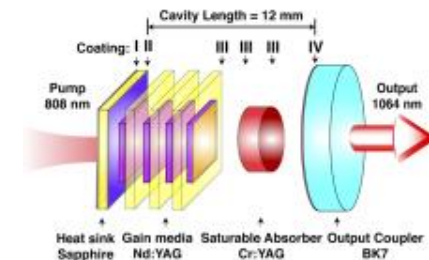
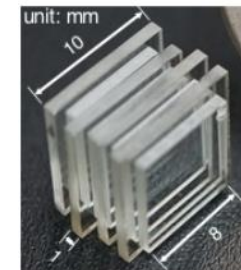
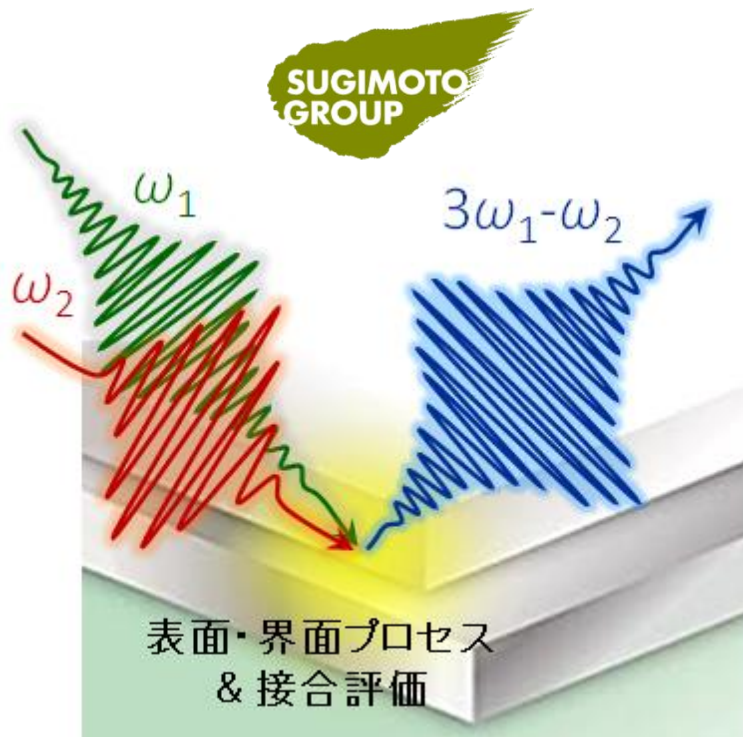


①接合界面観察の高度化

PowerChipのための接合界面観察の高度化 ~界面高度観察のための新規非線形分光法の開発~

理化学研究所 放射光科学研究センター
分子科学研究所 物質分子科学研究領域

市井智章, 杉本敏樹



TILA
Tiny Integrated Laser

小型集積レーザー
コンソーシアム

2. 1 令和2年度の実施計画

・プロセス創製：接合界面観察の高度化

ヘテロダイン検出(HD)高次非線形ラマン分光による表面、界面のin-situ観察のためのカメラを導入する。また、非線形ラマン分光を実施するための光学系の構築をすすめる。

2. 3 令和2年度の研究成果の説明

・プロセス創製：接合界面観察の高度化

ヘテロダイン検出(HD)高次非線形ラマン分光による表面、界面のin-situ観察のために必要なカメラ(CCD検出器)を選定、物品の購入を行った(図1-1)。さらに、現有の光学テーブルをベースとして、非線形ラマン分光の実施に必要なYbレーザー遮光シート付きレーザーブースの構築、及び光学系の構築をすすめた(図1-2)。



図1-1 購入したCCD検出器

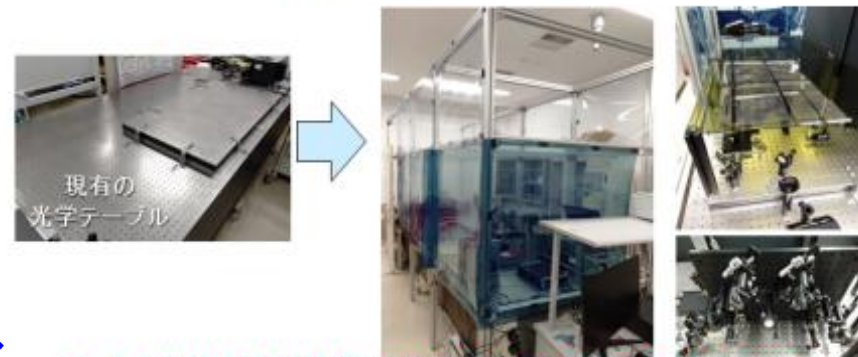


図1-2 非線形ラマン分光の実施に必要な光学系構築の進展状況

3. まとめ、今後の予定

・プロセス創製：接合界面観察の高度化

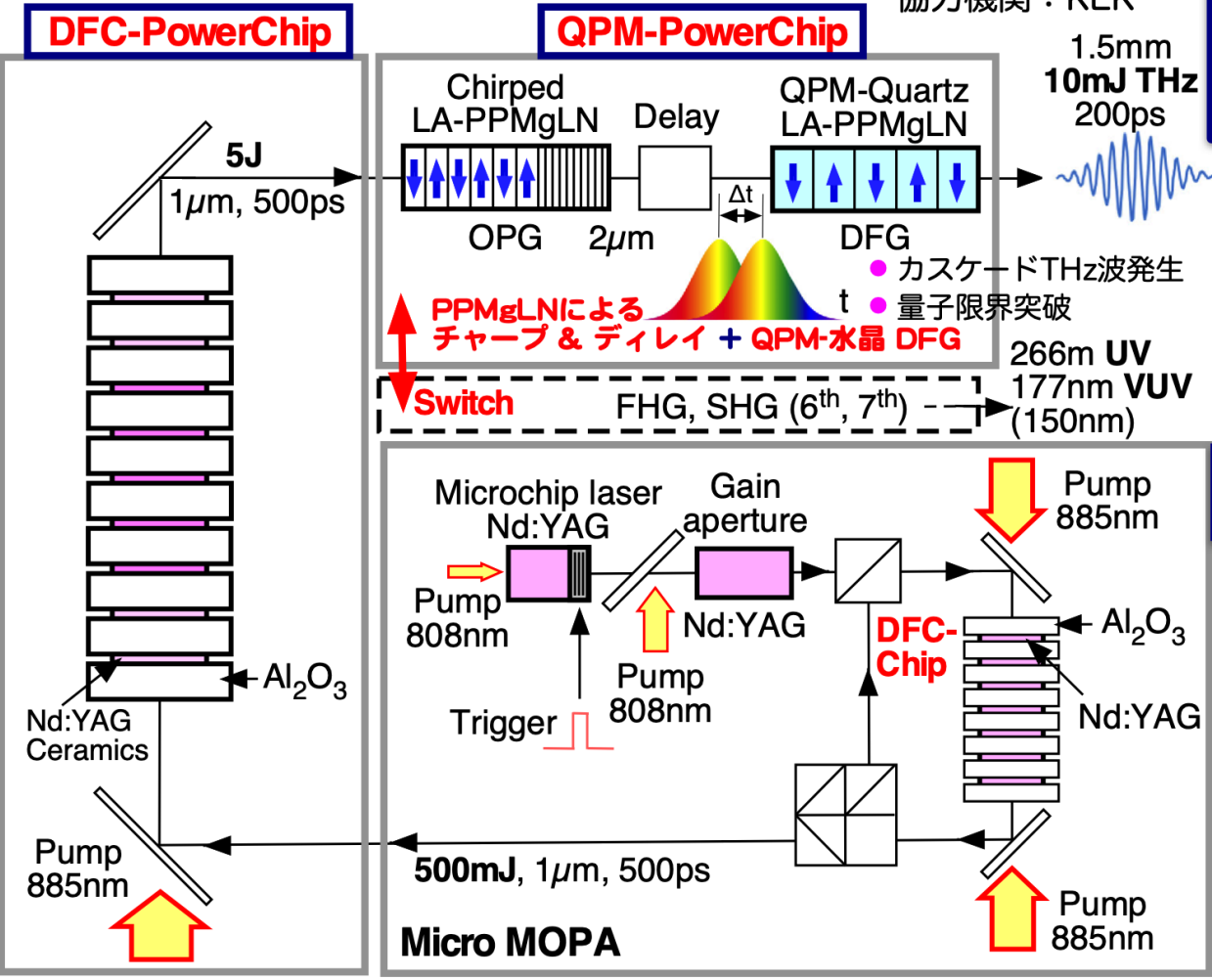
ヘテロダイン検出(HD)高次非線形ラマン分光による表面、界面のin-situ観察のためにフェムト秒 レーザを導入する。それと同時並行的に、現有のレーザーをベースとしてモデル基板のex-situ観測を実施し、高次非線形ラマン分光による表面・界面観測の実証実験を行う。(光学系構築用バルク基板:人工水晶基板; 表面用基板:サファイアステップ基板, YAG基板)

要素課題に対する実施項目 最終目標：レーザ

新提案

高輝度THz波固体レーザ (理研, 分子研, 三菱電機)

協力機関：KEK

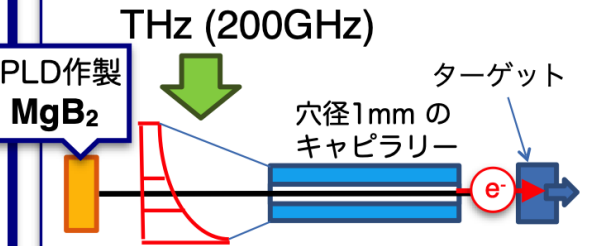


高輝度THz波固体レーザ

- ・波長：~0.2THz (波長1.5mm)
- ・出力：>10mJ (最強), 200ps
- ・等価電界強度：>200MW/m
- ・スペクトル幅：狭線幅

THz-DLA基礎研究 (理研, 分子研)

協力機関：KEK



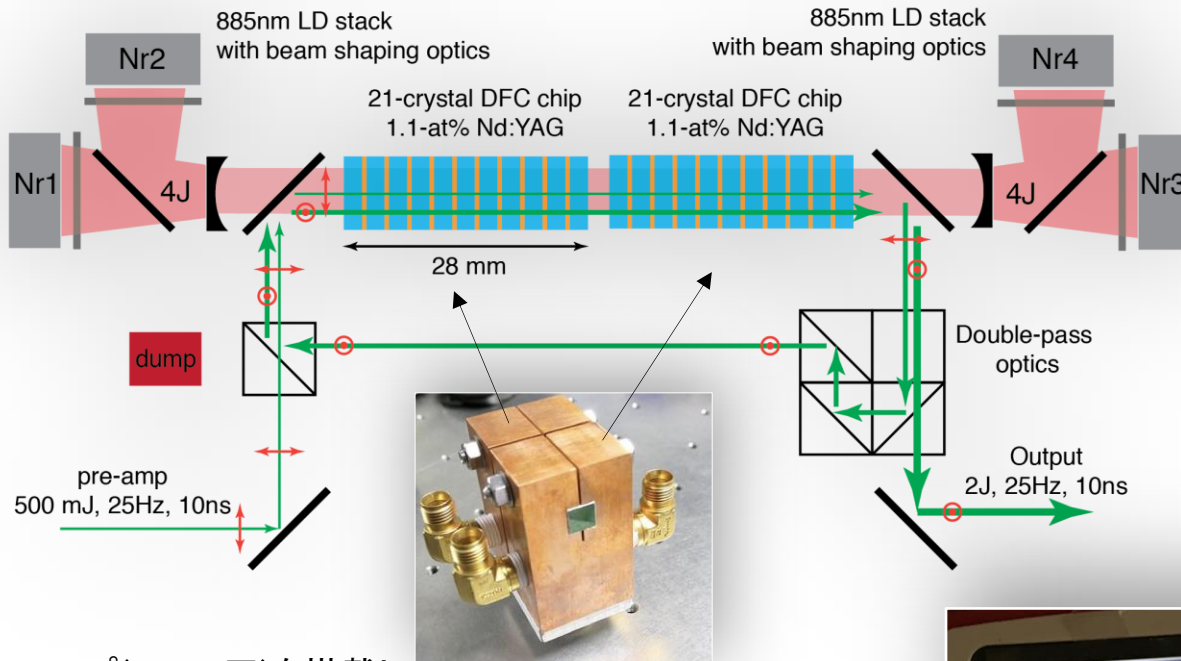
超低エミッタンス電子銃 **THz誘電体加速器 (1 GV/m)**

THz-DLA基礎研究

- ・加速勾配：1GV/m
- ・電荷：数100pC~1nC
- ・加速寸法：従来比 1/20
- ▶ 超小型X線源・中性子源 等

高いレーザー耐性を持つ界面接合技術の発展(高度化)が重要！

室温動作 DFC チップ増幅器 (分子研、理研、KEK)



DFC chip 2x (gain length 10 mm)

1.1-at% doped Nd³⁺:YAG

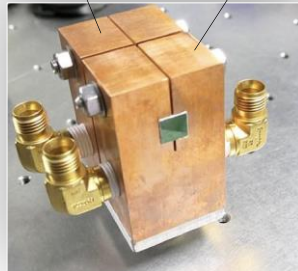
10x10x0.5 mm³

c-cut Sapphire

10x10x2 mm³

Pump	4x LD modules
Wavelength	885 nm
Rep. rate	1 Hz to 50 Hz
Pump pulse	250 μs
Pump power	8 kW per LD
Pump energy	2 J per LD

DFCチップ(10mm□)を搭載した銅製ヒートシンクの外観



(a) 基本波 (1064nm)

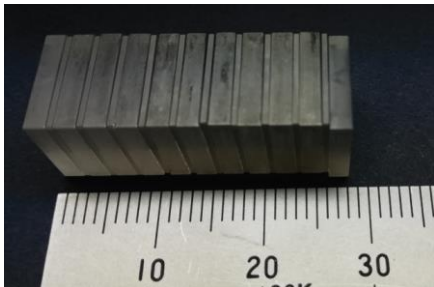


(b) SH波 (532nm)

**21枚の接合DFC
(0.5mm Nd:YAG/
2mm sapphire)**

基本波 >2J, 50Hz DFCチップレーザー (室温) を検証

→ 偏光結合により 100Hz 動作が可能



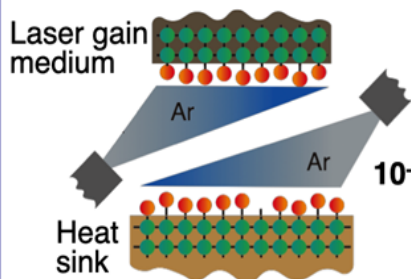
要素課題に対する実施項目 プロセス

表面処理, 量子ビームプロセス → 低温接合 (分子研)

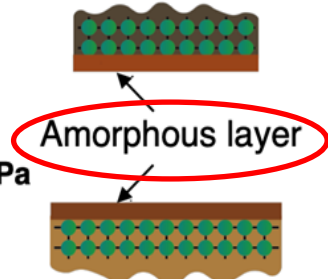
新提案

- 原子レベルの表面洗浄

Surface roughness: RMS < 2nm
Flatness: $\lambda/5$ @1064nm

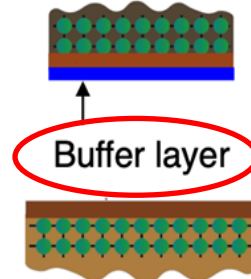


(a) FAB/IB activation



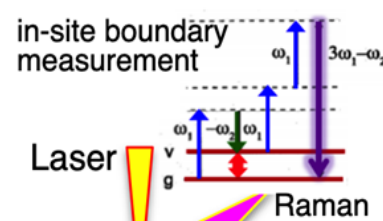
(b) Amorphous layer creation

- レーザセラミック用バッファレイヤ作製



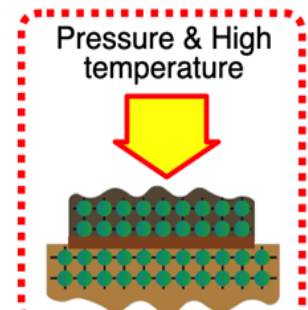
(c) Buffer layer deposition

- 界面観察でモデル化



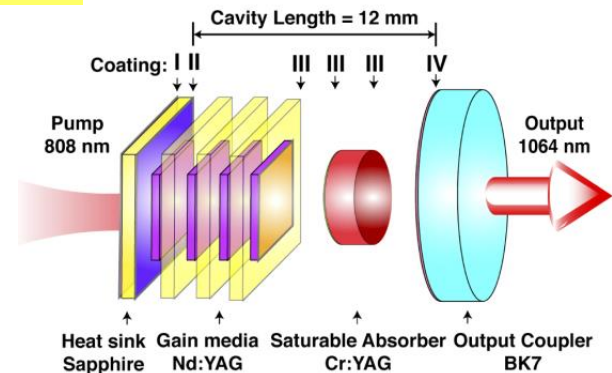
(d) Bonding at RT

- 焼結プロセスによる強靱化



(e) Ceramics process

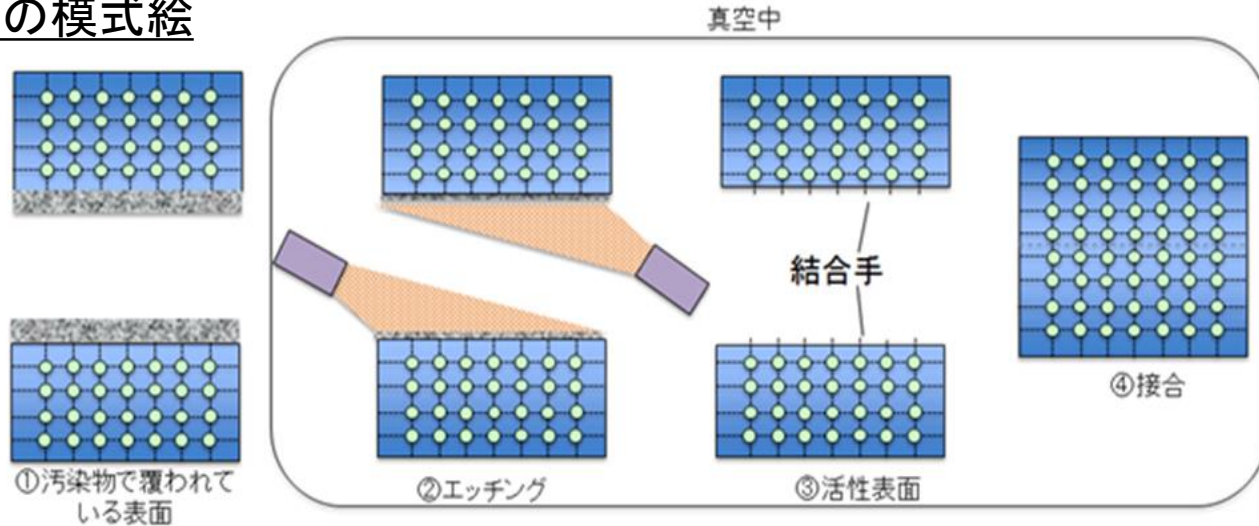
絶縁体(高融点材料)の接合は一般に困難！



高いレーザー耐性を持つ界面接合技術のさらなる発展(高度化)に期待！

表面活性化接合のあれこれ(界面の構造は?)

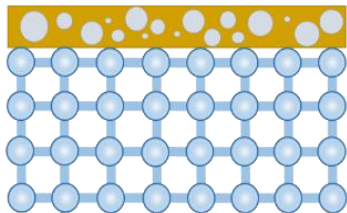
同種接合の模式絵



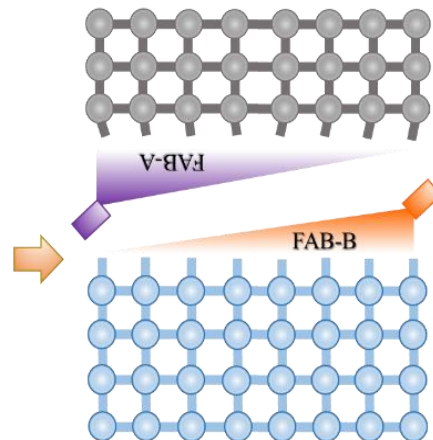
←界面は結晶!?

異種接合の模式絵

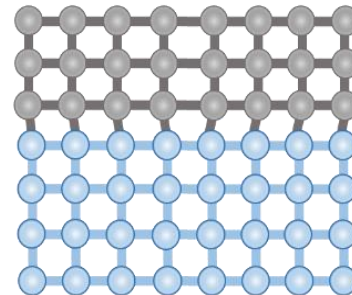
(a) Initial Wafer
Oxide layer & Pollution



(b) Surface Activated Cleaning
by FAB



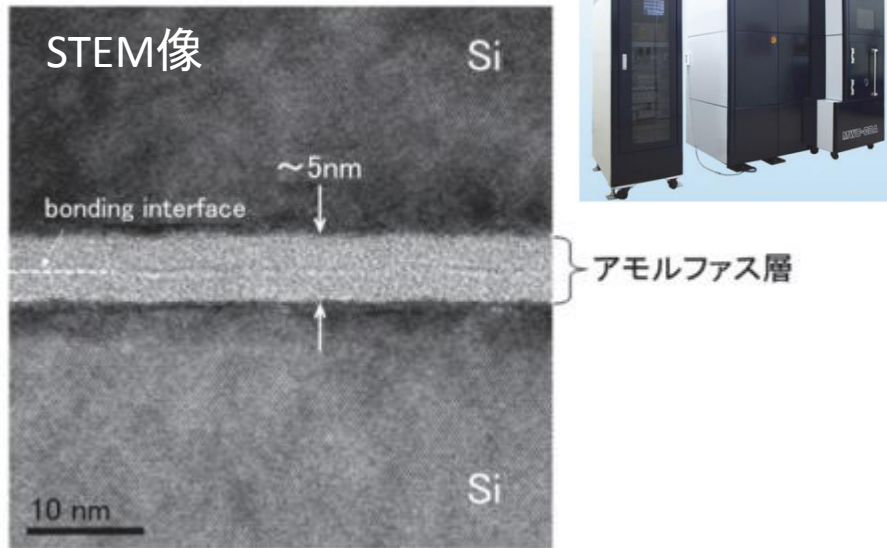
(c) Pressing at room temperature



←界面は結晶!?

表面活性化接合のあれこれ(界面無秩序層の存在)

『接合界面には厚さ数ナノメートルのアモルファス層が存在する。このような接合界面がアモルファス層になることにより、異なる結晶方位や格子状数を持つ材料同士も接合可能である。』

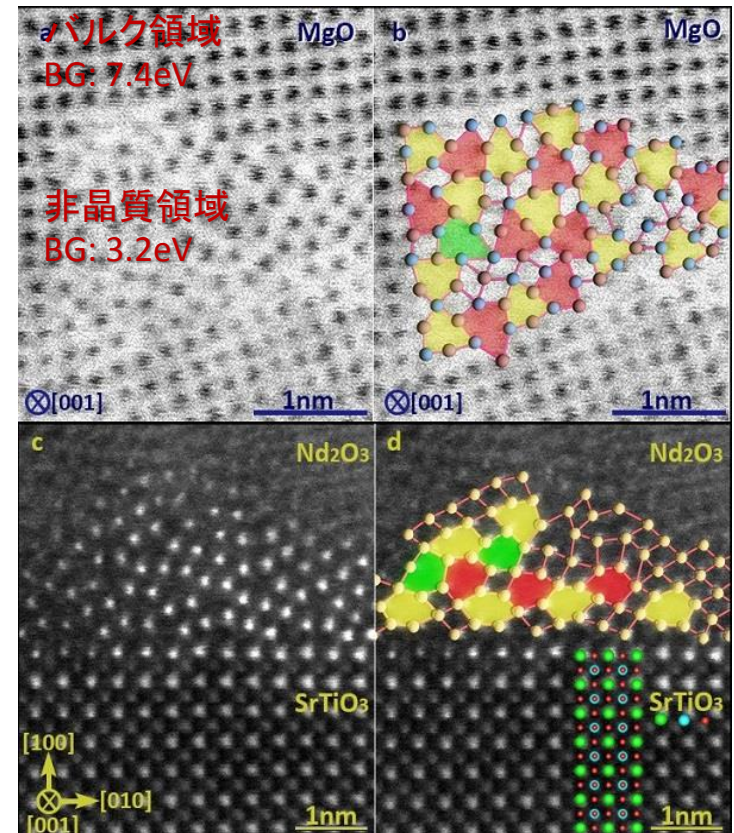


後藤 崇之, “多岐にわたる半導体デバイスの製造に貢献する常温ウェーハ接合装置” 三菱重工技報Vol.57 No.3, 1 (2020).

実は結晶界面における非晶質相の存在は本質的！？

補足) セラミックスの結晶界面「束縛領域」
→結晶基板と結晶薄膜の間に非晶質の領域

Yin et al., “Ceramic phases with one-dimensional long-range order”, *Nature Materials* **18**, 19-23, (2019).



STEM像: 薄膜の成長方向にはバルクと同じ一次元の原子柱(原子カラム)が存在し、それらが二次元的に無秩序に分布している様子。

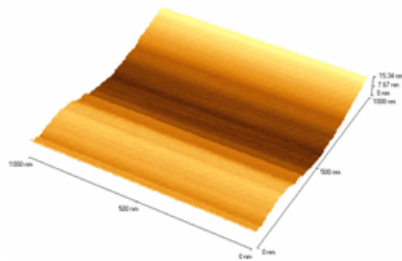
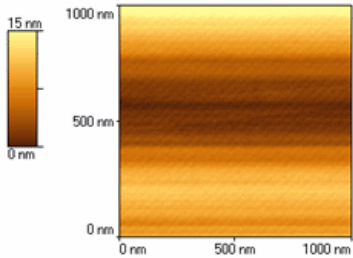
表面活性化接合のあれこれ(ナノラフニング&原子環境)

表面Arビーム処理の影響

α -sapphire (0001)

ビーム照射前の結晶表面

観察視野: $1\mu\text{m}$

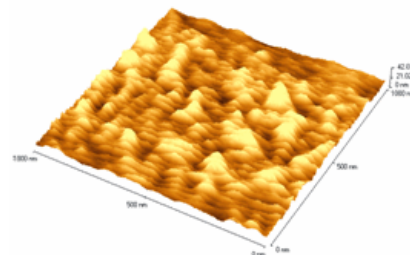
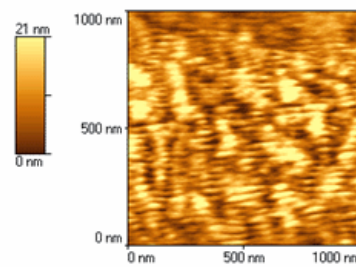


平均表面粗さ(Ra)

0.43nm

ビーム照射後の結晶表面

観察視野: $1\mu\text{m}$



平均表面粗さ(Ra)

4.27nm

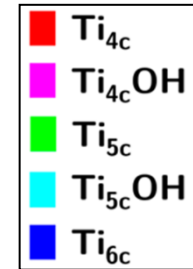
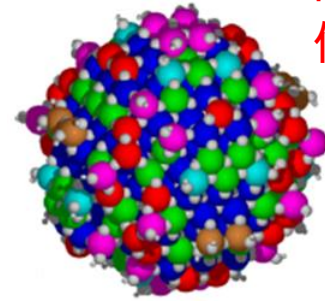
Sugiyama et al.,

表面エネルギー増加

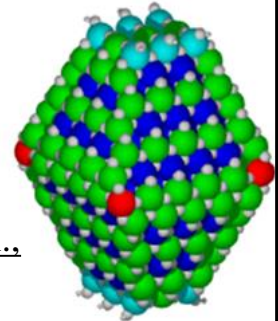
補足: ナノスケールモフォロジーの影響
(表面原子の配位・局所構造への影響)

球ナノTiO₂

凸部: 大量の
低配位イオン



平坦ナノ
TiO₂



K. Shirai, G. Fazio, T. Sugimoto et al.,
J. Am. Chem. Soc. **140**, 1415 (2018).

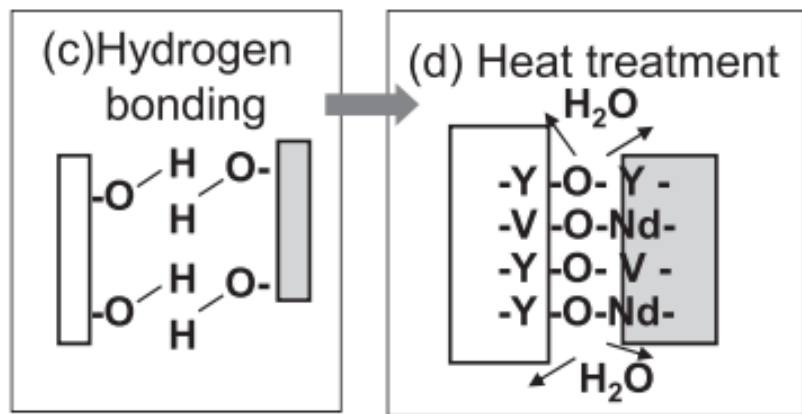
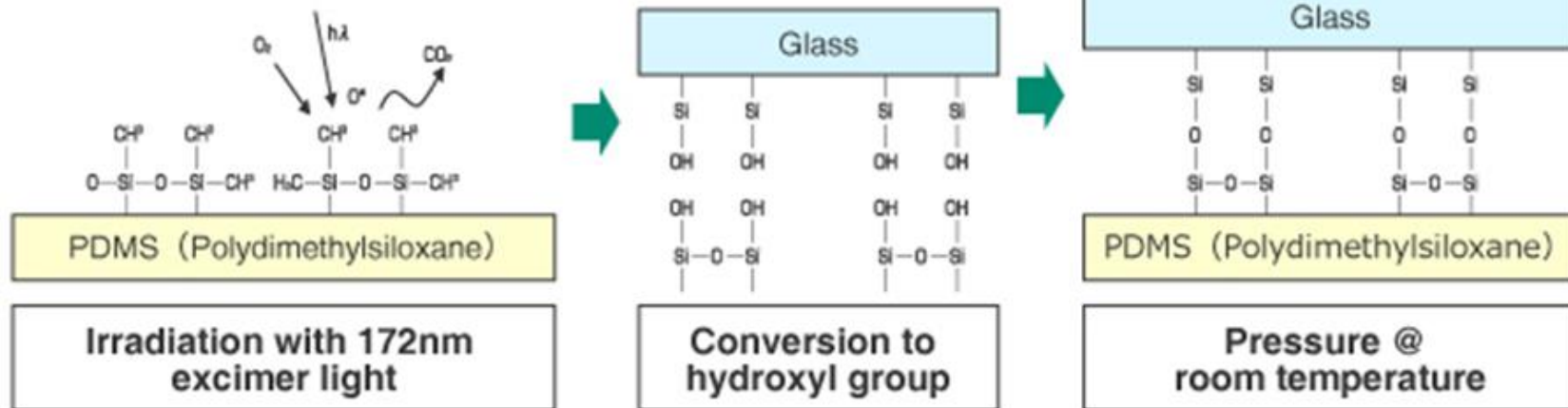
水分子の吸着挙動にも影響が...

- ・ビーム処理後表面にナノスケールの凹凸ができる?
- ・ナノ凸部凹部の結晶性は? 原子配位数は?

(山内和人さん達の平坦表面研磨技術をもってしても、ビーム処理後の表面の問題は解決されない...)

表面活性化接合のあれこれ(OH基の水素結合と脱水縮合)

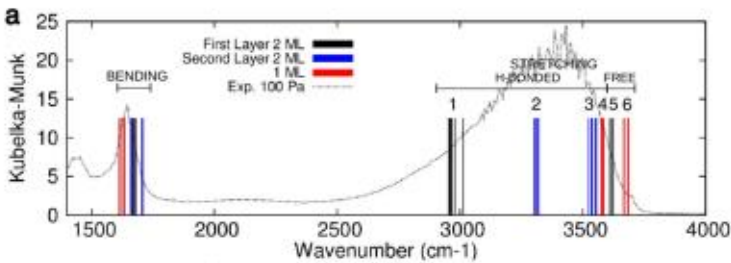
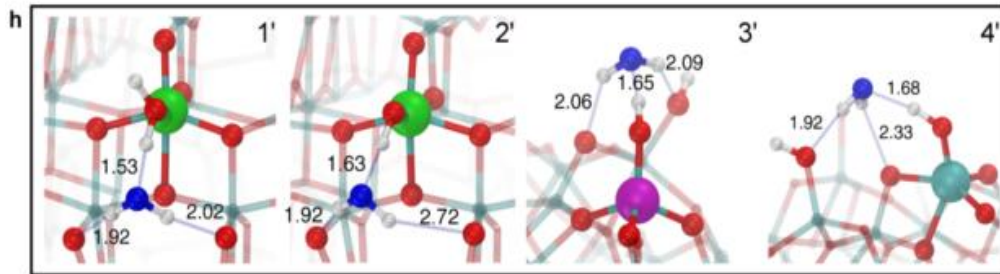
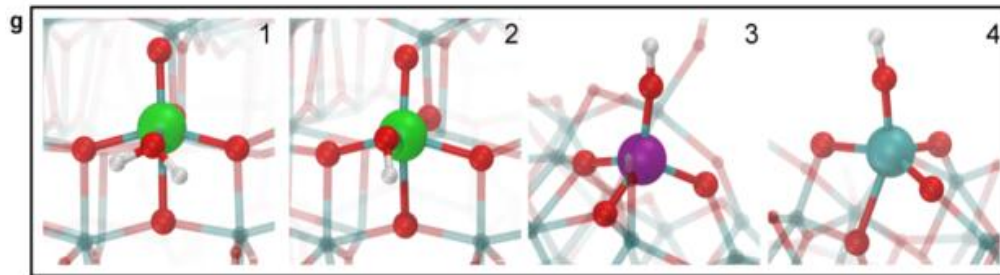
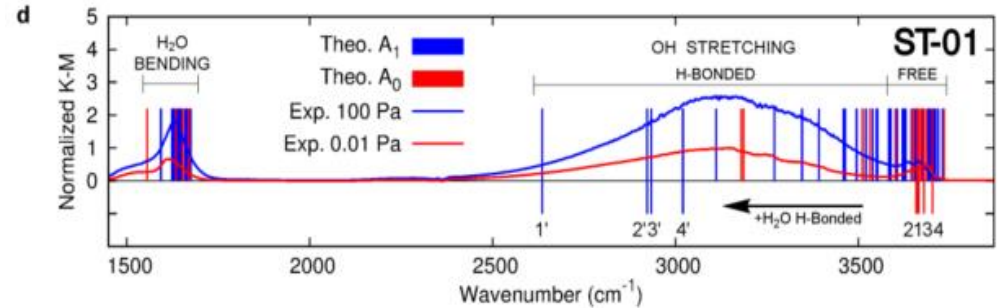
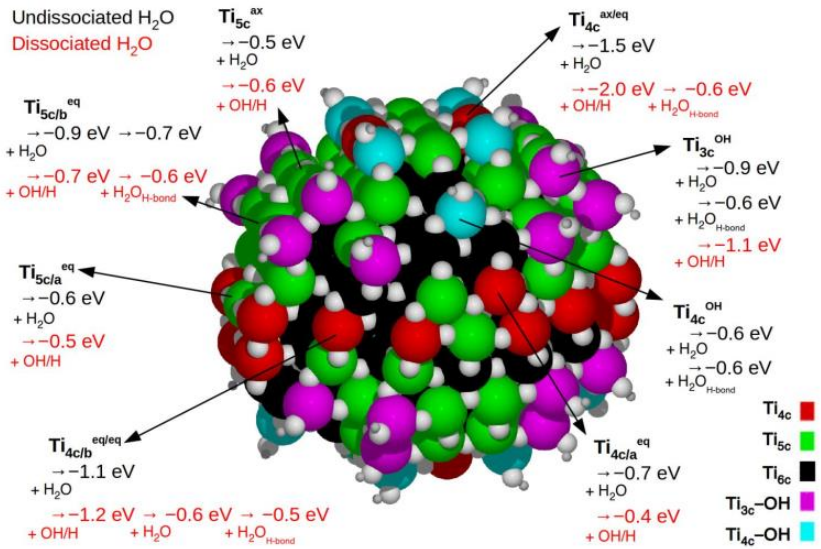
glass bonding without glue



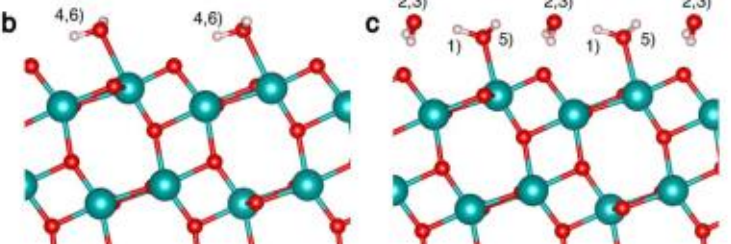
『真空中においてArビーム照射したレーザー材料を大気中に取り出すことで水酸基が接合面に自然に形成できる。

大気中で、そのまま重ね合わせるだけで水素結合が形成される。水素結合後のサンプルは、サブMPa程度の引張強度しかないので、この増強に必要な接合部近傍の原子拡散を促進させるための真空熱処理を行う。』

補足：水分子吸着特性と表面局所構造・モフォロジー効果



- 1) OH stretching 1st Layer 2 ML
- 2) OH stretching 2nd Layer 2 ML
- 3) OH stretching 2nd Layer 2 ML
- 4) Symmetric water stretching 1 ML
- 5) OH stretching 1st Layer 2 ML
- 6) Antisymmetric water stretching 1 ML



**ナノスケールモフォロジーの影響
(表面原子の配位・局所構造の差異に
起因した水分子の吸着挙動の差異)**

K. Shirai, G. Fazio, T. Sugimoto et al.,
J. Am. Chem. Soc. **140**, 1415 (2018).

物質表面界面分光計測の イノベーション！

実時間・実空間における先進的セラミック表面界面計測

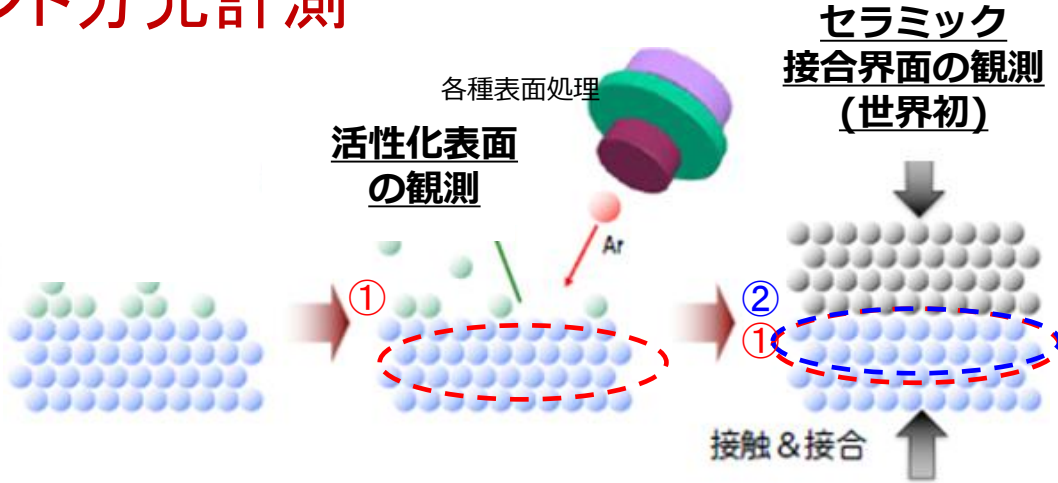
～低温接合の新学理が拓く世界最強出力レーザー開発～

手法1

表面 & 接合界面の格子・分子振動を高感度にin-situ観測する 革新的な非線形コヒーレント分光計測

【4次非線形ラマン($\text{Im}\chi^{(4)}$)分光】

【革新的計測】
セラミック材料を透過可能な ω_1, ω_2 近赤外光を用いて、1~130THz領域の格子・分子振動を表面界面選択的に観測可能！ (電子非共鳴下で世界初！)

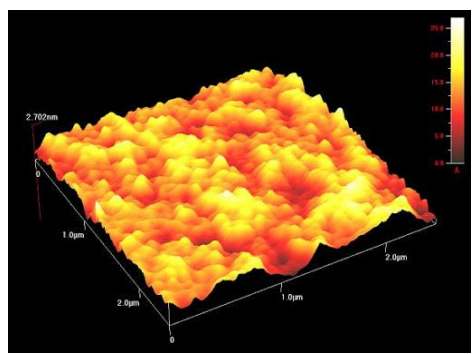


〈零和3年度以降の爆発的展開〉

- ①各処理後の表面観測.
- ②接合時の界面in-situ観測 & 接合界面評価.
- ③界面の構造 & ダイナミクスと各種耐久特性の相関解明.
- ④表面処理 & 接合の方法・条件検討(フィードバック).

手法2

原子間力顕微鏡による
セラミック表面の
Åレベル構造解析
(大気非曝露条件下)



(* 革新的研究展開を可能とする杉本Gの卓越した実績)

非線形光学→二次非線形分光法 (和周波発生振動分光法) からの脱却

赤外光

可視光

和周波光

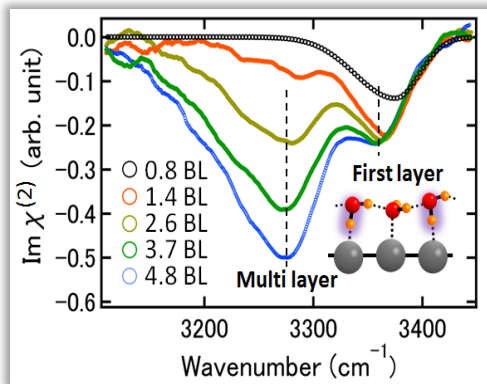
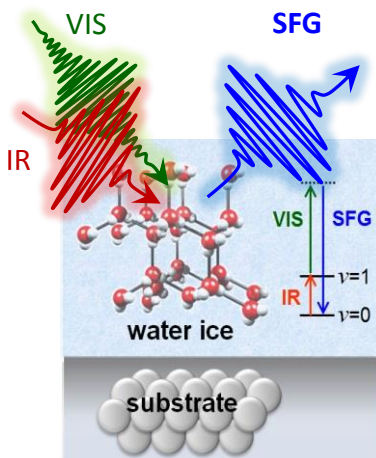
界面(表面直上)の分子のみを選択的に計測可能！

T. Sugimoto et al., *Nature Phys.*(2016), *Phys.Rev. B*(2019), *J. Phys. Chem. Lett.*(2020) etc.

杉本グループの実績紹介: 二次非線形分光法を 基軸とした振動分光による結晶・非晶質固体の表面界面研究

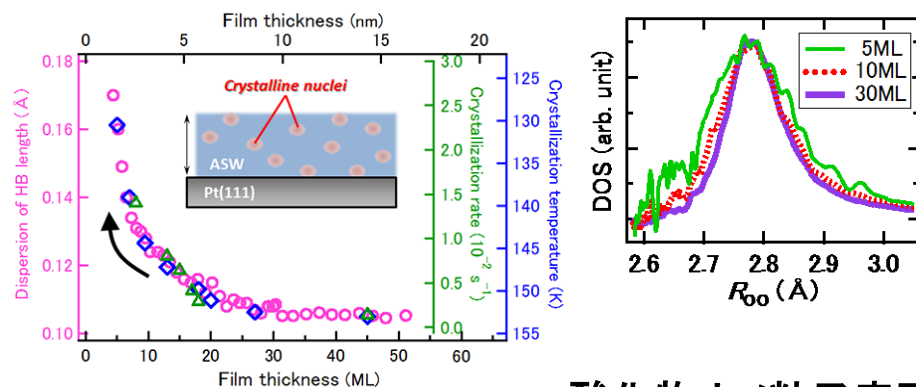
強誘電結晶薄膜成長のin-situ計測

分子配向秩序と無秩序化相転移挙動の解明!



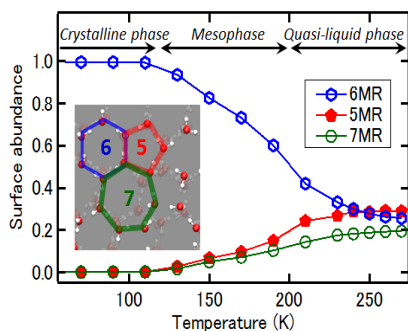
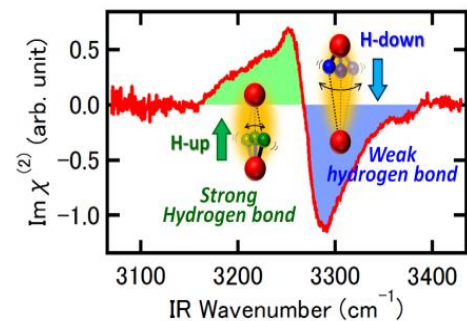
非晶質薄膜の結晶化過程のin-situ計測

- 結晶化メカニズムと膜厚依存サイズ効果の解明!
- 熱的安定性を支配する水素結合 & ダイナミクス の解明!



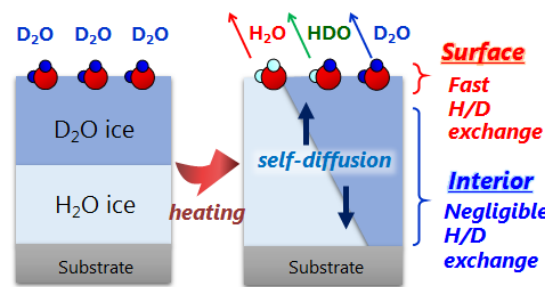
表面の構造緩和と表面融解過程のin-situ計測

配向依存表面格子緩和と表面特異的中間相の発見!



表面反応のin-situ計測

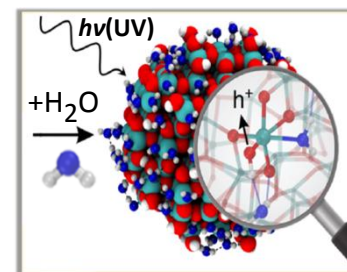
特異的な表面格子揺らぎに起因した
H/D交換異常促進現象の発見!



酸化物ナノ粒子表面

反応のin-situ計測

低配位カチオン上の
表面水酸基による
特異的酸化反応!



- ・基盤研究(A)[代表]
- ・JSTさきがけ(分光技術)[代表]
- ・特別推進研究[分担]

- ・ *Nature Physics*(2016)
- ・ *PRB*(2017)(2018)(2019)
- ・ *PCCP*(2019) etc.

- ・基盤研究(A)[代表]
- ・若手研究(A)[代表]
- ・JSTさきがけ(触媒学理)[代表]

- ・ *JPClett*(2020), *PRMat*(2020)
- ・ *PCCP*(2020)
- ・ *JACS*(2018), *Nano Lett* (2016)

これまでの取り組み・進捗

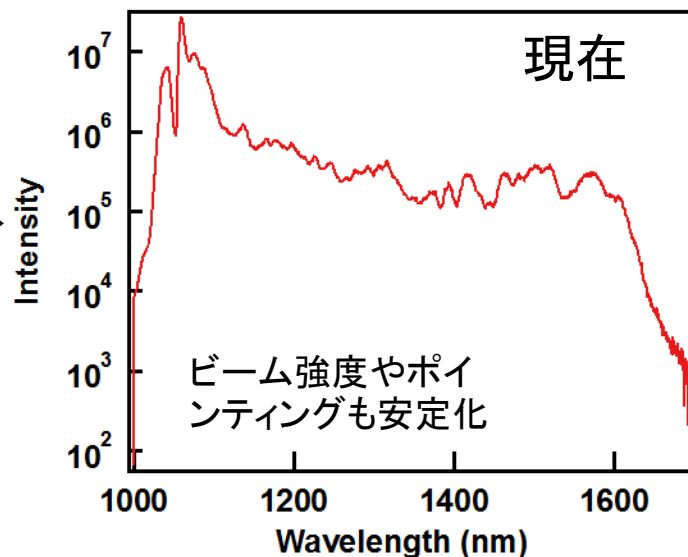
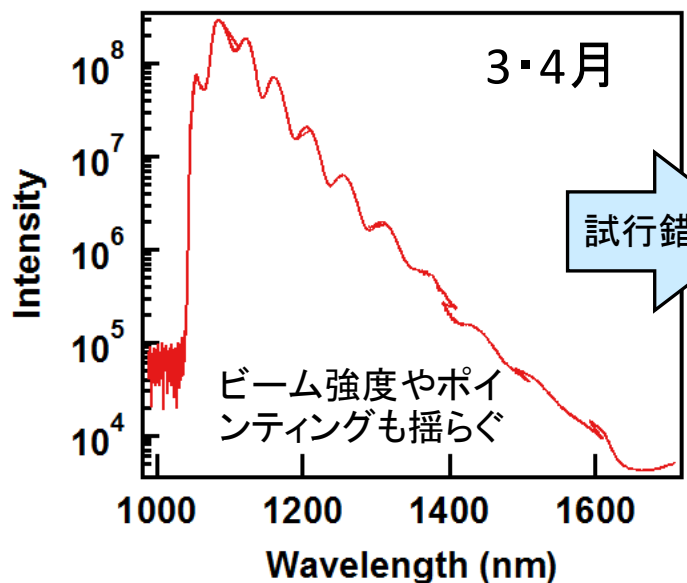
＜光学系を新たに構築・改良＞

＜大気ガス・人工水晶の計測での光学系洗練化＞

&

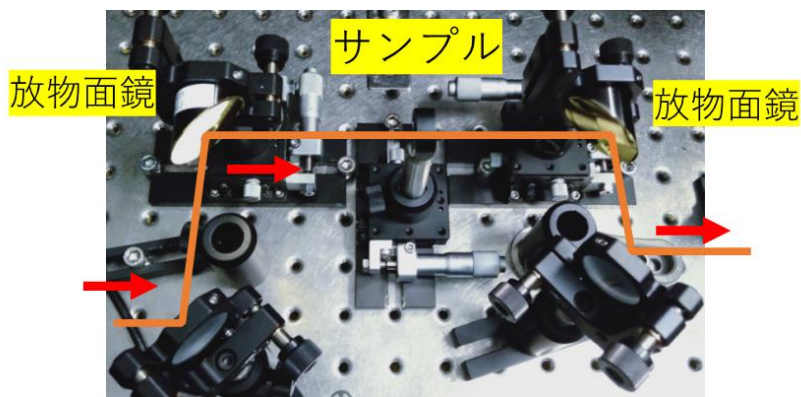
今年度の予定

SCG(WLG):広帯域近赤外光発生

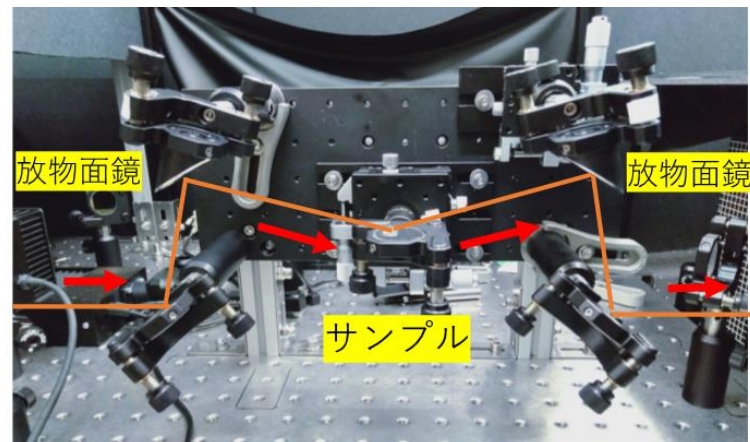


$\omega_1 - \omega_2 = \Omega$ (cm-1)	ω_2 (nm)
3700	1664
3300	1560
2500	1387
2000	1297
1500	1218
1000	1148
500	1086
200	1052
100	1041
50	1035
30	1033

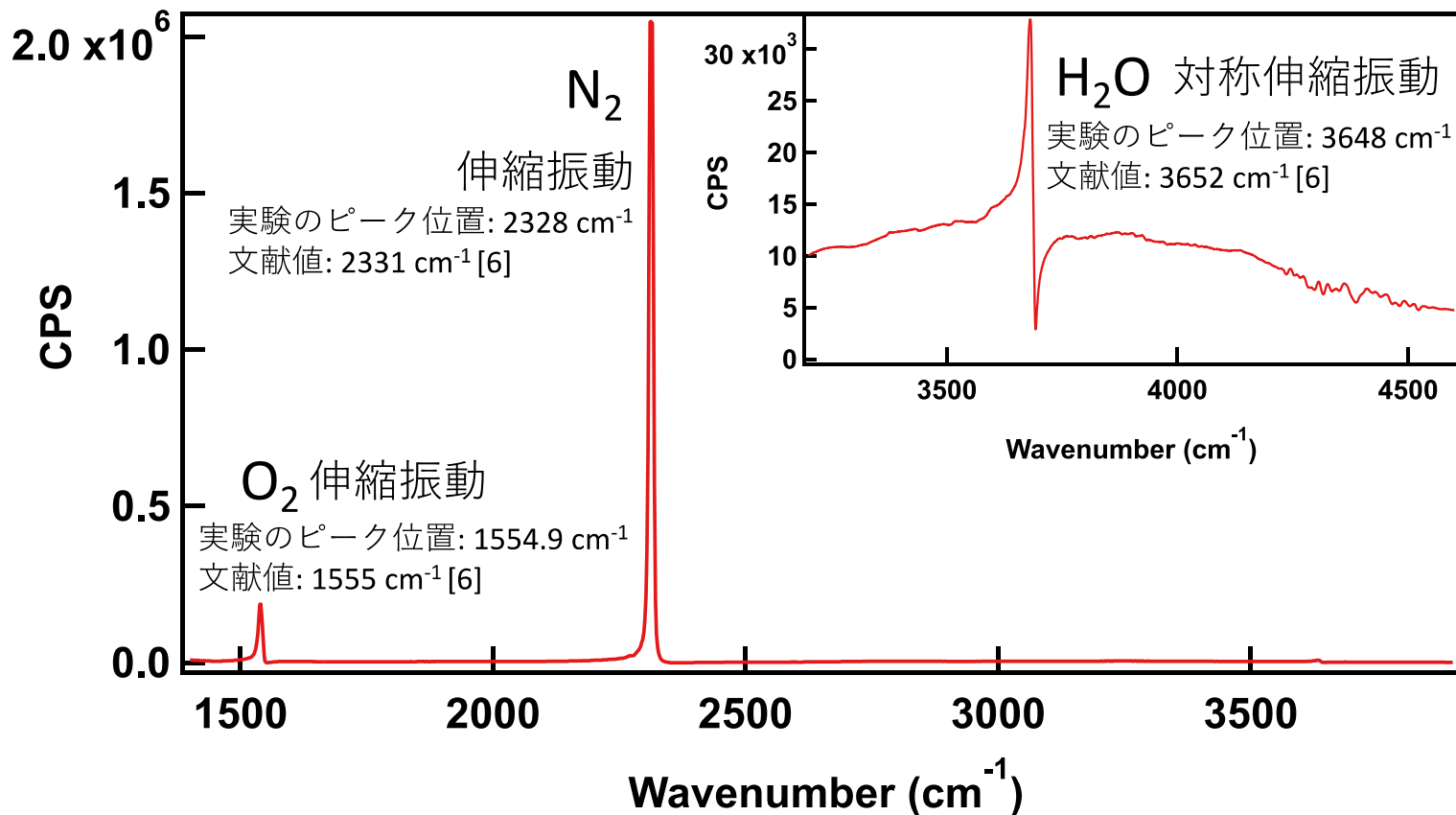
透過配置: 垂直入射(s偏光)



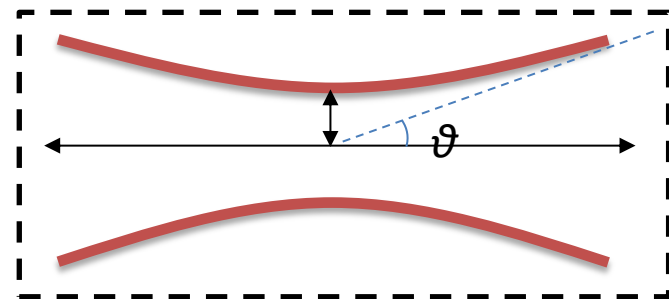
反射配置: 45度・65度入射(p, s偏光)



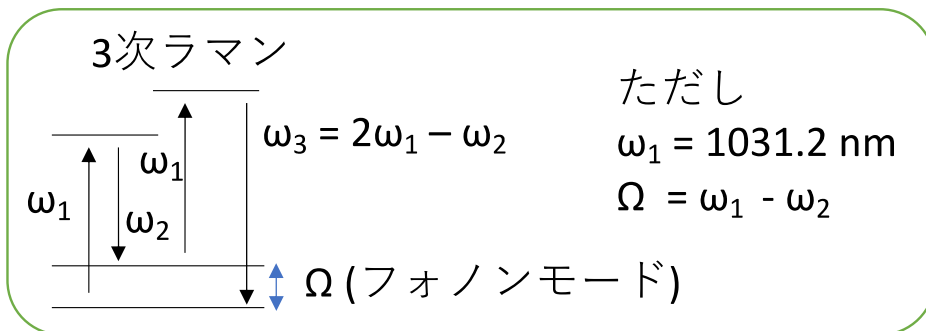
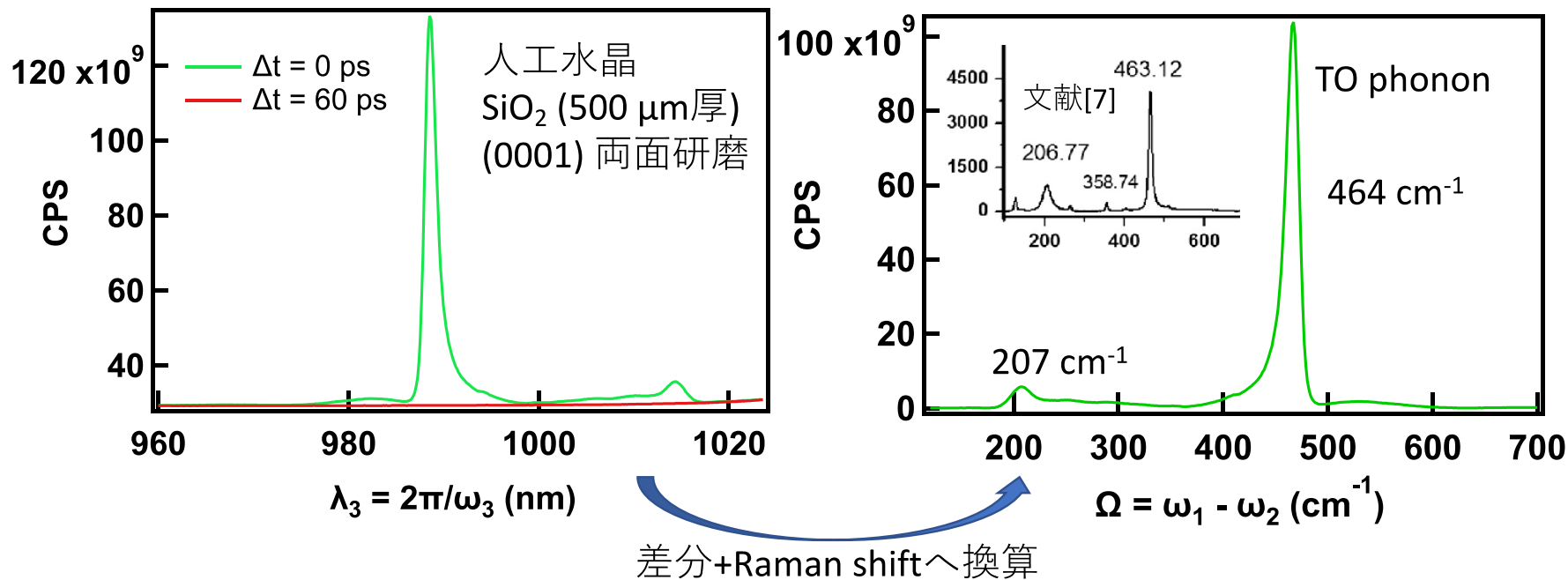
大気の3次非線形ラマンの観測(H_2O , N_2 , O_2)



表面水一層($\rho = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)のO-H振動を検知可能(0.1 CPS程度と見積もられる)

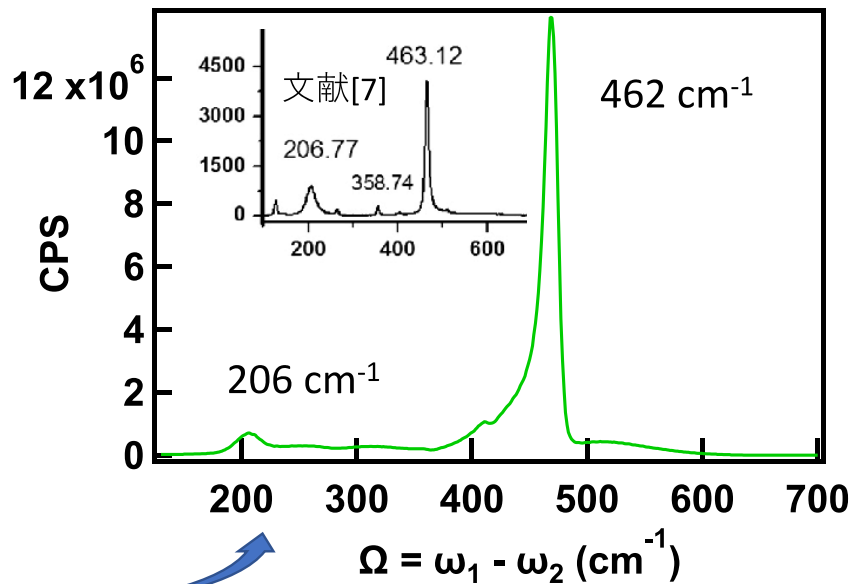
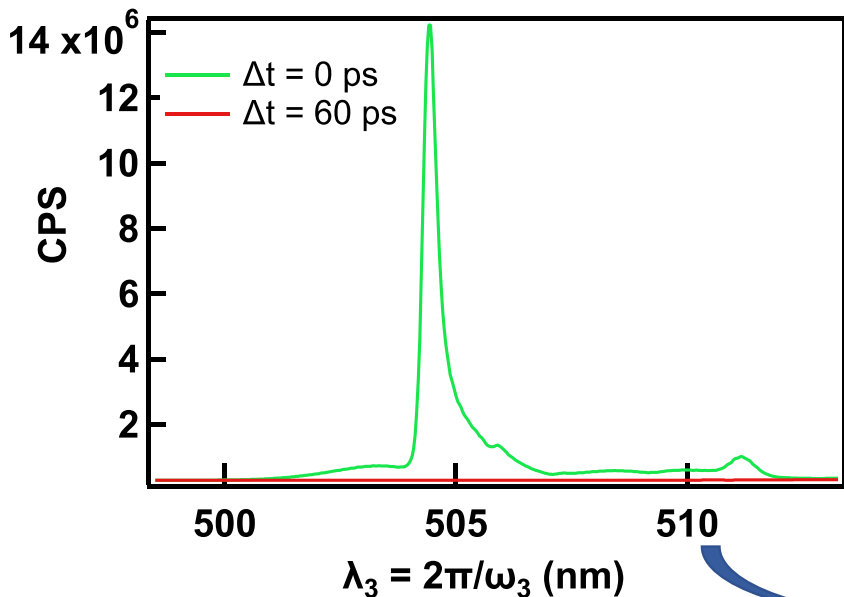


人工水晶(500 μm)の3次非線形ラマンの観測

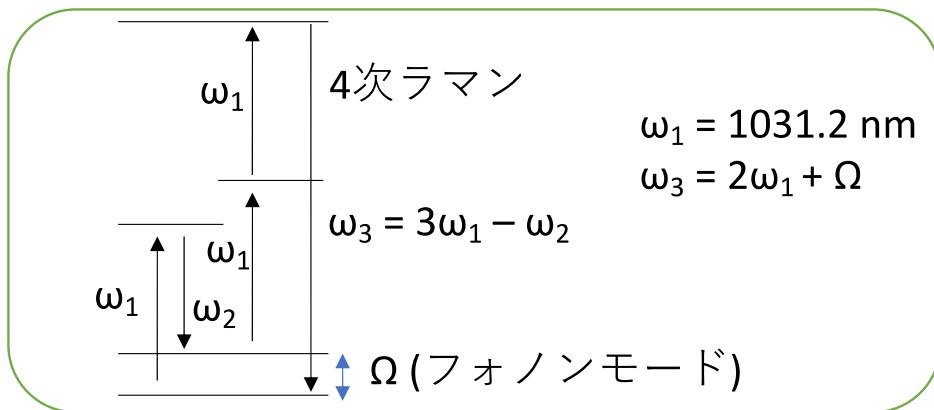


- 人工水晶由来のフォノンピークを観測。
- 非線形ラマン散乱は粒子数 N の2乗(N^2)に比例[8]。
- 1 nmの厚さで10 CPS程度のラマン散乱強度を観測可能

人工水晶(500 μm)の4次非線形ラマンの観測



差分+Raman shiftへ換算



- 人工水晶由来のフォノンピークを再現。
- 透明基板で4次ラマンを初めて観測。
- 1 nmの厚さで、 10^{-3} CPS程度のラマン散乱強度を観測可能。

まとめと今年度の予定

Summary

- 高安定・高繰り返しレーザーをベースにして、四次非線形ラマン光学系を構築。
- 電子非共鳴試料への世界初の展開，特に人工水晶基板におけるフォノン由来の4次非線形ラマンの観測に成功。
- 界面観測に向けた必要感度とパルスエネルギーを見積もった。

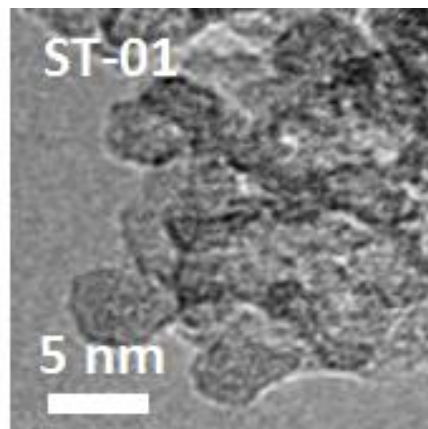
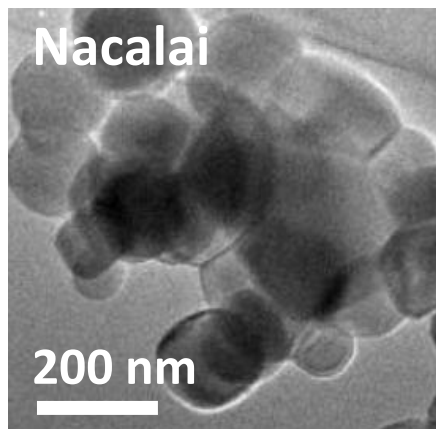
Future plan

- ω_2 (誘導放出光)として近赤外が強く発生できるOPA構築(μJ)
- サブナノ極薄膜 SiO_2 でのナノスケール感度実証と，YAG・サファイア表面観測，表面水酸基観測への展開。

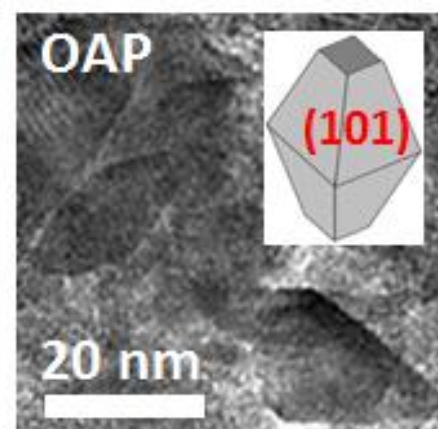
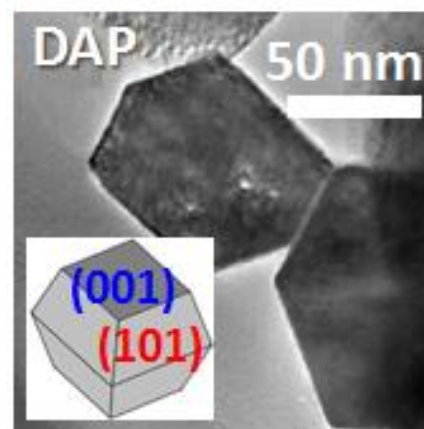
**表面イオンの配位環境の違いで
水分子の吸着挙動が変わる**

► Anatase-TiO₂ Samples

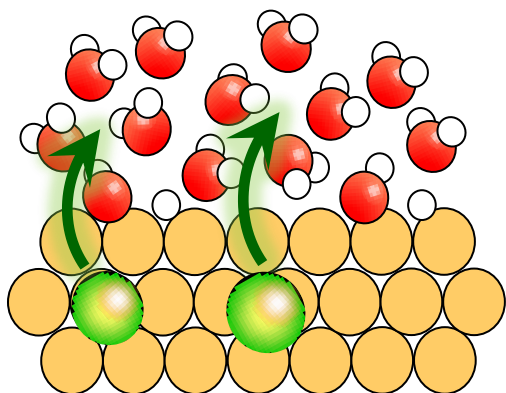
Spherical nanoparticles



Faceted nanoparticles



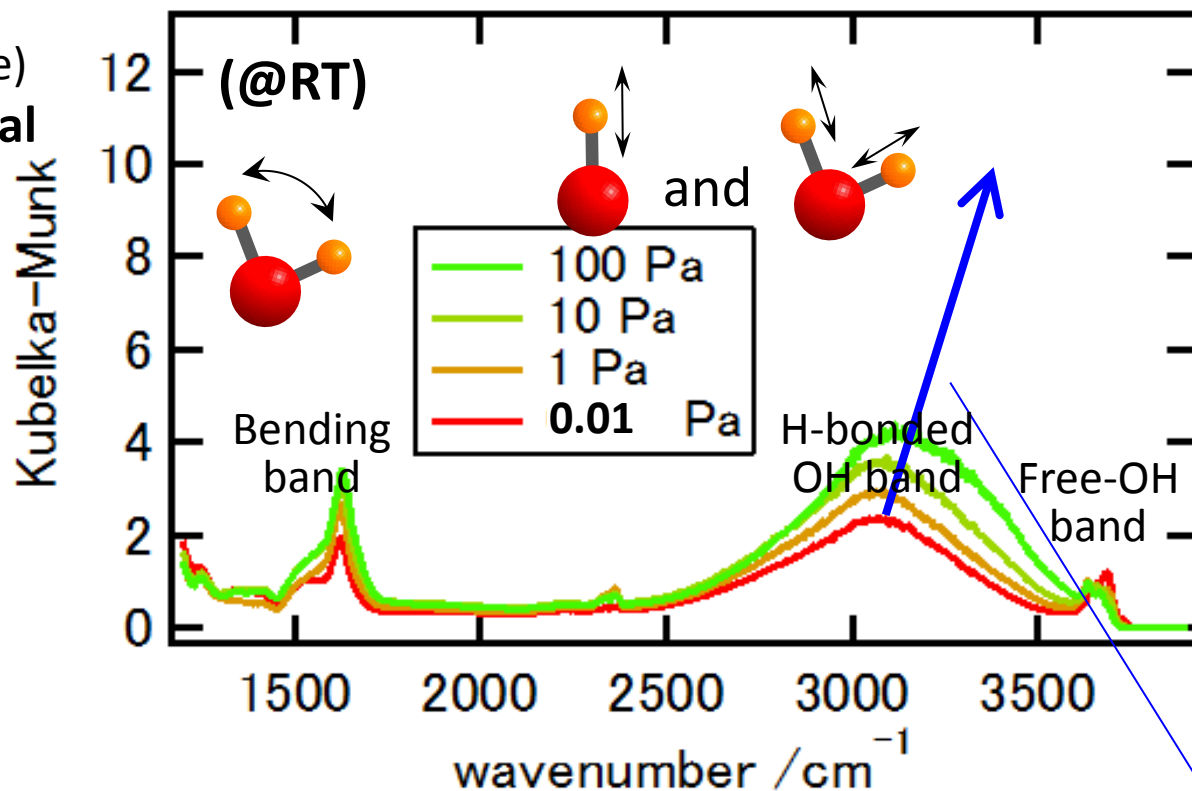
► Methods



Under water vapor: $10^{-3} \sim 10^3$ Pa (@ R.T.)

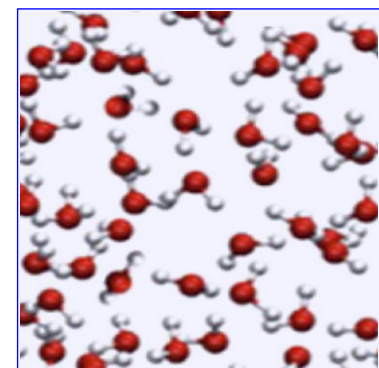
1. Transient absorption (TA) of photo-generated carrier
2. Steady-state vibrational spectroscopy of water adsorbates

(example)
Spherical
ST-01



Hydrogen bonded OH
⇒ O-H···O

Free OH (Dangling OH)
⇒ O-H



OH : H₂O ~ 1 : 1 (@ 0.01 Pa)

**Blue shift to the spectra
similar to bulk liquid water**

B. M. Auer et al., *JCP* **128**, 224511 (2008)

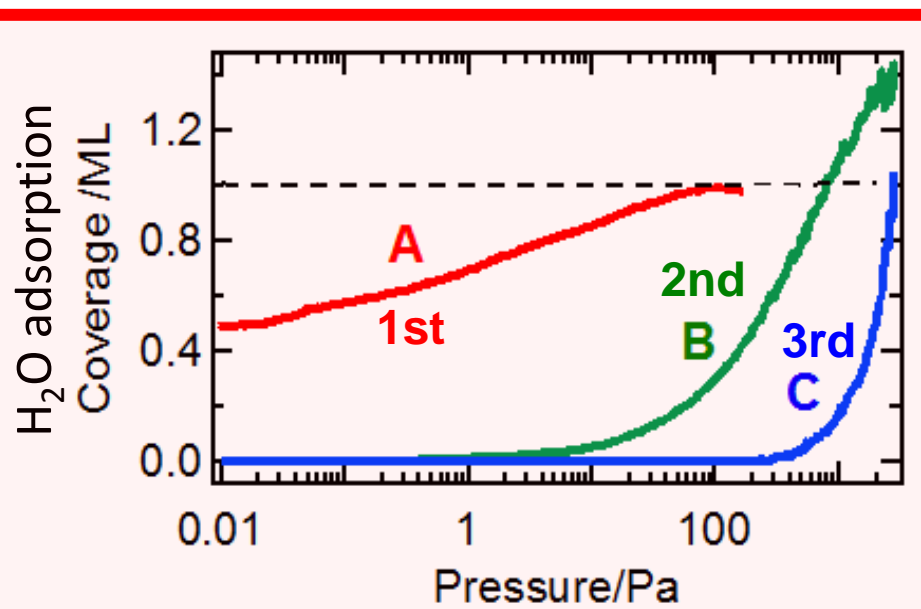
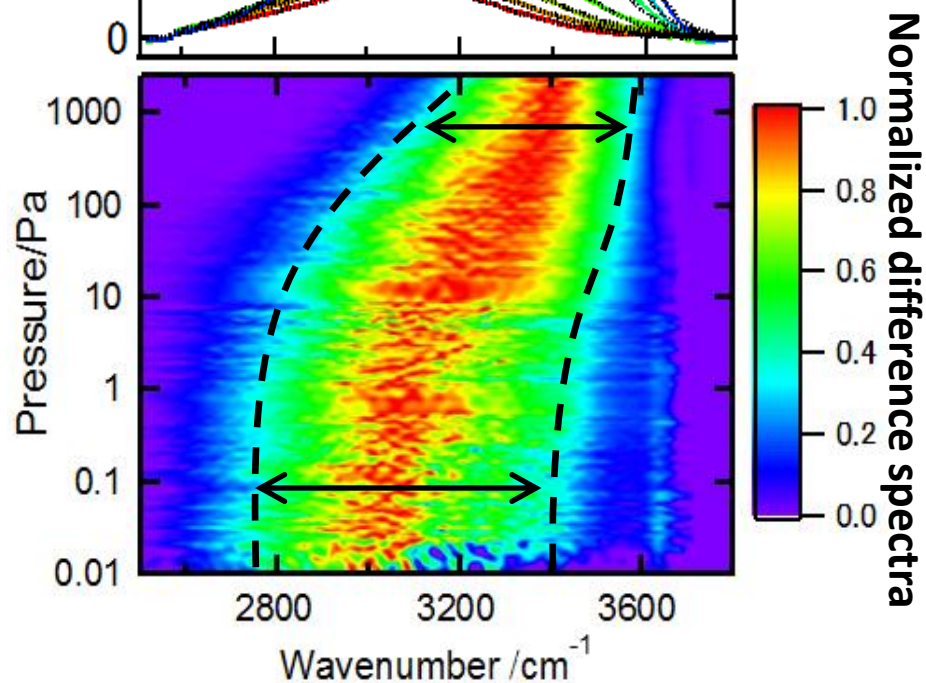
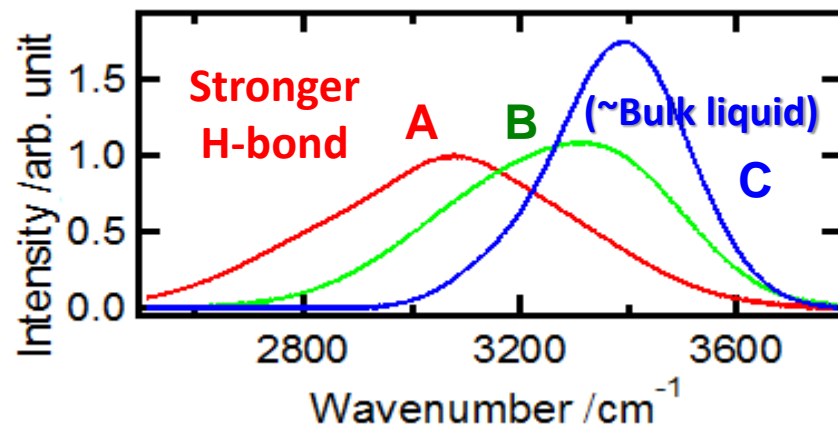
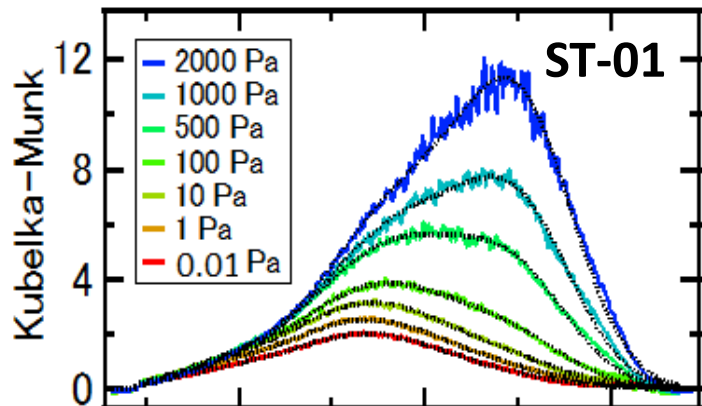
Reversible adsorption &
desorption with pressure

→ Additional water molecularly
adsorbs above 0.01 Pa!

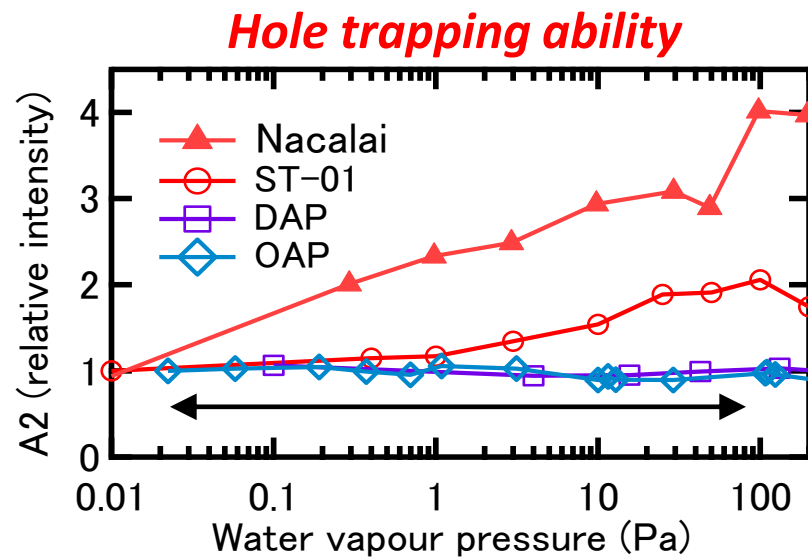
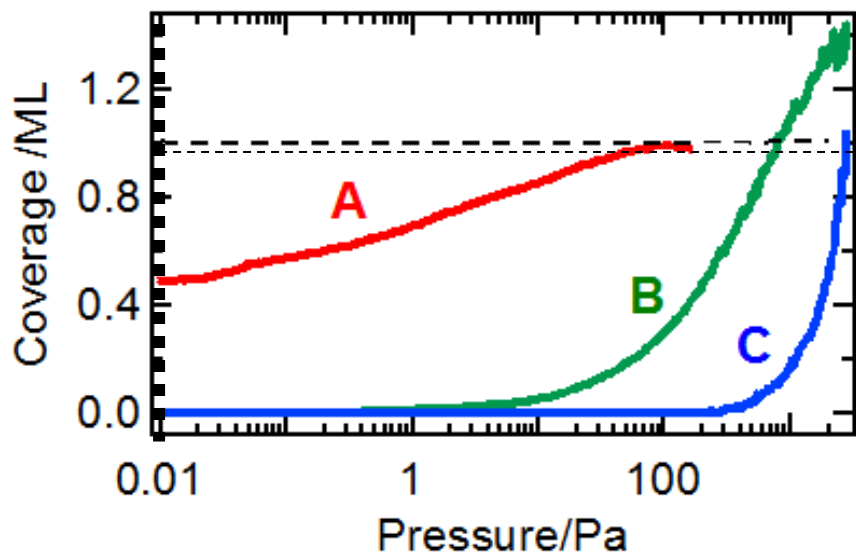
**Formation of HB network similar
to bulk liquid water (>1000 Pa)**

OH-stretching mode of water forming strong HB shows red shift

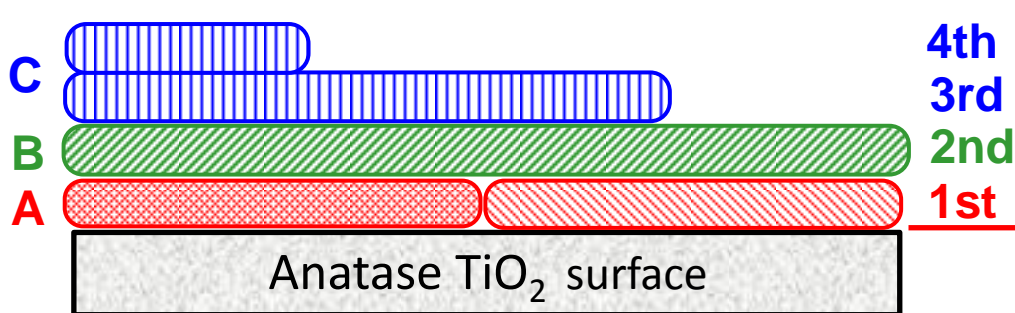
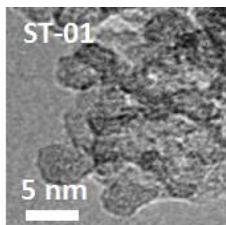
T. Sugimoto et al., *Nature Phys.* **7**, 310 (2016); B. M. Auer et al., *JCP* **128**, 224511 (2008).



Adsorption of water on spherical-TiO₂ surface



H₂O adsorption

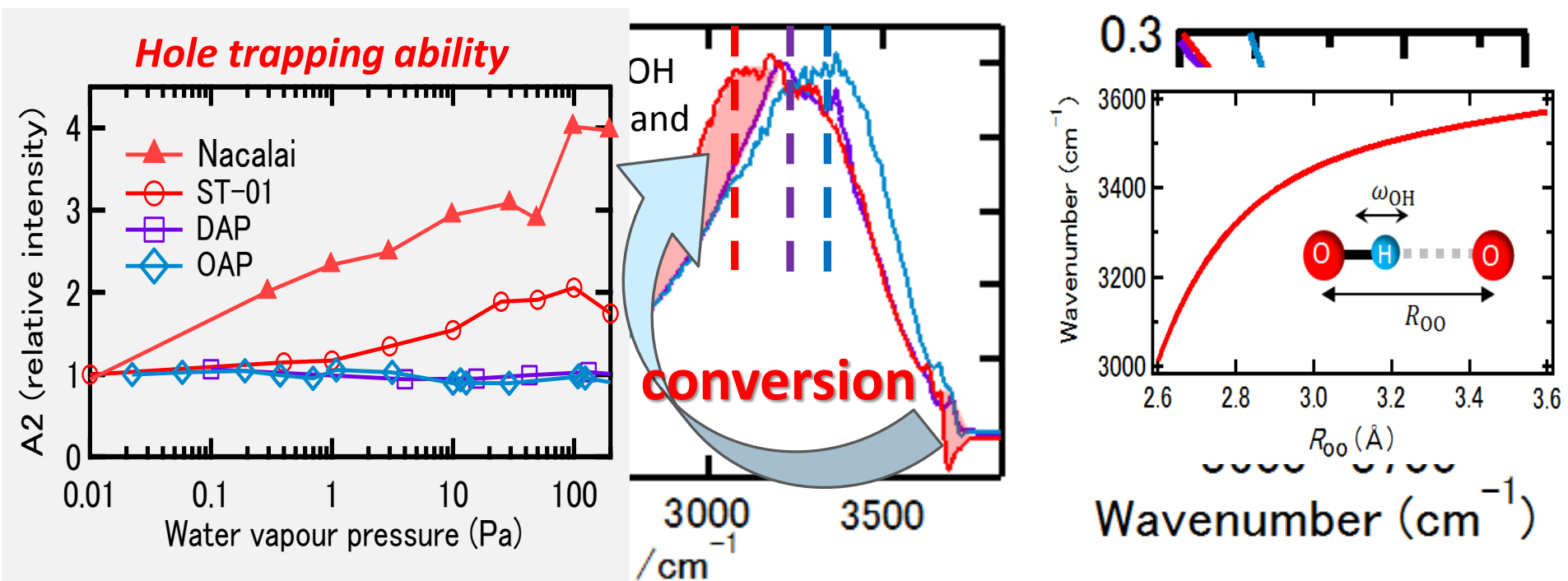


Hole-trap ability is enhanced!! (P < 100 Pa)

▪ **0.01 Pa ~ 100 Pa: 1st-layer adsorption (A)**

▪ 10 Pa ~ 1000 Pa: 2nd-layer condensation (B)

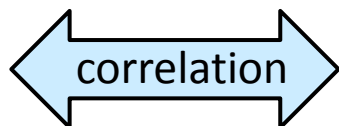
▪ 1000 Pa ~ : Multilayer condensation (C)



< Unique features of spherical nanoparticle >

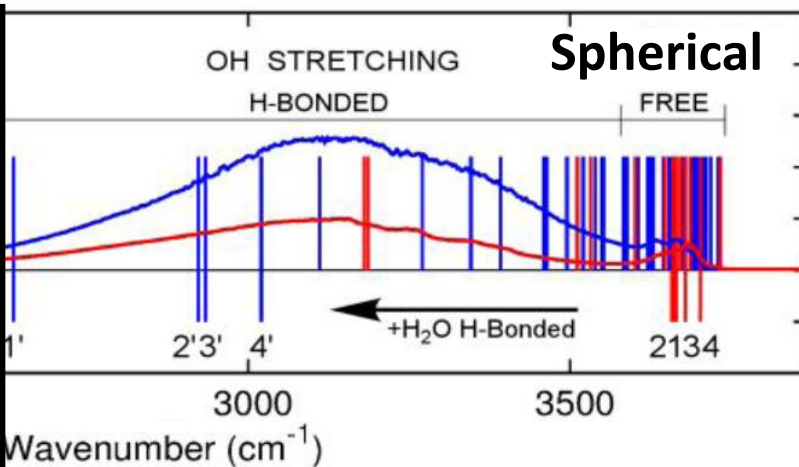
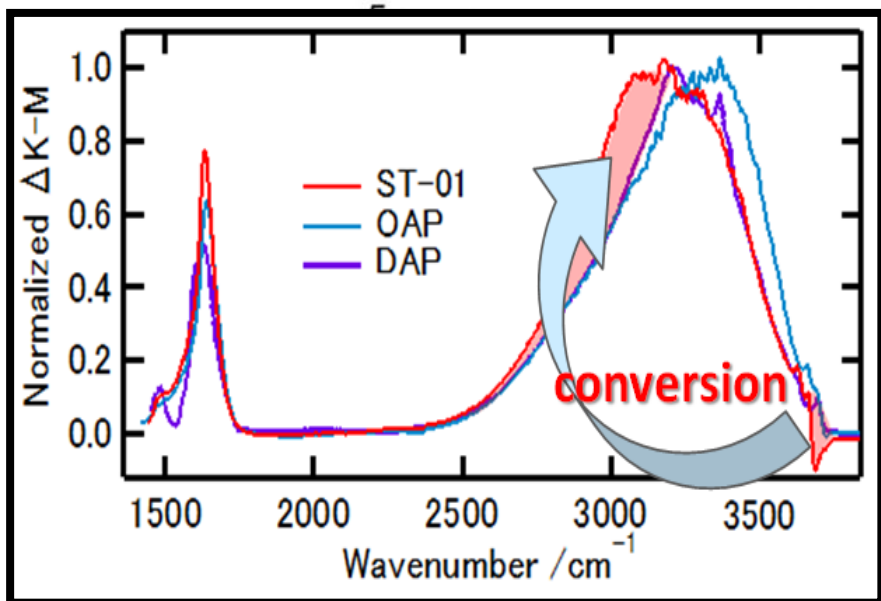
- Hydrogen-bonded OH stretching band is remarkably red-shifted
- Free-OH stretching band around 3700 cm^{-1} is depleted.

Significant red shift of free-OH upon strong H-bond formation !!

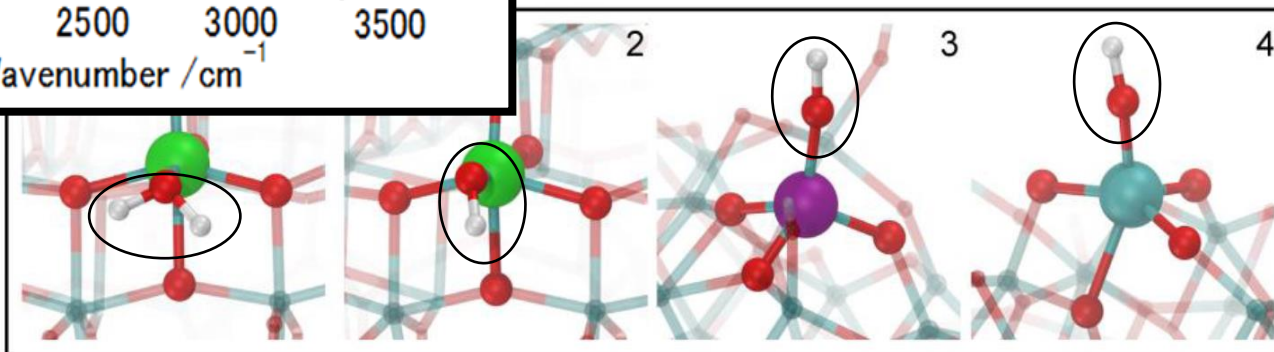


Enhancement of hole-trap ability

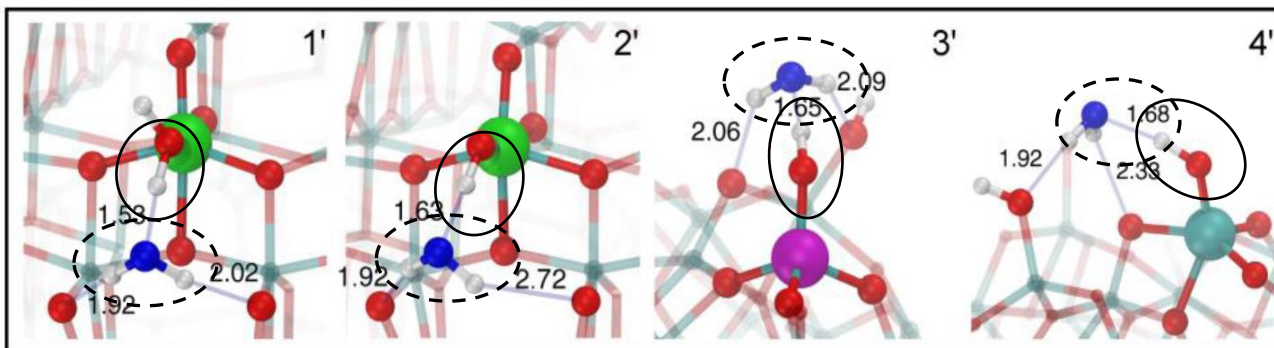
Water adsorption induced red-shift: Spherical



A0 (before H₂O adsorption)



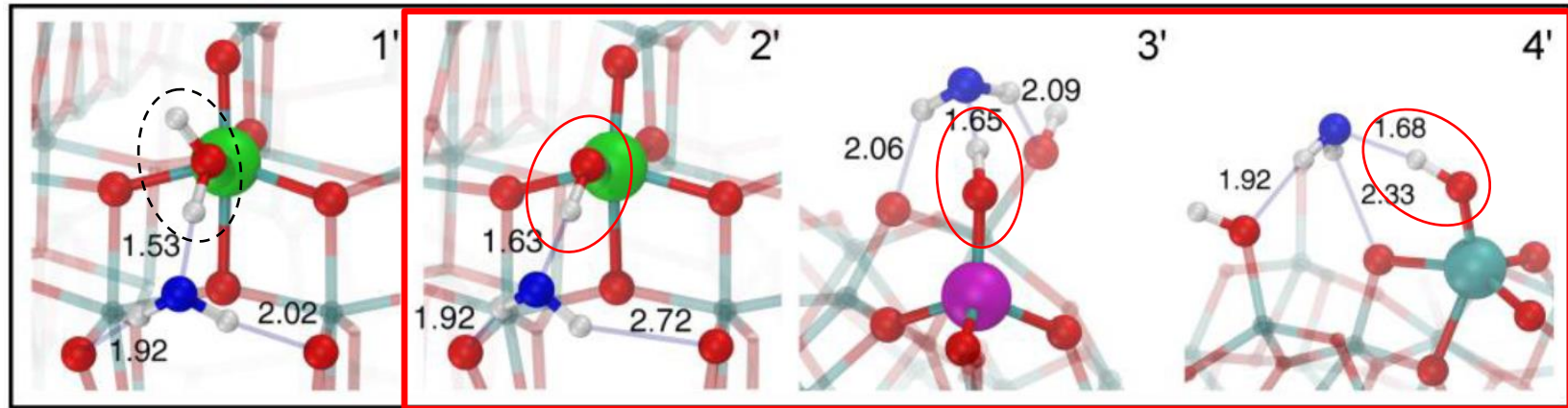
A1 (after H₂O adsorption)



Linear
O-H...O
bond

Extremely strong hydrogen bond \Rightarrow Significantly red-shifted OH ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$)

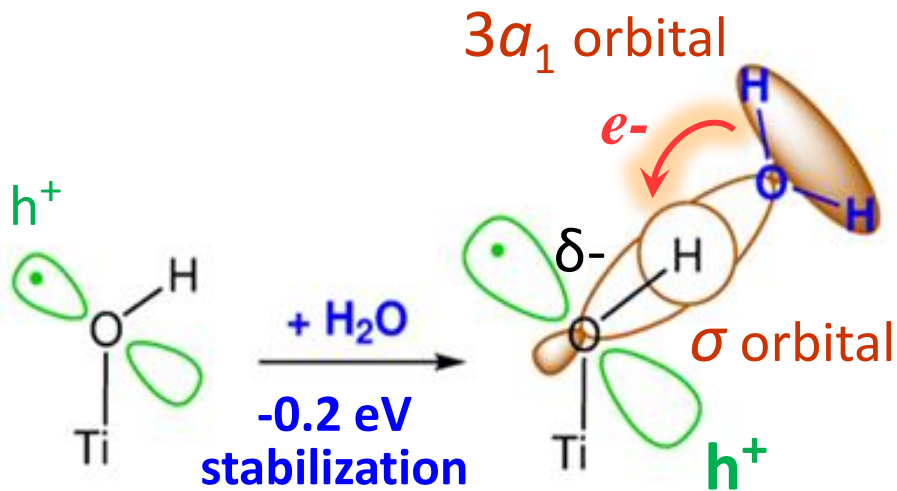
Water-assisted hole trapping at $\text{Ti}_{\text{lowC}}\text{-OH}$: Spherical 21/23



Strong HB (Significantly red-shifted OH ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$))

1' \rightarrow No hole trapping
(H_2O)

2', 3', 4' \rightarrow Enhanced hole trapping



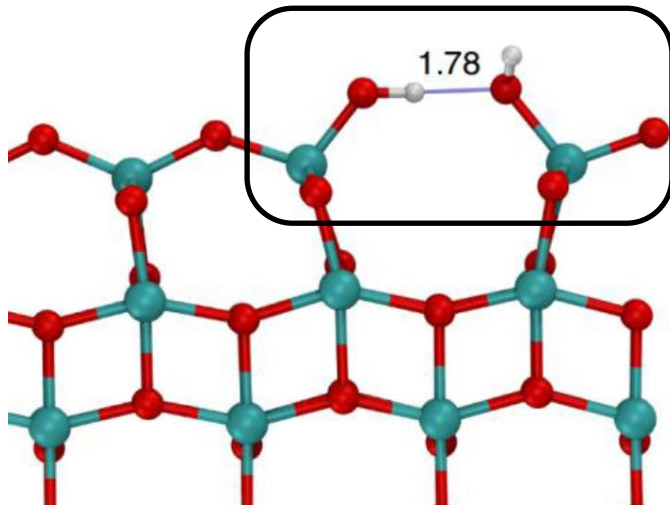
【 OH \cdots OH₂ hydrogen bond 】

Hydrogen donating OH is negatively electrified due to electron transfer from OH₂ to OH.

\rightarrow Negatively electrified OH attracts **positive hole!**

No water adsorption induced red-shift: Faceted 20/23

Hydroxylated surface of anatase (001).

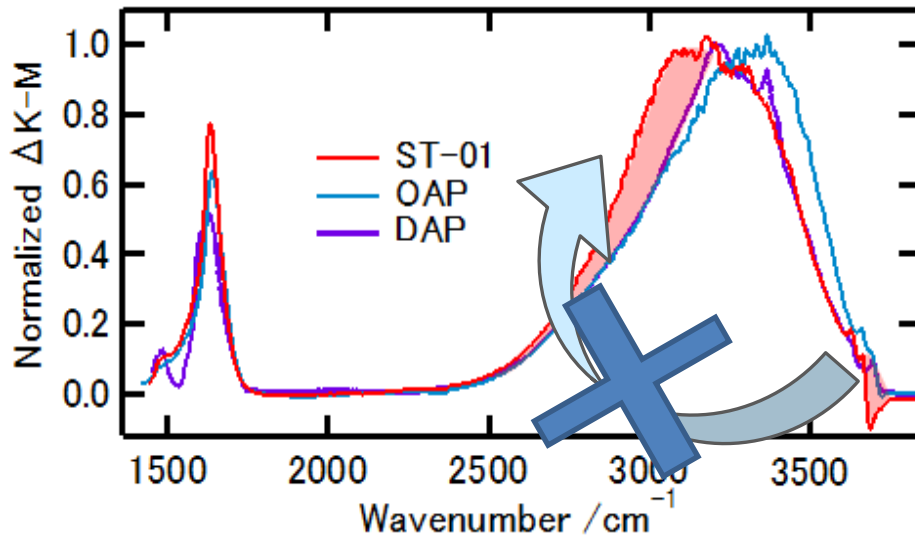
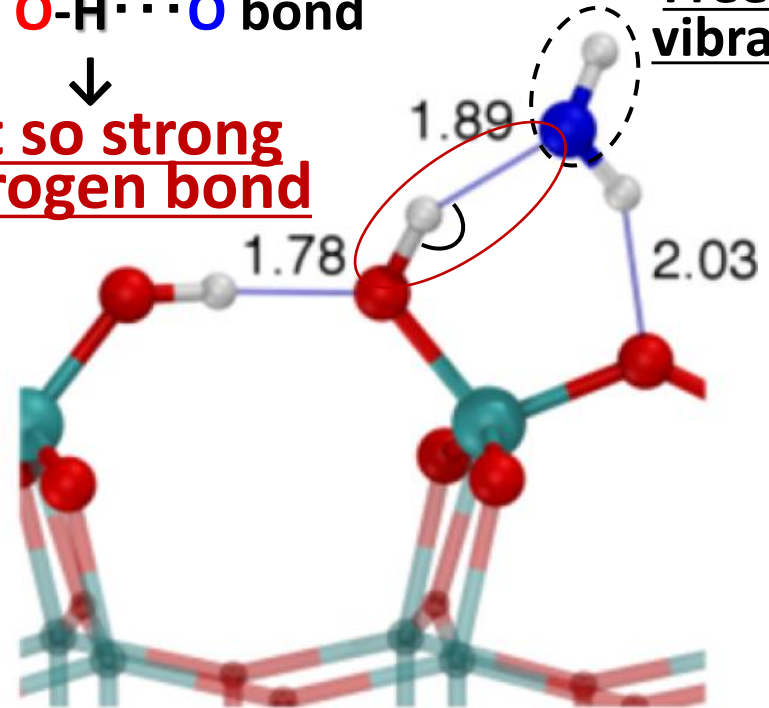


Additional adsorption of water molecule

bended $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ bond

Not so strong Hydrogen bond

Free OH vibration



Spectral conversion from $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ to $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ does not occur !