

## 研究終了報告書

### 「 電位制御マルチプローブと顕微分光による微小領域化学反応オペランド可視化技術の開発 」

研究期間:2020年10月～2024年3月

研究者:永村直佳

#### 1. 研究のねらい

規開拓された反応プロセスをデバイスとして実装するにあたって必ず問題となるのが、デバイス構造内の異種接合界面やドメイン境界、欠陥などに起因する、局所的な材料物性変調である。従って、デバイス中の反応プロセスには本質的に空間的不均一性が存在し、それがデバイス特性の鍵を握る。

このような局所的な反応プロセスを可視化し、材料開発やデバイス設計に不可欠な情報を得るためには、デバイスを動作させながら反応の空間分布を計測できるオペランドイメージング解析が有効である。例えば走査型プローブ顕微法は、その高い空間分解能と探針を使った化学反応制御やナノ加工の自由度から、オペランド反応解析への活用が進む一方、最表面の状態のみの観測にとどまり、元素識別も難しい。また、観測領域が極めて狭小となるため、広範囲から絞り込んでいく測定箇所探しは容易ではない。顕微分光法は種類が多岐に渡り、スペクトル形状が反映する物質内のエネルギー準位の情報を通して、電子やイオンの状態を直接評価できることから、化学反応解析と本質的に相性が良い。埋もれた界面の影響も評価可能である。一方で、実験室系の入射光源では概ねシグナルが弱く、マッピングに加え外場掃引も必要でパラメータが多い計測は困難である。このように現状のオペランドイメージング解析技術は制約が多く、分析対象が限られ、概して時間的高いという課題がある。

そこで本研究において代表者は、

- (1) 反応機構解明：放射光顕微 XPS・XAFS と実験室顕微ラマン分光で情報を補完し合うマルチモーダル解析手法の確立
- (2) 能動的反応制御：多探針プローブ(局所電場印加による反応制御)と顕微分光を組み合わせた局所反応プロセスの新しいオペランド顕微分光システムの開発

の2本のアプローチから、オペランド反応イメージング解析の限界を打破したいと考えた。本研究では、上記の「反応機構解明」と「能動的反応制御」のために必要な要素技術の開発を行う。特に半導体素子から触媒まで様々な応用が提案されている低次元ナノ材料について、材料および多様なデバイス構造におけるオペランド反応の電子状態や化学状態の空間分布をハイスループットで可視化できる革新的分析技術を確立し、加速する材料・デバイス開発に貢献することを本研究の目的とする(図1)。



図1. 本研究のねらいの概念図

## 2. 研究成果

### (1) 概要

測定の時間的コストの打開策として、実験室光源の  $10^8$  倍程度の明るさを持つ高輝度放射光を顕微分光の入射光源として活用した。代表者は過去に走査型光電子顕微鏡(SPEM)の”3D nano-ESCA”という顕微 X 線光電子分光(XPS)の開発に携わっていた。これは放射光軟 X 線を集光して試料に照射し、試料をピエゾ駆動で精密走査して、角度分解光電子アナライザーで光電子を検出する装置であり、面内方向で 100 nm を切る高い空間分解能を持つ。本研究では、この 3D nano-ESCA で顕微 XPS とともに顕微 XAS も計測できるように、制御ソフトウェアの新規開発を実施した。現行の制御ソフトの操作手順を全面的に見直し、ピエゾ駆動光学ステージの位置を PC で制御できるようにして、光軸調整の自動化を実現した。SPring-8 に常設してあった 3D nano-ESCA は東北新光源 NanoTerasu に移設作業中である。NanoTerasu の稼働は 2024 年度からであるため、入射光エネルギーとの連動動作実証は 2024 年中に実施予定である。オペランドマッピング計測で得られた大量のスペクトルは、ピーク値や半値幅といった解析情報を得る必要がある。代表者が持つ機械学習ハイスループットスペクトル解析技術の”EM Peaks”を具体的な実験データに適用するための解析ソフト開発も実施した。

放射光はビームタイム時にしか測定できないため、マルチモーダル分析の選択肢の一つとして、顕微ラマン分光を採用し、実験室で共焦点顕微ラマン分光装置(面内空間分解能:  $\sim 300$  nm)を立ち上げた。オペランド反応計測のための電場印加機構としてピエゾ駆動精密微細 4 探針プローバーユニットを顕微ラマン分光装置のステージに組み込んだ。その際、半導体パラメータアナライザーなどを導入して測定回路も構築した。これにより、ナノ材料について微細加工なしでも輸送特性を含めた材料特性解析ができるようになった。試料ステージに複数のデバイス構造を作り込んでハイスループット分析に活用することも可能である。走査型トンネル顕微鏡(STM)で使用する電解研磨金属探針を利用しており、さらに作製時に引き上げ法を導入することにより、サブミクロンオーダーまで探針間隔を近づけられるようになった。

本研究で構築したマルチモーダル分析手法と多探針オペランド顕微分光手法を活用して、グラフェン電界効果トランジスタの UV 光照射におけるゲート電圧駆動光酸化反応過程の解明や、 $\text{MoS}_2$  単一ナノシートにおける面内ヘテロ接合の実証と電荷移動状態の評価に成功した。引き続き、原子層電界効果トランジスタ、 $\text{MoO}_x/\text{Graphene}$  接合系センサデバイスアレイなどのオペランド計測を進めている。顕微分光分析の対象として、原子層複合材料に有望な新しい層状化合物 MXene の合成にも取り組んだ。

### (2) 詳細

#### 【研究テーマ A 「放射光軟 X 線オペランドマルチモーダル顕微分光計測システムの開発」】

実験室の X 線源よりも圧倒的に輝度が高い放射光 X 線を活用することで、シグナルの強度が上がり、走査型計測における 1 点当たりのスペクトル取得所要時間が短縮され、時間的コストの低減が見込まれる。代表者は元々、顕微 XPS である走査型光電子顕微分光装置”3D nano-ESCA”(図 2)の開発に携わっていた。XPS では各元素の占有準位における酸化数と結合状態を評価できるが、非占有準位の情報は得られない。デバイス界面における電子伝導や

励起子生成、化学反応は伝導帯を介して起こり、非占有準位の情報も重要である。X線吸収分光(XAS)では非占有準位の変化を検出でき、広いエネルギー範囲の XAS 計測で得られる X線吸収微細構造(XAFS)では結合距離と配位数の構造分析も可能である。そこで、3D nano-ESCA に顕微 XAFS の機能を追加し、XPS と XAS でのマルチモーダル解析ができるよう改良した。本研究項目では主に、制御ソフトウェアと解析ソフトウェアの開発を実施した。

3D nano-ESCA で集光素子として使用しているフレネルゾーンプレート(FZP、回折格子)は色収差が大きく、入射光エネルギーを大きく掃引する XAS 計測では入射光エネルギーごとに集光素子位置調整が必要となる。現状では、FZP など光学系素子はピエゾ駆動ステージに乗っており、コントローラーから手動で位置調整を行う仕様になっていた。そこでまず光学系ステージの位置を PC で制御できるように通信環境を整備した。次に、光学系調整の手順を制御ソフト上でエミュレートして、光軸調整の自動化を実現した。また、現行のプロトタイプ制御ソフトではメモリへの負荷が大きく処理落ちが多かったところを、制御ソフトの操作手順を全面的に見直すことで解消した。さらに、角度分解・空間分解同時データ格納ができるようにした。以上の制御ソフトウェアは(株)スプリングエイトサービスとの協力のもとに実施した。

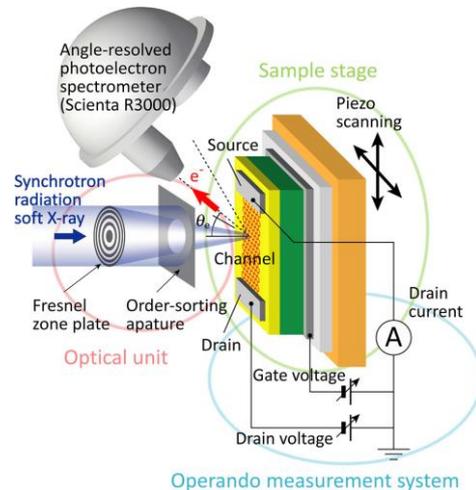


図 2. 3D nano-ESCA 装置の模式図

本来であれば、挿入光源パラメータと光学系ステージの動作を連動させる制御ソフトウェアを本さがかけ期間中に開発予定であったが、3D nano-ESCA の NanoTerasu への移設にあたり、2023 年時点でも設置ビームラインの挿入光源制御仕様がまだ固まっておらず、ここは本さがかけ期間終了後、NanoTerasu が稼働し始める 2024 年に整備予定である。

代表者は、機械学習を活用して、多次元計測で得られた大量の XPS スペクトルを高精度かつ高速で自動的にピークフィッティング解析を行うパッケージ”EM Peaks”の開発に携わっている。装置に応じて出力データの形式が異なるため、本研究においてはフィッティング関数やバックグラウンド関数の多様化など”EM Peaks”のブラッシュアップ(査読付き論文で公開)とともに、3D nano-ESCA のデータを”EM Peaks”で処理するための解析ソフト開発を実施した。

### 【研究テーマ B 「微小領域反応制御のための多探針プローブシステムの導入」】

代表者は、4 探針 STM 装置の開発とそれを用いたナノ構造の輸送特性計測の経験から、多探針プローバーが、単粒子や単一ナノシート、特定のドメイン領域に局所的に電場を印加することで電場誘起での反応・物性制御を行う能動的な反応誘起プローブとして活用できるのではないかと着想した。

当初は、可搬型の 4 探針ユニットステージを作製し、放射光施設の 3D nano-ESCA と実験室の顕微ラマン分光装置の両方で使用する予定だったが、3D nano-ESCA の移設作業により動作検証が難しくなったので、顕微ラマン分光と 4 探針プローブの複合システムに特化して開発作業を実施した。本研究の主要なターゲットとなる原子層材料に関しては、振動分光である顕

微ラマン分光だけでも、顕微 X 線分光が得意とする電子状態に関する情報(キャリア密度など)が得られると期待できる。

顕微ラマン分光を計測プローブ、4 探針を反応誘起プローブとして、オペランド 4 探針顕微ラマン分光システム”MORINGA”(Multi-probe *Operando* Raman Imaging for Nano-scale Gate-tuning Analysis)の開発を行った。

従来のオペランド計測では 1 つの基板上で測定できる部位は予め加工した 1 か所のみであり、同一基板上に設置された試料群の比較は困難だった。本開発手法では任意の場所に探針をアプローチして電場印加できるので、基板上の複数箇所のナノ構造やデバイスアレイを次々とハイスループット評価できるようになり、研究目的の一つである計測コスト削減を達成した。

**【研究テーマ C 「微小領域化学反応オペランド可視化技術を活用した局所反応制御と反応機構の理解」】**

**(I) グラフェン電界効果トランジスタ(FET)の UV 光照射におけるゲート電圧駆動光酸化反応過程の解明**

グラフェンシートをチャンネルとするグラフェン FET において、大気中バイアス電圧印加下で UV 光照射すると、負ゲートバイアス時のみエッジ選択的にエッチングされる。そこで、3D nano-ESCA を用いて、ゲート電圧駆動光酸化された GFET 構造の化学状態・電子状態観測を行い、反応過程の詳細を調べた。

C 1s スペクトルのピークシフトとピーク形状の空間分布を観測したところ、弱い酸化を受けた試料では、グラフェンのエッジ部が選択的にホールドーピングされており、強い酸化を受けた試料では、はじめに欠陥由来の  $sp^3$  結合、最終的には C-O 結合が増大していく様子が観測された。このように負ゲート電圧下 UV 光照射では、エッジ選択的なキャリアドーピングの後に欠陥導入、酸化を経てエッチングに到る光酸化反応過程が明らかになった(図 7)。

本研究は、大阪公立大野内亮准教授とのさきがけ内共同研究であり、成果は Nano Express 誌で公開された。

**(II) MoS<sub>2</sub> 単一ナノシートにおける面内ヘテロ接合の実証と電荷移動状態の評価**

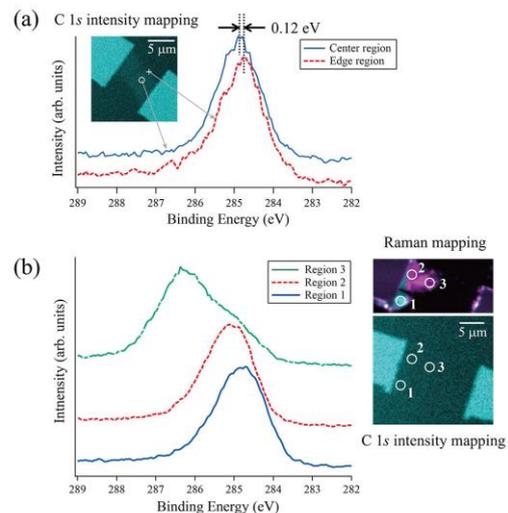
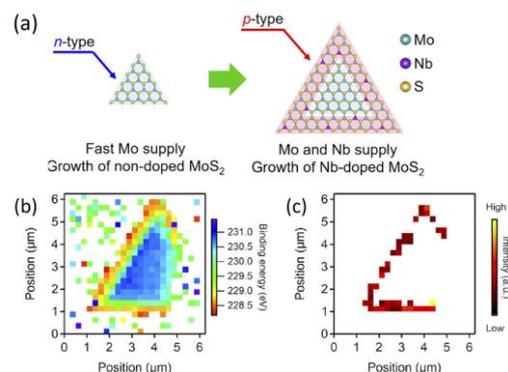


図 7. Pinpoint C 1s core-level spectra recorded at some spots shown in inserted images at (a) the mildly photo-oxidized GFET and (b) the heavily photo-oxidized GFET.



CVD 法により単層  $\text{MoS}_2$  ナノシートを合成する際に、エッジ選択的に Nb をドーピングして面内ヘテロ接合を実現可能であると報告されている。面内ヘテロ接合によるナノシートの特性変調はデバイス応用の観点で重要であり、特に電荷移動の精確な評価はデバイス設計に必要な情報である。将来的なオペランド測定の予備実験的な立ち位置になるが、合成条件の異なる Nb ドープ単層  $\text{MoS}_2$  ナノシートについて、3D nano-ESCA で *ex-situ* 分析を行ったところ、0.5 % 程度のドーピング量においてエッジのみに選択的に Nb 原子が存在していることが確認できた。さらにエッジ領域のみ Mo  $3d_{5/2}$  コアレベルピークが低 Binding energy 側にシフトしており、Mo がホールドーピングされて面内 p-n 接合が実現されていることを立証した。

図 8. (a)エッジ選択 Nb ドープ単層  $\text{MoS}_2$  ナノシート (b) Mo  $3d_{5/2}$  コアレベルピークの束縛エネルギー空間分布 (c) Nb  $3d_{5/2}$  コアレベルピーク強度の空間分布

本研究はさががけ外の共同研究であり、成果は APL Materials 誌で掲載された。

#### 【その他の研究テーマ】

- さががけ内共同研究として、3D nano-ESCA を活用して、信州大久富隆史准教授が開発している水分解半導体光触媒微粒子材料の単粒子分光分析を行い、電子状態が水素発生量に与える影響を解析した。コアレベルピークシフト解析から、フェルミ準位のシフトに伴う n 型性の低下が触媒活性の向上に寄与していることが示唆された。
- 顕微分光の多次元計測スペクトルビッグデータ解析に利用している機械学習手法を様々な実験データへの解析に展開している。XPS やラマン分光といったスペクトルデータのみならず、反射高速電子回折(RHEED)の画像パターンデータセットのハイスループット解析にも、画像ヒストグラム化することで適用でき、精度の高い強度振動膜厚分析や表面超構造判定が可能になることを実証した(査読付き論文で公開)。

### 3. 今後の展開

最終年度でオペランド 4 探針顕微ラマン分光システム "MORINGA" の開発が一段落し、実際の試料計測を始めることができた。まずは 2024 年度中に装置論文を投稿し、MORINGA を活用して、基礎的観点からは、原子層の単一ナノシートにおけるエッジ効果やドメイン境界、膜厚が、電子状態、ひいては反応活性に与える影響の理解、応用的観点からは、現在既に取り組んでいる MoOx/Graphene 接合系センサのようなデバイスアレイや、当初研究項目に挙げていた電気二重層トランジスタの動作解析に取り組む。

新しい材料・デバイス開発のスピードに対応できるハイスループット分析は本研究の目指すところであり、材料探索の研究者が扱う組成傾斜材料の計測を検討段階である。

3D nano-ESCA は、現在設置されている NanoTerasu が 2024 年度から稼働予定である。挿入光源パラメータと光学系ステージの動作連動は 2025 年度までをめどに導入予定である。

今後、放射光顕微分光と顕微ラマン分光でのマルチモーダル解析の手法を確立していく必要がある。ラマン分光のピークシフトは、キャリア密度と応力の影響を切り分けることが難しいが、原子層材料は特にデータベースが豊富であり、先行研究を教師データとした機械学習での判定に向けて、いくつかのアルゴリズムの検証を始めている。顕微分光マルチモーダル解析が、NanoTerasu の共用枠が増える数年後のスタンダードな解析手順となることを目指す。

#### 4. 自己評価

既存のオペランドイメージング解析技術における、試料加工が必要なことによる時間的コストの高さや、ハイスループット計測の困難さを解消するという点では、MORINGA が立ち上がったことで目標を達成できた。研究の進め方として、自身の開発技術の強みが活かされる試料をさきがけ領域内外で見出し、また、さきがけ内共同研究での依頼測定も進める、というのが掲げていた理想だった。しかし、コロナ禍での各種部品調達的大幅な遅れや円高による価格高騰での仕様変更も重なって自身の装置開発が進まず、そのため実際の実験・解析結果を提示しての領域会議等でのディスカッションができなかったのが、自らの見通しの甘さを実感する結果となった。

期間後半が、放射光顕微 XPS 装置の移設時期と重なってしまったためにこちらも実験があまりできなかったが、多くの企業が出資する NanoTerasu 全体で、顕微分光に強みがあるビームラインや装置が多く、社会における顕微分光解析への関心と需要は確実に高まっている。計測効率化を推進する立場での招待講演依頼もいただくようになっており、MORINGA に関する学生のポスター発表は 2023 年秋の応用物理学会の賞候補になるなど、まだ本格的な成果公開には至っていないが、波及効果は期待される。

顕微分光を組み合わせたマルチモーダル解析技術、サイエンスの追求のみならず材料・デバイス開発に足る計測効率を持つ新たなオペランド解析技術という大枠では世界的にも注目度が高い領域であるため、今後、具体的に代表者の提案する手法で成果を出し、論文や学会発表で普及に努める。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 件

1. Naoka Nagamura\*, Shun Konno, Morihiro Matsumoto, Wenxiong Zhang, Masato Kotsugi, Masaharu Oshima, and Ryo Nouchi, "Photoelectron spectromicroscopy analysis of graphene during gate-controlled photo-oxidation process", Nano Express 3, 044003(1-8) (2022).

グラフェン FET 構造を大気中バイアス電圧印加下で UV 光照射すると、負ゲートバイアス時のみエッジ選択的にエッチングされる。3D nano-ESCA を用いて、異なる条件でゲート電圧駆動光酸化された GFET 構造の化学状態・電子状態観測を行った結果、負ゲートバイアス下 UV 光照射では、エッジ選択的なキャリアドープの後に欠陥導入、酸化を経てエッチングに到るといった光酸化反応過程が明らかになった。

2. Mitsuhiro Okada\*, Naoka Nagamura, Tarojiro Matsumura, Yasunobu Ando, Anh Khoa Augustin Lu, Naoya Okada, Wen-Hsin Chang, Takeshi Nakanishi, Tetsuo Shimizu, Toshitaka Kubo, Toshifumi Irisawa, and Takatoshi Yamada, "Growth of MoS<sub>2</sub>-Nb-doped MoS<sub>2</sub> lateral homojunctions: A monolayer p-n diode by substitutional doping", APL Materials 9, 121115(1-10) (2021).

Nbドープした単層 MoS<sub>2</sub> ナノシートの CVD 合成試料を 3D nano-ESCA で分析を行った。0.5 %

程度のドーブ量において、MoS<sub>2</sub> ナノシートのエッジのみに選択的にNb原子が存在していることが確認できた。さらにエッジ領域のみ Mo 3d<sub>5/2</sub> コアレベルピークが低 Binding energy 側にシフトしており、Mo がホールドーブされて面内 p-n ヘテロ接合が実現されていることを立証した。

3. Asako Yoshinari, Yuma Iwasaki, Masato Kotsugi, Shunsuke Sato, and Naoka Nagamura\*, "Skill-Agnostic analysis of reflection high-energy electron diffraction patterns for Si(111) surface superstructures using machine learning", Science and Technology of Advanced Materials(STAM): Methods 2, 162-174 (2022).

薄膜表面構造を原子レベルで分析できる反射高速電子回折(RHEED)法は、出力結果である回折パターン画像の複雑さから、熟練した実験者でないとデータが解釈しにくい。機械学習を活用し、階層的クラスタリングや非負値行列因子分解を組み込んだ手法を適用することで、専門知識が無くても専門家と同等の精度で、物質表面の原子構造周期性を自動解析できる新技術を開発した。この技術で、Si 基板表面に In を蒸着する過程で生じる表面超構造相転移の自動判定および各表面超構造を合成するために最適な蒸着条件の自動推定にも成功した。

## (2) 特許出願

研究期間全出願件数：0 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

## (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- 【招待講演】 永村直佳 「X線光電子分光によるイメージング～放射光軟X線を活用したデバイス構造の顕微オペランド分析～」 第69回応用物理学会春季学術講演会「可視光からX線によるイメージング～その汎用性の探求～」シンポジウム 2022年3月22日 青山学院大学 相模原キャンパス
- 【著作】 永村直佳 「半導体デバイス・電池におけるオペランドイメージング分析」「データ駆動型材料開発～オントロジーとマイニング、計測と実験装置の自動制御～」(エヌ・ティー・エス ISBN:978-4-86043-759-6 C3058) 分担執筆 (2021年11月20日初版発行).
- 【解説記事】 永村直佳 「放射光でナノの世界を照らすオペランド分光イメージング」理論化学会誌フロンティア Vol.5, No. 3 (2023)
- 【受賞】 吉成朝子(指導学生) CANON ANELVA Student Prize at IVC-22 (国際学会 The 22<sup>nd</sup> International Vacuum Congress における講演奨励賞)
- 【プレスリリース】 2022年6月13日 「データサイエンスを活用し、物質表面原子構造を高精度で自動解析～専門知識や熟練した技能は不要、材料開発の加速に期待～」 東京理科大学

[https://www.tus.ac.jp/today/archive/20220609\\_6341.html](https://www.tus.ac.jp/today/archive/20220609_6341.html)