極高真空領域における物理吸着研究装置の開発

河原幸太*・加藤勇樹・久保田康介・山川紘一郎・荒川一郎

学習院大学理学部 ☎ 171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1

(2018 年 2 月 26 日受付；2018 年 5 月 24 日掲載決定)

Development of Physisorption-Study Apparatus in Extremely High Vacuum Region

Kohta KAWAHARA*, Yuki KATO, Kosuke KUBOTA, Koichiro YAMAKAWA and Ichiro ARAKAWA

Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro Toshima-Ku, Tokyo 171-8588

(Received February 26, 2018 ; Accepted May 24, 2018)

An experimental system was developed for the physisorption study of hydrogen at substrate temperatures between 1.8 K and 10 K and at pressures down to 10^{-10} Pa. The vacuum system was separated into two rooms by a bulkhead ; the upper chamber contained a cryostat equipped with a 4 K mechanical refrigerator and the lower one a substrate kept in an extremely high vacuum. Helium was liquefied at the refrigerator in the upper chamber and was stored in a pot in the lower one. The substrate was directly attached to the helium pot. The substrate temperature was controlled with an accuracy of 0.1 K by a heater located in the helium pot. The adsorption density of hydrogen physisorbed on the copper surface was measured with use of the electron stimulated desorption method. The mean residence time of hydrogen was directly determined by applying this technique to the transient state of adsorption. The adsorption isotherms were obtained by monitoring the hydrogen ion yield as a function of the pressure in the adsorption equilibrium state.

KEYWORDS : extremely high vacuum, cryopumping, hydrogen, adsorption isotherm, mean residence time

1. は じ め に

極高真空 (10^{-9} Pa 以下) の達成を目指すとき、排気しなければならぬ主な残留ガスは水素である。水素の排気に対して有効な手段の一つにクライオポンピングがある。クライオポンピングの排気速度・到達圧力等の排気特性を理解するためには、低温表面上の水素の物理吸着特性を明らかにしなければならない。

低温での物理吸着特性に関する研究は、20 世紀半ばの超高真空技術の実用化とともに始まった。1980 年代までに、水素とヘリウムに対する液体ヘリウム温度前後の低温表面の排気特性が 10^{-8} Pa 以上の圧力範囲で調べられた^{1, 2)}が、それ以下の圧力における信頼できるデータは報告されていなかった。Benvenuti らは、ステンレス鋼表面上の水素の吸着等量線を測定したところ、 10^{-8} Pa 以下の領域において水素の圧力が異常に高く平衡圧

力が温度によらないという結果を得、これは低温面への輻射による脱離が原因であると報告している³⁾。Arakawa と Tuzi は、多孔質な二酸化炭素凝縮層への水素の吸着等温線を測定し、上と同様な異常温度依存性と共に、単分子層形成時に起こる水素の二次元凝縮を報告した^{4, 5)}。また、Wallen はステンレス鋼とパイレックスガラス上の水素とヘリウムの吸着等温線を超高真空・極高真空域において測定し、およそ 10^{-7} Pa より低い圧力域における Dubinin–Radushkevich–Kaganer (DRK) 式からの逸脱を報告している^{6, 7)}。21 世紀に入っても、コールドボア加速器の実用化に関連して、欧州共同原子核研究所 (CERN) の研究グループによって超高真空領域の水素・ヘリウムの物理吸着現象の研究が継続されたが⁸⁾、水素被覆率 0.1 以下、圧力 10^{-9} Pa 以下の極高真空領域における水素の吸着現象は明らかにされていなかった。

Arakawa らは、電子励起脱離 (Electron Stimulated Desorption, ESD) 法と飛行時間測定 (Time of Flight, TOF) 法を銅表面上に物理吸着した水素の吸着密度の測

* E-mail : 17141005@gakushuin.ac.jp

定に用いて、平衡状態および過渡状態における水素の吸着特性を調べ、温度 4.2 K、圧力範囲 10^{-10} – 10^{-4} Pa、被覆率範囲 0.02–1 の水素の吸着等温線を測定した⁹⁾。しかし、液体ヘリウムタンクに試料を直付けした冷却機構であったために、測定の継続時間に制限があるという問題があった。

本研究では、4 K 冷凍機を用いた機械式クライオスタットを組み込み、新たな装置を開発した。非常に時間のかかる吸着等温線の測定を行う上で、この方式は大きな利点を持つ。平衡状態の測定だけでなく、平衡状態に向かう過渡状態の測定を行うことで、吸着分子の平均滞在時間 τ および凝縮係数 c を得ることができる。2 章では、装置について詳しく説明し、 τ を直接測定する原理を記す。3 章では、測定結果の例を挙げる。

2. 実験装置及び方法

2.1 冷却系

クライオスタットと真空容器の概略図を Fig. 1 に示す。クライオスタットはアルバック・クライオ (株) に依頼し製作した 4 K ヘリウム冷凍機付きのものである。クライオスタットには、ヘリウムを液化するための 4 K 冷凍機が搭載されている。真空槽は、隔壁によってヘリウム液化部 (上部) と試料室 (下部) に分かれている。一定量のヘリウムガスを予め気体導入系から導入し、冷凍機により冷却したポット内で液化して、下部に設置したヘリウム溜めに集める。ヘリウム溜めで気化したヘリウムは再度上部の液化室で液化され、ヘリウム溜めとポットの間を循環する。この気化と液化が繰り返すことで、ヘリウム溜めの温度が一定に保たれる。

無酸素銅製の基板は多結晶であり、電解研磨などの表面加工は行っておらず、ヘリウム溜めの底板と一体になっている。室温の真空槽からの熱輻射の影響が可能な限り小さくなるように、4 K と 80 K の輻射シールドで基板を二重に囲んだ。輻射シールドには、電子線、レーザーの導入と脱離イオン検出用の穴をそれぞれ開けた。基板温度はヘリウム溜め内のシリコンダイオード温度計で測定した。温度計と基板の温度差は、無酸素銅の熱伝導率と穴から流入する熱輻射から概算すると、測定の誤差に比べて十分小さい。

気体ヘリウムの導入にはマスフローコントローラ (SEC-E40, HORIBA STEC) を用いた。ヘリウム導入系の安全弁 (1.2 atm で作動) が開くまで導入し続けた結果、ヘリウム液化室 (容量 42 cc)、ヘリウムポット (容量 85 cc)、さらに両者をつなげている配管は全て液体ヘリウムで満たされた。その状態で銅基板温度は 3.8 K に至った。ヘリウム溜め内部に設置したカートリッジヒー

Fig. 1. (color online). XHV chamber equipped with the cryostat system. The vacuum chamber is separated into two rooms by a bulkhead. The upper room contains a refrigerator, and the lower room contains a Cu substrate and an ESD-TOF system. Helium is liquefied at a liquefying pot of the refrigerator and is accumulated in a reservoir. The temperature of the substrate was dropped to 1.8 K by pressure reduction in the reservoir and was raised to about 10 K by an electric heater.

ター (HRT-50, LakeShore) により、基板温度は 3.8–10 K の範囲で制御した。また、時間の制限はあるが、ヘリウム溜め内の減圧により基板を 1.8 K まで冷やすことも可能である。

液化室の収められた上部真空槽は、ターボ分子ポンプ (TMP3, TMU071P, PFEIFFER, 60 L/s) とダイアフラムポンプ (MVP015-2, PFEIFFER, 15 L/min) を直列につないで排気した。測定を行う下部真空槽は、2 台のターボ分子ポンプ (TMP1, TH260M, 大阪真空, 285 L/s ; TMP2, HiPace80, PFEIFFER, 67 L/s) と 1 台のスクロールポンプ (DIS-250, ULVAC) を直列に接続して排気した。また、チタンゲッターポンプ (956-7015, CANON ANELVA) を用いて、化学的活性ガスを吸着・排気した。試料室の圧力 p は、A-T ゲージ (Ax TRAN, ULVAC) で測定した。表示値は、窒素ガスに対して値付けされているために、窒素に対する水素の比感度係数 0.491¹⁰⁾を用いて補正

した。ゲージは室温 T_g での圧力を測定していることから、熱遷移を考慮し、以下の式を用いて温度 T_s の低温面に吸着した分子の平衡蒸気圧 p_s を求めた。

$$p_s = p \sqrt{T_s/T_g} \quad (1)$$

下部の真空槽を 200°C で 6 時間ベーキングした後、冷凍機を始動して基板を 3.8 K まで冷却したところ、試料室の到達圧力は窒素換算値で 2×10^{-10} Pa となった。

2.2 検出系

電子励起脱離するイオンを飛行時間測定により質量分析し、低温表面上に物理吸着した水素分子の吸着密度を求めた。用いた電子銃の構造と ESD-TOF システムの概略図をそれぞれ Figs. 2, 3 に示す。スキャナーに鋸歯状波を印加して電子線を走査し、スリットを通過させてパルス化した。印加する電圧の立ち上がり時間を変えることによってパルス幅を制御した。二組の偏向板を用い

Fig. 2. Schematic diagram of the electron gun. The dashed line represents the trajectory of electrons. The electron beam was scanned, and the pulsed beam was extracted through the slit.

Fig. 3. (color online). Schematic of the ESD-TOF system. The dashed line represents the trajectory of electrons. The dotted line represents the trajectory of ESD ions.

て、電子線が輻射シールドの穴を通過し、銅表面に入射するように調整した。ドリフトチューブに負電位を与えることによって、脱離した陽イオンは加速される。この時、イオンの質量によって加速度が異なるため、飛行時間による質量分析が可能となる。脱離イオンの検出には二次電子増倍板 (Micro-Channel Plate, MCP) を用いた。試料からドリフトチューブ先端までの距離は 38 mm, ドリフトチューブの全長は 258 mm, ドリフトチューブに印加する加速電圧は 300–350 V とした。電子が基板に衝突した時の制動放射による光を検出した時刻を $t=0$ とした。

得られた TOF スペクトルを Fig. 4 に示す。表面温度は 4.0 K, 水素平衡圧力は 3.3×10^{-7} Pa である。電子エネルギー 300 eV, パルス幅 300 ns, ドリフトチューブ電圧 350 V, 繰り返し周波数 5 kHz, 時間分解能 20 ns/channel を用いた。異なった質量のイオンが同じ運動エネルギーを持つ時の速さは、質量の平方根の逆数に比例する。よって、イオンの運動エネルギーと速さを同時に知ることができれば、質量を知ることができる。1.6 μ s, 2.5 μ s, 3.0 μ s に現れたピークは、計算によりそれぞれ H^+ , H_2^+ , H_3^+ である。ここでは加速電圧を大きくすることで、イオンの脱離直後の運動エネルギーを無視して計算した。それぞれのピークは重なりが少なく、はっきりと分離できている。 H^+ は主に水素分子の解離性イオン化によって生成されることから、我々は、単分子層以下の領域では H^+ の ESD 強度が物理吸着した水素分子の密度に比例すると仮定した。また、吸着等温線の測定から H_2^+ と H_3^+ の ESD 強度は吸着密度の 2 乗に比例する

Fig. 4. (color online). TOF spectrum of H^+ , H_2^+ , and H_3^+ desorbed by electron stimulation from the Cu substrate at the substrate temperature of 4.0 K and the hydrogen pressure of 3.3×10^{-7} Pa.

変化が観測され、水素分子が解離して他の分子と衝突することで生成されるためと考えた。

試料表面に吸着した水と炭化水素を取り除くため、レーザーアブレーション法を用いた。レーザーはNd-YAGレーザー (INDI-40-10GU-IR-E, Spectra-Physics) を用いた。パルスエネルギー 450 mJ, 波長 1064 nm, パルス幅 5–8 ns, 繰り返し周波数 10 Hz, ビーム直径 10 mm 未満である。Nd-YAG レーザーから出た光を2つの平面鏡 (TFVM-30C05-1064, シグマ光機社, 適応波長 1064 nm) を用いて反射し, ガラス窓を通して真空槽に入射した。

2.3 測定原理

これまでの測定では, 圧力をベース圧力から目標圧力まで上昇させ, その後一定に保つことで過渡状態を実現していた⁹⁾。この時, 圧力はステップ関数的に上昇させることが理想的だが, 実際には目標圧力に到達するまでに時間がかかるため困難である。本実験では試料表面にレーザーを照射して水素を脱離させることで, 平衡状態を崩し過渡状態を実現した。この手法の利点は, 瞬間的に吸着密度を減らせる点である。また, この手法では, レーザー照射前の初期の平衡状態と吸着密度の増加から再び得られる平衡状態は等しくなる。

水素分子の表面への入射頻度を Γ とすると, 吸着頻度は凝縮係数 c を用いて $c\Gamma$ となる。また, 脱離頻度は吸着密度 σ と平均滞在時間 τ を用いて σ/τ となる。平衡状態において, 吸着頻度と脱離頻度は釣り合っているの

$$c\Gamma = \sigma/\tau \quad (2)$$

吸着エネルギー (= 脱離の活性化エネルギー) E_d , c , τ は σ に依存しないと仮定し, 脱離は純確率的・熱的過程であるという簡単なモデルを考える。 k_B をボルツマン定数, τ_0 を定数として, 温度 T_0 での τ は以下の式で表される。

$$\tau = \tau_0 \exp(E_d/k_B T_0) \quad (3)$$

現実の系において τ_0 の正確な値を知ることは困難であるが, ここでは $\tau_0 = 10^{-13}$ s を用いた⁹⁾。

一方, 過渡状態での吸着密度の時間変化は, 吸着頻度と脱離頻度の差で表すことができ, 以下の微分方程式に従う。

$$d\sigma(t)/dt = c\Gamma - \sigma/\tau \quad (4)$$

$t \geq 0$ において, 温度一定 ($T = T_0$), 圧力一定 ($p = p_0$), $\sigma(0) = 0$ の条件下で式 (4) を解くと, 以下のようになる。

$$\sigma(t) = c\Gamma\tau\{1 - \exp(-t/\tau)\} \quad (5)$$

$$\Gamma = p_0/\sqrt{2\pi mk_B T_g} \quad (6)$$

したがって, 吸着密度の時間変化を測定し, τ をパラメータとしてフィッティングすることにより, τ を求めることができる。

3. 測定例

3.1 平均滞在時間

基板温度 5.0 K, 水素平衡圧力 3.2×10^{-7} Pa における H^+ の ESD 強度の時間変化を Fig. 5 に示す。レーザー照射は時刻 $t = 80$ s の時点で行なった。レーザー照射により一時的に圧力と温度は上昇したが, $t \sim 600$ s で元の圧力・温度に戻り安定した。温度が安定していた $t = 1000$ – 4000 s における ESD 強度を式 (5) でフィッティングし, $\tau = 925$ s を得た。

3.2 吸着等温線

吸着平衡状態を保ちながら 10^{-10} Pa から 10^{-5} Pa まで水素圧力を徐々に上昇し, H^+ , H_2^+ , H_3^+ の収量の変化を測定することによって, Fig. 6 を得た。ここで, H^+ 収量と圧力の関係が吸着等温線に相当する。まず, (a) の等温線を見ると, 10^{-8} Pa 以下の圧力域では, 圧力に関係なく H^+ 収量が一定であった。この領域で検出された H^+ は, 表面に物理吸着した水素分子によるものではなく, 銅に含まれている水素や, 銅表面に吸着した水や炭化水素に由来する。圧力が 10^{-8} Pa を超えると, H^+ 収量が徐々に増加し始めた。そして, 4×10^{-8} Pa から $5 \times$

Fig. 5. (color online). Time development of the ESD yield of H^+ and substrate temperature. The substrate temperature was controlled at 5.0 K, and the equilibrium pressure of hydrogen was 3.2×10^{-7} Pa.

Fig. 6. (color online). Dependence of the ESD yields of H^+ , H_2^+ , and H_3^+ on the H_2 pressure at (a) 4.0 ± 0.1 K and (b) 5.0 ± 0.1 K.

10^{-8} Pa にかけて H^+ 収量が大きく増加し、その後飽和していることから、これらは水素の二次元凝縮と単分子層形成をそれぞれ示していると考えられる。これほど圧力に対して急激な立ち上がりは、これまで観測できていなかった。以前の装置での 4.0 K の等温線の測定時間は 8 時間程度であり、吸着平衡状態に達していなかったと考えられる。本実験では、測定に 26 時間程度を費やし、吸着平衡状態になるまで十分待ったため、急激な立ち上がりが観測できたと考えた。単分子形成時の圧力である 5×10^{-8} Pa においては、吸着平衡に達するまでに 9 時間ほどかかっている。また、 H_2^+ 、 H_3^+ についても 5×10^{-8} Pa と 2×10^{-7} Pa に立ち上がりが観測されたことから、それぞれ単分子層形成、第二層形成と判断した。さ

らに、(a) と (b) の二つの吸着等温線では、基板温度が異なるにもかかわらず、二次元凝縮と水素の単分子層形成の圧力に大きな差が見られない。その異常性は、5.0 K の測定で得られる吸着の諸パラメータを基準として、4.0 K で予想される振る舞いと実測値を比較することで以下のように明らかになる。5.0 K で得られた平均滞在時間 $\tau(5.0 \text{ K}) = 925 \text{ s}$ と式 (3) を用いると、 $\tau(4.0 \text{ K}) = 9 \times 10^6 \text{ s}$ が得られる。この値から、実際の測定において平衡状態に達するまで待つことは不可能であり、これまでの測定を含めて、平衡状態を実現できていないのではないかと指摘ができる。仮に平衡状態に達しているとする。単分子層形成時の圧力を p_m 、かつ c は温度によらず等しいとして式 (2) を変形すると、 τp_m は定数となり、上記の 4.0 K 及び 5.0 K の τ と $p_m(5.0 \text{ K}) = 5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ (Fig. 6 (b)) を用いて $p_m(4.0 \text{ K}) = 2 \times 10^{-12} \text{ Pa}$ と求まった。この値は実測値の $5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ (Fig. 6 (a)) より 4 桁ほど小さく、かつ測定下限より低い。本実験装置における極・超高真空領域の圧力測定の不確かさは、大きく見積もっても ± 0.5 桁程度であるので、上記のずれを圧力測定上の問題だけに帰することはできない。このような異常な温度依存性は過去にも報告されている³⁻⁵⁾が、単に平衡状態を実現できていないとして説明できるものか、未だ原因の解明には至っていない。今後はより高い温度についても測定を行い、広い温度範囲での振る舞いを明らかにする必要がある。

4. ま と め

平衡状態及び過渡状態の観測から吸着等温線及び平均滞在時間を測定するための新しい極高真空実験装置を作成した。平均滞在時間の測定では、レーザーを用いて試料表面上の水素分子を脱離させ、過渡状態を実現し、ESD 強度の時間変化から平均滞在時間を直接測定することに成功した。吸着等温線の測定では、水素のデータにおいて先行研究よりもはっきりとした二次元凝縮が観測できた。また、すでに報告されている単分子層形成時の圧力が温度に依らない異常温度依存性が本実験でも確認できた。

謝 辞

4 K ヘリウム冷凍機付き極高真空クライオスタットの設計および開発をしていただいたアルバック・クライオ(株)の方々に謝意を表します。

文 献

- 1) J.P. Hobson : *Can. J. Phys.* **37**, 300 (1959).
- 2) F. Ricca and G. Saini : *Gazz. Chim. Ital.* **95**, 636

- (1965).
- 3) C. Benvenuti, R.S. Calder and G. Passardi : *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 1172 (1976).
 - 4) I. Arakawa and Y. Tuzi : *J. Vac. Sci. Technol., A* **4**, 293 (1986).
 - 5) I. Arakawa : *J. Vac. Sci. Technol., A* **4**, 1459 (1986).
 - 6) E. Wallén : *J. Vac. Sci. Technol., A* **14**, 2916 (1996).
 - 7) E. Wallén : *J. Vac. Sci. Technol., A* **15**, 265 (1997).
 - 8) G. Moulard, B. Jenninger and Y. Saito : *Vacuum* **60**, 43 (2001).
 - 9) I. Arakawa, H. Shimizu, T. Kawarabuki, K. Yamakawa and T. Miura : *J. Vac. Sci. Technol., A* **33**, 021602 (2015).
 - 10) K. Nakayama and H. Hojo : *J. Appl. Phys.* **13**, 113 (1974).