多変量スペクトル解析による ナノ物性マッピング

武 藤 俊 介*

1. はじめに

物質科学は我々の日常の豊かさと直接結びつく様々な「もの」を作るために,地球上に自然に存在する100種類あまりの元素を組み合わせて無限の可能性を生み出してきた.ナノテクノロジーという言葉が定着した現在では,機能材料と呼ばれる半導体素子などの機器構成部品がダウンサイジングを続け,それに伴って物質科学における測定は,ナノメートルスケールが当たり前になりつつある.中でも透過型(TEM)および走査透過型電子顕微鏡(STEM)による観察・分析は日常的に原子レベルのスケールにまで達している.

これまで TEM 分析といえば、薄膜試料の一部、すなわち 一つ一つの結晶粒やその界面、表面、転位や積層欠陥および 析出物などの格子欠陥を狙ってその組成、構造、物性を測定 してきた.しかしデジタル制御技術の進展と共に今や走査型 TEM(STEM)に分析電子顕微鏡の重心が移り、集束イオン ビーム(FIB)などによって所望の場所から均一な厚みを持っ た薄膜試料をピックアップする技術と相まって、指定した領 域から所定のステップ幅で網羅的に特性 X 線または電子エ ネルギー損失(Electron Energy Loss(EEL))などの標準分析 スペクトルを自動測定するスペクトラムイメージ(SI)法が開 発された(1). 例えば数十マイクロメートルの領域をナノメー トルステップで数時間走査することによって得られる SI デ ータは、二次元座標の指標の付いた数万から数十万点のスペ クトルデータから成る. このような膨大なデータには測定領 域の様々な物性情報が埋め込まれており、必要なスペクトル 情報を恣意的に特定の場所からピックアップするだけではな く、データ全体に自動的に含まれている情報を余すこと無く

全て抽出するためには従来に無い発想の転換が必要である.

我々は統計学の一分野である多変量解析に注目し,SIデ ータに含まれている異なる化学状態を反映するスペクトル成 分をより分けて抽出し,かつその空間分布を可視化する事を 試みてきた⁽²⁾.これは分析化学の一分野として発展してきた ケモメトリックス(chemometrics)⁽³⁾と呼ばれる手法の応用 である.S/TEM分析の中でも我々は特に電子エネルギー損 失分光(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)に着目 し,重なったスペクトル微細構造を各成分のそれに弁別・復 元することで未知の化学状態の解釈とその空間分布可視化を 可能にした⁽²⁾.これは単なる元素分布マッピングでは無く, 物性として意味のある化学結合状態の空間分布を高い分解能 で表示することを意味する.本稿では上記の手法の数学的な 基礎とその応用例について紹介をする.

2. 数学的原理

(1) 多変量解析の概念

多変量解析(multivariate analysis)は統計学において最も めざましい成果を挙げている一分野である.元々社会科学に おいて,比較の困難な諸量(例えば人種間もしくは性別間の 能力差,等々)からある種の有益な傾向を抽出するために考 案されたものである⁽³⁾.

さてある集団に対して複数の項目について測定を行ったと しよう(例えばある学校のN人の生徒全員の身長,体重,靴 のサイズ,腕の長さなどなど全部でm個の項目(これを変量 という)).すると1~N番目までの生徒に対してこれらの測 定値を並べた二次元の表ができあがる.さてこの表から何が 引き出せるであろうか?統計学の教えるところによると平均

^{*} 名古屋大学教授;大学院工学研究科マテリアル理工学専攻(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

Mapping of Physical Properties in Nanometer–scale by Multivariate Spectrum Analysis; Shunsuke Muto (Department of Material, Physics and Energy Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: *S*/*TEM*(*scanning*/*transmission electron microscopy*), *MCR*(*multivariate curve resolution*), *EELS*(*electron energy-loss spectroscopy*), *chemical state mapping*, *NMF*(*nonnegative matrix factorization*), *PCA*(*principal component analysis*) 2012年5月11日受理

値,分散(標準偏差)を各々の変量に対して計算することがで きる. さて次に各変量の間の関係はどうなっているであろう か?恐らく身長,体重,靴のサイズ,腕の長さはお互いによ く関連しているに違いない.すなわち「大まかには」身長の 高い生徒は体重もより重いし,靴のサイズも腕の長さも大き いであろう. このような変量間の関係を「正の相関がある」 という.そしてその前の「大まかには」という言葉を「どの くらいの」という定量的な言葉「相関係数」で置き換えるこ とができる. これが多変量解析のスタートラインである.

更にデータを詳しく見るためには, m 個の変量間の関係 を m 次元空間に N 個の点としてプロットすることを考える と,これらの点の集合はその変量間の関係によって様々な 形, グループを形成することになる.

(2) 主成分解析 (principal component analysis; PCA) ^{(3) (4)}

前節でプロットしたデータを図示するために, m=2の場 合を考える.図1に示したように各構成員の持つ変量の組は m次元空間におけるベクトルとして表される.PCAではこ のベクトル空間においてデータの重心(図1中の赤丸:各変 量に対する平均値を要素にもつベクトル)を原点として,デ ータ集団の傾向を最も表す互いに直交する複数の主軸ベクト ル(図1中の赤矢印)を探索する.従ってN×m行列を特異 値分解することによって得られる固有ベクトルがそのデータ 集団を代表する「主軸」となり,対応する固有値の大きさが その主軸の長さを反映する.固有値の値が大きいほどその固 有ベクトルは,データ集団における主要な「成分」である. このような解析は因子解析(factor analysis: FA)として知ら れており,特異値分解に基づく上記のような手続きを主成分 解析(principal component analysis: PCA)と呼ぶ.

ここで我々の関心事であるスペクトル解析に戻ろう.SI データは多くの座標点(N個)におけるスペクトルデータの 集合である.各スペクトルデータは*m*チャンネルの強度値



図1 2変数の場合のデータ分布の模式図. 主成分解析 (PCA)によって二つの主軸ベクトル v₁ および v₂ が得られる.

の集まりである. この N×m 行列 X を次のように特異値分 解することができる:

 $\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{L}^{1/2} \mathbf{V}^{\mathrm{T}}$ (1)

ここで行列 U および V はそれぞれ *m×m*, *N×N* 直交行列で, L は固有値が降冪の順に並べられた対角行列である(上付き T は行列の転置を表す). PCA では固有値の大きい順に有意 なもののみを残してデータ行列 X を

$$\mathbf{X} \approx \mathbf{R}_p \mathbf{V}_p^{\mathrm{T}} \tag{2}$$

と近似する. ただし

$$\mathbf{R}_{p} = (\mathbf{U}\mathbf{L}^{1/2})_{p}.$$

下付添え字のpは、行列のp列目までを残したことを示し、 V_p の各列は対応する固有値の固有ベクトル(主軸)で、多変 量解析ではローディングと呼ぶ.また行列 R_p は測定スペク トル行列 X のローディングによる展開係数となっており、 スコアと呼ばれる.ローディングおよびスコアはデータの持 つ統計的重要度を抽出したものであるが、たとえばローディ ングは解釈可能なスペクトルでは無く、原則として物理的・ 化学的意味は無い.実際固有ベクトルの要素は平均からのず れとして負の値も許されるが、スペクトル強度は本来正の値 しか持たない.そこで主軸変換によって向きを変えてしまっ たローディングベクトルを物理的に意味のあるスペクトル座 標に変換することで、各主軸ベクトルを現実の意味ある成分 スペクトルに変換することが期待される.これについては後 で具体例を挙げて述べる.

(3) Alternating least squares (ALS)法による多変量スペクトル分解(MCR)⁽⁵⁾

SIでは各点からのスペクトルは、一般にそこに存在する 状態(相)の濃度に応じて重みづけられた成分スペクトルの一 次結合で表される.一つのスペクトルがエネルギー Eの関 数として m チャンネルの数値列で表されるとすると、i番目 の座標位置から測定されるスペクトル S_iは次のように表さ れる:

$$\mathbf{S}_{i}(E_{j}; j=1, 2, \cdots, m) \\ = \sum_{k}^{p} c_{i,k} \mathbf{s}_{k}(E_{j}; j=1, 2, \cdots, m), \ i=1, 2, \cdots, N$$
(4)

右辺の $s_k(E)$ は測定領域に存在するp種類の成分相内のk番目の純スペクトル, $c_{i,k}$ はその成分の場所iにおける相対濃度である.これらのデータをすべての場所に対してまとめると、形式的に行列表示となり、

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}\mathbf{S}^{\mathrm{T}} + \mathbf{E} \tag{5}$$

と書くことができる.ここで \mathbf{X} はN個の測定スペクトルデ ータを並べたもの, \mathbf{E} はデータに含まれる統計ノイズであ る.式(4)は,Lambert-Beer 則と呼ばれる吸収分光法の基 本の拡張である⁽⁶⁾.このときもし特定の数学的手続きによっ て純成分スペクトル $\mathbf{s}_k(E)$ を各列に持つ行列 \mathbf{S} とその相対濃 度 $c_{i,k}$ を要素とする行列 \mathbf{C} ,および場所毎にランダムに揺ら いでいる統計ノイズ \mathbf{E} とを分離することができるならば, 求められた \mathbf{C} 行列を成分毎(列ごと)に元の二次元座標に再 構成表示することによって,各成分の空間濃度分布が得られ る. このような手続きをmultivariate curve resolution (MCR) または self-modeling curve resolution (SMCR) と呼 $\hat{s}^{(5)(7)}$.

簡単な例から基本概念を説明しよう.まず純スペクトル $s_k(E)$ はこれ以上成分に分割できないので、多変量空間では 必ず $as_k(E)(a$ はスカラー定数)の形で表される.これは成 分相の割合(濃度)が変わってもスペクトルの形(プロファイ ル)は変わらずにスペクトル強度(スカラー定数a)だけが変 わることに相当する.従って純スペクトルは多変量空間で定 数倍を意味する原点を通る線上を動く.前節の PCA によっ て算出されたローディングベクトルは座標変換によって向き を変えているので、これらを何らかの方法で純スペクトルに 相当する方向に回転させることができれば、行列 V が S に、 \mathbf{R}_p が C に対応してスペクトル分解が達成される⁽⁷⁾.このよ うな回転行列を探索する研究は非常に多いが、今ではこの問 題を一般的に解決する「銀の弾丸」は存在しないことが通説 となっている.そこで PCA とそのローディングの回転操作 とは全く異なる処方箋に我々は従うことにする.

物理的な要請から式(5)を構成する行列の要素はすべて 非負(負の濃度やスペクトルは存在しない)なので、ここでの 数学的な手続きは、与えられた行列**X**に対して次の式(6) で表される汎関数 $f(\mathbf{C}, \mathbf{S})$ を最小にする行列解**C**, **S**を探索 する nonnegative matrix factorization (NMF)問題と呼ばれ ることがある⁽⁸⁾:

$$f(\mathbf{C}, \mathbf{S}) = \frac{1}{2} \|\mathbf{X} - \mathbf{C}\mathbf{S}^{\mathrm{T}}\|_{F}^{2}$$
(6)

 $\|\cdot\|_{F}$ はフロベニウスノルム(行列・の要素の二乗和の平方 根)を表す.NMF 問題を解く様々なアルゴリズムがこれま でに発表されているが、シンプルで速やかに収束する alternating least squares(ALS)アルゴリズムを我々は採用してい る.これは個別の問題に対して付加的な条件を課するための 柔軟性が高いことが特徴である.ALS アルゴリズムは基本 的に次のように表される⁽⁸⁾:

C = rand(N, p); %initialize C as random dense matrix for i = 1: maxiter

Solve for **S** in matrix equation $\mathbf{C}^{T}\mathbf{C}\mathbf{S}^{T} = \mathbf{C}^{T}\mathbf{X}$. Set all negative elements in **S** to 0. Solve for **C** in matrix equation $\mathbf{S}^{T}\mathbf{S}\mathbf{C}^{T} = \mathbf{S}^{T}\mathbf{X}^{T}$. Set all negative elements in **C** to 0.

end

ここで変数 maxiter は繰り返しの回数である. for-end ルー プ内の行列方程式は最小二乗フィットと等価であり,行列 C,Sの妥協解を求めている. そこで現れる負の値を強制的 にゼロに置き換えて回帰計算を繰り返し,すべての行列要素 が非負になるように収束させることが ALS によるスペクト ル分解のエッセンスである.

3. MCR(NMF)-ALSの問題点

MCR-ALS 法では変数 maxiter および成分数 p を個別の

場合に対して半経験的にあらかじめ決めなければならない. この独立成分の推定は FA の主題であり,固有値解析に基づ いた行列 X の rank 推定と等価である⁽³⁾⁽⁴⁾. 2(2)節の PCA に おいて,特異値の大きなものほどデータの持つ拡がりを代表 する成分なので(これに対し固有値の小さい成分はノイズば かりの情報になる),一つの基準として特異値を大きい順番 にプロットしたとき特異値が激減する直前までを有意な成分 の数と考える.しかし有意な成分であっても濃度が小さいと 同様に特異値の値が小さくなるので,どこまでを有意と取る かは任意性が残る.経験則として Malinowski の IND 関数 (factor indicator function)⁽⁹⁾:

$$IND_{r} = \frac{RE_{r}}{(n-r)^{2}}$$
(7)

$$\operatorname{RE}_{\mathrm{r}} \sqrt{\frac{\sum_{i=r+1}^{n} \lambda_{i}}{m(n-r)}} \tag{8}$$

を用いる事がある.ここでnは測定スペクトルの数,mは スペクトルのチャンネル数, λ_i は行列**X**の特異値である. IND 関数を成分因子の数rの関数としてプロットすると最 適な成分数のところで極小値を示すことになっている.具体 例について次節で触れる.

また NMF 解は常に局所解である.なぜなら式(5)はノイズを無視すると任意のゼロで無い正則行列 T に対して

X = $C_{old}S_{old}^{T}$ = ($C_{old}T$) ($T^{-1}S_{old}^{T}$) = $C_{new}S_{new}^{T}$ (9) のように変形可能であるため、無限通りの分解可能性を持つ からである⁽¹⁰⁾. **S** を構成する各列ベクトル(純スペクトル) を規格化することで、行列 **C** が物理的にスペクトル成分の 相対濃度を表す.すると行列 **T** は多変量空間における広義 の座標回転を表す⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. 厳密には測定データには統計ノイ ズ **E** が含まれるため、ノイズレベル ε に応じて

 $\boldsymbol{\varepsilon} > \|\mathbf{X} - \mathbf{C}_{old} \mathbf{S}_{old}^{\mathrm{T}}\| \ge \|\mathbf{X} - (\mathbf{C}_{old} \mathbf{T}) (\mathbf{T}^{-1} \mathbf{S}_{old}^{\mathrm{T}})\| = \|\mathbf{X} - \mathbf{C}_{new} \mathbf{S}_{new}^{\mathrm{T}}\|$ (10)

を満たす行列**T**をすべて探索することで,有効解の範囲を 表示することができる. MCR 法の最近の10年間は,この問 題を解決する試みの絶え間ない努力の歴史といっても過言で はなく⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾,ここで関連文献をすべて網羅することすら 著者の能力を超える.しかしやはり銀の弾丸は見つかっては いない.

測定データは単なる数値列では無く物理・化学的に意味を もつスペクトルデータである.すなわちその内在する性質に よって,非負条件の他に様々な付加的拘束条件(例えば closure(成分濃度の和が一定),unimodality(スペクトル形状 がただ一つの極値を持つ),selectivity(特定の場所では決ま った成分一種類が存在する)など)を課すことができる⁽¹³⁾. このような拘束条件をALSフィットの中に組み込むこと で,局所解の中で指定した条件を持つ解へと収束することを 促す.

また特に EELS に対する MCR の応用において,次のような問題が生じることがわかっている:実験スペクトルが図2(a)にあるような A, B 二つのスペクトル成分の一次結合で

あるとする.一方のスペクトルAの範囲が,他方Bの両側に拡がったプロファイルを持っているとき,MCR-ALSアルゴリズムは混合スペクトルをAとBに正しく分解せず,図2(b)に示すようにBとB-kA(kは任意定数)という二つのスペクトル成分に分解する傾向がある.これは共通部分の強度をどちらのスペクトル成分に割り当てるか任意性を持つ一方,図に示したように互いに排他的な強度分布へと収束する傾向を持つからである⁽¹⁴⁾.このような場合にスペクトル強度の大きく落ち込んだ部分にunimodality拘束を課することで正しい分解へバイアスをかけることが可能である⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾.例としてAIH₃単結晶粒子を熱分解して生成された酸化アルミニウム(アルミナ)層で被覆された金属アルミニウム粒子⁽¹⁷⁾のlow-lossスペクトル領域を使う.図3(a)にHAADF-STEM像を示す.縁破線に沿って電子プローブを



図2 実験スペクトルが(a)のように成分の一つが他方 を囲むような範囲にわたる場合,(b)のように範 囲の狭い方の成分と二つの差スペクトルとに分 解される傾向がある.



 図3 図2に示したスペクトル分解例.(a) AlH₃を熱 分解した後に生成されるアルミナ層被覆金属ア ルミニウム粒子.緑破線に沿ってSTEM-EELS-SIデータ取得を行った.(b)二成分 NMF-ALSフィットによる二成分の相対濃度分 布.(c) 非負拘束条件のみを課した場合の成分ス ペクトル.(d)更に10-25 eVの範囲に単一極大 (unimodality)拘束を課した結果. ステップ幅 1.3 nm で走査して SI データを取得し, Fourierlog deconvolution⁽¹⁸⁾によって弾性散乱ピーク(ゼロロス)と 多重散乱を除去した.

図3(b)-(d)に従来のMCR-ALS および10-25 eVの範囲 に unimodality 拘束を課した場合の2成分スペクトル分解結 果を示す.図3(b)に示した各成分の空間分布から実線がア ルミナ被覆膜,破線が金属アルミニウム粒子であることがわ かる.non-negativity 条件のみ課した場合(図3(c))ではア ルミナのスペクトルプロファイルは金属アルミニウムのプラ ズモンピーク位置で落ち込んでおり正しく分解されていない ことがわかる.これに対して unimodality 拘束を課した場合 (図3(c))では酸化アルミ被覆膜のプラズモンスペクトルが ほぼ正しく分離できている.スペクトルプロファイルが正し く補正されることによって空間分布表示の精度も向上する.

4. STEM-EELS-SI への MCR の応用

(1) 物性画像診断の概念⁽²⁾

MCR法はS/TEM分光だけでなく赤外吸収分光 (FTIR)⁽¹⁹⁾,飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)⁽²⁰⁾,顕微ラマン分光⁽²¹⁾等々に広く適用されている. これらはそれぞれスペクトル形状やバックグラウンド処理に 違いがあるために,成分分離をするための個々の特徴に応じ た効果的な拘束条件をそれぞれ設定することが重要である. これによって前節で導入した回転行列**T**をできる限り限定 することになる.

エネルギー分散特性 X線(EDX)分析や TOF-SIMS スペ クトルではピーク位置とその強度が主な情報を担っているこ とに対し, EELS ではこれらのパラメータに加え,スペクト ル形状(微細構造)に重要な情報が含まれている.前者では PCA 解析によって平均組成像を基準とした主軸ベクトルの 空間分布表示によって微量成分の検出とその解釈を企図す る.最近 TEM 分析の分野で広く使われるようになった PCA を基本とする商用の MSA パッケージはこのような考 え方に基づいている⁽²²⁾⁽²³⁾.しかし EELS における内殻励起 スペクトル微細構造(ELNES)を既知の標準物質や第一原理 計算による予測スペクトルと比較議論するためには,2(2)節 で述べたようにスペクトルの形を物理化学的に意味の無いプ ロファイルに変えてしまう可能性のある PCA を採用するこ とができない.次節では具体的な電子分光データに PCA お よび MCR-ALS 法を適用してその特徴を比較する.

図4にSTEM-EELSによるSIデータから前節で述べた 多変量解析によって物性マッピングを行う手順の模式図を示 す⁽²⁾.元の測定データは試料上の位置座標(*x*, *y*)とスペクト ルの横軸であるエネルギー(検出器チャンネル No.)を変数と して持つ三次元構造であるため datacube と呼ばれる.同時 に同じ場所で取得される複数の分光スペクトルがある場合 は、スペクトルを直列に並べれば良い.datacube を位置座 標に対して展開した行列Xに多変量解析を適用し、得られ た純スペクトルと標準物質スペクトルまたは第一原理計算で



図4 STEM-EELS 法による「物性画像診断」の模式図.

予測されるスペクトル形状と比較することでそこに存在する 化学状態を特定し,濃度行列の各行ベクトルの要素を元の二 次元座標の配列に強度をとしてプロットするとその成分の空 間分布図が得られることになる.我々はこの一連の手続きを 「物性画像診断」と名付けている⁽²⁾⁽²⁴⁾.

(2) 半導体素子の STEM-EELS による化学状態マッピング

モデル解析例として FIB 法でサンプリングした半導体メ モリ素子の断面試料に PCA および MCR 法を適用した例を 示す(図5に環状暗視野STEM(ADF-STEM)像を示す). このデータは一ステップ5nmで128×93画素から成り,各 点から0.1 eV/チャンネルで弾性散乱ピーク(ゼロロスピー ク:ZLP)を含めて EELS を取得した.得られたデータキュ ーブに対して, Fourier-log 法で多重散乱除去後にバックグ ラウンドを冪乗関数でフィットして差し引き、シリコンの L_{2.3} 吸収端 ELNES を取り出した.まずこのデータに含まれ る独立な成分の数を評価するために、このデータに対する IND 関数と特異値を成分数に対してプロットした(図 6). こ のデータに含まれる独立な成分数は4と予測される. そこ で4成分のPCAとNMF-ALSアルゴリズムを適用した結 果をそれぞれ図7,8に示す.PCAでは特異値の大きい順 に成分分解されるので, 第一成分は平均スペクトルに対応す る. 第二から第四成分はそれぞれ何らかの傾向を表すはずで あるが、スペクトル形状からそれが物理的に何であるかを解 釈することができない. 一方 NMF-ALS による結果は明瞭 である. そのスペクトル形状は上から SiO₂, Si, SiN(Si₃N₄) の標準スペクトル(紙数制限のため割愛)と見事に一致する. またそれぞれの空間分布も各成分が二種類の絶縁膜とSi 基 板であることを示している. 第四成分はシリコン基板部分に 比較的強い分布を持つが、データ全体に対する寄与割合はお よそ10%である.スペクトルプロファイルとしては高エネ ルギー側に強度増加の傾向があるので、試料厚さによる多重



図5 半導体メモリ素子の断面 ADF-STEM 像. 図中 の黄枠内において STEMEELS-SI データを取得 した.



図 6 STEM-EELS-SI データに関する IND 関数(黒実 線)および特異値(赤実線)のプロット.

散乱成分と推測される.ここでは non-negativity 条件以外の拘束を課しておらず,何の先験的データも用いていないことにご注目頂きたい.

(3) 白色発光を示す炭化酸化シリコンナノ構造

前節の例では比較的相境界が明確で,スペクトル解釈も単純であるので,MCRの必要性を感じないかも知れない.そこで実際の解析例として,非晶質で構成されたナノ構造への応用を紹介する.このようなナノ構造は準安定なため明確な相境界が無く,投影方向に対して必ず構造の重なり合いが生じ,構造対称性が崩れているためスペクトル変化も微妙である.

図9に炭化/酸化処理したポーラスシリコンのエネルギー フィルター断面TEM像を示す.ここでは紙数の制限のため 詳細を省くが,陽極酸化したシリコンウェハーをアセチレン 雰囲気下で熱処理した後,水蒸気雰囲気で酸化処理を行うと このようなナノ構造が形成される⁽²⁵⁾.このナノ構造は紫外 線照射すると太陽光スペクトルのような白色光を発する.図 9に示したエネルギーフィルター像から,陽極酸化して形成 されたナノポア内部に非晶質カーボンが堆積し,酸化処理に よってシリコン全体はシリカガラス(SiO₂)に変化する.陽極



図7 PCA 処理結果.(a)成分毎の空間分布マップ. 左から順に第一から第四成分.(b)成分スペクト ル.上から順に第一から第四成分.見やすいよ うに縦にずらしてある.

酸化条件によるポアサイズおよび炭化/酸化温度を制御する ことで白色光のスペクトルが変化し、黄白色から緑白色への 演色性を制御することができる⁽²⁶⁾.このように希土類のよ うな発光賦活元素を一切使わず、クラーク数の高い地球上に 豊富に存在する元素のみで構成され、かつ容易に大量生産で きる白色蛍光材料として有望であるが、実用化のための発光 強度の改善や経時劣化抑制のためには詳細な化学状態分布の 分析が不可欠である(27). ここでは比較のために強い白色光 発光を示す試料Aとそれを更に酸素雰囲気中で600℃30分 加熱した試料Bを比較する. 試料Bでは特にスペクトルの 黄色領域の強度が著しく減少する⁽²⁸⁾. 0.2 nm の小さいプロ ーブ径を用いて 0.5 nm 間隔で試料断面を走査し, Si L_{2.3} お よび C K スペクトルを含む EELS スペクトラムイメージを 取得し, MCR 法の適用を行った. 前節で述べた特異値分解 および IND 関数プロットからデータキューブに含まれる独 立成分数はいずれの試料も3である.分離されたスペクト ル成分を見ると、シリカマトリックス(成分1)とポアを埋め ている非晶質カーボン(成分2)の他に、シリコンとカーボン を含む第3成分が共通して分離されている. 強い白光を示 す試料A(図10)ではこの第3成分がシリカマトリックス内 とシリカ/非晶質カーボン界面に1nm以下の非常に小さい スケールで分布していることが見られる. 各成分の化学種の 比較解釈のために, Si, C, O を含む代表的な物質の Si L2.3 および C K ELNES を図11に示す. Si- $O_x(x=1-4)$ 結合に特



図8 NMF-ALS 法の適用結果. その他は図7と同様.



 図 9 紫外線励起によって白色発光する炭化/酸化ポー ラスシリカの断面エネルギーフィルター TEM 像.(a) C K 吸収端によるカーボン分布像.(b) Si L_{2,3} 吸収端によるシリコン分布像.

有のSiL_{2,3} 吸収端(成分1)に現れる二本のピーク強度比が 通常のSiO₂に比べ相対的に低エネルギー側のピーク強度が 小さい.これに対して酸化処理によって発光強度が減少した 試料B(図12)では第3成分がクラスター化して分布してお り,更に先ほどのSiO_x結合特有のSiL_{2,3}のピーク強度比は SiO₂のそれに近くなっている.第3成分はそのピーク形状 からSi-C結合に由来し,またピーク強度比はSi-O_xのxに 正の相関を持つことが知られている.以上から白色発光試料 の熱処理によって(1)シリカマトリックスの不飽和結合が酸化 され,(2)Si-C結合を持つ原子クラスターサイズが数nm以 上に成長している,という特徴を持っていることがわかる.



図10 白色発光炭化/酸化ポーラスシリコン(試料 A)の
三成分 NMF-ALS 法による解析結果.(a),(b)
は同じ試料の異なる場所の ADF-ATEM 像,
a1-a3 および b1-b3 はそれぞれの場所の成分空
間分布マップ.(c)は分離された成分スペクトル.成分 3 には Si もわずかに含まれているが実際にはノイズレベルである.

5. おわりに

本稿では MCR 法の基礎を概観し,その分光イメージデー タへの応用を紹介した.我々はこれまでこの手法をリチウム イオン電池正極の劣化解析⁽¹⁴⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾およびリチウムの化学 状態分析⁽³¹⁾,可視光応答光触媒の添加元素化学状態マッピ ング⁽³²⁾⁽³³⁾,強相関物質遷移金属元素の原子サイト選択的な 電子状態⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾および結晶場変化の測定⁽³⁶⁾などに有効に適 用して,従来不可分であったスペクトル成分の分離に成功し てきた.また最近では電子線を使った磁気円二色性のナノ領



図11 標準物質から取得した EELS スペクトル. (a) Si L_{2,3} ELNES. (b) C K ELNES.



図12 図10の試料を600℃ 30分の熱処理をした試料 B の NMF-ALS 解析結果.

域での測定法へと拡張しつつある⁽³⁷⁾.

MCR-ALS 法は,成分数以外の先験的情報無しに与えら れたデータを最も良く再現する変数の組を繰り返し最小二乗 フィッティングによって探すという点で,直感的に理解しや すいが,その解が一義的に決まらないなど,未だ不完全な方 法であるとの批判は免れない.しかし本手法はアルゴリズム が単純なため,様々な拘束条件の追加が容易であり,柔軟な コーディングが可能である.例えば多くの場合,成分の内の いくつかは既知であることが多いので,その成分を固定した 拘束条件とすることで微量の隠れた成分を有効に見いだすな どの応用へと容易に拡張できる.このためには ALS アルゴ リズムが与える局所解の性質を良く吟味しながら正しい局所 解へ収束するようにうまく導くことが重要である.

本稿で紹介した具体例について、3節で取り上げた AlH₃ は、東北大学金属材料研究所の折茂慎一教授よりご提供頂い た.4(2)節の半導体素子の STEM-EELS-SI データは日本電 子株式会社 大田繁正氏および名古屋大学超高圧電子顕微鏡 施設の荒井重勇氏らの協力によって反応科学超高圧走査透過 電子顕微鏡 JEM1000K RS を用いて取得されたものであ る.また4(3)節で取り上げた炭化/酸化ナノポーラスシリカ は、財団法人ファインセラミックスセンター石川由加里氏お よびラシュハコフ半導体研究所(ウクライナ)A.V. Vasin 氏 との共同研究で使用されたものである.

本研究の一部は文部科学省科学研究補助金・特定領域研究 「機能元素のナノ材料科学」(2007-2011年度)および基盤研 究 B「多元スペクトラムイメージによるナノ光学材料分析法 の開発と応用」(2009-2011年度)によって助成を受けた.

文 献

- (1) J. A. Hunt and D. B. Williams: Ultramicrosc., 38 (1991), 47-73.
- (2) S. Muto, T. Yoshida and K. Tatsumi: Mater. Trans., **50**(2009), 964–969.
- (3) 尾崎幸洋:化学者のための多変量解析 ケモメットリックス 入門,講談社, (2002).
- (4) 長谷川健:スペクトル定量分析,講談社, (2005).
- (5) J.-H. Jiang, Y. Liang and Y. Ozaki: Chemom. Intell. Lab. Sys., **71**(2004), 1–12.
- (6) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: http://goldbook.iupac.org (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.
- (7) 長谷川健, 尾崎幸洋:分析化学, 54(2005), 1-26.
- (8) M. W. Berry, M. Browne, A. N. Langmille, V. P. Pauca and R. J. Plemmons: Comp. Stat. Data Anal., 52 (2007), 155–173.
- (9) E. R. Malinowski: Anal. Chem., **49**(1977), 612–617.
- (10) R. Tauler: J. Chemometrics, 15(2001), 627–646.
- (11) P. Paatero and P. K. Hopke: J. Chemometrics, 23(2009), 91– 100.
- (12) M. N. Leger and P. D. Wentzell: Chemom. Intell. Lab. Sys., 62 (2002), 171–188.
- (13) R. Tauler, A. Smilde and B. Kowalski: J. Chemometrics, 9

(1995), 31–58.

- (14) Y. Kojima, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, H. Oka, K. Horibuchi and Y. Ukyo: J. Power Sources, **196**(2011), 7721– 7727.
- (15) A. de Juan, Y. V. Heyden, R. Tauler and D. L. Massart: Anal. Chimica Acta, 346 (1997), 307–318.
- (16) R. Bro and N. D. Sidiropoulos: J. Chemometrics, 12(1998), 223–247.
- (17) K. Ikeda, S. Muto, K. Tatsumi, M. Menjo, S. Kato, M. Bielmann, A. Zuttel, C. M. Jensen and S. Orimo: Nanotechnology, **20**(2009), 204004.
- (18) R. F. Egerton, B. G. Williams and T. G. Aparrow: Proc. Roy. Soc. London A, **398**(1985), 395–404.
- (19) M. Shariati-Rad and M. Hasani: Biochimie, **91**(2009), 850– 856.
- (20) N. B. Gallagher, J. M. Shaver, E. B. Martin, J. Morris, B. M. Wise and W. Widig: Chemom. Intell. Lab. Sys., 73(2004), 105–117.
- (21) J.-H. Wang, P. K. Hopke, T. M. Hancewicz and S. L. Zhang: Anal. Chimica Acta, 476 (2003), 93–109.
- (22) M. Bosman, M. Watanabe, D. T. L. Alexander and V. J. Keast: Ultramicrosc., **106** (2006), 1024–1032.
- (23) 渡辺万三志:顕微鏡, 44(2009), 139-144.
- (24) 武藤俊介,吉田朋子,巽 一厳:まてりあ,48(2009),290-293.
- (25) A. Vasin, Y. Ishikawa, N. Shibata, J. Salonen and V.-P. Lehto: Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 46 (2007), L465–L467.
- (26) Y. Ishikawa, A. V. Vasin, J. Salonen, S. Muto, V. S. Lysenko, A. N. Nazarov, N. Shibata and V.-P Lehto: J. Appl. Phys., 104 (2008), 083522.
- (27) S. Muto, A. V. Vasin, Y. Ishikawa, N. Shibata, J. Salonen and V.-P. Lehto: Mater. Sci. Forum, 561-565 (2007), 1127-1130.
- (28) A. V. Vasin, S. Muto, Y. Ishikawa, J. Salonen, A. N. Nazarov and V. S. Lysenko: Thin Solid Films, 519(2011), 4008–4011.
- (29) S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi and Y. Ukyo: J. Electrochem. Soc., 156(2009), A371–A377.
- (30) S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kojima, H. Oka, H. Kondo, K. Horibuchi and Y. Ukyo: J. Power Sources, 205 (2012), 449– 455.
- (31) S. Muto, K. Tatsumi, T. Sasaki, H. Kodo, T. Oshuna, K. Horibuchi and Y. Takeuchi: Electrochem. Solid–State Lett., 13 (2010), A115–A117.
- (32) T. Yoshida, S. Muto and J. Wakabayashi: Mater. Trans., 48 (2007), 2580–2584.
- (33) 武藤俊介, 吉田朋子: 表面, 45(2007), 27-38.
- (34) Y. Yamamoto, K. Tatsumi and S. Muto: Mater. Trans., 48 (2007), 2590–2594.
- (35) K. Tatsumi and S. Muto: J. Phys.: Condens. Matter, 21 (2009), 104213.
- (36) K. Tatsumi, S. Muto, I. Nishida and J. Rusz: Appl. Phys. Lett., **96**(2010), 201911.
- (37) S. Muto, K. Tatsumi and J. Rusz: http://arxiv.org/abs/ 1206.5843, (2012).


