封止残留ガス分析計を用いた新しいガス放出速度測定法*

渡 辺 文 夫^{*1}

New Measurement Method of Outgassing Speed with a Sealed off Residual Gas Analyzer

Fumio WATANABE

Vaclab Inc., SOHO103, 2-1-2 Matsushiro-Tsukuba, 305-0035, Japan

(Received August 1, 2007, Accepted June 7, 2008)

The new measurement method of outgassing speed with a sealed off quadrupole residual gas analyzer (RGA) has been proposed. The unique feature of this method is that the high vacuum can be maintained by the self-pumping effect of the ultra low outgassing RGA. The newly-developed mass analyzer combined with BA-gauge is the key for this method. The pressure of chamber can be maintained below $2 \sim 5 \times 10^{-7}$ Pa for a year without any pumping system. The majority of residual gases in the chamber were found to be hydrogen, methane and carbon-monoxide. In order to measure the outgassing speed of the RGA, the pumping speeds were measured by the self-pumping effect of RGA for hydrogen, deuterium, methane, nitrogen, carbon-monoxide, carbon-dioxide, oxygen and argon. When the pumping speed of RGA is balanced for outgassing from the RGA itself, we can calculate its value from the partial pressure in the spectrum. Then, we obtain the outgassing speeds for hydrogen = 8.8×10^{-13} Pa m³/s, methane = 1.2×10^{-13} Pa m³/s, carbon-monoxide = 1.0×10^{-13} Pa m³/s.

1. はじめに

フラットパネルディスプレイ (FPD) や微少機械技術 (MEMS) などの先端技術分野でも真空技術は使われる。システムはゲッターだけで真空を維持する必要があり、ゲッター以外のポンプを使わない永久封止真空システムであることが多い。封止真空技術の多くは、電子管やブラウン管時代 (20世紀) に多くの技術開発がなされ、ほぼ完結している。しかし、超薄型大面積の FPD や極微少空間の MEMS の封止真空となると別で、新たな課題が発生してくる。一定空間に蓄積されるガス圧力は、ガス放出速度が一定であれば表面積 (r^2) に比例し、体積 (r^3) に反比例する。即ち、表面積/体積 = $1/r$ であるから、 r (球の半径) が小さくなればなるほど相対的に表面積の割合が増し、その結果 FPD や MEMS を構成する材料に要求されるガス放出速度は、超高真空を越えて極高真空のレベルになる。このような新しい分野の真空技術開発には、残留ガス分析計 (Residual Gas Analyzer, RGA) が欠かせない。ところが、従来の RGA の多くは、分析計自体からのガス放出が大きき、極高真空を発生させるとなると大排気量のポンプを備え付けた真空システムを準備しなければならない。このため、FPD や MEMS から懸け離れた真空システムを用いて技術開発を行うことになり、サンプルから放出される微少なガス成分は、システムのバックグラウンドガスに埋もれて排気されてしまい、検出不可能である。

システムの真空 P は、 $P=Q/S$ (Q : ガス放出速度, S : 排気速度) で与えられるから、FPD や MEMS などの場合は、 Q, S 共に極限まで小さくした真空システムで実験した方が目的に合致した結果が得られる。排気速度 S を極限まで小

さくすると、RGA 自身の持つ排気作用だけで真空を維持する方法に到達する。これ以上小さい排気速度でのガス分析法は存在しない。しかし、この方法を実現するためには、分析計自体のガス放出は極限まで小さくする必要がある。

最近開発された「BA 電離真空計複合型超低ガス放出四重極残留ガス分析計」(Total pressure measurable ultra-low outgassing quadrupole residual gas analyzer, 略称 TULO-RGA (テュロアルジーエ))¹⁾ は、ガス放出速度が従来の RGA に比べて $1/10000$ 程度まで小さく²⁾、さらに 10^{-8} Pa までの全圧測定が可能なので、この封止残留ガス分析計 (以下、封止 RGA) に適している。本報は、封止 RGA を用いて、気体別のガス放出速度測定を求める新しいガス放出速度測定法を提案するものである。

2. RGA の排気速度の測定

RGA や電離真空計の排気速度は、Fig. 1 の様なシステムを使って求めることができる。容積 V の真空容器に試料ガスを P_0 まで導入し、これを排気速度 S のポンプで減圧するときの圧力 P の変化は次式で示される。

$$P = P_0 \exp(-S/V \cdot \Delta t) \quad (1)$$

ここで P_0 = 初期圧力 (Pa), S = 排気速度 (m³/s), V = 容器の体積 (m³), Δt = 排気時間 (s) である。試料ガスのマススペクトルのイオン電流強度を I とすると

$I = k \cdot P$ 及び $I_0 = k \cdot P_0$ (k は感度係数) であるから、これを式 (1) に代入すると

$$I = I_0 \exp(-S/V \cdot \Delta t) \text{ が得られる。}$$

即ち、

$$\ln I = -S/V \cdot \Delta t + \ln I_0 \quad (2)$$

となり、イオン電流の変化から排気速度 S を求めることができる。

測定に用いたシステム Fig. 1 の真空容器は、ICF114 × 2 + ICF070 × 4 を有する 0.2% BeCu 合金製である。これにスピニングローターゲージ (SRG), エクストラクター型電離

* 2007年3月 第54回応用物理学関係連合講演会極高真空シンポジウムにて一部講演

^{*1} 有限会社 真空実験室 (〒305-0035 茨城県つくば市松代2-10-2, SOHO103)

真空計 (EXG), 試験 RGA (ULO-RGA)³⁾が取り付けられている. また, ガス導入用オールメタルリークバルブ (LV) を介して試料ガスボンベが繋がれている. 排気は ICF114 オールメタルアングルバルブ (AV) を介して磁気浮上ターボ分子ポンプ (TMP)+ダイヤフラム (DP) で行った. 真空容器, SRG, EXG, ULO-RGA を含む全容積を求めるために, ミニオールメタルバルブ (MV) を介して標準容器 a ($7.56 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) が接続されている. 全容積 V は, 標準容積 a に溜めたアルゴンガスを V に膨張させて, ボイルの法則を使って求められる. この測定は, $0.1 \sim 1 \text{ Pa}$ の比較的圧力の高い領域で SRG の圧力変化から求めることができる. 測定に用いたシステムの全容積は $V = 1.23 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ であった. また, 排気速度を求めた ULO-RGA は, Fig. 2 の BA 真空計に相当する BA 針が無い旧タイプの構造を有する低ガス放出 RGA であるが, 機能は Fig. 2 の TULO-RGA に全く同じである. Fig. 2 のコパールガラスの覗き窓を外し, このフランジ部分を Fig. 1 の真空容器に接続した.

実際の排気速度の測定は, AV を開けてベキング脱ガス排気を行った後, 室温において, AV を閉じて試料ガス (純ガス99.9%) を LV の調整により 10^{-3} Pa 台まで導入し, ここから排気を開始した. ガス導入時の圧力 P_0 は, ガス放出, 排気作用が共に無視できる SRG で測定し, EXG は消灯して用いなかった. この状態から RGA のフィラメントを点灯すると, 圧力降下が始まった. 圧力降下は試料ガスのマススペクトルデータをパーソナルコンピュータに取り込み, この記録から排気速度 S を求めた. 式(2)より, 横軸に時間 t を, 縦軸にスペクトルの電流強度の対数 $\ln I$ を採った時,

Fig. 1 Measurement system of a pumping speed of RGA (ULO-RGA.)

圧力降下は直線であり, その傾きが排気速度 S になる. 排気を続けると, 途中から圧力降下が緩やかになり (直線から外れ), 最終的にある値から下がらなくなった. これは排気された試料ガスの再放出があるためであるが, 試料ガスと同じ種類のガス放出が測定システムからもある場合は, これが加算される.

この方法によって求めた試料ガスは, 水素, 重水素, メタン, 窒素, 一酸化炭素, 酸素, 二酸化炭素, アルゴンの 8 種類で, その結果を **Table I** に示す. ガスの種類によって Δt が異なるのは, 圧力降下時の直線維持時間の最大値で排気速度 S を求めたことによる. 本測定で, ガスの種類を替える時は, ガスボンベを交換後, ガス供給ラインおよび LV を含む真空システム全体のガスの入れ替えを数回繰り返し, さらに十分なシステムベキング脱ガス排気を行った. また, RGA のグリッドには 1000°C の通電脱ガスと電子衝撃脱ガスを行い, 前の試料ガスの影響を受けないように注意した. 各ガスの圧力降下の特徴は次のようであった.

水素 (H_2): 排気開始から 2 桁下がった比較的高い圧力の 10^{-5} Pa から排気による圧力降下が無くなった. これは RGA 全体から放出される水素のガス放出と, RGA の排気が平衡に達した為である. これ以下の水素圧力に対しても排

Fig. 2 Cross section of a BA gauge combined with an ultra-low outgassing quadrupole residual gas analyzer (TULO-RGA100).

Table I Measurement Result of Pumping Speed of URO-RGA for 8 kinds of gases

Substance	Hydrogen H_2	Deuterium D_2	Nitrogen N_2	Methane CH_4	Carbon-monoxide CO	Carbon-dioxide CO_2	Oxygen O_2	Argon Ar
Pumping Speed $\times 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{s)}$	6.7	6.7	2.9	6.1	2.7	21.0	71.5	0.063
Measurement time $\Delta t \text{ (s)}$	157	550	480	472	570	256	78	508
Initial Pressure $P_0 \text{ (} \times 10^{-3} \text{ Pa)}$	5.1	4.4	1.0	0.9	3.9	3.3	7.4	0.9

気作用を持つことを確認するために、試料ガスを重水素 (D_2) に替えて、重水素の排気速度測定も行った。重水素の場合は、さらに2桁低い 10^{-7} Pa 台の圧力まで直線的に降下した。重水素に対する排気曲線は 10^{-7} Pa 台まで直線であり、その排気速度 S は水素の値に完全に一致した。この結果は、次章で述べる封止ガス分析時の水素のピーク値が、 $P = 10^{-7} \sim 10^{-3}$ Pa 間で封止平衡状態にある時、RGA の排気速度 S と RGA の水素ガス放出速度 Q が、 $PS=Q$ と等しいことの根拠となった。

窒素 (N_2)：排気が進むと H_2 が放出されてくる非常に興味深い現象が観察された。排気速度の $2.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ は、エクストラクター型電離真空計の排気速度の約 $1/5$ とかなり小さい。

メタン (CH_4)：重水素に近い排気曲線が得られた。同じく排気が進むと H_2 が放出されてきた。

一酸化炭素 (CO)：吸着による排気量が約半分を占める (SRG の圧力変化で求めた)。フィラメント点灯後の全排気速度は $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ と窒素とほぼ同じであるから、 $m/z=28$ の CO のイオン化による排気速度は、同じ $m/z=28$ の窒素の約半分と考えて良い。同じく排気が進むにつれて H_2 が放出されてきた。

二酸化炭素 (CO_2)：壁の吸着による排気速度は一酸化炭素と同じ程度であるが、イオン化による排気速度は非常に大きい。排気が進むと H_2 に加えて CO も放出されてきた。

酸素 (O_2)：吸着による排気速度が非常に大きく、 $33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ もある。イオン化と吸着との合計の排気速度は $72 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ まで大きい。排気が進むと CO が放出されてきた。

アルゴン (Ar)：非常に小さく窒素の $1/48$ である。

3. 封止 RGA の圧力変動とガス放出速度

RGA 封止後の圧力変動とガス放出速度の測定に用いた TULO-RGA⁴⁾ の断面を Fig. 2 に示す。RGA 封止後、グリッドの通電加熱時の温度を光学的手法で測定できるようにするために、システムに接続する部分のフランジにコパールガラス製の覗き窓を付けた。この窓は予め真空電気炉で $450^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$ の脱ガス処理してあるものを用いた。排気は、イオ

ン源フランジの予備ポートに封じ切り用ミニメタルバルブを接続し、ミニバルブを介して行った。このミニバルブにも、予め $400^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$ の脱ガス処理を行った。

TULO-RGA は Fig. 2 の状態のままで超高真空排気システムに取り付け、全体を約 200°C のベーキングを行いながら約 6 h 排気した。またベーキング中は RGA のグリッドを通電により 1000°C に加熱した。ベーキング終了後、 1000°C 通電加熱に加えて電子衝撃脱ガス (200 V , 10 mA , 2 min) を3回加算し、脱ガス排気を終了した。この状態で4~5時間室温に放置すると 2×10^{-9} Pa の真空に到達した。残留ガス組成は H_2 (90%) と CO (10%) の2種類で、それ以外のガススペクトルは観察できなかった。この状態からミニバルブを閉じた。バルブ締め付けと同時に大量の H_2 , CH_4 , CO が発生し、 10^{-5} Pa 台まで圧力は一挙に上昇した。その後、 CH_4 , CO は時間経過と共に RGA の排気作用で減り、2時間後 2×10^{-7} Pa で安定した (Fig. 3 とほぼ同じスペクトル状態)。その後は、TULO-RGA にミニバルブを付けた状態で排気システムから外し、約1年間この封止状態を続けた。1年間の温度環境は、1日の中では $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 、1年間通しては、夏の最大で 40°C 、冬の最低では $4 \sim 5^\circ\text{C}$ 程度の変動があり、それに連動するように全圧は 10^{-7} Pa 台で変化した。

封止は2005年11月3日に実施した。それから3ヶ月経過した2006年2月6日における残留スペクトルを Fig. 3 に示す。この3ヶ月の間に、フィラメントの点灯と消灯を数十回、通電による 1000°C のグリッド昇温を数十回繰り返した。点灯及びグリッドの 1000°C 昇温により、一時的な圧力の増大 (10^{-4} Pa 台) が起こったが、5~6時間経過すると $4 \sim 5 \times 10^{-7}$ Pa の圧力まで下がった。圧力上昇の主成分は $m/z=2$ の H_2 と、 $m/z=28$ の CO ($m/z=12$ の C から判断) であった。その後2006年5月7日から2006年9月6日までの約3ヶ月間、フィラメントを消灯したままで室内に放置した。この状態から、再びフィラメントを点灯した直後のスペクトルを Fig. 4 に示す。最大ピークは $m/z=28$ であるが、 N の $m/z=14$ のピークと Ar の $m/z=40$ のピークが観察されたので、封止 TULO-RGA にリークが発生したと判断した。その理由は、リークがあった場合、酸素はベーキングされた壁にはほぼ100%が吸着されて気相には現れないが、窒素

Fig. 3 Accumulated gas spectrum at three months after sealed off from a pumping system.

は分子の形で残留ガス成分として残り、空気中に在る約1%のアルゴン $m/z=40$ も残留ガス成分に残ることによる。そのリーク量を概算してみると、封止 RGA の容積 $V'=0.36 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 3 ヶ月間の上昇圧 $\Delta P=3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 3 ヶ月の経過時間 $\Delta t=8 \times 10^6 \text{ s}$ として、 $V \Delta P / \Delta t=1.4 \times 10^{-14} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ と求まり極微量であった。しかし、Fig. 4 の状態から点灯を1週間続けると、 N_2 ガス ($m/z=14$ から判断) と、 Ar ($m/z=40$) のピークはスペクトルからは消えた。このスペクトルを Fig. 5 に示す。

Fig. 4 のスペクトル状態はリークによる結果か否かを確かめるために、フィラメントを消灯し、封止 RGA 全体 (Fig. 2 の状態) をヘリウムを満たしたプラスチックパックの中に入れ、2週間放置してみた (時々ヘリウムは補充した)。その後、再点灯してみたがヘリウムの増大は観察できなかった。続いて点灯と消灯を1~2日毎に繰り返し見ると、Fig. 4 と Fig. 5 を繰り返すことが分かった。この動向から、封止後に RGA の排気作用によって排気される窒素、アルゴンは、消灯時には再放出されるが、連続点灯時には排気されてピークとして現れないことが分かった。従って、点灯後平衡圧に達した封止 RGA から得られるスペクトルは、RGA 内に一定量のガス放出源が存在する結果として現れるスペクトルであって、突発的なガス放出 (グリッドの加熱脱ガスやバ

ルブ封止時のガス放出など) や微少なリークによって蓄積したガスなどの影響を受けないことが明らかになった。本封止実験終了直前 (一年経過した時点) の平衡圧でのスペクトルを Fig. 6 に示す。

この1年間の封止残留ガス分析の結果から明らかなように、TULO-RGA をベーク排気した後、封止して得られた数時間後の平衡状態は、TULO-RGA のバックグランドガス放出であり、そのガス成分は H_2 , CH_4 , CO の3種類であることが分かった。その値は次のようになる。

Fig. 3 のスペクトル強度から、

$$I_{\text{H}_2}=9.69 \times 10^{-12} \text{ A}, I_{\text{CH}_3}=9.69 \times 10^{-14} \text{ A},$$

$$I_{\text{CO}}=1.11 \times 10^{-13} \text{ A}$$

である。これを TULO-RGA を稼動させるソフト Tware32⁵⁾ により、窒素換算圧の分圧強度に変換すると、

$$\text{H}_2=70.5\%, \text{CH}_4=9.3\%, \text{CO}=20.3\%$$

となる。ここで、 CH_4 ($m=16$) は、ESD の O ($m=16$)、 CO からのクラッキング O 原子 ($m=16$) と重複するので、 CH_3 ($m=15$) の強度で求め、 CH_4 の CH_3 のクラッキングバタ係数0.86を使って算出した。

TULO-RGA の内蔵 BA 真空計による窒素換算全圧は $1.88 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ であるから、これより残留ガス分圧は、

$$P_{\text{H}_2}=1.32 \times 10^{-7} \text{ Pa}, P_{\text{CH}_4}=2.03 \times 10^{-8} \text{ Pa}, P_{\text{CO}}=3.81$$

Fig. 4 Accumulated gas spectrum through three months without any operation.

Fig. 5 Accumulated gas spectrum after a week from Fig. 4 with filament on.

Fig. 6 Accumulated gas spectrum after about one year the sealed off from a pumping system.

$\times 10^{-8}$ Pa

となる．この結果と Table I の結果を， $Q = SP$ の式に代入して各気体別のガス放出速度を求めると

$Q_{H_2} = 8.8 \times 10^{-13}$ Pa m³/s, $Q_{CH_4} = 1.2 \times 10^{-13}$ Pa m³/s,
 $Q_{CO} = 1.0 \times 10^{-13}$ Pa m³/s

が得られる．これが TULO-RGA の気体別バックグラウンドガス放出速度である．

4. 新しいガス放出速度測定法の提案

封止残留ガス分析法で求めた TULO-RGA の 3 種類のガス放出速度は，熱陰極フィラメント，グリッド，イオン源フランジ，四重極，2 次電子増倍管，内外 2 つの外筒管，リード線，真空端子など，多くの金属とセラミック部品から放出された集積分圧に，別の同等機種（ULO-RGA）から得たガス種別排気速度を乗じて求めた値であるから，TULO-RGA の真のガス放出速度とは多少異なる．しかし，本試験を含め繰り返した幾多の実験では，200℃ $\times$ 6 h 程度のシステムベーキングを行った後，グリッドに 1000℃程度での通電加熱を行い，さらに電子衝撃加熱を加えれば，確実に 10^{-9} Pa 台のシステム到達圧が得られ，バルブ封止すれば，Fig. 3 のスペクトルが得られる．従って，上に列記した程度以上のガス放出速度を有するサンプル（小型真空容器や微量ガス源素子）であれば，TULO-RGA にサンプルを接続し，サンプルのガス放出率（表面積が明らかな場合）測定が可能になる．

このような考察に基づき，新しいガス放出速度計測システムとして，Fig. 7 の様な構成を本報において提案する．このシステムでは，サンプルが直径 100 mm，長さ 130 mm 程度の容積約 1 リットルの円筒状真空容器だった場合，表面積は 0.056 m² になるから， 10^{-13} Pa m³/s $\div$ 0.056 m² = $\sim 2 \times 10^{-11}$ Pa m/s 程度までのガス放出率を求めることができる．本封止 RGA ガス放出速度測定法で求めた TULO-RGA の 10^{-13} Pa m³/s 台の水素ガス放出速度は，ベーキング条件，グリッドの脱ガス条件によって多少変化すると思われるが，RGA の排気作用による気体別排気速度は比較的に安定であり，RGA の“その場ガス放出速度”さえ正確に求められれば，本封止 RGA ガス放出速度測定法の精度は高められる．例えば Fig. 7 に示したように，サンプルと RGA の間に

Fig. 7 Example system of the new gas analysis and outgassing rate measurement from a sample.

遮断バルブ MV を入れ，測定前にバルブ MV を閉じ，RGA の“その場ガス放出速度”を求めておき，その後に AV と MV の両バルブを開け，十分に排気を続けて安定化させる．次に，AV を閉じて得られる全ガス放出速度から“その場ガス放出速度”を差し引けば，サンプルの真のガス放出速度が求められる．

また，Fig. 7 のシステムでは，サンプルの温度をサンプルの外に巻いた電熱線加熱により 0.5℃/s $\sim$ 1℃/s 程度の昇温速度で上昇させれば（AV は開），サンプルの昇温脱離測定も行うことが可能である⁶⁾．更に温度 T をパラメータとしたスペクトル強度を $\Delta Q(T) = \Delta P(T)S$ として求め，アレニウスプロットから外挿法を使って室温における値を推測することも可能である．この手法を用いれば， 10^{-12} Pa m/s 台の極高真空向け材料のガス放出率も測定可能である．これまでの超高および極高真空向け材料のガス放出率測定は，スループット法か SRG を用いるビルドアップ法しかなく，前者は測定系からのガス放出とポンプ作用の影響が無視できないし，後者は水素に限られる上，水素吸着サイトに水素が飽和吸着するまで（0.2% BeCu の場合，最低でも 3 週間）待たなければならない⁶⁾．どちらも大がかりなシステムと，時間，労力が必要である．これに対して，RGA のポンプ作用を使っ

てガス放出を求める本報の封止 RGA ガス放出速度測定法は、動的状態で複数のガス種に対してのガス放出速度（率）を、小サンプルを用いて簡単に求めることができる。

5. 考 察

封止 RGA を用いてサンプルのガス放出速度を測定する本提案は、予め理論立てて系統的に実験を行ったのではなく、低ガス放出 RGA を封止して長期間動作させる機会が有り、試したところ動作時の圧力が 10^{-7} Pa 台を保持できることから考案されたものである。また、本報に載せた 8 種類の気体に対する RGA の排気速度も、本封止 RGA ガス放出速度測定法のために新たに測定されたデータではなく、別の機会に得ていたデータを活用したものである。このため、水とヘリウムのデータは無い。従って、この新しい封止 RGA ガス放出速度測定法を用いてサンプルのガス放出速度測定を行う場合は、使用する RGA の排気速度を改めて測定する必要がある。しかし、Table I に示した排気速度は、TULO-RGA の前の機種（ULO-RGA）から得た値ではあるが、TULO-RGA と ULO-RGA との違いは、全圧測定用の BA 真空計（白金イリジウム合金の細針 $\phi 0.2$ mm, $^{\circ}13$ mm）が付いているか否かだけで、グリッド材やフィラメントなど、イオン源の構成は全く同等であり、電気的動作条件も同じなので、TULO-RGA と ULO-RGA との排気速度の差は殆ど無く、そのまま適用できると判断した。

メタンは、金属酸化物表面の触媒作用によりバルク内の水素と表面の炭素が反応して発生していると考えられるが、これまでのガス放出速度測定法であるスループット法とビルドアップ法では測定が困難であり、材料評価項目から外されていたガス種である。本封止 RGA ガス放出速度測定法では、放出されてくるメタンガスも極高真空構造材の材料評価の対象ガス種に加える必要があることを示唆している。

一酸化炭素については、グリッドの温度を上昇させるとその強度が増大することから、RGA グリッドからの電子刺激脱離分子（ESD）であると思われるが、100%がグリッドからであるかどうかはこの方法だけでは判別出来ない。ただ、イオンポンプで排気する封止小型真空システムに ULO-RGA を付けて、イオンポンプのオン、オフを繰り返すと、CO のスペクトルだけが無反応であるから⁷⁾、CO は RGA グリッドからの ESD と判断して良いと筆者は考えている。

最も重要である水に対する排気速度のデータが無いので、水のガス放出のあるサンプルについては本封止 RGA ガス放出速度測定法が適用出来るかどうかは不明である。水は吸着

性が高く、ベーキング後の真空壁と化学反応も起こすので、本封止 RGA ガス放出速度測定法は適用できないと筆者は考えている。

Fig. 3～Fig. 6 の何れのスペクトルにも、 $m/z=4$ のヘリウムのピークが現れている。このヘリウムピークは RGA の組立後のリーク試験時に混入するケースが殆どであるが、残留ガスとしては存在するので、ヘリウムに対する排気速度も調べる必要がある。RGA のヘリウムに対する排気速度は、アルゴンよりはさらに小さいと予想できるから、ヘリウムは封止 RGA 中で殆ど排気されないと考えてよい。本封止 RGA のこの特異性を生かせば、ビルドアップ法による超高感度のヘリウムリーク試験も可能になる。

6. ま と め

封止 RGA ガス放出速度測定法を用いて、 10^{-13} Pa m³/s 台の低ガス放出速度をガス種類別に測定することが可能であることを示し、新しいガス放出速度測定法を提案した。このガス放出速度測定法は、水素やメタンなど吸着性の低いガスにしか適用できないが、超高および極高真空に使われる材料からのガス放出は、正にこれら低吸着性のガスが問題なのであるから、それらの材料研究の道具として大変有用性の高い計測法になると筆者は考えている。

本封止 RGA の別の使い方としては、機能性ガラスに含まれる極微少泡の破壊ガス分析、新材料の極微少ガス透過試験、電子デバイスの劣化を起こす有害ガスの同定など、これまであまり考えて来なかった新しい分野の極微少ガス分析に適している。

筆者は現在、窒素封止の光半導体デバイスおよび MEMS のヘリウム加圧注入によるリーク検査（ 10^{-14} Pa·m³/s 以下）と超高真空構造材としての銅合金とチタンの比較を、本封止 RGA ガス放出速度測定法で実施中である。この結果については紙面を替えて別の機会に報告したい。

〔文 献〕

- 1) Fumio Watanabe: Shinku 48 (2005) 625.
- 2) Fumio Watanabe: Shinku 48 (2005) 633.
- 3) 真空実験室社で出している TULO-RGA の前モデルで BA 真空計無しのタイプ。ガス放出・排気作用は文献 4) TULO-RGA100 に同等。
- 4) 真空実験社製：BA 真空計複合型超低ガス分析計 TULO-RGA100
- 5) 米国 Inficon 社 Tware32.
- 6) F. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol. A 22 (2004) 181 and 739.
- 7) F. Watanabe and N. Kasai: J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999).