研究資料

オージェ電子分析法(AES)による鉄鋼の表面分析の定量法

小林 尚*

1. 緒 言

ここ10年の間にAESは固体表面の分析機器として目ざましい発展をとげてきた。AESが他の表面機器分析装置に比べてすぐれている点は軽元素に対して感度が高いこと、非破壊分析であること、それに最も重要なことは表面の極く薄い層(3.0 nm 以下)の分析に対して非常に感度が高いということである。それに励起源として電子という原子の内殻の電子に対してイオン化断面積の大きな励起源を用いているので、分析プローブを非常に細く絞ることができるという点である。また不活性ガスイオン衝撃による表面剝離技術を併用すれば深さ方向の組成分析も可能である。プローブが細いので表面でプローブを走査することにより2次元の元素分布も知ることができ、上記の表面剝離技術を用いれば3次元の元素分布も知ることができる。

応用面における発展も目ざましいものがあり、半導体、金属、触媒、薄膜等の広い分野にわたってAESが用いられるようになってきており多くの研究成果が報告されている。特に金属の分野においては焼戻し脆性、熱間加工性、溶接等にみられる結晶粒界への不純物、合金元素の偏析・析出、ステンレス鋼の不動態皮膜、薄板の表面層(テンパーカラー、めっき性、塗装性等)等がAESが適用されている代表的な問題であろう。

われわれは上記の問題に対してAESを半定量分析機器†として使用してきたし、一般にもそのような用いられ方が多い。AESにより得られる絶対定量値にどの程度の信頼性があるかという問に対して完全な解答が与えられていないのが実状であり、一般的に相対感度因子を用いて求めた定量値と真の値との誤差は30%程度であるといわれている⁽¹⁾。ここではAESの定量性の基本となるオージェ電子のもつ意味を理解し、どのようなアプ

ローチをすれば更に精度の高い定量値を求めることができるかということについて述べてみたい。AESの原理、装置等については多くの著書⁽²⁾⁽³⁾、論文⁽⁴⁾⁽⁵⁾があるのでそれらを参考にしていきたい。

2. オージェ電流の物理的な意味

一般にAESで観測されるオージェ電流 I は

$$I = I_p \cdot \sigma \cdot a \cdot \lambda \cdot C(1+B) \quad (1)$$

であらわせる⁽⁴⁾。 I_p は入射電子ビーム電流、 σ はイオン化断面積、 a は平均オージェイールド、 λ は脱出深さ、 C は特定元素の濃度をそれぞれ示している。 B は入射電子が固体内に入ったのも生じる後方散乱電子が、オージェ電子発生に寄与する割合(入射電子のみにより発生するオージェ電子に対しての)を示す補正項である。 σ は孤立原子を電子によりイオン化させることに関連した項であり、イオン化しようとするレベル(たとえば KL_1L_1 遷移の場合はKレベルのイオン化エネルギーを示す)の約3倍のエネルギーの入射電子で励起する場合が最もイオン化断面積が大きくなる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。 a は原子がイオン化状態から基底状態にもどる際放出されるエネルギーがオージェ電子として放出される確率を示している。

図1はK, L, M殻に対する平均オージェイールドを示したものである⁽⁸⁾。各遷移とも原子番号がふえるにつれてオージェ電子として放出される確率は小さくなる。AESで利用されるエネルギー範囲は2000 eV以下であり、いずれの遷移に対しても $a > 0.9$ とみなせる。脱出深さ λ はある深さで励起されて特定のエネルギーをもった電子が固体表面まで脱出できる深さを示している。

図2は各エネルギーにおける脱出深さを示したものである。脱出深さは高々3.0 nmでありAESが表面分析に適している所以である。脱出深さは ~ 70 eVを境にして低速領域、高速領域でも大きくなっており、物質にはほとんど依存しない⁽⁹⁾。これは主たる電子の減衰が価電

* 新日本製鉄株式会社基礎研究所第二基礎研究室研究員

Quantitative Analysis Methods of Steel Surfaces using Auger Electron Spectroscopy; Hisashi Kobayashi(Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki)

1977年10月31日受理

† ここでいう半定量分析とは、たとえば母相(Fe)およびA元素のピーク強度をそれぞれ I_{Fe} , I_A として2つの試料間で I_A/I_{Fe} を比較したり、あるいは深さ方向に I_A/I_{Fe} がどう変化するかで定量性を云々することをさす。

図1 原子番号と平均オーギュメントとの関係、実線部が2000eV以下のエネルギーに対応する⁽⁸⁾。

図2 オーギュメントのエネルギー E と脱出深さとの関係⁽⁹⁾。

子帯の励起によるものであり、物質によって価電子帯の電子密度が大きく変らないことから予想される。70 eV以上では脱出深さは近似的に $\sqrt{E}$ に比例するため定量化を行なう際には甚だ便利である。後方散乱電子による補正項 B は数個の純粋物質に対して実験的に求められている^{(6)(10)~(12)}。一般に原子番号がふえるにつれて B は大きくなる傾向にあり、Au のように原子番号が大きくなると後方散乱電子からの寄与は入射電子からのそれに比べて 90% にもなる。式(1)を用いて定量化を行なうためには σ , a , B がかなり正確にわからねばならない。またもう 1 つ困難なことは試料面の凹凸がオーギュメント電子生成に及ぼす影響の問題である。したがって絶対的な定量化を式(1)を用いて行なうことは今のところ困難であり、以下のべるような方法により定量化を行なっている。

3. 定 量 測 定 法

(1) 相対感度因子を用いる方法

AES の定量法として最も一般的に用いられている相対感度因子(Relative Sensitivity Factor)を用いる定量化とその問題点について述べてみたい。この方法は標準試料を用いなくても定量化ができるという特徴がある。この方法によれば i 個のオーギュメントピークからなる物質の X 番目の元素の原子%濃度 C_x は

$$C_x = (I_x/S_x) / (\sum_i I_i/S_i) \quad (2)$$

であらわせる⁽⁴⁾。 I_x , S_x はそれぞれ X 番目の元素のピーク強度、相対感度因子を示している。 S_x の意味すると

図3 原子番号と相対感度因子との関係⁽¹¹⁾。

ころはある基準の純物質に対する X 元素の純物質(場合によっては化合物を用いて測定する場合もある)のピーク強度比を示しており、すべての元素に対してこのような相互間の強度/原子%濃度を求めておけば、これらを式(2)に入れて定量化を求めることが可能である。

図3は基準物質としての Ag の感度を 1 として他の元素の S_x を示したものである⁽¹⁾。しかしながら式(2)は純物質(X 元素からなる)中からの S_x と測定物質中の X 元素の S_x が異なる(すなわち式(1)に含まれる

表1 純物質または化合物から求めた相対感度因子と鉄基合金から求めたそれらとの比較(Fe の感度を 1 としてある)^{(1)(14)~(16)}。

$E_p = 3 \text{ kV}$	元 素	S'_x (純物質または化合物) ⁽¹⁾	S'_x (Fe 基合金) ⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾	S'_x (Fe 基合金) ⁽¹⁴⁾
Fe (703V)	B (179V)	0.60	2.0*,**	
	C (271V)	0.78	1.3*,**	
	C...TaC	1.08		
	P (120V)	2.08	5.5*	
	Sn (430V)	2.59	3.7*	
	Sb (454V)	2.62	3.1*	
	Cr (529V)	1.33	1.3*	
	Ni (848V)	1.10	0.75*	
Fe (651V)	Mo (186V)	1.20		
	(221V)	1.08		1.2
	Cr (529V)	1.51		1.8
	Ni (848V)	1.25		1.1
$E_p = 5 \text{ kV}$				
Fe (703V)	Mo (186V)	1.16		
	(221V)	1.05		
	Cr (529V)	1.50		
	Ni (848V)	1.21		
Fe (651V)	Mo (186V)	1.30		
	(221V)	1.18		1.0
	Cr (529V)	1.68		1.7
	Ni (848V)	1.36		1.3

* $E_p = 2 \text{ kV}$

**Fe 基非晶質

(1+B)項が純物質と測定物質中で異なる) ならば成立つ式であるが、実際は表1に示すように TaC の C とグラファイト C との S_C は同じ C でも大きく異なっているのがわかる(この場合ケミカルシフトの影響もあるかもしれないが、ケミカルシフトがあれば S_C は更に大きくなるものと思われる)。また元素により脱出深さが異なるため、取出している信号の深さが異なる等の問題もあるが、すべてのピーク強度(I_i)が表面の凹凸の影響をうけてでてくるので、式(2)ではその影響が相殺されるという利点もある。脱出深さの影響を少なくするためにはスペクトルにあらわれる分析対象元素の多くのオーグメント遷移(KLL, LMM, MNN 等をさす)ラインのうちから、図2の脱出深さができるだけ同じになるようなラインを選び出すことが必要である。

図4は5% H_2SO_4 中で不動態化処理をした SUS 304 ステンレス鋼の表面から深さ方向の組成分析を図3の S_x を用いて定量した例である(Cピークは最表面から約4.0 nm までみられたが表面汚染物であるので定量値を求める際の計算には入れてない)⁽¹³⁾。内部での値は化学分析値に近いはずであるが式(2)より計算した値は図4から明らかなように化学分析値とは大分異なっていることがわかる。これは $E_p=3$ kV の S_x を用いたせいもあるが、純物質(X 元素)の S_x と Fe 中の X 元素のそれとはかなり異なっていることに起因していると考えられる。ちなみに表1の Cr の S_{Cr} (Fe の感度を1としたものの感度を以下 S_x とする)は純物質中より Fe 中の方が大きくなっており、Ni の S_{Ni} は逆の傾向を示していることから、Cr 量はもう少し小さな値となり逆に Ni 量はもう少し大きな値となることがわかる。Chang は式(2)を用いた定量法では測定試料に近い組成をもった物質から求めた S_x を使わないかぎり定量値として

図4 不動態化処理(5% H_2SO_4 中 0.8 V, 300 s) 処理をした SUS 304 ステンレス鋼皮膜の深さ方向での組成変化⁽¹³⁾。

±20%より良い値は望めないとしている⁽⁹⁾。そのような意味から Fe 基合金を用いて鉄鋼分析に利用できる S_x を求めておくことは定量性をあげるという点から大事である。

表1はCr(30重量%以下), Ni(30重量%以下), Mo(20重量%以下), Sn(24重量%以下), Sb(39重量%以下), P(4重量%以下)を含有する Fe-M 2 元合金および Fe 基非晶質 ($Fe_{80}P_{13}C_7$, $Fe_{75}P_{13}C_7S_5$, $Fe_{19}P_{13}C_7S_1$, $Fe_{69}B_5C_{15}S_1Si_5Cr_5$ (右下の数字は原子%を示す)) から求めた S_x であり、純物質から求めた S_x とかなり異なっているのがわかる^{(14)~(16)}。特に B†, C†, P のような軽元素の Fe 中での S_x は純物質あるいは化合物を用いて求めた S_x よりかなり大きな値となっており(この理由は TaC の S_C がグラファイト C の S_C より大きかったように、重元素中に軽元素がある場合は後方散乱電子の影響を大きくうけるためと考えられる), Fe 中においてこれら元素を定量する際に注意せねばならない点である。

図5は S_x を求めた一例として Fe-Ni 合金の場合の Ni 量対 Ni ピーク高さの関係を示したものである⁽¹⁴⁾。縦軸は Fe の原子%を 1 mm としての換算長さで示したものであり、30 原子%まで良い直線性を示している。このことは、この直線の勾配が S_{Ni} になるので Fe 中における Ni の場合、 S_{Ni} が Ni 30 原子%まではほとんど変わらないということを示している。表2は Fe 中の Cr, Ni, Mo の入射電子エネルギーの違いによる S_x を示し

図5 Fe-Ni 2 元合金における Ni 量と Ni ピーク高さとの関係⁽¹⁴⁾。

表2 Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mo 2 元合金から求めた相対感度因子(S_x)の入射電子エネルギー依存性⁽¹⁴⁾。

E_p /kV	Cr _{529eV}	Ni _{848eV}	Mo _{221eV}	Fe _{651eV}
2	2.0	1.1	1.5	1.0
3	1.8	1.1	1.2	1.0
5	1.7	1.3	1.0	1.0
8	1.7	1.3	0.9	1.0
10	1.6	1.3	0.8	1.0

† B, C については図6の検量線の傾きから求めた値である。

表3 相対感度因子(S_x)を用いてオージェピーク強度から求めた値と化学分析値から求めた値との比較⁽¹⁴⁾.

試 料	Fe-25 Cr-3 Mo			Fe-18 Cr-2 Mo			SUS 304		
	Cr	Mo	Fe	Cr	Mo	Fe	Cr	Ni	Fe
化学分析値	24.92	3.31	71.76	18.41	2.18	79.41	17.96	8.55	73.49
AES 分析値	25.4	3.5	71.2	18.7	2.4	78.9	18.5	9.1	72.4

たものであり、 S_x が入射電子エネルギーにも大きく依存していることを示している⁽¹⁴⁾。表3 はここで求めた S_x を用いて求めた Fe-25 Cr-3 Mo, Fe-18Cr-2Mo (ヘキ開面) および SUS 304 オーステナイトステンレス鋼 (延性破面) の定量値であるが、化学分析値と非常に良く一致しているのがわかる⁽¹⁴⁾。このように Fe 基合金を用いて求めた S_x を用いれば式(2)によっても真の値に非常に近い定量値が得られることを示している。Joshi らは図3の S_x を用いて SUS 304, SUS 316 オーステナイトステンレス鋼および INCONEL 600 の延性破面での Fe, Cr, Mo, Ni, Ti の定量を行なっているが、原子吸光から求めた値と 10% 以上異なっているものが多くみられる(表4)⁽¹⁶⁾。Walsh らは Ni 中の固溶 S, Te, Bi の粒

表4 相対感度因子を用いてオージェピークから求めた値と原子吸光から求めた値との比較⁽¹⁷⁾。(原子%)

試 料	元素	S_x	原子吸光分析値	AES 分析値
SUS 304	Cr	0.31	20.5	24
	Fe	0.21	70.2	68
	Ni	0.26	9.3	9
SUS 316	Cr	0.31	20.0	18
	Fe	0.21	65.6	71
	Ni	0.26	12.7	10
	Mo	0.25	1.8	1
INCONEL 600	Cr	0.31	17.7	20
	Fe	0.21	8.4	7
	Ni	0.26	73.6	72
	Ti	0.44	0.3	1

表5 相対感度因子(S_x)から求めた値と Ni_{61eV} のピーク強度の減衰から求めた値との比較⁽¹⁸⁾。(試料:不純物を含有するNi)。

粒界破面における各元素量(原子%)				
元 素	合金 1	合金 2	合金 3	
Bi	5	3		
Te	0.5			
S	28.5	35.5	21	
C			7	
相対感度因子により求めた総量	34	38.5	28	
Ni_{61eV} のピーク減衰から求めた不純物総量	34	34	30	

界偏析を定量する方法として次のような方法を用いている⁽¹⁸⁾。先ず Ni_{61eV} のピーク強度 ($I_{Ni_{61eV}}$) の脱出深さが数原子層であるということから、 $I_{Ni_{61eV}}$ の強度の減衰に注目して破面に存在する全固溶原子量は

$$\text{全固溶原子量} = (I_{Ni_{61eV}(\text{バルク})} - I_{Ni_{61eV}(\text{破面})}) / (I_{Ni_{61eV}(\text{バルク})})$$

とおけるとしている。そして式(2)を用いて定量を行なった S, Te, Bi 量のトータル量と上の式を用いて求めた全固溶原子量とは表5に示したように良い一致を示した(この時、用いた S_x はこの測定用に求めた特別の S_x を用いている)。この際、破面に残留ガス中の酸素とか炭素とかが付着しないように十分注意する必要がある。

(2) 検量線による方法

もう1つの方法は図6に示したように、Fe 基合金[ここで用いた試料は表1の S_x を求めるのに用いた試料(*のもの)と同じものである]を用いて添加量と I_M/I_{Fe} の関係を求めておいて定量するやり方である⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。この検量線からわかるように 10 重量% 以下ではどの元素についても、含有量とピーク強度との間に良い直線関係がなり立っていることがわかる。図7は McMahon が種々の時効処理をした Fe-Cr-Ni 鋼の粒界偏析 Ni, Sb 量をこの検量線法†を用いて定量したものである⁽¹⁹⁾。

図6 Fe 基合金における B, C, P, Ni, Cr, Sb, Sn の検量線、黒ぬき記号: 2 元固溶体合金での値。白ぬき記号: 非晶質より得た値⁽¹⁶⁾。

† Sb については鈴木が求めた図6の検量線を用いている。

図8はMcMahonが求めたFe-Ni合金における検量線であるが、下に凸の曲線になっていることがわかる⁽¹⁹⁾。しかしながら図6の横軸に示した10重量%以下の含有量の範囲では直線関係が成立しているものとみなしてよい†。図9は不純物としてPを含むNi-Cr鋼

図7 Ni-Cr鋼の時効時間の違いによる粒界Ni, Sb量(753 K時効)⁽¹⁹⁾。

図8 Fe-Ni合金によるNiの検量線⁽¹⁹⁾。

図9 Ni-Cr-C-P鋼の粒界破面から深さ方向へのNi, P濃度の変化⁽²⁰⁾。

の焼戻し脆性破面にみられたNi, Pの定量例であり、この場合は破面における (I_{Ni}/I_{Fe}) (破面)とバルクにおける (I_{Ni}/I_{Fe}) (バルク)を求めておいて (I_{Ni}/I_{Fe}) (破面)/ (I_{Ni}/I_{Fe}) (バルク)にバルクのNi量をかけることにより破面のNi量を定めている⁽²⁰⁾。Pの場合はバルクのP量が少なかったため200 ppm Pを含有するFe-P合金から (I_P/I_{Fe}) (バルク)を求めておいて $[(I_P/I_{Fe})$ (破面)/ (I_P/I_{Fe}) (バルク)] $\times$ 200 ppmで破面におけるPの定量を行なっている。これも検量線法の一つであり、存在量とピーク強度が比例するという考え方に基いている。検量線法は多種類の元素を含むFe中の1, 2個の元素だけの定量値を知りたいような場合には簡便な方法といえる。

(3) 検出下限

AESの検出下限はバックグラウンドにあらわれるショットノイズにより決められる。検出器に流れ込む電流を I とすると雑音電流 I_N は $I_N = (2IeB)^{1/2}$ であらわせる⁽²¹⁾。 e, B は電荷および検知器の帯域幅(時定数の逆数)をそれぞれ示す。今、 $I \sim 1 \mu A, B \sim 1 \text{ Hz}$ とすれば $I_N \sim 5 \times 10^{-13} A$ となってオージェ電流が $4 \times 10^{-10} A$ 程度であれば S/N 比は $\sim 10^3$ 程度となる。AESによる検出下限を表6に示した⁽²²⁾。

表6 各元素のAESによる検出下限⁽²²⁾。

	含有量/ ppm	原子数/ 10^{25} m^{-3}	脱出深さ/ nm	単原子層*
Al	1000	6.0	0.4	1.6×10^{-3}
Ti	490	2.8	1.0	1.9×10^{-3}
Ag	200	1.2	1.0	7.8×10^{-4}
Be	1700	21	0.5	4.3×10^{-3}
B	1500	21	0.7	5.5×10^{-3}
B(in Si)	150	0.8	0.7	4×10^{-4}
C	2000	23	0.8	7.8×10^{-3}
F(in Si)	800	4	1.3	4×10^{-3}
Na	6700	17	1.6	3.1×10^{-2}
Mg	2200	9.5	1.7	1.3×10^{-2}
Si	430	2.2	0.5	8.0×10^{-4}
P	910	3.2	0.5	1.5×10^{-3}
P(in Si)	150	0.8	0.5	3×10^{-4}
S	330	1.9	0.6	6.7×10^{-4}
Cl	800	3.0	0.7	1.9×10^{-3}
K	510	6.8	0.8	9.7×10^{-4}
Ca	500	1.2	0.9	1.3×10^{-3}
V	490	3.4	1.1	2.2×10^{-3}
Cr	830	6.9	1.2	4.3×10^{-3}
Mn	950	7.6	1.2	4.9×10^{-3}
Fe	910	5.2	1.3	5.2×10^{-3}
Co	800	7.1	1.4	5.0×10^{-3}
Ni	800	7.2	0.4	1.4×10^{-3}
Cu	710	6.0	0.4	1.2×10^{-3}
Zn	740	4.7	0.4	1.2×10^{-3}
Mo	870	4.9	0.7	2.3×10^{-3}
Ta	1000	5.5	1.0	3.8×10^{-3}
W	1800	1.1	0.7	5.0×10^{-3}
Au	480	2.8	0.4	7.4×10^{-4}
Pb	590	1.9	0.5	1.5×10^{-3}

* 脱出深さ内の検出元素原子数/表面第1層原子数

† 図5の場合と縦軸のとり方が異なることに注意。

4. 測定における問題点

測定における問題点としては、(a)入射電子によるダメージ、(b)選択スパッターリング、(c)微分信号による測定の妥当性等があげられる。(a)としては測定試料表面において分解^{(17)(23)~(25)}、脱離、表面拡散、吸着等の現象が誘発される。図10は10 kV、 $\phi 1 \mu\text{m}$ のビームで固体表面を照射した時にどの程度の温度上昇があるかを示したものである⁽²⁷⁾。上に述べたような現象がすべて加熱によって起っているといえないかもしれないが加熱による効果が大いものと考えられる。図11はFe基非晶質($\text{Fe}_{79}\text{P}_{13}\text{C}_7\text{S}_1$)試料(10 μm 厚)を用いて測定した非晶質表面でのP, Sの挙動を示したものである⁽²⁶⁾。ビー

図10 入射ビーム電流と試料の温度上昇との関係⁽²⁷⁾。

図11 $\text{Fe}_{79}\text{P}_{13}\text{C}_7\text{S}_1$ 铸造まま非晶質を Ar^+ イオンで十分剥離後 I_p を増加させた時のP, Sの挙動⁽²⁶⁾。

ム電流をふやすにしたがって試料の温度が上昇するため、P, Sのピーク強度が変化するのがわかる。これに対してビーム電流が少ない場合(5 μA)では図12に示したごとく、そのままの状態が長時間保たれる。(b)は深さ方向の組成分析を行なう際に問題となることであり、イオン衝撃により特定の元素が表面にとりのこされたりあるいは優先的に飛び出したりする現象である。もしこのようなことが起ると測定結果は真の深さ方向の濃度分布を反映していないことになる。図13は Ar^+ イオンの加速電圧をかけてFe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mo 2元合金をスパッターしたのちの定常状態における表面元素濃度を表1の S_x を用いて求めたものである⁽²⁸⁾。表面での元素濃度が Ar^+ イオンの加速電圧、元素により母相におけるそれとは異なっているのがわかる。特にスパッター後Moは表面での濃化が著しいので解析上注意を要する。Fe基合金中のその他の元素についても調べておく必要のある問題である。Cr-Ni合金については系統的な実験が行なわれているので参考にとされると良い⁽²⁹⁾。(c)

図12 $\text{Fe}_{79}\text{P}_{13}\text{C}_7\text{S}_1$ 铸造まま非晶質の各元素ピークの保定(室温)時間による変化⁽²⁶⁾。

図13 イオンスパッター後の定常状態における表面濃度(黒塗り)と化学分析値(点線)との比較⁽²⁸⁾。
各欄上の数値は Ar^+ の加速電圧(kV)。

オージェピーク強度を微分信号 ($dN(E)/dE$) のピークからピークまでの高さ (P - P 値) で測定している。この値による定量法は結合状態が変わってケミカルシフトが起らないかぎり、実際と良く合うことがわかっているが、ケミカルシフトを起したような場合には P - P 値を用いて求めた定量値は実際とは著しく異なったものとなる⁽³⁰⁾。そのため最近では $N(E)$ スペクトルの面積を求めることにより定量値を求めることが試みはじめられている⁽³¹⁾⁽³²⁾。この際バックグラウンドを引く方法もいろいろ議論されているが紙面の都合上ここでは割愛する⁽³³⁾⁽³⁴⁾。

5. ま と め

以上の結果をまとめてみると、鉄鋼試料において正確な定量値を求めるためには、測定試料の組成に近い既知濃度の試料を用いて分析各元素の S_x (相対感度因子) をあらかじめ測定条件を定めて求めておくか、検量線求めておくことが最も重要である。しかしながら、いずれの定量法によっても定量値は脱出深さ範囲内の平均的な濃度を観測していることになり、表面第1層の濃度を求めているのではないということに注意せねばならない。今後 AES の測定データの解析は基礎的なデータの蓄積、他の表面分析機器との併用によるデータ精度の向上、あるいはデータ処理のコンピューター化により更に高度な方向へ進んでいくものと思われる。これらと相まって AES の定量性も更に精度の良いものとなることが期待される。

文 献

- (1) L.E.Davis, N.C.McDonald, P.W.Palmberg, G.E.Riach and R.E.Weber : *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries Inc., (1975).
- (2) 染野 檀, 安盛岩雄 編 : 表面分析—IMA, オージェ電子, 光電子分光の応用—, 講談社サイエンスティフィク, (1976), 126.
- (3) A.Joshi, L.E.Davis and P.W.Palmberg : *Method of Surface Analysis*, Ed.A.W.Czanderna, Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam, Oxford, (1975), 159.
- (4) P.W.Palmberg : *Anal. Chem.*, **45** (1973), 549 A.
- (5) P.W.Palmberg, G.K.Bohn and J.C.Tracy : *Appl. Phys. Letters*, **15** (1969), 254.
- (6) K.Goto, K.Ishikawa, T.Koshikawa and R.Shimizu : *Surface Sci.*, **47** (1975), 477.
- (7) W.Hink and A.Zieger : *Z. Phys.*, **226** (1969), 222.
- (8) N.C.McDonald : *Proc. 4th Scanning Electron Microscope Symp.*, O. Johari, Ed. III Inst. Technol. Res. Inst., (1971), 89. これは小野雅敏 : 電子技術総合研究所研究報告第759号 (1976-3) の孫引きによる。
- (9) C.C.Chang : *Surface Sci.*, **48** (1975), 9.
- (10) D.M.Smith and T.E.Gallon : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **7** (1974), 151.
- (11) T.E.Gallon : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **5** (1972), 822.
- (12) M.L.Tarng and G.K.Wehe : *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 1534.
- (13) H.Ogawa, H.Omata, I.Itoh and H.Okada : to be published in *Corrosion Sci.*
- (14) 小俣裕保, 小川洋之, 湯川憲一 : 日本金属学会講演概要, (1976-10月), 269.
- (15) 鈴木洋夫 : 日本金属学会会報, **14** (1975), 173.
- (16) 鈴木洋夫, 山本広一 : 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1976-10月), 77.
- (17) L.E.Davis and A.Joshi : *ASTM STP*, **596** (1975), p.52.
- (18) J.M.Walsh and N.P.Anderson : *ASTM STP* **596** (1975), p.58.
- (19) H.Ohtani, H.C.Feng, C.J.McMahon, Jr. and R.A.Mulford : *Met. Trans.*, **7A** (1976), 87.
- (20) R.Viswanathan : *Met. Trans.*, **2** (1971), 809.
- (21) K.K.Spangenberg, *Vacuum Tubes*, McGraw-Hill, NY, (1948). これは文献(3)の孫引きによる。
- (22) 越川孝範 : 電子材料解析技術講座, IMA と固体表面分析テキスト, 電子材料技術研究会, 大阪府技術協会, (1977-3).
- (23) S.Thomas : *Surface Sci.*, **55** (1976), 754.
- (24) S.Thomas : NBS Special Publication 400-23, APRA/NBS Workshop IV, Surface Analysis for Silicon Devices, held at NBS Gaithersburg, Maryland April, (1975).
- (25) 最上明矩 : 日本学術振興会, 第141委員会, 第7回研究会資料 No.82, (1976-2).
- (26) H.G.Suzuki and K.Yamamoto : *Materials & Science Engineering* (投稿中).
- (27) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄 : X線マイクロアナライザー, 日刊工業新聞社, 東京, (1972), 36. これは前記小野雅敏氏の研究報告の孫引きによる。
- (28) 小俣裕保, 小林 尚, 湯川憲一 : 日本金属学会講演概要, (1977-10月), 286.
- (29) H.Shimizu, M.Ono and K.Nakayama : *Surface Sci.*, **36** (1973), 817.
- (30) T.W.Haas, J.T.Grant and G.J.Dooley : *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 1853.
- (31) 石田哲夫, 佐々木源正, 塩川善郎, 林 義孝 : 日本学術振興会第141委員会 第12回研究会資料 No.135 (1977-5).
- (32) J.T.Grant, M.P.Hooker and T.W.Haas : *Surface Sci.*, **46** (1974), 672.
- (33) E.N.Sickafus : *Rev. Sci. Instrum.*, **42** (1971), 933.
- (34) R.Staib and J.Kirschner : *Appl. Phys.*, **3** (1974), 421.