

解説

表面化学分析における国際標準データフォーマットの概要 とその利用

吉原 一紘

オミクロンナノテクノロジージャパン(株)

144-0052 東京都大田区蒲田 5-30-15

k.yoshihara@omicron.jp

(2013年1月7日受理)

1990年代までは表面分析装置で取得されたスペクトルデータは、ほとんど全てが分析装置に取り付けられているコンピューターによって処理されており、そのデータ構造は分析装置ごとに異なっていた。したがって、データを共有することは不可能であった。しかし、スペクトルデータの情報は共通の構造で蓄積されて、広く利用されるべきであるということが認識された。ISO TC201ではこの要請に基づいて、データ構造の記述方法に関するISO 14976 Data transfer format, ISO14975 Information formats, ISO 22048 Information format for static secondary-ion mass spectrometryを発行した。ここでは、これらの規格の発行の経緯、規格の概要と利用方法について解説し、データ構造の将来について言及する。

The Introduction and the Usage of International Standard Data Format in Surface Chemical Analysis

K. YOSHIHARA

Omicron Nanotechnology Japan Inc.

5-30-15, Kamata, Ota-ku, Tokyo 144-0052, Japan

k.yoshihara@omicron.jp

(Received: January 7, 2013)

Before the 1990s, almost all data taken on surface analysis instruments were processed with computers attached to the analytical instruments, and the data structure were different each other. Therefore, it was impossible to share spectral data. However, it was recognized that the information on spectral data should be stored in the common structure, and used widely. Based on this request, ISO TC201 published ISO 14976 Data transfer format, ISO14975 Information formats and ISO 22048 Information format for static secondary-ion mass spectrometry. In this paper, the process of publications, introduction and usage of these standards are explained, and the future of data formats is discussed.

1. 共通データ構造の提案から承認まで

1982年、VAMASプロジェクト(Versailles Project on Advanced Materials and Standards)が立ち上がり、先端材料の評価法に関する国際共同研究を開始することになった。評価法の中には表面化学分析が含まれ

ていた。共同研究の進め方に関する具体的な方針は決まっていなかったが、データの共有化は重要な事項としてW. A. Dench, L. B. Hazell and M. P. Seahが「VAMAS surface chemical analysis standard data transfer format with skeleton decoding programs」と題し

た論文を Surface and Interface Analysis (SIA, 13 (1988), 63) に発表した。この論文の目標は各装置で取得したデータをコンピューターに転送することを目的としたデータ構造を規定することであった。さらに、M. P. Seah らは、当時の装置メーカー各社に論文内容を通知し、VAMAS の活動としてこの format を採用することに異議は無いかと問い合わせた結果、各社は「共通データ構造とすることに異議はない」と表明した。我が国では 1986 年に科学技術庁 (当時) が活動をサポートする体制が生まれ、表面化学分析に関しては委員会を編成して国際共同研究を実施した。この委員会内で、SIA 誌に発表されたデータフォーマットを検討し、実際に適用する際の問題点を洗い出した。その結果、提案されたデータフォーマットは将来の発展に対して柔軟性がないなどの指摘があったが、各装置メーカーが賛同しているという実績があることから、委員会内でデータを相互にやりとりするにはこのフォーマットを使用することに決定した。

1991 年に ISO に表面化学分析の国際規格を制定する委員会 (TC201) が作成され、真っ先にこの提案されたデータフォーマットを国際規格とするかどうかの議論が始まった。このとき、米国は、米国内で別の規格を作成しようとして活動を始めていたので、このデータフォーマットをそのままの形で規格化することには反対の立場をとった。しかし、我が国はすでに委員会として、このフォーマットを共通フォーマットして採用することを決めていたので、賛成に回った。米国の反対の主な理由は、このデータフォーマットでは材料情報などを記述することが困難である事だったので、手法を AES と XPS に限定して、日本が材料情報や装置の校正情報などを記述するデータ情報フォーマットを新たに提案した。そして、英国提案の規格はデータ転送フォーマットとし、我が国提案のフォーマットを組み込むことができるという形にするという案に米国が納得し、二つのデータフォーマット (ISO 14976 データ転送フォーマット, ISO 14975 情報フォーマット) が 1998 年と 2000 年に、それぞれ国際規格として承認された。

一方、SIMS に関しては、データ転送は ISO 14976 で可能だが、ISO 14975 と同様に情報を取り扱うフォーマットが必要なため、2004 年に ISO 22048 が発行された。

2. ISO 14976 データ転送フォーマット

データ転送フォーマットが取り扱う分析方法は

AES, EDX, FABMS, ISS, SIMS, SNMS, UPS, XPS, XRF およびそれに類似した手法である。ISO 14976 は、スペクトルの取得条件とデータ列からなり、記述順序は厳しく規定されている。すなわち、装置名、オペレータ名などを記述するヘッダーと呼ばれる領域、各データをどのような条件で取得したかを記述する情報ブロックと呼ばれるブロックと、それに引き続いてその条件で取得した強度データを並べたブロックからなる。多領域スペクトル (一つのデータに複数のエネルギー領域のスペクトルが含まれているもの) では、この情報ブロックとデータブロックが測定領域の数だけ繰り返される構造となっている。ヘッダーブロックや情報ブロックの中には、コメントを付け加える領域が設けられており、必要ならば、ユーザーが自由に記述することが可能である。ISO 14976 では英字で全て記述する。また、数値は整数と実数を区別して使用し、範囲は $-1E37$ から $1E37$ の範囲である。この他に指定された予約語がある。実験方法 (experiment mode) の予約語には MAP, MAPDP, MAPSV, MAPSVD, NORM, SDP, SDPSV, SEM がある。ここで、NORM はエネルギースキャンで取得したスペクトルを示す。なお、他の略語については原文を参照されたい。エネルギー軸 (横軸) の走査方法 (scan mode) の予約語には REGULAR, IRREGULAR, MAPPING がある。分析方法 (technique) の予約語は AES diff, AES dir, EDX, ELS, FABMS, ISS, SIMS, SNMS, UPS, XPS, XRF がある。単位には c/s, d, degree, eV, K, micro C, micro m, m/s, n, nA, ps, s, u, V がある。ここで、d は無次元の数で、例えばチャンネルあたりのカウント数などを示し、u は質量数である。数値入力が必要な項にもかかわらず数値が不明な場合には $1E37$ を入力する必要がある。これら以外の予約語は原文を参照されたい。なお、1 行の文字数は 256 字以下である。試料、分析管、イオン銃などの方位に関しては、図 1 に示すように、記述方法が規定されている。したがって、例えば emission angle の場合、値を直接記述することはしないので、試料と分析管の双方の方位から求めることになる。

(1) スペクトルデータの記述例

9 個の領域に分けてスペクトルを取得した XPS スペクトルデータの記述例を下記に示す。() 内は説明である。なお、第一行は format identifier で、VAMAS Surface Chemical Analysis Standard Data Transfer Format 1988 May 4 と記述する。

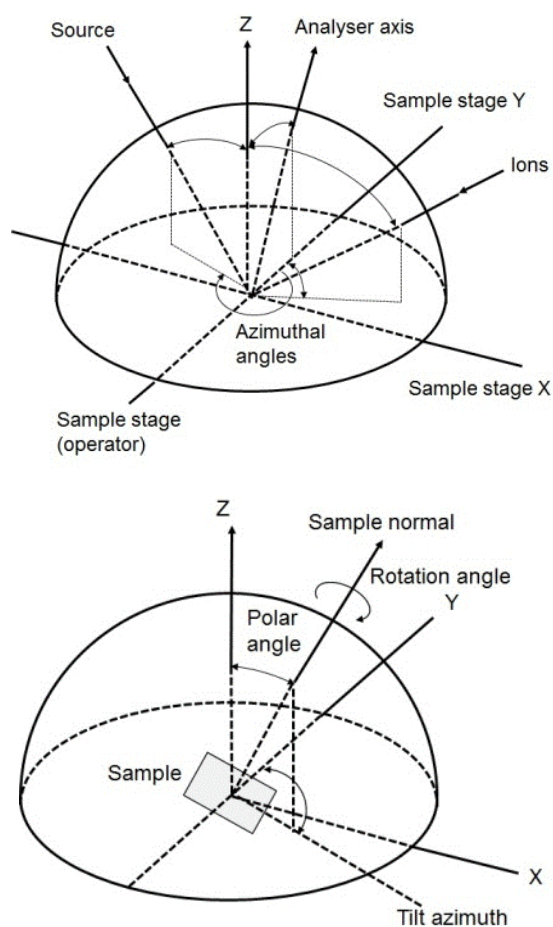


図1 方位の定義

VAMAS ... 1988 May 4 (format identifier)
 ABC Co. ltd. (institution identifier)
 KK 101 (instrument identifier)
 J. Yamada (operator identifier)
 Spectrum example (experiment identifier)
 1 (number of lines in comment)
 Ni, Si, as-received (comment)
 NORM (experiment mode)
 REGULAR (scan mode)
 9 (number of spectral regions)
 0 (number of experimental variables)
 0 (常時 0 を記入)
 0 (number of manually entered items in block)
 0 (number of future upgrade experimental entries)
 0 (number of future upgrade block entries)
 9 (number of blocks)
 (ここまでがヘッダー領域で、以下情報ブロックが始まる。)

1st block id (block identifier)
 1st sample id (sample identifier)
 2012 (year in full)
 10 (month)
 22 (day of month)
 11 (hours)
 36 (minutes)
 2 (seconds)
 9 (number of hours in advance of Greenwich Mean Time)
 1 (number of lines in block comment)
 Ni peak (comment)
 XPS (technique)
 Al K_alpha mono (analysis source label)
 1486.6 (analysis source characteristic energy)
 150 (analysis source strength)
 2000 (analysis source beam width x)
 2000 (analysis source beam width y)
 45 (analysis source polar angle of incidence)
 180 (analysis source azimuth)
 FAT (analyser mode)
 23.5 (analyser pass energy or retard ratio or mass resolution)
 1 (magnification of analyser transfer lens)
 4.5 (analyser work function or acceptance energy of atom or ion)
 0 (target bias)
 800 (analysis width x)
 800 (analysis width y)
 45 (analyser axis take off polar angle)
 0 (analyser axis take off azimuth)
 Ni (species label)
 Valence (transition or charge state label)
 -1 (charge of detected particle)
 binding energy (abscissa label)
 eV (abscissa units)
 0 (abscissa start)
 0.1 (abscissa increment)
 1 (number of corresponding variables)
 strength in arbit.unit (corresponding variable label)
 d (corresponding variable units)
 pulse counting (signal mode)
 0.05 (signal collection time)
 125 (number of scans to compile this block)
 400E-9 (signal time correction)
 0 (sample normal polar angle of tilt)

0 (sample normal tilt azimuth)	0 (number of manually entered items in block)
0 (sample rotation angle)	0 (number of future upgrade block entries)
0 (number of additional numerical parameters)	1 (number of blocks)
501 (number of ordinate values)	1st block id (block identifier)
32 (minimum ordinate value)	1st sample id (sample identifier)
9650 (maximum ordinate value)	2007 (year in full)
(ここまでが情報ブロックで、これからデータブ ロックが始まる)	1 (month)
2892 (ordinate value)	1 (day of month)
3020 (ordinate value)	20 (hours)
2977 (ordinate value)	22 (minutes)
.....	58 (seconds)
(501 個の ordinate values を記入する)	9 (number of hours in advance of Greenwich Mean Time)
.....	0 (number of lines in block comment)
51 (ordinate value)	AES dir (technique)
49 (ordinate value)	electron gun (analysis source label)
60 (ordinate value)	18 (sputter ion or atom atomic number)
(次のスペクトルの情報ブロックが始まる)	1 (number of atoms in sputtering ion or atom particle)
2nd block id (block identifier)	1 (sputtering ion or atom charge sign and number)
2nd sample id (sample identifier)	10000 (analysis source characteristic energy)
(以下 1st block と同様に記述)	1000 (analysis source strength)
.....	1000 (analysis source beam width x)
(以下 9th block まで繰り返す。全てのブロックの記 述が終了したら、以下の終了語を記入)	1000 (analysis source beam width y)
end of experiment (experiment terminator)	0.0 (analysis source polar angle of incidence)
	90.0 (analysis source azimuth)
	FRR (analyser mode)
	1 (analyser pass energy or retard ratio or mass resolution)
	1.0 (magnification of analyser transfer lens)
	4.5 (analyser work function or acceptance energy of atom or ion)
	0.0 (target bias)
	100 (analysis width x)
	100 (analysis width y)
	45.0 (analyser axis take off polar angle)
	180.0 (analyser axis take off azimuth)
	Al (species label)
	LVV (transition or charge state label)
	-1 (charge of detected particle)
	time in seconds (abscissa label)
	s (abscissa units)
	0 (abscissa start)
	1.00077 (abscissa increment)
	1 (number of corresponding variables)
	arb.unit (corresponding variable label)
	d (corresponding variable units)
	pulse counting (signal mode)
	1 (signal collection time)
	5 (number of scans to compile this block)
VAMAS ... 1988 May 4 (format identifier)	
K Inst (institution identifier)	
XYZ Co. Ltd. (instrument identifier)	
Y. Kimura (operator identifier)	
Depth example (experiment identifier)	
0 (number of lines in comment)	
SDPSV (experiment mode)	
REGULAR (scan mode)	
0 (number of spectral regions)	
0 (number of experimental variables)	
0 (常時 0 を記入)	

この記述例は experiment mode が NORM で scan mode が REGULAR の場合である。他の場合には行の順番が異なってくる。次にデプスプロファイルの記述例を示す。

(2) デプスプロファイルの記述例
一つのピーク強度のスパッタリング時間による変化を測定した場合の記述例を示す。

0 (signal time correction)
 2000 (sputtering source energy)
 120 (sputtering source current)
 3000 (sputtering source width x)
 3000 (sputtering source width y)
 20 (sputtering source polar angle of incidence)
 270 (sputtering source azimuth)
 Cyclic (sputtering mode)
 0 (sample normal polar angle of tilt)
 30 (sample normal tilt azimuth)
 30 (sample rotation angle)
 0 (number of additional numerical parameters)
 1300 (number of ordinate values)
 357.4338 (minimum ordinate value)
 5715.349 (maximum ordinate value)
 (これから 1300 個の ordinate values を記入)
 end of experiment (experiment terminator)

これらの記述例で分かるように、何が書いてあるかは行の順番で判定するので、項目の記入の際には十分な注意が必要である。基本的にはこの転送フォーマットは取得したデータを他のコンピューターや装置にデータを取得した通りに転送することを目的としているため、装置で取得した順序通りにデータを記述するようになっている。

3. ISO 14975 情報フォーマット

ISO 14976 は装置で取得したデータを他のコンピューターに転送することが目標であったが、試料の情報やエネルギー軸や強度軸の校正方法を記述する箇所が無かった。もちろん comment を記述する箇所があるので、それを使用すれば記述は可能だが、記述すべき項目が決定されていないと、スペクトルをデータベースに登録することを考えると十分ではない。既に米国ではスペクトルの情報を記述する辞書を作るという動きが American Vacuum Society の E42 委員会で行っていたので、その意見も入れて我が国が主導してスペクトルに付随した情報を記述するデータフォーマットを提案した結果、ISO 14975 Data information formats として 2000 年に承認された。ISO 14975 は ISO 14976 とは異なり、行ごとに説明を付けているので、フォーマットの可読性が向上していることが特徴である。なお、このフォーマットの適用範囲は AES と XPS だけである。フォーマットは試料情報領域、校正情報領域、データ処理領域に分かれており、試料情報領域には試料の由来やス

パッタリングなどの前処理を記述する。校正情報領域ではエネルギー軸、強度軸、分解能について記述する。データ処理領域では、データの微分処理や平滑化処理が行われたか等を記述する。それぞれの項目の記述方法は決まっているので、詳細は原文を参照されたい。

エネルギー軸を校正した XPS で Nickel Silicide を試料として分析した場合のフォーマットの例を記す。

```
[ISO_Specimen_Information_Format_1998_October_15]
host_material=Nickel Silicide
IUPAC_chemical_name=unknown
host_material_composition=Ni0.35Si0.65
bulk_purity=NiSi1.89 checked by JapanEnergy(ICP-AES)
known_impurities=H:3E18, C:5E17, O:2E18 checked by K
structure=NiSi2 XRD peak was observed (NTT-AT)
form_of_products=sputter-deposited film on wafer
supplier=KYODO INTERNATIONAL
lot_number=9607(3)476
homogeneity=homogeneous
crystallinity=poly;like NiSi2
material_family=inorganic
special_material_classes=film
specimen_mounting=mechanical
ex_situ_preparation=none
in_situ_preparation=ion_2kV_10uA_Ar
charge_control_condition=none
specimen_temperature=298K
comment=none
[end_of_specimen_information_format]
[ISO_Calibration_Information_Format_1998_October_15]
energy_scale_calibration_feature_label_1=XPS_Cu2p3/2
energy_scale_calibration_feature_measured_energy_1=BE_9332.66eV
energy_scale_calibration_feature_label_2=XPS_Ag3d5/2
energy_scale_calibration_feature_measured_energy_2=BE_368.27eV
energy_scale_calibration_feature_label_3=XPS_Au4f7/2
energy_scale_calibration_feature_measured_energy_3=BE_84.00eV
intensity_scale_calibration=uncalibrated
resolution_calibration=uncalibrated
[end_of_calibration_information_format]
[ISO_Data_Processing_Information_Format_1998_October_15]
data_processing_procedure=unprocessed
[end_of_data_processing_information_format]
```

このフォーマットは ISO 14976 の comment に挿入することができる。ISO 14976 で記述した一連の実

験全てに共通する場合にはヘッダー領域の comment に挿入し、あるブロックの場合にのみ適用する場合には情報ブロックの comment に挿入する。

4. ISO 22048 Static SIMS 用情報フォーマット

ISO 22048 は ISO 14975 と同様に、ISO 14976 を補完するように設計されている。Static SIMS の場合には時間軸を質量軸に変化することが重要であり、その情報を ISO 14976 で記述するには不十分であるということが、この規格を設定する目的である。

パルスイオンを用いた Static SIMS の場合のフォーマットの例を示す。時間軸から質量軸への変換時に必要なパラメーターの意味や使用方法については原文を参照されたい。

[ISO_Static_SIMS_Instrumental_Parameter_Information_Format_1999_September_1]

```
primary_ion_mass=127
primary_ion_pulsed_current=0.9
primary_ion_direct_current=1E37
primary_ion_pulse_width=25
primary_ion_bunched_pulse_width=0.9
number_of_ions_per_pulse=1E37
primary_ion_dose=1E16
primary_ion_cycle_time=100
number_of_ion_pulses=600000
extraction_voltage=-2000
sample_holder_voltage=0
post_acceleration_voltage=-13500
calibration_coefficient_alpha=3.6834062199317976E-9
calibration_coefficient_beta=-2.7068775610553372E-5
calibration_coefficient_gamma=0.04973104847149
flood_gun_energy=15
flood_gun_cycle_time=100
flood_gun_pulsed_current=5
[end_of_ISO_Static_SIMS_Instrumental_Parameter_Information_Format]
```

このフォーマットは ISO 14975 と同様に ISO 14976 の comment に挿入でき、ISO 14976 と一体として使用できる。

5. ISO 14976 と ISO 14975 の関係

ISO 14976 ではデータを取得した順に記録する方法が記述されており、ISO 14975 ではデータに伴う付加的な情報（試料の状態、スパッタリングなどの

実験前の予備処理、装置の校正状況、データ処理の記録法）が記述されている。ISO 14975 は ISO 14976 の comment 部に挿入することにより、一体として取り扱うことが出来る。その様子を図 2 に示す。

なお、ISO 22048 も ISO14975 と同様に、ISO 14976 の comment に挿入して一体化される。

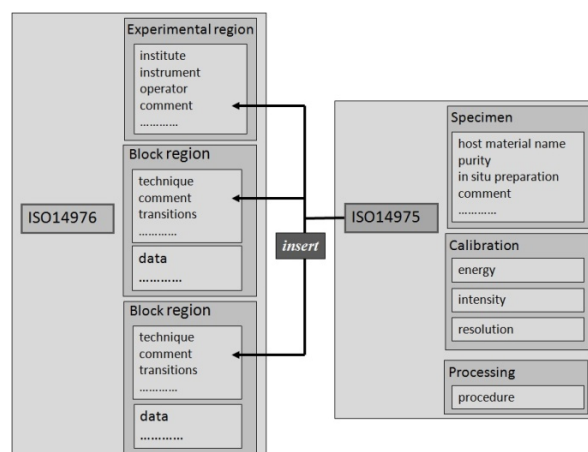


図 2 ISO 14976 と ISO 14975 の構造

6. データフォーマットの今後

ISO 14976 が承認されて、約 15 年が経過し、多くの装置メーカーは各装置で取得したデータを ISO 14976 形式で出力できるようにしており、データの共有化という本来の目的は実現しつつある。

ISO 14976, ISO 14975, ISO22048 は必要な情報の全てが落ちないように綿密に設計されており、各自が取得したデータを別なコンピューターに転送する上では、問題は無い。また、表面化学分析に関連する多くの分析方法を網羅しており、拡張性も持っている。しかしながら、ISO 14976 の場合は、フォーマットに何が書いてあるかは、行の順番を数えなければ分からないということで、可読性に問題がある。ISO 14976 設定当時はコンピューターの容量等に制限があり、このような形式を採用したが、現在ではコンピューター容量の制限はかなり緩和されている。また、ISO 14975 でのデータ処理方法の記述様式も微分か平滑化程度にしか対応しておらず、様々なデータ処理をした後のデータ保存には不十分である。

さらに、これからはシミュレーションと実測データの比較などが重要になってくると予想されるが、ISO 14976 はデータの転送、ISO 14975 と ISO 22048 は試料情報や校正情報を主目的としているので、シミュレーションに用いた数式などを記述するにはか

なり困難がある。ISO 14976を補完する新たなフォーマットを提案することも一つの方法であるが、これまでのデータ共有化に関するISOフォーマット全体を見直すことも考える時期に来ている。

近年、XML(eXtensible Markup Language)がコンピュータで情報を伝達するのに使用されている。XMLはなんらかのデータを分類しながら表現するのに適した構造となっており、厳格なルールが適用されている。したがって、XML文書のデータをルールに従って分析し、他の用途に応用したりすることが容易で、プログラミング言語で取り扱う場合にも適している。例えばISO 1496のヘッダー領域をXMLで記述すると以下ようになる。

```
<?xml version="1.0" encoding="UTF-8"?>
<root>
<head>
<format-identifier>SCA1.0</format-identifier>
<institute-identifier>ABC Inst</institute-identifier>
<instrument-identifier>test</instrument-identifier>
<operator-identifier>Taro</operator-identifier>
<experiment-identifier>try</experiment-identifier>
<comment>example</comment>
<experiment-mode>NORM</experiment-mode>
<scan-mode>REGULAR</scan-mode>
<number-of-spectral-regions>1</number-of-spectral-regions>
<number-of-blocks>1</number-of-blocks>
</head>
</root>
```

XML文書は、ユーザーが自由に定義できる要素(element)と属性(attribute)が複数集まって、構成されている。要素は内部に子要素を含むことができる。属性は要素に付随し、属性の内部に子要素を含むことはできない。要素は開始タグと終了タグで内容を挟むことで表現する。開始タグは「<要素名>」、終了タグは「</要素名>」で記述する。全ての項目に名称(要素名)が付けられているので、ISO 14976に比して可読性が向上し、コンピュータ上での検索も容易である。

コンピュータ上でのデータ転送はXML言語で行うことが“標準”になりつつある現状を考慮すると、表面化学分析のデータも可読性に優れたXML言語で記述することを検討する時期にきているのではないだろうか。

参照フォーマット

1. ISO 14976 Surface chemical analysis - Data Transfer Format
2. ISO 14975 Surface chemical analysis - Information formats
3. ISO 22048 Surface chemical analysis - Information format for static secondary-ion mass s