

© 1987 ISIJ

グロー放電発光分光法によるめつき層 およびクロメート皮膜の定量分析

論文

鈴木堅市*・山崎修一*・森 隆*²・大坪孝至*³

Quantitative Analysis of Electroplated Films and Chromate Film by Glow Discharge Spectrometry

Ken-ichi SUZUKI, Shuichi YAMAZAKI, Takashi MORI and Takashi OHTSUBO

Synopsis:

Factors which determine the Grim glow discharge characteristics, sputtering rate and emission yield were studied in order to obtain quantitative depth profiles of surface films on steel sheets using the glow discharge spectrometry (GDS).

1) The sputtering rate of a specimen (with a constant composition) depends on the product of the effective discharge voltage and the current, being indifferent of the Ar pressure and the discharge modes (constant voltage, constant current and constant power).

2) The emission yield (within the abnormal glow discharge range) on the three modes increases depending on the Ar pressure.

3) Some matrix effects are observed in the emission yield of zinc and iron for Zn-Fe alloy plating. The emission yield, therefore, should be corrected according to approximate alloy composition in order to obtain accurate results.

4) GDS can also be applied for the analysis of very thin layers, such as chromate film on the top of tin plates. The coefficient of variance of the analysis of Ni, Sn and Cr (chromate) layers (the total thickness 100 nm) is less than 5%.

1. 緒 言

グリムランプを利用したグロー放電発光分析法 (Glow Discharge Spectrometry, 以下 GDS と略す) はバルク分析のみならず, 表面分析手法としても種々の特長をもち, Zn 系合金めつき鋼板の管理分析を中心にこの数年急速に普及してきた。GDS で得られるスパッタリング時間に対する元素の発光スペクトル強度の情報 (I-T 曲線) を, スパッタ深さと元素濃度との関係で表された定量的データ (C-D 曲線) に変換することは, 工業的な管理分析はもとより, 材料の開発, 研究にとつても重要である。

GDS による Zn 系合金めつき層の定量分析法として検量線法¹⁾²⁾, 光強度積分法^{3)~5)} がすでに実用化されているが, 放電の基礎的特性は必ずしも十分解明されていない。GDS における発光は, Ar イオンによつてスパッタされた粒子 (原子, 分子, イオン) が Ar のプラズマ

中で励起され, 基底状態に戻る際に起こる光放出現象である。分析面の組成がダイナミックに変化する深さ方向分析においては, 放電条件を一定に保つことが必ずしも容易でない。マトリックス組成の変化による放電条件の変動が, スパッタ速度や発光収率 (スパッタ粒子の光放出確率) にどのような影響を与えるか, Zn-Fe 合金めつき材を使つて検討した。また, GDS のより薄い皮膜の定量分析への適用を目的に, 薄目付ぶりきおよびクロメート皮膜の分析を試みた。

2. 実 験

2.1 装置

実験には西独 RSV 社製 ANALYMAT-2504 型 GDS を用いた。中空陽極管の内径は 4 mm, 陰極との距離は約 0.2 mm とした。放電管内への Ar の供給はマスフローコントローラーにて流量制御し (100~500 ml/min), あらかじめ測定された Ar 流量と圧力との関係曲線から

昭和 61 年 4 月 8 日受付 (Received Apr. 8, 1986)

* 新日本製鉄(株)分析研究センター (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² (株)日鉄テクノリサーチ (Nippon Steel Techno Research)

*³ 新日本製鉄(株)分析研究センター 工博 (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of samples.

(a) Zn-Fe alloy plated layers			(b) Sn plated layers			
Sample	Coating weight (g/m ²)	Fe (wt%)	Sample	Sn (g/m ²)	Ni (g/m ²)	Cr (g/m ²)
A	18.7	82.1	G	0.84	0.009	0.019
B	17.4	65.3	H	0.69	0.012	0.014
C	15.1	44.5	I	0.80	0.032	0.012
D	18.6	22.4	J	0.56	0.150	—
E	18.1	10.5	K	1.12	0.200	—
F (Upper)	3	85	L	0.60	—	0.030
F (Lower)	25	15				

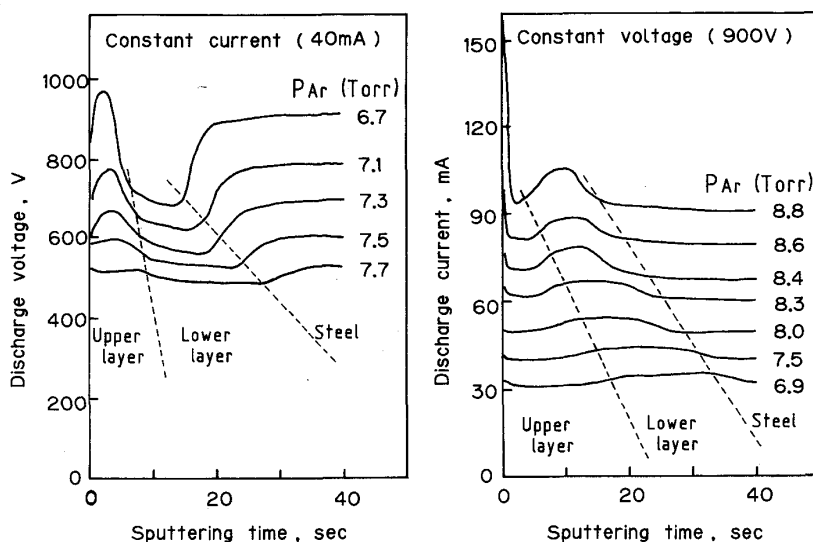


Fig. 1. Variation of discharge voltage and discharge current during depth analysis of Zn-Fe alloy double layered plate.

求めた値を放電管内の Ar 圧とした。分光器はマルチチャンネル型で、おのこの元素のスペクトル線強度を光電子増倍管で検出し、マルチプレクサーを介して 5~500 ms の間隔でソード M243 パーソナルコンピューターに採取した。なお、放電中の電流および電圧もマルチプレクサーを介して同時にモニターした。

2.2 供試材

放電特性へのマトリックス効果を検討するための試料として、冷延鋼板に Zn-Fe 合金 (Fe 含有量 10~80%, 目付量約 18 g/m²) を単層電気めつきしたものと、Zn-Fe 合金二層めつき材を用いた。薄めつき材は平滑仕上げのぶりき用原板に Sn を電気めつきしたものであるが、Ni による前処理、めつき後のリフロー処理 (約 240°C) やクロメート処理を行つたものを用いた。めつき層の目付量は、酸溶解後原子吸光分析法にて求めた (Table 1)。めつき層の酸溶解にあたっては、下地鋼板からの Fe の溶解による影響のないことを確認した。

2.3 実験方法

GDS の放電は定電流、定電圧および定電力の三種類のモードで行い、皮膜のスパッタ速度とスペクトル線強度を測定し、これらの放電条件 (電流、電圧および Ar 圧力) 依存性を検討した。なお、皮膜のスパッタ所要時間は皮膜成分のスペクトル線強度が 1/2 に減衰するまでに

Table 2. Analytical lines.

Element	Wavelength (nm)
Fe (I)	371.99
Zn (I)	334.50
Sn (I)	326.23
Ni (I)	341.48
Cr (I)	425.43
O (I)	130.22
S (I)	180.73

要する時間とし、皮膜の中央近傍のスペクトル線強度を皮膜成分の発光強度とした。GDS の測定条件および測定した元素のスペクトル線を Table 2 に示した。

3. 放電特性の Ar 圧、マトリックス組成依存性

GDS における電流-電圧曲線は、Ar 圧および試料 (陰極) 組成によって異なる⁶⁾⁷⁾。したがって深さ方向で組成の変化する試料の分析においては、一定の Ar 圧で放電しても定電流放電では電圧が、定電圧放電では電流が、また定電力放電ではその両方が試料組成の変化に伴って変動する。Fig. 1 は、Zn-Fe 合金二層めつき鋼板を表面から地鉄までスパッタした際に放電特性が変化する様子を示したものである。より安定した放電が得られるという点からは、低電圧領域での定電流放電、あるいは低電流領域での定電圧放電が有利といえる。しかし、GDS による表面分析の定量化にあたっては、放電の電

流、電圧の安定性よりも、マトリックス組成が変化することによつてスパッタ速度とスペクトル線強度がどのように変化するか、この両者の関係を把握することが重要になる。

元素 i のスペクトル線 λ の強度 $I_{i(\lambda)}$ は、プラズマ中の i 元素の量、すなわちマトリックス中の濃度 C_i とスパッタ速度 v の積に比例する (1 式)。

$$I_{i(\lambda)} = f_{(\lambda)} \cdot Y_{(\lambda)} \cdot C_i \cdot v \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで $Y_{(\lambda)}$ は、スパッタされた i 元素の粒子が Ar のプラズマ中で励起され、基底状態に戻る際に光 (λ) を放出する確率であり、 $f_{(\lambda)}$ はこの λ の検出効率 (装置定数) である。 $Y_{(\lambda)}$ を直接求めることが困難なため、 $f_{(\lambda)}$ を固定して求めた $Y_{(\lambda)}$ の相対値 $R_{(\lambda)}$ (2 式) を、本法ではスペクトル線 λ の発生収率 (Emission yeild) と表現した。

$$R_{(\lambda)} = f_{(\lambda)} \cdot Y_{(\lambda)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$R_{(\lambda)}$ は実験的には (3) 式から求めることができるが、この値は、単位重量の元素がスパッタされた際のスペクトル線の積分強度になる。

$$R_{(\lambda)} = I_{i(\lambda)} / C_i \cdot v \quad \dots\dots\dots (3)$$

3.1 Ar 圧と放電特性

Zn-Fe 合金二層めつき材を使つて Ar 圧を更に広い範囲 (4~15 Torr) で変化させ、おのおのの放電モードにおける発光特性およびスパッタ速度を検討した。まず、おのおのの放電モードにおける Ar 圧と、下層めつき層の中央部での放電電流、電圧の関係を Fig. 2 に示す。Ar 圧の上昇とともに、定電流放電では電圧が减小し、定電圧放電では電流が増大する。一方、定電力放電では上記二つの現象が同時に起こるが、その変動の割合は前二つの放電モードに比較して緩やかである。

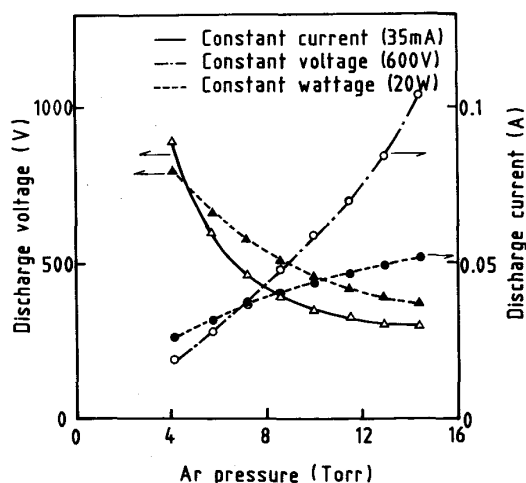


Fig. 2. Relation between Ar pressure and discharge voltage/discharge current of 85% Zn-15% Fe alloy.

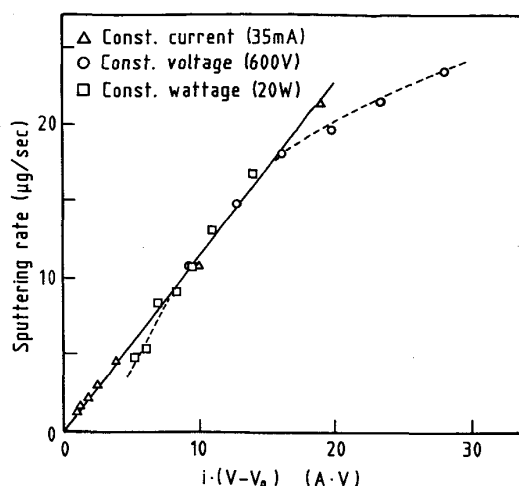


Fig. 3. Relation between discharge characteristics (current and voltage) and sputtering rate of 85% Zn-15% Fe alloy.

GDS におけるスパッタ速度 v が放電電流 i と放電電圧 $(V - V_0)$ (ただし V_0 はスパッタしきい電圧) の積に比例することは、BOUMANS⁶⁾をはじめ多数の研究者によつて報告されている。Fig. 3 は、Ar 圧を変えることによつて、下層めつき層 (85% Zn-15% Fe) の平均スパッタ速度と、放電電流および電圧とが変化する関係を示したものであるが、定電圧および定電力放電の一定 Ar 圧 (10 Torr) 以上を除くと、本試料のスパッタ速度 v ($\mu\text{g/s}$, 本報告では $4\text{mm}\phi$ の放電域のスパッタ重量で表示) は、放電モードや Ar 圧とは無関係に (4) 式で書きあらわされる。

$$v = k \cdot i \cdot (V - V_0) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで i は放電電流 (A), V は放電電圧 (V), V_0 はスパッタしきい電圧 (V), k は定数 (単位電流・電圧当たりのスパッタ速度) である。本試料の V_0 は約 260 V で、 k は $1.15 (\mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1} \cdot (\text{V} - V_0)^{-1})$ であつた。

Fig. 3 で、(4) 式からのずれの大きい定電圧の高 Ar 圧側 (10 Torr 以上) は、放電電流の高い領域 ($i \geq 50 \text{ mA}$, 定電力の 13 Torr 以上も同様) である。この領域における放電では、陰極からの二次電子放出が増加し、スパッタリングに有効なイオン電流に加算されて、見かけ上大きな電流が検出されていることに起因していると考えられる。Fig. 4 に同じく下層めつき層の Zn および Fe の発光収率と Ar 圧との関係を示す。定電圧放電ならびに定電力放電では、Ar 圧の上昇とともに Zn および Fe のスペクトルの発光収率も増大するのに対して、定電流放電では 11.5 Torr が極大点となつた。発光収率の Ar 圧依存性が他と異なる定電流の高 Ar 圧側の放電は、スパッタしきい電圧に近い低電圧領域 (Fig. 2,

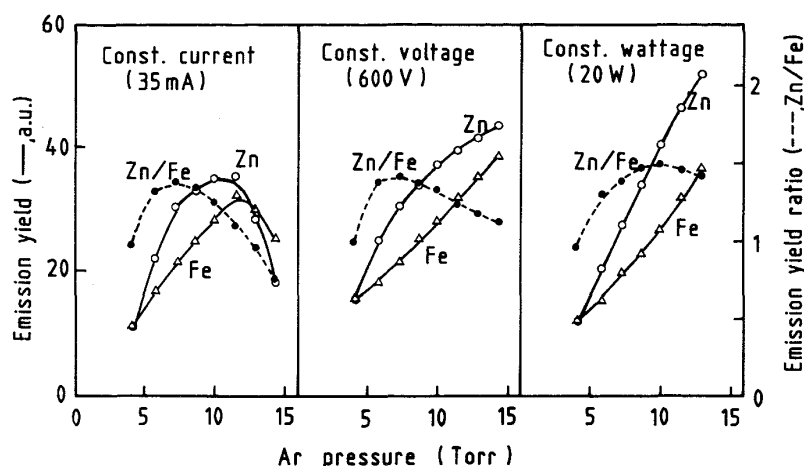


Fig. 4. Relation between Ar pressure and emission yield/emission yield ratio of Zn and Fe in 85% Zn-15% Fe alloy.

300 V 以下) であり, 正常グロー放電に近く (あるいはそのもの), 異常グロー放電領域にある他の放電とはプラズマ温度等発光に関与する諸条件が異なっていることによると考えられる. 発光収率の高い放電領域をスパッタ速度でみると, 定電流では遅い領域であるのに対して, 定電圧および定電力放電では速い領域と逆の傾向にある. したがって, 定電圧ならびに定電力放電は, スパッタ速度と発光収率の相乗効果による高感度な分析が期待できる. 一方, 非常に薄い皮膜の分析に対しては, 定電流の低スパッタ速度の領域 (高 Ar 圧) の放電が有効になる可能性がある.

Fig. 4 に示される Zn と Fe の発光収率の比 (相対発光収率) の Ar 圧依存性 (放電電流あるいは電圧依存性ともいえる) は, いずれの放電モードも緩い極大点が現れ, その近傍で変化が小さくなっている. 相対発光収率が放電条件の影響を受けないということは, 定量化にとって重要な要素となる.

3.2 マトリックス効果

以上述べた検討は, 同一組成の試料に対して, Ar 圧を変えることによって放電特性を変えて得られた結果である. しかし, 現実には一定の Ar 圧のもとで放電し, 試料組成が変わることによって放電条件が変動する. この試料組成に依存した放電条件 (電流, 電圧) の変化 (マトリックス効果) を, Ar 圧を変えた測定で得られた放電条件と諸特性の関係から整理できるものかどうか, 疑問が残る. そこで, 組成の異なる Zn-Fe 合金単層めつき材を使つて, 同一条件で放電したときの電流, 電圧, スパッタ速度および発光収率等について検討した. 放電条件は, 35 mA 定電流, 600 V 定電圧および 20 W 定電力で, Ar 圧を 6.3 Torr, 7.2 Torr, 8.1 Torr の三水準とした.

スパッタ速度に関する検討結果を Fig. 5 に示す. 同

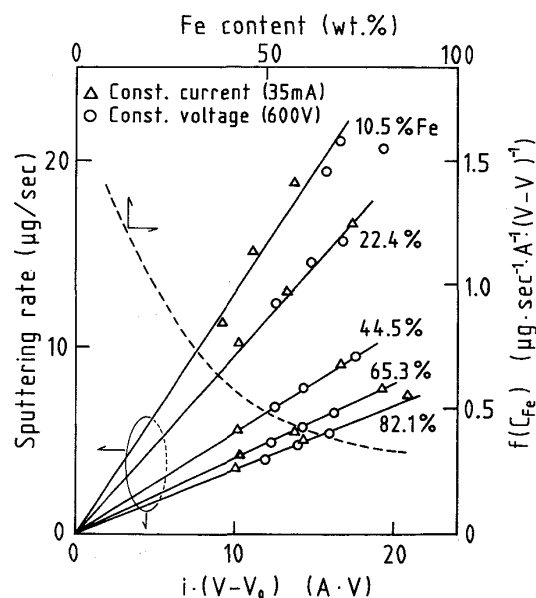


Fig. 5. Relation between discharge characteristics and sputtering rate, and relation between chemical composition and $f(C_{Fe})$ value of Zn-Fe alloys.

一試料のスパッタ速度は, ここでも Ar 圧ならびに放電モードとは無関係に, 放電電流 i と電圧 $(V - V_0)$ の積で整理できる. ただし (4) 式の比例定数 k に合金組成依存性がみられる. したがって, (4) 式はマトリックス組成に関する関数 $f(C)$ を使つて (5) 式に書きあらわされる.

$$v = f(C) \cdot i \cdot (V - V_0) \dots \dots \dots (5)$$

したがって関数 $f(C)$ を実験的に求めておくことにより, 放電の電流, 電圧から (5) 式を使つてスパッタ速度を算出することも可能である.

一方, 合金組成の違いによる放電条件の変動と, Zn および Fe のスペクトル線の発光収率との関係を Fig. 6 に示す. 図中の直線は, マトリックスが一定で Ar 圧を

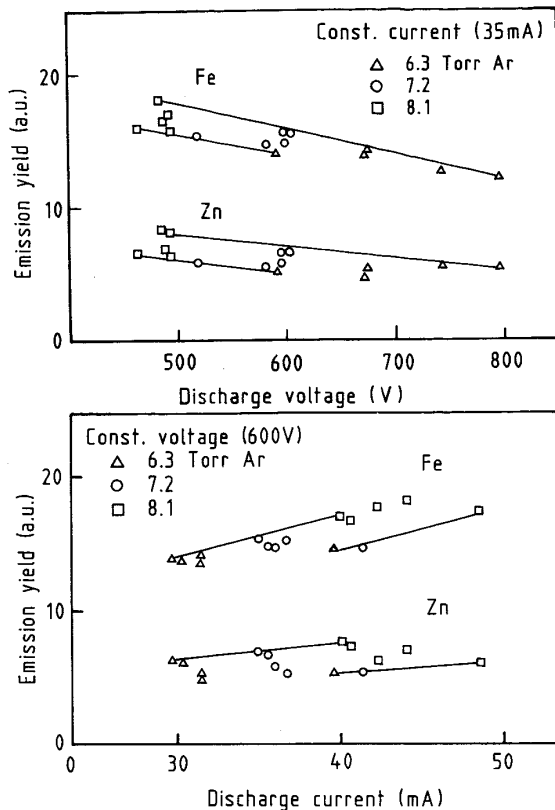


Fig. 6. Relation between discharge voltage/discharge current and emission yield under various Ar pressures of Zn-Fe alloys.

変えたときの発光収率の傾向を示す。マトリックスに起因した発光収率の変動に Ar 圧依存性はほとんど認められないが、同じくマトリックスに起因した放電電圧あるいは電流の変動は、Ar 圧によって異なることが明らかである。定電流放電では、Ar 圧の高いほど電圧変化が小さく、一方定電圧放電では Ar 圧の低いほど電流変化が小さい（この傾向は Fig. 1 でも示されている）。BENGTON は⁸⁾、Ar 圧を変えた実験データをもとにマトリックス効果の補正を行っているが、Zn-Fe 合金の発光効率の補正に対しては必ずしも適用できない。

3.3 定量分析

検量線法による GDS の深さ方向定量分析では、試料組成とスペクトル強度およびスパッタ速度との関係を基準試料を使ってあらかじめ求めておき、この検量線をもとに未知試料のスペクトル線強度から組成を求め、さらにスパッタ深さに変換する。検量線法は、マトリックス効果を考慮する必要のないことを特長とするが、一方、組成が深さ方向でダイナミックに変化する場合には、三元素以上の多成分系の検量線の作成そのものが困難な

め、適用範囲が限られてくる。一方、光強度積分法による定量法は、各元素のスペクトル線の発光収率を実験的に求めておき、未知試料の測定における単位時間ごとのスペクトル線強度を直接スパッタ重量に変換し、この元素ごとのスパッタ重量から組成とスパッタ深さを求める（式(6)～(8)）。

$$\Delta W_i = I_i \cdot \Delta t / R_i \quad \text{..... (6)}$$

$$\Delta d = \sum_i (\Delta W_i / \rho_i) \quad \text{..... (7)}$$

$$C_i = \Delta W_i / \sum_i \Delta W_i \quad \text{..... (8)}$$

ΔW_i : Δt s にスパッタされる i 元素の重量 (g)

I_i : Δt s の i 元素のスペクトルの平均強度 (V)

R_i : i 元素のスペクトルの発光収率 ($V \cdot s \cdot g^{-1}$)

Δd : Δt s のスパッタ深さ

ρ_i : i 元素の密度

C_i : i 元素の含有率

光強度積分法は原理的に合金あるいは同時に定量する元素数の制約を受けない便利な方法であるが、適用にあたって注意すべき点は、本法の前提条件となつている「発光収率がマトリックス組成の影響を受けない」が成り立つことを確認することである。

Zn-Fe 合金の場合にこの前提条件が厳密には成り立たないことは Fig. 6 に示されている。そこで、この実験事実を無視して一定の発光効率で定量した際に生ずる誤差について以下に考察する。Fig. 7 は Fig. 6 の結果を合金組成と発光収率の関係で書き直し、新たに純鉄と純亜鉛のデータを追加したものである。Zn, Fe のスペクトルともに発光収率の組成依存性が認められ、Fe 濃度が高くなるほど、すなわちスパッタ速度が小さくなる

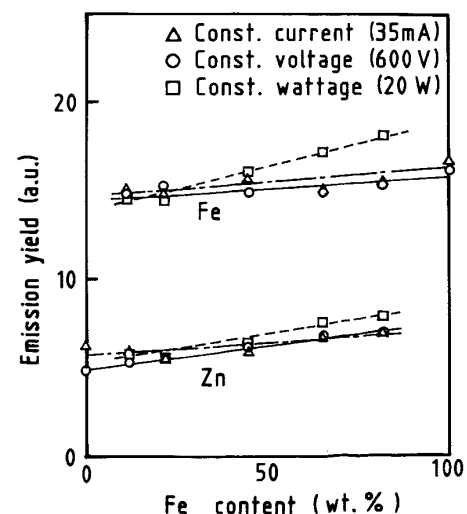


Fig. 7. Relation between chemical composition of Zn-Fe alloys and emission yield.

Table 3. Comparison of sputtering, light emission and discharge parameters between TiH_2 and Ti layers.

	Constant voltage		Constant current	
	TiH_2	Ti	TiH_2	Ti
Sputtering rate ($\mu\text{g/s}$)	1.3	4.2	1.6	3.9
Light intensity of Ti II 337.3 nm	2.56	8.84	3.01	1.74
Emission yield of Ti II 337.3 nm	2.0	2.1	2.0	0.47
Voltage (V)	600		904	584
Current (mA)	54.1	81.9	50.0	

ほど発光収率が大きくなっている。定電力放電は定電流および定電圧放電に比較して、発光収率の組成依存傾向がより強く現れている。

Zn および Fe 濃度が 0~100% まで変化した場合の発光収率の変動 (相対値) は, Fe で約 10%, Zn で約 40% になる。これらの値が、発光収率を一定として (4) 式から求められるスパッタ重量の誤差となる。一方、組成計算で生ずる誤差は、Zn と Fe の発光収率の求め方によっても異なるが (純鉄、純亜鉛の発光収率を使うと誤差が大きい)、相対値で約 10% 以下には納まる。しかし、より正確な分析を期するためには、発光収率の組成依存性をあらかじめ調べておき、発光効率を組成の関数として補正すればよい。管理分析のように、分析対象組成が常に一定している場合には、実際の素材に近い組成の発光収率を使うことにより高精度な分析が可能となろう。

Fig. 6 および 7 に示される結果からは、定電流放電と定電圧放電とに有意差がほとんどみられない。一方、Fe, Ni および Cr の 10~100% の濃度範囲における各元素の発光収率の実験値は、定電圧放電の $\pm 5\%$ の変動 (相対値) に対して、定電流放電はより大きい変動 (Ni: $\pm 10\%$, Cr: $\pm 20\%$) が認められればつきも大きかった⁹⁾。また定電圧放電は、Fe 金属状態と酸化物、Ti の金属状態と水素化物の間でも、Fe および Ti のスペクトルの発光収率に良好な一致をみている。Table 3 に Ti と TiH_2 の例を示す。筆者らは GDS における発光収率に対して、放電電流よりも電圧の方がより支配的と考え、光強度積分法による深さ方向定量分析に際しては定電圧放電法を採用している。

4. 薄膜への適用

表面分析における GDS は、非常に速いスパッタ速度が得られることから、厚い皮膜の組成を短時間で分析できることが最大の特長と言えるが、一方、放電は立ち上がり初期から安定しており、表面層の薄膜の分析も可能である。計算上の深さ分解能 (スパッタ速度とデータ採

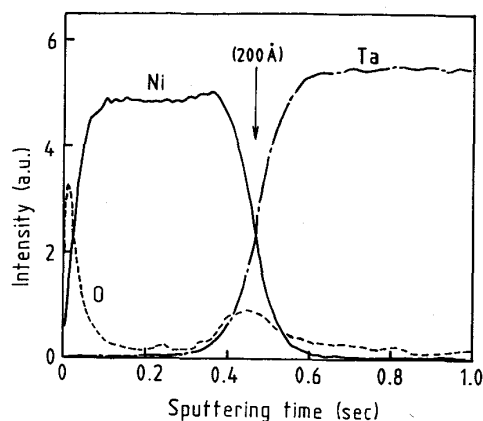


Fig. 8. Depth profile Ni evaporated layer.

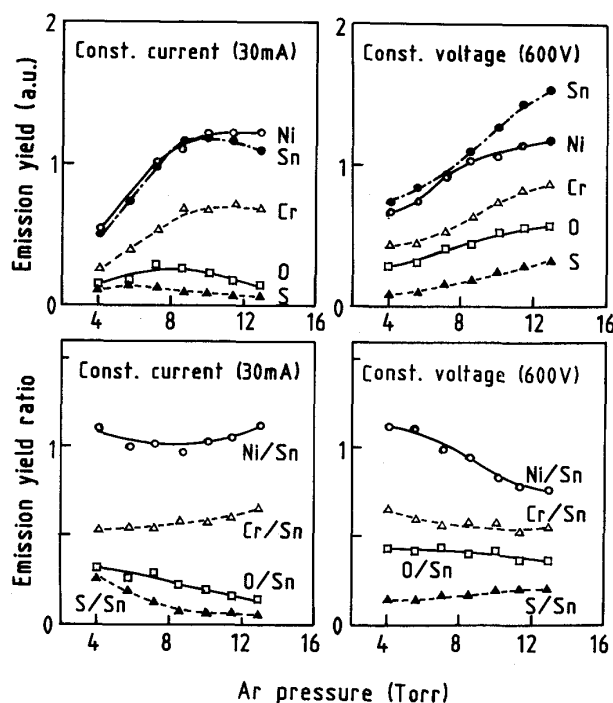


Fig. 9. Relation between Ar pressure and emission yield/emission yield ratio of Sn, Ni, Cr, O and S in Sn plated layer.

取間隔の間係) は原子層オーダーになる。ちなみに Ta 基板上に蒸着された Ni 皮膜 (化学分析結果から厚さは約 20 nm) の測定結果を Fig. 8 に示す。

溶接缶 (食缶) 用 Sn めつき材は各社とも薄目付化 ($\sim 0.8 \text{ g/m}^2$, 約 100 nm) が指向され、溶接性向上のための Ni 等による下地処理と、耐食性向上のためのクロメート処理が施される。したがって表面の皮膜は二層または三層構造になっているが、Ni 層 (リフロー前) とクロメート層は非常に薄い (Table 1)。これらの皮膜の深さ方向定量分析を、GDS の光強度積分法により検

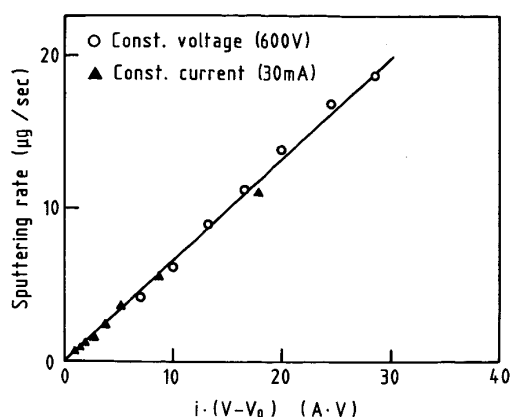


Fig. 10. Relation between discharge characteristics and sputtering rate of Sn plated layer.

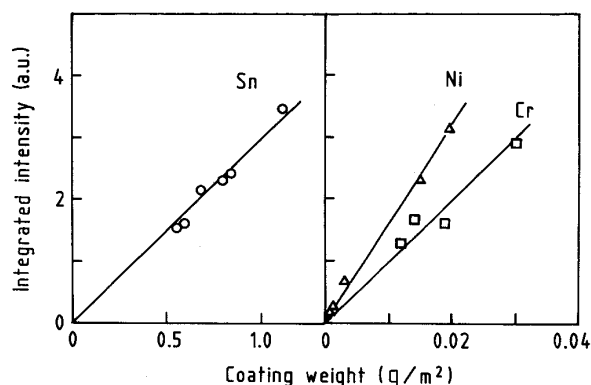


Fig. 11. Relation between coated weight of Sn, Ni and Cr and integrated intensity.

討した。

まず, Sn, Cr, Ni, S および O のスペクトルの発光収率の Ar 圧依存性を Fig. 9 に示す. Zn-Fe 合金同様に Ar 圧の高い領域で発光収率も高くなっている. 一方, Sn に対する Cr, Ni, S および O の相対発光収率は, 一部を除いて Ar 圧が 10 Torr 近傍では安定する.

めっき層のスパッタ速度の放電条件依存性も, Zn-Fe 合金と同様に (1) 式の電流と電圧の関数で整理できる (Fig. 10).

600 V の定電圧放電で, 7.2 Torr の Ar 圧 (Sn 層のスパッタ速度約 100 nm/s) における Sn, Cr および Ni のスペクトルの積分強度とスパッタ重量との関係を Fig. 11 に示す. この結果から各元素のスペクトルの単位重量当たりの発光量を求め, これを定量化のための発光収率とした.

Fig. 12 に試料 L の GDS 測定プロフィールと, これを深さと元素濃度に変換したプロフィールを示す. 厚み約

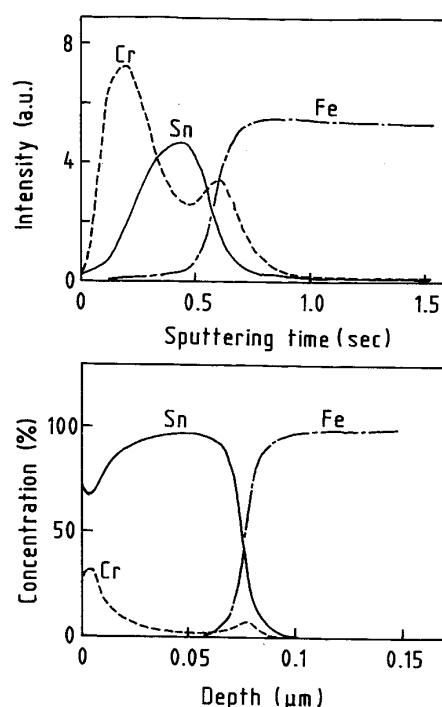


Fig. 12. Depth profiles of Sn plated layer.

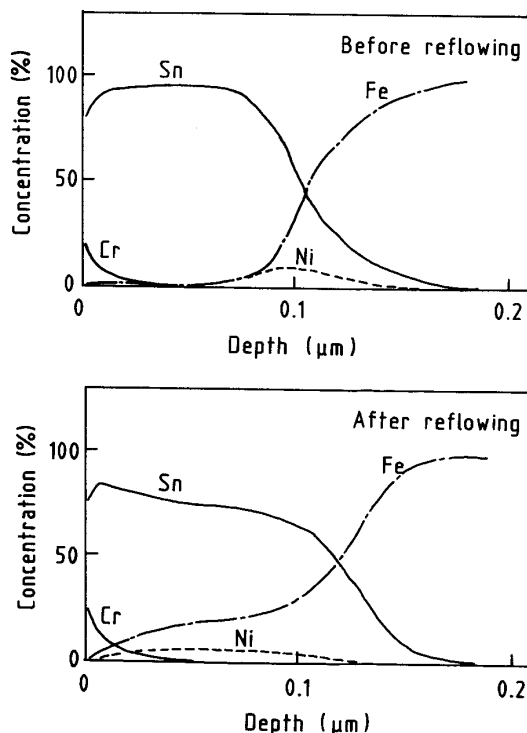


Fig. 13. Depth profiles of Sn plated layer.

75 nm のめっき層は, 0.6 s 程度でスパッタされてしまいうが良好な深さ方向分解能が得られている. グロー放電における Ar イオンは, 放電管内の圧力が高いためにその粒子との衝突のくり返しによつてエネルギーが次第に

Table 4. Repeatability of Sn plated layers ($n=10$).

Sample	L		K		
Element	Sn	Cr	Sn	Ni	Cr
Chemical analysis	0.60 g/m ²	0.030 g/m ²	1.12 g/m ²	0.20 g/m ²	—
GDS, $\bar{X}$	0.58	0.033	1.22	0.20	0.008
σ	0.024	0.002	0.059	0.007	0.0004
CV (%)	4.2	4.6	4.8	3.5	5.0

失われる¹⁰⁾。数 100 V の放電条件における陰極面での Ar イオンのエネルギーは 100~200 eV 程度になり、したがって入射イオンによるアトミック・ミキシングがほとんど無視できるため表面層の深さ方向分解能が優れているものと推定される。Fig. 13 に Ni 下地処理した Sn めつき材 (試料 I) のリフロー処理前後の GDS プロフィールを示す。リフロー処理によつて下地の Fe がめつき層に拡散 (合金を生成) し、また、Ni も Sn 層に拡散している様子が明瞭に現われている。試料 K および L について、10 回くり返し測定の実験精度を Table 4 に示す。Sn, Cr および Ni のくり返し分析精度は変動係数で約 5% であった。

5. 結 言

GDS による鋼板表面皮膜の深さ方向定量分析に関して、放電特性と発光収率およびスパッタ速度等について検討し以下の結論を得た。

1) 同一組成マトリックスのスパッタ速度は、Ar 圧および放電モードとは無関係に、放電電流と電圧の積に

比例する。

2) 異常グロー放電領域における発光収率は、Ar 圧の上昇とともに増大する。

3) Zn-Fe 合金の Zn および Fe のスペクトルの発光収率にマトリックス効果が認められる。したがって、光強度積分法による Zn-Fe 合金めつき層の定量にあたっては、発光収率の決め方に注意を要する。

4) GDS は、クロメート皮膜等非常に薄い皮膜の定量分析をも安定に行うことができる。全厚みが 100 nm 以下の Ni, Sn および Cr (クロメート) からなる多層構造皮膜のくり返し分析精度は、変動係数で 5% 以下であった。

文 献

- 1) 古主泰子, 大橋善治: 鉄と銅, **69** (1983), S1052
- 2) 藤野允克, 松本義明, 土屋伸一: 鉄と銅, **70** (1984), S1045
- 3) 辺見直樹, 中島一二, 鈴木堅市, 大坪孝至: 鉄と銅, **70** (1984), S296
- 4) 石橋耀一, 吉岡 豊, 石井照明, 福井 勲, 深山隆男: 鉄と銅, **70** (1984), S1044
- 5) 岩井正敏, 寺田 誠, 堺 裕彦, 野村伸吾: 鉄と銅, **71** (1985), S1214
- 6) P. W. J. M. BOUMANS: Anal. Chem., **44** (1972), p. 1219
- 7) 長沼勝義, 久保田正明, 鹿島次郎: 分析化学, **26** (1977), p. 25
- 8) A. BENGTSON: Spectrochim. Acta, **40B** (1985), p. 631
- 9) 山崎修一, 鈴木堅市, 森 隆, 大坪孝至: 分析化学, **35** (1986), p. 673
- 10) W. D. DAVIS and T. A. VANDERSLICE: Physical Review, **131** (1963), p. 219