

技術報告

初期端点の自動調整機能を付加した active Shirley 法による XPS バックグラウンドの自動推定

西澤 侑吾,¹ 松本 凌,^{2,3} 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

* hitanaka@yonago-k.ac.jp

(2016年3月23日受理; 2017年3月10日掲載決定)

先端分析手法の一種である X 線光電子分光 (XPS) は、物質の表面・界面の化学結合状態を同定できる。しかしながら、XPS スペクトルの解析は解析者の知識・経験によって結果が大きく異なる。そこで最近、この解析者依存性を抑制し、バックグラウンドを自動計算できる active Shirley 法が提案された。一方で本手法でも XPS スペクトルの形状によっては適切なバックグラウンド推定ができないことが分かった。特に、始点と終点それぞれのデータ点における強度の差が大きい XPS スペクトルに対して適用すると、XPS スペクトルとバックグラウンドが交差するという問題があった。この原因は“Shirley 法を用いた初期計算で求めた仮バックグラウンドが既に XPS スペクトルと交差していること”であった。そこで本研究では、この“初期計算で与えるバックグラウンドが XPS スペクトルと交差する”という問題を抑制したアルゴリズム (初期端点調整型 active Shirley 法) を提案した。具体的には両端点の初期信号強度を自動調整するアルゴリズムを考案した。本手法の導入により以前に報告された active Shirley 法と比較して適切なバックグラウンド推定が可能となった。またオージェピークが重畳した 2 価の Cu 2p の XPS スペクトルの形状に適用できることが明らかになった。

Automatic Estimation of XPS spectrum Background Using an Active Shirley Method Improved by Auto-Tuning Function of Initial End Points

Yugo Nishizawa,¹ Ryo Matsumoto,^{2,3} Noriyuki Kataoka,¹ Hiromi Tanaka,^{1,*}

Hideki Yoshikawa,³ Shigeo Tanuma,³ and Kazuhiro Yoshihara⁴

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

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

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

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

* hitanaka@yonago-k.ac.jp

(Received: March 23, 2016; Accepted: March 10, 2017)

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has recently been used in various industrial fields because it is a useful analytical method for investigating the nature of the chemical bonding at the surfaces and interfaces of defective products and materials. An analysis of an XPS spectrum requires both the background estimation and peak separation with the results of the analysis generally depending on the restrictions chosen by the analyst. This analyst dependence is one of the biggest problems for the wider practical use of XPS analysis.

To solve this problem, we have recently developed a new algorithm based on the active Shirley method that can effectively estimate both the shape of the background and the automatic peak fitting in the XPS spectrum analysis.

Nevertheless, the new method is still invalid for the application to the XPS spectra that show a large intensity difference between the starting point and ending points. In such an XPS spectrum, the estimated background almost intersects to XPS spectrum. The cause of this intersection was found to be the intersection between a tentative background that was initially estimated by the Shirley method and the XPS spectrum. To improve the method, we have introduced a new algorithm that properly selects both initial endpoints for deriving a proper background without intersecting the XPS spectrum. The improved method was named “an active Shirley method with auto-tuning function of both initial endpoints”.

Using our improved algorithm, we have successfully obtained a better background shape compared to the shape obtained by the active Shirley method. In particular, we could estimate a background without an intersection with the divalent Cu 2p XPS spectrum that shows partial overlap with an Auger peak.

1. 緒言

近年、太陽電池やLiイオン2次電池などのエネルギー産業分野において、電極の劣化はデバイス性能の寿命の低下に直接影響するため大きな問題となっている。そのため、先端分析手法を用いた原因究明の必要性が高まっている。特に近年、品質管理のツールとして X 線光電子分光（以降、XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy）法が注目されている。XPSは固体表面にX線を照射し、表面から発生する光電子の個数と運動エネルギーを測定する。この測定によって、試料の化学結合状態を同定することが出来る。X線は、電子線と比べて被測定材料に与える損傷が少なく、またオージェ電子分光法やエネルギー分散型X線分光法と比べて、一般に試料物質の化学結合にともなうピークの変化（化学シフト）を観察し易いという特徴がある。そのため、測定における制限が少なく様々な物質の化学結合状態の解析が可能であるという利点を持つ。このXPSで得られるスペクトルの解析過程では、バックグラウンド（以後、BG : Background）とよばれる光電子の試料内での非弾性散乱に由来する成分を正しく推定する必要がある。なお、ある光電子ピークを観察対象に選んだ際に、そのピークに由来するBGをピークBGと呼び、低結合エネルギー側にある他のピークが観察対象のピークのエネルギー領域に作るBGをマトリックスBGと呼ぶ[1]。本報告では、マトリックスBGは結合エネルギーに依存しない一定値であると仮定し、ピークBGを検討対象としている。

通常BG推定にはProctor-Sherwood-Shirley法（以降、iterative Shirley法）[2-4]が用いられる。この方法はXPSスペクトルの両端の2点の選択のみでBGを推定できる簡便な方法である。一方、2点の選択は解析者に委ねられており、解析者によってBG推

定の解が大きく異なり、それに伴ってピークの推定結果も異なる可能性があるという問題点がある。

最近、人為的な選択を介さずBGを自動計算できるactive Shirley法[5]が提案された。そして、我々は、このactive Shirley法の考え方を基に、メインピークの自動抽出の基本機能に加えて、ピーク形状のLorentz/Gauss比の自動調整機能、微小ピークの抽出機能を加えたことにより実用性の高いactive Shirley法のアルゴリズムを考案し[6,7]、電子分光データ解析ソフトウェアCOMPRO[8]に実装した。しかしながら、現状のactive Shirley法は、入力されるスペクトルの形状によっては結果が局所解に陥り不適正になることが分ってきた。Fig. 1(a)はCu 2p_{1/2}3d⁹XPSスペクトルにactive Shirley法を適用してBG推定を行った結果を示す(BG処理の束縛エネルギー範囲：

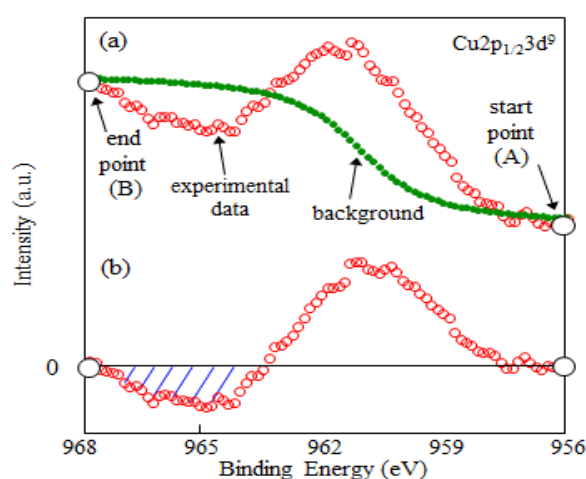


Fig.1. Background of Cu2p_{1/2}3d⁹XPS spectrum derived by the active Shirley method using Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y superconducting single crystal sample. XPS data points are indicated by open circles, and backgrounds are shown by filled circles. [(a) original data, (b) data obtained by subtracting the background]

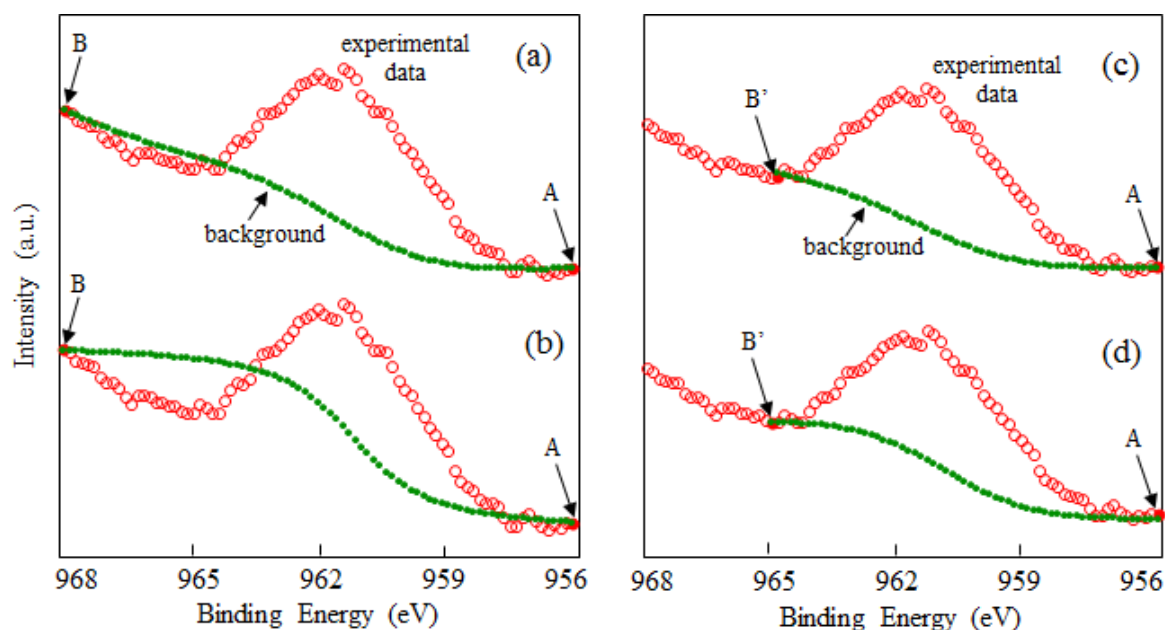


Fig.2. Intensity effect of both endpoints on background shape derived by the active Shirley method in $\text{Cu}2p_{1/2}3d^0$ XPS spectrum. The XPS data points are indicated by open circles, and backgrounds are shown by filled circles. [(a) initial background and (b) final background derived by using both endpoints A and B with large difference in their intensities, (c) initial background and (d) final background derived by using both endpoints A and B' with small difference in their intensities.] Here, Shirley method was applied to estimate the initial backgrounds.

956~968 eV). この図に示すように BG の終点 (B 点) の強度が始点 (A 点) の強度より極端に高い (BG の傾きが大きい) と BG の推定結果が元の XPS スペクトルデータと交差してしまう。

この場合, BG を元の XPS スペクトルデータから差し引くと Fig. 1(b)の斜線部分に示すように, XPS スペクトルがみかけ上“負の値”(以後, 負領域)となってしまう。つまり物理的に正しくない結果となる。なお iterative Shirley 法で BG 処理を行う場合には, 終点の位置を手動で調整することで Fig. 1(a)のような結果を回避できるが, 本研究では, 多数のスペクトルの自動処理を目的としているため, Fig. 1(a)のような事態も想定する必要がある。

そこで本研究ではスペクトルが様々な形状をとっても, また解析するエネルギー範囲が変化しても active Shirley 法が正しく適用できるようにするため, Fig. 1 に示すような両端点強度の自動判定が難しいスペクトルを対象としたアルゴリズムの改良を行った。

2. active Shirley 法のアルゴリズム改良

active Shirley 法での問題点 (XPS スペクトルと BG の交差) が何故生じるかの原因を検討するため, 初期 BG が最終 BG に及ぼす影響を調べた (Fig. 2)。Fig. 2(a), (b)は初期 BG が XPS スペクトルと大きく交

差する場合の初期 BG (Fig. 2(a)) と最終 BG (Fig. 2(b)) である (BG 処理の束縛エネルギー範囲: 956~968 eV)。なお, 最終 BG は iterative Shirley 法で BG を求めた結果である。一方, Fig. 2(c), (d)は初期 BG が XPS スペクトルと交差して無い場合の初期 BG (Fig. 2(c)) と最終 BG (Fig. 2(d)) を示す (BG 処理の束縛エネルギー範囲: 956~965 eV)。なお, 初期 BG の推定には Shirley 法を用いた。初期 BG 推定におけるスペクトルの両端点 (始点・終点) は, Fig. 2(a), (c)において, それぞれ A・B および A・B' とした。Fig. 2(a),(b)から初期 BG で統計変動以上の大きな負領域 (BG より XPS スペクトル強度が下回る領域) があると最終結果でも負領域が修正されておらず, むしろ負領域が大きくなっていることが分かる。一方, Fig. 2(c), (d)から分かるように初期 BG で負領域が発生していない解析範囲では最終 BG でも負領域が発生していない。

Fig. 3 は Fig. 2 での BG 推定結果において, カイ二乗値が反復計算回数に対してどのように変化するかを示したものである。Fig. 3(a)は Fig. 2(a)の“初期 BG が XPS スペクトルと大きく交差する場合”におけるカイ二乗値の変化である。一方, Fig. 3(b)は Fig. 2(c)の“初期 BG が XPS スペクトルと交差して無い場合”を示す。active Shirley 法のアルゴリズムでは, ピークと BG の自動計算によって合成スペクトルを

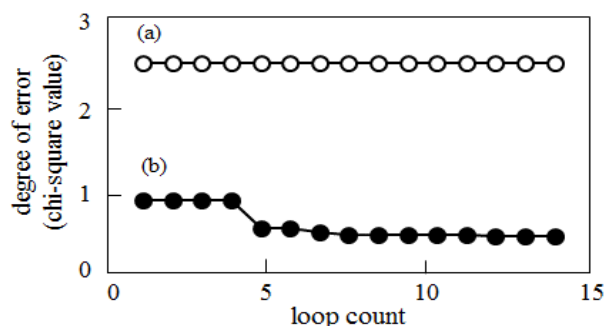


Fig. 3. Intersection effect of the XPS spectrum and initial background on the relationship between chi-square values and loop counts. [Intersection is (a) preset, and (b) absent].

求め、実験結果との間のカイ二乗値（誤差の指標）が極力小さくなるようにピークと BG を自動調整する。Fig. 2(c)のように active Shirley 法のアルゴリズムでは初期計算で与える BG 形状が適切で計算 BG 強度より実測データの信号強度が下回るようなエネルギー範囲（負領域）が無いとカイ二乗値が改善される。これは、物理的に正しくない計算結果が得られていることを意味する (Fig. 3(b))。一方で、Fig. 2(a)のように両端点の初期信号強度（以後、初期端点強度）の差が大き過ぎて初期 BG が不適切な（負領域が存在する）場合は BG 形状が不十分にしか修正されずカイ二乗値が高止まりする (Fig. 3(a))。これは物理的に不合理な局所解に陥ったこと示唆する。なお、これまでの報告から、負領域の大きさが統計

変動によるデータ強度の揺らぎに由来して発生する程度の微小なものであれば、負領域が点在していても問題無く物理的に正しい解が導かれることが分かっている[6,7]。一方で、Fig. 2(a)のように最終 BG の負領域が大きすぎると active Shirley 法の初期プロセスである“ピーク検出”の過程で、負領域付近にピークが作られない。そのため、最適化計算ループをいくら回してもピークフィッティングに必要な波形分離ピークを作ることができておらず、代わりに BG の強度が増加して負領域が広がってしまうと考えられる。

また、カイ二乗値の絶対値のみで計算結果の良し悪しを単純には評価できないが、物理的に正しくない解に陥ること無くカイ二乗値が減少傾向にある Fig. 3(b)の方が Fig. 3(a)より良い結果であることは分かる。なお、カイ二乗値を求めるときのデータ母集団のエネルギー範囲は収束計算毎に一定とした。これは、我々のアルゴリズムではエネルギー軸の範囲を固定した状態で BG 形状を最適化しているためである。

以上の結果から、active Shirley 法による BG 推定の解が物理的に正しくない結果を与えないようにするためには、初期 BG において大きな負領域を生じさせないようにすることが効果的であると考えられる。そこで“BG の初期端点強度を自動調整する”アルゴリズムを提案した。本アルゴリズムは初期端点強度を XPS スペクトルと BG の交差が生じない値ま

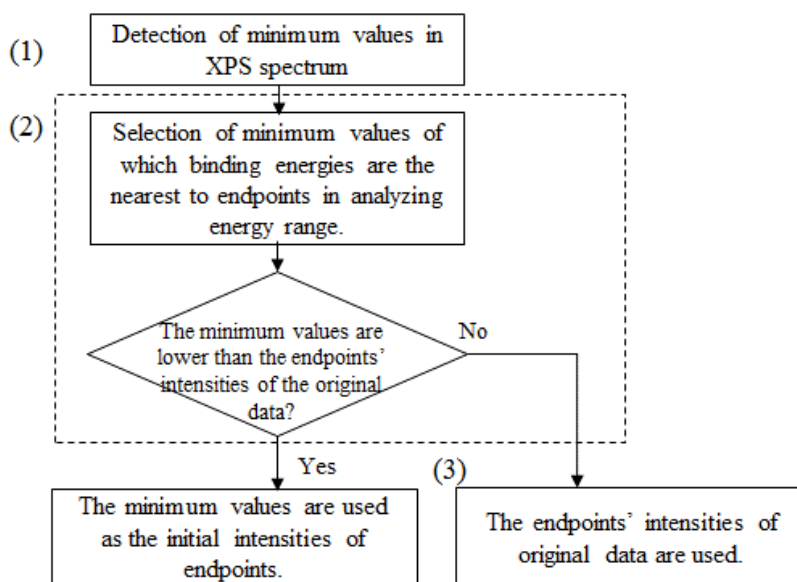


Fig. 4. Flowchart of the new algorithm that can properly select the initial intensity of both the endpoints for deriving the background by the active Shirley method.

で自動で下げて、負領域の発生を抑制する。

以下に、初期端点強度を自動調整するアルゴリズムの詳細を示す。また Fig. 4 に本アルゴリズムのフローチャートを示す。

(1) 負領域が生じる可能性が最も高い XPS スペクトルの極小点をまずは探す。そのために読み込んだ XPS スペクトルにおける極小値を算出する。この算出には Savitzky-Golay の 1 次平滑化微分波形[9]を用いた。

Fig. 5 に Cu $2p_{1/2}3d^9$ XPS スペクトルに対して極小値算出を行った結果を示す（算出を行った束縛エネルギー範囲：956～968 eV）。 $P_1 \sim P_3$ を 1 次平滑化微分波形がエネルギー軸と交差する点とする。この時 1 次平滑化微分波形が-から+に移るときの束縛エネルギー値（点 P_1 および P_3 ）で XPS スペクトルが極小値となる（Fig. 5(a)中の α , β ）。(2) 算出した極小値の中から XPS スペクトルの両端のそれぞれに最も近い極小値を探す。Fig. 5(a)に示すように終点、始点の両方に近い極小値はそれぞれ α , β の 2 点となる。そして極小値が元の XPS データの端点強度より低いとき、BG 計算の初期端点強度として採用する。Fig. 5 では α , β の 2 点が XPS データの最近接端点（いまの場合、終点および始点）よりそれぞれ強度が低いので α 点および β 点の強度が採用される。

(3) 計算した初期 BG を基に active Shirley 法を適用する。

上述した“初期端点強度を自動調整する機能”を有する active Shirley 法を“初期端点調整型 active

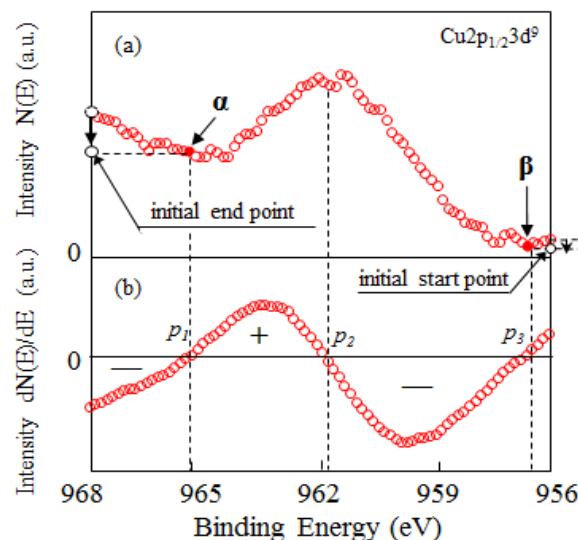


Fig. 5. Selection of XPS spectrum's minimum value for α of which the binding energy is the nearest to the end point and the start point of the analyzed energy range. The XPS spectrum's orbital is Cu $2p_{1/2}3d^9$ arising from a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ superconducting single crystal. (a) original XPS spectrum, (b) first differential curve of the original XPS spectrum derived by the least-squares smoothing and differentiation by the convolution (Savitzky-Golay) method. The filled circles " α " and " β " are candidates for an initial end point and a start point that are found by detecting the zero crossover points in the first differential curve (p_1 - p_3). In this case, for p_1 and p_3 , the binding energies correspond to the binding energies of " α " and " β ". The intensities of both " α " and " β " are lower than those of the nearest endpoints, respectively. As a result, the intensities of the initial endpoints were set to those of " α " and " β ".

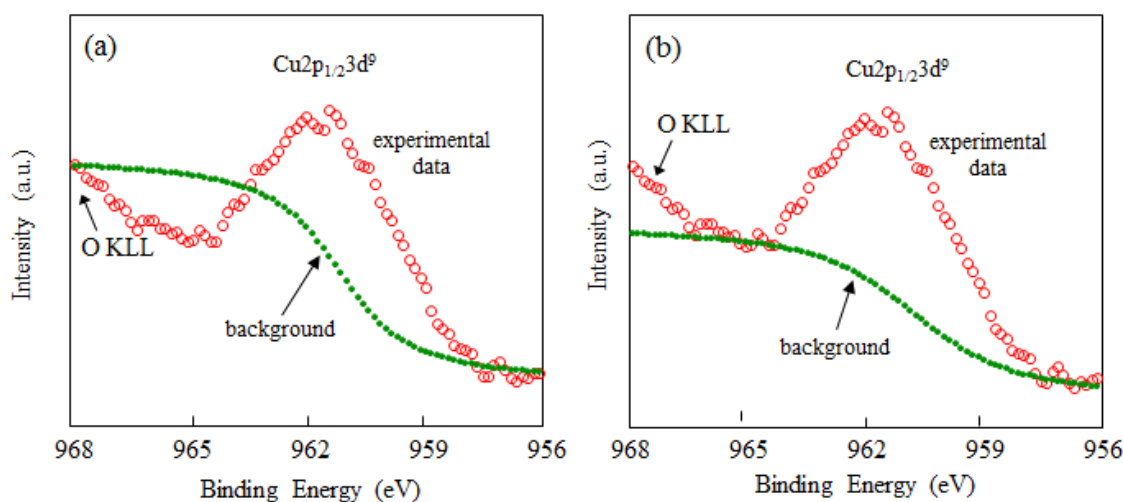


Fig. 6. Background of Cu $2p_{1/2}3d^9$ XPS spectrum derived by (a) active Shirley method, and (b) active Shirley method with auto-tuning function for both initial endpoints using a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ superconducting single crystal sample. The computation time was 1.67s. The XPS data points are indicated by open circles, and backgrounds are shown by filled circles. Solid line indicates a fitting result.

Shirley 法” と呼ぶことにする.

3. 結果

Fig. 6 に(a) active Shirley 法, (b)初期端点調整型 active Shirley 法により推定した BG を示す. BG 処理の束縛エネルギー範囲はともに 956~968 eV とした. また, 解析対象としては $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 高温超伝導体単結晶から得られた 2 価の $\text{Cu } 2p_{1/2}3d^9$ XPS スペクトルを用いた. Fig. 6(a)より, active Shirley 法では BG と XPS スペクトルが大きく交差している. 本来, active Shirley 法は BG における初期端点強度の取り方が多少不適切でも XPS スペクトルと交差しない最適な BG を自動で推定できるはずである. しかしながら, Fig. 6(a)の場合のように BG の終点強度が大きくなり過ぎるなど, 初期端点強度が不適切過ぎると BG と XPS スペクトルの交差が生じてしまう. 一方, 初期端点調整型の active Shirley 法では初期端点強度を最適化してから BG の初期形状を決定しているため, XPS スペクトルと BG との交差が生じていない. また, 968 eV 付近のピークをフィッティング関数が良く再現できている. これは, XPS スペクトルの極小値付近にもピークを検出できるため, そのピークが発達して隣接して存在するピークの裾を再現できたことによる. この 968 eV 付近に再現したピークは O KLL のオージェピークの裾である. active Shirley 法では BG と XPS スペクトルが大きく交差して O KLL オージェピークを検出できていなかったことから, 隣接する他のピークの存在

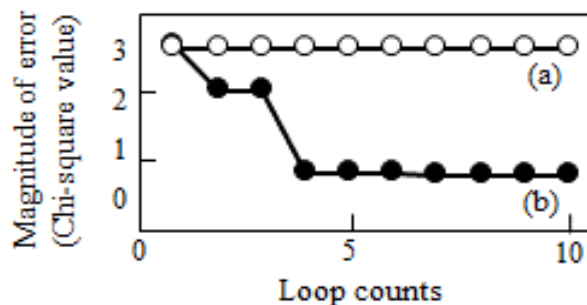


Fig. 7. Chi-square values and loop counts in background derivation of $\text{Cu}2p_{1/2}3d^9$ XPS spectrum by (a) conventional active Shirley method, and (b) active Shirley method with auto-tuning function of both initial endpoints (end point and start point).

を検出できる点でも本報告で提案したアルゴリズムは有用であるといえる. また, Fig. 7 に Fig. 6 の各計算におけるカイ二乗値の変化 (反復計算回数の依存性)を示す. Fig. 7(b)に示されるように, 初期端点調整型 active Shirley 法ではカイ二乗値が Fig. 7(a)の active Shirley 法の場合に比べて約 1/4 まで低減できている. これは, 初期 BG が XPS スペクトルと交差していないため, XPS スペクトルを構成していると想定される全てのピークを検出した上でフィッティング出来たことが効いていると考えられる.

初期端点調整型 active Shirley 法の効果を更に調べるため, 端点強度が様々に異なる XPS スペクトルに対して適用を試みた. Fig. 8(a), (b)はそれぞれ, 同一の $\text{Cu } 2p$ XPS スペクトル (XPS スペクトルの東

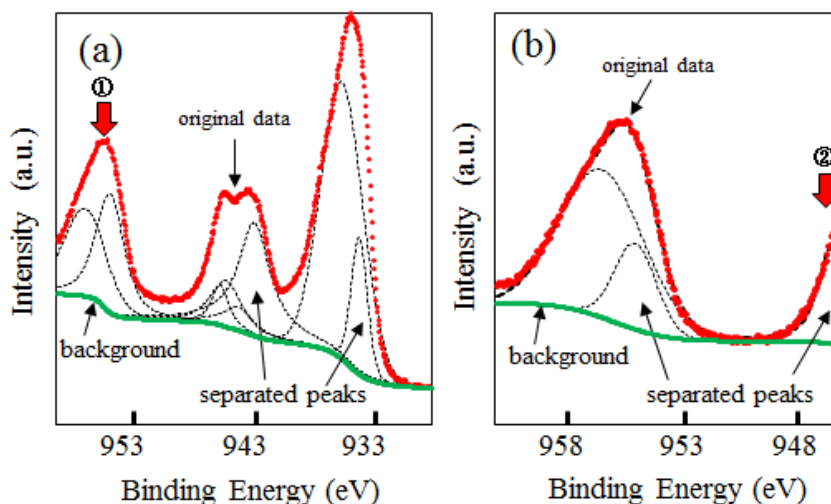


Fig. 8. Background and peak separation result of $\text{Cu } 2p$ XPS spectrum derived by active Shirley method with auto-tuning function. The function optimally selects both initial endpoints of the XPS spectrum. XPS spectra include (a) neighbor peak indicated by the arrow ① that is present at around the end point, and (b) tail of the neighbor peak indicated by the arrow ② that is present at around the start point. The original XPS data are shown by filled circles, and backgrounds are shown by solid line. Broken lines indicate separated peaks derived by the fitting process of the active Shirley method with auto-tuning function for both initial endpoints.

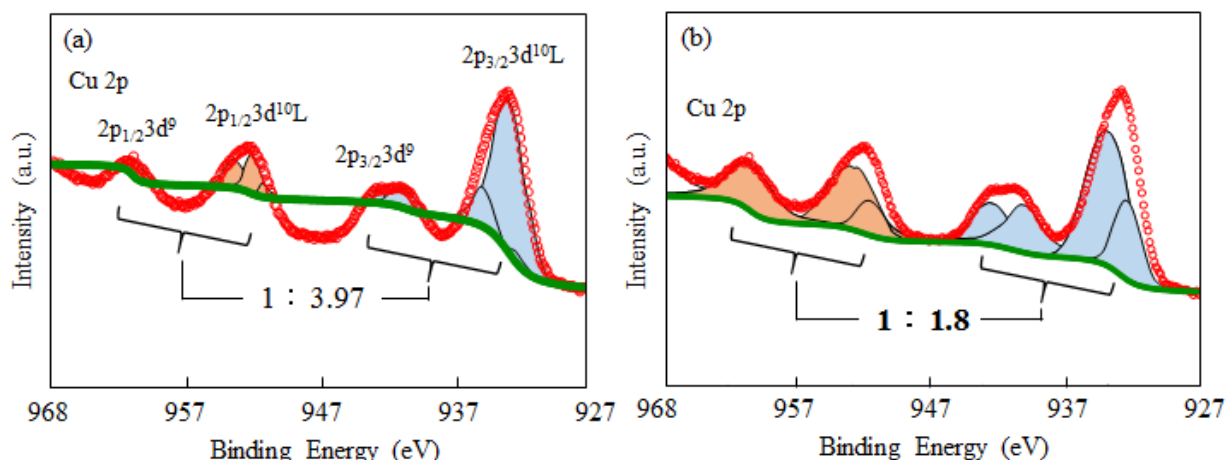


Fig. 9. Quantitative evaluation of area intensity by (a) active Shirley method, and (b) active Shirley method with auto-tuning function for both initial endpoints. The original XPS data are shown by open circles, and backgrounds are shown by solid line. Hatched peaks correspond to separated peaks derived by the fitting process of the active Shirley method with auto-tuning function for both initial endpoints.

縛エネルギー範囲：927～968 eV)において解析範囲 (BG 処理の始点と終点)を種々に変えることで(a)高結合エネルギー側にピークトップを含む他のピークが存在している場合、(b)低結合エネルギー側に隣接ピークのショルダーが存在する場合、を想定し初期端点調整型 active Shirley 法を適用した結果を示す。BG 処理を施した束縛エネルギー範囲はそれぞれ(a) 929～959 eV, (b) 946～961 eV である。これらの結果から、端点強度が種々に異なる XPS スペクトルにおいても XPS スペクトルと BG が大きく交差することなく、適切に BG 推定が行えていることが分かる。iterative Shirley 法ではもとより、active Shirley 法でも XPS スペクトルと BG の交差が生じていたスペクトル形状であったため、初期端点調整型 active Shirley 法は大量データを自動で BG 処理するために適した手法であるといえる。なお、図 8(b)では低結合エネルギー側の端点 (始点) 付近でピーク合成強度と実測強度に差が出ているが、この図のように隣接ピークの裾がメインピーク (955eV 付近) と重なっていないのであれば、隣接ピークの全体が解析範囲内に含まれていなくても (また、それに伴って隣接ピークのピーク合成強度と実測強度に差が出たとしても) メインピークの定量解析の結果には影響が無いと考えられる。

次に定量分析に対する初期端点調整型 active Shirley 法の有効性を確かめるために、Cu 2p XPS スペクトルの 1/2 ピークと 3/2 ピークの両方を含むように解析するエネルギー範囲を広げ、初期端点調整型 active Shirley 法を適用し、自動で波形分離された

各ピークの面積比を求めた。分析に用いた Cu 2p XPS スペクトルの束縛エネルギー範囲および BG 処理を施した束縛エネルギー範囲はともに 927～968 eV であった。Fig. 9 に示すように Cu 2p XPS スペクトルにおいてピーク的面積比 (理想値) は ($2p_{3/2} : 2p_{1/2}$) = (2 : 1) となる。これはスピン軌道分裂した p 軌道の電子占有数比の理論値が 2 : 1 であることに由来する[10]。面積比を計算した結果、(a) active Shirley 法では ($2p_{3/2} : 2p_{1/2}$) = (3.97 : 1) と理論値から大きく離れている。一方で (b) 初期端点調整型 active Shirley 法では面積比が ($2p_{3/2} : 2p_{1/2}$) = (1.8 : 1) と理論値に近い値を示した。active Shirley 法は初期端点の条件によっては、BG を除去した後のスペクトルが大きな負領域を持つため、ピーク面積の計算が不可能であった。そのため、初期端点調整型 active Shirley 法の導入による定性分析結果の改善は大きな進歩といえる。

なお、本アルゴリズムによる BG 推定と波形分離は、Shirley 法の近似の元で数値演算処理として正しい解を与えていることに留意が必要である。スペクトルの形状が複雑になると、複数の異なる解が得られる場合があり、それらの複数の解から物理的な妥当性の高いものを選び出す作業が必要になるが、物理的な妥当性をどのようにアルゴリズムに反映させるかが今後の課題となる。

4. 結論

Active Shirley 法は XPS スペクトルの BG 推定において、解析者依存性を排除した自動計算が可能であ

る。しかしながら“BG の初期端点近傍のスペクトル形状の悪さ（端点で強度の跳ね上がり）によっては、BG 推定結果が物理的に正しくない場合がある”という問題を抱えていた。そこで、本研究では BG の初期端点強度を自動調整するアルゴリズム（初期端点調整型 active Shirley 法）を開発し、この問題の解決を試みた。

その結果、active Shirley 法で、推定 BG が XPS スペクトルと大きく交差してしまっていた場合でも、初期端点調整型 active Shirley 法を用いると、物理的に正しい BG を推定することが可能になった。この BG の正確さは BG 除去後のピーク面積の評価結果からも検証された。検証結果から、初期端点調整型 active Shirley 法は XPS スペクトルの形状に依存することなく安定して BG を推定できることが明らかになった。この結果は様々な形状のスペクトルを扱う世界中の解析者にとって有用であると期待できる。

5. 参考文献

- [1] H. Yoshikawa, *J. Surf. Anal.* **11**, 230 (2004).
- [2] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [3] A. Proctor, and P. M. A. Sherwood, *Anal. Chem.*, **54**, 13 (1982).
- [4] M. Jo, *J. Surf. Anal.*, **11**, 129 (2004).
- [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] R. Matsumoto, Y. Nishizawa, N. Kataoka, H. Tanaka, H. Yoshikawa, S. Tanuma and K. Yoshihara, *J. Surf. Anal.*, **22**, 155 (2016).
- [8] Surface Analysis Society of Japan, <http://www.sasj.jp/COMPRO/> (12/3/2016).
- [9] A. Savitzky and M. J. E. Golay, *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964).
- [10] 吉原一紘, 入門表面分析, 第 3 章, pp. 83-97. 内田老鶴園 (2003).

査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 當麻 肇 (日産アーク)

本論文で解決している課題は動的 Shirley 法固有の課題でなく、広く活用できる技術と考えられ、データ処理の自動化の観点で非常に有用な価値を持った論文であります。より活用されるためにも、論文の構成、単語の定義を再度見直して、改訂をすることを提案します。

【査読者 1-1】

高結合エネルギー側に他のピークのショルダーが存在するケースのみを想定しておりますが、同様に低結合エネルギー側にショルダーが存在するケース、高結合エネルギー側にトップを含む他のピークが存在している場合も想定できます。これらに対しても適用が可能なかどうか、検討・見解を示していただけると幸いです。

【著者】

大変有益な御助言を頂き有り難う御座いました。御助言に従いまして修正致しました。

適用は可能です。Fig. 8 に上記のケースも追記致しました。

【査読者 1-1-2】

active Shirley 法での対応が困難なくつかのケースについて検証がなされ、“初期端点調整型 active Shirley 法”の有用性をより実感することができました。ありがとうございます。

【査読者 1-2】

概要の“初期計算で与えるバックグラウンド形状の悪さによって局所解に陥る”の表現に関する修正は、可能であれば再考していただきたいと思えます。

この論文は数値演算処理によって、ばらつき・範囲の任意性を低減させるためのデータ処理のアルゴリズムを提案していると認識しています。Shirley 法を使う時点でそもそも数学的处理であり、物理学的、化学的に根拠のある解（＝正しい解）を求めるための手段ではないので、最初の「物理的に正しくない解」への変更は違和感を覚えます。

【著者】

御助言に従い「物理的に正しくない解」という表現を用いないように文章を推敲し直しました。また、

それに伴い英文も加筆修正致しました。

査読者 2. 匿名

XPS スペクトルのバックグラウンド解析に動的 Shirley 法を適用するときの課題を示し、フィッティング領域の端点強度の初期値を適切に自動設定するアルゴリズムの改良についての報告である。実例として、Cu 2p スペクトルの同法処理により 3/2 ピークと 1/2 ピークとで面積の比が 2:1 に近い結果が得られている。実用上も有用性が高いと判断される。

本報告手法の技術的メリットを読者に的確に伝えるためには下記の点について検討が必要と思われる。

【査読者 2-1】

Ref.[6]の改良型動的 Shirley 法からどのような点が改良されたのかを詳しく記載して下さい。Ref.[6]によると、同論文の図 6 (b) Cu 2p のバックグラウンド (BG) 評価において、BG の高エネルギー側端点の取り方が不適切でも「Cu 2p スペクトルを横切らない最適な BG が自動的に推定」されており、本報告の趣旨と類似した結果がコメントされています。

Ref.[6]を基にしてどのような点が新規あるいは改善されたのかを強調するとよいでしょうか。

【著者】

大変有益な御助言を頂き有り難う御座いました。御助言に従いまして以下のように修正致しました。

ご指摘のように Ref[6]の図 6(b)も BG の高エネルギー側端点の取り方が不適切でも「Cu 2p スペクトルを横切らない最適な BG が自動的に推定」された例になります。大きな違いは BG の終点強度の大きさになります。今回の初期端点調整機能を付加する前では、Ref.[6]の図 6(b)に示した程度の終点強度が限界であり、これ以上強度の高い終点を選択すると、バックグラウンドがスペクトルを横切ってしまいます。一方、初期端点調整機能を付加すると強度がかなり高い所まで対応可能になります。本文に詳しい説明を加えました。

【査読者 2-2】

カイ二乗値を求めるときのデータ母集団のエネルギー範囲はどのようになっていますか。

収束計算毎に変わるのでしょうか。

【著者】

変わっておりません。改良型動的 Shirley 法では横軸の範囲は固定した状態で、バックグラウンド形状を最適化していますので、カイ二乗値を求めるときのデータ母集団のエネルギー範囲は一定になっております。本内容を本文にも追記致しました。

【査読者 2-3】

Fig. 2 の右図について初期に負領域がない場合を示すための例示図と思いますが、BG 領域が左図と異なり、同条件で比較したことにはならないのではありませんか。比較図を載せるなら、左図と同じエネルギー領域をとり、かつ負領域がないような BG を初期カーブとして与え、これを収束計算させてみた結果を示すのがよいと思いますが。

Fig. 1 と Fig. 2 は同じスペクトルを元にしておりまた負領域の説明をしている点に変わりありません。説明文を含め、整理してはいかがでしょうか。

【著者】

Fig. 2 は Ref.[5,6]で開発した active Shirley 法での問題点 (XPS スペクトルとバックグラウンドの交差) が何故生じるかの原因を検討するための初期 BG の比較図になります。本報告書で提案した新しいアルゴリズムを導入した効果を示しているのではありません。導入前の、これまでの active Shirley 法では初期 BG は Shirley 法に則り、両端点を通る BG となります。従いまして“左図と同じエネルギー領域をとり、かつ負領域がないような BG を初期カーブとして与え……”という計算は出来ないこととなります。

ただ、Fig. 2 を示す意図が伝わるように説明を加筆致しました。また、Fig. 1 と Fig. 2 を纏めるのは難しそうですので、別々のままにしております。

【査読者 2-4】

「下に凸の変曲点」とあるのは、極小値ではありませんか。図 6 の a, b 点も極小値のように見えます。変曲点とは凸と凹の曲線のつなぎ目ですので、図 6 では Cu ピークのスロープの中央付近、例えば 963 eV 付近の位置が変曲点だと思いますが。

【著者】

ご指摘の通り「変曲点」ではなく「極小値」になります。ただし、「極小値」は実際には 3 階微分を

行って零になる値をもって「極小値」を見付けています。

【査読者 2-4-1】

「3 階微分」の意味を明らかにして下さい。「3 階微分」が、一変数の連続関数 $f(x)$ に対しての $f'''(x)$ を指すならば、 $f'''(x_0) = 0$ であることが $f(x_0)$ が極小値となる条件では必ずしもありません。 $f'(x_0) = 0$ かつ $f''(x_0) > 0$ のとき、 $f(x_0)$ は極小値ですが。

上記の著者回答にあるように、3 階微分が零になる結合エネルギーを見付けたとして、その後どのようなようにして極小値を導くのか手順を説明下さい。

【著者】

「3 階微分」は一変数の連続関数 $f(x)$ に対しての $f'''(x)$ を意味しております。 $f'''(x_0) = 0$ を満たす解を求めた後、その解の中でも「 x_0 を境界として $f'''(x_0)$ の符号が+から-に変わるもの」を探します。この条件に該当する x_0 で $f(x_0)$ が極小値となります。本手順は、初稿回答にも記載しましたが「南茂夫, 科学計測のための波形データ処理 計測システムにおけるマイコン/パソコン活用技術, 南茂夫編, 第 10 章, pp.186-191, CQ 出版社 (1986).」を参考にしております。

ただ、初稿で御指摘がありました通り、極小値を求めるだけであれば本来は 3 階微分をする必要はなく 1 階微分で十分となります。それにも関わらず、端点近傍の極小値の導出に 3 階微分を使ったのは「新たに 1 階微分のメソッドを作らずに、ピーク検出に使っていた 3 階微分のメソッドが既に実装されているので、そのメソッドを共用してプログラムのメンテナンス性を良くしたい」という考えがあったからです。

【査読者 2-4-2】

上記引用の Matsumoto(2016)の文献には 3 階微分を求める手順の記載はないと思います。文献の Fig. 4 (下図) には一次微分スペクトルが示されており、それに対して 3rd Derivative Curve の標識が付いています。同文献では、一次微分スペクトルを求めるのに Savitzky & Golay による平滑化微分法を用いています。ここでの「3rd Derivative」とは、ある区間のデータに対してこれらを平滑化しながら三次関数にフィッティングし同時にその区間中心における一次の微分係数を求める Savitzky-Golay 演算処理 (三次平滑化微分処理) を指しているのではないでしょ

うか。ご確認ください。

【著者】

Matsumoto(2016)の文献の筆頭著者にも確認を取りましたが「3rd Derivative Curve は $f'''(x)$ の意味である」とのことでした。ここで $f'''(x)$ は、ピーク検出を行うために使用しているとのことでした。微分はご指摘の通り、平滑化微分を行っているとのことでした。

【査読者 2-4-3】

今回の著者らの回答によれば、本論文はスペクトルの極小値を初期端点とする方式ではなく、3 階微分がゼロとなる「くびれ」を探索して初期値に設定する方式であることです。「くびれ」は必ずしも「極小値」ではありません。

もしこの主旨に沿うとすると、この点を明確に記述するように原稿を見直す必要があります。改訂は、アルゴリズム、図、本文のほか、三階微分を用いて「くびれ」と求めることの意義の説明、など広範囲に及ぶと思われます。

著者らは、「極小値」の意味を下記のように設定しているようです：連続関数 $f(x)$ の三階微分 $f^{(3)}(x)$ に対して、

$f^{(3)}(X_0) = 0$, $f^{(3)}(X)$ の符号が X_0 の前後で正から負に変わるとき

$f(X_0)$ は「極小」。

【著者】

$f^{(3)}(X_0) = 0$, $f^{(3)}(X)$ の符号が X_0 の前後で正から負に変わるとき $f(X_0)$ は「極小」もしくは「くびれ」になります。「極小」の場合は、端点より強度が小さくなる可能性があるため、その場合は「極小値」が初期端点として採用されます。一方で、「くびれ」の場合は端点より必ず強度が大きくなるため、端点として採用されません。従って「初期端点調整型 active Shirley 法」の動作としては $f^{(1)}(X_0) = 0$ と $f^{(3)}(X_0) = 0$ のどちらを採用しても全く同じ結果になります。

ただ、3 階微分を使う「意義」を渾々と説明することは読者を混乱させかねません。従って、3 階微分ではなく、1 階微分で計算し直した結果で説明を訂正することに致しました。なお、この修正に伴い Fig.5(b)のグラフ等を 3 階微分から 1 階微分に変更致しました。

【査読者 2-5】

Fig. 8 は、新規に追加されたデータですのでコメントします。

構成ピーク (Separated peaks) も同時解析しそれらの BG 評価ができることを示す結果を示しており、定量的な化学情報の解析には大変有用です。

一方で、Fig. 8(b)では、BE の右側端点 (始点) 付近で、ピーク合成強度と実測強度に差が出ています。これはメインピークのとなりのピーク領域まで十分に広がっていないことが原因と思われます。

メインピークをピーク分離して解析するときに、隣のピークをどの程度のエネルギー範囲まで広げて考慮しておけば、構成ピークの定量に十分な精度が得られそうか、など構成ピークの定量性についてコメント下さい。

【著者】

メインピークの構成ピークの定量に十分な精度を得るためには、理想的には隣接ピークの全体を含むエネルギー範囲まで広げて測定することが必要になります。

ただ、もし Fig. 8(b)のように隣接ピークの裾がメインピークと重なっていないのであれば、隣接ピークの全体がエネルギー範囲に含まれていなくても (また、それに伴ってピーク合成強度と実測強度に差が出たとしても) メインピークの定量解析結果には影響が無いかと考えられます。

【査読者 2-6】

「両端点の初期信号強度」「BG の初期端点強度」は、同じ意味なら統一をご検討下さい。

【著者】

「両端点の初期信号強度 (以後、初期端点強度)」と言い換えをしていますので、あえて統一は致しておりません。また、アブストラクト中の表現は言い換え前の「両端点の初期信号強度」のままにしております。