

情報を共有化する Database and Common Data Processing System

武内 豊

Yutaka Takeuchi

電気化学工業(株) 中央研究所 〒 194-8560 東京都町田市旭町 3-5-1

Research Center, 3-5-1 Asahi-Cho, Machida, Tokyo 194-8560

e-mail: yutaka-takeuchi@denka.co.jp

(2000年1月22日 受付)

1. はじめに

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) は、XPS の別称である。最近の論文では、表記の統一によりほとんど見かけなくなり、一部の市販装置の型式名に名残をとどめる程度であるが、化学状態の同定は XPS の最も重要な特徴であることに代わりはない。同様なことは AES でも一部可能であるが、測定可能な試料の豊富さや、スペクトルが分離しやすいことから圧倒的に XPS が優位である。

ある日、未知の試料を手渡され、表面付着物の同定を求められた場合、多くの分析者は、検出された各元素の結合エネルギーを測定し、まずは装置添付のハンドブックと照らし合わせてみるであろう。その際、ハンドブックに収録されている物質と同じと予想されるのに、エネルギー値が違っていった経験はないだろうか。また、該当するものがあればよいが、ハンドブックに収録されていない場合は、原材料や製造工程で使用されている物質をかき集めて参照スペクトルを測定していることと思う。しかし、装置を他メーカーに更新したり、メーカーの異なる複数の装置を所有していて互換性がないとき、データを共有したいと感じたことはないだろうか。

ここでは、XPS を中心にデータベースの種類と利用上の注意、および異なる装置で測定したスペクトルを収集し、独自のデータベースを構築するツールについて紹介する。

2. 既存のデータベースについて

表面分析関係のデータベースは、あまり多くない。XPS のデータベースに関しては、平成7年度に行われた「極限表面解析技術に関する調査研究」において、Cristにより詳細に報告されている。
[1]

以下に、筆者の知りうる限りにおいて代表的な XPS データベース(集)を記す。一部絶版になっているものや、特定の装置ユーザーにのみ提供されているものも含む。

- *Photo-electron Spectra Induced by X-rays of Above 600 Non-metallic Compounds Containing 77 Elements* published by The Royal Danish Academy of Sciences and Letters in 1972
- *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Version 1.0* developed by the National Institute of Science and Technology (NIST) and Surfex Co., Ltd.
- *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Version 2.0* published by the National Institute of Science and Technology (NIST)
- *Surface Science Spectra* journal and electronic database developed by the American Vacuum Society (AVS)
- *Surface Analysis Database* developed by the Surface Analysis Society of Japan (SASJ)
- *Common Data Processing System Version 6.4* developed by the National Research Institute for Metals (NRIM) and VAMA-SCA Japan members
- *High Resolution XPS of Organic Polymers* published by Wiley and Sons, Co.
- *Practical Surface Analysis 2nd Edition, Appendix 5* published by Wiley and Sons, Co.
- *Practical Handbook of Spectroscopy - Section 2* published by CRC Press, Inc.
- *Handbook of XPS* published by the Japan Electron Optics Laboratory (JEOL) Co.
- *Handbook of XPS* published by Physical Electronics (PHI) Corp.
- *Handbook of XPS 2nd Edition* published by Physical Electronics (PHI) Corp.
- *VG Scientific Handbooks of XPS* published by VG. Scientific
- *The XPS International Library of XPS Spectra* developed by the XPS International, Inc.

(*95 Crist 調べに筆者が追加)

その後のデータベースの動向については、筆者の知る限り、大きな変化はないようである。これらのデータベース(集)は、当時、最良と思われるデータを、多大な労力を費やして測定、収集されたものであり、編者らに敬意を表するものであるが、XPS 測定技術の進歩とともに、いくつかの欠点も見いだされるようになってきた。しかし、これらのデータベース(集)は各々特徴を持ち、注意を払って利用すれば十分に活用できる。個々については、先の調査報告に詳細に記されているのでそちらを参照していただき、本講座ではデータベース(集)および文献を参照する際の注意点について、重点的に解説することにする。

2-1. データベースの分類

これらのデータベース(集)は、大きく3つに分類される。

(1) 数値型

NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Version 1.0 や多くの書籍型データ集にみられる、各種物質の結合エネルギー値のみを列記した、もっとも一般的な形式である。編者自らが測定したものもあるが、文献より数値のみを抜き出し、再編したものが多し。物質名(あるいは化学式)または結合エネルギー値から容易に検索でき、数値のみであることから大量に収録することが可能であるが、測定の詳細(物質の形態、履歴、測定条件など)は省略されている。

(2) 数値・スペクトル併記型

High Resolution XPS of Organic Polymers や *Surface Science Spectra* に代表される、実測スペクトルと結合エネルギー値が併記された形式の書籍型データ集である。スペクトルが併記されていることから、スペクトルパターンとして各ピークの形状、強度を比較したり、波形処理の過程を参照することができる。また、測定の詳細についても明記されている。しかし、印刷物であるため、スペクトルを直接重ね合わせて比較するのは容易ではなく、また、情報量が多い反面、数値型に比べ収録数が少ない。

(3) スペクトル数値データ型

Surface Analysis Databases (Common Data Processing System に一部収録)、*The XPS International Library of XPS Spectra* に代表される、スペクトルを数値データ形式で収録したデータ集である。スペクトルは全て数値化されたデータとして収録されており、専用ソフトウェアを使用してスペクトルを PC 画面上に表示させる。専用ソフトウェアにはデータの入出力と解析機能があり、利用者が測定したスペクトルデータを(一部機種をのぞき)変換して取り込み、比較・解析を行うことができる。また、出力されたデータを他のソフトウェアで取り込み、利用することもできる。

2-2. データベースの落とし穴

データベースは便利なものであるが、安易に使用すると、後で手痛い目にあうことがある。利用する上では、それぞれの特徴を十分に把握しておく必要がある。以下に全般的な注意点を述べるが、裏を返せば、利用者が測定したデータにおいても同様な注意が必要であり、以下に述べる注意点に配慮がなされていないければ、データの質そのものとして比較の対象とならない場合があり得る。

(1) エネルギー軸の基準および精度

もっとも基本的な注意点がエネルギー軸である。データを参照する前に、まず、データ集に収録されているエネルギー値が、なにを基準に求められているかを確認しておく必要がある。例えば、物質表面に吸着した CH_n を帯電補正の基準とする場合、データ集間では 284.6 ~ 285.2eV もの差があり、0.6eV の差は、うっかりすると誤った同定をしかねない値である。特に、文献値を再編したものについては、個々に基準が異なっている場合があり、さらに注意が必要である。

基準が明確であっても注意する点は多々ある。Crist によれば、金属上のごく薄い酸化膜上に吸着した CH_n を、下地金属のエネルギー値を基準として計測したところ、284.3 ~ 286.7eV もの変化が観測されている。[2] また、古曳らによれば、絶縁物質表面に Au を蒸着して基準とする場合、その被覆率により 1eV 程度のずれが生じることが報告されている。[3] これらは、帯電現象の一つであるが、データ集の一部(特に古いもの)においては、十分な考慮がなされていないものがある。

装置の校正方法にも注意が必要である。エネルギー軸の校正においては、最低、高、中、低エネルギー側の3点以上で、基準物質(Au, Cu, Ag 等)のエネルギー値が一致するようにあわせる。しかし、文献によっては、ごくまれに校正がずれているのではないかと思われるふしが見受けられる(文

献の著者が XPS に疎く、第三者に測定を依頼したと思われる様な場合に多い)。特に初期の装置では、エネルギー軸掃引回路の特性からエネルギー軸が等間隔でなく、二次関数的にずれているものがある。このような装置は、誤差が最小になるように、最小自乗法直線近似によりエネルギー軸を校正している。これらの場合、スペクトルを測定する際に基準としたエネルギー値の近傍は信頼できるものの、エネルギー軸の大きく離れた部分では、大きな誤差を含んでいる。

(2) 装置特性と分解能

物質内で発生した光電子は、様々な過程を経て物質外へ飛び出す。飛び出した光電子は、インプットレンズ、分光器、検出器を経て計数回路で計数され、スペクトルとして表示される。その間、インプットレンズの透過関数や検出器の特性、計数回路のデッドタイムなどの影響を受ける。それらの影響は、真のスペクトルに対し、見かけ上、バックグラウンドが増減したり、ピーク強度が減少したようなスペクトルとなって観測される。これらは広義の意味での装置関数であるといえるが、装置の組み立て精度や汚れ、劣化によっても変化するため、それらを含めて装置固有の特性といえる。従って、測定された装置が異なっていた場合(大抵、そうであるが)、定性スペクトルの比較や物質構成元素間での強度の比較を行う場合には注意が必要である。

分解能が悪い場合、近接したピークが重なり合い、見かけ上のピーク位置がずれることは容易に想像がつくであろう。当然、X線源(Mg か Al か)やモノクロメータの有無によっても変化する。また、分解能に関係する測定パラメータは分光器のパスエネルギーであるが、これを変えると、前出の装置特性によりピーク位置および強度の双方が変化するのである。[4]

3. データを共有化する

最初に述べたように、該当する物質がハンドブックに収録されていなかった場合、予想される物質をかき集めて、参照スペクトルを測定していることと思う。その多くは、測定した装置内にスペクトルデータとして保存されているか、印刷出力されて保存されているであろう。単一の装置で測定している場合は、装置の状態(校正や劣化)にさえ注意していれば、スペクトルの収集・比較において何ら問題はない。しかし、装置を他メーカーに更新したり、メーカーの異なる複数の装置を所有していて互換性がないときは、印刷出力で比較しなければならないだけでなく、前項で述べた注意点に配慮しなければならなくなる。

表面分析研究会では 1996 年に AES と XPS のスペクトルデータを収集した Surface Analysis Database を構築し、インターネット上で公開している。収録されているスペクトルデータは多種多様な機関・装置で測定されたものである。各データは ISO14976 形式で詳細な測定条件が記録されており、また、試料の詳細や装置校正についての情報も、ISO14975 形式で記録されている。表面分析研究会では、Surface Analysis Database よりダウンロードしたデータを表示し、装置特性を補正して比較するツールとして、Windows95, 98 上で動作する Common Data Processing System(以下 COMPRO)を用意している。COMPRO はダウンロードしたデータの表示だけでなく、ユーザーの測定したスペクトルを取り込んで比較することができ(一部機種をのぞく)、独自のデータ集を作成する機能も持つ。COMPRO の操作法については、紙面の都合上、COMPRO 添付の説明書[5]を参照していただくことにし、ここでは、COMPRO のもつ機能を中心に紹介する。

3-1. COMPRO 開発の経緯

COMPRO はもともと、異なる機関・装置で測定された多量のラウンドロビン試験データを、一元的に処理するために開発された。当初、ラウンドロビン試験データは、既定の条件で測定、処理された数値と、印刷されたスペクトルの形で収集されたが、解析の過程において、装置の特性やデータ処理に用いた手法に起因すると思われる傾向が現れ、異なる機器で測定されたスペクトルどうしを演算処理したり、同一手法で評価する必要が生じた。そこで、金属材料技術研究所の吉原一紘先生が中心となり、各装置メーカーの協力をあおぎ、異なる機器のデータを変換し、同一の環境で処理するソフトウェアを開発した。これが COMPRO 命名のゆえんである。COMPRO を用いた解析により、前項における装置特性の諸問題が明確となり、これらの補正機能が組み込まれた。これにより、異なる機器で測定されたデータも、あたかも同一機器で測定したかのように比較することが可能となった。また、COMPRO は開発当初から、最新の理論に基づくデータ処理手法を積極的に取り込むことを方針としており、多くの研究者に最新の手法を利用・評価してもらえようつとめている。さらに、物理定数やスペクトルのデータベース機能を持ち、前出の Surface Analysis Database 公開後は、インターネットを介したデータのダウンロードと登録用データ作成機能が付加された。COMPRO は、現在も吉原先生により、精力的に改良が行われている。

3-2. COMPRO の機能

(1) データの入出力

COMPRO のデータ入出力のファイル形式は、1999 年に規格化された ISO14975, 14976 規格に準拠しており、AES, XPS の双方のデータを取り扱い可能である。ISO14976 規格は、測定条件とスペクトルデータの記述方法を詳細に規定したもので、Seah らが提唱した NPL フォーマットがもとになっている。パラメータには分光器の種類から、試料と分光器、線源などの立体的配置まで記述されるようになってきている。(Fig.1.(a)) ISO14975 規格は、試料の情報とスペクトルの校正に関する情報が規定されている。COMPRO を開発された吉原先生らが中心となり、NPL フォーマットの不足部分を補うものとして提案、ISO14976 とともに規格化された。ISO14975 は ISO14976 規格のコメント行に記述される方法で用いられる。(Fig.1.(b)) これらの規格は、規格化されてから日が浅いため、まだ一般的ではない。しかし、すでに一部のメーカーでは積極的に取り入れており、最新の装置でサポートされるのは時間の問題であろう。

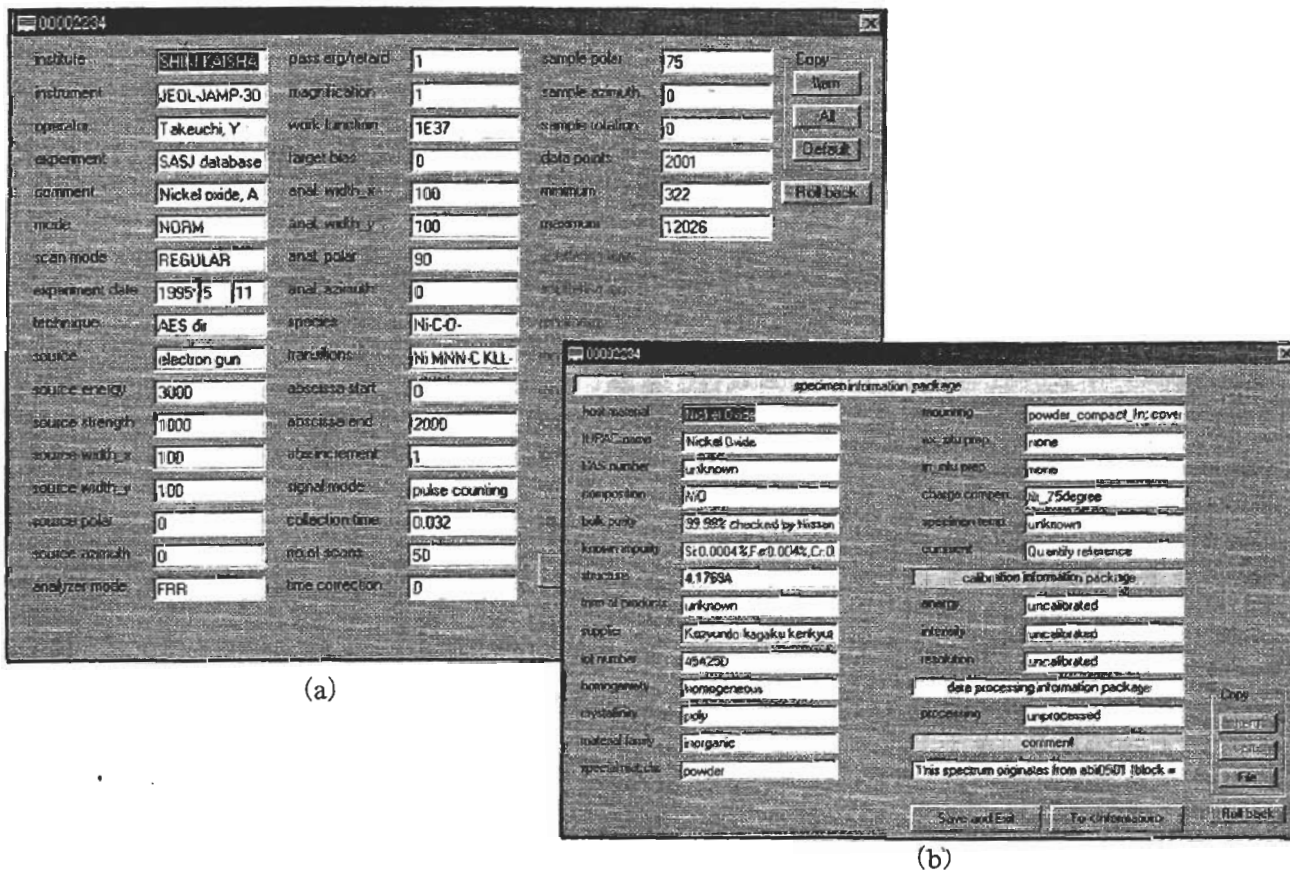


Fig. 1. ISO information windows; (a) ISO14976, (b) ISO14975.

旧来の装置については、現行機種でなければ ISO14975, 14976 規格がサポートされる期待は薄い。COMPRO では ASCII 形式(いわゆる TEXT 形式)で出力されたデータであれば読み込むことが可能である。但し、COMPRO がインストールされている PC にデータが転送されていることが必須条件である。COMPRO の初期のバージョンにおいては、各メーカーの装置で作成されたオリジナルのデータ形式から直接変換が可能であったが、オリジナルのデータ形式に書式変更が多いことや転送の過程で文字コードが変化するなどの問題から、現在では ASCII 形式のみをサポートしている。スペクトルデータの ASCII 形式出力については、多くの装置でサポートされている。PC へのデータの転送についても、PC の普及とともにニーズが高まり、メーカーで対応しているところがある。まずは、メーカーに問い合わせてみることである。不幸にもメーカーが対応していない場合、表面分析研究会には多種多様の装置ユーザーがおり、独自に転送・変換をされている方がいる。筆者らが中心となり、会員の協力によりこれらの情報を集めているので、筆者にご一報いただければ手助けできるかもしれない。

ASCII 形式のデータを読み込む際、いくつかのパラメータの入力を求められる。これは、COMPRO の標準フォーマットである ISO14975, 14976 形式に変換する為に必要なものである。単に読み込む

で表示するだけであれば、エネルギー軸に関するパラメータ以外は適当な値を放り込んでも変換はできる。しかし、データ集を作成しようというのであれば、正しいパラメータを入力していただきたい。パラメータの詳細については、J. Surface Anal., Vol4, 86 (1998)に記載されているので、参照されたい。本フォーマットが普及すれば、ユーザー同士が e-mail 等を使ってデータの交換をするようになるであろう。その際、恥をかかないようにしたいものである。

(2) エネルギー軸・強度軸の校正[6]

COMPRO では、エネルギー軸の補正には、AES, XPS とも Au, Ag, Cu の観測値を用いる。望ましくは、補正しようとするスペクトルの直前もしくは直後に測定された値がよいが、定期的に校正を行っているのであれば、そのときの値でも良いであろう。但し、経時的な変動や、突発的な要因によるずれ等の誤差が含まれてしまう。COMPRO では、Au, Ag, Cu の観測値と標準値の差をエネルギーの一次関数(オフセット関数)として保存でき、その値を用いてスペクトルを校正する。(Fig.2. (a))

強度軸には Cu のスペクトルを用いる。標準スペクトルとして、AES には名工大の後藤敬典先生が、電子増倍管の影響を排除した分光器で取得されたスペクトルを、XPS には金属材料技術研究所で Double-Pass CMA により取得されたスペクトル(Double-Pass CMA にはインプットレンズがないために透過特性が単純であるため)を用い、補正しようとするスペクトルと同一の装置で測定された Cu スペクトルを除算する。除算された結果は電子増倍管のエネルギー特性となり、その結果を強度補正関数として使用することができる。(Fig.2. (b))

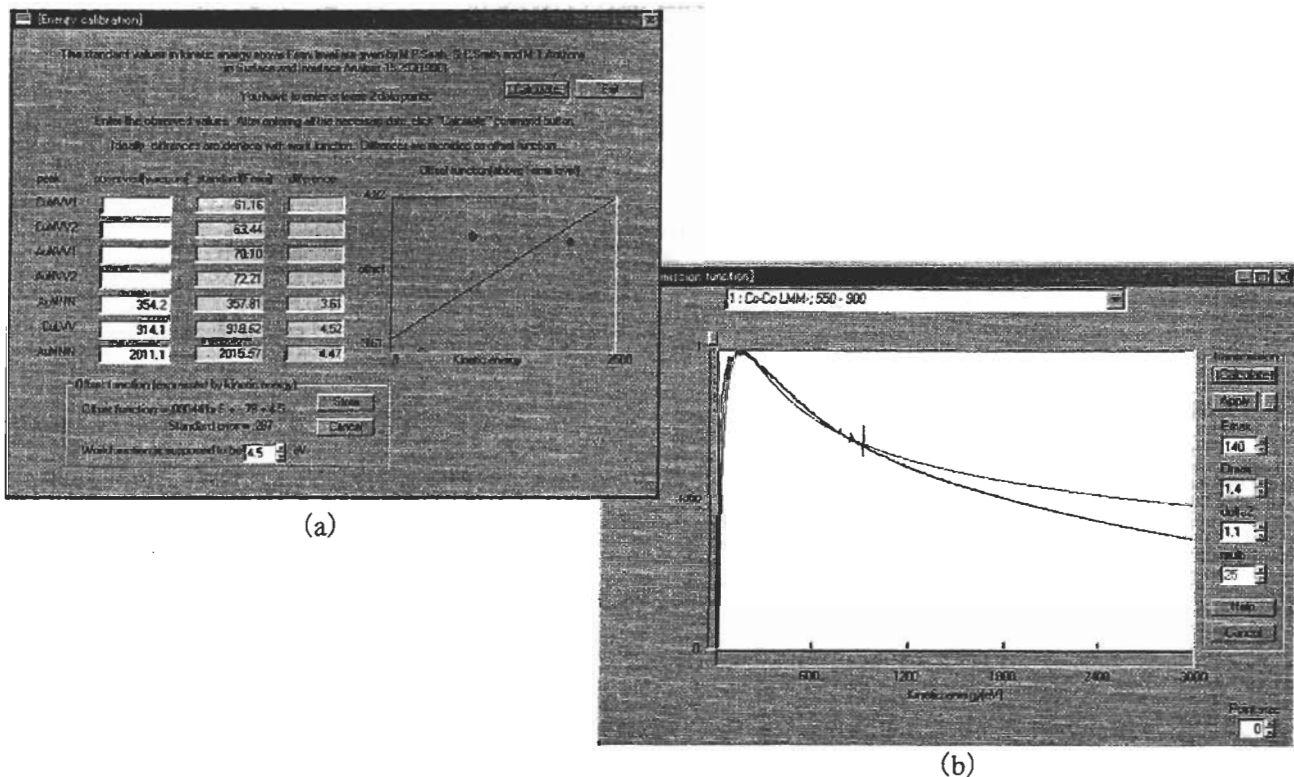


Fig. 2. Calibration windows; (a) Energy scale calibration, (b) Intensity calibration.

(3) データベース

COMPRO 特有の機能として、物理定数データベースとスペクトルデータベースの機能がある。

物理定数データベースは、簡単な操作により、背面散乱係数[7]や非弾性散乱自由行程を求めることができる。特に非弾性散乱自由行程においては、Seah-Dench の式[8]、Tokutaka-Nishimori-Hayashi の式[9]、Tanuma-Penn-Powell の式[10]の3種の方法で求めることが可能である。(Fig.3.)

スペクトルデータベースは、インターネット上で公開されている表面分析研究会の Surface Analysis Database と同じ機能を持ち、COMPRO 最新バージョンのリリース時点での全てのデータ(現時点では、AES, XPS 併せて約 1500 本)が収録されている。検索機能は、周期律表から元素名を指定する単純なもの、装置や物質名などの約 30 種類のパラメータの中から指定して検索することができ、同一装置で測定されたものや同じ線源で測定されたものを抜き出すこともできる。(Fig.4.)

COMPRO がインストールされている PC がインターネットに接続できる環境にあれば、インターネットを介して表面分析研究会のサーバーから最新の登録データをダウンロードできる。

また、COMPRO には My database 機能があり、変換して取り込んだデータや、Surface Analysis Database より選択したデータを登録し、独自のデータ集を作成することができる。但し、残念なことに、現バージョンにおいて My database に検索機能はない。

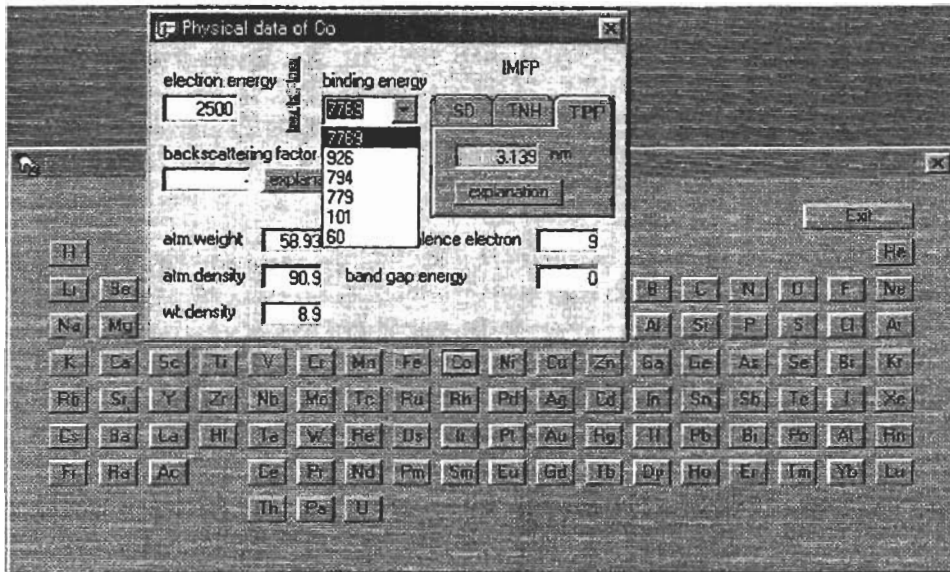


Fig. 3. Physical databse window.

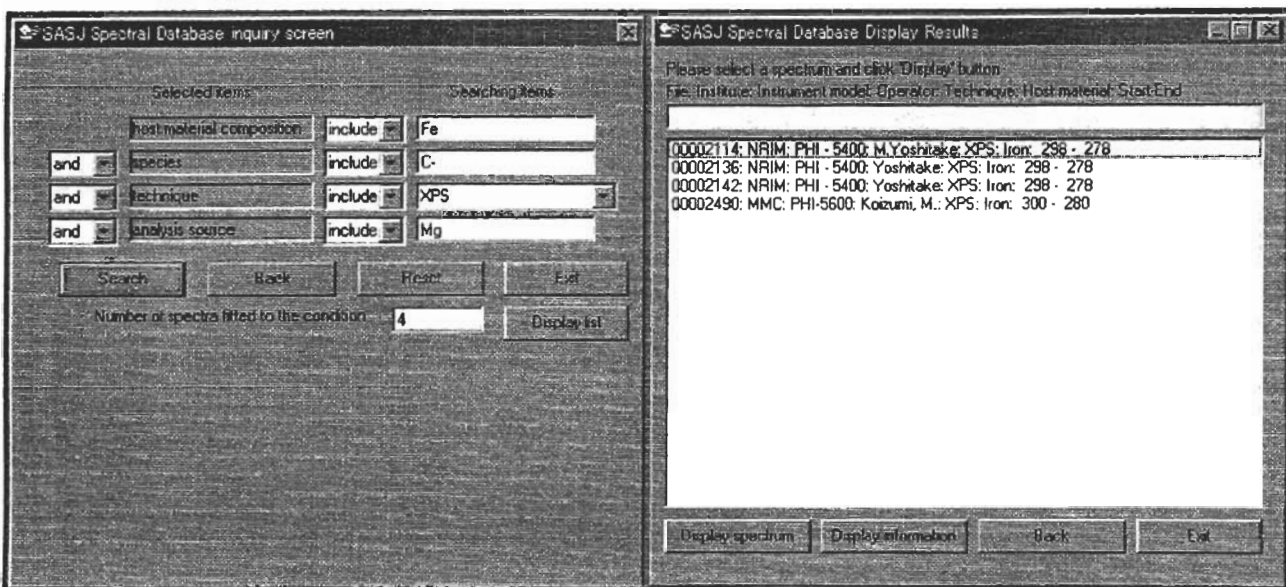


Fig. 4. SASJ Spectral Database inquiry screen (left) and Display Results window (right).

逆に、測定したデータを、スペクトルデータとして J. Surface Analysis に投稿し、Surface Analysis Database に収録・公開してもらうこともできる。COMPRO には、投稿用のアブストラクトを作成する機能があり、概要を記入し、スペクトルを選択して張り付ける程度の簡単な作業で作成できる。(Fig.5.) 投稿されたスペクトルデータとアブストラクトは、データベース委員会の所定の審査を受けた後、Surface Analysis Database に収録され、J. Surface Analysis に掲載される。現在、Surface Analysis Database のデータ測定は、表面分析研究会会員のボランティア的な活動により支えられているが、会員の内外を問わず、多くの方に協力を頂きたい。

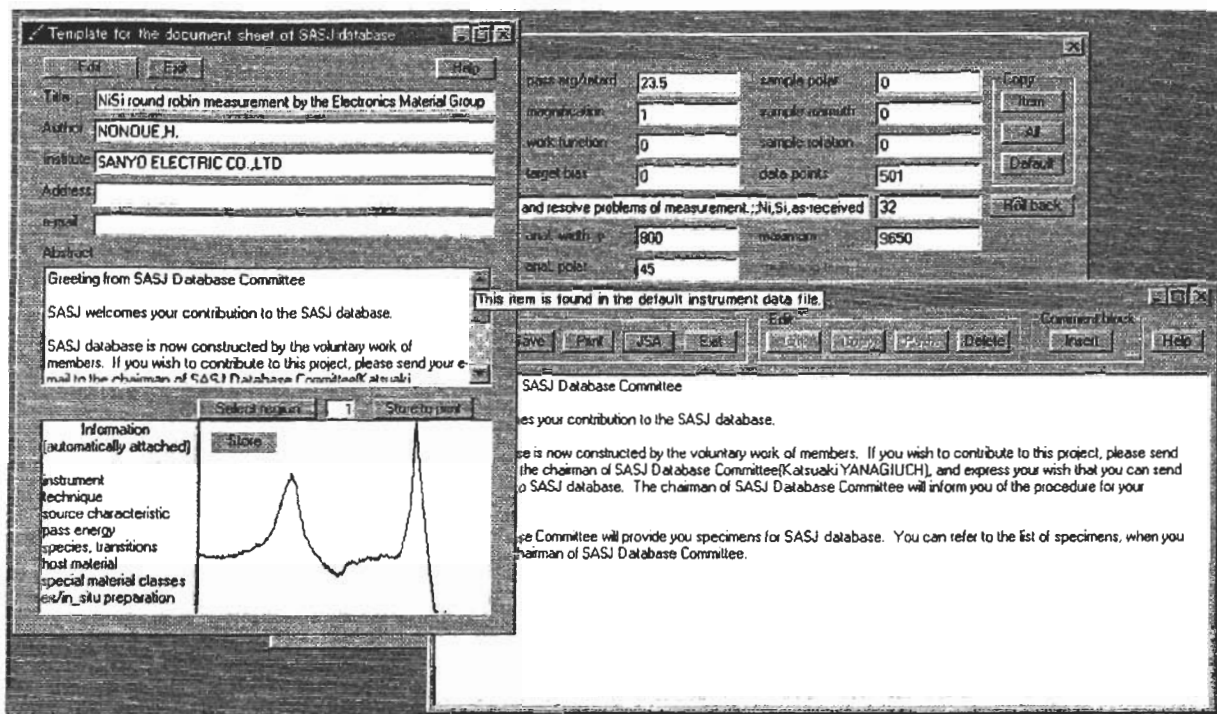


Fig. 5. Create the document sheet of SASJ database windows.

(4) スペクトルの処理

読み込んだスペクトルに対し、以下の処理が可能である。

- ・ピーク位置と強度の読みとり
- ・スペクトルの拡大、重ね書き
- ・スペクトルの加減乗除
- ・シフト
- ・デコンボリューション (Gaussian, Jansson)
- ・スムージング (Savitzky-Golay, Spline)
- ・微分 (Savitzky-Golay)
- ・バックグラウンド差し引き (Linear, Shirley, Tougaard, Sickafus)
- ・定性分析 (純元素のピーク位置表示)
- ・定量分析 (同ースペクトル内の複数元素に対してのみ可能)
- ・ピークフィッティング (Gauss-Lorentz)

(5) 深さ方向解析

COMPRO ではデプスプロファイルデータを読み込み、MRI モデル[11]と Logistic 関数による解析ができる。

MRI モデルとは、デプスプロファイルは以下の 3 項に支配されるとして、Hoffmann が提唱したものである。パラメータの詳細については原著を参照願う。[11]

ミキシングの効果 (M)

$$g(w) = \exp[-(z-z_0+w)/w]$$

表面荒さの効果 (R)

$$g(\sigma) = \frac{1}{(2\pi\sigma)^{1/2}} \cdot \exp\left[-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2}\right]$$

情報深さの効果 (I)

$$g(\lambda) = \exp[-(z-z_0)/\lambda]$$

これらのパラメータを変更してシミュレーションすることにより、デプスプロファイルから真の層構造を推定することができ、深さ分解能以下の層構造の解析に有効であるとしている。(Fig.6.)

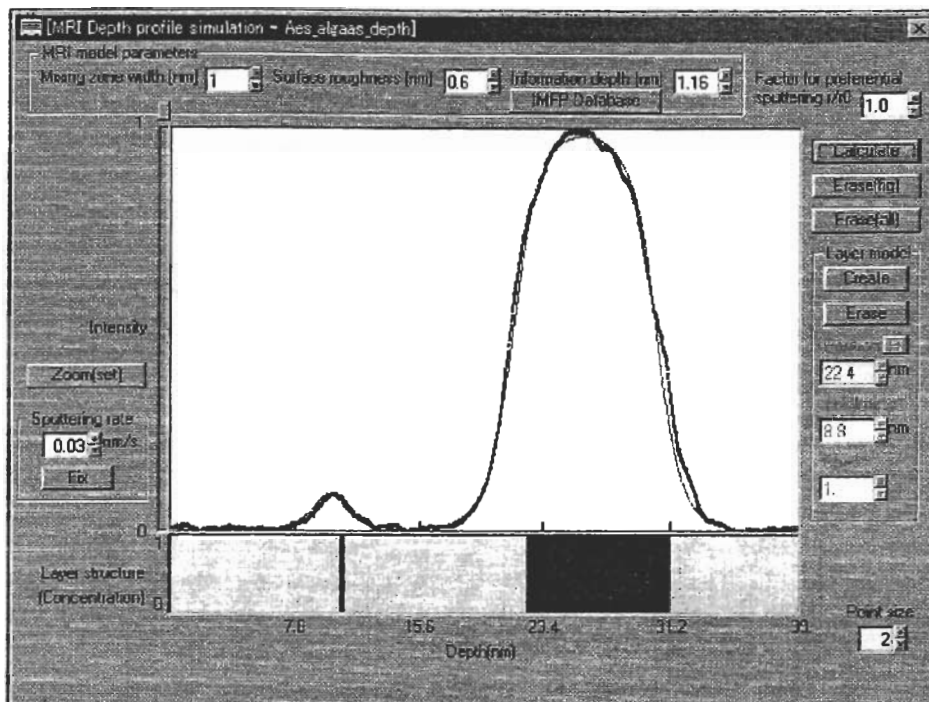


Fig. 6. MRI Depth profile simulation window.

Logistic 関数は以下の式で表される。

$$\text{Logistic Function} = \text{Conc_A} / (1 + \exp(u)) + \text{Conc_B} / (1 + \exp(-u))$$

ここで、 $u = (z - z_0) / D$, $D = 2D_0 / (1 + \exp(Q * (z - z_0)))$, $\text{Conc_A} = a + a' * (z - z_0)$, $\text{Conc_B} = b + b' * (z - z_0)$, z : 深さ、 z_0 : 界面の位置、 Q : 非対称性パラメータ、 D_0 : 界面幅、 Conc_A , Conc_B : 界面前後の濃度 (この場合は線形で変化している)。なお、84%-16%で定義される界面幅は $3.32 \times D_0$ と等しくなる。この関数は非対称性パラメータを持ち、かつベースラインの傾きを自由に設定できることから、界面プロファイルが非対称であったり、界面の前後に濃度勾配を持つようなプロファイルにも適用できる。(Fig.7)

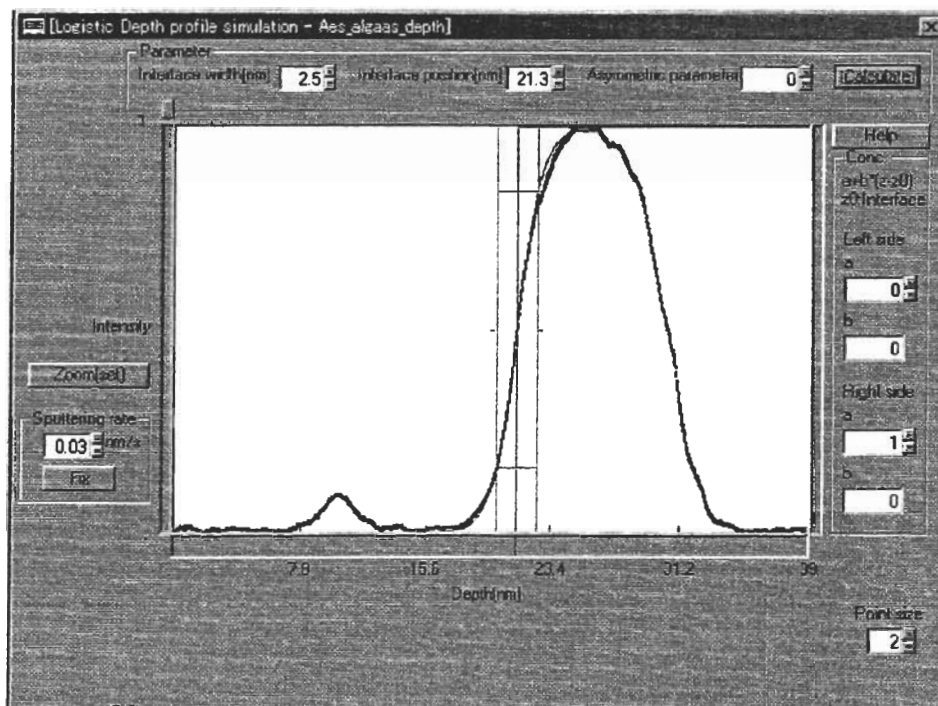


Fig. 7. Logistic Depth profile simulation window.

4. おわりに

ここでは、データベースを利用する上での注意点と、データを共有化し解析できるソフトウェアとして Common Data Processing System の紹介を行った。

データベースは便利なものであるが、過信すると誤同定をおこなう危険性を持つ。収録されている情報に注意を払う必要があるが、同時に、自らが測定したデータが比較の対象となるデータであるかについても常に気を配って欲しい。

Common Data Processing System は表面分析研究会の会員の意見を反映させて、常に改良されている。より多くの方に利用いただき、データの共有をしていただきたい。その中から新しい知見が得られ、表面分析技術の進歩につながれば幸いである。

現在も COMPRO の改良を続けられ、本テキスト作成にあたりこころよく資料をご提供くださった金属材料技術研究所の吉原一紘先生に、この場を借りて謝辞を申し上げる。

5. 参考文献

- [1]平成7年度極限表面解析技術に関する調査研究報告, P92, 基板技術研究促進センター(1996)
- [2]Unpublished results from: XPS Spectral Data-Banks, XPS International Co., Tokyo (1993)
- [3]S.Kohiki, T.Ohmura and K.Kusano, J. Electron Spectrosc., 28, 229 (1983)
- [4]田中彰博, J. Surf. Anal., 1, 189 (1995)
- [5]Getting Started Common Data Processing System, Surface Analysis Society of Japan (1999)
- [6]吉原一紘, J. Surf. Anal., 1, 5 (1995)
- [7]R.Shimizu, S.Ichimura, Tech. Rep., Toyota Foundation
- [8]Seah, Dench, Surf. Interf. Anal., 1,2 (1979)
- [9]Tokutaka, Nishimori, Hayashi, Surf. Sci., 149, 349 (1985)
- [10]S.Tanuma, C.J.Powell, D.R.Penn, Surf. Interf. Anal., 21, 165 (1994)
- [11]S.Hofmann, Surf. Interf. Anal., 21, 673 (1994)