

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05191

研究課題名(和文) X線光電子分光による材料組織と化学状態の自動解析技術の開発

研究課題名(英文) Development of automatic analysis technique for microstructure and chemical state of materials by X-ray photoelectron spectroscopy

研究代表者

吉川 英樹 (YOSHIKAWA, Hideki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・統合型材料開発・情報基盤部門・副センター長

研究者番号：20354409

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)：XPSシミュレーターSESSAを使用し、多層膜等の内部構造を持つ試料について、各構造要素の形状、組成、化合物種を多様に変化させて、ビッグデータとしてのXPSスペクトル群を自動計算するスクリプトを制作した。シミュレートされた各XPSスペクトルは、全エネルギー帯でのバックグラウンド成分を含むサーベイスペクトル及び内殻準位スペクトルから構成されており、実験結果を精密に再現するものである。本シミュレーターで得たスペクトル結果と実測結果とを照合して試料内部構造をする推定するデータ駆動型のデータ解析を行うために、シミュレーション結果にも適応可能なスペクトルの数理モデル化手法の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般にXPSのスペクトル解析は、解析にあたって考慮すべき物理的因子や材料化学的因子が多いため、電子分光における知識と豊富な経験を有するエキスパートによる緻密で時間をかけた解析を必要とする。一方、近年のXPS装置の検出感度の向上によって、短時間で数多くのデータが得られるようになり、データ解析のハイスループット化が必要とされている。本研究成果は、XPSデータ解析のハイスループット化を実現すると共に、得られた解の分布を得ることもでき、解の精度保証も可能とする。

研究成果の概要(英文)：Using the XPS simulator SESSA, we have produced a script that automatically calculates a huge number of XPS spectra for samples with internal structures such as multilayers by varying the shape, composition, and compound species of each structural element. Each simulated XPS spectrum consists of survey spectra and inner-shell spectra with background spectra in full energy region, and reproduces the experimental results precisely. In order to perform data-driven XPS data analysis to estimate the internal structure of the sample by matching the spectral results obtained from this simulator with the measured results, we have developed sparse modeling of the spectra that can be adapted to the simulation results.

研究分野：表面分析

キーワード：XPS シミュレーター 数理モデル化 情報量規準

1. 研究開始当初の背景

X線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)は、物質材料の電子構造、化学状態、組成を知る手法として広く利用されている。更に XPS は、30 nm までの深部までを解析する硬X線光電子分光 (HArD X-ray PhotoElectron Spectroscopy: HAXPES) 実環境下でのオペランド計測、高空間分解能計測などとハードウェア面の進歩は著しく、多様な情報を持つ多数のデータセットが短時間で得られるようになってきた。一方、データ解析のソフトウェア面については、現在も実験者の知識と経験に基づいて、XPS スペクトルを構成するピークの本数や(結合エネルギーや半値幅や形状などの)ピークパラメータを手動で初期設定する必要があるため、高スループットな自動解析には至っていない。そのため試料の XPS 分析の全工程に要する時間は、実験データ取得に要する時間よりも、データ取得後のデータ解析に要する時間がほとんどを占めている。この状況を打開し、XPS のハードウェア面の進歩とバランスのとれた高スループットな XPS データ解析アルゴリズムとそれを実装したソフトウェアの開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、XPS を使った材料研究の高スループット化を目指して、XPS スペクトルの全自動解析の手法開発を目的とする。この開発で扱う対象は、層状構造やコアシェル構造などの内部組織を持つ試料が生成する XPS スペクトルで、試料を構成する元素種の多数の内殻準位 (1s、2p、3d などの原子軌道の意) が作る複数の XPS スペクトル (以下、XPS スペクトルセットと略す) となる。この XPS スペクトルセットを、実測で得ると共にシミュレーターを使って理論的にも得て、この両手法で得られた XPS スペクトルセットを統合して、情報科学の手法を取り入れた全自動解析を行うための要素技術開発を行う。

3. 研究の方法

内部組織を持つ試料の XPS スペクトルセットを理論的に得るために、Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA) のシミュレーターを使用した。本シミュレーターは、米国国立標準技術研究所 (NIST) が提供する XPS を含む電子分光スペクトルを理論的に求めることができるソフトウェアで、多層構造やナノ粒子などの複雑な内部組織をもつ試料を扱うことができる。また、多元素から構成される化合物を対象とすることも可能で、複数の化合物種の含有元素種の多数の内殻準位が作る複数の XPS スペクトルセットをシミュレーションすることが出来る。ただし、SESSA は、通常は試料の内部組織や XPS 装置の実験条件を手入力する低スループットな入力方式を採用しているため、本研究の目的とする高スループット化のために、試料内部組織や実験条件のパラメータを自動的に変化させてシミュレーションを行う自動バッチ処理のスク립トを開発する。SESSA によって得られたシミュレーション結果である XPS スペクトルセットに、実測結果を模擬するための Poisson ノイズを人工的に加える機能も組み込む。

内部組織を持つ試料の XPS スペクトルセットを実測で得た結果と、上記の SESSA で理論的に得た結果とを統合的に扱うためには、実測結果が持つ(装置の機種に依存する)装置関数や実験条件の違いによって生じる XPS スペクトルの(結合エネルギーや半値幅や形状などの)ピークパラメータの揺らぎを定量評価する必要がある。この評価を精密に行わないと、実測結果とシミュレーション結果の統合解析をした際に、得られた試料の内部組織の解析結果が不正確となるからである。これは本研究が、化合物種の同定法として広く使われる XPS を対象としており、化合物種の違いによって XPS スペクトルの位置や形状が僅かに変化する化学シフトを考慮する必要があるためである。装置に由来する XPS スペクトルの変化と化合物の化学シフトに由来する XPS スペクトル変化を情報科学の手法で自動分離する手法を開発する。

4. 研究成果

XPS スペクトルのシミュレーターである SESSA のバッチ処理を行うスク립トを製作した。本スク립トは、試料の組成・内部組織、X線源の種類、(分光結晶を含む)X線・試料・電子分光器の幾何学的配置、分光するエネルギー範囲などの初期設定情報を含んでいる。これにより内部組織や化合物種を多様に組み合わせた試料群について、XPS スペクトルセット(複数のピーク群から成りバックグラウンド成分も含む survey スペクトルおよび特定のピーク近傍の narrow スペクトル)を自動計算することが可能となった。これにより実測結果と完全に対応した XPS スペクトルセットのシミュレーション結果を高スループットで得ることが可能となった。なお、スク립トを並列処理して計算速度を更に速める対策も行った。

装置に由来する XPS スペクトルの変化と化学シフトに由来する XPS スペクトル変化を情報科学の手法で自動分離するために、XPS スペクトルの数理モデル化(スパースモデリング)を行う。そのためのアルゴリズムの開発とソフトウェアの実装を行った。XPS スペクトルセット内の複数のスペクトルを数理モデル化することで、装置に由来する複数スペクトルの変化の相関を自動的に求めることが可能となり、その結果として化学シフトに由来する XPS スペクトル変化

を自動抽出することが可能となった。本アルゴリズム開発において、XPS スペクトルが持つ統計ノイズを考慮した数理モデル化の機能の開発も行った。実測の XPS スペクトルの統計ノイズが増大すると、数理モデルの解に大きな任意性が生じてしまい、実測結果とシミュレーション結果との統合解析が困難になってしまう。そこで、この解の任意性を低減するため、統計ノイズを含む XPS スペクトルに対して数理モデル化を行う際に得られる多数個の解の候補から、ベイズ情報量規準 (BIC) などの指標を使って (任意性なく) 再現性に優れた解を自動的に抽出するアルゴリズムを開発した。これによりシミュレーション結果と実測結果を統合解析する際に、統計ノイズ、装置由来のピークシフトや (エネルギー分解能で決まる) ピーク半値幅等の違いを自動的に評価することが可能となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 H. Shinotsuka, K. Nagata, H. Yoshikawa, Y. Mototake, H. Shouno and M. Okada	4. 巻 21
2. 論文標題 Development of spectral decomposition based on Bayesian information criterion with estimation of confidence interval	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 402-419
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/14686996.2020.1773210	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, R. Murakami, K Nakamura, H. Tanaka, and K. Yoshihara	4. 巻 239
2. 論文標題 Automated information compression of XPS spectrum using information criteria	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena	6. 最初と最後の頁 146903-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.elspec.2019.146903	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 -

1. 著者名 H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, R. Murakami, K Nakamura, H. Tanaka, and K. Yoshihara	4. 巻 26
2. 論文標題 Automated peak fitting of XPS spectrum using information criteria	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Surface Analysis	6. 最初と最後の頁 126-127
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 篠塚 寛志, 永田 賢二, 吉川 英樹, 本武 陽一, 庄野 逸, 岡田 真人
2. 発表標題 情報量規準を用いた信頼区間推定付きのXPSスペクトルの自動解析
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 篠塚 寛志, 永田 賢二, 吉川 英樹, 本武 陽一, 庄野 逸, 岡田 真人
2. 発表標題 情報量規準を用いた信頼区間推定付きのXPSスペクトルの自動スパースモデリング
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

1. 発表者名 H. Shinotsuka, H. Yoshikawa, R. Murakami, K Nakamura, H. Tanaka, and K. Yoshihara
2. 発表標題 Automated peak fitting of XPS spectrum using information criteria
3. 学会等名 8-th International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠塚寛志, 吉川英樹, 村上諒, 仲村和貴, 田中博美, 吉原一紘
2. 発表標題 XPSスペクトル解析における情報量基準を用いたモデル選択
3. 学会等名 2018年度実用表面分析講演会PSA-18
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 篠塚寛志, 吉川英樹, 村上諒, 仲村和貴, 田中博美, 吉原一紘
2. 発表標題 情報量基準を使ったXPSスペクトルの自動情報圧縮
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉川英樹
2. 発表標題 NIMSデータプラットフォームセンターにおける計測データの自動収集と機械可読化の取り組みの紹介
3. 学会等名 光ビームプラットフォームシンポジウム2019 (招待講演)
4. 発表年 2019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