

フィルターや真空封止部のリーク箇所の可視化

板倉明子^{1,*}・宮内直弥¹・北島正弘¹・矢ヶ部太郎¹・吉田 肇²¹ 物質・材料研究機構 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1² 産業技術総合研究所 ☎ 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

(2024年5月3日受付；2024年8月24日掲載決定)

Visualization of Micro-level Leak Position of Filters and Vacuum Seals

Akiko N. ITAKURA^{1,*}, Naoya MIYAUCHI¹, Masahiro KITAJIMA¹, Taro YAKABE¹ and Hajime YOSHIDA²¹National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

(Received May 3, 2024 ; Accepted August 24, 2024)

Operando hydrogen microscope (OHM) is an original hydrogen visualization equipment using electron stimulated desorption (ESD) method. In the equipment, permeated hydrogen atoms through the sample membrane are ionized by incident electron on the sample surface, desorbed into UHV environment and detected. By using the electron source of a scanning electron microscope (SEM) as the excitation source for ESD, we visualize the surface hydrogen distribution from the hydrogen desorption position. In the paper, we used OHM to visualize hydrogen leak position in standard conductance element (SCE), which is a filter of open type standard leak. As an example of measurement, we also identified the location of a leak in a sealing device.

KEYWORDS : leak visualization, hydrogen permeation, vacuum, standard conductance element

1. はじめに

社会がカーボンニュートラルを目指す中、水素はクリーンなエネルギー源として大きな期待を集めている。その一方で水素は、リークしやすい、広い爆発限界を持つ、金属の脆化を引き起こすなど、利用に際して多数の制約と課題がある。例えばパイプラインやタンクからの水素リークの問題に対処するには、リークを検出すること、材料自体の耐久性や信頼性を調査することの両方が必要である。

我々は独自開発した水素可視化装置を用い、水素の拡散および透過を計測してきた。超高真空 (Ultra-high Vacuum, UHV) 装置内の残留ガスの主成分は水素であり、フラグメントの元となる水分子をベーキングにより除去した後でも、真空容器に固溶されていた水素が容器内壁から真空環境中に放出される。水素など小さな原子・分

子は、金属を透過して真空チャンバー内部に浸透する可能性もあり、また水素はターボ分子ポンプやイオンポンプでは効率的に排気できない。このため、新素材や内面研磨、コーティング、表面酸化処理などの表面処理技術によって水素の放出を抑え、到達圧力の低減を目指した研究が行われている^{1~4)}。これらの研究では表面改質によって金属からのガス放出の総量を低減することが目的とされているが、試料表面全体を同時に計測しているため、特定のサイト、あるいは局所的な構造からのみ水素が放出されている可能性も除外できない。

水素の放出位置を可視化することはこれらの研究において重要だが、水素は表面組成の測定に使用されるオージェ電子分光法やX線光電子分光法では検出できないため、位置情報を正確に特定することが難しい。水素の可視化手法として、水素マイクロプリント法^{5,6)}、二次イオン質量分析法^{7,8)}、ケルビンプローブ力顕微鏡⁹⁾、3Dアトムプローブ^{10,11)}等があげられる。また我々は、表面分析手法の一つである電子励起脱離機構 (Electron Stimulated

*E-mail : itakura.akiko@nims.go.jp

Desorption, ESD)^{12~14)}を利用して水素を可視化するオペランド水素顕微鏡 (Operando Hydrogen Microscope, OHM)を開発した^{15~17)}。

OHMは実時間で表面水素の可視化を行うため、試料背面から透過してきた水素を時間とともに計測することで、材料内部の拡散現象を解析することができる。これまで、ステンレス鋼 (冷間加工二相 SUS304) のオーステナイト主体領域とマルテンサイト主体領域の局所拡散係数を水素透過量の経時変化から測定し^{18, 19)}、二相領域を通る水素拡散のモデルを作成した^{20, 21)}。また、SUS316 鋼の表面を覆う酸化クロム皮膜によりアウトガスの発生が抑制され、材料内部からの水素放出が半減したが、酸化クロムが不完全な穴状欠陥からは局所的な水素放出が確認された²²⁾。高水素透過材料であるバナジウムの水素透過現象から、結晶方位と水素透過量の依存性も解析している^{23, 24)}。

本研究では、OHMが、亀裂、溶接界面、多孔質材料などからのガスリークの位置を可視化するためにも利用できるか確認する試験を行った。サンプルとして、開放型の校正リークとして用いられる焼結ステンレス鋼フィルター (標準コンダクタンスエレメント, Standard Conductance Element, SCE) を使用した^{25, 26)}。水素がいつどこでフィルターを通過して出てくるかを確認し、さらに、ESDで脱離した水素イオンの数とSCEから漏洩する水素分子の数の関係から、ESD信号を定量解釈してリーク量を求めることを試みた。また、実用的なリーク検査の応用例として、小型の封止デバイスのリーク位置の特定を行ったので、併せて報告する。

2. 実験方法

2.1 オペランド水素顕微鏡と真空装置

OHMは、試料を汚染・破壊することなく、表面水素分布を実時間で画像として可視化する顕微鏡である。試料背面から水素を供給することにより、透過による表面水素の時間応答性を時間制限なく計測することができる。走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM, ERA 600FE, Elionix Inc.) をベースに開発されており、冷陰極型の電子線源を用いた電子線で試料表面を走査し、通常の二次電子像 (以下 SEM 像) と、その電子線を励起源として電子励起脱離した水素イオンの双方を検出することで、表面形状や表面状態を反映した水素分布の解析を行うことが可能である²⁷⁾。ESDの計測室は、ターボ分子ポンプ (Edwards Ltd., nEXT300D, 300 L/s)、イオンポンプ (Gamma Vacuum, TiTanTV, 240 L/s) で排気し、到達圧力は 5.70×10^{-8} Pa である。また、計測室のガス分析は四重極型質量分析器 (QMS; Pfeiffer/QMG220 PrismaPro) で行い、実験中に発生するガスが水素のみであることを

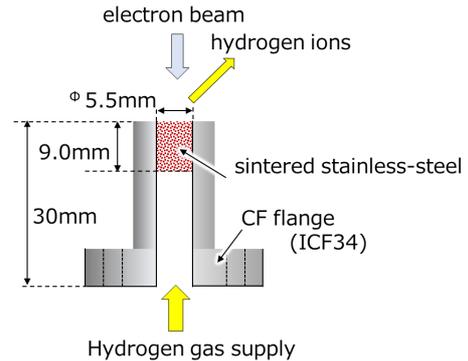


Fig. 1. (color online). Schematic diagram of Standard Conductance Element (SCE).

確認している。

OHMの特徴として、試料背面に水素を供給し、時間制限なく水素の透過を積分して計測する点がある。本実験では、水素供給室はターボ分子ポンプ (Pfeiffer Vacuum GmbH, HiPace300, 260 L/s) で 1×10^{-5} Pa まで排気したのち、水素を 10~5000 Pa の範囲で供給した。なお実験は、試料温度 373 K で行い、ESD 信号を 7 日間計測し続け、合計 3025 枚の水素分布画像を取得した。

2.2 標準コンダクタンスエレメント (SCE)

SCEは開放型標準リークの一種で、真空計や質量分析計を“その場”校正するために開発されたものである^{25, 26)}。SCEは、ステンレス製の焼結体をリーク媒体としており、焼結体の孔 (以下 Pore) の径を $1 \mu\text{m}$ 以下にすることで、SCEの上流圧力が 10^4 Pa 以下で分子流条件を満たすことができる (Fig. 1 参照)。

SCEを通る H_2 の分子流束 Q_{H_2} は、 p_s は水素供給室の水素圧力、 k はボルツマン定数 ($=1.38 \times 10^{-23}$ J/K)、 T は供給チャンバーの温度 ($=373$ K)、 M_{N_2} と M_{H_2} はそれぞれ窒素ガスと水素ガスの分子量としたとき、次のように計算される。

$$Q_{\text{H}_2}(\text{molec./s}) = \frac{C_{\text{N}_2} p_s}{k \sqrt{T \cdot T_0}} \sqrt{\frac{M_{\text{N}_2}}{M_{\text{H}_2}}} \quad (1)$$

ここで C_{N_2} は窒素ガスに対する SCE の分子コンダクタンスで、本実験で用いた SCE (Pureron Japan/SCE-ICF34-04, Low flow A type) の値は 4.88×10^{-11} m^3/s ($T_0=298$ K) である。

3. 実験結果

3.1 水素透過と全圧上昇および ESD 信号

Fig. 2 に、水素供給室の圧力を 100 Pa から 2000 Pa に段階的に上昇させたときの、QMS で測った計測室の水素分圧 ($m/z=2$) と、焼結体表面上の計測領域からの ESD

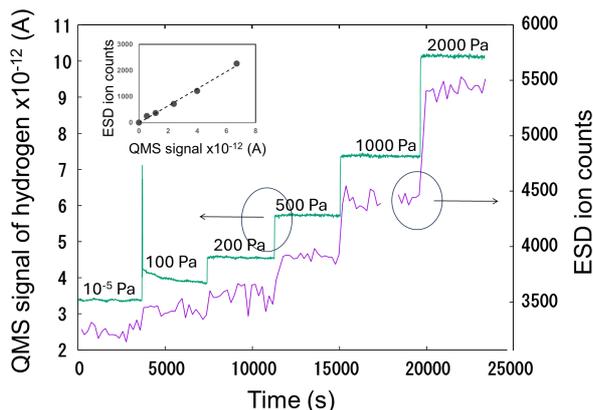


Fig. 2. (color online). Relation between QMS and ESD signal. QMS signal of hydrogen ($m/z=2$) and ESD ion counts at the same time. Inserted numbers are pressure of hydrogen gas in supply chamber at the time. Inserted small graph shows the relation between ESD counts and QMS signal. To exclude the influence of the background, the values at 10^{-5} Pa are subtracted from each of the QMS and ESD values.

水素イオン信号の総数とを示す²⁷⁾。計測室の QMS 信号は水素供給室へのガス導入に追従し、時間遅れなく一定値まで増加した (計測間隔は 10 秒程度)。また、ESD 信号も同様に時間遅れなく変化した (計測間隔は 200 秒)。なお、4000 秒付近に現れた QMS 信号の鋭いピークは、水素供給室に水素を導入するバルブの誤操作によるものであり、実験の本質とは無関係である。

水素供給圧力に連動した ESD 信号の急峻な上昇は、これまでの金属薄板を試料とした水素透過実験では観察されていない^{15, 20)}。金属表面で解離した水素が薄板内を拡散・透過してくる場合は、一定の時間遅れが生じる。このため、Fig. 2 での急峻な ESD 信号の上昇は、焼結体を構成する金属微粒子の内部を拡散してきた水素ではなく、

Pore を通過してきた水素分子によるものと推測される。グラフ内の挿図は ESD 信号と QMS 信号の関係で、バックグラウンドの影響を排除するために、QMS 信号と ESD 信号それぞれから、水素供給圧力 10^{-5} Pa での値を差し引いたものであり、比例関係を示している。

3.2 定量解析のためのバックグラウンド評価

UHV 環境における残留ガスの主成分は水素であるため²⁸⁾、水素計測を行う場合、残留ガスによるバックグラウンド影響が無視できない。また、バックグラウンドは、対象試料、ポンプ、真空容器の材質、導入ガスの履歴によっても異なるため、装置ごと、試料を変えるごとに計測し直す必要がある。

我々はまず、ESD 信号に影響を与える個別の原因を検討した。測定時に励起源となる電子照射をオフにしてもイオン信号が観測された。試料表面で電子照射によりイオン化した水素原子だけでなく、真空計や、イオンポンプによってイオン化された残留ガスなどが、イオン検出器に入った可能性が考えられる。Fig. 3 (a) に、SCE 温度 373 K で供給室内の水素圧力を一定に保ち、電子照射を on/off したときの ESD イオン数を示す²⁷⁾。図中の H_2 leak は $300 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ の ESD 測定領域で SCE を介して漏洩する水素分子数を式 (1) から求めた数値である。水素供給室の水素圧力を換え電子照射を切り替えながら、ESD 信号をプロットしたのが (b) である。横軸は SCE からの水素リーク量を分子数で示した。(c) では電子照射 off 時の ESD 信号を真のバックグラウンドとしてとらえ、on/off の差を、通過分子数に対して示した。ESD 信号と SCE からの水素リーク量の比例関係が得られた。

3.3 SCE を透過する水素の可視化

Fig. 4 に SCE の試料表面の SEM 像 (Fig. 4 (a) (b)) と、(b) の領域の ESD イオン信号の強度分布、つまり水

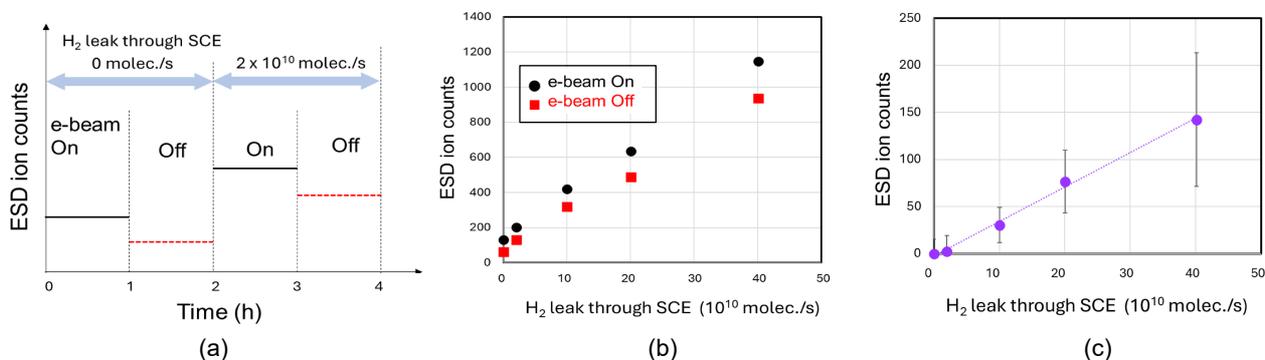


Fig. 3. (color online). (a) Schematic diagram of the relation between hourly mean ESD ion counts desorbed from the SCE surface and hydrogen leakage flux by supply pressure in the supply chamber. (b) Ion counts at different supply pressures as electron beam is switched on and off. (c) ESD ion counts during desorption from the SCE as a function of hydrogen supply pressure to the backside of the SCE after subtraction of ESD background signals. The SCE temperature was 373 K.

素分布 (c) を示す²⁷⁾。測定室に面したステンレス焼結体の粒部分と、焼結粒の間隙である Pore 近傍とは水素分布に差があり、SCE を構成する粒子表面の Pore の端の部分が高濃度になった。(c) の水素分布はバックグラウンドを除去したうえで7日間積算した値だが、24時間ごとに積算した水素の分布 ((d)–(j)) でも毎日同じ傾向が示され、つまり透過の初期と7日後で大きな違いは見られなかった。

4. 実験結果の解釈

4.1 水素リークと ESD 信号の増加の関係

ESD 信号は SCE の表面に吸着した水素原子がイオン化して脱離したものに对应する。Fig. 4 で透過の初期と7日後で水素分布に変化がなかったことから、ESD 信号は、

SCE を構成する焼結体のステンレス鋼粒子内に溶解した水素原子から脱離したものに由来するのではなく、水素分子が Pore を透過し、その後、微粒子表面に解離吸着したものであると考えられる。

Fig. 5 に水素透過と ESD 信号の模式図を示す。水素供給室の水素分子が SCE の Pore を通って計測室にリークし、計測室の水素圧力が上昇する (Fig. 5 “Step1”, “Step2”)。測定室の水素分子は SCE の表面やチャンバー内壁に衝突し、一部は解離、吸着する (“Step3”)。SCE の Pore の内壁と測定室側の表面はすべてステンレス鋼できているため、水素の解離吸着の確率は同一であると考えられる。SCE の Pore 内の上流側である水素供給室の圧力は $10 \sim 5000$ Pa であり、下流側である測定室の圧力は $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa であるから、7桁から9桁の圧力差がある。

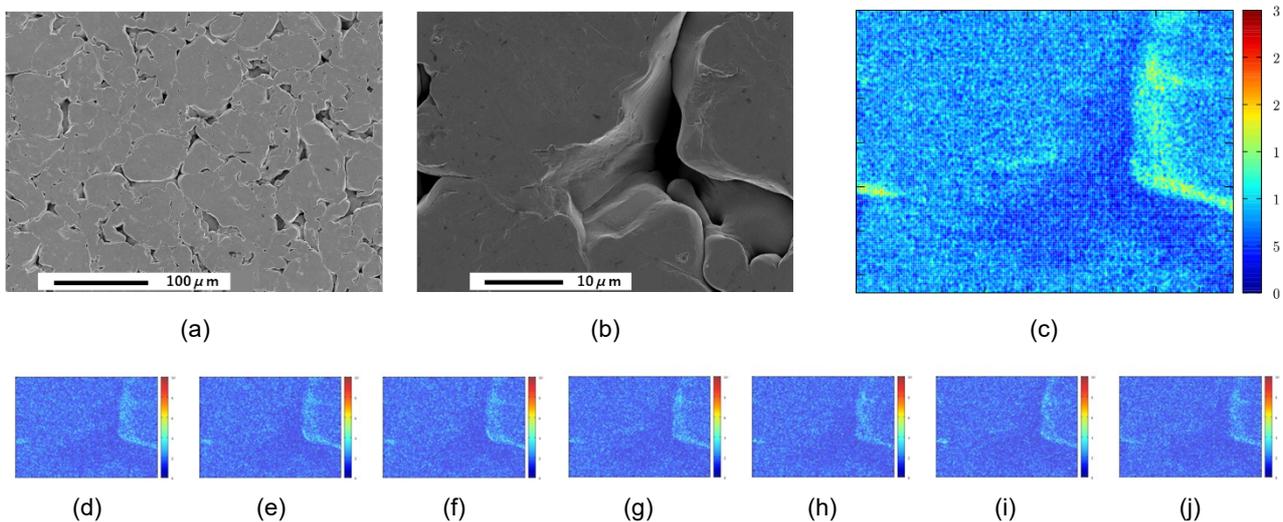


Fig. 4. (color online). (a), (b) SEM images of the surface of the SCE downstream of the hydrogen permeation (a, $300\times$; b, $2500\times$); (c) ESD ion image (300×225 pixels) of desorption from the same position as in (b), at the SCE temperature 373 K. The ESD signal was integrated for 7 days. The color bar shows the ion count from one pixel. (d)–(j) ESD ion images integrated daily, of 7 days.

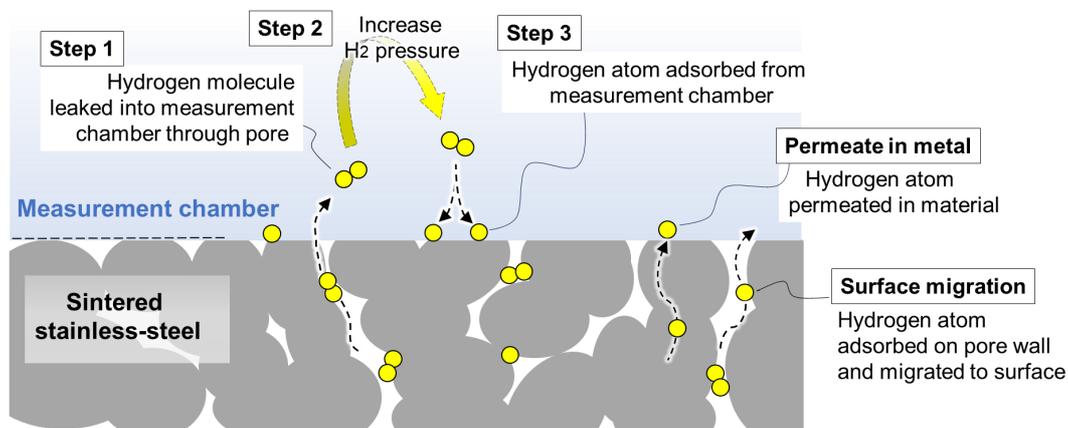


Fig. 5. (color online). Schematic diagram of hydrogen moving.²⁷⁾

よって、Pore 内の局所的な水素圧力は、測定室の圧力よりも高いと考えられ、したがって水素原子の表面数密度も、測定室側の表面よりも Pore 内壁や、その出口付近の方が高くなる。その結果 Pore 付近での ESD 信号が大きくなる。

4.2 水素の粒内拡散および表面拡散の影響

ESD 信号源は SCE の Pore からリークした水素分子のみではなく、焼結体を構成するステンレス鋼粒子に溶解した水素原子も皆無ではない。原子はステンレス鋼微粒子の内部に拡散し、金属に浸透する可能性がある (Fig. 5 “permeate in metal”)。ただし、ESD 信号の増加には時間遅延がないため、この実験では ESD 信号に対するこれらの水素原子の影響は無視できるほど小さいと考えられる (Fig. 2)。金属内部での水素の拡散を考えると、温度 373 K で水素供給室から測定室の間の厚さ 9.0 mm の距離のオーステナイト系ステンレス鋼を透過するには数か月かかる²⁰⁾。もうひとつ考えられる ESD 信号源は、Pore 内壁に吸着した水素原子の表面拡散である (Fig. 5 “surface migration”)。水素は測定室内に放出された後の試料表面だけでなく、リーク経路である Pore 内壁面にも解離して吸着される。Pore の計測室側開口の近くで吸着した場合は、表面拡散によって細孔壁の表面に沿って SCE の測定側面に移動する可能性がある。

4.3 局所リーク量定量化の試み

ESD 信号 (水素イオン数) と SCE を通過する水素分子の数を相関させることを試みた。

水素分子流束 Q_{H_2} は式 (1) から、 $p_s = 100$ Pa、 $T = 373$ K の場合、 $Q_{H_2} = 4.0 \times 10^{12}$ mol/s になる。この値は、ステンレス焼結体の見かけの表面積 2.4×10^{-5} m² 当たりであるから、ESD 測定面積 $300 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ ($= 1.2 \times 10^{-7}$ m²) では 2.0×10^{10} mol/s、 $36 \mu\text{m} \times 48 \mu\text{m}$ ($= 1.7 \times 10^{-9}$ m²) では 2.9×10^8 mol/s となる。透過実験中、測定室に面する SCE 表面の平坦部には、測定室内の水素分圧 1.0×10^{-7} Pa と平衡状態である水素が表面吸着していると仮定する。平坦部分水素イオン数は $4.65 \times 10^{14}/\text{m}^2$ 、一方 Pore 周辺は $7.12 \times 10^{14}/\text{m}^2$ と平坦部分の約 1.5 倍だった。水素分圧と吸着量の関係から、Pore 近傍の水素圧力は 1.5×10^{-7} Pa と推定した²⁷⁾。

Fig. 3 (c) の比例関係から、ESD 計測で検出される一つの H⁺ イオンが、 2.7×10^9 個の H₂ 分子 (または 5.4×10^9 個の H 原子) に対応することがわかっている。試料が均一な組成と構造を持つ場合、単位面積あたりの試料を通過する水素の透過速度は一定になるはずである。また温度と試料背面への水素供給圧力が一定であれば、水素流量は測定領域の形状や大きさに依存しない。SCE を通るリーク速度を測定したように、ESD 信号からリーク量を

計測できることになる。もちろん、亀裂、溶接界面、及び構造の不均一性などによる、水素透過量の差も検出可能である。

水素の ESD 信号は入射電子ビームのスポット径から決まる実際の照射面積と測定領域の大きさとのバランスにより、電子ビームや測定領域の大きさにも依存する。測定範囲が狭く電子ビームのスポットサイズが大きい場合、電子ビームは重なり合って試料上の複数点を繰り返し照射するため、リークや浸透の量を定量的に解析するには、各測定条件や SEM 倍率でガス放出量と ESD イオン数の関係を測定する必要がある。

5. 微小リークの実測例

小型のデバイスを真空環境、あるいは特定のガス雰囲気中で動作させるため、小型の真空セルに入れて用いる封止デバイスが存在する。封止デバイスには電極のシール部分、および、筐体にも複数の接合面があり、それらの部分のシールが不十分でリークが生じると、デバイスが動作しなかったり寿命が短くなったりする。筐体は、上下に分かれたボディを接合材を挟んで接合したものである。接合材の上面および下面に接合部分があり、それぞれの接合方法が異なっているため、そのどちら側にリークが生じるかを調査した。

本来であれば真空であるはずの筐体内部に、大気が入り込んで入っている。真空環境に置くことで筐体内部から OHM の計測室にリークしてくるガスと、その位置を特定する実験を行った。なお、この実験で用いた OHM はタングステンの電子線源をもつ電子顕微鏡 (JEOL, JAMP10) に ESD 計測のための改造を施したものである¹⁶⁾。

実験にさきがけ、筐体のシール面全面を計測するための回転式のホルダーを開発した (Fig. 6 参照)。OHM の試料位置にシール面が位置するよう、回転可能なロッドの径が 2 mm、その先端の試料はおよそ $1.5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ の直方体である。試料を回転させることで、シール面のすべてを計測した。

Fig. 7 に 4 面の計測結果 ((a)–(d)) と、そのうちの 1 面の長時間積算結果を示す。計測に時間がかかると筐体内

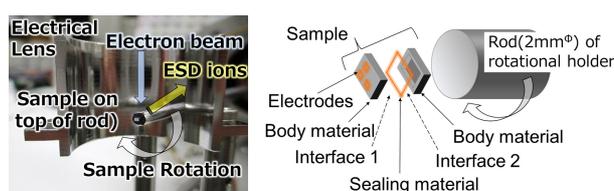


Fig. 6. (color online). Photo of rotatable sample holder and schematic diagram of it. The size of the sample was $1.5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$.

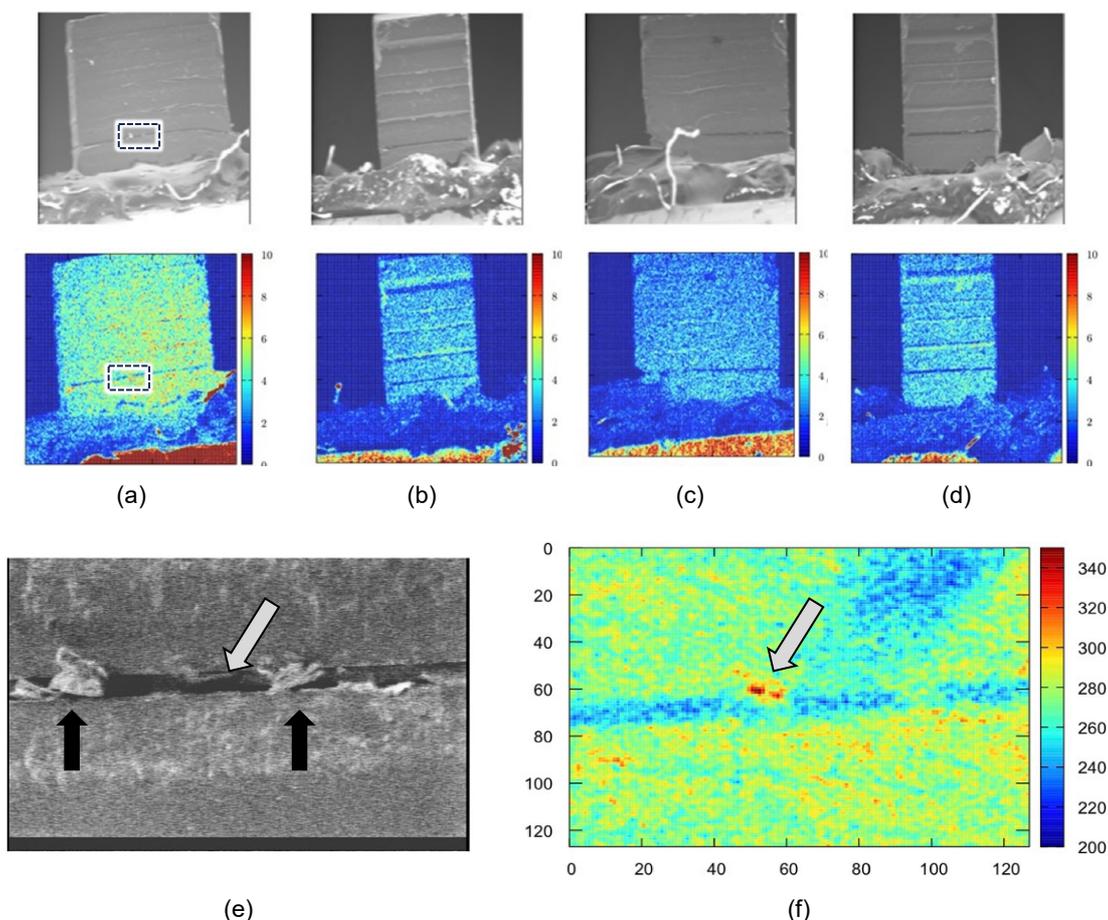


Fig. 7. (color online). SEM and ESD images of the four sides of the sealing device. (a)–(d) are SEM and ESD images of each side of the sealing device. (e) and (f) are enlarged measurements of the dotted areas in (a). The gray arrows indicate the locations where noticeable gas was visible in the ESD image (e) and the corresponding positions in the SEM image (d). Black arrows in (e) indicate areas with large debris.

のガスがなくなってしまうため、ベーキング等を行わずに計測を開始した。(a) (b) (c) (d) 各面のSEM像で接合場所を確認し、その位置からのESDイオン信号を可視化したものをそれぞれのSEMの下に並べた。接合部分の一点で突出したESD信号が観られた(a)の面について、二つの界面が画面に入るように拡大し(e)、積算計測をしたのが(f)である。なお、(f)のカラーバーはイオン計測数、縦軸と横軸は、ピクセル数で実際の長さではない。筐体外表面より、接合材が少し引っ込んでいるため確認しにくい、界面の上側(Fig. 6でのinterface 1)でイオン計測数が高くなっている((e), (f)中灰色の矢印の位置)。SCEでの計測と同様、ガスが湧き出している付近に吸着が多く、ESD信号が大きくなっていると考えられる。リークと思われる場所の左右にゴミがついているが((e)の黒矢印の部分)、接合時から存在していてその理由でリークが生じたのか、接合後に付着したものかの判定はできなかった。

6. ま と め

オペランド水素顕微鏡を用い、SCEからリークする水素ガスを観察した。焼結体のPoreを分子として透過した水素が、Poreの開口付近に吸着することで、リーク位置が可視化された。微小なリーク位置からの、微小なリークを特定する手段としてOHMを利用する例として、封止デバイスからのガスリーク位置を特定した。今後、溶接金属接合部やガス拡散を防ぐバリアフィルムからの局所的なガスリーク位置を可視化することで、実用材料の検査への展開が期待される。

一方、ESD信号からの絶対的な透過量、つまり脱離した水素イオン数を定量的に解釈することは容易ではなく、同じ材質や測定条件であっても、倍率を変えるたびに信号を校正する必要がある。個々の効果を詳細に考慮することで、同一の材料に限定すれば局所的なESD信号を流量に関連付けられることが分かった。

謝 辞

実験装置の特性解釈および解析にご協力いただいた東邦大学の高木祥示教授、後藤哲二教授および鈴木真司氏、岩澤智也氏に感謝いたします。高分解能 OHM の製作と初期データ取得にご協力いただきましたエリオニクス株式会社の弓削昌豊博士、小島靖彦博士に感謝いたします。さらに、データ解釈にご協力いただいた NIMS の村瀬義治博士、舛分倫子博士と稲石要氏に感謝いたします。本研究は、文部科学省・日本学術振興会科学研究費補助金(番号 JP 18H03849) の助成を受けて行われました。

文 献

- 1) Y. Ishikawa and V. Nemanic : *Vacuum* **69**, 501 (2003).
- 2) A. Itakura, M. Tosa, S. Ikeda and K. Yoshihara : *Vacuum* **47**, 697 (1996).
- 3) S. Tsukahara, S. Inayoshi, Y. Ootsuka, S. Misawa and A. Tanaka : *J. Vac. Soc. Jpn.* **43**, 209 (2000).
- 4) A.N. Itakura, M. Tosa, T. Yakabe, N. Miyauchi, A. Kasahara, T. Miyata and T. Shindo : *Vac. Surf. Sci.* **61**, 675 (2018).
- 5) T.E. Pérez and J. Ovejero-García : *Scr. Metall.* **16**, 161 (1982).
- 6) Y. Momotani, A. Shibata, D. Terada and N. Tsuji : *Mater. Today Proc.* **2**, S735 (2015).
- 7) T. Ohtsubo and K. Suzuki : “Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV : Detection of Hydrogen in Steel Using SIMS” (Springer, Berlin, Heidelberg, 1984).
- 8) V.I. Shvachko : *Mater. Sci.* **34**, 544 (1998).
- 9) H. Masuda : *Corros. Sci.* **49**, 120 (2007).
- 10) J. Takahashi, K. Kawakami and T. Tarui : *Scr. Mater.* **67**, 213 (2012).
- 11) J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi and T. Tarui : *Scr. Mater.* **63**, 261 (2010).
- 12) M. Sakurai, T. Hirayama and I. Arakawa : *The Japanese Society for Synchrotron Radiation Research* **5**, 329 (1992).
- 13) S. Takagi and T. Goto : *Surf. Sci.* **287–288**, 361 (1993).
- 14) K. Ishikawa, M. Yoshimura, K. Ueda and Y. Sasaki : *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4103 (1997).
- 15) N. Miyauchi, K. Hirata, Y. Murase, H.A. Sakaue, T. Yakabe, A.N. Itakura, T. Gotoh and S. Takagi : *Scr. Mater.* **144**, 69 (2018).
- 16) N. Miyauchi, T. Yakabe, Y. Murase, M. Kitajima, S. Takagi and A.N. Itakura : *J. Vac. Sci. Technol., A* **42**, 013201 (2024).
- 17) N. Miyauchi, T. Iwasawa, Y. Murase, S. Takagi and A.N. Itakura : *Vac. Surf. Sci.* **62**, 27 (2019).
- 18) N. Miyauchi, T. Iwasawa, T. Yakabe, M. Tosa, T. Shindo, S. Takagi and A.N. Itakura : *Appl. Surf. Sci.* **492**, 280 (2019).
- 19) T. Iwasawa, N. Miyauchi, S. Takagi, Y. Murase, Y. Yamada, A.N. Itakura and M. Sasaki : *Vac. Surf. Sci.* **62**, 635 (2019).
- 20) A.N. Itakura, N. Miyauchi, Y. Murase, T. Yakabe, M. Kitajima and S. Aoyagi : *Sci. Rep.* **11**, 8553 (2021).
- 21) A.N. Itakura, Y. Murase, T. Yakabe and N. Miyauchi : *Vac. Surf. Sci.* **64**, 568 (2021).
- 22) N. Miyauchi, T. Iwasawa, Y. Murase, T. Yakabe, M. Kitajima, S. Takagi, T. Akiyama, S. Aoyagi and A.N. Itakura : *Appl. Surf. Sci.* **527**, 146710 (2020).
- 23) T. Fujimaru, Y. Kimoto, S. Sato, N. Miyauchi, M. Nagamori, T. Kusawake, A.N. Itakura and Y. Matsumoto : *Vac. Surf. Sci.* **66**, 608 (2023).
- 24) T. Fujimaru, S. Miyai, T. Hirayama, T. Kusawake, A.N. Itakura and Y. Matsumoto : *Scr. Mater.* (2024), to be published.
- 25) H. Yoshida, K. Arai, H. Akimichi and T. Kobata : *Measurement* **45**, 2452 (2012).
- 26) H. Yoshida, H. Akimichi and T. Kobata : *J. Vac. Soc. Jpn.* **55**, 226 (2012).
- 27) A.N. Itakura, N. Miyauchi, M. Kitajima, T. Yakabe and H. Yoshida : *Vacuum* **228**, 113471 (2024).
- 28) K. Fukutani, S. Ogura and S. Ohno : *J. Vac. Soc. Jpn.* **59**, 145 (2016).