

B8 真空技術の基礎と残留ガスの質量分析

1 実験の目的

真空技術の基礎や磁界中の荷電粒子の運動、イオン分光における残留ガスの質量分析の原理を理解するとともに、分析評価のための誤差分析法を習得することを目的とする。

2 真空技術の基礎

真空は「大気圧より低い圧力の気体で満たされている特定の空間の状態」と定義されている。物理学関係の人は、真空を「何かを行うにあたり容器内の気体が邪魔しない程度に希薄になっている状態」と考える。

真空の状態を表す量に、気体圧力がある。真空技術の分野で古くから用いられてきた圧力の単位は、水銀柱の底面に及ぼす圧力を基準にした mmHg である。その他に、cgs 単位系、SI 単位系、ヤードポンド系（単位：psi）などがあるが、現在では主として SI 単位系の Pa が用いられている。単位相互の換算を表 1 に示す。

表 1 圧力の単位

	[Pa]	[Torr]	[μbar]	[気圧]	[kg重/cm ²]	[psi]
1 Pa =1 N/m ²	1	7. 5006 × 10⁻³	10	9.8692 × 10 ⁻⁶	1.01972 × 10 ⁻⁵	1.4503 × 10 ⁻⁴
1 Torr =1 mmHg	1. 33322 × 10²	1	1.33322 × 10 ³	1.31579 × 10 ⁻³	1.35951 × 10 ⁻³	1.9337 × 10 ⁻²
1 μbar =1 dyn/cm ²	10 ⁻¹	7.5006 × 10 ⁻⁴	1	9.8692 × 10 ⁻⁷	1.01972 × 10 ⁻⁶	1.4503 × 10 ⁻⁵
1 気圧	1.01325 × 10 ⁵	760	1.01325 × 10 ⁶	1	1.03323	1.4695 × 10
1 kg重/cm ²	9.80665 × 10 ⁴	7.3556 × 10 ²	9.80665 × 10 ⁵	9.6784 × 10 ⁻¹	1	1.4223 × 10
1 psi	6.8948 × 10 ³	5.1715 × 10	6.8948 × 10 ⁴	6.8046 × 10 ⁻²	7.0307 × 10 ⁻²	1

圧力範囲により、真空の領域を表 2 のように分けている。各領域によって、その圧力を実現するための技術と用途が異なっている。

表 2 真空の領域

領域	圧力範囲	流れ	代表的なポンプ	代表的な真空計	平均自由行程 (空気, 15℃)
低真空	10^2 Pa以上	粘性流	回転ポンプ	U字管真空計 ブルドン管真空計	66 μm 以下
中真空	10^2 Pa $\sim$ 10^{-1} Pa	中間領域	回転ポンプ エジェクタポンプ ルーツポンプ	マクラウド真空計 ピラニ真空計 粘性真空計	66 μm $\sim$ 6.6 cm
高真空	10^{-1} Pa $\sim$ 10^{-5} Pa	分子流	拡散ポンプ ターボ分子ポンプ クライオポンプ	電離真空計 ペニング真空計	6.6 cm $\sim$ 660 m
超高真空	10^{-5} Pa以下	分子流	ターボ分子ポンプ クライオポンプ スパッタイオンポンプ	B - A 型真空計	660 m 以上

表 3 は、代表的な真空排気用のポンプの作動範囲をまとめたものである。この表からわかるように作動範囲については、大気圧から働くもの（補助ポンプ）とそうでないもの（高真空ポンプ）とに分類できる。高真空ポンプを作動させる際には、補助ポンプを用いてあらかじめポンプの作動可能領域（臨界背圧）にまで圧力を下げ、さらにその圧力を保っておく必要がある。

本実験においては、補助ポンプとして油回転ポンプ（RP、排気速度：0.25 m³/min）、高真空ポンプとしてターボ分子ポンプ（TMP、排気速度：12.6 m³/min、臨界背圧：10³ Pa）を用いる。

表 3 代表的な真空ポンプの作動範囲

ポンプの種類		圧 力 [Pa]					
		10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	1	10^2	10^4
容積移送式	回転ポンプ						
	ルーツポンプ						
運動量輸送式	ターボ分子ポンプ						
	拡散ポンプ						
	油エジェクタポンプ						
	スチームエジェクタポンプ						
気体ため込式	スパッタイオンポンプ						
	ソーブションポンプ						
	クライオポンプ						

次に、真空が利用される性質と用途を示す。

① 圧力差の利用

真空輸送・・・・・・・・・・・・・・・・・・低真空

② 物体からの粒子の放出を妨げない

真空蒸着、乾燥・・・・・・・・・・・・・・・・中真空

③ 走行粒子（電子、イオン、原子、分子など）との衝突を少なくする

電子管、加速管など・・・・・・・・・・高真空

④ 真空中におかれた物体への飛び込む粒子を少なくする。

- ・ 汚れを少なくする

真空冶金、蒸着・・・・・・・・・・高真空

- ・ 熱の流れを少なくする

真空断熱・・・・・・・・・・高真空

③の衝突数の問題は気体運動論の平均自由行程の問題に帰着する。表4に 25℃、1 Paの時の平均自由行程 λ を示す。 M 、 m 、 σ はそれぞれ分子量、分子の質量、衝突断面積¹である。

$$\lambda \propto \frac{T}{\sigma^2 P} \quad (1)$$

T は温度、 P は圧力である。この λ は同種気体分子相互間の衝突についての値で、他の気体分子、イオン、電子との衝突の時には補正が必要である。しかし、大体の様子は理解できる。

②の蒸発、④の汚れの問題は、壁面にランダムに入射する気体分子数に関する。気体運動論から壁面 1 m²を 1 秒間にたたく分子数 Γ_n は次式で与えられる。

$$\Gamma_n = \frac{1}{4} n \bar{v} \propto \frac{P}{\sqrt{MT}} \quad (2)$$

n は分子密度、 $\bar{v}$ は平均速度である。表4に 0℃の時の Γ_n の値を示している。なお、 Γ_m は Γ_n の分子数を質量に換算した値である。

表5は、H₂O分子に対して、圧力、 n 、 Γ_n 及び壁に入射した分子が吸着され単分子層を作るのに要する時間を示している。この表より、汚れを極度に嫌う物性研究において超高真空が必要な理由がわかる。

¹正確には衝突断面積は $\pi\sigma^2/4$ だが、 σ で表すことも多い。

表 4 分子に関する数値票

気体の 種類	M	m	σ	$\sqrt{v^2}$	$\bar{v}$		λ	Γ_n	Γ_m
				0°C	0°C	25°C			
単位		10^{-26} kg	10^{-10} m	m/s			mm	10^{22} 個/m ² s	g/m ² s
H ₂	2.02	0.335	2.75	1840	1690	1770	12	11	0.38
He	4.00	0.665	2.18	1310	1200	1260	20	8.3	0.53
H ₂ O	18.0	2.99	4.60	615	557	592	4.4	3.8	1.1
CO	28.0	4.65	3.91	493	454	475	6.0	3.0	1.4
空気	29.0	4.81	3.74	485	447	467	6.8	3.0	1.4
Ar	39.9	6.63	3.67	412	381	398	7.1	2.6	1.7
CO ₂	44.0	7.31	4.65	393	362	379	4.4	2.4	1.7
Kr	83.7	13.9	4.15	285	263	245	5.5	1.7	2.4
Xe	131	21.8	4.91	228	210	219	4.0	1.4	3.0
Hg	201	33.3	4.26	184	170	177	5.1	1.1	3.8

表 5 水分子に対する入射頻度と単分子層を作るのに要する時間

圧 力 [Pa]	気相分子密度 [molec/m ³]	単位時間に単位表面 に衝突する分子の数 [molec/m ² s]	単分子吸着層を作る のに要する時間 [s]
1×10^5	2.7×10^{25}	3.9×10^{27}	2.4×10^{-9}
1×10^2	2.7×10^{22}	3.9×10^{24}	2.4×10^{-6}
1×10^{-1}	2.7×10^{19}	3.9×10^{21}	2.4×10^{-3}
1×10^{-4}	2.7×10^{16}	3.9×10^{18}	2.4
1×10^{-7}	2.7×10^{13}	3.9×10^{15}	2.4×10^3
1×10^{-10}	2.7×10^{10}	3.9×10^{12}	2.4×10^6

①単分子吸着層を作るのに必要な水分子の数= 9.52×10^{18} molec/m²

②表面に衝突した分子は必ず吸着するとしている。

3 イオン分光の原理

荷電粒子が一様な磁界中を運動するとき、その速度と直角方向に力を受けるので、粒子はつる巻き運動を行う。特に粒子の運動方向と磁界の方向とが直角の場合には、粒子の軌道は円となる。図 1 において、一様な磁束密度 B のなかで、電荷 q 、質量 m の荷電粒子が B と垂直な平面内を速度 v で進むとき、粒子は $F = qvB$ なる大きさの力を運動方向と直角に受ける。一方、円軌道を速度 v で運動する粒子には遠心力が働く。この遠心力が F と釣り合っているとすれば、その粒子の円軌道半径 r は、

$$r = \frac{mv}{qB} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{m}{q}} \frac{\sqrt{V}}{B} \quad (3)$$

で与えられる。ただし V は粒子の運動エネルギーを電圧で表したもので、

$$qV = mv^2/2$$

である。

式(3)からわかるようにイオンを一定のエネルギーにまで加速した場合、その軌道は m/q の値に応じてそれぞれの半径の円弧となる。したがって、適当な位置にスリットを置けば、特定の質量 M のイオンのみを集めることができる。

最も簡単な場合として、一様な磁界を用いた分析器におけるイオンの軌道を図2に示す。この場合、磁界はイオン軌道を曲げると同時に一種のレンズとして働き、図に示すように一点から発した粒子はいったん広がるが、再び一点に収束される。エネルギーが同じでも m/q 値が異なる粒子は別の一点に集束するから、このような点にイオン源の出口スリットおよびイオンコレクターのスリットを置き、加速電圧あるいは磁界の強さを一定の変化率で変えて、イオンコレクターに流れ込む電流の変化を測定すれば、荷電粒子の質量スペクトルが得られる。

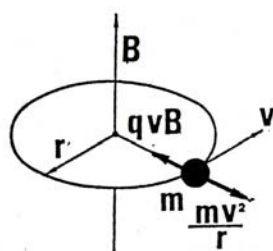


図1 磁界中の荷電粒子の運動

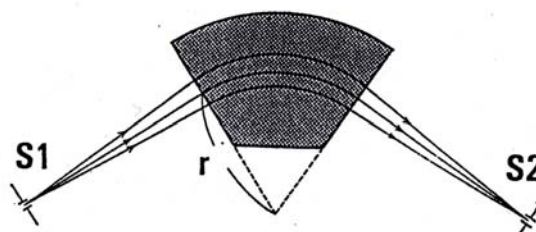


図2 一様な磁界を用いた分析器におけるイオンの軌道

4 実験装置

実験はセクター型磁石を備えた質量分析装置で行われる。装置は図3に示すように、(1) イオン源：気体をイオン化し、生じたイオンを分析部に送り込む部分、(2) 分析部：入射したイオンを m/q 比にしたがって分離し、次の検出部に送り込む部分、(3) 検出部：イオン電流を検出、測定し、最終的にはメーターの指示あるいは記録計を動かすための信号電圧を発生する部分、の3つに分けることができる。

(1) イオン源

イオン源は分析しようとする気体分子をイオン化するところであり、なるべく多くのイオンが

作れるような構造となっていなければならない。原子あるいは分子をイオン化するには加速した熱電子を用いる方法が最も普通であり、熱陰極と電子コレクターを備えている。図4はその一例で、電子はフィラメントから電子コレクターに向かって引き出され、その途中で原子・分子を衝撃してイオンを作る。発生したイオンの集まりは電子ビーム太さと同程度の広がりをもっているが、この広がりが大きいと分析部の性能が十分発揮されないので、電子ビームを一定の太さ以下に抑える工夫がなされている。電子ビームに沿って、弱い磁界（ ~ 100 gauss）をかけることもある。イオンのエネルギーのばらつきも、分析器の性能を低下させる原因の一つである。電子電流が多いほど発生するイオンは多いが、電子電流を増やし過ぎると空間電荷の影響によって電子ビームが広がるので、それに応じてイオンの空間的な広がりも大きくなり、分析部の性能は低下する。

熱陰極を備えたイオン源では、気体分子が高温の陰極表面で分解をおこしたり化学反応を起こして、もとの気体成分とは異なったイオンを生ずることがある。このような現象を抑えるためには、陰極の温度はなるべく低いことが望ましいので、従来から用いられているタングステンフィラメントのほかに、トリウム化したタングステン（thoriated-tungsten）等が使われている。また、熱陰極を用いない冷陰極放電管形式のイオン源もある。

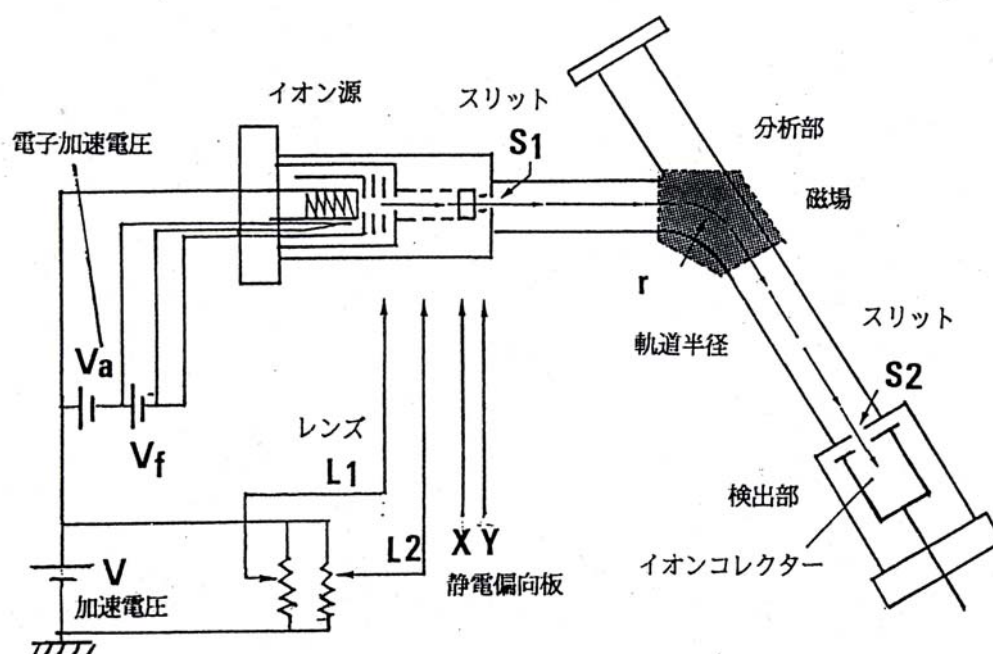


図3 実験装置

(2) 分析部

分析部は、イオン源で生じたイオンを質量 M と電荷 q の比 m/q に応じて分け、その中の特定

の m/q 値のイオンだけを検出部に送り込む役目をもつ。分析部の性能は、各種のイオンを分け、区別する能力を示す分解能で表すことができる。

電気素量 e 当たりの質量を原子質量単位で表し、これを M とすれば、すべての 1 価のイオンに対して M は整数に近い値をとる。 M を横軸にとり、検出部への出力電流を縦軸にとれば図 5 に示すような質量スペクトル図が得られる。変数 M は分析器の磁界を変えることによって、任意に選ぶことができる。質量数 M のイオンに対応するイオン電流のピークは、分析器の性能によって決まる有限の値を持ち、ピークの幅が狭いほど分解能は優れていると言える。最も一般的に定義されている分解能 C は

$$C = \frac{M}{\Delta M} \quad (4)$$

で与えられる。

(3) イオン検出部

分析部で m/q に応じて分けられたイオンを検出するところである。最も普通のイオン検出法は、イオンコレクターで受けたイオン電流を DC 増幅器で増幅する方法である。

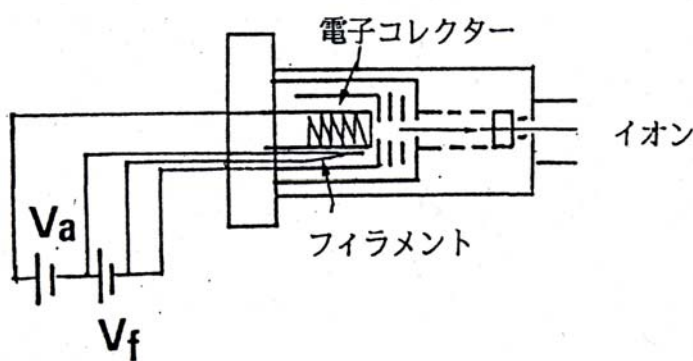


図 4 イオン源

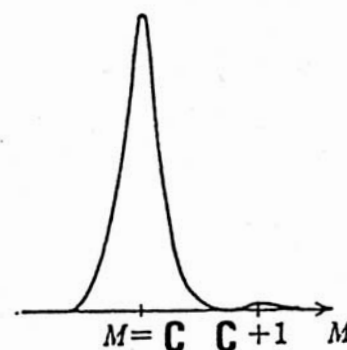


図 5 スペクトル

5 実験

(1) 動作

動作の概略を以下に述べる。まず、(1) 試料ガスをイオン源内に入れ、電子を当ててイオンを作り、(2) これを加速電圧 V で加速してイオンビームを作る（ここまではイオン源内で行われる）、次に、(3) このイオンビームを分析部に導き、垂直方向の磁場の中を通す。(4) 式 (3) の関係を満足する m/q を有するイオンだけが分析管を通り抜けてイオン検出部に入り、記録される。ここで、式 (3) を書き換え、 V (ボルト)、 B (ガウス)、 r (cm) とすると、

$$\frac{m}{q} = 4.8 \times 10^{-5} \left(\frac{r^2 B^2}{V} \right) \quad (5)$$

となる。これから、式（５）の B を次第に変えていけば任意の m/q のイオンの軌道半径が r になるときがくることがわかる。イオンコレクターにつないだ記録装置の記録紙の送りを B を変える回路に連動させておけば m/q のスペクトル、即ち質量スペクトルが得られる。

（２） 装置の調整

（a） 電子電流

図 6 に電子電流とスペクトル強度との関係の一例を示す。この例において、イオン量は電子電流に比例している。イオン分光の際には電子電流は大きい方がよい。しかし、単に電子電流を増加しただけではバックグラウンドも同じ割合で大きくなるから、常にこれがよいとは限らない。

（b） 電子加速電圧

電子加速電圧 v_a とピーク強度との関係を表す典型的な曲線を図 7 に示す。これをイオン化効率曲線というが、見てわかるように、 v_a が小さすぎるとイオンは観測されない。イオンの出現する最小電圧を出現電圧といい、原子・分子のイオン化電圧に関する量である。イオン化効率曲線が飽和すると v_a の微変動はイオン電流に殆ど影響しなくなる。

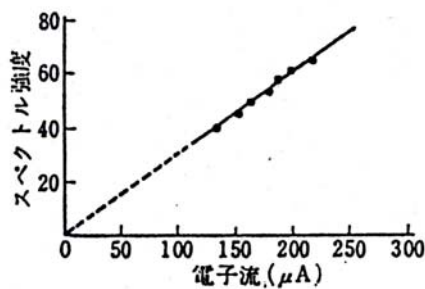


図 6 電子電流とスペクトル強度

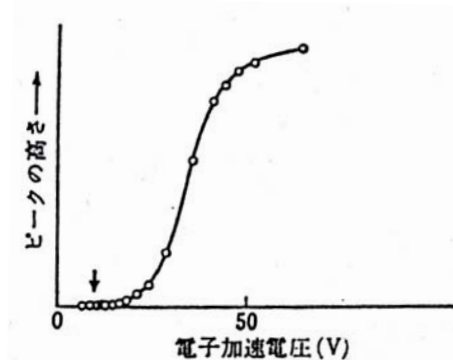


図 7 イオン化効率曲線

（c） イオン加速電圧

磁場走査を行うときにはイオン加速電圧 V を一定に保たなければならない。 V が増大するにつれてイオン量も増すことが多い。

（d） スペクトルの形状

装置がうまく調整されているか否かを知る目安の一つにスペクトル線の形がある。イオンビー

ムはコレクタースリット（幅を S とする）を通過してコレクターに入るが、コレクタースリット面においてイオンビームは有限の幅 ω を有するとしよう。図 8 はコレクターに入ってくるイオンビームを示す。式（5）の B を変化し走査を進めていくにつれて、最初図 8 の①の位置にあったビームが②③④と移動していくものとする。これに相当するピークは図 9 のようになる（図の番号は図 8 の番号に対応する）。ここで、図 8、図 9 に示すように、記号を定める、すなわち、ピークの裾幅： W 、ピークの上端の平らな部分（フラットトップ）： T 、コレクタースリット幅： S 、コレクタースリット面におけるビーム幅： ω 。これらの記号を用いれば、

$$\begin{aligned} T &= k(S - \omega) \\ w &= k(S + \omega) \end{aligned} \quad (6)$$

である。ただし、 k は記録紙の送り速度、走査速度によって決まる定数である。式（6）より

$$\frac{\omega}{S} = \frac{w - T}{w + T} \quad (7)$$

となる。

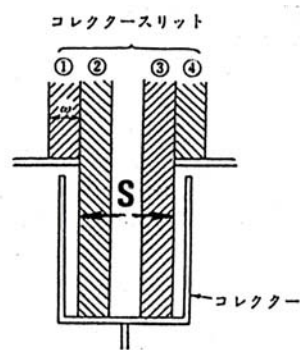


図 8 コレクタースリットとイオンビームの関係

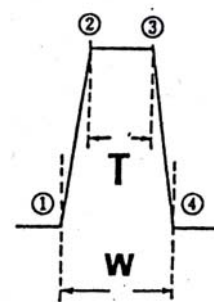


図 9 ピーク形状

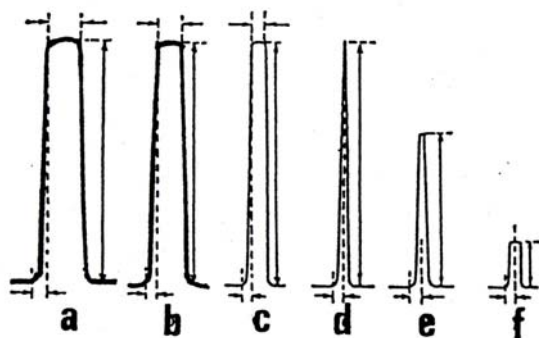


図 10 左から右へコレクタースリット幅を小さくしてゆくときのピークの形状

$S > \omega$ のとき図 10 の a のようなピークを得たとする。コレクタースリット幅 S を小さくして行くとピークは次第に図 10 の b、c のようにフラットトップ幅 T を縮小していき、 $S = \omega$ になると $T = 0$ となり高さが a、b、c などと同じであるが鋭いピーク d となる。さらに、 S を小さくし、 $S < \omega$ となるとビームは一部分しかスリットを通過しなくなり、ピークは次第に高さを減じ、再びフラットトップが現れ、e、f のように変化してゆく。図 10 の a から d はイオンの全量を測定しているが、e、f においてはイオンの一部分だけが記録されている。分析を行うためにはある質量 M のイオンの全量を測定する方がよいからピークは必ずフラットトップを示さなければならない。d の場合は別である。しかし、いたずらに長いフラットトップを測定するのは時間がかかって好ましくないし、後で述べる分解能の問題が入ってくる。d の状態で全質量 M の範囲を測定できれば最もよいわけであるが、実際にはある M のピークを選び、フラットトップができるように装置を調整する。 $S > \omega$ なることが必要条件である。 ω をできるだけ小さくするようにイオン源の諸条件（電圧、磁場の位置等）を調整する。

(e) 分解能

ある程度以上 M が大きくなると、相隣るピークが重なって区別できなくなる。 V を一定にして磁場走査を行う場合を考える。 k を定数とすると式 (5) から

$$\frac{d(m/q)}{dB} = kB \quad (8)$$

これは、 B が大きくなるにつれて、同じ大きさの磁場変化に対してコレクタースリットを通過するビーム数が増大することを示す。このため、隣り同士のスペクトルが重なり合って区別がつかなくなる。この区別ができる極限の M 値を装置の分解能という。例えば、 M が 50 のピークが、はじめて M が 51 のピークと区別できなくなるような装置があれば、その分解能は $M / \Delta M = 50$ である。

一般に、 ΔM を 1 とか 2 とかに固定して分解能を求めるのは適さないことが多く、その時は注目する M に関して、その広がり求めて分解能を導く。 ^{20}Ne のスペクトルの概略を図 11 に示す。この

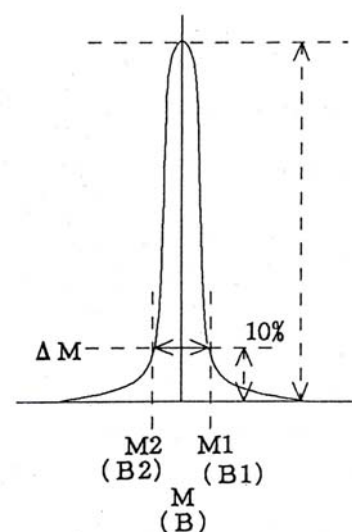


図 1 1 分解能を求めるときの模式図

時、 ^{22}Ne が分離されているので、分解能が 10 程度はあることがわかるが、正確な値はわからない。そこで、ピークを中心に相当する質量を M ($= 20$) とし、ピークの高さの 10% の位置の質量を、 M を中心にして高い方を M_1 、低い方を M_2 とする。この時、式 (4) は

$$C = \frac{M}{\Delta M} = \frac{M}{M_1 - M_2} \quad (9)$$

と変形される。実際には、中心及び 10% の高さを示す B 、 B_1 、 B_2 ($< B_1$) 求めて、

$$C = \frac{M}{M_1 - M_2} = \frac{B_2}{B_1^2 - B_2^2} \quad (10)$$

から分解能が求められる。

6 検討事項

(1) 測定

- イオン源に Ne ガスを導入し、数種類の加速電圧で磁場を走査させながら ^{20}Ne 、 ^{22}Ne のスペクトルを得よ。
- イオン源から Ne ガスを抜き、 Ne のスペクトルを測定したときと同じイオン加速電圧で、磁場を走査させながら、残留ガスのスペクトルを得よ。

(2) データ解析

実際は、スペクトルを得るだけで終わりではない。きちんと解析されて初めて意味をもつ。本実験においては不確定要素が多く、着実なデータ整理がなければまともな結果はでてこない。用いるのは最小二乗法と式 (5) である。以下の手順で解析してみよう。

- ① 各加速電圧のグラフから ^{20}Ne と ^{22}Ne のピーク位置を読み取り、表にまとめる。
- ② 表から ^{20}Ne と ^{22}Ne に対して、 $V - B^2$ のグラフを書き、最小二乗法を用いて傾きと相関係数を求める。式 (5) に従うとすると、このグラフは原点を通るはずである。設定した電圧と実際のイオン加速電圧の間にいくらかのオフセットがあるとして、そのオフセット量を求め、原点を通るグラフを作成せよ。その時の傾きと式 (5) から磁石の曲率半径 r を求めよ。

- ③ ^{20}Ne と ^{22}Ne に対して、 $\sqrt{V} - B$ のグラフを書き、②と同様のことを行え。この時、オフセットは磁束密度 B に対して現れる。
- ④ ②で求めた r は実際の値から V のみはずれているとしたときの値であり、③で求めた r は B のみはずれているとしたときの値である。実際は V も B もずれているので、 r は両者の間にあるはずである。後で行う残留ガスの結果と併せてどちらがより多くずれているのか、またはどちらがずれているのが確からしいか考えよ。
- ⑤ 各加速電圧のグラフから残留ガスのピーク位置を読み取り、表にまとめる、
- ⑥ $V - B^2$ のグラフを書き、同一元素と思われるものに対して、直線を引く。その時の傾きと相関係数、 y 切片の値を求める。②で求めた r を用い、各元素の質量を求め、その物質を推定する。これらが残留ガス中に存在している。
- ⑦ $\sqrt{V} - B$ のグラフに対しても同様のことを試みる。
- ⑧ Ne ガスが導入されているときと、残留ガスのみの時では、イオン化ポテンシャルが異なるので、オフセットの値が大きく異なる。⑥と⑦の結果を比較して、そのオフセットは電圧 V により大きく加わるのか、磁束密度 B により大きく加わるのかを考察せよ。
- ⑨ 以上のことをまとめて、イオン分光を用いて元素分析を行うことについて思うところを書け。
- ⑩ ^{20}Ne と ^{22}Ne が存在するグラフから各加速電圧における分解能を求めることができる。これらの値を求め、イオン分光では加速電圧が高くなると分解能がどうなるか調べよ。
- ⑪ ^{20}Ne と ^{22}Ne のグラフからこれらの同位体の存在比を得ることができる。一般に、同位体の存在比はイオン分光の加速電圧に依存しないはずである。各加速電圧に対する ^{20}Ne と ^{22}Ne 元素の同位体存在比を求め、このことを確かめよ。
- ⑫ 最後に、この実験を通じて思いついたことや感想を述べよ。

7 参考文献

- ・中山勝矢，真空技術実務読本，オーム社，1994 年
- ・平谷雄二，ビジュアル真空技術，コロナ社，2001 年