

## SPring-8 のナノテクノロジー材料研究

木村 滋 勲高輝度光科学研究センター ナノテクノロジー総合支援プロジェクト推進室  
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

小林啓介 勲高輝度光科学研究センター ナノテクノロジー総合支援プロジェクト推進室  
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

**要旨** SPring-8 では平成14年度より、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「放射光を活用した解析支援」を受託事業として実施している。このプロジェクトは5年間の時限プロジェクトで、ナノテクノロジー研究に関して産官学の研究者が研究分野を越えた横断的な研究活動に効果的に取り組めるよう、基盤的研究施設を共用施設として開放し、支援しようとするものである。本稿ではプロジェクトで得られた成果の中から、ナノテクノロジー関連材料に関する研究例を紹介する。

### 1. はじめに

SPring-8 では平成14年度より、勲高輝度光科学研究センター、日本原子力研究所および御物質・材料研究機構の3者が、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「放射光を活用した解析支援」を受託事業として実施している。このプロジェクトは5年間の時限プロジェクトで、ナノテクノロジー研究に関して産官学の研究者が研究分野を越えた横断的な研究活動に効果的に取り組めるよう、基盤的研究施設を共用施設として開放し、支援しようとするものである。「放射光を活用した解析支援」を行う機関としては、SPring-8 の上記3機関と立命館大学総合理工学研究機構（SRセンター）が選定された。SPring-8 では、高輝度放射光の特色を活かしたナノテクノロジー研究分野、16テーマ（Table 1）を設定し、放射光研究の経験のない研究者にも利用できるよう、ビームラインスタッフおよび協力研究員が採択課題に対し、実験計画の立案、実験操作、および、結果の解析まで助言・指導等の研究支援を行っている。

これまで、第5回までの課題募集に採択された計272課題が実施され、ULSI や化合物半導体などのエレクトロニクス・デバイスや材料、磁気記録等の情報ストレージ、量子ドットやナノサイズ効果物質、表面界面反応/構造、エネルギー貯蔵物質など、ナノテクノロジーの多様な分野で研究が行われている。これらの研究成果は、成果報告書<sup>1)</sup>にまとめられている他、平成17年1月までに69の原著論文が発行されている。なお、ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの詳細についてはホームページ<sup>2)</sup>を参照して頂きたい。

本稿では、これらの成果の中から、ナノテクノロジー関

**Table 1** Research Subjects for Nanotechnology Support Project

N1:	Element selective magnetization measurements: BL39XU
N2:	Surface and interface study of semiconductor nano-layers: BL13XU
N3:	Photoemission of novel functional nano-materials, and soft XMCD measurements: BL25SU
N3:	Nanoanalysis by Photoemission Electron Microscope (PEEM): BL25SU
N4:	High precision crystal structure analysis of novel nano-materials: BL02B2
N5:	Microscopic spectroscopy and tomography by X-ray focused beam: BL47XU
N5:	Analysis of nano layers and their interfaces by high energy X-ray photoemission spectroscopy: BL47XU
N6:	Soft X-ray spectroscopy of nano-particles and nano layers: BL27SU
N7:	Fluorescence X-ray trace element analysis: BL37XU
N8:	Studies on local structures and electronic states using nuclear resonant scattering: BL11XU [JAERI beamline]
N9:	Structure analysis between solid/liquid interfaces in the electrochemical system: BL14B1 [JAERI beamline]
N10:	In situ photoemission spectroscopy for ultra-thin layer formation processes: BL23SU [JAERI beamline]
N11:	The nano aggregate analysis by a high-precise small angle scattering: BL15XU [NIMS beamline]
N12:	High energy inner shell photoelectron spectroscopy: BL15XU [NIMS beamline]
N13:	In situ observation of layer-by-layer crystal growth: BL11XU [JAERI beamline]
N14:	Static and dynamical structure study on nano-particles and nano-domains: BL22XU [JAERI beamline]

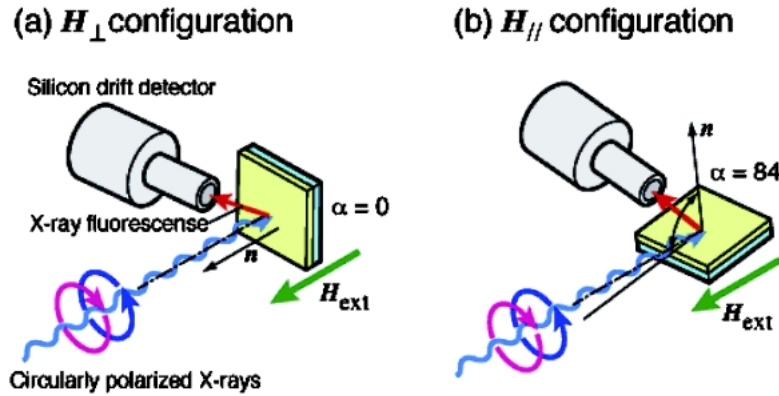


Fig. 1 Schematic figures of experimental setup for X-ray magnetic circular dichroism measurement in (a)  $H_{\perp}$  ( $\alpha = 0^{\circ}$ ) and (b)  $H_{\parallel}$  ( $\alpha = 84^{\circ}$ ) configurations.

連材料に関する研究例を幾つか紹介する。

## 2. 磁気記録材料の元素別磁化測定

テーマN1では、硬X線によるX線磁気円偏光二色性(X-ray Magnetic Circular Dichroism: XMCD)の測定により元素別磁化の決定を行う研究を行っている。XMCDは、磁性体によるX線の吸収量が左回り円偏光を用いた場合と右回り円偏光を用いた場合で異なる現象である。XAFSと同様に吸収端で観測され、明確な元素選択性を有することが特徴である。この手法を用いることで、積層磁性膜中の異なる元素を含む各層を選択して磁化測定を行うことが可能である。また、物質への進入深さの深い硬X線を利用するため、膜の表面層も基板に近い下層も同様な感度で測定が可能である。これは、電子線や波長の長い軟X線を使った手法にはない特長である。SPring-8のX線は非常に強力なため、膜厚が1 nm以下の非常に薄い層についても元素別磁化測定を行うことが可能である。

本テーマで使用されるBL39XUはSPring-8の標準型アンジュレータを備えたビームラインであるが、ダイヤモンド位相子をビームラインに備えるため、左右円偏光が利用できるビームラインである<sup>3)</sup>。次節では本テーマでは行なわれた研究例として、XMCD測定を垂直磁気記録媒体におけるPtキャップ層の磁性評価に応用した例を紹介する。

### 2.1 X線磁気円二色性測定によるCo膜上Pt薄膜の磁性の評価<sup>4)</sup>

ハードディスク装置などの高密度情報ストレージ技術は早いテンポの記録密度の増加が続き、最近では研究レベルで150 Gbits/inch<sup>2</sup>前後の高面密度に達している。今後の更なる高密度化のために期待されているのが垂直磁気記録方式である。このためのディスク媒体として多く検討がされているが、中でもサブナノメートルの膜厚制御により作製される人工格子型Co/Pt積層型高磁気異方性媒体は $8 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>ほどにも達する大きな垂直異方性によって記

録ビットの熱的安定性が確保できる利点が確かめられている。さらに、積層構造を持たない通常のCoCr系の合金でもPt添加による磁気異方性の増加が顕著であり、Ptはほぼすべてのハードディスクに用いられている重要元素となっている。しかし、元素・原子レベルでのPtの磁性の検討に当たっては十分な感度を有する適切な測定手段がないため十分でなかった。そこで、CoPt積層薄膜におけるPtの磁気特性をXMCD測定により明らかにした。

試料は、ガラス基板にシード層としてTiを10 nm成膜した上にCoを約15 nm堆積させ、その上に厚みを変えてPtを成膜した。いずれもDCマグネトロンスパッタを用いた。Pt膜厚は0.2 nm, 0.5 nm, 1 nm, 2 nmの4種である。XMCD測定はPtのL2, L3吸収端で蛍光法により行なった(Fig. 1)。Coの磁化方向によるPtの磁気モーメントの差異を知るために、試料膜面内と膜面垂直の両方に、試料を飽和させるのに十分な20 kOeの磁界を印加した状態で、単色X線を入射した。Fig. 2に、得られたXMCDスペクトルを示す。比較のため同試料のX線蛍光スペクトル(XAS)も各図の下段に示す。なお、XMCD, XASスペクトルともその強度をPt厚さに対して規格化して示している。磁界印加方向によらずほとんど同じスペクトルを示しており、PtにはCoの磁化方向による異方性が認められない。また、同図より、最もPt膜厚が薄い0.2 nmの試料でXMCD強度は最大を示すことが分かった。このXMCD強度はPt膜厚が増加するにつれて減少しており、Co膜との界面からの距離に従ってPtの自発磁化が減少していることを意味している。

## 3. 新規ナノ材料の精密結晶構造評価

テーマN4では、粉末結晶構造解析装置によるナノチューブやエネルギー貯蔵物質など、新規機能材料の精密結晶構造解析が行われている。本テーマで使用されるBL02B2に備えられている粉末結晶構造解析装置<sup>5)</sup>をFig. 3に示す。本装置は、X線フィルムの代わりにイメージングプ

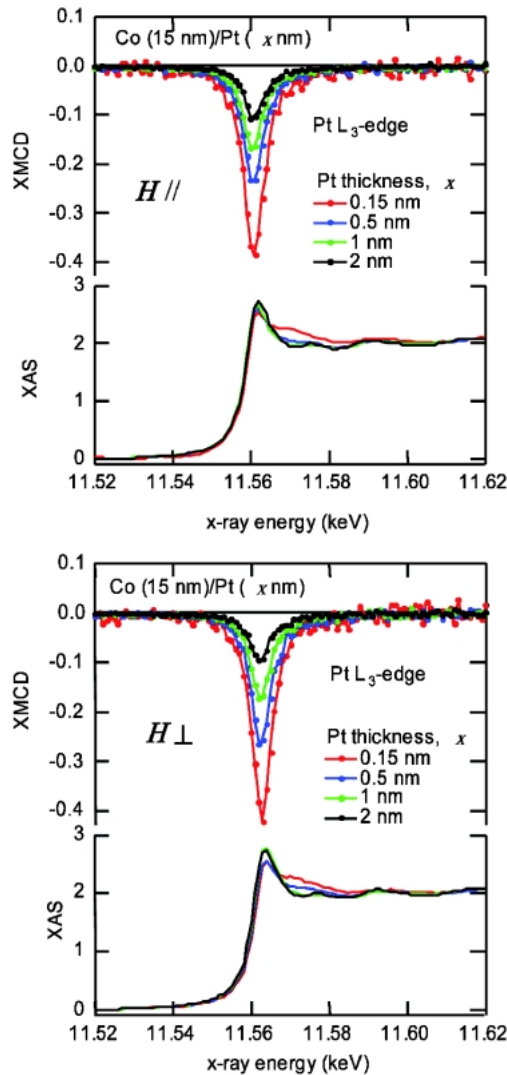


Fig. 2 X-ray magnetic circular dichroisms of Pt( $x$  nm)/Co bilayers in (a)  $H_{\perp}$  ( $\alpha=0^{\circ}$ ) and (b)  $H_{\parallel}$  ( $\alpha=84^{\circ}$ ) configurations.

レート (IP) を利用した大型のデバイシェラーカメラである。SPRING-8 の高エネルギー放射光を利用することにより、フラーレンのような吸収係数の小さな物質だけでなく、マンガン酸化物のような吸収係数の大きな物質まで透過法で測定できるため、X線の吸収による影響のほとんどない、高い角度分解能と統計性を持つ粉末回折データが測定可能である。また、試料は Fig. 3 にも示す通り、内径 0.1 mm~0.5 mm 程度のキャピラリーに封入し測定されるため、非常に僅かな量で充分である。このことは、新規機能材料の探索のように研究初期には大量合成が難しい物質を研究するのに大きな利点となっている。また、本装置には温度変化による構造変化を研究するために、さまざまな試料冷却・過熱装置が備えられている。特に、90 K~300 K、300 K~1000 K では窒素吹付け装置が利用できるため非常に簡単に温度変化に伴う回折データの変化を捉えることが可能となっている。

本テーマでは、このような粉末結晶構造解析を用いて、フラーレンやナノチューブ関連物質、多孔質物質のガス吸着構造など、さまざまな新規機能材料の研究が精力的に行われているが、本稿では、配位高分子結晶のマイクロ孔に吸着された酸素分子の構造を研究した例を紹介する。

### 3.1 配位高分子結晶のマイクロ孔に吸着された酸素分子の構造と物性<sup>6)</sup>

配位高分子の細孔構造は非常に均一性に優れ、細孔の形も他の多孔性物質では実現しにくい低次元 (I 次元チャンネルなど) のものが多い。このような特殊なナノ空間は、強いポテンシャルを受けながら分子が充填するときには、バルク流体には見られない特異な凝集状態が期待される。酸素分子や一酸化窒素分子は基底状態で  $S=1$  や  $S=1/2$  スピン状態を持つため、マイクロ孔内での 1 次元整列、クラスター生成などによる磁気的挙動に興味を持たれている。

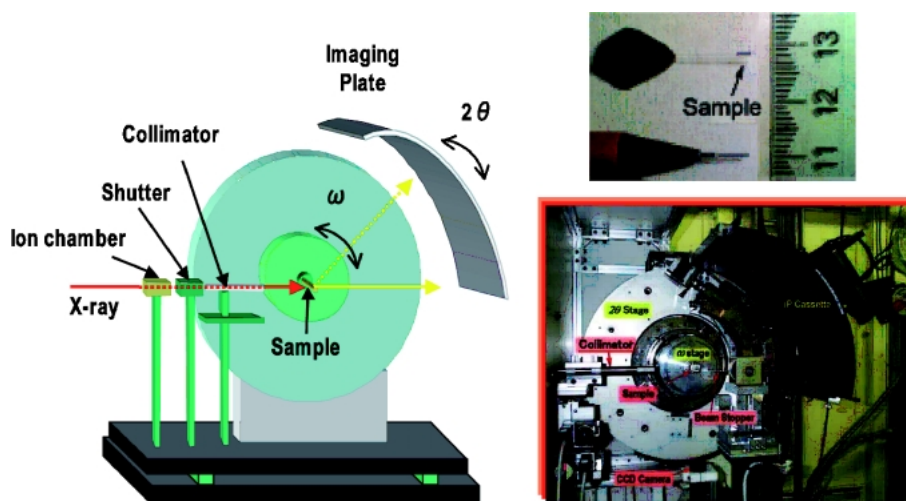


Fig. 3 Photograph of the large Debye-Scherrer camera.

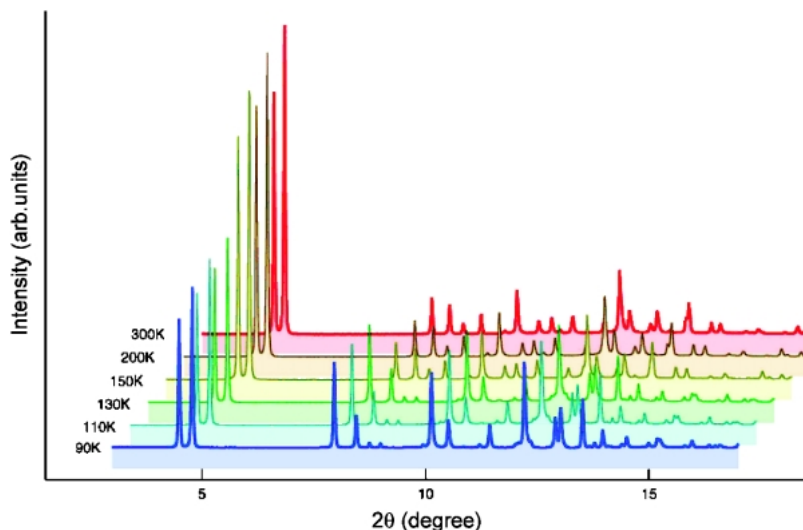


Fig. 4 In-situ X-ray diffraction profiles of anhydrous CPL-1 with oxygen at 80 KPa over a temperature range of 300 to 90 K.

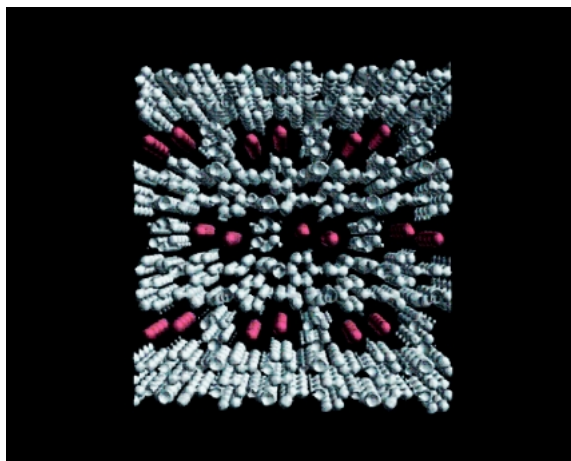


Fig. 5 One-dimensional array of oxygen molecules in the porous coordination polymer (CPL-1).

そこで、本研究では、 $4 \times 6 \text{ \AA}$ の1次元細孔を持つ多孔性錯体(CPL-1)を用い、細孔中に吸着された酸素分子を粉末X線回折法による直接観察を行なった。

$\text{O}_2$ を80 Kpp 導入し、試料温度を冷却していった時の回折パターンをFig. 4に示す。酸素を導入し130 Kまで冷却した時に、劇的なパターン変化が観察されている。この回折パターンをMEM/Rietveld法<sup>7)</sup>によって解析することにより、酸素の吸着状態を決定することに初めて成功した(Fig. 5)。細孔中では、酸素分子が平行に配列したダイマー構造を形成しており、そのダイマーが1次元に配列したラダー構造を形成していることが明らかになった。吸着酸素分子にディスオーダーは無く、液体よりもむしろ固体に近い状態で細孔中に取り込まれている。バルクの固体酸素の凝固点(54.5 K)よりも80 K程高温で、酸素分子が固体に近い状態になるのは、ナノ細孔の強いコンファイ

メントの効果によるものであると考えられる。また、吸着酸素の磁化率測定を行なった結果、吸着酸素は細孔中で非磁性の基底状態を持つ、反強磁性ダイマーを形成していることが明らかとなった。

#### 4. 硬X線光電子分光によるナノ薄膜、界面の解析

テーマN5では、硬X線光電子分光によるナノ薄膜、界面の研究が行われている。硬X線光電子分光法の利点の一つは、検出深さが大きいので、試料の表面に影響されないでバルクの電子状態や化学結合状態を知ることが出来る事である。この方法は、劈開や、その場準備などの清浄表面を作れない試料、特に薄膜試料の光電子分光に威力を発揮する。Fig. 6に測定装置の配置を示す。SPring-8の標準X線アンジュレーターから得られる高輝度X線をSi二結晶分光器で単色化した後、さらにSiチャンネルカット結晶後置分光器でバンド幅を50 meV程度にまで小さくする。この単色X線をBe窓を通して真空槽内の試料表面に照射し、これによって励起された光電子を半球型のアナライザーで分析する。市販のアナライザーはこのような高エネルギー領域での使用に耐えないので、ガンマデータシエンタ社の協力を得て10 KeVまでの光電子を分析できるアナライザーを開発した。試料表面上でのフォトンフラックスは $10^{11}$ /秒程度であり、通常の測定には十分な信号が得られている。本稿では、高誘電率ゲート絶縁膜と基板との界面反応の解析に応用した例を紹介する。

##### 4.1 硬X線光電子分光法による高誘電率ゲート絶縁膜の評価<sup>8)</sup>

LSIの基本構成素子である金属酸化半導体電界効果ト

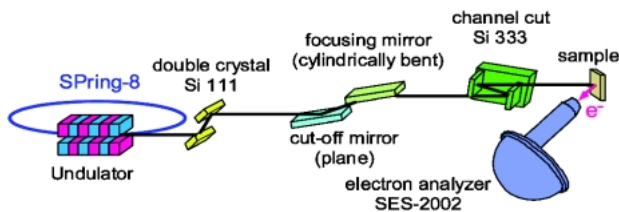


Fig. 6 Schematic figure of experimental setup for hard X-ray photoemission spectroscopy.

ランジスタ (MOSFET) の微細化が進展し、ゲート絶縁膜の薄膜化により顕在化したリーク電流の増大が問題になっている。SiO<sub>2</sub> 換算膜厚が1.2 nm 以下となる次世代 MOSFET のゲート絶縁膜としては、HfO<sub>2</sub> などの遷移金属酸化物からなる膜厚 3-4 nm の高誘電率酸化膜が注目されている。このような高誘電率酸化膜をシリコン酸化膜に匹敵する信頼性の高いものにするため、シリケートなどの高い熱的安定性を有する高誘電率酸化膜の開発、高誘電率酸化膜とシリコン基板との界面に膜厚 1 nm 以下のバリア層を挿入して高誘電率膜とシリコン基板との化学反応を抑制できる構造の開発などが行なわれている。これらのシリコン基板上での熱安定性を調べるには、高誘電率膜とシリコン基板との界面における組成遷移層の熱処理依存性を測定する必要がある。しかし、AlK $\alpha$  を励起源にして ESCA300 のような強力な装置を用いても、膜厚が 3-4 nm の高誘電率酸化膜に覆われた界面遷移層の化学結合状態を検出することは困難であった。そこで、硬 X 線光電子分光法による測定を行なった。

試料は 1 nm の SiO<sub>2</sub> を形成した Si (100) 基板上に 4 nm の HfO<sub>2</sub> を ALD 法で堆積したものに 1000°C、5 秒間の熱処理を施したものである。Fig. 7 (a) は、試料からの Si1s スペクトルの光電子検出角度依存性の測定結果である。各ピーク強度は基板のピークで規格化している。Hf シリケートの化学シフトしたピークは 2 成分に分けられるが、各々の積分強度の角度依存性は Fig. 7 (b) に示すように異なっている。この結果から熱処理した HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si では組成の異なる Hf シリケートが 2 層構造を形成していることがわかる。これらの試料における絶縁膜の総厚は 5 nm である。従って Fig. 7 の検出角 8 度のデータでは実効的に 35 nm 下の基板の Si1s ピークが見えることを示しており、硬 X 線光電子分光が界面状態を研究する上で非常に強力なツールとなり得ることが分かる。

## 5. おわりに

SPring-8 で行なわれているナノテクノロジー総合支援プロジェクトを紹介するとともに、一部のナノテクノロジー関連材料に関する研究結果を紹介した。今回はごく一部の研究例しか紹介できなかったが、SPring-8 ではこの他にも重要なナノテクノロジー研究が数多く行なわれてい

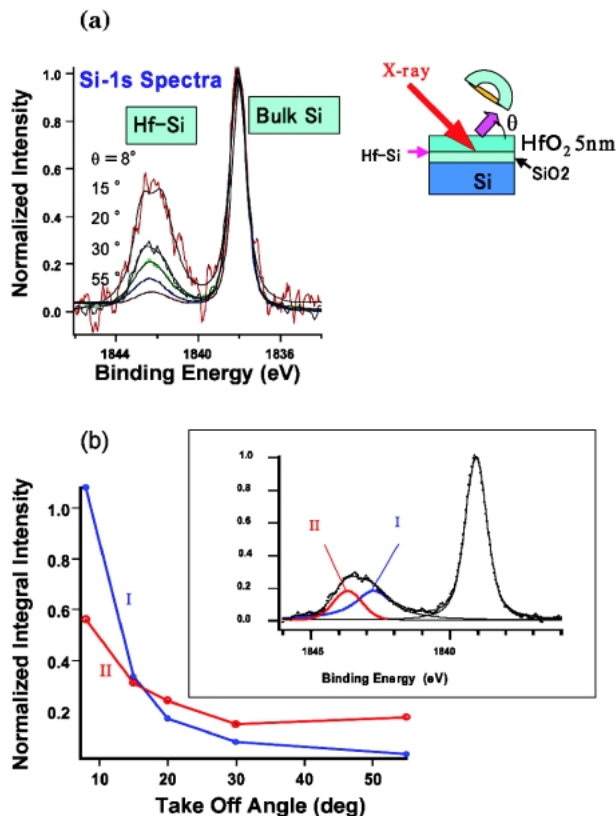


Fig. 7 (a) Si 1s spectra of annealed HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si for various take-off angles. The smooth curves indicate curve fits using Voigt functions. (b) The chemical shifted Si 1s peaks were decomposed into two peaks (I and II) as shown in the inset. The integral intensity of each component is shown as a function of the take-off angle.

る。これらの研究に興味をお持ちの方は、ナノテクノロジー総合支援プロジェクト成果報告書<sup>1)</sup>や SPring-8 ホームページのトピックス欄で最新の研究成果を参照していただくことをお勧めする。

なお、ここで紹介した研究は文部科学省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、BL39XU, BL02B2, BL29XU で行なわれたものである。研究を実際に実行された関係者に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト成果報告書 Vol. 1-4.
- 2) [http://www.spring8.or.jp/j/for\\_users/nano\\_tech/](http://www.spring8.or.jp/j/for_users/nano_tech/)
- 3) M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto and T. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1488 (1988).
- 4) 鈴木基寛, 村岡裕明: 放射光 **17**, 201 (2004).
- 5) E. Nishibori, M. Takata, K. Kato, M. Sakata, Y. Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakata and N. Ikeda: Nucl. Instrum. & Methods **A467-468**, 1045 (2001).
- 6) R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C.

- Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata and M. Takata: Science **298**, 2358 (2002).
- 7) M. Takata, E. Nishibori and M. Sakata: Z. Kristallogr. **216**, 71 (2001).
- 8) K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai and S. Zaima: Appl. Phys. Lett. **83**, 1005 (2003).

● 著者紹介 ●



**木村 滋**

高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門・主幹研究員  
E-mail: kimuras@spring8.or.jp  
専門：X線光学，X線結晶学

**【略歴】**

1988年名古屋大学大学院博士前期過程終了，同年日本電気株式会社基礎研究所入社，シンクロトロン放射光による半導体材料・プロセス評価に従事。2002年9月より現職。ナノテクノロジー総合支援プロジェクト推進室に兼務し，放射光を利用したナノテクノロジー研究の支援を行っている。



**小林啓介**

高輝度光科学研究センター  
ナノテクノロジー総合支援プロジェクト推進室・室長  
E-mail: koba\_kei@spring8.or.jp  
専門：固体電子物性

**【略歴】**

1973年理学博士(大阪大学)，1972年より日立製作所中央研究所研究員，1981年光技術共同研究所主任研究員，1999年理化学研究所播磨研究所，協力研究員，2001年財団法人高輝度光科学研究センター-主席研究員，2004年同上特別研究員，現職。  
ナノテクノロジー総合支援プロジェクト推進室の室長として，放射光を利用したナノテク研究の推進を行っている。

## Nanomaterials research activities at the SPring-8

**Sigeru KIMURA**

Nanotechnology Support Project Office, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kouto, Mikazuki, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

**Keisuke KOBAYASHI**

Nanotechnology Support Project Office, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kouto, Mikazuki, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

**Abstract** The Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan started the "Nanotechnology Support Project" from 2002 for the purpose to support nanotechnology researches. As part of the nanotechnology support project, SPring-8 has supported nanotechnology researches using synchrotron radiation. In this article, some research activities of the project are introduced.