

技術報告

金表面における表面汚染炭化水素 C 1s のエネルギーシフト

小泉 あゆみ,^{a,*} 山内 京子,^b 佐藤 美知子,^c 高野 みどり,^d 表面汚染炭化水素プロジェクト

^a新光電気工業(株), 〒380-0014 長野県長野市大字北尾張部 36

^b日本板硝子テクノリサーチ(株), 〒664-8520 兵庫県伊丹市鴻池字街道下1 番

^c富士通クオリティ・ラボ(株), 〒211-8588 神奈川県川崎市中原区上小田中 4-1-1

^dパナソニック エレクトロニックデバイス(株), 〒571-8506 大阪府門真市大字門真 1006 番地

*ayumi_koizumi@shinko.co.jp

(2008年2月2日受理; 2008年4月3日掲載決定)

X線光電子分光法 (XPS) の化学状態分析において, データ処理時の帯電補正は重要である. 表面汚染炭化水素の C 1s は最も手軽に使われるエネルギー基準の一つであるが, 測定条件, 機種によって変化する可能性があるなどの問題が指摘されている. そこで表面汚染炭化水素プロジェクトでは, 同一の試料とエネルギー軸較正方法で, Au板およびAu薄膜上に堆積した表面汚染炭化水素から検出される C 1s の束縛エネルギーと炭素濃度の相関について調査するラウンドロビンテストを行った. その結果, (1) Au板で自然増加した汚染炭化水素の C 1s 値は 284.69 ± 0.12 eV とほぼ一定であること (原子濃度比 $C/(C+Au)$: 0.52-0.78 の領域で), (2) Au薄膜/Ni₄₂Fe₅₈合金は C 量増加に伴い C 1s 値が高束縛エネルギー側へシフトすること (原子濃度比 $C/(C+Au)$: 0.41-0.67 の領域で), (3) Au薄膜/ガラス基板は C 量と C 1s 値に相関・再現性が無いが, C 1s 値は 284.8~285.4 eV と高い値に出ること (原子濃度比 $C/(C+Au) > 0.5$ の場合) がわかった. また, (4) 光電子取出し角を変化させ見かけの C 量が増加しても, C 1s 値の変化は 0.2 eV 以内でほぼ一定であること, (5) スパッタクリーニング直後は C 1s 値が高束縛エネルギー側で検出され, 数時間経過後にはアモルファスカーボンの状態と考えられる低めのピーク位置へとシフトした後, C 量の増加にともない C 1s 値が高くなっていくことなどを確認した.

Energy Shifts of the C 1s Lines from Adventitious Hydrocarbons on Gold Surfaces

Ayumi Koizumi,^{a,*} Kyoko Yamauchi,^b Michiko Sato,^c Midori Takano,^d and

Adventitious Hydrocarbon Project of SASJ

^aShinko Electric Industries Co., Ltd., 36 Kita-Owaribe, Nagano, Nagano 380-0041, Japan

^bNSG Techno-Research Co., Ltd., 1 Kaidoshita, Konoike, Itami, Hyogo 664-8520, Japan

^cFujitsu Quality Laboratory Ltd., 4-1-1 Kamikodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki, Kanagawa 211-8588, Japan

^dPanasonic Electronic Devices Co., Ltd., 1006 Kadoma, Kadoma, Osaka 571-8506, Japan

*ayumi_koizumi@shinko.co.jp

(Received: February 2, 2008; Accepted: April 3, 2008)

In X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the correction of XPS spectra shifted due to surface charging is very important for chemical state determination. Although the C 1s line from the adventitious hydrocarbon has been widely used as a reference for the charge correction, this method has some problems. For example, there is a possibility that the C 1s peak energy of the adventitious hydrocarbon shifts depending on the experimental conditions and the XPS instruments. Therefore, we executed a round-robin test in which we measured the C 1s lines of adventitious hydrocarbon on gold plate and gold-coated substrates,

and we verified whether the binding energy of the C 1s peak of the adventitious hydrocarbon correlated with the concentration of carbon using the same sample with the same energy correction method. We revealed the following results: (1) The binding energy of C 1s line from naturally grown adventitious hydrocarbon on gold plate was almost constant at 284.69 ± 0.12 eV within the range of atomic concentration ratio of $C/(C+Au)=0.52-0.78$. (2) The C 1s binding energy of the hydrocarbon on gold-coated $Ni_{41}Fe_{58}$ alloy shifted higher with increasing the amount of hydrocarbon within the range of atomic concentration ratio of $C/(C+Au)=0.41-0.67$. (3) The C 1s binding energy of the hydrocarbon on gold-coated glass was 284.8 to 285.4 eV which is higher than other type samples without reproducibility. (4) When take off angle changed, the C 1s binding energy shift was maintained within 0.2 eV although the concentration of carbon apparently changed. (5) The C 1s binding energy shifted higher immediately after Ar^+ sputter cleaning, and after few hours it shifted lower toward a binding energy of amorphous carbon, and then it shifted higher again with increasing carbon.

1. はじめに

X線光電子分光法 (XPS) において化学状態分析を行う際, 測定した XPS スペクトルのエネルギー位置の補正 (帯電補正) は重要である. 一般的に, 試料と分光器のフェルミ準位を一致させることは困難で, 帯電補正には何らかのエネルギー基準が必要である. エネルギー基準には, 表面汚染炭化水素の C 1s, 蒸着元素のピーク, 試料自体に含まれる化学状態の明らかな成分 (内部標準), オージェパラメータなど様々なものが使用される.

特に, 表面汚染炭化水素の C 1s は最も手軽に使われるエネルギー基準の一つであるが, この方法の問題点として以下の点が指摘されている[1].

- a) 汚染炭化水素の化学状態が明らかでなく, 測定条件, 機種によって変化する可能性がある.
- b) 炭化水素汚染層の厚みに依存して C 1s ピーク位置が変化する.
- c) 基板の種類によって C 1s ピーク位置が変化する.
- d) イオンスパッタリングなどの試料処理により C 1s ピーク位置が変化する.
- e) C 1s の値について研究者により意見が異なる.

これらの問題点については, JSA でも 1996 年に XPS 測定における帯電に関する報告[2]がされ, Au 上の炭化水素量が C 1s の結合エネルギーに影響をおよぼすとの報告があるなど, 過去にもいろいろと調査[3-5]されてきたが, a)-c)について異なる機種で同時に調査した事例がない. そこで我々は, 同一の試料とエネルギー軸較正方法で, Au 板および Au 薄膜上に堆積した表面汚染炭化水素から検出される C 1s の束縛エネルギーと炭素濃度の相関について調査するラウンドロビンテストを行った.

2. 実験

2.1. サンプルと調査内容

試料は純度 99.9%以上のAu板 (高純度化学研究所から購入), および二種類の基板 ($Ni_{41}Fe_{58}$ 合金, ガラス) 上にAuを約 120 nmの厚さに真空蒸着法で成膜 (於日本板硝子テクノロジーサーチ) したものの三種類を用意した. ここで三種類の試料をA (Au板), B ($Au/Ni_{41}Fe_{58}$ 合金), C (Au/ガラス) と記載する (Table 1). なお, ガラスはソーダライムガラスである.

Table 1. List of samples.

#:	Sample type
A:	gold plate (3N-up)
B:	gold-coated $Ni_{41}Fe_{58}$ alloy
C:	gold-coated soda-lime glass

2.1.1. 自然増加による汚染炭化水素

試料 A, B, C を約 5 年間で 2 機関・3 装置にてサンプルを交換しながら数回測定し, 各試料から検出される表面汚染炭化水素の C 1s の束縛エネルギー値 (以下, C 1s 値) と原子濃度比 $C(C)/\{C(C)+C(Au)\}$ を比較した. ここで, $C(X)$ は元素 X の組成値を表すものとし, 本報告では $C/(C+Au)$ と簡略表記することとする. 試料 A はアセトンで超音波洗浄したものを始状態として用い, 試料 B, C は真空蒸着法で成膜したものが始状態である. また, 試料 C については, 金属板を用いて導通をとった場合と, 導通をとらずに固定して中和銃を使用した場合の 2 条件で測定を行った. 試料台へのセッティング例を Fig. 1 に示す.

これらは 2002 年 8 月に準備して各機関へ配布し, その後は汚染炭化水素が自然に増加するにまかせた.

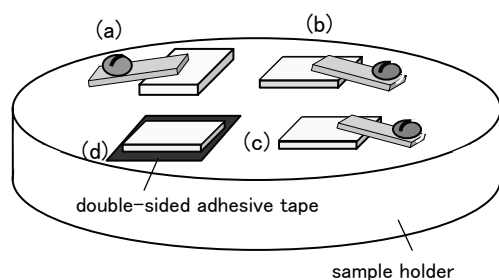


Fig. 1. Sample setting. (a) sample A: electro-contacted, (b) sample B: electro-contacted, (c) sample C: electro-contacted, and (d) sample C: electro-isolated.

2.1.2. スパッタクリーニングによる炭素の挙動

アセトンで超音波洗浄後の試料 A に対して 4 機関・4 装置で、スパッタクリーニング直後および時間経過後数回の測定を行い、炭素の C 1s 値と原子濃度比 $C/(C+Au)$ を比較した。

2.1.3. 角度依存測定

1 機関・2 装置で、試料 A, B, C の角度依存測定を行い、各試料から検出される表面汚染炭化水素の C 1s 値と原子濃度比 $C/(C+Au)$ を比較した。

2.2. エネルギー軸の較正および定量方法

ラウンドロビンテストであることより、装置間のエネルギー軸較正に留意した。一連の測定の最初と最後に Ar スパッタクリーニングした Au 板と Ag 板の Au 4f, Ag 3d スペクトルを測定し、試料 X のエネルギー軸校正後の $C 1s_X^{cal}$ を以下の式で求めた。

$$C 1s_X^{cal} = \frac{Ag 3d^R - Au 4f^R}{Ag 3d_X - Au 4f_X} \times (C 1s_X - Au 4f_X) + Au 4f^R \quad (1)$$

ここで、C 1s, Ag 3d, Au 4f はそれぞれの束縛エネルギー値を表し、添字 X は試料 X を示す。なお、Ag 3d は $Ag 3d_{5/2}$ を、Au 4f は $Au 4f_{7/2}$ を意味する。また、式 (1) の分母である試料 X の Au 4f からの Ag 3d までのエネルギー距離は、添字 i, f を Ar スパッタクリーニングした Au 板と Ag 板の最初および最後の測定値として、

$$Ag 3d_X - Au 4f_X = \frac{(Ag 3d_X^i - Au 4f_X^i) + (Ag 3d_X^f - Au 4f_X^f)}{2} \quad (2)$$

で表し、その相加平均値とした。ここで、 $Au 4f_{7/2}$ と $Ag 3d_{5/2}$ のエネルギー距離が約 284 eV と小さいことから、エネルギー軸の直線性は保証されるものと仮

定した。

式 (1) で添字 R は束縛エネルギーの参照値を意味し、Seah の値 [6] を用いた。なお、各測定における試料位置 (高さ方向) 調整では、単色化 Al K α 励起において信号強度が最大となる位置を目安とした。

またピーク位置は、上部 30% に入る強度のデータ点を 4 次関数近似してその最大点を採用する方法 [7] または ISO15472 に基づいた計算方法で読み取った。C 1s スペクトルは十分な強度の取れないものがあつたため、Savitzky-Golay 法で 5 点 5 回のスムージングを行った後、ピーク位置の読み取りを行うことで統一した。

定量計算のためのバックグラウンド処理は直線法で行い、相対感度には各装置メーカーの感度係数を用いた。Table 2 に使用した装置を示す。

Table 2. List of instruments.

#:	Institute	Instrument
S:	Shinko Electric Industries	Shimadzu-Kratos AXIS-HS3.5
F:	Fujitsu Quality Laboratory	SSI S-Probe
N:	NSG Techno-Research	PHI ESCA-5600ci
M:	Matsushita Technoresearch	PHI ESCA-5400MC
SQ:	Shinko Electric Industries	PHI Quantera SXM

3. 結果および考察

3.1. 自然増加による汚染炭化水素

機関 S で測定した試料 A, B, C のワイドスペクトルを Fig. 2 に示す。サンプル作成後 1, 21, 54 ヶ月と経過するに従い、C 1s および O 1s ピーク高さが増している。これより、汚染炭化水素等が増加していることが分かる。なお、試料 C では Na 1s および Na KLL ピークが経過期間とともに大きくなっており、基板のソーダライムガラスの成分が露出したものと推定される。また、Fig. 2 のワイドスペクトルに対応する試料 A, B, C の C 1s スペクトルおよび Au 4f スペクトルを Fig. 3 に示す。試料 A では C 1s スペクトルのピーク位置の変化はほとんどみられないが、試料 B および C では大きくシフトしていることがわかる。

Fig. 4 は経過期間と原子濃度比 $C/(C+Au)$ との関係であり、各機関および機関をまたがった測定結果である。1 ヶ月後の原子濃度比と比較して、21 ヶ月以降のそれは増加していることがわかる。しかし、それ以降の測定結果は顕著な傾向を示していない。

Fig. 5 は、原子濃度比と C 1s 束縛エネルギーとの

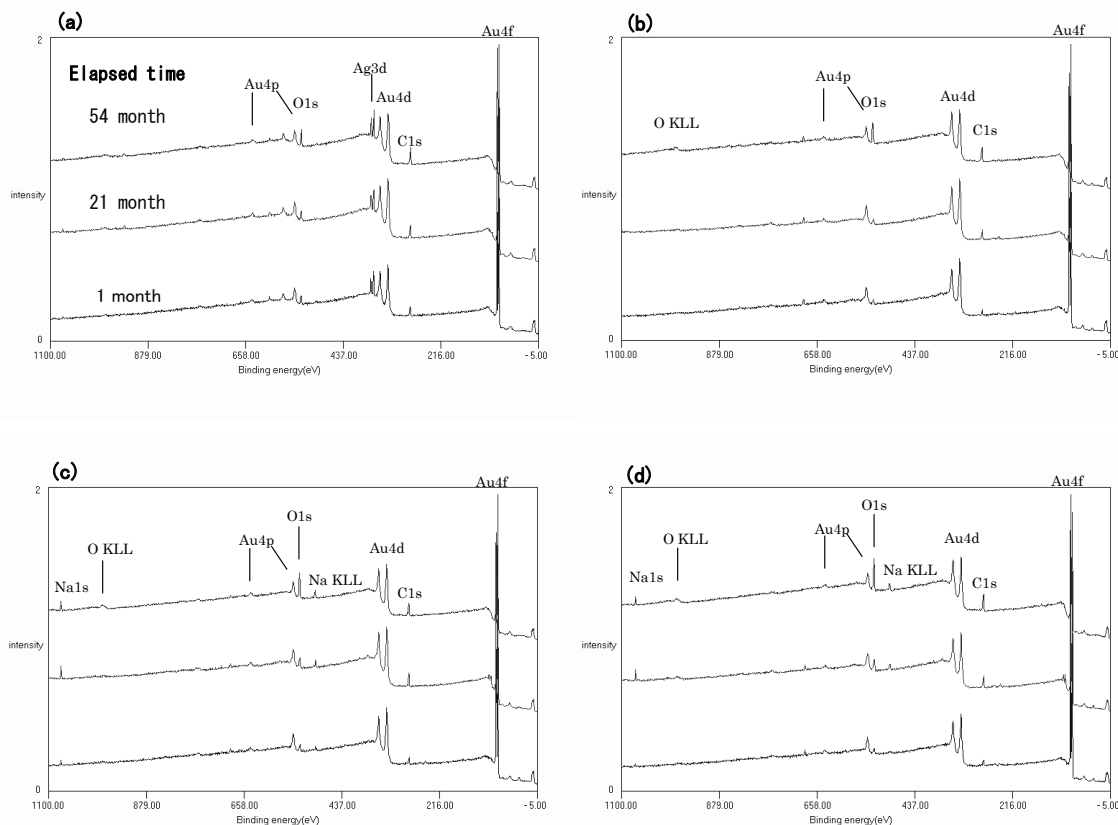


Fig. 2. The wide spectra on (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C: contacted and (d) sample C: isolated, measured by institute S. The intensities of carbon and oxygen increased with elapsed time in all samples and the intensity of sodium also increased in sample C.

関係を示したものである。試料 A では、Fig. 5(a)に示すように、原子濃度比 $C/(C+Au)$: 0.52-0.78 の範囲で C 1s 値は 284.69 ± 0.12 eV と一定であった。この値はハンドブック [8] の推奨値 284.8 eV にほぼ等しい。これは、炭素にある程度の量があり、かつ、C 1s 値の決定方法が同様の系 (Au 4f 基準の C 1s) であることに起因するものと推測される。過去の調査事例 [2-5] から推測すると、表面汚染炭化水素の量が少なければ C 1s 値のシフトが生じる可能性があるが、今回のアセトン洗浄後を始状態とした Au 板では、原子濃度比 $C/(C+Au) > 0.5$ で C 1s 値にシフトはなかった。

試料 B では、原子濃度比 $C/(C+Au)$: 0.41-0.67 の範囲で C 1s 値は 284.2-284.8 eV であり、C 量が増加するほどエネルギー値は高い方にシフトする傾向が見られた。Fig. 5(b) にエネルギー値の変化を示すが、ここでは相対組成の直線関数として近似した。C 1s 値のシフトに関しては、表面汚染炭化水素層と Au 薄膜間の帯電現象の効果が考えられる。Ni₄₂Fe₅₈ 合金は蒸着前に塩酸洗浄を行ったが、真空プロセス中ではク

リーニングを行っておらず、合金表面が酸化しているために Au 薄膜が少々剥れる状態であった。このことより、試料 B の Au 薄膜は、Ni₄₂Fe₅₈ 合金との密着が弱く互いの電荷のやり取りが不十分であることから、試料 A よりも帯電による効果が大いものと考えられる。また、装置 SQ で測定した値は、他の装置の傾向よりも約 0.2 eV ほど高い値であった。これは、この装置の X 線フラックスが他の装置と比較して大きいことから、帯電量が多いためと推測している。

試料 C の測定結果を Fig. 5(c), (d) に示すが、原子濃度比 $C/(C+Au)$: 0.41-0.70 の範囲で C 1s 値は 284.3-285.4 eV であり、経過時間 1 ヶ月後の測定点を除いた原子濃度比 $C/(C+Au) > 0.5$ の範囲では、C 量と C 1s 値には相関が無く C 1s 値のばらつきが大きい。このばらつきは、Au 薄膜に電気的な導通を取った場合 [Fig. 5(c)] でも、取らずに中和銃を使った場合 [Fig. 5(d)] でも同様であった。C 1s 値のシフトの主な原因は、やはり表面汚染炭化水素層と Au 薄膜との帯電現象が考えられるが、ばらつきが大きいこと

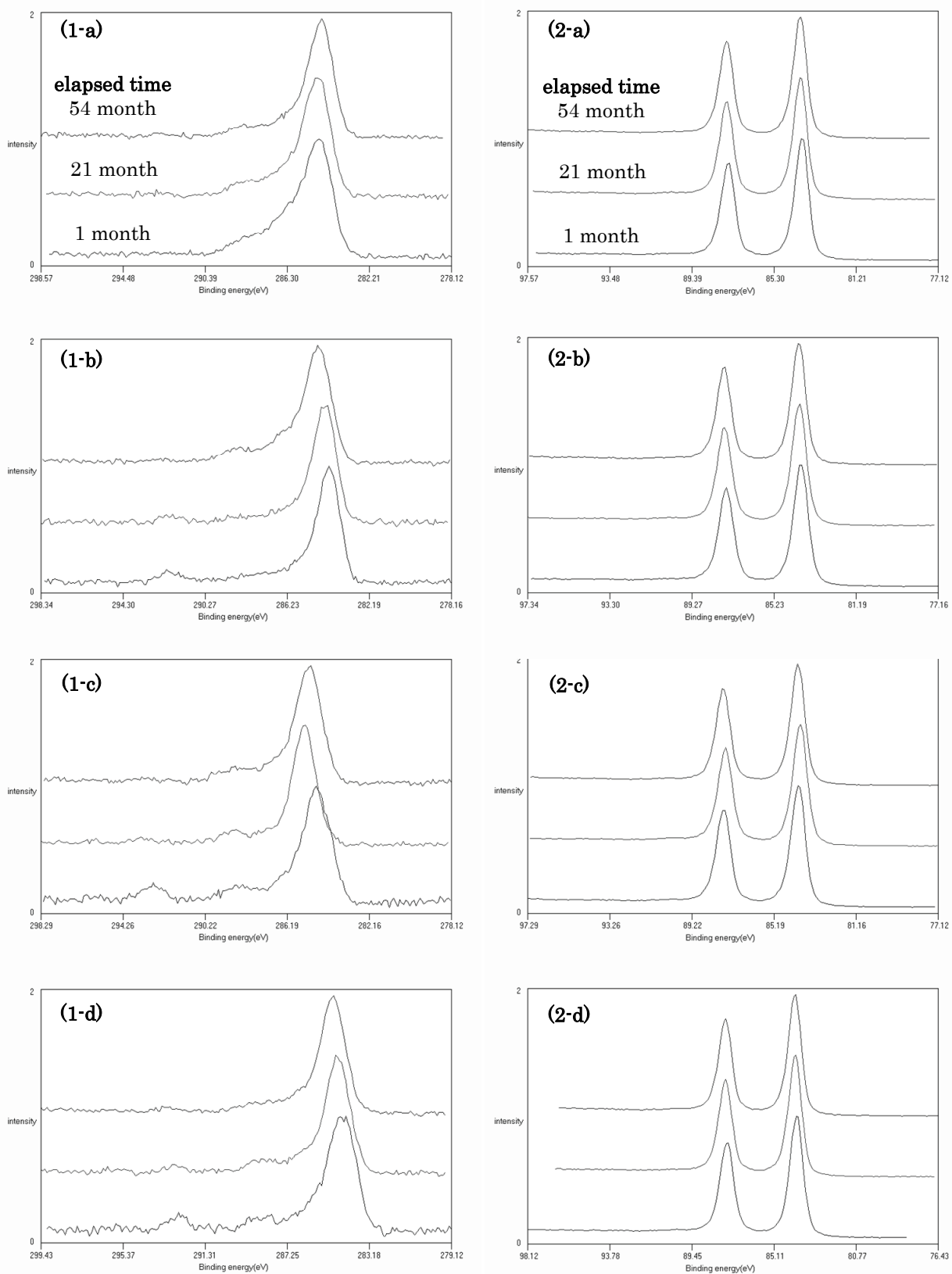


Fig. 3. (1-) The C 1s spectra and (2-) the Au 4f spectra on (-a) sample A, (-b) sample B, (-c) sample C: contacted and (-d) sample C: isolated, measured by institute S.

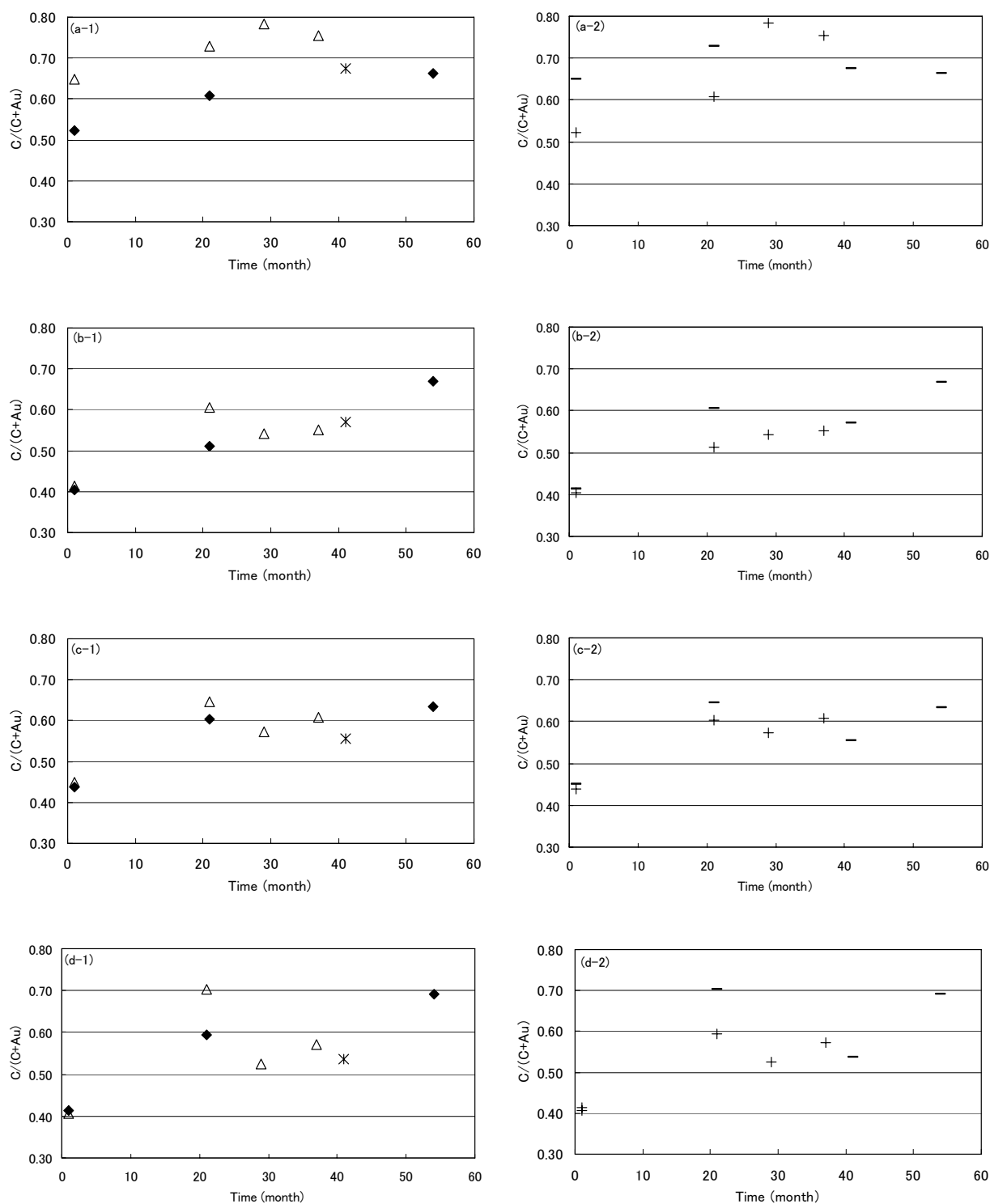


Fig. 4. The correlations between elapsed time and atomic concentration ratio $C/(C+Au)$ of naturally grown adventitious hydrocarbon on (a-) sample A, (b-) sample B, (c-) sample C: contacted, (d-) sample C: isolated. (-1) : 3 institutes were indicated [institute S (◆), N (△) and SQ (*)] and (-2) : 2 sample sets were indicated, for example, institute N measured sample-set (-) in 1 and 21 month, and the sample sets were exchanged with institute S, and then institute N measured sample-set (+) in 29 and 37 month.

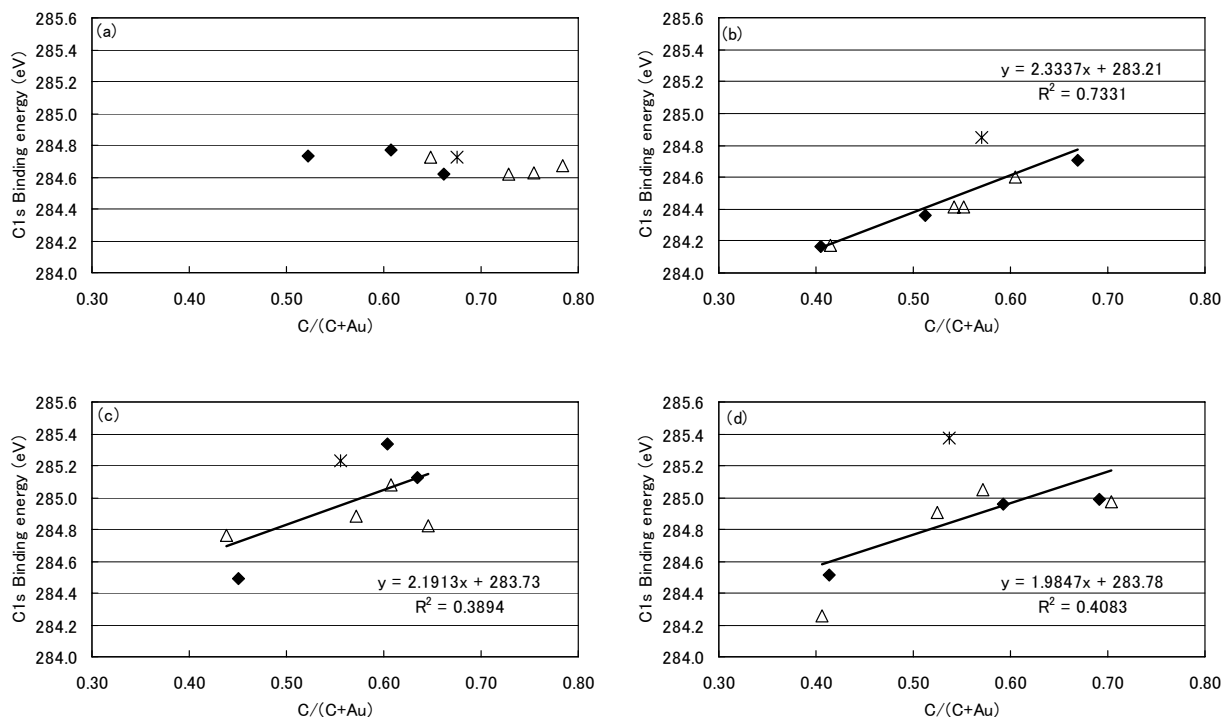


Fig. 5. The binding energy of C 1s line from naturally grown adventitious hydrocarbon on (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C: contacted and (d) sample C: isolated, measured by institute S (◆), N (△) and SQ (*). Linear approximation line was used for fitting. R^2 is R squared.

から、帯電量に再現性がないものと思われる。しかし、原子濃度比 $C/(C+Au) > 0.5$ の範囲での C 1s 値は 284.8-285.4 eV であり、C 量と C 1s 値には相関が無いものの、試料 A, B と比較すると高束縛エネルギー側に出る傾向がある。下地がガラス基板であり導電性がないことから、帯電量が大きくなる傾向があるものと考えられる。

3.2. スパッタクリーニングによる炭素の挙動

Ar スパッタクリーニングにより試料 A の炭化水素を減少させ、その後の経過により炭素量を増加させたサンプルの C 1s 値の原子濃度比 $C/(C+Au)$ に対する変化を Fig. 6 に示す。このうち、機関 S および N で測定したチャンパー内におけるスパッタ後の経過時間と C 濃度、C 1s 値の関係について Fig. 7 に示す。また、Fig. 7 のうち、機関 S で測定した C 1s スペクトルを Fig. 8 に示す。

C 1s 値の挙動を詳しく見ると、チャンパー内ではスパッタクリーニング直後の C 1s 値は高く、時間経過に伴い低くなる [Fig. 7(b)]. その後は、チャンパー内でも、大気中に出したものでも、C 量の増加に伴い高くなっていくことがわかる [Fig. 6 および Fig. 7(b)]. スパッタクリーニング前に試料表面に存在し

ていた汚染炭化水素は、スパッタ後はその濃度が減少するとともに、アモルファスカーボンのような状態になると推察される。アモルファスカーボンはごく小さなグラファイト結晶の集まりと考えられることから、C 1s 値はグラファイトの値 (文献[8]などによれば 284.3 eV など) に類似していると予想される。しかしながら、スパッタ直後は Ar^+ がドーピングされて試料表面が正に帯電しているため、C 1s 値は高めの値となるものと推測する。そして時間経過に伴い帯電が落ち着き、アモルファスカーボン本来のピーク位置になるために、数時間後には炭化水素より低めの値になったものと考えられる (Fig. 8)。また、その後 C 量の増加とともに高束縛エネルギー側へシフトするのは、再び表面に炭化水素等が吸着するためと考えられる。なお、機関 N では予備排気室で放置した場合よりも大気中に出した場合の方が C 1s 値が低い傾向であった (Fig. 6 Institute N)。

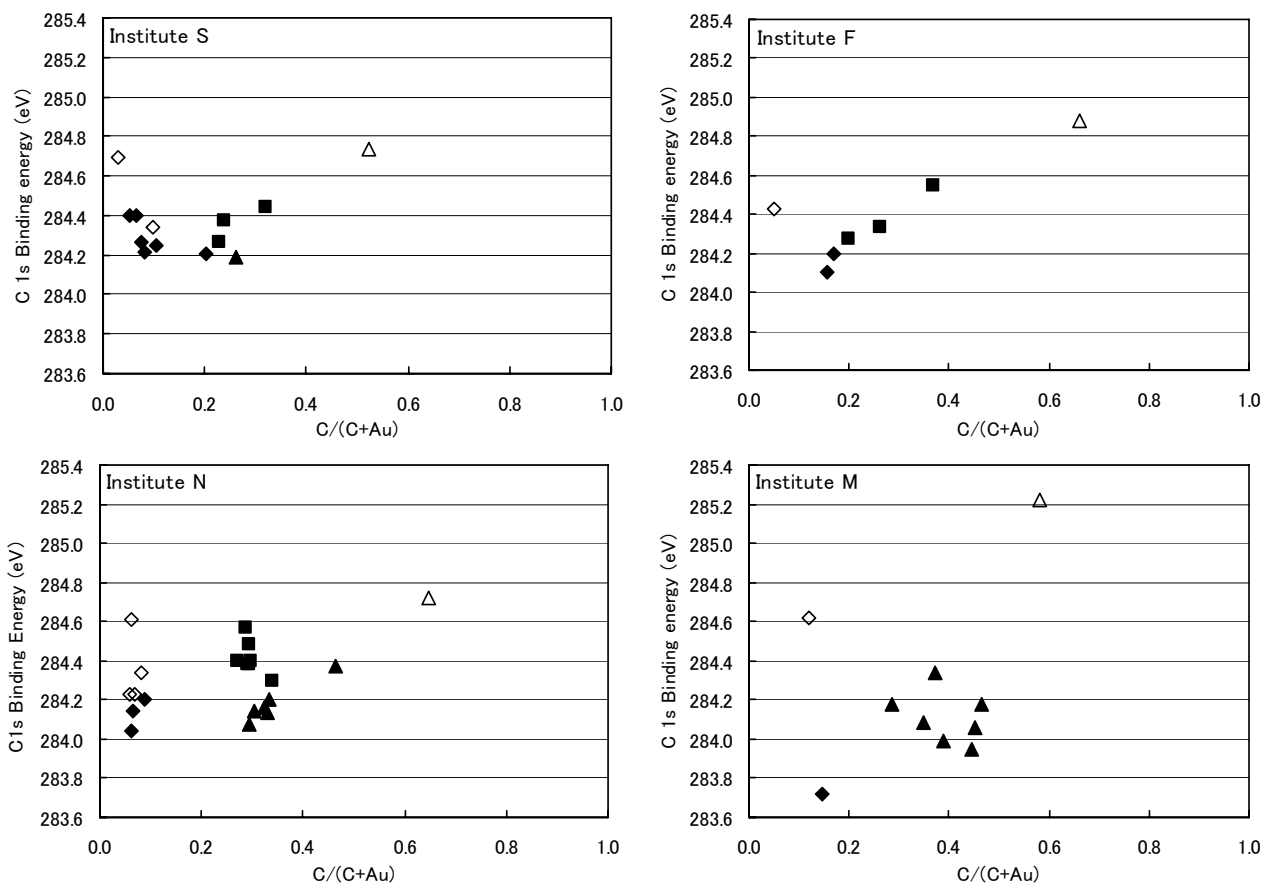


Fig. 6. The gold plates were measured as received (\triangle) and were sputter cleaned (\diamond), and then they were kept in analysis chamber (\blacklozenge), in intro chamber (\blacksquare) and in air (\blacktriangle), respectively.

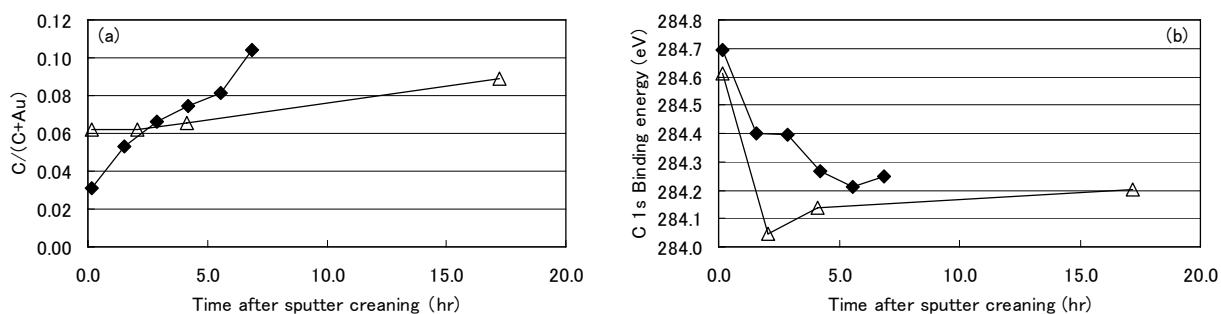


Fig. 7. The effects of elapsed time after sputter cleaning on (a) atomic concentration ratio $C/(C+Au)$ and (b) the binding energy of C 1s line. The gold plates were measured for a few hours after sputter cleaning by institute S (\blacklozenge) and N (\triangle). The binding energy of C 1s line shifted higher immediately after Ar^+ sputter cleaning, and then shifted lower as the binding energy of C 1s line from carbide with time passed.

3.3. 角度依存測定

光電子取出し角 (take off angle) を変化させた場合の C 1s 値と原子濃度比 $C/(C+Au)$ の変化を Fig. 9 に示す. 脱出角が浅くなると, みかけの C 量は増加する傾向にある [Fig. 9(b)] が, Au 板, Au 薄膜ともに, C 1s 束縛エネルギー値の変化は 0.2 eV 以内 [Fig. 9(a)] でほとんど変化しなかった.

なおこの測定では, 試料を装置にセッティングした後, その試料の全ての角度依存測定が終了するまでは続けて測定を行った. その結果, 試料 C において, 導通を取った場合も取らずに中和銃を使った場合でも, C 1s 値のばらつきは小さかった. 自然増加による汚染炭化水素の測定でばらつきが大きかつ

たことを考慮すると, 続けて測定を行うことでばらつきが小さくなる何らかの要因があるものと推測される. 続けて測定を行うことで排除できる要因としては, 導通を取った場合については, サンプルホルダと試料との導通の取れ方が考えられ, 中和銃を使った場合については, 中和銃の状態が考えられる. サンプルホルダと試料との導通の取れ方や中和銃の状態が, 測定値のばらつきの要因となっている可能性が考えられる.

4. まとめ

Au板と二種類の基板 ($Ni_{41}Fe_{58}$ 合金, ガラス) 上に蒸着されたAu薄膜の表面汚染炭化水素から検出さ

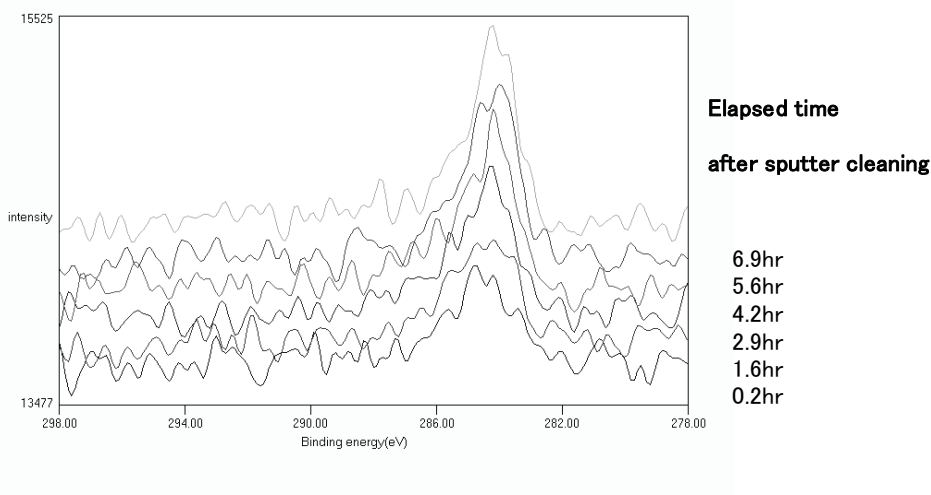


Fig. 8. The C 1s spectra of the gold plate measured a few hours after sputter cleaning by institute S.

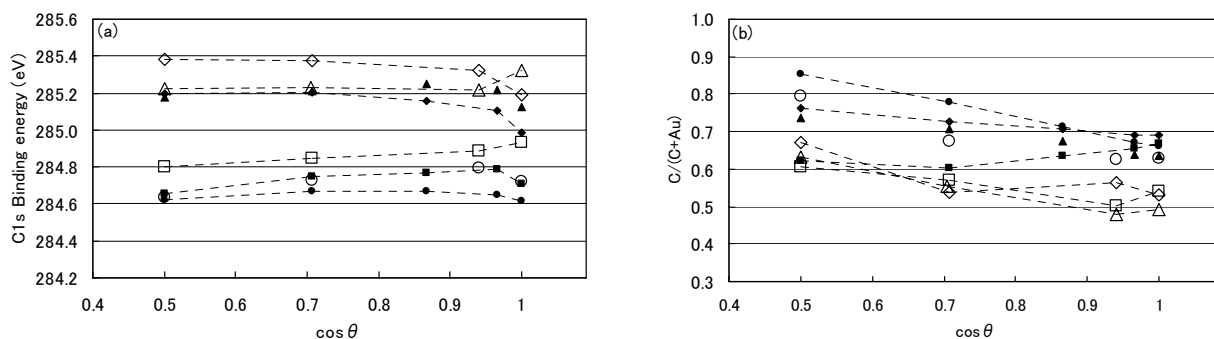


Fig. 9. (a) The binding energy of C 1s line and (b) the atomic concentration ratio $C/(C+Au)$, in angle dependent measurements. θ is take off angle from surface normal. Symbols are ●: sample A measured by institute S, ○: sample A measured by institute SQ, ■: sample B measured by institute S, □: sample B measured by institute SQ, ▲: sample C in electro-contacted measured by institute S, △: sample C in electro-contacted measured by institute SQ, ◆: sample C in electro-isolated measured by institute S, and ◇: sample C in electro-isolated measured by institute S.

れるAu 4f基準のC 1sの束縛エネルギー値と原子濃度比 C/(C+Au)の相関について、2 機関以上あるいは2 装置以上でラウンドロビンテストを行った。

その結果、(1) Au板上で自然増加した汚染炭化水素のC 1s値は 284.69 ± 0.12 eVとほぼ一定であること(原子濃度比C/(C+Au): 0.52-0.78)、(2) Au薄膜/Ni₄₂Fe₅₈合金はC量増加に伴いC 1s値が高束縛エネルギー側へシフトすること(原子濃度比C/(C+Au): 0.41-0.67)、(3) Au薄膜/ガラス基板はC量とC 1s値に相関・再現性が無いが、Au板やAu薄膜/Ni₄₂Fe₅₈合金と比較すると、C 1s値は284.8~285.4 eVと高い値となること(原子濃度比C/(C+Au)>0.5の場合)がわかった。

また、(4)角度分解測定で光電子取出し角を変化させ見かけのC量が増加しても、C 1s値の変化はいずれの試料ともに0.2 eV以内でほぼ一定であること、(5) Au板でスパッタクリーニングを行った際には、スパッタクリーニング直後はC 1s値が高束縛エネルギー側で検出され、数時間が経過する間に一旦低めのピーク位置へとシフトした後、C量の増加にともないC 1s値が高くなっていくことなどを確認した。

これらの結果から、しっかり接地され、表面汚染炭化水素がある程度付着している場合のC 1s値は機関間のばらつきが小さく、表面汚染炭化水素が極端に少ない場合や密着性などの理由により導通が完全でない場合のC 1s値は、C量の増加にともない高束縛エネルギー側にシフトする傾向があることがわかった。また、下地からの電荷の供給が十分に望めないものはC 1s値が高束縛エネルギー側に出やすく、サンプルの固定具合など、試料台との導通の取れ方の違いによりC 1s値もばらつくことが確認できた。

これらの調査により、表面汚染炭化水素のC 1sを帯電補正のエネルギー基準とした場合、サンプルによっては最大で1 eV程度の誤差が生じることがわかった。一方、測定する箇所の導通を完全にすることで、その誤差は小さくなる傾向も見られた。しかしながら、実サンプルでは導通を完全に取ることが困難な場合も多い。その場合には、固体表面と付着層との間に電位差が生じていると解釈し、帯電補正のエネルギー基準を別々に定めること(固体表面は内部標準、付着層は表面汚染炭化水素を基準にするなど)も必要であると考えられる。

5. おわりに

筆者らが1年前にまとめたアンケート結果[9]では、表面汚染炭化水素を基準とした補正について「C 1s値にいくつを使えば良いのか、その値の範囲についてここでは明言できないが、C 1s値は参照するハンドブックや文献の推奨する値を、あくまでも目安程度に使うのが一般的である」と述べた。今回のラウンドロビンテストの結果がまとまったところで再考すると「C 1sの値の範囲については284-285 eVで、やはり、あくまでも目安程度に使う」というのが妥当であろう。表面汚染炭化水素のC 1s値を基準とした帯電補正の精度は、その程度であると認識しておくことが必要である。

6. 謝辞

全ての測定で、ラウンドロビンテストと呼べるほどデータが集まったわけではないが、サンプルを数多く用意できなかったこと、測定を始めてみると微量なC 1sピークをS/N良く測定するために思ったより時間がかかったこと、測定機関を増やすことで生じる原因不明のばらつきに悩んだこと、測定担当者の異動・産休などが重なり、少数精鋭的(?)な測定結果のまとめとなった。それでも、このプロジェクトを細々ながら5年半続け、論文としてまとめることができたのは、会合のたびに励ましてくださった表面分析研究会の皆様のおかげです。ありがとうございました。

7. 参考文献

- [1] 田中浩三, 表面分析技術選書「X線光電子分光法」, 日本表面科学会編, 5章, 91, 丸善 (1998).
- [2] 古曳重美, *J. Surf. Anal.* **2**, 187 (1996).
- [3] P. Swift, *Surf. Interface Anal.* **4**, 47 (1982).
- [4] S. Kohiki and K. Oki, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **33**, 375 (1984).
- [5] S. Kinoshita, T. Ohta, and H. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1149 (1976).
- [6] M. P. Seah, I. S. Gilmore and G. Beamson, *Surf. Interface Anal.* **26**, 642 (1998).
- [7] K. Dohmae, *J. Surf. Anal.* **9**, 235 (2002).
- [8] *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, J. F. Moulder et al., Physical Electronics, Inc. 6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie, MN, 55344, USA (1995).
- [9] 小泉あゆみ, 山内京子, 佐藤美知子, *J. Surf. Anal.* **13**, 234 (2006).

査読コメント

査読者 1. 福島整 (NIMS)

長期にわたった表面汚染炭素の追跡を行った報告で、実用的にも学問的にも貴重な記録であり、本誌への掲載を強く薦めます。データだけでも出版する価値があります。スペクトルの変化に対する注意深い取り扱いが行われていることは、十分に理解できる内容です。しかし、結果の解釈に於いてそれをサポートするスペクトルの変化なりの提示が不足していることが残念な点です。著者は、図 5 や図 7 の傾向に対する議論を金の経時変化による帯電量の違いを原因の一つとしてあげておられます。この説明は、一つの解釈として十分成り立つので、説明に対するコメントは特にありません。しかし、もし金や酸素のナロースペクトルがあるのであれば、それを示して頂ければもっと価値のある報告になったのではと思います。

せっかく、ワイドスペクトルや C 1s のスペクトルが示されていますので、これらから得られる知見とあわせて、さらに今後第二報・第三報がグループより提出されることを強く期待いたします。

[著者]

図 5 (図 3 に変更しました) については、Au 4f のスペクトルを追加しました。O 1s は、残念ながら全て揃っていないので(測定した時もあったのですが、初期の頃は測定していなかった)掲載は見送らせていただきます。

査読者 2. 鈴木昇 (宇都宮大学)

XPS 測定において C 1s ピークは束縛エネルギーの基準として広く用いられており、本研究は大変価値あるもので、JSA に相応しい論文です。しかし、論文内容の以下の点についてご検討ください。

[査読者 2-1]

「3.2. スパッタクリーニングによる炭素の挙動」の第 2 段落：

「その後は、チャンバー内でも、大気中に出したもので、C 量の増加に伴い高くなっていくことがわかる。」との表現がありますが、どの図を指しているか不明です。もし大気中の結果が図示されていないのであれば、「なお大気中の結果もチャンバー内の結果と同様であった。」という表現がよいでしょう。

「スパッタ直後は、Ar⁺がドーブされているために C 1s 値は高めの値となり、時間経過に従い帯電が落ち付き、本来の炭化物のピーク位置に戻るために低めの値となるものと考えられる。」と記載されていますが、なぜ Ar⁺がドーブされると、C 1s 値が高くなるのでしょうか。また、「本来の炭化物のピーク位置に戻る」とは、どういうことでしょうか。さらに、その「本来の炭化物」とは、どのようなものでしょうか。

「傾向が異なることがわかった。」とありますが、どのように違っていたのでしょうか。またその図はありますか。

[著者]

「3.2. スパッタクリーニングによる炭素の挙動」の第 2 段落に説明を追加しました。