

超高真空計測の課題と標準の高度化に関する調査研究

長田 渉*

(2025年2月28日受理)

A survey on issues and improvement of the standard for ultra-high vacuum measurement

OSADA Wataru

Abstract

Ultra-high vacuum (UHV) is one of the fundamental technologies, which underlies both industry and natural science. In this paper, results of a survey on issues on the UHV measurement technology are reported. Basic principles of the several types of vacuum gauges and the metrological standards for vacuum measurement are briefly introduced. Recent foreign NMI's works relating to the UHV technology are also mentioned. Then, issues on the UHV measurement, especially for ionization gauges, are described mainly in the viewpoint of its sensitivity, outgassing and pumping effects, and its reliability at the lower limit of measurement. Finally, a direction of future investigations toward further development of the UHV technology is discussed.

1 はじめに

真空と聞くと、あらゆる物質が一切存在しないがらんだ空間を思い浮かべるかもしれない。しかし、技術的な文脈においては、圧力が低い状態のことを指して真空という語彙が使われる。JIS Z 8126-1によると、真空とは「通常の大気圧より低い圧力（分子密度）の気体で満たされた空間の状態」と定義される¹⁾。さらに、圧力範囲に応じて真空の領域が定義されており、圧力の高い方から順に低真空（100 Pa 以上大気圧未満）、中真空（0.1 Pa 以上 100 Pa 未満）、高真空（ 1×10^{-6} Pa 以上 0.1 Pa 未満）、超高真空（ 1×10^{-9} Pa 以上 1×10^{-6} Pa 未満）、極高真空（ 1×10^{-9} Pa 未満）とされている¹⁾。

図1に、現代における真空技術の利用状況を、真空の領域の分類とともに示した^{2), 3)}。製造業全般から研究開発の現場にいたる様々な場面で真空が必要とされていることが分かる。本調査研究の対象である超高真空は、半

導体製造装置、表面分析装置、加速器・放射光ビームラインなどで利用される。

半導体製造プロセスには多くの工程が含まれ⁴⁾、各工程における圧力は様々であるが⁵⁾、不純物の混入を防ぐために装置の到達圧力としては超高真空が求められる。

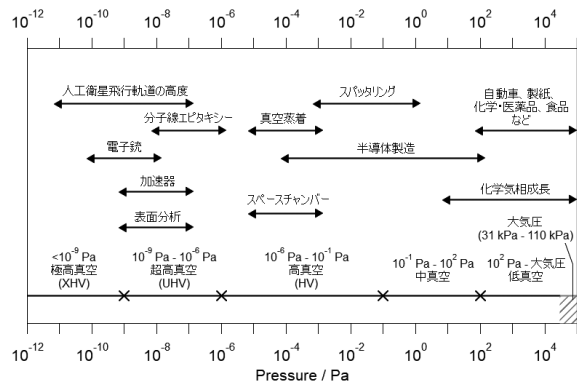


図1：真空の領域の定義と産業界における位置づけ。文献^{2), 3)}を参考に作成。

* 工学計測標準研究部門 圧力真空標準研究グループ

る^{6),7)}、真空蒸着⁷⁾、分子線エピタキシャル結晶成長⁸⁾、極端紫外線リソグラフィ (EUVL)⁹⁾などの加工プロセスにおいても超高真空技術が必要とされる。

表面分析においては、試料の清浄さを保持するために超高真空が必要となる。残留ガスの付着確率が大きい場合、真空の圧力が 1×10^{-4} Pa 程度だと1秒以内に試料表面が汚染されてしまうが、 1×10^{-8} Pa では数時間程度は清浄表面が保たれる¹⁰⁾。試料の清浄さを保ったまま表面分析を行うためには、超高真空が必要となる。また、汎用的な表面分析手法である X 線光電子分光においては、残留ガスによる光電子の散乱を防ぐために分光器部分は超高真空に保たれている^{11),12)}。電子顕微鏡は半導体製造の品質管理にも利用され¹³⁾、電子源の安定的な運転のために超高真空が必要とされる¹⁴⁾。電子源の圧力を極高真空領域まで低減させることが、電子源の長寿命化や大電流化に有効であることが報告されている^{13),15)}。半導体の微量不純物の検出に用いられる二次イオン質量分析では、残留ガスの低減による高感度化のために超高真空が必要となる¹⁶⁾。

加速器においては、電子蓄積リング中の圧力が高いとビーム強度の急速な低減や真空容器外の空間線量増大などの問題が生じる¹⁷⁾。軟 X 線放射光ビームラインにおいては、炭化水素などの不純物ガスはミラーや回折格子などの光学素子の汚染を招く¹⁸⁾。これらを防ぐために、加速器・軟 X 線放射光ビームラインにおいては 10^{-8} Pa 台かそれ以下の超高真空が必要となる^{17),18)}。

このように、超高真空技術は産業的にも学術的にも欠かすことのできない基盤技術の一つである。本報告書では、超高真空計測における課題を明らかにするための調査研究の結果と、課題克服のために今後必要とされる研究開発の方向性についての考察を述べる。2章では大気圧付近から超高真空・極高真空へかけての真空計測の原

理について概説する。3章では、産総研における圧力真空標準の整備状況やその国際的な位置付け、産業界への標準供給について述べる。4章では海外の計量標準機関における超高真空関連の研究開発について近年の動向を紹介する。5章では産業界における超高真空計測の実態や超高真空計測技術の抱える課題について述べ、それらを踏まえた上で今後取り組むべき研究開発の方向性について考察する。

2 真空計測の原理

前章で述べたように、真空とは非常に広い圧力範囲に渡るため、単一の真空計を以てすべての圧力範囲に対応することは不可能である。従って、計測原理の異なる複数種類の真空計を組み合わせる使用することが重要となる。JIS Z 8126-3 (対応国際規格 ISO 3529-3) では計測原理の違いに基づいて真空計を「機械的現象に基づく真空計」「気体の輸送現象に基づく真空計」「気体中の電離現象に基づく真空計」に分類している¹⁹⁾。計測原理ごとの大まかな圧力計測の範囲を図2に示した^{2),3)}。この章では、各分類における代表的な真空計とその計測原理について述べる。

2.1 機械的現象に基づく真空計

2.1.1 液柱差真空計

液柱差真空計は液面の高さの差を測定することで圧力を測定するタイプの真空計である。通常、図3(a)²⁰⁾のようにU字管に液体を入れて両端の液面の高さの差(液柱差)を読み取る。圧力 p は液体の密度 ρ 、重力加速度 g 、液柱差 h を用いて次式で表される。

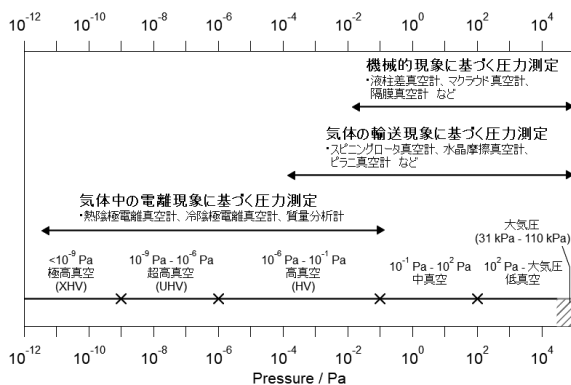


図2：真空計の測定範囲。文献^{2),3)}を参考に作成。

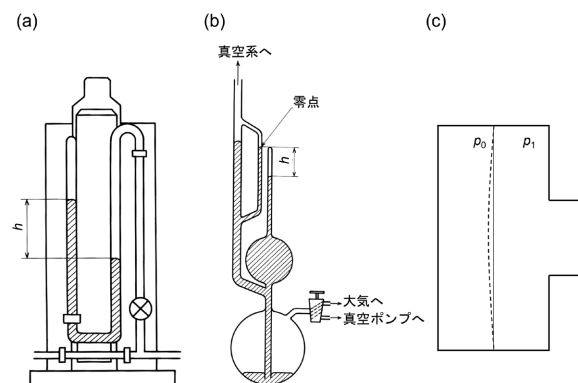


図3：機械的原理に基づく真空計の模式図。(a)液柱差真空計、(b)マククラウド真空計、(c)隔膜真空計。(a) (b)は文献²⁰⁾から許諾を得て転載。

$$p = \rho gh + p_R \dots (1)$$

p_R は参照側の圧力である。この式から分かるように、液柱差真空計は原理的には差圧計であるが、参照側の圧力を測定圧力よりも十分低くすることで絶対圧力計として使用できる。液体には水銀が用いられることが多く、この場合 1 mm の液柱差が 133 Pa の圧力に相当する。日本における圧力の特定標準器である光波干渉式標準圧力計はこのタイプの真空計である^{21), 22)}。近年では人体や環境に対する有害性から水銀の使用制限が進んでおり²³⁾、隔膜真空計など代替品への置き換えが進められている。

2.1.2 マクラウド真空計

マクラウド真空計では、気体を圧縮して参照側と計測側の圧力差を大きくすることで、より低い圧力での真空計測を可能としている。図 3(b) はマクラウド真空計の模式図である²⁰⁾。参照側には中腹が大きく膨らんだ毛細管、計測側には毛細管と同じ径の側管が設けられており、真空計の下部は水銀溜めに繋がっている。計測時には、水銀溜めを加圧して真空計内部の水銀面を少しずつ高くする。やがて水銀面が参照側と計測側の分岐に到達すると、両者の圧力は等しいが参照側のみが封止された状態となる。さらに水銀面を高くしていくと、参照側では気体の圧縮によりボイルの法則に従って圧力が大きくなっていく。側管内の液面が毛細管の先端と同じ高さになったところで加圧を止め、側管と毛細管の液柱差を読み取り、次式により圧力を求める^{3), 24)}。

$$p = \rho gh \frac{ah}{V - ah} \dots (2)$$

ここで、 a は毛細管の断面積、 V は（水銀により封止された時点での）参照側の体積である。マクラウド真空計ではこのような気体の圧縮を行うことで、液柱差真空計よりも低い圧力（0.01 Pa から 10 Pa³⁾）の計測を可能としている。産総研の前身である電子技術総合研究所（電総研）では、標準マクラウド真空計が真空一次標準として位置づけられ、副標準電離真空計（後述）の校正に使用された²⁵⁾。

2.1.3 隔膜真空計

隔膜真空計は参照側と計測側が膜で仕切られた構造をしており（図 3(c)）、圧力差によって膜が変形することを利用して圧力を計測する。原理的には参照側の圧力（ p_0 ）を基準とした差圧計だが、参照側を真空に保持することで絶対圧力計として使用することができる。円形

の隔膜における変位量 w と圧力の間には次式のような関係が成り立つ²⁶⁾。

$$w(r) = \frac{pa^4}{64D} \left\{ 1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right\}^2 \dots (3)$$

$$D = \frac{Ed^3}{12(1-\nu^2)} \dots (4)$$

r は隔膜の中心からの距離、 a は隔膜の半径、 D は板の曲げ剛性、 E は隔膜のヤング率、 d は隔膜の厚さ、 ν はポアソン比を表す。

膜変位の検出の方法によって、ピエゾ抵抗効果を利用するピエゾ型²⁷⁾、参照側に対向電極を取り付けて静電容量を測定する静電容量型²⁶⁾がある。静電容量型は広い圧力範囲で使用可能であり（0.01 Pa から 10⁵ Pa）、広く用いられる。ピエゾ型は膜変位に対する感度が比較的小さいが静電容量型よりも小型かつ安価であり²⁷⁾、低真空領域の計測に使用される²⁸⁾。1 台の隔膜真空計で計測できる圧力範囲は 3 桁程度であるが²⁹⁾、計測上限値（フルスケール）の異なるものをいくつか組み合わせることで広い圧力範囲の計測が可能である。

隔膜の材質にはニッケル基合金、セラミックス、ステンレス、シリコン単結晶、サファイアなどが使用される^{3), 26), 30)}。振動子型歪センサを用いて圧力を検出するものもあり、高精度圧力センサとして用いられる³¹⁾。

2.2 気体の輸送現象に基づく真空計

2.2.1 熱伝導真空計

気体分子が高温の物体に衝突したとき、分子はエネルギーを受け取り、高温部は同じだけのエネルギーを失う。分子流領域（気体分子同士の衝突が無視できる圧力領域）では、このエネルギー輸送の速さは気体の圧力に比例する。これを利用して圧力の計測を行うのが熱伝導真空計である²⁴⁾。温度差のある平行平板間において分子流条件が成立している場合、単位時間、単位面積あたりに気体分子が高温平板から持ち去るエネルギー Q は次式で表すことができる^{3), 32)}。

$$Q = \alpha A p (T_h - T_l) \dots (5)$$

α は熱的適応係数と呼ばれ、衝突時のエネルギー授受の不完全さを示す係数である。 T_h は高温平板の温度、 T_l は低温平板の温度である。 A は自由分子熱伝導率と呼ばれ、比熱比 γ 、気体分子質量 m 、気体分子の温度 T を用いて (6) 式で表される³⁾。

$$A = \frac{1\gamma + 1}{2\gamma - 1} \sqrt{\frac{k_B}{2\pi m T}} \dots (6)$$

k_B はボルツマン定数である。 γ や m は気体分子の種類によって固有な物理量であり、従って、熱伝導真空計の感度は気体分子種に依存する。

熱伝導真空計の代表的なものとして、ピラニ真空計がある。測定子は金属細線を張っただけの単純な構造で(図4(a))、金属細線を通電加熱し、気体分子とのエネルギー授受に伴う温度変化を電気抵抗の変化として検出する。電気計測にはホイートストンブリッジ回路が用いられる³³⁾。ピラニ真空計は安価で使い勝手がよいことから低真空から中真空にかけての圧力計測に広く用いられる³⁾、³⁴⁾。圧力計測範囲は典型的なもので0.01 Pa から10³ Pa である³⁾。

ある程度圧力が低くなると、気体分子によるエネルギーの輸送よりも、金属細線やその支持具といった部品間での熱伝導や熱輻射といった圧力に依存しない効果がエネルギー損失の支配的な要因となる。従って、高真空領域の圧力を熱伝導真空計で計測することはできない。また、大気圧付近では気体の流れが分子流ではなくなり、 Q に圧力依存性がなくなる³⁵⁾。しかし、対流による熱伝導には圧力依存性があるため、これを利用した大気圧付近の圧力計測が可能なものもある³⁾、³²⁾、³⁴⁾。

2.2.2 粘性真空計

流体中を運動する物体は、流体からその運動を妨げようとする力(粘性力)を受ける。粘性力の圧力依存性を利用して圧力計測を行うのが粘性真空計である³⁾、²⁴⁾。

2.2.2.1 スピニングロータ真空計

スピニングロータ真空計では、真空中に置かれた自由回

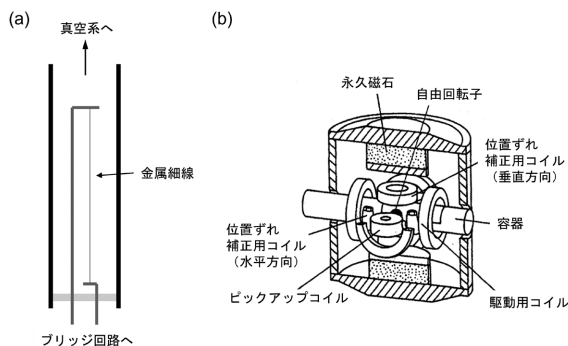


図4：気体の輸送現象を利用する真空計の模式図。(a)ピラニ真空計、(b)スピニングロータ真空計。(b)は文献³⁶⁾から許諾の上、一部修正して転載。

転子の角速度が粘性力によって減衰していく速度を測ることで圧力を求める。分子流領域では、角周波数 ω の減衰率について次式が成り立つ³⁾。

$$p = \frac{D\rho}{10\sigma} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} \left[\left(-\frac{1}{\omega} \cdot \frac{d\omega}{dt} \right) - \left(-\frac{1}{\omega} \cdot \frac{d\omega}{dt} \right)_0 \right] \dots (7)$$

D は自由回転子の直径、 ρ は自由回転子の密度である。 σ は運動量適応係数と呼ばれ、自由回転子と気体分子の間の運動量授受の程度を表す。右辺第二項は圧力に依存しない減衰成分であり、オフセットと呼ばれる。

スピニングロータ真空計は、自由回転子としてはたらく金属球が入った中空管の周りを永久磁石とコイルが取り囲んだような構造をしている(図4(b)³⁶⁾)。コイルは回転の駆動に使う駆動用コイル、自由回転子の位置ずれ補正用コイル、角周波数の検出に用いるピックアップコイルがある。圧力計測は次のような手順で行われる。永久磁石によって浮上させた金属球を駆動コイルで強制回転させる。角周波数が規定値まで加速したら駆動コイルを停止し、金属球を自由回転させる。角速度の減衰をピックアップコイルで検出する。金属球への気体分子の衝突により角速度は時間とともに徐々に減衰するが、規定値に達すると再び駆動コイルが起動し次の計測サイクルに移る機能が備わっている。一サイクルあたりの計測時間はコントローラーで設定することができる。計測時間が短いほど、計測値のばらつきが大きくなる³⁷⁾。

スピニングロータ真空計で計測できる圧力範囲は10⁻⁴ Pa から10 Pa 程度である³⁴⁾。出力値と理論値の一致がよく、安定性にも優れることから電離真空計の校正用参照器や国際比較の仲介器として使用される³⁾、³⁴⁾。

2.2.2.2 水晶摩擦真空計

水晶摩擦真空計では水晶振動子が一定の周波数で発振しているときの交流インピーダンスが圧力に依存することを利用して圧力を計測する³⁸⁾、³⁹⁾。大きなインピーダンス変化を示す音叉形的水晶振動子が使用される。音叉が球の連なりによって構成されると考えた場合(数珠玉モデル)、インピーダンスの圧力依存性は次式で表される³⁹⁾。

$$\Delta Z = C(6\pi\eta r + 3\pi r^2 \sqrt{2\eta\rho\omega}) \quad (\text{粘性流の場合}) \dots (8)$$

$$\Delta Z = C \left(\frac{4}{3} + \frac{\pi}{6} \right) r^2 \sqrt{\frac{8\pi m}{k_B T}} p \quad (\text{分子流の場合}) \dots (9)$$

ΔZ は水晶の固有インピーダンスからの変化量、 C は水

晶振動子を発振させる条件によって決まる定数, r は数珠玉の半径, ρ は気体の質量密度 (圧力に相当) である. η は粘性係数であり, 次式により定義される.

$$\eta = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \dots (10)$$

(8) 式は粘性流領域 (圧力が高く気体分子の平均自由行程が短いため, 気体分子同士の衝突が真空容器の壁への衝突よりも十分多くなるような状態^{3), 40)}) において成り立つ式であるが, そのような条件では流体中を一定速度で運動する物体が受ける粘性力の大きさは圧力に依存しない³⁸⁾. しかし, 物体が微小振動している場合は粘性力を表す式の中に圧力と振動周波数に依存する項 ((8) 式の第二項) が出現するため³⁸⁾, 水晶摩擦真空計では粘性流領域での圧力計測が可能である. また, (8) 式と (9) 式を見かけの粘性係数 η' とすべり係数 ζ を使って接続することで全圧力領域に渡って適用できる統一的な理論式を得ることができる³⁹⁾.

$$\Delta Z = C(6\pi\eta'r + 3\pi r^2 \sqrt{2\eta'\rho\omega}) \dots (11)$$

$$\eta' = \eta \frac{1}{1 + \frac{\zeta}{\varepsilon r}}, \zeta = \frac{\eta}{p} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2m}} \dots (12)$$

ε は無次元の係数で, (8) 式と (9) 式を連立方程式として解くことで得られる³⁹⁾. ただし, すべり理論はもともと粘性流領域で成立するものであるため, 10^2 Pa 前後の中間流領域においては理論値と実測値との間に最大 20% 程度のずれが生じる³⁹⁾.

水晶摩擦真空計は 0.1 Pa から 10^5 Pa の範囲における圧力計測に使用できる³⁾. 熱源を持たないため, 真空への影響が少なく安定であると言われている⁴¹⁾.

2.3 気体中の電離現象に基づく真空計

粘性真空計の計測下限よりもさらに低い圧力では, 気体分子を電離させてイオンとし, そのイオンを捕集したときに電極に流れる電流を測ることによって圧力を計測する. このような真空計を電離真空計という. 熱電子を利用して気体分子を電離させる熱陰極電離真空計と, 冷陰極放電を利用する冷陰極電離真空計とがある.

2.3.1 熱陰極電離真空計

熱陰極電離真空計は, 電子源となる熱陰極 (フィラメント), 電子捕集に使われる陽極 (グリッド), イオン捕

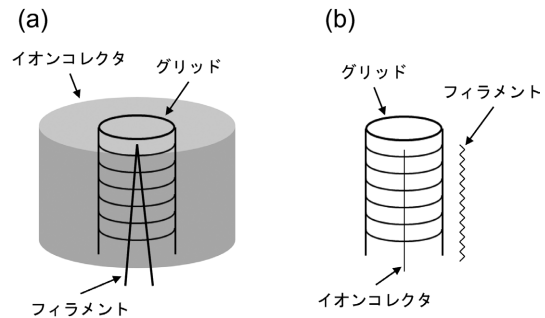


図5: 熱陰極電離真空計の模式図. (a) 三極管形, (b) B-A 真空計.

集のための集イオン電極 (イオンコレクタ) から構成される (図5). フィラメントを通電加熱したときに放出される熱電子を電場で加速させ, 電子衝撃により気体分子を電離 (イオン化) させる. この気体分子イオンはイオンコレクタにより捕集され, このときに流れる電流 (イオン電流) が気体分子の数密度 n に比例することを利用して圧力計測を行う. イオンコレクタに流れるイオン電流 I_c の大きさは次式で表される³⁾.

$$I_c = \beta \langle \sigma_i \rangle L I_e n = \frac{\beta \langle \sigma_i \rangle}{k_B T} L I_e p \dots (13)$$

β はイオンの捕集効率, $\langle \sigma_i \rangle$ は熱電子のエネルギー分布を加味した気体分子の平均的なイオン化断面積, L は電子の飛行距離, I_e は熱電子放出に伴う電流である. ここで, 理想気体の状態方程式 $p = nk_B T$ を用いた. $\beta \langle \sigma_i \rangle L / k_B T$ は電離真空計の感度係数 S_i として定義される. 従って, 式 (13) は次のように書き換えられる.

$$I_c = S_i I_e p \dots (14)$$

イオン化断面積が気体分子種に依存する量であるため, S_i は気体分子種に依存する. また, S_i は温度によっても変化することが (13) 式から分かる.

熱陰極電離真空計には, 初期の三極管形電離真空計, 現在の主流品である B-A 真空計, 極高真空計測を目的としたエキストラクタ真空計, イオンエネルギー分離型真空計などの種類がある.

2.3.1.1 三極管形電離真空計

三極管形電離真空計の構造を図5(a)に示した. 中央部のフィラメントをらせん状のグリッドが取り囲み, さらにその外側に円筒状のイオンコレクタが設置されている. 各電極の電位を適切に設定することで, 熱電子が数回の往復を経てグリッドへと捕集されるようにする²⁴⁾. これ

により、電子の飛行距離が長くなり（すなわち、(13)式の L が増大し）、感度が向上する。かつて電離真空計の比較校正の基準として用いられた副標準電離真空計（VS-1 および VS-1A）はこのタイプの真空計である^{25), 42), 43)}。

三極管形電離真空計で計測することができる圧力の下限は 10^{-5} Pa 程度であり²⁴⁾、後述の B-A 真空計などと比べて計測下限の圧力が高い。これは圧力に依存しない電流（残留電流）が過剰に検出されてしまうことが原因である。残留電流のひとつの起源は軟 X 線効果と呼ばれるもので、その機構を図 6 に示した。加速された熱電子がグリッドに入射したとき、制動放射により軟 X 線が放出される。この X 線がイオンコレクタを照射すると光電効果によりイオンコレクタから電子が放出される。電気的には電子の出射は陽イオンの入射と等価であるため、光電子放出はイオン電流を見かけ上増大させ、電離真空計は本来の圧力よりも高い値を指示するようになる。これを軟 X 線効果といい、軟 X 線効果に由来する残留電流を X 線限界という。三極管形電離真空計は大面積のイオンコレクタを使用しているために X 線を感じやすく、X 線限界による圧力計測下限値が高くなってしまふ。この点を改良し、超高真空領域の圧力計測を実現したのが次に述べる B-A 真空計である。

2.3.1.2 B-A 真空計 (Bayard-Alpert 真空計)

B-A 真空計は Bayard と Alpert によって開発された世界で初めての⁴⁴⁾、かつ、現在でももっとも広く使われている超高真空計である³²⁾。B-A 真空計の模式図を図 5(b) に示した。三極管形とは逆の構造をしており、グリッドの内側にイオンコレクタの金属細線、外側にフィラメントが配置されている。イオンコレクタを表面積の小さ

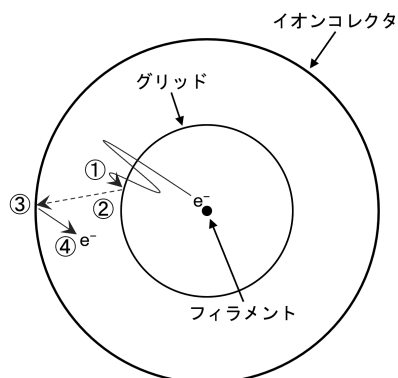


図 6：軟 X 線効果の原理。図 5(a) の上側から覗き込む形で示した。①グリッドへの熱電子入射、②制動 X 線の発生、③、イオンコレクタへの X 線入射、④イオンコレクタからの光電子放出。

い細線としたことで X 線が入射しづらくなり、計測下限が 10^{-9} Pa から 10^{-8} Pa 程度にまで拡張された^{3), 44)}。イオンコレクタの表面積の縮小はイオン捕集効率の低下に繋がるが、B-A 真空計ではイオンがグリッドの内側へ閉じ込められるようにグリッド電位を調整することでイオンの捕集効率を向上させ、従来の電離真空計と同程度の感度を実現している⁴⁴⁾。Bayard と Alpert が作製した初期のものではガラス製容器に測定子が格納されていたが⁴⁴⁾、現在では測定子が真空装置の中に剥き出しになっているスード形や、測定子が金属パイプ中に設置されているものが主に使われる³⁾。主な圧力計測範囲は 10^{-8} Pa から 0.01 Pa である^{2), 45)}。

2.3.1.3 エキストラクタ真空計

B-A 真空計の構造をベースに、残留電流を更に低下させるための工夫を施し極高真空計測を可能にしたのがエキストラクタ真空計である⁴⁶⁾。図 7 にエキストラクタ真空計の模式図を示した。イオンコレクタをグリッドの外側に配置することで X 線入射の立体角を小さくし、X 線限界を低減させている。気体分子の電離は主にグリッド内部で起こるので、このような配置ではイオン捕集効率の低下が懸念されるが、グリッドの下側のシールド電極と、さらにその下のリフレクタ電極によって効率的なイオン捕集を実現している。シールド電極はイオンをコレクタ室へと引き出す役割を持つ。リフレクタ電極はイオンコレクタへの入射確率が最大となるようにイオンの飛行軌道を制御している。また、リフレクタ電極は後述する運動エネルギーの違いによるイオン選別の役割も果たしており、電子刺激脱離（次節を参照）に由来する残留電流を低減させている。このように、エキストラクタ真空計では B-A 真空計よりもさらに残留電流を低減させるための工夫がなされており、 10^{-10} Pa から 0.01 Pa

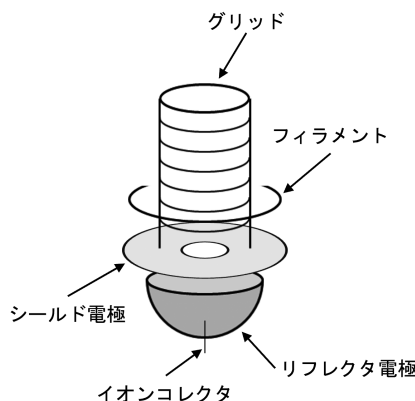


図 7：エキストラクタ真空計の模式図。

の範囲での圧力計測が可能である²⁸⁾。

2.3.1.4 イオンエネルギー分離型真空計

残留電流のもう一つの原因は、電子刺激脱離 (ESD) に由来するイオン電流である。ESD とは、電子入射によって表面吸着分子が励起されることで起こる脱離現象のことであり⁴⁷⁾、熱陰極電離真空計では熱電子がグリッドへ入射する際に生じる。X線限界に加え、ESD イオン検出の対策を施し、より低い圧力での計測を可能にしたのがイオンエネルギー分離型真空計である。

気体分子の電離によって生じたイオンと ESD 由来のイオンとでは運動エネルギーが異なるため⁴⁸⁾、これを利用して両者のイオンを分離する。図8にイオンエネルギー分離型真空計のひとつである湾曲ビーム真空計⁴⁹⁾の模式図を示した。イオンコレクタとイオン生成部 (グリッドとフィラメント) は真空計の容器によって完全に隔てられている。このようなイオンコレクタが直接グリッドを覗き込まない構造により軟 X 線効果の対策がなされている。グリッド内部で生成した気体分子イオンおよび ESD イオンはスリットを通じて引き出され、その後ディフレクタ電極の電場から受ける力で軌道を曲げられる。運動エネルギーの違いにより、ESD イオンは気体分子イオンよりも外側に膨らんだ軌道を飛行するため、ディフレクタ電極の電位を適切に調整することで気体分子イオンだけを選択的にイオンコレクタへ入射させることができる。そのほかのイオンエネルギー分離型真空計として、ヘルマーゲージ⁵⁰⁾、軸対称透過型真空計⁵¹⁾が知られているが、いずれもイオンをエネルギー選別するための分析器を有し、かつイオンコレクタがグリッドを直接覗き込まないような構造になっている。

イオンエネルギー分離型真空計ではこのような機構により軟 X 線効果と ESD イオンの両方を対策しており、 10^{-12} Pa 台の極高真空計測が可能なのが開発されている⁴⁹⁾。なお、ESD により生じる脱離種は必ずしも陽イ

オンではなく、中性分子や陰イオンが生じる場合もある⁴⁷⁾。ESD により生じた中性分子は他の気体分子と同じように熱電子との衝突でイオン化されるので、イオンエネルギー分離型真空計では区別することはできない。

2.3.2 冷陰極電離真空計

冷陰極電離真空計では、二つの電極間に高電圧を印加して気体放電を起こす。放電電流に圧力依存性があることを利用して圧力を計測することができる。次式で示すように、放電電流 I と圧力の関係は非線形であるため B-A 真空計などとの比較により比例係数 K やべき指数 n を求める必要がある。 n は 1 から 1.4 の間の値となることが多い^{28), 52)}。

$$p = KI^n \dots (15)$$

冷陰極真空計では放電を起こす空間に磁場を加えて電子の飛行軌道を曲げることにより、低い圧力においても放電が持続するようにしている。陰極から放出された電子は磁場からのローレンツ力を受けてらせん状の軌道を描きながら陽極へ向かう。このような軌道では電子の飛行距離は極めて長くなるため、より多くの気体分子イオンが生成する。生じたイオンは陰極へ向けて高電圧で加速され、大きな運動エネルギーを持って陰極へ入射する。このときに二次電子が放出され、この二次電子が再び気体分子の電離を引き起こす。冷陰極電離真空計ではこのような仕組みにより低い圧力でも放電が維持され、圧力の計測が可能になっている。陰極、陽極、永久磁石の配置の仕方によって、ペニング形、マグネトロン形、逆マグネトロン形といった種類がある (図9)。加速器の電子蓄積リングや放射光施設など長期間真空を保持する施設での圧力監視に用いられる^{17), 53), 54)}。典型的な圧力計

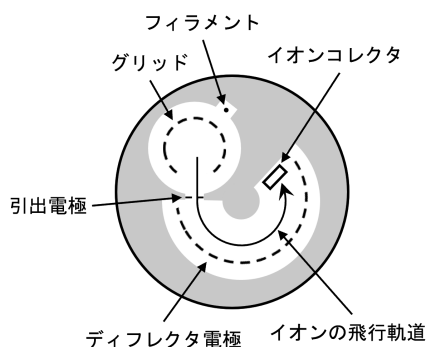


図8：湾曲ビーム真空計の模式図。

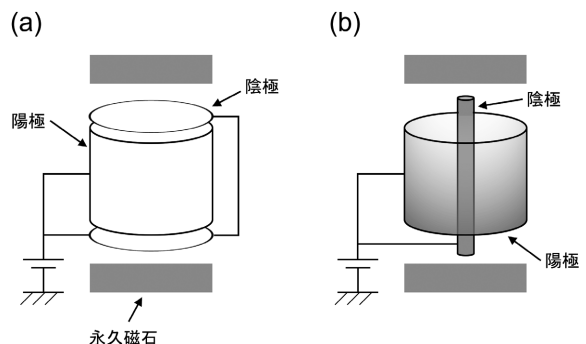


図9：冷陰極電離真空計の模式図。(a) ペニング形、(b) マグネトロン形。逆マグネトロン形では陰極と陽極が逆の位置関係になっている。

測範囲は、ペニング形で 10^{-3} Pa から 1 Pa、マグネトロン形および逆マグネトロン形で 10^{-9} Pa から 10^{-2} Pa 程度である^{2), 55)}。ピラニ真空計などと組み合わせることで、より広い圧力範囲を連続的に計測できるものも市販されている³⁴⁾。

2.3.3 分圧計

真空装置内部の残留ガスは混合気体であり、超高真空であれば水素や水、一酸化炭素、メタンなどが主な成分ガスである^{56), 57)}。これまでに見てきた真空計は全圧計であり、成分ガスを区別することなく全気体分子種の密度を計測している。これに対し、気体分子種ごとの圧力を計測するのが分圧計である。分圧計として用いられる質量分析計では気体分子イオンを質量と電荷の比によって選別してから検出する。種々の選別の方法があるが、ここでは代表的な四重極形質量分析計について取り上げる。

図 10 に四重極形質量分析計の模式図を示した。気体分子を電離させるためのイオン源、質量選別のための四重極フィルター、イオン検出器からなる。イオン源には通常、熱陰極電離真空計と同様の電子衝撃法が採用される。四重極フィルターは正方形格子状に配置した四本の電極からなり、対向電極には同符号、隣接電極には逆符号となるように直流電位と交流電位を重ねて印加する。直流と交流の比を調整することで、特定の質量電荷比（質量数とイオン電荷の比）を持つイオンだけを選択的に通過させるような四重極電場を作ることができる。通過可能な質量電荷比は直流／交流比を一定に保ちながら電位を変化させることで調整する²⁴⁾。これが四重極形質量分析計のイオン選別の原理である。イオンの検出には、ファラデーカップや二次電子増倍管が使用される。

JIS Z 8126-1:2021 では「中真空又は高真空の特殊な状態で、抑制すべきガス種の気体分圧が、超高真空におけるそのガス種の気体分圧と同程度となっている状態」として、超清浄真空という用語が新たに定義された¹⁾。半導体微細加工の先端技術である極端紫外線リソグラフィ

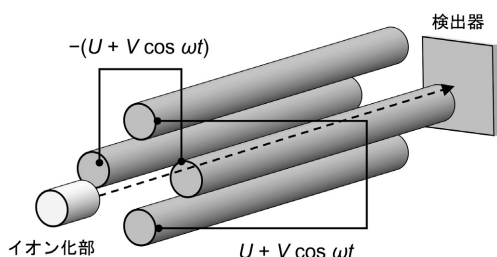


図 10：四重極形質量分析計の模式図。

(EUVL)においては、EUV 照射に伴う光学系ミラーの表面汚染が問題となるため^{9), 58)}、このような清浄な真空が要求される^{59), 60)}。真空の清浄さを知るためには分圧計測が必須である。

3 圧力真空標準

二章では種々の真空計の計測原理について述べた。いずれの真空計であっても、実際に計測するのは圧力そのものではなく圧力に依存して変化する量である。従って、真空計の計測値を圧力の値として知るためには校正が必要となる。この章では、産総研計量標準総合センター (NMIJ) の整備する圧力真空標準について述べる。NMIJ では光波干渉式標準圧力計をトレーサビリティ体系の頂点とし、気体圧力標準、中真空標準、高真空標準とつなげることで真空計測の標準を整備している。

3.1 標準器

3.1.1 気体圧力標準

大気圧付近の圧力標準は重錘形圧力天びんという標準器によって供給される。重錘形圧力天びんは、図 11(a) に示したようにピストンとシリンダ、重錘から構成され、ピストンの下端面に次式で表される圧力を発生させる。

$$p = \frac{Mg}{A} + p_0 \dots (16)$$

M はピストンと重錘の合計質量、 g は重力加速度、 A はピストン・シリンダの有効断面積、 p_0 は重錘の周囲の圧力である。 Mg は重力を意味するので、(16) 式は力÷面積という圧力の定義を表している。実際の発生圧力を精度よく求めるためには、(16) 式に様々な補正を加える必要がある^{22), 61)}。重錘形圧力天びんは光波干渉式標準圧力計によって校正され、これを特定副標準器として圧力の標準供給に利用している²²⁾。

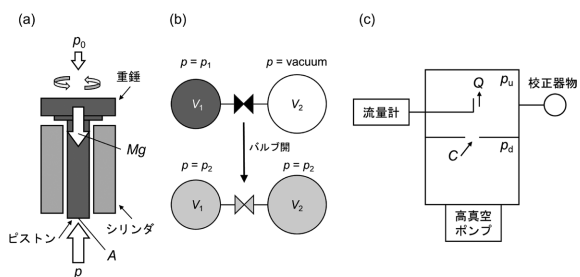


図 11：圧力および真空の標準器の模式図。(a) 重錘形圧力天びん、(b) 膨張法、(c) オリフィス法。

NMIJ では複数の重錘形圧力天びんにより 5 kPa から 100 MPa の気体絶対圧力を整備・供給している。また、1 Pa から 10 kPa の圧力範囲は校正済みの高精度圧力計との比較校正により標準供給を行っている。

3.1.2 中真空標準

中真空標準として整備されている膨張法装置はスピニングロータ真空計と隔膜真空計の校正に使用される。膨張法装置はバルブで連結された複数の真空容器から構成される (図 11(b))。一方の容器を気体で満たし、他方の容器を真空に封止した状態でバルブを開けると、真空側へ気体が膨張し二つの容器内の圧力は等しくなる。このときボイルの法則が成り立つとすると、

$$p_1 V_1 = p_2 (V_1 + V_2) \dots (17)$$

p_1 および p_2 は膨張前および膨張後の圧力、 V_1 および V_2 はそれぞれの真空容器の容積である。実際には、膨張に伴う温度変化や理想気体からのずれを補正する必要があるため、(17) 式よりも少し複雑な式を用いる⁶²⁾。また、容積そのものの値ではなく、容積比 ($V_1 / (V_1 + V_2)$) を用いて計算する。容積比は、校正済みの高精度圧力計が使用できる圧力範囲で膨張前後の圧力を計測することで、事前に求めておく。NMIJ では気体を二段階で膨張させる方式を採用しており、 1×10^{-4} Pa から 2 kPa の範囲における標準を整備・供給している^{62), 63)}。

3.1.3 高真空標準

高真空標準 (1×10^{-6} Pa から 1×10^{-4} Pa) における標準器はオリフィス法装置であり、電離真空計の校正を行う。オリフィス法では、二つの真空容器を孔(オリフィス)によって連結し、上流側に一定流量のガスを導入する (図 11(c))。導入されるガスの流量と排気されるガスの流量が釣り合い、圧力が一定となったとき、次の関係が成り立つ。

$$Q = C(p_u - p_d) \dots (18)$$

Q はガス流量であり、基準流量計により既知の流量を発生させることができる⁶⁴⁾。 C はオリフィスにおける気体の流れやすさを表し²⁴⁾、コンダクタンスと呼ばれる。分子流条件が成立する場合は、オリフィスの形状からコンダクタンスの値を計算することができる⁶⁵⁾。 p_u および p_d はオリフィス上流側及び下流側の圧力である。上式からは一見、 Q と C がそれぞれ既知であっても圧力の絶対値を求めることはできないように思われる。そこで、上式を次のように書き換える。

$$Q = C \cdot p_u \left(\frac{R_p - 1}{R_p} \right) \dots (19)$$

$$R_p = \frac{p_u}{p_d} \dots (20)$$

すなわち、圧力平衡状態における p_u と p_d の比 (R_p) が既知であれば、 Q と C も既知なので、 p_u の値が一意に定まる。 R_p はオリフィスの上流側と下流側の両方に接続されたスピニングロータ真空計を使って事前に求めておく⁶⁶⁾。 R_p を求めるときの圧力は電離真空計の校正を行うときの圧力よりも高いが、分子流条件が成り立っていれば R_p は圧力によらず一定となることが確かめられている⁶⁶⁾。

3.1.4 分圧標準

オリフィス法による高真空標準に加えて、NMIJ では二段式流量分配法による分圧標準が整備されている^{67), 68)}。二段式流量分配装置の模式図を図 12 に示した。オリフィスを設けた超高真空容器に既知のコンダクタンスを持つ焼結体フィルター(標準コンダクタンスエレメント、SCE^{69), 70)}、フィルターの孔径が小さいため、上流側の圧力が 10^4 Pa 程度と比較的高いときでも分子流条件が成立する^{69), 70)} を介して流量分配室と呼ばれる真空容器が接続され、さらにその上流にキャピラリを介して上流室が接続される。

オリフィス法では定圧流量計により一定流量のガスを導入して標準圧力場を生成するのに対し、二段式流量分配法では SCE を通じてガスを導入する。上流室に充填されたガスはキャピラリを通じて流量分配室へ流れる。このガスの大部分はポンプから排気され、一部は SCE を介して校正室へ流れてオリフィスを通じて排気される。このとき、次式により校正室の圧力を流量分配室の圧力 p_{SCE} から求めることができる⁶⁷⁾。

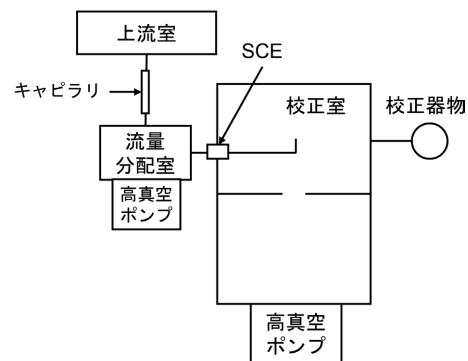


図 12: 二段式流量分配装置の模式図。

$$p = \frac{C_{SCE}}{C_{SCE} + C_{orifice}} \cdot p_{SCE} \dots (21)$$

C_{SCE} は SCE のコンダクタンス, $C_{orifice}$ はオリフィスのコンダクタンスである。

分圧標準の校正対象である分圧計(質量分析計)では、感度がガス種によって異なるため、計測したいガス種ごとの校正が必要となる。二段式流量分配法はオリフィス法よりも簡便な校正方法であり⁶⁷⁾、複数のガス種での校正が要求される分圧計の校正に適している。

3.2 NMIJ の校正測定能力

図 13 は各国の国家計量標準機関 (National Metrology Institute, NMI) における真空計測の校正測定能力について、国際度量衡局の管理するデータベース (key comparison database, KCDB) に登録されている情報を抜粋したものである⁷¹⁾。横軸に圧力、縦軸に相対拡張不確かさを示した両対数グラフとなっている。太い実線が NMIJ を表しており、海外機関と比べて遜色のないレベルであることが分かる。

なお、KCDB においては 1×10^{-6} Pa までが NMIJ の高真空標準として登録されている状況であるが、製品評価技術基盤機構 (NITE) の運営する適合性認定制度 (ASNITE) においては 1×10^{-9} Pa までの超高真空標準が認定を受けている⁷²⁾。分圧標準としては、 2×10^{-6} Pa から 1×10^{-4} Pa の圧力範囲において窒素、アルゴン、

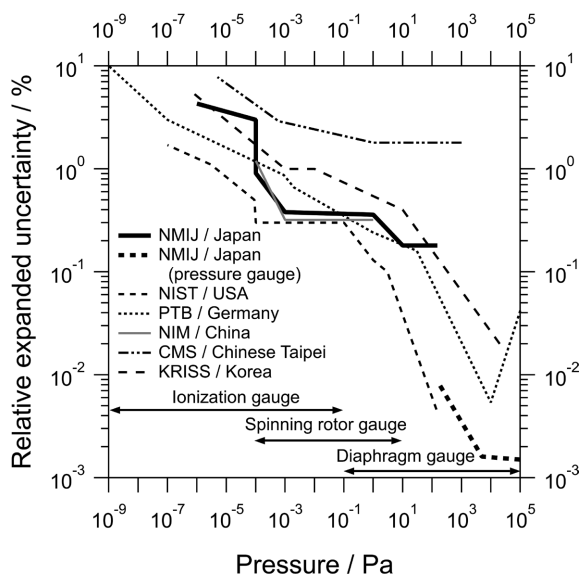


図 13: 各国の国家計量標準機関における真空の校正・測定能力⁷¹⁾。

ヘリウム、水素の 4 種類の気体が ASNITE 認定を受けている⁷²⁾。

3.3 JCSS 校正事業者

計量法トレーサビリティ制度 (Japan Calibration Service System, JCSS) においては、真空計の校正について三つの事業者が NITE の認定を受けている (2025 年 1 月時点)。校正圧力範囲は事業者によって異なるが、真空計については 1×10^{-4} Pa から 133 kPa の範囲が JCSS 認定事業者によってカバーされている。

4 海外計量標準機関の動向

この章では、海外の NMI における近年の動向として、超高真空計測の代表的機関であるアメリカ標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) およびドイツ物理工学研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, PTB) の研究内容について紹介する。

4.1 NIST

4.1.1 新たな真空一次標準の開発

NIST では新たな真空の一次標準として、Cold Atom Vacuum Standard (CAVS) の開発が進められている⁷³⁾⁻⁷⁵⁾。CAVS では、リチウムやルビジウムなどのアルカリ金属を真空中で昇華させ、その原子を磁気光学トラップにより捕集する。捕集された原子は、真空容器中に存在する他の気体分子の衝突により徐々にトラップから脱出する。この脱出速度が周囲の圧力に依存することを利用して、圧力の計測を行う (図 14)。捕集原子密度 ρ は、次式で示すように時間とともに指数的に減衰していく⁷³⁾。

$$\rho(t) = \rho_0 \exp(-\Gamma t) \dots (22)$$

減衰速度 (loss rate) Γ は、次式に示すように圧力と比例関係にある。

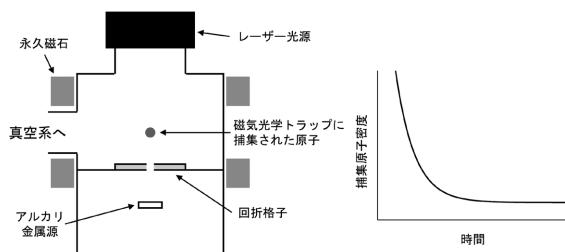


図 14: CAVS の模式図。

$$\Gamma = \frac{pL}{k_B T} \dots (23)$$

比例定数 L は速度係数 (rate coefficient) と呼ばれる。一定温度で Γ を実験的に計測し、比例関係から圧力を求める。速度係数 L は第一原理計算により求める。 L の値について、オリフィス法⁶⁶⁾で発生させた標準圧力場において測定した Γ から逆算した値と、第一原理計算により算出された値との間の一致が確かめられている⁷⁵⁾。CAVS で計測できる圧力は 4×10^{-8} Pa から 4×10^{-5} Pa の範囲で、相対不確かさは ${}^7\text{Li}$ をトラップ原子とした場合は 1.6 %、 ${}^{87}\text{Rb}$ の場合は 2.7 % と報告されている。

4.1.2 真空容器材料のガス放出速度の測定

真空容器材料の選定基準となるデータの提供を目的として、7種類の材料におけるガス放出速度の測定が行われた⁷⁶⁾。超高真空装置が到達できる最低の圧力は、装置を構成する材料からのガス放出の速度と排気の数によって決まるため、ガス放出速度のデータは超高真空装置を構築する際の重要な参考データとなる。ガス放出速度の測定自体は従来から行われていたが、材質、事前処理、厚みや配管などの幾何学的形状、測定手法などの違いに由来する文献ごとの値のばらつきが指摘されていた⁷⁶⁾。NIST は全く同じ寸法だが材質あるいは事前処理の手順だけが異なる7種の真空容器を作製し、統一された手順のもとでガス放出速度の測定を行った⁷⁶⁾。結論として、チタンやアルミニウムの他、バキュームファイアリング（高真空下での高温熱処理）を施したステンレス鋼は水素の放出量が少なく超高真空・極高真空用材料として優れていることを報告した⁷⁶⁾。

4.2 PTB

4.2.1 参照標準器の開発

2.1.3 で述べたように、電離真空計の感度は気体分子種依存性がある (13式)。従って、真空プロセスにおいて実際に使用される気体の正しい圧力を知るためには、計測対象となる気体分子種ごとの感度を校正によって求める必要がある。しかしながら、そのために校正サービスを利用しようとすると気体の種類の数だけ費用や校正に要する時間が膨れ上がってしまう。そこで開発されたのが、任意の気体についての校正を現場で行うための参照用電離真空計である。PTB を中心とした欧州国家計量標準機関協会 (EURAMET) のプロジェクト⁷⁷⁾ として開発が進められ^{78), 79)}、国際技術仕様書 ISO TS 6737 として発行されている⁸⁰⁾。開発グループは「ISO ゲージ」

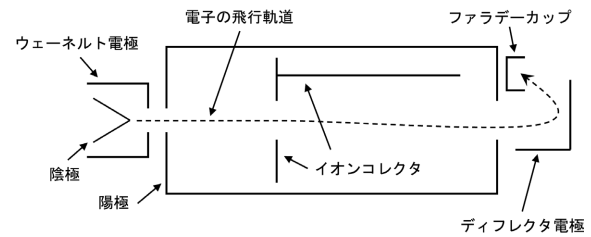


図 15 : ISO ゲージの模式図。

という呼び名を推奨している⁸¹⁾。ISO ゲージ開発のコンセプトのひとつは「比感度係数を理論的に予測できる」というものである⁷⁸⁾。従って、ISO ゲージ自身は単一のガス種（通常は窒素）で校正されていたとしても、ISO ゲージの指示値を任意気体の圧力へ理論的に換算することで、他の真空計の任意気体についての比較校正が可能となる。

ISO ゲージの陰極は電子銃を模したような構造をしており (図 15)、電子が一様の飛行軌道を描き、かつ気体分子イオンがほぼ 100 % の効率でイオンコレクタへ捕集されるように設計されている^{78), 79)}。これにより、熱陰極電離真空計の感度係数 (13式) のうち、 β と L が精度よく規定され、イオン化断面積 σ_i のみが未知のパラメータとなる。 σ_i は非経験的な理論に基づいて計算することができるため⁸²⁾、ISO ゲージでは (13式) に基づいて電離真空計の理論的な感度をたやすく計算することができる。(13式) では σ_i は熱電子の運動エネルギー分布を反映させた平均値として記述されているが、ISO ゲージでは陰極を電子銃型にすることで熱電子の運動エネルギーがよく規定されるため、感度の理論値と実験値の直接の比較が可能になっている⁷⁸⁾。理論的に予測された比感度係数は、ヘリウムやネオンなど一部の気体を除き 10 % 以内で実験値と一致することが報告された⁸¹⁾。

4.2.2 分圧標準の開発

PTB は EUVL におけるガス放出速度測定の需要という背景から、トレーサビリティの確保された形で真空材料からのガス放出速度を測定するための分圧標準を構築した⁸³⁾。PTB の分圧標準の基本的な原理はオリフィス法と同じである。真空容器のオリフィス上流部分に、定圧流量計 3 つと試料導入室 1 つが接続されている。各流量計からは異なる種類のガスを既知の流量で導入することができるようになっており、この基準となる流量に対する質量分析計の応答と、試料室からのガス流入による応答とを比較することでガス放出速度を決定する。窒素およびヘリウムの分圧計測の結果として、 10^{-4} Pa から 10^{-2} Pa の範囲における相対拡張不確かさは 5 % 程度で

あることが報告されている。

5 今後の研究開発の展望

ここまで、真空計測技術の基礎的原理や標準器、海外機関の動向について概説してきた。本章では、これら背景を踏まえた上で、今後の研究開発の展望について国内外の民間企業や研究機関への聞き取り調査の結果も交えながら考察する。

5.1 超高真空計測の実際

超高真空を必要とする民間企業や研究機関では B-A 真空計やエキストラクタ真空計、冷陰極電離真空計がよく使用される。超高真空計測の目的としては、真空ポンプの性能評価や真空システムの監視が主である。この際、電離真空計の指示する圧力は「普段と同じような値を示しているか」「きちんと真空排気されているか」というようなシステムの健全性を判断するための指標として用いられる。

5.2 超高真空計測における諸問題

5.2.1 電離真空計の課題

電離真空計は現状唯一の実用超高真空計として産業界・学术界で広く利用され、科学技術の発展に貢献してきた。その一方で、多くの課題を抱えてもいる。ここでは、電離真空計の持つ種々の課題について概説する。

5.2.1.1 感度に関する問題

機械的現象に基づく真空計を除き、真空計の感度は気体分子種に依存する。熱陰極電離真空計の場合、イオン化断面積が分子種に依存するパラメータである。通常、真空計の校正には窒素が用いられ、そのように校正された真空計の指示値を窒素換算値と呼ぶ⁵⁶⁾。任意の気体の圧力を計測したいときには、窒素に対する相対的な感度係数（比感度係数）によって真空計指示値を補正する必要がある。混合ガスの正しい全圧を知るためには、組成比と成分ガスの比感度係数が必要となる。真空中の残留ガスは組成が未知な混合ガスであることがほとんどであり、このような場合には窒素換算値を真の全圧に補正することは原理的に不可能である³⁾。ガス組成を知るには分圧計測が必要であるが、質量分析計の示す圧力値も窒素換算値であることが多い点⁸⁴⁾、質量分析計と電離真空計とは比感度係数が異なる点には注意が必要である⁸⁴⁾。

また、電離真空計や質量分析計の感度係数は長期間の使用により数%程度変化することが報告されてい

る^{85)–88)}。経年に伴う感度の変化は系統的でなく、さらに気体分子種や真空計の個体によって異なる。

5.2.1.2 電離真空計からのガス放出

熱陰極電離真空計は陰極からの熱電子放出を利用するため、フィラメントを高温（タングステンフィラメントの場合、2200 K から 2400 K 程度⁸⁹⁾）に維持する必要がある。このような温度では、フィラメントからの輻射熱によりグリッドや真空計容器など周囲の部品が温められ、ガス放出が大きくなる⁹⁰⁾。また、高温のフィラメントが触媒作用を発揮し、測定気体へ影響を与えたり、フィラメントの汚染により仕事関数が変化したりすることもある^{24), 89)}。タングステンフィラメントでは水や酸素との反応により、表面の酸化・昇華のサイクルが促進され焼損が早まることが知られている^{24), 91)}。

このような問題は、仕事関数の小さい材料でフィラメントを作製し、低い温度でも熱電子放出が起こるようにすることである程度の対策が可能である²⁴⁾。低仕事関数の材料として、酸化イットリウムで被覆したイリジウム線が代表的である³⁾。かつては酸化トリウム被覆のタングステン線がよく使われたが、トリウムが放射性元素であることから近年では使用量が減ってきている³⁾。また、真空計容器を低輻射率かつ高熱伝導率の材料で作製し、温度上昇を防ぐことによってガス放出を抑制している真空計もある^{49), 90)}。ただし、このような工夫を施したとしても、ガス放出を完全にゼロにできるわけではない。

5.2.1.3 排気作用

電離真空計ではイオン化された気体分子はイオンコレクタで捕集されるため、電離真空計はある程度の排気能力を持つことになる。排気速度はガス種や電離真空計の使用条件などによって様々で、真空計の履歴によっても左右されると言われている^{52), 88), 92)}。特に冷陰極電離真空計では、イオンコレクタでの気体分子イオンの捕集がスパッタ作用として働き、電極が汚染され感度に影響することが知られている³²⁾。汚染の結果、真空計の指示値が本来の圧力よりも高くなるのか低くなるのかは使用環境によって異なる³²⁾。

5.2.1.4 残留電流と計測下限値

二章で述べたように熱陰極電離真空計の圧力計測下限は軟 X 線効果と ESD イオンによる残留電流の大きさで決まる。エキストラクタ真空計や湾曲イオンビーム真空計など、残留電流の対策を施した真空計であっても、残留電流を完全に除去できているわけではない^{24), 49), 90)}。従って、熱陰極電離真空計で測った超高真空装置の到達圧力が、本当の圧力を示しているのか、残留電流による

計測下限値を示しているのか、あるいは真空計自身が放出しているガスを検出しているのかを区別することは困難である。

隔膜真空計やスピニングロータ真空計の場合、真空システムの圧力が自身の計測下限よりも低いことを電離真空計で確認できるため、正しい計測下限値を知ることができるが、電離真空計ではそのような方法を適用することは難しい。

5.2.2 真空計の校正方法と使用方法

真空計を校正するときの真空容器内の圧力変化を図 16 に示した。まず真空計を真空装置に取り付け、装置を真空排気する。圧力が十分に下がったことを確認できたら、少量のガスを導入し標準圧力を発生させる。このとき、ガス導入前の値をゼロ点として差し引いた上で真空計の出力値に圧力の値が付けられる。従って、ゼロ点における圧力の絶対値の信頼性は保証されていない。また、静的な圧力場で校正を行うため、真空排気によって圧力が動的に変化しているときに、真空計が正しい圧力値を指示しているかという点にも疑問が持たれる。このことは、後述する真空排気時間の事前予測が困難であるという問題とも関連している。このような課題を克服しさらなる高度化を実現するためには、超高真空領域で生じる物理的・化学的現象についての理解を深め、基礎的原理に立脚した技術開発が必要である。

5.3 真空排気過程

5.2.2 で述べたような課題は、真空排気過程における圧力の経時変化を数式として記述することで解決に近づくと考えられる。この節では、真空システムの圧力と排気時間の定量的な関係性について議論する。

5.3.1 排気曲線と排気方程式

まず、真空排気の物理的な描像について考える。

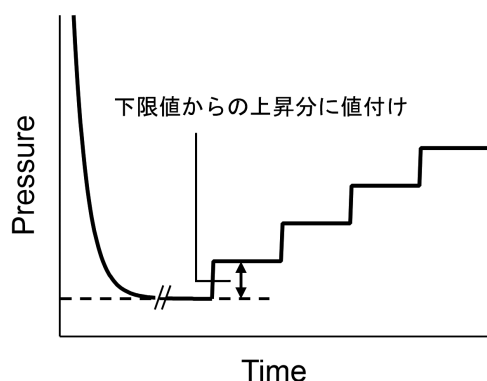


図 16：真空計の校正方法。

図 17 は真空排気の過程を模式的に表したものである。図 17 を作成するための条件は付録に示した。大気圧から排気を開始すると、まずは真空装置内を満たしている気相分子が排気される。この過程を体積排気と呼び、排気時間に対して指数的に圧力が減衰していく（図 17 実線）。ある程度排気が進行すると、真空容器表面からのガス放出（吸着分子の脱離）が支配的な圧力要因となる。この過程では排気時間の逆数に比例する形で圧力が降下すると言われており（図 17 点線）、主に水分子が排気される⁵⁵⁾。さらに低い圧力では、真空容器内部に吸蔵されたガスの放出が支配的となり、排気時間の平方根の逆数に比例して圧力が下がる（図 17 破線）。この過程で排気されるのは主に水素分子である⁵⁵⁾。吸蔵ガスの放出が終わると、大気側から真空側へと透過してきたガスの放出により圧力は一定値となると言われているが、透過によるガス放出速度は極高真空領域においても問題にならないほど小さいため⁹³⁾、図 17 では省略した。

真空排気による圧力の時間変化は、下記の微分方程式によって記述される⁹⁴⁾。

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{S}{V}p + \frac{kT}{V} \cdot \frac{dN}{dt} \dots (24)$$

S は排気速度、 V は真空容器の体積、 N は吸着分子の総数である。右辺第一項は体積排気の過程を表す。第二項をゼロとした場合の微分方程式の解は、

$$p(t) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{S}{V}t\right) \dots (25)$$

となる（ p_0 は初期圧力）。この式から、体積排気におい

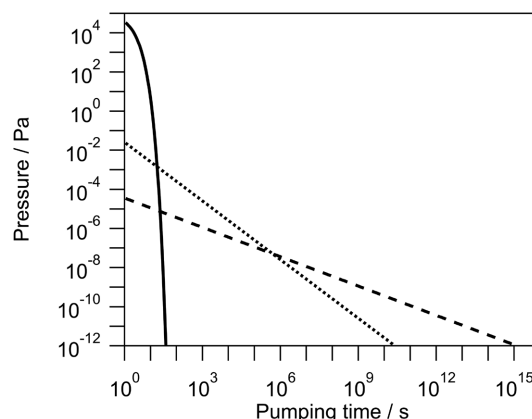


図 17：真空排気曲線。実線：体積排気の過程、点線：吸着分子が排気される過程、破線：吸蔵分子が排気される過程。

では圧力が排気時間とともに指数的に減衰するということが分かる。(25)式は、大気圧から排気を始めた場合、30秒程度で超高真空ないし極高真空領域まで圧力が低下するというを意味する(図17における条件、すなわち $S/V=1\text{ s}^{-1}$ の場合)。上述の通り、現実にはそれほど短時間で超高真空や極高真空へ到達することはなく、このことから(24)式の右辺第二項、すなわち表面吸着分子の排気が超高真空への排気においては重要であることが分かる。

5.3.2 真空分野における表面現象の取扱と課題

表面吸着分子の排気が排気曲線にどのように寄与するかという点について、吸着等温式に基づいた多くの検討がなされている⁹⁴⁾⁻⁹⁷⁾。吸着等温式とは、一定温度のもとで吸着の速さと脱離の速さが釣り合っている(吸脱着平衡)ときの、圧力と吸着分子数との関係を記述する数式のことである。吸脱着モデルの違いにより種々の吸着等温式が提案されているが^{98),99)}、Temkinの吸脱着モデルに基づく等温式¹⁰⁰⁾を仮定することで $1/t$ に従う圧力降下を表現する式が自然に導出されることが分かっている⁹⁴⁾。

現実の真空システムにおいては、 $1/t$ から外れた振舞いも数多く報告されており、材料の表面処理や真空配管の違いなどによっておよそ $1/t^{0.7}$ から $1/t^{1.5}$ の範囲に渡って異なる結果が得られている³⁾。従って、超高真空システムの排気時間や到達圧力を事前に予測することはきわめて難しく、実際に装置を組み立てて排気を行ったときの実績に基づいて、経験的な運用がなされているというのが超高真空技術の実情である。このことは産業界における課題のひとつとなっており、5.2.2で見たように従来からの校正方法では対応できない問題である。

吸脱着モデルに基づいた排気曲線の不完全さの理由として、三つの可能性が考えられる。一つ目は真空計の個体差に起因するものである。5.2.2で述べたように真空計が排気に伴う圧力の経時変化を正しく追従しているという保証はない。従って、本当は $1/t$ に従って圧力が下がっているのに、真空計の個体ごとの特性が原因で $1/t$ から外れているように見えてしまっているという可能性は否定できない。

二つ目の可能性は吸脱着モデルの不完全性である。上述のTemkinモデルは、分子の吸着エネルギーは吸着分子数に対して線形に減少すると仮定している¹⁰⁰⁾。吸着エネルギーの吸着分子数依存性は多くの系で一般的に見られる傾向であるが^{99),101),102)}、その対応関係が線形であるという原理的な裏付けはない。吸着エネルギーの変化を考慮した他の等温式として、Freundlichの吸着等温

式が知られており⁹⁹⁾、これを用いた排気曲線の解析も行われている⁹⁶⁾。しかし、この式はあくまで実験式であり限定的な圧力範囲でしか適用できないことが指摘されているなど^{94),99)}、実用性には疑問が残る。

三つ目の可能性は、吸着等温式を適用することの妥当性である。吸着等温式は吸脱着平衡状態を記述するものであるため、吸着等温式に基づく排気曲線の議論はすべからく「吸脱着平衡が維持されながら排気が進行する」という仮定を含んでいることになる。「真空排気中には吸脱着平衡は維持されない」という指摘も見られるものの^{95),97),103)}、従来の排気曲線の解析は吸脱着平衡に基づく議論に終始している。これまでとは異なる試みとして、吸脱着平衡を前提としないアプローチも必要であろう。例えば、反応速度論に基づいて吸着速度と脱離速度をそれぞれ独立に評価するということが考えられる。(24)式における dN/dt は吸着分子数の時間変化を意味しており、分子数の吸着による増加と脱離による減少を合わせた正味の変化速度として記述できる。吸着の速度は付着確率、脱離の速度は平均滞在時間を用いて表現できる。これらの量を実験的に評価し、(24)式に組み込んでいくことは、表面現象と排気曲線を定量的に関係付けるための有用な試みのひとつだと考えられる。

5.3.3 付着確率と平均滞在時間

付着確率と平均滞在時間は真空技術の分野において従来から用いられてきた量ではあるが、反応速度論を吟味するという観点からは十分とは言えない。付着確率(あるいは凝縮係数)はチタンサブリーションポンプやクライオポンプ、非蒸発ゲッター材の排気性能を表す指標として用いられるが^{55),104)-106)}、条件が限定的であり応用範囲が狭い。表面科学分野では種々の系における測定値が報告されており⁵⁶⁾、吸着速度論の解析にも適用されてきたが¹⁰⁷⁾⁻¹⁰⁹⁾、単結晶などの理想表面がほとんどで実材料表面のデータは不足している。

平均滞在時間 τ については、次式に基づいて作成された図18のようなグラフがベーキングの有効性の説明によく用いられる。

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_d}{k_B T}\right) \dots (25)$$

τ_0 は分子の吸着状態を表す定数と解釈されており⁴⁰⁾、 10^{-13} s 程度の値とされる。 E_d は脱離の活性化エネルギーである。図18は定性的には正しいが、 τ_0 に仮定の数値を用いているという意味で厳密性には欠けている。 10^{-13} s という値は、アレニウス式((26)式)の頻度因子 A (前指数因子ともいう)が単分子反応においては

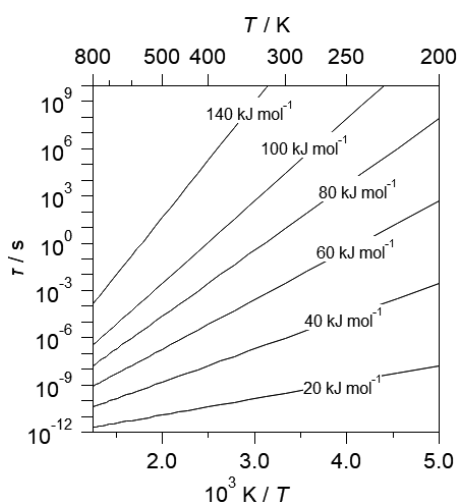


図 18: 平均滞在時間の温度依存性. 直線ごとに付記した値は脱離の活性化エネルギーを意味する.

10^{13} s^{-1} 程度の値を持つ¹¹⁰⁾ということに由来している (つまり $\tau_0 = A^{-1}$ としている).

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \dots (26)$$

k は速度定数, E_a は活性化エネルギーを表す. 速度定数および頻度因子の次元は反応次数に依存し, 一次反応の場合は [時間]⁻¹, 二次反応の場合は [濃度]⁻¹ × [時間]⁻¹ となる¹¹¹⁾. 従って, $\tau_0 = A^{-1}$ と仮定できるのは脱離が一次反応と見なせる場合である. このことは自明ではなく, 例えば, 白金表面からの二酸化炭素の脱離では, 物理吸着状態から分子が脱離する場合の頻度因子は 10^{13} s^{-1} 程度であり¹¹²⁾, 一次反応と見なすことができる. 一方で, 二酸化炭素が一酸化炭素の酸化反応によって生じる場合, 二酸化炭素の脱離は二次反応と見なすべきであり, 頻度因子は $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度である¹¹³⁾ (表面は二次元系であるため, 単位面積あたりの量が濃度に相当する).

このように平均滞在時間を用いた定量的な議論のためには脱離分子が生じる機構やその速度則をよく検討することが重要である. 超高真空への排気で問題となる水分子については, E_d として 100 kJ mol^{-1} 前後の値が報告されているが¹¹⁴⁾⁻¹¹⁶⁾, これは $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$ を仮定して求めた値である. 排気過程で生じる水分子の起源が, 吸着分子なのか表面反応なのかはよく分かっていないため, 真空容器壁面からの水分子の脱離速度論について再評価が必要であろう.

5.4 今後の展望

吸着と脱離の速度論を独立に評価し, それに基づいて排気方程式の表面現象の項を精度よく記述することができれば, 排気時間の事前予測へとつながり, 産業界への大きな貢献となると考えられる. 吸着と脱離の速度論を定量的に評価する上では, 表面科学の手法を有効活用していくことが重要である. 表面科学の分野では, 種々の表面分析法を用いて吸着・脱離を含む表面化学過程の機構や速度論が研究されてきた^{102), 117)}. 表面化学過程の研究は典型的には超高真空環境かつよく規定された単結晶表面という理想的な条件で行われることが多いが, 近年では実環境・実材料における研究も盛んに進められている^{118), 119)}. また, 研磨技術の発達により実材料であっても nm オーダーの表面平滑さが実現されている^{120), 121)}. このような背景を踏まえると, 表面科学分野の知見を活用した超高真空技術の研究開発を推進していくための地盤が整いつつあると言えるだろう.

6 まとめ

超高真空技術は半導体製造や表面分析, 加速器などに利用されており, 現代の産業や学術研究を支える基盤技術のひとつである. 本調査研究では, 超高真空における圧力計測の課題を明らかにするために, 計測器の基本原理解, 標準供給, 海外機関の動向などについて調査し, 今後の研究開発の方向性について考察した.

超高真空用の計測器は, 主にその動作原理に由来して, 感度の気体分子種依存性や安定性, 計測器自身のガス放出・排気作用, 計測下限付近での信頼性などの課題を持つ. このような課題は, 超高真空計測の主な目的である超高真空システムの管理・監視の上で問題となりうる. 特に, システムの圧力が要求値を下回るまでに必要な排気時間の予測は難しく, 超高真空システムの運用は過去の実績に基づく経験的なものにとどまっている. このような問題は単に真空計を校正することだけでは解決が難しい.

排気時間と圧力の定量的な関係性が明らかとなれば, このような問題の解決に繋がる. 超高真空への排気においては, 真空容器の内壁表面に吸着した分子の排気が必要であることが知られているが, 表面現象そのものに着目して真空排気における表面の役割を定量的に明らかにしようとする試みはこれまでにほとんど見られなかった. 表面での分子吸着・脱離をはじめとした, 真空排気に付随する物理現象を定量的に評価し, 気体分子の微視的な振舞いと真空システムとしての巨視的な振舞いとを

相互に関連付けていくような研究が今後は求められるだろう。そのような研究を通じて、超高真空技術の更なる発展へ貢献していきたい。

謝辞

本調査研究を行うにあたり、梶川宏明研究グループ長、吉田肇上級主任研究員をはじめとして圧力真空標準研究グループの皆様から多くのご指導、ご助言を賜りました。厚く御礼申し上げます。また、今後の研究開発の展望につきまして、国内外の民間企業および研究機関（国内企業3社、国内研究機関3機関、海外研究機関1機関）にて聞き取り調査および意見交換をさせていただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) JIS Z 8126-1:2021. 真空技術 - 用語 - 第1部：一般用語 (ISO 3529-1:2019(E) 対応) .
- 2) 真空ポケットブック；日本真空工業会，2005.
- 3) 真空科学ハンドブック；日本真空学会 編；コロナ社，2018.
- 4) 半導体製造工程とは | 一般社団法人 日本半導体製造装置協会 . <https://www.seaj.or.jp/semi/proc/> (accessed 2025-01-31).
- 5) 前田和夫 . 半導体と真空装置 . 表面技術 1997, 48, 1043-1049.
- 6) 坏繁 . 半導体製造装置の真空技術 . ターボ機械 1985, 13, 543-548.
- 7) 実用薄膜プロセス - 機能創製・応用展開 - ; 多賀康訓, 斎藤文良 編 ; 技術教育出版有限会社 , 2009.
- 8) 富永依里子 . 半導体材料・デバイスの最新の進展 2. 分子線エピタキシャル成長とデバイス応用 . 材料 2017, 66, 185-191.
- 9) Hill, S. B.; Tarrío, C.; Berg, R. F.; et al. Extreme-Ultraviolet-Induced Carbon Growth at Contaminant Pressures between 10^{-10} and 10^{-6} mbar: Experiment and Model. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2020, 38, 063201.
- 10) 辻泰 . 超高真空の科学 . 生産研究 1986, 38, 487-494.
- 11) X線光電子分光法 ; 日本表面科学会 編 ; 丸善出版 , 1998.
- 12) 高桑雄二 . X線光電子分光法 ; 講談社 , 2018.
- 13) 早田康成 . 走査電子顕微鏡用電子源の特性 . 表面と真空 2020, 63, 25-29.
- 14) 藤田真 . 高分解能電子顕微鏡の電子銃技術 . *J. Vac. Soc. Jpn.* 2012, 55, 64-72.
- 15) Kasuya, K.; Katagiri, S.; Ohshima, T. High Emission Current of 1000 μA at 4×10^{-10} Pa from W(310) Cold Field Emitter in Electron Gun. *J. Vac. Sci. Technol. B* 2016, 34, 042202.
- 16) 塚本和芳 ; 東條二三代 ; 吉岡芳明 . 二次イオン質量分析法による微量・微小部分分析 . までりあ 1995, 34, 826-830.
- 17) 堀洋一 . 真空技術応用装置 : 加速器 . 圧力技術 2000, 38, 95-105.
- 18) 中川潤 . 超高真空機器のメンテナンス - 軟 X 線放射光ビームラインを中心として - . 表面と真空 2018, 61, 528-532.
- 19) JIS Z 8126-3:2018. 真空技術 - 用語 - 第 3 部 : 真空計及び関連用語 (ISO 3529-3:2014 対応) .
- 20) JIS Z 8751-1994. 液柱差を使う真空計による真空度測定方法 図 2 および図 5.
- 21) Ooiwa, A.; Ueki, M.; Kaneda, R. New Mercury Interferometric Baromanometer as the Primary Pressure Standard of Japan. *Metrologia* 1994, 30, 565-570.
- 22) 小島桃子 ; 小島時彦 . 低圧力・低真空標準の校正体系とトレーサビリティ . *J. Vac. Soc. Jpn.* 2016, 59, 352-359.
- 23) 水俣条約について _ 保健・化学物質対策 _ 環境省 . <https://www.env.go.jp/chemi/tmms/index.html> (accessed 2025-01-29).
- 24) 堀越源一 . 真空技術 [第 3 版] ; 東京大学出版会 , 1994.
- 25) 平田正紘 . 真空計測の標準と校正 . 真空 2005, 48, 599-603.
- 26) 大沼永幸 . 隔膜真空計の原理と技術 . 表面と真空 2021, 64, 174-178.
- 27) 高宮祐二 . ピエゾ型隔膜真空計の特長 . *J. Vac. Soc. Jpn.* 2016, 59, 239-241.
- 28) Jousten, K. *Handbook of Vacuum Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2008.
- 29) 最新 実用真空技術総覧 ; 最新 実用真空技術総覧編集委員会 編 ; エヌ・ティー・エス , 2019.
- 30) 吉川康秀 . サファイア隔膜真空計の開発と製品の特徴 . *J. Vac. Soc. Jpn.* 2016, 59, 259-261.
- 31) Harada, K.; Ikeda, K.; Kuwayama, H.; et al. Various Applications of Resonant Pressure Sensor Chip Based on 3-D Micromachining. *Sensors Actuators, A Phys.* 1999, 73, 261-266.
- 32) 川崎洋補 . 各種全圧真空計の特徴とメンテナンス .

- 表面と真空 2018, 61, 514–521.
- 33) 辻泰. 真空技術発展の途を探る 9. ピラニ真空計を高真空で使う. 真空 2003, 46, 642–645.
- 34) 秋道斉. 種々の真空計とそれぞれの計測原理. J. Vac. Soc. Jpn. 2013, 56, 220–226.
- 35) 柴田恭. 真空技術基礎演習講座 (1)- 気体分子運動論・真空と表面・希薄気体の流れ (1). 真空計測・真空ポンプと排気系・真空材料とガス放出 -. J. Vac. Soc. Jpn. 2017, 60, 201–211.
- 36) 磯貝秀明. スピニングローター真空計の渦電流と温度による誤差の解析. 真空 1999, 42, 1094–1099.
- 37) 平田正紘; 磯貝秀明; 国分清秀; et al. スピニングロータ真空計動作条件の測定精度への影響. 真空 1985, 28, 898–903.
- 38) 国分清秀; 平田正紘; 小野雅敏; et al. 水晶摩擦真空計と粘性真空計の理論. 真空 1987, 30, 706–714.
- 39) 国分清秀; 平田正紘; 小野雅敏; et al. 水晶振動子を用いた摩擦真空計の理論. 真空 1986, 29, 101–113.
- 40) 真空の物理と応用, 第 14 版.; 熊谷寛夫, 富永五郎, 編; 裳華房, 2001.
- 41) 大迫信治. 水晶真空計の特性と応用 - 新たな荒引き真空計の可能性 -. 低温工学 2006, 41, 113–115.
- 42) 平田正紘. 副標準電離真空計の後継球 (VS-1A) の開発. 真空 1997, 40, 841–846.
- 43) 平田正紘; 小野雅敏; 戸田義継; et al. VS-1 の電極変位と感度との相関. 真空 1982, 25, 372–379.
- 44) Bayard, R. T.; Alpert, D. Extension of the Low Pressure Range of the Ionization Gauge. Rev. Sci. Instrum. 1950, 21, 571–572.
- 45) 美馬宏司. 真空計測. 真空 1978, 21, 224–233.
- 46) Redhead, P. A. New Hot-Filament Ionization Gauge with Low Residual Current. J. Vac. Sci. Technol. 1966, 3, 173–180.
- 47) Ramsier, R. D.; Yates Jr., J. T. Electron-Stimulated Desorption: Principles and Applications. Surf. Sci. Rep. 1991, 12, 243–378.
- 48) 秋道斉; 田中智成; 竹内協子. Bessel-Box 型エネルギー分析器を用いた電離真空計の試作. 真空 1994, 37, 267–269.
- 49) Watanabe, F. Bent Belt-Beam Gauge: Extending Low-Pressure Measurement Limits in a Hot-Cathode Ionization Vacuum Gauge by Combining Multiple Methods. J. Vac. Sci. Technol. A 2010, 28, 486–494.
- 50) Helmer, J. C.; Hayward, W. H. Ion Gauge for Vacuum Pressure Measurements below 1×10^{-10} Torr. Rev. Sci. Instrum. 1966, 37, 1652–1654.
- 51) 秋道斉; 荒井孝夫; 田中智成; et al. Bessel-Box 型エネルギーフィルターを用いた極高真空用電離真空計 -Axial-Symmetric Transmission Gauge (AT ゲージ) -. 真空 1997, 40, 780–791.
- 52) Peacock, R. N.; Peacock, N. T.; Hauschulz, D. S. Comparison of Hot Cathode and Cold Cathode Ionization Gauges. J. Vac. Sci. Technol. A 1991, 9, 1977–1985.
- 53) 谷本育津; 内山隆司; 堀洋一郎. 冷陰極電離真空計による KEK 放射光リング PF-AR の圧力測定. 真空 2003, 46, 437–440.
- 54) Toyoshima, A.; Tanaka, H.; Kikuchi, T.; et al. Present Status of a New Vacuum Ultraviolet and Soft X-Ray Undulator Beamline BL-13A for the Study of Organic Thin Films Adsorbed on Surfaces. J. Vac. Soc. Jpn. 2011, 54, 580–584.
- 55) O'Hanlon, J. F. *A User's Guide to Vacuum Technology*, Third edit.; John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- 56) 福谷克之; 小倉正平; 大野哲. 真空に関連の深い分子の特性. J. Vac. Soc. Jpn. 2016, 59, 145–155.
- 57) Takeyasu, K.; Matsumoto, M.; Fukutani, K. Temperature Dependence of Hydrogen Depth Distribution in the Near-Surface Region of Stainless Steel. Vacuum 2014, 109, 230–233.
- 58) Müller, R.; Yulin, S.; Naujok, P.; et al. Optical Properties and Oxidation Resistance of Different Transition Metals for Soft X-Ray and EUV Applications. Thin Solid Films 2017, 624, 1–6.
- 59) 濱口宗久. ドライ真空ポンプ概論. 表面と真空 2024, 67, 156–160.
- 60) 吉田肇. JIS Z 8126-1 : 2021 真空技術一用語一第 1 部 : 一般用語の改正. 表面と真空 2022, 65, 367–371.
- 61) JIS B 7616:2013 重錘形圧力天びんの使用方法及び校正方法.
- 62) Takei, Y.; Yoshida, H.; Komatsu, E.; et al. Uncertainty Evaluation of the Static Expansion System and Its Long-Term Stability at NMIJ. Vacuum 2021, 187, 110034.
- 63) 平田正紘. 膨張法による真空度標準の実験. 真空 1989, 32, 288–291.
- 64) 新井健太; 秋道斉; 平田正紘. 真空標準用の定圧式微量流量計の開発. J. Vac. Soc. Jpn. 2010, 53, 614–620.
- 65) Yoshida, H.; Shiro, M.; Arai, K.; et al. Calculation and Uncertainty Evaluation of Conductance of a Precise Orifice for Orifice-Flow Method. Vacuum 2010, 84, 277–279.
- 66) Tilford, C. R.; Dittmann, S.; McCulloh, K. E. The

- National Bureau of Standards Primary High-Vacuum Standard. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1988, 66, 2853–2859.
- 67) Yoshida, H.; Arai, K.; Akimichi, H.; et al. Two-Stage Flow-Dividing System for the Calibration of Vacuum Gauges. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2008, 26, 128–132.
- 68) 吉田肇; 新井健太; 秋道斉; et al. 二段式流量分配法による分圧真空計の校正サービス. *J. Vac. Soc. Jpn.* 2008, 51, 109–111.
- 69) Yoshida, H.; Arai, K.; Hirata, M.; et al. New Leak Element Using Sintered Stainless Steel Filter for In-Situ Calibration of Ionization Gauges and Quadrupole Mass Spectrometers. *Vacuum* 2012, 86, 838–842.
- 70) Yoshida, H.; Arai, K.; Akimichi, H.; et al. Newly Developed Standard Conductance Element for in Situ Calibration of High Vacuum Gauges. *Measurement* 2012, 45, 2452–2455.
- 71) *The BIPM key comparison database*. <https://www.bipm.org/kcdb/>.
- 72) 製品評価技術基盤機構認定制度 (ASNITE)_適合性認定_製品評価技術基盤機構. <https://www.nite.go.jp/iajapan/asnite/index.html> (accessed 2025-01-31).
- 73) Scherschligt, J.; Fedchak, J. A.; Barker, D. S.; et al. Development of a New UHV/XHV Pressure Standard (Cold Atom Vacuum Standard). *Metrologia* 2017, 54, S125–S132.
- 74) Ehinger, L. H.; Acharya, B. P.; Barker, D. S.; et al. Comparison of Two Multiplexed Portable Cold-Atom Vacuum Standards. *AVS Quantum Sci.* 2022, 4, 034403.
- 75) Barker, D. S.; Fedchak, J. A.; Kłos, J.; et al. Accurate Measurement of the Loss Rate of Cold Atoms Due to Background Gas Collisions for the Quantum-Based Cold Atom Vacuum Standard. *AVS Quantum Science*. American Vacuum Society 2023, 5, 035001.
- 76) Fedchak, J. A.; Scherschligt, J. K.; Avdiaj, S.; et al. Outgassing Rate Comparison of Seven Geometrically Similar Vacuum Chambers of Different Materials and Heat Treatments. *J. Vac. Sci. Technol. B* 2021, 39, 024201.
- 77) *EMPIR 16NRM05*. <https://www.ptb.de/empir/16nrm05-home.html> (accessed 2025-01-26).
- 78) Jenninger, B.; Anderson, J.; Bernien, M.; et al. Development of a Design for an Ionisation Vacuum Gauge Suitable as a Reference Standard. *Vacuum* 2021, 183, 109884.
- 79) Jousten, K.; Bernien, M.; Boineau, F.; et al. Electrons on a Straight Path: A Novel Ionisation Vacuum Gauge Suitable as Reference Standard. *Vacuum* 2021, 189, 110239.
- 80) ISO TS 6737 Vacuum Technology — Vacuum Gauges — Characteristics for a Stable Ionisation Vacuum Gauge.
- 81) Jousten, K.; Bechstein, S.; Bernien, M.; et al. Evaluation and Metrological Performance of a Novel Ionisation Vacuum Gauge Suitable as Reference Standard. *Measurement* 2023, 210, 112552.
- 82) *NIST_Electron-Impact Cross Section Database - Intro*. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/intro.html> (accessed 2025-01-30).
- 83) Jousten, K.; Putzke, S.; Buthig, J. Partial Pressure Measurement Standard for Characterizing Partial Pressure Analyzers and Measuring Outgassing Rates. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2015, 33, 061603.
- 84) 吉田肇. 四重極質量分析計の基本特性の定義と評価方法の国際標準化 (1) 標準化の背景と感度の定義. 表面と真空 2019, 62, 276–281.
- 85) Yoshida, H.; Arai, K.; Akimichi, H.; et al. Stability Tests of Ionization Gauges Using Two-Stage Flow-Dividing System. *Vacuum* 2009, 84, 705–708.
- 86) Yoshida, H.; Arai, K.; Akimichi, H.; et al. Stability Tests of Quadrupole Mass Spectrometer by Two-Stage Flow-Dividing System. *Vacuum* 2010, 85, 78–83.
- 87) Fedchak, J. A.; Defibaugh, D. R. Long-Term Stability of Metal-Envelope Enclosed Bayard–Alpert Ionization Gauges. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 2012, 30.
- 88) Li, D.; Jousten, K. Comparison of Some Metrological Characteristics of Hot and Cold Cathode Ionisation Gauges. *Vacuum* 2003, 70, 531–541.
- 89) Jousten, K.; Boineau, F.; Bundaleski, N.; et al. A Review on Hot Cathode Ionisation Gauges with Focus on a Suitable Design for Measurement Accuracy and Stability. *Vacuum* 2020, 179, 109545.
- 90) 渡辺文夫. 実用極高真空計の現状. 真空 2005, 48, 604–610.
- 91) 土佐正弘. 真空用材料. *J. Vac. Soc. Jpn.* 2014, 57, 295–298.
- 92) Berman, A. Methods of Pumping Speed and Gas Release Measurement in Ionization Gauge Heads—A Review. *Vacuum* 1982, 32, 497–508.
- 93) 斎藤一也. 真空材料からのガス放出. 真空 1997, 40, 835–840.
- 94) Redhead, P. A. Modeling the Pump-down of a Reversibly Adsorbed Phase. I. Monolayer and Submonolayer Initial

- Coverage. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1995, 13, 467–475.
- 95) Horikoshi, G. Physical Understanding of Gas Desorption Mechanisms. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1987, 5, 2501–2506.
- 96) Kanazawa, K. Analysis of Pumping down Process. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1989, 7, 3361–3370.
- 97) 堀越源一. ガス放出の一つのモデル (II). *真空* 1993, 36, 139–141.
- 98) 川合真紀; 堂免一成. *岩波講座 現代化学への入門 14 表面科学・触媒科学への展開*; 岩波書店, 2003.
- 99) Masel, R. I. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*; John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- 100) Temkin, M.; Pyzhev, V. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 1940, 12, 327–355.
- 101) 岩澤康裕; 中村潤児; 福井賢一; et al. ベーシック表面化学; 化学同人, 2010.
- 102) Christmann, K. *Introduction to Surface Physical Chemistry*; Springer-Verlag Berlin Heiderberg, 1991.
- 103) 杉本敏樹; 武安光太郎; 福谷克之. 単一の表面吸着サイトを持つ真空容器内のガスダイナミクス～キロ秒オーダーの指数関数的排気曲線の正体～. *J. Vac. Soc. Jpn.* 2013, 56, 322–329.
- 104) Kimo M. Welch. *Capture Pumping Technology*, 2nd Fully.; Elsevier Science B. V., 2001.
- 105) Harra, D. J. Review of Sticking Coefficients and Sorption Capacities of Gases on Titanium Films. *J. Vac. Sci. Technol.* 1976, 13, 471–474.
- 106) Malyshev, O. B.; Valizadeh, R.; Hannah, A. N. Pumping Properties of Ti-Zr-Hf-V Non-Evaporable Getter Coating. *Vacuum* 2014, 100, 26–28.
- 107) Zaera, F. Use of Molecular Beams for Kinetic Measurements of Chemical Reactions on Solid Surfaces. *Surf. Sci. Rep.* 2017, 72, 59–104.
- 108) Campbell, J. M.; Campbell, C. T. The Dissociative Adsorption of H₂ and D₂ on Cu(110): Activation Barriers and Dynamics. *Surf. Sci.* 1991, 259, 1–17.
- 109) Rasmussen, P. B.; Taylor, P. A.; Chorkendorff, I. The Interaction of Carbon Dioxide with Cu(100). *Surf. Sci.* 1992, 269–270, 352–359.
- 110) 慶伊富長. 反応速度論 (第3版); 東京化学同人, 2001.
- 111) 平田善則; 川崎昌博. *岩波講座 現代化学への入門 6 化学反応*; 岩波書店, 2007.
- 112) Wong, Y. J.; Choi, Y. H.; Tanaka, S.; et al. Adsorption of CO₂ on Terrace, Step, and Defect Sites on Pt Surfaces: A Combined TPD, XPS, and DFT Study. *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 23657–23668.
- 113) Campbell, C. T.; Ertl, G.; Kuipers, H.; et al. A Molecular Beam Study of the Catalytic Oxidation of CO on a Pt(111) Surface. *J. Chem. Phys.* 1980, 73, 5862–5873.
- 114) Moraw, M.; Prasol, H. An Interpretation of Outgassing Characteristics of Metals. *Vacuum* 1996, 47, 1431–1436.
- 115) Moraw, M. Analysis of Outgassing Characteristics of Metals. *Vacuum* 1986, 36, 523–525.
- 116) Moraw, M.; Prasol, H. The Influence of Readsorption on the Measurement of Outgassing Kinetics of Metals. *Vacuum* 1998, 49, 353–358.
- 117) Wandelt, K. *Surface and Interface Science Volume 5: Solid-Gas Interfaces I*; Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2015.
- 118) *Operando Catalysis Heterogeneous Research In*; Frenken, J., Groot, I., Eds.; Springer International Publishing Switzerland, 2017.
- 119) 豊島遼; 近藤寛. 機能する表面を観る: 雰囲気制御 X線光電子分光の開発と応用. *Accounts Mater. Surf. Res.* 2021, 6, 151–160.
- 120) Yamazaki, K.; Shike, J.; Yamagata, M.; et al. High-Speed Pumping to UHV. *Vacuum* 2009, 84, 756–759.
- 121) Fujino, T.; Fukumuro, N.; Chouhan, V.; et al. Outgassing Properties of 304 Stainless Steel Electropolished by Wiping Method. *J. Vac. Sci. Technol. B* 2022, 40.
- 122) *Foundation of Vacuum Science and Technology*; Lafferty, J. M., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- 123) 遠山晃; 山田武海; 広畑優子; et al. 電解研磨ステンレス鋼のガス放出特性. *日本金属学会誌* 1990, 54, 247–254.
- 124) Grant, D. M.; Cummings, D. L.; Blackburn, D. A. HYDROGEN IN 316 STEEL - DIFFUSION, PERMEATION AND SURFACE REACTION. *J. Nucl. Mater.* 1988, 152, 139–145.

付録

図 17 は下記のような条件のもとで作成した。まず、一辺の長さが 1 m である立方体を $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ の排気速度を持つ真空ポンプで排気するという状況を考える。排気は 100 kPa から開始し、温度は 300 K、ポンプの排気速度は圧力によらず一定と仮定する。すなわち、体積排気の式 ((25) 式) において、 $p_0 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $S = 1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $V = 1 \text{ m}^3$ とした。吸着分子の排気曲線(図 17 の点線)は、Temkin の吸着等温線から導かれる排気の式⁹⁴⁾に従って作成した。

$$p = Nak_{\text{B}}T \cdot \frac{RT}{(q_0 - q_1)} \cdot \frac{1}{St} \dots (27)$$

N は単位面積あたりの吸着分子数、 a は表面積、 R は気体定数、 q_0 は分子が吸着していない表面への吸着エネルギー、 q_1 は分子が一層吸着している表面への吸着エネルギーである。各パラメータは文献と同じく、 $N = 2 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ 、 $q_0 = 96.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $q_1 = 48.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ とした⁹⁴⁾。表面積については、一辺の長さが 1 m の立方体を想定していることから $A = 6 \text{ m}^2$ とした。吸着分子の排気曲線(図 17 の破線)は次のように作成した。まず、真空容器の壁を半無限の厚さを持つスラブ模型と考え、拡散方程式を解く。その解をフィックの第一法則に代入すると、単位面積あたりの流量 J を表す次のような式が導出される¹²²⁾。

$$J = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \dots (28)$$

C_0 は吸着分子の濃度、 D は拡散係数である。この式は、真空容器から放出される単位時間、単位面積あたりの気体分子数を表すので、両辺に面積 a を掛け真空容器全体から放出される単位時間当たりの分子数とする。さらに $k_{\text{B}}T$ を掛けると、全ガス放出速度を表す式が得られる。これを Q と置くと、

$$Q = C_0 a k_{\text{B}}T \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \dots (29)$$

最後に排気速度 S で両辺を割ることで圧力の時間変化を表す式が得られる。

$$p = \frac{C_0 a}{S} k_{\text{B}}T \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \dots (30)$$

図 17 では、ステンレス製容器からの水素の放出を想定し、ステンレス鋼からの単位面積あたりの水素放出量

($1.1 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$ ¹²³⁾) を試料の厚さをもとに単位体積当たりの値に換算した値 ($1.1 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$) を C_0 として用いた。拡散係数は文献¹²⁴⁾の式に $T = 300 \text{ K}$ を代入し、 $D = 5.5 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ とした。

なお、ステンレス中の水素の含有量は、ここで用いた値よりも数倍から 100 倍ほど大きな値も報告されている^{57), 123)}。図 17 では式 (30) から計算した曲線が、真空分野の教科書や解説等^{55), 93)}に掲載されている排気曲線とおおよそ一致するように、恣意的に値を選んだ。ステンレスから真空へのガス放出に寄与し得る水素濃度の正確な値はまだ未解明な状況にある。