ガス放出についての一般的考察

堀 越 源 一*

(受付1990年1月30日, 掲載決定1990年3月3日)

General Consideration on Gas Desorption Phenomena

Gen'ichi HORIKOSHI

(Tsukuba College of Technology)

(Received January 30, 1990, Accepted March 3, 1990)

1. 序

真空技術では, ガス放出現象が最も重要な問題の一つであることはいうまでもない¹⁾。しかし, 一旦ガス放出現象を定量的に取り扱おうとすると, 色々の困難に出会う。例えば, 大気圧に長い間放置されている真空容器からのガス放出現象は認められないが, これは容器からのガス放出がないと考えるよりは, 容器からのガス放出量と, 大気から容器表面に入射し, そこに付着(吸着, 吸収)するガス量とが等しいと考えるべきなのである。ここで, 真空容器を真空ポンプで少し排気したあと排気をやめ, 真空ポンプを遮断し容器内の圧力を観察すると, 図1に示すように真空ポンプ遮断直後に僅かではあるが圧力の上昇が認められる筈である。これは真空容器内の圧力を急に下げたため, 真空容器からのガス放出に比べ, 気相から真空容器に入射し付着するガス量の方が少なくなり, 差引真空容器からの放出ガスが観察されたのである。つまり, 固体表面からのガス放出は, 表面の状態だけで決まるのではなく, その表面に接している気相の条件にも依存する。このように, 長い間ある圧力の下で気相と平衡状態を保ってきた密封容器(真空容器)を, それまでよりも低い圧力の条件にしてやると, 固体表面からのガス放出によって容器内圧力は上昇し, やがては以前よりは若干低い新しい平衡圧力で, 新しい平衡状態に落ち着くことになる。

真空容器を連続的に排気すると, 事態は若干違ってくる。真空容器表面よりの真のガス放出と, 気相から容器

表面への気体分子の吸着量との差が, ガス放出量として観測されることは当然であるが, 真空ポンプで排気を続ける限り, 容器表面から放出されるガス量と表面に入ってくるガス量とが平衡状態に達することはない。真空容器はガスを放出することによって容器内圧力を上げ, 気相との平衡状態に到達しようとするが, 真空ポンプはそれを先回りして, 容器内圧力を下げようとする。真空ポンプが作動する限り, この差は永久になくならない。しかし, 容器からの(見掛けの)ガス放出量は, 排気時間とともに次第に減少していく。

我々が真空技術と関わり合うとき遭遇する最も重要な課題の一つ, ガス放出現象とは, およそ以上のようなものであると考えられる。従って物質からのガス放出現象は, 物質そのものによるというよりもその表面の状態とそれに接する気相の圧力(或は分圧)とによって考える

図1 ある圧力で平衡状態にある真空容器内の圧力を急に減圧した後圧力を観測すると, ガス放出現象が見られる。

* 筑波技術短期大学(茨城県つくば市天久保)

べきである。一方、表面の状態はその表面の後に控える固体そのものの性質に依存することは勿論であるが、それと同時にその表面がそれまでに経験した物理的、化学的条件の集積によって決まるものである。

2. 固体表面と気体分子

2.1 簡単なモデルと解析

気体分子が固体表面に入射すると、殆どの場合その分子は表面に留まり、直ちに反射されることは稀である。このことは、固体表面といっても微視的に見れば入射分子と同じような分子（原子）によって構成されており、固体表面とガス分子との衝突は、捕獲現象をとまなり分子同士の衝突の集積と考えれば納得出来るよう。このときの固体表面での滞在時間はまちまちであるが、その平均値 τ (秒) は

$$\tau = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (1)$$

で与えられる。 τ_0 は固体表面分子（原子）の熱振動の周期で $10^{-12} \sim 10^{-14}$ 秒の範囲の値を取るといわれており²⁾、通常、 10^{-13} 秒として議論されることが多い。 E は、表面に留まっている気体分子がその点から脱出するのに必要なエネルギー（脱離の活性化エネルギー或は吸着エネルギー）である。 R , T は夫々ガス常数、絶対温度である。表 1³⁾ に脱離の活性化エネルギーの例を示す。

図 2 は E と T より滞在時間 τ を求める計算図表である。これから分かるように、滞在時間 τ は E の大小にしたがって 10^{-10} 秒程度から 10^8 秒（ ~ 3 年）以上といった極めて広い範囲の値を取る。即ち、ガス分子が固体表面に吸着したときの脱離の（活性化）エネルギーと温度は、 τ の大小についての重要なパラメーターである。

気体分子が固体表面上で平均 τ (秒) だけ滞在することとガス放出とは密接な関係があるにも拘らず、その関係は必ずしも自明ではないかも知れないので、この関係

表 1 脱離の活性化エネルギー E 及び τ_0 の例

物 質	τ_0	E (Kcal/mol)	文献
Ar-ガラス	3×10^{-14}	3.6	(1)
Xe-ガラス	1.2×10^{-13}	5.4	(1)
H ₂ -Ni	2.2×10^{-12}	11.5	(2)
ライオン A-ガラス	4.5×10^{-15}	21.9	(3)
DC-704-ガラス	2.9×10^{-17}	22.9	(3)
Cu-W	3×10^{-14}	54	(4)

文献の詳細

- (1) R. Haul and B.A. Gottwald: Surface Science 4 (1966) 321,334
- (2) J. Dewing and A.J.B. Robertson: Roy. Soc. 240A (1957) 423
- (3) G. Tominaga: Japan J. appl. phys. 4 (1965) 129
- (4) H. Shelton and A.Y.H. Cho: J. appl. Phys. 37 (1966) 3544

をよりはっきり理解するために、最も単純な表面モデルを想定して、真空装置の排気過程についての解析を行なっている。

表面積 A 、容積 V の真空容器が圧力 p_1 で平衡状態にあるとする。この容器を排気速度 S で排気するとき、真空容器の圧力 p 及び容器表面におけるガス分子の吸着状況はどう変化するかを考察する。但し、物理的条件を明確にするため以下の諸仮定を行なう。

(1) 容器壁に入射した分子はすべて平均 τ (秒) だけ表面に滞在するものとする。即ち、壁表面におけるガス分子の脱離の活性化エネルギー E は

$$\tau = \tau_0 \exp(E_0/RT),$$

$$\text{即ち } E = RT \log(\tau/\tau_0) \quad (1)$$

で与えられる。表面に入射した分子がすべて表面に留まるということは、表面におけるガス吸着量が極めて小さいか、あるいは表面における吸着確率が吸着量によらないこと、即ち多分子層吸着でも吸着のエネルギーは不変であることを意味している。このような表面での吸着等温線は、よく知られたヘンリーの法則

$$\sigma \propto p$$

を満足する。但し σ は吸着分子の表面密度である。

(2) 排気に用いる真空ポンプは理想的ポンプとし、到達圧力は 0, Ho 係数 100% とする。このようにすると、ポンプは開口面積 $\Delta A (= 4S/\bar{v})$ の孔で置き換えられ、絶対真空中に接続されていると考えることができる。

図 2 気体分子の固体表面における滞在時間 τ を求める計算図表

以上の仮定により，圧力 p (Pa) 及び容器表面のガス分子の表面密度 σ ($\text{Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$) について

$$\dot{\sigma} = -\frac{1}{\tau} \sigma + \frac{\bar{v}}{4} p$$

$$(A - \Delta A) \dot{\sigma} + V \dot{p} = -\Delta A \frac{\bar{v}}{4} p \quad (2)$$

即ち整理して

$$\dot{\sigma} = -\frac{1}{\tau} \sigma + \frac{\bar{v}}{4} p$$

$$\dot{p} = (A - \Delta A) \frac{1}{V\tau} \sigma - \frac{\bar{v}\Delta A}{4V} p \quad (3)$$

の関係を得る．初め真空容器内は圧力 p_1 で平衡状態にある系（即ち真空ポンプで排気していない系）を，時間 $t=0$ から真空ポンプを作動させて排気を開始すれば，排気開始後 ($t>0$) の p, σ は(3)式によって与えられ，そのときの初期条件は

$$p(0) \equiv p_1, \quad \sigma(0) \equiv \sigma_1 = 1/4 \cdot \bar{v} \tau p_1,$$

$$\dot{p}(0) = -p_1 \frac{\Delta A \bar{v}}{4V}, \quad \dot{\sigma}(0) = 0 \quad (4)$$

となる．(3)の一般解は

$$\sigma = \sigma_1 \exp(at) + \sigma_2 \exp(bt)$$

$$p = p_1 \exp(at) + p_2 \exp(bt) \quad (5)$$

である．但し， a, b は(3)の係数の永年方程式 (secular equation)

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{\tau} - x & \frac{\bar{v}}{4} \\ (A - \Delta A) \frac{1}{V\tau} & -\frac{\bar{v}\Delta A}{4V} - x \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

の二根であり，

$$\Delta A \ll A, \tau \gg \frac{4V}{A\bar{v}}$$

の場合には*)

$$a \doteq -\frac{\Delta A}{A\tau}, \quad b \doteq -\frac{\bar{v}\Delta A}{4V} \quad (7)$$

で近似される．ここでは $|a| \ll |b|$ であるから，十分時間が経過した後は(5)は第一項のみが残り

$$\sigma = \sigma_1 \exp(at),$$

$$p = p_1 \exp(at) \quad \left(a = -\frac{\Delta A}{A\tau} \right) \quad (8)$$

となる．又，積分常数 $\sigma_1, \sigma_2, p_1, p_2$ は初期条件(4)によって決定することができ，

$$\sigma_1 = -\frac{b}{a-b} \sigma_1 (>0),$$

*) τ は脱離の活性化エネルギー E の値により大幅に変わるが，本例では τ がガス放出に影響を与える例として， $E \sim 16 \text{ kcal/mol}$ (即ち 20°C で $\tau > 40 \text{ msec}$ を想定している．又， $A/\Delta A$ は普通の排気系では $100 \sim 1000$ 程度であらう．

図3 ある圧力で平衡状態にある真空容器を一定の排気速度で排気したときの，圧力 p 及び表面における分子密度 σ (上図)，及びガス放出率 (下図) の時間変化の様子

$$\sigma_2 = \frac{a}{a-b} \sigma_1 (<0)$$

$$p_1 = -\frac{S/V+b}{a-b} p_1 (>0),$$

$$p_2 = \frac{S/V+a}{a-b} p_1 (>0) \quad (9)$$

(但し $S = 1/4 \cdot \Delta A \bar{v}$)

で与えられる．既に述べたように排気時間が十分経過した後は， $\exp(at)$ の項が支配的となるから，

$$\sigma \doteq \frac{b\sigma_1}{a-b} \exp(at) \doteq \sigma_1 \left(1 + \frac{\Delta A}{A} \cdot \frac{\tau_T}{\tau} \right) \exp(at)$$

$$p \doteq -\frac{\bar{v}}{4V} (A - \Delta A) p_1 \exp(at)$$

$$\doteq \left(1 - \frac{\Delta A}{A} + \frac{\tau_T}{\tau} \cdot \frac{\Delta A}{A} \right) p_1 \exp(at) \quad (10)$$

但し，

$$\tau_T = 4V/A\bar{v}$$

は気体分子が容器内表面の一点から他の一点へと飛び移るときに平均の所要時間である．

ガス放出 q は

$$q = \sigma/\tau - \bar{v}/4 \cdot p$$

であるから

$$q = \left\{ \frac{\sigma_1}{\tau} \left(1 + \frac{\Delta A}{A} \cdot \frac{\tau_T}{\tau} \right) - \frac{\bar{v}p_1}{4} \left(1 - \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta A}{A} \cdot \frac{\tau_T}{\tau} \right) \right\} \exp(at)$$

$$\doteq \bar{v}/4 \cdot p_1 \frac{\Delta A}{A} \exp \left(-t/\tau \frac{A}{\Delta A} \right) \quad (11)$$

となる (図3参照)．即ち本例の場合，ガス放出につい

て以下のように纏めることができる。

(1) ガス放出の絶対量は、初めの平衡状態の圧力に比例して大きい。

(2) 排気過程でのガス放出の減少は、 τ が長いほどゆっくりであり、排気速度 (ΔA) が大きいほど速い。

(3) 排気速度 ΔA を増せばガス放出の初期値は大きい。しかし減少も速い。

この例で得られた結論には、現実的に合わないものもあるが、定性的にはガス放出のメカニズムをよく表わしている。即ち、圧力平衡状態から真空ポンプで排気する過程では、ガス放出の源である容器表面におけるガス分子密度は圧力変化に追従する形で減少するが、排気の初期は圧力と平衡しているため、減少率 0 ではじまり、次第に圧力の減少に追従する形となる。 σ は常に容器内圧力に対応する平衡値 ($\sigma_E \equiv \bar{v}/4 \cdot \tau p$) よりは若干大きく、その差 ($\Delta\sigma = \sigma - \sigma_E$) がガス放出源となるのである。 $\Delta\sigma$ は

$$\Delta\sigma = \bar{v}/4 \cdot \tau p \frac{\Delta A}{A} \exp\left(-t/\tau \frac{A}{\Delta A}\right) \quad (12)$$

で与えられる。 $\Delta\sigma$ は排気速度 ΔA が大きいほど大きく、時定数 $\tau \cdot A/\Delta A$ で減少する。

2.2 より一般的な取扱い⁽⁴⁾

2.1 で採用したモデルにはいくつかの問題点がある。

第一に、ヘンリー則で示されるごとく気相の圧力 p を増せばそれに応じて固体表面のガス分子密度 σ も常に比例して増して行くことである。実際は表面における分子吸着点 (吸着サイト) には限りがあり、吸着サイトがすべてガス分子で占められた後は、殆どガス分子を吸着しないか吸着のエネルギーが極端に小さくなるのが一般的である。第二に、表面における吸着サイトは単一のものではなく、吸着エネルギーがある範囲に分布していると考えるべきである。

以上の点に関し一般化を行なったモデルについて (1) と同様な式をたてると、

$$\frac{\partial \sigma(E, t)}{\partial t} = -\frac{\sigma(E, t)}{\tau} + \{\sigma_0(E) - \sigma(E, t)\} \frac{\bar{v}}{4} p(t)/N_0$$

$$V \frac{dp}{dt} + \frac{\bar{v} A}{4} p \left\{ 1 - \frac{I_1}{N_0} \left(1 - \frac{\Delta A}{A} \right) \right\} = (A - \Delta A) I_2 \quad (13)$$

を得る。但し、

$$I_1 = \int \sigma(E, t) dE, \quad I_2 = \int \sigma(E, t)/\tau(E, t) \cdot dE$$

である。ここで、 $\sigma_0(E)$ は吸着サイトの単位面積、単位エネルギー幅当たりの数、 N_0 は単位面積当たりの吸着サイト総数である。 N_0 は $\sigma_0(E)$ によって

$$N_0 = \int \sigma_0(E) dE$$

図4 (13)を数値計算することによって得られる、圧力 $p(t)$ とガス放出率 $q(t)$

で与えられる。既にふさがっているサイトにガス分子が入射しても直ちに反射されると考える。

(13)は非線形であり解析的には解くことはできないが、数値計算の結果を検討すると、2.1で詳しく考察したモデルの結論と本質的に同じことがいえる。但し、2.1で導入した σ_E (圧力 p と平衡状態にあるときの表面密度) に対応して、ここでは (13) の第一式で時間微分の項を 0 とおいて得られる

$$\sigma_E(E, p) = \sigma_0(E) \frac{\tau}{\tau + \frac{4N_0}{\bar{v}p}}$$

$$= \sigma_0(E) \frac{\tau}{\tau + \tau_c}, \quad \left(\tau_c = \frac{4N_0}{\bar{v}p} \right) \quad (14)$$

から導かれる

$$\Sigma_E(p) = \int \sigma_E(E, p) dE$$

を導入する。ここで τ_c は単位面積当たり N_0 (= 一分子層に相当するガス量) だけ気相から入射するのに要する時間で清浄表面の寿命と理解することができる。従って、2.1における $\Delta\sigma$ には

$$\Delta\Sigma(t) = \int \sigma(E, t) dE - \Sigma_E(p(t))$$

$$= I_1(t) - \Sigma_E(p(t)) \quad (15)$$

が対応することになる。2.1のモデルによる解析結果と同様、 $\Delta\Sigma$ は排気速度が大きいほど大きい。

(13)の数値計算の一例を図4に示す。これから明らかのように、吸着サイトがあるエネルギー範囲で一様に分

布している場合、排気過程での圧力及びガス放出率は排気時間に逆比例している。これは実測の結果をよく表わしているといえる。即ち、表面吸着層からのガス放出に関する限り(13)は現象をかなりよく表わしていると考えられる。

3. 固体内部からの拡散

これまで、固体表面に吸着されている分子と気相の分子だけを対象として、ガス放出現象を理解してきた。この結果、実地で我々が経験してきたガス放出現象をかなり理解することができた。しかし、固体表面と気相だけを対象としたのでは、どうしても理解できない現象もある。例えば、排気を長時間続けた後、突然排気を中断して真空容器を真空ポンプから切り離すと、容器内圧力はゆっくり上昇を始めやがてある圧力で平衡状態に達することになるが(圧力のビルドアップ現象)、この時に放出されるガス量は到底固体表面と気相だけのモデルでは説明できない大きさで、ガス放出現象には固体内部からのガス分子の拡散が大きく寄与していることを示唆している。

このような拡散を伴うガス放出現象を厳密に取り扱うには、単なる拡散現象の他に表面における拡散(表面拡散)、や表面における結合・解離過程等の素過程を取り入れる必要もあり、確定できない点も多く、現在の研究テーマの一つでもある。以下いくつかの場合について、若干の考察を行なう。参考のため、主な真空材料とそれにとけ込んでいるガス(原子)について、拡散係数を第2表に示す⁹⁾。

(1) 表面層におけるいろいろの反応過程(表面拡散、表面における結合・解離反応等)が無視できる場合

真空材料内の不純物原子の濃度 c が材料表面からの深さ x 及び時間 t だけで与えられる場合は、拡散過程は一次元の問題として扱うことができ、拡散の方程式は拡散係数を D として

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (16)$$

で与えられる。 D が十分小さく真空材料の厚さを d としたとき d^2/D が真空排気時間に比べて十分長い場合には、この問題は無限に厚い材料からの拡散の問題として解析的に解くことができ、 $c(x, 0) = c_0$, $c(0, t) = 0$ (但し $x \geq 0$) の条件では

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^x \exp\left(-\frac{X^2}{4Dt}\right) dX \quad (17)$$

で与えられる。これより表面からのガス放出率 q は

表2 金属内の不純物ガスの拡散係数 D . $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ として、数値を与えている

物質—不純物	D_0 (cm^2/sec)	Q (kcal/mol)	$D_{27^\circ\text{C}}$ (cm^2/sec)
Fe(α , δ)—C	0.2	24.6	3.2×10^{-19}
Fe(α , δ)—H	2.2×10^{-3}	2.9	1.8×10^{-5}
Fe(γ)—H	0.01	9.95	6.3×10^{-10}
Fe(γ)—O	5.75	40.4	3.3×10^{-29}
Fe(γ)—O	5.75	40.4	3.3×10^{-29}
Fe(α , δ)—N	7.8×10^{-3}	18.9	1.6×10^{-16}
Al—H	0.11	9.78	9×10^{-9}
Al—He	3	36.5	1.1×10^{-26}
Cu—O	7.5×10^{-2}	46	3.8×10^{-35}
Cu—H	1.1×10^{-2}	9.2	2.4×10^{-9}

$$q = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \frac{c_0}{t^{1/2}} \quad (18)$$

で与えられる。即ちこの場合ガス放出率は、排気時間の平方根に反比例して減少する。

真空材料の厚さが薄いか、拡散係数 D が大きく d^2/D が排気時間と同程度か、それ以下の場合には、ガス放出率の減少は排気の初めには(18)に従って減少するが、排気時間 t が、 $t > d^2/D$ では

$$q_\infty \doteq D \frac{c_1}{d} \quad (19)$$

で与えられる一定値に漸近的に近付くことになる。ここで c_1 は真空材料の大気側の表面における不純物ガス原子密度で、大気と接する材料表面を通しての大気からの材料へのガスの溶け込み、及び材料から大気へのガス分子の再放出の釣り合いによって与えられるものである。

実際に(18)を用いて拡散によるガス放出を見積もると、次のようである。Al内水素についての拡散係数として表2の値を用いると、ガス放出率 q は

$$q = 2.7 \times 10^{-5} c_0 t^{-1/2} (\text{molec} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$$

である。 c_0 はAl内の水素原子密度である。Al中の水素原子濃度を0.1 ppm (原子比)*とすれば、排気開始後20時間後のガス放出率 $q_{20\text{hr}}$ は

$$q_{20\text{hr}} = 2.7 \times 10^{-5} \times 6 \times 10^{15} / (72000)^{1/2} (\text{molec} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \\ = 1.7 \times 10^{-11} (\text{Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$$

と見積られるが、この値は、Al材のガス放出率の測定値に対して、一桁以上大きい値である**）。この食い違

*) 現在技術的に達成できる最低レベルの水素含有率。

**) アルミニウム材からのガス放出率の測定で、 $q < 10^{-13} \text{ Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ という値が報告されている⁹⁾。放出ガスの主成分は水素ガスと思われるが、測定値は窒素換算値であるので、オリフィスコンダクタンス及び真空計の感度を水素の値に換算すると、 $q < 9 \times 10^{-12} \text{ Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる。

図5 固体のバルク部、表面層I、表面層II及び気相との間のいろいろな素過程

いは、アルミニウムからの水素ガス放出過程には表面層における諸過程が寄与していることを示唆している。

(2) 表面層における諸過程

固体を構成している原子、分子にとって、固体表面は内部とは違った環境であり、原子の組成比等に関しても、固体内部と表面とは一般には異なる。このことは固体内に溶け込んでいる不純物分子(原子)の密度についても当てはまると考えられる。即ち、固体表面層における不純物の密度(表面密度) σ は、バルクにおける密度 c の延長として接続できる(即ち $\sigma = c\delta$, δ :表面層の厚さ)とは考えられない。又、表面層内ではバルク内での拡散とは異なる二次元拡散(表面拡散)が行なわれていると考えられ、バルクから表面層に達した不純物ガス原子は、表面層内であたかも二次元の気体のように振舞う。その結果表面層では原子同士の衝突によって分子が生成したり、その逆過程の解離とが起こったりし、この過程で生成されたガス分子の一部が放出ガスとして表面より脱離するものと考えられる。

以上の過程を想定して、金属内に溶けているガス原子が拡散過程を経てガス分子(ここでは二原子分子を想定する)となり放出される現象を、夫々の段階に就いて考察してみる。図5に示すように夫々の段階を、(1)バルク内のガス原子(密度= c)、(2)表面層(I)でのガス原子(表面密度= σ_1)、(3)表面層(II)でのガス分子(表面密度= σ_2)、(4)気相におけるガス分子(密度= n)、とに分けると、夫々の段階毎の平衡定数を導入してこれら c, σ_1, σ_2, n の間には、平衡条件下の関係として次の関係が得られる。

$$\frac{c}{\sigma_1} = K_{12}, \quad \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2} = K_{23} \quad (20)$$

表面層(II)と気相との釣り合に関しては、既に表面層からのガス放出過程として2.で考察しているので、ここでは繰り返さない。(20)によって与えられる c, σ の関係は平衡状態における関係であるから、2.で述べたようにガス放出を伴う過程では、 c, σ の関係には(20)とは若干のずれがあることに注意する必要がある。

バルク内の拡散、表面層における結合、解離、表面層から気相への放出、気相から表面層への再吸着のすべてを包含して、2.での取り扱いに対応したような反応速度論を加味した方程式を得るには、上に述べた各段階での素過程を定量的に確定する必要がある。このようなアプローチは現在ようやく始まったばかりであり⁷⁾、今後の進展に注目したい。

4. 結 び

ガス放出の過程を物理的にどのように理解するかについて、二三の立場から検討を加えてみた。これらの考え方の正当性は、多くの実験事実を如何に正確に再現できるかによって、判断されるものである。関連する素過程をすべて考え、その集積としてガス放出過程を厳密に取り扱うことが出来れば、必ず実験事実と合うはずである。従って、自信を以て組み上げた考え方によっても、実験事実を説明できないときには、我々が気が付かなかった物理がそこにある訳で、その新しい物理的原理の発見に意欲が湧いて来るものであろう。

ここで検討した考え方は、もちろんそれ程高度なものとはいえない。しかし、ガス放出現象が、表面層の単なる脱離・吸着というモデルから、バルクと表面層における諸反応とを考慮にいたれたモデルへの進展は、これまでの考え方に比べ真実に大幅に接近していることは間違いない。ただ残念なのは、これらの考え方を展開するための基礎事実が未だ十分でないことであり、これら基礎事実が近い将来確立されることを期待したい。

ガス放出現象がここで想定したように、いくつかの段階を経て起こっているものとしても、全ての段階が等しくガス放出現象に寄与することは稀で、多くの場合その中のある段階の過程が、全体の過程の進行を支配してしまうような、いわゆる律速過程となる。従って、どの段階が律速過程となるかによって、ガス放出過程は、いくつかの型に分類されるだろう。全体の過程がすべて見えてくれば、ガス放出過程はいくつかの型に分類され、もっと見通しが良くなることも期待される。

【文 献】

- 1) B. B. Dayton: Vacuum Symposium Transaction (1961), pp. 42-57.
- 2) J. Frenkel: Z. Phys. **26** (1924) 117.
- 3) 熊谷、富永編: 真空の物理と応用(裳華房, 1970) p. 127.
- 4) G. Horikoshi: J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 2501 (1987).
- 5) Metal Reference Book 5th Ed. (Butterworths, 1976) p. 905-926.
- 6) H. Ishimaru et al.: J. Vac. Sci. Technol., **A2**, 1170 (1984).
- 7) M. Yamawaki et al.: Nucl. Instrum. Methods, Phys. Res., **B23**, 498 (1987).