#### 表面科学技術者資格認定問題集 技術編 解答・解説

2025.4.16 改訂

## ◎赤字の解答番号が正解

◎解答番号の右の(基礎\*\*/技術\*\*/分析法各論\*\*)は,関連問題

- **問1** 次の測定法のうちかならずしも真空を必要としないものはどれか. 適切な方法だけをす べて含む組合せを下の1~5の番号で答えなさい.
  - (a) 赤外分光法(IR), (b) X 線光電子分光法(XPS),
  - (c) 電子エネルギー損失分光法(EELS),(d) 低速電子回折法(LEED),
  - (e) イオン散乱分光法(ISS), (f) 走査トンネル顕微鏡(STM)
  - 1. (a) (b) (c), 2. (a) (e) (f), 3. (a) (f), 4. (c) (e) (f), 5. (e) (f) (d)
- **解説:**(技術1) 解答3 (基礎63)
- ・赤外分光法(IR):プローブ/信号とも電磁波を用いる.電磁波は空気中で扱うことができるので真空は必要ない.ただし空気中の気体成分(水蒸気など)による吸収が測定に影響を与えることがある.
- ・X線光電子分光法(XPS):物質にX線を照射して放出される光電子のエネルギーと強度を測定する.XPSで対象となる光電子の非弾性散乱平均自由行程は空気中まして液中では極端に短く電子エネルギーの測定は困難となる.従って真空を必要とする.
- ・電子エネルギー損失分光法(EELS):入力(プローブ)および出力(信号)とも電子であり, 試料に入射/散乱された電子の運動エネルギー損失を測定するため,その平均自由行程は測定 時の飛翔距離に比べて長くなければならない.このような条件は真空中で達成される.
- ・低速電子回折法(LEED):入力(プローブ)および出力(信号)とも数 100eV 以下の低エネ ルギー電子であり、大気中での平均自由行程は極めて短い.従って、真空を必要とする.
- ・イオン散乱分光法(ISS):入力(プローブ)および出力(信号)ともイオンであり,試料に入射/散乱されたイオンの方向と運動エネルギーを測定する. ISS で用いるエネルギー領域の イオンのその平均自由行程は測大気中では極めて短い.従って,真空を必要とする.
- ・走査トンネル顕微鏡 (STM): 導電性の探針と試料を数 nm 程度まで近づけ, その間に流れる トンネル電流を測定する. 目的により雰囲気は真空である必要はなく, 液体中でも測定が行 われる.

- 問2 圧力を表す単位は現在 Paが用いられるが、従来は Torr が使われていた. 適切な記述だけ をすべて含む組合せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.
  - (a) 1 Pa は約 133 Torr であり, 1 気圧は約 100 kPa である.
  - (b) 1 Torr は約 133 Pa であり、1 気圧は約 760 Torr である.
  - (c) Pa は SI 単位系の圧力の単位で、その次元は N/m<sup>2</sup>である.
  - (d) 1 Paは1 m<sup>2</sup>当り約 0.1 kg 重の力である.
  - 1. (a) (c), 2. (b) (d), 3. (a) (b) (c), 4. (a) (c) (d), 5. (b) (c) (d)

## 解説:(技術2) 解答5

**圧力の単位系**(SI 国際単位): 圧力の国際単位は Pa (パスカル) であり, その次元は N/m<sup>2</sup> である. ここで N (ニュートン) は力の単位 (kg・m/s<sup>2</sup>) である.

従来は圧力の単位として Torr (トリチェリ)が用いられていた.(現在では慣用的に用いることはあるが,国際単位系の単位としては採用されていない.)この単位は,1気圧のもとで水銀柱を 760 mm 押し上げることが出来るので,1気圧=760 mmHg=760 Torr となっている.押し上げられる水銀柱の高さで圧力を測定する場合,測定場所の重力により異なる.また,1気圧=101.3 kPa=760 Torr であるので,1 Torr=101.3×10<sup>3</sup>/760=133.3 Pa, 1 Pa=760/101.3×10<sup>3</sup>=7.5×10<sup>-3</sup>Torr=7.5 mTorr となる.

さらに、1N(ニュートン)=1 kg×1 m/s<sup>2</sup>=1/9.807 kg 重=0.1 kg 重 なので、1 Pa(1気圧=101.3 kPa)では1m<sup>2</sup>当り約 0.1 kg 重(1気圧では 10<sup>4</sup> kg 重=10 ton 重)の力が加わっていることを表している.

(堀越源一,真空技術,pp7-9,東京大学出版会(物理工学実験4),第3版2000年) (福谷克之,応用物理,vol.78,pp903-907,2009)

**問3** 真空中に残留する気体は理想気体の状態方程式*p*=*nkT*に従う.ここで*p*は圧力,*n*は気体 分子数密度,*k*はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K,*T*は絶対温度である.27℃で 1.0 Paのときの 気体分子数密度で適切なものはどれか.1~5の番号で答えなさい.

1.  $1.4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , 2.  $7.5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , 3.  $1.4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ , 4.  $2.4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ , 5.  $2.4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 

解説:(技術3) 解答4

**気体の圧力と分子数**:気体が閉じ込められている容器の壁に Δt の時間の間に速度 v の気体分 子が入射することを考える. Δt の間に面積 dS の容器壁に入射する速度 v=(v<sub>x</sub>,v<sub>y</sub>,v<sub>z</sub>)の分子数は

 $dn(\mathbf{v}) = dS\Delta t v_x n g(\mathbf{v}) dv^3$ 

g(v)は気体分子の速度分布関数である.(気体分子の速度分布関数については技術5の解説を参照) 面積 dS に入射する全分子数 ΓdSΔt は壁に向かう粒子の和,つまり v<sub>x</sub>>0 である速度で積分

すれば良い.

 $\Gamma dS\Delta t = \int dn(v) = dS\Delta t \int v_x n g(v) dv^3 = (1/4)n < v > dS\Delta t$   $\Gamma = (1/4)n < v >$ 入射した分子が壁で弾性的に反射されるとする. このとき質量 *m* の 1 個の分子の運動量変化は 2*m*v<sub>x</sub>であるので,  $\Delta t$  の間に面積 dS の容器壁に与えられる力積は

 $p dS\Delta t = \int 2mv_x \Delta t dn(v) = \int 2mv_x dS\Delta t v_x n g(v) dv^3$ 

 $= dS\Delta t \int 2mv_x v_x n(m/2\pi k_B T)^{3/2} exp(-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2k_B T) dv^3 = dS\Delta t n k_B T$ 

それゆえ,  $p = n k_{\rm B}T$ が得られる. pは圧力, nは気体分子数密度,  $k_{\rm B}$ はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K, T は絶対温度である.

27℃で1Paであるとき、T=273+27=300K. 1Pa=n×1.38×10<sup>-23</sup> J/K×300 K より、n=2.4×10<sup>20</sup> m<sup>-3</sup>が得られる.(技術3,技術8,技術9)

また、単位時間当りに真空容器壁単位面積に入射する分子数は、密度 *n* を圧力で、平均速度 を温度で置き換えると  $\Gamma = p/(2\pi m kT)^{1/2}$  である.

- **問4** 気体分子の平均自由行程の説明で適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか.下の1 ~5の番号で答えなさい.
  - (a) 気体分子が衝突せずに進行する平均距離である.
  - (b) 平均自由行程は気体分子の種類とは関係ない.
  - (c) 平均自由行程は気体分子数密度に逆比例する.
  - (d) 27°C, 1 Paのもとで平均自由行程が 6.5 mm であれば, 10<sup>-3</sup> Paでは 6.5 m である.

1. (a) (b) (c), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (b) (d), 4. (b) (c) (d), 5. (a) (b) (c) (d)

解説:(技術4) 解答2

**気体分子の平均自由行程**:気体分子は空間を自由に運動しているが,分子が近づくと相互作用(衝突)して互いに散乱される.分子間の平均距離は相互作用が生じる距離に比べて大きいので,1回の衝突散乱後には分子間の平均距離の程度を自由に運動していると考えて良い.気体分子を直径 d の剛体球と考える.2個の分子の中心間の距離が d まで近づくと衝突する.単位体積当り n 個の分子が存在する中を速度 v の分子が Δt 秒走ると,この間の衝突数は

## $\Delta w = \pi d^2 n v \Delta t$

であり、1回の衝突が生じると期待される距離(平均自由行程)は

 $\lambda = v\Delta t / \Delta w = 1 / \pi d^2 n = 1 / S n$ 

ここで*S*は分子の衝突断面積である.平均自由行程は分子の大きさ(衝突断面積*S*)と分子数密度*n*に反比例する.互いに運動している同種分子同士の衝突に関する平均自由行程は

 $\lambda = v\Delta t / \Delta w = 1 / \sqrt{2\pi d^2 n} = 1 / \sqrt{2S n}$  $\geq \tau_s z$ . 衝突断面積は分子の種類により異なり、したがって分子数密度 n が等しい場合でも気体分子の種類により平均自由行程は異なる.

25℃の窒素分子の衝突断面積(*S* = π*d*<sup>2</sup>, *d* = 0.378 nm)(熊谷寛夫,富永五郎:真空の物理と 応用,裳華房,1970, pp.49)を用いると,1 Paにおいて平均自由行程は約 6.5 mm となる.(福 谷克之,応用物理, vol.78, pp903-907, 2009)

平均自由行程は衝突が1回生じると期待される距離であるから、N個の分子が距離  $\Delta x = v\Delta t$ を走るとき生じる衝突数は N $\Delta w = \Delta N$ なので、自由に運動し続けている分子は  $\Delta N$  だけ減少する.

 $-\Delta N = N v \Delta t / \lambda = N \Delta x / \lambda$ 

 $\Delta t \rightarrow 0$  ( $\Delta x \rightarrow 0$ )の極限を考えて初期の分子数を  $N_0$ として N について解くと  $N(x) = N_0 \exp(-x/\lambda)$  を得る.

距離 x を衝突せずに運動した分子のうち ΔN 個が Δx を走る間に衝突するので,分子が衝突せずに自由に運動する距離の平均は

 $\langle x \rangle = (1/N_0) \int x N(x) dx / \lambda = \lambda$ 

である. 平均自由行程λより長く衝突せずに運動する分子数は

 $n(\mathbf{x} > \lambda) = \int dN(\mathbf{x} > \lambda) = N_0 \int_{\lambda} e^{\infty} \exp(-\mathbf{x}/\lambda) d\mathbf{x}/\lambda = N_0 \left[\exp(-1) - 0\right] = 0.37 N_0$ 

平均自由行程λより短い距離で衝突する分子数は

 $n(0 < x < \lambda) = \int dN(0 < x < \lambda) = N_0 \int_0^{\lambda} exp(-x/\lambda) dx/\lambda = N_0 [exp(0)-exp(-1)]=0.63 N_0$ 平均自由行程より短い距離で衝突する分子数と平均自由行程より長く衝突せずに運動する分子 数の比は、約2:1である.(技術12)

- 問 5 気体の中の分子の平均速度は v =(8kT/πm)<sup>1/2</sup> で表される.ここで k はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K, T は絶対温度, m は分子の質量である.水素分子の平均速度は, 27℃で 1800 m/s である.窒素分子の平均速度に最も近いものは次のどれか.1~5の番号で答えなさい.
  - 1. 130 m/s, 2. 260 m/s, 3. 340 m/s, 4. 480 m/s, 5. 680 m/s

解説:(技術5) 解答4

気体の平均速度は以下に述べるように、その分子質量の-1/2 乗に比例する.水素分子の分子量は2,窒素分子の分子量は28であるから、窒素分子の平均速度は

v(窒素分子)=1800 m/s×(2/28)<sup>-1/2</sup>=480 m/s

である.

気体の速度分布と平均速度:理想的な気体(理想気体)は気体分子間に相互作用はなく空間を自由に運動していると考える.このとき気体分子の速度分布は Maxwell の速度分布則で表現される.

単位体積当り n 個の粒子(質量を m とする)が含まれるとき、その粒子のうち速度が  $v = (v_x, v_y, v_z)$ を含む速度空間の微小体積  $dv^3 = dv_x dv_y dv_z$ の中にある粒子の数は以下の式で表される.

(T は絶対温度)

 $dN = n(m/2\pi k_B T)^{3/2} \exp(-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2k_B T) dv^3 = n g(v) dv^3$ ここで g(v)は Maxwell の速度分布関数である. また粒子の速さ v = |v| =  $(v_x^2+v_y^2+v_z^2)^{1/2}$ に関する 分布関数 f(v)は f(v) dv =  $4\pi(m/2\pi k_B T)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/2k_B T) dv$  である.

この分布関数 f(v)を用いると、気体分子の平均速度は、  $\langle v \rangle = \int v f(v) dv = (8k_BT/\pi m)^{1/2}$ となる. (技術 5,技術 6,技術 7,技術 1 0)また気体分子の運動エネルギーの平均は以下のように 求められる.

<E>= $\int (mv^2/2) f(v) dv = (m/2) < v^2 > = (3k_BT/2)$ この平均運動エネルギーから得られる熱速度は v<sub>T</sub> = (2<E>/m)<sup>1/2</sup> = (<v<sup>2</sup>>)<sup>1/2</sup> = (3k\_BT/m)<sup>1/2</sup> である.

問6 気体分子の平均速度は v =(8kT/πm)<sup>1/2</sup> で表される.ここで k はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup>
 J/K, Tは絶対温度, m は分子の質量である.水素分子の分子量を 2, アボガドロ数を 6.02×10<sup>23</sup>
 /mol, 27℃で,水素分子の平均速度として適切な値は次のどれか.1~5 の番号で答えなさい.
 1. 4800 m/s, 2. 1800 m/s, 3. 600 m/s, 4. 480 m/s, 5. 180 m/s

## 解説:(技術6) 解答2

気体中の分子の平均速度については、技術5 (気体の速度分布と平均速度)を参照. v(水素分子) = (8×1.38×10<sup>-23</sup> J/K×(27+273)K/π(0.002 kg/mol/6.02×10<sup>23</sup>/mol))<sup>1/2</sup> = 1800m/s

- **問 7** 気体の中の分子の平均速度は *v*=(8*kT*/π*m*)<sup>1/2</sup> で表される.ここで *k* はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K, *T* は絶対温度, *m* は分子の質量である.窒素分子の分子量を 28, アボガドロ数 を 6.02×10<sup>23</sup> /mol, 27℃で,窒素分子の平均速度で最も近いものは次のどれか.1~5の番号で 答えなさい.
  - 1. 1800 m/s, 2. 600 m/s, 3. 480 m/s, 4. 340 m/s, 5. 50 m/s
- **解説:**(技術7) 解答3
  - 気体中の分子の平均速度については、技術5(気体の速度分布と平均速度)を参照.

v(窒素分子) =  $(8 \times 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K} \times (27+273) \text{K} / \pi (0.028 \text{kg/mol}/6.02 \times 10^{23} \text{/mol}))^{1/2}$ 

= 480 m/s

**問8** 真空容器の壁面の単位面積に単位時間当りに衝突する分子数は *Γ=p/(2πmkT)*<sup>1/2</sup> で表される.ここで*k*はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K, *T*は絶対温度, *m*は分子の質量である.温度 27℃, 圧力 *p*=1 Pa のもとでは 1cm<sup>2</sup>当り毎秒およそ 3×10<sup>18</sup> 個の分子が衝突する.壁面の原子 数密度を 4×10<sup>14</sup> 個/cm<sup>2</sup>として, 圧力 10<sup>-3</sup> Pa で単位面積に入射する分子が容器壁面に全て付着 する場合(付着確率=1),壁面の原子数密度と同じになる時間として適切なものはどれか.1~5の番号で答えなさい.

1. 約13秒, 2. 約7秒, 3. 約1.3秒, 4. 約0.7秒, 5. 約0.13秒

解説:(技術8) 解答 5

真空容器壁面に衝突する分子数については,技術3の**解説**(気体の圧力)を参照. 壁面に衝突する分子数は圧力に比例する. 圧力 *p*=1 Pa のもとで1 cm<sup>2</sup>当り毎秒およそ 3×10<sup>18</sup> 個 の分子が衝突するので,圧力 10<sup>-3</sup> Pa のもとで単位面積に入射する分子数は

n=3×10<sup>18</sup>個/cm<sup>2</sup>/s×0.001 Pa=3×10<sup>15</sup>個/cm<sup>2</sup>/s 付着確率1で壁面に分子が付着して壁面を覆うのに必要な時間は

 $t = 4 \times 10^{14} \text{ (m/cm}^2 \div 3 \times 10^{15} \text{ (m/cm}^2\text{/s} = 0.13 \text{ s})$ 

- 問9 真空容器の壁面の単位面積に単位時間当りに衝突する分子数は Γ = p/(2πmkT)<sup>1/2</sup> で表される.ここでkはボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K, Tは絶対温度, mは分子の質量である.温度 27℃, 圧力 p = 1 Pa で窒素ガスが真空容器に閉じ込められている.その真空容器の壁 1 cm<sup>2</sup> に単位時間当りに入射する分子数として適切なものは次のうちどれか.1~5の番号で答えなさい.ただし窒素分子の分子量を 28, アボガドロ数を 6.02×10<sup>23</sup> /mol とする.
  - 1. 約 3×10<sup>14</sup>個/秒/cm<sup>2</sup>, 2. 約 3×10<sup>16</sup>個/秒/cm<sup>2</sup>, 3. 約 3×10<sup>18</sup>個/秒/cm<sup>2</sup>,
  - 4. 約 3×10<sup>20</sup> 個/秒/cm<sup>2</sup>, 5. 約 3×10<sup>22</sup> 個/秒/cm<sup>2</sup>

**解説:**(技術9) 解答3

真空容器壁面に衝突する分子数については、技術3の解説(気体の圧力)を参照.

 $\Gamma = 1 \text{ Pa} / (2\pi \times (0.028 \text{ kg/mol}/6.02 \times 10^{23}/\text{mol}) \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times (27+273) \text{K})^{1/2}$ 

 $=3\times10^{22}$  個/秒/m<sup>2</sup>= $3\times10^{18}$  個/秒/cm<sup>2</sup>

**間10** 室温における空気分子の平均速度として適切なものは次のうちどれか. 1~5 の番号で 答えなさい.

1. 数 m/s, 2. 数百 m/s, 3. 数万 m/s, 4. 数十 m/s, 5. 数千 m/s

**解説:**(技術10) 解答2

気体分子の平均速度については 技術5の解説(気体の速度分布と平均速度)を参照.

気体分子の分子量は窒素の場合 28 g/mol. 空気分子の分子量を窒素の分子量で代表させる. 室温(300 K)における窒素分子の平均速度は約 480 m/s であり(基礎 7 の解説を参照),空気を 構成している気体分子の速度もあまり変わらない. つまり,数百 m/s である.

(具体的には)平衡状態の気体分子はマクスウェルの速度分布に従う.このとき Tを温度, Mを分子量として, 最大確率速度は,  $\sqrt{2kT/m} = 129\sqrt{T/M}$  (m/sec).平均速度は146 $\sqrt{T/M}$  (m/sec), 二乗平均速度は,  $158\sqrt{T/M}$  で表される.空気の分子量を(1/5)•32+(4/5)•28 = 28.8 とすれば, 300K では, 平均速度は 471 m/sec.

間11 圧力1Paの真空中の気体分子の平均自由行程に近い長さは、次のうちどれか.1~5の 番号で答えなさい.

1. 10 m, 2. 1.0 m, 3. 10 cm, 4. 10 mm, 5. 1.0 mm

解説:(技術11) 解答4

気体分子が単位長さを進むとき衝突する確率を*ξ*とする. 十分に小さい距離 dx 進む間に衝突 する確率は、 $\xi$ ・dx である. いま、気体分子のある空間に正面から見て縦横が単位長さで、奥行が dx の直方体を考えると、この直方体の中にある気体分子数は、気体の密度を n とすれば、n・dx である. dx は十分に薄く、気体分子が奥行方向に重なることはないとすると、この直方体の中にあって、正 面から見てこの単位長さの縦横の正方形の中に見える気体分子の数は n・dx 個である. 気体分子 の直径を d とすれば、この気体分子の中心から、正面から進行してくる同じ種類の気体分子の中 心が、半径 d 以内を通過する場合は、衝突してしまう. この直方体の縦横単位長さの正方形の面 積は、単位面積であり、そのうち、面積  $\pi d^2$ ・n・dx の部分で衝突が起きるから、気体分子が dx 進む間 に衝突する確率  $\xi$ ・dx は、面積  $\pi d^2$ ・n・dx を単位面積で割って、 $\xi$ ・dx =  $\pi d^2$ ・n・dx である.

気体分子が衝突せずに距離 x を進む確率を P(x)とすれば、位置 x から x+ $\Delta x$  まで進む場合、  $P(x+\Delta x) = P(x) \cdot (1 - \xi \cdot \Delta x)$ . よって、 $\{P(x+\Delta x) - P(x)\}/\Delta x = -\xi \cdot P(x)$  と差分の式になるので、 $\Delta x \rightarrow 0$ とすれば、 $P(x) = \exp(-\xi \cdot \Delta x)$ となる.

すると、距離 x までは衝突せず、x から x+ $\Delta x$  の間で衝突する確率 R(x) は、R(x)• $dx = P(x)•\xi•dx$ = $\xi•\exp(-\xi•x)$  となる、平均自由行程 L は、この確率分布における x の期待値なので、  $L=\int_0^\infty x\cdot R(x)dx / \int_0^\infty R(x)dx = 1/\xi$  となる、すなわち平均自由行程 L は、L=1/( $\pi d^2•n$ ) となる、

気体の分子密度は状態方程式により  $p = n \cdot k \cdot T$  であるので,  $L = kT/(\pi d^2 \cdot p)$ となる. ボルツマン定数  $k = 1.38 \times 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup> である. 気体の分子直径はおよそ  $3 \times 10^{-10}$  m 程度であるので, T=300 K の とき,  $L = 1.38 \times 10^{-23} \times 300/{\pi(3 \times 10^{-10})^2 \cdot p} = 14.6 \times 10^{-3}/p$ よって 1 Pa では, Lは 14.6 mm 程度である. ただし, 進行する気体分子と同じ速度分布で, 衝突する気体分子も運動している場合は, 進行する気体分子に対して, 衝突相手の気体分子が静止しているモデルは正しくなく, むしろ相対速度を

考慮したほうが良い.気体分子の速度分布がマクスウェル分布をしているときには、このために 衝突確率が $\sqrt{2}$ 倍になるので、*L*は 10.3 mm 程度になる.

- **間12** 気体分子が衝突せずに進む距離について,次のうちもっとも適切なものはどれか.1~ 5の番号で答えなさい.(ただし必要なら e を自然対数の底として,1/e=0.37 であることを用いなさい)
  - 1. 平均自由行程より常に短い
  - 2. 平均自由行程より長い場合と短い場合がほぼ半々
  - 3. 平均自由行程より長い場合と短い場合がおよそ2:1
  - 4. 平均自由行程より長い場合と短い場合がおよそ1:2
  - 5. 全て平均自由行程より長い

**解説:**(技術12) 解答4

技術4の解説(気体分子の平均自由行程)を参照.

平均自由行程は衝突が1回生じると期待される距離であるから、N 個の分子が距離  $\Delta x = v \Delta t \delta t$  走るとき衝突せずに自由に運動し続けている分子は  $\Delta N$  だけ減少する.

 $-\Delta N = N v \Delta t / \lambda = N \Delta x / \lambda$ 

 $\Delta t \rightarrow 0$  ( $\Delta x \rightarrow 0$ )の極限を考えて初期の分子数を  $N_0$ として N について解くと

 $N(x) = N_0 \exp(-x/\lambda)$ 

を得る.

距離 x を衝突せずに運動した分子のうち ΔN 個が Δx を走る間に衝突するので,分子が衝突せずに自由に運動する距離の平均は

 $\langle x \rangle = (1/N_0) \int x N(x) dx / \lambda = \lambda$ 

である. 平均自由行程λより長く衝突せずに運動する分子数は

 $n(x>\lambda) = \int dN (x>\lambda) = N_0 \int_{\lambda}^{\infty} \exp(-x/\lambda) dx/\lambda = N_0 [\exp(-1)-0] = 0.37 N_0$ 平均自由行程 \lambda より短い距離で衝突する分子数は

 $n(0 \le x \le \lambda)$ 

=
$$JdN (0 < x < \lambda)$$

 $= N_0 \int_0^{\lambda} \exp(-x/\lambda) dx/\lambda$ 

 $= N_0 [\exp(0) - \exp(-1)]$ 

 $= 0.63 N_0$ 

平均自由行程より短い距離で衝突する分子数と平均自由行程より長く衝突せずに運動する分子数の比は,約2:1である.

**解説2:**(技術12)

<視覚的解法> 気体の自由行程の分布は, 平均自由行程 を *L* で表すと exp(-*x*/*L*) に従って変化し, 右の図のように なる. *x* が *L* より短い部分の頻度を赤色の長方形で表し, *x* が *L* より長い部分の面積を青, 緑, 紫, 灰色の長方形で表 す. 青, 緑, 紫, 灰色の長方形を積み重ねた面積に対し, 赤 の長方形の面積はおよそ 1.7 倍になる.

<詳細> 気体分子が単位長さを進むとき衝突する確率を  $\boldsymbol{\xi}$ とし,衝突せずに距離xを進む確率をP(x)とすれば,位置 xから $x+\Delta x$ まで進む場合, $P(x+\Delta x) = P(x) \cdot (1 - \boldsymbol{\xi} \cdot \Delta x)$ .よっ て,



図. 気体分子の自由行程の分布

$${P(x+\Delta x) - P(x)}/{\Delta x} = -\xi \cdot P(x)$$

と差分の式になるので、 $\Delta x \rightarrow 0$ とすれば、 $P(x) = \exp(-\xi \cdot \Delta x)$ となる.

すると、距離xまでは衝突せず、xから $x+\Delta x$ の間で衝突する確率R(x)は、

 $R(x) \bullet dx = P(x) \bullet \xi \bullet dx = \xi \bullet \exp(-\xi \bullet x)$ 

# となる. 平均自由行程 *L* は、この確率分布における *x* の期待値なので、 となる. 従って、 $R(x) = (1/L) \cdot \exp(-x/L)$

となる. これを 0 から *L* まで積分すると, (1-1/e)となる. また, *L* から∞まで積分すると 1/e となる. 1/e=0.37 とすれば, 全者は 0.63, 後者は 0.37 となり, 前者は後者の 1.7 倍となる.

間13 真空に排気するためのポンプには、以下のものが一般的である.これらのポンプのうち、主に中・低真空(圧力 10<sup>-1</sup> Pa より高い圧力)で使用されるものはどれか. 適切なものの組合せを下の1~5の番号で答えなさい.

(a) 油回転ポンプ,
(b) 油拡散ポンプ,
(c) ターボ分子ポンプ,
(d) チタンゲッタポンプ,
(e) ソープションポンプ,
(f) イオンポンプ,
(g) クライオポンプ,
(h) スクロールポンプ
1. (a) (d) (e),
2. (b) (c) (f),
3. (a) (e) (h),
4. (e) (g) (h),
5. (a) (d) (f)

解説:(技術13) 解答3

- ・スクロールポンプ:固定スクロール(ステータ)と揺動スクロール(Orbiting scroll)により、三日月型の空間に閉じ込められた気体を中心部に向かって圧縮し、中心部の吐出口から吐出する.振動・騒音が少なく、オイルフリーで1Pa前後まで排気できる.
- ・油回転ポンプ:大気圧から 0.1 Pa(約 10<sup>-3</sup> Torr)程度の圧力で用いられる最も一般的なメカニ カル真空ポンプ.吸気側と排気側のシールを油によって行うので,油蒸気の逆流を生じるこ

とがある. 到達圧力は 0.001 Pa 程度となるものもある.

- ・メカニカルブースタ:2個の繭型のロータが互いに反対方向に1000-3000 rpm で同期回転する.
   10 KPa~0.1 Pa で排気速度を大幅に増大(boost) させる.
- ・ソープションポンプ:吸着剤(モレキュラーシーブ)を冷却して気体を吸着する気体吸収型のポンプであり、大気圧から 0.1Pa までの圧力で用いられる. Oil free の真空を得る目的て使用することが多い.
- ・ターボ分子ポンプ:大気圧から使用できるものもあるが,通常油回転ポンプやスクロールポンプで排気した後, 0.1 Pa以下の圧力で用いる.
- 油拡散ポンプ:気体輸送型ポンプ.油蒸気をノズルから吹き出し、その流れによって気体を 輸送する.油蒸気の吹き出す先の水冷された壁で油蒸気が凝縮するため、到達圧力は室温付 近における油の蒸気圧に依存ずる.ノズルは 3~4 段あり、10<sup>-2</sup>~10<sup>-6</sup> Pa で使用されることが 多い.
- ・チタンゲッタポンプ(サブリメーションポンプ):蒸着直後の活性な Ti 蒸着膜表面の吸着作用を利用する.イオンポンプで既にイオンポンプやターボ分子ポンプで 10<sup>-6</sup>~10<sup>-7</sup> Pa 程度に達している超高真空下で、さらに高い真空度(場合によっては 10<sup>-10</sup> Pa 程度)までオイルフリーで排気するために用いられる.
- ・イオンポンプ:気体分子があるとこれを電離し,発生したイオンが陰極に向かって加速され, 陰極の Ti 表面をスパッタする.スパッタされた Ti 粒子は,陰極あるいは陽極に堆積し,活 性な気体と反応して,これを取り除くポンプ作用を示す.補助ポンプによって 10<sup>-5</sup> Pa 以下に なってから作動させ,到達圧力は 1×10<sup>-10</sup> Pa に達する.
- ・クライオポンプ:液体水素(20K)や液体ヘリウム(4.2K)など,またはそれ以下に冷却した滑らかな面に気体を凝縮し排気する気体ため込み型ポンプである.通常は補助ポンプで40 Pa程度まで真空槽を排気したのち,作動させて到達圧力は1×10<sup>-6</sup> Paであるが,真空容器を十分にベーキングし容器内壁からのガス放出を極力抑えると10<sup>-11</sup> Pa台も得られている.

# 詳細な解説:

2023.1.28 改訂: JISZ8126-1:2021 では、低真空は、10<sup>2</sup>Pa 以上、大気圧未満(大気圧とは 0.31-1.10×10<sup>5</sup>Pa)、中真空が 10<sup>-1</sup>以上、10<sup>2</sup>Pa 未満.

各種真空ポンプの使用される真空度の範囲はおよそ以下の通り.



# ・スクロールポンプ

下の図に示すように、同じ渦巻型の形をした固定スクロール(ステータ)と揺動スクロール(Orbiting scroll)が中心を少しずらして壁が互いに線接触する状態で、一方に対して他方が相対的に揺動みそすり運動をしながら、三日月型の空間に閉じ込められた気体を中心部に向かって圧縮し、中心部の吐出口から吐出する.振動・騒音が少なく、オイルフリーで1Pa前後まで排気できる.



図.スクロールポンプによるガスの巻き込みと掃き出しの模式図

#### ・油回転ポンプ

真空容器を大気圧から1 Pa以下まで排気して(あら引 き:roughing out),後段の主ポンプによる高真空以上へ の排気を可能にする気体移送型の補助ポンプ(フォアポ ンプ)で、およそ右図に示す3タイプがある.(a)ではロ ーターと回転翼(vane)とケース内壁で形成される空間 が、中心に回転軸を持つローターの回転によって、第一 段階では膨張し、吸気口からガスを吸引し、第二段階で は、収縮し、ガスを圧縮して排気口から放出する.(b)(c) では固定翼とローターとケース内壁で形成される空間 が、ケースの中心に回転軸をもつ偏芯したローターの回 転によって、膨張・吸気口からガスを吸引し、収縮・排 気口からガスを放出する.膨張・収縮には死容積が存在 し、吸排気の効率を落としてしまうため、死容積以上の 体積を持つ、低蒸気圧でシール性、潤滑性に優れた真空 ポンプオイルを入れ、ガスを泡状に取り込んで排気す る. 真空ポンプオイルは、ローターや摺動部の潤滑や気 密保持,冷却の役割も担う.回転数は数百 rpm である.



(c) rotary piston(plunger) pump 振動ピストン型(Kinny型)

(b)(c)はローターがケースの中心に位置する回転軸をもつので、ローターの重心も回転し振動・騒音が比較的大きいが圧縮・膨張する容積は大きいので、排気速度 1500 L/min を超える 場合に使われる.また、固定翼はケース側に設けられているので(a)よりメンテナンスし易い.

# ・メカニカルブースターポンプ (ルーツポンプ)

油回転ポンプなどの補助ポンプと組合せ,補 助ポンプの排気速度の落ちる 10 KPa~0.1 Pa で排 気速度を大幅に増大(boost)させる.右図に示 すように 2 個の繭型のロータが互いに反対方向 に 1000-3000 rpm で同期回転する.排気口側に 補助ポンプをつける.ロータ同士やロータとケ ーシングは接触しておらず 0.1-0.3 mm 程度の隙 間が空いているので摩擦はなく,潤滑油を必要 としないので,オイルフリーな真空排気ができ る.



## ・ソープションポンプ

多孔質のモレキュラーシーブ(人工ゼオライト)を液体窒素で冷却し、気体を物理吸着す

る気体ため込み型ポンプである.油を用いず,大気から荒引きして,10<sup>-1</sup> Pa 台をの清浄な真空を達成できる.真空容器を補助ポンプで荒引し,さらにソープションポンプで真空引きすると,10<sup>-2</sup> Pa を超える真空度も達成できる.使い終わったら常温に戻し,補助ポンプで脱ガスして再生しておく.物理吸着を利用しているため,水素や不活性ガスの排気能力は低い.

#### ・ターボ分子ポンプ

固定タービン翼(ステータ)と回転タービン翼(ロータ)を積層し,回転速度を数万 rpm まで上げ,タービン翼の速度が気体分子の熱運動の 1/3 程度まで達すると,気体分子は,圧 縮・移送されて排気口側に設置された油回転ポンプで系外に排気される.到達圧力は 10<sup>-7</sup> Pa 程度である.数万 rpm で回転するロータは,大気中では負荷により破壊してしまうので,予 め補助ポンプで排気した状態から稼働される.

#### ・油拡散ポンプ(蒸気噴射ポンプ)

分子量が比較的大きい(300-400)合成油をボイラーで加熱し,発生した蒸気をノズルを用いて熱エネルギーを運動エネルギーに変換して超音速流として噴射させる.吸気口から入った気体分子をこの油分子の噴流で捉えて排気口側に圧縮する気体移送型ポンプである.吸気口側に接続される真空容器は予め補助ポンプで排気されているため,吸気口から入る気体分子は,粘性流ではなく分子流として,拡散現象によって油分子の噴流に達する.排気口側には補助ポンプが接続され,この気体分子を排気する.超音速流として噴射された油分子は,水冷されているポンプ壁で凝縮・液化して,ボイラー室に戻る.しかし,油分子の一部は高真空側に向けても飛行するので,水冷バッフルや液体チッソトラップを設けて高真空側への侵入を防ぐ.構造が単純で大きな排気速度が得られ,到達圧力は使用する油拡散ポンプオイルに依存するが,通常は10<sup>4</sup> Pa 程度までである.

## ・チタンゲッタポンプ(サブリメーションポンプ)

イオンポンプで既にイオンポンプやターボ分子ポンプで 10<sup>-6</sup>~10<sup>-7</sup> Pa 程度に達している超高 真空下で, さらに高い真空度(場合によっては 10<sup>-10</sup> Pa 程度)までオイルフリーで排気する ために用いられる.フランジに取り付けた円筒型のシュラウドの中心にシュラウドと同程度 の長さの数本のチタンフィラメントが装着され,50A 程度の通電によって 1800℃程度に加熱 して,昇華(サブリメーション)により周囲の円筒型シュラウドの内壁にチタン蒸着膜を形 成する.この蒸着直後の活性な Ti 蒸着膜表面の吸着作用を利用する気体ため込み型ポンプで ある.シュラウドを液体窒素で冷やすと,排気速度や到達圧力が改善する場合がある.ただ し,メタン等の飽和炭化水素や,希ガスの排気能力は低い.

Ti 蒸着直後に真空度が上がるが、この蒸着膜からは吸着・吸収した物質の再放出もあり、 また、蒸着を繰り返すと Ti フィラメントが蒸発により細くなってやがて切れてしまうと機能 しなくなるので、蒸発のタイミングを工夫して真空度を上げていく必要がある.チタンの塊 を加熱し,表面で吸着したガス分子を内部に拡散させて,ゲッタリングを持続させるバルク ゲッタタイプもある.

# ・イオンポンプ (スパッタイオンポンプ)

補助ポンプによって 10<sup>-5</sup> Pa 以下になってから作動させる.補助ポンプとしては,油回転ポ ンプとソープションポンプの組合せが,使用されることが多い.作動後は,補助ポンプは必 要としない.通常はステンレス鋼板製の円筒状または六角形の筒をハニカム状に並べたもの を陽極とし,これを上下のTi板製の陰極で挟んだ構造である.筒と並行方向(Ti板陰極と垂 直な方向)に磁場がかけられている.陰極からの電界放射や宇宙線による電離などによって 発生した電子,さらにその電子やイオンが表面を衝撃することによって発生した電子は,筒 状の陽極内で磁場による螺旋軌道をとり磁界の方向に振動して閉じ込められる中で,気体分 子があるとこれを電離し,発生したイオンが陰極に向かって加速され,陰極のTi表面をスパ ッタする.スパッタされたTi粒子は,陰極あるいは陽極に堆積し,活性な気体と反応して, これを取り除くポンプ作用を示す.蒸着直後の活性なTi蒸着膜表面の吸着作用を利用する気 体ため込み型ポンプである.機械的稼働部がなく無騒音,完全オイルフリーで超・極高真空 が得られる.チタンゲッタポンプと同様,希ガスの排気能力は低い.真空容器の状況がよけ れば,到達圧力は1×10<sup>-10</sup> Pa に達する.

# ・クライオポンプ

液体水素(20K)や液体ヘリウム(4.2 K)など,またはそれ以下に冷却した滑らかな面に気体を凝縮し排気する気体ため込み型ポンプである.20Kでは,水素,ヘリウム,ネオン以外の気体が,また4.2 Kでは,水素,ヘリウム以外の気体は凝縮して,蒸気圧がほとんどなくなる.液体水素や液体ヘリウムを投入して凝縮面を冷やしてもよいが,通常は極低温冷凍機を稼働して冷やす.凝縮面は,周囲からの熱放射をうけないような放射シールドで遮蔽されている.ある程度気体が凝縮して熱伝導が十分でなくなると,真空容器側をバルブで閉じて室温に戻し,補助ポンプで排気する(再生).通常は冷却状態を保つが,何らかの原因で冷却ができなくなると,凝縮していた気体が再放出されるので,クライオポンプ内の圧力が上昇し20 kPaを超えるとリーク弁が作動するようになっている.同じ体格の他の真空ポンプに比べ排気速度が大きく,オイルフリーの清浄な真空がえられる.通常は補助ポンプで40 Pa程度まで真空槽を排気したのち,作動させて到達圧力は1×10<sup>6</sup> Paであるが,真空容器を十分にベーキングし容器内壁からのガス放出を極力抑えると10<sup>-11</sup> Pa台も得られている.

- **間14** 真空に排気するためのポンプには、以下のものが一般的である. これらのポンプのうち, 高真空(圧力 10<sup>-1</sup> Pa より低い圧力)で用いられるポンプはどれか. 適切なものだけをすべて含む組合せを下の1~5の番号で答えなさい.
  - (a) 油回転ポンプ,
    (b) 油拡散ポンプ,
    (c) ターボ分子ポンプ,
    (d) チタンゲッタポンプ,
    (e) ソープションポンプ,
    (f) イオンポンプ,
    (g) クライオポンプ,
    (h) スクロールポンプ
  - 1. (a) (b) (c) (d) (e), 2. (b) (c) (d) (e) (f), 3. (c) (d) (e) (f) (h), 4. (a) (c) (d) (f) (g) (h)
  - 5. (b) (c) (d) (e) (f) (g)

**解説:**(技術14) 解答 5

2023.1.28 改訂: JISZ8126-1:2021 では,高真空は,10<sup>-6</sup>Pa以上,10<sup>-1</sup>Pa未満 技術13の解説を参照.

各種真空ポンプの使用される真空度の範囲はおよそ以下の通り.



問15 真空ポンプは、気体輸送型真空ポンプと気体溜め込み型真空ポンプに大きく分類できる.気体輸送型真空ポンプのみを挙げたものは次のどれか.適切な組合せを1~5の番号で答えなさい.

- 1. ターボ分子ポンプ, ソープションポンプ, 油拡散ポンプ, イオンポンプ
- 2. 油回転ポンプ, ターボ分子ポンプ, クライオポンプ,メカニカルブースターポンプ
- 3. 油回転ポンプ, ソープションポンプ, 油拡散ポンプ, クライオポンプ
- 4. 油回転ポンプ, ターボ分子ポンプ, 油拡散ポンプ, スクロールポンプ
- 5. ターボ分子ポンプ, ソープションポンプ, サブリメーションポンプ, スクロールポンプ

**解説**:(技術15) 解答4

技術13の解説を参照.

真空ポンプは、気体輸送型真空ポンプと気体溜め込み型真空ポンプに大きく分類できる. 前者は、真空容器内の気体分子を外に排気するものであるが、後者は、真空容器内の気体分 子を外に排気するのではなく、容器内の特定の場所に吸着・捕捉することによって浮遊する 残留ガスを低減させるものである.

気体輸送型真空ポンプには、油回転ポンプ、油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ、スクロー ルポンプ、メカニカルブースターポンプがある.気体溜め込み型真空ポンプには、ソープシ ョンポンプ、イオンポンプ、クライオポンプ、サブリメーションポンプがある.

●<u>油回転ポンプ</u>:吸気側からシリンダー中に 吸気し,油でシールされた回転隔壁によって 排気側に気体を運ぶ.大気圧から減圧する

「粗引き用」ポンプとして多く用いられており, 10<sup>-1</sup> Pa程度まで到達できる.油蒸気が真空側に逆流することがあるが,フォアライントラップ(冷却された気体の通路を通過する

トラップ(冷却された気体の通路を通過する うちに油蒸気を凝縮して液化させる)により油蒸気の逆流を抑制することができる.メカニ カルブースターポンプやスクロールポンプでも、同様に特徴的な形をした回転子が回転して 吸気側から排気側に気体を輸送する.

●<u>抽拡散ポンプ</u>:油蒸気をノズルから吹き出し,その流れに よって気体を輸送する.油蒸気の吹き出す先の水冷された壁 で油蒸気が凝縮するため,到達圧力は室温付近における油の 蒸気圧に依存する.ノズルは3~4段あり,10<sup>-1</sup>~10<sup>-5</sup> Pa程度 の真空度で使用されることが多い.

●<u>ターボ分子ポンプ</u>:数段に重ねられた回転翼(タービン)が高 速で回転して気体を排気側に輸送する.気体の種類にもよるが 圧縮比は10<sup>4</sup>程度以上となる.大気圧から動作するものもある が,通常10<sup>-2</sup> Pa以下の圧力で使用される.回転翼の軸受けに油 が用いられていない場合には,Oil Freeの真空が得られ,超高真 空にまで到達できるものもある.





## ●スクロールポンプ

下の図に示すように,同じ渦巻型の形をした固定 スクロール(ステータ)と揺動スクロール(Orbiting scroll)が中心を少しずらして壁が互いに線接触する 状態で,一方に対して他方が相対的に揺動みそすり 運動をしながら,三日月型の空間に閉じ込められた 気体を中心部に向かって圧縮し,中心部の吐出口 から吐出する.振動・騒音が少なく,オイルフリーで1 Pa前後まで排気できる.



メカニカルブースターポンプ(ルーツポンプ)

油回転ポンプなどの補助ポンプと組合せ,補助ポンプの排気速度の 落ちる10 KPa~0.1 Paで排気速度を大幅に増大(boost)させる.右 図に示すように2個の繭型のロータが互いに反対方向に1000-3000 rpm で同期回転する.排気口側に補助ポンプをつける.ロータ同 士やロータとケーシングは接触しておらず0.1-0.3 mm程度の隙間が 空いているので摩擦はなく,潤滑油を必要としないので,オイルフ リーな真空排気ができる.

 ●<u>ソープションポンプ</u>:吸着剤(モレキュラー・シーブ)を冷却し,残 留ガスを吸着させて減圧する.動作する圧力は大気圧~10<sup>-1</sup> Pa程度であり,Oil Freeの粗引き用として用いられる.

●<u>クライオポンプ</u>:真空容器内に冷凍機によって極低温まで 冷却した部位を設け、そこに残留ガス分子を凝縮・吸着させ て捕捉する.排気速度が高く、Oil freeの超高真空を得ること ができる.その温度が上がれば吸着分子は脱離して容器内を 浮遊するので、常に低温に維持する必要がある.

●<u>イオンポンプ</u>:真空容器内の残留ガス分子を電子衝撃によってイオン化し、高電圧で加速してチタン電極に打ち込んで捕捉する.その動作には10<sup>-5</sup> Pa程度の高真空が必要で、極高真空まで到達することが可能である.









●<u>サブリメーションポンプ</u>: チタンなど気体を吸着しやすい材料を真空容器内で蒸発させて壁 面に蒸着し、そこに残留ガスを吸着させ、それを繰り返すことで膜中に埋め込んで捕捉する. イオンポンプと組合せて用いることが多い. (図:真空ポンプ.com (www.shinku-pump.com)から転載)

- **問16** 真空ポンプのうち気体溜込み型真空ポンプだけを含む組合せはどれか. 1~5 の番号で 答えなさい.
  - 1. クライオポンプ, ターボ分子ポンプ, 油拡散ポンプ, スクロールポンプ
  - 2. クライオポンプ, ソープションポンプ, サブリメーションポンプ, イオンポンプ
  - 3. 油回転ポンプ, ソープションポンプ, サブリメーションポンプ, クライオポンプ
  - 4. イオンポンプ, ターボ分子ポンプ, クライオポンプ, メカニカルブースターポンプ
  - 5. ターボ分子ポンプ, ソープションポンプ, 油拡散ポンプ, イオンポンプ
- **解説:**(技術16) 解答2

技術15の解説を参照.

- **間17** ターボ分子ポンプについて適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか.下の1~5の 番号で答えなさい.
  - (a) 回転翼外縁の速度は気体分子の平均速度の2倍以上でなければならない.
  - (b) 多数の回転翼が固定翼の間で高速に回転している.
  - (c) 排気速度は気体の分子量に比例する.
  - (d) オイルフリーの真空を得ることが可能である.
  - (e)水素ガスの排気には適さない.

1. (b) (d), 2. (a) (b) (c), 3. (a) (d) (e), 4. (a) (c) (d) (e), 5. (b) (c) (d) (e)

**解説**:(技術17) 解答1

技術15の解説を参照.

ターボ分子ポンプ:機械的に駆動している壁に衝突した気体分子に特定方向の運動量を与え ることによる排気作用(molecular dtag effect)を用いる.より具体的には,固定タービン翼(ス テータ)と回転タービン翼(ロータ)を積層し,回転速度を数万 rpm まで上げ,タービン翼の速 度が気体分子の熱運動の1/3程度まで達すると,気体分子は,圧縮・移送されて排気口側に設置さ れた油回転ポンプで系外に排気される.気体分子の熱運動の最大確率速度は分子量の逆数の平 方根に比例するので,分子量の小さい気体分子ほど圧縮比は小さくなる.排気速度は,分子量 が大きいほど下がる.到達圧力は 10<sup>-7</sup> Pa 程度である.数万 rpm で回転するロータは,大気中で は負荷により破壊してしまうので,予め補助ポンプで排気した状態から稼働される.

- **問18** 真空容器中の圧力を測定する真空計のうち主に 10<sup>-2</sup> Pa より高い圧力で用いるものはど れか,適切なものをすべて含む組合せを下の 1∼5 の番号で答えなさい. 低真空・高真空ど ちらにも適したものを含めてよい.
  - (a) ピラニーゲージ, (b) B-A ゲージ, (c) 冷陰極電離真空計,
  - (d) ペニングゲージ, (e) マクラウド真空計,

1. (a) (c) (d) (e), 2. (a) (b) (c), 3. (a) (b) (d), 4. (a) (d) (e), 5. (b) (c) (e)

**解説**:(技術18) 解答1

2023.1.28 改訂:JISZ8126-1:2021 では、低真空は、10<sup>2</sup>Pa 以上、大気圧未満(大気圧とは 0.31-1.10×10<sup>5</sup>Pa). 中真空が 10<sup>-1</sup>Pa 以上、10<sup>2</sup>Pa 未満

各種真空計の使用される真空度の範囲はおよそ以下の通り.



#### ●U字管マノメータ

U 字形のガラス管に水銀を入れ,片方のガラス管 A を真空容器に接続し,もう片方のガラス 管 B を真空ポンプで排気すると,A と B の液面の高さに差が生ずる.この高さに相当する水 銀にかかる重力をガラス管 A の内側の断面積で除したものが,真空容器の絶対圧力である. 液体は水銀でなくても真空ポンプオイルなどの蒸気圧の低い液体でも良い.真空度が高くな れば液面の高さの目視での評価は難しくなるが,光の干渉や音波などでさらに高精度に測定 できるように工夫しても,測定できる液面の高さの差は 0.01 mm 程度までであるので,測定

# ●<u>マクラウド真空計</u>

図 1(a)のように、水銀溜から垂直に伸びたガラス管を分岐し、垂直な先端が閉じた細管 A と、同じく垂直な先端が開いた細管 B を作る.細管 B を圧力  $P_0$ の真空容器に接続すると、細管 A,B の内部は圧力  $P_0$ で安定する.水銀溜の底には別の細管 C がつけられていて、補助ポンプ に接続されており、水銀面を上下させることができる.図 1(b)のように水銀面が、細管 A と 細管 B の分岐点よりも上になると、細管 A 内の圧力  $P_0$ の気体は、真空容器から水銀によっ て隔離される.この隔離された部分の体積を  $V_0$ とする.図 1(c)のように水銀面をさらに上昇 させたとき、細管 A の水銀面が  $h_0$ だけ上昇し、細管 B の水銀面が hだけ上昇したとする.い まこの特殊な場合として、高さ hが細管 A の上限高さ  $h_{max}$ に等しくなるまで水銀面を上昇さ せた場合を考える.細管 A の内側の断面積を  $S_A$ 、細管 B の内側の断面積を  $S_B$ とし、図 1(c)の細管 A 内の気体の圧力を P とすれば、図 1(b)と図 1(c)の細管 A 内の気体の状態方程式の比 較から

 $P_0 V_0 = P \cdot S_A (h-h_0) \qquad \dots [1]$ 

が成り立つ.水銀の密度を $\rho$ とすれば、細管 A内の気体にかかる圧力 Pは、真空容器内の圧力  $P_0$ に加え、細管 Aと細管 Bの水銀面の高さの差 $h-h_0$ に対応する重力による圧力が加わり、

 $P=P_0+\rho(h-h_0) S_B \cdot g/S_B$  ... [2] となる. ただし, g は重力加速度で ある.

したがって,

 $P_0 V_0 = \{P_0 + \mathbf{\rho}(h - h_0) g\} \cdot S_A(h - h_0)$ 変形して

 $P_0\{V_0-S_A (h-h_0)\} = \mathbf{p}(h-h_0) g S_A (h-h_0)$ 

 $P_0 = \mathbf{p}(h - h_0) g S_A (h - h_0) / \{V_0 - S_A (h - h_0)\}$ 

ここで、細管 A と細管 B の分岐点よ り上の細管 A の根元の部分に作られ ている大きな気体溜により、 V<sub>0</sub>>>S<sub>A</sub> (h-h<sub>0</sub>) となることから、

真空容器へ P,V $P_0$ 細管A  $P_0$  $P_0$ 細管B  $h_{
m max}$ 4  $h_0$ 補助 水銀 ポンプ 細管C 水銀 (a) (b) (c) 図1. マクラウド真空計の構造と測定手順。h-hoを測定する。

 $P_0 = \rho g S_A (h - h_0)^2 / V_0$ 

もし、 $S_A$ を小さくしておけば $h-h_0$ は大きくなり、精度よく読み取ることが出きる. $\rho$ 、gは物理量として決まった値を持ち、 $S_A$ 、 $V_0$ はあらかじめ測定しておくことができるから、 $h-h_0$ を測定すれば、絶対圧力値が算出できることになる.

通常, 10<sup>-2</sup> Pa~10<sup>2</sup> Pa までの測定が可能である.

●隔膜真空計(ダイヤフラム真空計、キャパシタンス(ダイヤフラム)真空計)

圧力が一定の密閉室と,真空槽につながる開放室とが,薄い膜(隔膜)によって隔てられ, 真空槽の真空度の変化にしたがって,密閉室と開放室の圧力差が生じ,これに応じて隔膜 が撓む.この撓みを光学的方法や,歪計などによって計測する.封入した電極と隔膜の間 の容量変化によって計測するものはキャパシタンス真空計と呼ばれることも多い.隔膜は 熱的影響の少ないインコネルの厚さ 100 μm 程度の薄板を用いるが,Siの MEMS 技術の発 達により密閉室も併せてダイヤフラムを形成する場合もある.密閉室の圧力の違う複数の 素子を用いると,10<sup>-3</sup>Pa から大気圧までの測定も可能である.

#### 熱電対真空計

気体分子の平均自由行程が容器の代表的な寸法より大きい分子流領域では、気体中にある温度 *T<sub>f</sub>*の高温の物体の単位表面積より単位時間に気体分子により持ち去られる熱量 *Q*は、気体の圧力 *p*に比例し次式で表される.

$$Q = \frac{1}{2} \left( \frac{C_p / C_v + 1}{C_p / C_v - 1} \right) \sqrt{\frac{R}{2\pi M T}} p \frac{T_r - T_c}{T_f - T_c} (T_f - T_c)$$

ただし、*C*<sub>p</sub>は定圧比熱、*C*<sub>v</sub>は定積比熱、*R*は気体定数、*M*は分子量、*T*は気体の温度、*T*<sub>v</sub>は 高温の物体から熱を奪い去った気体分子の温度、*T*<sub>c</sub>は金属細線を取り囲む半開放容器壁の温 度である.したがって、真空容器中に設置したフィラメントを定電圧または定電流で加熱し 発熱量を一定に保った上で、フィラメントの温度を熱電対で測定すれば、気体分子により持 ち去られる熱量 *Q*による温度低下から、圧力 *p*を測定することができる.しかし、真空計の 一部をなす半開放容器の温度 *T*<sub>c</sub>の変化や、フィラメントの汚染にも依存し、また、気体の分 子量 *M*が小さいほうが奪われる熱量が大きくなり感度が良くなるなどの、圧力測定には好ま しくない面もあるが、測定回路が単純で安価である利点もある.感度の良いリーク測定に用 いることも可能である.通常 0.1 Pa から 100 Pa 程度まで測定可能である.

## ●ピラニーゲージ

熱伝導真空計の一種で、気体分子の平均自由行程が容器の代表的な寸法より大きい分子流領 域では、気体中にある温度*T<sub>f</sub>*の通電加熱した金属細線の単位表面積より単位時間に気体分子 により持ち去られる熱量*Q*は、次式のように気体の圧力*p*に比例する.

$$Q = \frac{1}{2} \left( \frac{C_p / C_v + 1}{C_p / C_v - 1} \right) \sqrt{\frac{R}{2\pi M T}} p \frac{T_r - T_c}{T_f - T_c} (T_f - T_c)$$

ただし、 $C_p$ は定圧比熱、 $C_v$ は定積比熱、Rは気体定数、Mは分子量、Tは気体の温度、 $T_r$ は 高温の物体から熱を奪い去った気体分子の温度、 $T_c$ は金属細線を取り囲む半開放容器壁の温 度である.熱量Qの減少による,金属細線の温度変化を,その電気抵抗の変化として検知する.逆に,金属細線の温度が一定になるように通電電流や電圧を制御し,その際の投入電力値から圧力を求める場合もある.通常0.1 Paから1 kPa 程度まで測定可能である.

## ●<u>ガイスラー管</u>

T 字型のガラス管の水平な部分の両側からアルミニウムの 平板電極が取り付けられており,その間隔は 10 cm 前後で ある.取り付けた電極のリード線が取り出されている以外 はガラスで封止されている.T 字型の電極の足の部分は開 放されていて,真空槽に取り付けられる.インダクション コイル等,出力インピーダンスの高い高圧電源を用いて電 圧を印加する.真空槽の真空度が良くなると,右図のよう に放電状態が変化するので,その状況を観察することによ り,およその真空度が把握できる.0.1 Pa 半ばから 10 kPa くらいまでの真空モニタに用いる.



図. ガイスラー管の放電状態の真 空度による変化(裳華房 物理学 選書 11「真空の物理とその応用」 より

#### ● 冷陰極電離真空計

同軸円筒電極間の冷陰極放電によるガス分子の電離により発生する電子の量を電流として測定し、真空度を評価する電離真空計であるが、発生した電子の軌道を、円筒の軸方向に平行に磁場をかけ直交電磁場を形成して閉じ込め、冷陰極でも比較的高い真空度まで放電・電離を維持できる同軸マグネトロン放電を利用したもので、10<sup>4</sup>-10<sup>0</sup> Paの領域で利用される.同 軸円筒電極を用いないペニングゲージとは通常区別される.特に内側円筒をアノード、外側 電極をカソードとした場合(逆マグネトロン型)の場合、放電空間全体で一様な磁束密度が 得られ、ペニングゲージと異なり圧力と放電電流がほぼ正比例するので有利である.

## ●ペニング・ゲージ

ー対の平行平板陰極の間に環状電極を挟み,両社に高電圧を印加し,放電を生じさせて,放 電電流から圧力を測定する.環状電極の中心軸と平行に磁場を加えて,直交電磁界を作り電 子の行程を長くして,気体分子との衝突が起きやすいようにすることで,低真空まで,放電 を維持できるようにする.圧力の測定範囲は高圧側が10<sup>9</sup> Pa,低圧側が10<sup>-3</sup>~10<sup>4</sup> Paであ る.熱フィラメントを使用していないため,活性な気体中での圧力測定や誤って大気曝露し ても壊れないので扱いやすく安価で丈夫であるとともに,放電電流が大きいため測定が容易 である利点がある.一方,イオン化された気体が陰極に打ち込まれることによる排気作用の 真空度への影響や,スパッタリングによる電極に汚れが蓄積しやすいことなどが問題とな る.また,約10<sup>-2</sup> Paを境にして,支配的となる放電機構が異なるため感度係数の不連続が見 られること,高圧力領域では,圧力と放電電流の線形性が大きく失われ圧力が高いにも関わ らず低い測定値を指す場合があること、支配的となる放電機構が印加する磁場に大きく影響 されるため感度が不安定であること、電極の汚れなどによって指示値が大きく変化すること などに注意が必要である.

#### ●三極管型熱陰極電離真空計

中心に熱フィラメント(陰極),それをグリッド(負極)で取り囲み,その外側に円筒電極 (イオンコレクタ)が設けられている三電極からなる真空計.熱フィラメントから放出さ れ,グリッドとの電位差により加速された電子が,気体をイオン化する.生成されたイオン は,イオンコレクタに集められイオン電流として測定される.熱フィラメント放出された電 子がグリッドに衝突すると,軟X線が放出され,これが外側の円筒型のイオンコレクタに当 たると,光電子を放出する.この光電子による電流が,イオンコレクタに捕集されるイオン 電流に加算される.この光電子による電流は,気体密度に依存しないので,気体密度に依存 するイオン電流に対して,バックグラウンド電流を形成するとなり,測定下限を形成する. 10<sup>-1</sup>~10<sup>-5</sup> Paで使用される.

# ●B-A ゲージ (ベアード・アルパート真空計)

真空中でフィラメントに電流を流し、発生した電子を、フィラメントとグリッドの間に印加 した電圧で加速して電子流を作り、電子衝撃によって真空中の分子を電離し、生じたイオン をイオンコレクタ電極に集めて、イオン電流を測定すれば、分子密度に比例する量を測定す ることができる.フィラメントから発生した電子は、フィラメント、グリッド(陽極)間に 印加された電圧で加速され、グリッドに150 eV~200 eVの運動エネルギーで衝突するため、 グリッドから軟 X 線が放射される. これがイオンコレクタ電極に当たると光電子が放出され る. したがって, 実際にイオンコレクタ電極に捕集されたイオン電流に加えて, この光電子 電流を合わせた電流が計測される、イオンコレクタの表面積をできるだけ小さくして、この 軟X線に曝される面積を減らし、光電子電流を少なくすることが、分子密度を高精度で測る ための必要条件である. ベイヤート-アルバート型真空計(B-A ゲージ)では、イオンコレク タを細い針状とし、これを中心に、グリッドで取り囲み、外側に熱電子放出用のフィラメン トを設ける.通常の電離真空計では 1×10<sup>-3</sup> Pa 付近では既に光電子電流の影響が顕著になるが, ベイヤート-アルバート型真空計では 10<sup>-7</sup> Pa 台半ばで,初めて影響がでてくる. 0.1 Pa 以下で 使用し、測定下限は10<sup>-8</sup> Pa付近である.上に述べた軟 X線の他、電子衝撃脱離によるイオン 放出、真空計容器からのガス放出などが、測定下限を左右するので、これらの低減の工夫を 加え 5×10-11 Pa まで測定可能な Bessel-Box 型エネルギーフィルタを配置した熱陰極電離真空 計や、10<sup>-12</sup> Pa 台まで測定可能な Bent Belt-Beam 型熱陰極電離真空計が開発されている.

## エキストラクター真空計

ベアード・アルパート真空計の構造から、イオンコレクタを、それを取り巻いていた円筒状

のグリッドの中心軸の延長上で、円筒の外まで退かせて、さらに軟X線の照射量を減らし、 さらに円筒の底面の少し外側に、新たにシールド電極を設けで、イオンコレクタに照射する 軟 X 線を遮蔽する.加えて、シールド電極の電位によって光電子がグリッドに流れ出しにく い構造にする.測定下限は 10<sup>-10</sup> Pa 程度まで下がる.測定範囲は 2×10<sup>-10</sup> Pa~2×10<sup>-3</sup> Pa で極高 真空領域における測定に用いられる唯一のゲージである.

- 問19 真空容器中の圧力を測定する真空計のうち主に高真空(10<sup>-1</sup> Pa より低い圧力)で使用 するのに適した真空計はどれか. 適切な記述の組合せを下の 1~5 の番号で答えなさい. 低 真空・高真空どちらにも適したものを含めてよい.
  - (a) ピラニー真空計,
    (b) ペニング真空計,
    (c) 三極管型熱陰極電離真空計,
    (d) マクラウド真空計,
    (e) B-A 真空計

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (b) (c) (e), 4. (a) (b) (d), 5. (a) (b) (e)

解説:(技術19) 解答3

技術18の解説を参照.

2023.1.28 改訂: JISZ8126-1:2021 では,高真空は,10<sup>-6</sup>Pa以上,10<sup>-1</sup>Pa未満. 各種真空計の使用される真空度の範囲は以下の通り.



**間20-1** 次に挙げる真空計の組合せのうち,測定可能圧力が低い順に並んでいるのはどれか. 1~5の番号で答えなさい.

1. B-A 真空計 < ガイスラー管 < ペニング真空計 < U字管マノメータ

2. B-A 真空計 < ペニング真空計 < ガイスラー管 < U字管マノメータ

3. B-A 真空計 < ペニング真空計 < U字管マノメータ < ガイスラー管

- 4. ペニング真空計 < B-A 真空計 < U字管マノメータ < ガイスラー管
- 5. ペニング真空計 < B-A 真空計 < ガイスラー管 < U 字管マノメータ

**解説:**(技術20-1) 解答2

技術18の解説を参照.

**問20-2** 次に挙げる真空計の組合せのうち,測定可能圧力が低い順に並んでいるのはどれか. 1~5の番号で答えなさい.

B-A 真空計 < ペニング真空計 < エキストラクタ真空計 < ダイアフラム真空計</li>
 エキストラクタ真空計 < B-A 真空計 < ダイアフラム真空計 < ペニング真空計</li>
 B-A 真空計 < エキストラクタ真空計 < ダイアフラム真空計 < ペニング真空計</li>
 B-A 真空計 < エキストラクタ真空計 < ペニング真空計 < ダイアフラム真空計</li>
 5. エキストラクタ真空計 < B-A 真空計 < ペニング真空計 < ダイアフラム真空計</li>

**解説:**(技術20-2) 解答5

技術18の解説を参照.



各種真空計の使用される真空度の範囲は以下のとおり.

**問21** 次に挙げる真空計のうち、水銀を用いる測定器の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で 答えなさい.

(a) U字管マノメータ, (b) 三極管型熱陰極電離真空計, (c) ピラニー真空計,

(d) ペニング真空計, (e) マクラウド真空計,

(f) ダイアフラム真空計

1. (a) (d), 2. (a) (e), 3. (b) (e), 4. (b) (c) (f), 5. (c) (d) (e)

解説:(技術21) 解答2

技術18の解説を参照.

- 間22 Knudsen cell のような微小な面蒸発源の面法線方向を極軸にとり、極角  $\theta$  だけ傾いた方 向で、距離 r に設置した基板上での成膜速度を v nm/s とする.  $\theta$  を固定した場合、成膜速度  $v \ge r$ の関係は次のうちどれか. 1~5の番号で答えなさい.
  - 1. 1/rに比例する、 2. 1/r<sup>2</sup>に比例する、 3.

3. rに比例する,

4. r<sup>2</sup>に比例する, 5. rには依存しない

解説:(技術22) 解答2

Knudsen cell では、右図のように蒸気分子の閉じ込められた 容器の壁に穴をあけ、真空中に蒸気分子を取り出す. 真空中 に取り出された蒸気分子は直進し、基板に衝突すると凝縮し て堆積する. 理想的な Knudsen cell では、穴をあけたことによ る容器内の蒸気分子の運動への影響は無視できるとする. 容 器内では、蒸気分子の運動は等方的なので、特定の立体角  $d\omega$ の方向へ運動する蒸気分子の、全蒸気分子に対する割合は、  $d\omega/全立体角 すなわち d\omega/4\pi となる. 基板が微小蒸発源か$ ら十分離れた距離 r に蒸発源に正対して設置されているとして、その面積をAとすれば、基板に到達する蒸気流の立体角は、 $<math>A/r^2$ である. これが、基板に到達する蒸気分子の数に比例す るから、成膜速度は.  $1/r^2$ に比例する.



- 間23 Knudsen cellのような微小な面蒸発源の面法線方向を極軸にとり、極角 $\theta$ だけ傾いた方 向で、距離rに設置した基板上での成膜速度をvnm/sとする.rを固定した場合、 $v \ge \theta$ の関 係は次のうちどれか. 1~5の番号で答えなさい.
  - 1.  $\tan \theta$ に比例する, 2.  $\cos \theta$ に比例する, 3.  $\cos \theta$ に反比例する,
  - 4.  $\sin \theta$ に比例する, 5.  $\sin \theta$ に反比例する.

**解説**:(技術23) 解答2

Knudsen cell では、右図のように蒸気分子の閉じ込められた 容器の壁に穴をあけ、真空中に蒸気分子を取り出す. 真空中 に取り出された蒸気分子は直進し、基板に衝突すると凝縮し て堆積する. 理想的な Knudsen cell では、穴をあけたことによ る容器内の蒸気分子の運動への影響は無視できるとする. 容 器内では、蒸気分子は、温度によって決まる速度分布をもって 運動している. 単位時間に面蒸発源から極角  $\theta$  の方向に取り 出される速度 v の蒸気分子は、面蒸発源から取り出される直 前の単位時間には、右図の傾いた柱状の範囲に居たものに限 られる. この柱状の範囲の体積は、面蒸発源の面積を S とし て、S·v·cos  $\theta$  となる. 容器内の蒸気分子の密度は、理想的に は穴をあけた影響がなく均一で、これを n とすれば、取り出さ



れる蒸気分子の数は単位時間に  $n \cdot S \cdot v \cdot \cos \theta$ となる.これを, すべての速度の蒸気分子につい て足し合わせると, 単位時間に極角  $\theta$  の方向に取り出される速度 v の蒸気分子の数が算出される が, どの速度についても右図は成立するので,  $\cos \theta$  がつく.よって, 成膜速度は,  $\cos \theta$  に比例す る.

間24 Knudsen cell のような微小な面蒸発源の面法線方向を極軸にとり, 極角 θ だけ傾いた方 向で, 距離 r に設置した基板上での成膜速度を v nm/s とする. このとき微小な面蒸発源から 蒸発分子の総量が最も多く飛び出す極角は次のうちどれか. 1~5の番号で答えなさい.

1.  $\theta = 90^{\circ}$ , 2.  $\theta = 60^{\circ}$ , 3.  $\theta = 45^{\circ}$ , 4.  $\theta = 30^{\circ}$ , 5.  $\theta = 0^{\circ}$ 

**解説:**(技術24) 解答3

Knudsen cell では、右図のように蒸気分子の閉じ込められた容 器の壁に穴をあけ、真空中に蒸気分子を取り出す.真空中に取 り出された蒸気分子は直進し、基板に衝突すると凝縮して堆積 する.理想的な Knudsen cell では、穴をあけたことによる容器内 の蒸気分子の運動への影響は無視できるとする.容器内では、 蒸気分子の運動は等方的なので、特定の立体角  $d\omega$ の方向へ運動 する蒸気分子の、全蒸気分子に対する割合は、 $d\omega$ /全立体角 す なわち  $d\omega$ /4 $\pi$  となる.基板が微小蒸発源から十分離れた距離 rに蒸発源に正対して設置されているとして、その面積を A とす れば、基板に到達する蒸気流の立体角は、A/ $r^2$ である.これが、基



板に到達する蒸気分子の数に比例する.また,容器内では,蒸気分子は,温度によって決まる速度 分布をもって運動している.単位時間に面蒸発源から極角 θの方向に取り出される速度 v の蒸 気分子は、面蒸発源から取り出される直前の単位時間には、右図の傾いた柱状の範囲に居たもの に限られる.この柱状の範囲の体積は、面蒸発源の面積をSとして、S・v・ $\cos\theta$ となる.容器内の蒸 気分子の密度は、理想的には穴をあけた影響がなく均一で、これをnとすれば、取り出される蒸気 分子の数は単位時間にn・S-v- $\cos\theta$ となる.これを、すべての速度の蒸気分子について足し合わ せると、単位時間に極角 $\theta$ の方向に取り出される速度vの蒸気分子の数が算出されるが、どの速 度についても右図は成立するので、 $\cos\theta$ がつく.よって、成膜速度は、 $\cos\theta$ に比例する.いま、蒸 発面中心を原点とした半径rの球面上の微小面積 $r\sin\theta$ ・ $d\theta$ × $rd\phi$ / $r^2$ と、蒸気分子の到達量:定 数× $\cos\theta$ の積に比例するから、 $\sin\theta$ ・ $\cos\theta$ ・ $d\theta$ ・ $d\phi$  に比例する.方位角 $\phi$ について積分してしまうと、 2 $\pi$ ・ $\sin\theta$ ・ $\cos\theta$ ・ $d\theta$ = $\pi$ ・ $\sin 2\theta$ となるので、 $\theta$ =45°の方向で最大となる.

**問25** 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5の番号で答えなさい.

薄膜が下地の結晶に対して一定の方位関係を持ちながら成長する場合、( a ) 薄膜という. 異種元素からなる( a ) 薄膜が接する界面を、( b ) 界面と呼ぶ.また、( a ) 薄膜を 多数積層し、組成と結晶周期を人為的に制御して作製した結晶を( c ) 格子と呼ぶ.このよ うな( a ) 薄膜の、成長過程におけるその場結晶構造モニターの手法として、( d ) が、ま た、膜厚のモニターとしては( e ) が最も一般的に用いられる.

1. (a) エピタキシャル,	(b)ナノ,	(c)結晶,	(d) MEED,	(e) 剛体振り子
2. (a) エピタキシャル,	(b) ヘテロ,	(c)自然,	(d) LEED,	(e)水晶振動子
3. (a) エピタキシャル,	(b) ヘテロ,	(c) 人工,	(d) RHEED,	(e)水晶振動子
4. (a) アモルファス,	(b) ホモ,	(c) 人工,	(d) RHEED,	(e) タイマー
5. (a) アモルファス,	(b)ナノ,	(c) 人工,	(d) TEM,	(e) XPS

**解説**:(技術25) 解答3

- エピタキシャル薄膜成長:薄膜結晶成長技術の一つであり、基板となる結晶の上に結晶成長 を行い、基板結晶面にそろえて原子配列する成長の様式である.基板と薄膜が同じ物質であ る場合をホモエピタキシャル、異なる物質である場合をヘテロエピタキシャル成長と呼ぶ. 結晶成長の方法として分子線エピタキシー法や有機金属気相成長法、液相エピタキシー法な どがある.エピタキシャル成長が起こるには格子定数のほぼ等しい結晶を選ぶ必要があり、 温度による膨張係数の近いものでなくてはならない.
- ●ヘテロ界面:電子デバイスの多くは異物質の薄膜を重ねた多層膜で作られており,異物質間の界面をヘテロ界面といい,その構造は多層膜の物性を左右する重要な因子となる.例えば GaAs と AlGaAs の界面での2次元電子系の生成や,磁性・非磁性多層膜を利用した巨大磁気

抵抗効果素子などでヘテロ界面が主役を演じる.

- ●RHEED 振動:反射高速電子回折(RHEED)における鏡面反射点の強度は、結晶成長中の表面粗 さによって変化する.原子レベルで平坦な場合に最大の反射強度を示すが、2次元核成長様 式によって表面が原子レベルで凸凹しているときには反射強度が弱くなるので、1原子層ず つの成長にしたがって強度が振動し、その振動の回数を数えることで成長した層数を知るこ とができる.
- •水晶振動子膜厚計:圧電体である水晶の結晶に電場を印加すると圧電体に変形が生ずる.水晶片の固有振動数に等しい振動数の交流電場を印加すると共鳴現象がおき,その固有振動数は非常に安定しているので時計に利用されている.この水晶振動子の表面に金属などの物質が蒸着されると固有振動数が低下する.この変化量は蒸着物質の質量に比例するので,共振現象を用いてこの共振周波数の変化を正確に検出すれば蒸着物質の量(密度がわかっていれば膜厚)が測定できる.
- **問26** 電気めっき法と真空蒸着法に関する次の記述のうち, 適切な記述はどれか. 1~5 の番 号で答えなさい.
  - 1. 真空蒸着法では膜厚の制御はできない.
  - 2. 電気めっき法は簡便な方法であるが膜厚の制御ができない.
  - 3. 真空蒸着法では大面積化が不可能である.
  - 4. 真空蒸着法で膜厚を制御するためには超高真空装置を必要とする.
  - 5. 電気めっき法は溶液中で行うため真空装置を必要とせず, 大面積化が可能である.

## **解説:**(技術26) 解答5

- ●真空蒸着法:必ずしも超高真空(10<sup>-5</sup>~10<sup>-9</sup> Pa)を必要としない.残留ガスの影響を受けにくい物質については、蒸発物質原子(分子)の平均自由行程が真空槽の大きさより長ければよいので、高真空(10<sup>-1</sup>~10<sup>-5</sup> Pa)においても真空蒸着が行われる.
- ●電解めっき法:電解めっき法では、溶液中のイオンが電極で中性化されて膜として堆積する. 堆積する膜に含まれる原子数は、ファラデーの法則により中性化されたイオンの電荷Q=1×t に比例する.ここで1は電流、tは電流を流す時間である.膜の堆積速度と膜厚は、それぞれ 電流1と電流を流す時間tにより制御することができる.
- ●薄膜の厚さ測定と制御:真空蒸着法では、水晶振動子を用いた膜厚モニターにより 0.1 nm 程度の精度で膜厚(蒸着物質の面密度)が測定される.この信号を蒸着電源(電流)にフィードバックすることにより膜の成長速度および膜厚の制御を行うことが出来る.
- 間27 ニッケルイオン(Ni<sup>2+</sup>)の濃度が 0.50 mol/lの溶液中から, 表裏の表面積の合計 6.0 cm<sup>2</sup>

(厚さは無視)のステンレス基板上に Ni を 2.5 nm の厚さで電解めっきしたい.次の記述の うち,適切な記述はどれか. 1~5 の番号で答えなさい. ただし,アボガドロ数を 6.0 × 10<sup>23</sup> /mol,ファラデー定数を 10<sup>5</sup> C / mol とし, Ni 原子 1 個の占有面積を 0.25 nm<sup>2</sup>, Ni 1 原子層の厚 さを 0.25 nm とする.

- 1. 0.4 A の電流を 20 秒間流す.
- 2. 0.4 Vの電圧を 20 秒間かける.
- 3. 0.4 mAの電流を 20 秒間流す.
- 4. 0.4 mVの電圧を 20 秒間かける.
- 5. 0.4 A の電流を 10 秒間流す.

## **解説:**(技術27) 解答3

電気めっき法の計算:面積 6.0 cm<sup>2</sup>厚さ 2.5 nm の Ni 膜に含まれる Ni 原子数 n は

 $n = 6.0 \times 10^{14} [\text{nm}^2] \times 2.5 [\text{nm}] / 0.25 [\text{nm}^2] / 0.25 [\text{nm}] = 2.4 \times 10^{16}$ 

n個のNi原子を析出させるために必要な電荷量Qは、(Niイオンは2価であるから)

Q=2×2.4×10<sup>16</sup>×10<sup>5</sup> [C/mol] / 6.0×10.<sup>23</sup>[1/mol] = 8.0×10<sup>-3</sup>[C] = 0.4[mA]×20[s] である.

問28 X線の波長 (λ nm) とエネルギー (*E* eV)の関係を表す式は下記のどれか. 1~5の番号で答えなさい. ただしプランク定数 *h* =6.6×10<sup>-34</sup> J・s, 光速度 *c* = 3.0×10<sup>8</sup> m, 素電荷 *q* = 1.6×10<sup>-19</sup> C とする.

1.  $\lambda = 1.24 \times 10^{3}/E$ , 2.  $\lambda = 1.24/E$ , 3.  $\lambda = 1.24/E^{1/2}$ , 4.  $\lambda = 1.24 \times 10^{-2}/E^{1/2}$ , 5.  $\lambda = 1.24 \times 10^{-2}/E$ 

**解説:**(技術28) 解答1 (基礎3)

基礎2の解説の一部を引用.

電磁波のエネルギーはアインシュタインの関係式E = hv (nは振動数),波長は $\lambda = c/v$ なの で、 $\lambda = hc/E$ . つまり、電磁波の場合、波長はエネルギーに反比例する、プランク定数、光速 度と素電荷の値を代入し、Eを eV 単位で表すと $\lambda = 1.24 \times 10^4/E$  [Å]となる、よって 1 eV のエ ネルギーの光の波長は 1.2 µm、100 eV の光の波長は 12.4 nm となり、電子波よりずっと長いこ とがわかる. 可視光は 400 nm から 750 nm の波長範囲なので、エネルギーは 2 eV 弱から 3 eV 強 の範囲になる. 1Å の波長の X 線は 12.4 keV のエネルギーである.

**問29** エネルギー分散型 X 線分光法(EDS) について適切な記述の組合せはどれか.下の1 ~5の番号で答えなさい.

(a) 半定量分析では,X線の蛍光励起の補正を必要とする.

(b) 同時に多数の元素の分析が可能である.

(c) Si単結晶に微量のLiをドープした半導体検出器では、その冷却が必要である.

(d) 波長分散型 X線分光法 (WDS) に比べて, エネルギー分解能が高い.

1. (c) (d), 2. (a) (b), 3. (a) (d), 4. (b) (c), 5. (a) (c)



X線分光法は、上図(a)波長分散型分光法(Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy, WDS) と(b) エネルギー分散型分光法(Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)に分類できる.

WDS では、分光結晶(湾曲結晶)によるブラッグ反射を利用し、特定の波長の X 線のみを 検出する.上図(a)での回折角  $\theta$  を使って、 $2d \sin \theta = \lambda$ を満たす波長 $\lambda$ の X 線の強度を X 線検 出器で測定する.上図(a)の分光結晶の角度と検出器の位置( $\theta - 2\theta$ )関係を保ちながら $\theta$ を変 えて、1 点ずつそれぞれの $\lambda$ の X 線強度を測定して X 線スペクトルを得る.

一方, EDS では,上図(b)のように,半導体結晶を検出器として使う.その真性領域に X 線 光子が入ると電子正孔対を励起し,その対の数は X 線のエネルギーに比例して多くなるので, 発生する電圧パルスの波高から各 X 線光子のエネルギーを測定することができる.次々に入 射する X 線光子からのパルスをマルチチャンネルアナライザーで測定すればスペクトル全体 を測定し,多元素を同時に分析することができる.検出器結晶として高純度の Si 結晶 (シリ コンドリフト検出器 Silicon Drift Detector, SDD) やLiをドープした Si 結晶が用いられる. Si(Li) 結晶検出器では,Li の拡散・偏析を抑えるため,液体窒素での冷却が常時必要である. SDD では雑音低減のために使用時のみペルティエ素子によって冷却するだけでよい.また,SDD では電極の配置と電圧パルスの増幅のための電界効果トランジスタの配置を工夫することに よって雑音が低減され,Si(Li)型検出器に比べて X 線光子エネルギーの分別時間(時定数)を 短くすることができ,その結果,高計数率の計測が可能である.

31

エネルギー分解能と測定感度は, WDS のほうが EDS より優れているが(下図参照), WDS は測定できる X 線エネルギーの範囲が狭く,機械的駆動機構を要する分光器の設置に制約が 多いのが欠点である.



測定例(試料: 数原子層の Au と Ga が吸着した Si 結晶表面)

電子線マイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer, EPMA)では,元素分析を主目 的としたものであり,特性 X 線検出器に WDS を用いるために定量精度は良いが検出効率が悪 く,より高い照射電流を必要とする.2 次電子像や透過電子像の観察を主目的とする走査電子 顕微鏡(SEM)や透過電子顕微鏡(TEM)には,定性的な組成分析のために EDS を取り付ける ことが多い.TEM-EDS に関しては,分析法各論19または「表面科学」誌 2015 年 8 月号掲載 の例題 57 を参照ください.

透過電子顕微鏡(TEM)における EDS の定量分析; TEM 観察に用いる薄膜試料においては,入 射電子の試料中の拡散はバルク試料ほど大きくない.そのため,X線の吸収や蛍光励起などの いわゆる ZAF 補正を必要としない Cliff-Lorimer 法(薄膜近似法)が提案されている.

シリコンドリフト検出器(SDD);ベルチェ冷凍機(異なる金属を結合し電圧をかけると,接合 点で熱の吸収,放出が起こるベルチェ効果を利用)を用いたシリコン半導体 X 線検出器.液体 窒素冷却のシリコンリチウム半導体検出器に劣らないエネルギー分解能を有し,高計数率測定 が可能である.

- 間30ド・ブロイによれば電子の運動量と波長( $\lambda$ )の間には $\lambda = h/p$ (ここにhはプランク定数, pは運動量)の関係がある.電子のド・ブロイ波長( $\lambda$  nm)と電子のエネルギー(E eV)の 関係を表す式はどれか.1~5の番号で答えなさい.ただし,相対論的な補正を考えないとす る.(プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}$  J・s,素電荷 $q = 1.6 \times 10^{-19}$  C,電子質量m = 9.1×10<sup>-31</sup> kg)
  - 1.  $\lambda = 1.2 \times 10^{3}/E$ , 2.  $\lambda = 1.2/E$ , 3.  $\lambda = 1.2/E^{1/2}$ , 4.  $\lambda = 1.2 \times 10^{-2}/E^{1/2}$ , 5.  $\lambda = 1.2 \times 10^{-2}/E$
- **解説**:(技術30) 解答3 (基礎4) 基礎4の**解説**を引用.

ド・ブロイの式 $p = h/\lambda$ ,および波数と波長との関係 $k = 2\pi/\lambda$ から $p = hk/2\pi$ と書け、これ をベクトルで書くと $\vec{p}=h\vec{k}/2\pi$ となる.一方、エネルギーEと運動量pとの関係は $E = p^2/2m$ であり、また加速電圧VのときにはE = eV(eは素電荷)と書けるので、

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2mE}\right)^{1/2} = \left(\frac{h^2}{2meV}\right)^{1/2}$$

プランク定数,電子の質量,素電荷の値を代入すると $\lambda = (150.4/V)^{1/2}$  [Å]となる.よってE = 150eVのときに $\lambda = 1$  Å, E = 15 keV で $\lambda = 0.1$  Å となる.数値はともかく,波長がエネルギーの平方根に反比例することが重要.

**問31** 電子の検出に用いられる代表的な検出器だけをすべて含む組合せはどれか.下の1~5 の番号で答えなさい.

(a) シンチレータ+光電子増倍管, (b) 光電子増倍管,

(c) チャンネルトロン, (d) 半導体検出器

1. (a) (c) (d), 2. (b) (c) (d), 3. (a) (c), 4. (b) (d), 5. (c) (d)

**解説:**(技術31) 解答1

- ●シンチレータ+光電子増倍管:シンチレーション検出器とも呼ばれる. X線,電子,イオンな どが蛍光体に入射すると蛍光が発生する.この蛍光を光電子増倍管に導き,最終的には電流 (パルス)として観測する.
- ●光電子増倍管:入射した光(可視光が多い)を真空中に置かれた光電面に導き,発生した光 電子に電界を加えて加速しながら多段の二次電子発生面により電子数を増倍させたのち,電 流として観測する.
- ●チャンネルトロン:入射電子による二次電子に電界を加え加速して,二次電子のなだれ発生 により電流増幅を行う.
- ●半導体検出器:半導体の pn 接合における空乏層に入射した X 線や電子は、ほぼそのエネルギーに応じた数の電子-正孔対を発生させる.電子-正孔対は空乏層の電界によってそれぞれ n型および p型領域に輸送され、電流が流れる.この電流の大きさは発生した電子-正孔対に比例する.電子を検出する場合にはシリコンの浅い pn 接合を用いる.電子や X 線が入射しないとき流れる暗電流を抑制するため冷却されることがある.(参考:APD)
- 間32 電子顕微鏡の電子源として主にタングステン(W) ヘヤピン型, LaB<sub>6</sub>単結晶型, ショットキー型, 冷陰極電界放出型電子源が用いられている.次の記述のうち適切なものだけをすべて含む組合せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.

(a) 輝度:小→大

W ヘヤピン型, LaB<sub>6</sub>単結晶型, ショットキー型, 冷陰極電界放出型
(b) ビーム径: 大→小

W ヘヤピン型, LaB<sub>6</sub>単結晶型, ショットキー型, 冷陰極電界放出型 (c) 電子のエネルギー幅:小→大

W ヘヤピン型, LaB<sub>6</sub>単結晶型, ショットキー型, 冷陰極電界放出型 (d) ビーム径:小→大

W ヘヤピン型, LaB<sub>6</sub>単結晶型, ショットキー型, 冷陰極電界放出型 (e) ビーム電流の安定性:不良 → 良

W ヘヤピン型, LaB6単結晶型, ショットキー型,冷陰極電界放出型

- 1. (a) (b), 2. (b) (c) (e), 3. (a) (c) (d), 4. (a) (b) (c) (e), 5. (c) (d) (e)
- 解説:(技術32) 解答1 準備中
- **問33** 磁気レンズの収差について適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか.下の1~5の 番号で答えなさい.
  - (a) 凹レンズの働きをするものだけなので球面収差を補正することはできない.
  - (b) 球面収差はレンズの中心軸から離れた部分を通過する電子ビームに対する焦点距離が中 心軸付近を通過する電子ビームに対する焦点距離に比べて短くなるために生じる.
  - (c) 色収差は電子線のエネルギー分布幅, 加速電圧の変動, および試料を通過する電子がエネ ルギーを失うことなどが原因である.
  - (d) 非点収差はレンズの均一性や非対称性,汚れ,試料の磁性などによりレンズの磁場の軸対称性が崩れて,入射電子が一点で焦点を結ばなくなることによる.

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (d), 3. (a) (c) (d), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (d)

 解説:(技術33)
 解答4

 準備中

**間34** 金属表面に印加した電界強度 *F* [V/nm]とそれによって放出された電流値 *I* [A]の関係を, 縦軸 ln(*I*/*F*<sup>2</sup>), 横軸 *I*/*F* としたグラフは Fowler-Nordheim プロット(F-N プロット) と呼ばれ, 電界電子放射の電流-電界特性として知られている. Fowler-Nordheim プロットの概形として 適切な図はどれか. 1~5の番号で答えなさい.



解説:(技術34)解答2(基礎45)基礎45の展答1

電界電子放出:金属など導体の表面に十分に強い電界が加えられたとき,導体内から電子が 放出される現象.金属などの導体内から電子を外部に放出するには,仕事関数(基礎40の解 説参照)以上のエネルギーを電子に与えなければならないが,表面に充分強い電界が存在する と電子を導体内に閉じ込めているエネルギー障壁が薄く(<1 nm)なり,電子がその障壁をト ンネル効果によって透過出来るようになる.(表面科学会編「新版 表面科学の基礎と応用」(エ ヌティーエス,2004年), pp.806参照)

このとき観測される電流 *I* は Fawler-Nordheim の式  $I=AF^2\exp(-B\varphi^{3/2}/F)$  で近似的に表される. ここで *F* は電界,  $\varphi$  は仕事関数, A および B は定数である. 電界 *F* は導体に加えられる電圧 *V* に比例するから,  $I=A'V^2\exp(-B'\varphi^{3/2}/V)$  ともあらわされる.

平坦な面に強電界を加えることは難しいが,鋭く尖った針状電極に負の高電圧(数 kV)を加えると,針状電極先端には容易に  $10^{10}$  V/m 程度の強電界を発生させることができ,電界電子放出が生じる.電界電子放出が生じているとき,観測される電流を *I*,印加電圧を *V*(電界 *F*)として,1/V(または 1/F)を横軸に, $I/V^2$ ( $I/F^2$ )の対数を縦軸とした図(Fawler-Nordheim プロット, F-N プロット)を描くと直線の関係が得られる.この傾きは仕事関数  $\varphi^{3/2}$ に比例する.

問35 次の文章中の (a)~(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5の番号で答え なさい.

X 線光電子分光法(XPS)の分光器は、( a )が一般的に用いられており、インプット(静 電)レンズで分光器に入る電子のエネルギーを( b )するため、運動エネルギーが( c )、 そのエネルギー分解能は( d ).

1.	(a) 阻止電場型,	(b) 加速,	(c)大きくなると,	(d) 高分解能化する
2.	(a) 静電半球型,	(b) 加速,	(c)変わっても,	(d)変化しない
3.	(a) 静電半球型,	(b) 一定に,	(c)変わっても,	(d)変化しない
4.	(a) 円筒鏡型,	(b) 加速,	(c) 小さくなると,	(d) 劣化する
5.	(a) 円筒鏡型,	(b) 一定に,	(c)変わると,	(d) 大きく変化する

## **解説:**(技術35) 解答3

(分析法各論53)

インプット

試料 真空槽 外側半球

y线合管

マルチチャンネル

右図に X 線光電子分光装置の概略図を示す. X 線管(またはシンクロトロン放射光)からの X 線が試料を照射すると光電効果によって光電子が試料表面から放出される. それをインプットレンズによって集め,適切なエネルギーまで加減速して中心エネルギーを決められた値にして電子分光器に入れる.

現在使われている電子分光器の多くは静電同心半球型ア ナライザー(Concentric Hemispherical Analyzer)である.こ

れは他の型の電子分光器に比べて高分解能が得られ,かつ「明るい」(検出効率が高い).内 側半球に+の電位,外側半球に—の電位を印加し,両者の間の電圧を $V_0$ とすると,電極間に 作られる電場は球対称となる.半球の中心からの距離をrとすると,クーロン力の「逆自乗 則」と同じ $1/r^2$ となる.この場合,電子の軌道は,ケプラーの法則に従う惑星の軌道と同じ になる.ケプラー運動では,特定の条件を満たす軌道(アナライザーの中心軌道)のみが円 軌道で,それからずれると楕円軌道か放物線軌道となる.内側半球と外側半球の半径をそれ ぞれ $R_1$ と $R_2$ とすると,  $(R_2 + R_1)/2$ のちょうど真ん中の軌道を描く電子のエネルギー $E_{kin}$ は次 の式で書ける.

$$E_{kin} = \frac{eV_0}{R_2/R_1 - R_1/R_2}$$

これより低い運動エネルギーの電子は内側に曲げられ,高いエネルギーの電子は外側の軌道 を通るので,出射側でエネルギーに応じて動径方向に分散する.現在の電子分光器では,2次 元検出器(マルチチャンナルプレート)が使われており,動径方向に分散したエネルギース ペクトルと同時に放出角(つまり運動量の表面平行成分)分布をいっぺんに取ることができ
る.

中心エネルギー (pass energy) が $E_{kin}$ のとき,エネルギー分解能は,

$$\Delta E_{kin} = \frac{\omega E_{kin}}{R_1 + R_2}$$

と書けるので(wは分光器の入射スリットの幅), *E<sub>kin</sub>が常に一定になるように、インプットレンズで加減速すると、常に同じ分解能でエネルギー分析できる*.

X線のエネルギーを hv, 試料の仕事関数を  $\phi$ ,  $E_b$ を放出される前に電子がいた電子状態の フェルミ準位から測った束縛エネルギーとすると、エネルギー保存則によって、電子分光器 で測定される光電子のエネルギー $E_{kin}$ から束縛エネルギーを求められる;

 $E_b = h\nu - E_{kin} - \varphi$ 

内殻準位からの光電子を検出して、その*E*bを求めることによって、(1)元素分析、(2) バンド湾曲、(3)化学環境、などの情報を得ることができる.

内殻準位の*E*<sub>b</sub>は元素固有の値なので、元素分析ができることになる.また、半導体の場合、 表面近傍でバンド湾曲が起こっていることがあり、そのときには、

内殻準位のエネルギーがシフトする.右図は,Si(111)-7×7 清浄表面から測定した Si 2p の内殻準位光電子スペクトルである.スピン軌 道相互作用によって 2p<sup>1/2</sup>と 2p<sup>3/2</sup>に分裂している.この表面に銀を1 原子層蒸着して Si(111)-√3×√3-Ag 表面構造にすると,同じ形を保っ たまま光電子ピークが 0.6 eV ほど束縛エネルギーが浅い方向にシフ トしている.これは,表面直下で上向きのバンド湾曲が行ったこと を示している.

また,内殻準位のスペクトルを高分解能で測定すると,2つ以上 の成分に分裂していることがある.これは,化学状態を反映した

「chemical shift」と言われる現象である.同じ元素の原子でも化学 的環境の異なる結合状態をとっているときには,内殻準位の束縛エ ネルギーが微妙にずれることに起因する.



Si 2p 内殻準位光電子ス ペクトル (S. Kono, et al., Phys. Rev. Lett. 58, 1555 (1987)より転載).

**問36** 透過電子顕微鏡の対物レンズの収差について適切な記述の組合せはどれか.下の1~5 の番号で答えなさい.

(a) 球面収差は対物絞りの孔径を大きくするほど大きくなる.

- (b) 球面収差は電子顕微鏡の分解能に大きな影響を与える.
- (c) 加速電圧の変動は球面収差の原因となる.
- (d) 絞りの汚れは対物レンズの収差の原因にはならない.

1. (a) (c), 2. (a) (d), 3. (b) (c), 4. (b) (d), 5. (c) (d)

**解説**:(技術36) 解答4 分析法各論16の**解説**を参照.

問37 次の文章中の (a)~(f) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5 の番号で答え なさい.

(分析法各論16)

結晶性試料に電子が入射すると、( a )現象によって特定の方向に強く曲げられる電子が ある.この電子が対物絞りでカットされて生じるのは( b )コントラストである.( c ) 薄膜を1万倍程度で撮影した像においては、このコントラストが支配的である.試料をまっすぐ に通過した電子波と試料で曲げられた電子波が対物絞りを通過した後に( d )する結果生じ るのが( e )コントラストである.( f )像のコントラストはこの典型的な例である.

1. (a) 散乱,	(b)回折,	(c) 金属,	(d)回折,	(e) 散乱,	(f) 結晶格子
2. (a) 干渉,	(b)位相,	(c) 金属,	(d)回折,	(e)回折,	(f) 明視野
3. (a) 回折,	(b) 散乱,	(c)アモルファス,	(d) 散乱,	(e) 透過,	(f) 暗視野
4. (a) 回折,	(b)回折,	(c) 金属,	(d)干渉,	(e)位相,	(f) 結晶格子
5. (a) 散乱,	(b) 透過,	(c) 絶縁体,	(d)干渉,	(e)回折,	(f) 結晶格子

解説:(技術37) 解答4
結晶性試料に電子波が照射されると,
図1に示すように,結晶格子が回折格子のはたらきをして波の回折が起きる.
個々の原子によって散乱されて生じる球面波が重なって干渉し,特定の方向に強い波が生じることを回折という.定性的にはホイヘンスの原理で理解できる.
図のように回折波の進む方向を20とし,結晶の格子定数をdとすると,Braggの公式2dsinθ=nλ(nは整数,λは電子波の波長)が成り立つ. n=0の波は特に透過波と言われ,結晶性に依らず必ず生じる.

(分析法各論17)



これら透過波と回折波をレンズに入れ

ると、図2に示すように、後焦点面(レンズから焦点距離だけ離れた位置)に回折パターン が形成され、その後ろの像面(スクリーン)に実像が結ばれる.図2からわかるように、回 折パターンの中心の点(00 スポット)は透過波からできており、回折波はそれぞれの回折ス ポットを形成している.透過波と回折波が像面上で重なって干渉パターンができるが,それ が実像に他ならない.

後焦点面に絞り(アパーチャー,対物絞りと呼ばれる)を入れて特定の回折スポットだけ を選択(または除去)すると,実像において,その回折波を生じた箇所が明るく(暗く)な るので,微粒子などの局所的な結晶構造などを同定できる.このようにして作ったコントラ ストを回折コントラストという.透過波だけを絞りで選んで回折波を除いて結像させたもの を明視野像という.絞りの位置をずらせて特定の回折スポットのみで結像させた場合を暗視 野像といい,特定の結晶を観察したり,格子欠陥の解析に用いたりする.

図3はスチールのなかの転位の TEM 像である.転位近傍で格子が歪み Bragg 回折条件が少しずれるために、その回折波をつかった暗視野像では線状に暗く観察される.回折コントラストの例である.

結晶試料の1つの格子面からの回折波と透過波との2つの波だけを対物絞りで選んで実像 を得ると、像面ではそれら2つの波の干渉縞となり、それは格子の面間隔に対応した像とな っており、格子縞と呼ばれる.また、多数の回折波を取り込んで結像させると結晶格子の単 位格子内の原子配列を示す高分解能像が得られるが、それは結晶格子像と呼ばれる.ただし、

焦点ずれによって像が変わ るので,原子配列の直接的 な像とは限らない.このよ うな回折波との干渉による 像のコントラストを一般に 位相コントラスト呼ぶ.

図4は, 直径 30 nm 程度 の Pd 微粒子の高分解能 TEM 像である. よく見ると 細かな格子状の模様が見え るが, これが結晶格子像で ある.



図 3. スチールのなかの転位の TEM 像. Wikimedia Commons (Wikityke at the English language Wikipedia)より転載.



図 4. Pd 多重双晶粒子の TEM 像. Wikimedia Commons (P. Fraundorf)から転載.

- **問38** 金属試料を透過電子顕微鏡観察するときに電子照射損傷を少なくするために有効な方法に関する適切な記述の組合せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.
  - (a) 加速電圧を低くする.
  - (b) 電子線を収束して像を明るくする.
  - (c) 試料の厚さをできるだけ薄くする.
  - (d) 小さな孔径の集束絞りを用いる.

1. (a) (b), 2. (b) (c), 3. (c) (d), 4. (a) (d), 5. (a) (c)

解説:(技術38)解答4(分析法各論18)分析法各論18の解説を参照.

- **問39** 結晶材料の透過電子回折について適切な記述の組合せはどれか.下の1~5の番号で答 えなさい.
  - (a) 結晶格子面間隔が大きいほど回折スポットの間隔は小さくなる.
  - (b) 回折現象は試料による電子の吸収によって生じる.
  - (c) 回折スポットの位置は加速電圧を変えても変化しない.
  - (d) 電子顕微鏡における回折図形は対物レンズの後焦点面に形成される.
  - 1. (a) (b), 2. (a) (c), 3. (a) (d), 4. (b) (d), 5. (c) (d)

**解説**:(技術39) 解答3 (分析法各論20) 分析法各論20の**解説**を参照.

- **問40** 中エネルギーイオン散乱法に関する適切な記述の組合せはどれか.下の1~5の番号で 答えなさい.
  - (a) 表面障壁型の半導体検出器が使われる.
  - (b) 静電型もしくは磁場型のアナライザーが使われる.
  - (c) 入射イオンには Ne や Ar イオンが使われる.
  - (d) 高エネルギーイオン散乱法よりも, 表面に敏感である.
  - (e) 同一照射量では, 高エネルギーイオン散乱法よりも試料の照射損傷が大きい.
  - 1. (a) (b) (c), 2. (a) (c) (d), 3. (b) (c) (d), 4. (b) (d) (e), 5. (c) (d) (e)

**解説:**(技術40) 解答4 (分析法各論68)

数 10 keV~数 100 keV の中エネルギー領域のイオンを用いるイオン散乱(中エネルギーイ オン散乱, Middle Energy Ion Scattering, MEIS) では、トロイダル型アナライザ(静電アナライザ) と二次元検出器を用いてエネルギースペクトルと角度スペクトルが同時に得られるように設 計されている.磁場型アナライザと1次元検出器を用いてエネルギースペクトルを高い分解能 と感度で測定する場合もあり、特に、高分解能ラザフォード散乱と呼ばれることもある.

表面障壁型の半導体検出器では、イオンが通過する際に電子-正孔対を生じる空乏層までイ オンが到達しないので、中低エネルギーイオンの検出には向いていない.イオンの種類とし ては水素(プロトン)やヘリウムを使うことが多い. 高エネルギーイオン散乱(High Energy Ion Scattering, HEIS, MeV 領域のイオンを使用)よりもエネルギー分解能が高く,表面1原子層の識別も可能である.

イオン散乱における試料損傷は固体中におけるイオンのエネルギー損失の大きさに比例する. イオンが固体中を通過するとき,固体中の電子との非弾性衝突による励起やイオン化過程によってそのエネルギーを失う.このときイオンが失うエネルギーはイオンが通過した距離に比例する.この単位距離当たりに失うエネルギーがわかれば,エネルギースペクトルを深さスケールに変換することができる. MEIS や HEIS に用いられる水素やヘリウムイオンのエネルギー損失のピークは概略100 keV から1 MeV の間にあることから,同一照射量では,MEIS の方が HEIS より試料損傷が大きいといえる.

**問41** 低エネルギーイオン散乱分光法について適切な記述の組合せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.

- (a) 静電型または飛行時間型のアナライザーが使われる.
- (b) 表面原子配列に敏感である.
- (c) 入射イオンには He や Ne イオンなどが使われる.
- (d) 表面障壁型の半導体検出器が使われる.
- (e) 高エネルギーイオン散乱法よりも定量精度が高い.
- 1. (a) (b) (c), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

**解説:**(技術41) 解答1 (分析法各論69)

低エネルギーイオン散乱では、電場や磁場と位置検出器を用いた検出システムもしくは飛行 時間型の検出系が用いられる.表面障壁型の半導体検出器では、イオンが通過する際に電子-正 孔対を生じる空乏層までイオンが到達しないので、低エネルギーイオンは検出できない.入射 イオンには He や Ne が良く使われ、これらの他にも、散乱強度を上げるためや元素識別能を上 げるために Ar や Kr などが使われる.散乱イオンを電場や磁場を用いた検出システムを用いて 分析する場合、定量精度は散乱イオンの価数分布(中性、1 価、2 価、・・・)に依存する.散 乱断面積についても核電荷の電子による遮蔽計算精度に依存することなどの問題があるため、 通常、高エネルギーイオン散乱よりも定量精度は悪い.イオンのエネルギーが低いほど、シャ ドウコーンやブロッキングコーンの影響が明瞭に現れること、内部まで侵入した散乱イオンは 中性化確率が高くなるために検出確率が下がることなどから、低エネルギーイオン散乱は表面 原子配列に敏感であるといえる.

低エネルギーイオン散乱(Low Energy Ion Scattering, LEIS)では,数100 eV から数 keV のエネルギー領域のイオンビームを使い,電場や磁場によるビームの偏向と位置検出器を用いた検出システム,もしくは飛行時間型の検出系が用いられる.入射イオンには He や Ne が良く使わ

れるが、散乱強度を上げるためや元素識別能を上げるために Ar や Kr なども使われる. 電場や 磁場を用いた検出システムを使う場合,定量精度は散乱イオンの価数分布(中性,1 価,2 価,・・・)に依存する. 散乱断面積についても核電荷の電子による遮蔽計算精度に依存するこ となどの問題があるため、通常,LEIS は HEIS よりも定量精度は悪い. イオンのエネルギーが 低いほど,シャドウコーンやブロッキングコーンの影響が明瞭に現れること,内部まで侵入し た散乱イオンは中性化確率が高くなるために検出確率が下がることなどから,LEIS は表面原子 配列に敏感であり,実空間での構造解析手法となる.

LEIS は, ISS, ICISS, CAICISS, TOF-ICISS 等の総称である. 通常のイオン散乱分光(Ion Scattering Spectroscopy, ISS) では散乱角が 90 度付近の散乱角で測定されているのに対し, ICISS

(Impact Collision Ion Scattering Spectrometry, 直衝突イオン散乱分光)では,180 度方向に後方散 乱されたイオンを測定する.ISS の 90 度散乱と比べ,構造解析が容易(直感的に理解しやすい) であるが,180 度散乱であるために散乱強度は低くなる.CAICISS(Co-Axial ICISS)は飛行時 間型(TOF)-ICISS と原理的に同一であるが,発明者により異なる名前が付けられたものであ る.

HEIS や MEIS が主に組成分析に用いられるのに対して, LEIS は主に構造解析手法として使われる.

イオン散乱の基礎に関しては,基礎58,59(表面科学会誌 2015年2月号掲載例題44 お よび例題45)の解説を参照してください.

**問42** 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5 の番号で答えなさい.

原子間力顕微鏡(AFM)のカンチレバーは,通常( a )から微細加工技術で作られる.そのため,カンチレバー先端の突起の材料は,通常,( b )から出来ている.しかし,( c ) で作製された探針もある.また,( d )測定に用いられる( e )探針のように,様々な用途に合わせた特殊な材料をコートした探針もある.

(a) シリコンウェハー, (b) シリコン, (c) シリコンナイトライド, (d) 熱伝導, (e) 水晶
 (a) 水晶, (b) 水晶, (c) 窒化ガリウム, (d) 磁気力, (e) 磁性薄膜
 (a) シリコンウェハー, (b) シリコン, (c) ガラス, (d) 熱伝導, (e) 水晶
 (a) ガラス, (b) ガラス, (c) ダイヤモンド, (d) 導電性, (e) PtIr
 (a) シリコンウェハー, (b) シリコン, (c) シリコンナイトライド, (d) 磁気力, (e) 磁性薄膜

解説:(技術42)解答5(分析法各論28)分析法各論28のの解説を参照.

**問43** 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5の番号で答えなさい.

アスペクト比が大きい溝を原子間力顕微鏡(AFM)で測定する場合は,長さと直径の比が ( a ) 探針を持つ特殊なカンチレバーや探針先端に( b ) を付けたカンチレバーなどが 使われる.また,( c )引力領域で原子分解能を得る場合は,( d )力を減らすように先 端曲率半径が( e )以下の鋭く尖らす処理を行った探針が使われる.

- 1. (a) 小さい, (b) 金薄膜, (c) 強い, (d) 短距離, (e) 数 10nm 2. (a) 小さい, (b) カーボンナノチューブ, (c) 微弱な, (e) 数 nm (d) 短距離, 3. (a) 小さい. (b) 金薄膜. (c) 強い, (d)長距離, (e) 数 nm 4. (a) 大きい, (b) カーボンナノチューブ, (c) 微弱な, (d) 長距離, (e) 数 nm 5. (a) 大きい, (b) カーボンナノチューブ, (c) 微弱な, (d) 短距離, (e) 数 10nm
- **解説:**(技術43) 解答4 (分析法各論29)

正解を挿入した問題文が解説となる.

**問44** 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5の番号で答えなさい.

走査トンネル顕微鏡(STM)では( a ) 探針先端と( b ) 試料表面を二つの電極として、両電極間に流れるトンネル電流を測定している.トンネル電流は、片側の電極のフェルミ面近傍の電子が他方の電極のフェルミ面近傍の( c ) 準位に電子がトンネルすることにより流れる.そのため、トンネル電流は片側の電極のフェルミ面近傍の電子数に( d ) し、その電子数はフェルミ面近傍の電子の状態密度と電子のフェルミ分布関数の( e ) で決まる.

1.	(a) 導電性,	(b) 導電性,	(c)空いている,	(d) 比例,	(e)積
2.	(a) 絶縁性,	(b) 導電性,	(c) 詰まっている,	(d)依存,	(e) 差
3.	(a) 絶縁性,	(b) 絶縁体,	(c)詰まっている,	(d) 関係,	(e) 差
4.	(a) 導電性,	(b) 導電性,	(c) 詰まっている,	(d) 比例,	(e) 積
5.	(a) 絶縁性,	(b) 導電性,	(c)空いている,	(d) 比例,	(e) 積

**解説:**(技術44) 解答1 (分析法各論30)

STM では探針-試料間電流を用いるので,探針も試料もある程度の導電性をもっている必要 がある.たとえば,試料表面がごく薄い絶縁体で被覆された金属結晶の場合,電子がトンネル して流れるのであれば STM 測定が可能である.

トンネルギャップでの電子のトンネル現象を微視的にみれば,一方の電極(たとえば試料) の占有状態にある電子が他方の電極(たとえば探針)の空状態(非占有状態)に入ることにな る.あるエネルギーでの占有状態にある電子の数は、そのエネルギーでの状態密度と、その状態を電子が占有する確率を表すフェルミ分布関数の積で表せる.フェルミ分布関数は温度によって変化するので、たとえば試料が半導体の場合、室温でトンネル電流が流れて測定可能であったが、低温に冷却するとトンネルする電子が無くなり、測定不能になる場合もある.

- **問45** 原子間力顕微鏡(AFM)とケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)について,次の 記述のうち適切な記述の組合せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.
  - (a) AFM は、プローブ先端と試料表面の原子間に働く力を測定するものであり、測定原理 上プローブや試料の導電性を必要としない.
  - (b) KFM は、プローブと試料表面の仕事関数差(静電気力)を測定するものである.
  - (c) AFM も KFM も, プローブ先端の曲率半径が大きいほど高い面内分解能が期待できる.
  - (d) AFM も KFM も測定環境の湿度(試料表面に吸着する水分)に影響されにくい.
  - (e) AFM では、雰囲気を制御しながら導電性プローブを用いて電圧を印加することによっ て局所的な試料表面の加工(酸化・エッチングなど)が可能となる.
  - 1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (c) (d), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)
- **解説:**(技術45) 解答2

準備中

問46 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5の番号で答え なさい.

一般に低速電子線は表面敏感なので、表面の振動分光として( a )がよく用いられるが、赤 外吸収やラマン散乱を用いても配置の工夫をすれば表面敏感な測定が可能となる. 例えば、金属 ナノ微粒子や薄膜に現れる( b ) 共鳴や、( c )検出器などの高感度イメージ検出器を利 用することによって、最表面や、単分子レベルのラマン散乱の検出が可能となることが知られて いる. 通常の配置における測定では( b ) 共鳴が光学的に励起できないことから、誘電体の ( d )を用いた手法や、金属表面の( e )を利用することによって( b )を励起する ことが行われる.

1. (a) HREELS,	(b) プラズモン,	(c) CCD,	(d) 屈折,	(e) 微細な凹凸
2. (a) HREELS,	(b) プラズモン,	(c) CCD,	(d) 全反射,	(e) 微細な凹凸
3. (a) UPS,	(b) エキシトン,	(c) APD,	(d) 全反射,	(e) 微細な凹凸
4. (a) XPS,	(b) バンド,	(c) APD,	(d)ブリュスター角,	(e) 平坦性

5. (a) HREELS, (b) エキシトン, (c) CCD, (d) ブリュスター角, (e) 平坦性

**解説:**(技術46) 解答2 (基礎82 分析法各論99)

分析法各論93,99の解説を参照.

HREELS:単色化した低速電子(数~10eV)を試料に照射し、散乱される電子のエネルギー分析を行うと弾性散乱ピークの低エネルギー側に、表面振動過程の励起によってエネルギーを失った電子による損失ピークが観測される.表面振動励起による非弾性散乱過程には、双極子散乱,衝突散乱および共鳴散乱がある.その特徴は:

☆表面吸着種,吸着位置・構造,吸着子間相互作用,反応中間体および反応経路に関する情報 が得られる.

☆赤外吸収, ラマン散乱などの他の振動分光学的手法よりも高い表面感度(単分子層の 0.1%検 出可能)を持っている.

☆原則として、すべての振動モードの測定が可能である.

☆双極子散乱,衝突散乱の選択則を用いて,表面吸着種の対称性に関する情報が得られる.

☆入射電子は低速で小電流(<10<sup>-9</sup>A)のため、電子照射による表面の損傷は極めて少ない.

CCD:電荷結合素子(Charge Coupled Device)の略. CCDは MOS 構造半導体の一種で、シリコン基板表面の酸化膜上に多数の電極を設け、各電極に隣同士で異なる電圧を与えることによりポテンシャルウェルを作り出し、これを利用して電荷を保持できるようにしている.

# **問47** 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5の番号で答えなさい.

表面における赤外領域の吸収を高感度に測定するためには,感度よく測定できる配置を選ぶ必要がある.金属表面の( a )を用いる高感度反射法では,金属の屈折率と表面膜の屈折率を考慮して高感度な角度を選択する.この時反射率は偏光方向によって大きく変化し,表面の法線ベクトルと入射ベクトルのなす平面に対して偏光方向が( b )な( c ) 偏光で励起すると感度が良く,それに垂直な偏光では表面はほとんど観測されない.この差を利用して両偏光の反射率の差から表面の寄与を見積もることができる.一方で,全反射分光法では誘電体と真空境界の全反射を利用している.( d )の多重反射を利用して強度を稼ぐこともでき,赤外領域で透明な( e )などがよく用いられる.

1.	(a) 外部反射,	(b) 垂直,	(c) s,	(d) ミラー対,	(e) Si
2.	(a) 外部反射,	(b) 平行,	(c) p,	(d) プリズム,	(e) Si
3.	(a) 弾性散乱,	(b) 平行,	(c) p,	(d) ミラー対,	(e) Ag
4.	(a) 内部反射,	(b) 平行,	(c) s,	(d)プリズム,	(e) グラファイト
5.	(a) 内部反射,	(b) 垂直,	(c) p,	(d)プリズム,	(e) SiO <sub>2</sub>

**解説:**(技術47) 解答2 (分析法各論100)

基礎14の解説の一部を引用.

赤外反射法は、金属、半導体などの鏡面上に吸着した化学種の振動のうち、表面に垂直な振 動成分が赤外光と強く相互作用(表面選択律)し、高感度でスペクトルを得る.

全反射吸収スペクトル法は、赤外線がプリズム内を全反射する際にプリズムの外側にわずか にしみだす光を利用する.入射角やプリズムの屈折率を変えることにより、薄膜などの深さ方 向の分析もできる.プリズムには赤外光が透過する Si を用いることが多い.

**間48** 次の文章中の(a)~(e)に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.

マイケルソン干渉計を用いて,分割した2つの光の光路差をスキャンしながら,干渉した光の 強度を測定することで(a)を得,それを(b)することによりスペクトルを得る手法は 市販の赤外分光計で良く用いられる.この手法はスキャンする(c)取れば高分解能でスペ クトルを検出することができ,また,高次の回折効果を考える必要がないので,(d)スペク トルの測定を行う際に有利である.また,同様の手法を(e)に応用することも可能である.

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1. 電場波形,	フーリエ変換,	間隔を細かく,	低周波数,	光電子分光
2. インターフェログラム	ゝ, ラプラス変換,	間隔を細かく,	広帯域,	ラマン散乱分光
3. 電場波形, ノ	レジャンドル変換,	距離を長く,	低周波数,	光電子分光
4. インターフェログラム	<b>、</b> , フーリエ変換,	間隔を細かく,	広帯域,	ラマン散乱分光
5. インターフェログラム	、、フーリエ変換、	距離を長く,	広帯域,	ラマン散乱分光

**解説:**(技術48) 解答5 (分析法各論101)

分析法各論101の解説を引用.

赤外(Infrared, IR)吸収分光法では、赤外線を試料に照射し、透過または反射された強度の 周波数依存性を測定して吸収スペクトル(IR スペクトル)を得る.用いる赤外線の波長領域 は通常 2.5~25 μm(波数 4000~400 cm<sup>-1</sup>)である.この領域の光を物質に照射すると、特定の 分子や化学結合の固有振動数と同じ周波数の IR が強く吸収されるため、分子の同定や構造の 情報を得ることができる.横軸に光の波長や波数、縦軸に透過率(%T)、反射率(%R)また は吸光度(Abs)などにしたものが IR スペクトルである.赤外吸収が起こるためには分子振 動による双極子モーメントの変化が必要であり、例えば酸素分子(O<sub>2</sub>)は等核二原子分子で あるため分子振動による双極子モーメントの変化は生じないので、赤外吸収は起きない(こ のような分子はラマン分光法で測定可能).これに対して一酸化炭素分子(CO)や二酸化炭 素分子(CO<sub>2</sub>)では分子振動による双極子モーメントの変化が生じるため吸収ピークが観測される.

赤外吸収分光装置は、分散型分光光度計とフーリエ変換型分光光度計(FTIR)の2種類に大 別される.分散型は、試料を透過した後の光を回折格子により分散させ、各波長の強度を順 次検出器で検出する.

FTIR では、連続スペクトルを持つ赤外光源からの光をマイケルソン干渉計に入れ、移動鏡 を動かすことによって生じる光路差が波長によって異なるので、移動鏡の位置により異なる 光の干渉波が得られる.移動鏡の各位置における干渉波の信号強度分布(インターフェログ ラムと呼ぶ)を測定し、それをフーリエ変換することで、各波数成分の光の強度分布、つま り通常のスペクトルに分離できる.この計算はコンピュータで高速に処理できる.つまり、 分散型分光光度計の回折格子の代わりに、干渉波を計算で分光し、IR スペクトルを測定する 装置が FTIR である.その干渉波を試料に照射し、透過した光のインターフェログラムから試 料の吸収スペクトルが得られる.通常、IR スペクトルは、試料が無い場合のスペクトル(バ ックグランドスペクトル)と試料がある場合のスペクトル(サンプルスペクトル)の比によ って縦軸を透過率として表わす.

FTIR は分散型と比較した場合に以下の利点をもつ. ①多波長同時検出のため短時間で IR スペクトルが測定可能. ②スリットを使っていないので明るく,結果として高 S/N の IR スペクトルが得られる. ③ He-Ne レーザーなどを利用して鏡の位置を正確にモニターするため波数精度が高い. また,移動鏡の移動距離を長くすればフーリエ変換による波数精度が上がる.

- ・マイケルソン干渉計:アルバート・マイケルソンが発明した最も一般的な干渉法用光学機器である.光のビームを2つの経路に分割し、反射させて再び合流させることで干渉縞を生み出す.2つの経路の長さを変えたり、経路上の物質を変えたりすることで様々な干渉縞を検出器上に生成することができる.
- インターフェログラム:広い波長分布(あるいは周波数分布)をもつ光源から出る複数の光 束が干渉計という分光器を経て一括干渉された合成波形のこと.インターフェログラムをフ ーリエ変換することにより各周波数成分に分解することができる.
- フーリエ変換分光光度計:赤外吸収分光装置は分散型分光光度計とフーリエ変換型分光光度計の2種類に大別される.分散型分光計ではダブルビームとすることによってスペクトル測定時の二酸化炭素や水蒸気などの測定環境の変動を補償することは可能であるが、シングルビーム方式フーリエ変換赤外分光計では測定環境の変化を十分に補償できず、二酸化炭素や水の赤外吸収がバックグラウンド信号として現れることもある.しかし、材料の表面分析などでは明るい光学系をもつフーリエ変換赤外分光計が有利である.

問49 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5 の番号で答えなさい.

ラマン散乱分光はフォノンによるレーザー光の散乱スペクトルを測定するものであり、レーザ ーと同じ周波数を持った( a ) 散乱光からフォノンの周波数分だけずれた波長の光を検出す る.励起レーザーは( b ) や( c ),分光器などを用いてカットされ、周波数シフトした 光だけが検出される.元のレーザーよりも( d ) 周波数の散乱光をアンチストークス光, ( e ) 周波数の散乱光をストークス光という.

1. (a) レイリー, (b) スーパーノッチフィルター, (c) エッジフィルター, (d) 高い, (e) 低い2. (a) レイリー, (b) スーパーノッチフィルター, (c) 偏光フィルター, (d) 高い, (e) 低い3. (a) レイリー, (b) バンドパスフィルター, (c) 偏光フィルター, (d) 低い, (e) 高い4. (a) ブリルアン, (b) バンドパスフィルター, (c) エッジフィルター, (d) 低い, (e) 高い5. (a) ブリルアン, (b) コールドフィルター, (c) 偏光フィルター, (d) 高い, (e) 低い

解説:(技術49)解答1(分析法各論102)分析法各論102の解説を引用.

- ストークス光,アンチストークス光:入射光と同じエネルギーで散乱するのをレイリー散乱 と呼び,入射光と異なるエネルギーで散乱するのをラマン散乱という.ラマン散乱の中で, 散乱光のエネルギーが低い光をストークス光とよび,散乱光のエネルギーが高い光をアンチ ストークス光と呼ぶ.
- ●レイリー散乱:波長に比べて十分小さい微粒子による光の散乱で,波長の変化が生じないもの.
- ●ノッチフィルター:決まった周波数のみをカットするフィルターで、レイリー散乱を除去することに使われる.
- ●コールドフィルター:防熱のためのフィルターで、キセノンランプ、水銀ランプ、ハロゲン ランプなどの高温発熱体の光源を使用するときに用いられる.
- ・バンドパスフィルター:誘電体多層膜により特定の波長の光を透過する機能を有する.一例
   として太陽光に含まれる Hα線のみを透過する Hα フルター等がある.
- •エッジフィルター;ある周波数以上の光をカットする.
- ●**偏光フィルター**:細長い分子や結晶などが向きを揃えて配列させ,その方向に沿った振動成 分のみを透過する性質を有する.

## 問50 ⇒ 欠番(削除)

**問51** 真空の領域とその応用分野に関して,適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか. 下の1~5の番号で答えなさい.



1. (a) (b) (c) (d) (e), 2. (a) (c) (d) (e), 3. (a) (b) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (a) (d)

**解説:**(技術51) 解答5

2023.1.28 改訂: JISZ8126-1:2021 では、高真空は、10<sup>-6</sup>Pa 以上、10<sup>-1</sup>Pa 未満.



**問52** 大気圧から減圧してゆく過程で現れる現象に関して, 適切な記述だけをすべて含む組合 せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.

(a) 水の沸点が低下する

- (b) 真空容器内外に圧力差が生じる
- (c) 高電圧でも常に電気を絶縁できる
- (d) 断熱効果がある
- (e) 真空紫外線が透過できる

1. (a) (b) (c) (e), 2. (a) (b) (d) (e), 3. (a) (c) (d), 4. (b) (c), 5. (d) (e)

**解説**:(技術52) 解答2

•木の沸点:水と水蒸気が温度 Tと圧力 p で平衡にあるとき、水のモル当りの自由エネルギー $G_l$ 、 水蒸気のモル当りの自由エネルギーを  $G_v$ とすれば、極微量の水 dn モルが、蒸発して水蒸気に なったときの自由エネルギーの変化は  $dG = (G_v - G_l) dn$  である.水と水蒸気が温度 Tと圧力 p で平衡にあるということは、dG = 0ということだから、 $G_v = G_l$  がなりたっていることになる. つぎに、温度 T が T+dT に変化したとき、なお水と水蒸気が平衡状態にあるためには、圧力 p も p+dp に変化する.このとき、水と水蒸気のモル当りの自由エネルギーは  $G_l+dG_l$ と、 $G_v+dG_v$ にそれぞれ変化するが、やはり水と水蒸気が平衡状態にあるのであれば  $G_l+dG_l = G_v+dG_v$ で ある. $G_v = G_l$ であったのだから、 $dG_l = dG_v$ が成り立っていることになる。自由エネルギーの 温度および圧力による変化 dG は、S をモルエントロピー、V をモル堆積として、dG = -SdT + Vdpであらわされるので、 $-S_ldT + V_ldp = -S_vdT + V_vdp$ となる。よって、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_v - S_l}{V_v - V_l}$$

となる.  $S_v - S_l$ は蒸発にともなうエントロピーの変化で, 蒸発にともなって 1 モル当たりが吸 収する熱量(水のモル蒸発熱)を  $L_v$ とすると $\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(V_v - V_l)}$ となる(Clapeyron-Clausius の 式). 水は蒸発すると膨張し,  $V_v \gg V_l$ だから,  $\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{TV_v}$ と近似できる. 理想気体とみなして, 気体の状態方程式 $p = \frac{N}{v}kT$ を代入すると,  $\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(\frac{NkT}{p})}$ となる. これより,  $\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{Nk}\frac{1}{T^2}$ . これより,  $ln p = -\frac{L_v}{Nk}\frac{1}{T} + const$ . 大気圧で水が 100 °C(373 K)で沸騰するとき, 水の蒸気 圧は大気圧に等しいから $ln(101325[Pa]) = -\frac{L_v}{Nk}\frac{1}{373[K]} + const$ . 両者を辺々引くと,

$$ln\frac{p}{101325[Pa]} = -\frac{L_{v}}{kT} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373[K]}\right).$$

すなわち,減圧下:p<101325[Pa] で水が沸騰する場合,左辺が負になるので,右辺の( )内 が正になる必要があるので,沸点 Tは 373 Kより低くなる.

- ●真空容器内外の圧力差:自明
- ●断熱効果:輻射・対流・拡散の3つの熱伝導様式のうち,後者2つは,気体分子によって担われるので,減圧により気体分子が少なくなると,熱伝導が阻害される.
- ●真空紫外光の透過:波長が10-200 nmの帯域の光は、大気の主成分である窒素分子、酸素分子の吸収のある波長帯域のため、真空紫外光と呼ばれるが、減圧によってこれらの分子が排気されていけば透過できるようになる.
- ●絶縁性:減圧により電位差のある二つの電極間の気体分子の数が減ると,一旦電離によって生じたイオンの平均自由行程が長くなり加速により大きな運動エネルギーを得て他の気体分子

に衝突した際に、それをイオン化する確率が増し、放電が維持されやすくなるため、放電が開始 される火花放電電圧は下がる.しかし、さらに減圧が進むと大きな運動エネルギーを得たイ オンが、他の気体分子に衝突する機会が減るため、放電が維持されにくくなり、放電が開始され る火花放電電圧は上昇する.しかし、それでも電圧を高めていき、火花放電電圧に達すれば放 電は起きるので、「常に電気を絶縁できる」ということはない.また、上記の現象 (Paschen の 法則)は、真空をどこまでよくしても成り立つわけではなく、ある電圧で火花放電が起きてし まう.この真空火花放電と呼ばれる現象は、残留気体にも、電極材料にもあまり関係せず、真空 火花放電電圧は、電極間の距離に比例するわけでもない.従って、やはり「常に電気を絶縁で きる」ことはない.

- **問53** 熱平衡状態にある真空容器内の気体分子の状態を述べている次の記述のうち適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.
  - (a) 真空容器内のすべての気体分子の速さは等しい.
  - (b) 分子同士あるいは分子と真空容器壁面の衝突を無数に繰り返している.
  - (c)気体は分子の集まりで0℃,1気圧の気体1モルは、いかなる種類のものでも22.41の 体積を占め、アボガドロ数6.02×10<sup>23</sup>個の分子から成り立っている.
  - (d) 真空容器内の気体分子は速度分布を持って運動している.

1. (a) (c), 2. (a) (d), 3. (b) (c), 4. (a) (b) (c), 5. (b) (c) (d)

**解説:**(技術53) 解答5

気体分子の速さが等しいとすると、同じ x-y 平面上で x 方向に進む気体分子の進行方向を遮る ように、y 方向に進む分子が進んできて、ちょうど x 方向に進む気体分子の中心の進行方向に y 方向に進む気体分子の中心が来た時に衝突する場合もあるはずである. このとき、x 方向に進ん でいた気体分子は x 方向への運動量を失うので減速し、y 方向に進んでいた分子 y 方向に進む速 度は減速しないが、新たに x 方向の運動量を獲得するので、y 方向から外れて斜めの方向に加速す る. すなわち、気体分子の速度が等しくなくなってしまう.

- **問54** 気体の圧力に関する次の記述のうち,不適切なものはどれか.1~5の番号で答えなさい.
  - 1. 圧力は,温度が一定の場合,壁面に衝突する気体分子の数に比例する.
  - 2. 圧力は、国際単位として、Pa、N/m<sup>2</sup>、Torrのすべてが採用されている.
  - 3. 圧力は,壁面に入射して跳ね返る気体分子が単位時間に壁面に与える単位面積あたりの力積である.
  - 4. 圧力は,気体分子から壁面が受ける単位面積あたりの力の垂直成分の時間平均.
  - 5. 大気圧は,およそ 1×10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>である.

**解説**:(技術54) 解答2

- ●圧力の定義:気体の圧力とは、巨視的には気体が壁面の単位面積あたりに及ぼす力の垂直成分の時間平均であるが、微視的には壁面の単位面積あたりに入射する気体分子が壁面に単位時間あたりに与える力積である.したがって圧力は壁に衝突する気体分子数に比例する.
- ●圧力の単位系(SI国際単位): 圧力の国際単位は Pa(パスカル)であり、その次元は N/m<sup>2</sup>である.ここで N(ニュートン)は力の単位(kg・m/s<sup>2</sup>)である.従来は圧力の単位としてTorr(トリチェリ)が用いられていた.(現在でも慣用的に用いることはあるが、国際単位系の単位としては採用されていない.)この単位は、1気圧のもとで水銀柱を 760 mm 押し上げることが出来るので、1気圧 = 760 mmHg = 760 Torr となっている.さらに、1 N(ニュートン) = 1kg×1 m/s<sup>2</sup> = 1/9.807 kg 重 = 0.1 kg 重 なので、1気圧= 101.3 kPa では 1 m<sup>2</sup> 当り約 10<sup>4</sup>kg 重= 10 ton 重の力が加わっていることを表している.
- **問55** 超高真空を達成し,維持するのにベーキングは不可欠である.ベーキングの目的として 適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.
  - (a) 蒸着に十分な平均自由行程の確保
  - (b) 質の良い真空の実現
  - (c) 漏れ探し
  - (d) 到達圧力の改善
  - (e) 真空容器内壁の吸着分子の数を減少
    - 1. (a) (b) (c) (e), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (b) (d), 4. (b) (d) (e), 5. (c) (d) (e)

**解説:**(技術55) 解答4

真空容器壁に吸着分子が面密度  $\sigma_0$ で吸着していたとして、これからガス放出が起きるとき、時間 t 経過後の吸着分子の面密度  $\sigma(t)$  は  $\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$  に従って減少していく. ここで  $\tau$  は平均 の吸着時間であって、 $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$  とあらわされる. *E*は、吸着分子の脱離のための活性化エネ ルギーである.  $\tau$ は温度 *T* が高くなるほど、小さくなる. すると、より短時間で  $\sigma(t)$  が減少してい く. このために真空容器壁の温度を上げるのが、ベーキングである.

- **間56** 表面分析装置の排気系のうち適切な記述はどれか.適切なものをすべて含む組合せを 下の1~5の番号で答えなさい.
  - (a) 補助ポンプとして RP (ロータリーポンプ) を用い, 主排気用ポンプ系として TMP (タ ーボ分子ポンプ) を組合せて用いる.

- (b) 補助ポンプとして RP (ロータリーポンプ) と TMP (ターボ分子ポンプ) を組合せ, 主排気用ポンプ系としてイオンポンプと Ti ゲッタポンプとを組合せる.
- (c) 補助ポンプとして RP (ロータリーポンプ) を用い, 主排気用ポンプ系として油拡散ポ ンプやクライオポンプを使用する.
- (d) 補助ポンプとして RP (ロータリーポンプ) と TMP (ターボ分子ポンプ) を組合せ, 主排気用ポンプ系としてメカニカルブースタポンプを2段直列に組合せて用いる.
  - 1. (a) (b) (c) (d), 2. (a) (b) (c), 3. (a) (c) (d), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c)

**解説:**(技術56) 解答2

メカニカルブースターポンプ(ルーツポンプ) は油 回転ポンプなどの補助ポンプと組合せ,補助ポンプの排 気速度の落ちる 1 kPa~1 Pa で排気速度を大幅に増大 (boost) させる.右図に示すように 2 個の繭型のロー タが互いに反対方向に 1000-3000 rpm で同期回転する. 排気口側に補助ポンプをつける.ロータ同士やロータ とケーシングは接触しておらず 0.1-0.3 mm 程度の隙間 が空いているので摩擦はなく,潤滑油を必要としないの で,オイルフリーな真空排気ができる.10<sup>-7</sup> Pa 台の到達 圧力をもつ TMP の後段に用いられることはない.



図. メカニカルブースタポンプの模式図

問57 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5 の番号で答え なさい.

走査電子顕微鏡 (SEM) の電子源は主に電界放出型, ( a )型の二種類に分類される. こ の中で輝度が高い電子源は ( b )型である. ( b )型電子源はサーマルタイプと ( c ) タイプに分類され, 近年のサーマルタイプではタングステンティップに酸化ジルコニウムを被覆 させた ( d ) タイプが主流となっている.

(c) コールド, 1. (a) 熱電子放出, (b) 電界放出, (d) LaB<sub>6</sub> (b) 電界放出, (c) ショットキー, (d) コールド 2. (a) 熱電子放出, 3. (a) 熱電子放出, (b) 電界放出, (d) ショットキー (c) コールド, 4. (a) ショットキー, (b) 熱電子放出, (c) コールド, (d) LaB<sub>6</sub> (d) 熱電子放出 5. (a) ショットキー, (b) 電界放出, (c) コールド,

解説:(技術57)解答3(分析法各論109)

準備中

- 問58 エネルギー分散型 X 線分光器(EDS)に関する適切な記述の組合せはどれか.下の1 ~5の番号で答えなさい.
  - (a) EDS は主に半導体検出器を利用したものである.
  - (b) EDS は波長分散型 X線分光器(WDS)に比較してエネルギー分解能が高い.
  - (c) EDS は WDS に比較して多数の元素が同時分析できる点が特長である.
  - (d) シリコンドリフト検出器 (SDD) はシリコンリチウム検出器に比べて高計数率である.
  - (e) シリコンリチウム検出器は冷却不要である.
  - 1. (a) (b) (e), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

**解説:**(技術58) 解答2 (分析法各論110)

分析法各論5の解説の一部を引用.

技術29の解説を参照.

- •エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS): EDS に用いられている X 線検出器は、シリコン単結晶に微量のリチウムをドープした半導体検出器 (SSD) である.この検出器は、X 線が入射するとその X 線のエネルギーに比例した電荷を発生させる.この電荷は電界効果型トランジスター (FET) で蓄積され、電荷量に比例した波高値をもつパルス電圧に変換される.これをマルチチャンネルアナライザー (MCA) で波高値ごとのパルス数として計測し表示する.これにより横軸に X 線エネルギー、縦軸に X 線フォトン数をとったスペクトルができ、多数の元素を同時に分析することができる.
- ●透過電子顕微鏡(TEM)における EDS の定量分析: TEM 観察に用いる薄膜試料においては, 入射電子の試料中の拡散はバルク試料ほど大きくない.そのため,X線の吸収や蛍光励起な どのいわゆる ZAF 補正を必要としない Cliff-Lorimer 法(薄膜近似法)が提案されている.
- ・シリコンドリフト検出器 (SDD):ベルチェ冷凍機(異なる金属を結合し電圧をかけると,接合点で熱の吸収,放出が起こるベルチェ効果を利用)を用いたシリコン半導体 X 線検出器.液体窒素冷却のシリコンリチウム半導体検出器に劣らないエネルギー分解能を有し,高計数率測定が可能である.
- 問59 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5 の番号で答えなさい.

走査トンネル顕微鏡(STM)は、先端の鋭い探針と試料の間に流れるトンネル電流が、探針・

試料間の距離  $r \delta x$  を変えたとき rに対して( a )で変化することを利用して,原子レベルの高い 空間分解能を得ている. 探針・試料間にかけるバイアス電圧を変化させて,電流-電圧(I-V)曲 線を測定することで,試料の局所的な( b )を調べることができる. また,( c )の過程 を用いれば,例えば,探針・試料間に置いた分子の振動モードが計測される. トンネル電流の大 きさは,トンネル障壁の高さと幅(探針・試料間の距離)によるので,トンネル電流の距離依存 性を調べることで,局所的な( d )に関する情報を得ることも可能である. 大気中で用いる 探針は, PtIrなど( e )金属を用いる.

1. (a) 指数関数,	(b) 凹凸,	(c) 非弾性トンネル,	(d) 状態密度,	(e) 酸化しにくい
2. (a)指数関数,	(b) 状態密度,	(c) 弾性トンネル,	(d) 仕事関数,	(e)酸化しやすい
3. (a) 1/r,	(b) 仕事関数,	(c) 非弾性トンネル,	(d) 状態密度,	(e) 酸化しにくい
4. (a) 指数関数,	(b) 状態密度,	(c) 非弾性トンネル,	(d) 仕事関数,	(e) 酸化しにくい
5. (a) 1/r,	(b) 凹凸,	(c) 弾性トンネル,	(d) 仕事関数,	(e)酸化しやすい

**解説:**(技術59) 解答4

(分析法各論116)

分析法各論116の**解説**を引用.

走査トンネル顕微鏡(STM)では、図 1 のように原子尺度で先鋭化した探針を試料表面に近づけ、試料と探針間にバイアス電圧 $V_t$ を印加する. 試料・探針間の距離をsとすると、流れるトンネル電流 $I_t$ は、 $V_t$ が大きくないとき( $eV_t << \phi$ )

 $I_t \propto \rho(E_F) \cdot (V_t/d) \cdot exp(-\kappa \sqrt{\phi} \cdot s)$  ...(1) と書けるので、s に対して指数関数的に依存する. ここで $\phi$ は探針と試料の仕事関数( $\phi_T \ge \phi_S$ )の 平均値であり(図2参照)、 $\kappa$ は 1.0 Å<sup>-1</sup>eV<sup>-1/2</sup>程度の定数である.  $\rho(E_F)$ はフェルミ準位 $E_F$ での試料の状態密度である. トンネル電流 $I_t$ をバイアス電圧 $V_t$ で微分すると、 $eV_t$ が $\phi$ に比べて充分小 さくなくとも

$$\frac{dI_t}{dV_t} \propto \rho(E_F + eV_t) \cdot exp(-\kappa\sqrt{\phi} \cdot s) \quad \dots (2)$$

と書け、 $E_F$ から $eV_t$ だけ離れたエネルギー準位での状態密度を求めることができる.

(1) (2)式から、トンネル電流のs依存性を調べれば、仕事関数の平均値φを求めることができ、

$$\phi[eV] = \frac{\hbar^2}{8m} \cdot (\frac{d \ln I_t}{ds})^2 = 0.00952 \cdot (\frac{d \ln I_t}{ds[\text{\AA}]})^2 \qquad \dots (3)$$

これまでは弾性トンネル過程のみを考えてきたが,探針と試料表面の間にある分子の振動な どがトンネル電子によって励起され,その結果非弾性トンネルが起こる場合がある.特定の振 動モードはV<sub>t</sub>のある値で励起されはじめ,その結果I<sub>t</sub>が急激に変化する.それによってその振 動エネルギーを知ることができる.



**問60** 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5 の番号で答えなさい.

実験室系のX線回折測定では一般に,銅の( a )を入射X線として利用する. この( a ) は主にCuK $\alpha_1$ 線とCuK $\alpha_2$ 線からなり,それらの強度で加重平均されたCuK $\overline{a}$ 線とも呼ばれる. CuK $\overline{a}$ 線の波長は( b )Åである. 高分解能測定においては,完全結晶の回折現象を利用し たモノクロメータ・コリメータ(単にモノクロメータとも呼ばれる)結晶素子により,( c ) と( d )されたX線を利用する. この場合にはCuK $\alpha_1$ 線のみが取り出され,その波長は ( e )Åである.

1.	(a) 特性 X 線,	(b) 0.7107,	(c) 白色化,	(d) 平衡化,	(e) 0.7102
2.	(a) 特性 X 線,	(b) 1.54059,	(c) 単色化,	(d) 平行化,	(e) 0.7102
3.	(a) 白色 X 線,	(b) 1.5418,	(c) 白色化,	(d) 量子化,	(e) 1.54059
4.	(a) 白色 X 線,	(b) 1.56059,	(c) 規格化,	(d) 量子化,	(e) 1.54059
5.	(a) 特性 X 線,	(b) 1.5418,	(c) 単色化,	(d) 平行化,	(e) 1.54059

**解説:**(技術60) 解答5 (分析法各論117)

実験室で使用される X 線は、Coolidge 管など熱陰極から放出された熱電子を加速して金属ターゲットに衝突させて得られる特性 X 線 (Kα線) である. その金属ターゲットは多くの場合銅 (Cu) であるが、目的に応じてモリブデン (Mo)、鉄 (Fe)、クロム (Cr) が使用されること がある. 銅の Kα線は、2p<sub>3/2</sub>→1s および 2p<sub>1/2</sub>→1s の電子遷移に対応してわずかに波長の異なる 2

種類のX線(Kα<sub>1</sub>:波長 1.54059 Å,およびKα<sub>2</sub>:波長 1.5520 Å)を含み,その強度比は2:1と なっている. Kα<sub>1</sub>およびKα<sub>2</sub>の波長を分離できないときには,その強度に重み付け平均した波長 (1.5444 Å)を用いる.

高分解能測定では、使用する X 線の波長広がりを制限するため完全に近い結晶で作製されたモノクロメータ素子により単色化され、Ka<sub>1</sub>X 線のみが取り出される.

- **問61** 透過電子回折で試料から距離Lに置かれた平板スクリーン上で,回折図形を観察する. スクリーン上の中心スポットと回折スポットとの距離をr,その回折スポットに対応する試料 結晶の格子面間隔をd,電子線の波長をλとするとrとdの積r·dとして適切な表現はどれか. 1~5の番号で答えなさい.
  - 1.  $\lambda/L$ , 2.  $(\lambda \cdot L)^{1/2}$ , 3.  $L^2/\lambda$ , 4.  $\lambda \cdot L$ , 5.  $\lambda^2/L$
- 解説:(技術61) 解答4

準備中

- **問62** 真空容器の壁面の単位面積に単位時間当りに入射する気体分子数は  $\Gamma = p/(2\pi mkT)^{1/2}$ で表される (p は圧力,m は気体分子の質量,k はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K, T は絶対温度). たとえば、空気の場合、温度 27°C p = 1 Pa のもとではおよそ 1 cm<sup>2</sup>当り毎秒 3×10<sup>18</sup> 個の分子が入射する. 真空容器壁面に円形開孔があり理想的な真空ポンプが接続されている. 理想的な 真空ポンプは開孔に入射する気体分子を全て吸い込み、真空容器への気体分子の逆流が無い ものである. 接続されている理想的な真空ポンプの開孔面積が 80 cm<sup>2</sup> (直径約 10 cm の開孔) である場合、このポンプの排気速度 (リットル/秒) は次のうち適切なものはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい. (アボガドロ数を 6×10<sup>23</sup>/mol とする.)
  - 1. 約 9, 2. 約 90, 3. 約 45, 4. 約 450, 5. 約 900

**解説:**(技術62) 解答5

圧力 p のもとで単位面積の真空容器壁に単位時間に入射する分子数は(技術3の解説を参照)  $\Gamma = p/(2\pi m kT)^{1/2}$ 

である.容器壁に穴があいていて,面積 dS に入射した分子全てが空間から取り除かれるとする. このようなことは真空ポンプの開口部で生じる.面積 dS に入射した分子が逆流しない(理想的 な真空ポンプの)場合,空間から取り除かれる分子数は時間  $\Delta t$  の間に面積 dS に入射する分子 数に等しい.単位面積に単位時間に入射する分子数は $\Gamma = (1/4)n < v > = p/(2\pi m k_{\rm B} T)^{1/2}$ ,これを単位 体積当りの分子数 n で割れば,単位面積-単位時間に取り除かれる気体の体積,ポンプの開口部 単位面積あたりの排気速度となる.

空気(平均分子量 29) で温度 300 K のとき,理想ポンプの排気速度は

 $\Gamma/n = \langle v \rangle / 4 = (k_{\rm B}T/2\pi m)^{1/2} = 11.6 [l/s/cm^2]$ 

である.問題では開口部面積が 80cm<sup>2</sup>(直径約 10 cm の開孔)であるので,排気速度は 排気速度= 11.6 [*l*/s/cm<sup>2</sup>]×80 cm<sup>2</sup> = 928[*l*/s]

となる.

**間63** 真空中に残留する気体は理想気体の状態方程式 *p* = *nkT*に従う (*p*は圧力, *n*は気体分子数密度, *k*はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K, *T*は絶対温度). 1.0×10<sup>-4</sup> Paのときの気体分子数 密度で最も適切なものはどれか. (温度を 27℃とする.) 1~5の番号で答えなさい.

1.  $1.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ , 2.  $2.4 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ , 3.  $2.4 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , 4.  $1.4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ , 5.  $2.4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 

**解説:**(技術63) 解答2

技術3の解説を参照.

 $P = nkT = 10^{-4}$ Pa =  $n \times 1.38 \times 10^{-23}$  J/K×(273+27) K より  $n = 2.4 \times 10^{16}$  m<sup>-3</sup> が得られる.

- **間64** 超高真空領域の圧力を測定する真空計として不適切な真空計はどれか.不適切な真空 計の組合せを下の1~5の番号で答えなさい.
  - (a) マクラウド真空計, (b) ベアード・アルパート真空計, (c) 熱電対真空計,
  - (d) ピラニ真空計, (e) エクストラクタ真空計
  - 1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (d), 3. (a) (c) (d), 4. (b) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説:(技術64) 解答3技術18の解説を参照.

**問65** 真空中に残留する気体は理想気体の状態方程式 *p* = *nkT*に従う.ここで*p*は圧力,*n*は 気体分子数密度,*k*はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K,*T*は絶対温度である.27℃で 100 Paのときの 気体分子数密度として最も適切なものはどれか.1~5の番号で答えなさい.

1.  $2.4 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ , 2.  $2.7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ , 3.  $2.4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ , 4.  $2.4 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , 5.  $2.7 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ 

**解説**:(技術65) 解答3

技術3の解説を参照.

*p*=100 Paとして計算する.

 $p = nkT = 10^2$ Pa =  $n \times 1.38 \times 10^{-23}$ J/K×(273+27)Kより  $n = 2.4 \times 10^{22}$ m<sup>-3</sup>が得られる.

- 問66 真空中に残留する気体は理想気体の状態方程式 p = nkT に従う.ここで p は圧力, n は気体分子数密度, k はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K, T は絶対温度である.27℃で 1.0×10<sup>-3</sup>
   Pa のときの気体分子数密度として最も適切なものはどれか.1~5の番号で答えなさい.
  - $1. \ 2.7 \times 10^{20} \ m^{-3}, \quad 2. \ 2.4 \times 10^{19} \ m^{-3}, \quad 3. \ 2.4 \times 10^{18} \ m^{-3}, \quad 4. \ 2.4 \times 10^{17} \ m^{-3}, \quad 5. \ 2.7 \times 10^{16} \ m^{-3}$
- **解説:**(技術66) 解答4

技術問3の解説を参照.

- $P = 10^{-3}$  Pa として計算する.
- $p = nkT = 10^{3}$ Pa =  $n \times 1.38 \times 10^{-23}$ J/K×(273+27)Kより  $n = 2,4 \times 10^{17}$ m<sup>-3</sup>が得られる.
- 問67 真空中に残留する気体は理想気体の状態方程式 p = nkTに従う.ここでpは圧力,nは 気体分子数密度,kはボルツマン定数1.38×10<sup>-23</sup> J/K,Tは絶対温度である.27℃で1.0×10<sup>-10</sup> Pa のときの気体分子数密度として最も適切なものはどれか.1~5の番号で答えなさい.
   1. 2.4×10<sup>9</sup> m<sup>-3</sup>, 2. 2.7×10<sup>9</sup> m<sup>-3</sup>, 3. 2.4×10<sup>10</sup> m<sup>-3</sup>, 4. 2.4×10<sup>11</sup> m<sup>-3</sup>, 5. 2.7×10<sup>12</sup> m<sup>-3</sup>
  - 1.  $2.4 \times 10^{5} \text{ m}^{2}$ , 2.  $2.7 \times 10^{5} \text{ m}^{2}$ , 3.  $2.4 \times 10^{10} \text{ m}^{2}$ , 4.  $2.4 \times 10^{10} \text{ m}^{2}$ , 5.  $2.7 \times 10^{10} \text{ m}^{2}$
- 解説:(技術67) 解答3

技術問3の解説を参照.

*p*=10<sup>-10</sup> Paとして計算する.

 $p = nkT = 10^{-10}$ Pa =  $n \times 1.38 \times 10^{-23}$ J/K×(273+27)Kより  $n = 2.4 \times 10^{10}$ m<sup>-3</sup>が得られる.

- **間68** 気体の中の分子の平均速度は v = (8kT/πm)<sup>1/2</sup> で表される.ここで k はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K, T は絶対温度, m は分子の質量である.水素分子の平均速度は, 温度 27℃で 1800 m/s である. ヘリウムの平均速度として最も近いものは次のどれか.1~5 の番号で答えなさい.
  - 1. 1580 m/s, 2. 1270 m/s, 3. 900 m/s, 4. 750 m/s, 5. 330 m/s

**解説:**(技術68) 解答2

技術5の解説を参照.ヘリウムの原子量を4として計算する.

気体の平均速度は $v_T = (8k_BT/\pi m)^{1/2}$ である.

水素分子の分子量は2, ヘリウムの原子量は4であるから, ヘリウムの平均速度は

v(ヘリウム原子)=1800m/s×(2/4)<sup>-1/2</sup>=1270 m/s

- 間69 気体の中の分子の平均速度は v = (8kT/πm)<sup>1/2</sup> で表される.ここで k はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K, T は絶対温度, m は分子の質量である. ヘリウム原子の原子量を 4.0, アボガド ロ数 N<sub>A</sub>を 6.02×10<sup>23</sup> /mol として, 27℃でのヘリウム原子の平均速度は次のどれか. 1~5の番 号で答えなさい.
  - 1. 760 m/s, 2. 980 m/s, 3. 1100 m/s, 4. 1270 m/s, 5. 1800 m/s
- **解説:**(技術69) 解答4

技術5の解説を参照.

ヘリウムの原子量を4とし、アボガドロ数 NAを用いて計算する.

気体の平均速度は $v_{\rm T} = (8k_{\rm B}T/\pi m)^{1/2}$ である.

ヘリウムの原子量は4であるから、ヘリウム原子の質量は $m = 0.004 \text{ kg/N}_A$ 、ヘリウムの平均 速度は

 $v(\sim \cup ウム原子) = (8k_BT/\pi m)^{1/2} = (8k_BTN_A/0.004\pi)^{1/2} = 1270 \text{ m/s}$ 

**問70** 気体中の分子の平均速度は *v* = (8*kT*/π*m*)<sup>1/2</sup> で表される.ここで *k* はボルツマン定数 1.38×10<sup>-23</sup> J/K, *T* は絶対温度, *m* は分子の質量である.酸素分子の分子量を 32, アボガドロ数 N<sub>A</sub>を 6.02×10<sup>23</sup> /mol として, 27℃での酸素分子の平均速度に近いものは次のどれか.1~5の 番号で答えなさい.

1. 1270 m/s, 2. 680 m/s, 3. 580 m/s, 4. 450 m/s, 5. 250 m/s

**解説:**(技術70) 解答4

技術5の**解説**を参照.

酸素の分子量を 32, アボガドロ数 NAを用いて計算する.

気体の平均速度は $v_{\rm T}=(8k_{\rm B}T/\pi m)^{1/2}$ である.

- 酸素の分子量は32であるから、酸素分子のの質量は $m=0.032 \text{ kg/N}_A$ 、酸素分子の平均速度はv(酸素分子) =  $(8k_BT/\pi m)^{1/2} = (8k_BTN_A/0.032\pi)^{1/2} = 450 \text{ m/s}$
- **間71** 真空中で気体分子が真空容器の壁面の単位面積に単位時間当りに衝突する数は、  $\Gamma = p/(2\pi mkT)^{1/2}$  で表される.ここでkはボルツマン定数  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K, Tは絶対温度, mは 分子の質量である.空気の場合,温度 27℃, 圧力 p = 1.0 Pa のもとでは 1 cm<sup>2</sup>当り毎秒およそ  $3 \times 10^{18}$  個の分子が衝突する.壁面の原子数密度を  $4 \times 10^{14}$  個/cm<sup>2</sup>として,  $p = 1 \times 10^{-4}$  Pa のもと で単位面積に入射する分子が容器壁面に全て付着する場合(付着確率 = 1),壁面の原子数 密度と同じになる時間として適切なものは次のどれか.1~5の番号で答えなさい.

1. 約13秒, 2. 約4秒, 3. 約1.3秒, 4. 約0.4秒, 5. 約0.13秒

**解説**:(技術71) 解答3

真空容器壁面に衝突する分子数については、技術3の解説(気体の圧力)を参照.

壁面に衝突する分子数は圧力に比例する. 圧力 p=1 Pa のもとで 1 cm<sup>2</sup>当り毎秒およそ 3×10<sup>18</sup> 個の分子が衝突するので, 圧力 10<sup>-4</sup> Pa のもとで単位面積に入射する分子数は

n=3×10<sup>18</sup>個/cm<sup>2</sup>/s×0.0001 Pa=3×10<sup>14</sup>個/cm<sup>2</sup>/s 付着確率1で壁面に分子が付着して壁面を覆うのに必要な時間は

 $t = 4 \times 10^{14} \, \text{(B/cm}^2 \div 3 \times 10^{14} \, \text{/cm}^2\text{/s} = 1.3 \text{ s}$ 

- 問72 真空容器の壁面の単位面積に単位時間当りに衝突する気体分子数は Γ=p/(2πmkT)<sup>1/2</sup> で表される.ここでkはボルツマン定数1.38×10<sup>-23</sup> J/K, Tは絶対温度, mは分子の質量である. 温度 27°C, 圧力 p=1×10<sup>-6</sup> Pa で窒素ガスが真空容器に閉じ込められているとき, その真空容器 の壁 1cm<sup>2</sup>に1秒当りに入射するおよその分子数は次のどれか.1~5の番号で答えなさい. ただし窒素分子の分子量を28, アボガドロ数を6.02×10<sup>23</sup> /mol とする.
  - 1.  $3 \times 10^4$  個, 2.  $3 \times 10^{12}$  個, 3.  $3 \times 10^6$  個, 4.  $3 \times 10^{10}$  個, 5.  $3 \times 10^8$  個

**解説**:(技術 7 2) 解答 2

真空容器壁面に衝突する分子数については、技術3の解説(気体の圧力)を参照.

 $\Gamma = 10^{-6} \operatorname{Pa} / (2\pi \times (0.028 \text{kg/mol}/6.02 \times 10^{23}/\text{mol}) \times 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K} \times (27+273) \text{K})^{1/2}$ 

 $= 3 \times 10^{16}$  個/秒/m<sup>2</sup> =  $3 \times 10^{12}$  個/秒/cm<sup>2</sup>

- 問73 Knudsen cell のような微小な面蒸発源の面法線方向を極軸にとる. 極角  $\theta$  だけ傾いた方 向で, 距離 r に設置した基板上での成膜速度を  $I(\theta)$  [nm/s]とし, この微小な面蒸発源から放出 される蒸発分子の放出量の極角  $\theta$  依存性を $\theta(\theta)$ とするとき, 適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.
  - (a)  $\theta=0^{\circ}$ のとき,  $I(\theta)$ は最大となり,  $\Theta(\theta)$ はゼロとなる.
  - (b) θ=90°から 80°まで変化するとき, *I*(θ)とΘ(θ)はともに増加する.
  - (c)  $\theta$ =0°のとき,  $I(\theta)$ は最大となり,  $\Theta(\theta)$ も最大となる.
  - (d)  $\theta$ =90°のとき,  $I(\theta), \Theta(\theta)$ とも,  $\theta$ =0°のときと等しい.
  - (e)  $\theta = 0^{\circ}$ から 10°まで変化するとき、 $I(\theta)$ は減少し、 $\Theta(\theta)$ は増加する.

1. (a) (b) (d), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (a) (b) (e)

#### **解説:**(技術73) 解答 5

Knudsen cell では、右の上側の図のように蒸気分子の閉じ込め られた容器の壁に穴をあけ、真空中に蒸気分子を取り出す. 真 空中に取り出された蒸気分子は直進し、 基板に衝突すると凝縮 して堆積する.理想的な Knudsen cell では、穴をあけたことによ る容器内の蒸気分子の運動への影響は無視できるとする. 容器 内では,蒸気分子は,温度によって決まる速度分布をもって運動 している. 単位時間に面蒸発源から極角 θ の方向に取り出され る速度 v の蒸気分子は、面蒸発源から取り出される直前の単位

時間には、右図の傾いた柱状の範囲に居たものに 限られる.この柱状の範囲の体積は、面蒸発源の 面積をSとして,S-v- $cos\theta$ となる. 容器内の蒸気分 子の密度は、理想的には穴をあけた影響がなく均 ーで、これをnとすれば、取り出される蒸気分子の 数は単位時間に n-S-v- $cos\theta$  となる. これを, すべ ての速度の蒸気分子について足し合わせると、単 位時間に極角 θ の方向に取り出される速度 v の蒸 気分子の数が算出されるが、どの速度についても



右図は成立するので,  $\cos\theta$  がつく.よって, 成膜速度  $I(\theta) \propto \cos\theta$ . Knudsen cell の容器内では, 蒸 気分子の運動は等方的なので、特定の立体角 dωの方向へ運動する蒸気分子の、全蒸気分子に対す る割合は、 $d\omega$ /全立体角 すなわち  $d\omega/4\pi$ となる. 基板が微小蒸発源から十分離れた距離 rに蒸発 源に正対して設置されているとして、その面積をAとすれば、基板に到達する蒸気流の立体角は、 A/r<sup>2</sup>である.これが,基板に到達する蒸気分子の数に比例する.いま,蒸発面中心を原点とした 半径 rの球面上の微小面積 rsinθ•dθ×rdø に単位時間に到達し, 凝縮・堆積する蒸気分子の量は, こ の面が蒸着源を見込む立体角  $rsin\theta$ • $d\theta$ × $rd\phi$ /r2 と, 蒸気分子の到達量: 定数× $cos\theta$  の積に比例する から,  $sin\theta \cdot cos\theta \cdot d\theta \cdot d\phi$  に比例する. 方位角  $\phi$  について積分してしまうと,  $2\pi \cdot sin\theta \cdot cos\theta \cdot d\theta = \pi \cdot sin2\theta$ となるので、 $\Theta(\theta) \propto \sin 2\theta$ .  $I(\theta) \propto \cos \theta \ge \Theta(\theta) \propto \sin 2\theta$  の  $\theta$  依存性を右図に示す.

値

- 間74 次のスパッタ成膜に関する記述について、適切な記述の組合せはどれか.下の1~5の 番号で答えなさい.
  - (a) ZnO 膜を Ar+5 %O2 でスパッタ成膜する場合, ターゲット法線方向に基板を置く場 合より、ターゲットを斜め横から見込む位置に基板をおくほうが、C 軸配向した膜が できやすい.
  - (b) 膜中には、しばしばスパッタガスに用いた Ar が取り残されることがある. スパッタ ガス圧を低めに設定することで、この Ar 量を少なくすることができる.

- (c) スパッタガスに Ar を用いて室温成膜する場合, Mo のほうが, Cr よりも引っ張り応力 になりやすい.
- (d) スパッタガス圧を高くしていくと、膜密度は低下する場合が多い.
- (e) 室温成膜した膜に圧縮応力が働いていた場合,スパッタガス圧を高めにすると,応 力を緩和できる場合がある.

1. (a) (b) (d), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (c) (d) (e)

解説:(技術74) 解答3

- ●ZnO 膜: ZnO のように Zn のイオン化傾向が強く,O の電子親和力が強い場合,スパッタター ゲットから Ar+イオンで叩き出された酸素は O・イオンとして飛び出す.ターゲット近傍の, Ar<sup>+</sup>イオンを加速してターゲットに衝突させた電位勾配は,O・イオンをターゲット面法線方 向に数百 eV に加速する.加速された O・イオンは雰囲気のスパッタガスとの衝突断面積が小 さくなるため,もしターゲット面法線方向に基板があれば,容易に到達し,既に堆積した膜 に衝突してスパッタリングを起こす.マグネトロン方式の場合,ターゲット表面は環状に発 生したプラズマにより環状にスパッタされるが (エロージョンリング),正対した基板上の 薄膜も加速された O・イオンによってスパッタされ,環状に膜厚が薄くなる場合がある.ZnO 膜は c 軸配向成長しやすく,それがテレビ・映像中間周波数用弾性表面波フィルタ用圧電薄 膜として有用であるが,O・イオン衝撃により c -軸配向成長が阻害されてしまう.ターゲット を斜め横から見込む位置では、ターゲント面法線方向に進む O・イオンの衝撃を避け、ターゲ ットから大量に斜めに飛び出すスパッタ粒子を補足して c-軸配向膜を得ることが出来る.同 様な現象はペロブスカイト薄膜における O・イオンや,金合金薄膜のける金の負イオンの場合 も知られている.
- •膜中に取り込まれるスパッタガス原子:ターゲットに向かう Ar イオンは、ターゲット原子に 衝突して弾き飛ばす(スパッタリング)が、自身も散乱されて、基板に向かうものも少なく ない.特に、ターゲット原子が、Ar より質量が大きい場合は、この傾向が顕著になる.基板 に到達した高速のAr原子(ターゲットで散乱される際に中性化されている)は、堆積粒子に 衝突して押し込んだり(atmic peening)、自身が堆積中の薄膜にめり込み、圧縮応力の原因と なる.一方、スパッタガスのAr原子も気体の分子運動によって基板表面に到達するが、熱平 衡速度であり物理吸着の後、再離脱するので、膜中に留まることはない.スパッタガス圧を 高めに設定すると、ターゲットで散乱された高速のArが、スパッタガスのArと衝突して散 乱されエネルギーを効率よく失うため、膜中にめり込む Ar 量を減らすことができる.この 時、スパッタガスのAr原子が熱運動で、膜面に到達する頻度は多くなるが、これらはもとも と膜中にとりこまれない.スパッタガス圧を低めに設定すると、これと逆のことが起こり、 膜中にめり込む Ar 量は増加する.これらの膜中のArは、最表面にはないので、XPSやAES では検出されないが、蛍光 X 線分析や EPMA では良く検出される.

- •成膜した膜中の応力:薄膜は、非平衡状態で堆積することが多く、バルク密度より密度が低いので、成膜後緻密化しようとして引っ張り応力になることが多い.上記で述べたように高速な Ar の衝突による peening あるいはめり込みがあると、膜密度は高くなり圧縮応力になる. 上記のように、スパッタガス圧を高くすると、高速のArの衝突が減るので、膜密度は低くなり応力は緩和され、さらにスパッタガス圧を高くすると、引っ張り応力に転ずる.
- **問75** 次のスパッタ成膜に関する記述について, 適切な記述の組合せはどれか.下の1~5の 番号で答えなさい.
  - (a) スパッタガス圧を上げると, 成膜速度は増加するが, スパッタガス圧が一定値を超えると, 減少に転ずる.
  - (b) 酸化物や, 窒化物などを, 反応性スパッタ法で成膜する場合, 投入電力, 基板温度, スパッ タガス圧等の成膜条件を設定すれば, 成膜速度もほぼ決まる.
  - (c) マグネトロンスパッタ法では、スパッタカソード内に設置した磁石による磁場と、カソード電圧のつくる電界とで、プラズマを発生させるので、鉄などの強磁性体のターゲットをスパッタすることはできない
  - (d) パルスレーザーデポジション法では, 成膜粒子の運動エネルギーは, 100 meV 以下である.
  - (e) スパッタ粒子がターゲットから放出されたときの運動エネルギー分布は, 1~数 eV 付近 にピークをもつ.
    - 1. (a) (d), 2. (a) (e), 3. (b) (c), 4. (b) (e), 5. (c) (e)

## **解説:**(技術75) 解答2

•成膜速度のスパッタガス圧依存性でのヒステリシス:一般に酸化物や窒化物などの反応性スパッタでは、反応性ガスの分圧を上げていくとある分圧値から成膜速度が低い値に移る.これは金属ターゲット表面が酸化あるいは窒化して、スパッタ速度が落ちるためである.逆に、反応性ガスの分圧を下げていくと、上記の成膜速度が下がった分圧をすぎても、成膜速度は変わらず、さらにある程度反応性ガスの分圧が下がったところで、成膜速度が高い値に戻る.これより低い反応性ガス分圧ではターゲット表面が酸化、あるいは窒化するよりも早くスパッタされるため、金属表面が保たれ、成膜速度が高くなるためである.このように成膜速度と反応性ガス分圧の関係にはヒステリシスがあり、反応性ガスの分圧が

中間的な値の場合、その経緯によって、成膜速度は二通りの値をとる.

 スパッタガス圧と成膜速度:スパッタガス圧を上げると、ターゲットに向け加速され、ター ゲット材料をスパッタするスパッタガスイオンの数が増えるので、成膜速度は増加するが、 さらにスパッタガス圧が高くなると、ターゲットから飛び出たスパッタ粒子が基板に到達す る前に、スパッタガス分子と衝突する頻度が増し、その一部は基板以外の方向に散乱されて しまうので,成膜速度は減少に転ずる.

●強磁性体ターゲット:鉄などの強磁性体のターゲットの場合,通常の厚さでは、磁場がター ゲット表面に貫通しないので、通常のマグネトロン放電ができない場合があるが、ターゲットの厚さを薄くすれば、磁場が貫通し、スパッタが可能である.また、強磁性体専用にスパ ッタカソードの磁石を設計する

こともできる.

- ・パルスレーザーデポジション法:パルスレーザーデポジション法では、一瞬に電子がはぎ取られ、蒸発材料近傍にプラズマ状態も生成するので、蒸発粒子には、熱蒸発以上の電磁的な力も働くため、蒸発粒子は 10eV 以上の運動エネルギーをもつ場合があり、膜の結晶性向上や密着性向上に効果がある場合がある.
- ●スパッタ粒子の運動エネルギー分布:ターゲットに衝突するスパッタガスイオンから、多重 衝突によって運動量を分配されたスパッタターゲット原子は、通常、1~数 eV 付近にピーク をもつ広い運動エネルギー分布を持つ.
- 問76 膜の結晶性に関する次の記述のうち, 適切な記述の組合せはどれか.下の1~5の番号で 答えなさい.
  - (a) 膜の結晶性を高めるための基板温度は, 蒸着物質の融点の絶対温度の 1/2~1/3 程度で よい.
  - (b) 膜の結晶性を高めるためには、基板温度は蒸着物質の融点以上に設定する必要がある.
  - (c) 単結晶膜の成長には、蒸着粒子の堆積速度が、再蒸発速度に近いと良い.
  - (d) 成膜速度が速いほうが, 膜に欠陥が入りにくく, 膜質が向上する.
  - (e) 一般にイオンシャワーを照射しながら成膜すると,結晶性が向上する.
    - 1. (a) (b) (c), 2. (a) (c) (e), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

### 解説:(技術76) 解答2

- •膜の結晶性を高めるための基板温度:膜の結晶性を高めるための基板温度は、材料の種類や成膜の状況にもより一概に言えないが、経験的に右図のように、融点で規格化した基板温度が、0.3から0.5位の領域で結晶化が進むことが知られている.これは結晶化に必要な表面原子の拡散が活発に起こり始めるのがこの領域だからである.
- ●蒸着粒子の堆積速度:蒸着粒子の堆積速度が,再蒸発速度に近い状態では,堆積した原子は、よほど安定な位置に辿り着かない限り、再蒸発してしまう.この安定な位置とは正しく単結晶を成長させる位置である.したがって、単結晶薄膜の



図 Movchan&Demichishin の薄膜組織こゾーンモデル (Thompson, C.V., Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films, Annu. Rev. Mater. Sci. 30:159-190, 2000, p.184)

成長条件では,再蒸発も活発に起こるので,薄膜の成長速度は遅くなる.

- ●成膜速度が速い場合:逆に成膜速度が速いと,堆積した原子が不安定な位置のまま固定される 頻度が高まり,欠陥が入りやすく膜質が低下する.
- ●イオンシャワー:堆積した原子が活発に表面を動き回ることができると、安定な場所に辿り着きやすい.適度なイオンシャワーは、この堆積原子の表面移動を活性化するので、結晶性が向上する.ただし、イオンのエネルギーがあまり大きいと、スパッタリングやイオン注入の作用で、結晶性を乱してしまう場合もある.
- 問77 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5 の番号で答え なさい.

X線発生装置である( a )では,数10keVに加速された( b )をターゲット金属に照射 して X 線を発生させている. 放射された X 線のスペクトルをみると,広域の波長範囲に分布す る( c ) と,特定の波長に極めて強い強度をもつ( d )がある.( c )は,電子が物質 によって制動を受けることによって発生するものである.( d )は,( e )の電子が励起 されてできた正孔に上の準位から電子が落ち込むことによって,その2つの準位間のエネルギー 差を持つ X 線として放出されたものである.

1. (a) X 線管,	(b)イオン,	(c) 白色 X 線,	(d) 単色 X 線,	(e) 最外殻
2. (a) シンクロトン,	(b) 電子,	(c)背景輻射,	(d) 輝線,	(e) 価電子帯
3. (a) X 線管,	(b) 電子,	(c)連続X線,	(d) 特性 X 線,	(e) 内殻準位
4. (a) シンクロトン,	(b) 陽子,	(c) 白色 X 線,	(d) 特性 X 線,	(e) 最内殻
5. (a) クーリッジ管,	(b) 電子,	(c)制動放射,	(d) 単色 X 線,	(e) K 殻

**解説:**(技術77) 解答3

技術60の解説を引用.

実験室で使用される X 線は, Coolidge 管など熱陰極から放出された熱電子を加速して金属ターゲットに衝突させて得られる連続 X 線と特定の波長を持つ特性 X 線 (Ka 線) である.連続 X 線は, 主として入射電子の減速が原因である制動放射によって発生する.特性 X 線はターゲット中の金属原子の内殻電子が入射電子により励起または外部に放出され,生じた内殻(多くの場合 K 殻)の正孔状態にエネルギーの高い外殻(多くの場合 L 殻, M 殻)電子が遷移して余分のエネルギーを X 線として放出するので,放出される特性 X 線の波長(エネルギー)はターゲットを構成する原子に特有である.その金属ターゲットは多くの場合銅(Cu)であるが,目的に応じてモリブデン(Mo),鉄(Fe),クロム(Cr)が使用されることがある.銅の Ka 線は,  $2p_{3/2}$ →1s および  $2p_{1/2}$ →1s の電子遷移に対応するわずかに波長の異なるに種類の X 線(Ka<sub>1</sub>:波長 1.54059 Å,および Ka<sub>2</sub>:波長 1.5520 Å)を含み,その強度比は 2:1となっている.Ka<sub>1</sub>および Ka<sub>2</sub>の波長を分離できないときには,その強度に重み付けした波長(1.5444Å)を用いる.また連続 X 線を利用するためにはタングステン(W)ターゲットを使用する.

高分解能測定では、使用する X 線の波長広がりを制限するため完全に近い結晶で作製されたモノクロメータ素子により単色化され、Ka<sub>1</sub>X線のみが取り出される.

**問78** 次の文章中の (a)~(f) に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の 1~5 の番号で答えなさい.

電子線の干渉性、つまり波としての品質は、( a ) で表される. それには、波連が進行方向 にどれだけ長く続いているかを表す縦( a ) と、波面の横方向の広がりを表す横( a ) の 2つがある. 縦( a ) は、電子線の( b ) によって決まる. エネルギーの揃った電子線ほ ど一定波長の電子波になるので、縦( a ) は長くなる. 横( a ) は、電子源の( c ) に よって決まる. 電子源の( c ) が小さく点源に近いほど横( a ) は長くなる. 横( a ) は、電子顕微鏡や電子回折において、( d ) や原子位置の解像度に影響する. ( e ) 電子銃 からの電子線は、( f ) 電子線に比べて両方の( a ) が長い.

1. (a) 遮蔽長, (b) 干渉性, (c) サイズ, (d) 波長分解能, (e) 熱電子放射, (f) 電界放射

2. (a) コヒーレンス長, (b) 単色性, (c) 振動, (d) 波長分解能, (e) 熱電子放射, (f) 電界放射

3. (a) コヒーレンス長, (b) 単色性, (c) サイズ, (d) 空間分解能, (e) 電界放射, (f) 熱電子放射

- 4. (a) 干渉距離, (b) エネルギー, (c) 振動, (d) 波数分解能, (e) 市販, (f) 自作
- 5. (a) デバイ長, (b) 干渉性, (c) サイズ, (d) 空間分解能, (e) 電界放射, (f) 熱電子放射
- 解説:(技術78) 解答3 準備中

問79 走査トンネル顕微鏡法(STM)に関する文章中の(a)~(d)に入れる適切な語句の組合 せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.

1/f 雑音成分は,多くの場合,測定したい信号と同じ( a )領域に現れてしまうため,この雑音をローパスフィルターで取り除くことは難しい.また,STM 測定でしばしば問題になる,除振台を通過してくる機械的な振動による( b )雑音成分も同様である.このような雑音の影響を低減するには,ロックインアンプを用いた変調測定が有用である.しかし,ロックイン計測は,信号形状が走査方向に非対称に歪んでしまう問題を避けることができない.矩形波的な信号がオンラインのローパスフィルターに入力されると,フィルターは信号の急激な変化を( c ) ことで高周波成分を除くため,観測される信号,即ちSTM 像は必ず時刻の( d ) 側へずれて歪んでしまう.このずれは,オンラインのフィルターでは信号が次にどのように変化するかを前もって知ることが出来ないことに由来しており,因果的フィルターと呼ばれる.

(b) 高周波,	(c) 遅らせる,	(d) 遅い
(b) 高周波,	(c) 早める,	(d) 早い
(b) 低周波,	(c) 遅らせる,	(d) 遅い
(b) 低周波,	(c) 早める,	(d) 遅い
(b) 低周波,	(c) 早める,	(d) 早い
	<ul> <li>(b) 高周波,</li> <li>(b) 高周波,</li> <li>(b) 低周波,</li> <li>(b) 低周波,</li> <li>(b) 低周波,</li> <li>(b) 低周波,</li> </ul>	<ul> <li>(b) 高周波, (c) 遅らせる,</li> <li>(b) 高周波, (c) 早める,</li> <li>(b) 低周波, (c) 遅らせる,</li> <li>(b) 低周波, (c) 早める,</li> <li>(b) 低周波, (c) 早める,</li> </ul>

**解説:**(技術79) 解答3

準備中

**問80** 走査プローブ顕微鏡法(SPM)に関する次の文章の(a)~(e)に入れる適切な語句の組合せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.

ー般的な SPM 装置において, 探針位置はピエゾ素子に印加する電圧に( a )して変化する と仮定されている.しかし, 実際には, ピエゾ素子のxyzの3軸にはクロストーク(相互干渉) が存在し, 動作特性は( b )で, ヒステリシス(履歴特性)を持ち, これらが測定に悪影響を 与える.チューブ型のピエゾ素子では, 例えば左側面が収縮し右側面が伸張することによって探 針先端が中心から左方向に動かされる.このクロストークを考慮せず測定を行った場合, 平らな 試料を測定した画像は, ピエゾ素子の可動範囲の中心から周辺に向かって, 徐々に( c )なる ように観測される.また, ピエゾ素子の動作特性は, 一般に, ( d )電圧側で近似的に線形と 見なせるが, ( e )電圧側では伸張量に飽和傾向が見られ, さらに時間的にも変化する.従っ て, SPM により正しい画像を得るにはこうしたピエゾ素子の特性を理解しておくことが大切で ある.

1. (a) 比例,	(b) 非線形,	(c) 低く,	(d) 低,	(e) 高
2. (a)反比例,	(b) 非線形,	(c) 高く,	(d) 高,	(e) 低
3. (a) 比例,	(b) 線形,	(c) 低く,	(d) 低,	(e) 高
4. (a) 比例,	(b) 非線形,	(c) 高く,	(d) 低,	(e) 高
5. (a)反比例,	(b) 線形,	(c) 高く,	(d) 低,	(e) 高

**解説:**(技術 8 0) 解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる.

問81 ⇒ 欠番(削除)

**問82** オペランド(operando)計測に関する次の説明文の(a)~(d)に入れるのに適切な語句の 組合せはどれか.下の1~5の番号で答えなさい.

オペランド計測とは、測定対象が実環境でその( a )を発揮している過程を直接観察する 技術を指すことが多い.これに対して、例えば、従来から触媒反応過程追跡や電気化学などの 研究において、反応の前後での化学種の構造情報を取り出して計測・分析することで反応過程 を解析する手法は( b )と呼ばれるが、実際の反応条件や反応が起こる環境の下で構造・状 態などを観測することにより、反応場の温度や圧力、環境物質などが触媒作用に与える影響に ついての情報を得る手法を一般には( c )と呼ぶ.

これらに対して、オペランド計測においては、実際の反応条件や環境の下で行う( c ) での構造・状態などの観測に加え、同時に反応活性など( d )の計測・評価を行うことで( a )発現とどのように関係しているのか、詳細に調べることを目指す計測法を指し、( c )とは区別される.

1.	(a) 機能	(b) ex situ	(c) in situ	(d) 機能性
2.	(a) 構造	(b) in situ	(c)大気圧下計測	(d) ex situ
3.	(a) 機能	(b) in vivo	(c) in vitro	(d)生体機能
4.	(a) 生命活動	(b) in vitro	(c) in vivo	(d)機能性
5.	(a) 劣化	(b) 寿命解析	(c)寿命予測	(d)構造

- **解説:**(技術82) 解答1
  - 準備中
- **間83** オペランド(operando)計測として該当しないものだけをすべて含む組合せはどれか. 下の1~5の番号で答えなさい.
  - (a) 触媒活性に違いがある表面を光電子分光で調べ、その活性の違いを解析した.
  - (b) 電池の電極材料の電圧を変えながら表面吸着種を顕微分光法でイメージング観察を行った.
  - (c) 半導体デバイスの劣化特性を調べるために高温・高湿度下に置いた状態で試料の分光計測 観察を行った.
  - (d) 生体細胞の環境に近づけるために、低真空下もしくは大気圧に近い状態でウェットな試料 を測定できる電子分光装置で死んだ細胞の電子状態観察を行った.
  - (e) 有機デバイスに電圧を印加して駆動させながら, 有機分子の状態変化を分光計測から解析 した.

1. (a) (c) (d), 2. (b) (e), 3. (a) (b) (e), 4. (c) (e), 5. (c) (d)

**解説:**(技術83) 解答1

準備中

- **問84** 以下のうち、オペランド(operando) 計測とは言えないものはどれか. 1~5 の番号で 答えなさい.
  - 燃料電池に使われる触媒の耐久性を調べるために、触媒微粒子を担持した電極構造試料を、 試料周りに空気などのガスを導入したガス雰囲気下で電子顕微鏡観測を行い、時間変化を 追った.(配線が無いと動作していないのでは)
  - 2. 半導体パワーデバイスのキャリアトラップについて調べるために、デバイス構造試料のゲート電極にバイアス電圧を印加した状態でチャネル部位をX線顕微分光で観測し、ゼロバイアス時からのスペクトルピークシフトを検証した.
  - 3. 可視光応答光触媒材料の反応メカニズムを調べるために、光触媒粉末試料を、可視光を照 射しながら X 線吸収分光法で計測して、光照射する前のスペクトル形状との違いを比較し た. (反応メカニズムが調べられないのでは)
  - 4. 太陽電池における電荷分離の様子を調べるために、電池の断面構造試料を作製し、ケルビ ンフォース顕微鏡を用いて、光を照射した状態における電位分布の観測を行った.
  - 5. リチウムイオン電池における正極活物質の充・放電時の変化を調べるために、電気化学的 にリチウムを脱・挿入させた 2 種類の正極活物質試料を予め準備し、それぞれをラマン分 光法で計測してスペクトル形状の違いを比較した.
- **解説:**(技術84) 解答5

準備中

- 問85 ⇒ 検討中
- **間86** 触媒材料のオペランド(operando)計測について適切な記述だけの組合せはどれか. 下の1~5の番号で答えなさい.
  - (a) 一度反応した触媒試料であれば、反応終了後の計測でもオペランド計測である.
  - (b) X線もしくは電子線を用いた計測手法のみオペランド計測である.
  - (c) 計測と同時に触媒活性を評価し、触媒が反応していることを確認する必要がある.
  - (d) 実触媒は通常大気圧以上の圧力で反応が進行するのに対し,超高真空中で表面科学的計測

が行われてきたことを圧力ギャップと呼び,この圧力ギャップを埋めることがオペランド 計測の重要課題である.

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3 (c) (d), 4. (b) (c), 5. (a) (d)

**解説:**(技術86) 解答3

準備中