表面から放出される気体の分析 —昇温脱離法—*

稲 吉 さかえ*1

Analysis of Desorbed Gases from Surface: Thermal Desorption Spectroscopy

Sakae S. INAYOSHI*1

*1ULVAC, Inc., Tsukuba Institute for Super Materials Tokodai 5-9-6 Tsukuba, 300-2635 Ibaraki

(Received October 17, 2006, Accepted January 13, 2007)

Thermal desorption spectroscopy (TDS) has been commonly employed to evaluate the outgassing properties of both vacuum materials and thin films. Hydrogen, water, CO and CO₂ —the most dominant gas species— can be easily detected and quantified by quadrupole mass spectrometry. This paper examines two calibration methods to convert ion current into outgassing rate: first, by using the standard leak of each gas and, second, by using an absolute pressure gauge. TDS is demonstrated for two different types of samples: stainless steel and amorphous Si (a-Si) film. In the case of stainless steel, samples blasted with glass beads were compared with chemically polished samples, and the TDS results' relationship to pumping down properties was investigated. The a-Si film examined was formed using a low temperature poly silicon process. Its hydrogen concentration as determined by TDS corresponded with that obtained by secondary ion mass spectrometry (SIMS). The outgassing temperature characteristics obtained for both the stainless steel and a-Si samples provided valuable information.

1. はじめに

真空材料の性質の中で、表面からの気体放出特性が重要であることはよく知られている。真空装置は、室温のみならず、高温プロセスも扱う。そのため、放出される気体の種類とその量だけではなく、気体放出の温度特性も重要な情報である。四重極質量分析計を用いた昇温脱離法は、ガス放出の温度特性をガス種ごとに評価でき、小さい試料で簡単に試験できることから真空材料のガス放出評価にしばしば用いられている¹⁾。90年代後半には真空装置を用いて製作した薄膜や半導体プロセスのシリコンウェハ基板自身の気体放出特性評価に昇温脱離法が盛んに使用された²⁾。

本稿では、昇温脱離法とこれらアプリケーションについて解説する。

2. 昇温脱離法による気体放出評価と測定装置

1950年代から60年代に試料に直接通電するフラッシュフィラメント法を用いて吸着気体の脱離現象が研究された³⁾。その後 Redhead⁴⁾, Carter⁵⁾は、解析手法を含めて昇温脱離法を確立した。彼らは、試料温度 T の時間 t 依存性が、 $T = \beta t + T_0$ (β : 昇温速度, T_0 : $t=0$ のときの温度) や、 $1/T = a + bt$ (a : $t=0$ のときの温度の逆数, b : 定数) などであらわせたときの解析手法を詳しく述べている。現在、一般の真空材料や薄膜の評価には、一定の昇温速度で試料加熱を行う方法を用いることが多い。1950年後半から60年代にかけての昇温脱離法の黎明期については、文献 6) に詳しく紹介されている。

一般的に脱離速度は(1)式で表される⁷⁾。

$$-\frac{d\sigma}{dt} = -\sigma^n \nu_n \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 σ : 吸着分子数, n : 脱離の次数, ν : 振動項, E_d :

脱離の活性化エネルギー, R : 気体定数, T : 温度である。吸着していた分子がそのままの分子の状態で脱離する場合 (例えば物理吸着) は、一次の脱離と呼ばれ、脱離の次数は $n=1$ となる。温度 T を一定昇温速度 β で昇温する場合 ($T = \beta t + T_0$)、(1)式は簡単な数値計算で解くことができる。

Fig. 1 に昇温速度 $\beta = 0.5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 、初期吸着密度 $\sigma_0 = 1 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ 、 $\nu_1 = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 、 $T_0 = 300 \text{ K}$ としたときの活性化エネルギーに対する脱離速度の計算結果を示す。Fig. 1 に示した脱離スペクトルでは、脱離速度は活性化エネルギーに対応した温度に最大値を持ちその後減少する。また、脱離速度と温度軸で囲まれる面積は脱離量に比例する。

実際の昇温脱離法では、脱離速度は真空容器内の圧力で検出する。昇温脱離測定装置の構成例を Fig. 2 に示す。検出器は、全圧計と四重極質量分析計 (MSQ-400) である。この装置では、全圧計で測定したオリフィス上流側の圧力 P_1 と下流側の圧力 P_2 から

$$Q = C \times (P_1 - P_2) \quad (2)$$

により、気体流量 Q を定量的に計算することができる。こ

Fig. 1 Calculated thermal desorption spectra of various activation energy E_d . $\beta = 0.5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, $\sigma_0 = 1 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$, $n = 1$, $\nu_1 = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $T_0 = 300 \text{ K}$.

* 平成18年3月22日 第53回応用物理関係連合講演会で発表

*1 株式会社アルバック 筑波超材料研究所 (〒300-2635 茨城県つくば市東光台 5-9-6)

Fig. 2 Schematic diagram of thermal desorption spectrometer.

ここで、 C はオリフィスのコンダクタンスである。また、気体流量 Q は、検出器の位置での排気速度 S と圧力 P から、

$$Q = SP \quad (3)$$

によっても求められる。四重極質量分析計ではガス種ごとに質量数 (m/e) を特定してそのイオン電流を測定する。イオン電流は圧力に比例する。(3)式から、イオン電流から気体流量を計算することができる。

昇温脱離法では、測定された気体流量 Q が気体放出速度に等しいと仮定して材料の気体放出特性を評価している。しかし、この仮定が成立しなければ正しい評価はできない。そのために適正な実験条件を選ぶ必要がある。Chan らは、定量的に誤差を解析して、圧力が脱離速度に比例する条件として昇温速度 β と測定系の排気の時定数 τ の関係式(4)を導いた⁸⁾。

$$\frac{1}{\beta\tau} \geq 0.5 \quad (4)$$

Fig. 2 に示した装置では、容積 $2.7 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 、オリフィスのコンダクタンス $9.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ なので、 $\tau = 0.28 \text{ s}$ となり、(4)式より、昇温速度は $7.1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下という計算になる。

3. 四重極質量分析計の較正

前節では、四重極質量分析計のイオン電流が圧力に比例することを述べたが、イオン電流と圧力の関係はあらかじめ較正しておく必要がある。真空容器を排気したとき、低真空領域から高真空領域にかけて主な残留ガス種は水であり、超高真空から極高真空領域では主な残留ガス種は水素である。そのため、水素と水の定量が要求されることが多い。以下、水素、水に対する四重極質量分析計の較正方法について述べる。

水素についてはキャピラリーを用いた標準リーク（リークレート： $10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \sim 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ）が入手できる。標準リークを四重極質量分析計の上流側に取り付け、四重極質量分析計の $m/e=2$ のイオン電流と水素流量の関係より、換算係数を求める。Fig. 3 に水素リークレート $7.1 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の標準リークを取り付け、水素を流したときと流さないときの四重極質量分析計のマスペクトルを示す。水素 ($m/e=2$) 以外のガス種はほとんど標準リークからは放出さ

Fig. 3 Mass spectra during calibration of QMS (quadrupole mass spectrometer) using hydrogen standard leak.

Fig. 4 QMS calibration of water. a) Pressure dependence of conversion factor $L_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}} / I_{(m/e=18)}$. b) Mass spectra during calibration.

れておらず、換算係数の精度を保証している。水素だけでなく CO 、 CO_2 、 O_2 などのガス種についても、標準リークが入手でき、それらガス種の換算係数を求めることができる。

水の較正は、真空装置内に水を導入し絶対圧真空計で行なうことができる⁹⁾。例えば Fig. 2 の測定装置では、絶対圧を測定する真空計としてスピニングローター真空計測定子を四重極質量分析計の近くに配置した。真空計測定子の下流側から水を導入し、真空計付近を圧力一定のよどみの状態にした。スピニングローター真空計の圧力と四重極質量分析計の $m/e=18$ のイオン電流の関係より、イオン電流を水の分圧に変換する係数 $L_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}} / I_{(m/e=18)}$ (ただし、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ：水の圧力、

$I_{(m/e=18)}$ ：四重極質量分析計 $m/e=18$ のイオン電流) を求めた。水流量に換算するには、四重極質量分析計の位置での水の排気速度をあらかじめ測定しておき、変換係数 L_{H_2O} と水の排気速度から求める。筆者らが行った較正において、変換係数 L_{H_2O} の圧力変化と、水を入れる前と入れたときのマススペクトル Fig. 4 に示す。上述の方法により、水以外のガスが $1/100$ 以下で較正が可能であり、また、 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の範囲でばらつき 1% 以下という結果が得られている。

4. 真空材料の気体放出特性

4.1 室温排気の際の系内圧力を決める脱離

(1)式より、室温 (300 K) において脱離速度の時間変化を各活性化エネルギーについて計算した結果を Fig. 5 に示す。ここで、脱離の次数は 1 次 ($n=1$)、初期吸着密度 $\sigma_0 = 1 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ 、 $\nu_1 = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ とした。Fig. 5 から脱離の活性化エネルギーが 90 kJ/mol 以下のものはほとんど数秒で脱離してしまうが、 100 kJ/mol になると約 20 時間で当初の脱離速度に対し 1 桁小さい値に減少するととどまることがわかる。このことから脱離の活性化エネルギー $100 \sim 110 \text{ kJ/mol}$ の脱離が室温での排気において系内の圧力を決めると推測できる。Fig. 6 に脱離の活性化エネルギーに対する昇温脱離法のピーク温度の計算結果を示す。昇温速度が $0.1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ から $1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ のときを求めた。初期吸着密度 $\sigma_0 = 1 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ 、 $\nu_1 = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ とした。 $100 \sim 110 \text{ kJ/mol}$ の脱離のピーク温度は昇温速度 $0.5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ のとき約 100°C から 130°C にある。従って、室温でのガス放出速度を小試料で推定するには昇温脱離スペクトルのピーク温度が 100°C から 130°C の脱離速度で比較すればよいと考えられる。

4.2 ステンレス鋼の昇温脱離特性

真空材料の代表的素材であるステンレス鋼について、各種表面処理を施した場合のガス放出特性について述べる¹⁰⁾。測定は Fig. 2 の装置を用いた。昇温脱離測定のシーケンスを Fig. 7 に示した。測定は、測定 I と II の 2 回行なった。試料は $45 \text{ mm} \times 45 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ の SUS304L で、表面処理は①グラスビーズブラスト処理 (試料名: GBB)、②リン酸、硝酸の混酸での化学研磨 (試料名: CP) である。Fig. 8 に測定 I と II の $m/e=18$ のイオン電流から計算した水の脱離速度の温度変化 (昇温脱離スペクトル) を示す。真空材料の実用表面に吸着している気体は様々な活性化エネルギーを持つため、昇温脱離スペクトルは Fig. 1 に見られる半値幅の狭いピークではなく、Fig. 8 のようなブロードなピークとなる。脱離の活性化エネルギー 110 kJ/mol 、昇温速度 $0.5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ のときのピーク温度は、約 130°C である。それぞれの試料について 130°C の時点での水の放出速度を Table 1 に示す。試料 GBB の水の放出速度は、試料 CP に比べて、測定 I が 11 倍、測定 II では約 5 倍と大きい。容器内面を GBB あるいは CP 表面処理をした真空チャンバーの水の放出速度を測定すると GBB 処理チャンバーの水の放出速度は、CP 処理チャンバーに比べて約 9 倍であった。具体的には、大気圧から排気し 20 h 後のガス放出速度は、GBB 処理チャンバーが $2.1 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ¹¹⁾、CP 処理チャンバーが

Fig. 5 Calculated desorption rate $-\dot{\sigma}$ of various activation energy E_d at constant temperature. $T=300 \text{ K}$, $\sigma_0=1 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$, $n=1$, $\nu_1=1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 6 Calculated desorption peak temperature of various heating rates; $T=\beta t + T_0$, $T_0=300 \text{ K}$, $\sigma_0=1 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$, $n=1$, $\nu_1=1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 7 Measurement procedure.

$2.3 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ¹²⁾であった。この比は昇温脱離測定の測定 I での比率に近い値であることが分かる。

約 100°C よりも高温での昇温脱離スペクトルは、材料の特性としていくつかの情報が得られる。Fig. 8 の昇温脱離スペクトル形状に注目すると、測定 I は 100°C から 200°C にかけ

Fig. 8 Thermal desorption spectra of water. a) Measurement I. b) Measurement II.

Table 1 Outgassing rates at 130°C of GBB and CP samples

sample	q (Pa·m ³ ·s ⁻¹ ·m ⁻²)	
	Measurement I	Measurement II
GBB	1.89×10^{-3}	1.99×10^{-4}
CP	1.69×10^{-4}	4.02×10^{-5}
q (GBB)/ q (CP)	11.1	4.96

て肩があり、その後試料 GBB では約400°Cで再びピーク、試料 CP でも300°Cから再び水の脱離速度が増加し、450°Cでも上昇を続けている。一方、測定 II では、約115°Cに最大値となった後は、単調に減少した。

ステンレス鋼を真空中で加熱し、その加熱温度を変化させると、約200°Cまではステンレス鋼中の鉄の酸化が進むが、300°C以上では徐々に還元されることがわかっている¹³⁾。また、池田等の行った水素透過速度測定からも、水素とステンレス鋼表面の酸化層との反応を示唆する実験結果¹⁴⁾が得られている。彼らの実験装置は、二つの真空チャンバーを、ステンレス鋼試料を隔壁として連結し、片方のチャンバー（上流側）に水素を導入して試料を透過してもう片方のチャンバー（下流側）に放出される水素を測定するものである¹⁵⁾。厚さ0.5 mm の電解研磨したステンレス鋼を試料として、四重極質量分析計で下流側に透過した水素 ($m/e=2$) を観測した。水素と同時に水 ($m/e=18$) も計測したところ、水素を上流側に導入すると始めに水が検出され、その後水素が徐々に増加していった。しばらくすると水素のイオン電流は一定値に落ち着くが、水のイオン電流は徐々に減少してい

Fig. 9 Thermal desorption spectra of various m/e . a) Measurement I. b) Measurement II.

く結果が得られている¹⁴⁾。また、Beavis はステンレス鋼表面の鉄やニッケルの酸化物が高温の水素雰囲気中で酸素の供給源となり水の生成を促進するという報告をしている¹⁶⁾。ステンレス鋼中に含有されている水素は 3 ppm 程度¹⁰⁾である。これらのことより、我々の昇温脱離実験の測定 I で観察された300°C以上での水の放出速度の増加は、表面の酸化層とステンレス鋼中の水素との反応により生成されたものと推測することができる。Fig. 9 には、試料 CP の水素 ($m/e=2$)、水 ($m/e=18$)、CO ($m/e=28$)、CO₂ ($m/e=44$) のイオン電流の変化を示した。

測定 II の $m/e=2$ のイオン電流値は測定 I に比べると約一桁放出量が減少していた。このことより、測定 II で水の放出速度が115°Cのピークの後単調に減少したのは、測定 I の450°C×1時間の加熱によりステンレス鋼中の水素が脱ガスされ、いわば水素切れになったためと考えられる。

また、Fig. 9 の CO, CO₂ に注目すると測定 I, II とともに昇温脱離スペクトルには、300°Cから400°Cにピークがある。これも表面酸化層が表面の汚れと反応して CO, CO₂ を放出していると考えている。通常真空中の加熱では、表面の汚れは800°C程度まで加熱しないと除去できないことが知られており、450°C、1時間の真空加熱では、酸素源の表面酸化層も炭素源の汚れもまだ表面に残されているので、測定 II でも400°Cでピークが生じると推察する。

5. 薄膜の昇温脱離特性

1996年から2002年には薄膜評価を目的とした昇温脱離法に関する発表が年間40件近くあった。その内容は、シリコ

Table 2 Sample names and deposition conditions of a-Si/glass samples

sample name	thickness	deposition temperature
150°C 1000 Å	1000 Å	150°C
250°C 1000 Å	1000 Å	250°C
350°C 500 Å	500 Å	350°C
350°C 1000 Å	1000 Å	
350°C 2000 Å	2000 Å	

substrate: glass deposition method: PECVD
material gas: SiH₄ sample size: 30 mm × 30 mm
mass scan range: 2~50 heating rate: 0.1 K/s

Fig. 10 Thermal desorption spectra of hydrogen.

ンウェハ基板の水素終端化処理や自然酸化層¹⁷⁾, 層間絶縁膜¹⁸⁾, クリーンルームの汚染¹⁹⁾, エッチング²⁰⁾, プラズマディスプレイの MgO 薄膜²¹⁾, EL 素子²²⁾など多岐にわたる。

昇温脱離法を薄膜評価に応用する牽引役となったのは半導体産業である。昇温脱離法は分子を計測できる分析方法として注目されたのである。試料を測定するだけにとどまらず, 各機関が集まった USC 半導体基盤技術研究会標準化委員会装置部会で, 昇温脱離法の最も重要なパラメーターの一つである温度の測定精度を上げるために, シリコン基板温度の校正方法を詳しく検討している²³⁾。決まった温度で脱離ピークが得られる標準試料を数種類選定し, 400°Cから1000°Cで温度の校正が可能になったとしている。

本稿では薄膜評価の一例として, フラットパネルディスプレイに用いられる低温ポリシリコンのブリカーサーアモルファスシリコン (a-Si) の水素放出挙動を示す²⁴⁾。成膜後 a-Si をレーザー等でアニールして結晶化させ低温ポリシリコンを形成する。結晶化する際, a-Si 中の水素が放出されるため, 含有水素量が結晶化後のシリコンの膜質に影響を及ぼす。水素の定量評価は FT-IR (フーリエ変換赤外線分光法), SIMS (二次イオン質量分析法) でも行なわれているが, これらの手法では水素の放出の温度特性を知ることができない。

試料は, 厚さ 0.7 mm のアルミノシリケートガラス基板上に成膜した a-Si である。Table 2 に成膜条件の一覧を示す。成膜後ガラス基板を 30 mm × 30 mm に切断して試料とした。ガラス基板は透明なため熱電対で温度を測定しながら直接赤外線ヒータで試料を加熱することは難しい。そのため, 十分脱ガスをしたタンタル容器の中に試料を入れ, タンタル容器ごと試料を加熱するよう工夫をしている。昇温脱離の測定時にはタンタル容器にスポット溶接した熱電対で温度を測定し温調器にフィードバックをかけた。試料の温度は, タンタル容器の温度と予め相関をとっている。昇温速度は 0.1 K · s⁻¹ とした。

Fig. 10 に水素の昇温脱離スペクトルを示す。Fig. 10 では, 試料の温度に換算した温度でプロットした。Fig. 10 より, 成膜温度 150°C の試料は水素の脱離スペクトルに約 360°C と約 460°C の 2 つのピークがあった。成膜温度 250°C, 350°C の試料の脱離スペクトルでは, 380°C から 420°C のピークと 460°C 付近のショルダーの 2 つになるというように成膜温

Table 3 Hydrogen concentration measured by Thermal desorption spectroscopy (TDS) and SIMS

sample name	TDS		SIMS
	at. %	at. / cm ³	at. / cm ³
150°C 1000 Å	10.1	5.0 × 10 ²¹	2.5 × 10 ²¹
250°C 1000 Å	5.3	2.7 × 10 ²¹	1.6 × 10 ²¹
350°C 500 Å	3.6	1.8 × 10 ²¹	1.3 × 10 ²¹
350°C 1000 Å	4.1	2.0 × 10 ²¹	1.4 × 10 ²¹
350°C 2000 Å	3.6	1.8 × 10 ²¹	1.4 × 10 ²¹

Density of Si bulk: 5 × 10²³ atom/cm³

度によって昇温脱離スペクトル形状に若干の違いが生じた。

昇温脱離法で脱離した水素の量が膜中に含まれていた水素の量と仮定し, 各試料の水素含有量を計算した結果を **Table 3** に示す。成膜温度 150°C では水素の含有量が 10 at. % であったものが 250°C 成膜では約半分の 5 at. % に低減された。しかし 350°C 成膜では 3.8 at. % までしか水素含有量が低減されなかった。この値は成膜温度 250°C に比べて 24% の減少になる。SIMS でも 350°C の試料の水素含有量が 250°C に比べてあまり減少していない測定結果となっている。SIMS による定量値と比較すると昇温脱離法の方が水素量は多めである。昇温脱離法, SIMS とともに得られた水素含有量のばらつきは ± 7% であった。定量化を注意深く行なえば両測定法で値は近づくと考えられる。

SIMS による水素量と昇温脱離法による水素量がほぼ一致しており, アモルファスシリコン中の含有水素は 550°C までの加熱ではほぼ脱ガスされ则认为られる。

6. ま と め

昇温脱離法は表面から放出される気体を分析する手法である。真空材料の評価, 及び真空装置で成膜した薄膜の評価として重要な評価法であり, 長い間の実績がある。真空材料の評価として重要視される水, 水素, CO, CO₂ などのガス種は, 四重極質量分析計で簡単に同定, 定量することができる。この筆者らが開発した四重極質量分析計を備えた昇温脱離測定装置を例に, 測定方法, 較正方法等につき概説した。試料温度, 気体放出量などの測定・定量化が昇温脱離法では

重要であり、精度・再現性の確保が必要となる。

昇温脱離法の具体的な応用例として、真空チャンバーの素材の一つであるステンレス鋼とフラットパネルディスプレイに用いられる低温ポリシリコンのプリカーサーアモルファスシリコン (a-Si) の水素放出挙動を紹介した。

ステンレス鋼の昇温脱離測定では、室温での排気時のガス放出速度と昇温脱離測定時のガス放出速度を関連付けることを試みた。300℃以上で観察された水の放出速度増加について、この現象を表面の酸化層とステンレス鋼中の水素の反応により生成されると推測した。a-Si 膜中水素量を水素放出量から定量した昇温脱離法の結果は SIMS と矛盾するものではなかった。また、水素脱ガスのためには550℃程度の温度まで加熱すればよいことがわかった。

〔文 献〕

- 1) 広畑優子：真空, **33** (1990) 488.
- 2) 平下紀夫：真空, **34** (1991) 813.
- 3) T. W. Hickmott and G. Ehrlich: J. Phys. Chem. Solid, **34** (1961) 29.
- 4) P. A. Redhead: Vacuum, **12** (1962) 641.
- 5) G. Carter: Vacuum, **12** (1962) 245.
- 6) 辻 泰：真空, **45** (2002) 754.
- 7) 熊谷寛夫, 富永五郎編：真空の物理と応用 (裳華房, 昭和45年) p138.
- 8) C. M. Chan and W. H. Weinberg: Appl. Surf. Sci., **1** (1978) 377.
- 9) 稲吉さかえ, 学位論文金沢工業大学 (2000) p. 27
- 10) 稲吉さかえ, 斎藤一也, 池田佳直, 楊 一新, 塚原園子：真空, **36** (1993) 238.
- 11) 榊アルバック編：新版真空ハンドブック, (オーム社, 2002年) 第一版, 52.
- 12) K. Saito, Y. Sato, S. Inayoshi and S. Tsukahara: Vacuum, **47** (1996) 749.
- 13) 稲吉さかえ, 谷内友希子, 斎藤一也, 三沢俊司：真空, **38** (1995) 784.
- 14) 私信.
- 15) 池田佳直, 斎藤一也, 稲吉さかえ, 塚原園子：真空, **37** (1994) 232.
- 16) L. C. Beavis: J. Vac. Sci. Technol., **10** (1973) 386.
- 17) N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa and T. Ajioka: Appl. Phys. Lett., **56** (1990) 451.
- 18) N. Hirashita, M. Kobayakawa, A. Arimatsu, F. Yokoyama and T. Ajioka: J. Electrochem. Soc., **139** (1992) 974.
- 19) 高萩隆行：空気清浄, **32** (1994) 192.
- 20) Y. Teraoka, H. Aoki, I. Nishiyama, E. Iwata and T. Kikkawa: J. Vac. sci. Technol., **A13** (1995) 2935.
- 21) 植田康弘, 黒川博志：真空, **45** (2002) 97.
- 22) 平井 敦, 三富 豊, 岩崎好孝, 蓮見真彦, 上野智雄, 黒岩紘一, 佐野真紀子, 宮林延良：第63回応用物理学会学術講演会予稿集 (新潟大学, 2002秋) 26p-ZH-1
- 23) N. Hirashita, T. Jimbo, T. Matsunaga, M. Matsushita, I. Nishiyama, M. Nishizuka, H. Okumura, A. Shimazaki and N. Yabumoto: J. Vac. Sci. Technol., **A19** (2001) 1255.
- 24) 稲吉さかえ, 斎藤一也, 橋本征典, 浅利伸：第47回応用物理学会学術講演会予稿集 (青山学院大学, 2000春) 29p-ZH-1.