



# 真空装置のガス放出特性 (I)

赤石 憲也  
(豊田工業大学極限材料専攻)

## Outgassing Characteristics in Vacuum Chamber (I)

AKAISHI Kenya  
Toyota Technological Institute, Nagoya 468-8511, Japan  
(Received 10 March 2003)

### Abstract

This article is a lecture on vacuum technique. The discussion matter is outgassing characteristics of water vapor and hydrogen in a vacuum chamber. The role of surface treatment of vacuum chamber is also mentioned from the view of reduction of outgassing rate.

### Keywords:

vacuum technique, vacuum chamber, outgassing rate, throughput method, pressure-rise method, Langmuir isotherm, Temkin isotherm

## 1. はじめに

科学や工学の研究では真空が広く使われている。この講座ではガス放出現象を話題にする。通常真空技術を利用する人たちは、あまりガス放出現象を気にせずに、真空装置を利用しているであろう。そこで多くの人達が感ずることは、真空装置の運転で所要圧力の達成に非常に長い時間がかかることであろう。真空のテキストには [1], 真空排気における圧力減少は排気時間の長さとの関係で概念的に次のように説明されている; (1) 圧力  $p$  は時間  $t$  (s) の範囲が  $10 \leq t \leq 10^3$  では空気の排気であり排気時定数を  $\tau_p$  (= 容器体積 / 排気速度) とすれば  $p \propto \exp(-t/\tau_p)$  で減少する, (2)  $10^3 \leq t \leq 10^7$  では表面の排気であり  $p \propto 1/t$  で減少する, (3)  $10^7 \leq t \leq 10^{13}$  では表面層の排気になり  $p \propto 1/\sqrt{t}$  で減少する, そして (4)  $10^{13} \leq t \leq 10^{17}$  では器壁の透過になり  $p \propto \text{constant}$  である。この説明にはなるほどと頷けるが、原理的な説明はなされていない。それはガス放出機構の解明がまだ

*author's e-mail: redstone@mb.ccnw.ne.jp*

十分なされていないからである。近年放出機構の解明はかなり進んできている。それらは、今後教科書に書き加えられるべきことである。この講座ではその最近の研究成果を取り込んでガス放出特性を説明する。真空装置における主要な放出気体は水素と水なので、それらの放出特性を最初に述べる。そしてそれらが排気特性にどう反映するかを述べる。また表面処理のような方法がガス放出の制御にどのような効果を持つかを考える。

本講座は2回にわたる。第1回目の2, 3章でガス放出率の定義と水のガス放出特性について述べる。次号の4, 5章で水素のガス放出特性と壁の表面構造と表面処理の役割を述べる。

## 2. 真空装置のガス放出率

真空技術では、温度一定のとき圧力  $p$  の気体が体積  $V$  の中に占める気体量を容積ガスとして扱う。したがってその容積ガスは

$pV$ 

で表せる．圧力および体積の単位を Pa および  $m^3$  で表すなら，容積ガスの単位は  $Pa \cdot m^3$  である．容器に気体が導入される，あるいは容器から気体が真空ポンプで排気されるときの気体の流れは，単位時間あたりの容積ガスとして扱い，流量と呼ぶ．いま真空容器に気体源が流量  $Q$  で発生したとすると，容器内の容積ガスの時間変化は

$$Q \equiv \frac{d(pV)}{dt} = V \frac{dp}{dt} + p \frac{dV}{dt} \quad (1)$$

と表される．上式の右辺の第一項と第二項は圧力および体積の変化に伴う容積ガスの時間変化をそれぞれ表している．ここで注意すべきは，真空容器の体積は増えたり減ったりしないことである．すなわち体積一定なのでその時間変化はゼロ ( $dV/dt = 0$ ) となり，第二項は無視出来る．しかし Fig. 1 に示すように，真空容器に真空ポンプが取り付けられていて毎秒  $S$  の排気速度で容器を排気しているならば，体積の時間変化はゼロではなく，それは真空ポンプの排気速度で置き換えられ，

$$\frac{dV}{dt} = S \quad (2)$$

となる．そうすると体積  $V$  の真空容器が排気速度  $S$  のポ

### vacuum chamber of volume $V$ and surface area $A$

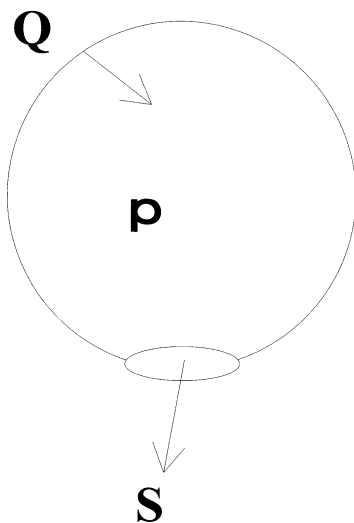


Fig. 1 Schematic model of vacuum pumping.

ンプで排気されていて，かつ流量  $Q$  のガスの発生が存在するときの圧力変化は，

$$V \frac{dp}{dt} = Q - Sp \quad (3)$$

と表せる．これは真空装置の排気方程式である．真空装置にプラズマ生成の目的で一定流量の試料ガスを導入するような場合を除いて，真空装置の排気特性を特徴づけるガス源は真空容器の壁表面からのガスの放出である．上の式で  $Q$  が真空容器の壁全体からのガス放出を表すので，これを全ガス放出率と呼ぶ．そうすると (3) 式から異なる 2 つの全ガス放出率が定義できる．まず排気を遮断した (真空容器と真空ポンプの間のバルブを閉じる) 場合を考えると，容器から真空ポンプが切り離されるので，(3) 式で  $S = 0$  と置くことによって，

$$Q = V \frac{dp}{dt} \quad (4)$$

の関係式が得られる．(4) 式から，容器の壁の面積を  $A$  とすると，単位面積あたりのガス放出率  $q$  は，

$$q = \frac{Q}{A} = \frac{V}{A} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (5)$$

と定義される．次に排気速度はゼロでないが，容器の圧力が時間的にほとんど変化しない準定常状態を考える．金沢 [2] によれば真空容器における準定常状態の条件は，真空容器の壁表面への気体の吸着による排気速度を  $S_w$  とするとき

$$\left| \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} \right| \ll \frac{S_w}{V} \quad (6)$$

で与えられる．この条件が成立するとき，(3) 式の左辺の項は  $V (dp/dt) \approx 0$  として無視できて，全ガス放出率は

$$Q = Sp \quad (7)$$

と表せ，単位面積あたりのガス放出率は

$$q = \frac{Sp}{A} \quad (8)$$

である． $Q$  および  $q$  の単位は，SI 単位系ではそれぞれ  $Pa \cdot m^3 \cdot s^{-1}$ ， $Pa \cdot ms^{-1}$  である．

(5) 式のガス放出率は，排気遮断による容器内の時間的な圧力上昇率を測定することで求められるので，圧力上昇法あるいはビルドアップ法のガス放出率と呼ばれ

る。(8) 式のガス放出率は流量測定によるため、流量法あるいはスループット法のガス放出率と呼ばれる。ステンレス鋼製の真空容器を大気圧から排気して準定常状態に達したのちに、これら2種類のガス放出率を測定してみると、同じ大きさを示さない[3]。これは多くの人が真空装置の排気運転で経験することでもある。真空容器を、室温よりも高い温度で加熱しながら排気することをベーキングと言う。このベーキングの目的は壁の表面の吸着ガスを除去することである。ベーキングを実施しない室温排気の真空装置において流量法で測定したガス放出率はビルドアップ法で測定したのよりも約一桁程度大きく求められる。この理由は、排気を止めたとき壁表面から放出した吸着性気体は、それが吸着性気体であるため表面に再吸着するので、圧力上昇には実質的に寄与しないためである。それに対し真空装置を高い温度で十分長い時間ベーキングした場合は、吸着性気体は壁表面から除去されてなくなるので、ビルドアップ法と流量法とによる両方のガス放出率は一致してくる。このことから堀越ら[4]、固体表面からの気体の放出機構には、固体内部に溶解した原子が拡散過程を経て表面に到達しガス分子として脱離するものと、固体表面に吸着した気体が熱的に脱離するものとの二つが考えられ、したがってガス放出率は、それら二種類のガスの放出率の和で表されると主張した。拡散過程を経て脱離する代表的なガスは水素である。また固体表面上での代表的な吸着性ガスは水蒸気である。したがってベーキングしない室温排気下の真空容器のガス放出  $q$  は、水と水素のガス放出率をそれぞれ  $q(\text{water})$ 、 $q(\text{hydrogen})$  と書けば、それらの和として次のように表せる。

$$q = q(\text{water}) + q(\text{hydrogen}) \quad (9)$$

真空の教科書や真空ハンドブックには、各種真空材料のガス放出率が記載されている。それらのほとんどは(8)式の流量法で測定されたデータである。しかも排気開始後1, 2, 5, 10および20時間目のガス放出率のように、排気時間の関数として提示されている。それらのデータは、真空システムの設計に役立てられる。真空容器のガス放出率と真空ポンプの排気速度とを指定すれば、(7)あるいは(8)式から所要到達圧力が推定できるからである。ビルドアップ法によるガス放出率のデータが提示されないのは、それが吸着性ガスの放出率の分を低く見積もるという理由からではない、測定基準が確定していないからである。例えば、ビルドアップ法を使うとき、圧力上昇をどれくらいの時間測定すればよいかのような問

題がまだ明確に議論されていない。

### 3. 水のガス放出特性

真空装置の大気開放時には、大気中の水蒸気が壁の表面に吸着する。したがって排気中の真空装置における主要な放出気体は水蒸気である。壁表面に吸着した水が、排気中いつまでも放出し続けるからである。多くの排気実験から水の放出特性として、排気時間依存性と排気速度依存性の二つが知られている。前者は、ガス放出率が排気時間の逆数に比例して減少することである。後者はガス放出率が排気速度に比例して増大することである。ガス放出率の排気速度依存性は奇妙に思われるであろう。通常、真空装置において極力低い到達圧力を達成するためには、できる限り大きい排気速度のポンプで排気すれば良いと思われるからである。ところがいまガス放出率が排気速度に比例するので、比例定数を  $c$  としてガス放出率を  $Q = cS$  と書けば、(7)式から到達圧力は  $p = c$  と表され、排気速度に無関係に一定となる。圧力改善への大排気速度のメリットはないことを示す。しかし逆に、排気速度が大きければ壁の吸着水はそれに比例して多く放出するので、水を早く取り除くには大きい排気速度のポンプが有効であると言える。核融合実験装置では、酸素不純物の低減が一つの重要な課題である。水は酸素を含んだガスなので、壁の吸着水は酸素不純物源である。したがって上記排気速度の依存性は、不純物となる吸着水の除去のために極力大きな排気速度を有する真空ポンプを使用すべきことを示唆している。

真空装置における水の放出特性は、熱脱離モデルにより説明できる。このモデルでは、容器内の水分子の発生と排気の過程および容器表面上での水分子の吸着と脱離の過程をそれぞれ粒子保存則で記述する。容器の排気における水蒸気の圧力の時間変化は(3)式の排気方程式で与えられる。しかしここではそれを無次元化して次のように表す。

$$V \frac{dn}{dt} = A\sigma_m \left( -\frac{d\theta}{dt} \right) - a \left( \frac{v}{4} \right) n \quad (10)$$

この式で、左辺は気相における水分子数の時間変化であり、 $n$  は気相における水分子の数密度である。右辺第一項は壁の表面に吸着した水分子が熱脱離するときの全ガス放出率を表すが、単位面積あたりのガス放出率  $q^*$  は

$$q^* = \sigma_m \left( -\frac{d\theta}{dt} \right) \quad (11)$$

である，ここで  $\sigma_m$  は固体表面に水分子が単分子層吸着したときの単位面積あたりの分子数である（ここでは  $\sigma_m \cong 3 \times 10^{15}$  molecules  $\cdot$  cm $^{-2}$  程度と想定する）， $\theta$  は吸着分子の表面被覆率であり単位面積あたりの吸着分子数を  $\sigma$  と書けば

$$\theta = \frac{\sigma}{\sigma_m} \quad (12)$$

と定義される．右辺第二項は，開孔面積  $a$  のオリフィスを通る水分子の粒子束である．ここで  $v$  は気相の水分子の平均速度で，水の分子量を  $M (= 18)$  とすれば  $v = 145\sqrt{T/M}$  (m  $\cdot$  s $^{-1}$ ) で与えられる．したがって  $a(v/4)$  はオリフィスの排気速度を表し (3) 式における真空ポンプの排気速度  $S$  が

$$S = a \left( \frac{v}{4} \right) \quad (13)$$

として書き換えられている．水分子の吸着および脱離の過程は壁表面における吸着水分子の被覆率の時間変化として，Langmuir の等温吸着式を用いて次式のように記述される．

$$-\frac{d\theta}{dt} = \frac{\theta}{\tau} - \frac{s_0(1-\theta)}{\sigma_m} \left( \frac{v}{4} \right) n \quad (14)$$

この式の右辺第一項は吸着水分子の脱離率を表し， $\tau$  は壁表面に吸着した水分子の平均滞在時間である．この時間は

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{RT}} \quad (15)$$

と表され，ここで  $\tau_0$  は特性時間としての定数 ( $\tau_0 = 10^{-13}$  s)， $E$  は脱離の活性化エネルギー， $R$  は気体数である．Langmuir の等温吸着では，吸着分子の吸着熱は被覆率に無関係な一定値を仮定する．しかし水分子の吸着熱（ほぼ脱離の活性化エネルギーに等しい）は被覆率に依存して変化するので，(15) 式における脱離の活性化エネルギーは Temkin の吸着熱で置き換えられる．その場合脱離の活性化エネルギーの最小値と最大値を  $E_1$ ， $E_0$  とすれば，(15) 式の滞在時間は被覆率の関数として次式で与えられる．

$$\tau \rightarrow \tau(\theta) = \frac{\tau(E_0)}{e^{b\theta} - 1} \cdot \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (16)$$

ここで  $b$  および  $\tau(E_0)$  は

$$b = \frac{E_0 - E_1}{RT} \quad (17)$$

$$\tau(E_0) = \tau_0 e^{\frac{E_0}{RT}} \quad (18)$$

と表される定数である．(14) 式の右辺第二項は，水分子が壁表面に分子状で化学吸着をすると仮定したときの吸着率を表している．ここで  $s_0$  は水分子が空いた吸着席に付着する確率である，したがって  $s_0(1-\theta)$  は実効付着確率を表す．さて(6) 式の排気の準定常状態の条件は，本章で定義したパラメータを用いれば

$$V \left| \frac{dn}{dt} \right| \ll A \sigma_m \left( -\frac{d\theta}{dt} \right) \quad (19)$$

と表せる[6]．この条件の下で(10) 式の左辺はゼロと置き，

$$\sigma_m \left( -\frac{d\theta}{dt} \right) = \frac{a}{A} \left( \frac{v}{4} \right) n \quad (20)$$

の関係が得られる．そうすると(14)，(16) および(20) 式の連立から

$$-\frac{d\theta}{dt} = \frac{\gamma(1-\theta)}{1-\theta+\gamma} \cdot \frac{e^{b\theta} - 1}{\tau(E_0)} \quad (21)$$

の関係が導かれる，ここで  $\gamma$  は排気パラメータと呼ぶ係数であり，

$$\gamma = \frac{a}{As_0} \quad (22)$$

と定義される．(21) 式は水の放出率を記述する方程式である．この方程式はパソコンの数学ソフトを用いて解くことができる． $\theta = 1$  の極を避けて初期条件を  $t = t_0$  ( $= 10$  s) において  $\theta = 0.8$  とするならば，(21) 式を次のように積分することにより，

$$\int_{t_0}^t dt = \frac{\tau(E_0)}{\gamma} \int_{\theta}^{0.8} \frac{(1-\theta+\gamma)}{(1-\theta)(e^{b\theta} - 1)} d\theta \quad (23)$$

被覆率  $\theta$  が 0.8 以下のある値にまで減少する所要排気時間が計算できる．Fig. 2 は排気による被覆率の減少の計算例である．この計算でパラメータの値は， $\tau(E_0) = 1.319 \times 10^7$  s， $b = 13.5$ ， $\gamma = 0.01$  に選んだ． $\tau(E_0)$  の数値は室温 ( $T = 296$  K) で脱離の活性化エネルギーを  $E_0 = 27.23$  kcal  $\cdot$  mol $^{-1}$  と仮定して計算した．被覆率の時間微分は，Fig. 2 の各時間における  $\theta$  の値を直接(21) 式に代

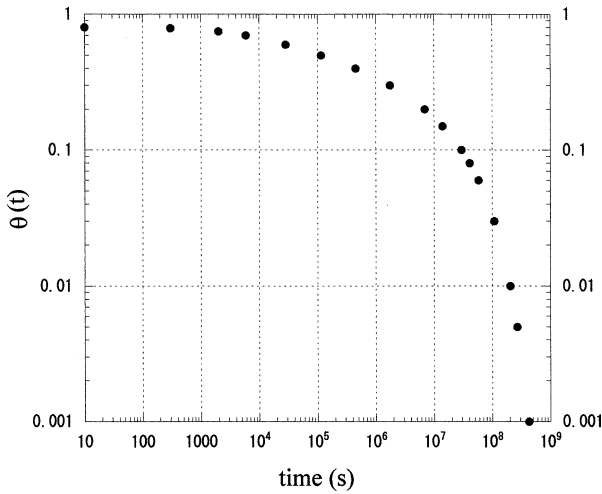


Fig. 2 Surface coverage of adsorbed water as a function of pumping time.

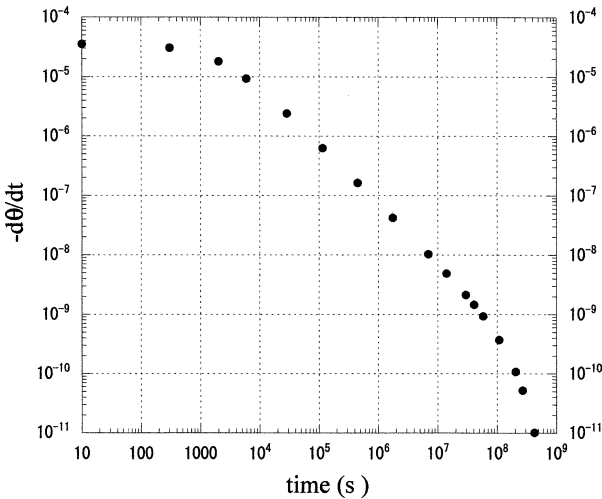


Fig. 3 Desorption rate of adsorbed water as a function of pumping time.

入して計算できる。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 2 から真空容器の壁表面に吸着した水は排気によって容易には減少しないことがわかる。この計算例では大気開放時に容器表面に水が単分子層の吸着をした場合 ( $\theta \approx 1$ )、吸着量が10% ( $\theta \approx 0.1$ )まで減少するのに約 1,000 日間 ( $t \approx 8.6 \times 10^7$  s) 排気を続けなくてはならない。一方ガス放出率は (11) 式の定義から、被覆率の時間微分で与えられる。Fig. 3 からこれは排気時間の逆数に比例して減少するのがわかる。 $q^* \propto 1/t$  となるこの関係が排気時間依存性である。したがって (8) 式から排気中の容器の圧力もこの特性のため時間の逆数に比例して減少する。もう一つガス放出率の排気速度依存性であるが、これも (21) 式から

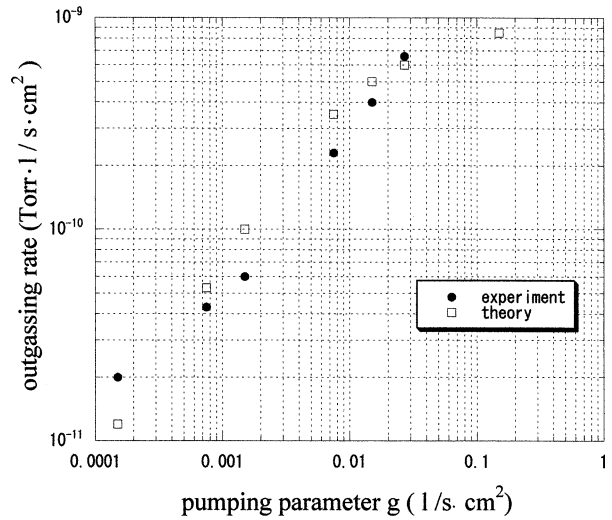


Fig. 4 Theoretical and the experimental outgassing rates as a function of pumping parameter  $g$  at pumping time  $t = 72$  h for an unbaked 304 stainless steel chamber. Values of parameters using for the calculation of outgassing rates are described in this article.

示される。赤石ら[5]は大気開放の時間を同じくして、排気速度の大きさをいろいろに変えてステンレス鋼製真空容器のガス放出率を測定した。そして同じ排気時間におけるガス放出率を比較して、確かにガス放出率が排気速度に比例して増大することを確認した。また排気時間72時間の実験結果を(21)式から得られる理論ガス放出率と比較した結果、理論が実験をよく説明することを示した[6]。Fig. 4 にその比較結果を示す。この図で横軸の排気パラメータ  $g$  は実験におけるパラメータ  $g = S/A (\ell \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2})$  である。 $g$  と  $\gamma$  の間の関係は、(13)および(22)式から温度  $T = 296$  K で水分子について  $(v/4) = 14.70 \ell \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$  と計算されるので、

$$g = a(v/4)/A = 14.70a/A = 14.70s_0\gamma \quad (24)$$

である。(11)および(21)式から理論のガス放出率は次のように求められる。

$$q = kTq^* = kT\sigma_m \left( -\frac{d\theta}{dt} \right) \quad (25)$$

$q^*$  の前に付く係数  $kT$  はガス放出率を真空で扱う流量単位に換算するためである。図ではガス放出率が単位  $Torr \cdot \ell \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$  で表されているので、ボルツマン定数  $k$  の値を  $k = 1.035 \times 10^{-22} Torr \cdot \ell \cdot K^{-1}$  とする。また排気72時間 ( $t = 2.592 \times 10^5$  s) の  $q^*$  の数値の見積もりでは温度  $T = 296$  K で  $\tau(E_0) = 1.319 \times 10^7$  s,  $b = 13.5$ ,  $s_0 = 0.1$

の値が仮定されている．実験における真空排気では，( 9 ) 式で説明したように放出気体の中には吸着性の水だけでなく非吸着性の性質を示す水素が含まれる．その水素ガスの放出率への影響のため，実験と理論の不一致が排気パラメータの小さい領域で現れている．Fig. 4 で注目すべきことは，排気速度ゼロならば，水のガス放出率はゼロとなることである．すなわちビルドアップ法でガス放出率を測定するとき水の放出はそれに寄与しないのである．

### 参考文献

- [ 1 ] T.A. Delchar( 石川和雄訳 ): 真空技術とその物理( 丸善( 株 ), 1997 ).
- [ 2 ] K. Kanazawa, J. Vac. Sci. Technol. A7, 3361 (1986).
- [ 3 ] 赤石憲也 : 真空 44, 598 (2001).
- [ 4 ] G. Horikoshi and M. Kobayashi, J. Vac. Sci. Technol. 18, 1009 (1981).
- [ 5 ] K. Akaishi, Y. Kubota, O. Motojima, M. Nakasuga, T. Funato and M. Mushiaki, J. Vac. Sci. Technol. A15, 259 (1987).
- [ 6 ] K. Akaishi, M. Nakasuga and Y. Funato, J. Vac. Sci. Technol. A19, 365 (2001).



あか いし けん や  
赤石憲也

2002年3月核融合科学研究所を定年退職した．同年9月から豊田工業大学で非常勤研究員として水素顕微鏡による材料研究に従事している．登山，旅行が好きで，囲碁は町の棋友会で楽しんでいる．妻と二人暮らしで，11年一緒だった愛犬コーギーをなくして、次をどうするか悩んでいる．