

氏 名 西脇 みちる

学位（専攻分野） 博士（工学）

学位記番号 総研大乙第 166 号

学位授与の日付 平成 18 年 9 月 29 日

学位授与の要件 学位規則第 6 条第 2 項該当

学位論文題目 in-situ 分析法を用いた真空材料表面からの電子衝撃ガス脱離
および 2 次電子放出に関する研究

論文審査委員 主 査 教授 齊藤 芳男
助教授 加藤 茂樹
教授 鎌田 進
助教授 間瀬 一彦
教授 金澤 健一（高エネルギー
加速器研究機構）
教授 松田 七美男（東京電機大学）

論文内容の要旨

電子、あるいは、イオンなどの高速粒子や光は、固体表面と相互作用して様々な問題を引き起こす。例えば加速器においては、これらの粒子が真空ダクト内表面に入射して、ガス放出や2次電子放出が起こり、ビーム寿命の短縮やビーム不安定性、マルチパクタリングなど、加速器の性能を低下させる原因となる。したがって、こうしたガスや2次電子の放出を低減することが、重要な課題となっている。一般に、ガス放出や2次電子放出は、表面状態と密接な関係にあると言われてきた。しかし、従来の真空材料の研究では、それらの表面状態分析を行わず、つまり表面状態を全く把握せずに、ガス放出率や2次電子放出率のみを測定したものが多かった。中には、表面分析を行ったものもあるが、その多くは、ガス放出率や2次電子放出率の測定とは異なる別の装置を用いた研究であった。したがって、装置間での試料の移動を要するため、試料は大気や低真空中に曝され、その表面状態は容易に変化する。つまり、ガスや2次電子を放出した表面状態を的確に把握することは困難となる。このため、ガス放出率や2次電子放出率と表面状態との関係を正しく理解できていなかった。そこで本研究では、極高真空のベース圧力を持つ表面分析装置を開発し、各材料表面の状態観察を行いながら、電子衝撃によるガス放出率 (Electron Stimulated gas Desorption, ESD収率)、および、2次電子放出率の測定を、in-situで行った。また、本装置では、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)、AES (Auger Electron Spectroscopy)、SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)による表面分析に加えて、最大エネルギー15keVのイオン注入が可能である。この装置を用いて一連の実験的研究を行うことにより、ガス放出率や2次電子放出率と表面状態との相関関係を明らかにして理解を深め、かつ、ガス放出や2次電子放出の低減を図るための知見を得た。

電子衝撃によるガス放出では、電子進入深さ程度の表面層やバルクから表面へ拡散した不純物原子が脱離に寄与していると考えられる。ガス放出低減のためには、主な供給源を明らかにし、その制御方法を開発する必要がある。そこで本研究では、銅材料についてESD収率の測定と表面状態観察を行い、その関連性を明らかにし、さらに、炭素の同位体を用いてバルクから炭素が拡散し、脱離することを以下に示すとおり、実験的に証明した。銅材料は、熱伝導率が高いことや放射線遮蔽の観点から、KEKBを始めとする大電流加速器の真空ダクト材料として採用されている。しかし、銅表面には大気中で安定な酸化膜ができないため、曝される環境に応じてその状態が変化し、ガス放出特性も影響を受け易い傾向にある。そのため、ガス放出量の低減には、表面処理などにより表面を制御し、状態変化を防ぐ必要があり、その実現のためには、表面処理の効果を評価することが重要となる。そこで、無酸素銅表面に3種の化学研磨をそれぞれ施し、ESD収率の計測、AESの深さ方向分析を行い、比較した。その結果、 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液による処理を行ったものが、最も低いESD収率を示した。また、その表面は、AESにより、酸化層が薄く、酸素や炭素原子の量が少ないことが分かった。また、ESD収率と表面層の不純物量には強い相関関係が見られ、放出されたガスの供給源が、表面層やバルクからの拡散原子である可能性を示唆していた。そこで、電子衝撃によって原子の拡散が促進され、表面から放出されることを明確にするために、炭素の同位体 ^{13}C を含むガスを、スパッタクリーニングと加熱処理により清浄化された銅表面の一定深さにイオン注入し、ESD収率を観測する方法を提案し、

測定を行った。 ^{13}C を用いることで、残留ガスと区別して検出でき、かつ、放出ガスの中でも特に低減の必要な、炭素の挙動を明らかにできる。すなわち、もし表面層やバルクからの拡散が放出されるガスの供給源となるのであれば、注入された ^{13}C が表面にも拡散して放出され、 ^{13}C を含むガスが観測されるはずである。その実験検証の結果、 ^{13}C のイオン注入を行った表面からは、注入していない表面と比較して、約3倍もの ^{13}C を含むガスのESD収率が観測された。さらに、XPS、およびAES分析によれば、ESD収率測定後の表面では、 ^{13}C 注入直後と比較して、炭素の量が30%程度増加していた。つまり、バルク中に注入された ^{13}C 、および、元来含まれている不純物炭素 ^{12}C が電子照射により表面へ拡散し、放出ガス源となったことを明確に示した。

以上の一連の実験から、電子照射により進入深さ程度の表面層やバルクに含まれる炭素の拡散が促進され、表面に偏析し、同時に放出ガスの供給源となっていることが、実験的に証明されたことになる。また、表面層やバルクに含まれる不純物を減少させることが、ガス放出の低減に非常に有効であることを改めて示した。

2次電子放出率は、経験的に表面状態、特に酸化物や炭化水素、水などの不純物の量に影響されることが知られているが、詳しいメカニズムは分かっていない。そこで本研究では、銅やステンレスなどの金属、窒化チタン、黒色メッキ、炭素材料などの、初期表面、初期表面への電子照射後、スパッタクリーニング後の清浄表面、および、清浄表面への電子照射後に、それぞれ2次電子放出率の測定と表面状態分析を行い、その関連性を明らかにした。まず、初期表面には、どの材料もCOやCOH、あるいは水などと推測される不純物が大量に存在し、2次電子放出率 δ は高く、例えば銅では最大値 $\delta_{\text{max}} \approx 2$ を示した。この初期表面に電子を照射すると、酸化物の還元が進み酸素の量は減少した。しかし、炭素の量はほとんど変化しないか、あるいは、増加した。一方、2次電子放出率には著しい低下が見られ、全ての材料で $\delta_{\text{max}} \approx 1$ という低い値を示した。このとき、XPSから、初期表面ではCOやCOHなどとして存在していたと推測される炭素が、電子照射によりグラファイトを多く含む状態に変化したことがわかった。つまり、このグラファイト状態への変化、すなわち、グラファイト化が2次電子放出率を低下させていることが初めて明らかとなった。また、グラファイト化した銅試料を大気に曝露しても、表面の炭素はグラファイト構造を保ち、炭素を含む不純物の増加は見られなかった。2次電子放出率は、 $\delta_{\text{max}} \approx 1.3$ と初期表面と比較して非常に低い値を示した。つまり、予め表面をグラファイト化することにより、大気曝露による表面汚染を防ぎ、2次電子放出率の上昇を抑制することが可能であることが分かった。スパッタクリーニングにより初期表面から不純物を除去し、清浄表面にすると、2次電子放出率は低下した。値は材料によって異なり、例えば銅は $\delta_{\text{max}} \approx 1.4$ 、窒化チタンは $\delta_{\text{max}} \approx 0.8$ を示した。これらの δ_{max} は、材料構成元素の電子密度やイオン化エネルギーに依存する。さらに、表面を清浄にした銅に電子を照射したところ、バルクから表面へ拡散・偏析した炭素のグラファイト化は見られたものの、初期表面の電子照射によるグラファイト化ほどの低い2次電子放出率は得られなかった。これは、グラファイト化できる炭素の絶対量が少なく、表面を完全に覆ってはいなかったためと考えられる。

以上のことから、表面を覆っている炭素の量が同じ程度であっても、その化学結合状態がグラファイトを主としたものであるか、あるいは、COやCOHなどの炭素を含む不純物であるかが、2次電子放出率を決定する大きな要因となっていることが明らかになった。

表面の炭素のグラファイト化は、2次電子放出率を $\delta_{\max} \approx 1$ まで低下させ、この効果は材料に依存しないことを見いだした。また、グラファイト化した表面は大気曝露を行っても、表面汚染や2次電子放出率の上昇が抑えられることも分かった。スパッタクリーニングなどによる不純物除去で、 δ_{\max} が1以下となる材料もあった。しかし、その工程を考慮すると、実際の加速器のビームダクトなどにおいては、不純物除去よりも、炭素のグラファイト化を図る方が現実的、かつ、効果的であると考えられる。

このように、本研究では各種材料の表面状態を把握しながら、ガス放出率や2次電子放出率を測定することにより、バルクからの拡散が放出される炭素ガスの供給源となっていることを実験的に証明し、表面状態と2次電子放出率との相関関係を明らかにするなど、電子衝撃によるガス放出や2次電子放出現象と表面状態との関連性について、新たな知見を得た。さらに、表面に存在する炭素の状態制御、すなわち、グラファイト化によって2次電子放出率を著しく低減できることを示した。この結果を受けて、内表面をグラファイト化した銅製ビームダクトを、KEKB 加速器に試験的に導入することも決定した。また、多くの材料について、系統的な測定を行うことにより、表面組成や炭素の結合状態から、およその2次電子放出率を予測することも可能となり、同時に実用的なデータベースとして提供することができた。

加速器や真空電子デバイスでは、高速の電子、光子などの照射による二次電子放出さらに、電子刺激脱離、光刺激脱離と呼ばれる材料表面からのガス放出がそれらの性能を大きく左右する。これらの現象は、表面に吸着した汚染物質や表面酸化状態など材料の表面状態に強く支配されるが、とくに実用材料に関しては洗浄方法や熱処理など整理された条件下で統一的に測定された事例は少なく、したがって素過程の解明も不十分な段階である。

西脇氏は、各種測定間での大気暴露による表面状態への影響を避けるために、表面分析器、電子照射装置、ガス放出測定装置など複数の部品を同一の極高真空装置内に構築した。これにより、本来表面状態に敏感であるガス放出速度や二次電子放出係数を、洗浄などの前処理の効果と直接関連づけて「その場」測定することが可能になった。

高輝度の放射光照射に熱的に耐える材料として最近の加速器で使用されている無酸素銅に関しては、ガス放出低減化のための各種表面処理法が試みられている。しかし、ビーム寿命に影響を与える炭素化合物の放出が、表面の吸着汚染分子だけに由来するものか、あるいは表面近傍内に吸蔵されたものも放出に関与するかは明確にされていなかった。西脇氏は、同位体炭素化合物ガス（メタン）をイオン化して照射し、その後電子照射を行った際のガス放出を詳しく調べた。その結果、表面近傍より内部に打ち込まれた同位体炭素が、化合物ガス分子として実際に固体外部に放出されることを見いだした。これは、固体内部における炭素の移動に関する素過程解明の第一段階であり、この分野での研究の方向を与えたものとしてその意義は大きい。

固体材料への電子照射は、内部での二次電子発生およびその放出も引き起こす。放出された電子は放電・帯電やビーム軌道不安定性の要因となるため、高電圧デバイス、ビーム装置、さらには宇宙機器など多くの真空環境機器の分野において実用材料における二次電子放出係数の測定値の蓄積が望まれてきた。西脇氏は「その場」観察装置を駆使し、様々な処理条件における表面状態を特定した上で多くの材料について二次電子放出係数を測定した。得られた結果は、この分野において極めて利用価値の高い、信頼できるデータベースとして扱えるものである。さらに、多くのデータを分類／解析した結果、電子照射により表面の炭素系化合物の結合状態が変化し、これが二次電子放出を低減させる効果があることを見いだした。炭素系汚染物が二次電子放出を支配することは古くから経験的に知られていたが、その結合状態との関連、さらには低減機構そのものについては明らかにされていなかった。西脇氏により得られた結果は、炭素系化合物からの二次電子放出の素過程を明らかにしていく上で、大変重要な位置を占めるものである。

以上から、西脇氏の行った研究は、真空用材料に関して高い実用的価値を持つとともに、材料表面の基礎的研究の方向性をも示唆したものであり、博士学位に値すると判断する。

また、上記内容を含む論文を複数報、国際的学術誌に発表していることから、論文博士として適当と認められる。