XPS スペクトルのスムージング処理

齋 藤 健

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 ☎ 221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-9

(2015 年 10 月 19 日受付；2016 年 1 月 28 日掲載決定)

Smoothing of XPS Spectrum

Takeru SAITO

Thermo Fisher Scientific K.K., 3-9 Moriya-cho, Kanagawa-ku, Yokohama, Kanagawa 221-0022

(Received October 19, 2015 ; Accepted January 28, 2016)

KEYWORDS : smoothing, moving transfer, Savitzkey-Golay, XPS

1. は じ め に

X 線光電子分光法 (XPS) は固体表面近傍 (～10 nm 程度) の元素組成や化学状態の解析に広く応用されている。しかしながら、微量元素の測定時などは、スペクトル取得時の積算回数を増しても十分な信号強度を得られず、ノイズの影響を大きく受けてしまうことがある。また、試料がダメージを受けやすく、短時間の測定を余儀なくされ、十分な信号強度が得られない場合もある。そのような場合、測定データのスムージング (平滑化処理) を行い、ノイズ成分を低減後、各種データ処理を行うことがある^{1,2)}。

近年の XPS 装置付属のソフトウェアには各種スムージング法が標準で搭載されるようになり、操作は簡単に行えるようになってきている。XPS 装置の普及にともない応用分野は広がり、様々なレベルのユーザーが XPS 測定を行うようになってきている。そのため、解析手法の詳細な内容や、結果として受ける影響を十分理解せずに使用されることもしばしばである。解析時のパラメーター選択の理由が“前任者と同じものを採用した”とか、“ソフトウェアの初期値をそのまま用いた”など、十分な吟味がなされないまま適用されている事例も散見される。しかしながら、選択するパラメーターの設定をあやまると、真実とは異なるスペクトル形状になってしまう恐れがある。

本解説では、XPS で比較的用いられている代表的なスムージング法を紹介し、簡単な適用例を示し、その注意点について解説する。

2. ス ム ー ジ ン グ

スムージングは、XPS のスペクトルのように連続して変化しているデータにおいて、ある点に関して周辺のデータを用いて各データ点間の相関を高めてデータがスムーズにつながるようにし、相関性のない特異点やノイズの影響を除去するためのデータ処理法である。

Fig. 1 に代表的なスムージング法の例として、単純移動平均法 (A) と Savitzkey-Golay 法 (B) でデータ解析を行った例を示す。本例では、同一データに関して、それぞれの方法で 5 点スムージングを行った。Savitzkey-Golay 法ではフィッティングの多項式に 2 次関数を用いた。

2.1 単純移動平均法^{1,2)}

単純移動平均法はもっとも単純なスムージングの方法で、ソフトウェアには“Simple”もしくは“Moving Average”と記述されていることがある。この方法は、あるエネルギー値のデータに関して、周辺のデータ値を含めた単純な平均値を計算する方法である。たとえば、Fig. 1 (A) のように、着目している目的の点と前後 2 点の合計 5 点 (□) の平均値を計算し、その結果を新しい値 (●) として採用する。計算が終了したら次の点以降も同様の計算を繰り返し行う。一連の計算で得られた結果を用いて、スムージングを繰り返し行うことも可能

Fig. 1. Example of data smoothing by Moving Average method (A) and Savitzky-Golay Method (B).

Fig. 2. C1s XPS spectra of PET Film before and after smoothing by Moving Average method. (Raw data (a) and 5 points (b), 7 points (c), 9 points (d)).

である。計算式としては、ある n 番目の点の単純移動平均法によって計算された新しい値は次式のようになる。

$$I_n' = \frac{(I_{n-2} + I_{n-1} + I_n + I_{n+1} + I_{n+2})}{5}$$

Fig. 2 に PET 試料の C1s XPS スペクトルと単純移動平均法でスムージングを行った例を示す。図ではスムージング前のスペクトル (a)、スムージング時に 5 点 (b)、7 点 (c)、9 点 (d) それぞれで 1 回のスムージング計算を行った例を示す。スペクトルは 0.05 eV ステップで測定され、ピークの半値全幅 (FWHM) は約 1.0 eV であった。

スムージングの点数の増加とともにスペクトルはなめらかになり、スムージングの効果が現れるが、その一方

でピークがブロードになり、微細な構造が失われピークの強度も減少している。このように単純平均計算を行うと、ピークがブロードになり強度が下がる傾向があるなど、スペクトル形状に与える影響が大きいため、本来のスペクトルを再現できないなどの問題があり、近年はあまり使用されていない。一般的には後述する Savitzky-Golay 法が用いられることが多い。

2.2 Savitzky-Golay 法 (サビツキー・ゴーレー法)³⁾

単純移動平均法では、目的の点および前後のデータを用いて平均値を求める方法であるが、Savitzky-Golay 法は多項式を用いて最小二乗法でフィッティングを行う方法である。

Fig. 1 (B) の例は、スムージングの点数を 5 点、2 次関数を用いた場合の結果である。着目している目的の点と前後 2 点の合計 5 点 (□) に対して、2 次関数によりフィッティングを行う。初期の中心点の値を計算値 (●) に置き換え、同様の計算を他の点にも適用する。

Fig. 3 に PET 試料の C1s XPS スペクトルを Savitzky-Golay 法でスムージングを行った例を示す。2 次関数を用い 5 点スムージングの回数を変化させ、スペクトル形状の変化を検討した。スペクトルの取得は Fig. 2 と同様で、スムージング前のスペクトル (a)、5 回 (b)、10 回 (c)、40 回 (d) それぞれの回数スムージング計算を行った結果を示す。スムージング回数の増加にともないノイズが低減され、スペクトルが滑らかになっている。

Fig. 4 に Fig. 3 の場合と同様に PET 試料の C1s XPS スペクトルを Savitzky-Golay 法で、5 点、7 点、9 点それぞれでスムージングを繰り返し行った場合の C-C 結合に帰属される 285 eV 付近のメインピークの半値幅およびピーク強度の変化を示す。5 点のスムージングの場合には、スムージングを繰り返し行っても、Fig. 3 で示したとおり半値幅とピーク強度の変化はわずかであるが、スムージング点数を増やすと変化が大きくなり、9 点の

Fig. 3. C1s XPS spectrum of PET Film before and after smoothing by Savitzkey-Golay method. (5 points, Quadratic). (Raw data (a) and Smoothed 5 times (b), 10 times (c), 40 times (d)).

スムージングでは、半値幅が増加し、5%以上のピーク強度の減少が認められスペクトル形状が大きく変化していることがわかる。

Savitzkey-Golay 法では、多項式の次数、スムージング点数、スムージング回数のパラメーターが存在するが、スムージング処理によって、多少なりともスペクトル形状は変化するので、それぞれの影響に関して十分理解し、以下の注意点を考慮して適切なパラメーターの選択が必要不可欠である^{3,4)}。

1) 多項式の次数は大きいほど、元のデータにフィットしやすくなるが、スムージングの効果は小さくなる。一般的には2次もしくは3次が用いられる。

2) スムージングの点数が多くなると、平滑性が高くなり、スペクトルはより滑らかになるが、ピークがブロードになる傾向がある。点数を決める場合は、ピークの半値全幅 (FWHM) 内に N 点含まれるとすると、 $0.7N$ 倍以下とする。

3) スムージングの点数は可能な限り少なくし、スムージングの回数を増やす (たとえば5点で40回)。

4) スペクトルの両端の端点付近 (n 点のスムージングでは $(n-1)/2$ 点) はスムージングの計算処理から除外されるため、ピークがスペクトル測定範囲の端点に近い場合には、スムージングを繰り返し行くと、ピークが本来の形状からゆがんでしまうため、スペクトルの測定範囲は十分に広い必要がある。

たとえば、XPS スペクトルのピークの半値幅が 1.0 eV

Fig. 4. Changing of FWHM and peak intensity of C1s XPS spectrum of PET Film after smoothing by Savitzkey-Golay method with changing number of iteration of smoothing. (5 points, 7 points and 9 points).

程度であり、エネルギーステップが 0.05 eV の場合、半値幅の 0.7 倍の範囲に 15 点程度含まれることから、スムージングの点数は最大で 15 点以内である。ただし、スムージング点数を少なくしても、スムージングを繰り返し行くとピークはブロードになり、ピークの高さが低くなる傾向があり、微細な構造がわかりにくくなる。そのため、上記のように、スムージングの点数を増やすより、少ない点数を選択し、回数を増やす方が有効であり、たとえば、5点スムージングを繰り返し行う方がよい。スムージングを繰り返し行い、スペクトルが十分な S/N になるところで計算を止めれば、おおよそ問題のないスペクトルが得られるはずである。

スムージングにより、ノイズを低減したスペクトルを得ることが本来の目的ではあるが、スムージングにより、もとの測定データは何らかの変化が生じるので、測定結果の報告時には、スペクトル測定条件等の基本情報だけでなく、スムージング有無、用いた方法、使用したパラメーターを明記することが望まれる。

3. ま と め

PC やソフトウェアの進歩で、複雑な解析手法も比較的容易に利用することができるようになっているが、それら手法がどのような理論で行われているかを理解することがもっとも重要であり、データや解析結果に与える影響を十分理解し応用することが正しい結果を導き出す上で非常に重要である。

文 献

- 1) S. Fukushima : J. Surf. Anal. **2**, 359 (1996).
- 2) K. Takahashi : J. Surf. Anal. **7**, 68 (2000).
- 3) A. Savitzkey and M.J.E. Golay : Anal. Chem. **36**, 1627 (1964).
- 4) A. Proctor and P.M.A. Sherwood : Anal. Chem. **54**, 13 (1982).