

「ナノ界面技術の基盤構築」
平成 18 年度採択研究代表者

尾嶋 正治

(東京大学大学院工学系研究科 教授)

「超高輝度放射光機能界面解析・制御ステーション」

1. 研究実施の概要

SPring-8 長尺アンジュレータからの超高輝度コヒーレント軟 X 線放射光を用いて、半導体ナノデバイス、磁性ナノデバイス、有機薄膜デバイスにおける界面構造を三次元的に解明すること、そして得られた結果に基づいて界面電子構造の制御・設計を行うことを目的とする。そのため、

- 1) サブミクロン (ナノ) ビーム化した軟 X 線放射光に対して試料を走査する「3次元 ESCA 装置」を開発する。半導体界面、電極/絶縁体界面、電極/強相関酸化物界面、有機物/金属界面などのデバイス構造を試料として光電子検出角度依存性を測定し、最大エントロピー解析による電子状態深さ方向分析、すなわち 3次元解析を可能にすること、
 - 2) 超高輝度放射光を用いた「投影型光電子顕微鏡 PEEM システム」によって半導体界面、金属/光触媒界面などの電子状態イメージングを行うとともに、円偏光切り替えによって埋もれた磁性ナノ構造中の磁区構造動的变化を調べ、磁性デバイス開発の指針を得ること、
 - 3) ミクロンビーム軟 X 線を用いた発光分光法により深く埋もれたデバイス界面の微小部電子状態を調べて、有機物・高分子薄膜構造、絶縁体/半導体界面層を解明すると同時に、液体-液体界面の電子状態を解明する手法を提案すること、
 - 4) 長尺アンジュレータからのコヒーレント軟 X 線を用いて埋もれた界面磁性層の磁区構造動的イメージングを行い、デバイス構造に最適な多層構造を設計すること、
- の 4 項目を多角的、体系的に行い、デバイス特性向上に直結する機能界面解析・制御ステーションを構築する。

2. 研究実施内容

次世代の超高集積 LSI、超高密度磁気記憶システム、紫外線半導体レーザーなどの開発に向けて、ナノサイズの磁性体、極薄絶縁膜、有機薄膜、窒化物半導体薄膜の研究が進められている。しかし、これらのナノ機能性材料においては、デバイスの構造・物性、特に界

面の状態は未知であり、デバイス信頼性の支配要因が不明という事態になっている。そのためデバイス作製と実際の動作状況に基づく特性評価というトライ&エラーを繰り返しながら勘と経験を頼りに開発を進めている状況が続いている。この様な「手探り」でのデバイス開発に甘んじている原因は、「ナノレベルでの評価手法が確立して（存在していないこと）」の一言に尽きる。次世代デバイス開発では、ナノレベルの大きさのデバイスの「界面」を評価することが重要である。本研究のねらいは「真に素子特性と関連づけられる界面電子状態の3次元分布をナノスケールの空間分解能でマッピングし、界面構造を制御した新構造素子を提案する」ことである。そのため、高輝度放射光を用いた解析、具体的には、3次元走査型光電子分光（3D ナノ ESCA）、マイクロビーム発光分光装置（マイクロ発光）、投影型光電子顕微分光（PEEM）、コヒーレント分光により、機能性界面の多角的、体系的な解析を進めている。

放射光ナノビームを用いた高い空間分解能 (x,y) と角度分解光電子分光データの最大エントロピー法解析を用いた深さ分解能 (z) を組み合わせることにより、ナノ構造体における界面評価技術の確立を目指して、3次元 ($x,y+z$) 走査型光電子分光装置の開発を開始した。界面でのみ発現する強磁性層、金属的電導層、界面欠陥制御層（超巨大抵抗変化特性）、有機半導体劣化層などの化学状態・電子状態分布をあたかも断面 TEM 像を見るがご

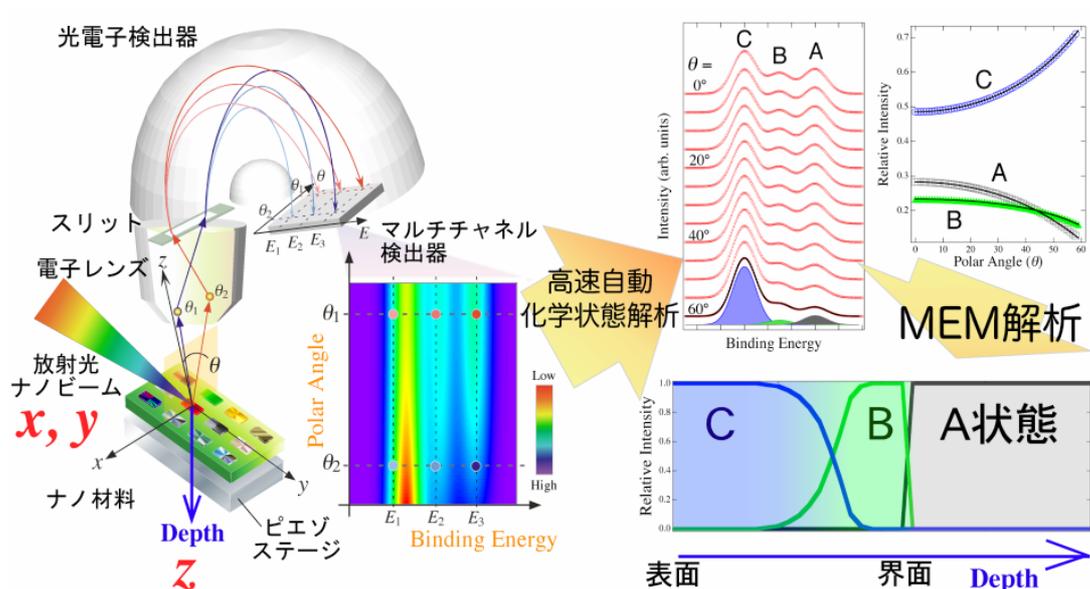


図1. 3次元 ($xy+z$) 走査型光電子分光装置の概略図

とくに描き出す3次元マッピング法は極めて応用性が高い。そのため、本年度は、角度依存性光電子分光測定を一括して高速に行う技術、および取得したデータを自動的に化学状態毎の深さプロファイルに変換するプログラムの開発を行った。前者に関しては、広角取り込み角（60度）を達成するために、電子レンズに静電メッシュ組み込んだアナライザを開発を VG-Scienta 社との共同で進めている。また、放射光ナノビームのための光学系を

設計し、SPring-8の超高輝度アンジュレータービームラインを仮想光源としたレイトレースでは空間分解能30nmを得られることが分かった。これらを組み込んだ装置の設計・建設をスタートした。一方、上記の装置開発と同時並行して、得られた角度分解内殻スペクトルの自動分離プログラム、および最大エントロピー法(MEM)によって化学状態の深さプロファイルを求めるプログラム、の開発を行った。MEM法による深さプロファイルに関しては、分離した各化学状態におけるピーク強度の角度依存性から、初期条件によっては収束値にばらつきがでるものの、2層構造の多層膜における化学状態分離深さプロファイルを化学組成精度1%以内で決定することを可能とした。これらのプログラム開発を通して、2層以上の多層膜にも化学組成精度1%以内で適用できるようにするためには、ばらつきの少ない高精度な光電子スペクトルを測定し、ノイズの非常に少ない「なめらかな」角度依存性データを測定することが重要であるとの知見を得た。既存装置で得られた実験データをこの解析プログラムを用いて解析することにより、1. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 及び $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ スピントネル接合界面のバンドダイアグラムの決定、2. High-k ゲート絶縁膜 HfO_2/Si 界面の化学状態決定と製造プロセス依存性、3. 次世代不揮発性メモリー応用が期待される電界誘起抵抗変化現象を示す金属/ $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の界面電子状態、等の深さ分解解析をおこない、界面電子状態を明らかにした。光学系が立ち上がり次第、3次元解析へと展開する予定である。

また、SPring-8の軟X線ビームラインにおいては、高効率-高エネルギー分解能の軟X線発光分光装置を利用して、有機薄膜試料や液体の電子状態解析を行った。特に、PhotonIN-PhotonOUTである軟X線発光分光の特徴である大きな検出深さを利用して、有機薄膜試料の界面や、溶質-水界面に適用した。これらの触媒反応や化学反応の基礎をなす重要な界面について、その電子状態の観測が可能になれば、界面の織り成す種々の未解明の化学過程解明に繋がると期待される。さらに、現在開発を進めている放射光ナノビームと組み合わせることにより、デバイス界面構造において最も重要な部分(例えば有機FETのゲート電極直下チャンネル領域)に焦点を絞ったピンポイント電子状態解析が可能になると思われる。

3. 研究実施体制

(1)「東京大学I」グループ(3D ナノESCA)

①研究分担グループ長:尾嶋 正治(東京大学大学院 教授)

②研究項目

- ・ 超高輝度軟X線放射光のサブミクロンビームを用いた角度一括取り込み光電子分光システム(3次元ESCA)を開発し、試料を走査することで深さ方向分布を一挙に求め、元素分布、化学状態分布の3次元マッピングを可能にする。さらに、後半ではFresnel zone plate

(FZP)を用いて数 10 nm ϕ のナノビームを作り、試料走査によって角度分解光電子分光を行い、3次元電子状態マッピングを実現する。

これを、強相関係酸化物デバイス、LSI用 high-k ゲート絶縁膜、InGaN 青色発光ダイオード(LED)、などにおける相分離現象に適用し、相分離メカニズムを解明するとともに、その制御手法を開発して素子特性向上に資する。また、強磁性体である LSMO 薄膜でサンドイッチした SrTiO₃ 構造の界面構造、および金属/ペロブスカイト Mn 酸化物($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$), Ni 酸化物(NiO)構造、金属/有機物構造を用いた超巨大抵抗変化デバイス構造に適用し、界面電子構造を解明する。さらに、放射光マイクロビーム励起抵抗変化測定法を開発し、この電極構造にパルス電界を印加させて、共鳴光電子分光/X線吸収分光複合解析法と放射光サブマイクロビーム励起抵抗変化測定法の組み合わせにより、界面で起こっている現象の解明と界面反応制御層の挿入など新構造の提案を行う。

(2)「高エネルギー加速器研究機構 I」グループ(ナノビーム)

①研究分担グループ長: 雨宮 健太(高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究機構 助教授)

②研究項目

- ・長尺アンジュレータからの超高輝度軟X線放射光を集光ミラー系によってサブミクロンに集光し、これを X-Y 方向に走査させる試料に照射させることで、2次元マイクロ光電子分光測定を可能にする。具体的には2枚組 K-B ミラー方式と3枚組楕円ミラー+ピンホール方式の2つを検討し、マイクロビームの形状とthroughput を考慮して最適設計を行う。一方、このミラー系の先に円形回折格子 FZP を着脱可能にすることで数 10 nm ϕ のナノビームを試料上に照射する方式を新たに開発する。

(3)「高輝度光科学研究センター」グループ(PEEM)

①研究分担グループ長: 木下 豊彦(財団法人高輝度光科学研究センター(JASRI) グループリーダー 主席研究員)

②研究項目

- ・すでに開発済みの投影型の放射光光電子顕微鏡 PEEM を用いて、軟 X 線アンジュレータビームラインにおいて次世代 LSI 用ゲート絶縁膜、磁性ナノ構造薄膜(埋もれた構造)、電界誘起巨大抵抗変化試料などを解析する。空間分解能数 10 nm、video rate 観察という優れた特長を生かして、界面反応の動的観察と kinetics 解明、磁区構造の動的観察、パルス電界誘起金属相領域の時間変化観察などを行い、これらの結果に基づく界面特性制御方法の提案を行う。

(4)「東京大学 II」グループ(マイクロ発光)

①研究分担グループ長: 辛 埴(東京大学物性研究所 教授)

②研究項目

- ・ SPring-8 の軟 X 線ビームラインにおいて軟 X 線発光分光装置を利用し、有機薄膜界面試料や液体界面の電子状態解析を行う。マイクロビーム軟 X 線を利用し、デバイス界面構造において最も重要な部分（例えば有機 FET のゲート電極直下チャンネル領域）に焦点を絞ったピンポイント電子状態解析を行う。また、次世代 LSI 用 high-k ゲート絶縁膜において、素子構造を Si 基板裏面から CMP (化学機械研磨) で極薄 wedge 化した試料にマイクロ軟 X 線発光分光法を適用することで、界面電子状態を抽出し、素子特性支配要因を明らかにする。同じ手法を水-固体界面や水-溶液界面に適用することができる。これらの界面は触媒反応や化学反応の基礎をなす重要な研究領域でありながら、一部のレーザー分光や AFM などによる構造観察のアプローチのみで、直接その電子状態を観測する手法は確立していない。これらに発光分光法を適用することで、界面の織り成す種々の未解明の化学過程を明らかにする。

(5)「高エネルギー加速器研究機構 II」グループ(コヒーレント)

①研究分担グループ長: 小野 寛太 (高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究機構助教授)

②研究項目

- ・ コヒーレント軟 X 線を用いて界面を構成する特定元素を励起する (吸収される) 形のホログラムを作成し、希薄磁性半導体中 Mn 原子のイメージングや半導体界面偏析不純物の構造を明らかにし、新しい界面制御法の提案に結びつける。さらにこの手法を試料裏面に堆積させる有機薄膜で作る有機 FET 構造に適用して、電流動作中の薄膜構造変化を実時間イメージングで捉える。また、遷移金属元素が希薄に含まれているポルフィリン系試料 (クロロフィル、ミオグロビンなど) の超薄膜を堆積し、金属原子 (Fe, Mn など) のイメージングを可能にし、電荷移動、酸化還元反応の高速追跡を試みて機能と界面電子状態の関係を明らかにする。

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

○ **Band diagrams of spin tunneling junctions $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3 / \text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ and $\text{SrRuO}_3 / \text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ determined by *in-situ* photoemission spectroscopy;**

M. Minohara, I. Ohkubo, H. Kumigashira, and M. Oshima

Appl. Phys. Lett. **90**, 132123 (2007)

○ **High-throughput characterization of metal electrode performance for electric-field-induced resistance switching in metal- $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -metal structures;**

K. Tsubouchi, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Matsumoto, K. Itaka, and H. Koinuma

Adv. Matter., in press.

- ***in-situ* angle-resolved photoemission study on half-metallic $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ thin films;**
A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma
J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1030-1032 (2007).
- ***in-situ* photoemission study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ epitaxial thin films;**
H. Wadati, A. Maniwa, I. Ohkubo, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma
J. Magn. Magn. Mater. **310**, 963-965 (2007).
- **Transport and magnetic properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ epitaxial films grown on LaAlO_3 substrates;**
A. Maniwa, K. Okano, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma
J. Magn. Magn. Mater. **310**, 2237-2238 (2007).
- ***in-situ* photoemission characterization of the tunneling barrier in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ tunneling junctions;**
H. Kumigashira, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, M. Oshima, H. Wadati, A. Fujimori, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma
J. Magn. Magn. Mater. **310**, 1997-1999 (2007).
- **Temperature-dependence of the electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films studied by *in-situ* photoemission spectroscopy;**
K. Horiba, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, H. Wadati, A. Fujimori, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma
J. Electron Spectr. Rel. Phenom., in press.
- **Combinatorial *in-situ* growth-and-analysis with synchrotron radiation of thin films for oxide electronics;**
M. Oshima, H. Kumigashira, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma
AIP Conf. Proc. **879**, 1667 (2007).
- **Annealing-induced interfacial reactions between gate electrodes and HfO_2/Si gate stack studied by synchrotron radiation photoemission and x-ray absorption spectroscopy;**
H. Takahashi, J. Okabayashi, S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ikeda, Guo Lin Liu, Z. Liu and K. Usuda
AIP Conf. Proc. **879**, 1569 (2007).
- **Formation and properties of MnAs magnetic nanoscaled dots on sulfur-passivated semiconductor substrates**
K. Kubo, K. Kanai, J. Okabayashi, M. Oshima, and H. Ofuchi
J. Crstal Growth, in press.
- **Development and Trial Measurements of Hard X-ray Photoelectron Emission Microscope**
T. Taniuchi, T. Wakita, M. Takagaki, N. Kawamura, M. Suzuki, T. Nakamura, K.

Kobayashi, M. Kotsugi, M. Oshima, H. Akinaga, H. Muraoka and K. Ono
AIP Conf. Proc. **879**, 1353 (2007).

- **Two-Step Kirkpatrick-Baez System: Compact Optics for X-ray Microfocusing**
K. Amemiya, E. O. Sako, J. Miyawaki, and H. Abe
Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- **Electronic structure of VO₂/TiO₂: Nb upon photocarrier injection**
R. Eguchi, S. Tsuda, T. Kiss, A. Chainani, Y. Muraoka, Z. Hiroi, and S. Shin
Phys. Rev. B **75** (2007) 073102-073105.
- **Bulk and surface low-energy excitations in YBa₂Cu₃O_{7-d} studied by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy**
K. Nakayama, T. Sato, K. Terashima, H. Matsui, T. Takahashi, M. Kubota,
K. Ono, T. Nishizaki, Y. Takahashi, and N. Kobayashi
Phys. Rev. B **75**, 014513 (2007)
- **Pseudogap formation in MnPt and MnPd alloys**
Masato Kubota, Kanta Ono, Rie Y. Umetsu, Hiroyuki Akinaga, Akimasa Sakuma,
and Kazuaki Fukamichi
Appl. Phys. Lett. **90**, 091911 (2007)
- **High-resolution core-level photoemission study on GaAs(111)B surfaces**
Kenya Nakamura, Takaaki Mano, Masaharu Oshima, H. W. Yeom, and
Kanta Ono
J. Appl. Phys. **101**, 043516 (2007)
- **Direct Observation of Antiferromagnetic Domain Structures by UV Photoemission Electron Microscope**
Fang Zhun Guo, Hailin Sun, Taichi Okuda, Keisuke Kobayashi,
Toyohiko Kinoshita
Surf. Sci., in press
- **How is it possible to obtain buried interface information through very thick films using a hard X-ray PEEM?**
Toyohiko Kinoshita, Eiji Ikenaga, Jungjin Kim, Shigenori Ueda, Masaaki Kobata,
James R. Harries, Kenya Shimada, Akihiro Ino, Kenji Tamasaku, Yoshinori Nishino,
Tetsuya Ishikawa, Keisuke Kobayashi, Wolfgang Drube and Christof Kunz
Sur. Sci., in press
- **Soft X-ray angle-resolved photoemission spectroscopy of heavily boron-doped superconducting diamond films**
T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matshita, T. Muro, H. Okazaki, M. Arita,
K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H.
Kawarada, T. Oguchi

Science and Technology of Advanced Materials 7:S12-S16 Sp.Iss.1, 2006

○ **Electronic Structures of Heavily Boron-doped Superconducting Diamond Films**

T. Yokoya, H. Okazaki, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, E. Ikenaga,

M. Kobata, K. Kobayashi, A. Takeuchi, A. Awaji, Y. Takano, M. Nagao,

T. Takenouchi, H. Kwarada, T. Oguchi

Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **956**, 0956-J03-01, 2007.