収差補正集光条件式から最適な光学パラメータを決定するために、アンジュレタ光の放射挙動を考慮した汎用型光線追跡ソフトウェアを開発した。そして、このソフトウェアを用いてアンジュレタ光の集光状況をシミュレートすることにより、最適光学パラメータを決定した。

最適光学パラメータに基づいて分光器を設計・製作した。設計においては、良好な形状の集光スポットを得るために、水平方向と垂直方向の集光に関して光学素子を完全に分離する光学系を考案した。さらに波長スキャンの簡便化を図るために、平面偏向ミラー—シンドリカルミラー—シンドリカル回折格子の相対位置を一定に保つ機械リンク方式を考案した。また、高指向性のアンジュレタ光に対して光軸調整操作を容易にするため、ナイフエッジと光電板を用いた光軸調整機構を考案した。さらに、非常に高い放射パワーを持つアンジュレタ光を長時間安定に分光するため、耐熱性に優れたSiCを基板とした金マスター回折格子を分光器に搭載した。

### 第3章 SiC 基板耐熱回折格子を用いたアンジュレタ斜入射分光器の分光特性

アンジュレタ斜入射分光器で得られる光子数、分解能、および高次回折光の混入率を定量評価した。具体的には、溝本数 $N=1200$ 本/mmの回折格子を分光器に搭載し、アンジュレタ回折光の光子数を金モニターに流れる光電流から見積もった。その結果、偏向電磁石を光源とする通常のビームラインで得られる光子数よりも約2桁高い $10^{10}$ 個/s以上の光子数が得られることを明らかにした。分解能については希ガス(Ar, Kr)の光解離イオン収量スペクトルを測定し、そのRydberg構造のうちで自然幅が既知なピークの半値幅を測定することにより分解能を算出した。その結果、 $E=244\text{eV}$ のエネルギーにおいて理論分解能とほぼ一致するエネルギー分解能 $E/\Delta E=2800$ ( $5\ \mu\text{m}$ スリット使用時)を得ることができた。高次光混入率の測定に関しては、アンジュレタ光に特有な鋸歯型のエネルギー Spektrum をうまく活かすことにより、分光 Spektrum の測定のみから混入率を推定できる簡便な測定法を考案した。本法により得られた一次回折光に対する二次回折光の混入率は8%以下であり、ほぼ計算通りに高次光が効率良く抑制されていることを明らかにした。以上からほぼ設計通りの分光特性を引き出すことに成功した。

本分光器に搭載した回折格子の表面には $120\text{mW}/\text{mm}^2$ 以上の極めて高い放射パワーが負荷される。この照射条件下では、数時間のアンジュレタ光照射によって通常の石英基板レプリカ回折格子の溝面は破壊されることを明らかにした。一方SiC基板金マスター回折格子を用いた場合には数百時間以上の照射によっても分光特性の劣化はほとんど観測されず、アンジュレタ光の分光に対して実用的には全く問題がないことを実証した。しかし個々の回折格子間の分光特性に若干の差がみられることから、SiC基板金マスター回折格子のアンジュレタ光照射効果を調べるため、アンジュレタ光照射前後における溝形状変化を透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、光照射による表面温度上昇に起因すると思われる金粒子の析出が現れることを見出した。この結果は、 $250^\circ\text{C}$ 以上に過熱すると金粒子が析出するという耐熱試験の結果と一致する。これに

より、今後の耐熱回折格子の開発には表面金属層の形成が重要課題であることを示した。

#### 第4章 アンジュレータ光励起蛍光X線分光法

エネルギー可変の準単色アンジュレータ光を蛍光X線の励起線として利用することにより、蛍光X線発生効率の最も良い吸収端近傍のエネルギーで励起することが可能となり、かつその準単色性を活かすことにより XANES スペクトルも測定可能となる。このアンジュレータ光を利用して軽元素の蛍光X線分光研究を行うため、蛍光X線発光スペクトルと XANES スペクトルを高効率かつ高分解能に測定できる蛍光X線分光装置を開発した。本装置の特徴は、蛍光X線の検出感度を向上させるために入射スリットレス光学配置を採用したこと、分散面を直線状に形成して波長スキャンを簡便にするために不等間隔刻線回折格子を用いた新しい光学配置を採用した点である。本装置の分光性能を明らかにするため、各種ホウ素化合物と炭素化合物の K $\alpha$ 線発光スペクトルと蛍光 XANES スペクトルを測定した。その結果、本装置を用いて分光研究および分析研究に十分な分解能と蛍光X線強度が得られることを明らかにした。

#### 第5章 ホウ素化合物のK殻吸収端近傍における選択励起蛍光X線分光

ホウ素化合物の BK $\alpha$ 発光スペクトルは1960年代から今日に至るまで電子線励起法あるいはX線管球を用いたX線励起法を用いて測定されてきた。このうち酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) や窒化ホウ素 (BN) の BK $\alpha$ 発光スペクトルには、B ( $2p$ )  $\rightarrow$  B ( $1s^{-1}$ ) 遷移による主ピークに対して高エネルギー側にサテライトピークが出現することが知られている。しかし、その成因については未だ解明されていない。このサテライトの帰属を行うためには、単色化した励起線のエネルギーを吸収端近傍まで近づけて、発光スペクトルの励起エネルギー依存性を調べる必要がある。しかしホウ素の吸収端エネルギーは約190 eV であるため、従来の励起法ではこのエネルギー領域における選択励起を行うことが不可能であった。さらに、ホウ素の蛍光収率は1%以下と極めて低いため、この選択励起を行うには極めて強度の強い励起線が必要である。このような条件を満たす励起線としては、現時点ではアンジュレータ光が唯一のものである。そこで、 $B_2O_3$  と BN の BK $\alpha$ 発光スペクトルに現れる高エネルギーサテライトの帰属を目的として、アンジュレータ光励起法による選択励起蛍光X線分光実験を試みた。

その結果、これらサテライトピークのエネルギー位置は XANES スペクトルにおける pre-edge ピークのエネルギー位置とほぼ一致し、この pre-edge ピークに等しいエネルギーの単色光 (エネルギー幅 = 2 eV) で励起したときにのみ、サテライトピークが出現することが判った。さらにこの場合、主ピークは低エネルギー側にシフトすることが観測された。このことから、このサテライトピークは B ( $1s$ ) 軌道から反結合性の  $p\pi^*$  軌道へ励起された電子が再び元の B ( $1s^{-1}$ ) 空孔へ遷移する際に放出される「共鳴発光」であることが判った。特に  $B_2O_3$  の場合はサテライトピークの強度が主ピークに対して約6倍にも達し、従来の蛍光X線スペクトルに比べて特異な現象であることが示された。

従来、電子線励起によるM線またはN線の発光ピークが吸収ピークと等しいエネルギー位置に出現するという現象が若干の遷移金属化合物において観測されており、これはM殻やN殻が関与する共鳴発光現象として解釈されている。しかしこれらの遷移過程とは異なる内殻-反結合軌道間の共鳴発光現象の存在を本研究において初めて発見した。

## 第6章 BF<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン注入シリコンにおけるホウ素の状態分析

半導体デバイスの微細化に伴い、P型ドーパントとして多用されるホウ素不純物のドーパ層をより薄く、より高濃度に制御することが要求されている。このようなデバイスの作製プロセスにおいては、通常BF<sub>2</sub><sup>+</sup>などを用いたイオン注入法が用いられ、その分析評価には主に二次イオン質量分析法(SIMS)が利用されている。特に、デバイスの電気特性はドーパントの化学状態に強く依存するにもかかわらず今まで適切なバルク状態分析法が無かったため、SIMSによる定量分析結果から化学状態について推測しているに過ぎなかった。

そこで本研究で開発したアンジュレータ光励起蛍光X線分光法の状態分析への応用として、シリコン系デバイスの電気特性に関して鍵となるシリコン中ホウ素の状態分析を試みた。具体的には、ドーズ量 $2 \times 10^{15}$ 個/cm<sup>2</sup>のBF<sub>2</sub><sup>+</sup>を18 keVの低エネルギーでSi(100)にイオン注入し、このバルク中のホウ素についてBK $\alpha$ 発光スペクトルと蛍光XANESスペクトルを測定した。その結果、両スペクトルは金属ホウ素のスペクトルと一致し、シリコン中ではホウ素は金属状態で存在することが判った。これから、最大 $10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>の高濃度でホウ素とフッ素を浅い領域に注入してもシリコン中ではそれぞれが独立に存在することを明らかにした。しかし大気中での900°C-アニール処理を施すと、BK $\alpha$ 発光スペクトルの主ピークはケミカルシフトを生じるとともにサテライトピークが出現し、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のスペクトル形状とほぼ一致することが判った。これから、アニール処理によるシリコン酸化膜の形成にともなって、ホウ素も同時に酸化されることを明らかにした。以上の結果から、アンジュレータ光励起蛍光X線分光法による極軽元素のバルク状態分析の有用性を示した。

## 第7章 C<sub>60</sub>のCK $\alpha$ -SXEおよび蛍光XANES測定

C<sub>60</sub>のCK $\alpha$ 発光スペクトルは電子線励起法による測定が報告されている。しかし、C<sub>60</sub>のクラスターは電子線照射によって分解する可能性があるため、このCK $\alpha$ 発光スペクトル測定には穏やかな励起が可能な数百eV領域のX線励起法が有利である。そこで、C<sub>60</sub>の信頼度の高いCK $\alpha$ 発光スペクトルを得るため、アンジュレータ光励起法によりスペクトル測定を試みた。特に本法の特徴の一つである蛍光XANES測定を並行して測定することにより、蛍光X線で観察する領域においてはクラスターの分解がほとんど無視できることを確認した。

約1.7 eVの理論分解能で測定した結果、CK $\alpha$ 発光スペクトルは主に $\sigma$ 軌道 $\rightarrow$ C(1s<sup>-1</sup>)遷移に起因する274 eVの主ピークと $\pi$ 軌道からの遷移に起因する278 eVの小ピークから構成されることが判った。また、DV-X $\alpha$ 法から求めた計算スペクトルに2 eVのエネルギー幅をコンボリュー-

トしたところ、この計算スペクトルの形状は測定スペクトルと完全に一致した。このことから、本研究で得られたCK  $\alpha$  発光スペクトルはDV - Xa 計算を支持するとともに、励起線による分解が無視できる C<sub>60</sub> クラスターの真のスペクトルであると結論した。

## 第8章 総括

以上の結果を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

村松康司提出の論文はアンジュレータ斜入射分光器を用いた放射光励起蛍光X線分光のため、装置の設計に新しい方式を導入し、建設した分光器を用いて従来困難とされていた極軽元素領域の元素の状態分析等に応用したものである。

本研究ではアンジュレータ光の分光において相反する分光特性である効率と分解能を高いレベルで両立させるよう、シリンダリカル・ミラーとシリンダリカル回折格子の組合せによる新しい分光方式を考案し、この分光方式による収差補正条件式を導き、回折光をほとんど無収差の微小スポットとして集光する方法を開発した。実際の装置においては耐熱性にすぐれたSiC基板マスター回折格子を使用し、非常に高い放射パワーを持つアンジュレータ光に対しても実用に耐えることを示した。本法により一次回折光に対する二次回折光の混入率を8%以下という低い数字に抑えることに成功した。

上の装置を用いてホウ素化合物の分光をおこなった。酸化ホウ素やチッ化ホウ素の高エネルギー側のサテライト・ピーク(190 eV)のエネルギー撰択励起をおこなった結果、このピークはB(1s)軌道から反結合性の $p\pi^*$ 軌道へ励起された電子が、再びもとのB(1s<sup>-1</sup>)空孔へ遷移するさいに放出される「共鳴発光」であることをはじめて明らかにした。これは本装置がホウ素のような極軽元素の研究に向いているという特色を生かしたもので、特筆すべき成果といえることができる。

またBF<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン注入されたシリコンにおけるホウ素の状態は従来推測の域を出なかったが、本研究ではこれが単体状態であることを、K<sub>α</sub>発光スペクトルおよびXANESスペクトルにより実証した。この単体状態のホウ素はアニーリングにより酸化されることも明らかにした。さらに最近トピックスとなっているC<sub>60</sub>についてもK<sub>α</sub>発光スペクトルを観察し、照射分解していない標準的なスペクトルを求めることができた。

以上は本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって村松康司提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。