フラッシュ脱離 (FD) 法の極高真空計測への応用*

藤元 哲**・広畑優子**・日野友明*・山科俊郎**

菊地俊雄***・大迫信治***

(受付1992年6月10日, 掲載決定1992年10月3日)

Application of Flash Desorption for Pressure Measurement in Extremely High Vacuum

Satoshi FUJIMOTO**, Yuko HIROHATA**, Tomoaki HINO**

Tohiro YAMASHINA**, Toshio KIKUCHI*** and Nobuharu OHSAKO***

** (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi-8, Kita-13, Kitaku, Sapporo, Japan)

*** Fuji Factory Anelva Corporation 8532-28, Narusawa, Minamitsuru-gun, Yamanashi, 401-03 Japan)

(Received June 10, 1992, Accepted October 3, 1992)

The Flash desorption (FD) technique was applied to measure the pressure in the range of extremely high vacuum (XHV). After the adsorption of hydrogen gas on a clean tungsten filament, in the XHV chamber made of aluminum alloy, the pressure rise during the flash heating for the filament was measured by an ionization gauge of the extractor type (EG). The peak value of the pressure rise, ΔP , was observed to be linearly proportional to the exposure of hydrogen gas at less than 0.15 L in the pressure range from 5×10^{-10} to 2×10^{-8} Pa. The pressure of the chamber was expressed as a function of the ratio between ΔP and exposure time, t_{ad} . For a lower pressure range, the same technique was applied based on the adsorption of the residual gas in the chamber. The pressure rise was again observed to be approximately proportional to the pressure of the chamber, even in the range of 10^{-10} Pa. Since the linearity between $\Delta P/t_{ad}$ and the chamber pressure may be extrapolated to the lower pressure range of 10^{-11} Pa, the present FDS technique can be applied for the pressure measurement in the range of 10^{-11} Pa.

1. はじめに

近年, 真空を応用する分野で 10^{-10} Pa 以下の極高真空作成の要求が高まっており, 作成および計測技術の両面の研究開発が行われている。作成技術に関しては, 材料からのガス放出の低減化を図った特殊表面処理を施したステンレス製の容器¹⁾や, ガス放出率の低いアルミニウム合金製の真空容器を使用したり²⁾, また, 極高真空領域でも大きな排気速度を有するポンプの開発³⁾が行わ

れ, 現段階で既に極高真空の作成が可能となってきた。一方, 計測技術の研究分野では電離真空計の軟 X 線効果や ESD イオンによる影響の評価に関する研究^{4,5)}, 新しい極高真空計測用の全圧計の開発⁶⁾, 極高真空の分圧計測^{1,7)}等が行われている。しかし, まだ, 10^{-10} Pa 以下の圧力測定は困難であり, 測定の下限圧をさらに下げることが必要とされている。

FD (Flash Desorption) 法は, 吸着脱離現象の分析を通して固体清浄表面と気体分子の相互作用について研究する手段で古くから行われてきている⁸⁻¹¹⁾。Alpert は超高真空領域の圧力測定に対して FD 法を応用することを提案した^{12,13)}。本研究では, 正確な圧力測定が困難である極高真空領域の圧力計測技術として, FD 法を応用す

* 平成 3 年 10 月 31 日 第 32 回真空に関する連合講演会で講演 (31Aa-2)

** 北海道大学工学部 (〒060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

*** 日電アネルバ(株) (〒401-03 山梨県南都留郡鳴沢村 8532-28)

ることを試みた。

2. 実験方法

2.1 FD法の圧力測定への応用

表面状態が一定に保持されている固体表面に吸着する気体の分子数は、一定温度下でかつ吸着気体が単一であるならば、付着確率がほぼ一定と見なすことのできる吸着初期の段階では、吸着時間と圧力の積（暴露量）に比例する。容器内で試料表面を加熱し吸着気体を脱離させると、系内圧力の時間変化は、(1)式で表わされる。

$$\frac{dP}{dt} + P(t) \frac{1}{\tau} = \frac{A}{KV} \cdot q(t) \quad (1)$$

ここで、Aは試料の表面積、Vは容器の体積、Kは分子換算定数で、 $q(t)$ は単位面積あたりの脱離率、 τ は排気の時定数 V/S で、Sはポンプの実効排気速度である。また、Pは加熱時の圧力 (P_F) とフラッシュ前の圧力 (P_U) との差である。いま、 $1/P(dp/dt) < (1/\tau)$ であれば、つまり排気速度が充分大きければ、(1)式は

$$A \cdot q(t) = KSP(t) \quad (2)$$

となり、脱離率 $q(t)$ は $P(t)$ に比例する⁸⁾。逆に $1/P(dp/dt) > (1/\tau)$ 、つまり $S \rightarrow 0$ ならば、

$$A \cdot q(t) = KV \frac{dP}{dt} \quad (3)$$

となり、脱離率は圧力変化率と体積の積に比例する。FD法によって、所定の時間内に吸着した気体の総量を知ることができ、かつ吸着条件下での気体の付着係数がわかっていれば、吸着時の気体の圧力を知ることができる。吸着した気体がFDにより、すべて脱離するとすれば、気体の吸着量は $q(t)$ の時間積分で与えられ、(2)式の条件下では、

$$\int_0^t q(t) dt = \frac{KS}{A} \int_0^t P(t) dt \quad (4)$$

となり、脱離曲線の面積に比例する。(3)式の条件下では、総吸着量は、

$$\begin{aligned} \int_0^t q(t) dt &= \frac{KS}{A} \int_0^t \frac{dP(t)}{dt} dt \\ &= \frac{KS}{A} (P_{\max} - P(0)) \end{aligned} \quad (5)$$

となり、脱離ピークの高さに比例する。

実際には(2)または(3)式の極端な条件は得られない。本実験では後に述べる理由から、(2)の条件に近いものと考えられる。さらに測定を簡便にするため、脱離曲線の面積の代わりに、ピークの高さを吸着量の指標とした。この方法を採用するためには、FD曲線の半値幅が一定でなければならないが、この点については、後で述

べるように(表1)、本実験の吸着量の範囲内では、 $\pm 5\%$ の範囲ではほぼ一定であった。以下では校正実験によって、吸着量と脱離ピークの関係を得、それを用いてXHV領域での圧力を測定する試みを行なった。

ここで、FD法を極高真空領域の圧力測定に応用するためには、次のような問題が考えられる。第一は、極高真空領域の残留気体が単一種類の気体であると考えてよいかということである。これについては本研究および他の研究者による極高真空の分圧測定の結果から、残留気体の主成分は水素であることが明らかになっている^{1,7,24)}。第二は、暴露時間中に排気が進行し、圧力が変動する場合、暴露量の評価が困難となるのではないかということである。このような状態では ΔP から求められた圧力は、暴露中の平均圧力となるであろう。第三に、暴露時間をどのくらいに設定すれば適当であるかということである。極高真空では十分に長い暴露時間を設定しなければ圧力上昇の計測を精度よく行うことができなくなると考えられる。そこで本研究では圧力計測が可能な真空領域 (10^{-8} ~ 10^{-9} Pa) における水素のFD実験を行い、圧力上昇値を測定し水素圧力に対する最適な吸着時間(暴露量)を求めた。吸着温度は室温とし、暴露時間はFDによるフラッシュ加熱を終了した時点から計測を開始した。所定の圧力で水素を導入したときの単位暴露時間当りの $\Delta P (= \Delta P/t_{ad})$ を求めた。これらの実験結果を踏まえて、極高真空領域での水素および残留気体の $\Delta P/t_{ad}$ をFD法で求め、極高真空の全圧計測を試みた。

2.2 実験装置とFD条件

実験装置の概略をFig. 1に示す。装置は測定部とガス導入部からなっている。測定部はEX処理を行った5052アルミニウム合金製容器²⁵⁾で、大きさは20 cm ϕ × 30 cm、体積は約10 l、内表面積は2250 cm²である。この測定部と同形のポンプユニットには窒素に対して1500 l/s (水素に対して1000 l/s)の排気速度を有するアネルバ社製CRC-420MK II型クライオポンプが収められ、バルブを介せず測定部と直結されている。100°Cのベーキング処理により 10^{-10} Pa台の到達圧力を得た³⁾。全圧はライボルト社のIE-514型エクストラクター型電離真空計(EG)で、分圧はバルザース社製QMG-420型四重極質量分析計(QMS)で測定した。ただし、ここでは圧力値はすべて窒素換算圧力で表わした。ガス導入部はステンレス鋼製で、窒素に対して200 l/sの排気速度を有するセイコー精機社製STP-300型ターボ分子ポンプ(TMP)で排気し、 10^{-7} Pa台の到達圧力を得た。可変リークバルブ(VLV1)よりガス導入部に 10^{-3} Pa台の水素を流しながら、VLV2を通して測定部への

Fig. 1 Experimental apparatus of FD in XHV chamber

微量の水素を導入した。この導入法では、 10^{-8} Pa から 10^{-9} Pa の水素圧力の設定を迅速かつ精度よく行うことができた。水素は純度99.999%のものを使用した。試料には長さ500 mm、直径0.2 mmのタングステンフィラメント（幾何学的表面積=3.14 cm²）を用い、容器のほぼ中央に設置した。フィラメントのフラッシュ加熱は直接通電により行い、電流を一定に保つ方法によって温度を制御した。フィラメントの温度測定はパイロメータを使用し、あらかじめのぞき窓のある別の真空装置を用いてフィラメント温度と電流の関係を調べた。フィラメントの構造の安定化と清浄化のために、 10^{-9} Paの真空中で約2273 Kで数時間の加熱を行った^{14,15}。脱離気体の分圧測定より、前処理を施したフィラメントから放出される不純物気体は検出限界以下であった。フラッシュの加熱温度は1973 Kに設定し、加熱時間は10秒または16秒とした。300 Kにおけるタングステン表面への水素の吸着は解離吸着であり、その吸着サイトは数種類存在すること^{17,18}、結晶面により異なること¹⁹が報告されている。しかし、これら複数のサイトに吸着した水素はほとんど1100 K以下で脱離する^{10,16}。しかし、Singletonによれば、FD中にフィラメント内部に吸収された水素の影響を取り除き再現性の良いデータを得るためには約1900 K以上の温度が必要であると報告している¹¹。また、高温のフィラメントによる原子状水素への解離および原子状水素の壁への吸着による気相中の水素の除去効果（全圧の減少）の影響^{11,14-16}や、周辺の容器壁や部品への熱負荷によるガス放出の影響は、フィラメント温度が低いほど小さい。これらを考慮して、高温フィラメント上での水素の解離が生ずる前に、吸着水素がすべて脱離しかつ吸収水素を短時間で放出させ安定した表面をつ

Fig. 2 Mass spectra of residual gases in XHV chamber

- (a) Before outgassing of QMS
(b) After outgassing of QMS

くるため、高温（1973 K）で短時間のフラッシュ加熱による脱離を行うことにした。2273 Kの前処理を行った後のフィラメントの抵抗値は極くわずかであるが増加しフィラメントの損耗が観測されたが、FD測定の1973 Kのフラッシュでは繰り返しの使用後においても、フィラメントの抵抗値には全く変化がみられなかった。また、同一条件のFDによる圧力上昇値により再現性がみられたことから、フィラメント温度ならびにフィラメントの表面状態は一定に保持されていたものと考えられる。

3. 結果および考察

QMSによる残留ガスの分析結果をFig. 2(a), (b)に示す。(a)は排気開始より63時間後 2.4×10^{-9} Paにおいて測定されたスペクトルである。(b)は210時間後、QMSのフィラメントを電子衝撃によって脱ガスを行った後、全圧が 1.5×10^{-9} Paの時に得られたものである。(a)で現れた $m/e=18, 28, 44$ のピークが、(b)では出現しておらず、これらの気体はQMSから放出されていたものと考えられる。また、極高真空中では $m/e=16$ のイオンの存在が報告されているが^{1,7,24}、本研究においてもQMSフィラメントの電子衝撃による脱ガス処理を行った直後に、 $m/e=12, 28, 44$ の微小なイオンとともに $m/e=16$ に比較的大きな信号強度を有するイオンが検出された。しかし、このイオンは数時間後に消失し、再び(b)と同じスペクトルとなった。このことから $m/e=16$ のイオンは電子衝撃を行った際にQMSフィラメントにより生成された原子状酸素と考えられる^{1,7}。以上の結

Fig. 3 Change in total pressure during the flashing of W filament after adsorptions with different time period

果より、極高真空領域の残留気体の主成分は水素であると考えて良いから、吸着する気体は全て水素であるとして実験結果の解釈を行った。極高真空領域の残留気体のFD実験の前に、EGで全圧計測が可能な 2×10^{-8} Paから 5×10^{-10} Paの水素を導入し、単位暴露時間当りの ΔP を測定した。FDによる圧力上昇の測定は、EGの圧力レンジを 10^{-8} Paに固定して行った。これは 10^{-9} Pa以下の圧力レンジではEGは2秒間隔の測定時間で圧力が表示されるが、 10^{-8} Paレンジでは0.2秒間隔なので、圧力の時間変化を追うことができるためである。FD曲線で ΔP を計測する上で、真空計の応答速度が脱離の時間に比べて充分速いことが必要である。本研究で使用したEGは容器から、外径38 mm、長さ22 mmの配管付き70φのAl合金製のコンフラットフランジに取り付けた。この場合の配管のコンダクタンスCと真空計の体積 V_{EG} から見積った応答速度 V_{EG}/C は、ほぼ $10 \mu s$ で極めて短く、EGで測定する圧力 P_{EG} は容器の圧力 P_U に等しいと考えられる。ただし、本研究で使用したEGは 10^{-8} Paの圧力領域では、測定時間間隔が0.2秒に設定されているため、0.2秒間の信号の平均値として表示される。しかし、この測定時間は本実験のFDの脱離時間(数秒間)よりも1桁程度短いので、FDによる圧力上昇を計測しているものと考えられる。

水素導入の前に測定部を 2×10^{-10} Pa以下の極高真空まで排気し、ガス導入部から一定圧力(P_{H_2})の水素を測定部に導入した。Fig. 3に水素圧力が 5×10^{-9} Paの場合のFD結果の一例を示す。(a)は1.5時間、(b)は1分間の吸着を行い、それぞれ16秒間のフィラメントフラッシュを行ったものである。(a)はフィラメントをONにしてから約1秒後に 10^{-8} Paレンジで圧力が上昇しは

Fig. 4 FD curves of hydrogen with different exposure

じめ、その後、約0.9秒後に 8.7×10^{-8} Paのピーク値となりその後テールを形成し減少した。昇温速度は本実験の加熱法の場合、直線的ではないと考えられる。実測していないが、初期の昇温速度はほぼ $800^\circ C/sec$ 程度と思われる。(b)では圧力はフラッシュ開始直後ほとんど変化せずその後緩やかに上昇した。(a)で測定された急激な圧力上昇は、吸着時間が十分に長いことからフィラメント上の吸着気体の放出に起因すると考えられる。(b)は吸着がほとんど進行していないにもかかわらず、(b)で緩やかな圧力上昇がみられたのは、フィラメントからの熱輻射により周辺部分から気体が放出されたものと考えられる。この結果より(a)の圧力曲線のテール部分には、(b)と同様にフィラメント以外の部分から放出された気体が含まれていると考えられる。(a)、(b)両曲線は圧力上昇の開始に時間差があるので、(a)の吸着気体に依存する圧力上昇値 ΔP の中には、(b)の熱輻射による圧力上昇分を分離せずに評価が可能であることがわかった。この場合の ΔP は 8.7×10^{-8} Pa(P_F) -5×10^{-9} Pa(P_U) $=8.2 \times 10^{-8}$ Paとなる。

水素圧力 5×10^{-9} Paで暴露量を変えたときのFD曲線をFig. 4に示す。いずれのFD曲線もFig. 3に示す壁への熱負荷による圧力上昇分をバックグラウンドとして差し引いた曲線を示した。Table 1はFig. 4のFD曲線の面積(Pa $\times$ secとして評価)、ピークの半値幅FWHM(secとして評価)および ΔP をまとめたものである。 ΔP は暴露量に比例して増加する。面積は $\pm 5\%$ 以内で暴露量に比例する。また、半値幅は暴露量に伴い増加する傾向があるが、その差はほぼ $\pm 5\%$ 以内でほぼ一定であると考えられる。これより、本実験条件の範囲内では、 ΔP はFD曲線の面積に比例する。

Table 1 Area and FWHM of FD curves with different exposures

Exposure (L)	ΔP (Pa)	Area (Pa $\times$ sec)	FWHM (sec)
0.202	8.2×10^{-8}	11.4×10^{-7}	5.1
0.101	4.7×10^{-8}	5.8×10^{-7}	4.9
0.068	3.2×10^{-8}	3.6×10^{-7}	4.6

Table 2 は ΔP から求めた脱離量と吸着量を比較したものである。フラッシュ時間は16秒である。ここで吸着量 Q_{ad} は W フィラメントに入射する水素分子に初期の付着係数 $0.2^{11,21,22})$ を掛けて求めた推定吸着量である。脱離量の Q_d は(4)式が成り立つとして、FD 曲線から P の時間積分に排気速度を掛けて求めた脱離量である。ここで排気速度 S は、高真空領域で測定した 1000 l/s の場合とその10分の1の値を用いた。実際の排気速度はFD 測定時の 10^{-8} Pa 領域では測定していないが、本装置の到達圧力とアルミニウム合金のガス放率²⁶⁾と全表面積から計算すると、 450 l/s 以上と考えられる。 Q_d は(5)式から求めた脱離量である。ここで、体積はポンプユニットを含めた体積 20 l を用いた。脱離量は推定吸着量 Q_{ad} に比べると、いずれも小さく、特に Q_d は2桁も小さいことが分かる。これよりFD による系内の圧力変化は厳密には(1)式で求めなければならないが、 S が大きく、 $1/P (dP/dt) < 1/\tau$ と仮定した(2)式の方ではほぼ近似できるものと考えた。したがって、総脱離量は圧力の時間積分値に比例する。また、Table 1 と 2 より本実験条件下では時間積分値 (FD 曲線の面積) が ΔP に比例するので、 ΔP は暴露量 (吸着量) に比例すると考えられる。

Fig. 5 は水素圧を変えた時の水素暴露量と ΔP の関係を表わしたものである。横軸の暴露量は単位面積あたりの水素分子の全入射数としても併記した。この場合の

Fig. 5 Pressure rise versus exposures of H_2 in the range from 10^{-8} to 10^{-9} Pa

入射数はEGの水素の相対感度係数が $0.44^{20})$ とし、 20°C における水素の平均速度と暴露時間から求めた。暴露量が約 0.15 L (入射数 $\approx 4.5 \times 10^{14} \text{ molecules/cm}^2$) まではいずれの水素圧力でも圧力上昇値 ΔP との間により直線性が得られた。しかし、暴露量が多くなると直線からわずかにずれてくることがわかる。 300 K における水素の多結晶タングステン清浄表面に対する初期付着確率を $0.2 \pm 0.02^{11,21,22})$ とし、水素がすべて解離吸着していると考えると、 0.15 L では吸着量がほぼ $1.8 \pm 0.2 \times 10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる。多結晶タングステンの水素の飽和吸着量を $4 \sim 8.3 \times 10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-2}$ とする^{11,23)}、 0.15 L の暴露量では被覆率 θ が $0.45 \sim 0.22$ となる。Becker はタングステン多結晶の表面原子数を $4.8 \times 10^{14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-2}$ とすると、おおよそ $\theta = 0.5$ まで付着確率はほぼ一定値であると報告しており²¹⁾、また、Singleton らは、水素の被覆率は $\theta = 0.2$ 付近から徐々に減少し $\theta = 0.6$ を越えると急激に減少すると報告している¹¹⁾。本実験でも ΔP と暴露量の比例関係がくずれる暴露量 0.15 L での被

Table 2 Comparision the amount of desorbed gases with calculated amount of adsorbed hydrogen gas

Exposure ¹⁾ (L)	A amount of adsorbed hydrogen (molecules) Q_{ad} ²⁾	A amount of hydrogen desorbed by flash desorption (molecules)		
		$Q_1 (S = 1000 \text{ l/s})$ ³⁾	$Q_1 (S = 100 \text{ l/s})$ ³⁾	Q_2 ⁴⁾
0.202	3.8×10^{14}	2.4×10^{14}	2.4×10^{13}	3.0×10^{12}
0.101	1.9×10^{14}	1.3×10^{14}	1.3×10^{13}	1.7×10^{12}
0.068	1.3×10^{14}	0.85×10^{14}	0.85×10^{13}	1.2×10^{12}

*1) Nitrogen equivalent

*2) Calculated from the number of hydrogen molecules impinging on W filament, as the sticking probability is 0.2

*3) Calculated from equation (4), where S is pumping speed

*4) Calculated from equation (5) as the volume, V , is 20 l

Fig. 6 Relation ship between pressure rise and chamber pressure.

覆率 (0.45~0.22) は、彼らの結果にはほぼ一致している。これらのことから圧力測定に ΔP を用いるためには、付着確率が一定とみなせる暴露量 0.15 L までの領域を使う必要がある。実際の吸着圧力と ΔP [Pa]/ t_{ad} [hr] の関係を Fig. 6 中の白丸で示す。横軸の圧力は吸着を行ったときの導入水素圧力 PH_2 の EG 指示値 (室素換算圧) である。 $\Delta P/t_{ad}$ と圧力の間には 10^{-9} Pa 台から 10^{-8} Pa 台の範囲では、両対数プロットをすると 45° の直線となることが分かった。この直線の勾配より、単位吸着時間 (1 時間) あたりの ΔP は、 ΔP および PH_2 の室素換算圧力を Pa 単位で表わすと、

$$\frac{\Delta P[\text{Pa}]}{t_{ad}[\text{hr}]} = 11.9 \times PH_2[\text{Pa}] \quad (6)$$

となった。したがって、雰囲気水素のみであるという条件下では、この直線を圧力校正直線として用い、FD により $\Delta P/t_{ad}$ を測定し、横軸から雰囲気圧力を求めることが可能となる。

次に 10^{-10} Pa 台での FD による $\Delta P/t_{ad}$ の測定結果を Fig. 6 中の黒丸で示す。(a) はこれまでと同様に容器内に水素を導入し、 5×10^{-10} Pa で吸着実験を行った結果である。EG の指示値は、吸着実験中 $(6 \sim 4) \times 10^{-10}$ Pa の間で変動した。この時の $\Delta P/t_{ad}$ と圧力の関係は、圧力の指示値のエラーバーを考えると、ほぼ外挿した圧力と吸着速度の直線に一致していることが分かる。(b) ~ (f) は水素の導入を行わず、残留気体を吸着気体として用いた結果である。なお、この領域での FD 実験の暴露時間は Fig. 5 の暴露量と ΔP の関係から、5~15 時間の間で設定した (暴露量 ≤ 0.13 L)。(b) ~ (d) は EG の指示値が $(2 \sim 4) \times 10^{-10}$ Pa の間で変動している領域で

実験した。横軸の値はこの時の EG の指示値の平均圧力を示した。 10^{-10} Pa 台での残留気体での FD スペクトルは、いずれも Fig. 4 に示すような水素を導入した時の脱離実験の結果と同じように単一のスペクトルとして観測された。図には示していないが 10^{-8} Pa 領域では残留気体に CO が存在しているために、水素のピークの他に CO による FD スペクトルが出現する。残留気体の (b) ~ (d) の FD 測定点も、(a) と同様に校正直線からずれていることが分かる。EG の測定下限圧近傍では、ESD イオンおよびゲージ周辺部からのガス放出が圧力測定に影響を及ぼすことが知られている^{4,5)}。そこで、(d) の測定後の EG のベーキングおよび電子衝撃による EG 周辺部の脱ガス処理を行った。その結果 EG の指示値が時折 0 Pa を示しながら、 $(0 \sim 2) \times 10^{-10}$ Pa で変動する状態となった [(e)]。この時の $\Delta P/t_{ad}$ は (d) と同じ値となり、校正直線に近づくことが分かった。これより 10^{-10} Pa 領域の EG での圧力計測にあたっては、EG 周辺のベーキングおよび電子衝撃による脱ガス処理を注意深く行なわなければならないことが分かった。その後排気を続けると、EG の指示値がほとんど 0 Pa となり、時折 $0 \sim 1.5 \times 10^{-10}$ Pa の指示値の間で変動する状態となり、EG での圧力の計測が不可能となった [(f)]。この状態での FD による ΔP は暴露時間に対して良い直線性が得られ $\Delta P/t_{ad}$ は 1×10^{-9} Pa/hr となった。この値から Fig. 6 の校正直線 [(4)式] を用いて圧力を求めると、約 8×10^{-11} Pa の圧力となっていることが分かった。

4. おわりに

全圧計測が困難である極高真空の計測手段として、FD 法を応用することにより、脱離による圧力上昇値から全圧を計測することを試み以下の結果を得た。

1. 水素雰囲気下における FD 実験による圧力上昇 ΔP は、暴露量が 0.15 L までは暴露量に対して直線的に増加する。
2. この比例関係が成り立つ限界暴露量は、付着確率が減少を始める吸着量にはほぼ対応している。
3. 0.15 L までの領域で測定した単位暴露時間あたりの圧力上昇値、 $\Delta P/t_{ad}$ (hr) と水素圧力の比例関係を 10^{-10} Pa まで外挿した校正直線を用いて、EG での圧力測定が不可能な領域 (0 Pa を示す領域) の全圧を測定することができた。

ただし、本研究で行なった FD による全圧測定が可能となるのは以下の条件が成り立つ場合である。

第一に、約 1×10^{-9} Pa の残留気体の分圧測定の結果、残留気体の主成分は水素であったが、この状態が 10^{-10} Pa 領域まで成り立つこと。(残留気体が単一種類の気体

であること.)

第二に, 付着確率が一定であること.

第三に, 極高真空を作成するためには大きな排気速度を有するポンプで容器を排気しなければならないが, その排気の時定数 τ が小さく, FD 中の圧力の時間変化 $1/P$ (dP/dt) に比べて $1/\tau$ が大きいこと.

第四に, 真空計のポンプ作用またはガス放出が少なく, 応答速度が脱離の時間に比べ充分速いことが必要である. そのためには, 容器に取り付けるための配管のコンダクタンスを大きくとることが必要である.

第五に, 昇温速度を一定にすること.

この FD 法による圧力計測は, 極高真空領域の全圧測定だけでなく, 今後開発される極高真空計測用の真空計の評価方法として利用できるものと考ええる.

謝辞

FD 法の圧力計測への応用に関し, 日立製作所機械研究所尾高憲二氏より適切なコメントを頂きました. ここに深く感謝いたします.

〔文 献〕

- 1) 尾高憲二, 上田新次郎: 真空, **34** (1991) 29
- 2) J. R. Chen, K. Narushima, H. Ishimaru: J. Vac. Sci. Technol., **A3** (1985) 2188
- 3) 菊地俊雄, 大迫信治, 林 義孝, **33** (1990) 72
- 4) 渡辺文夫: 真空, **34** (1991) 25
- 5) 渡辺文夫: 真空, **34** (1991) 17
- 6) 大塚 彰, 大島忠平, 市ノ川竹男: 真空, **34** (1991) 5

- 7) 国分清秀, 清水 肇, 一村信吾, 川原文雄, 近藤 実: 真空, **34** (1991) 14
- 8) P. A. Redhead: Vacuum, **12** (1962) 203
- 9) G. Ehrlich: Advan. Catalysis, **14** (1963) 255 J. Appl. Phys., **32** (1961) 4
- 10) V. J. Mimeault, Robert S. Hansen: J. Chem. Phys., **45** (1966) 2240
- 11) J. H. Singleton: J. Vac. Sci. Technol., **5** (1968) 109
- 12) 辻 泰: 真空工業, (1956), 377
- 13) D. Alpert: J. Appl. Phys., **24** (1953) 860
- 14) T. W. Hickmott: J. Appl. Phys., **31** (1960) 128
- 15) 辻 泰: 真空, **15** (1972) 7
- 16) Y. Murakami: J. Vac. Sci. Technol., **10** (1973) 359
- 17) D. L. Adams, L. H. Germer and J. W. May: Surface Sci., **22** (1970) 45
- 18) J. T. Yates and T. E. Madey: J. Chem. Phys., **54** (1971) 4969
- 19) P. W. Tamm, L. D. Schmidt: J. Chem. Phys., **54** (1971) 4775
- 20) S. R. In, S. Takahashi, H. Daibo, T. Maruyama, S. Yokouchi and S. H. Be; J. Vac. Soc. Japan, **34** (1991) 7
- 21) J. A. Becker: Solid State Physics, **7** (1958) Academic Press. 379
- 22) 織田善次郎: 実用真空技術総覧, 実用真空技術総覧編集委員会編, (1990) 68
- 23) F. Ricca, R. Medana and G. Saini: Trans. Faraday Soc., **62** (1966) 1492
- 24) 古瀬宗雄, 石川雄一, 上田新次郎, 蒲原秀明: 真空**31** (1988) 315
- 25) M. Miyamoto, Y. Sumi, S. Komaki, K. Narushima and H. Ishimaru: J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986) 2515 H. Ishimaru; ibid **A2** (1984) 1170