真空計測における熱フィラメントの影響

辻 泰*

(昭和46年12月3日受理)

The Effects of Hot Filaments on the Pressure Measurement in Vacuum Systems

Yutaka TUZI

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Roppongi, Minato-ku, Tokyo)

(Received Dec. 3, 1971)

1. 緒 言

電離真空計、真空分析計の熱フィラメントには、タングステン線(W)、レニウム線(Re)、トリア被覆線(酸化トリウム ThO_2 、心線は $\text{W}^{1-4,32}$ 、 $\text{Ir}^{5,6}$ 、 Pt-Ir 合金⁷⁾等)、六硼化ランタン被覆線 (LaB_6 、心線は Re^8 、 Ta-C^9 、 C^{10} 等) が使用されているが、現状では W がもっとも一般的である。これらの物質および電子管用陰極として一般的なバリウム・ストロンチウム酸化物 ($[\text{BaSr}]\text{O}$) の温度と電子放射の関係を Fig. 1 に示す^{11,12)}。真空計のフィラメントは $0.2 \sim 0.5 \text{ cm}^2$ 程度の表面積を持っているから、 $1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 前後の最大電子電流密度を必要とする。そのためフィラメントの温度は $[\text{BaSr}]\text{O}$ を除いて、 1300°K 以上に達する。このような高温フィラメントに、化学的に活性な気体や蒸気 (H_2 , H_2O , O_2 , CO_2 , 炭化水素, 拡散ポンプ油等) が接触すると、分解その他の反応が起こり、気相の成分や圧力が変化する。そのため真空計測では、熱フィラメントの影響を無視できないことが多い。

2. 反応各論

2.1 酸素

純度が高く炭素含有量の少ない高温Wフィラメントと O_2 の反応では、酸化タングステンと原子状酸素が生成される。Fig. 2 はフィラメントの温度による生成物の変化を、質量分析計によって観察した結果で、縦軸は生成物のイオン電流の相対値を示している¹³⁾。酸化タングstenはフィラメントから蒸発して器壁に凝縮するので、気相の O_2 は減少する。

この現象が、十分Cを除去したWフィラメントを持つ電離真空計の O_2 吸収作用の主因であって、吸収速度は 1 l/s に達する¹⁴⁾。

フィラメントの温度が 2000°K を越えると、 O_2 の解離による原子状酸素の発生が盛んになり¹⁵⁾、原子状酸素と器壁に存在する汚れとの反応によって CO が発生するようになる¹⁵⁾。同様の現象は 2000°K 以上の Re フィラメントにおいても認められている¹⁶⁾。Fig. 3 は Singleton が W フィラメント (リボン状) と O_2 の反応を温度の関数

Fig. 1 各種フィラメントの温度と最大電子電流密度の関係¹¹⁾

* 東京大学生産技術研究所 (東京都港区六本木7丁目22)

Fig. 2 タングステンフィラメントと酸素の反応における生成物¹³⁾. O_2 圧力 2×10^{-4} Torr

Fig. 3 Wフィラメント (リボン状) と O_2 の反応¹⁵⁾. パラメーターはフィラメントが室温のときの O_2 圧力 (Torr). 縦軸の「排気される割合」は気相から消滅する (原子に解離することを含む) 割合を示す.

として観測した結果で、縦軸はフィラメントに入射した O_2 分子が排気される割合 (気相から消滅する割合) を示している。フィラメントの温度が $1800^\circ K$ を越えると曲線の形が複雑になっている¹⁵⁾。この部分は再現性が悪く、その原因は気相の O_2 の消滅機構が、酸化タングステンの生成から原子状酸素の生成へと移り変わるためであると言われている。

Fig. 4 連続排気している系に O_2 を一定流量で流し込んだときの分圧変化¹⁵⁾. 電子電流は電離真空計 10mA , 真空分析計 $50\mu A$.

フィラメントが C を含んでいると、原子状酸素を発生しない温度でも CO が発生する^{14,15,17)}。この現象は W ($0.012\% C$), Mo ($0.031\% C$), Re ($0.01\% C$) 等で観測されており¹⁷⁾, O_2 との接触時間が長くなってフィラメントに含まれている C が消耗して来ると、CO の生成速度が低下する。たとえば、 10^{-6} Torr の O_2 中で $2200^\circ K$ にフィラメントを加熱すれば、 $10 \sim 60$ 時間後には CO 生成速度が初期値の $20 \sim 30\%$ になると言われている¹⁴⁾。この処理条件は、フィラメントに含まれている C を除去するための標準的なものである。CO の生成速度が零にならないのは、原子状酸素による CO 生成機構が残っているためかも知れない。

一度 C を除去したフィラメントでも、炭化水素に接触すると C を取り込むので、 O_2 と接触すれば再び CO を生成するようになる¹⁸⁾。しかし、Re はカーバイドが不安定なので、一度 C を除去すれば炭化水素に接触しても、C の含有量があまり増加しない。そのため有機化合物分析用の質量分析計イオン源などに使用すると、W よりも安定なクラッキングパターンを得ることができ、またバックグラウンドの CO が減少する¹⁹⁾。

フィラメントと O_2 の反応で CO が盛んに生成されているような場合には、全圧計の読みは CO の分圧を示していることが多い²⁰⁾。Fig. 4 は ThO_2 被覆フィラメントを持つ電離真空計 (電子電流 10mA , フィラメント温度 $1720^\circ K$) と真空分析計 (電子電流 $50\mu A$) を含む真空系に、一定流量で O_2 を流し込んだ場合の分圧変化を示している。最初の間は、ほとんどすべての O_2 が CO に変

換されることがわかる (時間 0 で O_2 流入開始)¹⁵⁾。

LaB_6 被覆フィラメントに O_2 が接触すると、表面に表われている La が酸化され電子放射の能率が低下する。また酸素は表面から LaB_6 構造の格子間に入り込み La の表面への拡散をさまたげる作用をする⁸⁾。

2.2 水素

高温Wフィラメントで H_2 が解離し原子状水素が生成されることは、Langmuir以来知られている²¹⁻²³⁾。原子状水素は活性なので、器壁に吸着し、また器壁に存在する不純物と反応することが考えられる。高温Wフィラメントを含む系に H_2 を流すと、 H_2O 、 H_2O_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 などの分圧が増加することが認められている^{11,24,25)}。それらの発生機構の詳細は解明されていないが、酸素は器壁*から、炭素はフィラメントまたは器壁から供給され、反応には原子状水素が寄与していると考えられている。たとえば、原子状水素がガラス壁から酸素をとって H_2O となり、 H_2O がフィラメントに接触して分解し、表面のCと反応して CO を生成するというような機構も可能であろう²⁴⁾。Fig. 5 は 10^{-7} Torr の H_2 中でWフィラメントの温度を変えた場合に発生する不純物の、 H_2 に対する相対量 (真空分析計の各イオン電流/ H_2 イオン電流) の変化を示したもので、フィラメント温度 $1400^\circ K$ 付近を境にして不純物の生成速度が大きくなっている傾向がわかる²⁶⁾。

高温Wフィラメントに H_2 が衝突したとき、原子状になって脱離する分子の量 V_A (molecules/cm² sec)と、分子状で脱離する分子の量 V_M (molecules/cm² sec) の比 V_M/V_A を、 H_2 圧力とフィラメント温度の関数として Hickmott が測定した結果を Fig. 6 に示す²³⁾。Hickmott は、この結果を根拠として、信頼のおける H_2 の圧力測定をおこなうには、フィラメント温度を $1000^\circ K$ 以下に保つ必要があると言っている²⁷⁾。この測定に使用した装置は排気速度が $0.03 l/sec$ のものであるから条件は極めてきびしい²⁴⁾。これに対して Singleton は、排気速度 $2 l/sec$ 程度の装置ならば、 $1400^\circ K$ 前後で作動する ThO_2 被覆フィラメントを使用しても H_2 の圧力測定は可能であると言っている³⁵⁾。ただし、この場合には、電子衝撃によってグリッドから脱離する (electron impact desorption) O^+ イオン電流を全イオン電流より差し引かねばならない^{**}。それは、 H_2 とフィラメントの反応によって CO が生成され、グリッドに吸着して、 O^+ イオンを多量に生成する原因となるからである。

* 器壁がガラスの場合のデータが多い。

** そのためには Bayard-Alpert 型電離真空計によるモジュレーション法が有効である^{25,28)}。

Fig. 5 Wフィラメントの温度による H_2 中における不純物気体の分圧変化 (H_2 との相対値)²⁶⁾。

Fig. 6 Wフィラメントより分子状で脱離する H_2 分子の量 V_M と原子状となって脱離する分子の量 V_A の比²³⁾。パラメーターはフィラメント温度。

Table 1 は各種のフィラメントを使用したときに生成される不純物の、 H_2 に対する相対量を比較した結果で、W以外のフィラメントでは、条件によっては不純物の相対量が少なく、 H_2 の圧力測定が可能なることを示唆している¹¹⁾。

実際 Werner, Leck も ThO_2 被覆フィラメント ($1400^\circ K$)、 LaB_6 被覆フィラメント ($1350^\circ K$) を持つ真空計

Table 1 高温フィラメントと H_2 の反応により生成される不純物気体¹¹⁾. (イオン電流/水素のイオン電流 %)

H_2 圧力 (Torr)	フィラメント	$CO_2\%$	$CO\%$	$H_2O\%$	$CH_4\%$	文 献
7×10^{-12} *	ThO_2 被覆 ; $I_e^{**} = 10mA$	570	570	115	14	25
2×10^{-9}	〃	2	2	7	0.6	
4×10^{-9}	〃	0.3	1	2.5	0.1	
1×10^{-8}	〃	0.1	0.6	4.0	0.02	
2×10^{-7}	〃	0.04	0.3	0.6	0.04	
1×10^{-6}	W ; $I_e = 10mA$	0.4	19	7	2	29
$\sim 3 \times 10^{-6}$	Gauge off	0.18	0.18	—	—	
3.2×10^{-6}	W ; $I_e = 0.5wA$	—	3.2	0.4	1.8	24
3.7×10^{-6}	LaB_6 ; $I_e = 0.05mA$	—	0.5	0.7	0.5	
$\sim 3.7 \times 10^{-6}$	Gauge off	—	0.4	0.3	0.5	

* 到達圧力における残留気体

** I_e : 電子電流

で, H_2 の圧力が測定可能であると言っている³⁰⁾. これらの結果から考えると, Hickmott の基準は少々きびしすぎるのかも知れない*. W フィラメントで得た Fig. 6 の結果が ThO_2 や LaB_6 表面での H_2 の解離に当てはまるかどうか確認されていないし, Fig. 6 の結果自身にも, 原子状水素の生成速度の見積りに誤りがあるのではないかという批判がある³¹⁾.

Werner, Leck は, 不純物の生成とは別に, 原子状水素の吸着にともなってグリッドの表面状態が変化し, 電子の反射率が変化して, 真空計の感度が低下する可能性を報告している³⁰⁾.

以上は到達圧力が低い真空系に, 純粋の H_2 を導入した場合の話であるが, 到達圧力が 10^{-8} Torr 台だと, H_2 の測定に残留気体の影響があらわれて来る³²⁾. Fig. 7 は十分に活性化した ThO_2 被覆フィラメントが, 不純物気体との反応によって活性を失なう過程を示したものである. フィラメントは Bayard-Alpert 型電離真空計の電子源として使用されており, 活性の程度は温度と電子電流の関係から, 定性的ではあるが知ることができる. この真空計を 6×10^{-6} Torr の H_2 中(到達圧力 10^{-8} Torr 台の系)で作動させておくと, 最初 A→B のように比較的低温で電子電流を流すことができるが, やがてフィラメントの仕事関数が上昇し, B→C→D を経て, ほとんど W フィラメントと同程度の温度と電子電流の関係 D→E に落ちつく. このときの不純物は, 電子電流を流すこと, すなわちグリッドを電子衝撃することによって発生し, 主として H_2O , O_2 , CH_4 である. 電子電流を流さなければ, フィラメント温度を $1440^\circ K$ (十分活性化したフィラメントならば $1mA$ 程度の電子電流を流し得る

* Hickmott は LaB_6 被覆フィラメントも電子電流 $50\mu A$ 以下で使わねばいけないと言っている²⁷⁾.

Fig. 7 ThO_2 被覆フィラメントを H_2 中で作動させたときの電子放射の能率の劣化³²⁾. 到達圧力が高い (1×10^{-8} Torr) 真空系の場合.

温度)にして8時間放置しても, 仕事関数の変化は認められなかった. しかし, この温度以上にすると, たとえ電子電流を流さなくても, 仕事関数が上昇した. したがって, フィラメントを常時 $1440^\circ K$ 以下で, 所要の電子電流を流すに十分な温度に保ち, 必要に応じて電子電流を短時間流して圧力測定をおこなうのも一つの方法である. 活性な残留気体の圧力が高い場合には, 不純物気体によってフィラメントの仕事関数が上昇し, 必要な電子電流を流すためのフィラメント温度が上昇し, それによ

って不純物気体の生成速度が大きくなり、不純物気体によるフィラメントの仕事関数の上昇が促進される、という悪循環がおこることに注意しなければならない。

2.3 水

H_2O と高温フィラメントとの反応を明らかにしている報告は少ない。高温Wフィラメントとの反応では、フィラメントに含まれているCも関与して、 CO 、 WO_3 、Hが生成されると言われている($2300^\circ K$)³³⁾。酸化物の生成については $1950^\circ K$ 付近を境として、それ以下の温度では WO_3 に近く、それ以上の温度では WO_4 に近い酸化物が生成されて蒸発する³⁴⁾。酸化タングステンは器壁に凝縮するが、フィラメントで生成された原子状水素によって還元され、ふたたび H_2O を生ずる。この反応は water cycle (water vapour cycle ともいう)* と言われ、見かけ上 W の蒸発速度を大きくする³⁵⁾。

Re は H_2O 雰囲気中に置かれても water cycle を起こしにくく¹⁹⁾、電離真空計フィラメントとして、 10^{-8} Torr の H_2O 中で 10 時間使用しても何ら支障が無かったと言われている³⁷⁾。また、 $1470^\circ \sim 2020^\circ K$ 、7800 時間の試験もおこなわれている³⁸⁾。

H_2O と $[Ba\ Sr]O$ 被覆フィラメントとの反応では、 H_2 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 を生成する。また H_2O は Ba ゲッターと反応して H_2 と CH_4 を生成する³⁶⁾。

2.4 二酸化炭素

CO_2 は高温Wフィラメントと反応して CO と O_2 を生成する³⁹⁾。Schulze は Octoil-S を作動液とする拡散ポンプから、高真空側に拡散する気体を一たん液体窒素で冷却したトラップに捕集し、ついで一度に脱離させ真空分析計に導入し、分圧変化を連続的に観測した。その結果気体の成分が Fig. 8 に示すように、時間と共に CO_2 から CO に変化することを認めた。これは CO_2 と W フィラメント (分析計フィラメント) との反応による結果であると考えられている⁴⁰⁾。

ThO_2 被覆フィラメントでも、 CO_2 から CO が生成されるが、電子電流を $10\mu A$ 以下にすれば、その生成速度は、ほとんど無視しうる程度になる⁴¹⁾。

2.5 メタン

CH_4 は高温Wフィラメントに接触すると分解すると言われている⁴²⁾。事実 CH_4 は W フィラメントの炭化に使用される気体の一種だから⁹⁾、分解して W に C を残すであろう。しかし、 $1900 \sim 2400^\circ K$ のグラファイト上に H_2 を流せば、各種の炭化水素(主として不飽和炭化水素)を発生することが確かめられているから⁴³⁾、W フィラ

* water cycle は気相に H_2 が存在し、 O_2 が器壁から供給されれば、 H_2O でなくても起こりうる³⁵⁾。

Fig. 8 W フィラメントによる CO_2 の CO への変換⁴⁰⁾。横軸は質量数。各写真の右に書いてある時間は、 CO_2 を真空分析計 (閉じた系) に導入してから時間の時間を示す。

Fig. 9 各種フィラメントの CH_4 排気作用⁷⁾。容積 1 l (閉じた系)、フィラメント表面積 $0.1 cm^2$ 。

メントが C を含んでいれば、 H_2 との反応で CH_4 が生成されることもあり得るであろう^{**}。また高温 W フィラメントと CH_4 (7×10^{-7} Torr) の反応で C_2H_2 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等が生成されるという報告もある⁴⁴⁾。これらのうちでは C_2H_2 の生成速度が最も大きい⁴⁴⁾が、絶対量としては、いずれも CH_4 分圧の数%以下を示す程度である。

Fig. 9 は $[Ba \cdot Sr]O$ 被覆、 ThO_2 被覆および W フィラ

** この現象に関しては否定的な報告もある⁵⁴⁾。

メント（いずれも表面積 0.1cm^2 ）を持つ電離真空計を含む系（容積 1 l ）に、 CH_4 を閉じ込めたときの全圧変化を示している⁷⁾。圧力の半減時間は、 $[\text{Ba} \cdot \text{Sr}] \text{O}$ 被覆フィラメントの場合 $104 \times 10^4 \text{ sec}$ 、 ThO_2 被覆フィラメントの場合 $11.5 \times 10^4 \text{ sec}$ 、 W フィラメントの場合 $2.92 \times 10^4 \text{ sec}$ で、高温のフィラメント程 CH_4 に対するポンプ作用が大きいことが明らかである。

2.6 拡散ポンプ油

拡散ポンプ油と高温フィラメントとの反応を独立に調べた例はほとんど無く、電離真空計との相互作用という形で、電子衝撃の効果⁴⁵⁾を含んで総合的に調べられている。

電離真空計の中に拡散ポンプ油が入った場合に生成される気体は、 H_2 、 CO 、 CO_2 および各種の有機物で⁴⁶⁾、このうち H_2 については純粋に高温 W フィラメントと DC-705 との反応によって生成されることが、ほぼ確かめられている⁴⁷⁾。

このように油分子から軽い分子が多量に生成されることは、Blears 効果⁴⁸⁾の原因の一部でもあると考えられ^{45,49-52)}、また油蒸気に対する感度係数が $20 \sim 200 \text{ Torr}^{-1}$ に達する原因でもあろう⁴⁹⁾。Dushman-Lafferty によれば、油を W フィラメントを持つ電離真空計内に閉じ込め、時間間隔を置いて真空計を動作状態にし（1 分間以内）圧力測定をおこなうと、感度係数は Octoil-S ($\text{Di-2-ethyl hexyl sebacate}$) では比較的安定で 91 Torr^{-1} を持続したが、Amoil-S (i-Diamyl sebacate) では 130 Torr^{-1} より、dutyl sebacate では 120 より 300 Torr^{-1} まで時間とともに増大し、silicon oil（種類不明）では 50 より 10 Torr^{-1} まで低下したと言われている⁴⁵⁾。また DC703 、 704 、 705 を W フィラメントを持つ電離真空計内に導入すると、時間の経過とともに集イオン電極に汚れ（重合生成物らしい）が付着し、感度が落ちることが認められている。その汚れは電子衝撃により取り除くことができる⁵³⁾。

3. フィラメント

以上、気体を中心にして話をすすめてきたので、ここではフィラメントの立場から書き落した点を集めてみよう。

Re フィラメントは安定な窒化物を作らないので、アンモニアの圧力測定にも向いている。 W では 10^{-6} Torr 台のアンモニア中でも窒化物が出来、フィラメントが脆くなって断線しやすくなる⁵⁵⁾。

ThO_2 被覆フィラメントは、製作が簡単で丈夫なので^{1-3,56)}、使いやすいが、電着(cataphoresis)する場合

Table 2 フィラメントの諸特性¹¹⁾

フィラメント	仕事関数* (V)	T_e^{**} (°K)	$W_{(T=T_e)}^{***}$ (g/cm ² sec)
W	4.53	2180	6.4×10^{-12}
LaB_6/C	2.66	1370	$\sim 10^{-15}$
LaB_6/Re	2.70	1370	$\sim 10^{-10}$
ThO_2/W	2.96	1500	$\sim 2 \times 10^{-16}$
$[\text{BaSr}] \text{O}$	1.5	750	$\sim 10^{-17}$

* 平均の仕事関数

** 電子電流密度 10^{-2} A/cm^2 を得るための温度

*** 温度 T_e における蒸発速度

には 200 メッシュ以下の細かい粉末を使用すること、最初に温度を上げるとき、ゆっくり時間をかけることが寿命を長くするようである。普通、活性化は使用温度より少し高い温度でおこない、電子衝撃は被覆層を破壊するといわれているが¹¹⁾、筆者の経験では弱い電子衝撃を行なうと極めて良く活性化することができる^{32,56)}。

Table II は各フィラメントの使用条件における蒸気圧その他のを示したもので¹¹⁾、これによれば Th の蒸気圧は問題にならないと思われるが、何かの過程で Th がグリッドに付着することを考えると*、グリッドは Pt （または Pt 被覆線）にしておくのがよいであろう。 Pt 内では Th の拡散係数が大きく、表面に付着した Th は内部に取り込まれやすいからである⁵⁷⁾。 Ir を心線とする ThO_2 被覆フィラメントは 10^{-4} Torr の Cl_2 中で 1400°C の使用に耐えたというように、活性な気体の測定に不活性な金属を心線として使用されることがある⁹⁾。

LaB_6 被覆フィラメントは、心線が C だと B の拡散係数が小さいので La の蒸発速度が小さい (Table II)¹⁰⁾。心線が W だと B の拡散のため寿命は 50 時間程度となり、 Pt 、 Ir ではさらに短かく使いものにならない。 Re を心線とした場合には数千時間の使用が可能で、オメガatron 用フィラメントとしては使用されているが、失張り La の蒸発速度はかなり大きく (Table II)、電離真空計用としては、蒸発した La による周囲の絶縁劣化のため具合が悪い⁸⁾。表面層を炭化した Ta^{**} が心線に良いとも言われている⁹⁾。Lafferty は Re 心線の LaB_6 被覆フィラメントを盛んに使用しているが、フィラメントの特性を示す具体的な報告はない。

LaB_6 被覆フィラメントは、 O_2 のみでなく、 H_2 、 H_2O 、 CO_2 などによっても電子放射の能率が低下する。 H_2 は

* Th がグリッドに付着すると、二次電子の放射能が上昇する⁵⁷⁾。また気体が吸着したとき電子衝撃によるイオンの脱離量が増加する可能性が考えられる。

** Ta の炭化は CO_2 中で 1400°C 、数 sec の加熱でおこなうか、石炭ガス（その中の CH_4 が有効）またはナフタリン蒸気中で 700°C 加熱でおこなう。

B₂H₆を生成するので、余ったLaの蒸発速度を早める。N₂, COなどは電子放射に悪影響を及ぼさない⁸⁾。

[BaSr] O被覆フィラメントは、低温で動作するので (Table II), 活性気体の圧力測定に具合が良いはずである。しかし、活性化した被覆を大気にさらすと、大気中のH₂Oと反応して電子放射の能率ががた落ちになり回復しないので、真空計測用としては不適當で、ほとんど使用されていない¹¹⁾。

Baが何かの理由で蒸発し (たとえば Ba impregnated Pt フィラメントなど使用した場合) グリッドに付着すると、H₂O との反応で Ba 酸化物となり、それが電子衝撃によって多量のイオンを発生することが知られている⁵⁸⁾。

気体との反応とは別であるが、W^{59,60)}, Re⁶¹⁾, Ta⁶²⁾, Rh⁶²⁾等のフィラメントを真空中で高温に加熱すると、Na⁺, K⁺イオンを放出することが知られている。LaB₆被覆のReフィラメントからも、これらのイオンが放出されることが認められている⁶¹⁾。

以上、高温フィラメントと活性気体の相互作用の概略を述べてみたが、その内容はきわめて複雑なので、一般的な結論を導くことは無理であると思われる。場合場合によって対処して行くほかないであろう。きわめて大ざっぱに言うとするれば、フィラメントの表面積A(cm²), 問題にしている気体分子の平均速度 $\bar{v}$ (cm/sec)としたときに、真空系に対するポンプ系の排気速度S(l/sec)が、 $\frac{1}{4}\bar{v}A \times 10^{-3}$ (/sec)より大きければ、フィラメントの影響をあまり考えなくても良いであろう。ただし、normal gauge の場合には、S には真空計管球の導管のコンダクタンスの影響も含めて考える必要がある。問題を大幅に解決するには、真空計用冷陰極の開発が必要である。

重要な文献で見落したものがあるかも知れないが、この種の問題に関する良い総合報告は Redhead らのもの¹¹⁾以外に見当たらないので、本報告が何らかの参考になれば幸である。

[文 献]

- (1) T.E. Hanley : J. appl. Phys. 19 (1948) 583.
- (2) E. Shapiro : J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 5233.
- (3) P.A. Redhead, E. V. Kornelsen and J. P. Hobson : Can. J. Phys. 40 (1962) 1814.
- (4) J. H. Singleton : J. Vac. sci. Technol. 4 (1967) 103.
- (5) C.E. Melton : Rev. sci. Instrum. 29 (1958) 250.

- (6) L. A. Petermann and F. A. Baker : Brit. J. appl. Phys. 16 (1965) 487.
- (7) E. Baronetzky and A. Klopfer : Adv. Vac. Sci. Technol. ed. E. Thomas (Pergamon, 1960) Vol. 1, p. 401.
- (8) J. D. Buckingham : Brit. J. appl. Phys. 16 (1965) 1821.
- (9) N. W. Robinson : The Physical Principles of Ultra-high Vacuum System and Equipment (Chapman and Hall, 1967) p. 5.
- (10) J. M. Lafferty : J. appl. Phys. 22 (1951) 299.
- (11) P. A. Redhead, J. P. Hobson and E. V. Kornelsen : The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum (Chapman and Hall, 1968) Chap. 7.
- (12) J. W. Kotowski and K. M. Tischer : Vak.-Tech. 13 (1964) 214.
- (13) P. O. Schissel and O. C. Trulson : J. chem. Phys. 43 (1965) 737.
- (14) R. E. Schlier : J. appl. Phys. 29 (1958) 1162.
- (15) J. H. Singleton : J. chem. Phys. 45 (1966) 2819.
- (16) R. P. H. Gasser and C. J. Marsay : Surface Science, 20 (1970) 107.
- (17) J. R. Young : J. appl. Phys. 30 (1959) 1671.
- (18) F. Steinrisser : J. Vac. Sci. Technol. 4 (1967) 44.
- (19) C. F. Robinson and A. G. Sharkey : Rev. sci. Instrum. 29 (1958) 250.
- (20) W. C. Schuemann, J. L. de Segovia and D. Alpert : 1963 Trans. 10th Natl. Vac. Symp. A. V. S. (Macmillan, 1963) p. 223.
- (21) I. Langmuir : J. Am. Chem. Soc. 34 (1912) 860. J. Chem. Soc. 1940 511.
- (22) D. Brennan and P. C. Fletcher : Proc. Roy. Soc. A250 (1959) 389.
- (23) T. W. Hickmott : J. chem. Phys. 32 (1960) 810.
- (24) T. W. Hickmott : J. appl. Phys. 31 (1960) 128.
- (25) J. H. Singleton : J. Vac. Sci. Technol. 4 (1967) 103.
- (26) 文献(1) Table 7.6より作図. Table 7.6は文献(23)(24)をまとめたもの.
- (27) T. W. Hickmott : J. Vac. Sci. Technol. 2 (1965) 257.
- (28) P. A. Redhead : J. Vac. Sci. Technol. 3 (1966) 173.

- ②⑨ V. J. Mimeault and R. S. Hansen : Vacuum 11 (1961) 58.
- ③① J. G. Werner and J. H. Leck : J. Phys. E, 2 (1969) 861.
- ③① G. E. Moore and F. C. Unterwald : J. chem. Phys. 40 (1964) 2639.
- ③② 辻 泰, 岡田 怜 : 真空 12 (1969) 295.
- ③③ D. Alpert : Le Vide 17(1962) 19.
- ③④ T. Hamamura : Bull. Chem. Soc. Japan 32 (1959) 1180, 33 (1960) 584.
- ③⑤ S. Drshman, ed. J. M. Lafferty : Scientific Foundations of Vacuum Technique (John Wiley, 1962) p. 647.
- ③⑥ S. Garbe, A. Klopfer and W. Schmidt : Vacuum 10 (1960) 81.
- ③⑦ 石井 博, 中山勝矢 : 真空度測定 (日刊工業新聞社 1964) p. 78.
- ③⑧ W. H. Kohl : Materials and Techniques for Electron Tubes (Reinhold- Kinokuniya, 1960) Chap. 15.
- ③⑨ P. O. Schissel : J. appl. Phys. 33 (1962) 2659.
- ④① H. Schulze : Vak.-Tech. 16 (1967) 102.
- ④① 辻 泰, 小林正典 : 真空 14 (1971) 83.
- ④② G. A. Rozgonyi and J. Sosniak : Vacuum 18 (1968) 1.
- ④③ S. J. Steck and G. A. Pressley, Jr., S. Lin and F. E. Stafford : J. chem. Phys. 50 (1969) 3196.
- ④④ H. Shapiro and B. N. Paxon : Vacuum 16 (1966) 481.
- ④⑤ S. Dushman, ed. J. M. Lafferty : op. cit. p. 328.
- ④⑥ L. Holland and L. Laurenson : Vacuum 14 (1964) 325.
- ④⑦ 石川和雄, 野沢利雄 : 真空 11 (1968) 199.
- ④⑧ J. Blears : Proc. Roy. Soc. A188 (1947) 62.
- ④⑨ 堀越源一, 宮原 昭 : 真空 3 (1960) 13.
- ⑤① 久武和夫 : 真空技術 2 (2) (1951) 16, 3 (4) (1952) 30.
- ⑤① R. A. Haefer and J. Hengevoss : 1960 7th Natl. Symp. Vac. Technol. Trans. (Pergamon, 1961) p. 67.
- ⑤② E. W. Blauth and G. Venus : 1965 Trans. 3rd Intern. Vac. Congr. ed. H. Adam (Pergamon, 1966) Vol. 2, p. 523.
- ⑤③ 中山勝矢, 北条久男, 小野雅敏 : 真空 12 (1969) 335.
- ⑤④ C. M. Gosselin and P. J. Bryant : J. Vac. Sci. Technol. 2 (1965) 293.
- ⑤⑤ L. D. Hall : Rev. sci. Instrum. 28 (1957) 653.
- ⑤⑥ 真空 13 (1970) 421 技術相談コーナー.
- ⑤⑦ W. H. Kohl : loc. cit. p. 249.
- ⑤⑧ R. W. Lawson : Brit. J. appl. Phys. 18 (1967) 1763.
- ⑤⑨ H. F. Winters, D. R. Denison, D. G. Bills and E. E. Donaldson : J. appl. Phys 34 (1963) 1810.
- ⑥① W. R. Rueth and D. Lichtman : Surface Science 12 (1968) 96.
- ⑥① R. R. Ford and D. Lichtman : J. appl. Phys. 40 (1969) 5088.
- ⑥② H. B. Wahlin : Phys. Rev. 34 (1929) 164.
- その他
- ⑥③ J. Völter and H. Berndt : Reduced Sorption Reaction of Molecular Gases in a Modified Bayard-Alpert Gauge. Nuovo Cimento, Supp. 5 (1967) 234.
- ⑥④ G. L. Gregory : Experimental Evaluation of the Rate-of-Rise Method for Measuring Outgassing Rates of Three Gases between 10^{-6} and 10^{-3} Torr. J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 344.
- ⑥⑤ B. McCarroll : Chemisorption and Oxidation : Oxygen on Tungsten. J. chem. Phys. 46 (1967) 863.
- ⑥⑥ 稲岡紀子生, 井上鋒明 : 残留ガス分析におよぼす高温金属表面の影響 (I), 真空 13 (1970) 94.