

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 清水川 豊
2. 養成カリキュラム名： 放射光によるクラスターイオンビーム援用薄膜形成プロセスの最適化
3. 養成カリキュラムの達成状況

養成カリキュラムを達成することができた。

4. 成果

本養成カリキュラムは、姫路工業大学高度産業科学技術研究所が所有する放射光施設ニュースバルのアンジュレータ挿入光源を利用した専用ビームラインを利用して、クラスターイオンビーム援用薄膜形成プロセスを最適化する事を目的とするものである。平成15年度の具体的な実施項目の概要を以下に記す。

① 「NEXAFS法によるクラスターイオンビーム援用薄膜形成プロセスの最適化」

原子を構成する電子は、特定のエネルギーをもつ軌道に存在する。この軌道のエネルギーより高いエネルギーをもつ電磁波（ここでは、X線）が物質に照射されると、その軌道に存在する電子を叩き出すことが可能になる。このとき、電磁波のエネルギーは電子の叩き出しに使用されるため、物質を通過する電磁波は物質に吸収されることとなる。電磁波のエネルギーを変化させて物質による吸収量を測定すると、軌道のもつエネルギーのところで不連続になる。この不連続な点を吸収端と呼ぶ。

NEXAFS法は、特定元素の吸収端の極近傍において、入射するX線のエネルギーを変化させながら入射X線の量と試料を透過したX線あるいは試料から発生する蛍光X線、二次電子等の量を測定することによって、吸収を反映したスペクトルを求める方法である。このスペクトルから試料中の特定元素の電子状態に関する情報を得ることができる。平成15年度は、クラスターイオンビーム援用薄膜（DLC膜、光学多層膜）にこの方法を適用する。

② 「*In-situ*プロセス装置の設計及び製作」

姫路工業大学高度産業科学研究所所有の専用ビームラインに接続可能なクラスターイオンビーム援用薄膜形成装置を設計、製作するのが本項目の課題であるが、本装置は平成14年度に設置済みである。平成15年度は装置の立ち上げ調整を行い、実施項目③へと展開する。

③ 「蛍光X線分析装置の製作とそれを用いたクラスターイオンビーム援用薄膜形成プロセスの最適化」

本項目では、放射光を試料に照射した際に試料から発生する蛍光X線を真空チャンバー中に設置した位置敏感型検出器 (PSD) で測定する。この方法では試料中の特定元素の化学シフトに関する情報を得ることができる。平成15年度は当該装置の立ち上げ調整後、クラスターイオンビーム援用形成薄膜の評価をする。

④「X線干渉法によるクラスターイオンビーム援用形成薄膜の評価」

X線の屈折率は1よりわずかに小さいため、X線を試料の表面に臨界角 (通常、3~10mrad) より小さな角度で入射する場合に全反射がおこる。X線干渉法は、X線の全反射臨界角の測定から膜密度を求め、また、臨界角より大きい場合に膜内に起こるX線の干渉から実効膜厚を求めるものである。特にクラスターイオンビーム援用形成薄膜のように膜密度、平坦度が薄膜特性の重要な因子となる系に有用な計測評価法で、従来法である重量測定と蝕針式膜厚計による方法と比較して高精度に膜厚、密度を測定する方法である。本項目では、クラスターイオンビーム援用形成薄膜の評価をX線干渉法により行う。平成15年度は、界面ラフネスの解析を目指し、クラスターイオンビームの照射効果を検討する。

平成15年度は、実施項目①「NEXAFS法によるクラスターイオンビーム援用薄膜形成プロセスの最適化」として、クラスターイオンビームを援用して作製されたDLC薄膜及び Nb_2O_5 薄膜の特性評価を行った。実施項目②、③「*In-situ*プロセス装置の設計及び製作」、「蛍光X線分析装置の製作とそれを用いたクラスターイオンビーム援用薄膜形成プロセスの最適化」としては、位置敏感型比例計数管 (PSPC)、シリコンドリフトディテクター (SDD) を利用した蛍光X線測定を開始した。また、実施項目④「X線干渉法によるクラスターイオンビーム援用形成薄膜の評価」では、クラスターイオンビームを援用して作製された TiO_2 、 Ta_2O_5 薄膜の解析を進めた。得られた成果の概要を以下に項目別に記す

・実施項目①「NEXAFS法によるクラスターイオンビーム援用薄膜形成プロセスの最適化」

クラスターイオンビームを援用して作製されたDLC、 Nb_2O_5 薄膜の特性評価をNEXAFS法によって行った。DLC膜に関しては、薄膜作成時のクラスターイオンビームの照射角度などを sp^2/sp^3 比の観点から評価し、薄膜形成プロセスの最適化を行った。 Nb_2O_5 薄膜に関しては、スペクトルの形状を標準物質のものと比較したところ、電子銃のみで作成された薄膜は原料および NbO_2 に類似しており、クラスターイオンビームの加速電圧、イオン電流密度が上昇すると NbO_2 タイプ→ Nb_2O_5 タイプへの変化が起こるという結果が得られた。

・実施項目②、③「*In-situ*プロセス装置の設計及び製作」、「蛍光X線分析装置の製作とそれを用いたクラスターイオンビーム援用薄膜形成プロセスの最適化」

平成14年度に蛍光X線分析装置に放射光を導入することに成功したのに引き続き、実際に蛍光X線測定を行った。

(1) SDDを用いた蛍光X線測定

ニューズバル放射光施設BL-7Aで使用できるアンジュレータ光のエネルギー範囲を確認することを目的に、ステンレス鋼 (SUS316) を試料に用い、真空対応のSDD検出器を用いた蛍光X線測定を行った。その結果、BL-7Aにおいて700eV近辺までのエネルギーが使えること、言い換えれば、アン

ジュレータの使用可能エネルギー範囲が磁場測定から計算されたものに近いことが判明し、クラスターイオンビーム援用形成薄膜の蛍光X線測定に支障がないことが解った。

(2) PSPCを用いた蛍光X線測定

クラスターイオンビームを援用して形成されたDLC膜、ダイヤモンド薄膜、HOPG(グラファイトの1種)の蛍光X線測定を行った。その結果、DLC膜、ダイヤモンド薄膜、HOPGのスペクトルに違いがあること、換言すれば、 sp^2/sp^3 比の観点からクラスターイオンビーム援用形成DLC膜評価し得ることが判明した。

・実施項目④「X線干渉法によるクラスターイオンビーム援用形成薄膜の評価」

クラスターイオンビームを援用して作製された TiO_2 、 Ta_2O_5 薄膜について界面ラフネスの解析を進め、 Ta_2O_5 薄膜についてクラスターイオンビームが界面ラフネスの改善に有効であることを確認した。

本養成カリキュラムは、産業科学技術研究制度「クラスターイオンビームプロセステクノロジー」における研究開発の中で行われた。得られた成果は、クラスターイオンビーム援用形成薄膜の薄膜形成プロセスに関して有益な知見を与えるものである。今後、プロジェクト参加企業がクラスターイオンビーム援用形成薄膜の実用化を行っていく際の指針として活用されるものとする。

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

1) "NEXAFS study of hard carbon films formed by gas cluster ion beam assisted deposition of fullerren"

K. Kanda, T. Kitagawa, Y. Shimizugawa, Y. Haruyama, T. Gejo, H. Tsubakino,
I. Yamada and S. Matsui
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **206** (2003) 880-883

2) "NEXAFS study for optimization of hard DLC film formation with Ar cluster ion beam"

T. Kitagawa, K. Miyauchi, K. Kanda, Y. Shimizugawa, N. Toyoda, H. Tsubakino, S. Matsui,
J. Matsuo and I. Yamada
Japanese Journal of Applied Physics, **42** (2003) 3971-3975

3) "The glancing angle fluorescence XAFS study on metal oxide thin films obtained by the oxygen gas cluster ion beam assisted deposition techniques"

H. Kageyama, T. Asanuma, T. Takeuchi, K. Kadono, J. Matsuo, T. Seki, T. Kitagawa, N. Toyoda,
Y. Shimizugawa, T. Uruga
Physica Scripta, accepted.

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

1) "Study of Ar cluster ion incident angle for super hard diamond like carbon film deposition"

T. Kitagawa, T. Ikeda, K. Kanda, Y. Shimizugawa and S. Matsui
4th Workshop on Cluster Ion Beam Process Technology, 2003.9 (Tokyo)

- 2) "Evaluation of thin films formed by GCIB assisted deposition using synchrotron radiation in the soft X-ray region"

K. Kanda, Y. Shimizugawa, T. Mitamura, Y. Haruyama and S. Matsui
4th Workshop on Cluster Ion Beam Process Technology, 2003.9 (Tokyo)

- 3) "The glancing angle fluorescence XAFS study on metal oxide thin films obtained by the oxygen gas cluster ion beam assisted deposition techniques"

H. Kageyama, T. Asanuma, T. Takeuchi, K. Kadono, J. Matsuo, T. Seki, T. Kitagawa, N. Toyoda, Y. Shimizugawa and I. Yamada
4th Workshop on Cluster Ion Beam Process Technology, 2003.9 (Tokyo)

- 4) "軟X線領域の放射光を利用したガスクラスターイオンビーム援用形成薄膜の評価"

神田 一浩、清水川 豊、松井 真二
第51回応用物理学関係連合講演会、2004.3 (東京)

(3) 特許等の出願件数

なし