変調加熱昇温脱離法によるガス放出特性評価*

末光 眞希**・采女 豊**・石辺 二郎***・宮本 信雄**

(受付1991年12月2日, 掲載決定1992年3月7日)

TDS Evaluation of Outgassing Characteristics of Surfaces by Modulated Heating Method

Maki SUEMITSU**, Yutaka UNEME**,
Jiro ISHIBE*** and Nobuo MIYAMOTO**

**(Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai)

*** (Hitachi Zosen Corporation, Sakurajima 1-3-22, Konohana-ku, Osaka)

(Received December 2, 1991, Accepted March 7, 1992)

1. はじめに

超高真空, 極高真空を実現するには真空材料からのガス放出低減が重要である。ガス放出を評価する方法としては通常, スループット法, 昇温脱離 (TDS) 法などが用いられている。ガス放出率といった定量的議論のためにはスループット法が用いられるが, この方法では試験材料を用いてテスト容器を作らねばならない。一方 TDS 法はスループット法に比べ定量的に劣るものの, 微小素片や, テスト容器が作成不可能な材料の評価が可能であり, また測定方法が比較的簡単のため早く試料間の相対評価ができる, といった特長がある。¹⁾

TDS 測定の試料加熱は, 通常, 石英製真空容器の外におかれた赤外ランプで試料を加熱する赤外加熱法が用いられている。この方法では試料形状に制限はないが, 赤外ランプによって石英容器壁も同時に加熱されるため, そこからのガス放出をいかに分離するかが問題となる。したがって真空中で試料のみを加熱することが望ましい。直接通電法は真空中におかれた50 μm 程度の箔状試料に通電し加熱する方法で, 試料自身が発熱するため他からのガス放出はないのだが, 試料形状が箔状のみに限定されるという大きな欠点がある。その点, 傍熱加熱法あるいは電子ビーム加熱法は真空中におかれたヒータ

やフィラメントを用いて試料を加熱する方法で, 容器壁からのガス放出の問題も試料形状の制限もない。さらに原理的には片面表面の測定も可能という意味で他の加熱法にない利点がある。しかし従来の傍熱加熱法や電子ビーム加熱法は, 加熱源であるヒータやフィラメントを試料より高温に維持しなければならず, これら加熱源からのガス放出が問題となっていた。

今回我々は, TDS 測定時に最も影響の大きい, 加熱源からのガス放出を分離することを目的として, 傍熱加熱法及び電子ビーム加熱法を改良した変調加熱法を開発した。これは真空中に置かれたヒータやフィラメントを ON/OFF 変調させながら試料を加熱する方法で, 傍熱加熱法や電子ビーム加熱法の長所はそのまま受け継ぎつつ, ヒータやフィラメントからのガス放出と試料表面からのガス放出を分離できるものである。

2. 実験装置

実験は傍熱加熱法及び電子ビーム加熱法それぞれについて行った。傍熱加熱法実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。TDS 測定は50 l/s のターボ分子ポンプ (TMP) で排気したアルミ合金製容器を用いて行なった。到達圧力は 1.3×10^{-6} Pa (1×10^{-8} Torr) である。試料加熱は Ta 製ヒータ (発熱面積 5 cm², 厚さ 0.05 mm) に, 19 A (10 V), 50 Hz の交流電流を通電して行った。試料の昇温速度が一定になるように PID 制御の電子温調器 (Temp. Cont.) でソリッドステートリレー (SSR) を

* 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

** 東北大学電気通信研究所 (〒980 仙台市青葉区片平 2-1-1)

*** 日立造船株式会社 (〒544 大阪市此花区桜島 1-3-22)

Fig. 1 Schematic diagram of TDS measurement system employing indirect heating method.

Fig. 2 Schematic diagram of TDS measurement system employing electron-beam heating method.

駆動させ、ヒータ電流を ON/OFF している。これによりヒータ出力に ON/OFF 変調がかかるので、この加熱法を変調加熱法と呼ぶことにする。

一方、電子ビーム加熱法の概略図を Fig. 2 に示す。300 l/s TMP と 50 l/s TMP をタンデム接続して排気したアルミ合金製容器を用いて TDS 測定を行った。到達圧力は 1×10^{-8} Pa (7.5×10^{-11} Torr) である。この場合はフィラメント (F) に通電して熱電子を放出させ、これを約 1 kV の電圧で加速して試料に照射し、加熱している。パーソナルコンピュータによる PID 制御でエミッション電流を変化させ、一定の昇温速度を得た。さらに、10 秒周期で、フィラメントへの通電を停止して変調加熱を行なった。

いずれの方法においても、試料温度は試料に取り付け

Fig. 3 Sample temperature versus time curve obtained by modulated indirect heating method. Heater output is also indicated.

Fig. 4 Thermal desorption spectrum ($m/e=28$) obtained by modulated indirect heating method from mechanochemically polished SUS316 plate. Solid lines are guides for the eyes, indicating the sequence of measured points (open circles). Oscillations are caused by ONs and OFFs of the heater.

たクロメル・アルメル熱電対 (K-type T.C.) によって測定した。また、試料からのガス放出は四重極質量分析計 (QMS) とヌードイオンゲージ (NIG) によって、パーソナルコンピュータでモニターした。

3. 実験結果

変調傍熱加熱法により 700°C 以上まで直線的に昇温できた。昇温速度 1°C/s で昇温したときの低温部分を拡大し、ヒータ出力とともに示したのが Fig. 3 である。ヒータの ON/OFF を繰り返すことによって温度が直線的に上昇している様子がわかる。

この変調傍熱加熱法を用いて TDS 測定を行なった。昇温速度は 1.5°C/s 、試料は直径 30 mm、厚さ 1 mm のステンレス鋼 (SUS316) を機械化学研磨したもので、CO と考えられる $m/e=28$ を 5 秒ごとに測定した。測定前の圧力は 9.3×10^{-6} Pa (7×10^{-8} Torr) である。得られたスペクトルは Fig. 4 のように振動を伴ったものとなった。この振動がヒータの ON/OFF と関係づけられ

Fig. 5 Change of $m/e=28$ partial pressure (p/p) as a function of time. Heater output is also shown. The p/p spikes are seen to follow the turn-on of the heater.

るのではないかと考え、測定間隔を短くしてヒータの ON/OFF 時における $m/e=28$ の分圧変化を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。ヒータの ON/OFF に対応して分圧にスパイク状の変化が見られる。また詳しく見ると、ヒータが ON してから約 1 秒後に分圧の上昇があり、ヒータ OFF の 1 秒後には分圧はほぼもとの値にもどることがわかる。Fig. 4 の測定では、ヒータの ON/OFF が 2 秒周期で制御されているのに対し、分圧測定を 5 秒間隔で行なったため、1 回ごとに ON 時と OFF 時の測定に対応していたと考えられる。分子種についてはこれ以外に $m/e=2, 18, 44$ についても同様な検討を行った。 $m/e=2$ は $m/e=28$ と同様にヒータの ON/OFF に対応した分圧変化が見られたが、 $m/e=18, 44$ では顕著な変化はなかった。試料の熱容量はヒータに比べて約 50 倍ほど大きいので、ヒータの ON/OFF にかかわらず試料温度は昇温速度にしたがって一定の割合で上昇していた。したがって、これらの圧力変化はヒータからのガス放出によるものと判断される。そこで、得られた TDS スペクトルにおいて振動の頂点をつないだものがヒータ ON、下端をつないだものがヒータ OFF に対応したスペクトルであると考え、Fig. 6 を得た。図に示されるヒータ ON スペクトルからヒータ OFF スペクトルを引いたものがヒータ部からのガス放出、ヒータ OFF のスペクトルが試料からのガス放出に対応していると言える。

次に、変調傍熱加熱法におけるヒータ表面の分子吸着状態をかえたときにヒータ ON, OFF のスペクトルがどうなるかを実験した。ヒータ OFF スペクトルが試料表面からのガス放出によるものならば、ヒータ表面状態に依存しないはずである。ヒータの表面状態を変えるために、次の 2 つの測定モードで実験した。すなわち、一度

Fig. 6 Thermal desorption spectra obtained by connecting the peaks (dashed line) and bottoms (solid line) of the oscillations shown in Fig. 4. The dashed and solid lines correspond to the spectrum with the heater ON and OFF, respectively.

Fig. 7 Heater surface dependence of thermal desorption spectra obtained by modulated indirect heating method. In mode B, the heater had been exposed to air for 2 h before the sample was installed in the chamber, while in mode A no exposure was performed. The sample material and the surface treatments are identical to those in Fig. 4.

TDS 実験を行なったあとの大気開放後、すぐに新しい試料と交換をして測定したものを A モード、大気開放後ヒータのみを大気中に 2 時間放置し、その後新しい試料に交換して測定したものを B モードとして比較した。B モードでは 2 時間大気中に放置したことでヒータ表面により多くの吸着物があると考えられる。TDS は昇温速度 1°C/s 、試料は SUS (直径 30 mm、厚さ 1 mm) で、 $m/e=28$ を測定した。Fig. 7 は A モードと B モードのヒータ OFF 時のスペクトルを重ねたものである。ヒータ ON 時のスペクトルは、測定開始直後あるいは 500°C 以上において B モードのほうが A モードよりもガス放出が約 50% 多かった。一方、ヒータ OFF 時のスペクトル (Fig. 7) は 300°C のピークなど両者はよい一致を示

Fig. 8 Thermal desorption spectrum ($m/e=28$) obtained by modulated electron-beam heating method from SUS316 plate after lathing and degreasing. Fine downward spikes correspond to the turn-off of the electron beam.

す****. つまり、ヒータ OFF 時のスペクトルはヒータの表面状態に依存しないことがわかる。

以上の結果から、加熱中にヒータを OFF させそのときの分圧を測定するという方法（変調加熱法）が、ヒータからのガス放出を除去し、試料からのガス放出を正確に求める方法となり得ることがわかった。しかし、この変調傍熱加熱 TDS 装置では、ヒータの ON/OFF は電子温調器により制御されているため、分圧測定とヒータの ON/OFF のタイミングを正しく定めることが困難である。そこで新たに、ヒータの ON/OFF もパーソナルコンピュータで制御できる変調電子ビーム加熱 TDS 装置を開発した。

変調電子ビーム加熱法による SUS 試料に対する

**** 完全に同一のスペクトルが得られないのは試料の表面状態を厳密に同じにできないためと考えられる。

TDS スペクトルを **Fig. 8** に示す。試料は、旋盤で切削加工したあと脱脂処理を行なった、直径40 mm、厚さ3 mm の SUS316 である。昇温速度は 1°C/s 、CO と考えられる $m/e=28$ を測定した。フィラメントからのガス放出は、OFF 後1秒以内に減少し定常値に戻るということがわかったので、OFF 時の測定はフィラメント OFF 後1.5秒に行なった。測定前の圧力は $4 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ($3 \times 10^{-8} \text{ Torr}$) である。電子ビーム加熱法の場合は出力が大きいことを反映して変調周波数が高くとれるため、ON-OFF 間の差がより明瞭に見てとれる。

現段階ではヒータ周辺部品からのガス放出に対する対策は充分とはいえず、ヒータ OFF スペクトルに試料以外の周辺部品からの寄与が含まれる可能性はあると思われる。しかし従来法におけるヒータ部からのガス放出による誤差に比べれば、現状でも大きな改善が図られていると考えている。今後、測定装置を改良し、ヒータ周辺部品が加熱されにくい構造にすれば、周辺部品の温度上昇を抑制でき、より精度の高い測定が可能になると考えられる。

4. 結 論

傍熱加熱法あるいは電子ビーム加熱法による昇温脱離法において、ヒータやフィラメントを ON/OFF させる変調加熱方式を採用することにより、加熱部からのガス放出と試料表面のガス放出を分離できる可能性を示した。今後、本方法を推し進め一層の定量化を図ることにより、TDS 法はより簡便かつ信頼に足るガス放出評価法となり得ると考えられる。

【文 献】

- 1) 広畑優子：真空，33 (1990) 488.