

Title	高分解能FE-SEM/ESB/ASBの拓く新たなナノ表面分析の世界
Author(s)	清水, 健一; 三谷, 智明; 立花, 繁明; 幅崎, 浩樹
Citation	軽金属, 56(8), 454-458 https://doi.org/10.2464/jilm.56.454
Issue Date	2006-08
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/72854
Туре	article
File Information	Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 8 (2006), 454-458.pdf



.....

軽金属 第56巻第8号 (2006), 454-458

高分解能 FE-SEM/ESB/ASB の拓く 新たなナノ表面分析の世界



清水 健一* 三谷 智明**・立花 繁明***・幅崎 浩樹****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 8 (2006), 454-458

Impact of high resolution FE-SEM/ESB/ASB in nano-surface analysis

Kenichi SHIMIZU*, Tomoaki MITANI**, Sigeaki TACHIBANA*** and Hiroki HABAZAKI****

Keywords: aluminum, SEM, BSE imaging, surface analysis

1. はじめに

電子顕微鏡の分野の進歩は目覚しく, SEM の分野でも1kV 以下の低加速電圧で高分解能観察ができる FE-SEM が登場 し、ガラスやプラスチックなどといった非導電性試料でも表 面をそのまま観察できるようになった。市販されている高分 解能 FE-SEM のカタログをみると、1kV の加速電圧で1.5~1.8 nm の分解能が保障されている。試料を 10 万倍で観察した場 合, 1.5nm は画像ではわずか 0.15mm にすぎないので, これ だけの分解能があれば 20~30 万倍といった高倍率で撮影して も十分に鮮明な像が得られる。さらに本研究で使用した FE-SEM (Carl Zeiss Ultra 55) のように, エネルギーおよび角度 選択性をもつ in-column 型の反射電子検出器 (ESB; Energy and Angle Selective Backscattered Electron Detector) や, 試料 の表面すれすれに Mott 散乱されてきた電子のみを選択的に 検出することでチャンネリング コントラストが強調された 像を得ることができる検出器 (ASB; Angle Selective Backscattered Electron Detector) などを搭載した機種が登場 し、"SEM は光学顕微鏡の延長で、表面の形態観察だけ"と いうこれまでの概念は大きく変わろうとしている。

こうした FE-SEM の進歩と歩調を合せるかのように X 線検 出器の進歩も著しい。たとえば,EDX 点分析をするのに,こ れまでの Si-Li 検出器では S/N 比のよいスペクトルを得るた めには 100 秒程度かかったものが,最近登場した SDD 検出器 (Silicon Drift Detector)を用いればわずか 1 秒で済み,これま で数十分もかかっていた EDX mapping も数十秒程度の短時 間で済む。つまり SEM 像を撮るのと同じ感覚で EDX mapping ができるという今までだれも想像もしなかったような新 たな時代が到来している。分析時間の大幅な短縮は単にス ループットの飛躍的な向上にとどまらず,EDX のような局所 分析では分析精度の向上ももたらすため,FE-SEM と X 線検 出器の進歩の相乗効果は計り知れない。

本稿では Al の場合を例に, ESB および ASB 検出器を搭載 した高分解能 FE-SEM によりどのようなことができるのかを 解説する。

ESB および ASB 検出器による観察例

最初に ESB 検出器を用いて高分解能反射電子像観察した 例をいくつか紹介する。反射電子像の特徴は表面の組成(原 子番号×密度)を反映している点にあるが,反射電子は二 次電子に比べエネルギーが高く発生領域が大きいため,高分 解能観察には適さないと考えられてきた¹⁾。しかし,エネル ギーおよび角度選択性を持つ in-column 型の反射電子検出器 (ESB)が開発されたことにより,反射電子像の分解能は飛躍 的に向上した。入射ビームの加速電圧を~1kV 程度に下げる ことで反射電子の放出領域を小さく抑え,エネルギーフィル タ (energy filtering grid)を用いて二次電子や非弾性散乱電子 を取り除き,さらに入射ビームに対して 15°という小さな立 体角の中に弾性後方散乱されてくる反射電子(high angle BSE)のみを選択的に検出することで,組成コントラスト敏 感性(Z contrast sensitivity)が非常に高く,二次電子像に匹 敵する分解能を持つ反射電子像の取得が可能になった²⁾。

図1はAl-0.5mass%Fe 合金表面に生成したポーラス皮膜断面を ESB モードで撮影した写真である。電解研磨した試料を293K, 2.4 M H₂SO₄ 水溶液中において電流密度 50 A/m² で 5 分間アノード酸化し,超ミクロトームとダイヤモンドナイフにより断面出しした³⁾。加速電圧は 0.96 kV, filtering grid bias voltage は 0.81 kV としたので, 0.81~0.96 kV のエネルギーを持った弾性後方散乱電子(high angle BSE)のみが結像に関与している。写真の倍率は 6 万倍と,通常の反射電子像に比

^{*}慶應義塾大学経済学部化学教室(〒223-8521 神奈川県横浜市港北区日吉4-1-1)。University Chemical Laboratory, Keio University (4-1-1 Hiyoshi, Yokohama-shi, Kanagawa 223-8521). E-mail: shimizuk@econ.keio.ac.jp

^{**} 慶應義塾大学理工学部中央試験所(橫浜市)。Center for Materials Analysis and Testing, Keio University (Yokohama-shi, Kanagawa).

^{***} Carl Zeiss Japan 〔現在: SII Nanotechnology〕。

^{*****} 北海道大学大学院工学研究科(札幌市)。Graduate School of Engineering (Sapporo-shi, Hokkaido). 受付日:平成18年5月16日 受理日:平成18年5月22日



図1 Al-0.5mass%Fe 合金表面に生成したポーラス皮膜 断面の低加速・高分解能反射電子像

べて一桁も高いにもかかわらず,驚くほど鮮明な反射電子像 が得られている。

重要な点は、この写真一枚の中に Al₃Fe 金属間化合物微粒 子が分散した Al-Fe 合金のアノード酸化挙動のすべてが示さ れていることである。Al マトリックス表面および Al₃Fe 表面 に硫酸水溶液中で生成したポーラス皮膜の微細構造がはっき りと観察できる。皮膜の厚さは Al マトリックス表面に比べ Al₃Fe 表面のほうが少し厚く、皮膜の成長速度は Al₃Fe 表面の 方が Al マトリックス表面に比べ少し早いことがわかる。こ こで Al₃Fe 表面に生成したポーラス皮膜が周辺の Al マトリッ クス表面に生成した皮膜に比べて明るく見えるのは、Al₃Fe 表面に生成した皮膜には Al および O に比べて原子番号(Z) が大きな Fe が含まれているためである。Al₃Fe は(原子番号 × 密度)が一番大きいので最も明るく見え、さらにチャンネ リングコントラストにより素地の Al にはわずかに方位が異 なる微細な結晶粒も識別できる。

実用 Al 合金にはさまざまな金属間化合物や析出物が存在 するため、そのアノード酸化挙動は高純度 Al の場合に比べ 非常に複雑である。図1の写真のような知見を得ようと思え ば、これまでは超ミクロトームとダイヤモンドナイフを用い て作成した皮膜/素地 Al 超薄縦断面切片を EDX および EELS を装着した分析型透過原子顕微鏡により観察・分析す るほかなかった^{4)~7)}。超薄切片の作製には民間企業の研究所 では"名人"などと呼ばれる熟練したオペレータが必要で、 切片の観察・分析には EDX および EELS を装着した高価な分 析型透過電子顕微鏡とそれを操作できる高度な専門性を持つ オペレータが不可欠であった。試料の樹脂埋め、トリミング、 超薄切片の作製, TEM による切片の観察・分析, 写真の現 像などの一連の過程を含めれば,1試料で1週間はかかる大 仕事である。これに対して図1の結果を得るのに要した時間 は、試料の断面出しを含めてもわずか1時間程度にすぎない。 さらに重要なのは,得られる結果が超薄切片を TEM/EDX/EELS により観察・分析して得られたものと比較し てもまったく遜色ないことである^{6),7)}。Al 合金の腐食やアノー ド酸化挙動を金属間化合物の挙動に着目し、ミクロなレベル で解明するのに断面の電子顕微鏡観察は必要不可欠である。 誰にでも簡単に短時間で、しかも TEM に匹敵する結果を得 ることができる今回の手法はこうした問題を解決するのに非 常に有効である。



図2 高純度 Al 表面に生成したバリヤ皮膜断面の低加速・高分解能反射電子像。平均原子番号が 10.00と 9.81 の領域がコントラストにより識別できている



図3 図2に示したバリヤ皮膜の RBS スペクトル(実線 はシミュレーションしたスペクトル) Al プロファイルに見える段差は皮膜外層に微量の B₂O₃ が含まれているため、Al の原子密度が内層に 比べて少し小さいため

図2は、構造がアモルファスで組成がわずかに異なる二層 構造を持つバリヤ型Alアノード酸化皮膜の断面を観察する ことにより、ESB検出器で取得した反射電子像の組成コント ラスト敏感性について検討した結果である。電解研磨した高 純度Alを293K,0.1M五ほう酸アンモニウム水溶液中におい て電流密度50A/m²で300Vまでアノード酸化し、360 nmの 厚さのバリヤ皮膜を生成させた。超ミクロトームとダイヤモ ンドナイフを用いて断面出しし、BSEモードで観察した。加 速電圧および filtering grid bias voltage は図1の場合と同じで ある。

皮膜はわずかに明るさが異なる 2 層構造を有している。外 層は AI 素地に接している内層に比べ少し暗く見える。外層 が内層に比べ暗く見えるのは、外層には電解液の成分である ほう酸アニオンがごく微量含まれているためである^{8),9)}。外 層の組成は RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) によ り正確に決定できる (図 3)。ただし、原子番号の小さな B により後方散乱される α 粒子は低エネルギー側に現れるの で、信頼性の高いスペクトルを得るためには素地の AI を部 分的に電解研磨により溶解除去し皮膜のみの"self-supporting window"を作製¹⁰⁾ するといった工夫が必要である。外層と 内層の厚さ,密度などのパラメータを入力しシミュレーショ ンしたスペクトルと実測したスペクトルとを一致させること で,皮膜の組成を正確に決定できる。組成が決まったら,そ れをまず元素の存在比率に変換し,つぎに存在比率にそれぞ れの元素の原子番号を乗じたものを足し合わせれば外層およ び内層の平均原子番号が得られる。このようにして得られた 外層および内層の平均原子番号はそれぞれ 9.81 および 10.00 である。バリヤ皮膜はアモルファスであるので,コントラスト は組成コントラストのみで,チャンネリングコントラスト は考慮する必要はない。したがって,図2の写真に見られる 外層と内層のコントラストの差は平均原子番号にしてわずか 0.19 の差によるものである。ESB 検出器により high angle BSE のみを用いて結像させた場合,反射電子像の組成コントラス ト敏感性は非常に優れていることがよくわかる。

ESB 検出器を用いて反射電子像観察したときにみられる チャンネリングコントラストを利用し,低圧 AI 電解コンデ ンサ用 AI 箔における交流エッチピットの初期成長挙動と箔 の組織との関連を検討した例をつぎに紹介する。AI 電解コン デンサの容量を増すためには AI 箔表面に均一にエッチピッ トを生成させ,表面積をできるだけ大きくする必要があるが, エッチピットの分布は不均一になる場合が多く,その対策が 求められている。

図4は、5秒間交流エッチングした低圧用 Al 箔の表面層を 超ミクロトームとダイヤモンドナイフを用いて箔の表面に対 してほぼ平行になるように薄く削り取ることで箔の内部に向 かって進行するエッチピットの先端部を露出させ、BSE モー ドで撮影した写真である。加速電圧は 1.74kV, filtering grid bias voltage は 1.50kV である。写真で暗く見えるところがエッ チピットのくぼんだ部分である。チャンネリングコントラス トにより、Al 箔のサブグレイン構造が鮮明に観察できる。写 真右側がエッチピットの先端部で、矢印で示したようにエッ チピットは亜粒界に沿って内部に進行していく様子がはっき りと示されている。写真左側ではエッチピットがより深く進 行しているが、こうした部分でもよくみると矢印 a~d で示し た箇所にみられるように、エッチピットは亜粒界に沿って進 行している。エッチピットの進行と亜粒界との間に密接な関 連があることは明白である¹¹⁾。

ESB 検出器は high angle BSE のみを選択的に検出すること で、組成コントラストとチャンネリングコントラストからな る像を得ている。これに対して、ASB 検出器では表面すれす れに Mott 散乱されてきた電子を選択的に検出し結像するこ とでチャンネリングコントラストが非常に強調された像 (channeling BSE 像)が得られ、Al 表面のサブグレイン組織 や転位など、通常は TEM でしか観察できないような知見を 簡単に得ることができる。

図5は高圧 AI 電解コンデンサ用の AI 箔の表面付近の組織 を ASB モードで撮影した写真である。加速電圧は 18.3 kV で ある。高圧用の AI 箔の表面を超ミクロトームとダイヤモン ドナイフを用いて削り取り, 箔の表面付近を露出させた。こ のとき, 組織が表面から箔の内部へと向かってどのように変 化するかが観察できるように, 切断方向は箔表面に対して約 30°の角度になるように試料とナイフとの角度を調整した。ナ イフマークから判断した切断方向は写真に矢印で示してある。



図4 Al 箔を交流エッチングしたときのエッチピットの 進行と Al 素地のサブグレインとの関連を低加速・ 高分解能反射電子像観察したときに見られるチャ ンネリングコントラストを利用して検討した結果



図5 高圧 AI 電解コンデンサ用 AI 箔表面組織の channeling BSE 像

圧延溝がみえる写真の左側が箔の表面である。写真の右半分 の平坦な部分がダイヤモンドナイフで面出しした部分であり, 圧延溝の山の部分から箔の内部までの組織が現れている。高 圧用の Al 箔は熱処理により立方晶を成長させ、表面の 98% 以上を(100)面が占めるようにしてある。しかし写真を見 ると、表面から1µm ほどの深さまではサブグレインが密集 した非常に複雑な組織をしていることがよくわかる。これは よく考えてみれば当然であろう。熱処理により立方晶が成長 するにつれ, 圧延箔内部にあった転位は Pb などの微量の不 純物の拡散などを伴いながら表面に向かって移動していく。 しかしながら、Al 箔の表面は酸化皮膜で覆われているため、 転位は表面に到達しても消滅することができない。その結果、 箔の表面付近には転位が密集し、微細なサブグレインが集合 した複雑な組織が形成されたと考えるのが妥当であろう。高 圧用 Al 箔表面の組織についてはトンネルエッチングの開始 点の問題とも関連しこれまで興味が持たれてきたが、これま では推測の域を出ず、今回のように明確に観察された例はこ れまでに報告されていない。

Alとは直接関係はないが,ASB 検出器の有用性を示すた めにもう一つ観察例を紹介する。図6はステンレス鋼表面の 炭化クロム析出粒子周辺をASBモードで撮影した写真であ る。加速電圧は15.4kVである。写真に矢印で示した析出物 が炭化クロム粒子で,写真右端に見える暗いコントラストを 示す析出物は窒化アルミニウム粒子である。炭化クロム粒子



図6 rf-GD により面出ししたステンレス鋼表面の channeling BSE 像

の周りのサブグレインの変化の様子が非常に鮮明に観察でき ている。このような知見を得るには、これまでは電解研磨や FIB などにより薄片化した試料を TEM 観察するほかはなかっ た。電解研磨では研磨液および電解条件の選択などに多くの 経験が必要である。しかも、観察できるのは研磨で試料の中 心付近に開いた小さな穴の周りの薄い領域に限られ、観察箇 所もあらかじめ特定できるわけではない。さらに研磨自体が 組成を変えてしまう可能性も考慮しなければならない。一方, FIB ではこうした問題は避けられるものの,作成できる薄片 の厚さは薄くとも100nm程度までで、しかも試料の表面には Ga⁺ や Ar⁺ イオンなどが注入された 20 nm ほどのダメージ層 (あるいはミキシング層)が存在するといった問題は避けら れない。これまであまり議論されていないが、FIB で薄片化 する際の試料の温度上昇といった未解決の問題もある。しか しながら ASB 検出器の登場により、これまでは TEM を用い なければ得られなかった結果が"表面を SEM 観察"するだ けで簡単に得られるようになった。しかも得られる結果は薄 片化した試料を TEM 観察した結果と比較しても遜色ない。 これにより、鉄鋼メーカなどの材料解析業務も大きく変わっ ていくのではないかと思う。ただし、汚れた試料や機械研磨 した試料を観察しても図6の写真のようなきれいな結果を得 ることができるわけではない。それに見合った表面が必要で ある。

ASB モードでは表面すれすれに Mott 散乱されてきた電子 を選択的に検出することでチャンネリングコントラストが強 調された像を得ている。加速電圧が 10~20kV の場合, Mott 散乱される電子は表面から数十 nm 程度までの深さからのも のがほとんどのため,前処理により"清浄で損傷のない"表 面を得ることがもっとも重要である。幸いなことに, rf-GD plasma を利用した新たな前処理方法が最近開発され¹²⁾,鉄 鋼などの金属材料に限らず, Si などの半導体, ガラスなどで も清浄で損傷のない表面出しがわずか 20 秒程度の短時間で 容易にできるようになった。これにより, ASB はこれまで TEM 観察が主流であったさまざまな材料解析分野で広く活 用されていくことになろう。

3. 超低加速での最表面観察

最新の高分解能 FE-SEM の重要な特徴の一つは、加速電圧 がわずか 100 V でも試料を観察できることである。このよう な "超低加速"では分解能は当然低くなるが、それでも本研



図7 研磨・洗浄後の Al 磁気ディスク表面の二次電子お よび反射電子像 加速電圧 300 V, filtering grid bias voltage 270 V

究で使用した FE-SEM では 4 nm の分解能が保障されている。 この分解能では 10 万倍を超える高倍率で鮮明な像を得るの は無理としても、1~2 万倍程度の倍率では十分に鮮明な像を 観察できる。当然のことながら、入射電子ビームの加速電圧 を下げていけばいくほど、より表面付近の情報が得られる。 加速電圧が数百 V ではおそらく表面から 1 nm 以下の最表面 からの情報が得られていると推定される。したがって超低加 速での観察は、半導体など、エレクトロニクス関連素子の表 面汚染の観察・評価に非常に有効である。ここでは代表例と して、AI 磁気ディスク表面の有機洗浄じみを観察した例を紹 介する¹³⁾。

図7(a)および(b)は研磨・洗浄後の磁気ディスク表面 を加速電圧 300 V で in-lens および BSE モードで撮影した写真 である。写真(a)の矢印で示したところにかすかに見える 暗いしみのようなものが洗浄じみである。写真(b)は同一 箇所を BSE モードで撮影した写真である。filtering grid bias voltage 270 V を印加したので、エネルギーが 270~300 Vの high angle BSE のみが結像に関与している。二次電子像に比 べて洗浄じみがはるかに鮮明に観察でき、表面に残留してい た洗浄液の微小な液滴が乾燥していくときの様子がよくわか る。液滴が乾燥するにつれその大きさは小さくなり、液滴内 の界面活性剤の濃度はどんどん増加する。これと同時に、液 滴のふちの部分は界面活性剤の薄い吸着層で徐々に覆われて いく。そして液滴が完全に乾燥するとき、界面活性剤が厚く 堆積した層がその部分に形成される。BSE モードで観察すれ ば,界面活性剤が厚く堆積した中心部分は(原子番号×密 度)が最も小さいので最も暗く見え,そのまわりの界面活性 剤が薄く吸着したところがそれよりも明るく見える。そして

洗浄じみを取り巻く Ni-P の部分が一番明るく見える。

こうした洗浄じみは、磁性膜などをスパッタしたときに基 板との密着性を低下させるので、ふくれや膜はがれなどの原 因となる。歩留まりの改善と記録密度の増加が要求される磁 気ディスク業界では洗浄じみの観察・評価方法の確立は緊急 課題であった。しかし、洗浄じみは洗浄液に添加されている 微量の有機系の界面活性剤などによるもので、厚さが非常に 薄いため観察が難しかった。たとえ高分解能 FE-SEM を用い ても 10 kV といった高加速電圧や、1 kV といったいわゆる低 加速電圧で観察しても電子線は汚染層を突き抜けてしまうた めまったく観察できない。加速電圧を 300 V 程度にまで下げ ることで検出される電子の放出領域を最表面に限定し、しか も組成情報を持つ high angle BSE のみを用いて観察すること が必要である。紙面の制約上省略するが、加速電圧を200V 以下まで落として観察すると、 銅表面にチオ尿素の単分子層 が吸着した領域と吸着していない領域とを明確に識別するこ とができることが最近明らかになった¹⁴⁾。こうした超低加速 での観察はまだ始まったばかりで、今後の進展が楽しみであ る。

4.まとめ

固体の表面に電子線を入射すると入射電子と固体を構成す る原子との間でさまざまな相互作用が起こり,さまざまな情 報を持った電子が放出される¹⁵⁾。少しくだけた言い方をすれ ば,電子線が固体表面に入射すると赤,青,緑,黄色,など のさまざまな色(情報)を持った電子が表面から放出される。 そこで,これらの電子を赤は赤,黄色は黄色というように色 別に取り分け,それぞれの色(情報)を持った像を得ること で,固体表面の形態,組成,および結晶組織などに関する情 報を一括して得ようとの発想が ESB および ASB 検出器と, それを可能にする磁界レンズと静電レンズを組み合わせた まったく新たな電子光学系をもった高分解能 FE-SEM の誕生 をもたらした²⁾。

表面から出てくるエネルギーが低い二次電子をin-lens ある いは Everhart-Thoneley 検出器で検出すれば,表面の凹凸を反 映した像が得られる。また、1kV 程度の低加速電圧で ESB 検 出器を用いて弾性後方散乱されてきた電子(high angle BSE) を選択的に検出すれば,分解能が高く組成コントラスト敏感 性が非常に高い反射電子像が得られる。さらに,加速電圧を 10~20kV に上げ,試料の表面すれすれに Mott 散乱されてき た電子のみを選択的に検出すればチャンネリングコントラス トが非常に強調されたいわゆる channeling BSE 像が得られ、 金属表面のサブグレインや転位などといった通常は TEM に よらなければ得られなかった情報まで得られる。逆に加速電 圧を大きく下げ,数百 V の超低加速電圧で観察すれば,これ まで他の手法では観察できる。これにより、これまでは 単に表面形態の観察手法と考えられてきた SEM は Scanning Auger Microprobe や SIMS, さらには TEM などの領域までも 広くカバーできる"多目的ナノ表面分析装置"へと大きく飛 躍しようとしている。

しかしながら,得られる情報が最表面付近に限定されれば されるほどそれに見合った"清浄で損傷がない"断面や表面 を得るための前処理が非常に重要である。幸いなことに,AI や Mg などでは超ミクロトームとダイヤモンドナイフを用い ればこうした断面や表面は誰にでも簡単に短時間で作成する ことができる。AI や Mg は比較的やわらかいのでダイヤモン ドへの損傷も少なく,観察できる領域も非常に広い。FIB な どにより断面出ししてもコストと時間がかかるだけでよい結 果は期待できない。

腐食や化成処理,さらにアノード酸化処理などにより Al 合金表面に生成する皮膜は不均一で、しかもその不均一性は 合金素地表面の不均質性と密接に関連している。このため、 腐食機構および化成皮膜やアノード酸化皮膜などの成長機構 を明らかにするためには、皮膜/Al素地断面を電子顕微鏡に より観察することが必要不可欠である。今回の手法はこうし た観察に非常に有効であり、EDX や EBSP の検出器の急速な 性能の向上ともあいまって今後の展開が楽しみである。

最後に、本稿が Al や Mg などの軽金属の表面分析に携わっておられる研究者の方々にとって参考になれば幸いである。

参考文献

- 1) 小倉一道:第55回電子顕微鏡学会講演要旨集,(1999),319.
- 2) H. Jaksch: Materials World, October, 1996.
- 清水健一, 立花繁明, H. Jaksch, 幅崎浩樹, 笠原暢順:工業材料, 52, No.10 (2004), 76-80.
- K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson, G. C. Wood and P. Skeldon: Phil. Trans. R Soc. Lond. A, 354 (1996), 213–237.
- K. Shimizu, G. M. Brown, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood: Corros. Sci. 40 (1998), 1049–1068.
- K. Shimizu, G. M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood: Corros. Sci. 41 (1999), 1783–1790.
- K. Shimizu and G. M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood: Corros. Sci. 42 (2000), 831–840.
- P. Skeldon, K. Shimizu, G. E. Thompson and G. C. Wood: Surf. Interface Anal. 4 (1982), 212–221.
- K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon and G. E. Thompson: Surf. Interface Anal., 35 (2003), 564–581.
- K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood: Surf. Interface Anal. 4 (1982), 208–211.
- 11) 大沢伸夫: "電解コンデンサ用アルミニウム箔のエッチングならびに誘電性皮膜の生成挙動に関する研究",慶應義塾大学学位論文(2000),111.
- 12) 清水健一,谷山 明,平野彰弘,立花繁明,三谷智明,幅崎浩樹:工業材料,54,No.10 (2006),82-89.
- 13) 清水健一, 立花繁明, 花田 剛, 梅津浩児, 山本裕三, 幅崎浩樹:工業材料, 53, No.12 (2005), 72-74.
- 14) K. Shimizu, S. Tachibana and H. Habazaki: Surf. Interface Anal. to be submitted.
- 15) 副島啓義:電子線マイクロアナリシス,日刊工業新聞社, (1987).