

# 「顕微光電子分光法による材料・デバイスの高度分析評価技術に関する研究」

(H11~13年度、第1期)

H13年度予算額：1.9(億円)

研究代表者：富江敏尚(産業技術総合研究所)

研究体制：産業技術総合研究所(中核機関)他9機関

## 研究の概要・目標

### 1 何を目指しているか

材料・デバイスの高度な評価分析を行うため、物質の機能を発現させている「電子状態」が観察可能な光電子分光法の、顕微化・高度化を目指す。

(第I期の目標)

時間分解能ナノ秒、空間分解能サブ  
 $\mu\text{m}$ の高感度な分析技術の実現

(第II期の目標)

空間分解能0.3 $\mu\text{m}$ までの実現。

### 2 何を研究するのか

化学反応に関わる価電子と元素が特定できる内殻準位電子の状態を観測するため、波長100~2nmの真空紫外光・軟X線を用いた顕微光電子分光分析技術の研究及びその応用の研究を行う。

### 3 何が新しいか

パルス真空紫外光を用いた全電子の一斉検出が可能な飛行時間型電子分光により、高感度化および試料損傷の軽減化が実現でき、高い空間分解能での分析を可能にする。試料上を走査する真空紫外光のマイクロビーム化(集光)技術の高度化で、サブ $\mu\text{m}$ 分解能が可能になる。レーザーベースの真空紫外光源を用いるので、材料開発で重要な現場での分析が可能になる。

## 諸外国の現状

### 1 現状

諸外国では、デバイス・材料開発分野で重要な実験室規模の装置として、X線管を光源とする光電子分光研究が進められ、10 $\mu\text{m}$ 程度の空間分解能が得られている。一方で、サブ $\mu\text{m}$ への顕微化の研究は、新世代の大型放射光施設を利用して行われている。

### 2 我が国の水準

上記のX線管および大型放射光施設を光源とする光電子分光の局所分析では、我が国は大きく立ち遅れている。しかし、我が国では、レーザーベースの光源で独自方式の研究が進められており、諸外国の方式を上回る性能が期待される。

## 研究進展・成果がもたらす利点

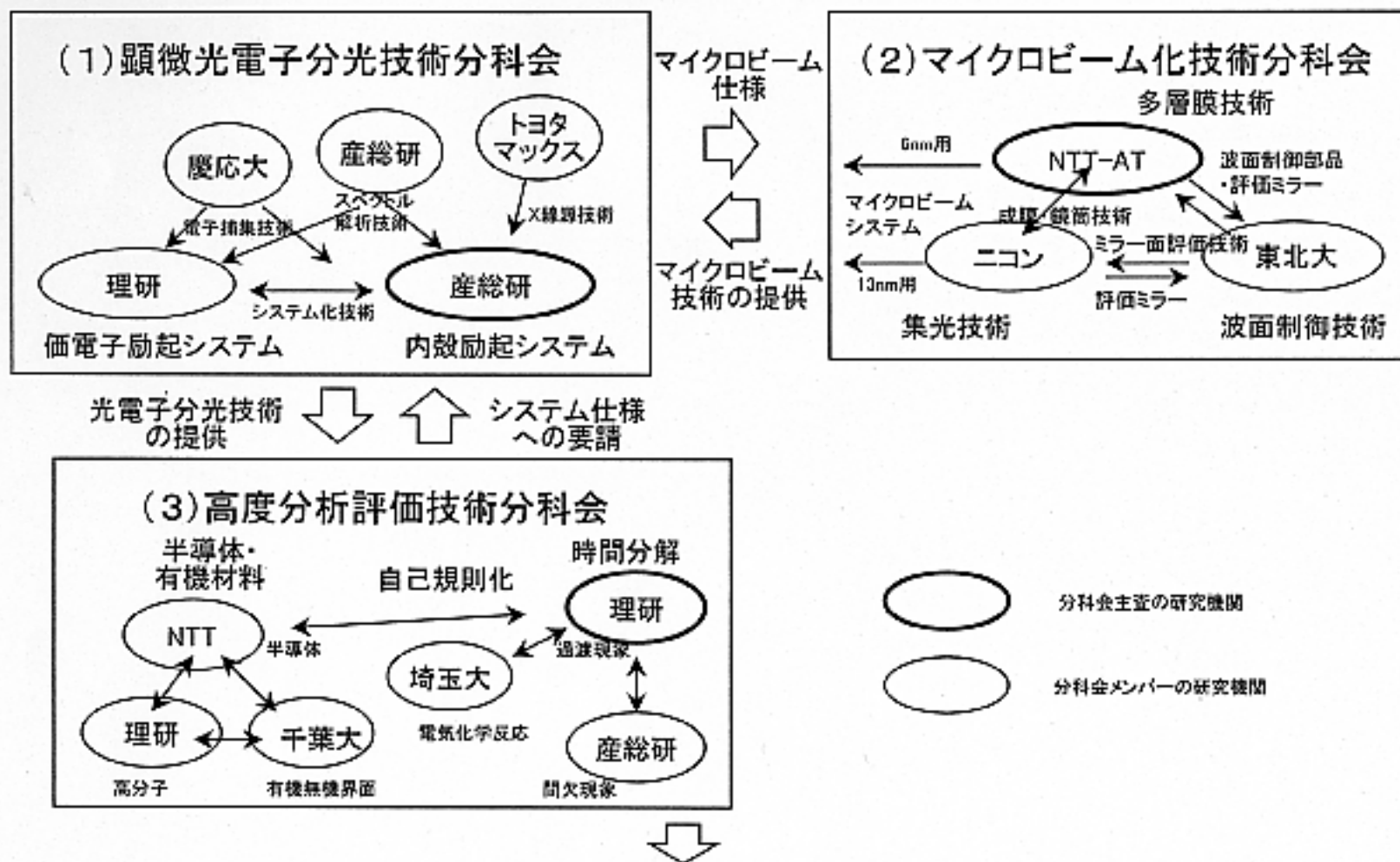
### 1 世界との水準の関係

本研究による我が国独自方式の顕微光電子分光技術の高度化の研究により、諸外国の方式を上回る高感度、低計測損傷が実現され、また、従来は不可能であった、時間分解能の付与および開発現場でのサブ $\mu\text{m}$ 分析が可能になる。

### 2 波及効果

表面微小領域の電子状態の観測が可能になることで、量子井戸、クラスター等の電子物性研究が加速され、高機能材料・デバイスの開発を促進する。また、高速過渡現象の測定が可能になることで、エネルギー移動、表面反応初期過程などの高速物性変化現象の解明が進む。さらには、マイクロビーム化技術の高度化は、放射光を光源とする種々の顕微法の研究の高度化ももたらす。

「顕微光電子分光法による材料・デバイスの高度分析評価技術に関する研究」の研究体制



時間分解能ナノ秒、空間分解能サブ $\mu\text{m}$ の高感度な分析技術の実現

「顕微光電子分光法による材料・デバイスの高度分析評価技術に関する研究」所用経費一覧

研究項目	研究担当機関	研究担当者	所用経費			
			平成11年度	平成12年度	平成13年度	合計
1. 顕微光電子分光技術に関する研究			(千円)	(千円)	(千円)	(千円)
(1) 顕微システム技術の研究						
① 価電子帯励起顕微システム技術の研究	理化学研究所	宗 像 利 明	22,785	27,405	24,035	74,225
② 内殻準位励起顕微システム技術の研究	産業技術総合研究所	富 江 敏 尚	38,606	50,139	41,312	130,117
(2) 顕微光電子分光基礎技術の研究						
① レーザープラズマ生成技術の研究	(株)トヨタマックス	西 村 靖 彦	8,111	7,420	6,793	22,324
② 磁気ボトル技術の研究及びクラスター薄膜の電子物性研究	慶應義塾大学工学部	中 嶋 敏 教	7,071	8,072	7,073	22,216
③ 光電子スペクトル高度解析技術の研究	産業技術総合研究所	城 昌 利	5,265	5,224	4,650	15,139
2. マイクロビームの高度化技術に関する研究						
(1) 軟X線多層膜技術の研究	NTTアドバンステクノロジー(株)	竹 中 久 貴	30,597	42,545	43,120	116,262
(2) 軟X線集光光学系技術の研究	(株)ニコン	村 上 勝 彦	15,318	16,595	14,002	45,915
(3) 軟X線波面制御技術の研究	東北大学科学計測研究所	山 本 正 樹	7,263	8,780	7,224	23,287
3. 顕微光電子分光法による材料・デバイスの高度分析評価技術に関する研究						
(1) デバイス・材料の評価技術の研究						
① メゾスコピック系半導体の結晶成長に関わる評価技術の研究	日本電信電話(株)物性科学基礎研究所	浜 辺 義 夫	10,223	10,327	8,474	29,024
② 有機・無機界面での新物質創製に関わる評価技術の研究	千葉大学工学部	上 野 信 雄	10,100	10,808	8,736	29,644
③ イオン注入で機能化した高分子材料表面に関わる分析技術の研究	理化学研究所	中 尾 愛 子	4,147	4,979	3,988	13,114
(2) 電極表面自己組織化構造の電子状態制御に関する分析評価技術の研究	埼玉大学理学部	中 林 誠 一 郎	8,065	9,473	7,357	24,895
(3) 高速過渡現象・間欠現象の分析評価技術に関する研究						
① 表面電子状態の高速過渡現象に関する分析評価技術の研究	理化学研究所	宗 像 利 明	7,116	9,085	7,393	23,594
② 間欠現象における光電子分光評価技術の研究	産業技術総合研究所	屋 代 英 彦	7,107	7,659	6,326	21,092
4. 研究の推進	文部科学省研究振興局		317	317	504	1,138
		合 計	182,171	218,828	190,987	591,986

## 研究成果の概要

### 1. 総括

第1期に「時間分解能ナノ秒、空間分解能サブ $\mu\text{m}$ の高感度な分析技術を実現する」という数値目標を掲げて研究を開始した。数値そのものも極めてチャレンジングな値であり、その実現には困難が予想されたが、各担当者の努力により達成できた。3つのサブテーマの全てにおいて、次のような多くの世界初あるいは世界最高の成果が得られた。これらにより、顕微光電子分光技術の実用化が大きく前進した。

- ・ 100fs/250KHzのTi:Saレーザー光の高調波140nm (8.9eV)を用いて、価電子帯顕微光電子分光を可能にした。パルス幅のフーリエ変換限界に迫る光電子エネルギー分解能30meVと、集光系の回折限界に近い空間分解能0.3 $\mu\text{m}$ が実現し、当初の計画を上回る成果を得た。
- ・ シュバルツシルトX線集光光学系の光学収差評価及びin-situ高精度調整のためのフォーコーテストシステムを、世界で初めて実験室規模で実現し、このシステムで、サブ $\mu\text{m}$ X線マイクロビームが得られていることを確認した。サブ $\mu\text{m}$ 化による光子数の激減を補うために、磁気ボトルを用いた光電子捕集効率の3桁増を実現した。これらにより、世界で初めて、プラズマX線源のサブミクロン集光照射試料からの良好な光電子スペクトル取得を実現した。
- ・ 高精度の制御機構を備え、独自の工夫を凝らした多層膜成膜装置を開発した。波長6nm近傍という短波長領域において海外で報告されている値の3倍近い16%の高反射率を実現した。
- ・ ELETTRAのマイクロESCAを用いた共同研究で、カーボンナノチューブの電子状態密度の空間分解観測を行い、ナノチューブの先端で、フェルミ準位近傍の状態密度が大きいことが確認でき、顕微光電子分光が大きな威力を発揮することが示せた。
- ・ レーザーアブレーションを内殻励起光電子分光で観測し、閾値近傍の励起でも、多くの自由電子が約10nsにわたって存在することを示す結果が得られた。この知見は、パルスX線源を用いた光電子分光で初めて得られる情報である。

### 2. 各論

#### (1) 顕微光電子分光技術に関する研究

##### 1) 顕微システム技術の研究

###### ① 価電子帯励起顕微システム技術の研究

- ・ 100fs/250KHzのTi:Saレーザー光の高調波140nm (8.9eV)を用いて、価電子帯顕微光電子分光を可能にした。
- ・ 光電子エネルギー分解能30meV、空間分解能0.3 $\mu\text{m}$ が実現した。エネルギー分解能はパルス幅のフーリエ変換限界、空間分解能は集光系の回折限界に近く、理論限界に迫る結果であり、当初の計画を上回る成果を得た。
- ・ 世界で初めて高エネルギー分解能と高空間分解能を同時に実現した。

###### ② 内殻準位励起顕微システム技術の研究

- ・ シュバルツシルトX線集光光学系(S0)の収差が評価できるフォーコーテストシステムを、プラズマX線源を用いて実現した。

- ・  $\mu\text{m}$  を切る X 線マイクロビームを得た。
- ・ 磁気ボトル(MB)を用いて電子捕集効率の3桁近くの高効率化を実現した。
- ・ S0 と MB を用いて、世界で初めてプラズマ X 線のサブ  $\mu\text{m}$  集光ビーム照射試料からの光電子スペクトルを取得した。

## 2) 顕微光電子分光基盤技術の研究

### ① レーザープラズマ生成技術の研究

- ・ 6nm 光発生のため、B を蒸着した Al テーパーターゲットを開発した。
- ・ テーパーターゲットを用いて、10Hz で数時間連続運転を可能にした。
- ・ 空間アパーチャを用いて、波長 16nm で  $\lambda/\Delta\lambda=800$ 、波長 6nm で  $\lambda/\Delta\lambda=262$  の狭帯域化及びデブリ低減を同時に実現した。

### ② 磁気ボトル技術の研究

- ・ Xe の多光子イオン化で発生する電子を用いて磁気ボトルを評価し、1.5eV 電子に対してエネルギー分解能 36meV を得た。
- ・ 強磁場を発生させる永久磁石を、基板上の光照射ポイントとの距離が可変となるように設計した。
- ・ 光電子検出用 ICCD カメラシステムを用いてフッ素レーザー真空紫外光 (157 nm) による光電子放出及びその光電子の空間分布の観測を行った。

### ③ 光電子スペクトル高度解析技術の研究

- ・ 見かけの損失関数が負の値となりうることを見出し、必ず正であることを前提とする従来アルゴリズムの問題点が明らかになった。負の値も許容するように改良したアルゴリズムを開発した。
- ・ 光電子ピークの強度は、固体内の弾性散乱あるいは分析器のジオメトリ等にも依存し変化するが、この理論値を最適化枠組みの中に取り入れられるようにした。

## (2) マイクロビームの高度化技術に関する研究

### 1) 軟 X 線多層膜技術の研究

- ① 波長 6nm において高反射多層膜 X 線ミラーの材料・構造を設計した。材料の安定性、耐熱性及び易操作性にも配慮した結果、Cr20%程度の CoCr/C の組み合わせが適していること、2種の物質層1組の厚さが3nm~3.5nmでCoCr層の厚みは周期長と比較して0.3~0.4程度が適していること及び多層膜の周期数は150以上が望ましいことを明らかにした。
- ② 極短周期多層膜ミラーの作製を可能にする多層膜作製装置の開発を行った。マグネトロン・スパッタ技術を採用し、独自のカソードを採用したスパッタシステムの作製を行った。凹面基板及び凸面基板に均一な多層膜を形成するために高精度に自転・公転させる機構、その回転速度を正確に検出する機構及びこれらの制御機構を完成させた。
- ③ 本研究で開発した装置を用いて作製した CoCr/C 多層膜 X 線ミラーは、直入射角  $2^\circ$ 、波長 6nm 近傍で 16% という従来データを大幅に上回る世界最高の反射率を示した。

### 2) 軟 X 線集光光学系技術の研究

- ① 非球面を導入したシュバルツシルド光学系を設計し、基本的なシュバルツシル

ド光学系の凹球面鏡を凹非球面にすることで開口数を大きくし、明るい光学系が開発できることを明らかにした。具体的な数値として凸球面、凹非球面、倍率 1/100、開口数 0.5、全長 737mm、ワーキングディスタンス 69mm を得た。

② 倍率 1/50、開口数 0.2、全長 1995mm、ワーキングディスタンス 81mm のシュバルツシルト光学系を作製した。 piezoelectric アクチュエータと弾性ヒンジのついた鏡筒機構として、真空中でのミラー姿勢の 2 軸調整を可能とした。

③ 16nm 用多層膜作製のため、低圧放電スパッタリングを用いた多層膜作製装置を開発し、Mo/Si 多層膜の高品質化を達成した。

### 3) 軟 X 線波面制御技術の研究

① レーザー励起の X 線光源を開発した。機械的にデブリを除去するストッパーを考案し、製作した。Sn ターゲットを用いた実験でデブリ除去率 84% を確認した。

② 三角交差光路干渉計の機械部の設計・製作を終了した。また、多層膜結像鏡の反射波長のマッチングを取るためにコンピューター制御シャッターを用いた炭厚分布制御方式を開発した。

③ 像の検出のためのイメージングプレートにおいて、トリチウム用イメージングプレートが軟 X 線に対して良好であることを見いだした。

### (3) 顕微光電子分光法による高度分析評価技術に関する研究

#### 1) デバイス・材料評価技術の研究

① コピック系半導体の結晶成長に関わる評価技術の研究

・ メソスコピック系半導体の顕微光電子分光測定を世界最高性能の施設で行い、既存施設の能力と限界を明らかにし、さらに、試料準備法を開発した。

② 有機・無機界面での新物質創製に関わる評価技術の研究

・ 有機分子が表面上を拡散していく様子をとらえることができた他、光電子スペクトルのバンド幅が異常に狭くなる現象をとらえた。これらの結果は表面でのドメイン構造の理解に重要である。

③ イオン注入で機能化した高分子材料表面に関わる分析技術の研究

・ 各種の高性能機器を利用してイオンの深さ方向分布の測定を可能にした。  
・ 市販品で最高性能の顕微光電子分光装置、Auger 分光装置を駆使して、他の研究者との共同研究を積極的に実施した。

#### 2) 電極表面自己組織化構造の電子状態制御に関する評価技術の研究

・ 銀アンチモン共析系での螺旋波の発生あるいは銅/酸化銅の積層超格子構造など他では得られない興味深い物質が合成された。  
・ 微細な空間構造とともに、量子井戸効果など顕微光電子分光の良い試料となることが期待される。

#### 3) 高速過渡現象・間欠現象の分析評価技術に関する研究

① 表面電子状態の高速過渡現象に関する分析評価技術の研究

・ 試料掃引機構を開発して顕微分光及びポンププローブ測定の両立を図った。  
・ フェムト秒での電子緩和過程の測定を可能にした。

② 間欠現象における光電子分光評価技術の研究

・ パルス X 線での光電子分光を可能にし、パルスジェットの測定の他、レーザーアブレーション現象の実時間その場観測を初めて可能にした。

研究成果公表等の状況<課題全体>

課題名 (研究代表者) :

顕微光電子分光法による材料・デバイスの高度分析評価技術に関する研究 (高江敏尚)

【研究成果発表等】

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	11 件	2(1) 件	111件	124(1) 件
国外	44(6) 件	0 件	64件	108(6) 件
合計	55(6) 件	2(1) 件	175件	232(7) 件

(注: 既発表論文について記載し、投稿中の論文については括弧書き)

【特許出願等】 2件 (国内 2 件、国外 0 件)

【受賞等】 0件 (国内 件、国外 件)

【主要雑誌への研究成果発表】

Journal	Impact Factor	サブテーマ 1	サブテーマ 2	サブテーマ 3	合計
J. Am. Chem. Soc	5.95	1			1
J. Chem. Phys	3.52	2		4	6
J. Phys. Chem. A	3.37	2			2
Phys. Rev. B	2.98	2		5	7
Surf. Sci	2.78	2		2	4
Chem. Phys. Lett	2.59	5		1	6
J. Appl. Phys	1.81	1		4	5
Applied Physics A	1.54			1	1
Jpn. J. Appl. Phys	1.16			8	8
Appl. Surf. Sci	1.03			1	1
J. Electron Spectr. & Related Phenom	0.79	1		5	6
主要雑誌 小計		16	0	31	47
発表論文 合計		26	1	37	64