

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05269

研究課題名(和文) 雰囲気制御X線光電子分光を用いたAu薄膜/Si基板における界面反応の動態計測

研究課題名(英文) Dynamics measurement of interfacial reaction at Au thin film/Si substrates by using ambient controlled x-ray photoemission spectroscopy

研究代表者

豊田 智史 (Toyoda, Satoshi)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

研究者番号：20529656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、雰囲気制御X線光電子分光を用いたAu薄膜/Si基板における界面反応の動態計測をモデル系として行うことにより、気相-固相-液相の相界面反応メカニズムを解析するための基盤技術を開発した。Au薄膜固体からAu-Si共晶化に伴う熔融状態への相転移における前駆状態での緩やかなフェルミ端シフトの重要性を明らかにするとともに、将来的な時空間計測ビッグデータ解析に必要なソフトウェア技術を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発を行なった気相-固相-液相の相界面反応メカニズムを解析するための基盤技術は、反応ダイナミクスを伴う未解明な相転移機構の理解や材料機能制御のために応用でき、理学および工学の分野での新たな知見を与える手法になることが期待できる。さらに、時空間計測ビッグデータ解析ソフトウェア技術はラボの分析装置等と組み合わせることで、近年戦略物質として注目を集める半導体デバイスの高度化のための材料プロセス開発等に資すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed basic technology to analyze the phase interface reaction mechanism of gas-solid-liquid phases by measuring the dynamics of the interface reaction in Au thin film/Si substrate using atmosphere controlled X-ray photoelectron spectroscopy as a model system. It is found that the importance of the gradual shift of the Fermi edge in the precursor state in the phase transition from the Au thin film solid to the molten state associated with Au-Si eutectic. In addition, we have built up software technology for the analysis of the spatiotemporal measurement Big-data in near future.

研究分野：半導体、分光物性、表面界面

キーワード：シリコン半導体 金薄膜 表面・界面反応 光電子分光 深さ方向解析 最大エントロピー法 正則化法 オペランド計測

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

Si 半導体と Au 金属は現代の情報化社会を支える基盤材料であり、常温常圧で互いに安定な物質であるが、Au 蒸着膜/Si 基板界面は室温大気圧下で不安定となる。平木らは、Au/Si 界面において、低温で SiO₂ が表面に析出することを見出し、図 1 のような反応機構を提案した[1]。Au/Si 界面には熱力学的な拡散層が存在することで、Si が低融点化し、Si-Si の結合が切れやすくなるという主張である。一方、Lindau らは、超高真空下で準備した Au/Si 界面では Au-Si 拡散層は存在せず、界面反応により形成した AuSi 合金層は不動態として機能する、と反論した[2]。しかしながら、Au/Si 界面の直接接合では、拡散層と不動態化層の

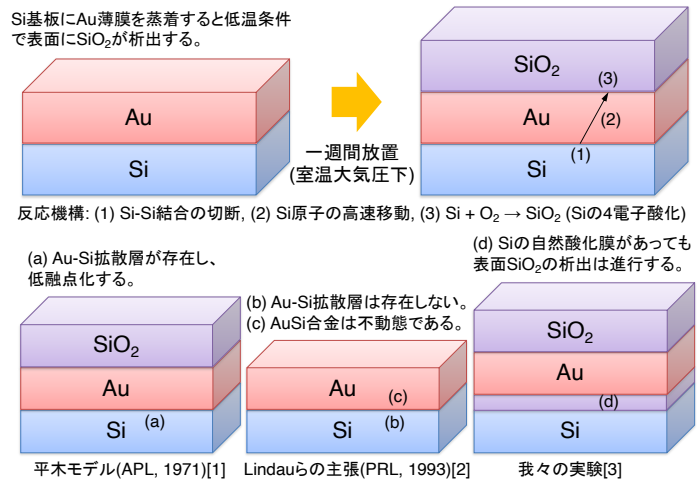


図 1. Au 薄膜/Si 基板界面の低温酸化モデル

区別をつけにくい。そこで、申請者は、敢えて自然酸化膜を除去しないまま Si 基板上に Au 蒸着膜を成膜して実験したところ、同様に SiO₂ 膜が表面析出することを見出した[3]。

[1] A. Hiraki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 178 (1971).

[2] J. -J. Yeh *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3768 (1993).

[3] 豊田他、第 79 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年。

2. 研究の目的

上述した学術的「問い」に答えるため、以下の 2 点を研究の目的とした。

- ・ 雰囲気制御した軟 X 線光電子分光により、Au 薄膜/Si 基板界面の酸化反応時の Si 原子価の変化や Au 金属由来のフェルミ端シフトに注目し、低温酸化機構を解明する。
- ・ パルク感性を生かした硬 X 線角度分解光電子分光などを駆使することで、Au 薄膜に埋もれた Si 界面拡散層を動態計測する手法を開発し、その普遍的な制御メカニズムを探る。

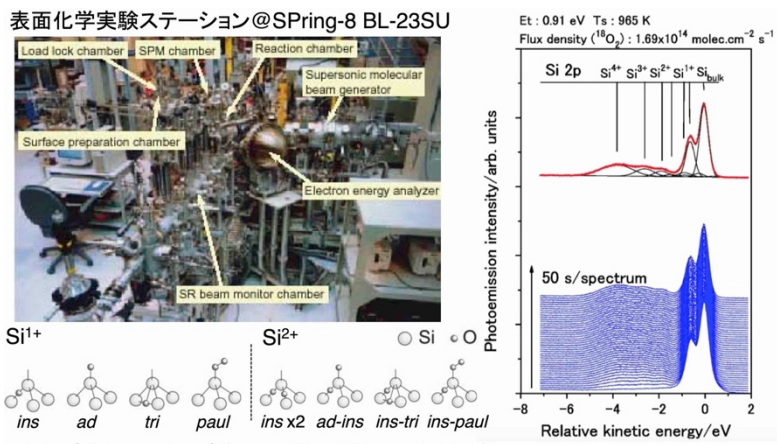
3. 研究の方法

本研究を遂行するためには、良質な光電子分光(XPS)スペクトルデータを大量に取得しつつ、解析プログラムを高速動作させるためのソフト/ハード環境を整備することが必要不可欠である。

良質な光電子分光データは、放射光ビームタイムを課題申請し、実験を重ねることで取得していった。図 2 に、SPring-8 BL-23SU の表面化学実験ステーションの写真と、Si 基板を酸素雰囲気中で酸化しながら計測した Si 2p 光電子スペクトルデータを示す。Si の原子価を同定できるエネルギー分解能と短時間で良好な S/N 比のスペクトルが

得られていることが見て取れる。2018A(前期)、原子力研究所施設供用利用課題(2018A-E1)「酸素雰囲気中オペラント軟 X 線光電子分光による Au 薄膜/Si 基板界面反応の機構解明」という課題名で 3 シフト(1 日)採択され、2019 年度も順調にマシンタイムを確保でき、研究を進めた。

XPS スペクトルの時系列データ解析のためには、微量なエネルギーシフトを精密解析しつつ大量データを自動で処理できるようにプログラミングすることが必要



パッシブ酸化とアクティブ酸化の共存には様々な「ドラマ」が! 寺岡他、放射光、**18**, 298 (2005)。吉越他、表面科学、**33**, 172 (2012)。豊田智史(課題責任者)他、原子力研究所施設供用利用課題2018B-E14 「Au薄膜-Si合金化に伴う固体-液体相転移の機構解明軟X線光電子分光スペクトル解析」

図 2. 雰囲気制御軟 X 線光電子分光実験装置

不可欠である。相転移の前駆現象と示唆されるデータを解析するために、50 meV 程度のフェルミ端の動きを追従するように、フィッティングエネルギー範囲を人の手で動的に調整できるように改善した。手持ちのノートパソコンを用いて、高速化処理をテストしたところ、10 万本の XPS スペクトルを 1 時間以下で処理ができた(フィッティングパラメータ 3 つでの最適化処理、2018 年当初)。計測データがビッグデータ化するのとは将来的に確実であるため、さらなる高速化・高容量化へ向けた取り組みを行った。2020 年度以降は新型コロナウイルス感染拡大によって、当初予定していた放射光実験に伴う出張が制限されたため、計測ビッグデータに対応するソフトウェア技術開発に注力した。

4. 研究成果

(1) Au 薄膜/Si 基板界面反応の低温酸化機構

図 3 に、 O_2 雰囲気(1×10^{-4} Pa)制御下における室温~500°Cまでの昇温過程および 500°C~室温までの降温過程について、価電子帯スペクトルと Au4f&Si2p 内殻準位スペクトルを計測した結果を示す。昇温過程において、220°C付近で高結合エネルギー側へ 1 eV 弱の化学シフトが生じた。同等の実験を超高真空(UHV)中でも行って見たところ、ちょうど共晶点 370°C付近で同程度の化学シフトが見られたため、この顕著なスペクトル変化は Au 薄膜と Si 基板が固溶反応を起こしたものとアサインした。Au 6s 軌道が主として形成するフェルミ面(つまり化学ポテンシャル)のシフトと Au 4f_{7/2}内殻準位スペクトルのシフトを区別しつつ解析したところ、相転移の前駆状態(100°C~220°C)においてフェルミ面が 0.05 eV ほど、低結合エネルギー側へシフトする現象を捉えた。これは、Au 自体が若干電子を受け取った状態を意味している。Au は金属のイオン化傾向としては最も安定であるといえるが、電子親和力は Si や O_2 よりも強く、電気陰性度でも Si より大きい。したがって、このフェルミ面のシフトは、Au が相転移の前駆状態にて発生する何らかの化学種から電子を奪う動的挙動を捉えている可能性がある。

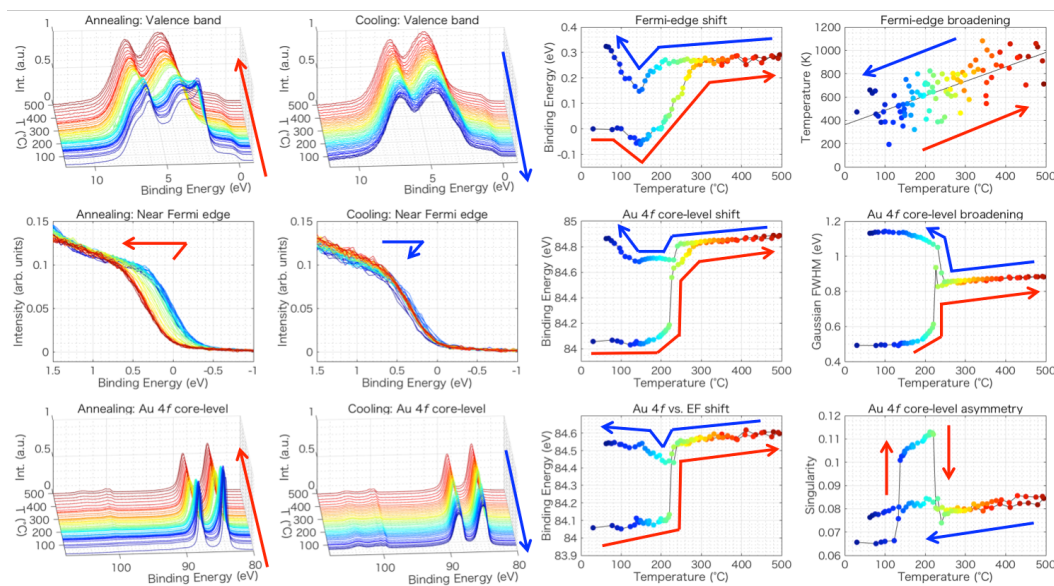


図3. Au薄膜/Si基板界面反応下の価電子帯とAu 4f内殻準位スペクトル変化(左側6つの図)。赤矢印は昇温過程、青矢印は降温過程を示している。右側6つの図には、フェルミ端シフトとブロードニング、Au 4f内殻準位シフトとブロードニング、Au 4fとフェルミ端の差のシフトとAu 4f内殻準位の非対称パラメータの温度依存性、のプロットデータを示している。

この考察に対しての実験的傍証を得るため Si 2p 内殻準位スペクトルの変化に注目した。図 4 に、昇温過程および降温過程におけるスペクトル変化と、ピーク分離(3 成分)により得られたピーク強度比とピーク成分自体の結合エネルギー位置のプロットを示す。相転移の前駆状態において、100 eV 付近に観察される Si 結合状態が反応の起点で形成されることがわかった。100 eV は単結晶 $Si(Si^{0+})$ よりも若干高結合エネルギー側で、 $SiO_2(Si^{4+})$ よりもかなり低結合エネルギー側に位置することから、Si の中間原子価と想定され、この結合を暫定的に Si-O(@Au)結合とアサインする。Si-O 結合自体は、共有結合とイオン結合が共存する効果で C-C 結合よりも強固な結合であると知られている。反応起点より温度を上げて、酸化反応を進行するにつれて、 SiO_2 が徐々に成長していき、相転移が起きた後には Si が新たに形成し、3 種の化学種が共存する固溶状態となることがわかった。この他、二次電子カットオフスペクトルによる仕事関数変化、O 1s 内殻準位スペクトル酸素の結合変化のデータを併せて取得したところ、 O_2 雰囲気下では Au 表面へ O_2 分子の解離吸着が起きていることも明らかにした。

(2) 計測ビッグデータに対応するソフトウェア技術開発

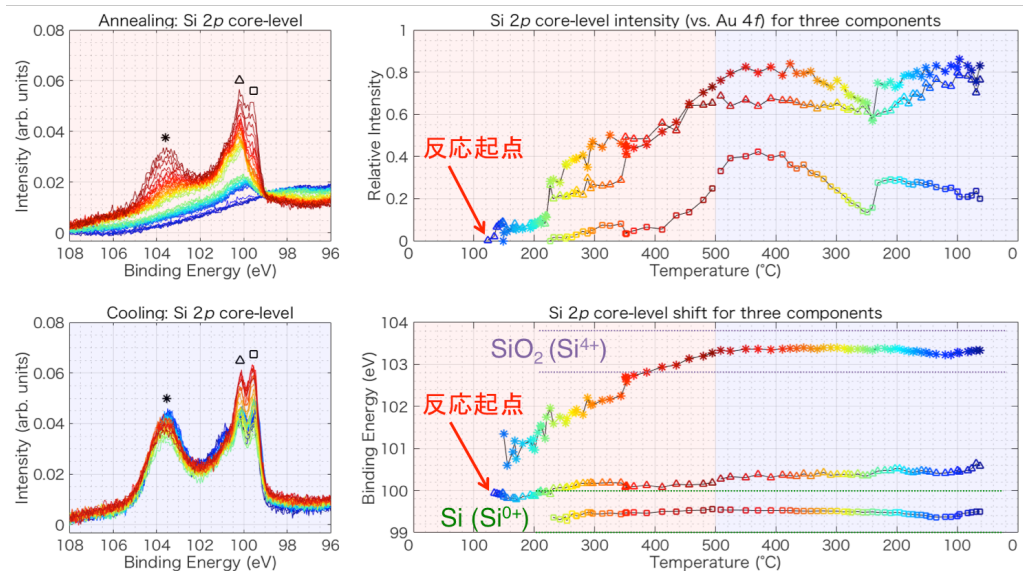


図4. Au薄膜/Si基板界面反応下のSi 2p内殻準位スペクトル変化(左)。□、△、*の状態
でピーク分離したSi 2p内殻準位スペクトルの相対強度(Au 4fピーク強度で規格化)およ
び結合エネルギー値(右)。

将来的な放射光施設等の最先端のハードウェア設備で取得する時空間計測データは、1日で数
10万~100万本のXPSスペクトルが得られるようになるため、手動で1つ1つ取り出して、ピーク
フィッティングするといった単純作業の処理も困難になると考えられる。そこで、その大量デー
タをPC上のハードディスク、メモリ、CPU等で手早く取り扱い、解析処理を高速化することが
必要となることが予想されるため、ソフトウェア技術開発を行なった。

図5にピークフィッティング解析ソフトウェアのグラフィカルユーザーインターフェース(GUI)
を示す。時分割角度分解光電子分光計測で取得したIgor形式の3次元バイナリデータや、txt形式
データを直接読み取り、可視化し、様々な時刻で取得したデータを並べ、時系列な結合を可能に
した。コンポーネント数が1つで3パラメータの最適化において、64コアCPUのマルチスレッド
計算を行うことにより、8000本/秒程度の解析スピードを達成し、図5では1億本のXPSスペク
トルデータを5時間弱のピークフィッティング時間で処理できたことを示している。2018年当初は
10万本の処理が1時間程度要していたことから考えると、ハード/ソフトの共発展により、100倍
以上の高速化を達成したことになる。これに加えて、PCのメモリを100GB以上搭載することで
10億本のXPSスペクトルのフィッティング処理も容易になることがわかった。

図6に深さ方向分布解析ソフトウェアのGUIを示す。光のエネルギーは軟X線から硬X線
まで連続的に設定することができ、定量解析に必要なイオン化断面積や脱出深さのパラメ
ータなどは103元素18電子軌道に対応させた。元素の種類はGUIから自由に変更でき、順問
題で計算したデータにノイズを与えてシミュレーション検証を行うことができる。これに加え
て、時系列データ解析中インタラクティブに解析手法(最小自乗/最大エントロピー法/スパース
モデリング/チコフ正則化)やイオン化断面積や脱出深さ等の解析パラメータも変更・調整で
きるようにした。これらにより、ユーザーは逆解析の確度や精度を随時確認できる。解析結果の出力
としては、元素種毎の濃度や分布の位置や幅などのパラメータの相関図を静止画で表示でき
る他、時系列解析の場合は動画での記録を可能にした。ピークフィッティング解析と同様に、マ
ルチスレッド計算にも対応させており、64コアCPUでスパースモデリング解析を行ったところ、
30分布/1秒、すなわち、半日程度で100万分布を解析可能なことが実証できた。1週間弱の処

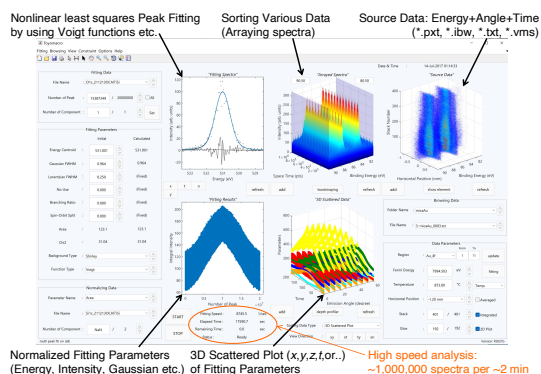


図5. ピークフィッティングソフトウェア

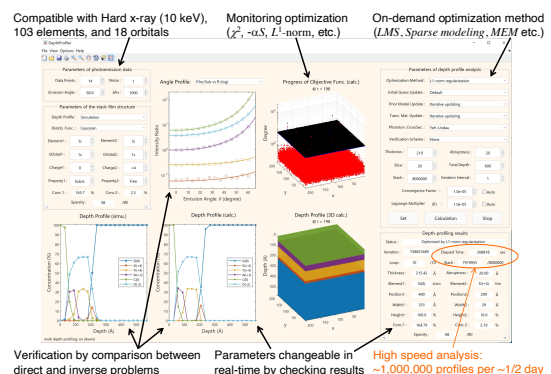


図6. 深さ方向分布解析ソフトウェア

理時間があれば、面内方向 200 点 x200 点かつ時間方向 200 点の合計 800 万分布の解析を実行できることがわかった。

(3) まとめと今後の展望

雰囲気制御 X 線光電子分光を用いた Au 薄膜/Si 基板における界面反応の動態計測をモデル系として行うことにより、気相・固相・液相の相界面反応メカニズムを解析するための基盤技術を開発した。Au 薄膜固体から Au-Si 共晶化に伴う熔融状態への相転移における前駆状態での緩やかなフェルミ端シフトの重要性を明らかにするとともに、将来的な時空間計測ビッグデータ解析に必要となるソフトウェア技術を構築した。本研究で開発を行なった気相・固相・液相の相界面反応メカニズムを解析するための基盤技術は、反応ダイナミクスを伴う未解明な相転移機構の理解や材料機能制御のために応用でき、理学および工学の分野での新たな知見を与える手法になることが期待できる。さらに、時空間計測ビッグデータ解析ソフトウェア技術はラボの分析装置等と組み合わせることで、近年戦略物質として注目を集める半導体デバイスの高度化のための材料プロセス開発等に資すると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 TOYODA Satoshi, YAMAMOTO Tomoki, YOSHIMURA Masashi, SUMIDA Hirosuke, MINEOI Susumu, MACHIDA Masatake, YOSHIGOE Akitaka, SUZUKI Satoru, YOKOYAMA Kazushi, OHASHI Yuji, KUROSAWA Shunsuke, KAMADA Kei, SATO Hiroki, YAMAJI Akihiro, YOSHINO Masao, HANADA Takashi, YOKOTA Yuui, YOSHIKAWA Akira	4. 巻 64
2. 論文標題 Development of <i>Spatiotemporal</i> Measurement and Analysis Techniques in X-ray Photoelectron Spectroscopy ?From NAP-HARPES to 4D-XPS?	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 86 ~ 91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.64.86	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 豊田 智史、山本 知樹、吉村 真史、住田 弘祐、三根生 晋、町田 雅武、吉越 章隆、鈴木 哲、横山 和司、大橋 雄二、黒澤 俊介、鎌田 圭、佐藤 浩樹、山路 晃広、吉野 将生、花田 貴、横田 有為、吉川 彰
2. 発表標題 4D-XPS法による多層積層膜に埋もれた界面反応可視化の逆解析シミュレーション検証
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 豊田 智史、山本 知樹、吉村 真史、住田 弘祐、三根生 晋、町田 雅武、吉越 章隆、吉川 彰、鈴木 哲、横山 和司
2. 発表標題 時分割角度分解AP-XPS法による多層積層薄膜界面の時空間深さ方向分布解析
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 豊田 智史、山本 知樹、吉村 真史、住田 弘祐、三根生 晋、町田 雅武、吉越 章隆、鈴木 哲、横山 和司、大橋 雄二、黒澤 俊介、鎌田 圭、佐藤 浩樹、山路 晃広、吉野 将生、花田 貴、横田 有為、吉川 彰
2. 発表標題 ゲートスタック界面反応における時分割深さ方向分布解析法の開発: NAP-HARPESから4D-XPSへ
3. 学会等名 電子デバイス界面テクノロジー研究会(第26回)ー材料・プロセス・デバイス特性の物理ー
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 豊田 智史、山本 知樹、吉村 真史、住田 弘祐、三根生 晋、町田 雅武、吉越 章隆、吉川 彰、鈴木 哲、横山 和司
2. 発表標題 多層積層膜に埋もれた界面反応可視化のための4D-XPS計測データ逆解析ソフトウェア開発
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 豊田 智史、山本 知樹、吉村 真史、住田 弘祐、三根生 晋、町田 雅武、吉越 章隆、吉川 彰、鈴木 哲、横山 和司
2. 発表標題 X線光電子分光における時空間計測・解析手法の開発 III
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 豊田 智史、山本 知樹、西 静佳、下出 直幸、吉村 真史、住田 弘祐、三根生 晋、町田 雅武、鈴木 哲、横山 和司、吉川 彰、富永 亜希、吉越 章隆
2. 発表標題 秀田気制御軟X線光電子分光によるAu薄膜/Si基板界面反応の動的観察
3. 学会等名 電子デバイス界面テクノロジー研究会(第25回)ー材料・プロセス・デバイス特性の物理ー
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 豊田 智史、山本 知樹、吉村 真史、住田 弘祐、三根生 晋、町田 雅武、吉越 章隆、吉川 彰、鈴木 哲、横山 和司
2. 発表標題 NAP-HARPESによるゲート積層薄膜界面深さ方向プロファイルの動態計測法の開発
3. 学会等名 電子デバイス界面テクノロジー研究会(第25回)ー材料・プロセス・デバイス特性の物理ー
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 豊田 智史、山本 知樹、吉村 真史、住田 弘祐、三根生 晋、町田 雅武、吉越 章隆、吉川 彰、鈴木 哲、横山 和司
2. 発表標題 NAP-HARPESとMEMの有機的な融合による多層積層膜に埋もれた界面の深さ方向分布動態計測
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Satoshi Toyoda, Tomoki Yamamoto, Masashi Yoshimura, Hirotsuke Sumida, Susumu Mineoi, Masatake Machida, Akitaka Yoshigoe, Akira Yoshikawa, Satoru Suzuki, Kazushi Yokoyama
2. 発表標題 Development of Time-Division Depth-Profiling Techniques in Multi-Layered Dielectric Thin Films by using Near-Ambient-Pressure Hard X-ray Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy
3. 学会等名 2019 International Workshop on DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES: SCIENCE AND TECHNOLOGY (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Satoshi Toyoda, Tomoki Yamamoto, Masashi Yoshimura, Hirotsuke Sumida, Susumu Mineoi, Masatake Machida, Akitaka Yoshigoe, Akira Yoshikawa, Satoru Suzuki, Kazushi Yokoyama
2. 発表標題 Time series analysis of depth profiles in multi-layered stack-film interfaces studied by near-ambient-pressure hard x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 豊田 智史、山本 知樹、吉村 真史、住田 弘祐、三根生 晋、町田 雅武、吉越 章隆、吉川 彰、鈴木 哲、横山 和司
2. 発表標題 X線光電子分光における時空間計測・解析手法の開発 II
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 豊田 智史、山本 知樹、吉村 真史、住田 弘祐、三根生 晋、町田 雅武、吉越 章隆、吉川 彰、鈴木 哲、横山 和司
2. 発表標題 NAP-HARPESによる多層積層膜界面の深さ方向反応場計測の実現可能性
3. 学会等名 最先端光電子分光で拓く量子物質科学研究に関するワークショップ
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 豊田 智史、山本 知樹、吉村 真史、住田 弘祐、三根生 晋、町田 雅武、吉越 章隆、吉川 彰、鈴木 哲、横山 和司
2. 発表標題 近大気圧下硬X線角度分解光電子分光を用いた多層積層膜/SiC界面における深さ方向分布の時系列解析
3. 学会等名 先進パワー半導体分科会 第14回研究会
4. 発表年 2019年～2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------