

解説

動的 Shirley 法による XPS スペクトルの バックグラウンド自動推定と定量分析

松本 凌^{1,2,3,*}, 西澤 侑吾¹, 片岡 範行¹, 田中 博美¹, 吉川 英樹³, 田沼 繁夫³, 吉原 一紘⁴

¹ 米子工業高等専門学校 〒683-8502 鳥取県米子市彦名町 4448

² 筑波大学 〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

³ 物質・材料研究機構 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

⁴ シエンタオミクロン 〒140-0013 東京都品川区南大井 6-16-4 戸浪大森ビル 2F

* MATSUMOTO.Ryo@nims.go.jp

(2016 年 1 月 20 日受理: 2016 年 2 月 29 日掲載決定)

XPS スペクトルのバックグラウンド推定の方法は任意性が高く、バックグラウンドの形状によってピークの強度が変わるため定量分析の結果に大きく影響する。特に、最も多用されている iterative Shirley 法では、指定された XPS スペクトルの始点と終点でのデータ点の強度に大きく依存してバックグラウンド形状が変わる。本研究では、この依存性を低減する為、バックグラウンド推定をピークフィッティング中で行う動的 Shirley 法に着目し、これを COMPRO に組み込んで銅酸化物超伝導体の Cu 2p スペクトルや SiO₂ 薄膜の Si 2p スペクトルに対して適用した。その結果、バックグラウンドの端点位置やピークの関数型を変化させてもバックグラウンドの形状やピーク面積について変動の少ない安定した解が得られることが明らかとなった。

Automatic Background Estimation and Quantitative Analysis for XPS Spectrum by Active Shirley Method

Ryo Matsumoto^{1,2,3,*}, Yugo Nishizawa¹, Noriyuki Kataoka¹, Hiromi Tanaka¹,

Hideki Yoshikawa³, Shigeo Tanuma³, Kazuhiro Yoshihara⁴

¹ National Institute of Technology, Yonago College, 4448, Hikona, Yonago, Tottori 683-8502, Japan

² University of Tsukuba, 1-1-1, Tenoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8577, Japan

³ National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

⁴ Scientia Omicron, Inc, Tonamiomori Building, 6-16-4, Minamioi, Shinagawa, Tokyo 140-0013, Japan

* MATSUMOTO.Ryo@nims.go.jp

(Received: January 20, 2016; Accepted: February 29, 2016)

The arbitrary estimation of the shape of background adversely affects the results of quantitative analysis because of over- or under-estimation of peak area. Especially, the resultant background by the iterative Shirley method that is widely used is strongly dependent on the operator's choice of the starting and ending points on the XPS spectrum. To decrease this undesirable dependency, we focused on the active Shirley method, which automatically adjusts the background intensities at the starting and ending points during the peak fitting process. We installed this method into the COMPRO software and performed the peak fitting of Cu 2p spectrum in Bi-based superconductor and the thickness determination for SiO₂ / Si thin film on the GUI of COMPRO. The shape of backgrounds and peak areas were stably obtained by using the active Shirley method with various ending points of background and peak shapes of Voigt functions.

1. 緒言

X 線光電子分光法 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) で得られるスペクトルの分析にはバックグラウンド推定と波形分離の両方の処理が必要とされる。これらの処理はある拘束条件の元に解く非線形最適化問題であり, 光電子ピークやバックグラウンドの形状を規定するパラメータ群の自由度が高く, 得られる解は大きな解析者依存性を持つ。そのため, これらの処理を通して得られるピークの面積から求める定量分析の結果も解析者に依存して大きく変わる可能性があり, 安定性や再現性の低さが問題となっている。特に S/N の悪い XPS スペクトルや複雑な形状の XPS スペクトルでは, 熟練した知識・経験を持たない解析者が導く定量分析結果の信頼性の低さは深刻である。したがって再現性良く定量分析を行うためのアルゴリズムや解析ソフトウェアの開発が求められている。

XPS スペクトルの定量分析は①測定スペクトルからのバックグラウンド除去, ②参照スペクトルやデータベースを用いたピークの数・位置の決定, ③スピン軌道分裂などを考慮したフィッティングの拘束条件 (ピークの相対面積や相対位置など) の設定, ④非線形最小二乗法によるフィッティング, ⑤マトリックス効果の補正など多くのプロセスを経て行われる。特に初めに行われるバックグラウンドの処理は, 後の全てのプロセスに影響する重要な要素である。バックグラウンド形状の推定を誤ると, フィッティングが収束しないという状況が生じたり, ピーク面積が大きく変動したりと, 定量分析に悪影響を及ぼす。バックグラウンド推定には通常, 目的とす

るピーク近傍の狭いエネルギー範囲の情報だけで計算が可能な Proctor-Sherwood-Shirley 法 (iterative Shirley 法として知られる) が広く用いられている [1-3]。しかしながら iterative Shirley 法で推定するバックグラウンドの形状は, 解析者が任意に決めるエネルギー範囲の端点 (始点と終点) の位置に強く依存する。ここで言う端点とは, 設定した結合エネルギー範囲の下限値および上限値での XPS スペクトルのデータ点のことである。始点の強度の推定は, 対象とするピークよりも更に低結合エネルギー側に存在するピーク群に由来するマトリックスバックグラウンドを決めること, 終点の強度の推定は対象とするピーク由来のピークバックグラウンドを決めることを意味する。Fig. 1 は, S/N が悪い同じ C 1s XPS スペクトルで推定処理の際の端点の位置をわずかに変化させたときのバックグラウンド推定の結果である。図から分かるように, 端点をわずかに数点変化した場合でも推定されたバックグラウンドの形状やピーク的面積は大きく異なる。現状の市販の XPS データ解析ソフトウェアではこのプロセスをスペクトルの S/N や近接する複数のピークの存在を考慮した“もっともらしいバックグラウンド形状”が得られるまで試行錯誤的に行う必要があり, 最終的に収束した解の妥当性は解析者の判断に委ねられている。なお, もうひとつの代表的なバックグラウンド推定法である Tougaard 法[4]でも高結合エネルギー側のバックグラウンドの強度がゼロになるエネルギー値を指定する操作を必要とするため, この問題は根本的には解決されていない。

この問題を解決するため, Herrera-Gomez は

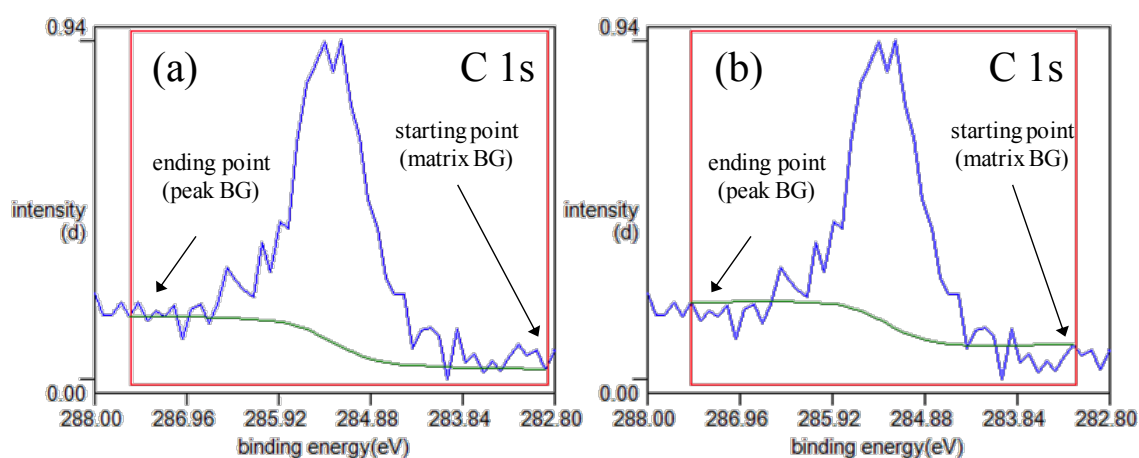


Fig. 1. Results of background estimations about the C 1s spectra by the iterative Shirley method on COMPRO11. The estimation ranges are (a) 287.6-282.9 eV and (b) 288.0-282.8 eV.

iterative Shirley 法の欠点である“端点を解析者が手動で指定しなければならない”という点を改良した動的 Shirley 法を提案した. 動的 Shirley 法ではバックグラウンドの両端強度が端点位置の XPS スペクトルのデータ点に固定されず, ピークフィッティングと同時に最適化される[5]. 我々はこの動的 Shirley 法のアルゴリズムを汎用の XPS データ解析ソフトウェアに組み込み実用試料のデータ解析で使うことが, 分析現場における XPS スペクトルの定量分析から解析者依存性を排除し再現性を向上させる第一歩であると考えている[6].

Herrera-Gomez による先行研究で, 動的 Shirley 法はバックグラウンドの両端での強度を自動的に修正するため, 収束したバックグラウンドの形状が両端のエネルギー値の選び方にあまり依存しないことが示された. 動的 Shirley 法は, バックグラウンドの推定とピークフィッティングを同時に行うため, ピークフィッティングの際に用いたピーク形状の関数の選び方がバックグラウンドの結果に影響するが, 先行研究ではその影響が考慮されていなかった. そのため, ピーク形状を Voigt 関数で近似し, その Lorentz 成分と Gauss 成分の重みを自動で調整する通常の

XPS のデータ解析ソフトウェアにおいて, 動的 Shirley 法のアルゴリズムを導入した場合にどのような解析結果をもたらすかについては不明であった. そのため動的 Shirley 法による定量分析の再現性向上は十分に検討されておらず, 実用分析にこの方法を導入するケース・スタディが必要であった. 本研究ではまず, 我々が合成した高品質な単結晶の Cu 2p スペクトルに対して動的 Shirley 法を適用し, その有用性を確認した. さらに SiO₂ 薄膜の膜厚分析に動的 Shirley 法を適用し, 動的 Shirley 法の拘束条件であるバックグラウンドの端の位置およびピーク形状 (Gauss 成分と Lorentz 成分の比) を変えた場合の定量結果のバラツキの程度を調べ, 通常の iterative Shirley 法を用いた場合の結果との比較も行った.

上記のように動的 Shirley 法は原理的に再現性に優れた手法であるが, 実用分析への適用例が少ない. そのため実用で動的 Shirley 法を利用する際の有効性と注意点についての共通認識が十分にできていない. 例えば, ピークの裾の部分のデータが欠落し, かつマトリックスバックグラウンドが大きな (つまりベースラインが大きな) XPS スペクトルに動的 Shirley 法を適用した場合, ピーク形状の Lorentz 成

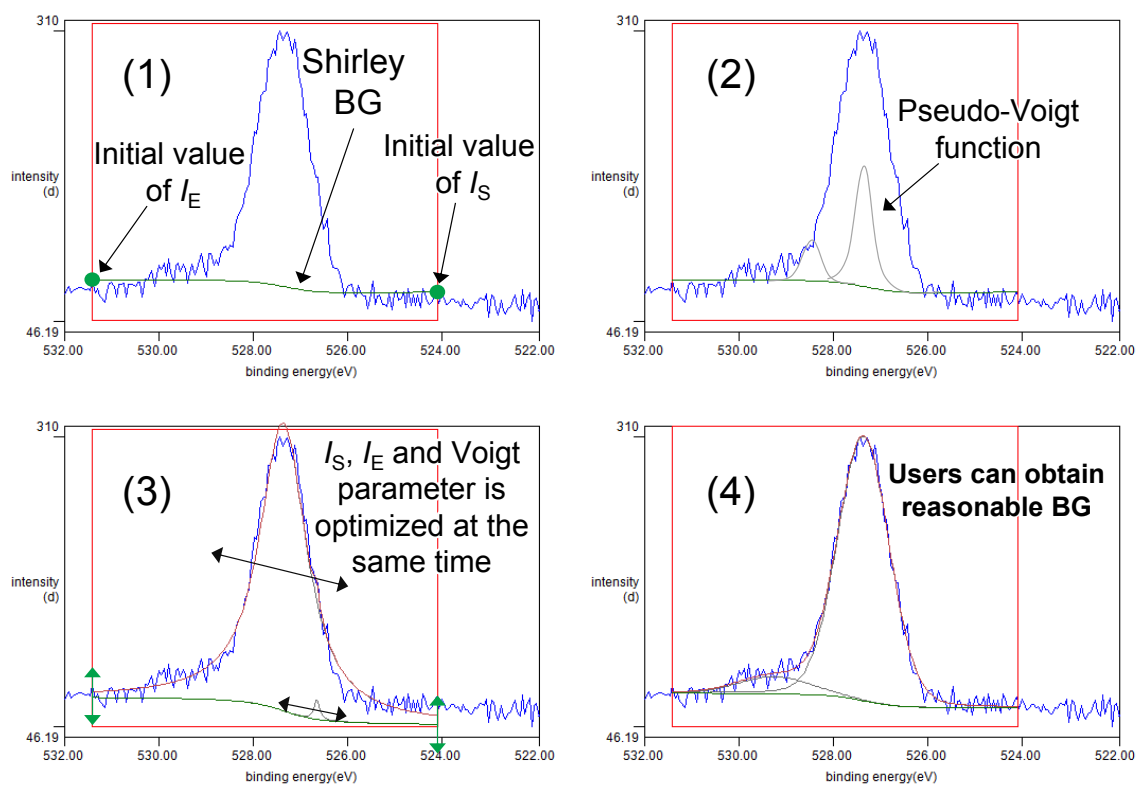


Fig. 2. Procedures of the active Shirley method [(1) Initial background estimation by non-iterative Shirley method, (2) Peak detection, (3) Peak fitting by Marquardt–Levenberg method, and (4) Optimized background].

分を過大に見積もると, ピーク面積を過大に (マトリックスバックグラウンドを過小に) 評価してしまう傾向があることは容易に想像できる. そこで一般の XPS ユーザが手軽にこの方法を利用し, 動的 Shirley 法の利点と注意点を議論できる環境が必要である. そこで我々は, 表面分析研究会がフリーウェアとして公開している XPS データ解析ソフトウェア Common Data Processing System (COMPRO) [7] に動的 Shirley 法を機能の一部として組み込んだ. 動的 Shirley 法は, そのバックグラウンド推定の再現性の良さから, バックグラウンドを除去した XPS 標準スペクトルのデータベースの開発やそれを使った自動ピークフィッティングのソフトウェア開発にも有効であると考えており, それらも踏まえて動的 Shirley 法の COMPRO への組み込みを決定した.

2. 動的 Shirley 法の COMPRO への組み込み

2.1. 光電子ピークの検出とバックグラウンド自動推定のアルゴリズム

我々は, ピークフィッティングのモデル関数として疑似 Voigt 関数[8]を用いた. この関数は以下の(1)式で与えられる.

$$y = A \left[m_u \frac{\pi}{2} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} + (1-m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{w\sqrt{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2}(x-x_c)^2} \right] \dots\dots\dots(1)$$

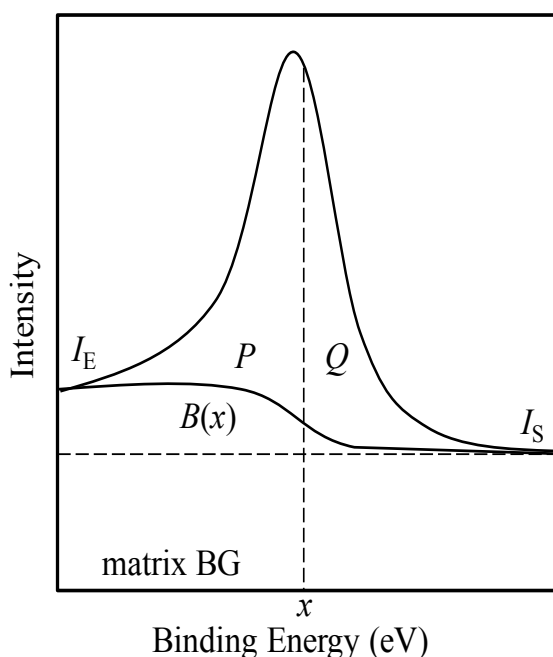


Fig. 3. Schematic image of the non-iterative Shirley method.

第1項目は Lorentz 関数, 第2項目は Gauss 関数である. ここで A はピークの高さ, w は半値全幅, x_c はピーク位置, m_u は疑似 Voigt 関数中の Lorentz 関数の比率を表す. m_u 値を変えることによって Lorentz 関数と Gauss 関数の両方の特性を持ったより実用的なピーク形状を再現できる. 今回は, m_u 値の拘束条件を $0 < m_u < 40\%$ とした.

ピーク検出を含む動的 Shirley 法のアルゴリズムは下記の4つの手順から成る. これらの手順の様子は Fig. 2 に示した.

(1) 読み込んだスペクトルの端点強度を I_{Start} (I_S), I_{End} (I_E) として non-iterative Shirley 法による初期バックグラウンドの推定を行う. ある結合エネルギー x におけるバックグラウンド $B(x)$ は (2) 式により計算される. P は終点からある点 x までの, Q は始点からある点 x までのエネルギー範囲のピーク面積を表す (Fig. 3).

$$B(x) = (I_S - I_E) \frac{Q}{P+Q} + I_E \dots\dots\dots(2)$$

(2) スペクトルから初期バックグラウンドを除去した後, ピークフィッティングのためのピーク候補とその初期パラメータ (A, w, x_c, m_u) を決定する. まず, Savitzky-Golay の平滑化微分法[9]を用いてスペクトルの3次微分波形を計算する. 次に, Fig. 4

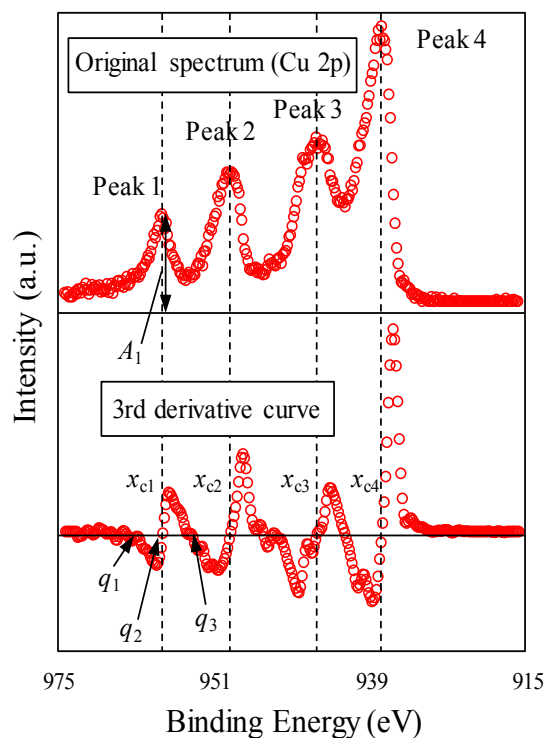


Fig. 4. Original spectrum and its third derivative curve with initial parameters for peak fitting process.

で示すように 3 次微分波形でマイナス側からゼロレベルを横切る点を探し, この点をピーク位置の候補とする. 図において x_c はピーク位置の候補, q は x_c 周辺のゼロ点, w は q_1-q_2 または q_2-q_3 のうち値の大きいものから計算されるピークの半値全幅である. この例では q_2 がピーク位置の候補として選ばれる. ピーク高さの初期値 A は x_c における元のスペクトルの強度から計算される. ピーク形状 m_u の初期値は 0 % とし, 完全な Gauss 関数からフィッティングを開始する.

(3) Marquardt-Levenberg 法[10]を用いて疑似 Voigt 関数のパラメータ (A, w, x_c, m_u) とバックグラウンドのパラメータ (I_S, I_E) を交互に最適化する. この時, Shirley 法の計算で用いるピークの面積強度 P, Q は, ピークフィッティングした各疑似 Voigt 関数の面積の和とする. 各疑似 Voigt 関数とバックグラウンド $B(x)$ の和が元のスペクトルに近づくように, バックグラウンドのパラメータ (I_S, I_E) を調整し $B(x)$ を求める. その $B(x)$ を使ってバックグラウンドを除去したスペクトルを求め, これに適合した疑似 Voigt 関数のパラメータ (A, w, x_c, m_u) を再計算する. この繰り返し計算によって, 疑似 Voigt 関数の形とバックグラウンドの形が, 互いに影響し合いながら最適化される. この際, I_S, I_E には拘束条

件を設定する必要が無く, 自然と妥当な端点強度へと収束する.

(4) 目的関数として設定した χ^2 値が最小値に収束したとき, フィッティングパラメータ (A, w, x_c, m_u, I_S, I_E) は最適化されたと判断する. ここで χ^2 値は (3) 式で決まる. c は元のスペクトル, y はモデル関数, B はバックグラウンド, n はデータ点数を表す.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\{c(x_i) - y(x_i, A, w, x_c, m_u) - B(x_i, I_S, I_E)\}^2}{c(x_i)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

2.2. 動的 Shirley 法によるバックグラウンド推定の GUI

我々は Fig. 5 に示す動的 Shirley 法を使ったバックグラウンド推定ならびにピーク分離を容易に実行するための GUI を開発し, COMPRO へ組み込んだ. COMPRO に読み込める XPS スペクトルのデータ記述フォーマットは (.npl, .csv, .xls, .xlsx) である. 動的 Shirley 法によるバックグラウンド推定はスペクトルのエネルギー範囲を指定するだけで実行される. このエネルギー範囲指定は, グラフ上でドラッグしたり, subtraction range のテキストボックスに範囲の

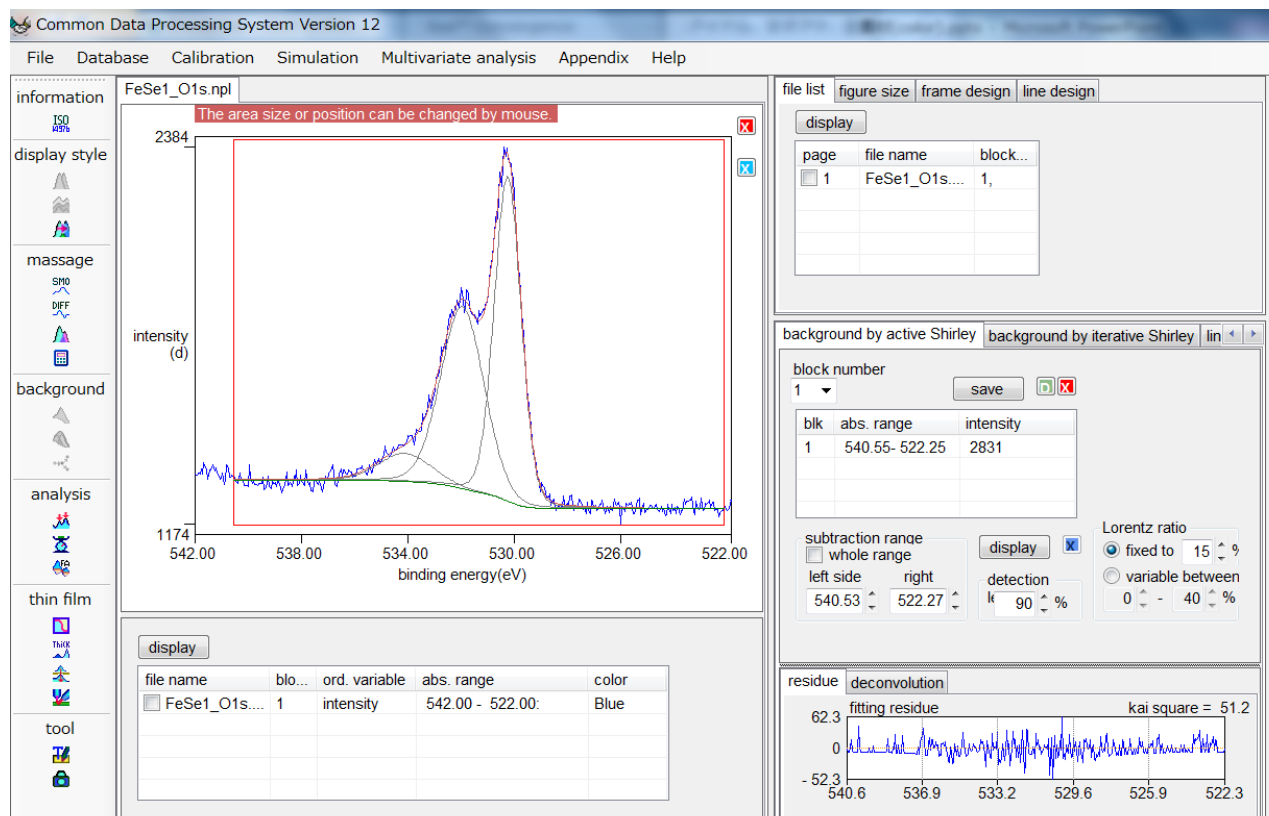


Fig. 5. Graphical user interface of COMPRO in which the active Shirley method is installed.

値を直接入力したりすることで行える. また whole range のチェックボックスをチェックすることで, 読み込んだスペクトル全体を解析範囲として指定できる. また detection level のテキストボックスの値を変更することで, ピーク検出の敏感さを設定できる. 初期値には 90 % が入力されている. これは, スペクトルの最大値から測って 90% の範囲内に最大強度をもつピークのみを検出するという意味である. Lorentz ratio の項目では, 疑似 Voigt 関数中の Lorentz 関数と Gauss 関数の比に関する設定を行える. fixed to x % を選択すると, 任意の関数比に固定して動的 Shirley 法を実行できる. variable between x-y % を選択すると, 関数比に任意の拘束条件を課すことができる. background by Shirley のタブでは, iterative Shirley 法と動的 Shirley 法の結果を重ねて表示しバックグラウンドの形状を比較できる. residue のタブには, フィッティングの残差スペクトルと χ^2 値が表示される. deconvolution のタブには, バックグラウンドを除去した後の定量結果が表示される. フィッティングスペクトル, バックグラウンド, 差分スペクトルや定量結果を含む解析の結果は, 画像形式 (.jpg) やテキスト形式 (.csv) で出力できる.

3. 実験・評価方法

動的 Shirley 法の有用性を確かめるため, 以下に示す 2 つの XPS スペクトル実用分析を行った. XPS 測定には AXIS-ULTRA DLD (delay-line detector,

Shimadzu/Kratos) を用いた. X 線源には Al K α (1486.6 eV) の単色 X 線を用いた.

3.1. バックグラウンドの自動推定

動的 Shirley 法によってバックグラウンドが自動で最適化されることを示す例として, 隣接したエネルギー領域に他のスペクトル構造を持つスペクトルに対して 2 通りの異なるエネルギー範囲でバックグラウンドを推定した. この検証を iterative Shirley 法と動的 Shirley 法のそれぞれを用いて行い, バックグラウンドの形状とこれを差し引いた後の面積を比較した. これは, 半導体や絶縁体の試料において, 同じ遷移の XPS スペクトルを多数個測定した場合 (深さ方向分析をした際に得られる多数個の XPS スペクトルなど) エネルギー位置が互いにずれたスペクトル群が得られることがたびたびあるが, これらのスペクトル群に対して動的 Shirley 法によるバックグラウンド自動推定を行った際に, エネルギー位置のずれがバックグラウンドおよびピーク面積の推定に影響を与えない利点の確認を念頭においたものである. ここでは, XPS ピークのエネルギー位置をシフトする代わりに, Shirley 法を適用する両端のエネルギー値をシフトさせている. 分析対象には Vertical Bridgeman (VB) 法 [11] で作製した高品質の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 高温超伝導単結晶から測定した Cu 2p スペクトルを用いた.

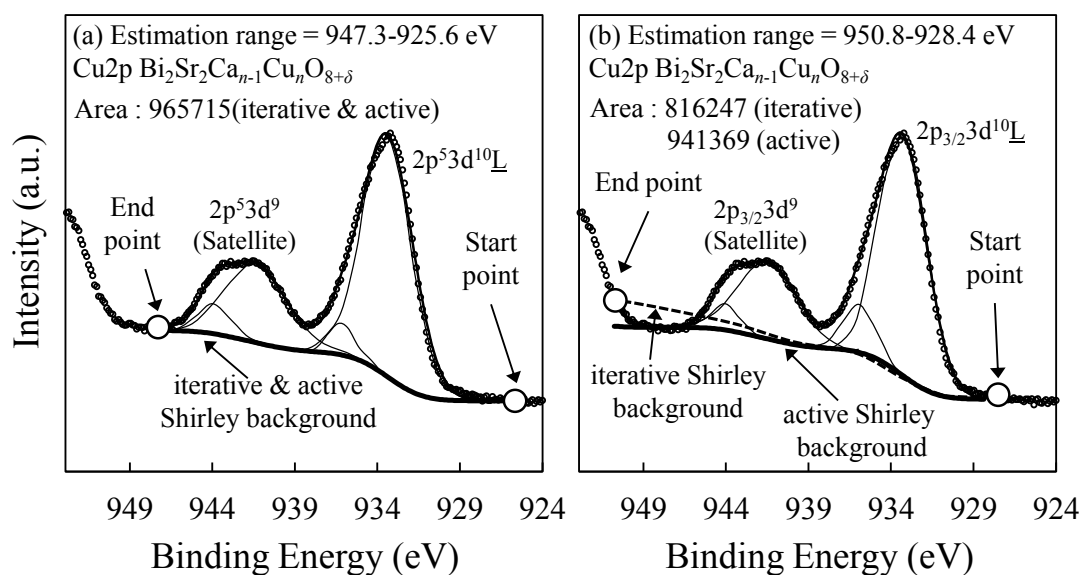


Fig. 6. Results of background estimations about the Cu 2p spectra. These spectra were measured for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ superconducting single crystals grown by a VB method. The backgrounds of these spectra were estimated by the iterative Shirley method and the active Shirley method. The estimation ranges are (a) 947.3-925.6 eV and (b) 950.8-928.4 eV.

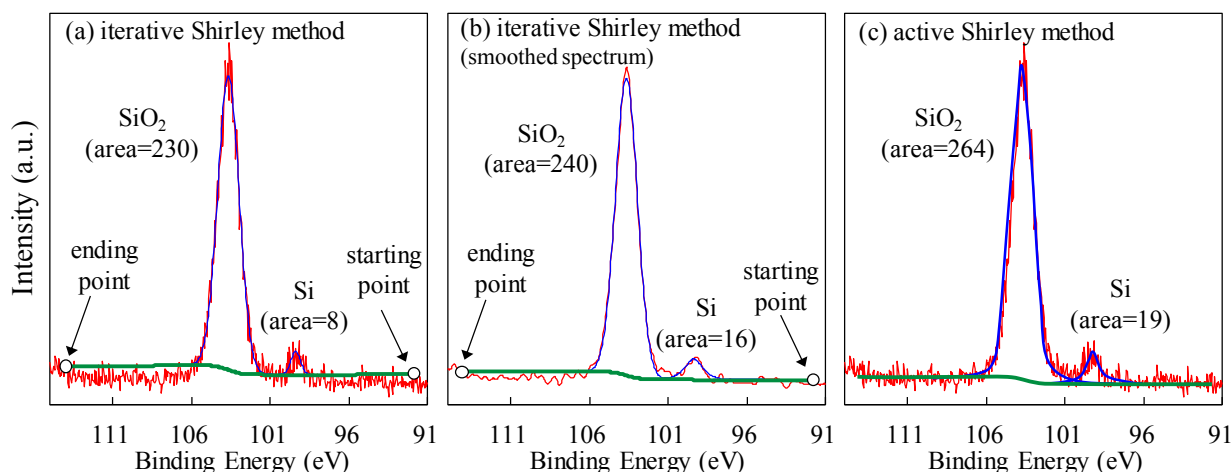


Fig. 7. Results of background estimation in noisy Si 2p spectra. These spectra were measured for a SiO₂/Si single crystal wafer. The SiO₂ layer thickness is 9.2±0.07 nm, as measured by an ellipsometer. The backgrounds have been estimated by the iterative Shirley method and the active Shirley method [(a) iterative Shirley method, (b) iterative Shirley method on smoothed spectrum, and (c) active Shirley method].

3.2. 定量分析の安定化：SiO₂/Si 薄膜の膜厚評価

XPS スペクトルに大きな統計ノイズが含まれる場合, iterative Shirley 法によってバックグラウンドを差し引いた後のピーク面積は端点の選択に大きく影響される. これは定量分析における解析者依存問題の典型的な一例である. 我々は動的 Shirley 法の活用によってこの問題を解決できると考え, 以下の実験を行った. Si 基板上的 SiO₂ 薄膜からノイズの大きな Si 2p スペクトルを測定し, 通常の iterative Shirley 法, スムージング処理を併用した iterative Shirley 法, そして動的 Shirley 法によってバックグラウンドを除去した. スムージング処理には平滑化点数 5 の Savitzky-Golay 法を 500 回繰り返し適用した. バックグラウンドを除去した Si 2p スペクトルの Si 由来のピークと SiO₂ 由来のピーク的面積比から, SiO₂ 薄膜の膜厚推定を行った. 得られた膜厚推定の結果を NIST 標準試料によって校正した分光エリプソメータ測定による推定膜厚と比較した. 分光エリプソメータ測定には FILMTEK3000 (Scientific Computing International) を用い, 光源は白色光源を用いた. また測定波長は 350–900 nm とした. この予備実験では, SiO₂ の膜厚は 9.2±0.07 nm と推定された. SiO₂ 層の膜厚 d は式(4)により計算した [12].

$$d = L \cos \theta \ln \left(\frac{I_{B0} I_A}{I_{A0} I_B} + 1 \right) \dots \dots \dots (4)$$

ここで L は光電子の有効減衰長[13], θ は試料の法線に対する光電子の放射角, I_A と I_B は SiO₂ 層と Si 基板の Si 2p 光電子ピーク的面積強度, また I_{A0} と

I_{B0} は SiO₂ と Si の参照バルク試料の Si 2p 光電子ピーク的面積強度である. θ には 0°を用い, L と I_{B0}/I_{A0} はそれぞれ 3.24 nm [14], 1.08 [15]と計算された. I_A/I_B の値は Si と SiO₂ の Si 2p ピークの実測値の面積比から求めた. なお, 光電子の有効減衰長 L は僅かながら膜厚値に依存する値である. したがって本検討の目的は膜厚の絶対値を正確に定量することではなく, バックグラウンド形状が定量結果 (≒膜厚値) のバラつきに及ぼす影響を調べる点に注意されたい.

4. 結果と検討

4.1. バックグラウンドの自動推定

Fig. 6 (a), (b) に Cu 2p スペクトルにおける異なるエネルギー範囲でのバックグラウンド推定の結果を示す. (a) のように端点付近のスペクトル形状が平坦な場合, バックグラウンドは iterative Shirley 法でも動的 Shirley 法でも同じ形状・強度となった. 一方で (b) のように端点付近のスペクトル形状が平坦でない場合, 各手法によってバックグラウンドが異なった. 特に iterative Shirley 法によって推定されたバックグラウンドは Cu 2p スペクトルを横切り, スペクトルとバックグラウンドが反転する領域のある不自然な結果となった. これは iterative Shirley 法によって計算されるバックグラウンドが端点強度 I_S と I_E を必ず通過するためである. 一方, 動的 Shirley 法ではバックグラウンドの両端強度が I_S と I_E に固定されず, 最適化される. そのため, Cu 2p スペクトルを横切らない最適なバックグラウンドが自動的に

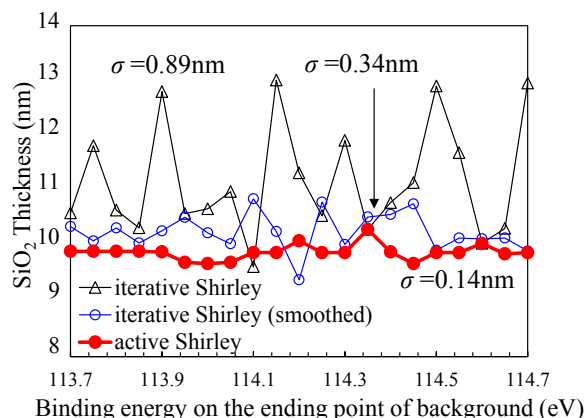


Fig. 8. Results of thickness estimation when using the relative areas of the Si and SiO₂ peaks in the active Shirley method. We varied the ending points for background estimation to consider the standard deviations.

推定された。ここで我々は、Fig. 6 (a), (b)のスペクトルからバックグラウンドを差し引き、残った光電子ピークの面積強度を計算した。その結果、iterative Shirley 法を用いると Fig. 6 (b)のピーク面積 816247 は Fig. 6 (a)のピーク面積 965715 に比べて 15 %減少した。このようにバックグラウンド推定のエネルギー範囲がわずかに異なるだけでピーク的面積も変わってしまうことは、定量分析にとって大きな問題である。動的 Shirley 法を用いると、この面積の変化は Fig. 6 (b)で 941369, Fig. 6 (a)で 965715 と 3 %の減少にまで抑えられた。この結果は、バックグラウンド推定のエネルギー範囲選択に関して動的 Shirley 法はより安定な手法であることを示す。

4.2. 定量分析の安定化：SiO₂/Si 薄膜の膜厚評価

Fig. 7 に SiO₂/Si 薄膜の Si 2p スペクトルに対して (a) iterative Shirley 法, (b) スムージング処理を併用した iterative Shirley 法, (c) 動的 Shirley 法によってバックグラウンドを推定した結果を示す (解析範囲：114.2–91.8 eV)。Fig. 7 に示すように iterative

Shirley 法で推定したバックグラウンド形状は I_S と I_E の固定値に強く影響を受けており、106 eV 付近ではスペクトルと交差している。対照的に動的 Shirley 法で推定されたバックグラウンドは I_S と I_E の値が自動的に最適化されるため、スペクトルのノイズの中間値を通る形状に修正されている。これは動的 Shirley 法を用いれば、S/N の小さなスペクトルでもスムージング処理や解析範囲選択の試行錯誤なしでバックグラウンドを推定できることを示唆する。動的 Shirley 法の計算時間は 2 章で説明した 4 つの手順を含めて 1.58 秒ほどで完了し (CPU: Intel® Core™ i7-2670QM (2.20 GHz) ; main memory: 4.0 GB), 人による作業時間として経験的に 5~10 分ほどを要する iterative Shirley 法と比べても極めて効率的にバックグラウンド推定が可能である。

次に各手法によりバックグラウンドが除去された Si 2p スペクトルを用いて SiO₂ の膜厚推定を行った。この実験により、バックグラウンド推定法の違いが XPS スペクトルの定量分析に与える影響について検討した。Fig. 7 で示したように通常の iterative Shirley 法では端点の選択によりスペクトルの面積が変化して定量分析に影響を与える。解析者依存性が低い動的 Shirley 法を用いれば、XPS スペクトルの定量分析の安定性や再現性が向上すると期待できる。Fig. 8 にはバックグラウンドの終点を 114.2±0.5 eV の範囲で変化させた時の SiO₂ 膜厚推定の結果を示す。横軸はバックグラウンド終点の結合エネルギー、縦軸はそれぞれの終点でバックグラウンド推定・除去を行い、残ったスペクトルから推定した SiO₂ の膜厚を意味する。端点を微小に変化させることで“解析者が変わった”という状況を模擬し、膜厚推定結果の標準偏差 σ の大きさから XPS 定量分析の再現性の良し悪しを評価した。図に示すように iterative Shirley 法を用いた場合の σ に比べて動的 Shirley 法を用いた場合の σ はおよそ 1/6 まで減少した。このことから動的 Shirley 法でバックグラウンドを推定することに

Table 1. Calculation results for the different background subtraction methods.

Methods	Thickness d (nm)	Difference from ellipsometer's result E (%)	Standard deviation σ (nm)
iterative Shirley	11.0	19.7	0.89
iterative Shirley (smoothed spectrum)	10.1	9.57	0.34
active Shirley	9.71	5.59	0.14

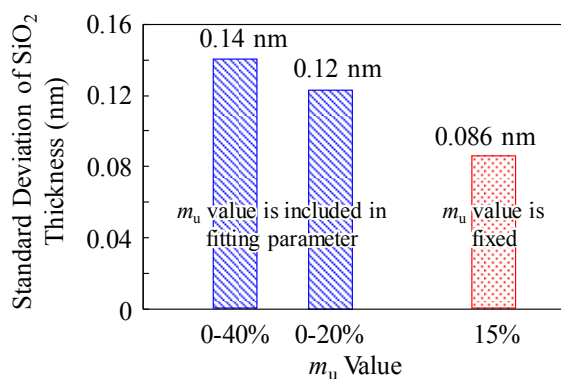


Fig. 9. Standard deviations of SiO_2 thickness when using various restriction conditions for m_u in the active Shirley method.

よって解析者依存性の影響が大幅に低減され, 定量分析の安定性が改善されることが示された. 分光エリプソメータ測定の結果との差分 E を含めた実験結果の詳細は表 1 の通りである. E は (5) 式を用いて計算した. 動的 Shirley 法を用いた場合に最小の E が得られ, 分光エリプソメータ測定の結果とも整合性がとれていることが分かった.

$$E = \frac{d_{\text{XPS}} - d_{\text{ellipsometer}}}{d_{\text{ellipsometer}}} \times 100(\%) \dots\dots\dots (5)$$

以上の結果から, 定量分析結果の安定性, また短時間での自動計算が可能な点を考慮すると動的 Shirley 法は再現性の高い実用分析が可能な手法であるといえる. そして Fig. 7 のスペクトルでは, 端点選択の自由度はおおよそ 1 eV 程度まで保障されることが示された.

最後に, 我々は動的 Shirley 法を用いた場合の SiO_2 膜厚推定のバラつきに関して (1) 式における m_u 値が及ぼす影響を調べた. $0 < m_u < 40\%$ であった拘束条件を厳しくすることにより, σ の値は低減すると予想される. Fig. 9 は 3 通りの m_u 値に関する拘束条件下で SiO_2 膜厚推定の標準偏差を計算した結果である. 図から, 拘束条件を $0 < m_u < 20\%$ にすると, 膜厚推定の標準偏差は減少した. さらに, m_u 値を 15% に固定すると標準偏差はより小さくなった.

定量分析の再現性という観点から, フィッティングの拘束条件を緩和しても安定した定量分析の結果が得られることは重要である. 我々の検討によって, Fig. 7 のスペクトルを例として, 動的 Shirley 法では解析範囲に 1 eV, m_u の値に 40% の自由度があり, 厳しい拘束条件下でなくても再現性の高い定量分析が可能であることが示唆された. 今後のアルゴリズム

改善によって動的 Shirley 法の拘束条件が更に緩和されれば“XPS スペクトルの完全自動バックグラウンド除去&ピークフィッティング&定量分析”が実現できると期待する.

5. 結論

従来の iterative Shirley 法による XPS スペクトルのバックグラウンド推定では明確な端点指定が必要であり, その結果は解析者に強く依存するため再現性に乏しかった. 我々はこの問題解決の第一歩として, 明確な端点指定の必要がない動的 Shirley 法に着目し COMPRO に組み込んだ. Cu 2p スペクトルを用いた検証では動的 Shirley 法によってバックグラウンドの形状が初期状態から修正されることを示した. Si 2p スペクトルを用いた検証ではバックグラウンドの端の位置がわずかに異なっても同じ定量結果が安定して得られることを確認した. その指標にはバックグラウンドを差し引いたスペクトルのピーク面積から求めた SiO_2 薄膜の膜厚を用い, 端点を ± 1 eV させたときの標準偏差は 0.14 nm であった. 動的 Shirley 法が COMPRO を通じて世界中で利用できるようになれば, XPS スペクトルの解釈における任意性の問題や再現性が乏しい問題の解決に大きく貢献できると期待している.

6. 謝辞

本研究を遂行するにあたり, 多くの先生方にお世話になりました. 特に, 研究の立ち上げ段階から実用的なご助言を頂きました物質・材料研究機構 材料ステーションの方々に厚く御礼申し上げます. 学会においても様々な方に叱咤激励を頂きました. 特に SASJ, 表面科学会, 応用物理学会では研究の進展とともに発表をさせて頂き, その度に有益なご助言を賜りました. また本研究の一部は公益財団法人 長岡技術科学大学技術開発教育研究振興会のご支援によって遂行されました. 以上の皆様のご助言・ご支援に深く感謝いたします.

7. 参考文献

- [1] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [2] A. Proctor, and P. M. A. Sherwood, *Anal. Chem.* **54**, 13 (1982).
- [3] M. Jo, *J. Surf. Anal.* **11**, 129 (2004).
- [4] S. Tougaard, *Surf. Sci.* **216**, 343 (1989).
- [5] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sanchez and M. O. Vazquez-Lepe, *Surf. Interface*

Anal. **46**, 897 (2014).

- [6] R. Matsumoto, Y. Nishizawa, N. Kataoka, H. Tanaka, H. Yoshikawa, S. Tanuma and K. Yoshihara, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **207**, 55 (2016).
- [7] Surface Analysis Society of Japan, <http://www.sasj.jp/COMPRO/> (1/1/2016).
- [8] R. Hesse, P. Streubel and R. Szargan, *Surf. Interface Anal.* **39**, 381 (2007).
- [9] A. Savitzky and M. J. E. Golay, *Anal. Chem.* **36**, 1627 (1964).
- [10] D. W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).
- [11] H. Tanaka, S. Kishida, H. Yoshikawa, A. Kimura, A. Tanaka, and S. Fukushima, *Physica C* **392**, 153 (2003).
- [12] S. Hofmann, and J. M. Sanz, *Surf. Interface Anal.* **6**, 75 (1984).
- [13] A. Jablonski and C. J. Powell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **27**, 253 (2009).
- [14] C. J. Powell, W. S. M. Werner, and W. Smekal, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 252116 (2006).
- [15] M. P. Seah and S. J. Spencer, *Surf. Interface Anal.* **35**, 515 (2003).

査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 渡部大介 (アルバック・ファイ)

XPS のデータ処理において解析者ごとにバックグラウンドの取り方が違い、それが結果に大きく影響することは分かっていたのですが、適切な対処法がなかったのが現状だだと思います。この解析者依存を排除する方法として動的 Shirley 法は有効だと思います。今後の精度と安定性の向上を期待しています。

[査読者 1-1]

3.1 において低束縛エネルギー側にピークシフトを想定したケースを考えていますが、高束縛エネルギー側にピークシフトし、バックグラウンドの終点がサテライトピーク上にあるケースに関しては試してみてくださいでしょうか？ もし結果があれば教えていただけると幸いです。

[著者]

本貴重なご指摘, ご意見を有難うございました。下記の通り回答いたしましたので, 再度審査くださいますよう, よろしく願いいたします。

バックグラウンドの終点がサテライトピーク上にある場合, プログラムがそのサテライトピークを“ピークとして検出”するかどうかでバックグラウンドの形状が変わります。ピークとして検出された場合, 動的 Shirley 法はピークを考慮するため, もっともらしい形状のバックグラウンドが得られます。ピークとして検出されなかった場合, (最小二乗法によって残差を最小にしようとするため) サテライトピークを中心付近を横切るバックグラウンドとなってしまう。現状では, ピークが検出されるかどうかは, 僅かな端点位置のズレや S/N の良し悪しで変わってしまいます。このピーク検出問題に関する改善は今後の課題として取り組んでいます。

[査読者 1-2]

評価関数の最適化に関して, 往々にして局所解になる場合も多いと思います。とくにピーク位置も同時に変化させていると問題が出やすいと感じます。局所解を回避する方法として工夫された点を教えていただけると幸いです。

[著者]

我々が提案している動的 Shirley 法では, フィッ

ティングパラメータが 6 個もあるために安定してグローバルミニマムへ到達することは困難です。これに対しては、初期値を可能な限り最適化した後に動的 Shirley 法のルーチンへ移行することで解決されました。具体的には、初めにピークの高さ、位置、半値幅のみでフィッティングを行い、各ピークの形状を最適化した後に Gauss 関数と Lorentz 関数の比、終点強度、始点強度もフィッティングパラメータに加えて動的 Shirley 法を実行します。

[査読者 1-3]

COMPRO ソフトウェアを使って実際の処理を行う際に、解析者は一般的によりよくフィッティングしようと考え、detection level を小さくし、ピーク検出を敏感にしようと考えます。しかし、逆に自由度が増えるために最適なバックグラウンドが得られない可能性があると思います。そこで、この機能を使う上で解析者は何に注意してパラメータを決めると良いのか教えていただけると幸いです。

[著者]

detection level を変えてある程度妥当なピーク本数まで調節できれば、その時のバックグラウンドは動的 Shirley 法においては最適であると考えています。

査読者 2. 城昌利 (産業技術総合研究所)

[査読者 2-1]

式 (2) の中の量の意味がこのままでは、Shirley 法を知らない読者には伝わりにくいので図にしてください。

とくに、P, Q がどちらの端点からの面積か (見当はついても) 分からない。

[著者]

貴重なご指摘、ご意見を有難うございました。下記の通り回答いたしましたので、再度審査くださいますよう、よろしく願いいたします。

図 (Fig.3) を追加し、P と Q がどちらの端点から積分した面積であるのかを明示いたしました。

[査読者 2-2]

動的 Shirley 法の説明が文章のみなので、よく知らない読者にはわかりにくい。

フローチャート、その他図を用いたグラフィカル

で分かり易い表現を試みられたい。

著者独自の提案があるならその部分を明確にされるとよい。

[著者]

動的 Shirley 法の主要アルゴリズム 4 段階を Fig.2 に図示いたしました。

[査読者 2-3]

Fig. 7* m_u の変域を制限するとばらつきが減る理由は、単に探索空間が狭まっているからで、真値の周りのばらつきが減っているわけではないと思われるが、如何。また、最初に $m_u < 40\%$ で OK とした根拠、および、特別に $m_u = 15\%$ の場合を示した理由がよく分からない。最適と考えているのか、それとも 1 例として挙げただけか。

* 編集部注：掲載記事の Fig.9

[著者]

経験的に (特に真値が分からない場合のフィッティングにおいて) $m_u = 15\%$ 程度を用いるため、今回の検討では固定値に 15% を採用しました。ご指摘の通り m_u を 15% に固定するという事は、フィッティングの拘束条件を厳しくすることであり、これによってバラつきが減少しています。しかしながら拘束条件を厳しくするという事は、それだけオペレータの任意性が介在するということを意味します。我々は、フィッティングの拘束条件を緩くした 0~40% 可変の動的 Shirley 法でも膜厚推定の標準偏差が小さいということを示す目的で、 m_u に関する検討を行いました。

[査読者 2-4]

端点の収束の様子について、変数 I_s, I_E を最適化するとき、変域に制限が必要なのか、それとも、妥当な場所に自然に収束するのが分からなかった。

[著者]

I_s, I_E の最適化には拘束条件を用いておらず、自然と妥当な端点に収束します。この記述を本文に追加いたしました。

[査読者 2-5]

Ref.14 で計算した $L=3.04$ の求め方をもう少し詳しく。

k, p として 4 種類の値があるのでどれを用いたも

のかわからなかった。

[著者]

我々の実験条件に最も近い, $k=3.526\pm 0.010$, $p=-0.038\pm 0.002$ を用いました。

[査読者 2-6]

式 (4) には L が使われているが, L 自身はエリプソで求めた膜厚を用いて Ref. 14 で計算された. すなわち厚さ d を求めるのにその厚さを最初に仮定している. Ref. 14 によれば L は膜厚に依存するから, このままでは未知の膜厚に対して同じ L を使うこともできない. もし同じ L を用いたら, これに起因する不定性で全体が破綻する.

したがって, 本方法で可能なことはピーク比が式 (4) と矛盾しない安定した値になることであって, 厚さ自身を直接求められる訳ではない点を, 誤解を避けるためにも明確に記述すべき.

[著者]

ご指摘の通り, 本検討で用いた手法は膜厚の絶対値を正確に定量する目的には向きません. 我々が主張したい点は“バラつきの低減”ですので, これを明確にする文章を 3.2 章末尾に追加いたしました.

[査読者 2-7]

むしろ, ピーク比と厚さの関係のバラつきが減るのなら, 今回用いた試料の様な, 厚さが既知の一連の試料を用いた下地と膜の信号強度を用いる検量線の作成の際の信頼度向上に寄与できるのでは思われるが, 如何.

[著者]

今後の応用に関するご助言を有難うございました. ご指摘のように, ピークの面積比を用いる解析の信頼度向上に大きく寄与できる手法と考えておりますので, 本手法の応用例につきましても検討を進めたいと思います.

[査読者 2-8]

本方法は, マッピングや, 深さ方向分析のように, 同じスキャン範囲ではあるが, データとして異なる大量のスペクトルを制限時間内に系統的に処理するようなタスクに最も威力を発揮することが期待される一方, 一枚のデータを慎重に扱えばよい状況では, 従来からの平均的レベルの分析者の目で確かめるや

り方と区別できないとの印象を持った. (ばらつきの中心を通っているかどうかの判断に特別に熟達した経験が必要とは思われないので.) この解釈でよろしいか?

[著者]

基本的に上記の御理解で問題ございません. 例えばマッピング分析において 1000 を超えるようなスペクトルをフィッティングする際, 個々のスペクトルの最適端点を手動で決めるのは不可能であり, いくつかのスペクトルにおいては不適切な (ピークを横切るような) バックグラウンドが引かれてしまいます. 本手法では, 個々のピークに対して最適端点を自動で求めることが可能ですので, この問題を解決できると考えております. 一方で, 一枚のデータに対する有用性ですが, これも使い方によっては非常に効果的であると期待しています. 例えば価数揺動した Ce 3d スペクトルのように, 一つのスペクトルに 10 を超すピークが含まれている場合を考えます. このときバックグラウンドの引き方が悪いとスピン軌道分裂したピーク間の面積比などの物理的拘束条件を含めたピークフィッティングが収束しなくなります. するとバックグラウンドを引き直し, ピークフィッティングを行い...を繰り返す必要があります. 解析は極めて困難となります. そこで本手法を応用すれば, これらのトライ&エラーが全自動で行えるようになり, 一枚のスペクトルの波形分離においても強力なツールになると考えています. ただしこのような応用は本論文の論旨から離れてしまううえ, 十分な検討は行えていないため, 今後の課題として取り組む予定です.

[査読者 2-9]

1. 端点を变化させた時の変動を見る fig.6 に関連して, これらの端点のとり方に関わらず最終バックグラウンドの線がどれくらい一致しているかが分かる図があると, より直観的で訴求力のある解説になるのではないかとと思われる.

2. 本解説で COMPRO に組み込んだ機能の説明も兼ねるのであれば, 図の枚数が増えても実行画面上の機能や解析手順とよく対応する本文にした方がユーザーにとって親切である.

また, 実行画面を見ると一部のキャプションが他のコントロールに隠されてしまったところがある. これは, 読者に, ソフトが既知の問題点を放置したままで配布されている印象を与えるおそれがある.

この記事が現ユーザー以外にも読まれることを考えれば、これを機に正しく表示されるように再コンパイルしたバージョンで説明されることを勧める。

3. 例えば、計算部分を C や fortran で書けば、さらに飛躍的に時間が短縮されるのではないかと思われる。(ユーザーからすると待ち時間は少ないほど良いので。) このような、今後の展望に関するコメントがあると、方向性が見えるので、読者の理解がより深まる。

[著者]

本解説をより良くするためのご助言を有難うございました。上記の内容は是非付加したいと思うのですが、量が膨大になるためレビューの域を超えてしまうことが予想されます。今後の課題として次回の投稿時に盛り込むのが良いかと考えております。