

論 文

UDC 543.51 : 543.51.063 : 620.192.43 : 546.11 : 669.14

イオンマイクロアナライザーとその鉄鋼材料研究への応用*

松本龍太郎**・佐藤 公隆***・鈴木 堅市**

An Ion Microprobe Mass Analyzer and its Application to Iron and Steel Research

Ryutaro MATSUMOTO, Kimitaka SATO, and Ken'ichi SUZUKI

Synopsis:

The application of an ion microprobe mass analysis to the study of iron and steel making processes was examined with Hitachi model IMA-2 ion microanalyzer (IMA) equipped with specific devices designed so as to meet the recent requirements in steel research: devices for sample heating, line analysis, step scanning and brittle fracture at low temperature together with photographic systems for the images by use of secondary ion, total ion, and secondary electron. Several examples of the application of ion microprobe mass analyzer to the study of iron and steel making processes are discussed with respect to the analysis of trace elements particularly at the surfaces fractured by hydrogen blistering and the grain boundary segregation. Ion microprobe mass analysis is expected to provide the more useful information which have never been known to date in the field of material science.

(Received Feb. 21, 1974)

1. 結 言

鉄鋼材料に関する研究において、これまで表面あるいは表面層の、特に局部の分析的情報を得るための手段がなく、近年、新しい局所表面における情報源の開発が要望されていた。最近に至つて、電子技術や高真空技術の急速な進歩にともなつて、イオンマイクロアナライザー^{1)~5)}、Auger 電子エネルギーアナライザー^{6)~8)}およびX線光電子エネルギーアナライザー^{9)~11)}などのいわゆる表面局所分析機器が開発され、これらの分析機器を用いることによつて、鉄鋼材料についても従来明らかにされていなかった基礎的物性、たとえば極表面層における元素挙動や表面における微量元素の偏析などを調べることができるようになり、新しい知見や情報が得られるものと期待されている。

著者らはこれらの分析機器の中でもイオンマイクロアナライザーが鉄鋼材料に対してより豊富な知見や情報を生み出しうるものと考え、そのために種々の新しい機能を工夫して備えた装置の導入をはかり、その性能や鉄鋼分析への応用について検討してきた¹²⁾¹³⁾。

本論文では、そのイオンマイクロアナライザーの新しい仕様構成の設計と種々の特殊機構の詳細を述べ、さらにそれらを鉄鋼分析、特に結晶粒界破面や水素ふくれ面における元素分布の解析に応用した結果を報告する。

2. 装置構成の設計

2.1 設計の基本的な考え方

イオンマイクロアナライザーの導入にあつて、著者らは主として鉄鋼材料の基礎的物性や開発の研究に応用していくという観点から、活用を期待されており、かつニーズのある分野として、

- 1) 粒界偏析、凝固偏析における元素の挙動
- 2) 表面被膜の組成
- 3) 鋼中水素の分析
- 4) 微小試料の組成

などを取り上げ、これらの諸テーマを解決するには、装置構成上、どのような機能が必要であるかについて、ハードウェア、ソフトウェア両面から追究した。

その結果、

- 1) 排気系に関して、油拡散ポンプで、水素、炭素、窒素、酸素の定量的取扱いが可能であるかどうか。またイオンポンプを用いるメリットはどうか。
- 2) 二次イオン走査像によつてどの程度の粒界偏析元素の分布が得られるか。
- 3) イオン銃は活性ガスも使用できるようにする。 —

* 昭和49年2月21日受付

** 新日本製鉄(株)基礎研究所

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博

次イオンに不純物が混入するのをできるだけ防止する。

4) 一次イオンのビーム径を $1.0\mu\text{m}$ 以下に絞れないか。理論的には可能という。

5) 試料室内で試料を加熱処理したい。また、試料を真空中で破断できる機構もほしい。

6) In-depth における sputtering 効果をできるだけ最小限におさえて必要な質量スペクトルのみを測定できるようにステップ走査できる機構を設ける。

などの諸点に集約されたので、それらをできるだけ解決できるような方向で、新しい装置の基本構成を設計することにした。

2.2 新しい装置の構成

以上のような基本的な方針にしたがつて、市販されているイオンマイクロアナライザーの中から、日立(日本)、Applied Research Laboratories 社 (U. S. A.) および Cameca 社 (フランス) の3社の装置について、その構成および仕様を詳細に比較検討した。

その結果、性能上もほぼ満足し、希望する種々の特殊機構をできるだけ装着しやすく、かつ購入後の保守も安心できる点を考慮して、日立製作所において開発されたイオンマイクロアナライザー IMA-2 形を導入することとし、その装置構成上の設計について検討を行ない、まず、真空排気系は基本的にイオンポンプと油拡散ポンプを必要に応じて交換できるようにし、さらに特殊仕様として、

- 1) 試料破断機構
- 2) 試料加熱機構
- 3) 3系統のイオン像観察機構
- 4) 線分析機構
- 5) 1次イオン分離機構
- 6) 2次イオンのエネルギー分離機構
- 7) ステップ走査機構

などの機能をもたせることになった。

設置された新しい構成の装置の全体写真を Photo. 1 に示す。現在、このイオンマイクロアナライザーの真空排気は、全4系統のうちイオン銃部のみを油拡散ポンプにより、他の3系統を1台のイオンポンプ(排気能: 400 l/sec)で行なっている。

3. 主な特殊機構と性能

3.1 試料破断機構

鉄鋼材料の物性を調べる場合、結晶粒界を分析対象としなければならないことが多いので、試料を粒界で破断してその破面を分析できるように、試料破断機構を設けた。この機構は著者らのイオンマイクロアナライザーに

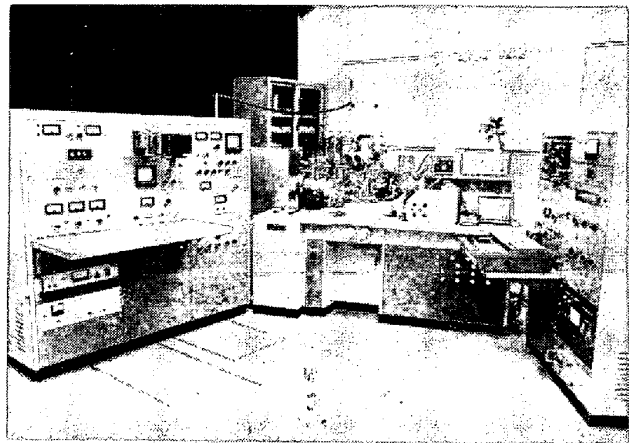


Photo. 1. Whole view of our new iron microprobe mass analyzer designed for the analysis of iron and steels.

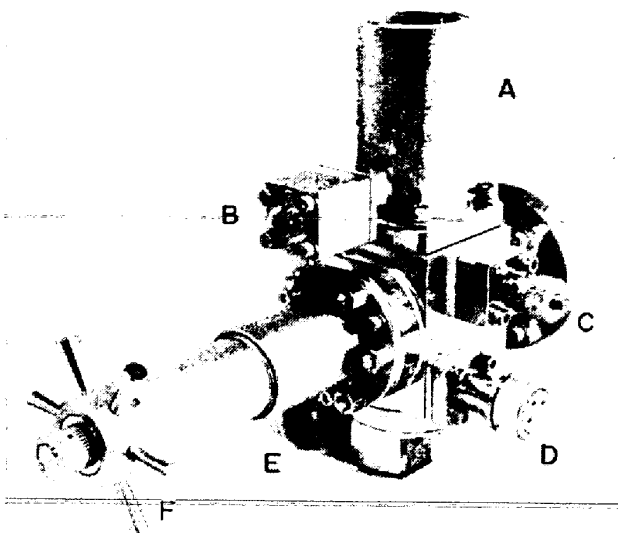
とつて大きな特徴となつており、しかも、イオンマイクロアナライザーに試料破断機構を導入したのは著者らのはじめてであり、他に類例がないようである。

この機構は、イオンマイクロアナライザーと同一真空中で試料を破断し、その破面が汚染されないような状態で分析を行なうことを目的としており、その設計にあたっては、著者らの研究所における Auger 電子エネルギーアナライザーに装着してある同種機構¹⁴⁾の経験が有効に活用された。

この新しい機構は装置の試料室と同一真空内に装着されており、供試料はあらかじめ液体窒素で -160°C まで冷却しておき、低温脆性を利用して破断する方式を採用した¹⁵⁾。

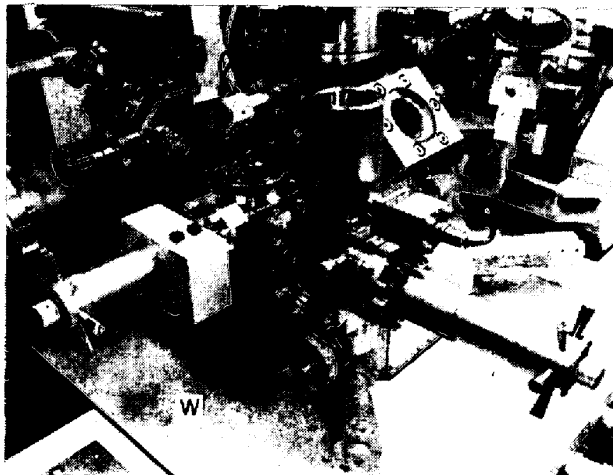
この機構は Photo. 2 に示すようになっており、試料導入部、試料破断室および試料移送ハンドルを主体とし、これに付随した試料観察窓、試料冷却部および温度検出のための熱電対から構成され、冷却しながら同時に装入した4個の試料を順次破断することが可能であるようにした。被破断試料は、原則として長さ 20 mm 、外径 4 mm の棒で、中央部に V 字溝をつけ破断部の外径が 3 mm になるようにしたものを用いる。破断操作は試料破断軸をハンマーで軽くたたくことによつて行なう。破断によつて測定供試料は試料ホルダーに固定されたまま残り、折れた試料片は試料ホルダーの中央部のくぼみに回収するようになっていいる。この新しい試料破断機構はイオンマイクロアナライザーに Photo. 3 に示すように装着されている。

試料は、破断する前に、液体窒素によつて -160°C まで冷却しておく。その冷却特性は、熱電対からの信号を Fig. 1 に示すように記録計に画かせ、冷却状況をモニタ



A : Liquid nitrogen container
 B : Thermo-couple terminal
 C : Rod for fracture test
 D : Specimen control handle
 E : Specimen-holder elevator
 F : Specimen-holder transfer handle

Photo. 2. A fracture device designed for the analysis of grain boundary segregation of steel and other alloys.



W : Observation window

Photo. 3. Fracture device combined to the ion microprobe mass analyzer.

一することができるようになってきている。最初の冷却到達時間は、通常 10 min 程度である。

3.2 試料加熱機構

イオンマイクロアナライザーに試料加熱のための機構を設けることは、鉄鋼材料の拡散や偏析などの高温下での物性を調べる上でも、また、この機構を利用して試料表面での汚染 (contamination) を除去できる可能性もあるので、きわめて大切であると思われる。著者らは、イオンマイクロアナライザーに電子線加熱方式に基づく

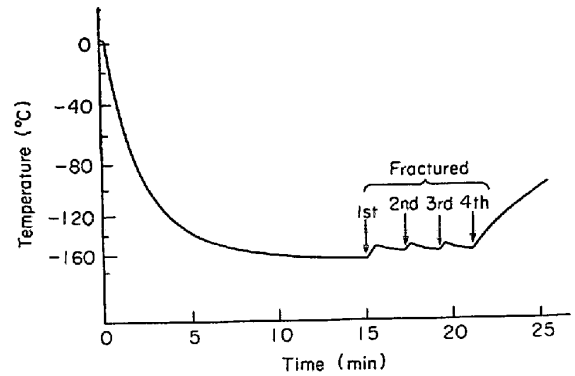


Fig. 1. Characteristic of cooling in the fracture device.

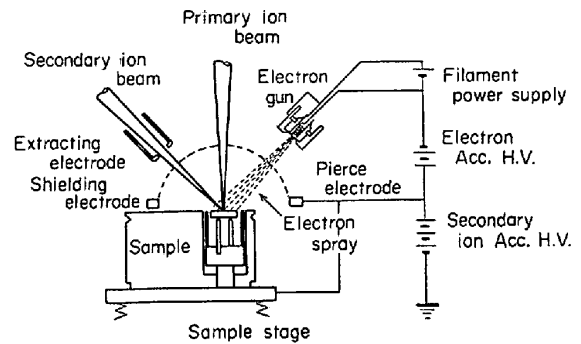


Fig. 2. Mechanism of the device for sample heating.

試料加熱機構を設けた。

この電子線加熱方式は、加熱に要する消費電力が少なくすみ、かつ熱の集中性が良好であるという利点をもっている。Fig. 2にこの加熱方式の概略を示す。電子線加熱を行なう電極は、大量の電子線を得るための傍熱形のカソードと、アノードとして装置本体の試料室内のシールド電極を利用した構成とし、電子線の集束はピエス構造によっている¹⁶⁾。

供試料は、熱伝導による熱損失を少なくするため、外径 10mm のモリブデン製受皿にのせ、3本の細いモリブデン製針の上に固定する。この機能による全放出電流は、フィラメント電力 10~12W、電子加速電圧 250~1500V であるから、200 μ A~15mA 程度になる。加熱温度は実験的には 1000°C まで上げることができた。

3.3 イオン像観察機構

鋼は数10種類におよぶ元素からなる鉄基合金であり、きわめて複雑な組織を有している。したがって、鉄鋼材料の研究において、それぞれの含有元素の存在形態や分布を調べる必要がよくあり、そのためにイオン像はモニターとして役立つことが多い。その上、2次イオン像や2次電子像によつて、試料表面の起伏を、各元素ごとの

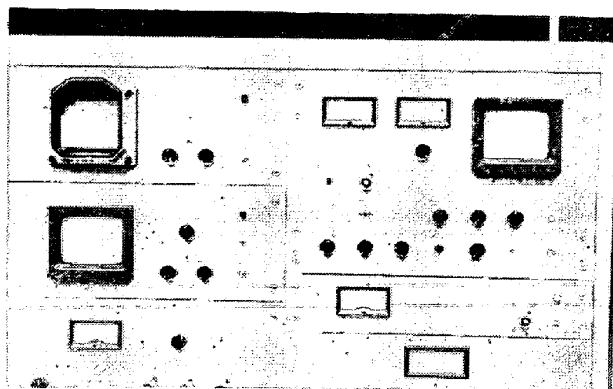


Photo. 4. Display system of our ion microprobe mass analyzer.

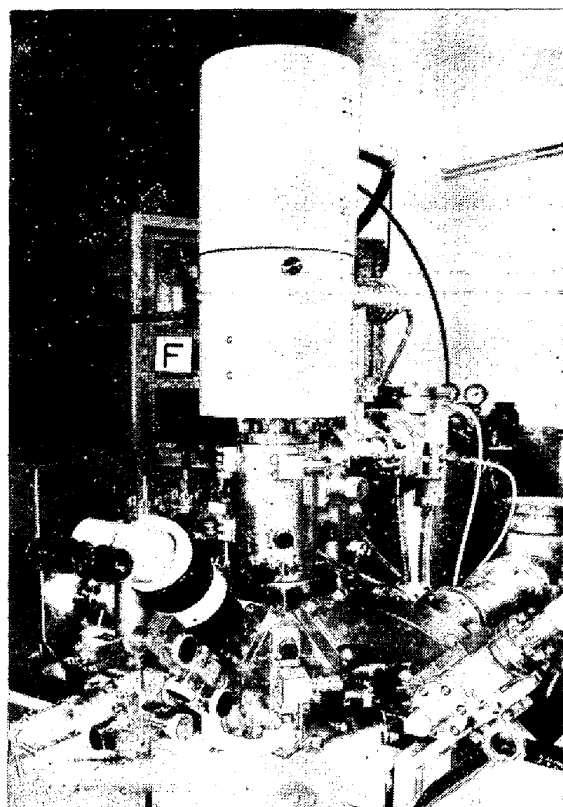
2次イオンや2次電子の放出能の差によりコントラストとして観察することも可能であり¹⁷⁾、その用途はきわめて広いと思われる。

著者らのイオンマイクロアナライザーは、Photo. 4に示すように3基のディスプレイ (CRT) を備え、目的に応じて使い分けられるようになっている。そのうち2基は残光性であり、他の1基は非残光性である。右側の1基は残光性で、通常、全イオン像や2次イオン像を画かせ、特性イオン像などを撮影する試料上の場所を選ぶために用いる。また、左側下部の1基はやはり残光性で主として撮影すべき像の様子を確認するために使用し、それが適当であることがわかれば、左側上部の非残光性のディスプレイに転画しポラロイドカメラで走査像を撮影できるように工夫したものである。

3.4 1次イオン分離機構

イオンマイクロアナライザーのイオン源に導入されるガスには不純物ガスも含まれており、また排気系からの混入ガスもあるので、1次イオンビーム中には種々の不純物イオン種が混在することになる。著者らは、この不純物イオンの有無が分析結果に与える効果について興味をもち、装置構成の設計段階でその実験を行なうことができるように配慮した。

そのためには、1次イオンビームが試料表面に到達する前に、純粋なイオン種のみをとり出すことができ、かつ不純物イオンを除去した場合と除去しない場合の効果を比較できるような機能が必要である。LIEBL³⁾は、この1次イオン分離に磁場による質量分析計を用いているが、この機構自体かなり大形になり、かつ扇形であるため不純物イオンを除去しない場合の実験が困難である。そこで、著者らのイオンマイクロアナライザーでは、電子エネルギー分析器として広く用いられている、いわゆるウィーンフィルター (Wien filter) が適度の分解能 (50) を有し、かつ透過能のすぐれた直線構造の小形質量分析



F: Wien filter

Photo. 5. Wien filter for the separation of primary ion beam.

計であることに注目して、1次イオン分離機構として採用することにした。

Photo. 5は、このウィーンフィルターを装着したイオンマイクロアナライザー本体の鏡体部の写真である。このウィーンフィルターは静電レンズと電磁場から構成されており、1次イオンビームはまず静電レンズによつて軸対称に絞られて平行ビームとなり、さらに電場と磁場が直交している電磁場によつて質量分離される仕組みになっている¹⁸⁾。

このウィーンフィルターの分解能は、半値幅定義で50であり、電場電圧 $\pm 250\text{V}$ 、磁場の強さが4500 Gauss という性能を有している。Fig. 3~4にウィーンフィルターを作動させ、試料台上のファラディカップ中に照射し微小電流計 (マイクロマイクロアンメーター) を通じてとり出した1次イオンビームの質量スペクトルを示す。Fig. 3はイオンポンプを作動させてからほぼ数日後に測定したものであり、Fig. 4はさらに50日程度経過したときのものである。この結果から、不純物イオン種が経時変化していること、さらにウィーンフィルターの磁場を $^{40}\text{Ar}^+$ に設定しておけば、不純物イオンをよく分離することがわかる。

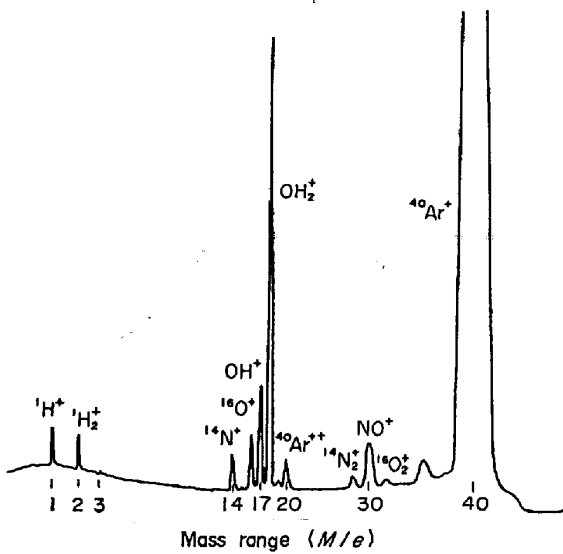


Fig. 3. Mass spectrum of primary ion beam just after setting an ion pump (400 l/sec).

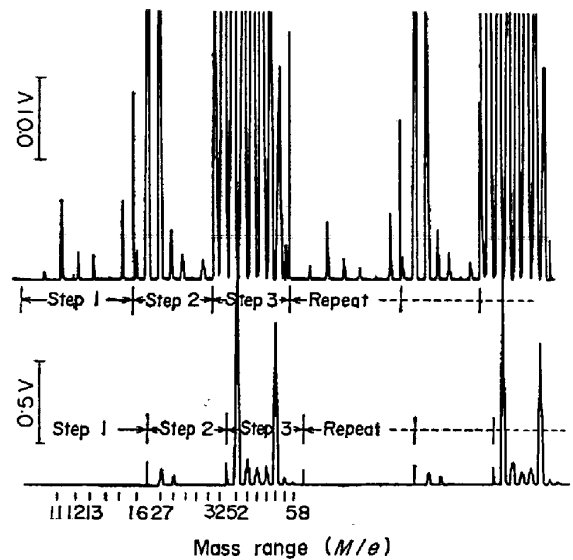


Fig. 5. An example of mass spectrum obtained by step scanning.

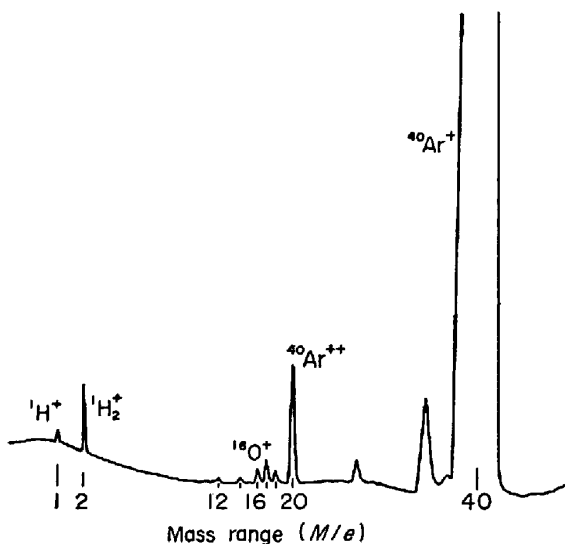


Fig. 4. Mass spectrum of primary ion beam after 50 days from setting an ion pump (400 l/sec).

3.5 ステップスキャナ

イオンマイクロアナリシスでは、当然質量スペクトルを測定しなければならないことが多いが、ある質量範囲のすべてのスペクトルを走査するには、それ相応の時間が必要であり、その間に試料表面はどんどんエッチングされるので、得られた質量スペクトルのはじめの M/e の部分とおわりの M/e の部分では正確には異なった深さの面の情報になるはずである。著者らは、このような質量スペクトルの中には、必要のないピークもあるので、特に深さ方向の分析 (in-depth analysis) を効果的に行うときには、できるだけ必要なピーク群のみをすばや

く測定できるようにすれば便利であると考え、ステップ走査機構 (ステップスキャナ) を組込むことにした。

このステップスキャナは、質量スペクトルのうち、必要なピーク群をゆつくり走査し、不必要な部分は短時間に走査してしまうようになっていて、その機能は磁場の全走査範囲において任意の 3 ステップを設定でき、それぞれのステップは M/e 1~5 相当分の幅を可変操作できるようになっている¹⁹⁾。Fig. 5 にステップ走査した例を示す。

3.6 その他の機能

以上の機構のほかに、著者らのイオンマイクロアナライザーは、鉄鋼材料研究への応用という観点から、目的に応じて使い分けられるよう多くの機能をもつように工夫した。イオンパルス計測のためには、1024チャンネルの日立マルチチャンネルアナライザーが組み込まれている。また、検出感度をあげられるように必要に応じて試料室に酸素などのガスを導入できるようになっており、セクター電場を利用して2次イオンのエネルギーを分離したり²⁰⁾、試料を X, Y 両軸方向に線分析するための機構も含まれている。

4. 鉄鋼材料研究への応用例

この新しい多くの機能を備えたイオンマイクロアナライザーを用いて、種々の鉄鋼材料の研究への適用を試み、数多くの成果や今後の適用の見通しなどに関する知見が得られた。以下にそれらの中から、試料破断機構の効果、その結晶粒界破面の分析例、さらに水素ふくれ面の分析例などについて述べる。

4.1 水素ふくれ面における合金元素の濃縮

イオンマイクロアナライザーは、他の表面局所分析機器に比べてきわめて感度がよいことが大きな特徴の一つである。したがって、イオン走査像の検出能もよいと考えられ、X線マイクロアナライザー (EPMA) の特性X線像では明りようなコントラストが得られなかつたり、検出困難であつた元素の分布についても、新しい知見や情報が得られるものと期待される。

著者らは、この効果を確認するために、供試鉄鋼試料に水素を電解チャージして水素ブリストを発生させ、得られたふくれ面について、特性イオン走査像や質量スペクトルによつて微量元素の偏析状況を調べた。

その結果 EPMA によつてマンガンといおうの分布しか得られなかつたものが、イオンマイクロアナリシスによつてさらに有効な知見が得られることがわかつた。すなわち、まず、Photo. 6 に示す母材の正常な部分 (normal) とふくれ面の部分 (abnormal) について、2 次イオンの質量スペクトルを測定した。測定条件は、1 次イオンの加速電圧が 15 KeV、2 次イオンの加速電圧が 3 KeV であり、1 次イオンビーム径は 300 μm、試料電流は 80 nA である。得られたスペクトルの一例を Fig. 6 に示す。このスペクトルで検出された諸元素について $^{54}\text{Fe}^+$ に対するそれぞれのイオン強度比を求めてみたところ、ふくれ面の部分 (abnormal) にアルミニウム ($^{27}\text{Al}^+$)、けい素 ($^{28}\text{Si}^+$)、バナジウム ($^{51}\text{V}^+$)、ニオブ ($^{93}\text{Nb}^+$) などが濃縮していることがわかつた。さらに、この様子を特性イオン像で観察したところ、Photo. 7 のような元素の分布像が得られた。

以上の結果からだけでも、この水素ふくれ面のように

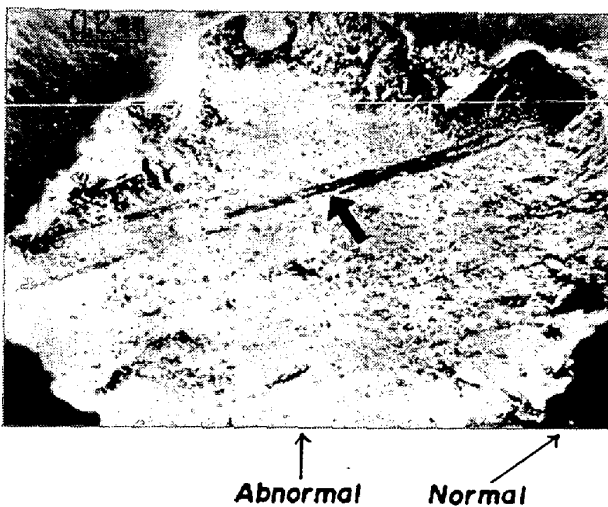


Photo. 6. Fractured surface obtained by hydrogen blistering.
Arrow : Manganese sulfide.

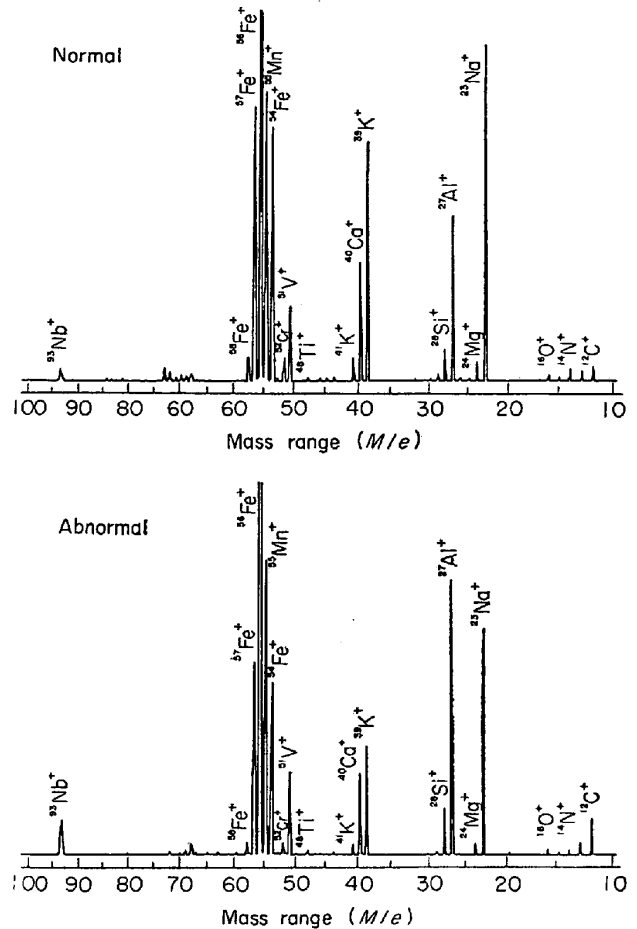


Fig. 6. Mass spectra of normal and abnormal parts of steel by hydrogen blistering.

合金元素の偏析のある試料の場合には、イオンマイクロアナライザーを効果的に活用できることがわかり、EPMAでは検出できないような微量元素の挙動について新しい情報が得られることが明らかとなつた。

4.2 結晶粒界における合金元素の濃縮

イオンマイクロアナライザーによつて結晶粒界における偏析などの分析を行なう場合、つぎのような2つの方法が考えられる。

1) 2 次イオン像により試料表面における粒界の分布像を観察、撮影したり、あるいは線分析を行なう場合—分布像が得られれば直観的であり、用途も広いと考えられる。しかし、粒界の幅そのものが μm 以下で Å オーダーであるため、イオンビーム径 (分解能) から考えても測定できる場合とできない場合がある。

2) 試料を結晶粒界で破断してその破面を分析する場合—試料をあらかじめ同一装置内で真空中破断することができれば、汚染 (contamination) の影響もおさえられ、そのまま容易に分析に供しうるようになり、得られるデータも有効であると考えられる。

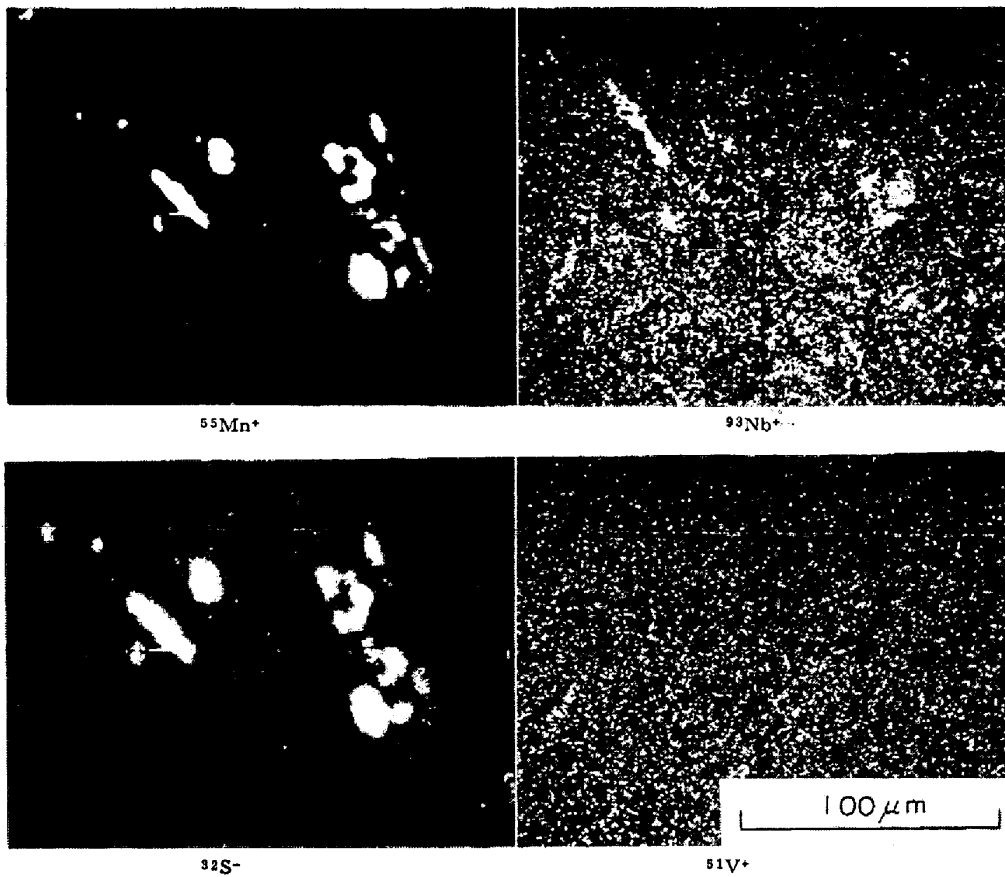


Photo. 7. Secondary ion images of fractured surface in the steel by hydrogen blistering.

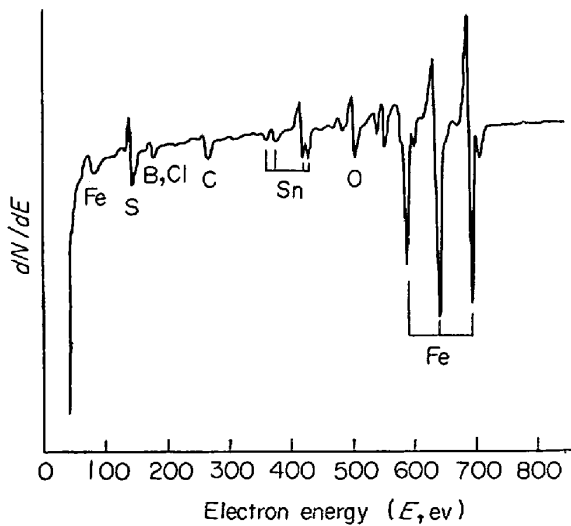


Fig. 7. An Auger electron spectrum of fractured surface of Fe-1.5% Sn alloy.

ここでは、試料破断機構を用いて(2)の方式により、結晶粒界破面の分析を行なった結果を述べる。試料は純鉄にすずを1.5%添加し、1250°Cで1hr処理後、食塩添加水中で焼入れしたものを用いた。この試料の粒界破面におけるすずの濃縮はすでに Auger 電子エネルギー

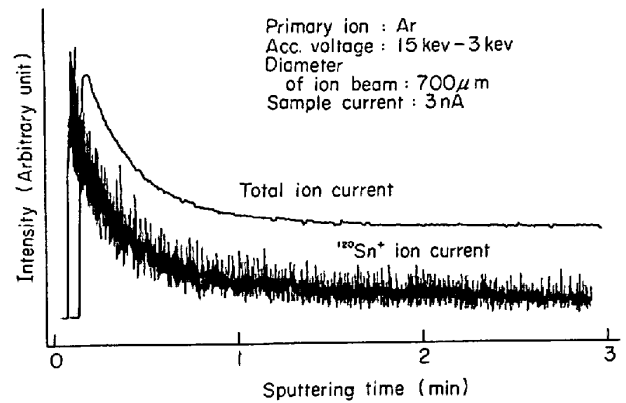


Fig. 8. In-depth distribution of tin in the fractured surface of Fe-1.5%Sn alloy.

ギー分析によつて確かめられているものである。この試料破面の最表面における Auger スペクトルの例を Fig. 7 に示す²¹⁾。

イオンマイクロアナリシスの条件は、1次イオンビーム径を700μmに拡大し、試料電流を3nAとした。この実験では、¹²⁰Sn⁺について、破面からの深さ方向の濃縮分布を調べることを目的とし、イオン強度の経時変化とともに、resolving slitで全イオン電流の変化を同時に

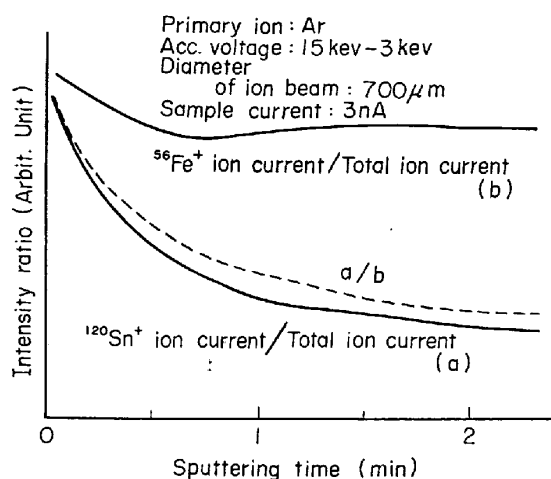


Fig. 9. Concentration of tin in the fractured surface of Fe-1.5%Sn alloy (Normalized curve).

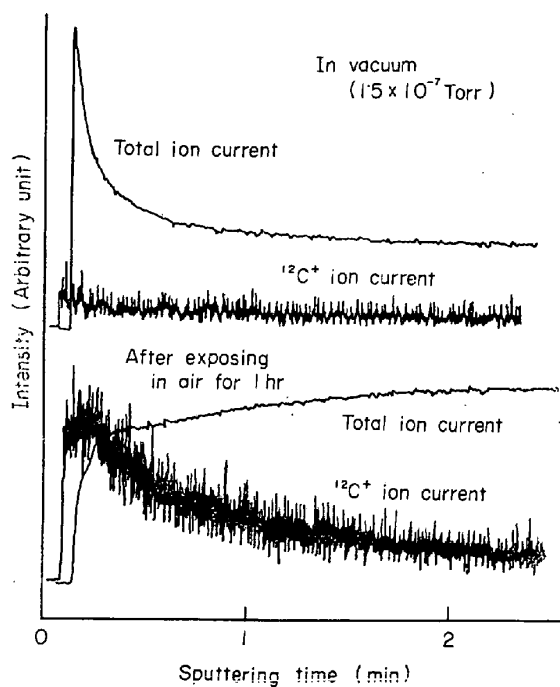


Fig. 10. In-depth distribution of carbon on fractured surface in vacuo and after exposing in air.

検出測定し、それをモニターとしてイオン強度を補正する方法をとった²²⁾。その結果、Fig. 8に示すような曲線が得られ、 $^{120}\text{Sn}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ のイオン強度を全イオン電流で補正しても、Fig. 9に示すように、さすが破面に濃縮していることが確かめられた。

なお、ここで試料破断機構の効果を確かめるため、同じ試料 (Fe-1.5%Sn) を真空中で破断した後、そのまま分析した場合と、試料を一度大気中にとり出してから1 hr放置して再び装置内に入れ分析した場合について、破

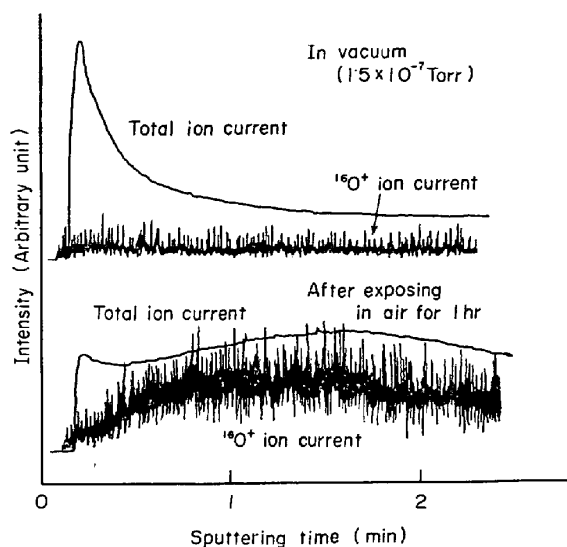


Fig. 11. In-depth distribution of oxygen on fractured surface in vacuo and after exposing in air.

面での汚染や吸着の様子を比較、検討した。

その結果は、Fig. 10 および Fig. 11 に示すようになり、大気にさらした試料では $^{12}\text{C}^+$ と $^{16}\text{O}^+$ のイオン強度が深さ方向で興味深い変化を示し、炭素は最表面に多く、炭素が少なくなるにつれて酸素が多くなること、一方、真空中でそのまま処理した場合は、炭素、酸素ともに表面への濃縮はみられないことが認められた。この現象は、真空中処理の効果がきわめて大きいことを示しており、大気中に一度さらすとただちに表面 (破面) にきわめて薄い酸化膜が生成し、その上に炭素が吸着することによると解釈される。

以上のように、試料破断機構は、試料面を大気中にさらすことなく、そのままの真空状態で分析することができるので、注意深く活用すれば、イオンマイクロアナリシスの利点を最大限に生かすことができ、結晶粒界に関して Auger 電子エネルギー分析などでは得ることができない貴重な知見や新しい情報が得られることが明らかであり、今後の研究が大いに期待される。

5. 結 言

以上に詳細に述べたように、著者らはイオンマイクロアナライザーの導入にあたって、鉄鋼材料の研究のニーズに合った装置構成の設計を行ない、新しい観点で、試料破断機構をはじめとする多くの機能を備えた。

鉄鋼材料の研究への応用として、水素ふくれ面や結晶粒界破面における合金元素の濃縮について調べた結果を示した。これらのテーマは、イオンマイクロアナリシスのあらゆるソフトウェアを駆使してはじめて有効な結果

を生むといつて過言ではなく、その上、イオンマイクロアナリシスの鉄鋼への応用の中心がすべてこの中に集約されているともいえる興味深いテーマであるように思われる。

著者らは、本研究を通じて、イオンマイクロアナライザーが鉄鋼材料の研究にとって有力な武器になることを確かめることができた。今後は、Auger 電子エネルギー分析やX線光電子エネルギー分析などの併用も必要に応じて考え合せ、このような適用研究を強力に推進していきたいと考えている。

終わりに、本装置の導入にあたり、ご支援とご指導をいただいた当社常務取締役研究開発本部長大竹正博士、基礎研究所長長島晋一博士ならびに八幡製鉄所技術研究所長瀬川清博士に対し、さらに設計、仕様の決定にあたり有益なご討論をいただいた山口直治博士、井上泰博士をはじめ社内関係者各位に対して深甚なる謝意を表します。

また、無理な設計希望を心よく受け入れられ、製作面で全面的なご援助をいただいた(株)日立製作所中央研究所田村一二三主任研究員ならびに那珂工場中嶋康雄副技師はじめ同社の開発、設計関係者各位に対して謹んで感謝いたします。

文 献

- 1) R. F. K. HERZOG and F. P. VIEHBOCK: *Phys. Rev.*, 76(1949), p. 855
- 2) R. CASTAING and G. SLODZIAN: *J. Microsc. (Paris)*, 1(1962), p. 395
- 3) H. LIEBL: *J. Appl. Phys.*, 38(1967), p. 5277
- 4) C. A. EVANS, Jr.: *Anal. Chem.*, 44(1972), p. 67A
- 5) 田村一二三: *金属学会会報*, 11(1972), p. 813
- 6) C. C. CHANG: *Surface Sci.*, 25(1971), p. 53
- 7) H. E. BISHOP and J. C. RIVIÈRE: *Acta Met.*, 18(1970), p. 813
- 8) G. W. SIMMONS: *J. Colloid Interface Sci.*, 34(1970), p. 343
- 9) A. TRAUTWEIN und W. KEUNE: *Metall*, 26(1972), p. 435
- 10) T. L. JAMES: *J. Chem. Educ.*, 48(1971), p. 712
- 11) 池田重良: *化学*, 26(1971), p. 774, 879
- 12) 佐藤公隆: 「固体質量分析法の鉄鋼業への応用」シンポジウム論文集, (1974), p. 89 [日本鉄鋼協会]
- 13) 松本龍太郎, 佐藤公隆, 鈴木堅市: Presented at The Sixth International Vacuum Congress, Kyoto (1974). *Japan. J. Appl. Phys., Suppl. in press*
- 14) H. G. SUZUKI and M. ONO: *Trans. ISIJ*, 12(1972), p. 251
- 15) 佐藤公隆, 鈴木堅市, 松本龍太郎: 第21回応用物理学関係連合講演会 (1974. 4) 講演予稿集, p. 348. 鈴木堅市, 佐藤公隆, 松本龍太郎: *鉄と鉄*, 60(1974) 4, S. 207
- 16) 青木伸吾, 中嶋康雄, 広瀬博, 近藤敏郎, 田村一二三: 第20回応用物理学関係連合講演会 (1973. 3) 講演予稿集, p. 389
- 17) H. TAMURA, T. KONDO and T. HIRANO: *Proc. 6th Intern. Conf. X-ray Optics and Microanalysis*, (1972), p. 423 [Univ. of Tokyo Press].
- 18) 中嶋康雄, 近藤敏郎, 田村一二三: 第8回応用スペクトロメトリー東京討論会 (1972. 10) 講演要旨集, p. 71
- 19) 佐藤公隆, 鈴木堅市, 松本龍太郎: 第21回応用物理学関係連合講演会(1974. 4)講演予稿集, p. 349
- 20) 中村一光, 田村一二三, 近藤敏郎: 第33回応用物理学会学術講演会 (1972. 9) 講演予稿集, p. 152
- 21) 井上泰, 山本広一両氏の提供による。
- 22) H. TAMURA, T. KONDO, T. HIRANO, K. NAKAMURA, and T. NODA: Presented at Ann. Conf. Mass Spectrometry and Allied Topics Amer. Soc. for Mass Spectrometry, San Francisco, (1973. 5)