

## 放射光光電子顕微鏡によるナノ分光法の開発

Development of nano-spectroscopy using synchrotron

Radiation photoemission electron microscopy

尾嶋 正治 (Masaharu Oshima)

東京大学・大学院工学系研究科・教授



### 研究の概要

高輝度放射光を用いた光電子顕微鏡システムを新しく開発し、1) 磁性ナノエレクトロニクス、2) 半導体ナノエレクトロニクス、4) 環境科学(触媒化学・表面化学)、4) ライフサイエンス(ナノバイオロジー)、の4分野におけるナノ構造の物性を解明し、新しい機能デバイスの開発に貢献する。

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学／ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：放射光光電子顕微鏡、ナノ分光法、半導体、磁性体、環境科学

### 1. 研究開始当初の背景・動機

次世代の超高密度磁気記憶システムやULSI、半導体レーザーの開発に向けて、ナノサイズの磁性体、極薄ゲート絶縁膜、半導体量子ドットの研究が進められている。HDDシステムにおける限界を突破して数Tbit/inch<sup>2</sup>以上の超高密度化を実現するには、磁性ナノ構造における基本的な物理現象を解明し、それを制御する方法を開発することが必要である。一方、ULSIにおいては、ナノ領域における構造・物性は未知であり、さらにゲート絶縁膜のサブミクロンオーダーでの面内不均一性を解明し、制御することが課題である。また、触媒・表面化学においては、真の反応機構を明らかにするためナノ領域における化学状態の分布、時間変化解析が必要である。

### 2. 研究の目的

高輝度放射光利用光電子顕微鏡により、1) 磁性ナノエレクトロニクス、2) 半導体ナノエレクトロニクス、4) 環境科学、4) ライフサイエンス、の4分野におけるナノ構造の物性を解明し、新しい機能デバイスの開発に貢献することをねらいとする。

### 3. 研究の方法

放射光光電子顕微鏡システムを用いたナノ分光法開発を行う。さらにコンビナトリアルレーザーMBE装置で光電子顕微鏡測定用試料作製のために、組成傾斜薄膜作製を行い、電子状態イメージングを実現する。さらに、光電子顕微鏡システムの発展形としてナノビームを用いた走査型光電子顕微鏡装置を開発し、PEEMとともに使用する。

### 4. これまでの成果

#### 1) コンビナトリアルレーザーMBE装置

酸化物磁性薄膜試料の組成傾斜試料を作製するために、レーザーを走査することでターゲットに均一に照射出来るレーザーMBE装置を新しく開発した。Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜にパルス電界を印加した試料を作製し、低抵抗状態と高抵抗状態における電子状態マッピングを光電子顕微鏡によって行った。

#### 2) 3次元ナノECSAシステム

SPring-8長直線部(27m)に設置する東大放射光アウトステーションの建設を進めた。また50nmナノビーム角度分解光電子分光装置の設計および開発を行った。平成20年6月にはPFの軟X線ビームラインにおいてナノESCA装置の放射光集光特性評価、ナノ領域光電子分光実験を行う。

#### 3) 強相関系人工多層膜の電子状態解析

トンネル磁気抵抗素子応用可能性を明らかにするため、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜/SrTiO<sub>3</sub>界面状態を軟X線光電子分光で調べ、界面Schottky障壁高さの違いが界面ダイポールによることを明らかにした。また、界面伝導層が出現するLaAlO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>終端SrTiO<sub>3</sub>界面状態を調べ、酸素欠損による電荷蓄積によるものであることを初めて見出した。

#### 4) 強相関系ナノ構造磁気イメージング

LSMOナノ構造における磁区構造観察を行い、ステップ誘起一軸磁気異方性と形状異方性に加えてサイズ効果が磁区形成に重要であることが明らかとなった。

#### 5) 抵抗変化型素子の抵抗変化機構解明

Pt/CuO/Pt 抵抗変化型メモリーにパルス電界を印加して導電パスを形成させ、その領域のX線吸収分光化学状態イメージングを行い、抵抗変化メカニズムを解明した。

#### 6) 高誘電率ゲート絶縁膜のナノ分光法

次世代 LSI 用高誘電率 HfO<sub>2</sub> 薄膜の「局所的な熱的安定性」を解明するため、放射光光電子顕微鏡装置内で試料を加熱して局所的な反応 kinetics を解析した。

#### 7) 電子状態 2次元マッピング

イタリア放射光研究所において 300nm 軟 X 線ビームを用いた実験を行った。InGaN 薄膜から明瞭な面内元素分布が得られ、また In-rich, Ga-rich 領域の価電子帯スペクトルから電子状態の 2次元マッピングが可能であることを初めて見出した。

#### 5. これまでの進捗状況と今後の計画

##### 1) 強相関系酸化物薄膜の結晶成長とナノ領域光電子分光

レーザーMBE法で LaMnO<sub>3</sub>-LaNiO<sub>3</sub>-LaCoO<sub>3</sub> 組成傾斜薄膜など複合酸化物薄膜を作製し、光電子顕微鏡によるイメージング、ナノ領域光電子分光を行い、ナノ領域電子状態と物性の相関を解明する。走査プローブで局所的導通状態を形成した酸化物薄膜の電子状態局所変化を解析し、新しいパルス電界誘起抵抗変化素子の開発に貢献する。

##### 3) Pt/CuO/Pt素子の抵抗変化機構解明

CuO 薄膜や TaO<sub>x</sub> 薄膜に Pt 電極パターンを形成した抵抗変化型不揮発メモリーにパルス電界を印加して導電パスを形成させ、その領域の光電子分光、およびX線吸収分光による化学状態イメージングを行うことで、抵抗変化メカニズムを明らかにする。

##### 4) LSI用ナノパターンのイメージング

HfSiON 薄膜を対象とし、LSI 製造プロセス品質の実試料における面内不均一性を解明する。サブミクロンサイズに加工された HfSiON パターンにおける熱処理化学状態変化を解明し、局所的反応における歪み効果、サイズ効果を解析する。

##### 7) 走査型光電子顕微鏡システムの開発

平成20年度中は3次元ナノ ESCA システムをPFに設置し、200nmΦナノビームを試料に照射して一括して角度分解光電子を計測する光電子分光装置を開発する。平成21年度初旬にSPRING-8 東大放射光アウトステーションに本システムを移設し、高分解能で新機能ナノ物質の評価を行う。

#### 6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

1. A. Chikamatsu, *et al.* J. Mag. Mag. Mat. 310, 1030-1032 (2007). 2. H. Kumigashira, *et al.* J. Mag. Mag. Mat. 310, 1997-1999 (2007). 3. M. Minohara, *et al.* Appl. Phys. Lett. 90,

132123 (2007). 4. K. Nakamura, *et al.* J. Appl. Phys. 101, 043516 (2007). 5. A. Maniwa, *et al.* J. Mag. Mag. Mat. 310, 2237 (2007).

6. **M. Oshima**, *et al.* American Institute of Physics Conf. Proc. 879, 1667 (2007). 7. H. Takahashi, *et al.* American Institute of Physics Conf. Proc. 879, 1569 (2007). 8. Y. Takayama, *et al.* American Institute of Physics Conf. Proc. 879, 698 (2007). 9. T. Taniuchi, *et al.* American Institute of Physics Conf. Proc. 879, 1353 (2007). 10. H. Wadati, *et al.* J. Mag. Mag. Mat. 310, 963-965 (2007). 11. Kubota, *et al.* Appl. Phys. Lett. 91, 182503 (2007). 12. K. Maekawa, *et al.* Phys. Rev. B. 76, 115121 (2007). 13. K. Tsubouchi, *et al.* Adv. Materials 19, 1711 (2007). 14. H. Takahashi, *et al.* Appl. Phys. Lett. 91, 012902 (2007). 15. M. Kotsugi, *et al.* Surf. Sci. 601, 4764 (2007). 16. K. Ebata, *et al.* J. Supercond. Nov. Magn. 0271-2 (2007). 17. A. Chikamatsu, *et al.* Phys. Rev. B Rapid Commun. 76, 201103(R) (2007). 18. K. Shibuya, *et al.* Appl. Phys. Lett. 91, 232106 (2007). 19. H. Wadati, *et al.* Phys. Rev. B 76, 205123 (2007). 20. K. Horiba, *et al.* J. Elect. Spec. Rel Phenom. 156-158, 375 (2007). 21. T. Ishihara, *et al.* Materials Science and Engineering B 148, 42-44 (2008). 22. I. Ohkubo, *et al.* Materials Science and Engineering B 148, 13-15 (2008). 23. T. Tanimura, *et al.* Appl. Phys. Lett. 92, 082903 (2008). 24. K. Tsubouchi, *et al.* Materials Science and Engineering B 148, 16-18 (2008). 25. H. Wadati, *et al.* Phys. Rev. Lett. 100, 026402 (2008). 26. H. Kumigashira, *et al.* Appl. Phys. Lett. 92, 122105 (2008).

1. 播磨公園科学都市 10 周年記念シンポジウム 尾嶋正治「ナノテクノロジーの世界」(2007年4月) 2. Super Science High-school 尾嶋正治「ナノテクノロジーの世界」(2007年6月) 3. 日刊工業新聞「ハフニウム酸化膜ゲート絶縁膜：上下界面の化学反応解明」(2007年7月8日) 4. 日刊工業新聞「磁化回転を初制御」(2007年11月11日) 5. KEK ニュース「未来のコンピュータメモリ」(2007年11月) 6. 日刊工業新聞「poly-Si 電極とハフニウム酸化膜ゲート絶縁膜界面の化学反応機構を解明」(2008年2月)

・平成19年度独創を拓く先端技術大賞ニッポン放送賞(豊田智史)  
・平成19年度日本放射光学会第12回奨励賞(堀場弘司)  
・平成19年度日本表面科学会第12回学会賞(尾嶋正治)

<http://www.chem.t.u-tokyo.ac.jp/appchem/labs/oshima/>