金属製真空系における残留ガス*

道島正美*・岡野 純** 藤 永 敦***・緒方惟一**

(昭和36年8月17日受理)

Residual Gases in Metal Vacuum System

Masami MICHIJIMA, * Jun OKANO, ** Atsushi FUJINAGA*** and Koreichi OGATA**

(* Department of Physics, Kobe University of Mercantile Marine, Kobe, Japan.)

(** Department of Physics, Faculty of Science, Osaka University, Osaka, Japan.)

(*** Research Laboratory, Mitsubishi Electric Manufacturing Co., Amagasaki, Japan.)

Mass spectrometrical investigation of residual gases in a stainless steel envloped mass spectrometer, evacuated with a titaniumgetter ion pump, was carried out. Partial pressure of nitrogen of 10^{-13} mmHg could be measured by means of a secondary electron multiplier which served as an ion detector of the mass spectrometer. Mass $2(\text{H}_2)$ and $28(\text{N}_2 + \text{CO})$ were observed to be the dominant constituents of the residual gas. It was also found that considerable amount of argon existed in the residual gas. Hydrocarbon found in the residual gas could be reduced markedly by baking the system up to about 300°C .

1. まえがき

超高真空装置を用いて行われる諸研究において、装置内の残留ガスの種類や量、特に炭化水素化合物がバックグラウンドとして実験結果に大きな影響をおよぼす場合が少なくない。

このような残留ガスを分析し、これを構成する諸成分の成因を明らかにすることができれば、装置内の到達真空度をさらに高め、研究目的に最も適した超高真空状態を作製するための真空系の設計方針や操作条件をある程度きめることが可能となるであろう。

超高真空中における残留ガスの分析は、主として小型の質量分析計によって行われ、中でもオメガトロンが最もよく用いられている。しかし真空分析計として現在使用されている多くのオメガトロンでは、最小検出可能分圧は約 1×10^{-10} mmHg で、超高真空中の残留ガス分析を行うには感度が不十分である。またその分解能や測定

精度も悪く、 $M/e \sim 50$ 程度までの諸成分を10%程度の精度で測定できるものが普通で、質量分析計としては性能が低いものである。

その点、イオン電流検出器として二次電子増倍管を装着した磁場偏向型質量分析計を用いれば、大型にはなるが、 10^{-13} mmHg 程度の分圧を容易に測定できる、分解能100以上、測定精度のたかい真空分析計を得ることができる。このような様式の質量分析計は既に、J. H. Reynolds¹⁾ や W. K. Huber²⁾ らによってつくられ、バックグラウンドや残留ガスについて研究されている。しかしこれらはいずれもガラス製であるため、微細な調整が困難で取扱いが不便であるので、構造的にも丈夫な金属製のものが望ましいが、残留ガスに関する研究にこの様式のもので全金属製のものを使用した例はほとんどないように思われる。

著者は、イオンコレクター部に二次電子増倍管を装着した全ステンレス・スチール製の高性能質量分析計をつくり、異なる排気系や排気操作によって分析計内の残留ガスの組成がどのように変化するかをしらべることを試みた。この場合、測定される残留ガスは使用した高真空質量分析計内の残留ガスであって、各種の高真空装置内

* 昭和36年4月1日応用物理学関係連合講演会にて講演

* 神戸商船大学(神戸市東灘区東庄町深江)

** 大阪大学理学部(大阪市北区中之島)

*** 三菱電機株式会社研究所(尼崎市南清水字中野80)

の残留ガスとは一般に同じ組合せのものではないであろう。しかし、普通よく使用される高真空装置には、フィラメントを含んだ電極群を内蔵している場合が多いので、その点からみてイオン源を内蔵する高真空質量分析計内の残留ガスをしらべることにより、ある程度一般の高真空装置内の残留ガスに関するいろいろな知識を得ることができるのではないかと考えられる。

すでに、著者の一人³⁾により微小イオン電流測定用二次電子増倍管に関する研究が行われ、振動容量型電位計と結合して適当な時定数を用いてイオン電流を測定すると、 1×10^{-10} A まで測定できる増倍管がつくられた。

他方、岡野ら⁴⁾により油拡散ポンプ-液体窒素トラップ系を用いた全ステンレス・スチール製、90扇型、イオン軌道半径 200mm、到達真空度 5×10^{-6} mmHg の阪大極微量試料用質量分析計がつくられた。この質量分析計に前記の二次電子増倍管を装着して、バックグラウンドの質量スペクトルがとられ、 $M/e \sim 150$ までの諸成分を 10^{-12} mmHg の分圧まで測定することが可能であることが明らかにされた⁵⁾。

つづいて岡野は⁶⁾、この系における残留ガスについて最小検出可能分圧 5×10^{-15} mmHg (^{40}Ar に対して) の感度で詳しい研究を行った。その結果の一例として、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ で約20時間加熱排気してさらにイオン源を 200°C で約20時間加熱ガス出しし、圧力が 1.4×10^{-8} mmHg に到達した時の残留ガスの諸成分は、分圧の大きさの順に、空気の漏れによるもの (N_2 , O_2 , Ar) が 1×10^{-8} mmHg, H_2 , H_2O , CO , CO_2 がそれぞれ $1 \sim 3 \times 10^{-9}$ mmHg, $\text{CH}_4 \sim \text{C}_3\text{H}_n$ が $10^{-10} \sim 10^{-11}$ mmHg, $\text{C}_4\text{H}_n \sim \text{C}_6\text{H}_n$ が $10^{-11} \sim 10^{-12}$ mmHg, $\text{C}_6\text{H}_n \sim \text{C}_{11}\text{H}_n$ が 10^{-13} mmHg 以下の分圧で存在することを示した。

著者は、これらの結果により長期間にわたる慎重な排気操作によってもなお上記の程度の炭化水素類が残留することを知ったので、装置内の炭化水素発生源をできるだけ少なくし、かつより簡易で安全な排気操作によっていわゆる『きれいな真空』を作製することを考えた。

そこで、拡散ポンプ-液体窒素トラップ系よりなる排気系をチタニウム・ゲッター・イオンポンプ系におきかえた新しい排気系をもつ全金属性質量分析計をつくり、その内の残留ガスを分析して、両者を比較検討した。

2. 装置

この実験に使用された装置全体の構成を Fig. 1 に、また装置の写真を Fig. 2 及び Fig. 3 に示した。装置は、排気系、および質量分析計の三部分より構成される。

前置排気系には、液体窒素で冷却した活性炭トラップ

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus.

Fig. 2 General view of the apparatus.

を主にした系(A)と、Fig. 2 に見られるようなガラス製油拡散ポンプを主にした系(B)の二系統のものがそれぞれ用いられた。

主排気系に使用したイオンポンプは、三菱電機 K. K. により製作された口径 100mm のもので、1200 ガウスの強さをもつ環状永久磁石をもち、印加電圧 D. C. 400V で作動された。

質量分析計は、Fig. 2 および Fig. 3 に見られるような 90°扇型、イオン軌道半径 150mm のもので、すべてステンレス・スチールよりつくられ、各部分はアルミニウム・ガスケットで接合されている。

前置排気系および主排気系と質量分析計との間は、Fig. 4 に示すようにそれぞれ小型および大型無酸素銅球パルプで接続され、排気するようになっている。

Fig. 3 Mass spectrometer and main evacuating system.

Fig. 4 Oblique view of the apparatus.

Fig. 5 12-stage electron multiplier tube.

また、分析計のイオンコレクター部には Fig. 5 に示すような Cu—Be (Be 2%含有) 板を電極とする12段二次電子増倍管 (三菱電機 K・K 製) を装着した。この増倍管の conversion dynode の前方に設けられたイオン偏向電極により、イオンピークは精密に調整され1%以内の精度で測定される。電極表面は、 1×10^{-3} mmHg の酸素ふんいき中で、 500°C 、10分間酸化処理を行い活性化したものを使用した。入射エネルギー 3.55KV の窒素イオンに対し、増倍管全印加電圧 2KV の場合全利得は約 1×10^5 で、使用中は安定であった。

増倍管の出力側は、振動容量型電位計 (Applied Physics Corp., Model 31) に接続され、さらに記録計 (Honeywell, 25mV) でペン記録された。

3. 実験および結果

最初、前置排気系として活性炭トラップを使用した場合の質量分析計内の残留ガスについてしらべた。排気操作は次のような順序で行われた。

- (1) 油廻転ポンプにより装置全体の圧力は大気圧から 10^{-2} mmHg まで低下せしめ、約 30 分間排気をつづけた後、油廻転ポンプと活性炭トラップの間にあるコックをしめ前置排気系より油廻転ポンプを分離する。
- (2) つぎに 20gr の活性炭 (Brown Corp. 製) の入ったガラス管を液体窒素で冷却する。活性炭は冷却前に、前置排気系と質量分析計側の小型金属バルブおよびガラス製グリースレス・バルブを閉じて油廻転ポンプで排気しながら電気炉で、 300°C 、3時間加熱してガス出ししておく。
- (3) 活性炭の吸着作用で、分析管側の圧力が 10^{-4} mmHg 以下になった時、分析管は通電により、イオンポンプおよび他の金属部分はテーブルヒーターまたは貼り付けヒーターにより、金属部全体をほぼ 150°C に加熱する。
- (4) 前記のようにして、約40時間連続加熱して放出ガスを活性炭に吸着させた後、小型金属バルブを閉じ、イオンポンプをはたらかして高真空にする。
- (5) イオンポンプを作動している間に、前置排気系にある活性炭を冷却していた液体窒素をはずし、 300°C に加熱し、油廻転ポンプで3～5時間排気しながら活性炭に吸着していたガスを除去して再び活性化しておく。
- (6) イオンポンプを数日作動したのち停止し、小型金属バルブおよびガラス製グリースレスバルブ

Fig. 6 Mass spectrum of the residual gas in the mass spectrometer at a pressure of 6.8×10^{-8} mmHg.

Fig. 7 Mass spectra of the residual gas at two different ultimate pressures in the ion pump system. Blank lines and solid lines show mass spectra at pressures of 6.8×10^{-8} mmHg and 4.3×10^{-8} mmHg respectively. Each base line shows the detectable limits of the ion currents.

を開き、再び金属部全体を加熱して、放出ガスを冷却した活性炭トラップで吸着する。

(7) このような操作をくりかえして行い、次第に分析計内の圧力を低めていく。質量分析計および主排気系は処女排気の際の約30分間程度、油廻転ポンプを用いて排気されただけで、以後は一切、油蒸気をもったものと通じたことはない。

このような排気操作をくりかえして行い、排気開始以来約一カ月後には、活性炭トラップによって分析管側の圧力が 10^{-3} mmHg 程度に低下した時、イオンポンプを作動させると、2分後には 1×10^{-6} mmHg, 1時間後には 2×10^{-7} mmHg, 3時間後には 10^{-8} mmHg に入る。

一例として、このようにして排気された分析計内の圧力が 6.8×10^{-8} mmHg になった際の残留ガスの質量スペクトルで M/e 1~100 までの範囲の記録を Fig. 6 に示した。さらにこれを図示したのが、Fig. 7 中の白棒で示したものである。この場合、窒素イオン電流 1×10^{-15} A が窒素分圧 1×10^{-10} mmHg にほぼ対応している。この場合の残留ガスの組成を Fig. 7 から求めると、次のようになる。

- (1) 空気の漏りによるもの…… N_2 , O_2 より主として成り、その分圧は $2 \sim 3 \times 10^{-8}$ mmHg である。
- (2) 無機ガスによるもの…… H_2 , H_2O , Ar, CO_2 などが主で、それぞれ $6 \sim 7 \times 10^{-11} \sim 2 \times 10^{-9}$ $1 \sim 2 \times 10^{-10}$ および $2 \sim 3 \times 10^{-10}$ mmHg の分圧をもつ。
- (3) 炭化水素によるもの…… $CH_4 \sim C_8H_n$ が $10^{-10} \sim 10^{-11}$ mmHg, $C_4H_n \sim C_8H_n$ が $10^{-11} \sim 10^{-12}$ mmHg の分圧をそれぞれもつ。特に $M/e > 45$ では、 C_4 , C_5 , C_6 , C_7 の特徴ある炭化水素グループが表れていることが見られ、殊にそれぞれのグループの中で M/e で 55 と 57, 67 と 69, 81 と 83, 95 と 97 が大きいピークである。

以上の結果から、この残留ガスは空気の漏りによるものを除けば、水素が主成分であることが分る。

イオンポンプ系によるこの残留ガスの質量スペクトルを比較するために、油拡散ポンプ—液体窒素トラップ系を用いて阪大極

微量試料用質量分析計でえられた残留ガスの質量スペクトルの一例³⁾を Fig. 8 に示した。

この両方の残留ガスの組成を比較して顕著に解ることは、イオンポンプ系が油拡散ポンプ系にくらべて

- (1) $(M/e 40) / (M/e 28)$ が一桁以上大きいこと。
- (2) CO_2 が少ないこと。
- (3) 予想に反して炭化水素類が逆に多く残留している

Fig. 8 Mass spectrum of the residual gas in the oil diffusion pump plus liquid nitrogen trap system at the pressure of 3.1×10^{-4} mmHg.

Fig. 9 Variation of the mass spectrum of the residual gas in the mass spectrometer by varying the conductance of the main valve between the mass spectrometer and the ion pump. Blank lines and solid lines represent the mass spectra in the cases of small and large conductance respectively.

こと。

などである。

つぎに、イオンポンプ系でこのような顕著な差異を生じた原因をしらべるための実験の一つとして、質量分析計とイオンポンプ間の大型金属バルブのコンダクタンスを変えた場合における残留ガスの質量スペクトルの M/e 1~40 の範囲の変化を記録したものを Fig. 9に示した。Fig. 9 で黒棒および白棒は、それぞれコンダクタンスが大（バルブ全開）および小（バルブ小開）の場合である。これから、バルブのコンダクタンスを小さくすると Ar のみが減少し、他の成分はすべて増加し、特に炭化水素類が著しく増加していることが分る。この結果および加熱排気過程における残留ガス諸成分の変化に関する観察から、Fig. 7 に白棒で示したイオンポンプ系による残留ガスの諸成分中、Ar についてはイオンポンプは吸着脱着の一種の平衡状態にあることが分る。またイオンポンプ系では油拡散ポンプ系に比べて CO_2 がわりあいによく除去されるように思われる。

以上の実験では脱ガスのための加熱処理温度が低すぎて装置からのガス出しが不十分であった点、および活性炭トラップの吸着能力が不足で、ガス出し操作中に装置内の圧力が 10^{-2} mmHg 程度の比較的高い圧力まで上昇していた点などのために、装置の各部分に工作や組立に際して最初からついていた油脂類の汚れが十分に放出除去されず、装置内の残留ガス中に炭化水素として多く含まれていたのではないかと考えられた。

そこで、前置排気系をガラス製油拡散ポンプを主とするものに変え、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg の真空中で約 200°C 、40時間、特にイオンポンプは 300°C で加熱ガス出しを行った後、小型金属バルブを閉じてイオンポンプをはたらかした。このようにして数日後、圧力が 4.3×10^{-6} mmHg に下ったときの残留ガスの質量スペクトルを Fig. 7 に黒棒で示した。

前回の場合約一月間の操作で Fig. 7 の

Fig. 10 Variation of the residual gas by varying the applied voltage of the ion pump.

白棒で示したような組成にほぼおちついていた残留ガスが、今回の場合数日間の操作によって Fig. 7 の黒棒で示すように、 $M/e > 45$ で炭化水素類は一桁以上減少し、油拡散ポンプ系による Fig. 8 の場合と同等またはそれ以下になった。このような結果から、この段階では前置排気系の種類による影響よりも、よりよい真空中で、少なくとも $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 以上で加熱処理を行うことが、装置内のバックグラウンドを少くする第一条件であると思われた。

つぎに、イオンポンプに加える磁場を一定にして、印加電圧を変えると、分析計内の全圧力は一時的に変化する。その際の各成分のよめる分圧の変化を $M/e 1 \sim 40$ の範囲の質量スペクトルの変化で示したのが Fig. 10 である。 H_2O のみを除いて、各成分は真空計の指数と同じ傾向の変化を示した。変化としては H_2 , CH_4 , N_2 が著しい。真空計による圧力指示が最も低くなるような印加電圧では真空度は一見安定しているように見えるが長時間この状態を維持しない。また印加電圧をより高める場合は、急激にガスを放出して圧力が上昇する場合は多

い。特に Ar の放出が著しいようである。これらの現象は、イオンポンプの性質からある程度推察されることである。

4. むすび

著者は、イオンポンプを用いた oil free の全金属製高真空装置において、ガス出し中の圧力が高い場合は、最初装置に混入していた微量の油脂類が十分に排出されずに長期間にわたって相当量残留していること、および水素が残留ガスの大半を占めていることを知った。

したがって、 10^{-5} mmHg 程度の真空中で 300°C 以上で全装置を加熱ガス出しすることができれば、イオンポンプ系では、油拡散ポンプ系にくらべて、 $M/e 44$ より重い成分のものが、より軽い成分のものに比較して少なくなる傾向が考えられるの

で、適切な排気操作を行えば従来よりきれいな真空を作製できる可能性があると思われる。

しかし、長時間イオンポンプをそのまま使用していると Ar などの稀ガスが次第に蓄積して到達真空度を決定する大きな要素になるように思われる。

大量のガスを連続流しつつ操作するような高真空装置の排気系として、イオンポンプ系は油拡散ポンプ系にくらべて不利であるが、流入ガスの少ない装置では、冷却剤の不要、連続長期運転における安全性、きれいな真空を作製する過程の簡易などの諸点においてすぐれているので、目的に応じて適当に用いれば有用であると考えられる。

〔文 献〕

- (1) J.H. Reynolds., *Rev. Sci. Instr.*, **7** 928(1956)
- (2) W.H. Huber etc., *Le Vide*, **86**, 132 (1960)
- (3) 道島正美：未印刷
- (4) 岡野純他：質量分析, 15号, 16(1960)
- (5) 岡野純：真空, **4**, 154 (1961)