ガス放出過程の考え方

堀 越 源 一*・小 林 正 典*

(昭和55年6月11日 受理)

A Simple Analysis of Outgassing Process

Gen'ichi HORIKOSHI and Masanori KOBAYASHI

(National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba, Ibaraki)

(Received June 11, 1980)

Recently, some experimental results show that outgassing rate depends largely on the pumping speed of the system. For complete understanding of these facts, a simplified model was proposed. In the model, we consider only one kind of diffusion process from the inside of the bulk and one kind of adsorption and desorption processes with a sojourn time τ_1 . Practically, we can only measure net outgassing rate, i.e., the difference of coming out flux and incident one to the surface. When a surface is exposed to the absolute vacuum, the incident flux is zero and the outgassing rate is equal to the coming out flux which is much larger than the practical outgassing rate. The analysis shows that the outgassing rate depends not only on the pumping speed of the system but also on the surface conditions such as the surface density of adsorbed gas molecules and their sojourn time and approaches finally to a value which depends only on the material after a very long time.

1. 序

物質からのガス放出率は、真空技術においては最も重要な量の一つである。よく処理された金属表面からのガス放出率は、多くの研究者によって測定されている。しかしこれらの結果はすべて測定誤差の範囲で一致しているとはいえず、極端な例では同一の材料で一桁以上も違っている場合もある。又、実際に排気系を運転して見て、到達圧力の推定値が実際と大きく違うことがあることはよく経験することである。

これらの原因としてはいろいろ考えられる。例えば材料の過去の履歴がそれぞれ違うため、表面の状態が微妙に異っている場合などがそれに当る。

最近、従来とはやや異った方式によるガス放出率の測定が報告された¹⁾。それによると、試料表面が極端に大きい排気速度の条件下に置かれたときのガス放出率は、従来報告された測定値に比して10乃至100倍程大きい。このことは最も単純に考えた場合、ガス放出率は排気速度に依存することを示唆している。同じような指摘は、J. Hobson によってもなされている²⁾。このような発想

に基いて、又簡単な実験と照合しながら、ガス放出率の考え方について簡単な試論を試みた。

2. モデルの設定

ガス放出の問題を単純化して考察するため、以下のよう問題を設定する。Fig. 1のように、対象とする真空容器は内表面積 A (排気口 ΔA を含む)、容積 V とする。真空ポンプの排気速度を S とするとき、これを ΔA の排気口で置き換えることとし、 ΔA は次の関係式で与える。

$$S = \Delta A \cdot \Gamma_0 \quad (1)$$

但し Γ_0 は単位面積に入射する気体分子のフラックス (体積換算) である。したがって真空ポンプは排気アパーチャー ΔA 、ホー係数100%の理想的なポンプと看做す。容器内表面からは一様に一定のガス放出率でガスを放出するものとし、その詳細は次のようである (Fig. 2)。即ち

- n_0 : 固体内部からの拡散によるガス放出 (molecules · cm⁻² · s⁻¹)
- n_1 : 表面吸着層からの脱離によるガス放出 (molecules · cm⁻² · s⁻¹)*
- n_2 : 気相から入射するガス分子 (molecules · cm⁻² · s⁻¹)

*高エネルギー物理学研究所 (茨城県筑波郡大穂町)

*この中には直接に反射して直ちに出ていく分子も含まれる。

Fig. 1 A simplified model of the analysis
(Vacuum chamber with a pumping aperture).

とする。このときガス放出率 q は

$$q = n_0 + n_1 - n_2 \quad (2)$$

で与えられる。

3. ガス放出率及びその時間変化

ガス放出率 q は(2)で表わされた通りである。ここで表面吸着層の分子密度を σ (molecules · cm⁻²) とすれば

$$\dot{\sigma} = n_2 - n_1 \quad (3)$$

であるから

$$q = n_0 - \dot{\sigma} \quad (4)$$

となる。 $\sigma(t)$ を求めるには n_1, n_2 を更に詳しく検討する必要がある。

n_1 は近似的に、吸着層が単分子層以下である場合には、表面における吸着分子の平均滞在時間 τ_1 によって

$$n_1 = \sigma / \tau_1 \quad (5)$$

と表わすことができる。 τ_1 は脱離の活性化エネルギーを E (cal · mol⁻¹) とすれば、よく知られた関係

$$\tau_1 = \tau_0 \exp [E/RT] \quad (6)$$

によって与えられる。一般に E は σ に依存し、 σ の減少に従って増大する傾向を持つ。 τ_0 は大よそ

$$\tau_0 \approx 10^{-13} \text{ s}$$

程度といわれている。凝縮性ガスの場合、吸着量が多く吸着層が多分子層である場合には、 n_1 は吸着物質の平衡蒸気圧に対応した一定値となる。議論を一本化するために、このような場合も含めて(5)式で n_1 を表わすものとする

$$n_1 = \frac{\sigma}{\tau_1} \quad (5)$$

に於て τ_1 は σ について次のような関数と考える必要がある。即ち σ が単分子層程度以下の場合では

$$\tau_1 = \tau_0 \exp [E(\sigma)/RT] \quad (6')$$

Fig. 2 A simplified model of the analysis (incident and coming out fluxes of gas molecules).

但し $E(\sigma)$ は一般には σ の減少に伴って増大する。又 σ が数分子層以上の吸着量の場合は、 τ_1 は σ に比例するから

$$\tau_1 = \frac{\sigma}{\sigma_0} \tau_{10} \quad (7)$$

と表わすことができる。 σ_0, τ_{10} のいずれかは任意の量で構わないが、 σ_0 として(7)の関係が成立つ下限の σ を以てすれば、 τ_{10} はその時の滞留時間ということになる。 $\tau(\sigma)$ の具体的な σ 依存性は Fig. 3 に示すようなものと考えられる。

一方 n_2 は以前に容器壁の他の部分より n_0 又は n_1 の形で放出されたものであるから、 n_0, n_1 によって表わすことができ、

$$\begin{aligned} n_2(t) &= \frac{A - \Delta A}{A} \{n_0(t - \tau) + n_1(t - \tau)\} \\ &= \frac{A - \Delta A}{A} \{n_0(t) + n_1(t) \\ &\quad - \tau [\dot{n}_0(t) + \dot{n}_1(t)]\} \end{aligned} \quad (8)$$

となる。但し τ は容器内壁の一点より他の一点に達する平均の時間で

$$\tau = \frac{4V}{A\bar{v}}$$

である。 $\bar{v}$ は分子の平均速度である。以上の結果より σ についての方程式が次のように得られる。

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} &= \frac{A - \Delta A}{A} \left[n_0 + \frac{\sigma}{\tau_1} - \tau \left(\dot{n}_0 + \frac{\dot{\sigma}}{\tau_1} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\sigma}{\tau_1^2} \frac{d\tau_1}{d\sigma} \dot{\sigma} \right) \right] - \frac{\dot{\sigma}}{\tau_1} \end{aligned}$$

即ち

$$\begin{aligned} &\left\{ 1 + \frac{A - \Delta A}{A} \left(1 - \frac{\sigma}{\tau_1} \frac{d\tau_1}{d\sigma} \right) \frac{\tau}{\tau_1} \right\} \dot{\sigma} \\ &+ \frac{\Delta A}{\tau_1 A} \sigma = \frac{A - \Delta A}{A} (n_0 - \tau \dot{n}_0) \end{aligned} \quad (9)$$

ここで左辺第一項 () 内の $\frac{\sigma}{\tau_1} \frac{d\tau_1}{d\sigma}$ は大凡

Fig. 3 Effective sojourn time τ_1 as a function of surface molecular density σ .

$$\left| \frac{\sigma}{\tau_1} \frac{d\tau_1}{d\sigma} \right| \sim 1$$

と考えられる量である (Fig 3 参照).

(9)式で左辺第一項, 第二項の $\dot{\sigma}$, σ の係数は σ の時間変化に比べて十分ゆっくり変化するものとして定数と考えて $\sigma(t)$ について解けば

$$\sigma(t) = \sigma_\infty \left\{ 1 + B \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) \right\} \quad (10)$$

但し

$$\left. \begin{aligned} \sigma_\infty &= \frac{A - \Delta A}{\Delta A} \tau_1 (n_0 - \tau \dot{n}_0) \\ \tau_2 &= \left\{ 1 + \frac{A - \Delta A}{A} \left(1 - \frac{\sigma}{\tau_1} \frac{d\tau_1}{d\sigma} \right) \frac{\tau}{\tau_1} \right\} \frac{A}{\Delta A} \tau_1 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

を得る.

(4)及び(10)式よりガス放出率 q は

$$\begin{aligned} q &= n_0 - \dot{\sigma} = n_0 + \sigma_\infty B \frac{1}{\tau_2} \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) \\ &= n_0 + (\sigma_I - \sigma_\infty) \frac{\Delta A}{A \tau_1} \\ &\quad \times \frac{1}{1 + \frac{A - \Delta A}{A} \left(1 - \frac{\sigma}{\tau_1} \frac{d\tau_1}{d\sigma} \right) \frac{\tau}{\tau_1}} \exp \left(-\frac{t}{\tau_2} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

となる. ここで σ_I は $\sigma(t)$ の初期値で

$$\sigma_I = \sigma(0) = \sigma_\infty (1 + B)$$

である.

4. 実際との対比

以下に具体的な場合を想定して(12)式を簡単化し, 得られる結果を実際と対比させて考察する.

(i) 表面吸着層からの脱離の時定数 τ_1 が装置固有の時定数 τ に比べて十分長い場合, 即ち

Fig. 4 Some examples of outgassing rate as a function of time.

$$\tau_1 \gg \tau$$

で, 同時に排気孔 ΔA が A に比べて十分小さいとする. 即ち

$$\Delta A \ll A$$

このとき(12)式は

$$q = n_0 + (\sigma_I - \sigma_\infty) \frac{\Delta A}{A \tau_1} \exp \left(-\frac{t}{\frac{A}{\Delta A} \tau_1} \right)$$

となる. 但し

$$\sigma_\infty = \frac{A - \Delta A}{\Delta A} \tau_1 n_0 \div \frac{A}{\Delta A} \tau_1 n_0$$

である. ここで

$$\tau_3 = \tau_1 \cdot \frac{A}{\Delta A} (\gg \tau_1)$$

とすると

$$q = n_0 + \left(\sigma_I \frac{\Delta A}{A \tau_1} - n_0 \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau_3} \right) \quad (13)$$

となる. (13)式より分るように ΔA が大きい程 q の初期値は大きい, 排気過程における q の減少の時定数は短く, より速かに q はその最終値 n_0 に近づく. したがって, Fig. 4 に示す如く真空系の排気速度が大きい程 q の初期値の大きいことがあり得る. しかし排気を続ければ q の減少の割合は大きく, 速かに最終値 (排気速度に関係しない値) に近づく. 又, この場合 σ_I が小さく

$$\sigma_I \frac{\Delta A}{A \tau_1} < n_0$$

の場合には, たとえ ΔA の開口のポンプで排気しても q は徐々に増加することになる.

(ii) 系を排気した後排気ポンプを遮断した場合, 即ち, ΔA を 0 に近づけた極限を考える. (11), (12)式より

$$q = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left[n_0 + \left(\sigma_I - \frac{A - \Delta A}{\Delta A} \tau_1 n_0 \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{AA}{A\tau_1} \frac{1}{1 + \frac{A - AA}{A} \left(1 - \frac{\sigma}{\tau_1} \frac{d\tau_1}{d\sigma} \right) \frac{\tau}{\tau_1}} \\
& \times \exp \left\{ - \frac{t}{1 + \tau_1 \left\{ \frac{A - AA}{A} \left(1 - \frac{\sigma}{\tau_1} \frac{d\tau_1}{d\sigma} \right) \frac{\tau}{\tau_1} \right\} \frac{A}{AA}} \right\} \\
& = n_0 - n_0 \frac{1}{1 + \left(1 - \frac{\sigma}{\tau_1} \frac{d\tau_1}{d\sigma} \right) \frac{\tau}{\tau_1}} \\
& = \frac{\left(1 - \frac{\sigma}{\tau_1} \frac{d\tau_1}{d\sigma} \right) \tau}{\tau_1 + \left(1 - \frac{\sigma}{\tau_1} \frac{d\tau_1}{d\sigma} \right) \tau} n_0 \quad (14)
\end{aligned}$$

となるから、ガス放出率 q は n_0 よりも小さい値となる () 内は Fig. 3 から分るように、大凡 0 と 1 程度の値と考えてよい。特に凝縮性ガスが表面に多層吸着している場合は

$$\tau_1 \propto \sigma$$

と考えられ、() 内は 0 であるから、 $q = 0$ となる。即ち、この場合真空チェンパー内は放出ガスの飽和蒸気圧となりそれ以上圧力は変化しないので、放出ガスは 0 である。又、吸着がヘンリー則に従う場合、即ち

$$\tau_1 = \text{一定}$$

の場合は

$$q = n_0 \frac{\tau}{\tau + \tau_1} \quad (15)$$

となる。ほとんどの場合 $\tau < \tau_1$ (或は $\ll \tau_1$) なので $q \ll n_0$ である。即ち真空系を閉め切って圧力上昇率を測定して、それより算出したガス放出率は、実際より過小評価されることがあり得る。

実表面では、放出ガスの種類が多いこと及び表面における吸着モードが一種類ではなく多数あること等のため、(12)式は多くの σ_i, τ_i の組の過程の和で置きかえられなければならない。結果はもっと複雑なものとなる。以上の議論はその一つの成分についての考察であるが、本節での(i), (ii)の結果は定性的には実表面に対しても適用できるものである。

5. 結 論

真空材料表面からのガス放出率は測定の方法によって変ることが、簡単な計算によって示された。その結果によれば、表面からのガス放出率は測定の際の排気系の排気速度及び表面吸着層の状態に依存する。しかし、いずれの場合でも、十分長い時間* 排気を続ければ表面固有の値に近づく。

以上の結果から、完全真空に近い条件下 (具体的には $AA \div A : 2$ 参照) で測定されたガス放出率は、一般の装置 ($AA \ll A$) で得られたガス放出率に比べ、極端に大きい値となることは十分あり得ることである。

〔文 献〕

- 1) S. Komiya, Y. Sugiyama, M. Kobayashi and Y. Tuzi: J. Vac. Sci. Technol., **16**, No. 2, (1979) 689.
- 2) J.P. Hobson: J. Vac. Sci. Technol., **16**, No. 1, (1979) 84.

*吸着層における吸着分子の脱離エネルギー、排気系の排気速度及び真空チェンパーの容積によって与えられるが、一般には非常に長い時間である。