

放射光光電子顕微鏡を用いたナノ構造のイメージング

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所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
 尾嶋正治 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

要旨 放射光光電子顕微鏡はナノ構造のイメージングを行う手法として、広く用いられている。本稿では、放射光光電子顕微鏡の原理と特徴について解説を行い、ナノ磁性体の磁気構造観察と硬 X 線イメージングの 2 つの研究例について紹介する。ナノ磁性体の磁気構造観察では、放射光光電子顕微鏡を用いることにより、ナノ磁性体特有の vortex カイラリティを直接観察することが可能となった。また、新たに設計したカイラリティ制御素子について、放射光光電子顕微鏡を用いてカイラリティ制御を実証することに成功した。硬 X 線イメージングに関しては、硬 X 線領域での顕微分光の可能性を探るため空間分解能評価を行った後、磁気イメージング、nano-XAFS、埋もれた界面のイメージングなどの手法を開発した。

1. 放射光光電子顕微鏡の原理と特徴

近年の急速なナノテクノロジー・ナノサイエンスの進展に伴い、ナノスケールでの観察技術、電子状態・構造評価技術が要求されている。例えば、ナノスケール磁性体を例にとると磁区構造や磁化反転過程などの振る舞いは、いわゆるバルク磁性体とは全く異なっている。このようなナノスケール磁性体の磁区構造を直接観察することは、ナノスケールでの磁性という基礎物理学的な観点のみならず、超高密度磁気記録の更なる飛躍を目指している産業界に直接関連した応用上の観点からもきわめて重要である。このように、基礎科学のみならず産業応用も支えることが出来るような、ナノ構造の観察・評価技術の研究開発を行うことが必要であるとわれわれは考えている。

ナノ材料の研究開発が盛んに行われる一方、放射光を用いた評価技術も近年めざましく進展している。放射光の強度、輝度、エネルギー可変性、偏光性などのユニークな特徴は、実験室光源ではなしえなかった高分解能・高スループットの材料評価や非常に精密な材料分析などを可能にしている。放射光を用いた材料評価技術の中でも、特に本稿で解説する放射光光電子顕微鏡は、近年のナノテクノロジーの進展とも相まって、有望な微小領域観察手法として注目を集めている^{1,2)}。放射光光電子顕微鏡のような放射光を用いた顕微分析手法の大きな強みは、従来の顕微鏡とは異なり、X 線を用いた分析・分光・構造解析と実空間でのイメージングという 2 つの全く異なる手法が融合され、顕微分光という新しい材料評価技術のパラダイムを提供するところである。特に放射光光電子顕微鏡は放射光の

持つ輝度、円（直線）偏光性、エネルギー可変性を最大限に利用することによって、ナノ構造の電子状態・磁気構造を空間的に定量的に直接観察することが出来る手法であり、ナノ材料の研究には非常に有力な評価技術である。そこで本稿では、我々が最近取り組んでいる放射光光電子顕微鏡を用いたナノ構造の観察について簡単に解説する。

一般的なナノ構造観察の手段として、現在最もポピュラーに用いられている手法は原子間力顕微鏡や走査型トンネル顕微鏡などの走査型プローブ顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡であろう。これらの顕微鏡はオングストロームレベルの空間分解能を持ち、表面構造の評価などに威力を発揮している。

一方、放射光の持つ優れた特性を用いることにより、放射光光電子顕微鏡によるナノ構造の観察が最近盛んに行われるようになってきた。放射光光電子顕微鏡による観察の利点を簡単にまとめると以下のようなことがあげられる。

1. 元素選択的なイメージングが可能。例えば、光のエネルギーを観察したい元素の吸収端に合わせることで、元素選択したイメージングを行うことが出来る。
2. X 線顕微分光が可能。吸収端近傍で光のエネルギーを変えながら光電子像を得ることにより、微小領域からの XANES スペクトル、EXAFS スペクトルを測定することが出来る。
3. 円偏光を用いることにより、元素選択的な磁気イメージングを行うことが出来る。また、磁気光学総和則を用いることにより、磁気モーメントにおけるスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの寄与を分離

し、定量的に求めることが出来る。さらに直線偏光を用いることにより、反強磁性体の磁区構造を観察することができる。

4. リアルタイム (~ms) で観察することができる。放射光を用いたポンプ・プローブ実験によりピコ秒の時間分解能を持った観察も可能である。
5. 非破壊測定が可能である。

一方、デメリットとしては、絶縁体の測定が難しいこと、磁場印加中での測定が難しいことなどが挙げられる。これは、絶縁体ではチャージアップを起こしてしまうためである。また、磁場印加中では光電子の軌道が磁場によって曲げられ、結像することが困難になるからである。そのため通常の方法で磁場を印加することは出来ず、試料に磁束を閉じこめ、磁束が外に漏れないような工夫をする必要がある。

光電子顕微鏡 (PEEM) では、試料に光を照射したとき光電効果によって試料から放出される光電子(二次電子)を対物レンズにより加速・拡大した後、場合によってはエネルギー分析を行い、投影レンズを通して、マルチチャンネルプレート (MCP) 上へ結像させ、MCP で増幅して蛍光スクリーン上へ光電子像を映し出す。蛍光スクリーン上の光電子像は CCD カメラなどで取り込み、コンピュータへ転送して画像処理を行う。詳細については参考文献⁴⁾を参照されたい。

ここで、放射光を光源として用いた場合を考える。放射光の持つ大きな特徴であるエネルギー可変性を利用することにより特定の元素の吸収端のエネルギーに光のエネルギーを合わせる事が出来る。一般に二次電子の放出強度は光吸収の強度に比例することが知られているため、光電子の像の強度は局所的な場所での光吸収強度に比例している。このため、特定の元素の吸収端で観察を行うことにより、元素選択的な像(化学イメージ)を得ることが出来る。原理的にはこの手法を用いることにより、光電子顕微鏡の持つ空間分解能でのイメージングを行うことができるため、現状では数10 nm 程度の空間分解能で化学イメージングが可能である。また、光のエネルギーをスキャンすることにより、X線吸収スペクトルを上述の空間分解能で測定することが出来る。また、X線吸収微細構造 (EXAFS) 測定により、物質のナノスケールでの局所構造解析を行うことも出来る。この手法 (nano-XAFS) は最近われわれが開発した手法であり、後述する。

また、円偏光を用いることにより、X線磁気円二色性 (XMCD) を利用して、化学イメージングと併せて、強磁性体の元素識別した磁気コントラストを得ることが出来る^{5,6)}。このため強磁性体の磁区構造を観察することが可能となる。XMCDにおいては、円偏光を試料に照射したときの光の進行方向に対して磁化の向きが平行か反平行かで吸収強度が異なる。このため、円偏光 X線を照射して光電子像を観察することによって試料の磁区構造を得るこ

とが出来るのである。ただし、XMCDの大きさは通常的光吸収に比べてあまり大きいものではない(数%程度)のために、明瞭な磁気コントラストを得るには、装置固有の誤差 (MCP, CCD カメラの感度ムラなど) や試料の表面の凹凸などの影響を取り除く必要がある。そこで左円偏光と右円偏光でそれぞれ光電子像を取り込み、その像の差分や、割り算を行うなどの画像処理を行うことによって磁気コントラストを得る。光電子顕微鏡を用いて磁区観察をする場合、最も磁気円二色性がコントラストが強く出るのは軟 X線領域 (数100~1,000 eV) であるため、軟 X線領域の円偏光が一般的に用いられている。また、硬 X線領域の円偏光放射光を用いても磁区観察を行うことが出来る。軟 X線領域の円偏光は放射光以外の光源で得ることは現状では不可能であり、このため軟 X線領域の円偏光を使うには放射光を用いることが必要不可欠である。放射光の軟 X線領域で円偏光を得るには、アンジュレータを用いるか、偏向電磁石から放射される放射光の一部を切り出して用いる。磁気円二色性を測定する場合、測定の効率は Figure of merit という指標で表されるが、それは単位面積あたりの光子数と、円偏光度の二乗の積によって決まる。このため、高い円偏光度は重要であり、高い空間分解能やコントラストをねらう場合には、アンジュレータの利用が必須である。

XMCDにおいては磁気光学総和則と呼ばれる法則が知られており、磁気光学総和則を適用することによって磁気モーメントを定量的に見積もることが出来るとともに、スピン成分と軌道成分とに分離することが出来る。磁気光学総和則の詳細については他の文献を参照されたい^{7,8)}。光電子顕微鏡で得られた像に磁気光学総和則を適用するには、吸収端近傍で光のエネルギーを変えながら、左右円偏光についてそれぞれ光電子像を取り込み、光電子像の各ピクセルに対して、磁気光学総和則を適用する必要がある。このようにすることによってスピン磁気モーメント・軌道磁気モーメントの空間マッピングが可能となる。軌道磁気モーメントの空間的なマッピングを直接行うことが出来る手法は極めて限られているため、磁気異方性など軌道磁気モーメントが重要な役割を担う現象の理解には、放射光光電子顕微鏡による観察が非常に有効となる。しかしながらこの手法はまだ適用例が限られており、今後の発展が期待される。

この他に放射光光電子顕微鏡に非常に特徴的なこととして、直線偏光を利用することによる反強磁性体の磁区観察があげられる。反強磁性体では隣りの副格子の磁性原子間で磁気モーメントがうち消し合ってしまうため、反強磁性体の磁区構造観察は極めて困難であり、反強磁性体の磁区観察は反強磁性秩序に伴って起こる格子歪みなどの間接的な情報に頼っていた。このため現在でも反強磁性体に関しては分かっていない問題も数多く残されている。近年、スピンバルブなどに反強磁性体がいられるようになり、一

気に反強磁性体の有用性が認識され、反強磁性体の理解が求められるようになってきた。しかしながら前述したように反強磁性体の磁区構造を観察することが出来る手法はきわめて限られており、反強磁性体の磁区構造を直接観察することができる放射光電子顕微鏡は今後の反強磁性体研究に欠かせないツールになるであろうと思われる。以下、反強磁性体の磁区がなぜ観察出来るかを簡単に説明する。XMCDにおいて二色性の大きさは磁気モーメント M の平均 $\langle M \rangle$ に比例する。このため強磁性体の磁区の中では磁性原子の磁気モーメントが揃っているため、磁区が明瞭に観察される。しかしながら、反強磁性体では隣り合う磁性原子どうして磁気モーメントは反平行であるため、磁化の平均 $\langle M \rangle$ を考えると隣どうして打ち消し合ってゼロになってしまう。これに対し、直線偏光を用いた二色性である X 線磁気線二色性 (XMLD) では二色性の大きさは磁気モーメント M の二乗平均 $\langle M^2 \rangle$ に比例する^{9,10)}。このため強磁性体のみならず反強磁性体でも $\langle M^2 \rangle$ は有限の値を持つので磁区構造に対応するコントラストが得られることになる。反強磁性体の磁区観察については本稿では取り上げないので、文献を参照されたい¹¹⁾。

光電子顕微鏡の大きな特徴として空間分解能が高いことが挙げられる。現在、放射光電子顕微鏡においては空間分解能 15 nm が得られている。光電子顕微鏡の分解能を制限しているのは、電子レンズ系の球面収差であり、現在球面収差補正の試みが世界で精力的に行われている。今後さらにエネルギーフィルターの利用での色収差の減少、球面収差補正技術の進展などにより空間分解能はもう 1 桁ぐらいよくなり、近い将来には数 nm に達することが期待される。

2. ナノ磁性体の観察

磁気記録デバイスは超高密度化にともない微小化が進み、1 ビットあたりの記録領域はナノメートルサイズに達している。ナノ磁性体ではバルクとは異なった磁区構造を示し、その磁気物性は形状や大きさに強く依存する。その顕著な例として、ナノ磁性ディスクに見られる磁化分布の渦 (vortex) 構造が挙げられる。Vortex 構造の状態を示すものとして、その時計回り・反時計回りを示すカイラリティ、および vortex 中心での上向き・下向きの吹き出し磁化を示すポラリゼーションの 2 つが存在する。我々は下記に述べる磁気ランダムアクセスメモリー (MRAM) 素子開発の観点から vortex のカイラリティに注目し、カイラリティの制御手法の開発とカイラリティ制御の直接観察を目的として研究を行ってきた。

ナノ磁性体は次世代メモリとして有望な MRAM への応用が期待されている。MRAM は不揮発性であるため、消費電力の点で従来の DRAM よりも極めて優れている。さらにその書き込み速度や耐久性は DRAM と同等かそれ以

上であり、他の不揮発性メモリと比較しても極めて高い性能を持っている。しかしながら、現在開発が進められている MRAM は面内あるいは垂直磁化の方向により情報を記録するため、ビット間の磁気的な干渉が超高密度化に対する壁となっている。この問題を解決する方法として、われわれは vortex カイラリティを利用した記録方法に注目した。この方法では、磁束が閉じた vortex を用い、カイラリティの時計回り・反時計回りを記録に用いることでビット間の干渉を低減することができるためである。しかしながら応用へ向けては、カイラリティの制御という困難な課題が残されている。

また一方でカイラリティは内部で磁束が閉じているため、磁気力顕微鏡などでは直接観察が困難である。Vortex 構造を利用したデバイスの開発にはこのようなカイラリティを観察する手法が必要不可欠である。以上の背景をもとに我々はカイラリティ制御を目的として、① vortex カイラリティの直接観察、②カイラリティ制御手法を考察、実証することを試みた。

カイラリティ観察は磁気力顕微鏡では難しく、磁気光学 Kerr 顕微鏡では磁気モーメントを観察することはできるものの、空間分解能は回折限界で制限され 400 nm 程度であるので、vortex 構造を形成するような微小な磁性体の磁区構造観察は難しい。そこでカイラリティ観察を可能にする手法として放射光電子顕微鏡に着目した。本研究では高エネルギー加速器研究機構 PF-AR に新たに開発した mobile-PEEM システムを設置し、カイラリティの直接観察を行った。

カイラリティ制御を行うには磁化反転過程を知る必要があるため、本研究ではまずマイクロ磁気シミュレーションを行った。マイクロ磁気シミュレーションは微小磁性体の磁区構造を Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程式に基づいて計算する手法であり、ナノ磁性体における vortex の振る舞いやその磁化過程を考察する上で有効な手法である。vortex を持つナノ磁性ディスクの磁化過程については、解析的なモデル (rigid vortex model) が知られており、単一 vortex の移動と消滅により説明されている。しかしながら、磁化反転過程において vortex が同時に 2 つ生成する状態があり得ることが実験的に報告されており、単一 vortex だけのモデルでは説明できない。そこで磁化反転過程における vortex の振る舞いを解明することが、カイラリティ制御の実現への糸口となると考え、マイクロ磁気シミュレーションを行った。さらに得られた知見をもとにカイラリティ制御手法の探索とデバイス設計を行った。さらにカイラリティ制御可能な素子を実際に作製し、開発した放射光電子顕微鏡を用いて実証を試みた。

本研究では Elmitec 社製の光電子顕微鏡 PEEMSPPECTOR を用いて小型で移動可能なシステム mobile-PEEM を開発した。開発した mobile-PEEM の空間分解能について Hg ランプを用いて評価した結果、27 nm であった

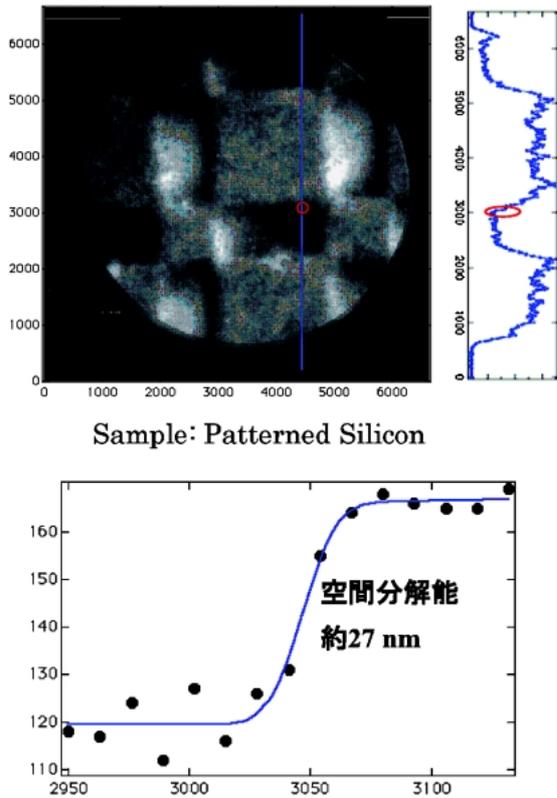


Fig. 1 PEEM image of a patterned silicon sample using newly developed mobile-PEEM system. The spatial resolution is estimated to be 27 nm.

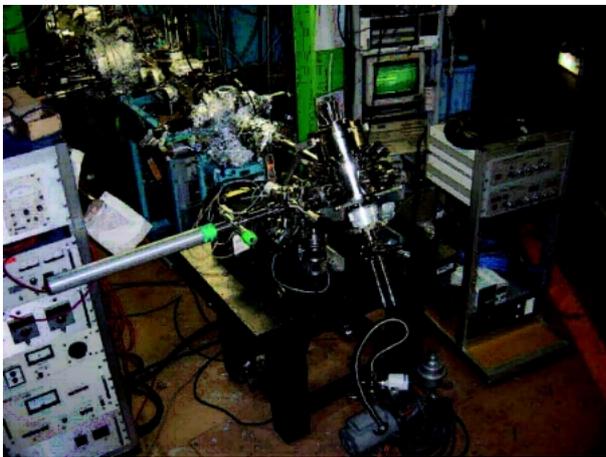


Fig. 2 The mobile-PEEM system at NE1B of the PF-AR.

(Fig. 1)。測定は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory-Advanced Ring (PF-AR) で行った (Fig. 2)。試料は電子線リソグラフィーおよびフォトリソグラフィーで作製したものを用いた。パーマロイで作製したナノ磁性体 (大きさ $2\ \mu\text{m}$, 厚さ $50\ \text{nm}$) の光電子像から PEEM システムの性能評価を行った結果, 放射光を用いて $130\ \text{nm}$ の空間分解能を有していることが分かった (Fig. 3)¹²⁾。

次にカイラリティ制御を目的として, マイクロ磁気シミュレーションを行った。まず磁化反転過程での, vortex の振る舞いを明らかにすることを試みた。マイクロ磁気シミュレーションは NIST で開発された 2 次元シミュレータ OOMMF を用いた。シミュレーションの結果, これまで報告されているようにゼロ磁場では単一 vortex 状態であり, 磁場を印加すると vortex が移動することによってディスクの磁化分布が変化し最後は消滅して単磁区構造となった。一方, 磁化反転過程において 2 種類の反転モードが存在することが分かった。これはいずれも 2 つの vortex が生成し, 移動することによって起こる。これらの磁化反転モードは C-shape mode, S-shape mode と呼ばれている。C-shape mode では印加磁場を小さくしていくと互いに等しいカイラリティを持った 2 つの vortex が現れ, それらが結合しゼロ磁場では単一 vortex 構造を維持する。通常の磁化反転過程においてはこのモードが起こるが, シミュレーションの結果, 印加磁場が vortex が消滅する磁場より十分大きい場合に, S-shape mode と呼ばれるもうひとつの反転過程モードが存在することが分かった。このモードではカイラリティの異なる 2 つの vortex が現れ, その移動の際にそれらが結合することなく, ゼロ磁場においても 2 つの vortex が存在することが分かった。2 種類の磁化反転モードについて, ディスク内での磁化分布の変化について検討した結果, 磁化分布の対称性がモードを決定していることが分かった。Fig. 4 上段および中段に円形ディスクにおいて右方向 (+x 方向) に磁場を印加したときの磁化分布の模式図を示す。ディスク左右のエッジの部分で +y/-y 方向に傾いていることが分かる。これ

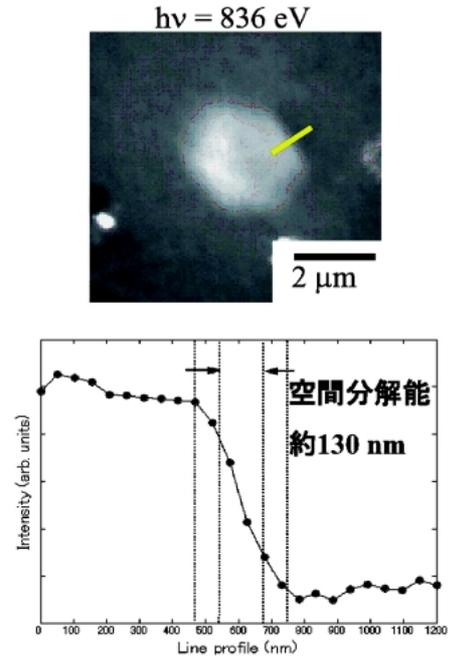


Fig. 3 PEEM image of a patterned Ni sample observed at PF-AR. The spatial resolution is estimated to be 130 nm.

ユレーションを行った。まず磁化反転過程での, vortex の振る舞いを明らかにすることを試みた。マイクロ磁気シミュレーションは NIST で開発された 2 次元シミュレータ OOMMF を用いた。シミュレーションの結果, これまで報告されているようにゼロ磁場では単一 vortex 状態であり, 磁場を印加すると vortex が移動することによってディスクの磁化分布が変化し最後は消滅して単磁区構造となった。一方, 磁化反転過程において 2 種類の反転モードが存在することが分かった。これはいずれも 2 つの vortex が生成し, 移動することによって起こる。これらの磁化反転モードは C-shape mode, S-shape mode と呼ばれている。C-shape mode では印加磁場を小さくしていくと互いに等しいカイラリティを持った 2 つの vortex が現れ, それらが結合しゼロ磁場では単一 vortex 構造を維持する。通常の磁化反転過程においてはこのモードが起こるが, シミュレーションの結果, 印加磁場が vortex が消滅する磁場より十分大きい場合に, S-shape mode と呼ばれるもうひとつの反転過程モードが存在することが分かった。このモードではカイラリティの異なる 2 つの vortex が現れ, その移動の際にそれらが結合することなく, ゼロ磁場においても 2 つの vortex が存在することが分かった。2 種類の磁化反転モードについて, ディスク内での磁化分布の変化について検討した結果, 磁化分布の対称性がモードを決定していることが分かった。Fig. 4 上段および中段に円形ディスクにおいて右方向 (+x 方向) に磁場を印加したときの磁化分布の模式図を示す。ディスク左右のエッジの部分で +y/-y 方向に傾いていることが分かる。これ

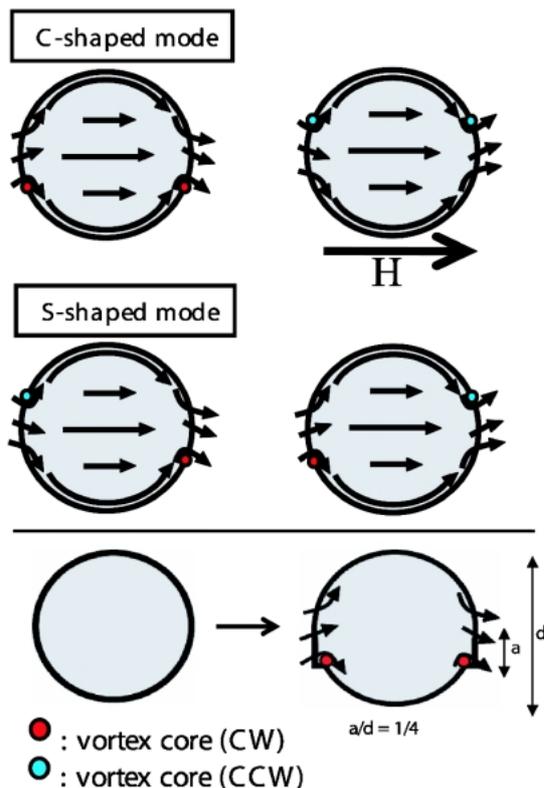


Fig. 4 Schematic diagram of magnetization distribution in a nano disk (up and middle) and a chirality-controlled devices (down).

はエッジで反磁界エネルギーを下げることによって、静磁エネルギーを安定化させるためである。このような傾きは図のような4種類の場合が考えられる。磁化反転過程ではこの4種類の磁化分布からそれぞれ2つのvortexが生成する。図のディスク内に示された丸印は局所的な交換エネルギーが高い部分であり、ここからvortexが生成する。上段の2つでは生成する2つのvortexのカイラリティが互いに等しいために、vortexが結合し、C-shaped modeとなる。一方、中段の2つでは生成する2つのvortexのカイラリティが互いに異なるため結合せず、ゼロ磁場でも2つのvortexが共存するS-shaped modeとなる。

カイラリティの制御には常に同じ部分からvortex生成することが重要である。我々はディスクにタグを付加することによってvortexを常に同じ場所から生成させることが可能なデバイスを設計した (Fig. 4 下段右)。このデバイスについてのマイクロ磁気シミュレーションの結果、Fig. 5 に示すように、左方向に磁場を印加した後、ゼロ磁場に戻すと反時計回りのカイラリティを持ったvortexが現れ、反対に右方向に磁場を印加した場合は、時計回りのvortexがゼロ磁場で残った。このことからわれわれが設計したデバイスによってカイラリティの制御が可能であることが示唆された。

そこで、われわれの考案したカイラリティ制御手法を実

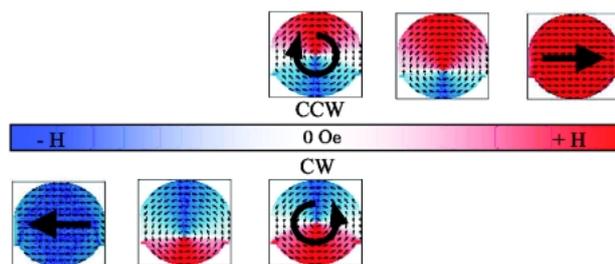


Fig. 5 Micromagnetic simulation results for the chirality controlled device. A vortex chirality can be controlled by the direction of an applied magnetic field.

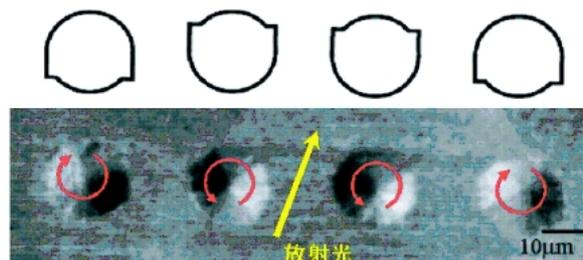


Fig. 6 The designed chirality controlled devices (up) and XMCD-PEEM image of the chirality controlled devices. It is clearly observed that the vortex chirality is perfectly controlled.

証するために、カイラリティ制御素子を実際に作製し、mobile-PEEMシステムを用いてカイラリティ直接観察を試みた。試料はリソグラフィとリフトオフ法を用いて作製した、パーマロイ ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) 素子である。4つのタグ付きの円形ディスクの両端のディスクには下側にタグが、中央2つのディスクには上側にタグが付いた素子を作製した。試料は外部磁場を印加し、残留磁化状態での磁気イメージングを行った。実験は全て室温で行った。測定に用いた光のエネルギーは NiL_3 吸収端に対応している。Fig. 6 上段は右円偏光と左円偏光を用いて得た2つの像の差分をとった像である。各ドット内に明るい部分から暗い部分へと変化するコントラストが見られた。明るい部分は放射光の入射方向と平行な成分を持った磁化が大きく、逆に暗い部分はその反平行の磁化成分が大きいことを意味する。この結果から各ディスクはそれぞれ図に示すようなカイラリティを持っていることが分かる。さらにタグが同じ方向に付いているものは互いに等しいカイラリティを持っており、一方、タグが異なる方向に付いているものは互いに異なるカイラリティを持っていることからカイラリティを制御出来ていることを示すことができた¹³⁾。

3. 硬 X 線領域での光電子顕微鏡を用いた X 線イメージングと顕微 X 線分光

硬 X 線領域での顕微分光手法としてはフレネルゾーンプレート (FZP) や KB ミラーなどの X 線光学系を用い

た X 線集光型の顕微分光法が一般的である。これらの手法では、空間分解能を向上させるために回折限界に迫る必要があり、そのためには、X 線のコヒーレンスが要求される。また、FZP ではエネルギースキャンを行う際に色収差が大きく、焦点位置を同時にスキャンする必要がある、また、集光する過程で光子フラックスが減少するなどの難しさがある。一方、光電子顕微鏡は光電子放出した光電子を電子レンズ系で結像する結像型の顕微鏡であるため、集光技術を必要とせず比較的簡便にイメージングが可能である。また、光子エネルギーを変化させて像を取り込むことで、測定後に取得した画像の任意の微小領域から X 線吸収スペクトルを得ることができる。

このようなことから、われわれは光電子顕微鏡を硬 X 線領域での顕微分光手法として用いる可能性の探索を主眼として研究を展開している。最近の研究で光電子顕微鏡を用いることにより、硬 X 線領域においても 40 nm という高い空間分解能を得ることが可能であることが分かった。また各元素の吸収端近傍で光子エネルギーを変化させて像を得ることにより、取得画像から微小領域の XANES, EXAFS を得ることができるとも分かった。そこで、本稿ではわれわれが開発を行っている、硬 X 線領域での光電子顕微鏡を用いた顕微分光の取り組みを紹介したい。

用いた光電子顕微鏡システムは、小型で移動可能なものであり (Elmitec PEEM SPECTOR), ナノテクノロジー支援プロジェクトにより導入された。実験は SPring-8 BL39XU で行った (Fig. 7)。BL39XU ではダイヤモンド移相子を用いた円偏光のスイッチングが可能である。本研究ではビームライン(挿入光源ギャップ, 分光器, 移相子)の制御と光電子顕微鏡の制御をコンピュータで一括して行うシステムを構築した (Fig. 8)。本システムでは、円偏光切り換えと画像取り込みを速いサイクルで繰り返し行うことで、S/N 比を向上させることにより、明瞭な磁気イメージングを行う事が可能になった。

Fig. 9 に Si 上に電子ビームリソグラフィで作製した Co

のラインアンドスペースを用いて行った空間分解能評価の結果を示す。図から 200 nm のラインアンドスペースが明瞭に観察出来ていることが分かる。また、エッジの急峻さから空間分解能が 40 nm であると見積もった。

次に硬 X 線領域において光電子顕微鏡を用いた磁気イメージングを行った。本研究では、次世代の超高密度磁気記録媒体に着目し、その開発において必要不可欠な元素選択的磁気イメージングを Pt の吸収端で行うことを目的とした。

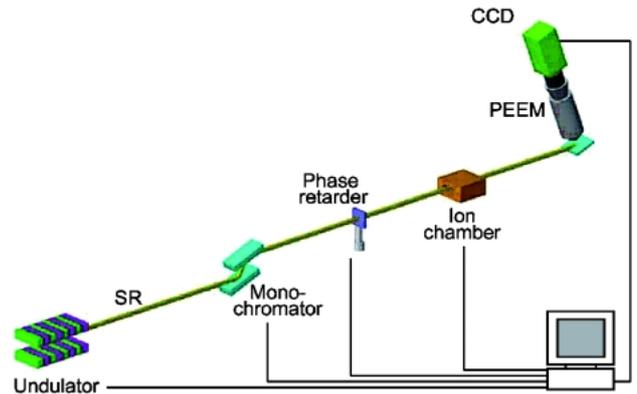


Fig. 8 A schematic diagram of the beamline and PEEM control system.

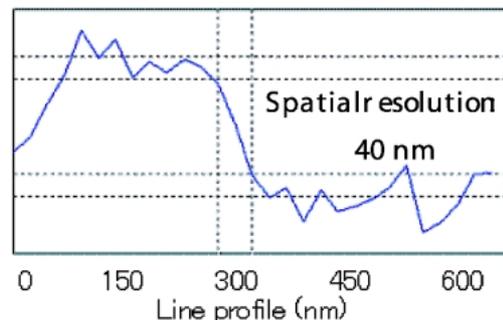
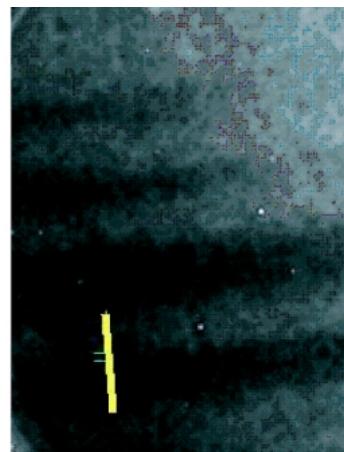


Fig. 9 PEEM image of Co line and space samples taken at BL39XU of SPring-8. The spatial resolution of hard x-ray imaging is estimated to be 40 nm.

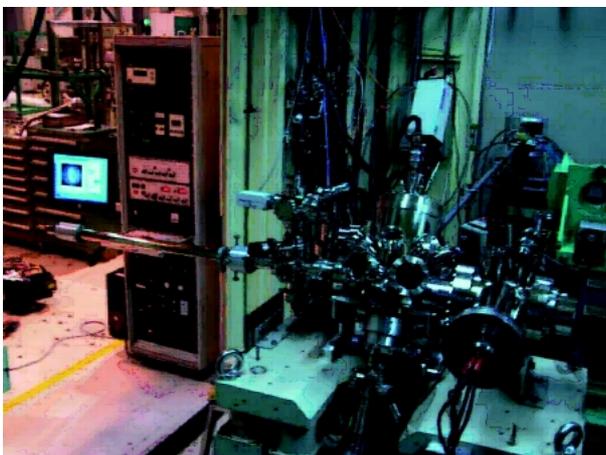


Fig. 7 Mobile-PEEM system at BL39XU of SPring-8.

$h\nu = 11.56 \text{ keV (Pt } L_3 \text{ edge)}$

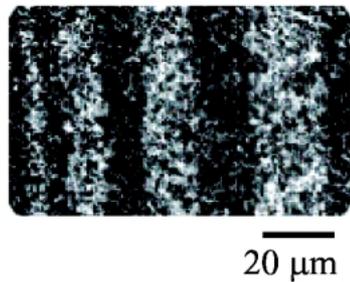


Fig. 10 Hard x-ray magnetic image of a CoCrPt thin films with perpendicular magnetic recordings.

磁気イメージングに用いた試料は、次世代の高密度磁気記録媒体として注目されている CoCrPt 薄膜に垂直および面内方向に磁気記録を行ったものを用いた。試料作製および磁気記録は東北大学電気通信研究所村岡研究室で行った。まず、垂直磁気記録した CoCrPt 薄膜の磁気イメージングを行った。Fig. 10 に得られた磁気イメージを示す。Pt の L_3 と L_2 吸収端の両方で明瞭な記録パターンが観察された。また、 L_3 と L_2 吸収端で XMCD の符号の違いに起因してコントラストが反転していることが分かる。この結果から光電子顕微鏡をもちいて硬 X 線領域においても磁気イメージングを行うことが可能であることが分かった。

次に面内方向に磁気記録を行った試料について磁気イメージングを行った。本研究で用いた PEEM システムにおいては、入射光とサンプルとの間の角度は 60° である。そのため面内の磁化成分に対しての磁気コントラストがより明瞭に得られる。Pt L_3 吸収端で得た面内磁気記録薄膜の磁気イメージを Fig. 11 に示す。面直磁気記録試料の場合と同様に明瞭なパターンを見ることができた。また面内磁化の方がより少ない積算時間でイメージングが可能であり、試料のドリフトによる空間分解能の低下が避けられた。そのため 600 nm ピッチで書き込まれたパターンも観察することができた。このとき得られた磁気イメージに対する空間分解能は、Fig. 12 に示すように 136 nm であった。本研究により、光電子顕微鏡を用いて高い空間分解能で硬 X 線領域の磁気イメージングを行うことが可能であることが分かった。

Fig. 12 に鉄隕石における Fe および Ni の化学イメージングと nano-XAFS の結果を示す。鉄隕石は組成の異なる FeNi 合金がマイクロスケールで集積したものであり、個々の組成における化学状態・結晶構造・電子状態・磁性を測定することはこれまで困難であった。そこでわれわれは硬 X 線 PEEM を用いて、これらの微小領域からの EXAFS および XANES スペクトルを測定することにより、微結晶粒の個々の化学状態および結晶構造を明らかにすることに成功した。自然界及び産業界に直結した材料開発の現場では、むしろ単結晶材料を用いることはまれで、微結

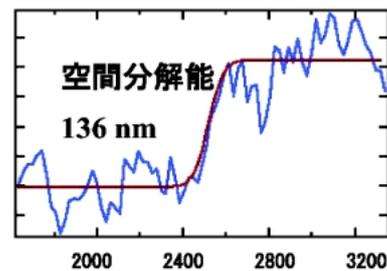
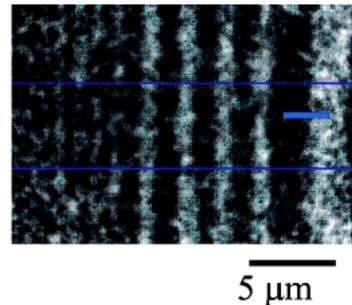


Fig. 11 Hard x-ray magnetic image of a CoCrPt thin films with planemagnetic recordings. The spatial resolution of hard x-ray magnetic imaging is estimated to be 136 nm .

晶の集まった材料が示す物性を明らかにすることが重要となっている。硬 X 線 PEEM を用いた nano-XAFS が研究開発の現場で今後ますます重要となっていくことを期待したい。

次に PEEM を硬 X 線領域で用いることにより、電子の平均自由行程が長いことを利用して、薄膜の界面などに埋め込まれた微細な構造の観察・分光が可能であると考えた。そこで、硬 X 線 PEEM による埋め込まれた界面ナノ構造の可視化を目的として、薄膜中に埋め込んだ界面微細構造の観察を試みた。さらに異なる深さのキャップ層で埋め込まれた試料の X 線吸収スペクトルから、硬 X 線 PEEM のプローブ深さについても見積もった。

試料は Si 基板上にリソグラフィにより Au の微細構造を作製した後、Co 薄膜でキャップすることで Au の微細構造を埋め込んだ。Co キャップ層の膜厚がそれぞれ 50 nm , 100 nm , 200 nm の 3 種類の試料を作製した。

Fig. 13 に作製した Au の微細構造の断面模式図を示す。Co キャップ層下に Au の微細構造が埋め込まれた構造になっている。Fig. 1(b) はキャップ層堆積前にレーザー顕微鏡によって観察した Au のパターンである。本研究で用いた試料のキャップ層厚は 50 nm , 100 nm , 200 nm の 3 種類である。Fig. 14 に PEEM によって観察したキャップ層 50 nm 試料を示す。測定は Au L 吸収端近傍の X 線を用いて行った。図の明るい部分は埋め込まれた Au の微細構造である。 50 nm のキャップ層で埋め込まれていても、界面の Au の微細構造を明瞭に観察できていることが分かる。さらに、Au 吸収端の上下で得られた像の差分をとることにより、Au に由来するコントラストのみを抽出することができた。このときの空間分解能を見積もったところ、約

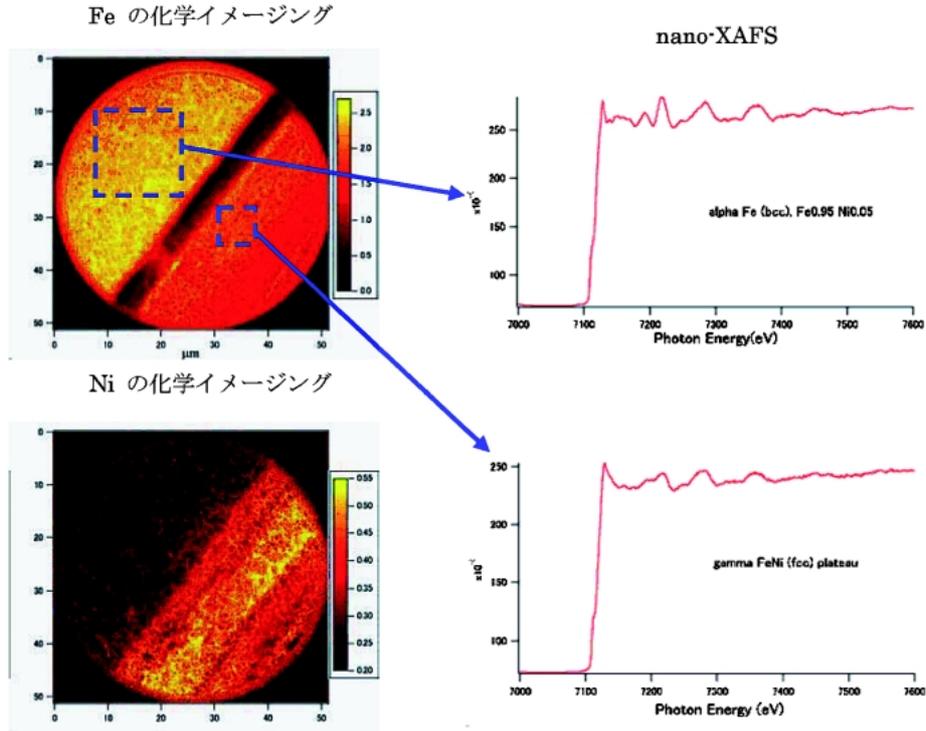


Fig. 12 Chemical imaging and nano-XAFS of Fe and Ni in iron meteorite.

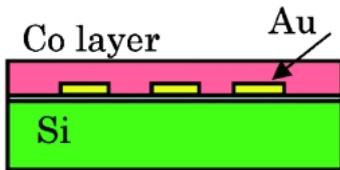


Fig. 13 Cross-sectional schematic diagram of buried Au nanostructures.

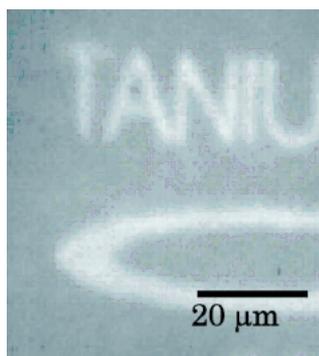


Fig. 14 Hard x-ray PEEM image of a buried Au nanostructures capped with a 50 nm Co layer.

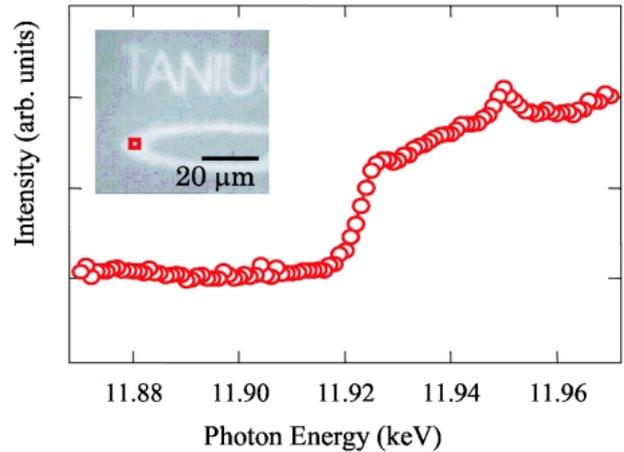


Fig. 15 Nano-XAFS spectrum from the buried Au nanostructure.

270 nm 程度であることが分かった。本研究で用いた PEEM システムの空間分解能が約 40 nm であることから、このような空間分解能の低下は界面構造から放出されたオージェ電子が薄膜中を等方的に広がって表面に達して

いるためと考えられる。また 100 nm, 200 nm の厚いキャップ層で埋め込んだ試料においても同様に Au の微細構造を明瞭に観察することに成功した。また像の任意の微細な領域から X 線吸収スペクトルを得ることができた (Fig. 15)。以上の結果から、硬 X 線領域で光電子顕微鏡を用いることにより、埋め込まれた界面微細構造の元素選択的なイメージおよび X 線吸収スペクトルを得られることが分かった。

Nano-XAFS のプローブ深さの見積もりは Au の L_3 吸収端の前後のエネルギーでの強度からエッジジャンプを求

め、バックグラウンドで規格化した。nano-XAFSのプロープ深さはおよそ25 nmと見積もられた。一方、化学コントラストのプロープ深さについては、Auの存在する領域と存在しない領域のそれぞれのコントラストを選択し前者を後者で規格化することによって求めた。その結果、nano-XAFSのプロープ深さと異なり、300 nmのプロープ深さを有していることが分かった。以上の結果より硬X線領域でPEEMを用いることによりナノ領域の埋め込まれた界面構造を可視化することが可能であり、さらにその領域のnano-XAFSが得られることが分かった。

4. 今後の展望

放射光光電子顕微鏡を用いた研究は国内外の放射光施設で盛んに行われており、大別すると二つの方向に進んでいる。一つの方向は、放射光光電子顕微鏡の最先端を目指す方向であり、究極の空間分解能 (<数 nm)・時間分解能 (<ps) などを目指した研究開発が主に海外の放射光施設で進んでいる。このような研究開発の進展により、以前に比べて光電子顕微鏡は高性能で使いやすいものになってきている。今後の進展により、数 nmの空間分解能を有する光電子顕微鏡が身近なものになれば、対象となるナノ材料もはるかに増えるであろう。もう一つの方向性としては、材料開発の基礎研究・応用研究に役立つ、使いやすい光電子顕微鏡技術の開発があり、国内で盛んに行われている。光電子顕微鏡が真に有用な観察・分析技術になり、普及するためにはこの方向での研究開発が不可欠であると我々は考えている。

我々の今後の放射光光電子顕微鏡を用いた研究のターゲットとして、ナノ磁性体の時間分解イメージング (ダイナミクス)、強相関酸化物などでの本質的な電子状態の不均一性の解明、表面での触媒反応のカイネティクス観察などを考えている。これまでは難しかった、ナノ領域での電子状態の可視化やスペクトロスコーピーにより、全く新しい知見が得られることを期待している。

今後は、より多くの研究者が光電子顕微鏡に興味を持ち、実際に光電子顕微鏡を用いた観察を通して研究に役立てることが出来るような、光電子顕微鏡を用いたイメージング技術の開発をしたいと思っている。

謝辞

本研究の大部分の実験は東京大学大学院工学系研究科大

学院生の谷内敏之氏によって行われた。また、本研究は高輝度光科学研究センターの脇田高德、鈴木基寛、河村直巳、高垣昌史、小林啓介の各氏、広島大学の小嗣真人氏との共同研究によるものである。装置開発および研究に際してアリゾナ州立大学のErnst Bauer教授との議論が大変役に立った。本研究の一部は、財新世代研究所の助成および科学研究費補助金を受けて行った。また、本研究の一部はナノテクノロジープログラムの一環として、NEDOの委託により実施された。試料作製は、文部科学省のナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けて、(独)産業技術総合研究所ナノプロセッシング施設において秋永広幸氏との共同研究により実施された。SPring-8における実験は、文部科学省のナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けて行った。

参考文献

- 1) J. Stöhr, Y. Wu, B. D. Hermsmeier, M. G. Samant, G. R. Harp, S. Koranda, D. Dunham and B. P. Tonner: *Science* 259, 658 (1993).
- 2) F. Nolting, A. Scholl, J. Stöhr, J. W. Seo, J. Fompeyrine, H. Siegart, J.-P. Locquet, S. Anders, J. Lüning, E. E. Fullerton, M. F. Toney, M. R. Scheinfein and H. A. Padmore: *Nature* 405, 767 (2000).
- 3) 小野, 尾嶋, 秋永, Bauer: *日本応用磁気学会誌* 26, 1168 (2002).
- 4) 木原, 小野, 奥田, 原沢, 尾嶋, 横尾, 木下: *日本応用磁気学会誌* 25, 1059 (2001).
- 5) G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materlik: *Phys. Rev. Lett.* 58, 737 (1987).
- 6) C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma and S. Modesti: *Phys. Rev.* B42, 7262 (1990).
- 7) B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan: *Phys. Rev. Lett.* 68, 1943 (1992).
- 8) P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. Wang: *Phys. Rev. Lett.* 70, 694 (1993).
- 9) B. T. Thole, G. van der Laan and G. A. Sawatzky: *Phys. Rev. Lett.* 55, 2086 (1985).
- 10) D. Alders, L. H. Tjeng, F. C. Voogt, T. Himba, G. A. Sawatzky, C. T. Chen, J. Vogel, M. Sacchi and S. Iacobucci: *Phys. Rev.* B57, 11623 (1998).
- 11) T. Kinoshita, T. Wakita, H. Sun, T. Tohyama, A. Harasawa, H. Kiwata, F. U. Hillebrecht, K. Ono, T. Matsushima, M. Oshima, N. Ueno and T. Okuda: *J. Phys. Soc. Jpn.* 73, 2932 (2004).
- 12) T. Taniuchi, M. Oshima, H. Akinaga and K. Ono: *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* 144-147, 741 (2005).
- 13) T. Taniuchi, M. Oshima, H. Akinaga and K. Ono: *J. Appl. Phys.* 97, 10J904 (2005).

● 著者紹介 ●



小野寛太

高エネルギー加速器研究機構 物質構造
科学研究所

E-mail: kanta.ono@kek.jp

専門：放射光を用いたナノ材料の研究

【略歴】

1996年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了，博士（理学），1996年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻助手，2002年高エネルギー加速器研究機構助教授，現在に至る。



尾嶋正治

東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻

E-mail: oshima@sr.t.u-tokyo.ac.jp

専門：表面物理化学，放射光利用表面物性

【略歴】

1974年東京大学大学院工学系研究科合成化学専攻修士課程修了，'74年，日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所（現NTT研究所）入社，'81-'82スタンフォード大学客員研究員，'84年工学博士（東京大学），'95年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻教授，現在に至る。

Imaging of nanostructures using synchrotron radiation photoelectron emission microscopy

Kanta ONO

Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK) 1-1 Ono, Tsukuba 305-0801, Japan

Masaharu OSHIMA

School of Engineering the University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-0033, Japan

Abstract Synchrotron radiation photoelectron emission microscopy (PEEM) is widely used as a tool for imaging of nanostructures. In this article, we briefly introduce the principle and the distinctive characteristics of PEEM. We show the two examples of our PEEM study. One is observation of the vortex chirality in nanoscale magnetic disk and development of the vortex chirality controlled devices. Another example is chemical imaging and nano-XAFS using PEEM with hard x-rays. We have developed a technique for chemical/magnetic imaging, nano-XAFS, and visualization of a buried interface with hard x-ray PEEM.