HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| 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 他 |
| Citation | 軽金属, 56(8), 454-458<br>https://doi.org/10.2464/jilm.56.454 |
| Issue Date | 2006-08 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/72854 |
| Type | journal article |
| File Information | Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 8 (2006), 454-458.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

解　説

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，1.5 nmは画像ではわずか0.15 mm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。

## 2. 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~1 kV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293 K, 2.4 M $H_2SO_4$水溶液中において電流密度50 A/m$^2$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（横浜市）。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

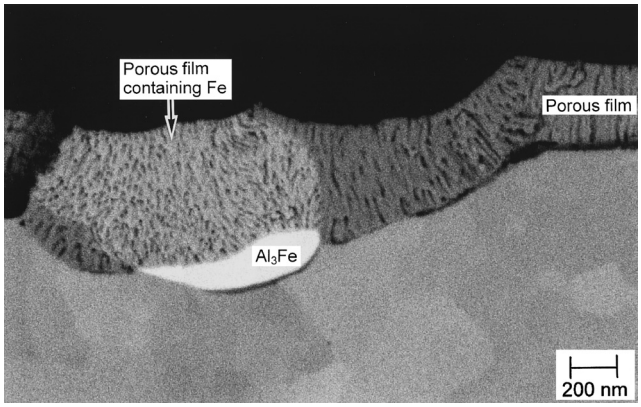


**図 1**　Al–0.5mass%Fe 合金表面に生成したポーラス皮膜断面の低加速・高分解能反射電子像

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 $Al_3Fe$ 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 $Al_3Fe$ 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 $Al_3Fe$ 表面のほうが少し厚く，皮膜の成長速度は $Al_3Fe$ 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 $Al_3Fe$ 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，$Al_3Fe$ 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。$Al_3Fe$ 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。

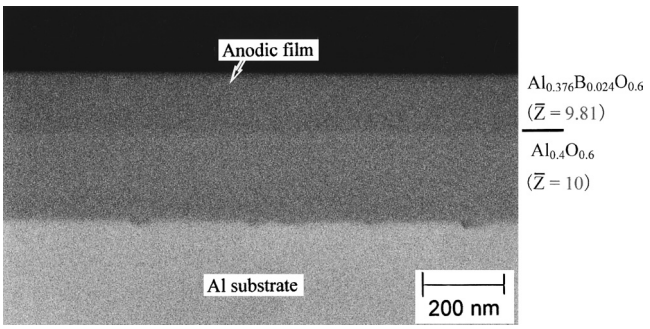


**図 2**　高純度 Al 表面に生成したバリヤ皮膜断面の低加速・高分解能反射電子像。平均原子番号が 10.00 と 9.81 の領域がコントラストにより識別できている

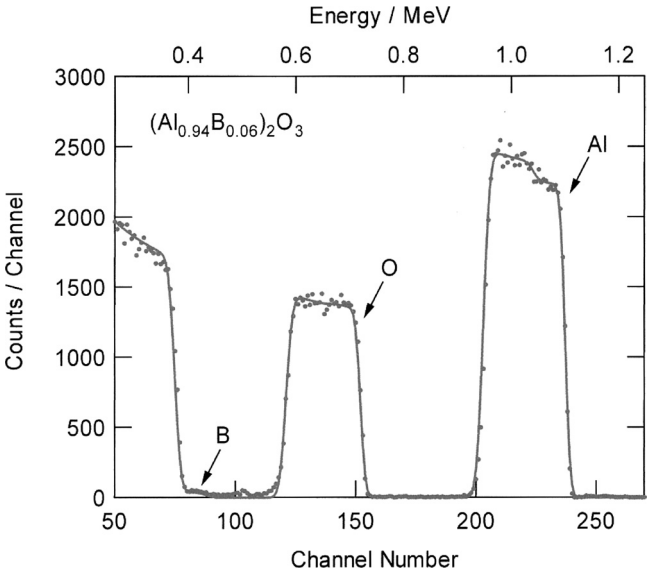


**図 3**　図 2 に示したバリヤ皮膜の RBS スペクトル（実線はシミュレーションしたスペクトル）
Al プロファイルに見える段差は皮膜外層に微量の $B_2O_3$ が含まれているため，Al の原子密度が内層に比べて少し小さいため

**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 293 K, 0.1 M 五ほう酸アンモニウム水溶液中において電流密度 50 A/m$^2$ で 300 V 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 Al 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 $\alpha$ 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 Al 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Al電解コンデンサ用Al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。Al電解コンデンサの容量を増すためにはAl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1.74 kV，filtering grid bias voltageは1.50 kV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Al電解コンデンサ用のAl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Al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。

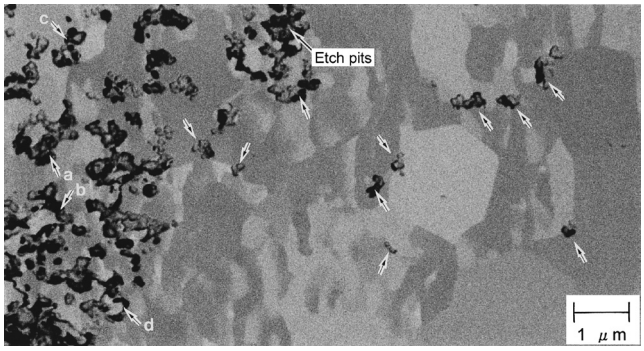


**図4** Al箔を交流エッチングしたときのエッチピットの進行とAl素地のサブグレインとの関連を低加速・高分解能反射電子像観察したときに見られるチャンネリングコントラストを利用して検討した結果

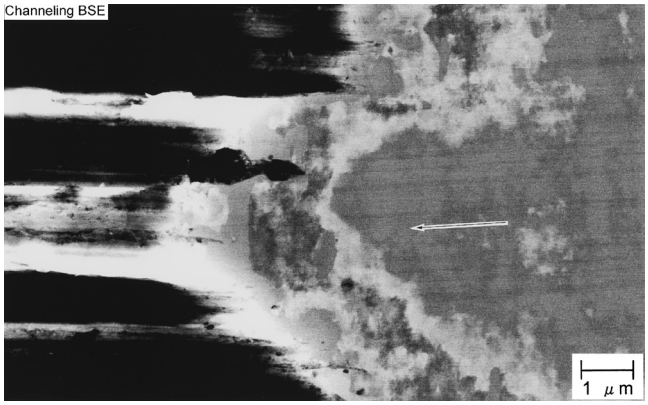


**図5** 高圧Al電解コンデンサ用Al箔表面組織のchanneling BSE像

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1 μm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15.4 kV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

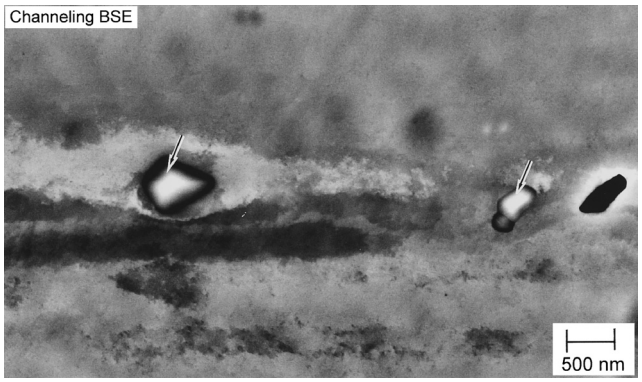


**図 6**　rf–GD により面出ししたステンレス鋼表面の channeling BSE 像

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 100 nm 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 10~20 kV 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，Al 磁気デイスク表面の有機洗浄じみを観察した例を紹介する[13]。

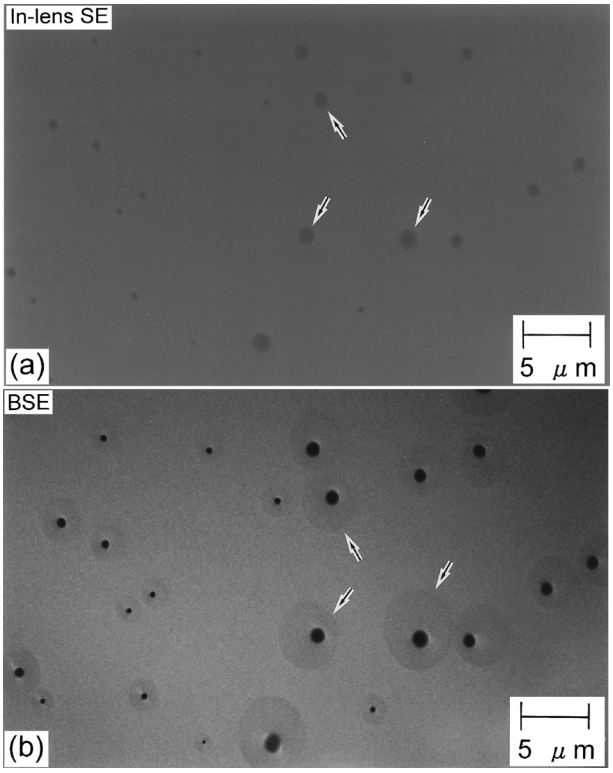


**図 7**　研磨・洗浄後の Al 磁気ディスク表面の二次電子および反射電子像
加速電圧 300 V, filtering grid bias voltage 270 V

**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200 V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，1 kV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10～20 kV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なかった表面の単分子膜レベルの厚さの表面汚染層すら観察できる。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，Al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。Al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.
3) 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.
4) K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson, G. C. Wood and P. Skeldon: Phil. Trans. R Soc. Lond. A, 354 (1996), 213–237.
5) K. Shimizu, G. M. Brown, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood: Corros. Sci. **40** (1998), 1049–1068.
6) K. Shimizu, G. M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood: Corros. Sci. **41** (1999), 1783–1790.
7) 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.
8) P. Skeldon, K. Shimizu, G. E. Thompson and G. C. Wood: Surf. Interface Anal. **4** (1982), 212–221.
9) K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon and G. E. Thompson: Surf. Interface Anal., **35** (2003), 564–581.
10) 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).