

低加速電圧走査電子顕微鏡の鉄鋼表面解析への応用

佐藤 馨*・名越 正泰*・河野 崇史*

Application of Low-voltage Scanning Electron Microscopy to the Characterization of Steel Surface

Kaoru SATO, Masayasu NAGOSHI and Takashi KAWANO

Synopsis : In this paper we will demonstrate how the use of low-voltage scanning electron microscopy (SEM) improves surface sensitivity and effective spatial resolution. The separation of chemical and morphological information can be possible when an SEM has two or more secondary electron (SE) detectors. A strong chemical contrast from a thin oxide layer on a steel sheet was obtained using a LEO 1530 with an on-axis annular in-lens SE detector by reducing the accelerating voltage down to 500 V. However, in using the E-T detector at the same accelerating voltage, the chemical contrast was weak and only the morphological information was visible. Secondary electron images obtained at various working distances confirmed that “separation” of secondary electrons occurred between the two SE detectors. Secondary electrons whose yield is sensitive to surface structure seem to be selectively detected by the in-lens detector. Consequently, surface sensitivity and a high resolution can be retained even at high accelerating voltages for secondary electron images obtained using the in-lens detector. Bulk contrast becomes dominant for secondary electron images obtained using the E-T detector, resulting in the degradation of spatial resolution at high voltages. The improvement in spatial resolution of backscattered electron images due to low electron penetration is clearly demonstrated for a complex oxide-sulfide inclusion.

Key words: low-voltage scanning electron microscopy; secondary electron image; backscattered electron image; working distance; surface oxide; complex inclusion.

1. 緒言

走査電子顕微鏡(SEM)法は、実用材料の表面観察に広く用いられている。透過電子顕微鏡(TEM)観察では電子が透過する十分に薄い試料を準備する必要があるが、SEM観察では、特に導電性がある場合は試料調整が容易で、100 mm角以上の大きな試料もそのまま観察できる。また、装置の操作も容易になってきており、特性X線、電子後方散乱図形やカソードルミネッセンスの測定機能を付加し、元素分析や結晶方位解析など多くの情報を得ることができ、光学顕微鏡と比較して焦点深度が大きいことから、破面のように凹凸の激しい試料の観察にも適している。鏡面研磨した後、表面をエッチングあるいは電解研磨することで、金属組織や介在物等の第二相の観察にも利用されている。

SEMで主として測定している二次電子は、特に試料の端(エッジ)の部分で多く発生するため、試料の凹凸が強調された3次元的像が得られる。このため、SEMは表面の形状の観察に用いられている。近年、高い輝度の電界放出型電子銃を搭載したSEM(FE-SEM)の普及により比較的低加速電圧である5kV程度までの加速電圧の利用が一般化しつつあるが、大半の実験室では、SEMを10kV以上の加

速電圧で使用している場合が多い¹⁾。その理由は、高い加速電圧で最も細く絞られた高輝度の電子ビームが得られるため高い解像度の像が測定できることと、元素分析の際に、多くの元素の特性X線を励起する上で10kV以上の加速電圧が必要なためである。

報告者らは、装置カタログ上の公称分解能が実際の鉄鋼材料の観察では発揮されない問題を意識してきた。装置の性能確認に用いられるC皮膜上のAu粒子のように軽元素の上にある重元素の微粒子を観察する場合と異なり、鉄鋼の研究においては、母相である鉄(鉄鋼)中の炭化物や窒化物あるいは鋼板上の酸化物などが観察対象となる。従って、細いビームが得られる高い加速電圧よりも電子の侵入深さを抑える低い加速電圧の利用が実効解像度を上げる上で有利になってくる。また、加速電圧を下げることで、SEMで得られる情報がますます表面敏感になることが期待される。既に1970年代には、副島によって、1kV未満の低加速電圧でSEM像を観察することで最表面にある薄いCコンタミネーション層が観察できることが検証されている²⁾が、実用的に有効な横方向分解能を有する装置が開発されるまでには時間を要した。また、ドライ真空排気系やコールドトラップなどの試料の表面汚染を抑制する技術の発展も必要であった。

近年、SEMの商用機でも、100Vまでの低加速電圧での観察が可能になってきた³⁾。多くの場合、通常用いられている磁界レンズに加えて電界レンズを組合せることで、色収差係数を小さくし分解能を維持するアプローチがとられている。SEMで1kV以下の低加速電圧を実現する方法に関してはMüllerováらによる総括に詳細な説明がある⁴⁾。また、低加速電圧で二次電子像を測定する上で、検出器の設計・配置が重要な要素になっていると考えられる。本論文で議論するデータはCarl Zeiss社製のSEMを用いて測定しているが、本装置の環状のインレンズ二次電子検出器(以下、インレンズ検出器と略す)^{5,6)}が優れた二次電子検出能力と高いS/N(Signal to Noise)比を有することが低加速電圧を有効に活用することに大きく寄与したと考えられる。

本報告では鉄鋼材料の表面や微細構造を観察する際に、低加速電圧SEMを活用することで、SEM像の表面敏感性と実効解像度が大きく向上すること、また、検出器選択により異なる表面情報が得られることを報告する。低加速、極低加速電圧(あるいは超低加速電圧)に厳密な定義はないが、加速電圧の選択による二次電子像のコントラスト変化を包括的に解説しているReimerの教科書⁷⁾に従い、5kV以下を低加速電圧とする。また、本論文で主に紹介する1kV以下の加速電圧を従来の低加速電圧と区別して本論文では極低加速電圧という表現で議論する。

2. 実験方法

実験には、LEO(現Carl Zeiss)社製のショットキー型電子銃搭載のSEM LEO 1530を用いた。焼なました冷延鋼板、チオ尿素塗布・乾燥後に焼なまして表層の組織のみを微細化させた薄鋼板と高強度熱延鋼板中の介在物の同一視野を、加速電圧を変えて複数の二次電子検出器および反射電子検出器を用いて観察した。冷延鋼板は脱脂のためアセトン洗浄後、乾燥させた後に観察に供した。介在物の観察には、メタノール-ブチルゼロゾルブ-過塩素酸(10:6:1)混合電解液を用いて電解研磨した試料を用いた。

3. 実験結果

以下では極低加速電圧SEMの使用による二次電子像の表面敏感性の向上について述べる。次に二次電子検出器の種類・配置による像コントラストの違いを紹介する。引き続き、作動距離(ワーキングディスタンス:WD)の違いにより、二次電子の二種類の二次電子検出器への分配が変化し、これにつれてコントラストも変化することに言及する。最後に、低加速電圧で反射電子像を測定することにより、高い空間分解能で組成不均一性を可視化できる事例を報告する。

3.1 表面感度の向上

鉄鋼表面の酸化はめっき、化成処理など多くの表面反応に関連して重要な表面現象であるが、酸化物が薄く存在する場合にはSEMでの精緻な解析はなされず、オージェ電子分光法やX線光電子分光法を用いた表面分析や抽出レプリカ法を用いたTEM観察が一般的に用いられている。これに対しSEMで広い視野に対して受入れたままの試料の表面の構造を観察できる利点は大きい。

Fig. 1(a), (b), (c), (d)は焼なました冷延鋼板の同一視野を試料前処理なしに加速電圧5kVと0.5kVで観察した結果である。Fig. 1(a), (c)は低倍率で広い領域を、Fig. 1(b), (d)は観察倍率1万倍で観察した像である。ここで示した像は試料上方にあり、光軸に対して対称に配置されたインレンズ検出器で測定した。この検出器の特徴については3.3で詳しく議論する。比較的低い加速電圧と言える5kVでも特徴的なコントラストはみられないが、0.5kVまで加速電圧を下げると、鋼板のかかなりの領域が暗いコントラストで覆われていることがわかった。この暗いコントラストの領域は、エネルギー分散型X線分析(EDS)分析の結果、鉄鋼中の易酸化元素であるMnやSiの酸化物であることが判明した。また、オージェ電子分光分析を用いた深さ方向分析により酸化物の厚さは、10~40nmであることが分かっている。入射電子の侵入深さが大きい場合には、薄い酸化物からの二次電子信号の寄与が母相の鉄鋼からの信号に埋没して酸化物を明瞭に捕らえることが出来ないのに対して、1kV以下の加速電圧では、酸化物が極めて明瞭なコントラストとして識別できる。例えば、SiO₂とFeを例にとると、加速電圧0.5kVでの電子の侵入深さはそれぞれ約10nm、5nmであるが、加速電圧5kVでは侵入深さはSiO₂で350nm、Feで40nmとなる。従って、加速電圧0.5kVでは電子の侵入深さは酸化膜の厚さより小さくなっていると考えられる。このような状況下で、酸化物を極めて強いコントラストで観察することが可能になると考えられる。低加速電圧である5kVでも表面の酸化物の識別ができていないことから、通常良く用いられる15kV程度の加速電圧では最表面にある薄い化合物を見落としている可能性が高い⁸⁾。

0.5kVの加速電圧で観察された酸化物の強いコントラストは、実際には、二次電子の収率のみならず、最表面にある物質の導電性の違いが大きなコントラストの関与していると推定している。これは走査速度を速くした場合に酸化物の微細構造が明瞭に観察されることから裏付けられる⁸⁾。酸化物の種類とりわけ電気伝導性の違いが二次電子像のコントラストの及ぼす影響の検証は今後の課題である。

3.2 物質強調像と形状強調像

Fig. 2(a), (b)はFig. 1と同じ試料を用いて、加速電圧0.5kVで、前述のインレンズ検出器と試料室内にある通常

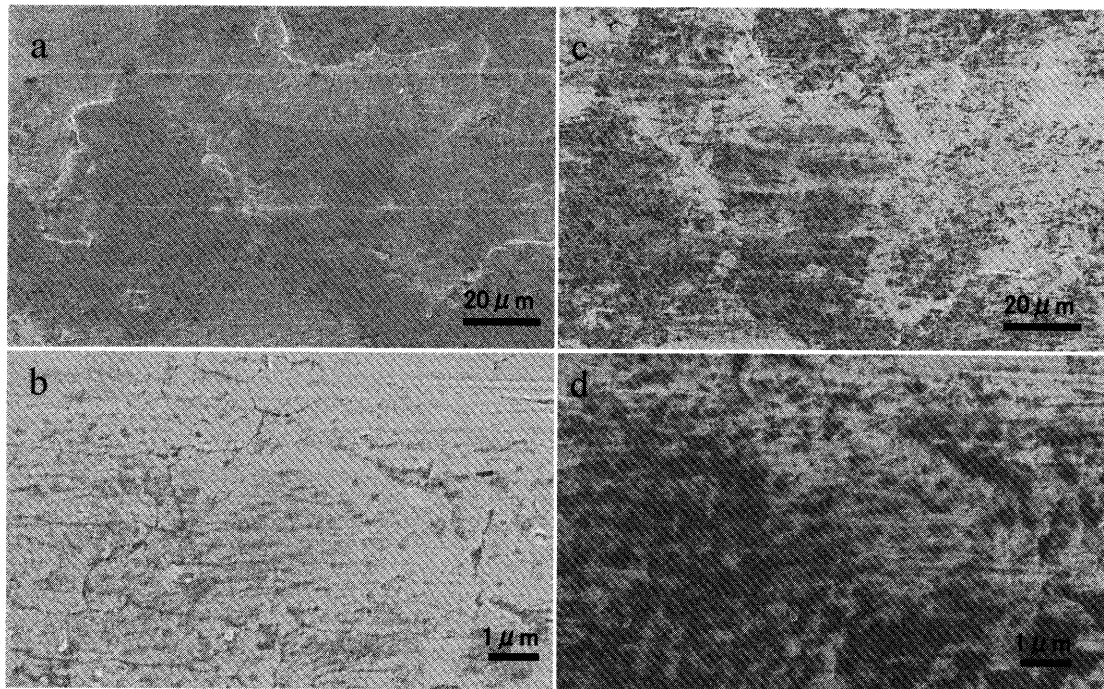


Fig. 1. Secondary electron images obtained using in-lens detector from annealed steel sheet measured at 5 kV (a and b) and at 0.5 kV (c and d). (a) and (b) and (c) and (d) were recorded from the same area.

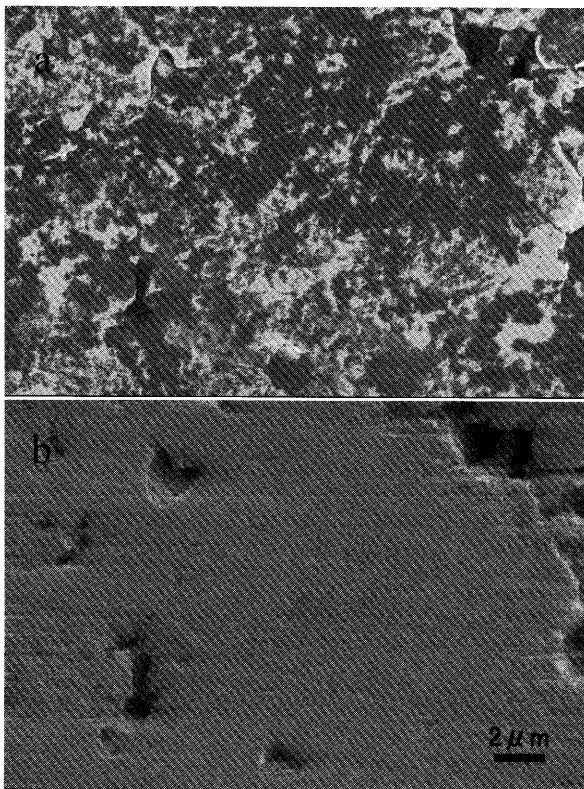


Fig. 2. Secondary electron images of annealed steel sheet obtained at 0.5 kV from the same area using (a) in-lens detector and (b) E-T detector.

のSEMで一般的に用いられている Everhart-Thornley 二次電子検出器⁹⁾ (以下E-T検出器と略す)で同じ視野を観察した像を比較した結果である。インレンズ検出器で測定した像は、3・1で議論したように酸化物の分布に対応する高いコントラストを呈している。一方で、E-T検出器は試料

の斜め上方に位置し二次電子を引き寄せるバイアス電圧をかけて二次電子を捕集している。Fig. 2(b)では、低加速電圧で測定したにも関わらず酸化物に対応した“物質”コントラストは弱く、凹凸形状の情報が支配的である。

このように、複数の二次電子検出器を有するSEMでは、同一視野を同一条件で測定してもコントラストに大きな差が現れる。Fig. 2の例は、二次電子像のうち、インレンズ検出器で測定される像は物質の違いを反映した「物質強調像」あるいは物質情報抽出像になっており、E-T検出器で測定される二次電子像は、表面の物質種には鈍感で形状を反映した「形状強調像」になっていることを明瞭に示している。これは、単に試料を真上から見込むインレンズ検出器と斜め上方から見込むE-T検出の配置の因子だけではなく、捕捉している二次電子の違いを反映しているためと考えられる。この点については、3・3で詳しく述べる。

3・3 検出器別の二次電子信号の分配

3・2で述べた通り、複数の二次電子検出器を有するSEMでは、夫々の検出器が異なる種類の二次電子を検出して物質情報か形状情報のいずれかを強調して取得できる。ただし、同じ試料を観察しても使用するSEMのメーカーや型式によって計測している二次電子の構成が異なるため、異なるコントラストが観測される場合が多い。

Fig. 3(a), (b), (c), (d)は表面改質によりMnSを析出させ結晶粒を微細化させた薄鋼板¹⁰⁾の同一視野を加速電圧0.5 kVと15 kVでインレンズ検出器とE-T検出器で測定した二次電子像である。同一領域のコントラストが加速電圧、使用する検出器で大きく変化していることがわかる。インレンズ検出器を用いて測定した像は表面敏感で表面に析出した

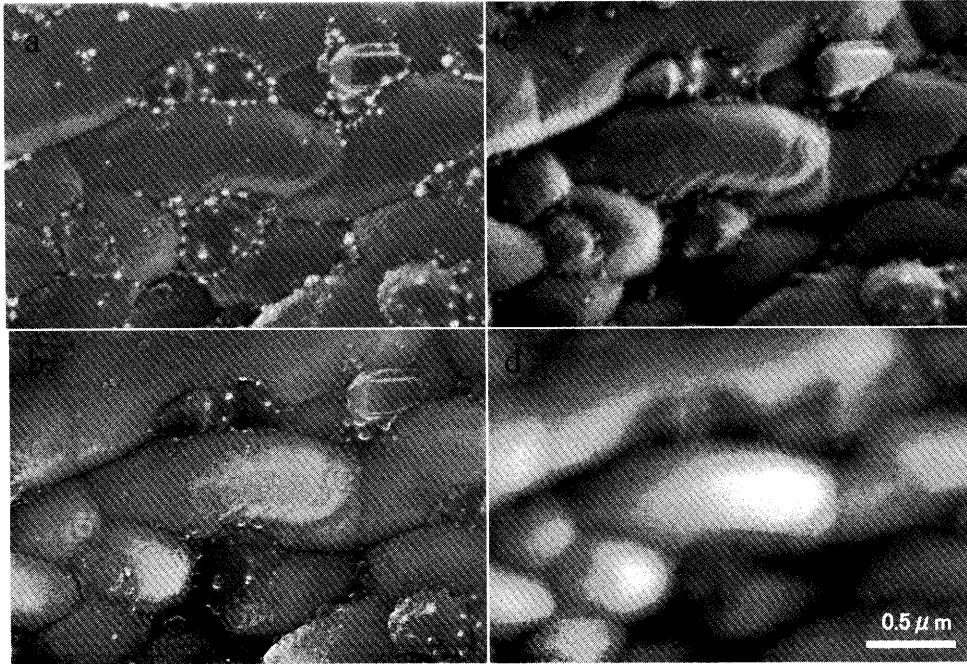


Fig. 3. In-lens (a, b) and E-T (c, d) detector SE images of surface-modified annealed steel sheet at accelerating voltages of 0.5 kV (a, c) and 15 kV (b, d).

MnSの粒子も高いコントラストで識別している。写真中で $0.1\ \mu\text{m}$ の大きさで観察される粒子がMnSである¹⁰⁾。特筆すべきは、加速電圧が15 kVと高い場合でも空間分解能の低下が少なく、MnS粒子がコントラストは低下しているもののはっきり識別されている点である。これに対して、E-T検出器の像では形状情報が強調されている。0.5 kVでは、電子の侵入深さが小さいため表面敏感で、表面のステップが明確に観察される。MnS粒子もその粒状の形状を反映した凹凸像として捉えているが、インレンズ検出器の場合のように組成を反映した強いコントラストでは識別できていない。電子の侵入深さが大きい15 kVではバルク情報が支配的になっていて、表面のステップもMnSの粒子も識別できない。電子ビームは15 kVの場合に、0.5 kVの場合により細く絞られているが、検出している信号が試料の大きな体積の情報を反映しているために、解像度に乏しい像が得られたと考えられる。二次電子検出器がE-T検出器のみである通常のSEMでは、様々な種類の二次電子が選択されることなく検出されているため、加速電圧を上げた場合には像の表面敏感性と分解能の劣化が大きくなると考えられる。二次電子検出器を複数備えたSEMでも、検出器の配置や試料近傍の電場・磁場分布が異なれば、それぞれの検出器に「分配」される二次電子が異なると予想され、このことが同じ材料を観察してもSEMによって異なるコントラストが得られている原因であると考えられる。

今回の実験に用いた装置での二次電子の「分配」を理解する目的で、試料と検出器の位置関係を変えることにより、二種類の検出器で測定した二次電子のコントラストがどの

ように変化するかを測定した。Fig. 4はFig. 3と同じ表面改質薄鋼板の同一視野を加速電圧15 kVで作動距離(wd)を1 mmから25 mmまで変化させて測定した二次電子像である。鋼板の上に粒状に観察されるのはMnSの粒子である。今回実験に用いたSEMでは、電子ビームを試料の直前で減速する機構が用いられており、この機構は試料から発生する二次電子をレンズ上方のインレンズ検出器に向けて加速し引き込む効果を有する¹¹⁾。作動距離が小さい場合には、ほとんど全ての二次電子が対物レンズ上方に引き込まれる。従って、E-T検出器には二次電子がほとんど到達せず、これによりE-T検出器の像のS/N比は悪い。作動距離が5 mm近傍になると、E-T検出器で測定した二次電子像のS/N比は改善されるが、MnSに対応したコントラストはほとんど観察されない。作動距離を15 mm、25 mmと大きくするにつれ、最表面の情報を強く反映する二次電子もE-T検出器で捕らえられるようになるため、E-T検出器の二次電子像でもMnS粒子が識別できるようになってくる。

Drescherらは、二次電子を発生機構によりSE1~SE4に分類した¹²⁾。入射電子が試料中で直接励起する二次電子を真の二次電子SE1とした。SE2は試料中を散乱した入射電子が入射した位置から離れたところで励起した二次電子である。SE3は試料により反射した入射電子が試料ではなく鏡体などに当たって励起する二次電子であり、SE4もやはり鏡体内で散乱された電子が鏡体から励起する二次電子としている。この定義から分かるように、SE2~SE4は二次電子像の解像度を劣化される因子となる。インレンズ検出器とE-T検出器がSE1やSE2を分離して計測しているか否かについては議論が分かれるが、少なくとも同一加速電圧

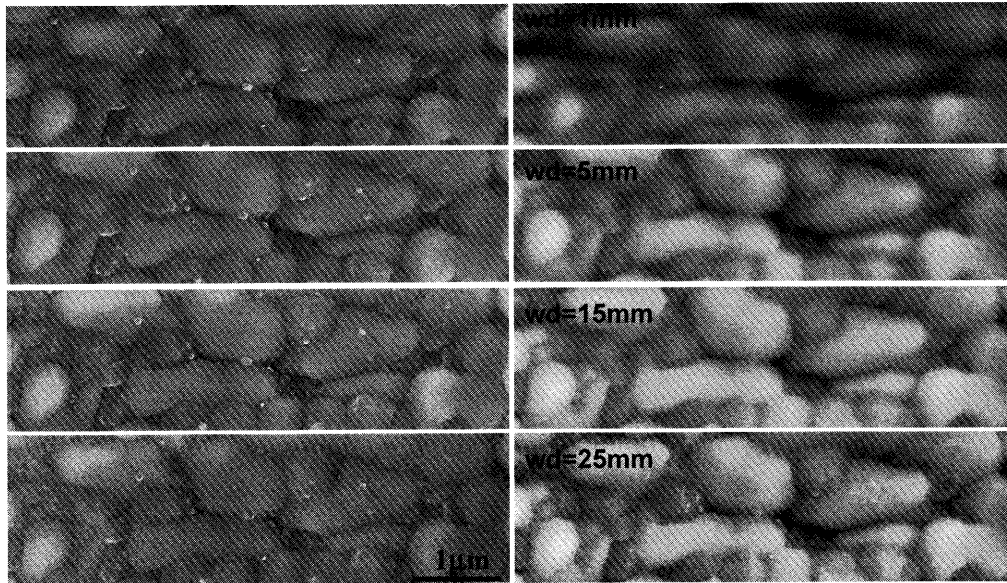


Fig. 4. Secondary electron images obtained from surface-modified annealed steel sheet (same area) measured at 15 kV with a range of working distances. Images in left and right columns are obtained using in-lens and E-T detectors, respectively.

で同一視野を計測した像を比べると、インレンズ検出器による二次電子像がE-T検出器のそれと比較して表面敏感であり、一次ビームで直接励起された真の二次電子と呼ばれるSE1の情報を強く反映しているように見える。このことは、一般に数eVから数10eVのエネルギーを有すると言われる二次電子のうち、特定のエネルギーのものを振るいに掛けて計測することの重要性を示唆している。

インレンズ検出器とE-T検出器で測定した二次電子像のコントラストが大きく異なることは、今回実験で使用した装置のユニークな対物レンズと光学系の一部として設計されたインレンズ検出器の組み合わせによって起こっていると考えられる。今回使用した装置では、作動距離が4mm付近の場合に、インレンズ検出器で測定した二次電子像が表面構造を最も良く反映したコントラストを呈する。作動距離を長くするにつれ、二次電子のインレンズ検出器への「吸い上げ」が減少し、E-T検出器に捉えられる二次電子の量が増えると考えられる。一方、本論文ではデータを示さないが、極低加速電圧で作動距離が2mm以下と短い場合には、環状のインレンズ検出器の穴を通り抜ける二次電子が増え、インレンズ検出器で特徴的なコントラストが弱くなることを確認している。従ってSE1を効率的にインレンズ検出器に導く実験条件が存在しており、その条件下で表面敏感かつ高い解像度の像が測定されていると推定される。以上の解釈は定性的な域を出ないが、定量的な理解にはレンズパラメータの把握に基づく二次電子の軌道計算、さらには標準試料を設定してコントラストや二次電子量を測定する必要がある。これらは今後の課題である。

Fig. 1~Fig. 4で示した例より、二次電子のコントラストが加速電圧、作動距離、検出器の種類や配置で大きく変化することが分かる。同様のSEMを用いた研究で、板倉ら

はSiGe薄膜の金属誘起結晶化の過程を観察しており、In-lens検出器を用いた二次電子像でGeの結晶化領域を明瞭に捉えている¹³⁾。また、DVDメディアの記録領域の可視化にもIn-lens検出器が有効に観察されている¹⁴⁾。このような実験データ取得の積み重ねと定量的なデータ解釈の取り組みが、今後SEMの高度利用上重要であると考えられる。

3.4 低加速電圧反射電子像による高い解像度の組成像

低加速電圧の使用による解像度改善は反射電子像では特に顕著である。複雑な二次電子発生と異なり、反射電子像のコントラストは主として原子番号に依存した後方散乱能と回折現象で決定する。侵入深さを浅くすることで、多重散乱が抑制され入射電子のプロブ径に近い空間分解能が達成されることが期待される。反射電子強度の低下が著しいため、低加速電圧での反射電子像の測定は一般に難しくなるが、近年、エネルギーフィルタを付加した検出器により、1kV未満の低加速領域で反射電子の検出が可能になってきた^{15,16)}。二次電子と反射電子のうち、バイアス電圧によりエネルギーの低い二次電子を除去し、一定のエネルギー以上の電子を捕捉することで反射電子を分離して測定することが可能である。この手法は高解像度で組成不均一性を評価する手法として現在利用が拡大しつつある¹⁷⁾。

Fig. 5は酸化物(Al_2O_3)と硫化物(CaS)が複合した鉄鋼中の介在物¹⁸⁾の観察例である。平均原子番号が10である Al_2O_3 の領域が暗いコントラストで、平均原子番号が18である CaS の領域が明るいコントラストで、また介在物を取り囲む鋼(平均原子番号約26)の領域がさらに明るく観察されている。通常のSEMの実験でよく用いる15kV程度の加速電圧では電子の侵入深さが大きく組成分布の空間的な分離が不十分になると予想される。加速電圧1kVで測定した反射電子像では6kVで測定した像と比較して、解

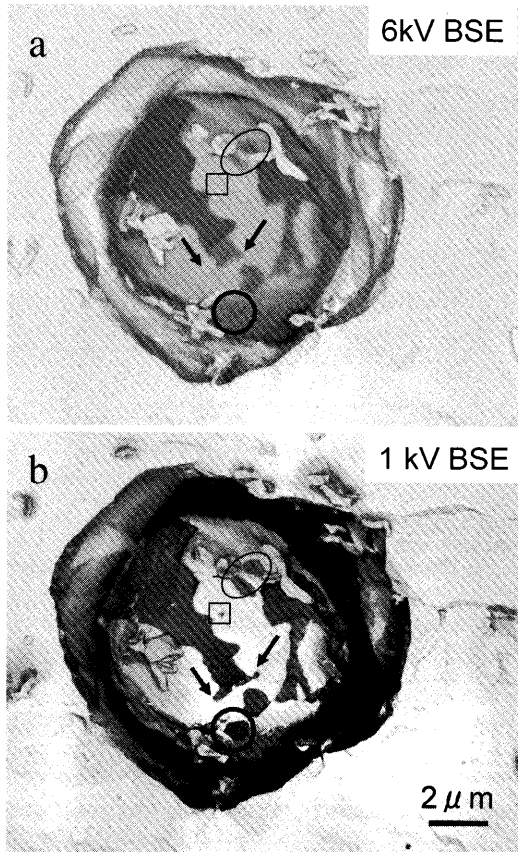


Fig. 5. Backscattered electron images of Al_2O_3 -CaS complex inclusion (same particle) in hot-rolled steel measured at accelerating voltages of (a) 6 kV and (b) 1 kV.

像度の向上が明確に現れており、例えば○、四角で囲った領域や矢印で示した領域が高いコントラストで観察されており、この領域が周囲と異なる組成であることが明瞭に読み取れる。介在物の表面の組成分布を集束イオンビーム加工とTEMを用いて観察するには多くの労力を要するため、バルク試料で数nmの解像度を実現できる低加速電圧での反射電子の検出は組成不均一性の評価手法として定着していくと考えられる。

4. まとめと今後の課題

材料の微細構造・表面構造観察の道具としてのSEMの利用は今後、加速電圧の低い領域の活用にシフトしていくと考えられる。極低加速電圧でも高い分解能が維持できる装置が開発され、従来はTEMレベルの分解能が必要とされた析出物などの微細構造がバルク試料を用いたSEM観察でも数nmのレベルの解像度で評価できるようになった。また、従来観察が難しかった物質最表層の情報が十分な解像度で測定できるようになり、いままでのSEM観察では見落としていた最表面の姿が明らかになりつつある。さらに、複数の二次電子検出器の活用により、物質情報と形状情報を分離して測定できるようになった。今後SEM像を

定量的に議論していく上で、発生原因の異なる二次電子を分離した像の取得が重要であると考えられる。このためには、二次電子のエネルギーを選択した像を測定する必要があると考えられる。また、いくら細いビーム径を実現しても検出信号が不十分な場合には画像として測定できないため、空間分解能のみではなく、検出方式の改良による、二次電子像のS/N比の改善も重要である。

また、低加速電圧で測定した二次電子像や反射電子像と組み合わせてバルク試料のままでもナノメートルに迫る空間分解能で元素分析、マッピングを行う上で、高いエネルギー分解能のエネルギー分散型X線分光装置(EDS)^{19,20,21)}の実用化が待たれる。これは、特性X線のうちL線やM線も用いて軽元素のK線と分離して元素分析をする必要があるためである。現行のEDSではCrのL線とOのK線あるいはTi L線とN K線などの組合のようにX線ピークの重なりが実用材料の分析の妨げになっている。

今回の報告では触れなかったが、高めの加速電圧の選択による表層下の内部構造の情報の抽出²²⁾、有機皮膜を含む非導電性材料の帯電を制御した観察²³⁾や分子構造を反映したイメージングも興味深い応用である。非導電性物質や水を含む試料の観察に有効な低真空SEM観察技術²⁴⁾の発展も期待される。微小部分の元素分析に加え、電子後方散乱図形による $1\mu\text{m}\phi$ 未満の領域の相同定も実現しており²⁵⁾、SEMは形態・組成・結晶構造を総合的に評価する手法として発展している。今後は、本論文で紹介した1kV未満の極低加速電圧を含め目的によって加速電圧と二次電子検出器を選択する手法がますます重要になると考えられる。

文 献

- 1) 佐藤 馨, 名越正泰, 河野崇史, 本間芳和: *Oyo Buturi*, **73** (2000), 1328.
- 2) H. Soezima: *Surf. Sci.*, **85** (1979), 610.
- 3) H. Jaksch and J.P. Martin: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353** (1995), 378.
- 4) I. Müllerová and L. Frank: *Adv. Imaging Electron Phys.*, **128** (2003), 309.
- 5) E. Weiner and J.P. Martin: Proc. 13th ICEM, Vol. 1, Paris, Les Editions de Physique, (1994), 67.
- 6) H. Jaksch and J.P. Vermeulen: *Microsc. Microanal.*, **9** (2003), 106.
- 7) L. Reimer: Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy, SPIE Optical Engineering Press Bellingham, Washington, USA, (1993).
- 8) K. Sato, M. Nagoshi and T. Kawano: Proceedings of IMC16, Sapporo, (2006), 1917.
- 9) T.E. Everhart and R.F.M. Thornley: *J. Sci. Instr.*, **37** (1960), 246.
- 10) S. Taira, M. Sakurai, E. Hamada, T. Imokawa, Y. Sugimoto, K. Sato and C. Kato: Galvatech '04 Conference Proceedings, 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, April 4-7, Chicago, Ill., USA, (2004), 465.
- 11) J. Frosien, E. Plies and K. Anger: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7** (1989) 1874.
- 12) H. Drescher, L. Reimer and H. Siedel: *Z. Angew. Phys.*, **29** (1970), 331.
- 13) 板倉 賢, 桑野範之: *Microscopy*, **40** (2005), 196.
- 14) 数内康文, 稲里幸子, 神前 隆: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **48** (2005), 22.
- 15) M. Sato, H. Todokoro and K. Kageyama: *SPIE*, **2014** (1993), Charged-Particle Optic, 17.
- 16) G. Steigerwald: *Microscopy Today*, Nov/Dec, (2003), 26.

- 17) 清水健一, 立花繁明, H.Jaksch, 幅崎浩樹: 工業材料, **52** (2004), No. 11, 102.
- 18) 仲道治郎, 佐藤 馨, 山田克美, 正村克身, 沢田英敬, 市野瀬英喜: *Materia Jpn.*, **39** (2000), 949.
- 19) D.A.Wollman, K.D.Irwin, G.C.Hilton, L.L.Dulcie, N.F.Bergren, D.E.Newbury and J.M.Martinis: *Electron Microscopy 1998*, Vol. III, ICEM14, Cancun, Mexico, (1998), 573.
- 20) 大久保雅隆: *Oyo Buturi*, **72** (2003), 1057.
- 21) 田中啓一, 永田篤志, 篠山則生, 中山 哲, 池田正則, 師岡利光, 茅根一夫, 満田和久, 森田うめ代, 石崎欣尚: TXRF 2003 (2003), 189.
- 22) M.Nagoshi, T.Kawano and K.Sato: *Proc. of Asia Steel '06*, Fukuoka, Japan, (2006), 836.
- 23) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤 馨: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54** (2003), 31.
- 24) G.D.Danilatos, *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vol 71, Academic Press, (1988), 109.
- 25) 濱田悦男, 名越正泰, 佐藤 馨, 黒田光太郎: *J. Jpn. Inst. Mel.*, **68** (2004), 145.