

二次イオン質量分析法によるめつき層の
定量分析

論文

鈴木 敏子*・大橋 善治*・角山 浩三*2

Quantitative Analysis of Electrodeposit on Steel by Secondary
Ion Mass Spectrometry

Toshiko SUZUKI, Yoshiharu OHASHI and Kouzou TSUNOYAMA

Synopsis:

A method was developed for quantitative analysis of electrodeposits on steels by using Secondary Ion Mass Spectrometry. The technique was based on calibration curve method. The sputtered depth was estimated considering the variation of the sputter rate with the composition of alloys.

Linear calibration curves were obtained for Zn-Fe and Fe-Ni alloy electrodeposits. This fact indicated that the matrix effect was negligible for these alloy electrodeposits. The calibration curve obtained for the Fe-Ni alloy electrodeposits coincided well with that obtained for the ISIJ Fe-Ni reference samples made for fluorescence X-ray spectrometry. Remarkable variation of the sputter rate with Zn concentration was observed for the Zn-Fe alloy electrodeposits, while the sputter rate for the Fe-Ni alloy electrodeposits was almost constant. The total coated weight was obtained by accumulating the depth sputtered during each measuring period from the surface to the interface.

1. 緒 言

二次イオン質量分析法は、検出感度が高いこと、微小領域の分析が可能なこと、情報の深さが数原子層と浅いこと、スパッタリングによる深さ方向の情報が得られることなどから、微量元素の分析装置として、あるいは極表面層の高感度分析装置として鉄鋼材料の研究・開発に幅広く利用されている。本法は表面分析装置の中でも適用範囲が最も広く、定性およびバルクの定量分析、微量元素 (ppm~ppb) および微小領域の分析、二次元分布、深さ方向分析、ステップ分析等に応用され、すでに数多くの研究が報告されている^{1)~13)}。なかでも深さ方向分析装置としての本法の応用例は多数にのぼっている。これは本法が極表面 100 Å 以下から数 μm におよぶ領域の分析を行うことができ、しかも深さ方向の分解能が、現在開発されている表面分析装置の中で最も優れていることによる。

一方鉄鋼各社においては、近年特に表面処理鋼板の研究が盛んであり、従来からの亜鉛、クロム、錫、Zn-Ni 等のめつきの他に、各種合金めつき、積層めつき等多種

類のめつき鋼板の開発が進められている。これらの表面処理鋼板においては、めつき層中における合金元素や不純物元素の分布状態、界面の状態、各めつき層の目付量などを明らかにすることが、製品開発上重要となつている。鉄鋼各社においては、めつき層の分析には迅速かつ簡便なグロー放電分光法が広く用いられている。グロー放電分光法においては、測定面積が数 mmφ と大きく、めつき層の平均的な情報が得られるが、めつき層の構造をより詳細に明らかにするためには、微小領域の分析が必要である。本報告では、微小領域の分析が可能な二次イオン質量分析法により、これらのめつき層の合金元素濃度およびめつき目付量を定量的に把握する手法を検討した結果を報告する。

2. 実験手法

2.1 装置

測定に用いた装置は ARL 社製 IMMA である。構成図を Fig. 1 に示す。一次イオンビームとしては酸素および窒素イオンを用いた。これらの一次イオンは 20 keV で加速された後、質量分離により不純物イオンを

昭和 59 年 4 月・昭和 60 年 4 月 本会講演大会にて発表 昭和 60 年 9 月 25 日 受付 (Received Sep. 25, 1985)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*2 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

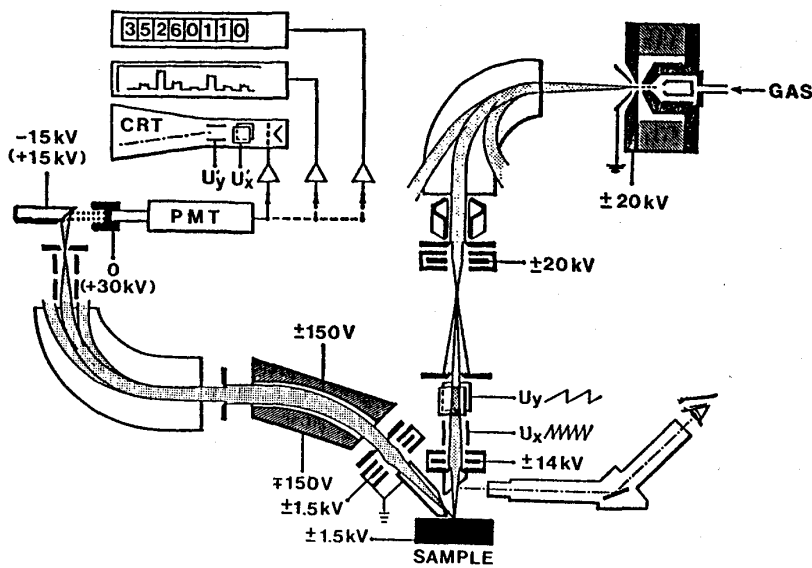


Fig. 1. Schematic diagram of ARL-IMMA.

除去し、試料に垂直方向に照射した。ビーム強度は約 10~30 nA とした。ビームは数 $\mu\text{m}\phi$ に絞り試料上を走査(ラスター)した。一次イオンビームの照射によつて試料表面からスパッターされた二次イオンを 1.5 kV の引き出し電極で収集した後、二重収束型質量分離器で質量/電荷比にしたがつて分離し、Daly 型検出器でパルス計数した。なお実際の計数には、スパッターによつて生じたクレーター側面からの二次イオン信号を除去して深さ方向の分解能を上げるために、エレクトリックアパーチャーを使用し、スパッター領域のうち中央の約 1/4 の面積のみから二次イオン信号を収集した。

2.2 試料

本実験に用いた試料は亜鉛、クロム、錫、ニッケル、鉄の各めつきおよび合金めつき材としては合金濃度が比較的広範囲にわたり変化する Zn-Fe および Fe-Ni 合金を用いた。亜鉛、クロム、錫、ニッケルは鋼板上に、また鉄、Zn-Fe および Fe-Ni は銅板上にめつきしたものである。これらのめつきは横および深さ方向に様な分布を有することを、グロー放電発光分光法を用いて確認した。めつき目付量および合金元素濃度は、けい光X線分析法または原子吸光法により求めた。めつき層の溶解には、硝酸または塩酸溶液を用いた。Table 1 に単元

Table 1. Coated weights of pure metal electrodeposits.

Material	Coated weight g/m ²	
Fe	1.2	3.5
Cr	0.7	3.5
Ni	1.7	—
Zn	15.0	—
Sn	8.0	11.3

Table 2. Chemical compositions and coated weights of Zn-Fe and Fe-Ni reference samples.

Sample no.	Fe in Zn-Fe Ni in Fe-Ni (wt%)	Coated weight (g/m ²)
Zn-Fe	1	9.1
	2	18.1
	3	27.3
	4	47.4
	5	67.7
	6	81.1
Fe-Ni	1	5.3
	2	25.6
	3	51.0

素めつきの目付量を、Table 2 には Zn-Fe および Fe-Ni 合金めつき試料の合金組成および目付量を示す。Zn-Fe めつきのめつき条件は、塩化物浴、pH 3、50°C、150 A/dm² である。また Fe-Ni めつきは、スルファミン酸塩浴を用い、他の条件は鉄濃度によつて変化させた。

3. 合金組成の定量分析

3.1 二次イオン質量分析法における定量分析法

二次イオン質量分析法における二次イオン生成機構は、表面の化学的性質、試料室の真空度等の影響を複雑に受けることから、いくつかの仮説は出されているものの^{14)~18)}、今だに定説になつていないものはない。従つて定量分析手法も統一されたものではなく、現在用いられている一般的な手法は二通りに大別される。その第一は、一次イオンビーム照射部にプラズマが生成されるという仮定に基づく局所熱平衡プラズマモデル¹⁵⁾であり、第二は EPMA や多くの化学的分析手法で古くから用いられている検量線法である。当社においては両手法について検討した結果、精度がより優れていることから検量線法

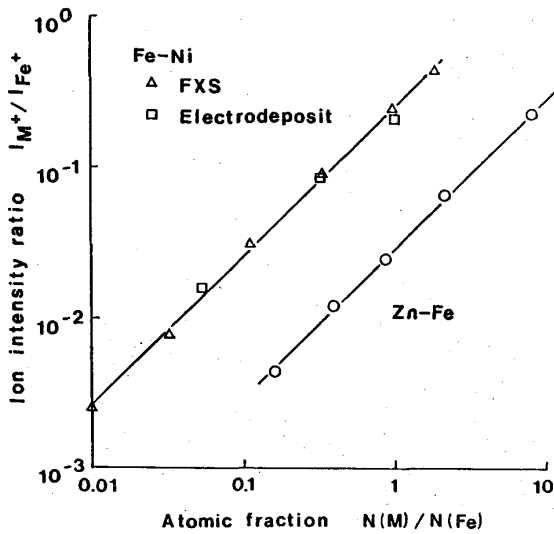


Fig. 2. Calibration curves for Zn-Fe and Fe-Ni alloy electrodeposits. Oxygen and nitrogen ion beams were used as a primary beam for Zn-Fe and Fe-Ni deposit respectively.

を用いており¹⁹⁾²⁰⁾、今回もこの手法を用いた。

3.2 検量線の作製

二次イオン質量分析法における元素Mの二次イオン強度 I_{M+} は、通常(1)式のように表される。

$$I_{M+} = C_M \cdot i_p \cdot Y_M \cdot N_M \dots\dots\dots (1)$$

ここで i_p は一次イオンの電流強度、 Y_M 、 N_M はそれぞれ元素Mのイオン化効率および原子濃度である。また C_M は元素Mの二次イオン収集効率を含む装置定数である。検量線法では、元素Mのマトリックス元素に対する相対感度係数 K_M を、既知濃度の試料を用いてあらかじめ求めておく。 K_M はマトリックスをFeとした場合、次式で表される。

$$I_{M+}/I_{Fe+} = K_M \cdot (N_M/N_{Fe}) \dots\dots\dots (2)$$

この関係を基に Zn-Fe および Fe-Ni 合金めつきについて求めた検量線を Fig. 2 に示す。一次イオンビームはそれぞれ酸素および窒素イオンである。横軸は Table 2 から求めた合金元素の原子濃度比、縦軸はこれらの試料を IMMA で測定した結果得られた二次イオン強度比をそれぞれ対数表示したものである。Zn-Fe の場合は、Fe濃度が約 10~80% と広い範囲にわたり検量線の直線性が非常に良い。このことは Zn-Fe 二元系においてはいずれの元素をマトリックスと考えると、マトリックス効果が無視できることを意味している。また Fe-Ni めつきの場合にも比較的広い範囲の Ni 濃度域において良い直線性が得られた。この結果は日本鉄鋼協会製けい光X線用標準試料の Fe-Ni 合金 (FXS シリーズ) を用いて求めた結果 (図中の△印) と良く一致し

ており、この手法の普遍性を示している。このように検量線法により合金めつき層が定量分析できることが判明したので、次に目付量の測定法を検討した。

4. 目付量の定量分析

4.1 スパッター速度

IMMA をはじめとする表面分析装置—AES, ESCA, GDS 等—では、いずれも加速されたイオンによるスパッタリング現象を用いて、深さ方向の分析を行う。この際測定される試料のスパッター速度は入射イオンの電流密度により変化するが、その他にも入射イオン種、入射角度、加速エネルギー、ターゲットの種類や化学的状態等により変化する²¹⁾²²⁾。従って同一条件でスパッターした場合でも、スパッター時間を深さあるいは目付量に換算するためには、それぞれのターゲット種のスパッター速度をあらかじめ明らかにしておく必要がある。さらに合金の場合には、合金組成によってもスパッター速度が変化することが知られており²³⁾²⁴⁾、合金めつきの目付量を定量するためには、合金組成の変化に伴うスパッター速度の変化を求めておく必要がある。

スパッター速度を求める方法はいくつか考えられる。第一はスパッター前後の重量変化から求める方法、第二はスパッターされたクレーターの深さを粗度計または干渉顕微鏡で測定し、スパッター量を体積として求める方法、第三は厚さのわかっている試料を下地までスパッターし、それに要した時間から求める方法である。ここではめつき目付量の調整が容易である、他の方法により目付量を求めることが可能である等の理由により、第三の方法を使用した。この場合めつき層を表面から下地までスパッターするのに要した時間を T 、一次イオンの入射電流強度を i_p 、ラスター面積を S とすると、スパッター速度 D (単位電流量で単位時間にスパッターされる重量) と単位面積当たりのめつき目付量 W との間に次式が成立する。

$$D = W \cdot S / (i_p \cdot T) \dots\dots\dots (3)$$

ここでスパッター時間 T は、めつき元素の二次イオン強度が 1/2 になるまでの時間とした。この際めつき下

Table 3. Sputter rate of electrodeposits obtained under O_2^+ and N_2^+ bombardment.

Target	Primary Ion	
	O_2^+	N_2^+
Fe	0.023	0.056
Cr	0.020	0.048
Ni	0.022	0.079
Zn	0.19	0.54
Sn	0.16	0.20

g/A · min

地の一部が現れめつき元素の二次イオン強度 I が $I = 0.8 I_0$ (ただし I_0 はめつき層中でのめつき元素の二次イオン強度) となつてから、めつきがほとんどスパッターされ $I = 0.2 I_0$ となるまでの時間 ΔT が、 T に比べて十分小さくなる ($\Delta T \leq T/10$) ように目付量あるいは測定条件を選択した。Table 3 に入射電流強度 1A で酸素および窒素イオンにより 1 min スパッターした時にスパッターされる量を示す。酸素イオン、窒素イオンともに Fe, Cr, Ni のスパッター速度は小さいが、Sn, Zn のスパッター速度はこれらの元素に比べて非常に大きくなつてゐる。また一般に窒素イオンビームの方が酸素イオンビームに比べて、スパッター速度が大きい。

次に合金めつきのスパッター速度であるが、特に Zn-Fe の場合は Zn のスパッター速度が Fe に比べて約 8 倍と非常に大きく (Table 3), 合金組成変化に伴うスパッター速度の変化量が大きいことが予想される。Fig. 3 は Zn-Fe 検量線用試料 No. 1 および 3 に、同一条件の酸素イオンビームを照射し、下地の Cu が現れるまでスパッターした時の Fe, Zn および Cu の深さ方向の分布を測定した結果である。Fe 濃度はそれぞれ約 9 および 27%, 目付量は約 18 および 17 g/m² である。No. 3 の方が目付量が少ないにもかかわらず、めつきをスパッターするのに要する時間が長くなつてゐる。このことは Fe 濃度が高くなるとスパッター速度が小さくなることを意味する。ここでスパッター時間 T は、Fe および Zn の二次イオン強度がそれぞれ 1/2 になる時間の平均値とした。(3)式における D および W を合金

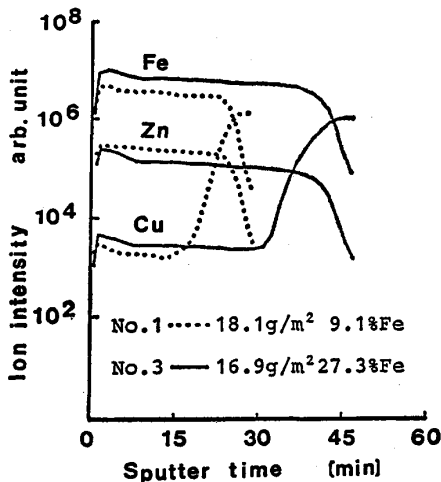


Fig. 3. Depth profiles of Fe, Zn and Cu for Zn-Fe reference No. 1 and No. 3 obtained under O₂⁺ bombardment. In spite of smaller amount of deposit, longer time is required to sputter off the deposited layer for No. 3 sample.

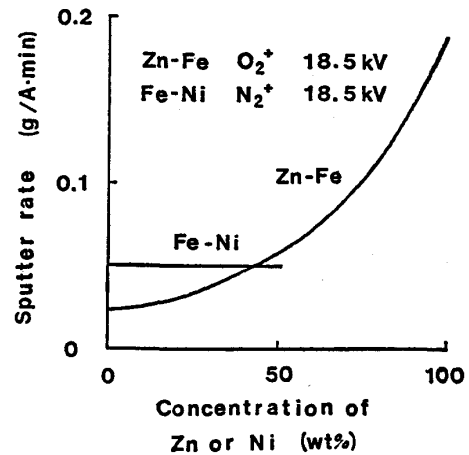


Fig. 4. Variation of the sputter rate with alloy concentration for Zn-Fe electrodeposit (O₂⁺ bombardment) and Fe-Ni (N₂⁺ bombardment).

元素濃度 X の関数としそれぞれ $D(X)$, $W(X)$ とすると、合金めつきの場合は次式が成立する。

$$D(X) = W(X) \cdot S / (i_p \cdot T) \dots\dots\dots (4)$$

Fe 濃度の異なるいくつかのめつきを下地 Cu までスパッターし、その結果に(4)式を当てはめて Zn もしくは Ni 濃度とスパッター速度との関係を求めた。Fig. 4 にその結果を示す。縦軸は入射電流強度 1A の酸素あるいは窒素イオンビームを 1 min 照射した時のスパッター量である。Zn-Fe の Zn 濃度変化に伴うスパッター速度の変化は、純鉄および純亜鉛を結ぶ直線から大きくずれている。Zn-Ni 合金めつきにおいてもほぼ同様の結果が得られた。一方 Fe-Ni 合金めつきでは、Fe および Ni のスパッター速度が異なるにもかかわらず、本実験の範囲内 (Ni 濃度が約 50% 以下) では合金のスパッター速度はほぼ一定であつた。以上の結果を基に目付量の定量化を検討した。

4.2 目付量の求め方

合金めつきの深さ方向分析において、スパッター時間から目付量を求める方法を以下に述べる。まず二次イオン質量分析法による深さ方向分析は、多元素の繰返し測定の結果得られるものであることに着目し、 i 番目の測定における合金元素濃度 X を検量線法を用いて求める。次にその濃度 X における合金のスパッター速度 $D_i(X)$ を Fig. 4 の関係から求める。前サイクルとの測定時間差 Δt_i の間にスパッターされる量は積 $D_i(X) \cdot \Delta t_i \cdot i_p$ となる。単位面積当たりの目付量はこれを表面 $i=1$ から界面 $i=n$ まで積算し、その測定における面積の補正を加えることにより次式で表される。

$$W = \sum_{i=1}^n D_i(X) \cdot \Delta t_i \cdot i_p / S \dots\dots\dots (5)$$

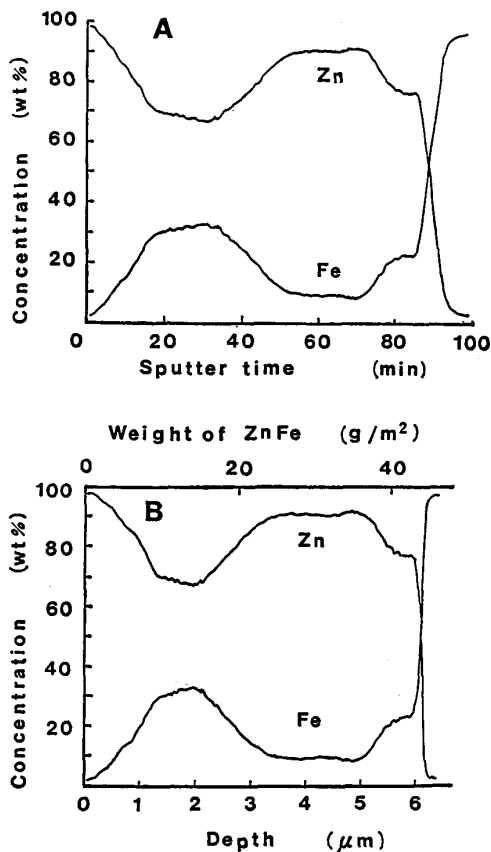


Fig. 5. Quantitative in-depth profiles of Zn-Fe alloy deposit electroplated in the conventional condition (O_2^+ bombardment). Before A and after B the correction of sputter rate variation with alloy concentration.

なおここで $D_i(X)$ として Table 3 に示した値を用いれば、単元素めつきの目付量を求めることができる。

5. 結果と考察

Fig. 5-(A) は従来法で作製した Zn-Fe 合金電気めつきの工程材の分析結果である。横軸はスパッター時間、縦軸は Fig. 2 に示した検量線を用いて求めた Fe および Zn の重量濃度である。めつき層内で合金元素の濃度が変動している。この結果に(5)式を当てはめ、横軸のスパッター時間から目付量を換算した結果が Fig. 5-(B) である。(A) と比べて Fe 濃度が高いところではより薄く、また Fe 濃度の低いところではより厚くなっている。Fig. 5-(B) は全目付量が約 43 g/m^2 であることを示すが、これは溶解法によつて求めた値 41.4 g/m^2 と非常に良く一致した。溶解法ではめつき層全体の平均の Fe 濃度 (14.1%) しか求まらないが、この方法によればめつき層内の合金元素の濃度分布と全目付量を同時に定量できる。また界面における深さ方向の分解

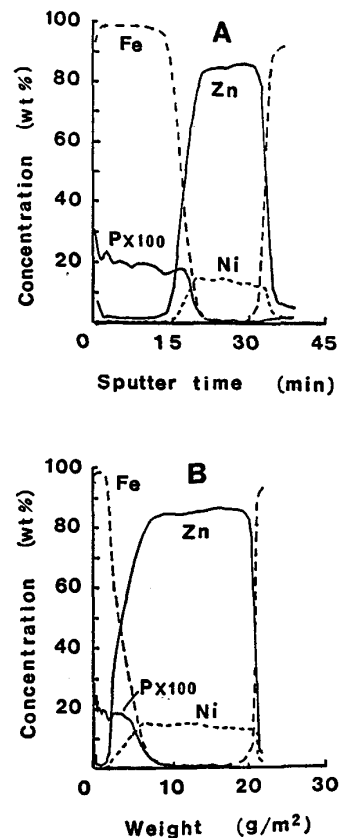


Fig. 6. Quantitative in-depth profiles of double-layered Fe-P/Zn-Fe alloy electrodeposit (O_2^+ bombardment). Before A and after B the correction of sputter rate variation with materials and alloy concentration.

能は、Fig. 5-(A) では Zn-Fe と下地 Fe とのスパッター速度の違いを反映し見かけ上劣っているが、(B) のようにスパッター速度の補正を行うことによつて、より真実に近い分布を示すようになる。地鉄との界面において、下地の一部が現れ Zn-Fe 合金めつきの Zn の二次イオン強度が 80% になつてから、ほぼめつき層がスパッターされ Zn の二次イオン強度が 20% になるまでに要する時間を深さに換算すると約 1000 \AA となり、めつき層が約 $6 \mu\text{m}$ と厚いにもかかわらず、深さ方向の分解能が優れていることが明らかである。

Fig. 6 は本法を積層めつきに適用した例である。試料は Zn-Ni 合金めつき上に Fe-P めつきを施したものである。一次イオンビームは酸素イオンを用いた。Zn-Ni に比べて Fe のスパッター速度が遅いため、横軸がスパッター時間表示のままでは、あたかも Fe-P と Zn-Ni がほぼ同じ厚さでめつきされているように見える。これに対し層ごとのスパッター速度の変化を補正した結果 (B) では、上層に Fe-P めつきおよび下層 Zn-Ni めつきの目付量がそれぞれ約 2.5 および 19 g/

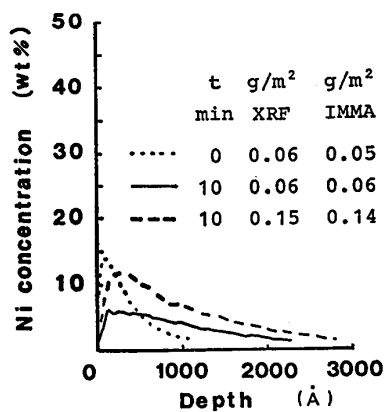


Fig. 7. Quantitative in-depth profiles of Fe-Ni alloy layers (N_2^+ bombardment). Coated weights of Ni were obtained by integrating Ni concentration and compared to those obtained by X-ray fluorescence spectroscopy.

m^2 であることを示している。これは化学分析結果（それぞれ2および $21.5 g/m^2$ ）と比較的良く一致した。なお化学分析による上層 Fe-P の Fe 分析値に及ぼす素地の影響は、溶解液の pH の選択によりおさえることができる。

Fig. 7 は本法を比較的薄い合金層の分析に応用した例である。試料は 0.06 および $0.15 g/m^2$ の Ni 薄目付めつき板を $700^\circ C$ で焼鈍し、Ni を拡散させたものである。焼鈍の均熱時間は 0 および $10 min$ である。一次イオンビームとしては窒素イオンを用いた。図から目付量の差および均熱時間の差による Ni 拡散層の違いが明らかである。ここで横軸は Fig. 4 の関係を基にしてスパッター時間から深さを換算したものである。図中には Ni の深さ方向の分布を積算して求めた Ni 目付量と、けい光 X 線分析による測定値を比較して示してある。 $0.06 \sim 0.15 g/m^2$ と薄い目付量であるにもかかわらず、けい光 X 線による分析値と良く一致した。

以上のように今回開発した手法は、従来の手法で求めた情報と良く対応しており、なおかつ全目付量と同時に深さ方向の正確な分布を与えるものである。

ところで Fe と Zn はスパッター速度の他にも、イオン化ポテンシャル、電子親和力等多くの点で異なる特徴を有しており、合金の場合のスパッタリングやイオン化過程は複雑であることが予想される。Fig. 4 の Zn 濃度の変化に伴うスパッター速度の変化は、Fe と Zn の合計値として求めたものであるが、これを Fe と Zn のそれぞれに分解すると Fig. 8 のようになる。横軸は Fe 濃度である。Zn-Fe 合金めつき中の Zn のスパッター速度は、Fe が少量加えられることにより大きく減少し

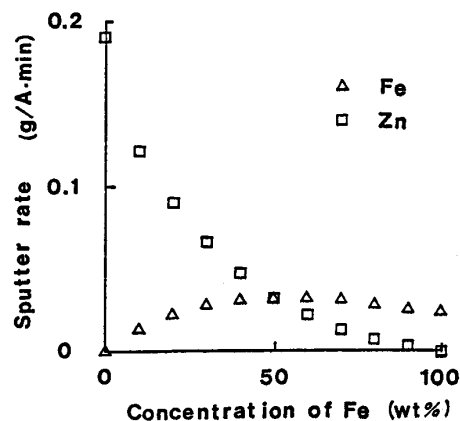


Fig. 8. Variation of sputter rate of Zn and Fe with Fe concentration for Zn-Fe alloy electrodeposit.

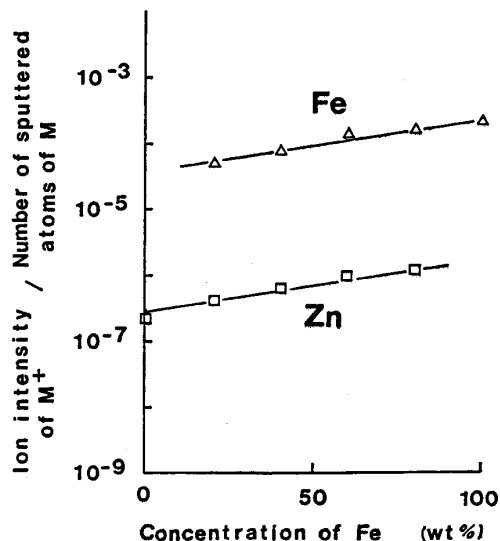


Fig. 9. Variation of ion yield of Fe and Zn with Fe concentration for Zn-Fe alloy electrodeposit.

ている。これに対して Fe 濃度の高い領域では、Zn 濃度の変化に伴う Zn-Fe 合金めつき中の Fe のスパッター速度はあまり変化しない。これらのことは Zn-Fe 合金めつきの融点などの物性との相関が考えられるが、詳細については目下検討中である。

Fe および Zn の二次イオン強度の実測値および実際のスパッター量から、それぞれの元素のイオン化効率（放出された原子数に対する二次イオンの数）を求めることができる。これらの値はいずれの元素も、Fig. 9 に示すように Fe 濃度によって変化した。ここで縦軸は実測されたイオン化効率であり、この値は真のイオン化効率に二次イオンの収集効率（放出された二次イオンのうち、二次イオン質量分析系へ収集される割合）と二次

イオン質量分析系の透過率を乗じたものである。Zn-Fe合金めつき中のFeのイオン化効率は、Fe濃度の上昇とともに大きくなるが、Znの場合はZn濃度の増加（Fe濃度の減少）とともにイオン化効率が減少している。しかしFeとZnのイオン化効率の比は、Fe濃度あるいはスパッター速度によらず一定であることが、この図から明らかである。このことはFig. 2に示したZn-Fe合金の検量線が直線であること、すなわちZn(Fe)のFe(Zn)に対する相対感度が合金濃度によらず一定であることと一致している。検量線法においては、合金濃度の変化に伴うスパッター速度および各元素のイオン化効率の変化は考慮されていないが、今回の実験結果は、検量線が成立する高合金では、各元素のイオン化効率は合金濃度により変化するが、その比は一定になるという関係が成立していることを示唆している。めつき試料を用いたこのイオン化効率推定法は、二次イオン生成機構を今後検討していくうえで、有効な手法になると期待される。

6. 結 論

二次イオン質量分析法を用いてめつき層の分析手法を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 検量線法を用いることにより、合金めつきにおける合金濃度の定量化が可能である。Zn-Fe合金めつきでは、一次イオンビームとして酸素イオンを用いると、マトリックス効果が無視できる。またFe-Ni合金めつきでは、けい光X線分析用標準試料で求めた検量線が適用できる。

(2) スパッター速度は、めつきの種類と入射ビーム種によつて異なる。合金めつきのスパッター速度は、Zn-Fe合金めつきではFe濃度により大きく変化するが、Fe-Ni合金めつきの場合は、Ni濃度が約50%までほぼ一定であつた。

(3) 合金濃度変化に伴うスパッター速度変化をあらかじめ求めておくことにより、厚目付、薄目付ともめつき目付量の定量化が可能である。

文 献

- 1) 佐藤公隆, 田村一二三: 真空, 17 (1974), p. 385
- 2) 松本竜太郎, 佐藤公隆, 鈴木堅市: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1980
- 3) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順一郎: 住友金属, 26 (1974), p. 55
- 4) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子: 川鉄技報, 7 (1975), p. 1
- 5) J. P. SERVIS, H. GRASS and V. LEROY: C. R. M. Rep., 44 (1975), p. 30
- 6) V. LEROY, J. RICHELMI and H. GRASS: C. R. M. Rep., 49 (1976), p. 49
- 7) 鈴木敏子, 角山浩三, 大橋善治: 学振 141 委-No. 90 (昭和 51 年 5 月)
- 8) B. S. CARPENTER and R. L. MYKLEBUST: Anal. Chem. Acta., 81 (1976), p. 409
- 9) K. TSUNOYAMA, T. SUZUKI and Y. OHASHI: Jpn. J. Appl. Phys., 15 (1976), p. 349
- 10) 染野 檀, 小林睦弘, 齊藤 宏: 質量分析, 25 (1977), p. 263
- 11) 藤野允克, 村山順一郎, 薄木智亮: 住友金属, 32 (1980), p. 410
- 12) 鈴木堅市, 西坂孝一, 大坪孝至: 鉄と鋼, 4 (1983), p. 290
- 13) 鈴木敏子, 角山浩三: 鉄と鋼, 12 (1983), p. 332
- 14) J. M. SCHROEER, T. N. RHODIN and R. C. BOADLEY: Surf. Sci., 34 (1973), p. 571
- 15) C. A. ANDERSEN and J. R. HINTHORNE: Anal. Chem., 45 (1973), p. 1421
- 16) D. S. SIMONS, C. A. EVANS and J. BAKER: Anal. Chem., 48 (1976), p. 1341
- 17) A. E. MORGAN and H. W. WERNER: Anal. Chem., 48 (1976), p. 699
- 18) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子: 学振 141 委-No. 138 (昭和 52 年 9 月)
- 19) 鈴木敏子, 角山浩三, 大橋善治: 鉄と鋼, 4 (1976), p. 260
- 20) K. TSURUOKA, K. TSUNOYAMA, Y. OHASHI and T. SUZUKI: Jpn. J. Appl. Phys., 2 (1974), p. 391
- 21) 角山浩三, 鈴木敏子: 学振 141 委-No. 402 (1983)
- 22) R. KELLY and N. Q. LAM: Rad. Effect., 19 (1973), p. 39
- 23) K. INOUE and Y. TAGA: Surf. Sci., 140 (1984), p. 491
- 24) K. TSUNOYAMA and T. SUZUKI: Proc. Int. Conf. on Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV, (1983), p. 8