

白色X線を利用した特殊環境下での 表面分析システムの開発

(課題番号 13355014)

平成13年度～平成14年度科学研究費補助金 (基盤研究(A)(2))

研究成果報告書



平成15年5月

研究代表者 松重和美

(京都大学工学研究科教授)

は し が き

本報告書は平成13～14年度科学研究費補助金（基盤研究(A)(2)）により行った「白色X線を利用した特殊環境下での表面分析システムの開発」に関する成果をまとめたものである。

次世代材料の開発においては、反応性有機ガス・電磁場など特殊な環境下での表面評価や薄膜作製が必要となることが予想されるが、電子など荷電粒子をプローブとした評価法は大気・有機ガス・電磁場下での利用は非常に困難であり、このような特殊環境下における表面分析法の開発が切望されている。本研究では、上記環境下においても利用可能なX線（特に白色X線）による表面分析法として「エネルギー分散型全反射X線分析システム」を提案し、その装置開発・改良を行うと共に、表面・界面がその機能発現に大きな役割を果たしている光触媒TiO₂や機能性有機薄膜などを対象とした表面構造評価を通して、その能力検証と技術のデータ蓄積を行い、特殊環境下での分析手法としての応用性を探ることを目的とした。

平成13年度～平成14年度科学研究費補助金（基盤研究(A)(2)）

研究 成果 報告 書

(1) 研究課題名

白色X線を利用した特殊環境下での表面分析システムの開発

(2) 課題番号

13355014

(3) 研究組織

研究代表者：松重 和美（京都大学工学研究科・教授）
研究分担者：山田 啓文（京都大学工学研究科・助教授）
堀内 俊寿（京都大学工学研究科・助手）
石田 謙司（京都大学工学研究科・講師）
原田 仁平（（株）理学電機X線研究所・所長）

(4) 研究経費

平成13年度	17,800千円
平成14年度	12,900千円
計	30,700千円

(5) 研究発表

(a) 口頭発表

- 全反射X線回折法及びSPMを用いた光触媒機能の発現機構の解明 (招待講演)
第1回光触媒研究討論会(2001年7月6日、東大先端科学技術センター)
会報光触媒, 第5号, pp. 43-46
松重 和美、大地 宏明、石田 謙司、堀内 俊寿 1
- X線の全反射による表面・超薄膜構造評価 (招待講演)
第3回表面科学学会関西支部夏の学校「今後の表面科学と若手研究者の役割」
(2001年8月3,4日、アイリスイン城陽)
石田 謙司、堀内 俊寿、松重 和美 5
- 低温基板を用いたVDFオリゴマー蒸着薄膜の強誘電相制御
秋季第62回応用物理学会学術講演会 (2001年9月11-14日、愛知工業大学)
野田 啓、石田 謙司、久保野 敦史(京工繊大繊維)、堀内 俊寿、松重 和美 1 1
- MOCVD法によるエピタキシャルTiO₂薄膜の作成
秋季第62回応用物理学会学術講演会 (2001年9月11-14日、愛知工業大学)
藤沢 浩訓¹、野々村 哉¹、石田 謙司²、清水 勝¹、丹生 博彦¹ (1姫工大、2京大) 1 2
- 全反射X線面内回折法及びSPMを用いた二酸化チタン光触媒機構の解明
秋季第62回応用物理学会学術講演会 (2001年9月11-14日、愛知工業大学)
大地 宏明、改正 清広、石田 謙司、堀内 俊寿、松重 和美 1 3
- 全反射X線回折法を用いた光触媒機能の発現機構の解明
第37回X線分析討論会講演要旨集 (2001年10月29,30日、独立行政法人物質・材料研究機構)
pp. 125-126
大地 宏明、改正 清広、石田 謙司、堀内 俊寿、松重 和美 1 4
- X線反射率測定用屈折透過型X線フィルタの試作と有用性について
第37回X線分析討論会講演要旨集 (2001年10月29,30日、独立行政法人物質・材料研究機構)
pp. 127-128
籠 恵太郎¹、石田 謙司^{1,2}、堀内 俊寿¹、松重 和美^{1,2} (1京大工、2京大VBL) 1 6
- Local Ferroelectric Properties of Vinylidene Fluoride Oligomer directly deposited on Metal Substrates
European conference on organic electronics and related phenomena 2001 (2001年11月18-21日、
University of Potsdam, Germany)
K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige 1 8
- TiO₂表面の格子歪み/電位変化と光触媒現象との相関に関する研究
第8回光触媒シンポジウム (2001年11月21日、東京大学安田講堂) pp. 118-119
大地 宏明、改正 清広、石田 謙司、堀内 俊寿、松重 和美 2 0
- 白色X線を用いた薄膜構造解析装置の応用と展望
KEK Proceedings 2001, Vol.25 (2001年12月21,22日、KEK, つくば) pp. 59-60
石田 謙司、堀内 俊寿、松重 和美 2 2
- エネルギー分散型X線反射率測定用屈折透過型X線フィルタの試作と有用性について
KEK Proceedings 2001, Vol.25 (2001年12月21,22日、KEK, つくば) pp. 61-62
籠 恵太郎、石田 謙司、堀内 俊寿、松重 和美 2 4

VDFオリゴマー蒸着膜における分極スイッチング電流測定 春季第49回応用物理学関係連合講演会 (2002年3月、東海大学湘南校舎) 野田 啓、石田 謙司、久保野 敦史(京工織大繊維)、堀内 俊寿、松重 和美	2 6
エネルギー分散型X線反射率測定における屈折透過型X線フィルターの有用性 春季第49回応用物理学関係連合講演会 (2002年3月、東海大学湘南校舎) 籠 恵太郎1、石田 謙司1,2、堀内 俊寿1、松重和美1,2 (1京大VBL,2 京大工)	2 7
発光型有機FETデバイスの試作と特性評価 春季第49回応用物理学関係連合講演会 (2002年3月、東海大学湘南校舎) 八尋 正幸1、石田 謙司1,2、松重 和美1,2 (1京大VBL,2 京大工)	2 8
フッ化ビニリデンオリゴマー蒸着膜における焦電電流測定 秋季第63回応用物理学学会学術講演会 (2002年9月 24-27日、新潟大学) 野田 啓、石田 謙司、久保野 敦史(京工織大繊維)、堀内 俊寿、山田啓文、松重 和美	2 9
ナノギャップ電極を用いた有機FETの電子物性評価 秋季第63回応用物理学学会学術講演会 (2002年9月 24-27日、新潟大学) 熊谷 裕典、石田 謙司、堀田 収(産創研・柏研)、堀内俊寿、松重和美	3 0
フッ化ビニリデンオリゴマー蒸着膜の誘電特性 秋季第63回応用物理学学会学術講演会 (2002年9月 24-27日、新潟大学) 望月 和之1、野田 啓1、石田 謙司1,3、久保野 敦史2、堀内 俊寿1、山田 啓文1、松重 和美1 (京大院工1, 京都工織大繊維2, 科技団さきがけ21 3)	3 1
二酸化チタン光触媒反応と表面電気測定 秋季第63回応用物理学学会学術講演会 (2002年9月 24-27日、新潟大学) 改正 清広、石田 謙司、堀内 俊寿、山田 啓文、松重 和美	3 2
フッ化ビニリデンオリゴマー蒸着膜の分極反転 第51回高分子討論会 (2002年10月 4日、九州工業大学戸畑キャンパス) 野田 啓1、石田 謙司1,3、久保野 敦史2、堀内 俊寿1、山田啓文1、松重 和美1 (京大院工1, 京都工織大繊維2, 科技団さきがけ21 3)	3 3
Electrical Properties of ferroelectric vinylidene fluoride oligomer 2002 Material Research Society Fall Meeting (2002年12月、Boston, USA) K. Ishida, K. Noda, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige	3 5
強誘電オリゴマー蒸着膜の構造制御とその電気的特性 知的クラスターフォーラム (2002年12月10日、京都市サーチパーク) 野田 啓1、小林 圭1、石田 謙司1,2、堀内 俊寿1、山田 啓文1、松重 和美1 (京大院工1, 科技団さきがけ21 2)	3 6
Effect of Heating and Poling Treatment on Molecular Structure in Ferroelectric VDF Oligomer Thin films Second International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE2) (2003年3月5-7日 学士会館, 東京) K. Ishida, K. Noda, S. Kuwajima, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige	3 8
Ferroelectricity of Vinylidene Fluoride Oligomer Evaporated Films Second International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE2) (2003年3月5-7日 学士会館, 東京) K. Noda, K. Ishida, S. Kuwajima, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige	3 9

Luminescence characteristics of organic field effect transistor using self-organized layered perovskite thin film

Second International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE2)
(2003年3月5-7日 学士会館, 東京)

M. Yahiro¹, K. Ishida^{1,2} and K. Matsushige^{1,2}
(1. Venture Business Laboratory, Kyoto University)

4 0

強誘電性VDFオリゴマー薄膜における分極反転の疲労特性

春期第50回応用物理学関係連合講演会 (2003年3月27-30日、神奈川大学横浜キャンパス)

石田 謙司^{1,4}、野田 啓¹、望月 和之¹、桑島 修一郎²、久保野 敦史³、堀内 俊寿¹、山田 啓文¹、
松重 和美¹ (京大院工¹、京大ナノ支援²、京都工織大繊維³、科技団さきがけ²¹⁴)

4 1

屈折透過型X線フィルタのエネルギー分散型X線反射率測定への導入

春期第50回応用物理学関係連合講演会 (2003年3月27-30日、神奈川大学横浜キャンパス)

籠 恵太郎²、石田 謙司^{1,2}、堀内 俊寿¹、松重 和美^{1,2} (京大院工¹、京大VBL²)

4 2

(b) 学会誌

Molecular Ferroelectricity of Vinylidene Fluoride oligomer Investigated by Atomic Force Microscopy
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.40, pp. 4361-4364 (2001)

K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi and K. Matsushige

4 3

Molecular-scale non-contact AFM studies of ferroelectric organic thin films epitaxially grown
on alkali halides

Surface Science, Vol.516, pp. 103-108 (2002)

T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Noda, K. Ishida, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige

4 7

Remanent Polarization of Evaporated Films of Vinylidene Fluoride Oligomers

Journal of Applied Physics, Vol.93, No.5, pp. 2866-2870 (2003)

K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige

5 3

Investigation Of Ferroelectric Properties Of Vinylidene Fluoride Oligomer Evaporated Films
Material Research Society Proceedings, Vol. 748, *in-press* (2003)

K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige

5 8

Surface Electrical Measurements on Photo-Catalysis of Rutile TiO₂(110)

Material Research Society Proceedings, Vol. 751, *in-press* (2003)

T. Horiuchi, H. Ochi, K. Kaisei, K. Ishida, K. Matsushige

6 4

Observations of TiO₂ Surface Using Totally Reflected X-ray In-plane Diffraction Under UV Irradiation
Material Research Society Proceedings, Vol. 751, *in-press* (2003)

K. Kaisei, K. Ishida, T. Horiuchi and K. Matsushige

6 9

原子間力顕微鏡を用いたVDFオリゴマー薄膜の局所強誘電特性評価

応用物理学会、有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌, Vol. 12, No. 2, pp. 81-86 (2001)

野田 啓、石田 謙司、久保野 敦史、堀内 俊寿、山田 啓文、松重 和美

7 3

ポリ-、オリゴ-シラン分子膜の凝集構造と光学特性

月刊マテリアルインテグレーション, (株式会社ティー・アイ・シー) Vol. 15, No. 5,
pp. 31-37 (2002)

石田 謙司、堀内 俊寿、多田 博一、松重 和美

7 9

層状ペロブスカイト自己組織膜を用いた有機FETの発光および電気特性 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.54, pp. 37-41 (2002) 八尋 正幸、石田 謙司、松重 和美	86
X線反射率測定用屈折透過型X線フィルタの試作と有用性について X線分析の進歩, Vol.33, pp. 207-219 (2002) 籠 恵太郎、石田 謙司、堀内 俊寿、松重 和美	91
表面X線回折と表面電気計測による光触媒機構の考察 会報光触媒, 第8号, pp. 24-27 (2002) 堀内 俊寿、改正 清広、松重 和美	102
カラーラウエ法による薄膜の構造解析 X線分析最前線 (改訂版), 合志 陽一監修・佐藤 公隆編集, アグネ技術センター, p279-301 (2002) 堀内俊寿	106

(6) 研究成果

本研究では測定プローブとして電磁場との相互作用の殆どないX線、特に白色X線を選択し、特殊環境下での表面分析の可能性を検討した。従来の単色X線による角度分散方式と異なり、白色X線を用いた"エネルギー分散方式"では試料と検出器の $\theta-2\theta$ 角度走査が不要であるため、超高真空、超高圧など広い角度範囲にX線窓を設けられない特殊環境セルにも、特定位置に小型窓を設けることでX線測定が行える。また可動部が少ないことは機器の駆動誤差や誤動作が無いことを意味し、生産ラインへの導入には好都合となると思われる。現状では、白色X線による分析手法としては蛍光X線による微量組成分析が主であるが、上記特徴を生かして回折測定・反射率測定・表面散乱波測定への応用展開が期待される。しかしながら現状では、エネルギー分散型X線分析システムによる表面分析手法、データ収集、その解釈ともに十分な知見が得られておらず、またその、技術的蓄積も乏しい。そこで、本研究においては、白色X線を用いたエネルギー分散型X線分析システムを反応性有機ガス、強電・磁界中など特殊環境下にて応用することを目指して、その装置設計・開発・改良を行うと共に、表面・薄膜構造に由来して機能発現が起こる光触媒性TiO₂、強誘電性有機分子の表面構造分析を行い、各種技術データの収集とその可能性を検討した。

(a) 屈折透過X線フィルター特性の特性シミュレーション

X線反射率測定では、表面や薄膜の埋もれた界面構造（膜厚、密度、界面粗さ）の非破壊評価が可能であることから、近年注目を集めている。しかし、白色X線を用いた反射率測定では、臨界エネルギー近傍の強い反射X線と高エネルギー側の弱い反射X線とが一度に検出器に入射するため、検出器の不感時間から弱い反射が観測されにくいという欠点がある。本欠点を克服するため、入射白色X線の強度分布を制御する屈折透過型X線フィルターを提案し、数値計算による特性シミュレーションを行った。Be基板の表面にAu薄膜を調整したフィルター2式を、ハイパスフィルター（屈折型）とローパスフィルター（透過型）として用いたモデルを、Matrix Methodを用いて数値計算してフィルタ特性をシミュレートした。その結果、入射角度に依存してバンドパスフィルターが形成され、測定ダイナミックレンジが約2倍増加することが判明し、本フィルター適用によってX線反射

スペクトルの測定精度が向上することが示唆された。

(b) 屈折透過X線フィルター試作とエネルギー分散型X線反射率測定への応用

上記シミュレーション結果に基づき、フィルター試作とスペクトル解析を行った。X線透過率が小さい部材上に電子密度の高い薄膜材料を調整したものが望まれるため、極薄Be箔、Au薄膜/極薄Be箔、Si極薄ウエハーを試料として作製して反射・透過スペクトルのX線入射角依存性を測定し、その強度分布からX線フィルター機能について検討した。Si極薄ウエハーの場合、ローパスフィルター特性が観測されたが、白色X線がSiウエハーを透過する際の吸収が大きく、ハイパスフィルター特性は観測されなかった。一方、極薄Be箔単体およびBe/Auでは、なだらかながらハイパス特性が観測された。極薄Be箔単体をフィルターとして用いてエネルギー分散型X線反射率測定を行ったところ、フィルター無しの場合と比較して、反射率にして1-2桁ほど感度が向上し、フィルター適用の有効性が示された。今後、フィルター基板の平坦性、平滑性を上げることによって、より特性の高いX線フィルターができることが期待される。

(c) 紫外線照射、有機ガス中における光触媒TiO₂表面構造の測定

次世代太陽電池や大気汚染物質除去などへの応用が期待される光触媒材料TiO₂単結晶の表面構造解析を行った。X線全反射の生じるゴニオ回転中心に反応場セルを設計・設置し、有機ガス雰囲気、紫外線照射という特殊環境下において観測を行った。ルチル型TiO₂単結晶の(110)、(200)、(002)表面を各種有機ガス(H₂O, C₂H₅OH, CH₃OH, CH₃COCH₃)に暴露しながら紫外線を照射し、その格子変調を観測した結果、メチルアルコール蒸気下での紫外線照射により(110)表面の表面構造が特異的に変調される現象を見いだした。他の単結晶表面では(110)表面と比較して顕著な変化は観測されず、(110)面が光触媒活性が強い事が確認されると共に、本システムが有機ガス・紫外線照射の環境下での表面回折測定に適用可能であることが示された。

(d) nm膜厚の有機薄膜の構造・配向解析

有機・高分子の構成原子は炭素、水素、窒素などX線散乱能が小さいものが多く、また薄膜試料の場合には基板材と比較して極めて僅かな厚みしか持たないため、従来のX線回

折法では大半の信号は基板材からのものとなり、有機薄膜の構造評価は難しい。そこで、本システムにてnm膜厚の有機薄膜を対象とした構造・配向解析を試みた。試料には強誘電性ビニリデンフルオライド(VDF)オリゴマーを用いた。反応場セルの基板ヒータを用いて基板温度を制御し、膜厚30nmのVDFオリゴマー蒸着膜の回折測定を行った。薄膜に対するX線入射角を $0.1-0.3^\circ$ の極低角領域で調整してS/Nレベルを上げることで、有機膜からの回折ピークをはじめて得た。この回折ピークの温度依存性から、VDFオリゴマー薄膜は基板加熱によって常誘電相(II型)から強誘電相(I型)への構造転移すると共に、アルカリハライド単結晶基板上でエピタキシャル成長したVDFオリゴマー膜の配向分布は殆ど変化せず、基板-分子相互作用が非常に強いことがわかった。

(e) X線表面散乱波による表面密度分析

X線の表面における屈折から鏡面反射への遷移領域において、試料表面を沿って進行するX線を表面散乱波と定義すると、入射角が既知であればX線散乱波スペクトル E_c から電子数密度が算出可能となる。本研究では、X線表面散乱波の検出とその物理的機構の検討を行った。Pt薄膜/シリコンウエハー、水素終端化シリコンの表面密度計測、銅薄膜の紫外線・強酸蒸気による強制酸化過程のin-situ観測などの実験結果から本測定では表面から数10nm程度の表面密度が計測されており、特殊な環境下での表面分析が可能であることが示唆された。

総じて、白色X線を観測プローブとして用いた「エネルギー分散型X線分析システム」が、特殊な環境にある表面や薄膜の分析手法として、有望であることを示した。その研究成果の詳細は、次項以降に示す。