

時空間分割角度分解 APXPS 法による多層積層薄膜界面の深さ方向解析

豊田智史¹，吉村真史²，住田弘祐³，三根生 晋³，町田雅武⁴，吉越章隆⁵，
吉川 彰^{1,6}，鈴木 哲⁷，横山和司⁷

¹東北大学未来科学技術共同研究センター 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

²スプリングエイトサービス㈱ 〒679-5165 兵庫県たつの市神宮町光都 1 丁目20-5

³マツダ㈱ 〒730-8670 広島県安芸郡府中町新地 3-1

⁴シエンタオミクロン㈱ 〒140-0013 東京都品川区南大井 6-16-4

⁵日本原子力研究開発機構 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

⁶東北大学金属材料研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

⁷兵庫県立大学 〒679-5165 兵庫県たつの市神宮町光都 1 丁目490-2

我々は大気圧光電子分光 (APXPS) に立脚する多層積層薄膜界面の時空間深さ方向解析法を開発した。まず初めに、時分割準大気圧硬 X 線角度分解光電子分光データによる深さ方向解析を行った。次に、空間分解能が備わった時分割角度分解 APXPS データから高速にピークフィッティングと深さ方向解析を可能にする手法へと発展させ、酸化還元反応の条件下での時空間深さ方向解析手法を実現した。また、スパースモデリングによる解析結果のジャックナイフ平均を事前情報に活用した従来型の最大エントロピー法 (MEM) は、深さ方向分布の動態計測を高い精度で行う上で有効であることを見出した。

1. はじめに

近年、X 線光電子分光 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) 法における二次元検出器の技術進展によって、試料の位置を変えることなく広範囲の光電子出射角度のデータを一括で容易に取得できるようになった。これによって、硬 X 線光電子分光での角度分解計測 (HARPES: Hard X-ray Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy) も実験室レベルで可能になりつつある¹⁾。さらに、差動排気システムによって大気圧に近い (NAP: Near Ambient Pressure) 条件下での軟 X 線を用いた ARPES 計測も実現されており²⁾、角度積分型での XPS 測定では大気圧 (AP: Ambient Pressure) 以上の条件でも達成された³⁾。

我々の Gr. においても、SPring-8 BL24XU にて準大気圧下硬 X 線角度分解光電子分光 (NAP-HARPES) 計測装置を立ち上げ⁴⁾、多層積層薄膜界面の時空間深さ方向解析技術を開発してきた。NAP-HARPES 装置では、反応性ガスを 1000 Pa 程度まで導入し、高温で加熱しつつ、2 次元検出器による時分割 ARPES 計測ができる。ARPES 計測データを時系列に並べ、全てのスペクトルにピークフィッティング処理を施し、深さ方向分布解析を行えば、多層積層膜に埋もれた界面反応の計測が可能になる。そこで、これを実現するためのモデル試料として、Carbon (5 nm)/AlOx (5 nm)/TiOx (10 nm)/SiOx (~1 nm)/Si 基

板 (Fig. 1(a), NTT-AT 社製, スパッタ法) を用いて研究を進めている。

NAP 条件下や大気圧条件下での XPS 計測ではインプットレンズに 1 mm 以下のアパーチャーを設けなくてはならず、これにより、光電子出射の取り込み角が 22° ($\pm 11^\circ$) と制限され、広角データを取得することができない。そこで、データサイエンスの分野で注目されているスパースモデリング法⁵⁾が有効であることを見出し、深さ方向解析に適用した。その結果、従来の最小自乗法に比べて、半導体デバイス用薄膜などのシャープな積層界面構造を再現するために優位であることがわかり、10分程度の測定時間で得られた時分割 ARPES データのスパースモデリング法による解析結果 (Fig. 1(c)) にて、Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) (Fig. 1(b)) と比べて精度に遜色無い深さ方向分布が得られた。加えて、従来技術である最大エントロピー法 (MEM) の事前情報をあらかじめ決定するためにスパースモデリングの結果を利用した。スパースモデリングを MEM 解析と併用するとデータのノイズや逆解析に依るばらつきを抑制できることがわかった⁶⁾。

本稿では、このような NAP-HARPES 計測データを元に多層積層薄膜界面の深さ方向分布解析技術を開発してきた経験を踏まえ、将来的には次世代放射光光源等で時分割角度分解 APXPS 法を駆使することで、2D/3D デバイス

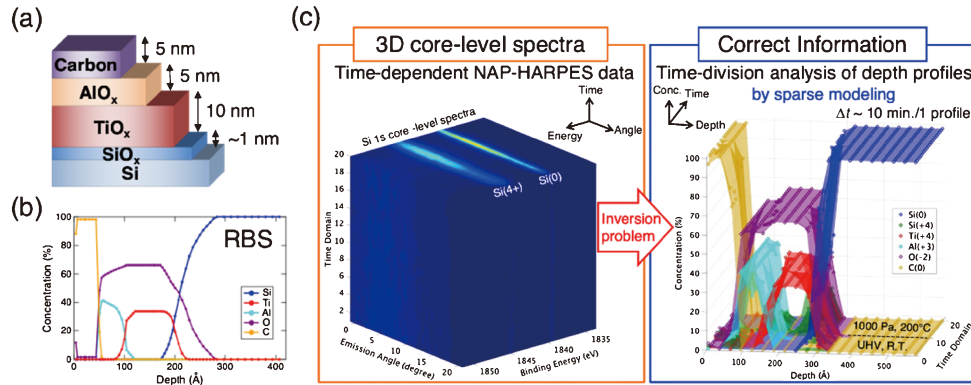


Fig. 1 (Color online) Schematic picture of the model sample for multilayer stacked film interfaces (a), the depth profile obtained by RBS (b), time-division depth profiles analyzed from time-dependent NAP-HARPES data (c).

構造⁷⁾の任意の場所の界面情報や、反応プロセスによるその経時変化を可視化しようとする際に必要となる時空間計測ビッグデータ解析に向けたソフトウェア技術の対応状況を報告する。

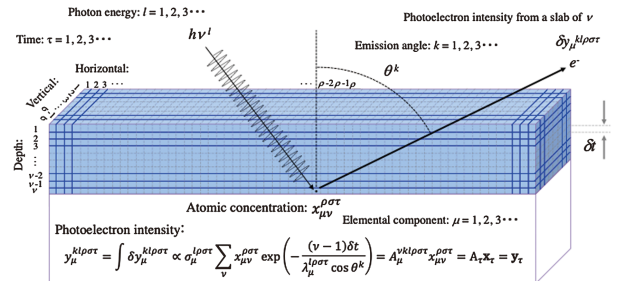
2. 解析手法

Fig. 2 に Lambert = Beer 則に基づく時空間分割 ARPES データを用いた深さ方向分布解析手法の原理を示す。時空間に分割した任意の計測点における、深さ方向分布 (\mathbf{x}_τ) と ARPES 強度分布 (\mathbf{y}_τ) の関係を記述する数式等を示している。深さ方向分布に依存して光電子の脱出深さが変化する効果 (マトリクス補正) も考慮した。Fig. 3 は、時分割解析のスキームを示している。実空間 3 次元を 1 まとめにした時系列ベクトルデータに基づいて、スパースモデリングにより MEM の事前情報を求める方法論等を示している。また、ARPES 強度分布 (\mathbf{y}_τ) は、ARPES スペクトルデータ (\mathbf{z}_τ) からピークフィッティング解析によって求める必要があることも示している。

Fig. 4 は、スペクトルデータ (Z) → 角度分布 (Y) → 深さ方向分布 (X) の逆問題、深さ方向分布 (X) → 角度分布 (Y) → スペクトルデータ (Z) の順問題を解く手順や手法、開発しているソフトウェアユーザーインターフェースをまとめたものである。これらの逆問題は、数学的に不良設定問題に相当する。そのため、まずは、順問題で生成したデータにノイズを与え、その結果を元に逆問題を解いて元の“かたち”を復元するシミュレーション検証 (Verification) をしっかりと行っておくことがキーポイントである。そして、このシミュレーション検証を十分に行った後に、実測データを解析し、RBS 等での深さ方向分布を再現できるかどうかの検証 (Validation) プロセスを経て、モデルとリアルな整合性を担保しておく必要がある。

スパースモデリングから MEM の事前情報を求める方法論としては、因果律による制約 (例えば、未来から過去に情報が逆流しない、など) や荷電粒子のゲージ変換対称

Principle of depth-profiling technique



We can determine transfer matrix $A_{\mu}^{k\lambda\rho\sigma}(\theta, h\nu \rightarrow \text{depth})$ by Lambert=Beer law (Bouguer, 1729).

$$\|\mathbf{y}_\tau - f_\tau(\mathbf{x}_\tau)\|_2^2 = \sum_{k\lambda} \sum_{\mu} \frac{1}{2W_{\mu}^{k\lambda\rho\sigma^2}} \left(y_{\mu}^{k\lambda\rho\sigma} - \sigma_{\mu}^{k\lambda\rho\sigma} \sum_{\nu} x_{\nu}^{\rho\sigma\tau} \prod_{\nu} \exp\left(-\frac{\delta t}{\lambda_{\mu}^{\nu k\lambda\rho\sigma} \cos \theta^k}\right) \right)^2$$

x : Atomic concentration, y : Photoelectron intensity, μ : Elemental component, ν : Depth, ρ : Horizontal, σ : Vertical, τ : Time, α : Photoionization crosssection, λ : Attenuation length of photoelectrons

Fig. 2 (Color online) Principle of depth-profiling technique based on Lambert = Beer law.

Scheme for time-division analysis

\mathbf{X}_τ : Depth Profile \mathbf{Y}_τ : Angle Profile \mathbf{Z}_τ : Spectral Data f, g : Function
 $\mathbf{x}_\tau \in X$ $\mathbf{y}_\tau \in Y$ $\mathbf{z}_\tau \in Z$ (Vector Space: X, Y, Z)

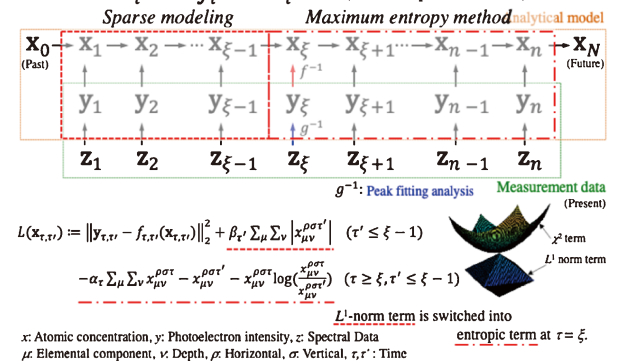


Fig. 3 (Color online) Scheme for time-division analysis by using sparse modeling and MEM.

性 (電荷保存則) を加味しつつ、ジャックナイフ法を用いてモデル構築する手法を採用した。ジャックナイフ法は 1 つ抜き法⁸⁾とも呼ばれており、統計学の分野で広く知られ

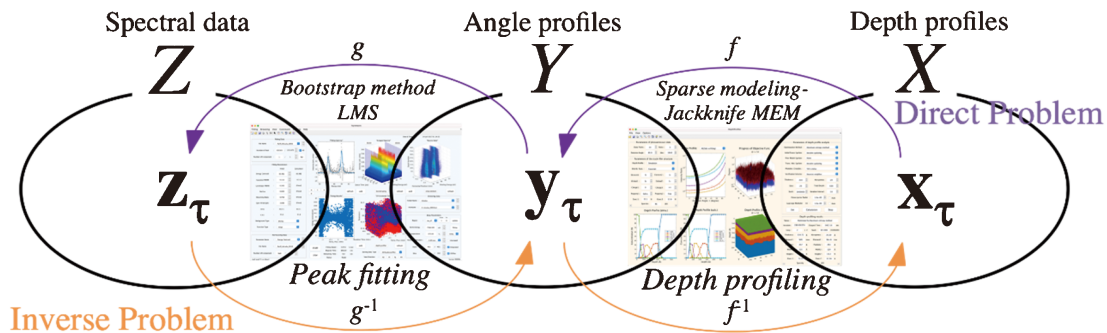


Fig. 4 (Color online) Procedure to solve inverse and direct problem for spatiotemporal ARPES data.

る手法である。本技術としては、解析の対象としている空間的ポイントに隣接する深さ方向分布の実空間平均をスパースモデリングによって求めることで、これを事前情報として活用できるように既存のMEMを拡張した。

このような逆問題の解法においては、計測時間の短縮などによりスペクトルデータのS/N比が悪化すると、本来ならば静的な状態である物質界面もノイズ等の影響によってばらついて見えてしまう問題が懸念される。そこで、まず、変化の無い物質界面自体を正しく評価する手法を確立するため、モンテカルロ法の1つの手法であるブートストラップ法⁹⁾をピークフィッティング解析に組み込んだ。取得したデータに対し、重複を許し、ランダムランダムサンプリングを行うというもので、これを多量データに適用するとスペクトルのS/N比を定量的に把握できる。これにより、どの程度の時間をかけて計測すれば対象とする界面現象を追跡できるかを定量的に評価できるようになった⁶⁾。一方で、時系列データに対してブートストラップ法をナイーブに使用すると、因果律を破ることになる(未来側のデータが過去側のデータよりも時間的に先に選ばれることがある)ので、反応によって界面が急激に変化するケースを扱う場合などには注意しておく必要がある。さらに、実際の時空間分割角度分解APXPS計測データでは、通常のPCのメモリに入り切らない大きなサイズのデータになることが予想されるため、独自に解析ソフトウェア(GUI: Graphical User Interface)を開発することにした。

3. グラフィカルユーザーインターフェース

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分割角度分解XPS計測データは、1日で数10万~100万本のスペクトルが得られるため、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。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り、ユーザーインターフェースを整備した。

ユーザーインターフェースの共通部分としては、データ

読み込み、計算スタート、ストップ/リセット、といった単純なボタン操作でXPS分析の初心者でも扱える仕様としている。また、トラックパッドのバーチャルスクロールによって、多くの異なる試料や時空間計測などで取得した大量データ間を手軽にアクセスできる機能を搭載させた。

Fig. 5にピークフィッティング解析ソフトウェアのGUIを示す。時分割角度分解XPS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、時系列に結合できる。また、制約付き非線形最適化法によるピークフィッティングをインタラクティブに操作でき、解析中においてもピークフィッティング関数(Voigt/Doniach=Sunjic等)、バックグラウンド関数(Shirley/Tougaard等)の種類や束縛条件を変えることを可能としている。コンポーネント数が1つであれば、64コアCPUのマルチスレッド計算で8000本/秒程度の解析スピードを達成しており、Fig. 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が示されている。

Fig. 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/MEM/スパースモデリング/チコノフ正則化)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週間弱の処理時

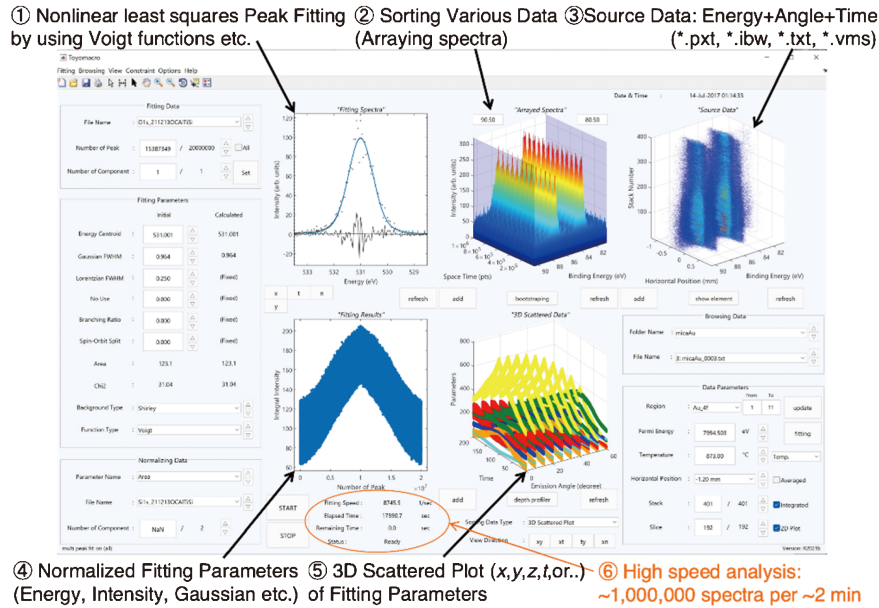


Fig. 5 (Color online) Peak-fitting software with descriptions of major components as follows:

- ① Nonlinear least squares peak fitting by using Voigt functions etc.,
- ② Sorting various data,
- ③ Browsing of source data,
- ④ Monitoring of normalized fitting parameters (energy, intensity, gaussian etc.),
- ⑤ Viewing of 3D scattered plot of fitting parameters, and
- ⑥ Demonstrating high speed analysis (~1,000,000 spectra per ~2 min).

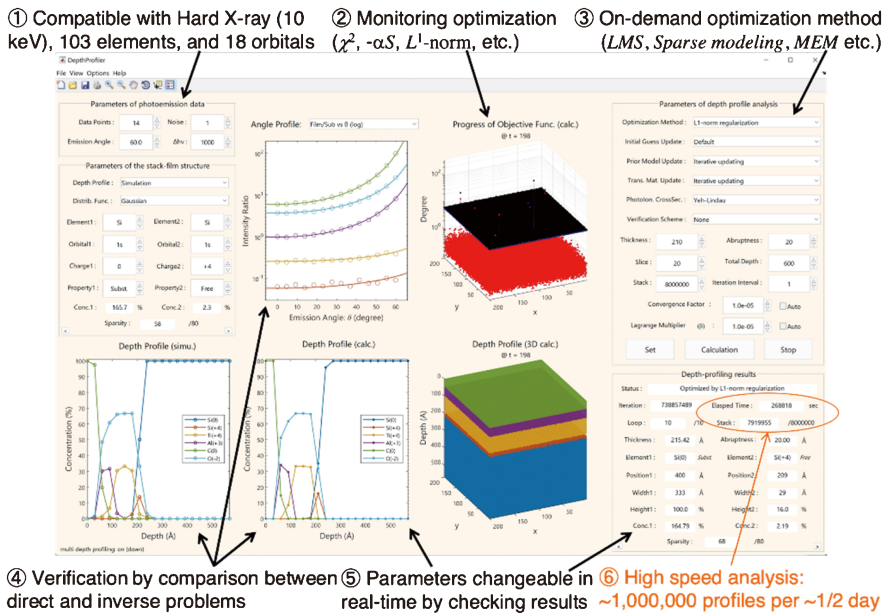


Fig. 6 (Color online) Depth-fitting software with descriptions of major components as follows:

- ① Parameters compatible with Hard X-ray (10 keV), 103 elements, and 18 orbitals,
- ② Monitoring optimization, ③ Selecting on-demand optimization method,
- ④ Monitoring of verification by comparison between direct and inverse problems,
- ⑤ Parameters changeable in real-time checking results, and ⑥ Demonstrating high speed analysis (~1,000,000 profiles per ~1/2 day).

間があれば、面内方向200点×200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。

さらに、通常の Laptop PC でメモリに入り切らないスペクトルデータを処理できるよう、アルゴリズムを改良し

た。Fig. 7(a)に示すフローチャートのように、さまざまなスペクトルデータ（バックグラウンド、残差スペクトル、各成分スペクトル等）は極力メモリに読み込まないようにした。その結果、メモリ負荷の93%の削減（76992本のス

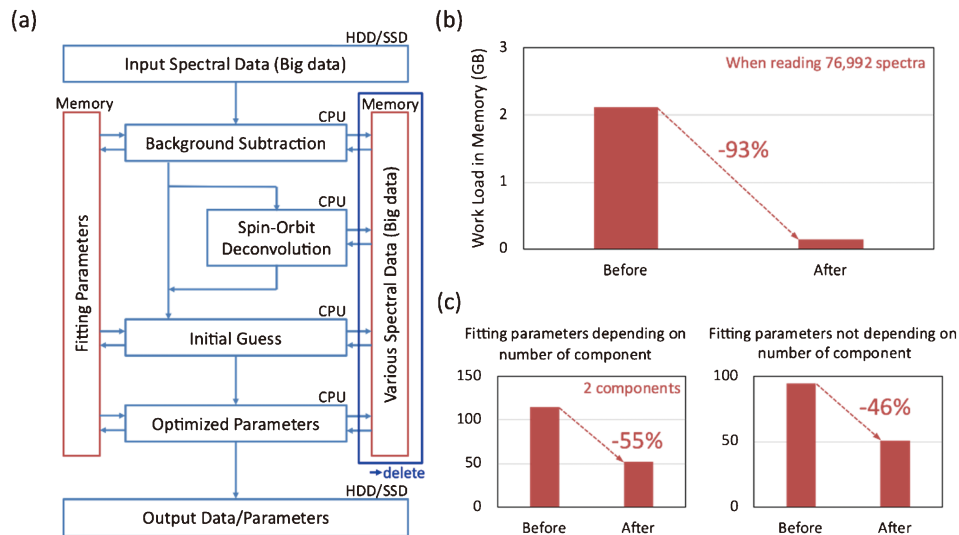


Fig. 7 (Color online) (a) Improved algorithm for handling 4D-XPS measurement Bigdata. (b) Memory reduction effect of spectral data. (c) Reducing fitting parameters: Parameters that (does not) depend on the number of components are shown.

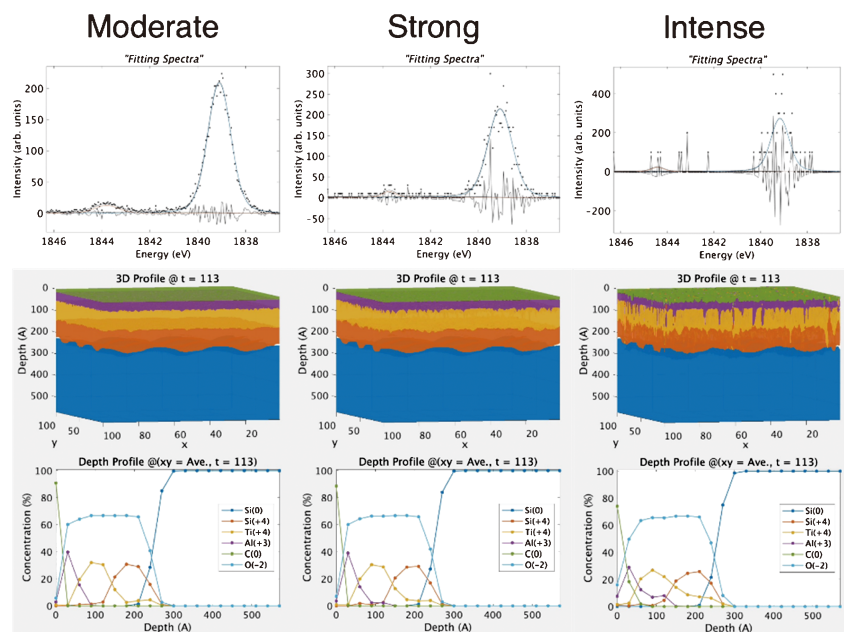


Fig. 8 (Color online) Forward/reverse simulation verification of time-division angle-resolved APXPS measurement data: The upper part of the figure is a spectrum obtained by solving the forward problem scheme $xt \rightarrow yt \rightarrow zt$ and adding Poisson noise (the degree of noise is 3 levels). The middle and lower part of the figure is depth profiles by solving the reverse scheme $zt \rightarrow yt \rightarrow xt$.

ペクトルを読み込んだ場合)に成功した。また、フィッティングパラメータも成分数に依存するものを55%削減(2成分の場合)、成分数に依存しないものを46%削減した。これらの改良の結果、32 GBメモリのLaptop PCシステムでも、2000万本×5元素(6成分)のスペクトルを順問題で生成し、逆解析シミュレーションすることが可能となった。

4. 順逆解析シミュレーション実証

将来的には次世代放射光光源などを利用することで、数秒の測定時間でも十分なS/N比が確保できるようになれば、空間的に不均一な試料で、界面反応が刻一刻と進行する系の深さ方向分布解析も可能になると考えられる。そこで、多層積層膜における界面SiO_x層が空間位置に応じて変わる試料構造を想定し、酸化/還元反応およびエッチン

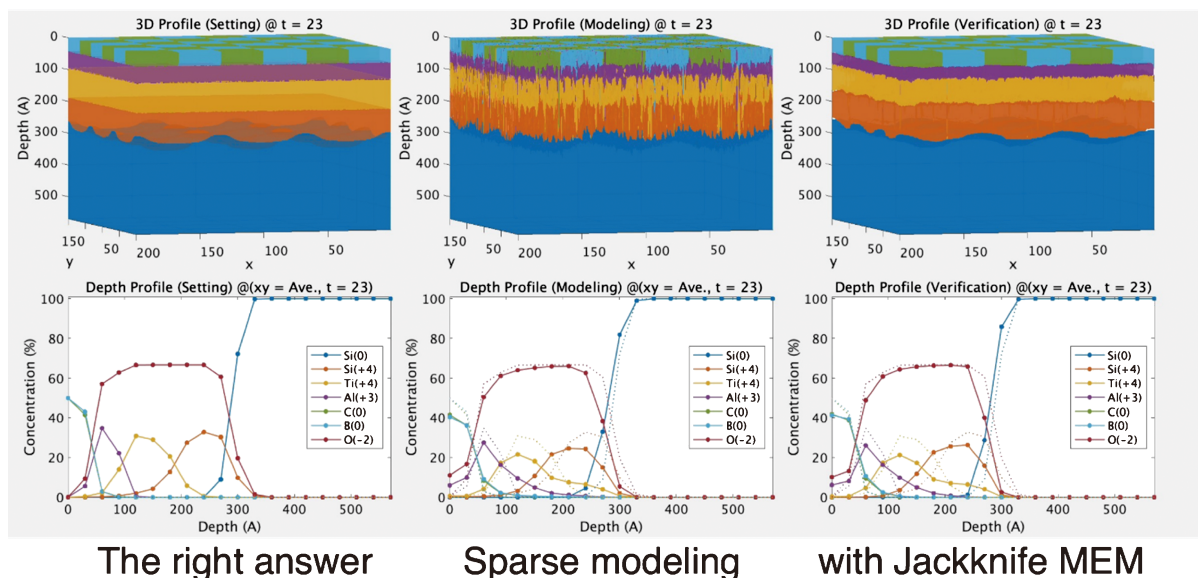


Fig. 9 (Color online) Simulation verification of time-division angle-resolved APXPS method including spatial resolution: spatiotemporal concentration profiles analyzed by the right answer, sparse modeling and Jackknife MEM.

グ/成膜によって、界面 SiO_x 層厚と表面 Carbon 層が増減する現象について順逆解析シミュレーション検証を行った。

Fig. 8 に面内方向100点×100点、時間方向200点（計200万分布）のシミュレーション検証結果を示す。深さ方向はガウス関数を用いて多層積層膜を再現し、実空間面内方向に三角関数で SiO_x 層の厚みが異なるものを設定した後、時間方向に指数関数で SiO_x 層の厚みが増減、および、一次関数で Carbon 層の厚みが増減する、深さ方向分布を再現するための問題設定を行った。順問題で計算した角度分布データから14点×5元素の合計1億4000万本のスペクトルを計算し、3種類のポアソンノイズ（Moderate, Strong, Intense と3段階で表示、シグナル強度が1桁ずつ計3桁異なる計測条件を想定している）を与え、スパースモデリング、ジャックナイフ MEM による逆解析を行った。ジャックナイフ MEM では、スパースモデリングで解析した結果を事前情報として取り入れる際、自身を抜いた空間地点の第3近接まで平均化した。Moderate→Strong→Intense の順で再現度が悪くなっている様子がわかった。これらにより、スペクトルノイズの影響を正しく可視化することができ、計測を模擬する順逆解析シミュレーションが可能になった。

Fig. 9 には、表面層が市松模様のように Carbon と Boron で構成された積層膜の検証結果を示す。解像度をより高め、面内方向200点×200点、時間方向200点（計800万分布）のシミュレーションを行った。ジャックナイフ平均は第5近接まで考慮した。比較のため、正しい答え（復元すべき元データ、Fig. 9 左と Fig. 9 中下および右下の点線）を合わせて示している。スパースモデリングではノイズの影響を受けて、再現度の悪い分布が見られる一方で、

ジャックナイフ MEM 解析ではノイズの影響を抑制でき、高い精度で復元できることを見出した。

5. まとめ

時空間分割角度分解 APXPS 法に立脚し、多層積層薄膜界面の深さ方向解析を可能とするユーザーインターフェースを開発することで、将来的に予測される計測ビッグデータの順逆解析シミュレーション検証を行った。今後、先進的なハードウェア技術者や材料・プロセス研究者等と連携を進め、多層積層薄膜界面の化学反応動態可視化の実現可能性を模索していきたい。

謝辞

本研究は科研費（19K05269）の助成を受けたものである。硬 X 線放射光実験は BL24XU（課題番号：2017B3231, 2018B3231, 2019A3231）にて行われた。

参考文献

- 1) A. Regoutz *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **89**, 073105 (2018).
- 2) F. Mangolini *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **83**, 093112 (2012).
- 3) P. Amann *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **90**, 103102 (2019).
- 4) K. Yokoyama *et al.*: SPring-8/SACLA Inform. **22**, 30 (2017).
- 5) R. Tibshirani: J. Royal Stat. Soc. B **58**, 267 (1996).
- 6) 豊田智史他：表面と真空 **64**, 86 (2021).
- 7) 臼田宏治：第66回応用物理学会春季学術講演会，10p-W933-1 (2019).
- 8) M. H. Quenouille: Ann. Math. Statist. **20**, 355 (1949).
- 9) B. Efron: Ann. Statist. **7**, 1 (1979).

著者紹介



豊田智史

東北大学 未来科学技術共同研究センター
准教授

E-mail : satoshi.toyoda.d5@tohoku.ac.jp

専門 : 半導体界面物性, 光電子分光

【略歴】

2007年 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程修了。同年 日本学術振興会特別研究員, 2008年 同専攻 JST-CREST 特別研究員, 2010年 同専攻最先端研究開発研究支援プログラム, グローバル COE プログラム特任研究員, 2011年 同大学放射光連携研究機構特任助教, 2012年 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第一研究系特任助教, 2013年 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻助教, 2019年より現職で, 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) とのクロスアポイントメント。X線光電子分光を用いた材料解析手法の開発と, その応用に関わる研究に従事。日本放射光学会, 応用物理学会に所属。

Depth profile analysis of multi-layer laminated thin film interface by spatiotemporal angle-resolved APXPS method

Satoshi TOYODA¹, Masashi YOSHIMURA², Hirosuke SUMIDA³, Susumu MINEOI³, Masatake MACHIDA⁴, Akitaka YOSHIGOE⁵, Akira YOSHIKAWA^{1,6}, Satoru SUZUKI⁷, Kazushi YOKOYAMA⁷

¹New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

²Spring-8 Service Co., Ltd., 1-20-5, Kouto, Shingu, Tatsuno, Hyogo 679-5165, Japan

³Technical Research Center, Mazda Motor Corporation, 3-1, Shinichi, Fuchu-cho, Aki-gun, Hiroshima 730-8670, Japan

⁴Scienta Omicron, Inc., 4-16-6, MinamiOi, Shinagawa-ku, Tokyo 140-0013, Japan

⁵Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

⁶Institute for Materials Research, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

⁷Synchrotron Radiation Nanotechnology Center, University of Hyogo, 1-490-2, Shingu, Tatsuno, Hyogo 679-5165, Japan

Abstract We have developed *spatiotemporal* depth profiling analysis of the multilayer stacked film interface based on Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy (APXPS). To begin with, depth profiles of the multilayer stacked film interfaces have been achieved by time-division Near Ambient Pressure Hard X-ray Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy data. We then have promoted our methods to quickly perform peak fittings and depth profiling from time-division angle resolved APXPS data including spatial resolution, which enables us to realize *spatiotemporal* depth profiles of the interfaces under reaction conditions such as oxidation and reduction. In addition, it is found that the traditional maximum entropy method (MEM) combined with Jackknife averaging of sparse modeling is effective to perform dynamic measurement of depth profiles with high precision.