

基盤科学コース

3年前期(月)3時限

先端物性測定講義I

質量分析 その2

真空と質量分析装置(3回)

野々瀬真司



講義概要

第1章 真空装置

1. 真空とはなんだろう
 - 真空の領域の分類
 - 真空の特質
 - 真空は「真にからっぽ」か
2. 真空装置
 - 真空ポンプ
 - ロータリーポンプ
 - ターボ分子ポンプ
 - ルーツポンプ
 - 油拡散ポンプ
3. 真空計
 - 電離真空計
 - ピラニ真空計
4. 真空装置で必要なもの
 - 真空装置で気をつけること
 - コンダクタンス
 - 真空を保つのは難しい
 - 真空装置の実際



第2章 イオン化法

5. 電子イオン化(EI)法
6. 化学イオン化(CI)法
7. 高速電子衝撃(FAB)法
8. エレクトロスプレーイオン化(ESI)法
9. 大気圧化学イオン化(APCI)法
10. マトリクス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)法

第3章 質量分析装置

11. 電場と磁場の中のイオンの動き
12. 磁場型質量分析装置(Sector MS)
13. 四重極質量分析装置(QMASS)
14. 三次元四重極質量イオントラップ(QIT あるいは ITMS)
15. 飛行時間型質量分析計(TOFMS)
16. タンデムマススペクトロメトリー
17. 検出器

参考書

1. よくわかる真空の基本と仕組み 飯島徹穂 著 秀和システム
2. 現代質量分析学 高山光男 早川滋雄 瀧浪 欣彦 和田 芳直 編 2013.10 化学同人
3. これならわかるマススペクトロメトリー 志田保夫 [ほか] 著2001.3化学同人
4. マススペクトロメトリー J.H.グロス著 ; 日本質量分析学会出版委員会訳 2007.12東京 : シュプリンガー・ジャパン
5. マススペクトロメトリー関係用語集 日本質量分析学会出版委員会

成績評価

1. 出席 50%
2. 小試験(3日目)50%
とする

第1章 真空装置

真空とはなんだろう

真空の領域の分類

- 低真空 $10^5 - 10^2 \text{Pa}$. 気体の物理的な性質は大気圧と大差ない。
- 中真空 $10^2 - 10^{-1} \text{Pa}$. 流体としての空気の性質が無視できる程度になる。
- 高真空 $10^{-1} - 10^{-5} \text{Pa}$. 気体は孤立した個々の分子の集合として理解する必要がある。平均自由行程が、装置の寸法に比べてかなり長くなる。気体分子どうしの衝突が無視できる。
- 超高真空 $10^{-5} - 10^{-8} \text{Pa}$. 気体分子の存在を無視できる。
- 極高真空 10^{-8}Pa 以上. 長い時間にわたり、固体の清浄な表面を維持できる。

真空の特質

- 圧力が低下して差圧が生じる
- 物質の沸点が低下する
- 気体分子密度の減少
- 気体分子の平均自由行程の増大
- 残留ガスの固体表面への入射頻度の減少



真空は「真にからっぽ」か？

表2.1.2：圧力単位換算表

	Pa	mmHg	atm	mbar
1Pa (N/m ²)	1	7.5×10^{-3}	9.87×10^{-4}	10^{-2}
1mmHg (Torr)	133	1	1.32×10^{-3}	1.33
1atm (気圧)	1.01×10^5	760	1	1010
1mbar (hPa)	100	0.75	9.87×10^{-4}	1

真空と分子の運動

圧力とは、多数の気体分子が壁と衝突し、跳ね返るとききの衝撃を壁が受けるとききの力。

平均自由行程

圧力 P は $P = nkT$ n は分子密度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度。

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

この式から、圧力 1 Pa、温度 20°C で空気 1 m³ 中の分子密度は

$$n = \frac{P}{kT} = \frac{1}{1.38 \times 10^{-23} \times (20 + 273)} = 2.5 \times 10^{20} \text{ (個/m}^3\text{)}$$

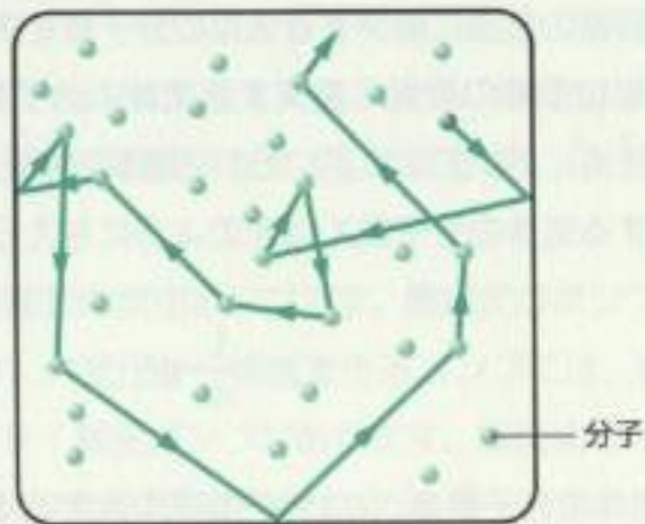
気体分子がある衝突から次の衝突までに自由に走る距離を自由行程といい、その平均値を平均自由行程という。

特に、温度 20°C の窒素ガスの平均自由行程は $\lambda = \frac{6.5}{P}$ (mm)

圧力が 1 気圧 (10⁵ Pa) では $\lambda = 6.5 \times 10^{-5}$ mm だが、圧力が 10⁻⁴ Pa では $\lambda = 65$ m になる。よって、普通の高真空装置内では、ほとんどの気体分子どうしは衝突しない。容器の壁面と衝突するのみ。



■ 図2.1.1 : 気体分子の自由行程 ■



■ 表2.1.4 : 各種気体の平均自由行程 ■

	分子量	分子直径 [10^{-10}m]	平均自由行程 [mm]
ヘリウム	4.003	2.18	19.2
ネオン	20.18	2.60	13.4
アルゴン	39.95	3.67	6.8
水素	2.016	2.75	12.0
窒素	28.01	3.75	6.5
酸素	32.00	3.64	6.9
空気	28.96	3.72	6.5
水蒸気	18.02	4.68	4.3

備考 温度20℃ 1Pa

真空ポンプ

- 真空ポンプの仕組み
 - 機械式真空ポンプ； 高い圧力の外部（大気側）へ、容器内気体を移送して排出するもの。
 - 運動量移送式真空ポンプ； 気体分子に運動量を与えて排気口から補助ポンプ（粗引きポンプ）を通して排出するもの。
 - 溜め込み式真空ポンプ； 気体分子をポンプの内部に捕らえて逃がさないようにするもの。

表2.2.1：いろいろな真空ポンプの特徴

分類	種類	特徴
容積移送式真空ポンプ (往復運動の機械式ポンプ)	ピストン真空ポンプ	構造が簡単で丈夫。到達圧力は高い。 油回転真空ポンプに比較して振動が大きく、騒音がやや大きい。
容積移送式真空ポンプ (回転運動の機械式ポンプ)	液封真空ポンプ	封液に水を使う場合が多く、水蒸気、ダストに強い。引火性・爆発性ガスの吸引に適している。
容積移送式真空ポンプ (回転運動の機械式ポンプ)	油回転真空ポンプ	最も多く使われている。到達圧力が低く、比較的コンパクトである。水蒸気の排気に弱く、油ミストを出す。
容積移送式真空ポンプ (回転運動の機械式ポンプ)	ドライポンプ	大気圧から 10^{-6} Pa程度まで排気するポンプで、ポンプ内部に油を使用しない。 半導体産業用に広く使われているが、食品分野、バイオ分野にも採用されている。
運動量輸送式真空ポンプ (高速回転の機械式ポンプ)	ターボ分子ポンプ	オイルフリーな超高真空が得られ、圧縮比も大きい。補助ポンプが必要。 10^{-10} Pa台まで排気可能な製品が実用化されている。
運動量輸送式真空ポンプ (流体作動式ポンプ)	エジェクタ(真空)ポンプ	故障がなく安価である。 空気エジェクタは水封真空ポンプの吸気口側に直列に結合するものがよく使われる。補助ポンプを必要とするものもある。
運動量輸送式真空ポンプ (流体作動式ポンプ)	油拡散ポンプ	可動部がないため、振動や騒音がない。 手軽に高真空が得られるが、真空系が油蒸気で汚れやすい。補助ポンプが必要。 始動や停止のとき、時間がかかる。
気体溜め込み式真空ポンプ	クライオポンプ	オイルフリーでクリーンな超高真空が得られるが、冷凍機が必要。溜め込み式のポンプであるから、再生操作が必要になる。
気体溜め込み式真空ポンプ	スパッタイオンポンプ	超高真空が得られるが、高価。補助ポンプが必要。

注) 油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプなどの分子流領域で作動する真空ポンプは排気速度が口径の2乗に比例する。





■ 図2.2.2：真空ポンプの選定するとき必要になる動作圧力範囲 ■



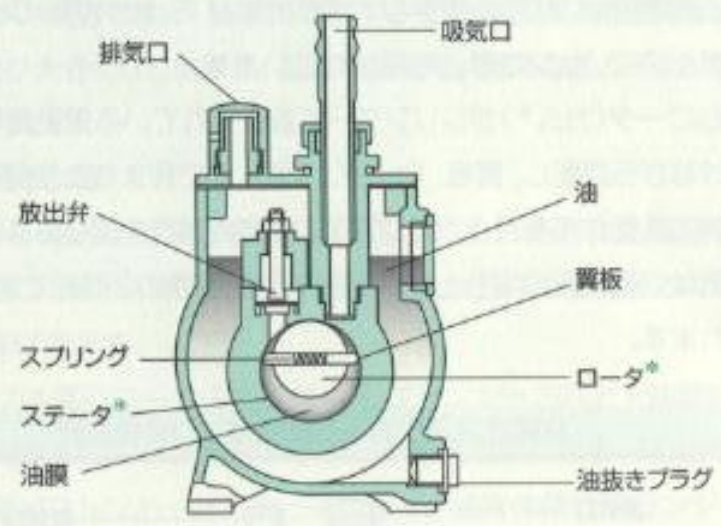
機械式真空ポンプ

ロータリーポンプ（油回転ポンプ）

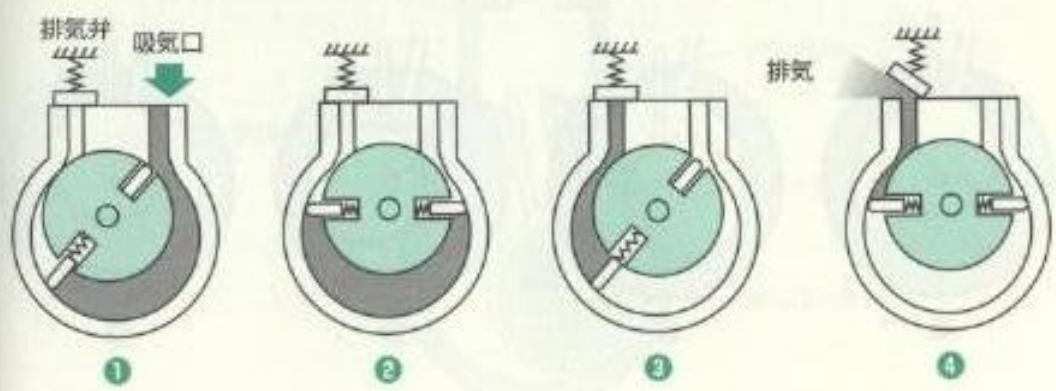
- 直結式とベルト式
- 回転翼形（ゲーデ型）
- カム形（センコ型）
- 揺動ピストン形（キニー型）



■ 図2.3.1：回転翼形ポンプ構造 ■



■ 図2.3.2：回転翼形油回転真空ポンプの排気過程 ■



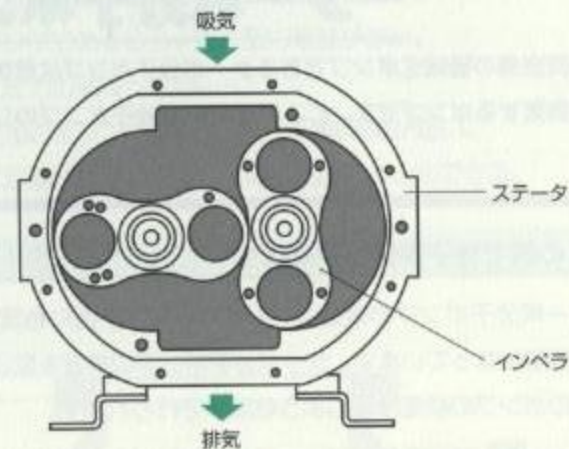
*ロータ 回転子 (英語ではrotor)
 *ステータ 固定子 (英語ではstator)



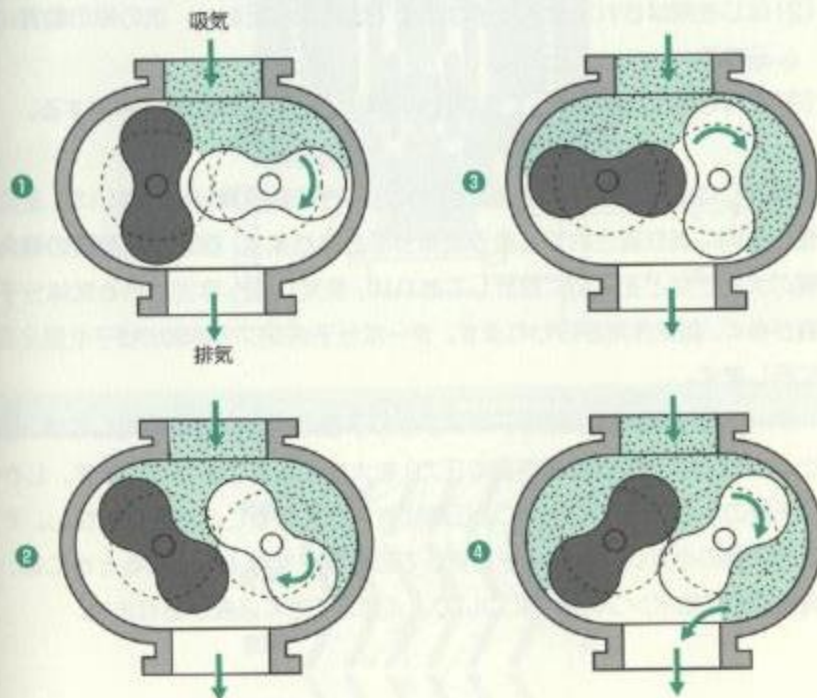
メカニカル ブースターポンプ (ルーツポンプ)

- ロータリーポンプと組み合わせて威力を発揮

■ 図2.5.1：メカニカルブースターポンプの仕組み ■



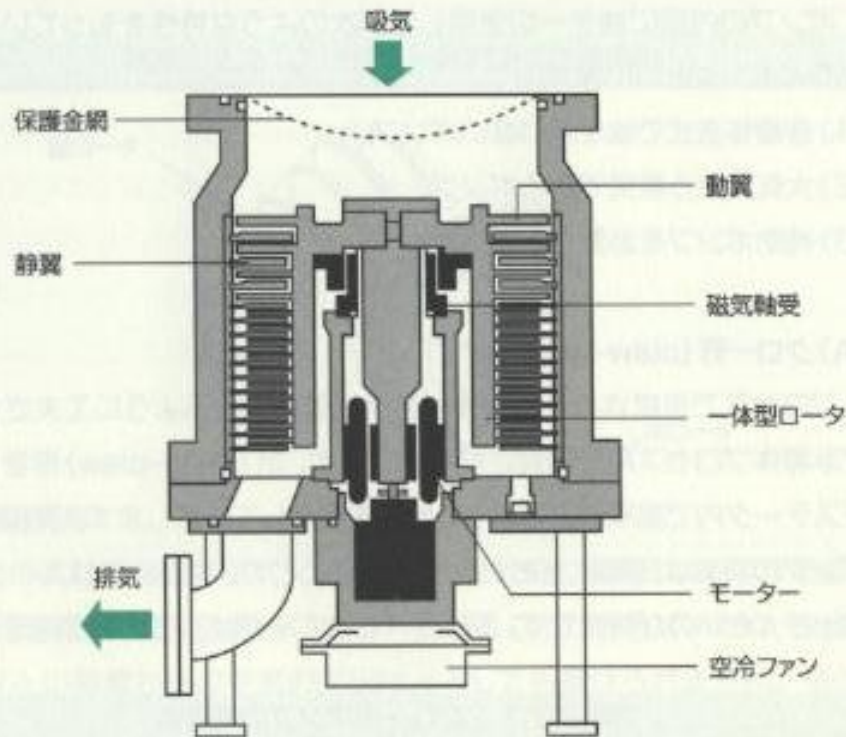
■ 図2.5.2：メカニカルブースターポンプの仕組み ■



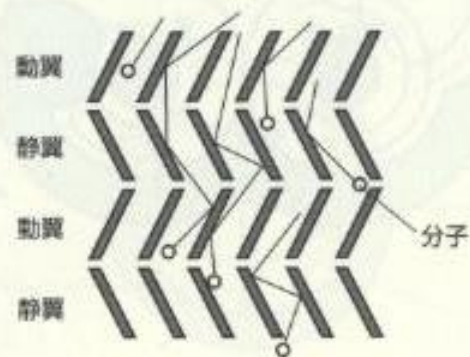
ターボ分子ポンプ

- 多くの翼で分子をはじき飛ばす

■ 図2.6.1：ターボ分子ポンプの構造 ■



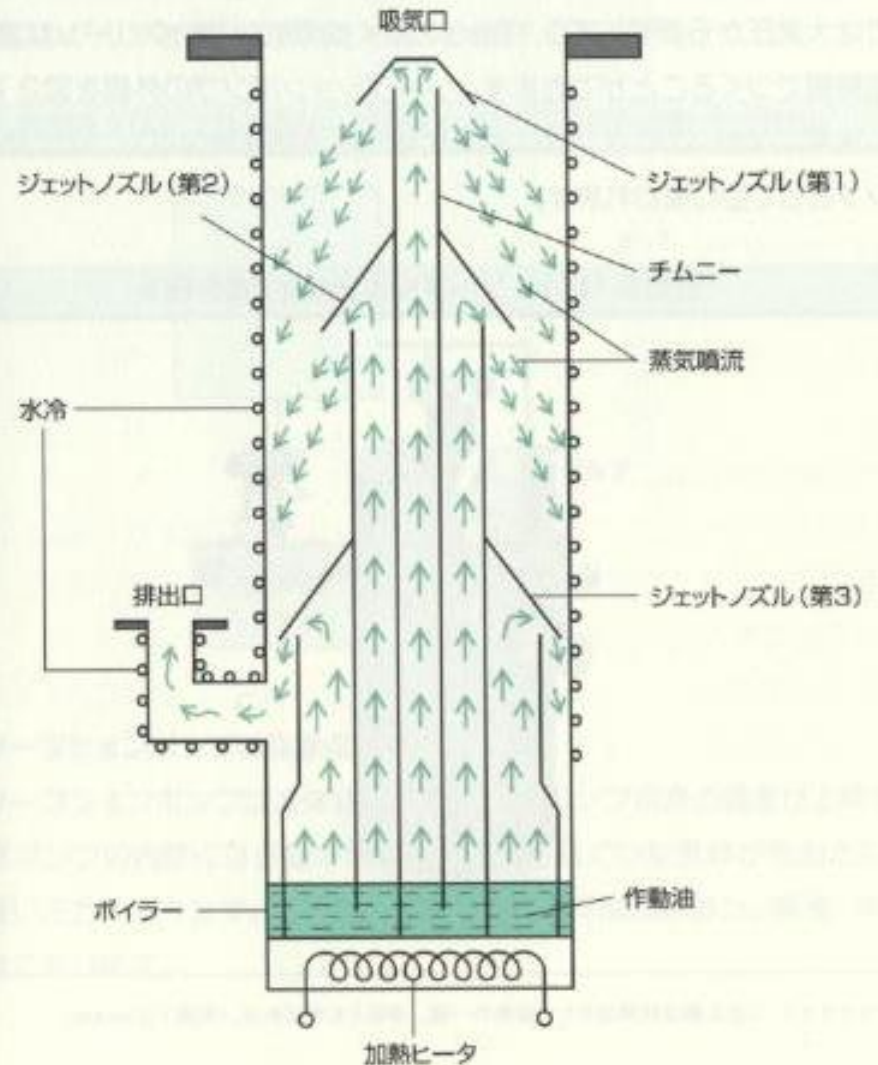
■ 図2.6.2：ターボ分子ポンプの排気の様子 ■



運動量移送式 真空ポンプ

- 油拡散ポンプ
蒸気噴射式
のポンプ

■ 図2.9.1：油拡散ポンプの作動の様子 ■





真空計

■ 図2.11.2：主な真空計の圧力範囲 ■

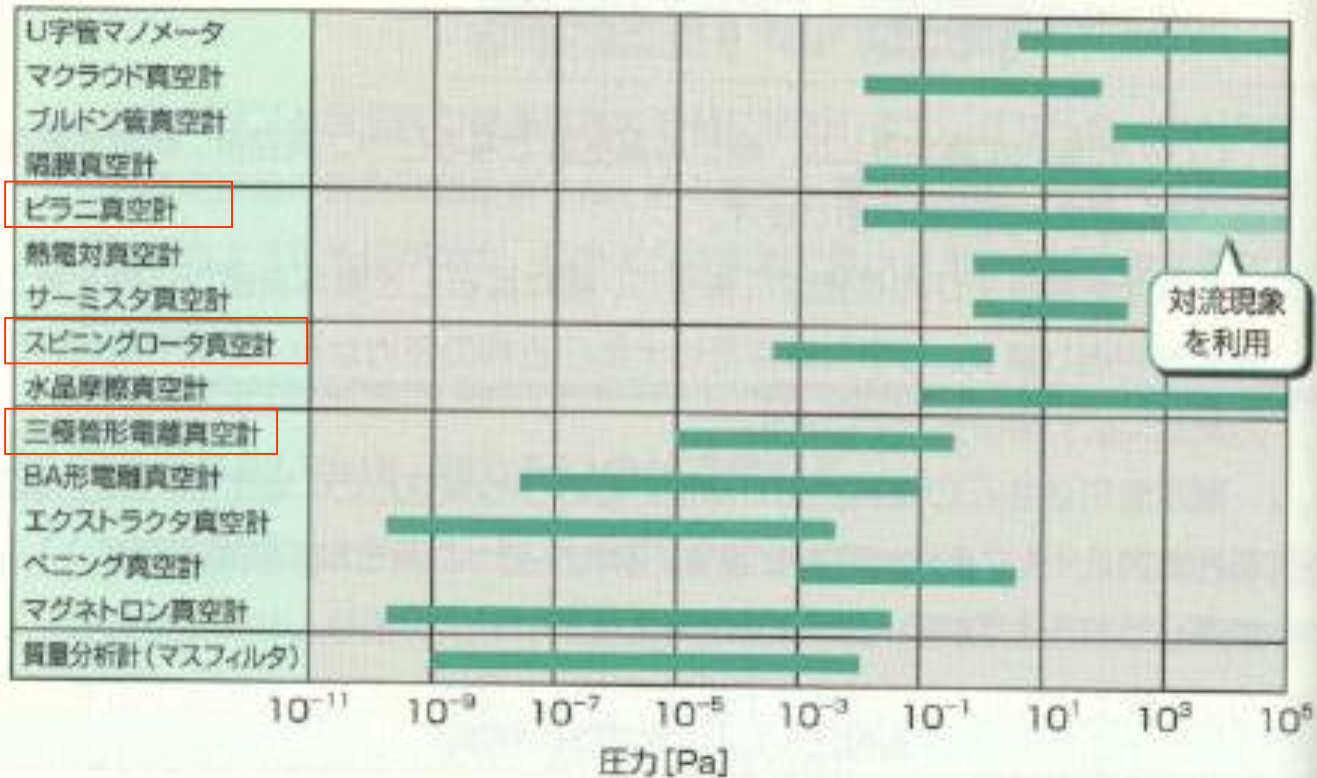


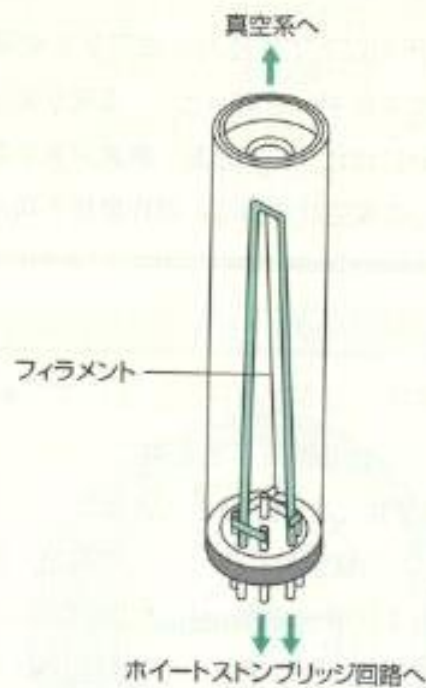
表2.11.1：主な真空計の特徴

測定原理	真空計	測定範囲 (Pa)	特徴
液柱差による圧力測定	水銀マンオメータ	$10^2 \sim 10^3$	絶対圧の測定ができる。ガスの種類に無関係である。
	油マンオメータ	$1 \sim 10^3$	油の脱ガスが必要である。油の密度が判っていれば校正がいらぬ。
	マクラウド真空計	$1 \sim 10^2$	校正の標準に使われる。圧縮操作が必要なため、操作に熟練がいる。
圧力差による弾性変形を利用	ブルドン管真空計	$10^3 \sim 10^5$	ガスの種類に無関係である。校正が必要である。
	隔膜真空計	$10^{-2} \sim 10^5$	高精度の測定ができる。小型の真空計もある。
気体分子による熱伝導を利用	ピラニ真空計	$10^{-1} \sim 10^2$	ガスの種類によって感度が変わる。零点および感度の変化がある。
	熱電対真空計 サーミスタ真空計	$1 \sim 10^2$	感度が変化しやすい。
熱電子による気体の電離作用を利用	三極管電離真空計	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	ガスの種類により感度が変わる。測定子の電極や管壁の脱ガス操作が重要である。動作中にあやまって大気にさらすとフィラメントが切斷する。
	B-A形電離真空計	$10^{-7} \sim 10^3$	
冷陰極による電離作用を利用	ベニング真空計	$10^{-3} \sim 1$	動作中に誤って大気にさらしても壊れない。
	マグネトロン真空計	$10^{-9} \sim 10^{-1}$	
気体分子の粘性を利用	スピニングロータ真空計	$10^{-4} \sim 10$	他の真空計を校正するときの基準に使われる。



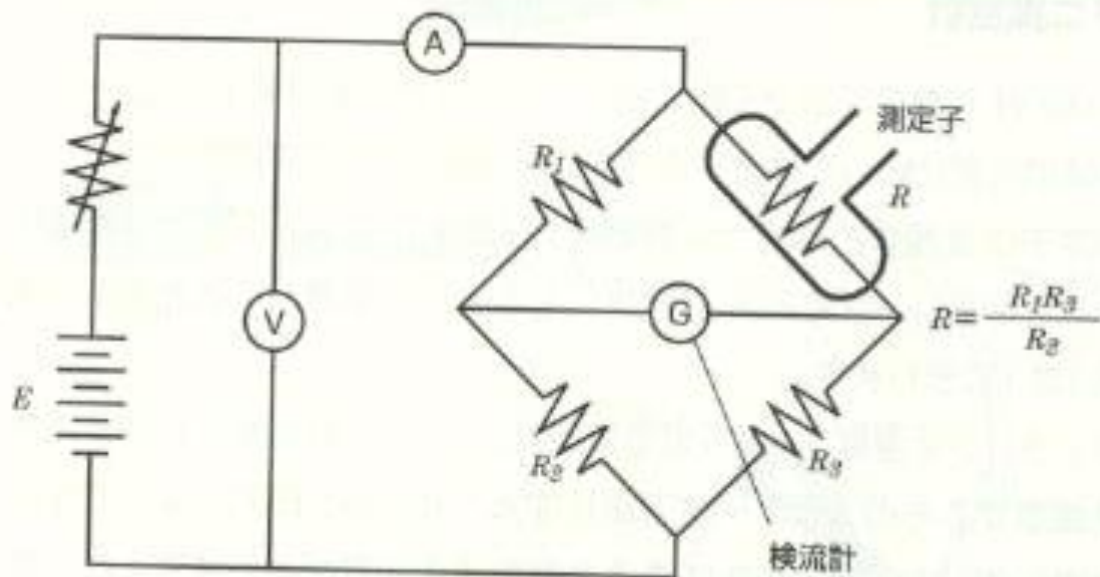
ピラニ真空計

■ 図2.13.1：ピラニ真空計の測定子 ■



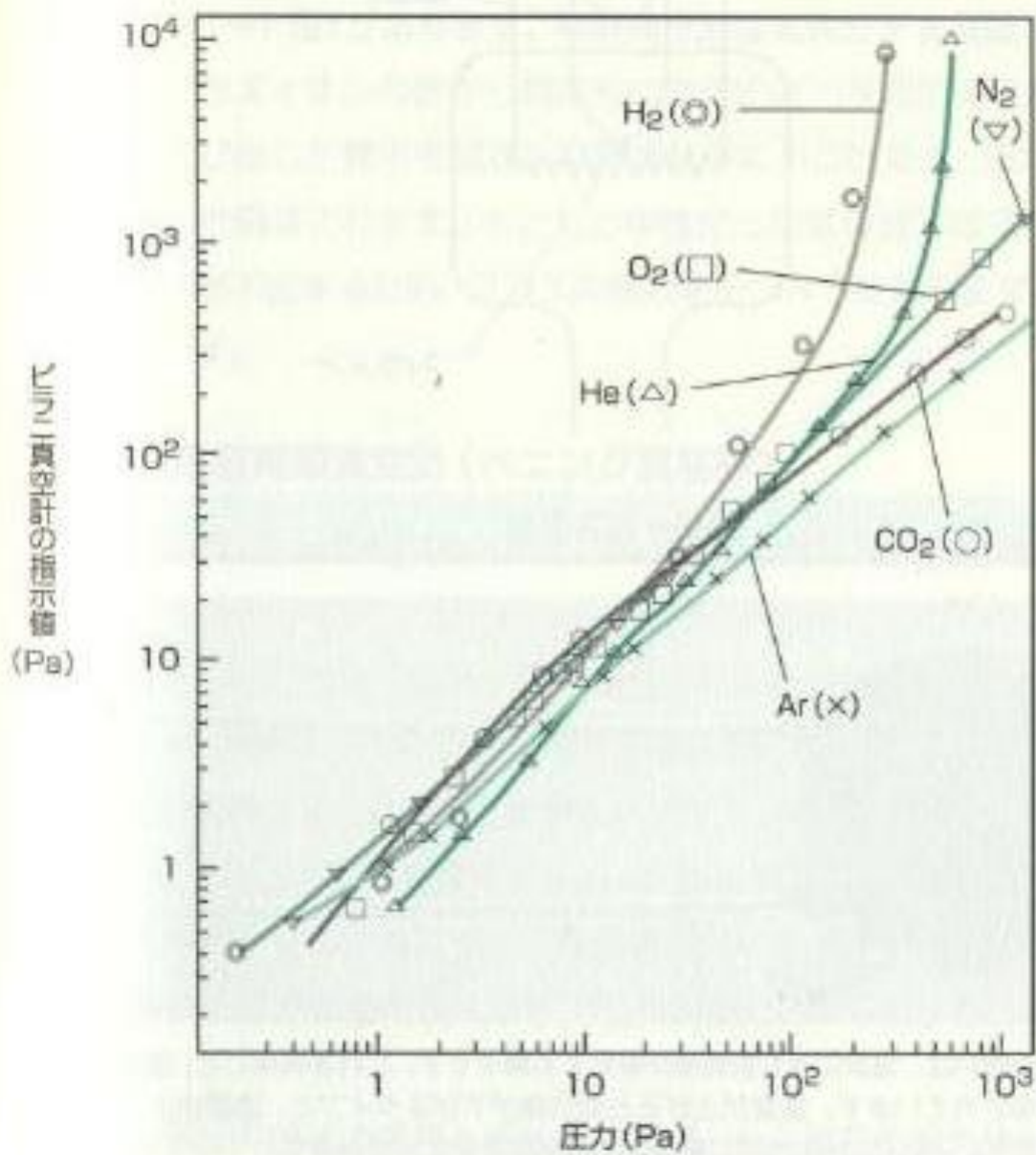


■ 図2.13.2 : ホイートストーンブリッジ回路 ■



ホイートストーンブリッジ回路は、3つの既知抵抗と測定する1つの未知抵抗、合わせて4つの抵抗をブリッジ状に配置したもの。中間点の電位差を測定することによって、未知の抵抗値を測定することができます。

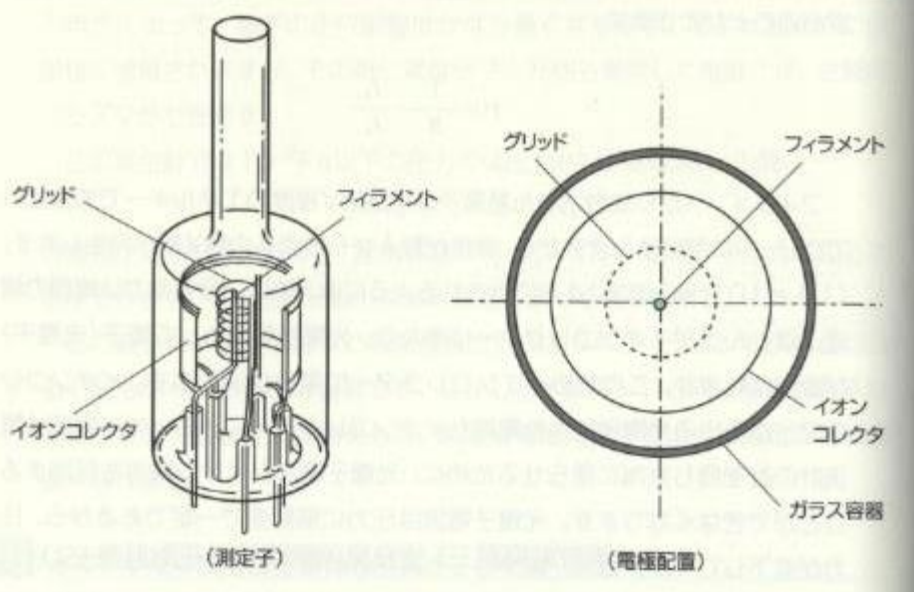
圖2.13.3：感度較正曲線



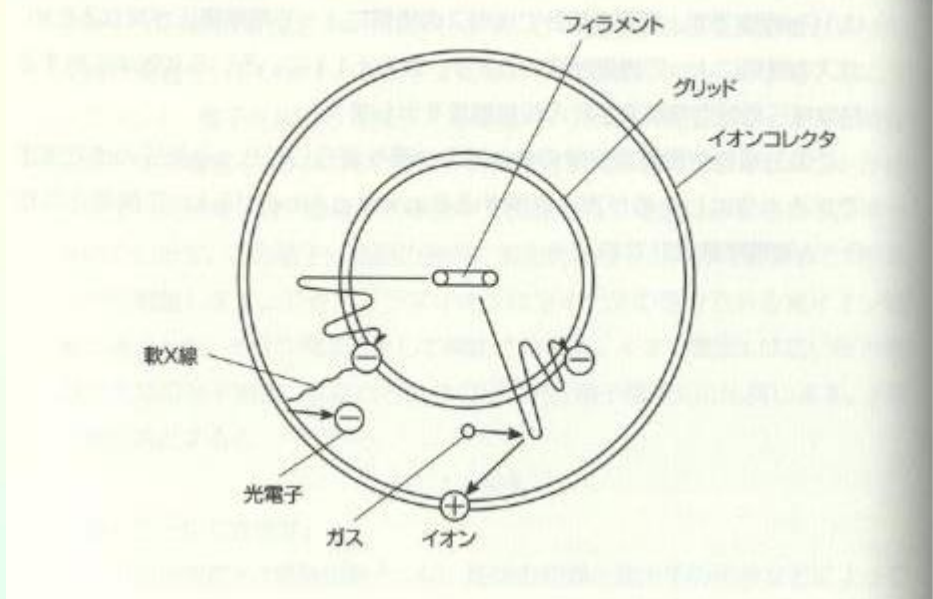
電離真空計

- 熱陰極三極管型電離真空計

■ 図2.14.1：熱陰極三極管型電離真空計測定子の構造 ■



■ 図2.14.2：軟X線の発生 ■





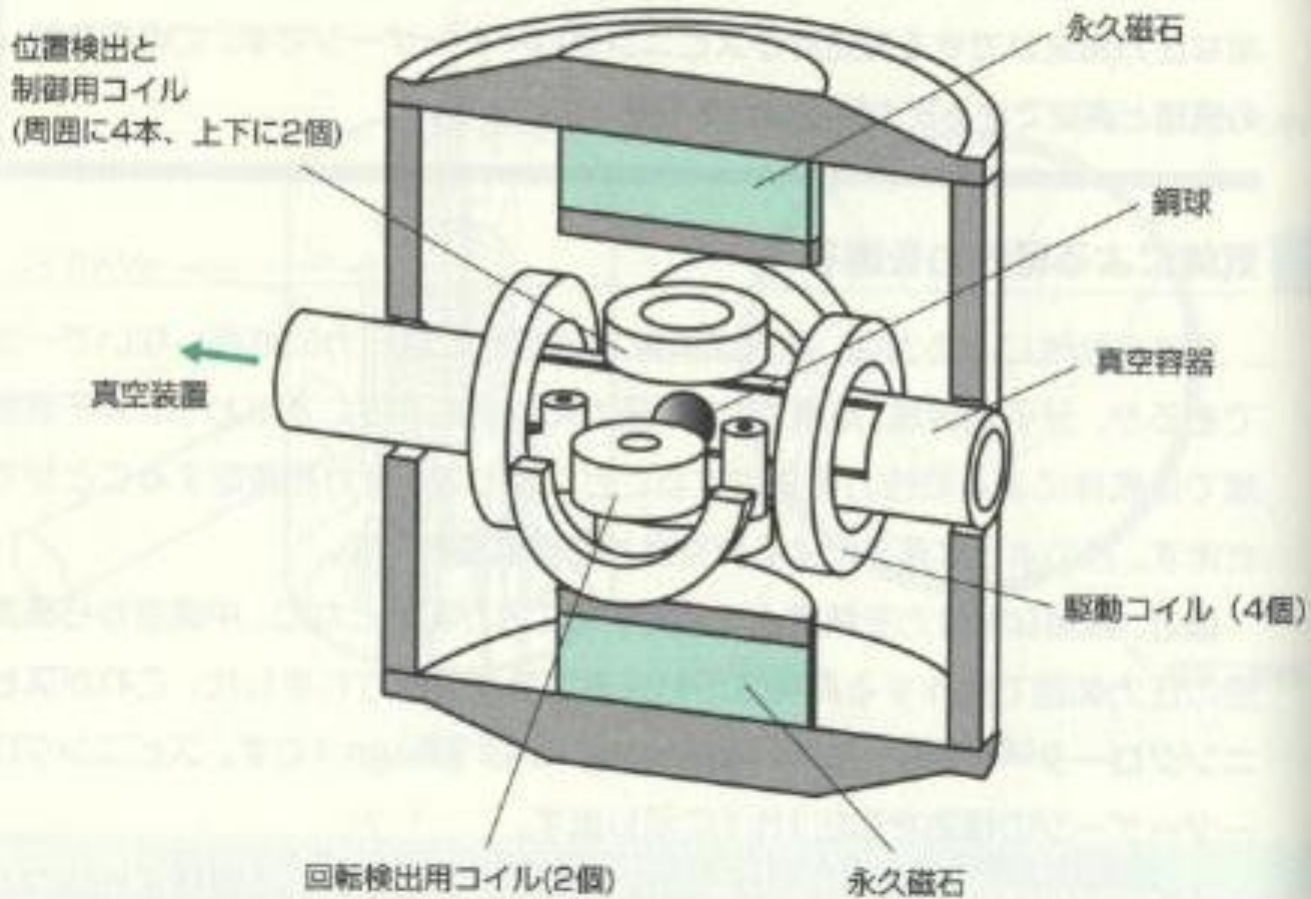
■表2.14.1：いろいろな気体に対する熱陰極三種管型電離真空計の相対感度

気体	相対感度
N ₂ 窒素	1.00
O ₂ 酸素	0.879
CO ₂ 炭酸ガス	1.35
H ₂ 水素	0.491
CO 一酸化炭素	0.950
空気	0.97
CH ₄ メタン	1.58
He ヘリウム	0.221
Ne ネオン	0.358
Ar アルゴン	1.34
Kr クリプトン	1.88
Xe キセノン	2.50

※N₂ガスを1.00とする。

スピニングローターゲージ

■ 図2.15.1 : スピニングローターゲージの構造 ■





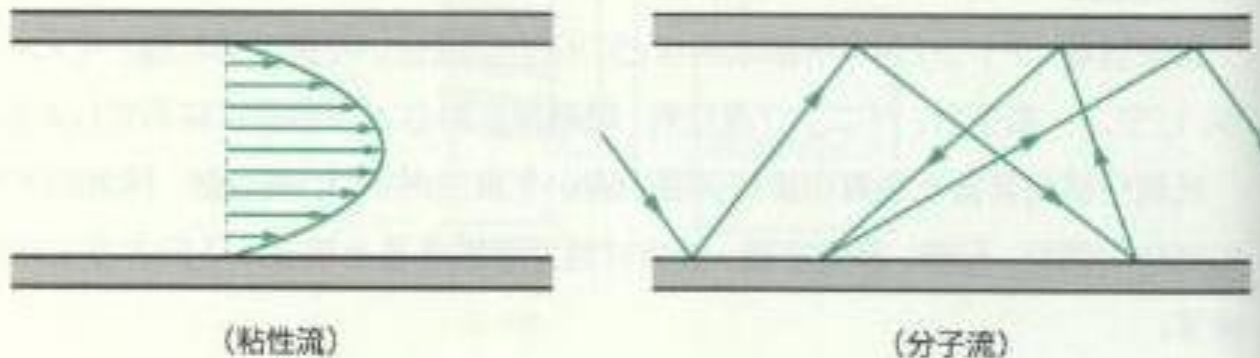
真空装置で必要なもの

- 真空容器(チャンバー)
- 真空ポンプ
- 排気系
- 真空計

真空装置で気をつけること

- 低真空領域・・・粘性流
- 高真空領域・・・分子流

■ 図3.1.2：粘性流と分子流の流れの様子 ■



※ 気体の粘性 平均自由行程が真空容器の寸法に比べて、十分に小さいときには粘性は圧力によらない。逆に、大きいときには圧力に比例する。



■表3.1.1：低真空および高真空排気装置の比較■

	低真空排気装置	高真空排気装置
圧力範囲	大気圧～1Pa	1Pa～ 10^{-4} Pa
真空ポンプ	油回転ポンプなどの機械式ポンプなど	油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ クライオポンプなど
真空計	液柱差真空計、ピラニ真空計など	電離真空計
気体の流れ	粘性流領域	中間流から分子流領域
配管(コンダクタンス)	あまり問題にしないでよい	配管が大切で注意が必要 配管はできるだけ太く、短く
真空容器	体積が問題	面積、表面の状態が問題
構成材料	あまり問題にならない	放出ガス、リーク、透過が問題

コンダクタンス

コンダクタンス・・・配管中を気体が流れるときに生じる配管抵抗の逆数

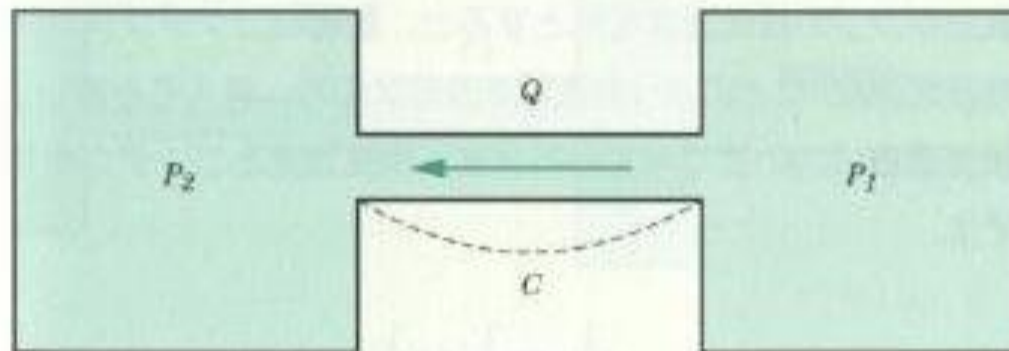
$$Q = C(P_1 - P_2)$$

配管の両端の圧力 P_1, P_2

流量 Q

コンダクタンス C

■ 図3.1.3 : コンダクタンスの定義



$$Q = C(P_1 - P_2)$$

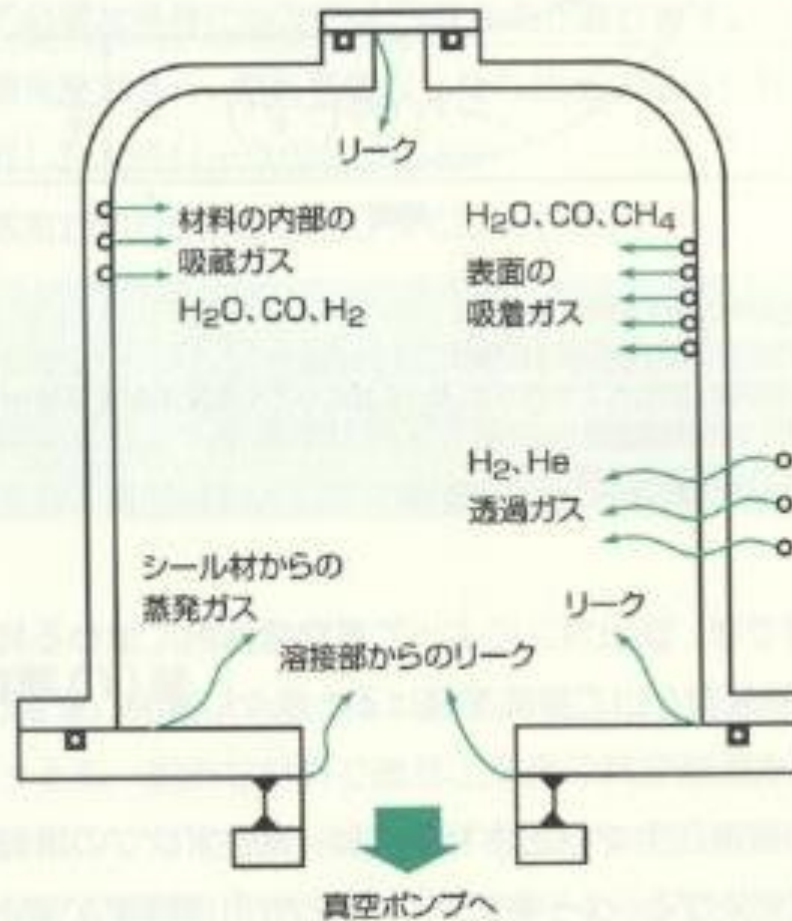


真空を保つのは難しい

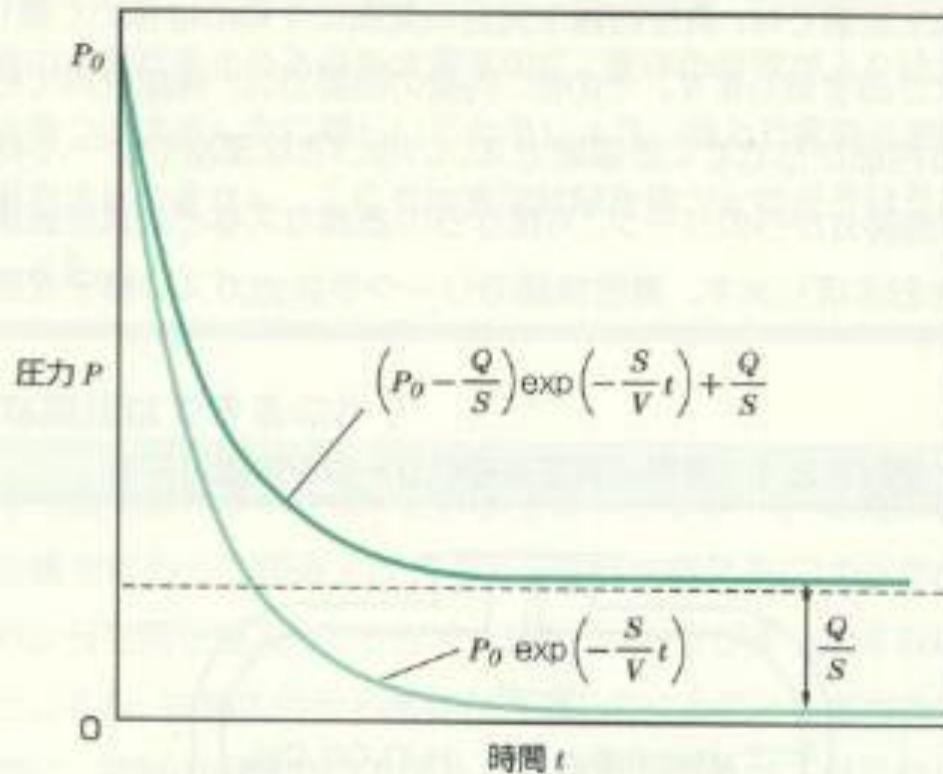
- 完全な真空はできるのか？
- 僅かなリークは必ずある



■ 図3.2.1：実際の真空容器のリークや放出ガス ■



■ 図3.2.2：排気曲線 ■



P : 容器内の圧力 [Pa]

P_0 : 容器内のはじめの圧力 [Pa]

Q : 容器内の放出ガスや洩れによって加わってくる気体の量 [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$]

S : ポンプの排気速度 [m^3/s]

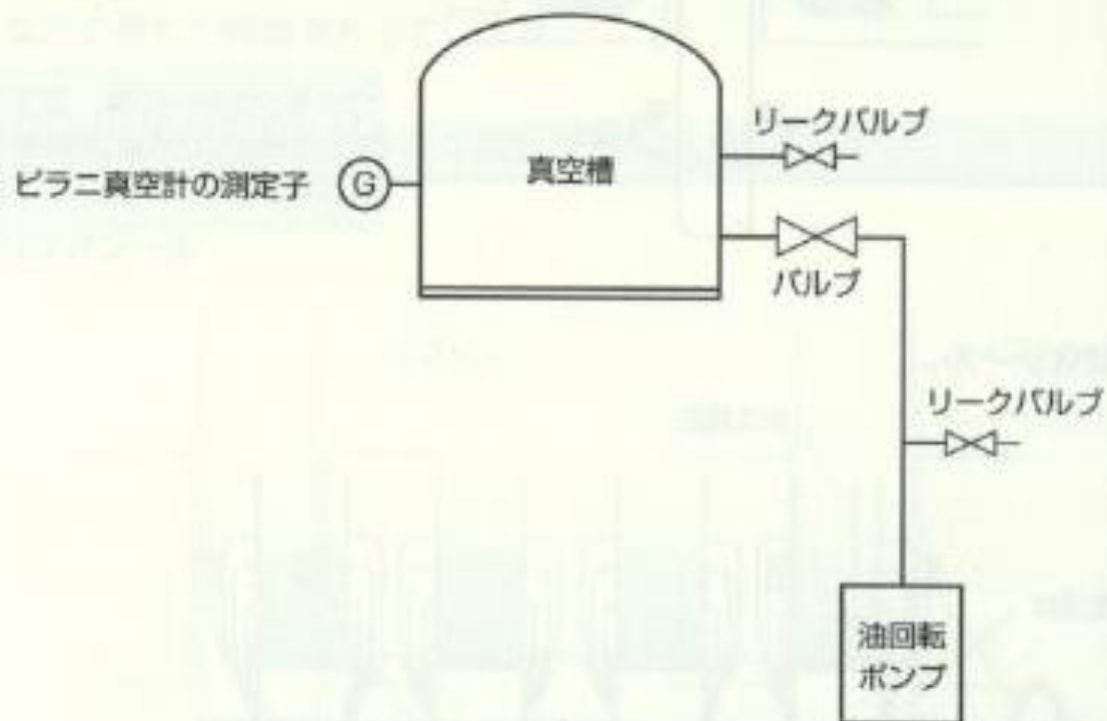
V : 真空容器の内容積 [m^3]

真空装置の実際

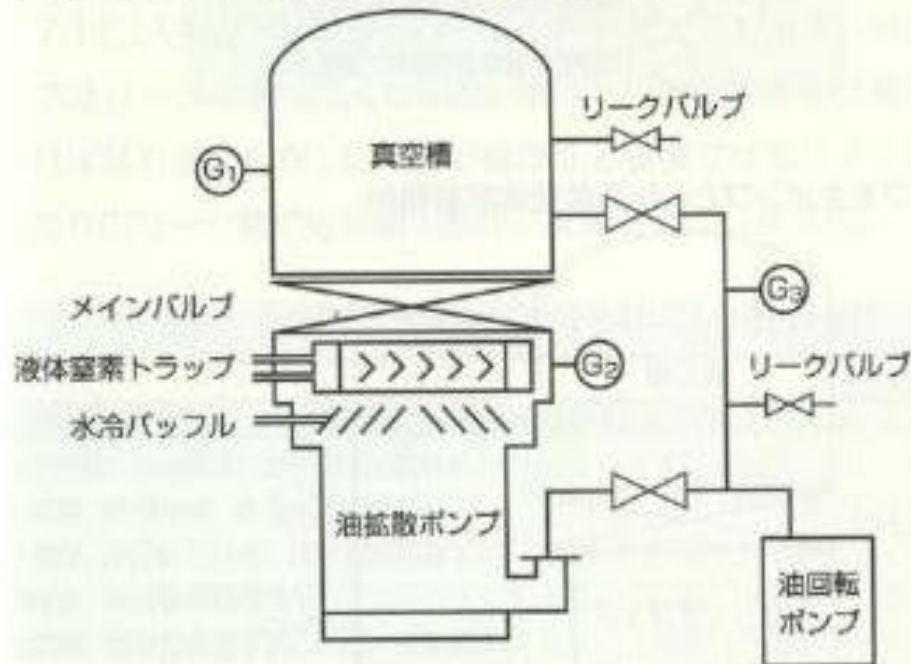
- 低真空排気装置
- 高真空排気装置



■ 図3.6.1：低真空排気装置の例 ■



● 油拡散ポンプを主ポンプとした高真空排気装置例

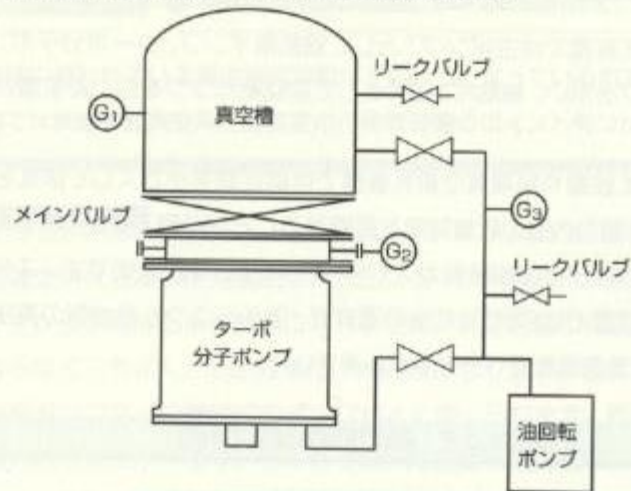


(G₁) (G₂) : 高真空用の真空計の測定子
 (G₃) : 低真空用の真空計の測定子

- 主ポンプ 真空系を動作圧力まで排気し、その圧力を保つための真空ポンプ。(英語ではmain pump)
- 補助ポンプ 主ポンプを正常に動作させるための補助のポンプ。(英語ではbacking vacuum pump)

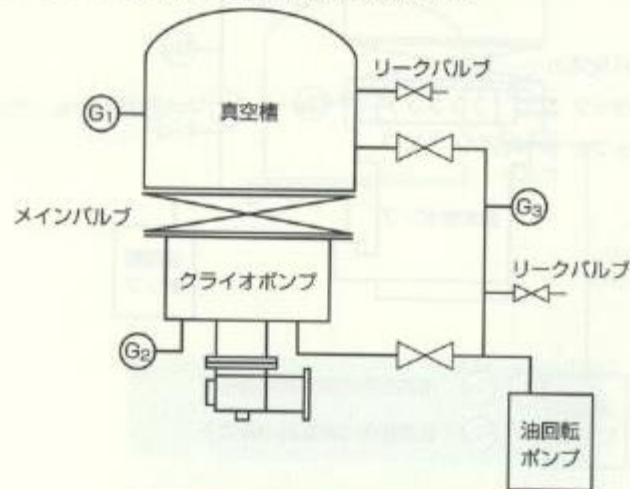


●ターボ分子ポンプを主ポンプとした高真空排気装置例



- G₁ G₂ : 高真空用の真空計の測定子
- G₃ : 低真空用の真空計の測定子

●クライオポンプを主ポンプとした高真空排気装置例



- G₁ G₂ : 高真空用の真空計の測定子
- G₃ : 低真空用の真空計の測定子