イオンビームダイナミックミキシングによってMoメタライズしたSi₃N₄, SiC, Al₂O₃とCuとの接合*

松浦正道** 千田中哉** 藤沼明子***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 3 (1992), pp. 308-314

Si₃N₄, SiC, Al₂O₃/Cu Bonding with Utilizing Mo Metallization of Ceramics
by means of Ion Beam Dynamic Mixing*

Masamichi Matsuura**, Nakaya Chida** and Haruko Fujinuma***

Molybdenum metallization of Si₃N₄, SiC and Al₂O₃ substrates for metal-ceramic bonding was performed using an ion beam dynamic mixing method. In this method, a cylindrical ceramic substrate 5 mm in diameter and 5 mm in length was irradiated simultaneously with a 8.0×10^{-15} J (50 keV), $1-2 \times 10^5$ $\mu\text{A}/\text{m}^2$ Ti⁺ ion beam and a Mo molecular beam at a substrate temperature of 573 K. The substrate metallized with a Mo film 2-5 μm in thickness was bonded to a copper pin 2.5 mm in diameter with an amorphous Cu-9Ni-4Sn-7P solder at 973 K in a depressurized Ar gas atmosphere. Tensile strength of the copper/ceramic joint was determined by a universal testing machine. A strong joint of more than 120 MPa for each ceramic could be obtained.

Compared to sputtering as a metallization technique, the dynamic mixing resulted in a joint of superior tensile strength and allowed greater versatility in selection of the chemical type of ceramic substrate. With regard to the chemical type of ion beam used for the dynamic mixing, an active metal ion beam such as Ti⁺ was found to be much more effective in obtaining a strong joint than an inert gas ion beam like Ar⁺.

The ceramic-metal interface region of the Mo-coated Si₃N₄ or SiC was observed using a high resolution TEM and an XPS. There were differences between the two ceramics in damage and amorphisation of the ceramic crystal grains caused by the high energy Ti⁺ ion beam. An amorphous layer, composed of the implanted Ti, the evaporated Mo and some of the ceramic's constituent elements, was observed in both interface regions. In addition, a precipitated TiN crystal was detected in the Si₃N₄ system.

(Received August 8, 1991)

Keywords: ion mixing, ion implantation, radiation damage, ceramic-metal bonding, ceramics, Si₃N₄, SiC, Al₂O₃

I. 緒 言

将来の構造材料として期待されているSi₃N₄, SiC, Al₂O₃, ZrO₂などのファインセラミックスの実用化には、セラミック/金属, セラミック/セラミックの接合技術が不可欠である。とくに従来のMo-Mn法などの適用が難しく、金属との濡れ性の悪い窒化物・炭化物系セラミックスに対しては、活性金属ろう付け法をはじめ多くの試みが精力的に行われている⁽¹⁾⁽²⁾。

他方、数 10^{-14} J-数 10^{-13} J(数100 keV-数MeV)の高速イオンビームを、予めセラミックス、ガラスなどの基板表面に蒸着した金属薄膜に照射すると、金属薄膜の基板への付着力が増大することが知られている⁽³⁾。これまで金属薄

膜を通過するような数 10^{-13} Jのエネルギーを用いる場合と、金属薄膜と基板の界面近傍をミキシングするような数 10^{-14} Jを用いる場合⁽⁴⁾などが報告されている。しかし、付着力増大のメカニズムについては、未解明な部分が多い。これら高エネルギーイオンビームを用いたイオン注入法に対し、数 10^{-15} J(数10 keV)以下と比較的エネルギーの低いイオンビームの照射と金属の蒸着を同時に行い基板表面に膜を堆積するダイナミックミキシング法⁽⁵⁾でも、付着力の高い膜が得られることが報告されている。著者らはこれまで本法を用いて、金属との濡れ性の悪いAlN基板へのCuメタライズ処理を行い、密着性に優れたCu膜を得ている⁽⁶⁾。

本研究では、活性金属であるTi⁺イオンビームとMoの同時蒸着を組合せたダイナミックミキシング法により

* 1991年4月日本金属学会春期大会に発表

** 日本真空技術(株)超材料研究所(Institute for Super Materials, ULVAC JAPAN Ltd., Tsukuba, Ibaraki)

*** 日本真空技術(株)電子・イオン機器事業部(Electronics & Ionic Equipment Div., ULVAC JAPAN Ltd., Chigasaki, Kanagawa)

Si_3N_4 , SiC , Al_2O_3 基板表面上に Mo 膜を形成し, さらに Cu ピンをろう付けしてセラミック/金属の接合体を作成し, その引張強度を測定した. また代表的な PVD 法であるスパッタ法で形成した Mo 膜を用いた接合体との接合強度の比較をした. さらに本法による接合機構解明のため, 不活性ガスである Ar^+ イオンビームを用いて作成した接合体との接合強度の比較や, Ti^+ イオンビームを用いてメタライズした Mo 膜とセラミックスの接合界面の走査型電子顕微鏡 (SEM), 高分解能電子顕微鏡 (HREM), X 線光電子分光法 (XPS) による構造解析を試みた.

II. 実験方法

1. セラミック/金属接合体作成および引張強度測定

(1) 基板

今回の実験に用いた Si_3N_4 , SiC , Al_2O_3 基板は京セラ (株) 製 (SN-220, SC-211, A-479) で, 直径 5 mm, 厚さ 5 mm の円柱状の焼結品である. 円柱状基板の端面を, 粒径 1 μm のダイヤモンド砥粒で鏡面研磨し, アセトンおよびエタノールで超音波洗浄, 大気中で乾燥した後, ダイナミックミキシング法により基板表面を Mo メタライズした.

(2) ダイナミックミキシング

ダイナミックミキシングには, 高電流イオンミキシング装置 (ULVAC KAX-1000) (7) を用いた. 実験に用いたイオンは Ti^+ で, イオンの加速エネルギーは $8.0 \times 10^{-15} \text{ J}$ (50 keV), イオンビーム電流密度は $1 \times 10^5 \mu\text{A}/\text{m}^2$ または $2 \times 10^5 \mu\text{A}/\text{m}^2$, 基板温度は 573 K 一定とした. Mo は電子ビーム溶解法によりイオンビーム照射と同時に蒸着し, Mo の膜厚は約 2-5 μm とした. 本法による Mo メタライズ処理プロセスの概略を Fig. 1 に示す.

Fig. 1 Procedure for Mo metallization of the ceramics by Ti^+ ion beam dynamic mixing.

(3) ろう付および引張強度測定

メタライズしたセラミックス基板を, Cu-9%Ni-4%Sn-7%P アモルファス ろう材 (日本非晶質金属 (株), MBF2002) を用いて, $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ の Ar 気流中 973 K で直径 2.5 mm 長さ 13 mm の Cu 製ピンとろう付けし, Fig. 2 に示すようなセラミック/Cu の接合体を作成した. ろう付け温度での保持時間は 300 s, 昇降温速度は 0.17 K/s とした. 接合体の接合強度は, 万能試験機 (島津製作所, AGS-500AB) または接着強度試験機 (Quad Group, Sebastian I) を用いて, 引張強度として評価した. なお金属膜の付着強度のみを評価する場合は, ろう材の代わりにエポキシ系接着剤を用い, 接着強度試験機で測定した.

2. 他のメタライズ法との接合強度の比較

(1) スパッタ法

代表的な PVD メタライズ法であるスパッタ法を用いて作成した接合体の引張強度を測定し, 本法との比較を行った. スパッタによる Mo メタライズ膜の構造として, Mo 単層 (膜厚約 5 μm) および Ti を中間層とした Mo/Ti 2 層 (膜厚約 3 μm /0.25 μm) の 2 種類のものを考え, RF マグネトロンスパッタ法で作成した. 後者については, スパッタ成膜後 673 K で 3.6 ks および 973 K で 3.6 ks のアニーリングを行った. なお両者ともメタライズ直前に, セラミックス基板のスパッタクリーニング処理をしている. またろう付けの条件は, 1. (3) と同様にした.

(2) Ar^+ イオンビームダイナミックミキシング法

ダイナミックミキシングに用いるイオン種の影響を調べる目的で, 不活性ガスである Ar^+ イオンビームを用いて Mo メタライズ膜を形成し, Cu 製ピンとろう付け後, 接合体の引張強度を測定して, 活性金属イオンビームの場合と比較した. ダイナミックミキシングおよびろう付けの条件は, 1. (2), (3) と同じとした.

3. セラミック/金属接合体界面の構造解析

本法で作成したセラミック/金属接合体界面の構造を調べる目的で, ダイナミックミキシング法で Mo メタライ

Fig. 2 Structure of the Cu/ceramic joints: joint for the universal testing machine (a), and joint for the adhesion strength tester (b).

ズした Si_3N_4 , SiC 基板のセラミック/金属界面を SEM, HREM, XPS で観察した. 用いた SEM は ABT DS-130S, HREM は日立 H-9000 で加速電圧 300 kV, XPS は SSI SSX-100 で Ar^+ イオンエネルギー $4.8 \times 10^{-16} \text{ J}$ (3 keV) でエッチングして深さ方向の情報を得た.

III. 実験結果および考察

1. Ti^+ イオンビームダイナミックミキシング法による接合体の強度

Fig. 3 に Ti^+ イオンビームを用いたダイナミックミキシング法で Mo メタライズして作成した Si_3N_4 , SiC , Al_2O_3 と Cu の接合体の引張強度の Ti^+ イオンビーム電流密度依存性を示す. Ti^+ イオンビーム電流密度が $1 \times 10^5 \mu\text{A}/\text{m}^2$ 以上で, 120 MPa 以上の強度を持つ接合体が得られている. これらの接合体の大部分は, **Fig. 4** に示すように Cu ビンにセラミックスが“えぐれ”てついてくる形で破断し

Fig. 3 Dependence of tensile strength of the Cu/ceramic joints metallized by the dynamic mixing on the Ti^+ ion beam current density.

ている. このえぐれが起こるのは, 973 K でのろう付後降温する際の Cu とセラミックスの熱収縮率の差による残留熱応力が Cu ビン縁周辺に集中し, そこより破壊したためと考えられる. したがって接合界面自体の強度は破断値より大きいので, 熱応力緩和などに対する適切な対策を講じることにより, 接合体の強度をさらに増大させることが期待できる.

2. 他のメタライズ法との接合強度の比較

(1) スパッタ法

RF マグネトロンスパッタ法により Mo メタライズしたセラミック/Cu 接合体の引張強度測定結果を **Fig. 5** に示す. Mo 単層膜の場合, as-deposition 膜の付着強度は 60 MPa 程度はあるが, ろう付けした接合体の強度は極めて小さい. 他方, セラミックスと比較的濡れ性の悪い金属を

Fig. 5 Tensile strength of the Cu/ceramic joints metallized by RF magnetron sputtering: joints with a single layer of Mo film (left), and joints with a layer of Mo/Ti film (right).

Fig. 4 Schematic diagram and SEM micrograph showing a fracture surface of the Cu/ Si_3N_4 joint after tensile strength measurement.

スパッタ法でメタライズする場合, Ti のような活性金属を中間層とする 2 層構造にして, メタライズ膜の付着強度を高くする方法が通常行われる. Fig. 5 の Mo/Ti 2 層膜はこのような理由で作成したもののだが, ここでは更にメタライズ膜の付着強度を高めるため, ろう付け前にアニール処理をしている. この 2 層膜を用いた接合体の引張強度は, SiC で良好な結果が得られた. しかし Si_3N_4 では低い接合強度しか得られておらず, 破断もセラミック/金属界面剥離となっている. Al_2O_3 はその中間である.

Ti+イオンビームダイナミックミキシング法とこれらスパッタ法との比較では, 本研究において, 両者共必ずしも最適条件でメタライズしているとは断言できず, その意味での曖昧さはあるが, 全体として前者の方が接合強度が高く, かつセラミックス基板種類に対する汎用性に優れていると言えるであろう.

(2) Ar^+ イオンビームダイナミックミキシング法

ダイナミックミキシングによりメタライズ膜の付着強度が向上する理由として, 物理的および化学的作用が考えられる. このうち後者の効果を明らかにするため, 不活性ガスである Ar^+ イオンビームを利用して接合体を作成し, その接合強度を調べた. Fig. 6 に Si_3N_4 基板での結果を示す. Mo 膜形成直後の as-deposition 膜の基板への付着強度は, 接着強度試験機の測定限界値約 75 MPa 以上であり, 十分な付着強度を有している. しかしろう付けした接合体では, 極めて小さな接合強度しか得られておらず, 破断もセラミック/金属界面剥離となっている. 他方, メタライズした Mo 膜の基板との付着強度への加熱の影響を調べる目的で, Ar 気流中でろう付け温度まで加熱し, 加熱前後で膜付着強度を測定した. この予備実験の結果で

Fig. 6 Adhesion strength of the Mo film to the Si_3N_4 substrate (left) and tensile strength of the Cu/ Si_3N_4 joints (right), both having been metallized by Ar^+ ion beam dynamic mixing.

は, 加熱による付着強度の低下は僅かであった. これらの事実より, ろう付けした接合体の小さな接合強度は, ろう付け後降温する際発生する熱応力により, セラミック/金属界面ないしはイオン注入によるセラミック側界面変成層が破壊されたためと考えられる.

このように前述の活性金属 Ti+イオンビームとこの不活性ガス Ar^+ イオンビームの場合では, 接合体の強度や破断状態が大きく異なっており, イオンビームの化学的作用による寄与が大きいことがうかがえる. これらの考察は 3. で行う.

Fig. 7 Micro-structure of the Mo/ Si_3N_4 interface in Si_3N_4 ceramic with Mo metallization by Ti^+ ion beam dynamic mixing: TEM image (a) and high resolution TEM images (b).

3. セラミック/金属接合体界面の構造解析

Mo/Si₃N₄ 接合界面の TEM 像を Fig. 7 に示す。Fig. 7(a) の TEM 像に見られるように、Ti⁺イオンビームダイナミックミキシングで作成した Mo 膜は Si₃N₄ 基板に十分密着して形成しており、界面層は Mo 柱状晶から下へ順に、Mo 微結晶層、析出層、アモルファス層、基板セラミックスとなっているのが観察された。また Fig. 7(b) に示す HREM で観察された格子像より界面層で確認された結晶相は、析出層において直径 7 nm 以下の TiN(111), (200) および少数の Ti₂N のみであり、Mo 微結晶層において Mo および Mo₃Si のみであった。この界面領域を XPS, HREM で解析した結果を一括して Fig. 8 に示す。XPS では化学組成および Si2p, N1s, Ti2p3/2, Mo3d5/2, C1s, O1s の光電子結合エネルギー化学シフトの深さ方向

の変化を測定した。本系に関係する化合物などの XPS 結合エネルギーのデータは、PHI ハンドブック⁽⁸⁾はじめ多くの文献⁽⁹⁾より求めた。Fig. 8(b)(d) と (c) より分かるように、XPS と TEM で解析した結果は良い対応を示している。化学組成については比較のため、Si₃N₄ 基板に Ti⁺イオン注入のみ行った結果も図中に示してある。この Ti⁺イオン注入した Si₃N₄ および後述の SiC 基板の depth profile は、Singer らの結果⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾とほぼ良い一致を示していた。界面層の化学結合については、Fig. 8(d) に示すように、ダイナミックミキシングに用いた Ti および Mo が、基板セラミックス構成元素と化学的に結合し、深さ方向に順に化合物のアモルファス相または結晶相を形成していた。この化学結合は金属/セラミックス界面強度の向上に寄与しているものと考えられる。

Mo/SiC 接合界面の TEM 像を Fig. 9 に示す。この系の界面層では Mo 層から下へ順に、アモルファス層、直径 10 nm 以下の結晶からなる層、基板セラミックスとなっていた。HREM より、直径 10 nm 以下の結晶からなる層では hexagonal-SiC 由来の結晶面のみしか観察されず、この層がイオンミキシングで破碎された基板の SiC であることが分かった。この系の界面層では、これ以外の結晶相は観察されなかった。この界面領域を XPS, HREM で解析した結果を一括して Fig. 10 に示す。アモルファス層の化学結合については、Fig. 10(d) に示すように、SiC 系でも Si₃N₄ 系と同様ダイナミックミキシングに用いた Ti および Mo が、基板セラミックス構成元素と化学的に結合し、化合物のアモルファス相を形成していた。

ここで Fig. 8, Fig. 10 に示す Mo/Si₃N₄ と Mo/SiC 系界面層構造の比較をしてみる。まず化学組成については、金属、セラミックス構成元素の分布が元の界面の両側になだらかに変化していることにより、両系共セラミック/金属界面が十分ミキシングされていることが分かるが、その中で Si₃N₄ 系における N が特徴のある分布をしているのが目立つ。これは Fig. 8(c) の模式図に示す TiN 形成に対応している。前述の Singer ら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾は、Si₃N₄, SiC 基板に、基板温度 313 K, 1173 K で Ti⁺イオンを注入し、基板表層での注入イオンおよびセラミックス構成元素の分布を、XPS およびラザフォード後方散乱分光法(RBS)で測定している。本研究での注入基板温度は 573 K であるが、Si₃N₄ 系での元素分布は、Singer らの 1173 K での結果に近く、SiC 系では、313 K での結果に近い。Singer らは、Si₃N₄ 系での高温イオン注入では、セラミックス構成元素の再分布が生じ易く、TiN の形成とともに、Si が TiN 形成領域より表面層に移動することを指摘している。他方、SiC 系では、再分布が生じ難いとしている。これらの結果は、本研究の結果と良く一致している。さらに Fig. 8(c), Fig. 10(c) の模式図より明らかなように、両系では析出物層の有無以外に、クラスター状欠陥が存在する基板損傷層よりアモルファス層への変化の過程に大きな差

Fig. 8 Constitution of the Mo/Si₃N₄ interface in the ceramic shown in Fig. 7: chemical composition-depth profile determined by XPS (b) [cf. chemical composition-depth profile for Ti⁺-implanted Si₃N₄ (a)], schematic diagram illustrating the micro-structure observed by high resolution TEM (c), and chemical bonding changes estimated from chemical shift by XPS (d).

Fig. 9 Micro-structure of the Mo/SiC interface in SiC ceramic with Mo metallization by Ti^+ ion beam dynamic mixing: TEM image (a) and high resolution TEM images (b).

異が認められる。これまでイオン注入によるセラミックスの非晶質化については、RBSをはじめ種々の手法により調べられている⁽¹²⁾。イオン注入した最大濃度位置での非晶質化に必要な臨界ドーズ量という点では、今回の結果はこれまでの報告と矛盾していない。しかしRBSを中心とするこれまでに用いられてきた分析法では、イオン注入による損傷の微細構造についてまで観察するのは困難である。他方、HREMはこの点で極めて有力な観察手段であるが、このHREMによるセラミックスのイオン注入層断面やイオンミキシングによる金属とセラミックスの界面層の観察報告例は極めて少ない。今回のHREM観察で得られた Si_3N_4 系とSiC系での非晶質化の差異が何に起因しているのかについては、本研究の解析結果のみでは判断できない。ただし、 Si_3N_4 系では安定な化合物TiNが形成されるため、あるTi濃度以上では Si_3N_4 の構造を維持できなくなり急に非晶質化した可能性、これに対し、SiC系ではそのような安定な化合物が存在しないことにより、損傷は受けるものの段階的に非晶質化が進行した可能性は考え得る。また焼結助剤として用いられている Al_2O_3 や Y_2O_3 などの影響も考えられるが、これについては不明である。焼結助剤を含まないCVD法で作成した Si_3N_4 やSiC基板へイオン注入し、その照射損傷のHREM観察結果と今回の結果を比較することにより、この影響は評価できるかもしれない。なお今回の試料は、XPS用試料作成技術上の問題よりas-dynamic mixingのもののみで、ろう付け後のものではない。しかしイオン注入により損傷したこれらのセラミックスの結晶性回復には、約1173~1273 K以上のアニール温度が必要と報告されており⁽¹³⁾、ろう付け後でもセラミックス側の状態には大きな変化はないものと予想される。他方、メタル側界面層ではある程度の結晶化

が進むことは、十分考えられる。またろう材の影響については、これまでの電子プローブマイクロアナリシス(EPMA)観察の結果、本系ではほとんどの例においてMo/セラミックス界面へのろう材の明確な浸入は認められないため、ここでは除外した。

このような Si_3N_4 とSiC基板による損傷の差や、 Ti^+ イオンビームと Ar^+ イオンビームを用いた場合の接合(加熱)プロセス前後の膜付着強度あるいは接合強度の差、またその際の接合体破断状態の差は、イオンビームを用いたセラミックスのメタライズ処理において化学的作用による寄与が大きいことを示している。これまでいくつかの研究グループ⁽¹⁴⁾より、イオン注入やイオンミキシング、およびその後のアニールの過程におけるイオン種と基板構成元素などとの反応の傾向が、元素間の結合エネルギーなどより求められる熱力学的計算結果と比較的良好一致を示していることが報告されている。本研究では、TiNや Mo_3Si など数種類の析出物以外はアモルファス相で、その熱力学的数値が不明なため、化学的作用を評価するための熱力学的解析は不可能である。しかし Ti^+ イオンビームを用いる場合、Tiが化学的に活性な元素なため、Tiを介してセラミックス構成元素とメタライズされた金属元素が安定な化学結合を作る傾向があることは容易に推定できる。金属とセラミックスの高強度な接合体を作成するには、両者の間で安定な化学結合を形成させることが必要条件の1つである。 Ti^+ イオンビームを用いることは、この目的に適うものである。他方、高速イオンビームを用いるプロセスでは、イオン種により使用するイオン源やイオンビーム装置が異なる場合が多い。したがって本プロセスの実用化により、イオン種の接合強度に及ぼす影響を系統的に調べることは、今後の課題の1つといえるであろう。

Fig. 10 Constitution of the Mo/SiC interface in the ceramic shown in Fig. 9: chemical composition-depth profile determined by XPS (b) [cf. chemical composition-depth profile for Ti⁺-implanted SiC (a)], schematic diagram illustrating the micro-structure observed by high resolution TEM (c), and chemical bonding changes estimated from chemical shift by XPS (d).

N. 結 言

イオンビームダイナミックミキシングによるメタライズ法を用いた金属/セラミックス接合を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 活性金属イオンビーム Ti⁺を用いたダイナミックミキシング法による Mo メタライズ膜を使用して、Si₃N₄, SiC, Al₂O₃ セラミックスと Cu ピンの接合体を作成したところ 120 MPa 以上の引張強度が得られた。

(2) スパッタ法との比較では、本研究で行った条件下で

は、ダイナミックミキシング法の方が、接合強度およびセラミックス基板への汎用性の点で優れていた。

(3) 不活性ガスイオンビーム Ar⁺では、高強度の接合体は作れなかった。

(4) XPS, HREM により Mo/Si₃N₄, または SiC 界面の構造解析を行った。高速イオンビームによるセラミック結晶粒の損傷・非晶質化の様子は、セラミックにより異なっていた。いずれの界面でも、ダイナミックミキシングに用いた Ti, Mo およびセラミック構成元素よりなるアモルファス相が形成されていた。Si₃N₄ ではそれ以外に、主に TiN よりなる結晶相が観察された。

終わりに、本研究に御助言、御協力頂きました科学技術庁金属材料技術研究所 齊藤一男博士および日本真空技術(株)超材料研究所 角谷 透氏(現アルプス電気(株))、尾上公正氏、関野一仁氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 岩本信也, 須賀唯知: セラミックス接合工学, 日刊工業新聞社, (1990).
- (2) ファインセラミックス成形・加工と接合技術編集委員会: ファインセラミックス成形・加工と接合技術, 工業調査会, (1988), 169.
- (3) J. E. E. Baglin: *Ion Beam Modification of Insulators*, Ed. by P. Mazzoldi and G. W. Arnord, Elsevier, Amsterdam, (1987), 585.
- (4) 例えば S. Noda, H. Doi, N. Yamamoto, T. Hioki, J. Kawamoto and O. Kamigaito: *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**(1986), 381.
- (5) M. Satou, K. Matsuda and F. Fujimoto: *Proc. 6th Symp. Ion Sources and Ion-Assisted Technology*, Tokyo, (1982), 425.
- (6) 角谷 透, 伊形明子, 千田中哉, 松浦正道, 関野一仁, 塚原園子: 日本金属学会春期大会講演概要, (1990), 468.
- (7) 角谷 透, 国部利寿, 田籠邦彦, 千田中哉, 松浦正道, 桜田勇蔵: 金属表面技術, **39**(1988), 623.
- (8) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. by G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer, Minnesota, (1979).
- (9) 例えば V. G. Aleshin, A. I. Kharlamov and M. G. Chudinov: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **15**(1979), 672.
- (10) I. L. Singer: *Surf. Coat. and Tech.*, **33**(1987), 487.
- (11) I. L. Singer, R. G. Vardiman and C. R. Gossett: *MRS Symp. Proc. Vol. 100*, North-Holland, N. Y., (1988), 201.
- (12) 例えば日置辰視: 豊田中央研究所 R&D レビュー, **22**(1987), 33.
- (13) R. G. Vardiman: *MRS Symp. Proc. Vol. 128*, North-Holland, N. Y., (1989), 369.
- (14) 例えば G. C. Farlow, B. R. Appleton, L. A. Boatner, C. J. McHargue and C. W. White: *MRS Symp. Proc. Vol. 45*, North-Holland, N. Y., (1985), 137.