

とが評価に値するというは言うまでもありませんが、寝食を共にし議論することで気心が知れ、新たなヒューマンネットワークの構築が出来たことが何よりも意味深く、若手研究者にとっては良い財産になったのではないのでしょうか。著者自身にとっても大変良い財産になったのは間違いなく、このような企画に参加することができて本当に良かったと思います。

最後になりましたが、この夏の学校を企画し大成功に導いて下さった山本孝先生、木村正雄氏、また3日間に亘って会場係として活躍頂いた徳島大学山本研究室の学生の皆様にこの場を借りて心より感謝申し上げます。次回の夏の学校は徳島大学の沼子千弥先生の企画で来年実施される予定と聞いております。来年も大変楽しみです。

界面計測のための高効率・高分解能光電子分光装置の開発

東京大学大学院工学系研究科
豊田智史, 堀場弘司, 組頭広志, 尾嶋正治

1. はじめに

量子ナノ分光グループでは、主に機能性酸化物界面の電子状態計測を目的としてBL-2Cに角度分解光電子分光装置を設置して研究を行っています。装置はユーザーの競争的資金で建設され、維持管理などは尾嶋研究室のメンバーが行っています。2002年頃からレーザー分子線エビタキシー（レーザー MBE）法により作製した酸化物薄膜の *in-situ* 光電子分光解析システムが開発され、この分野のパイオニアとして酸化物ヘテロ界面の研究をリードしています。また、「高エネルギー分解能 & 高フラックス」ビームラインである BL-2C と角度分解光電子分光を組み合わせることにより、高誘電率 (high- k) ゲート絶縁膜における化学結合状態の深さ方向プロファイリングなどの先駆的な研究を行ってきました。しかしながら、建設当時では画期的であった本装置も、世界各国の第三代放射光施設における軟X線光電子分光技術などの進展に伴い、システムの古さが目立ってきました。そこで、高性能と使いやすさを両立させた新たな光電子分光装置の建設をスタートさせました。主な達成目標は、

- 1) 高エネルギー分解能で高効率な（高 S/N 比の）測定を可能にすること、
 - 2) 「界面計測」に主眼をおいた装置レイアウトを取ることにより、角度分解測定時における検出効率を大幅に向上させること、
 - 3) 装置移設の手間を省くために、装置一式を架台に組み込み（All-in-one 架台）ホバークラフトによる装置移動を可能にすること、
 - 4) 使いやすい「ユーザーフレンドリーな」装置を目指して測定自動化、および解析ソフトの整備を進めること、
- です。

2. 実験装置レイアウト

図1に開発した角度分解光電子分光装置の概略図を示します。酸化物薄膜の作製装置（レーザー MBE 成膜装置）や試料搬送システムは従来のものを踏襲しました。主な改良点はメインチェンバーで、光電子分光アナライザーに VG Scientia 社の高分解能アナライザー（SES2002）を、試料駆動に AVC 社の 5 軸マニピュレータ（*i-GONIO*）を新しく用いました。これらの詳細は後述いたします。チェンバー下部には、 10^{-10} ~ 10^{-11} Torr 台の超高真空を保持するため磁気浮上型ターボ分子ポンプ、イオンポンプ、サエスゲッターポンプを取り付けています。また、図中には示されていませんが、装置架台の下部にホバークラフトによる移動システムを搭載しています。以前は、ビームタイムごとに装置をすべて分解して、ビームライン架台の上で組み直す作業が必要でした。そのため、せっかくビームタイムが確保出来ても最初の1週間は装置の組み上げやベーキングに追われ、ビームタイムを無駄にしていました。そこで、全ての装置とコントローラを架台に組み込むことで、架台ごと光電子分光装置を移動するシステム（All-in-one 架台システム）に改良しました。All-in-one 架台の移動中においても、イオンポンプでバックアップを取ることで、 10^{-10} Torr 台の超高真空を保つことが可能です。ビームラインに設置後は、ビームラインとの接続排気ダクトを用いることで、ほぼビームタイムの始まりと同時に実験が開始できます。これにより、移設作業の省力化とともにビームタイムも効率的に使用することができるようになりました。なお、ホバークラフトはユーザー共用架台および発光分光器用架台にも取り付けられており、ユーザータイム交代時の装置移動がかなり簡便に進むようになっています。

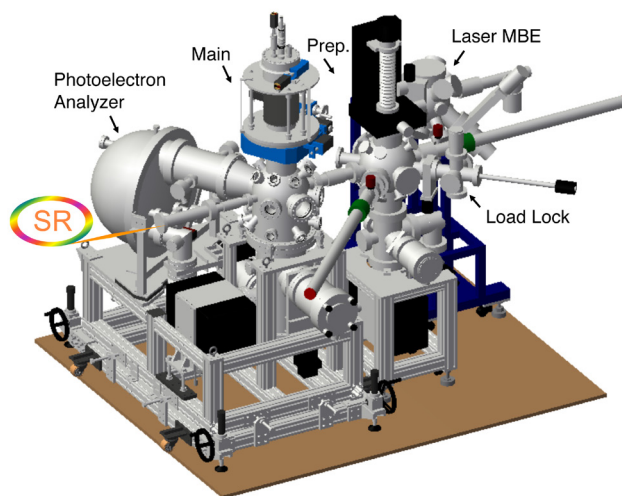


図1 新しく開発した *in-situ* 角度分解光電子分光装置。メインチェンバー、プレップチェンバー、ロードロック、レーザー MBE 成膜チェンバーの4槽から構成され、それぞれ超高真空で連結されている。全ての装置とコントローラは架台に組み込まれており、ホバークラフトにより架台ごと光電子分光装置を移動できる（All-in-one 架台システム）。

3. エネルギー分解能の向上

新しく立ち上げた光電子分光装置では、従来の装置（VG Scienta 社 SES100）と比較して、エネルギー分解能が格段に向上しました。図2に示すように、金のフェルミ端スペクトルをフィッティングして評価したところ、光エネルギー 600 eV におけるエネルギー分解能は 62 meV でした。これまではどうしても 100 meV を切ることはできなかったため、大幅なエネルギー分解能の向上が実現できたといえます。SES2002 では光電子の軌道半径が 200 mm であり、従来の装置の 100 mm と比べてアナライザー自体のエネルギー分解能が2倍になります。さらに、検出器として二次元ディテクターを使用しているため、そのスケールメリットの関係上、検出効率としても一桁程度明るくなっています。そのため、ビームラインのスリットを締めても十分な S/N 比のスペクトルを得ることができるようになったことで分解能が向上したと考えられます。他のエネルギー領域でも分解能評価したところ、BL-2C の光エネルギー範囲 400-1200 eV で、 $E/\Delta E = 10,000$ 程度の世界最高レベルの分解能が達成されています。また、フラックスの観点からは、軟X線領域の光電子分光装置としては SPring-8 の光電子分光装置を凌駕します。「えっ!?!」と思われた読者の方もいるかと思いますが、これは、「光が広がっているために輝度は低い、フラックス自体は高い」といった PF の光の問題をカバーするために、アナライザーの視野（試料上の検出している領域）内に BL-2C から光スポットが全て収まるように装置設計したためです。これにより 800 eV 以下の領域では、測定効率として SPring-8 と比較して一桁高い性能が得られています。

図3に Si 基板上に作製した 1.0 nm SiO₂ 膜からの光エネルギー 800 eV における Si 2p 内殻光電子スペクトルの測定例を示します。横軸は基板からのシグナルを基準として相対結合エネルギーの値として規格化しています。SES2002 で測定すると、Si 基板からのシグナル (Si⁰) の 2p_{3/2} と 2p_{1/2} スピン軌道成分がきれいに分裂している様子が見て

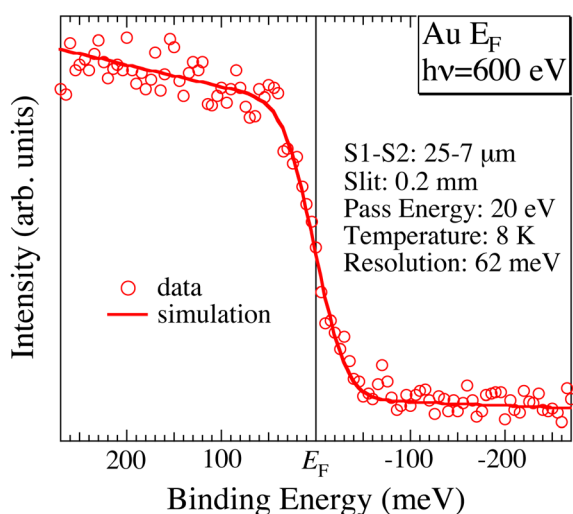


図2: SES2002 光電子アナライザーを用いて測定した金のフェルミ端スペクトル。

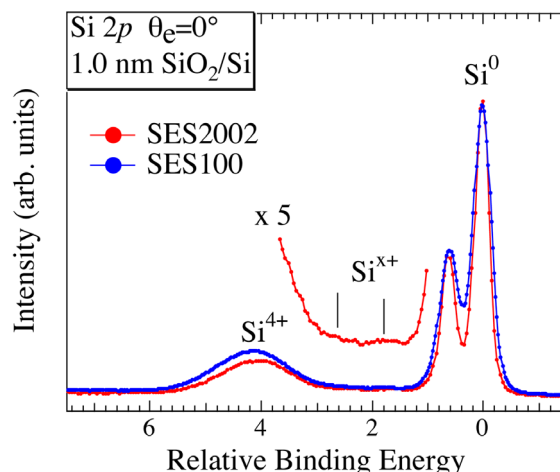


図3: Si 基板上に作製した 1.0 nm SiO₂ 膜からの Si 2p 内殻光電子スペクトル。

取れます。また、相対結合エネルギー 2 eV 付近を拡大してみると、サブオキシド (Si^{x+}) も観測できております。これは SiO₂ と Si 基板の界面において極微量に分布する成分ですが、スペクトル形状から成分の存在を確認できます。このようなスペクトルは積算時間 1 分くらいで取得でき、非常に高効率な界面計測が可能となっています。

4. 角度分解測定のス/N 向上

角度分解光電子分光はよく知られた手法で、光電子の出射角度を変えることによって脱出深さを変化させることができ、薄膜の構成元素の深さ方向分析を行うことが可能です。しかしながら、検出角度依存性のデータはばらつきが多いため、できるだけ S/N 比の良いスペクトルを短時間で取得する必要があります。そこで、角度分解データを効率良く取得するため、2軸の回転が可能なマニピュレータを用いることにしました。マニピュレータの垂直軸に対する方向 (θ) の回転に加えて、入射光の軸に沿って傾斜させ

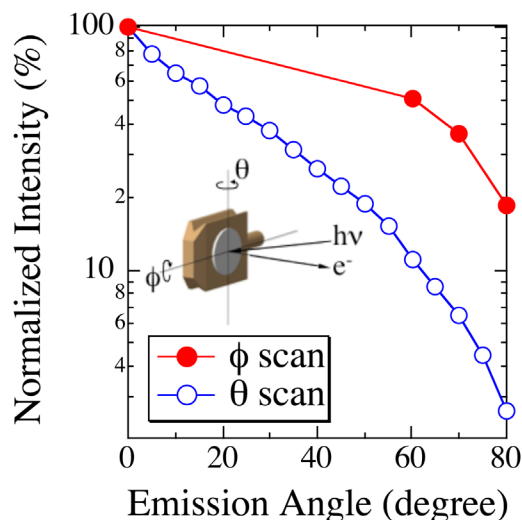


図4: 規格化した Au 4f 内殻準位スペクトル強度の光電子検出角度依存性。図中内部に光電子分光測定時の極角 (θ) および傾斜角 (ϕ) の幾何学的配置を示す。

る方向 (ϕ) の回転もでき、これにより光の入射方向を斜入射条件に保ったまま角度分解測定が可能となります。図4に、 θ 回転と ϕ 回転で Au 4f内殻光電子強度の角度分布を評価した結果を示します。光電子放出角度は垂直放射方向を基準 (0°) としています。それぞれの方式で光電子強度減衰の度合いを調べたところ、 θ 回転では検出角度 60° で $1/10$ 、 80° で $1/30$ 程度まで減衰します。これは検出角度を大きくすると光が直入射条件に近づくためであると考えられます。一方、 ϕ 回転では、 60° で $1/2$ 、 80° で $1/5$ 程度であり強度の減衰を抑制できていることが見て取れます。複雑な構造試料の深さ方向分布を解析するためには、高検出角度条件でのデータを S/N 良く取得する必要があるので、 ϕ 回転の条件がより効率の良い測定であると言えます。このように BL-2C の性能にマッチした装置レイアウトを採用することで、界面計測においてアナライザーの検出感度向上と合わせて一桁から二桁程度の検出効率向上を達成しました。

5. 使いやすさの向上

本装置は様々なユーザーが使用することを考慮して、「高性能を使いやすく」することに関しても配慮しています。具体的には、CCD カメラを用いて試料の状況をモニターしながら試料搬送や測定を行うことや、ステッピングモーターによって試料を自動的に測定位置まで再現性よく移動できるようにしています。試料を評価槽に搬送してしまえば、後は机の上で位置合わせや角度分解測定などの操作が可能となっています。また、解析ソフトやマクロの整備も行っており、数百本の角度分解スペクトルのフィッティング解析なども数分程度で処理できます。これらに関してはまだまだ改良の余地はあると思いますが、ユーザーグループの皆さんとのやりとりを通じながら、できるだけ簡便で効率よく成果を出していけるような工夫をしていきたいと考えております。

6. まとめ

以上、新しく開発した角度分解光電子分光装置について簡単に報告しました。現在のスペックをまとめると、以下のようになります。

1. 光エネルギー範囲 : 300 - 1400 eV
2. 最高エネルギー分解能 : $E/\Delta E=10,000$ (実質的な角度分解測定としては $E/\Delta E=5,000$ 程度)
3. 試料温度 : 10 - 400 K
4. 角度分解能 : $< 0.1^\circ$
5. 角度範囲 : θ 回転 任意, ϕ 回転 $-10^\circ \sim 90^\circ$
6. 真空度 : 2.0×10^{-10} Torr 以下
7. 2軸試料角度走査による軟X線角度分解光電子分光によるフェルミ面マッピング, およびX線吸収分光の線二色性 (LD) 測定が可能
8. レーザー MBE 法により作製された酸化物薄膜などの *in-situ* 測定が可能

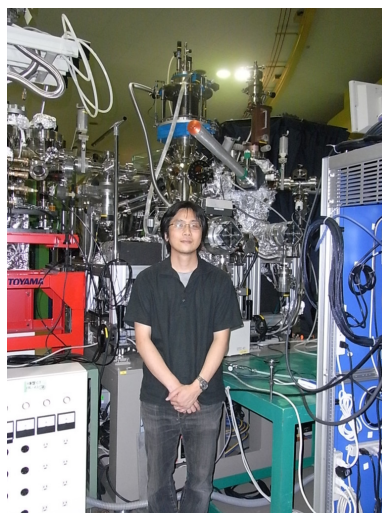


図5
BL-2C ビームラインに設置した角度分解光電子分光装置と著者。

7. 謝辞

本光電子分光装置の開発に関しまして、尾嶋研究室のスタッフならびに学生の皆様の協力が不可欠でした。今後も、ビームラインスタッフの皆様、ユーザーグループの方々とも協力し、光電子分光実験の向上に努めてまいります。よろしくお願いたします。

本研究は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験特別課題 (2008S2-003) の支援の下に行われました。また、本装置は下記の競争的資金により建設・運営を行っております。JST-CREST「超高輝度放射光機能界面解析・制御ステーション」(研究代表者: 尾嶋正治 2006 年度~2011 年度), 半導体理工学研究センター STARC 共同研究「High-*k* 絶縁膜の高分解能コンビナトリアル放射光解析」(研究代表者: 尾嶋正治 2004 年度~2009 年度), 科研費若手研究 A「強相関酸化物量子井戸構造のフェルミオロジー (A19684010)」(研究代表者: 組頭広志 2007 年度~2010 年度), 科研費基盤 A「遷移金属酸化物界面における新規強相関電子状態の放射光分光と探索 (A19204037)」(研究代表者: 藤森淳 2007 年度~2009 年度), JST さきがけ「ナノキャパシタ構造を用いた低環境負荷メモリの開発」(研究代表者: 組頭広志 2009 年 10 月~2013 年 3 月)。