

スペクトル超解像解析による X 線光電子分光測定時間の短縮



原田 俊太
Harada Shunta

1 はじめに

「もっとよく見たい」「もっと早く測りたい」それは分析や観察に携わる者の終わりのなき欲求であり、課題である。筆者も他の多くの材料工学の研究者と同様に、これまでの研究を振り返ると、様々な分析や観察を行う中で、少しでもはっきりと、少しでもきれいなデータを限られた時間で取ることに苦心し、多くの時間を費やしてきた。そのような研究者にとって、情報学はとても魅力的な技術である。これを活用することで、どれだけ分析データがよく見えるようになるのか、早く測定できるのか。本稿では、このような疑問、好奇心から生まれた「スペクトル超解像」について紹介する。また、スペクトル超解像技術を応用した X 線光電子分光法 (XPS) の測定時間の短縮について詳しく説明する。

2 バイズ超解像とスペクトルデータへの応用

スペクトル超解像は、画像データに用いられるバイズ超解像をスペクトルデータに応用した技術である¹⁾。バイズ超解像は、複数の低解像度画像から高解像度画像を再構築するマルチフレーム超解像技術の1つであり、バイズ推定を用いるものである^{2,3)}。バイズ超解像では、同一の観察対象を平行移動によって互いに異なる位置から撮影し、その位置ずれのパラメータをバイズ推定によって推定する。また、その結果を用いて、高解像度の画像を生成するとい

うものである。筆者らは、このアルゴリズムを一次元の分光データに応用した。分光データの場合には、横軸のずれを含む複数のスペクトルを、低解像度で取得し、高解像度のスペクトルを再構築する。ここで、横軸のずれは、XPS の場合、エネルギーのずれ、ラマン分光の場合には波数のずれということになる。このずれは、バイズ推定によって推定されるため、制御する必要はなく、測定のために生じる、ずれでも構わない。また、バイズ超解像に用いるデータとしては、ずれの量に偏りが無いことが望ましい。このようなデータを取得できれば、バイズ超解像によって高解像度のスペクトルを再構築することが可能となる。

図1に、シリコン (Si) 基板のラマンスペクトルにスペクトル超解像を適用した結果を示す¹⁾。測定データの解像度は、約 0.8 cm^{-1} であり 200 個の測定データから 0.01 cm^{-1} に超解像を行った。スペクトル超解像の結果はほぼ連続的な結果となり、測定データでは気が付くことが難しい特徴的なピークの形状に気が付くことが可能である。例えば、 0 cm^{-1} 付近のレイリー散乱のピークや、 520 cm^{-1} 付近の Si のラマン散乱のピークは、それぞれ理想的には対称的な形状となることが予想されるが、超解像の結果を見ると、ピーク形状は非対称であり、レイリー散乱のピークは左肩上がり、ラマン散乱のピークは右肩上がりとなっている。このような非対称性は、筆者らが使用しているラマン分光装置の光学系において、分光した光を検出器に入れる際に傾斜させるた

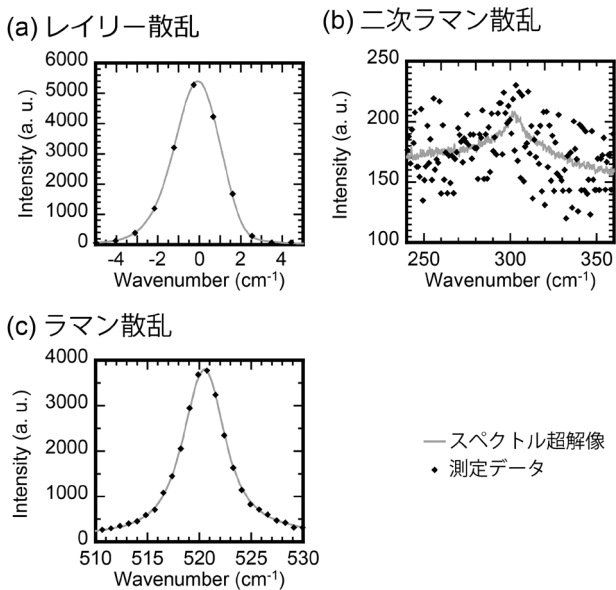


図1 Si基板のラマン散乱データにスペクトル超解像を適用した結果
 (a) レイリー散乱, (b) 二次ラマン散乱, (c) ラマン散乱のスペクトル

めであり、超解像により通常は気が付かないような詳細なピーク形状を調べることが可能である。また、強度の弱い二次ラマン散乱のピークを見ると、信号対雑音比 (S/N) が向上していることが分かる。これは、スペクトル超解像が解像度を向上させるのと同時に、ノイズ低減ができることを示している。

このように、スペクトル超解像によって、通常の測定では識別しにくい微細なスペクトルの詳細を明らかにすることが可能である。また、スペクトル超解像は、様々な分光測定や波形データ解析に応用できることが期待される。スペクトル超解像の応用には2つの方向性がある。1つは、ラマンスペクトルへの応用のように、高解像度のスペクトルによって高精度の解析を行うものである。もう1つは、低解像度のスペクトルから、これまでの測定と同様の解像度のスペクトルを再構築することにより、測定時間の短縮や、測定装置の簡略化を実現するというものである。次節では、後者のアプローチの例として、スペクトル超解像を応用したXPSの測定時間短縮について解説する⁴⁾。

3 スペクトル超解像によるXPS測定時間の短縮

スペクトル超解像技術の応用の1つとして、XPS測定における時間短縮が挙げられる。XPSは、素

材表面の化学状態や組成分析に用いられる測定技術であり、高精度の測定には、長時間のデータ収集が必要となる。また、イオンスパッタリングと組み合わせた深さ分布測定等を行う際には、更に多くの時間が必要となり、測定するスペクトルの品質を担保しつつ、測定時間を短縮することが求められている。スペクトル超解像を用いた測定時間の短縮は次のようにして実現できる。まず、広いエネルギーステップの低解像度スペクトルを複数取得する。汎用的なXPS測定装置の多くはエネルギーをスキャンすることによってスペクトルが測定されるため、広いエネルギーステップでスペクトルを取得すれば、測定時間を短縮することができる。例えば、通常の測定で、0.05 eV/stepで測定するのを、0.4 eV/stepで測定する場合、測定時間は約1/8となる。これらの広いエネルギーステップのスペクトルから、通常のエネギーステップのスペクトルを超解像によって再構築する。このような手順を踏めば、測定時間を大幅に短縮することが可能となる。スペクトル超解像を行うためには、横軸のずれを含むデータ、XPSの場合にはエネルギーのシフトを含むスペクトルを準備する必要がある。XPS測定でエネルギーシフトを含むスペクトルを取得する方法としては、帯電中和を不完全にする、あるいは、阻止電圧を変化させる、測定するエネルギー範囲をずらす等いくつかの方法が考えられる。ここでは、帯電によるスペクトルのシフトを用いる方法で得られた結果を紹介するが、測定するエネルギー範囲をずらしてスペクトルを取得する方法の方が、スペクトル形状の変化もなく、また、導体試料にも適応できるため、より幅広い応用が可能である。

図2にガラス基板のSi 2pのピークを、0.4 eV/stepで80個のスペクトルを取得し0.05 eV/stepのスペクトルに超解像した結果と、0.05 eV/stepで10回積算したスペクトルを示す。表1に示した測定条件のとおり、超解像用スペクトルの取得時間と、積算したスペクトルの測定時間はほぼ同じである。2つのスペクトルを比較すると、超解像スペクトルの方がS/Nが高く、良質なスペクトルであることが分かる。表1に示すとおり、バックグラウンド領域におけるノイズの標準偏差は半分以下であり、大幅にスペクトルデータの品質が改善していることが分かる。この結果から、スペクトル超解像を用いることで、同

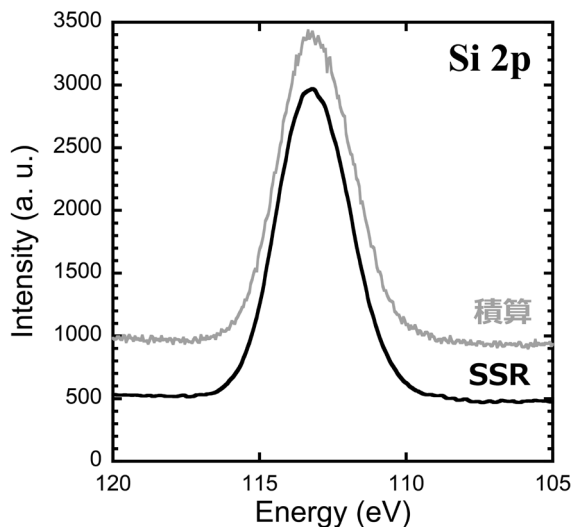


図2 ガラス基板の Si 2p のピークを、0.4 eV/step で 80 個のスペクトルを取得し 0.05 eV/step のスペクトルに超解像した結果と、0.05 eV/step で 10 回積算したスペクトル

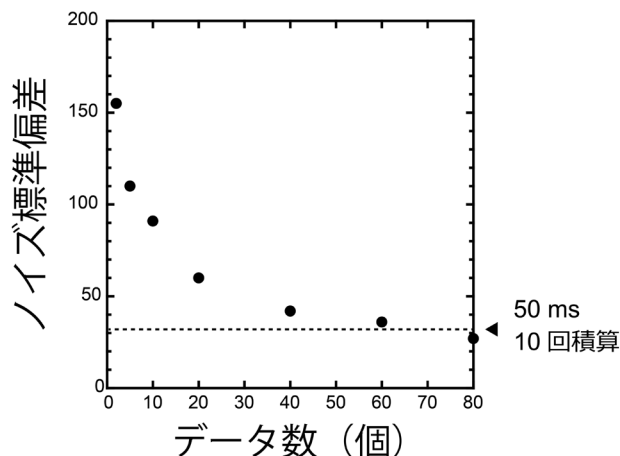


図3 PTFE シートの F 1s ピークを、0.4 eV/step で、取込み時間を 10 ms で取得し、0.05 eV/step のスペクトルに超解像した結果のバックグラウンド領域のノイズの標準偏差

表1 超解像用の XPS データ取得と通常の積算によるデータ取得の条件と総測定時間とノイズの標準偏差

	超解像	積算
エネルギー間隔 (eV)	0.4	0.05
データ数	80	10
測定時間 (min/round)	0.5	4
総測定時間 (min)	40	40
ノイズの標準偏差	6.1	14

一の測定時間であっても、スペクトルの品質を改善することができることが明らかとなった。また、このことは、スペクトル超解像を用いることで、スペクトルの品質を維持しながら測定時間を短縮することができることを示唆している。

PTFE シートの F 1s ピークを、0.4 eV/step で、取込み時間を通常の測定の 1/5 である 10 ms で取得した。図3に 0.05 eV/step のスペクトルに超解像した結果のバックグラウンド領域のノイズの標準偏差を示す。80 個のスペクトルで超解像を行った結果は、0.05 eV/step で 50 ms 測定を 10 回積算して得られたスペクトルよりもノイズの標準偏差は小さく、スペクトルの品質を維持しつつ測定時間を 1/5 に短縮できることが明らかとなった。また、スペクトルの数を半分の 40 個としてもノイズの標準偏差はほとんど変化しないため、更に測定時間を半分に、合わせて 1/10 に短縮することも可能であることが分かる。

このように、スペクトル超解像を XPS 測定に広

用すると、スペクトルの品質を維持しつつ測定時間を大幅に短縮できることが明らかとなった。XPS 測定時間の短縮は、XPS を用いた研究開発を加速し、品質管理の効率化に寄与することが期待される。

4 スペクトル超解像解析ソフトの開発

スペクトル超解像技術は、X 線光電子分光測定の時間短縮やその他分光分析の高精度化に寄与する技術であることが明らかとなってきたが、筆者らはこの技術を広く普及させるために、名古屋大学発ベンチャー企業として SSR(株)を創業し、スペクトル超解像解析ソフトを開発した。このソフトでは、ISO フォーマットの XPS 測定データ (npl ファイル) や、csv ファイルを入力し、グラフィカルユーザーインターフェース (GUI) の操作で、超解像解析を行うことができる。超解像解析の手順としては、測定されたデータのクレンジング作業、関数フィッティング、ノイズ分散の計算、超解像のためのハイパーパラメータである滑らかさ ρ の決定、超解像結果の表示と出力が挙げられるが、これらをすべて GUI 操作で行うことができる。

データのクレンジング作業では、例えば、著しく強度が異なるデータ等を除外する機能が実装されている。その後、測定データにおいて関数フィッティングとノイズ分散を計算する領域を設定し、超解像

解析を行うための値を入力する。超解像解析のパラメータは、超解像の倍率を指定すると自動で入力され、最終的に滑らかさ ρ を自動的に探索する。このような手順を経て、超解像されたスペクトルが表示され、npl ファイルや csv ファイルとして出力される。ソフトのデモ操作については、YouTube に動画がアップロードされている⁵⁾。

本ソフトは、XPS 測定データやその他のスペクトルデータを 1 つ 1 つ丁寧に解析するために作製されたプログラムであり、使用者がスペクトル超解像の手順を理解し、高い自由度で解析のためのパラメータを調整できるように設計されている。一方で、利用ニーズとしては、深さ分布測定の実験データや、大量の測定データに対して解析を行うことが求められる。このため測定したデータを一括でバッチ処理するソフトの開発も行っており、実際に研究開発や検査用途として利用され始めている。また、ソフトはユーザーからのフィードバックを得ながら、アップデートを繰り返しており、GUI についても大幅な更新を予定している。また、スペクトル超解像技術の更なる利用拡大に向けて、クラウドアプリの開発も進めている。検索エンジンで、「SSR 株式会社 スペクトル超解像」を検索し、弊社ホームページをご確認いただきたい⁶⁾。

5 おわりに

本稿で紹介したスペクトル超解像技術は、様々な分光計測データの高精度化や高速化に寄与することが期待される。特に XPS 測定の時間短縮は、研究開発の加速や品質管理の効率化に寄与することで、産業的なインパクトも期待される。「もっとよく見

たい」「もっと早く測りたい」から始まったスペクトル超解像技術であるが、今後もこれを広く普及することを目指し、スペクトル超解像技術の応用研究とソフト開発を進めていきたい。

本稿で紹介した内容は、多くの方々のご協力、共同研究によって実現したものである。スペクトル超解像アルゴリズムとソフト開発についてはその大部分は辻森皓太氏(SSR(株))によるものである。また、ラマン分光測定データへのスペクトル超解像応用については、廣谷潤氏(京都大学)、XPS 測定データへの応用については、伊藤孝寛氏(名古屋大学)、野本豊和(あいち産業技術総合センター)との共同研究の成果である。スペクトル超解像ソフト開発においては、木下慎一郎氏をはじめ SSR(株)や研究室の皆様へ感謝の意を表したい。また、様々な分光法にスペクトル超解像を応用するにあたり、多くの研究者、エンジニアの方とご議論をさせていただいていることをこの場を借りて深く感謝申し上げる。

参考文献

- 1) K. Tsujimori, *et al.*, *J. Electron Mater.*, **51**, 712 (2022)
- 2) M. E. Tipping, *et al.*, in *Adv. Neural Inf. Process. Syst.*, **15** (2003)
- 3) A. Kanemura, *et al.*, *Neural Netw.*, **22**, 1025 (2009)
- 4) S. Harada, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **63**, 048001 (2024)
- 5) YouTube XPS 高速化を実現するスペクトル超解像ソフト (ver. 0.6.0) の紹介
<https://youtu.be/UDhvyEJpWbo>
- 6) SSR (株) <https://spectralsr.com/>

(東海国立大学機構 名古屋大学 未来材料・システム研究所, SSR(株))