

深さ分析における状態分離 —ファクターアナリシスと最小二乗フィッティング—

小島勇夫

物質工学工業技術研究所 計測化学部

〒305 つくば市東1-1

1. はじめに

オージェ電子分光やXPSなどにおいて、化合物のスペクトルが複数の成分のスペクトルを含み、それらが互いに重ね合った場合、これらを分離して定量値を得るために、数学的な処理が必要となる。また、オージェ電子分光による深さ方向分析でよく利用する peak-to-peak による定量では、2点での測定値を使うために、もしノイズなどが含まれると、定量値に大きな誤差をもたらす。このような場合も、あるエネルギー幅のスペクトルを用いて、成分に分離すると定量の精度を高めることができる。

測定スペクトルから成分スペクトルを分離するためにファクターアナリシスが、標準となる成分スペクトルの足し合わせで測定スペクトルを表すために最小二乗法が利用される。このように、両者での計算の原理は異なるが、結果にはほとんど違いはないことが後にわかる。ここでは、ファクターアナリシスと最小二乗法について簡単に述べるとともに、EXCELを用いた最小二乗法の原理に基づくスペクトル分離とこれを深さ方向分析に適用する仕方について紹介する。

2. ファクターアナリシス¹⁻³⁾と最小二乗法⁴⁾

まず、ファクターアナリシスについて簡単に述べる。スペクトルは成分スペクトルの和（線形結合）で表されると考える。すなわち、j番目のスペクトルのエネルギーiにおけるスペクトル強度 d_{ij} を、成分kの濃度 c_{kj} を用いて次のように表す。

$$d_{ij} = \sum r_{ik} c_{kj} \quad (1)$$

ここで、 r_{ik} は成分kのエネルギーiにおけるスペクトル強度で、多くの場合標準スペクトルの強度である。nは試料中に存在する成分の数である。(1)式を行列表示すると、

$$[D] = [R][C] \quad (2)$$

と表される。この式から、まず主成分の数を予測す

る。これにはいくつかの経験的関数が提案されている。この求めた主成分数の元に(2)式を解く。これは固有ベクトルを求めることと等しい。しかし、回転行列を用いた簡単な行列変換から、(2)式を満足する解(RとCの組)が無限に存在することがわかる。多くの場合、成分の濃度を行列Cの要素を正にするという制限を与えてもこの問題は解決しない。このため、ターゲットテストと称し、別個に用意した標準スペクトルと成分スペクトルの差が最小になるいわゆる最小二乗のルールを適用して、一義的な解を求める。

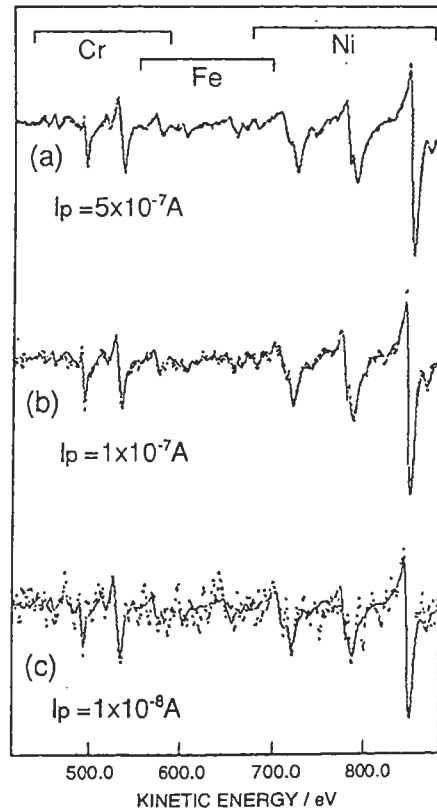


図1 異なるS/Nのスペクトルに対する最小二乗法によるスペクトル合成例：実線は計算スペクトル、点線は測定スペクトル

データ行列には、生データや必要ならば前処理として平滑化処理や微分処理を施した、 $EN(E)$ 、 dEN/dE 、 d^2EN/dE^2 の各タイプのスペクトルを用いることができる。もちろん、標準スペクトルには同じ処理を施したスペクトルを用意する。

最小二乗法によるカーブ合成法ではエネルギー E_j における測定値を y_j 、計算値を f_j とすると、次式の重み、 w_j をつけた残差の二乗和、 χ^2 を最小にするようにパラメータを決定する。

$$\chi^2 = \sum_j w_j (y_j - f_j)^2 \quad (3)$$

(1) 式では、複数のスペクトルが一つの式で表されているが、(3) 式では、一つのスペクトルに対して用いられている。複数のスペクトルを同時に処理する場合は、 Σ を付加すればよく、その結果には変わりはない。また、(3) 式では重み w_j を含むが、(1) 式ではすべて 1 としている。

合成されるスペクトル、 f_j はデジタル記録された標準スペクトル、 $F_j(E_j)$ の和で表される。

$$f(E_j) = \sum_j c_j F_j(E_j - \Delta E_j) \quad (4)$$

ここで c_j は測定値に含まれる j 番目の標準スペクトルの割合、 ΔE_j は標準スペクトルのエネルギー値のシフト量を表す。 F_j は (1) 式では $f_{j,k}$ と表されているが、大きな違いは F_j に ΔE_j というエネルギーシフトがパラメータとして含まれていることである。このようなエネルギーシフトが物理的に正しいかどうかは別にして、ファクターアナリシスの行列表示ではこのようなパラメータの導入は困難である。

(3) 式で、 $\chi^2 = 0$ とすると、(1) 式と一致する。従って、 ΔE_j を無視 (常に $\Delta E_j = 0$) とすると、ファクターアナリシスと最小二乗フィッティングの結果はほとんど一致するはずである (もちろん、 $w_j = 1$)。計算速度は、マトリックス計算を用いるファクターアナリシスの方が通常早いと考えられる。

最小二乗法を適用した結果を図 1 に示した。インコネル合金表面をビーム電流を変えて測定したときのスペクトルに対してスペクトル合成を行なった例である。関係するスペクトルに 9 点の一次微分フィルターを作用させたプロファイルを用いて、最小二

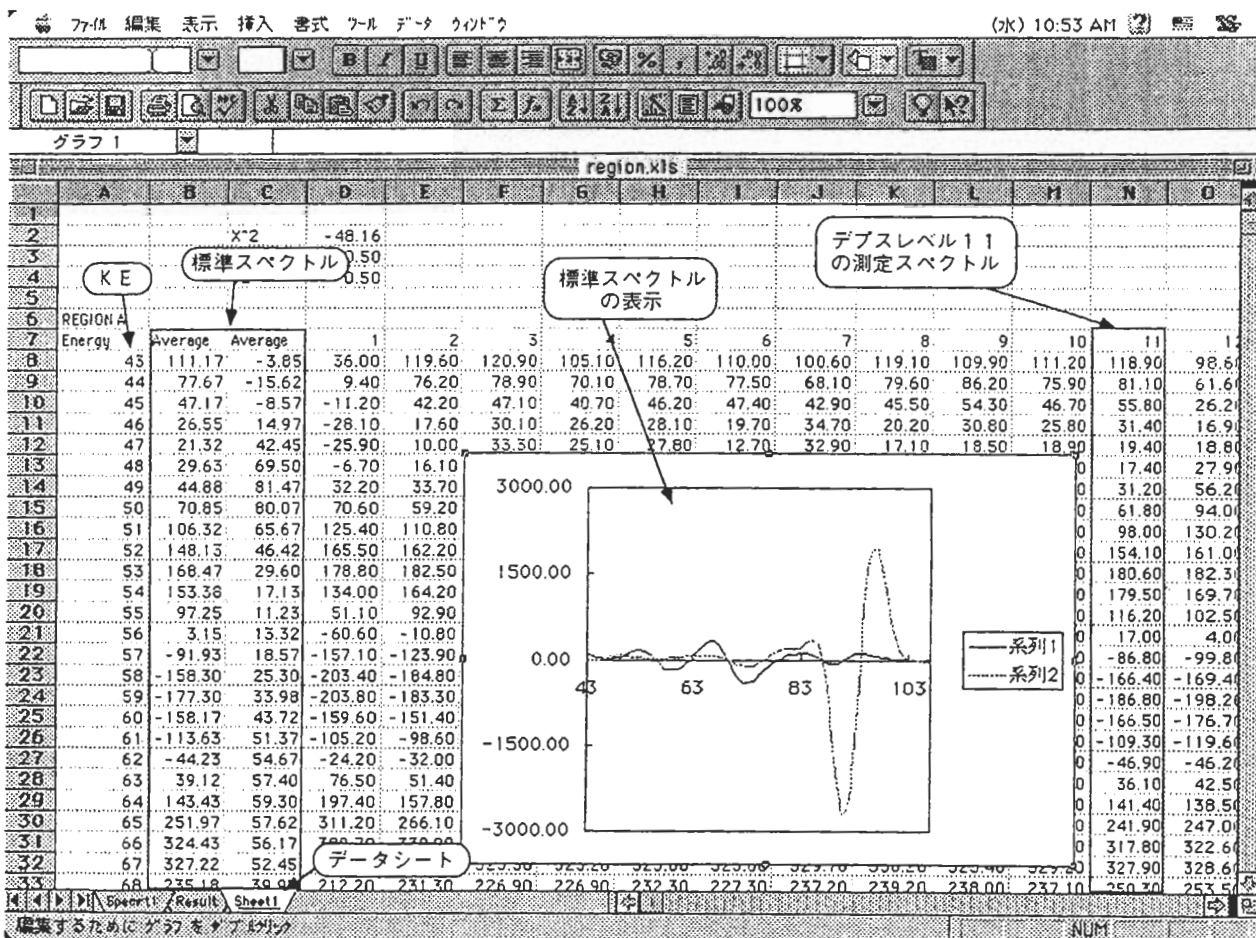


図 2 EXCEL のデータシート：標準スペクトルおよび測定スペクトルが記録されている。表示されているスペクトルは 2 本の標準スペクトルである。

乗法で最適値を求めた。図中の実線は計算された最適値を用いて元のスペクトルを再合成したプロファイルで、点線は実測値そのものである。照射電流が小さいとS/N比が減少してPEAK-TO-PEAK法では強度の見積りが困難となっているが、このような場合でもスペクトル合成によれば解析が可能となることがわかる。

3. EXCELによる最小二乗処理

EXCELというソフトを利用して最小二乗フィッティングを行うこともできる。10年近く前にはパソコンの能力も低く、適当なソフトもなかったため、筆者はBASICやFORTRAN、時にはCなども利用してプログラムを組んでいた。現在は種々な計算ソフトが市販されており、最小二乗法が必要なときはEXCELを使う機会が多くなった。ただし、複雑な計算式を用いる場合は、この場合もBASICと組み合わせる必要が生じる。例えば、先の例で、横軸(運動エネルギー軸)を変化させて最適化する場合は、その部分をBASICで組む必要がある。ここでは、

EXCELに組み込まれているソルバーというユーティリティを用いて、深さ方向分析の最小二乗法フィットを行った例について紹介する。深さ方向分析に用いた試料は、SiO₂/Si多層膜で、試料の特性や深さ分析プロファイルは本誌に速報として掲載されている。

EXCELの説明に入る前に、データの転送やデータの前処理について述べる。転送はPDP-11からPC9821Apへ、KERMITプロトコルを利用して行った。PC9821Apではn88-BASICを用いて、一連のバイナリーデータを読み込み、微分などの前処理を行った後、アスキーデータとしてセーブした。これをEXCELファイルにコピー&ペーストして、計算に用いた。ここで計算に用いるスペクトルは40~110eVのSi LVVのスペクトルで、微分処理のため前後の3点が失われている。

作成したEXCELファイルは3層シート構造になっている。ここで、大事なものはデータシート(Sheet1)と結果シート(Result)であり、これを図2と図3に示した。Sheet1にはエネルギー、標準スベ

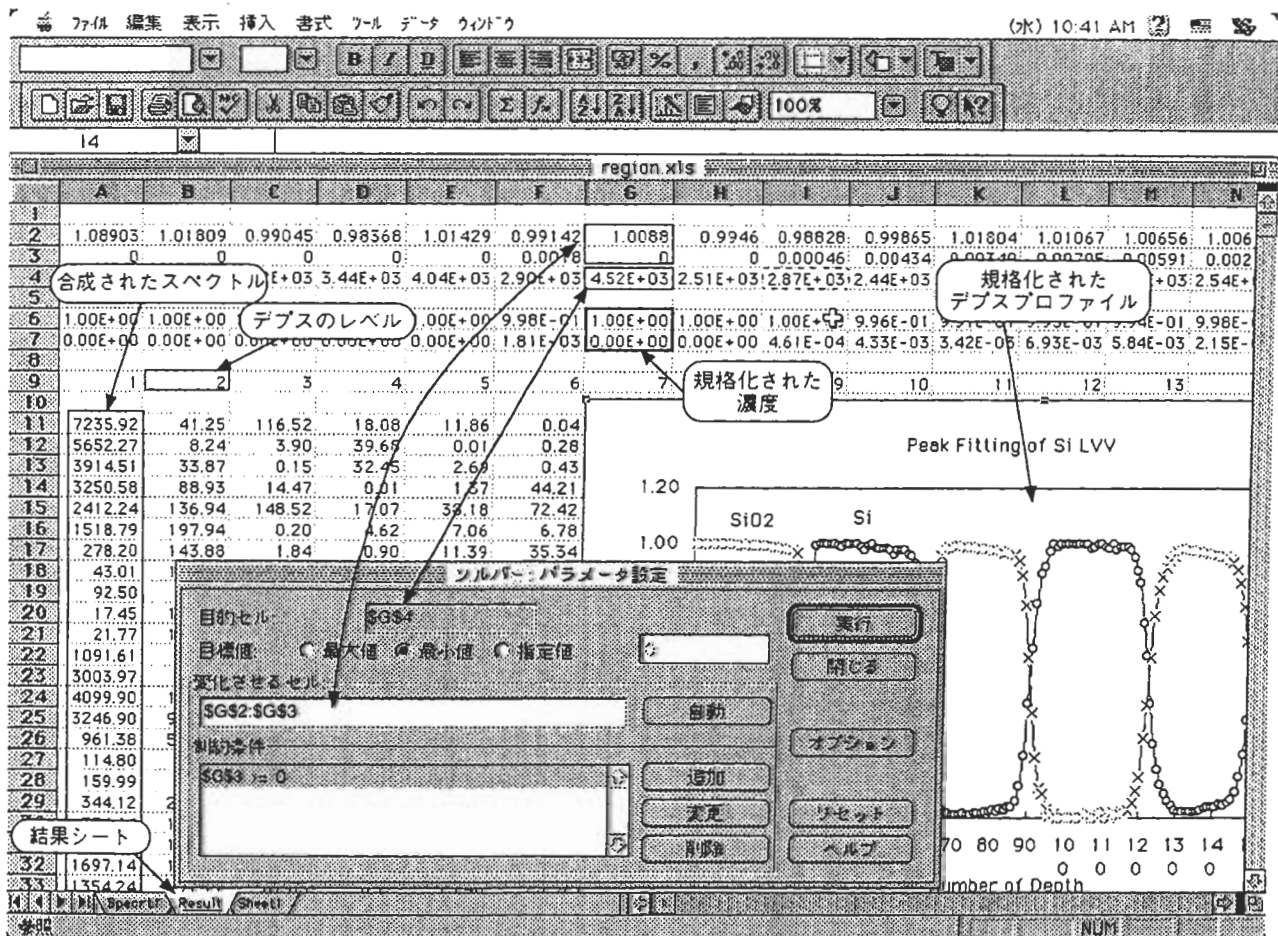


図3 EXCELの計算用シート：最小二乗法で計算されたスペクトルデータおよびソルバーが表示されている。計算されたデプスプロファイルも同時に表示されている。

クトルおよび全てのデプスレベルのスペクトルが記載されている。スペクトルはSavitzky&Golayの7点一次微分処理をしたものである。挿入されたスペクトル図は2本の標準スペクトルである。計算はResultシートで行われる。ここでは、2本の標準スペクトルを用いてそれらの足し合わせで最適の合成スペクトルを得る方法を用いている。行2および3には、2本の標準スペクトルの濃度係数が含まれている。ここでの例では、EXCELのツールに含まれるソルバーというユーティリティが、G列のスペクトルに適用されている。G4はSUM (G11:G75)を意味しており、ソルバーはこれを最小にするという計算を行う。ここで変化させるセルは、\$G\$2および\$G\$3である。ここでは\$はあまり意味がなく、G2およびG3を意味する。G4は(3)式の χ^2 である。(3)式の右側で、加算される値はG11からG75に保存される。例えば

$$G11 = (\text{Sheet1!J8} - G\$2 * \text{Sheet1!} \$B8 - G\$3 * \text{Sheet1!} \$C8) ^2 \quad (5)$$

と表される。右辺は

$$(\text{測定値} - \text{係数} 1 \times \text{標準スペクトル} 1 - \text{係数} 2 \times \text{標準スペクトル} 2) ^2$$

を意味している。Sheet1!はSheet1を指定し、D8はセル番号を指定する。\$マークはコピー&ペーストの時に、変更されないためのおまじないである。G11を他の列にコピー&ペーストすると\$マークの無い番号は自動に変更される。このようにして表を作り、4行のセルを選択して、ソルバーにおいて条件を設定した後、実行すると最適値が求まり、図示している場合は、次々に図が修正される。図??中の挿入図は、Si LVVをSiO₂とSiの成分に分離したときのデプスプロファイルである。このようにして得られた深さ方向分解能は、O KLLピークのプロファイルから得られた深さ方向分解能よりも小さい値を持っており、一応、KEが小さいオージェ電子を用いた効果が得られる。ただし、界面でSiのオージェピークがSiO₂とSiの重ね合わせで表現できるかどうかについては議論の余地がある。

EXCELは表計算や図表示とともに、最小二乗法を簡便に行うことができる優れたソフトの一つである。EXCELによる計算の欠点は、時間がかかることと、自作ソフトのような自由度が小さいことである。

謝辞

KERMITによる転送については、電気化学工業(株)の古川、武内両氏にお世話になった。

参考文献

- [1] E.R. Malinowski : Factor Analysis in Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York (1991)
- [2] 小関徹、ぶんせき、4, 252 (1991)
- [3] 藤田大介、吉原一紘、表面科学、13, 286 (1992)
- [4] 小島勇夫、倉橋正保、表面科学、9, 2 (1988)
- [5] EXCELのシートの標準的な名前はSheet1、Sheet2、・・・、Graph1、Graph2、・・・であるが、シートの名前は、自由に変えることができる。