

ULTRA IN EKSTREMNI VISOKI VAKUUM

Jože Gasperič, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

ULTRA AND EXTREME HIGH VACUUM

ABSTRACT

The paper reviews the present stage of the generation of ultra high (UHV, 10^{-7} to 10^{-12} mbar) and extreme high vacuum (XHV, above 10^{-12} mbar). The construction material for the production of systems, the influence of surfaces, baking and outgassing on the ultimate pressure as well as pumps and modern vacuum gauges for UHV and XHV are discussed. As a synthesis of all described, at the end of the paper some shematical figures of UHV and XHV systems are shown.

POVZETEK

Članek podaja pregled sedanjega stanja na področju ustvarjanja ultravisokega (10^{-7} do 10^{-12} mbar) in ekstremno visokega vakuuma (nad 10^{-12} mbar). Obravnava materiale za gradnjo sistemov, vpliv površin, pregrevanja in razplinjevanja za doseganje končnih tlakov ter črpalke in sodobne merilnike za ti dve področji vakuuma. Kot sinteza vsega navedenega je na koncu še shematski prikaz nekaterih izvedb ultra- in ekstremno visokovakuumskih sistemov.

1 Uvod

Območje vakuuma, ki sega od atmosferskega tlaka do najnižjih, zaenkrat še nemerljivih tlakov, je dogovorno razdeljeno na posamezna področja. T.i. ultravisoki vakuum (UVV) zaseda tlačno področje od 10^{-7} do 10^{-12} mbar. Niže od 10^{-12} mbar je področje ekstremnega visokega vakuuma (EVV). Z začetkom UVV (nekako od leta 1950 dalje) je povezan tudi velik napredek v znanosti in tehnologiji. Poskuse s simulacijo vesolja, znanost o površinah⁽⁶⁾, razvoj polprevodniških integriranih vezij⁽¹⁴⁾ v mikroelektroniki, visokoenergijske pospeševalnike delcev, fuzijske reaktorje, visokoobčutljive fotoelektronke je omogočil že visoki vakuum. Vendar tudi to že postaja zgodovina, človek hoče še bolj prodreti v skrivnosti materije in vesolja. Pri teh raziskavah pa ne zadostujejo več ultra visokovakuumske razmere, ampak tlaki, nižji od 10^{-12} mbar, ki so danes že dosegljivi in tudi merljivi. Ekstremni visoki vakuum je vse bolj zanimiv za znanost o površinah. V prihodnje bodo elektronske komponente zgrajene tako, da bodo zlagali posamezne atome^(2,3). To pa zahteva ultra čiste površine podlag, tj. čistost površin na t.i. atomski ravni v ultra čistem okolju. Tudi naprave za tankoplastno proizvodnjo napredujejo v smeri UVV in doseganja tlakov reda 10^{-9} mbar v času, manjšem od pet minut⁽⁴⁾.

Tehnologija ustvarjanja UVV in EVV je zato zelo zahtevna. Če imamo pri tlakih od atmosferskega do nekako 10^{-5} mbar opravka s plinskimi in parnimi molekulami, ki se prosto gibljejo znotraj komore oz. vakuumske posode, pa je pri tlakih od 10^{-5} do 10^{-9} mbar glavna naloga črpalnega sistema odstranjevanje adsorbiranih plinov z notranjih sten komore. Količina adsorbiranih plinov v vakuumskem sistemu je končna in bo med črpanjem sčasoma počasi padala. Čas, ki je potreben za doseg nekega ravnotežnega tlaka, lahko skrajšamo s pregrevanjem sistema, kar imenujemo tudi razplinjevanje. Pri tlakih,

nižjih od 10^{-9} mbar, se v glavnem sproščajo le še plini iz materiala, iz katerega je narejena komora, in iz materialov, ki so v njej. Pri tlakih pod 10^{-11} mbar pa so v vakuumski posodi le še plini, ki pronicajo (permeirajo) skozi stene iz zunanosti⁽¹⁾. Prvenstveno je to vodik, pri steklu pa tudi helij. Pri tej grobi sliki dogajanja seveda predpostavimo, da je sistem, ki ga črpamo, hermetično tesen, da torej nima prav nobene netesnosti in da ni povratne difuzije plinov iz črpalke.

2 Materiali za gradnjo UVV- in EVV-sistemov

Za doseganje tlakov, nižjih od 10^{-12} mbar, je potrebno, da izbiramo take materiale za gradnjo sistemov, ki se malo izplinjujejo, in seveda ustrezne črpalke z velikimi črpalnimi hitrostmi in nizkim končnim tlakom. Če npr. predpostavimo, da bi bila velikost oz. hitrost odplinjevanja (degazacije) s površine notranjih sten komore stalna, npr. 10^{-13} mbar l s⁻¹ cm⁻², je pri tem mogoče doseči tlake pod 10^{-13} mbar le, če uporabimo črpalke s črpalno hitrostjo, večjo od 10.000 l/s za vsak m² notranje površine vakuumskega sistema. To pa bi bila že kar zmogljiva in tudi velika ter draga črpalna. Bolj preprosta rešitev bi bila zmanjšati odplinjevanje za kak velikostni red (na 10^{-14} mbar l s⁻¹ cm⁻²) na drug način, da bi lahko uporabili črpalke s črpalno hitrostjo le 1000 l/s za vsak m². Taki načini pa so praktično mogoči s pregrevanjem sistemov, kar bomo obravnavali posebej.

Od materialov za gradnjo UVV- in EVV-sistemov je najmanj, kar lahko zahtevamo, da se čim manj razplinjujejo in da se dajo pregrevati do 450°C. Te lastnosti imajo nerjavna jekla z majhno vsebnostjo ogljika (npr. 304 L⁽⁵⁾, 316 L⁽³⁾) in pa nekatere aluminijeve zlitine. Nerjavno jeklo ima skoraj idealne lastnosti za izdelavo komor, vendar slabo električno in še slabšo toplotno prevodnost (mnogo slabšo, kot jo ima katerakoli njegova osnovna sestavina). Samo za primerjavo naj navedemo, da ima jeklo 304 L le 0,16 W/cm °C, baker pa 3,9 W/cm °C.

Aluminij (oz. njegove zlitine) lahko zamenja nerjavno jeklo. Ima precej dobrih lastnosti, kot so nizka specifična masa, odlična električna in toplotna prevodnost, lahko ga mehansko obdelujemo, ima nizko residualno radioaktivnost in je nemagneten. Ima pa dve omejitvi: premehak je za bakrena kovinska tesnila (conflat - OFHC-baker), zato je treba uporabljati aluminijasta, pa čeprav so prirobnice dodatno prekrivane s trdo prevleko Cr₂N debeline 2 μm, ki ima trdoto 1200 vikersov (10g), ki je tudi dobra zaščita pred lepljenjem tesnila na prirobnico in pred poškodovanjem površine (npr. razenjem)⁽¹²⁾. Druga težava pa je, da ga je težko očistiti.

Od drugih kovin je sprejemljiv material OFHC-baker (oxygen free, high conductivity) ali njegova zlitina s

cirkonijem ter vse tiste kovine, ki imajo nizek parni tlak.

Od nekovin se lahko uporablja le steklo in nekatere keramike, od katerih je posebno primerna stružna keramika (Macor). Uporabi teflona naj bi se izogibali ali pa naj bi bila njegova raba kar se da majhna zaradi permeabilnosti helija in zaradi neugodnega razplinjevanja. Od elastomerov prideta v poštev za VV in UVV področje le viton oz. vitilan, ki se da rahlo pregrevati (do 150°C), ter polymide (do 270°C).

Našteli smo le nekaj glavnih materialov za gradnjo sistemov. Praktično navodilo za delo v UVV in EVV področju pa je, da ne vgrajujemo elementov z visokim parnim tlakom pri temperaturah pregrevanja. Tako je npr. zelo nevarno uporabljati znotraj komore vijake ali matice, ki so prekrite s kadmijem. Če ta odpari, je treba celotno notranjo površino komore kemijsko pojedkati in nato očistiti z destilirano vodo ter osušiti. Čiščenje s plazmo namreč ni mogoče, ker se kadmij seli in difundira med kristalna zrna, od koder se počasi odplinjuje. Priporočajo⁽²⁴⁾ uporabo nerjavnih vijakov in matic, prekritih s tanko srebrno plastjo (10 nm), da ne bi prišlo pri stiku z nerjavnim jeklom v UVV-komori do hladnega (difuznega) zvara.

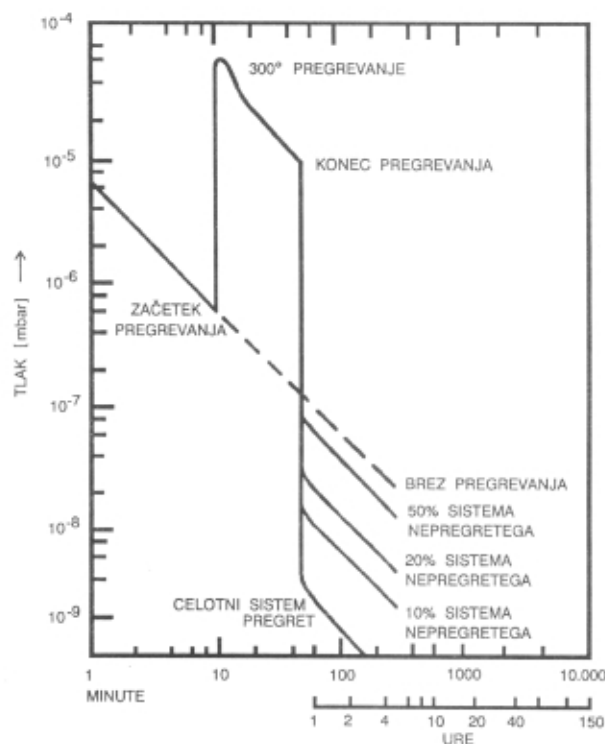
3 Vpliv površin in odplinjevanja na doseganje nizkih končnih tlakov

Vse površine vakuumске komore in vse druge notranje površine so z vakuumskega stališča zelo onesnažene. Prekrite so namreč z molekulami plinov in par v mnogo plasteh in so bolj ali manj vezane na podlago. Že kristalna struktura podlage (npr. stene posode) ima mesta, na katera so vezane molekule kake druge snovi. Na podlage pa se vežejo tudi različne plinske ali parne molekule. Govorimo o adsorpciji, absorpciji in kemisorpciji, odvisno od velikosti vezalne energije na podlago. Voda se npr. lahko kondenzira na vakuumski površini v nekaj tisoč enojnih plasteh (monoplasteh). Število molekul v monoplasti je funkcija velikosti molekul, približno jih je 10^{15} cm^2 ⁽⁵⁾. Če bi želeli te molekule odstraniti, da bi dosegli vakuum 10^{-12} mbar, potem bi morali črpati pri navadnih razmerah (sobna temperatura) in pri črpalni hitrosti črpalke, ki je v razmerju z volumnom oz. površino komore 10-krat večja, nekaj deset let. Tak čas pa je za prakso nesprejemljiv in ga lahko skrajšamo le s pregrevanjem, tj. z dodajanjem energije za hitrejšo desorpcijo. Pri pregrevanju pri 200°C naraste tlak v zaprti, delno evakuirani posodi za faktor 10^5 , pri 400°C pa za 10^8 . Koristnost pregrevanja se pokaže v nizkem dosegljivem končnem tlaku ali v skrajšanju celotnega časa črpanja za dosego določenega tlaka. Adsorbirani plini selektivno zapuščajo površino glede na vezalno energijo. Eksperimentalno dejstvo pa je, da je hitrost odplinjevanja v UVV režimu odvisna skoraj izključno od časa črpanja in od stanja na površini in ne od totalnega tlaka v sistemu. Če je del površine v komori zelo čist in tudi kemično reaktiven, nastane kemisorpcija desorbiranih plinskih molekul. Če je

vezalna energija velika, potem je tudi srednji čas obdržanja molekul v kemisorbiranem stanju velik v primerjavi z eksperimentatorjevimi zahtevami (tj. trajanje nekega procesa v UVV-komori). Močno vezane (kemisorbirane) plinske molekule ne sodelujejo v prostoru komore in torej ne prispevajo k povečanju totalnega tlaka, saj se vedejo kot trdna snov z visokim parnim tlakom.

Pregrevanje UVV- in EWV-sistemov je torej nuja. Pomembna pri tem pa je enakomernost temperature po celotni pregrevani površini, saj sicer nastopi preseljevanje molekul iz toplejše površine (desorpcija) na hladnejšo (adsorpcija). Enakomernost pregrevanja lahko še najbolj dosežemo s pečjo. Spomniti se namreč moramo, da je nerjavno jeklo zelo slab prevodnik toplote. Navadno pa ima komora tudi mnogo priključkov, tj. ločenih kosov s precej spremenljivo toplotno prevodnostjo. V takem primeru je potrebno pomožno, istočasno pregrevanje (npr. velikih ali masivnih prirobnic) z grelnimi trakovi. Pregrevanje komor samo z grelnimi trakovi pa je velik nesmisel in je le potrata energije in časa. Če namreč ni mogoče pregrevanje s pečjo, potem je že bolje izdelati grelni plašč, ki zagotavlja kolikor toliko enakomerno pregrevanje. Diagram na sl.1 prikazuje črpalno karakteristiko, tj. odvisnost tlaka od časa črpanja za neko UVV-komoro in posledice, ko del sistema ni bil pregret⁽⁵⁾.

Pri prizadevanju, da bi zmanjšali odplinjevanje nerjavnega jekla in drugih kovin za vakuumске komore, pa je bil storjen velik napredek z uvedbo visokotemperaturnega pregrevanja in fine obdelave površin, (elektrolitsko-abrazivno poliranje⁽⁷⁾, elektrolit-



Sljka 1. Odvisnost tlaka od časa črpanja za UVV sistem, ki je bil pregrevan le delno in v celoti na 300°C 40 minut⁽⁵⁾

sko poliranje v raztopini fosforne in žveplene kisline⁽³⁾, zrcalno gladko poliranje). Tudi razne tehnike prekrivanja s kromovimi oksidi so uspešne. Kromov oksid naj bi bil bolj stabilen in gost ter zato bolj primeren za zadrževanje desorpcije iz notranjosti kot železov oksid⁽⁷⁾. Pri visokotemperaturnem pregrevanju (950 do 1000°C) nerjavnih delov v vakuumu (okoli 10^{-5} mbar) so ugotovili, da s tem izženejo vodik, ki je prevladujoč residualni plin v UVV- in EVV-sistemih. Po mehanski obdelavi toplotno obdelanega nerjavnega jekla je potrebno čiščenje, da bi odstranili ogljikovodike. Pri tem pa ne smemo uporabljati kemičnega jedkanja s kislinami. Te so sicer odlični odstranjevalec maščob, toda na novo uvedejo vodik v nerjavni material, kar izniči koristi vakuumskega prežarevanja. Priporočajo naslednji postopek čiščenja⁽⁸⁾:

- vroča perkloretilenska kopel
- vroča alkalijska kopel
- spiranje v destilirani vodi, 80°C
- sušenje na zraku pri 110°C.

Na tak način so dosegli⁽⁸⁾ hitrost izplinjevanja $2 \cdot 10^{-13}$ mbar l s⁻¹ cm⁻² za nerjavno jeklo ter $1 \cdot 10^{-12}$ mbar l s⁻¹ cm⁻² za molibden, aluminij in baker.

V literaturi najdemo tudi drugačne recepte za izganjanje vodika iz nerjavnega jekla. Npr. oksidiranje na zraku pri 200°C/3h⁽⁹⁾. Dosežena je bila celo hitrost izplinjevanja le $2 \cdot 10^{-14}$ mbar l s⁻¹ cm⁻², kar je zelo veliko znižanje. Oksidna plast na površini naj bi preprečila vodik, da bi difundiral iz kovine in "pobegnil" v vakuumski prostor. Ta plast je namreč zelo gosta. Vanjo vključenih plinov je relativno malo in z lahkoto desorbirajo pri pregrevanju⁽¹⁰⁾. Omejitve pri doseganju najnižjih hitrosti izplinjevanja je atomarni vodik, ki je okludiran v nerjavem jeklu in difundira skozi masivne stene posode. Sprošča se v obliki molekularnega vodika ali pa reagira v oksidni plasti in tvori vodne molekule⁽¹⁰⁾. Iz spektrov residualnih plinov v UVV-sistemih je razvidno, da je poleg vodika močno prisoten tudi ogljikov monoksid. Izvir tega pa je še nepoznan. Difuzija ogljika je mnogo manjša od vodika. Lahko bi potekala na mejah zrn, kjer bi ogljik reagiral s kisikom v oksidni plasti in tvoril CO ter se nato izločil s površine nerjavnega jekla.

Opravljene so bile tudi študije vpliva hrapavosti površine na hitrost izplinjevanja pri elektrolitsko-abrazivnem poliranju ter samo pri elektrolitskem poliranju nerjavnega jekla 316 L. Vzorci so imeli pri prvem načinu hitrost izplinjevanja od 4 do $8 \cdot 10^{-13}$ mbar l s⁻¹ cm⁻², pri čemer so imeli tisti s površinsko hrapavostjo 0,6 μm nekoliko večjo hitrost od tistih z 0,1 μm. Pri elektropoliranih vzorcih pa je bilo izplinjevanje nekoliko večje (v področju 10^{-12} mbar l s⁻¹ cm⁻²)⁽⁷⁾. Tudi drugi avtorji^(11,13) poročajo o drastičnem zmanjšanju izplinjevanja H₂ pri predgretem (v vakuumu na 1000°C nekaj ur; dosežena hitrost izplinjevanja $1 \cdot 10^{-14}$ mbar l s⁻¹ cm⁻²) in elektrokemičnem poliranju nerjavnega jekla, ki je zelo učinkovito za znižanje absorpcije H₂O in CO₂ molekul. V splošnem pa naj bi imel aluminij in njegove zlitine za en do dva velikostna reda manjšo

hitrost degazacije po pregrevanju v vakuumu pri enakih razmerah (okoli 10^{-13} mbar l s⁻¹ cm⁻²)⁽¹²⁾.

V zadnjem letu (1993) so Japonci⁽¹³⁾ uvedli novo tehniko obdelave površine aluminijevih zlitin za EVV-naprave. To je zrcalno poliranje, ki je neke vrste organo-mehanični postopek in daje zrcalno polirane površine brez povečanja oksidne plasti. Da se uporabljati tudi za nerjavno jeklo. Poročajo, da so z zrcalno poliranimi komorami (iz aluminijeve zlitine) dosegli samo s turbomolekularno in titanovo sublimacijsko črpalko ter hlajenjem pasti s tekočim dušikom in, seveda, pregrevanjem (24 ur na 150°C za komoro in 380°C za hladilno past) $4,9 \cdot 10^{-13}$ mbar⁽²⁰⁾. Tudi navaden način mehanske obdelave aluminija s struženjem ima lahko velik vpliv na hitrost izplinjevanja v vakuumu. Pri klasičnem načinu struženja je površina pod vplivom onesnažujoče atmosfere. Aktivna stružna površina se pri temperaturi okoli 500°C hitro prekrije s poroznim aluminijevim oksidom oz. hidroksidom debeline 12 nm (120 Å). Struženje pod kisikom in argonom v zaprti in predhodno evakuirani posodi⁽¹⁵⁾ pa ima za posledico, da se stružna površina prekrije s fino, neporozno in gosto oksidno plastjo debeline 3 nm. Ta postopek je drag in ni primeren za obdelovanje večjih kosov. Za te uporabljajo sicer navaden način struženja, le da je pri tem mazivno in hladilno sredstvo etanol. Tudi pri tem postopku se naredi na površini aluminija tanka oksidna plast. Etanol vsrka vodo in zadržuje ustvarjanje hidroksidne plasti. Tudi tu so izmerili debelino oksidne plasti okoli 3 nm, kar je le ena četrtina oksidne debeline, ki nastane pri navadnem struženju. Pri tem načinu obdelave so ugotovili, da je po pregrevanju v vakuumu (150°C/24 h) hitrost izplinjevanja 10^{-13} oz. 10^{-14} mbar l s⁻¹ cm⁻², glede na uporabljeno zlitino.

4 Črpalke za UVV in EVV

Za ustvarjanje visokega in ultravisokega vakuuma uporabljamo lahko difuzijske, turbomolekularne, ionsko razprševalne, sublimacijske oz. getske ter kriočrpalke in njihove kombinacije. Za doseganje ekstremnega visokega vakuuma pridejo v poštev predvsem kriočrpalke v kombinaciji s turbomolekularnimi in rotacijskimi kot predčrpalkami. Zelo pogoste so tudi druge kombinacije. Nekatere od teh bomo spoznali v zadnjem poglavju.

Oglejmo si najprej nekaj glavnih lastnosti omenjenih črpalk.

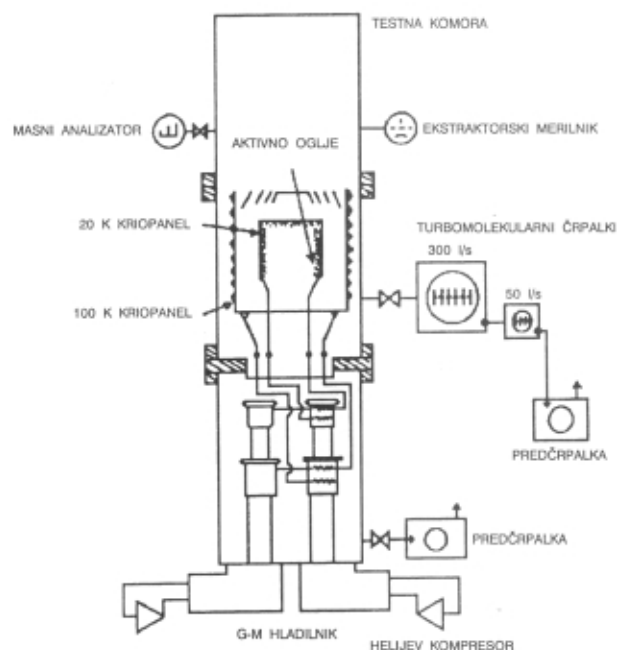
a) DIFUZIJSKE ČRPALKE so splošno znane iz visokovakuumske tehnike in jih tu ne bomo na drobno obravnavali. Dovolj je, da vemo, da je za doseg UVV potrebna difuzijska črpalka posebne vrste, z majhnim povratnim tokom oljnih par, polnjena s specialnim oljem (npr. santovac 5 firme Monsanto, ZDA) ter ustrezna rotacijska črpalka, med obema pa adsorpcijska past. UVV, ki ga lahko ta črpalka doseže, je velikostnega reda 10^{-8} do 10^{-9} mbar (končni tlak črpalke). Nevarnost onesnaženja komore zaradi nepravilnega dela s črpalko je zelo velika. Veliko onesnaženje UVV-komor povzročajo

že sledi olja iz rotacijske predčrpalke, zato smejo biti priključene na difuzijske črpalke le preko lovilnikov in adsorpcijske pasti (molekularna sita z zeoliti). Paziti je tudi treba, da material za molekularna sita ne pride v difuzijsko črpalčko ali komoro. Z dvema difuzijskima črpalčkama, vezanima zaporedno, dosežemo večje kompresijsko razmerje za vse pline, med njimi tudi za vodik, ki je večni spremljevalec VV-, UVV- in EVV-sistemov.

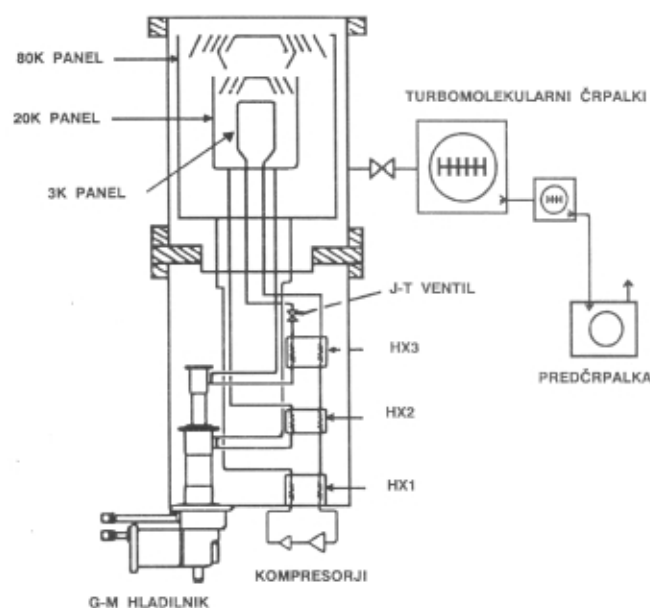
b) TURBOMOLEKULARNE ČRPALKE so tudi splošno znane. Njihov končni (totalni) tlak je v območju 10^{-7} do 10^{-9} mbar. Imajo sicer zelo veliko kompresijsko razmerje za pline z veliko molekularno maso ter majhno za lahke pline (za vodik samo 10^3). Končni tlak lahko izboljšamo z vezavo dveh turbomolekularnih črpalčk zaporedno (povečanje kompresijskega razmerja!). Tudi pri sistemih s turbomolekularnimi črpalčkami, ki morajo imeti ustrezne rotacijske predčrpalčke, velja enaka zahteva: med predčrpalčko in turbomolekularno črpalčko moramo vstaviti adsorpcijsko past kot lovilnik oljnih par.

c) KRIO-ČRPALKE. To so sorpcijske črpalčke. Navadne, komercialno dosegljive dosegajo končni tlak le okoli 10^{-10} mbar zaradi nizke dovoljene temperature pregrevanja ($70-100\text{ }^{\circ}\text{C}$), ker so hladilne plošče (krio-paneli) direktno pritrjeni na hladilne glave hladilnika. Regeneracija teh plošč zaradi tega ni popolna. Te (navadne) črpalčke imajo po dva kriopanela: zunanji je na temperaturi 80 K in je za termično zaščito notranjega, ki je na 20 K za kondenzacijo in sorpcijo. (Hladilniki so kompresorski, polnjeni s helijem, znani so pod imenom Gifford - McMahonovi hladilniki.) Vodna para se kondenzira na zunanjem, 80 oz. 100 K panelu, N_2 , O_2 , CO_2 in CO pa na notranjem, 20 K panelu. H_2 , He, Ne, ki se ne kondenzirajo niti pri 20 K, adsorbiramo z aktivnim ogljem, ki se drži notranje površine 20 K panela. Tudi te črpalčke potrebujejo ustrezne predčrpalčke. Za doseganje nižjih tlakov, predvsem za področje EVV, so izdelali črpalčke, ki jih lahko pregrejajo do visokih temperatur ($150-200\text{ }^{\circ}\text{C}$) (2,16,19,25), ker je hladilnik umaknjen iz pregrevalne cone, kot je shematično prikazano na sliki 2. Druga, boljša izvedba istega avtorja, ki je prikazana na sliki 3, pa ima tri hladilne stopnje, in sicer 3, 20 in 80 K. Panel 3K je hlajen z Joule-Tomsonovim hladilnikom in ima aktivno oglje, medtem ko ga panel 20 K nima. Obe črpalčki sta izdelani iz aluminijeve zlitine, notranje stene ohišja so prekrte s trdo prevleko TiN. Po pregrevanju črpalčke na $150\text{ }^{\circ}\text{C}/44$ ur so dosegli v obeh primerih $1 \cdot 10^{-12}$ mbar, le da je bil v drugem primeru čas mnogo krajši.

Izdelane so bile tudi druge pregrevalne (do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) krio-črpalčke⁽¹⁷⁾, kjer pa niso uporabili aktivnega oglja, ker je ta navadno prilepljen z organskim materialom (epoksi smolo), ki kviri EVV, okruški aktivnega oglja pa tvorijo prašne delce, ki so nezaželeni. Ostajajo pa težave z vodikom, ki je prevladujoči residualni plin pri tlakih pod 10^{-12} mbar. V splošnem so krio-črpalčke najbolj obetavne za doseganje EVV, saj črpajo vse pline, če je le temperatura krio-panelov dovolj nizka. Imajo veliko črpalčno hitrost, ne proizvajajo nobenih ogljikovodikov in imajo zelo



Slika 2. Shema nove krio-črpalke in preskusne EVV komore⁽¹⁶⁾



Slika 3. Shema tripanelne (80-20-3 K) krio-črpalke za EVV

majhen povratni tok za vodik. Pomembno je namreč, da ravnotežni tlak vodika spravimo na čim manjšo vrednost. Za boljšo predstavbo o tem navedimo, da ravnotežni tlak vodika pod 18 K močno pada, zato je priporočljivo spustiti temperaturo kriopanelov vsaj na 13 K, kjer je tri velikostne rede nižji.

č) TITANOVE SUBLIMACIJSKE ČRPALKE so sposobne doseči končni tlak do 10^{-12} mbar. Plasti neparjenega titana na hladno steno ohišja (hlajenega plašča) so odlični absorbent (geter), predvsem za vodik, ogljikova oksida pa tudi za vodo. Plasti, ki so bile izpostavljene zraku, morajo biti dobro pregrete pri ca 300°C , da se izplinijo (degazirajo) in tako aktivirajo. Obstajata dva potencialna vira onesnaženja titanovih plasti: absorbirani plini zaradi izpostave zraku in zaradi plinov, ki izhajajo iz izvira titana med njegovim napajanjem. Slednji so predvsem H_2 , CO , pa tudi argon, ki se je vgradil v titan med pretaljevanjem v argonski atmosferi pri industrijski rafinaciji. Za dosego EVV je potrebna posebna metoda aktivacije^(9,20), razplinjevanje izvira Ti vsaj 20 ur v UVV, razplinjevanje plasti Ti pri 310°C , napajanje dodatnega titana na dobro razplinjeno plast pri sobni temperaturi, kar sicer zmanjša adsorpcijo plinov, ki izhajajo iz izvira, in nato ohladitev na temperaturo tekočega dušika. Napajanje titana je občasno in navadno traja le nekaj minut.

Titanske sublimacijske črpalke ne črpajo inertnih plinov. Navadno jih uporabljamo v sodelovanju z ionskorazprševalnimi in turbomolekularnimi črpalkami.

d) GETRSKE ČRPALKE - NEG (neuparljivi getri)^(21,22). Ker imajo velike črpalne hitrosti za vodik, se da z njimi doseči tlake pod 10^{-14} mbar. Te črpalke izdeluje firma SAES-Getters iz Milana pod oznakama: St 707 NEG (70% Zr, 24,6% V, 5,4% Fe) in St 101 NEG. Geter moramo v črpalke pred uporabo aktivirati s tem, da ga segrejemo na določeno temperaturo, ki je za St 707 NEG okoli 450°C za St 101 NEG pa 740°C . Za aktiviranje so v črpalke vgrajeni uporovni grelniki, lahko pa je aktivacija tudi pasivna, s pregrevanjem celotnega vakuumskega sistema do 450°C s NEG-črpalke vred. Osrčje črpalke so plošče, na katere so pritrjeni trakovi z getskim materialom, ki se na omenjeni pasivni način aktivacije pregrejejo vsaj do 350°C , kjer je tudi največja črpalna hitrost za vodik. Črpalna hitrost je pri tej črpalke (St 707 NEG) dvakrat višja od St 101 NEG, ki jo moremo aktivirati pri 740°C . Ni nujno, da ima črpalke svoje samostojno ohišje, trakove (širina 5 cm, dolžina 25 cm) z getskim materialom lahko pritrdimo kar na notrahnje stene vakuumske komore. Črpalna hitrost je odvisna od celotne površine neuparljivega getra. NEG-črpalke ne črpajo metana.

e) IONSKORAZPRŠEVALNE ČRPALKE⁽²³⁾. Osnova teh črpalke je Penningova dioda, ki jo v visokovakuumske tehniki srečamo kot merilnik. V funkciji črpalke ima ta dioda cilindrično anodo iz nerjavnega jekla, ki je postavljena med dve ploščati katodi iz titana, ki sta na potencialu nič, medtem ko je anoda na visokem pozitivnem (3 do 7 kV). Elektrode so v nerjavnem ohišju, ki ga oklepa permanentni magnet, katerega homogeno magnetno polje poteka vzdolž osi črpalke. Zaradi visoke napetosti nastane ionizacija. Ioni zadevajo v katodo in jo razpršujejo. Napršeni titan vsrkava pline, medtem ko kemično aktivni plini reagirajo s titanom in tvorijo stabilno

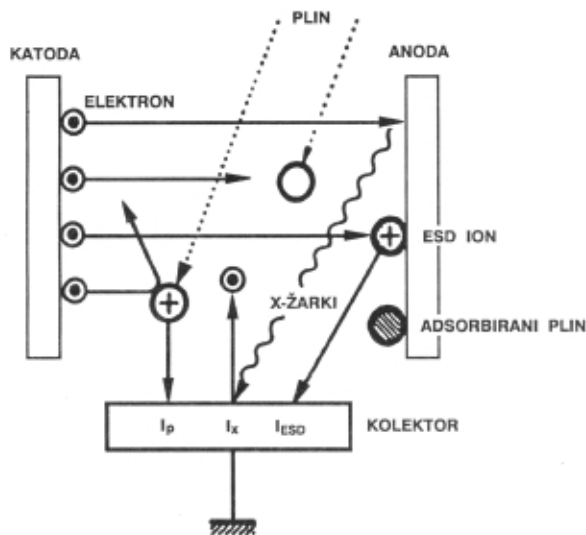
trdno fazo (kemisorpcija). Napršena titanska plast med delovanjem črpalke stalno raste in vsrkava pline, ki zadanejo njeno površino. Izvedb teh črpalke je veliko. Opisali smo le osnovno zaradi boljšega razumevanja delovanja. V splošnem niso primerne za črpanje žlahtnih plinov, ker je njihova hitrost zanje zelo majhna, pa tudi nestabilna. Sodobne črpalke imajo katodo sestavljeno iz različnih getskih materialov, med njimi je tudi tantal, s katerimi dosega večje črpalne hitrosti za žlahtne pline, prav tako pa so delno rešili tudi problem nestabilnega delovanja. Največji dovoljeni tlak za črpalke je 10^{-3} mbar, črpajo lahko do 10^{-10} mbar, vendar je "vžig" plazme pod 10^{-10} mbar otežen (zaradi majhnega števila elektronov in plinskih molekul, ki povzročijo ionizacijo pri trkih). Uporabne so povsod, kjer je potreben čisti vakuum, navadno nastopajo v kombinaciji z drugimi črpalkami, predvsem s titanskimi sublimacijskimi, v zadnjih letih pa tudi z NEG-črpalkami.

5 Merjenje UVV in EVV

Predno začnemo projektirati kakršen koli vakuumski sistem, moramo vedeti, pri katerem tlaku naj bi se odvijal tehnološki postopek oz. raziskava. Podan mora biti zahtevani končni tlak v vakuumski komori. Vakuummetra, ki bi pokrival celotno področje od atmosferskega tlaka do EVV, nimamo. Pomagamo si zato s kombinacijami merilnikov, ki delujejo po različnih principih. Za obravnavana področja prideta v poštev le ionizacijska merilnika s hladno oz. vročo katodo. Merilnik s hladno katodo, t.i. Penningov vakuummeter, potrebuje za svoje delovanje magnetno polje, odvisnost ionskega toka od tlaka pa ni linearna, posebno ne v področju pod 10^{-10} mbar, kjer so tudi pogoste nestabilnosti in oscilacije ionskega toka, kar onemogoča meritev. Smer razvoja gre zdaj v prid ionizacijskih merilnikov z vročo katodo, ki imajo tudi omejitve.

Na kratko lahko opišemo konstrukcijo ionizacijskega merilnika z vročo katodo takole: to je elektronka, ki ima tri elektrode (trioda) - anodo, ki je v obliki mrežice oz. spiralno zvite kovinske žice (navadno Mo), vročo katodo (navadno je žareča W nitka) ter ionski kolektor. Elektrone, ki izstopajo iz vroče katode, pospešimo proti anodi (slika 4). Na svoji poti zadevajo ob plinske molekule in jih nekaj tudi ionizirajo. Del teh ionov zbere kolektor. Nastali kolektorski tok je sorazmeren tlaku; meritev le-tega je torej posredna. Celotni ionski (kolektorski) tok pa ni sestavljen samo iz tega toka. Obstajata vsaj še dva dodatna vira kolektorskega toka, ki sta neodvisna od tlaka in ki omejujeta uporabo tega merilnika kot vakuummetra.

a) Omejitev zaradi rentgenskega žarkovja. Na anodi, ki sicer zbira elektrone, nastane zaradi njihovih trkov (energija ca 150 eV) mehko rentgensko žarkovje, ki povzroči na kolektorju, ki je na negativnem potencialu ali tudi potencialu nič, fotoemisijo elektronov. Ta tok elektronov pa teče v isti smeri kot kolektorski ionski tok, ki ju zato ne moremo razlikovati med seboj. Da pa se približno določiti njegovo velikost.



Slika 4. Principialna shema delovanja ionizacijskega merilnika

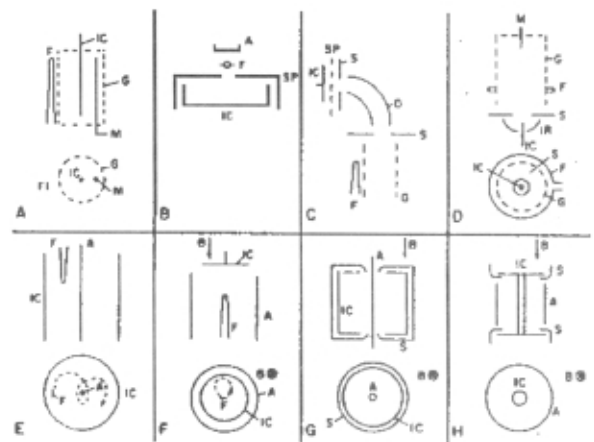
b) Omejitev zaradi ionskega toka, ki nastane zaradi trkov elektronov z molekulami adsorbiranih plinov na anodi. Ta pojav imenujemo **elektronsko stimulirana desorpcija (ESD)**. Molekule kemično aktivnih plinov, kot so O₂, H₂, H₂O, CO in drugi, ki so adsorbirane na anodi, zadevajo elektroni, ki jih izbijajo kot pozitivne ione, nevtralne molekule ali kot atome. Nekaj teh pozitivnih ionov tako zapusti anodo in doseže ionski kolektor ter povzroči ionski tok, ki seveda ni sorazmeren tlaku, pač pa stopnji onesaženosti anode, njeni temperaturi in kemični aktivnosti teh plinov. Tudi tega prispevka k celotnemu kolektorskemu toku ne moremo enostavno odšteti, tudi zato ne, ker ni konstanten.

Oba pojava nam popolnoma onemogočita natančnost meritve tlaka na spodnji zmogljivostni meji oz. določanje najnižjega merljivega tlaka (to je tlaka, pri katerem sta tok "signala" in tok "šuma" enaka). Dodatno pa povzroča težave tudi razplinjevanje same merilne elektronke. Njeno dolovanje povzroča lokalne plinske zgoščine v njej, ki so posledica odparevanja iz vroče katode in obdajajočih sten. To je pogosto izvir plina v EVV sistemih.

Da bi lahko merili tlake, nižje od 10⁻¹² mbar z ionizacijskim merilnikom z vročo katodo, je bilo potrebno rešiti vse tri probleme, ki so v zadnjem času pripeljali do **ionskospektroskopskega merilnika** tlaka oz. vakuumetra.

Že od leta 1950 poznamo ionizacijski merilnik z vročo katodo, ki sta ga izdelala Bayard in Alpert in se tudi imenuje po njiju. Z Bayard - Alpertovo triodo, ki ima že močno zmanjšan vpliv rentgenskega žarkovja, ne pa ESD, se da danes meriti tja do 10⁻¹² mbar. Bilo je narejeno veliko poskusov, da bi odpravili naštete težave: zmanjšanje premera kolektorske žice, njen umik s področja anode, zaviranje fotoelektronov, modulacija ionskega toka, ekstrakcija ionov z elektrostatičnimi polji, z odklanjanjem ionov z elektrostatskim poljem (Helmerjev merilnik) itd.⁽²⁶⁾

do 32). Nekaj izvedb je predstavljenih na sliki 5. Vsi ti poskusi so sicer pripomogli k znižanju spodnje merilne meje vakuumetrov, vendar je šele ionskospektroskopski merilnik^(28,29,31) skoraj v popolnosti rešil tudi težave zaradi ESD ionov. Pojav ESD ionov, ki smo ga uvodoma na kratko opisali, je močnejši od tistega z rentgenskimi žarki in je že izrazit pri tlakih pod 10⁻¹⁰ mbar. Največ težav namreč povzročajo O₂, CO, H₂ in halogeni. Kinetične energije ionov, ki so nastali zaradi trkov s površino anode, so zelo različne. Tudi verjetnost ionizacije se spreminja v odvisnosti od energije vpadlih elektronov. Verjetnost ionizacije ESD narašča z naraščajočo energijo elektronov in ima največjo vrednost v območju 50 do 150 eV, nato pa z naraščajočo energijo elektronov pada. Največja ionizacija ESD je pri energiji elektronov okoli 90 eV⁽²⁹⁾.



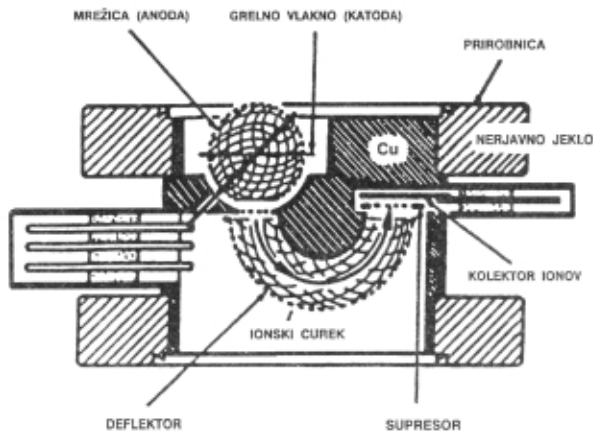
Slika 5. Shematski prikaz različnih vrst ionizacijskih merilnikov⁽²⁶⁾

- A) Bayard-Alpertova trioda z modulatorjem (F-grelna vlakna, katoda, G-mrežica, anoda, IC-ionski kolektor, M-modulator)
- B) Supresorski merilnik (SP-zadrževalna elektroda)
- C) Merilnik z ukrivljenim curkom ionov (S-ščit, D-deflektor)
- D) Ekstraktorski merilnik (IR-reflektor)
- E) Orbitron
- F) Vročekatodni magnetronski merilnik
- G) Invertirani magnetronski merilnik
- H) Magnetronski merilnik

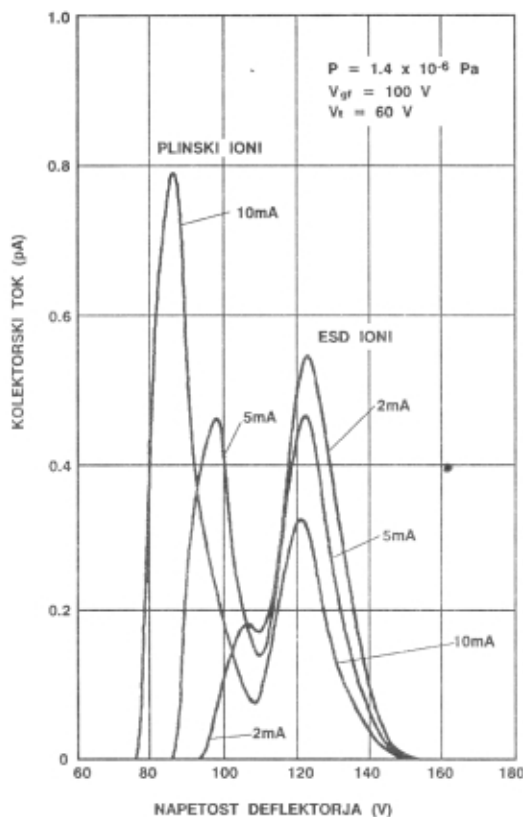
5.1 Ionskospektroskopski merilnik

To je v bistvu kombinacija Helmerjevega merilnika in merilnika na modulacijo ionskega toka. Predstavljamo ga na sliki 6. Temelji na odklanjanju ionov za 180°. Kolektor je popolnoma umaknjen s področja, kjer nastajajo rentgenski žarki. Da bi bila razlika med energijami plinskih in ESD ionov večja, so emitirani elektroni iz žarečega vlakna (katode) fokusirani znotraj mrežice (anode), ki ima obliko dveh polkrogel, spojenih po ekvatorju (izvir ionov). V ekvatorialni ravnini je tudi prstanasta oz. okrogla W katoda. Pod anodo je 180-stopinjski energijski analizator. Gostota elektronov je največja v središču

kroglaste mrežice (anode). Energijska porazdelitev ionov je zelo ozka, nastane pa tudi velika razlika med kinetičnimi energijami med plinskimi in ESD ioni, tako nekako kot je prikazano na sliki 7. S primerno napetostjo na odklonskem sistemu (deflektorju) lahko skoraj popolnoma odstranimo vpliv oz. prispevek ESD ionov h kolektorskemu toku.



Slika 6. Shematski prikaz ionskospektroskopskega merilnika tlaka⁽²⁹⁾



Slika 7. Diagram odvisnosti kolektorskega toka ionskospektroskopskega merilnika od napetosti na deflektorju pri različnih jakostih elektronskega toka. Ločevanje plinskih in ESD ionov⁽²⁹⁾

5.2 Razplinjevanje merilnikov

Merilnik z vročo katodo je po eni strani vir odplinjevanja, po drugi pa je ionska črpalka (kemični in toplotni efekti na vroči katodi). Pri vročekatodnih merilnikih je črpalna hitrost majhna. Ko merimo tlake pod 10^{-12} mbar, je izplinjevanje bolj pomembno od črpanja. Tudi če bi nam uspelo narediti merilnik brez vpliva rentgenskega žarkovja in ESD ionov, ne moremo meriti resničnega tlaka, če ne rešimo problema odplinjevanja. Le-to je povezano z emisijo elektronov in njihovimi trki z materialom v okolici katode. Če uporabimo za stene merilnika kovine z majhno emisivnostjo in dobro termično prevodnostjo, kot so Au, Cu (OFHC) ali Al, in še zmanjšamo moč ogrevanja katode, potem je tudi odplinjevanje mnogo manjše.

6 Vakuumski sistemi za UVV in EVV

Vsak vakuumski sistem je sestavljen iz naslednjih glavnih elementov: črpalke, komore oz. vakuumske posode, povezovalnih delov (cevi, ventili) ter merilnikov, pri zahtevnejšem vakuumu (UVV, EVV) pa še s sistemom za pregrevanje. Pri gradnji vakuumskih sistemov moramo poznati najmanj dva glavna parametra: približno prostornino vakuumske posode in zahtevani končni tlak. Na tej osnovi začnemo projektirati oz. izbirati ustrezne vrste in velikosti črpalke, ustrezne materiale za gradnjo komore, ventile, spojne elemente idr. Z nižanjem zahtevanega končnega tlaka se večajo tudi stroški izdelave.

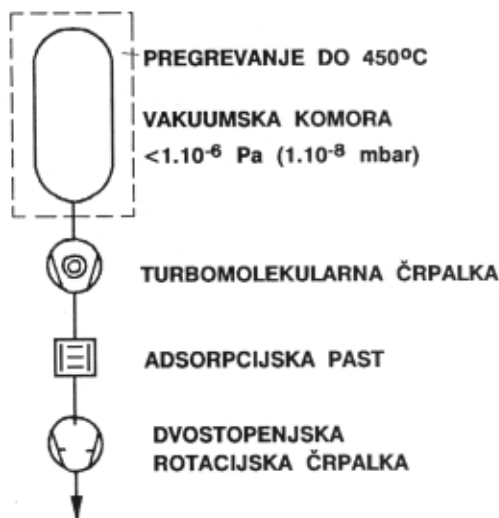
Končni tlak vakuumskega sistema navadno ni enak končnemu tlaku črpalke same, ampak je vedno višji. Črpalke morajo namreč črpati ne samo plinske molekule, ki se gibljejo v posodi, ampak tudi tiste, ki prodrejo iz zunanosti skozi netesna mesta ali pa pronicajo (permeirajo) skozi stene posode in tudi tiste, ki so adsorbirane na notranjih površinah oz. absorbirane v materialu komore. Ker je danes tehnika odkrivanja vakuumskih netesnosti že močno izpopolnjena in so v rabi materiali z majhno permeacijo, ostaja največja težava učinkovito izplinjevanje (degazacija) sorbiranih plinov in par, kar je mogoče le s pregrevanjem. Za področje UVV imamo na razpolago več vrst črpalke, ki so komercialno dosegljive, medtem ko so za doseganje EVV potrebne posebne, izboljšane črpalke, predvsem zaradi visokega pregrevanja do 450°C , ter posebni merilniki, s katerimi je možno meriti tlake tja do 10^{-14} mbar. Na slikah 8, 9, 10 shematično predstavljamo nekaj kombinacij črpalke, s katerimi lahko dosežemo tlake v UVV področju. Kakorkoli že, prevodnost med črpalkami, če so vezane zaporedno oz. med njimi, in vakuumsko posodo mora biti večja od njihove črpalne hitrosti, da bi tako v celoti izkoristili njihovo kapaciteto. To še posebej velja za sublimacijske in kriogenske črpalke pri nizkih tlakih.

Postopki črpanja in pregrevanja so zelo različni. Navadno ima vsak operater svojo "tehnologijo" črpanja, da doseže želeni ali predpisani končni tlak v predpisanem času. To velja za vse vakuumske sisteme.

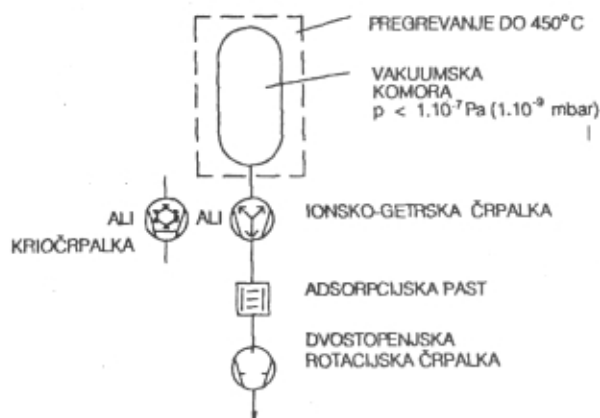
Na slikah 11 in 12 sta shematično prikazani samo dve od velikega števila kombinacij različnih črpalk, ki jih uporabljajo za doseganje ekstremnega visokega vakuumu. Seveda pa je pri tem pomembno, da je degazacija materiala komore dosledno manjša od $1 \cdot 10^{-14}$ mbar l s⁻¹ cm⁻², kar lahko dosežemo le s posebej obdelanimi specialnimi nerjavnimi jekli oz. aluminijevimi zlitinami po dolgem pregrevanju (do 100 ur) in temperaturi 450°C, pri čemer se prvotna hitrost odplinjevanja zmanjša tudi do 10⁴-krat.

UVV- in EVV-komore moramo občasno odpirati na zrak, tj. na atmosfero (npr. pri zamenjavi vzorcev). Glavni problem je pri tem ponovna adsorpcija plinov, predvsem pa vodne pare na stene posode. Da bi

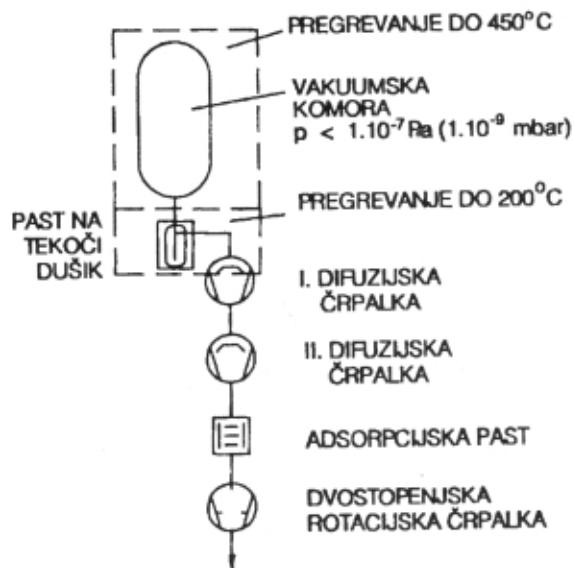
zmanjšali to adsorpcijo in s tem tudi skrajšali čas pregrevanja pri naslednjem črpanju, je treba komoro prezračiti s suhim dušikom ali vsaj suhim zrakom. Fizično odprta naj bo čim krajši čas. Veliki sistemi naj imajo izvedeno prepihanje s suhim zrakom, ki mora pihati iz komore, da prepreči migracijo atmosferske vlage vanjo. Če mora biti odprta več minut ali ur, naj bodo stene pregrewane, da bi se zmanjšala kondenzacija vodnih par. Pri sistemih, ki jih je treba pogosto odpirati, je priporočljivo prigraditi predkomoro, ki je povezana s ploščnim ventilom z glavno komoro, ki je stalno pod vakuumom, medtem ko predkomoro odpiramo na atmosfero in jo posebej evakuiramo.



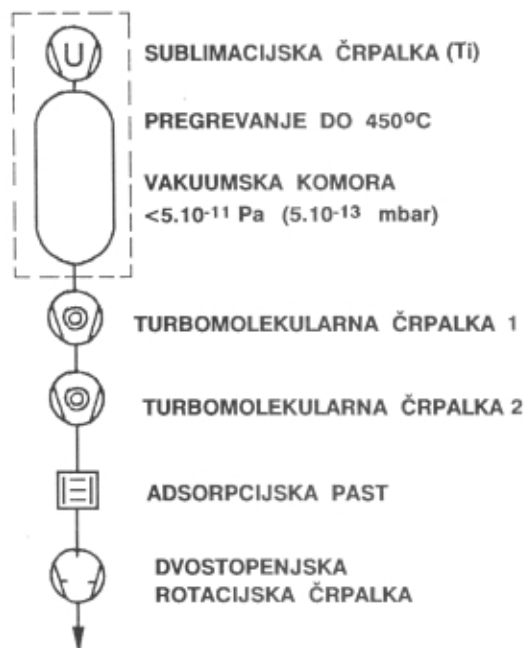
Slika 8. Shema UVV-sistema s turbomolekularno črpalko



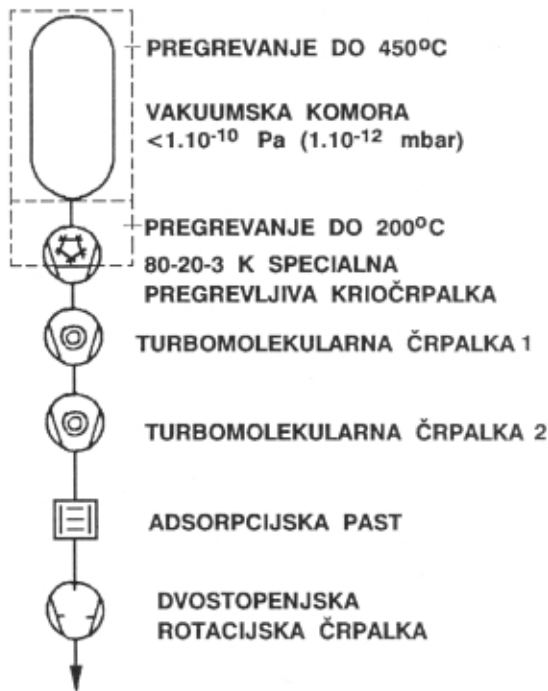
Slika 10. Shema UVV sistema z ionsko-razprševalno oz. krio-črpalko



Slika 9. Shema UVV sistema z dvema difuzijskima črpalkama



Slika 11. Shema EVV-sistema z dvema turbomolekularnima črpalkama in titanovo sublimacijsko črpalko



Slika 12. Shema EVV-sistema z dvema turbomolekularnima črpalkama in tripanelno (80-20-3 K) specialno krio-črpalko

7 Sklep

Gradnja UVV- in EVV-sistemov je izredno zahtevno delo. Graditelji morajo poznati vakuumsko fiziko in tehniko zelo dobro. Z UVV in EVV je povezan napredek v znanosti in tehnologiji. Danes so že dosegljivi in merljivi tlaki pod 10^{-12} mbar, ki so potrebni za ustvarjanje ekstremno čistega prostora in površin. Ta znanja so pogoj za napredek mikroelektronike oz. gradnje elektronskih komponent, ki temeljijo na zlaganju posameznih atomov, pa tudi za vse druge tehnične in fizikalne znanosti.

8 Literatura

- /1/ Peter H. Singer: Today's Changing Vacuum Requirements, Semicond. International, Sept. 1990, 59-63.
- /2/ Hiroyuki Yamakawa: Development and performance of bakeable cryopumps for extreme high vacuum, Vacuum 44, No 5-7, 675-679/1993
- /3/ M.Tosa et al.: Extremely high vacuum system for long-distance transports, Vacuum 44, No 5-7, 549-551 (1993)
- /4/ Barry S. Brownstein and David B. Fraser: Characterization of an ultrahigh vacuum sputtering system, J.Vac.Sci.Technol. A 11(3) Maj/Junij 1993, 694-700
- /5/ G.L.Weissler, R.W.Carlson: Vacuum Physics and Technology, Acad. Press, N.Y. 1979, ISBN 0-12-475914-9 (v.14)
- /6/ P.W.Palmberg: Ultrahigh vacuum and surface science, J.Vac.Sci.Technol. A12 (4) Julij/Avg. 1994, 946-952
- /7/ Sigeru Okamura et al.: Outgassing measurement of finely polished stainless steel, J.Vac.Sci.Technol. A9(4) Julij/Avg. 1991, 2405-2407
- /8/ G.Congretel et al.: Ultra high vacuum technology applied for the design of warm EBIS or EBIT ion sources. Poročilo LNS/SSAP 94/38, junij 1994, Centre National de la Recherche Scientifique, Francija
- /9/ K. Odaka and S. Ueda: A new activation method for titanium sublimation pumps and its application to extremely high vacuum, Vacuum 44, No.5-7, 713-715(1993)
- /10/ Souji Komiya: Recent advances in vacuum technique in Japan, Vacuum 43, No.11, 1089-1090(1992)
- /11/ Katsuyuki Tsukui et al.: Extremely high vacuum system for dynamical surface analysis, J. Vac. Sci. Technol. A11(5), Sept/Okt. 1993, 2655-2658
- /12/ M. Miyamoto et al.: Aluminium alloy ultrahigh vacuum system for molecular beam epitaxy, J. Vac. Sci. Technol. A4(6) Nov./Dec. 1986, 2515-2519
- /13/ Katsuyuki Tsukui et al.: Treatment of wall materials of extremely high vacuum chamber for dynamical surface analysis, J. Vac. Sci. Technol. A11(2), Marec/April 1993, 417-421
- /14/ J.F. O'Hanlon: Ultrahigh vacuum in semiconductor industry, J.Vac.Sci.Technol. A 12(4) Jul./Avg. 1994, 921-927
- /15/ Hajime Ishimaru: Ultimate pressure of the order of 10^{-13} Torr in an aluminium alloy vacuum chamber, J. Vac. Sci. Technol., A7(3) Maj/Jun. 1989, 2439-2442
- /16/ Y. Matsui et al.: Production of extreme high vacuum using a new bakeable-type cryopump with Gifford-McMahon refrigerators, J. Vac. Sci. Technol., A9(3) Maj/Junij 1991, 2010-2013
- /17/ N. Yagi et al.: An all metal extremely high vacuum cryopump, Vacuum, 44, No 5-7, 705-708 (1993)
- /18/ H. Yamakawa et al.: Development of a bakeable cryopump for extreme high vacuum, Vacuum 41, No.7-9, 1837-1839(1990)
- /19/ T.A. Heppell: UHV pumping equipment and expanding field of UHV activity, Vacuum 41, No.7-9, 1931-1934 (1990)
- /20/ M. Suemitsu et al.: Development of extremely high vacuums with mirror-polished Al-alloy chambers, Vacuum 44, No.5-7, 425-428(1993)
- /21/ C. Benvenuti and P.Chiggiato: Obtention of pressure in the 10^{-14} torr range by means of Zr-V-Fe non evaporable getter, Vacuum 44, No.5-7, 511-513(1993)
- /22/ L.Bagge et al.: The ultra high vacuum system of CRYRING, Vacuum 44, No.5-7, 497-499(1993)
- /23/ M.Audi, M.de Simon: Ion pumps, Vacuum 37, No.8,9, 629-636(1987)
- /24/ R.A. MacGill et al.: Plasma treated screws for ultrahigh vacuum applications, J. Vac. Sci Technol., A12(2), Mar./April 1994, 601-602
- /25/ Y.Matsui et al.: Refrigerator-cooled bakeable-type cryopump at 3 K for extremely high vacuum, J.Vac. Sci. Technol. A11(2) Mar./April 1993, 422-425
- /26/ P.A. Redhead: Ultrahigh vacuum pressure measurements: Limiting processes, J. Vac. Sci. Technol. A5(5), Sept./Oct. 1987, 3215-3222
- /27/ A. Otuka, C. Oshima: Ion deflector of an ionization gauge for extreme high vacuum, J. Vac. Sci. Technol., A11(1), Jan./Feb. 1993, 240-244
- /28/ P.A. Redhead: UHV and XHV pressure measurement, Vacuum, 44, No.5-7, 559-564 (1993)
- /29/ Fuimo Watanabe: Total pressure measurement down to 10^{-12} Pa without stimulated ion errors, J. Vac. Sci. Technol., A11(4), Julij /Avg. 1993, 1620-1626
- /30/ Y.H. Kuo, T. Kanaji: Measurement of UHV and XHV by hot cathode ionization gauge with higher sensitivity, Vacuum 44, No.5-7, 555-557 (1993)
- /31/ F. Watanabe: Ion spectroscopy gauge: Total pressure measurements down to 10^{-12} Pa with discrimination against electrostimulated-desorption ions, J. Vac. Sci. Technol. A10 (5), Sept./Okt., 3333-3339, 1992
- /32/ W.K. Huber et al.: Total and partial pressure measurement in the low 10^{-12} mbar range, Vacuum, 41, No.7-9, 2103-2105(1990)