



Title	極高真空の発生および計測の開発に関する研究
Author(s)	渡部, 秀
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1317
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

極高真空の発生および計測の開発 に関する研究

渡部 秀

目 次

第1章 序論	
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究の背景（極高真空の必要性）	2
1. 3 研究の概要	4
1. 4 論文の構成	5
参考文献	7
第2章 真空技術の現状	
2. 1 はじめに	8
2. 2 到達圧力を決める要因	9
2. 3 真空構造材料	11
2. 4 真空ポンプ	13
2. 5 真空ゲージとその問題点	29
2. 6 圧力計測のための四重極質量分析計とその問題点	34
2. 7 まとめ	43
参考文献	44
第3章 極高真空発生のための新技術	
3. 1 はじめに	47
3. 2 表面処理技術	48
3. 3 実験装置	57
3. 4 排気試験	62
3. 5 まとめ	77
参考文献	79
第4章 極高真空の圧力計測のための新技術	
1. 5 はじめに	80
1. 6 四重極質量分析計の構造	82
4. 3 四重極質量分析計の低ガス放出化	86
4. 4 気相のイオンと電子衝撃脱離イオンのエネルギー分布	99
4. 5 極高真空領域の圧力計測	105
4. 6 Bessel Box型エネルギー分析器による気相のイオンと 電子衝撃脱離イオンの分離	107
4. 7 まとめ	115

参考文献

117

第5章 結論

118

研究業績一覧

121

謝辞

123

第 1 章

序 論

1.1 はじめに

17世紀、トリチエリによって、真空が単なる観念的な空間ではなく、実在する空間であることが初めて実証されて以来、真空ポンプの開発をはじめとする真空技術の歴史が始まった。こうした真空技術の初期の段階においては、真空は、「圧力」としての意味が大きく、圧力に関する研究が盛んに行われた。その結果、大気圧の存在、ボイルの法則、シャルルの法則、アボガドロの仮説等、物理学上きわめて重要な発見が相次いだ。これらの発見は、マクラウド真空計の測定原理の基礎となった。19世紀なかばになると、真空放電管が発明されそれ以降、真空は「実験環境」として利用されるようになった。実験環境としての真空は、たとえば、陰極線や陽極線あるいはX線等の発見をもたらし、近代物理学の進歩に大きく貢献した。その後、真空は、真空管、テレビのブラウン管、食品、半導体、宇宙開発など広く産業界で利用されるようになり、真空技術は、現代社会においてますます重要な存在になった。さらに科学が進歩すると、真空の質の向上が求められてきた。特に表面科学の分野では、清浄表面を得るためにより分子密度の小さな空間である超高真空が求められた。ラングミュールが超高真空中で多くの重要な発見をしたことは、あまりにも有名である。この超高真空は、表面科学のみならず、シンクロトロンのような加速器にも必要な実験環境となっている。このように、科学の進歩につれ、より圧力の低い空間、より清浄な空間が求められ続けている。原子操作、一個の電子の封じ込めなど、科学の取り扱う対象は、ますますミクロになり、その発展に伴い、超高真空よりさらに圧力の低い領域である極高真空が求められて来ている。

1.2 研究の背景（極高真空の必要性）

真空を利用する目的は大きく分けて三つある。

（1）力としての圧力差の利用

（2）空間を飛行する粒子に対する障害物の除去

（3）清浄表面を保つ

力としての圧力差の利用とは、例えば、真空チャックのような物である。また、シンクロトロンなどの加速器では、電子やイオンを長距離飛行させるため、真空を障害物を除去するために利用している。その他、表面科学では、清浄表面を保つために利用されている。このように真空の利用目的が異なると、求められる真空の圧力も変わってくる。一般に真空はその圧力によって、低真空（圧力 10^2Pa 以上）、中真空（圧力 $10^2\text{Pa} \sim 10^{-1}\text{Pa}$ ）、高真空（圧力 $10^{-1}\text{Pa} \sim 10^{-5}\text{Pa}$ ）、超高真空（圧力 $10^{-5}\text{Pa} \sim 10^{-9}\text{Pa}$ ）、極高真空（圧力 10^{-9}Pa 以下）に分類される。

[1]

その中でも、イオン散乱分光法などの表面分析では $10^{-8} \sim 10^{-9}\text{Pa}$ 台の環境下での分析が必要とされた。[2] [3]走査型トンネル顕微鏡が世に現れて、表面科学の進歩に大きな貢献をもたらした。現在では、その顕微鏡を使って原子操作などの研究も盛んに行われるようになった。IBM 研究所の D. Eigler がニッケル表面上にキセノン原子を並べて文字を書いたり[4]、青野等によってシリコン表面から 1 個の原子を引き抜く研究がなされた[5]先駆的な研究にはじまり、ナノテクノロジーの発展に伴い、メゾスコピックからアトムスコピックへと移行し始めている。こうした状況の中、従来の超高真空よりも分子密度の小さい極

高真空が求められている。

一方で、シンクロトロンのような大型加速器の建設が行われるようになって、圧力が $\sim 10^{-9}$ Pa 台の超高真空の利用の幅が拡大した。この超高真空の普及には、真空機器の発達が大きく寄与したことは勿論である。しかしながら、これらの真空機器の性能だけでは、極高真空を発生させ、計測するまでには、至っていない。ポンプを例にとれば、市販のターボ分子ポンプの場合、到達圧は $\sim 10^{-8}$ Pa 台であり、油拡散ポンプ、イオンポンプなどの場合は、それぞれ $\sim 10^{-9}$ Pa 台であるため、従来技術では極高真空を発生させることは究めて困難である。また、圧力計測においても、市販のゲージでの測定限界は、 $\sim 10^{-10}$ Pa 台である。

この現状を踏まえて、極高真空技術の開発を行うには、まず基本となる発生技術および計測技術の確立が必要である。

1.3 研究の概要

本研究では、

- ・極高真空を発生させる技術
- ・極高真空の圧力を計測する技術

を開発することを目的とする。

極高真空を発生させるためには、真空容器からのガス放出速度の低減とポンプの高性能化が挙げられる。真空容器からのガス放出を低減させるためには、一つには真空容器内壁の吸着サイトを減少させて、吸着分子の数を減らさなければならぬ。吸着している分子の数が減れば、その分子の脱離によるガス放出が低減されることになる。また、吸着している分子を容易に脱離させ、速やかに排気しなければならない。そのためには、真空容器表面の脱離の活性化工エネルギーが小さいことが求められる。真空構造材中に含まれる水素は、固体内拡散によって真空中に放出される。このガス放出を低減させるためには、真空構造材中の水素濃度を下げなければならない。また、拡散障壁を設けることでそのガス放出を低減できる。本研究では、以上の問題に対し真空容器に電解研磨処理を施すことによってガス放出速度の低減を図る。実際に電解研磨処理を施した真空容器で、十分に脱ガスしたチタンサブリメーションポンプを用いて極高真空を発生させた。

圧力計測では、従来のイオンゲージの持つ計測上の問題を解決し、極高真空の圧力計測を行う。従来のイオンゲージでは、X線限界、電子衝撃脱離イオンによる測定誤差、ゲージからのガス放出により、極高真空領域の圧力計測ができなかった。本研究では、それらの問題を解決し極高真空領域の圧力計測を行った。

1.4 本論文の構成

本論文の構成を Fig. 1.3 に示す。

第 1 章では、本論文の背景および目的について述べた。

第 2 章では、本研究に関する真空技術の現状について説明し、本研究の位置付けを説明する。

第 3 章では、真空構造材料としてのステンレス鋼に電解研磨処理を施したものとステンレス鋼の素材の表面のキャラクタリゼーションの比較を行う。さらに、真空容器を製作して排気をおこない、極高真空の発生に成功したことを述べる。

第 4 章では、極高真空中での圧力計測ができるようにするための四重極質量分析計の改良と極高真空の圧力計測について述べる。従来のイオンゲージの持つ問題点を解決し、極高真空の圧力計測をおこなった。また、気相のイオンと電子衝撃脱離イオンとの分離をおこなうため、別なタイプのエネルギー分析器を作製し、イオンの飛行軌道のシミュレーションを行うとともに、制作したエネルギー分析器を四重極質量分析計に装着してイオンのエネルギー分布を調べたことを述べる。第 5 章では、本論文の結論を述べる。

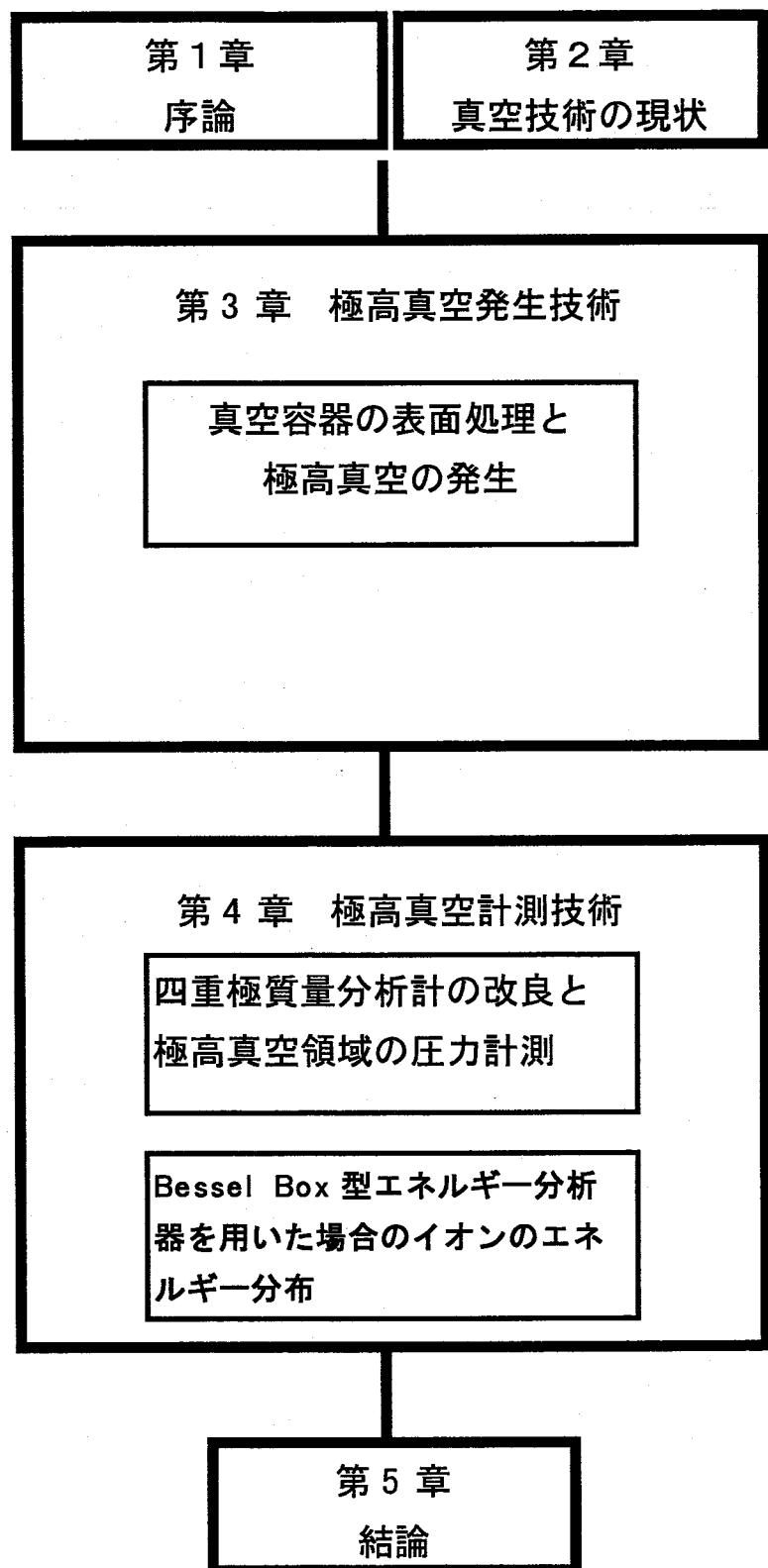


Fig.1.3 本論文の構成

参考文献

- [1]吉川秀司：真空ハンドブック,4, (アルバックコーポレートセンター) 1989
- [2]片山光浩博士論文（大阪大学大学院工学研究科）
- [3]T.Kobayashi, et al: Appl. Phys. Lett. 74, 673(1999)
- [4] D.M. Eigler, E.K. Schweizer, Nature 344, 524-526 (1990).
- [5] A. Kobayashi, F. Grey, R. S. Williams, and M. Aono, Science 259 (1993) 1724.

第2章

真空技術の現状

2.1 はじめに

本章では、従来の真空技術について述べる。ここでは、従来の真空技術の問題点を明確にし、そのうえで本論文の位置付けについて述べる。

真空技術は、真空の発生技術と計測技術の二つに分類できる。真空の発生技術においては、真空構造材料からのガス放出と、ポンプの性能が重要な問題となる。また、計測技術では、測定限界、測定誤差が問題となる。ここでは、現在の真空技術の現状とその問題点を紹介する。

2.2 到達圧力を決める要因

真空容器の中の気体を真空ポンプで排気していった場合、その容器の到達圧力を求めてみる。

真空容器の体積を V 、容器内部の圧力を P 、ポンプの排気速度を S 、真空容器からのガス放出速度を Q とすると、排気の方程式[1]は

$$SP = -V(dP/dt) + Q \quad (2.2.1)$$

と表すことができる。また到達圧力とは、圧力変化がなくなるので

$$dP/dt = 0 \quad (2.2.2)$$

る。(1)と(2)より

$$P = Q/S \quad (2.2.3)$$

となる。すなわち、到達圧力とは、真空容器からのガス放出速度 Q とポンプに排気速度 S との比で表すことができる。極高真空を発生させるということは、到達圧力 P を可能なかぎり下げる事である。そのためには、真空容器からのガス放出速度 Q を可能なかぎり小さくし、ポンプの排気速度 S を可能なかぎり大きくすることである。

排気の初期過程において真空容器からのガス放出とは、真空容器内壁に吸着している分子が脱離を起こすことによってガス放出が発生する。このガス放出のガス源は真空容器に吸着している分子であるから、一般にはベーキングによって吸着している分子を脱離させ速やかに排気をする。その結果、真空容器に

吸着していた分子が除去されるが、真空容器からのガス放出が無くなるわけではない。脱離によるガス放出が無くなると、次ぎには、真空構造材料内部に存在するガスが固体内拡散により真空中に放出されようになる。つまりガス放出のメカニズムが変化するわけである。そのガス放出のメカニズムの変化により、排気のようすも変化する。その様子を Fig.2.2.1 に示す。

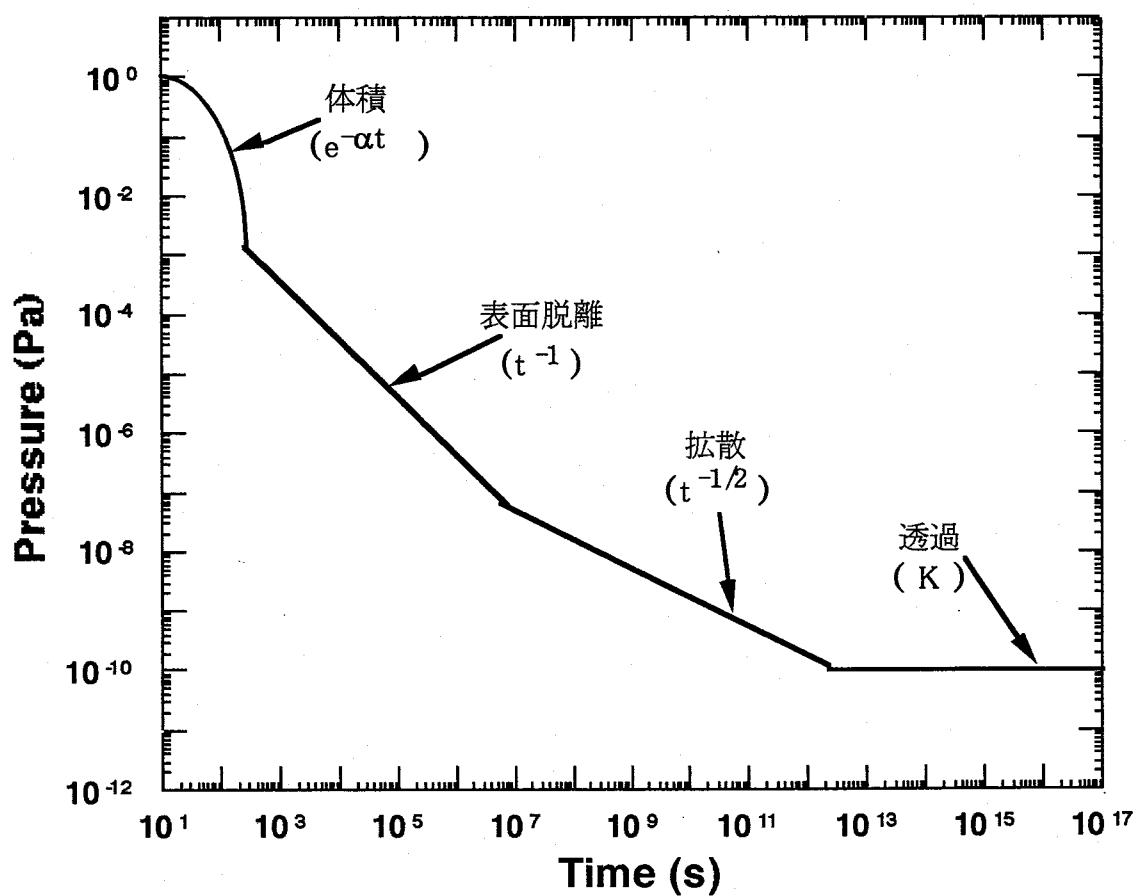


Fig.2.2.1 真空容器の排気時における律速過程.[3]

2.3 真空構造材料

真空は真空容器の中でつくられる。その容器に用いられる材料を真空構造材料と呼ぶ。真空構造材料の選定に際しては、まず材料の構造に注意しなければならない。例えば、高分子材料のように、材料の構造が隙間を持つ物は適さない。また、圧力の低い真空を得るには、ガス放出速度の低い材料であることが重要である。その他の条件としては、磁場を嫌う実験を行う場合では、非磁性材料が用いられる。これらの条件を満たす真空構造材料として、ステンレス鋼やアルミニウムが広く一般に用いられている[4]。その他の材料として、近年、銅[5]やチタン[6]が使われるようになってきた。また、材料からのガス放出を低く抑えるために種々の処理が施されている。代表的な表面処理を次に挙げる。

・洗浄

アルコール、アセトン等の有機溶媒を用いておもに真空容器の脱脂を行う。[7]

・ガラスピーブラスト

ガラスピーブを噴射して材料表面にたたき付けて、材料の表面層を除去する。

・研磨

表面を平滑にすることにより、吸着表面積と拡散によるガス放出を起こす面積を減らして、ガス放出を低減する。バフ研磨、電解研磨[8][9]、電解複合研磨[9-11]などがある。本研究では、電解研磨処理を行っている。

・ドライ酸化

真空容器を繰り返しベーキングしたり、大気中で熱したりして、真空容器表面を酸化させる。この酸化膜が拡散障壁になると考えられている。[12]

- BN 処理

低ガス吸着性を持つ BN で真空容器表面を覆って、脱離しやすい表面にする。

[13]

- TiN コーティング

TiN 膜を拡散障壁に利用した表面処理。[14]

- カーボンコーティング

真空容器の内壁を ECR プラズマを用いて、カーボンのコートを行う。この処理により、真空容器の内壁に吸着しているガスが脱離しやすくなる。[15]

- EX 加工

アルミニウムをアルゴン雰囲気中で切削をしながら、酸素を供給して、アルミニウム表面に酸化膜を形成する。また、アルゴンと酸素の混合雰囲気中で熔解したアルミニウムを押し出し成形することを EX 押し出しという。[16]

- EL 加工

アルミニウムを切削する時に、切削油のかわりにエタノールを用いて切削をする。すると表面が酸化膜で覆われる。この酸化膜は、不活性であるため吸着しているガスが脱離しやすくなる。エタノールの他にイソプロパノールを用いる場合もある。[17]

以上のような処理がある。

極高真空のような圧力の低い空間を発生させるためには、材料の選定、表面処理の検討が必要である。

2.4 真空ポンプ

真空ポンプの排気能力は圧力を下げるために重要であることは言うまでもない。ポンプの種類により動作圧力範囲が異なるため、目的の圧力を得るには、ポンプの動作圧力範囲を調べたうえで、適切なポンプの選択が重要である。また、実際には、広範囲の圧力にわたって排気するため、数種類のポンプを組み合わせて排気をする。Fig.2.4.1 に種々のポンプの動作圧力範囲を示す。[18]

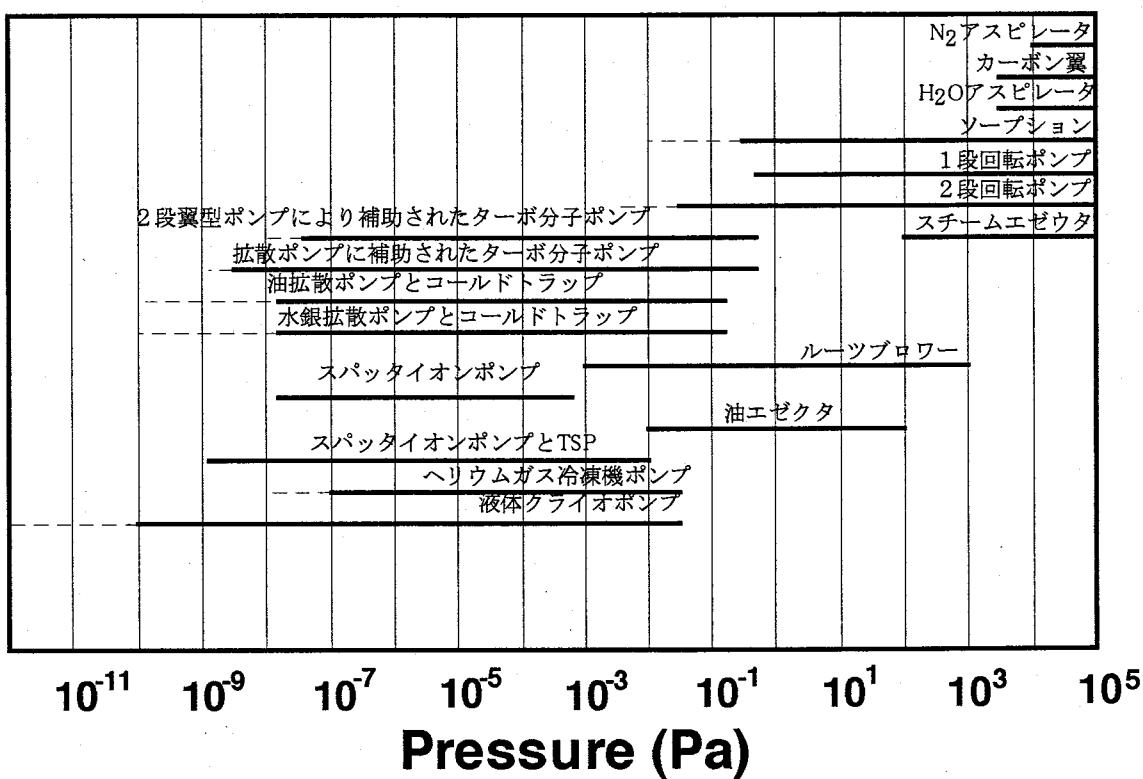


Fig. 2.4.1 真空ポンプの動作圧力

この様に真空ポンプには様々な種類がある。その中でも代表的なポンプについて以下に述べる。

• ロータリーポンプ

粗排気ポンプとして一般的に用いられ、大気圧から 10^{-1} Pa 程度までの排気が可能である。このポンプは、Fig. 2.4.2 に示すような、回転翼型（ゲーテ型）カム型（センコ型）、揺動ピストン型（キニ一型）の三つのタイプがある。[19]これらのポンプは、ポンプ内の回転部分の潤滑と気体の封止のために油を用いている。

回転翼型（ゲーテ型）：シリンダー内の偏心した位置に回転中心を持つローターがあり、シリンダー内面と一点で接している。ローターの溝には気体を仕切るためのベーンがあり、スプリングと遠心力でポンプケースに押し付けられている。吸気口から入った気体は、ローターとベーンが回転する間に圧縮され、排気口にある弁を押し広げて大気中に排出される。特徴としては、振動が小さい、吸入口の脈動が小さい、ベーンとシリンダー内面の摺動が激しい、到達圧力を低くできる等が挙げられる。

カム型（センコ型）：ローターが回転中心に対して偏心しており、一点をシリンダー内面と接触しながら回転する。ベーンはローターと接触しながら上下動を行う。ローターの偏心のため振動が大きい。

揺動ピストン型（キニ一型）：カム型と同様に偏心したローターにピストンが接触し、ピストンは振り子のような動きをする。丈夫だが、振動は大きい。設計排気速度を大きくとれる。

本研究においては、粗排気、およびターボ分子ポンプ、油拡散ポンプの背圧の排気にロータリーポンプを使用している。

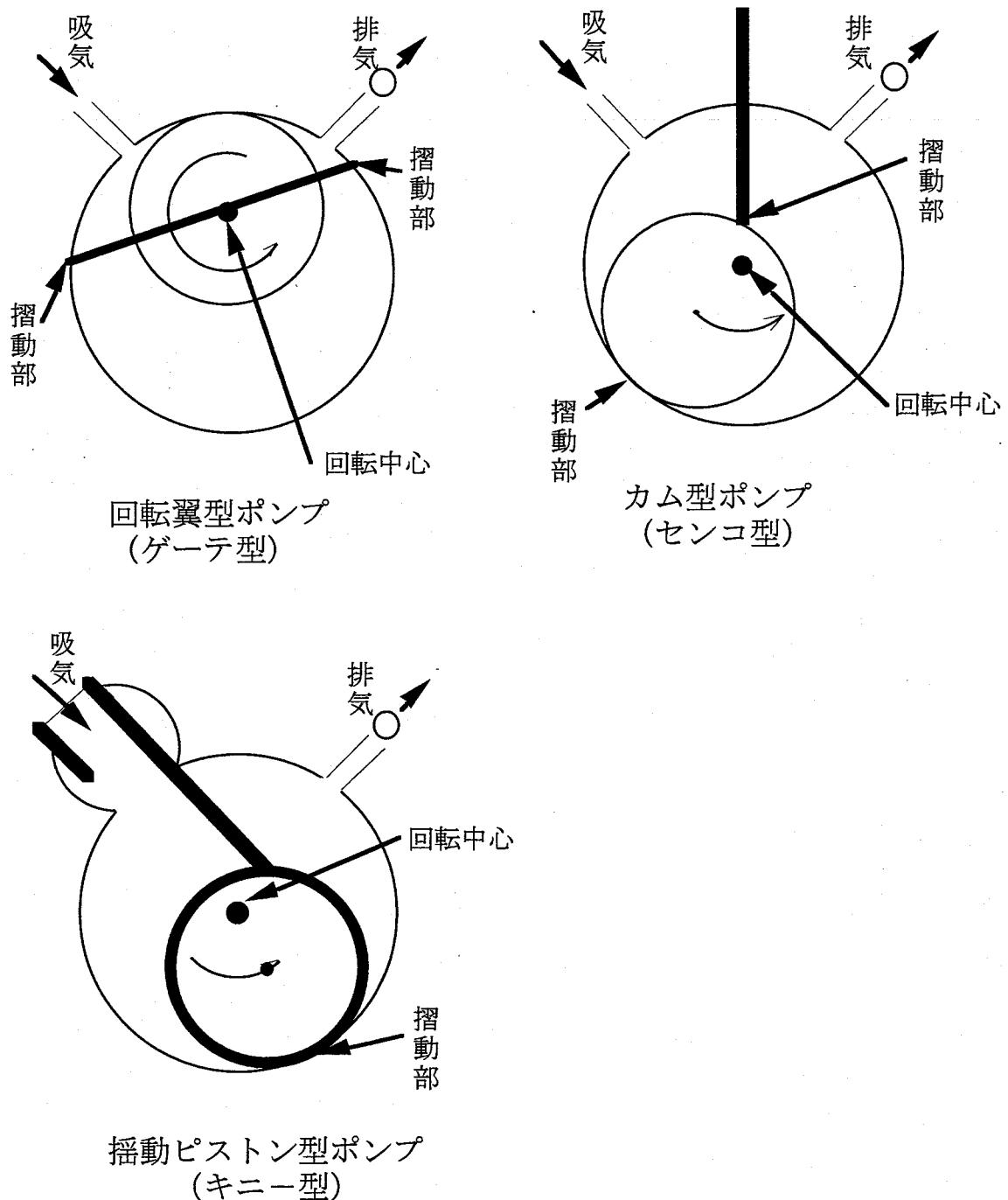


Fig.2.4.2 ロータリーポンプの構造.[19]

・ターボ分子ポンプ

高速で回転する翼に衝突する分子に特定方向の運動量を与えて排気作用を得るタイプのポンプである。その構造は、ステーターとローターからなり、ローターは、 10^4 rpm 以上で回転する。このような高速回転では、ローターの外周部は気体分子の熱運動の平均に近い。ターボ分子ポンプの構造を Fig.2.4.3 に示す。[20]

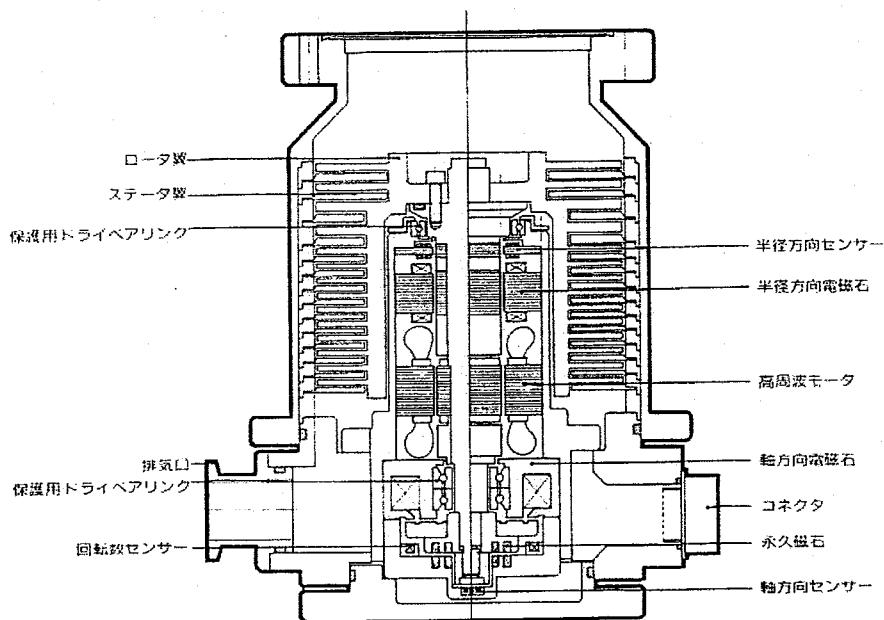


Fig.2.4.3 ターボ分子ポンプの構造.[20]

Fig.2.4.4 は、Kruger らによって、気体分子が回転翼を通過する確率を説明するために使われたものである。[21]

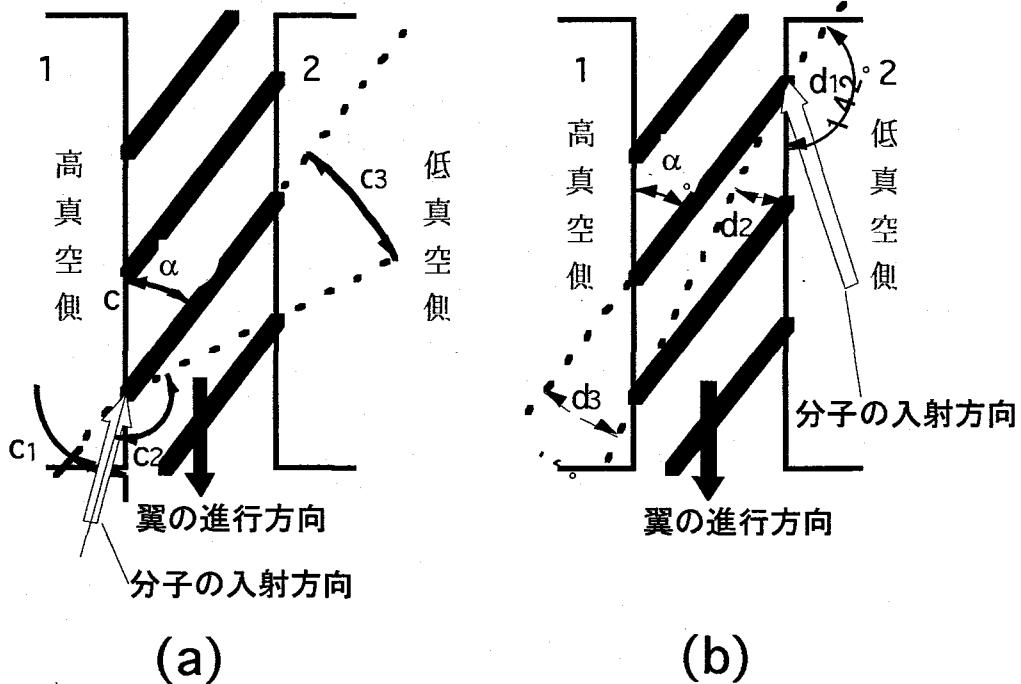


Fig.2.4.4 気体分子の通過(a)吸気口側から分子が入射する場合(b)排気口側から分子が入射する場合。[21]

動翼が気体分子の平均速度に近い速度 V_b で動いている場合、高真空側から入射する分子は動翼の入り口の近傍に衝突する。余弦法則で脱離するとし、通過確率を P_{12} とすると $P_{12} \propto c_3/c_1$ で、逆向きでは、 $P_{21} \propto d_3/d_1$ である。高真空側から低真空側への正味の気体流量 Q は、気体分子密度を n_1, n_2 とすれば、

$$Q = (V/4) \cdot (n_1 P_{12} - n_2 P_{21})$$

と表される。この Q は、入射頻度との比 W を用いて、

$$Q = W(V/4) n_1$$

と表すことができる。 W は $n_1=n_2$ で最大となる。圧縮比 K は、 $K = n_1 P_{12} / n_2 P_{21}$ になり、 $Q=0$ で最大となる。また、圧縮比と分子の質量との関係は、

$$K \propto = \exp(Vb \cdot M^{1/2})$$

で表される。従って、油分子のような質量数の大きな分子に対しては、圧縮比が大きく、回転している限り油汚染の少ない真空環境を得ることができる。

ターボ分子ポンプは、その構造上、軸受けを必要とする。この軸受け方式は、油潤滑のころがり軸受けからすべり軸受け、完全非接触の磁気軸受けへと開発が進んだ。[22][23]この磁気軸受け型ターボ分子ポンプは、完全メンテナンスフリー、オイルフリー等の特色を持つ。また、このターボ分子ポンプの通常の仕様での到達圧力は、 $\sim 10^{-8}$ Pa であるが、ターボ分子ポンプをタンデムに接続し、一段目のターボ分子ポンプの背圧を下げる、到達圧力は、 $\sim 10^{-9}$ Pa にまでさがった。[24]本研究においても、第5章での実験の際に、磁気軸受け型ターボ分子ポンプをタンデムに接続して使用した。

・拡散ポンプ

ノズルから蒸気を吹き出して、方向性のある質量数の大きな分子の流れをつくり出し、その中に、気体の分子が飛び込むと気体分子は一方向の運動量が与えられ、それによって排気を行うことができる。これが拡散ポンプの排気の原理である。拡散ポンプの作動液には、油や水銀が用いられるが、最近では、安全上の問題があるため、水銀は使用されなくなった。Fig.2.4.5に油拡散ポンプの構造を示す。[25]

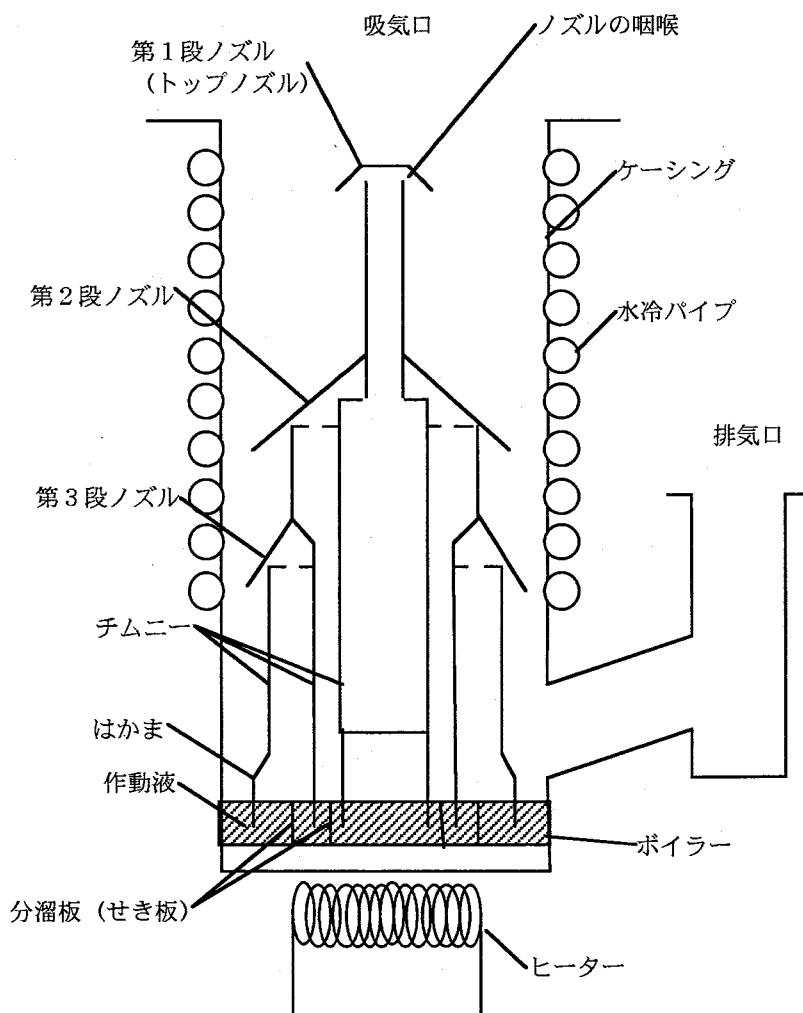


Fig.2.4.5 油拡散ポンプの構造.[25]

ボイラーの油を加熱することにより油の蒸気が、チムニーと呼ばれる分溜管を上昇し、数段にわたって設けられているノズルから下向きに噴出する。蒸気流は排気すべき気体分子と衝突して下向きの運動量を与え、自らは水冷されたケーシングに衝突・液化しボイラーへ戻る。Fig.2.4.6 にこの様子を示した。

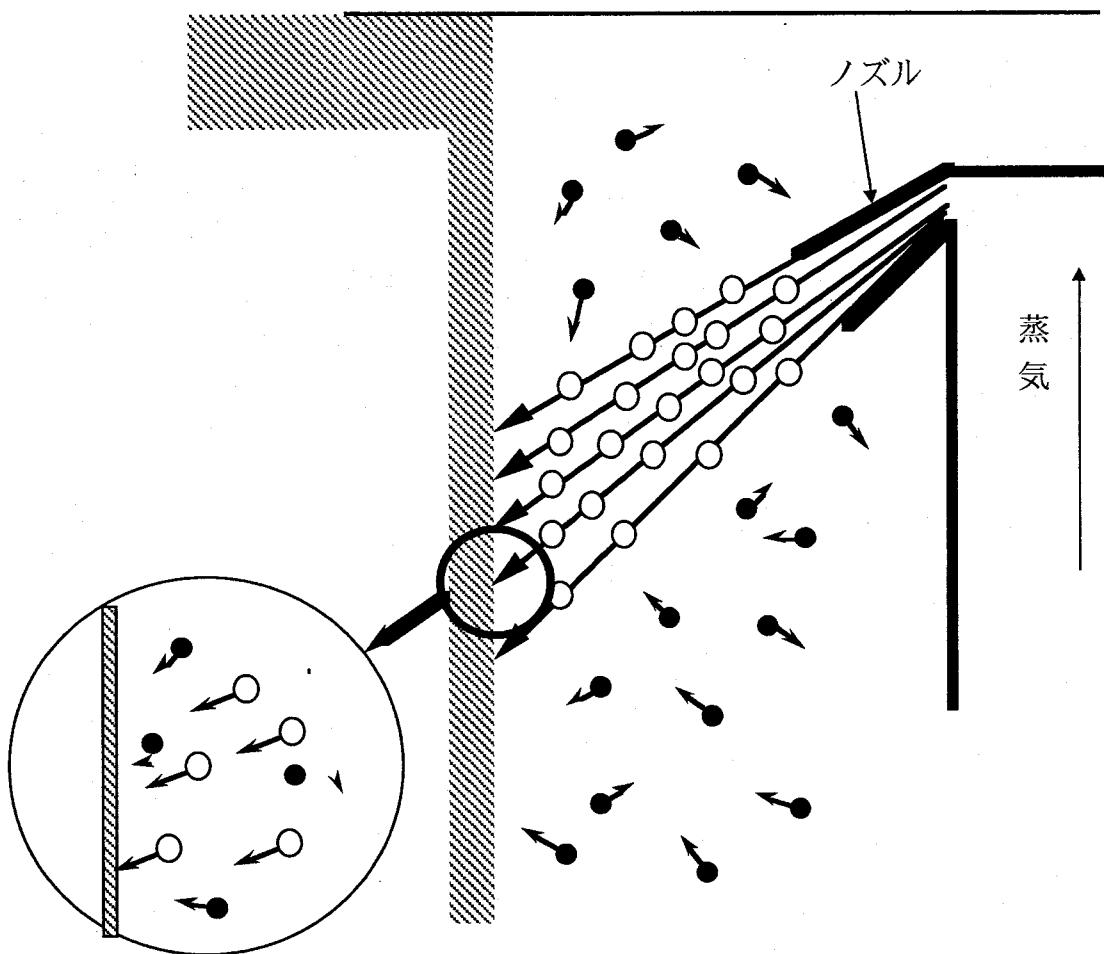


Fig.2.4.6 油拡散ポンプの作動原理

効率の良い排気を行うために、ノズルは、超音速噴流が生ずるようにラバール管の形状をしている。蒸気分子が一方向にそろって進む理想的な噴流では熱運動がなくなり、実効的に蒸気温度は、低くなる。従って、気体分子にとって噴流の界面は低温面と同じ意を持つ。

理想的には、吸気口のトップノズルと壁の間の環状部に入った気体分子は完全に排気される。この排気速度は、実際の排気速度より小さい。これは、気体

分子が蒸気流に取り込まれなかつたり、逆拡散するためである。この逆拡散は、背圧側から吸気側へ気体分子が拡散する現象で拡散ポンプの性能に大きな影響を与えている。蒸気流の密度が大きいときや気体分子が大きい時に生じにくくなる。

また、超音速の蒸気流は、壁に達して衝撃波をつくり、背圧側の圧力と対抗するが、背圧側の圧力が高くなると蒸気流は乱れ排気作用を失う。

油拡散ポンプの多段のノズルにはそれぞれ役割がある。上段のトップノズルは背圧には弱くても排気速度を大きくし、下段のノズルは逆拡散を抑え背に強い蒸気流を発生するように作られている。また、多段のノズルは、油の分解あるいは、蒸気圧の高い不純物によるポンプの性能劣化を押さえるための分溜の役割を果たしている。チムニーの下部は油の中に浸されており、蒸気流となつた油は全て外側のボイラーに入る。ここでは、蒸気圧の高い成分が先に蒸発し、蒸気圧の低い成分は内側のボイラーに流れ込む。こうして、中心のボイラーには、低蒸気圧成分のみが入るようになる。到達圧力を低くするためにも分溜作用は重要である。

到達圧力は、油の熱分解による放出ガス、油自身の蒸気圧、逆拡散等によつて決まるが、油からの放出ガスが最後に残る要因である。従つて、液体窒素トラップ使用時のトラップ面上の油からの放出ガス速度が到達圧力を決める。

Table. 2.4.1 に代表的な作動液の性質を示す。[26]

油拡散ポンプのもう1つの重要な問題は油蒸気分子の吸気側への逆流である。これはトップノズルからの蒸気流の境界層に生ずる乱れに起因している。逆流を防ぐためにトップノズルに水冷コールドキャップをかぶせたり、水冷バッフルが使用されている。バッフルは油蒸気が必ず衝突すること、凝縮した液がトップノズル上に落ちないこと、コンダクタンスが大きいことが必要である。トラップは、冷却面への気体分子の凝縮、吸着により残留気体の分圧を下げるため、液体窒素冷却が一般的に使われる。超高真空系ではポンプ壁を伝わって油分子が表面拡散するのを防ぐ意味があり、構造上の工夫がなされている。

Table 2.4.1 油拡散ポンプの作動液

	Trade name	Chemical name	Molecular weight	Vapor pressure at 20 °C (Pa)	Flash point (°C)	Viscosity at 20 °C (centistokes)	Surface tension (dynes/cm)
Octoil		Deethyl hexyl phthalate	391	10^{-5}	196	75	
DC-704		Tetraphenyl tetramethyl trisiloxane	484	10^{-6}	216	47	30.5
Apfezon C		Paraffinic hydrocarbon	574	5.3×10^{-7}	265	295	30.5
DC-705		Pentaphenyl trimethyl trisiloxane	546	6.7×10^{-8} (25 °)	243	170 (25 °)	>30.5
Santovac 5		Mixed five-ring polyphenyl ether	447	1.7×10^{-7} (25 °)	288	2500 (25 °)	49.9

本研究においては、粗排気系に油拡散ポンプを使用した。油拡散ポンプは、Edwards 製 EO4 を選択し、それに VG 製トラップ CT100 を組み合わせて使用した。また、作動液は、Santovac を使用した。なお、油拡散ポンプ (Edwards 製；EO4) と液体窒素トラップ (VG 製；CCT100) の仕様と図を以下に示す。

Table 2.4.2 油拡散ポンプの仕様

Maker	Edwards
Pumping speed (air)	600 ls^{-1} ISO
Pumping speed (hydrogen)	800 ls^{-1} ISO
Minimum baking pump displace for maximum throughput	$6.6 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$
Inlet connection compatible with	ISO 160
Baking connection	NW25 flange
Cooling water connection	1/4 in BSP
Minimum cooling water flow at 20 °C	75 lh^{-1}
Heater power	0.85 kW
Weight	8 kg

Table 2.4.3 トラップの仕様

Maker	VG
Pump Port	EO4
LN ₂ Lifetime (h)	16
LN ₂ Volume (l)	5
Conductance (l/s)	300
Pumping Speed (l/s)	232

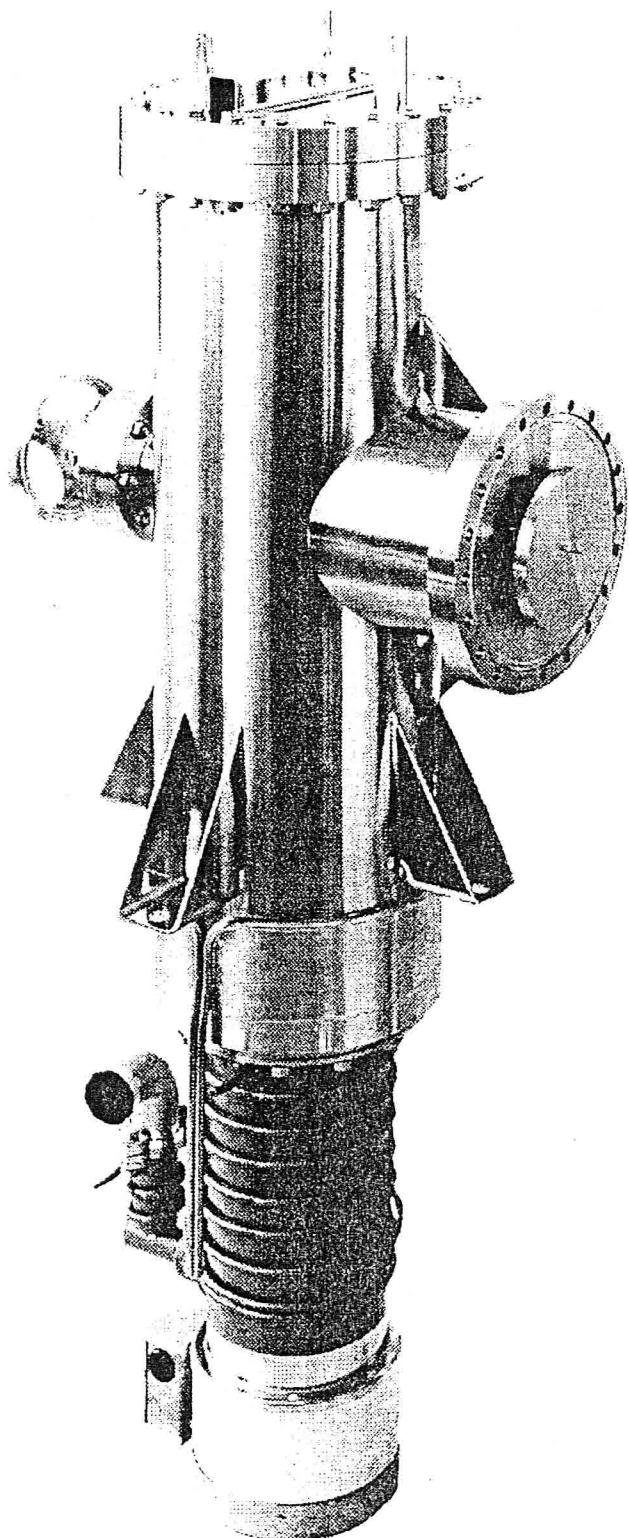


Fig. 2.4.7 トラップと接続した油拡散ポンプ[27]

クライオポンプ

気体の飽和蒸気圧が目的の真空圧力領域よりも十分低圧となる低温面には気体分子は凝縮し完全なポンプ作用が生ずる。この目的でクライオポンプでは液体ヘリウム(4.2°K)または $10\text{K}-20\text{K}$ を得る小形冷凍機が使われる。実際は凝縮のみではなく吸着作用も利用する。クライオポンプの排気作用は3つある。

- ①凝縮を利用するクライオコンデンセーション、②吸着を利用するクライオソープション、③凝縮層に吸着気体を取り込むクライオトラッピングである。

低温における気体の蒸気圧から、 20°K に冷却された面が存在すると水素、ヘリウム、ネオンが残り、 4°K の面が存在すると水素、ヘリウムが残るのみで、他の気体は凝縮する。

実際のポンプでは熱シールドとしてのシュラウドが必要となるが、このコンダクタンスを大きくすることも必要である。クライオ面が $10\text{K}-20\text{K}$ の場合は、水素に対する凝縮効果は期待できない、窒素に対しても完全ではない。そこで、冷却面に活性炭をつけて吸着剤としてクライオソープションの効果を取り入れている。吸着剤に多量の気体が吸着し平衡に達した時には再生処理が必要となる。冷却部分は活性炭の接着剤や周辺の材料の制約から加熱はできない。これが、脱ガスが不十分となり、排気能力の低下をもたらす原因となる。小型冷凍機を使った機械式クライオポンプでもクライオトラップ効果を期待できる。蒸気圧の高い凝縮層が積もっていく過程で水素、ヘリウムなど非凝縮性ガスの分圧が下がる。

このポンプは、低圧風洞(大排気速度を利用して多量の気体を処理する)[28]、宇宙空間疑似装置の排気(内壁そのものを冷却面として宇宙空間を疑似する)、小型真空装置の短時間排気(加熱脱ガスしない)による超高真空や極高真空の作成[29][30]などに使われている。

・ゲッターポンプ[31]

ゲッターポンプは、大量の活性な金属の蒸着膜を作り、それに気体を吸着させるポンプである。多くの金属の清浄な蒸着膜は気体の化学吸着に対して活性であり、その性質を利用したポンプなのである。ゲッターポンプを使う、ゲッタ材は、次のような条件が必要である。

- (1) ベーキングの温度で十分蒸気圧が低い。
- (2) 蒸発または、スパッタリングによって蒸着膜を作りやすい。
- (3) 多くの種類の気体に対して活性で、安定で蒸気圧の低い化合物を作る。
- (4) 反応生成物が気体分子を透過させないような被膜を作らない。
- (5) 固体状のゲッタ材表面には酸化の進行を防ぐ安定で密な酸化膜ができる（大気中で安定に保存、取り扱うために必要）
- (6) 純度が良く、気体含有量の少ないものが得やすい。
- (7) 價格が安い。

これらの条件を満たす材料として、チタン、タンタル、モリブデン、ジルコニウム、アルミニウム、バナジウム、ニオブ等が候補である。本研究では、主排気系には、ゲッタ材にチタンを用いた、チタンサブリメーションポンプを使用した。使用したチタンサブリメーションポンプの図を Fig.2.4.8 に示す。

ゲッタ一面は、活性であるから表面での気体分子との反応もしやすい。
Table2.4.4 にチタンと各気体との反応を示す。

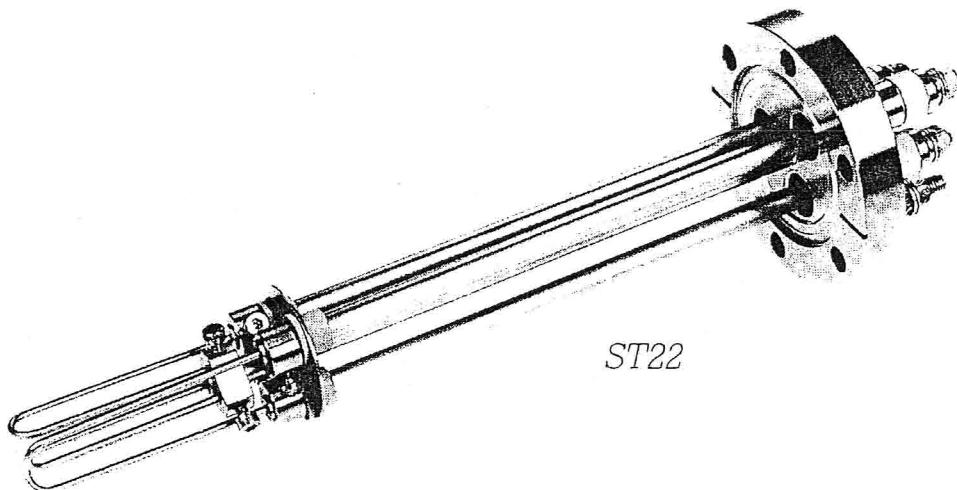


Fig.2.4.8 チタンサブリメーションポンプ

Table2.4.4 チタンと気体分子との反応

$O_2 + Ti \rightarrow TiO_2$
$N_2 + 2Ti \rightarrow 2TiN$
$CO + Ti \rightarrow TiCO$
$CO_2 + Ti \rightarrow Ti CO_2$
$H_2 + Ti \rightarrow Ti H_2$
$H_2O + 2Ti \rightarrow TiO + H_2 + Ti \rightarrow TiO + Ti H_2$

反応性の強い気体は弱く吸着している気体分子を追い出してしまう。チタンゲッタポンプは油を使わないので超高真空系に用いられる。しかし、残留気体にメタンが存在することがある。これは蒸発時にチタン中の炭素と水素が反応するため、有機分子の発生があり得る。メタン自身は不活性な気体である。蒸着面を液体窒素で冷却すると消える。

・スッパタイオノンポンプ

ゲッターポンプの効果とイオンによるスパッタ効果を利用し、冷陰極放電を磁界の作用で超高真空領域にまで持続させるものである。

排気機構は、次の通りである。まず、高電圧により電解放射した電子を磁界により陽極空洞内を螺旋運動させる。その間に、電子は気体分子と衝突して気体分子をイオン化させる。発生したイオンは、陰極に向かう。イオンは、数 kV で加速され、陰極面をスパッタする。同時に自分自身が陰極内にもぐり込む。スパッタされた陰極物質は反対側の陰極面に積もって活性な気体と反応する。イオンの陰極へのもぐり込みとスパッタでできた膜による気体の吸着の作用によって、排気が行われる。この様子を Fig.2.4.9 に示す。

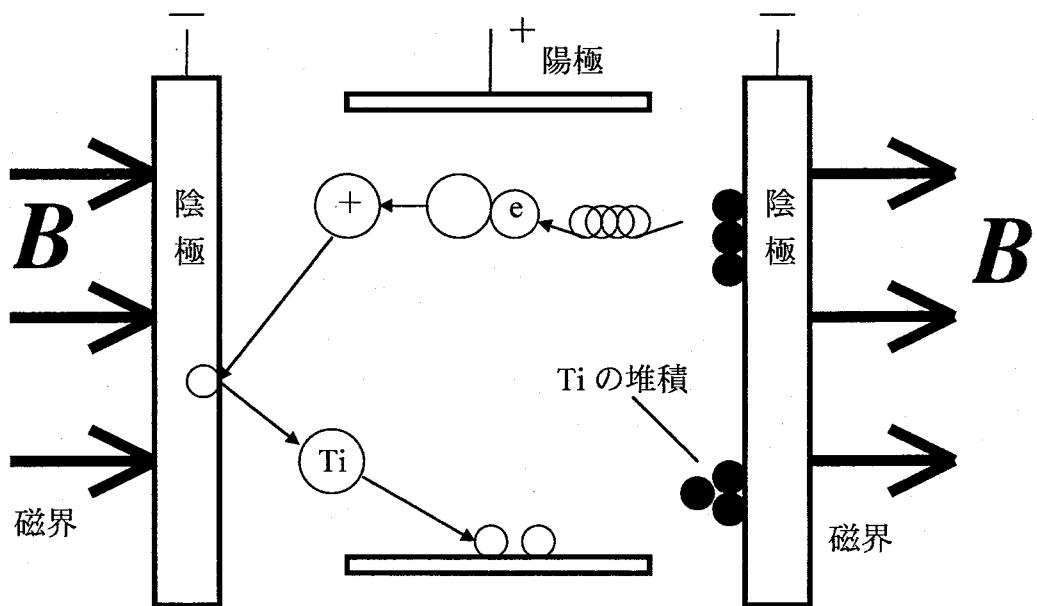


Fig.2.4.9 スパッタイオノンポンプの排気機構

2.5 真空ゲージとその問題点

圧力計測は、真空技術の中でも真空の発生技術と並び極めて重要な技術である。本研究においても、極高真空中の圧力計測を目的としている。真空の圧力計測は、種々のゲージが用いられるが、測定する圧力領域によって使用するゲージも異なってくる。ゲージの種類と測定できる圧力範囲を Fig.2.5.1 に示す。
[32]

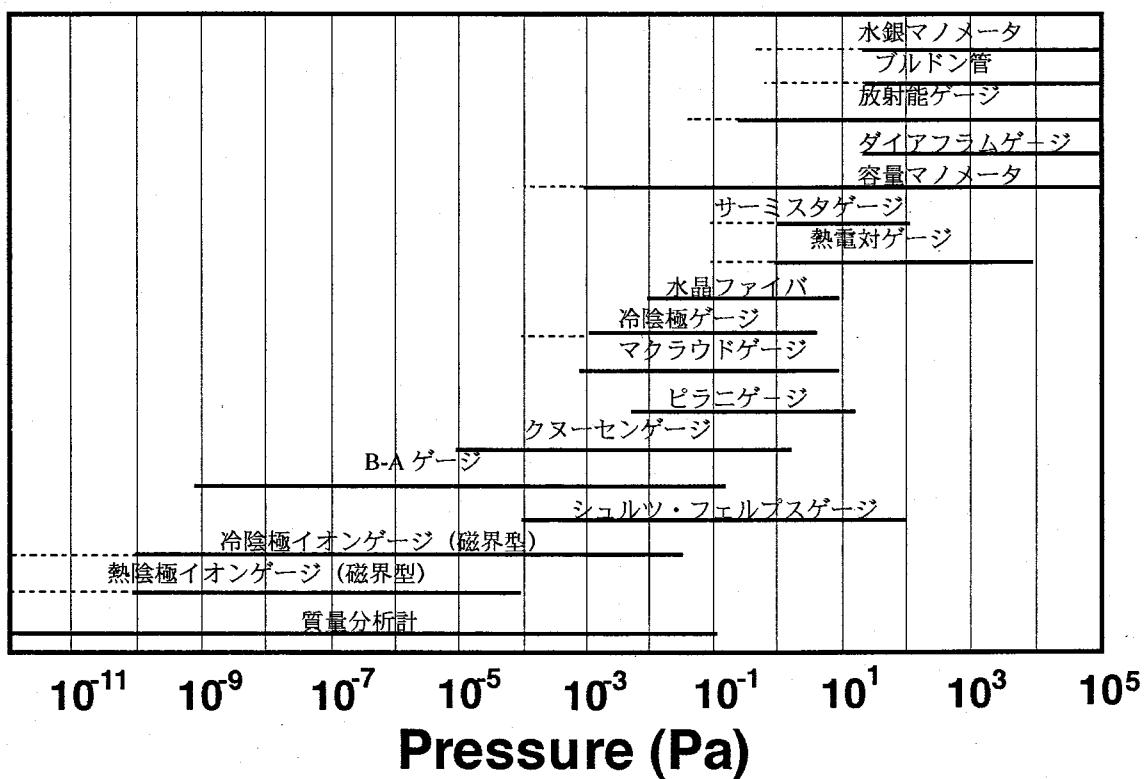


Fig.2.5.1 種々のゲージの測定範囲。[32]

一般に圧力 p は、分子密度 n および絶対温度 T

$$p = nkT$$

で表される。この式から、一定温度のもとでは、圧力は分子密度に比例する。よって、分子密度を測定することによって、圧力を求めることができる。具体的には、あるエネルギーで加速された電子を分子に衝突させて分子をイオン化する。そこで発生したイオンのイオン電流を測り、圧力に換算する。このようにして圧力を計測するのがイオンゲージである。一般に超高真空領域以下の圧力領域では、圧力計測には、イオンゲージが用いられている。

イオンゲージを用いて真空中の圧力計測を行う場合、いくつかの計測上の問題が存在する。まず、このタイプのゲージは、電子が分子に衝突することによってイオン化を起こしているが、その際の衝突断面積は、分子の種類によって異なる。一方、真空中には、通常、数種類のガスが存在し、それぞれの圧力に対するイオン電流の感度はそれぞれ違う。しかし、現状では、イオン電流を圧力に換算する際に、すべてのガスを窒素分子として換算している。

また、イオンゲージにはその他に測定限界や測定誤差があり、極高真空領域の圧力計測はできない。その限界や誤差を決めているものには以下のようなものがある。

- X 線限界[33]

フィラメント（陰極）から放出された電子の一部がグリッド（陽極）をたたくと、X線が発生する。このX線がイオンコレクターに照射すると光電子が発生する。これによる電子電流が圧力を読む誤差につながる。

- 電子衝撃脱離イオンによる測定誤差[34,35,36,37]

グリッドに吸着している分子が電子衝撃によって脱離する。脱離した分子は中性分子または陽イオンになる。この陽イオンを圧力として読んでしまうこと

から生ずる誤差で、極高真空領域では無視できない大きさである。

- ・熱陰極によるガス放出速度[36]

一般のイオンゲージでは、フィラメントからのガス放出が大きすぎて、圧力が極高真空領域まで下がらない。

- ・感度[38]

圧力が低くなると分子密度が小さくなり、イオン電流も小さくなる。このイオン電流が小さくなると電流計での測定ができなくなるため、低い圧力領域でも電流計でイオン電流が検出できるだけの感度が必要になる。

イオンゲージでの圧力計測では、以上のような問題がある。本研究では、それらの問題を解決し、極高真空を発生させ、極高真空領域の圧力計測を行う。

Fig.2.5.2 に測定中のイオンゲージのようすを示す。

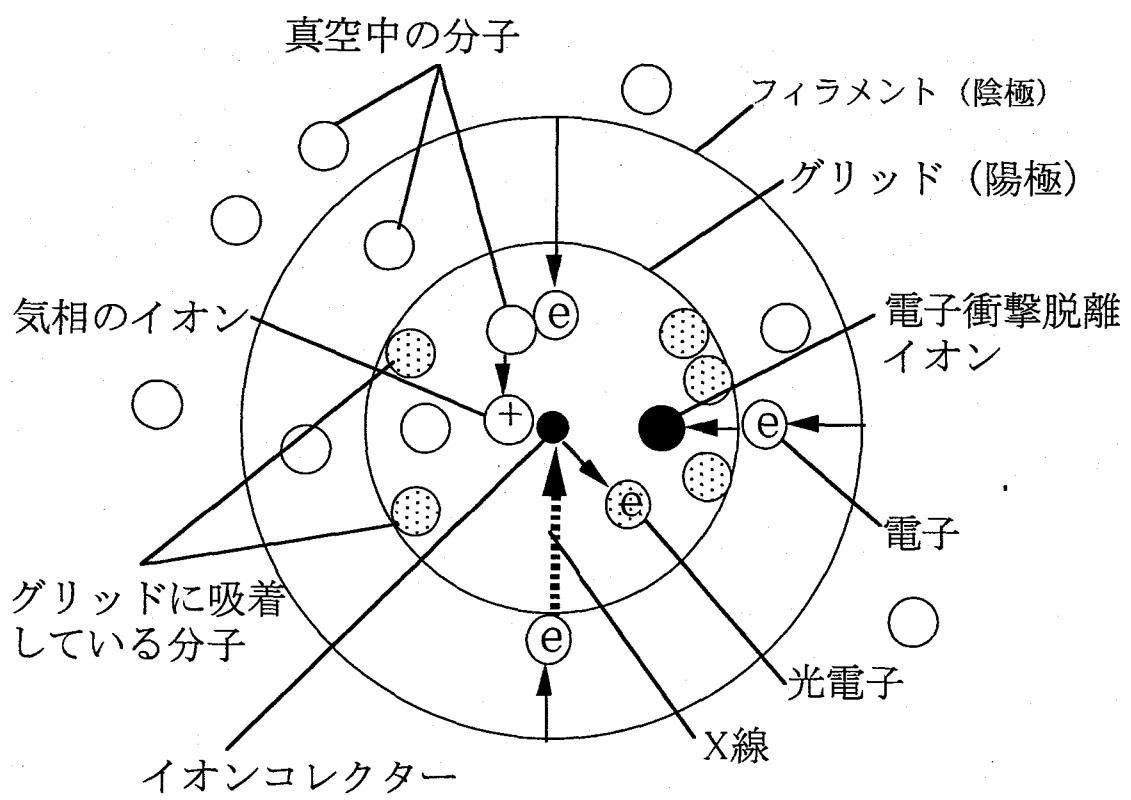


Fig.2.5.1 測定中のイオングージ (Top View).

なお、現在市販されているゲージのなかで、最も低い圧力を測定できるゲージは、エクストラクターゲージである。このゲージの測定限界は 2×10^{-10} Pa である。本研究でも、このゲージを採用して実験に使用している。Fig.2.5.3 にエクストラクターゲージを示す。[34]

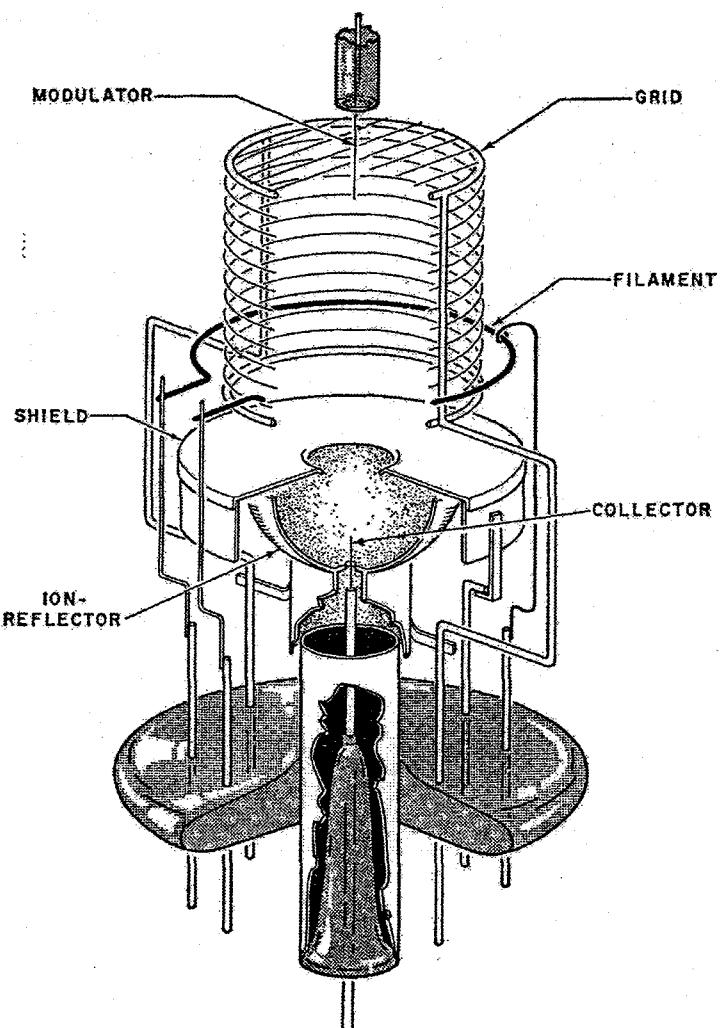


Fig.2.5.2 エクストラクターゲージ(Red Head 1966)[34]

2.6 圧力計測のための四重極質量分析計とその問題点

通常のイオンゲージでは、前節で述べたように圧力計測において種々の問題がある。B-A ゲージやエクストラクターゲージのような全圧計では、真空中の分圧を測定することはできない。本研究では、圧力計測に四重極質量分析計を用いる。Fig.2.6.1 では、四重極質量分析計には、測定限界がないような表現になっているが、これは単純に計測に用いられる電流計の測定限界から割り出した値であって、実際に使用する場合には、ガス放出等による測定限界が存在する。四重極質量分析計は、イオン化室、分析管およびイオンコレクター（ファラデーカップまたは二次電子増倍管）によって構成され、イオン化室でつくられたイオンが分析管に入り、特定の質量数のイオンだけが分析管を通り抜ける。それをイオンコレクターで感知することによって計測するのである。Fig.2.6.1 に四重極質量分析計の概略図、Fig.2.6.2 に四重極の配線図を示す。

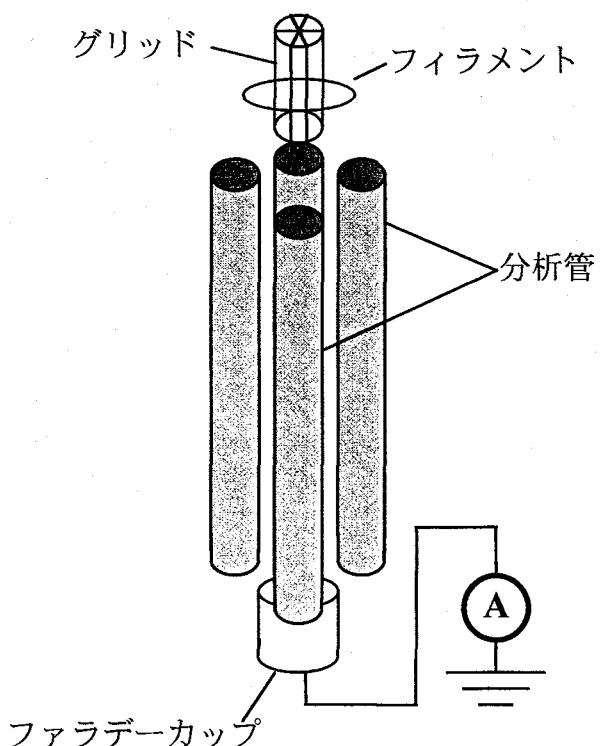


Fig.2.6.1 四重極質量分析計の概略

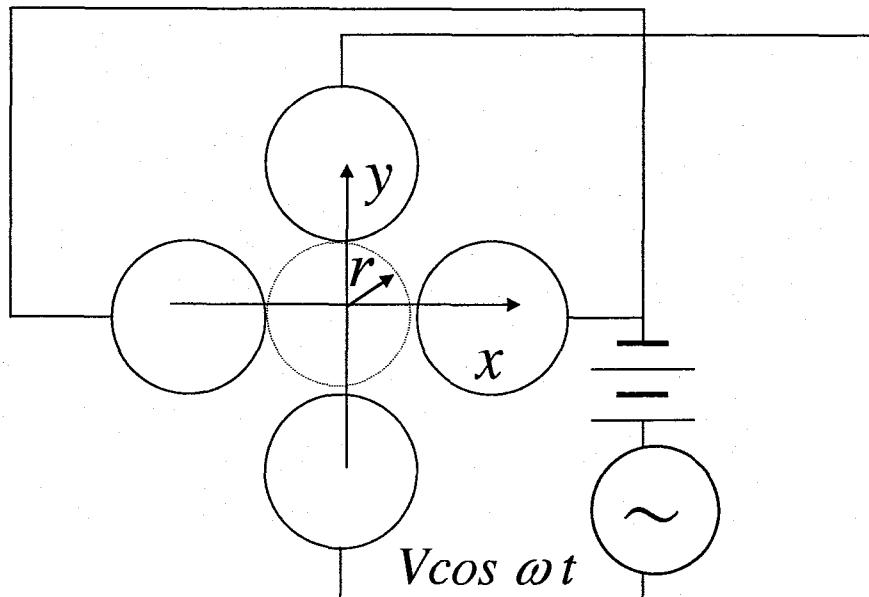


Fig.2.6.2 四重極質量分析計の配線図.[39][40]

イオンの運動方程式を立てると、直流電界と交流電界を重ね合わせたときの電界 $E(E_x, E_y, E_z)$ は、

$$\left. \begin{aligned} E_x &= (E_0 + E_A \cos \omega t)x \\ E_y &= -(E_0 + E_A \cos \omega t)y \\ E_z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.6.1)$$

である。

また、Fig.2.6.2において印加する電圧を U_0 とすれば、

$$U_0 = U + V \cos \omega t \\ (U = r_0^2 E_0, V = r_0^2 E_A) \quad (2.6.2)$$

となる。ただし、 r_0 は電極棒に内接する円の半径である。

式(2.6.1),(2.6.2)よりイオンの運動方程式は、

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x} &= \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) x \\ \ddot{y} &= -\frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) y \\ \ddot{z} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.6.3)$$

となる。

式 (2.6.3) は、マシューの微分方程式と呼ばれ、

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)x = 0 \quad (2.6.4)$$

と表わせる。ここで、 $\omega t = 2\xi$ または、 $\omega t = 2\xi + \pi$ とおけば、

$$a_u = \pm \frac{4eU}{m\omega^2 r_0^2},$$

$$q_u = \frac{2eV}{m\omega^2 r_0^2}$$

となる。式(2.6.4)の解は、 $a_u - q_u$ 平面内で安定領域と発散領域とに分かれる。この様子を Fig.2.6.3 に示す。これを電圧 U-V 平面内に書き直したものを Fig.2.6.4 に示す。イオンの質量は、 $M_1 < M_2 < M_3$ となっており、図中の斜線部が安定領域となる。したがって、 $2U/V$ を一定に保って U および V を同じ割合で変化させれば、質量スペクトルが得られる。

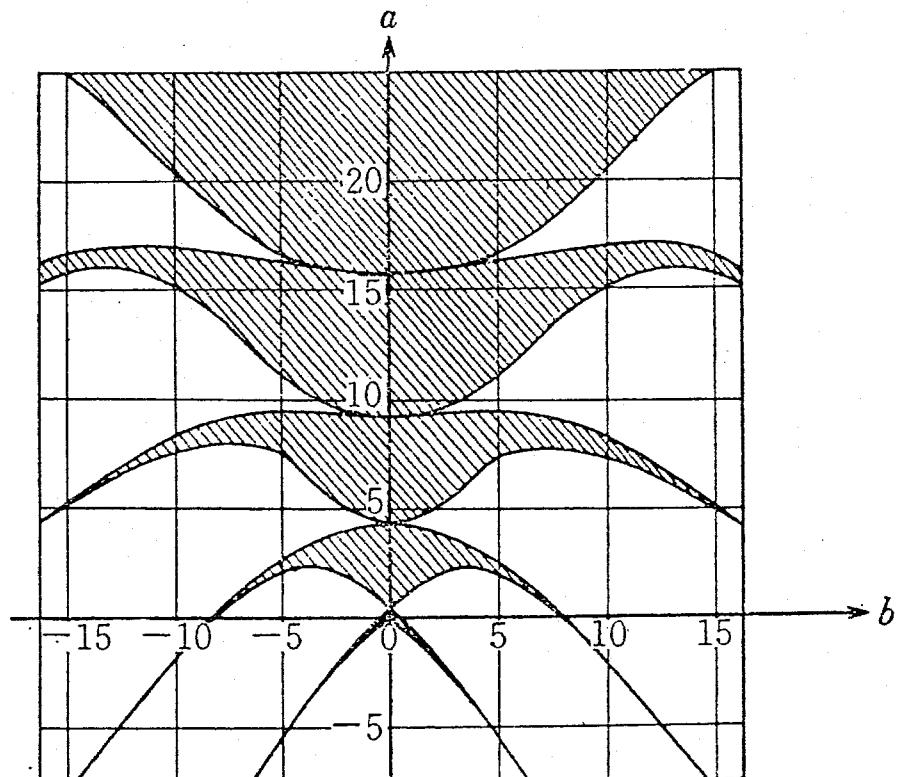


Fig.2.6.3 マシュー関数の安定領域。[39]

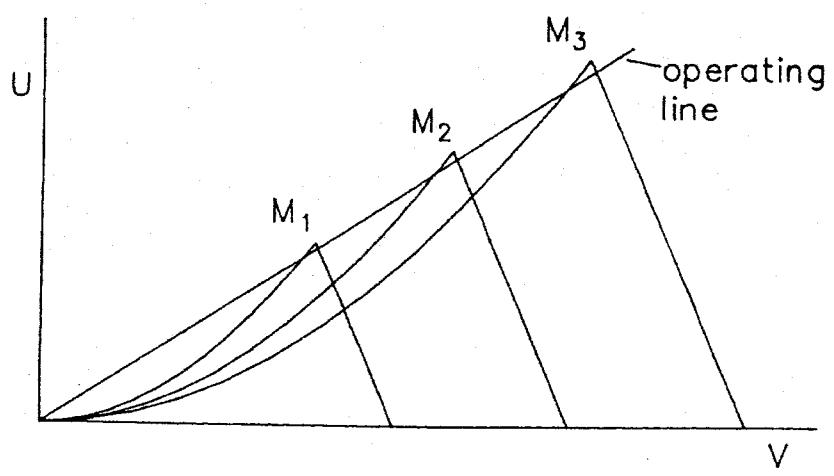


Fig.2.6.4 マシュー関数の安定領域と $2U/V$. [40]

四重極質量分析計を用いて分圧計測を行う場合の問題点を述べる。まず、四重極質量分析計からのガス放出が挙げられる。[38] 分析された質量スペクトルの中には、四重極質量分析計自身からのガス放出も含まれるという問題がある。また、そのガス放出速度が大きいために、真空容器内の圧力を十分低く下げられないという問題もある。松井等は、四重極質量分析計からのガス放出が極高真空を発生させる際に妨げになるので、排気中に四重極質量分析計をバルブで真空容器と切り離した。[41] これらのガス放出の要因は、イオン源のコレクターから脱離するイオンやガスの放出によるものと、イオン源の素材やその処理および汚染によるものとがある。また、四重極質量分析計の各電極の電位配置が不適切なために起こるガス放出もある。[42]

その他の問題点としては、感度の変化が挙げられる。この原因是、四重極質量分析計を構成している要素のいずれかが変化しても起こる。イオン源では、電気的動作条件の変化、フィラメントや電極の汚れや変形が起こると感度が変化する。分析管でも汚染が原因で感度が変化するが、イオン源に較べその程度は低い。分析管で最も重要なのは、四重極子電極に印加される高周波電圧の正負のバランスや直流電圧との比の変化である。しかし、現在では、この問題は改善されている。イオンの検出部にファラデーカップを使用する場合は、その表面の酸化や汚染でイオンの捕集効率が多少変化する程度であるが、二次電子増倍管を使用した場合には、汚染、昇温状態での大気曝露、などが原因で感度は低下する。本研究でも、二次電子増倍管を使用しているが、測定前にあらかじめ感度を測定している。

極高真空領域での分圧計測では、電子衝撃脱離イオンによる測定誤差、感度、ガス放出が問題となる。[38][43][44] 本研究では、市販の四重極質量分析計を改良して、それらの問題を解決し、極高真空領域の分圧を計測する。本研究で使用した四重極質量分析計は、Balzers 社製 QMG420 である。この四重極質量分析計のコントロールには、同社製 QMS 420 control unit を使用している。以下にコントローラー、四重極質量分析計と二次電子増倍管の仕様を示す。

Table 2.6.1 四重極質量分析計用コントローラーの仕様

General	
Mains power supply	115/230 V ± 15 %, 50-60 Hz, max. 420 W
Dimensions	19" rack modules, 482 mm wide, 177 mm high (4 height units)
Weight, approx.	18 kg (standard model)
Programming possibilities	all parameters
Channels	16
Run	MONO/MULTI channel
Measurement cycles	1-1000, continuous measurement
Scan ranges	100, 128, 200, 256, 300, 512, 1024, 2048
Channel mode	10
Scan speed	0.5 ms - 60 ms
Ion detection	
Mass range	10^{-5} A - 10^{-12} A for 10 V full scale deflection
Type of detectors	Faraday, SEV, EXT IN
Electrometer	EP 112
Analog filter	AUTO, 18 μ s - 1.8 s
Digital filter	Signal processor with FIR filter
Peak processor	Level und FIR
Ion source supply	9 voltages
Programming	4 sets of parameters
Emission	0 - 2 mA
Degas	0 - 20 mA/500 - 600 V
Filament supply	10 V/5 A max.
Filament switchover	AUTO/FIL1/FIL2
Serial interface	
Type	RS 232C (data leads only)
Baud rate	300 - 9600 baud
Buffer size, max.	7500 measured values

Table 2.6.2 四重極質量分析計の仕様

Mass range	1 - 512	
Resolution at 10 %		
peak height		$m/\Delta m = m$
Transmittance for unit resolution	%	30
Sensitivity with		
Axial ion source	A/mbar	4×10^{-4}
Detection limits with		
Faraday cup	mbar	$< 2.5 \times 10^{-12}$
SEM	mbar	$< 10^{-14}$
Dynamic range with		
Faraday cup		$> 10^6$
SEM		$> 10^9$
Contribution to neighboring mass		
40/41	ppm	1
40/41	ppm	0.1
Stability over 8 hours	%	± 1
Reproducibility of the		
N_2/Ar (air) ratio over 1 hour		
Faraday cup	%	± 0.1
SEM	%	± 1

Table 2.6.3 二次電子増倍管の仕様

Width of dynode	mm	20
Number of dynodes		17
Dynode material		Cu-Be
Entrance aperture	mm	10x6
Insulation material		Al_2O_3
Diameter of wire connection / material	mm /-	0.5 / Konstantan
Voltage divider resistors	MΩ	18
Max. bakeout temperature	°C	400
Gain (at 3.5 kV)		$>10^8$
Pulse width		$\sim 10^{-8}$ s
Pulse pair resolution		$\sim 2 \times 10^{-8}$ s

2.7 まとめ

現在までの極高真空技術を紹介する、まず、極高真空の発生に関する研究では、石丸等が、EX 加工を施したアルミニウム製の真空容器で極高真空を達成した.[46] 松井等は、新型のクライオポンプを開発して極高真空を達成した.[41] 尾高等は、チタンサブリメーションポンプのチタンの高純度化を行い、極高真空を達成した.[47] 以上は、極高真空に達成した数少ない事例であるが、それぞれが排気に 100 時間から 20 日かけてようやく極高真空に到達しているが、極高真空をより実用に近付けるには、排気時間の短縮が必要である。本研究では、特に排気時間を大幅に短縮し、極高真空の実用化へ向けての開発を行う。

極高真空領域の圧力計測に関しては、全圧計の開発がすすみ渡辺等は、イオン分光ゲージを開発した。[36] 大島等もセクター型のエネルギー分析器を用いて極高真空領域の圧力計測を行った。[48] 一村等は、イオン化にレーザーを用い、X 線限界がなく、電子衝撃脱離イオンによる測定誤差もない圧力計を開発し計測に成功している。[49] しかしながら、極高真空領域で質量分析計による計測の例はない。本研究は、極高真空領域での正確な分圧計測を質量分析計を用いて行う。

参考文献

- [1] 辻 泰：真空技術夏期大学テキスト（日本真空協会編, 1987) p.50.
- [2] 水野 元, 堀越源一：“金属表面のガス放出現象について（1）”日本真空協会 昭和60年2月研究例会予稿集, p.1 (1985).
- [3] ジョン F・オハンロン：真空技術マニュアル（産業図書, 東京, 1988) p.118-p.119.
- [4] J. R. Young: J. Vac. Sci. Technol. 6, 398(1969).
- [5] F. Watanabe, M. Suemitsu, and N. Miyamoto: J. Vac. Sci. Technol. A13, 147 (1995).
- [6] M. Minato and Y. Ito: Vacuum, 47,683 (1996).
- [7] 前田 滋, 広畠優子, 渡辺国昭, 山科俊郎：真空 23, 168(1980).
- [8] 渡部 秀, 新岡勇三, 白石 明, 片山光浩, 青野正和：応用物理, 58,1760, (1989).
- [9] 渡部 秀, 加藤茂樹, 白石 明, 新岡勇三, 笹本哲司, 後藤栄一郎, 青野正和：真空 34,51(1991).
- [10] 馬場吉康：“電解複合研磨について”日本真空協会 平成元年3月研究例会予稿集, p.6(1989).
- [11] S. Kato, M. Aono, K. Sato, and Y. Baba: J. Vac. Sci. Technol. A8, 2860 (1990).
- [12] 石川雄一；“ドライ酸化”日本真空協会 平成元年3月研究例会予稿集, p.29(1989).
- [13] 土佐正弘, 吉武道子, 吉原一紘：真空 34,62(1991).
- [14] S. Komiya, N. Umezawa, and C. Hayashi: Thin Solid Film, 63,341(1979).
- [15] 加藤茂樹, 由利 優, 大山 等, 坂本雄一, Edmund Taglauer: 真空, 30, 280(1987).
- [16] M. Miyamoto, Y. Sumi, S. Komaki, K. Narushima, and H. Ishimaru : J. Vac. Sci. Technol. A4, 2515 (1984).

- [17] M. Suemitsu, T. Kaneko, and N. Miyamoto : J. Vac. Sci. Technol. A5, 37,(1987).
- [18] ジョン F・オハンロン：真空技術マニュアル（産業図書，東京，1988）p.146.
- [19] 堀越源一：真空技術第2版（東京大学出版会，東京，1984）p.41.
- [20] セイコー精機カタログ
- [21] C. H. Kruger and A. H. Sapiro: 1960 7th Natl. Symp. Vac. Technol. Trans. (Pergamon, 1961) p.6.
- [22] 浦野智秋：月刊 Semiconductor World, 10月号, 117(1988).
- [23] 石沢資男, 三木正晴, 浦野智秋, 川島敏明, 山本雅之, 増淵典明：真空, 30,230(1987).
- [24] 石沢資男, 三木正晴, 小高博文, 浦野智秋：真空, 31,87(1988).
- [25] 堀越源一：真空技術第2版（東京大学出版会，東京，1984）p.47.
- [26] 富永五郎, 熊谷寛夫：真空の物理と応用 第12版（裳華房，東京，1992）p.275.
- [27] Vacuum Generators: UHV components technical data, Section 06, Pumps and Traps
- [28] B.N.Baily and R.L.Chuan: 1958 5th Natl. Symp. Vac. Technol. Trans.(Pergamon, 1959) p.262.
- [29] P.A.Redhead, E.V.Kornelsen and J.P.Hobson: Can.J.Phys. 40, 1814 (1962).
- [30] Y.Matsui, H.Ohzora, and H.Yamakawa: J. Vac. Sci. Technol.A11, 422(1993).
- [31] 富永五郎, 熊谷寛夫：真空の物理と応用 第12版（裳華房，東京，1992）p.284.
- [32] J.M.Lafferty, Ed.: *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, 2nd ed.,(John Wiley & Sons, London, 1962)p.350.
- [33] R.T.Bayard and D.Alpert: Rev.Sci.Instrum.,21, 517(1950).

- [34] P.A.Redhead: J.Vac.Sci.Technol.3, 173(1966).
- [35] G.E.Moore: J. appl. Phys.,42, 1241(1961).
- [36] F.Watanabe: J. Vac. Sci. Technol. A10, 3333(1992).
- [37] C.Oshima, T.Satoh and A.Otuka: Vacuum , 44, 594(1993).
- [38] P.A.Redhead:J. Vac. Sci. Technol.A12, 904(1994).
- [39] 富永五郎, 熊谷寛夫:真空の物理と応用 第12版 (裳華房, 東京, 1992) p.370.
- [40] Raymond E. March and Richard J. Hughes: *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, a series of monographs on analytical chemistry and its applications, 102, (John Wiley & Sons, USA,1989)p.31-p.52.
- [41] Y. Matsui, K. Yui, and H. Yamakawa, J. Vac. Sci. Technol. A9, 2010 (1991).
- [42] S. Kurokouchi, S. Watanabe, and S. Kato: Vacuum, 47, 763 (1996).
- [43] F. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol. A8, 3890 (1990).
- [44] F. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol. A13, 497 (1995).
- [45] Balzers: Vacuum Components, Edition 89/91(Switzerland)p.M17.
- [46] H. Ishimaru: J. Vac. Sci. Technol. A7, 2439 (1989).
- [47] K. Odaka, and S. Ueda: Vacuum, 44, 713 (1993).
- [48] A. Otuka, and C. Oshima: J. Vac. Sci. Technol. A11, 240 (1993).
- [49] S. Ichimura, K. Kokubunn, H. Shimizu, and S. Sekine:Proceesings of the 13th International Vacuum Congress and the 9th International Conference on Solid Surface on Vacuum Science, Vacuum Metallugy and Plasma Science and Technique, 4, 545(1996).

第3章

極高真空発生のための新技術

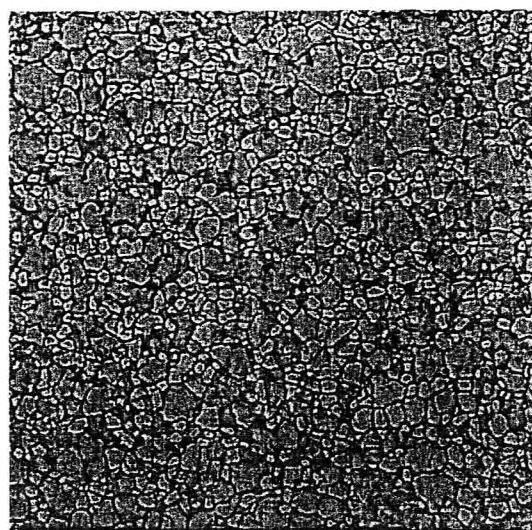
3.1 はじめに

極高真空技術の開発の重要な課題の一つに極高真空を発生させることが揚げられる。極高真空を発生させるためには、真空容器からのガス放出速度を減少させ、さらにポンプの排気速度を大きくしなければならない。ガス放出速度を決定する要因は、ガスの付着確率、ガスの脱離の活性化工エネルギー、材料中のガスの拡散係数、ガスの溶存量、ガス透過性が揚げられる。これらのガスに関する要因と、材料の表面および表面層のキャラクタリゼーション（表面粗さ、組成、結晶構造等）との対応は、極めて重要である。つまり、真空容器の表面に適切な処理を施せば、ガス放出速度を低減することができるはずである。ガス放出速度を低減するための表面処理技術として電解研磨を検討し、素材表面と電解研磨処理を施した表面とを比較した。さらに電解研磨処理を施した真空容器を試作し、排気試験を行った。主ポンプにチタンサブリメーションポンプを用いたが、ポンプの排気能力をあげるために、チタンの高純度化を行った。その結果、極高真空の発生に成功した。本章では、以上について述べる。

3.2 表面処理技術

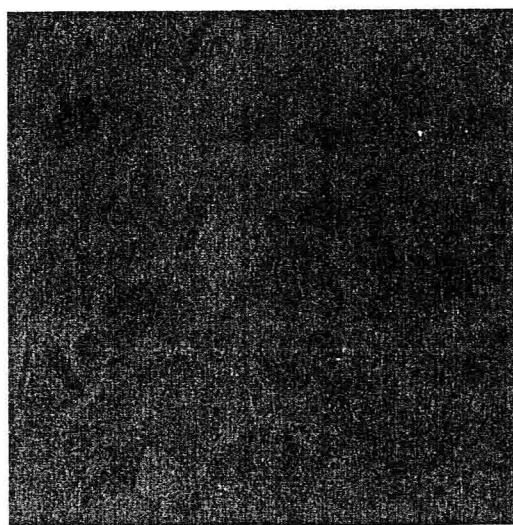
真空容器からのガス放出速度を低くするためには、真空容器の表面からのガス放出速度を低くしなければならない。真空容器からのガス放出を決める要因には、表面の粗さ、脱離の活性化工エネルギー、拡散係数、付着確率、材料中のガスの濃度等が挙げられる。表面処理を用いてこれらの要因を最適化することとして、我々は電界研磨を行った。ここで用いた材料は SUS316L であった。

Fig.3.2.1(a)(b)にそれぞれ、ステンレス鋼(SUS316L)の素材表面と電界研磨処理を施した表面の電子顕微鏡写真を示す。なお、この像は、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した。Fig.3.2.1(a)(b)から判るように、素材表。素材表面には、電界研磨処理を施した表面に比べ結晶粒が小さく数が多いことが観察される。このステンレス鋼は圧延によって製造されたため、表面の結晶粒が押しつぶされて、結晶粒が小さくなったものである。一方、電界研磨処理を施すと素材表面にある小さな結晶粒が除去され、表面層に隠されていた大きな結晶粒が表面に現れたのである。



60 μm

(a)



(b)

Fig.3.2.1 ステンレス鋼表面の電子顕微鏡像、(a) 素材表面、(b) 電解研
摩処理後の表面。

Fig.3.2.2 に、表面処理前後の表面粗さを示す。

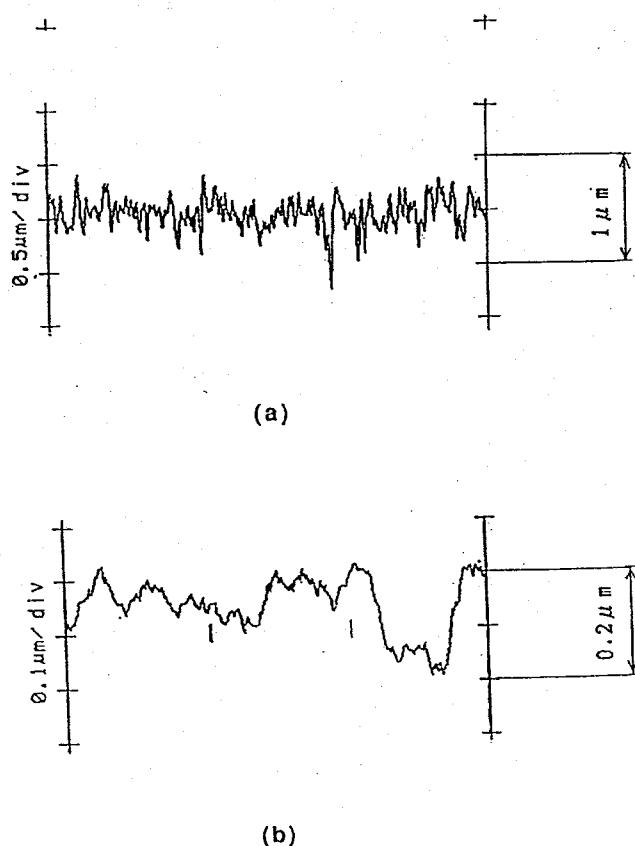


Fig.3.2.2 ステンレス鋼の表面粗さ (a) 素材、(b) 電解研磨処理後。

それぞれの最大高さは、素材表面では、 $1.0 \mu\text{m}$ であり、電界研磨処理を施した表面では、 $0.2 \mu\text{m}$ であった。真空容器の表面を電界研磨処理を施すと、表面積が小さくなり、そこに吸着する分子の数も減少する。その結果、脱離によるガス放出が低減する。粗さ計を使ったこれまでの研究によれば、ラフネスファクターを次のように定義しているものがある。[1]

$$\text{Surface Roughness Factor} = (\text{粗さのプロファイルの道のり}) / (\text{測定距離}) \quad (3.1)$$

しかし、一般には、

$$\text{Surface Roughness Factor} = (\text{真の表面積}) / (\text{幾何学的表面積}) \quad (3.2)$$

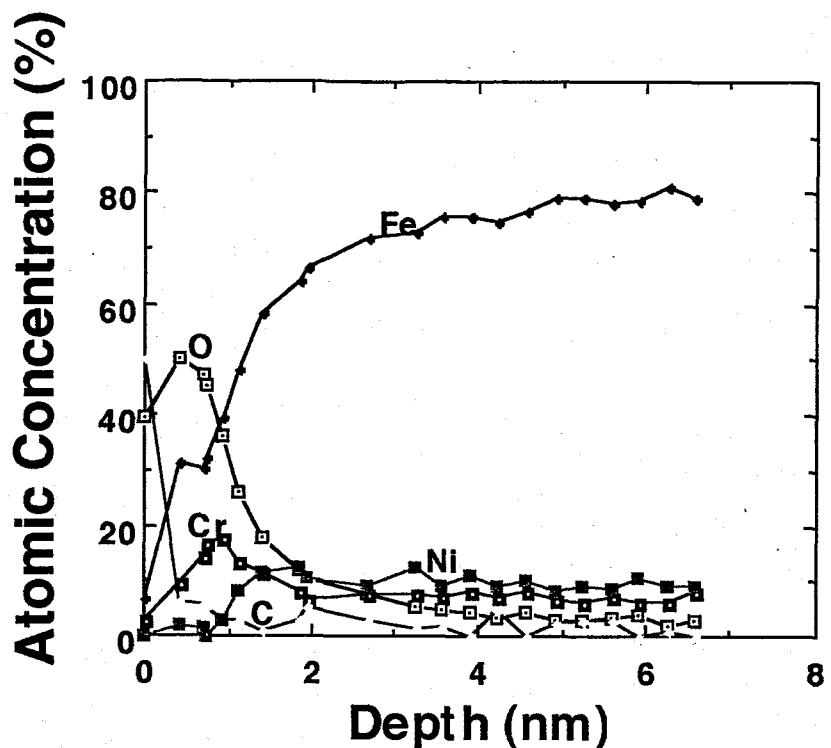
で定義される。式(3.1)は、一次元のパラメータの比で、ラフネスファクターを定義しているのに対し、式(3.2)は、二次元のパラメーターの比で定義している。そこで式(3.1)を二次元的な広がりを考慮した式に書き換えると

$$\text{Surface Roughness Factor} = (\text{粗さのプロファイルの道のり} / \text{測定距離})^2 \quad (3.3)$$

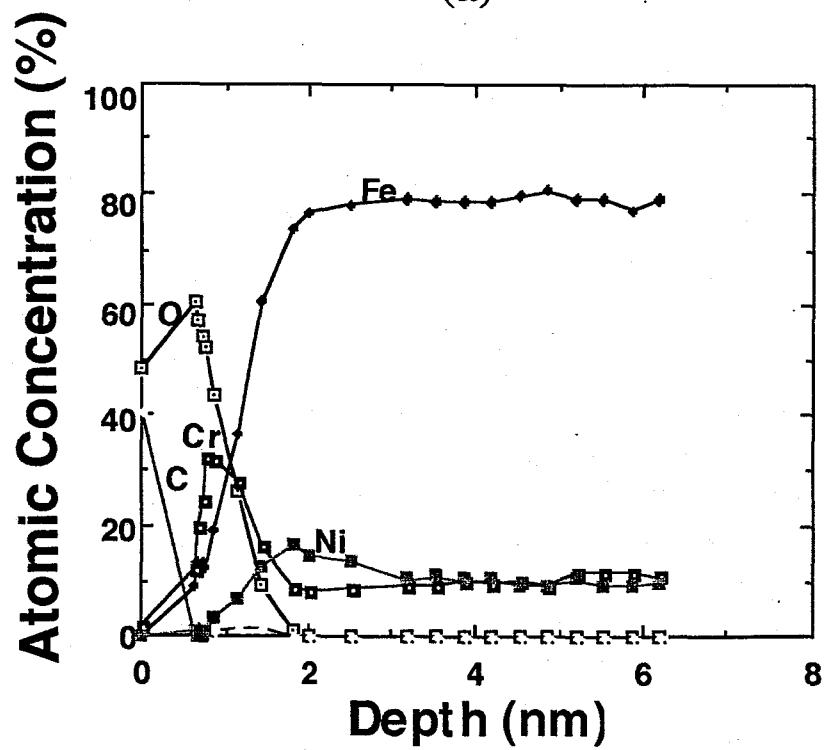
となる。この式(3.3)を用いて、Fig.3.2.2 から素材表面と電界研磨処理を施した表面のラフネスファクターを求めると、どちらもほぼ 1.0 になった。しかし、この値は、Brauner-Emmer-Teller(BET)法をつかって求めた値より小さくなっている。過去に BET 法にてラフネスファクターを求めた例があるが、それによると、素材表面のラフネスファクターは、6.75 であり電界研磨処理を施した表面では、3.87 であった。^[2] この違いの原因として考えられるのは、ラフネスファクターを粗さ計で評価する場合、二次元パラメーターの比をとっても、実際には、表面の凹凸は、三次元の広がりを持っていることと、表面には、粗さ計では計測できない微少な凹凸や傷が存在していることが考えられる。それに対し、BET 法を用いれば、粗さ計に比べ表面の三次元的な広がりで微少な凹凸や傷も評価できたと考えられる。つまり、真の表面積は、ほとんどこれらの微少な凹凸や傷によって占められていて、これら微少の凹凸や傷に吸着サイトが多く存在するため、材料からのガス放出は、これらの微少の凹凸や傷から発生するものと考えられる。

Fig.3.2.3(a)(b) に光電子分光法(XPS)を用いて測定したそれぞれの表面から

深さ方向の原素濃度分布を示す。素材表面も電界研磨処理を施した表面も酸化層で覆われているのが判る。しかし、素材表面は、鉄の酸化層で覆われているのに対し、電界研磨処理を施した表面では、Crが多い。Fig.3.2.4(a)(b)に $\text{Cr}_{2\text{p}3/2}$ の結合エネルギーの分布の変化を深さ方向に観察した結果を示す。素材表面および電界研磨処理を施した表面とも、表面にある $\text{Cr}_{2\text{p}3/2}$ の結合エネルギーのピークは 574.0 eV であるが、バルク中では結合エネルギーのピークが 578.2 eV にシフトしている。このことから、Crは表面では Cr_2O_3 を形成し、バルク中では、メタルになっていることが判る。電界研磨処理によって形成された酸化膜は、腐食が起こりにくい特性を持つが、これは、この酸化膜が不活性であるためである。^[3] したがって、電界研磨処理によって形成された Cr_2O_3 で覆われた表面は不活性あり、不活性な表面に吸着した分子の脱離の活性化工エネルギーは小さくなる。Fig.3.2.3 から酸化膜の厚さは、電界研磨処理を施した表面と素材表面とはほぼ同じであった。酸化膜の厚さを、酸素のピークの半値幅とすると、それぞれの酸化膜の膜厚は、電界研磨処理を施した表面では、1.1 nm であり素材表面では、1.2 nm であった。素材表面では、深さ 6 nm 以上の場所でも酸素が検出されたが、これは、素材が圧延によって生産されるときに、Beilby 層が、表面に形成されたことによる。^[4] これは、電界研磨により、Beilby 層が除去されたためであると考えられる。また、C の分布も電界研磨処理を施した表面のほうが素材表面より少なかった。以上のことから、素材表面はステンレス鋼の生産工程のなかで汚染されたと考えられる。

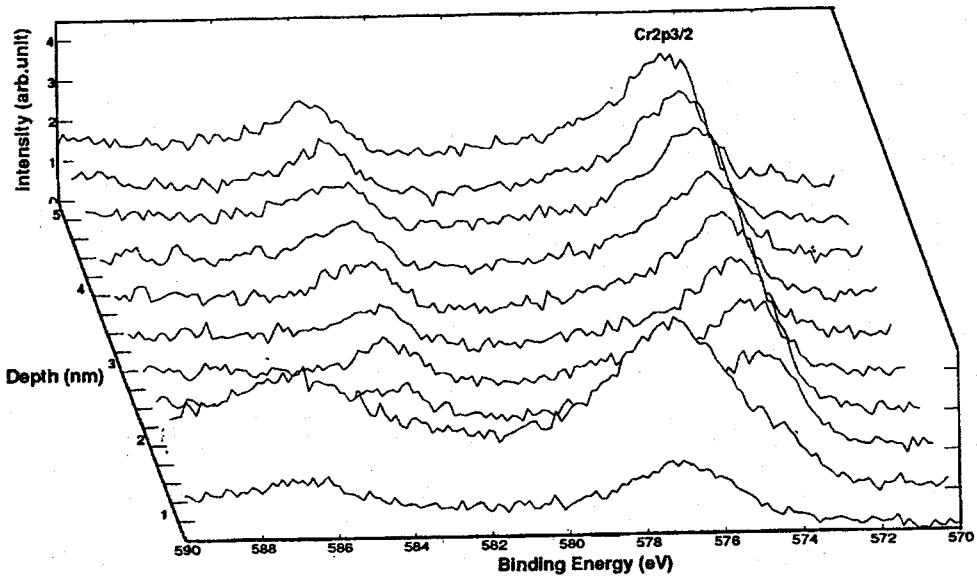


(a)

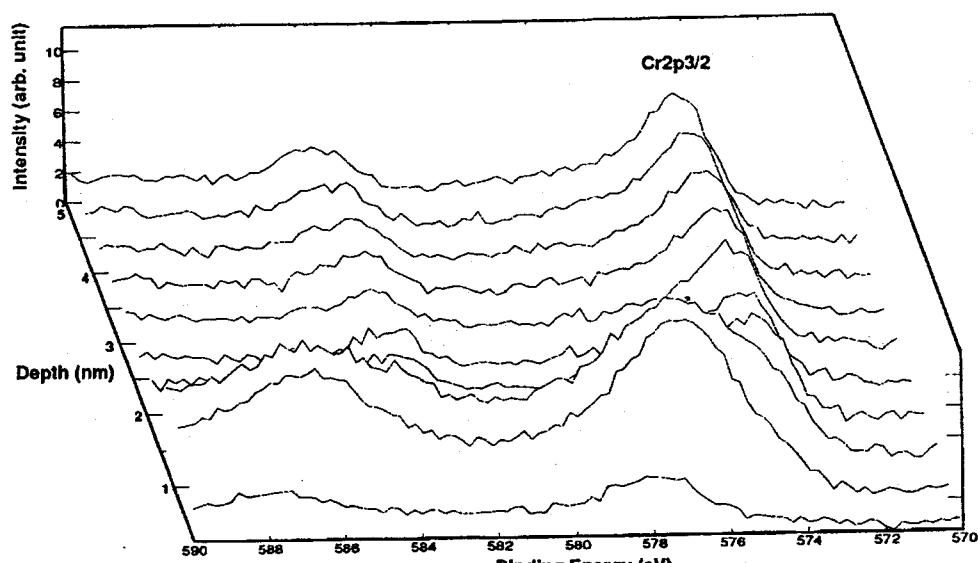


(b)

Fig.3.2.3 光電子分光法による深さ方向の原素濃度分布 (a) 素材表面, (b) 電界研磨を施した表面.



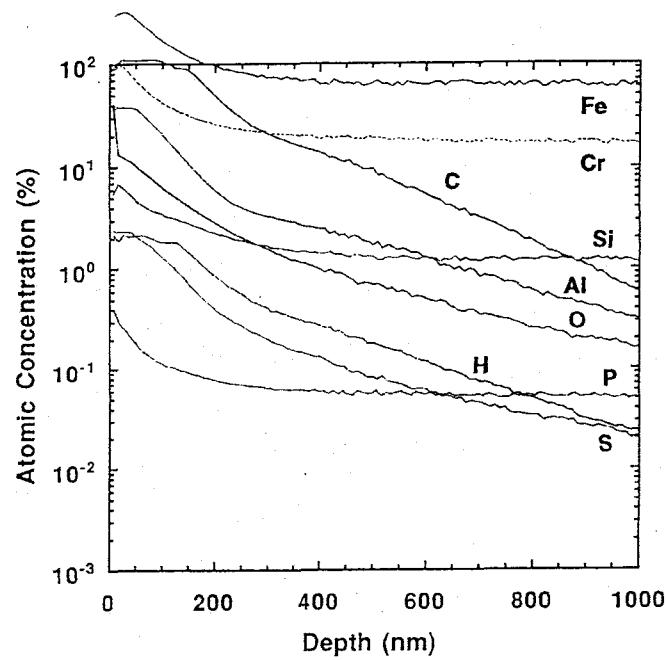
(a)



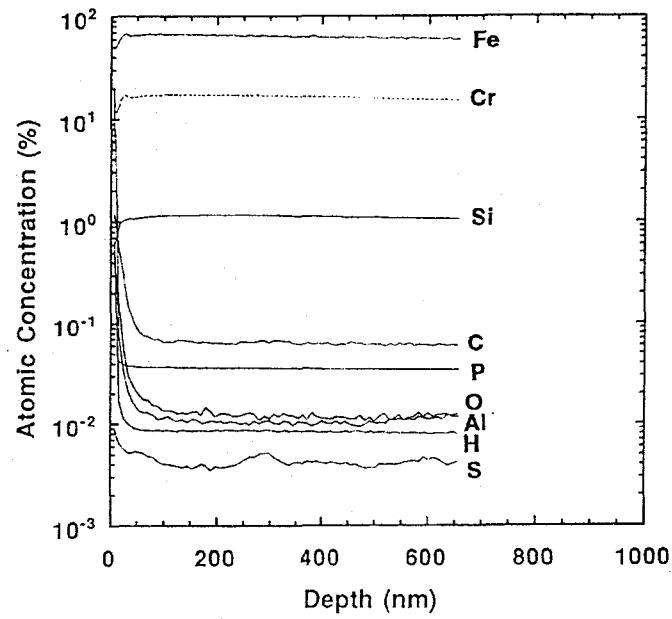
(b)

Fig.3.2.4 $\text{Cr}_{2\text{p}3/2}$ の深さ方向の結合エネルギー分布, (a)ステンレス鋼素材, (b)電界研磨処理を施したステンレス鋼.

これら、表面層に含む不純物の分布を調べることは、表面からのガス放出を理解するうえで重要である。特に、固体内拡散によって放出される H の濃度分布を調べることは重要である。水素、酸素、炭素などの表面層に含まれるガスや不純物の濃度分布を二次イオン質量分析計(SIMS)を用いて測定した。その結果を Fig.4.2.5 に示す。Fig.3.2.5 に示すように、深さが深くなるほど、不純物がじょじょに減少するのが判る。電界研磨処理を施した表面では、表面近傍で不純物の濃度が急激に減少し、深さが 50 nm を超えるとそれぞれの原素濃度が一定の値になる。また、水素原子の濃度が最も高いのは、表面近傍である。表面からのガス放出は、この表面近傍に存在する水素が影響している。この水素濃度は、炭素、アルミニウム、酸素、硫黄などの不純物濃度に比例していることから、水素濃度は、不純物の濃度の関係があると思われる。以前の研究によると、水素は、不純物の周囲にトラップされることが報告されている。^[5] ステンレス中の水素濃度は、アルミニウム周辺で高くなる。電界研磨処理を施した表面の分析結果から、電界研磨を施すことによって表面のガスの溶解度を減少させることができた。このガスは、固体内拡散によって放出されるものであり、その濃度が減少することは、拡散が起こりにくくなることを意味する。さらに、表面酸化膜は、拡散によるガス放出の障壁となると考えられている。^[6] 素材表面の濃度分布において、幾つかの原素濃度が 100 %を超えており、これは、SIMS で分析する際のマトリックス効果の影響である。しかし、深い領域では、マトリックス効果の影響はない。



(a)



(b)

Fig.3.2.5 ステンレス中の不純物の濃度分布 (a) 素材、(b) 電解研磨処理

3.3 実験装置

Fig. 3.3.1 に実験装置の概略図を示す。この真空容器は、SUS316L 製であり、容積 50 ℥、内表面積 0.75 m² である。この真空容器の製作行程を以下に示す。まず、各部品を機械加工で製作した。つぎに砥粒を使ったラジアルホール型の研摩機で機械加工によってできた部品のキズ等を除去した。その後、各部品を温度 80℃ の電解液に浸して、電解研磨処理を施した。なお、この電解液は、リン酸 1 ℥ に対しクロム酸 300 g の混合液である。電解研磨は、被研磨物を陽極として電解液に浸し電流を流すことによって被研磨物表面の凸部が優先的に溶解しすることによって平滑な面を得ることができる。その他の研磨条件としては、研磨時間は 15 分間、電流密度は、0.1A/cm² である。電解研磨処理後は、電解液を水で洗い、120℃で 12 時間の乾燥を行った。以上の処理を行った後、各部品をそれぞれ溶接をして真空容器を作った。溶接の際に、溶接箇所にできた溶接焼けは、局所的な電解研磨によって除去した。最後に、装置として組み立てる。

排気系には、2 台のロータリーポンプ(RP; Edwards Corp., E2M18, E2M8), 油拡散ポンプ(DP; Edwards Corp., EO4), 液体窒素トラップ(CT; VG Corp., CCT100), チタンサブリメーションポンプ(TSP; VG Corp., ST22)を使用している。チタンサブリメーションポンプによりできるチタンの蒸着面は液体窒素により冷却できるようになっている。なお、この真空容器と液体窒素トラップは 250 ℃までのベーキングが可能である。

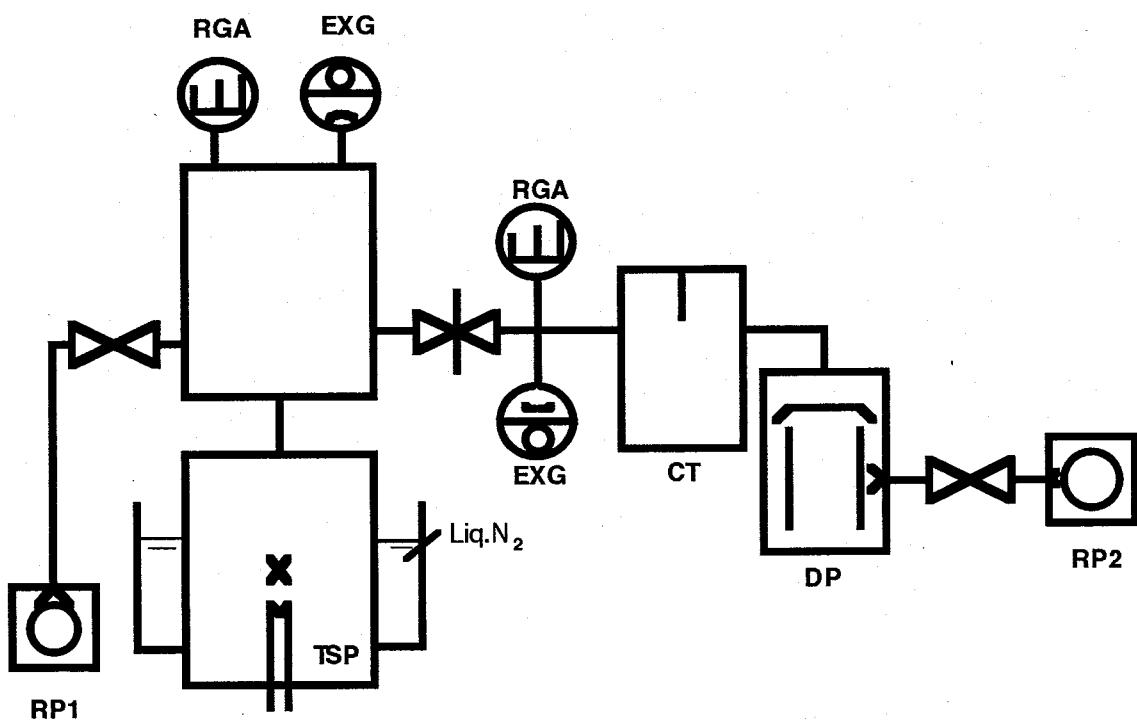


Fig. 3.2.1 実験装置の概略図.

計測系は、全圧の測定には、エクストラクターゲージ (EXG; Leybold Corp., IE514-IM520)を使用し、分圧の計測には、四重極質量分析計(RGA; ALBALAB, ALQ 89-30) および(RGA; Balzers, QMA420)を使用した。エクストラクターゲージは、市販されているゲージの中で最も低い圧力領域を計測することができる。しかし、同じ機種のゲージヘッドでも X線限界にはばらつきがあるため、個々には、測定限界が若干異なる。実験では、2 個のゲージヘッドを使用したが、そのうち 1 個のゲージヘッドのX線限界は、 1×10^{-10} Pa よりも低かったため、 10^{-10} Pa 台の計測に問題はなかったが、別のゲージヘッドのX線限界は 1×10^{-10} Pa より高かった。この場合には、実際の圧力が 1×10^{-10} Pa より低くても、ゲージの圧力表示は、X線限界の値を表示するため、実際の圧力が 1×10^{-10} Pa より低いか高いかの判断ができなくなる。ゲージのX線限界の計測上の影響を調べるため、最近研究されたエクストラクターゲージのX線限界の測定法をもちいて、実験に使用したゲージのX線限界を測定した。[7] 軟X線の効果のみを計測するには、イオンコレクターにイオンが流れないようにした状態で、X線の光電効果によってイオンコレクターを流れる電流を測定すればよい。イオンがイオンコレクターに流れなくするために、各電極の電位を変えて、電場の勾配をイオンコレクター側がグリッド電位よりも高くなるように設定した。このように、電位の勾配をえることによって、グリッド内部で発生したイオンは、イオンコレクター側へ侵入できなくなる。また、通常の状態では、エクストラクターゲージのグランドに対する各電極の電位は次のようになっている。グリッド電位は +220 V, フィラメント電位は, +100 V, エクストラクタープ

レート電位は、0 V, リフレクター電位は、+205 V, イオンコレクター電位は、0 V に設定されている。これらの電位の中で、リフレクターの電位をグリッド電位より高くすれば、イオンがイオンコレクター側へ侵入することを防ぐことができる。Fig.3.3.1 にエクストラクターゲージを通常の状態で使用した場合の電位の配置図を示す。また、Fig.3.3.2 にリフレクターの電位を変化させた場合の、イオンコレクターに流れる電流の変化を示す。なお、X線による光電効果の影響を調べるために、リフレクター電位を、+205 V から +405 V にして測定を行った。その結果、X線限界は、 1.5×10^{-10} Pa であることが分かった。

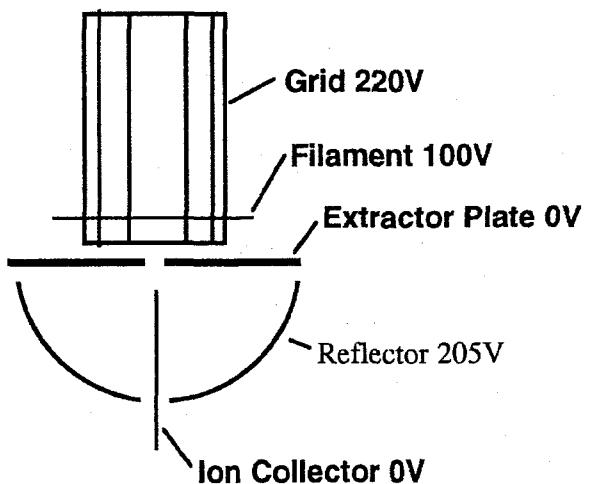


Fig.3.3.1 エクストラクターゲージを通常の状態で使用した場合の電位の配置。

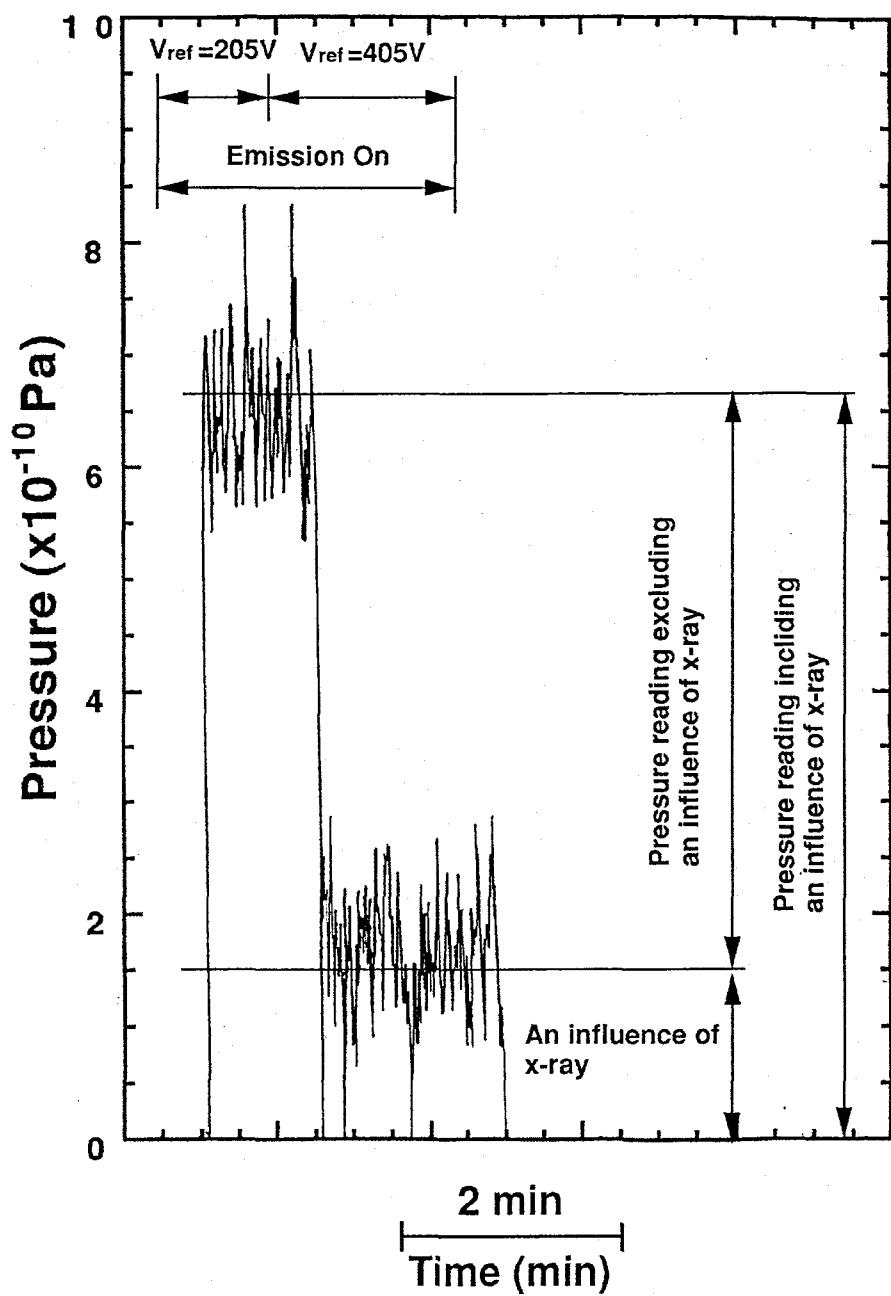


Fig.3.3.2 エクストラクターゲージのX線限界の測定.

3.4 排気試験

真空の排気試験は、真空容器の熱履歴に依存するので、ベーキングの影響は重要である。まず、ベーキングを全く施していない真空容器を使って排気試験を行った。また、圧力と温度との関係は、 $p=nkT(p; \text{圧力}, n; \text{分子密度}, k; \text{ボルツマン定数}, T; \text{絶対温度})$ で与えられるため、圧力は温度に比例して変化する。したがって、排気試験を行う場合には、室温の影響も考慮しなければならない。本研究では、室温による圧力変化をなくすために、室温を 20 ℃一定にして実験を行った。Fig.3.4.1 にベーキングを施していない真空容器の排気曲線を示す。排気特性を調べるまえに、排気と窒素による 1 時間の大気圧曝露を繰り返して、排気特性が安定したのちに排気試験を行った。まず、窒素による大気圧曝露を 1 時間行った後、油拡散ポンプを主ポンプとして排気を行った。なお、排気の過程においてもベーキングは行わない。排気開始 48 時間後に、液体窒素トラップに液体窒素を注入した。なおも排気を続けて、排気開始 50 時間後に圧力は 2.5×10^{-7} Pa に達した。しかし、排気をさらに続けても、圧力は下がらなかった。これは、真空容器を製作する際に、水洗を施したため、多量の水分子が真空容器表面に吸着し、それが、真空中で脱離をするためガス放出が起こり、圧力を下げる妨げとなっていると考えられる。

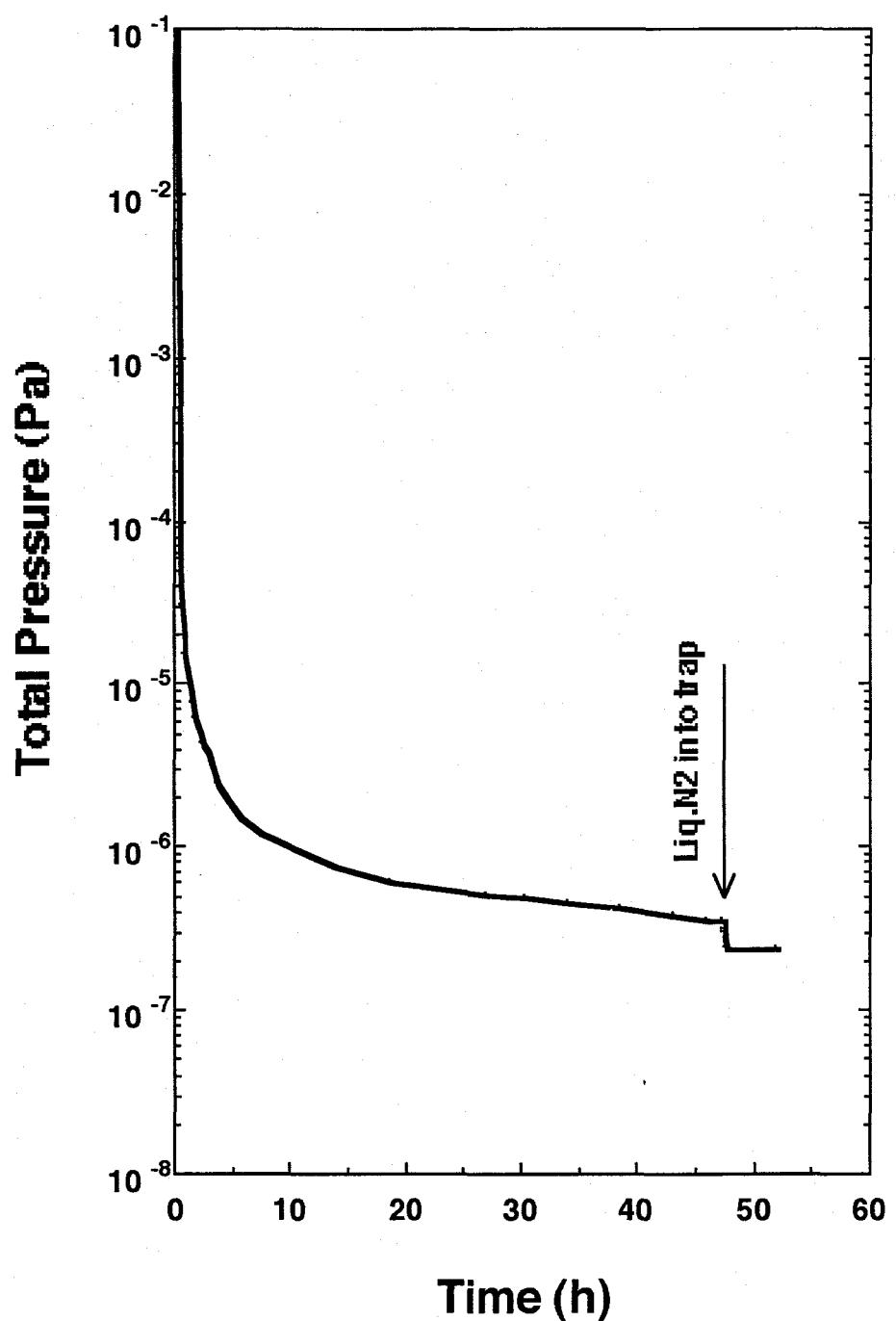


Fig.3.4.1 ベーキングを施さない真空容器の排気曲線.

真空容器からのガス放出を低減するためには、真空容器表面に吸着している分子を除去し、真空容器の材料中に含まれているガスを低減させなければならぬ。真空容器からのガス放出を低減させるために、真空容器を 250 °C のプレベークを 15 日間行った。Fig.3.4.2(a),(b) にプレベークを施した後の真空容器の排気曲線を示す。なお、この場合も、油拡散ポンプを主ポンプとして使用している。Fig.3.4.2(a) は、排気の過程にベーキングを施さない場合の排気曲線である。真空容器を窒素による大気曝露を 1 時間行い、その後に排気を行った。排気開始 20 時間後に液体窒素を液体窒素トラップに注入した。排気開始 70 時間後に到達圧力に達し、圧力は、 1.8×10^{-8} Pa になった。これは、排気の過程で、吸着していた分子が簡単に脱離したために、無ベークの排気でも超高真空に達することができた。より圧力を下げようすれば、排気の過程にもベーキングを施す必要がある。Fig.3.4.2(b) に排気の過程で 180 °C のベーキングを 23 時間施した場合の排気曲線を示す。排気開始後 34 時間に液体窒素をトラップに注入し、到達圧力は、排気開始 50 時間後に 5.4×10^{-9} Pa に達した。なお、この到達圧力は、油拡散ポンプの排気能力の限界である。

さらに圧力を下げるためには、圧力の低い領域でも排気能力のあるポンプを使用しなければならない。そこで、チタンサブリメーションポンプを主ポンプとして排気を行った。Fig.3.4.3 にチタンサブリメーションポンプを用いて排気をした排気曲線を示す。排気を行う前に、この真空容器を大気（空気）に 1 時間曝露した。排気開始 1 時間後よりベーキングを始めて、180 °C のベーキングを 23 時間行った。排気開始 36 時間後に液体窒素をトラップに注入し、チタンサブリメーションポンプを用いて、脱ガス処理をしていないチタンを真空容器内壁に蒸着させた。Fig.3.3.4 にチタン蒸着前後の真空容器内の分圧を示す。チタン蒸着前の分圧計測からは、H₂, CO, および CO₂ が観察された。しかし、チタン蒸着後は、新たに Ar が観察された。この Ar は、チタンのフィラメントから放出されたガスで排気の妨げとなっている。[8] 排気曲線と質量スペクトルから判るように、チタンのフラッシュを繰り返すほど、全圧と Ar の分圧が減少してゆく。これは、チタンフィラメントを繰り返し加熱したことによって

チタンフィラメントの脱ガスが行われたと考えられるなお、チタンの蒸着は、45 A の電流をチタンフィラメントに 1 分間流して、行い、この排気試験では約 30 回の蒸着を行った。これによって、約 300 mg のチタンが蒸着された。排気開始 175 時間後にチタン蒸着部を液体窒素で冷却すると圧力は 10^{-10} Pa 以下に達した。このようにして、極高真空を発生させることに成功したが、排気時間が 175 時間と非常に長い。排気に時間がかかったのは、脱ガスされていないチタンを使用したことに原因があると考えられる。しかしながら、この排気によって、チタンフィラメントは、繰り返し加熱されたため十分に脱ガスされているはずである。このチタンサブリメーションポンプを使って、再び排気試験を行った。その時の排気曲線を Fig.3.4.5 に示す。まず、窒素で大気圧曝露を 1 時間行った後に、排気試験を行った。この排気試験では、ベーキングは、 210°C で 11 時間行った。また、液体窒素は排気開始 17 時間に、液体窒素トラップに注入し、その後、チタンサブリメーションポンプにて排気を行った。ゲージが 4×10^{-10} Pa を示した時に、チタン蒸着面を液体窒素で冷却した。排気開始 24 時間に圧力は 10^{-10} Pa 以下の極高真空に達した。Fig.3.4.6 に圧力が 4×10^{-10} Pa の時の残留ガスの質量スペクトルを示す。Fig.3.4.6 が示すように、真空容器中の残留ガスには Ar が存在しない。残留ガスに Ar がなくなつたということは、チタンフィラメントからのガス放出が減少し、Ar を放出しなくなつたといえる。つまり、チタンフィラメントが十分に脱ガスされていることを示す。十分脱ガスされたチタンフィラメントを用いて排気した場合は、Fig.3.3.3 と比べて判るように、排気時間が大幅に短縮されている。この結果は、チタンサブリメーションポンプは、脱ガスによって、ポンプの排気能力を向上させることができることを示している。

以上の結果より、短時間の排気で極高真空を得るには、真空容器とゲッターマテリアルの十分な脱ガスが必要であることがいえる。

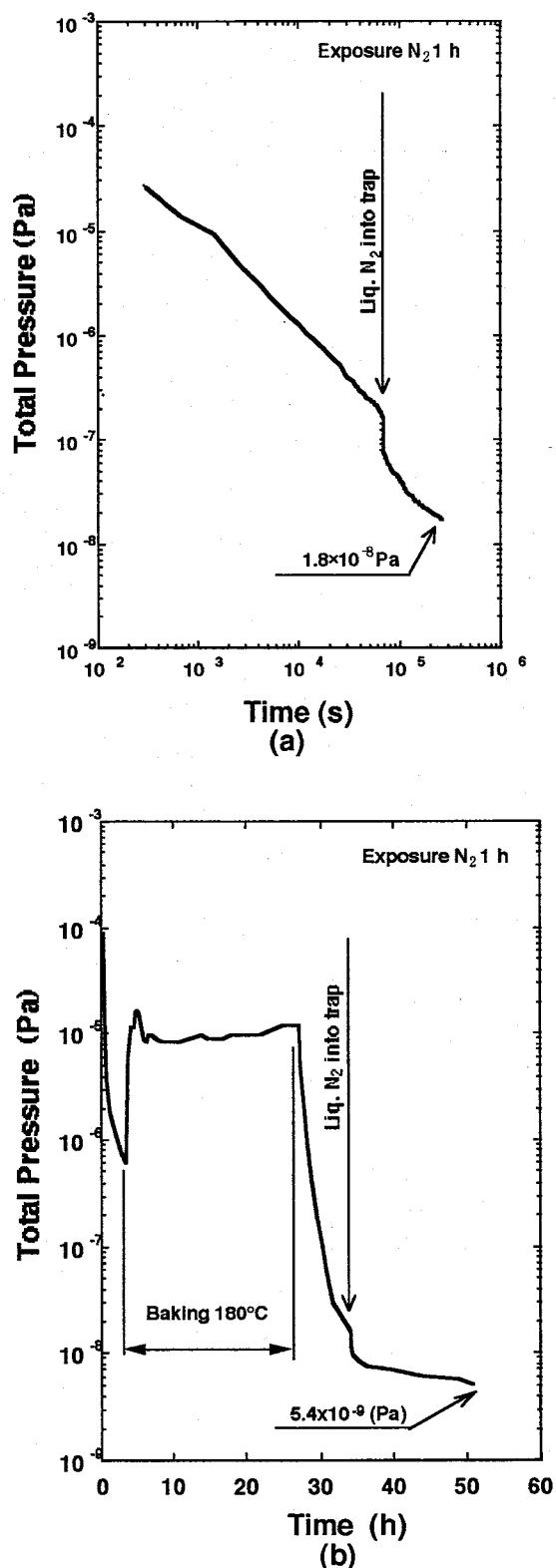


Fig.3.4.2 プレベーク後の排気曲線、(a) 排気の過程にベーキングを行わない場合の排気曲線、(b) 排気の過程にベーキングを行った場合の排気曲線。

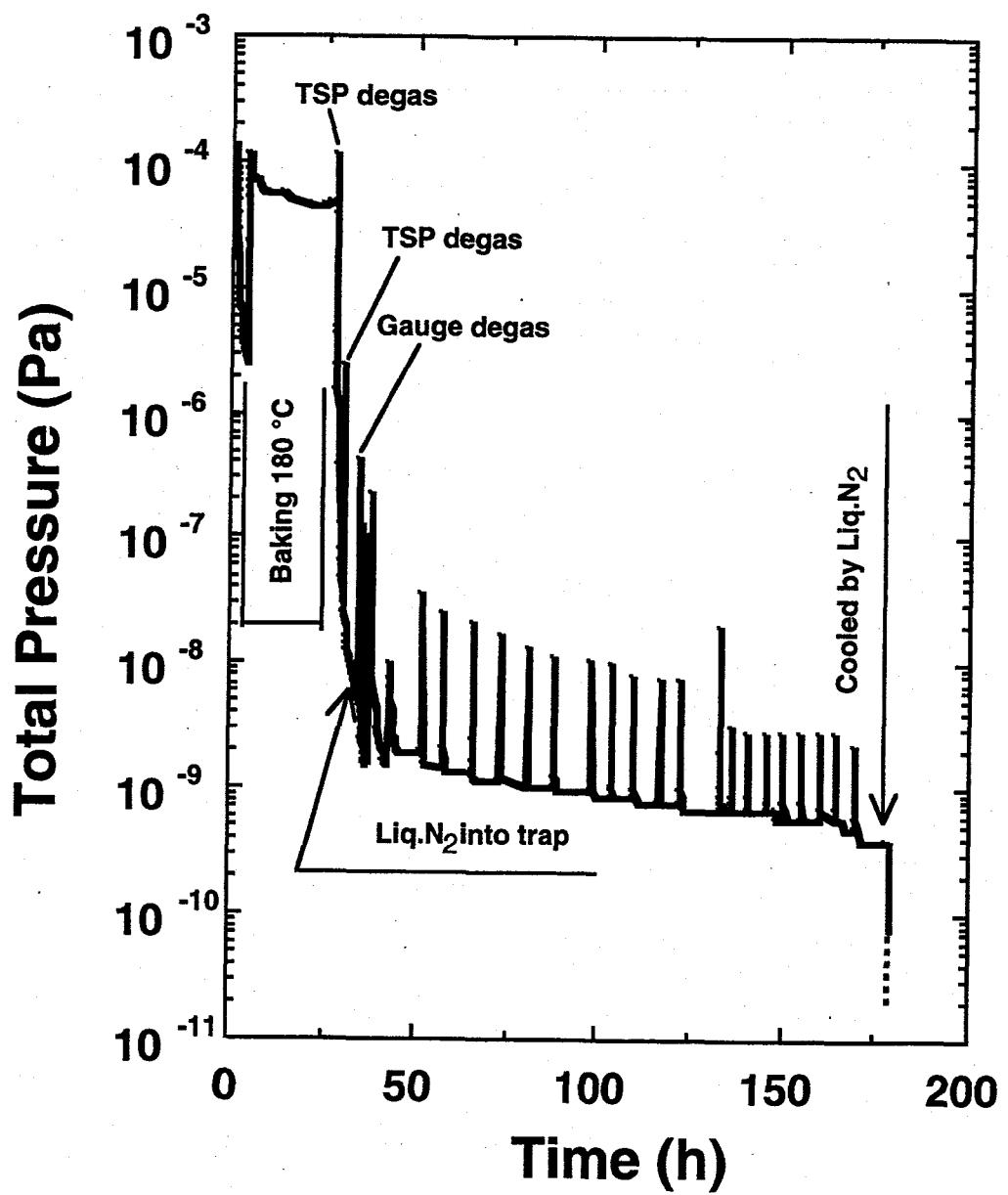


Fig.3.4.3 脱ガス不十分なチタンサブリメーションポンプを主ポンプとして排気をした場合の排気曲線。

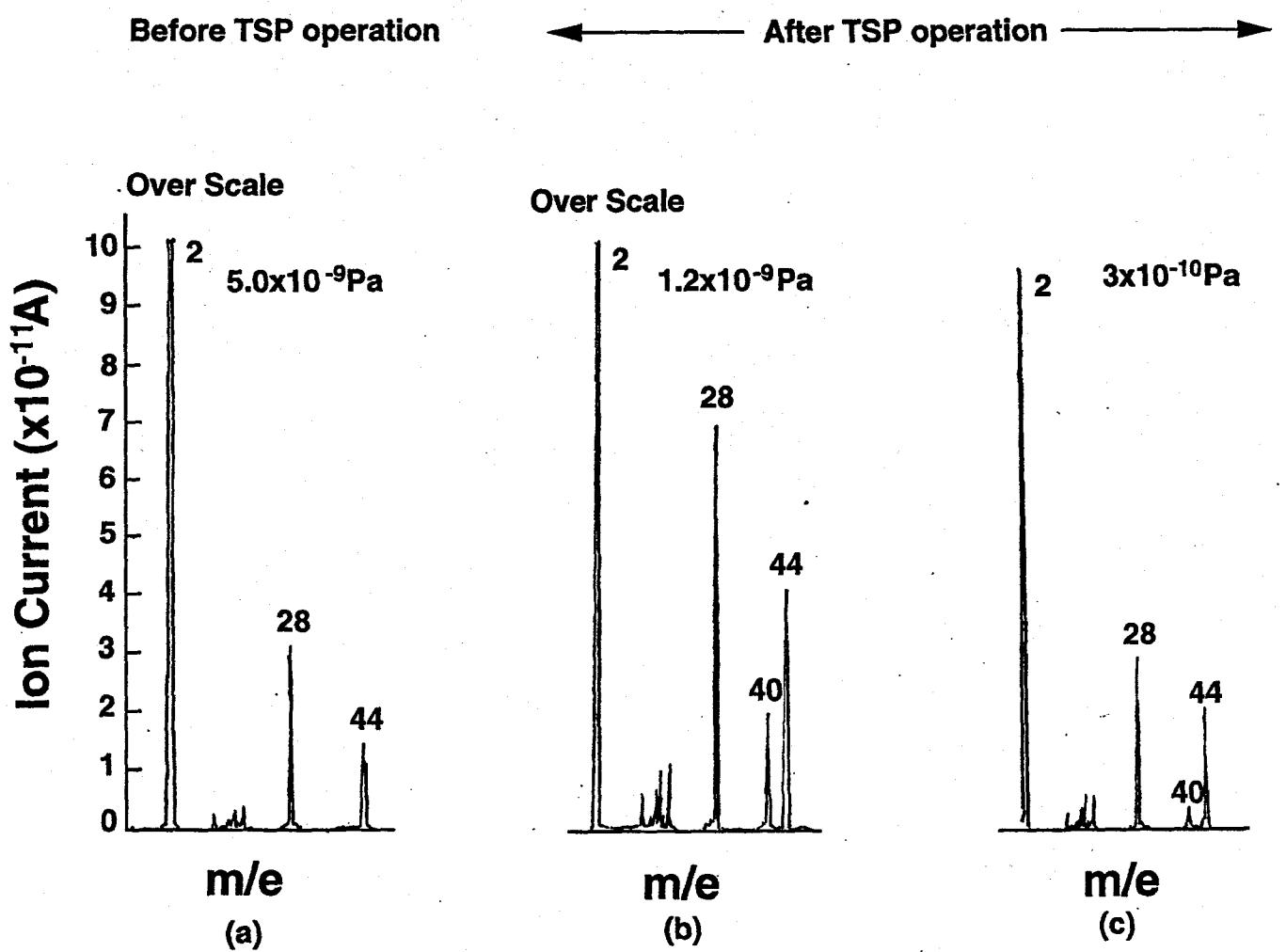


Fig.3.4.4 脱ガス不十分なチタンの蒸発前後の分圧の変化.

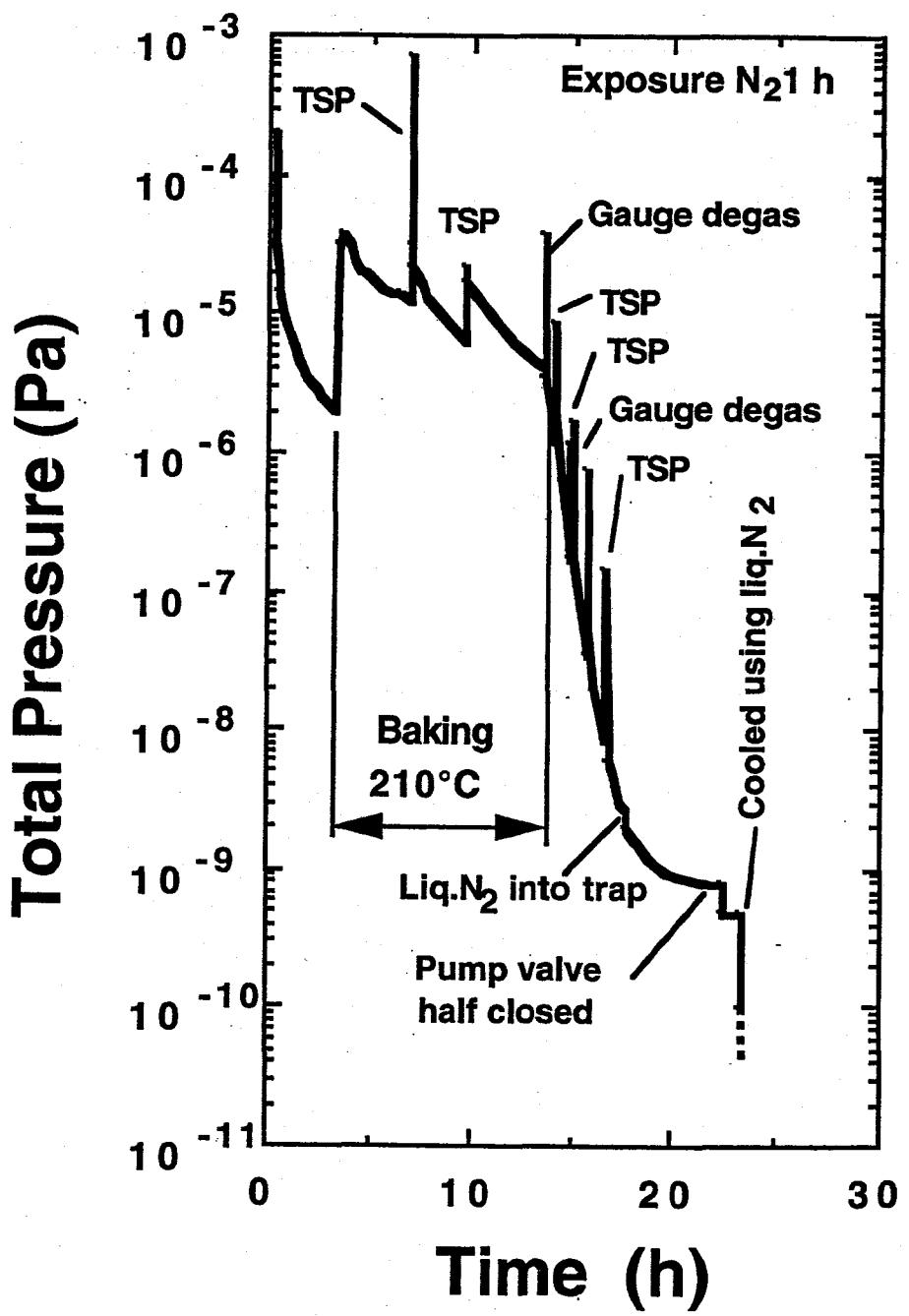


Fig.3.4.5 十分に脱ガスを行ったチタンサブリメーションポンプを使用した場合の排気曲線。

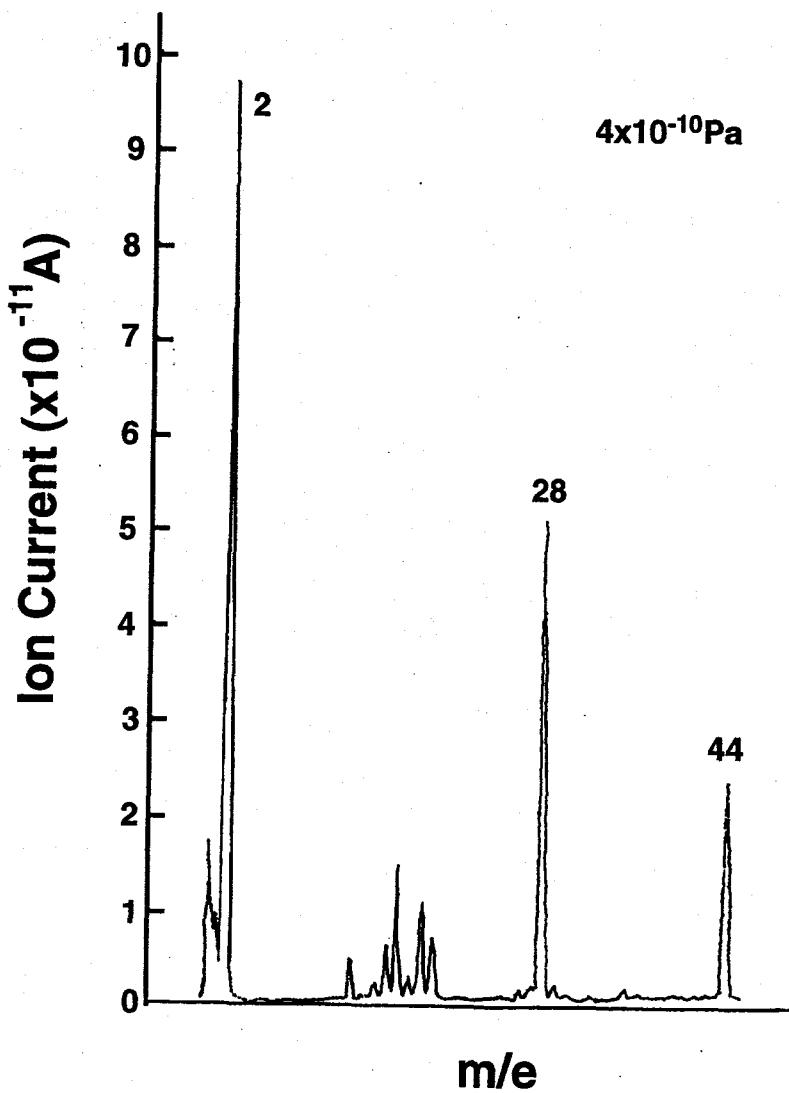


Fig.3.4.6 十分脱ガスされたチタンを蒸着させた後の残留ガスの質量スペクトル。

ここまで、述べたように、極高真空を短時間(24時間の排気)で発生させるこ
とには成功しているが、ここでは、さらに排気時間の短縮を試みた。また、排
気の過程にベーキングを行わずに、極高真空の発生も試みた。それぞれの排気
試験は、室温 20 °C のもとで行われ、排気試験を始める前に、窒素による1時
間の大気曝露をおこなった。

圧力を下げるには、ベーキングを施すことが必要である。まず、ベーキング
を伴う排気を行った。その排気曲線を Fig.3.4.7 に示す。真空容器は、200°C
で 6.5 時間加熱さし、その後チタンサブリメーションポンプを用いて排気を行
った。排気開始 10.5 時間後に、液体窒素を液体窒素トラップに注入した。排
気開始 13.5 時間後には、チタンの蒸着面を液体窒素で冷却した。その結果、
圧力は急激に下がり、排気開始 15 時間後にエクストラクターゲージは、ゼロ
を指示した。一般にイオンゲージの指示は、気相のイオンのイオン電流と、X
線の光電効果の影響と、電子衝撃脱離イオンのイオン電流の総和を読んでいる。

[9] X線限界は、 1.5×10^{-10} Pa であったが、ゲージのコントローラーの安定性
がこの領域では悪くなるので、指示が、 1.5×10^{-10} Pa 以下を差したと思われる。
電子衝撃脱離イオンによる測定誤差を考慮すれば、圧力は、 10^{-11} Pa 台にな
っていると思われる。

Fig.3.4.8 に無ベーキ排気による排気曲線を示す。排気の初期段階では、油
拡散ポンプを主ポンプとして排気を行った。排気開始 3 時間後に液体窒素を液
体窒素トラップに注入し、チタンサブリメーションポンプにて排気を行った。
排気開始 175 時間後にチタン蒸着面を液体窒素にて冷却した。排気の初期過程

においては、圧力は、 $t^{-1.07}$ に比例して減少していった。このときの真空容器からのガス放出は、容器の内壁に吸着していた分子が脱離をすることによって起こったのと考えられる。一方、 10^{-8} Pa 以下の圧力領域では、排気曲線の勾配が変化している。これは、真空容器からのガス放出のメカニズムが変化したからだと思われる。この場合のガス放出のメカニズムは、脱離によるもの、真空容器の材料内部からの拡散によるもの、真空容器内壁上での解離が考えられる。

この二つの排気試験におけるそれぞれの残留ガス分析の結果を Fig.3.4.9(a) (b)に示す。Fig.3.4.9(a)には、排気の過程でベーキングを行った場合の残留ガス分析の結果である。分圧のほとんどが水素であることが判る。Fig.3.4.9(b)には、ベーキングを行わぬで排気をしたばあいの残留ガス分析の結果を示す。残留ガスとして、水素、水、質量数 2 8 の分子が測定された。圧力が 10^{-8} Pa 以上の領域では、ほとんどの残留ガスは、水、質量数 2 8 の分子であった。この二種類の分子は、Fig.3.4.2 において圧力が急激に減少している時に計測された。圧力が 10^{-8} Pa 以下の領域では、残留ガスは、水素の占める割合が増加してゆき、最終的には、残留ガスのほとんどを占めるようになった。一方、水の占める割合は、圧力が減少するとともに減少していった。これから、圧力の高い領域では、脱離によるガス放出が支配的であったが、圧力が減少するに従って、拡散によるガス放出が支配的になったと考えられる。水の分子は、それでも真空容器内面に吸着しているが、脱離を起こす水分子が減少したためと考えられる。一般には、極高真空領域では、水分子は観察されない、しかし、ベーキングを行わずに排気して極高真空に到達した場合には、水分子が観察され

る。

排気の過程にベーキングを行わないので極高真空に達することができた要因は、
真空容器表面が不活性な Cr_2O_3 で覆われているため脱離の活性化工エネルギーが
小さいこと、表面粗さが小さくなつたことにより、分子の吸着サイトが減少し
たこと、十分に脱ガスされたチタンサブリメーションポンプを使用したことが
挙げられる。

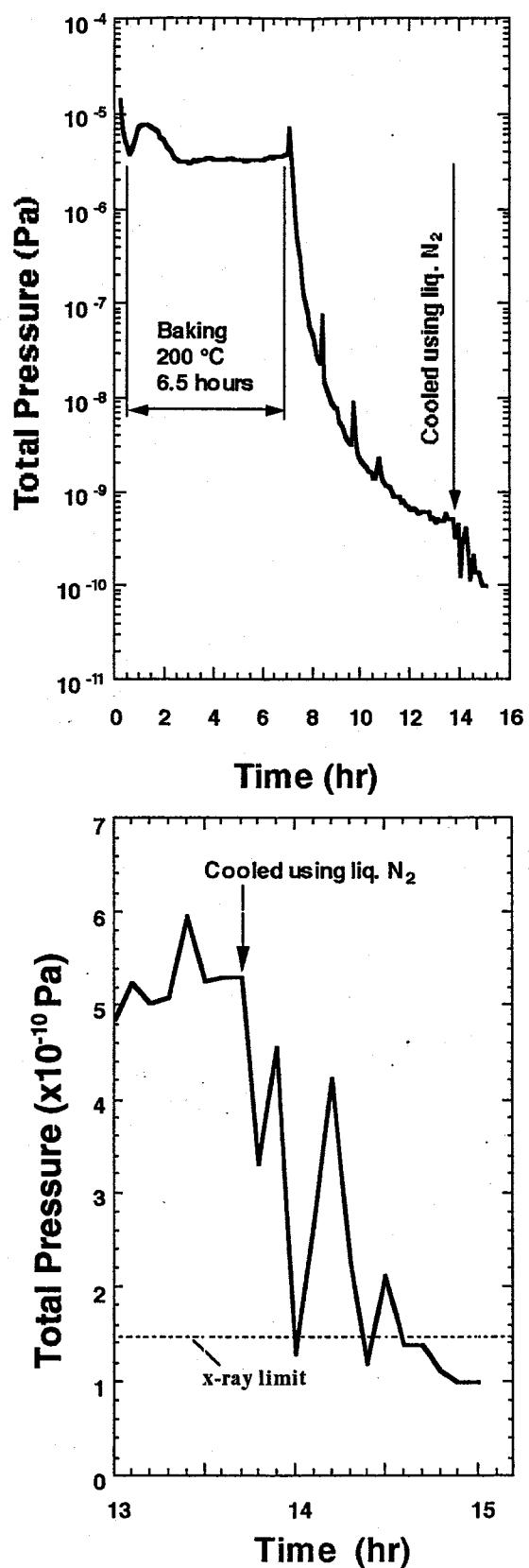


Fig.3.4.7 排気の過程にベーキングを行った排気による排気曲線.

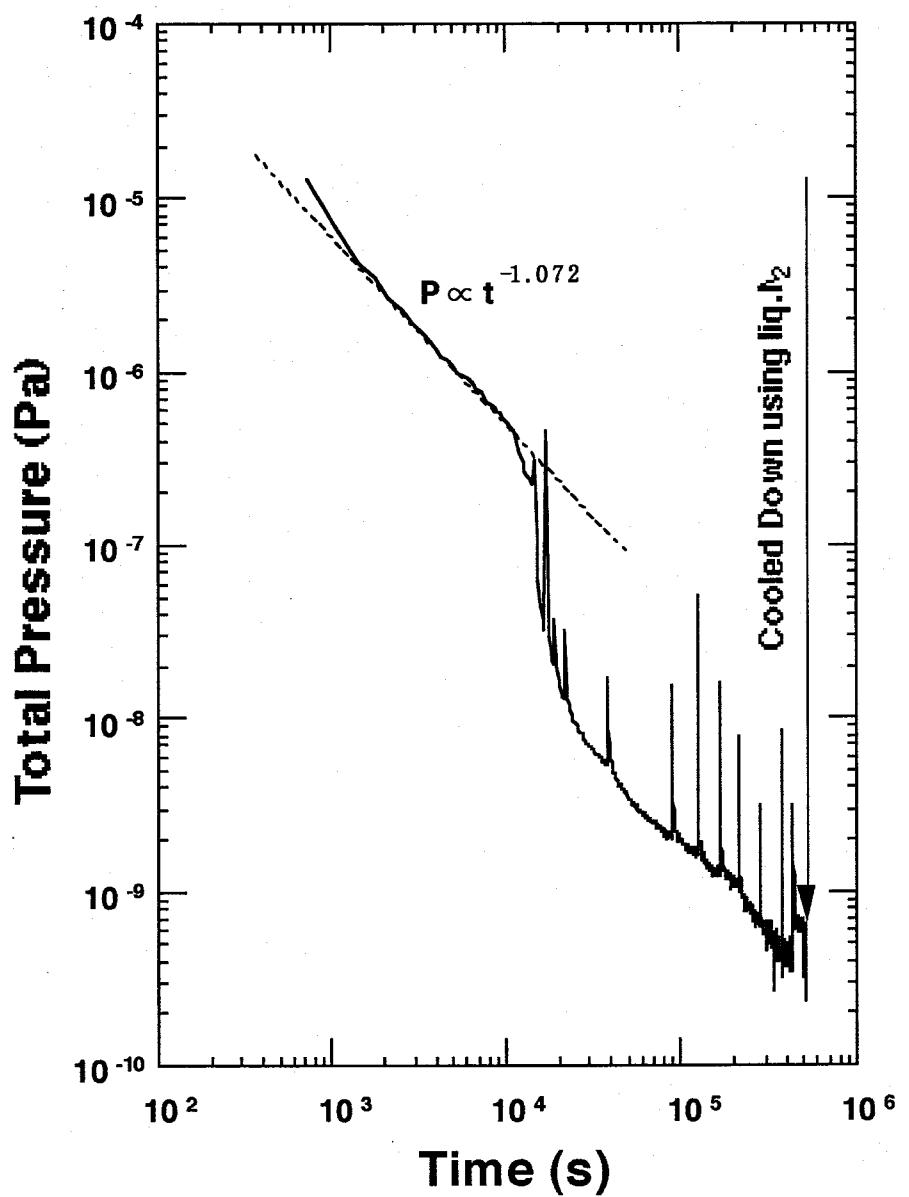


Fig.3.4.8 ベーキングを行わない排気曲線.

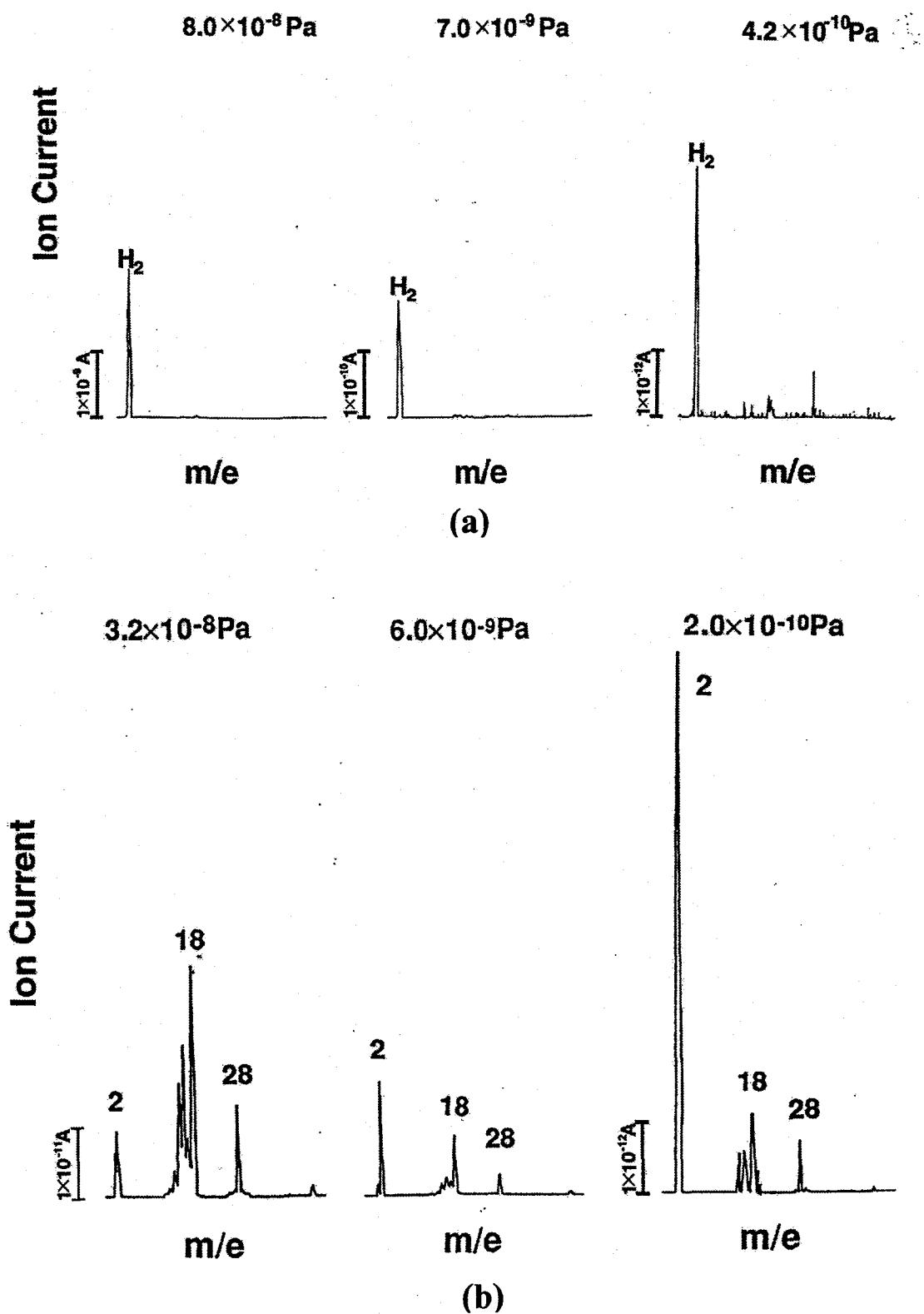


Fig.3.4.9 真空容器内の残留ガス分析(a)排気の過程にベーキングを行った場合, (b)ベーキングを行わなかった場合。

3.5 まとめ

本研究では、実際に真空容器を製作し、その排気特性を調べた。真空容器からのガス放出を抑えるために、真空容器内面に電界研磨処理を施した。この表面処理の効果は、表面粗さを小さくし、表面を不活性するためである。

排気試験の結果は、油拡散ポンプを主ポンプとした場合、真空容器が、全くベーキングを経験していない状態での到達圧力は、 2.5×10^{-7} Pa であった。しかし、真空容器に 250 °C のプレベークを 15 日間行った後の排気試験では、さらに到達圧力が下がった。油拡散ポンプを主ポンプとして排気を行った場合、排気の過程にベーキングを行った場合には、到達圧力は、 1.8×10^{-8} Pa になり、排気の過程にベーキングを行った場合には、到達圧力は、 5.4×10^{-9} Pa まで下がった。この到達圧力は、油拡散ポンプの排気能力の限界である。以上の結果から、到達圧力を低くするには、ベーキングの効果が極めて重要であることが示された。

到達圧力をさらに下げるために、主ポンプをチタンサブリメーションポンプにして排気試験を行った。その結果、到達圧力はさらに下がり、 1×10^{-10} Pa 以下の極高真空を得ることができた。しかし、脱ガス処理を施していないチタンフィラメントを使用した場合には、極高真空まで排気をするのに 175 時間かかった。一方、十分に脱ガスを行ったチタンフィラメントを使用した場合には、排気時間は、24 時間にまで短縮できた。この排気時間の差は、脱ガス処理を施していないチタンフィラメントを使用した場合には、ゲッター材料に含まれるガスが放出されることによって、排気を妨げるため排気に時間がかかった。また、チタンフィラメントから放出されるガスは、Ar であることが分かった。

以上の結果より、極高真空を得るには、真空容器のガス放出を下げることと、ポンプの性能の向上が不可欠であることが示された。また、極高真空を得るために要した排気時間が 24 時間と極めて短時間に極高真空を発生させることに成功した。さらに、極高真空発生までの排気時間を短縮させる実験では、排気時間 15 時間以内で極高真空の発生に成功した。また、ベーキングを行わない排

気によっても極高真空を発生することができた。極高真空を発生できた主な要因は、電界研磨処理を真空容器に施し、ベーキングにより真空容器の脱ガスを十分に行い、脱ガスが十分なチタンフィラメントを使用したためである。電界研磨処理の効果は、表面粗さを小さくした、すなわち、吸着サイトを減少させたこと、表面層に含まれていたガスを除去したこと、表面を不活性な Cr_2O_3 で覆ったことが挙げられる。この酸化クロムは、表面の脱離の活性化工エネルギーを小さくし、さらに固体内拡散によるガス放出に対しては、拡散障壁になると考えられる。

参考文献

- [1] M. Suemitsu, H. Shimoyamada, and H. Yokoyama: J. Vac. Sci. Technol. A10, 570 (1992).
- [2] S. Maeda, Y. Hirohata, K. Watanabe, and T. Yamashina: J. Vac. Soc. Jpn., 23, 168 (1980). (in Japanese)
- [3] *The Metal Finishing Society of Japan: Handbook of Metal Finishing*, 5th ed. (Nikkan Kohgyo, Shinbun-sha, Japan, 1984). p.122 (in Japanese).
- [4] *The Japan Institute of Metals: Metal Handbook*, 3rd ed. (Maruzen Co., Tokyo, 1971), pp.1671 (in Japanese).
- [5] A. Toyama, T. Yamada, Y. Hirohata, and T. Yamashina: J. Vac. Soc. Jpn., 33, 563 (1990) (in Japanese).
- [6] Y. Ishikawa, and T. Yoshimura: J. Vac. Sci. Technol. A13, 1847 (1995).
- [7] F. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol. A9, 2744 (1991).
- [8] K. Odaka and S. Ueda: Vacuum, 44, 594 (1996)
- [9] F. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol. A11, 1620 (1993).

第 4 章

極高真空領域の圧力計 測のための新技術

4.1 はじめに

真空技術において正確な圧力計測は極めて重要な問題である。近年、 10^{-11} Pa 台以下の圧力計測になると幾つかの問題が生じる。の正確な全圧測定が行われた。[1][2] 通常、真空の圧力計測には、イオンゲージが使用される。イオンゲージを用いての圧力を計測する場合、圧力が 10^{-8} Pa 台までなら、計測にはほとんど問題はないが、圧力が 10^{-9} Pa 台以下の領域の計測になるといいくつかの問題がある。計測上の問題として第一に挙げられるのが、X線限界である。一般的なイオンゲージのゲージヘッドは、フィラメント、グリッド、およびイオンコレクターによって構成されている。フィラメントからは、電子が、電場グリッドの方向に放出され、その電子がグリッド内部で分子と衝突し、イオン化が起こる。そのようにして発生したイオンがイオンコレクターに接触すると、イオンコレクターにイオン電流が流れる。そのイオン電流を圧力に換算して圧力を計測するのである。しかし、フィラメントから放出される電子の中には、グリッドに衝突するものもある。電子がグリッドに衝突すると、X線が発生する。そのX線がイオンコレクターに照射すると、X線の光電効果が起こりイオンコレクターから電子を放出する。つまり、イオンコレクターに電流が流れることになり、その電流を圧力に換算してしまう測定誤差が発生するのである。これがX線限界である。つぎに問題になるのが、電子衝撃脱離イオンによる測定誤差である。電子衝撃脱離とは、グリッドに吸着している分子がフィラメントからの電子により励起して、脱離することである。このグリッドから脱離した分子の中には、さらにイオン化し圧力としてカウントされるものがある。このイオンは、電子衝撃により強制的に脱離をしたイオンであるため、測ろうとしている圧力を構成するものではない。よって、正確な圧力測定を行うためには、この電子衝撃脱離イオンを除いて、気相のイオンのみを計測しなければならない。また、ゲージ自身からのガス放出も圧力計測の障害となる。特に四重極質量分析計からのガス放出は大きいため、極高真空領域の圧力測定では、ゲージからのガス放出のために真空容器内の圧力が数桁も上昇することがある。この

ため、極高真空領域の圧力を計測するためには、ゲージからのガス放出を計測に影響がない程度まで低減させる必要がある。

本章では、これらの問題を解決し、極高真空領域の圧力計測を行ったことについて述べる。

4.2 四重極質量分析計の構造

Fig.4.2.1 に四重極質量分析計 (BALZERS 社製: QMG420) の概略図を示す。この四重極質量分析計は、グリッドイオン源、四重極ロッド、90 度偏光セクター型ディフレクター、二次電子増倍管、ファラデイーカップによって構成されている。イオン源は、フィラメントとイリジウムに白金でコートされてグリッドで構成されている。この四重極質量分析計のほとんどは、ステンレスで作られているが、四重極ロッドは、モリブデン、二次電子増倍管のダイノードはベリリウム銅でできている。

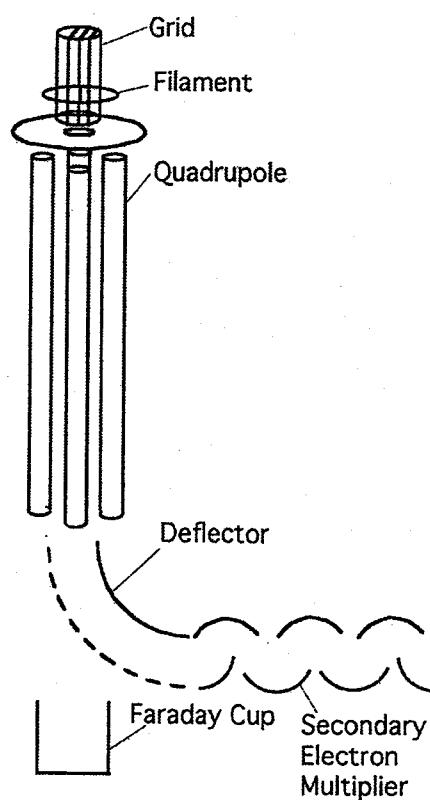


Fig.4.2.1 四重極質量分析計の概略図。

また、ガス種ごとにファラディーカップの感度および二次電子増倍管の増倍率をスピニングローターゲージを用いて計測した。その結果を Table 4.2.1 に示す。

TABLE 4.2.1 Sensitivity of Faraday cup and multiplication factor of SEM according to gas species.

Gas Species	Sensitivity of Faraday Cup (A/Pa)	Multiplication Factor of SEM
H ₂	1.06x10 ⁻⁶	6780
He	3.04x10 ⁻⁷	5210
Ne	3.37x10 ⁻⁷	3780
N ₂	1.22x10 ⁻⁶	4000
Ar	1.67x10 ⁻⁶	2870
Xe	8.17x10 ⁻⁷	1940

X線限界、電子衝撃脱離イオンの影響、四重極質量分析計からのガス放出等、極高真空領域の分圧計測を妨げる問題を解決するために以下の改良を行った。

一般に、熱陰極ゲージは、軟X線による測定限界が存在する。これは、フィラメント（陰極）で発生した電子が、グリッドをたたくことによりX線を発生する。そのX線がイオンコレクターに照射すると、X線による光電効果が起こり、イオンコレクターから電子が放出される。負の電荷を持つ電子がイオンコレクターから放出されるということは、正電荷を持つイオンがイオンコレクターに衝突することと同値であるため、電子の放出発生させるX線の影響を無くさなければならない。四重極質量分析計に関して存在する。この四重極質量分析計のノイズ電流による測定限界を計測した。その結果、検出器に流れるノイズ電流は 3.4×10^{-15} A であった。この値を圧力に換算すると、四重極質量分析計の測定限界が求まり、その値は、 7×10^{-13} Pa になった。なお、この換算にあたっては、ファラディーカップの感度、二次電子増倍管の増倍率をもとに、窒素換算により求めた。

フィラメントから放出される電子によってグリッドに吸着していた分子が励起されて陽イオンあるいは、ニュートラルな状態で脱離をする。この電子衝撃によってグリッドから脱離するイオンも計測上の誤差の原因になっている。真の圧力を計測するためには、気相のイオンと電子衝撃脱離イオンを分離し、気相のイオンのみを計測しなければならない。気相のイオンと電子衝撃脱離イオンの違いは、それらのイオンの運動エネルギーである。電子衝撃脱離イオンは電子衝撃によって励起される分、気相のイオンに比べて運動エネルギーが大きいのである。この二種類のイオンはこの運動エネルギーの違いを利用して分離を行った。イオンを運動エネルギーの違いによって分離するため、四重極質量分析計のディフレクターを利用した。イオンのエネルギー分布を調べるには、ディフレクターの電位を変化させるのだが、そのまま、電位を変化させるとグリッドとディフレクター間の電位差も変化し、その結果、グリッドとディフレクター間のパスエネルギーが一定にならず正確な測定ができなくなるため、グリッドとディフレクター間の電位差を一定に保ちながらディフレクター電位を変化させた。また、グリッド電位が変化してもグリッドとフィラメントの電位差も 70 V 一定になるようにしてある。

ガス放出の問題とは、四重極質量分析計からのガス放出が大きいと、真空中の圧力が上昇し、極高真空領域の圧力を維持できなくなることであつ。また、計測する分圧もほとんどが四重極質量分析計自身からの放出ガスになってしまふ。この四重極質量分析計からのガス放出の主な原因是、フィラメントからの輻射熱による熱脱離と、熱せられた部分からの伝導熱による熱脱離である。輻射による吸着分子の脱離と熱脱離の影響を低くするためには、輻射熱のエネルギーを小さくしなければならない。輻射のエネルギーは、絶対温度 T° に比例することから、輻射熱によるガス放出を低減させるためには、フィラメントの温度を下げなければならない。フィラメントの温度をさげるには、加熱電力を小さくしてもよいが、これでは、十分な電子電流が得られない。ゲージの感度を維持するには、電子電流一定の元で、フィラメントの温度を下げなければならない。小さな加熱電力で、電子電流を維持するためには、フィラメントの材料

に、仕事関数の小さな材料を選択すればよい。さらに、イオン源の熱を大気に逃がす工夫も必要である。以上の改良の結果、四重極質量分析計からのガス放出速度は、減少し、ガス放出が極高真空領域の圧力計測を妨げることはなくなった。その詳細は、次節で述べる。

4.3 四重極質量分析計の低ガス放出化

測定に使用する四重極質量分析計のガス放出を低減させたことについて、ここでは、その詳細について述べる。

一般に四重極質量分析計からのガス放出の原因は、

- (1) フィラメントからの輻射熱によって起こる分子の脱離,
- (2) 暖められた部分の熱が熱伝導によってひき起こす分子の脱離,
- (3) フィラメントから発生する電子が壁をたたくことによって起こる分子の脱離（電子衝撃脱離）

が挙げられる。[3] 輻射のエネルギーは T^4 (T:絶対温度)に比例することから、フィラメントからの輻射によって起こるガス放出を低減させるためには、フィラメント温度を下げなければならない。また、温度を下げる際、ゲージの感度を保つために電子電流は、一定に保たなければならない。これらの条件の元で、フィラメントの温度を下げるために、フィラメント材料を仕事関数の小さいものに交換した。熱脱離によるガス放出を低減させるためには、イオン源周辺の熱を十分に大気に逃がす必要がある。以下に、四重極質量分析計の低ガス放出化とステンレス鋼からのガス放出について述べる。

Fig.6.2.1 に実験装置の概略図を示す。この装置は、ゲージのイオン源や真空容器からのガス放出速度の測定を行うものである。なお、ガス放出速度の測定は、スループット法を用いた。上流側の真空容器の材料は、316Lステンレス鋼で内表面は、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマで炭素コートされている。[4]

真空容器の大きさは、直径が 147 mm、長さ 305 mm であり、この真空容器には、エクストラクターゲージ (EXG2; Leybold, IE514)、2 台の四重極質量分析計 (RGA1,2; Balzers, QMG420)、オリフィスが装着されている。真空容器内面の表面積は 0.6 m^2 であり、また、オリフィスのコンダクタンスは、 $2.2 \text{ }^\circ\text{C}$ の窒素ガスにおいて $5.09 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ で、上流側の真空容器と下流側の真空容器の間にある。排気系は、ロータリーポンプ、磁気浮上型ターボ分子ポン

プ、ピボット軸受け型ターボ分子ポンプ、チタンサブリメーションポンプにより構成されている。下流側の圧力はエクストラクターゲージ(EXG1)で計測している。これらのゲージは、スピニングローターゲージを用いて校正されている。

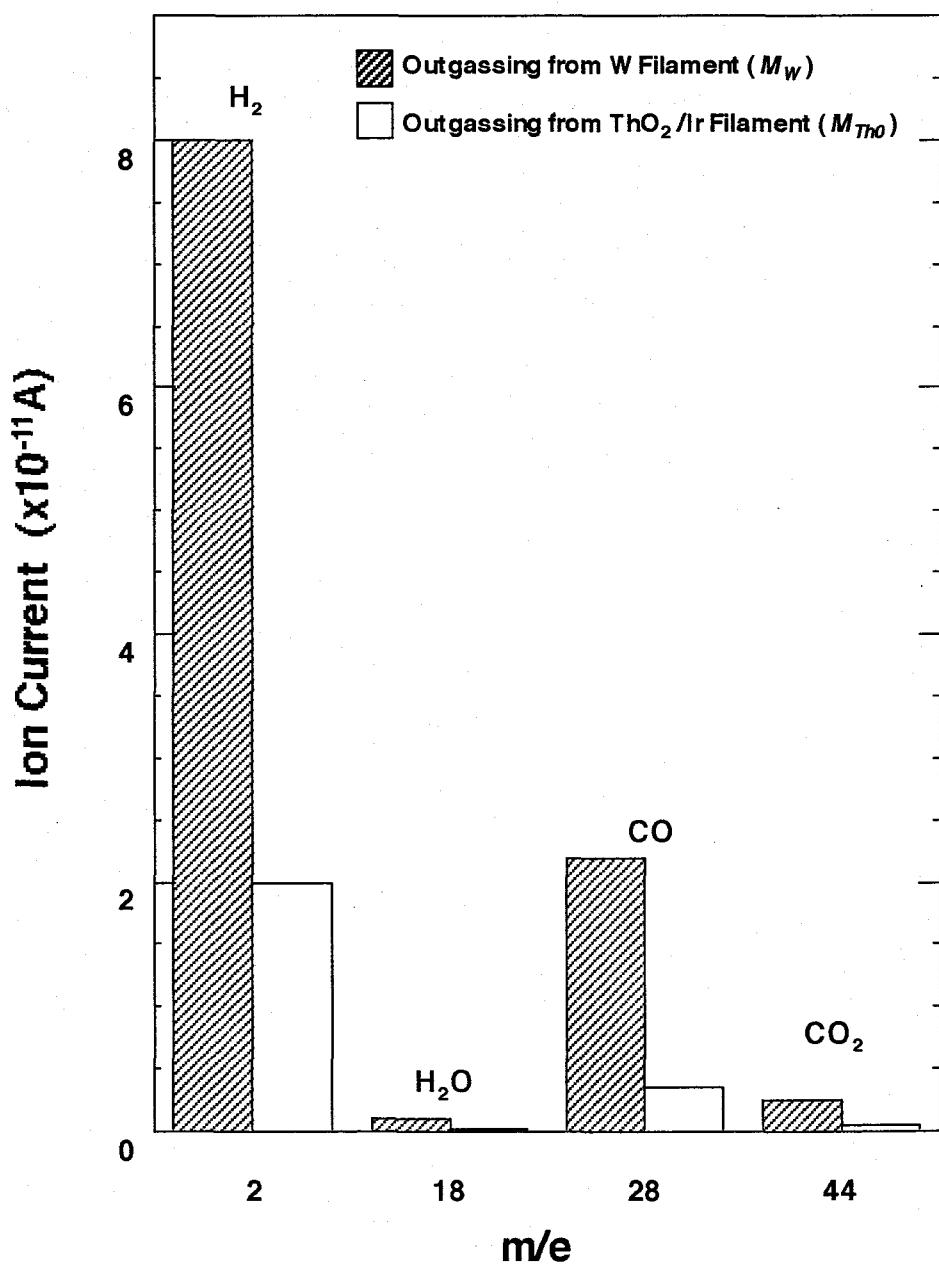


Fig.4.3.1 ガス放出速度計測のための実験装置

下流の真空容器の圧力は 5×10^{-10} Pa まで下げ、その後、四重極質量分析計からのガス放出速度の計測を行った。ガス放出速度を調べた四重極質量分析計は、A,B,C の 3 つのタイプに分けた。まず、全く改良を加えていないものをタイプ A とする。タイプ A の四重極質量分析計は、フィラメントにタングステンを使用してあり、フィラメントサポート部とフィードスルーを線径が 0.8 mm の銅のワイヤーで結んでいる。タイプ B の四重極質量分析計は、フィラメントをイリジウムワイヤーにトリアーをコートしたものに交換したものである。タイプ C の四重極質量分析計は、タイプ B の改良に加え、さらに、フィラメントサポート部とフィードスルーを結ぶワイヤーの線径を 0.8 mm から 2 mm に太くしたものである。真空容器には、このタイプ C の四重極質量分析計を装着して、さらにタイプ A または B の四重極質量分析計を装着して計測を行った。また、イオン源周辺の熱は、四重極質量分析計からのガス放出速度に影響を与えるので、フィラメントサポート部の温度を熱電対を用いて測定した。イオン源の概略図を Fig.6.2.2 に示す。なお、四重極質量分析計のガス放出速度の測定を行う際の電子電流は 1.6 mA 一定である。

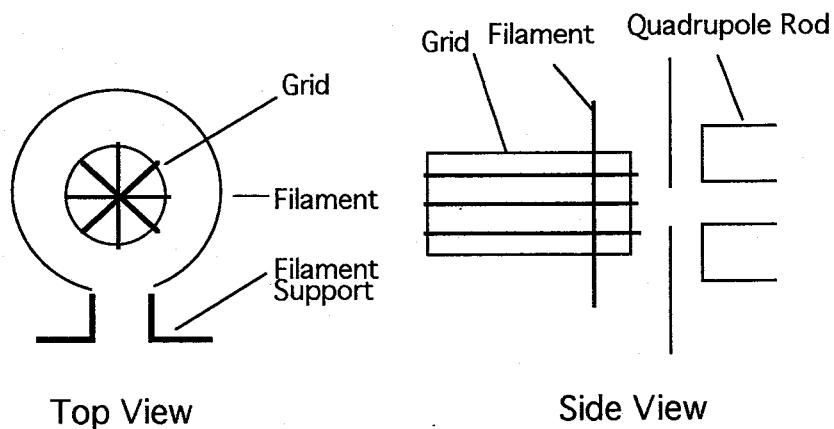


Fig.4.3.2 四重極質量分析計のイオン源の概略図。

四重極質量分析計からのガス放出速度は、以下のようにして求めた。まず、エクストラクターゲージと真空容器からのガス放出を求めるために、2台のエクストラクターゲージをオンのして、四重極質量分析計をオフにして上流側の圧力と下流側の圧力の差にコンダクタンスを掛けた。

$$Q_1 = C(P_u - P_d) \quad (1)$$

$$= Q_w + Q_{exg} \quad (2)$$

$$= (Q_c + Q_{rc}) + Q_{exg} \quad (3)$$

ここで、 $Q_1(\text{Pam}^3/\text{s})$ は、上流側の真空容器からのガス放出速度と上流側のエクストラクターゲージからのガス放出速度の和である。C (m^3/s)は、オリフィスのコンダクタンスである。 P_u および P_d は、それぞれ上流側の圧力および下流側の圧力である。 $Q_w(\text{Pam}^3/\text{s})$ は、上流側の真空容器からのガス放出速度であり、 $Q_{exg}(\text{Pam}^3/\text{s})$ は、エクストラクターゲージからのガス放出速度である。

つぎに、四重極質量分析計をオンにして、ガス放出速度を測定した。四重極質量分析計からのガス放出速度とエクストラクターゲージからのガス放出速度と真空容器からのガス放出速度の総和を $Q_2(\text{Pam}^3/\text{s})$ とおくと、

$$Q_2 = C(P_u - P_d) \quad (4)$$

$$= Q_w + Q_{exg} + Q_{rga} \quad (5)$$

ここに、 $Q_{rga}(\text{Pam}^3/\text{s})$ は、四重極質量分析計からのガス放出速度である。

式(2) (5)から四重極質量分析計からのガス放出速度 Q_{rga} が求まり、

$$Q_{rga} = Q_2 - Q_1 \quad (6)$$

一方、水素分圧は、全圧の 9.4 %を占めるので、全圧を水素分圧に近似することができる。ガス放出速度の計測の際にもエクストラクターゲージの代わりに水素分圧を用いて計測をした。エクストラクターゲージをオフにしているとき

$$P_{uoff} \approx P_{uon} I_{off} / I_{on} \quad (7)$$

$$Q_3 = C (P_{uoff} - P_d) \quad (8)$$

$$= Q_w + Q_{iga} \quad (9)$$

であるから

$$Q_{exg} = Q_2 - Q_3 \quad (10)$$

ここで、 P_{uoff} (Pa)は、上流側のエクストラクターゲージをオフにしているときの上流側の圧力である。 P_{uon} (Pa)は、上流側のエクストラクターゲージをオンにしているときの上流側の圧力である。また I_{off} (A)は、エクソトラクターゲージをオフにしているときの水素分圧である。 I_{on} (A)は、エクソトラクターゲージをオンにしているときの水素分圧である。 Q_3 (Pam^3/s)は、上流側の真空容器と四重極質量分析計からのガス放出速度の和である。

Q_1 および Q_{exg} が決まれば、 Q_w を計算で求めることができる。

$$Q_w = Q_1 - Q_{exg}$$

上流側の圧力は下流側の圧力の 20 倍以上だったので、ガス放出速度を計算する際には、下流側の圧力を無視した。

実験では、フィラメントの加熱電力、フィラメント温度、フィラメント材料、ワイヤーの線径に区分してガス放出速度の測定を行った。Table4.3.1 にそれぞれの四重極質量分析計とエクストラクターゲージからのガス放出速度の測定結果を示す。なお、測定に際し、四重極質量分析計のフィラメントからの電子電流は 1.6mA 一定である。

Table 4.3.1 フィラメント材料およびワイヤーの線径の違いによる四重極質量分析計からのガス放出速度

Gauge	Filament material	Wire thickness (mm)	Temperature of support (°C)	Heating Power (W)	Additional treatment	Outgassing rate (Pa m ³ /s)
A	W	0.8	449	9.3	...	2.0×10^{-11}
B	ThO ₂ /Ir	0.8	192	2.3	...	1.1×10^{-11}
C	ThO ₂ /Ir	2.0	174	2.3	...	2.1×10^{-12}
D	ThO ₂ /Ir	2.0	174	2.3	Surrounding parts electron bombardment	1.5×10^{-12}
EXG	ThO ₂ /Ir	2.0	...	2.3	...	1.6×10^{-12}

加熱電力の違いは、フィラメント材料によって違いがでた。フィラメント材料にタングステンを使用した場合には、フィラメントの加熱電力は 9.2 W であったのに対し、トリアーコートのイリジウムのフィラメントを使用した場合には、2.3 W と 1/4 に減少した。フィラメント材料が違うということは、それぞれの材料の仕事関数の違うことである。タングステンの仕事関数は、4.5 eV であるのに対し、酸化トリウム (ThO₂) の仕事関数は、2.7 eV である。仕事関数が減少したことによって、材料中の電子が材料表面に励起されるためのエネルギーが減少したのだ。この違いによって、トリアーを使用した場合、フィラメントの加熱電力は、タングステンフィラメントを使用した場合に比べ 1/4 にまで減少し、フィラメントの温度も 1800°C から 800°C へ下がった。また、一般に輻射のエネルギー E は、絶対温度 T^4 に比例することから、タングステンのフィラメントからトリアーコートのフィラメントに交換したことによって、フィラメントからの輻射のエネルギーが 1/7 に減少した。また、イオン源からのガス放出は、熱脱離によるものである。輻射のエネルギーが減少したことによって、イオン源からのガス放出速度も減少した。Table 4.3.1 に示したように、タイプ B の四重極質量分析計のガス放出速度は、タイプ A のガス放出速度にくらべ、1/2 の $1.1 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ になった。

タイプBとタイプCの四重極質量分析計の違いは、 フィラメントサポート部とフィードスルーを結んでいるワイヤーの線径である。タイプCの四重極質量分析計は、 線径を 0.8mm から 2 mm に太くすることによって、 フィラメントサポート部の熱をより多く大気に逃がしているのである。この改良によって、 タイプCのフィラメントサポート部の温度は 174°C まで下がり、 ガス放出速度も $2.1 \times 10^{-12} \text{ Pam}^3/\text{s}$ まで減少した。さらに、 イオン源周辺の真空容器内壁を四重極質量分析計のフィラメント用いて、 エレクトロンボンバードメントを行い、 真空容器内壁の脱ガスを行った。その結果、 四重極質量分析計からのガス放出速度は、 さらに低減して、 $1.5 \times 10^{-12} \text{ Pam}^3/\text{s}$. 以上の実験から、 イオン源からのガス放出を低減させるためには、 フィラメントの温度を下げ、 イオン源周辺の熱をできるだけ大気に逃がすことが重要であることが分った。なお、 エクストラクターゲージからのガス放出速度は、 $1.6 \times 10^{-12} \text{ Pam}^3/\text{s}$ であった。

Fig.6.3.1 に、 イオン源のスイッチをオン・オフしたときの圧力変化を示す。 タイプAの四重極質量分析計のイオン源をオンにすると、 観察していた 40 分間圧力は上昇していった。これは、 フィラメントによる熱とイオン源周辺の熱による熱脱離によるガス放出であると考えられる。また、 タイプCの四重極質量分析計のガス放出速度は、 ほぼエクストラクターゲージのガス放出速度と同程度であることから、 タイプCの四重極質量分析計は、 極高真空領域で使用可能なものと考えられる。実際に第3章で極高真空領域の分圧を計測したときは、 この四重極質量分析計からのガス放出は問題にはならなかった。

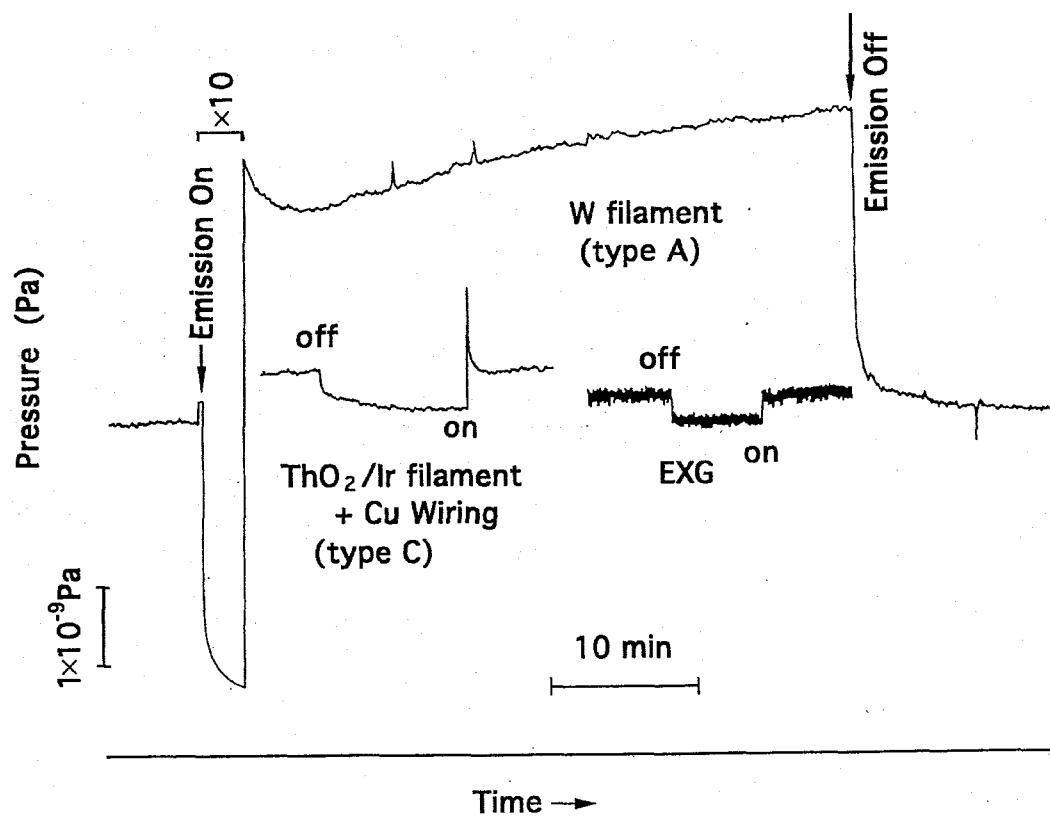


Fig.4.3.3 ゲージのオン，オフによる圧力変化.

ガス放出速度は、以上のようにスループット法で計測したが、放出されるガスの種類も重要である。そこでイオン源、真空容器から放出されるガスの種類を、四重極質量分析計を用いて調べた。その結果を Fig.4.3.4 に示す。Fig.4.3.4(a)は、タイプCの四重極質量分析計と真空容器からの放出ガスの質量スペクトルである。これを M_1 と表す。同様に、Fig.4.3.4(b)に示すタイプA及びタイプCの四重極質量分析計と真空容器からの放出ガスの質量スペクトルを M_2 と表し、Fig.4.3.4(c)に示すタイプCの四重極質量分析計およびエクストラクターゲージと真空容器からの放出ガスの質量スペクトルを M_3 と表す。これらの質量スペクトルから、 H_2 , H_2O , CO , CO_2 が観察される。質量スペクトルの中では、 H_2 のスペクトルが最も高く、全圧のほとんどを占めている。タンクステンフィラメントから放出されたガスの質量スペクトルを M_w とすると、

$$M_w = M_2 - M_1$$

となる。同様に、トリアーコートのフィラメントから放出されたガスの質量スペクトル M_{tho} は、

$$M_{tho} = M_3 - M_1$$

となる。これらの放出ガスの質量スペクトル M_w , M_{tho} を、絶対圧に換算してグラフに表したものが、Fig.4.3.5 である。なお、イオン電流を絶対圧に換算する際に、あらかじめ測定した各イオンの感度係数と二次電子増倍管の増倍率を用いた。

タイプCの四重極質量分析計とエクストラクターゲージとでは、フィラメント材料が同じであり、フィラメントの加熱電流、電子電流、ガス放出速度もそれぞれ同じであることから、タイプCの四重極質量分析計からの放出ガスとエクストラクターゲージからの放出ガスのがすの種類も同じであると仮定した。つまり、エクストラクターゲージからの放出ガスの質量スペクトルを M_{tho} と

した。このとき、真空容器からの放出ガスの質量スペクトルを M_{cham} とすれば、

$$M_{cham} = M_I - M_{tho}$$

となる。Fig.4.3.6(a)にゲージのイオン源からのガス放出を除いたステンレス鋼製真空容器内の分圧、Fig.4.3.6(b)にステンレス鋼の真空容器から放出されるガスのそれぞれのガス放出速度を示す。この結果から、ステンレス鋼からのガス放出速度の 99 % 以上は H_2 であることが判った。また、そのときのステンレス鋼からのガス放出速度は、 $7 \times 10^{-10} \text{ Pam}^3/\text{s}$ であった。以上の結果より、質量スペクトルの中に観察できるほとんどの CO および CO_2 は、ゲージのイオン源からのガス放出であると考えられる。

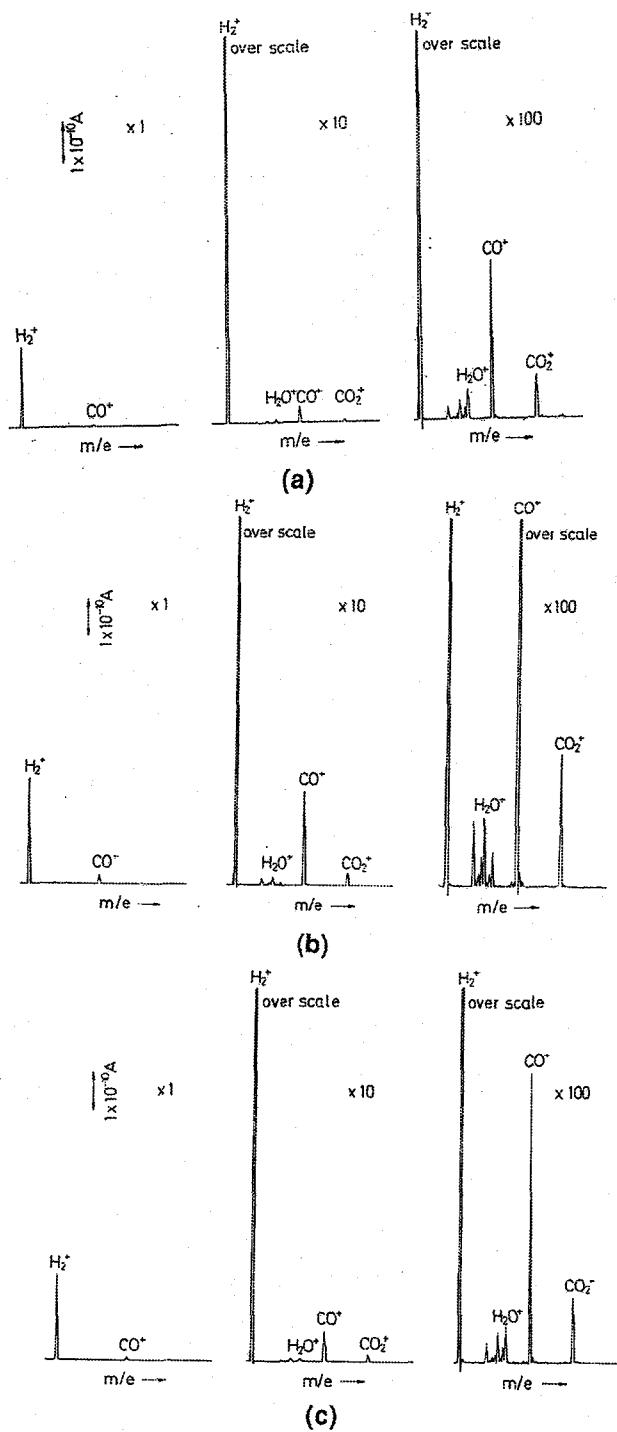


Fig.4.3.4 イオン源および真空容器から放出されるガスの質量スペクトル. (a) タイプCの四重極質量分析計およびステンレス鋼製真空容器から放出されるガスの質量スペクトル、(b) タイプAおよびタイプCの四重極質量分析計とステンレス鋼製真空容器から放出されるガスの質量スペクトル、(c) タイプAの四重極質量分析計、エクストラクターゲージおよびステンレス鋼製真空容器から放出されるガスの質量スペクトル.

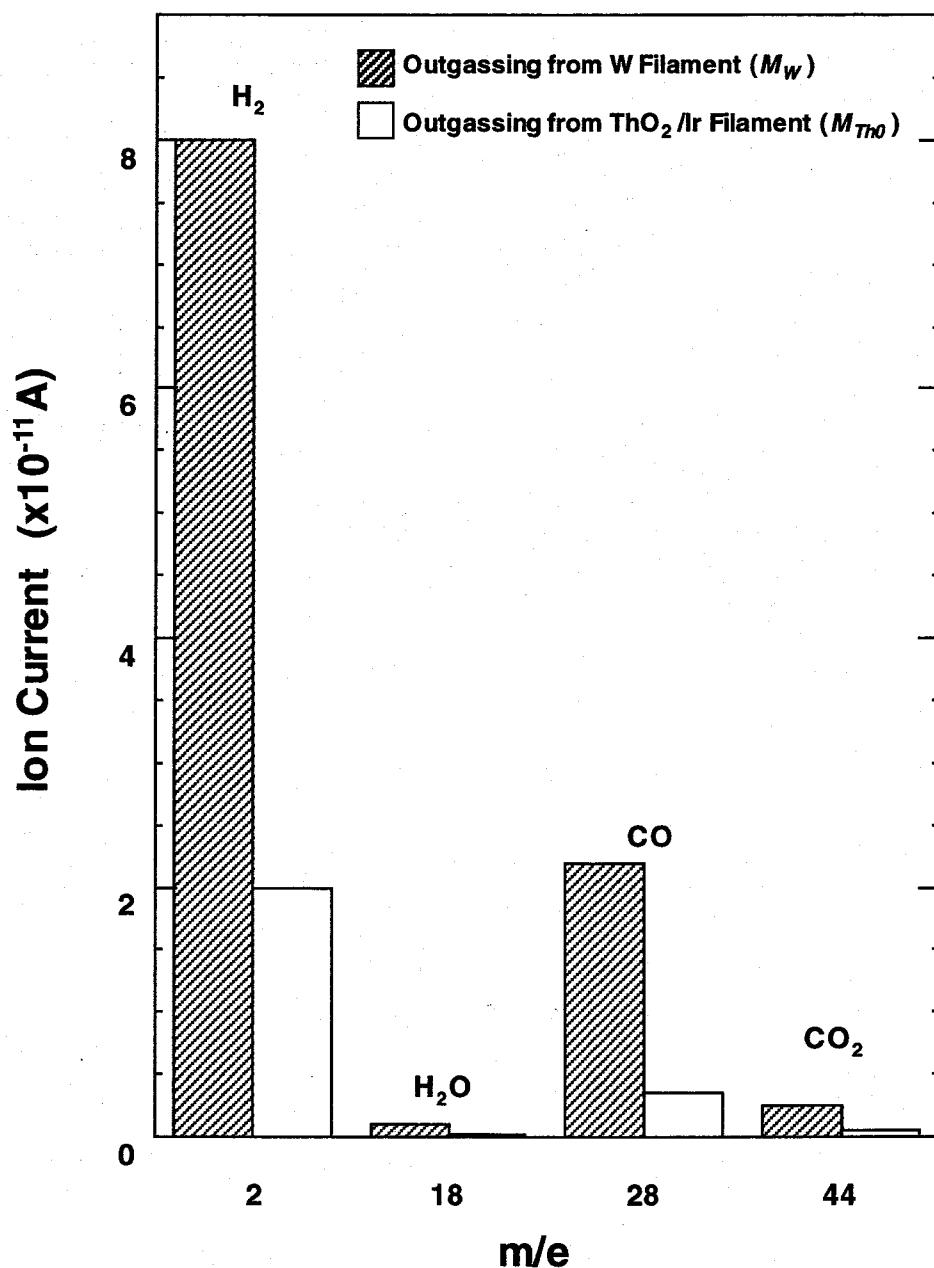


Fig.4.3.5 フィラメント材料の違いによるイオン源からの放出ガスの質量分析 (a)タンクステンフィラメントを使用した場合, (b)トリアーコートシリジウムフィラメントを使用した場合.

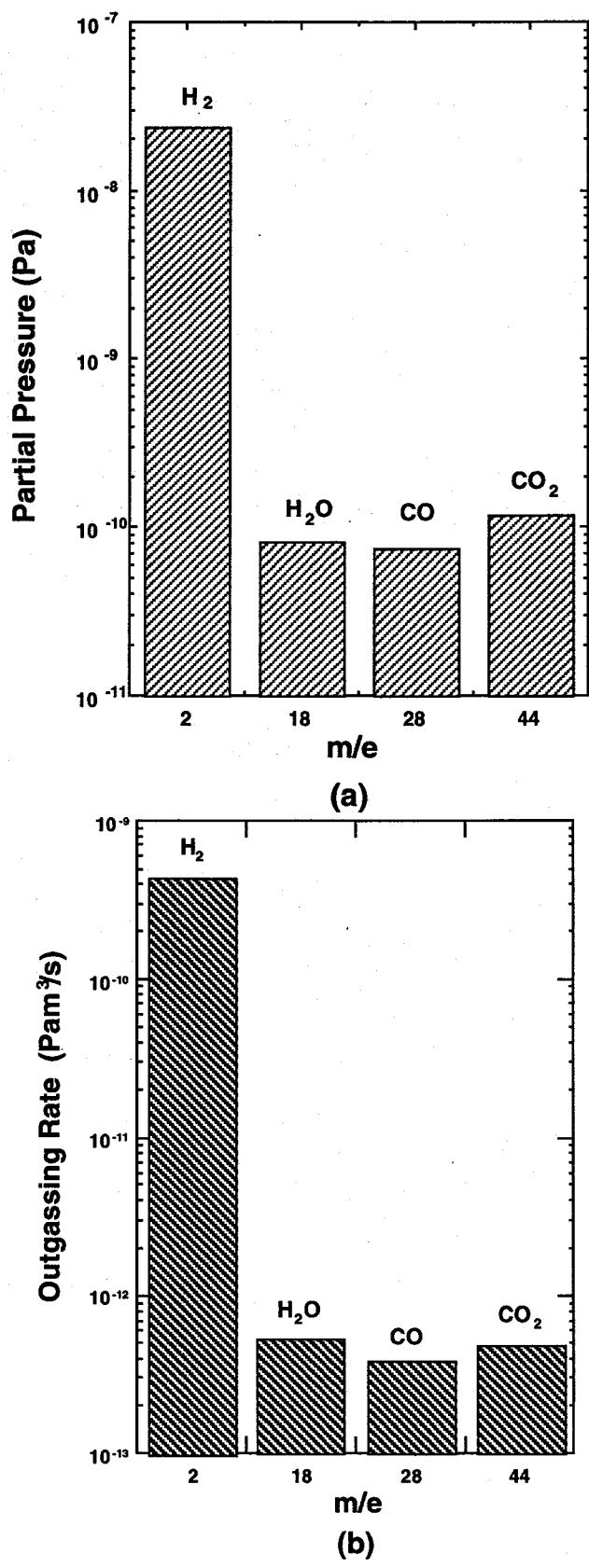


Fig.4.3.6 (a)ステンレス鋼からの放出されるガスの分圧と(b)それぞれのガスのガス放出速度

4.4 気相のイオンと電子衝撃脱離イオンのエネルギー分布

気相のイオンと電子衝撃脱離イオンを偏向板を用いて分離し、それぞれのイオンのエネルギー分布を極高真空領域で観察した。この観察時に四重極質量分析計からのガス放出は、極高真空を乱すことはなかった。エネルギー分布の観察は、観察するイオンの質量数を一つに固定し、偏向板の電圧を 380 V から 300 V に変化させて行った。イオンのエネルギー分析は、まず、極高真空領域で全圧の多くを占める H_2^+ と CO^+ について調べた。Fig.4.4.1(a)(b)にグリッドの脱ガス前後の H_2^+ と CO^+ のエネルギー分析結果を示す。ディフレクター電位とイオンのエネルギーとの関係は、ディフレクターの電位が小さくなるにしたがってイオンのエネルギーが大きくなる。脱ガス前後での H_2^+ のエネルギー分布からは、 H_2^+ のエネルギーのピークが一つしか存在しないことが判る。このことは、 H_2^+ は、気相のイオンのみが存在し、電子衝撃脱離イオンは存在しないことを意味する。観察中にピークの高さが減少したのは、全体の圧力が減少したためである。一方、 CO^+ のエネルギー分布の結果からは、二つのエネルギーのピークが示されている。このことは、 CO^+ は、気相のイオンと電子衝撃脱離イオンの両者が存在することを示している。ディフレクター電位の高い側つまり低エネルギー側のピークが気相のイオンであり、ディフレクター電位の低い側つまり高エネルギー側にあるピークが電子衝撃脱離イオンである。ピークの高さは、

グリッドの脱ガスによって変化した。脱ガス 5 分後に気相のイオンのピークは、急激に高くなったが、電子衝撃脱離イオンのピークの変化は小さかった。しかし、脱ガス 2 時間後には、この二つのピークの高さは減少した。気相のイオンのピークは、脱ガス前と同じ高さになったのに対し、電子衝撃脱離イオンのピークは、脱ガス前のピークと比べ減少した。電子衝撃脱離イオンのピーク

が減少した理由は、脱ガスによってグリッドに吸着していた分子の数が減少したためである。

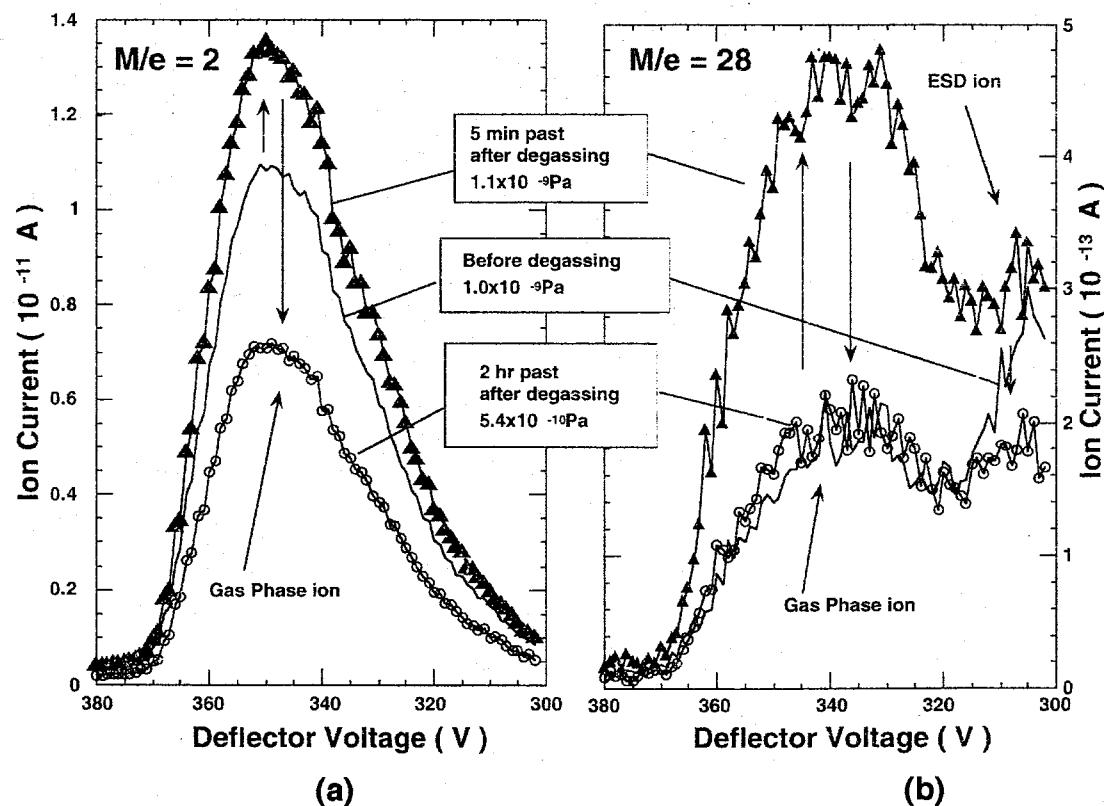


Fig.4.4.1 清浄なグリッドを用いた場合のイオンのエネルギー分布、(a) H_2^+
 (b) CO_2^+ :

以上の実験では、清浄なグリッドを用いてイオンのエネルギー分布を観察したが、グリッドが汚染されている場合のイオンのエネルギー分布についても観察をした。グリッドを汚染させるために、ロータリーポンプで排気をしている圧力が $\sim 10^{-1}$ Pa の真空中にグリッドを2-3週間さらした。その結果、グリッドは、ロータリーポンプの油 (trifluorochlorethylene; $(CF_2-CFCl)_n$) によって汚染された。Fig.4.4.2(a)(b)に、 H_2^+ と F^+ のエネルギー分布を示す。 H_2^+ の電子衝撃脱離イオンはFig.4.4.2(a)にしめたように、清浄なグリッドを使用した場合には存在しなかったが、汚染されたグリッドを使用した場合には、電子衝撃脱離イオンが観察された。この結果からは、白金でコートされた清浄なグリッドでは、計測誤差の原因になる H_2^+ の電子衝撃脱離イオンは観察されないことから、白金コートされたグリッドは、真空中の圧力計測に適していると言える。また、汚染されたグリッドを用いた場合に、 H_2^+ の電子衝撃脱離イオンが観察された。これは、油の分子がグリッドの表面に多層吸着をして、それが脱離したものと考えられる。

F^+ のエネルギー分布の形は、汚染したグリッドを使用した場合の H_2^+ のエネルギー分布の形に似ている。脱ガス前には、気相のイオンと電子衝撃脱離イオンのピークが観察されていた。この気相の F^+ は、清浄なグリッドを用いて観察した時には、観察されなかったことと、この油が、Fを含んでいることから、この気相のフッ素分子はグリッドに吸着している油から放出されていると考えられる。この気相のフッ素イオンのピークは、脱ガス後に消滅したが、フッ素の電子衝撃脱離イオンは、消滅しなかった。

汚染されたグリッドを使用した場合には、電子衝撃脱離イオンのピークの高さが、気相のイオンのピークの高さの数倍になった。このことは、圧力を正確に測定するには、エネルギーによる分離が必要であることを示している。

以上の実験からは、イオンのエネルギー分布には3つの形があることが示された。その一つに清浄なグリッドを使用した場合の H_2^+ のエネルギーの分布の様に気相のイオンのみが存在するものがある。第二には、 CO^+ のエネルギー分布の様に気相のイオンと電子衝撃脱離イオンの両者が存在するものが挙げられ

る。最後には、汚染されたグリッドを脱ガスした後の F^+ のエネルギー分布の様に電子衝撃脱離イオンのみが存在するものがある。ガスの種類、グリッド表面の材料および汚染によってこれらのエネルギー分布の形が決定する。また、清浄なグリッドを使用した場合に H_2^+ の電子衝撃脱離イオンが観察されなかった。しかし、汚染によって H_2^+ の電子衝撃脱離イオンはグリッドの発生した。

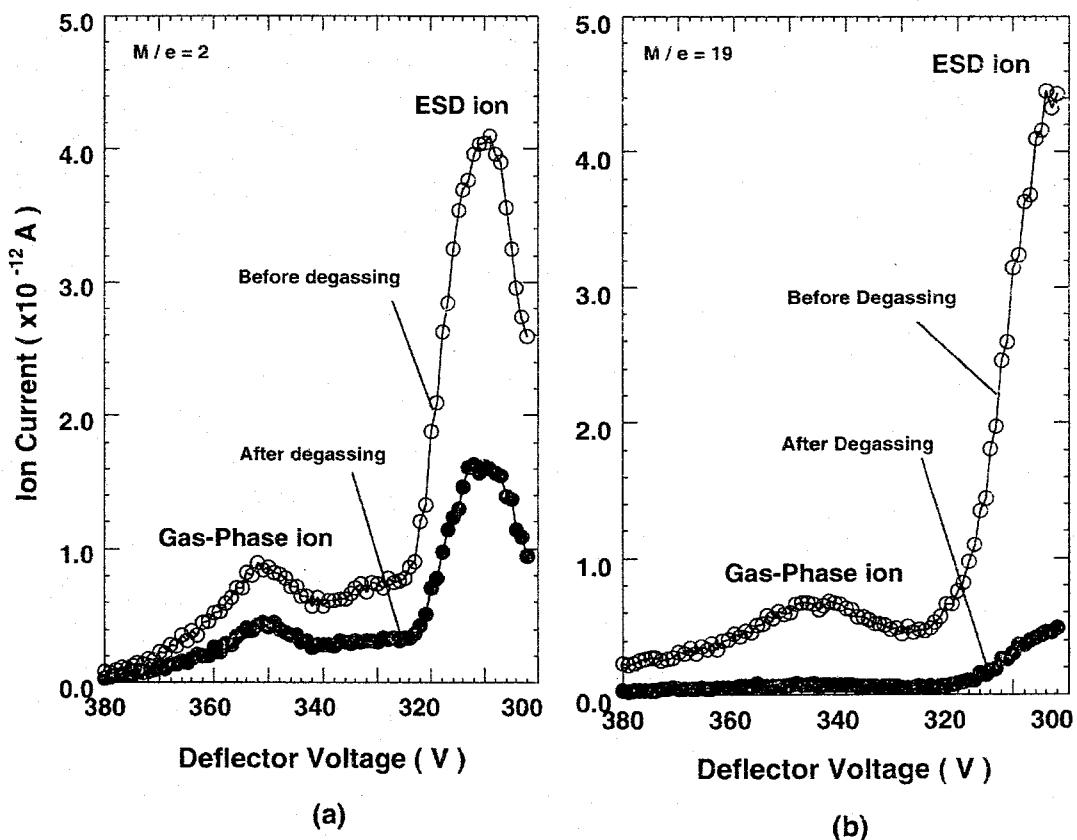


Fig.4.4.2 汚染されたグリッドを使用した場合のイオンのエネルギー分布
(a) H_2^+ , (B) F^+ .

4.5 極高真空領域の圧力計測

Fig.4.5.1 に極高真空に達した排気曲線を示す。この全圧の計測にはエクストラクターゲージ (Leybold, gauge head; IE514, control; IM520) を使用した。図に示した様に、排気時間 24 時間以内で大気圧から極高真空に到達した。最終的には、エクストラクターゲージの読みは、0 を指し示した。我々は、このエクストラクターゲージでは計測できない圧力領域を四重極質量分析計を用いて全圧の計測を行った。四重極質量分析計を用いて全圧を測るために、全圧を分圧の総和として求めることができる。Fig.4.5.2 に全圧の変化とともに計測した残留ガスの質量スペクトルを示す。超高真空領域や極高真空領域においては通常、H₂ 分圧と CO 分圧が全圧のほとんどを占めるので、全圧を H₂ 分圧と CO 分圧の和として求めた。Fig.4.5.3 に H₂ と CO のイオン電流の和とエクストラクターゲージの読みの相関をプロットしたものを示す。この図を書くために、まず、エクストラクターゲージの読みに対応する H₂ と CO のイオン電流の和を白丸でプロットし、このプロットのリニアリティを基に直線をひいた。次に、エクストラクターゲージでは計測できない領域のイオン電流の和を、その直線上に黒丸でプロットした。この図から判るように、圧力が～10⁻¹⁰ Pa 台のプロットは、直線から外れている。これは、エクストラクターゲージの X 線限界、電子衝撃脱離イオンの影響によりリニアリティを失ったと考えられる。一方、黒丸のプロットは、ゲージからの X 線にも、また電子衝撃脱離イオンにも影響されていない。

この計測の結果、到達圧力は、7×10⁻¹¹ Pa (窒素換算) であった。

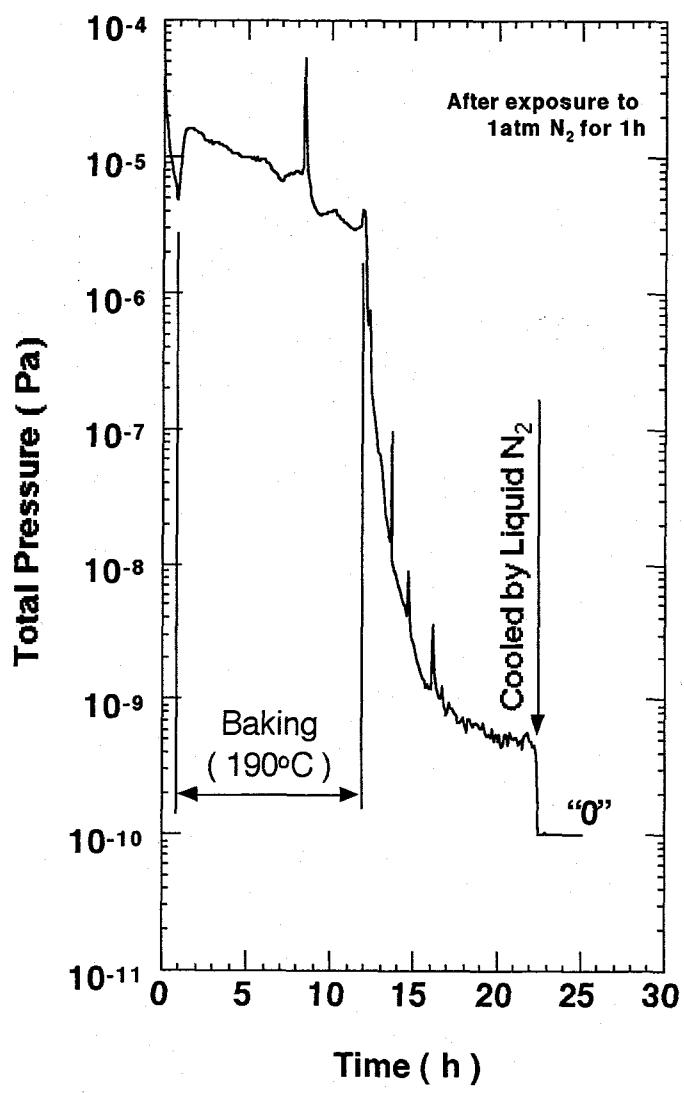


Fig.4.5.1 エクストラクターゲージにて計測した排気曲線。

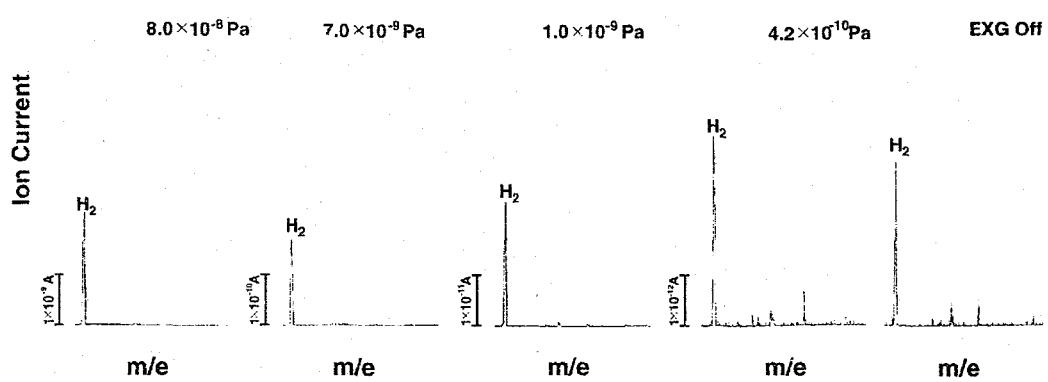
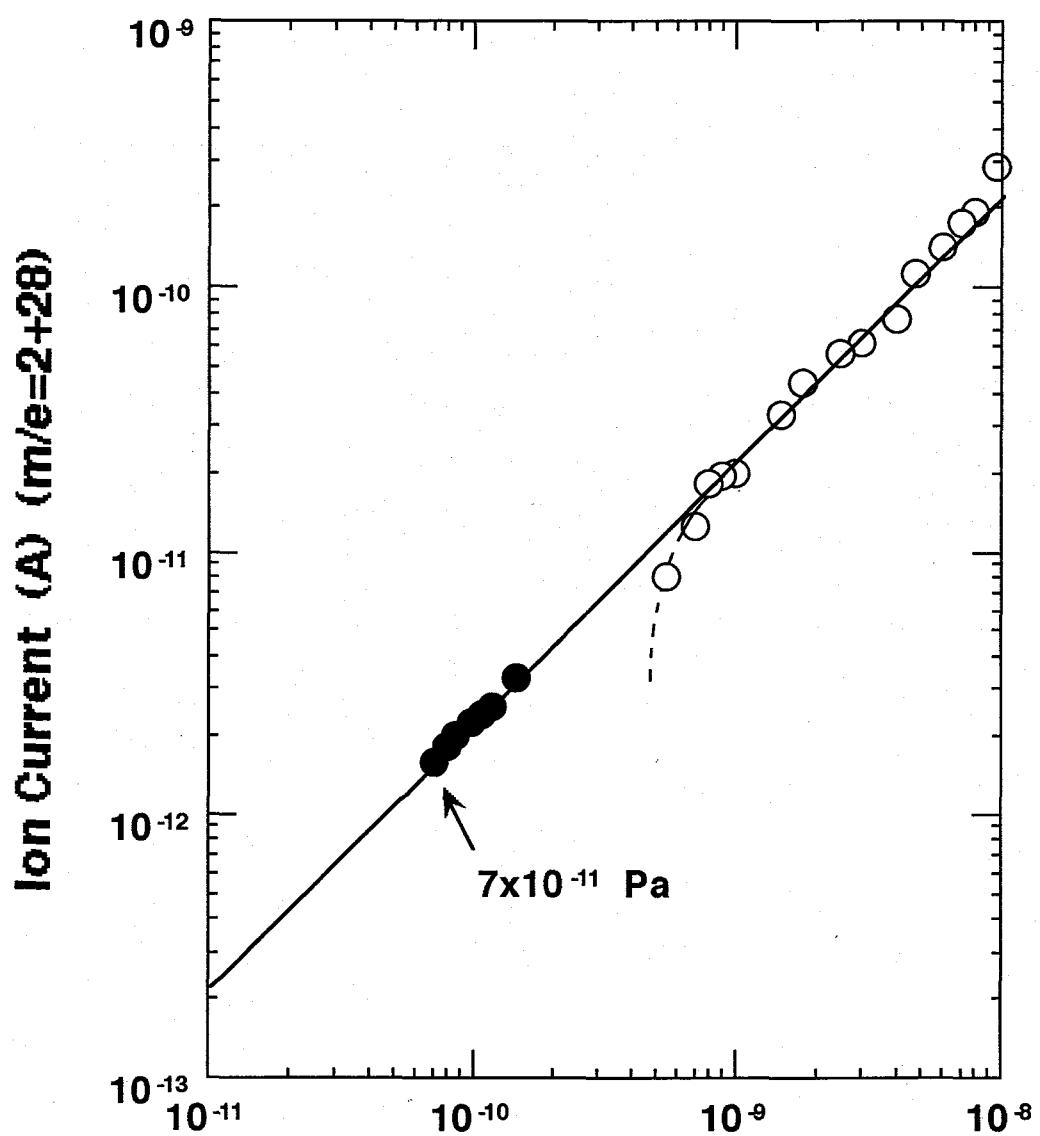


Fig.4.5.2 改良した四重極質量分析計を用いた残留ガス分析結果.



EXG Reading (Pa)

Fig.4.5.3 四重極質量分析計による H_2 および CO のイオン電流の総和とエクストラクターゲージの相関.

4.6 Bessel Box 型エネルギー分析器による気相のイオンと電子衝撃脱離イオンの分離

前節では、気相のイオンと電子衝撃脱離イオンの分離をセクター型のエネルギー分析器を用いて分離したが、他のタイプのエネルギー分析器を用いた分離を検討した。Fig.4.6.1に使用したBessel Box型エネルギー分析器の概略図を示す。このエネルギー分析器は、シリンダー、二枚のエンドキャップおよびメッシュを張ったプレートの各電極により構成されている。エンドキャップの外側にアパーチャーがある。このエネルギー分析器は、ほとんどがステンレス鋼でできている。イオン源は、グリッドとフィラメントで構成されている。また、このエネルギー分析器は、イオン源と四重極質量分析計の分析管との間に装着されている。イオン源およびエネルギー分析器の各電極の電位は、以下のようにになっている。グリッドの電位はグランドに対して+120 V、フィラメントの電位はグランドに対して50 Vである。シンリンダー、シリンダー内のプレートおよびエンドキャップの電位は、グランドに対して変化させることができる。シリンダーとシリンダー内にあるプレートは同電位であり、その電位はエンドキャップの電位に対して30 V高く保たれている。また、アパーチャーの電位はグランドになっている。また、各電極の電位は、イオンの軌道のシミュレーションを行って決定した。このシミュレーションは、イオンを O_2^+ と仮定し、気相のイオンの場合は、エネルギーを0 eVとし、グリッド内部でイオンが発生するようにして行った。一方、電子衝撃脱離イオンの場合は、イオンのエネルギーを4 eVと仮定し、イオンがグリッド表面で発生するようなシミュレーションを行った。さらに、実際にこのエネルギー分析器を装着した四重極質量分析計を用いて、イオンのエネルギー分布を調べた。

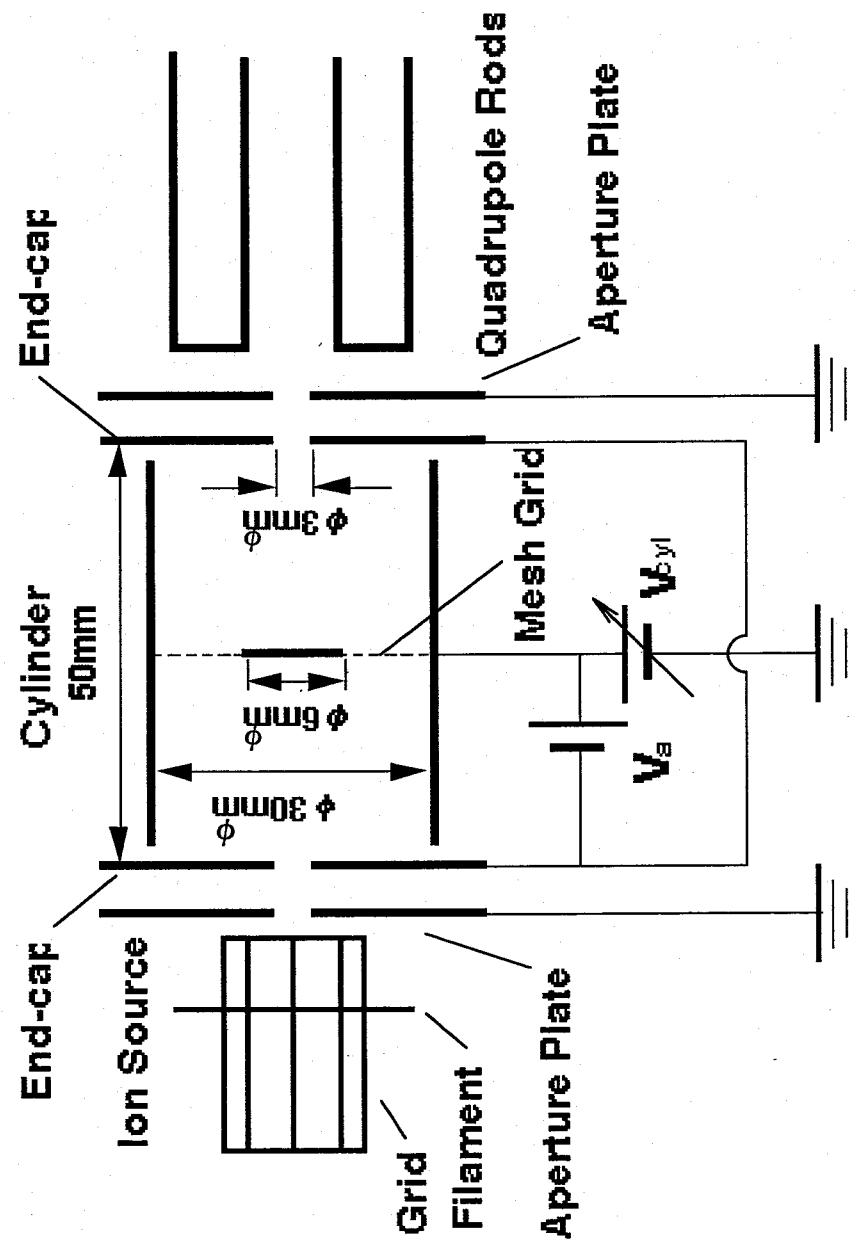
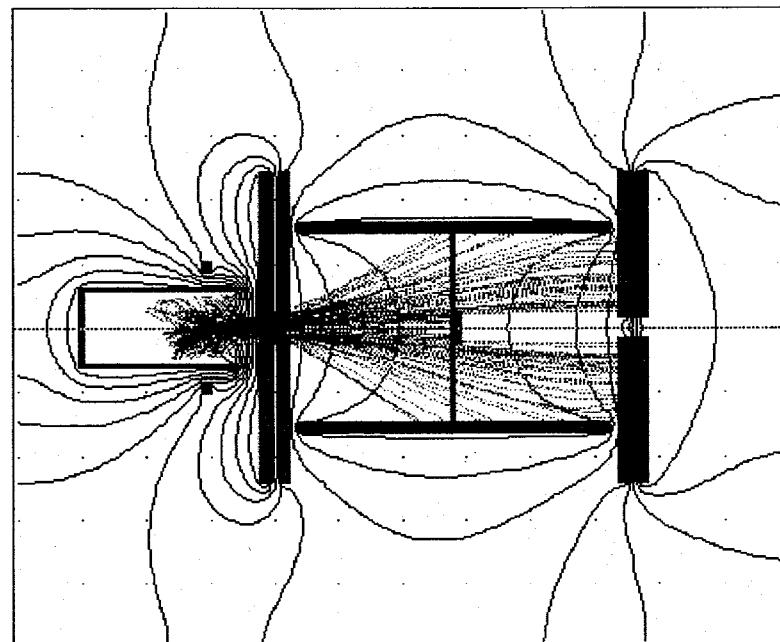


Fig.4.6.1 Bessel Box 型エネルギー分析を装着した四重極質量分析計の概略図.

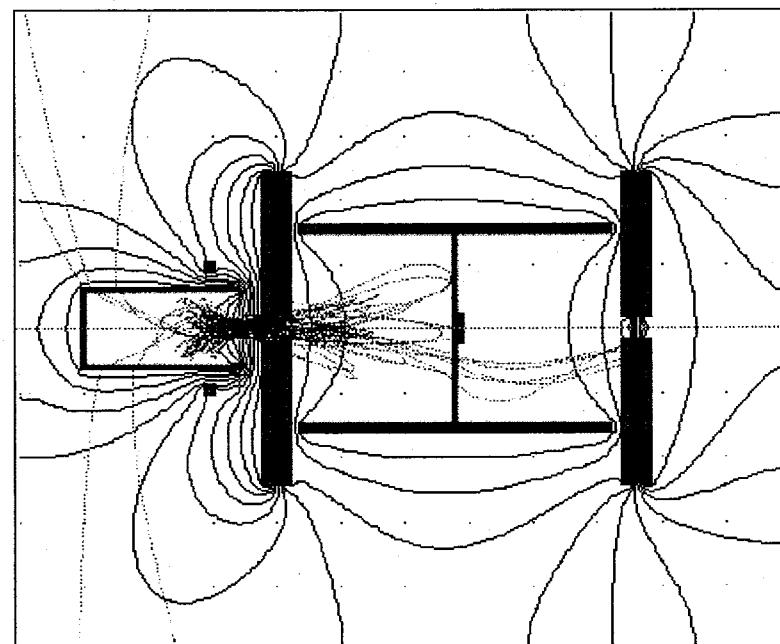
イオン源で発生したイオンは、ある運動エネルギーを持っており、そのエネルギーとエネルギー分析器内の電場の状態によってイオンの軌道が決定される。なお、電場の状態は、電極の形状および電極の電位によって決まる。よって、イオンのエネルギーおよび電場の状態からイオンの軌道をシミュレートできる。Fig.7.3.1(a)(b)には、イオンがエネルギー分析器を通り抜けない場合のイオンの軌道を示した。Fig.7.3.1(a)には、イオンの運動エネルギーを 0 eV、シリンダーの電位を 90 V とした場合のイオンの軌道を示した。この場合、グリッド内とシリンダー内の電位の勾配が急になり、イオンは、アパーチャーから直線的な運動を行い、収束しない。Fig.7.3.1(b)では、イオンの運動エネルギーを 0 eV、シリンダーの電位を 120 V とした場合のイオンの軌道を示した。この場合は、グリッドの電位とシリンダーの電位が等電位となり、グリッド内で発生したイオンは、シリンダー内のプレートまで届かずに、グリッドの方へ戻るような軌跡を描く。ここではイオンがエネルギー分析器を通り抜けることができない場合について述べたが、つぎにイオンがエネルギー分析器を通り抜ける場合のシミュレーションをしてみる。

Fig.7.3.2(a)(b)にシリンダーの電位がグランドに対して 109 V の時のイオンの軌跡を示す。Fig.7.3.2(a)には、気相のイオンの軌跡を示す。つまり、グリッドの空間内でイオンが発生し、なおかつイオンのエネルギーが 0 eV の場合の軌跡である。この場合、グリッド内で発生したイオンの中にはエネルギー分析器を通過するものがある。Fig.7.3.2(b)には、電子衝撃脱離イオンの軌跡を示す。つまり、イオンはグリッド上で発生し、数 eV の運動エネルギー（この場合 4 eV とする）を持つ。この場合、電子衝撃脱離イオンは、エネルギー分析器を通過することはできなかった。

Fig.7.3.3(a)(b)にシリンダーの電位がグランドに対して 116 V の時のイオンの軌跡を示す。このシミュレーションでは、気相のイオンは、エネルギー分析器を通過できなかつたが、ESD イオンはエネルギー分析器を通過した。以上のシミュレーションにより、グリッド内で発生したイオンを気相のイオンと電子衝撃脱離イオンに分離できることが分った。

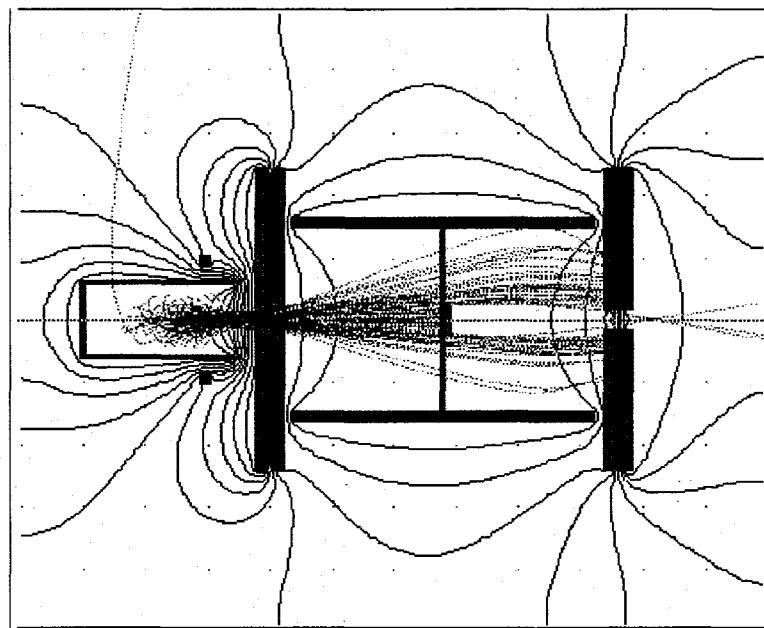


(a)

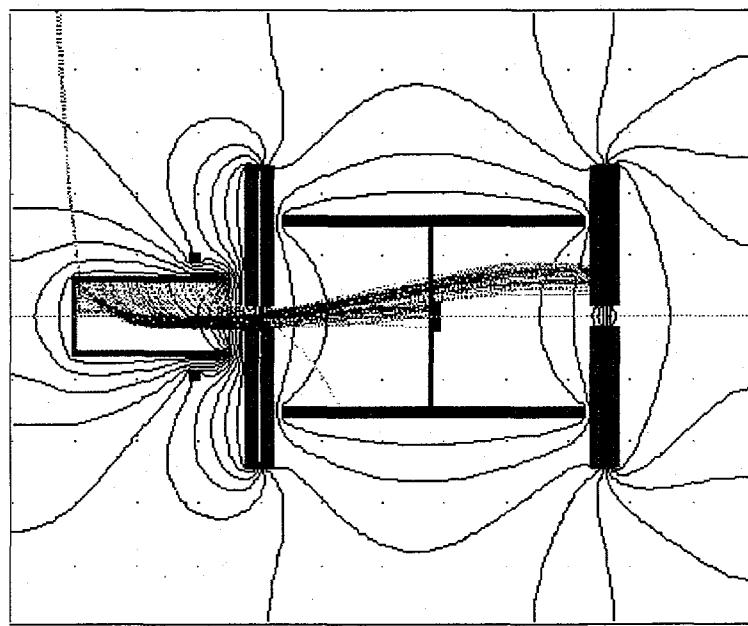


(b)

Fig.4.6.2 イオンがエネルギー分析器を通過しない場合のイオンの軌跡.

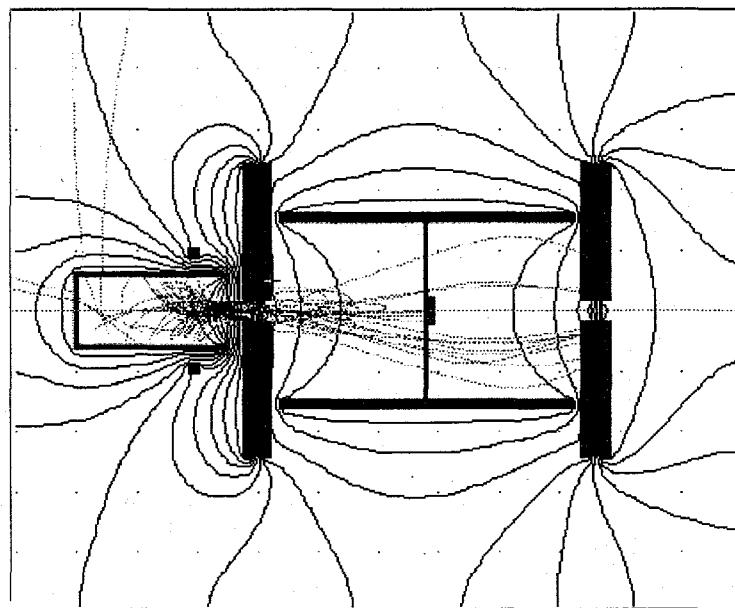


(a)

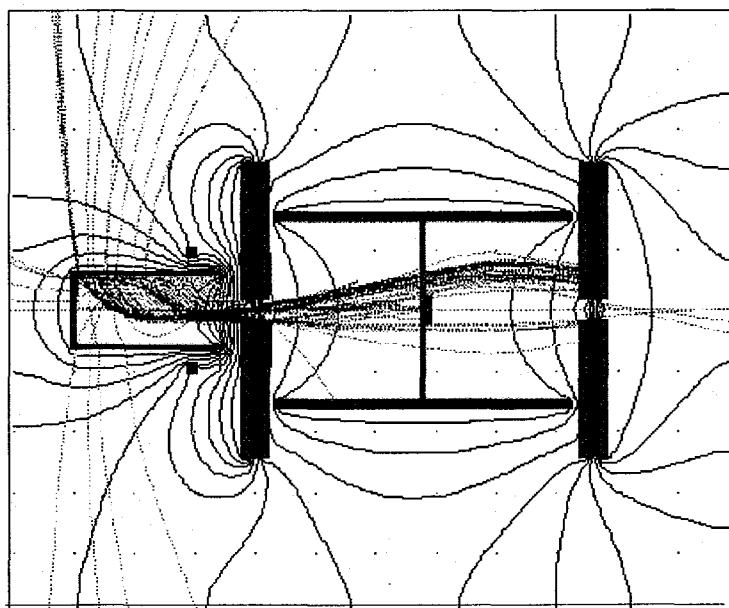


(b)

Fig.4.6.3 シリンダーの電位が 109 V の時のイオンの軌跡, (a)気相のイオン
(b)電子衝撃脱離イオン



(a)



(b)

Fig.4.6.4 シリンダーの電位が 116 V の時のイオンの軌跡, (a)気相のイオン, (b)電子衝撃脱離イオン.

次に、実験結果について述べる。Bessel Box 型のエネルギー分析器を装着した四重極質量分析計を用いて O_2^+ イオンのエネルギー分布を調べた。なお、グリッドは十分に酸素ガスに曝して、酸素分子が吸着されている。シリンダーの電位を 90 V から 140 V まで変化させてイオンの分布を調べた。その様子を Fig.4.6.5 に示す。その結果、シリンダーの電位が 107 V と 110 V の時にピークを持った。シリンダーの電位が 107 V の時のピークは、気相のイオンを示し、一方、シリンダーの電位が 110 V の時のピークは電子衝撃脱離イオンを示す。この結果は、シミュレーションの結果と矛盾しない。

エネルギー分析器を取り付けたために、イオンの透過率がさがり感度が低下した。この透過率は、3 % であった。シミュレーションを行って出した透過率も 2-3% であり、実験結果と一致した。

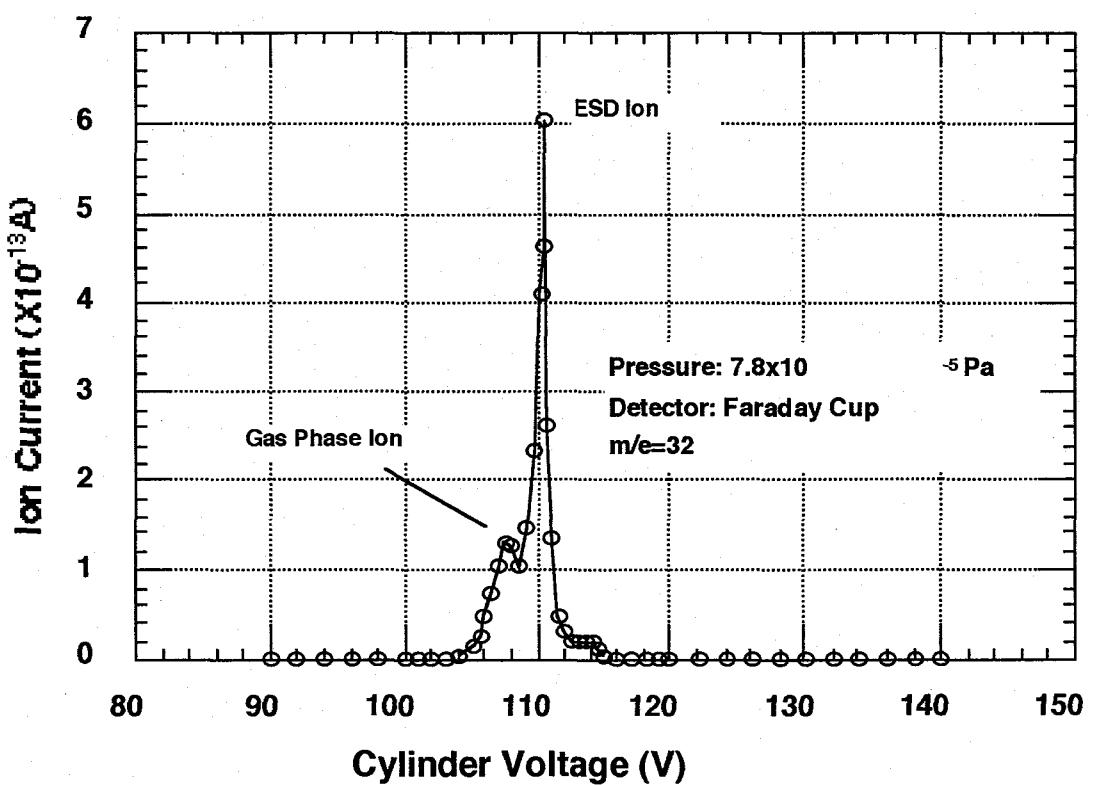


Fig.4.6.5 Bessel Box 型エネルギー分析器を用いた O_2^+ のエネルギー分布.

4.7 まとめ

極高真空領域の分圧計測のために四重極質量分析計を改良した。極高真空領域における圧力計測の問題点、つまり、X線限界、電子衝撃脱離イオンの影響、ゲージ自身からのガス放出等を解決した。四重極質量分析計の場合、X線限界を存在しないが、ノイズ電流による測定限界が存在し、それは、 7×10^{-13} Pa であった。計測上の誤差の原因となる電子衝撃脱離イオンの影響をさけるために、気相のイオンと電子衝撃脱離イオンをその運動エネルギーの違いを利用して分離し、気相のイオンのみの測定ができるようになった。また、四重極質量分析計からのガス放出速度の低減に成功し、四重極質量分析計および真空容器からのガス放出速度を測定した。四重極質量分析計のフィラメント材料をタンゲステンからトリアーに変えると、四重極質量分析計からのガス放出速度は、 2.0×10^{-11} Pam³/s から 1.1×10^{-11} Pam³/s に減少した。さらに、フィラメントサポートとフィードスルーを結ぶワイヤーの線径を 0.8 mm から 2.0 mm に変えたところ、ガス放出速度は、 2.1×10^{-12} Pam³/s となり、改良前のガス放出速度の 1/10 にまで低減できた。イオン源周辺の壁をエレクトロンポンバードにより脱ガスしたところ、ガス放出速度は、 1.5×10^{-12} Pam³/s になった。四重極質量分析計のイオン源と真空容器からのガス放出を分析したところ、ステンレス鋼から放出されるガスの 99 % 以上は H₂ であることが判った。また、CO や CO₂ は、ほとんどがイオン源からの放出ガスであることが判った。

イオンのエネルギー分布の結果から、清浄なグリッドを使用した場合、H₂ のイオンは、気相のイオンのみで電子衝撃脱離イオンは存在しなかった。しかし、CO は、気相のイオンと電子衝撃脱離イオンの両者が観察された。この電子衝撃脱離イオンは、グリッドの脱ガスを行うと減少した。ポリマーで汚染されたグリッドを使用した場合では、H₂ イオンにも電子衝撃脱離イオンが観察された。また、F イオンも観察された。グリッドを脱ガスすると、気相の F イオンがなくなり、また、電子衝撃脱離イオンは、減少した。以上の結果より、真空中の圧力計測には、清浄なグリッドを用いるべきであることがわかった。

四重極質量分析計に以上の改良を施したあとに、極高真空中での分圧および全圧を計測した。

また、Bessel Box 型のエネルギー分析器を製作し、それを四重極質量分析計のイオン源と四重極分析管との間に装着し、イオンを気相のイオンと電子衝撃脱離イオンとに分離した。シリンドーの電位が 107 V の時に気相のイオンが観測され 110 V の時に電子衝撃脱離イオンが観察された。イオンの軌道についてもシミュレーションを行い、シミュレーションでは、シリンドーの電位が 109 V の時に気相のイオンが、116 V の時に電子衝撃脱離イオンがエネルギー分析器を通過した。また、イオンの透過率も計測し、透過率は、3 % であった。この値は、コンピューターによるシミュレーションでも 2-3% であり、実測値と一致した。

参考文献

- [1] F. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol. A10, 3333(1992).
- [2] C. Oshima, T. Satoh and A. Otuka: Vacuum: 44, 594(1993).
- [3] P. A. Redhead: J. Vac. Sci. Technol. A12, 904(1994).
- [4] S. Kato, H.Oyama, H.Odagiri, and E.Taglauer: J. Vac. Soc. Jpn. 33, 530 (1990)(in Japanese)

第 5 章

結 論

結論

本研究では、極高真空の発生および計測技術の開発を目的に研究を行って来た。発生技術については、表面処理を用いて真空構造材料からのガス放出を低減し、脱ガスを十分に行ったチタンサブリメーションポンプを使用して、短時間の排気で極高真空を実現した。また、四重極質量分析計を改良して極高真空領域の分圧計測および全圧計測を行った。各章ごとの結果をまとめると以下のようになる。

第1章は、序論であり、真空技術の歴史と極高真空技術の必要性および本研究の位置づけと目的について述べた。

第2章では、真空技術の現状と本研究に使用した装置について解説した。

第3章では、電界研磨処理を施したステンレス鋼の真空容器を用いて、熱履歴の違いや、ポンプの違いによる排気特性を調べた。真空容器に一度もベーキングをしない状態で、油拡散ポンプにて排気した場合の到達圧は、 2.5×10^{-7} Pa であった。真空容器を 250 °C のプレベークを施して脱ガスを行った後、同様にお油拡散ポンプを用いた排気試験では、排気の過程にベーキングを行わない場合には、到達圧は、 1.8×10^{-8} Pa になり、一方、排気の過程にベーキングを行った場合には、到達圧は、 5.4×10^{-9} Pa であった。到達圧をさらに下げるためにチタンサブリメーションポンプを使用して排気を行うと、排気時間 175 時間で、 10^{-11} Pa 台の極高真空に達した。この間、真空容器内の分圧を計測したことによって、チタンフィラメントから Ar が放出されていることが判り、その Ar が排気の妨げになることが判った。チタンフィラメントを十分に脱ガスした後に排気試験を行うと、排気時間が大幅に短縮された。

第4章では、電界研磨処理を施したステンレス鋼表面のキャラクタリゼーションを調べ、電界研磨処理を施した真空容器の排気試験を行ったことについて述べた。ステンレス鋼表面は、電界研磨処理を施すことによって、吸着サイトの減少、不活性な表面酸化膜の形成、表面層に含まれる不純物の除去等の効果が現れる。表面を不活性化することによって、吸着分子の脱離の活性エネルギーを低く抑え脱離しやすくする。表面層の不純物を減少させることによって固体拡散によるガス放出を低減する。また、表面の酸化膜は、固体拡散の拡散障壁になると考えられる。以上の効果によりガス放出速度の低減を図り、排気試験をおこなったところ、大気圧から排気時間 15 時間以内で極高真空に達した。また、排気の過程にベーキングを施さない排気試験においても、極高真空に到達することができた。

第5章では、四重極質量分析計を極高真空領域での計測ができるように改良したことについて述べた。一般にイオングージを用いた超高真空領域以下の圧力計測においての問題となる点は、(1) X線限界、(2) 電子衝撃脱離イオンによる測定誤差、(3) ゲージ自身からのガス放出、である。X線限界の問題については、四重極質量分析計の構造上、問題にはならない。電子衝撃脱離イオンによる測定誤差をなくすために、気相のイオンと電子衝撃脱離イオンとをそれぞれのイオンの運動エネルギーの違いを利用して分離し、気相のイオンのみを計測できるようにした。この分離には静電型エネルギー分析器を用いた。また、ゲージ自身からのガス放出を低減するために、フィラメント材料に仕事関数の小さな材料を用いた。また、イオン源周辺の熱を効率良く大気に逃がすために、フィラメントサポートとフィードスルーを大きな線径の銅のワイヤーで結んだ。その結果、四重極質量分析計からのガス放出は低減した。以上の改良を施して、極高真空領域の正確な圧力計測ができるようになり、極高真空領域の全圧および分圧の計測を行った。さらに、 H_2^+ , CO^+ , F^- 、についてそれらのエネルギー分布とグリッドの汚染の影響についても調べた。その結果、清浄なグリッドを使用した場合には、 H_2^+ は、気相のイオンだけが観察された

が、汚染されたグリッドを使用した場合には、気相のイオンと電子衝撃脱離イオンの両者が観察された。の場合は、清浄なグリッドを使用した場合でも気相および電子衝撃脱離イオンの両者が観察された。グリッドを脱ガスさせると電子衝撃脱離イオンは減少した。

第6章では、第5章で述べた四重極質量分析計からのガス放出の低減について詳細に述べた。四重極質量分析計からのガス放出速度は、極高真空領域の計測に影響を与えない $2.1 \times 10^{-12} \text{ Pam}^3/\text{s}$ まで下がった。また、四重極質量分析計のイオン源およびステンレス製真空容器からの放出ガス種の計測も行った。その結果、 CO^+ , CO_2^+ は、イオン源から、 H_2^+ は、真空容器（ステンレス鋼）から放出されていることが判った。

第7章では、Bessel Box型のエネルギー分析器を試作し、気相のイオンと電子衝撃脱離イオンとの分離を行った。コンピュータでイオンの軌道をシミュレーションした後、実際の装置で実験したところ実験とシミュレーションはほぼ一致した。

以上が本研究の結論である。

本研究の目的は、極高真空の発生および計測を実現することであったが、これらの目的は、十分に達成することができた。今後の研究方針としては、さらに圧力を下げ、さらに低い圧力を計測する開発研究を推進するか、まだ実験環境として利用されていない極高真空を利用した研究をに着手するかの二つの道がある。今後は、極高真空の特徴である、清浄な実験環境を利用した研究を行っていきたいと考えている。

研究業績一覧

Publications

渡部 秀、加藤茂樹、白石 明、新岡勇三、笠本哲司、後藤栄一郎、青野正和：“電解研磨および電解複合研磨処理によるステンレス鋼真空槽のガス放出特性”，*真空*，34、51、(1991).

S. Watanabe, M. Aono and S. Kato : “Modification of RGA and Measurement of Partial Pressures in XHV Region”, *J. Vac. Soc. Jpn.* 37, 781, (1994).

S. Watanabe, M. Aono and S. Kato : “Simulations and experimental study on decoupling of gas phase ions from ESD ions using an energy analyzer in the RGA” *Vacuum*, 47, 587,(1996)

S. Kurokouchi, S. Watanabe and S. Kato :"Cathode potential of RGA and outgassing from vacuum wall around the ion source" *Vacuum*, 47, 763, (1996).

S. Watanabe, M. Aono and S. Kato : “Reduction of outgassing rate from residual gas analyzers for extreme high vacuum measurements” *J. Vac. Sci. Technol. A14*, 3261, (1996).

S. Watanabe, S. Kurokouchi, S. Kato and M. Aono :"Achievement of extremely high vacuum in electrolytically polished stainless steel vacuum chamber" *J. Vac. Sci. Technol. A16*, 2711, (1998).

S. Watanabe, S. Kurokouchi, and M. Aono : "Pumping properties using an electrolytic polished stainless steel vacuum chamber" *J. Vac. Sci. Technol. A16*, 3084 (1998).

S. Watanabe, H. Oyama, S. Kato and M. Aono : "Measurement of partial pressures in extremely high vacuum using a modified residual gas analyzer" *Rev. Sci. Instrum.*, 70, 1880 (1999).

Technical Note

渡部 秀、新岡勇三、白石 明、片山光浩、青野正和：“ステンレス鋼真空槽の電解研磨”、応用物理、58、1760、(1989)

解説

S. Watanabe, S. Kato, S. Kurokouchi, A. Shiraishi, Y. Niioka, T. Sasamoto and M. Aono: "Generation of Extreme High Vacuum in a short Time", RIKEN Review, 12, 7, (1996).

S. Watanabe, S. Kato, and M. Aono: "Residual Gas Analyzer for Extremely High Vacuum", RIKEN Review, 14, 7, (1996).

Oral Presentation

(国際会議)

S. Watanabe and S. Kato: "Reduction of Outgassing from RGA for Extreme High Vacuum Region", Institute Colloquium,(主催 Beijing Laboratory of Vacuum Physics), Beijing, China, Mar.(1993)

S. Watanabe, M. Aono and S. Kato: "Modification of RGA and Measurement of Partial Pressures in XHV Region", International Work Shop on Extreme High Vacuum (XHV'94), Tsukuba, Japan., Apr.(1994)

S. Watanabe, M. Aono and S. Kato: "Decoupling of Gas Phase Ions from ESD Ions with Energy Analyzer", 13th International Vacuum Congress (IVC-13), Yokohama, Japan, Sep. (1995)

S. Kurokouchi, S. Watanabe and S. Kato: "Cathode potential of RGA and outgassing from vacuum wall around the ion source", 13th International Vacuum Congress (IVC-13), Yokohama, Japan, Sep. (1995)

S. Watanabe: "Total and partial pressure measurement using residual gas analyzer", 7th European Vacuum Conference and 3rd European Topical Conference on Hard Coatings, Madrid, Spain, Sep.(2001)

謝 辞

本研究の遂行と本論文の作成に際し、終始懇切なるご指導、ご教示を賜った大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻青野正和教授（元理化学研究所表面界面工学研究室主任研究員）に深堪なる感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、懇切なるご指導、ご教示を賜った大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻片岡俊彦教授、遠藤勝義教授、広瀬喜久治教授、森 勇藏教授、森田瑞穂教授に深堪なる感謝の意を表します。

本論文の作成に際し、直接懇切なるご指導、適切なるご助言を賜った大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻桑原裕司助教授に深堪なる感謝の意を表します。

筆者が真空技術の開発に関する研究を遂行するにあたって、有益なるご助言、ご討論並びにご協力を賜った高エネルギー加速器研究機構加藤茂樹助教授に深堪なる感謝の意を表します。

真空容器の製作に際し、元理化学研究所研究基盤技術部新岡勇三先任技師、 笹本哲司先任技師、松本 昭先任技師、理化学研究所工学基盤研究部白石 明先任技師をはじめとする工学基盤研究部の皆様に深堪なる感謝の意を表します。

データ読み込みプログラムの作成にご協力を賜った理化学研究所原子物理研究室大山 等先任技師に深堪なる感謝の意を表します。

実験に際してご協力を賜った東洋大学大学院黒河内 智君（現バックスメタル社員）に深堪なる感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、有益なるご助言、ご討論をいただき、さらに叱咤激励を賜りました理化学研究所工学基盤研究部部長田代英夫博士、理化学研究所原子物理研究室小林 峰先任研究員、理化学研究所工学基盤研究部基盤技術開発室安斎正博技師（副主任研究員待遇）、高橋一郎先任技師、加瀬 究研究員、大阪大学大学院工学研究科片山光浩助教授に深堪なる感謝の意を表します。