

オペランド水素顕微鏡による水素透過の可視化

板倉 明子, 宮内 直弥

オペランド水素顕微鏡は、材料を非破壊・非汚染で水素の存在分布を画像化する計測装置である。薄板試料の背面から水素を透過させながら可視化することによって、水素の透過しやすい領域と透過しにくい領域を判別することに成功した。また、領域ごとの結晶構造比率と透過の拡散係数や透過フラックスを実測し、複合構造中の水素の拡散モデルを作った。同水素顕微鏡を水素拡散防止の酸化被膜の性能検査にも利用したので、あわせて報告する。

はじめに

水素脆化は材料中に環境から侵入した水素が破壊を引き起こす現象である。影響因子は金属組織、強度や塑性ひずみ、水素トラップ種やその密度、変態挙動を含む材料因子、水素因子および応力因子に大別でき、それぞれの因子が複雑に相互作用を及ぼしあっている¹⁾。水素脆化メカニズムとしては、格子脆化説、水素助長局所塑性変形説、吸着水素誘起転位放出説、水素助長歪み誘起空孔説などが提案され、複合的な効果によって説明される場合も多く議論が続いている²⁾。

水素脆化機構の把握を難しくしている要因の一つは最小の原子である水素が鋼中を室温でも拡散し、その動的な挙動の把握が難しいことである。また、鋼の種類や環境によって水素挙動に優勢に働く機構が変化しうることである。また、たとえば腐食箇所が錆の形で直接観察されることで、腐食しやすい特定構造を制御するなど耐腐食材料の研究が進んでいるのに対し、水素はその位置情報を検出するのが困難なため、耐腐食材料研究に比較して遅れているといわざるを得ない。

材料構成原子の分析手法としては、オージェ電子分光法 (AES) や X 線光電子分光 (ESCA) の汎用性が高い。しかし水素はオージェ電子を持たず、また X 線光電子分光法でも直接観察されないため表面の水素を可視化する方法として、水素固有の

手法が用いられる。代表的なものが水素マイクロプリント法、銀デコレーション法、二次イオン質量分析法 (SIMS)、およびトリチウムオートラジオグラフィーである。水素マイクロプリント法や銀デコレーション法は水素存在位置に吸着した銀を測定する方法で、試料表面に残った銀を走査型電子顕微鏡 (SEM) 等で観察することでサブミクロンの高分解能で水素の存在を可視化する。SIMS は固体表面に一次イオンビームを照射し、発生する二次イオンを質量分析計で検出する方法であり、水素の検出が可能である。近年ではより詳細な水素分布を計測するため三次元アトムプローブを用いた高分解能な分布観察や、表面電位測定を利用したケルビンプローブフォース顕微鏡による水素可視化も行われている。電界イオン顕微鏡に質量分析器を取り付けたアトムプローブ電界イオン顕微鏡は、原子レベルでの局所分析装置である。金属材料における既存の水素可視化手法と各特長については、いくつかのレビューにまとめられている³⁾⁴⁾。

上記の水素可視化法は、水素を可視化させる際に薬剤による汚染や試料の破壊を伴う。また、あらかじめ試料に水素を吸蔵させた後に測定するため、吸蔵水素の枯渇による信号減衰も問題である。我々は材料を非破壊・非汚染で水素を観ることが、耐水素材料の研究に直結すると考え、表面科学で用いられる電子励起脱離の方法を利用し、材料から脱離させた水素を直接観察してきた^{5)~9)}。

電子励起脱離法による水素観察法

電子励起脱離

試料表面に電子を照射すると、入射電子の反射、散乱および回折とともに、試料からの二次電子の放出、電子照射による局所的な温度上昇による分子の脱離、さらに原子やイオンの脱離などの現象が起こる。図1に低エネルギーの電子線で、原子やイオンの脱離する過程を模式的に書き記す。縦軸はエネルギー、横軸は表面からの距離である。照射電子のエネルギーは吸着している原子(①)を直接脱離させるには十分でないが、原子の中の電子を基底状態から励起状態に移させることはできる。電子が励起状態になったことで、原子は結合状態から反結合状態(③)へと励起(②)され、ラジカル原子やイオンになることで表面に留まることができなくなり、脱離(④)する。この現象を電子遷移誘起脱離(Desorption Induced by Electronic Transition)という。電子遷移を引き起こすために電子を使う場合を特に電子励起脱離(Electron Stimulated Desorption; 以下ESD)ということもある^{10)~12)}。図1は脱離モデルのうち代表的なMenzel-Gomer-Redhead (MGR)モデルを紹介したが、電子遷移に複数のエネルギーレベルを経

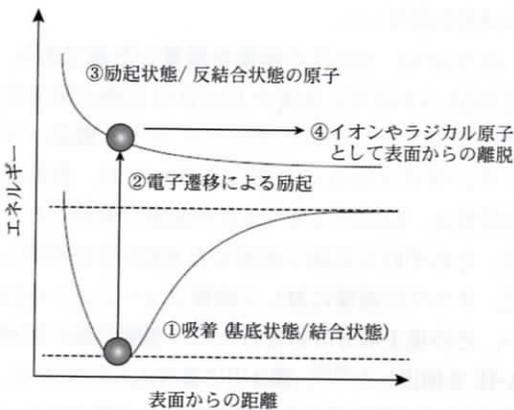


図1 電子励起脱離のエネルギーダイアグラム(MGRモデル)。表面構成原子に結合していた吸着原子が、電子照射により励起して反結合状態になり、表面を動き回ることなく、吸着していた場所から脱離する。

由するモデルもある¹³⁾¹⁴⁾。

ESDは試料を壊さず、表面吸着物を脱離させることが特徴である。また、②の遷移に要する時間は原子の移動に比較して十分短いため、原子は存在した場所から脱離する。これを画像化すると、その時間の表面分布のスナップショットをとる形になる。我々は水素可視化にこの手法を適用した。ESD測定においても、水素は移動しやすく、一部の試料には溶解しにくく、一般的なESD測定では構造物の水素画像を取得することは難しい。我々はこの問題を解決するため、系を超高真空環境に保ちながら、試料に水素を供給し続ける水素透過型のオペランド水素顕微鏡を開発することで、ESD手法を広く一般の材料研究に展開した。

オペランド水素顕微鏡

装置の模式図を図2に示す。オペランド水素顕微鏡は電子線で試料表面を走査し、SEM像と表面水素イオン像(ESD像)の双方を撮影することで、表面形状や表面状態を反映した解析を行うことが可能である⁵⁾。真空容器の中に試料を配置する一般的な実験用真空装置とは異なり、測定室と水素



図2 オペランド水素顕微鏡の模式図。通常のSEMでは、電子銃①から放出された電子が試料表面②を走査し、試料から放出された二次電子を検出器③で検出して画像化する。ESD測定は表面から脱離した水素イオンをイオン検出器④で検出して画像化する。超高真空環境下では、水素がすぐになくなってしまいうので水素供給システム⑥により、試料背面に水素あるいは重水素を供給する。

供給側を試料によって隔て、超高真空である測定室の壁の一部が、試料である構成になっている。試料背面に水素を供給し、試料を透過させながら測定することで時間制限のないデータ積算や、時間応答性を取得する。なお、測定室(試料表面側)は48時間のベーキングにより到達圧力は 10^{-8} Pa台、水素供給室(試料背面側)も同様に 10^{-5} Pa台まで真空排気しており、一部の実験は測定室の残留水素と区別するために、供給側に重水素を用いた。現在、水素画像を取得するために、水素イオンを検出しているが、輝度を上げるため将来的には中性のラジカル水素も検出することを計画している。なお、試料表面で再結合し、水素分子として脱離するものについては四重極型質量分析器で検出している。

画像解析

100~1000枚のESD像とSEM像のイメージフュージョンは、すべての時間のESD像を積算した画像に合わせて、SEM像を回転・切り出し・拡大縮小することによって実施した。時間ごとにまとめたESD像と同位置に合わせたSEM像を、全て同じ解像度(例えば 256×256)とし、各測定図を $256 \times 256 = 65536$ 行の1列行列に変換して、ESDの水素分布図に対してSEM像を足し、 $65536 \times$ 画像数の行列データとした。測定ごとに得られる数値強度範囲が異なるため、標準化(auto scaling)して、主成分分析した。主成分分析は、Matlab上で動作するPLS Toolbox (Eigenvector Research社)を用いた¹⁵⁾¹⁶⁾。

計測試料の調整

測定例として、代表的な構造材料であり真空容器材として使われるステンレス鋼の水素透過を紹介する。構造の違いが水素透過にどう現れるか確認するために、圧延して加工変態を導入した試料を用いた。市販のステンレス鋼(304L鋼)の板材に複数回の熱処理を行い、母相であるオーステナイト(face-centered cubic, FCC構造)の結晶粒を $100 \mu\text{m}$ 程度に制御した。次に、10%の冷間圧延

を施すことで、積極的にせん断変形を加えた。この条件で圧延したとき、オーステナイト粒内に加工誘起マルテンサイト変態によって、マルテンサイト相(body-centered cubic, BCCの一軸が伸びたbody-centered tetragonal, BCT構造)が現れることが、電子線後方散乱回折(Electron Back Scattered Diffraction, EBSD)の計測から確認されている。結晶粒サイズと試料厚さが同等であることから、試料背面から計測室側の試料表面に透過する水素は、単一、あるいは2個程度の結晶粒を経由していると考えられる。また、試料表面は表面の凹凸による濃淡がイオン像に現れないよう、鏡面仕上げとし、特に研磨による構造変化、例えばPdに見られるような微結晶化がないことを確認している¹⁷⁾。

実験結果と考察

水素透過実験

電子線エネルギーは1 keV、試料温度は473 K(200°C)で、試料内の水素を除去したのち、背面に0.1 MPaの水素を供給し、その時間を起点($t=0$)として、試料背面に水素を供給し、試料を介して超高真空の計測室に湧き出してくる水素を画像化した。測定領域は複数の結晶相を含むおよそ $300 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ とし、1枚の水素画像は400秒(インターバル50秒)で撮影し、65時間で、520枚の水素画像を取得した。

図3(a)は、520枚の画像を積算した値である。図3(b), (c)は同じ領域のEBSDの逆極点図方位マップで、それぞれ、オーステナイト構造、マルテンサイト構造の分布である。なお、水素画像取得と、EBSDは異なる真空装置で取得したため、それぞれの装置で撮影したSEM像を利用して、すべての画像に対して画像フュージョンを行い、その後主成分分析を行って、関連の強い領域A-Hを抽出した⁹⁾¹⁵⁾。図3中に書き込んだX, Yは、図3(a)の左側に見える特徴的なリング型の明るい領域や、同右下の明るい領域に対応する部分である。この部分については、図3(b), (c)のオーステナイトやマルテンサイトとの相関が明瞭ではない。

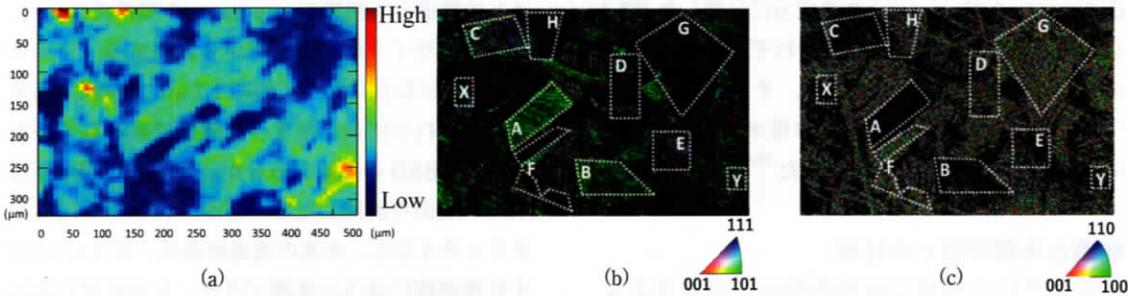


図3 (a) 冷間加工された SUS304 鋼の表面に湧き出してきた水素の分布. イオンカウント数 (High と Low) は, サンプルの裏側に導入してから 65 時間後までに測定した水素イオン分布図 520 枚の積算から判断している. (b) は EBSD で測定した (a) と同じ位置にのオーステナイトの逆極点図 (IPF) マップ, (c) はマルテンサイトの逆極点図マップ. IPF マップの色は, 法線方向 (ND) から見たときの結晶方位を表しており, 右下に示されている. (b) と (c) に, 特徴的な領域 A~H, X, Y を点線の枠組みで重ねて示した.

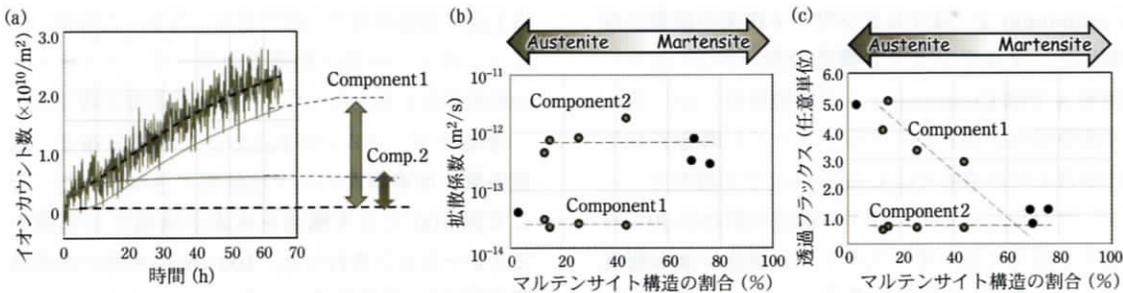


図4 (a) 領域ごとの ESD 水素イオン数の時間依存性の一例 (単位面積換算). 立ち上がりが遅いが, イオンカウント数が飽和する量の大きい Component 1 と, 立ち上がりは早い飽和カウント数の小さい Component 2 の 2 成分でフィッティングできる. (b) フィッティング結果から求められた拡散係数を, それぞれの領域内のマルテンサイト構造の割合順に並べた図. (c) フィッティング結果から求められた最大透過フラックス (時間を ∞ とした時のイオンカウント数) をマルテンサイト構造割合順に並べた図.

ここでは詳細は省くが, EBSD の分解能を上げて計測することにより, 水素透過の対応粒界との関連性が示唆されている⁸⁾. 粒界の両側に隣り合わせになった結晶の原子配列において, 粒界面の結晶格子 (対応格子) が双方の原子配列の中に存在する関係にある粒界を, 対応粒界 (Σ) と言う. リング型の明るい領域で計測された $\Sigma 3$ は, 3 つの原子面おきに対応格子が現れる形で, 対応粒界の中で最も整合性が高く, 粒界エネルギーは最も小さいものである.

構造と積算した水素分布図を比較する. まず, オーステナイト構造がみられる位置で水素量が大きいという関連性が見える. 特に (101) 方位の領域と, 水素量が大きい領域が一致した. 一方, マ

ルテンサイト構造がみられる領域では, 水素の積算量は少なかった. オーステナイト割合が比較的多い, マルテンサイト 15%, オーステナイト 85% の領域 C の水素イオン数を, 時間を横軸にカウントし, 以下のフィックの拡散式でフィッティングした¹⁸⁾.

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \quad (1)$$

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_d}{RT} \right) \quad (2)$$

$C(x, t)$ はある位置, ある時刻における溶質 (水素) 濃度, D は拡散係数, E_d は活性化エネルギー, R は気体定数, T は温度である. 単一成分でフィッティングすることができなかったため,

Component 1, Component 2 の成分に分離した (図 4 (a)). 算出される拡散係数がそれぞれ, $4.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ と $7.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ となり, それぞれオーステナイトとマルテンサイト中の重水素の拡散係数の文献値と, 矛盾のない値だった¹⁹⁾²⁰⁾.

構造と水素挙動との比較

それぞれの領域での局所的な拡散係数および, 最大透過フラックス (上記の式での C_0 の値) を, マルテンサイト構造の存在割合を変数としてまとめたのがそれぞれ図 4 (b) および図 4 (c) である. 各領域の構造割合と文献値との比較から, Component 1 はオーステナイト構造由来の拡散, Component 2 はマルテンサイト由来の拡散と推測した. マルテンサイト構造の割合が 3% 以下の領域 A では Component 1 の拡散係数に近い単一の成分のみが現れた. マルテンサイト構造が 10% 程度含まれた領域では Component 2 が現れた. しかしながら, マルテンサイト構造の割合が 70% を超える部分では, オーステナイト構造が 30% 程度残っているにもかかわらず Component 1 は現れない. この理由については, 後述する.

局所透過フラックス図 4 (c) では, オーステナイト由来と考えられる Component 1 の透過フラックスはマルテンサイト構造の割合が増えるに従って減少し, マルテンサイトが 70% になる付近ではゼロになる. 一方, Component 2 は, マルテンサイト割合に依存せず, 一定の値を示した.

水素拡散のモデル

単一領域でのオーステナイトおよびマルテンサ

イトの構造と, 拡散 Component の関係について, マルテンサイト構造の分布から説明する. マルテンサイトは転位に沿って幅約 $1.1 \mu\text{m}$ の線状, あるいは, それが何本か集まった線状に分布していることが EBSD の測定から分かっている. EBSD は試料の表面を計測したものだが, 材料内も同様であると考え, 水素の透過経路は, 図 5 (a) に示す拡散過程に従うと推測できる. この状況において, 図の下面から上面への水素透過は, オーステナイト, あるいはマルテンサイトのみを拡散して, 上面に到達することが可能である. 一方, マルテンサイトが多くなると, 図 5 (b) のようにオーステナイトが分断され, オーステナイトのみで下面から上面に透過することができなくなる. これが, マルテンサイトが 70% 程度の所で, オーステナイトの拡散係数が見えなくなった理由であると考え.

透過フラックスの解釈について構造分布と, 拡散係数, 水素濃度のみでは説明できなかった. そこで図 6 (a) で示す構造を水素が透過する拡散シミュレーションを行った. $100 \mu\text{m}$ の水素の透過経路に図 6 (b) の条件のマルテンサイト/オーステナイト界面を何回透過するかを設定し, オーステナイト割合 85% マルテンサイト 15% の共存構造, および, それぞれが 30%, 70% の共存構造に対して, 16 種類のパターンを仮定して計算した. 水素が界面を超える境界条件として, オーステナイトおよびマルテンサイトの飽和水素固溶量を考慮し, 固溶量大きいオーステナイトからマルテンサイトへの移動は 40%, 逆の場合は 100% が移動できるものとした (図 6 (b))¹⁹⁾²⁰⁾. 図 6 (c), (d) は透過フラックスの時間依存性を, シミュレーションし

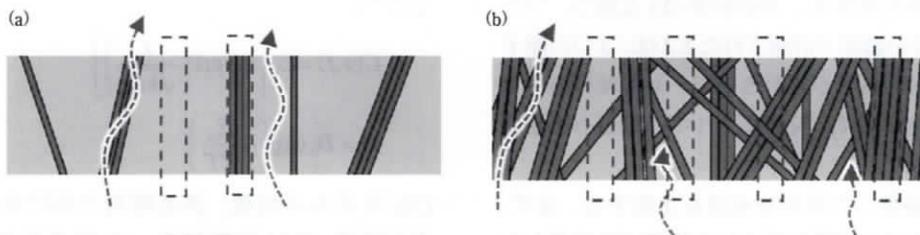


図 5 試料背面 (図の下側) の水素供給室から試料の様々な構造を介して SEM・ESD 室 (図の上側) に透過する水素の模式図. 線状の濃灰色がマルテンサイト構造, 薄灰色がオーステナイト構造. (a) マルテンサイト構造部分が少ない領域の断面の模式図. (b) マルテンサイト構造が多い領域の断面の模式図.

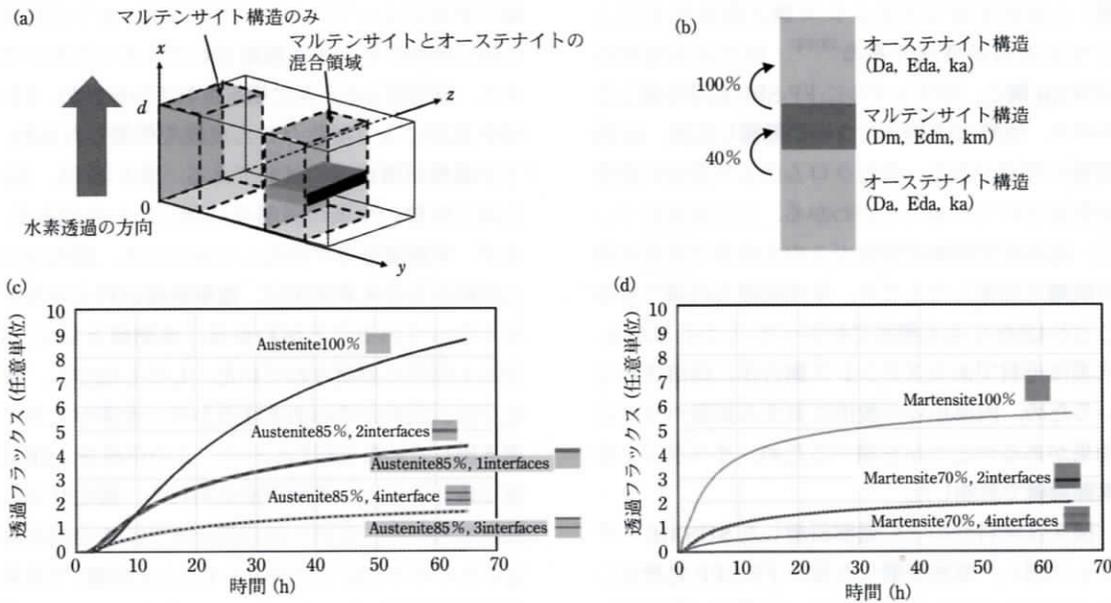


図6 (a) オーステナイトとマルテンサイトの複合構造中の拡散モデルの模式図。水素は下から上に拡散すると想定する。(b) シミュレーションに用いる変数など。(c) (d) はシミュレーション結果で、それぞれ、(c) オーステナイトの多い領域の拡散フラックスの時間変化。(d) マルテンサイトの多い領域の拡散フラックスの時間変化。

た結果である。図3で示した水素イオン数の時間変化とよく似たカーブが再現されており、このシミュレーションで仮定したとおり、構造の界面が透過挙動に影響していたことが推測される⁹⁾。また、いくつかのシミュレーション結果が重なっており、これはオーステナイトからマルテンサイトへ水素が移動する時の界面の数が、強く影響していることを示している。

このシミュレーションは100 μm の試料厚さの透過フラックスを良く説明しているが、より正確な考察を行うためには、マルテンサイト構造の幅やその分布、試料厚さに対する構造分布の方向の違いなどを考慮したシミュレーションが必要になる。また、この本項では水素の透過を、水素供給側である試料の下面から上面のみの1次元的な拡散からモデル化について説明した。透過距離に対して結晶構造がより小さくなった場合、あるいは、よりマクロな水素透過実験との比較を行う場合は、透過方向に対して直行する横方向の移動も考慮すべきである。マクロな水素拡散シミュレーションは複数行われているので²¹⁾、それらの結果と局所

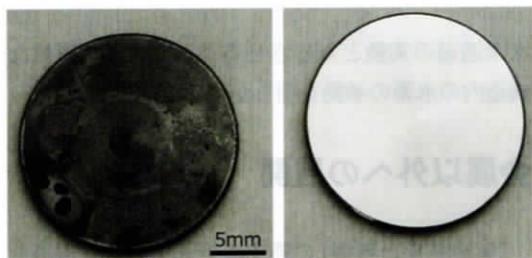
水素透過の実験と対応させることで、より複雑な構造内の水素の挙動を明らかにしていきたい。

金属以外への展開

「実験結果と考察」の節では金属中の水素透過を解説したが、金属以外を試料とした計測も行っている。液晶や光・電子デバイスの製造プロセスには、真空装置内での成膜や表面加工が必要になるため、真空容器の内壁がプロセスガスやプラズマで汚染・腐食・損傷を受けることがある。容器内壁からの発塵と製造物へのコンタミは、デバイス等の性能を左右するため、真空容器材料の内壁には各種コーティングが施されている場合がある。その中で、酸化クロムは高い耐食性を示す表面コーティングであり、また、超高真空容器内壁に酸化クロムコーティングを施すと、排気速度が高くなることがわかっている²²⁾。FF-SPP (Fe Free Super Passivation Process) 処理は、(株)コンタミネーション・コントロール・サービス社により開発された、酸洗浄と熱処理により緻密な酸化クロム層 (Cr_2O_3)

膜)を偏析させてステンレス鋼の防食性を向上させる表面処理法である²³⁾²⁴⁾。図7は未処理のSUS316鋼と、同サンプルにFF-SPP処理を施したものを、塩酸20%溶液に2時間暴露した後、24時間後の写真である。酸化クロムにより表面の腐食が制御されていることがわかる。この表面について、超高真空装置の残留ガスの主成分である水素の脱離を計測したところ、水素脱離も低減できることがQMSによる測定でわかった。しかしながら、水素は母材であるステンレス鋼自体に固溶されているため、内部からの放出に対する拡散バリアの効果があるかどうかを調べるため、オペランド水素顕微鏡で計測した。

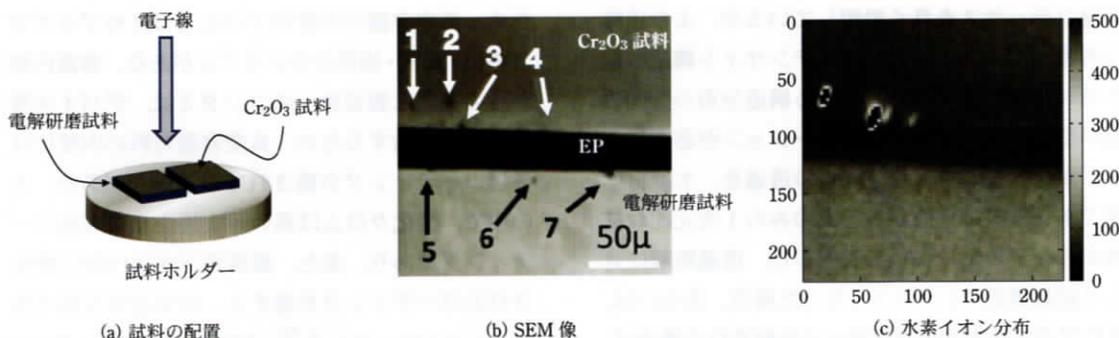
図8は試料台の上に電解研磨したSUS316ステンレス鋼と、電解研磨した後にFF-SPP処理をしたSUS316ステンレス鋼を並べて置き(図8(a)),上部からSEMで撮影したものである。(b)のSEM



(a) 電解研磨した表面 (b) 酸化クロム処理をした表面

図7 ステンレスへの酸化クロム被覆処理の耐食効果。

像の中央に入っている黒い帯部分は、2つの試料の間の隙間がそのまま撮影されてしまったものである。隙間部分の上部に撮影されているのが、FF-SPP処理により酸化クロム皮膜を作製した試料、下が電解研磨のみの試料である。図8(c)は、(b)と同じ位置の水素の脱離を計測したものである。まず、平面部分を平均化してみたとき、酸化クロム試料からの水素放出は、電解研磨試料よりも少なくなっていることがわかる。実測値として、3分の1程度に抑制されていた。しかしながら、酸化クロム試料の中のある2点から、水素が大きく湧き出しているのがわかった。この位置を、SEM像で確認すると、電解研磨試料にも、酸化クロム試料にもいくつもの穴状の傷があり、その中の特定のもののみ((b)での矢印の1と3の位置)で水素放出が顕著だったことがわかる。矢印2や4、あるいは電解研磨試料の中の5~7の傷部分からは、水素の目立った放出は見えなかった。このように、オペランド水素顕微鏡では、コーティング膜が完全にガスの拡散を抑制しているかどうかをマイクロスケールで確認できる。なお、この水素の放出については、表面のオージェ電子分光結果から、この部分でクロムが欠損していること、そして、傷の形状から、もともとの素材に存在していたマイクロインクルージョンが、電解研磨やFF-SPP処理の途中で抜け落ちたことにより、表面に井戸状の穴ができ、穴の側面から井戸の中に出てきた水素が、開口から



(a) 試料の配置

(b) SEM像

(c) 水素イオン分布

図8 酸化クロム処理表面と電解研磨表面の水素放出。(a)装置内での試料配置。(b)SEM像。図の上半分に酸化クロム被覆試料、下半分に電解研磨試料を配置している。双方の試料に点状の傷があり、それぞれに1~7の番号を振っている。(c)(b)の領域から放出された水素イオンの分布。傷の1と3の位置で大量の水素イオンが検出されている。

**モノクロでわかりにくいですが、2つの点部分からの水素放出は右の水素イオンカウント数で500付近。

湧き出しているのではないかと推測している⁶⁾。

まとめ

オペラント水素顕微鏡を用いて可視化した水素の表面分布をもとに、2つの構造が共存したステンレス鋼の水素の透過のモデルを作った。拡散係数および透過フラックスを混合する構造の存在割合で分類し、3次元の構造の入り方を考察することで、水素の拡散の条件を作り、局所透過現象を矛盾なく説明するシミュレーション結果が得られた。また、オペラント水素顕微鏡で、水素拡散防止のための酸化被膜の拡散防止能の確認を行うことで、金属以外の水素放出の調査にも利用できることがわかった。

謝辞

試料作製および構造解析にご協力いただいたNIMSの村瀬義治博士に感謝いたします。実験に協力してくれた東邦大学の高木祥示名誉教授、平田健一郎さん、筑波大学の岩澤智也さんに感謝します。画像解析およびシミュレーションにご協力いただいた成蹊大学の青柳里果教授に感謝いたします。この研究は2016年および2018年のTIA かけはし研究、JSPS 科研費18H03849、およびJST 未来社会創造事業JPMJMI18A3の助成を受けて行われました。

参考文献

- 鈴木春義, 百合岡信孝: 鉄と鋼, **10** (1981), 1657-1669.
- 南雲道彦: 水素脆性の基礎 水素の振る舞いと脆化機構, 内田老鶴圃, (2008).
- 秋山英二: ふえらむ, **21** (2016), 630-638.
- M. Koyama, M. Rohwerder, C. C. Tasan, A. Bashir, E. Akiyama, K. Takai, D. Raabe and K. Tsuzaki: Materials Science and Technology, **33** (2017), 1481-1496.
- N. Miyauchi, K. Hirata, Y. Murase, H. A. Sakaue, T. Yakabe, A. N. Itakura, T. Gotoh and S. Takagi: Scripta Materialia, **144** (2018), 69.
- N. Miyauchi, T. Iwasawa, T. Yakabe, M. Tosa, T. Shindo, S. Takagi and A. N. Itakura: Applied Surface Science, **492** (2019), 280-284.
- 岩澤智也, 宮内直弥, 高木祥示, 村瀬義治, 山田洋一, 板倉明子, 佐々木正洋: Vacuum and Surface Science, **62** (2019), 635-640.
- N. Miyauchi, T. Iwasawa, Y. Murase, T. Yakabe, M. Kitajima, S. Takagi, T. Akiyama, S. Aoyagi and A. N. Itakura: Applied Surface Science, **527** (2020), 146710.
- A. N. Itakura, N. Miyauchi, Y. Murase, T. Yakabe, M. Kitajima and S. Aoyagi: Scientific Reports, **11** (2021), 8553.
- 桜井誠, 平山孝人, 荒川一郎: 放射光, **5** (1992), 329-345.
- S. Takagi and T. Gotoh: Surface Science, **287/288** (1993), 329-345.
- 上田一之: Journal of Vacuum Society Japan, **53** (2010), 602-607.
- D. Menzel and R. Gomer: The Journal of Chemical Physics, **41** (1964), 3311.
- 福谷克之, 岡野達雄: Journal of Vacuum Society Japan, **49** (2006), 605-609.
- T. Akiyama, N. Miyauchi, A. N. Itakura, T. Yamagishi and S. Aoyagi: Journal of Vacuum Science and Technology B, **38** (2020), 034007.
- S. Aoyagi, T. Akiyama, N. Suzuki, N. Miyauchi and A. N. Itakura: Vacuum and Surface Science, **64** (2021), 1-4.
- Y. Murase, N. Miyauchi, A. N. Itakura and H. Katayama: Materials Transactions, **62** (2021), 41-47.
- 林主税: 真空技術, 共立出版, (1985).
- S. Xiukui, X. Jian and L. Yiyi: Materials Science and Engineering A, **114** (1989), 179-187.
- J. Xu, X. Z. Yuan, X. K. Sun and B. M. Wei: Scripta Metallurgica Materialia, **29** (1993), 925-930.
- A. Turk, S. D. Pu, D. Bombac, Pedro E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo and E. I. Galindo-Nava, Acta Materialia, **197** (2020), 253-268.
- 板倉明子, 土佐正弘, 矢ヶ部太郎, 宮内直弥, 笠原章, 宮田敏光, 進藤豊彦: Vacuum and Surface Science, **61** (2018), 675-680.
- 進藤豊彦: Vacuum and Surface Science, **63** (2020), 64-68.
- <https://contamination-control-services.com/solution/spp.html> (最終アクセス2021年12月28日).

いたくら・あきこ ITAKURA Akiko N.

1990 学習院大学自然科学研究科博士後期課程修了, 理学博士。物質・材料研究機構 表界面物理計測グループグループリーダー。日本物理学会, 日本表面真空学会所属。

みやうち・なおや MIYAUCHI Naoya

2007 東邦大学理学研究科博士後期課程修了, 理学博士。物質・材料研究機構 表面・微小領域分析グループ主任エンジニア。日本物理学会, 日本表面真空学会, 分子科学会, 原子衝突学会所属。