

報告番号 乙第 5418 号

核融合装置内に残留する水分子の
ボロン系薄膜形成による低減化と
マイクロ波分光によるモニタリング

虫 明 基

核融合装置内に残留する水分子の
ボロン系薄膜形成による低減化と
マイクロ波分光によるモニタリング

虫明 基

名古屋大学図書	
和	1280564

緒 言

核融合装置においては、閉じ込め磁場の問題とプラズマ容器に関わるプラズマ・壁相互作用の問題が本質的な役割を果たす。本論文はその内でも比較的等閑視され、その重要性が見過ごされているプラズマ立ち上げ時の真空排気および放電洗浄の問題を取り上げて議論した。

主プラズマ中への酸素や金属不純物の混入を抑制するために、核融合実験装置では真空容器内壁表面の加熱脱ガス、放電洗浄さらには残留気体の吸着除去や壁表面への低Z材の薄膜コーティングが実施される。このうち残留酸素を抑制するためにとられる対策は、内壁表面に吸着している水分子の低減化を意図している。本研究は、この水分子の放出抑制にボロン薄膜によるコーティングの採用を提案し、その効果を調べると共に、実際に真空容器内に残存する水分子の量を定量的に測定するために、マイクロ波分光の従来の使用法とは異なる低圧力領域での測定法を開発しその有用性を示したものであり、第1部「ボロン系化合物の薄膜コーティングによる真空容器の排気特性改善に関する研究」、第2部「核融合装置の放電洗浄モニタリングへの水分子マイクロ波スペクトルの応用」の2部構成となっている。

第1部においては、真空容器内壁表面をボロン系薄膜でコーティングし、コーティング処理前後の真空容器の排気特性を比較することにより、このコーティングの有用性を調べた。その結果、この処理により水の分圧が大幅に低減化され、また排気時間が短縮できることを明らかにした。水の分圧は、排気開始後200分で比較すると、コーティング後はコーティング前の1/3に低下した。また排気時間は、大気圧から 1×10^{-4} Paまで排気するのに要する時間で比較すると、コーティング処理後は処理前に比べて37%に短縮されることが確認された。これらの実験結果により、この処理が真空容器内の残留水分子の低減のみならず、核融合装置の主放電を開始するのに必要な真空度に達するまでの時間の短縮も可能とすることが実証された。

以上のように核融合装置においては、主放電を円滑に立ち上げることを目的に幾つかの手段が講じられ、それにより真空容器内の残留ガスの低減や更にまた内壁表面からの酸素や不純物粒子の放出抑制が計られる。これら一連の手段を総称して「コンディショニング」と呼んでいる。

第2部においては、このコンディショニングの進展状況を真空容器内に残留する水分子

の量でモニターするために、マイクロ波分光を応用する方法を提案した。そして実際の核融合装置へのこの方法の応用の可能性を、基礎実験装置ならびに小型のプラズマ装置に適用することにより調査し、この方法がモニタリング法として極めて有用であることを実証した。

本論文は以上の内容を次の構成で述べている。

緒論

第1部 ボロン系化合物の薄膜コーティングによる真空容器の排気特性改善に関する研究

- 1.1. 研究の目的
- 1.2. コーティング装置
- 1.3. 膜厚測定信頼性評価とテストコーティング
- 1.4. LaB_x コーティング
- 1.5. コーティング容器の排気特性比較評価— LaB_x 膜、Ti-N膜
- 1.6. まとめ

第2部 核融合装置の放電洗浄モニタリングへの水分子マイクロ波スペクトルの応用

- 2.1. 研究の目的
- 2.2. 測定原理
- 2.3. マイクロ波分光計
- 2.4. 水分子回転スペクトル
- 2.5. 測定原理の検証
- 2.6. トロイダル装置への応用
- 2.7. トリチウム水蒸気 (HTO) の測定
- 2.8. マイクロ波分光法の応用
- 2.9. まとめ

結語

付録

第1部

「ボロン系化合物の薄膜コーティングによる
真空容器の排気特性改善に関する研究」

第1部目次

- 1.1. 研究の目的
- 1.2. コーティング装置
 - 1.2.1. 装置の構成
 - 1.2.2. スパッタリング用の磁場分布
 - 1.2.3. スパッタリングのための最適な放電条件
- 1.3. 膜厚測定信頼性評価とテストコーティング
 - 1.3.1. 薄膜の厚さ測定
 - 1.3.2. テストコーティング
 - 1.3.3. 結論
- 1.4. LaB_x コーティング
 - 1.4.1. コーティング容器の排気特性
 - 1.4.2. コーティング膜の作用の評価
 - 1.4.3. 結論
- 1.5. コーティング容器の排気特性比較評価— LaB_x 膜、Ti-N膜
 - 1.5.1. 膜の作製
 - 1.5.2. コーティング容器の排気特性比較
 - 1.5.3. XPS (X線光電子分光法) による膜の分析
 - 1.5.4. 結論
- 1.6. まとめ

1.1. 研究の目的

核融合装置において主放電をスムーズに立ち上げるためには、残留ガスとして真空容器内に残存する不純物や主放電時に酸素を放出するおそれのある真空容器内壁表面に吸着した不純物を出来るだけ減らしておくことが必要で、そのためには内壁表面のコンディショニングが不可欠である。コンディショニングの方法についてはこれまで様々の研究がなされてきたが [1-5]、現在では大気に曝された真空容器を図1.1.1に示すような手順により、主放電が可能な表面状態に到達させる。このうち真空容器内壁表面のコーティングについては、当初は主放電実施により金属

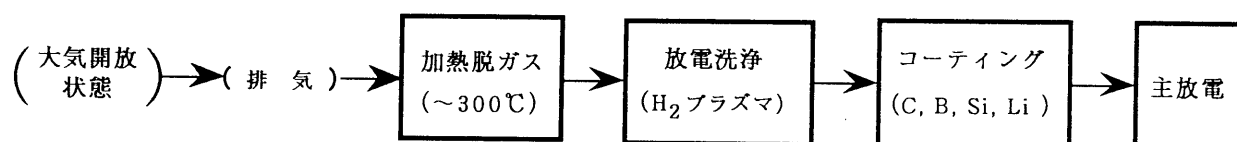


図 1.1.1 現在実施されている核融合装置真空容器のコンディショニングの手順

不純物が主プラズマ中へ混入することを抑制するために、壁表面を炭素膜で覆う方法がとられたが [6]、その後残留酸素の低減がさらに必要とされ、ボロン(B)[7]、シリコン(Si) [8]、リチウム(Li) [9] 等の薄膜によるコーティングが実施されるようになった。

我々はこのような真空容器内壁表面のコーティングを、主プラズマ中への金属不純物混入抑制や残留酸素低減を目的として主放電直前に実施するだけでなく、これとは別に真空容器内壁表面に残留している水分子を減らすことを目的に、加熱脱ガス（ベーキング）に代わる処理として実施することにより（例えば図1.1.2に示すように）、真空容器の放出ガス特性が改善され、コンディショニングに要する時間

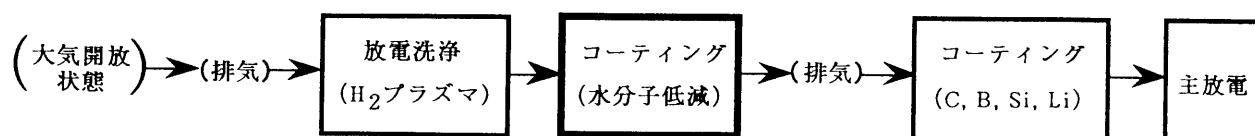


図 1.1.2 水分子低減のためのコーティング処理過程を含む新しいコンディショニングの手順

の短縮が可能ではないかと考えた。本研究の目的は、この可能性を追究するためにボロン系化合物 (LaB_6) の薄膜 (LaB_x 膜) を基礎実験装置で作製し、成膜前後の水分子の排気特性を測定することにより LaB_x 膜コーティングの有効性を実証することである。

ボロン膜の作製には通常ボラン (B_mH_n) が使用される。しかし現在広く用いられているジボラン (B_2H_6) は極めて強い毒性と爆発性を有する気体であり [10]、比較的 safety とされているデカボラン ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) にも毒性があり [11]、これらの物質の取り扱いには厳重な注意を要する。これに対して LaB_6 は無毒で爆発性もない化学的に安定な物質 [12] であるため、コーティング材料として取り扱いが容易であり、実験装置もその分だけ簡略化できる。更に硼化合物が一般に有する性質として LaB_6 も電気の良い良導体 [12、13] であるため、スパッタリングのターゲットとして適している。また LaB_x 膜は、水分子に対する排気速度がボロン膜とほぼ同じであることが確認されており [14]、 LaB_x 膜で得られる水分子排気の実験結果からボロン膜の効果を予測することが可能である。これらの理由で LaB_6 をスパッタリングのターゲットに選定した。

図 1.1.2 に示したように、コンディショニングとしては LaB_x 膜のコーティングの後に更にボロン膜のコーティングが必要となるが、 LaB_x 膜を事前にコーティングすることにより、壁表面に残留する水分子をあらかじめベーキング処理することなく低減することができる。その結果ボロン膜の被覆量が少量で済み、危険性を有するボロンコーティング処理を短時間で済ませることが可能となる。

参考文献

- [1] L. Oren and R. J. Taylor: Nuclear Fusion **17** (1977) 1143.
- [2] G. M. McCracken and P. E. Stott: Nuclear Fusion **19** (1979) 889.
- [3] H. F. Dylla: J. Nucl. Mater. **93&94** (1980) 61.
- [4] 石井成行: 日本物理学会誌 **38** (1983) 489.
- [5] 坂本雄一: 核融合研究 **53** (1985) 7.
- [6] J. Winter: J. Nucl. Mater. **145-147** (1987) 131.
- [7] J. Winter et al. : J. Nucl. Mater. **162-164** (1989) 713.
- [8] J. Winter et al. : Phys. Rev. Lett. **6** (1993) 1549.
- [9] J. A. Snipes et al. : J. Nucl. Mater. **196-198** (1992) 686.

- [10] 白井俊昭：応用物理 **52** (1983) 597.
- [11] S. Budavari ed. : *The Merck Index* (Merck & Co., Inc., NJ, 1996) p.481.
- [12] 伊藤秀章：第4版実験化学講座16 無機化合物 日本化学会編（丸善、平成5年）3・3・6.
- [13] 無機材質研究所編：硼化ランタンに関する研究（無機材質研究所研究報告書第17号、1978）4.4.
- [14] T. Mori, K. Akaishi, Y. Kubota, O. Motojima, M. Mushiaki, Y. Funato and Y. Hanaoka: *J. Nucl Mater.* **200** (1993) 385.

1.2. コーティング装置

1.2.1. 装置の構成

実験で使用したコーティング装置の構成を図1.2.1に示す。装置は、水平に設置された円筒形真空容器とその一端に接続されたターボ分子ポンプ（TMP、窒素ガスに対する実効排気速度： $0.16\text{ m}^3/\text{s}$ ）、および真空容器の他端に接続された直流グロープラズマ源から成る。プラズマ源はタングステンフィラメントと水冷陽極で構成されている。薄膜はこの装置を用いてスパッタリング法で作製された。即ち、プラズマ源で生成されたアルゴンプラズマを真空容器内に導き、容器底部に置かれたターゲットの表面原子をプラズマ中のアルゴンイオンで衝撃する。その結果空間に放出されたターゲット原子が容器内壁表面に堆積し薄膜を形成する。この装置の各部の構造について以下に述べる。

直流プラズマ源には円筒形のフェライト磁石（内径50mm、外形90mm、長さ15mm）が組み込まれており、この磁石によって作られる磁場が電子を捕捉することによりグロー放電の開始が容易になるようにされている。タングステンフィラメントと陽極間の放電領域は円筒形容器で囲まれており、この領域に導入されたアルゴンガスが陽極の小孔を通してのみ円筒形真空容器に流出するようになっている。このため放電領域のガス圧は真空容器内より高く維持され、放電にとって有利なガス圧条件となっている。他方、真空容器内は低いガス圧力に維持できるため、薄膜作製時の放電ガス分子の影響を減らすことができる。即ちスパッタリング用のイオンとガス分子との衝突頻度が減少し、ターゲット面上へイオンがより効率的に加速され、更にまたスパッタされたターゲット原子がガス分子により散乱される確率が低くなる。ターゲットにはアルゴンイオンでスパッタされるよう負のバイアス電圧が印加されている。

一対の円形磁場コイル（内径270mm）が真空容器と同軸状に配置されており、真空容器部に弱いミラー磁場を形成する。直流プラズマ源で生成されたグロープラズマはこのミラー磁場に導かれて真空容器内に入る。真空容器底部に置かれたスパッタターゲットの下にはフェライト磁石が配置されており、この磁石の磁場により真空容器内のプラズマ柱はターゲットに向かって曲げられる。

実験の前半（1.3.、1.4.）では、スパッタリングの様子が目視できるように真空容器をパイレックスガラス製（直径160mm、長さ500mm）とした。後半（1.5.）では、真空容器自体からのガス放出を減らし、また接続部のOリングガスケットを銅ガスケットに替えることによりこの部分からのガス放出も低く抑えられるよう、SUS304ステンレス鋼製の

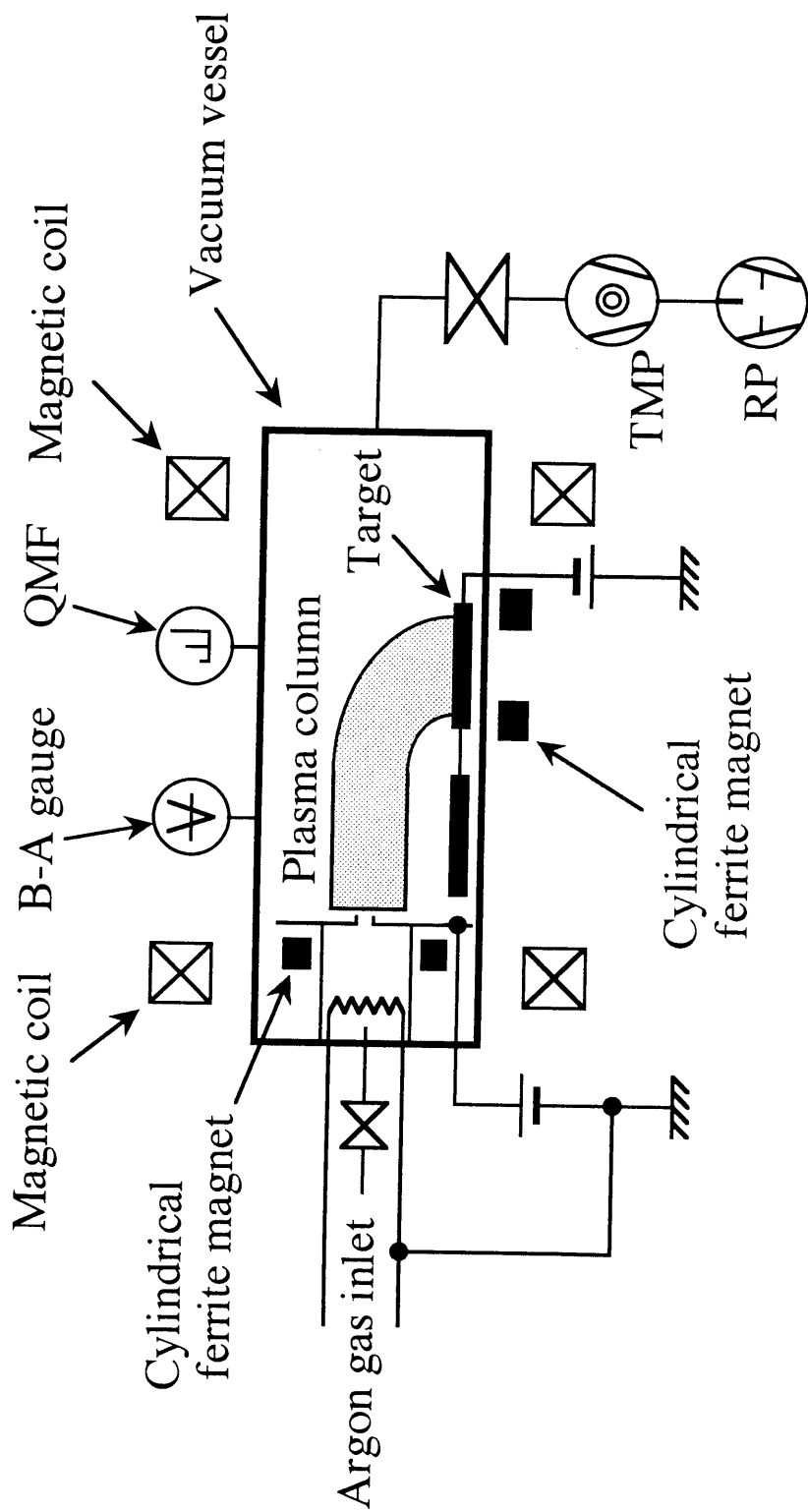


図1.2.1 コーティング装置の構成

真空容器（直径150mm、長さ500mm）を使用した。真空容器内の全圧および残留ガス組成は各々B-Aゲージと四重極質量分析計（QMF）で測定した。

1.2.2. スパッタリング用の磁場分布測定

スパッタリング用プラズマを生成するための良い放電条件を設定するために、一对の円形磁場コイルで形成される磁場の強度分布を種々のコイル電流値について測定し、またフェライト磁石で作られる磁場の強度を測定することにより磁石周辺の磁力線分布を求めた。測定にはガウスメーター（F.W.BELL社製ハンディガウスメーター、Model404）を使用した。

円形磁場コイルは30cmの間隔を置いて設置されており、この一对のコイルによって形成される磁場の真空容器管軸上での軸方向の強度分布を、コイル電流値が2A、5A、7A、10A、12Aの場合について測定した。結果を図1.2.2に示す。磁場強度は電流値に比例して増加するが、電流値の増加にともなって磁場強度分布の一様性が悪くなることがわかる。スパッタリング時のコイル電流値は、最適な放電特性が得られる条件により決定し、5Aに設定することにした。放電条件の内容については次の1.2.3.で述べる。

円筒形フェライト磁石の磁場については、磁石表面（端面、内外側面）上の磁場強度分布と円筒中心軸上の磁場強度分布の測定結果から、磁石周辺の磁力線分布を求めた。磁場強度はいずれも円筒中心軸に平行な磁場成分について測定した。磁石端面上の磁場強度は円筒断面の直径に沿って測定し、図1.2.3に示す強度分布を得た。磁場強度は、端面周辺部で強く中央部で弱い分布をしており、最大強度が $950 \times 10^{-4} \text{T}$ 、最小が $400 \times 10^{-4} \text{T}$ であった。磁石の内外側面上の磁場強度は、側面上を円筒中心軸に平行な直線に沿って測定した。軸方向の磁場強度は図1.2.4に示すように側面中央部で最大になり、内側面では最大強度は0.12 T、外側面では0.11 Tであった。磁石の円筒中心軸上の、軸方向の磁場強度分布は既に赤石等 [1] により測定されており、図1.2.5のような分布を示す。これらの測定結果から、円筒形フェライト磁石周辺の磁力線は図1.2.6のようになる。

1.2.3. スパッタリングのための最適な放電条件

コーティングを実施する際の最適な放電条件を定めるために、ミラー磁場強度およびミラー磁場とフェライト磁石磁場の向き等が放電電圧－放電電流特性にどの様に影響するかを調べた。フェライト磁石の円筒中心軸上の軸方向の磁場成分は、図1.2.6に示されてい

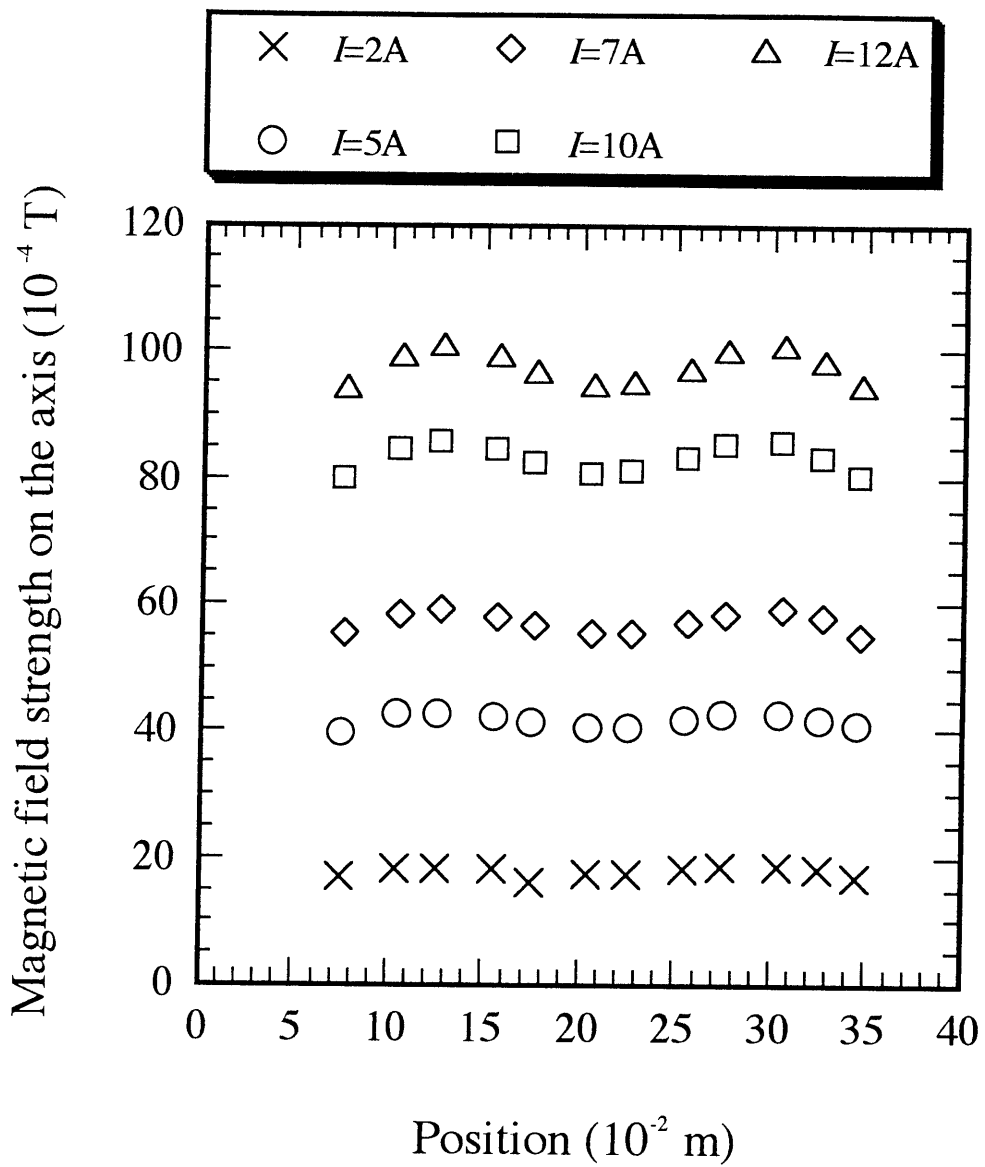


図1.2.2 真空容器中心軸上の軸方向磁場強度分布と磁場強度のコイル電流依存性

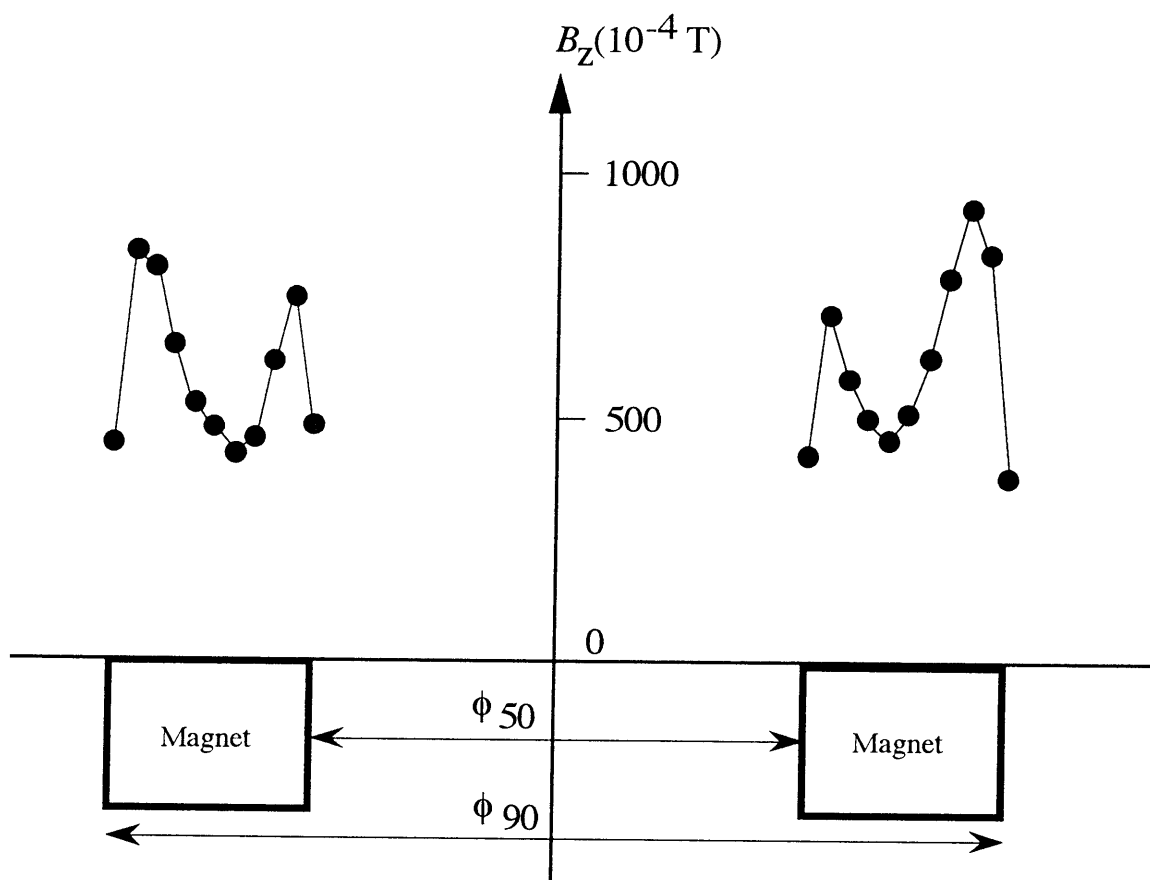


図1.2.3 円筒形磁石端面上の磁場強度分布.
 円筒中心軸に平行な磁場成分を円筒
 断面の直径に沿って測定.

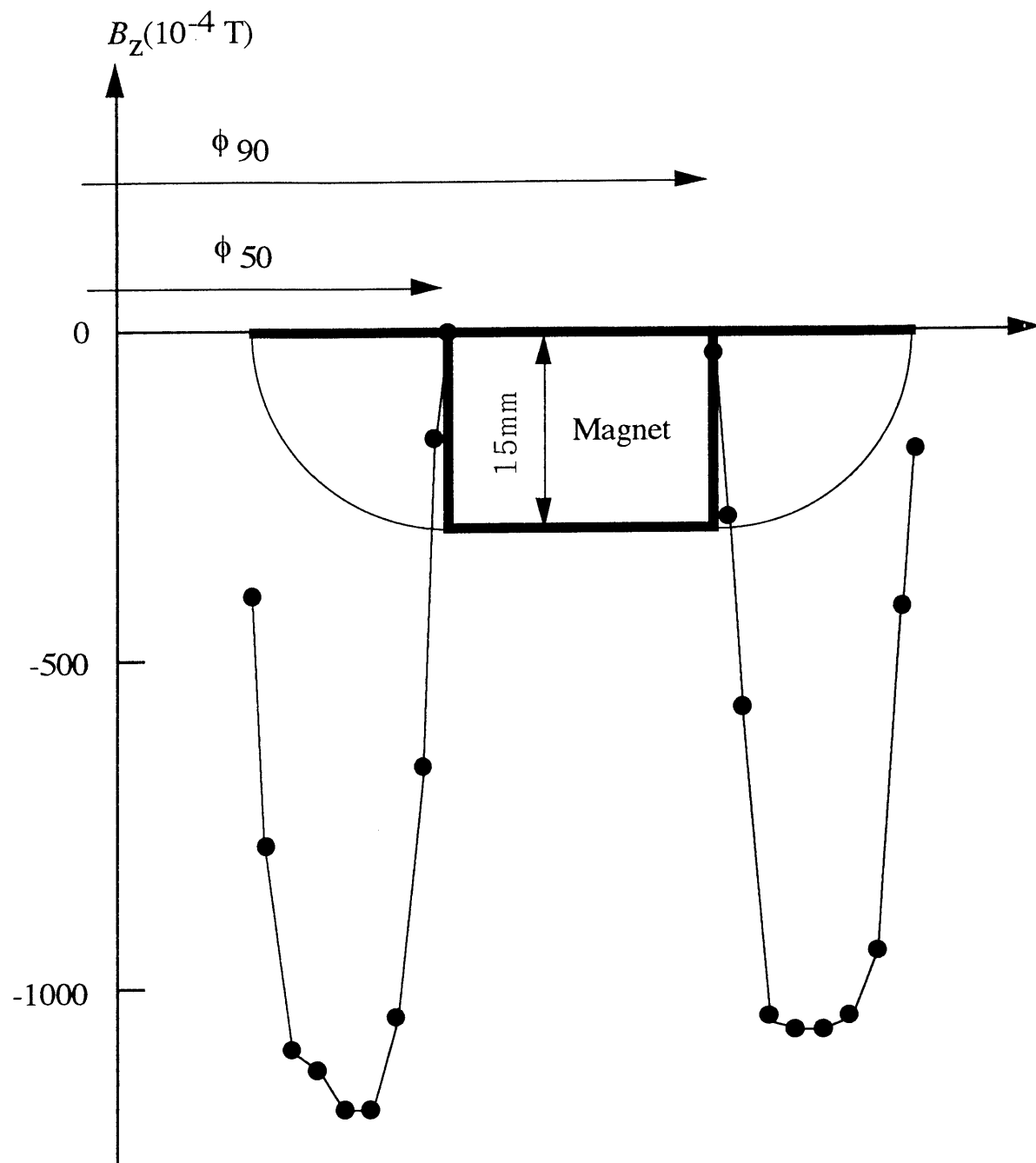


図1.2.4 円筒形磁石側面上の磁場強度分布. 内外側面を水平軸上に展開して円筒中心軸方向磁場強度分布を示す. 磁場の向きは、磁石上部端面上の軸方向磁場の向きを正とする.

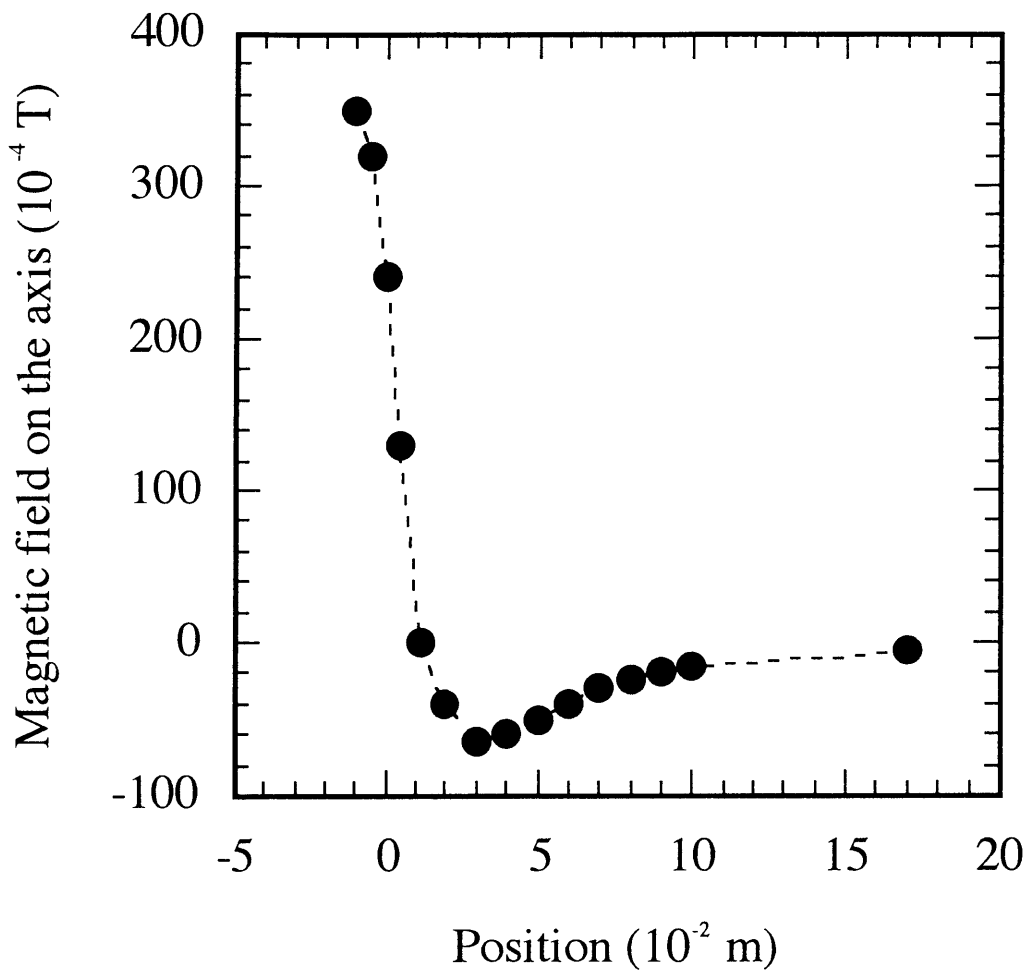


図1.2.5 円筒形フェライト磁石の中心軸上における軸方向の磁場強度分布. 磁石端面を位置の基準にとり、磁石から離れる向きを正方向とする.

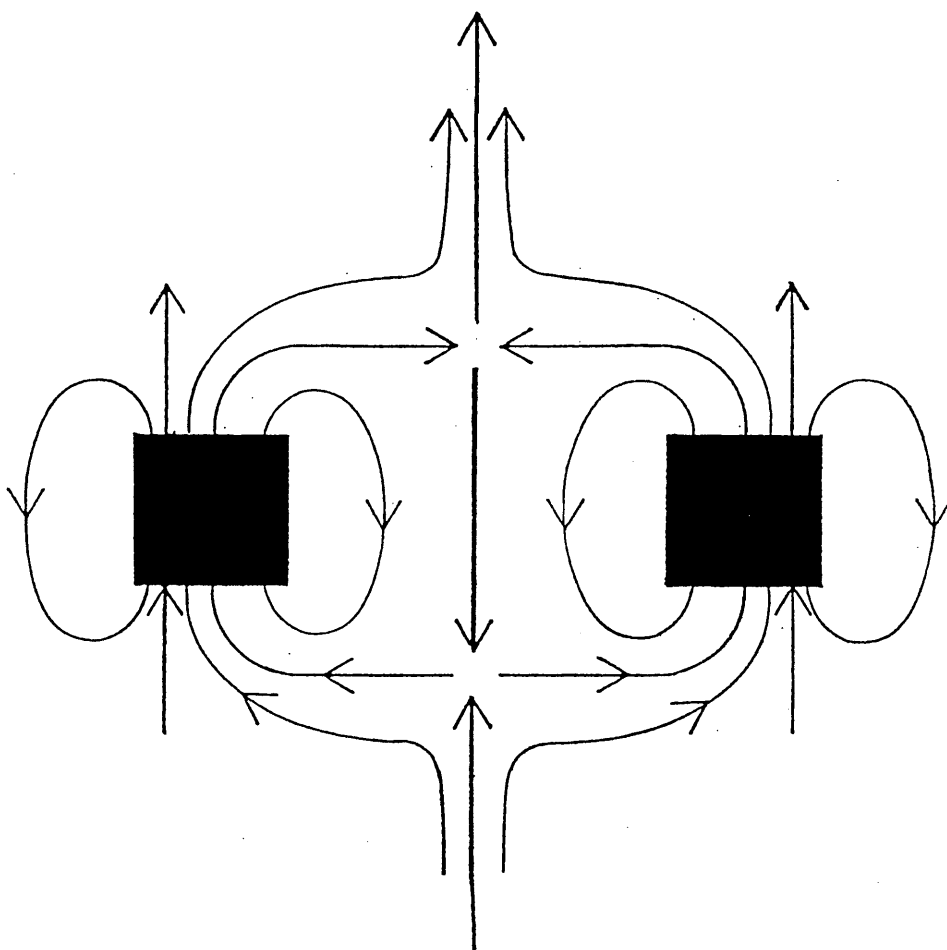


図1.2.6 円筒形フェライト磁石周辺の磁力線

るように、磁石から離れた位置での向きと磁石の両端面にはさまれた磁石円筒内部での向きとは逆転している。そこで磁石円筒内部での中心軸上の軸方向の磁場の向きをもってフェライト磁石が有する磁場の向きと呼ぶことにする。放電特性の測定は、円形コイル電流値とアルゴンガス圧を変えて、フェライト磁石の磁場 (F_z) の向きとミラー磁場の中心軸上における軸方向の磁場 (B_z) の向きが同じ場合と逆の場合について実施した。実験結果を図1.2.7(a)–(f)に示す。図に示された放電特性をミラー磁場がない状態での特性を基準に比較すると、 B_z の向きと F_z の向きが逆の場合、磁場の印加により放電電圧が高くなり、これに対して両方の磁場の向きが同じ場合、放電電圧が低下し、放電電源の負荷が軽減される。さらに実際に放電状態を観察すると、両方の磁場の向きが逆の場合では放電が不安定であるのに対して、向きが同じ場合では安定であった。これらの結果から、コーティングはミラー磁場の向きとフェライト磁石の磁場の向きを同じ向きに設定して実施する。両方の磁場の向きが同じ場合、ミラー磁場印加の効果は、ガス圧が0.13 Paの場合を除いて、コイル電流値が最も低い5 Aとそれより高い電流値とでほとんど差がない。従って、コーティング実施においては、ミラー磁場の真空容器管軸上の強度が $40 \times 10^{-4} \text{T}$ になるよう、コイル電流値を5 Aに設定することとした。

参考文献

- [1] 赤石憲也、久保田雄輔、船戸康幸：真空 34 (1991) 232.

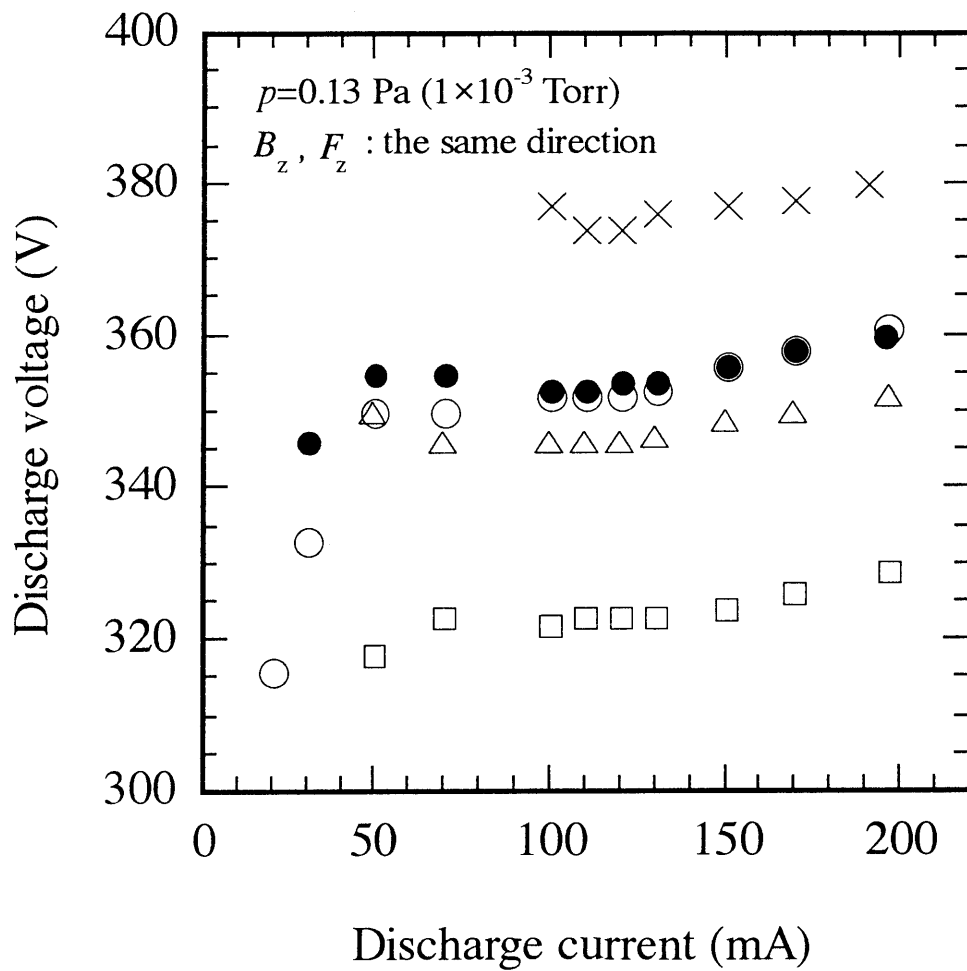
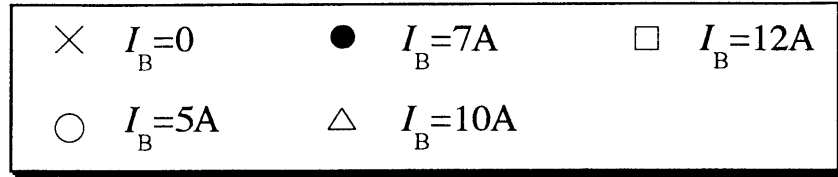


図1.2.7(a) 放電特性： $p = 0.13 \text{ Pa } (1 \times 10^{-3} \text{ Torr})$
 ミラー磁場 (B_z) とフェライト磁石磁場 (F_z) とは同方向.

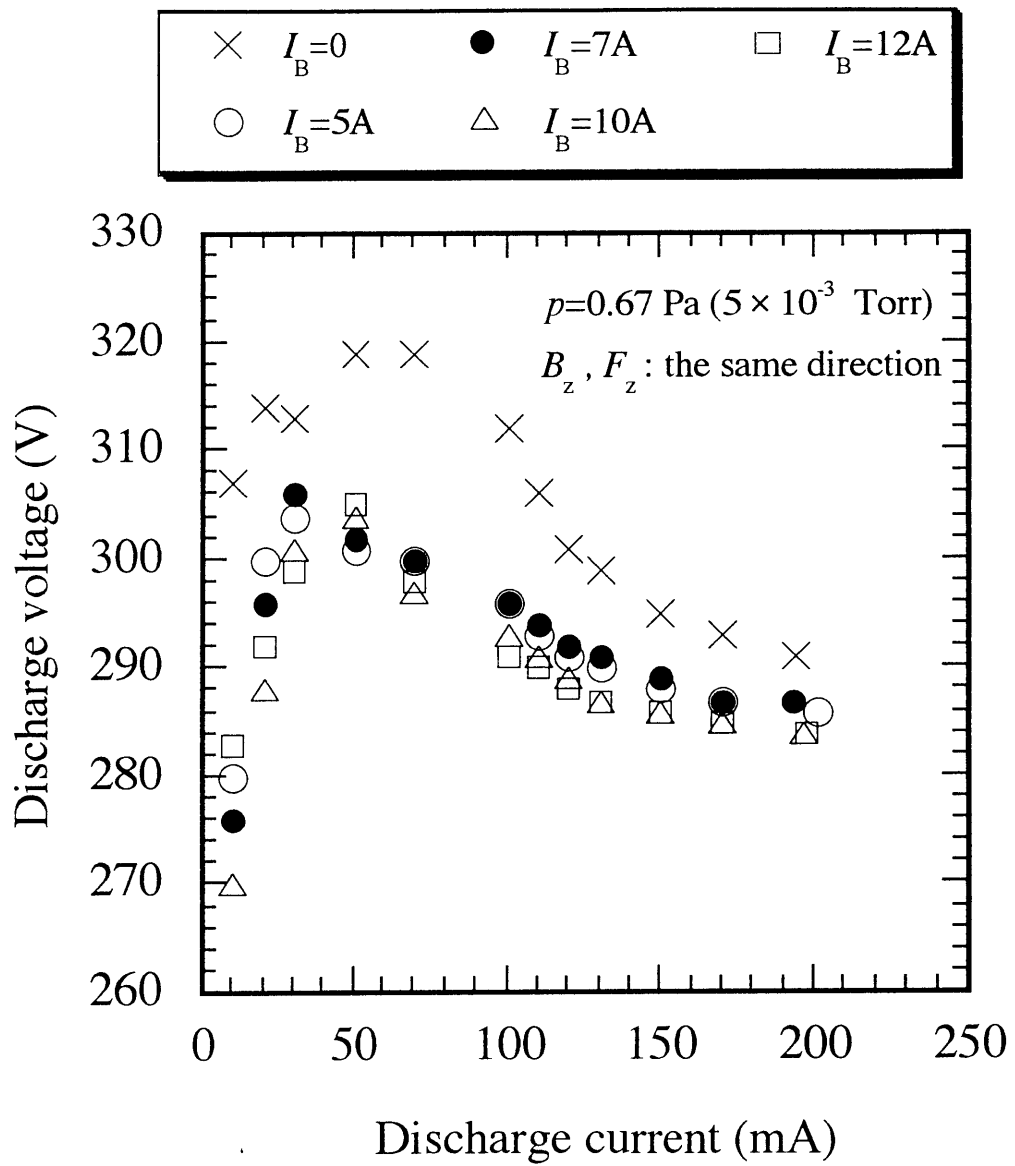


図1.2.7(b) 放電特性 : $p = 0.67 \text{ Pa } (5 \times 10^{-3} \text{ Torr})$
 B_z と F_z は同方向.

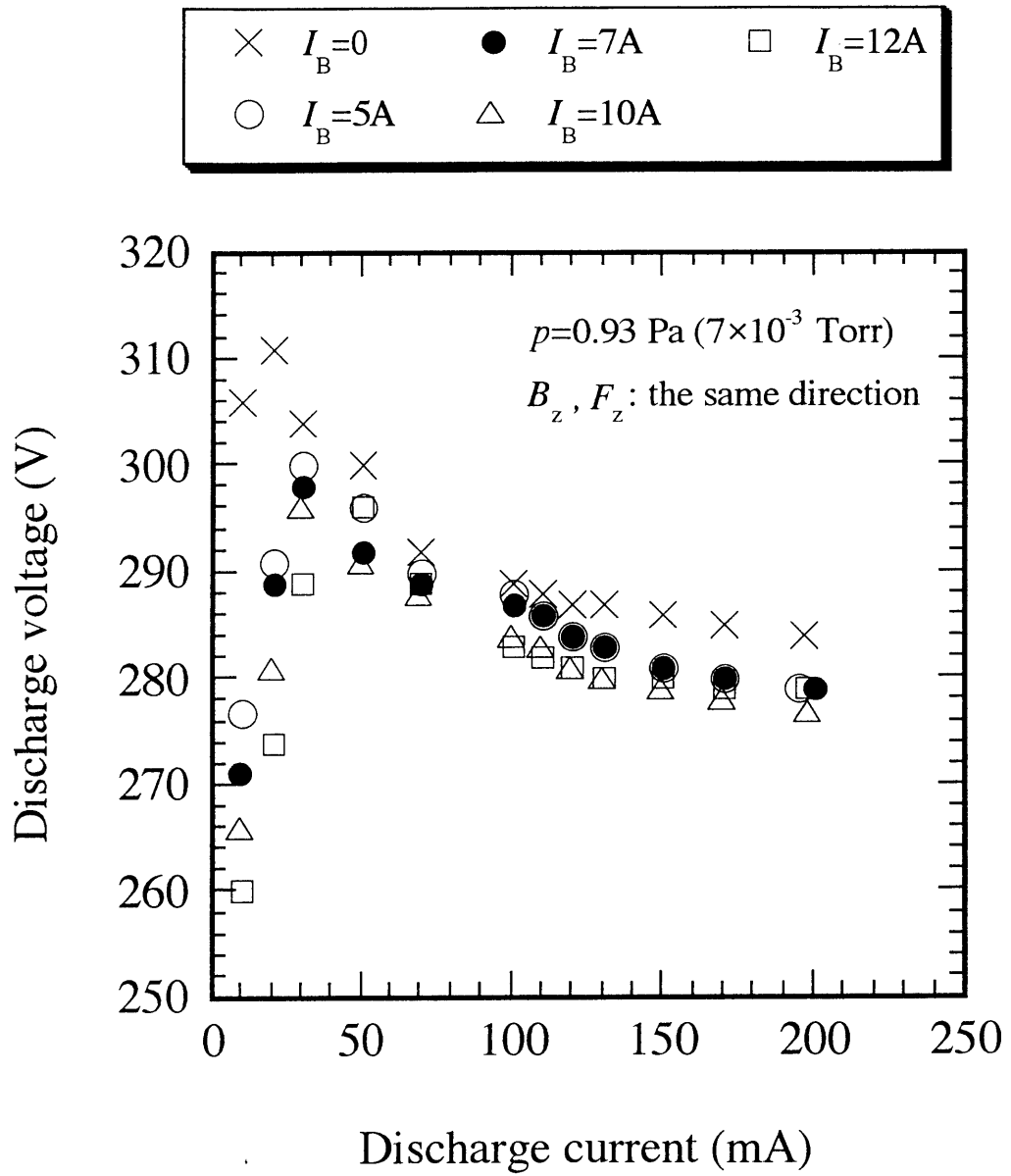


図1.2.7(c) 放電特性： $p = 0.93 \text{ Pa} (7 \times 10^{-3} \text{ Torr})$
 B_z と F_z は同方向.

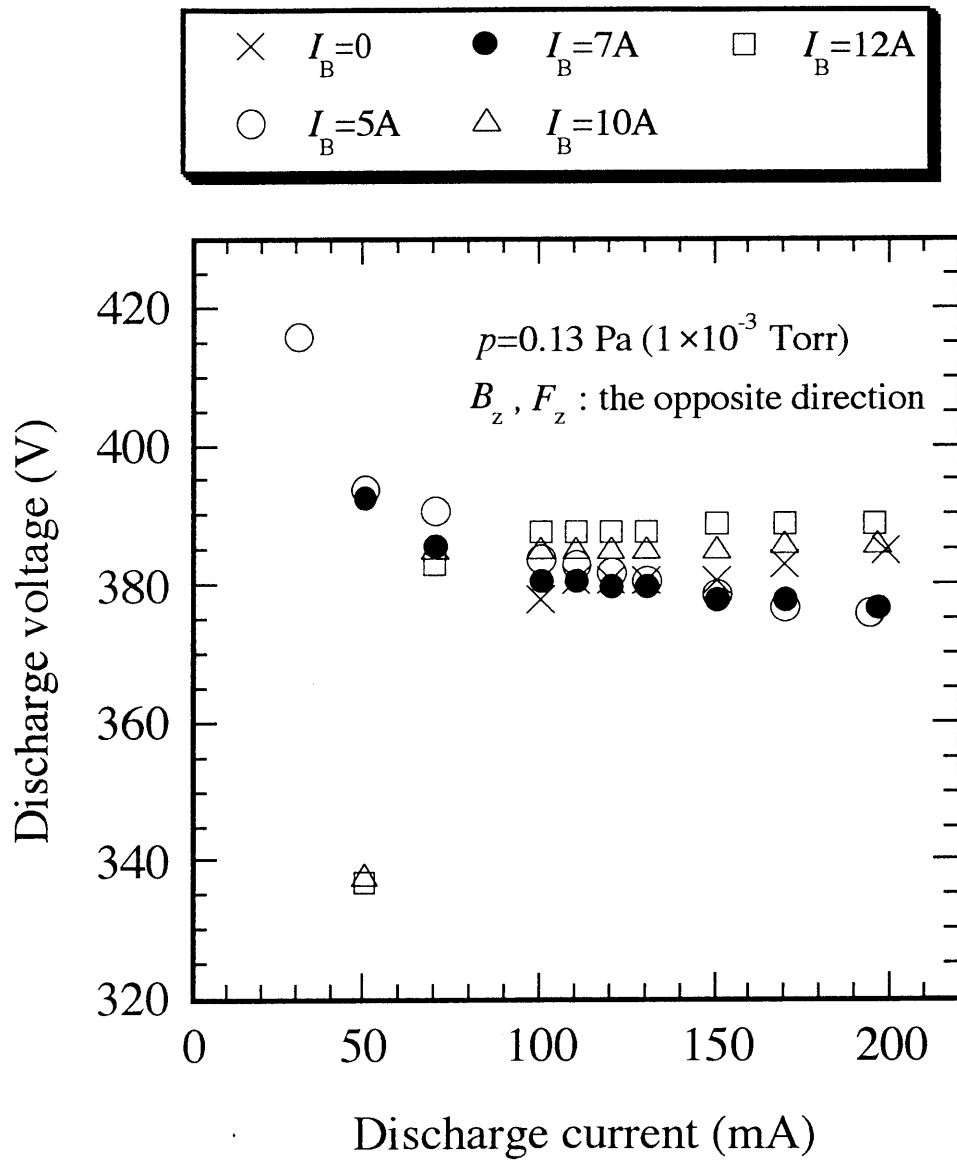


図1.2.7(d) 放電特性： $p = 0.13 \text{ Pa } (1 \times 10^{-3} \text{ Torr})$
 B_z と F_z は逆方向.

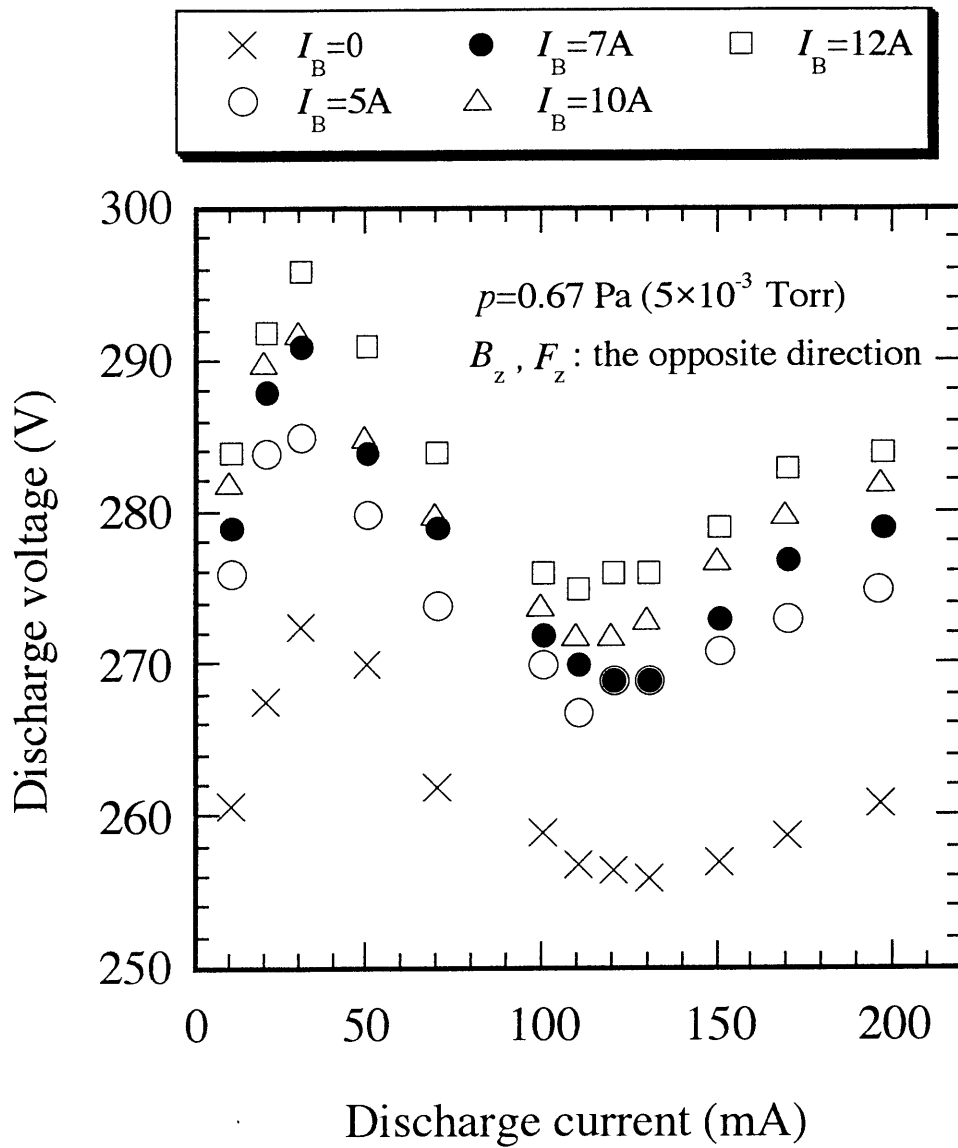


図1.2.7(e) 放電特性： $p = 0.67 \text{ Pa } (5 \times 10^{-3} \text{ Torr})$
 B_z と F_z は逆方向.

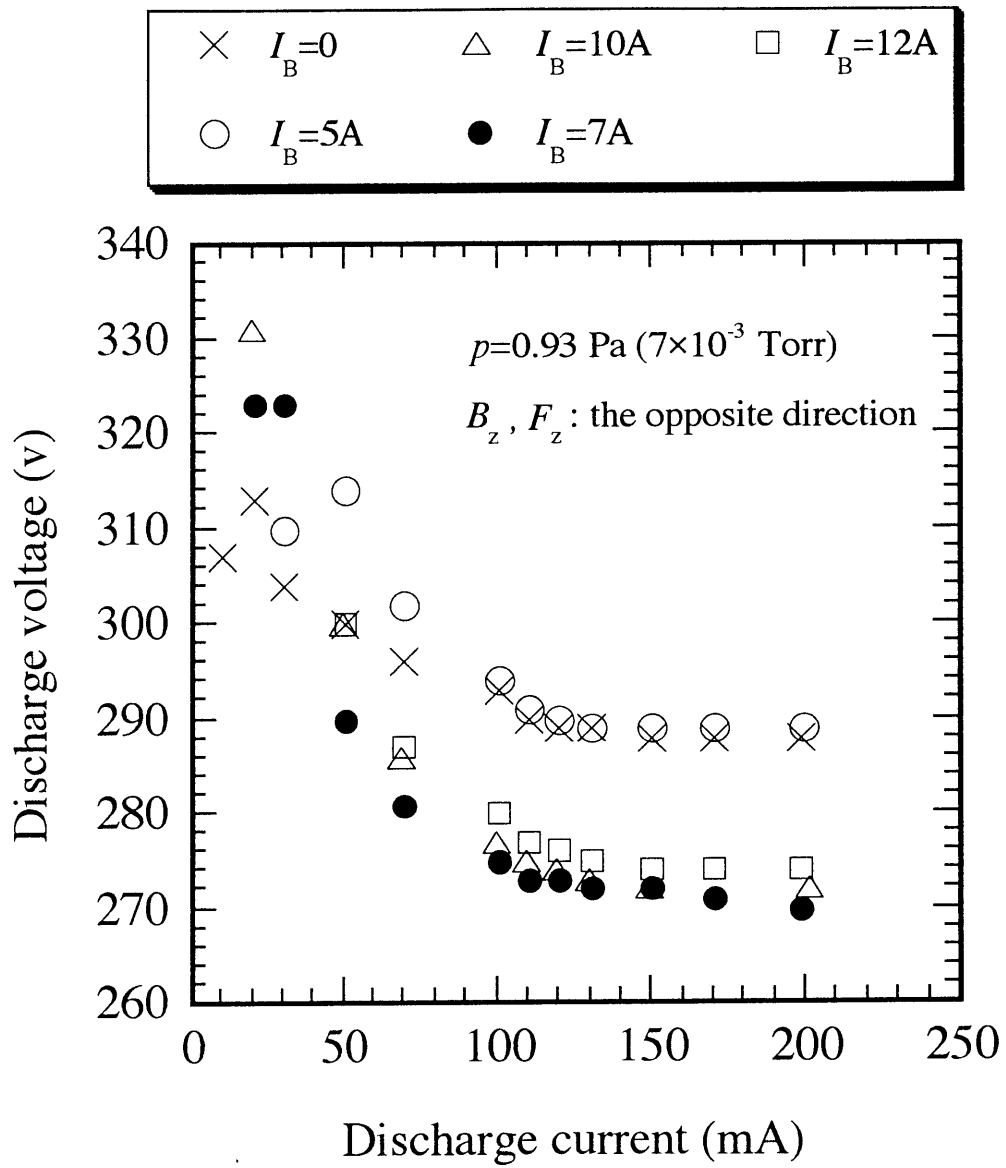


図1.2.7(f) 放電特性 : $p = 0.93 \text{ Pa} (7 \times 10^{-3} \text{ Torr})$
 B_z と F_z は逆方向.

1.3. 膜厚測定信頼性評価とテストコーティング

1.3.1. 薄膜の厚さ測定

真空容器内壁表面上に作製される LaB_x 膜の厚さを測定するために、事前に膜厚測定の信頼性の評価を行った。 LaB_x 膜の厚さは重量法 [1] で測定するため、準備した一枚の薄膜の厚さをこの方法と二光線干渉法 [2] で測定し、二つの方法で得られた値の比較から重量法で得られる膜厚の値の信頼性を評価した。測定に用いた薄膜は、アルミニウム (Al) 基板上に形成された Cu 薄膜で、図 1.2.1 に示したコーティング装置で作製した。この測定で Cu 薄膜を選択したのは次の三つの理由による。即ち、形成される薄膜に光沢があり二光線顕微鏡干渉計が使用できること、スパッタ率が比較的高く成膜しやすいこと (Cu ターゲットを 500 eV のアルゴンイオンでスパッタした場合、スパッタ率は 2 atoms/ion [3])、ターゲットが単体であること、である。

重量法による膜厚測定の具体的手順は、先ずコーティング前に Al 基板の重量を微量直視天びんで測定し、コーティング後に再度重量を計る。その結果得られる重量差とコーティング材料の文献に記載された密度を用いて膜厚を算出する。重量測定には長計量器製作所製 M_1-20 型微量直視天びん (読み取り限度: 0.0001 mg) を用いた。Al 基板の重量は平均 50 mg、コーティング面の標準寸法は 30 mm × 30 mm、また室温での Cu 密度の値として 8.93 g/cm³ [4, 5] を用いた。

測定に用いた二光線顕微鏡干渉計 (オリンパス製、TO 式顕微鏡干渉計 MI) の光路図を図 1.3.1 に示す。一つの光源から出た光線を半透明鏡で二分割し、一方は光沢のある被測定面で反射させ、もう一方は標準反射面で反射させる。これら二つの反射光を再び重ねると干渉し、1/2 波長間隔の明暗の縞を生じる。被測定面に凹凸がある場合、観測される干渉縞にずれを生ずることから、このずれの大きさを測定することにより凹凸の深さを求めることができる。コーティング膜の厚さを測定する場合、膜の端部に光線を当てることにより Cu 膜と Al 基板との境の段差のために干渉縞にずれを生じ、この縞のずれの大きさを測定して膜厚を求めた。光の干渉には波長 0.66 μm の単色光を使用し、この光は光源から放射された光の光路に赤色フィルターを挿入することにより得た。従って干渉縞の明から明あるいは暗から暗までの縞の間隔は 0.33 μm となり、この半波長の値に測定した縞のずれの大きさを掛けることにより膜厚を算出した。

ふたつの方法で得られた膜厚の関係を図 1.3.2 に示す。この図から最小自乗法により、重量法で得られる膜厚値 d_w と二光線干渉法で得られる膜厚値 d_i の間の関係を求めると

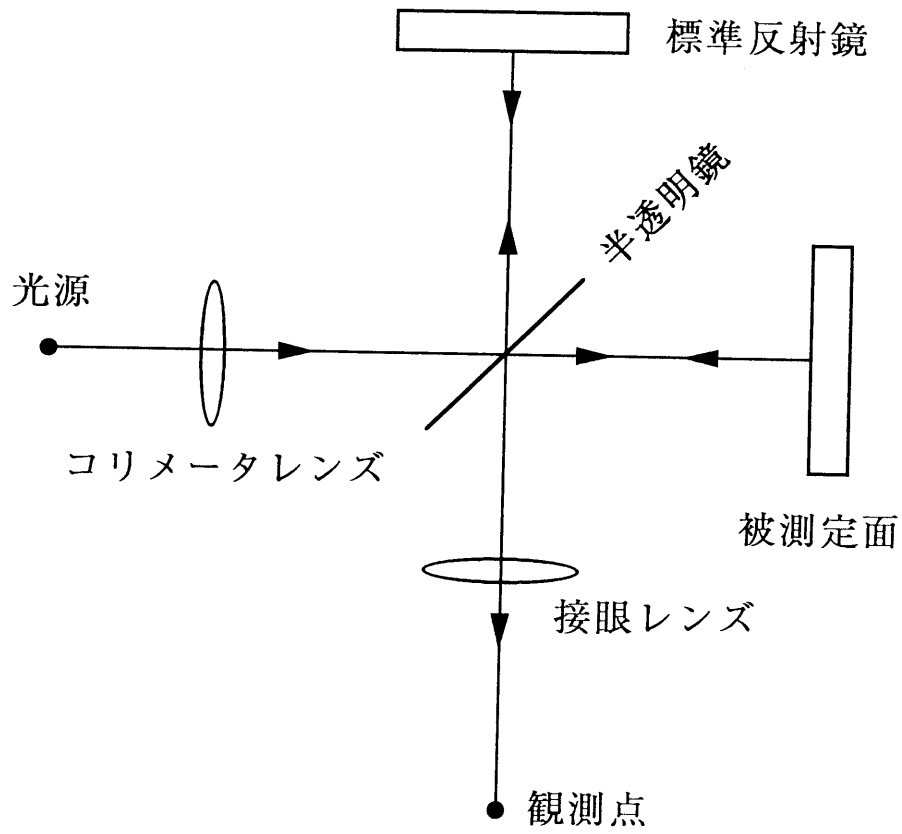


図1.3.1 二光線顕微鏡干渉計の光路図

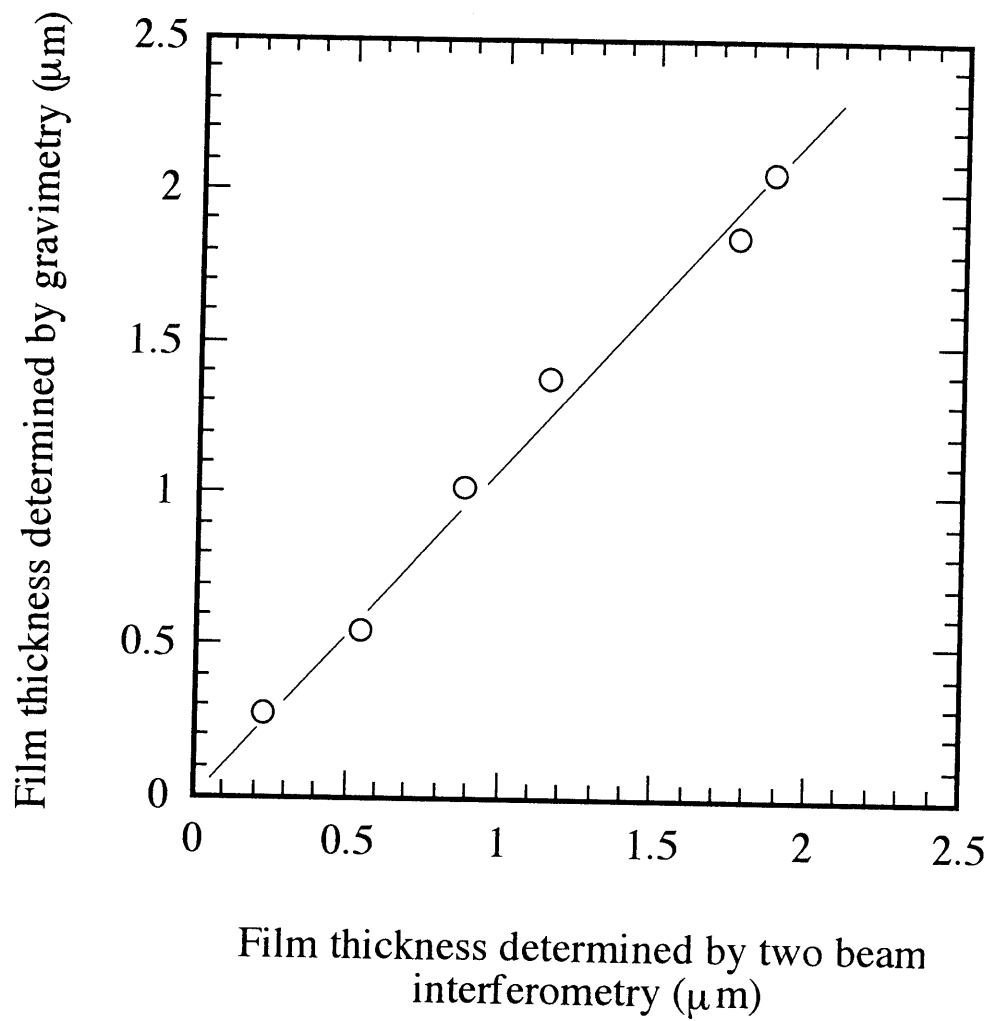


図1.3.2 重量法と二光線顕微鏡干渉計で測定したCu薄膜の厚さの関係

$d_w = (1.1 \pm 0.1) d_i$ が得られた。従って本研究で採用する重量法による膜厚値は、10%の誤差の範囲で真の値に一致する。

1.3.2. テストコーティング

今回製作したコーティング装置で、 LaB_x 膜が真空容器内壁表面にどのような厚さ分布で形成されるかを予測するために、Cu板をターゲットとするテストコーティングを行い、壁面上のCu薄膜の厚さ分布を真空容器の管軸方向および管軸に垂直な容器断面の円周方向について測定した。またターゲットに加えるバイアス電圧を変えてスパッタリングを行い、形成される薄膜の厚さ分布の比較から最適なバイアス電圧を決めた。

バイアス電圧が薄膜の厚さ分布に与える影響を調べるために、バイアス電圧が -50V と -150V でスパッタリングを行い、形成された薄膜の管軸方向の厚さ分布を測定した。このとき膜厚測定用のAl基板は、ターゲットに対向する真空容器内壁表面上に管軸に平行な直線に沿って配置した。放電電圧、放電電流は各々 300V 、 3A でアルゴンガス圧は $6.7 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ($5 \times 10^{-4}\text{Torr}$) に設定した。バイアス電圧が -50V の場合はターゲット電流は 20mA で、 -150V の場合は 80mA であった。いずれの場合もスパッタリングは60分間継続した。膜厚の測定結果を図1.3.3に示す。バイアス電圧が -150V の場合、膜厚はターゲット直上で最大になり、そこから離れるにしたがい緩やかに減少していく。これに対しバイアス電圧が -50V の場合、膜厚はターゲット直上の面のみ突出し、その面から外れると急速に減少し、膜厚の一様性が悪くなる。二つの測定結果を比較すると、バイアス電圧を小さくしてターゲット電流を減らすと、膜厚は単にそれに比例して薄くなるのではなく、膜厚分布の一様性に差を生ずることがわかった。これらの結果から、ターゲットのバイアス電圧として -150V を加えることにした。膜厚分布に差を生ずる原因としては、バイアス電圧を小さくしたことによりスパッタ粒子のエネルギーが全体として低下したことが考えられる。

真空容器の円周方向の膜厚分布に関しては、管軸に垂直な断面内でターゲット面に垂直な方向から測った角度を θ として、 $\theta = 0^\circ$ 、 40° および 60° の方向の内壁上にAl基板を配置し（図1.3.4）、膜厚を測定した。これら円周上3地点の膜厚を、管軸方向の異なる6カ所で測定した。コーティングは上述の管軸方向の膜厚分布測定の場合と同じ条件で実施し、スパッタリング時間だけ120分間に変更した。結果を図1.3.5に示す。ターゲットと同じ断面内にあるAl基板上では、膜厚に角度による差はないが、基板が管軸方向にターゲ

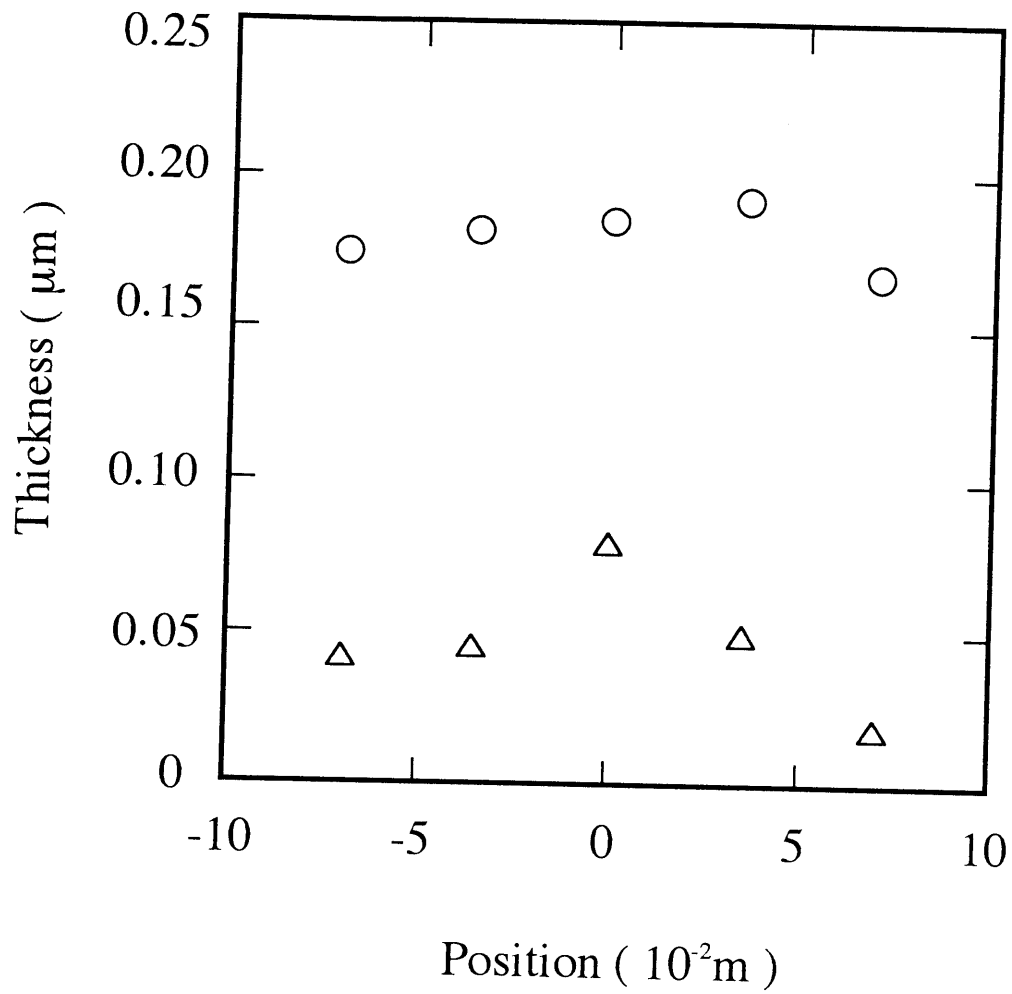


図1.3.3 Cu薄膜の管軸方向膜厚分布.
バイアス電圧：-150 V (○)、-50 V (△).
横軸はターゲットの位置を基準にとる.

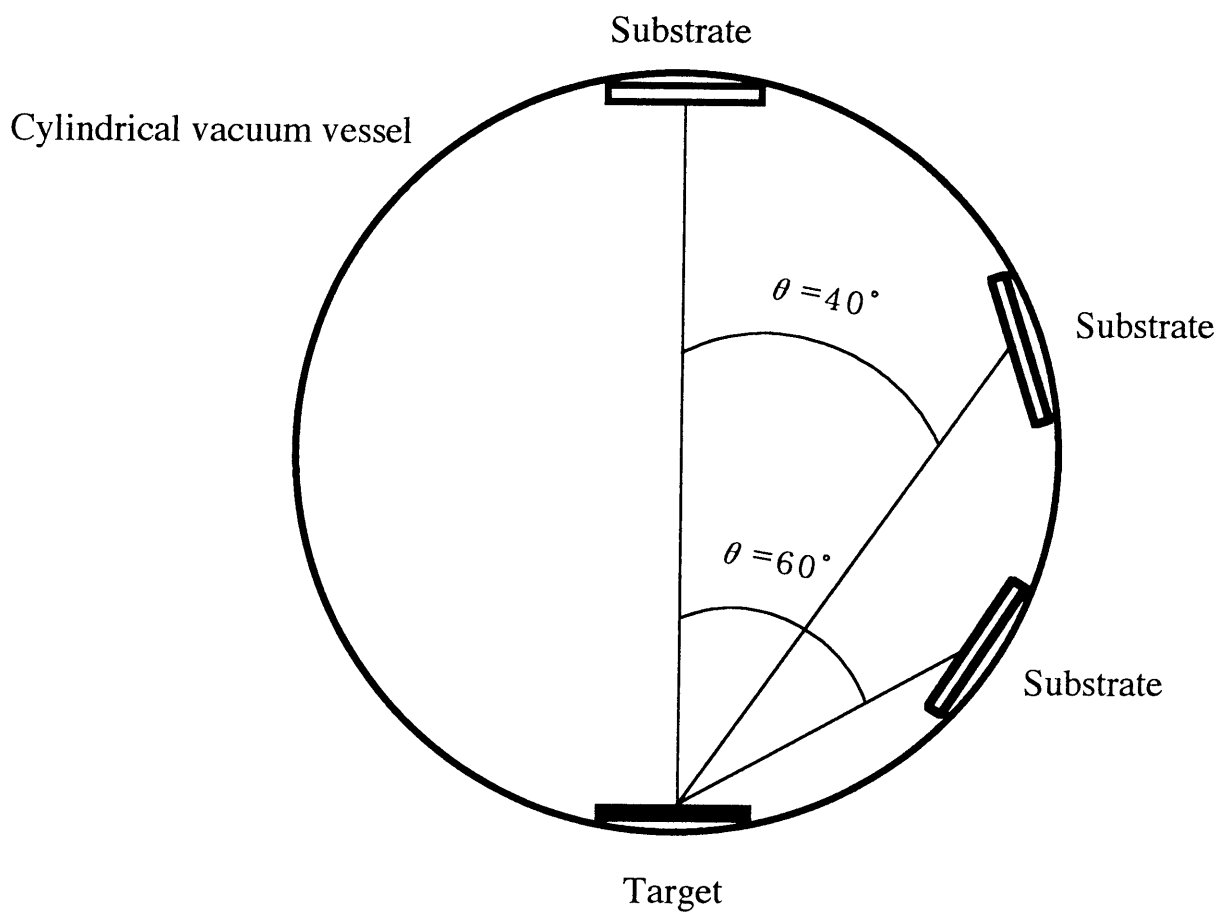


図1.3.4 円周方向膜厚分布測定用基板の配置図

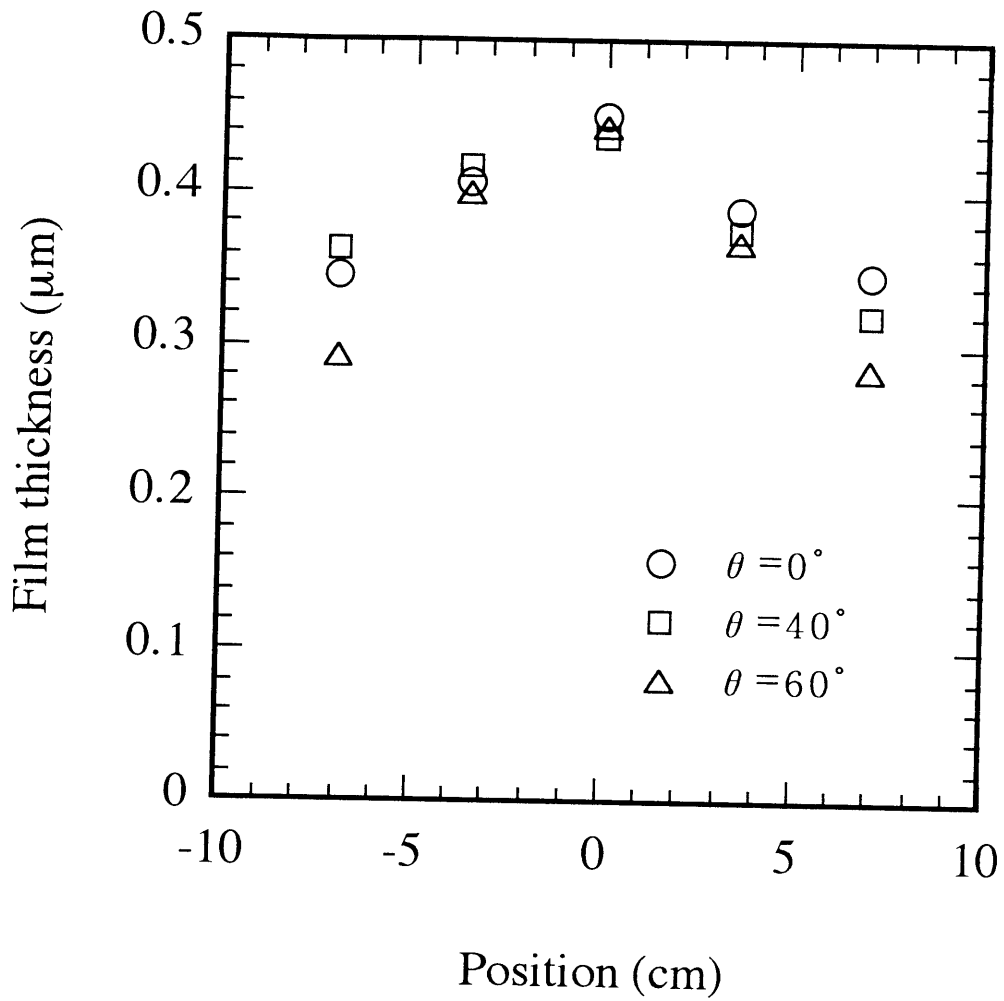


図1.3.5 管軸方向5地点におけるCu膜厚の円周方向角度依存性. 横軸はターゲットの位置を基準にとる.

ットから離れると、膜厚に角度による差が生ずる。

膜厚が円周方向の角度依存性を有する原因として、単位時間当たりに基板表面に入射するスパッタリング原子の数、即ち粒子束が角度依存性を有することが考えられる。そこでこの粒子束を理論的に評価してみる。粒子束を計算する基板の位置は、円周方向にはターゲット表面に垂直な向きから測って角 θ で、管軸方向にはターゲットの位置から z だけ離れているとする。また基板の表面積を A 、真空容器の直径を D 、ターゲット面上のスパッタ点から基板面を見込む立体角を Ω とし、スパッタリング原子の角度分布は余弦則 [6] に従うとすると、基板上に入射するスパッタリング原子の粒子束 Φ は

$$\Phi \propto \cos\theta \cdot \Omega = \frac{A}{D^2} \left\{ 1 + \left(\frac{z}{D \cos\theta} \right)^2 \right\}^{-\frac{3}{2}} \quad (1.3.1)$$

となる。実験と同じ条件 $D=16\text{cm}$ 、 $-10\text{cm} \leq z \leq 10\text{cm}$ をこの式に代入し、 $\theta = 0^\circ$ 、 40° および 60° について粒子束を計算した結果を図1.3.6に示す。この結果をみると、 $z = 0$ では

$$\Phi \propto \frac{A}{D^2} \quad (1.3.2)$$

となるため粒子束に円周方向の角度依存性がなくなる。これに対して基板の位置が管軸方向にターゲットの位置から離れると、基板に入射するスパッタリング原子の粒子束に角度による差が現れ、角 θ が大きいほど粒子束は小さくなる。このような傾向は、実測された膜厚の円周方向の角度依存性とよく一致しており、スパッタリング原子の粒子束が角度依存性を有することが、膜厚が円周方向に分布を有する主要な原因と考えられる。

1.3.3. 結論

以上の測定結果をもとに、重量法で得られる膜厚測定値の信頼性およびコーティング装置で作製される薄膜の厚さ分布について以下のように結論した。

- (1) 重量法で測定した膜厚値 d_w と二光線干渉法で測定した膜厚値 d_i の間には $d_w = (1.1 \pm 0.1) d_i$ なる関係がある。即ちここで定めた重量法による測定値は真の値の10%の誤差の範囲内にある。
- (2) ターゲットに加えるバイアス電圧を -150V に設定すると、管軸方向の膜厚の分布は、

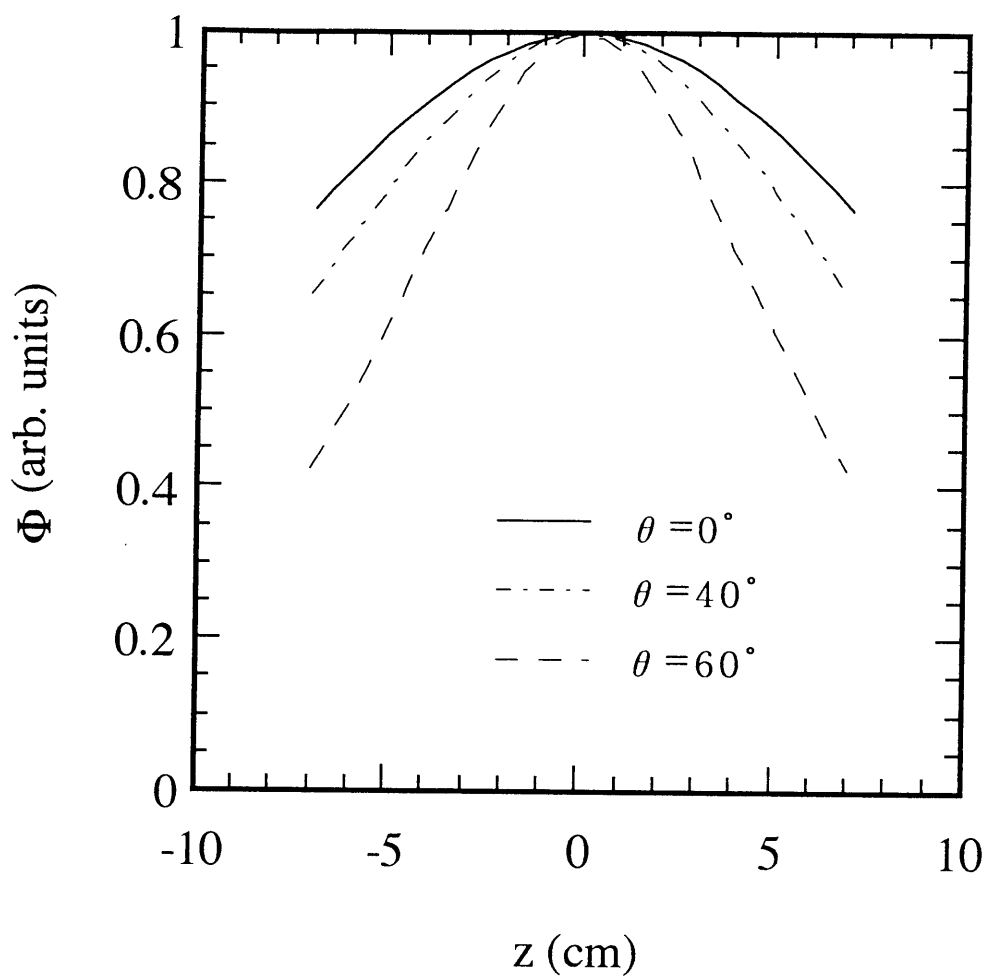


図1.3.6 基板上に入射するスパッタリング原子の粒子束が有する円周方向角度依存性の理論予測。
 基板の位置は、ターゲット表面に垂直な線から測って 0° 、 40° 、 60° の向きの真空容器円周上で、管軸方向にはターゲットの位置から z だけ離れているとする。

ターゲットの位置を中心に緩やかに変化した形になり、 -50V に設定すると中央部が突出した形になる。このためターゲットに加えるバイアス電圧は -150V に決める。

- (3) 膜厚の円周方向の角度分布は、ターゲットと同じ断面内では角度による膜厚の差はなく、管軸方向にターゲットから離れるとともに膜厚に角度による差が現れる。このような膜厚の円周方向の角度依存性は、基板上に入射するスパッタリング原子の粒子束が円周方向の角度依存性を有することに起因する。

参考文献

- [1] 金原粲：応用物理 33 (1964) 484.
- [2] 延命久司：応用物理 33 (1964) 480.
- [3] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara: IPPJ Report (Institute of Plasma Physics, Nagoya University) IPPJ-AM-32(1983).
- [4] 飯田修一、大野和郎、神前熙、熊谷寛夫、沢田正三編：新版 物理定数表（朝倉書店、1978年） p. 20.
- [5] 国立天文台編：理科年表（丸善、平成5年） p. 438.
- [6] 金原粲：スパッタリング現象（東京大学出版会、1984年）第2章.

1.4. LaB_x コーティング

1.4.1. コーティング容器の排気特性

パイレックスガラス製真空容器の内壁表面全体にわたってLaB_x 薄膜をその場コーティングで作製し、真空容器内に残留する水分子の低減に対する成膜の効果を調べた。実験は図1.4.1に示した手順にしたがって実施した。すなわち、①成膜前の大気圧からの排気、②プラズマ生成とスパッタリング、③スパッタリング終了後の排気と到達圧力の確認、④大気曝露と排気、である。このうち④大気曝露と排気は2回繰り返して実施した(2回とも室温25℃、湿度70%)。電離真空計による全圧測定とQMFによる残留ガス分析は、スパッタ中を除く全排気過程で、排気時間の経過と共に行った。真空容器を大気に曝したときの室温、湿度および真空容器の大気曝露継続時間は図中に記入してある。

スパッタリングにはアルゴンプラズマを利用し、その生成条件は、アルゴンガス圧 $5.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ($4.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$)、放電電圧300V、放電電流3Aである。2個のLaB₆ターゲットを真空容器の底部に管軸と平行に配置し、アルゴンイオンでそれぞれ100分ずつスパッタした。スパッタリングの様子を図1.4.2に示す。作製されたLaB_x 膜の厚さを重量法で測定するために、Al基板を真空容器内壁表面上の2箇所に配置した。一つは水平に置かれた真空容器のターゲット直上の内壁表面で、いま一つはふたつのターゲットの中間点の真上の内壁表面である。ターゲット直上の膜厚は $0.64 \mu\text{m}$ 、中間点では $0.59 \mu\text{m}$ であった。成膜前と成膜後のガラス製真空容器の外観を図1.4.3に示す。

この様にして作製したLaB_x 薄膜の効果を調べるために、ガラス製真空容器に膜がコーティングされている場合とコーティングされていない場合についてそれぞれ真空容器の排気特性を測定し、それらを互いに比較した。測定結果を図1.4.4に示す。時間軸の基準は、大気開放状態から排気した場合は排気開始時点とし、スパッタリング終了直後からの排気の場合はスパッタリング終了時点とする。この図から成膜直後に圧力が低下したことがわかり、到達圧力を比較すると成膜前の1/2に下がった。また成膜した容器をいったん大気曝露した後の排気特性を成膜していない容器の大気圧からの排気特性と比較すると、同じ排気時間では常に成膜した容器の圧力の方が低くなっており、従って目標圧力に到達するまでの排気時間は成膜容器の方が短くなる。例えば真空容器を大気圧から $1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($1.1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$) まで排気するのに要する時間を比較すると、成膜前では1700分を要したものが成膜後では700分と排気時間が1000分短縮され、成膜前の40%の時間で排気できた。成膜容器の大気曝露とそれに続く真空排気という過程は連続して2回繰り返して

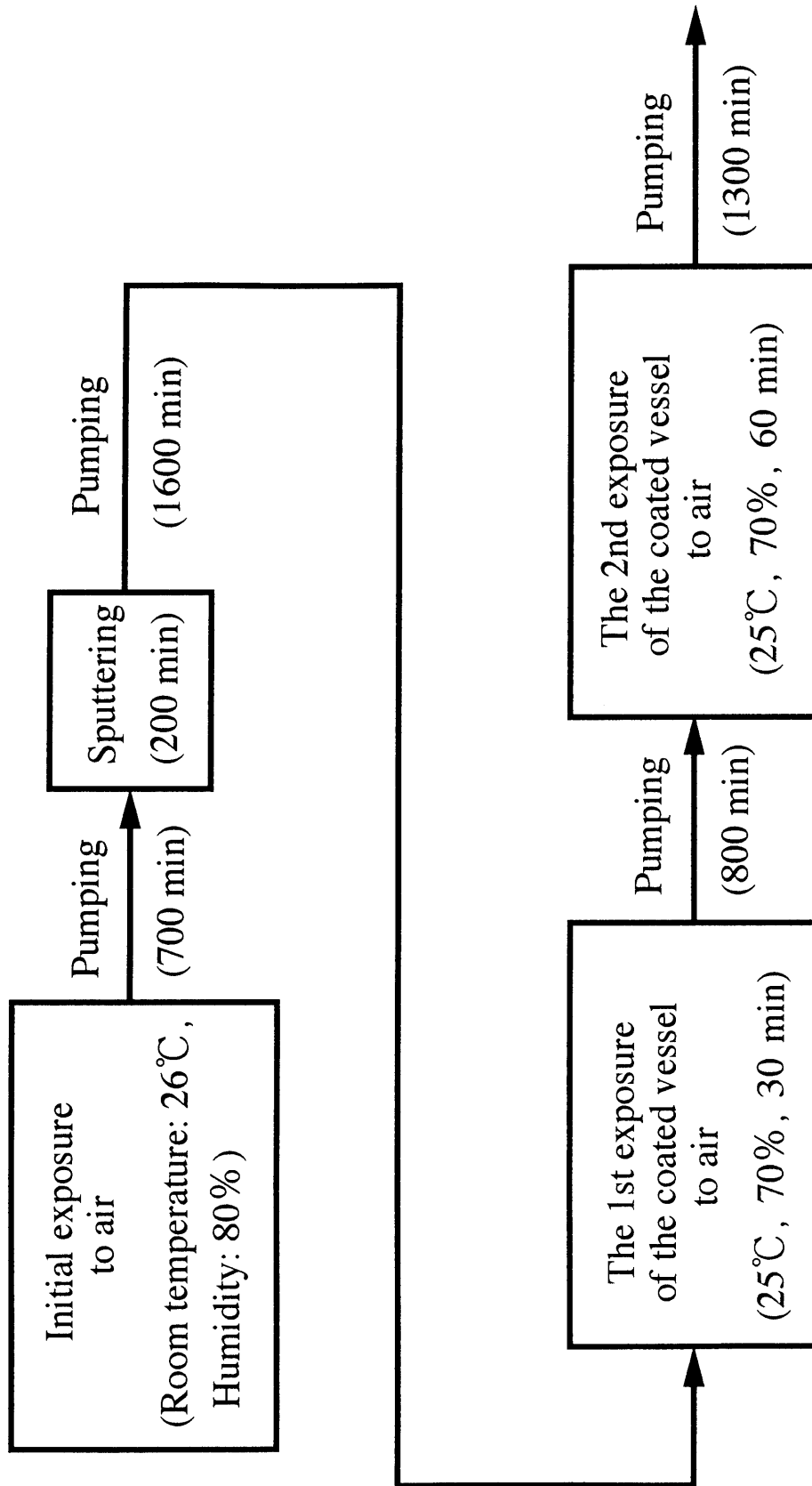


図1.4.1 パイレックスガラス製真空容器を用いたLaB_x膜コーティング実験の手順



図1.4.2 スパッタリングのためにLaB₆ターゲットに向かって
曲げられたアルゴンプラズマ柱



図1.4.3 ガラス製真空容器の外観。
右側： LaB_x 膜をコーティングした容器。
左側：コーティングしていない容器。

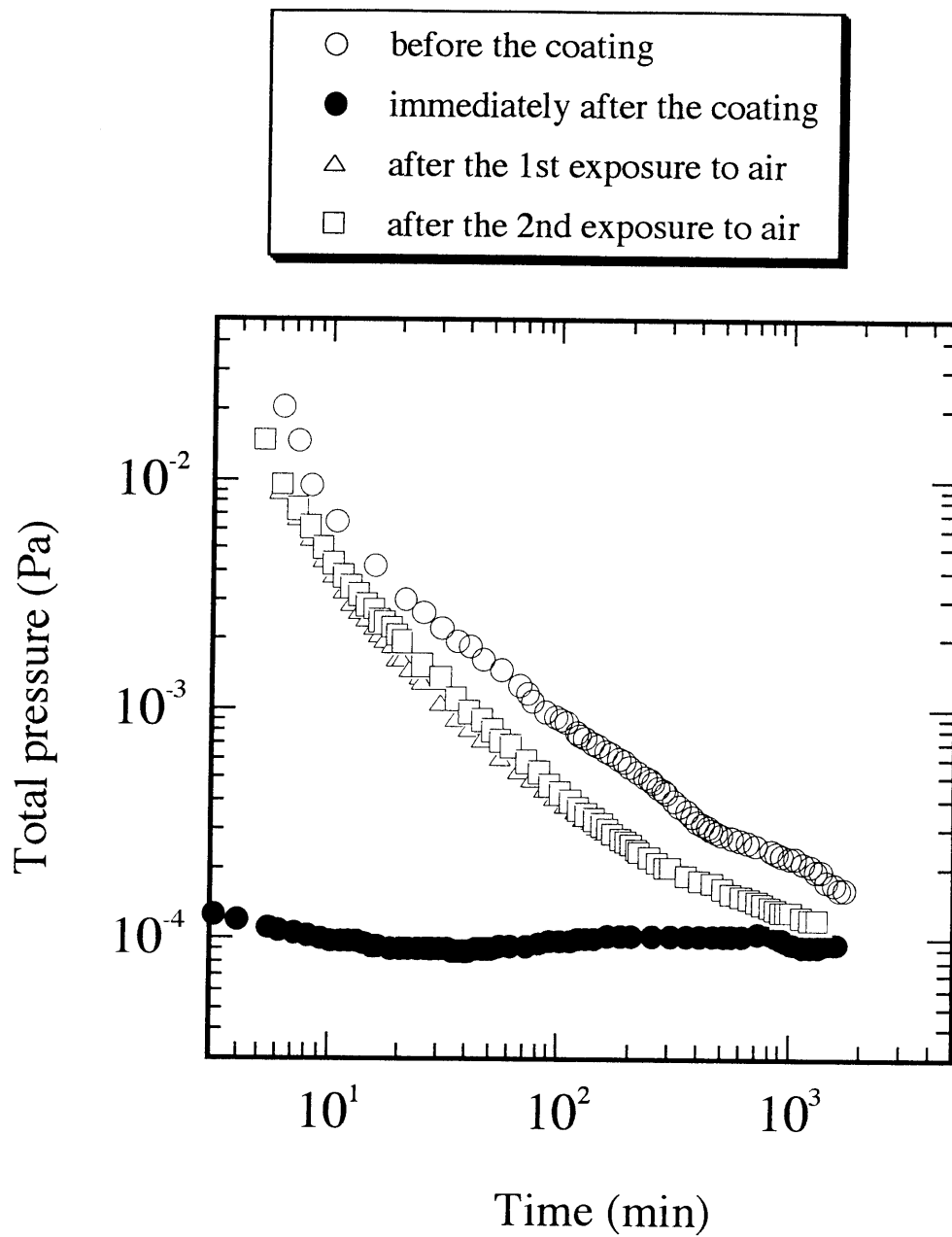


図1.4.4 LaB膜をコーティングしたガラス製真空容器の排気曲線。
 時間軸の基準は、大気圧からの排気開始時点あるいは
 スパッタリング終了後の排気開始時点とする。

実施され、排気特性の再現性が良いことを確認した。

成膜前、成膜直後および成膜容器を大気曝露した後の各排気過程における真空容器の残留ガス分析結果を図1.4.5に示す。図1.4.4に示された圧力変化を図1.4.5の残留ガス分析結果と比較すると、薄膜形成による圧力低下は水分子の減少とよく対応しており、LaB_x膜コーティングが残留水分子の低減に有効であることがわかる。

1.4.2. コーティング膜の作用の評価

成膜前と成膜直後の残留ガス成分を図1.4.5 (a)、(b)で比較すると、成膜前の主要な残留ガス成分であった水分子がコーティングにより最も大きな減少を示しており、図1.4.4に示された成膜直後の圧力低下が水分子の低減に依ることがわかる。ところで一般にコーティングによる水の分圧低下現象の機構として、成膜壁で発生した排気作用あるいは膜によるガス放出抑制作用が考えられているが [1]、排気作用についてはその存在が実験的に確認されている [1、2]。しかし圧力低下が全て膜の排気作用に起因するという確証はなく、ガス放出抑制作用の寄与も否定できない。個々の事例については壁面温度や真空容器の内部構造等実験条件が異なるため、圧力低下がどちらの作用に起因するかを速断することは出来ない。そこで、図1.4.4に示されたスパッタリング直後の圧力低下に対して、これら二つの作用を別個に仮定して測定された現象を両面から整理する。

まず、圧力低下が膜による排気作用に起因すると仮定する。薄膜をコーティングされた壁の排気速度 S_f は、成膜前後で圧力平衡式を作ることにより、次式で与えられる。

$$S_f = S_p \left(\frac{p}{p'} - 1 \right) \quad (1.4.1)$$

S_p は使用したターボ分子ポンプの排気速度 ($S_p = 0.16 \text{ m}^3/\text{s}$ for N_2)、 p および p' は成膜前後の水の分圧である。 p 、 p' に測定値を代入し、コーティング壁の幾何学的表面積 A ($A = 0.174 \text{ m}^2$)を考慮すると、 $S_f/A = 4.5 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ を得る。森等は電子ビーム蒸着法でLaB_x膜を作製し、膜の水分子に対する排気速度として $4.9 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ を得ており [3]、今回得られた値はこの値とほぼ等しく、LaB_x膜が成膜法によらず水分子に対して一定の排気作用を有することが明らかとなった。

次に、圧力低下の原因が膜のガス放出抑制作用であると仮定すると、薄膜による管壁からのガス放出抑制率を R として、成膜前後の圧力平衡式から (1.4.1) 式に対応して

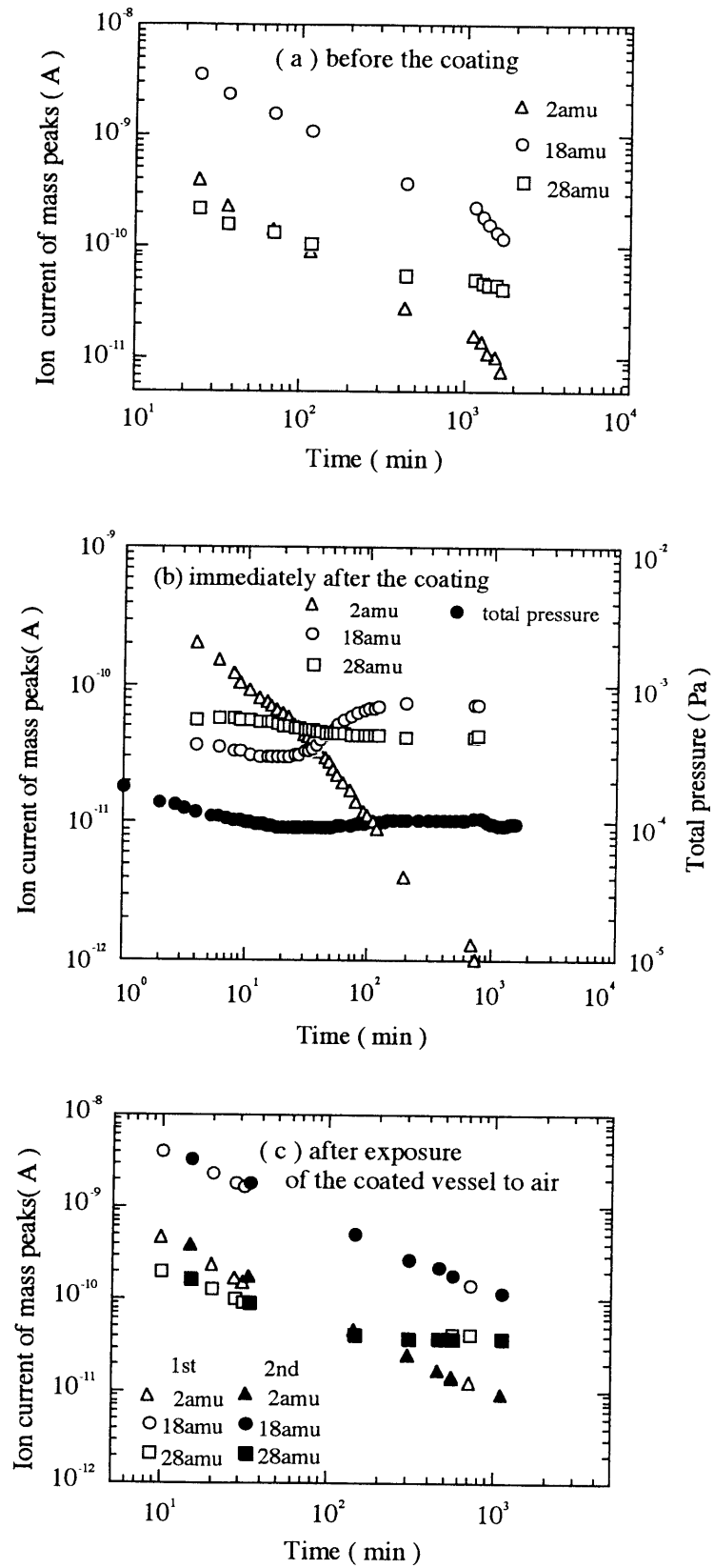


図1.4.5 ガラス製真空容器の残留ガス分析結果

$$R = 1 - \frac{p'}{p} \quad (1.4.2)$$

を得る。測定値を代入すると $R=0.56$ となる。この結果は、壁からのガス放出がまだ続いており、成膜をさらに進めて一段のガス放出の抑制が可能であることを意味する。

成膜容器の大気曝露後の排気過程に関しては、成膜前の容器に比べて圧力が速く低下し、その分だけ排気時間が短縮された。図1.4.5(c)に示された残留ガス分析結果をみると、残留ガスの主要な成分は水分子で、その時間的な減少に対応して図1.4.4に示されたように圧力が低下しており、圧力の低下が水分子の減少で決まることがわかる。しかもこの結果は良い再現性を示した。真空容器の大気曝露により膜表面は水分子や酸素分子の吸着で飽和しているので、圧力低下の原因として膜の排気作用は期待できず、膜表面が水分子の吸着に対して不活性化されたこと或いはまた成膜で壁表面が平滑化されたことにより、壁面上の水分子の吸着量が減少したことが考えられる。

1.4.3. 結論

以上の測定結果をもとに、結論は次のように述べられる。

- (1) 作製した LaB_x 膜は残留水分子の低減に有効に作用し、水分子に対する膜の排気速度は $4.5 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ である。この値は電子ビーム蒸着法で作製した LaB_x 膜の値とほぼ等しく、 LaB_x 膜は成膜法に依らず水分子に対して一定の排気作用を有する。
- (2) 成膜容器を大気曝露の後排気すると、成膜していない容器を大気曝露後に排気した場合に比べて、同じ排気時間で常に成膜容器の方が低い圧力を示し、また一定の圧力まで排気するのに要する時間が成膜により短縮される。成膜容器の方が圧力が低下する原因として、膜表面が水分子の吸着に対して不活性であること或いはまた成膜で表面が平滑化されたことにより、壁表面に吸着する水分子の量が減少したことが考えられる。

参考文献

- [1] 菅井秀郎：核融合研究 **67** (1992) 12.
- [2] U. Schneider et al. : J. Nucl. Mater. **176&177** (1990) 350.
- [3] 森貴叙、赤石憲也、久保田雄輔、本島修、船戸康幸、虫明基、花岡裕：真空 **35** (1992) 642.

1.5. コーティング容器の排気特性比較評価－LaB_x膜、Ti-N膜

1.5.1. 膜の作製

LaB_x膜の作用を異なる種類の膜の作用と比較検証するために、典型的なコーティング材料の一つである窒化チタン (TiN) [1] をスパッタリング用ターゲットとして、LaB_x膜の作製と同じ条件でTi-N膜を作製し、二つの膜の効果を評価した。この実験では真空容器内壁からのガス放出ができるだけ少ない状態で排気特性を測定するために、SUS304ステンレス鋼製真空容器 (直径150mm, 長さ500mm) を使用した。スパッタリング用プラズマの生成は、大気に曝した真空容器を 6.7×10^{-4} Pa (5×10^{-6} Torr) まで排気した時点で開始した。プラズマの生成条件は、アルゴンガス圧 6.7×10^{-2} Pa (5.0×10^{-4} Torr)、放電電圧80V、放電電流4Aで、スパッタリングの継続時間は60分間である。プラズマの電子密度と電子温度はLangmuirプローブで測定し、円柱プラズマの中心軸上でそれぞれ $4 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ 、 $6 \times 10^4 \text{ K}$ であった。

LaB_x膜およびTi-N膜を真空容器の内壁表面全体にわたってその場コーティングし、これら膜で被覆された真空容器の排気特性を成膜直後および大気曝露後に測定した。得られた特性を内壁表面にコーティングしていない生地のままの真空容器の排気特性を基準に、相互に比較した。実験の手順を図1.5.1に示す。真空容器を大気に曝した時の室温および湿度を図中に記入した。いずれの場合も大気に曝した時間は30分間である。

1.5.2. コーティング容器の排気特性比較

排気測定の結果を図1.5.2に示す。時間軸の基準は、大気開放状態からの排気の場合は大気圧からの排気開始時点とし、スパッタリング終了直後からの排気の場合はスパッタリング終了後の排気開始時点とする。このうち内壁表面にコーティングしていない真空容器の排気の様子をみると、圧力 p は時間 t に関して $p \propto t^{-0.82}$ で減少している。ベーキング (加熱脱ガス) 処理していない真空容器のガス放出についての最近の研究 [2] によると、圧力変化の排気時間依存性は次式のようにまとめられることが示されており、

$$p \propto t^{-x}, \quad 0.8 < x < 1.1 \quad (1.5.1)$$

今回の測定結果はこの経験式によく合致している。

二つのターゲットのスパッタリング終了直後からの排気曲線を比較すると、どちらもほ

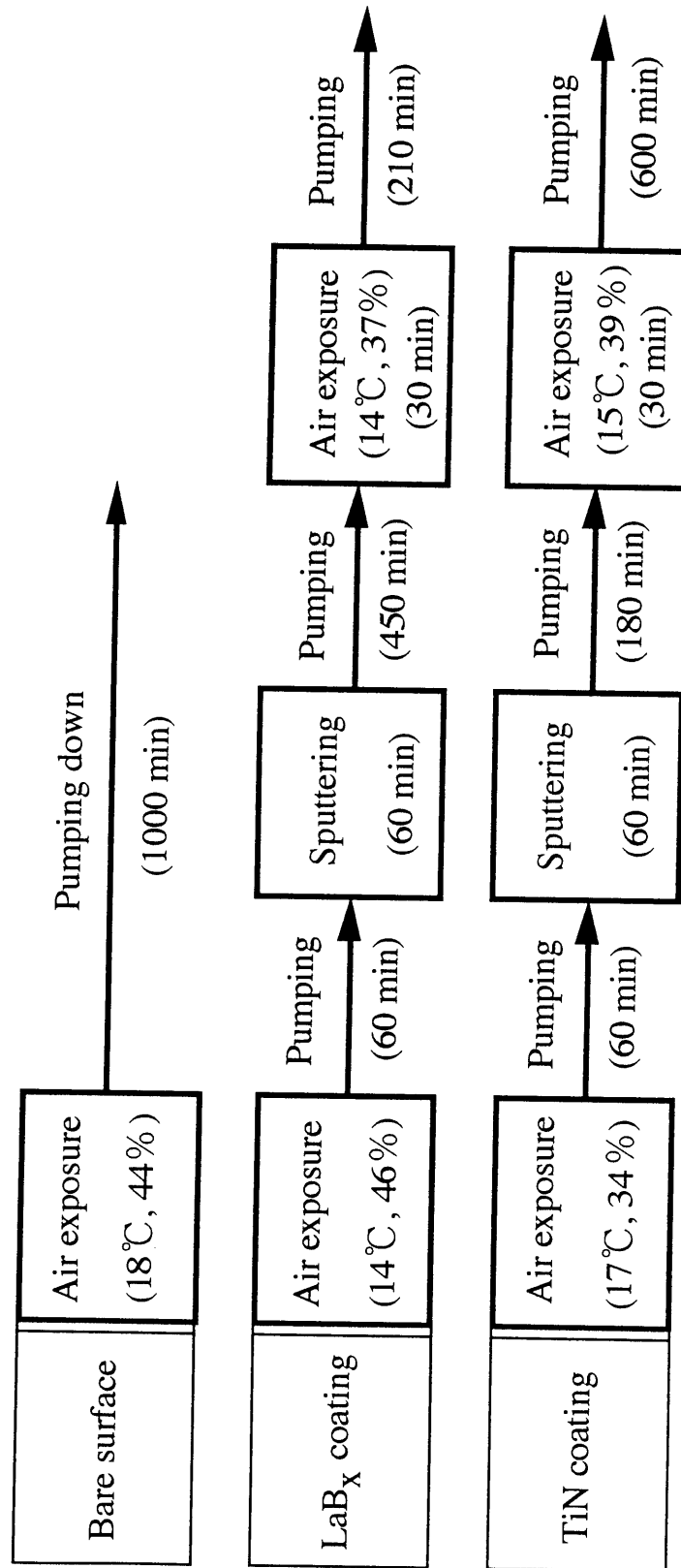


図1.5.1 SUS304ステンレス鋼製真空容器を用いたコーティング実験の手順

- × the bare surface vessel
- immediately after the sputtering of LaB_6
- after air exposure of the LaB_x coated vessel
- immediately after the sputtering of TiN
- ▲ after air exposure of the Ti-N coated vessel

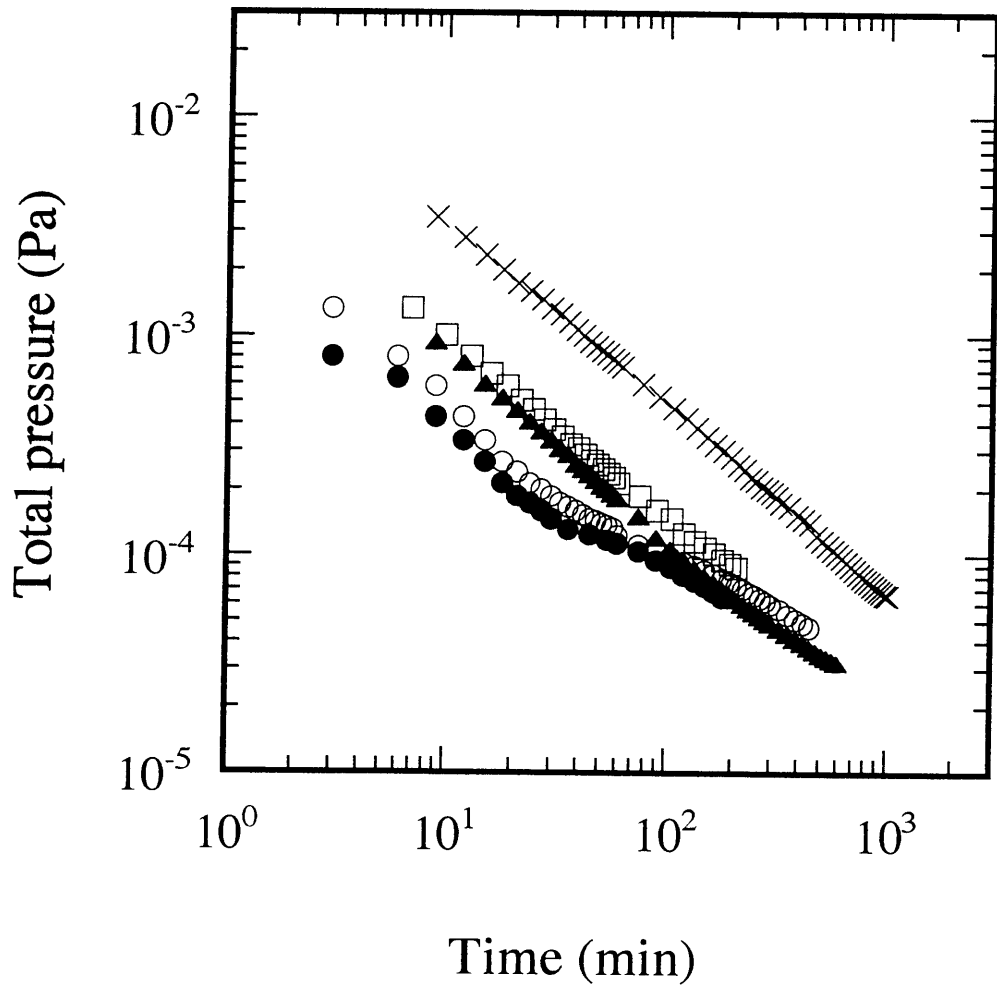


図1.5.2 ステンレス鋼製真空容器の排気曲線。
 時間軸の基準は、大気圧からの排気開始時点あるいは
 スパッタリング終了後の排気開始時点とする。

ほぼ同じ圧力低下を示しており、いずれもコーティングしていない容器より速く圧力が減少している。 $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ($7.5 \times 10^{-7} \text{Torr}$) に達するまでの時間で比較すると、コーティングしていない容器では排気に600分を要したのに対して、 LaB_x 膜をコーティングした容器では220分と排気時間がコーティングしていない容器の37%に短縮された。

真空容器を大気に曝した後の排気過程に関しては、コーティング容器の排気時間がコーティングしていない容器の排気時間に比較して短縮された。例えば LaB_x 膜コーティング容器の場合、大気圧から $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ に達するまでの排気時間は160分で、コーティングしていない容器の排気時間の27%に短縮された。二つのコーティング容器どうしの比較では、 LaB_x 膜をコーティングした容器の圧力低下はTi-N膜コーティング容器の圧力低下よりやや小さく、 $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ に達するまでの排気時間は、 LaB_x 膜コーティング容器の方がTi-N膜コーティング容器より50分長かった。

スパッタリング終了直後からとコーティング容器を大気曝露した後の排気過程の残留ガス分析結果を図1.5.3に示す。図では、残留ガスの時間変化と圧力の時間変化を比較し、互いの対応関係を明瞭にするために、残留ガス分析結果に排気曲線を重ねて示した。図の右側の縦軸がマスフィルターの水分子 ($m/e=18$) のイオン電流値を表す。圧力を表す左側の縦軸とイオン電流値を表す右側の縦軸は、対数目盛の間隔を互いに等しい長さにとっている。この図から、圧力低下の時間的な変化率は水分子のイオン電流値が減少する時間的な変化率とほぼ一致していることがわかる。よってベーキング処理していないステンレス鋼容器では、容器内の全圧の時間的な変化率が容器内に残留している水分子の時間的な減少率で決まる。

コーティング直後の膜の作用機構については、既に1.4.2.で述べたように原因を早計に断定することはできないが、ここでは存在が確認されている膜の排気作用によりスパッタリング終了直後の圧力低下が生じたと仮定して、排気速度で膜の作用の評価を行うことにする。水分子に対する膜の排気速度 S_f と水の分圧との間には式(1.4.1)の関係が成り立つことを1.4.2.で述べた。二つのターゲットのスパッタリング過程で得られた圧力の測定値をこの式に代入し、各々の膜の排気速度を算出する。まず LaB_6 スパッタリング過程では、スパッタリング開始直前の水の分圧は $p = 5.6 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、スパッタリング終了直後の水の分圧は $p' = 8.2 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 、またコーティング面の幾何学的表面積は $A = 0.24 \text{m}^2$ であったので、単位面積当たりの排気速度として $S_f/A = 3.9 \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ を得る。次にTiNスパッタリング過程では、 $p = 5.7 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、 $p' = 8.8 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 、 $A = 0.24 \text{m}^2$ であったので、 $S_f/A = 3.7 \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ を得る。これらの結果から、 LaB_x 膜の水分子に対する排

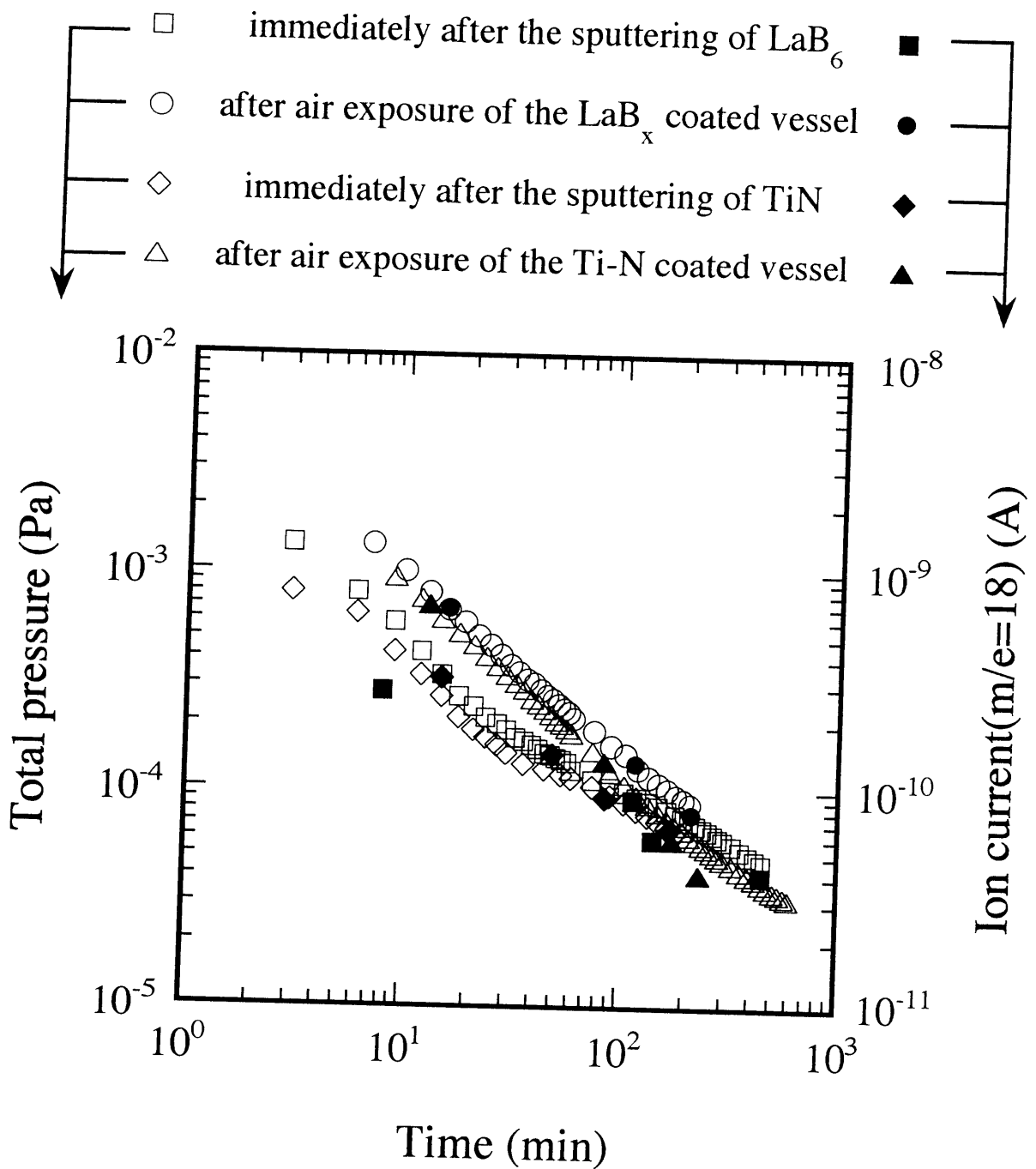


図1.5.3 ステンレス鋼製真空容器内に残留している水分子のマススペクトル強度変化と排気曲線

気作用はTi-N膜と同等であることが確認できた。LaB_x膜の排気速度が1.4.2.で得た値より小さくでたのは、後の1.5.3.で評価してある膜厚が前回の厚さ（0.64 μm）よりかなり薄かった（0.1 μm）ことが大きく影響していると考えられる。

コーティング容器を大気に曝した後の排気過程における圧力が、コーティングしていない容器の大気曝露後の排気過程における圧力に比べて低くなる現象について、1.4.2.では膜表面の不活性化あるいはまた壁表面の平滑化に基づく水分子の吸着量の減少を原因として考えた。ここでは、この様な原因の結果として壁表面からのガス放出量が低下したことにより圧力が低下したと考え、大気曝露後の膜の作用をガス放出率で評価する。単位面積当たりの膜のガス放出率 q_f は、排気方程式から次式で与えられる。

$$q_f = q_w - (p - p') \frac{S_p}{S_f} \quad (1.5.2)$$

ここに q_w はコーティングしていない壁表面の単位面積当たりのガス放出率、 p 、 p' は排気を開始してから任意の同じ時間が経過したときの、各々コーティングしていない容器およびコーティングした容器の圧力、 S_p は真空ポンプ（TMP）の排気速度、 A_f はコーティング面の幾何学的表面積である。そこで、排気開始後100分経過したときの q_f を実測値をもとに算出し、二つの膜で比較する。どちらにも共通で、すでに別に求められている値は、 $q_w = 2.6 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 、 $S_p = 0.16 \text{ m}^3 / \text{s}$ 、 $A_f = 0.24 \text{ m}^2$ 、 $p = 4.9 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ である。LaB_x膜をコーティングした容器に対しては、 $p' = 1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ より $q_f = 3.3 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{s} \cdot \text{m}^2)$ が得られる。他方Ti-N膜をコーティングした容器に対しては、 $p' = 1.1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ より $q_f = 7.0 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{s} \cdot \text{m}^2)$ となる。大気曝露後のLaB_x膜は低ガス放出面を形成しているが、そのガス放出率はTi-N膜のガス放出率と比較すると4.7倍大きい。

1.5.3. XPS（X線光電子分光法）による膜の分析

形成された薄膜中の酸素および金属元素の相対的な濃度分布を、XPS（X線光電子分光法）により膜の厚さ方向について測定した。測定には島津製作所製、ESCA-750を使用した。XPS測定用の膜を形成するために、ステンレス鋼製の基板をターゲット直上の内壁表面に配置した。膜中の元素分析を膜の厚さ方向について行うために、基板上に作製された膜の表面をアルゴンイオンビームにより一定速度でエッチングした。酸素（0：1 s，

532eV) および鉄 (Fe: 2p_{3/2}, 710eV) のXPSスペクトル強度が、エッチング時間と共に変化する様子を図1.5.4に示す。この図から、両方の膜の表層で酸素濃度が高くなっていることがわかる。膜の底に近づくと、ステンレス鋼製基板中の鉄が増加してくる。この鉄のスペクトル強度と比較することにより、二つのスペクトルの感度係数の差を考慮に入れても [3]、表層に酸素が多いことが推測できる。

使用したXPS装置は、指定された使用条件の下では、エッチング速度は10nm/minと規定されている。従って、アルゴンビームが基板に到達するまでの時間から膜厚を算定できる。LaB_x膜の場合エッチング時間は10分、Ti-N膜の場合は30分であるから、膜厚はLaB_x膜では0.1μm、Ti-N膜では0.3μmと評価できる。

1.5.4. 結論

ステンレス鋼製の真空容器にLaB_x膜およびTi-N膜を、プラズマ生成用ガス圧力、放電電圧、放電電流およびスパッタリングの継続時間を同じ条件に設定して作製し、二つのコーティング容器の排気特性を比較した結果、以下の結論に達した。

スパッタリング終了直後の排気過程では、両方のコーティング容器の圧力はいずれもコーティングしていない容器の圧力より低くなり、しかも排気時間と共に互いに同じ値をとりながら低下する。従って成膜時のこれら二つの膜の排気に対する作用は同等と考えられる。コーティングしていない容器より圧力が低下する原因が膜の排気作用であるならば、二つの膜の水分子に対する排気速度はいずれも4m³/(s・m²)である。またコーティングにより一定の圧力まで排気するのに要する時間が短縮される。

コーティング容器を大気に曝した後の排気特性に関しては、一定の圧力まで低下するのに要する排気時間が、二つのコーティングした容器ではいずれもコーティングしていない容器に比べて短縮される。また同じ排気時間が経過した時点での圧力は、どちらのコーティング容器の圧力もコーティングしていない容器に比べて低下する。これらふたつの膜は表層にいずれも高い濃度で酸素を含む。

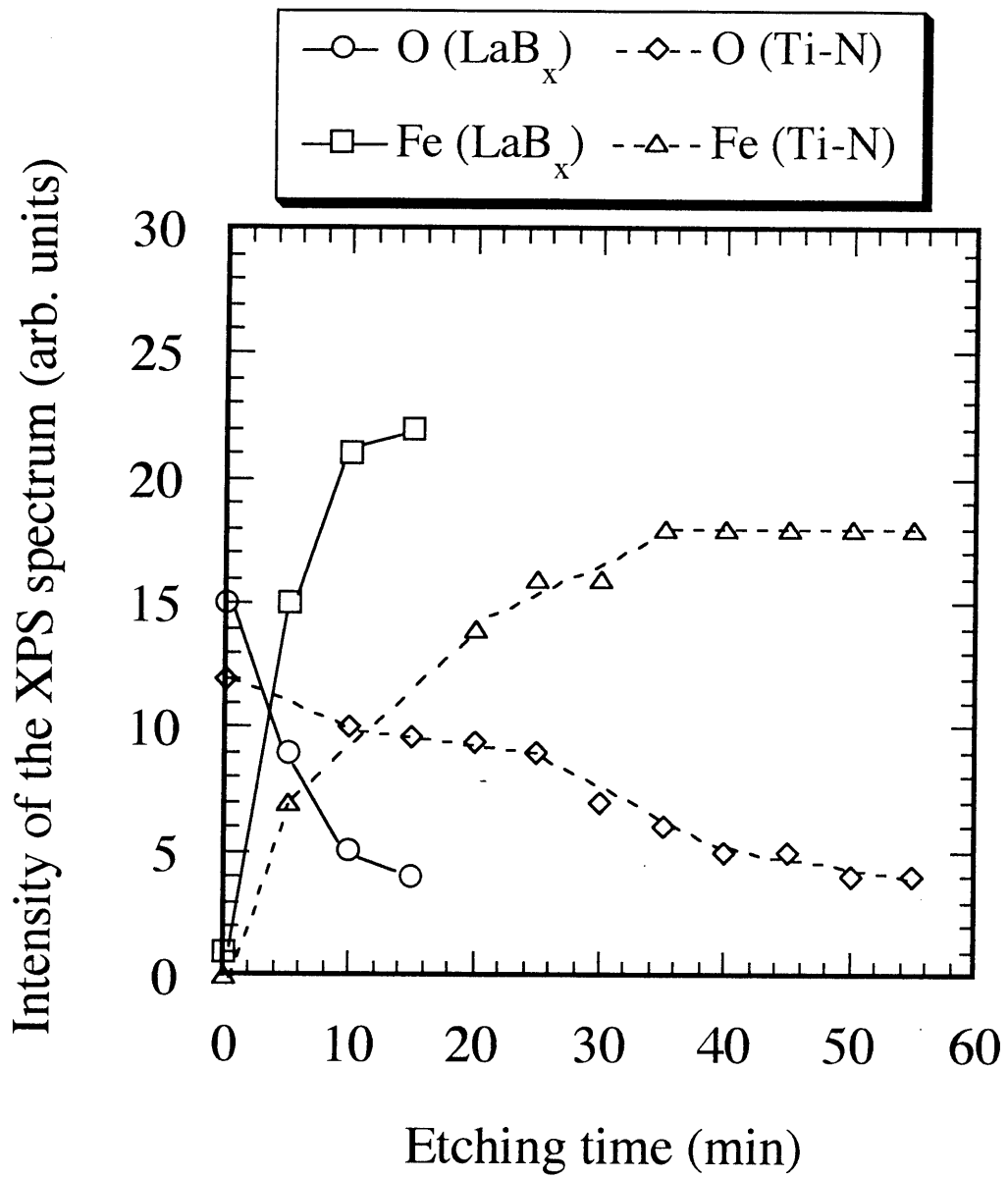


図1.5.4 XPSによるLaB_x膜およびTi-N膜中のO、Fe濃度の厚さ方向分布測定結果.

参考文献

- [1] S. Komiya, N. Umezu and C. Hayashi: *Thin Solid Films* **63** (1979) 341.
- [2] K. Akaishi, Y. Kubota, O. Motojima, M. Nakasuga, Y. Funato and M. Mushiaki: *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997) 258.
- [3] 石谷 炯：第4版実験化学講座13 表面・界面 日本化学会編（丸善、平成5年）4・1・2.

1.6. まとめ

通常核融合装置の主放電を開始する前には、真空排気した容器をベーキングすることにより内壁表面に吸着している水分子を低減し、更に放電洗浄によって残留している酸素や酸化物などを取り除く。しかしLHD（大型ヘリカル装置）のように超伝導コイルが真空容器に近接して設置されている場合には、真空容器から超伝導コイルへの熱の侵入を防ぎ、コイルの位置精度を維持するために、ベーキングは出来るだけ避ける必要がある。

核融合装置のコンディショニングにおけるこのような条件を満たすために、真空容器内壁表面に残留する水分子をベーキング処理を行うことなしに減らすことを目的に、内壁表面に薄膜をコーティングする方法を提案した。このコーティングにより残留水分子を減らすことができれば、コンディショニングに要する時間を大幅に短縮することもできる。

この方法の可能性を追究するために、ボロン系化合物 LaB_6 の薄膜を基礎実験装置で作製し、成膜された真空容器の排気特性を調べた。コーティングに通常使用されるボランが毒性や爆発性を有するのに対して、 LaB_6 は無毒で爆発性もないため、コーティング材料として取り扱いが容易で、実験装置もその分だけ簡略化できる。また LaB_x 膜の水分子に対する排気速度はボロン膜とほぼ同じであることが既に確認されており、 LaB_x 膜で得られる排気実験の結果からボロン膜の効果を予測することが可能である。実験装置は直流プラズマ源、真空容器および排気系から構成され、真空容器内に配置されたターゲットをアルゴンイオンでスパッタすることにより真空容器内壁表面をコーティングした。この装置による薄膜作製条件の検討、作製される薄膜の厚さ分布の確認および膜厚測定の評価をCuターゲットを用いた予備実験で実施した。

パイレックスガラス製真空容器の内壁表面にスパッタリングの様子を目視しながら作製した LaB_x 膜では、成膜直後に水の分圧が急速に減少すること、およびコーティング容器を大気に曝した後の排気ではコーティングしていない容器に比べて圧力が速く低下することを実証した。このときターゲットに対向する内壁表面上の膜厚は $0.64\mu\text{m}$ で、スパッタリングによる成膜時の水分子に対する膜の単位面積当たりの排気速度は $4.5\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ であった。

LaB_x 膜の作用を異なる種類の膜の作用と比較することによって評価するために、典型的なコーティング膜であるTi-N膜を LaB_x 膜と同じ条件で作製し、排気特性を検証した。実験では真空容器壁からのガス放出が出来るだけ少ない状態で測定するために、SUS304ステンレス鋼製容器を使用した。コーティング容器の排気特性は、スパッタリング直後の

排気過程と大気曝露後の排気過程について測定した。

スパッタリング直後の排気過程については、二つのコーティング容器の排気中の水の分圧が互いに同じ値をとりながら低下し、それ故成膜時の LaB_x 膜の水分子に対する排気作用がTi-N膜と同等であることを明らかにした。更にコーティングによりどちらの容器でも残留水分子が減少するために、いずれもコーティング前に比べて排気時間が短縮できた。例えば圧力が 1×10^{-4} Paまで低下するのに要する時間で比較すると、コーティングしていない容器では排気に600分を要したのに対して LaB_x 膜コーティング容器では220分と、排気時間がコーティングしていない容器の37%に短縮された。

次にコーティング容器を大気に曝した後の排気過程については、圧力が 1×10^{-4} Paまで低下するのに要する時間は、 LaB_x 膜コーティング容器では160分でコーティングしていない容器の排気時間600分の27%であった。また二つのコーティング容器の圧力を同じ排気時間が経過した時点で比較すると、コーティングしていない容器の圧力に比べていずれも1/3以下に低下した。圧力低下の程度はTi-N膜コーティング容器の方が LaB_x 膜コーティング容器より大きく、膜表面のガス放出率で比較すると、 LaB_x 膜のガス放出率はTi-N膜の値の5倍であった。

これら二つの膜の中に含まれる元素の濃度分布を膜の深さ方向についてXPSで測定した。その結果、どちらの膜も表層に高濃度の酸素を含むことを確認した。

以上の測定結果から、核融合装置の真空容器内壁表面のコーティングが、容器内の残留水分子を減らし、その結果コーティングに要する時間の短縮が可能であることを明らかにした。更にそのためのコーティング膜としてボロン系化合物薄膜 LaB_x が有効であることを実証した。

第2部

「核融合装置の放電洗浄モニタリングへの
水分子マイクロ波スペクトルの応用」

第2部 目次

- 2.1. 研究の目的
- 2.2. 測定原理
 - 2.2.1. 分子構造と回転スペクトル
 - 2.2.2. スペクトル波形
 - 2.2.3. 残留ガス分圧の算出
- 2.3. マイクロ波分光計
 - 2.3.1. 基本的構成
 - 2.3.2. Stark変調分光計
- 2.4. 水分子回転スペクトル
 - 2.4.1. 水分子の構造
 - 2.4.2. 回転スペクトル周波数
- 2.5. 測定原理の検証
 - 2.5.1. 実験の目的と方法
 - 2.5.2. H₂Oのモニター
 - 2.5.3. HDOのモニター
 - 2.5.4. 結論
- 2.6. トロイダル装置への応用
 - 2.6.1. 実験の目的と装置
 - 2.6.2. 実験結果
 - 2.6.3. 結論
- 2.7. トリチウム水蒸気 (HTO) の測定
 - 2.7.1. 実験の目的
 - 2.7.2. 実験装置
 - 2.7.3. 実験結果と考察
 - 2.7.4. 結論
- 2.8. マイクロ波分光法の応用
- 2.9. まとめ

2.1. 研究の目的

核融合装置のコンディショニングの主要な目的は、真空容器内壁表面に吸着している酸素を減らすことにある。吸着酸素は通常水の形で排出されるため [1]、コンディショニングの進展状況は、この処理過程で生成される水の量の変化から判断することができる。水分子 H_2O は、“radar water line” [2] としてマイクロ波分光研究の初期の段階からよく知られた強い吸収スペクトルを、周波数22.235GHzに有する。本研究の目的は、真空容器中に残留する水分子の量を、このマイクロ波吸収を利用して定量的に求められることを検証し、この方法が実際のトロイダル装置の放電洗浄過程での水分子のモニタリングに適用できることを実証することである。さらに核融合装置の実験にとって不可欠であるトリチウムの使用により生ずるトリチウム水分子の測定にも、マイクロ波分光法が利用できることを実験により明らかにする。上に述べた研究目的を遂行するために、通常マイクロ波分光測定とは異なる低い圧力領域での吸収スペクトル測定という、マイクロ波分光の新しい利用法を開発した。

放電洗浄の残留ガスモニターには通常四重極質量分析計 (QMF) が用いられるが [3]、この方法には次に述べる3つの問題がある。これらの問題を解決するための新しい方法を開発することが、本研究の目的である。

第1の問題は、QMFの動作領域では、イオン化された測定ガス分子の平均自由行程がQMFの分析管の長さに比べて十分長いことが必要であるので、低真空領域ではこの方法が直接には使えないことである。このため測定対象となる真空容器内が低真空状態にある場合には、QMFは図2.1.1に示すように差動排気された分析室に設置される [4, 5]。その結果、QMFによる分析室の水の分圧測定が正しく主容器の分圧を反映しているかどうかの問題となる。

第2の問題は、QMFの測定器内部で水分子が生成されるため、放電洗浄で生成された水の分圧の正確な評価が難しくなることである。QMFのイオン源では高温のタングステンフィラメントが電子源として使われているので、残留ガスが高温化学反応によって分解され、発生する酸素と導入された水素が反応して水を生成する。その結果残留気体の成分構成が変化を受けることになる [4-9]。高温タングステンフィラメントを使用する限りこの問題は避けられない。

第3の問題は、QMFでは一般に同位元素で置換された分子を正確に識別して測定

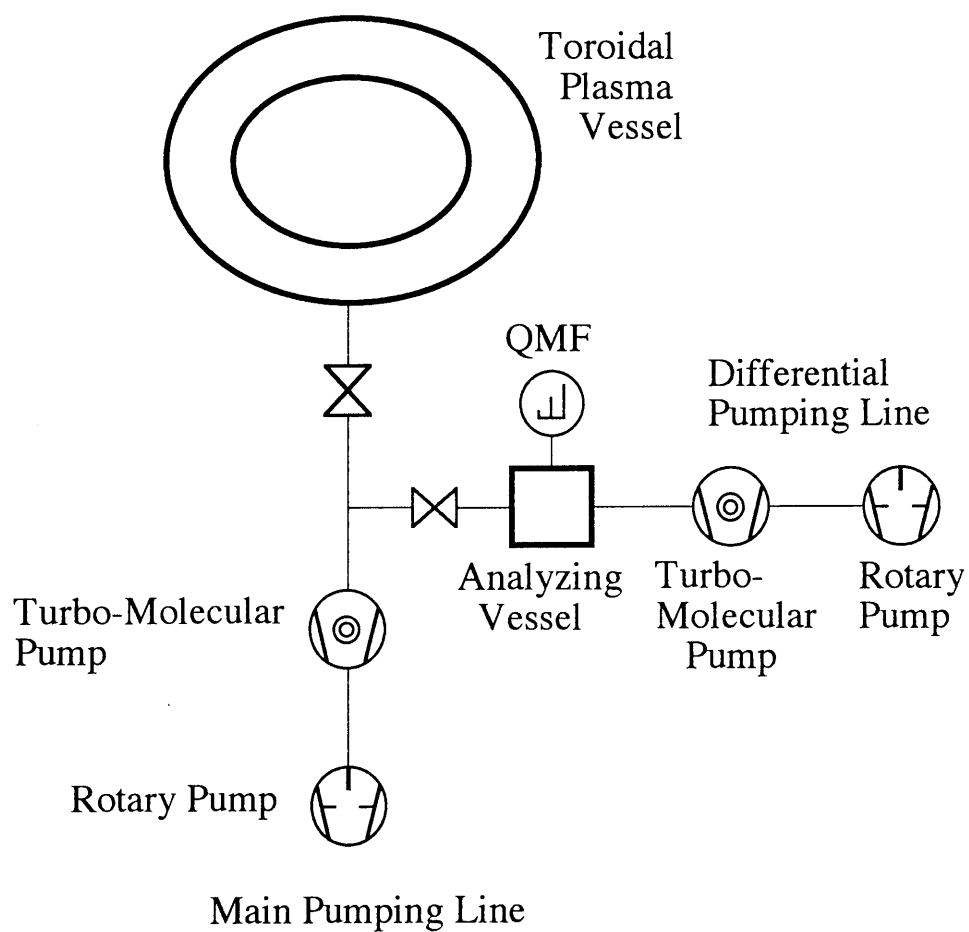


図2.1.1 四重極質量分析計(QMF)の実験系への接続位置

することが難しいという点である。核融合装置では放電ガスとして軽水素 (H_2) およびその同位体 (D_2, T_2) が用いられるため、放電洗浄時には軽水分子 (H_2O) の他に軽水素がその同位体で置換された水分子 ($HD_2O, D_2O, HTO, DTO, T_2O$) も発生し、処理の対象となる。従って核融合装置の放電洗浄の進展状況の判定には、これら異なる水素同位体を含む水分子のモニターが必要となる。しかし水素同位体で置換された種々の分子の発生は、観測される質量スペクトルを入り組んで複雑にする。水分子の質量スペクトルの場合、スペクトルピークの位置だけについても、図2.1.2に示すように親ピークの他に種々の開裂イオンに相当するピークが加わるために錯綜し、実際のスペクトルパターンは更にこれにパターン係数が加わって形成されるため、図2.1.3に示すようになりかなり複雑なものになる [11]。この結果、残留ガス中の種々の分子種を正確に識別して分圧を評価することは容易でない。また同位元素置換体に対する測定器の識別性能は、別の観点からも重要となる。即ち、D-T放電では軽水素 (H) も不純物と見なされるため、燃料希釈の状況を把握するためには、その量をモニターしておくことが必要となる。そこで、 H_2O や水素同位体で置換されたその他の水分子の測定を酸素不純物の指標とするだけでなく、これを利用して更にプラズマ容器壁に残留している H_2, D_2, T_2 のモニターを行うことも可能である。このような立場から測定器の同位元素置換体に対する識別性能が問題となる。

1番目の問題については短い分析管で比較的高い圧力まで動作可能な装置の開発も行われているが [12]、いまだ一般には普及しておらず、また3番目の問題については三種類の水素 H_2, D_2, T_2 が同時に存在する核融合装置では克服することが難しく、2番目の問題については解決が困難である。

本研究で開発を進めるマイクロ波分光法は、磁場に曝される条件の下でも測定が可能であるという利点を有する。今後大型核融合実験装置は長い放電時間が必要となるため、超伝導磁場の下で動作する構造が一般的となる。従って計測機器は常時磁場に曝されることになり、電磁場を利用する機器はその影響を避ける必要が生ずる。例えばQMFでは、被測定気体を電離して作られる分析管中のイオンビームへの外部磁場の影響を除くために、磁気シールドが不可欠となる。これに対してマイクロ波分光では、被測定気体を電離する必要がないため、イオンへの外部磁場の影響に関する問題が生じない。また外部磁場によって被測定気体分子のマイクロ波スペクトルがZeeman分岐を生じていても、Stark変調あるいは電源変調方式によりスベ

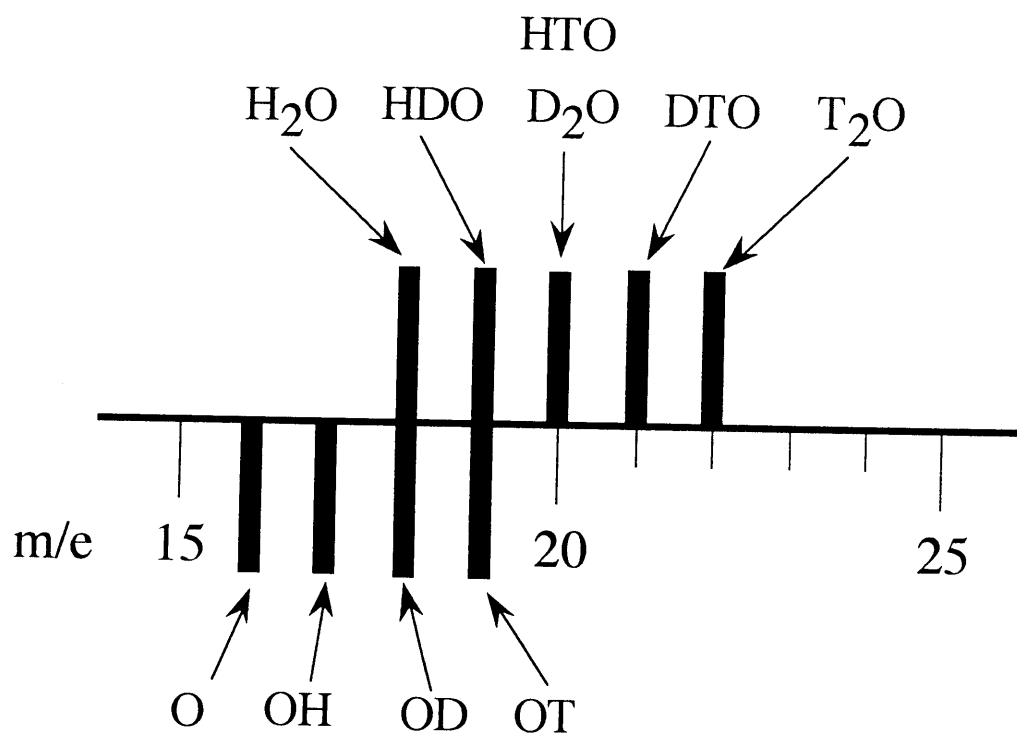


図2.1.2 水素同位体で置換された水分子の質量スペクトルピーク的位置

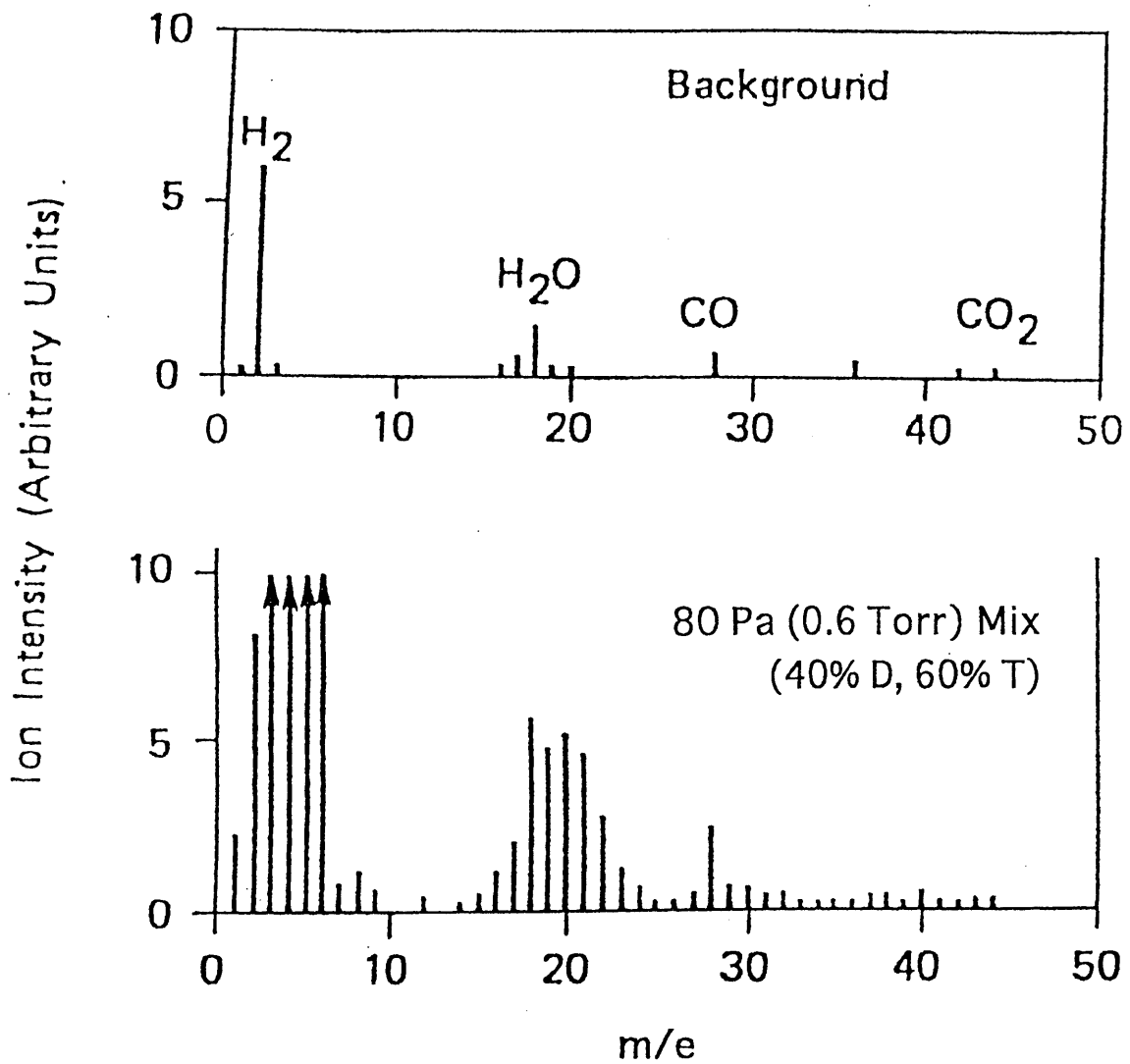


図2.1.3 TFTRの予備実験のためのD,Tガスを導入したテスト容器の質量スペクトルパターン (Ref. [11] による). 図中のガス圧は、QMFが接続されているテスト容器にガスを供給する貯留容器内の圧力を表す.

クトルは観測可能である。

参考文献

- [1] F. Waelbroeck, J. Winter and P. Wienhold: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 2** (1984) 1521 .
- [2] D. W. Posener and M. W. Strandberg: *Phys. Rev.* **95** (1954) 374.
- [3] H. F. Dylla, W. R. Blanchard, R. B. Krawchuk, R. J. Hawryluk and D. K. Owens: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 2** (1984) 1188.
- [4] W. R. Blanchard, P. J. McCarthy, H. F. Dylla, P. H. LaMarche and J. E. Simpkins: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 4** (1986) 1715 .
- [5] H. F. Dylla and W. R. Blanchard: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 1** (1983) 1297.
- [6] H. F. Dylla, S. A. Cohen, S. M. Rossnagel, G. M. McCracken and Ph. Staib: *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1980) 286.
- [7] W. Poschenrieder, G. Staudenmaier and P. Staib: *J. Nucl. Mater.* **93&94** (1980) 286 .
- [8] P. A. Redhead, J. P. Hobson and E. V. Kornelsen: *The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum* (Chapman and Hall, London, 1968) Chap. 7.
- [9] 辻 泰 : *真空* **15** (1972) 7.
- [10] 坂本雄一、石部行雄、石井成行、岡崎清比古、大山等、矢野勝喜、野田信明、川端一男、川澄義明、棚橋秀伍 : *真空* **25** (1982) 519.
- [11] R. E. Ellefson, W. E. Moddeman and H. F. Dylla: *J. Vac. Sci. Technol.* **18** (1981) 1062.
- [12] R. J. Ferran and S. Boumsellek: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 14** (1996) 1258.

2.2. 測定原理

2.2.1. 分子構造と回転スペクトル

今回提案した方法を実測に適用できる形に具体化するために、測定対象となる水分子のマイクロ波スペクトルの性質を明らかにしておく必要があり、そのために先ず、スペクトル発生の基本となる分子の構造、回転エネルギーおよび回転エネルギー準位間の遷移について述べる。

分子を構成する原子核と電子の間の大きな質量差をもとにSchrödinger方程式にBorn-Oppenheimer近似 [1, 2] を適用すると、分子の運動は近似的に原子核の回りの電子の周回運動、原子核の振動運動及び分子の回転運動に分離して取り扱うことが出来る。これらの各運動のエネルギーの大きさに対応してスペクトルが異なる波長領域に発生する。電子のエネルギーは 10^1 eV程度であるので発生するスペクトルの波長領域は可視光から紫外域となり、振動と回転のエネルギーはそれぞれ 10^{-1} eV, 10^{-3} eV程度であるのでスペクトルはそれに対応して赤外線領域、マイクロ波領域に現れる [3]。このうちマイクロ波領域に現れる回転スペクトルに関しては、分子の剛体モデルでよく説明することができる [4]。このモデルでは、分子を原子から構成された剛体と見なしてその回転エネルギー準位を求め、スペクトルはこれら準位間の遷移により発生すると解釈する。分子の回転運動を扱う座標系として分子に固定された座標系を考え、各座標軸の向きは慣性主軸 a, b, c の方向に一致させる。このとき主慣性モーメント I_a, I_b, I_c は $I_a \leq I_b \leq I_c$ なる関係を満たすように決める。この様な条件で分子を扱うとき、通常分子は3個の主慣性モーメントの大小関係によって分類される。即ち、3個の主慣性モーメントが全て等しい分子を球対称こま型分子（メタン CH_4 など）、3個のうち2個が等しい分子を対称こま型分子（アンモニア NH_3 など）そして3個が互いに異なる分子を非対称こま型分子（水 H_2O など）と呼ぶ（図2.2.1）。そのほか CO など2原子分子や CO_2 など多原子直線型分子では（図2.2.2）、分子軸の回りの慣性モーメントは0であり、分子軸に垂直な軸の回りの慣性モーメントは互いに等しいことから $I_a = 0, I_b = I_c$ である。

分子はその電気双極子モーメントや磁気双極子モーメントを通して電磁波と相互作用する結果、異なる量子状態の間を遷移し電磁波の吸収や放出現象を起こす。このうち回転スペクトルは、永久双極子モーメントと電磁波との相互作用により、分

子の回転状態が遷移することによって発生する。従って測定対象となり得るのは永久双極子モーメントを有する有極性分子だけである。従って上に述べた分子のうち回転スペクトルが観測されるのは、双極子モーメントを有する直線型分子、対称こま型分子、非対称こま型分子で、球対称こま型分子はその形状から明らかなように永久双極子モーメントを持たないため、回転スペクトルを生じない。

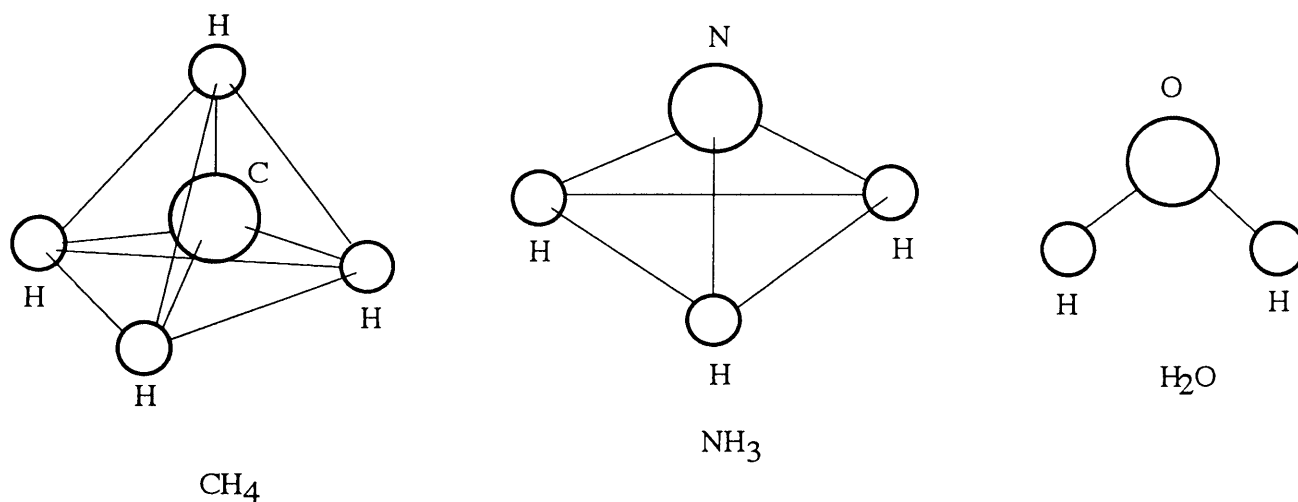


図2.2.1 代表的な球こま型分子 (CH₄)、対称こま型分子 (NH₃) および非対称こま型分子 (H₂O) の構造.

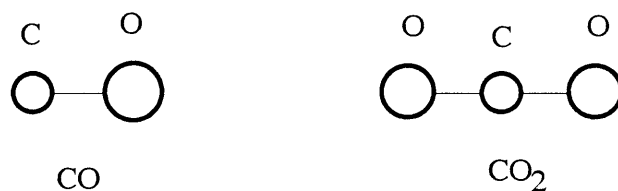


図2.2.2 代表的な2原子分子 (CO) および多原子直線型分子 (CO₂) の構造

水のような非対称こま型分子を扱う場合、エネルギー状態の議論は対称こま型分子で得られた結果を基に始められるので、先ず対称こま型分子の回転エネルギー準位と分子構造について考える。剛体分子の回転エネルギー T は一般に、分子の角運動量の座標成分 P_a, P_b, P_c を使って

$$T = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c} \quad (2.2.1)$$

と表せる。あるいは慣性モーメントの代わりに

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (2.2.2)$$

で定義される回転定数を使うと

$$T = \frac{4\pi^2}{h} \left(A P_a^2 + B P_b^2 + C P_c^2 \right) \quad (2.2.3)$$

と書き換えられる。ここに h はPlanck定数である。対称こま型分子は2個の慣性モーメントが等しいことから、 $I_a < I_b = I_c$ と $I_a = I_b < I_c$ の場合に分けて考えることができる。前者は細長い形をした分子で、葉巻あるいはラグビーボールを思わせる形をしており、偏長(prolate)対称こま型分子と呼ばれる。後者は平べったい饅頭のような形をしており偏平(oblate)対称こま型分子と呼ばれる。偏長対称こま型分子としては塩化メチル CH_3Cl 、エタン C_2H_6 などが典型で、偏平対称こま型分子の代表例としてはアンモニア NH_3 、ベンゼン C_6H_6 などがある。全角運動量を P ($P^2 = P_a^2 + P_b^2 + P_c^2$)と置くと、(2.2.1)式は偏長こま型分子に対しては

$$T = \frac{P^2}{2I_b} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) P_a^2 = \frac{4\pi^2}{h} \left[B P^2 + (A - B) P_a^2 \right] \quad (2.2.4)$$

扁平こま型分子に対しては

$$T = \frac{P^2}{2I_b} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_b} \right) P_c^2 = \frac{4\pi^2}{h} \left[B P^2 + (C - B) P_c^2 \right] \quad (2.2.5)$$

となる。 P^2 、 P_a 、 P_c を量子力学的演算子と見なすと、 T は回転エネルギーに対する量子力学的ハミルトニアンになる。Schrödinger方程式からその固有値 W を求めると [5]、

偏長こま型分子に対しては

$$\frac{W_J}{h} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (2.2.6)$$

扁平こま型分子に対しては

$$\frac{W_J}{h} = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad (2.2.7)$$

が得られる。ここに J は回転量子数、 K は J の対称軸方向の成分で対称軸のまわりの回転を表す量子数である。各々の量子数がとり得る値は

$$\begin{aligned} J &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ K &= J, J-1, \dots, -J \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

である。この結果から対称こま型分子のエネルギー準位は2つの量子数 J, K で指定されることがわかる。またエネルギー準位は $K=0$ 以外では K の正負によって変わらず、2重に縮退 (K 縮退) している。これはエネルギー準位が対称軸のまわりの回転方向に依らないことを意味する。これら状態間の許される遷移を規定する選択則は、遷移に関与する双極子モーメントの行列要素を求める過程で固有関数の直交性から与えられ、次のように表される。

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = 0 \quad (2.2.9)$$

次に上の結果を基に、目的とする非対称こま型分子のエネルギー準位を求める。そのために先ず剛体分子の回転エネルギーを表す (2.2.3) 式を次のように変形してみる。

$$T = \frac{4\pi^2}{h} \left[\frac{B+C}{2} P^2 + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) P_a^2 + \frac{B-C}{2} \left(P_b^2 - P_c^2 \right) \right] \quad (2.2.10)$$

すると第2項までは対称こま型分子の回転エネルギー式 (2.2.4) と同じ形であるが、非対称こま型分子では慣性モーメントが全て異なるため第3項が残る。 P_a と P^2 は交換可能であるために対称こま型分子では固有値を求めることができたが、 P_b, P_c とは可換でないためこのままでは固有値を求めることができない。このため非対称こま型分子では、対称こま型分子の固有関数の1次結合で固有関数を作り、これを用いて固有値を求める方法がとられる。そこで再度 (2.2.3) 式を変形して

$$T = \frac{1}{2}(A+C)P^2 + \frac{1}{2}(A-C)w(\kappa) \quad (2.2.11)$$

と書く。ここで、

$$w(\kappa) = P_a^2 + \kappa P_b^2 - P_c^2 \quad (2.2.12)$$

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.2.13)$$

で、 κ は Ray の非対称パラメーターと呼ばれ、分子の非対称の度合いを表す。このパラメーターがとり得る値の範囲は、分子の形状に対応して $-1 \leq \kappa \leq 1$ である。 $\kappa = -1, 1$ はそれぞれ偏長対称こま型分子、偏平対称こま型分子を表し、 $\kappa = 0$ で分子の非対称度は最大になる。(2.2.11) 式は、非対称こまのエネルギーをこれら2種類の対称こまのエネルギーを両極限とし、非対称こまのこれら対称こまからのずれをパラメーターとして表そうとするものである。この式をもとに得られる非対称こま型分子のエネルギー準位は、次の式で表される。

$$\frac{W_J}{h} = \frac{1}{2}(A+C)J(J+1) + \frac{1}{2}(A-C)E_\tau(\kappa) \quad (2.2.14)$$

ここに $E_\tau(\kappa)$ は既約エネルギーと呼ばれ、 $\tau = K_{-1} - K_1$ である。 K_{-1} 、 K_1 はおのおの $\kappa = -1, 1$ の極限での対称こま型分子の回転量子数 K の値を表す。従って非対称こま型分子のエネルギー準位は回転量子数 J 、非対称パラメーター κ の両極限での K の値 K_{-1} 、 K_1 および分子の非対称度を指定してやれば決まる。非対称こま型分子では K 縮退がとけ、 K の正負で準位が分裂するため K はもはやよい量子数ではない。ここで出てくる既約エネルギーは解析的な形で書くことができないため、各回転準位 J_τ ごとに κ をパラメーターとして数値計算された結果が表にまとめられている [6]。マイクロ波分光の特徴として同位体置換分子に対する識別性能が高い [7, 8] といわれる理由は、(2.2.14) 式に示されているように、エネルギー準位に分子の慣性モーメントの変化が直接反映されるため、回転スペクトルの周波数が分子の質量変化に敏感なことによる。

ここで得られたエネルギー準位間の遷移には選択則があり、それを満たす遷移だけが許容され実際に観測される。非対称こま型分子に関する選択則は、固有関数が対称こま型分子の固有関数の一次結合で表されたことから予測されるように、対称

こま型分子の選択則 (2.2.8) 式と同じになる。即ち

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.2.15)$$

である。また遷移確率は双極遷移では双極子モーメントの行列要素の絶対値の2乗 $|\mu_{ij}|^2$ に比例する。ここに i, j は状態 i から状態 j への遷移を表し、 μ_{ij} はこれら2つの状態を表す波動関数を用いて定義される双極子モーメントの行列要素を表す。対称こま型分子では遷移確率は解析的に求められており、非対称こま型分子ではこの結果をもとに、各回転準位について選択則により許される遷移ごとに非対称度をパラメーターとして数値計算が行われている。結果は表にまとめられおり [9]、そこでは次の関係式により $|\mu_{ij}|^2$ が与えられている。

$$|\mu_{ij}|^2 = \frac{\mu_x^2}{2J+1} S \quad (2.2.16)$$

ここに μ_x は双極子モーメントの成分のうち遷移に関与する座標成分を表し、従って x は a, b, c のいずれかをとる。 J は遷移に関与する2つの状態のうち低い方の状態を表す量子数で、 S は遷移強度と名付けられており、この S が各遷移ごとに表に与えられている。

この様にして決定されるエネルギー準位と遷移確率をもとに回転スペクトルは発生するが、その強度は測定対象としている分子のうち、スペクトル発生に関与する量子状態に存在する分子の割合によって異なる。そのため2つのエネルギー準位のうち、量子数 J で指定される低い方の準位を占める分子の割合 f を評価しておく必要がある。1つの J は磁気量子数の取りうる値に対応して $2J+1$ 個の異なる向きを取りうることを考慮すると f は

$$f = \frac{(2J+1)e^{\frac{-W_J}{k_B T}}}{\sum_J (2J+1)e^{\frac{-W_J}{k_B T}}} \quad (2.2.17)$$

と表せる。ここで分母の和 (状態和) は $kT/h \gg A$ では

$$\sum_J (2J+1) e^{\frac{-W_J}{k_B T}} \approx \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^3 \quad (2.2.18)$$

がよい近似として成り立つことが示されており [10、11]、これまで知られている全ての例について、100 K以上の温度では誤差は2%以下と評価されている[12]。結局低い方の準位 J にある分子の割合は

$$f = \sqrt{\frac{ABC}{\pi}} \left(\frac{h}{k_B T}\right)^3 (2J+1) e^{\frac{-W_J}{k_B T}} \quad (2.2.19)$$

となる。この式から測定気体の温度上昇は、1つの量子状態当たりの占有分子数の減少をもたらし、その結果スペクトル強度を弱める方向に作用することが予測される。

2.2.2. スペクトル波形

前節の議論ではスペクトルを幅を持たない線として扱っており、スペクトルの拡がりは想定していない。しかし実際に観測されるスペクトルは幾つかの原因によって拡がりを生じ、その結果それぞれの原因に特徴的な波形を示す。スペクトルが幅を持つ原因は大きく二つに分けられる。一つは、分子の量子力学的状態の寿命が有限であるために、電磁波と分子の相互作用が時間的に制限されことにより生ずる幅で、「均一幅」(homogeneous width)あるいは「均一な広がり」(homogeneous broadening)[13、14]と呼ばれる。これは寿命 τ が有限であるため、分子のエネルギーは不確定性原理から $h/(2\pi\tau)$ 以上には正確に決められず、その結果スペクトルが $1/(2\pi\tau)$ 程度の周波数幅を持つことによる。もう一つは、分子がそれぞれ異なった運動状態あるいは異なった環境に置かれているために、各分子が周波数のわずかず異なる電磁波に共鳴し、その結果これら多数のスペクトル線の集まりが一本の拡がった波形として見える場合で、「不均一幅」(inhomogeneous width)あるいは「不均一な広がり」(inhomogeneous broadening)[13、14]と呼ばれる。

均一拡がりの例としては、「自然幅」、「圧力拡がり」がある。「自然幅」は、励起分子が光子の自然放出により励起状態から基底状態に遷移すると、励起状態の寿命がこの自然放出によって決まり、その結果生じた拡がりである。「圧力拡がり」

は、分子間衝突により分子が他の回転状態に遷移を起こすと、状態の寿命は衝突から衝突までの時間となり、その結果発生したスペクトルの広がりである。不均一広がり例としては「Doppler広がり」がある。これは、分子の熱運動に起因するDoppler効果のために、各分子がわずかずつ周波数の異なる電磁波に共鳴し、さらに分子の速度分布がMaxwell-Boltzmann分布に従うため、観測されるスペクトル波形が速度分布と同じGauss型の形状を示すことによる広がりである。これら各原因のスペクトル波形形成への寄与の程度はガス圧力やスペクトル周波数等の条件により異なるが、「自然幅」はマイクロ波領域では約 10^{-7} Hz [15] と見積もられており、マイクロ波スペクトルではその影響は完全に無視することができる。したがって回転スペクトルの重要な波形形成要因は、「圧力広がり」と「Doppler広がり」となる。ところでこれら2つの広がり、スペクトルの主要な線幅となって出現する圧力領域が異なっており、 10^{-1} Pa ($\sim 10^{-3}$ Torr) [16] を境としてこれより高い圧力では専ら「圧力広がり」により、低い圧力では「Doppler広がり」により線幅が決まる。

スペクトル波形は通常媒質の吸収係数 γ を用いて表される。吸収係数は、電磁波が媒質中を距離 l だけ伝播したときの強度変化から

$$I = I_0 e^{-\gamma l} \quad (2.2.20)$$

で定義される [17]。ここに I_0 、 I はそれぞれ入射電磁波の強度、入射強度 I_0 の電磁波が距離 l だけ伝播した後の強度を表す。我々の実験条件では気体分子の吸収係数は 10^{-5} cm^{-1} 以下と考えてよく、従って媒質は光学的に薄いとして扱えるので、 $\gamma l \ll 1$ である。この条件の下で (2.2.20) 式は

$$\gamma = \frac{1}{l} \frac{I_0 - I}{I_0} \quad (2.2.21)$$

となり、周波数を変化させて得られる γ の形状は、まさにスペクトルの吸収波形に一致する [18]。

既に述べたように、スペクトル波形は気体の圧力領域によって異なり、比較的高い圧力領域では分子間衝突に基づく「圧力広がり」が主原因となって波形が形成される。この場合の吸収係数はいわゆるLorentz型の波形になることが示されているが [15、16]、本論文で問題としている水分子が典型的な例である非対称こま型

分子に対しては、吸収係数の具体的な式は次のように書ける [12]。

$$\gamma = \frac{8\pi h p}{3c(k_B T)^3} \sqrt{\frac{\pi h ABC}{k_B T}} \exp\left(\frac{-W_J}{k_B T}\right) (2J+1) |\mu_{ij}|^2 \nu^2 \frac{\Delta\nu}{(\nu-\nu_0)^2 + (\Delta\nu)^2} \quad (2.2.22)$$

ここに p はガス圧、 W_J は (2.2.14) 式で与えられた回転エネルギー、 μ_{ij} は状態 i から状態 j への遷移確率を表す双極子モーメントの行列要素、 ν はマイクロ波周波数、 ν_0 および $\Delta\nu$ は各々スペクトルの中心周波数と半値半幅で、 h 、 c 、 k_B 、 T は Planck 定数、光速、Boltzmann 定数および温度である。 $\Delta\nu$ は次式のように分子の衝突から衝突までの時間間隔 τ の逆数で与えられ [15]、このため半値幅は圧力 p に比例する。

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} \propto p \quad (2.2.23)$$

この関係を (2.2.22) 式に当てはめるとわかるように、「圧力拡がり」が線幅の主因となる場合、中心周波数でのスペクトル強度は圧力によらず一定となる。他方、比較的低い圧力領域では分子間衝突効果が小さくなり、それに代わって分子の熱運動にもとづく Doppler 効果が波形形成の主原因となる。この場合の吸収係数は、

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left\{-\frac{M}{2k_B T} \left[\frac{c(\nu-\nu_0)}{\nu_0}\right]^2\right\} \quad (2.2.24)$$

と表され [19]、Gauss 型あるいは Doppler 型波形と呼ばれる。ここで γ_0 、 M は各々スペクトルの中心周波数における吸収係数および気体分子の質量である。

2.2.3. 残留ガス分圧の算出

核融合装置における放電洗浄過程では、放電ガス圧として約 1 Pa が選ばれ、生成される水の分圧はその 1/10 以下であり、分子間衝突効果が無視できる圧力領域にある。従ってこの過程でマイクロ波分光を行うと、観測される残留水分子のスペクトル波形は Doppler 型となる。放電洗浄過程で発生する水分子をマイクロ波分光でモニターするためには、(2.2.24) 式の γ_0 の形を具体的に求め、この式の圧力依

存性を明らかにしておく必要がある。 γ_0 を求めるためには、圧力拡がり領域の吸収係数 (2.2.22) 式をスペクトルの周波数領域にわたって積分することによって得られる積分吸収係数の性質を利用する。

非対称こま型分子に対する圧力拡がりスペクトルの吸収係数を表す (2.2.22) 式を (2.2.19) 式で示されている f (遷移に関与する2つのエネルギー準位のうち低い方の準位を占める分子の割合) を使って書き直すと

$$\gamma = \frac{8\pi^2 f p}{3c k_B T} |\mu_{ij}|^2 \nu^2 \frac{\Delta \nu}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta \nu)^2} \quad (2.2.25)$$

となる。放電洗浄のモニターのために観測する残留水分子のスペクトルは、中心周波数が20GHz帯で半値幅は1MHz以下であるので、半値幅は中心周波数に比べて圧倒的に小さい。この $\Delta \nu \ll \nu_0$ という条件を用いて、スペクトル波形と周波数軸で囲まれる面積を求めることにより、積分吸収係数は次式のように書ける。

$$\int_0^\infty \gamma \, d\nu = \frac{8\pi^3 f p}{3c (k_B T)^2} |\mu_{ij}|^2 \nu_0^2 \quad (2.2.26)$$

ここで注目すべきことは、この式には圧力拡がりの特徴付ける半値幅 $\Delta \nu$ が入っていないことである。即ちここで得られた積分吸収係数は分子の衝突時間間隔に依存せず、従ってスペクトルの拡がりの原因に依らない量である [17、20、21]。他方 Doppler 型スペクトルの吸収係数についても、同じ $\Delta \nu \ll \nu_0$ という条件を用いて積分吸収係数を求めると、

$$\int_0^\infty \gamma \, d\nu = \gamma_0 \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{M}} \frac{\nu_0}{c} \quad (2.2.27)$$

が得られる。先ほど述べた積分吸収係数はスペクトル拡がりの原因に依らないという性質を考慮すると、気体の圧力低下にともなってスペクトルが Lorentz 型波形から Doppler 型波形に変化していくとき、ふたつの波形が入れ替わる境界の圧力で、(2.2.26) 式と (2.2.27) 式で表される2つの積分吸収係数が等しくなる。その結果、

$$\gamma_0 = \frac{8 \pi^{5/2} \sqrt{M} f |\mu_{ij}|^2}{3\sqrt{2} (k_B T)^{5/2}} v_0 P \quad (2.2.28)$$

を得る。

実際にマイクロ波分光計を用いて気体分子のマイクロ波吸収係数を求めるためには、スペクトルピークでのマイクロ波吸収電力 ΔP_{\max} 、およびセル中にガスがないときのセル中を伝播してくるマイクロ波電力 P を計測しなければならない。それは、先に (2.2.20) 式および (2.2.21) 式で吸収係数とマイクロ波スペクトル強度の関係を表したが、そこで使用した記号 I_0 、 I をここで述べた記号で書き換え、更に電磁波が媒質中を伝播する距離 ℓ をここではセルの長さとするれば、スペクトルピークでの吸収係数 γ_0 がこれら実測される量を用いて次のように表せることによる。

$$\gamma_0 = \frac{\Delta P_{\max}}{\ell P} \quad (2.2.29)$$

ここで得られた (2.2.28) 式および (2.2.29) 式を用い、更にスペクトルを検出する際のマイクロ波回路の整合の状態によって決まる較正係数を K とすると、セル中のガスの分圧を表す式が次のように書ける。

$$P = \frac{K (k_B T)^{5/2}}{\sqrt{M} f |\mu_{ij}|^2 v_0 \ell} \cdot \frac{\Delta P_{\max}}{P} \quad (2.2.30)$$

従って、スペクトルピークで測定された吸収係数をこの式に代入することにより分圧を算出することができる。本研究ではこの関係式からから水の分圧を求めた。

ところで、ここで提案した Doppler 型スペクトルを測定に利用するという方法は、通常のマイクロ波分光の利用方法とは異なる独自の使用方法である。分子構造解析を目的とする通常のマイクロ波分光では、試料ガスを 1 Pa 程度セルに導入し分解能を下げないように Lorentz 型スペクトルを観測する [7, 8, 19, 22]。それより低い試料ガス圧力で現れる Doppler 型スペクトルを利用することはない。これに対して今回のモニタリングのための測定では、真空容器内に残留する水の分圧が 0.1 Pa 以下と

なるため Doppler 型スペクトルを観測しなければならない。ここに本研究の新規性と工夫がある。

参考文献

- [1] M. Born and R. Oppenheimer: *Ann. Physik* **4-84** (1926) 457.
- [2] 荒木源太郎：分子論、荒木源太郎編（共立出版、昭和25年）第1章.
- [3] 伊藤敬：分子科学講座1 分子科学と量子力学、小谷正雄編（共立出版、1966年）第4章.
- [4] 広田栄治、斉藤修二：分光研究 **33** (1984) 199.
- [5] W. Gordy and R. L. Cook: *Microwave Molecular Spectra* (John Wiley & Sons, New York, 1968) Chap. 6.
- [6] C. H. Townes and A. L. Schawlow: *Microwave Spectroscopy* (Dover, New York, 1955) p.527.
- [7] 広田栄治：触媒 **13** (1971) 31.
- [8] 斉藤修二：分光研究 **24** (1975) 24.
- [9] C. H. Townes and A. L. Schawlow: *Microwave Spectroscopy* (Dover, New York, 1955) p.557.
- [10] A. R. Gordon: *J. Chem. Phys.* **2** (1934) 65.
- [11] G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure II* (D. Van Nostrand Co., New York, 1945) Chap. 5.
- [12] C. H. Townes and A. L. Schawlow: *Microwave Spectroscopy* (Dover, New York, 1955) Chap. 4.
- [13] 霜田光一、矢島達夫：量子エレクトロニクス（上巻）（裳華房、昭和50年）第1章.
- [14] 清水忠雄：分光測定入門、中原勝儼編（学会出版センター、1987）第1章.
- [15] C. H. Townes and A. L. Schawlow: *Microwave Spectroscopy* (Dover, New York, 1955) Chap. 13.
- [16] W. Gordy and R. L. Cook: *Microwave Molecular Spectra* (John Wiley & Sons, New York, 1968) Chap. 4.
- [17] A. C. G. Mitchell and M. W. Zemansky: *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge University Press, London, 1961) Chap. 3.

- [18] A. P. Thorne: *Spectrophysics* (Chapman and Hall, London, 1974) Chap. 8.
- [19] W. Gordy and R. L. Cook: *Microwave Molecular Spectra* (John Wiley & Sons, New York, 1968) Chap. 3.
- [20] G. V. Marr: *Plasma Spectroscopy* (Elsevier Publishing, Amsterdam, 1968) Chap. 10.
- [21] A. P. Thorne: *Spectrophysics* (Chapman and Hall, London, 1974) Chap. 9.
- [22] C. H. Townes and A. L. Schawlow: *Microwave Spectroscopy* (Dover, New York, 1955) Chap. 20.

2.3. マイクロ波分光計

2.3.1. 基本的構成

図2.3.1に現在まで使用されてきたマイクロ波分光計の分類を示す。これらマイクロ波分光計の基本的構成要素は、測定ガスを導入する吸収セル、セルにマイクロ波を送り込むマイクロ波発振器およびセル中を伝播してきたマイクロ波を受ける検波器である。吸収セルとしては、特定のスペクトルだけを測定対象とする場合には空胴が用いられることもあるが、通常は導波管が使われる。導波管セルは、矩形導波管の両端をテフロン、雲母あるいはパイレックスガラス板で封じたもので、導波管の広い面(H面)に接続したパイプを通して排気される。

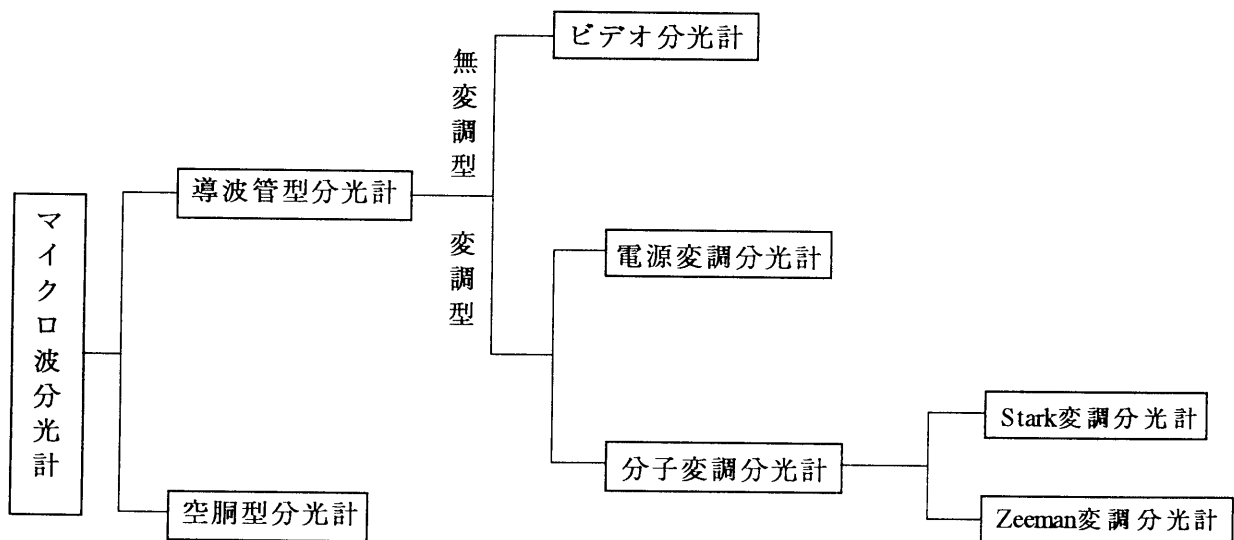


図2.3.1 マイクロ波分光計の分類

ビデオ(Video)分光計(図2.3.2) [1] は、このような吸収セルに発振周波数を周波数掃引したマイクロ波を送り込み、検波器出力から直接吸収信号を観測する形式である。この形式の分光計はマイクロ波分光研究の初期に、アンモニア NH_3 の反転スペクトルのような強い吸収を示すスペクトルの検出に使用された [2、3]。しかし、導波管の中に発生する定在波のためにスペクトル波形の識別が難しく、また鉱石検波器の雑音の影響も大きい [4]。

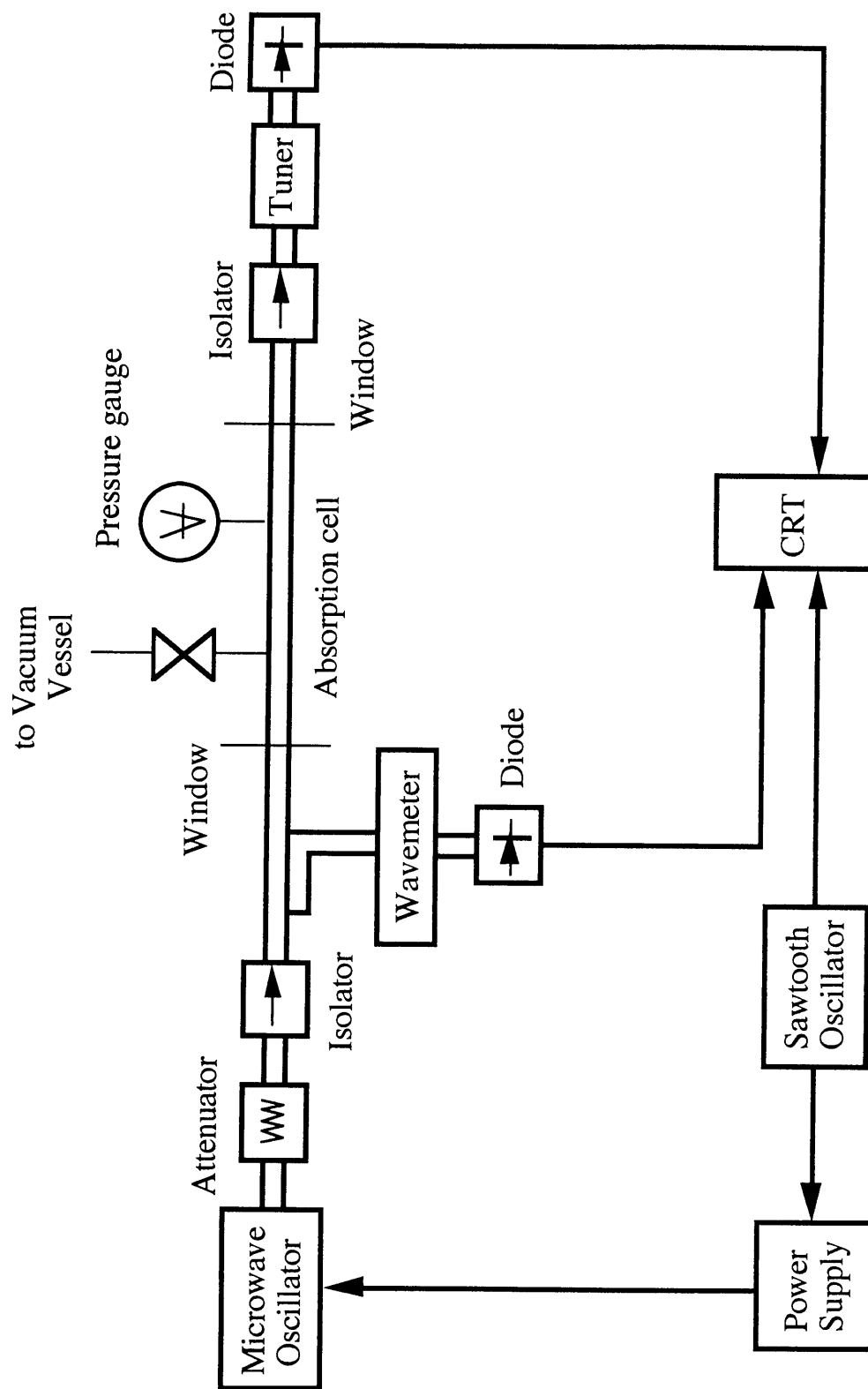


図2.3.2 ビデオマイクロ波分光計

これらの影響を減らすために、マイクロ波の周波数掃引用に発振器に加えられている周波数数10Hzの鋸歯状波電圧に、100kHz前後の正弦波あるいは矩形波電圧を重ねることにより、周波数掃引されているマイクロ波を更に100kHzで周波数変調する方法が考案された [5、6]。この方法では、周波数変調された信号が、吸収スペクトルの位置で100kHzの振幅変調信号に変換される。従って吸収信号は鉱石検波器の1/f雑音が減少した周波数領域で検出され、またこの検波信号をロックインアンプを用いて位相敏感検波することにより、導波管回路内の反射の影響を大幅に減らして吸収スペクトルを検出することができる。このような形式のマイクロ波分光計を電源変調 (Source modulation) 分光計 (図2.3.3) と呼ぶ。

電源変調分光計ではビデオ分光計に比較してはるかに弱いスペクトルの検出が可能となるが、導波管回路内の反射の影響はまだ残っており、吸収スペクトル観測の妨げとなる。そこで更にいっそうスペクトルの検出感度を向上させるために、マイクロ波を変調するのではなく、スペクトル線そのものに変調を加える方法が考案された。分子は外部から電場や磁場を加えられるとそのエネルギー準位を変化させ、その結果スペクトル線の共鳴周波数をシフトさせたりスペクトル線を分岐させたりする。新しい方法はこの現象を利用してマイクロ波吸収信号に変調を加えるため、分子変調法 [7] と呼ばれる。エネルギー準位を変化させるために測定分子に電場を加えてStark効果を利用する形式をStark変調分光計 [8]、磁場を加えてZeeman効果を利用する形式をZeeman変調分光計 [9、10] と呼ぶ。鉱石検波器の出力は、電源変調分光計の場合と同様にロックインアンプで位相敏感検波する。このうち本研究で採用したStark変調分光計について次の節で述べる。

2.3.2. Stark変調分光計

マイクロ波分光を放電洗浄のモニターに応用する場合、測定対象とする分子種をスペクトルの周波数から識別し、対象分子の分圧をスペクトルの吸収強度から求める。従って質量スペクトルを利用する場合のように測定気体分子を電離する必要はなく、その結果測定器内でのフィラメント焼損という問題は生じない。そのためマイクロ分光計は低真空でも動作が可能で、図2.3.4のように真空容器に直接接続したり、ターボ分子ポンプ (TMP) の背圧側に接続して真空容器中の残留ガスを圧縮した状態で不純物を測定することも可能である。

今回の実験では測定にStark変調分光計を使用した。吸収セルは、長さ1mのXバ

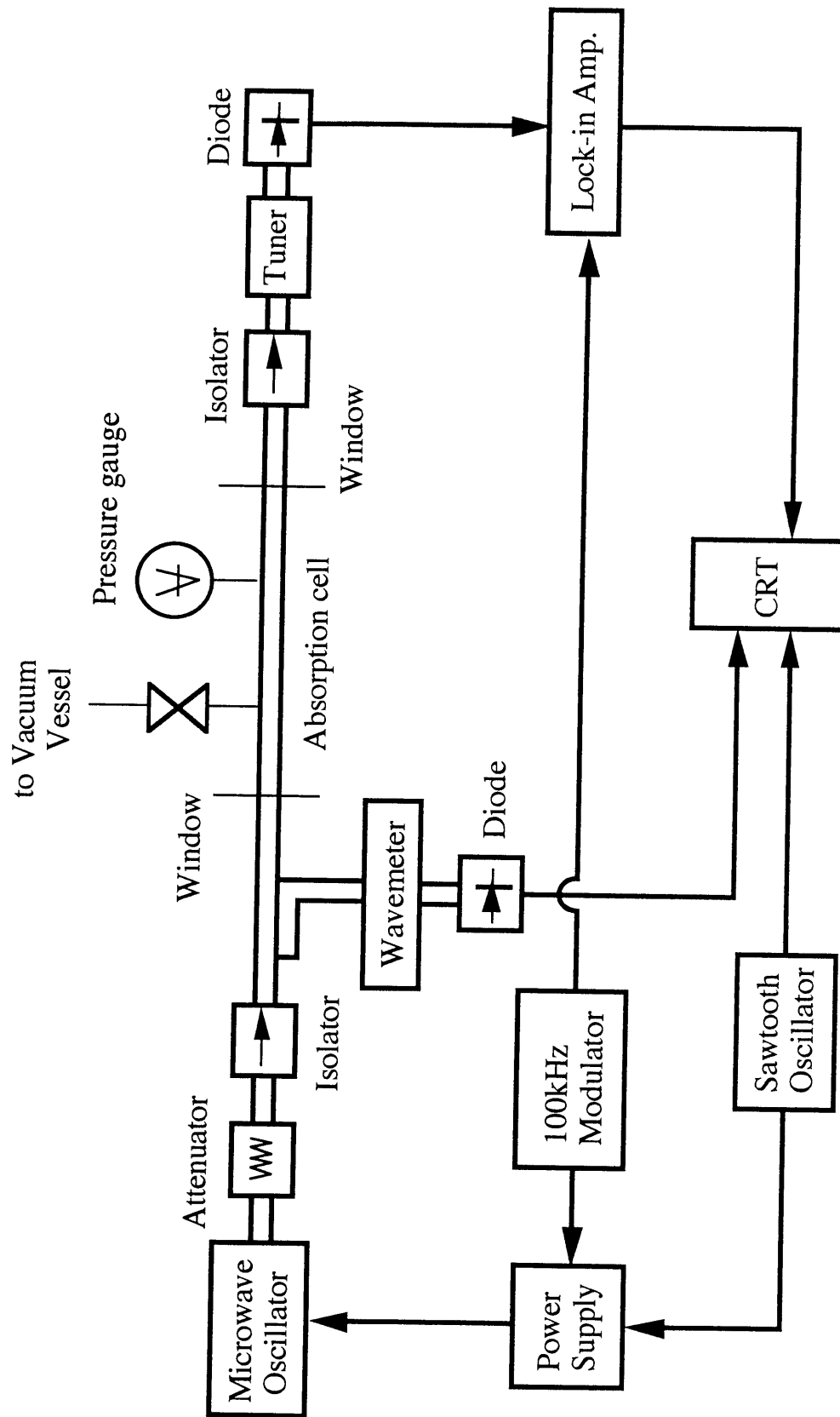


図2.3.3 電源変調マイクロ波分光計

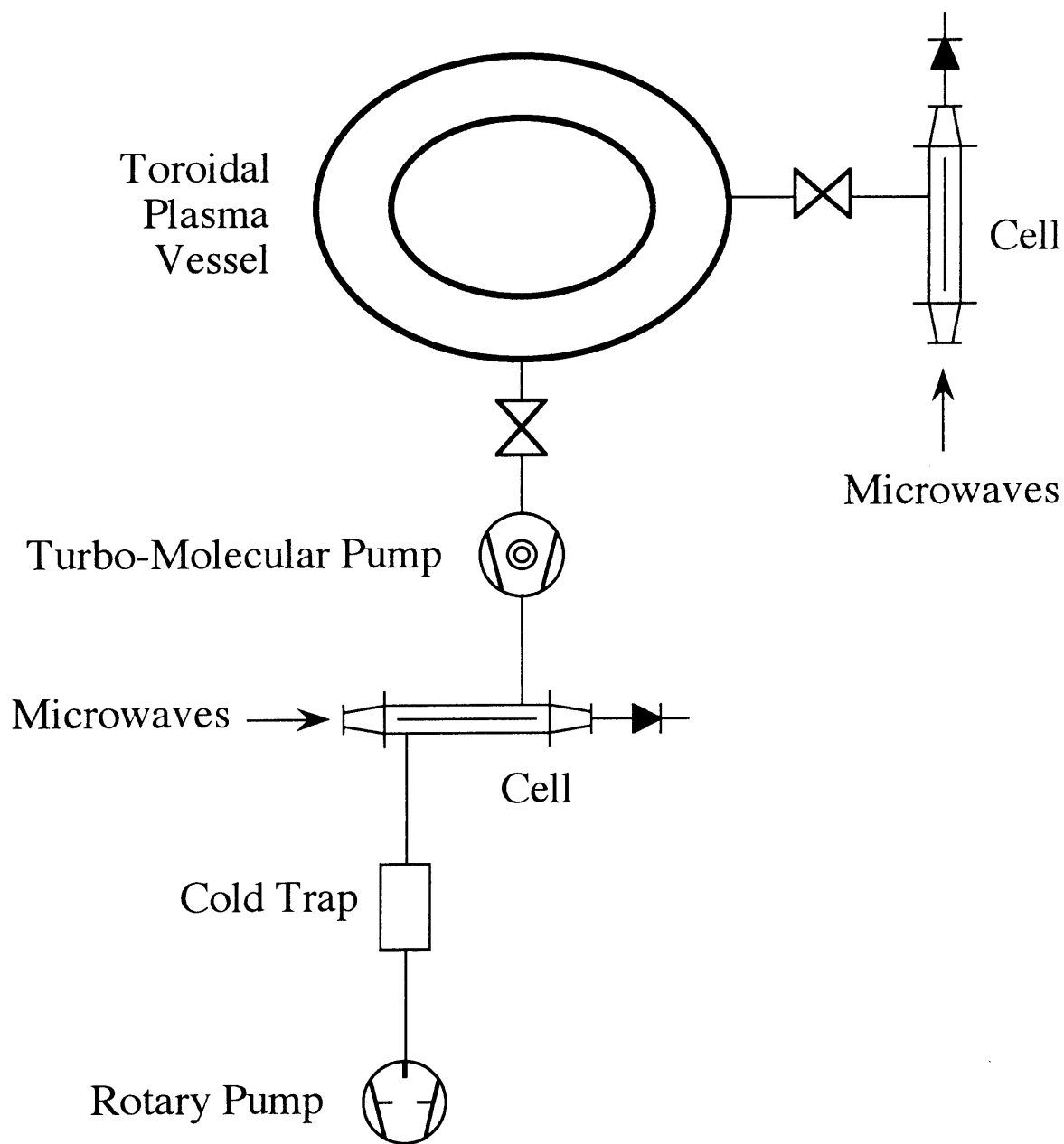


図2.3.4 マイクロ波分光計の実験系への接続位置

ンド矩形導波管（内径寸法：10.2mm×22.9mm）に変調用電極を挿入して製作し、この電極に周波数100kHzの変調用Stark電圧を印加した。変調を受けたマイクロ波信号をロックイン・アンプで同期検波し、その後シグナルアナライザーで平均化した。吸収スペクトルの周波数はビート法で測定した〔4〕。この方法では、マイクロ波発振器出力と局部発振器出力の高調波を混合させ、そこに発生するビート信号を全波受信機で検波し、その出力を周波数マーカとしてオシロスコープ画面上に吸収スペクトルと同時に表示させることにより周波数を求める〔11〕。実際にオシロスコープ画面上で観測した吸収スペクトル波形とビート信号の出力を図2.3.5に示す。図2.3.6には使用したマイクロ波分光計の構成を示す。

参考文献

- [1] W. Gordy, W. V. Smith and R. F. Trambarulo: *Microwave Spectroscopy* (Chapman & Hall Ltd., New York, 1953) Chap. 1.
- [2] C. H. Townes: *Phys. Rev.* **70** (1946) 665.
- [3] W. E. Good: *Phys. Rev.* **70** (1946) 213.
- [4] 松村知：分光測定入門、中原勝儼編（学会出版センター、1987）第3章、3.7.
- [5] W. Gordy and M. Kessler: *Phys. Rev.* **72** (1947) 644.
- [6] W. D. Hershberger: *J. Appl. Phys.* **19** (1948) 411.
- [7] W. Gordy: *Rev. Mod. Phys.* **20** (1948) 668.
- [8] R. H. Hughes and E. B. Wilson, Jr.: *Phys. Rev.* **71** (1947) 562.
- [9] J. M. Richardson: *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 137.
- [10] R. W. Zimmerer: *Rev. Sci. Instr.* **31** (1960) 106.
- [11] 霜田光一：物性物理学講座12 構造解析・特殊実験技術、武藤俊之助編（共立出版、昭和34年）第16編、第2章.

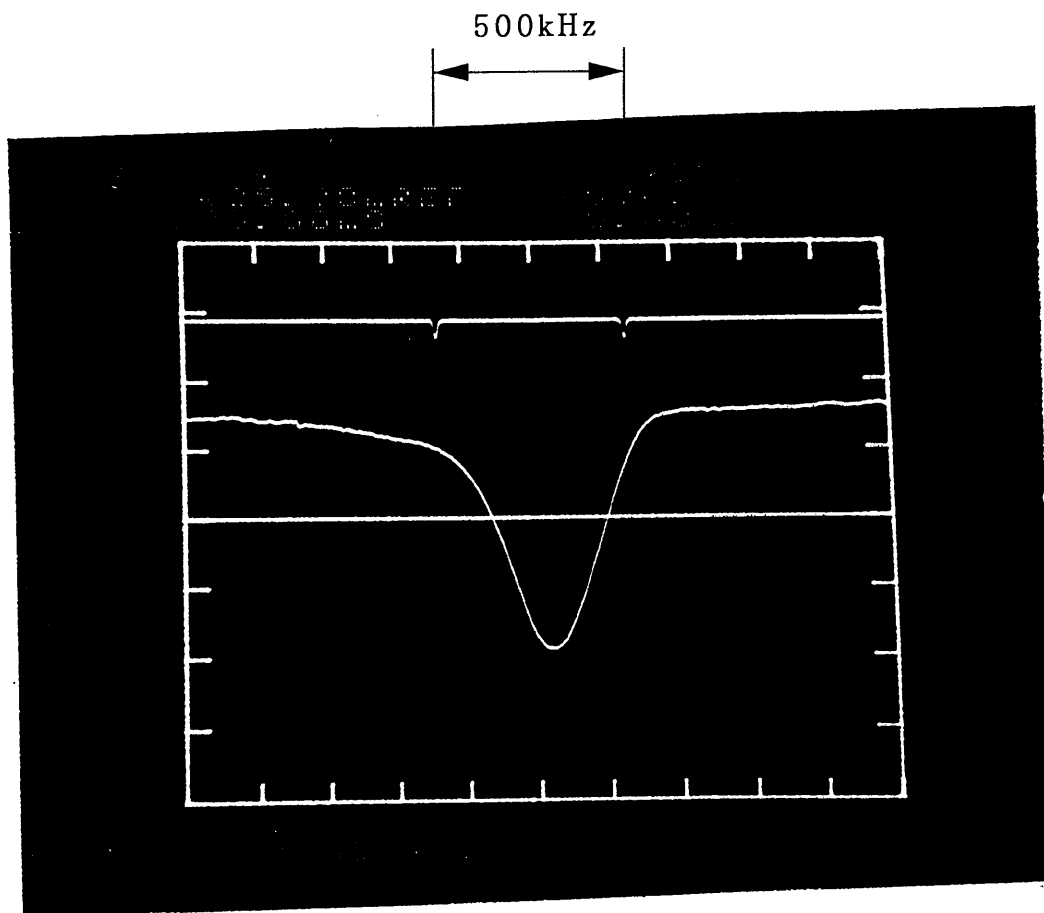


図2.3.5 H₂O吸収スペクトル観測波形と周波数マーカ

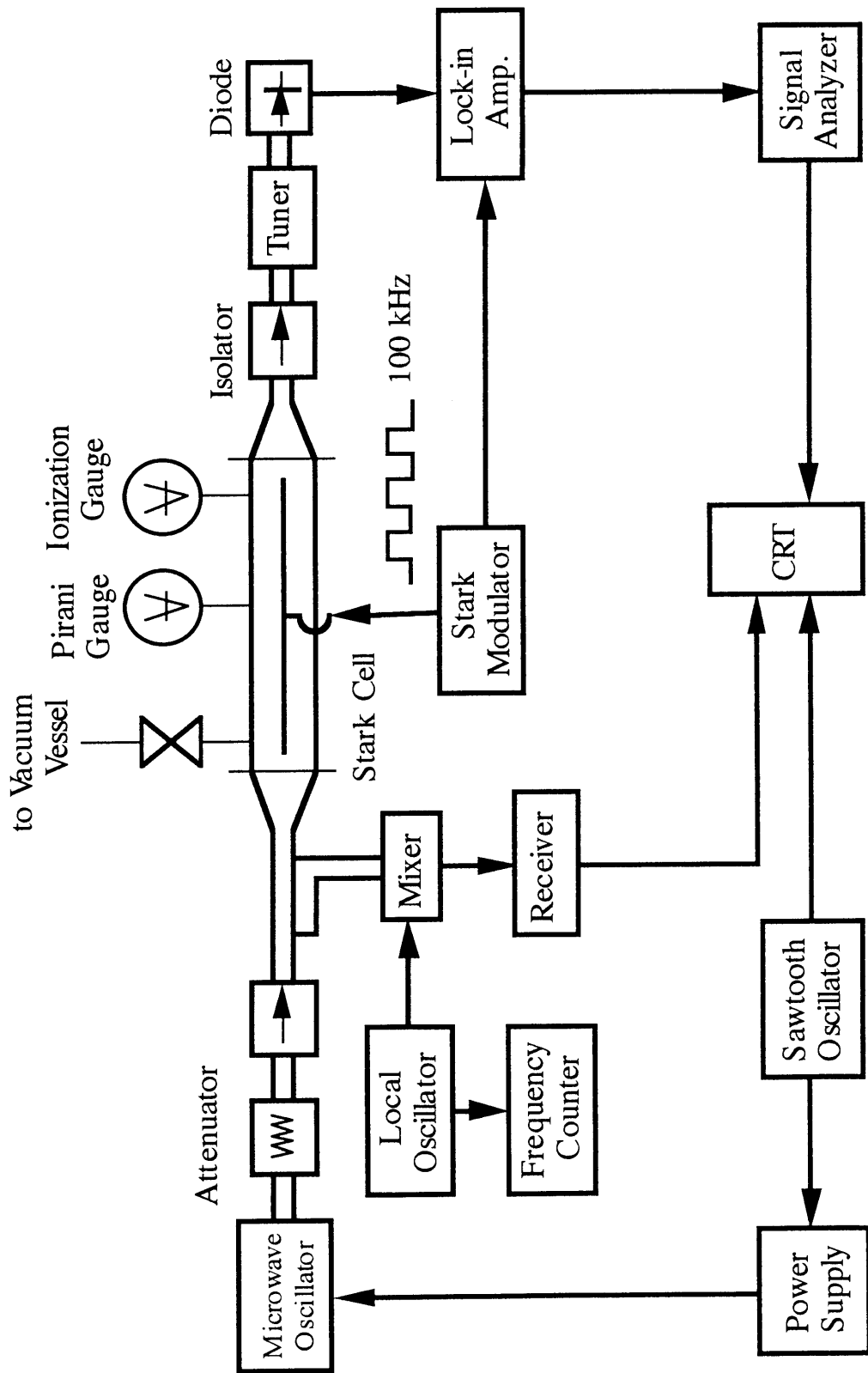


図2.3.6 Stark変調マイクロ波分光計の構成

2.4. 水分子回転スペクトル

2.4.1. 水分子の構造

水分子は2.2.1.でも述べたように代表的な非対称こま型分子である。核融合装置ではD-T反応を起こさせるため、真空容器の放電洗浄モニターでは軽水分子だけでなく水素同位体で置換された重水分子あるいはトリチウム水分子も観測対象となる。マイクロ波スペクトルから決定されたこれら水分子の構造 (r_0 構造: effective structure) は表2.4.1のように報告されている。同位体効果により各分子の構造が

表2.4.1 水分子の構造 (r_0 structure) (Ref. [1])

H_2O	D_2O	T_2O
O—H: $9.650 \times 10^{-2} \text{ nm}$	O—D: $9.631 \times 10^{-2} \text{ nm}$	O—T: $9.623 \times 10^{-2} \text{ nm}$
$\angle HOH: 104.8^\circ$	$\angle DOD: 104.6^\circ$	$\angle TOT: 104.6^\circ$

わずかずつ変化していることがわかる。この水素同位体置換による構造変化の影響は、各分子の回転定数に非常に明瞭に反映されており、それが回転スペクトル周波数の大きな変化として観測される。表2.4.2に各水分子の回転定数を示す [2.3]。

表2.4.2 水分子の回転定数

	A (MHz)	B (MHz)	C (MHz)	Ref.
H_2O	835 839.8	435 363.9	278 141.0	[2]
HDO	701 931.60	272 912.27	192 055.63	[2]
D_2O	462 278.85	218 038.23	145 258.02	[2]
HTO	677 860.5	198 198.8	150 465.3	[2]
T_2O	338 808.0	145 631.9	100 291.9	[3]
DTO	410 180.0	172 069.9	119 154.0	[3]

この様に同位元素置換によって分子構造は変化を受けるが、他方分子の電子状態はほとんど影響を受けず、従って双極子モーメントは変化しないことが知られている [4]。実際、軽水分子 H_2O の双極子モーメント $\mu_b=1.8546\text{D}$ [5] に対して重水分子 D_2O の双極子モーメントは $\mu_b=1.8545\text{D}$ [5、6] とほとんど差がない。

2.4.2. 回転スペクトル周波数

軽水分子 (H_2O) および水素同位体D,Tで置換された種々の重水分子あるいはトリチウム水分子 ($\text{HDO}, \text{D}_2\text{O}, \text{HTO}, \text{T}_2\text{O}, \text{DTO}$) の回転スペクトルについて、これまでに様々の実験的あるいは理論的研究がなされている [1-3、7-9]。そのうちスペクトルの周波数に関して実測された値を付録の表1から表6に掲げる。

今回の実験では測定周波数帯域を16~23GHzに設定した。その理由は、一つは発振器その他のマイクロ波部品の入手がこの帯域では比較的容易であること、いま一つは図2.4.1に示すように、主要な水分子のスペクトルがこの帯域に分布していることで、特に軽水分子 H_2O については付録の表1にも示してあるように、センチメートル波帯のスペクトルは"radar water line"1本だけで、従ってスペクトルの識別が容易であることによる。図2.4.1では一見すると観測スペクトルが接近しすぎているように思われるが、実際の放電洗浄中の水の分圧は0.1Pa以下と想定できるため、観測されるスペクトルの幅は1MHzより狭くなり、隣接するスペクトルどうしの間隔はこれに比べて圧倒的に大きい。この事情を図2.4.1の拡大図で比較してみると、スペクトルの幅は、図の縮尺を考慮するとスペクトルの位置を示している図中の線の太さより更に細い線で表されることになり、スペクトル間隔はスペクトル幅に比べて圧倒的に大きく、スペクトルどうしの近接によるスペクトル間の干渉といった問題はないことがわかる。実際今回の測定でも、スペクトルの間隔はスペクトルの幅やマイクロ波発振器の同調範囲に比べてはるかに広く、スペクトル間相互の干渉による波形の変化は全く観測されなかった。

(enlarged diagram)

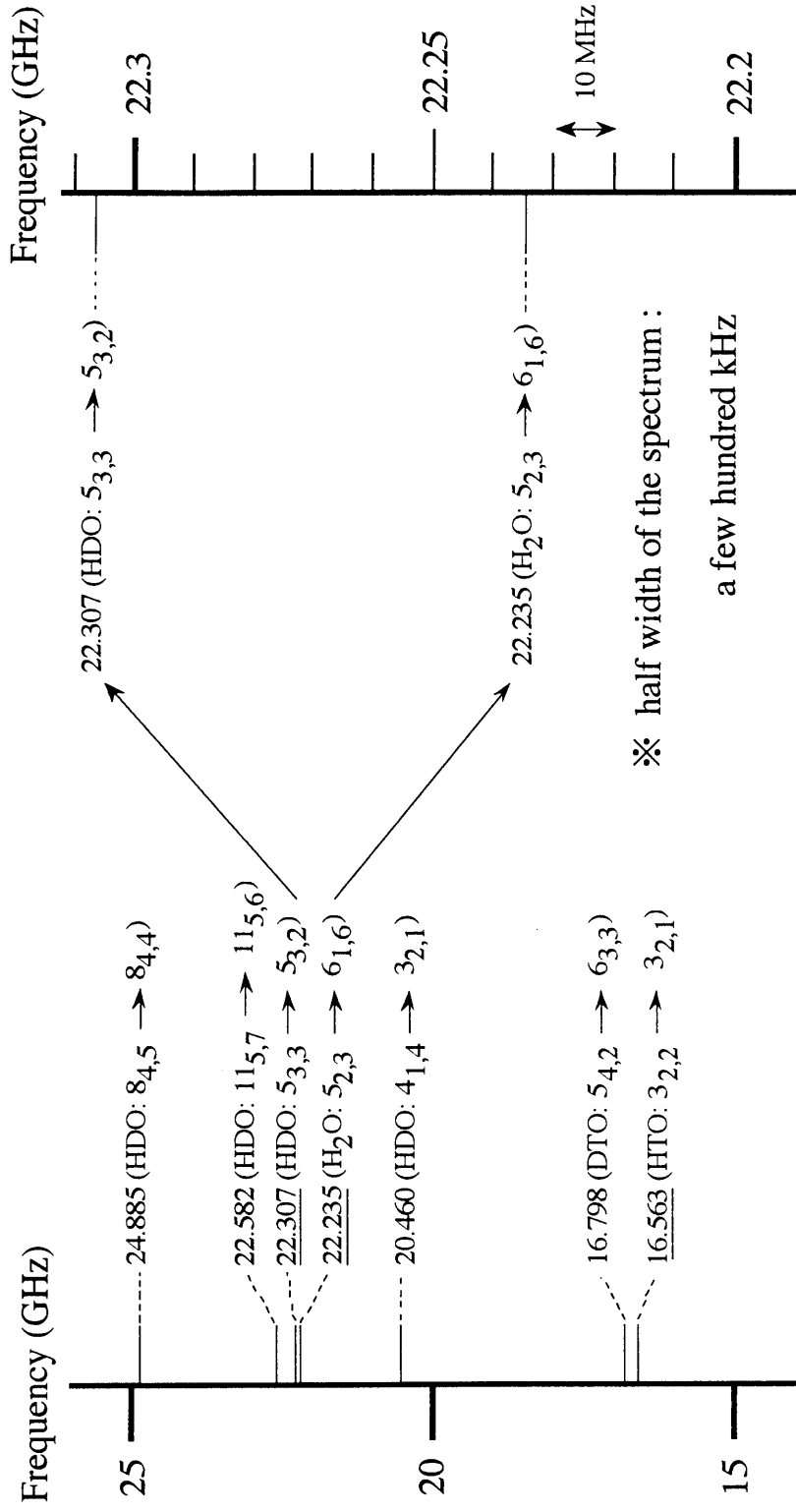


図2.4.1 16GHzから25GHz帯域の水のマイクロ波スペクトル。
下線付きのスペクトルは今回の実験で観測したライン。

参考文献

- [1] F. C. De Lucia, P. Helminger, W. Gordy, H. W. Morgan and P. A. Staats: *Phys. Rev. A* **6** (1973) 2785.
- [2] J. Bellet, G. Steenbeckeliers and P. Stouffs: *Compt. Rend.* **275B** (1972) 501.
- [3] P. Helminger, F. C. De Lucia, W. Gordy P. A. Staats and H. W. Morgan: *Phys. Rev. A* **10** (1974) 1072.
- [4] 広田栄治：分子科学講座4 分子の構造、森野米三編（共立出版、昭和42年）第2章.
- [5] T. R. Dyke and J. S. Muentner: *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 3125.
- [6] I. R. Dagg, G. E. Reesor and A. M. C. Wong: *Can. J. Phys.* **53** (1975) 861.
- [7] G. W. King, R. M. Hainer and P. C. Cross: *Phys. Rev.* **71** (1947) 433.
- [8] W. D. Posener and M. W. Strandberg: *Phys. Rev.* **95** (1954) 374.
- [9] S. G. Kukolich: *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 3751.

2.5. 測定原理の検証

2.5.1. 実験の目的と方法

放電洗浄のモニタリングへのマイクロ波分光法の応用を検討するために、2.2.で述べた測定方法の原理を実験により検証した。実験の具体的な目標は次の4つである：(1) スペクトル強度と分圧の間に比例関係が成立していることの実証。(2) 分圧算定のもととなる(2.2.30)式の係数 K を決定し、分光計の較正を行うこと。

(3) マイクロ波機器にとっては過剰な雑音の発生源である放電の実施中に、マイクロ波スペクトルを実際に観測できることを確認すること。(4) テストプラズマ装置の放電洗浄を実施し、その過程をモニターすること。この実験を行うために、軽水分子(H_2O)と核融合装置で重要となる水素同位体置換水分子を対象としてスペクトル強度を測定する。ここでは安全性を考慮して、水素同位体置換水分子としてHDO分子を測定対象に選択した。

目標の(1)と(2)に対しては、試料ガスを用いて吸収スペクトル強度と試料ガス圧の間の関係を調べ、得られた結果から K を決定した。(3)と(4)に対しては、テスト装置で実際に放電を行い、観測スペクトル強度から真空容器中の水分子の量が時間的に変化していく様子を調べた。HDO分子に関しては、マイクロ波分光計とQMFで同時測定を行い、結果を比較検討した。いずれの場合もマイクロ波分光計は真空容器に直接接続し、QMFは放電時には差動排気した分析容器に接続した。

測定原理の検証実験の後、テスト装置で得られた結果と経験を基に、この方法による実機の放電洗浄モニターと放射性物質であるHTO分子の検出実験を実施した。実機の放電洗浄モニターの目的は、トーラス装置のRFグロー放電洗浄過程をマイクロ波分光計による水の分圧測定でモニターできることを実証することである。実験結果は2.6.で述べる。放射性物質であるHTO分子の検出実験の目的は、核融合装置で測定を実施する前に行わなければならない分光計の予備実験のためにグローボックスを組み入れた試験装置を設置し、この装置が放射能環境に対応可能で尚かつ分光計の予備実験装置として有用であることを実証することである。その結果は2.7.で述べる。これら各マイクロ波分光測定において選択した実験条件、即ち検出水分子の種類、使用実験装置、マイクロ波分光計の設置位置、水分子の発生源をまとめて表2.5.1に示す。

表2.5.1.1 マイクロ波分光測定の実験条件

Purpose	Verification of the principle		Application to the toroidal device	The system for radioactive environment
Detected water	H ₂ O	HDO	H ₂ O	HTO
Experimental device	Test device	Test device, Differentially pumped device	Toroidal device	Test device in the glove-box
Location of the spectrometer	Directly connected to the vacuum vessel	Directly connected to the vacuum vessel	Backing side of the TMP of the TMP	Connected to the sample reservoir
Sources of water	Sample gas, GDC in H ₂	Sample gas, RF-GDC in D ₂ and H ₂	RF-GDC in H ₂	Sample gas

2.5.2. H₂Oのモニター

実験に使用した装置の構成を図2.5.1に示す。真空容器は容積が $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ のSUS304ステンレス鋼製で、排気速度 $140 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (140 l/s)のTMPで排気される。H₂O分子をモニターするための分光計の較正を、試料ガス分子のスペクトル吸収強度とガス圧力の関係を調べることにより行った。試料ガスとしては、試料容器に入れられた蒸留水の飽和水蒸気を用い、このガスをベーキング処理した真空容器に導入した後マイクロ波分光計と電離真空計で測定した。マイクロ波分光で観測したスペクトルの周波数は、付録の表1に掲げてある $5_{2,3} \rightarrow 6_{1,6}$ 遷移に対応する22.235GHzである [1]。試料ガス圧を変えていったときのスペクトル強度変化を図2.5.2に示す。圧力が0.5Pa ($3.8 \times 10^{-3} \text{ Torr}$)以下ではスペクトル強度と圧力の間には良い比例関係が成り立っている。この比例関係は、(2.2.30)式で予測されたDoppler型スペクトルが有する吸収強度とガス圧力の関係と一致する。この測定結果により、水の分圧が回転スペクトルの吸収強度の測定により求まることを実証できた。ここで得られた比例関係から係数Kの値を5.03と決定した。

ところで図2.5.2では0.5Pa以上の圧力領域では吸収強度は飽和現象を示しているが、図2.5.3に示したようにスペクトルの半値幅は0.5Pa以上でも圧力に比例して広がっている。この結果は、圧力が高くなり分子間衝突効果が波形形成の主原因となる場合に(2.2.23)式で予測された、Lorentz型スペクトルが有する特徴に合致している。

放電中のスペクトル測定は、このテスト装置に水素 (H₂)ガスを導入してグロー放電を行うことにより実施した。真空容器は大気開放状態から排気し、H₂ガスは1.3Pa ($1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$)導入した。先ず放電開始前に水の分圧測定を行い、水素ガスの導入前後で分圧を比較したところ、図の中に示したように同じ値が得られ、吸収スペクトル強度測定への水素ガス導入の影響は小さく無視できた。次にグロー放電(放電電圧:200V、放電電流:15mA)を行い、放電中の水分子の吸収スペクトル強度をマイクロ波分光で測定した結果、図2.5.4に示すように放電の時間経過とともに水の分圧が低下していくという結果を得た。

2.5.3. HDOのモニター

HDOをモニターするための分光計の較正は、試料ガスをHDOに替えてH₂Oの場

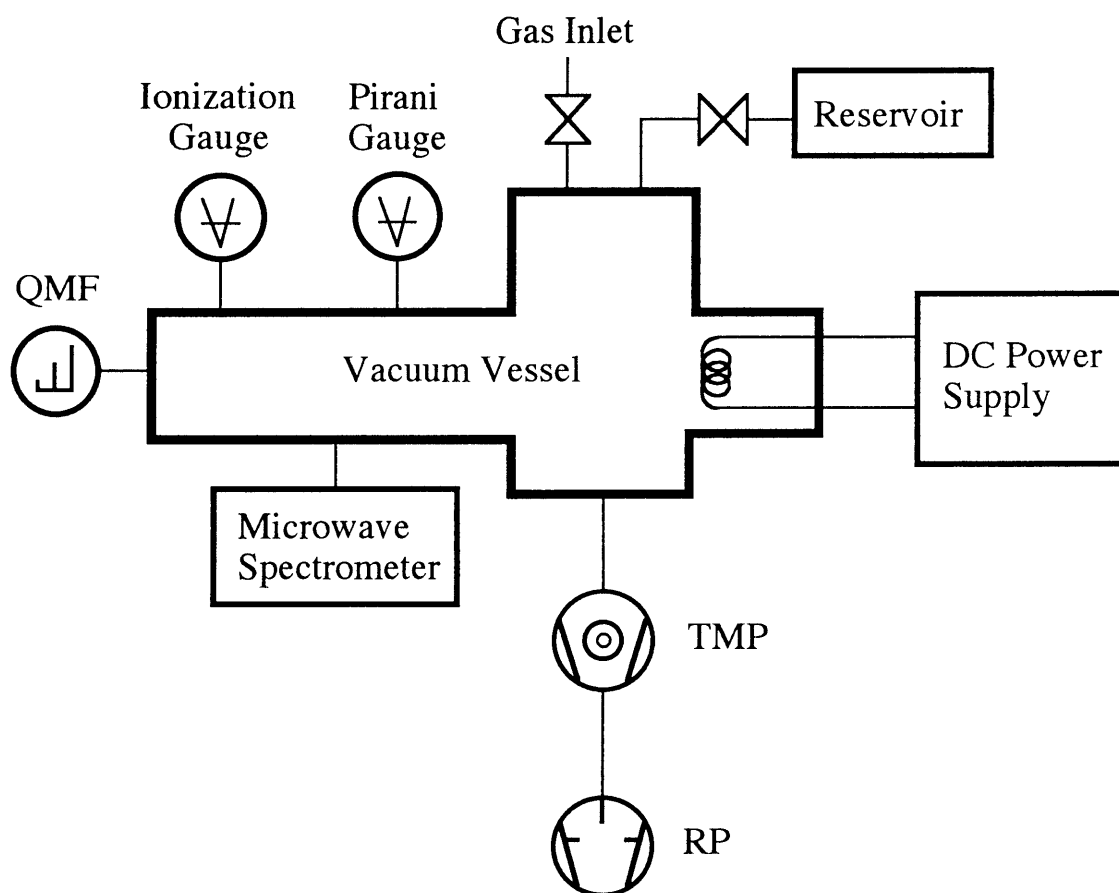


図2.5.1 テスト用実験装置

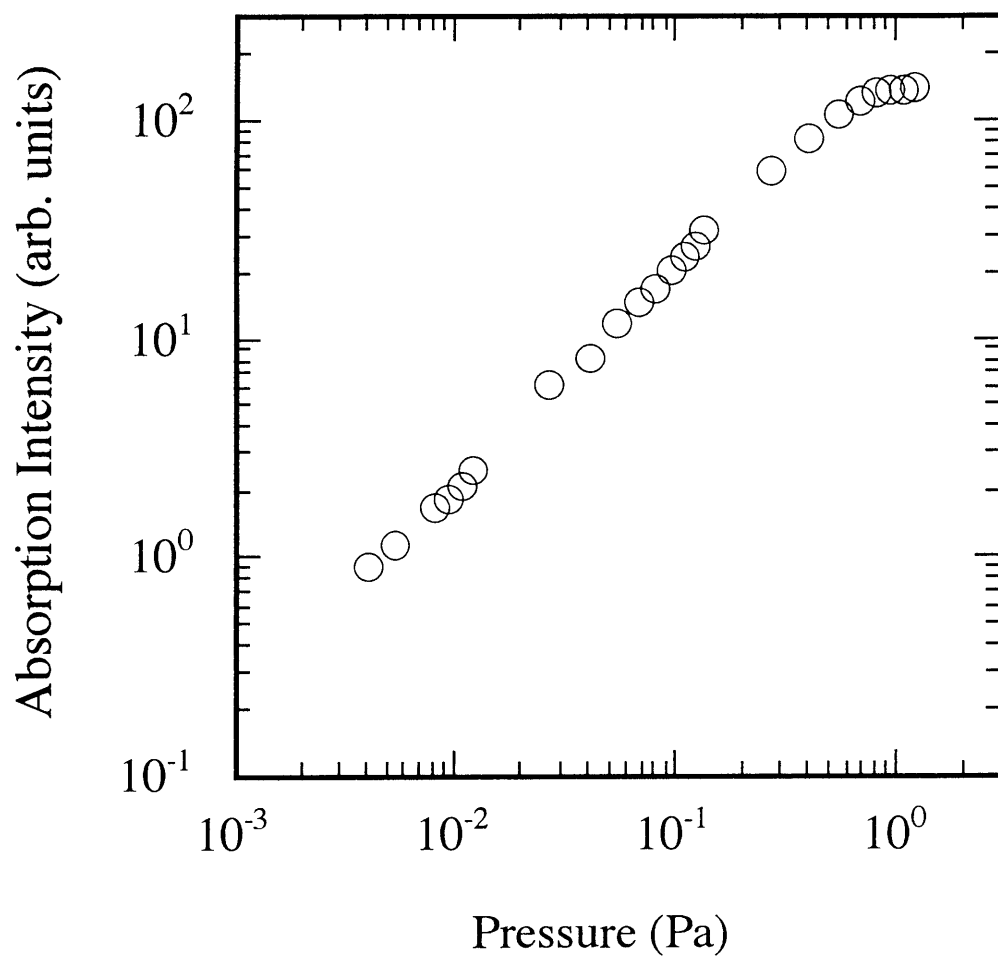


図2.5.2 H₂O 試料ガス圧と吸収スペクトル強度の関係

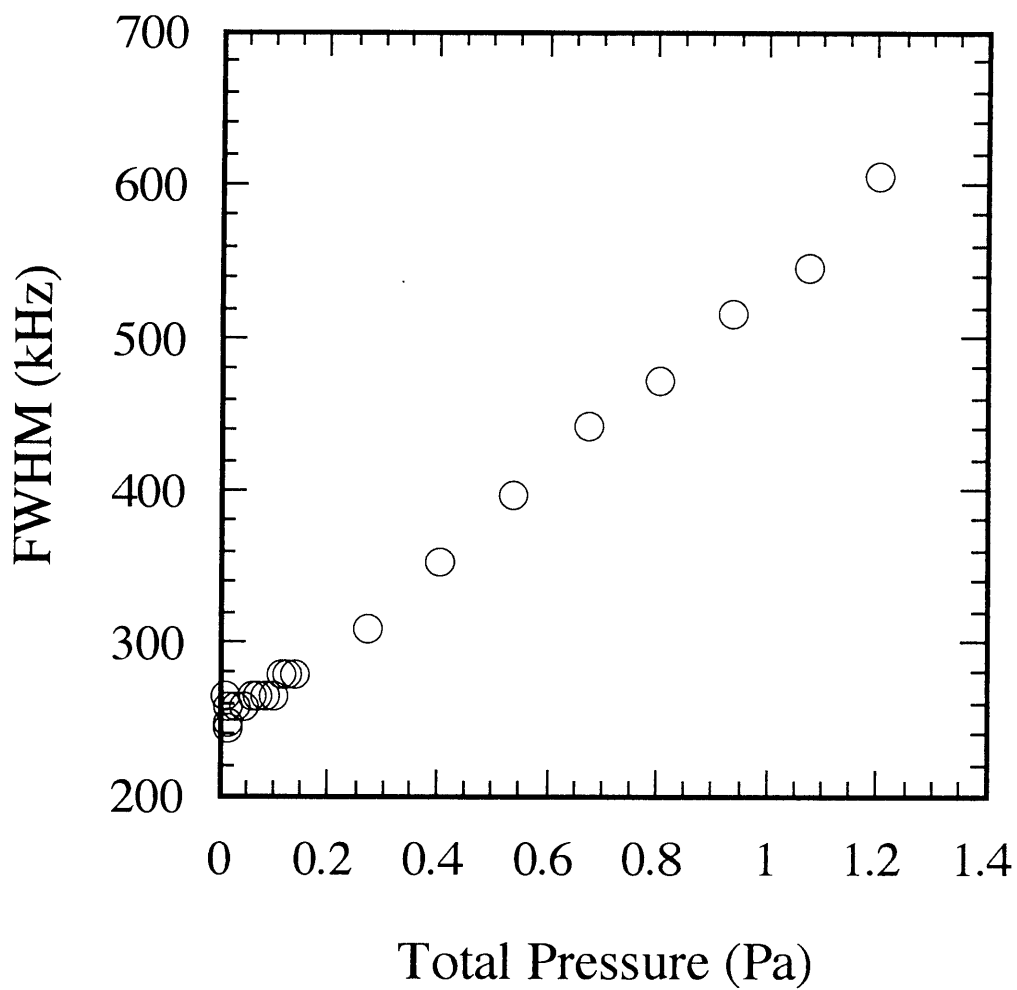


図2.5.3 H₂O試料ガス圧と吸収スペクトル半値全幅の関係

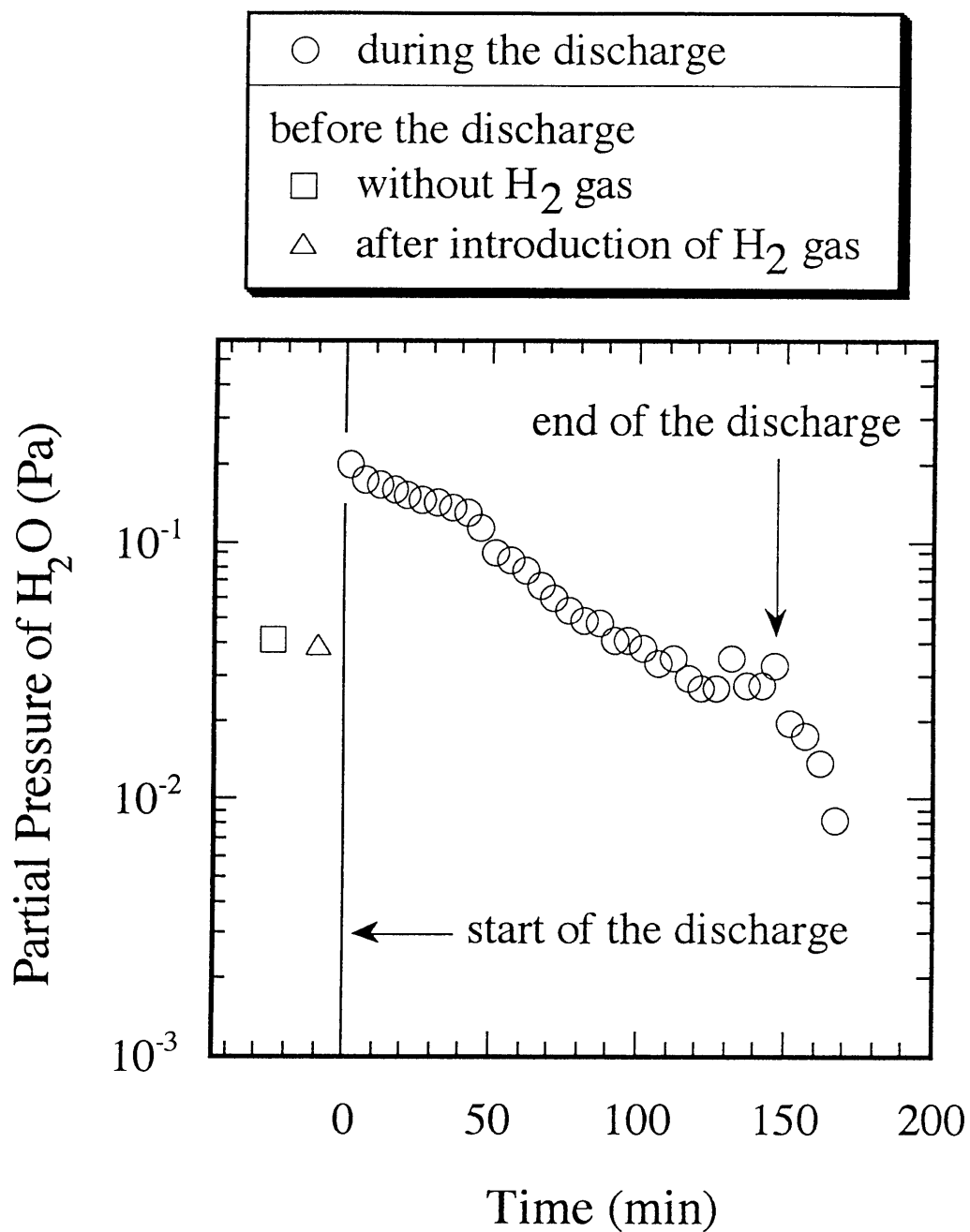


図2.5.4 マイクロ波分光で測定した
H₂グロー放電中のH₂O分圧変化

合と同様に行った。試料ガスはHDO液の飽和蒸気を利用した。HDO試料液は、等量のD₂O液とH₂O液を混合し、そこに微量の酸を添加することにより合成して作った。検出スペクトルは、付録の表2の中に示してある5_{3,3}→5_{3,2}遷移に対応する周波数22.307GHzの回転スペクトルである [2]。HDO分圧は、真空容器の全圧と質量スペクトル強度比を使って算出した。HDOの分圧をp₁₉、真空容器の全圧をp_t、m/eが19とiの質量スペクトルの強度をおのおのI₁₉、I_iとすると次式を得る [3]。

$$p_{19} = I_{19} \cdot p_t / \sum_i I_i \quad (2.5.1)$$

この分圧式導出に当たっては、同位体置換分子に関する質量スペクトルのパターン係数、感度が不明であるため、次の2つの条件を置いた。第1の条件は、扱う分子の分子量が小さいので主ピークの強度が随伴ピークの強度に比べて圧倒的に強いとすることで、第2の条件は、QMFはどの分子種に対しても等しい感度を有するとすることである。種々の試料ガス圧で測定を行った結果、マイクロ波分光で得られた分圧値と (2.5.1) 式を用いて算出された値は係数Kを4.73×10⁻²に設定することにより、図2.5.5に示すように両者を良く一致させることができた。

放電中のスペクトル測定は、主容器のほかにQMF用に差動排気した分析室を備えたテスト装置で実施した。装置の構成を図2.5.6に示す。真空容器はSUS304ステンレス鋼製で、主容器の直径は32cm、高さは42cmである。真空容器は排気速度110×10⁻³ m³/s (110 l/s) のTMPで排気し、主容器と分析室の間にはコンダクタンス1×10⁻³ m³/s (1 l/s) のオリフィスを取り付けてある。放電を開始する際は、主容器に水素ガス (D₂あるいはH₂) を1.3Pa導入し、真空容器壁を陰極として壁とヘリカルアンテナの間に直流電圧を加え、そこに13.6MHz、100Wの高周波電力を重畳した。放電電圧は150V、放電電流は100mAであった。

実験は図2.5.7に示す順序に従って実施した。大気に曝した真空容器を排気した後、先ずD₂放電を250分間行い、それに続いて容器を1530分間排気した。排気終了後、次にH₂放電を2回合計350分間実施し、2回の放電の間に1100分間の排気を行った。

最初に実施したD₂放電中のHDO分圧変化を図2.5.8に示す。この測定結果から、D₂放電によって水素同位体置換分子水HDOが生成されることが確認され、またマイクロ波分光から得た分圧値とQMFと全圧計の測定値を組み合わせると算出した分

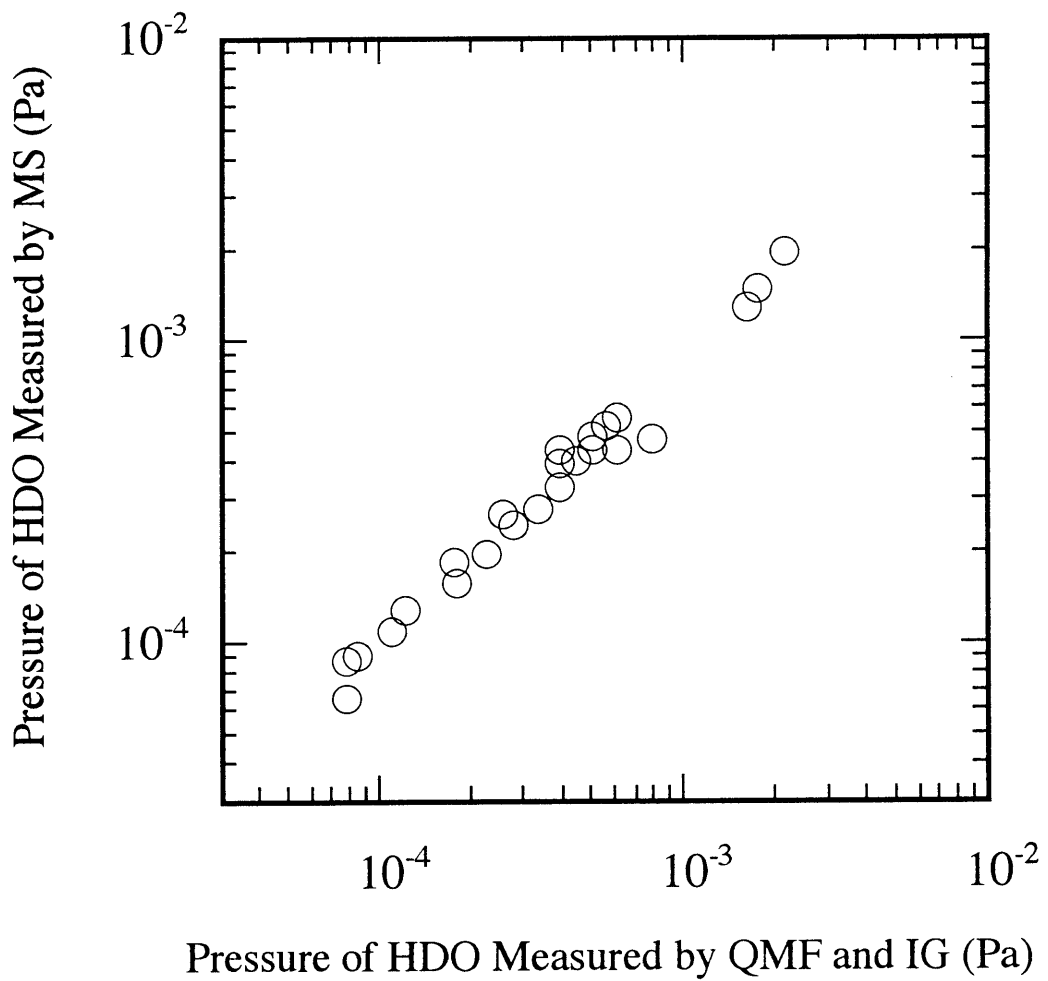


図2.5.5 マイクロ波分光で測定したHDO分圧とQMFで測定した残留スペクトル強度と電離真空計で測定した全圧から算出したHDO分圧の関係

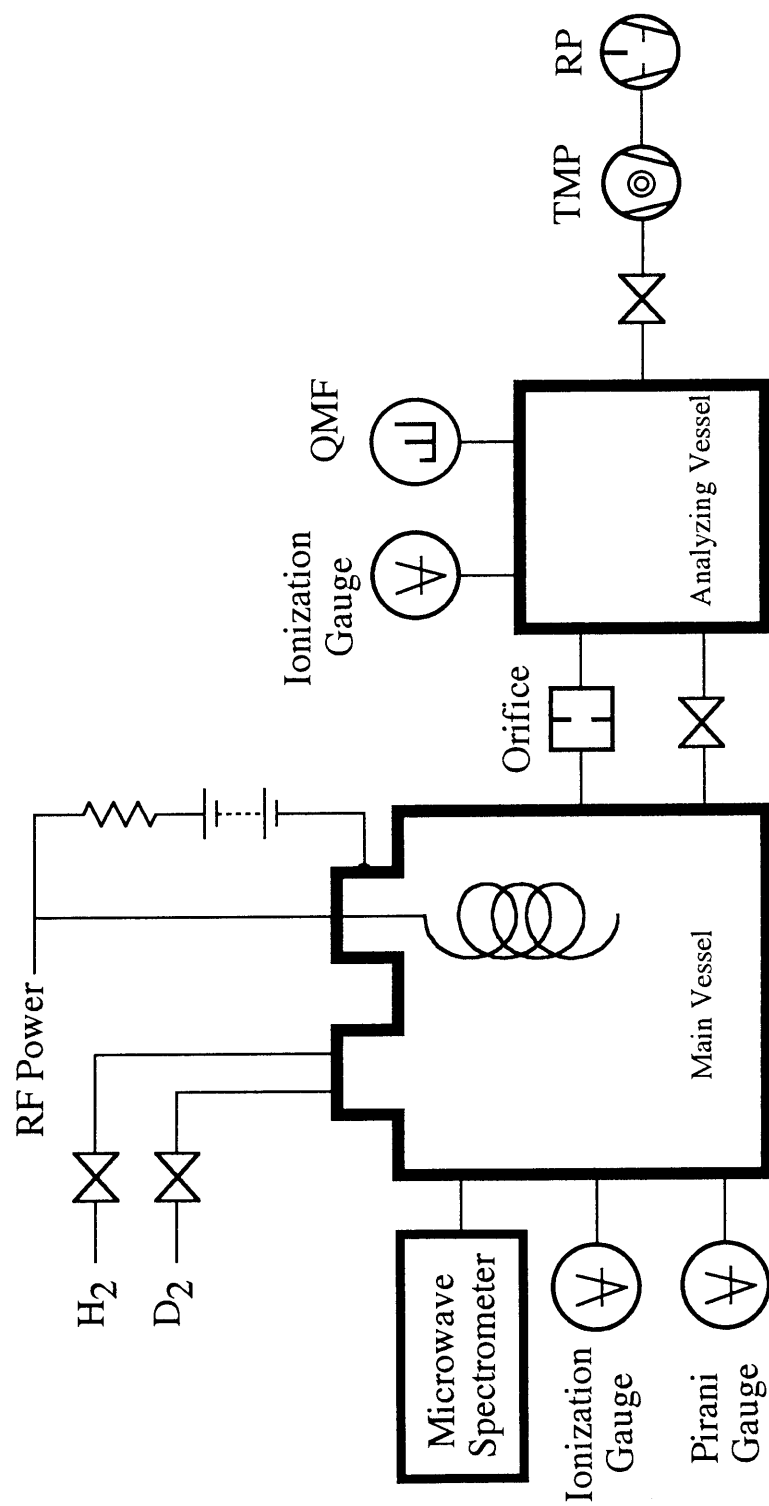


図2.5.6 差動排気系を備えたテスト実験装置

Sequence of Discharges

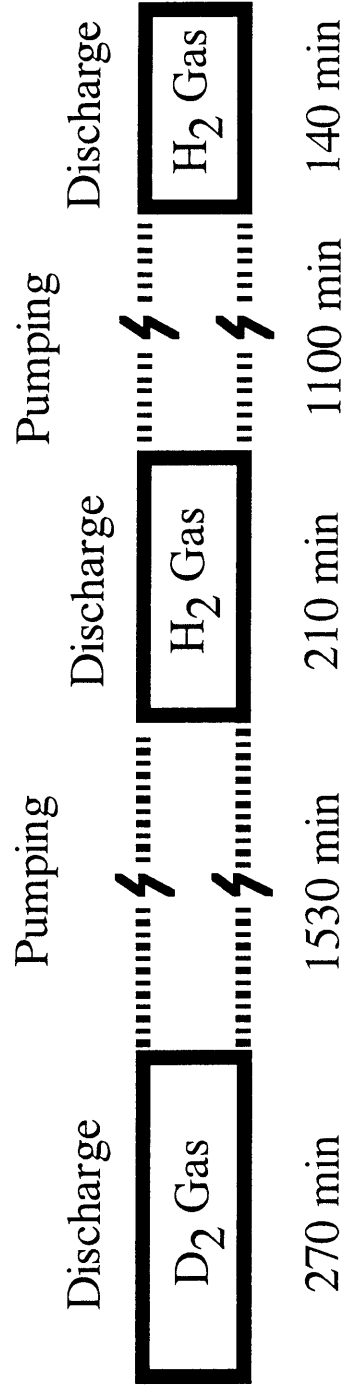


図2.5.7 放電中のHDO分圧測定実験の実施順序.

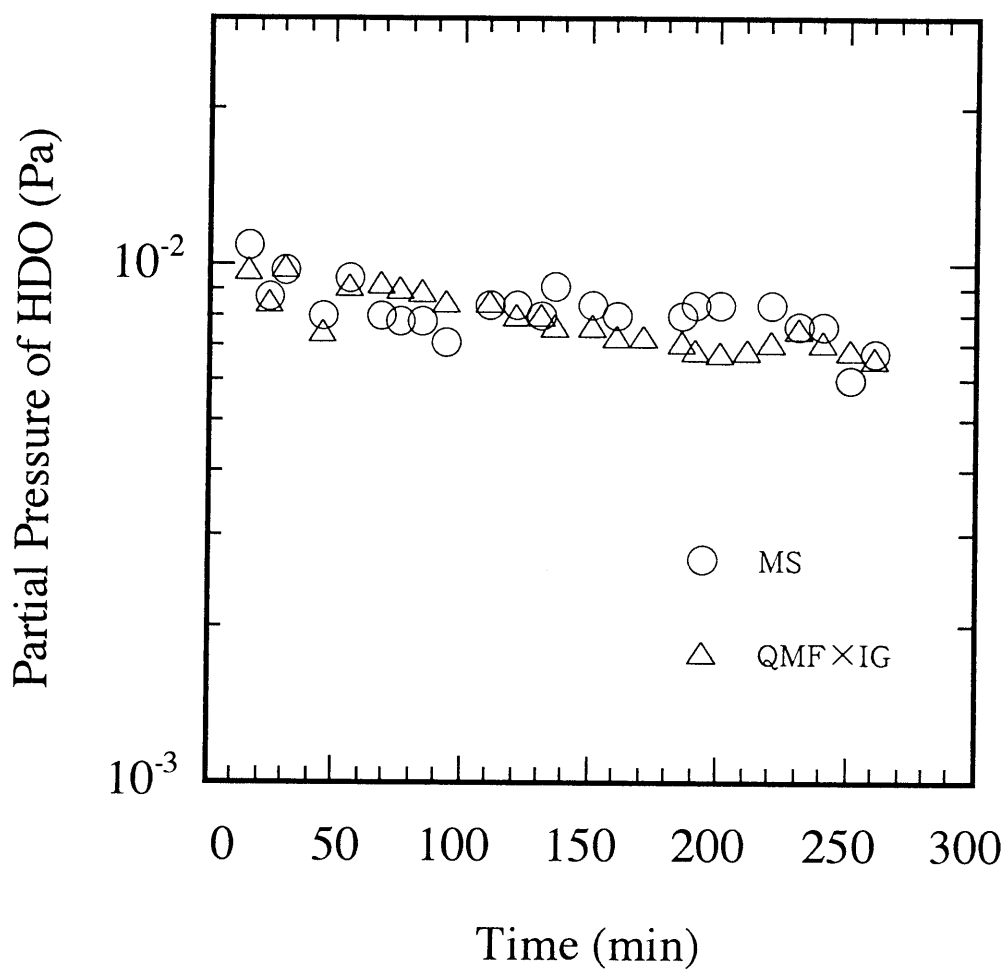


図2.5.8 D_2 -RFグロー放電洗浄中のHDO分圧変化

圧値は、試験測定の場合と同様に放電中においてもほぼ一致することが分かる。放電中の分圧変化は非常に緩やかで、250分間の放電洗浄でHDO分圧は 1×10^{-2} Paから 7×10^{-3} Paに低下したのみで、大気開放による真空容器壁面上への水分子の吸着の影響が大きいことが推測される。

H₂放電中のマイクロ波分光で測定したHDO分圧変化を図2.5.9に示す。放電開始直後のHDO分圧を基準にすると、前半の放電の終了時では分圧は1/3に、排気後の後半の放電の終了時では分圧は1/10に低下しており、D₂放電により生成されたHDO分子はH₂放電により速やかに除去される。

マイクロ波分光測定と同時に実施したQMFによる残留ガス分析のうち、D₂放電中の分析結果を図2.5.10 (a)に示す。この図からD置換水分子としてはHDOのみならずD₂Oも多量に生成されており、これらの量はほぼH₂O分子の量に等しくかつその時間変化の様子も3種類の水分子で同じである。従って大気開放後のD₂放電洗浄では、HDO分子だけをモニターすることにより水分子全体の変化を推測することが可能である。他方水素に関しては、D置換水素分子HDがH₂を上まわり残留水素分子の主要な成分となっている。HD分子は放電の進行とともに緩やかに減少を続け、放電開始後270分で最初の1/3となる。これに対してH₂分子は、放電初期にわずかに減少を示した後は放電期間中一定のままで、D₂放電を実施してもH₂分子のすみやかな除去は望めないことを示している。

次にH₂放電中に行った残留ガス分析の結果を図2.5.10 (b)に示す。この場合には3種類の水分子の量はそれぞれ異なり、H₂Oは放電中ほとんど変化を示さないが、HDOとD₂Oは放電時間とともに減少し、D₂Oは放電初期に検出感度以下に減少した。図中のH₂O分子の振る舞いは、室温での高周波重畳直流グロー放電は水分子の除去効率が極めて悪い [4] という性質の反映と考えられる。HDO質量スペクトルの時間変化の様子は、マイクロ波分光で測定した分圧変化と良く一致している。放電開始後50分間はいずれも直線的な減少を示し、質量スペクトル強度の減衰の時定数はマイクロ波分光で得られた分圧減少の時定数にほぼ等しくどちらも70分である。残留ガス中の水素分子は、D₂分子の形で存在するものは約2%で大部分はHD分子の形で存在しており、200分間の放電で1桁減少している。残留ガス中の各分子の占める割合は異なるが、Dを含む分子HDO、HD、D₂の時間的な減少率は、放電初期を除いてほぼ同じで、いずれも約200分の時定数で緩やかに減少していく。

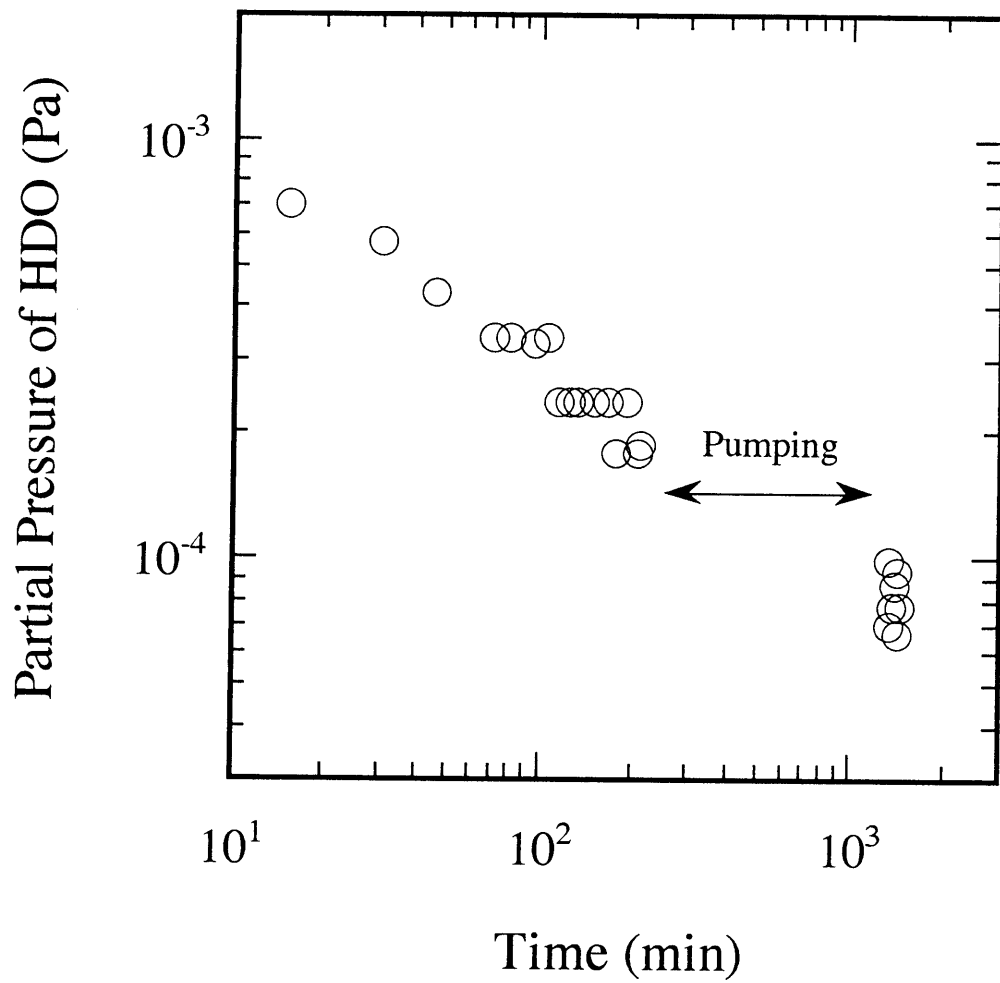


図2.5.9 D_2 放電終了後の H_2 -RFグロー放電中のHDO分圧変化

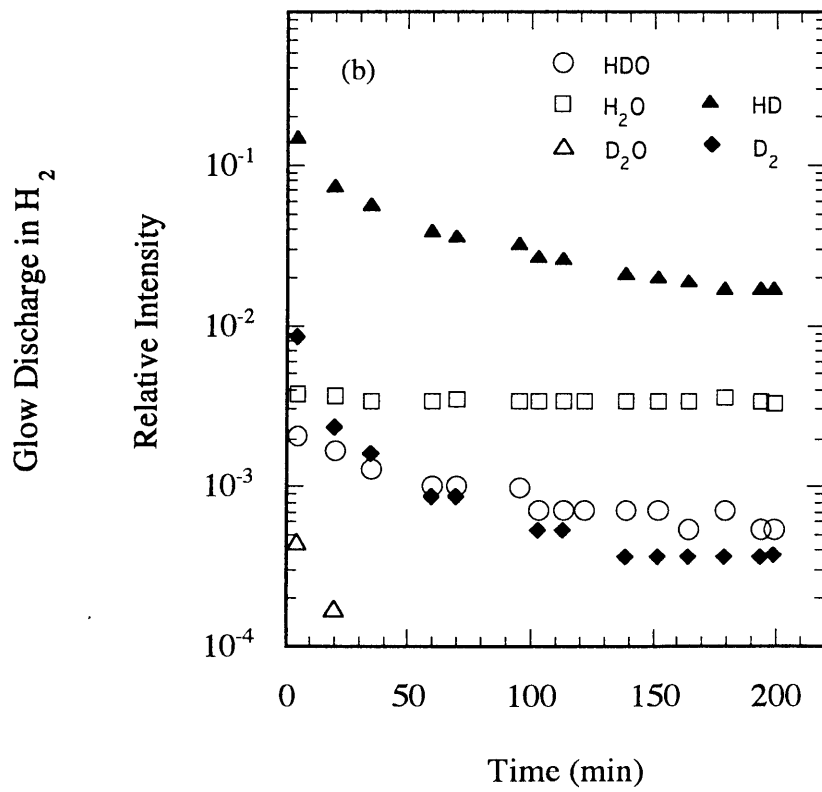
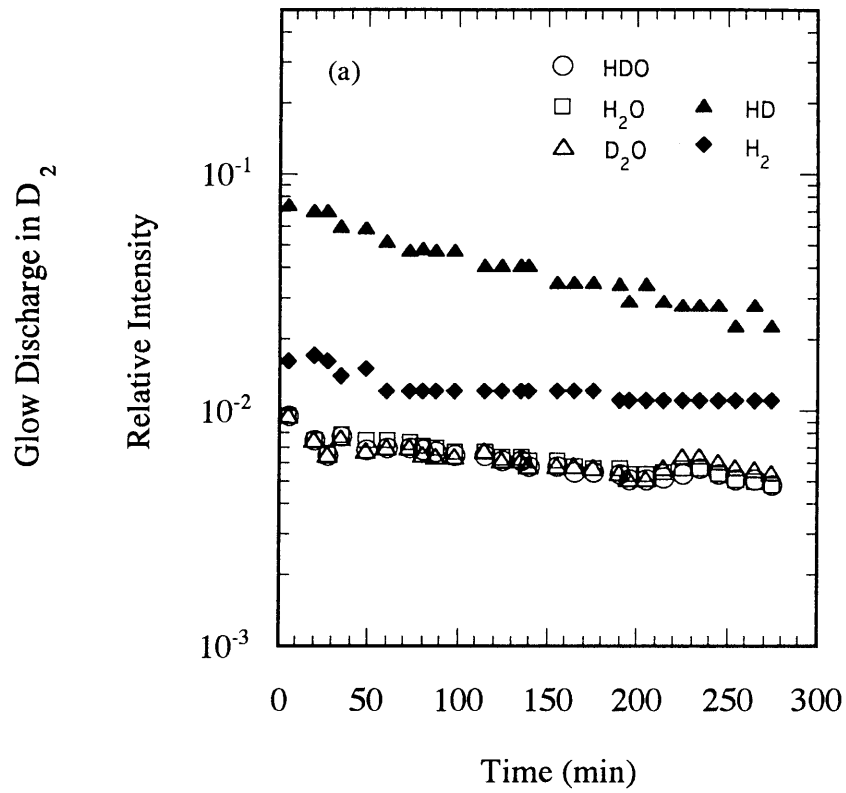


図2.5.10 D_2 放電中(a)およびそれに続く
 H_2 放電中(b)の残留ガス分析結果

従って、真空容器内に残留する重水素は H_2 放電により種々の置換分子を形成して除去されるが、重水素全体の排気される様子はHDO分子をモニターすることにより推定できる。

2.5.4. 結論

回転スペクトル強度と分圧の間には、0.5Pa以下の圧力領域で比例関係が成り立ち、この関係はDoppler型スペクトルについて理論的に予測された結果と一致する。この比例関係をもとに、分光計の較正が可能である。またテストプラズマ装置の放電洗浄にマイクロ波分光を適用した結果、洗浄に伴う水の分圧変化をこの方法で測定することができる。更に放電洗浄の過程で生成される水素同位体置換水分子HDOのスペクトルを他の水分子のスペクトルと明瞭に識別して観測することが可能で、そのスペクトル強度から得られるHDO分圧により他のD置換分子全体の変化の様子を推測できる。以上のことからマイクロ波分光は放電洗浄のモニタリングに応用可能であると結論した。

参考文献

- [1] S. G. Kukolich: J. Chem. Phys. **50** (1969) 3751.
- [2] F. C. De Lucia, R. L. Cook, P. Helminger and W. Gordy: J. Chem. Phys. **11** (1971) 5334.
- [3] J. F. O'Hanlon: *A User's Guide to Vacuum Technology* (John Wiley & Sons, New York, 1980) Chap. 5. (野田保、斉藤弥八、奥田剛 訳：真空技術マニュアル、産業図書、1983) .
- [4] F. Waelbroeck, J. Winter and P. Wienhold: J. Vac. Sci. Technol. **A 2** (1984) 1521.

2.6. トロイダル装置への応用

2.6.1. 実験の目的と装置

以上述べられた実験の結果をもとに、本研究で作製したマイクロ波分光計を立体磁気軸装置Asperator NP-4に取り付け、この装置のRFグロー放電洗浄過程を実際にマイクロ波分光でモニターした。放電洗浄は水素(H_2)ガス圧を変えて実施し、マイクロ波分光で測定した水分子(H_2O)の分圧をもとに放電ガス圧と洗浄効果との関係を調べた。

AsperatorNP-4は平均主半径が1.52m、小半径が0.13mのSUS-304ステンレス鋼製のヘリカル真空容器を有するトロイダル装置である [1]。真空容器は3台のターボ分子ポンプ ($150 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ (150 l/s) : 1台、 $50 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ (50 l/s) : 2台) で排気され、マイクロ波分光計はその内の1台である排気速度 $50 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ のターボ分子ポンプの背圧側に接続した。実験装置の配置を図2.6.1に示す。

2.6.2. 実験結果

実験の順序は、①真空容器をいったん開放して大気に曝したのち排気、②水素ガスをピエゾバルブを通して真空容器に供給、③放電の開始、である。放電においては、トーラス方向に90度毎に設置した高周波アンテナをアノード電極として、ここに直流電力 ($V_d=500 \sim 1000 \text{ V}$, $I_d=0.5 \sim 2.5 \text{ A}$) と高周波電力 ($P_{RF}=100 \text{ W}$, $f=10 \text{ MHz}$) を同時に印加した。放電の継続時間は30分間である。放電洗浄中には、4秒間の水素ガス供給と37秒間の排気を1周期としてガス供給・排気過程が自動的に繰り返されており、これによって真空容器内のガス圧力が3.3 Paから0.7 Paまでゆっくり変化するように制御されている。その間マイクロ波分光計により水の分圧測定が行われ、分圧の変化から放電洗浄効果のガス圧依存性が調べられた。

プラズマの温度および密度はLangmuirプローブで測定されており、 $T_e=1 \sim 5 \text{ eV}$ 、 $n_e=(2 \sim 8) \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ であった。放電中にマイクロ波分光で測定された水の分圧は、図2.6.2に示すように放電ガス圧の増加に伴って減少した。この結果は、放電ガス圧が1 Pa付近ではガス圧増加が水の除去効率の低下をもたらすという報告内容 [2、3] を支持するものである。

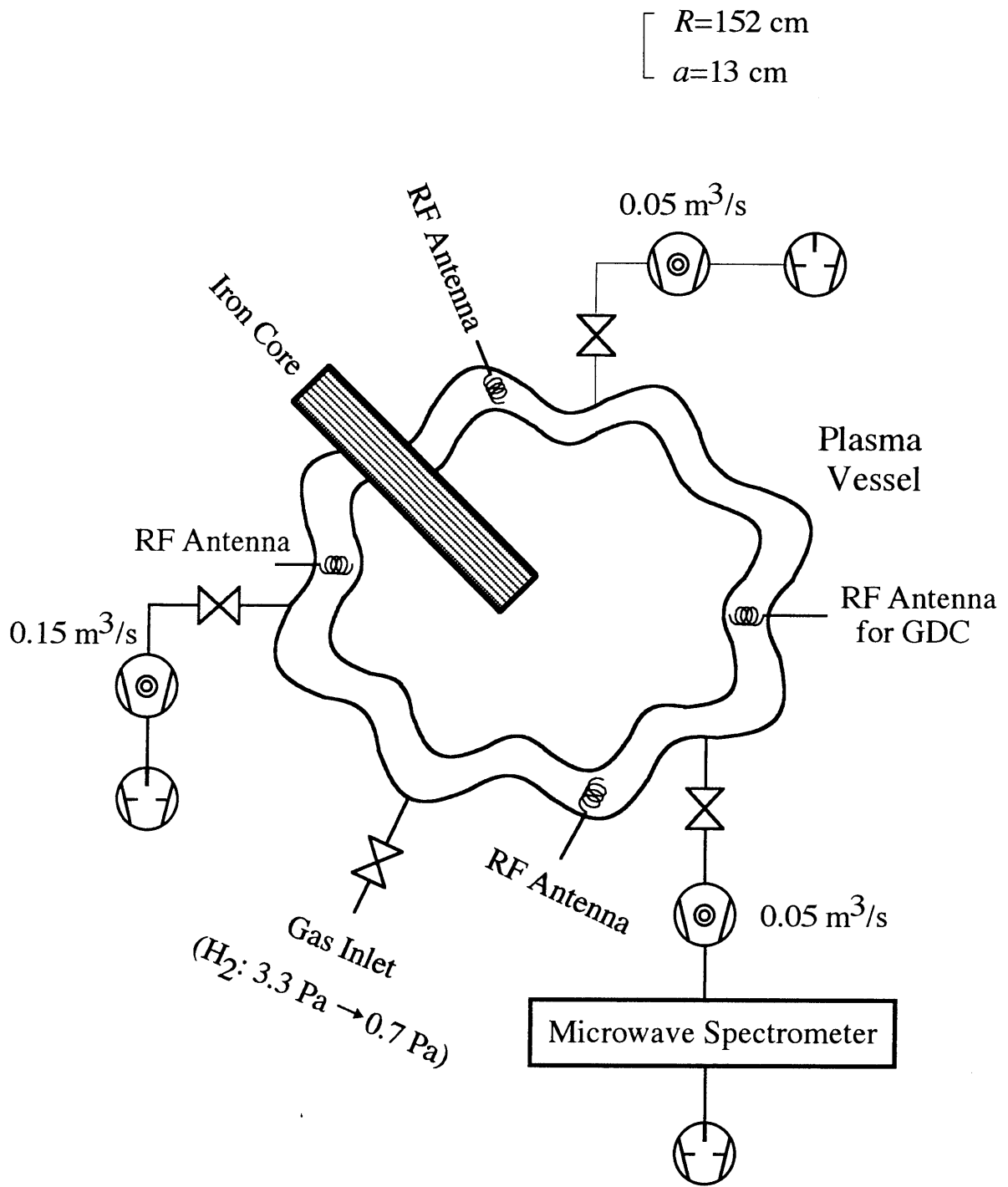


图2.6.1 立体磁气轴装置Asperator NP-4

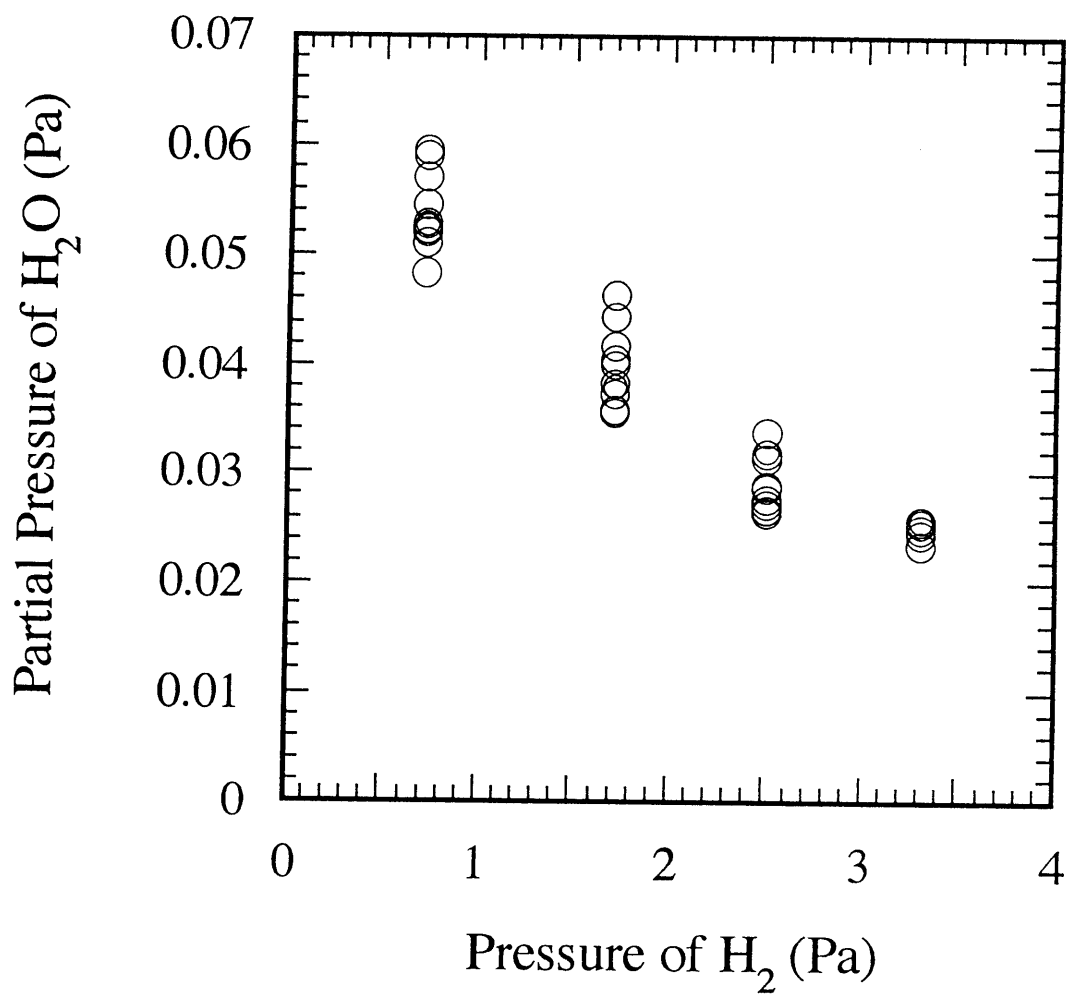


図2.6.2 Asperator NP-4の放電洗浄におけるマイクロ波分光で測定したH₂O分圧と放電ガス圧の関係

2.6.3. 結論

立体磁気軸装置Asperator NP-4のグロー放電洗浄過程で、放電ガス圧を1Pa付近で変化させてた時の水の分圧変化をマイクロ波分光で測定した。その結果、放電ガス圧の増加に伴い水の分圧が減少することが示され、放電ガス圧の増加が洗浄効率を低下させることが明らかにされた。この結果をもとに、マイクロ波分光法がトロイダル装置の放電洗浄のモニタリングに適用可能であると結論した。

参考文献

- [1] Y. Funato, I. Sakamoto and H. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) 1188.
- [2] J. Winter, F. Waelbroeck, B. Brandt, K. J. Dietz, I. Ali-Khan and P. Wienhold: J. Nucl. Mater. **93&94** (1980) 812.
- [3] F. Waelbroeck, J. Winter and P. Wienhold: J. Vac. Sci. Technol. **A 2** (1984) 1521.

2.7. トリチウム水蒸気（HTO）の測定

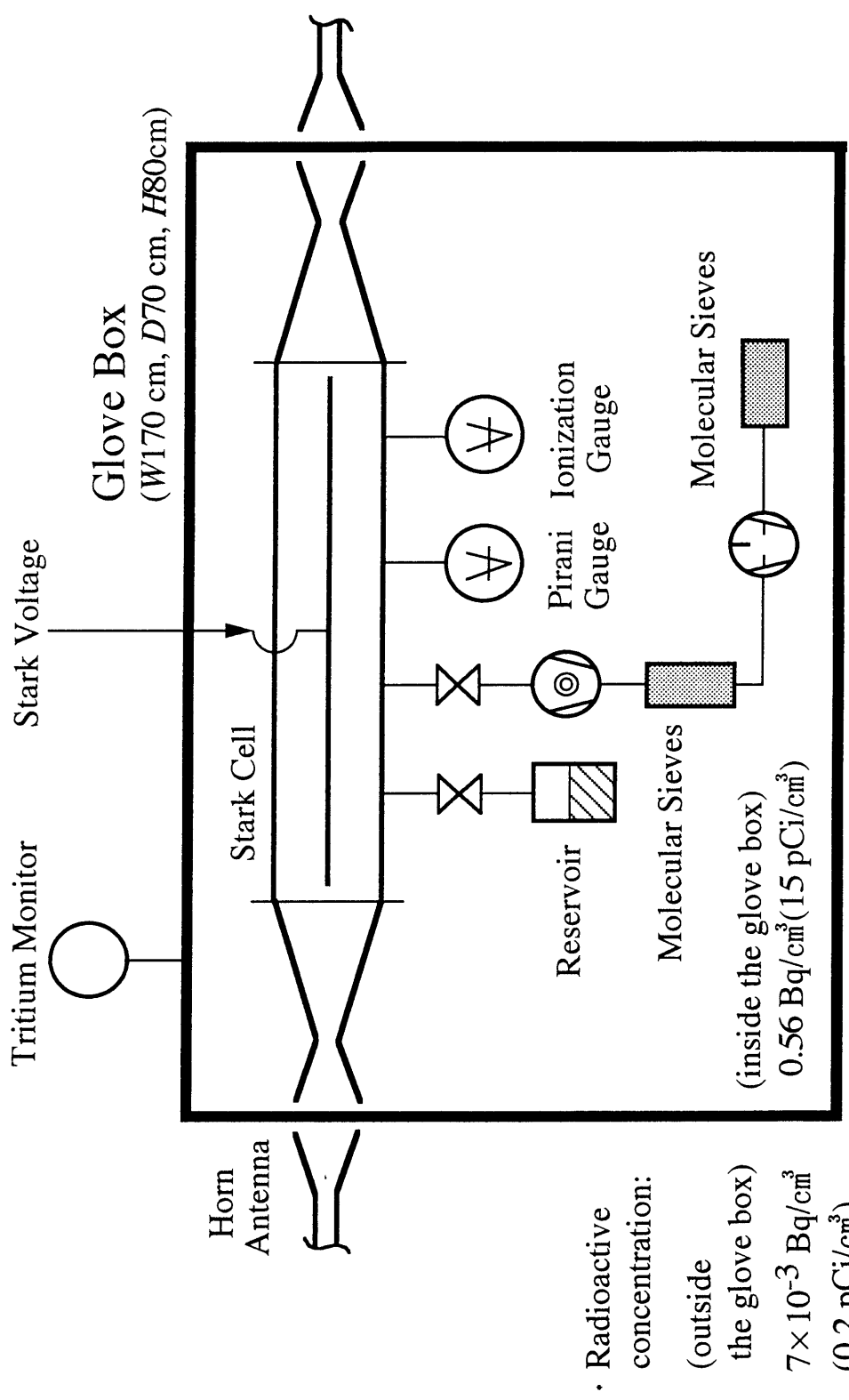
2.7.1. 実験の目的

トリチウムが残留する核融合装置の放電洗浄で、真空容器の清浄化の進展状況をマイクロ波分光でモニターする場合を想定して、マイクロ波分光計を実際にDT燃焼炉に適用する状況を考えてみる。すると、放射性同位元素であるトリチウムを実験で取り扱うことになるために、いくつかの基礎的事項を実機実験に入る前に確認検討しておかなければならない事が分かる。例えば実機で使用する予定の分光計を使った事前の吸収スペクトルの検出と確認、トリチウム水分子のスペクトルに対する分光計の較正と性能テスト、トリチウム環境下での実験操作トレーニングなどである。このような予備実験を行うためには、非放射性物質である軽水分子 H_2O などを対象とする通常の測定とは異なり、放射能汚染を防ぎ、放射能の有する危険性を避けることのできる新しい実験方法が必要である。このため、放射線防護機能を備えた試験装置を設置し、トリチウム水蒸気を用いてこの分光計によるHTO分子のモニタリングを試みた。

2.7.2. 実験装置

試験装置の構造はマイクロ波分光計にグローブボックスを組み入れた形で、分光計の構成要素のうちトリチウムが直接接触する吸収セルおよび真空ポンプをグローブボックスの中に設置し、これらをマイクロ波発振器、検波器などその他の構成要素から完全に分離した。吸収セルへのマイクロ波信号の伝送はホーンアンテナで行うこととし、そのためにグローブボックスの厚さ2cmのアクリル壁の両側にアンテナを配置した。試験装置のグローブボックス部分の構成を図2.7.1に示す。グローブボックス内部の寸法は長さが170cm、高さ80cm、奥行きが70cmで、この中に設置された吸収セルはホーンアンテナまで含めた全長が167cmである。

残留トリチウムをできるだけ減らす観点から、排気には磁気浮上型ターボ分子ポンプ（セイコー精機製STP300、排気速度 $340 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ （340 l/s））を用いると共に、排気ガス中のトリチウムを、排気ラインの途中に設けた容器の中に詰めであるモレキュラーシブス5Aで吸着除去している。グローブボックス内に残留しているトリチウム水蒸気は、グローブボックス内の空気をモレキュラーシブスカラ



※ statutory requirement: $\leq 0.7 \text{ Bq/cm}^3$ (20 pCi/cm^3)

• Radioactive concentration:
(outside the glove box)
 $7 \times 10^{-3} \text{ Bq/cm}^3$
(0.2 pCi/cm^3)

図2.7.1 トリチウム水分子HTO測定用マイクロ波分光試験装置のグローブボックス部の構成

ムを通して循環させることにより除去した。実験室の温度は実験中25℃に設定した。

2.7.3. 実験結果と考察

実験はH₂OやHDOの試料蒸気を用いたときと同様に、試料容器中のトリチウム水(HTO) (NEN Research Products製、 2.8×10^9 Bq/cm³)の飽和蒸気を用いて実施した。観測スペクトルの周波数は、付録の表4の中に示してある $3_{22} \rightarrow 3_{21}$ 遷移に対応する16.563GHzである [1]。測定されたスペクトル吸収強度とセル中のHTO分圧の関係を図2.7.2に示す。この測定に先立って、軽水分子(H₂O)を試料ガスとしてそのK-バンドスペクトル(22.235GHz)を検出し、このスペクトルを使って測定器の調整を行った。

図2.7.2に記入してあるHTOの分圧は、試料の放射能とセル中ガスの全圧値から算出した。計算に当たっては次のふたつの条件を仮定した。即ち、一つはセル中圧力が一定のもとでは試料容器中のトリチウム水とその蒸気は平衡状態にあるという条件で、いま一つはトリチウム水の放射能濃度は実験期間中一定に保たれるという条件である。一般に同位体の混合物からなる溶液は完全溶液の最もよい例の一つと考えられており [2]、HTOの希薄溶液に関してはHenryの法則が成り立つことが実験的に確かめられている [3]。完全溶液の気液平衡では、蒸気中の溶質のモル分率は溶液中の溶質のモル分率より比揮発度だけ低くなる。この条件を考慮に入れて気液系にRaultの法則を適用すると、HTOの分圧 p_{HTO} は

$$p_{\text{HTO}} = \alpha \cdot T \cdot a \cdot M \cdot p_t / (\ln 2 \cdot N_A) \quad (2.7.1)$$

となる。ここに α はH₂Oに対するHTOの比揮発度、 T はトリチウムの半減期、 a は試料溶液の放射能濃度、 M はH₂Oの分子量、 p_t は吸収セル中の全圧、 N_A はAvogadro数である。H₂Oに対するHTOの比揮発度は実測されており、25℃で0.9と報告されている [4、5]。

図2.7.2で示された結果によるとスペクトル吸収強度はHTO分圧に比例しており、従って測定値のばらつきを更に減らしマイクロ波分光計を較正することにより、スペクトル強度の測定からHTO分圧が求められることを検証できた。図中の測定点のばらつきは、主にグローブボックス中に設置した油回転ポンプから発生する機械的

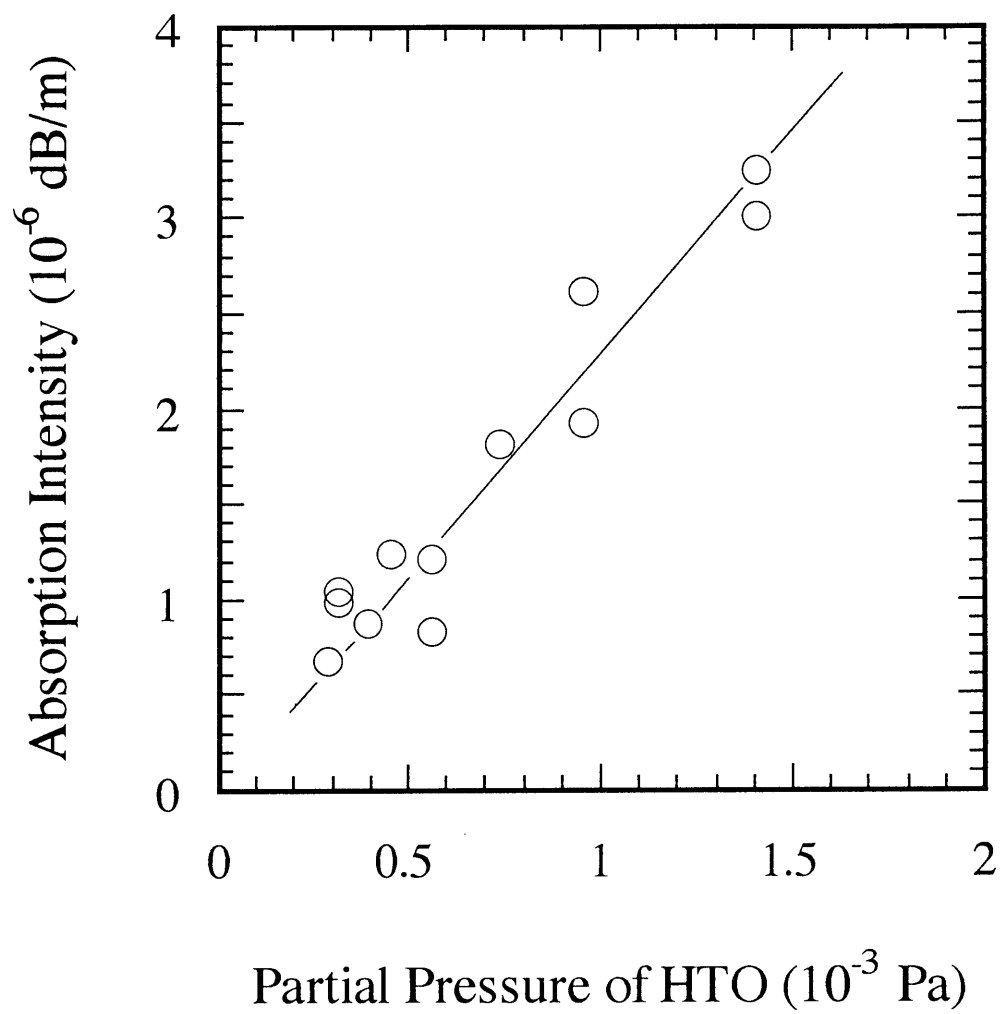


図2.7.2 マイクロ波スペクトル強度とHTO分圧の関係

振動に起因している。この振動の伝播を抑制できなかったために、振動がホーンアンテナと鉱石検波器に到達し、観測信号強度に変動を与えたものと考えられる。試験装置が設置された実験室内の放射能濃度は常に $7 \times 10^{-3} \text{Bq/cm}^3$ 以下で、法規制値 (0.7Bq/cm^3) を十分満たす状態が維持された。またグローブボックス内の放射能濃度は、HTO液を試料容器に詰め替える時に 15Bq/cm^3 に上昇し、その後測定中は 0.56Bq/cm^3 以下に保たれた。

2.7.4. 結論

ここで述べたグローブボックスを組み入れたマイクロ波分光計の試験装置では、トリチウムが直接接触する吸収セルおよび真空排気装置とそれ以外のマイクロ波伝送系および分光計制御部を分離することにより、放射性物質から離れた場所での測定の操作が可能であることを実証した。またこの試験装置が法的条件を満たす放射線防護機能を有し、更にマイクロ波スペクトルの観測によるトリチウム水蒸気圧の測定を可能とすることを証明した。以上の結果から、この試験装置が核融合装置での測定を目的とするマイクロ波分光計の予備実験に有用であると結論した。

参考文献

- [1] P. Helminger, F. C. De Lucia, W. Gordy, P. A. Staats and H. W. Morgan: *Phys. Rev.* **A10** (1974) 1072.
- [2] I. Prigogine and R. Defay: *Chemical Thermodynamics* (Longmans Green, London, 1954) Chap. 20.
- [3] A. H. Price: *Nature* **181** (1958) 262.
- [4] Ya. D. Zelvenskii, V. A. Shalygin, V. S. Tatarinskii and D. A. Nikolaev: *Soviet Atomic Energy* **18** (1965) 49.
- [5] G. Jansco and W. A. Van Hook: *Chem. Rev.* **74** (1974) 689.

2.8. マイクロ波分光法の応用

本研究では H_2O , HDOおよびHTOの3種類の水分子を対象として、回転スペクトル強度と水分子の量の関係を調べ、マイクロ波分光がそれぞれの水分子の検出とその定量的測定にとって有用な方法であることを明らかにした。このことから核融合実験において、マイクロ波分光の以下のような応用が考えられる。

- (1) 超伝導磁場の下で動作する核融合装置、例えばLHD、ITER（国際熱核融合実験炉）などの放電洗浄モニター。

核融合装置は、長時間放電に対応するために今後は超伝導磁場の下で動作する形式となるが、設計によると運転中はLHDでは3~4T [1]、ITERでは5.7T [2]の磁場が発生する。このような磁場状況のため、計画ではショット間のコンディショニングは基本的にECR放電洗浄で実施することになっているが [3]、そのモニターにQMFはそのままでは使用できない。これに対してマイクロ波分光では、このような磁場の下でも測定分子に電場を加えるStark変調法あるいはマイクロ波に変調を加える電源変調法により吸収スペクトルを検出することができ、強磁場の下での放電洗浄モニターに応用可能である。

- (2) 真空容器内の冷却水リークのモニター。

核融合装置の真空容器内には、ダイバーター板やプラズマ対向材といったプラズマと強く相互作用する部分がある。このような部分は水冷却されているが、その配管にピンホールが発生したときのためのモニターへの応用が考えられる。特にダイバーター部は高いガス圧（ITERでは0.1Pa~10Pa [3,4]）が予測されるが、マイクロ波分光は対応可能である。

- (3) D-T放電後のトリチウムの除去状況のモニター。

D-T放電後に真空容器内に残留しているトリチウムを除去する際、除去の状況をトリチウム水分子HTO, DTO等の回転スペクトルをマイクロ波分光計で観測することによりモニターできる。

参考文献

- [1] 核融合科学研究所：大型ヘリカル装置計画（NIFS Technical Report 2, 1992）.

- [2] J. Dietz and the ITER Joint Central Team: *Vacuum* **47** (1996) 9.
- [3] H. Nakamura, J. Dietz and P. Ladd: *Vacuum* **47** (1996) 653.
- [4] 米川出：ITER設計報告、プラズマ・核融合学会誌 **73** 増刊 (1997) 73.

2.9. まとめ

核融合実験装置が、大気に曝された状態から高温プラズマが生成可能な清浄な表面状態へ調整されていく過程で、放電洗浄は不可欠の処理方法である。このとき調整の進展状況のモニターは残留ガス分析によって行なわれるのが一般的であるが、通常使用されるQMFでは電磁場等の影響を受けるため、核融合装置実験室内で直接放電洗浄をモニターすることが出来ない。そこで、これとは別原理による測定方法として、マイクロ波分光を利用する方法を考案し、そのための装置を製作した。本研究で実施したマイクロ波分光測定では、従来行われていなかった低い圧力領域で水の分圧を求めることを可能にした。実験室規模での放電洗浄過程にこの方法を適用し、実際の核融合実験装置への応用の可能性について検討した。実験では、 H_2O 分子及び水素同位体置換水分子としてHDOだけでなくDT燃焼炉を考慮してHTOをも検出対象として、測定方法を開発した。

先ず H_2O 、HDO分子のスペクトルを検出対象として、測定原理の検証を行った。その結果、マイクロ波スペクトル強度と圧力の間には、0.5 Pa以下で良い比例関係が成り立っていることを確認した。実際の放電洗浄過程においてもマイクロ波スペクトルの吸収強度から水の分圧変化を測定し、放電洗浄の進展状況をこの方法でモニターすることが可能であることを実証した。

次にHDO分子を検出対象として、放電洗浄中の水素同位体で置換された水分子の振る舞いを調べた。測定はマイクロ波分光とQMFで行い、結果を比較検討した。大気開放後の真空容器で D_2 および H_2 を動作ガスとしてRFグロー放電を行い、残留ガスを二つの方法で測定した。その結果放電中のHDO分圧の値は両者で良く一致し、ほぼ同じ時間変化を示した。QMFによる残留ガス分析の結果から、大気解放後の D_2 放電では3種類の水分子HDO、 D_2O 、 H_2O がほぼ等量生成され、同じ時間変化を示すことが分かった。従って多量の水分子が吸着している真空容器の D_2 放電洗浄過程では、HDO分子だけのモニターによって水分子全体の残留量の変化を推定することが可能である。 D_2 放電に続く H_2 放電中では、残留ガス中のDを含む分子HDO、 D_2O 、 D_2 は、それぞれ量は異なるが、放電初期を除いて時間的な減少率はほぼ等しかった。従って、HDO分圧を測定することによりD置換分子全体の減少の様子を推測することができることになる。以上の実験結果から、放電洗浄中の水素同位体で置換された水分子の量の変化も、マイクロ波分光でモニター可能であることを明らかにした。

この方法を実際に立体磁気軸プラズマ実験装置Asperator NP-4のRFグロー放電洗浄のモニターとして応用した。マイクロ波分光計はターボ分子ポンプの背圧側に接続し、残留ガス中の水の分圧と放電ガス圧との関係を調べた。その結果、放電ガス圧の増加に伴い水分圧の減少が観測され、放電ガス圧1Pa付近では放電ガス圧の増加が洗浄効果の低下をもたらす、というこれまでの報告を支持する結果を得た。この測定結果により、マイクロ波分光法がトロイダル装置の放電洗浄のモニタリングに適用できることを実証した。

トリチウムで置換された水分子の測定に関しては、新たに放射線防護が考慮すべき重要な問題として加わる。このため、実機で測定する前に試験装置で行う予備実験の役割が大きくなる。そこで、マイクロ波分光計の予備実験を行うための、グローブボックスを構成要素に組み入れた試験装置を設置した。分光計のうち、トリチウム水蒸気に直接接触する部分は完全に分離してグローブボックス中に設置し、マイクロ波の伝送にはホーンアンテナを利用した。試料ガスを用いてHTOスペクトルの強度とガス圧の関係をこの試験装置で測定し、両者の間に比例関係が成り立つことを証明した。この測定の間実験室の放射能濃度は $7 \times 10^{-3} \text{ Bq/cm}^3$ で、法規制値に比べて十分低いレベルに保たれることを確認した。

以上に述べた一連の実験結果、即ち（1）放電洗浄の残留ガス主要成分である水の分圧をマイクロ波スペクトル強度から求めることが可能であること、（2）マイクロ波分光は水素同位体置換水分子に対する識別性能が大で、かつ置換分子どうしは類似した時間的変化を示すことから、基本的な水素同位体置換分子のモニターにより置換分子全体の動向を推測可能であること、（3）マイクロ波分光計が実機の H_2 グロー放電洗浄に適用できたこと、（4）トリチウム水分子を測定対象とするマイクロ波分光計の予備実験に対応可能な試験装置を設置できたことから、この試験装置で調整したマイクロ波分光計を用いて、核融合装置で生成される種々の水分子のモニターが可能となる。故に、マイクロ波分光は核融合実験装置の放電洗浄モニタリングに有望な方法であるといえる。

結 語

本論文は、核融合装置のプラズマ立ち上げにおいて最も重要な要件である装置真空壁より放出される水分子の低減化とそのモニターに関する研究である。水分子の低減化については、ボロン系化合物の薄膜コーティングが著しい低減効果をもたらすことを明確に指摘し、後者については、水分子の回転スペクトルをマイクロ波分光により観測する方法を提案し原理を実証すると共に、その妥当性をテストベンチおよび核融合装置によって検討した。本論文は以上の問題を2部15章の構成で論述した。

第1部は6章より成り、ボロン系化合物の薄膜コーティングによる真空容器の排気特性改善に関して議論した。

第1部第1章は序論であり、本研究の目的を述べ、問題を正確に定義した。

第2章では、プラズマスパッタ法によりボロン系薄膜を形成するための実験装置の構成、スパッタ法のための磁場分布、放電特性について詳細に記述した。

第3章では、テストコーティングによりCu薄膜を作製し、テストベンチの真空容器内壁表面に形成される薄膜の厚さ測定および膜厚分布について述べた。

第4章では、 LaB_6 をターゲットとして LaB_x 薄膜を形成し、このコーティングにより真空容器の排気特性が改善されることを実証すると共に膜の作用の定量的な評価を行った。その結果、膜厚 $0.64 \mu\text{m}$ では水分子に対する排気速度が $4.5 \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ であり、成膜容器を大気曝露したあと $1.5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ まで排気するのに要する時間が、成膜前の40%に短縮されることを示した。

第5章では、 LaB_x 薄膜の作用を異なる種類の膜の作用と比較することによって評価するために、典型的なコーティング膜であるTi-N薄膜を LaB_x 薄膜と同じ条件で作製し、両者の特性を比較した。その結果次の三つの事柄を明らかにした。即ち、①成膜時の二つの薄膜の水分子に対する排気作用はほぼ同じであること、②二つの成膜容器を大気曝露した後も排気時間は成膜していない容器に比べて大幅に短縮されること、③大気曝露後の膜のガス放出率は LaB_x 膜がTi-N膜より5倍大きいこと。更にXPSにより膜の分析を行い、両方の膜とも表層に高い濃度で酸素を含むことを実証した。

第6章は、本論文第1部の研究成果を要約している。

第2部は放電洗浄を行う際の水分子のモニタリングにマイクロ波スペクトルを応

用することを提案し、その適用の妥当性を検討したものであり、9章から成る。

第2部第1章は序論であり、核融合装置のコンディショニングにおけるモニタリングに関する問題の定義を行い、本研究の目的を述べた。

第2章では、マイクロ波分光を用いる水分子のモニタリング法の測定原理について詳述した。

第3章では、マイクロ波分光計の基本的構成と実際に使用したStark変調分光計について記述した。

第4章では、測定対象である水分子の構造と回転スペクトルの周波数を提示すると共に、測定に用いた吸収スペクトル線について記述した。

第5章は、提案したモニタリング法の測定原理を検証するために、軽水分子 H_2O および重水分子 HDO を測定対象として基礎実験装置で行った実験結果を記述した。吸収スペクトル波形の圧力に伴う変化は、理論予測によく合致していること、 $0.5 Pa$ 以下の圧力では吸収スペクトル強度と水分圧の間に理論的に予測された比例関係が成立していること、同位体置換分子を明確に識別して測定できることおよび放電洗浄をマイクロ波分光法で直接モニターすることが可能であることを実証した。

第6章では、このモニタリング法をトロイダル装置であるAsperator NP4の放電洗浄過程に応用した結果について記述した。

第7章では、核融合装置において必須であるトリチウムを用いる場合に生成されるHTO分子について、本方法の適用を検討し、その有効性を示した。適用に当たっては放射線防護機能を有する試験装置を設置し、実験中のこの試験装置外部の放射能濃度は法規制値より十分低いことを確認し、またこの装置で測定したスペクトル強度とHTO分圧の間に比例関係が成り立っていることを検証した。

第8章では、本方法が核融合装置の立ち上げ時に有効であるのみならず、運転時の不純物モニター、さらには運転休止(shut down)時の装置内のトリチウム除去のモニターにも応用しうることを述べた。

第9章は、本論文第2部の研究成果を要約している。

以上のように本論文は、従来の核融合装置の立ち上げ過程である、加熱排気から放電洗浄を経て真空容器内壁表面にコーティングを行うまでに要する時間を、残留水分子を低減するためのコーティングを行うことにより短縮が可能であることを述べ、効率的なコンディショニング方式としての有効性を実験的に明らかにした。更に、残留水分子のモニタリング法としてマイクロ波分光の応用を提案し、放電洗浄

のモニタリング法として極めて有効であることを実証した。この方法は極めて理想的であるにも関わらず、従来応用されたことが無く、今回の研究がその有用性を明らかにした。

付録

表1 H₂O マイクロ波スペクトル (Ref. [1,2])

回転遷移	観測周波数 (MHz)	回転遷移	観測周波数 (MHz)
6 _{1,6} ← 5 _{2,3}	22 235.080	5 _{3,3} ← 4 _{4,0}	474 689.127
3 _{1,3} ← 2 _{2,0}	183 310.117	6 _{2,4} ← 7 _{1,7}	488 491.133
10 _{2,9} ← 9 _{3,6}	321 225.644	8 _{6,3} ← 7 _{7,0}	503 568.532
5 _{1,5} ← 4 _{2,2}	325 152.919	8 _{6,2} ← 7 _{7,1}	504 482.692
4 _{1,4} ← 3 _{2,1}	380 197.372	1 _{1,0} ← 1 _{0,1}	556 936.002
10 _{3,7} ← 11 _{2,10}	390 134.508	5 _{3,2} ← 4 _{4,1}	620 700.807
7 _{5,3} ← 6 _{6,0}	437 346.667	2 _{1,1} ← 2 _{0,2}	752 033.227
6 _{4,3} ← 5 _{5,0}	439 150.812	4 _{2,2} ← 3 _{3,1}	916 171.582
7 _{5,2} ← 6 _{6,1}	443 018.295	5 _{2,4} ← 4 _{3,1}	970 315.022
4 _{2,3} ← 3 _{3,0}	448 001.075	2 _{0,2} ← 1 _{1,1}	987 926.764
6 _{4,2} ← 5 _{5,1}	470 888.947		

[1] J. K. Messer, F. C. De Lucia and P. Helminger: Inter. J. Infrared and Millimeter Waves **4** (1983) 505.

[2] F. C. De Lucia, P. Helminger, R. L. Cook and W. Gordy: Phys. Rev. **A5** (1972) 487.

表2 HDOマイクロ波スペクトル (Ref. [1, 2])

回転遷移	観測周波数 (MHz)	回転遷移	観測周波数 (MHz)
$5_{4,1} \leftarrow 5_{4,2}$	486.53	$10_{4,6} \leftarrow 10_{4,7}$	134 770.22
$3_{3,0} \leftarrow 3_{3,1}$	824.67	$6_{1,6} \leftarrow 5_{2,3}$	138 530.57
$6_{4,2} \leftarrow 6_{4,3}$	2 394.56	$4_{2,2} \leftarrow 4_{2,3}$	143 727.21
$9_{5,4} \leftarrow 9_{5,5}$	3 044.71	$7_{3,4} \leftarrow 7_{3,5}$	151 616.19
$4_{3,1} \leftarrow 4_{3,2}$	5 702.78	$9_{6,4} \leftarrow 10_{5,5}$	160 329.46
$7_{4,3} \leftarrow 7_{4,4}$	8 577.81	$9_{6,3} \leftarrow 10_{5,6}$	169 246.05
$10_{5,5} \leftarrow 10_{5,6}$	8 837.21	$3_{2,1} \leftarrow 4_{0,4}$	207 110.65
$2_{2,0} \leftarrow 2_{2,1}$	10 278.25	$7_{2,5} \leftarrow 8_{1,8}$	207 345.71
$6_{2,4} \leftarrow 7_{0,7}$	11 618.20	$9_{4,6} \leftarrow 8_{5,3}$	210 310.65
$3_{2,1} \leftarrow 4_{1,4}$	20 460.01	$3_{1,2} \leftarrow 2_{2,1}$	225 896.72
$5_{3,2} \leftarrow 5_{3,3}$	22 307.67	$2_{1,1} \leftarrow 2_{1,2}$	241 561.55
$11_{5,6} \leftarrow 11_{5,7}$	22 581.57	$7_{3,4} \leftarrow 6_{4,3}$	241 973.57
$8_{4,4} \leftarrow 8_{4,5}$	24 884.77	$5_{2,3} \leftarrow 4_{3,2}$	255 050.26
$7_{1,7} \leftarrow 6_{2,4}$	26 880.38	$7_{5,3} \leftarrow 8_{4,4}$	258 223.76
$11_{7,5} \leftarrow 12_{6,6}$	28 668.34	$2_{2,0} \leftarrow 3_{1,3}$	266 161.07
$11_{7,4} \leftarrow 12_{6,7}$	31 670.43	$9_{4,5} \leftarrow 8_{5,4}$	272 907.54
$13_{2,12} \leftarrow 12_{3,9}$	45 902.54	$7_{5,2} \leftarrow 8_{4,5}$	283 318.59
$3_{2,1} \leftarrow 3_{2,2}$	50 236.30	$8_{3,5} \leftarrow 8_{3,6}$	305 038.55
$12_{5,7} \leftarrow 12_{5,8}$	51 917.87	$5_{2,3} \leftarrow 5_{2,4}$	310 533.29
$4_{3,1} \leftarrow 5_{2,4}$	61 185.95	$6_{2,5} \leftarrow 5_{3,2}$	313 750.62
$9_{4,5} \leftarrow 9_{4,6}$	61 704.59	$5_{4,2} \leftarrow 6_{3,3}$	317 151.25
$6_{3,3} \leftarrow 6_{3,4}$	64 427.34	$11_{5,7} \leftarrow 10_{6,4}$	332 949.59
$6_{0,6} \leftarrow 5_{2,3}$	69 550.58	$3_{3,1} \leftarrow 4_{2,2}$	335 395.50
$1_{1,0} \leftarrow 1_{1,1}$	80 578.15	$11_{5,6} \leftarrow 10_{6,5}$	355 841.38
$7_{3,5} \leftarrow 6_{4,2}$	87 962.81	$5_{3,2} \leftarrow 6_{1,5}$	356 835.85
$5_{1,5} \leftarrow 4_{2,2}$	120 778.19	$5_{4,1} \leftarrow 6_{3,4}$	382 065.10

表2 HDO(続き)

回転遷移	観測周波数 (MHz)	回転遷移	観測周波数 (MHz)
$1_{0,1} \leftarrow 0_{0,0}$	464 924.52	$8_{2,6} \leftarrow 9_{1,9}$	548 555.01
$3_{3,0} \leftarrow 4_{2,3}$	479 947.37	$6_{2,4} \leftarrow 6_{2,5}$	559 816.74
$3_{1,2} \leftarrow 3_{1,3}$	481 779.50	$2_{1,1} \leftarrow 2_{0,2}$	599 926.71
$2_{0,2} \leftarrow 1_{1,1}$	490 596.64	$7_{2,6} \leftarrow 6_{3,3}$	622 482.57
$1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$	509 292.42	$8_{6,3} \leftarrow 9_{5,4}$	663 044.56
$10_{7,4} \leftarrow 11_{6,5}$	528 958.35	$8_{6,2} \leftarrow 9_{5,5}$	666 105.69
$10_{7,3} \leftarrow 11_{6,6}$	529 990.76	$10_{4,7} \leftarrow 9_{5,4}$	700 845.59
$8_{3,6} \leftarrow 7_{4,3}$	539 935.90	$3_{1,2} \leftarrow 3_{0,3}$	753 411.15
$9_{3,6} \leftarrow 9_{3,7}$	540 374.26	$6_{5,2} \leftarrow 7_{4,3}$	766 165.66

- [1] J. K. Messer, F. C. De Lucia and P. Helminger: J. Mol. Spectrosc. **105** (1984) 139.
- [2] F. C. De Lucia, R. L. Cook, P. Helminger and W. Gordy: J. Chem. Phys. **55** (1971) 5334.

表3 D₂Oマイクロ波スペクトル (Ref. [1-3])

回転遷移	観測周波数 (MHz)	回転遷移	観測周波数 (MHz)
3 _{1,3} ← 2 _{2,0}	10 919.42255	11 _{7,5} ← 10 _{8,2}	265 060.07
4 _{4,1} ← 5 _{3,2}	10 947.117	11 _{7,4} ← 10 _{8,3}	265 381.30
8 _{7,2} ← 9 _{6,3}	30 182.49	6 _{6,1} ← 7 _{5,2}	307 107.53
8 _{7,1} ← 9 _{6,4}	30 778.498	6 _{3,4} ← 5 _{4,1}	307 743.14
4 _{2,3} ← 3 _{3,0}	43 414.555	6 _{6,0} ← 7 _{5,3}	308 133.65
4 _{4,0} ← 5 _{3,3}	55 482.32	1 _{1,0} ← 1 _{0,1}	316 799.81
8 _{5,4} ← 7 _{6,1}	70 240.63	5 _{2,4} ← 4 _{3,1}	339 035.26
8 _{5,3} ← 7 _{6,2}	74 471.69	10 _{6,5} ← 9 _{7,2}	345 039.17
6 _{1,6} ← 5 _{2,3}	93 350.06	10 _{6,4} ← 9 _{7,3}	347 278.23
9 _{8,2} ← 10 _{7,3}	103 076.40	7 _{2,5} ← 8 _{1,8}	393 332.82
9 _{8,1} ← 10 _{7,4}	103 152.89	7 _{7,1} ← 8 _{6,2}	403 251.62
6 _{2,4} ← 7 _{1,7}	104 875.71	7 _{7,0} ← 8 _{6,3}	403 377.36
11 _{2,10} ← 10 _{3,7}	120 183.28	2 _{1,1} ← 2 _{0,2}	403 561.82
10 _{9,2} ← 11 _{8,3}	145 134.80	10 _{2,9} ← 9 _{3,6}	428 706.47
10 _{9,1} ← 11 _{8,4}	145 143.82	6 _{3,3} ← 5 _{4,2}	430 949.26
4 _{1,4} ← 3 _{2,1}	151 710.40	9 _{5,5} ← 8 _{6,2}	452 326.48
5 _{5,1} ← 6 _{4,2}	180 171.22	3 _{1,2} ← 2 _{2,1}	458 531.45
5 _{1,5} ← 4 _{2,2}	181 833.02	9 _{5,4} ← 8 _{6,3}	466 238.74
5 _{5,0} ← 6 _{4,3}	187 633.10	2 _{0,2} ← 1 _{1,1}	468 246.57
7 _{4,4} ← 6 _{5,1}	192 519.44	8 _{8,1} ← 9 _{7,2}	469 619.17
12 _{8,5} ← 11 _{9,2}	215 689.01	8 _{8,0} ← 9 _{7,3}	469 633.53
12 _{8,4} ← 11 _{9,3}	215 731.73	3 _{1,2} ← 3 _{0,3}	555 330.36
7 _{4,3} ← 6 _{5,2}	218 442.50	8 _{4,5} ← 7 _{5,2}	571 220.05
4 _{2,2} ← 3 _{3,1}	227 010.50	6 _{2,5} ← 5 _{3,2}	572 114.91
11 _{3,8} ← 12 _{2,11}	254 484.27	1 _{1,1} ← 0 _{0,0}	607 349.60

- [1] J. K. Messer, F. C. De Lucia and P. Helminger: *J. Mol. Spectrosc.* **105** (1984) 139.
- [2] G. Steenbeckeliers and J. Bellet: *J. Mol. Spectrosc.* **45** (1973) 10.
- [3] W. S. Benedict, S. A. Clough, L. Frenkel and T. E. Sullivan: *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 2565.

表4 HTOマイクロ波スペクトル (Ref. [1、2])

回転遷移	観測周波数 (MHz)	回転遷移	観測周波数 (MHz)
$6_{3,3} \leftarrow 6_{3,4}$	11 953.200	$10_{3,7} \leftarrow 10_{3,8}$	213 290.392
$3_{2,1} \leftarrow 3_{2,2}$	16 562.530	$2_{0,2} \leftarrow 1_{1,1}$	214 424.620
$7_{3,4} \leftarrow 7_{3,5}$	29 356.410	$7_{2,5} \leftarrow 6_{3,4}$	218 846.850
$11_{4,7} \leftarrow 11_{4,8}$	30 786.400	$5_{2,3} \leftarrow 6_{0,6}$	230 097.908
$1_{1,0} \leftarrow 1_{1,1}$	47 520.710	$5_{3,3} \leftarrow 6_{2,4}$	237 740.320
$10_{3,8} \leftarrow 9_{4,5}$	48 598.400	$9_{2,7} \leftarrow 10_{1,10}$	252 373.246
$4_{2,2} \leftarrow 4_{2,3}$	48 889.950	$10_{3,7} \leftarrow 9_{4,6}$	268 317.973
$5_{2,3} \leftarrow 6_{1,6}$	56 425.590	$3_{1,2} \leftarrow 3_{1,3}$	284 644.070
$12_{4,8} \leftarrow 12_{4,9}$	59 615.350	$8_{4,4} \leftarrow 9_{3,7}$	296 038.757
$8_{3,5} \leftarrow 8_{3,6}$	62 890.660	$2_{2,1} \leftarrow 3_{1,2}$	320 262.772
$11_{5,7} \leftarrow 12_{4,8}$	77 009.150	$11_{3,8} \leftarrow 11_{3,9}$	348 183.910
$7_{2,5} \leftarrow 8_{0,8}$	88 680.414	$1_{0,1} \leftarrow 0_{0,0}$	348 639.061
$13_{4,9} \leftarrow 13_{4,10}$	107 979.061	$9_{2,8} \leftarrow 8_{3,5}$	355 877.351
$5_{2,3} \leftarrow 5_{2,4}$	110 811.643	$7_{2,5} \leftarrow 7_{2,6}$	358 877.810
$4_{1,3} \leftarrow 3_{2,2}$	116 130.270	$3_{2,1} \leftarrow 4_{1,4}$	373 621.836
$6_{2,4} \leftarrow 7_{0,7}$	116 405.330	$11_{3,9} \leftarrow 10_{4,6}$	379 032.308
$9_{3,6} \leftarrow 9_{3,7}$	121 066.840	$5_{3,2} \leftarrow 6_{2,5}$	453 697.802
$8_{2,7} \leftarrow 7_{3,4}$	121 264.400	$4_{1,3} \leftarrow 4_{1,4}$	473 189.609
$11_{5,6} \leftarrow 12_{4,9}$	137 892.640	$1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$	526 911.988
$2_{1,1} \leftarrow 2_{1,2}$	142 495.100	$5_{1,4} \leftarrow 4_{2,3}$	569 350.080
$6_{3,3} \leftarrow 7_{2,6}$	151 984.194	$2_{1,1} \leftarrow 2_{0,2}$	577 543.126
$8_{4,5} \leftarrow 9_{3,6}$	172 464.740	$3_{0,3} \leftarrow 2_{1,2}$	597 144.023
$4_{2,2} \leftarrow 5_{1,5}$	185 982.720	$2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$	649 472.828
$6_{2,4} \leftarrow 6_{2,5}$	211 927.550	$2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$	693 816.158

[1] P. Helminger, F. C. De Lucia, W. Gordy, P. A. Staats and H. W. Morgan: Phys. Rev. **A10** (1974) 1072.

[2] J. Bellet, G. Steenbeckeliers and P. Stuffs: Comptes Rendus **275B** (1972) 501.

表5 T_2O マイクロ波スペクトル (Ref. [1, 2])

回転遷移	観測周波数 (MHz)	回転遷移	観測周波数 (MHz)
$2_{2,0} \leftarrow 3_{1,3}$	55 476.17	$7_{6,1} \leftarrow 8_{5,4}$	273 375.898
$4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$	59 651.20	$2_{1,1} \leftarrow 2_{0,2}$	290 949.739
$6_{3,3} \leftarrow 5_{4,2}$	71 474.10	$2_{0,2} \leftarrow 1_{1,1}$	291 559.959
$6_{1,6} \leftarrow 5_{2,3}$	88 572.829	$6_{2,5} \leftarrow 5_{3,2}$	294 861.853
$3_{3,0} \leftarrow 4_{2,3}$	98 341.697	$5_{2,3} \leftarrow 4_{3,2}$	321 804.342
$11_{6,6} \leftarrow 10_{7,3}$	104 033.722	$12_{6,7} \leftarrow 11_{7,4}$	362 915.855
$11_{6,5} \leftarrow 10_{7,4}$	105 665.015	$5_{5,1} \leftarrow 6_{4,2}$	381 138.787
$5_{1,5} \leftarrow 4_{2,2}$	110 559.438	$3_{1,2} \leftarrow 3_{0,3}$	381 371.073
$5_{2,4} \leftarrow 4_{3,1}$	113 867.814	$7_{3,4} \leftarrow 6_{4,3}$	382 676.413
$6_{5,2} \leftarrow 7_{4,3}$	118 267.919	$5_{5,0} \leftarrow 6_{4,3}$	383 658.221
$6_{5,1} \leftarrow 7_{4,4}$	127 190.298	$9_{4,6} \leftarrow 8_{5,3}$	386 705.220
$9_{7,3} \leftarrow 10_{6,4}$	151 748.917	$8_{7,2} \leftarrow 9_{6,3}$	406 009.486
$9_{7,2} \leftarrow 10_{6,5}$	152 252.873	$10_{2,9} \leftarrow 9_{3,6}$	417 701.411
$8_{4,4} \leftarrow 7_{5,3}$	156 035.976	$7_{2,6} \leftarrow 6_{3,3}$	429 290.199
$7_{2,5} \leftarrow 8_{1,8}$	164 473.211	$1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$	438 971.144
$4_{4,1} \leftarrow 5_{3,2}$	212 606.619	$9_{4,5} \leftarrow 8_{5,4}$	448 637.909
$3_{1,2} \leftarrow 2_{2,1}$	222 756.07	$8_{3,6} \leftarrow 7_{4,3}$	484 020.760
$4_{4,0} \leftarrow 5_{3,3}$	231 386.797	$4_{2,2} \leftarrow 4_{1,3}$	532 458.020
$1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$	238 434.50	$4_{1,3} \leftarrow 3_{2,2}$	541 681.258
$10_{5,6} \leftarrow 9_{6,3}$	244 191.923	$3_{2,1} \leftarrow 3_{1,2}$	549 412.662
$10_{5,5} \leftarrow 9_{6,4}$	255 351.462	$5_{2,3} \leftarrow 5_{1,4}$	549 846.414
$7_{3,5} \leftarrow 6_{4,2}$	259 297.645	$3_{0,3} \leftarrow 2_{1,2}$	555 193.929
$11_{2,10} \leftarrow 10_{3,7}$	265 426.974	$2_{2,0} \leftarrow 2_{1,1}$	584 865.821
$10_{8,3} \leftarrow 11_{7,4}$	271 832.579	$6_{2,4} \leftarrow 6_{1,5}$	612 876.470
$10_{8,2} \leftarrow 11_{7,5}$	271 890.246	$2_{1,2} \leftarrow 1_{0,1}$	639 534.877
$7_{6,2} \leftarrow 8_{5,3}$	272 210.475		

- [1] F. C. De Lucia, P. Helminger, W. Gordy, H. W. Morgan and P. A. Staats: *Phys. Rev. A* **8** (1973) 2785.
- [2] J. Bellet, G. Steenbeckeliers and P. Stouffs: *Comptes Rendus* **275B** (1972) 501.

表6 DTOマイクロ波スペクトル (Ref. [1])

回転遷移	観測周波数 (MHz)	回転遷移	観測周波数 (MHz)
$6_{3,3} \leftarrow 5_{4,2}$	16 797.78	$3_{1,2} \leftarrow 2_{2,1}$	235 116.740
$3_{2,1} \leftarrow 3_{2,2}$	38 186.45	$7_{3,5} \leftarrow 6_{4,2}$	248 085.412
$5_{4,1} \leftarrow 6_{3,4}$	40 136.05	$8_{3,5} \leftarrow 8_{3,6}$	253 758.145
$3_{3,1} \leftarrow 4_{2,2}$	51 025.424	$1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$	290 863.828
$4_{1,4} \leftarrow 3_{2,1}$	51 905.572	$1_{0,1} \leftarrow 0_{0,0}$	291 209.062
$2_{2,0} \leftarrow 3_{1,3}$	88 991.395	$6_{2,5} \leftarrow 5_{3,2}$	314 556.550
$5_{2,4} \leftarrow 4_{3,1}$	94 713.289	$3_{1,2} \leftarrow 3_{1,3}$	316 236.877
$8_{4,4} \leftarrow 7_{5,3}$	101 466.243	$4_{4,1} \leftarrow 5_{3,2}$	316 612.544
$6_{1,6} \leftarrow 5_{2,3}$	102 708.147	$5_{2,3} \leftarrow 4_{3,2}$	328 477.447
$4_{2,2} \leftarrow 4_{2,3}$	107 763.229	$2_{0,2} \leftarrow 1_{1,1}$	336 465.493
$8_{6,3} \leftarrow 9_{5,4}$	110 556.548	$4_{4,0} \leftarrow 5_{3,3}$	336 494.646
$8_{6,2} \leftarrow 9_{5,5}$	114 308.159	$2_{1,1} \leftarrow 2_{0,2}$	351 658.116
$5_{1,5} \leftarrow 4_{2,2}$	119 425.985	$7_{3,4} \leftarrow 6_{4,3}$	380 461.686
$7_{3,4} \leftarrow 7_{3,5}$	129 854.072	$9_{4,6} \leftarrow 8_{5,3}$	380 780.494
$2_{1,1} \leftarrow 2_{1,2}$	158 629.161	$9_{4,5} \leftarrow 8_{5,4}$	443 970.391
$3_{3,0} \leftarrow 4_{2,3}$	159 531.785	$3_{1,2} \leftarrow 3_{0,3}$	455 915.048
$7_{2,5} \leftarrow 8_{1,8}$	177 050.655	$7_{2,6} \leftarrow 6_{3,3}$	482 874.751
$10_{5,6} \leftarrow 9_{6,3}$	194 595.352	$8_{3,6} \leftarrow 7_{4,3}$	518 999.582
$10_{5,5} \leftarrow 9_{6,4}$	205 353.409	$1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$	529 165.461
$6_{5,2} \leftarrow 7_{4,3}$	221 366.024	$4_{1,3} \leftarrow 3_{2,2}$	612 661.581
$5_{2,3} \leftarrow 5_{2,4}$	228 651.098	$4_{1,3} \leftarrow 4_{0,4}$	612 999.562
$6_{5,1} \leftarrow 7_{4,4}$	230 350.066	$3_{2,1} \leftarrow 3_{1,2}$	676 566.044

[1] P. Helminger, F. C. De Lucia, W. Gordy, P. A. Staats and H. W. Morgan: Phys. Rev. A **10** (1974) 1072.

謝辞

本研究の遂行にあたり、研究の機会を与えてくださいました核融合科学研究所名誉教授宮原昭先生に深く感謝いたします。研究をこの様な形でまとめることができましたのも、偏に先生の終始かわらぬご指導とご鞭撻の賜であります。重ねて厚くお礼申し上げます。

本論文作成にあたり、終始行き届いた御指導を賜りました名古屋大学理工科学総合研究センター教授田辺哲朗先生に深く感謝いたします。さらに論文をまとめるにあたり適切なご助言を頂きました名古屋大学工学部教授森田健治先生に厚くお礼申し上げます。核融合科学研究所助教授赤石憲也先生には、論文を校閲して戴いたことに、深く感謝いたします。名古屋大学工学部教授佐藤紘一先生には、論文をまとめるに当たり有益なご助言を頂きましたことに、心より感謝申し上げます。

本研究は、核融合科学研究所および旧名古屋大学プラズマ研究所の共同研究の一環として実施させて戴くことができました。両研究所に深く感謝いたします。研究の過程で実に多くの方々からご協力、ご援助、ご指導を受けることができました。赤石憲也先生にはコーティング実験のご指導とご援助を頂いただけでなく、有益で新鮮な議論を通して真空科学分野への興味を啓いて下さったことに深く感謝いたします。核融合科学研究所助手久保田雄輔先生には実験装置の製作に当たり常にご協力いただくことができました。ここに厚くお礼申し上げます。鈴鹿工業高等専門学校教授船戸康幸先生は共同研究者として実験に協力して頂くと共に貴重な助言を与えて下さいました。ここに深謝の意を表します。コーティング実験に協力して頂いた赤石研究室の大学院生であった森貴叙氏に感謝いたします。核融合科学研究所助教授浦本上進先生にはコーティング装置製作の際に、また同研究所助教授佐久間洋一先生にはトリチウム実験に当たりご援助をいただきました。お二人に厚くお礼申し上げます。また実験装置の製作、測定に当たりましては、両研究所を通して技術部の方々に大変お世話になりました。江寄和弘氏には薄膜測定でご協力を頂きました。ガラス製実験機器の製作では松田久睦氏のお手を煩わせました。マイクロ波吸収セルの製作では、水澤清二氏、榊原二三氏、山本富雄氏にお世話になりました。また計測器の入手に関してはいつも秋山龍一氏にお手数をお掛けいたしました。これらの方々を始めとする技術部の皆様方に厚くお礼申し上げます。

旧プラズマ研究所において共同研究を開始する過程で有形無形の援助を頂きまし

た、松永幸二氏（現日新電機）、庄司多津男氏（現名古屋大学工学部）、青木高之氏（現住友重機械工業）、岡村秀男氏（現日立東部セミコンダクタ）、小平純一氏（核融合科学研究所技術部）、田中雅慶氏（核融合科学研究所）、津島晴氏（現横浜国大工学部）、熊沢隆平氏（核融合科学研究所）、これら諸氏のご厚情に感謝いたします。

最後に、共同研究のための出張を長期間にわたり許可して頂きました川崎医科大学に深く感謝いたします。

本研究に関連する原著論文および国際会議での発表

[原著論文]

第1部に関連する論文

著者名	年	題目	論文誌名、巻、頁
(1)K. AKAISHI, Y. KUBOTA, O. MOTOJIMA, M. NAKASUGA, Y. FUNATO & M.MUSHIAKI	1997	Experimental Study on Scaling Law of Outgassing Rate with Pumping Parameter	J. Vac. Sci. Technol.: A 15, pp258
(2)M. MUSHIAKI, K. AKAISHI, Y. FUNATO, Y. KUBOTA & O. MOTOJIMA	1996	Pumping down characteristics of LaB ₆ and TiN coated vacuum vessels prepared by magnetron sputtering	Vacuum: 47, pp657
(3)K.AKAISHI,Y.KUBOTA, O. MOTOJIMA, M. MUSHIAKI & Y. FUNATO	1996	On the effect of bakeout for the pumping speed dependence of outgassing rate in a stainless steel chamber	Vacuum: 47, pp 741
(4)Y. FUNATO, M. MIYOSHI, K. AKAISHI, Y. KUBOTA & M. MUSHIAKI	1996	H ₂ O pumping by sputter discharge with a LaB ₆ cathode	J. Vac. Sci. Technol.: A 14, pp404
(5)赤石 憲也、江崎 和弘、 久保田 雄輔、本島 修、 虫明 基	1995	常温排気真空系の ガス放出率の排気速度 依存性実験	真空:38, pp266
(6)Y. FUNATO, K. AKAISHI, Y. KUBOTA & M. MUSHIAKI	1993	Characteristics of Penning Type Discharge with LaB ₆ Cathode for Sputter Ion Pump	Proc. 21st Int. Conf. Phenomena in Ionized Gases, Bochum, pp317
(7)虫明 基、赤石 憲也、 森貴叙、久保田 雄輔、 船戸 康幸、本島 修	1993	LaB _x をスパッタ コーティングした 真空容器の排気特性	真空: 36, pp490

著者名	年	題目	論文誌名、巻、頁
(8)M. MUSHIAKI, K. AKAISHI, T.MORI, Y. KUBOTA, Y.FUNATO & O. MOTOJIMA	1993	LaB ₆ Coating to Reduce the Outgassing Rate of a Vacuum Wall	Materials Science and Engineering: A163 , pp177
(9)T. MORI, K. AKAISHI, Y.KUBOTA, O.MOTOJIMA, M.MUSHIAKI, Y.FUNATO & Y.HANAOKA	1993	Pumping Experiment of Water on B and LaB ₆ films with an Electron Beam Evaporator	J. Nucl. Mater.: 200 , pp385
(10)森 貴叙、赤石 憲也、 久保田 雄輔、 本島 修、船戸 康幸、 虫明 基、花岡 裕	1992	ボロン蒸発による 酸素不純物制御	真空: 35 , pp642

第2部に関連する論文

著者名	年	題目	論文誌名、巻、頁
(1) 虫明 基、宮原 昭	1997	核融合装置の 放電洗浄モニタリングへの マイクロ波分光の応用	プラズマ・核融合 学会誌: 73 , pp201
(2)M. MUSHIAKI, Y. KUBOTA, Y. FUNATO, A. MIYAHARA & Y. SAKUMA	1995	Measurements of Tritiated Water by Microwave Spectroscopy for the Monitoring of Discharge Cleaning	Jpn. J. Appl. Phys.: 34 , pp3278
(3)M. MUSHIAKI, Y.KUBOTA, Y.FUNATO & A. MIYAHARA	1992	Deuterated Impurities Monitored by Microwave Spectroscopy during Glow Discharge Cleaning	Jpn. J. Appl. Phys.: 31 , pp913
(4)Y.FUNATO, S.KITAJIMA, H.WATANABE, M.MUSHIAKI, Y.KUBOTA & A.MIYAHARA	1987	A Microwave Spectrometer to Monitor Discharge Cleaning	J. Nucl. Mater.: 145-147 , pp720

著者名	年	題目	論文誌名、巻、頁
(5)M.MUSHIAKI,Y.FUNATO Y.KUBOTA & A.MIYAHARA	1984	A Monitor for Discharge Cleaning Using Microwave Spectroscopy	J. Nucl. Mater.: 128-129 , pp881
(6)M.MUSHIAKI, K.MATSUNAGA & A.MIYAHARA	1982	Effective Surface Resistance of a Rugged Metal Wall as a Simulation of Fusion Reactor First Wall	Jpn. J. Appl. Phys.: 21 , pp1787
(7)M.MUSHIAKI, K.MATSUNAGA & A.MIYAHARA	1981	Estimation of the Effective Surface Resistance of a Rugged Metal Wall as a Simulation of Fusion Reactor First Wall	Jpn. J. Appl. Phys.: 20 , pp1161

[国際会議での発表]

発表者名	年	題目	国際会議名
(1)Y. FUNATO, D. KAWAMURA, C. KIYOOKA, K. AKAISHI, Y. KUBOTA & M. MUSHIAKI	1996	Correlation Between Partial Pressures and Plasma Characteristics during Discharge Cleaning	The 10th International Conference on Thin Firms / The 5th European Vacuum Conference, Salamanca
(2)M. MUSHIAKI, K. AKAISHI, Y. FUNATO, Y. KUBOTA & O. MOTOJIMA	1995	Pumping down characteristics of LaB ₆ and TiN coated vacuum vessels prepared by magnetron sputtering	The 13th International Vacuum Congress and the 9th International Conference on Solid Surfaces, Yokohama
(3)K. AKAISHI, Y. KUBOTA, O. MOTOJIMA, M. MUSHIAKI & Y. FUNATO	1995	On the effect of bakeout for the pumping speed dependence of outgassing rate in a stainless steel chamber	The 13th International Vacuum Congress and the 9th International Conference on Solid Surfaces, Yokohama

発表者名	年	題目	国際会議名
(4)K. AKAISHI, Y. KUBOTA, Y. FUNATO, M. MUSHIAKI & O. MOTOJIMA	1994	Scaling law of Outgassing with a Pumping Parameter	The 41st National Symposium of The American Vacuum Society, Denver
(5)Y. FUNATO, M. MIYOSHI, K. AKAISHI, Y. KUBOTA & M. MUSHIAKI	1994	H ₂ O pumping by Sputter Discharge with LaB ₆ Cathode	The 41st National Symposium of The American Vacuum Society, Denver
(6)Y. FUNATO, K. AKAISHI, Y. KUBOTA & M. MUSHIAKI	1993	Characteristics of Penning Type Discharge with LaB ₆ Cathode for Sputter Ion Pump	The 21st International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Bochum
(7)T. MORI, K. AKAISHI, Y. KUBOTA, O. MOTOJIMA, M. MUSHIAKI, Y. FUNATO & Y. HANAOKA	1992	Pumping experiment of water on B and LaB ₆ films with an electron beam evaporator	The 12th International Vacuum Congress and the 8th International Conference on Solid Surfaces, The Hague
(8)M. MUSHIAKI, K. AKAISHI, T. MORI, Y. KUBOTA, Y. FUNATO & O. MOTOJIMA	1992	LaB ₆ coating to reduce the outgassing rate of a vacuum wall	The 12th International Vacuum Congress and the 8th International Conference on Solid Surfaces, The Hague
(9)Y. FUNATO, S. KITAJIMA, H. WATANABE, M. MUSHIAKI, Y. KUBOTA & A. MIYAHARA	1986	Application of Microwave Spectroscopy to Discharge Cleaning Monitor	The 7th International Conference on Plasma- Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, Princeton
(10)M. MUSHIAKI, Y. FUNATO, Y. KUBOTA & A. MIYAHARA	1984	A Monitor for Discharge Cleaning Using Microwave Spectroscopy	The 6th International Conference on Plasma- Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, Nagoya