

分子線による表面評価

近 藤 邦 和

分子線による表面評価

近藤 邦和

名古屋大学図書
1167991

目次

主な記号	1
第1章 緒論	3
1. 1 本研究の目的	3
1. 2 本研究に関連した過去の研究	6
1. 3 本論文の構成	9
第2章 面一分子干渉の基礎理論	11
2. 1 緒言	11
2. 2 面一分子干渉パラメータと散乱領域	12
2. 2. 1 干渉半径パラメータ	12
2. 2. 2 干渉時間パラメータ	13
2. 2. 3 エネルギーパラメータ	13
2. 2. 4 干渉パラメータのまとめ	14
2. 2. 5 散乱領域の分類	15
2. 3 熱散乱領域における面一分子干渉モデル	16
2. 3. 1 Hard Cube Model	16
2. 3. 2 Soft Cube Model	19
2. 3. 3 反射分子の速度分布に対する検討	20
2. 4 結言	21
第3章 面一分子干渉実験装置	32
3. 1 緒言	32
3. 2 実験装置概要	32
3. 2. 1 試料気体供給装置	33
3. 2. 2 分子線源	33

3. 2. 3	主室	34
3. 2. 4	試料ホルダ	35
3. 2. 5	回転型検出室	35
3. 2. 6	検出系	36
3. 2. 7	チョッパ, モータ, トリガ源	37
3. 3	結言	37
第4章	飛行時間 (TOF) スペクトルの解析方法	47
4. 1	緒言	47
4. 2	飛行時間法	47
4. 3	相関測定の実用	49
4. 4	入射分子線の解析方法	52
4. 5	結言	54
第5章	分子線による真空材料の評価 (気体分子とステンレス表面の干渉)	58
5. 1	緒言	58
5. 2	実験条件	58
5. 3	TOF スペクトルの解析方法	59
5. 4	実験結果および考察	60
5. 4. 1	入射分子線	60
5. 4. 2	アルゴンとSUS304の干渉	60
5. 4. 3	ヘリウムとSUS304の干渉	61
5. 5	結論	62
第6章	分子線による真空材料の評価 (銀イオンプレーティングによる表面改質)	75
6. 1	緒言	75

6. 2	実験条件, 実験方法およびTOFスペクトルの解析方法	75
6. 3	実験結果および考察	76
6. 3. 1	入射分子線	76
6. 3. 2	銀イオンプレーティング表面における分子線の散乱	76
6.3.2.1	TOFスペクトル	76
6.3.2.2	反射分子線の平均エネルギー	77
6.3.2.3	反射分子線の流束強度分布	78
6. 3. 3	局所吸着確率	79
6. 4	結論	82
第7章 総括		92
補遺		96
A	3章の補遺	96
B	5章の補遺	101
参考文献		103
謝辞		112

主な記号

C_p	; 定積比熱
C_v	; 定容比熱
c	; 気体分子の平均速度
D	; ポテンシャル井戸の深さ
$E(p)$; 評価関数
E_i	; 分子線の入射エネルギー
\bar{E}_i	; 入射分子線の平均エネルギー
\bar{E}_r	; 反射分子の平均エネルギー
\bar{E}_{r2}	; 第2スペクトルの平均エネルギー
\bar{E}_t	; 表面温度の Maxwell-Boltzmann 分布に基づく反射分子を仮定したときの平均エネルギー ($=2kT_s$)
$f_1(v)$; 第1スペクトルに対応した速度分布関数
$f_2(v)$; 第2スペクトルに対応した速度分布関数
$G(t)$; ゲート関数
H	; 逆変換行列
k	; ボルツマン定数
I_A	; 吸着された分子線流束
I_A'	; 吸着-脱離過程を経た反射分子の検出面内での分子線流束
I_0	; 入射分子線流束
I_0'	; 検出面内入射分子線流束
L	; 飛行距離
m_g	; 気体分子の質量
m_s	; hard cube の質量
$N_A(\theta_r)$; θ_r 方向への反射分子の分子線流束
$N_0(\theta_r)$; θ_r 方向への入射分子線流束
$n(t)$; 検出器における分子数密度
P	; 吸着確率
$P_p(\theta_r)$; 局所吸着確率 (Partial Adsorption Probability)
r_0	; ポテンシャルの極小値を与える距離

R	；固体表面原子と気体分子の有効干渉半径
R	；干渉半径パラメータ
R_c	；固体表面原子の構造に関する代表寸法
$S(t)$	；理想信号
t	；時刻
T	；変換行列
T_g	；入射分子線の並進温度
T_s	；固体表面の温度（理論）
T_t	；試料表面の温度（実験）
T_0	；貯気室温度
U, U_f	；巨視的速度
U_i	；入射分子の速度
U_r	；反射分子の速度
V_i	；hard cubeの速度（衝突前）
V_R	；気体分子とhard cubeの相対速度の垂直成分
V	；干渉時間パラメータ
$Y(t)$	；到着信号
$Z(t)$	；時刻 t に検出器を通過する分子数
Z	；到着信号列
α	；エネルギー適応係数
$\delta(t)$	；デルタ関数
δ_{ij}	；クロネッカーのデルタ
θ	；デバイ温度
θ_i	；入射角
θ_r	；反射角
μ	；質量比（= m_g/m_s ）
ρ	；エネルギーパラメータ
Ω_{max}	；固体表面原子の最大モード振動数

第1章 緒論

1. 1 本研究の目的

近年各種工業における，先端技術を担う分野において，気体分子と固体表面との干渉が重要となっている⁽¹⁾．例えば，半導体製造における薄膜作製技術は，エレクトロニクスデバイス作製におけるキーテクノロジーとしてきわめて重要な位置を占めている．なかでも，単結晶基板上にある特定の方位に結晶成長させる分子線エピタキシ技術は，高品質の結晶が得られることから特に発展がめざましい．基板上へ分子線が入射して起こる薄膜成長過程において，入射分子の吸着現象を解明することは，より高品質の結晶を作製する上で重要である．現在のところ，種々の製作条件を変更し，作製した薄膜を評価することによって高品質の結晶を作製する条件を決定する方法がとられている．しかし，薄膜製造過程を根本的に理解するためには，表面における分子の挙動を直接研究することが望ましい．

また，真空技術の発展にともない真空材料の表面処理技術の開発が盛んに行われており，真空用チャンバの内面処理においては，ステンレス鋼の電解複合研磨や表面の酸化技術，アルミニウム合金のEX押出し（特殊押出し： $O_2 + Ar$ 雰囲気での押出す特殊工法），EX加工（ $O_2 + Ar$ 雰囲気での切削加工）やEL加工（Ethanol Lathing Technique: エチルアルコールを吹き付けながらの切削加工）などが開発されている⁽²⁾．これらの真空材料の評価には，一般にその材料からの放出ガス量を測定する方法が行われている．しかし真空材料としての評価には，これらの静的な調査のみでなく，材料表面における気体分子の挙動を明らかにし，表面を微視的に直接評価することが必要である．また，真空用固体潤滑に関連した表面処理技術には，金，銀，鉛，二硫化モリブデンなどのイオンプレーティングやスパッタリング技術が用いられているが，これらの潤滑材料においても脱ガス等の問題が重要である．

さらに，スペースシャトルが航行する時代を迎えた航空宇宙分野においても，機体表面と衝突粒子との干渉が極めて重要である．この分野においては，1960年代より機体表面が飛行粒子から受ける抗力やエネルギー変換等を明らかにするために分子線による研究がなされてきた．しかし，この一連の研究においては，

主として反射分子流束強度分布*の角度依存性に関する測定がおこなわれているのみで、速度分布等の詳細な測定はほとんど行われていない。また、表面を設置したチャンバの真空度が悪く、表面の汚染の問題が解決されていないために表面状態の同定が行われていない。したがって、得られた適応係数や抗力に大きな不確実性を含んでいる。また最近、酸素原子の衝突によるスペースシャトル機体材料の劣化、損耗により機体の寿命を縮めることが問題となっており、この現象を解明するためにも、気体分子の表面における挙動を明らかにする必要がある。

以上述べたように、各種工学の分野において気体分子と固体表面との干渉現象の解明は非常に重要な問題であり、これを直接調査する手段としては分子線による実験が望ましい^{(3),(4)}。分子線は、電子線やX線と比較して低い運動エネルギー（数ミリeV～数eV）を持ち、その大きさを任意に制御できること、またそのエネルギーが揃っている（単色化されている）ことから、表面の第1原子層や吸着原子の情報を知ることができ、気体分子と固体表面の干渉を調査する手段として非常に有効である。最近では、この分子線を利用して Well Defined Surface（汚染吸着分子のない単結晶表面）における気体分子と固体表面の干渉の研究が盛んに行われている⁽⁵⁾。代表的な表面には、白金、タングステン、銀等の金属単結晶表面が用いられ、分子線にはヘリウム、アルゴン、キセノン等の不活性ガスや窒素等の2原子分子あるいは多原子分子が用いられている。このように、表面科学における基礎的な研究は行われているが、工業的表面を対象とした分子線による研究は工学として重要であるにもかかわらず行われていないのが現状である。

また、気体分子と固体表面の干渉の詳細を解明するためには、分子線の軸と表面法線方向を含む平面内のデータのみでなく3次元的な反射分子の情報が必要であるが、実験によって3次元のデータを得ることはかなり困難である。したがって、気体分子と固体表面の干渉のモデル化を行い、そのモデル（面-分子干渉モデル）を用いた数値シミュレーションにより、反射分子に関する3次元データを得ることが必要となる。モデルの妥当性は、実験によって得られた2次元データとシミュレーション結果との比較によって検証されなければならない。1960年代には面-分子干渉モデルとしてLoganらが Hard Cube Model , Soft

*反射分子流束強度分布：特定方向への立体角あたり単位時間あたりの反射分子数

Cube Model を提唱しているが、いずれのモデルも反射分子流束強度分布の反射角への依存性は実験とよく一致するが、反射分子の速度分布の説明には不十分である。よって、より正確な面-分子干渉モデルを構築する必要がある、これらの検証には精密な実験データが必要である。

本研究は、このような背景の下に、分子線による工業的表面の評価に関する実験的手法および反射分子の速度分布の解析手法を確立し、面-分子干渉に関する新しいモデルの構築に必要な正確な実験データを取得することを目的としている。実験的には表面から反射する分子の速度分布を飛行時間 (Time-of-Flight : TOF) 法により測定し、この速度分布から反射分子特性、すなわち平均エネルギー、平均エネルギー適応係数、流束強度分布を調査する。さらに、反射分子特性の入射気体分子の種類、分子線入射角、表面温度への依存性を調査し、工業的表面の面-分子干渉特性を評価する。

吸着分子により汚染された工業的表面は反射分子の速度分布を単一の Maxwell-Boltzmann 分布で表わせない場合が多い。本研究では、このような反射分子の速度分布を Maxwell-Boltzmann 分布を仮定した 2 つの理論速度分布、すなわち直接的散乱過程と吸着-脱離過程に関連した 2 つの理論速度分布の重ね合わせで解析する手法を提案し、この手法を実験によって得られた反射分子の速度分布に適用することでその妥当性を検証する。

本研究では、代表的な真空材料表面であるステンレス鋼 (SUS304) を工業的表面として選択し、上記実験方法および速度分布の解析手法を用いて、気体分子の真空材料表面との干渉特性を明らかにする。また、反射分子特性からステンレス鋼を超高真空容器材料として利用する場合には、吸着分子の低減を目的とした表面改質の必要性を提言する。この結果に基づいて、ステンレス鋼表面に銀をイオンプレーティングし、この表面に対して上記と同様の調査を行い、気体分子との干渉特性をイオンプレーティングしていないステンレス鋼の結果との比較を通して評価する。さらに、真空材料の評価に必要な吸着確率を速度分布 (TOF スペクトル) から推定する方法を提案し、この方法による両表面における吸着確率の比較から、超高真空を得るための表面改質技術としての銀イオンプレーティングの有効性を調査する。

1. 2 本研究に関連した過去の研究

【過去における分子線を用いた面－分子干渉実験】

分子線を用いた気体分子と固体表面の干渉の研究は、1960年代から宇宙時代の幕開けと同時に盛んに行われ、特に反射分子流束強度分布の反射角への依存性の調査がなされている^{(6)~(8)}。

1962年にJ. N. Smith, Jr とW. L. Fite⁽⁹⁾は2500K以上の多結晶タングステン表面からの水素分子 (H_2) の散乱と解離を質量分析計を用いて測定した。この実験から、高温の表面から蒸発する水素原子 (H) は cosine 法則 (反射分子流束強度の反射角 θ_r についての分布が $\cos \theta_r$ に比例) に従い、反射する H_2 は葉状 (lobular) 分布を示し、吸着確率は0.3に近づくことを明らかにした。S. Datz ら⁽¹⁰⁾は多結晶白金表面からの D_2 とHeの散乱を研究し、400°C以上では反射角度分布は鏡面反射 (入射角 θ_i = 反射角 θ_r ; specular) 成分が強く、低温では散乱反射 (cosine 法則に従う反射; diffuse) となることから、これは表面の汚染が原因であることを示唆した。1964年にJ. N. Smith, Jr ら⁽¹¹⁾は、 C_2H_2 雰囲気中で加熱した多結晶ニッケル表面での希ガス (He, Ne, Ar, Kr) の散乱実験から、散乱反射が表面の炭化物に起因することを明らかにした。この表面の汚染の問題に対処するために、H. Saltsburgらは標的面に金を蒸着⁽¹²⁾、あるいは銀の(111)面を分子線エピタキシにより成長させる^{(13),(14)}と同時に分子線を衝突させその反射分子の反射角分布を測定した。しかし、表面温度が20°Cでは、cosine分布を示した。

1966年J. J. Hinchey とW. M. Foley⁽¹⁵⁾は、分子線を入射する前の圧力が 2×10^{-9} Torrの超高真空領域に多結晶白金表面を設置し、表面清浄化を施した場合には22°Cの低温においてもlobular分布を確認できることを示した。1967年には、J. J. Hinchey とE. F. Shepherd⁽¹⁶⁾はlobular分布の表面温度依存性を調査し、表面温度の上昇とともに最大強度を示す反射角が表面法線の方向へ移動することを明らかにした。こうして表面汚染の問題も真空技術の進歩と表面清浄化技術の確立によって解決されるようになり、様々な実験が行われるようになった。1970年には、D. L. Smith ら^{(17),(18)}はLEED (Low Energy Electron Diffraction : 低速電子線回折) によって表面が清浄であることを確かめながら白金(111)表面からのHe, D_2 の散乱実験を行った。O. F. Hagena ら^{(19)~(21)}は多結晶ニッケルとステンレ

ス鋼表面からのアルゴンと窒素の散乱に対して反射分子流束強度分布の測定のみでなく速度分布の測定を行った。また、入射平面（入射分子線軸と表面法線を含む面）内（in-plane）の測定のみでなく、out-of-planeにおける測定^{(22),(23)}も試みられている。

国内においては、Y. Furuyaら⁽²⁴⁾によって多結晶白金表面からのアルゴンと窒素の散乱が、また、H. Asadaら^{(25)~(28)}によって単結晶Ag(111)面からのH₂, D₂, He, Ne, Ar, Kr, Xeの散乱が研究されている。

1970年代後半から表面科学の分野において、Well Defined Surface（汚染吸着分子のない単結晶表面）に対して分子線散乱の研究がなされている。表面清浄化の技術も発展し100K程度の低温においても清浄表面を維持できる装置⁽²⁹⁾が組み立てられるようになった。

Hurstら⁽³⁰⁾は、表面温度185Kの清浄なPt(111)面に入射エネルギー0.14eVのXe分子線を入射して散乱実験を行い、反射分子の速度分布と反射分子流束強度分布を測定した。その結果、散乱の過程に直接非弾性過程（direct inelastic channel）と吸着-脱離過程（trapping-desorption channel）の2つの過程が存在することを示した。そして、吸着-脱離過程を経験した分子は表面温度のMaxwell分布を持ち、空間分布はcosine分布になり、また直接非弾性過程を経験した分子の運動エネルギーは入射エネルギーと表面温度に対して線形であることを明らかにした。

Jandaら⁽³¹⁾は、タングステンの多結晶表面によるアルゴン分子線の散乱実験を行い、反射分子のエネルギーの入射エネルギー、表面温度への依存性を調査し、入射エネルギーと表面温度の両方に比例関係にあることを示している。さらに彼らは、アルゴンのPt(111)面からの直接非弾性散乱⁽³²⁾や、表面温度を100Kにして表面法線方向に散乱する分子の吸着-脱離散乱⁽³³⁾を調査している。

Retnerら^{(34)~(38)}は、Xe, O₂, N₂のPt(111), W(110)面への吸着確率を分子線の実験から調査している。さらに彼らは、W(110)表面に水素を吸着した85K表面でのアルゴンの散乱実験⁽³⁹⁾を行い、反射分子の飛行時間分布が直接非弾性過程と吸着-脱離過程に対応した2つのピークを持つことを明らかにした。また、表面温度が85Kの場合、反射分子流束強度分布はcosineに近い分布をしているが、表面温度の上昇とともにcosineよりも幅広い分布となることを示した。さらに、吸着確率は入射エネルギー(E_i)が低いところでは1であり、 $E_i \cos \theta_i$ が30meVで0.5, 100meVで0.005となることを示した。

2 原子分子の散乱の研究や表面における化学反応に関連した面一分子干渉の研究も行われている⁽⁴⁰⁾。Mullinsら⁽⁴¹⁾は、COを吸着させた90KのPt(111)表面に酸素原子ビームを入射し、反応生成物であるCO₂を分子線を用いて調査した。その結果、反射分子流束強度分布は $\cos^{12} \theta_r$ となることを明らかにした。

【気体分子と表面の干渉モデルと数値シミュレーション】

面一分子干渉モデルに関しては1960年代にOman^{(42)~(44)}らやGoodman⁽⁴⁵⁾によって研究されている。また、Nocilla⁽⁴⁶⁾は反射分子の分布関数を温度と平均速度をパラメータにもつMaxwell分布として表し、パラメータの値を適当に選択することによってlobular分布も表わせることを明らかにした。

1966年にR. M. Loganら^{(47),(48)}はHard Cube Modelを提案した。この面一分子干渉モデルは、実験パラメータを考慮して散乱の全般的傾向を表わし、しかも計算の簡単さを目標にしたモデルである。さらに、彼らは1968年に気体分子と固体表面とのポテンシャルを考慮したSoft Cube Model⁽⁴⁹⁾を提唱している。その後Hard Cube Modelは、実験との比較^{(50),(51)}、エネルギー適応に対するモデル⁽⁵²⁾、あるいは、改良して2原子分子に対するモデル⁽⁵³⁾として用いられている。

1970年にK. C. Chiang とE. L. Knuth⁽⁵⁴⁾は、表面が1層の汚染物で覆われた場合の分子について数値シミュレーションを行っている。また、最近のコンピュータの発達により、直接シミュレーションモンテカルロ(DSMC)法^{(55)~(59)}や分子動力学(MD)法⁽⁶⁰⁾を用いた気体分子の固体表面における散乱をシミュレートする研究も行われている。

【真空材料の評価に関する過去における研究】

真空材料の評価に関しては、最近国内において、ステンレス鋼とアルミ合金材料のガス放出速度が調査されている⁽²⁾。ガス放出速度の測定には、①システムの排気系のバルブを閉じて、圧力上昇からガス放出速度を算出するビルドアップ法、②オリフィスをはさんで、上流と下流に設けた真空計の圧力差を測定して算出するスループット法がある。

H. Ishimaruらは、EX押出し⁽⁶¹⁾、EX加工⁽⁶²⁾によって製作した真空チャンバの放出ガス速度をスループット法で測定することにより評価している。また、M. Suemitsuらは、EL加工⁽⁶³⁾によって製作した真空チャンバを同様の方法で評

価している。

1. 3 本論文の構成

本論文は、真空材料であるステンレス鋼の電解複合研磨表面とその表面に銀イオンプレーティングを施した表面から散乱される分子の挙動を分子線によって評価した一連の研究をまとめたものである。以下に、本論文の構成について述べる。

第2章では、面一分子干渉を支配する無次元干渉パラメータについて考察し、これらのパラメータを熱および構造散乱領域との関連を考察する。また、本研究における実験条件に関するパラメータの値から散乱領域の検討を行う。また、熱散乱領域における面一分子干渉モデルである Hard Cube Model と Soft Cube Model について検討し、反射分子の速度分布の予測の可能性を調査する。

第3章では、本研究において使用した実験装置の真空容器、排気系、測定系について詳細に述べ、さらに超高真空仕様にするために施した改良点について述べる。そして、本実験装置が面一分子干渉実験を行うための工作精度、真空度、および検出能力を備えた装置であることを明らかにする。

第4章では、飛行時間法の原理について述べ、Maxwell-Boltzmann速度分布関数を仮定した到着信号スペクトルの理論式を導く。また、相関測定の実用について述べ、理想信号と到着信号との関係を示す。さらに、入射分子線の飛行時間スペクトルの解析方法について述べ、巨視的速度と並進温度を求める方法を明らかにする。

第5章では、ステンレス鋼の電解複合研磨表面におけるヘリウムおよびアルゴン分子線に関する散乱を調査し、反射分子の速度分布、平均エネルギー、流束強度分布を明らかにする。また、反射分子のTOFスペクトルに2つの理論スペクトルを重ね合わせてベストフィットする解析方法を提案し、その有効性を実験的に検証する。

第6章では、ステンレス鋼の電解複合研磨表面に銀イオンプレーティングを施した表面に関して、第5章と同様の調査を行い、ヘリウムおよびアルゴン分子とこの表面との干渉特性をステンレス鋼表面の結果との比較を通して評価する。また、真空材料の評価に必要な吸着確率をTOFスペクトルから推定する方法を提案し、この方法を用いてステンレス鋼と銀イオンプレーティング表面における吸着確率を比較する。さらに、これらの結果を用いて、超高真空を得るための表面改質技術の観点から銀イオンプレーティングの有効性を調査する。

第7章では、本研究で得られた結果をまとめ総括とする。

さらに、補遺として、分子線源の種類とその特徴および反射分子の解析方法について説明する。

第2章 面一分子干渉の基礎理論

2.1 緒言

分子線は、気体を貯気室よりオリフィスを通して真空中に断熱膨張させて、その一方向の流れのみを取り出すことによって生成される。この分子線は、面一分子干渉に伴って起る現象によって、エネルギー的に3つの領域に大別される。すなわち、分子線のもつエネルギーが0.5eVまでの領域を熱エネルギー領域、0.5～25eVを中間エネルギー領域、25eV以上を高エネルギー領域と呼ぶ。本研究で使用した分子線は、室温（295K）の貯気室から生成され、0.064eVのエネルギーを持つため、熱エネルギー領域に属することになる。しかし、分子線を用いた面一分子干渉実験から流束強度の反射角分布やエネルギー交換等を調査する場合には、気体分子のエネルギーのみでなく固体表面の原子スケールでの粗さや固体表面原子の振動および気体分子と固体表面原子との相互作用ポテンシャル井戸の深さ等の情報も必要である。1971年にGoodmannは気体分子と固体表面の両方を考慮した無次元干渉パラメータを定義した⁽⁸⁾。その第一のパラメータは気体分子から見た固体表面の粗さに関する干渉半径パラメータ、第二のパラメータは気体分子の代表時間と固体表面原子の振動周期を考慮した干渉時間パラメータ、そして第三のパラメータは固体表面原子の相互作用ポテンシャル井戸の深さと気体分子の運動エネルギーを考慮したエネルギーパラメータである。これらの無次元パラメータの値を調査することにより干渉パターンの分類が可能となる。すなわち、固体表面の原子スケールでの粗さを考慮する必要がある領域（構造散乱領域）と考慮する必要のない領域、また固体表面原子の振動を考慮する必要がある領域（熱散乱領域）と考慮する必要のない領域、さらに、ポテンシャル井戸の深さを考慮する必要がある領域と考慮する必要のない領域に分類される。したがって、これら3つのパラメータの組み合わせにより、干渉パターンに対応した面一分子干渉モデルを構築する必要がある。

面一分子干渉モデルには、代表的なものとしてLoganとStickneyらによって提唱されたHard Cube ModelおよびSoft Cube Modelがある。Hard Cube Modelは、固体原子の振動を考慮し、しかも計算の簡単さを目標にしたモデルであり、反射分子の流束強度分布の入射角および表面温度への依存性を定性的には良く表わした。

Soft Cube Model は Hard Cube Model に気体分子と固体表面原子間のポテンシャルを考慮したモデルである。これらのモデルは、反射分子流束強度分布に関する実験結果を説明できることが確認されているが、速度分布については調査されていない。

本章では、散乱現象を支配する無次元干渉パラメータについて考察し、本研究における実験条件からパラメータの値を算出し検討を行う。また、熱散乱領域における面一分子干渉モデルである Hard Cube Model と Soft Cube Model について検討し、これらのモデルによる反射分子の速度分布の予測の可能性を調査する。

2. 2 面一分子干渉パラメータと散乱領域

2. 2. 1 干渉半径パラメータ

干渉半径パラメータ R は、表面に入射する気体分子から見た、原子スケールでの表面粗さを示す尺度であり

$$R = \frac{R}{R_c} \quad (2-1)$$

によって定義される。ここで R は固体表面原子と気体分子の有効干渉半径であり、気体分子の表面への最近接距離である。また、 R_c は固体表面の構造に関する代表寸法である。

たとえば、気体分子が固体表面原子と正面衝突する場合、Lennard - Johns 6-12 ポテンシャル (図 2-1) を仮定し、入射する気体分子のエネルギーを E_i とすれば、気体分子の固体表面への最近接距離 R は

$$\frac{E_i}{D} = \left(\frac{r_0}{R}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{R}\right)^6 \quad (2-2)$$

を満たす。ここで、 D は井戸の深さ、 r_0 はポテンシャルの極小値を与える距離である。

また R_c は、図 2-2 に示すように固体表面原子が一辺 b の正方形の配置をしているときには、対角線の $1/2$ 、すなわち $R_c = b / \sqrt{2}$ で与えられる。

R (または R) が十分大きい場合、すなわち E_i が十分に小さく入射分子が固

体表面原子から比較的離れた位置で散乱する場合，入射分子にとっては等ポテンシャル面がほぼ平坦なものに見え，固体表面の構造は考慮する必要はない。

一方， R （または R ）が十分小さい場合，すなわち E_i が十分に大きい場合には，固体表面原子の配列に基づく等ポテンシャル面の構造を考慮に入れなければならない。

2. 2. 2 干渉時間パラメータ

気体分子と固体表面との干渉に固体表面原子の振動を考慮すべきかどうかを示す尺度として，次式に示す干渉時間パラメータ V が定義される。

$$V = \frac{2\pi c}{r_0 \Omega_{\max}} \quad (2-3)$$

ここで， c は気体分子の平均速度， Ω_{\max} は固体表面原子の最大モード振動数であり，デバイ温度 θ と次式の関係にある。

$$\theta = \frac{\hbar \Omega_{\max}}{k} \quad (2-4)$$

式(2-3)より干渉時間パラメータ V は，気体分子が干渉の代表長さ r_0 を通過する時間(r_0/c)に対する固体表面原子の最大モードの振動1周期に要する時間($2\pi/\Omega_{\max}$)の比を表わすことがわかる。 $V < 1$ の場合では，気体と固体の干渉過程において固体表面原子の振動が重要となり， $V \approx 1$ の遷移領域，または $V > 1$ の場合には，気体と固体との干渉の間固体表面原子はほぼ静止していると扱える。

2. 2. 3 エネルギーパラメータ ρ

引力ポテンシャル井戸の深さ(D)と入射エネルギー(E_i)との比も面一分子干渉において重要なパラメータである。エネルギーパラメータ ρ は

$$\rho = \frac{E_i}{D} \quad (2-5)$$

で定義され， $\rho \ll 1$ であれば，気体分子が少しでもエネルギーを失えばポテンシヤ

ル井戸に落ち込み，hoppingや吸着（trapping）の現象が現われる．一方 $\rho \gg 1$ であれば，干渉は斥力ポテンシャルのみに影響され，井戸の深さは無視してよい．

2. 2. 4 干渉パラメータのまとめ

干渉パラメータのまとめとして，本研究における実験条件について各干渉パラメータの値を算出し検討を行う．

干渉半径パラメータ： アルゴンの銀表面からの散乱の場合，銀は最近接原子間距離が2.89 Åの面心立方構造で，Lennard-Johnsポテンシャルのパラメータは $D=0.0646\text{ eV}$ ， $r_0=3.47\text{ Å}$ である．気体分子の入射エネルギーは前述したように $E_i=0.064\text{ eV}$ であるから，式（2-2）から R を求め，式（2-1）を用いて干渉半径パラメータ R を求めると $R=1.47$ となる．また，ヘリウムの銀表面からの散乱の場合には， $D=0.0187\text{ eV}$ ， $r_0=2.99\text{ Å}$ ， $E_i=0.064\text{ eV}$ であるから， $R=1.21$ となる．

干渉時間パラメータ： アルゴンと銀表面との干渉の場合，銀のデバイ温度（ $\theta=225\text{ K}$ ）から式（2-4）により Ω_{\max} を求め，これと入射分子の平均速度（ $c=554\text{ m/s}$ ）， $r_0=3.47\text{ Å}$ を式（2-3）に代入して $V=0.34$ となる．また，アルゴンとステンレス鋼表面の場合，鉄のデバイ温度 $\theta=470\text{ K}$ ， $r_0=2.92\text{ Å}$ より $V=0.19$ となる．したがって，アルゴンの散乱は，干渉において固体表面原子の振動が無視できないと考えられる．

ヘリウムと銀表面の場合には，入射分子の平均速度（ $c=1718\text{ m/s}$ ）， $\theta=225\text{ K}$ ， $r_0=2.99\text{ Å}$ より $V=1.22$ となり，固体表面原子はほぼ静止していると考えられる．また，ヘリウムとステンレス鋼表面の場合には， $\theta=470\text{ K}$ ， $r_0=2.45\text{ Å}$ より $V=0.72$ となり，固体表面原子の振動を考慮する必要がある．

エネルギーパラメータ： 本研究のアルゴンの銀表面との干渉の場合は， $\rho=0.99$ であり，引力ポテンシャル井戸の深さを無視することができない．一方，ヘリウムと銀表面の場合には， $\rho=3.4$ でありポテンシャル井戸の深さは無視でき，斥力ポテンシャルのみに影響されると考えてよい．

以上，本研究に用いた気体分子と表面の組み合わせに対するそれぞれの無次元パラメータの値を表2-1に示す．表2-1より，アルゴンと銀の干渉モデルでは，表面はフラットと考え，固体表面原子の振動とポテンシャル井戸の深

さを考慮する必要があるが、ヘリウムと銀の干渉では、固体表面原子の振動、ポテンシャル井戸の深さは無視できる。一方、ステンレス鋼表面からの散乱に対しては、アルゴンもヘリウムもともに固体表面原子の振動を考慮する必要がある。

2. 2. 5 散乱領域の分類

本実験に用いた気体分子と固体表面に関して入射エネルギー (E_i) を $0 \sim 1.1 \text{ eV}$ まで変化させたときの干渉半径パラメータ R と干渉時間パラメータ V の変化を図 2-3 に示す。図において横軸は干渉半径パラメータ R 、縦軸は干渉時間パラメータ V である。図中には、本研究に用いた分子線の入射エネルギー (0.064 eV) の点を示した。

図 2-3 から気体分子と固体表面の組み合わせにより、 E_i に対する R と V の変化の様子が異なることがわかる。また、入射エネルギーが $E_i = 0$ のときには、 $V = 0$ であり、 R は最大値をとる。入射エネルギーが大きくなるにつれて V は大きくなるが、 R は小さくなるため、図 2-3 に示すような変化をする。アルゴンと比較してヘリウムの E_i に対する V の変化が大きいのは、ヘリウムの質量が軽いために、入射エネルギー E_i の変化に対する平均速度 c の変化がヘリウムの方が大きいことに起因する。

この $R-V$ 空間において熱散乱領域と構造散乱領域の占める領域を図 2-4 に示した。図に示すように、固体表面原子の振動を考慮する必要があり ($V < 1$)、固体表面が平坦である (R が十分大) 領域を熱散乱領域と呼び、 R が十分小さく、固体表面原子の振動を考慮しない ($V > 1$) 領域を構造散乱領域と呼ぶ。固体表面原子の振動を考慮し、固体表面が平坦であるとした熱散乱領域における面分子干渉モデルは、次節で述べる Hard Cube Model に対応する。

以下に、それぞれの領域に対して過去に得られた反射分子流束強度分布の実験結果について述べる。

熱散乱領域では、図 2-5 に示すような cosine 分布、あるいは図 2-6 に示すような葉状 (lobular) 分布をもつ特徴がある。cosine 分布は、表面に汚染分子が吸着している工業的表面に対して得られている。また、lobular 分布の場合には、表面温度の上昇とともに最大強度をもつ反射角が表面法線方向に近づく。これは、固体表面原子の法線方向の振動が激しくなることにより、反射角 (法線方

向からの角度) が小さな方向へ反射される分子が多くなるとして理解できる。

構造散乱領域では、流束強度分布に図 2-7 に示す 2 つのピークが現われる特徴がある。このピークは固体表面の周期的構造によって回折が起こることによって生じると説明されている。実験データとしては、アルカリハライドの単結晶表面 (たとえば LiF(010) 面等) からの希ガス分子 (Ne, Ar, Kr, Xe 等) の散乱において得られている。

次節では、過去に提唱された面-分子干渉モデルについて述べる。

2. 3 熱散乱領域における面-分子干渉モデル

熱散乱領域における気体分子の固体表面との散乱に関して種々のモデルが提唱されている。ここでは、流束強度分布の表面温度に対する性質を簡潔な方法でよく表わしている Logan と Stickney の Hard Cube Model と、ポテンシャルを考慮に入れた Soft Cube Model について述べ、さらに Hard Cube Model による反射分子の速度分布について検討する。

2. 3. 1 Hard Cube Model

Hard Cube Model は、Logan と Stickney によって提唱された面-分子干渉モデルであり、分子線入射角 θ_i 、温度 T_g 、質量および表面温度、固体表面原子質量を考慮に入れて、しかも計算の簡単さを目標にしたモデルである。その基本的な仮定は、

- (1) 気体と固体の分子間ポテンシャルは、斥力がインパルス的であり、引力はゼロである。すなわち、気体分子と固体表面原子は剛体弾性体である。
- (2) 固体表面は完全に平坦であり、気体分子の速度の接線方向成分は衝突によって変化しない。
- (3) 固体は hard cube の集合体とみなされ、気体分子はこの hard cube の 1 つとただ 1 回の衝突をする。
- (4) 固体表面原子 (すなわち hard cube) の運動は Maxwell 分布に従う。

図 2-8 に示すように質量 m_g の気体分子が速度 U_i で入射し (入射角 θ_i)、質量 m_s 、速度の垂直成分が V_{ni} の hard cube と衝突する。そして、気体分子は θ_r 方向に速度 U_r をもって反射する。質量比を $\mu = m_g / m_s$ とすると運動量保存とエネ

ルギ保存から

$$\mu U_{ni} - V_{ni} = -\mu U_{nr} + V_{nr} \quad (2-6)$$

$$\frac{1}{2} \mu U_{ni}^2 + \frac{1}{2} V_{ni}^2 = \frac{1}{2} \mu U_{nr}^2 + \frac{1}{2} V_{nr}^2 \quad (2-7)$$

式 (2-6) , (2-7) より

$$U_{nr} = \frac{1-\mu}{1+\mu} U_{ni} + \frac{2}{1+\mu} V_{ni} \quad (2-8)$$

一方, 図 2-8 からわかるように

$$U_{nr} = \frac{\cot \theta_r}{\cot \theta_i} U_{ni} \quad (2-9)$$

したがって, 式 (2-8) , (2-9) より

$$V_{ni} = B_1 U_i \quad (2-10)$$

$$B_1 = \frac{1+\mu}{2} \sin \theta_i \cot \theta_r - \frac{1-\mu}{2} \cos \theta_i \quad (2-11)$$

となる. hard cubeの速度の垂直成分 V_{ni} と反射角 θ_r の関係式が求められた.

気体分子と hard cubeの相対速度の垂直成分は

$$V_R = U_{ni} + V_{ni} = (\cos \theta_i + B_1) U_i \quad (2-12)$$

となる.

以上より, 速度が $(U_i \sim U_i + dU_i)$ の気体分子と速度が $(V_{ni} \sim V_{ni} + dV_{ni})$ の固体表面原子の衝突頻度は

$$R(U_i, V_{ni}) dU_i dV_{ni} = V_R F(U_i) G(V_{ni}) dU_i dV_{ni} \quad (2-13)$$

であり，仮定により気体分子と hard cube の速度分布関数は，気体に対して

$$F(U_i) dU_i = \frac{4}{\sqrt{\pi}} U_i^2 \left(\frac{m_g}{2 k T_g} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m_g}{2 k T_g} U_i^2 \right) dU_i \quad (2-14)$$

固体に対して

$$G(V_{ni}) dV_{ni} = \left(\frac{m_s}{2 \pi k T_s} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{m_s}{2 k T_s} V_{ni}^2 \right) dV_{ni} \quad (2-15)$$

である．式 (2-13) はまた

$$R(U_i, \theta_r) dU_i d\theta_r = V_R F(U_i) G(V_{ni}) dU_i \left| \frac{\partial V_{ni}}{\partial \theta_r} \right| d\theta_r \quad (2-16)$$

とも書ける．

散乱図形は式 (2-16) を U_i について積分することによって得られる．すなわち

$$R(\theta_r) = \int_0^{\infty} V_R F(U_i) G(B_1 U_i) \left| \frac{\partial V_{ni}}{\partial \theta_r} \right| dU_i \quad (2-17)$$

この Hard Cube Model と Hinchey, Foley の実験結果⁽¹⁵⁾ が比較され，実験条件（質量比 μ ，気体の並進温度 T_g ，固体表面の温度 T_s ，入射角 θ_i ）を変化させた場合の，反射分子数流束の反射角 θ_r に対する分布の変化を定性的によく表すことが確かめられた．Hard Cube Model の速度分布に対する検討は節 2. 3. 3 で述べる．

2. 3. 2 Soft Cube Model

Soft Cube Modelは図 2-9 に示すように、Hard Cube Modelに深さDのポテンシャル井戸を加え、そしてcubeはバネによって剛体壁につながれているとしたモデルである。

その基本的な仮定は

- (1) 表面はフラットであり気体分子の速度の接線方向成分は衝突において変化しない。
 - (2) 気体分子と固体表面原子の間のポテンシャルは井戸型引力ポテンシャルと指数関数型斥力ポテンシャルとする。
 - (3) 固体表面原子は一つのバネによって剛体壁につながれている。
 - (4) 表面を構成する振動子は固体表面温度でのエネルギー平衡分布をしている。
- 仮定(2)より斥力ポテンシャルは次式で示される。

$$\frac{V(r)}{D} = \exp(-2ar) \quad (2-18)$$

ここで、Dは正のエネルギーでaは(長さ)⁻¹の次元をもつ正のパラメータである。
m_sとバネの系の角振動数Ωは表面のデバイ温度θによって次式で表わされる。

$$\hbar \Omega = k \theta \quad (2-19)$$

Soft Cube Modelには、ポテンシャル井戸の深さDと干渉の特性速度Ω/aに比例するθ/aの2つの補正パラメータが存在する。この補正パラメータは反射分子流束強度分布の実験結果との比較から、最大流束強度を示す反射角の入射条件への依存性を満足するように決定される。

実験との比較から求められた表面のデバイ温度θは金については固体(バルク)のデバイ温度にほぼ等しいが、銀についてはほぼ1/2の結果が得られている。また、Dの値はほぼ吸着熱に一致する結果が得られている。

しかし、Soft Cube Modelは実験結果にベストフィットするようにパラメータを決定するため完全な理論モデルとは言えない。

2. 3. 3 反射分子の速度分布に対する検討

本節では，Hard Cube Modelを，本研究のような巨視的速度をもつ入射分子線を使用した場合に対して展開し，反射分子の速度分布を求め検討を行う。

本研究における入射分子の速度分布は，巨視的速度 U_f をもつ Maxwell-Boltzmann分布であり，次式により与えられる

$$F(U_i) dU_i = \frac{4}{\sqrt{\pi}} U_i^2 \left(\frac{m_g}{2 k T_g} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{m_g}{2 k T_g} (U_i - U_f)^2 \right\} dU_i \quad (2-18)$$

固体に対しては，式 (2-15) を用いて

$$G(V_{ni}) dV_{ni} = \left(\frac{m_s}{2 \pi k T_s} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{m_s}{2 k T_s} V_{ni}^2 \right) dV_{ni} \quad (2-19)$$

である。

式 (2-10)，(2-11) より

$$\left| \frac{\partial V_{ni}}{\partial \theta_r} \right| = \left(\frac{1 + \mu}{2} \sin \theta_i \csc^2 \theta_r \right) U_i = B_2 U_i \quad (2-20)$$

また，接線方向の速度の保存から

$$U_i = \frac{\sin \theta_r}{\sin \theta_i} U_r = B_3 U_r \quad (2-21)$$

よって

$$\left| \frac{\partial U_i}{\partial U_r} \right| = B_3 \quad (2-22)$$

ここで，式 (2-16) を，さらに

$$R(U_r, \theta_r) dU_r d\theta_r = V_R F(U_i) G(V_{ni}) \left| \frac{\partial V_{ni}}{\partial \theta_r} \right| \left| \frac{\partial U_i}{\partial U_r} \right| dU_r d\theta_r \quad (2-23)$$

と変形して，計算すれば，

$$\begin{aligned}
 R(U_r, \theta_r) dU_r d\theta_r \\
 = C U_r^4 \exp\left(-\frac{m_g}{2kT_g}(B_3 U_r - U_f)^2 - \frac{m_s}{2kT_s} B_1^2 B_3^2 U_r^2\right) dU_r d\theta_r
 \end{aligned}
 \tag{2-24}$$

ここで， C は規格化定数である．

図2-10にHard Cube Modelにおける入射分子線の速度分布と反射分子の速度分布の比較を示す．図において，横軸は速度，縦軸は最大値で規格化した分子数を示す．また，破線は入射分子線の速度分布，実線は反射分子の速度分布を示し，分子線入射角 $\theta_i=45^\circ$ に対して，反射角が $\theta_r=25^\circ$ ， 45° ， 65° の場合を示した．

図2-10より，Hard Cube Modelにおいては，反射角が鏡面反射角よりも小さい場合には速度分布は速度の高い方へシフトし，反射角が鏡面反射角よりも大きい場合には逆に低い方へシフトする．これは接線方向の速度成分が衝突において変化しないという仮定に基づいている．

さらに，反射分子の速度分布の半値幅が第5章の実験結果と比較して狭く，Hard Cube Modelでは速度分布の反射角依存性を説明できないことがわかる．よって，反射分子の速度分布を説明できる新しい面-分子干渉モデルを構築する必要がある．

2. 4 結言

本章では，散乱現象を支配する無次元干渉パラメータについて考察し，本研究における実験条件からパラメータの値を算出し検討を行った．また，熱散乱領域における面-分子干渉モデルであるHard Cube ModelとSoft Cube Modelについて検討し，反射分子の速度分布の予測の可能性を調査した．その結果以下の結論を得た．

- (1) 無次元干渉パラメータによる散乱領域の分類法を明らかにし，固体表面原子の振動，ポテンシャル井戸の深さを考慮すべきかどうか判断できる．

- (2) 本実験条件におけるアルゴンと銀の干渉モデルでは，固体表面原子の振動とポテンシャル井戸の深さを考慮する必要がある．
- (3) ヘリウムと銀の干渉では，固体表面原子の振動，ポテンシャル井戸の深さは無視できる．
- (4) ステンレス鋼表面からの散乱に対しては，アルゴンもヘリウムもともに固体表面原子の振動を考慮する必要がある．
- (5) Hard Cube Modelでは反射分子の速度分布の反射角度依存性を説明できない．

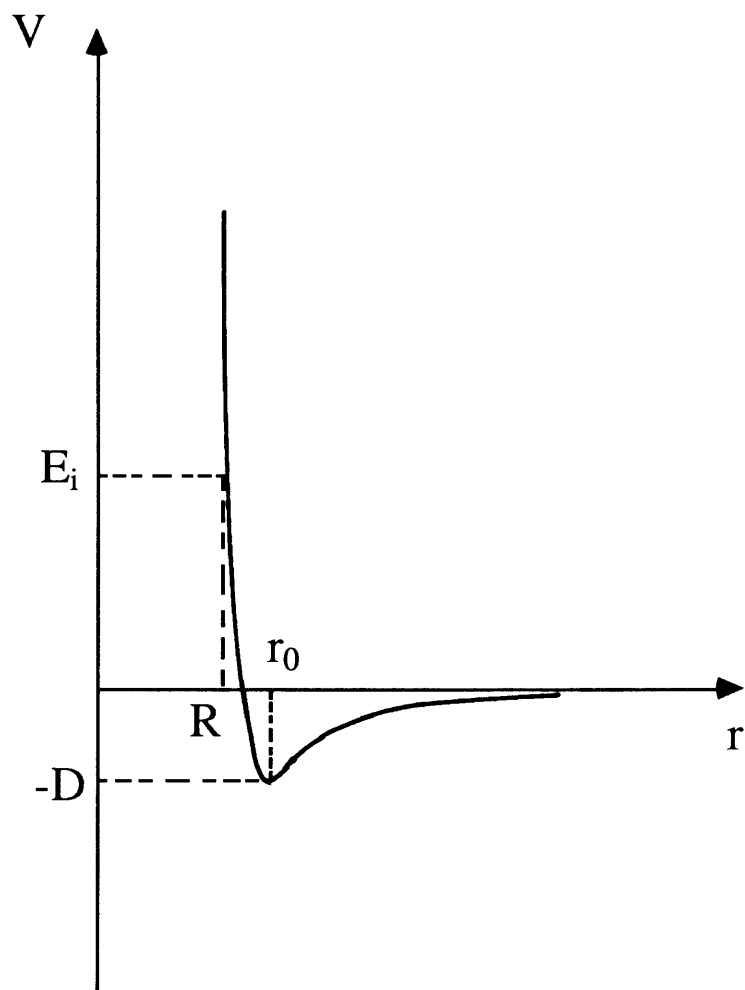


図 2 - 1 Lennard-Johnsポテンシャル

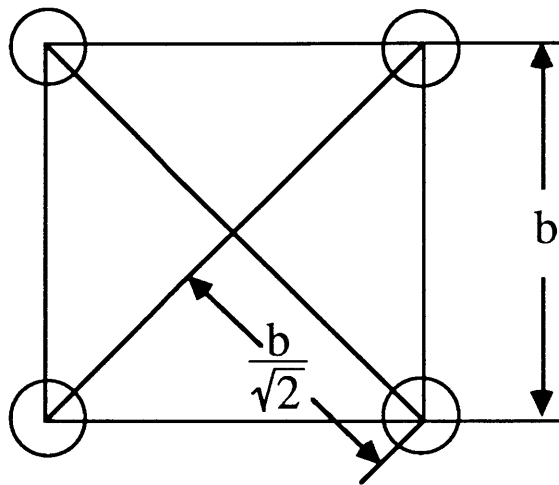


図 2 - 2 固体表面の代表長さ

表 2 - 1 干渉パラメータのまとめ

	R	V	ρ
Ar/Ag	1.47	0.34	0.99
He/Ag	1.21	1.22	3.4
Ar/SUS	1.46	0.19	0.51
He/SUS	1.19	0.72	1.77

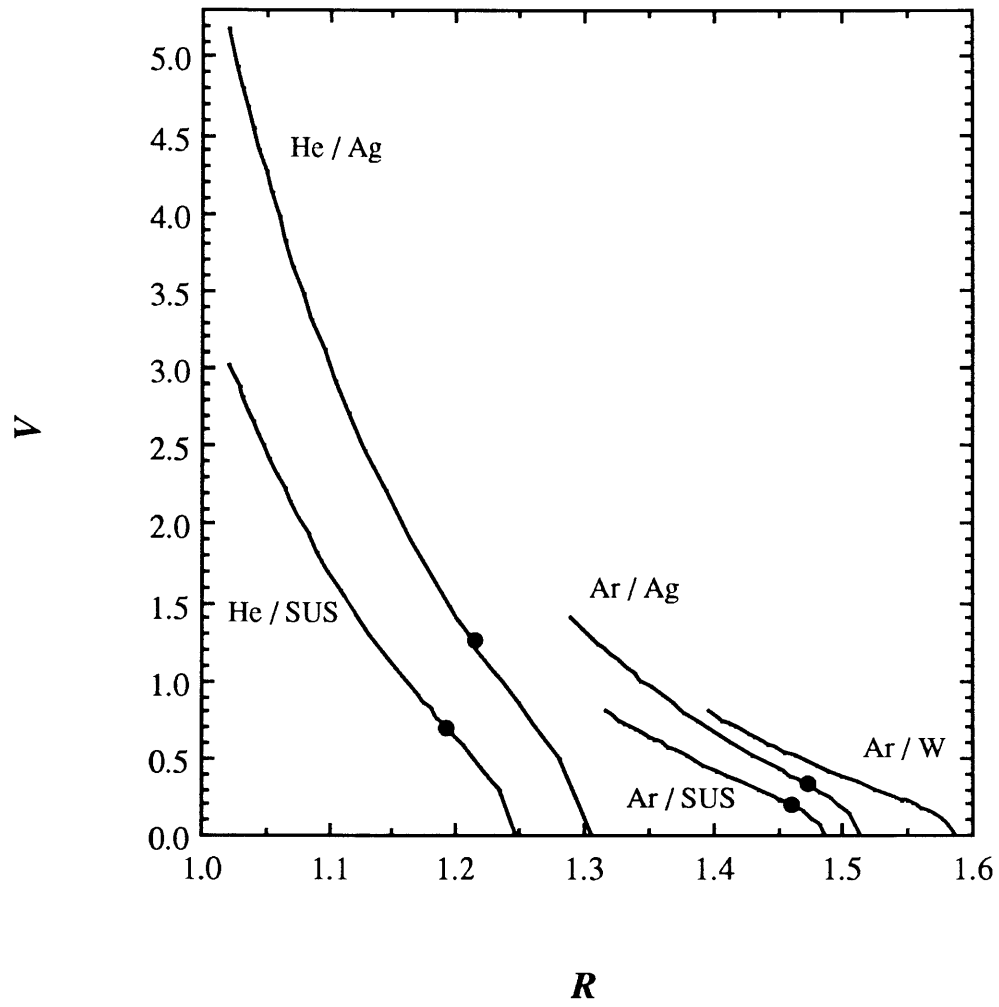


図 2 - 3 R と V の関係 ($E_i = 0 \sim 1.1 \text{ eV}$)

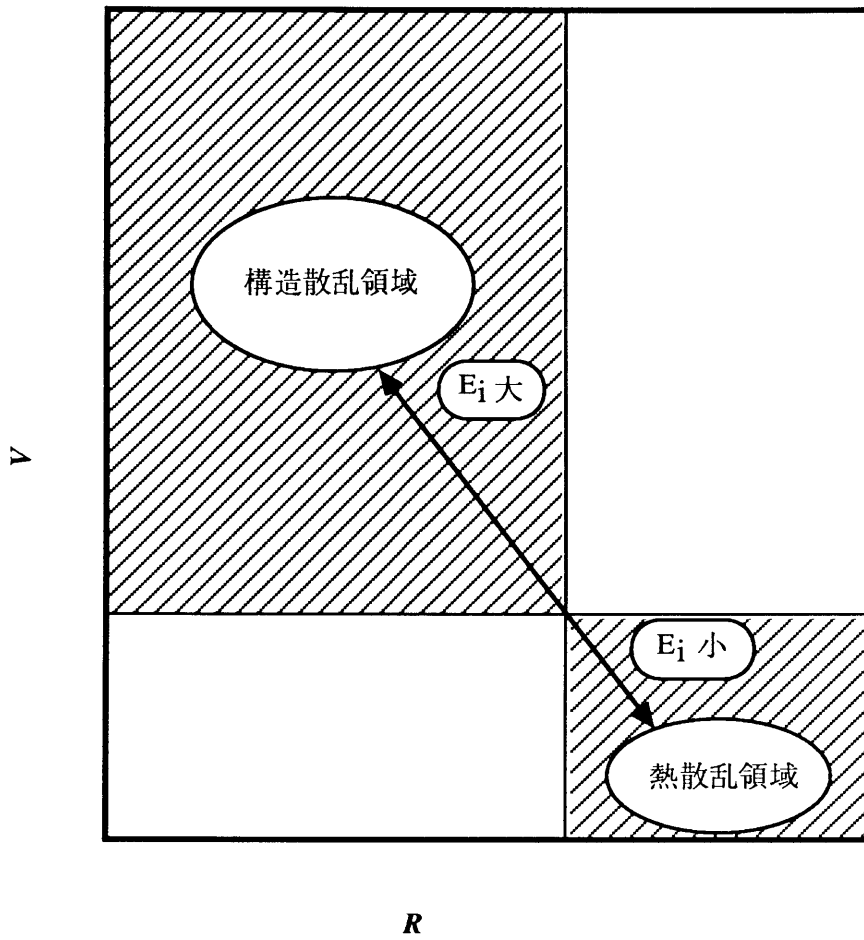


図 2 - 4 熱散乱領域と構造散乱領域の占める領域

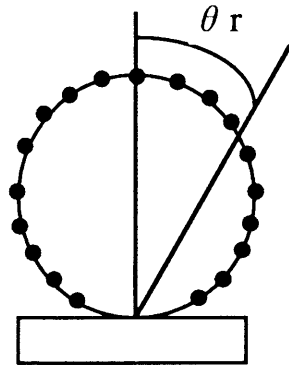


図 2 - 5 cosine分布

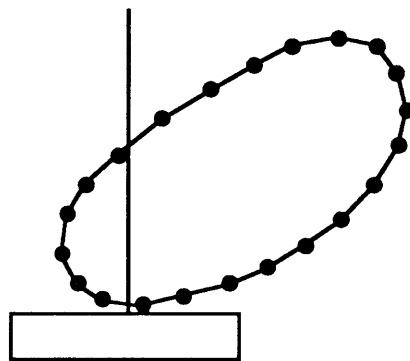


図 2 - 6 lobular分布

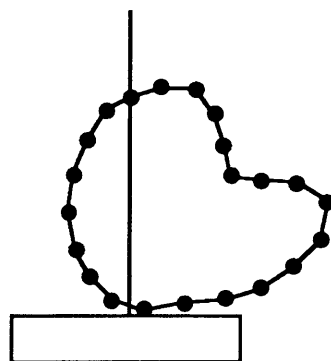


図 2 - 7 構造散乱の強度分布

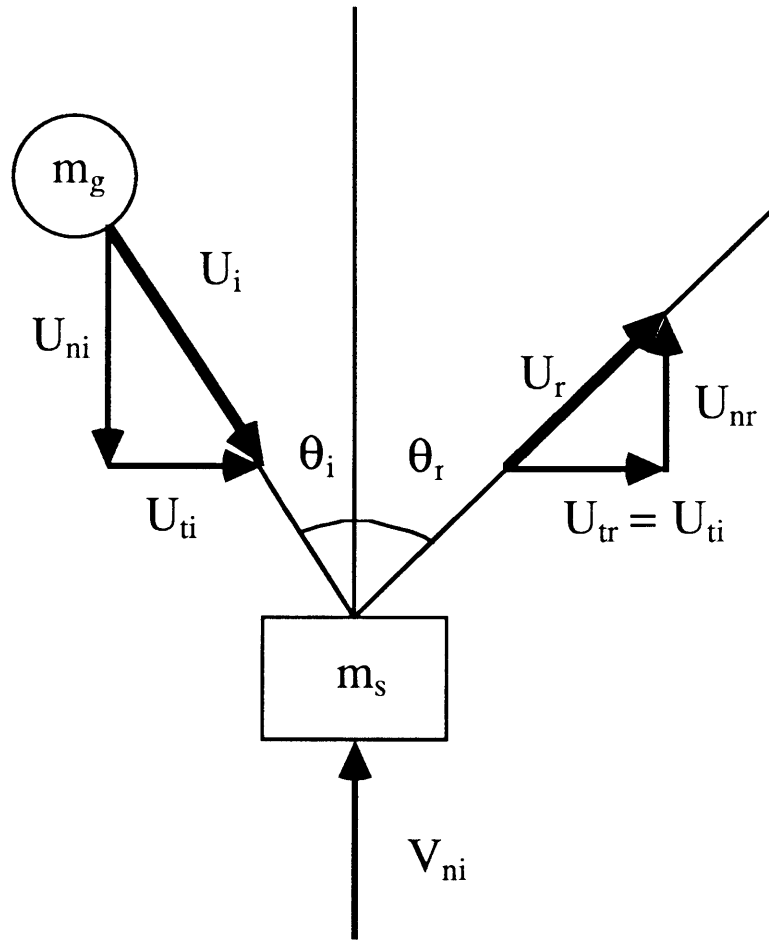


图 2 - 8 Hard Cube Model

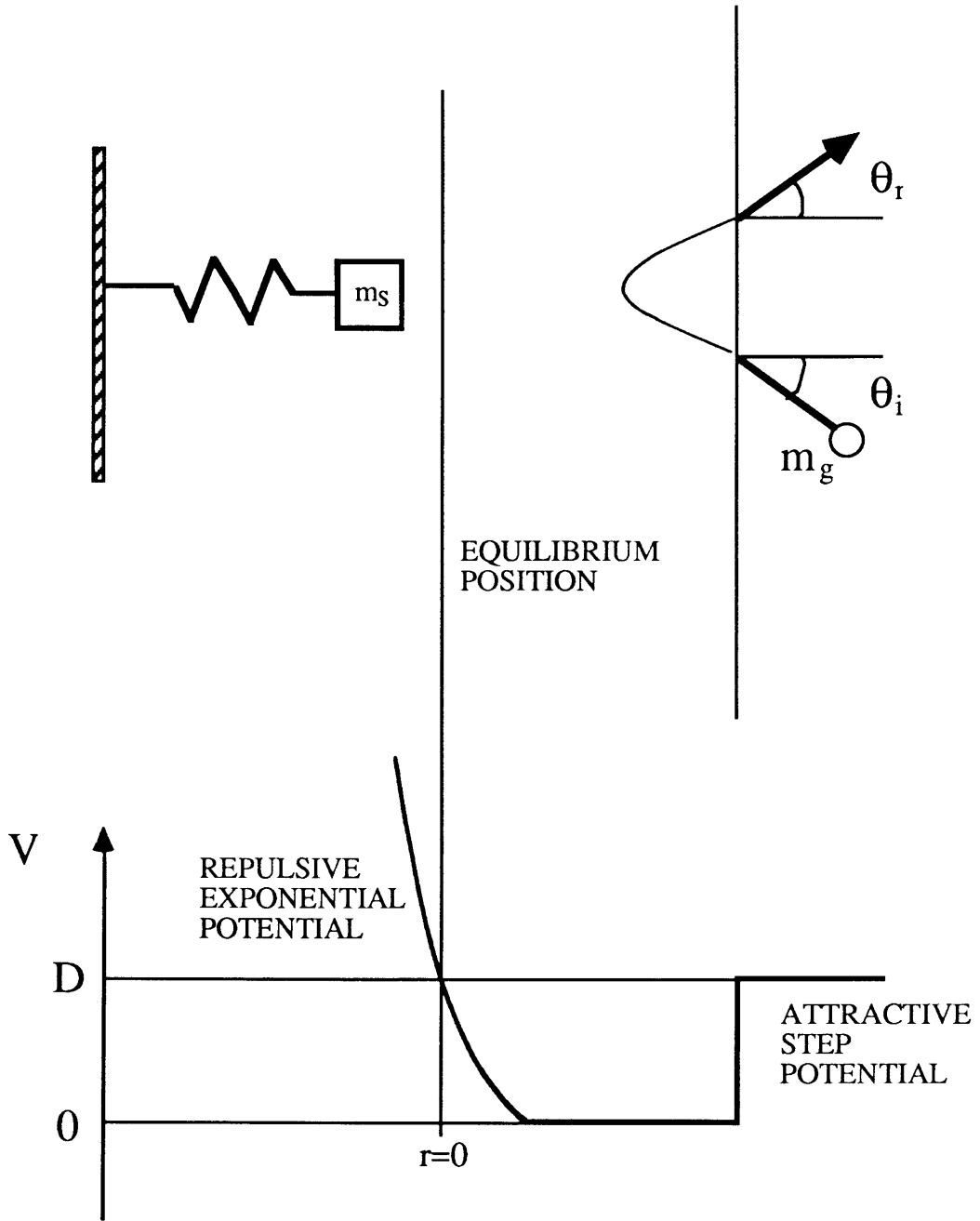


图 2 - 9 Soft Cube Model

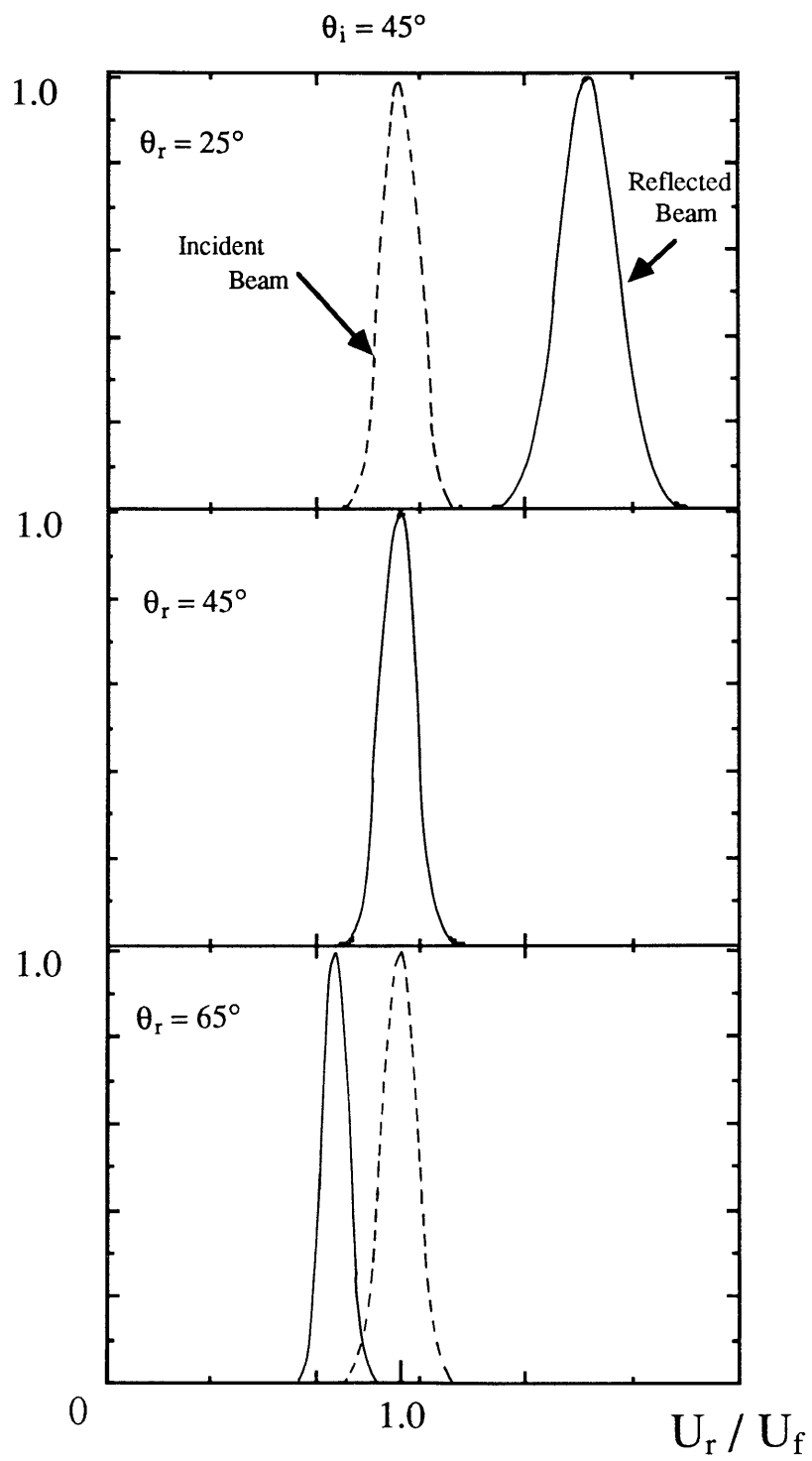


図 2 - 10 Hard Cube Model における速度分布

第3章 面－分子干渉実験装置

3. 1 緒言

気体分子と固体表面の干渉を研究するには、平均的特性を測定する方法と、分子線による制御された入射分子の反射を直接測定する方法が考えられる。前者に関しては、気体中におかれた物体全体の熱交換、運動量交換（抵抗）または脱ガス等が測定され、入射分子の分子速度、方向等の特性は考慮されず平均的特性が求められる。これに対して分子線による方法では入射分子のエネルギー分子数等の条件が制御され、さらに表面への入射角、反射角も指定され、干渉過程の詳細な情報を得ることが可能である。

また、分子線は、電子線やX線と比較してエネルギーが低いこと、および中性であることから、表面構造の実験的解析の最も直接的な方法である。

分子線を用いて面－分子干渉実験を行う場合、実験装置には次の要件が必要である。

- (1) 分子線強度が高いこと
- (2) 分子線のエネルギーが揃っていること（単色化）
- (3) 分子線の軸，検出器の回転軸，試料表面の回転軸が精度良く交わっていること
- (4) 主室，検出室の真空度を高く維持できること

これらの条件を満すために、本研究で用いた実験装置の各部分に種々の検討を加えた。

本章では、本研究に使用した実験装置について詳述し、さらに、超高真空仕様にするために施した改良点について述べる。

3. 2 実験装置概要

本実験は分子科学研究所の分子線実験装置 I を改良して行った。図 3-1 に実験装置の概要を示す。実験装置は、真空容器，排気系，測定系に大別される。

以下に実験装置の各部分について詳しく述べる。

3. 2. 1 試料気体供給装置

本研究では、試料気体に純度99.9999%のヘリウムガスとアルゴンガスを使用した。高圧ガスポンベは容量47ℓで、アルゴンの場合充填圧150 kgf/cm²で7000ℓ（標準状態）、ヘリウムの場合充填圧110 kgf/cm²で5000ℓ（標準状態）充填されている。

試料気体は、高圧ガスポンベから、減圧弁によって1気圧（760 Torr）に減圧され貯気室へ導かれる。

3. 2. 2 分子線源

分子線を作るための分子線源には、Oven型とKantrowitz-Grey⁽⁶⁴⁾型（K-G型）の2種類が存在するが、その理論的な比較については補遺で述べる。

本研究では、散乱後の分子線の容易にするために、強度の強いK-G型の分子線源を使用した。図3-2に分子線源の詳細図を示す。

貯気室は長さ約1 mで外径1/4インチのステンレス鋼管で製作されている。貯気室の先端に銀ろう付けしたオリフィスは穴の直径が50 μmのPt製であり、電子顕微鏡の収束レンズとして使われているものを使用した。貯気室圧力はダイヤフラム式の圧力計（setra280E:SETRA SYSTEMS INC.）で、貯気室温度はクロメル/アルメル熱電対で測定した。

また、スキマー（skimmer）はステンレス鋼製で、先端の直径が0.35 mm、外角30°、内角25°の円錐形に加工した。このスキマーの中心とオリフィスの中心の軸合わせは図3-2のハッチングで示した治具により行った。また、貯気室を前後に移動することによりオリフィス-スキマー間距離を数mmから25mm程度まで変化させることが可能である。本研究では、スキマー前方に離脱衝撃波が形成されないように、アルゴンの場合はオリフィス-スキマー間距離20mm、ヘリウムの場合は18mmに設定した。

スキマーの先端から76mmの位置には、コリメータ（直径1mm）が設置され、試料表面に入射する分子線の径を決定する。

なお、膨張室の排気には、排気速度4000ℓ/sの油拡散ポンプ（HS-10：バリアン社製）および排気速度618ℓ/mの油回転ポンプ（D-650：日本真空製）を、照準室は、排気速度1200ℓ/sの液体窒素トラップ付きの油拡散ポンプ（CDP-1200：日電アネルバ製）および排気速度300ℓ/mの油回転ポンプ

(EDM12A：Edwards製)を使用した。膨張室の圧力は、試料気体としてアルゴンを使用した場合は 6.0×10^{-4} Torr，ヘリウムの場合は 1.2×10^{-4} Torrである。また、照準室の圧力は、アルゴンの場合は 3.5×10^{-6} Torr，ヘリウムの場合は 1.2×10^{-6} Torrである。

3. 2. 3 主室

主室（誠南工業製）はステンレス鋼（SUS304）製で、内面が幅1067.5 mm，奥行き1105.5 mm，高さ584 mmの直方体型である。板厚は側面が38 mm，下面は48 mm，上面は60 mmで、上面には回転型の検出室を挿入するための穴（直径645 mm）があいている。主室の穴加工は、溶接をした後に三次元加工機により行い、分子線の軸，検出器の回転軸，試料表面の回転軸が精度0.05 mm以内で交差する。主室の排気には、排気速度1000 l/sターボ分子ポンプ（STP-1000：セイコー精機製）および排気速度600 l/sの油拡散ポンプ（U600：日本真空製）および排気速度300 l/mの油回転ポンプ（EDM12：エドワーズ社製）を使用し、最高到達真空度は、シュラウドに液体窒素をいれた状態で 2.0×10^{-9} Torrである。また、主室のカバーフランジは、開閉を容易にするため、重量の軽いアルミ合金製で、大きさは1243.5 mm×793.5 mm，板厚38 mmである。

以下に、本主室を超高真空仕様にするために施した改良点について述べる。

(a) 主室のフランジの改良

高真空仕様のOリング1重シールであったフランジを超高真空仕様にするために、図3-3に示すように、2重シールとし、内側は金属シール（ヘリコフレックス：白井国際産業製）もしくはテフロンシール（フェーロン社製），外側はOリング（バイトン）を使用した。2重シールの間を油拡散ポンプで排気することによりシールを通してのフランジからのリークは考慮する必要はなくなった。

(b) 内部ベーキング

真空容器内部表面に付着した水などの汚染分子を容易に脱ガスするために、500 Wの加熱ランプ（IB50：VACUUM GENERATORS 製）2本を設置し、内部ベーキングを可能とした。また、真空内の電気配線用ケーブルの絶縁被服をテフロンチューブに変更し耐熱仕様とした。ベーキングは内部表面温度60～70℃で約10時間行った。

(c) 液体窒素シュラウド

試料表面を設置する主室の残留ガス（特に水等）の分圧を下げるために、液体窒素シュラウドを主室底面に設置した（図3-1参照）。このシュラウドは、L字型で、主室の底面の約3/4を占め、高さ20mmで、容量約9ℓである。この液体窒素シュラウドを設置することにより、最高到達真空度が従来の 2×10^{-8} Torrから 2×10^{-9} Torrとなった。

3. 2. 4 試料ホルダ

図3-4に試料ホルダの概要を示す。

図に示すように、試料表面の上下端を金属板で押さえることにより固定する。また、試料ホルダにはセラミック絶縁管にタンタル線を通したヒータが取り付けられており、表面温度を約750Kまで上昇させることができる。試料表面温度の測定はクロメル-アルメル熱電対を用いて行った。試料ホルダは回転導入機に固定されており分子線入射角を $\theta_i = 0^\circ \sim 90^\circ$ まで変えることが可能である。また、この回転導入機は上下にも可動であり、入射分子線の速度分布を測定する場合には、試料ホルダを下へ移動させた。

3. 2. 5 回転型検出室

回転型検出室の概略を図3-5に示す。本実験装置の検出室は3段の差動排気になっており、各部屋は排気速度300ℓ/secのターボ分子ポンプによって排気される。最終段の部屋には液体窒素トラップが設置され、残留気体を吸着することにより 2.0×10^{-10} Torr以下の圧力を保持する。

回転型検出室は主室上部にベアリングと回転リングを介して設置され、回転は試料表面の回転中心を中心として分子線軸方向（0度）から90度まで可能である。回転駆動は、スプロケット（RS100：椿本チェーン）とチェーンを介して手動で行った。また、回転角度の読み取りは目盛によって1分まで可能である。

この検出室を回転する際にも、主室を超高真空に保つためのシール機構を図3-6に示す。主室の上には、ベアリングを介して回転リングが設置されている。回転リングと主室間のシールには2本のテフロン製シールを用い、シール間の空間は油拡散ポンプにより排気し、 10^{-5} Torr台の真空度を維持する。さら

にベアリングの存在する空間も油回転ポンプで排気することにより 10^{-3} Torr台の真空度を維持する。以上の方法により、実験中に検出室を回転することによる圧力上昇は無視できる。

3. 2. 6 検出系

分子線の検出には四重極型質量分析計を使用した。その概略を図3-7に示す。四重極型質量分析計はイオンソース部、四重極電極部、2次電子増幅部の3つの部分より構成される。

イオンソース部では、中性の気体分子を、フィラメントから発生する熱電子（エミッション電流約3mA；可変）の衝撃によってイオン化する。イオン化した分子は、レンズ系の電場により四重極電極部入口へと収束しながら加速される。

四重極電極部（Q-pole：Extranuclear Laboratories製）は、互いに平行に対称の位置に配置された4本のロッドで構成され二対のロッドにはケーブルの長さと同Q-poleのコンデンサ容量に応じてチューニングされた交流電圧（2～2.5MHz，2.5～3kV）が印加されている。イオンソース部より送り込まれてきた正イオンは、指定されたマスナンバー m/q （質量 m ，電荷 q ）の値をもつイオンのみが選択され2次電子増幅部（浜松ホトニクス製：電子増倍管R515）へと飛行する。イオンが2次電子増倍管の表面に衝突することにより、二次電子が発生し、次々と表面に当たることにより電子流が増幅され、最終的にアノードに衝突し出力電流となる。増幅率は、-3kV印加時で 2×10^6 である。

出力電流はアンプ（9302：ORTEC社製）により電圧に変換して200倍に電圧増幅され、ディスクリミネータ（NIM621BL：LeCroy社製）によりNIM規格のパルス（-800mV，幅50ns）に変換され、さらにレベルアダプタ（688AL：LeCroy社製）によりTTLレベルのパルスに変換されマルチチャンネルスケーラ（MCS）に送られる。MCSでは1チャンネルのゲート時間（アルゴン20 μ s，ヘリウム10 μ s）ごとに到着するパルスのカウント（イオンカウンティング）し255チャンネル記録する。記録された信号はパーソナルコンピュータへ送られる。

3. 2. 7 チョップパ, モータ, トリガ源

本研究では, 相関測定を行うためにコリレーションチョップパ⁽⁶⁵⁾,⁽⁶⁶⁾を使用した. 図3-8にその形状を示す. このチョップパには, 約1 mm幅のスリットが, 決められたオンオフのパターンで1周期255スリットで2周期刻まれている. 外側の2個のスリットは時刻 $t=0$ を示すトリガ信号のために刻まれている. また中心部には, モータの回転軸にとりつけるための穴があいている.

コリレーションチョップパを用いた相関測定に関する説明は4章で述べる.

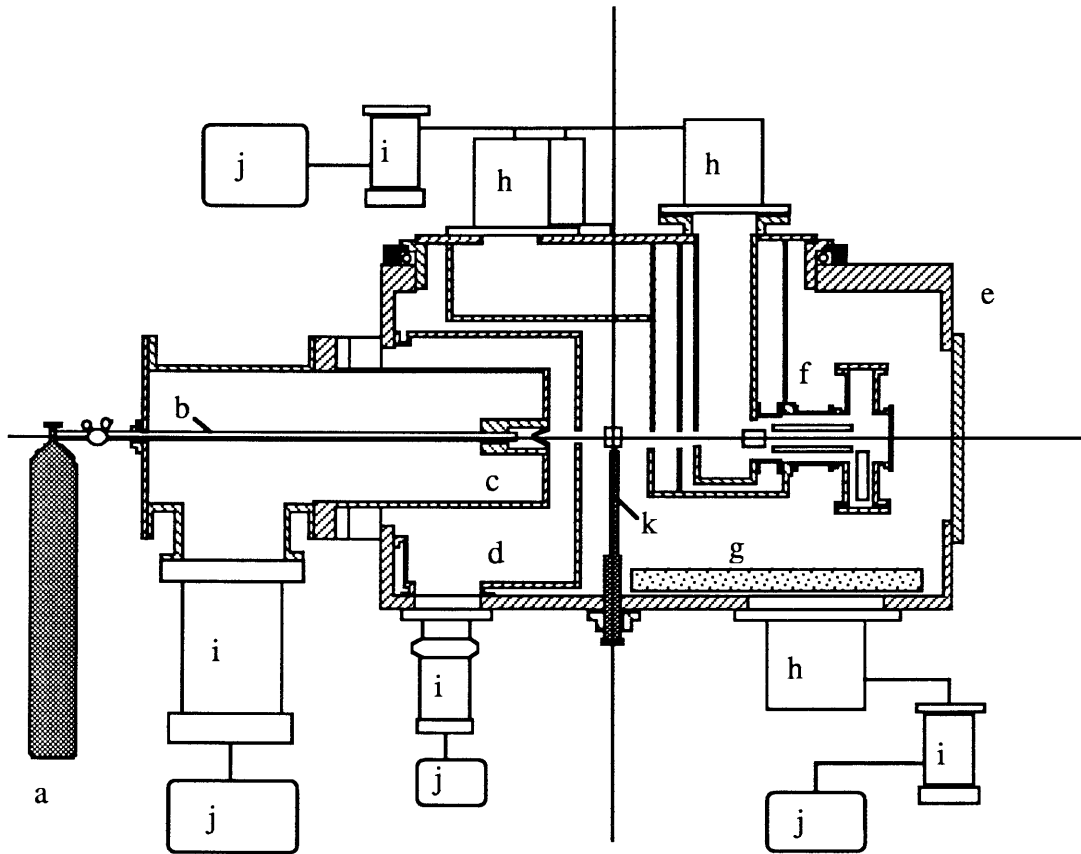
チョップパを回転するためのモータには真空内で高速回転 (24000 rpm) の可能なGROBE MOTORを使用した. モータ回転時にはモータ冷却ブロックに水を流し, モータの温度上昇を防止した.

トリガ源には, 図3-9に示す回路を使用し, フォトダイオードのオンオフによる信号をパルスジェネレータ (PG-230:岩通製) によって波形整形しMCSのトリガ信号とした.

3. 3 結言

本章では, 本研究に使用した実験装置を超高真空仕様にするために施した改良点について述べ, 本実験装置が面-分子干渉実験を行うための工作精度, 真空度, および検出能力を備えた装置であることを明らかにした. その要点は次のようである.

- (1) 分子線源は強度の強いK-G型を採用した.
- (2) 分子線の軸, 検出器の回転軸, 試料表面の回転軸は精度0.05 mm以内で交差し, 分子線実験に必要な幾何学的要件を満足させた.
- (3) 本主室を超高真空仕様にするために施した改良点である, 主室への液体窒素シュラウドの設置, 内部ベーキング, フランジの2重シール化は有効であり, 到達真空度を 2×10^{-9} Torrに維持することを可能とした.
- (4) 反射分子の検出器には質量分析器を用い, 信号処理にはイオンカウンティングの手法を使用し微弱な反射分子の計測を可能とした.



- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| a. Gas Supply Cylinder | g. Liquid N ₂ Shroud |
| b. Gas Supply Tubing | h. Turbo-molecular Pump |
| c. Expansion Chamber | i. Diffusion Pump |
| d. Collimation Chamber | j. Rotary Pump |
| e. Main Chamber | k. Target Holder |
| f. Detection Chamber | |

図 3 - 1 実験装置概要

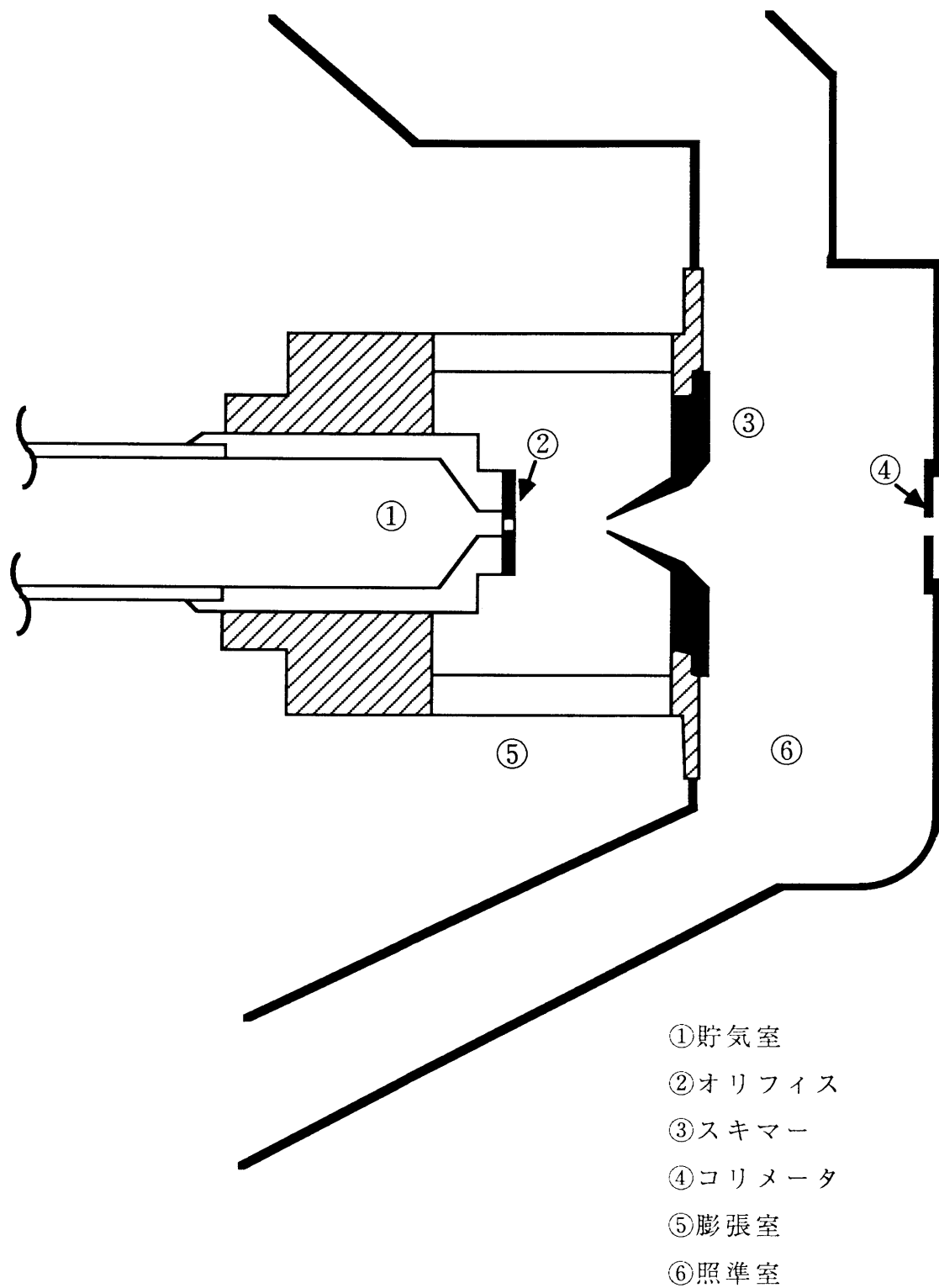


図 3 - 2 分子線源

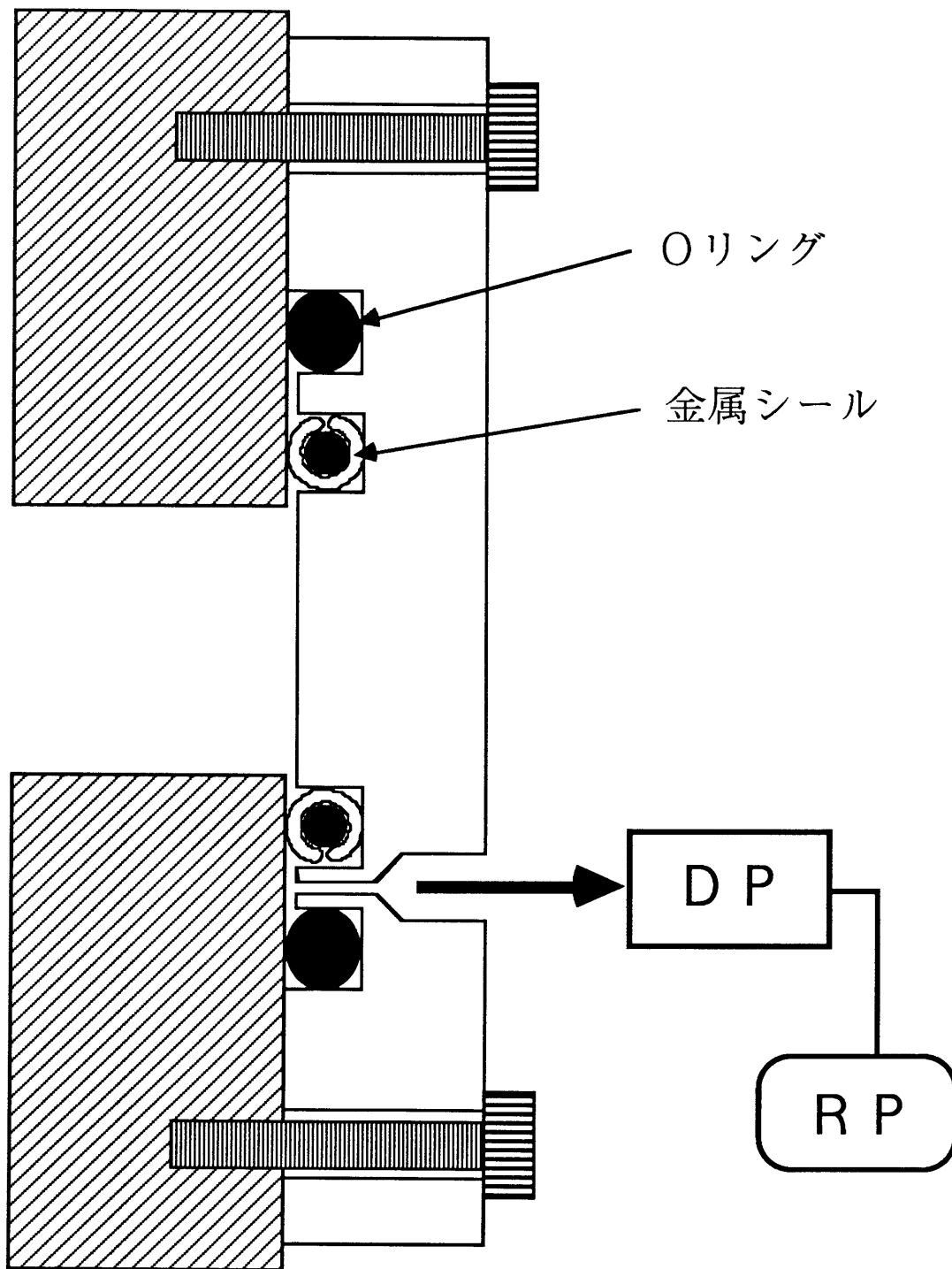


図 3 - 3 二重シール構造

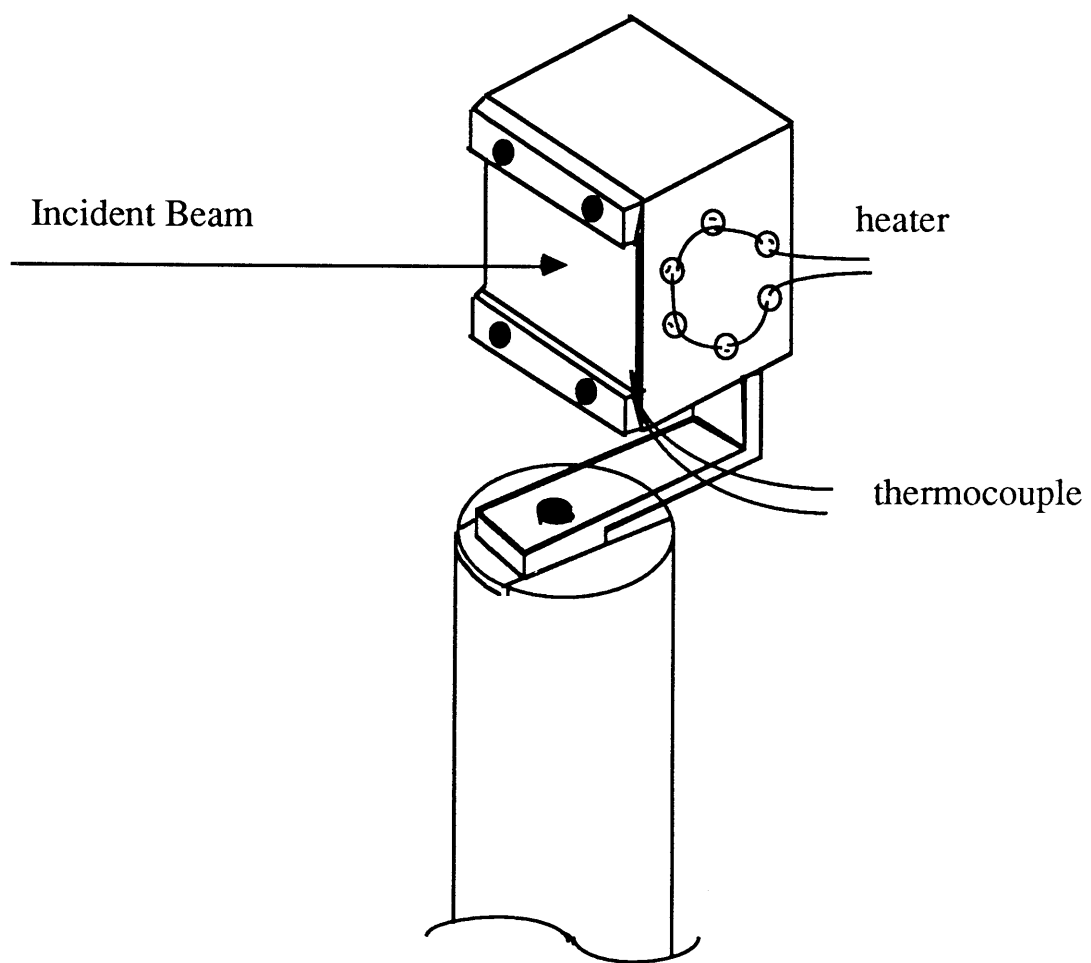


図 3 - 4 試料ホルダ概略

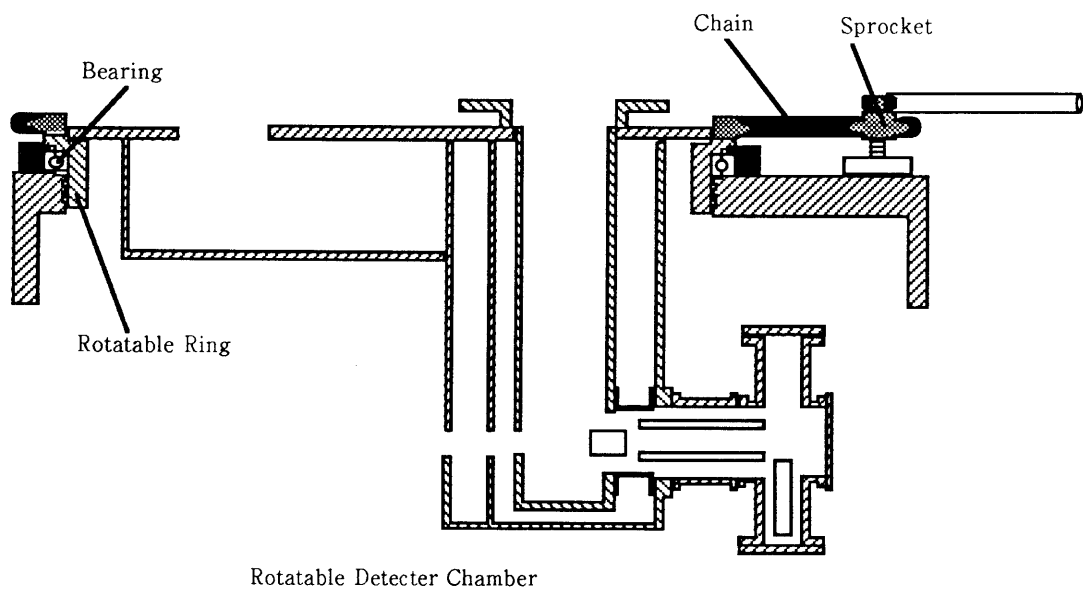


図 3 - 5 回 転 型 検 出 室

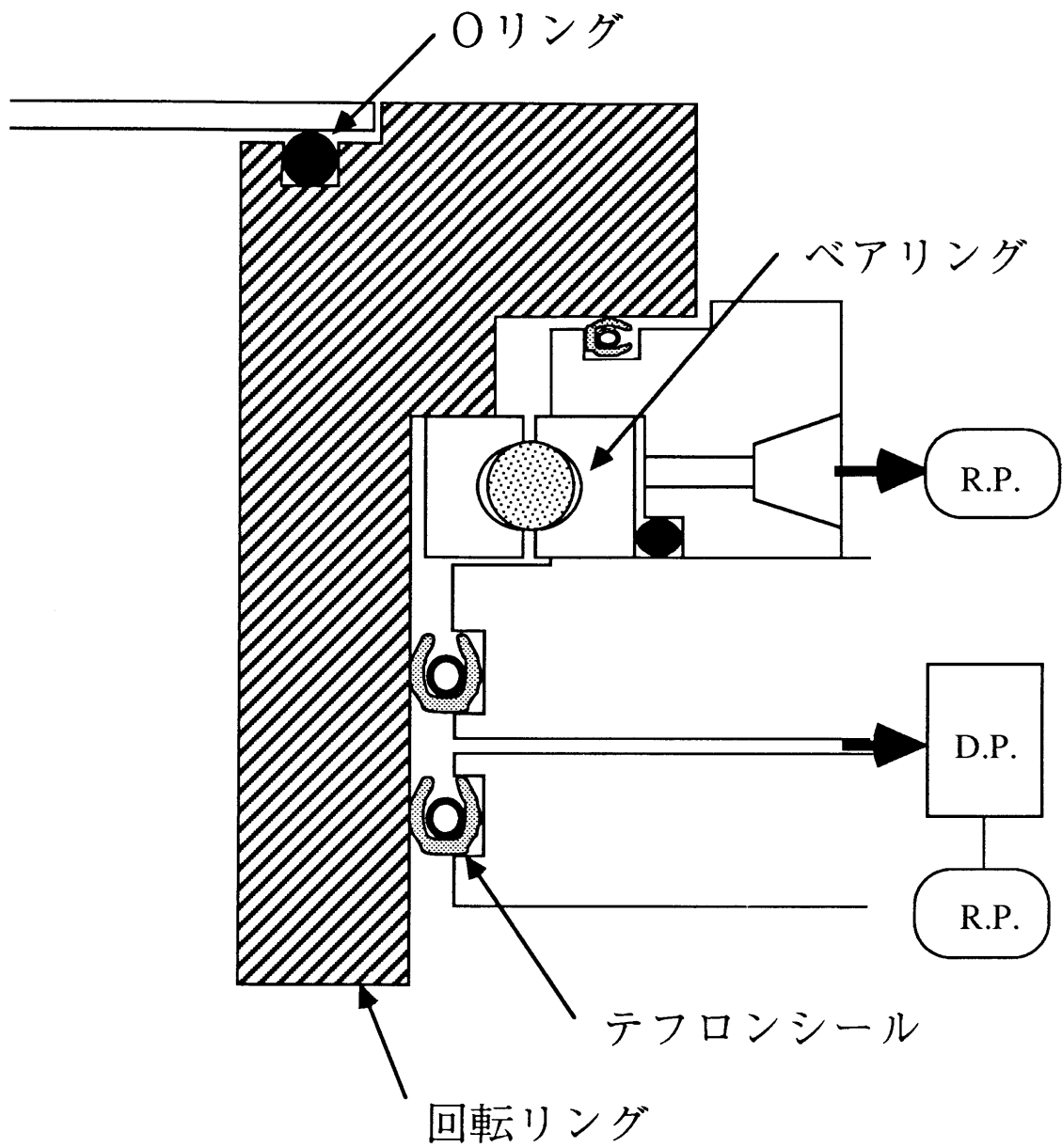


図 3 - 6 回転リングシール概要

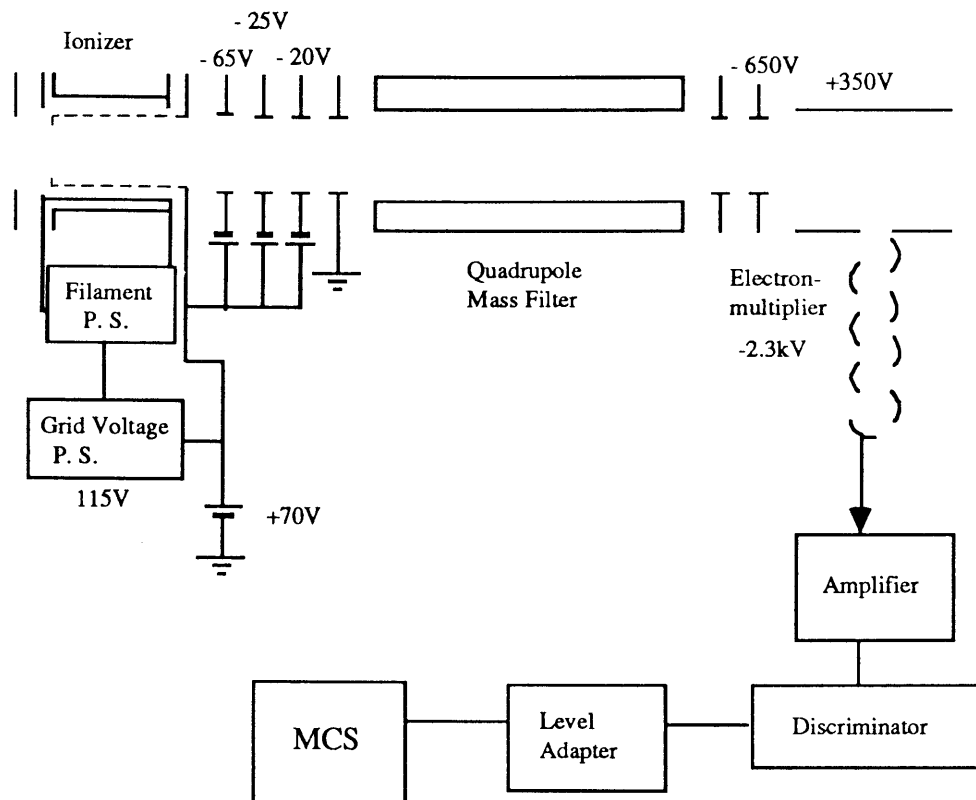


図 3 - 7 四重極型質量分析器概略図と出力信号測定器

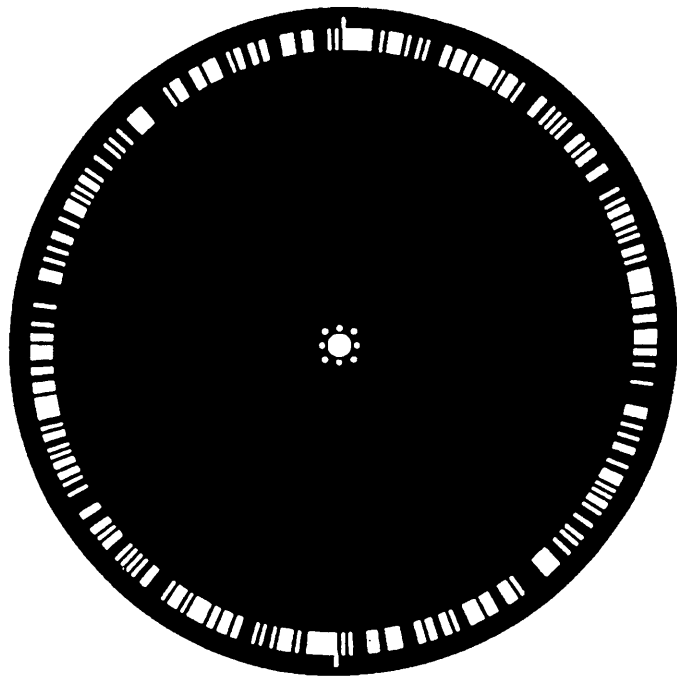
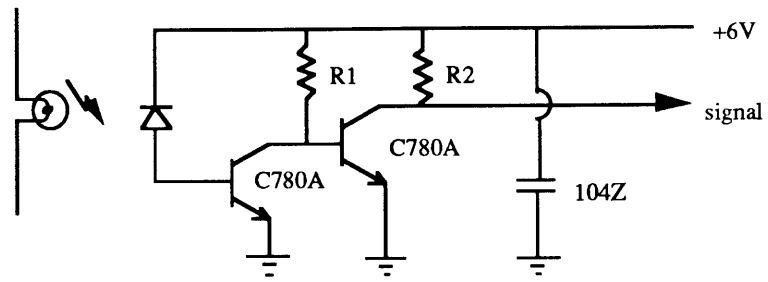


図 3 - 8 コリレーションチョツパ



$R1 = 5.6 \text{ k}\Omega$

$R2 = 56 \text{ k}\Omega$

図 3 - 9 トリガ回路

第4章 速度分布の測定法および解析方法

4.1 緒言

飛行時間 (Time of Flight: TOF) 法は粒子がある一定の距離を飛行するのに要する時間を測定することによって、その速度を求める方法で、数meVから数GeVにわたるエネルギー領域の中性分子または荷電粒子に対して広く適用されている。

本研究では、入射分子線および反射分子の速度分布を飛行時間法を用いて測定した。入射分子線は、TOFスペクトル測定データに理論TOFスペクトルをベストフィットすることにより、速度分布関数のパラメータである並進温度と巨視的速度を求める。

また、測定を効率良く行うために、分子線の変調周期と積算周期に相関をもたせて計測を行うコリレーションチョッパを使用した。

本章では、飛行時間法の原理と相関測定法について説明し、さらに入射分子線の解析方法について述べる。

反射分子の速度分布はTOFスペクトルから得られるが、その理論的説明は5章で詳述する。

4.2 飛行時間法

本実験では、飛行時間法により速度分布測定を行った。図4-1に飛行時間法の原理を示す。

分子線は、回転式チョッパにより一定周期でパルス状に変調される。この変調された分子線内の分子は各々異なる速度をもっているため、飛行距離が長くなるに従って軸方向に広がりをもってくる。従って、一定の距離離れた位置にある検出器において、到着時間に関する分子数を連続的に測定することにより一群の分子線内の速度分布に対応した到着時間信号が得られる。

以下にその理論について述べる。

速度 u_0 を持つ分子が一定距離 L (飛行距離) を飛行すれば、時刻 $t_0 = L / u_0$ に検出器に到着するので、いま、 $u_1 > u > u_0$ なる u を考えれば、 $t_1 < t < t_0$ なる t が存在する。つまり、速度が u_0 から u_1 までの間にある分子数と時刻

t_1 から t_0 までの間に検出器に到着する分子数とは等しくなる。そこで、1回の変調でスリットを通過する分子数を N 、時刻 t に検出器を通過する分子数を $Z(t)$ として、速度分布関数 $g(u)$ を使えば次式の関係が成り立つ。

$$\int_{u_0}^{u_1} N g(u) du = \int_{t_1}^{t_0} Z(t) dt \quad (4-1)$$

上式の両辺の微分をとれば次式になる。

$$N g(u) du = - Z(t) dt \quad (4-2)$$

ここで

$$du = - \frac{L}{t^2} dt \quad (4-3)$$

上の関係式を式 (4-2) に代入すると次式になる

$$Z(t) = C_1 t^{-2} g\left(\frac{L}{t}\right) \quad (4-4)$$

$C_1 (= N L)$: 定数

次に検出器における分子数密度 $n(t)$ を考える。時刻 t から $t+dt$ までの間に検出器を通過する分子数は $Z(t)dt$ である。そこで分子線の断面積を A とおけば、速度 u の分子が dt 時間飛行して占める体積は $A u dt$ となり、分子数密度は分子数を体積で割ったものであるから次式となる

$$n(t) = C_2 t Z(t) \quad (4-5)$$

$C_2 (= 1 / A L)$: 定数

式 (4-4), (4-5) から $Z(t)$ を消去すると次式になる。

$$n(t) = C_3 t^{-1} g\left(\frac{L}{t}\right) \quad (4-6)$$

$C_3 (= N/A)$: 定数

この式は、分子数密度 $n(t)$ と速度分布関数 $g(L/t)$ の関係を表わす。

いま、検出器として四重極型質量分析器を用いるので、出力は分子数密度 $n(t)$ に比例する。よって到着信号 $S(t)$ は式 (4-6) より次式となる。

$$S(t) = C_4 t^{-1} g\left(\frac{L}{t}\right) \quad (4-7)$$

C_4 : 定数

さらに、速度分布関数の式を仮定すれば次式となる。

$$S(t) = C \frac{L^3}{t^4} \exp\left\{-\frac{m}{2kT} \left(\frac{L}{t} - U\right)^2\right\} \quad (4-8)$$

C : 規格化定数

この信号を理想信号と呼ぶ。

4. 3 相関測定の実用

本研究では、効率の良い測定を行うために、コリレーションチョッパ (図 3-8 参照) を用いた相関測定を行った。このコリレーションチョッパには、 $N=255$ 個の 1 と 0 の数列に対応するスリットが刻まれている (スリットの開いている状態が 1 で、閉じている状態が 0)。

図 4-2 に相関測定の原理を示す。簡単のために $N=7$ の場合を例として説明する。図 4-2 (a) において、チョッパには 1 周期分の数列 $L = (1, 1, 1, 0, 0, 1, 0)$ に対応したスリットが 2 周期刻まれているとする。測定時には、MCS の 1 チャンネルのゲート時間 τ に対して、積算周期を $T_c = 7\tau$ 、チョッパの回転周期を $2T_c$ と設定する。

図 4-2 (b) のように理想信号を $S = (s_0, s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_6)$ とすると、図 4-2 (c) に示すように第 1 番目のスリットを通過した分子の到着信号は、MCS の Z_0 チャンネルに s_0 、 Z_1 チャンネルに s_1 と順に Z_6 に s_6 まで入る。また、第 2 番目のスリットを通過した分子の到着信号は、時間 τ だけ遅れるの

で、 Z_1 チャンネルに s_0 、 Z_2 チャンネルに s_1 と順に Z_6 に s_5 が入り、 s_6 は循環して Z_0 に入る。このように、MCSの各チャンネルにはチョッパ半周期分の重ね合わされた信号が入ることになる。

したがって、到着信号 Z と理想信号 S の関係を行列で表わすと次式となる。

$$\begin{pmatrix} Z_0 \\ Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \\ Z_5 \\ Z_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} \quad (4-9)$$

式(4-9)において変換行列を T と置くと、 T の列ベクトルは、チョッパに刻んだ $L=(1,1,1,0,0,1,0)$ を循環的にシフトしたベクトルである。

この行列 T の逆行列 H を求めると、次式となる。

$$H = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-10)$$

ここで、 H の行列部分は T を転置して、0の要素を -1 に置き換えた行列であることがわかる。

N を一般化すると式(4-9)は、

$$Z = T \cdot S \quad (4-11)$$

ここで、 S 、 Z は $1 \times N$ の列ベクトル、 T は $N \times N$ の1と0のみの行列である。

T に対して，ある逆変換行列 H が存在し

$$H \cdot T = I \quad (4-12)$$

I : 単位行列

であるならば，得られた信号列 Z に対して逆変換を行えば

$$H \cdot Z = H \cdot T \cdot S = S \quad (4-13)$$

となり，理想信号 S を求めることができる。

ここで，変換行列 T および逆変換行列 H は，それぞれ第 1 列および第 1 行を循環した行列であり，また，H の成分は T を転置して 0 の要素を -1 に置き換えた行列となることがわかる。このような H と T の関係を満たすためには，一般に L は以下に述べる数学的性質をもつ。

チョッパに刻んだ L を，S だけシフトしたベクトルを L_s とすれば，行列 T の列ベクトル L_s と行列 H の行ベクトル H_s が満たす関係式は，

$$H_s = (2 L_s - B)^t \quad (4-14)$$

である。

この式で，B はすべての要素が 1 である列ベクトルである。行ベクトル H_s は，要素をすべて加えると 1 になる性質がある。すなわち，

$$H_s B = 1 \quad (4-15)$$

よって， L_s は H_s を用いて $L_s = (H_s^t + B) / 2$ と表わせる。

また， H_s 間には以下の擬直交性が成り立つ。

$$H_i H_j^t = (N + 1) \delta_{ij} - 1 \quad (4-16)$$

ここで， δ_{ij} はクロネッカーのデルタである ($i = j$ のとき 1， $i \neq j$ のとき 0)。よって，

$$H_i L_j = \frac{(N+1) \delta_{ij}}{2} \quad (4-17)$$

したがって、この到着信号 Z より理想信号 S の j 番目の要素を求めるには、式 (4-17) より、 H_j と Z の積をとればよい。すなわち

$$s_j = \frac{2}{N+1} (H_j Z) \quad (4-18)$$

より、 s_j が求められる。これを、すべての要素に対して行えば、理想信号を求めることができる。

$N=7$ の例の場合も上記性質をもつように設定した。また、 N は $N=2^n-1$ を満たすことが知られており、31, 63, 127, 255, 511 のものがよく用いられる。本研究では $N=255$ を用いた。

4.4 入射分子線の解析方法

分子線の速度分布関数が Maxwell-Boltzmann 分布関数で与えられるとしたときの理論 TOF スペクトルは、式 (4-8) から

$$S(t) = C \frac{L^3}{t^4} \exp\left\{-\frac{m}{2kT} \left(\frac{L}{t} - U\right)^2\right\} \quad (4-19)$$

で、与えられる。

本研究では、実験で得られた入射分子線の TOF スペクトルに式 (4-19) をベストフィットさせることにより、パラメータ U と T を決定した。入射分子線の TOF スペクトルの解析には、以下に説明するガウスの最小自乗法を適用した。

まず、パラメータ C , T , U に対して評価関数を次式で定義する。

$$f(C, T, U) = \sum_i S_i^2 \{\ln S_i - \ln S(t_i)\}^2 \quad (4-20)$$

ここで、 S_i は測定信号である。また、 S_i^2 を乗ずるのは、 $S_i = 0$ の近傍における対数をとることによる誤差の拡大を補正するためである。

最小自乗法の解は

$$\frac{\partial f}{\partial C} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial U} = 0 \quad (4-21)$$

をみたす C , T , U を決定すればよい。

ここで

$$\begin{aligned} X_i &= \log S_i - 3 \log L + 4 \log t_i \\ x &= \log C, \quad y = U, \quad z = \frac{2kT}{m} \end{aligned} \quad (4-22)$$

を定義し、さらに

$$\begin{aligned} a_1 &= \sum_i S_i^2, \quad a_2 = \sum_i S_i^2 X_i, \quad a_3 = \sum_i S_i^2 \left(\frac{L}{t_i}\right)^2 \\ a_4 &= \sum_i S_i^2 \left(\frac{L}{t_i}\right), \quad a_5 = \sum_i S_i^2 X_i \left(\frac{L}{t_i}\right)^2, \quad a_6 = \sum_i S_i^2 X_i \left(\frac{L}{t_i}\right) \\ a_7 &= \sum_i S_i^2 \left(\frac{L}{t_i}\right)^4, \quad a_8 = \sum_i S_i^2 \left(\frac{L}{t_i}\right)^3 \end{aligned} \quad (4-23)$$

とすると式 (4-21) は以下の連立方程式となる。

$$\begin{aligned} a_2 - a_1 x + z(a_3 - 2 a_4 y + a_1 y^2) &= 0 \\ a_5 - 2a_6 y + a_2 y^2 - 2 a_3 x + 2 a_4 x y - a_1 x y^2 \\ + z(a_7 - 4 a_8 y + 6 a_3 y^2 - 4 a_4 y^3 + a_1 y^4) &= 0 \quad (4-24) \\ a_6 - a_2 y - a_4 x + a_1 x y \\ + z(a_3 - 3 a_3 y + 3 a_4 y^2 - a_1 y^3) &= 0 \end{aligned}$$

また、

$$\begin{aligned}
B_0 &= \left(\frac{a_2 a_4}{a_1} - a_6 \right) \left(a_7 - \frac{a_3^2}{a_1} \right) + \left(a_5 - \frac{a_2 a_3}{a_1} \right) \left(a_8 - \frac{a_3 a_4}{a_1} \right) \\
B_1 &= -2 \left(\frac{a_2 a_4}{a_1} - a_6 \right) \left(a_8 - \frac{a_3 a_4}{a_1} \right) \\
&\quad + 2 \left(a_5 - \frac{a_2 a_3}{a_1} \right) \left(\frac{a_4^2}{a_1} - a_3 \right)
\end{aligned} \tag{4-25}$$

と置けば

$$\begin{aligned}
y &= -\frac{B_0}{B_1} \\
z &= \frac{\frac{a_2 a_4}{a_1} - a_6}{a_8 - \frac{a_3 a_4}{a_1} + 2 \left(\frac{a_4^2}{a_1} - a_3 \right)} \\
x &= \frac{a_2}{a_1} + z \frac{a_3 - 2 a_4 y + a_1 y^2}{a_1}
\end{aligned} \tag{4-26}$$

となり，式 (4-22) から

$$\begin{aligned}
U &= y \\
T &= \frac{m}{2 k z} \\
C &= \exp(x)
\end{aligned} \tag{4-27}$$

によって，C，T，Uを求めることができる。

4. 5 結言

本章では、分子線の測定法および解析方法について調査し、以下の結論を得た。

- (1) 飛行時間法の原理を説明し、到着信号と理想信号の関係を明らかにした。
- (2) コリレーションチョッパを使用した相関測定の理論を明らかにし、分子線の到着信号測定に相関測定を適用することが有効であることを示した。
- (3) 理論TOFスペクトルを実験で得られたTOFスペクトルにベストフィットする方法を明らかにした。

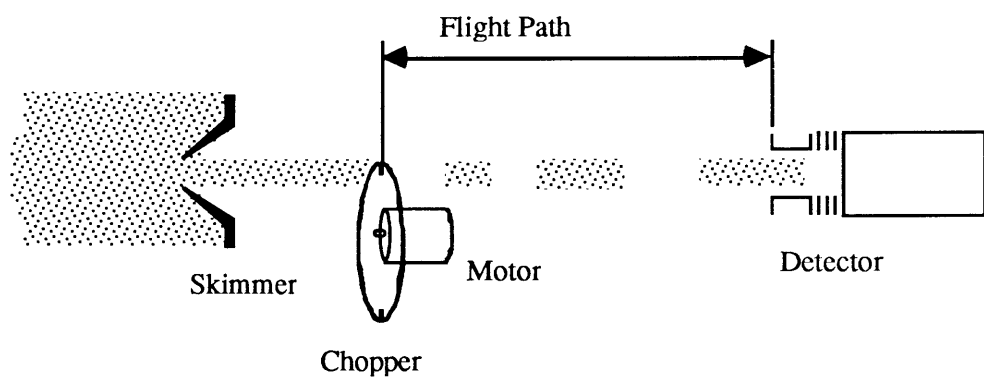
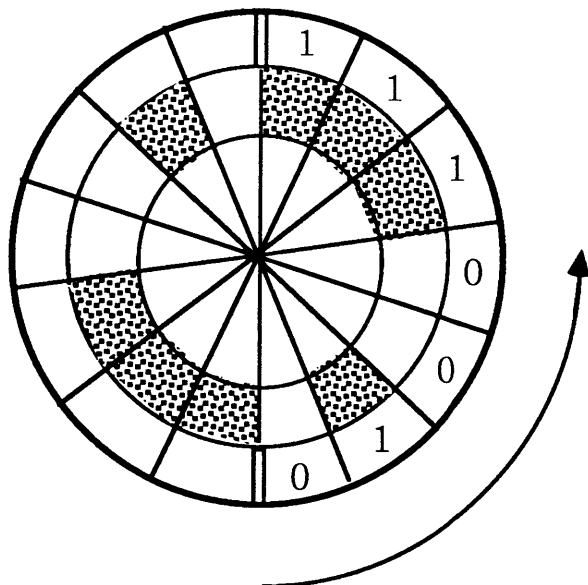
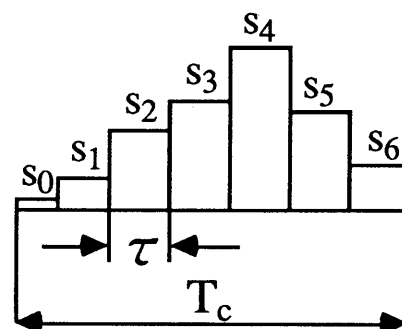


図4 - 1 飛行時間法の原理

(a) チョツパ



(b) 理想信号 S



(c) MCS

スリット 1 1 1 0 0 1 0

Channel	Z_0	S_0	S_6	S_5			S_2		τ T_c
	Z_1	S_1	S_0	S_6			S_3		
	Z_2	S_2	S_1	S_0			S_4		
	Z_3	S_3	S_2	S_1			S_5		
	Z_4	S_4	S_3	S_2			S_6		
	Z_5	S_5	S_4	S_3			S_0		
	Z_6	S_6	S_5	S_4			S_1		

図4-2 相関測定 の原理 (N = 7 の場合)

第5章 分子線による真空材料の評価⁽⁶⁷⁾

(気体分子とステンレス鋼表面の干渉)

5.1 緒言

前章までに、面-分子干渉の基礎理論、面-分子干渉実験装置、測定法および解析方法を明らかにした。

本章では、代表的な真空材料であるステンレス鋼表面 (SUS304) に希ガス (ヘリウム, アルゴン) 分子線を入射し, その反射分子を四重極質量分析計によって検出し, 流束強度の反射角分布と各反射角における飛行時間信号の調査から表面との干渉特性を明らかにする. すなわち, TOF信号 (TOFスペクトル) の解析から平均エネルギー, 平均エネルギー適応係数の気体分子, 表面温度, 分子線入射角, 反射角 (共に, 面の法線方向からの角度) への依存性および反射分子流束強度分布の分子線入射角, 表面温度への依存性を明らかにし, 真空材料としての基礎的な干渉特性を調査する.

また, 第2章で述べたように, Hard Cube ModelやSoft Cube Modelでは反射分子の速度分布の説明には不十分である. そこで, 本章では, 反射分子のTOFスペクトルに2つの理論スペクトルを重ね合わせてベストフィットする解析方法を提案し, この手法を実験によって得られた反射分子の速度分布に適用することで妥当性を検証する. このベストフィットに用いたGauss-Newton (GN) 法については補遺で述べる.

5.2 実験条件

本実験は第3章で述べた実験装置で行った. 主室の圧力は, 試料気体を流さない状態で400nPa (3×10^{-9} Torr), 試料気体としてアルゴンを用いた場合は $1.07 \mu\text{Pa}$ (8×10^{-9} Torr), ヘリウムを用いた場合は $1.6 \mu\text{Pa}$ (1.2×10^{-8} Torr) である. 反射分子は回転式チョッパで変調された後, 飛行距離 $L = 333.5 \text{ mm}$ を飛行して圧力26nPa (2×10^{-10} Torr) 以下の検出室の四重極質量分析計により検出される. 分子線の入射角 (θ_i) は $\theta_i = 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$ に設定した.

反射角 (θ_r) は実験装置の幾何学的制限により, $\theta_i = 45^\circ$ では $\theta_r = 45^\circ \sim 80^\circ$, $\theta_i = 60^\circ$ では $\theta_r = 30^\circ \sim 80^\circ$, $\theta_i = 75^\circ$ では $\theta_r = 15^\circ \sim 85^\circ$ の範囲で 5° おきに設定した.

本実験で用いた試料表面はステンレス鋼 (SUS304) の電解複合研磨面 [日造精密研磨 (株)] である. また, ステンレス鋼表面の中心線平均粗さ R_a は $0.005 \mu\text{m}$ である. 試料表

面の温度 (T_i) は $T_i = 286, 500, 723\text{K}$ に設定した。

5. 3 TOF スペクトルの解析方法

入射分子線の TOF スペクトルの解析には、巨視的速度 (U) を持つ Maxwell-Boltzmann 速度分布関数を仮定して得られる理論 TOF スペクトル⁽⁶⁸⁾を用いた。

$$S_0(t) = C \frac{L^3}{t^4} \exp\left\{-\frac{1}{\beta^2} \left(\frac{L}{t} - U\right)^2\right\} \quad (5-1)$$

ここで、 t は飛行時間、 C は規格化定数、 L は飛行距離、 $\beta = \sqrt{2kT/m}$ は分子の質量 m 、温度 T における巨視的速度を持たない場合の Maxwell-Boltzmann 速度分布の最確速度である。

一方、反射分子の TOF スペクトルは吸着を経験しない過程とする過程、すなわち

I. 直接的散乱過程

II. 吸着-脱離過程

に対応する 2 種のスペクトルの重ね合わせで与えられると仮定した⁽³⁹⁾。

$$S_1(t) = C_1 \frac{L^3}{t^4} \exp\left\{-\frac{1}{\beta_1^2} \left(\frac{L}{t} - U_1\right)^2\right\} \quad (5-2)$$

$$S_2(t) = C_2 \frac{L^3}{t^4} \exp\left\{-\frac{1}{\beta_2^2} \left(\frac{L}{t}\right)^2\right\} \quad (5-3)$$

ここで、 C_1 、 C_2 は各スペクトルの規格化定数、 $\beta_1 = \sqrt{2kT_{r1}/m}$ 、 $\beta_2 = \sqrt{2kT_{r2}/m}$ はそれぞれ温度 T_{r1} 、 T_{r2} における巨視的速度を持たない場合の Maxwell-Boltzmann 速度分布の最確速度である。

以下では、I の過程から生じたスペクトルを第 1 スペクトル、II の過程から生じたスペクトルを第 2 スペクトルと呼ぶ。反射分子の TOF スペクトルは、これら 2 つのスペクトルを重ね合わせた理論スペクトルでベストフィットすることにより解析した。

また、流束強度は、この TOF スペクトルを時間積分することにより得られる。

5. 4 実験結果および考察

5. 4. 1 入射分子線

本実験で用いたアルゴンとヘリウムの入射分子線のTOFスペクトルをそれぞれ図5-1および図5-2に示す。横軸は飛行時間(t)であり、縦軸は各時刻に質量分析器に到着した分子数に比例した信号強度を示す。図中の黒丸は実験データを示し、実線はベストフィットした理論スペクトルである。なお、実験データは最大強度で規格化した。ベストフィットした結果、アルゴンの入射分子線は巨視的速度544m/s、並進温度8K、ヘリウムは巨視的速度1718m/s、並進温度9Kであり、両分子線とも速度のそろった分子線であることがわかる。巨視的速度は、質量の軽いヘリウムがアルゴンの3.16倍である。また、入射分子線の平均エネルギー(\bar{E}_i)はヘリウム、アルゴンともに 1.02×10^{-20} Jである。

5. 4. 2 アルゴンとSUS304の干渉

SUS304表面からのアルゴン反射分子の代表的なTOFスペクトルを図5-3に示す。図5-3では、入射角 $\theta_i = 75^\circ$ 、反射角 $\theta_r = 15^\circ, 75^\circ$ の結果を、表面温度をパラメータとして示した。アルゴンとSUS304の干渉では、2つの理論スペクトルによってベストフィットした場合、第1スペクトルが負になるため、吸着-脱離過程に対応する第2スペクトルのみでベストフィットした。

表面温度 $T_s = 286, 500, 723$ Kに関する、アルゴン反射分子の平均エネルギー(\bar{E}_r)の反射角依存性を、入射角をパラメータとして図5-4に示す。各 T_s に関する図には、入射分子線の平均エネルギー($\bar{E}_i = 1.02 \times 10^{-20}$ J)と表面温度のMaxwell-Boltzmann分布に基づく反射分子を仮定したときの平均エネルギー($\bar{E}_t = 2kT_s$)を示した。図5-4より、各表面温度における平均エネルギーの反射角依存性に対する入射角の影響は小さいが、表面温度の上昇とともに平均エネルギーも大きくなることがわかる。また、平均エネルギーの反射角依存性は比較的小さく、ほぼ一定とみなされる。

エネルギー適応係数 α は次式で定義される。

$$\alpha = \frac{\bar{E}_i - \bar{E}_r}{\bar{E}_i - \bar{E}_t} \quad (5-4)$$

気体分子が表面に全く適応しない ($\bar{E}_r = \bar{E}_i$) 場合は $\alpha = 0$ となり、表面に完全に適応した

($\bar{E}_r = \bar{E}_i$) 場合は $\alpha = 1$ となる。図 5-5 に、平均適応係数の表面温度依存性を、入射角をパラメータとして示す。分子線の各入射角に対する平均適応係数の値は、図 5-4 を用いて反射分子の各反射角に対する適応係数の分布を求め、これに各反射角における流束強度 (図 5-6 参照) の値を乗じて求めた。図 5-5 は、同一の表面温度においては適応係数の入射角への依存性が小さいことを示している。しかし、表面温度が高くなると急激に適応が悪くなることがわかる。これは、表面温度が高いほど気体分子の表面上での吸着時間が短くなることに起因すると考えられる。また、 $T_s = 286\text{K}$ のとき適応係数が 1.0 を越えているが、これは、図 5-4 に示された反射分子の平均エネルギーに含まれる誤差と流束強度分布の誤差の両者に起因するものである。

図 5-6 は入射角 $\theta_i = 60^\circ$ と $\theta_i = 75^\circ$ における反射分子流束強度の極座標表示であり、表面温度をパラメータとして示す。ここでは、動径方向の大きさが流束強度に対応する。規格化は計測した反射角に対する流束強度の和を 1 として行った。この流束強度分布は cosine 成分が強く、表面温度の変化に対する分布形状の変化は小さいことがわかる。

5. 4. 3 ヘリウムと SUS 304 の干渉

SUS 304 表面からのヘリウム反射分子の TOF スペクトルを図 5-7 に示す。図 5-7 では、入射角 $\theta_i = 75^\circ$ 、反射角 $\theta_r = 15^\circ$ 、 75° の結果を、表面温度をパラメータとして示した。図 5-7 に示すように、ヘリウムの SUS 304 からの反射分子の TOF スペクトルの解析には、2 つの理論スペクトルが必要であった。図中に示したように、幅の狭いスペクトルが第 1 スペクトル、幅の広いスペクトルが第 2 スペクトルに対応している。ヘリウムは速度が大きく干渉時間が短いために、吸着-脱離過程に加えて、直接的散乱過程を考慮する必要があると考えられる。

表面温度 $T_s = 286\text{K}$ の場合の、第 1、第 2 スペクトルごとに算出した平均エネルギーの反射角依存性を分子線の入射角をパラメータとして図 5-8 に示す。なお、図中の白抜きの記号は第 1 スペクトル、黒く塗りつぶした記号は第 2 スペクトルに対応する。 $T_s = 286\text{K}$ では、第 1 スペクトルの平均エネルギーは入射エネルギーにほぼ等しく、第 2 スペクトルは表面温度の Maxwell-Boltzmann 分布に基づく反射分子を仮定したときの平均エネルギー ($2kT_s$) に近いことがわかる。すなわち、第 1 スペクトルは直接的散乱過程、第 2 スペクトルは吸着-脱離過程から生じたことをよく表している。このことは、 $T_s = 286\text{K}$ では 2 つの理論スペクトルによる反射分子の解析が妥当であることを示す。

しかし、 $T_s = 500, 723\text{K}$ の場合には、第 1、第 2 スペクトルに対応する平均エネルギーが分離

せず両スペクトルの特徴が得られなかった。図5-9には、表面温度に関する反射分子の平均エネルギー（TOF信号を第1、第2スペクトルに分離せずに得られた結果）を、入射角をパラメータとして示した。図5-9からわかるように $T_s = 500, 723\text{K}$ の場合には、平均エネルギーがほとんど入射エネルギーに一致し、表面温度に適応しないことがわかる。図5-9に示した平均エネルギーと流束強度分布（図5-11参照）から求めた平均適応係数の表面温度への依存性を図5-10に示す。 $T_s = 286\text{K}$ では、比較的高い値を示すが、 $T_s = 500\text{K}$ 以上では非常に小さくなり、従来から得られている結果と一致する⁽⁶⁹⁾。これより、入射速度の大きいヘリウムの場合には、表面温度が室温以下では2つのスペクトルの重ね合わせにより反射分子のTOFスペクトルを解析できるが、高温ではほとんど適応をしない。しかし、高温の場合には、第1スペクトルのみでも反射分子のTOFスペクトル解析ができないことから、非平衡な速度分布関数を適用することが必要であると思われる。

図5-11に入射角 $\theta_i = 60^\circ$ と $\theta_i = 75^\circ$ における反射分子流束強度の極座標表示を表面温度をパラメータとして示す。アルゴンと比較すると葉状(lobular)成分が強いが、cosine成分も含んでいるように見られる。このlobular以外の成分(非lobular成分)は、試料表面の汚染分子に起因するものと考えられる。表面温度に関する流束強度分布の形状変化は、アルゴンと同様に小さい。また、入射角 $\theta_i = 60^\circ$ よりも $\theta_i = 75^\circ$ のほうが、lobular成分が強くなる。

5.5 結論

真空材料であるステンレス鋼(SUS304)の電解複合研磨表面に、入射エネルギー $1.02 \times 10^{-20}\text{J}$ のアルゴンとヘリウム分子線を入射し、表面からの反射分子流束強度分布と各反射角におけるTOFスペクトルを質量分析計で計測し、表面との干渉特性を調査した。この際、TOFスペクトルの解析に2つの理論スペクトルを重ね合わせる方法を適用し、以下の結論を得た。

- (1) アルゴンとSUS304との干渉は、入射分子線の入射角および表面温度にかかわらず吸着-脱離過程のみで説明できる。
- (2) SUS304からのアルゴン反射分子の平均エネルギーは、表面温度にかかわらず反射角依存性が小さい。また、平均適応係数は、低温ではほぼ1であるが、高温になると急激に低下する。一方、反射分子流束強度分布は分子線の入射角、表面温度にかかわらずほぼcosine分布となる。

- (3) ヘリウムとSUS304との干渉におけるTOFスペクトルは、低温においては直接的散乱過程と吸着-脱離過程の2つの干渉過程で説明でき、スペクトルの分割が有効であるが、高温では非平衡な干渉過程の導入が必要と思われる。
- (4) ヘリウムのSUS304からの反射分子の平均エネルギーは、反射角依存性がなく、高温では入射エネルギーとほぼ一致し、平均適応係数は非常に小さくなる。
- (5) ヘリウムのSUS304からの反射分子流束強度分布はアルゴンに比べてlobular成分が強くなるが非lobular成分も含む。この非lobular成分は吸着-脱離過程から生じた結果ではなく、試料表面の汚染分子に起因したものであると思われる。

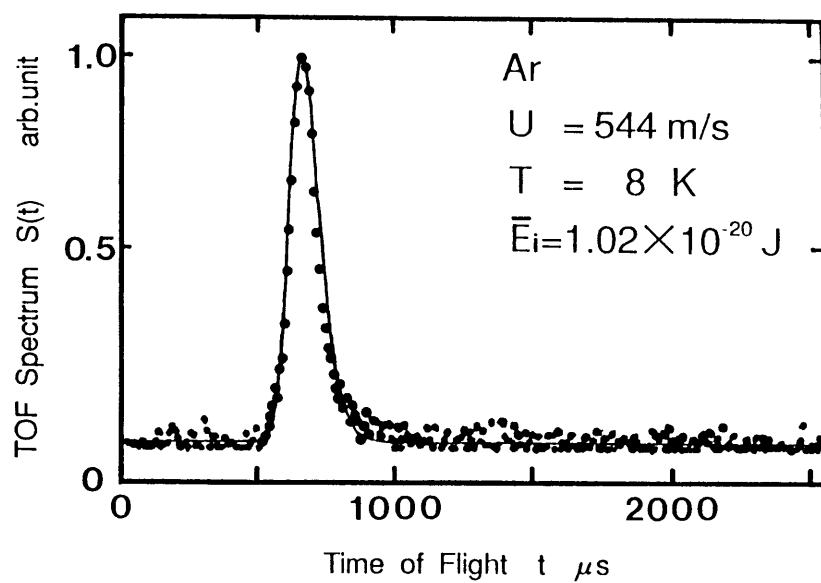


図5-1 アルゴン入射分子線のTOFスペクトル

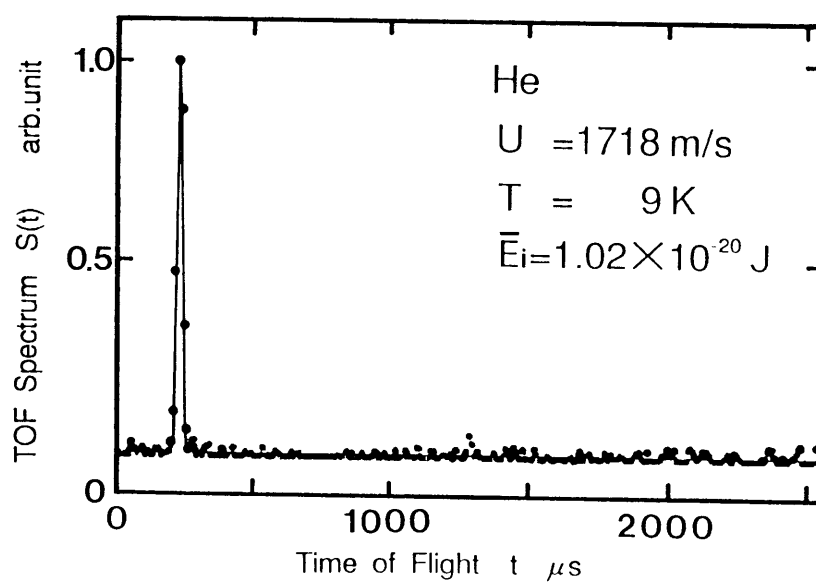


図5-2 ヘリウム入射分子線のTOFスペクトル

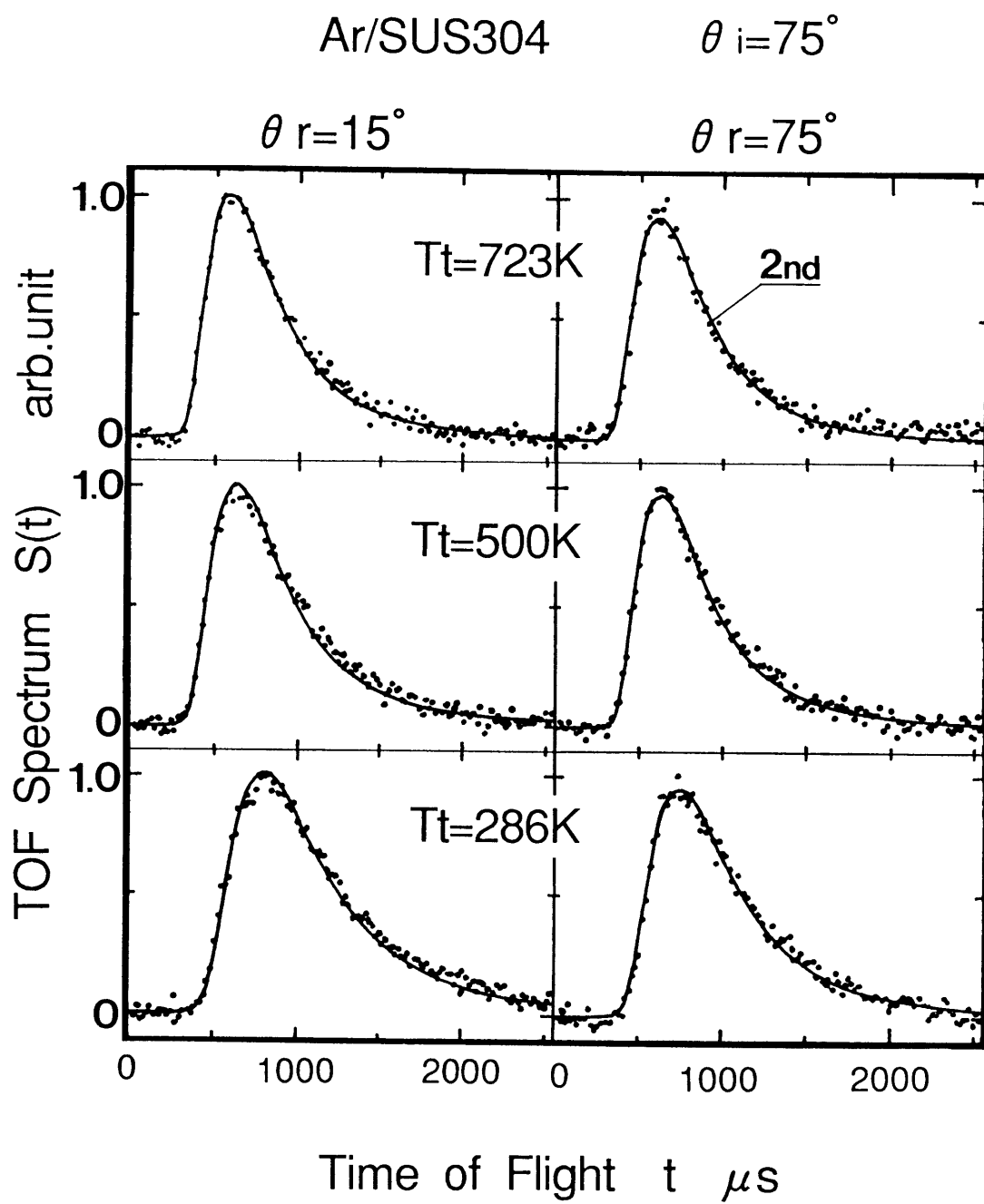


図5-3 アルゴン反射分子線のTOFスペクトル

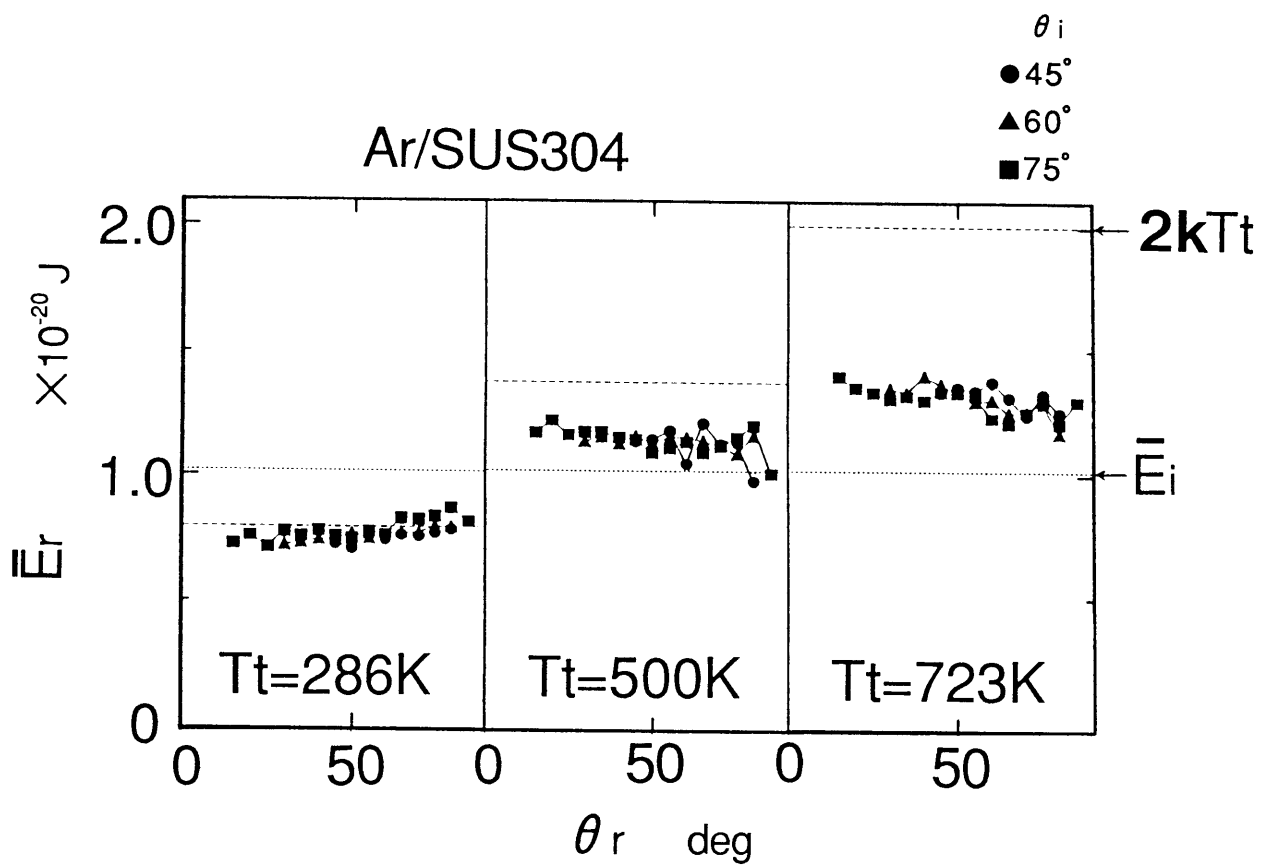


図 5 - 4 アルゴン反射分子線の平均エネルギー

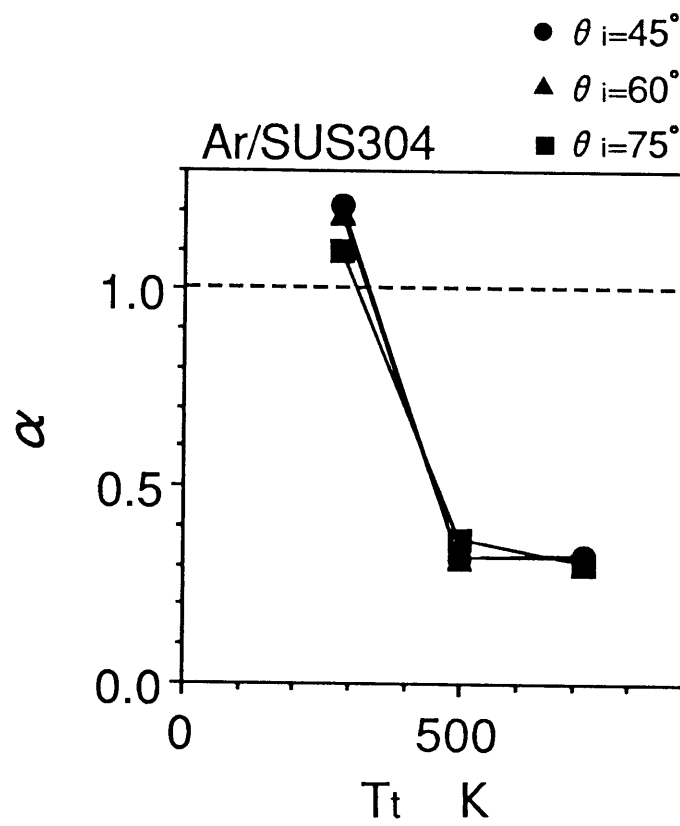
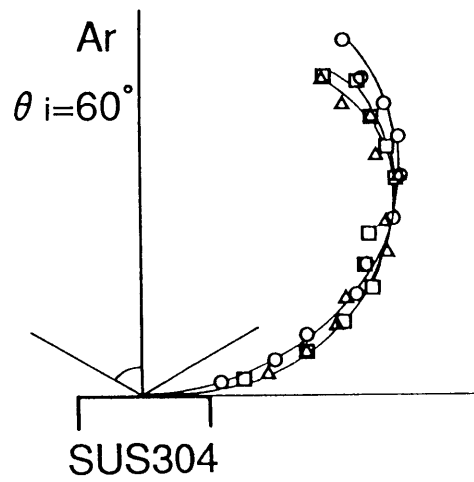


図5-5 アルゴンの平均適応係数



T_t
 ○ 723 K
 △ 500 K
 □ 286 K

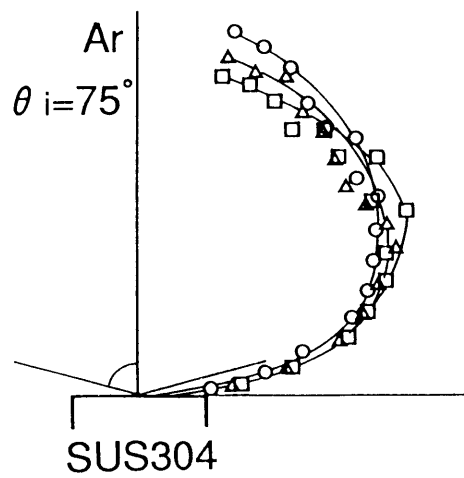


図 5 - 6 アルゴン反射分子線の流束強度分布

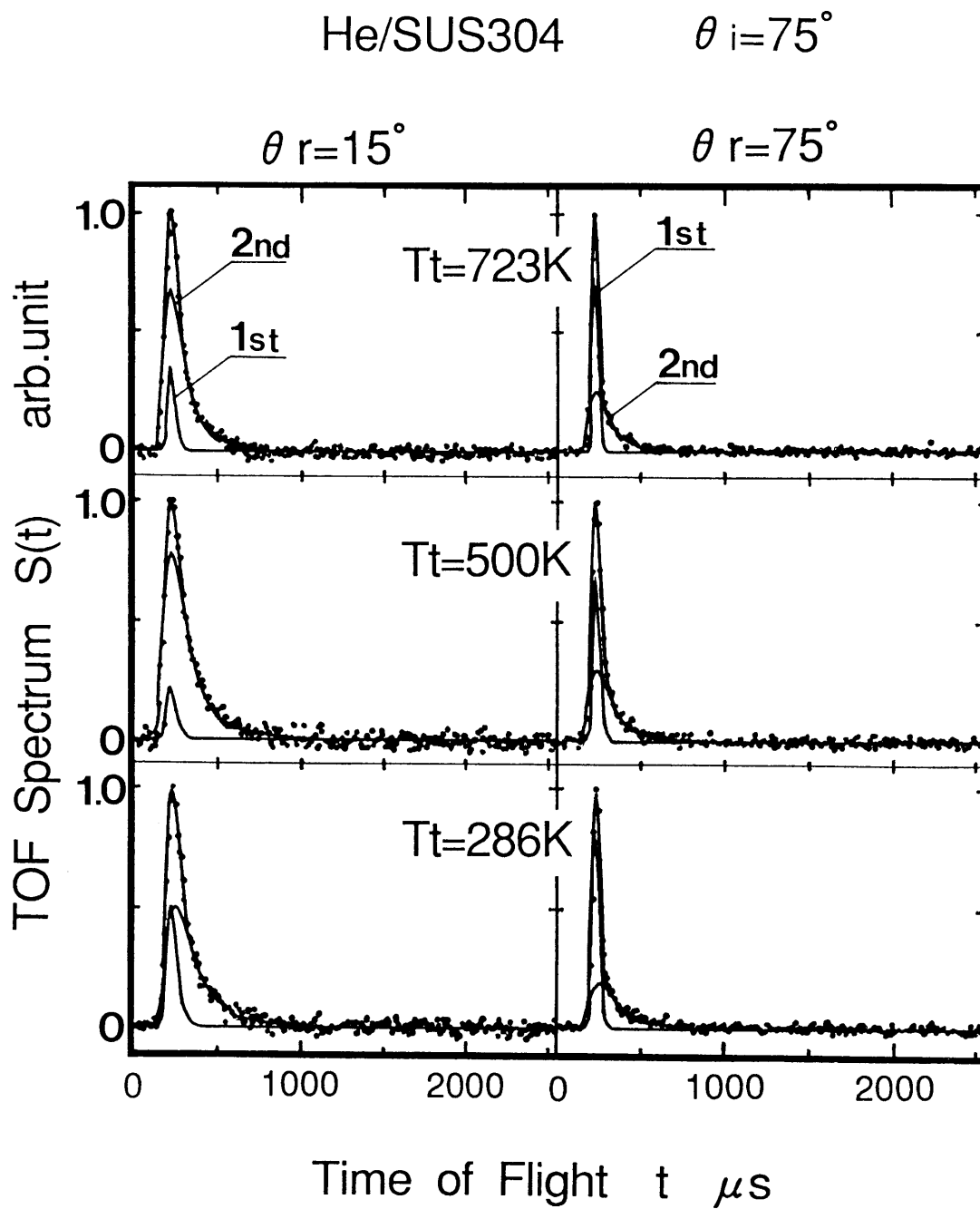


図5-7 ヘリウム反射分子線のTOFスペクトル

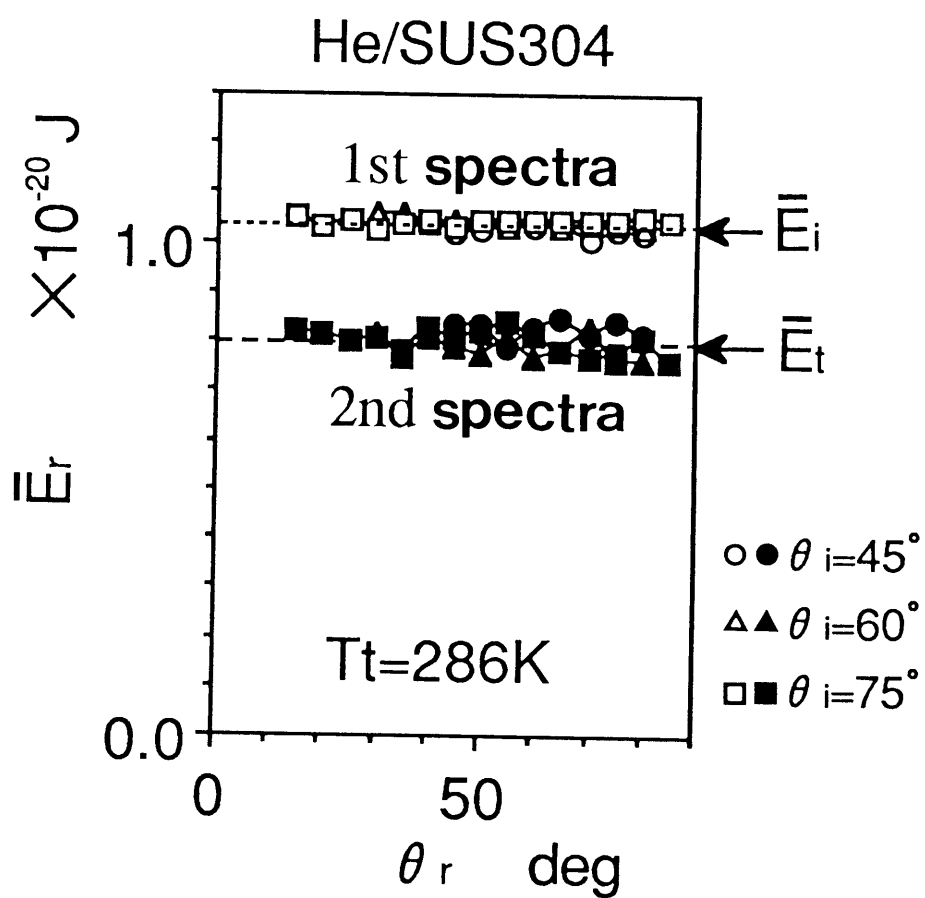


図5-8 2種のスเปクトルに分割した場合のヘリウム反射分子線の平均エネルギー

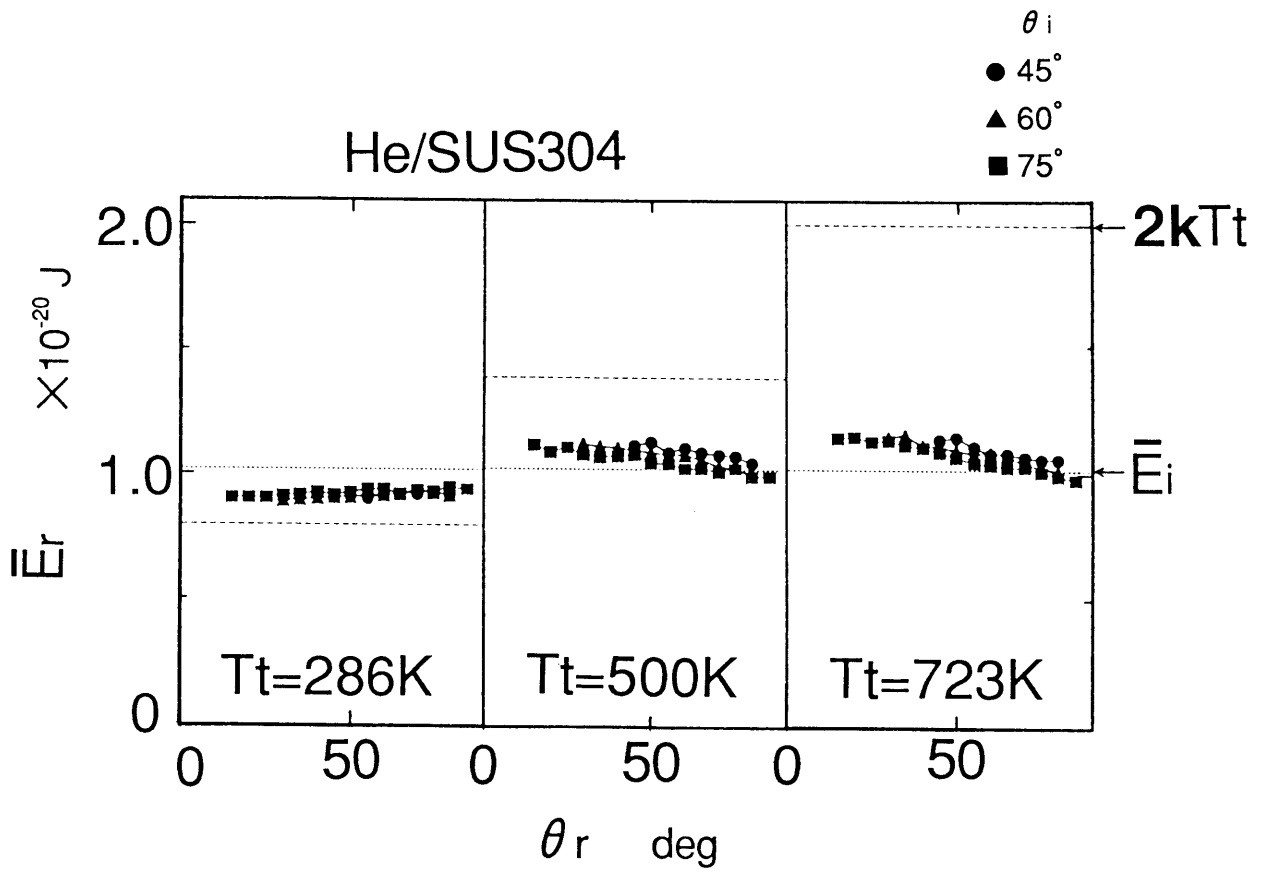


図5-9 ヘリウム反射分子線の平均エネルギー

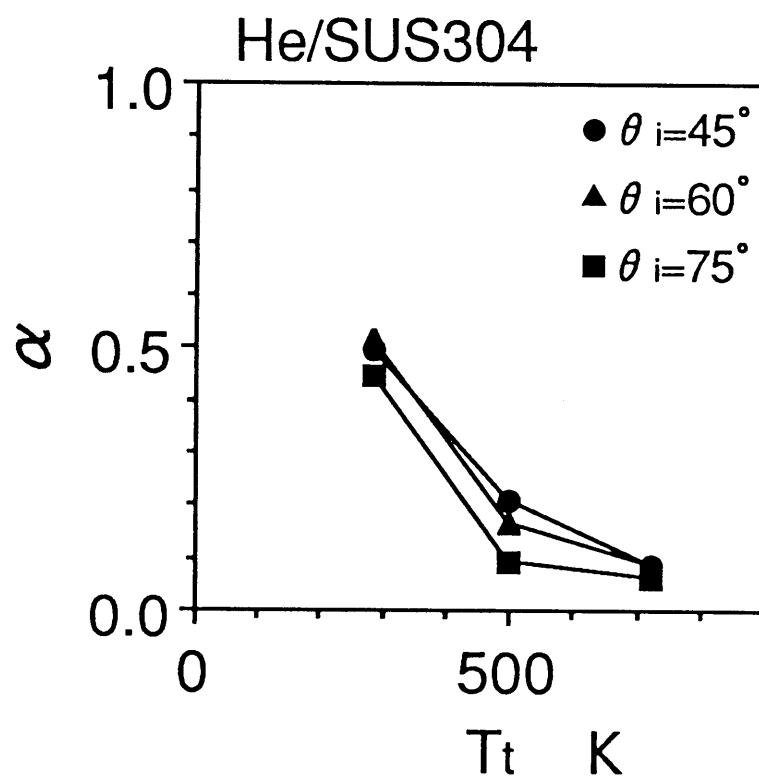


図5-10 ヘリウムの平均適応係数

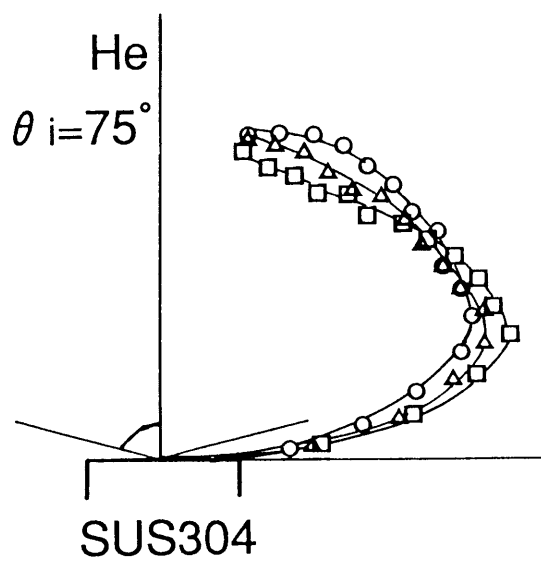
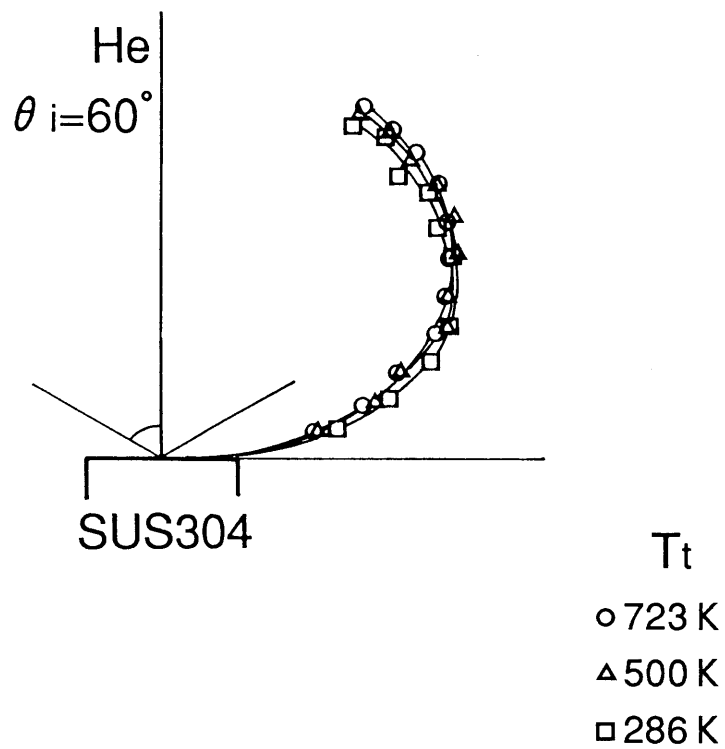


図 5-11 ヘリウム反射分子線の流束強度分布

第6章 分子線による真空材料の評価^{(70)~(72)}

(銀イオンプレーティングによる表面改質)

6.1 緒言

前章の結果から、超高真空材料としてステンレス鋼を用いる場合には、イオンプレーティング等の表面改質により気体分子の吸着を低減化する必要があることが明らかになった。

本章では、SUS304表面に銀をイオンプレーティングした表面に対して5章と同様の調査を行い、希ガス分子とこの表面との干渉特性をSUS304表面の結果との比較を通して評価する。また、真空材料の評価に必要な吸着確率をTOFスペクトルから推定する方法を提案し、この方法を用いてSUS304と銀イオンプレーティング表面における吸着確率を比較する。さらに、これらの結果を用いて、超高真空を得るための表面改質技術の観点から銀イオンプレーティングの有効性を調査する。

6.2 実験条件、実験方法およびTOFスペクトルの解析方法

実験装置および実験方法は試料表面を除いて第5章と同様である。

本実験で用いた試料表面は、ステンレス鋼(SUS304)の電解複合研磨表面に、銀をイオンプレーティング(SINKOアーク放電形高真空イオンプレーティング装置：基板電圧500V)した表面であり、平均膜厚は $0.1\mu\text{m}$ 、中心線平均粗さ(Ra)は $0.004\mu\text{m}$ である。試料表面の温度(T_s)は $T_s = 286, 500, 723\text{K}$ に設定し、クロメル/アルメル熱電対を用いて測定した。

TOFスペクトルの解析方法も前章と同様であり、入射分子線のTOFスペクトルには、巨視的速度(U)を持つMaxwell-Boltzmann速度分布関数を仮定して得られる理論TOFスペクトルを用いた。また、反射分子のTOFスペクトルは、

I. 直接的散乱過程

II. 吸着-脱離過程

に対応する2種のスペクトルの重ね合わせで与えられると仮定した。

前章と同様に、Iの過程から生じたスペクトルを第1スペクトル、IIの過程から生じたスペクトルを第2スペクトルと呼ぶ。

6. 3 実験結果および考察

6. 3. 1 入射分子線

入射分子線のTOFスペクトルと理論スペクトルとのベストフィットの結果、アルゴンの場合は、巨視的速度544m/s, 並進温度8K, ヘリウムの場合は巨視的速度1718m/s, 並進温度9Kである。また, 入射分子線の平均エネルギー (\bar{E}_i) はヘリウム, アルゴンともに 1.02×10^{-20} であり, 前章で用いた入射分子線と同じである。

6. 3. 2 銀イオンプレーティング表面における分子線の散乱

6. 3. 2. 1 TOFスペクトル

銀イオンプレーティング表面からのアルゴンとヘリウムの反射分子のTOFスペクトルをそれぞれ図6-1と図6-2に示す。これらは, 入射角 $\theta_i = 75^\circ$ の場合の, 反射角 $\theta_r = 15^\circ$ と 75° に関する結果であり, 表面温度をパラメータとして示した。図中の黒丸は実験データ(最大強度で規格化)を示し, 実線は第1, 第2スペクトルおよび両者を合成したスペクトル(TOFスペクトル)を示す。

a. アルゴンの場合 前章のSUS304との干渉の場合には, 表面温度および反射角にかかわらず反射分子は吸着-脱離過程に対応する第2スペクトルのみでフィットすることができた。しかし, 図6-1からわかるように, 銀イオンプレーティングとの干渉の場合には, 反射分子の解析には基本的に第1および第2スペクトルの両者が必要である。すなわち, アルゴンの銀イオンプレーティング表面からの反射分子は, 吸着-脱離過程に加えて直接的散乱過程をも考慮して解析されなければならないことを示している。ただし, 反射角の小さい場合には, 第2スペクトルが非常に優勢となり, 第2スペクトルのみでフィットできる場合もある。これは, 反射角の小さい場合の反射分子には, 吸着-脱離過程を経た分子が多く含まれることを意味している。また, $\theta_r = 75^\circ$ の場合と比較して, $\theta_r = 15^\circ$ の場合のTOFスペクトルのピーク位置の飛行時間が表面温度の上昇とともに急速に短くなることがわかる。ピーク時間は近似的に反射分子の平均速度に対応していることから, この結果は表面温度の上昇とともに垂直方向に反射される分子の平均速度すなわち平均並進エネルギーが増加することを示し, エネルギー的には表面温度に適應する傾向を表している。

b. ヘリウムの場合 銀イオンプレーティング表面との干渉の場合にも, SUS304の場合と同様にTOFスペクトルの解析には第1および第2スペクトルの両者が必要である(図6-2参照)。反射角 $\theta_r = 15^\circ$ と 75° の結果を比較すると, アルゴンの場合と同様に θ_r

$=75^\circ$ の場合は第1スペクトル, $\theta_r = 15^\circ$ では第2スペクトルが優勢である. また, 反射角に関わらずTOFスペクトルのピーク位置は表面温度にほとんど依存せず, 入射分子線のピーク位置と比較しても大きな違いはない. これは, ヘリウムと銀イオンプレーティング表面との干渉がほとんど直接的散乱過程に基づいており, ヘリウムの表面への適応が弱いことを示している.

6. 3. 2. 2 反射分子の平均エネルギー

入射分子線の銀イオンプレーティング表面における散乱過程を評価するために, 反射分子の平均エネルギーの反射角依存性を調査した. 図6-3, 6-4は, アルゴンおよびヘリウムに関する反射分子の第1, 第2スペクトルに対して算出した平均エネルギーの反射角依存性を入射角をパラメータとして表したものである. 各図の図(a), (b), (c)は, それぞれ表面温度 $T_s = 286, 500, 723\text{K}$ の場合の結果である. 各図中には入射分子線の平均エネルギー($\bar{E}_i = 1.02 \times 10^{-20}\text{J}$)と表面温度のMaxwell-Boltzmann分布に基づく反射分子を仮定したときの平均エネルギー($\bar{E}_t = 2kT_s$)を示した. なお, 図中の白抜きの記号は第1スペクトル, 黒色の記号は第2スペクトルに対応する.

a. アルゴンの場合 図6-3から, アルゴンの第1スペクトルの平均エネルギーの反射角依存性が非常に特徴的であることがわかる. すなわち, 第1スペクトルの平均エネルギーは, 表面温度および入射角にかかわらず反射角が小さい場合には \bar{E}_i を超える平均エネルギーを有し, 反射角が大きくなるにつれてより小さい平均エネルギーに漸近する. これは, 分子速度の接線方向成分が表面との干渉の際に保存されるとしたHard Cube Modelの特徴に類似している. 図6-5は, Hard Cube Modelにおける反射分子の平均エネルギーの反射角依存性を分子線の入射角をパラメータとして計算した結果である. このモデルでは, 上述したように分子速度の接線方向成分が保存されるので, 鏡面反射方向の反射分子の平均エネルギーは入射分子線のそれに一致する. 図6-3(a)に示した $T_s = 286\text{K}$ の場合については, 入射角にかかわらず第1スペクトルの鏡面反射方向の平均エネルギーが入射分子線のそれに一致し, Hard Cube Model的な散乱過程であることを示している. ただし, 図6-3(a)の鏡面反射角以外の反射角および表面温度が高い場合(図6-3(b), (c))においては, 平均エネルギーの反射角依存性がHard Cube Modelと一致せず, 完全に接線方向速度成分が保存されるわけではない. しかし, アルゴンのSUS304との干渉では観察されなかった直接的散乱過程が銀イオンプレーティング表面との干渉で現れたことは, 銀イオンプレーティングによる表面改質の結果として重要である.

第2スペクトルの平均エネルギー (\bar{E}_{r2}) は, SUS304の場合と同様にいずれの表面温度についても角度依存性はほとんどなく, ほぼ一定値となる. $T_i = 286\text{K}$ の場合は $\bar{E}_{r2} = \bar{E}_i$ となり, 第2スペクトルが吸着-脱離過程を経た反射分子から形成されていることを示している. しかし, $T_i = 500$ および 723K の場合には, 表面温度が高くなるにつれて第2スペクトルの平均エネルギーも全体的に増加するものの, その平均エネルギーは \bar{E}_i には達せず, \bar{E}_i よりやや大きい値を示すのみである. ただし, 表面温度が高い場合にも, 第2スペクトルは巨視的速度のない任意温度のMaxwell-Boltzmann分布関数に基づく理論TOFスペクトルであるから, 第2スペクトルは完全に表面温度に適応せずにそれより低い温度で適応した反射分子から形成されたと考えられる. これは, 表面温度の上昇にともない気体分子の表面上での吸着時間が短くなることに起因していると考えられる.

b. ヘリウムの場合 図6-4 (a) から, $T_i = 286\text{K}$ ではSUS304の場合と同様に平均エネルギーの反射角依存性は小さく, 第1および第2スペクトルの平均エネルギーはそれぞれ \bar{E}_i , \bar{E}_i に一致する. これは, 前章でも述べたように, 第1スペクトルが直接的散乱過程, 第2スペクトルが吸着-脱離過程から生じたことをよく表している. $T_i = 500$ と 723K の場合にも, 第1スペクトルの平均エネルギーは反射角にかかわらず \bar{E}_i にほぼ一致し, 第1スペクトルが直接的散乱過程から生じていることを示している. 一方, $T_i = 500$ と 723K の場合の第2スペクトルの平均エネルギーは全反射角にわたって互いに一致し, 反射角の増加とともに小さくなり, θ_r が約 40° を超えると \bar{E}_i よりも小さい値を示す. 第2スペクトルは巨視的速度がないとしているので, 平均エネルギーはそのまま第2スペクトルに含まれる分子の平均温度と考えることができる. 反射角に関する平均温度は反射角の小さい場合の約 400K ($\theta_r = 15^\circ$) から反射角の大きい場合の約 300K ($\theta_r = 85^\circ$) まで変化し, 入射分子線の温度に比べて非常に高い値を示す. これらの結果から, 表面温度が高い場合 ($T_i \geq 500\text{K}$) には, ヘリウムもアルゴンの場合と同様に, 表面温度より低い温度で適応するが, 適応した温度は表面温度にほとんど依存しないことがわかる. また, SUS304の場合と同様に, TOFスペクトルを第1, 第2スペクトルに分離せずに得られる反射分子の平均エネルギーはほぼ \bar{E}_i に一致することから, ヘリウムはほとんどエネルギー交換をしないことがわかる.

6. 3. 2. 3 反射分子流束強度分布

アルゴンおよびヘリウムの反射分子流束強度分布 (極座標表示) をそれぞれ図6-6と6-7に示す. 図6-6と6-7の図 (a) は分子線入射角 $\theta_i = 60^\circ$, 図 (b) は $\theta_i = 75^\circ$ の場合の流束強度分布であり, 表面温度をパラメータとして示した. 前章で述べたように, アル

ゴンの SUS 304 との干渉の場合には入射角および表面温度にかかわらず反射分子流束強度分布は cosine 分布となった。しかし、図 6-6 からわかるように、銀イオンプレーティング表面との干渉の場合には、流束強度分布が葉状 (lobular) となり、最大流束強度を示す反射角も表面温度の上昇とともに表面の法線方向に近づくことから、アルゴンの散乱過程は Hard Cube Model の結果と定性的に一致する。

ヘリウムと SUS 304 の干渉の場合も入射角および表面温度にかかわらず反射分子流束強度分布は cosine 分布を多く含む流束強度分布となったが、銀イオンプレーティングとの干渉の場合にはアルゴンよりもさらに偏平な葉状分布となる。しかし、最大流束強度が、ヘリウムの場合には、表面温度にかかわらず鏡面反射方向に現れる。この結果からも、ヘリウムが銀イオンプレーティング表面からほとんど弾性的に散乱されることがわかる。

6.3.3 局所吸着確率

真空材料の評価には気体分子の材料表面における吸着確率が重要であり、吸着確率の低い材料は超高真空を得るための必要条件である。

第 2 スペクトルは、比較的表面温度が低い場合 ($T_i = 286\text{K}$) には吸着-脱離過程から生じた反射分子に対応することから、このスペクトルを用いて吸着確率を推定することができる。

一般に、吸着確率 P は次式で定義される。

$$P = \frac{I_A}{I_0} \quad (6-1)$$

ここで、 I_A は吸着された分子線流束、 I_0 は入射分子線流束である。本研究では、入射分子線と表面の法線からなる平面 (検出面) 内で反射分子を計測しているため、この検出面内のデータに基づいて次式の検出面内吸着確率を定義する。

$$P' = \frac{I'_A}{I'_0} \quad (6-2)$$

I'_0 は検出面内入射分子線流束 (定常状態を仮定すると検出面内の全反射分子流束)、 I'_A は吸着-脱離過程を経た反射分子の検出面内での分子線流束であり、それぞれの θ_r 方向への分子線流束を $N_0(\theta_r)$ 、 $N_A(\theta_r)$ とすると、次式で与えられる。

$$\Gamma_0 = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} N_0(\theta_r) d\theta_r \quad (6-3)$$

$$\Gamma_A = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} N_A(\theta_r) d\theta_r \quad (6-4)$$

ここで、 $N_0(\theta_r)$ と $N_A(\theta_r)$ は、 θ_r 方向に飛行する分子の速度を v 、第1、第2スペクトルに対応した速度分布関数をそれぞれ $f_1(v)$ 、 $f_2(v)$ 、反射分子の検出位置における数密度を $n(\theta_r)$ とすると次式となる。

$$N_0(\theta_r) = n(\theta_r) \left[\int_0^{\infty} v f_1(v) dv + \int_0^{\infty} v f_2(v) dv \right] \quad (6-5)$$

$$N_A(\theta_r) = n(\theta_r) \int_0^{\infty} v f_2(v) dv \quad (6-6)$$

すなわち、 $N_0(\theta_r)$ は第1および第2スペクトルから、 $N_A(\theta_r)$ は第2スペクトルから計算できる。また、実験によって検出面内のすべての反射角について分子線流束が計測されれば、 Γ_0 、 $N_0(\theta_r)$ 、 $N_A(\theta_r)$ は既知となり、検出面内吸着確率は次式で与えられる。

$$P' = \frac{\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} N_A(\theta_r) d\theta_r}{\Gamma_0} = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} P_P(\theta_r) \frac{N_0(\theta_r)}{\Gamma_0} d\theta_r \quad (6-7)$$

ここで、 $P_p(\theta_r)$ は、

$$P_p(\theta_r) = \frac{N_A(\theta_r)}{N_0(\theta_r)} \quad (6-8)$$

で定義される θ_r の関数で、各反射角の T O F スペクトルから得られる。以下では、本研究で定義したこの $P_p(\theta_r)$ を局所吸着確率 (Partial Adsorption Probability) と呼ぶ。 $P_p(\theta_r)$ が得られれば、式 (6-7) から検出面内吸着確率が計算できるが、本研究では、実験装置の幾何学的制限からすべての反射角について T O F スペクトルを検出できなかったため式 (6-7) の積分は行なえなかった。また、三次元的な T O F スペクトルの検出が可能であれば、これらのスペクトルの解析から吸着確率が計算できる。

図 6-8 と 6-9 に、 $T_i=286K$ の場合におけるアルゴンおよびヘリウムの局所吸着確率の反射角依存性を入射角をパラメータとして示す。なお、図 6-9 のヘリウムの場合には、S U S 3 0 4 の場合の結果もあわせて示した。

アルゴンと S U S 3 0 4 の干渉の場合は、前章で述べたように T O F スペクトルは第 2 スペクトルのみでベストフィットできたので、全反射角にわたって局所吸着確率は 1 である。しかし、銀イオンプレーティング表面との干渉では、図 6-8 に示すように反射角の小さい場合は局所吸着確率は約 1 であるが、反射角の増加とともに約 0.5 に漸近する傾向を示す。これは、入射角にかかわらず、反射角の小さい方向へ反射される分子には吸着-脱離過程を経た分子の割合が大きく、反射角の増加とともにこの割合が減少することを意味している。ヘリウムの場合には、銀イオンプレーティング表面の局所吸着確率は S U S 3 0 4 の場合と比較して約 0.1 から 0.2 だけ低い値を示し、反射角の増加にもなって局所吸着確率が低下する傾向はアルゴンと同様である。ヘリウムの場合には直接的散乱成分が多いために、アルゴンの場合ほど銀イオンプレーティングによる吸着確率の低減はみられないが、上述したようにその効果は明らかである。

以上の結果を真空材料の観点から考察すると、表面に銀イオンプレーティングを施すことで吸着確率がかなり低減され、超高真空を得るための表面改質技術として有効であることがわかる。

6. 4 結 論

- (1) アルゴンの銀イオンプレーティング表面からの反射分子のTOFスペクトルは、基本的に第1および第2スペクトルを用いてベストフィットでき、第1スペクトルはHard Cube Model に定性的に一致した直接的散乱過程、第2スペクトルは吸着-脱離過程に対応する。ただし、第2スペクトルに含まれる分子の運動エネルギーは、表面温度が低い場合には表面温度にほぼ完全に適応するが、表面温度が高い場合にはより低い温度で適応する。
- (2) ヘリウムの銀イオンプレーティング表面からの反射分子のTOFスペクトルは第1および第2スペクトルを用いてベストフィットでき、第1スペクトルは直接的散乱過程、第2スペクトルは表面温度が低い場合にはSUS304の場合と同様に吸着-脱離過程に対応する。しかし、表面温度が高い場合 ($T_s = 500\text{K}$) には、第2スペクトルに含まれる分子の運動エネルギーは表面温度より低い温度で適応し、その温度は表面温度にほとんど依存しない。
- (3) 銀イオンプレーティング表面からの反射分子流束強度分布は、アルゴンおよびヘリウムいずれの場合もSUS304の場合よりも強い葉状分布を示し、最大流束強度を示す反射角の表面温度に関する変化から、アルゴンの反射分子には非弾性散乱過程、ヘリウムのそれには弾性散乱過程を経た分子を多く含むことがわかった。
- (4) 吸着確率を推定する目的で局所吸着確率を定義し、これを用いて銀イオンプレーティングによる吸着確率の低減化を明らかにするとともに、銀イオンプレーティングが超高真空を得るための表面改質技術として有効であることを示した。
- (5) アルゴンおよびヘリウムいずれの場合も、反射角の増加にともない局所吸着確率が低下する傾向があることが明らかとなった。

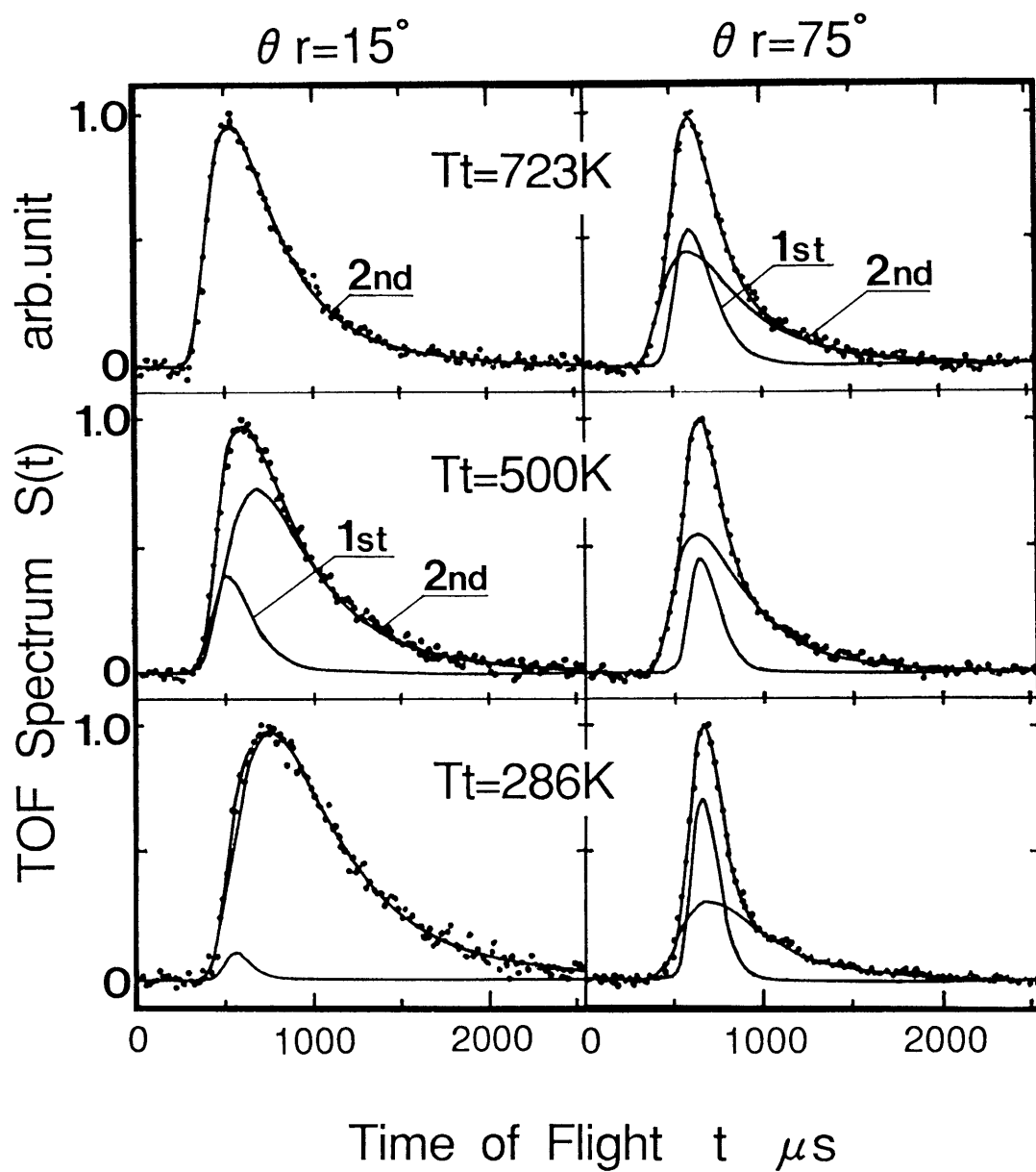


図6-1 アルゴン反射分子のTOFスペクトル
 (Ar/Ag Ion-Plated: $\theta_i = 75^\circ$)

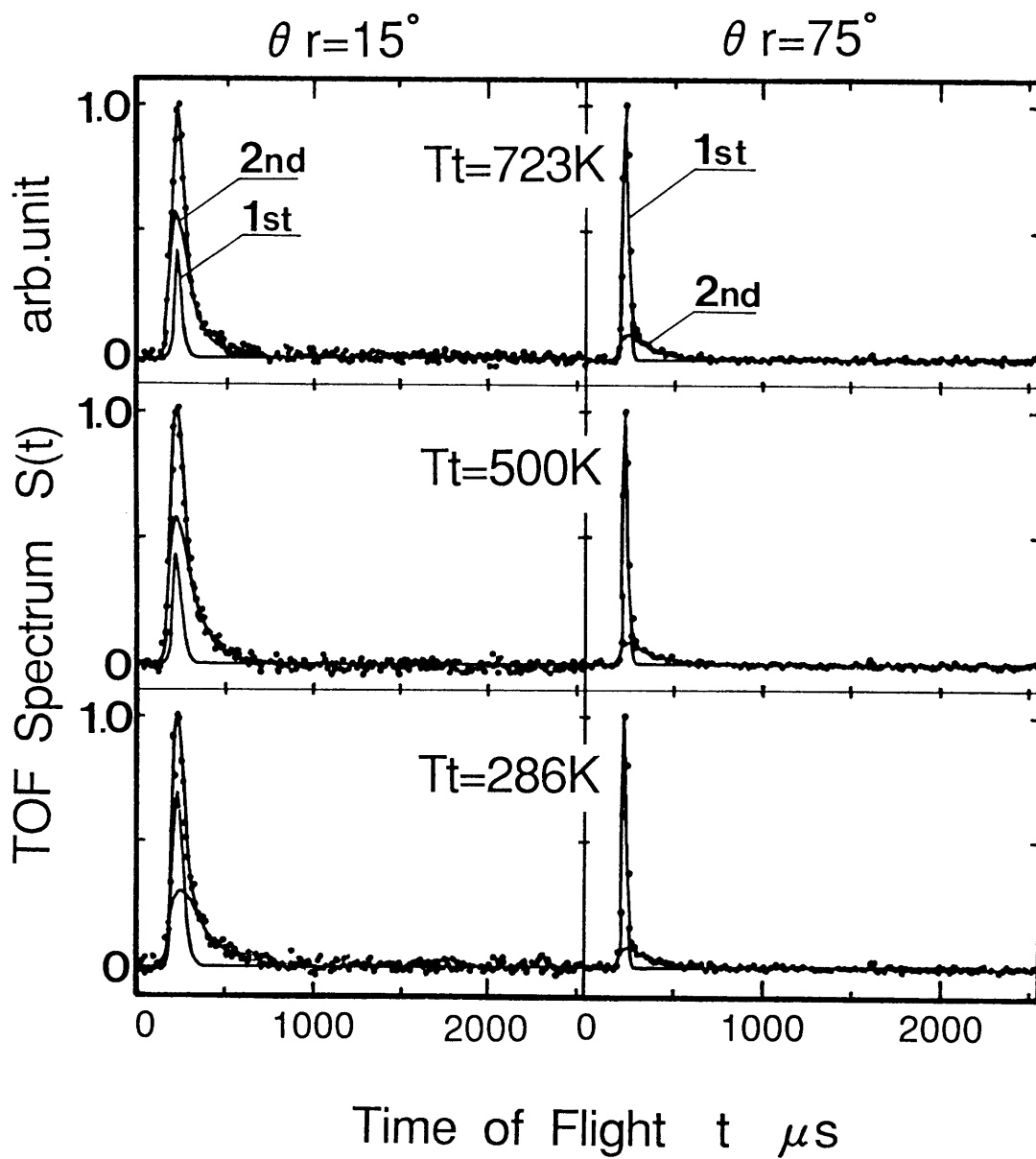
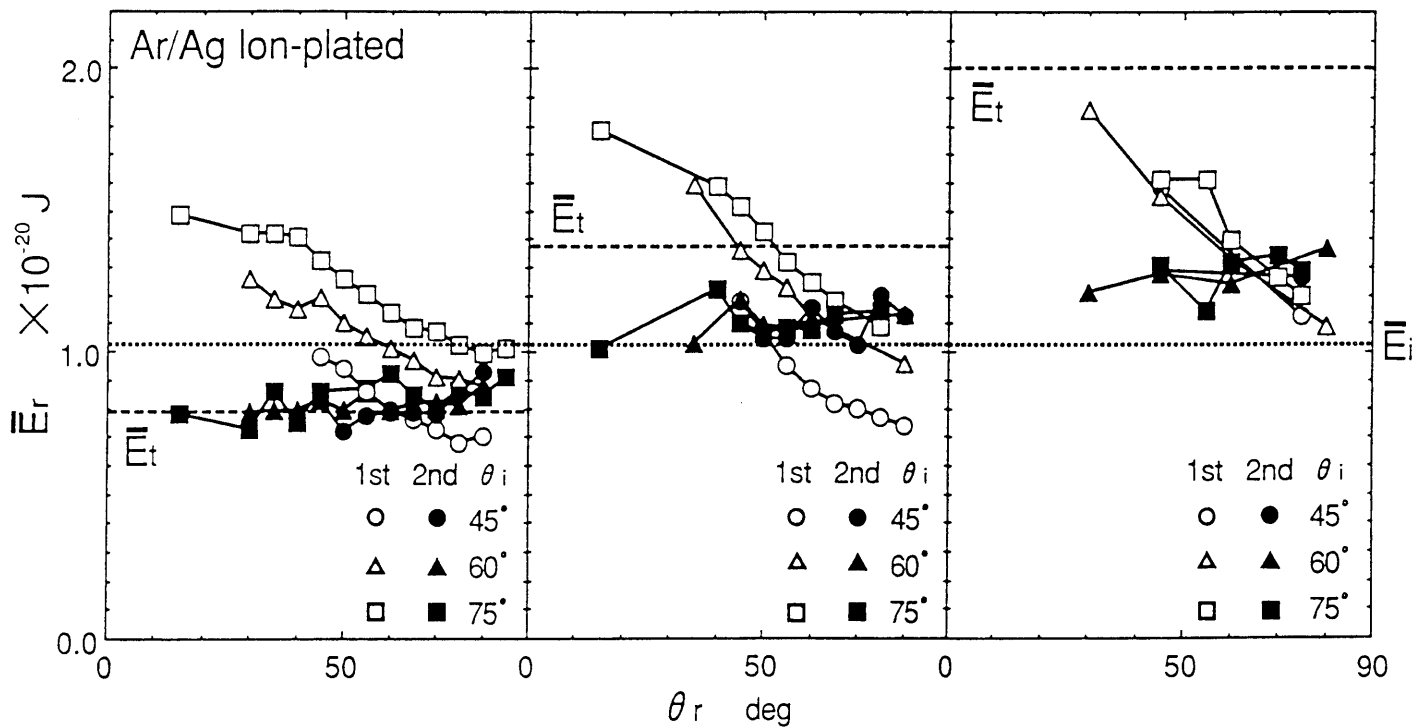


図6-2 ヘリウム反射分子のTOFスペクトル
 (He/Ag Ion-Plated: $\theta_i = 75^\circ$)

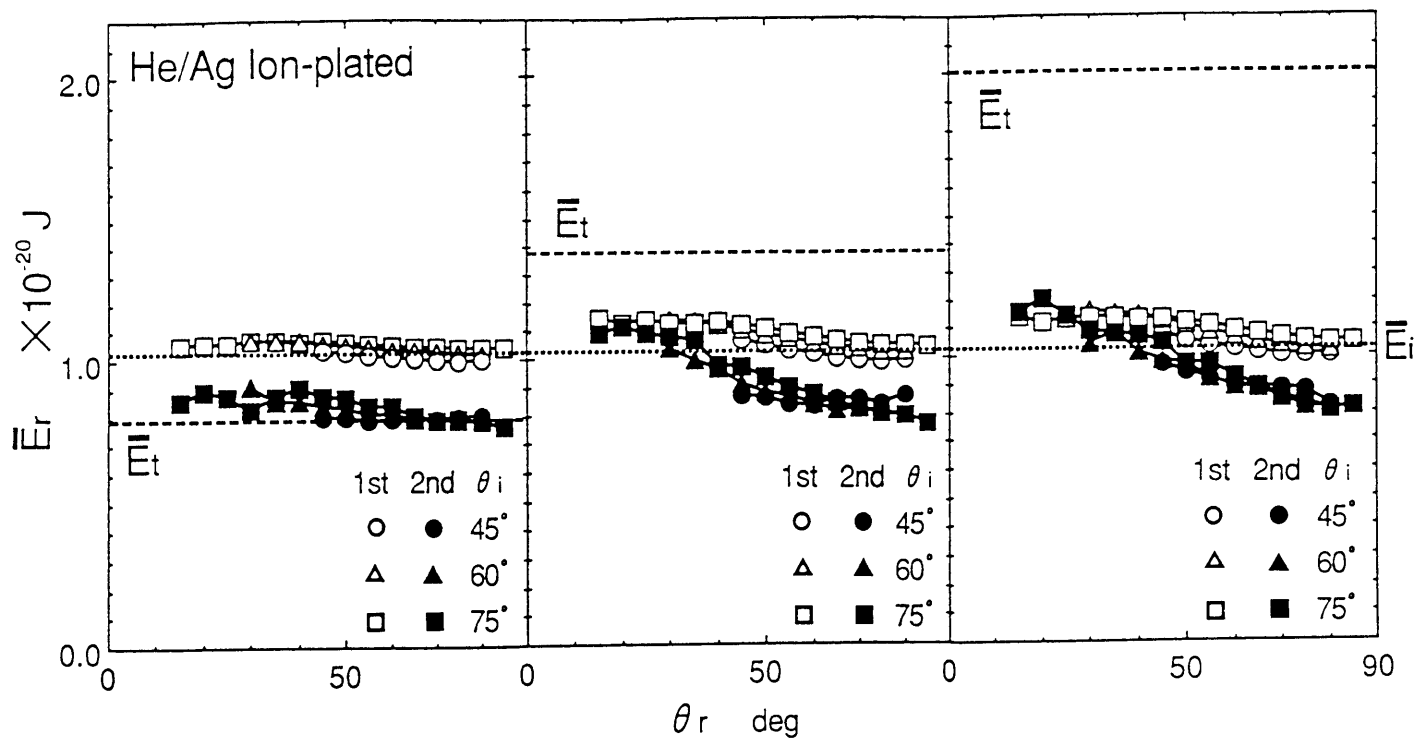


(a) $T_t = 286 \text{ K}$

(b) $T_t = 500 \text{ K}$

(c) $T_t = 723 \text{ K}$

図6-3 2種のスペクトルに分割した場合のアルゴン反射分子の平均エネルギー



(a) $T_t = 286$ K

(b) $T_t = 500$ K

(c) $T_t = 723$ K

図6-4 2種のスペクトルに分割した場合のヘリウム反射分子の平均エネルギー

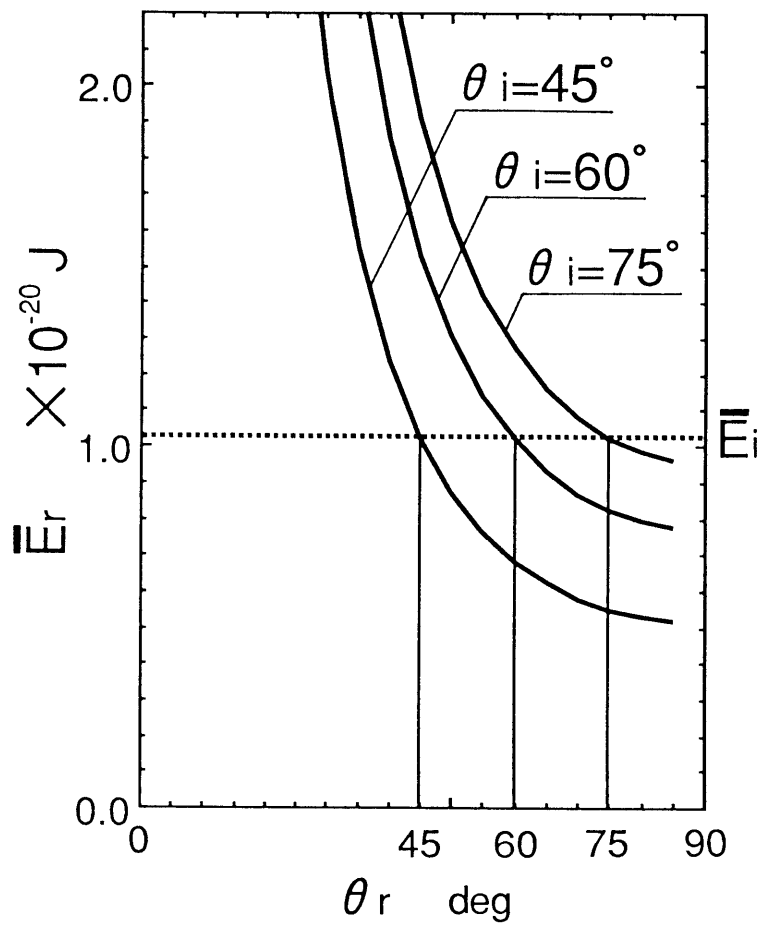
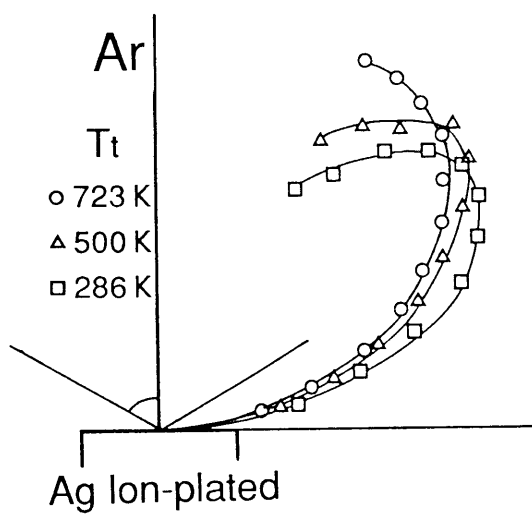
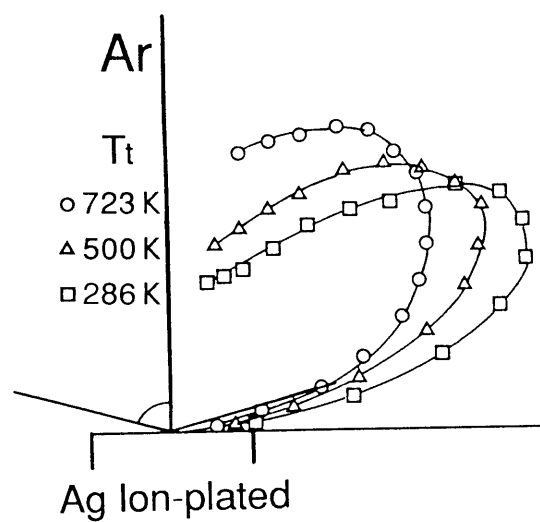


図6-5 Hard Cube Model における反射分子の
平均エネルギーの反射角依存性

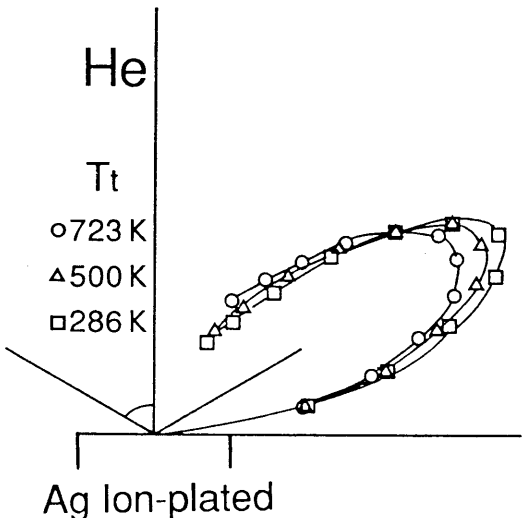


(a) $\theta_i = 60^\circ$

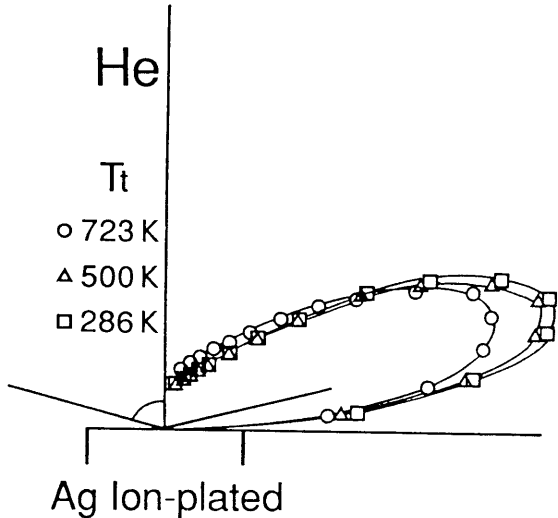


(b) $\theta_i = 75^\circ$

図 6 - 6 アルゴン反射分子の流束強度分布



(a) $\theta_i = 60^\circ$



(b) $\theta_i = 75^\circ$

図6-7 ヘリウム反射分子の流束強度分布

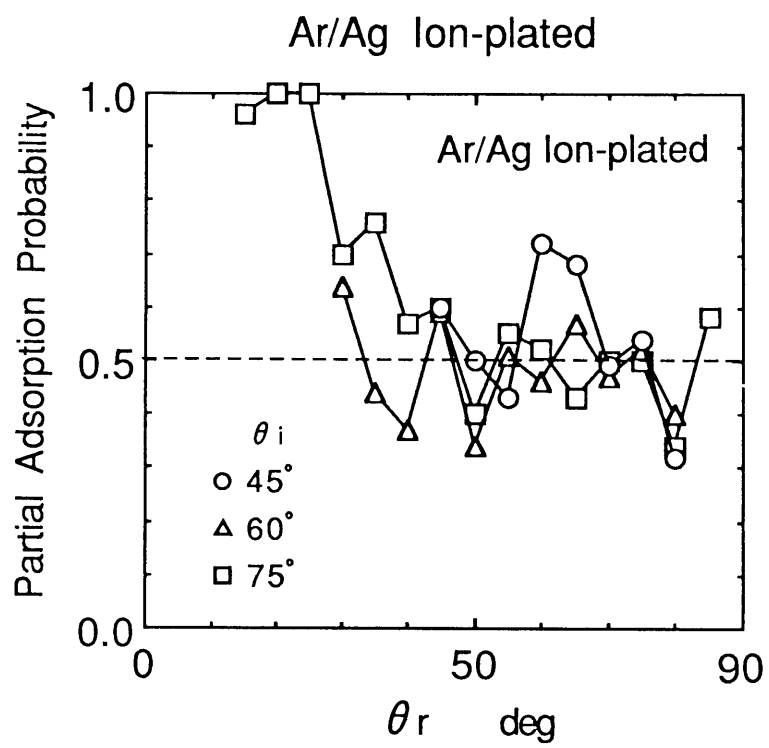


図6-8 アルゴンの局所吸着確率 ($T_t = 286\text{K}$)

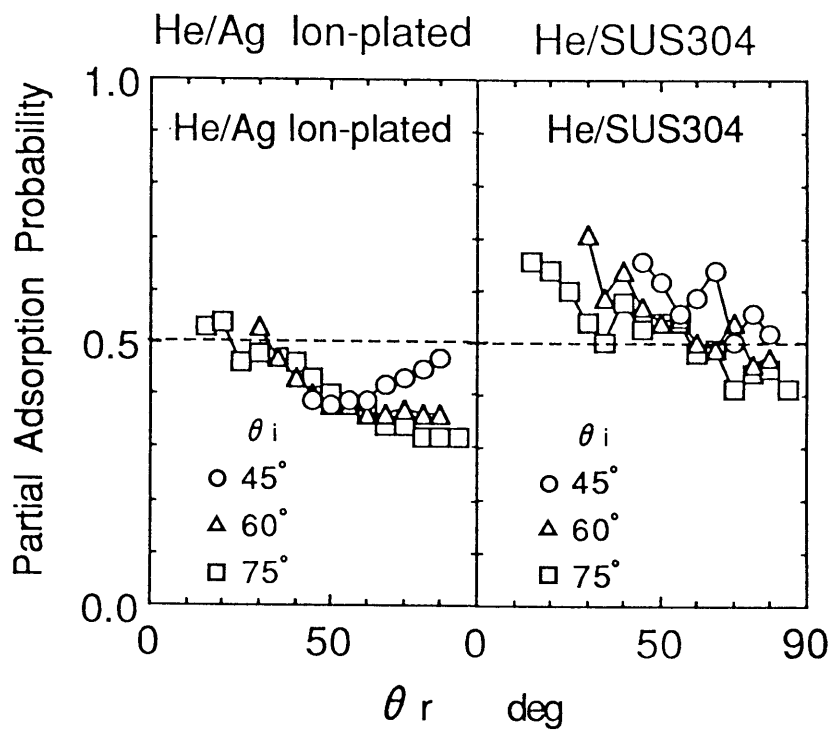


図6-9 ヘリウムの局所吸着確率 ($T_i = 286\text{K}$)

第7章 総括

近年各種工業における、先端技術を担う分野において、気体分子と固体表面との干渉が重要となっている。材料表面上における気体分子の挙動を直接調査するためには、分子線を用いるのが最良の方法であると考えられる。

本研究では表面から反射する分子の速度分布を飛行時間（Time-of-Flight：TOF）法により測定し、この速度分布から反射分子特性、すなわち平均エネルギー、平均エネルギー適応係数、流束強度分布を調査した。さらに、反射分子特性の入射気体分子の種類、分子線入射角、表面温度への依存性を調査し、工業的表面の面一分子干渉特性を評価した。

また、反射分子の速度分布を Maxwell-Boltzmann 分布を仮定した 2 つの理論速度分布、すなわち直接的散乱過程と吸着－脱離過程に関連した 2 つの理論速度分布の重ね合わせで解析する手法を提案し、この手法を実験によって得られた反射分子の速度分布に適用することでその妥当性を検証した。

本研究では、代表的な真空材料表面であるステンレス鋼（SUS304）を工業的表面として選択し、上記実験方法および速度分布の解析手法を用いて、気体分子の真空材料表面との干渉特性を明らかにした。また、反射分子特性からステンレス鋼を超高真空容器材料として利用する場合には、吸着分子の低減を目的とした表面改質の必要性を提言した。この結果に基づいて、ステンレス鋼表面に銀をイオンプレーティングし、この表面に対して上記と同様の調査を行い、気体分子との干渉特性をイオンプレーティングしていないステンレス鋼の結果との比較を通して評価した。さらに、真空材料の評価に必要な吸着確率を速度分布（TOF スペクトル）から推定する方法を提案し、この方法による両表面における吸着確率の比較から、超高真空を得るための表面改質技術としての銀イオンプレーティングの有効性を調査した。

以下に、本研究より明らかにされた諸点についてまとめ、総括とする。

第1章では、本研究の目的と意義を明らかにするとともに、気体分子と固体表面との干渉に関する従来の研究の経過と現状について概観した。

第2章では、散乱現象を支配する無次元干渉パラメータについて考察し、本研究における実験条件からパラメータの値を算出し検討を行った。また、熱散乱領域における面一分子干渉モデルである **Hard Cube Model**と **Soft Cube Model**について検討し、反射分子の速度分布の予測の可能性を調査した。その結果以下の結論を得た。

- (1) 無次元干渉パラメータによる散乱領域の分類法を明らかにし、固体表面原子の振動、ポテンシャル井戸の深さを考慮すべきかどうか判断できる。
- (2) 本実験条件におけるアルゴンと銀の干渉モデルでは、固体表面原子の振動とポテンシャル井戸を考慮する必要がある。
- (3) ヘリウムと銀の干渉では、固体表面原子の振動、ポテンシャル井戸の深さは無視できる。
- (4) ステンレス鋼表面からの散乱に対しては、アルゴンもヘリウムもともに固体表面原子の振動を考慮する必要がある。
- (5) **Hard Cube Model**では反射分子の速度分布の反射角度依存性を説明できない。

第3章では、本研究に使用した実験装置を超高真空仕様にするために施した改良点について述べ、本実験装置が面一分子干渉実験を行うための工作精度、真空度、および検出能力を備えた装置であることを明らかにした。その要点は次のようである。

- (1) 分子線源は強度の強いK-G型を採用した。
- (2) 分子線の軸、検出器の回転軸、試料表面の回転軸は精度0.05 mm以内で交差し分子線実験に必要な幾何学的要件を満足させた。
- (3) 本主室を超高真空仕様にするために施した改良点である、主室への液体窒素シュラウドの設置、内部ベーキング、フランジの2重シール化は有効であり、到達真空度は 2×10^{-9} Torrに維持することを可能とした。
- (4) 反射分子の検出器には質量分析器を用い、信号処理にはイオンカウンティングの手法を使用し微弱な反射分子の計測を可能とした。

第4章では分子線の測定法および解析方法について調査し、以下の結論を得た。

- (1) 飛行時間法の原理を説明し、到着信号と理想信号の関係を明らかにした。
- (2) コリレーションチョッパを使用した相関測定の理論を明らかにし、分子線の到着信号測定に相関測定を適用することが有効であることを示した。
- (3) 理論TOFスペクトルを実験で得られたTOFスペクトルにベストフィットする方法を明らかにした。

第5章では、真空材料であるステンレス(SUS304)の電解複合研磨表面に、入射エネルギー 1.02×10^{-20} Jのアルゴンとヘリウム分子線を入射し、表面からの反射分子流束強度分布と各反射角におけるTOFスペクトルを質量分析計で計測し、表面との干渉特性を調査した。この際、TOFスペクトルの解析に2つの理論スペクトルを重ね合わせる方法を適用し、以下の結論を得た。

- (1) アルゴンとSUS304との干渉は、入射分子線の入射角および表面温度にかかわらず吸着-脱離過程のみで説明できる。
- (2) SUS304からのアルゴン反射分子の平均エネルギーは、表面温度にかかわらず反射角依存性が小さい。また、平均適応係数は、低温ではほぼ1であるが、高温になると急激に低下する。一方、反射分子流束強度分布は分子線の入射角、表面温度にかかわらずほぼcosine分布となる。
- (3) ヘリウムとSUS304との干渉におけるTOFスペクトルは、低温においては直接的散乱過程と吸着-脱離過程の2つの干渉過程で説明でき、スペクトルの分割が有効であるが、高温では非平衡な干渉過程の導入が必要と思われる。
- (4) ヘリウムのSUS304からの反射分子の平均エネルギーは、反射角依存性がなく、高温では入射エネルギーとほぼ一致し、平均適応係数は非常に小さくなる。
- (5) ヘリウムのSUS304からの反射分子流束強度分布はアルゴンに比べてlobular成分が強くなるが非lobular成分も含む。この非lobular成分は吸着-脱離過程から生じた結果ではなく、試料表面の汚染分子に起因したものであると思われる。

第6章では、ステンレスの電解複合研磨表面に銀イオンプレーティングを施した表面において、第5章と同様の調査を行い、希ガス分子とこの表面との干渉特性をステンレス表面の結果との比較を通して評価した。また、真空材料の評価に必要な吸着確率をTOFスペクトルから推定する方法を提案し、この方法を用いてSUS304と銀イオンプレーティング表面における吸着確率を比較し以下の結論を得た。

- (1) アルゴンの銀イオンプレーティング表面からの反射分子のTOFスペクトルは、基本的に第1および第2スペクトルを用いてベストフィットでき、第1スペクトルはHard Cube Modelに定性的に一致した直接的散乱過程、第2スペクトルは吸着-脱離過程に対応する。ただし、第2スペクトルに含まれる分子の運動エネルギーは、表面温度が低い場合には表面温度にほぼ完全に適応するが、表面温度が高い場合にはより低い温度で適応する。
- (2) ヘリウムの銀イオンプレーティング表面からの反射分子のTOFスペクトルは第1および第2スペクトルを用いてベストフィットでき、第1スペクトルは直接的散乱過程、第2スペクトルは表面温度が低い場合にはSUS304の場合と同様に吸着-脱離過程に対応する。しかし、表面温度が高い場合 ($T_s = 500\text{K}$) には、第2スペクトルに含まれる分子の運動エネルギーは表面温度より低い温度で適応し、その温度は表面温度にほとんど依存しない。
- (3) 銀イオンプレーティング表面からの反射分子流束強度分布は、アルゴンおよびヘリウムいずれの場合もSUS304の場合よりも強い葉状分布を示し、最大流束強度を示す反射角の表面温度に関する変化から、アルゴンの反射分子には非弾性散乱過程、ヘリウムのそれには弾性散乱過程を経た分子を多く含むことがわかった。
- (4) 吸着確率を推定する目的で局所吸着確率を定義し、これを用いて銀イオンプレーティングによる吸着確率の低減化を明らかにするとともに、銀イオンプレーティングが超高真空を得るための表面改質技術として有効であることを示した。
- (5) アルゴンおよびヘリウムいずれの場合も、反射角の増加にともない局所吸着確率が低下する傾向があることが明らかとなった。

捕 遺

A 3章の補遺

ここでは、3章の補遺として分子線源の種類とその特徴について述べる。

分子線の発生源には、図A-1に示すようにOven型(a)とK-G型(b)が存在する。

Oven型では、貯気室の平均自由行程(λ)が気体の流出するオリフィス径(D)より大きく($\lambda > D$:自由分子流領域)なるように、貯気室圧力を設定する。この場合、分子線の速度分布は貯気室温度によって決まるMaxwell-Boltzmannの速度分布関数 q_u が仮定され

$$q_u du = C u^3 \exp\left(-\frac{m u^2}{2 k T}\right) du \quad (\text{A-1})$$

と表わされる。ここで、Cは規格化定数、mは質量、kはボルツマン定数、Tは並進温度である。

一方、K-G型分子線源は、貯気室の平均自由行程(λ)が $\lambda < D$ となるように貯気室圧力を数気圧に高め、流れを作り出し、円錐状のスキマーにより分子線軸方向の流れのみを取り出すものである。KantrowitzとGreyによる分子線の取り扱い、スキマーにおいて流れが理想的な挙動をするという以下の仮定に基づいている。

- (1) スキマーの内壁で反射した分子と流線上の分子との衝突がない。
 - (2) スキマー前方に衝撃波が形成されない。
 - (3) スキマー入口での流れは一次元的で、その軸方向にのみ巨視的速度をもつ。
 - (4) 熱運動に関する分子の速度分布は、等方的なMaxwell分布である。
- 仮定(3)、(4)より、その速度分布の式は

$$q'_u du = C' u^3 \exp\left(-\frac{m}{2 k T} (u - U)^2\right) du \quad (\text{A-2})$$

となる。ここで、Uは巨視的速度である。

さて、マッハ数Mは、巨視的速度Uと音速aで定義され

$$M = \frac{U}{a}, \quad a = \sqrt{\frac{\gamma k T}{m}} \quad (\text{A-3})$$

これを式 (A-2) に代入し, また $U^2 = M^2 \frac{\gamma k T}{m}$ より

$$q'_u du = C' u^3 \exp \left[-\frac{\gamma M^2}{2} \left(\frac{u}{U} - 1 \right)^2 \right] du \quad (\text{A-4})$$

また, 貯気室より分子線を形成するまでの過程が断熱変化であるとするれば

$$C_p T_0 = C_p T_1 + \frac{1}{2} U^2 \quad (\text{A-5})$$

C_p : 定圧比熱

さらに

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}, \quad C_p - C_v = \frac{k}{m} \quad (\text{A-6})$$

C_v : 定容比熱

式 (A-3) (A-5) (A-6) より

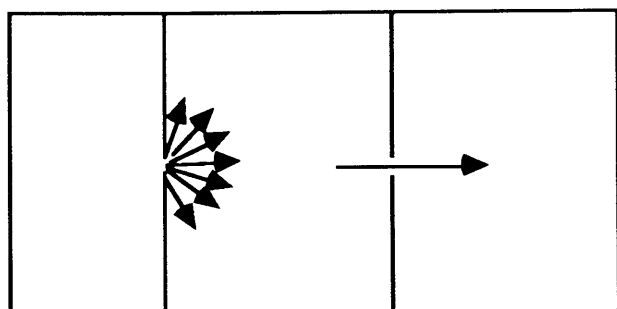
$$U^2 = \frac{2 \gamma \frac{k}{m} M_1^2}{2 + (\gamma - 1) M_1^2} T_0 \quad (\text{A-7})$$

式 (A-7) より, 貯気室温度とマッハ数 M を与えれば巨視的速度 U が決定される。

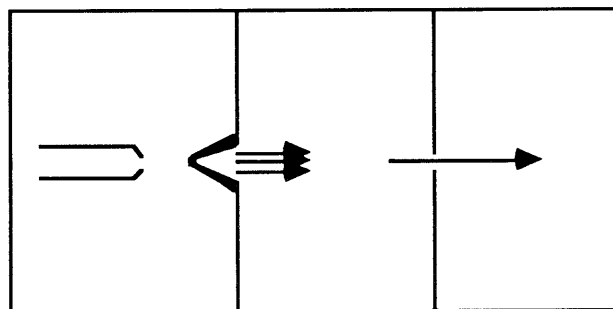
図 A-2 は式 (A-4) の速度分布のマッハ数 M による変化を示したものである。横軸は貯気室における最確速度で無次元化した速度を示し, 縦軸は相対強度であり, 最大強度で規格化した。

図 A-2 において, の分布は式の Oven 型分子線源から得られる分子線の分布を示す。図 A-2 からマッハ数が $M=10$, $M=25$ と増加するに伴い, 分布の幅がの場合の約 $1/4$, $1/10$ と狭くなることがわかる。

速度分布の幅が狭いと言うことは、個々の分子のもつエネルギーがそろっていることであり、K-G型分子線源を用いれば、貯気室温度を変えることにより、所望のエネルギーをもつ分子線を得ることができる。

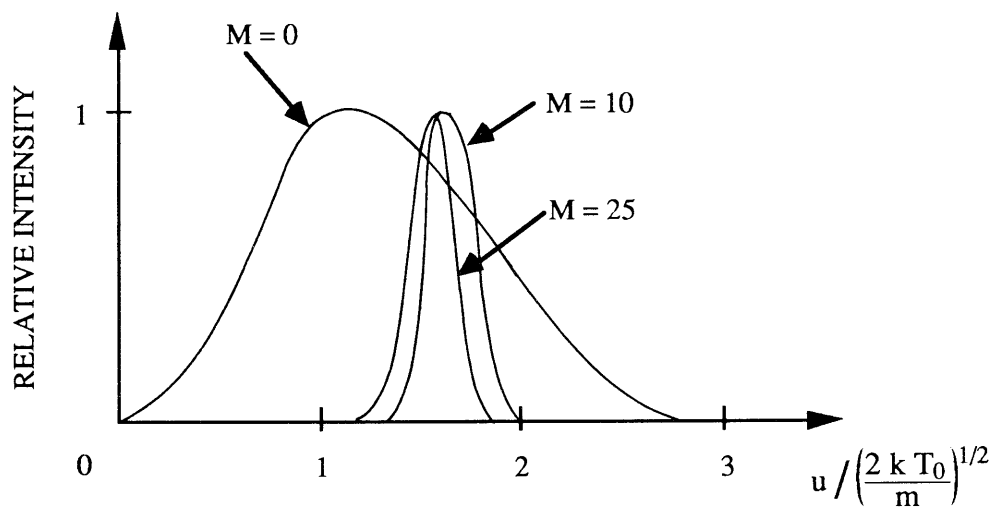


(a) O v e n 型



(b) K - G 型

図 A - 1 分子線源の種類



図A - 2 分子線の相対速度分布のマッハ数依存性

B 5章の補遺

以下に、5章の補遺として反射分子の解析方法について述べる。

本研究では、反射分子の速度分布が2つの速度分布関数の重ね合せで表わすことができるかと仮定した。すなわち、

$$\begin{aligned} S(t) &= C_1 \frac{L^3}{t^4} \exp\left\{-\frac{m}{2kT_1} \left(\frac{L}{t} - U_1\right)^2\right\} \\ &\quad + C_2 \frac{L^3}{t^4} \exp\left\{-\frac{m}{2kT_2} \left(\frac{L}{t}\right)^2\right\} \quad (\text{B-1}) \\ &= S_1(t) + S_2(t) \end{aligned}$$

ここで、 $S_1(t)$ を第1スペクトル、 $S_2(t)$ を第2スペクトルと呼ぶ。

到着信号から、この重ね合わされた2つの関数を分離するために、逆行列演算を含む Gauss-Newton (GN) 法を用いた⁽⁷³⁾。以下に、GN法の原理を説明する。

まず、評価関数を次のように定義する。

$$E(P) = \sum_{j=1}^m \{S(j,P) - Z(j)\}^2 \quad j=1,2,\dots,m \quad (\text{B-2})$$

ここで、 $Z(j)$ は測定データ、 p はパラメータ (C_1, T_1, U_1, C_2, T_2) である。

いま、評価関数が、パラメータ p を e だけ偏移したときに最小値をとると仮定すると、

$$\frac{\partial}{\partial p_i} E(P+e) = 0 \quad (\text{B-3})$$

となる。ここで、 $E(p)$ は p に関して非線形であるため式 (B-3) を p のまわりでテイラー展開して線形化を行う。

いま、

$$s_j = S(j,P) - Z(j) \quad (\text{B-4})$$

と置くと、評価関数は

$$E(P) = \sum_{j=1}^m s_j^2 \quad (B-5)$$

と表わされ式 (B-3) の左辺のテイラー展開は次式となる。

$$\frac{\partial E}{\partial P_i} = 2 \sum_{j=1}^m \left\{ s_j \frac{\partial s_j}{\partial P_i} + e_k \frac{\partial s_j}{\partial P_k} \frac{\partial s_j}{\partial P_i} + e_k s_j \frac{\partial^2 s_j}{\partial P_i \partial P_k} \right\} \quad (B-6)$$

ここで

$$A_{ji} = \frac{\partial s_j}{\partial P_i} \quad (B-7)$$

を要素とする行列 A を考え、 s_j を要素とする m 元ベクトルを s で表わすと、最小点近傍で、式 (B-6) の第3項を無視して

$$A^t A e = -A^t s \quad (B-8)$$

を得る。これより

$$e = - (A^t A)^{-1} A^t s \quad (B-9)$$

となる。

$P + e$ を新しい初期値として再び同様の計算を繰り返す。

本研究では、初期値として、第1スペクトルの T_1 , U_1 には入射分子線の値を用い、第2スペクトルの T_2 には試料表面の測定値を用いた。また、定数 C_1 , C_2 は到着信号データの面積 (255個のデータの和) と理論スペクトルの面積 (第1スペクトルと第2スペクトルの総和) が等しくなるように求めた。

収束の判定は、目的関数の変化率

$$\frac{E(P_{k-1}) - E(P_k)}{E(P_k)}$$

が 1×10^{-6} 以下の値になった場合とした。

参考文献

- (1) 日本機械学会, 流体部門協議会調査研究分科会P - S C 2 0 1
「希薄気体力学とその先端技術への応用」, (1993) .
- (2) 「極高真空・発生・計測利用技術に関する調査報告書」,
(株) 筑波コンソーシアム, (1988) .
- (3) 楠 勲
「分子線と表面」, 真空, 10-7, (1967) pp. 240-250.
- (4) 山本恵彦
「分子ビームによる表面の研究」, 応用物理, 39-11, (1970) pp. 1061-1066.
- (5) 楠 勲
「分子線を用いた吸着現象の研究」, 応用物理, 43-9, (1974) pp. 893-908.
- (6) J. A. Barker, and D. J. Auerbach,
“Gas-Surface Interactions and Dynamics; Thermal Energy Atomic and Molecular Beam
Studies”
Surface Science Reports, 4, (1985) pp. 1-99.
- (7) J. N. Smith, Jr,
“Molecular Beam Scattering from Solid Surface: A Critical Review” ,
Surface Science, 34, (1973) pp. 613-637.
- (8) F. O. Goodman, and H. Y. Wachman
“Dynamics of Gas-Surface Scattering” ,
Academic Press, (1976) .
- (9) J. N. Smith, Jr, and W. L. Fite,
“Reflection and Dissociation of H₂ on Tungsten” ,
Journal of Chemical Physics, 37-4, (1962) pp. 898-904.
- (10) S. Dats, G. E. Moor, and E. H. Taylor,
“The Reflection of Modulated Helium and Deuterium Molecular Beams from Platinum
Surface” ,
Rarefied Gas Dynamics, Academic Press, (1963) Supple. 2, Vol. 1,
pp.347-361.

- (11) J. N. Smith, Jr,
“Scattering of Atomic Beams by Polycrystalline Nickel”
Journal of Chemical Physics, 40-9, (1964) pp. 2520-2527.
- (12) J. N. Smith, Jr, and H. Saltsburg,
“Atomic-Beam Scattering from Epitaxially Grown Gold Films” ,
Journal of Chemical Physics, 40-12, (1964) pp. 3585-3591.
- (13) H. Saltsburg,, and J. N. Smith, Jr,
“Molecular-Beam Scattering from the (111) Plane of Silver” ,
Journal of Chemical Physics, 45-6, (1966) pp. 2175-2183.
- (14) R. L. Palmer, H. Saltsburg,, and J. N. Smith, Jr,
“Scattering of ^3He , ^4He , and the Hydrogenic Molecules from the (111) Plane of Ag” ,
Journal of Chemical Physics, 50-11, (1969) pp.4661-4667.
- (15) J. N. Hinchén, and W. M. Foley,
“Scattering of Molecular Beams by Metallic Surface” ,
Rarefied Gas Dynamics, Academic Press, (1966) Supple. 3, Vol. 2, pp. 505-517.
- (16) J. N. Hinchén, and E. F. Shepherd,
“Molecular Beam Scattering from Surfaces of Various Metals” ,
Rarefied Gas Dynamics, Academic Press, (1967) Supple. 4, Vol. 1, pp. 239-252.
- (17) D. L. Smith, and R. P. Merrill,
“Scattering of Atomic Helium and Molecular Deuterium Beams from Platinum (111) Surface Characterized by LEED” ,
Journal of Chemical Physics, 53-9, (1970) pp. 3588-3594.
- (18) A. G. Stoll, D. L. Smith, and R. P. Merrill,
“Scattering of Rare Gas (He, Ne, Ar, and Xe) from Platinum (111) Surface” ,
Journal of Chemical Physics, 54-1, (1971) pp. 163-169.
- (19) O. F. Hagena,
“Velocity Distribution Measurements of Molecular Beams Scattered from Solid Surface” ,
Applied Physics Letters, 9-10, (1966) pp. 385-387.

- (20) O. F. Hagena, and A. K. Varma,
“Time-of-Flight Velocity Analysis of Atomic and Molecular Beams” ,
Review of Scientific Instruments, 39-1, (1968) pp. 47-52.
- (21) S. S. Fisher, O. F. Hagena, and R. G. Wilmoth,
“Flux and Speed Distributions of Molecular Beams after Scattering by Metal Surface” ,
Journal of Chemical Physics, 49-4, (1968) pp. 1562-1571.
- (22) R. B. Subbarao, and D. R. Miller,
“Velocity Distribution Measurements of 0.06-1.4 eV Argon and Neon Atoms Scattered
from the (111) Plane of a Silver Crystal” ,
Journal of Chemical Physics, 58-12, (1973) pp. 5247-5257.
- (23) A. R. Rudnicki, Jr., and H. Y. Wachman,
“Scattering of Monoenergetic Argon Beams from Heated Platinum:
Out-of-Plane Time-of-Flight Measurements” ,
Surface Science, 34, (1973) pp. 679-692.
- (24) Y. Furuya, T. Fujimoto, and T. Hayashi,
“Experiments on Scattering of Molecular Beams on Polycrystalline Platinum Surface” ,
Japanese Journal of Applied Physics, 15-12, (1976) pp. 2413-2420.
- (25) H. Asada,
“Specular Reflection of Helium and Hydrogen Molecular Beams from the (111) Plane
of Silver” ,
Surface Science, 81, (1979) pp. 386-408.
- (26) H. Asada,
“Scattering of Rare Gas Atoms from the (111) Plane of Silver” ,
Japanese Journal of Applied Physics, 19-11, (1980) pp. 2055-2063.
- (27) H. Asada,
“Scattering of Diatomic and Polyatomic from the (111) Plane of Silver” ,
Japanese Journal of Applied Physics, 20-3, (1981) pp. 527-536.
- (28) H. Asada, and T. Matsui,
“Speed Distribution of Monatomic, Diatomic and Polyatomic Molecular Beams
Scattered by the (111) Plane of Silver” ,
Japanese Journal of Applied Physics, 21-2, (1982) pp. 259-263.

- (29) D. J. Auerbach, C. Becker, J. Cowin, and L. Wharton,
“Energy Accommodation and Reactivity of O₂ on Tungsten” ,
Applied Physics, 14, (1977) pp. 141-147.
- (30) J. E. Hurst, C. A. Becker, J. P. Cowin, K. C. Janda, L. Wharton, and D. J. Auerbach,
“Observation of Direct Inelastic Scattering in the Presence of Trapping-Desorption
Scattering: Xe on Pt (111)” ,
Physical Review Letters, 43, (1979) pp. 1175-1177.
- (31) K. C. Janda, J. E. Hurst, C. A. Becker, J. P. Cowin, D. J. Auerbach, and L. Wharton,
“Direct Measurement of Velocity Distributions in Argon Beam-Tungsten Surface
Scattering” ,
Journal of Chemical Physics, 72-4, (1980) pp. 2403-2410.
- (32) J. E. Hurst, L. Wharton, K. C. Janda, and D. J. Auerbach,
“Direct Inelastic Scattering Ar from Pt(111)” ,
Journal of Chemical Physics, 78-3, (1983) pp. 1559-1581.
- (33) J. E. Hurst, L. Wharton, K. C. Janda, and D. J. Auerbach,
“Trapping-Desorption Scattering of Argon from Pt(111)” ,
Journal of Chemical Physics, 83-3, (1985) pp. 1376-1381.
- (34) C. T. Rettner, D. S. Bethune, and D. J. Auerbach,
“Effect of Incidence Energy and Angle on the Adsorption Probability of Xe on Pt(111):
Energy-Angle Scaling Relations” ,
Journal of Chemical Physics, 91-3, (1989) pp. 1942-1943.
- (35) C. T. Rettner, L. A. DeLouise, and D. J. Auerbach,
“Effect of Incidence Kinetic Energy and Surface Coverage on the Dissociative
Chemisorption of Oxygen on W(110)” ,
Journal of Chemical Physics, 85-2, (1986) pp. 1131-1149.
- (36) H. E. Pfor, C. T. Rettner, J. Lee, R. J. Madix, and D. J. Auerbach,
“Dynamics of the Activated Dissociative Chemisorption of N₂ on W(110):
a Molecular Beam Study” ,
Journal of Chemical Physics, 85-12, (1986) pp. 7452-7466.

- (37) C. T. Rettner, H. Stein, and E. K. Schweizer,
“Effect of Collision Energy and Incidence Angle on the Precursor-Mediated Dissociative Chemisorption of N₂ on W(100)” ,
Journal of Chemical Physics, 89-5, (1988) pp. 3337-3341.
- (38) C. B. Mullins, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, and W. H. Weinberg,
“Variation of the Trapping Probability of Ar on Pt(111) with Kinetic Energy and Angle of Incidence: the Changing Role of Parallel Momentum with Surface Temperature” ,
Chemical Physics Letters, 163-2,3, (1985) pp. 111-115.
- (39) C. T. Rettner, E. K. Schweizer, and C. B. Mullins,
“Desorption and Trapping of Argon at a 2H-W(100) Surface and a Test of the Applicability of Detailed Balance to a Nonequilibrium System” ,
Journal of Chemical Physics, 90-7, (1989) pp. 3800-3813.
- (40) S. L. Bernasek, and G. A. Somorjai,
“Molecular Beam Study of the Mechanism of Catalyzed Hydrogen-Deuterium Exchange on Platinum Single Crystal Surface” ,
Journal of Chemical Physics, 62-8, (1989) pp. 3149-3161.
- (41) C. B. Mullins, C. T. Rettner, and D. J. Auerbach,
“Dynamics of the Oxidation of CO on Pt(111) by an Atomic Oxygen Beam” ,
Journal of Chemical Physics, 95-11, (1991) pp. 8649-8651.
- (42) R. A. Oman, A. Bogan, and C. H. Li,
“Interactions of Diatomic Molecules with Solid Surface” ,
Rarefied Gas Dynamics, Academic Press, (1967) Supple. 4, Vol. 1, pp.83-100.
- (43) R. A. Oman,
“Numerical Calculations of Gas-Surface Interactions” ,
AIAA Journal 5, (1967) pp.1280-1287.
- (44) R. A. Oman,
“Numerical Experiments on Scattering of Noble Gases from Single-Crystal Silver” ,
Journal of Chemical Physics, 48-9, (1968) pp. 3919-3929.

- (45) F. O. Goodman,
“Preliminary Results of a Three-Dimensional Hard-Spheres Theory of Scattering of Gas Atoms from a Solid Surface” ,
Rarefied Gas Dynamics, Academic Press, (1967) Supple. 4, pp. 35-48.
- (46) S. Nocilla,
“The Surface Re-Emission Law in Free Molecule Flow” ,
Rarefied Gas Dynamics, Academic Press, (1963) Supple. 2, Vol. 1, pp. 327-346.
- (47) R. M. Logan, and R. E. Stickney,
“Simple Classical Model for the Scattering of Gas Atoms from a Solid Surface” ,
Journal of Chemical Physics, 44-1, (1966) pp. 195-201.
- (48) R. M. Logan, J. C. Keck, and R. E. Stickney,
“Simple Classical Model for the Scattering of Gas Atoms from a Solid Surface: Additional Analyses and Comparisons” ,
Rarefied Gas Dynamics, Academic Press, (1967) Supple. 4, pp. 49-66.
- (49) R. M. Logan, and J. C. Keck,
“ Classical Theory for the Interaction of Gas Atoms with Solid Surface” ,
Journal of Chemical Physics, 49-2, (1968) pp. 860-876.
- (50) S. Yamamoto, and R. E. Stickney,
“Analysis of Lock-In Detection of Modulated Molecular Beams Scattered from Solid Surface” ,
Journal of Chemical Physics, 47-3, (1967) pp. 1091-1099.
- (51) S. Yamamoto, and R. E. Stickney,
“Molecular Beam Study of the Scattering of Rare Gases from the (110) Face of a Tungsten Crystal” ,
Journal of Chemical Physics, 53-4, (1970) pp. 1594-1604.
- (52) E. K. Grimmelman, J. C. Tully, and M. J. Cardillo,
“Hard-Cube Model Analysis of Gas-Surface Energy Accommodation” ,
Journal of Chemical Physics, 72-2, (1980) pp. 1039-1043.

- (53) S. I. Ionov, and R. B. Bernstein,
“Hard-Cube Analysis of the Steric Effect in Molecule-Surface Scattering” ,
Journal of Chemical Physics, 94-2, (1991) pp. 1564-1571.
- (54) K. C. Chiang, and E. L. Knuth,
“Interaction of Hyperthermal Gas Particles with Contaminated Surfaces” ,
Journal of Chemical Physics, 53-6, (1970) pp. 2133-2142.
- (55) L. M. Raff, J. Lorenzen, and B. C. McCoy,
“Theoretical Investigations of Gas-Solid Interaction Phenomena. I ” ,
Journal of Chemical Physics, 46-11, (1967) pp. 4265-4274.
- (56) J. Lorenzen, and L. M. Raff,
“Theoretical Investigations of Gas-Solid Interaction Phenomena. II . Three Dimensional
Treatment” ,
Journal of Chemical Physics, 49-3, (1968) pp. 1165-1177.
- (57) J. Lorenzen, and L. M. Raff,
“Theoretical Investigations of Gas-Solid Interaction Phenomena. III .
Adsorbed Particles and Lattice Impurities” ,
Journal of Chemical Physics, 52-3, (1970) pp. 1133-1142.
- (58) J. Lorenzen, and L. M. Raff,
“Theoretical Investigations of Gas-Solid Interaction Phenomena. IV .
Spatial and Velocity Distributions” ,
Journal of Chemical Physics, 52-12, (1970) pp. 6134-6140.
- (59) J. Lorenzen, and L. M. Raff,
“Quantitative Comparison of Gas-Surface Theory with Molecular Beam Data” ,
Journal of Chemical Physics, 54-2, (1971) pp. 674-679.
- (60) Y. Matsumoto, and J. Matsui,
“Gas-Surface Interactions by Molecular Dynamics” ,
Rarefied Gas Dynamics, Academic Press, (1990) pp.889-896.
- (61) H. Ishimaru,
“All-Aluminum-Alloy Ultrahigh Vacuum System for a Large-Scale Electron-Positron
Collider” ,
Journal of Vacuum Science and Technology, A2(2), (1984) pp. 1170-1175.

- (62) M. Miyamoto, Y. Sumi, S. Komaki, K. Narushima, and H. Ishimaru,
“Aluminum Alloy Ultrahigh Vacuum System for Molecular Beam Epitaxy” ,
Journal of Vacuum Science and Technology, A4(6), (1986) pp. 2515-2519.
- (63) M. Suemitsu, T. Kaneko, and N. Miyamoto,
“Aluminum Alloy Ultrahigh Vacuum Chamber for Molecular Beam Epitaxy” ,
Journal of Vacuum Science and Technology, A5(1), (1987) pp. 37-43.
- (64) A. Kantrowitz, and J. Grey,
“A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I . Theoretical” ,
Review of Scientific Instruments, 22-5, (1951) pp. 328-332.
- (65) K. Skold,
“A Mechanical Correlation Chopper for Thermal Neutron” ,
Nuclear Instruments and Methods, 63, (1968) pp. 114-116.
- (66) V. L. Hirschy, and J. P. Aldridge,
“A Cross Correlation Chopper for Molecular Beam Modulation” ,
Review of Scientific Instruments, 42-3, (1971) pp. 381-383.
- (67) 近藤, 藤本, 新美, 正嶋,
「分子線による真空材料の評価 (第1報, 気体分子とステンレス表面の干渉)」,
日本機械学会論文集 (B編), 59-560, (1993) pp. 55-60.
- (68) 藤本, 加藤, 正嶋,
「分子線によるセラミックス表面のエネルギー交換に関する研究」,
日本機械学会論文集 (B編), 51-461, (1985) pp. 365-369.
- (69) L. B. Thomas,
“A Correlation of Some Controlled Surface Thermal Accommodation Coefficients” ,
Rarefied Gas Dynamics, Academic Press, (1967) pp. 155-162.
- (70) 近藤, 藤本, 新美, 正嶋,
「分子線による真空材料の評価 (第2報, 銀イオンプレーティングによる表面改質)」,
日本機械学会論文集 (B編), 59-562, (1993) pp. 172-178.

- (71) T. Fujimoto, T. Ni-imi, K. Shobatake, K. Kondo,
“A Scattering Experiments of Molecular Beams for Estimation of the Adsorption
Probability” ,
Vacuum, Vol. 44, 5-7, (1993) pp.429-431.
- (72) K. Kondo, T. Fujimoto, T. Ni-imi, A. Tsukahara, K. Shobatake,
“Scattering Experiment of Gas-Molecules from an Ion-Plated Surface” ,
Rarefied Gas Dynamics, in press .
- (73) 南 茂夫 編著,
「科学計測のための波形データ処理-計測システムにおけるマイコン／パソコン
活用技術」, C Q 出版, (1986) pp. 204-210 .

謝 辞

本研究は名古屋大学工学部電子機械工学科第4講座，および岡崎国立共同研究機構分子科学研究所において行われましたが，研究の全期間を通じて多くの方々の公私に亘る御指導とご協力を戴いた賜であることを銘記します。

本論文を結ぶにあたり，終始懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました名古屋大学藤本哲夫教授に対し，謹んで感謝の意を表します。

本研究をまとめるにあたり，名古屋大学松井正顯教授からは貴重なご助言を賜りました。ここに厚く感謝の意を表します。

さらに，研究の進行過程において，数々の有益な御意見と御協力を賜り且つ本研究をまとめるにあたり貴重なご助言を賜りました，岡崎国立共同研究機構分子科学研究所正嶋宏祐助教授ならびに名古屋大学新美智秀助教授に深く感謝の意を表します。

また，本研究を進めるにあたって多大なご協力を頂いた，当時名古屋大学大学院生井野口幸男君，塚原愛一郎君，ならびに名古屋大学工学部電子機械工学科第4講座，および岡崎国立共同研究機構分子科学研究所極端紫外光研究系基礎光化学部門の諸氏に厚く御礼申し上げます。

最後に本論文をまとめるにあたり，種々のご支援を賜った方々に深く謝意を表します。

平成5年12月