

技術報告

## 同軸型直線導入機を用いた試料搬送導入装置の開発

小林 英一,<sup>1,\*</sup> 明角 淳志,<sup>2</sup> 瀬戸山 寛之,<sup>1</sup> 岡島 敏浩<sup>1</sup>

<sup>1</sup>佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター

〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘八丁目7番地

<sup>2</sup>真空光学株式会社

〒146-0092 東京都大田区下丸子2-18-18

\*kobayashi@saga-ls.jp

(2011年12月31日受理; 2012年6月5日掲載決定)

同軸型直線導入機, 真空容器, そして試料格納部から構成されたコンパクトな試料搬送導入装置を開発した. 試料格納部は真空中に引いたり, 不活性ガスで置換することができ, 試料を大気に曝すことなく分析装置へ移動し分析を行うことができる. 試料格納部の到達圧力は $\sim 4.6 \times 10^{-4}$  Paであり, 20日間もの期間,  $1 \times 10^{-3}$  Pa以下に保持可能であることを確認した. 本装置にアルゴンスパッタし, 清浄表面を形成したアルミ箔を41時間保管した. その時, 表面には $\sim 1.0$  nmの酸化膜が生成された. その酸化膜厚は自然酸化膜の1/4程度であった.

## Development of a sample transfer vessel by using a coaxial type linear motion feedthrough

E. Kobayashi,<sup>1,\*</sup> J. Meikaku,<sup>2</sup> H. Setoyama,<sup>1</sup> and T. Okajima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kyushu Synchrotron Light Research Center,

8-7 Yayoigaoka, Tosu, Saga 841-0005, Japan

<sup>2</sup>Vacuum and Optical Instruments,

2-18-18 Shimomaruko, Ohta-ku, Tokyo 146-0092, Japan

\*kobayashi@saga-ls.jp

(Received: December 31, 2011; Accepted: June 5, 2012)

We have developed a compact sample transfer vessel. It consists of coaxial type linear motion feedthrough, vacuum vessel and sample catcher. The sample can be analyzed by using this system without exposing to atmosphere. The vessel pressure reached  $\sim 4.6 \times 10^{-4}$  Pa and kept  $1 \times 10^{-3}$  Pa for 20 days. The aluminum on which an argon sputtering was carried out was kept in this equipment for 41 hours. Then,  $\sim 1.0$  nm thick oxide film was formed on the surfaces. The oxide film thickness was about 1/4 of the natural oxide layer thickness.

### 1. はじめに

近年, 光電子分光法やオージェ電子分光法は表面敏感な分析法として広く用いられている. また, 国内の放射光施設の増加に伴い, 軟X線吸収分光法や放射光光電子分光法を用いた研究が多くなっている. さらに, エネルギー・環境問題の観点から, 軽

元素を含む燃料電池, リチウムイオン二次電池, 水素吸蔵合金などの研究・開発が盛んになり, これら材料の表面分析の重要度が増してきている[1].

通常, これらの手法を用いた分析では, 試料は大気中で試料ホルダーに取り付け真空装置にセットする. しかしながら, 触媒や電極など表面が活性化

材料は、大気中の酸素、二酸化炭素、水蒸気などにより汚染されてしまう。そこで、我々は試料を不活性ガスで充満させたグローブボックスなどで処理し、大気に曝すことなく分析装置へ移動できる同軸型直線導入機を用いた試料搬送導入機を新たに開発した[2]。本装置は、①構造が単純で製作や改良及び修理が容易、②製作及び維持コストが低い、③汎用性が高いことなどの特徴を持っている。

## 2. 試料搬送導入装置の概要と特徴

試料搬送導入装置の概略図と写真を図 1 に示す。本装置は同軸型直線導入機と真空容器と試料格納部から構成され、全長は 275 mm、重さは約 1 kg である。基本形の同軸型直線導入機の移動距離は 40 mm であるが、試料ホルダーや取付け装置に応じて移動距離の長いものに簡単に交換できる。

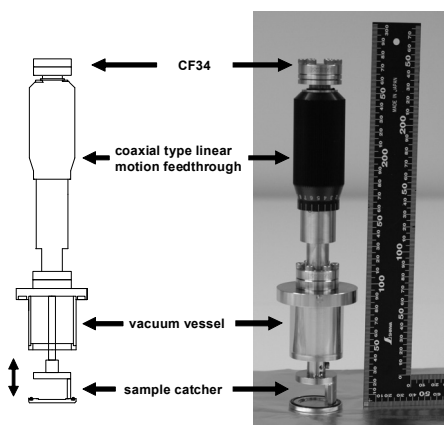


Fig. 1 Cross section and photograph of a sample transfer vessel.

同軸型直線導入機と真空容器は外径φ34 mm のコンフラットフランジ（以下 CF34 フランジと表記する）で接続している。これにより、各部品を個別に製作、改良や修理して組み立てることが可能となり、組立て作業の向上とコスト低減が図れる。試料格納部は着脱可能で、試料ホルダーの形状に応じた試料格納部を準備しておけば、1 台の試料搬送導入装置で各種の試料ホルダーを取り扱うことができる。加えて、複数の試料ホルダーを格納できる試料格納部を準備しておけば、複数の試料ホルダーを同時に搬送して真空装置へ導入できる。真空容器及び試料格納部の材質は SUS304 である。真空容器と試料格納部のシールはバイトン O リングを使用している。一方、同軸型直線導入機の反対側も CF34 となっており、この部位に予めバルブを取り付けておき、試料装着後に真空ポンプを繋ぎ容器内を真空にするこ

とができる。

コンフラットフランジに接続できるように製作した変換フランジ(図 2)を用いて本装置と分析装置の予備排気室や試料準備室等の接続を行うことから、接続先の予備排気室や試料準備室等に特殊ポートを必要としない。この変換フランジのサイズは CF114 以上で製作できる。すなわち CF114 以上のサイズの空きポートがあり、試料搬送導入装置から試料ホルダーを取出せる空間とそれら进行操作できる機構が備えられていれば、装置にあった変換フランジを準備することでどんな装置にでも接続が可能である。試料作製用チャンバーにも同様なポート及び機構があれば、作製した試料は大気に曝さずに分析装置に移動することができる。

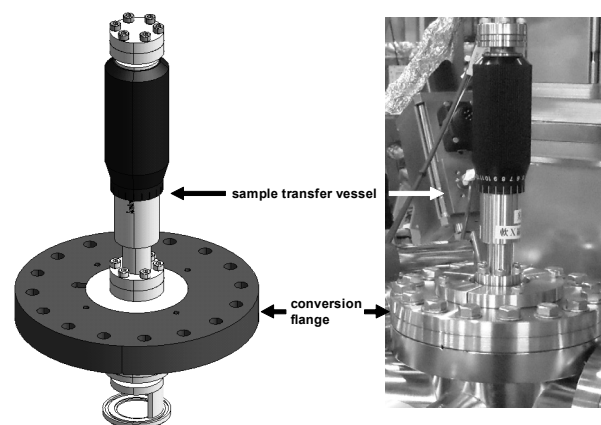


Fig. 2 Schematic diagram and photograph of a conversion flange and a sample transfer vessel.

## 3. 性能評価

### 3.1 真空特性

本装置の到達真空度及び真空保持の性能を調べるために、試料格納部を閉じ、ターボ分子ポンプとスクロールポンプを反対側の CF34 にベローズシールバルブを介して取り付け、真空引きを行なった。真空容器内の真空度は CF34 に T 型の管を取り付け、ピラニ/コールドカソードコンビネーションゲージを用いて測定した。排気開始から 24 時間までの排気曲線は図 3 のようになった。このとき本装置の到達圧力は $\sim 4 \times 10^{-4}$  Pa であった。

本装置の最初の目標とする仕様は、試料を不活性ガスで充満させたグローブボックス内で処理後、試料ホルダーに取付け、本装置に格納し、大気に曝すことなく分析装置へ移動できることである。そのため、本測定では装置のベーキング処理を行わなかった。また、同軸型直線導入機の内部のパイプ径が 4

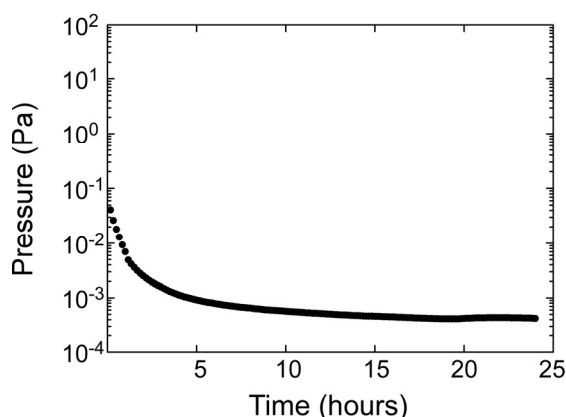


Fig. 3 The exhaust gas vapor pressure curves in a sample transfer vessel.

mm であり、今回の評価では真空排気装置との接続部が 1/4 インチサイズのベローズシールバルブを介して行なっているため真空引きに時間を要した。

ターボ分子ポンプ上流側のベローズシールバルブを閉じた直後からの圧力と試料搬送導入装置周辺の気温の時間依存性を図 4 に示す。真空度はバルブを閉めた直後、急激に悪くなるが、その後若干の変動はあるがほぼ一定の真空度を保っている。真空保持後の真空度は時間が経つにつれて少しずつ良くなっている。これらの変化は温度の変化と良く対応している。さらに、20 日間の真空保持においても  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下の真空度に保たれることを確認している。このようなことから本装置による長時間の真空保持に問題はない。すなわち、グローブボックスなどで調整した試料を大気に曝さずに長距離搬送するには十分であり、放射光実験では、マシンタイム数日前に各研究室のグローブボックスなどで調整した試料を放射光施設に持ち込み、大気に曝さずに軟 X 線を用いた材料の表面分析が行える。

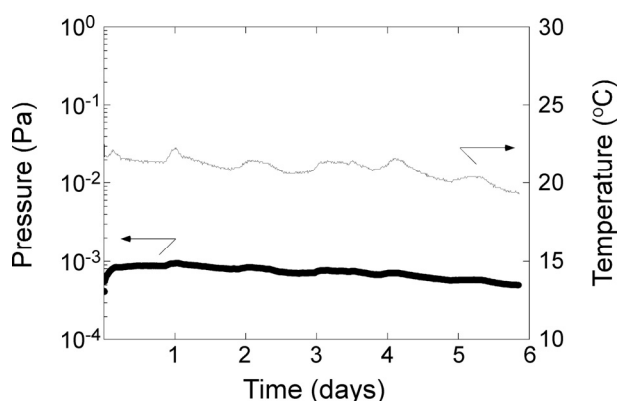


Fig. 4 The relationship between the exhaust gas vapor pressure and the temperature.

### 3.2 アルミ箔表面の酸化状態

アルミは酸化されやすい金属である。光電子分光法を用いて、試料搬送導入装置によるアルミ表面の酸化抑制効果について調べた。

測定に用いた試料は厚さ 0.1 mm のアルミ箔（ニラコ社製，99%以上）を使用した。光電子スペクトルの測定は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）の BL12 に設置された ULVAC-PHI 社製の ESCA 1600（特型）を用いて行なった。励起光源に MgK $\alpha$  線を使用し、測定室の真空度は  $2 \times 10^{-7}$  Pa 以下であった。アパーチャーサイズは  $\phi 0.8$  mm である。電子検出角度は表面法線方向から 55 度である。エネルギー軸のキャリブレーションは、真空中でイオンスパッタリングした Au 4f, Ag 3d, Cu 2p の光電子スペクトルを測定し、過去に報告されているピークの正確な結合エネルギー値と比較することで行なった。図 5(a)はアルミ箔試料を測定室に導入した直後に測定した Al 2p 光電子スペクトル、(b)はスパッタ直後の、そして(c)は試料搬送導入装置で約 41 時間保管した後のスペクトルである。スパッタは加速電圧 4 kV のアルゴンイオン銃で 20 分間行なった。スペクトルは 2 つのピークから成っており、結合エネルギー  $\sim 73$  eV 付近のピーク A は金属成分、 $\sim 76$  eV 付近のピーク B は酸化成分である[3]。このスペクトルを Shirley 法によりバックグラウンドを除去し、金属成分 A（ピーク位置 72.7 eV）は非対称な成分を含む[4]のでスパッタ直後のスペクトル、酸化成分 B はガウシアンでフィットし、それぞれのピーク面積を求めた。フィットしたカーブは図 5 のスペクトルの下に示した。その結果、アルゴンスパッタする前の試料のピーク面積の強度比 B/A は 10.0、試料搬送導入装置で保管した場合は 0.8 であった。Strohmeier ら[4]によって報告された Al 2p 光電子スペクトルの金属と酸化成分のピーク面積比と酸化の膜厚との関係式から、ピーク面積の強度比 B/A が 10.0 と 0.8 の時の膜厚はそれぞれ  $\sim 3.7$  nm、 $\sim 1.0$  nm であった。一方、過去に奥田ら[5]はアルミの自然酸化膜の厚さを光電子の検出角度を変える角度分解法を用いて分析し、 $\sim 3.3$  nm であると報告している。今回得られたアルゴンスパッタをする前の酸化膜の膜厚はこの報告とよく一致している。これらの結果から、試料搬送導入装置を用いることでアルミ箔表面の酸化を 1/4 程度に抑制できることがわかった。

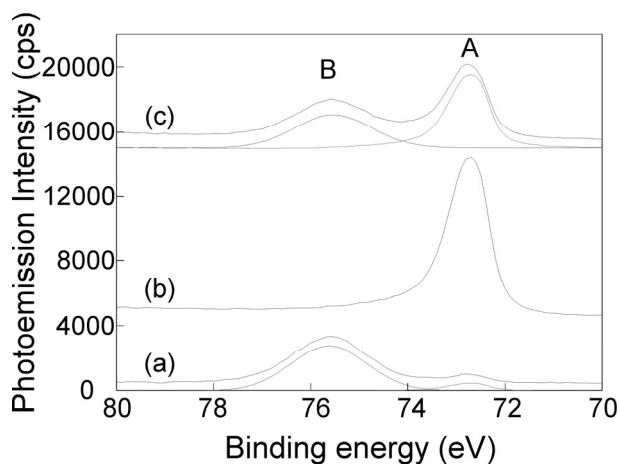


Fig. 5 Al 2p photoelectron spectra of Al foil (a) non treatment, (b) after Ar sputter and (c) keeping by transfer vessel.

#### 4. まとめ

我々は試料をグローブボックスや真空蒸着装置などから大気に曝すことなく光電子分光装置などの真空装置に移動させることができる同軸型直線導入機を用いた試料搬送導入装置を新たに開発した。装置は拡張性の高い構造になっており、様々な試料

ホルダーの形状や様々な表面分析装置、試料作製装置への対応が可能である。本装置を用いることで、試料作製のフレキシビリティが増し、これまで敷居が高いと敬遠されていた放射光利用への展開への道筋が開けるものと考えられる。

#### 5. 謝辞

装置の製作と性能評価用の試料作製に関して議論して下さった今村元泰氏（産業技術総合研究所）に感謝します。

#### 6. 参考文献

- [1] 小林英一, 岡島敏浩, *まてりあ* **50**, 423 (2011).
- [2] 小林英一, 明角淳志, 岡島敏浩, 瀬戸山寛之, 公開番号 特開 2010-276369(P2010-276369A).
- [3] M.Amstutz and M.Textor, *Surf. Interface Anal.*, **19**, 595 (1992).
- [4] B. R. Strohmeier, *Surf. Interface Anal.*, **15**, 51 (1990).
- [5] 奥田和明, 伊藤秋男, *分析化学* **40**, 691 (1991).