

## 多項式によるXPSピーク位置の最適決定法2

堂前 和彦

(株)豊田中央研究所

〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町

e-mail : kdohmae@mosk.tytlabs.co.jp

(2002年12月26日 受理; 2003年1月31日掲載決定)

多項式近似法によるXPSスペクトルのピーク位置決定方法について検討した。純銅のCu 2p<sub>3/2</sub>, Cu 3s, Cu 3pおよびCu LMMピークを測定位置を変えて7回測定を行い, その平均値と標準偏差について解析した。検討したパラメータは多項式の近似次数および近似範囲である。近似範囲が狭くなるほどピーク位置の計算値にばらつきが大きくなること, 非対称ピークに対して4次以下の近似式を適用すると正しい値からのずれが大きくなることがわかった。多項式近似法によるピーク位置決定法として, ピークトップ50%に対して5次関数近似を適用することが最適であると結論した。

## A determination method of the peak location with polynomial for XPS spectra

Kazuhiko Dohmae

TOYOTA Central Research and Development Labs.

Nagakute-cho, Aichi Pref. 480-1192, Japan

(Received: Dec. 26, 2002; Accepted: Jan. 31, 2003)

The optimum condition for determining the peak location with polynomial in XPS spectra was examined. Cu 2p<sub>3/2</sub>, Cu 3s, Cu 3p and Cu LMM peaks were measured seven times for pure Cu sample. The peak top areas from 10% to 50% were approximated with polynomial, and the peak top location value was derived with Newton method. Average value and standard deviation of the seven peaks location value were examined for the dimension of polynomial and the approximation area. It was found that the standard deviation of the peak location increases by narrowing the approximation area, and that the derived peak location with low dimension polynomial is shifted from the referenced peak location for the asymmetrical peaks. It was concluded that the optimum condition for determining the peak location with polynomial is possible with quintic function and 50% of peak top area.

## 1. 背景

X線光電子分光法(XPS)やオージェ電子分光法(AES)を含むスペクトル分析法では, スペクトル中に出現するピークの位置を正確に読み取る必要が多くある。XPSやAESのような電子分光スペクトルの特徴として, ピーク強度に対してバックグラウンドの強度が高く, また, 期待されるピーク位置の読み取り精度に対してピーク幅が比較的広いことがあげられる。そのため, S/Nのよくないブロードなピークの位置を正確に評価する方法が重要となり, これまでも多くのピーク位置決定法が提案されている。代表的な手法として, 1) 中点法, 2) 2次関数近似法および3) ピークフィッティング法等がある。

1)の中点法はM. P. Seahが提案しASTMにも登録されている手法で[1], バックグラウンドに平行な線とスペクトルの中点を繋いだ線を外挿して, スペクトルと交わった箇所をピーク位置とするものである。この手法はスペクトルがチャート紙上に記録されていた時代には簡便で適切な手法であったが, デジタル化が進み計算機内でデータが扱われる現在では, 計算機でピーク位置を求めるにはアルゴリズムが複雑であり, またS/Nの悪いスペクトルへの適用が困難であるため適切な方法とはいえない。2)の2次関数近似法は汎用的な手法であり, C. J. Powellもラウンドロビンテストを用いた本手法の評価を行っている[2]。しかし, Powellの評価した条件

はピークトップの(高さで)10%のデータ点のみを用いて2次関数近似するというもので, 細いピークではデータの点数を確保するためにエネルギーステップ値を細かく測定する必要がある, また, 非対称ピークではピーク位置がずれる傾向を示すという問題点があった. 3)の手法も汎用的に用いられる方法であるが, バックグラウンドの引き方, フィッティングに用いるピーク形状, 複数ピークの重なっている場合等のピークフィッティングを行う際の条件が多岐に及ぶために標準的な手順とすることは困難である.

現在, XPS, AESを含む表面分析法は国際標準化機構(ISO)による各種の標準化作業が進められているが, そこでもピーク位置の決定方法は未だに議論されていない. 筆者も以前に多項式を用いたピーク位置の決定方法を検討したが, その時に

用いたスペクトルはAu 4f<sub>7/2</sub>, Cu 2p<sub>3/2</sub>, Cu LMMと幅の狭く強度の強いピークだけであった[3]. 今回, S/Nの悪いスペクトルにでも適用でき, 人為的要素の少ない実用的なピーク位置決定手法を検討した.

## 2. 実験

今回検討したピーク位置決定法は人為的な要素を排除した多項式近似法とし, 解析には純銅板の主要なピークの実測スペクトルを用いた. 検討した項目は多項式の次数と近似範囲で, ピークの幅およびS/Nの変化に対するピーク位置の精度, ばらつきを調べた.

本研究では適用範囲の広いピーク位置の決定法を目指したが, スペクトルの適用条件として以下

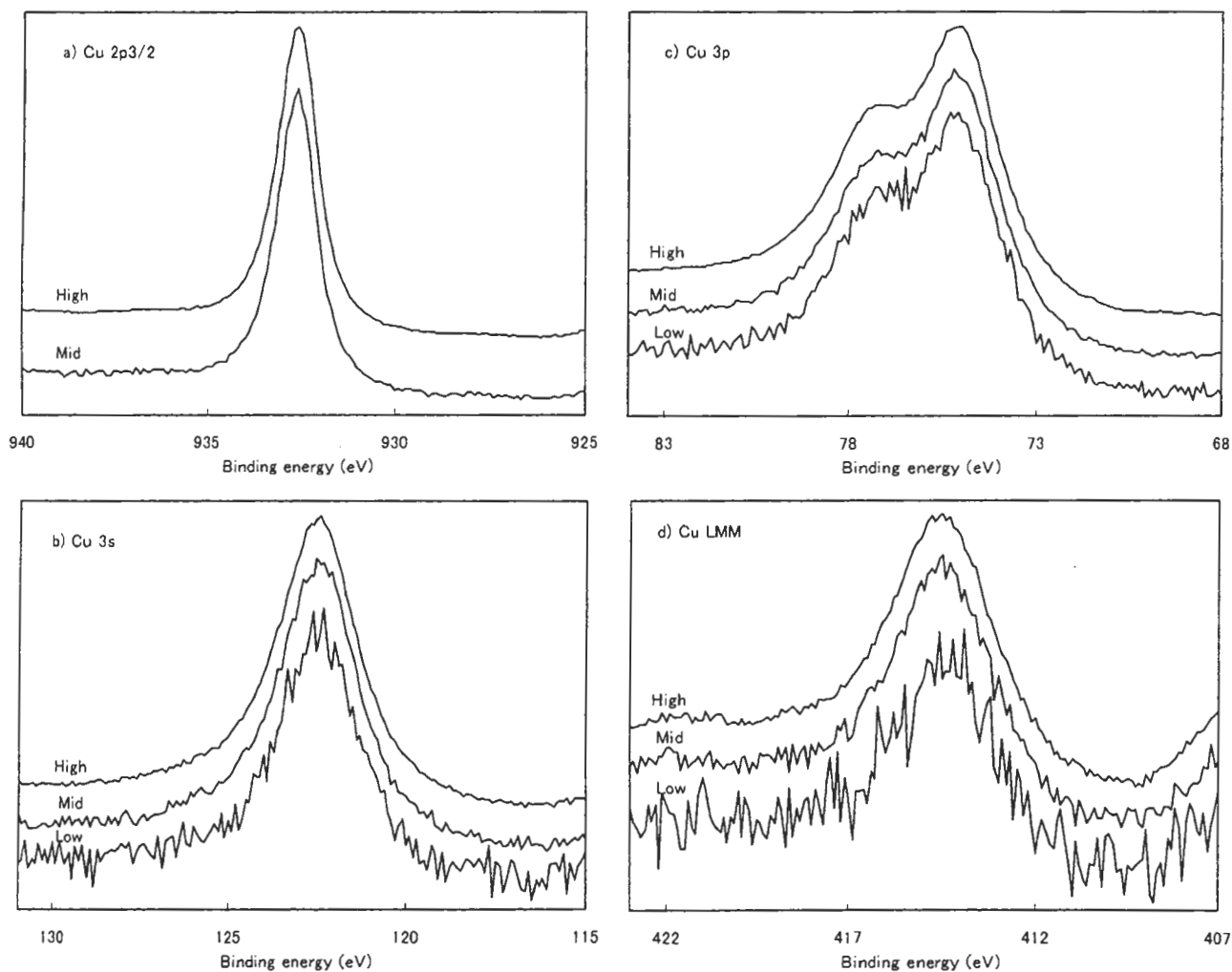


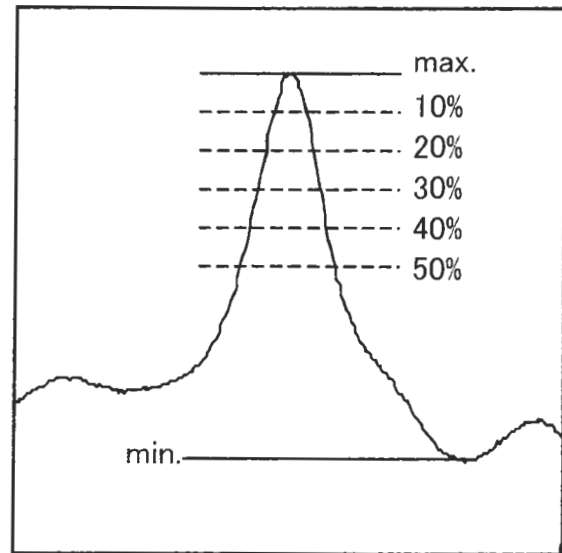
Fig. 1 XPS spectra for analysis. a) Cu 2p<sub>3/2</sub>, b) Cu 3s, c) Cu 3p, d) Cu LMM

“Low”, “Mid” and “High” indicate that maximum counts in the spectra are about 900, 8000 and 80000, respectively.

を前提とした. i) スペクトルの解析範囲内では明確なピークトップは1本であること. 具体的には非対称性や肩のあるピークは対象とするが, ピークトップが分かれているような(例えばMg K $\alpha$ 線で測定したZr 3d)ダブルレットピークは除外する. ii) スペクトルのピーク幅内にある程度のデータ点が存在すること. 後述のように本研究ではMgK $\alpha$ 線を用いて0.1eVステップで測定しているため, 前記の条件としてはピークの半値全幅内に10点以上を目安とする. これは多項式近似を適用するに際してデータの点数は重要なファクターであり, 筆者の以前の検討<sup>3)</sup>においてもエネルギーステップが小さくなる(データ点数が多くなる)ほどピーク位置の再現性が良くなる結果が得られている. しかし, 実用的な分析ではピーク位置の決定に対して十分なエネルギーステップ値で測定できるとは限らないため, Mg K $\alpha$ 線を用いた実用的な分析では標準的と考えられる測定条件を前提とした. iii) ピーク両側のバックグラウンドレベルに大きなずれがないこと. これは本検討で近似範囲の設定方法が後述するようにピークトップからのカウント数によるために生じた制約で, バックグラウンドレベルに大きなずれがあると近似範囲の設定ができなくなることによる.

### 2-1. スペクトル測定

用いた試料は純度99.9%以上の鏡面研磨した銅板で, XPS装置(PHI-5500MC)でイオンスパッタし表面にC, Oが残留していないことを確認した後, Cu 2p<sub>3/2</sub>, Cu 3p, Cu 3sおよびCu L<sub>3</sub>M<sub>23</sub>M<sub>15</sub>ピークを測定した. X線源にはMgK $\alpha$ 線を用い, エネルギー



Binding Energy (eV)

Fig. 2 Schematic image of analysis area.

The "min." level is selected as a smaller point on the either side.

ステップは0.1eV, パスエネルギーは23.5eVで測定した.

スペクトル測定は以下のそれぞれの条件で測定位置を変えて7回測定を行った. スペクトルの最大カウント数はS/Nの影響をみるために約900, 約8000, 約80000(S/Nはそれぞれ約30, 90, 280)となるように積算時間を変えて測定した. 以下, それぞれ"Low", "High", "Mid"と示す. ただし, Cu 2p<sub>3/2</sub>ピークのみは強度が強く最短積算時間で"Mid"条件となるため, "Low"条件のスペクトルは測定していない. なお, 装置の再現性を見るため最初と最後は同じ場所を測定した. Table 1に測定したピー

Table 1. Peaks for analysis and measured conditions.

Peak	Binding Energy (eV)	Peak Width <sup>*1)</sup> (FWHM; eV)	Measured Area (B.E.; eV)
Cu 2p <sub>3</sub>	932.7	1.25	925-940
Cu 3p	75	2.5 <sup>*2)</sup>	68-84
Cu 3s	123	2.65	115-131
Cu LMM	415	3.2	407-423

\*1) the values of Peak Width are derived from peak fitting with spectra in Fig. 1.

\*2) the value is only Cu 3p<sub>3/2</sub> peak width derived from peak fitting.

クの詳細を示す.

Fig. 1に解析に用いたCuのXPSスペクトルを示す. Cu 2p<sub>3/2</sub>はシャープで強いピーク, Cu 3pは3/2と1/2のダブルレットピークなので非対称性をもつピーク, Cu 3sはピーク幅・強度ともに標準的と考えられるピーク, Cu L<sub>3</sub>M<sub>23</sub>M<sub>15</sub>はCuの2番目に強いオージェピークでXPSスペクトル分析としてはブロードなピークという特徴を持っており, これらはXPSスペクトルに現れる代表的ピークとみなすことができる.

2-2. 解析方法

ピーク位置の決め方は, ピークの頂点近傍を多項式で近似し, ニュートン法で求めた多項式の最大となるエネルギーをピーク位置とした. ピークの近似範囲はピークトップの(高さで)10%, 20%, 30%, 40%および50%に対して(Fig. 2), 2次から8次までの多項式を試みた. この方法ではスペクトルのバックグラウンド処理やスムージング処理の有無は問わないが, 本研究では未処理のスペクトルを用いて解析を行った.

3. 結果

3-1. 近似範囲のデータ点数

Fig. 3にピーク幅および近似範囲の領域に対するデータ点数を示した. "Mid"および"High"スペクトルでは3p<sub>3/2</sub>ピークを除くと, ピーク幅および近似範囲の増加に伴ってデータ点数も増える傾向が認められる. ここで3p<sub>3/2</sub>ピークのデータ点数がピーク幅に対して多くなっているのは3p<sub>1/2</sub>ピークが重なっており3p<sub>3/2</sub>で評価したピーク幅に対して実際のピーク幅が広いためである. また, データ点数に対するS/Nの影響をみると, 特に近似範囲20%以下ではピーク幅が広くなってもデータ点数は増加しない. "Low"スペクトルの近似範囲がピークトップ20%以下ではデータ点数が数点以下となることが多く, S/Nの悪いスペクトルへの適用を考えると少なくともピークトップ30%以上のデータ点を用いる必要のあることがわかる.

3-2. ピーク位置

Cu 2p, Cu 3s, Cu 2p<sub>3</sub>, Cu LMMのピーク位置解析結果を近似次数に対してプロットした図をFig.

4-7にそれぞれ示す. いずれのデータも7回の平均値で, データのない箇所は近似次数+2点のデータ点数が確保できなかった条件である. Cu 3pを除くと近似次数や近似範囲の違いによるピーク位置の傾向は認められない. Cu 3pは3p<sub>1/2</sub>の重なりによる非対称性が強いいため, 近似範囲が広く

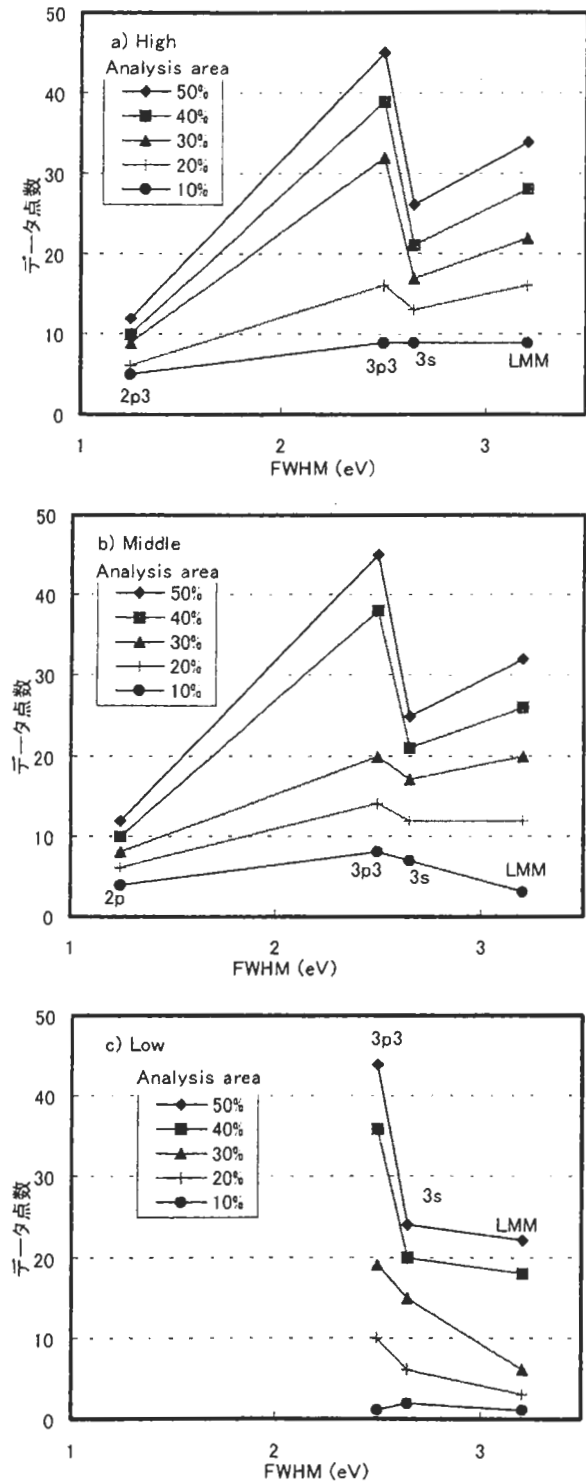


Fig. 3 Number of data points for analysis as a function of the peak width.

かつ近似次数が低くなった場合に高結合エネルギー側にピーク位置がシフトする傾向が見られる。

スペクトルのS/Nに関しては, 最大カウント数の少ないスペクトルほど近似次数の違いによるピーク位置のばらつきが大きくなる。また, "Mid"と"High"を比較すると, 近似次数や近似範囲によらずS/Nによってピーク位置が異なっていた。この

S/Nの違いによるピーク位置のずれはS/Nの違いに対して一定の傾向を示さず, Cu 2p<sub>3/2</sub>とCu 3pでは"Mid"スペクトルの方が高結合エネルギーにずれているが, Cu 3sとCu LMMでは反対にずれており, そのずれは0.02~0.05eVとなっていた。なお, スペクトルを7回測定した時の系統的な変化は認められなかった。

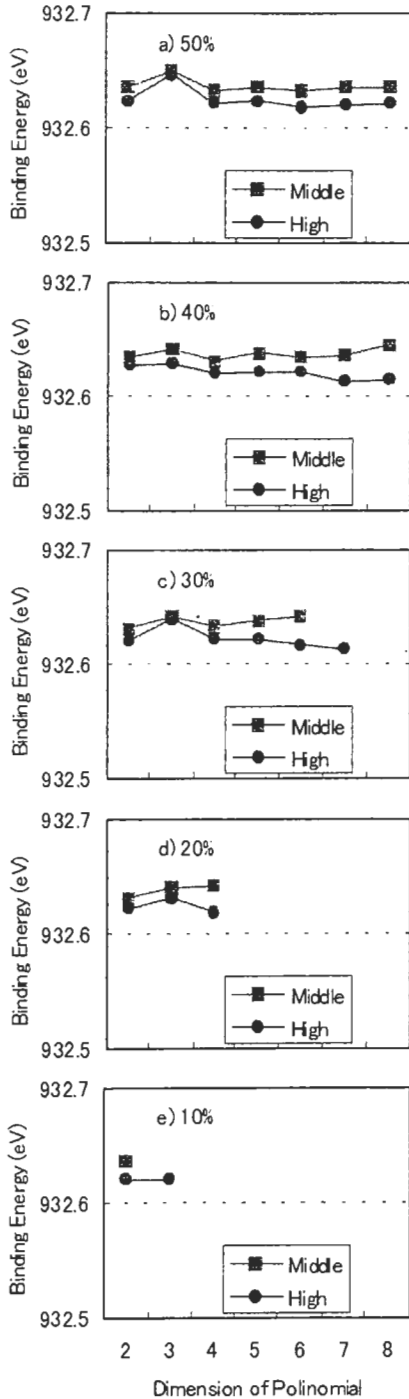


Fig. 4 Average peak location of Cu 2p<sub>3/2</sub>.

Analyzed area with a) 50%, b) 40%, c) 30%, d) 20% and e) 10%.

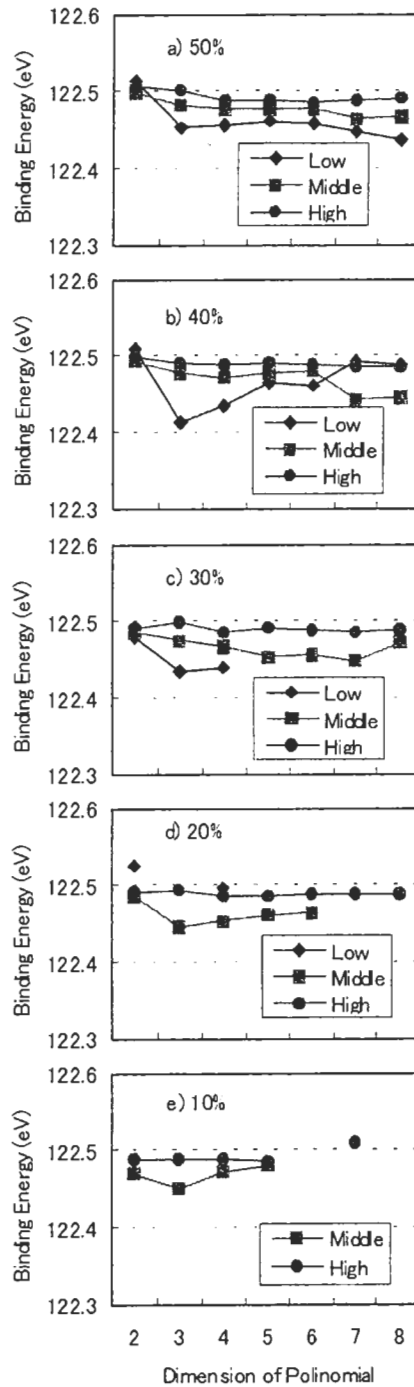


Fig. 5 Average peak location of Cu 3s.

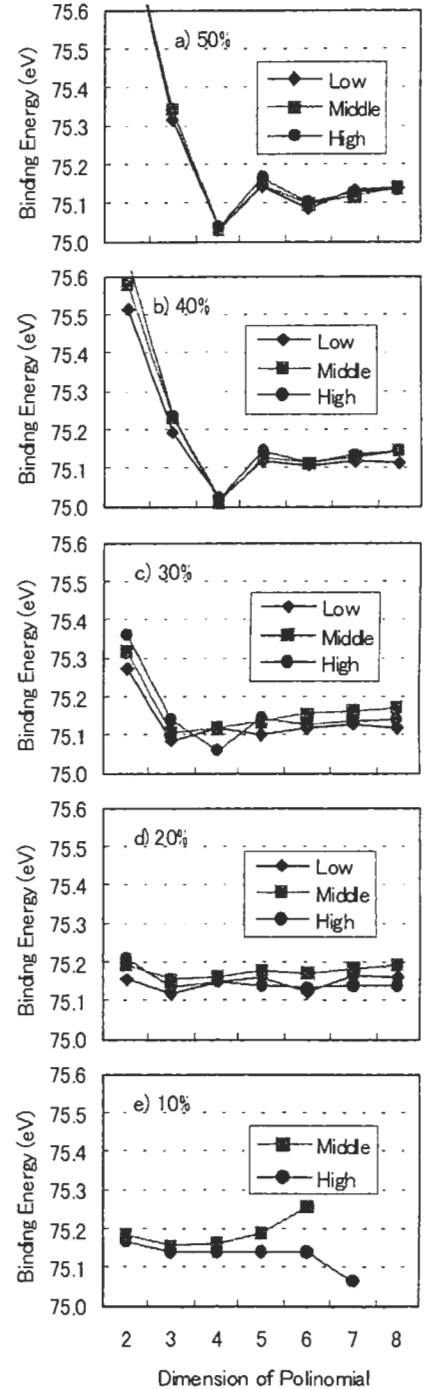


Fig. 6 Average peak location of Cu 3p.

3-3. 誤差

Fig. 8-11に7回のスペクトルから得たピーク位置の標準偏差を示した。いずれのピークにおいてもS/Nがよいほど標準偏差の値は小さくなっており, "Low" スペクトルでは0.1eV以上になるが, "high" スペクトルではほとんどの条件で0.03eV

以下の値にとどまっていた。近似範囲が狭くなるほど標準偏差値が大きくなる傾向がわずかに認められ, 特に近似次数が高くなるとその傾向は顕著であった。

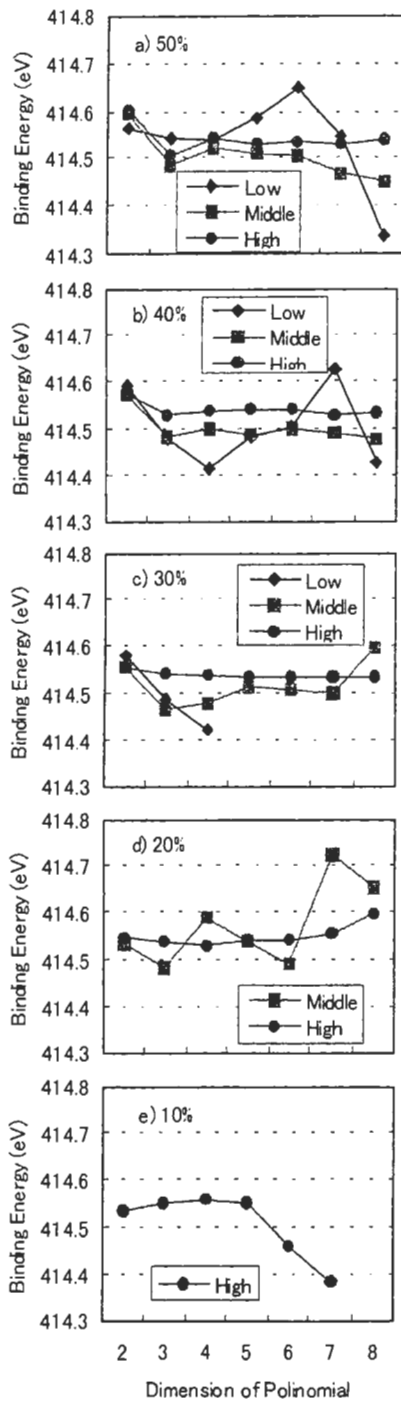


Fig. 7 Average peak location of Cu LMM. Analyzed area with a) 50%, b) 40%, c) 30%, d) 20% and e) 10%.

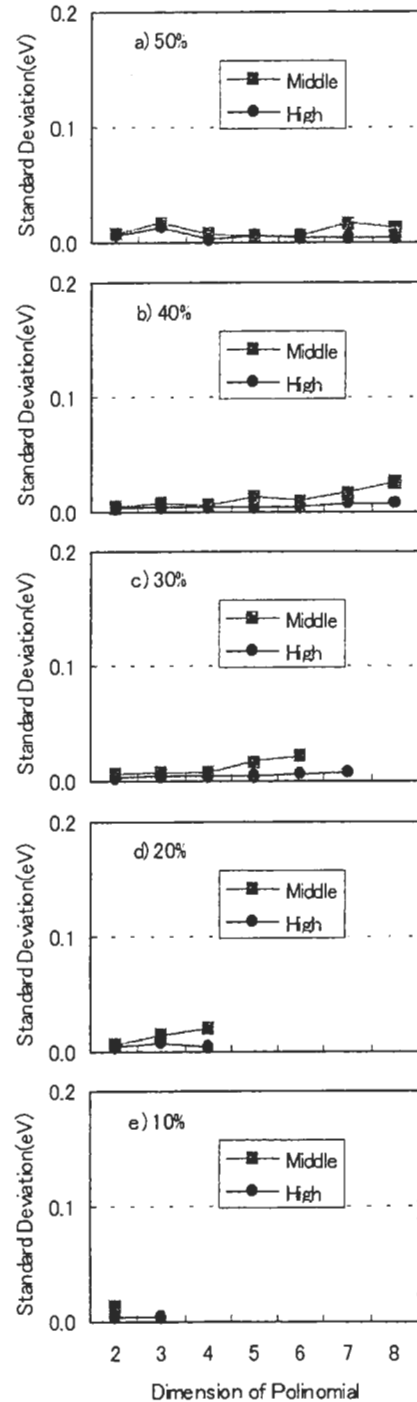


Fig. 8 Standard deviation of the peak location of Cu 2p<sub>3/2</sub>. Analyzed area with a) 50%, b) 40%, c) 30%, d) 20% and e) 10%.

4. 最適なピーク位置決定条件に対する考察

今回のピーク位置決定方法の解析では, 実用性を重視してできるだけ多くのピークに対して安定した解析結果が得られることを目的としている. そのために重視する点は, 適用範囲が広いこと, 適用可能なスペクトルに対しては解析結果のばらつきが大きくなることである.

適用範囲の広がりを見ると, S/Nの低いスペクトルや幅の狭いピークに対しても十分なデータ点数が確保できる必要がある. Fig. 3より近似範囲が30%以下ではデータ点数として10点以下になる条件がしばしば存在している. これより近似範囲は少なくとも30%以上は必要と考えられる.

3-3節において近似次数が低く, 近似範囲が広

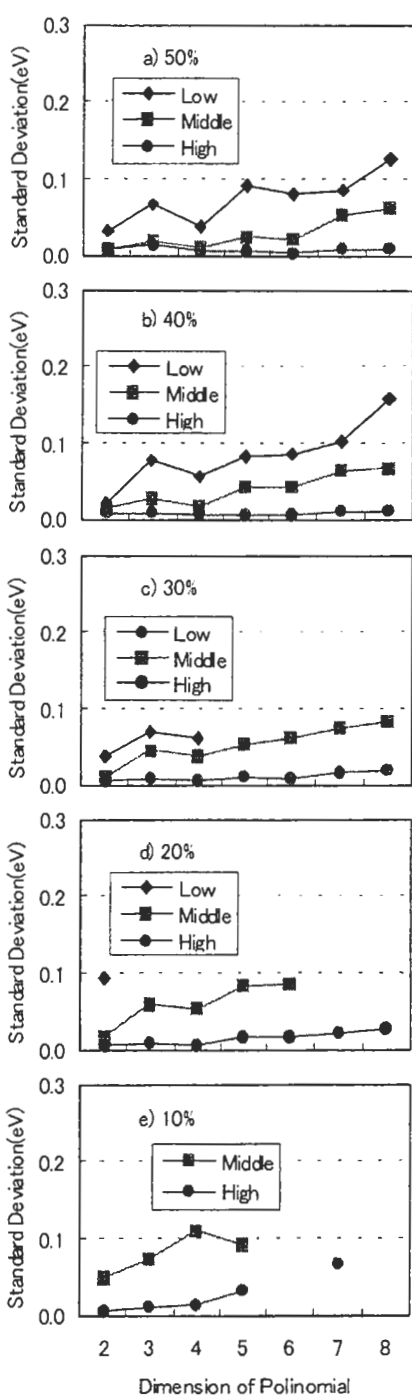


Fig. 9 Standard deviation of the peak of Cu 3s.

Analyzed area with a) 50%, b) 40%, c) 30%, d) 20% and e) 10%.

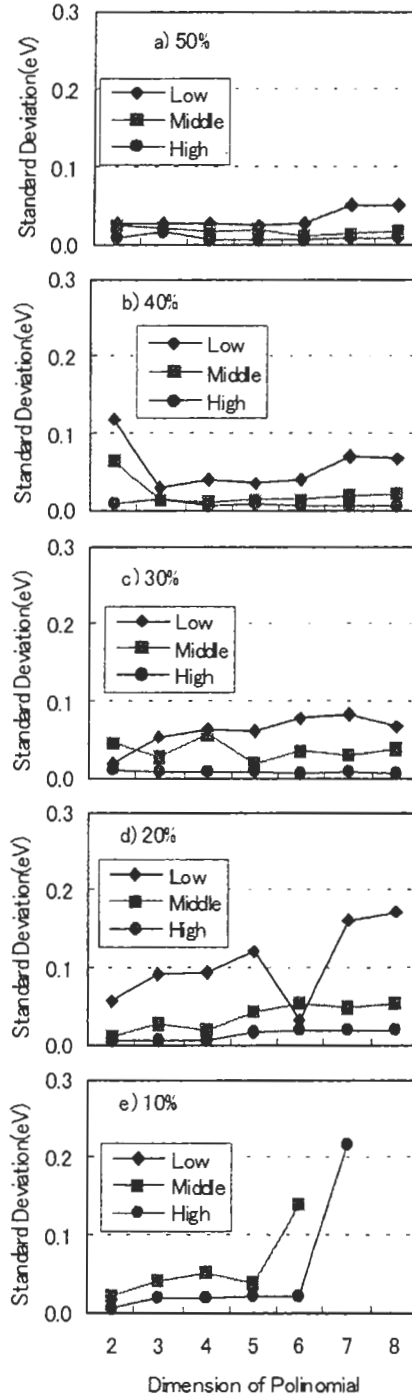


Fig. 10 Standard deviation of the peak of Cu 3p.

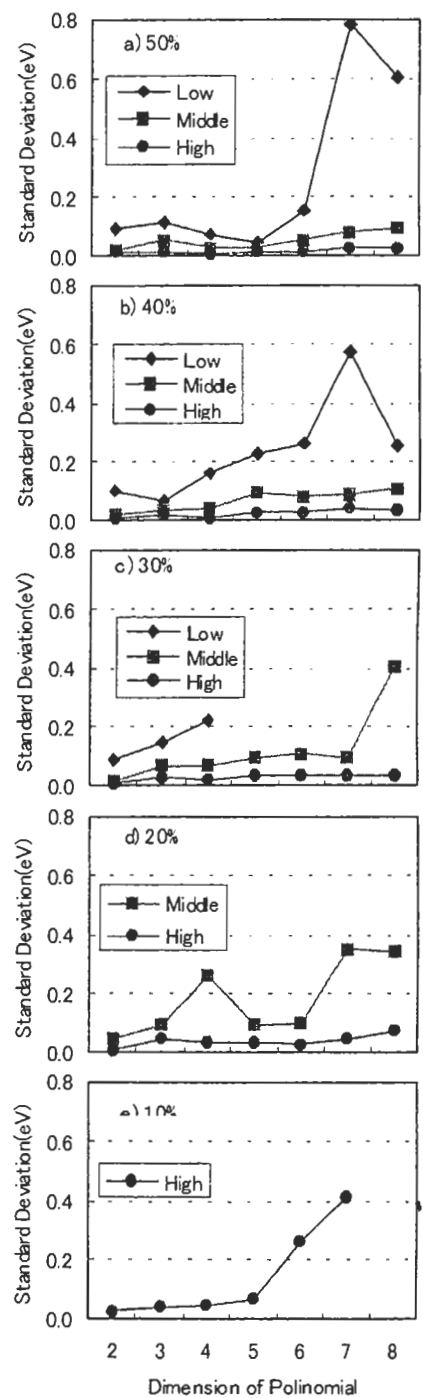


Fig. 11 Standard deviation of the peak of Cu LMM.

いほどピーク位置のばらつきは小さくなることを示したが, Fig. 6に示されるように非対称ピークに対して低次の近似を用いるとピーク位置が大きすぎてしまう. このことから, 近似次数および近似範囲には適切な値の存在すること予測される.

これらの適切な値を見積もるためのパラメータとして, ピーク位置の真の値からのずれ( $\Delta P$ )と標準偏差( $\sigma$ )の積を考える. ここで, 真のピーク位置を知ることはできないので, 測定した21本のスペクトルを合計したスペクトル(最大カウント数500000以上)のピークトップ50%を8次関数近似で求めたピーク位置を基準ピーク位置とした(Table 2). Fig. 12に各ピークの“Mid”スペクトルから求めた前記のパラメータの平方根 ( $\sqrt{\sigma \cdot \Delta P}$ ) を示す. Cu

Table 2 Referenced Binding Energy

Peak	Binding Energy (eV)
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932.623
Cu 3s	122.487
Cu 3p	75.140
Cu LMM	414.535

2p<sub>3/2</sub>ピークでは近似次数に対する傾向は顕著ではないが, これはこのピークが細くて対称性もよいため近似次数によらず適切なピーク位置が得られているためである. Cu 3sとCu LMMピークでは近似次数が高くなるほど積の値が大きくなる傾向を

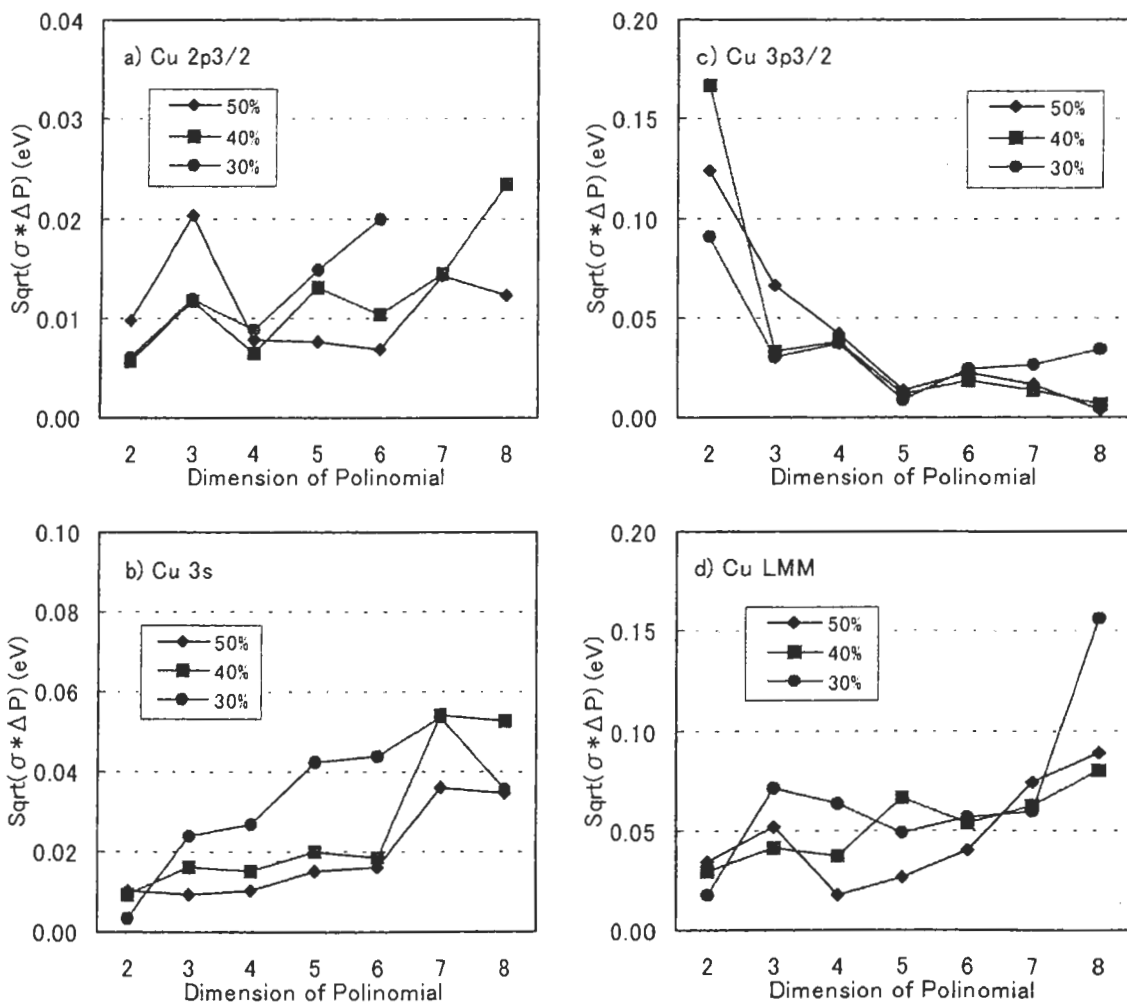


Fig. 12 The value of square root of  $\sigma \times \Delta P$  related to the polynomial dimension for “Mid” spectra.  $\sigma$  is the standard deviation of peak location,  $\Delta P$  is the difference between the average peak location and the referenced binding energy.

a) Cu 2p<sub>3/2</sub>, b) Cu 3s, c) Cu 3p and d) Cu LMM



示しており, これは3-3節で得られた結果と同様である. 非対称性のあるCu 3pピークでは4次以下の近似次数でこのパラメータの値は急激に大きくなった. これは低次多項式では非対称性を十分にトレースできないために, 得られたピーク位置がピークトップからずれてしまうためである.

以上より, ピークの非対称性まで考量した適切な近似次数は5次であると結論できる. 近似範囲に関してはそれほど明確な差は認められないが, Fig. 12の5次関数において50%の近似範囲がいずれのピークでも最も小さな値を示していることから, 50%が最適であると推察される.

## 5. まとめ

純銅試料の実測スペクトルを元に, 非対称ピークやS/Nの悪いスペクトルにも適用可能な多項式近似によるピーク位置決定法を検討した. その結果, ピークトップの近似範囲が少なくなるほど, また, 近似次数が高くなるほど解析結果のばらつきは大きくなる傾向を見出した. しかし, 非対称のピークに対して4次以下の多項式を適用すると, 正しい値からのずれが大きくなることもわかった. 実用的な多項式近似法によるピーク位置決定法の条件として, ピークトップ50%に対して5次関数近似を適用することが最適であると結論した.

[1] ASTM Standard E 902-88

[2] C. J. Powell, *Surface and Interface Analysis*, **23**, 121 (1995)

[3] K. Dohmae, *J. Surf. Anal.*, **4**, 392 (1998)

## 査読者との質疑

## 査読者

名古屋工業大学 後藤 敬典 氏  
物質・材料研究機構物質研究所 福島 整 氏

## [後藤]

一番気になるのは分光器はじめハードウェアがこの研究に耐えるだけ安定(絶対的よりも)だったかということです。最小のエネルギーステップが0.1eVで、これが正しくないと議論が成り立ちません。

## [著者]

装置の安定性に関してはご指摘のとおり重要であると思います。本文中には示しませんでした。本研究ではピークの位置を±0.1eV程度の精度(precision)で決定することを目的として検討をすすめました。今回の結果では、S/Nの良い“High”スペクトルのStandard deviation値はほぼ0.05eV以下で、S/Nが低くなるほどその値が大きくなっていることから(Fig.8-11)、議論されたばらつきはほぼS/Nに起因するものであり、本研究の考える精度では装置の安定性は十分であると考えられます。

## [後藤]

データをどこまで取るかは常に問題で、本研究は実用的な最適値を出した例と取れますが、如何でしょうか。理論的にはピーク形状を仮定すれば全て一意的に決まるはずですが。

CHA型分光器は原理的に1次の収束であり非対称ですので、この点からもデータを低い位置までとるのは得策ではないと思います。しかし、データを見るとLMM以外は全てガウスの見えますので対称的と見てもいいようです。

## [著者]

本研究の目指したところは、エネルギー軸校正に必要なとされる高い正確度(accuracy)を得る方法ではなく、普段に測定しているスペクトルのあらゆるピークの位置を再現性良く決定する手法です。将来的にはオージェスペクトル中のピーク位置決定法にも適用していきたいと考えていますので、ピーク形状に関しての仮定はしておりません。

## [後藤]

XPSでもAESでも50%の高さまでを採用すれば、非対称になっていますから高次(3,5,...)の次数が必須となり少々使い勝手が悪くなります。10%位なら2次でやれると思いますし、私もピーク位置の決定によく使います(数%以下で)。ただしこのときはデータ点数が十分にあるか、または少ないデータが固定されている(S/N大)必要があります。いずれにしても信号量が十分なければ返って誤差が大きくなり、悩ましいところです。高次の適用は雑音・揺らぎも再現してしまい必ずしも好ましくない。

## [著者]

Powellの研究でも2次関数を用いていることから、ご指摘の方法はピーク位置決定の一手法として定着していると考えています。しかし、この手法はご指摘にもあるようにデータ点数とS/Nに関する制約がかなり厳しくなります。今回の検討でも“Low”スペクトルではいずれのピークでもトップ10%の範囲では、ピークトップが鋸状でピーク位置が求められておりません。本研究では前記のように適用範囲をできるだけ広くなることを目指したので、非対称になっても高次関数を用いてデータ点数を多く取る方が有利であると考えました。また、本手法は計算機プログラムの利用を前提としていますので、高次関数を用いることによる計算量の増加は問題にならないと考えています。

## [後藤]

Table 2の参照信号をカウント数を大きくして得た点はこの研究の最も優れているところです。しかし、有効桁数がmeVまでではないと思われ、10meVで丸めては如何?このときの21本のピークが不規則に分布していたかどうかは気になるわけです(分光システムの安定性)。

## [著者]

ご指摘のとおり1meVの精度はないと思います。Table 2の表示は10meVまでに修正いたしました。以前に報告した結果(文献3)では、エネルギーステップを変えて測定するとピーク位置に優位なずれが

認められましたが、今回の検討では測定条件を変えず積算時間を変えているだけなので経時的な変化以外の系統的なずれはないと考えられます。1回目と7回目の測定でピーク位置が一方にずれている傾向は認められておりません。以上より、すべてのピーク位置はほぼランダムに分布していると考えています。

[後藤]

その他気になったところは原稿中に書き入れてみました。

[著者]

大変多くのご指摘ありがとうございました。適宜本文の修正を行いました。

特に考察での”近似範囲は少なくともピークトップ40%以上が必要と考えられる”に関しては、福島さんのご指摘にもあるようにエネルギーステップの値によって必要条件が変化すると考えられるため削除いたしました。しかしながら、S/Nの低いスペクトルではFig. 2に示したようにピーク幅が広がっても近似に利用できるデータ点数は十分に確保できないことから、ピークトップ30%は必要と考えました。

[福島]

本論文は、XPS実測スペクトルをもとにしたピーク位置決め精度と正確度両方を多項式近似によって検討した内容で、論理的なミスもなく実用上有用なものです。したがって、本誌にふさわしい内容であり、掲載を強く薦めるものです。

離散データでの測定がほとんどをしめる現在では、横軸のエネルギー値で記述された絶対的な数字はそれほど意味をなさないと考えられます。要点は、スペクトル曲線のある間隔を持つ測定点群で表現したときに、スペクトル曲線の特徴を示すパラメータ(位置、幅、形状など、ノイズをのぞく)のがどのように与えられるかということです。したがって、これらのパラメータの精度および正確度は、測定点群の条件によっても支配されます。

たとえば、等間隔のデータ点で測定した場合でも、ステップ幅とスペクトル線幅の兼ねあいでも、求めるピーク位置や幅の値に違いがでるとするのは容易に理解していただけるものと存じます。

したがって、本論文での検討結果をまとめる場合、横軸はエネルギーではなくチャンネルで、また測定ステップ幅については、線幅に対する測定点数という視点からまとめると、より一般性の高い結論をも導くことができるでしょう。

このような扱いはないからといって、本論文の価値が損なわれるものではありません。しかし、たとえば同一スペクトルでも点間隔の違いが最適多項式次数に影響を与えることが本論文の内容から容易に想像がつくと思います。

[著者]

本研究をまとめるにあたりピーク幅とエネルギーステップの関係についての考察を失念していました。この点をご指摘いただき、ありがとうございました。

以前の報告(文献3)ではエネルギーステップについての検討も行いましたが、その結果、エネルギーステップを小さくすると、データ点数の増加によるばらつきが減少が認められる一方で、原因不明のピーク位置のずれがありました。そこで、今回は測定条件は一定にして解析条件のみの最適化を検討した次第です。ピーク幅に対する相対的なデータ点数の影響はCu 2p<sub>3/2</sub>とCu 3sの比較から見積もることが可能と考えられるので、今後の検討課題とさせていただきます。

しかしながら、ご指摘のようにピーク幅に対するエネルギーステップの値は近似に用いるデータ点数に直接影響する要因であり、今回の検討でも異なるエネルギーステップ値で測定すれば違った結果になり得るものであります。そこで、「2. 実験」内に今回の検討内容に対する前提条件をいくつか追記いたしました。

[福島]

最小二乗法でフィッティングを行うと、S/Nの悪い分だけもとのデータに含まれる高次数成分に対するばらつきが増えているため(最小二乗の操作で

この部分がならされてしまう), 低い次数でも局所的な最適解が求まりやすくなります。さらに次数をどんどん上げていけば, 一時的にフィッティング度が悪化しますが最終的にすべての点を内挿できる多項式(残差が0)までフィッティング度がよくなっていくのです。したがって, まとめに記述されているような結論が得られるものと考えられます。Fig.5やFig.7で, S/Nが悪いピークに対して低次数で低結合エネルギー側に極値を持っているのは, このためと考えられます。

[著者]

ご指摘のとおりだと思います。Fig. 5, 7で3, 4次でピーク位置が低結合エネルギーに振れる理由は, 2次では非対称性を全く再現することができず高結合エネルギー側に大きくシフトし, 3, 4次ではピーク全体の非対称性に引きずられて極値がピークトップより低結合エネルギー側にシフトしているためと考えています。

[福島]

ダブルレットピークとシングルピークのフィッティングでは, 基本的に最適多項式条件が異なります。関数の多項式展開を考えて頂ければ容易に想像できると思いますが, フィッティング範囲での形状に複雑さが増せば, 先の議論とあわせても, S/Nがよいほどよいフィッティング結果を得るには基本的に高次式が必要です。したがって, 厳密なことを言うのであれば, 3pのデータは別扱いとした方がよかったかもしれません。

3pのデータ(Fig.6)で30%条件のHighから4次の極小が見え始めています。また, Fig.12だけが, 高次になるほどよい結果を与えているのは以上の様な理由によります。

しかし, どのようなピークに対してでも統一的に扱える指標の提案ということは, 実用上重要であり, 本論文のまとめ方はその点で一つの見識を示しているといえます。

[著者]

ピーク形状によって最適多項式条件が異なる点については, そのとおりだと思います。しかし, 実

用的な観点からすると, Si 2pや遷移金属の酸化状態のように非対称性は多種多様に存在しており, それぞれに最適条件を決定することは大変困難であると思います。また, ピーク形状によって条件を分けるとなると, 「1. 背景」の3)で述べたピークフィッティングによるピーク位置決定法と同様の問題を含むと思われます。

しかしながら, 本検討の結論である5次関数では複雑なスペクトル形状のフィッティングは不可能であり, 例えばZr 3dのような明確なダブルレットピークに対しては不適切な結果を出すこともあります。本結論の適用範囲として, 「2. 実験」にダブルレットピークの除外を追記いたしました。

[福島]

図のキャプション(Fig.6など)に誤りがみられるようです。表示がきちんとなされるかなど, 原稿の再点検をお願いいたします。

[著者]

ご指摘ありがとうございました。後藤先生のご指摘とともに訂正いたしました。