

# AES 定性分析の正解度向上の試み

長塚義隆, 吉田康二, 長沢勇二, 鈴木 純  
日本電子(株) 〒196 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

(1997年8月7日受付; 1997年9月3日掲載決定)

AES等の表面分析装置による物質分析の最初の情報は、物質を励起した結果得られるエネルギースペクトルであるが、このスペクトル形状は表面の状態によって微妙に変化する。また異なる物質ではあっても局部的に見ると非常に類似したスペクトルに見えることがある。このため、AESのスペクトルを長年見慣れた専門家であれば、スペクトルを一見しただけで、含有元素やその化学状態に至るまで直ちに判読できて不思議ではないが、初心者や未経験者にとっては甚だ困難が伴う。このように、計算機による定性分析には、明確な理論に基づく論理判断の他に、現在のNeumann型計算機の一番苦手とする“あいまいな判断”、“形状認識”と言った技術まで必要とされる。ここでは、そこに行くまでの前段階として、これまでに積み上げて来た基礎的な取り組みについてそのいくつかを述べる。

## Some attempts to enhance the accuracy of AES qualitative analysis

Yoshitaka Nagatsuka, Koji Yoshida, Yuji Nagasawa, Jun Suzumi  
JEOL Ltd. 3-1-2 Musashino, Akishama, Tokyo 196

(Received August 7 1997; accepted September 3 1997)

It is very difficult to attain a perfect qualitative analysis result for AES or XPS, because the spectra obtained from these instruments are highly susceptible to spectrum noise or shift, and moreover slightly depend on the surface state of the substance. In order to cope with such circumstances, we are required to employ not only logical decisions based on the definite physical theories, but also the new techniques such as “ambiguous decision” or “feature recognition”. In this article, we introduce some basic attempts to enhance the accuracy of AES qualitative analysis before applying such new techniques.

### 1. はじめに

ここで言う定性分析とは計算機を用いた自動元素同定分析を指す。分析化学の厳密な定義に従えば、同定分析 (identification analysis) と定性分析 (qualitative analysis) は明確に区別され、前者が試料中にいかなる構成要素 (元素, 分子, 官能基等) が存在するかを問題にするのに対し、後者はある指定した構成要素が存在するかどうか (yes か no か) を判定する[1]。しかし、表面分析の分野においては両者の区別が問題にされることは余りなく、定性分析と言えば同定分析を指すことが多いため、ここでは従来の慣習に従って定性分析という用語を使うことにする。

さて、定性分析の正解度を向上させるための必要条件として、

- ①スペクトルの正確なピーク検出
- ②検出ピークに対する適切な遷移線の帰属
- ③正当な元素同定

が挙げられる[2]。ただし、実際上はスペクトルのエネルギー軸がずれていたり、ケミカルシフトによってピーク位置がずれることはあるが、これらについては最初は余り深刻に考えずに、これらの影響が出た時には、検索幅を変えて現象的に対応する程度に止めておくことにする。

### 2. ピーク検出

日頃から Auger スペクトルを見慣れている人であれば、スペクトルを一見しただけで、どれが物理的に意味のあるピークであり、または単なるノイズであるかを判断するのは比較的容易であるが、計算機にこの判断を正確に行わせるのは意外に難しい。ピーク検出には種々の方法があるが、我々は以下のような方法を採用した：

収集されたスペクトルの (積分) データを  $p_i$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ) とすると、このスペクトルを二次微分データ  $d_i$  は  $i$  番目のデータを中心と

して平均ピーク半値幅程度を覆う  $2n+1$  個のデータに Savitzky-Golay の係数を掛けて [3],

$$d_j = \sum_{k=-n}^n g_k p_{j+k}$$

のように計算される. これから, 二次微分データ  $d_j$  の分散値を  $\sigma_j^2$  とすると,  $p_j, p_j (j \neq j)$  間に相関がないことを仮定すれば [4],

$$\sigma_j^2 \doteq \sum_{k=-n}^n g_k^2 \rho_{j+k}^2$$

となる. ここで,  $\rho_j^2$  は  $p_j$  の分散であり, Auger 電子のような確率事象を伴う検出器を用いる場合には, 一般的に,

$$\rho_j^2 \doteq p_j$$

なる関係がある. 従って, 分散値  $\sigma_j^2$  は,

$$\sigma_j^2 \doteq \sum_{k=-n}^n g_k^2 p_{j+k}$$

となる.

さて, 一般的にあるスペクトルのピークはそのスペクトルの二次微分データのマイナスの極小値に対応しているという特徴があるため,

$$d_j < -f \sigma_j$$

を満たす極小値をピークと見なすことにした. ここで  $f$  は定数であり, 通常は 1~3 程度の値に設定される. 事象がすべて理論通り, 統計的に扱うことができ, ノイズが正規分布に従うと仮定できれば,  $f=1$  の時, この式を満たすピークが真のピークである確率は 67%,  $f=2$  の時 95% となる. しかし, 現実には微小ピークとノイズとの区別は判然とはせず, 微小ピークまで拾おうとすれば, ノイズも拾ってしまう可能性があり, 逆に確実なピークだけを拾おうとすれば, 微小ピークを落としてしまう危険性がある. このように“こちらを立てればあちらが立たず”と言った ambivalent な状況は定性分析の必然的な運命であり, どこまで行っても完全な正解にたどり着くことはできない. 結局はどこで妥協するか, どこまで筋を通

した判断をするかの統計理論に基づく信念の問題となる.

このような状況にはあるが, 実際のデータで検証した結果, 上記の不等式だけでピークを判断することには改善の余地があるということが経験的に判明した. その対策として, 上記不当式を満たさずとも, 二次微分のマイナス側のピーク面積が他の選定されたピークと比較して大きいものをピークとして導入したり, または上記不等式を満たす極小値を持つピークが複数近接して存在した時に統計的に意味のある極小値を持つピークのみを選出するアルゴリズムを使って, 人間がピークと判断する感覚にほぼ合致するピーク検出手法を開発することができた.

### 3. 遷移線の帰属

検出されたピークに遷移線を帰属 (assignment) させる問題がある. 理想的に言えば, 同定元素が判明してから検出された各ピークに遷移線を帰属させたいが, まだ同定元素が判明していないので, すべての元素の遷移線をエネルギー順に並び替えた表の中から, 以下の式を満たすエネルギー  $E$  の遷移線を機械的に抽出する:

$$E_k - w(E_k) \leq E \leq E_k + w(E_k)$$

ここで  $E_k$  は  $k$  番目の検出ピークのエネルギー,  $w(E_k)$  は遷移線を拾うエネルギー半値幅である.  $w(E_k)$  の値は一定ではなく, エネルギーの高い所ほど大きな値を持つ現象論的に定めた簡単な関数になっている.  $w(E_k)$  の値は理想的に言えば, できるだけ小さな正の値が良く, スペクトルのエネルギーの軸ずれが較正され, ケミカルシフトもなければ, 小さな値で済むが, 実際にはこのようなずれがあっても存在する元素を落とさないように, ある程度の余裕を与えている. しかし, これによって, 本来は存在しない管の元素の遷移線まで選出してしまう可能性があり, これによって, 存在しない元素を存在すると誤認識してしまう危険性も多分にある. しかしこれは先程のピーク検出の場合と同様, やむを得ない現実である.

### 4. 元素同定

上記で選択されたピークおよびそのピークに割り振られた遷移線の情報を元に, 元素同定の最終段階に入る. この段階では以下の情報を根拠に元素が存在しているかどうかの判定を行っている:

- ①選出遷移線名
- ②その遷移線の測定エネルギー
- ③その遷移線の二次微分のマイナス側のピーク面積率
- ④その遷移線の一次微分のマイナス側の極小値と右半値幅
- ⑤その遷移線の一次微分のプラス側の極大値と左半値幅
- ⑥測定開始・終了エネルギー

これらの情報を元に元素の有無を判定するわけであるが、判定は幾つかのルールに基づく総合判定によって行われる。これらのルールはある元素の存在を肯定するルールとその元素の存在を否定するルールから成り立っているが、それぞれのルールにはそれが成り立つ確からしさ、確信度が与えられている。元素の存在を肯定するルールは、その元素の主要な遷移線の二次微分のマイナス側のピーク面積率がどれだけ大きいかを表す不等式によって与えられる。また元素の存在を否定するルールは、その主要な遷移線が他の有力な元素のサブ遷移線と重なっていないかどうかを表す等式および不等式を用いて書き表されている。また形状に特徴のある元素に対しては、上記に示した一次微分スペクトルのパラメータの間の関係から元素の存在または非存在を結論できる場合もある。

しかし、実際には、元素の存在の判定を行う箇所での信号強度が弱かったり、または濃度が十分ではなく、ピークと判定することが微妙であったりして、必ずしも期待した結果が得られるとは限らない。このような状況をすべて統計的に厳密に考えて判定ルールを書くことは非常に困難であるため、分析の専科家の経験を元にルールは作成されている。この手法は厳密には正しくないが、結果的にはかなりの成功を納めており、これからの発展も大いに期待できる可能性があると思われている。

## 5. 分析例

最後に幾つかの代表的な分析例を示すことにしよう。Fig.1 は錫を含む合金のスペクトルを定性分析したものであり、Table 1 はその同定結果を示している。

この結果を子細に見ると、同定元素として上がっているVは本当に存在するかどうか疑わしくなるが、しかし、微量のVが存在していたとしても、これを否定する確かな根拠がないため、Vの存在は否定されていない。

Fig.2 は白金を含む合金のスペクトルを定性分析したものである。また表2はその分析結果であるが、ほとんどの目で確認できるピークは同定されているが、ピークとして同定されていないものもある。

これはピークの検出条件を変更することによって検出可能になるが、これ以上検出ピーク位置が増えてもその位置に該当する遷移線がエネルギー表になければ、誤った元素を同定してしまうか、または遷移線の同定されない無名のピークとして残ってしまう可能性もある。すなわち、ピークの検出能力をいかに向上させても、それに見合っただけで、遷移線のエネルギー表も充実させていかなければならないが、現段階では、遷移線のエネルギー表の至る所に抜けがあったり、誤りがあったりしているため、今後はこれらの表を充実させて行くことが肝心と思われる。

Fig.3 は金属ボロンのスペクトルを分析したものである。Fig.4 はこのスペクトルの一次微分スペクトルであるが、ボロン特有の微分のゼロクロス点に関して非対称の形状をしている。ここでボロンのピークの低エネルギー側の肩越しに微量なSが検出されているが、このSのピークは一次微分スペクトルだけでは検出するのは困難で、二次微分スペクトルのマイナス側の極小値を使ったピーク検出手法の利点が現れている。

Fig.5 は食塩(NaCl)のスペクトルであり、Fig.6 はそのClのピーク部分を拡大した一次微分スペクトルを示している。

Fig.4 と Fig.6 を比較すると、両者の一次微分スペクトルの形状が大きく異なっていることが判読できる[5]。この違いを数値的に求めて、両者のスペクトルを区別している。

Fig.7 は酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)のスペクトルを、Fig.8 は窒化シリコン(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)のスペクトルをそれぞれ分析した結果を示している。

TiのLMM381線とNのKLL375線は重なるが、TiにはLMM416線があるため、TiとNの元素の存在はある程度区別できる。Fig.7の例ではTiのみが存在して、Nの存在は否定されているが、これは判定ルールの不等式によって決まってしまうためである。厳密に言えば、微量なNがあってもそれは敢えて否定できない。そのような事を考えるとTiがある時は、常にNの存在を認めなければならないことになる。この辺が本手法による定性分析の限界であると思われる。

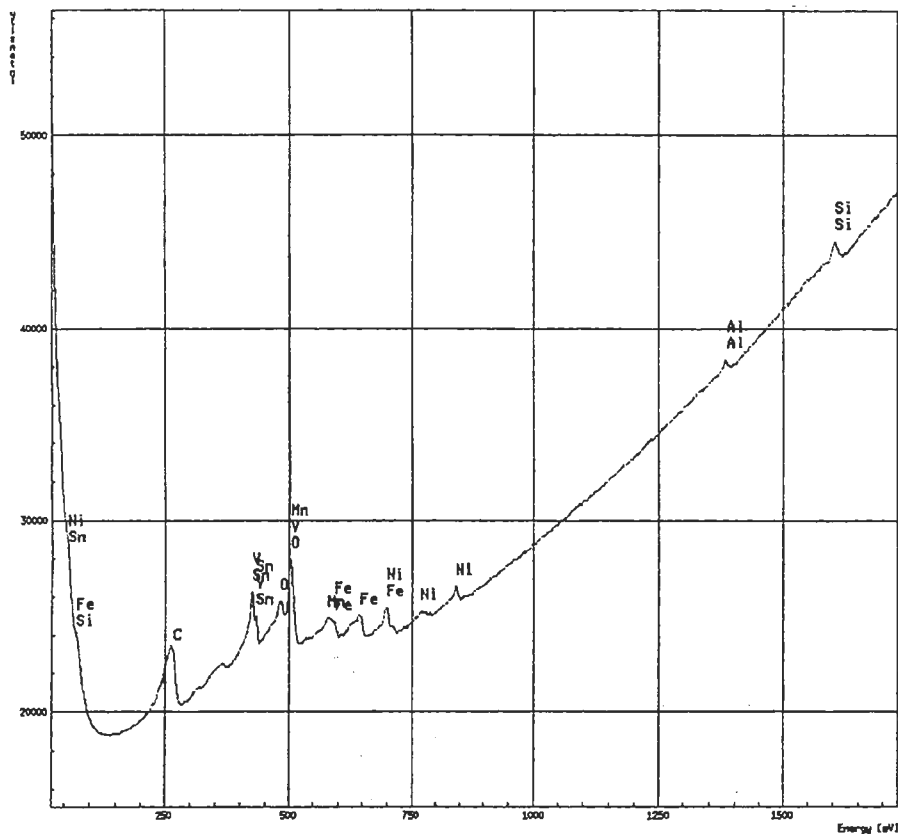


Fig.1 A spectrum of metallic alloy with tin.

Peak Energy(eV)	Area(%)	Element	Line	Energy(eV)	Frac(%)	Result
56.00	1.3	Sn	NVV	52.00	10	A
		Ni	MVV	56.00	100	A
74.00	4.1	Si	LVV	73.00	5	A
		Fe	MVV	78.00	5	A
267.00	12.0	C	KLL	263.00	100	A
425.00	12.6	Sn	MNN	427.00	100	A
		V	LMM	428.00	100	A
433.00	1.2	Sn	MNN	427.00	100	A
		V	LMM	428.00	100	A
		Sn	MNN	435.00	50	A
483.00	7.2	O	KLL	482.00	10	A
504.00	23.2	O	KLL	503.00	100	A
		V	LMM	509.00	50	A
		Mn	LMM	509.00	5	A
578.00	2.3	Mn	LMM	582.00	100	A
593.00	2.7	Fe	LMM	589.00	100	A
		Fe	LMM	595.00	10	A
646.00	6.5	Fe	LMM	645.00	100	A
699.00	8.1	Fe	LMM	700.00	100	A
		Ni	LMM	707.00	20	A
768.00	1.7	Ni	LMM	772.00	50	A
841.00	5.8	Ni	LMM	844.00	100	A
1382.00	3.8	Al	KLL	1375.00	10	A
		Al	KLL	1390.00	100	A
1604.00	6.2	Si	KLL	1597.00	10	A
		Si	KLL	1614.00	100	A

Table 1 Analysis results of the metallic alloy with tin.

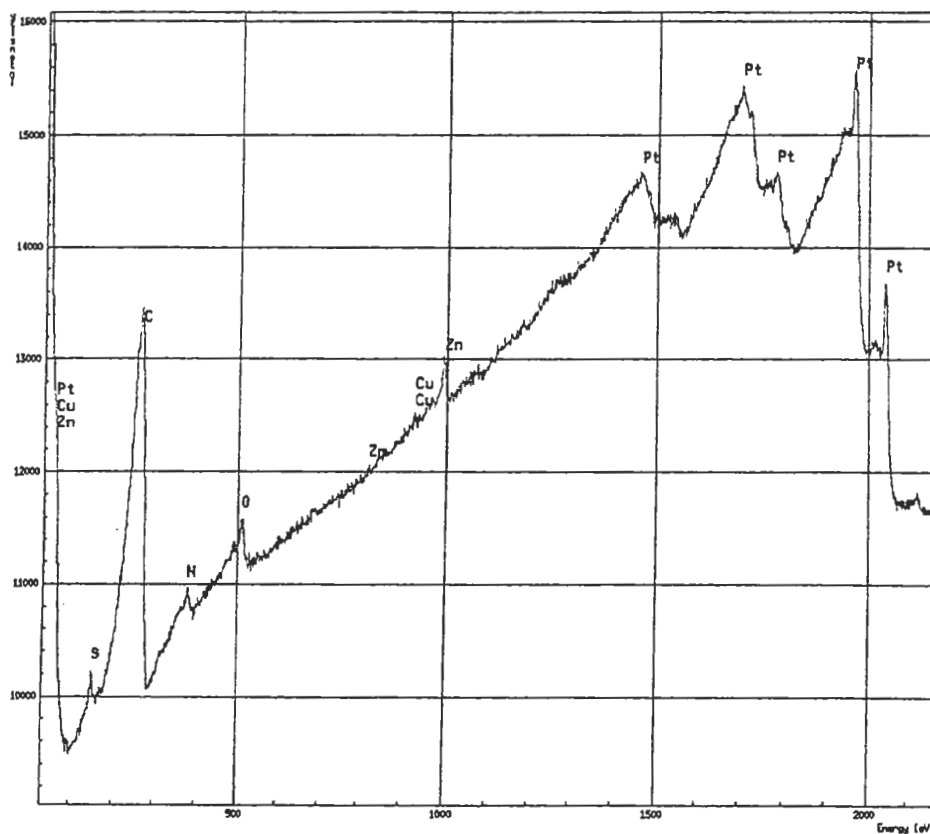


Fig.2 A spectrum of metallic alloy with platinum.

Peak Energy(eV)	Area(%)	Element	Line	Energy(eV)	Frac(%)	Result
60.00	9.3	Zn	MVV	55.00	100	A
		Cu	MVV	58.00	100	B
		Pt	NVV	59.00	50	A
148.00	4.4	S	LVV	146.00	100	A
265.00	22.9	C	KLL	263.00	100	A
380.00	2.4	N	KLL	375.00	100	A
510.00	4.8	O	KLL	503.00	100	A
819.00	1.4	Zn	LMM	825.00	10	A
924.00	1.5	Cu	LMM	916.00	100	B
		Cu	LMM	932.00	5	B
992.00	5.1	Zn	LMM	990.00	100	A
1460.00	1.9	Pt	MNN	1460.00	10	A
1698.00	2.9	Pt	MNN	1698.00	20	A
1780.00	3.9	Pt	MNN	1777.00	10	A
1964.00	16.0	Pt	MNN	1960.00	100	A
2043.00	14.8	Pt	MNN	2039.00	50	A

Table 2 Analysis results the metallic alloy with platinum.

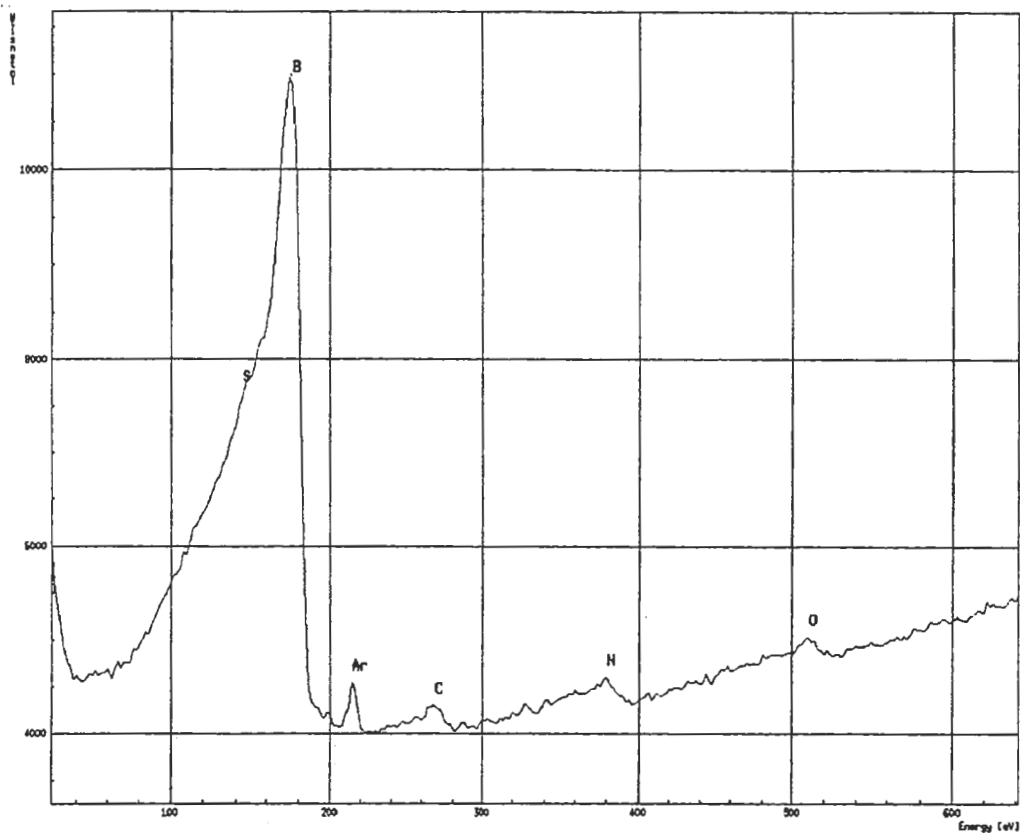


Fig. 3 A spectrum of metallic boron.

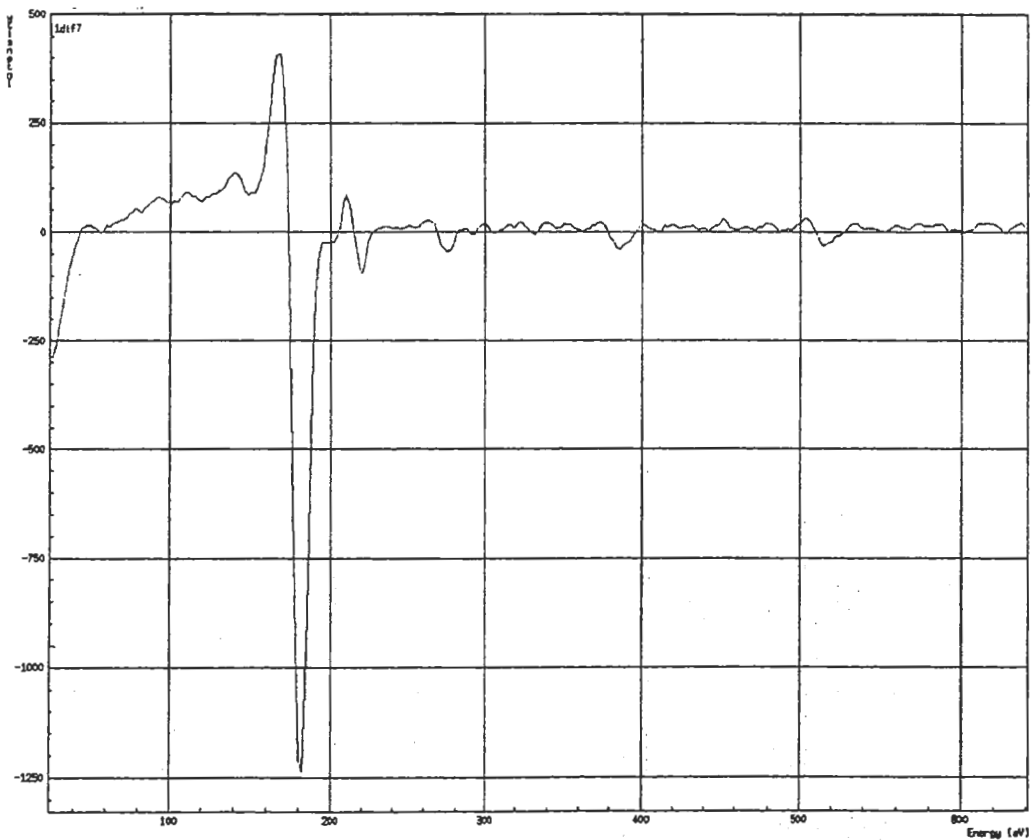


Table 4 Differential spectrum of metallic boron.

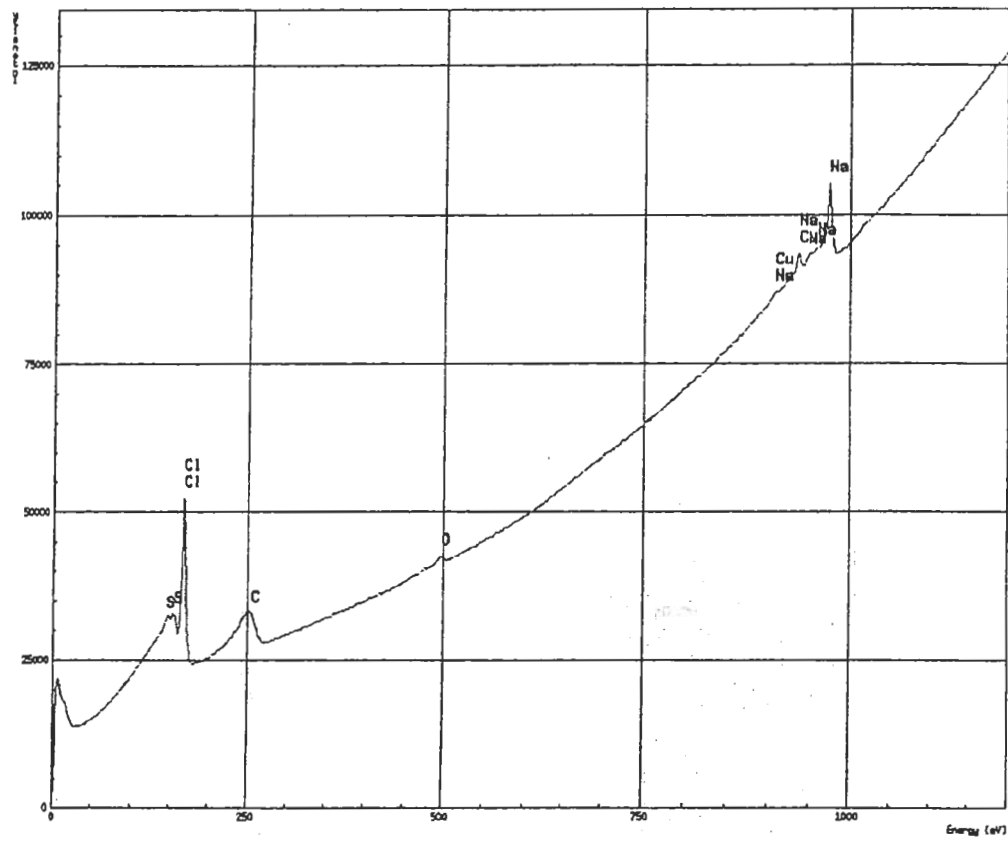


Fig. 5 A spectrum of table salt (NaCl).

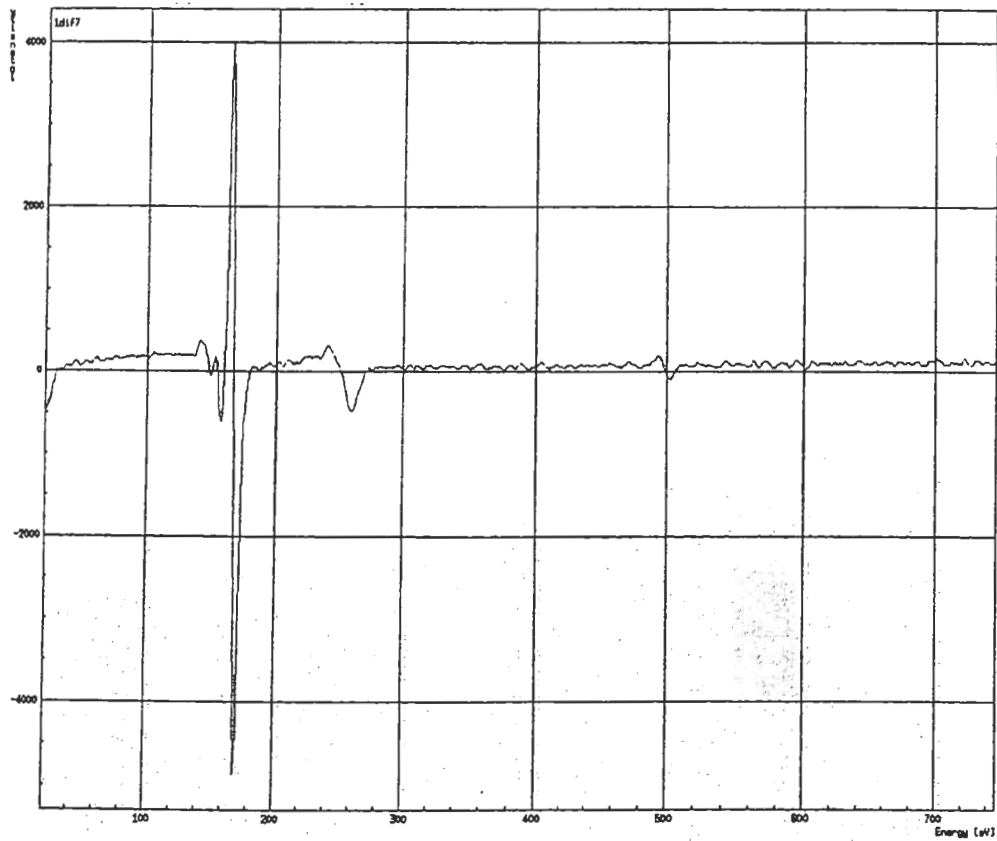


Fig. 6 Differential spectrum of the table salt.

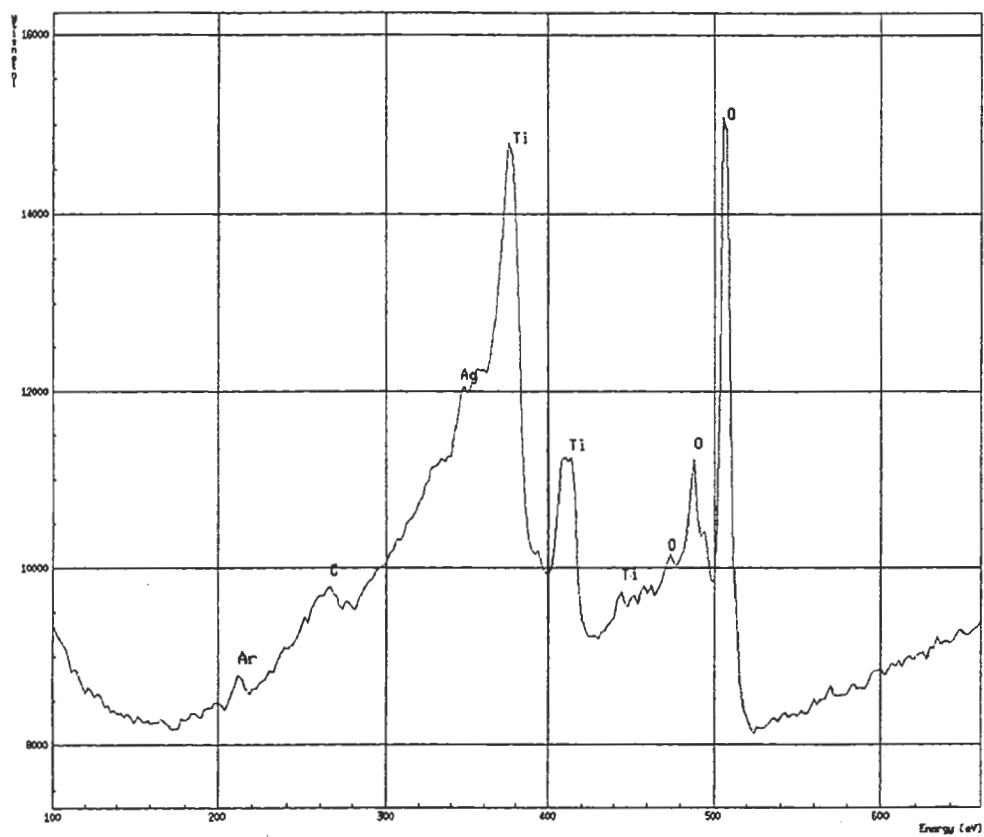


Fig.7 A spectrum of titan oxide( $TiO_2$ ).

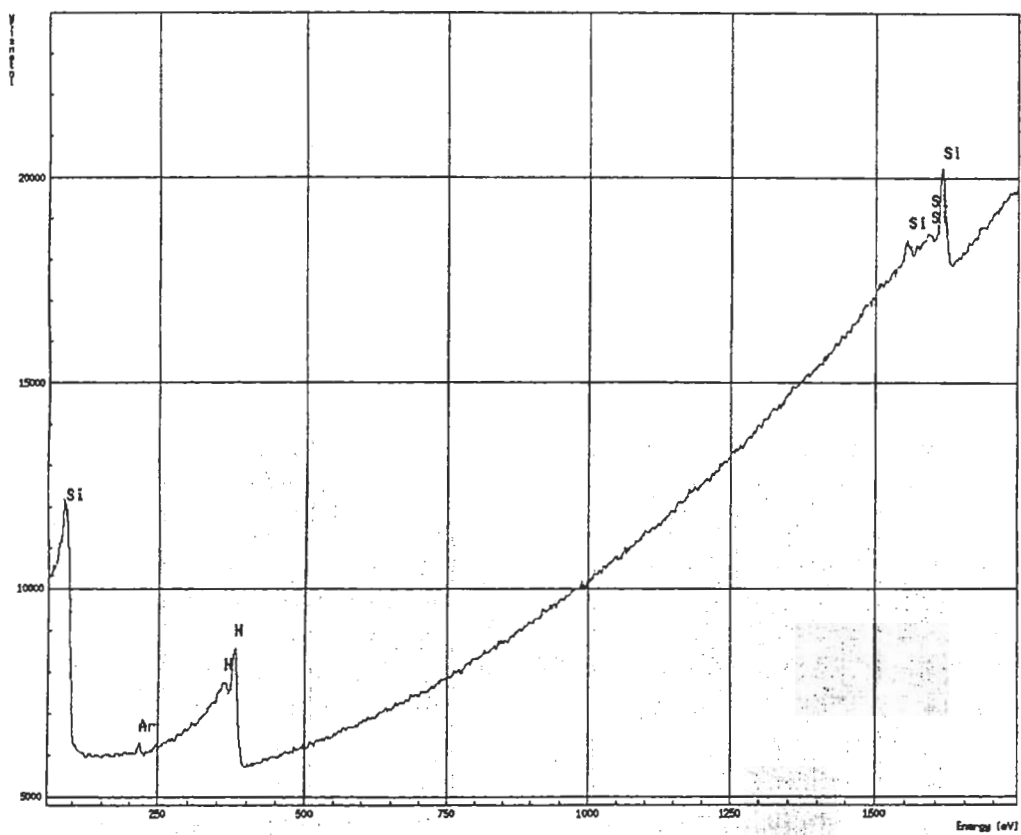


Fig.8 A spectrum of silicon nitride ( $Si_3N_4$ ) .



## 6. 考 察

定性分析では、ある元素が存在する／存在しないを決定する客観的な根拠（数値）を出すのが非常に難しい。しかし、これができないと今後の飛躍的な発展は困難である。そこでこれに答えられる手法がないかどうかを考えてみよう。

一般的にスペクトルの形状の特徴は、その大雑把な形状にあると考えられ、またそれらの形状の特徴は一次微分スペクトルと二次微分スペクトルに反映されているものと仮定する。これらのスペクトルを横軸（エネルギー軸）に対して、Hadamard変換によって100個程度にデータを圧縮し[6]、また縦軸（微分値）に対してもベクトルの長さとしての絶対値が1になるように規格化すれば、一次微分スペクトルおよび二次微分スペクトルは、

$$\begin{aligned} & \mathbf{q} (q_1, q_2, \dots, q_n) \\ \text{および} \\ & \mathbf{r} (r_1, r_2, \dots, r_n) \end{aligned}$$

のように規格化ベクトルとして得られる。もし未知試料の一次微分スペクトルおよび二次微分スペクトルを処理して得られた規格化ベクトルが、

$$\begin{aligned} & \mathbf{q}_u (q_{u1}, q_{u2}, \dots, q_{un}) \\ \text{および} \\ & \mathbf{r}_u (r_{u1}, r_{u2}, \dots, r_{un}) \end{aligned}$$

のように得られたとすれば、二つのベクトル間の内積が

$$\begin{aligned} & -1 \leq (\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}_u) \leq 1 \\ \text{および} \\ & -1 \leq (\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_u) \leq 1 \end{aligned}$$

なる関係を利用して類似したスペクトルを定量的に識別することは理論的に可能である。しかし、実際問題としては、これらの内積の値が幾つかであった時に、二つのスペクトルが類似したスペクトルを含んでいるかと言った明確な境界を得ることは不可能である。

これに引き替え、本論文で知識ベースに基づいて実際の分析を行った例では、元素による特徴的な違いのみに着目し、一次微分スペクトルまたは二次微分スペクトルの僅かな違いを経験則に基づいている点、客観性や一貫性には欠けるものの、非常に効率良く元素の識別が可能である。

両手法共、万全ではないので、今後研究を重ね、曖昧さを加味した元素同定手法を確立したいと願っている[7], [8]。

しかし、そのためには、正確な標準試料（特に希土類等の日常余り眼に触れない元素）のデータおよび成分の分かった未知試料のデータが大量に必要であるが、こちらが望んでいるデータがなかなか手に入らないのが現状である。

尚、今回は Auger 電子のみに着目してきたが、現在 XPS についても取り組みを開始した所である。ある程度見通しが付いた時点で発表をさせて頂きたいと思っている。

## 参考文献

- 1) Eckschlager, K., and Danzer, K., Information Theory in Analytical Chemistry, Wiley (1994).
- 2) 長塚義隆 et al. X線マイクロアナライザの定性分析の精度向上に対する種々の試み, 東京討論会 講演要旨集 (1993).
- 3) Savitzky, A., and Golay, M. J. E., Anal. Chem. 36, 1627 (1964).
- 4) Statham, P. J. Anal. Chem. 49, 2149 (1977).
- 5) 志水隆一, 吉原一紘編, 実用オージェ電子分光法 共立出版 (1989).
- 6) Zupan, J., and Gasteiger, J., Neural Networks for Chemists VCH (1993).  
邦訳: 田辺和俊監訳, 長塚義隆訳, 化学者のためのニューラルネットワーク入門 丸善出版 (1996).
- 7) Blaffert, T., Anal. Chim. Avta, 161, 135 (1984).
- 8) Abbott, P. H., and Adams, M. J., X-ray Spect. 26, 125 (1997).

## 査読者との議論

吉原一紘: 元素同定の判断基準の一つとして、二次微分のマイナス側のピーク面積率が挙げられているが、この判断基準を具体的にどのように使うのか示して頂きたい。

筆者: 統計的に厳密に言えば、ピーク面積率では判断基準にならないが、ここでは現象的に捕らえて、ピーク面積率が正になればBランク、2%を超えればAランクと通常は判定している。ただし、この判定は元素によって異なり、一般的に軽

元素では遷移線の本数が少ないので甘く、重元素では遷移線の本数が多い分厳しく判定される。

吉原： このスペクトル判定法のソフトウェアは入手可能なのか、またはアルゴリズムに関しては公開されているのか否か等、実際にこの判定法を利用するためのノウハウを可能ならば記述して頂きたい。

筆者： 本研究は基本的な部分は完成されているが、まだ商品化されるレベルまで到っていない。これが完成された暁には、JEOL 製品 (JAMP-7800 シリーズ) を使用中のユーザーに対しては、新ソフトとして供給される予定である。またピーク検出、同定アルゴリズムの詳細に対しては、長くなるので、紙面の関係上別の機会に報告したい。

鈴木峰晴： ピーク検出の本質と思われる (a) 「マイナス側のピーク面積・・・大きいものを」、(b) 「統計的に意味のある極小ピークのみを選出するアルゴリズム」の理由・手順の詳細を説明して頂くか、参考文献があれば引用して頂きたい。

筆者： (a) については、吉原氏への回答と同じである。(b) については、要するに、二次微分のマイナス側のピークがノイズのしきいレベルを超えて再度ノイズのしきいレベルより上に戻る間に、複数の極小ピークが見つかった場合に、前後の極小ピークと比べてある極小ピークの値がノイズのしきいレベル値の絶対値以上の差がある場合に、その点に対応するピークをノイズではないピークと認定する方法である。通常の方法では、この間の極小ピークの中の最小値をピークと見なすか、または極小ピークを全部ピークと見なしてしまう。

鈴木： 「分析の専門家の経験を元にルールは作成されている」とあるが、「ルール」の主な部分を紹介して頂きたい。

筆者： ルールには検出されたピークより元素の存在を肯定するルールと、誤って元素を同定した場合の同定結果を否定するルールの二種類ある。前者のルールは主にピークの面積率を元に決め、後者のルールは前者のルールで判定した結果を日頃 Auger スペクトルを見慣れている専門家に見てもらってその意見を基にルールを作成している。特に元素同定を誤るピークの重なる元素の組み合わせ、個々のピークの形状の特徴などの意見はルールに反映されている。

鈴木： 同定に用いたコンピュータの機種、OS、所用時間を簡単に教えて頂きたい。

筆者： コンピュータ機種：HP-UX 9000/720  
OS：HP-UX 09.07  
所要時間：30 秒～1 分程度

ただし、所要時間の短縮化は現在検討中で、この 10 倍位は速くなると予想している。

鈴木： Fig.1, Fig.2 で用いた試料の合金のサブ%オーダーでの真の組成は分かっているか？どの程度の組成まで自動同定できるか知りたい。

筆者： これらのスペクトルは定性分析の対象として面白いと考えて選んだため、組成についてはまだ調べていない。もし結果が出たら、別の機会に報告したい。定性分析の検出限界については、ワイドスキャンを行ってピークが検出できるかどうかによるが、これは測定条件や元素の組み合わせによって大きく違ってしまう。一般的には、0.5～5%程度と考えている。

鈴木： Fig.4 と Fig.6 の微分スペクトルが示されている意図、また両者のスペクトルの形状が大きく異なることが本論文の中でどんな意味があるのか。

筆者： B と Cl の元素を区別するのには、微分形状の違いに基づくしかないと図によって示したに過ぎない。

鈴木： Fig.7 の説明で Ti と N のピークが重なり、サブピークの存在から Ti の存在が結論できることは分かるが、N の信号がないと断言できるか？また、Ag のピークが同定されているが、その存在の可否はどうか。

筆者： 試料は  $TiO_2$  なので、結果的には N は存在しないが、 $TiO_2$  のスペクトル形状は金属 Ti よりも TiN に類似しており、金属 N で求めた二次微分のピーク面積比を判断基準としている現状では N が検出されるべきと考えられる。今回の結果から、N を除去する判断ルールをもっと厳密に改める必要があるものと思われる。

また Ag のピークは Ti のサブピークが低エネルギー側にシフトしたため、Ag のピークとして検出されたものと予想される。このような場合こそ Ag のルールに Ti のピークとの相関関係から、Ag の存在を否定するルールを追加すべきと思われる。

鈴木： 「考察」で類似スペクトルの一次、二次微分スペクトルの内積が  $-1 \leq (q \cdot q_{\nu}) \leq 1$  と記述されているが、類似スペクトルのベクトルの内積は 1 の近傍に収束するのではないか。

筆者： もちろん、類似した規格化した微分スペクトルのベクトルの内積ならば 1 の近傍に収束する可能性は高いが、通常は素性の知れた (元素の知れた) 標準スペクトルとの限定された範囲でベクトルの内積を取ることになるので、純数学的にはそれらの内積は  $-1 \leq (q \cdot q_{\nu}) \leq 1$  の範囲の値を取り得ることになる。