残留ガス分析 (I)

山 本 進 一 郎*

(昭和46年3月16日受理)

Residual Gas Analysis (I)

Shinichiro YAMAMOTO

(Nippon Electric Varian Ltd., 5-8-1, Yotsuya, Fuchu-shi, Tokyo)

(Received Mar. 16, 1971)

1. 序

真空が使われるのは目的とする現象あるいは物質に対して必要な雰囲気を提供することにある。炉など雰囲気を提供するものはほかにもいろいろあるがコントロールが難しいと云う点で真空は最右翼であろう。真空のメジャーとして圧力が使われている。スパッタ装置など低真空領域で働くものでは圧力のコントロールは可能であるが、蒸着装置など高真空領域で働くものでは圧力をコントロールすることは困難である。圧力のみで真空を規定するのは不十分で成分ガスの組成により雰囲気の性質は大巾に変わる。高真空の圧力コントロールが困難ならば、その成分をコントロールすることは不可能に近い。現状では与えられた装置を運転した結果ある雰囲気が得られたと云うことに満足せざるを得ない。装置の種類によっては雰囲気の傾向をある程度予想することはできるが、コントロールからは遥かに遠く、 ∇ 出たところ勝負 ∇ の感がある。真空は扱い難いと云われたり真空中で観測される現象が人により大巾に違うことがあるのも雰囲気のコントロールが充分でないことにも起因する。最近の研究では圧力のみならずガス組成を記述している例が増加している。これは分圧測定が一般化して来たことにもよるが雰囲気を正しく規定しようとする認識にほかならない。

B-Aゲージの発明¹⁾など超高真空技術の発展はAlpertの業績に負うところ大である²⁾。Alpertおよび共同研究者は徹底的なベークを行って超高真空を作ったので彼らの用いるものはベークに耐える構造でなければならな

った。AlpertとBuritz³⁾は小形のガラス製オメガトロンを作り超高真空の残留ガス分析の端緒を開いた、オメガトロンはHippleら⁴⁾により提案されたものであるが小形にできることと二次電子増倍管なしで高感度を得ることでは当時としてもっとも超高真空に適したものであった。

分析計にはいろいろな型式のものがあり動作原理などハードウェアについては詳しい解説書がある⁶⁻¹⁰⁾、ここでは分析データを正しく理解するためにガス放出の原因について述べ、分析計を使う上での問題点を明らかにし最後に多くの分析データを示し研究の一助としたい。

2. 残留ガス

容積 V の容器を排気速度 S のポンプで排気するとき圧力 P の時間的变化は、

$$V \frac{dp}{dt} = -SP + Q \quad \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。 Q はガス放出速度である。 $|VdP/dt| \ll SP$ ならば、

$$SP = Q \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。ポンプ自体の到達圧力、 P_u を考えに入れるなら(2)式のかわりに $S(P - P_u) = Q$ となりさらにガス組成について考えるなら

$$S_i (P_i - P_{ui}) = Q_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。 P_u はポンプ自体の到達圧力、サフィックス(i)はガスの種類を示す。残留ガスとは(3)式の P_i の集団($P_1, P_2, \dots\dots\dots$)のことで、残留ガス分圧はガス放出 Q_i と排気作用 S_i の動的平衡状態の結果容器内に維持さ

* 日電バリアン株式会社(東京都府中市四ッ谷5丁目1の8)

表1 高分子材料のガス透過¹¹⁾. 10^{-11} cc(STP)mm/(cm² · sec · Torr)

高 分 子		ガ ス 透 過 (10 ³ =K)			
化学的構造	例	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O
ポリ塩化ビニリデン	Saran	0.01	0.05	0.29	14~1K
ポリ塩化ビニール	Tedlar	0.04	0.2	0.9	3.3K
ポリエチレンフタレート	Mylar	0.05	0.3	1.0	1.3K~2.3K
ポリ三弗化塩化エチレン	Kel-F	0.09~1.3	0.25~5.4	0.48~12.5	3~360
ポリアミド	Nylon	0.1~0.2	0.38	1.6	700~17K
フェノール フォルムアルデヒド	Bakelite	0.95	—	—	—
エポキシ	Epon-1001	—	0.94~16	0.86~14	—
ポリフォルムアルデヒド	Delrin	0.22	0.38	1.9	5K~10K
塩化ビニール		0.4~1.7	1.2~6	10.2~37	2.6K~6.3K
醋酸セルローズ		1.6~5	4.0~7.8	24~180	15K~106K
ポリカーボネイト		3	20	85	7K
ポリブタジエン—アクリルニトリル	Hycarl	2.4~25	9.6~82	75~636	10K
ポリスチレン		3~80	15~250	75~370	10K
ポリイソプレン—イソプレン 98/2	Bytyl Rubber	3.2	13	52	400~2K
ポリエチレン		3.3~20	11~59	43~280	120~2.1K
ポリ弗化ビニリデン・フルオプロピ レン	Viton-A	4.4	15	78	520
ポリプロピレン		4.4	23	92	700
ポリウレタン	Adipren	4.9	15~48	140~400	3.5K~125K
ポリジメチルブタジエン	Metyl Rubber	4.8	21	75	—
クロロスルフォン化ポリエチレン	Hypalon	11.6	28	208	12K
クロロブレン	Neoprene	11.8	40	250	18K
弗化エチレンプロピレン共重合体	Teflon FEP	21.5	59	17	500
四弗化エチレン	Teflon	—	—	—	360
ポリブタジエン・スチレン	Buna S	63.5	172	1.2K	24K
ポリブタジエン		64.5	191	1.4K	49K
天然ゴム		84	230	1.3K	30K
エチルセルローズ		84	265	410	14K~130K
シリコンゴム		—	1K~6K	6K~30K	106K
ポリビニールアルコール		—	—	—	29K~140K

れる。残留ガスの「残留」とは $|Vdp/dt| \ll SP$ あるいはさらに正確に $\ll S(P-P_u)$ であることを意味する、これからの議論として興味あるのは残留ガスを構成する各成分ガスについて S_i , P_{ui} および Q_i の原因を探求することであり、また P_i が真空装置の目的に与える影響を調べることである。

2.1 ガス放出

ガス放出の原因にはもれ、物体表面からの放出および化学反応がある、もれのうち材料の欠陥、溶接不良など幾何学的な孔が壁を貫通している場合はリークテストで発見できるが外部に通じていない空間にたまっている空気が細孔を通じて内部に放出される「見えないもれ」の場合発見は困難をきわめる。加熱あるいは冷却の温度サイクルを加えるともれが発生するという場合もよく経験する、高分子材料、特にゴムはわづかであるが空気を透

過するのでゴムガasketを使用した真空装置ではある程度のもれはあらかじめ考慮されるべきである、

物体からのガス放出には表面吸着ガスの脱着、内部に吸蔵しているガスの放出および多孔質体からの放出がある、金属およびガラスの表面にはほとんどの場合水蒸気が吸着している、真空にするとこれが放出され真空装置の排気は多くの場合水蒸気とのたたかいである。表面吸着ガスのうち吸着エネルギーが小さい（物理吸着）ものは簡単に放出される、またエネルギーの大きい化学吸着のものは高温でないと放出されないので装置の排気特性にとっては困難な問題を生じない。水蒸気あるいは油蒸気の吸着エネルギーは両者の中間に位置し室温附近で長時間の脱着が続くので排気特性上もっとも困った種類である。金属は水素、窒素、酸素など多くのガスを溶解し含んでいる、これらガスのうち水素は室温でも放出される。金

属製超高真空装置を充分ベークすると水蒸気はほとんどなくなり水素が残留ガスの主成分となる。これは金属内部に含まれている水素が放出されたものである。ゴムおよび多くの高分子材料は空気を溶解しているので真空中にすると再放出する、しかもこの過程は可逆的であり一度脱ガスしても大気に曝せばまたもとに成る。ガラスは若干ヘリウムを透過するのでガラス製真空管を長時間保存しておくで大気中に含まれるヘリウムが内部に透過して蓄積される。

多孔質な材料を真空の構成材料に使うときには注意を要する。容器としては失格であるのは当然として真空中に置いて長時間ガス放出の原因となることがしばしばである。真空管の電極支持のステアタイトから微量の空気が放出されていたり真空装置の中にこぼれ落ちたモレキュラシーブの小粒のため到達圧力が高くなことがある。

真空装置の中でガスが合成される場合がある。合成されたものであることを知らないでオリジナルに放出されるとして考えると大きな間違いをおかすことになる。水蒸気が存在するとき電離真空計を働かすと CO が生成する。CO, CO₂, CH₄ などは合成により生成する場合が多い。

2.2 高分子材料のガス透過

一般に高分子材料は室温で多くのガスを透過する性質がある。表1に種々の高分子材料のガス透過率を示す。ガス透過率は材料の製法によっても異なるので表にあるデータは一例を示すものである。ガスケット材料として多く使われている Viton-A は酸素に対し $1.5 \times 10^{-10} \text{cc} \cdot \text{mm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Torr})$ の透過率をもっている。図1に示すベルジャのガスケットは真空と大気との間に厚さ10mm, 巾3mm, 直径400mmの円筒の壁を形成しているとし、この壁に Viton-A のガス透過率を適用すると、空気中の酸素は $9 \times 10^{-8} \text{cc/s}$ でベルジャ内に透過することになる。ベルジャを100l/sで排気しているとガスケットのガス透過にもとづく酸素分圧は $6.7 \times 10^{-10} \text{Torr}$ となる。表1に示すようにシリコンゴムは桁違いに大きなガス透過率をもっているのでガスケット材料としては適当でない。真空材料のガス放出および透過に関し Dayton の詳しい研究がある¹²⁾。

厚さ a のガスを透過する壁の一方に圧力 P のガスがあり他方を真空中に排気する場合、壁の中のガスの濃度は単作なモデルのとき図2に示すようになる。 $x=a$ における濃度は圧力 P と溶解度 s との積で与えられる。壁中のガスの移動は濃度勾配 sP/a と拡散係数 D の積で与えられる。したがってガスの透過速度は単位断面積当り DtP/a となる。図2に示すモデルが成り立つのは(i)ガ

図1 ガス透過のモデル

$x=a$ での壁中の濃度 sP

ガスの移動速度 DsP/a

図2 ガスが壁を透過するモデル

スの溶解は圧力に比例する、(ii) ガス放出は拡散で律速されたとの前提がある。ガラス中のヘリウムの透過および多くの有機物中のガス透過はこの図に従うと考えてよい。金属中のガス透過では多原子分子ガスは分解して原子状となって拡散することおよびガスと金属との結合エネルギーが大きいので図2のような単純なモデルは成り立たない。溶解および放出に際してのガスと金属との化学反応と分解した各元素についての金属中の拡散を考慮する必要がある。

2.3 ガラスのヘリウム透過

ガラスはヘリウムを透過する。空気中にはヘリウムが容積比 5.24ppm 含まれている。ガラス製真空管を長時間使わずに保存しておくこのヘリウムがガラスを透過して内部に蓄積される¹³⁾。真空管を動作させると電子流によるイオン化排気作用で管内ヘリウム分圧の上昇は防止できる。テレビジョン撮影に用いるカメラ管では管内圧力が上昇するとイオン衝撃により画像中央部に斑点が生じることがある。空気中のヘリウムのガラス管壁透過はこの現象の重要な原因のひとつである。各種ガラスのヘリウム透過率を図3に示す³²⁾。ガラスの中で石英ガラスはもっともヘリウム透過率が大きい。パイレックスガ

1. 鉛硼酸ガラス	GEN. EL. COMP.	2. X線遮蔽ガラス 61%PbO	PITTSBURGH
3. アルミ硅酸ガラス No. 1720	CORNING	4. ソーダ石灰ガラス No. 0080	CORNING
5. 磷酸ガラス	HAVERFORD	6. 硼硅酸ガラス No. 105	OWENS
7. パイレックス No. 7140	CORNING	8. 石英ガラス	—
9. Vycor	CORNING		

図 3 ガラスのヘリウム透過 (Norton³²⁾)

Si と O が骨格を作り Na, K, Pb などが網目の間を埋める. (Warren and Biscoe³³⁾)

図 4 ガラスの構造

ラスや硼硅酸ガラスは大きい透過率を示す。ガラスを構成する成分のなかで SiO_2 や B_2O_3 は網目の滑格を形成している。ヘリウムはもっとも小さい分子直径をもっておりわづかつづでもこの網目を通り抜けることができる。 Na_2O , K_2O あるいは PbO をガラスに加えると、これらは網目のすき間を埋めるのでヘリウムが透過し難くなる。これらの状態を模型的に図 4 に示す。

2.4 絶縁石からの空気の放出

ステアタイトとかアルミナは電気あるいは熱的絶縁支

持体として真空中に多用されている。排気の初期あるいはベーク中に材料から多量のガス放出があることは常識であるが長時間ベークののち室温におけばガス放出は僅少であるのが普通である。排気初期のガス放出は表面の汚れあるいは吸着ガスに依存することが大であるに反しベーク後のガス放出は内部要因に依存することがしばしばである。絶縁石を真空中でベークして長時間排気し表面からのガス放出を一応取り除いたと考え得る状態にし、そのまま真空を破らずに室温で長時間保存し、その間放出されるガスを蓄積し分析した結果では、窒素を主成

表 2 ベーク後室温放置中セラミックからのアルゴン放出

セラミック	A 放出量 $10^{-9}\text{Torr} \cdot \text{l/g}$	蓄積 期間 (日)	サンプルの形 状
ステアタイト	3.1~14	56	10mm ϕ ×2mm 円筒
アルミナ	0.1~0.2	67	10mm ϕ ×10mm 円筒
フォルステライト	0.4	67	10mm ϕ ×10mm 円筒
焼成滑石	15	63	10mm 程度の破片

分とし少量のアルゴンを含むガスが長時間放出され続けていることがわかった。放出ガスの成分から絶縁石の微細な空孔に含まれている空気が放出されるものと推定される。酸素がないのは測定方法上の問題である。放出速度が微少であるためポンプをもっている系ではほとんど問題とならないが封じ切り系では問題となることがある。表2にその測定例を示す。表ではアルゴンについてのみ記してある。容積比でアルゴンの約100倍の窒素が同時に放出されている。ガス放出速度は蓄積期間中一様ではないが長期にわたって持続している¹⁰⁾。

残留ガスにアルゴンが見つかったと漏れの疑いがかかるが絶縁石の場合のように内部から発生することもある。バリウムゲッタをフラッシュするとき少量のアルゴンが放出されることは真空管製造上しばしば経験されている¹⁵⁾。イオンポンプ排気系では以前に排気したガスが再放出されるいわゆるメモリ効果がある。浅尾と辻はイオンポンプにネオンを吸寄せたのちヘリウムを排気すると分析計のイオン電流比で10%以上もネオンが再放出されることを報告している¹⁶⁾。電離真空計でも以前にアルゴン気中で測定したのち別のガス中で働かすとアルゴンの再放出がある。程度の差はあっても同じことが質量分析計でも起る。イオン化現象を取り扱う場合多かれ少かれメモリ効果は付随する。

2.5 ステンレス鋼のガス放出

18-8 オーステナイトステンレス鋼は真空装置の主要構成材料として重要な地位にある。ステンレス鋼は表面が丈夫な薄い酸化クロム層で覆われているため安定でガス放出が少く加工性溶接性も適当にあり真空構成材料としては優れた性質をもっている。ステンレス鋼のガス放出について Strausser の詳しいレビューがある¹⁷⁾。図5および図6に304ステンレス鋼のガス放出を一例として示す。試料にはトリクロルエチレンで脱脂する以外の前処理は加えられていない。ベーク前のガス放出の大部

図 5 脱脂のみを施したステンレス鋼からの CO, CH₄, C₃H₈ および CO₂ のガス放出速度 (Strausser¹⁷⁾)

分は H₂O であり初期ガス放出速度 $3 \times 10^{-9} \text{Torr} \cdot \text{l/s} \cdot \text{cm}^2$ を与える。15時間の排気でそれが $1 \times 10^{-10} \text{Torr} \cdot \text{l/s} \cdot \text{cm}^2$ となる。150°C 10時間のベークをしたのち室温では大部分が H₂ であり $4 \times 10^{-12} \text{Torr} \cdot \text{l/s} \cdot \text{cm}^2$ を与える。これらの数値は一例であるがステンレス鋼の典型を示す。ステンレス鋼製の真空装置を設計するに当りベークしないものでは $10^{-8} \text{Torr} \cdot \text{l/s} \cdot \text{cm}^2$ 、ベーク後では $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{Torr} \cdot \text{l/s} \cdot \text{cm}^2$ のガス放出を予定するのが妥適である。充分なベークを加えられない装置では H₂O を排気するのが課題となるに反し、充分ベークを加えられる装置では H₂ の排気が問題である。ベーク後

図6 図5測定中におけるH₂O, H₂, N₂およびO₂のガス放出

のガス放出を 10^{-12} Torr · l/s · cm² 以下にしようとの研究もなされている。Calder と Lewin は H₂ の放出がステンレス鋼中に溶けている水素の拡散によるものとの前提に立ち、厚さ 2mm の U15C ステンレス鋼 (16.5 ~ 18.0 重量% Cr, 14 ~ 15.5Ni, 0.85 ~ 1.15 Mn, 0.30 ~ 0.50 Si, C < 0.02, S < 0.015, 残Fe) で容器を作り、あらかじめ真空炉で 1000°C 3 時間の脱ガスを行って室温における器壁からのガス放出を 10^{-14} Torr · l/s · cm² まで下げることに成功した¹⁸⁾

厚さ d の板にはじめ水素が C_0 の濃度で一様に溶けている。時刻 $t=0$ のとき板の両面が真空にさらされ排気が始まるとする。板中での拡散によって水素のガス放出が律速されるとする。拡散の方程式は、

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで D は拡散係数、 C は濃度、 x は厚さ方向の距離である。表面では常に排気されているから濃度はゼロであるという条件 (拡散律速) で(4)式を積分すると、

$$C(x, t) = C_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-1} \sin \frac{\pi (2n+1)x}{d} \times \exp \left[- \left\{ \frac{\pi (2n+1)}{d} \right\}^2 Dt \right] \dots\dots\dots (5)$$

単位表面積当りのガス放出速度は、

$$Q = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{4 C_0 D}{d} \sum_{n=0}^{\infty} \times \exp \left[- \left\{ \frac{\pi (2n+1)}{d} \right\}^2 Dt \right] \dots\dots\dots (6)$$

$Dt/d^2 > 0.025$ である場合 (薄い板、長時間ガス放出し) には、仮想的に、

$$C = C_0 \frac{4}{\pi} \sin \frac{\pi x}{d} \exp \left(- \pi^2 \frac{Dt}{d^2} \right) \dots\dots\dots (7)$$

$$Q = 4 C_0 \frac{D}{d} \exp \left(- \pi^2 \frac{Dt}{d^2} \right) \dots\dots\dots (8)$$

温度 T_1 で時間 t_1 ベークしたのち室温でのガス放出速度は、

$$Q_1 = 4 C_0 \frac{D_r}{d} \exp \left(- \pi^2 \frac{D_r t_1}{d^2} \right) \dots\dots\dots (9)$$

D_r は室温における拡散係数である。Calder and Lewin の報告では、ステンレス鋼中の水素に対し $D_r = 5.0 \times 10^{-14}$ cm² · sec⁻¹, $D(300^\circ\text{C}) = 3.5 \times 10^{-8}$ cm² · sec⁻¹, $D(1000^\circ\text{C}) = 8.7 \times 10^{-5}$ cm² · sec⁻¹ そして $C_0 = 0.3$ Torr · l/cm³ を用いてある。 $d=2$ mm の板を 300°C 24 時ベークすると(9)式でよりベーク直後のガス放出は、

$$Q_1 = 1.4 \times 10^{-13} \text{ Torr} \cdot \text{l/s} \cdot \text{cm}^2$$

と計算される。実測値では 10^{-12} Torr · l/s · cm² を得ている。

ベーク後のステンレス鋼から H₂ が放出されるのは溶解ガスの拡散によることは各研究者の一致した見解である。拡散をとなうプロセスは遅いのでガス放出を小さくするには時間がかかる。排気初期の支配的なガス放出は H₂O で表面吸着ガスの脱離による、水素の場合のように固体内のガスは一度脱ガスしておけばその効果は持続す

るが表面吸着ガスでは再びそのガスにさらせば元に戻る

3. 測定方法

高真空中の残留ガス分析は質量分析計でなされる。質量分析計にはいくつかの種類があるがいずれもイオン生成、質量選別および検出の3機能をもっている。まづイオンソースでイオンを作ることから分析は始まる。残留ガス分析計ではイオンは電子衝撃で作られる。衝撃する電子の発生源は一般に熱陰極フィラメントである。ソースで作られたイオンは次に質量選別される。イオンの荷電数を n 、分子量を M とすると質量分析計で観測されるのは M/n (等価質量数) である。たとえばアルゴンを分析すると質量数 40 のところのほか 20 の位置に 2 荷イオン A^{++} が観測される。真空中電場あるいは磁場、または両者を組み合わせた空間でイオンを運動させ M/n の相異なる運動の違いをたくみにとらえて質量選別がなされる。電場と磁場のかけかたにより質量分析計にはいくつもの種類がある。質量選別されたイオン電流は多くの場合 $10^{-10}A$ 程度あるいはそれ以下の微小なものなので検出には高感度の増中器を必要とする。選別されたイオン電流をそのまま直流増巾器で測定するだけでは感度が不足の場合には、二次電子増度管で 10^6 あるいは 10^8 度ぐらい増倍することがなされている。

真空装置の残留ガスとしてよく観測されるのは H_2 , CH_4 , H_2O , CO , N_2 , O_2 A および CO_2 など分子量 50 以下のガスが多い。若干の高分子量有機ガスおよびキセノンまで分析することを考慮し質量数 150 までをカバーできればほとんどの残留ガスの仕事はできる。したがって残留ガス分析には大型の質量分析計を必要としないので、むしろ真空容積を小さくするべくできるだけ小型でガス放出の小さいものが望まれる。小型の磁場偏向型、磁場と高周波を用いるオメガトロン、磁場を用いない四極子質量分析計および多数のグリッドに高周波をかけて質量選別を行う Benett 型などが実用に供せられている。質量数の精密測定、同位体比測定および高分子の分析には精度のよい静電磁場偏向の大型質量分析計が使われているが、残留ガス分析には高周波を用いる型式のものがいろいろ探求されている。Blauth の Dynamic Mass Spectrometer⁹⁾ にはこの方面のいろいろなアイデアを紹介してあり一読に値する。分析計は動作も若干複雑であるし得られる情報量が多いので目的とする結果を引き出すにはある程度の経験を必要とする。分析計を使う立場で必要な事項あるいは問題点を 取り上げ解説を進める。

3.1 質量スペクトル

分析計が生みだすなまの情報が質量スペクトルである。質量スペクトルから成分ガスの比を求めるには種々厄介なプロセスを経なければならない。つまり組成ガスについての相対感度比と個々のガスのパタン係数を精度よく求めなければならない。この二つのデータは原則として個々の分析計の動作条件に依存する。この手続きを省略し組成比でなく質量スペクトルを提示して残留ガスの議論をするのが普通である。定性的な測定あるいは相対的な変化を問題とし残留ガスの絶対値が必要でない場合には組成比を正確に知らなくても満足できる。

H_2O を電子衝撃すると親イオンの H_2O^+ のほか H_2O が分解してできる娘イオン、 HO^+ , O^+ および H^+ が観測される。したがって H_2O のスペクトルには質量数 18, 17, 16 および 1 のところにピークが現れる。それぞれのピーク高さの比、 HO^+/H_2O^+ , O^+/H_2O^+ および H^+/H_2O^+ がパタン係数と称せられる。 CO では CO^+ , O^+ , CO^{++} , C^+ が観測される。分子を作っている元素が同位元素を含めばさらにその数の組み合わせだけスペクトルが複雑になる。同位元素も含めてひとつの化学式に対してひとつのパタン係数が対応するとの考えが質量分析計による物質同定の基本になっている。

残留ガスとしてしばしば観測される CO と N_2 はいずれも分子量が 28 であるから親イオンのみでは両者を分離できない。 CO から発生する O^+ , CO^{++} , C^+ と N_2 から発生する $N_2^{++}+N^+$ とを比較して CO と N_2 の比を求めることができる。しかしその場合 O^+ は H_2O から発生するし CH_4^+ も同じ位置にある。有機物があると C^+ が現れるから娘イオンを用いるときにはそれだけ誤差が大きくなる。

ひとつの化学式のパタン係数は分析計の動作条件に複雑な関係で依存する。外見上同一分析計を同一条件で動作しても経時変化を無視できない場合がある。イオンソースの温度が安定するまでは変動が観測される。分析計のイオン化電子電流を I_e 問題とするガス " k " の分圧を P_k とすると、そのガスの質量スペクトルのうち質量数 M におけるイオン電流は、

$$I_i(k, M) = K_i(M) S_k I_e P_k \quad \dots\dots\dots (10)$$

で表わされる。 S_k は親イオンの感度、 $K_k(M)$ はパタン係数である。(この場合親イオンのパタン係数は 1) たいの分析計では P_k が $10^{-8}Torr$ あるいはそれ以下ならば $K \cdot S$ は圧力に対して一定であることが保証されている。 I_e が小さいところでは $K \cdot S$ はほぼ一定であるが、 I_e を大きくすると一般に $K \cdot S$ は小さくなる傾向がある。 I_e を大きくするためにフィラメントの熱損が大きくなりイオンソースの温度が上ることによるのと、イオ

図 7 ΔM と分解能

ンソース内に空間電荷が発達しイオンの収率が悪くなるためである¹⁹⁾²⁰⁾。 $K \cdot S$ が一定であるような動作範囲で I_e を誤定することが望ましい。

3.2 分解能

質量数 M の単独ピークが図 7 (b) に示すような形をしているとする。一般にピークのすそは広がっており増巾器の感度を高めるとどこまでも続いている。(b) 図では $h/10$ でピークの中 ΔM を定義している。半値巾 $h/2$ で ΔM を定義することもあり一定してない。分解能 R はここで定めた ΔM を用いて、

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad \dots\dots\dots (11)$$

と定義される。 $M=R$ では図 7 (a) に示すように M と $M+1$ のピークのすそ巾がちようど接する。

磁場偏向型の分析計では R は質量数によらずほぼ一定である。したがってスペクトル上低質量数では ΔM がせまくなる。四極子型質量分析計では ΔM は M によらずほぼ一定であるから分解能は M に比例する、実際には M が大きくなるといろいろな収差が重なって ΔM は少しづつ大きくなる、四極子型分析計では $\Delta M=1$ を保ち得る最大の質量数をその分析計の分解能としている。

3.3 ピークの形

精度よく作られた磁場偏向分析計では 図 8 (a) に示す

図 8 平坦なピークと尖ったピーク

図 9 電子加速電圧とイオン電流 (大村³¹⁾)

ような頭が平坦になったピークを得ることができる。平坦ピークならピーク高さの測定が精度よくできる。同位元素存在比の精密測定など精度の高い目的には平坦ピークが求められる。平坦ピークを得るには分析計の動作条件にかなりの余裕が必要で必然的に分析計が大型になる。

小型であることが求められている残留ガス分析計では (b) に示す尖ったピークでも満足せざるを得ない。質量

表 3 各種ガスの相対感度比の一例
(親イオンにて比較、分析計は四極子質量分析計)

ガ ス	H ₂	He	CO	N ₂	CH ₄	H ₂ O	O ₂	C ₃ H ₈	A	CO ₂
分 子 量	2	4	28	28	16	18	32	44	40	44
相対感度比	0.16	0.127	1.06	1.00	0.46	0.56	0.69	0.25	1.6	1.67

イオン個/cm・Torr

図10 電子エネルギーとイオン生成確率

掃引速度が増巾器および記録計の時定数にくらべて速いと尖ったピークの最高点を忠実に記録しなくなる。ノイズがある場合最高点の誤差が大きくなる。平坦ピークでは平坦部が広いほどノイズを平均化することができる。

3.4 感度

電離真空計では00式の S に相当するものを感度と称している、残留ガス分析計では SI_e (A/Torr) を感度と称することが多い。まぎらわしいのでここでは両者を区別する必要があるとき S を圧力感度、 SI_e を電流/圧力感度と云うことにする。分析計の電流/圧力感度は普通分析計として許容される最大の電子電流値で定義される。しかし最大の電子電流値で分析計を動作させることが分析目的に最適でない場合もよくある。最大電子電流値ではイオンソースの過熱のためバックグラウンドの残留ガスが多くなることもある。イオンソースが古くなると電極表面に絶縁被膜ができ表面の電位が変化するためソース

内の電位分布が変化し感度が変わることがある。感度はガスの種類によって異なる。表3に窒素を1としたときのガスの種類による相対感度比の一例を示す。この表の値は一例であり分析計固有のものである。

3.5 イオン化電子流のエネルギー

図9に示すようにイオン化電子流のエネルギーがガスのイオン化エネルギー以上になってイオンが現われる²¹⁾。エネルギーを大きくすると2荷あるいは多荷イオンも生成するようになる。図10は電子流のエネルギーに対しイオンの生成確率を示すもので多くのガスに対し70~100eV附近に最大値がある²²⁾。したがって残留ガス分析計では電子流のエネルギーをその附近に設定している例が多い。図9に示すような測定を精密に行いイオンの出現電圧を測定すると分子のエネルギー状態についての情報が得られる。普通の残留ガス分析計では電子エネルギーのばらつきが大きく精密測定は困難である。

3.6 質量掃引

直流増巾器とペン書き記録計よりなる系の時定数は0.5秒程度(一例)であるからひとつのピークを記録するのにその10倍、5秒以上かかる。増巾器の時定数を小さくするとS/N比が悪くなる。速い現象の観測には二次電子増倍管を使い 10^5 ないし 10^6 増倍率を稼ぐことができる。二次電子増倍管の使用により高速掃引が可能となりオシロスコープ上で速い変化の現象を観測できる。

3.7 電子衝撃による表面からのイオン脱着

固体表面を電子衝撃すると吸着ガスがイオンとなって脱着することがある。この現象は electronic desorption と云われ電離真空計では超高真空領域で誤差を与えるひとつの要因である²³⁾。超高真空領域で残留ガス分析をすると O^+ 、 F^+ および Cl^+ が観測されることがある。イオンソースの表面からの電子衝撃によるイオン脱離であることが多い²⁴⁾。空間にあるガスから O^+ が生成されるなら O_2^+ もあるわけで、その比 O^+/O_2^+ はパタン係数によるものと一致するはずである。このことから O^+ がイオン脱離かどうか判定することができる。

3.8 分析計自体によるガスの組成変化

被測定空間にあるガスを変化させることなく分析できれば理想的であるが、現実の分析計には電子源として高温フィラメントがありイオン化のための電子電流があるので、みづからガスを放出したり測定すべきガスとの相互作用も活発に行なわれる。イオンソースの脱ガスが不十分であると自身がガスを放出し残留ガスに寄与する。アルゴンを前に分析したことがあるとその後他のガスを分析中微量のアルゴンが再放出されることがある²⁵⁾。アルゴンイオンが管壁あるいはイオンソース電極にたたき込まれて保持されていて、それが少しずつ再放出されるためであると理解されている。 H_2 を分析すると高温フィラメントで水素が分解されて原子状水素が発生²⁶⁾し近くの電極表面で酸化物を還元し H_2O を作る。

3.9 活性ガスの分析

酸素はベークされたステンレス鋼表面によく吸着し高温タングステンフィラメントとも反応するので正確な分析をしい。ステンレス鋼でできた超高真空装置をよくベークし(250°C)室温にした状態で空気をリークさせるとはじめのうちは酸素は観測されない。容器内に露出している表面が酸素の単分子層で覆われてからは酸素も窒素と同じように観測される。高温タングステンフィラメントによる酸素の固定、

ではフィラメントに入射する酸素が固定される確率は0.1~0.15である²⁷⁾。

ベークされた金属表面への酸素の吸着は化学吸着であり室温では再放出されない。活性ガスのうちでも酸素はそのふるまいが単純であるから扱い易い方である。 H_2O 、 SO_2 および高分子蒸気は室温附近で表面によく吸着した再放出されるのもっとも扱い難いガスである。これらの付着性ガスは表面滞留時間が空間飛行時間より長くガスの大部分は表面に存在する。分析に有効なイオン化空間はイオンソース電極で囲まれておりこの部分の分圧が被測定空間の分圧と対応するためには時間がかかる。付着性ガスを精度よく分析するにはイオンソース附近全体の温度を上げ表面滞留時間を短かくしなければならない。

3.10 分子線分析

図11に示すように分子線を直接イオンソースに当てて分析すれば活性ガスのみでなく金属蒸気や不安定な化合物でも測定できる。表面を電子衝撃したとき放出される分解生成物の測定は分子線測定の手法により可能である。Knudsen 炉からの蒸気分子流を四極子質量分析計で分析し解離平衡恒数を求めることもできる²⁸⁾。四極子質量分析計は磁場を用いなくて小型のわりに高分解能を得られるのとイオンソースを裸にして真空装置内に奥深く設けることができるので分子線分析に盛んに用いられている²⁹⁾。

図11は分子線分析の原理を示す。被測定空間に分圧 P をもつガスは微小な孔(直径 d)を通して分子線となり分析室に向って飛び出す。分子線のうちマスクの小孔を通ったものがイオンソースを通過しソースの壁には入射しないようになっている。シャッタを開閉したときのスペクトルの差が分子線の強度と見なされる。C点におけ

図11 分子線分析の手法

図12 高い圧力のガス分析

る蒸気の流れ (分子数/cm²・S) は,

$$\int_{v \geq 0} n(C, v) v dv$$

である。 $n(C, v)$ は C 点における速さ v をもつ分子の密度である。

$$n(C, v) = n(O, v) \frac{\cos \theta}{4\pi r^2} A \dots\dots\dots (12)$$

$n(O, a)$ は被測定空間の分子密度、 A は噴出口の面積である。 C 点の分子密度は,

$$n(C) \int_{v \geq 0} n(C, v) dv = n(O) \frac{\cos \theta}{4\pi r^2} A \dots\dots\dots (13)$$

C 点の分子線は一方向に流れているから Maxwell 分布に従う気体ではない。イオンソースでのイオン生成は C 点における分子密度 $n(C)$ に比例するから (13) 式より $n(O)$ についての情報を得ることができる。既知の気体であらかじめ P とイオン電流の関係を求めておけば分子線分析により被測定空間の分圧がわかる。分子線の手法では分析計は直接被測定空間に接していないので相互作用を除くことができる。 $r=5\text{cm}$, $d=0.1\text{cm}$, $\theta=0$ のとき,

$$n(C)/n(O) = 2.5 \times 10^{-5}$$

となる。分子線分析をするには二次電子増倍管をつけて感度を稼ぎ、またバックグラウンドを下げるのが肝要である。

3.11 静作動

岩石の年代を知るために岩石中に含まれる微量のアルゴンが質量分析計で測定されている³⁰⁾。この場合には測定対象のガスが微量であるため分析管をポンプ系から切り離し管内にガスをためて分析する (静作動)。静作動で分析するには分析管をよくベークしガス放出を極力少なくしなければならない。静作動による測定は、不活性ガスあるいは窒素³¹⁾ など分析管との相互作用の小さいガスに限られる。

3.12 イオン電流のパルス計測

分子線の測定などイオン電流の信号が小さいときにはイオン 1 個ずつを二次電子増倍管で受けて電流パルスとして計測する方法がとられている。この方法によると理想的には自然放射能のレベルまで計測できるから 10^{-20}A 程度のイオン電流も測定できる。四極子質量分析計の電流/圧力感度は $10^{-5} \sim 10^{-4}\text{A/Torr}$ であるからパルス計測により 10^{-16} ないし 10^{-18}Torr の分圧を測定できることになる。 10^{-16}Torr では分子密度は 3.5個/cm^3 となり存在意味については種々の議論があろう。パルス計測をするにはそれにふさわしくバックグラウンドを下げなければならない。

3.13 バックグラウンド

たいいていの真空装置では H_2 , CH_4 , H_2O , CO , N_2 , CO_2 などおなじみのガスのほか質量数 28 附近に炭素を 2 個含む分子, 40 附近に炭素を 3 個含む分子のスペクトルが見られる。分析計の感度をあげれば高質量数領域でいくらかでもピークが連なる。C を多数含む分子は高分子の分解生成物で真空装置が有機物で汚染されていることから発生する。有機物の原因はいろいろある。拡散ポンプ, 油回転ポンプあるいは真空グリースなど装置を構成している材料によることもあり。ごみ, 指紋あるいは部品の洗滌不良など取り扱い上に起因することもある。室内空気には微量でも有機物を含むことがあるので一度きれいにした分析管を大気にさらすと有機残留ガスが見られる。有機ガスのバックグラウンドを小さくするには管内に有機物を含まないように、取り扱いを清浄にすることのほかベークアウトが必要である。超高真空中で使える分析管は一般に 400°C までベークできるようになっているが、日常使用するときには 250°C 程度のベークで満足できる。 400°C でくり返しベークすることは電極封入部 (多く Kovar を使っている) の酸化およびメタルガスケットの軟化を招き分析管の寿命にとって好ましくない。

3.14 高い圧力のガス分析

分析計は高真空中で動作しその圧力上限はほぼ $1 \times 10^{-4}\text{Torr}$ 附近である。これよりも圧力が高くなると運動中のイオンが中性分子と衝突して運動軌道が乱されるのを無視できなくなり正常に動作しなくなる。圧力上限より高いガスを分析するには分析管を直接その空間に設置できない。図12はこの場合の減圧法の一般的手法で被測定空間のガスはしほり C を通って分析室に導かれる。しほりのコンダクタンスを C, 分析室からポンプを見た実効排気速度を S とすると、分析室の圧力は,

$$P_2 = \frac{C}{S+C} P_1$$

普通, $S/C \ll 1$ に設定するから,

$$P_2 = \frac{C}{S} P_1 \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。

しぼりにはオリフィス, 細管, 粉末を圧縮成型したポーラスプラグあるいはバリアブルリークバルブが用いられる。④式の S と C が分子流領域で動作すれば S も C も分子量に対して $M^{-1/2}$ に比例するので C/S は分子量に依存しない。しぼりにバリアブルリークバルブを用いると P_1 の組成比はわかるが別の方法で全圧を測定しなければならない。(続く)

〔文 献〕

- (1) R. T. Bayard and D. Alpert : Rev. sci. Instrum. 21 (1950) 571.
- (2) 初期の超高真空は次のレビューによくまとめられている。
D. Alpert : *Handbuch der Physik*, 12, 39(1958).
- (3) D. Alpert and R. S. Buritz : J. appl. Phys. 25 (1954) 202.
- (4) J. A. Hipple, H. Sommer and H. A. Thomas : Phys. Rev. 76 (1949) 1877.
- (5) H. Sommer, H. A. Thomas and J. A. Hipple : Phys. Rev. 82 (1951) 697.
- (6) 石井 博, 中山勝夫 : 真空度測定, 日刊工業新聞社 (1964).
- (7) J. H. Leck : *Pressure Measurement in Vacuum Systems*, Chapman and Hall(1964)
日本語訳, 富永五郎, 織田善次郎訳 : 真空度測定法, 産業図書 (1967).
- (8) W. H. Huber : Vacuum, 13(1963) 399.
- (9) E. W. Blauth : *Dynamic Mass Spectrometers*, Elsevier (1966)
- (10) 熊谷寛夫, 富永五郎 : 真空の物理と応用, 裳華房 (1970)
- (11) A. Lebovits : *Modern Plastic*, 43 (1966) 139.
- (12) B. B. Dayton : 1959 Vacuum Symposium Transactions, 101, Pergamon(1960).
- (13) L. Michon and T. A. Giorgi : Third International Symposium on residual Gases in Electron Tubes (1967), Supplemento al Nuovo Cimento, V(1967) 104.
- (14) 山本, 岩川, 服部 : 質量分析, 12 (1964) No. 26, 89.
- (15) J. I. B. Fransen and J. P. A. Kleingeld : 文献13と同じ, p. 18.
- (16) 浅尾, 辻 : 真空 13 (1970) 333.
- (17) Y. Strasser : 真空 12 (1969) 389 (日本語訳)
- (18) R. Calder and G. Lewin : Brit. J. appl. Phys. 18 (1967) 1459.
- (19) 竹下, ほか : 質量分析 No. 11 (1958) 25.
- (20) 津山, ほか : 質量分析 No. 11 (1958) 39.
- (21) 大村 : 質量分析 No. 7 (1956) 30.
- (22) H. Ewald, Hintenberger : *Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie*, p. 36, Verlag Chemie (1953).
- (23) J. R. Young : J. Vac. Sci. Tech., 3 (1966) 345.
- (24) W. D. Davis : J. Vac. Sci. Tech., 5(1968) 23.
- (25) 岡野ほか : 質量分析 No. 15(1960) 17.
- (26) 辻, 岡田 : 真空, 12(1969) 295.
- (27) I. Langmuir : J. Amer. Chem. Soc. 35 (1913) 105.
- (28) 小杉 : 工業化学雑誌, 37 (1970) No. 1, 148.
- (29) J. B. Hudson : J. Vac. Sci. Tech., 7 (1970) 53.
- (30) J. Okano : 質量分析, No. 17 (1961) 23.
- (31) 鹿又, 小栗, 金子 : 質量分析 No. 13 (1959) 62.
- (32) F. J. Norton : J. Amer. Ceram. Soc., 36 (1953) 90.