表面分析

Surface characterization

小山 斉*

Hitoshi KOYAMA*

1. はじめに

近年、分析の動向は極微量分析とならんで極表面層の分析に対する関心が高まっている。その理由の一つは産業界における表面分析の必要性である。半導体、金属、高分子材料、絶縁体触媒などの表面の組成、構造状態はそれらから作られる製品の機能に大きな影響を持つ。製品の高性能化、高信頼性の達成には表面分析技術の適切な活用が不可欠になっている。そしてこの表面分析に対する要求は当然のことながら高感度化へ、平均値の測定から二次元的、三次元的分布の測定へ、定性分析から定量分析へと移行している。これらの要求に応えるべく分析手法は急速な進歩を遂げている。新しい分析手法が開発されると新しい知見が得られ、そのことにより新しい材料が開発され、また分析手法の開発が要求される。

本誌でも表面分析の解説がなされている^{1),2)}。また軽金属学会のシンポジウムでも“ここまでわかったアルミニウムの表面-測定テクニックとケーススタディー”と題して取り上げられている。

ここでは、二次イオン質量分析法 (SIMS)、オーグ電子分光法 (AES) および X 線光電子分光法 (XPS) についてその基礎原理、機能、最近の分析例を示し、実際にどのように役立っているかを紹介する。

2. 二次イオン質量分析法 (SIMS)

2.1 原理

イオンを固体表面に照射するとスパッタリングと呼ばれる現象が起こり、その表面から試料原子に基づく中性子、電子、イオンの荷電粒子や X 線などが放出される。

二次イオン質量分析法 (SIMS) は、固体表面から放出される試料原子からの二次イオンを質量分析計によっ

て元素分析する装置で^{3)~5)}、固体の微小部分分析ができるという点で電子線マイクロアナライザ (EPMA) に、また固体表面から放出される二次イオンを質量分離する点ではスパークソース質量分析法 (SSMS) に類似している。

二次イオン質量分析法 (以下 SIMS という) は一次イオンの加速電圧の高低により、dynamic SIMS と static SIMS の二種類に分けられる。加速電圧を高く、一次イオン電流密度を上げて試料を速くエッチングする dynamic SIMS では迅速な測定が行えるので、金属、半導体などのデプスプロファイルの測定に使われ、効果を発揮している。加速電圧を低く、一次イオン電流密度を下げた static SIMS では試料極表面層の分析ができ、高分子、生体などの分析に威力を発揮している⁶⁾。ここでは dynamic SIMS について紹介する。

2.2 機能

図 1 に SIMS の概念図を示す。SIMS は EPMA と相似しており、電子の代わりにイオンビームが、X 線スペクトロメータの代わりにマスマススペクトロメータが用い

図 1 SIMS の概念図

* 古河アルミニウム工業(株)技術研究所 (日光市)。Technical Research Laboratory, Furukawa Aluminum Co., Ltd. (Nikko-shi, Tochigi).

受理日：平成 3 年 12 月 2 日

3

られる。

SIMS は高真空内で測定されるので、試料衝撃用イオンはホロカソードデュオプラズマトロンイオン源で生成される。このイオン源は各種のガスのイオン生成能力を持っているが、一般には Ar, O₂, N₂, そして液体金属の C_s が多く用いられている。正または負に帯電したイオンは数 keV ~ 数十 keV のエネルギーを持ったイオンビームとして加速され、試料面に向かう。その後一次イオンビームは収束レンズ、対物レンズからなる静電レンズ系によって細い針状に絞られ、試料面を打つ。この一次イオンが試料表面を衝撃することによって生成する正・負の二次イオンが質量分析計に誘導され、増幅されて質量 (m/e) とそれぞれの強弱が記録される。

SIMS には次のような特徴がある。

- (1) 高感度 (ppm ~ ppb) である。
  - (2) 水素を含む全元素の分析ができる。
  - (3) 同位体分析ができる。
  - (4) 深さ方向分析 (深さ方向分解能 ~ 2 nm) ができる。
  - (5) サブミクロンオーダーの面分析ができる。
  - (6) 標準試料があれば定量分析ができる。
  - (7) 電子線中和銃を用いて絶縁物分析ができる。
  - (8) 最新の装置では三次元分析ができる。
- また次のような問題点も指摘されている。

- (1) 破壊分析である。
- (2) 相対感度係数が元素間で最大 1 万倍以上差がある。
- (3) マトリックス効果が大きい。
- (4) 二次イオン発生メカニズムが解明されていない。
- (5) 定量的な情報を得るのが困難。
- (6) マススペクトルの同定が困難な場合がある。

SIMS の主な分析モードを図 2 に示す。質量スペクト

図2 SIMS の分析モード

ルおよびイオンカウンティングは定性およびイオン強度の定量測定に利用される。元素の二次元、三次元分布は二次イオン像を観察することによって行う。さらに、深さ方向分析は一次イオンビームによるスパッタリング現象を利用して行う。

現在使用されている SIMS としては走査型と写像型の 2 種類がある。図 3 および図 4 に代表的な装置の模式図を示す。図 3 は走査型 SIMS である。イオン源でつくられた一次イオンは加速されたのちウイーンフィルタを通過し、質量分離され均質なビームとなる。一次粒子のなかには分析の妨げになる中性粒子が含まれているが、それを除くために静電偏向板で荷電成分を 2° 偏向

図3 走査型 SIMS の模式図

図4 写像型 SIMS の模式図

図5 IMA マススペクトル

(a) 極表面

(b) 窒素イオンによる5分スパッタリング後

させる。この装置は試料から放出される二次イオンを四重極マスフィルタで質量分析するところに特徴がある。図4は写像型SIMSである。この装置は試料と質量分析器との間に位置するイオンレンズ系の拡大率を調整することにより、二次イオン検出領域が選定可能で、その領域内における二次元的なイオン感度分布をそのままイオン像観察面（チャンネルングプレート）に投影する。

2.3 応用例

アルミニウム材料の測定に表面分析機器を活用した例は総論として示されている²⁾。図5はアルミニウム合金真空チャンパ用特殊押出材6063の極表面と内部（5分スパッタリング後）のSIMS分析結果である⁷⁾。特殊押出材が極表面および内部とも通常材より検出元素数も少なく、強度も低くなっており、汚染が少ないことが分かる。つまり、特殊押出法によって生成した自然酸化皮膜は薄く、均一かつ緻密で汚染も少ないためガス放出率も低くなるとしている。図6および図7は図5と同じアルミニウム合金真空チャンパ用特殊押出材の内面極表面層の深さ方向分析結果である⁸⁾。図6は特殊押出材のピーク前のプロファイルで、特徴的なことは最表層にマグネシウムの大きなピークがあり、さらに3nm～4nmのところに二つ目のピークが形成されたパターンである。図7はこの材料を排気し、ピークした後のプロファイルである。ピーク後は1山目の大きなピークは消失して2山目のピークのみ分布を示す。したがって1山目の最表面層のマグネシウムはピークした結果、気相に移り残留気体のゲッター作用に関与したとしている。

図6 特殊押出材のピーク前の深さ方向分析結果

図7 特殊押出材のピーク後の深さ方向分析結果

3

このように他の分析法では検出不可能なコンタミネーション物質の付着状況の差、極表層の成分の差もSIMSは明瞭に解析できる。

図8はビール、清涼飲料水等に使われるアルミニウム缶のレトルト処理時に缶底部が黒く変色する「黒変」部のSIMS分析結果である⁹⁾。黒変部からSi, Caが多く検出されており、水道水中の不純物イオン(Si, Fe等)を取り込んだ水和酸化皮膜(黒色ペーマイト)が生成して

図8 黒変缶底部 SIMS 分析

図9 アルミニウム合金における検量線の例

黒変したものと結論づけている。

図9は、筆者が行ったアルミニウム合金の検量線法による定量分析の可能性について検討した結果である。試料は純アルミニウムに各元素を添加した二元合金を作り、焼入処理直後にSIMS分析を行った。測定は一次イオンに $^{32}\text{O}^{2+}$ を用いて行った。縦軸の値は各合金元素イオンのアルミニウムイオンとの強度比を取った。各元素とも0.1%~数%の範囲でよい比例性を示している。しかし、各元素が同一検量線上に乗らず、イオン化率が各元素で異なることがわかる。SIMSは本実験試料よりも微量な成分で特徴を発揮するが、本実験の結果から検量線法による定量分析が行えることが示された。

図10は表1に示す各種合金を用いて350°Cで1時間大気加熱したときのSIMSによる深さ方向分析結果である。添加元素によってMgの表層濃化挙動に差のあることを示している¹⁰⁾。図11はZnの表層濃化挙動を調べた結果で、Znも添加元素により差のあることを示している¹⁰⁾。

SIMSは半導体、鉄鋼など各分野で広く利用されてい

図10 Al-Mg, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cr, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Zn-Mg-Li 合金を大気中にて350°C, 1時間加熱した場合のSIMSによる $^{24}\text{Mg}^+ / ^{27}\text{Al}^+$ 強度比の深さ方向測定結果

表1 試料の成分分析値 (wt.%)

Alloy	Mg	Zn	Cu	Cr	Li	Matrix (Al)
Al-Mg	2.1					99.99
Al-Zn-Mg	2.1	5.1				99.99
Al-Zn-Mg+Cr	2.1	5.1		0.11		99.99
Al-Zn-Mg+Cu	2.1	5.9	1.69			99.99
Al-Zn-Mg+Li	2.1	5.0			0.19	99.99

図11 Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cr, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Zn-Mg-Li 合金を大気中にて350℃, 1時間加熱した場合のSIMSによる $^{64}\text{Zn}^{+}/^{27}\text{Al}^{+}$ 強度比の深さ方向測定結果

るが、アルミニウム材料の分析にはまだ十分に活用されていないと思われる。ここでは二、三の測定例を示すにとどめたが、装置の進歩、分析技術の開発は材料分野からの要求に負うところが大きく、アルミニウム材料分野でのSIMSの活用をもっと図る必要がある。

3. オージェ電子分光法 (AES)

3.1 原理

M. P. Auger によって発見されたオージェ電子は図12に示される機構によって真空中に放出される二次電子である。入射プローブとしての粒子線が試料にあたった場合、試料の内殻準位 (K 殻) に空準位ができる。そしてこの空準位を埋めようとして、上のレベル (L 殻) に存在する電子が落ちる。このレベル間のエネルギー差は特性 X 線として放出されるか、または他の L 殻電子に与えられその電子がオージェ電子として、原子外に放出されるのに使われる。図12の場合、オージェ電子の放出される過程を KLL オージェ遷移、放出される電子を KLL オージェ電子と言う。KLL オージェ電子のエネルギー E_{KLL} は近似的に、

$$E_{\text{KLL}} = E_{\text{K}} - E_{\text{L1}} - E_{\text{L23}} - \phi$$

で与えられる。 E_{K} , E_{L} はそれぞれ, K, L 準位の結合エネルギーである。これらの値は元素の種類ごとに定まっているので、その差は元素の種類に対して一定の値をもつ。このためオージェ電子のエネルギー分析によって元素の同定ができる。

このオージェ電子を測定し分析する方法をオージェ電子分光法 (以下 AES と言う) と言う。

図12 オージェ電子の発生機構

3.2 機能

現在使用されている AES の概念図を図13に示す。電子銃でつくられた電子は加速され、レンズによって細く絞られて試料に照射される。試料表面から放出されたオ

図13 AES の概念図

図14 AES装置の模式図

ージェ電子はオージェ電子検出器で捕収され、分析器にはいる。試料表面の深さ方向の分析はイオン銃で表面をスパッタしながら行う。

AESには次のような特徴がある。

- (1) 情報の脱出深さが短い (0.5~2 nm)。
  - (2) 電子線励起のため微小領域が分析できる。
  - (3) 元素による感度差がそれほど大きくない。
  - (4) 定量分析法が確立している。
  - (5) オージェ電子発生メカニズムがかなり解明されている。
  - (6) 非破壊分析である。
  - (7) 検出器の高性能化に伴い状態分析が可能となつつある。
  - (8) スパッタリングを併用した深さ方向分析ができる。
  - (9) 最新の装置では三次元分析ができる。
- また次のような問題点も指摘されている。

- (1) 基本的に絶縁物の測定ができない。
- (2) オージェピークの重なりがあり、含有元素数の多い材料だと元素の同定が困難な場合がある。
- (3) 電子線照射に伴う試料の変質が起こることがある。
- (4) 感度は0.1~数 at%程度である。

AESの主な分析モードはSIMSと同様でオージェ電子スペクトル、オージェ電子カウンティングによる定性および定量分析、オージェ像による二次元、三次元分布ができる。さらに、深さ方向分析はイオン銃を用いたスパッタリングで行う。

現在使用されているAESの代表的な装置の模式図を図14に示す。

図15 黒変および無変色試料のAES深さ方向分析

3.3 応用例

図15はアルミニウム製ビール缶のボディに使われる3004合金を打ち抜き、絞りしごき加工後同一条件で表面処理(ジルコニウム処理)を行い、その後、レトルト処理を行ったときに、黒く変色した材料と、変色しなかった材料をAESで測定した結果である⁹⁾。これらの素板をAESで測定すると図16に示すように、酸化皮膜に差が認められ、黒変材の素板の方が酸化皮膜が厚いことがわかる。ここでは、さらに詳細な実験を行っており、酸

図16 素板の AES 深さ方向分析
(上: 無変色材(A), 下: 黒変材(C))

図17 539°C, 1時間加熱した5052のオージェ深さ方向分析

図18 5052, 3003の加熱時間と表面 Mg/Al 比

化皮膜の厚さの異なる素板に同一条件で化成処理を行うと、化成皮膜構造に差を生じ、その後の熱水処理による耐食性が異なることから、黒く変色すると結論づけている。

アルミニウム合金の添加元素が加熱処理により材料表面に濃化し、酸化皮膜を形成する過程を AES を用いて測定した報告は多くみられる。そのなかで、K. J. Holub らはマグネシウム含有量とマグネシウム濃化開始温度との関係を示した¹¹⁾。

図17は5052を大気中にて539°Cで1時間加熱したときの AES による深さ方向分析結果である。表層にマグネシウムが濃化していることが分かる。あわせて、酸素も表面で多く検出されている。図18は5052を356°C, 3003を507°Cで、それぞれ0~60時間加熱したときの加熱時間とマグネシウムの濃化の関係を示している。5052の加熱温度は3003より低温にもかかわらず表層のマグネシウム量は多いことを示している。また、ある程度加熱時間がたつと、濃化現象が止まることを示している。

図19は5052, 3004, 3003を各種温度で1時間加熱したときの AES による分析結果である。 T_K (表層にマグネシウムが急速に濃化しはじめる温度範囲) はマグネシウムの量に関係し、マグネシウム量が多いと低くなることを示している。

図20はアルミニウム DI 容器の加工部位で塗膜が剝離した容器と剝離の生じない正常容器の底 (塗装していないので表面分析に適している) を AES 分析し、原因を調査した結果である¹²⁾。図20から剝離容器および正常容

図19 所定温度にて1時間加熱した5052, 3004, 3003のオージェによる表面 Mg/Al ピーク比

3

図20 DI 容器底部の AES 分析結果

器の表面には共におよそ15 nm のジルコニウム系の化成皮膜がついており、正常な塗装前処理が施されている。しかし、剥離容器の化成皮膜中にマグネシウムが多量に検出されている。このマグネシウムは酸化物あるいは水酸化物と推定され、これらのマグネシウム化合物はもろいため、加工の際に割れが生じ、皮膜が剥離したとしている。

4. X 線光電子分光法 (XPS)

4.1 原理

試料表面に特性 X 線を照射すると、光電効果により試料面の原子はイオン化し、その際に光電子が放出される。この光電子のエネルギーは元素に固有なもので、分光分析することにより表面（およそ数 1 nm）の元素の定性、定量および状態分析ができる。

この方法はスウェーデンの K. Siegbahn とその協力者によって分析法として確立したもので、彼によって ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) と名づけられた。この名のとおり、状態分析を行えるのが特長であり、これは同一元素であっても化学結合状態が異なると、結合エネルギーにケミカルシフトを生ずることに基づいている。

近年は光源としてアルミニウム、マグネシウムなどの特性 X 線を使用しているため、この手法を X 線光電子

分光法（以下 XPS と言う）と呼んでいる。

固体や分子内の電子は種々の量子化されたエネルギー準位に束縛されているので、これに一定エネルギーの光（特性 X 線）を照射したとき、放出される電子の運動エネルギーはそれぞれの準位によって異なり、いわゆる光電子スペクトルを作る。

そのエネルギー関係を図21に示した。X 線光量子エ

図21 光電子分光のエネルギー関係

図22 XPS の概念図

A: 電子分析器, L: 減速集束レンズ, S: 試料室, X: X線管, XPS: X線電源, VP_{1-3} : 真空ポンプ, D: 電子検出器, A.P.S.: A用電源, P.A.: 前置増幅器, M.A.: 主増幅器, DISC.: ディスクリミネータ, R.M.: 計数率計, MCA: マルチチャンネルアナライザ, REC.: X-Y 記録計, DPS: 電子検出器電源

エネルギーを $h\nu$, 光電子の運動エネルギーを E_k , 注目する電子の束縛エネルギー (binding energy) を E_b とすると, 次の関係が成立する。

$$E_b^V = h\nu - E_k - (\phi_p - \phi_s)$$

ここで E_b^V は真空単位から測った束縛エネルギーである。 ϕ_p および ϕ_s はそれぞれ分光装置, 試料の仕事関数である。

4.2 機能

XPS の概念図を図22に示す。装置は試料を装填する試料室, 試料を励起する線源, 試料から放出された光電子のエネルギーを分別するエネルギー分析器, 電子検出器, これらを高真空中に保つ排気系からなっている。エネルギー分析器には静電型と阻止電場型がある。

XPS には次のような特徴がある。

- (1) 状態分析ができる。
- (2) 表面分析 ($\sim 3 \text{ nm}$) ができる。
- (3) 照射 X 線の種類を変えることにより深さ方向の情報が得られる。
- (4) 試料を傾斜して測定することにより深さ方向の情報が得られる。
- (5) 単色化した X 線 (モノクロ) を利用することによりエネルギー分解能がよく, サテライトピークを除去した測定ができる。
- (6) 光電子発生メカニズムの解明がかなり進んでいる。
- (7) 定量性に優れている。
- (8) スパッタリングを併用した深さ方向分析ができる。
- (9) 非破壊分析である。
- (10) 最新のワークステーションを利用したデータ処理

図23 X線モノクロメータ付静電型 ESCA の模式図

機能がついている。

- (1) 最新の装置では数十 μm オーダの分解能を有する面分析ができる。

<問題点>

- (1) SIMS, AES に比べて面分解能が一桁程度わるい。
- (2) 感度は $0.1 \sim$ 数 at% 程度である。
- (3) 絶縁物ではピークシフトが起こる (データ解析が複雑になる)。
- (4) 測定時間が長くなる。

XPS は入射プローブに特性 X 線を使うので電子線のように絞ることができないことと, 測定に長時間を要す

図24 XPS によるクロム酸皮膜の構造

図25 XPS によるりん酸・クロム酸皮膜の構造

3

ることが問題である。そこで、分析機器はマイクロビーム化、高感度化、自動化を進めている。最近はX線モノクロメータを用い、単色化したX線で化学シフトの追求、微小領域の分析ができるように装置が改良されてきている。

図23は静電型エネルギー検出器をつけた装置の模式図で、X線モノクロメータが付いている。

図26 アルミニウム合金板の深さ方向の $\text{Al}_{2\text{P}}$ 、 $\text{Mg}_{2\text{P}}$ 光電子スペクトル

4.3 応用例

XPSはアルミニウムと塗膜の密着性に関して多くの報告がなされている。Trevertonらによるクロム酸クロメート皮膜の構造に関する報告は図24に示すようによく知られている¹³⁾。りん酸クロメート皮膜についてもXPSで測定し、図25の構造を示している。

XPSでもアルミニウム合金中の添加元素、特にマグネシウムの表面への濃化現象を測定しており、図26は5052の深さ方向の $\text{Al}_{2\text{P}}$ 、 $\text{Mg}_{2\text{P}}$ の拡大測定結果である¹⁴⁾。アルミニウムは Al_2O_3 とAl金属の状態が認めら

図27 アルミニウム合金板のMg・Alの深さ方向の変化

図28 アルミニウム酸化皮膜最表面のXPSによるナローズキャン ($\text{O}_{1\text{s}}$, $\text{Al}_{2\text{P}}$, $\text{C}_{1\text{s}}$)

れ、マグネシウムは MgO の結合状態であることがわかる。

図27にマグネシウムとアルミニウムの深さ方向の含有量変化を示した。またアルミニウムについては Al_2O_3 と Al の分布変化を示した。この結果から、マグネシウムは表層部約25 nm に偏析していることが確認される。

次にアルミニウムの酸化皮膜の形態による差が XPS で識別できるかを実験した結果を示す¹⁵⁾。アルミニウムの酸化皮膜には、自然、アルマイト、ペーマイト、パイアライトなどと呼ばれる様々な形態があり、たとえば、大気中で表面に生成する酸化物は常温から約450°Cの温度範囲では非晶質の Al_2O_3 であるが、450°C以上では時間の経過とともに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶に変態する。また、水中では温度、水質などの条件により、ペーマイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlO}(\text{OH})$) やパイアライト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) が生成する。

供試材は99.99%Al板で大気中加熱試料、アルマイト処理試料とペーマイト処理試料の3種類とした。図28には最表面の O_{1s} , Al_{2p} , C_{1s} の光電子スペクトルを示す。大気中加熱試料は、アルマイトおよびペーマイト処理試料と比較して、 O_{1s} , Al_{2p} , C_{1s} とも半値幅が小さく、ピークがシャープであることがわかる。 O_{1s} に注目すると、ペーマイト処理試料のピーク形状が大気中加熱試料およびアルマイト処理試料と異なり、ピークの低エネルギー側に肩を持っていることがわかる。このピークを解析するに、種々の金属の酸化物あるいは水酸化物の酸素のエネルギー値から判断して、ペーマイト処理試料のピークは OH^- によるものであり、ピークの低エネルギー側に存在する肩が O^{2-} によるものと予想される。このように XPS では化合物の結合状態が解析できる。

次に XPS を用いて、非破壊で酸化皮膜厚さを測定する方法を紹介しておく。XPS による膜厚測定は、薄膜と基板からの相対光電子強度を用いて、厚さ 3λ (λ : 試料中の光電子の平均自由行程) までの膜厚を測定する方法である。藤井、田辺¹⁶⁾の論文にその方法が詳細に示されているので参照されたい。なお、この方法によりアルミニウムの酸化皮膜の膜厚を測定する試みも出てきている。

5. おわりに

IMMA, AES, XPS について、その原理、機能、分析

例を示した。これら表面分析は情報が極表面、微小である。ただ一つの方法から得られた情報で表面の状態を判断することは危険で、複数の測定法で得られた情報で判断する必要がある。SIMS と AES, AES と XPS のような組み合わせの複合機も開発されている。

最後に、各分析手法で行われる深さ方向分析で用いられるイオンエッチングについて2~3の注意点にふれておく。

(1) イオンビーム照射条件とエッチングスピードの関係を各試料毎に明確にしておくこと。

(2) 試料表面へのイオンの注入量が試料により異なることを考慮すること。

(3) 試料によっては結晶方位、表面上状態によってエッチングが均一に進行しないことがある。

このように、イオンエッチングでは試料により表面が複雑に変化するので、得られた情報の解析には十分注意し、他の多くの情報の助けをかりて信頼性を上げる必要がある。

参 考 文 献

- 1) 大高, 小田: 軽金属, **28** (1978), 202.
- 2) 村川: 軽金属, **34** (1984), 250.
- 3) R. Castaing and G. Slodzian: J. Microscopie, **1** (1962), 395.
- 4) H. Liebl: J. Appl. Phys., **38** (1967), 5277.
- 5) H. Tamura, et al.: Proc. Intern. Conf. Mass Spectroscopy, (1969), 205.
- 6) A. Benninghoven and F. Kirchner: Z. Naturforsch., **18a** (1963), 1008.
- 7) 難波江, 宮本, 大関: 古河電工時報, **79** (1986), 125.
- 8) 成島, 石丸: 真空, **27** (1984), 131.
- 9) 慈道: 軽金属学会, 第77回秋期大会 (1989).
- 10) A. Csanady et al.: Corrosion Science, **22**, **7** (1982), 689.
- 11) K. J. Holub and L. J. Matienzo: Applications of Surface Science, **9** (1981), 22.
- 12) 羽生: ここまでわかったアルミニウム表面, (1988).
- 13) J. Treverton, N. C. Davies: Metals Technology, Oct, (1977), 480.
- 14) 島津アプリケーションニュース, X線光電子分析 29.
- 15) 未発表.
- 16) 藤井, 田辺: 島津評論, **47**, **1** (1990), 89.