真空工学とその応用のためのガス放出測定*

稲 吉 さかえ*¹

Outgassing Measurement for Vacuum Engineering

Sakae INAYOSHI*¹*¹ULVAC, Inc., 2500 Hagisono, Chigasaki-shi, Kanagawa 253-8543, Japan

(Received February 21, 2014, Accepted December 18, 2014)

In this article, two common methods to evaluate the outgassing properties of vacuum system materials, thermal desorption spectroscopy (TDS) and the method of switching between two pumping paths (SPP), are discussed. TDS can evaluate the outgassing properties of small samples, while SPP method can measure low outgassing rate, such as the case after baking. Ion gauges and/or quadrupole mass spectrometers (QMS) consist of the TDS and SPP setups. In these cases, QMS are typically calibrated using a standard conductance element (SCE). The calibration using the SCE enables the direct conversion of the QMS ion current into the gas flow rate.

1. はじめに

真空装置では、真空ポンプを用いて真空容器内の空間に漂う気体分子を排出して真空の状態をつくっている。排出しなければならない気体は、容器内の大気だけではない。大気以外にも、真空容器内壁や真空容器内の部品の表面に付着していた分子や、それら材料の内部に吸収されていた分子が徐々に空間に放出されるため、それらの気体も排出しなければならない。このように真空容器の真空の状態は、中に入れる材料の気体放出特性に影響されるので、材料からの気体放出は極力少ないことが望ましい。材料やその表面処理を選定するために、真空中で用いる材料の気体放出特性データが長年にわたり収集されてきた。真空材料の構造材料として使われるステンレス鋼やアルミニウム合金の表面処理、表面粗さを変えたときの気体放出特性が比較され、まとめられている¹⁻⁴⁾。核融合炉用材料^{5,6)}、低ガス放出材料、表面処理として、TiN 薄膜^{7,8)}やアルミニウム陽極酸化処理⁹⁾、BN 薄膜¹⁰⁾、チタン及びチタン合金やその表面処理^{11,12)}、Cu 合金材料¹³⁾など、また、加速器関係で、高 Mn ステンレス鋼¹⁴⁾、アルミナ複合材¹⁵⁾、各種電線¹⁶⁾、合成樹脂¹⁷⁾、磁石材料¹⁸⁾等の真空材料の気体放出測定が報告されている。

気体放出の要因には、熱、光、荷電粒子、摩擦等の刺激、反応性気体と材料の接触等多くのものが挙げられ、それぞれの気体放出特性を測定するための装置が製作されている。本稿では、それらの中でも最も多くの測定データが存在している熱脱離による気体放出測定方法に関して、確からしい測定をするための工夫を交えて我々が評価用に製作した装置について述べる。

2. 気体放出特性測定手法

真空装置に使う真空材料からの気体放出特性を測定する代表的な手法は2つある。

一つは試料の温度を上昇させ、温度上昇の過程で放出され

る気体の量とガス種を測定するもので昇温脱離 (TDS: Thermal Desorption Spectroscopy) 法と呼ばれる。TDS 法は Redhead¹⁹⁾、Carter²⁰⁾により確立された手法である。単結晶表面上の特定の元素、分子について、脱離の活性化エネルギーを正確に求めたり、吸着の次数を求めるなど、吸着と脱離現象の詳細な解析に用いられている。気体放出速度、気体放出量、放出される気体の種類がわかることから、実用表面である真空材料の評価にも応用されている。なお TDS 法による微小片を試料にしたガス放出評価方法については文献²¹⁾に詳細に解説されている。TDS 法に用いる試料は数10 cm²で比較的小さく、数時間から1日程度の短時間で評価が可能である。複数の比較したい試料を同一条件で測定し、相対的に評価する。

もう一つは、室温での気体放出速度、気体種類を評価する手法である。大気圧から排気したときの気体放出速度の経時変化や、ベーキング後の室温での気体放出速度を得るために用いられる。例えば、スループット法 (差圧流量法)²²⁾、ビルドアップ法²²⁾、コンダクタンス変調法²³⁾、流路切り替え (SPP: Switching between Two Pumping Paths) 法²⁴⁾などが知られている。これらのうち、コンダクタンス変調法と SPP 法は、ポンプからの気体の逆流や、真空計からの気体放出など、試料から放出される気体放出測定の誤差になるものを除去する方法として考案された。超高真空や極高真空領域で使われる材料のベーキング後の室温における到達圧力付近での気体放出速度測定をより正確に行うことができる。

室温での気体放出速度測定では、試料とバックグラウンドのガス放出速度の差が小さくなるため、表面積の大きい試料が必要となる。測定時間は半月程度の長時間を要する。

上記2つの手法は、いずれも試料から放出された気体分子が測定装置の真空容器内壁に再入射して相互作用し、再脱離するということを繰り返した後、検出器で検出される。試料から放出された気体分子を直接測定するには、分子線法²⁵⁾を用いる必要がある。

放出気体の成分比を正しく把握するためには四重極質量分析計や全圧計の校正が重要であるため、校正方法についても詳しく述べた。

* 平成25年7月3日 日本真空学会2013年7月研究例会で発表

*¹ ㈱アルバック (〒253-8543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500)

3. 昇温脱離法 (TDS)

3.1 TDS 測定装置

Fig. 1 に TDS 装置の概略図を示す。この装置は石英ガラス製チューブを含む測定室を大気解放し、K 熱電対を点溶接した試料を石英ガラス直上の熱電対導入ポートからつりさげて測定装置内に導入する。排気経路 1 で一定時間排気後、排気経路 2 に切り替えて一定時間排気する。その後試料を一定昇温速度で加熱し TDS 測定を行う。赤外線ゴールドイメージ炉により、石英ガラスを通して真空外部から試料のみを加熱する。気体放出流量はオリフィス上流側及び下流側に取り付けた B-A (Bayard-Alpert) 真空計を用いてスルーポット法で求める。ガス種はオリフィス上流側の四重極質量分析計 (QMS) を用いて検出する。この装置において、検出器である B-A 真空計、四重極質量分析計は、試料交換時にも常に真空中にあり、大気に曝されることはない。測定をしていないときには常に超高真空状態に置かれている。しかし熱電対と試料室は試料交換の際に大気圧に曝される。そのため、試料室、熱電対からの気体放出が比較的大きな値のバックグラウンドとなる。バックグラウンドを低減するために、測定室が大気にさらされない様にマニピュレータで試料を搬送する TDS 装置もある²⁶⁾。われわれが製作した試料搬送式の装置と Fig. 1 の装置を比較すると、試料搬送式の方が一桁程度測定下限は低い。しかし、Fig. 1 の装置では試料形状がある程度自由になるのに対し、試料搬送式の装置では測定可能な試料形状が平板に限られる。

Fig. 1 の装置では、検出器である B-A 真空計、及び四重極質量分析計は、ポンプまでの間の配管に流れと垂直な方向に取り付けた。TDS 測定の主な検出器は、一般的には四重極質量分析計であるが、真空材料の評価の場合には、気体放出速度を評価の尺度にしたいということと感度の経時変化が少ないという理由から、窒素圧力表示の B-A 真空計と窒素に対するコンダクタンスとを用いて、気体放出速度を算出できる装置構成とした。

Fig. 1 Schematic diagram of thermal desorption spectrometer.

Chan 等は定量的な誤差の解析を行い、昇温脱離測定の際、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(1)を導いた²⁷⁾。

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

本装置の場合、容積 $V = 5.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 、オリフィスコンダクタンス $C = 1.32 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ なので、時定数 $\tau = V/C = 0.417 \text{ s}$ であり、したがって $\beta \leq 4.8 \text{ K/s}$ となる。通常本装置で測定を行うときには、昇温速度 β は $0.1 \sim 0.2 \text{ K/s}$ であり、(1)の条件を満たしている。

いずれの検出器も試料が直接見える位置には設置されていない。検出器が試料を直視していない装置構成では、金属材料を加熱した場合、その金属が蒸発する温度に十分達して実際に蒸発していても、その金属を検出することはできない。しかし、検出器に蒸発した金属が直接入らないことは、検出器の汚染防止になり、安定な測定ができるという利点となる。

気体放出特性を測定する際には、測定前の試料及び、装置の状態が測定結果に影響を及ぼす。例えば試料がポリマーの袋に直接触れて保管されていた場合、同一の表面処理を行った試料を複数個測定したとき、測定値のばらつきが大きくなるという影響がみられた。また、測定のバックグラウンドの変動を極力小さくするために、測定前の試料が保管される場所や、試料を装置に入れる際に大気開放するときの湿度を一定にすることが望ましい。検出器が試料を直視せず、装置内壁と相互作用した後の気体の状態を検出している装置構成の場合には特に、バックグラウンドの変動を抑制する方策をとることで再現性の良好な結果を得ることができる。

上述した装置の製作時期はかなり古い。最近では、気体放出が少ないといわれているチタンを使って昇温脱離測定装置を製作し、真空材料の評価を行ったという報告²⁸⁾もされている。よりガス放出速度の小さい材料で装置を製作すれば、バックグラウンドレベルを下げることができ、より精度の高い測定につながると考える。

3.2 四重極質量分析計の校正

現在のところ四重極質量分析計の校正には決まった方法がなく、イオン電流を直接「流量」に変換できる簡便で安価で信頼性の高い校正方法の確立が望まれている。真空計の校正方法には標準リークを用いる方法、圧力淀みを作る方法、標準コンダクタンスエレメント (SCE) を用いる方法などがある。

このうち標準リークを用いるのが、最も簡便な校正方法である。具体的には、決まった流量の気体を流すことができるキャピラリーを用いた標準リークを用意して、ガス種毎にイオン電流を流量に換算する係数を求めるものである。ただし標準リークでは、使用に伴ってキャピラリーの上流側の圧力が低下し、リーク流量が低下する。この低下の定量的な予測が困難という問題点がある。

真空材料からの放出気体種で最も注目される水については、標準リークが容易に入手できない。その場合には、真空容器に真空計の下流側から水を導入して、淀みを利用して圧

力が一定の状態を作り，スピニングローター真空計等の絶対圧が測定できる真空計で圧力を測定，同時に四重極質量分析計の $m/z=18$ のイオン電流も測定し， $m/z=18$ のイオン電流を水の圧力に換算する係数を求める．更に，別途測定した排気速度を用いて水の気体流量に変換する換算係数を求めることで水の気体流量を定量化できる²⁹⁾．水以外でもガスを用意すれば同様に校正を行えるが簡便ではない．

最後に産業技術総合研究所で開発された SCE³⁰⁾ を用いて校正した例を示す．SCE は，エレメント中いずれの場所でも分子流になる条件で使用する．分子流であれば，SCE 上流側圧力 P_f から下流側の気体流量 Q_d を (2) により計算することができる．

$$Q_d = P_f \times C_f \sqrt{\frac{28 \cdot T}{M \cdot T_0}} \quad (\text{Pam}^3/\text{s at } T) \quad (2)$$

ただし， C_f ：あらかじめ測定した SCE の分子流コンダクタンス， T_0 ：分子流コンダクタンスを測定したときの温度， M ：気体の分子量， T ：温度である．

校正には，標準コンダクタンスエレメントと校正する気体，コンダクタンスの上流側圧力測定のための真空計，上流側の気体排気用のポンプ等が必要である．用意するものと手順を考えると，簡便さは，キャピラリー標準リークを用いる方法と，圧力淀みを作る方法との中間にあたる考える．標準リークに比べると，上流側の圧力低下による予測できないリーク量低下がないため信頼性が高い．また，気体さえ用意すれば，SCE は 1 本だけであらゆる気体について校正が可能である．圧力淀みを作る方法に比べると，校正に用いる気体は少量でよく，超高純度の高圧ガスポンプは必要ない．更に，イオン電流を，圧力を介さずに，直接流量に変換できるという利点がある．

Fig. 1 の TDS 装置では，熱電対用の導入ポートに SCE を取り付けて QMS を校正した³¹⁾．今回用いた SCE の分子流コンダクタンスは， $1.237 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ （温度： $25.9 \pm 1.0^\circ\text{C}$ ，圧力範囲： $10^2 \text{ Pa} \sim 10^4 \text{ Pa}$ ，相対拡張不確かさ 6.3%）であった．上流側圧力は，水素では $1 \text{ kPa} \sim 10 \text{ kPa}$ ，水では $0.7 \text{ kPa} \sim 2.2 \text{ kPa}$ の間で変化させた．このときの下流側流量は，水素で $5 \times 10^{-7} \text{ Pam}^3 \text{ s}^{-1} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ Pam}^3 \text{ s}^{-1}$ ，水で $10^{-7} \text{ Pam}^3 \text{ s}^{-1}$ 台前半であった．

校正後の流量感度 S_Q （四重極質量分析計のイオン電流/気体流量）と窒素に対する相対感度 S_{rN_2} を Table 1 に示す．

Table 1 Flow rate sensitivity (S_Q) and sensitivity relative to that of N_2 (S_{rN_2}) for various gases.

Gas species	Measured m/z	Flow rate sensitivity S_Q ($\text{A}/(\text{Pam}^3 \text{ s}^{-1})$)	S_{rN_2}
H_2	2	1.78×10^{-2}	0.28
H_2O	18	3.44×10^{-2}	0.55
CO	28	6.22×10^{-2}	0.99
N_2	28	6.30×10^{-2}	1.00
CO_2	44	6.45×10^{-2}	1.02

3.3 TDS 測定結果例

昇温脱離測定に用いた試料は，電解研磨したステンレス鋼で，試料寸法は $45 \text{ mm} \times 45 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ （表面積： $4.14 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ）である．測定前にエタノールで超音波洗浄を行った．Fig. 2 は，四重質量分析計の $m/z=2, 18, 28, 44$ のイオン電流と， $m/z=2, 18, 28, 44$ の 4 つのイオン電流の和 ($\Sigma(I_2 + I_{18} + I_{28} + I_{44})$) を表示した結果である．Table 1 の流量感度を使って，Fig. 2 の $m/z=2, 18, 28, 44$ をそれぞれ水素，水， CO ， CO_2 として流量に変換した昇温脱離スペクトルを Fig. 3 に示す．Fig. 3 の縦軸は，気体放出速度（気体流量を表面積で割った値）になっているが，昇温脱離測定時の流量，圧力は，校正時の流量・圧力範囲と同じ領域で測定できている．

「SUM QMS」は水素，水， CO ， CO_2 の 4 種類の気体放出速度の積算値であり，最も実際の気体放出速度に近いものと

Fig. 2 Thermal desorption spectra of an electrolytically polished stainless steel (SUS304L) sample.

I_2 : ion current for $m/z=2$, I_{18} : ion current for $m/z=18$, I_{28} : ion current for $m/z=28$, I_{44} : ion current for $m/z=44$, $\Sigma(I_2 + I_{18} + I_{28} + I_{44})$: sum of I_2 , I_{18} , I_{28} , and I_{44} .

Fig. 3 Thermal desorption spectra after calibration by SCE.

B-A: outgassing rate measured by the throughput method with B-A gauges.

SUM QMS: sum of calibrated outgassing rates for H_2 , H_2O , CO , and CO_2 .

考える。「B-A」はオリフィス上流側および下流側のB-A真空計の圧力値 P_1, P_2 とオリフィスのコンダクタンス C から求めた。「SUM QMS」は300℃以上でも増加しているが、「B-A」は300℃以上で減少している。また、Fig. 2の「 $\Sigma(I_2 + I_{18} + I_{28} + I_{44})$ 」も300℃以上で単調には増加をしておらず「SUM QMS」とは異なる形状であった。

水素は、窒素に対する流量感度が低く、また水素のコンダクタンスは窒素に比べて大きい。このためB-A真空計で測定した気体放出速度もイオン電流の積算値も実際よりも小さく評価されていたため、300℃以上での昇温脱離スペクトルの形状が合致しなかったと考える。

このように、四重極質量分析計が校正されていないと昇温脱離スペクトルの形状が変わってしまうことがある。

四重極質量分析計でも全圧計でも、定量的な評価を正しく行うには気体種類を特定しなければならない。昇温脱離測定で高温になると、試料表面に付着していた汚れがハイドロカーボンとして放出され、マススペクトルが複雑になるが、気体種類特定が困難なため、これらを定量することは難しい。

4. 流路切り替え (SPP) 法²³⁾

4.1 SPP 法測定装置

気体放出流量を測定する手法は、主にスループット法が用いられている。しかし、この方法には測定する気体放出速度が小さくなると、① 2台の真空計の校正誤差や測定下限の違いによる測定誤差が大きくなる、② 真空計からの気体放出が測定値に比べ相対的に大きくなり測定誤差になる、という問題が生じる。これらの問題点を解決する方法としてSPP法が開発された。

SPP測定方法の概念図をFig. 4に示す。試料からの気体放出による流量を Q_s 、コンダクタンス C が既知のオリフィスの上流側部分からの気体放出による流量を Q_u 、オリフィス下流側部分からの気体放出による流量を Q_d 、オリフィス上流側圧力を P_1 、オリフィス下流側圧力を P_2 とし、オリフィス上流側の経路を通すバルブを V_u 、下流側の経路を通すバルブを V_d とする。今、 Q_s をオリフィス上流側の排気経路(V_u 開 V_d 閉)で排気したときの圧力 P_{1u} は、

$$P_{1u} = P_{2u} + (Q_s + Q_u)/C \quad (3)$$

Fig. 4 Illustration diagram of explaining the concept of the SPP method.

であらわされる。ただし、 P_{2u} は V_u 開 V_d 閉のときのオリフィス下流側圧力である。

Q_s をオリフィス下流側の排気経路(V_u 閉 V_d 開)で排気したときの圧力 P_{1d} は、

$$P_{1d} = P_{2d} + Q_u/C \quad (4)$$

ただし、 P_{2d} は V_u 閉 V_d 開のときのオリフィス下流側圧力である。

P_2 は全気体流量 $Q_{TOT} = Q_s + Q_u + Q_d$ を実効排気速度 S で割った値で Q_s の排気経路によらない。

$$P_{2u} = P_{2d} = P_2 = (Q_s + Q_u + Q_d)/S \quad (5)$$

(3)と(4)の差をとると、次の(6)式により試料からの単位面積当たりの気体放出速度 q を求めることができる。

$$q = (P_{1u} - P_{1d}) \times C/A \quad (6)$$

ただし A は試料表面積である。四重極質量分析計のイオン電流についても同様に V_u 開、 V_d 閉のときのマススペクトルから V_u 閉、 V_d 開のときのマススペクトルを差し引くことで、試料のみから放出された気体のマススペクトルを測定することができる。

上記の測定概念に基づいて製作した測定装置概略図をFig. 5に示す。本測定装置では、大気暴露後の気体放出速度の変化など、気体放出速度が大きい測定の場合には上述の問題が無視できるので、SPP法は用いずスループット法で測定する。スループット法による測定時は、バルブ V_u 開、 V_d 閉にし、B-A真空計1の圧力とB-A真空計2の圧力差にオリフィスコンダクタンス C をかけて気体流量を求める。その後ベーキングを行い、ベーキング後の気体放出速度を求める際にSPP法を用いる。Fig. 6に測定中の圧力変化の一例を示した。流路を切り替えると、B-A真空計1の値は変化するが、B-A真空計2の圧力は変化しない。

SPP法では、流路を切り替えると圧力が一定値に落ち着くまでに数時間程度の時間が必要である。そのためSPP法では連続的な測定はできず、時間的に気体放出速度が変化する場合の測定には向かない。

また本装置は、ベーキングの後、温度を段階的に変化させ

Fig. 5 Schematic diagram of the apparatus used for the SPP method.

Fig. 6 Upstream pressure (P_1) and downstream pressure (P_2) at the orifice in the SPP apparatus.

ながらそれぞれの温度でSPP法による気体放出速度測定ができる。測定結果をアレニウスプロットし、ベーキング後の脱離の活性化エネルギーを求めることができる²⁴⁾。

4.2 SPP法測定結果例

ステンレス鋼製真空容器をSPP法により測定した例を示す³²⁾。試料は、UFC253フランジが両端についた円筒状のステンレス鋼製真空容器（内表面積：0.28 m²）であり、全面が化学研磨・精密洗浄処理されている（以下では試料CPと呼ぶ）。試料CPを装置に取り付け大気圧から排気し、150℃×20 hのベーキング後に温度を28℃→40℃→50℃→60℃→70℃→80℃→90℃→100℃→80℃→60℃→40℃→28℃と段階的に変化させながらSPP法で気体放出速度を測定した。28℃における気体放出速度は 2×10^{-9} Pams⁻¹であった。

Fig. 7に気体放出速度のアレニウスプロットを示す。データ点はほぼ直線上に並んでおり、このときの脱離の活性化エネルギー E_d が53 kJ/molであることが計算できる。

また、SPP法を四重極質量分析計のマススペクトルに適用した28℃での結果をFig. 8に示す。 V_U 開 V_D 閉のときのIon current Uも、 V_U 閉、 V_D 開のときのIon current Dのマススペクトルも主に検出された m/z は、2, 18, 28, 44であった。Ion current UとIon current Dの差をとり、試料からの気体放出のマススペクトルを得ると、 $m/z=2$ の水素だけであることがわかった。すなわち試料CPの場合、150℃×20 hのベーキング後、28℃での Q_s の主な気体種は水素であることまた、 $m/z=18, 28, 44$ は試料以外の Q_U や Q_D に起因することがわかった。

この測定では、室温における P_{1u} と P_{1d} の圧力差 ΔP_1 は約 9×10^{-8} Paである。Fig. 5の測定装置の到達圧力は 10^{-8} Pa台であるため、 10^{-11} Pam³ s⁻¹ m⁻²より小さい気体放出速度を求めるには、試料表面積を大きくしたり、より低い圧力まで排気できるポンプを用意したりする必要がある。真空計も適宜より低い圧力が測定できるものに変える必要がある³³⁾。

コンダクタンス変調法、SPP法は測定の手法を工夫したものであるが、最近の報告では、気体放出を極力抑制した四重極質量分析計を使って新たな気体放出測定を行う提案もなされている³⁴⁾。

Fig. 7 Temperature dependence of the outgassing rate q in the SPP apparatus.

Fig. 8 a) Mass spectra measured at 28°C at the upstream side and downstream side.

Ion current U: V_U , open; V_D , closed.

Ion current D: V_U , closed; V_D , open.

b) Difference of ion current U and ion current D.

5. ま と め

真空材料の熱脱離による気体放出速度測定について我々の製作した昇温脱離法測定装置、流路切り替え法測定装置を中心に概観した。真空装置で使う材料の実用的な気体放出特性評価の一助となれば幸いである。

〔文 献〕

- 1) Y. Ishikawa, K. Odaka, S. Ueda and H. Kamohara: Shinku, **32** (1989) 444.
- 2) M. Miyamoto, T. Itoh, S. Kobari, K. Narushima and H. Ishimaru: Shinku, **28** (1985) 87.
- 3) S. S. Inayoshi, K. Saito, Y. Ikeda, Y. Yan and S. Tsukahara: Shinku, **36** (1993) 238.
- 4) Y. Ishikawa: Shinku, **49** (2006) 335.

- 5) M. Hashiba, K. Akimoto, T. Hino and T. Yamashina: Shinku, **34** (1991) 95.
- 6) Y. Nobuta, Y. Yamaguchi, T. Hino and H. Yoon: J. Vac. Soc. Jpn., **55** (2012) 164.
- 7) K. Saito, S. Inayoshi, Y. Ikeda, Y. Yang and S. Tsukahara: J. Vac. Sci. Technol. A, **13** (1995) 556.
- 8) D. Fujita: Shinku, **45** (2002) 402.
- 9) S. S. Inayoshi and F. Ishigure: Shinku, **50** (2007) 205.
- 10) A. Itakura, M. Tosa and K. Yoshihara: Shinku, **37** (1994) 240.
- 11) M. Minato and Y. Itoh: J. Vac. Sci. Technol. A, **13** (1995) 540.
- 12) H. Kurisu, S. Yamamoto, M. Matsuura, T. Motimoto and M. Hesaka: Shinku, **50** (2007) 41.
- 13) F. Watanabe: Shinku., **49** (2006) 349.
- 14) M. Fukaya, S. Teraoka, Y. Sato, M. Uota and Y. Saito: Shinku., **49** (2006) 357.
- 15) M. Kinsho, Y. Saito, Z. Kabeya and N. Ogihara: Shinku., **49** (2006) 728.
- 16) T. Kubo, Y. Sato and Y. Saito: Shinku, **41** (1998) 217.
- 17) Y. Sato, S. Takada, T. Omori, N. Kimuta, T. Suzuki and Y. Saito: J. Vac. Soc. Jpn., **56** (2013) 422.
- 18) Y. Sato, T. Kubo, I. Sakai and Y. Saito: Shinku, **43** (2000) 962.
- 19) P. A. Redhead: Vacuum, **12** (1962) 203.
- 20) G. Carter: Vacuum, **12** (1962) 245.
- 21) Y. Hirohata: Shinku, **33** (1990) 488.
- 22) Y. Ishikawa: Shinku, **43** (2000) 214.
- 23) K. Terada, T. Okano and Y. Tuzi: J. Vac. Sci. Technol. A, **7** (1989) 2397.
- 24) K. Saito, Y. Sato, S. Inayoshi, Y. Yang and S. Tsukahara: Shinku, **38** (1995) 449.
- 25) S. Komiya, Y. Sugiyama, M. Kobayashi and Y. Tuzi: J. Vac. Sci. Technol., **16** (1979) 689.
- 26) S. Inayoshi, K. Saito and M. Matsuura: ULVAC TECHNICAL JOURNAL, No. 58 (2003) 30.
- 27) C. M. Chan and W. H. Weinberg: Appl. Surf. Sci., **1** (1978) 377.
- 28) M. Takeda, H. Kurisu, T. Uchida, S. Yamamoto, K. Ishizawa, T. Nomura, T. Eda and N. Murashige: J. Vac. Soc. Jpn., **53** (2010) 136.
- 29) S. S. Inayoshi: Shinku, **50** (2007) 228.
- 30) H. Yoshida, K. Arai, M. Hirata and H. Akimichi: Vacuum, **86** (2011) 838.
- 31) S. Inayoshi, K. Motegi, H. Yoshida, H. Akimichi and T. Ohada: *50th Annual Symposium of the Vacuum Society of Japan kouen yoko syu* (Tokyo, 2011) p. 125.
- 32) S. Inayoshi, K. Saito, Y. Sato, S. Tsukahara, Y. Hara, S. Amano, K. Ishizawa, T. Nomura, A. Shimada and M. Kanazawa: Shinku, **41** (1998) 96.
- 33) S. Ichimura, M. Kokubun, M. Hirata, S. Tsukahara, K. Saito and Y. Ikeda: Vacuum, **53** (1999) 291.
- 34) F. Watanabe: J. Vac. Soc. Jpn., **51** (2008) 647.