

## 金属/GeO<sub>2</sub> 界面における化学結合状態の光電子分光分析

松井 真史<sup>†</sup>、藤岡 知宏<sup>†</sup>、大田 晃生<sup>†</sup>、村上 秀樹<sup>†</sup>、東 清一郎<sup>†</sup>、宮崎 誠一<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> 広島大学 大学院先端物質科学研究科 〒739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-1

<sup>‡</sup> 名古屋大学 大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

E-mail: semicon@hiroshima-u.ac.jp

**あらまし** 熱酸化により形成した GeO<sub>2</sub>/Ge(100)界面および金属(Al, Au および Pt)薄膜形成後の GeO<sub>2</sub> との界面化学結合状態を XPS 分析により評価した。室温の Al 蒸着において、GeO<sub>2</sub> 初期膜厚 (>~1nm) に関わらず、厚さ~1nm 程度 GeO<sub>2</sub> が還元されることが明らかになった。初期 GeO<sub>2</sub> 膜厚が 1.0nm 程度の場合には GeO<sub>2</sub> から Al への酸素原子の拡散が支配的であり、GeO<sub>2</sub> 膜厚が 1.9nm 以上の場合には酸素原子拡散に加えて Al-Ge 結合の形成が明瞭に観測された。また、極薄 Au および Pt を熱酸化 GeO<sub>2</sub> 上に堆積した場合、金属/GeO<sub>2</sub> 界面に熱酸化 GeO<sub>2</sub>/Ge 界面と同等量のサブオキไซด์成分(GeO<sub>x</sub>: 0<x<2)の形成を確認した。

**キーワード** Ge チャネル、サブオキไซด์、界面反応、化学結合状態、X 線光電子分光法

## Photoemission Study of Chemical Bonding Features at Metal/GeO<sub>2</sub> Interfaces

Masafumi Matsui<sup>†</sup>, Tomohiro Fujioka<sup>†</sup>, Akio Ohta<sup>†</sup>, Hideki Murakami<sup>†</sup>, Seiichiro Higashi<sup>†</sup>,  
and Seiichi Miyazaki<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University,  
1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, 739-8530, Japan

<sup>‡</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603, Japan

E-mail: semicon@hiroshima-u.ac.jp

**Abstract** We have investigated chemical bonding features at thermally-grown GeO<sub>2</sub>/Ge(100) and metals (Al, Au and Pt)/GeO<sub>2</sub> interfaces by using high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After the Al evaporation on GeO<sub>2</sub> thicker than 1.9nm initially, a reduction of GeO<sub>2</sub> accompanied with the generation of Al-Ge bonds was observed near the interface between Al and GeO<sub>2</sub>. From the deconvolution of measured Ge3d<sub>5/2</sub> spectra taken after physical vapor deposition of Au- and Pt-ultrathin films on thermally-grown GeO<sub>2</sub>, we have confirmed the formation of Ge sub-oxide components (GeO<sub>x</sub>, 0<x<2) at the metal/GeO<sub>2</sub> interfaces being quantitatively comparable to sub-oxides at the thermally-grown GeO<sub>2</sub>/Ge(100) interface.

**Keyword** Ge-channel, Sub-oxide, Interfacial Reaction, Chemical Bonding Features, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

### 1. はじめに

GeチャネルMISFETにおいてGe本来の高電流駆動力を引き出すには、金属/Ge接合およびMIS構造での界面反応の理解とその精密制御が必要不可欠である。特に、ソース・ドレイン領域では、寄生抵抗を大幅に低減した高品質な金属/Ge接合の形成やショットキーバリア制御が最重要課題となる。これまでに、金属/Ge接合では、金属の仕事関数がほとんど反映されず、価電子帯近傍にフ

エルミレベルが強くピンニングされること(Fermi Level Pinning : FLP)が分かっている[1-4]。また、接合界面へ2nm程度の極薄絶縁膜の導入[2]やジャーマナイド化に伴う不純物の偏析[5]によりFLPの緩和、ショットキーバリアの変調ができることが報告されている。しかし、極薄絶縁膜の導入によるFLPの緩和は寄生抵抗の増大も懸念され、FLPの詳細なメカニズムは解明・特定されていない。

これまでに、我々は光電子分光法を用いて、極薄の熱酸化GeO<sub>2</sub>/Ge上にAl、Ni、Ti、Auなどの金属を堆積し、金属/GeO<sub>2</sub>界面で生じる酸化・還元反応を系統的に評価してきた[6,7]。特に、Au堆積では顕著な界面反応は認められないが、Alの場合には、界面反応（Alの酸化）によって、~1nm程度GeO<sub>2</sub>が還元されることを明らかにしてきた[6]。また、TiおよびNiの場合においても、Alと同様に室温での真空蒸着にも関わらず、金属層堆積後にGeO<sub>2</sub>が還元することを明らかにし、その反応傾向を標準生成Gibbsエネルギーの変化より議論した[7]。

本研究では、金属/GeO<sub>2</sub>界面のGeサブオキサイド(GeO<sub>x</sub>:0<x<2, Ge<sup>1-3+</sup>)などの界面遷移領域の化学結合状態を明らかにすることを目的とし、異なる厚さの熱酸化GeO<sub>2</sub>/Ge上にAlおよびAu、Ptを堆積したGe-MIS構造のXPS分析を行った。

## 2. 実験方法

表面洗浄したp-Ge(100)基板(抵抗率:~10Ω・cm)を、大気圧のdry-O<sub>2</sub>雰囲気中350~550°Cで熱酸化を行い、厚さの異なるGeO<sub>2</sub>膜(0.8~14.7nm)を形成した。その後、GeO<sub>2</sub>/Ge上に、室温にて極薄金属層(AlおよびAu:真空蒸着、Pt:DCスパッタ)を堆積した。

極薄金属層形成前後で、単色化AlKα特性X線(hν = 1486.6eV)を用いた高分解能X線光電子分光法(XPS)より、Ge3d<sub>5/2</sub>やAl2p<sub>3/2</sub>などの内殻光電子信

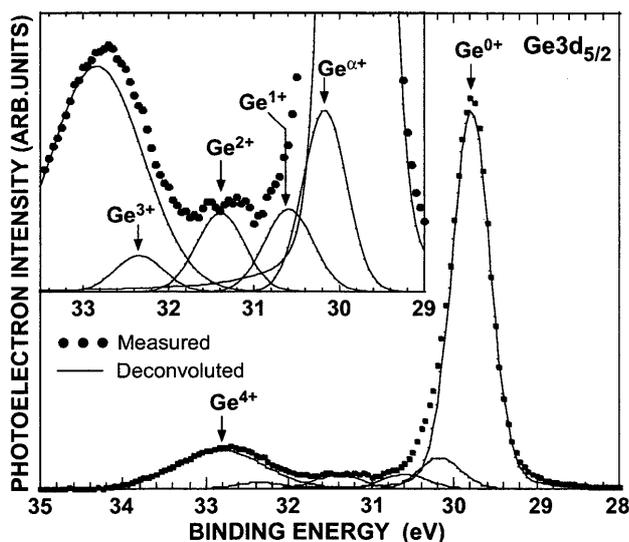


図1 厚さ1.4nmの熱酸化GeO<sub>2</sub>/Ge(100)におけるGe3d<sub>5/2</sub>スペクトルおよびサブオキサイド成分のピーク分離結果。光電子脱出角度は、90°。Ge3d<sub>3/2</sub>成分はスペクトル分離により除去している。

号から金属/GeO<sub>2</sub>およびGeO<sub>2</sub>/Ge界面の化学結合状態を評価した。Ge3d<sub>5/2</sub>およびAl2p<sub>3/2</sub>信号は、実測したGe3dおよびAl2pスペクトルからスピン軌道相互作用のエネルギー差(ΔE: ΔEGe3d = 0.58eV, ΔEAl2p = 0.40eV)および信号強度比(Ge3d<sub>5/2</sub>:3d<sub>3/2</sub> = 3:2, Al2p<sub>3/2</sub>:2p<sub>1/2</sub> = 2:1)を考慮し抽出した。また、MIS構造試料のXPS測定では、極薄金属層およびGe基板を接地電位に設定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 熱酸化GeO<sub>2</sub>/Ge界面の化学結合状態

金属堆積前の熱酸化GeO<sub>2</sub>/Ge構造において、Ge3d<sub>5/2</sub>スペクトルのピーク分離よりGeO<sub>2</sub>/Ge界面のサブオキサイド(Ge<sup>1-3+</sup>)を評価した。図1に、厚さ1.4nmの熱酸化GeO<sub>2</sub>/Ge構造のGe3d<sub>5/2</sub>スペクトルを用いて、ピーク分離の典型的な結果を示す。ピーク分離は、Geの4つの結合手に酸素がn個(0 ≤ n ≤ 4)配位したGe<sup>n+</sup>と主にGe-H成分もしくは未結合手を含むGe<sup>1+</sup>に起因すると予測されるGe<sup>n+</sup>の6成分で行うことで、~5%程度の誤差でフィッティングが可能であった。図2に、ピーク分離に用いたGe<sup>n+</sup>の化学シフト量を示す。また、これまで報告されているGe<sup>n+</sup>の化学シフト量も参考に示す[8, 9]。Geの酸化数の増大に伴い、化学シフトはほぼ線形に変化する。これは、化学シフトが配位子の電気陰性度との密接な関係を持つためである。またGe<sup>4+</sup>(GeO<sub>2</sub>)の化学シフト量はGeO<sub>2</sub>膜が厚くなるにつれて、徐々に増大する傾向が観測された。

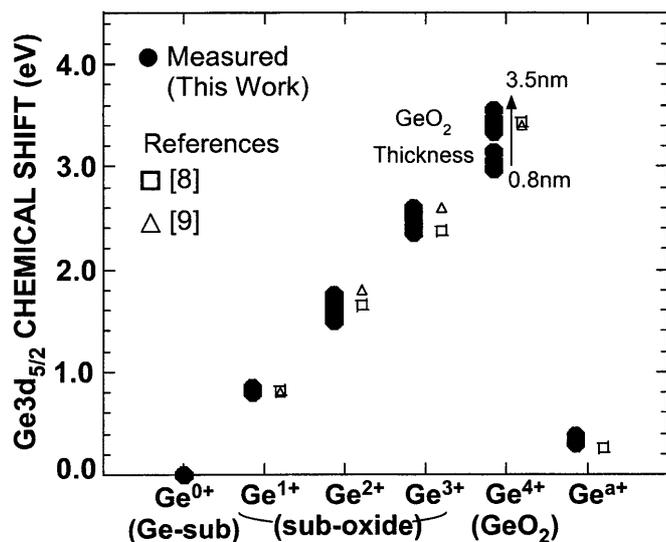


図2 Ge3d<sub>5/2</sub>スペクトルをピーク分離して得られたGe<sup>1-4+</sup>、Ge<sup>α+</sup>成分の基板成分(Ge<sup>0+</sup>)からのエネルギーシフト量。文献[8, 9]で報告されているケミカルシフト量も比較として示す。

この変化はSiO<sub>2</sub>/Siでも報告されており、終状態効果やチャージトラップなどで議論されている[10-13]。図3に、サブオキサイド成分も含めたGeO<sub>2</sub>膜厚に対するGe<sup>4+</sup>で規格化したサブオキサイドの信号強度変化を示す。ここで、GeO<sub>2</sub>膜厚は基板成分とサブオキไซด์を含む酸化成分の相対強度より算出した。その際、基板成分(Ge<sup>0+</sup>)および酸化成分(Ge<sup>1-3+</sup>, Ge<sup>α+</sup>)がGeO<sub>2</sub>膜厚に対して直線関係にあることを確認した。図3に示す各成分に着目すると、GeO<sub>2</sub>膜厚が増大するに伴い、Ge<sup>α+</sup>成分は基板成分Ge<sup>0+</sup>と同様に減少することから、基板界面に局在していることが分かる。また、基板成分との光電子強度比を用いて、サブオキไซด์量を概算した結果、厚さ換算で~0.5nm程度であった。

### 3.2 Al堆積によるGeO<sub>2</sub>還元後の化学構造変化

Al真空蒸着では、膜厚~1nm程度のGeO<sub>2</sub>層はほぼ完全に還元されることが分かっている[6]。そこで、GeO<sub>2</sub>層厚をパラメーターとして、Al層と熱酸化GeO<sub>2</sub>界面近傍の化学結合状態の変化を調べた(図4)。初期GeO<sub>2</sub>膜厚1.0nmの試料のGe3d<sub>5/2</sub>スペクトルでは、GeO<sub>2</sub>由来のGe<sup>4+</sup>信号は検出されず、サブオキไซด์信号が観測され、僅かながら基板信号(Ge<sup>0+</sup>)の低結合エネルギー側に裾が伸びたスペクトルとなっている。膜厚1.9nm以上の場合には、低結合エネルギー側に化学シフトした信号(~28.3eV)が明瞭に観測され、Ge-Al結合が形成し

ていることが分かる。また、初期GeO<sub>2</sub>膜厚に依らず、GeO<sub>x</sub>(0<x<2)成分はほぼ一定であることから、Al/GeO<sub>2</sub>界面にGe<sup>1+</sup>やGe<sup>2+</sup>などの界面遷移層が存在することが示唆される。各Ge3d<sub>5/2</sub>スペクトルをピーク分離し、図5にGe<sup>0+</sup>(Ge基板)、GeO<sub>x</sub>(0<x<2)、Ge<sup>4+</sup>(GeO<sub>2</sub>)およびGeAl<sub>x</sub>成分を初期GeO<sub>2</sub>膜厚の関数としてまとめた。図5中には、参考として、表面洗浄したGe基板の上にAlを直接堆積した結果を示す。直接堆積した場合にはAl/Ge界面でジャーマナイド化(GeAl<sub>x</sub>)が進行するが、1.0nmのGeO<sub>2</sub>膜を挿入することで、このGeAl<sub>x</sub>形成は抑制される。さらにGeO<sub>2</sub>膜厚が増大すると共に、再びGeAl<sub>x</sub>の形成が促進することが分かった。また、GeO<sub>2</sub>成分は、初期GeO<sub>2</sub>膜厚1.9nm以上で観測されることより、これまでの報告[6,7]と同様に、Al堆積によるGeO<sub>2</sub>の還元が確認できる。Al堆積後に形成したGeAl<sub>x</sub>結合の深さ方向分布を調べるために、内殻光電子信号の光電子脱出角依存性を測定した。図6(a)および(b)に、初期GeO<sub>2</sub>膜厚5.7nmの試料のAl2p<sub>3/2</sub>およびGe3d<sub>5/2</sub>スペクトルを示す。試料表面にAl自然酸化膜が形成しているため、光電子脱出角を浅くし表面敏感になるにつれて、Al-O結合の信号強度は増大する。また、表面敏感にするとGeO<sub>2</sub>およびGe基板成分は大きく減衰するが、それに比べてGeAl<sub>x</sub>成分の減少はわずかである。Al/GeO<sub>2</sub>界面近傍で、Al側へGeが取り込まれ、Al-Ge結合を形成していると考えられる。

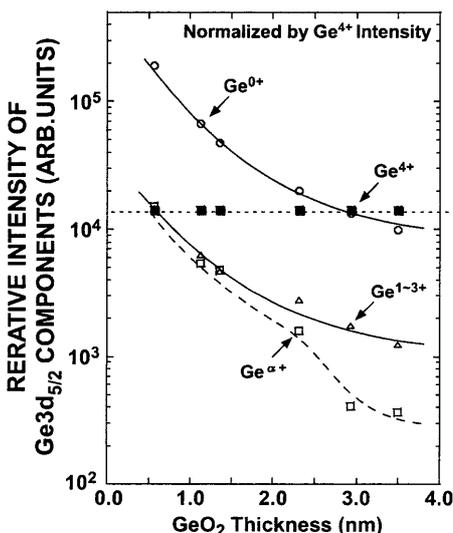


図3 Ge<sup>0+</sup>, Ge<sup>1-3+</sup>, Ge<sup>α+</sup>成分のGeO<sub>2</sub>膜厚依存性。各成分はGe<sup>4+</sup>(GeO<sub>2</sub>)成分の積分強度で規格化した。

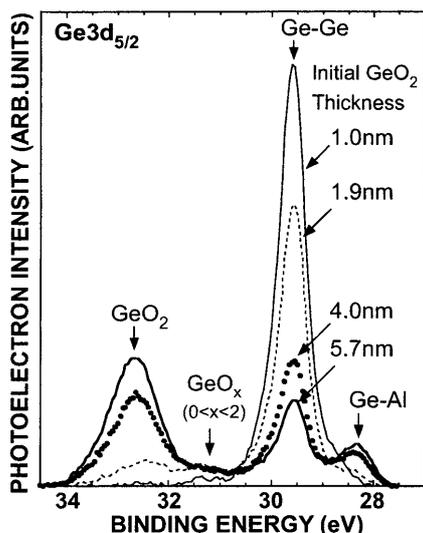


図4 初期GeO<sub>2</sub>膜厚(1.0~5.7nm)の熱酸化GeO<sub>2</sub>/Ge上に、極薄Al層形成後のGe3d<sub>5/2</sub>スペクトル。光電子脱出角度は、90°。

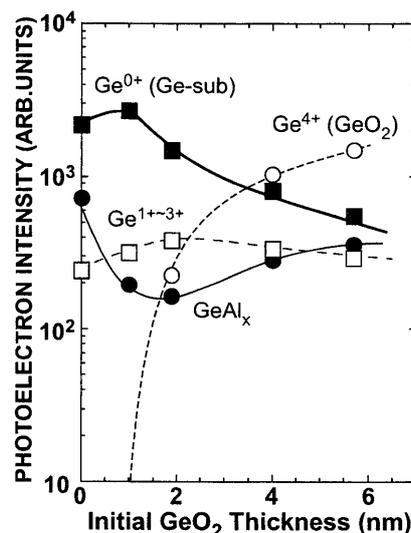


図5 Ge(100)および異なる膜厚の熱酸化GeO<sub>2</sub>上に極薄Al層(~4nm)形成した試料で観測されたGe<sup>0+</sup>~<sup>4+</sup>およびGeAl<sub>x</sub>成分強度

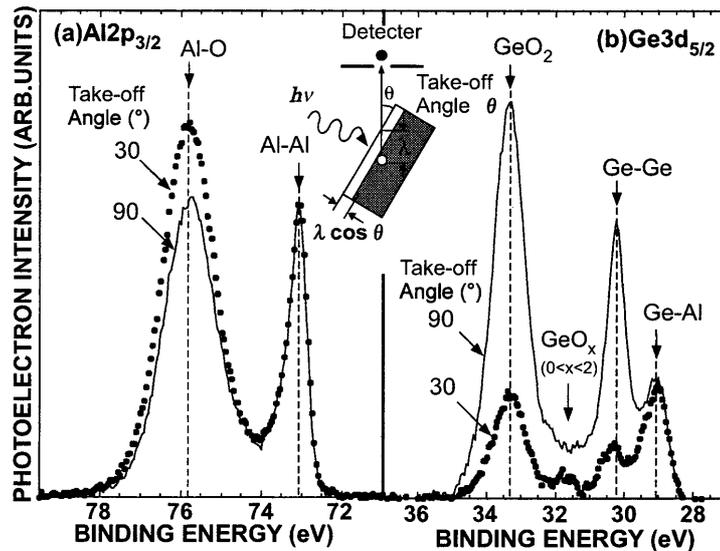


図6 初期膜厚 5.7nm の熱酸化  $\text{GeO}_2/\text{Ge}$  上に極薄 Al 層 (~4nm) 堆積した試料の (a)  $\text{Al}2p_{3/2}$  および (b)  $\text{Ge}3d_{5/2}$  スペクトル。光電子脱出角度は、 $90^\circ$  および  $30^\circ$ 。光電子強度は、 $\text{Al}2p_{3/2}$  信号の Al-Al 結合成分で規格化した。

### 3.3 Au および Pt 堆積後の金属/ $\text{GeO}_2$ 界面の化学結合状態評価

MIS 構造の XPS 測定において、試料帯電を極力抑える目的で、今回、極薄金属層および Ge 基板を接地電位にした。この場合、化学結合状態の解析には Ge 基板のフェルミ準位と金属層の仕事関数の差による  $\text{GeO}_2$  および Ge 基板表面のバンドの曲がり起因した内殻信号のエネルギーシフトに注意する必要がある。金属層の仕事関数 (Al: 4.10~4.28eV, Au: 5.00~5.10eV, Pt: 5.65eV [14,15]) と Ge 基板のフェルミ準位が ~4.4eV であることを考慮すると、前項の Al に比べて Au や Pt ではポテンシャル変化によるエネルギーシフトが顕著であることが予測される。そこで、まず Au/ $\text{GeO}_2$ /Ge 構造でのポテンシャル変化を評価した。図7には、厚さ 3.5nm の熱酸化  $\text{GeO}_2$  上に、Au 形成前後で測定した  $\text{Ge}3d_{5/2}$  内殻光電子スペクトルおよび  $\text{Ge} L_2M_{45}M_{45}$  オージェ電子スペクトルを示す。AlK $\alpha$  特性 X 線による励起では、 $\text{Ge} L_3M_{45}M_{45}$  オージェピークが最も信号強度が強いが、本実験では Au4d 信号が重畳するために、 $L_2M_{45}M_{45}$  オージェ信号で評価を行った。 $\text{Ge}3d_{5/2}$  スペクトルにおいて、Au 堆積により Ge 基板および Ge 酸化成分は低結合エネルギー側にシフトする。堆積前後の化学結合状態およびポテンシャル変化を論じるために、オージェパラメータに着目した。オージェパラメータ

は、次式の様に

$$\text{AugerParameter} = \text{Ge}3d_{5/2}(\text{B.E.}) + \text{GeLMM}(\text{K.E.})$$

内殻光電子信号の結合エネルギーとオージェ信号の運動エネルギーの和で定義されるため、チャージアップなどのポテンシャル変化の効果を相殺し、高精度な定性分析が可能になる [16, 17]。Ge 基板および Ge 酸化成分のオージェパラメータは、Au 堆積前後で一定であり、それぞれ 1201.6eV および 1205.0eV であった。したがって、観測されたエネルギーシフトは  $\text{GeO}_2$  膜の化学結合状態の変化ではなく主として  $\text{GeO}_2$  層および Ge 基板表面のバンド曲がり起因すると考えられる。このことに加えて、Au4f スペクトルが、低エネルギー  $\text{Ar}^+$  イオンスパッタにより表面クリーニングした Au 膜で実測されたスペクトル形状に一致することから、界面における Au 結合状態は特異的な変化をしていないことが確認できる。さらに、光電子脱出角を  $30^\circ$  まで浅くし表面敏感測定にした際の  $\text{Ge}3d_{5/2}$  スペクトルでは、 $\text{Ge}^{1+}$  に相当するエネルギー位置に、僅かながら信号増大が観測され、Au/ $\text{GeO}_2$  界面に低酸化結合状態が形成していることが示唆される。

Au/ $\text{GeO}_2$  界面の化学結合状態の知見を深めるために、異なる厚さの熱酸化  $\text{GeO}_2$  上に Au を堆積し、XPS 分析を行った。図8は、光電子脱出角  $30^\circ$  で測定した  $\text{Ge}3d_{5/2}$  スペクトルの  $\text{GeO}_2$  膜厚依存性であ

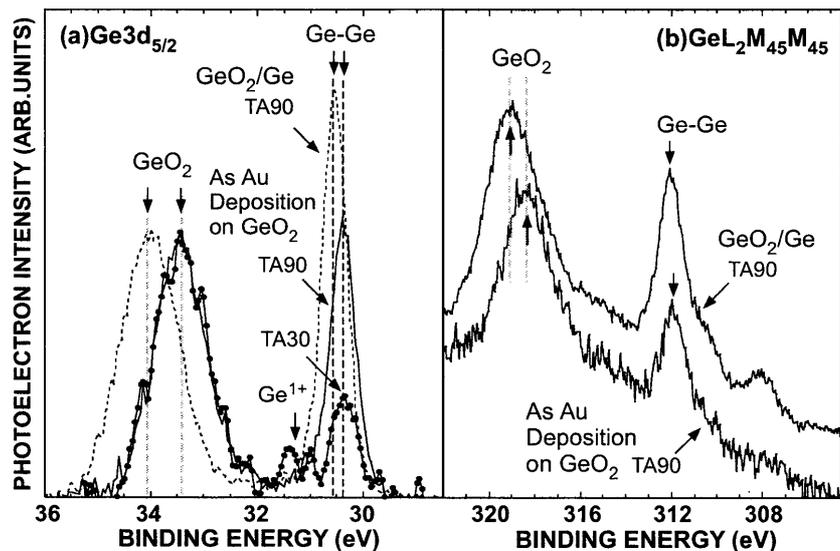


図7 初期膜厚 3.5nm の熱酸化 GeO<sub>2</sub>/Ge 上に、極薄 Au 層堆積前後の Ge3d<sub>5/2</sub> および GeL<sub>2</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> スペクトル。光電子脱出角度は、90°および 30°。光電子強度は、GeO<sub>2</sub> 信号成分で規格化した。

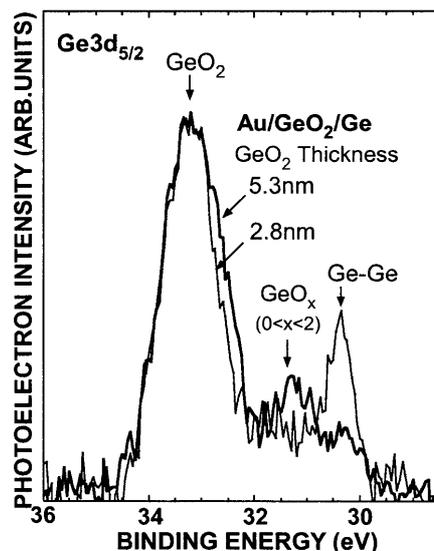


図8 Au/GeO<sub>2</sub>/Ge 構造の Ge3d<sub>5/2</sub> スペクトル。光電子脱出角度は、30°で。光電子強度は、GeO<sub>2</sub> 信号成分で規格化した。

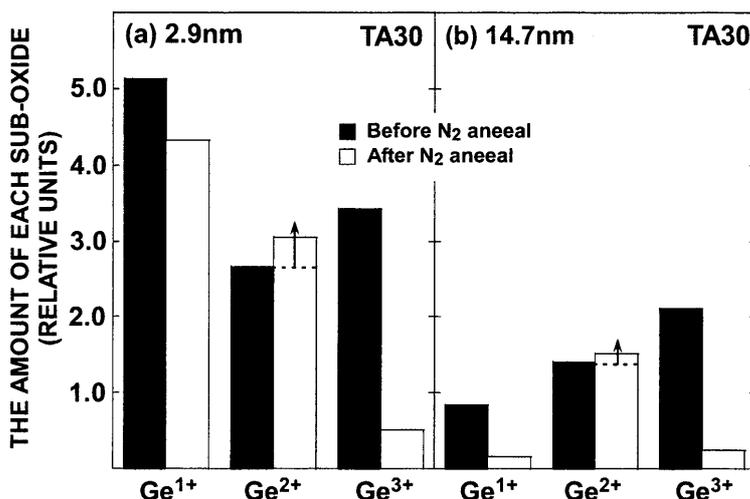


図9 異なる GeO<sub>2</sub> 膜厚(a)2.9nm および(b)14.7nm を用いた Au/GeO<sub>2</sub>/Ge 構造の N<sub>2</sub> 熱処理前後における Ge サブオキサイド成分の変化。光電子強度は、Ge<sup>4+</sup>成分の信号強度を 100 とし規格化した。

り、GeO<sub>2</sub>成分で光電子強度を規格している。初期 GeO<sub>2</sub>膜厚2.8nmおよび5.3nm のどちらにおいても、サブオキサイドに相当するエネルギー位置に信号が明瞭に観測される。また、GeO<sub>2</sub>膜厚が5.3nm の場合では、2.8nmに比べGe<sup>1+</sup>に相当する信号が増大する。このことから、初期GeO<sub>2</sub>膜厚が厚い試料の方が表面側にサブオキサイド結合成分が多く存在することが示唆される。GeO<sub>2</sub>膜厚が5.3nm の時、光電子強度から膜厚を見積もると、約2原子層(~0.5nm)程度で、単なる第二近接効果としては説明できない量であり、界面だけでなくGeO<sub>2</sub>

膜中にもサブオキサイド結合成分(酸素欠損)が存在している可能性が示唆される。

次に、Au/GeO<sub>2</sub>界面の熱的安定性について調べるために、厚さ2.9nmおよび14.7nmの熱酸化GeO<sub>2</sub>膜上にAuを堆積し、N<sub>2</sub>熱処理を施した。N<sub>2</sub>熱処理前後のGe3d<sub>5/2</sub>スペクトルから分離したサブオキサイド量を図9に示す。N<sub>2</sub>熱処理後、Ge<sup>1+</sup>およびGe<sup>3+</sup>成分の減少に対して、Ge<sup>2+</sup>成分の増加が確認できる。熱処理を加えることによりAu/GeO<sub>2</sub>界面において準安定なモノオキサイドが形成されることが分かった。

Pt/GeO<sub>2</sub>/Ge構造においても、Auと同様の結果が観測された。図10に、厚さ2.8nmの熱酸化GeO<sub>2</sub>/Ge上に、極薄Pt層堆積後のGe3d<sub>5/2</sub>スペクトルを示す。各スペクトルは光電子脱出角度90°および30°で測定を行い、光電子強度はGeO<sub>2</sub>信号で補正した。脱出角を浅くし表面敏感にすることで、Ge基板成分は減少し、Ge<sup>1+</sup>およびGe<sup>2+</sup>に相当する信号の増大が観測されることから、Auと同様にPt/GeO<sub>2</sub>界面近傍に低酸化の結合状態が存在することが分かる。

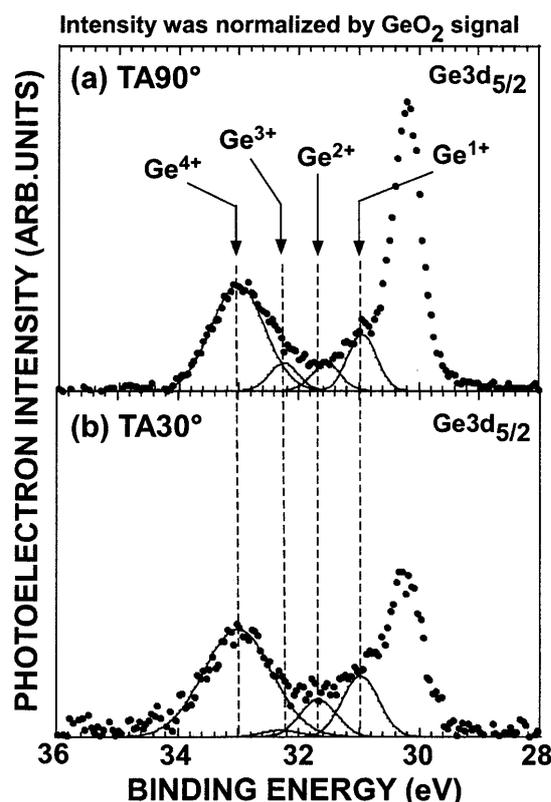


図10 光電子脱出角度(a)90°および(b)30°で測定したPt/GeO<sub>2</sub>(2.8nm)/GeのGe3d<sub>5/2</sub>スペクトル図(a)および(b)の光電子強度は、GeO<sub>2</sub>信号成分で規格化した。

#### 4. 結論

熱酸化GeO<sub>2</sub>上に極薄Al, AuおよびPtを堆積し、金属/GeO<sub>2</sub>界面近傍の化学結合状態をXPSにより評価した。厚さ~1nm程度のGeO<sub>2</sub>層がほぼ完全に室温で還元されるAl蒸着の場合は、GeO<sub>2</sub>層の還元によってアルミ酸化層の形成に加え、Al側の界面近傍へのGeの取り込みによって、Al-Ge結合が生成することが明らかになった。極薄AuおよびPt膜堆積後には、Au/GeO<sub>2</sub>およびPt/GeO<sub>2</sub>界面近傍に低酸化の結合状態が生成することが分かった。

#### 5. 謝辞

本研究の一部は、広島大学ナノデバイス・バイオ融合科学研究所の施設を用いて行われた。

#### 6. 参考文献

- [1] T. Nishimura, K. Kita, A. Toriumi, Appl. Phys. Exp., 1(2008) 051406.
- [2] A. Toriumi, T. Tabata, C. H. Lee, T. Nishimura, K. Kita, K. Nagashio, Microelec. Eng., 86 (2009) 1571.
- [3] A. Dimoulas, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 252110.
- [4] A. Dimoulas, P. Tsipas, Microelec. Eng., 86 (2009) 1577
- [5] T. Nishimura, S. Sakata, K. Nagashio, K. Kita, and A. Toriumi, Appl. Phys. Express 2 (2009), 021202.
- [6] H. Murakami, T. Fujioka, A. Ohta, T. Bando, S. Higashi, and S. Miyazaki, ECS Trans., Vol. 33, 3 (2010), pp. 253-262.
- [7] A. Ohta, T. Fujioka, H. Murakami, S. Higashi, and S. Miyazaki, Ext. Abst. of 2011 IWDTF, S4-2..
- [8] H. Murakami, M. Miura, A. Ohta, R. Yougauchi, S. Higashi and S. Miyazaki, Ext. Abst. of ISTDM (2008), p.165.
- [9] D. Schmeisser, R. D. Schnell, A. Bogen, F. J. Himpsel, D. Rieger, G. Landgren, and J. F. Morar, Surf. Sci. 172 (1986) 455.
- [10] A. Pasquarello, M. S. Hybersen, and R. Car, Phys. Rev. B 53 (1996)10942.
- [11] J. W. Keister, J. E. Rowe, J. J. Kolodziej, H. Niimi, H.-S. Tao, T. E. Madey, and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) 1250.
- [12] T. Eickhoff, V. Medicherla, and W. Drube, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 137-140 (2004) 85.
- [13] H. Kobayashi, T. Kubota, H. Kawa, Y. Nakato, and M. Nishiyama, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 933.
- [14] S. M. Sze, Physics of semiconductor devices, 2<sup>nd</sup> ed., p.396, Wiley, New Jersey, 1981.
- [15] H. B. Michaelson, J. Appl. Phys., 48 (1977) 4279.
- [16] C. D. Wagner, L. H. Gale, R. H. Raymond : Anal. Chem., 51 , 466 (1979)
- [17] 「X線光電子分光法」日本表面科学会編 (丸善 1998)