技術資料

UDC 543.5 : 543.064 : 669.14

鉄鋼の表面分析の最近の進歩

広 川 吉 之 助*

Recent Development of Surface Analysis of Iron and Steels

Kichinosuke HIROKAWA

1. はじめに

鉄鋼の表面分析は半導体関係の表面分析とならんで近年多大の進歩をなしとげた。半導体材料はその中の電子や原子などの動きが材料の機能を支配すること、顕微鏡下における観察が必要な(組み立て作業などで)小型デバイスが多く、そのためにも表面局所分析が要求されて来た¹⁾。これに対し鉄鋼材料は強度と耐環境性の問題、すなわちより強い材料の要求から表面分析が研究され、応用されて来たとしてよい。

具体的には、やはり表面局所分析が鉄鋼の分野で要求される。それは製造冶金関係では熱間加工性、過熱脆化、溶接割れなどに関連し、熱処理の立場から見ると焼入性、焼もどし脆性、焼割れ、粒界割れ、析出物、更に使用上から考えてヒートチェック、はんだ脆性、表面偏析、表面処理、おくれ破壊、低温脆性など微量成分の(PやSなど)局所的挙動が強度に影響を与えるからである。

このような成分元素の局所的挙動に対して過去20年間もつとも広く応用されて来た測定機器すなわち機器分析法(測定の性格上機器分析とならざるを得ないが)は現在すでに定量法が確立されていると認められているEPMA(Electron Probe Micro Analysis)である。そのためEPMAに関する報告、解説も数多い。そこでここではEPMAに関する説明はほとんど行わず、EPMA以後の表面分析法について述べる。

まず表面分析法の範囲に²⁾³⁾現在どんな方法が入れられているかを見ると、さながら略号の羅列の感を与える。まずEPMA, SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), AES (Auger Electron Spectroscopy), UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction), LEED (Low Energy Electron Diffraction), ISS (Ion Scattering Spectroscopy),

APS (Appearance Potential Spectroscopy), FIM (Field-Ion Microscopy), RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) などが比較的多くの人の念頭に浮かんで来る。しかもこのほか Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS) や Laser Raman Spectroscopy, Ellipsometry⁴⁾, Modulation Spectrometry⁵⁾ などが表面の解析に応用されている。

しかし、鉄鋼試料を対象にかつ機器分析^{6)~8)}または分析化学的な立場からどのような表面分析法が応用されるかを考えると、①得られる情報が電子、原子、分子レベルであること、②情報が適当なエネルギーや空間分解能をもつて直接原子・分子の存在、実体を定量的に示すこと、③多くの試料、多くの元素に対して共通的な操作で応用できることが主な要望事項となる。このような要望条件をかなり満足してくれるのは分光化学的方法が主となり、それはEPMAであり、SIMS とくにIMMA (Ion Microprobe Mass Analysis), AES, ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) とくにXPSである⁹⁾。これらの方法で得られる情報の一部をさらに確認するためか、すでに目的とする元素とその状態が画一的である程度予想されていたりする場合にその他の方法が相補的または単独に応用される。

表面分析で取り扱う範囲を逆に現実の装置の空間分解能の側から見ると図1のように、おおよそ見ることができる。そして定量性と言う立場から見ると、すでにZAF法を基礎として一応定量法が確立されているEPMAに比較すると今一つの状態にある。

現在表面測定ならびに表面研究に応用されている各種方法は単独に用いるより組み合わせて使用する方が効果的であると言われている¹⁰⁾。しかしその組み合わせの仕方によっては測定条件や測定データの解釈の上で問題が

昭和56年1月7日受付 (Received Jan. 7, 1981) (依頼技術資料)

* 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

図 1 表面分析で分析され得る深さと面積

生ずる場合もあることに注意する必要がある。また動的な測定も当然要求されて来ることも多いので測定雰囲気（真空度ならびに真空の質も含む）、加熱、冷却、そして破断や研磨などの機械加工ができることが表面測定機器¹¹⁾のアクセサリとして重要となる。

一方人間の希望として表面での現象などを自分の眼で見たいという点から高分解能、高輝度の SEM 像などを観察し、同時に原子の存在状態とその量を見る方向に表面分析法は進むであろうし、現在も分析電顕などとしてそれらの要求は少しずつ満たされ始めている¹²⁾。そして表面という性格上かつ前述の要望事項を満足するような分析機器は大型化し、その割合には従来の分析機器に比較して与えてくれる情報量が少ないような感じを一般の人々は受けとるかと思われる。しかも現在までこれら新しい表面分析法の結果、非常に新しい何かを発見したというより、従来予想されていたことを確認したという意味での貢献度も大きく評価されるべきと思う。この確認を基礎として、さらに新たな知見を表面ならびに界面に、この鉄鋼表面分析法の各種手法が与えてくれることを希望している。

本項では前に述べた要望事項から SIMS (IMMA) AES そして XPS について、原理や装置・自体の説明は概要にとどめ、その方法の応用と特質に重点を置いて、しかも対象試料を鉄鋼にとどめて説明したい。

2. AES (Auger 電子分光法)¹³⁾

Auger 電子の発生は物質に電子線、X線ならびにイオン線などを照射した場合に生ずるが、ここでは特に、ことわらないかぎり電子線を励起源とした場合にかぎる。

Auger 電子の発生原理は図 2 に示すように物質に電子線、X線、イオン線などを照射した場合、原子の内殻レベルたとえば W 準位に空孔が生ずるとする。その空孔に X レベルからの電子が落ちこみ、その時放出されるエネルギーを受けて Y 殻からの電子が真空領域に放出される場合、この電子を WXY Auger 電子という。その電子の

図 2 WXY オーグジュ励起過程

持つエネルギーは近似的に $E_{WXY} = E_W - E_X - E_Y - \phi_A$ で示される。 E_W は W 準位のエネルギー、 E_X 、 E_Y は原子がイオン化した状態での X、Y 準位のエネルギー（一般には原子の X、Y 準位のイオン化エネルギーと見て大差ない）、 ϕ_A は分析器の仕事関数である。このように発生した Auger 電子は Auger 電子分光器で測定される。古くは AES-LEED の測定が可能である Germer 型の分光器の応用¹⁴⁾ から近年は高輝度の CMA (Cylindrical Mirror Analyzer) による測定が多くなりかつ電子線を試料表面上に μm 径位に結ばせるマイクロ AES の測定が増している¹⁵⁾。

AES の特長は① Li より重い元素が比較的感度差が少なく測定できること、② 電子ビームを $5 \mu\text{m}$ 径程度にしばらく前述のようにいわゆるマイクロ AES が可能であること、③ AES と電子線の励起条件が異なるが同一装置内で希望個所の SEM 像も Auger 電子像の観察が可能なことなどである。一方① AES シグナルが高いバックグラウンドの上に乗っているため近年はその微分曲線より、シグナル強度を測定することが一般的である¹⁶⁾。そのためシグナル強度を測定して定量化を行う場合には問題が残る。② AES の測定は後で述べる XPS と同様にその測定する深さは図 3 に示す。いわゆる“Universal curve”¹⁷⁾ の数 KeV 以内の電子の運動エネルギー範囲、すなわち厚さ数十 Å 以下の平均値と見なければならない。そのため定量化に際して必要な標準試料の作製・調整が困難が不可能に近い。また、最初に内殻レベルの電子を真空領域にたたき出すイオン化確率 (ionization cross section¹⁸⁾) は一次電子線のエネルギーに大きく影響(図 4 参照)を受ける。そのため定量化には現在のところ必ずある程度の仮定が入り、かつ誤差をとらなければならない。といったことを念頭に置かなければならない。定量化はこのような点を考慮されながら、他の表面分析の場合と同じくある特定の試料群に対しては標準試料群を準備して検量線を作製する場合と相対感度係数がある元素に対して求め、それを使用する方法が一般的である¹⁹⁾²⁰⁾。しかし、物理的

図4 オーグジュ電子発生時のイオン化確率と、1次電子エネルギーとイオン化エネルギーの比との関係例¹⁸⁾

も可能である²⁶⁾。一方焼結体や表面処理鋼板，すなわち不働態皮膜の組成決定²⁷⁾や TFS (Tin Free Steel) の表面に存在する Cr の状態が表 1 のように調べられている¹⁹⁾。

電子線照射による Auger 電子分光での問題の一つに試料の照射損傷がある。とくにビーム状にしばつた電子線は高い電流密度を与えるため，極力短時間，高感度の測定を行わなければならない。一方 AES のみならず後で述べる XPS でも同様であるが深さ方向への分析を行う場合に Ar^+ などによるスパッタリング剥離が採用されることが多い。この場合には試料によつて，分解，還元そして選択スパッタリングが生ずることがよく知られているので注意を要する。

なお本項では定量分析²⁸⁾法についてはくわしく触れなかつたが表面測定の定量的解釈には現在のところある種の仮定が入つて来ることは止むを得ない。ただその仮定の意味をよく確認し定量的解析のどの時点で仮定を導入し，それはなぜかをきちんと表現しておかないと，実験結果に間違つた解釈や異様な印象を与えるので注意が必要である。

3. IMMA (Ion Microprobe Mass Analysis), SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)

EPMA に続いて，その欠点をおぎなうのではないかと期待され，登場して来た表面分析法に SIMS がある。この SIMS のうちとくに比較的高エネルギーのイオンビーム (約 10 KeV 以上) を試料上に結ばせて，表面局所分析を行い 2 次イオン像が得られる IMMA が鉄鋼関係で応用されている。この IMMA では EPMA では不可能が困難であつた水素を始め軽元素の分析が可能であり，かつ EDMA に比較してはるかに高感度であるとい

図5 鉄酸化皮膜の深さ方向におけるオーグジュ・プロファイルならびに O ピーク，Fe ピーク比の変化
a : Fe_{1-x}O , b : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, c : Fe_3O_4 ²¹⁾

図6 Fe-Ni 合金を 500°C に加熱した時のオーグジュ・ピーク強度の変化²²⁾
(10Ni) : 9.62 wt%Ni, 0.073 wt%P.
(5Ni) : 5.35 wt%Ni, 0.082 wt%P.
(zeroNi) : 0.05%wt%Ni, 0.077 wt%P.

	粒 界	へき界
P/Fe	0.160	<0.010
Mo/Fe	0.061	0.012
C/Fe	0.112	0.051
N/Fe	0.041	0.018
O/Fe	0.382	0.368

0.75Mo-0.027P, 600°C×100h

図 7 破面のマイクロプローブ・オーグジュスペクトルの例²⁴⁾

図 8 Pの粒界偏析量とぜい化度(ΔvTs)の関係²⁴⁾

う特長を持っている。もちろんマスマスペクトルを測定するため同位体比の測定なども可能である。

IMMA はイオンによるスパッタリングで物質の元素イオン化を行い、質量分析で、そのフラグメントの決定と強度測定を実施するわけである。それはいわゆるHE-

表 1. Fe-25-Cr 合金鋼の深さ方向に対する Cr の存在状態

スパッタリ ング時間	Cr のオーグジュ遷移間の エネルギー差		Cr の存在状 態*
	$L_3M_{2,3}M_{2,3} \sim L_3M_{2,3}M_{4,5}$	$L_3M_{2,3}M_{4,5} \sim L_3M_{4,5}M_{4,5}$	
0 分	37	45	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
1 〃	38	46	〃
2 〃	33	45	〃
3 〃	39	43	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ or Cr
5 〃	40	42	Cr
7 〃	41	40	〃

* Cr がメタルの Cr と $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の状態しかとらないと仮定した時の存在状態

SIMS (High Energy SIMS) また HDSIMS (High Damage SIMS) の範疇に入り、数 KeV 以下のエネルギーを持つイオンで極表面層のスパッタリングを行う SSI-MS (Static SIMS) または LDSIMS (Low Damage SIMS) と少々異なる³¹⁾³²⁾。すなわち 10 KeV またはそれ以上のエネルギーを持つイオン (Ar^+ , O_2^+ , N_2^+ ...) を試料表面上に焦点を結ばせ、その局所をスパッタリングする。この IMMA はスパッタリングにより表面からの剝離部分を質量分析器で測定するためつぎのような特長を持っている。①EPMA に比較して検出感度が高く、軽元素の分析が可能である。ただし H や N に対しては特殊な場合以外鉄鋼で取り扱うには感度不足である。②薄膜ないし、極表面層の分析が可能である。しかし IMMA による測定では初期表面汚染層におけるスパッタリング強度の異常性を経て、スパッタリングが定常状態になった場合以後のイオン強度を測定することはごく表面の分析というより bulk の組成を求めることになる。③同位体比の測定が可能であるなどである。一方欠点としては①ミクロ的には非破壊分析ではない。②試料の形状、状態⁴⁶⁾、結晶方位、吸着物や酸化物膜存在の有無で 2 次イオンの収率 (とくに Ar^+ による場合) が変化する。③定量性から見ると元素による相対感度係数の変化が大きい場合がある。などである。

しかしこれらの欠点をおぎなつて余りある有効な応用が鉄鋼試料に対して行われている。

一次イオンとして Ar^+ より O_2^+ や N_2^+ ³³⁾ の方が 2 次イオン強度の強さ、安定性、収率ならびにスパッタ表面の平滑度などの点で効果がある。このような効果は O_2^+ 分圧をある程度以上高めた雰囲気中での Ar^+ スパッタリングでも認められる³⁴⁾。そして定量法の一つである LTE³⁵⁾ (Local Thermal Equilibrium) 法の応用が容易である点からこれら反応性ガスが実用上使用されている。

一方スパッタリングやスパッタリングによるイオン化

図 9 LTE法による結果と他の方法による結果の比較例³⁵⁾

(2次イオン放出過程)は Ar^+ を使用した場合についてその放出機構が説明されていることが多い。そして現在までのところ2次イオンの生成機構を総括的にすべてを適確に説明できる状態にはなっていない。現在はこの2次イオン生成機構に対し、①CASTAING らによるイオンがターゲットの外側でオージェ遷移によるイオン化過程を経る³⁶⁾³⁷⁾、②同じくSCHROEER ら³⁸⁾による量子力学的遷移モデルとして対象が金属に限られるモデル、③イオンが固体内で発生するとする同一化合物が化学結合を切断され、正負両イオンが生ずるとするモデル³⁹⁾⁴⁰⁾、④同じくANDERSEN らにより提唱された局所熱平衡 (LTE) モデル³⁵⁾などがある。とくに LTE モデルはこれを基礎とした定量法が提案され、応用されている⁴¹⁾⁴⁴⁾。

このように2次イオン放出機構が明確でないことはIMMA による定量法を困難にしている要因であるともいわれている。しかし発光分光分析が理論的に光強度と分析元素の含有量が必ずしも比例関係にないが励起条件を厳密に設定すれば定量性が保持できる。これと同じような点を考慮すれば IMMA も全イオンモニター法など⁴³⁾を採用するなど適当な励起条件を設定すれば定量性が得られるはずである。事実検量線法ならびに LTE 法が応用されている。これら定量法に関するくわしい説明はここでは触れないが、熱力学的分析法では 30% 程度の誤差、検量線法では条件をよく設定すればそれより少

図10 めつきした Cr-Mp 鋼におけるHの分析⁴⁵⁾

ない誤差で定量ができる。

鉄鋼関係への応用はすでに IMMA の出現時から数多く報告され、LTE 法による NBS 標準試料などの分析結果が図9のように示されている³⁵⁾。また鋼板表面に付着したBやボロン処理鋼板の分析⁴³⁾、焼なましや高温酸化による表面偏析、図10のように水素のめつき境界面における偏析の測定⁴⁵⁾などが行われた。また真空中で破断

図11 破断面上のC(a)ならびにO(b)の深さ方向の分布とその空气中に放置後の変化¹¹⁾

した場合のOとCの変化が図11に示されるようになる¹¹⁾など結晶粒界面破面に対する応用などもすでに述べたAESの場合と同様に行われている。もちろん不銹鋼を始とする各種表面処理鋼板の表面測定など応用も多い。そしてこのIMMA法は現在も他の表面分析法と同じく中性粒子や負イオンの応用⁴⁷⁾など基礎研究とともに定量法に対する地道な研究⁴⁰⁾⁴⁶⁾も活発に行われている。

一方鉄鋼関係ではIMMAに比較して応用が少ないが(定量性に問題があるため)いわゆるStatic SIMS(又はLow Damage SIMS)として数KeV以下の一次イオン励起で表面層をスパッタリングする技術が表面吸着や表面酸化の研究に応用され得る。

4. ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)⁴⁸⁾

ESCAというXPSとUPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)の両者があるが、鉄鋼の場合の応用性ならびに定量性から見てXPSの方が有効であろう。UPSの方は吸着ならびに金属のバンド構造の研究に有効であるが外殻も含めて内殻レベルの電子状態が多くの元素に対して測定できることからXPSについて、ここでは述べる。

XPSの原理は物質に一定エネルギーのX線を照射した場合、物質を構成する各元素の電子が、その元素の軌道の束縛エネルギーからとき離れて殻外に飛び出す。その電子の運動エネルギーはX線のエネルギーから電子の束縛エネルギーを差し引いた値にほぼ等しいという事実に基づいている。それは厳密には物質の終状態と初状態のエネルギー差である。しかし各物質を構成する元素はその化学状態により、それを構成している電子の束縛エネルギーが、わずかにずつ変化し、それがXPSスペクトルのなかに化学シフトやサテライトの形で出現する。この化学シフトやサテライトの判定からその元素の状態を、電子線強度の測定により定量を行うことができる。ただ現在のところESCAで測定可能な試料上の面積は、マイクロAESやIMMAと異なり、約数mm以上の面積が必要である。HやHe以外の元素の測定が可能で、かつその状態の判断もかなりできるが、欠点としては現在のところ感度が期待されている程よくないこと、元素によってはスペクトルパターンの変化が状態変化にともなわずそれ程明瞭でないものもある。

鉄鋼に対するESCAの応用はこのような長短の特質から、不動態皮膜の厚さ、組成の決定とその状態測定、ならびに表面処理鋼板などへの応用が多い⁵⁰⁾⁵¹⁾⁵²⁾。測定可能な深さはAESの所で述べたように表面下約50Å以下の平均的な状態である。図12にFeの主な酸化物のスペクトルを示す⁵³⁾。これに反し、鉄鋼中の重要元素の一つであるMnは酸化状態の変化によるスペクトルの変化は比較的少ない⁵⁴⁾。一方Tiなどは図13のように酸化物となるとsatelliteの出現が明瞭となる。図14⁵⁰⁾に示すように不動態皮膜の組成がESCAで一応知られても何故Crの含有量がある程度以上になると表面にCr(OH)₃nH₂Oを主体とする皮膜を構成するかは当然のことながらXPS装置は解答してくれない。ESCAの場合もAESの場合と同様に表面の清浄化にあるいは深さ方向の分析にAr⁺スパッタリング(主として2KeV以下数μA/cm²)が使用されている。このAr⁺によるスパッタリングは、しばしば表面酸化物などの分解や還元をおこす⁵⁵⁾⁵⁶⁾。図15にはFayaliteのAr⁺スパッタリングによる分解の様子を示したが⁵⁷⁾、どのよ

図12 主な Fe 酸化物の ESCA スペクトル,
a: Fe_{1-x}O , b: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, c: Fe_3O_4

うな化合物がどのような条件で、どう変わるかなどもあらかじめ確かめておかないと思わぬ結論を出すことにもなりかねない。

ESCA では感度が低く微量分析に問題があると述べたが、現在のところ測定にある程度の時間をかければかなり微量まで測定ができる。例えば空気中で細目やすりで表面研磨した鉄上の N の加熱による変化の様子が図16

図13 各種酸化物ピークに出現するサテライトの例

図14 硫酸中で分極した Fe-Cr 合金の表面皮膜組成および皮膜直下の合金表面組成⁵⁰⁾

-○-および-●-: 皮膜組成,
-△-および-▲-: 合金表面組成

(ならびに表2) のように示される^{58)~60)}。

ESCA による定量分析は目的とする試料群のなかから標準試料に相当する試料を選び自分の選んだ測定条件で、定量のための各種パラメータを実験的に決定して使用するが⁵⁰⁾、検量線による方法⁶¹⁾と、強度式に理論的、実験的に得られたパラメータを代入し、サテライトを含めた電子線強度から相対量を算出する普偏的方法 (Hirokawa-Ebel's method)^{62)~66)}がある。前者は装置が変わればもちろんのこと、試料群が変わったり、目的元素が変わると、応用が不可能となるが、後者は化学結合の状態により、その光イオン化断面積が大きく変わる可能性のある最外殻電子以外は標準のスペクトルパターンが得られれば広く応用できる利点がある。ただし酸化物粉末など一般的な物質群については最大 $\pm 20\%$ 程度⁶⁷⁾の誤差を見積りしておく必要がありそうである。

図15 Ar⁺ スパッタリングによるファイヤライト表面の Fe スペクトルの変化. a: スパッタリング前 b: 0.5 keV 30 min スパッタリング, c: b を 1 keV 20 min スパッタリング, d: c を 1 keV, 20 min スパッタリング

図16 鉄表面(鉄中)のNの加熱による変化の例

5. その他の方法

表面分析法として以上に述べた3つの方法以外には、EPMA を除いて未知試料を測定する場合に無力かあるいはある程度の制限がある。そのためこれら3つの方法と相補的に使用されて大きな効果がある。また EPMA とこれら3つの方法と同等程度の情報を与えても Soft X-Ray Appearance Potential Spectroscopy などのように Instrumentation が未熟であつたり情報の種類や質がこれら4つの方法に及ばない場合も多い。

ここでは、前に述べた3つの方法よりも深い範囲の表面分析でとくに鉄鋼というより Fe に応用できるメスbauer分光法について触れておく。メスbauer分光法のなかでも Conversion Electron Mössbauer Spectrometry (CEMS) がそれで、これは Fe の場合、14.4 eV の準位の ⁵⁷Fe 原子核から再放出される転換電子 (エネルギー 7.3 eV, 放出率 90%) を測定してメスbauer効

図17 ガス窒化した鋼表面のCEMS⁶⁸⁾

果を測定する方法である。鉄化合物の表面 1000 Å 程度の厚さまでの表面状態を測定するのに有効である⁶⁸⁾。これはメスbauer分光法の性格上 Fe と Sn の2元素以外では鉄鋼に対する応用が考え難いが、この両元素とも鉄鋼に関係が深いので注目してよいと思う。図 17 にはガス窒化した鋼表面の CEMS で鋼の表面下 20 μm の層は表面下 25 μm に存在する γ'-Fe₄N と最表面層の ε-Fe₄N とも異なつて ε 相と γ' 相の混相を示していることがわかるという。一方ブリキ板の腐食に対して CEMS を応用した例も報告⁶⁹⁾されている。

以上の他単に深さ方向の元素を平均的に数 μm のかなりの深さまで測定したい場合には Grimm Glow 放電によるスパッタリングを蛍光などで観察することも手軽で有効である⁷⁰⁾。

以上のように表面分析法として、EPMA 以後広く応用され、かつ、未知の試料に対して比較的スムーズに応用できる3つの方法を重点に述べた。もちろん Laser-Raman 分光法を始め、すでに前にかかげた諸方法をすべて述べて鉄鋼への応用の可能性や限界などについても述べるべきであろうが、内容的に龐大となり、ともすると鉄鋼の表面分析より、一般的な表面物性測定法の集録

となりがちなので本稿では3つの方法に重点を置いた。これらの諸方法はEPMAのようにある程度確立された手法として広く行きわたるにはもうしばらくの時間が必要かとも思われる。また最近話題になるSOR（シンクロトロン軌道放射）も各実験室規模に使用できるように小型化するまでにはかなりの日時が必要と思われるので、当面の間分析電頭を含めて多くの表面分析手法が、目的により使い分けられて行くものと思う。

文 献

- 1) P. H. HOLLOWAY, G. E. MCGUIRE: Appl. Surf. Sci., 4 (1980), p. 410
- 2) C. J. POWELL: Appl. Surf. Sci., 1 (1978), p. 143
- 3) W. L. BAUN: Appl. Surf. Sci., 4 (1980), p. 291
- 4) 大塚俊明, 工藤清勝, 佐藤教男: 日本金属学会誌 40 (1976), p. 124, その他
- 5) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 43(1979), p. 992, その他
- 6) 広川吉之助: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 430
- 7) 広川吉之助: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 771
- 8) 広川吉之助: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1827
- 9) 佐藤公隆: 分光研究, 29 (1980), p. 3
- 10) 鹿又一郎, 早川和延: 応用物理, 47 (1978), p. 348, その他
- 11) K. SATO, K. SUZUBI, R. MATSUMOTO, and S. NAGASHIMA: Trans. Japan Inst. Metals, 18 (1977), p. 61
- 12) 野村節生, 戸所秀男, 菰田 孜: 分光研究, 27 (1978), p. 102, その他
- 13) 例えば, D. CHATTARJI: The Theory of Auger Transitions (1976) [Akademic Press] その他
- 14) E. J. SCHEIBER, L. H. GERMER, and C. D. HARTMAN: Rev. Sci. Instr., 31 (1960), p. 211
- 15) 例えば, A. JOSHI, L. E. DAVIS, and P. W. PALMBERG: Method of Surface Analyses, (1950), [Ilsovier sci. Press] その他
- 16) L. A. HARRIS: J. Appl. Phys, 39 (1968), p. 1419
- 17) C. R. BRUUDLE: J. Vac. Sci. Technol, 11 (1974), p. 212, その他
- 18) M. GRZYNSKY: Phys. Rev., A138(1965), p. 336 その他
- 19) 小野雅敏, 小林 尚: 表面分析の定量化 (日本金属学会編, 金属学会セミナー) (1978), p. 17 その他
- 20) 小俣裕保, 小川保之: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 1200, その他
- 21) M. SEO, J. B. LUMSDEN, R. W. STAEBLE: Surf. Sci., 50(1975), p. 541, その他
- 22) H. SHIMIZU, M. ONO, K. NAKAYAMA, M. YAMADA: Japan, J. Appl. Phys, Suppl 2(1974), p. 351
- 23) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌 43(1979), p. 409, その他
- 24) 寺坂正二, 土谷康夫, 新倉正和, 山田 真, 田中淳一: 学振1委-No. 95 (昭和 51 年), p. 38
- 25) P. W. PALMBERG: Anal. Chem., 45 (1973), 549A その他
- 26) 岡島義昭, 福井 寛, 戸所秀男, 鉾谷義雄: 分析化学, 29(1980), p. 351, その他
- 27) R. W. REVIE, B. G. BAKER, J. O. M. BOCKRIS: J. Electrochem. Soc., 122(1975), p. 1460, その他
- 28) H. TAMURA, T. KONDO, and T. HIRANO: Proc. 6th, Inter. Conf. X-ray Optics and T. Microanalysis (ed. by G. SHINODA, et. al) (1972), p. 423 [University of Tokyo Press]
- 29) H. LIEBEL: J. Appl. Phys, 38 (1967), p. 5277
- 30) H. NISHIMURA and J. OKANO: Japan. J. Appl. Phys., 8 (1969), p. 1335
- 31) A. BENNINGHOVEN: Surf. Sci., 53(1975), p. 596 その他
- 32) K. WITTMACK: Surf. Sci., 89 (1979), p. 668, その他
- 33) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順一郎, 薄木智亮: 学振 141 委-No. 139 (昭和 52 年), p. 17
同上, 学振第 141 委員会資料 No. 168(1979), p. 21
- 34) 例えば, 吉岡芳明, 草尾健司, 小西文弥: 学振 141 委-No. 216 (昭和 54 年), p. 95, その他
- 35) C. A. ANDERSEN and J. R. HINTHORNE: Anal. Chem., 45(1973), p. 1421, その他
- 36) R. CASTAING, J. F. HENNEQUIN: Advance in Mass Spectrometry (ed. by A. QUAYEL) (1972) p. 419 Institute of Petroleum, London, その他
- 37) P. JOYLE and J. F. HENNEQUIN: J. Physique, 29 (1960), p. 243, その他
- 38) J. M. SCHROEER: Surf. Sci, 34 (1973), p. 571
- 39) H. W. WERNER: Advances in Applied Spectroscopy. (ed. Groue) 7A (1969), p. 239, [Plenun Press] New York, Surf. 47 (1975), p. 301
- 40) A. BENNINGHOVEN and A. MULLER: Phys. Lett., 40A (1972), p. 169, その他
- 41) 例えば, T. ISHITANI, H. TAMURA, and T. KONDO: Anal. Chem., 47 (1975), p. 1294 など
- 42) H. KOBAYASHI, K. SUZUKI, K. YUKAWA, H. TAMURA, and T. ISHITANI: Rev. Sci, Instrum, 48 (1977) p. 1289
- 43) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子: 川崎製鉄技報, 7 (1975), p. 1
- 44) A. E. MORGAN, and H. W. WERNER: Anal. Chem., 48 (1976), p. 699
- 45) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順一郎: 住友金属, 26 (1974), p. 55
- 46) K. TSUNOYAMA, Y. OHASHI, and T. SUZUKI: Anal. Chem., 48 (1976), p. 832, その他
- 47) 柳沢義昭, 鈴木堅市, 小林 尚: 学振第 141 委員

- 会ワーキンググループ報告 (53. 7. 13), p. 43, その他
- 48) 小林 尚, 鈴木堅市, 柳沢義昭, 陽川憲一: 学振 141 委-No. 137 (1977), p. 1, その他
- 49) ESCA~Atomic, Molecular and Solid State Structure studied by Means of Electron Spectroscopy, K. SIEGBAHN et al.: Almquist & Wiksells, Uppsala (1967), その他
- 50) 浅見勝彦: 学位論文 (X線光電子分光法による鉄クロム合金表面の研究) その他
- 51) 例えば, N. S. McINTYRE, D. G. ZETAIK: J. Vac. Sci. Technol., 14 (1977), p. 181, その他
- 52) S. STORP and R. HOLM: Surf. Sci., 68 (1977), p. 10, その他
- 53) M. OKU and K. HIROKAWA: J. Appl. Phys., 50 (1979), p. 6303, 奥 正興: 学位論文 (マンガン, 鉄, コバルト酸化物の X 線光電子スペクトル) その他
- 54) M. OKU, K. HIROKAWA, and S. IKEDA: J. Electron Spectrosc., 7 (1975), p. 465
- 55) S. HÜFNER, R. L. COHEN, and G. K. WERTHEIM: Physica Scripta, 5 (1972), p. 91
- 56) Lo I. YIN, S. GHOSE, and I. ADLER: Appl. Spectrosc., 26 (1972), p. 535
- 57) K. HIROKAWA, Y. YOKOKAWA, and M. OKU: Surf. Interface Anal. 3 (1981) p. 81
- 58) 広川吉之助, 奥正 興, 本多文洋: 分析化学, 26 (1977), T7
- 59) F. HONDA and K. HIROKAWA: J. Electron. Spectrosc. 12 (1977), p. 313
- 60) F. HONDA and K. HIROKAWA: Talanta, 25 (1978), p. 383
- 61) 例えば, 藤野允克, 薄木智亮, 村山精一郎: 学振 141 委-No. 211 (1979), p. 61, その他
- 62) K. HIROKAWA, M. OKU: Z. anal. Chem., 285 (1977), p. 192
- 63) K. HIROKAWA, M. OKU: Talanta, 26 (1979), p. 855
- 64) K. HIROKAWA, T. SATO, and M. OKU: Z. Anal. Chem., 297 (1979), p. 393
- 65) M. F. EBEL: J. Electron Spectrosc., 5 (1974), p. 837
- 66) M. F. EBEL: Surf. Interface Anal., 1 (1979), p. 58
- 67) K. HIROKAWA, Y. DANZAKI: Surf. Interface Anal. 2 (1980), p. 240
- 68) 氏平祐輔, 大藪又茂, 半田有通: 分光研究, 28 (1979), p. 123, その他
- 69) 加藤明則, 遠藤和豊, 佐野博敏: 分析化学, 29 (1980), p. 708
- 70) 例えば, M. E. WAITLEVERTCH, J. K. HURWITZ: Appl. Spectrosc., 30 (1976), p. 510, その他