

AES/XPS 定性分析ソフトウェアの 開発とその応用[†]

長塚義隆・吉田康二・長澤勇二・小野芳章

日本電子(株) ☎ 196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

(1998 年 2 月 23 日受付 ; 1998 年 4 月 6 日掲載決定)

Development of AES/XPS Qualitative Analysis Software and Its Application

Yoshitaka NAGATSUKA, Koji YOSHIDA, Yuji NAGASAWA and Yoshiaki ONO

JEOL Ltd., 3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo 196-8558

(Received February 23, 1998 ; Accepted April 6, 1998)

Using spectral data processing techniques based mainly on the statistical theory, some attempts are made to develop a practical AES/XPS qualitative analysis software including how to make the precise peak detection and adequate transition line assignment, and to obtain the reasonable identification results finally. The present software is applied to some typical spectra data as well as the public VAMAS format data downloaded through the network from the Common Data Processing System (COMPRO). Good analysis results are generally obtained for simple samples, but still some problems remain for complex samples. We are trying to solve these problems one by one with the aid of statistical theory and/or heuristic knowledge of analysis experts.

1. はじめに

AES (Auger 電子分光) /XPS (X 線光電子分光) 等の表面分析機器による物質認識の第一歩は、これらの分析機器を使って収集されたスペクトルの解釈から始まる。長年の経験を積んだ熟練者であれば、スペクトルを一見ただけで、分析試料の構成元素から化学状態までも知ることができる。しかし計算機を使って自動的・機械的にこれを行うことは意外と難しい。

ここでは、スペクトルから試料中の元素を同定する過程（これを定性分析と称する）を順を追って述べ、この定性分析の過程に内在する問題点を取り上げ、その解決に至る取り組みを実際の応用例を示して、具体的に解説する[†]。

2. ピーク検出

定性分析の第一歩はピーク検出より始まる。正確なピ

ーク検出とは、測定によって得られたスペクトル中より統計処理を用いて認識できるピークを適切に検出して、そのエネルギー位置を測定誤差の範囲で正確に求めることである。これまでは、AES スペクトルとえば、ロックインアンプを介して得られた微分スペクトルを指すことが暗黙的に常識と見られてきたが²⁾、最近では検出系のハードウェアの進歩に伴って、他の分析機器と同じように、エネルギー分布そのままのスペクトル（通常これを積分スペクトルと呼んでいる）を扱うことが多くなってきた。積分スペクトルと微分スペクトルの持つ物理情報は人間にとっては厳密に等価ではなく、積分スペクトル上では何とか認められる微小な遷移線のピークが、微分スペクトル上では認め難かったり、また逆に微分スペクトル上では容易に認められるピーク形状の特徴が、積分スペクトル上ではわかり難いなどの微妙な違いがある。ここでは、装置より最初に得られたスペクトルが積分スペクトルである、と想定して話を進めることにする。積分スペクトルであれば、そのピーク検出手法は AES スペクトルだけでなく、XPS にも、XRF (蛍光 X 線) にも、EPMA (電子プローブマイクロアナライザ) にも

[†] 第 17 回表面科学講演大会 (1997 年 12 月 2 日~12 月 4 日) にて発表
E-mail: Nagatuka@jeol.co.jp

同様に適用できるはずである。

一般的に(積分)スペクトルのピーク検出手法(一般的にはデータ処理手法)は古典的な問題であり、文献によればかなり古くから色々な人によって議論されているが^{3, 4)}、それぞれの手法には一長一短がある。我々は色々な手法を実際のデータを使って試し、以下に段階を追って示す手法が最適に近いことを見出した。以下の議論で、スペクトルは一定のエネルギー間隔で測定され、そのデータ点を y_j ($j=1, \dots, N$) とする。

①最小二乗法を使った多項(具体的には二次)式あてはめによって、データ点の各点について前後の $2n+1$ 点を使った二次微分値を得る。二次微分値 d_j ($j=n+1, \dots, N-n$) は以下のように表される:

$$d_j = \sum_{p=-n}^{p=n} g_p y_{j+p} \quad (1)$$

ここで g_p は最小二乗法による当てはめによる、二次微分値を算出するための係数である。

②各点ごとの二次微分値の分散値 σ_j^2 を求める。

y_i と y_j ($i \neq j$) にノイズの相関がないと仮定すれば、

(1) 式より誤差伝搬の原理に従って⁵⁾,

$$\sigma_j^2 = \sum_{p=-n}^{p=n} g_p^2 \sigma_{j+p}^2 \quad (2)$$

と求められる。ここで、 y_i の自己分散 δ_j^2 が y_i となることを用いた。また標準偏差 σ_j は単純に (2) 式の平方根を取れば良い。

③ピーク検出を行う条件は、 t を定数として、

$$d_j \leq -t \sigma_j \quad (3)$$

を満たすとき、この条件を満たす d_j 中の極小値 d_k を与える $i=k$ をピーク位置と見なす。ここで、 t はピークとノイズを分けるしきい値で、 t の値が小さくなれば、微小なピークが検出できる代わりにノイズをピークとして検出してしまふ確率が増え、逆に大きくなれば、ノイズに埋もれた微小なピークを落としてしまふ確率が増える。通常、 t は 2~3 程度の値を用いている。次に、

$$d_k = -s_k \sigma_k \quad (4)$$

とおき、以下では s_k をこのピークの存在する確率を代表する指標として、相対偏差値と呼ぶことにする。(3)、(4) 式より、

$$s_k \geq t \quad (5)$$

となる。したがって、検出されるピークの相対偏差値は常に t よりも大きい値であることがわかる。ここで、スペクトル中のノイズが完全な統計現象として扱うことができ、正規分布に従っていると仮定すれば、 $s_k=1$ の時、ピークである確率は 68.3%、 $s_k=2$ の時 95.4%、 $s_k=3$ の時 99.7% となることが知られている⁶⁾。

上記ではすべて測定されたままの原スペクトルを仮定

したが、スペクトルを m 回積算して平均化した場合は、(2) 式で分散値は σ_j^2/m となる。また最初に平滑化を行った場合も、その分だけ分散値は減少するが、この効果については現在検討中である。

④上記の方法で、人間の目で認められる大部分のピークは検出することが可能となる。しかし、極端に幅の広いなだらかなピークなどは、(3) 式を満たさないことがしばしば起こる。そこで考えついた方法が、下に凸の二次微分ピークのマイナス部分の面積を比較して、相対的に大きな面積を持つピークを選び出す手法である。例えば、(3) 式によって決定された二次微分ピークの中で上記の面積値が最小となる値 (>0) を $S_{\min}$ とすると、もし (3) 式を満たさずとも、 c を定数として、二次微分ピークのマイナス部分の面積 S_u が

$$S_u \geq c S_{\min} \quad (6)$$

を満たせば、このピークも正式なピークに含めることとし、そのピークのマイナスの極小値を与える位置 u をピーク位置と定めることにする。ここで、実際に使っている c の値は 1 程度である。

さて、(4) 式によって定義したピークの相対偏差値を、ピーク面積の比較によって検出したピークに対しても相応する値を設定してやる必要がある。このため、以下のような手法を用いる。

この場合のピークの相対偏差値 s_u は、最小のピーク面積 $S_{\min}$ を与えた相対偏差値が $S_{\min}$ であったとすれば、その面積比から、

$$s_u = S_{\min} S_u / c S_{\min} \quad (7)$$

と定義しておけば、(6)、(7) 式から、

$$s_u \geq S_{\min} \quad (8)$$

となつて、ピークの存在の確信度 C を問題とする、これ以降の議論に対して妥当な結果が得られる。ここで、確信度 (certainty factor) とは客観的な確率よりも曖昧さを持つ主観的な確からしさを表す値で、通常は 0 と 1 の間の値を取る。1 は確実な場合で、0 は全く不確実な場合を表す。

スペクトルのピークの幅が広いなだらかなピークに対して、二次微分の値がマイナスとなる部分の面積の大きさによってピークを検出することは、別の観点から見れば、スペクトルの高周波成分に対応するノイズに対して、低周波成分に対応する幅の広いピークを取り出したことに対応するため、物理的に意味のあるピークの存在が確認されることになるものと思われる。

Fig. 1 は上記アルゴリズムによって検出されたピーク 11 個の内、5 個のピークが上記のピーク面積の比較によって検出されたものであることを示している。

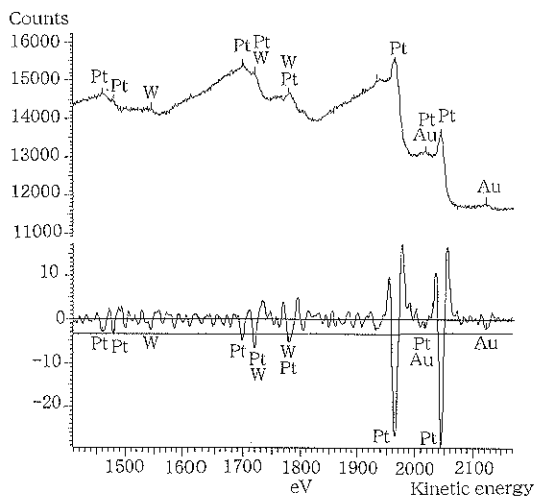


Fig. 1 AES spectrum with its second derivative. There are 11 peaks found. Among them, 5 peaks are within noise threshold, but detected by peak area method.

3. ピークアサインメント

ピークアサインメントとは検出されたピークに対して、候補となる遷移線を割り付けることをいう。これには、各元素ごとの遷移線のエネルギー表を、全元素についてエネルギー順に並び換えた表を予め用意しておき、検出されたピークのエネルギー値 E_k を中心にピークの半値幅程度（通常 $10 \sim 30$ eV）のエネルギー幅に入る遷移線を選び出す。このエネルギー幅 $w(E)$ は通常は一定値ではなく、また高エネルギー側のピークほど装置の設定誤差によるエネルギー値のずれも大きくなる傾向にあるため、高エネルギー側では多少幅を広くするように選んだ方が有利である：

$$E_k - w(E_k) \leq E \leq E_k + w(E_k) \quad (9)$$

4. 元素同定

さてこのようにして割り当てられた遷移線から試料の構成元素を推定することになるが、各元素ごとに同定判定に用いる遷移線の数、そのエネルギー、ピーク形状が異なり、また他の元素との遷移線の重なり方も異なるため、それぞれの元素の特徴を反映した同定ルールを各元素ごとに作成する必要がある、そのルールによって、割り当てられた遷移線に対応する元素が実際に存在するかどうかの判断を行う。この判断を行うのに、利用している情報は以下の通りである：

①検出されたピークのエネルギー E_k 、相対偏差値 S_k 、検出されたピークの総面積に対する比率である面積率

S_k 、一次微分の極大値 P_{+k} と極小値 P_{-k} の比。

②検出されたピークに割り付けられた遷移線名。

③測定開始または下限エネルギーと終了エネルギー。

これらの情報を基に元素の同定を行うためには、元素の存在を肯定する判定ルールと、その元素が他の元素との遷移線の重なりによって誤って判定されることを防ぐための、存在を否定する判定ルールの二種類がある：

①元素の存在を肯定するルール

指定された元素の存在を肯定するために、その元素の主要な遷移線がどの程度の確かさで存在するかを判定する。

②元素の存在を否定するルール

指定された元素の存在を否定するために、その元素の複数の遷移線間の強度関係、エネルギー差、および特定の遷移線に対応するピークの一次微分の極大値と極小値の比等に明らかな異常がないかどうかを判定する。

同定結果は以下のように、A、B、Cの三段階にわけられ、同定結果として通常はAランクのみまたはAとBランクを表示する：

①Aランク

ほぼ確実に存在すると判定された元素。

②Bランク

存在する可能性があるかと判定された元素。

③Cランク

候補にあがったが、主要な遷移線が存在せず、同定ルールに当てはまらなかったか、もしくは同定ルールによって否定された元素。

さて、元素の存在または非存在はすべてその元素に該当するピークの存在または非存在によって帰結されるため、該当する元素以外の元素による遷移線の重なりを無視すれば、ピークが存在する確信度により元素が存在する確信度が決まる。そこで、ピークの存在と元素の存在の確信度の関係を以下のように定めた：

①1本の遷移線によって元素の存在を主張する場合

LiからK程度までの元素については、それらの元素の存在判定に用いられる遷移線は基本的には1本であるため、1本の遷移線が存在する確信度は、そのピークの相対偏差値を s とすると、

$s \geq 3$ で 99.7% : Aランク

$3 > s \geq 2$ で 95.4% : Bランク

となる。

②2本の遷移線によって元素の存在を主張する場合

Ca以降の中重元素に対しては、それらの元素の存在判定に用いられる遷移線は他の元素の遷移線による誤同定を防ぐために、2本または3本の主要な遷移線を用いることになる。ここでは簡単のため、ピークの相対強度

がほぼ等しい2本の遷移線を用いて同定を行う場合を想定してみよう。2本の遷移線が C_1 、 C_2 の確信度で検出されたとして、最終的な元素の存在の確信度 C_{12} は、

$$C_{12} = C_1 + C_2 - C_1 \times C_2 \quad (10)$$

で与えられる⁷⁾。例えば、2本の遷移線が相対偏差値 $s=2$ で検出されたとすれば、 $C_1=C_2=0.954$ を(10)式に代入して、 $C_{12}=0.998$ を得る。これは1本の遷移線によって検出する場合の $s=3$ の場合の確信度に相当する。同様に、 $s=1.2$ の場合は、 $C_1=C_2=0.786$ となり、 $C_{12}=0.954$ を得る。これは1本の遷移線によって検出する場合の $s=2$ の場合の確信度に相当する。したがって、

2本とも $s \geq 2$ で99.8% : Aランク

2本とも $2 > s \geq 1.2$ で95.4% : Bランク

と定める。

③遷移線間の異常によって同定元素を否定する場合

このような事情は次のようないくつかの場合が存在す

る：

●遷移線間の強度比が異常である

この場合には、当然出現すべき遷移線が現れなかったり、逆に現れてはならない遷移線が現れたりすることも含まれる。このような主張が成立するためには、統計的な誤差を考慮しても余りある異常が存在すると判断されなければならない。例えばある二つの元素 a と b が同一エネルギー値を持つ主遷移線が重なっており、その遷移線だけでは、 a か b かのいずれであるか判定できない場合を想定しよう。そのような場合、元素 b の相対強度 $r\%$ のサブ遷移線によって、 a か b かの最終判断を行うとしよう。 a または b の主要遷移線の相対偏差値を s_{obs} とすると、 b のサブ線の相対偏差値 s_{cal} は、相対偏差値がピークの相対強度に比例すると仮定すれば、

$$s_{\text{cal}} = s_{\text{obs}} \times r / 100 \quad (11)$$

となる。したがって、 $s_{\text{cal}} \geq 2$ にもかかわらず元素 b のサブ線が検出されなかったとすれば、このピークは元素 a のみによるものであり、元素 b は存在しないと危険率5%で結論できる。ここで危険率とは最初に立てた統計的仮説(上記の例では、元素 b は存在しない)が誤っている確率をいう。

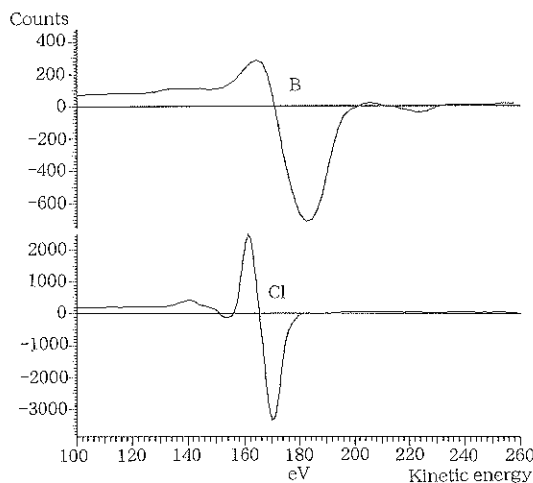


Fig. 2 Comparison between the first derivative curves for B and Cl AES spectra.

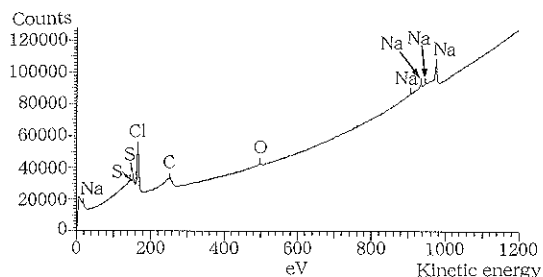


Fig. 3 AES spectrum of NaCl with identified element names.

Table 1 Qualitative analysis result of NaCl. In this table, 'Sigma' means relative standard deviation, 'Frac' relative intensity, and 'Result' total score (certainty factor in%) for the existence of the corresponding element.

Peak Eng(eV)	Peak Area(%)	Sigma	Peak Left	Peak Right	Element	Line	Energy(eV)	Frac(%)	Result
18	.7	8.2	-380.6	-395.1	Na	LVV 00024	24	50	80
146	2.9	13.4	294.3	169.4	S	LVV 00146	146	100	80
154	5.4	22.1	177.6	-225.6	S	LVV 00146	146	100	80
167	50.3	230.6	1566.3	-2240.3	Cl	LVV 00165	165	5	80
					Cl	LVV 00176	176	100	80
254	7.4	16.2	257.5	-404.1	C	KLL 00263	263	100	80
498	2.3	7.9	140.9	-46.4	O	KLL 00503	503	100	80
907	1.7	4.6	221.1	94.8	Na	KLL 00915	915	10	80
935	5.6	16.4	354.4	-51	Na	KLL 00948	948	5	80
948	1.1	4.1	195.6	79.4	Na	KLL 00948	948	5	80
974	23	61.2	811.3	-973.1	Na	KLL 00979	979	100	80

●ピークの形状が異常である

ピークの形状は一次微分スペクトルに顕著に反映される。特に、積分スペクトルピークの頂点の位置の前後に現れる一次微分の左/右(プラス/マイナス)のピークの高さ比はピークの対称性を良く反映している。しかしこのような形状値が元素同定に使えるためには、そのピークがノイズの標準偏差値と比べて十分大きく、信頼できるものでなければならない。

5. 分 析 例

最後に幾つかの分析例について解説する。

①食塩(NaCl)の分析

NaClは単純な物質であるが、元素同定を誤り易い物質でもある。NaはZnと誤り易く、ClはBと誤り易い。しかし、NaとZnの区別はNa-KLL 948線があるかどうか、またNa-KLL 979線とNa-KLL 915線のエネルギー間隔を見ることによって、行うことができる。またClとBの区別はFig. 2に示されているように、その一次微分スペクトルによるピークの前後のプラスとマイナスの極大値と極小値の高さ比 P_{+k}/P_{-k} を求めることによって識別が可能になる。Fig. 3にNaClのスペクトル、Ta-

ble 1にその分析結果を示す。

②錫を含む合金の分析

次に錫を含むやや複雑な合金のスペクトルと分析結果をFig. 4とTable 2に示す。この分析結果ではFe、Co、Niの三元素が存在すると判定されているが、CoについてはFeとNiに挟まれて存在すると判定されており、Co単独のピークは存在しないため、この元素の存在は疑わしい。またAlについてはBrの主遷移線とも重なっており、この程度の小さなピークでは、Brのサブ線はまだノイズに埋もれているため、Brの存在を完全には否定

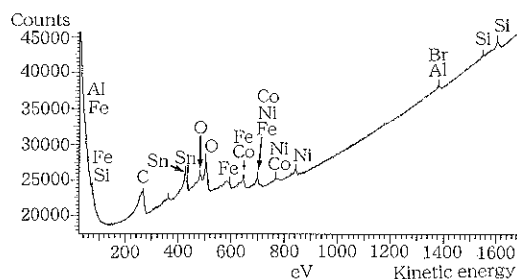


Fig. 4 AES spectrum of a metallic alloy with identified element names.

Table 2 Qualitative analysis result of a metallic alloy.

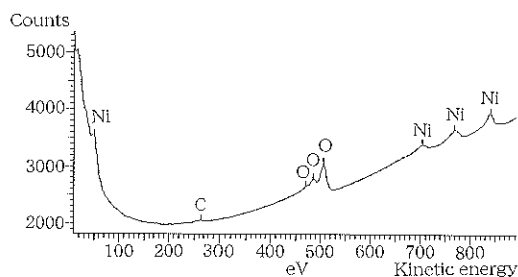
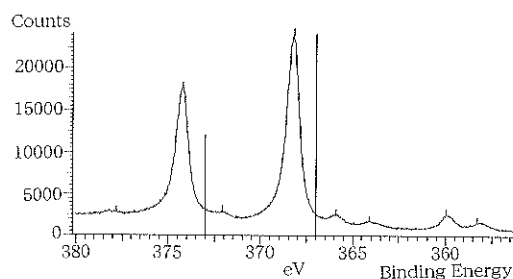
Peak Eng(eV)	Peak Area(%)	Sigma	Peak Left	Peak Right	Element	Line	Energy(eV)	Frac(%)	Result
44	1.4	4.2	-468.8	-468.8	Fe	MVV 00045	45	100	80
					Al	LVV 00049	49	5	80
74	3.8	6.9	-139.4	-225	Si	LVV 00073	73	5	80
					Fe	MVV 00078	78	5	80
267	12.7	13.3	116.7	-250.7	C	KLL 00263	263	100	80
363	1.6	3.9	44.7	-18.4	—	—	—	—	—
425	13	25.6	192.6	-174.1	Sn	MNN 00427	427	100	80
					Sn	MNN 00435	435	50	80
433	1.2	4.9	-168.1	-168.1	Sn	MNN 00435	435	50	80
					Sn	MNN 00427	427	100	80
483	6.7	10.5	95.5	-74.3	O	KLL 00482	482	10	80
504	24.4	38.4	280.8	-366.1	O	KLL 00503	503	100	80
593	4.9	4.6	51.7	-78.1	Fe	LMM 00589	589	100	80
646	5.8	8.9	37.1	-111.9	Co	LMM 00646	646	50	80
					Fe	LMM 00645	645	100	80
699	7.5	13.2	88.3	-97.5	Fe	LMM 00700	700	100	80
					Ni	LMM 00707	707	20	80
					Co	LMM 00708	708	100	80
					Fe	LMM 00712	712	5	80
768	2	4.9	34.1	-15.6	Co	LMM 00771	771	100	80
					Ni	LMM 00772	772	50	80
841	5.2	9.2	63.8	-66.8	Ni	LMM 00844	844	100	80
1382	3.3	5	58.7	-27.8	Al	KLL 01375	1375	10	80
					Al	KLL 01390	1390	100	80
					Br	LMM 01390	1390	100	40
1548	1.7	4.2	50.3	12.8	Si	KLL 01557	1557	10	80
1604	5.5	6.3	88.8	-63.2	Si	KLL 01597	1597	10	80
					Si	KLL 01614	1614	100	80

Table 3 Qualitative analysis result for a spectrum downloaded from COMPRO data base.

Peak Eng(eV)	Peak Area(%)	Sigma	Peak Left	Peak Right	Element	Line	Energy(eV)	Frac(%)	Result
20	14	20.8	-51	-79.9	—	—	—	—	—
36	2	5.1	-40.3	-41.3	—	—	—	—	—
51	25.4	31.6	-10.1	-72.5	Ni	MVV 00056	56	100	80
265	1.4	1.9	2.3	-1.1	C	KLL 00263	263	100	40
469	1.1	1.9	7.5	5.1	O	KLL 00466	466	5	80
485	6	9.1	10.5	-3.7	O	KLL 00482	482	10	80
505	27.1	34.6	31.3	-38.1	O	KLL 00503	503	100	80
703	4.5	3.5	8.2	-3.7	Ni	LMM 00707	707	20	80
769	6.6	5.2	10.4	-7.6	Ni	LMM 00772	772	50	80
839	12.5	10.2	16.7	-16	Ni	LMM 00844	844	100	80

Table 4 Qualitative analysis result of pure Ag.

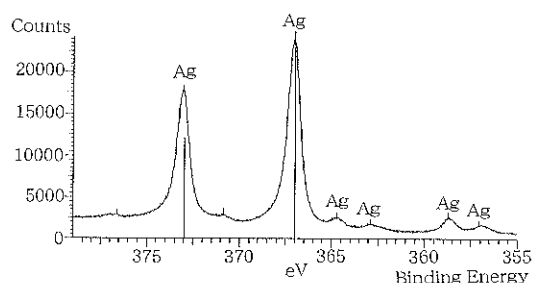
Peak Eng(eV)	Peak Area(%)	Sigma	Peak Left	Peak Right	Element	Line	Energy(eV)	Frac(%)	Result
377.8	.6	4.9	13.7	-16.8	—	—	—	—	—
374.3	37.1	74.5	543.2	-631.6	Ag	3 d 3/2	373	50	80
372.1	1.2	9.6	3.8	-29.4	—	—	—	—	—
368.3	52.6	93.7	770.6	-902.1	Ag	3 d 5/2	367	100	80
365.9	2.4	11.8	30.2	-42.9	Ag	3 d 3/2-Ka 3	364	10	80
364.1	1.1	8.5	16.5	-14.2	Ag	3 d 3/2-Ka 4	363	6	80
360	3.8	18.1	65.1	-54.7	Ag	3 d 5/2-Ka 3	358	10	80
358.3	1.7	8.5	23.7	-27.8	Ag	3 d 5/2-Ka 4	357	6	80

**Fig. 5** AES spectrum from the COMPRO data base with identified element names.**Fig. 6** XPS spectrum of Ag. Energy axis is not adjusted. The vertical line segments show the transition line position of Ag-3 d 3/2 and 5/2.

しきれず、B ランク元素にあげられている。

③COMPRO からダウンロードしたデータの分析例

表面分析研究会 (SASJ) のホームページには、金属材料研究所の吉原一紘氏を中心となって収集している AES/XPS のデータが COMPRO (Common Data Processing System) に登録されており、ネットワークを通じてそれを自由にダウンロードできるように作られている⁹⁾。登録されているデータはまだ数がさほど多くはなく、またそのほとんどが純試料のデータである。Fig. 5 および Table 3 はそのデータの 1 つ 00002234 の定性分析を行った結果である⁹⁾。単純なデータであるため、分析結果も妥当なものとなった。

**Fig. 7** XPS spectrum of pure Ag with adjusted energy axis and correct element names.

④XPSによる銀の分析例

最後に、XPSのナローズキャンによる銀の分析例を示す。XPSスペクトルは光電子ピークの他にAuger電子ピークも含まれており、また励起X線光源が単色光でないことによるサテライトピークなども含まれているため、スペクトルはかなり複雑である。現在の段階では、XPSについての汎用的な定性分析プログラムはまだ完成されていないが、これまでに取り組んできた一部を紹介することにしよう。Fig. 6はチャージアップのため、正しく同定できなかった場合を示している(縦線はAgの遷移線マーカーを示す)。ここでは、サテライトピークの同定も行うため、同定のエネルギー許容幅を極めて狭く取ってある。そこで、遷移線マーカーのエネルギーシフトを補正して同定を再実行した例をFig. 7とTable 4に示す。同定結果をみると、ピークエネルギーが377.8 eVと372.1 eVにある微小ピークのみが同定されていないことがわかるが、これらのピークはそれぞれ、Ag-3d_{3/2}およびAg-3d_{5/2}のプラズモンロス等の別の物理的要因によって作られたものと推測される。

6. ま と め

AESおよびXPSの定性分析の手法について、これまで取り組んできた内容のあらましを述べた。既知の物理情報と統計理論を適用して定性分析の判断を行った結果

はこれまでの所大きな矛盾はなく、常識的にも妥当な結果が得られることが判明した。しかし今後さらに複雑な判断を行う場合や、統計理論の厳密な適用が困難な場合には、経験知識の適用も有効になってくるものと思われる。いずれにしても、適切な判断を行うためには、可能な限り数多くの質の良いデータに当たって検証を行うことが必要であり、その意味でCOMPROのデータベースの充実に期待を寄せている。

文 献

- 1) 長塚義隆, 吉田康二, 長澤勇二, 鈴見 純: J. Surf. Anal. **3**, 602 (1997).
- 2) 志水隆一, 吉原一紘編: “ユーザーのための実用オージェ電子分光法” (共立出版, 1989).
- 3) A. Savitzky and M.J.E. Golay: Anal. Chem. **36**, 1627 (1964).
- 4) P. Gans and J.B. Gill: Appl. Spectrosc. **37**, 515 (1983).
- 5) P. Gans: “Data Fitting in the Chemical Sciences” (John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 1992).
- 6) 例えば, 薩摩順吉: “確率・統計” (岩波書店, 1989).
- 7) 例えば, 中川裕志, 小川 均: “人工知能基礎講座” No. 3 (工学研究社, 1989).
- 8) 吉原一紘: PSA-97 講演予行集 (1997) p.160.
- 9) 電気化学工業(株) 総合研究所, 武内 豊氏提供.