

「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

(文中にある参照番号は 4. (1)に対応する)

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。このような「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）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

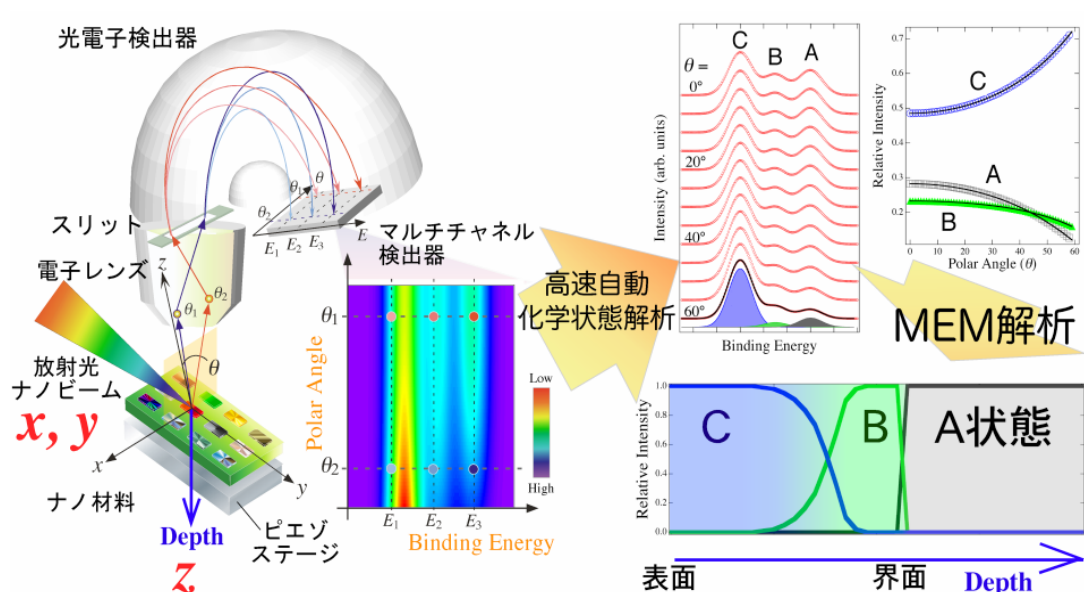


図 1. 3 次元 ($xy+z$) 走査型光電子分光装置の概略図

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、装置の設計、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ー開発を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50nm（設計値）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. High-k ゲート絶縁膜 HfON/Si 界面の化学状態決定と製造プロセス依存性[A9]、2. High-k ゲート絶縁膜 HfON/Si 界面におけるトラップ密度の深さプロファイリング技術の開発[A18]、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/酸化物の界面特性評価[A13]、および SrTiO₃/SrRuO₃ 接合界面の電子状態の直接決定 [A21]、4. LaAlO₃/SrTiO₃ 界面に発現する金属状態の起源解明等を行い、様々な系における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、一方、SPring-8 及びアメリカの第三世代放射光施設 ALS の軟X線ビームラインにおいて、軟X線吸収及び発光分光装置を利用し、ボロンドーブシリコンのドーブ層—シリコン層界面におけるボロン価電子状態を観測した結果、単純に格子点にボロン原子が入ってホールを供出するという従来の活性化のモデルでは説明のできない電子状態が得られた。これらの結果から、ボロンのドーブされるサイトとアニールの効果について考察を行っている。また深いプローブ長を利用して、バルクの水の電子状態を詳細に測定し[D1]、続いてアルコール—水混合、アセトニトリル—水混合系の液体—液体界面の酸素価電子状態を観測することに成功した。アルコール—水混合では水素結合形成に伴うアルコール分子の特定の電子状態の減衰を観測し、濃度に応じて特定の水素結合形成が行われることが示された。またアセトニトリル—水混合においては、アセトニトリル分子が酸素原子を含まないことから、水の電子状態がアセトニトリル分子に取り囲まれるに従って大きく歪められる様子が観測された。濃度に依存した水の電子状態変化について、現在考察を行っているところである。これらの結果は、溶液のミクロな混合のメカニズムを解明する手がかりと

なり、さらに溶質-溶液の界面というより一般的な化学・生体系への適用の可能性を示唆するものである。

一方、PEEM グループにおいては、高い空間分解能を持つ SPELEEM 装置の改良・調整を行い[C2]、主に強磁性/反強磁性体界面の磁区構造について測定を進めている[C1]。今後、これらの磁区構造を元に、埋もれた界面を持つ測定試料[E1]を作製しコヒーレント分光を行ってゆく見通しを得た。

3. 研究実施体制

(1)「3D ナノ ESCA」グループ

①研究分担グループ長:尾嶋 正治(東京大学大学院、教授)
組頭 広志(東京大学大学院、准教授)

②研究項目

・サブミクロン軟 X 線光電子分光による 3 次元解析法開発と界面制御

(2)「ナノビーム」グループ

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、准教授)

②研究項目

・サブミクロン軟 X 線ビームを用いたマイクロアナリシス法の開発

(3)「PEEM」グループ

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

・放射光光電子顕微鏡を用いた界面構造の動的解析と界面制御

(4)「マイクロ発光」グループ

①研究分担グループ長:辛 埴(東京大学、教授)

②研究項目

・マイクロ軟 X 線発光分光法による有機・高分子薄膜界面の解析と界面制御

(5)「コヒーレント分光」グループ

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、准教授)

②研究項目

- ・ コヒーレント軟 X 線ホログラフィによる界面動的イメージングと界面制御

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

A. 「3D ナノ ESCA」グループ

A-1. "Gradual Disappearance of the Fermi Surface near the Metal-Insulator Transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ "

A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma
Phys. Rev. B **76**, 201103(R) (2007).

A-2. "Epitaxial AlN nano-nuclei formed at room temperature"

M.H. Kim, J. Ohta, A. Kobayashi, M. Oshima, and H. Fujioka
Appl. Phys. Lett. **91**, 151903 (2007).

A-3. "Application of photoelectron smission microscopy (PEEM) to extraterrestrial materials"

M. Kotsugi, T. Wakita, N. Kawamura, T. Taniuchi, K. Ono, M. Suzuki, M. Oshima, N. Ishimatsu, M. Taniguchi, and H. Maruyama
Surf. Sci. **601**, 4764 (2007).

A-4. "Magnetic domain structure of a technologically patterned $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ thin film"

M. Kubota, T. Taniuchi, R. Yasuhara, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, H. Okazaki, T. Wakita, T. Yokoya, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma
Appl. Phys. Lett. **91**, 182503 (2007).

A-5. "Photoemission study of TiO_2/VO_2 interfaces"

K. Maekawa, M. Takizawa, H. Wadati, T. Yoshida, A. Fujimori, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Muraoka, Y. Nagao, and Z. Hiroi
Phys. Rev. B **76**, 115121 (2007).

A-6. "Metallic conductivity at the CaHfO₃/SrTiO₃ interface"

K. Shibuya, T. Ohnishi, M. Lippmaa, and M. Oshima

Appl. Phys. Lett. **91**, 232106 (2007).

A-7. "Suppression of silicidation and crystallization by atmosphere controlled annealing for poly-Si/HfO₂/SiO₂/Si gate stack structures"

H. Takahashi, S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ikeda, Guo Lin Liu, Z. Liu, and K. Usuda

Appl. Phys. Lett. **91**, 012902 (2007).

A-8. "Thickness dependence of magnetic domain formation in La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ epitaxial thin films studied by XMCD-PEEM"

T. Taniuchi, R. Yasuhara, H. Kumigashira, M. Kubota, H. Okazaki, T. Wakita,

T. Yokoya, K. Ono, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma

Surf. Sci. **601**, 4690 (2007).

A-9. "Temperature-dependent photoemission and x-ray absorption studies of the metal-insulator transition in Bi_{1-x}La_xNiO₃"

H. Wadati, K. Tanaka, A. Fujimori, T. Mizokawa, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Masaki, M. Takano, and S. Ishiwata

Phys. Rev. B **76**, 205123 (2007).

A-10. "High-throughput characterization of metal electrode performance for electric-field-induced resistance switching in metal-Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃-metal structures"

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

Adv. Mater. **19**, 1711-1713(2007).

A-11. "Electrode dependence and film resistivity effect in the electric-field induced resistance-switching phenomena in epitaxial NiO films "

T. Ishihara, I. Ohkubo, K. Tsubouchi, H. Kumigashira, U. S. Joshi, Y. Matsumoto, H. Koinumad, and M. Oshima

Materials Science and Engineering B **148**, 42-44(2008)

A-12. "Low-temperature growth of high quality AlN films on carbon face 6H-SiC"

M.H. Kim, J. Ohta, A. Kobayashi, M. Oshima, and H. Fujioka

Phys. Stat. Sol. (RRL) **2**, 13 (2008).

A-13. "Field-induced resistance switching at metal / perovskite manganese oxide interface"

I. Ohkubo, K. Tsubouchi, T. Harada, H. Kumigashira, K. Itaka, Y. Matsumoto,

T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Koinuma, and M. Oshima

Materials Science and Engineering B **148**, 13-15 (2008).

A-14. "Depth profiling of chemical states and charge density in HfSiON by photoemission spectroscopy using synchrotron radiation"

T. Tanimura, S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ikeda, G.L. Liu, and

Z. Liu

Appl. Phys. Lett. **92**, 082903 (2008)

A-15. "Modification of reflection high energy electron diffraction system for in-situ monitoring of oxide epitaxy at high oxygen pressure "

K. Tsubouchi, I. Ohkubo, T. Harada, H. Kumigashira, Y. Matsumoto, T. Ohnishi,

M. Lippmaa, H. Koinuma, and M. Oshima

Materials Science and Engineering B **148**, 16-18 (2008)

A-16. "In-situ photoemission study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ epitaxial thin films with suppressed charge fluctuations"

H. Wadati, A. Maekawa, A. Chikamatsu, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima,

A. Fujimori, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma

Phys. Rev. Lett. **100**, 026402 (2008)

A-17. "Interfacial electronic structure of SrTiO_3 / SrRuO_3 heterojunctions studied by in situ photoemission spectroscopy"

H. Kumigashira, M. Minohara, M. Takizawa, A. Fujimori, D. Toyota, I. Ohkubo,

M. Oshima, M. Lippmaa, and M. Kawasaki

Appl. Phys. Lett. **92**, 122105 (2008)

A-18. "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

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 156–158 (2007) 375–378

A-19. "Application of SPELEEM to high-k gate dielectrics: relationship between surface morphology and photoelectron spectra during Hf-silicide formation"

R. Yasuhara, T. Taniuchi¹, H. Kumigashira¹, M. Oshima¹, F.Z. Guo, K. Ono, T. Kinoshita, K. Ikeda, G-L Liu, Z. Liu, and K. Usuda

Appl. Surf. Sci., *in press*.

A-20. "Epitaxial growth of AlN on single crystal Mo substrates"

K. Okamoto, S. Inoue, T. Nakano, T.-W. Kim, M. Oshima, and H. Fujioka

Thin Solid Films, (2008)., *in press*

A-21. "Near E_F electronic structure of heavily boron-doped superconducting diamond"

H. Okazaki, T. Yokoya, J. Nakamura, N. Yamada, T. Nakamura, T. Muro, Y. Tamenori, T. Matsushita, Y. Tanaka, T. Tokushima, S. Shin, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and T. Oguchi

Journal of Physics and Chemistry of Solids, *in press*.

B.「ナノビーム」グループ

なし

C.「PEEM」グループ

C-1. Spin Reorientation at the Interface of Fe/NiO(001)

F.Z. Guo, H. Sun, T. Okuda, K. Kobayashi, and T. Kinoshita.

J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **156-158** (2007) 482-485.

C-2. Characterization of spectroscopic photoemission and low energy electron microscope using multipolarized soft x-rays at BL17SU/SPring-8

F.Z. Guo, T. Muro, T. Matsushita, T. Wakita, H. Ohashi, Y. Senba, T. Kinoshita, K. Kobayashi, Y. Saitoh, T. Koshikawa, T. Yasue, M. Oura, T. Takeuchi, and S. Shin
Rev. Sci. Instrum. **78**, (2007) 066107.

C-3. Direct Observation of Antiferromagnetic Domain Structures by UV Photoemission Electron Microscope

F. Z. Guo, H. Sun, T. Okuda, K. Kobayashi, T. Kinoshita
Surf. Sci. **601** (2007) 4686.

C-4. How is it possible to obtain buried interface information through very thick films using a hard-X-ray PEEM?

T. Kinoshita, E. Ikenaga, J. Kim, S. Ueda, M. Kobata, J. R. Harries, K. Shimada, A. Ino, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Kobayashi, W. Drube and C. Kunz
Surf. Sci. **601** (2007) 4675.

D.「マイクロ発光」グループ

D-1. “High Resolution X-ray Emission Spectroscopy of Liquid Water: the Observation of Two Structural Motifs”

T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Miyajima, Y. Senba, H. Ohashi, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, and S. Shin
Chemical Physics Letters. (Frontiers article), *in press*.

E.「コヒーレント分光」グループ

E-1. “Pseudogap formation in MnPt and MnPd alloys”

M. Kubota, K. Ono, R. Y. Umetsu, H. Akinaga, A. Sakuma, and K. Fukamichi
Appl. Phys. Lett. **90**, 091911 (2007)

E-2. “High-resolution core-level photoemission study on GaAs(111)B surfaces”

K. Nakamura, T. Mano, M. Oshima, H. W. Yeom, and K. Ono
J. Appl. Phys. **101**, 043516 (2007)

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数:1 件 (CREST 研究期間累積件数:1 件)