

Thermal Desorption による残留気体の分析

Analysis of the Residual Gas in Ultrahigh Vacuum by Thermal Desorption Technique

斉藤 恒成・上満 信男・富永 五郎

Tsunenari SAITO・Nobuo UEMITSU and Goroh TOMINAGA

真空装置内の残留気体を分析するためには、普通、質量分析計が使われている。しかし、Ehrlich¹⁾、Redhead^{2),3)}、等によって検討され、清浄表面への気体の吸着の研究に使用された thermal desorption の技術も、質量分析計の欠点を補うものとして、残留気体分析にとって有力な方法の一つであると考えられる。われわれは、この方法をガラス製超高真空装置の残留気体の分析に適用し、その特性を検討した。

1. Thermal Desorption Spectrum による気体分析の原理 気体の吸着している固体表面の温度を上昇させてゆくと、吸着していた気体分子が離脱する。この場合の離脱速度は

$$N(t) = -\frac{d\sigma}{dt} = \sigma n \nu_n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

で表わされる。ここで σ は観察しているときに固体表面に吸着している気体分子の密度 (molecules/cm²)、 n は離脱反応の次数で、気体分子が分子のまま吸着、離脱する場合には $n=1$ である。われわれが行なった実験条件は、この場合に相当すると考えられる。 ν_n は速度定数で $n=1$ では、 $\nu_1=10^{13}$ sec⁻¹ と考えてよいものである。 E_a (cal/mole) は離脱の活性化エネルギー、 T (°K) は固体表面の温度で時間の関数、 R は気体定数である。

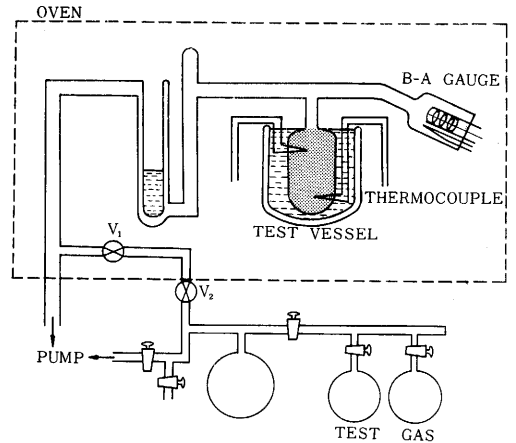
(1) 式において離脱速度 $N(t)$ は、ある特定の温度 T_M において極大値を持つ。そこで離脱速度の変化に要する時間が、装置の時定数に比べて十分大きいという条件下で離脱を行なわせると、装置内の圧力変化は離脱速度に比例したものとなる¹⁾。つまり離脱速度が極大値を持つ温度 T_M で圧力も極大値を持つ。この温度—圧力曲線を離脱スペクトルという。

(1) 式が温度 T_M で極大値を持つためには $dN(t)/dt = 0$ が成り立たねばならない。 E_a が σ 、 T に対して独立であるとして計算すると、 E_a と T_M の関係式は次式で与えられる³⁾。

$$E_a = RT_M \left\{ \ln \frac{\nu}{b} + \ln \frac{T_M}{\ln \frac{\nu}{b}} \right\}, \quad b = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T=T_M} \quad (2)$$

この式から明らかなように、離脱スペクトルより T_M を求め、温度—時間曲線から b を求めて (2) 式に代入すれば、離脱の活性化エネルギー E_a が求まる。未知の気体について求めた離脱スペクトルでは、離脱の活性化エネルギーの値はスペクトルのピークが、いかなる気体によるものであるかを決定する有力な手がかりとなる。しかし

普通 E_a は吸着量、吸着媒両方の影響を受けやすいものと考えられるので^{4),5)}、 E_a の値のみからすぐに、あるピークが何の気体によるものであるかを定めるのは危険である。われわれは真空装置の残留気体のスペクトルと、それを構成すると予想される二三の純粋な気体によるスペクトルとを比較、検討してみた。

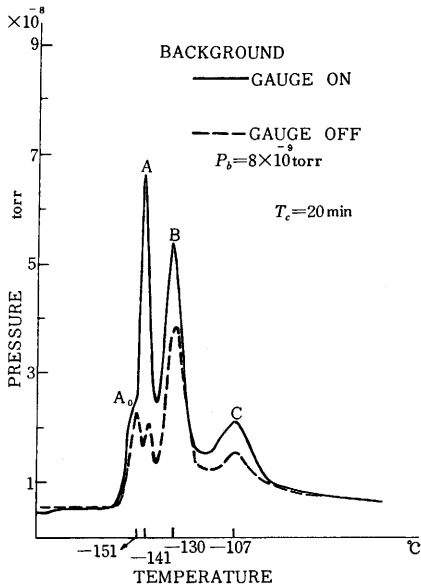


図・1 Schematic diagram of experimental apparatus

2. 実験装置 図・1 に実験装置を示す。装置は硼珪酸鉛ガラスでできている。排気はヒックマンポンプと油回転ポンプとで行なった。排気しながら鎖線内を 400°C で 3 時間加熱し、その後室温まで冷やすと圧力は 10⁻⁹ torr の範囲に達する。圧力は B-A 型電離真空計で測定した。 V_1 、 V_2 はアルバート型バルブで純粋気体を流し込むとき、これらで流量を調節した。

離脱スペクトルを得るためには、図・1 の test vessel を液体窒素で一定の時間冷却した後、液体窒素を取り去り、室温に放置して、自然に温度を上昇させた。同時に装置内の圧力を記録した。vessel 表面は温度の均一性を得るため、および温度上昇速度を押えるため、アルミフィルムで数重に包んである。またその温度は上、中、下、部点に接触させた熱電対を用いて測定した。液体窒素での冷却時間 T_c はピークの高さを決定するが、この実験範囲では、極端に短いか長いかでなければとくに問題とならないので、スペクトル分析に適当と思える時間、すなわち多くの場合 $T_c=20$ 分を選んだ。test vessel の温度上昇速度は約 0.4 °C/sec で、一つのピークを通過するのに要する時間は 30 sec 以上である。それに対して、この装置の時定数は、test vessel の入口のところで窒素

に対して 0.25 sec であるから、離脱速度が記録した圧力に比例するための条件を十分満足している。したがって記録した温度-圧力曲線でピークを示す温度 T_M は離脱速度の極大値を示す温度である。V₁, V₂ を通して流入させる試料気体としては、CO, CH₄ は高千穂化学製のガラスボンベ入りのものを、CO₂ はドライアイスより、N₂ は液体窒素より採取したものをを使用した。



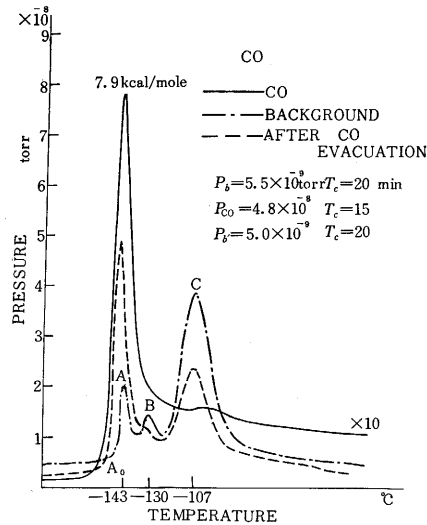
図・2 Desorption spectra for residual gas at a total pressure of 8×10^{-9} torr (N₂ equivalent)
 — Gauge was switched on during T_c
 --- Gauge was switched off during T_c
 T_c is the cooling time of test vessel (at liquid nitrogen temperature)

3. 残留気体スペクトル 図・2 は圧力 8×10^{-9} torr (以下圧力はすべて窒素換算値を用いている)における装置の残留気体のスペクトルである。はっきりと四つのピークが認められる。今後それらを温度の低い方から A₀, A, B, C と呼ぶことにする。

表・1 は日を変えて 10 回スペクトルを取り、それぞれのピークの E_a をまとめた表である。 E_a の値はかなり再現性があり、あまりばらつかないことが認められる。図・2 に実線で示されているスペクトルは、液体窒素で冷却中、電離真空計のフィラメントを点火していた場合で、鎖線は逆にフィラメントを消しておいた場合のものである。図から明らかなように、フィラメントの点滅によってピーク A₀ は変化しないが、ピーク A, B, C は消した場合一様に小さくなっている。これよりピーク A₀ は比較的不活性な気体であることが予想され、ピーク A, B, C はフィラメントによって生成、分解などの影響を受ける気体と考えられる。この事実と E_a の値を参考にす

表・1 Activation energies of desorption calculated from residual gas spectra (kcal/mole)

Peak Data No.	A ₀	A	B	C
51023-01	7.4	8.0	8.9	10.4
51023-02	7.9	8.3	9.1	10.6
51019-01	7.5	8.0	8.9	10.4
51019-02	7.3	7.8	8.8	10.2
51014-01	7.7	8.2	8.8	10.6
51014-02	7.7	8.4	8.9	10.3
51013-01	7.3	7.9	8.6	10.4
51013-02	7.5	8.0	8.9	10.7
51011-01	7.6	8.2	9.1	10.6
51011-02	7.8	8.1	9.1	10.6
Mean	7.57 ± 0.14 (N ₂)	8.06 ± 0.13 (CO)	8.91 ± 0.10	10.48 ± 0.12 (CO ₂)



図・3 Desorption spectra for CO

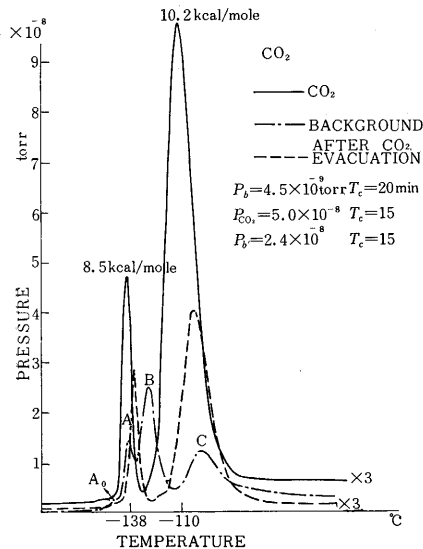
--- Desorption spectrum at 5.5×10^{-9} torr before CO introduction
 — Desorption spectrum at 4.8×10^{-8} torr of CO
 - - - Desorption spectrum at 5.0×10^{-9} torr after CO evacuation

ると、ピーク A, B, C の発生する原因として CO, H₂O, CO₂, CH₄ などの存在が予想される⁶⁾。

4. CO のスペクトル 図・3 は CO を流入させた場合の一連のスペクトルである。1 点鎖線は流入前に圧力が 5.0×10^{-9} torr のときのスペクトルで、実線は CO を流して圧力が 4.8×10^{-8} torr になったときのそれである。鎖線はバルブを閉じ流し込みを止めた後のスペクトルで、このとき圧力は 5.0×10^{-8} torr にもった。実線のスペクトルを見るとピーク A 付近に大きいピークが現われている以外は、ピーク C の付近に非常にわずかなピークが認められるのみである。したがってピーク A 付近のピークは CO によるものと結論できよう。このピークの E_a の値は 7.9 kcal/mole で表・1 のピーク A の E_a と良く一致している。

5. CO₂ のスペクトル 図・4 は圧力 4.5×10^{-9} torr

研 究 速 報



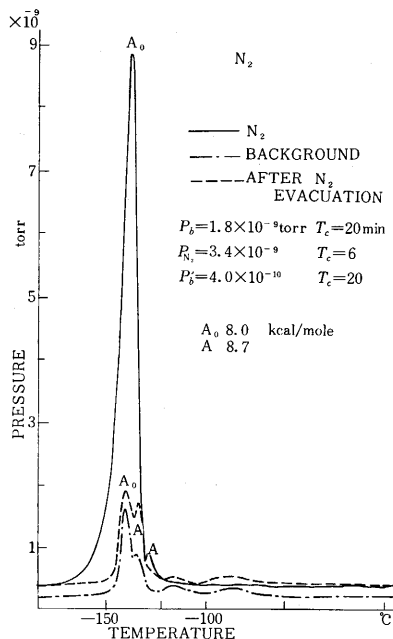
図・4 Desorption spectra for CO₂

- Desorption spectrum at 4.5×10^{-9} torr before CO₂ introduction
- Desorption spectrum at 5.0×10^{-8} torr of CO₂
- - - Desorption spectrum at 2.4×10^{-8} torr after CO₂ evacuation

になった装置の中に CO₂ を、圧力 5.0×10^{-8} torr になるまで流入させ、ついで排気した場合の一連のスペクトルである。三つのスペクトルは CO の場合と同様な区別を示す。CO₂ を流し込んだ場合、明らかな二つのピークが認められる。ピーク C 付近にある大きい方のピークが CO₂ によるものであると考えられ、このピークの E_a の値は 10.2 kcal/mole で、表・1 のピーク C の E_a と良く一致している。小さい方のピークは CO と考えられる。それは、CO₂ はタングステンと反応し、あるいは、電子衝撃によって CO に変化するものが質量分析計のクラッキングパターン⁷⁾ によっても明らかだからである。またこのピークの E_a の値は 8.5 kcal/mole で前に確かめた CO の E_a とだいたい一致している。

6. N₂ のスペクトル 図・5 は N₂ を流入させたときの一連のスペクトルである。流入時の圧力は 3.4×10^{-9} torr, 流入前後に圧力 1.8×10^{-9} torr と 4.0×10^{-10} torr で残留気体のスペクトルをとってある。ピークは非常に大きいのが一つとその根元に一つ認められる。大きい方のピークが N₂ であると考えられる。このピークの E_a の値は 8.0 kcal/mole であり、表・1 のピーク A₀ の E_a よりピーク A のそれに近い。しかし 3 で述べたように、ピーク A₀ は電離真空計の点滅にあまり影響されない気体によるものであるから、このピークを N₂ と見ることは合理的である。N₂ の根元にいるピークは E_a の値 8.7 kcal/mole で少しずれているけれども、ピーク A[CO] に相当するものと考えられる。 E_a の値がずれた理由は CO と N₂ の E_a が接近しているため各ピークが互いに重なり合っ、見かけの極大の位置よりずれたのではないと思われる。

7. 実験結果の検討 以上の実験より、残留気体の離脱スペクトルのうちピーク A₀, A, C がそれぞれ N₂, CO, CO₂ によるものであることがわかった。ピーク B に対しては、数々の気体を流し込んだが認められなかった、



図・5 Desorption spectra for N₂

- Desorption spectrum at 1.8×10^{-9} torr before N₂ introduction
- Desorption spectrum at 3.4×10^{-9} torr of N₂
- - - Desorption spectrum at 4.0×10^{-10} torr after N₂ evacuation

の条件を乱さないこと、また時間をかけることによって、容易に感度を上げ得ることなど多くの利点を持っているが、反面、応答速度が遅く、分解能の飛躍的向上が望めないなど、本質的ないくつかの欠点も持っている。しかし、今後、再現性、定量性、分解能などについて、検討と改良とが行なわれれば、真空装置内の残留気体の分析手段として有力なものになるであろう。とくにこの方法は質量分析計ではその分離が困難である CO と N₂ (いずれも分子量が 28) を区別することができる利点を持っている。ただし E_a については、実測値の集積が必要であって、従来の吸着の研究から予想される数値を用いて、スペクトルから気体の種類を推定するのは、非常に危険である⁸⁾。最後にこの実験のすべての面で良き助言をしていただいた辻泰助教授、金文沢・小林正典両技官に心から感謝したい。

(1965 年 12 月 24 日受理)

文 献

- 1) G. Ehrlich: Advances in Catalysis 14 (1963, Academic Press) 255
- 2) P.A. Redhead: Trans. Farad. Soc. 57 (1961) 641
- 3) P.A. Redhead: Vacuum 12 (1962) 203
- 4) Y. Murakami and Okamoto: Trans. 10th Nat. Vac. Symp. (1963) 93
- 5) S. Brunauer: The Adsorption of Gases and Vapours (Oxford 1945) Chap. 8.
- 6) 林主税, 小宮宗治: 超高真空 (日刊工業新聞社 1963)
- 7) 質量分析: 3 (1954) 52
- 8) E.B. Bas: Vak. Tech. 14 65 (1965)