超高真空中における低温実験の技術的問題*

荒 川 一 郎**

(昭和55年12月5日 受理)

Technical Problems of the Low-Temperature Experiments
in Ultrahigh Vacuum

Ichiro ARAKAWA

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Minato-ku, Tokyo)

(Received December 5, 1980)

1. はじめに

近年、超高真空中において液体窒素温度 ($\sim 80\text{K}$) から液体ヘリウム温度 ($\sim 4\text{K}$) 付近の低温を扱う実験が必要とされる研究課題が話題にのぼっている。真空技術の分野では、低温面における物理吸着の基礎過程、異種吸着分子間の相互作用、吸着・凝縮層と各種の入射粒子 (高エネルギー粒子、荷電粒子等) との相互作用などクライオポンプに関連した問題が多い。基礎的分野では、吸着層の二次元相としての物性や、吸着分子と下地との相互作用等を解明するため、理論的扱いが比較的容易な希ガスを対象とした研究が進められている。これらの実験を行うためには、結晶や吸着媒表面の清浄化とその維持に必要な超高真空技術と、試料を冷却し温度の制御・測定を行う低温技術との融合が不可欠である。

超高真空技術、低温技術とも完成した技術ということができれば、それぞれが独立に発展してきたものであるため、超高真空と低温の相互導入を行おうとした時互いに許容できる手段はまれで、むしろ相容れないことがしばしばある。このような状態を打開するには、新しい技術や材料を開発し導入する積極的な努力が必要であるが、当面の研究を進めて行くためには既存の技術の中からある程度の犠牲を覚悟した上で使えるものを取捨選択したり、材料・部品の事前の処理などの工夫とその工程の手間を惜しまないことも必要である。

筆者は、クライオポンプの特性の研究、希ガス吸着層・凝縮層の構造や電子との相互作用の研究に関連して、

超高真空中で $4\sim 100\text{K}$ 程度の低温を扱う実験を行ってきた。ここでは、そこから経験的に得られた技術・ノウハウ等を紹介する。ただし、それらの技術を開発することが主たる目的ではなかったため、それぞれの工夫の有効性を定量的に評価するためのデータはほとんどそろっていない。また、超高真空技術が前提としてあったため、実際に方策を考える際に自然と「どうしたら超高真空技術に影響を与えないで低温を導入できるか。」という考え方になっていることもお断わりしておく。

2. 困難の生ずる原因

(a) ベーキング

超高真空を得るために不可欠のベーキング操作は、低温技術で多用される各種のエラストマー、有機接着剤、低融点金属等の使用を不可能にする。種々の困難を生ずる最大の原因と言うことができる。

(b) 試料のクリーニング

試料の清浄表面を得るための操作には、しばしば高温処理が必要である。従って試料周辺に使用する材料はさらに限定される。また一度冷却した後に試料の熱処理を行う必要がある時には、その際に発生する多量の熱を、寒剤をあまり消費しないでどのように処理するかということも問題となる。

(c) 試料の移動

表面における種々の現象の研究を行うためには、その研究目的に使用する実験装置の他にも、表面の清浄度や結晶構造の観察等を行うための複数の装置 (電子分光装置等) が必要である。従って試料の移動、回転、位置の微調整等の機能がクライオスタットに要求

* 昭和55年9月5日 日本真空協会9月研究例会で講演

** 東京大学生産技術研究所 (東京都港区六本木)

図1 材料の熱伝導率の温度依存性^{1,2,3,4)}

される。この要求を満たすことは、寒剤のタンクや配管、断熱、真空シール等を考慮すると容易ではない。

(d) 熱歪

材料自身や溶接・接合部の強度、真空シール部分で問題になる。

以下では主として上記の事柄に関連した技術的な問題を扱う。対象とする温度範囲は液体ヘリウム温度以上で、それ以下のいわゆる極低温と呼ばれる領域は含まない。

3. 材 料

低温部分に使用される材料は、電気伝導の有無、熱伝導の良・不良の組み合わせを考えることにより、おのずと用途が分けられる。その中から、耐熱性等の点で超高真空実験に使えるものを挙げる。

(a) 熱伝導・電気伝導ともに良いもの

一般の金属、合金類がこれに相当する。蒸気圧の高い亜鉛や鉛、あるいはそれらを含む合金は超高真空用としては不適当である。図1に示すように温度が50K以下になると熱伝導率は金属の組成・純度に敏感であり、良い熱伝導を確保するためには金、銀、銅、アルミニウム等のなるべく純度の高い物を使う必要がある。経済性、工作性、強度等の点から無酸素銅(O.F.H.C.)が適当である。現在、無酸素銅として純度99.99%程度のものが入手可能である。ろう付け加工や焼結などの際に水素炉を使用する場合には、無酸素銅を使用しないと、内部の酸素と水素が反応してそこに孔を作りリークの原因となることがある。

(b) 熱伝導の良い電気絶縁物

試料を電氣的に絶縁するためのスペーサーやリード線の熱アンカー等に使われる。液体ヘリウム温度近くでは、水晶やサファイヤの単結晶が純金属と同程度の

熱伝導率 ($10^2 \sim 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) を持つのでこの目的に使用できる

(c) 熱伝導不良で電気伝導の良いもの

試料への熱流入量を少なくするためにリード線等に使われる 液体ヘリウム温度近くでは熱伝導率の小さいステンレス鋼やマンガン等の合金類が良い また超伝導線の超伝導状態を使えば、電気抵抗 ≈ 0 であつて熱伝導率が小さいのでこの目的に適している

(d) 熱伝導、電気伝導ともに悪いもの

超高真空中ではテフロン、ナイロン等の使用は避けるべきである セラミックス、窒化ボロン等が適している 特に機械加工可能なセラミック (Macor) は便利である^{5,6)}

4. 工作技術

実験装置の中で低温になる部分の設計、製作の際に注意しなければならないのは、寒剤から試料までの熱伝導を良くすることである その時間問題となるのは材料自身の熱伝導率よりも、むしろ各部品の接触部分の熱伝導度である 従来、熱接触を良くするために使われていたインジウム等の軟金属やグリース、軟ろうや接着剤は超高真空中では使えないので、代わりに次のような方法を用いる

4.1 機械的接合

接触面での熱伝導は、両方の表面状態、それらの“なじみ”具合により決まる また、面を押しつける圧力にほぼ比例すること知られている⁷⁾ 比較的小さな部品 ($\leq 10 \text{ mm}\phi$) ならば、その足にねしを切り、クライオスタット等に直接取りつけるのか確かかつ簡便である^{8,9)} ねし山の間の接触圧は大きいので、なじみの良い時には食いつきに注意する必要がある 一方、大きな部品では各部品の面と面の接触に頼らざるを得ない 金属とうしならば、裸の面でも比較的良好な熱伝導度を得ることかできるが、電気絶縁物としてサファイヤの板などを使う時には工夫が必要である 接触圧を大きくすることは材料の強度の点で限度があるので、面に適当な処理を施すなどして、なじみを良くする方法をとる 筆者はインジウムの代用として金の薄い板をはさんでみたことかあるけれども、よい結果は得られなかった 現在では、サファイヤの板の接触面に金を蒸着して使用している 金のコーティングは銅製の部品にも有効で、なじみを良くすると同時に空気中での酸化を防ぐ効果もある イオンプレーティング法により金をコーティングした銅 (O F H. C.) の面とステンレス鋼 (SUS 304 L) の研磨面とを M 4 のビス (SUS) 4 本で圧着した時、接触面全体 (約 10 cm^2) での熱伝導度は、温度 $5 \sim 10 \text{ K}$ の間で $10^{-1} \sim 10^{-2}$

WK^{-1} 程度であった

4.2 ろう付け加工

材質や形状の点で溶接できない所、より良好な熱接触を得たい場合や真空のシールが必要な場合に使用する 低融点ろうや亜鉛、カドミウムを含む銀ろうは使えない 銅と銅、銅とメタライズしたサファイヤ、銅とステンレス鋼などの接合に銀ろう、ニッケルろうを使用して真空ろう付けを行っている ニッケルろうはステンレス鋼の接合に使用でき、高温、低温での強度が大きい¹⁰⁾ 今のところ、割れやリーク等のトラブルは経験していない

ろう付け加工の部品への応用例を図 2 に示した 図 2 は熱電対やリード線の熱アンカー用の絶縁電極で、サファイヤ棒 ($5 \text{ mm}\phi \times 8 \text{ mm l}$) の両端をメタライズし、そこに銅のキャップを銀ろう付けしてある 下部のねしにより直接クライオスタット等に取り付ける。

4.3 接着剤

有機接着剤もその種類と使用目的、使用条件によっては超高真空中に使うことができる たたしベーキング温度を低く保つなど、それ相応の注意が必要である 筆者は今までに下記の 3 種類を使用した経験がある

(a) Araldite (CIBA)

勧められない ベーキングと冷却の熱サイクルの繰り返しにより、ひび割れや下地からはかれか起きる 現在は使用していない

(b) Torr Seal (Varian Associate)

図 2 サファイヤを使用した絶縁電極

図3 ワニスを使用して絶縁処理をしたリード線の熱アンカー

本来はリークシーラーであるが、接着剤として使用する事ができ、Araldite よりも割れやはがれの点で強く硬化時間も短かいので便利である。二液混合型の接着剤は、混合する時に気泡が入らないように注意する必要がある。Torr Seal は Araldite に比べて気泡が入りにくく、硬化を促進するためにドライヤー等で暖めると一時的に粘性が低下して気泡が消えやすくなる。ベーキング温度は120℃まで可能(説明書による)で、筆者は 1×10^{-7} Pa の圧力を得た装置で使用した。

(c) GE 7031 varnish

溶剤(アルコールとトルエン)を使用するので、乾燥に時間がかかるのが欠点である。接着剤としては Torr Seal の方が良い。粘性の低い点を生かして、薄い絶縁被膜を作ったり、リード線や細かいものを接着するのに適している。空気中で100~150℃、1~4時間の熱処理を行うと硬化して強度が増し、同時に脱ガスも行われるので、この熱処理は行うべきである。一度硬化すると溶剤に対して抵抗力ができるので、その上から裸線を巻いて電氣的絶縁を保ったまま接着することができる。この方法を用いて、リード線の熱アンカーを取っている(図3)。溶剤を乾燥させるためにドライヤーを用いたり、乾燥しないまま熱処理を行うと溶剤が急に気化して気泡が発生する。熱処理を行う前に一昼夜以上かけて充分乾燥させねばならない。従って厚く塗り過ぎるのは禁物である。GE 7031を使用した装置では、130℃のベーキングを行い 5×10^{-8} Pa の圧力を得ている。ベーキング温度の上限は未確認である。

これらの有機接着剤を使用するのは改善の策である。

きれいな試料表面を得る必要があるならばその周囲には使わない方が賢明であろう。特に、試料の高温での熱処理を行ったり、近くにフィラメントがある場合や電子が当たる所には使うことはできない。

5. 温度測定

どのような温度計を使用する場合でも、正確な温度測定を行うためには、被測定物と温度計との熱接触をよくすること、リード線からの熱流入を極力小さくすることが重要である。以下に挙げる温度計の内、熱電対温度計と炭素抵抗温度計は実際に使用した経験がある。

(a) 熱電対温度計

手軽で最も使いやすい。Au + 0.07% Fe 対 Chromel 熱電対が、室温から1 K 付近まで使用でき便利である。絶対測定の精度はあまり望めない($\pm 0.5 \sim 1$ K ぐらい?)が、再現性は比較的良好で、250℃程度のベーキングを行っても ± 0.2 mV ($\pm 0.01 \sim 0.02$ K に相当)以内に収まっている。長所としては、小さいこと(測定点を選ぶ際の自由度が大きい)、応答速度が速いこと、接地しても測定可能なこと(被測定物に直接とりつけられ、熱接触が良い)等が挙げられる。

(b) 炭素抵抗温度計

安価である。液体ヘリウム温度付近で感度が高く、 10^{-3} K 以下の温度変化の測定が可能である。熱量測定など微少な温度変化を測定する目的に適している。再現性は良くないので実験の都度校正が必要である。ベーキング温度の上限は確認していないけれども、プラスチックを使用していること、被測定物に取り付ける際に熱接触を良くするために接着剤を使用することなどから、120℃ぐらいが限界と考えられる。

(c) 蒸気圧温度計

温度の正確な測定には最適である。ベーキング操作にも耐える。しかし、形状が大きく、圧力計への配管なども必要であり簡便ではない。また、測定温度範囲も気体の種類で決定され広くはない(例えば水素を使った時で11~20 K 程度)。

(d) 白金抵抗温度計

20 K 以下ではほとんど感度がないのが欠点であるが、それ以上の温度ではかなりの高温まで正確な温度計として使用できる。白金抵抗温度計やゲルマニウムなどを使用した半導体抵抗温度計は、校正されたものが市販されているが、使われている材料の点で超高真空中で使用するのに適当なものが見当らない。正確な温度測定を行うためには、白金等の金属をサファイヤなどの基盤の上に蒸着した抵抗温度計を自作・校正して使用するとよいかもしれない。

6. クライオスタット

現在、100 K ~ 4 K 程度の低温を得る手段としては、液体窒素や液体ヘリウムなどの寒剤を使用する方法と、小型の機械式冷凍機を直接装置に取り付けて用いる方法がある。機械式冷凍機は10 K 程度までの温度を簡単な操作で得ることができ、しかも試料を長時間低温に保っておけるという点で便利である。しかし、ペーキング操作や試料の熱処理の際の本体の耐熱性という点で、表面研究の実験に使用するにはまだ問題があると思われる。寒剤を使用する方法は、冷却方法により二種類に分けられる。一つは、実験装置内部に寒剤をため込むタンクを設け、そこに試料等を取りつける方法（タンク式、バッチ式）、もう一つは、試料を取りつけた熱交換器の中を、寒剤を気体あるいは液体の状態で連続的に流して冷却する方法（フロー式）である。それぞれ一長一短があり、実験の目的により選択する必要がある。

(a) タンク式

寒剤の沸点近くの温度を得る目的に適している。試料の温度は、寒剤をヒートシンクとして通電加熱を用いた電気的制御により、比較的容易かつ精密に設定することができる。タンク式のクライオスタットでは、熱負荷は寒剤の蒸発潜熱により処理されるので、大きな熱負荷があると寒剤の消費が著しい。従って、前述の通電加熱により試料の温度を寒剤の沸点よりも比較的高い温度に保つことは困難であり、利用できる温度範囲は狭い。例えば、筆者の使用している液体ヘリウムを寒剤とした装置では、試料温度の上限は20 K 程度である。特に試料の清浄化などのための高温の熱処理は、同じ理由で不可能と言える。熱スイッチを用いて一時的に試料と寒剤を切り離す方法も考えられるが、そのような機構を超高真空中で操作することにはいろいろな困難が伴うであろう。液体ヘリウムを用いるものでは、熱シールドのための液体窒素のタンクも必要であるので形状が大きくなり、それらを動かすのは困難になる。その他、実験を中断した時の寒剤の回収、あるいは延長したい時の追加が難しく、こまわりがきかないという欠点がある。

(b) フロー式

主として液体ヘリウムから蒸発してくる冷たいヘリウム・ガスを使う。試料の温度は、熱ふく射等による周囲からの熱流入量と寒剤の持ち去る熱量のバランスで決まる。従って寒剤の流量調整により広い温度範囲が得られる。しかし、温度制御は容易ではなく、トランスファータブやバルブなど寒剤の移送系統に適切な装置が必要である。寒剤の沸点近くの低い温度を

得るためには、寒剤を気液の混合状態で流すことにより到達温度を低くできるが、この方法では温度制御が難しくなる¹¹⁾。フロー式ではタンク式と異なり気体のエンタルピーを利用する。気体のエンタルピーを上手に利用すれば、大きな熱負荷を処理することが可能であり、また、液体窒素を使う熱シールドを省略することもできる。従って装置を小型にでき、動かすこともタンク式に比べて容易である。

以上を要約すると、必要とする温度が寒剤の沸点付近の狭い範囲である場合、またそのような領域で長時間の温度安定性を必要とする場合（例えば吸着平衡の測定など）にはタンク式のクライオスタットが適している。表面や表面気体相互作用の研究では、前述したように試料の位置の移動が必要であったり、要求される温度が液体ヘリウムや液体窒素温度に限られないので、フロー式の方が適していると言える。

筆者等は単結晶表面上の気体の吸着現象を研究する目的で、ヘリウム・ガス・フロー式のクライオスタット（クライオマニピュレーター）を試作した¹²⁾。試料の温度は約40 K までヘリウムの流量調整により制御でき、また試料は一軸のまわりに±90°の回転と、回転軸に平行な方向に±10 mm の移動が可能である。冷却後も随時通電加熱による試料の清浄化処理が可能で、加熱後約15分で40 K まで再冷却できる。Si(111) を試料とした時には、通電加熱処理だけで7×7構造の表面を得ることができた。

7. 低温での超高真空用フランジの使用

低温で真空フランジを使用する際の問題は、熱歪により生じるリークである。Conflat タイプのフランジのようにフランジ(SUS)とガスケット(銅)の材質が異なるものでは、それらの熱膨張率の差により生じる熱歪が大きく、確実にシールを行うことは原理的に難しいであろう。フランジとガスケットが同材質のもの、あるいはそれらの弾性を利用したシールを行っているものを使えると思われる。市販されているものの中では、ステンレス中空Oリング、Helicoflex などが液体ヘリウム温度でも使用可能とうたわれている。

しかし、液体ヘリウム温度近くでの超高真空用フランジの使用はまだ一般的でなく、信頼性、確実性の点で若干の不安が残っている。筆者等は装置の設計段階で、低温部分にフランジを使わずにすむように配慮しているので、現在までのところ液体ヘリウム温度でフランジを使用した経験はない。液体窒素温度では Conflat タイプのものを使用しており、トラブルは生じていない。試料のマウント部、熱交換器や寒剤のタンク、配管などにフラ

ンジを使用することができれば、装置の工作や構造の簡略化、互換性、組立て作業などに対して多くの恩恵が与えられ、便利になることは確かである。

最後に、これらの実験を進めるにあたり、東京大学生産技術研究所 辻泰教授、大学院生桜井誠氏、現高エネルギー物理学研究所小林正典助教授には、装置の設計・製作に多くの協力を頂いた。また、東京大学工学部岡野達雄助手からは、実験技術の面で種々の示唆を受けた。東理社、京都セラミック、日本真空技術各社の方々には、実験装置・部品の製作に関していろいろと相談をして頂いた。この紙面をかりて感謝の意を表する。

〔文 献〕

1) 田沼静一編：低温（共立出版社，1974）p. 65，

p. 270.

- 2) G. K. White: *Experimental Techniques in Low-Temperature Physics* (Clarendon Press, Oxford, 1979) 3rd ed., p. 291 and p. 320.
- 3) BOC 社, "Cryogenic Data Chart" より
- 4) W. N. Lawless: *Cryogenics* **15** (1975) 273.
- 5) G. K. White: *Cryogenics* **16** (1976) 487.
- 6) E. P. Roth and A. C. Anderson: *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 3644.
- 7) R. Berman: *J. Appl. Phys.* **27** (1956) 318.
- 8) M. Manninen and W. Zimmermann, Jr.: *Rev. Sci. Instrum.* **48** (1977) 1710.
- 9) M. Deutsch: *Cryogenics* **19** (1979) 273.
- 10) JIS Z 3265.
- 11) G. Killip: *Cryogenics* **13** (1973) 197.
- 12) 荒川一郎，桜井 誠，辻 泰：生産研究（投稿予定）。