

研究終了報告書

「多次元 X 線イメージングを活用した原子層機能デバイスの物性制御法 探索基盤プロセスの構築」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：永村直佳

1. 研究のねらい

マテリアルズインフォマティクスでは、材料科学と情報科学の融合により材料探索を効率的に進めることを目指しており、現在理論計算のデータ蓄積が盛んであるが、理論の妥当性を検証する計測データの充実が欠かせない。

X線分光分析では、実験室系 X 線より高輝度な放射光 X 線の活用によって高分解能(エネルギー・空間・時間)計測が可能になった。中でも X 線イメージングは、電子線や探針を使う手法と比較して試料へのダメージが少なく、深さ方向分析も可能な非破壊測定として有用である。代表者は SPring-8 において、面内方向で 70 nm という同種の装置としては世界最高レベルの高空間分解能で X 線光電子分光のイメージングを行う、走査型光電子顕微分光装置の開発・改良に携わり、微細デバイス構造や機能性ナノクラスターの電子状態分析に取り組んできた。

しかし、今まで定量分析したデータは 0 次元ピンポイント計測や 1 次元ラインスキャン計測の結果である。これは、解析にスペクトルピークフィッティング処理を要するため時間がかかり、人依存性も大きいためである。2 次元マッピング計測では出力がスペクトル 1 万本に及び、人海戦術で解析するのは非現実的である。

そこで代表者は、機械学習をデータ解析に適用することで大量スペクトルデータの自動高速処理が可能になると考えた。その結果、深さ方向も含めた空間 3 次元マッピング解析が可能になる上、外場印加オペアランド計測、時間分解など、パラメータを増やした新しい分析手法「多次元 X 線イメージング」を実現できると期待される(図 1)。

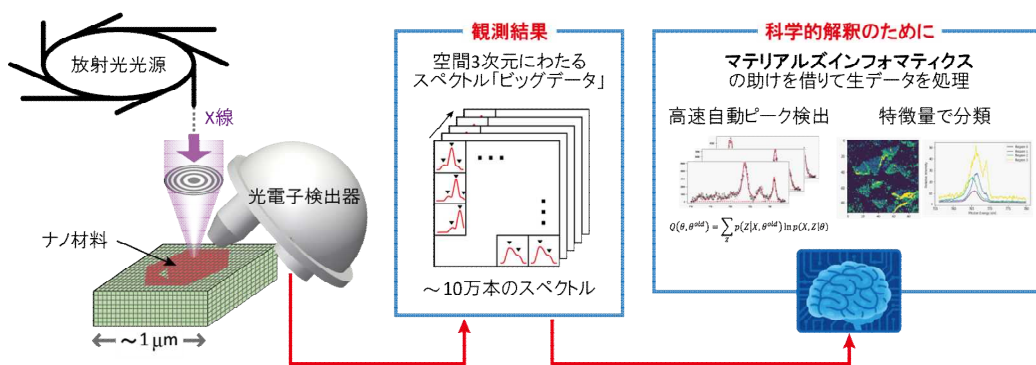


図 1 走査型光電子顕微鏡による「多次元イメージング分析」の概念図

多次元 X 線イメージング解析が切望されている対象として、原子層材料を活用したデバイスが挙げられる。パワーデバイスや高周波デバイスのナノ構造化、高容量・高エネルギー密度の蓄電デバイス創出のキーマテリアルとなるのが、グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイドをはじめとする、単原子層～数原子層の厚みで安定性に優れた原子層材料である。

代表者は研究経験から、原子層デバイスでは、原子層材料の物性よりもむしろ基板などの異種接合界面における相互作用がデバイス特性に顕著に効き、特性ゆらぎが大きいことを実感していた。本研究では、原子層デバイスにおいて同一基板上に異なる吸着状態や原子層種、デバイス構造を作りこみ、前述の多次元 X 線イメージングで系統的評価を行うことにより、信頼性が高い原子層デバイスの電子状態解析基盤技術の構築を狙う。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の目標を達成するために、まずは多次元 X 線イメージング計測(図 1)を実現させるべく、ソフトウェアとハードウェア両面から技術開発を行った。

まずハードウェアであるが、本研究の要である走査型光電子顕微分光装置“3D nano-ESCA”において、広エネルギー対応集光素子ホルダーを設計し、導入した。これにより入射 X 線のエネルギーを大きく振れるようになり、測定可能な電子軌道の範囲が広がるだけでなく、共鳴光電子分光や吸収分光(XAFS)の実施も可能になった。また、オペランド測定機構の拡充も行った。

次にソフトウェアであるが、従来の光電子スペクトルのピークフィッティングでは、各成分をガウス関数とローレンツ関数を畳み込んだ関数と仮定し、非線形最小二乗法で回帰分析を実行している。本研究では、光電子スペクトルビッグデータのピーク推定に機械学習を活用し、高速自動解析に特化した低計算コスト重視のアルゴリズム開発と手法のブラッシュアップに取り組んだ(図 2)。具体的には、ピークフィッティングを最尤推定とみなし、変形 EM アルゴリズムや自動微分変分ベイズ法などを適用した。試行錯誤の結果、光電子分光ユーザーの初心者でも使いやすく、汎用性の高いアルゴリズムが提案できた。論文化と並行して Python パッケージ「EM Peaks」の開発も進めており、希望者への無償配布を始めている。

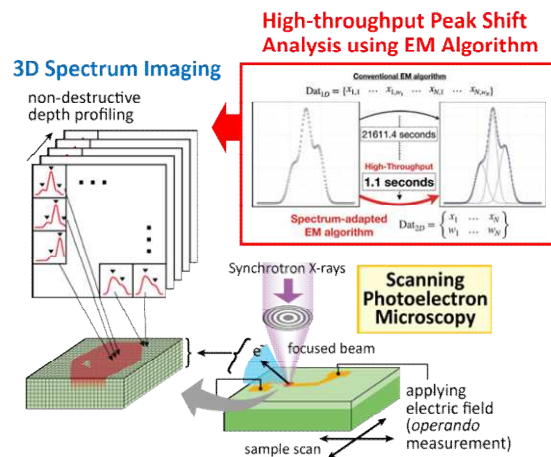


図 2 スペクトルビッグデータ解析への機械学習援用

基板と原子層材料の界面相互作用を揃えつつ系統的な解析を行うため、組成傾斜成膜の要領でドーパ量・吸着量傾斜原子層シートを形成する成膜チャンバーを開発した。コロナ禍の影響で稼働が遅れており、この成膜チャンバーで合成した試料の多次元 X 線イメージング解析には至っていないが、今後近い将来の課題として実施する予定である。

最終的に、開発した多次元 X 線イメージングシステム(改良 3D nano-ESCA + 機械学習高速自動解析)を実際の実験データに適用して、従来の手動解析では扱えなかった情報を得ることに成功した。例えば、2 次元原子層材料の遷移金属ダイカルコゲナイド類で構成され、現存のデバイスよりも急峻なスイッチング動作が期待できるトンネル電界効果トランジスタ構造内の空間電荷分布を、光電子ピークシフトの空間分布として出力した。我々が開発した高速自

動解析手法により、約 8000 本もの光電子スペクトルを 1 時間程度で解析することが可能になり、その結果バブルやレジスト残渣といった欠陥やチャンネルの膜厚によって電荷分布に偏りが生じている様子を明白に可視化できた。

(2) 詳細

【研究テーマ A: マテリアルズインフォマティクス的手法を用いたスペクトルイメージングデータ解析の手法構築】

概要で述べたように、非線形最小二乗法による回帰分析で、光電子スペクトルを 1 本ずつピークフィッティングする従来の解析手法は時間がかかり、またピーク成分数や固定するパラメータ、バックグラウンドの引き方などに人依存性が大きい。これらを解決するヒントとなる機械学習を用いたスペクトルデータ自動解析の先行研究として、(1) 非負値行列因子分解による STEM-EELS スペクトルの成分分離、(2) レプリカ交換モンテカルロ法による非経験的な光電子スペクトルの自動精密ピークフィッティング、などが報告されている。本項目では、走査型光電子顕微分光で得られるスペクトルビッグデータセットの解析にあたり、上記の先行研究では解決できない、スペクトル成分がシフトする動的データを扱える計算コストの低い解析アルゴリズムの開発を行った。

簡単のために光電子スペクトルをエネルギーステップに強度の重みがある混合ガウス分布(GMM)と解釈し、各ピーク成分の平均、分散、データ点がどの成分へ帰属しているかの確率変数の 3 種類のパラメータにおいて最尤推定を行う方針を立てた。GMM において確率論的にピーク成分分離(クラスタリング)する手法として、EM (Expectation Maximization) アルゴリズムが良く知られている。我々は

計算コストを下げるために、通常 1 次元の GMM にしか適用できない EM アルゴリズムを、データ点の重みを考慮するように変更した。この GMM + 変形(Spectrum-adapted)EM アルゴリズムによるピーク成分推定を擬似スペクトルデータ解析でテストしたところ、計算コストが重いベイズ推定のレプリカ交換モンテカルロ法と比較するとノイズ耐性には若干劣るものの、実験データに十分使用可能と考えられる精度が得られた(図 3)。実際に過去に走査型光電子顕微鏡で計測した、グラフェン電界効果トランジスタなど超薄膜デバイスのポテンシャルマッピングにおけるスペクトルデータセットに適用し、従来の手法で行われたピークフィッティング結果と比較したところ、ピーク位置の解析結果の傾向はエネルギー分解能の範囲で一致し、データ解析に必要な時間は大幅に短縮されることが確認できた[項目 5 代表的な論文(1)]。

さらにピークフィッティングのモデルとして、従来手法で用いられる、ガウス関数と内殻ホール寿命から来るローレンツ関数の畳み込みである Voigt 関数や、多体効果に依る非対称性

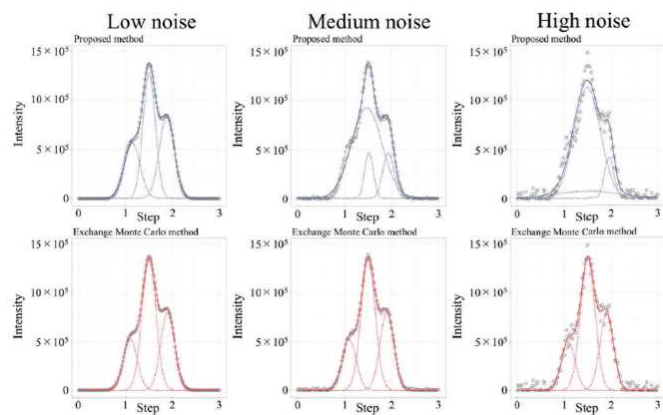


図 3 ノイズのあった擬似データ解析における機械学習アルゴリズムによる違い。上段が GMM+変形 EM アルゴリズム、下段がベイズ推定レプリカ交換モンテカルロ法に基づく推定結果。

を加味した Doniach-Šunjić 関数を選択できるように、EM アルゴリズムの M ステップにおいて制限付き最適化を行う「変形(Spectrum-adapted)ECM(Expectation Constrained Maximization) アルゴリズム」も提案した[項目 5 代表的な論文(3)]。

本項目は、産総研の松村太郎次郎博士、安藤康伸博士、赤穂昭太郎博士、NIMS の永田賢二博士との共同研究で進めており、当初計画通りの成果が得られた。GMM+変形 EM アルゴリズムによる高速自動解析の部分は、「EM Peaks」というPythonパッケージが提供できる状態になっている。学会や講習会を通して成果のアピールを行い、希望者にパッケージを無償配布して試用してもらい、ユーザーからのフィードバックを取り入れている段階である。

【研究テーマB: 多次元X線イメージングの測定仕様に合わせた3D nano-ESCAの装置改良】

3D nano-ESCA では、集光素子のフレネルゾーンプレート(FZP)を通して入射 X 線をスポットサイズ 50-100 nm にまで絞り、試料に照射している。研究開始当初の集光光学系では、FZP の 0 次透過光が実効的な分解能を下げる要因になることを突き止めた。これはセンタービームストップ(CBS)を導入すれば解決する。また、低エネルギー用 FZP(250 eV~1000 eV)と高エネルギー用 FZP(850 eV~2000 eV)を並列に導入すれば、切り替えて使用することで広いエネルギーレンジの入射光で測定が行える。これらの仕様を満たす光学系を設計し、2019 年 1 月に新しい光学系を導入、テスト測定を行った。迷光除去による空間分解能の改善のみならず、周りの導電性が悪い時のチャージング効果も抑制され、以前よりも鮮明な画像が得られることが確認できた(図 4)。

計画当初はエネルギー分解能向上のために、微小な漏洩電場を発生するアナライザーの光電子引き込みメッシュを交換することを検討していたが、費用対効果が薄いことと、参照試料測定によるデータ校正が可能なことから、アナライザーの改良は行わなかった。

電池材料や一部の原子層材料など、大気酸化に弱い試料の分析を行うために、オペランド測定機能の拡充として、大気非暴露試料輸送システム(トランスファーベッセル)の導入や電極部ショート防止の絶縁加工などを行った。

本項目において、以上のハードウェア改良に関しては計画通りの成果が得られた。

集光光学系が広エネルギー領域に対応し、原理的には共鳴光電子分光イメージングやナノ吸収分光(XAFS)の実施も可能になったが、入射光のエネルギーを変化させる必要があるため、アンジュレーターと連動させた制御システムを作成する必要がある。制御ソフトウェア改良に関しては、仕様の検討と一部機能のプロトタイプ作成までは実施できたが、本格的な実装には、SPring-8 が提供するシステムフレームワークを取り込んだ大規模な工程となるため、外注が必須であることが判明した。このため、制御ソフトウェアの完成は、研究テーマAで開発した自動解析システムの取り込みも考慮に入れて今後の課題とする。

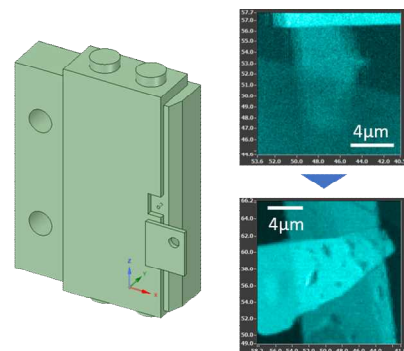


図4 新しく導入した CBS 付 FZP ホルダーの CAD 図(左)と、CBS 導入前(右上)後(右下)における MoS₂ ナノシート観測結果の比較

【研究テーマ C:ハイスループット原子層デバイス構造作製システムの構築】

基板と原子層材料の界面相互作用を揃えて環境要因による物性ゆらぎを抑えつつ、一つの基板に複数の条件を変えた原子層シートやデバイスを構築して系統的な解析を行うため、組成傾斜成膜の要領でドーパ量・吸着量傾斜原子層シートを形成する超高真空 MBE 蒸着装置を作製した(図 5)。当初計画では 2019 年度内に稼働予定であったが、2018 年度末から現在にかけてのコロナ禍の影響による実験室一時閉鎖と追加加工の遅れ(6ヶ月程度)により、2020 年 10 月現在まだ立ち上げ作業中である。最終年度内に MBE 成膜と RHEED 評価ができることを確認し、既に組み込んである組成傾斜用の移動式マスク機構と RHEED-TRAX(RHEED の電子線を入射して試料から出る特性 X 線を検出する蛍光 X 線分析)機構の稼働は今後の課題とする。

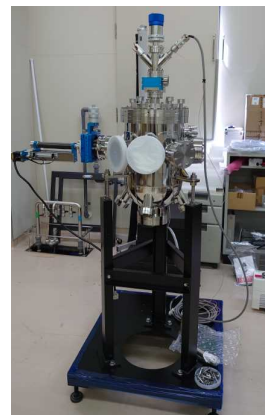


図 5 試料作製用超高真空蒸着チャンバー

【研究テーマ D:ハイスループット原子層デバイス構造と各種機能性デバイスの多次元 X 線イメージング実分析】

研究テーマ C の遅れにより自前でハイスループット原子層デバイス構造は得られなかったが、材料・デバイス合成を専門とする研究室との共同研究を通して、機能デバイス構造について、研究テーマ A・B によって実現した多次元 X 線イメージング分析を実施した。

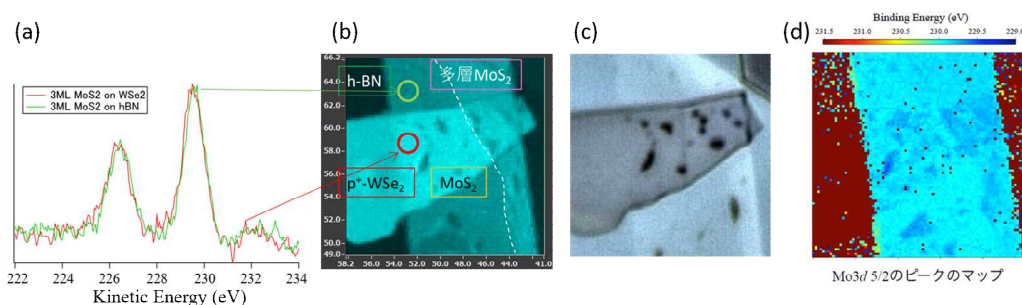


図 6 (a)TFET デバイス構造内のピンポイント Mo 3d 内殻光電子スペクトル。測定箇所は(b)の○に対応 (b) TFET デバイス構造の Mo 3d 内殻光電子スペクトルの強度マッピング (c) 同じく光学顕微鏡像。バブルやレジスト残渣が見える。(d)機械学習を使った高速ピーク検出技術による Mo 3d 内殻光電子スペクトルのピーク位置空間分布解析結果。ピーク位置の場所依存性は大きい。

本研究が提唱する多次元 X 線イメージング分析の有効性を示す一例として、2 次元原子層材料の遷移金属ダイカルコゲナイドである MoS_2 とホールドーパされた WSe_2 ($p^+\text{-WSe}_2$)を組み合わせたトンネル電界効果トランジスタ(TFET)構造の観測を行った(東京大学長汐晃輔研究室他との共同研究)。 $\text{MoS}_2/p^+\text{-WSe}_2$ 界面は III 型ヘテロ接合になっていて、TFET として急峻なスイッチング動作が期待できるが、 $\text{MoS}_2/p^+\text{-WSe}_2$ 界面の電荷移動は、層数、歪み、欠陥、レジスト残渣などによって大きく変調される。デバイスの輸送特性に対する電子状態の影響を議論するためには、マッピングによる評価が不可欠である。そこで 3D nano-ESCA により Mo 3d の内殻光電子スペクトルピーク位置の空間分布を観測することで空間電荷分布を評価した。機械学習を使わない従来の手順で、何か所か任意の点を選んでピンポイント測定してみたところ場所依存性についての情報は得られなかった(図 6(a))。一方、高速ピーク検出技術により

7396 本のスペクトルを解析してマッピングとして出力したところ、明白に層数や欠陥の影響があることが可視化された(図 6(d))。これは本研究での機械学習を活用した手法開発がなければ得られなかった成果である。適切な場所を選択してのピンポイント解析の結果を含めた論文は公開され[項目 5 代表的な論文(3)]、機械学習によって得られた結果に特化したピークシフト空間分布に関する結果は 2021 年中に投稿予定である。

他にも、単層 SnS アイランドの成長過程(2020 年論文公開済)やリチウムイオン電池電極活物質粒子における Li 分布などに多次元 X 線イメージング分析を適用しており、今後も様々なデバイス構造の局所分析に活かす予定である。

3. 今後の展開

本研究の実施により、放射光走査型光電子顕微分光を活用して空間 2 次元+外場印加オペランド計測を行う「多次元 X 線イメージング計測技術」はほぼ実現し、実際に目標としていた原子層デバイスにおいて電子状態の空間不均一性を可視化するなど、一定の成果を挙げている。

ただし、当初の目標で掲げていた「深さ方向も含めた 3 次元マッピング解析」に関しては、テスト計測を通して、データ量の問題よりも測定に長時間かかることの方が律速であることを実感した。解決策としては、より高輝度の入射光を用いることで S/N 比を向上させて短時間で計測できるようにすることや、少ないデータ点からスペクトルの空間分布を推定することが考えられる。前者は、2023 年度稼働予定で現在の SPring-8 軟 X 線ビームラインよりも高い輝度を持つ東北放射光施設を活用することで将来的に改善される見通しがある。後者については、派生テーマとして取り組んでいるスパースモデリングを活用した超解像技術を適用することを考えている。

本研究では理論的な手法の開発から実験データへの適用までを実施したが、最終的な目標は、インフォマティクスを活用することで初めて解明できるサイエンスを提示することである。顕微分光マッピングで得られた電子状態の高空間分解能電子状態分布の結果は、他の実験手法では得られなかった物性情報を含んでおり、早いうちに論文として成果公表することを目標としている。

また、今後近い将来のうちに成膜装置を完成させ、今まで超伝導体や機能性セラミックスなどバルク材料の最適組成探索に活用されてきたハイスループットスクリーニング材料評価手法を、原子層デバイスへ展開する道筋を構築する。多次元 X 線イメージングによるハイスループット原子層デバイスの系統的評価は、現状の理論予測と実験の大きな乖離を埋めると期待される。また、今後も新奇の原子層材料が提唱されることは見込まれる。積極的に界面・表面を変調し、期待する物性を生み出す「界面戦略」を、多次元 X 線イメージング解析で盛りたてたいと考えている。

機械学習による高速自動スペクトル解析に関しては、研究会等により様々なフィードバックが得られている。今後もより使いやすい手法を検討し、引き続き論文化と「EM Peaks」の改良を進める。代表者の所属機関である NIMS はマテリアルズインフォマティクスで国内を先導する拠点である。2021 年度以降は、特に本研究の分野である計測インフォマティクスを、材料科学のデジタルトランスフォーメーション(DX)推進の観点から強く推し進める。その理を活かして、今後も本研究の成果を礎にした共同研究や解析手法の普及に努める。

4. 自己評価

研究を進める中で問題に直面し、今後の課題として残った項目もあるものの、「多次元X線イメージングを実現し、原子層デバイスの空間分布解析に展開する」という大きな研究目的はおおむね達成できたと考えている。研究の進め方としては、共同研究を通して効率的分業を進めつつさがけ内外でのコミュニティを拡げることができた一方、やりたいことが多すぎたことは否めず、学生や研究補助者とともに研究が進められるとよかったと感じている(2020年4月から学生の受け入れを開始することにした)。

研究成果の公開に関しては、2019年あたりから論文投稿ができはじめ、期間終了後も継続的に成果発表できる状況である。また、「EM Peaks」という Python パッケージとして本研究で開発した手法を実装化して世に出すこともできた。本領域の研究は、我々が先駆者でありつつも最終的にはマテリアルズインフォマティクスを汎用ツールとして普及させることが最終目標である。最近では多次元 X 線イメージングと高速自動ピーク推定アルゴリズムの研究に関して、元々インフォマティクスとの関係が薄かった分野からも招待講演依頼や共同研究提案が増え、国内外の学会や研究会で発表を行うと「EM Peaks」に関する問い合わせが産学官問わず寄せられる、といった点では、高い波及効果が認められる。

高速自動ピーク推定アルゴリズムは 3D nano-ESCA のみならず、XAFS や XMCD の吸収スペクトルの解析も可能な上、実験室系の XPS のデータ解析にも有用である。現在普及している解析ソフトと同程度の使用感を実現すれば、計算コストが軽く人依存性の少ない解析ができる高速自動ピーク推定アルゴリズムは今後爆発的な波及効果につながるポテンシャルがある。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 12件

1. Tarojiro Matsumura, Naoka Nagamura, Shotaro Akaho, Kenji Nagata, and Yasunobu Ando, "Spectrum adapted expectation-maximization algorithm for high-throughput peak shift analysis" Science and Technology of Advanced Materials(STAM) 2019, 20, 733-745. DOI: 10.1080/14686996.2019.1620123 (Open access)

スペクトルイメージングやオペランド解析が進む昨今では、大量のスペクトルデータを解析する必要がある。そこで、XPS スペクトルを混合ガウスモデルと仮定し、本研究で開発したスペクトル解析適応変形 EM アルゴリズムを用いて最尤推定を行うことで、高精度かつ計算コストの低いハイスループット自動ピークフィッティングが実現した。従来の既存ソフトウェアアシストの非線形最小二乗法による手動ピークフィッティングと比較して圧倒的な解析作業効率化が見込まれる。

2. Keigo Nakamura, Naoka Nagamura, Keiji Ueno, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, and Kosuke Nagashio, "All 2D heterostructure Tunnel Field Effect Transistors: Impact of band alignment and heterointerface quality" ACS Applied Materials and Interfaces 12, 51598-51606 (2020). DOI: 10.1039/d0nr06022d [arXiv へのリンク](#) :

<https://arxiv.org/abs/2012.01146>

2 次元層状化合物である遷移金属ダイカルコゲナイドを積み重ねて構築したトンネル電界効果トランジスタ(TFET)において、チャンネル層の $\text{MoS}_2/\text{p}^+\text{-WSe}_2$ 界面では、ある特定の層数の MoS_2 においてのみ III 型ヘテロ接合の実現が示唆される輸送特性挙動が得られた。そこで走査型光電子顕微分光を用いて、微細デバイス構造におけるチャンネル層の電子状態の解析を行った。ピークシフトの空間分布を観測した結果、実際に $\text{MoS}_2/\text{p}^+\text{-WSe}_2$ 界面で電荷移動が起きている証拠を得た。

3. Tarojiro Matsumura, Naoka Nagamura, Shotaro Akaho, Kenji Nagata, and Yasunobu Ando. "Spectrum adapted Expectation-Constrained Maximization algorithm for extending high-throughput peak separation method in XPS analysis" Science and Technology of Advanced Materials Methods (STAM-Methods) 2021, in press.

我々が行った先行研究では、XPS スペクトルに対して、低計算コストのハイスループット自動ピークフィッティングを実現したものの、モデルとしてガウス関数しか使えなかった。本研究では、M ステップにおいて制限付き最適化を行う、スペクトル解析適応変形 ECM アルゴリズムを新たに提案することにより、ガウス関数とローレンツ関数の畳み込みである Voigt 関数や非対称性を導入した Doniach-Šunjić 関数など、より実験に則したフィッティングモデル関数を選択できるようになった。

(2)特許出願

該当項目無し

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 【招待講演】 永村 直佳 「放射光軟 X 線オペランドナノ顕微分光によるデバイス表界面の多次元電子状態解析」 第 80 回応用物理学学会秋季学術講演会「先端的光学テクノロジーで拓ける有機エレクトロニクス」シンポジウム, 2019 年 9 月 19 日(会期 18-21), 北海道大学札幌キャンパス
2. 【招待講演】 Naoka Nagamura, "Operando spatio-temporal spectral analysis using synchrotron soft X-rays" 11th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-11), 2019 年 10 月 9 日(会期 7-9), Todaiji Temple Culture Center, Nara, Japan
3. 【学会発表】 Naoka Nagamura, Tarojiro Matsumura, Shotaro Akaho, Kenji Nagata, and Yasunobu Ando. "Spectrum adapted expectation-maximization algorithm for high-throughput peak shift analysis in synchrotron X-ray operando spectromicroscopy", Materials Research Society (MRS) Fall Meeting 2019, 2019 年 12 月 2 日(会期 1-6), Boston, United States
4. 【受賞】 永村 直佳 2020 年度日本表面真空学会 若手女性研究者優秀賞受賞 (2020 年 9 月)
5. 【著作】 永村 直佳 「電子デバイスのオペランド測定」日本分光学会「X 線光電子分光法」(講談社サイエンティフィック, ISBN:978-4-06-514047-5), 分担執筆 (2018 年 12 月 20 日)

初版発行).