

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM)

ARIM

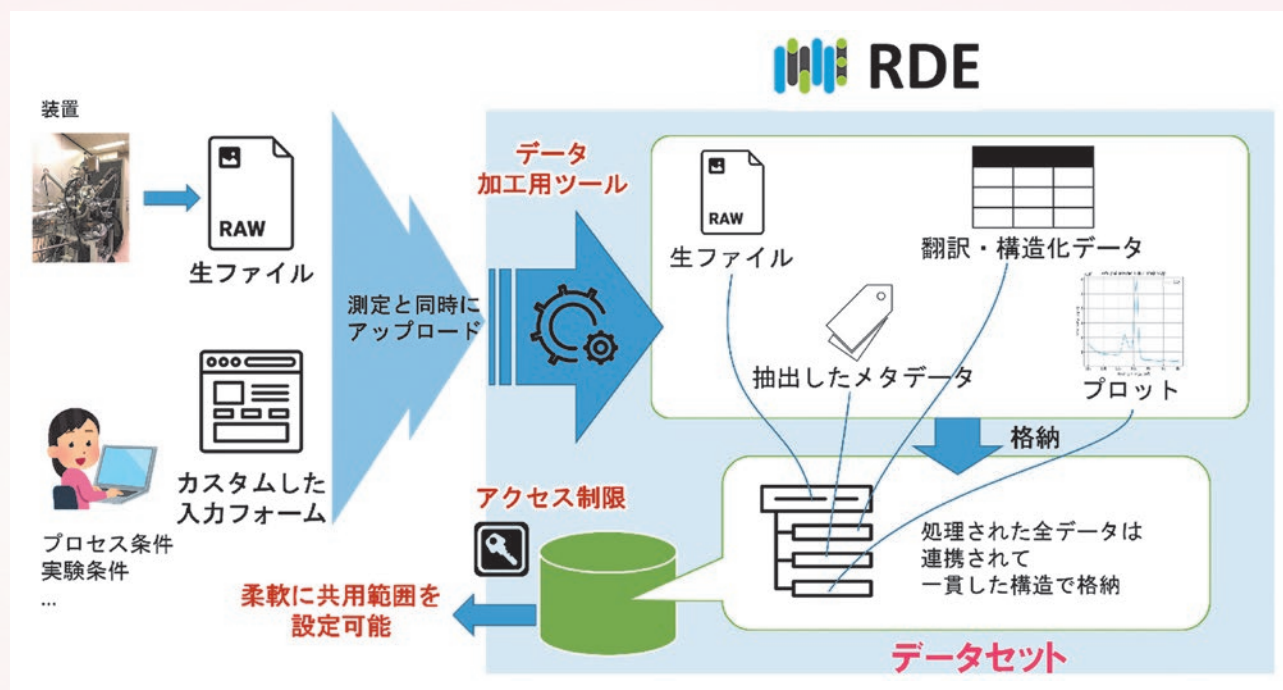
データリファレンスガイド

データ利活用のための推奨測定条件・選定メタデータ

X線光電子分光装置: シエンタオミクロン_EW4000-10keV編

データリファレンスガイドのご案内

材料研究における新たなアプローチとして、データ駆動型材料研究が注目されています。この手法は、大量のデータを活用し、材料の特性や挙動を解析・予測するもので、従来の実験や理論に基づく研究に加え、データの力を活用して研究の効率化や新材料の発見を目指すものです。こうしたデータ駆動型材料研究の推進に向けて、ARIM 事業では先端的な材料計測装置の共用化を進め、得られたデータを将来的に広くシェア・活用できる基盤（システム名：RDE）を構築しました。



しかし、異なるメーカーやユーザーによって取得されるデータを有効に利用するためには、データ取得方法や装置メタデータの共通化が重要です。データの記録項目が不足していたり、装置ごとの設定が異なると、データの比較や再利用が難しくなります。そこで、各メーカーの装置ごとに、推奨される測定方法や記録項目のガイダンスとなる「データリファレンスガイド」を作成いたしました。

このガイドに基づいて取得されたデータは、異なる装置で得たデータとも統合しやすく、データ駆動型材料研究の基盤として役立つことが期待されます。

なお、本リファレンスガイドはマテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）に参画する機関が保有する装置に限って作成されており、限定された装置のみに適用されます。

用語の定義

・推奨測定条件：

データ利用を行う際に、対象の材料に応じた測定が行えるように設定された推奨の測定条件（例：サンプルサイズ、前処理、計測条件のほか装置の設定条件など）

・ARIM 登録ファイル：

さまざまな測定装置で出力・保存可能なデータフォーマットのうち、ARIMにおいてRDEへ登録するときの指定フォーマット（拡張子）。

・手入力データ：

RDEでユーザーが直接入力する画面において表示される試料に関する詳細情報（例：試料の前処理方法や測定の補助情報など）。

図：RDEにおける手入力データの入力画面

・選定メタデータ：

第三者による再現性の確保やデータ解析において特に重要な計測条件および装置情報に関するメタデータ。

・選定メタデータのjsonスキーマ：

選定メタデータをRDEで取り込むためのjson形式によるスキーマ定義で、metadata-def.jsonで規定。

```
{
  "comment": {
    "name": {
      "ja": "コメント",
      "en": "Comment"
    },
    "schema": {
      "type": "string"
    },
    "description": "コメント/Comment",
    "url": "http://nims.go.jp",
    "variable": 1
  },
  "datetime": {
    "name": {
      "ja": "測定日時",
      "en": "Measurement_Time"
    },
    "schema": {
      "type": "string",
      "format": "date-time"
    },
    "description": "測定日時/Measurement_Time",
    "url": "http://nims.go.jp",
    "variable": 1,
    "action": "get_datetime(datetime)"
  },
  "operator": {
    "name": {
      "ja": "オペレーター氏名",
      "en": "Operator_Name"
    },
    "schema": {
      "type": "string"
    },
    "description": "オペレーター氏名/Operator_Name",
    "url": "http://nims.go.jp",
    "variable": 1
  }
}
```

```
{
  "constant": {
    "value": "Sample"
  },
  "datetime": {
    "value": "2019-03-04T11:25:43"
  },
  "operator": {
    "value": "semi_stu"
  },
  "instrument": {
    "value": "JSM-6510"
  },
  "acceleratingVoltage": {
    "value": 20.0,
    "unit": "kV"
  },
  "magnification": {
    "value": 4000
  },
  "signal": {
    "value": "SEI"
  },
  "stagePositionX": {
    "value": -12.036,
    "unit": "mm"
  },
  "stagePositionY": {
    "value": 0.0,
    "unit": "mm"
  }
}
```

図：RDEにおける選定メタデータの定義スキーマとそれから得られる出力メタデータ

// 概 要

| | |
|--------|-----------------------------------|
| 装置名 | X線光電子分光装置 (XPS) |
| 製造メーカー | シエンタオミクロン株式会社 |
| 製造モデル | EW4000-10keV |
| 対象物 | 半導体、金属、絶縁体、有機、高分子材料など、様々な材料に適用可能。 |
| 測定対象 | 固体、薄膜、粉体 |
| サンプル調整 | 非破壊 |
| 測定環境 | 超高真空下 |
| 測定情報 | 元素同定、元素定量、化学結合状態、化学反応リアルタイム測定 |

// 保有機関

| 機関名 | 機器 ID | ARIM 装置名 | モデル |
|-------------|--------|------------|--------------|
| 日本原子力研究開発機構 | AE-008 | 硬X線光電子分光装置 | EW4000-10keV |

装置の特長・目的

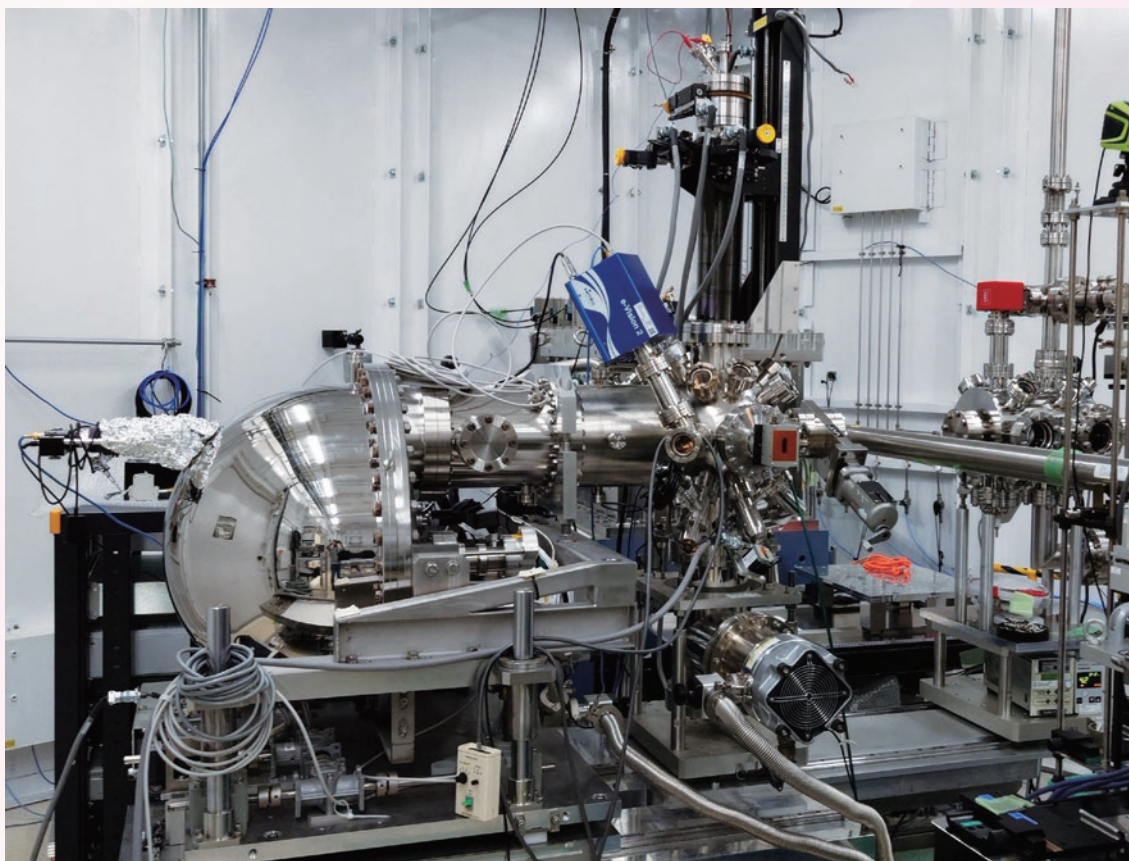
硬X線光電子分光法 (HAXPES) は、固体・薄膜試料表面に硬X線 (6 ~ 10keV) を照射し、物質内部から放出される光電子のエネルギーを分析することで、固体・薄膜の化学状態や電子構造を解析する手法です。HAXPES は、従来の軟X線光電子分光法 (XPS) と比較してより深部情報を得ることが可能で、以下の特徴を持ちます。

- 放射光の硬X線を用いることで、数十nm程度の検出深さで分析が可能
- Li以上のすべての元素が分析対象
- 検出下限はおよそ0.1 atomic%程度
- 数10 μ m程度の微小領域分析が可能
- 基本的に非破壊分析であり、表面から深部に至るまでの化学情報を取得可能
- 金属、半導体、セラミックス、有機材料など多岐にわたる材料に対応
- 超高真空環境下で高精度な分析が可能

HAXPES は、より深部の化学状態を取得できるため、薄膜や積層膜の深部情報や界面分析、熱処理や環境劣化による内部変化の解析、半導体デバイスの内部状態分析など、表面だけではなく材料全体の構造や挙動の解明に役立ちます。

このような特性から、HAXPES は次世代材料研究やデバイス開発、薄膜の活性化過程のその場観察など、幅広い分野で重要な役割を果たしています。

装置外観



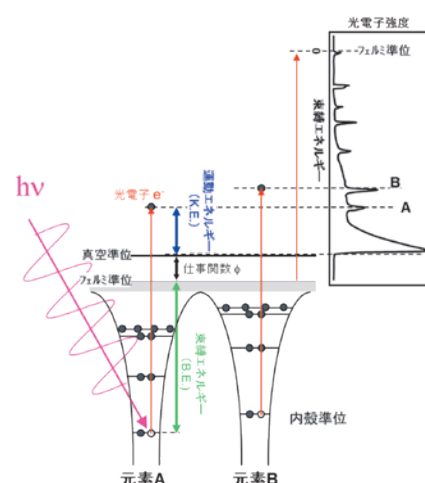
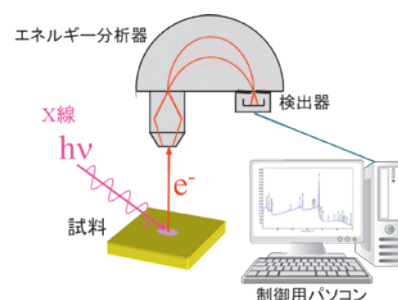
計測原理

XPSはX線を試料に照射して試料表面から放出された光電子の運動エネルギーを分析する手法です。X線の励起エネルギー ($h\nu$) と試料表面に存在する元素が持つ電子軌道の束縛エネルギー (B.E.: Binding Energy) とその電子軌道から放出された光電子の運動エネルギー (K.E.: Kinetic) との間には下記のような運動エネルギー保存則が成り立ちます。

$$h\nu = K.E. + B.E. + \Phi \quad (\Phi: \text{試料の仕事関数})$$

X線の励起エネルギーは既知であるため、光電子の運動エネルギーを測定すれば光電子が存在した電子軌道の束縛エネルギーが求まります。この束縛エネルギーは元素固有の値を持つため、元素の同定を行うことができます。また、検出された各元素のピーク面積とそれらの相対感度係数を用いて元素定量を行うことができます。さらに、同一元素の同一軌道の束縛エネルギーは、注目している原子の結合状態により変化(化学シフト)するため、この変化量を読み取ることで元素の化学結合状態を分析することができます。

(引用文献: 日本表面科学会編 (1998) 表面分析技術選書 X線光電子分光法 丸善出版、ISBN 978-4621081556)



推奨測定条件

• サンプルサイズ:

横方向に5mm×10mm、厚さ1mm程度

• 前処理:

1. 試料加熱時の試料取り付け

加熱処理を伴う測定の場合、試料はMo（モリブデン）製の抑え板を使用してMo製ホルダーに固定します（図A参照）。加熱中の脱ガスを最小限に抑えるため、以下の手順を実施します。

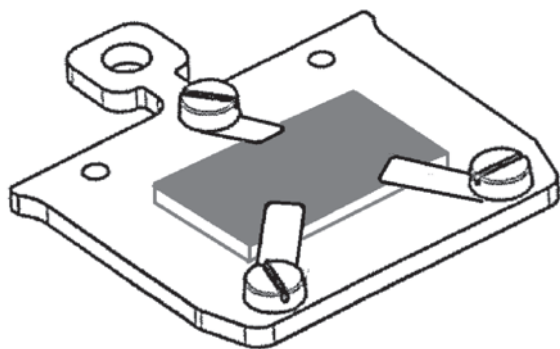
1) ホルダーの洗浄

ホルダーをアルコールおよび超純水で洗浄し、汚染物質を完全に除去します。洗浄後、エアブローまたは乾燥機でしっかり乾燥させます。

2) 試料の取り付け

ホルダーに清潔な環境下で、Mo製の抑え板とねじを使用して試料を固定します。取り付け後、試料が加熱時に動かないことを確認します。

図 A：試料の試料ホルダーへのセッティング方法について



2. 室温時の試料取り付け

室温で測定を行う場合、試料はカーボンテープを使用して Cu (銅) または BeCu (ベリリウム銅) 製のホルダーに固定します。導電性を確保しながら、以下の手順で取り付けを行います。

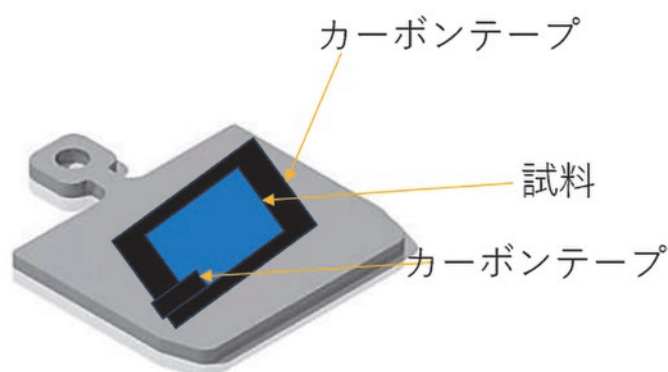
1) ホルダーの洗浄

Cu または BeCu 製ホルダーをアルコールや超純水で洗浄し、汚染物質を除去します。乾燥後、試料取り付け面が平坦であることを確認します。

2) 試料の取り付け

試料の裏面にカーボンテープを適切なサイズにカットして貼り付けます。カーボンテープを用いて、試料をホルダーの平坦な面に固定します (図 B)。必要に応じて試料押さえを追加し、試料が安定していることを確認します。

図 B：試料の試料ホルダーへのセッティング方法について



3) 取り付け確認

試料とホルダー間の電氣的接続が確保されていることを導通テスターなどで確認します。試料の位置や角度が測定条件に適していることを確認します。

・注意事項：

- ・室温および加熱時のどちらの場合も、真空環境を汚染しないように清潔な状態を維持してください。
- ・試料が測定中に動かないよう、取り付け状態を十分確認することが重要です。
- ・室温の場合、必要に応じてカーボンテープ等で表面コンタクトをとってください。

・計測条件：

推奨実験条件を次の表 1、2 に示します (ピンクでハッチングされた項目が該当条件)。

表 1 : Survey scan の推奨実験条件

<wide scan> normal

| 項目名 | | 単位 | 値 |
|--------------------------|---------------------------|----|--------------------------------------|
| 装置機種名 | | | EW4000-10keV AE-008 硬X線光電子分光装置 |
| 装置メーカー名 | | | Scienta Omicron |
| 提案機関 | | | JAEA |
| X線源 | | | 放射光 (8keV) |
| X線出力 | | W | — |
| Pass Energy | | eV | 200※ |
| 前述のPass Energyでのエネルギー分解能 | Ag3d _{5/2} のFWHM | eV | — |
| | 計算値 | eV | — |
| | Auフェルミ端 | eV | 0.3 |
| 計測するBinding Energyの最小値 | | eV | —5 |
| 計測するBinding Energyの最大値 | | eV | 3000 |
| Energy Step | | eV | 0.5 |

※信号強度が 10E6 counts を大きく超える場合は、パスエネルギーを 100eV とすること

表 2 : Narrow scan の推奨実験条件

<narrow scan> normal

| 項目名 | | 単位 | 値 |
|--------------------------|---------------------------|----|--------------------------------------|
| 装置機種名 | | | EW4000-10keV AE-008 硬X線光電子分光装置 |
| 装置メーカー名 | | | Scienta Omicron |
| 提案機関 | | | JAEA |
| X線源 | | | 放射光 (8keV) |
| X線出力 | | W | — |
| Pass Energy | | eV | 200※ |
| 前述のPass Energyでのエネルギー分解能 | Ag3d _{5/2} のFWHM | eV | — |
| | 計算値 | eV | — |
| | Auフェルミ端 | eV | 0.3 |
| Energy Step | | eV | 0.05 |

※信号強度が 10E6 counts を大きく超える場合は、パスエネルギーを 100eV とすること

// 較正 / キャリブレーション

| | |
|--------|--|
| 標準サンプル | 高純度のAu箔またはAu板 |
| 実施者 | 装置管理者 |
| 実施頻度 | 真空解放 (試料交換) の度に実施。放射光のエネルギー条件変更の度に実施。 |
| 較正方法 | 清浄なAu表面を用いてエネルギー分解能、感度、ピークの束縛エネルギーの位置を確認する。 1. 放射光光子エネルギー決定: 放射光の光学系調整後、Au試料の価電子帯を測定し、Fermi端の位置から光子エネルギーを決定する。 |

// 運用条件 (主な消耗品)

中和銃フィラメント
MCP 検出器
イオンゲージフィラメント
試料ホルダー

2 データ編

登録ファイル

ARIM 登録ファイル
測定データ：*.txt
追加メタデータ：*_metadata.json

手入力データ

測定にかかる手入力項目は、以下の情報を入力する項目を設けています。

| 手入力 パラメータ | 日本語語彙 | 英語語彙 | 入力条件 | 単位 |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---|---------------------|
| Annotation | アノテーション | Annotation | | |
| Form | サンプル形状 | Form | [粉末, フィルム, バルク, 線材, その他] | |
| Sample Mounting | サンプルのホルダーへのマウント方法 | Sample Mounting | | |
| Charge Neutralization On | 帯電中和の有無 | Charge Neutralization On | | |
| Ion Sputtering On | イオンビームスパッタの有無 | Ion Sputtering On | | |
| Ion Beam Species | イオンビームスパッタのイオン | Ion Beam Species | | |
| Ion Beam Acceleration Voltage | イオンビームスパッタのイオン銃の加速電圧 | Ion Beam Acceleration Voltage | | V |
| Ion Sputtering Time | イオンビームスパッタ時間 | Ion Sputtering Time | | sec |
| Take off Angle (TOA) | サンプルホルダーとアナライザーの角度関係(取り出し角) | Take off Angle (TOA) | | deg |
| Vacuum | 真空度 | Vacuum | | 10 ⁻⁸ Pa |
| BIC-Fitting On/Off | BIC-Fittingの有無 | BIC-Fitting On/Off | BIC-Fittingを実行する場合はチェックしてください。 | |
| limit_energy_range | BIC-FittingのBinding Energy 範囲 | BIC-Fitting Binding Energy Range | BIC-Fittingの対象とするBinding Energy範囲の上限値を指定してください。default: 200.0 | eV |
| remark | 備考 | Remark | 測定にかかる特記事項があれば記入してください | |

選定メタデータのjsonスキーマ

ARIMのメタデータ取得にかかる選定メタデータのmetadata-def.jsonは、以下のように定義されています。

| 出力計測パラメータ | 日本語語彙 | 英語語彙 | 単位 |
|---------------------------|--------------|---------------------------|------|
| RAW File Name | RAWファイル名 | RAW File Name | |
| Version | ソフトウェアバージョン | Software Version | |
| Region Name | リージョン名 | Region Name | |
| Lens Mode | レンズモード | Lens Mode | |
| Pass Energy | パスエネルギー | Pass Energy | eV |
| Number of Sweeps | 積算回数 | Number of Sweeps | |
| Excitation Energy | 励起光エネルギー | Excitation Energy | eV |
| Energy Scale | エネルギースケール | Energy Scale | |
| Acquisition Mode | データ取得モード | Acquisition Mode | |
| Center Energy | エネルギー中央 | Center Energy | eV |
| Low Energy | 低エネルギー端 | Low Energy | eV |
| High Energy | 高エネルギー端 | High Energy | eV |
| Energy Step | エネルギーステップ | Energy Step | eV |
| Step Time | 1ステップあたりの時間 | Step Time | msec |
| Detector First X-Channel | 検出器最初のXチャンネル | Detector First X-channel | |
| Detector Last X-Channel | 検出器最後のXチャンネル | Detector Last X-channel | |
| Detector First Y-Channel | 検出器最初のYチャンネル | Detector First Y-channel | |
| Detector Last Y-Channel | 検出器最後のYチャンネル | Detector Last Y-channel | |
| Number of Slices | スライス数 | Number of Slices | |
| Spectrum Name | スペクトル名 | Spectrum Name | |
| Instrument | 装置名 | Instrument | |
| Location | 場所 | Location | |
| User | ユーザー名 | User | |
| Sample | 試料名 | Sample | |
| Comments | コメント | Comments | |
| Date | 日付 | Date | |
| Time | 時間 | Time | |
| Time per Spectrum Channel | チャンネル毎の積算時間 | Time per Spectrum Channel | |
| DetectorMode | 検出器モード | Detector Mode | |
| Name | アナライザーモード | Name of Run Mode | |
| Number of Points | 測定点数 | Number of Points | |
| Sample-X | マニピュレータX軸座標 | Sample-X | mm |

| 出力計測パラメータ | 日本語語彙 | 英語語彙 | 単位 |
|------------------|------------------------|------------------|-----|
| Sample-Y | マニピュレータY軸座標 | Sample-Y | mm |
| Sample-Z | マニピュレータZ軸座標 | Sample-Z | mm |
| Sample-Theta | マニピュレータ θ 軸座標 | Sample-Theta | deg |
| Base-Z | 架台の高さ | Base-Z | |
| Gas inlet | ガスバルブのパルス | Gas Inlet | |
| Sample-X end | マニピュレータX軸終了座標 | Sample-X End | mm |
| Sample-Y end | マニピュレータY軸終了座標 | Sample-Y End | mm |
| Sample-Z end | マニピュレータZ軸終了座標 | Sample-Z End | mm |
| Sample-Theta end | マニピュレータ θ 軸終了座標 | Sample-Theta End | deg |

// データ構造化処理・データ解析

• 運動エネルギーから結合エネルギーへの変換

データ構造化処理時の運動エネルギーから結合エネルギーへの変換は、2 種の方法で装置編の較正 / キャリブレーションで決定した放射光フォトンエネルギーを登録することで行われる。

A) 放射光フォトンエネルギーを、測定ソフト (SES) の測定条件表の Excitation Energy に入力して測定データに登録する。

B) 放射光フォトンエネルギーを入力した JSON 形式の追加メタデータファイルを、データファイルと一緒に RDE に登録する。

ファイル名: “対象データ名_metadata.json”

入力例:

```
{  
  "Excitation Energy": 放射光フォトンエネルギー  
}
```

A) と B) が両方登録されている場合は、B) が優先される。

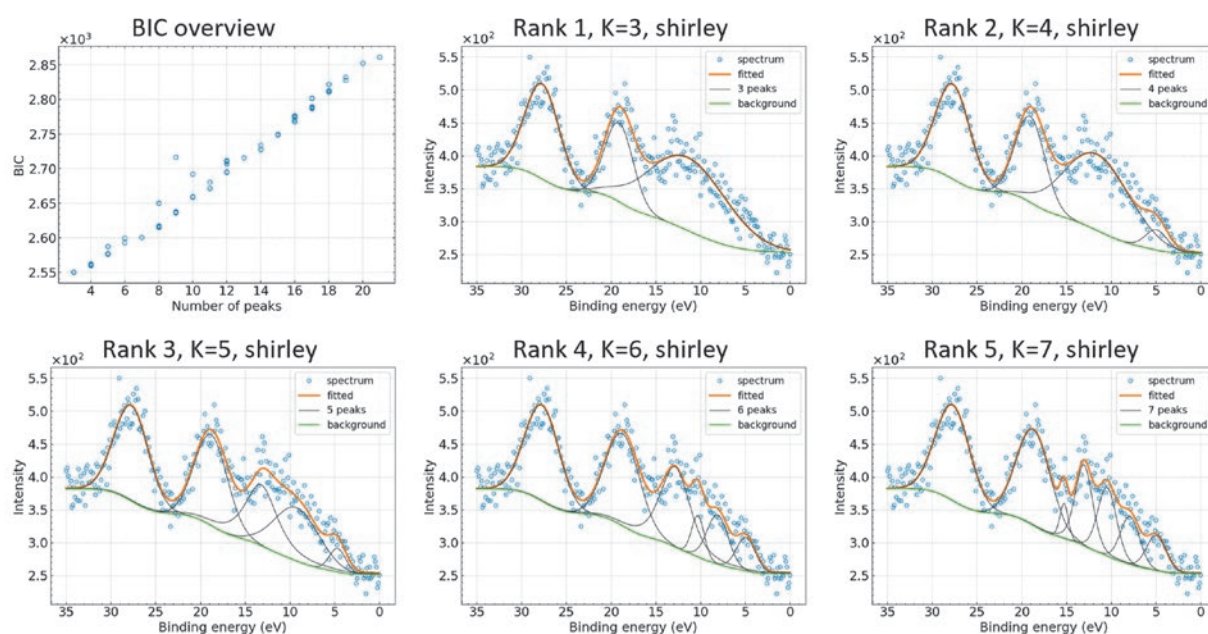
• BIC fitting ツール^[1]

BIC fitting ツールの概要

XPS のナロースペクトルのピーク分離を自動化した BIC fitting ツールは、さまざまなピーク本数から成る最大 155 通りの初期値を元にピークフィッティングならびにバックグラウンドの自動推定を実行し、その結果をベイズ情報量規準 (Bayesian information criterion, BIC) で評価して上位の解のパターンを出力します。

以下に示す 6 枚の図のうち、左上の図はフィッティングの解を構成するピーク本数 K に対する BIC の値です。BIC はフィッティングの良さとモデルの複雑さをバランスよく評価する指標で、BIC の小さい解はピーク数が少なくかつフィッティングが良好なものとなります。その他の図は解の候補で、BIC の小さい順にランクの値を付け、ピーク本数 K の値とともに示されます。図中の shirley は Shirley のバックグラウンドを用いることを示します。

Fitting models selected by BIC, grouped by number of peaks



参考文献

[1] H. Shinotsuka et al. "Automated information compression of XPS spectrum using information criteria", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **239**, 146903 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.146903>



ARIM データリファレンスガイド

(X線光電子分光装置：シエンタオミクロン_EW4000-10keV 編)

発 行 日 2025年12月 (第1版)

編集・発行 国立研究開発法人物質・材料研究機構
マテリアル先端リサーチインフラセンターハブ
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
URL : https://nanonet.mext.go.jp/data_service/
E-Mail : arim_data@ml.nims.go.jp