



Powell らによる XPS ピークパラメータ推定に関するラウンドロビン結果の報告 — “第1報 ピークエネルギーについて” の概要 —

吉武道子

金属材料技術研究所

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

米国 NIST の J.M.Conny と C.J.Powell により行われた、C1s をモデルとしたダブルレットのピーク分離に関するラウンドロビンの概要と、ラウンドロビンのうち分離されたピークのピークエネルギーの結果についての報告とについて紹介する。

On the Round Robin of Peak Parameter Estimation in XPS conducted by Powell et.al.

Michiko Yoshitake

National Research Institute for Metals

1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, JAPAN

e-mail: michystk@nrim.go.jp

The round robin test on peak separation of doublet peaks modeled from C1s is briefly introduced and the report on the results of peak energy in the round robin is summarized.

1. NIST の J.M.Conny と C.J.Powell による ラウンドロビンについて

NIST では、スペクトル解析方法の最適化を図るために用いることのできるようなモデルスペクトル群の作成を試みており、そのようなモデルとして C1s をモデルにして数値的に作成したスペクトルのセット (Standard test data) を作成している。

2 年ほど前に、このスペクトルセットが Windows 上テキストで読める形式で記録されているフロッピーが配布され、以下の点についてピーク分離を行った結果を所定の記入用紙に記入して返送するという形式でラウンドロビンが行われた。

- (1) まず、それぞれのスペクトルがシングルレットかダブルレットかを判断する
- (2) ダブルレットと判断したスペクトルをピーク分離する
- (3) ピーク分離されたそれぞれのスペクトルのピークエネルギー値とピーク面積を記入する

2. ラウンドロビンの目的

実試料の分析時に遭遇するような、ピークパラメータ (ピークエネルギーとピーク面積) 推定において現れる特徴的な不確実性を明らかにすることを目指している。ゴールは、実試料を最も正確かつ精密にデータ解析する方法を選択するのに手助けとなるようなテストスペクトルのセット (STD) を作ることである。今回配布されたスペクトルセットは試作品で、このセットの有用性を調べ改良する指針を見つけることが本ラウンドロビンの目的である。

3. ラウンドロビンの方法

(1) データ解析に用いたスペクトル

以下のようにして、Standard test data (STD) を作成する。

ポリマー (poly(dimethylsiloxane)(PDMS), poly(ethylene sulfide)(PETHS), p-quaternary phenyl[poly(phenylene)oligomer](QUAT)) の C1s を ScientaESCA300 で測定して、その測定スペクトルを spline polynomial でモデル化

した数値モデルスペクトルを基本とする。基本スペクトルを用いて、次に述べるように 18 本のダブレットスペクトルと 4 本のシングレットスペクトルの合計 22 本のスペクトル (1 セット) を数値的に作成する。

測定スペクトルをモデル化した 3 本のスペクトルから 2 つを選び、結合エネルギーは自由にシフトさせてダブレットスペクトルを作成する。合成条件として (a) 2 つのピークのエネルギー間隔、(b) 2 つのピークの強度比、

(c) ポアソンノイズのレベルをそれぞれ変える。ファクターの変化のさせ方はそれぞれ以下の通りである。

(a) ピークのエネルギー間隔

・with no shoulder : 合成スペクトルの 2 次微分に極小点が現れないようエネルギー間隔を近くして合成

・with a shoulder : 合成スペクトルの二次微分に極小点が現れるまでエネルギー間隔を広げて合成

・with a valley : 合成スペクトルの一次微分に極小点が現れるまでエネルギー間隔を広げて合成

(b) 2 つのピークの強度比

- ・低 BE 側のピークが強い
- ・2 つのピークがほぼ同じ強度
- ・高 BE 側のピークが強い

(c) ポアソンノイズのレベル

- ・ピーク極大でのノイズが最大強度の 3 %
- ・ピーク極大でのノイズが最大強度の 6 %

以上の組み合わせで、基になった 2 つのモデルスペクトルから、 $3 \times 3 \times 2 = 18$ 通りのダブレットスペクトルが作成される。これに、2 つのモデルスペクトルに 2 つの異なるレベルのポアソンノイズを加えて作成される (2 x 2) 4 本のシングレットスペクトルを加えて、合計 22 本のスペクトルが 1 セット作成された。

ポアソンノイズはランダムなので、作成する毎に異なるスペクトルが得られる。これらは異なるスペクトルであってもノイズレベルは同じであり、測定の繰り返しに相当する。ポアソンノイズの異なる 10 セットのスペクトルを作成

することにより、STD の総計 220 本のスペクトルが作成された。Fig.1 にスペクトルセットの作成過程の模式図を示す。

これらのスペクトルは、http://silicon.nist.gov/std/main_ip.html で入手することができる。

(2) ラウンドロビン参加者が行うデータ解析の方法

参加者が利用している解析方法で解析する。利用された解析ソフトは、研究者により作成されたものや装置付属のソフト、市販のデータ解析ソフトなどさまざまだが、ガウス関数とローレンツ関数の組み合わせ、または、ガウス関数というのがほとんどだった。

解析時に判断が必要な事柄としては、(a) シングレットかダブレットかをどのように見分けるか、(b) スムージングとバックグラウンド差し引きを行うかどうか、(c) バックグラウンド差し引きやカーブフィットの端の点をどう決めるか、(d) 最適なフィッティングをどうやって判断するか、がある。(a) については、ほとんどのラウンドロビン参加者が主観的に判断していた。(b) については、まちまち。(c) については、基準となるルールを採用している参加者はなかった。(d) については、ほとんどが残差 χ^2 や FWHM を用いて判断していた。

ラウンドロビン参加機関は 20 機関である。どの参加者がどの解析ソフトを用いてどの解析方法をとったかについては明らかにされていないが、用いられた解析ソフトの一覧を Table1 に、ラウンドロビン参加者一覧を Table2 に示す。

(3) ラウンドロビン結果の解析方法

シングレットかダブレットかを正しく判断された結果についてのみ解析した。ラウンドロビン参加者から報告された 2 つのピークの結合エネルギーを、合成に用いたモデルスペクトルのピーク値と比較し、報告値のずれ (バイアス) とばらつきが、ピーク合成の条件によりどのように影響を受けるかを検討した。

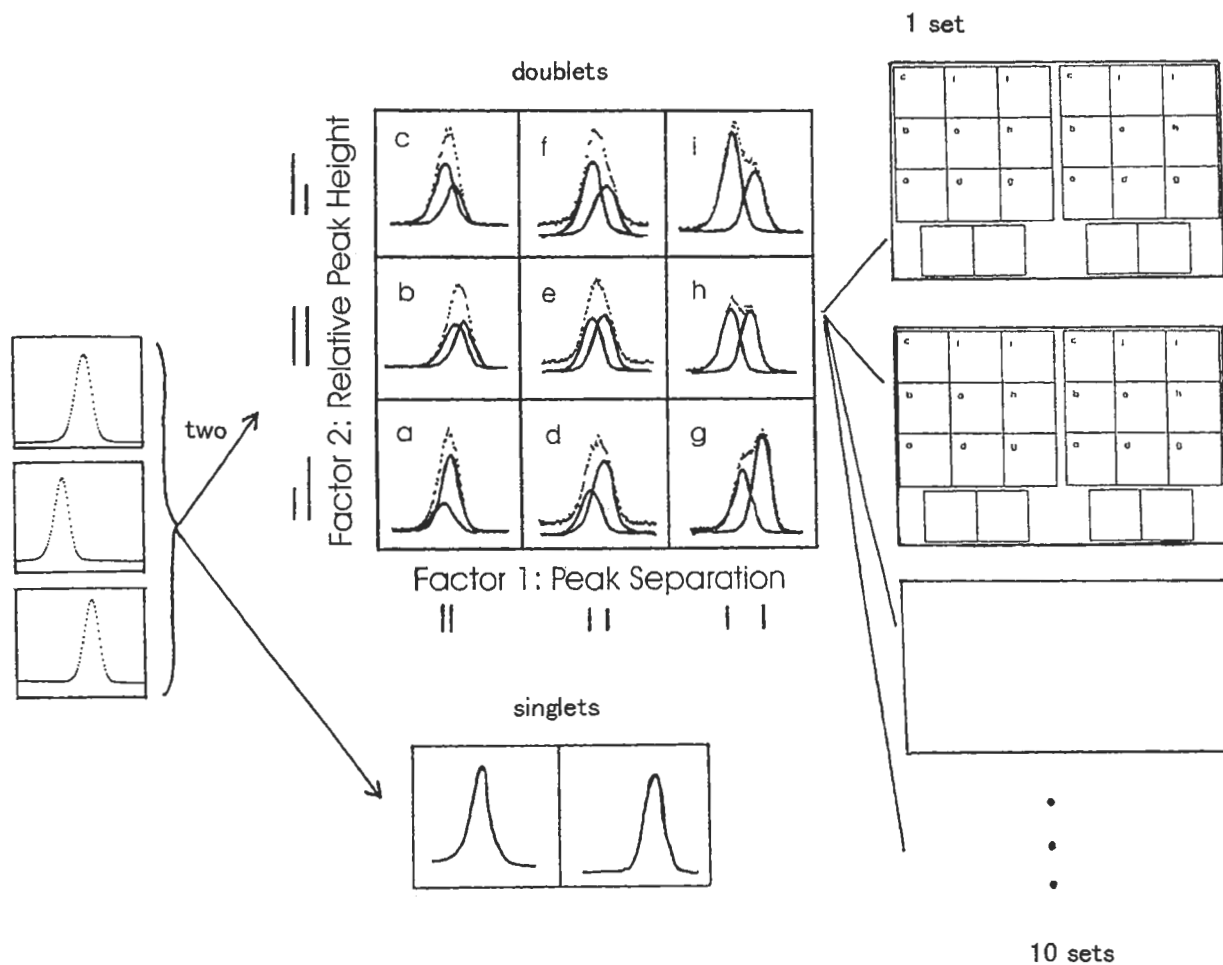


Fig.1 The simulation procedure of Standard Test Data

Table1 List of Software Program

Program by R.W.M.Kwok(Hong Kong)
 Program by R.W.M.Kwok(Hong Kong)
 Logafit 6/9/89(Program by A.Proctor, US)
 S-probe ESCA Software v.1.36.00(for SSI instruments)
 Kratos Vision v.1.4.0
 EscaTool v.4.2 with Matlab
 EscaTool v.4.607 with Matlab 4.2c.1
 EscaTool v.4.5
 hand-made
 ANEW, GAMNEW(for curve fitting)
 EscaTool v.4.2
 ESCA 1.36.04(for SSI M-probe)
 ADA 7.01
 COMPRO + PeakFit v.1.5A
 WaveMetrics, Igor Pro v.2.0
 MicroCal Origin v.3.77
 Kaleida Graph 3.0.5J
 hand-made
 MAC SCIENCE Data Processing for X-ray Diffraction, Japan 1990.5
 MicroCal Origin v.3.0

Table 2 List of participants

D.Baer	Y.Liang
J.Baltrus	M.Militello
S.Barman	A.Niwasa
C.Buchberger	K.Richter
T.Danno	P.Sherwood
K.Dohmae	H.Shimada
F.Esaka	S.Simko
Y.Furukawa	M.Suzuki
J.Grant	N.Turner
K.Horn	R.Wallace
P.John	T.Wittberg
R.Kvitek	M.Yoshitake

4. ラウンドロビン結果

(1) ピーク数の判断の正確さ

シングレット、no-shoulder ダブルレット、shoulder ダブルレット、valley ダブルレットのそれぞれで、ピーク数の判断がどれだけ誤ってなされたかをまとめたのが Table3 である。シングレットの場合、ノイズが大きい場合には形状の異なる PDMS と PETHS とで間違った判断をする確率はかなり異なるが、いずれにせよ、シングレットを誤ってダブルレットと判断する確率が 40%程度もある。ダブルレットの場合、間違っただブルレットと判断する確率は、valley では1%程度であるが、no-shoulder、shoulder では 30%程度の確率である。面白いのは、ダブルレットを形成する 2 つのピークに強度差がある場合、高結合エネルギー側のピークが弱い方が、低結合エネルギー側のピークが弱い場合よりも間違っ確率が 10%程度も低いことである。数値的にはこの 2 つの場合には何らの違いもないはずである。

(2) ピークのエネルギー誤差

全体を統計的にまとめると、以下のような誤差が得られた。

ダブルレットの場合、強度の大きい方のピークエネルギー値は、低ノイズの場合 $0.023 \pm 0.151\text{eV}$ 、高ノイズの場合 $0.033 \pm 0.096\text{eV}$ 、強度の小さい方のピークエネルギー値は、低ノイズの場合 $0.014 \pm 0.102\text{eV}$ 、高ノイズの場合

$0.035 \pm 0.110\text{eV}$ であった。シングレットの場合、 $0.030 \pm 0.117\text{eV}$ であった。

予想されることではあるが、valley はばらつきが小さかった。また、ばらつきの中心がゼロではなく、往々にしてバイアスがかかっている。そこで、ばらつきをバイアスとバイアス値を中心とするランダムエラーとに分解した。分散解析 (analysis of variance, ANOVA) を行って、スペクトルセットを作成するときの 3 条件 (2 つのピークのエネルギー間隔、2 つのピークの強度比、ポアソンノイズのレベル) がばらつきのバイアスとランダムエラーに与える影響を解析した。

(3) 3 条件がピーク値のバイアスに与える影響

(a) 強度の大きいピークのバイアス

バイアス値は、no-shoulder の場合 $-0.015 \sim 0.34\text{eV}$ 、shoulder の場合 $-0.040 \sim 0.020\text{eV}$ 、valley の場合 $0.017 \sim 0.056\text{eV}$ の間であった。no-shoulder の場合はバイアス値が大きくなりたいがプラスの値であり、低ノイズならば valley の場合にバイアスをもっとも小さくなる傾向があった。シングレットのバイアスもプラスで shoulder の場合と同程度の値となった。また、強度の大きいピークが高結合エネルギー側にある方が、低結合エネルギー側にある場合に比べてバイアス値が大きかった。ポアソンノイズの大小は、バイアスには影響がなかった。

Table 3 Percentage of incorrect assignment

		doublets			singlets	
		no-shoulder	shoulder	valley	PDMS	PETHS
Low Noise	*	29	35	1	43	44
		32	15	1		
	*	30	29	1		
High Noise	*	33	21	0	49	27
		48	32	1		
	*	34	31	1		

(b) 強度の小さいピークのバイアス

バイアス値は、no-shoulder の場合 0.13~0.20eV、shoulder の場合 -0.050~0.015eV、valley の場合 -0.060~0.0eV の間であった。no-shoulder の場合にバイアス値が大きいのは強度の大きいピークの場合と同じであるが、強度の大きいピークの場合に比べバイアス値そのものは小さ目で、強度の大きいピークが高エネルギー側にあるか低エネルギー側にあるかによる違いは見られなかった。

(4) 用いたフィッティング関数のタイプがバイアスに与える影響

ガウス-ローレンツ関数を用いた場合の方が、ガウス関数のみを用いた場合に比べバイアスが小さかった。1つのピークを2つのピーク関数で記述する方法でフィッティングを行うと、バイアス値がマイナスになる傾向があった。no-shoulder と valley の場合は、1つのピークを2つのガウス-ローレンツ関数で記述するフィッティング方法を用いた時、最小のバイアス値

が得られた。また valley では、非対称項を入れてフィットするとバイアス値がプラスになる傾向があった。

(5) ランダムエラーの解析

強度の大きいピークのランダムエラーは、no-shoulder の場合 0.034~0.15eV、shoulder の場合 0.012~0.11eV、valley の場合 0.011~0.024eV であった。強度の小さいピークのランダムエラーは、no-shoulder の場合 0.051~0.13eV、shoulder の場合 0.036~0.13eV、valley の場合 0.012~0.050eV であった。シングレットでは0.004~0.014eV であった。

強度の大きいピークが高結合エネルギー側にある方がランダムエラーが大きくなる傾向があり、ノイズが大きいとわずかにランダムエラーも大きくなる傾向が見られた。

最後に、3条件(2つのピークのエネルギー間隔、2つのピークの強度比、ポアソンノイズのレベル)がばらつきのバイアスとランダムエラーに与える影響を Table4 にまとめた。

Table 4 Summary of the effect of three factors on bias and random error

	bias	random error
energy separation	no-shoulder > shoulder ~ valley	no-shoulder ~ shoulder > valley
peak ratio	* > *	* > *
noise level	not depend	not depend

5. まとめ

コンピュータを用いたデータ解析方法の評価用に、数値的にシミュレートした XPS スペクトルのセットをスタンダードテストデータとして用いることを提案した。スタンダードテストデータは、3つのポリマー (poly(dimethylsiloxane)(PDMS), poly(ethylene sulfide)(PETHS), p-quaternary phenyl[poly(phenylene)oligomer](QUAT)) の Cls 測定スペクトルをモデル数値化したもので、このモデル化した3本のスペクトルから2つを選び、合成条件として (a) 2つのピークのエネルギー間隔、(b) 2つのピークの強度比、(c) ポアソンノイズのレベルをそれぞれ変え

て、ダブルットを作成したものと、モデル化した2本のスペクトルに2通りのノイズレベルを加えたシングレットである。実験での繰り返し測定に相当するよう、ノイズのランダムさが異なるセットを作成し、合計220本からなるスペクトルをスタンダードテストデータとした。ラウンドロビン参加者により分離されたピークのエネルギー値について統計的解析を行った結果、ピーク分離されたエネルギー値のばらつきは本来の値を中心としてばらつくのではなくバイアスがかかっていることが判明した。そこで、ばらつきをバイアスとバイアス値を中心とするランダムノイズとに分解して解析し、バイアスがダブルット作成時の合成条件によって異

なることを明らかにした。従って、スタンダードテストデータはデータ解析方法によりピークパラメータがどのように影響を受けるかを調べるのに適していることが示された。一方、ランダムエラーには合成条件による違いがあまり現れなかった。