

技術報告

PHI-ACCESS ソフトウェアにおける微分の方法
— オージェ電子分光法における数値微分演算 —

Differentiation in the PHI-ACCESS Software
- Numerical Differentiation on Auger Electron Spectroscopy -

田中彰博
Akihiro TANAKA

アルバック・ファイ(株) 〒305 茅ヶ崎市萩園 2500
ULVAC-PHI, Incorporated 2500 Hagisono Chigasaki 253 Japan

児島さんからのご質問に対して、PHI-ACCESS ソフトウェアの中でどのような演算が行われているかということについて説明します。その後に、この様にしてきた経緯についてご説明します。さらに、データの互換性という観点からは、微分幅の表現は、微分に用いたデータの点数ではなく、幅に対応するエネルギーを使うべきであるという主張と、その根拠について説明します。

1 PHI-ACCESS ソフトウェアにおける微分演算の方法

PHI-ACCESS の中で行っている微分演算は、基本的には Savitzky-Golay の二次微分式[1]ですが、測定したエネルギーステップが 1 eV でない場合には、直接測定データの値に対してこの係数を適用してはおりません。そのために、微分の Number of Points として同じ値を入力しても、直接にデータの点数に対して適用した COMPRO[2]などの計算結果とは異なった計算結果を得ることがあります。それは次に述べる様な理由によっております。

測定された生のデータは、色々なエネルギーステップで測定されていますが、PHI-ACCESS ソフトウェアの内部では、微分演算を行う前に 1 eV をエネルギーステップとするデータに作り替えます。すなわち、エネルギーステップが大きい場合には内挿を行い、小さい場合には 1 eV の範囲の積分を行います。この様にして、見かけ上 1 eV のエネルギーステップで測定したデータとして扱えるようにし、その後に、数値微分を適用します。従って、Number of Points の値を N とすれば、N-1 という値は、そのまま微分のエネルギー幅(単位 eV)に対応します。しかし、1 eV ステップにデータを規格化したことにより、1 eV よりも幅の小さなスペクト

ルの微細構造の表現はなまったものとなる場合があります。

この方法の短所と長所をまとめると次のようになります。先ず短所ですが、「幅 2eV 以下の微分に対応できない」、「0.3%以下のような分解能での測定を行った場合に、2eV よりも小さな微細構造が甘くなったりつぶれてしまったりする」という二点が代表的なものと思われます。これに対する長所は「変調のエネルギーとの対応性が比較的良い」、「1eV よりも小さなエネルギーステップのデータに適用するときには、点数の多い分が平滑化に使われる」「微分の前データを 1eV 単位に記述するので、信号強度については何も考慮されない関数としての微分よりも変調を用いた測定結果の強度との対応性がより良い」といったことが挙げられるでしょう。

この後の部分では、なぜこの様な方法を用いたかという理由について述べたいと思います。

2 実際に多く利用されている分光器と微分幅

ところで、最も多く利用されていた分光器のエネルギー分解能を実測したところ 0.6%~1.0%でした[3]。

ここで、ハンドブックなどにみられるピーク幅

をデータとしてまとめてみたものが図1[4]です。横軸にはオージェ電子の運動エネルギーをとり、縦軸にはそのオージェ電子ピークの幅をプロットしました。ここでオージェ電子ピークの幅とは、

十分に小さい変調を用いたときに測定される微分型オージェ電子ピークの山から谷までのエネルギー差を示します。

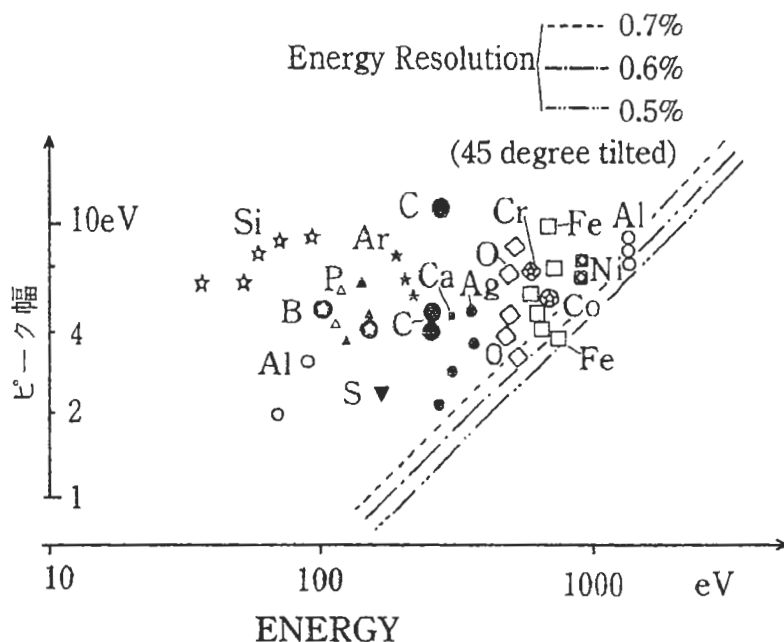


図1 オージェ電子ピークのエネルギー値とピーク幅の分布

ここで定義したピーク幅はなかなか便利なパラメータであり、微分を行うときにこのピーク幅程度の値を用いれば、計算や変調に有限の大きさがあることに伴うスペクトルの歪みが、真のスペクトル成分の大きさに対して3分の1程度に押さえることができる[5]という意味を持っています。これよりも大きな微分幅を用いる場合には、信号強度こそ増しますが、歪み成分の増加が著しくなります。反対に、小さな微分幅を用いる場合には、歪みは少なくなりますが、信号強度が小さくなり平滑化の効果が小さくなるために雑音の影響を受けやすくなります。

このピーク幅と微分により生ずる歪みを念頭に置いて図1の結果をみます。最も多くオージェ電子分光法に利用されている0.6%前後のエネルギー分解能範囲では、2 eVよりも小さな微細構造はほとんどありませんでした[6]。微分幅に伴う歪みの増加は、微分幅がピーク幅と同程度よりも小さければ歪みの元ピークに対する強度が1/3程度なの

で、スペクトルの原型をかなり留めた微分形状を得ることが可能です。

変調微分にせよ、数値微分にせよ、微分という数学的な操作は微分幅の中での重み付の平均値であるということが出来ます。そして、変調微分における微分幅は peak-to-peak で測る変調の強度であり、数値微分における微分幅は微分点数 N に対して $(N-1)$ となっています。例えば、エネルギーステップが1 eVとなっているデータの場合、微分幅2 eVに相当する微分点数は3となります。

Lagrange 多項式などを用いた内挿を行わずに測定点と同じエネルギー値における微分を Savitzky-Golay の方法で求める場合には、微分に使える最小のデータ数は3点ですので、1 eV ステップ、微分点数3点という組み合わせは実用的な意味で微分に利用する最小のエネルギー幅を最小の微分点数で与える組み合わせになっています。少々乱暴な言い方ですが、「エネルギー分解能が0.5%よりも大きければ、実用的にはエネルギーステップが1

eVまで小さくなっていけば、ほとんどのスペクトル構造を観察でき、その構造を利用して定量に利用することができる」ことを意味しているといえます。

3 歴史的経緯

オージェ電子分光法においては、スペクトル形状を微分形で表現することは、Harris[7]が発表して以来、長らく重要な役割を果たしてきました。それは、大きなバックグラウンドの上にある小さな信号を取り出すために必要であると信じられてきたほどです。CMAが使われ始めた当初には、やはりスペクトルをロックインアンプを用いて変調微分し、微分スペクトルの形で計測する方法が採られておりました。ちなみに、薄膜のモニターなどに利用される小型のCMAでは、変調微分の方法は現在でも利用されています。

これが変わり始めたのは、オージェ電子分光計測にパルスカウント法の利用が普及し、更にチャンネルトロンで増倍した電流を直接計測するようになってからです。電流を直接計測する代表的な方法に、出力電流を電流/電圧変換した後にV/F変換をして周波数計測によりデータを得る方法があります。システムとして販売される装置では、1970年代の後半からこのような計測法が主体に変わってきました。その結果、計測は $E \cdot N(E)$ モードで行い、微分は計測後のデータに対して行われるようになりました。計測した後のデータに対して色々な処理を施して色々な情報を抽出する手続きをRetro-fitと言いますが、微分形のスペクトルを得る方法についてもRetro-fitが、計算機の利用と共に一般的になりました。

分光器に交流で変調をかける変調微分の方法と、Retro-fitによる数値微分の方法を比較すると、後者の方が実用的な意味ではかなり優れていると考えられます。その理由は、前者では変調電圧は測定に先立って決めねばならないからです。従って、あらかじめ決めた時間内での測定ではS/N比が十分に大きくなかなかたり、変調電圧が大きすぎて観察すべき微細構造がつぶれてしまったりということが起こり得ました。それぞれ、測定時間を延長したり、変調電圧を下げて測定し直したりと

いうことになります。これに対して、後者の場合には、計算に用いる微分点数を必要に応じて使い分けるだけで済みます。

オージェ電子分光法において、感度計数を与えて定量評価を行う方法[8]によって合金などで比較的良い結果が得られたことから、微分形のスペクトルに対して感度係数を与えることが一般化[9-12]しました。ちなみに、 $E \cdot N(E)$ 型のスペクトルから得られるピーク高さを直接利用した感度係数は微分型の最初のハンドブックから10年遅れて発表されました[13]。

現在では新しく作られるScanning Auger Microprobe Systemは、ほとんど例外なく $E \cdot N(E)$ [14](もしくは稀に $N(E)/E$ [15])型のスペクトルを得る計測を行います。微分形のスペクトルは、その結果を数値微分しています。

4 変調微分と数値微分との互換性

数値微分を行う場合においてもエネルギー値で表現した微分演算による結果と変調微分の結果との近似的な対応は付く方が、互換性という意味では具合がよいと言えます。この意味では、数値微分を行う場合に、微分に利用する点数ではなく、微分を行う幅のエネルギー値で表す方が適切だということになります。

ここで、データが1eVステップの数値列として並んでいるならば、Savitzky-Golayの二次微分式で $(2n+1)$ 点の微分を実行するならば、一般には $(2n-2n+1)eV$ の微分幅となり、近似的には同じエネルギー幅の変調微分とほぼ相似形の微分形状を与えることができると考えられます。

そこで、色々なエネルギーステップで計測されたデータを、平滑化もしくは内挿を用いて1eVステップのデータに書き換え、このデータに対して微分を施すならば、微分のために与えた点数は、ほぼeV単位での微分の幅に対応します。実効値としては、変調微分における変調のエネルギー幅よりも若干小さくなると考えられます。

このような事情から、ソフトウェアの内部では、1eV単位への規格化の後にSavitzky-Golayの二次微分式を適用して、変調のエネルギーとの互換性を意図しています。

5 データの互換性/エネルギーによる変調の記述

データの互換性を考えるとき、古くから測定されているデータとはほぼ同じ形状を得るということが要求される場合があります。例えば、装置の維持や製品の検査結果をスペクトルの形状から抽出しているような場合や、繰り返し行っている統計的な定量結果のための手続きを、古い装置・新しい装置で共通に保っておきたいような場合がこれに当たります。

こうした場合について考えると、従来の装置の間や、新しい装置の全てに対して互換性を保つためには、変調微分のエネルギー幅に相当する値で共通化することが適切であると考えられます。これは次の理由によります。例えば、変調の大きさを外円筒にかけた電圧との関係で言えば、内円筒半径 r_{inner} と外円筒半径 r_{outer} の比率で電圧 V とエネルギー E の比率が決まります。この議論では相対性の問題は無視しますが、このとき外円筒電圧と分光器を通過する電子のエネルギーの関係は方程式 (1) で示されます。ここで e は素電荷です。

$$E \sim \frac{1.3099e}{\ln(r_{outer} / r_{inner})} V \quad (1)$$

この方程式から明らかなように、外円筒にかかる電圧と分光器を通過する電子のエネルギーの比は、外円筒半径と内円筒半径の比で決まります。従って、それぞれの装置に固有の値となり、外円筒にかかる変調電圧の効果は、同じ電圧をかけても装置によって異なります。従って、共通の値で述べるためには、外円筒にかかる電圧ではなく、その電圧によって分光器を通過する電子のエネルギーによって記述せねばなりません。

そこで、新旧データの互換性について考えます。このとき、微分スペクトルで得るピーク高さ、 $E \cdot N(E)$ (または $N(E)$) 型のスペクトルにおけるピーク高さは「同じピークの高さが倍になれば微分強度も倍になる」という意味で比例こそしているものの、感度係数について考える場合には、微分の感度係数が大きいといえども $E \cdot N(E)$ 型のピーク高さによる感度係数が大きいとは限りません。逆も同様で、 $E \cdot N(E)$ の高さによる感度係数が大きくとも

微分強度の感度係数が大きいとは限りません。こうした意味からは、以前に用いていた微分形のスペクトルによる解析との互換性を保つためには、利用するスペクトルは微分形の方が具合がよいと言えます。

6 変調微分したスペクトル

変調微分を用いてスペクトル計測を行う場合には、小さな変調から大きな変調まで目的に応じて色々な値が利用されます。変調微分の方法を用いて計測した微分形域のスペクトルデータベースは、これまでに 5 種類が出版されました[9-11,13,16]。ハンドブックに掲載されたスペクトルを計測するために利用された変調のエネルギー値には peak-to-peak の値で、2eV と 4eV[9,10]、3.2eV[11]、5eV[13]、6eV(1~10eV)[16] といった値が利用されました。これらの値と、エネルギー分解能との関係を考慮してピークのエネルギーと幅の関係を各元素についてプロットすると、を得ることができます。この図におけるピーク幅は分解能 0.6%(実測値であり、図面に基づく推測値ではありません。後者の値は 0.5%でした。)の CMA を用いての実測値です。エネルギーが 100eV 以下の領域では、分光器の分解能よりも鋭いピークはありません。一方、300eV 以上では、分解能 0.6%を表す直線上にはいくつものピークが存在しますが、この直線を越えて十分に細くなるようなピークは存在しません。ピークの幅(微分スペクトルにおける山/谷の対における低エネルギー側の山から高エネルギー側の谷までのエネルギー差)は、変調 0.8eV での実測値と PHI のハンドブックの変調 2eV で測定されたスペクトルを拡大して読みとった値を用いました。

ハンドブックを作成する場合には、それぞれに特徴的な値が利用されます。おおむねは、エネルギー値で整数値が選ばれていますが、変調のエネルギーではなく電圧を規定した測定による例[11]もあります。

7 まとめ

交流変調とロックインアンプを用いた機械的な微分の方法と数値微分の方法を互換的に扱えるようにするためには、変調幅をエネルギーで表すと

うまくいきます。PHI-ACCESS のソフトウェアの中では、データを 1eV ステップに並べ直すというエネルギーステップの規格化を行った後に数値微分することによって、この点の共通化を図ってあります。その結果として、高いエネルギー分解能で測定を行ったときに 1eV 以下の細かい構造が隠れるという欠点がありますが、機械的な変調との対応性が良くなり、変調微分によるスペクトルと数値微分によるスペクトルとの対応が良くなっています。

微分データ処理については、適切な時期に、指定したエネルギー幅で、微細構造を損なうことなく微分でき、かつ変調微分との互換性もとれるような形で COMPRO との互換性も保てるようなプログラムへのアップデートを検討したいと考えます。

Acknowledgment

装置ハードウェアの年式と進展に関して、詳細な情報を提供してくれた北村康之氏(アルバック・ファイ(株)カスタマーサービス事業部)に感謝します。

References

- [1] A.Savitzky M.J.E.Golay: *Anal. Chem.* **36**(8), 1627-1639 (1964)
- [2] 吉原一紘, 一村信吾, 岩井秀夫, 関根哲, 田中彰博, 田沼繁夫, 吉武道子, *Common Data Processing System version 3.1/ComPro3.1* マニュアル, 鈴木峰晴, 小泉光生, 名越正泰, 堂前和彦, 大塚芳郎, 丸山達也, 荻原俊弥, 吉武道子, 中村誠, 笹川薫, 志智雄之, 桜田委大, 塩沢一成, 三浦薫, 福島整, 古川洋一郎, 高橋邦夫 訳, 表面分析研究会 (1996)
- [3] 1986 年に行われたラウンドロビン試験(Ag MNN オージェ電子ピークの測定/王山会館(名古屋)での第 2 回 VAMAS-SCA 研究会などに集められたデータを形状から判別する方法を後に作成した[17])の結果をその形状から評価した実測値の範囲はこのようなものでした。ちなみに、設計に基づく推測値は 0.5%~0.7%でした。
- [4] 田中彰博: *金属表面技術*, **36**(12), 507-513 (1985)
- [5] 田中彰博, 本間禎一, *生産研究*, **32**(10), 476-479 (1980)
- [6] 図中への記入はいたしませんでしたが、金などの低

エネルギー領域(100 eV 以下)のピーク形状には 2 eV よりも小さな構造は観察されます。けれども、それらいくつかの例を除けば、ピーク幅が 2 eV よりも小さくなることは稀ですので、微分に利用するエネルギー幅が 2 eV 程度まで小さくなっていけば、この程度のエネルギー分解能で利用する限り、観察できる微細構造を潰してしまうことはほとんど無いと言えます。

- [7] L.A.Harris: *J. Appl. Phys.*, **39**(3), 1419-1427 (1968)
- [8] P.W.Palmberg: *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**(1), 214-218 (1996)
- [9] L.E.Davis, N.C.MacDonald, P.W.Palmberg, G.E.Riach and R.E.Weber: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairey Minnesota (1972)
- [10] L.E.Davis, N.C.MacDonald, P.W.Palmberg, G.E.Riach and R.E.Weber: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy 2nd ed.*, Perkin Elmer Corp. Physical Electronics Div., Eden Prairey Minnesota (1976)
- [11] 塩川善郎, 石田哲夫, 林義孝: *Auger Electron Spectra catalogue*, ANELVA Corp., Fuchu Tokyo (1979)
- [12] 志水隆一, 吉原一紘 編: *ユーザーのための実用オージェ電子分光法*, 共立出版 (1989)
- [13] T.Sekine, Y.Nagasawa, M.Kudoh, Y.Sakai, A.S.Parkes, J.D.Geller, A.Mogami and K.Hirata: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, JEOL Ltd., Akishima Tokyo (1982)
- [14] Fixed Retarding Ratio mode で計測を行った場合、分光器のエネルギー窓幅は運動エネルギー(分光器にとっての真空準位基準)に比例します。
- [15] FAT(Fixed Analyzer Transmission) mode[Pass Energy が一定の測定モード]で計測を行った場合、分光器の特性を反映したスペクトルとなります。最初にこのモードで計測し刊行されたハンドブックは XPS のものでありました[18]が、分光器の特性が 1/E に比例するものだったことから、測定ままのスペクトルであることを N(E)/E と表記しました。ここではそれに合わせて、N(E)型の測定ままスペクトルであることを示すためにこの様に表記しました。分光器の透過関数についての感度補正を施してはいないことを示すために、COMPRO[2]の中では、より一般的な表記としての T(E)N(E)という記述がなされています。
- [16] G.C.McGuire: *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual -A Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data-*, Preunum,

New York (1979)

[17] 田中彰博, 鉄と鋼, 73, S390 (1987)

[18] C.D.Wagner, W.M.Riggs, L.E.Davis and J.F.Moulder:
*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy; A Reference
Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron
Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. Physical Electronics Div.,
Minnesota USA, (1979)

査読者との質疑・応答

田沼: 本原稿は児島さん(松下テクノ)の「同じ AES データを COMPRO で微分した結果と PHI のソフトで微分した結果が異なるのは何故?」に答えるためのものです。従って、経緯(歴史)や思想よりも先に数値処理で何を行っているかを吉原さんの原稿とも対応して明確に述べるのがいいと思います。

その観点からすると、本原稿の 4 章を先頭にしていただくのがいいでしょう。また時間が許せば、4 章中の後半の「1 eV ステップのデータに書き換え・・・」という処理を行っていることを「Q & A」の「A」として始めに述べたらわかりやすくなるような気がします。

その後、装置も含めた歴史、数値処理における思想(1章、2章)を展開したらいいか。

一村: 質疑・応答という意味から、記述の順序を、演算で何を行っているかという点を先にして、その後で何故そのようにしたかという背景について述べるようにした方がよい。タイトルも質疑応答の意味合いがはっきりとするように、副題をつけるなどして欲しい。

著者: 指摘のように修正し、タイトルも質疑応答に対応する部分を主タイトルに変更しました。

一村: 図 1 に書いてある変調エネルギーの意味がよく分かりません。説明を加えるか削除されたらいいかでしょうか。

著者: 元になった解説を書いたときには、微分操作や変調微分というものがあるのかということ承知しているという前提で記述してましたので、今回の議論に対しては意味の分かりにくい内容になってしまったと思います。

機会があれば、微分操作とそれに伴う変形についてまとめてみたいとは思いますが・・・。

一村: ソフトウェアの内部で 1 eV のステップに規格化(平滑化)し直していることは説明から判りました。この時、この微分操作を 7 点微分で行っていると考えられるのでしょうか。または PHI の操作では何点微分を行ったことに相当するのでしょうか。

著者: 関与するデータ点の数は $6/(\text{Energy step})+1$ 個ありますが、1 eV のステップになったデータに対して 7 点微分を適用しています。

吉原: 数値微分は従来の変調微分との互換性を保つようにするべきであるという主張が盛り込まれていると思います。

著者: はい、良い機会と思い、そのような主張を盛り込ませていただきました。筆者は可能な限りのデータを互換的に扱えるべきだと考えております。例えば微分点数のみを記述した場合、たとえば点数が同じであったとしても、エネルギーステップが異なれば演算によって微分形状が微細構造を反映できなくなる程度はまったく異なります。例えば、11 点微分を行うとき、0.1 eV のエネルギーステップのデータであれば利用するデータの存在しているエネルギー幅は 1 eV ですが、1 eV ステップの場合には 10 eV となっています。しかし微分点数として表に出る数値は同じ 11 となります。つまり、スペクトル解析を考えるならば、この場合の 11 という数値には大きな意味はなく、エネルギーステップと並んで示されて初めて微分の条件として意味をなします。この様にして条件を一致させようとする限り、エネルギーステップと微分点数の両方を合わせることを要求され、極端なことを言えばエネルギーステップの異なるデータを比較することは出来ないことになってしまいます。一方、エネルギーステップと(微分点数-1)の積で決まるエネルギー幅によって記述を行えば、完全に一致するというわけではないにせよ、変調微分の方法、エネルギーステップの異なるデータを、比較的少ない誤差で照合することが出来るようになると思います。

Differentiation in the PHI-ACCESS Software
- Numerical Differentiation on Auger Electron Spectroscopy -

Akihiro TANAKA

ULVAC-PHI, Inc. 2500 Hagisono Chigasaki Kanagawa 253 Japan

The differentiation procedure in the PHI software is described, and compared with the direct application of Savitzky-Golay method[11]. The PHI software takes an energy step normalization procedure prior to the derivative calculation. This calculation causes two effects. One is smoothing and this makes it difficult to describe very fine structures smaller than 1 eV width. However, another effect makes the data interpretation easier as the data is always written using 1 eV energy step after differentiation.

Some properties of Auger differentiation are summarized. When we consider the compatibility of

the two methods, the mechanical and numerical differentiation methods, we should describe the amplitude of differentiation in energy unit. Or, we have to describe the modulation amplitude in volt unit at the analyzer and transfer coefficient from the modulation volt to the modulation energy corresponding to the electrical modulation method, and we have to describe the number of differentiation points and the energy step for the numerical calculation. These 2 derivatives are almost compatible using the differentiation amplitude in the energy unit.