

博士論文

真空構造材料アルミニウム合金の  
低ガス放出表面処理技術に関する研究

(Research and Development of Low Outgassing Surface Finishing of Aluminum  
Alloys for Vacuum Structural Material)

2022年3月

小川 直樹

山口大学 大学院創成科学研究科  
物質工学系専攻

# 目次

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>1</b>
1-1. はじめに .....	1
1-2. 真空装置の排気過程 .....	6
1-3. 真空構造材料からのガス放出の原理 .....	8
1-3-1. 吸着ガスの脱離 .....	8
1-3-2. 溶存ガスの拡散放出 .....	9
1-4. 真空構造材料の低ガス放出化に関する既往の研究 .....	11
1-4-1. 真空装置用金属材料 .....	11
1-4-2. ステンレス鋼の低ガス放出化に関する既往の研究 .....	13
1-4-3. アルミニウム合金の低ガス放出化に関する既往の研究 .....	15
1-5. 本研究の目的 .....	20
<b>第 2 章 アルミニウム合金の表面処理技術の開発</b> .....	<b>21</b>
2-1. はじめに .....	21
2-2. 最適研削工程の開発 .....	22
2-2-1. 開発指針 .....	22
2-2-2. 最適研削工程（OMG 工程） .....	24
2-3. 化学研磨処理の開発 .....	29
<b>第 3 章 表面処理したアルミニウム合金の表面分析</b> .....	<b>30</b>
3-1. はじめに .....	30
3-2. 表面処理したアルミニウム合金の表面形態 .....	30
3-2-1. AFM（原子間力顕微鏡）による表面形態 .....	30
3-2-2. CLSM（共焦点レーザー顕微鏡）による表面形態 .....	32
3-3. XPS（X線光電子分光法）による表面深さ方向分析 .....	33
3-3-1. XPS 分析方法 .....	33



3-3-2.	原子濃度の深さ方向分析結果.....	33
3-3-3.	XP スペクトルの深さ方向分析結果.....	36
3-4.	表面分析結果のまとめ.....	40
<b>第 4 章</b>	<b>表面処理したアルミニウム合金のガス放出速度.....</b>	<b>41</b>
4-1.	はじめに.....	41
4-2.	$10^{-8}$ Pa 到達測定装置によるガス放出速度評価.....	41
4-2-1.	$10^{-8}$ Pa 到達測定装置の構成と性能.....	41
4-2-2.	$10^{-8}$ Pa 到達測定装置の測定原理と測定手順.....	46
4-2-3.	$10^{-8}$ Pa 到達測定装置による測定結果.....	50
4-3.	$10^{-10}$ Pa 到達測定装置によるガス放出速度評価.....	53
4-3-1.	$10^{-10}$ Pa 到達測定装置の構成と性能.....	53
4-3-2.	$10^{-10}$ Pa 到達測定装置の測定原理と測定手順.....	56
4-3-3.	$10^{-10}$ Pa 到達測定装置による測定結果.....	59
4-4.	考察.....	61
4-4-1.	表面処理したアルミニウム合金のガス放出.....	61
4-4-2.	従来データとの比較.....	66
<b>第 5 章</b>	<b>表面処理したアルミニウム合金製真空装置の開発.....</b>	<b>71</b>
5-1.	はじめに.....	71
5-2.	表面処理したアルミニウム合金製真空装置の開発.....	72
5-2-1.	機械研削加工および化学研磨処理.....	72
5-2-2.	開発したアルミニウム合金製真空装置の構成部品.....	80
5-3.	表面処理したアルミニウム合金製真空装置の真空特性.....	83
5-4.	まとめ.....	85
<b>第 6 章</b>	<b>結論.....</b>	<b>87</b>

付録	89
付録 1. $10^{-8}$ Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の測定不確かさ	89
付録 1-1. $10^{-8}$ Pa 到達測定装置の真空計の校正と校正不確かさ	89
付録 1-1-1. 真空計の校正	89
付録 1-1-2. 真空計の校正不確かさ	92
付録 1-2. $10^{-8}$ Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の不確かさ	94
付録 1-2-1. 試料無条件の全ガス放出速度の測定不確かさ	94
付録 2. $10^{-10}$ Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の測定不確かさ	97
付録 2-1. $10^{-10}$ Pa 到達測定装置の真空計の校正と校正不確かさ	97
付録 2-1-1. 真空計の校正	97
付録 2-1-2. 真空計の校正不確かさ	98
付録 2-2. $10^{-10}$ Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の不確かさ	99
付録 2-2-1. 試料無条件の全ガス放出速度の測定不確かさ	100
参考文献	102
謝辞	105
研究成果	106

# 第1章 序論

## 1-1. はじめに

近代のテクノロジー史において、先端の研究分野で急速に開発されて培われた真空技術が、20世紀後半になって民生用途に応用されて広まり、種々の産業・科学技術の基盤として発展を遂げてきた。現在における真空技術は、表 1-1 に示すように、電気・電子産業における半導体デバイス製造の薄膜形成装置をはじめとして、輸送機器・産業機械・精密機器における蒸着・焼結装置、エネルギー・科学機器における表面分析装置・ガス分析装置、バイオ・医療・食品産業における冷凍乾燥・真空パックなどに利用されるなど、種々の産業に幅広く普及している。

表 1-2 に示すように、現在の真空装置は、低真空 ( $10^4 \sim 10^2$  Pa) から超高真空 ( $10^{-5} \sim 10^{-9}$  Pa)、そして極高真空 ( $10^{-9}$  Pa 以下) に至るまで、15桁にもおよぶ圧力領域をカバーしている。真空技術が用いられている効果と装置としては、大気圧と真空の圧力差を用いた力学的な効果は吸着による搬送装置や吸引による真空パックなどに、分子密度の減少効果は乾燥・蒸留、CVD、焼結・溶解などに、分子間の衝突が少なくなることによる自由空間効果は蒸着・スパッタリングなどの半導体薄膜成膜や加速器などに、表面に衝突する分子が少なくできることによる清浄表面の保持効果は表面分析装置に用いられている。また真空中でのプラズマ発生効果はスパッタリングやドライエッチング装置に用いられる重要な要素となっている。

最近、ナノテクノロジー技術の進展とともに、デバイスのさらなる微細化・高集積化の要請から、デバイス製造用真空装置には  $10^{-6}$  Pa オーダーの超高真空が必要である。また、大型放射光施設や大強度陽子加速施設などの先端学術装置では、 $10^{-6}$  Pa の超高真空から  $10^{-10}$  Pa の極高真空が必要である。このように、超高真空／極高真空を発生し安定に維持することの重要性が高まっている。

真空装置の圧力  $p$  (Pa) は、装置に接続した真空ポンプの排気速度を  $S$  ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )、真空容器内表面からのガス放出量 (全ガス放出速度と呼ぶ) を  $Q$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ ) とすると、

$$p = Q/S \quad (1-1)$$

で表すことができる。ここで、ガス放出量  $Q$  は、単位時間・単位面積あたりの

ガス放出量（ガス放出速度と呼ぶ）を  $q$  ( $\text{Pam}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )，真空装置の内表面積を  $A$  ( $\text{m}^2$ ) とすると，

$$Q = q \cdot A \quad (1-2)$$

で表すことができる．真空装置の圧力  $p$  を低減させるためには，真空ポンプの有効排気速度  $S$  を大きくすることと，真空容器内表面からのガス放出速度  $q$  を低減する必要がある．しかし，真空ポンプの排気速度を大きくするには物理的に限界があり，コスト面でも問題となる．したがって，真空装置材料からのガス放出速度  $q$  を低減することが重要となる．

真空装置の主な構造材料はステンレス鋼またはアルミニウム合金であるが，重金属汚染を回避する必要性から，シリコン半導体デバイス製造用真空装置はアルミニウム合金で製造されている．アルミニウム合金は①硬度が 68 Hv と低いことから表面研磨により平滑な表面を得ることが難しい，②融点が約 620°C と低く且つ線膨張係数が  $23.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  であることから熱変形し易い，③表面活性であり反応性が高く，特に水や水蒸気と反応し水和酸化物ができ易い，という性質を持つことから，低ガス放出化の手段に制約がある．したがって，従来のアルミニウム合金の低ガス放出化に関する研究は，水和酸化物の生成を抑制することを目的としたアルコール切削加工 (EL 加工)，アルゴン+酸素雰囲気中切削加工 (EX 加工)，アルゴン+酸素雰囲気中押出加工 (EX 押出) と，表面平滑化と水和酸化物の除去を目的とした化学研磨が行われているだけである．EL 加工や EX 加工を実行するには，シールド室や換気装置などが必要となり，これらを生産現場で実行することは困難である．

このような背景から，本研究では，低ガス放出となるアルミニウム合金の表面処理技術として，実用装置製造工程における生産性を考慮した最適研削処理技術について注力して開発した．さらに，後工程の化学研磨も確立した．この最適研削処理及び最適研削+化学研磨処理したアルミニウム合金の表面分析及びガス放出速度を評価した．表面分析より，これら表面処理したアルミニウム合金表面は平滑であり，その表面層の組成は薄い酸化アルミニウムであることがわかった．これら表面処理したアルミニウム合金は従来の処理を施したアルミニウム合金と比較して同等以上の良好なガス放出特性を示すことを明らかにした．

本論文は以下の構成からなる．

第 1 章の序論では，研究・開発に着手した背景を述べ，真空装置の排気過程，真空構造材料からのガス放出の原理について述べる．次に，主な真空構造材料であるステンレス鋼と研究対象であるアルミニウム合金のガス放出低減に関する既往の研究について述べる．最後に本研究の目的を述べる．

第 2 章では、本研究で開発したアルミニウム合金の表面処理である最適研削と化学研磨について述べる。ここでは、表面平滑化と水和酸化物の生成の抑制を目的に注力して開発した最適研削処理について詳述する。最適研削処理は、研削深さが深い荒加工と浅い仕上げ加工から構成されるが、形状最適化した切削チップを用い、冷却のための切削オイルを選択し、研削仕上げ加工の研削深さと研削速度について最適化したものである。

第 3 章では、通常研削、通常研削+化学研磨、最適研削、最適研削+化学研磨の 4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金表面の表面形態および表面粗さについて、原子間力顕微鏡 (AFM)、共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) を用いて測定した結果について記述する。次に、これら試料の表面層の組成について、走査型 X 線光電子分光装置 (XPS) を用いた表面深さ方向分析結果について記述する。最適研削処理及び最適研削+化学研磨処理したアルミニウム合金は、表面粗さ  $R_a$  が数 nm と平滑であることを明らかにした。また処理したアルミニウム合金の表面酸化層は約 10 nm であり、その組成は酸化アルミニウムであることを明らかとした。

第 4 章では、測定手段の異なる 2 台のガス放出速度測定装置を用いて、4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金について、ベーキングを施さない場合の大気圧から真空排気後のガス放出速度と、ベーキング後に測定したガス放出速度の測定結果について述べ、従来のアルミニウム合金のガス放出速度と比較し議論する。最適研削+化学研磨処理したアルミニウム合金のベーキング後のガス放出速度は  $2.0 \times 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  と非常に低く、従来のアルミニウム合金とステンレス鋼のガス放出速度の文献値と比較しても最も低い値であった。

第 5 章では、開発の表面処理したアルミニウム合金製真空装置 (半導体デバイス製造用真空搬送装置) の開発とその真空特性について述べ、実用装置への展開について記述する。

最後に第 6 章では、本研究で得られた結論を記述する。

表 1-1 産業分野における真空技術。

業界	電気、電子 情報、通信	輸送機器関連	産業機械 金属、各種材料	精密機械 光学機器	エネルギー関連 環境問題	科学機器 宇宙	バイオ、医療 化学、食品
製品	スマートフォン 液晶テレビ パソコン、デジカメ カーナビ	自動車部品 航空機部品	機械部品 切削工具 NCマシン ロボット機器 原子力 発電タービン 梱包材料	時計、カメラ 眼鏡、望遠鏡	住宅用太陽光発電システム 道路標識、信号機 電卓、時計	各種分析装置 人工衛星 加速器	医薬品 化学品 食品
要素	半導体IC、LSI LED、時期ディスク 液晶、有機EL センサ類	ラジエータ エアコン ヘッドライト ミラー センサ類	ギヤ、軸受け 金型 切削バイト エンドミル センサ類 プラスチック材料	ミラー レンズ 光フィルター	太陽電池、燃料電池 LED照明	分析機器用デバイス センサ類 特殊材料、部品	バイオMEMS DNAチップ 抗生物質、血清 手術医療機器 インスタント食品 フリーズドライ
真空技術 真空装置	真空蒸着 イオンインプラント スパッタリング CVD ドライエッチングなど	真空蒸着、スパッタリング イオンプレーティング 真空ろう付け、真空鑄造、真空溶解 真空焼結、真空熱処理など			半導体薄膜成膜 CVD、スパッタリング、エピタキシャル成長 表面分析、質量・ガス分析 超高真空排気システムなど		イオンインプラント 真空蒸留 真空冷凍乾燥 真空バックなど

表 1-2 真空圧力と分子密度・平均自由工程の関係.

	圧力 (Pa)	分子密度 (個/m <sup>3</sup> )	平均自由工程 (m : N <sub>2</sub> )	真空装置
低真空	10 <sup>5</sup> ~10 <sup>2</sup>	2.7 × 10 <sup>25</sup>	7 × 10 <sup>-8</sup>	吸着・吸引(真空パック) CVD, 焼結・溶解
中真空	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>1</sup>	2.7 × 10 <sup>22</sup>	7 × 10 <sup>-5</sup>	冷凍乾燥・蒸留 ドライエッチング, スパッタリング
高真空	10 <sup>1</sup> ~10 <sup>-5</sup>	2.7 × 10 <sup>19</sup>	7 × 10 <sup>-2</sup>	表面分析, 半導体薄膜成膜
超高真空	10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>-9</sup>	2.7 × 10 <sup>15</sup>	7 × 10 <sup>2</sup>	蒸着, エピタキシャル成長
極高真空	10 <sup>-9</sup> ~	2.7 × 10 <sup>11</sup>	7 × 10 <sup>6</sup>	加速器

## 1-2. 真空装置の排気過程

真空装置を排気する場合，真空ポンプを用いる．単一の真空ポンプで超高真空まで到達させることは難しく，幾種類かの真空ポンプを組み合わせて排気する．また，超高真空の圧力領域に到達させるまでには長い排気時間が必要となる．ここでは，真空装置の排気過程について説明する．

真空チャンバ内の空間に存在するガスを真空ポンプで排気する場合を考える．真空チャンバ内の体積を  $V$  ( $\text{m}^3$ )，真空ポンプの排気速度を  $S$  ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) とすると，真空チャンバ内の圧力  $p$  (Pa) の時間変化は

$$V (dp / dt) = -Sp \quad (1-3)$$

となる．ここで圧力  $p$  は， $t = 0$  のときの圧力を  $p_0$  とすれば

$$p = p_0 \cdot \exp(-St / V) \quad (1-4)$$

となる．この (1-4) 式が排気過程全般に成立するのであれば， $10^{-10}$  Pa の極高真空が数分で到達できることになる．しかし，(1-4) 式が成立するのは，低真空から中真空の  $10^4$  Pa $\sim$  $10^{-2}$  Pa までの範囲であり， $10^{-2}$  Pa 以下の圧力領域になると真空材料からのガス放出により圧力低下がより難しくなる．図 1-1 に真空装置の排気過程を示す<sup>1)</sup>．それぞれの圧力領域における真空装置の排気されるガスと，そのガス成分・ガス種および圧力  $P$  と時間  $t$  の関係は以下のようになる．

- ①  $10^5 \sim 10^{-2}$  Pa : 真空チャンバの空間に存在するガスが排気され，そのガス成分は大気 ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) であり，圧力は次式のように指数関数で低下する．

$$p \propto \exp(-St / V) \quad (1-5)$$

- ②  $10^{-2} \sim 10^{-7}$  Pa : 真空構造材料の表面に付着しているガスの脱離が起こり，そのガス種は水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) であり，圧力は次式のように低下する．

$$p \propto t^{-1} \quad (1-6)$$

- ③  $10^{-7} \sim 10^{-10}$  Pa : 真空構造材料の内部に溶存しているガスの拡散放出が起こり，そのガス種は水素 ( $\text{H}_2$ ) であり，圧力は次式のように低下することか



ら、②よりも圧力低下がより難しくなる。

$$p \propto t^{-1/2} \quad (1-7)$$

④  $10^{-10}$  Pa 以下 : 大気圧側に存在するガスが真空構造材料を透過する現象が起こり、そのガス種は水素 ( $H_2$ ) であり、圧力は一定となる。

$$p = K \quad (1-8)$$

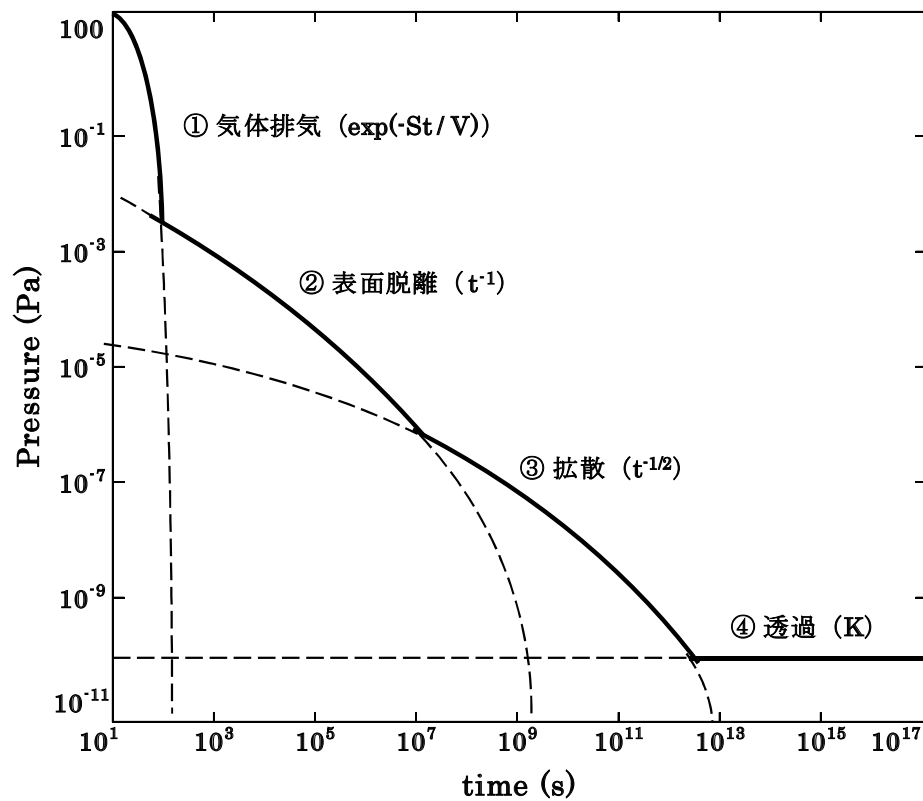


図 1-1 真空装置の排気過程.

### 1-3. 真空構造材料からのガス放出の原理

真空チャンバの空間に存在する大気成分の排気が行われた後は、真空構造材料の表面に吸着しているガスと、真空構造材料に溶存しているガスの放出が真空装置の圧力を左右する。ここでは、吸着ガスの脱離と、溶存ガスの拡散放出の原理について説明する。

#### 1-3-1. 吸着ガスの脱離

図 1-2 に吸着ガスの状態とその放出機構の模式図を示す。気相中にあるガスの固体表面への吸着は、ある確率によって起こる。この確率を付着確率と呼び、ガス分子の種類と、固体表面の種類と状態および温度によって異なる<sup>2)</sup>。ガス分子が固体表面に吸着しようとする力は、基本的にはガスと固体を構成する素粒子間の電氣的な力であり、物理的なものと化学的なものとの2種類に分類される<sup>3,4,5)</sup>。

物理的なものは、ファンデルワールス力 (van der Waals force) であり、分子間に働く引力や反発力などの相互作用である。ガス分子は、分子間に働くまたは分子表面の原子との間に働く力との釣り合いによって決まる力が最小となる位置で平衡を保つ。これらの力によって吸着が起きている場合を物理吸着 (physical adsorption) またはファンデルワールス吸着 (van der Waals adsorption) という<sup>6)</sup>。これに対して、ガス分子と固体原子との間で共有結合やイオン結合などの化学結合力によって吸着している場合を化学吸着 (chemical adsorption) という<sup>7)</sup>。

固体表面と分子間の吸着を起こしている結合エネルギーを、吸着エネルギーまたは脱離の活性化エネルギー (activation energy of adsorption) という。物理吸着の場合の吸着エネルギーは化学吸着の場合の吸着エネルギーよりも小さい。化学結合では、脱離するには結合を切らなくてはならないため、大きな活性化エネルギーが必要になり、脱離は物理吸着よりも困難である。

真空材料を低ガス放出化するには、①ガスが物理吸着する面積を低減するための平滑な表面の形成と②ガスが化学吸着し難い不動態被膜の形成が重要となる。本研究では、アルミニウム合金に対し平滑でガス吸着し難い表面処理を開発した。

### 1-3-2. 溶存ガスの拡散放出

図 1-2 に溶存ガスの拡散・結合・脱離の模式図を示す。固体中に溶存している原子は、表面との間に濃度勾配がある場合において、固体中に拡散して表面まで到達して、表面における反応過程である表面拡散、表面における再結合、そして表面からの脱離を経て、真空チャンバ内に放出される<sup>8,9)</sup>。ここで、表面における反応過程を無視して固体内部での拡散がガス放出を律速していると仮定すると、表面から放出されるガス放出速度  $q$  は、フィックの法則 (Fick's laws of diffusion) から、単位時間に表面を通過する分子または原子の量は拡散束であり、表面 (1-9 式における固体内深さ  $x=0$ ) における濃度勾配に比例する。したがって、ガス放出速度  $q$  は

$$q = D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1-9)$$

となる。ここで、 $D$  は拡散係数 (diffusion coefficient) という。また時間  $t$  における固体内深さ  $x$  の濃度  $c$  の変化は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (1-10)$$

となる。ここで、 $D$  は温度に依存する関数であり、拡散の活性化エネルギーを  $Q$ 、温度を  $T$  とすると、

$$D = D_0 \exp(-Q / RT) \quad (1-11)$$

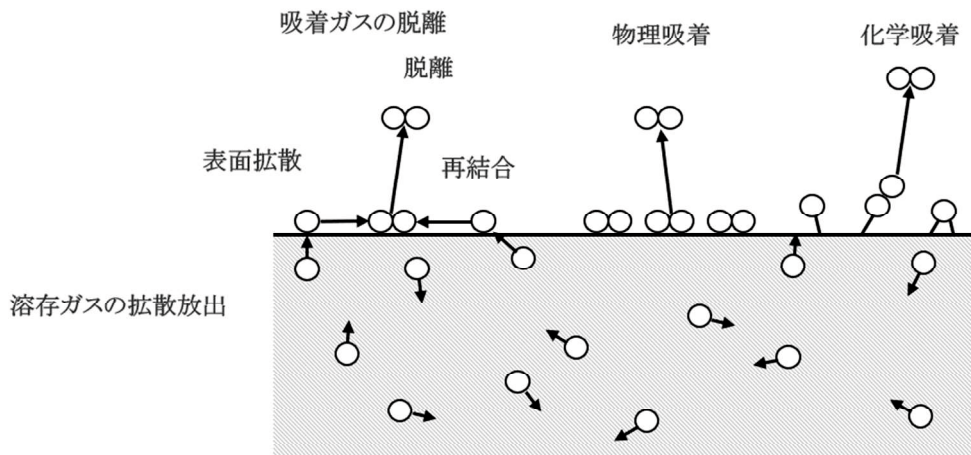


図 1-2 真空構造材料のガス放出の機構の模式図.

となる．ここで  $D_0$  は振動数因子である． $D$  は温度  $T$  に対して指数関数的に依存するため，温度  $T$  を少し上昇させただけで外部へと向かう拡散速度が著しく増大する．その結果，固体中に含まれるガスの総量を枯渇させるために必要な時間が短縮される．実際，真空チャンバにベーキングを実施する方法が，到達圧力の低下や，目的とする圧力領域にまで到達する時間の短縮に利用されている．

従来研究によれば，溶存ガスの拡散放出を防ぐには溶存ガスの放出経路を防ぐバリア層の形成や溶存ガス自体を少なくすることが重要とされている．本研究では，第 4 章で表面処理したアルミニウム合金の低ガス放出の起源について議論する．

## 1-4. 真空構造材料の低ガス放出化に関する既往の研究

真空装置を構成する材料には、真空チャンバの代表的な構造材料である金属材料、真空封止のガスケットに使用される O リング（エラストマー）などの有機材料、電流導入端子に使用されるセラミックスや、光学窓・ビューポートに使用されるガラスなどの絶縁材料など、多種多様な材料が真空材料として使用されている。金属材料としては、ステンレス鋼とアルミニウム合金が、真空チャンバの構造材料として多用されている。ここでは、これらの真空チャンバ構造材料のガス放出特性に関する既往の研究について記述する。

### 1-4-1. 真空装置用金属材料

表 1-3 に現在の真空装置の構造材料に多用されているステンレス鋼とアルミニウム合金の物性値を示す。また、これら金属材料の特徴を以下に記述する。

#### (1) ステンレス鋼

ステンレス鋼の内、真空構造材料として最もよく使用されるのは、オーステナイト系ステンレス鋼である。その特徴は以下の通りである。

- ① 硬度が高く、融点も高いため、高温および低温環境下でも機械的強度を保つことができ、構造材料として適している。超高真空装置においては、無酸素銅ガスケットを用いたメタルシールを使用でき、高温によるベーキングができる。
- ② 板金プレス加工については、硬度が高く延性が高いため曲げ加工で割れが起り難いため成形性に優れている。しかし、切削加工については、硬度が高いため切削性は悪い。溶接の難度は全般的に低いため、複雑な形状の真空チャンバや部品が製作しやすい。
- ③ 材料表面に存在するクロム・ニッケル・鉄合金の不動態被膜により、耐腐食性が高い。

#### (2) アルミニウム合金

アルミニウム合金の加工方法には、展伸法と鋳造法があり、真空用構造材料としては展伸法で加工されたアルミニウム合金が使用される。展伸材アルミニウム合金には、4桁の数字からなる国際アルミニウム合金名が使用されており、添加元素の違いによって 1000 番台から 7000 番台の合金に分類されている。真空用構造材料に最も多く使用されているのは、Mg の含有が多い Al-Mg 系合金である 5000 番台と、Mg, Si の含有が多い Al-Mg-Si 系合金である 6000 番台

の合金である。その特徴は以下の通りである。

- ① ステンレス鋼と比較して、密度が約 1/3 であり軽量である。硬度、弾性係数ともに高くないため、全般的に機械加工性が良く、切削加工に適している。
- ② 表面活性であり反応性が高く、特に水や水蒸気と反応して水和酸化物が生成されやすいことから、低ガス放出化の手段に制約がある。
- ③ 硬度が低いため、超高真空装置におけるメタルシール部には使用できない。
- ④ ステンレス鋼と比べて熱伝導率が非常に高いことから、真空チャンバ全体を均一温度でベーキングできる。ただし、融点が低いため熱変形し易く、高温ベーキングができない。
- ⑤ アルミニウム合金は、Fe (鉄), Cr (クロム), Ni (ニッケル) などの重金属を含有していないため、重金属を避ける必要のある半導体デバイス製造装置に適用される。

表 1-3 ステンレス鋼とアルミニウム合金の物性値。

	ステンレス鋼 SUS304	アルミニウム合金 A5052
元素記号:原子番号	Fe:26, Cr:24, Ni:28	Al:13, Mg:12
密度 ( kg/m <sup>3</sup> )	7.9 x 10 <sup>3</sup>	2.70 x 10 <sup>3</sup>
硬度 ( Hv )	~187	~68
弾性係数 ( GPa )	193	72
線膨張係数 ( 10 <sup>-6</sup> /K )	17.6	23.8
熱伝導率 ( W/(m·K) )	16.7	137
比熱 ( J/g·K )	0.50	0.90
融点 (°C)	1400~1450	607~649
磁性	非磁性	非磁性

表の物性値は、温度・組成・製造工程・熱処理などに依存する。

## 1-4-2. ステンレス鋼の低ガス放出化に関する既往の研究

前節で述べたように、真空構造材料の低ガス放出化には「吸着ガスの低減」と「溶存ガスの拡散放出の低減」が重要となる。これまでにステンレス鋼では、低ガス放出化する手段として、吸着ガス低減のための表面研磨処理や、溶存ガスの拡散放出の低減のための高温ベーキングそして酸化処理などが研究されてきた。本節では、主要な真空チャンバ構造材料であるステンレス鋼における低ガス放出化に関する既往の研究について記述する。

### (1) 吸着ガス低減のための表面研磨処理

#### 電解研磨 (EP : Electro Polishing)

吉村らの研究<sup>10,11)</sup>により、ベルト研磨、バフ研磨および電解研磨を施した各ステンレス鋼の表面について調べられている。ベルト研磨やバフ研磨を施したステンレス鋼の表面には研磨方向に多くの研磨痕があり厚い酸化層を持つことに対し、電解研磨したステンレス鋼の表面は傷が無く一様な表面であり薄い酸化層を持つことが明らかにされた。ベーキング後の電解研磨のガス放出速度は  $1.6 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  であり、他の研磨のそれよりも1桁以上低いガス放出速度を示したと結論されている。

#### 電解複合研磨 (ECB : Electro Chemical Buffing)

渡部らの研究<sup>12)</sup>では、電解研磨と電解複合研磨を施したステンレス鋼について、その表面状態およびガス放出特性が比較調査されている。電解複合研磨したステンレス鋼は電解研磨したそれと比較して、表面粗さは約1桁小さく平滑である。一方、表面酸化層厚さは約2倍程度と厚いことが明らかにされた。電解複合研磨したステンレス鋼のガス放出速度は、電解研磨したものと同程度であると結論されている。

#### 化学研磨 (CP: Chemical Polishing)

稲吉らの研究<sup>13)</sup>では、化学研磨したステンレス鋼のガス放出特性が調査されている。この研究では、化学研磨の処理液の最適化が行われ、最適な処理液で化学研磨したステンレス鋼のガス放出速度は電解研磨したそれと同等であることが示されている。

#### 電解研磨 (EP) +精密洗浄

石澤らの研究<sup>14)</sup>では、ステンレス鋼の表面処理として、GBB (Glass Beads Blast) 処理、複合電解研磨処理、バフ#400 処理、電解研磨処理を施したテストピースを精密洗浄して、昇温脱離法でガス放出を比較し、電解研磨+精密洗浄したものが最も良好な真空特性を示すことが明らかにされた。

## (2) 溶存ガスの拡散放出の低減

### 溶存ガスの低減（高温ベーキング，真空溶解，放電）

ステンレス鋼は融点が 1400°C程度であることから，1000°Cまでのベーキングが可能である．超高真空装置の実現の要求から，真空下の高温ベーキングにより溶存ガスを放出させて溶存ガス濃度を低減し低ガス放出化を達成する研究は，1960年代の Eschbach らや Calder と Lewin により開始された<sup>15, 16)</sup>．

Dylla らの研究<sup>17)</sup>では，電解研磨研磨したステンレス鋼のガス放出速度に対し，電解研磨したステンレス鋼に高温ベーキング（600°C – 900°C）を施すとガス放出速度が改善することが明らかにされている．その他，電解複合研磨，真空溶解，Ar/O<sub>2</sub> グロー放電処理という種々の処理を施したステンレス鋼のガス放出特性も改善することが報告されている．

この他の低ガス放出の取り組みとして，ステンレス鋼について 1000°C程度までの高温焼成を行うことで，低ガス放出を達成したという研究報告がある<sup>18, 19)</sup>．また，特殊な補強がなされた厚さ 150 μm の真空容器において低ガス放出速度が得られることが報告されている<sup>20)</sup>．

### 溶存ガスの拡散放出のバリア皮膜の形成

Adams の研究<sup>21)</sup>では，微量の水素及び酸素を含んだアルゴン雰囲気中でステンレス鋼を熱処理し，主に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の酸化膜を生成する方法が開発されている．

尾高，石川らの研究<sup>22, 23)</sup>及び Marin らの研究<sup>24)</sup>では，大気中熱処理によりステンレス鋼表面を酸化し，酸化皮膜を増厚することで溶存ガスの拡散放出のバリア機能を増強し低ガス放出化する取り組みがなされている．



### 1-4-3. アルミニウム合金の低ガス放出化に関する既往の研究

真空構造材料の低ガス放出化には「吸着ガスの低減」と「溶存ガスの拡散放出の低減」が重要となる。アルミニウム合金は、熱変形し易いことから「溶存ガスの拡散放出の低減」の手段である高温ベーキングが実施できない。低硬度で柔らかいことと表面活性であり反応性が高いことから「吸着ガスの低減」の手段である表面研磨処理に制限がある。

従来のアルミニウム合金の低ガス放出化に関する研究は、大気中水蒸気による水和酸化物の生成を抑制することを目的としたアルゴン+酸素雰囲気中押出加工（EX 押出）、アルゴン+酸素雰囲気中切削加工（EX 加工）とアルコール切削加工（EL 加工）、そして表面平滑化と水和酸化物の除去を目的とした化学研磨が行われているがその数は少ない。本節ではこれらアルミニウム合金の低ガス放出化に関する既往の研究について記述する。

#### (1) EX 押出

加藤らの研究<sup>25, 26)</sup>によると、アルミニウム合金化された加速器の電子ビームダクトを徹底的にベーキング処理したにもかかわらず目標真空到達圧力に到達しなかった。アルミニウム合金表面の厚いポーラス状の水酸化変質層に原因があることが分かった。成島らの研究<sup>27, 28)</sup>により、その生成を防ぐために特殊押出法（EX 押出）が開発された。EX 押出の概念図を図 1-3 に示す。パイプ先端部をプレスで密封し、パイプ内部に Ar+O<sub>2</sub> 混合ガスを導入しながら押出工程を続ける。所定の寸法まで押出できた時点でパイプ後端部も同様にプレスして密封する。その後両端を封じたまま 180 °C×6 h の熱処理を行う。パイプ内表面層は大気中の水分との反応が抑えられることによって、水分吸着の少ない緻密な酸化皮膜が形成されることが調査されている。通常押出と EX 押出により製造されたアルミニウム合金製真空チャンバによるガス放出速度の比較調査結果を表 1-4 に示す。EX 押出によるガス放出速度は、130 °C~150 °C×10 h のベーキングによって  $5.3 \times 10^{-10} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  以下であった。また、表面の酸化層の厚さがオージェ電子分光（AES）により調査され、通常押出材（13 nm）と比較して約 1/5 の厚さ（2.5 nm）まで改善されたと報告されている。

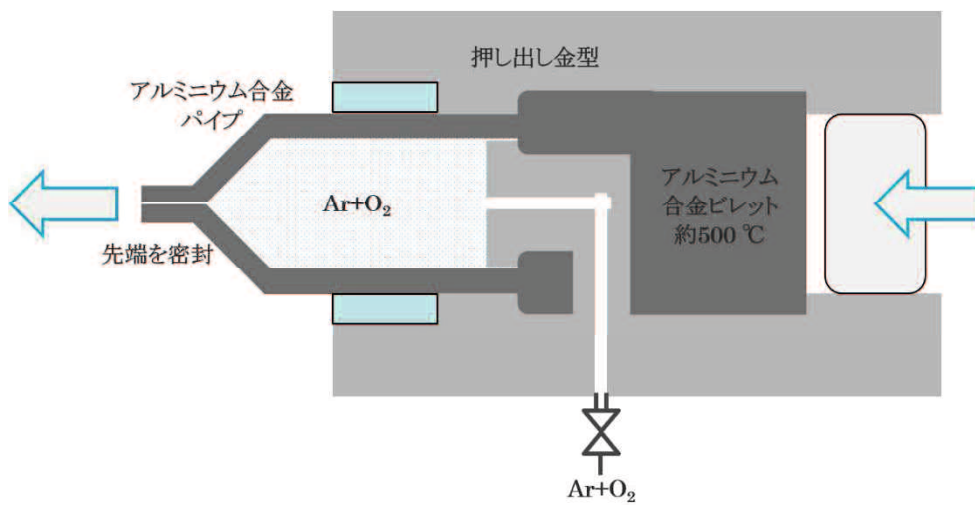


図 1-3 EX 押出の概念図.

表 1-4 通常押出, EX 押出加工したアルミニウム合金のガス放出速度の比較.

	通常押出 ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )	EX押出 ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )
室温排気, 10時間	$5.3 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-7}$
真空ベーキング ( $130^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ ) 後, 10時間	$5.3 \times 10^{-9}$	$5.3 \times 10^{-10}$

## (2) EX 加工

宮本らの研究<sup>29)</sup>によると，EX 押出により製作されたアルミニウム合金製真空チャンバは極めて低いガス放出速度を持っているが，押出可能な大きさが外径 300 mm 程度に限定される．加速器の電子ビームダクトへの使用では問題にはならないが，大型チャンバの製作には不向きである．そのため，アルミニウム合金製の大型チャンバを EX 加工により製作し，ガス放出特性が調査されている．外径 580 mm，長さ 1000 mm の大型チャンバが EX 加工により製作されている．EX 加工の概念図を図 1-4 に示す．EX 加工は，製作するアルミニウム合金製真空チャンバ自体を，更に大型の真空容器に組み入れて加工を行う．Ar+O<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気中で切削加工することにより水和酸化皮膜の生成が抑制され，切削後の活性なアルミニウム合金が酸素と反応して緻密な酸化皮膜が生成される加工方法である．EX 加工によるガス放出速度は，ベーキング無しで  $10^{-8} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ，120 °C ~ 150 °C × 24 h のベーキングでは  $3 \times 10^{-10} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  であった．これらの値はステンレス鋼と比較して 1~2 桁低く，また EX 押出と同等のガス放出速度が得られたと報告されている．

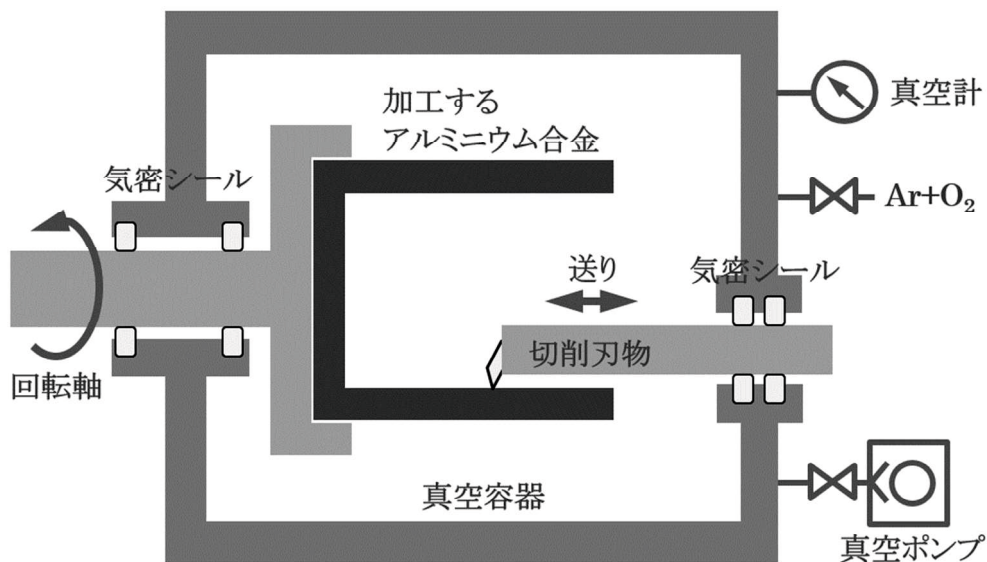


図 1-4 EX 加工の概念図.

### (3) EL 加工

末光らの研究<sup>30, 31, 32)</sup>によると, EX 押出, EX 加工と同様に, 雰囲気制御された工程で積極的に緻密で薄い酸化皮膜を形成させることを目的として EL 加工が開発され, ガス放出速度が調査されている. EL 加工は通常押出パイプの内表面の 10~20nm の酸化皮膜を切削により除去する加工として開発された. 切削時の冷却効果, 大気の遮断効果, 水分除去効果, アルミニウムに対する酸化作用といった特徴を持つエタノールを高純度切削液として使用する. オージェ電子分光 (AES) による表面の深さ方向の元素が分析され, 切削後の表面には極めて薄い酸化皮膜が形成されていると報告されている (切削前の約 1/6 の膜厚). スループット法にてガス放出速度が調査され, 100 °C×45 h のベーキングにおいて  $1.3 \times 10^{-9} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  のガス放出速度が測定されている. また, ガス放出速度を低減させるためには, 表面をできるだけ平滑にして, 緻密な酸化皮膜を薄く付けるのが良いようであると報告されている.

### (4) 化学研磨

稲吉, 石澤らの研究<sup>33, 34, 35)</sup>によると, アルミニウム合金の超高・極高真空用表面処理として, 化学研磨と精密洗浄技術を組み合わせた精密化学研磨処理が開発されている. 化学研磨 (CP) の処理液にはリン酸系溶液が使用され, 液組織, 処理温度, 処理時間および洗浄工程の最適化が行われている. しかし, 処理液の安定性が低く短時間で液が劣化することと, 処理条件の許容適正範囲が狭く処理温度・処理時間がずれるとバラツキが生じやすいことが問題点とされている. スループット法によってガス放出速度が調査され, 開発された精密化学研磨のガス放出速度は電解研磨よりも小さいことが確認されている. また, 150 °C×20 h ベーキング後の室温におけるガス放出速度は  $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  であることが報告されている.

なお, EX 押出, EX 加工および EL 加工は気密シールドが必要となり加工工程や設備が大がかりとなってしまうことから, 加工サイズや形状に制約がある<sup>36, 37)</sup>. これに対し, 化学研磨は化学研磨浴に浸漬することから, 加工サイズや形状の制約がほぼ無いことも報告されている<sup>33)</sup>.

以上，アルミニウム合金の低ガス放出化に関する既往の研究について記述した．表 1-5 に既往研究の EX 押出，EX 加工，EL 加工そして化学研磨処理したアルミニウム合金のベーキング後のガス放出速度を示す．本論文の第 4 章において，本研究で開発した表面処理を施したアルミニウム合金のガス放出速度を評価するが，表 1-5 の従来データとも比較し議論する．

表 1-5 従来の低ガス放出化の処理が施されたアルミニウム合金におけるベーキング後のガス放出速度の比較．

Material	Surface Treatment	Pre backing	Outgassing rate (Pa m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	References
A6063	EX extrusion	150 °C ×24 h	3.1×10 <sup>-11</sup>	25,26)
A6063	EX extrusion	130 °C~150 °C ×10 h	5.3×10 <sup>-10</sup>	27,28)
A1050	EX mechanical grinding	120 °C~150 °C ×24 h	3.0×10 <sup>-10</sup>	29)
A6061	Ethanol lathing	140 °C ×45 h	2.0×10 <sup>-10</sup>	30,31)
A6061	Ethanol lathing	100 °C ×45 h	1.3×10 <sup>-9</sup>	31,32)
A5052	Precision chemical polishing	150 °C ×20 h	10 <sup>-11</sup> ~10 <sup>-12</sup>	33)
A5052	Precision chemical polishing	150 °C ×20 h	4 ~ 8×10 <sup>-12</sup>	34)

## 1-5. 本研究の目的

最近、ナノテクノロジー技術の進展とともに、デバイスのさらなる微細化・高集積化の要請から、極端紫外線露光装置やパーティクル検査装置などデバイス製造用真空装置には大気圧からの真空排気で  $10^{-6}$  Pa オーダーの超高真空が必要である。また、大型放射光施設や大強度陽子加速施設などの先端学術装置では、ベーキング後に  $10^{-9}$  Pa オーダー以下の超高真空から  $10^{-10}$  Pa の極高真空が必要になりつつある。このように、超高真空／極高真空を発生し安定に維持することの重要性が高まっている。

アルミニウム合金は、シリコン半導体デバイス製造用真空装置や加速器ダクトの構造材料として使用されている。これまで述べてきたように、アルミニウム合金は①低硬度であることから表面研磨により平滑な表面を得ることが難しい、②低融点且つ大線膨張係であることから熱変形し易い、③表面活性であり反応性が高く、特に水や水蒸気と反応し水和酸化物が生成されてしまう、という性質を持つことから、低ガス放出化が困難な材料である。したがって、従来のアルミニウム合金の低ガス放出化に関する研究は、水和酸化物の生成を抑制することを目的としたアルコール切削加工、アルゴン+酸素雰囲気中切削加工、アルゴン+酸素雰囲気中押出加工と、表面平滑化と水和酸化物の除去を目的とした化学研磨が行われているものの十分とは言い難い。EL 加工や EX 加工を実行するには、シールド室や換気装置などが必要となり、これらを種々の形状の部品で構成される装置の生産現場で実行することは困難である。

このような背景から、本研究では、汎用の生産性を考慮し、任意形状の部品に適用できる最適研削技術と後工程の化学研磨から構成した低ガス放出となるアルミニウム合金の表面処理技術を開発し、その低ガス放出性能を実証することを目的とする。具体的な目標値は以下とする。

具体的目標値

- ① 大気圧からの真空排気で  $10^{-6}$  Pa オーダーの超高真空到達に対し  
ガス放出速度： $1.0 \times 10^{-7}$  Pa  $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$  以下（大気圧からの排気 10 h 後）
- ② ベーキング後で  $10^{-9}$  Pa オーダー以下の極高真空到達に対し  
ガス放出速度： $1 \times 10^{-10}$  Pa  $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$  以下（ベーキング後）

## 第2章 アルミニウム合金の表面処理技術の開発

### 2-1. はじめに

半導体デバイス製造に使用されるアルミニウム合金製真空装置はアルミニウム合金インゴットからの削り出しで製造されており，研削加工が必須の工程である．このため，低ガス放出となるアルミニウム合金用表面処理には研削工程の精緻化が重要であると考え，研削工程の最適化に注力して表面処理を開発した．図 2-1 に示すように開発した表面処理は最適研削工程と洗浄工程そして化学研磨工程から構成される．本章では，これら開発した表面処理工程について述べる．なお，表面処理技術の開発にあたり，使用する試料材質は，真空構造材料に一般的に使用されるアルミニウム合金 **A5052** とした．

なお，本論文では，一般的な「荒加工」と「表面仕上げ加工」から構成した研削工程を通常研削工程 (MG 工程)，通常研削工程後に「最適表面加工」と「最適表面仕上げ加工」を付加した研削工程を最適研削工程 (OMG 工程)，化学研磨工程を CP 工程と表記する．

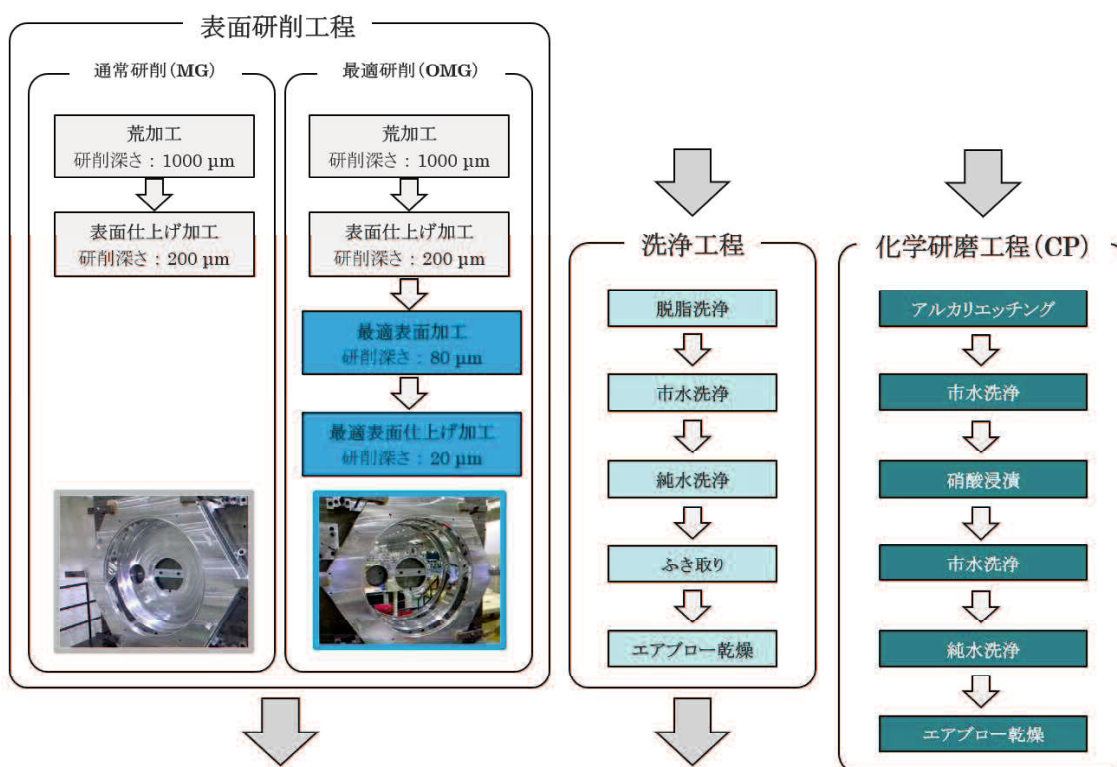


図 2-1 本研究で開発したアルミニウム合金用表面処理の工程概要図．

## 2-2. 最適研削工程の開発

### 2-2-1. 開発指針

アルミニウム合金は硬度が 68 Hv と低いことから、機械研削など表面研磨により平滑な表面を得ることが難しく、またその表面は加工変質し易い<sup>38, 39)</sup>。さらに、表面活性であり反応性が高く、特に水や水蒸気と反応し水和酸化物ができ易いという性質を持つ。このようなことから、アルミニウム合金に通常の研削を施すと、表面は粗くなり、そして表面層は厚い加工変質層と水和酸化物を主成分とする厚い酸化層が形成されると考えられる (図 2-2 (a))。なお、図 2-2(b)には本研究で目標とする低ガス放出となる表面状態 (平滑表面且つ薄い加工変質層と薄い酸化皮膜) についても示した。

一方、アルミニウム合金製真空装置の製造における研削加工は、図 2-3 に示すように複数チップを取り付けたフェイスミルやエンドミルなどの研削工具を用いて研削するが、装置製造のコスト削減のために、高速研削 (回転速度と送り速度) による加工時間の短縮が重要となる。しかし長い柄を持ったフェイスミルとエンドミルを用いて高速研削すると、研削工具と被加工物との間で微振動が発生し、表面がより粗くなり、且つ加工変質層と酸化層がより厚くなってしまうと考えられる。研削時の微振動を抑えて平滑な表面仕上げを得るためには、研削速度を最適化する (低速にする) 必要がある。

表面粗さと加工変質を改善して低ガス放出なアルミニウム合金を得るために、研削加工処理について最適化した機械研削すなわち最適研削を開発した。研削加工の開発コンセプトとしては、「高い生産性を得るための高速研削は前工程で実施し、最終工程において表面を非常に薄く研削する機械加工を施す」ことが重要と考えた。



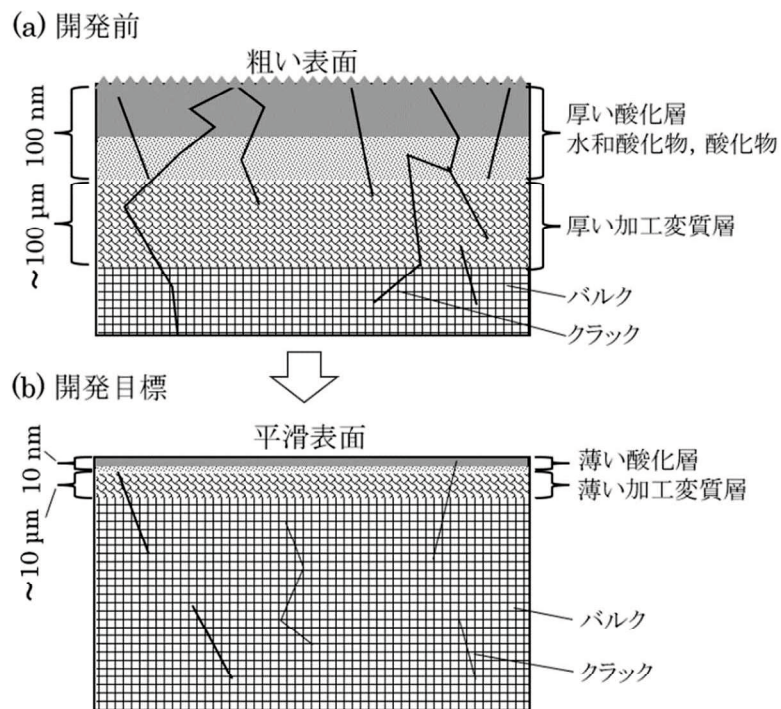


図 2-2 (a) 開発前の通常研削 (MG) と (b) 開発目標の最適研削 (OMG) 処理したアルミニウム合金の表面模式図。

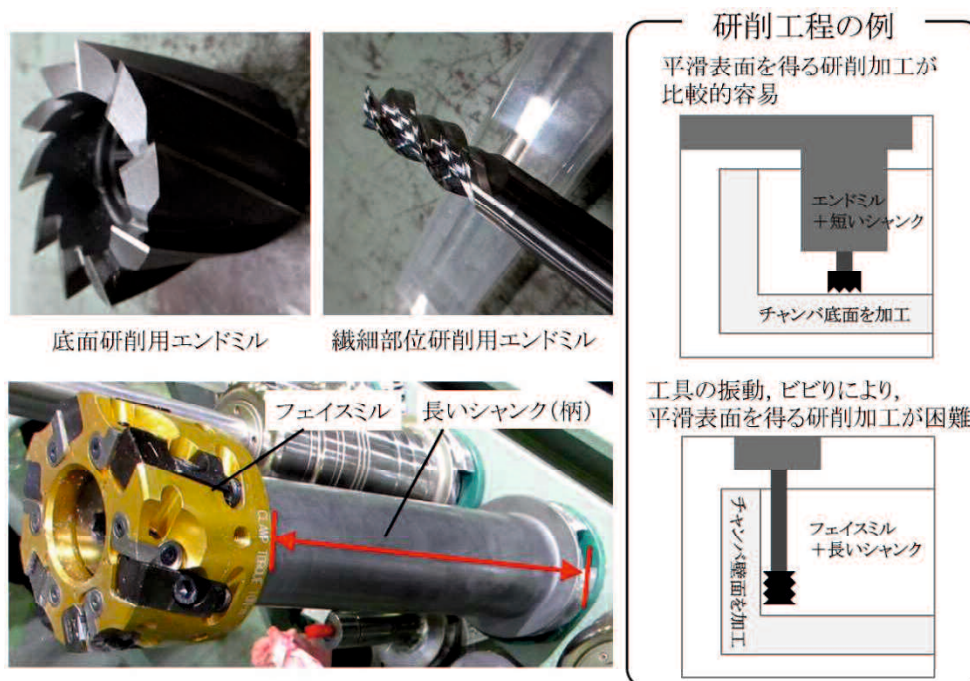


図 2-3 アルミニウム合金製真空装置用の研削工具と研削工程の例。

## 2-2-2. 最適研削工程 (OMG 工程)

図 2-4 に開発したアルミニウム合金用の最適研削工程の概略図 (図 2-1 左の表面研削工程と同一) を示す. なお, 図中の左には, 通常研削工程 (MG 工程) も示した. 最適研削工程 (OMG 工程) は「荒加工」(研削深さ 1000  $\mu\text{m}$ ) と「表面仕上げ加工」(研削深さ 200  $\mu\text{m}$ ) から構成する通常研削工程 (MG 工程) 後に, 形状最適化した研削チップを用いた「最適表面仕上げ加工」(研削深さ 80  $\mu\text{m}$ ) と「最適表面仕上げ加工」(研削深さ 20  $\mu\text{m}$ ) を付加したものである. ここで, MG の「荒加工」と OMG の「最適表面加工」において冷却の観点から水溶性切削油を使用し, それぞれの工程の「表面仕上げ加工」において研削時の微振動防止の観点から油性切削油を使用した. また, 新たに付加した研削工程の研削深さについて, 「最適表面仕上げ加工」の研削深さ 80  $\mu\text{m}$  は, 直前の「表面仕上げ加工」で生成された加工変質層を除去するために設定したものであり, 「最適表面仕上げ加工」の研削深さ 20  $\mu\text{m}$  は, 浅い研削深さによる平滑表面の生成と, 研削加工時の被加工物の温度上昇を抑制し水和酸化物の生成を抑制するために設定したものである.

最適研削 OMG 工程は「最適表面加工」と「最適表面仕上げ加工」の 2 工程が増加するものの, 機械研削における被加工物の再セットアップ (固定などの段取り替え) が必要なく, 機械加工機 (マシニングセンター) に使用する種々の研削工具を自動交換するだけの手軽さで実施できることが利点である. また前工程の通常研削 MG 工程を妨げることも無い.

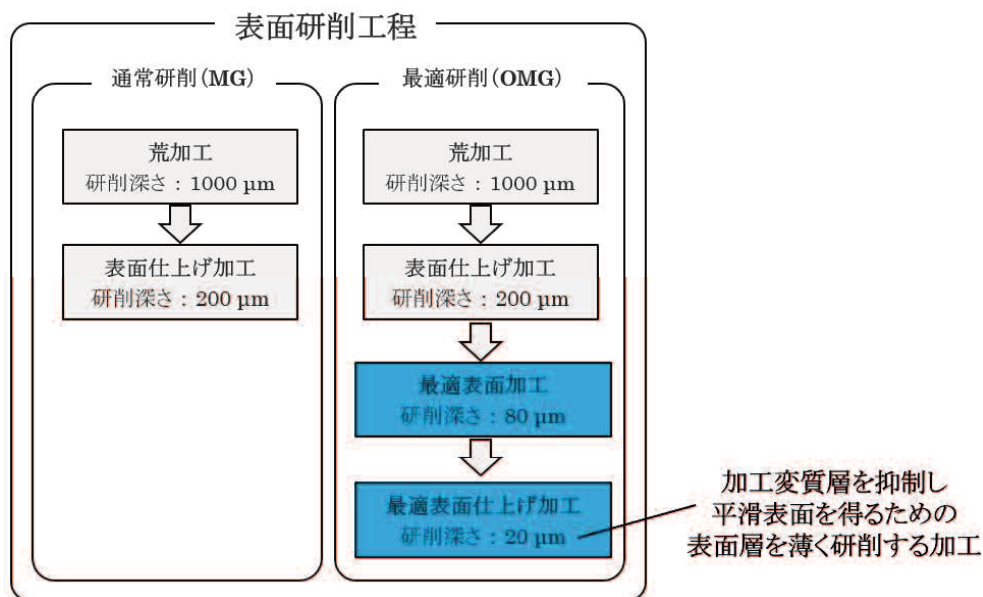


図 2-4 開発したアルミニウム合金用の最適研削工程の概要図.

## 研削送り速度の決定（工程最適化の例）

アルミニウム合金製真空装置は多くの種類のエンドミルおよびフェイスミルを使い分けて機械加工される．ここでは，図 2-3 右に示すようにチャンバ壁面の研削で用いる長いシャンクに取り付けたフェイスミルを用いた研削送り速度の最適化について記述する．

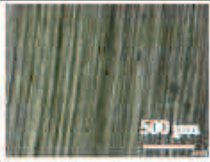







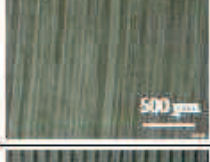



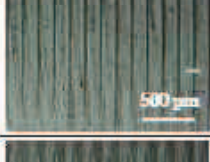



### (1) 通常研削（MG）

図 2-4 に示すように，標準的な超硬バイトを使用した機械研削である通常研削（MG）では，被加工物の形状を形作るための荒加工の後に，高速研削でありながら平滑な仕上げ面を得るための「表面仕上げ加工」を施す．複数チップ（工具の刃数 4 枚）を取り付けた研削フェイスミルを使用して，研削深さ  $Z = 200 \mu\text{m}$  一定とし，バイトの送り速度を  $F = 50 \sim 1200 \text{ mm / min}$  の間で 8 種類設定し，8 種類の試料を準備した．設定した送り速度を，1 枚の研削チップ当たりの送り量に換算すると， $Fp = 2 \sim 50 \mu\text{m / tip}$  となる．ここで，フェイスミルに 4 枚の研削チップを取り付けた理由は，送り速度  $F$  を極端に遅くすることなく高速研削を可能とするためである．

表 2-1 に 8 種類の送り速度の試料表面のデジタルマイクロスコープ観察による表面像と，触針式表面粗さ計により測定した表面粗さ  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ) を示す．全ての試料の表面像で機械研削加工によるツールマーク痕が観察された．送り量  $Fp$  が  $2 \mu\text{m / tip}$  と遅い場合と，送り量  $33 \mu\text{m / tip}$  以上の速い場合の試料において黒い筋状の研削痕が観察された．一方，送り量  $Fp$  が  $17, 25, 29 \mu\text{m / tip}$  の試料では黒い筋状の研削痕は少なかった．触針式表面粗さ計による表面粗さ測定では，送り量  $Fp = 2 \sim 17 \mu\text{m / tip}$  の試料の表面粗さは  $R_a = 0.127 \sim 0.129 \mu\text{m}$  と変化が無いが，送り量  $Fp = 25 \mu\text{m / tip}$  の試料の表面粗さは  $R_a = 0.08 \mu\text{m}$ ，送り量  $Fp = 29 \mu\text{m / tip}$  の試料の表面粗さは  $R_a = 0.095 \mu\text{m}$  と改善された．しかし，送り量  $Fp = 33 \sim 50 \mu\text{m / tip}$  の試料の表面粗さは  $R_a = 0.215 \sim 0.437 \mu\text{m}$  と粗い表面となった．以上より，MG における「表面仕上げ加工」の送り量として最も平滑表面が得られる  $Fp = 25 \mu\text{m / tip}$  と決定した．ここで，実際の工程最適化では，研削深さ  $100, 200, 300 \mu\text{m}$  に設定して同様の評価を行い，研削深さ  $200 \mu\text{m}$  も決定した．

なお，荒加工では，仕上げ表面の平滑さは必要ないことから，研削工具の寿命を考慮した許容値である研削深さ  $Z = 1000 \mu\text{m}$ ，送り量  $Fp = 25 \mu\text{m / tip}$  に設定した．

表 2-1 種々の送り速度で研削したアルミニウム合金の表面像と表面粗さ（通常研削（MG））.

送り速度: $F$ (mm/min)	1研削チップ 当たりの送り量 $F_p$ ( $\mu\text{m}/\text{tip}$ )	研削深さ $Z$ ( $\mu\text{m}$ )	表面像		表面粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )
			100倍	1000倍	
50	2	200			0.127
200	8	200			0.129
400	17	200			0.128
600	25	200			0.082
700	29	200			0.095
800	33	200			0.249
1000	42	200			0.215
1200	50	200			0.437

## (2) 最適研削 (OMG)

最適研削 (OMG) 工程の標準的な超硬バイトを使用した通常研削 (MG) の後に施す特殊バイトを使用した「最適表面加工」と「最適表面仕上げ加工」は、加工変質を抑制した平滑な最終仕上げ面を得るための研削加工である。この中の「最適表面仕上げ加工」の送り速度について検討した。特殊バイトの単一チップ (工具の刃数 1 枚) を取り付けた研削フェイスミルを使用して、研削深さ  $Z = 20 \mu\text{m}$ 、バイトの送り速度  $F = 300 \sim 1600 \text{ mm/min}$  の間で 5 種類設定し、5 種類の試料を準備した。設定した送り速度を、1 枚の研削チップ当たりの送り量に換算すると、 $F_p = 50 \sim 267 \mu\text{m/tip}$  となる。

表 2-2 に 5 種類の送り速度の試料表面のデジタルマイクロスコープ観察による表面像と、触針式表面粗さ計により測定した表面粗さ  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ) を示す。デジタルマイクロスコープ観察による表面像では、全ての OMG 試料において MG 試料よりもツールマーク痕が小さくなっていることが確認できた。送り量  $F_p = 50 \mu\text{m/tip}$  および  $100 \mu\text{m/tip}$  の試料では表面の研削キズがほとんど無く鏡面のような仕上がりであった。一方、送り量  $F_p = 133 \mu\text{m/tip}$  以上の試料では、筋状のキズや黒い点が増えており、荒れた表面になっていることが分かった。触針式表面粗さ計による表面粗さ  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ) は送り量  $F_p$  が遅い試料ほど平滑になっていることが分かった。以上のことから、OMG 工程では、送り量  $F_p = 50 \mu\text{m/tip}$  および  $100 \mu\text{m/tip}$  が適切であるといえる。実際の生産工程では、生産能率の観点から  $100 \mu\text{m/tip}$  に設定することとした。以上より、最適表面仕上げ工程として研削深さ  $Z = 20 \mu\text{m}$ 、送り量  $100 \mu\text{m/tip}$  を決定した。

また、「最適表面加工」は、最終仕上げを施す前加工であることから、特殊バイトの単一チップの寿命を考慮した許容値である研削深さ  $Z = 80 \mu\text{m}$ 、送り量  $F_p = 100 \mu\text{m/tip}$  に設定した。なお、OMG 工程の「最適表面加工」と「最適表面仕上げ加工」の送り量はいずれも  $F_p = 100 \mu\text{m/tip}$  であるが、この速度は実際の装置生産に耐えうる高い生産能率が得られる速度である。

チャンバ壁の表面加工として以下の加工工程を決定した

### 通常研削工程 (MG) (研削チップの刃数 4 枚)



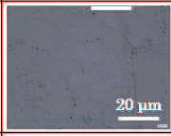



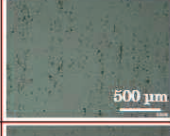
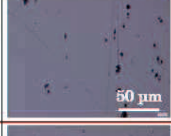
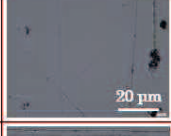
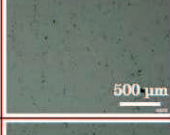
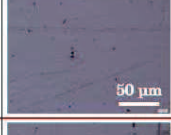
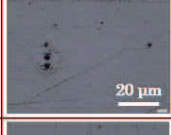

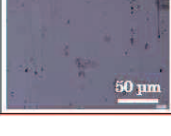
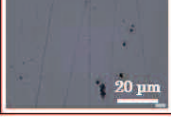
荒加工： 研削深さ  $Z = 1000 \mu\text{m}$ , 送り量  $F_p = 25 \mu\text{m/tip}$   
表面仕上げ加工： 研削深さ  $Z = 200 \mu\text{m}$ , 送り量  $F_p = 25 \mu\text{m/tip}$

### 最適研削工程 (OMG) (研削チップの刃数 1 枚)

最適表面加工： 研削深さ  $Z = 80 \mu\text{m}$ , 送り量  $F_p = 100 \mu\text{m/tip}$   
最適表面仕上げ加工： 研削深さ  $Z = 20 \mu\text{m}$ , 送り量  $F_p = 100 \mu\text{m/tip}$



表 2-2 種々の送り速度で研削したアルミニウム合金の表面像と表面粗さ（最適研削（OMG））.

送り速度: $F$ (mm/min)	1研削チップ 当たりの送り量 $F_p$ ( $\mu\text{m}/\text{tip}$ )	研削深さ $Z$ ( $\mu\text{m}$ )	表面像			表面粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )
			100倍	1000倍	2500倍	
300	50	20				0.011
600	100	20				0.023
800	133	20				0.033
1400	233	20				0.035
1600	267	20				0.053

### 2-3. 化学研磨処理の開発

この節では、2-2 節で開発した研削加工処理と組み合わせる表面研磨処理について述べる。化学研磨処理の選択は、以下の理由から行った。研削加工は機械的処理であることと、複雑な形状の被研磨物でも一様処理ができる利点があることから、組み合わせる研磨処理は溶解研磨を選択した。溶解研磨には、電解研磨と化学研磨があるが、電解研磨は、陽極酸化により多孔質な酸化膜が形成されることから、アルミニウム合金の低ガス放出化には不向きと判断した。したがって、組み合わせる研磨処理として化学研磨を選択した。

アルミニウム合金用の化学研磨処理液には、酸液とアルカリ液がある。酸液には、リン酸を主成分とした酸液やリン酸と硝酸を主成分とした酸液がある。稲吉・石澤らにより開発された従来の真空装置用化学研磨液は、リン酸系酸液であるが、処理液の安定性が低い、処理条件の許容適正範囲が狭いことから選択しないこととした。そこで、水酸化ナトリウム（10 wt%）とグルコン酸ナトリウム（0.8 wt%）を主成分とするアルカリ液を化学研磨処理液に選定した。

開発した化学研磨処理（CP）は、表面研磨のためのアルカリ溶液による化学エッチングと、スマット除去<sup>40, 41)</sup>のための硝酸浸漬（濃度 18 %）の 2 工程と純水洗浄など洗浄工程から構成した。

## 第3章 表面処理したアルミニウム合金の表面分析

### 3-1. はじめに

本研究では、真空構造材料であるアルミニウム合金に、工程を最適化した機械研削である最適研削と化学研磨を組み合わせた表面研磨処理を開発した。本章では、最適研削と化学研磨を施したアルミニウム合金の表面形態および表面粗さの評価結果と表面深さ方向分析結果について示す。

アルミニウム合金 A5052 に通常研削 (MG), 最適研削 (OMG), さらに通常研削と化学研磨の組合せ (MG+CP), 最適研削と化学研磨の組合せ (OMG+CP), 計 4 種類の表面処理を施した試料を準備した。

### 3-2. 表面処理したアルミニウム合金の表面形態

#### 3-2-1. AFM (原子間力顕微鏡) による表面形態

図 3-1 に 4 種類の表面処理 (MG, MG+CP, OMG, OMG+CP) 処理したアルミニウム合金の AFM 像 ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  領域) とツールマークに垂直方向 ( $x$  方向) と水平方向 ( $y$  方向) の表面走査プロファイルを示す。研削加工のツール送り方向を、研削ツールマーク方向 ( $y$  方向) として示す。また、それぞれの方向に 5 つの走査プロファイルを測定し、それぞれのプロファイルから算術平均粗さ  $R_a$  を求め、5 つの  $R_a$  の平均値を算出した。

図 3-1(a) の MG 試料の結果では、研削加工による表面の細かい荒れや溝谷形状のツールマークが明確に観察された。研削ツールマークに垂直方向 ( $x$  方向) のプロファイルでは、長さ数  $\mu\text{m}$  から十数  $\mu\text{m}$ 、凹凸数十 nm の粗さが現れた。研削ツールマーク方向 ( $y$  方向) の走査プロファイルでは、長さ数  $\mu\text{m}$  から十数  $\mu\text{m}$ 、凹凸数十 nm から数百 nm の粗さが現れた。MG 試料の算術平均粗さ  $R_a$  は  $x$  方向で 21 nm,  $y$  方向で 80 nm あった。これらの結果から、MG 試料の表面は非常に粗い表面であるといえる。

図 3-1(b) の OMG 試料の結果では、ツールマークがほとんど無く平滑な表面であった。平滑な表面であるため、 $x$ ,  $y$  方向のどちらが研削ツールマーク方向かの判断はできなかった。OMG 試料の算術平均粗さ  $R_a$  は  $x$  方向で 2.2 nm,



y方向で 2.5 nm あった. この結果から, 本研究で開発した最適研削加工 OMG は表面平滑化に有効であることを示すものである.

図 3-1 (c)右上の MG+CP 試料の結果では, 化学研磨されたことでツールマークの溝谷形状が緩やかになっており, MG より平滑になっていることが観察された. 研削ツールマーク方向 (y 方向) の走査プロファイルでは, 長さ数 $\mu\text{m}$ , 最大凹凸 100 nm の粗さが確認された. MG+CP 試料の算術平均粗さ  $R_a$  は x 方向で 20 nm, y 方向で 33 nm であった.

図 3-1(d)の OMG+CP の結果では, ツールマークはほとんど見られないが, 微細な粗さが現れており, OMG 表面に比べてやや粗い表面が観察された. OMG+CP 試料の算術平均粗さ  $R_a$  は x 方向で 7.0nm, y 方向で 7.5nm であった.

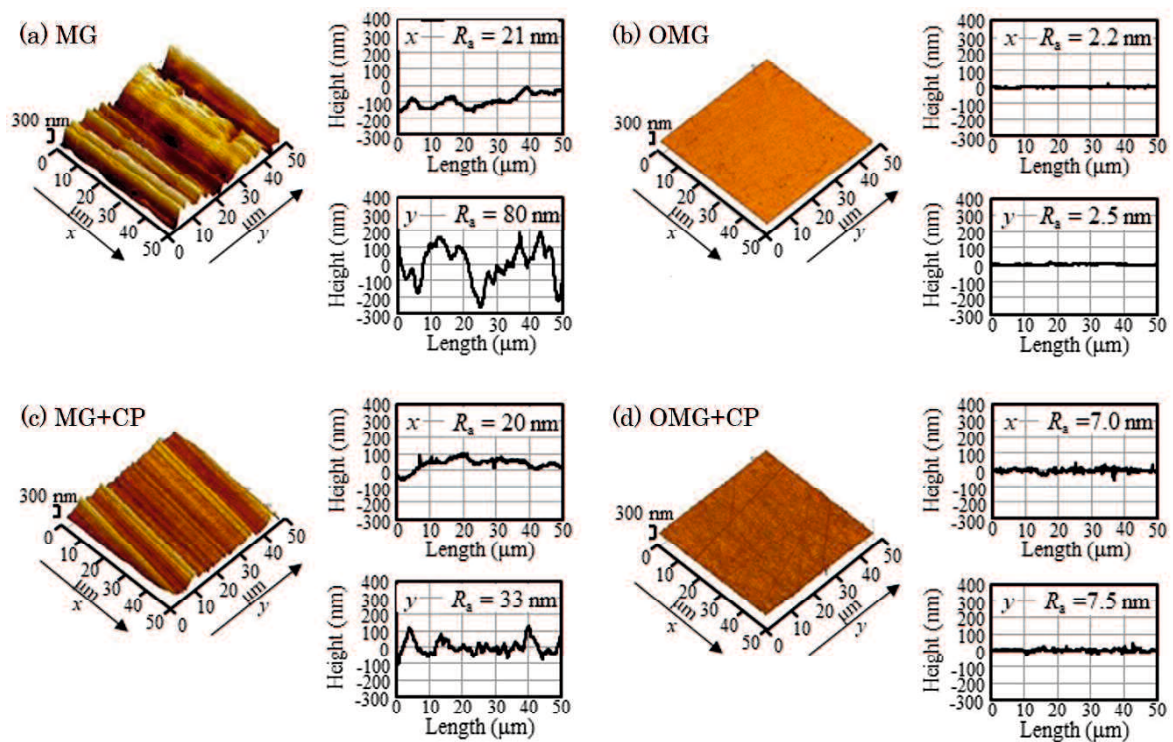


図 3-1 4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金の AFM 像と表面走査プロファイル.

### 3-2-2. CLSM（共焦点レーザー顕微鏡）による表面形態

図 3-2 に共焦点レーザー顕微鏡（CLSM：Confocal Laser Scanning Microscope）により測定した 4 種類の表面処理 (MG, MG+CP, OMG, OMG+CP) 処理したアルミニウム合金の表面像を示す。図には  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  の面積領域で測定した各試料の算術平均粗さ  $R_a$  も示した。図 3-2 (a) の MG 試料の表面像では、 $x$  方向に深い筋状のライン（ツールマークは  $y$  方向）が多数観察され、表面が粗いことがわかる。図 3-2 (b) の OMG 試料の表面像では、 $x$  方向に浅い筋状のラインが薄く観察されるが、表面が平滑であった。図 3-2 (c) の MG+CP 試料の表面像では、 $x$  方向に MG 試料のそれより浅い筋状のラインが多数観察された。図 3-2 (d) の OMG+CP 試料の表面像では、筋状のラインは観察されないが、素材のピット（黒点）が多数観察された。

各試料の算術平均粗さ  $R_a$  は、MG:  $R_a = 200 \text{ nm}$ 、OMG:  $R_a = 21 \text{ nm}$ 、MG+CP:  $R_a = 70 \text{ nm}$ 、OMG+CP:  $R_a = 32 \text{ nm}$  であり、 $\text{MG} > \text{MG+CP} > \text{OMG+CP} > \text{OMG}$  であった。この結果は AFM 測定と同様の傾向であった。一方、各試料の算術平均粗さ  $R_a$  は、AFM のそれよりも粗い結果であったが、これは CLSM 測定における算術平均粗さが  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  の面積領域で測定していることによると考えられる。

以上より CLSM 観察の結果は AFM と同様であり、MG 試料表面が粗く OMG 試料表面が平滑であることがわかった。

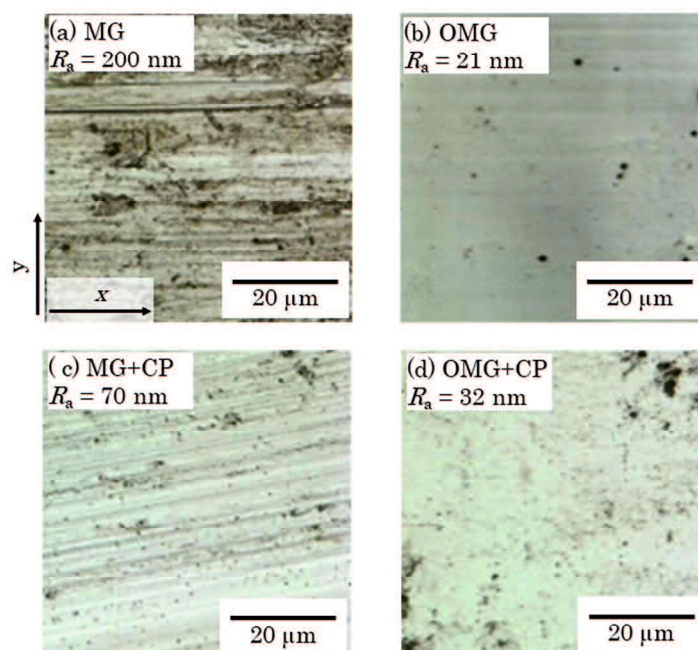


図 3-2 4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金試料の CLSM 像と  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  の面積から求めた算術平均粗さ  $R_a$ 。

### 3-3. XPS (X線光電子分光法) による表面深さ方向分析

#### 3-3-1. XPS 分析方法

表面処理されたアルミニウム合金試料の表面層の組成・結合状態を調べるために、X線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) により深さ方向分析を行った。分析には走査型 XPS 装置 (QUANTUM-2000, アルバック・ファイ(株)製) を用いた。X線源は Al  $k\alpha$  1486.6 eV (モノクロ: 30 W 15 kV) であった。分析領域は 200  $\mu\text{m}$   $\phi$  であった。エッチングには Ar<sup>+</sup>イオンを用い、加速電圧は 0.5 kV であった。また、エッチング中において試料を Zalar 回転<sup>42)</sup>させ、試料凹凸によるエッチングムラを極力回避した。エッチング深さは、SiO<sub>2</sub> 換算深さで 0 nm から 130 nm までとし、17 点 (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90, 110, 130 nm) のエッチング深さにおける C 1s, O 1s, Al 2p の XP スペクトルを測定した。ここで、XP スペクトルの横軸の結合エネルギーについて、最表面では C 1s スペクトルのピークを炭化水素状態 (C-H / C-C: 284.6 eV) として補正し、エッチング後は Al 2p スペクトルの低結合側ピークをアルミニウム金属状態 (72.9 eV) として補正した。C, O, Al の原子濃度は得られた XP スペクトル面積から装置の感度係数を用いて算出した。

#### 3-3-2. 原子濃度の深さ方向分析結果

図 3-3 に 4 種類の表面処理 (MG, OMG, MG+CP, OMG+CP) したアルミニウム合金の炭素 (C), 酸素 (O), アルミニウム (Al) 原子濃度の深さ方向分析結果を示す。ここで図において、横軸は SiO<sub>2</sub> 換算深さ、縦軸は原子濃度である。

図 3-3 (a) の MG 試料では、深さに対しアルミニウム (Al) 濃度の上昇および酸素 (O) 濃度の減少が緩やかであった。酸素 (O) 濃度が最大値の 1/2 となる深さは 64 nm であった。この値を表面酸化層の膜厚とすると、MG 試料の酸化層膜厚は 64 nm と厚く、深い位置まで酸化の影響があることがわかる。また、MG の深さ方向プロファイルでは、深さ 100 nm まで炭素 (C) が 5 % 程度残留した。この残留炭素の起源は大気中の炭素であると考えられることから、MG 試料の表面層の深部まで多数のクラックが存在していると考えられる。

図 3-3 (b) OMG, (c) MG+CP, (d) OMG+CP 試料の深さ方向プロファイルは同様の結果であった。これら試料では、深さに対しアルミニウム (Al) 濃度の

急峻な上昇と酸素（O）濃度の急峻な減少が観測された．酸素（O）濃度が最大値の 1/2 となる深さから酸化層膜厚を見積もると約 10 nm となった．一方、これら試料において深さ 2 nm 以上で炭素（C）濃度は 0 %であった．したがって、これら 3 種類の表面仕上げした試料は、クラックのほとんど無い厚さ 10nm の薄い表面酸化層が形成されると考えられる．特に、OMG 試料は研削工程のみの処理であるにも拘わらず化学研磨を経た試料と同等の薄い酸化膜を有する．しかし図 3-3(b)の OMG 試料のアルミニウム（Al）濃度の上昇と酸素（O）濃度の減少は、MG+CP および OMG+CP のそれらよりも少し緩やかであることが分かる．これは OMG が研削処理であることから、CP 処理を施した MG+CP および OMG+CP と比較して、表面層に微細なクラックがあることが示唆されている．

なお、図 3-3(a)の MG 試料の深さ方向プロファイルにおいて、アルミニウム（Al）濃度の緩やかな上昇と酸素（O）濃度の緩やかな減少の要因の一つとして、粗さ 80 nm におよぶ粗い表面によるエッチングのムラが考えられる．しかしながら、MG 試料と同様の粗さ 33 nm の MG+CP 試料では、アルミニウム（Al）濃度が急峻に上昇し、酸素（O）濃度が急峻に減少していることから、粗い表面によるエッチングのムラの影響は小さいと考えられる．

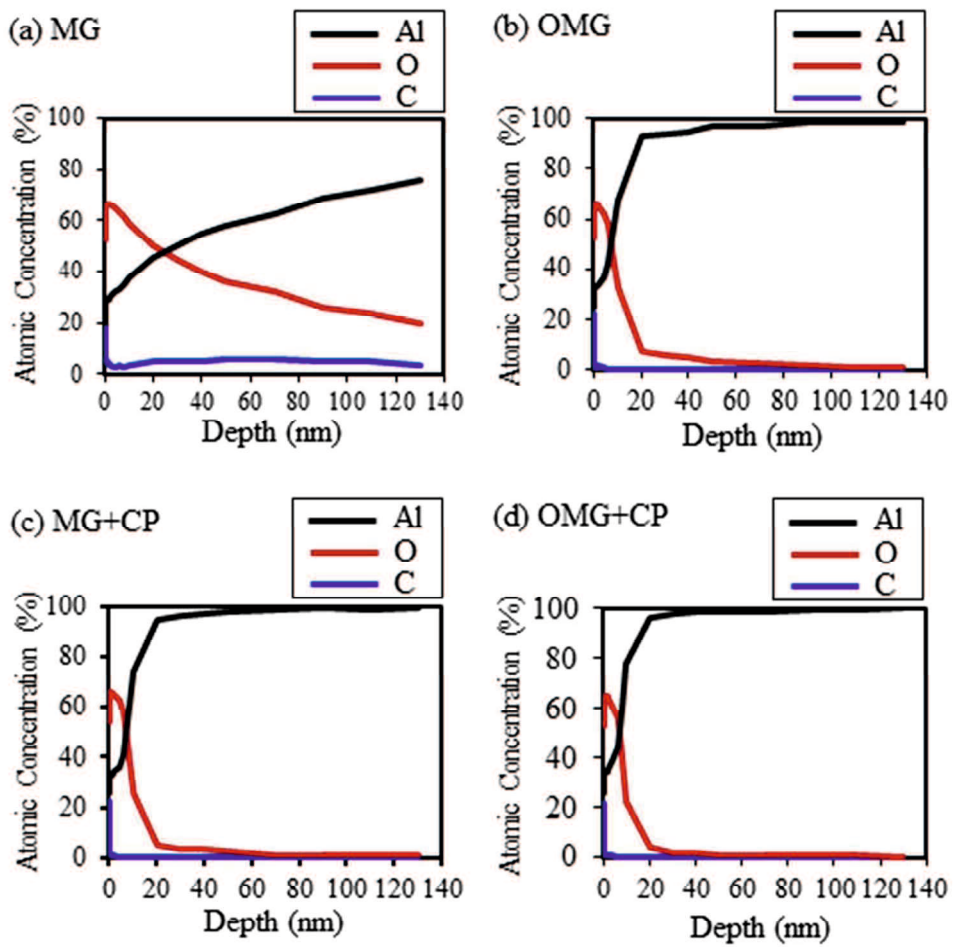


図 3-3 4 種類の表面処理 (MG, OMG, MG+CP, OMG+CP) したアルミニウム合金の炭素 (C), 酸素 (O), アルミニウム (Al) 原子濃度の深さ方向分析結果.

### 3-3-3. XP スペクトルの深さ方向分析結果

図 3-4 に、深さ(a) 0 nm (最表面)、(b) 1 nm で測定した 4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金の O 1s, Al 2p XP スペクトルを示す. 図 3-4(a)の深さ 0 nm の O 1s XP スペクトルにおいて、MG 試料のスペクトルでは 531.0 eV 付近にピークを持つスペクトルが現れた. 一方、深さ 0 nm の MG+CP, OMG, OMG+CP 試料の O 1s XP スペクトルでは、MG 試料のそれよりも高結合エネルギー側の 532.0 eV 付近にピークを持つスペクトルが現れた. 深さ 0 nm の Al 2p XP スペクトルにおいて、MG 試料のスペクトルでは 74.0 eV 付近にピークを持ち高結合エネルギー側に裾を持つスペクトルが現れた. 一方、MG+CP, OMG, OMG+CP 試料の Al 2p XP スペクトルでは MG 試料のそれよりも高結合エネルギー側の 74.7 eV 付近にピークを持ちその低結合エネルギー側の 74.0 eV に肩構造を持つスペクトルが現れた.

図 3-4(b)の深さ 1 nm の MG 試料の O 1s XP スペクトルは、深さ 0 nm のスペクトルと比較してほぼ同一のエネルギー位置に現れた. 一方、深さ 1 nm の MG+CP, OMG, OMG+CP 試料の O 1s XP スペクトルは、深さ 0 nm のスペクトルと比較して 0.35 eV 程度高結合エネルギー側に移動した. 深さ 1 nm の Al 2p XP スペクトルにおいて、MG 試料では最表面と同様に 74.0 eV 付近にピークを持ち高結合エネルギー側に裾を持つスペクトルが現れた. 一方、MG+CP, OMG, OMG+CP 試料では、最表面で現れていた 74.0 eV の肩構造が消滅し、74.7 eV 付近と 72.9 eV 付近にピークを持つ XP スペクトルが観測された. このように MG 試料と MG+CP, OMG, OMG+CP 試料では XP スペクトルが大きく異なることから、スペクトルの由来を以下のように同定した.

アルミニウム合金は 70°C 以上の高温で水和酸化物を生成し易い. MG 試料は高温の通常研削工程だけを経ていることから、この試料の 532.0 eV にピークを持つ O 1s XP スペクトルと、74.0 eV にピークを持つ Al 2p XP スペクトルは AlOOH に由来すると同定した. 一方、低温研削工程を経た OMG, 化学研磨による溶解工程を経た MG+CP, OMG+CP 試料で現れる 74.7 eV にピークを持つ Al 2p XP スペクトルは 74.0 eV ピークよりも高結合エネルギー側に現れることから Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に由来すると同定した.

以上の O 1s XP スペクトルと Al 2p XP スペクトルの結果から、MG 処理したアルミニウム合金の表面層は主に AlOOH の水和酸化物で構成されること、一方、MG+CP, OMG, OMG+CP 処理したアルミニウム合金の表面層は主に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のアルミニウム酸化物で構成されることがわかった.



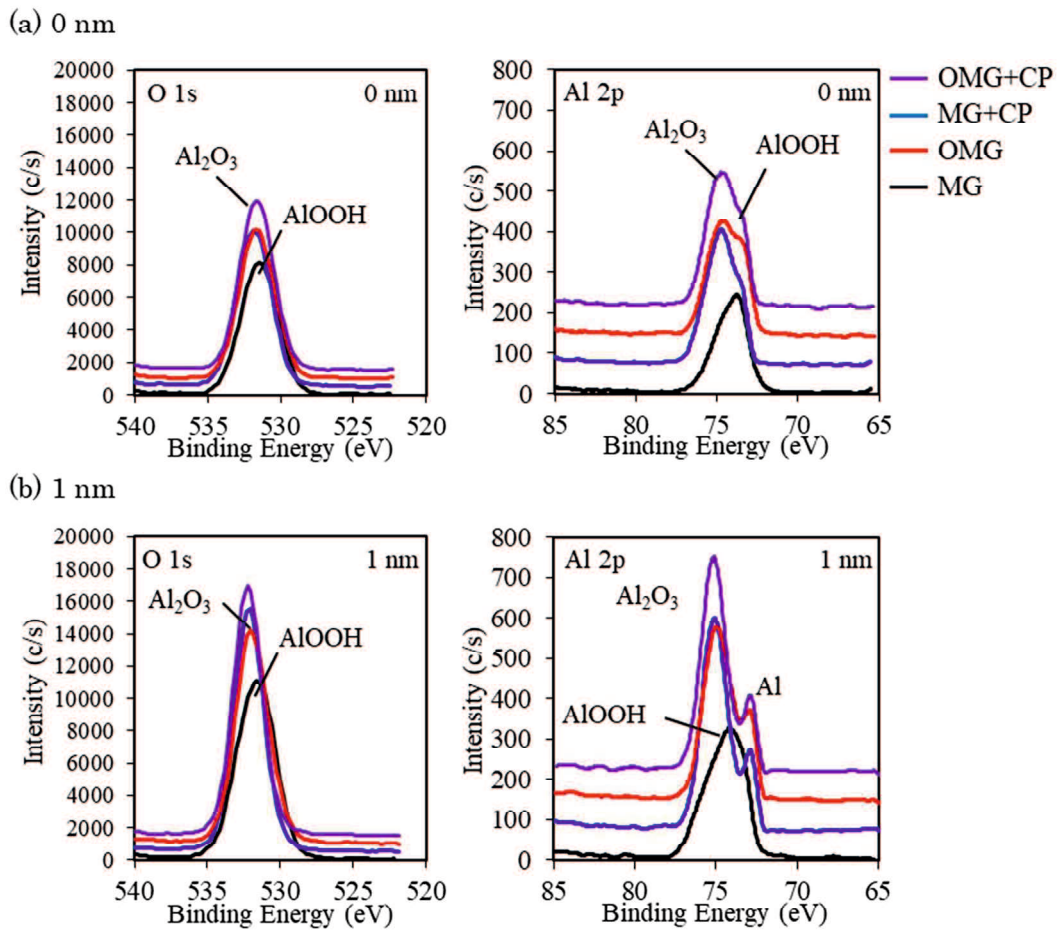


図 3-4 深さ(a) 0 nm (最表面), (b) 1 nm で測定した 4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金の O 1s, Al 2p XP スペクトル。

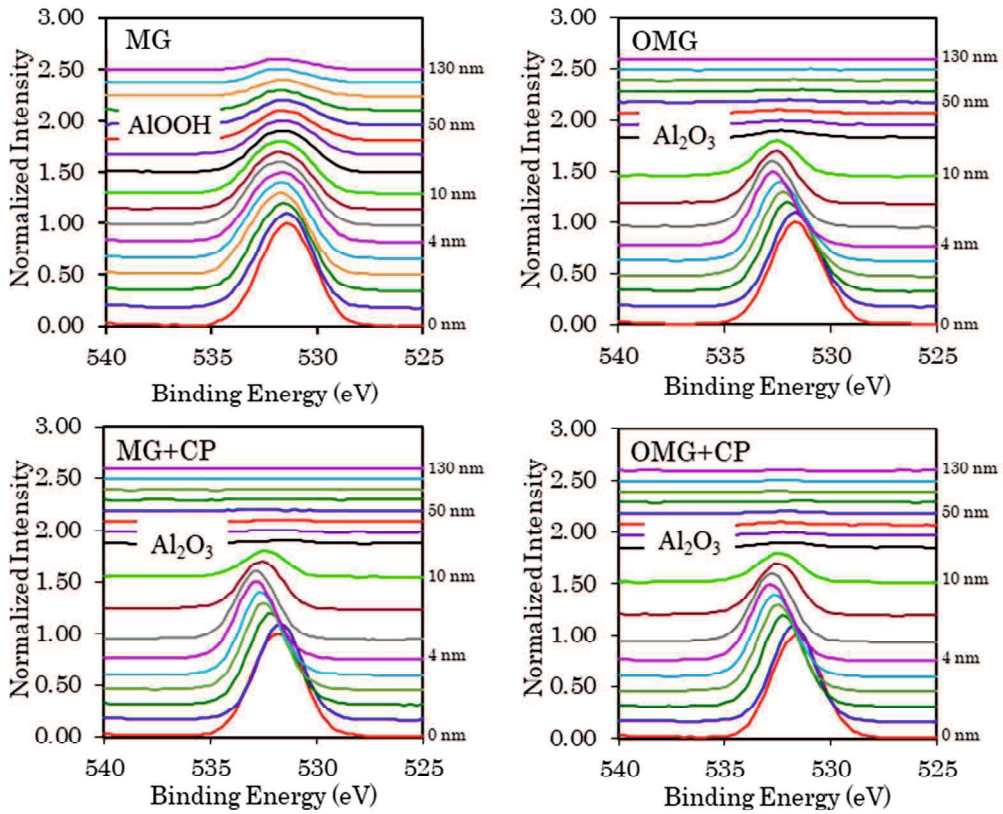
4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金の表面酸化層の結合状態をさらに明らかにするために、深さ毎の O 1s, Al 2p XP スペクトルに着目する。図 3-5 に 4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金の種々の深さで測定した O 1s, Al 2p XP スペクトルを示す。ここで、XP スペクトルの深さに対するエネルギー移動を明瞭に示すために、縦軸は規格化強度 (最大強度=1) とした。また、最下のスペクトルから深さ 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90, 110, 130 nm の XP スペクトルである。

図 3-5 の MG 試料の O 1s XP と Al 2p XP スペクトルに着目する。図 3-5(a) の MG 試料の最表面（深さ 0 nm）のアルミニウム水和酸化物 AlOOH 由来の 531.5 eV にピークを持つ O 1s XP スペクトルは、スペクトルのピークが深さ 2 nm で 531.7 eV まで僅かに高結合エネルギー側に移動するものの、それ以深の深さではスペクトルはエネルギー移動していないことがわかる。また、図 3-5(b) の MG 試料の最表面（深さ 0 nm）で現れるアルミニウム水和酸化物 AlOOH 由来の 73.7 eV にピークを持つ Al 2p XP スペクトルも、スペクトルのピークが深さ 1 nm で 74.1 eV まで僅かに高結合エネルギー側に移動するものの、それ以深の深さではスペクトルはエネルギー移動していないことがわかる。以上のように、MG 試料の AlOOH は深い位置でもその結合状態はほとんど変化しないものと考えられる。MG 試料の深さ 2 nm~8 nm の Al 2p XP スペクトルにおいて、75.5 eV 付近にピークを持つ強度の小さいスペクトルが現れる。これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由来のピークである。このことから MG 試料では、深さ 2 nm~8 nm の表面酸化層は、主に水和酸化物 AlOOH で構成されるものの、一部は酸化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で構成されると考えられる。

次に MG+CP, OMG, OMG+CP 試料のアルミニウム酸化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に由来の XP スペクトルの深さ方向変化について着目する。これら 3 種類の表面処理を施した試料の O 1s と Al 2p XP スペクトルは、ほぼ同様の深さ依存性を示した。図 3-5(a)のこれら試料の最表面で現れる 532.0 eV 付近にピークを持つ O 1s XP スペクトルは、深さ 1 nm で 532.3 eV、深さ 6 nm で 532.7 eV まで高結合エネルギー側に移動した。そして、それ以降の深さでは、10 nm で 532.3 eV まで低結合エネルギー側に移動した。一方、図 3-5(b)のこれら試料の最表面で現れる 74.7 eV 付近にピークを持つ Al 2p XP スペクトルは、深さ 1 nm で 75.2 eV と大きく高結合エネルギー側に移動し、それ以深の深さ 6 nm で 75.8 eV まで僅かに高結合エネルギー側に移動した。これら 3 つの表面処理を施した試料では、表面から 1 nm までは、XP スペクトルのピーク位置が少し低エネルギー側にあることと、低エネルギー側に裾を持つことから、1 nm までは一部水和酸化物 AlOOH で構成されていると考えられる。一方、1 nm 以深では酸化物の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で構成されていると考えられる。深さ 6 nm 以深ではスペクトルが僅かに低エネルギー側に移動する原因は、アルミニウム合金の酸化層深部では酸化度合いが若干低いことに起因すると考えられる。



(a) O 1s



(b) Al 2p

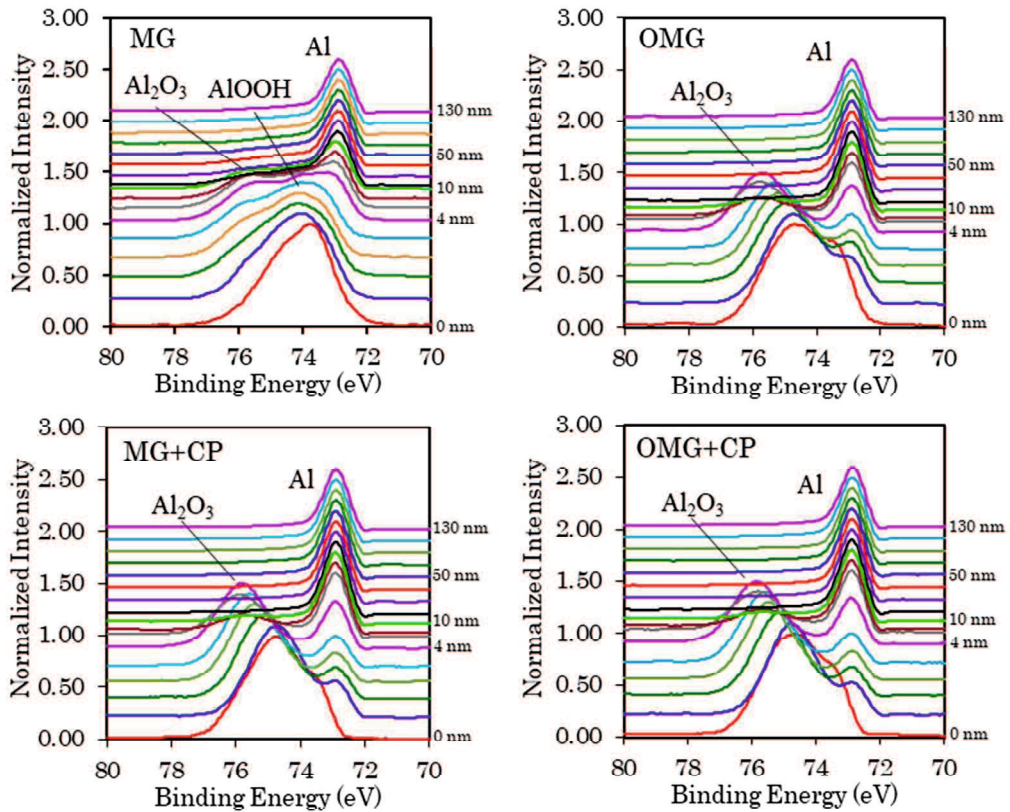


図 3-5 4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金の種々の深さで測定した O 1s, Al 2p XP スペクトル (深さ 0nm ~130nm の 17 点).

### 3-4 表面分析結果のまとめ

図 3-6 に表面分析結果を反映した 4 種類の試料表面の模式図を示す。通常研削処理 (MG) したアルミニウム合金は、表面は非常に粗く (表面粗さ  $R_a = 80$  nm), 主に水和酸化物  $AlOOH$  から構成され且つクラックの多い厚い表面酸化層 (酸化膜厚 60 nm) を持つことがわかった。

一方、最適研削+化学研磨 (OMG+CP) したアルミニウム合金は、表面は平滑で (表面粗さ  $R_a =$  数 nm), 主に  $Al_2O_3$  から構成され且つクラックのほとんど無い薄い表面酸化層 (酸化膜厚 10 nm) を持つことがわかった。同様に、最適研削 (OMG) したアルミニウム合金は、表面は平滑で (表面粗さ  $R_a =$  数 nm), 主に  $Al_2O_3$  から構成されるが、OMG が研削処理であることから、CP 処理を施した MG+CP および OMG+CP と比較して、表面層に微細なクラックがあることがわかった。また、通常研削+化学研磨 (MG+CP) したアルミニウム合金は、表面はやや粗いが (表面粗さ  $R_a = 33$  nm), OMG+CP と同様に  $Al_2O_3$  から構成され且つクラックのほとんど無い薄い表面酸化層 (酸化膜厚 10 nm) を持つことがわかった。溶解処理である化学研磨処理した MG+CP と OMG+CP 試料が薄い酸化層を持つことは当然の結果である。研削処理であるにも拘わらず OMG 試料の表面が CP 処理した試料と比較して平滑表面を持ち、かつ同程度の薄く均一な表面酸化層を持つことから、最適研削したアルミニウム合金は低いガス放出特性を示すことが期待される。

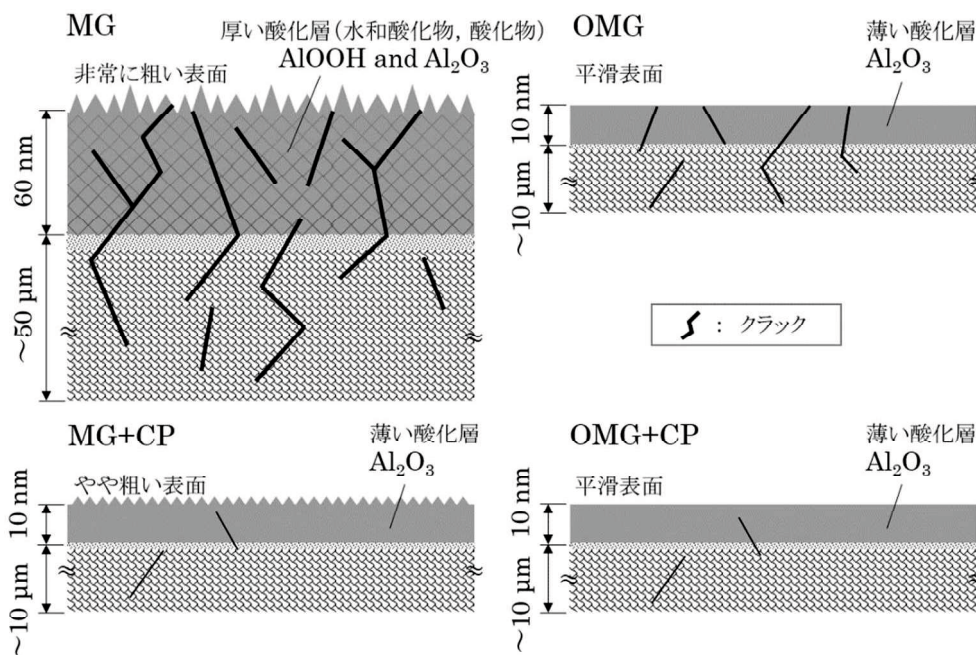


図 3-6 表面分析結果を反映した 4 種類の試料表面の模式図。

## 第4章 表面処理したアルミニウム合金のガス放出速度

### 4-1. はじめに

本研究では、低ガス放出となるアルミニウム合金の表面処理技術を開発し、その表面処理したアルミニウム合金の低ガス放出性能を実証することを目的とし、具体的な目標値としてベーキング後ガス放出速度  $1 \times 10^{-10} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  以下を掲げた。したがって、本研究を遂行するには  $10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  以下の非常に低いガス放出速度を測定する必要がある。そこで、極微量のガス放出速度を評価することが可能な  $10^{-8} \text{ Pa}$  および  $10^{-10} \text{ Pa}$  に到達する2台のガス放出速度測定装置を開発した。この2台の測定装置を用いて表面処理したアルミニウム合金のガス放出速度を測定し評価した。本章では、先ず開発したガス放出速度測定装置の性能について述べ、次に最適研削と化学研磨を施したアルミニウム合金のガス放出速度の評価結果について示し、従来の処理を施したアルミニウム合金のガス放出速度データと比較し議論する。

### 4-2. $10^{-8} \text{ Pa}$ 到達測定装置によるガス放出速度評価

#### 4-2-1. $10^{-8} \text{ Pa}$ 到達測定装置の構成と性能

##### 装置構成

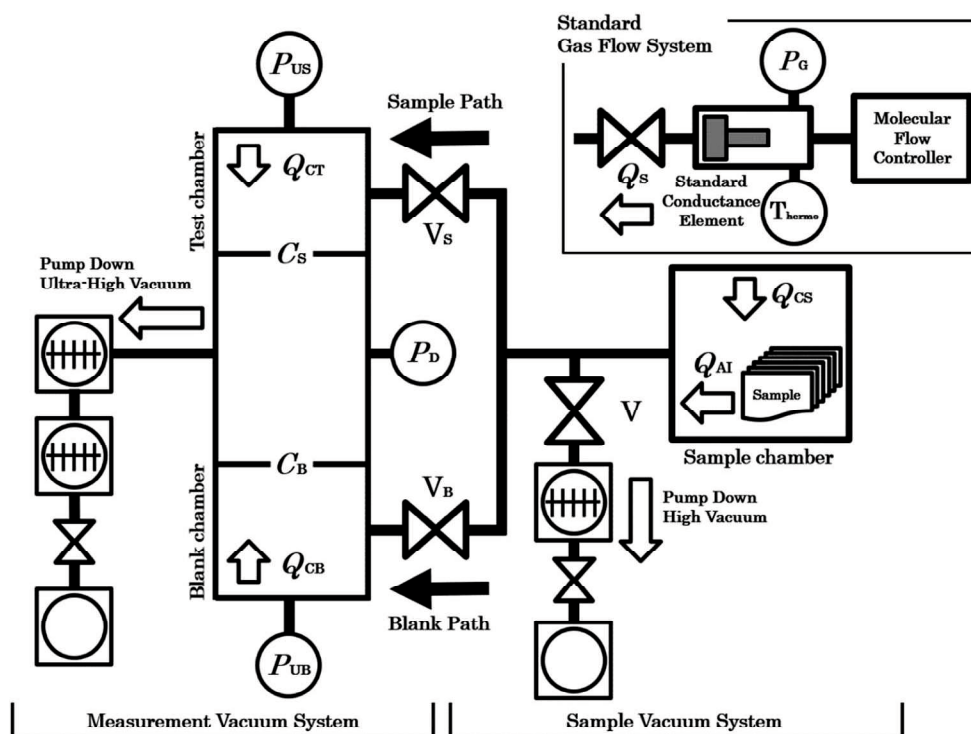
図4-1に、開発した  $10^{-8} \text{ Pa}$  到達測定装置の概略図と真空排気系統図を示す。また、表4-1に装置仕様を示す。測定装置は同じコンダクタンスのオリフィスを配置した試料流路 (Sample Path) とブランク流路 (Blank Path) を備えた流路切り替え法 (Switching Between Two Pumping Paths : SPP 法)<sup>43,44,45)</sup> を採用し、装置を構成した。従来のガス放出速度測定手段の中で流路切り替え法は測定下限を低くできるという特徴を持つ。開発装置では、到達圧力  $10^{-8} \text{ Pa}$ 、全ガス放出速度測定下限  $10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$  以下を目標とした。

図4-1に示すようにガス放出速度測定装置は、測定真空システムと試料真空システムから構成した。測定真空システムは、同一のコンダクタンス ( $8.09 \text{ mm } \phi \times 1.50 \text{ mmt}$  からの見積値、 $C_S = C_B = 5.16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ,  $298 \text{ K}$ )) のオリフィスを配置し、試料流路上流チャンバ (Test chamber) とブランク流路上流チャンバ (Blank chamber) は同一形状とし、下流チャンバは対称形状と

し、その中央に真空排気口と真空計を配置した。測定真空システムの真空チャンバは#600 バフ研磨後精密化学研磨処理したステンレス鋼 (SUS304L) を用いた。超高真空排気系には、直列接続した 2 台のターボ分子ポンプ ( $\text{N}_2$  排気速度:  $4.20 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  と  $1.90 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , 株島津製作所製) を用い、その後段に粗引きポンプとしてルーツ式ドライポンプ (排気速度:  $1.03 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , PFEIFFER VACUUM 製) を用いた。試料流路 (Sample Path) 及びブランク流路 (Blank Path) それぞれのオリフィスの上流側および下流側の圧力測定には、 $10^{-8} \text{ Pa}$  までの測定が可能なヌード型 B-A 真空計 (測定範囲:  $10^{-9} \text{ Pa} \sim 10^{-2} \text{ Pa}$ , キヤノンアネルバ株製) を 3 台配置し、試料流路上流圧力  $P_{\text{US}}$ , ブランク流路上流圧力  $P_{\text{UB}}$ , 下流圧力  $P_{\text{D}}$  を測定できるようにした。これは製作した装置において、ベーキング後の微量なガス放出速度は、流路を切り替えた  $P_{\text{US}}$  の 2 回の測定から流路切り替え法により見積り、一方、ベーキングを施さない場合の大気圧からの真空排気後の比較的少量で且つ時間変化を伴うガス放出速度は試料流路とブランク流路の上・下流の 2 つの圧力  $P_{\text{US}}$  と  $P_{\text{D}}$  からスルーブット法 (オリフィス流量法) <sup>46)</sup> により見積もることを可能とするためである。なお、 $P_{\text{UB}}$  は装置全体の健全性を調べるためと、流路切り替え法による圧力測定が正しく実施できているかをチェックするために取り付けた。

ガス放出速度測定装置の試料真空システムの試料を挿入する真空チャンバ (試料チャンバ (Sample chamber) と呼ぶ) は測定真空システムと同一の表面処理したステンレス鋼 (SUS304L) を用いた。この試料チャンバを 2 系統の超高真空バルブ  $V_{\text{S}}$ ,  $V_{\text{B}}$  付き配管で測定真空システムに接続する構造とした。試料チャンバは内径  $9.8 \times 10^{-2} \text{ m}$  長さ  $2.2 \times 10^{-1} \text{ m}$  とした。これにより表面積  $1 \text{ m}^2$  の試料を導入でき正確な測定ができるようにした。なお、オリフィス上流側の試料チャンバと配管そしてバルブの全内表面積は  $0.20 \text{ m}^2$  とした。試料チャンバを大気暴露した後の試料部の大気圧から高真空までの真空排気のために、バルブ  $V_{\text{S}}$ ,  $V_{\text{B}}$  と試料チャンバの間のバルブ  $V$  を介して、ターボ分子ポンプ ( $\text{N}_2$  排気速度:  $1.90 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , 株島津製作所製) とその後段に粗引きポンプとしてルーツ式ドライポンプ (排気速度:  $1.03 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , PFEIFFER VACUUM 製) を用いた高真空排気系を接続した。





装置仕様	
装置構成	
構造材料	ステンレス鋼(SUS304L)
測定真空システム	
真空ポンプ	
ターボ分子ポンプ	$4.20 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
	$1.90 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
ドライポンプ	$1.03 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
真空計( $P_{US}, P_{UB}, P_D$ )	ヌード型B-A真空計
試料真空システム	
真空チャンバ材質	SUS304L, $0.07 \text{ m}^2$
真空ポンプ	
ターボ分子ポンプ	$1.90 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
ドライポンプ	$1.03 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
装置性能	
到達圧力	$1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$
全ガス放出速度検出下限	$1.0 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$

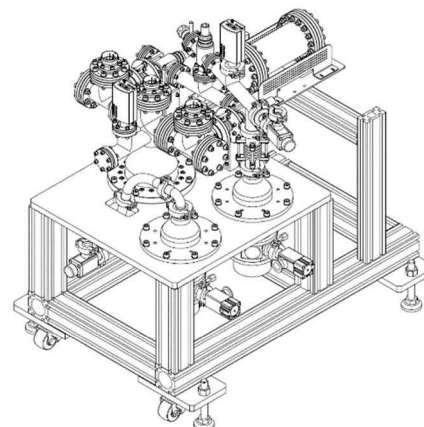


図 4-1  $10^{-8} \text{ Pa}$  到達測定装置の真空排気系統図と装置仕様.

## 真空計の校正（参照：付録 1-1）

$10^{-8}$  Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の高精度化と定量化を図るため、試料流路上流の真空計  $P_{US}$  の校正を行った。ここで真空計の校正は、全てのアルミニウム合金試料のガス放出速度測定の測定前後の 2 回（11 基準窒素ガス流量点）実施した。その結果、校正係数  $f_C^{-1}$  は  $9.31 \times 10^{-1}$  が得られ、その相対拡張不確かさ ( $k = 2$ ) は 10.8%であった。

## 真空排気性能

$10^{-8}$  Pa 到達測定装置の真空排気特性について記述する。図 4-2 に、開発した到達圧力  $10^{-8}$  Pa のガス放出速度測定装置における測定試料無しの場合の  $150^\circ\text{C} \times 64$  h の真空ベーキング後からの試料流路上流圧力  $P_{US}$  の時間変化を示す。なお、試料流路上流はコンダクタンス  $5.16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  のオリフィスを介しての真空排気である。

試料流路上流圧力  $P_{US}$  はベーキング OFF の時刻 0 h の時に  $1.5 \times 10^{-5}$  Pa であった。時間経過とともに圧力は低下し 10 h 後に  $5 \times 10^{-7}$  Pa に達し、15 h 後に  $10^{-8}$  Pa に達した。30 h 後の圧力  $P_{US}$  は、 $8.60 \times 10^{-8}$  Pa まで到達した。さらに十分な真空排気後の到達圧力は、 $5.0 \times 10^{-8}$  Pa であった。ブランク流路上流圧力  $P_{UB}$  は、試料流路上流圧力  $P_{US}$  とほぼ同じ圧力まで到達した。一方、下流の圧力  $P_D$  は主排気ポンプの排気速度  $4.20 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  であることを反映し、良好な排気特性を示した。30 h 後の圧力  $P_D$  は、 $3.20 \times 10^{-8}$  Pa まで到達し、さらに十分な真空排気後の到達圧力は、 $2.20 \times 10^{-8}$  Pa であった。

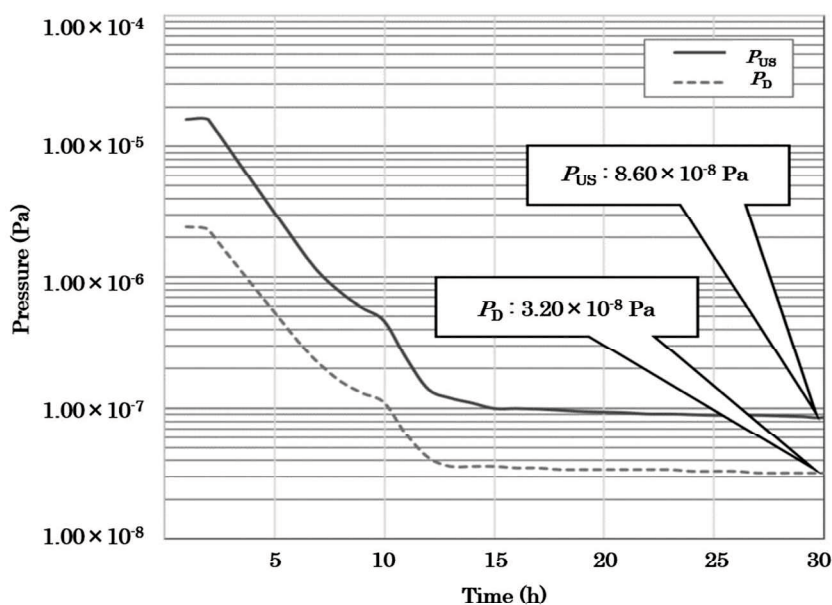


図 4-2  $10^{-8}$  Pa 到達測定装置における測定試料無の場合の真空計  $P_{US}$  の圧力時間変化。

## 流路切り替え

次に試料チャンバのガス放出速度測定を行った。図 4-3 に、流路切り替えを行った場合の  $P_{US}$  の圧力変化を示す。なお、 $P_{US}$  の圧力値は校正値を用いた。 $P_{US}$  圧力は試料チャンバからのガスを流した場合  $1.07 \times 10^{-7}$  Pa, 試料チャンバからのガスを流さなかった場合  $P_{US}$  圧力は  $7.93 \times 10^{-8}$  Pa であった。この結果は開発装置を用いてガス放出測定が正しく実施できることを意味する。2 つの圧力測定とオリフィスコンダクタンスから試料チャンバの全ガス放出速度は  $1.4 \times 10^{-10}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> と見積もられた。

## 測定下限 (参照：付録 1-2)

$10^{-8}$  Pa 到達測定装置のガス放出速度の測定下限は、ガス放出速度測定の拡張不確かさから見積もった。8 回の試料無し条件のベーキング後のガス放出速度データの平均値とその不確かさ、そして真空計の校正不確かさなどを用いて、ガス放出速度測定の拡張不確かさは、 $9.5 \times 10^{-12}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> と求められた。これより、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置の測定下限を  $1.0 \times 10^{-11}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> と決定した。

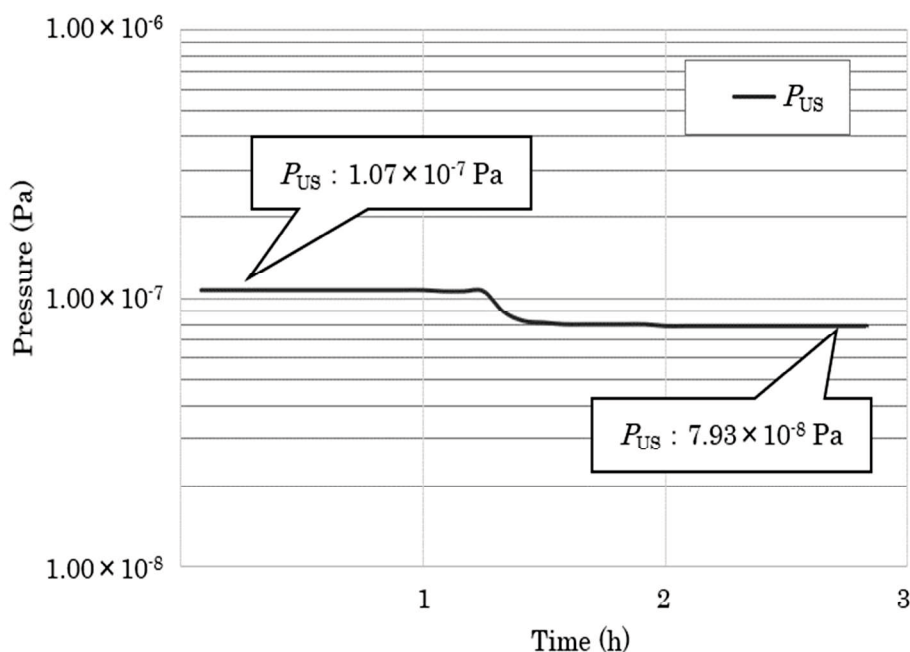


図 4-3  $10^{-8}$  Pa 到達測定装置における流路切り替え時の真空計  $P_{US}$  の圧力変化。

## 4-2-2. $10^{-8}$ Pa 到達測定装置の測定原理と測定手順

### 測定原理

$10^{-8}$  Pa 到達測定装置の測定原理について記述する。アルミニウム合金試料のガス放出速度測定には  $200\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  サイズの試料を、試料チャンバに 59 枚セットして測定を行う。各試料のガス放出速度測定を 2 回測定し、これら 2 つのデータの平均値を各試料のガス放出速度として評価した。

ベーキング後のガス放出速度測定は、2 つの排気流路を切り替える流路切り替え法により測定した。ベーキング無しのガス放出速度は時間経過とともに減少するため、連続時間測定が可能なスループット法（オリフィス流量法）により測定した。

図 4-4 に試料を使用したガス放出速度測定の実験手順を示す。試料の無い条件においても実験手順は同様である。実験手順および測定原理を以下に示す。

**a. 初期化 (Initializing) :** アルミニウム合金の 59 枚の試料（試料の表面積  $1.00\text{ m}^2$ ）を試料チャンバにセットした後、バルブ  $V_S$  と  $V_B$  を閉じバルブ  $V$  を開け、試料チャンバを高真空排気系で大気圧から  $10^{-5}\text{ Pa}$  まで真空排気した。バルブ  $V_S$  と  $V_B$  を開き、 $V$  を閉じて主排気の超高真空排気系で排気を開始し、全システムを  $150^\circ\text{C} \times 5\text{ h}$  ベーキングし、その後室温になるまで  $24\text{ h}$  自然冷却した。

**b. ベーキング後のガス放出速度測定 (Outgassing measurement after baking) :** このガス放出速度測定は、2 つの排気流路を切り替える流路切り替え法により測定された。バルブ  $V_S, V_B, V$  を閉じて、相対湿度 50 % の大気で  $1\text{ h}$  大気暴露した。バルブ  $V_S$  と  $V_B$  を閉じバルブ  $V$  を開け、試料チャンバを高真空排気系で大気圧から  $10^{-5}\text{ Pa}$  まで真空排気した。バルブ  $V_S$  と  $V_B$  を開き、 $V$  を閉じて主排気の超高真空排気系で排気を開始し、全システムを  $150^\circ\text{C} \times 64\text{ h}$  ベーキングし、その後室温になるまで  $96\text{ h}$  自然冷却した。その後、バルブ  $V_S$  を開け  $V_B$  を閉じた状態で上流チャンバである Test chamber の圧力 ( $P_{Us1}$ ) を測定し、バルブ  $V_S$  を閉じ  $V_B$  を開けた状態で上流チャンバ Test chamber の圧力 ( $P_{Us1}'$ ) を測定した。

ここで全ガス放出速度は、オリフィス上流側の試料チャンバと配管そしてバルブのそれは  $Q_{CS}$  で、試料のそれは  $Q_S$  で、Test chamber のそれは  $Q_{CT}$  で表される。バルブ  $V_S$  を開け  $V_B$  を閉じると、 $Q_{CS} + Q_S$  が試料流路を流れて次の式 (4-1) が成立する。



$$Q_{CS} + Q_S + Q_{CT} = C_S (P_{US1} - P_D) \quad (4-1)$$

ここで  $C_S$  はオリフィスのコンダクタンス， $P_D$  はガス放出速度測定装置の下流チャンバの圧力である．また，バルブ  $V_S$  を閉じ  $V_B$  を開けると，次の式 (4-2) が成立する．

$$Q_{CT} = C_S (P_{US1}' - P_D') \quad (4-2)$$

下流チャンバの圧力  $P_D$  と  $P_D'$  はほぼ同一であるため，式 (4-1) と式 (4-2) から，試料チャンバ ( $Q_{CS}$ ) と試料 ( $Q_S$ ) からの全ガス放出速度  $Q_{CS} + Q_S$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ ) である式 (4-3) が得られる．

$$Q_{CS} + Q_S = C_S (P_{US1} - P_{US1}') \quad (4-3)$$

同じ測定が，試料の無い試料チャンバで測定され，試料チャンバからの全ガス放出速度  $Q_{CS}$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ ) は，

$$Q_{CS} = C_S (P_{US2} - P_{US2}') \quad (4-4)$$

ここで  $P_{US2}$  はバルブ  $V_S$  を開け  $V_B$  を閉じた状態での上流チャンバ Test chamber の圧力であり， $P_{US2}'$  はバルブ  $V_S$  を閉じ  $V_B$  を開けた状態での上流チャンバ Test chamber の圧力である．試料からの全ガス放出速度  $Q_S$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ ) は，式 (4-3) - 式 (4-4) で見積もることができる．

**c. ベーキング無しでのガス放出速度測定 (Outgassing measurement without baking) :** ベーキング無しの大気圧からの排気後のガス放出速度は時間経過とともに減少するため，連続時間測定が可能なスループット法 (オリフィス流量法) により測定した．試料チャンバを相対湿度 50 % の大気で 1 h 大気暴露し，試料チャンバを高真空排気系で大気圧から  $10^{-5}$  Pa まで真空排気した．そして，バルブ  $V_S$  を開き，バルブ  $V_B$  と  $V$  を閉じて主排気の超高真空排気系で排気を開始し，試料流路上流側 Test chamber の圧力 ( $P_{US1}$ ) とブランク流路上流側 Blank chamber 圧力 ( $P_{UB1}$ ) の時間推移を測定した．

ここで，バルブ  $V_S$  を開け  $V_B$  を閉じると， $Q_{CS} + Q_S$  が試料流路を流れて次の式 (4-5) が成立する．

$$Q_{CS} + Q_S + Q_{CT} = C_S (P_{US1} - P_D) \quad (4-5)$$

ここで  $C_S$  はオリフィスのコンダクタンス， $P_D$  はガス放出速度測定装置の下流チャンバの圧力である．また同時に，ブランク流路では次の式 (4-6) が成立する．

$$Q_{CB} = C_S (P_{UB1} - P_D) \quad (4-6)$$

ここで  $Q_{CB}$  はブランク流路の上流チャンバからの全ガス放出速度で， $P_{UB1}$  はその圧力， $P_D$  はガス放出速度測定装置の下流チャンバの圧力である．試料流路とブランク流路の上流チャンバは同一の形状と同一の測定プロセスであるため， $Q_{CB}$  と  $Q_{CT}$  はほぼ同一であると考えられる．したがって式 (4-5) と式 (4-6) から，試料チャンバ ( $Q_{CS}$ ) と試料 ( $Q_S$ ) からの全ガス放出速度  $Q_{CS} + Q_S$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ ) である式 (4-7) が得られる．

$$Q_{CS} + Q_S = C_S (P_{US1} - P_{UB1}) \quad (4.7)$$

同じ測定が，試料の無い試料チャンバで測定され，試料チャンバからの全ガス放出速度  $Q_{CS}$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ ) は，

$$Q_{CS} = C_S (P_{US2} - P_{UB2}) \quad (4-8)$$

ここで  $P_{US2}$  または  $P_{UB2}$  はバルブ  $V_S$  を開けた状態と  $V_B$  を閉じた状態での，それぞれ試料流路上流側 Test chamber とブランク流路上流側 Blank chamber の圧力である．試料からの全ガス放出速度  $Q_S$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ ) は，式 (4-7) ー式 (4-8) で見積もることができ，またこの値を試料表面積  $A_S = 1.00 \text{ m}^2$  で除することでアルミニウム合金試料のガス放出速度  $Q_S / A_S$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) を見積もることができる．

## 測定手順

図 4-4 に示した  $10^{-8} \text{ Pa}$  到達測定装置の測定手順を以下に示す。

- ①  $200 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  のアルミニウム合金板 59 枚 (試料面積  $1.00 \text{ m}^2$ ) を試料チャンバに挿入した後，バルブ  $V_S$  と  $V_B$  を閉じバルブ  $V$  を開け，試料チャンバを高真空排気系で大気圧から  $10^{-5} \text{ Pa}$  まで真空排気した．
- ② 初期条件を揃えるためのイニシャルベーキングとして，全システムを  $150 \text{ }^\circ\text{C} \times 5 \text{ h}$  ベーキングし，その後室温になるまで 24 h 自然冷却した．
- ③ バルブ  $V_S, V_B, V$  を閉じて，相対湿度 50 % の大気で 1 h 大気暴露した．

- ④ バルブ  $V_S$  と  $V_B$  を閉じバルブ  $V$  を開け、試料チャンバを高真空排気系で大気圧から  $10^{-5}$  Pa まで真空排気した。
- ⑤ バルブ  $V_S$  と  $V_B$  を開き、 $V$  を閉じて主排気の超高真空排気系で排気を開始し、全システムを  $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 64\text{ h}$  ベーキングし、その後室温になるまで  $96\text{ h}$  自然冷却した。
- ⑥ その後、バルブ  $V_S$  と  $V_B$  で流路切り替えを行い、圧力を測定した。(ベーキング有りのガス放出速度測定)
- ⑦ バルブ  $V_S, V_B, V$  を閉じて、相対湿度  $50\%$  の大気で  $1\text{ h}$  大気暴露した。
- ⑧ その後、①と同様に高真空排気系で試料チャンバを大気圧から  $10^{-5}$  Pa まで真空排気した。
- ⑨ その後、バルブ  $V_S$  と  $V_B$  を開き  $V$  を閉じて主排気の超高真空排気系で排気し、試料流路上流側圧力  $P_{US}$  とブランク流路上流側圧力  $P_{UB}$  の時間推移を測定した。(ベーキング無しのガス放出速度測定)
- ⑩ なお、全測定の前後 2 回で基準ガス流量導入による真空計の校正を行うことで、圧力データを窒素換算値で真値とし、測定信頼性を向上させた。(付録 1 参照)

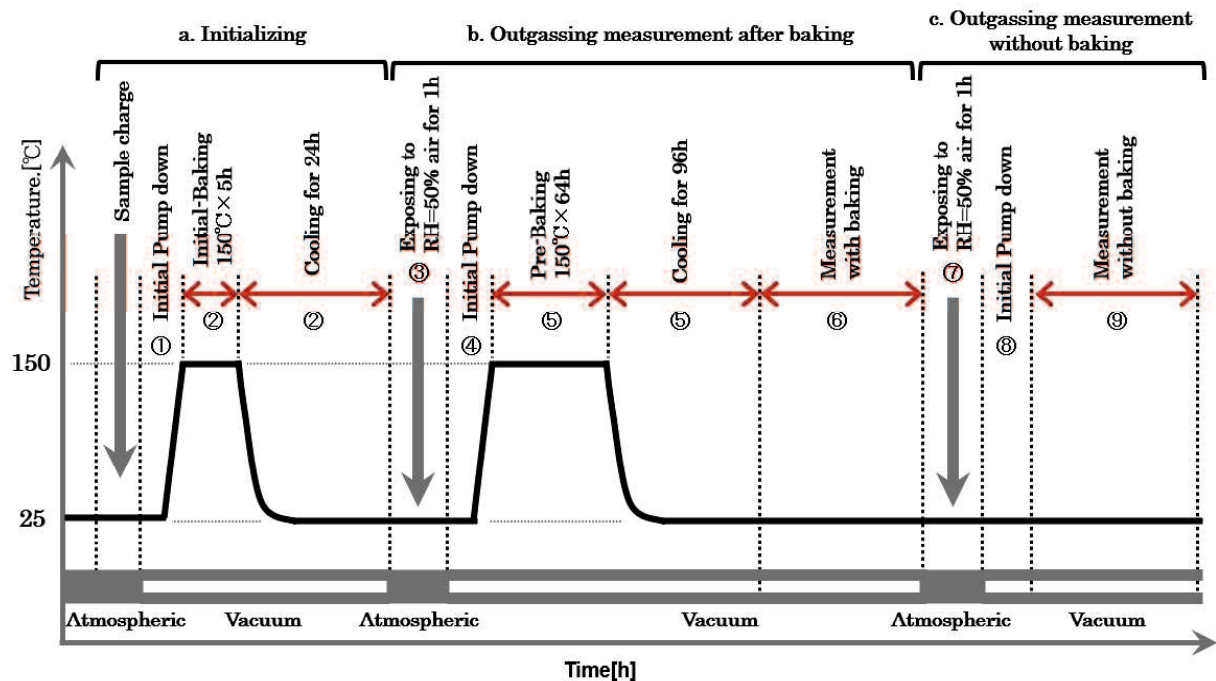


図 4-4 到達圧力  $10^{-8}$  Pa 装置におけるガス放出速度測定手順。

### 4-2-3. $10^{-8}$ Pa 到達測定装置による測定結果

#### ベーキング無しガス放出速度

図 4-5 に、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置により測定した 4 種類の表面処理、通常研削 (MG)、最適研削 (OMG)、通常研削と化学研磨 (MG+CP)、最適研削と化学研磨の組み合わせ (OMG+CP)、を施したアルミニウム合金 A5052 における、ベーキング無しにおける真空排気開始 3 h 後から 90 h 後までのガス放出速度の測定結果をグラフで示す。真空排気開始後 90 h で測定された  $8.3 \times 10^{-9}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> の全ガス放出速度は最も低い、この値は試料無しの場合の全ガス放出速度  $2.8 \times 10^{-10}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> の約 30 倍である。また、8 回の試料無しの全ガス放出速度データのばらつきは  $\pm 5\%$  以内であった。このことからベーキング無しのガス放出速度は正確に測定できているといえる。

図 4-5 に示すように、全ての試料のガス放出速度は、真空排気開始後 10 ~ 100 時間で、 $10^{-7}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> から  $10^{-9}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> に変化した。全ての試料のベーキング無しのガス放出速度  $q$  は真空排気開始からの時間  $t$  に対し、 $q \propto t^{-1}$  で時間変化した。これは、アルミニウム合金試料の表面に吸着した水分子の脱離が要因であり、一般的に金属の真空ベーキング無しのガス放出速度の時間変化に表れるものである。

ベーキング無しの 4 種類のアルミニウム合金試料のガス放出速度を比較すると、MG (100 %)  $\gg$  OMG (49 %)  $\geq$  MG+CP (47 %)  $>$  OMG+CP (37 %) の測定結果が得られた。

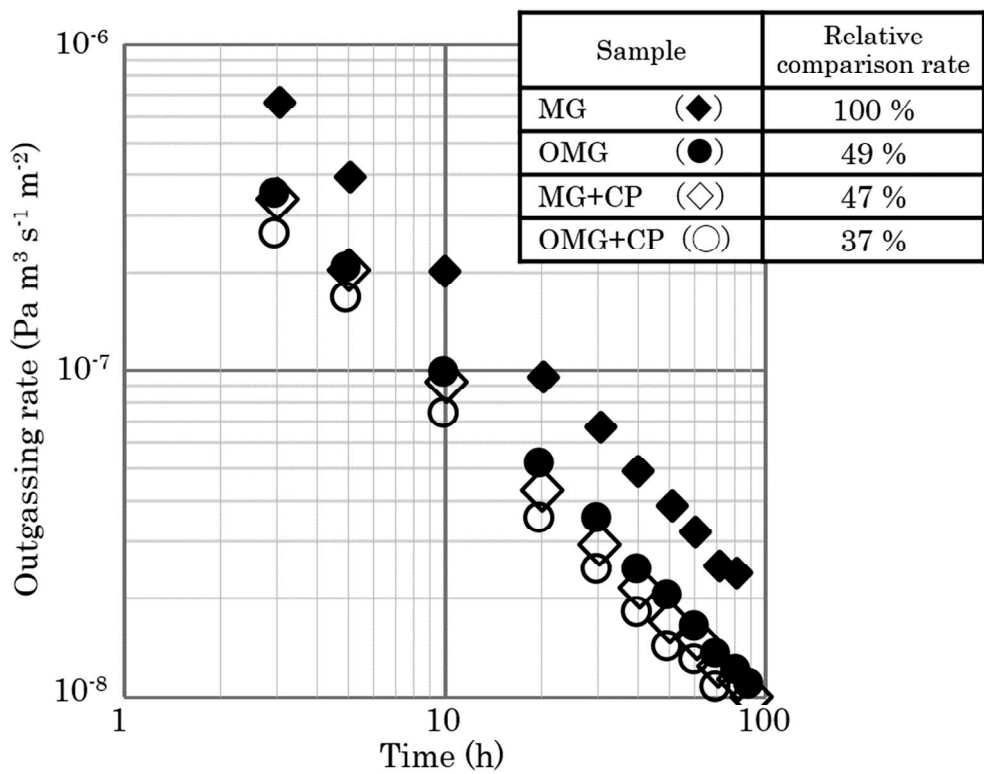


図 4-5 4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金のベーキング無しのガス放出速度の時間推移 ( $10^{-8}$  Pa 到達測定装置による測定).

## ベーキング後のガス放出速度

表 4-2 に、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置により測定した  $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 64\text{ h}$  ベーキング後のガス放出速度測定結果を示す。測定した全ての試料のガス放出速度は  $10^{-11}$   $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$  台であった。MG 試料の測定データ  $9.0 \times 10^{-11}$   $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$  は他の試料と比較して高い値を示した。一方、OMG, MG+CP, OMG+CP の測定データは  $2.4 \sim 4.8 \times 10^{-11}$   $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$  と同程度の低い値であった。なお、これら 4 つの試料のガス放出速度データの有意差については、4-4 考察の節で議論する。

表 4-2 4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金試料の  $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 64\text{ h}$  ベーキング後のガス放出速度データ ( $10^{-8}$  Pa 到達測定装置による測定)。

Sample of Aluminum alloy	Surface Treatment	Pre-backing	Outgassing rate ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )
MG	Machining	$150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 64\text{ h}$	$9.0 \times 10^{-11}$
OMG	Special Machining	$150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 64\text{ h}$	$2.4 \times 10^{-11}$
MG+CP	Machining + Chemical Polishing	$150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 64\text{ h}$	$3.4 \times 10^{-11}$
OMG+CP	Special Machining + Chemical Polishing	$150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 64\text{ h}$	$4.8 \times 10^{-11}$

## 4-3. $10^{-10}$ Pa 到達測定装置によるガス放出速度評価

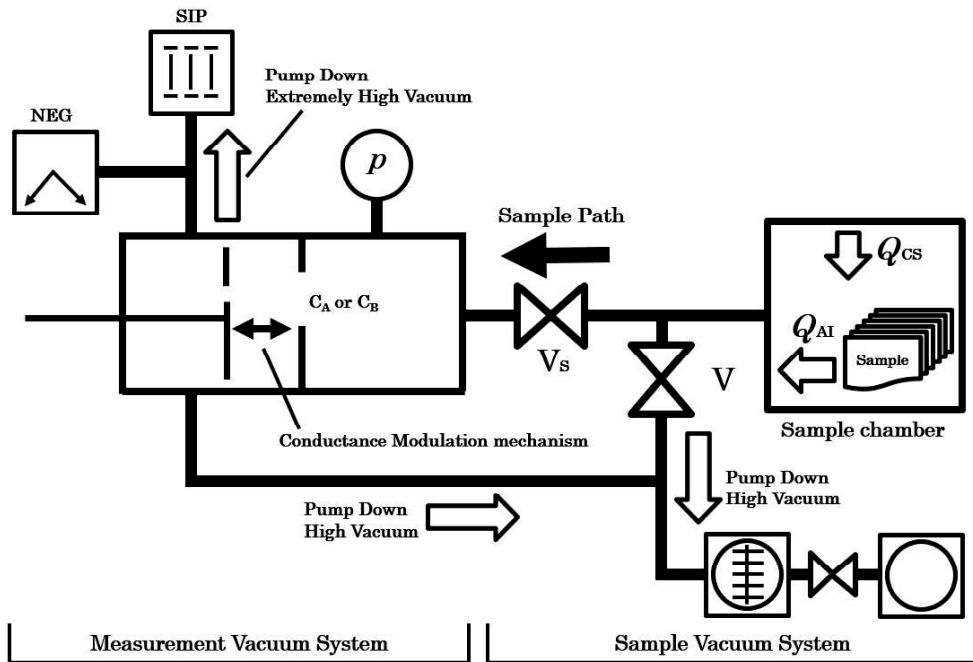
### 4-3-1. $10^{-10}$ Pa 到達測定装置の構成と性能

#### 装置構成

図 4-6 に、 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置の写真と真空排気系統図を示す。また、表 4-3 に装置仕様を示す。測定装置は、真空チャンバ外部からの操作によるコンダクタンス変調機構により 2 種類の異なるコンダクタンス  $C_A=1.68\times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $C_B=3.19\times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ , 298 K) のオリフィスを変更させることができる、スループット法測定によるコンダクタンス変調法 (Throughput method with modulated conductance) <sup>47,48,49)</sup>を採用し、装置を構成した。コンダクタンス変調法では、 $C_A$  または  $C_B$  のコンダクタンスを変調した上流圧力  $p$  の 2 つの測定値からガス放出速度を算出する。同一の真空計の測定値を使用するため、正確なガス放出速度を測定することができるという特徴を持つ。

図 4-6 に示すようにガス放出速度測定装置は、測定真空システムと試料真空システムから構成した。測定真空システムの真空チャンバは化学研磨処理した純チタン (JIS grade 2) を用いた。超高真空排気系には、スパッタイオンポンプ ( $\text{N}_2$  排気速度: $4.00\times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ), ㈱アルバック製) と非蒸発型ゲッターポンプ (NEG ポンプ,  $\text{N}_2$  排気速度: $4.00\times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $\text{H}_2$ ), saes group 製) を用いた。オリフィス上流側の圧力測定には、 $10^{-10}$  Pa が計測可能な AT 真空ゲージ (測定範囲: $0.5\times 10^{-10} \text{ Pa}\sim 9.99\times 10^{-3} \text{ Pa}$ , ㈱アルバック製) を用いた。ベーキング後の微量なガス放出速度は、2 種類のコンダクタンスを切り替えたコンダクタンス変調法により見積り、一方、ベーキングを施さない場合の比較的多量で且つ時間変化を伴うガス放出速度は、実効排気速度法により見積もることが可能である。

ガス放出速度測定装置の試料真空システムの試料を挿入する真空チャンバ (試料チャンバと呼ぶ) は、測定真空システムと同一の表面処理した純チタン (JIS grade 2) を用いた。この試料チャンバを超高真空バルブ  $V_S$  付き配管で測定真空システムに接続する構造とした。試料チャンバと配管の内表面積は  $0.07 \text{ m}^2$  とし、試料チャンバには表面積  $1 \text{ m}^2$  の試料を導入できる構成とすることで正確な測定ができるようにした。試料チャンバを大気暴露した後の試料部の大気圧から高真空までの真空排気のために、バルブ  $V_S$  と試料チャンバの間のバルブ  $V$  を介して、ターボ分子ポンプ ( $\text{N}_2$  排気速度: $3.20\times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , ㈱島津製作所製) とその後段に粗引きポンプとして油回転ポンプ (排気速度: $3\times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , ㈱アルバック製) を用いた高真空排気系を接続した。



装置仕様	
装置構成	
構造材料	チタン(JIS grade 2)
測定真空システム	
真空ポンプ	
スパッタイオンポンプ	$4.00 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
非蒸発型ゲッターポンプ(NEGポンプ)	$4.00 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
真空計(P)	AT真空ゲージ
試料真空システム	
真空チャンバ材質	チタン(JIS grade 2)
真空ポンプ	
ターボ分子ポンプ	$3.20 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
油回転ポンプ	$3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
装置性能	
到達圧力	$7 \times 10^{-10} \text{ Pa}$
全ガス放出速度検出下限	$2.0 \times 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$

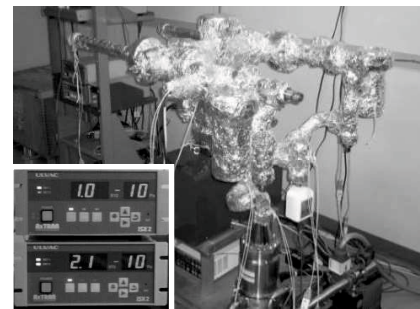


図 4-6  $10^{-10} \text{ Pa}$  到達測定装置の真空排気系統図と装置仕様。



## 真空計の校正（参照：付録 2-1）

$10^{-10}$  Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の高精度化と定量化を図るため、試料流路上流の真空計  $P$  の校正を行った。ここで真空計の校正は、3 回の試料無条件のガス放出速度測定の測定前後の 4 回（20 基準窒素ガス流量点）実施した。その結果、校正係数  $f_C^{-1}$  は  $9.20 \times 10^{-1}$  が得られ、その相対拡張不確かさ（ $k = 2$ ）は 11.7%であった。

## 真空排気性能

$10^{-10}$  Pa 到達測定装置の真空排気特性について記述する。図 4-6 の  $10^{-10}$  Pa 到達測定装置において、測定試料無しの場合の  $150\text{ }^\circ\text{C} \times 96\text{ h}$  のベーキング後の装置の真空排気特性の測定を行った。図 4-7 に、ベーキング OFF 後の温度降下時からの真空排気特性を示す。NEG ポンプが ON になると共に圧力が急激に降下して、13 時間経過後には  $10^{-10}$  Pa まで到達した。さらに 40 時間経過後には到達圧力  $8 \times 10^{-10}$  Pa まで到達し、装置は非常に低いガス放出速度が測定できる極高真空を実現していることが確認できた。

## 測定下限（参照：付録 2-2）

$10^{-10}$  Pa 到達測定装置のガス放出速度の測定下限は、ガス放出速度測定の拡張不確かさから見積もった。20 回の試料無し条件のベーキング後の全ガス放出速度データの平均値とその不確かさ、そして真空計の校正不確かさなどを用いて、ガス放出速度測定の拡張不確かさは、 $1.9 \times 10^{-12}$  Pa  $\text{m}^3$   $\text{s}^{-1}$  と求められた。これより、 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置の測定下限を  $2.0 \times 10^{-12}$  Pa  $\text{m}^3$   $\text{s}^{-1}$  と決定した。

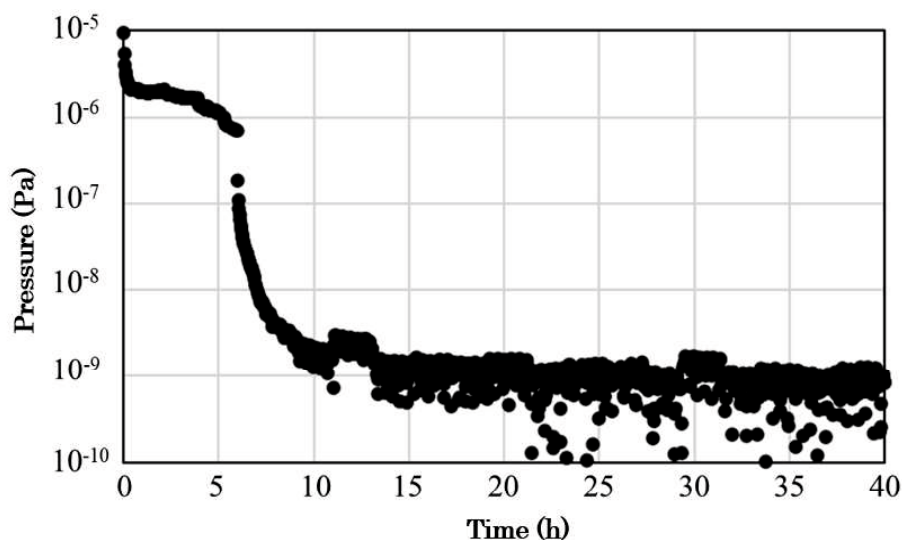


図 4-7  $10^{-10}$  Pa 到達測定装置における真空排気特性。

### 4-3-2. $10^{-10}$ Pa 到達測定装置の測定原理と測定手順

#### 測定原理

$10^{-10}$  Pa 到達測定装置の測定原理について記述する。アルミニウム合金試料のガス放出速度測定には  $200\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  サイズの試料を、試料チャンバに 59 枚セットして測定を行う。各試料のガス放出速度測定を 2 回測定し、これら 2 つのデータの平均値を各試料のガス放出速度として評価した。

ベーキング後のガス放出速度測定は、コンダクタンス変調機構により 2 種類のコンダクタンス  $C_A=1.68 \times 10^{-2}\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ ,  $C_B=3.19 \times 10^{-3}\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$  ( $\text{N}_2$ ,  $298\text{ K}$ ) を変更させて、上流圧力  $p$  の 2 つの測定値から算出するコンダクタンス変調法により測定した。ベーキング無しのガス放出速度は測時間経過とともに減少するため、真空排気の開始後 3 時間以降のガス放出速度は実効排気速度法により測定した。

図 4-8 に試料を使用したガス放出速度測定の実験手順を示す。試料の無い条件においても実験手順は同様である。実験手順および測定原理を以下に示す。

**a. 初期化 (Initializing) :** アルミニウム合金の 59 枚の試料 (試料の表面積  $1.00\text{ m}^2$ ) を試料チャンバにセットした後、バルブ  $V_S$  を閉じバルブ  $V$  を開け、試料チャンバを高真空排気系で大気圧から  $10^{-5}\text{ Pa}$  まで真空排気した。バルブ  $V_S$  を開き、 $V$  を閉じて主排気の超高真空排気系で排気を開始し、全システムを  $100\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{ h}$  ベーキングし、その後室温になるまで  $12\text{ h}$  自然冷却した。

**b. ベーキング後のガス放出速度測定 (Outgassing measurement after baking) :** このガス放出速度測定は、2 種類のコンダクタンスを変更させて、上流圧力  $p$  の 2 つの測定値から算出するコンダクタンス変調法により測定された。バルブ  $V_S$  と  $V$  を閉じて、相対湿度 50 % の大気で  $0.5\text{ h}$  大気暴露した。バルブ  $V_S$  を閉じバルブ  $V$  を開け、試料チャンバを高真空排気系で大気圧から  $10^{-5}\text{ Pa}$  まで真空排気した。バルブ  $V_S$  を開き、 $V$  を閉じて主排気の超高真空排気系で排気を開始し、全システムを  $150\text{ }^\circ\text{C} \times 96\text{ h}$  ベーキングし、その後室温になるまで  $40\text{ h}$  自然冷却した。その後、コンダクタンス  $C_A$ ,  $C_B$  を  $4\text{ h}$  毎に断続的に変更させて、2 つの上流圧力  $p$  ( $P_{UA}$  と  $P_{UB}$ ) を測定した。

ここで全ガス放出速度は、試料チャンバは、 $Q_{CS}$  で、試料は  $Q_{AI}$  で表される。バルブ  $V_S$  を開けると、 $Q_{CS} + Q_{AI}$  が試料流路 (Sample Path) を流れて次の式が成立する。

$$Q_{CS} + Q_{AI} = \left( \frac{C_A \cdot C_B}{C_A - C_B} \right) (P_{UB} - P_{UA}) \quad (4-9)$$

ここで、 $P_{UA}$ と $P_{UB}$ は試料を試料チャンバに挿入した場合の2つの上流圧力である。

また、試料を試料チャンバに挿入しない場合の全ガス放出速度を同様に測定すると、次の式が得られる。

$$Q_{CS} = \left( \frac{C_A \cdot C_B}{C_A - C_B} \right) (P'_{UB} - P'_{UA}) \quad (4-10)$$

ここで、 $P'_{UA}$ と $P'_{UB}$ は試料を試料チャンバに挿入しない場合のガス放出速度測定装置の2つの上流圧力である。

試料からの全ガス放出速度 $Q_{AI}$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ )は、式(4-9)ー式(4-10)で求め、この値を試料面積 $A_S=1.00 \text{ m}^2$ で除することでアルミニウム合金試料からのガス放出速度 $Q_{AI}/A_S$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ )を見積もることができる。

**c. ベーキング無しのガス放出速度測定 (Outgassing measurement without baking) :** 試料チャンバを相対湿度 50%の大気で 0.5 h 大気暴露し、試料チャンバを高真空排気系で大気圧から  $10^{-5} \text{ Pa}$  まで真空排気した。そして、バルブ  $V_S$  を開き、バルブ  $V$  を閉じて主排気の超高真空排気系で排気を開始後 3 時間以降の全ガス放出速度を実効排気速度法により測定した。実効排気速度法では、全ガス放出速度  $Q$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ ) は、真空計の測定位置における実効排気速度  $S_e$  の計算値と、試料を試料チャンバに挿入した場合の真空計の測定圧力  $p_S$  および、試料を試料チャンバに挿入しない場合の真空計の測定圧力  $p_B$  から、 $Q = (p_S - p_B) \times S_e$  で見積もることができる。

## 測定手順

図 4-8 に示した  $10^{-10} \text{ Pa}$  到達測定装置の測定手順を以下に示す。

- ① 200 mm×40 mm×2 mm のアルミニウム合金板 59 枚(試料面積  $1.00 \text{ m}^2$ )を試料チャンバに挿入した後、バルブ  $V_S$  を閉じバルブ  $V$  を開け、試料チャンバを高真空排気系で大気圧から  $10^{-5} \text{ Pa}$  まで真空排気した。
- ② 初期条件を揃えるためのイニシャルベーキングとして、全システムを  $100 \text{ }^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$  ベーキングし、その後室温になるまで 12 h 自然冷却した。
- ③ バルブ  $V_S, V$  を閉じて、相対湿度 50 % の大気で 0.5 h 大気暴露した。
- ④ バルブ  $V_S$  を閉じバルブ  $V$  を開け、試料チャンバを高真空排気系で大気圧か

ら  $10^{-5}$  Pa まで真空排気した。

- ⑤ バルブ  $V_S$  を開き,  $V$  を閉じて主排気の超高真空排気系で排気を開始し, 全システムを  $150\text{ }^\circ\text{C} \times 96\text{ h}$  ベーキングし, その後室温になるまで  $40\text{ h}$  自然冷却した。
- ⑥ その後, コンダクタンス変調法により, ベーキング後の全ガス放出速度を測定した。(ベーキング有りのガス放出速度測定)
- ⑦ バルブ  $V_S, V$  を閉じて, 相対湿度  $50\%$  の大気で  $0.5\text{ h}$  大気暴露した。
- ⑧ その後, ①と同様に高真空排気系で試料チャンバを大気圧から真空排気した。
- ⑨ その後, 真空排気から  $3\text{ h}$  後以降の全ガス放出速度を実効排気速度法により測定した。実効排気速度法では, 全ガス放出速度  $Q$  は, 真空計の測定位置における実効排気速度  $S_e$  の計算値と, 試料を試料チャンバに挿入した場合の真空計の測定圧力  $p_S$  および, 試料を試料チャンバに挿入しない場合の真空計の測定圧力  $p_B$  から,  $Q = (p_S - p_B) \times S_e$  で算出した。(ベーキング無しのガス放出速度測定)
- ⑩ なお, 真空計は測定毎に基準ガス流量導入による真空計の校正を行うことで, 圧力データを窒素換算値で真値とし, 測定信頼性を向上させた。(付録 2 参照)

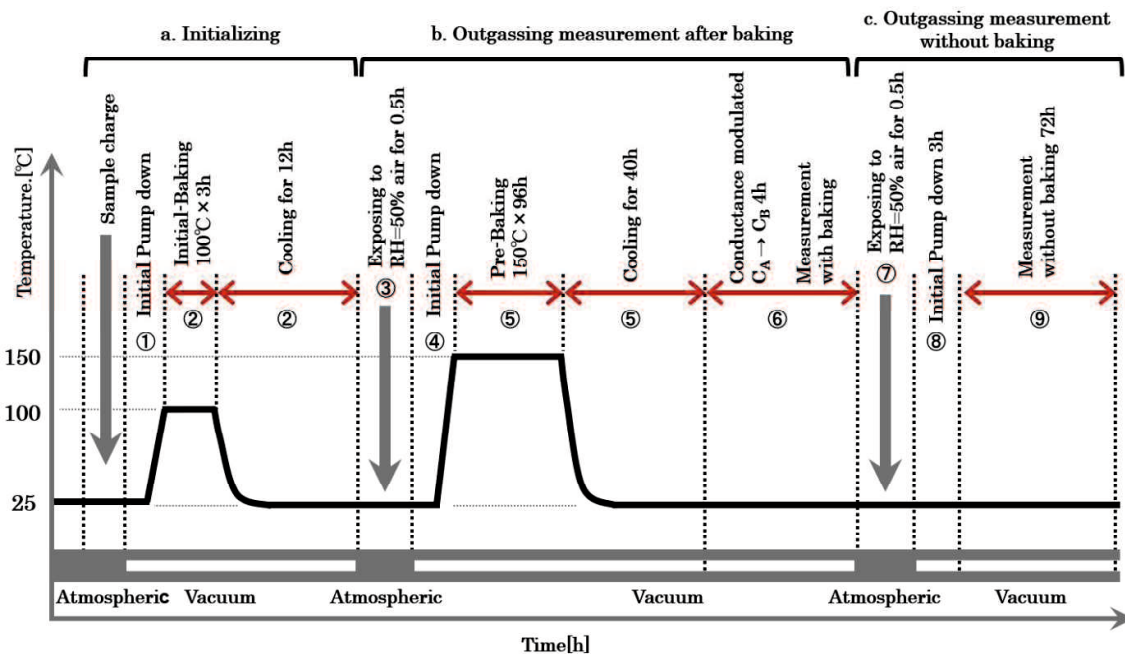


図 4-8 到達圧力  $10^{-10}$  Pa 装置におけるガス放出速度測定手順.

### 4-3-3. $10^{-10}$ Pa 到達測定装置による測定結果

$10^{-10}$  Pa 到達測定装置により測定した種々の加工処理および表面処理を施したアルミニウム合金 A5052 における、ベーキング無しにおける真空排気開始 3h 後から 70 h 後までのガス放出速度の測定結果を図 4-9 に示す。測定試料は通常研削(MG), 最適研削(OMG), 最適研削と化学研磨の組み合わせ(OMG+CP)の3種類のアルミニウム合金試料とした。なお、通常研削と化学研磨(MG+CP)の試料は測定しなかった。真空排気開始後 70 h で測定された最も低い  $9.5 \times 10^{-9}$  Pa  $m^3$   $s^{-1}$  の全ガス放出速度は、試料無しの場合の全ガス放出速度  $8.3 \times 10^{-11}$  Pa  $m^3$   $s^{-1}$  の約 110 倍である。また、多数回の試料無しの全ガス放出速度データのばらつきは  $\pm 5\%$  以内であった。このことからベーキング無しのガス放出速度は正確に測定できているといえる。

図 4-9 に示すように、3 つの試料のガス放出速度は、真空排気開始後 10 ～ 100 時間で、 $10^{-7}$  Pa  $m^3$   $s^{-1}$   $m^{-2}$  から  $10^{-9}$  Pa  $m^3$   $s^{-1}$   $m^{-2}$  に変化した。ベーキング無しの 3 種類のアルミニウム合金試料のガス放出速度を比較すると、MG (100 %)  $\gg$  OMG (33 %)  $>$  OMG+CP (24 %) の測定結果が得られた。

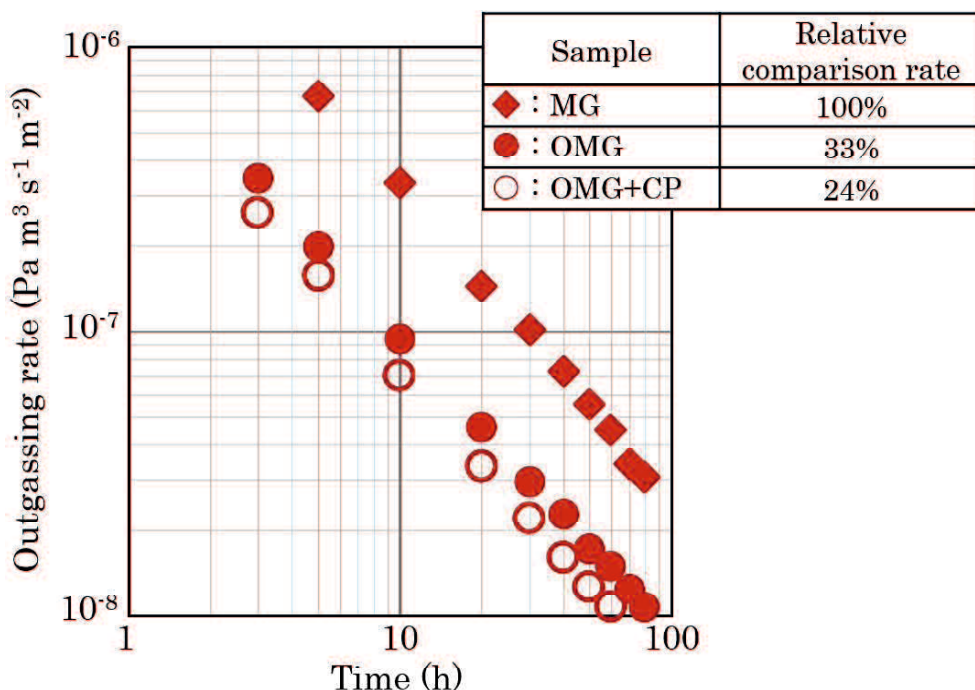


図 4-9 3 種類の表面処理を施したアルミニウム合金試料のベーキング無しのガス放出速度の時間推移 ( $10^{-10}$  Pa 到達測定装置による測定)。

表 4-4 に、 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置により測定した  $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 96\text{ h}$  ベーキング後のガス放出速度測定結果を示す．ここで、OMG+CP では、その全ガス放出速度が測定下限値  $2.0 \times 10^{-12}\text{ Pa m}^3\text{ s}^{-1}$  以下であったことから、OMG+CP のガス放出速度を  $2.0 \times 10^{-12}\text{ Pa m}^3\text{ s}^{-1}\text{ m}^{-2}$  とした（試料面積が約  $1\text{ m}^2$  であることから全ガス放出速度値  $\div$  ガス放出速度値）．

測定した全ての試料のガス放出速度は  $10^{-12}\text{ Pa m}^3\text{ s}^{-1}\text{ m}^{-2}$  台と非常に低い値であった．MG の測定データ  $8.4 \times 10^{-12}\text{ Pa m}^3\text{ s}^{-1}\text{ m}^{-2}$  は他の試料と比較して高い値を示した．一方、OMG, OMG+CP の測定データは  $2.0 \sim 3.9 \times 10^{-12}\text{ Pa m}^3\text{ s}^{-1}\text{ m}^{-2}$  と同程度の低い値であった．なお、これら 4 つの試料のガス放出速度データの有意差については、4-4 考察の節で議論する．

表 4-4 3 種類の表面処理を施したアルミニウム合金試料の  $150^{\circ}\text{C} \times 96\text{ h}$  ベーキング後のガス放出速度データ ( $10^{-10}$  Pa 到達測定装置による測定)．

Sample of Aluminum alloy	Surface Treatment	Pre-backing	Outgassing rate ( $\text{Pa m}^3\text{ s}^{-1}\text{ m}^{-2}$ )
<b>MG</b>	<b>Machining</b>	$150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 96\text{ h}$	$8.4 \times 10^{-12}$
<b>OMG</b>	<b>Special Machining</b>	$150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 96\text{ h}$	$3.9 \times 10^{-12}$
<b>MG+CP</b>	<b>Machining + Chemical Polishing</b>	$150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 96\text{ h}$	-
<b>OMG+CP</b>	<b>Special Machining + Chemical Polishing</b>	$150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 96\text{ h}$	$2.0 \times 10^{-12}$

## 4-4. 考察

### 4-4-1. 表面処理したアルミニウム合金のガス放出

本節では、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置と、 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置の 2 つの装置で測定したガス放出速度の比較と、低ガス放出特性の起源について議論する。

2 つの装置で測定したベーキングを施さない場合の真空排気開始 3 h 後から 70 h 後のガス放出速度測定の結果を表 4-5 に、グラフにプロットしたものを図 4-10 に示す。2 つの装置で測定したガス放出速度を比較すると、 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置で測定した MG のガス放出速度は、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置で測定したガス放出速度よりも高かった。これは MG 試料において  $10^{-10}$  Pa 到達測定装置による測定前に約 1 年間大気中に放置されたため、大気中の水蒸気により試料表面の水和酸化物の生成が促進され、これにより表面層の欠陥が増加することによりガス放出速度が高くなったと考えられる。

一方、2 つの装置で測定した OMG と OMG+CP のガス放出速度は、それぞれの試料においてほとんど同じ値だった。これは、 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置による測定前に約 1 年間大気中に放置されても、OMG と OMG+CP の試料表面が変化しなかったことによると考えられる。ガス放出速度の検出下限の拡張不確かさは、ベーキング後の 17% より小さいと考えられるため 15% と見積もると（付録 1 参照）、図 4-10 のデータ真値は、ほぼグラフのデータプロットの範囲内であると評価した。また、それぞれの試料でほぼ同一の測定結果が得られたことは、2 つの装置の測定の信頼性がより高くなり、 $OMG > OMG+CP$  の関係が成立しているといえる。

以上より、2 つの装置で測定したベーキング無しのアルミニウム合金試料のガス放出速度から、 $MG \gg OMG \geq MG+CP > OMG+CP$  の測定結果が得られたと結論する。



表 4-5 2つの装置で測定した真空排気開始3時間後から70時間後までのベーキング無しのガス放出速度。

Surface Treatment	MG		OMG		MG+CP		OMG+CP	
	10 <sup>-8</sup> Pa system	10 <sup>-10</sup> Pa system	10 <sup>-8</sup> Pa system	10 <sup>-10</sup> Pa system	10 <sup>-8</sup> Pa system	10 <sup>-10</sup> Pa system	10 <sup>-8</sup> Pa system	10 <sup>-10</sup> Pa system
Outgassing rate (Pa m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )								
3 h	6.6×10 <sup>-7</sup>	1.2×10 <sup>-6</sup>	3.4×10 <sup>-7</sup>	3.5×10 <sup>-7</sup>	3.4×10 <sup>-7</sup>	-	2.6×10 <sup>-7</sup>	2.6×10 <sup>-7</sup>
5 h	3.9×10 <sup>-7</sup>	6.7×10 <sup>-7</sup>	2.1×10 <sup>-7</sup>	2.0×10 <sup>-7</sup>	2.1×10 <sup>-7</sup>	-	1.7×10 <sup>-7</sup>	1.6×10 <sup>-7</sup>
10 h	2.0×10 <sup>-7</sup>	3.3×10 <sup>-7</sup>	9.8×10 <sup>-8</sup>	9.4×10 <sup>-8</sup>	9.4×10 <sup>-8</sup>	-	7.3×10 <sup>-8</sup>	7.0×10 <sup>-8</sup>
20 h	9.6×10 <sup>-8</sup>	1.4×10 <sup>-7</sup>	5.1×10 <sup>-8</sup>	4.6×10 <sup>-8</sup>	4.4×10 <sup>-8</sup>	-	3.5×10 <sup>-8</sup>	3.3×10 <sup>-8</sup>
30 h	6.7×10 <sup>-8</sup>	1.0×10 <sup>-7</sup>	3.5×10 <sup>-8</sup>	3.0×10 <sup>-8</sup>	3.0×10 <sup>-8</sup>	-	2.5×10 <sup>-8</sup>	2.2×10 <sup>-8</sup>
40 h	4.9×10 <sup>-8</sup>	7.3×10 <sup>-8</sup>	2.4×10 <sup>-8</sup>	2.3×10 <sup>-8</sup>	2.2×10 <sup>-8</sup>	-	1.8×10 <sup>-8</sup>	1.6×10 <sup>-8</sup>
50 h	3.9×10 <sup>-8</sup>	5.6×10 <sup>-8</sup>	2.0×10 <sup>-8</sup>	1.7×10 <sup>-8</sup>	1.7×10 <sup>-8</sup>	-	1.4×10 <sup>-8</sup>	1.3×10 <sup>-8</sup>
60 h	3.2×10 <sup>-8</sup>	4.5×10 <sup>-8</sup>	1.6×10 <sup>-8</sup>	1.5×10 <sup>-8</sup>	1.5×10 <sup>-8</sup>	-	1.3×10 <sup>-8</sup>	1.1×10 <sup>-8</sup>
70 h	2.5×10 <sup>-8</sup>	3.4×10 <sup>-8</sup>	1.3×10 <sup>-8</sup>	1.2×10 <sup>-8</sup>	1.3×10 <sup>-8</sup>	-	1.0×10 <sup>-8</sup>	9.5×10 <sup>-9</sup>

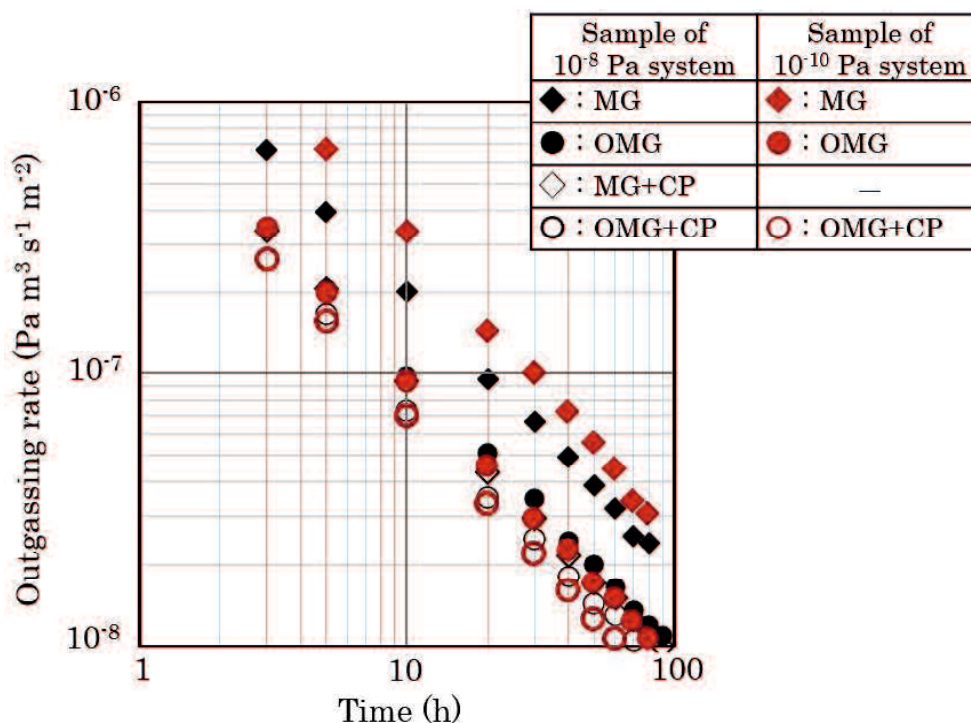


図 4-10 2つの装置で測定した表面処理を施したアルミニウム合金試料のベーキング無しのガス放出速度の時間推移。



2つの装置で測定した4種類の表面処理を施したアルミニウム合金のベーキング後のガス放出速度測定の結果を表4-6に示す。まず、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置で測定したMGのガス放出速度  $9.0 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  はMG+CP, OMG, OMG+CPのベーキング後のガス放出速度  $2.4 \sim 4.8 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  の2~4倍であった。次に、 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置で測定したMGのガス放出速度  $8.4 \times 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  もOMG, OMG+CPのガス放出速度  $3.9 \times 10^{-12}$  と  $2.0 \times 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  の2~4倍であった。MGのガス放出速度が高い理由は、表面が非常に粗く、粗い研削による表面の高温化によって加工変質層が生成され、表面層近くに多くの溶存ガスの拡散放出チャンネルがあるためと考えられる<sup>50)</sup>。

表4-6において、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置と  $10^{-10}$  Pa 到達測定装置で測定したOMG, OMG+CPのガス放出速度データでは、高低関係が逆転する測定結果となった。 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の拡張不確かさ  $1.0 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$  であることを勘案すると、MGのガス放出速度は  $8.0 \sim 10.0 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  であることから、他の試料と比較して明確に有意差があるといえる。一方、OMGのガス放出速度は  $1.4 \sim 3.4 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , OMG+CPのそれは  $3.8 \sim 5.8 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  の範囲にある。このことから、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置で測定したOMGとOMG+CPのガス放出速度データには、有意差があることになるが、OMGの  $3.4 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  とOMG+CPの  $3.8 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  は非常に近接している。 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の拡張不確かさが  $2.0 \times 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$  であることを勘案すると、MGは  $6.4 \sim 10.4 \times 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  であり、他の試料のそれと比較して有意差があるといえる。一方、OMGは  $1.9 \sim 5.9 \times 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , OMG+CPは  $0 \sim 4.0 \times 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  であり、これら2つの試料のガス放出速度に有意差があるとはいえない。

表 4-6 2つの装置で測定した表面処理を施したアルミニウム合金のベーキング後のガス放出速度。

Sample of Aluminum alloy	$10^{-8}$ Pa system Outgassing rate ( $\text{Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ )	$10^{-10}$ Pa system Outgassing rate ( $\text{Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ )
MG	$9.0 \times 10^{-11}$	$8.4 \times 10^{-12}$
OMG	$2.4 \times 10^{-11}$	$3.9 \times 10^{-12}$
MG+CP	$3.4 \times 10^{-11}$	-
OMG+CP	$4.8 \times 10^{-11}$	$2.0 \times 10^{-12}$

以上のことから、MG のガス放出速度は他の試料と比較して有意に高い値を示すと判断し、OMG, MG+CP, OMG+CP のガス放出速度は同程度であると判断した。

ガス放出速度測定の結果に及ぼす試料表面の影響と、低ガス放出特性の起源について議論する。図 4-11 にガス放出速度測定の結果を反映した表面処理を施したアルミニウム合金の試料表面の模式図を示す。ガス放出は、吸着ガスの脱離と溶存ガスの拡散放出によって起こる。

ベーキング無しにおけるガス放出について、MG のガス放出速度は、他の 3 種類の表面処理を施した試料よりも高かった。これは、MG 表面は非常に粗い（表面粗さ  $R_a = 80 \text{ nm}$ ）ため、試料表面に大量の水分子が吸着しているためであると考えられる。また MG 表面には、水和酸化物  $\text{AlOOH}$  と酸化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から構成され且つクラックの多い厚い表面酸化層（酸化膜厚  $60 \text{ nm}$ ）と、粗い研削による表面の高温化によって厚い加工変質層が生成されている。このことから、多数のクラックの内表面に吸着している大量の水素原子が脱離するため、ガス放出が高いと考えられる。一方、OMG, MG+CP, OMG+CP のガス放出は MG よりも低く、 $\text{MG} \gg \text{OMG} \geq \text{MG+CP} > \text{OMG+CP}$  の結果が得られた。MG+CP, OMG+CP は CP 処理によって表面粗さが改善され且つ加工変質層が除去され、クラックのほとんど無い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から構成された緻密で薄い表面酸化層（酸化膜厚  $10 \text{ nm}$ ）が得られている。このことから、クラックの内表面に吸着している水素原子がほとんど無いために、ガス放出が低いと考えられる。MG+CP のガス放出は、OMG+CP よりも高かった。これは、MG+CP 表面がやや粗い（表面粗さ  $R_a = 33 \text{ nm}$ ）ため、試料表面に吸着した水分子が、平滑表面を持つ OMG+CP（表面粗さ  $R_a = \text{数 nm}$ ）よりも多いためであると考えられる。また、OMG のガス放出は、MG+CP とほぼ同等であった。原子濃度の深さ方向分析結果により、OMG が研削処理であることから、CP 処理を施した MG+CP と比較して、表面層に微細なクラックがあることが分かった。このことから OMG のガス放出は、クラックの内表面に吸着している水素原子が脱離することにより、薄い表面酸化層（酸化膜厚  $10 \text{ nm}$ ）と平滑表面（表面粗さ  $R_a = \text{数 nm}$ ）でありながら、MG+CP と同等のガス放出であったと考えられる。これらのことから、OMG+CP のガス放出が低い要因は、平滑表面（表面粗さ  $R_a = \text{数 nm}$ ）、クラックのほとんど無い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から構成された緻密で薄い表面酸化層（酸化膜厚  $10 \text{ nm}$ ）と薄い加工変質層を同時に実現していることであると考えられる。

ベーキング後における主なガス放出源は、材料に溶解している水素であると考えられている。水素は、材料の粒界および表面酸化物層とバルク金属の間の境界近くに溶解しており、機械研削された金属においては、表面近くに加工変質の影響を受けた厚い層が形成され、その層に大量の水素原子が溶解している

と考えられる。10<sup>-10</sup> Pa 到達測定装置により測定したガス放出速度は、MG > > OMG ≒ OMG+CP の結果が得られた。MG は粗い研削による表面の高温化によって生成された厚い加工変質層に多くのガスが溶存していると考えられる。また、表面層には多数のクラックがあることから、溶存ガスの拡散経路が多いためガス放出が高いと考えられる。OMG は機械研削でありながら、最適研削によって表面の温度上昇が少なく低温のままの研削加工が施され平滑表面が得られる。このことから、OMG の加工変質層が通常研削の MG のそれと比較して薄いため、溶存ガスが少ないと考えられる。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から構成された緻密で薄い表面酸化層（酸化膜厚 10 nm）が得られていることから、溶存ガスの放出経路を防ぐバリア層の機能が期待できる。しかし、研削処理における微細なクラックが溶存ガスの拡散経路となっていると考えられる。OMG+CP は、CP 処理が溶解研磨であることから、平滑表面が得られ且つ加工変質層も除去されていると考えられることから、OMG+CP 処理したアルミニウム合金のガス放出速度が低いことは妥当である。

つまり、開発した最適研削と化学研磨の組合せ（OMG+CP）を適用することによって表面粗さ、クラックや加工変質層が大幅に改善されることにより、ガスの吸着サイトが減少する、すなわち表面層が除去され溶存ガス拡散チャンネルが減少または、加工変質層が形成されないため溶存ガス拡散チャンネルが減少することにより、ガス放出速度が大幅に低下することが分かる。このことから、OMG+CP 処理はアルミニウム合金の低ガス放出化に有効な処理であるといえる。

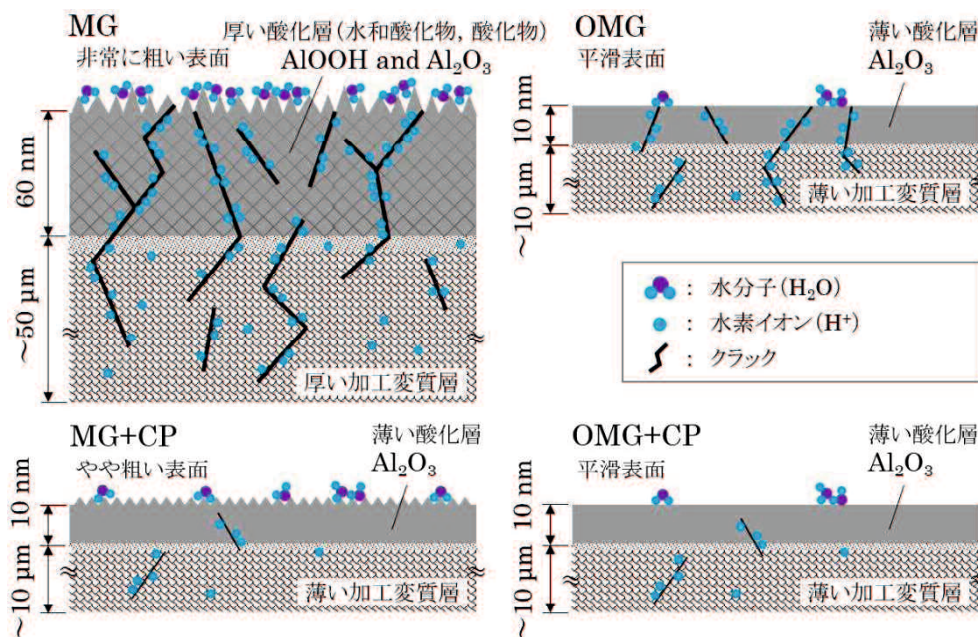


図 4-11 ガス放出速度測定結果を反映した表面処理を施したアルミニウム合金の試料表面の模式図。

#### 4-4-2. 従来データとの比較

本節では、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置と、 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置の 2 つの装置で測定したガス放出速度と、従来他者により測定された種々の表面処理を施したアルミニウム合金の文献データとの比較について記述する。

表 4-7 に 2 つの装置で測定したベーキングを施さない場合の 4 種類の表面処理を施したアルミニウム合金の真空排気開始から 10 h 後と 20 h 後のガス放出速度データと、従来他者により測定された種々の表面処理を施したアルミニウム合金の従来データを示す。表 4-7 における従来データでは、アルミニウム合金の 5000 番台の A5052 のガス放出速度と、6000 番台の A6061 および A6063 のガス放出速度が調査されていた。A5052 は、微量のマグネシウムを含むアルミニウム合金であり、A6061 と A6063 は、微量のマグネシウムと微量のシリコンを含むアルミニウム合金である。これら 3 種類のアルミニウム合金の結晶粒径は約  $20\ \mu\text{m}$ ~ $40\ \mu\text{m}$  の範囲である<sup>51,52)</sup>。したがって、ガス放出速度に対して、異なるアルミニウム合金であることの影響は極小さいと考えられる。

$10^{-8}$  Pa 到達測定装置で測定した真空排気開始から 10 時間後の通常研削 (MG) のガス放出速度 ( $2.0 \times 10^{-7}\ \text{Pa m}^3\ \text{s}^{-1}\ \text{m}^{-2}$ ) は、エタノールを潤滑剤に用いた切削加工である EL 加工、アルゴン (Ar) +酸素 (O<sub>2</sub>) 雰囲気中の押し出し成形である EX 押出と同等のガス放出速度を示し、機械研削よりも低いデータを示している。これらのほとんどの従来研究のガス放出速度は、Initial pumping down (最初の真空排気) から測定されている。一方で MG のガス放出速度データは、ガス放出速度測定の実施前に、 $150\ ^\circ\text{C}$  で 64 時間のプリベーキングと大気暴露 1 時間を実施している。通常、プリベーキングおよび大気暴露後に測定されたガス放出速度は、最初の真空排気から測定されたガス放出速度よりも低くなる。したがって、ベーキング無しの MG のガス放出速度は、従来研究のこれらのガス放出速度と同等であると考えられる。

MG+CP, OMG および OMG+CP 試料のベーキング無しのガス放出速度 (10 h 後  $7.0\sim 9.8 \times 10^{-8}\ \text{Pa m}^3\ \text{s}^{-1}\ \text{m}^{-2}$ , 20 h 後  $3.3 \times 10^{-8}\sim 5.1 \times 10^{-8}\ \text{Pa m}^3\ \text{s}^{-1}\ \text{m}^{-2}$ ) は、アルゴン (Ar)+酸素 (O<sub>2</sub>) 雰囲気中において研削した EX 研削加工 (EX mechanical grinding) よりも低く、溶解研磨である化学研磨 (CP) と洗浄技術の組み合わせである精密化学研磨 (Precision chemical polishing) と同等の低いガス放出速度データを示している。これは、これら 3 つの試料の表面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から構成され且つクラックのほとんど無い薄い表面酸化層があるためであると考えられる。MG+CP および OMG+CP 試料の表面に薄い酸化層があり、ガス放出速度が低いことは、CP 処理が溶解研磨であることから、平滑表面が得られ且つ加工変質層も除去されていると考えられることから妥当である。しかし、CP 処

理が施されていない機械研削である **OMG** のガス放出速度が同様に低いことから、開発した最適研削 **OMG** は、ガス放出速度の低減に効果があるといえる。

表 4-7 2つの装置で測定したアルミニウム合金試料のベーキング無しのガス放出速度と従来データの比較。

Material	Surface Treatment	Outgassing rate ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )				References
		10 h		20 h		
A6061	Mechanical grinding	$4.5 \times 10^{-7}$		$3.0 \times 10^{-7}$		33)
A6063	EX extrusion	$2.2 \times 10^{-7}$		-		25,26)
A6063	EX extrusion	$3.0 \times 10^{-7}$		$1.5 \times 10^{-7}$		25,26)
A6063	EX mechanical grinding	$2.8 \times 10^{-6}$		-		31)
A6061	Ethanol lathing	$3.2 \times 10^{-7}$		$1.4 \times 10^{-7}$		31)
A6063	Ethanol lathing	$3.1 \times 10^{-7}$		$1.5 \times 10^{-7}$		31)
A5052	Precision chemical polishing	$8.3 \times 10^{-8}$		$4.4 \times 10^{-8}$		34)
		$10^{-8}$ Pa system	$10^{-10}$ Pa system	$10^{-8}$ Pa system	$10^{-10}$ Pa system	
A5052	<b>MG</b>	$2.0 \times 10^{-7}$	$3.3 \times 10^{-7}$	$9.6 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-7}$	This work
A5052	<b>OMG</b>	$9.8 \times 10^{-8}$	$9.4 \times 10^{-8}$	$5.1 \times 10^{-8}$	$4.6 \times 10^{-8}$	This work
A5052	<b>MG+CP</b>	$9.4 \times 10^{-8}$	-	$4.4 \times 10^{-8}$	-	This work
A5052	<b>OMG+CP</b>	$7.3 \times 10^{-8}$	$7.0 \times 10^{-8}$	$3.5 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-8}$	This work

2つの装置で測定した4種類の表面処理を施したアルミニウム合金のベーキング後のガス放出速度と、種々の表面処理を施したアルミニウム合金の従来データを表4-8に示す。10<sup>-10</sup> Pa到達測定装置で測定したOMG, OMG+CPのガス放出速度3.9×10<sup>-12</sup>と2.0×10<sup>-12</sup> Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>は、従来データの中で最も低いガス放出速度である、溶解研磨である精密化学研磨 (Precision chemical polishing) の結果とほぼ一致している。

表4-8 2つの装置で測定したアルミニウム合金試料のベーキング有りのガス放出速度と従来データの比較。

Material	Surface Treatment	Pre backing	Outgassing rate (Pa m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )		References
A6063	EX extrusion	150 °C×24 h	3.1×10 <sup>-11</sup>		25,26)
A6063	EX extrusion	130 °C×24 h	3.0×10 <sup>-10</sup>		27,28)
A1050	EX mechanical grinding	120 °C~150 °C ×24 h	3.0×10 <sup>-10</sup>		29)
A6061	Ethanol lathing	140 °C×45 h	2.0×10 <sup>-10</sup>		31)
A6061	Ethanol lathing	100 °C×45 h	1.3×10 <sup>-9</sup>		31,32)
A5052	Precision chemical polishing	150 °C×20 h	10 <sup>-11</sup> ~10 <sup>-12</sup>		33)
A5052	Precision chemical polishing	150 °C×20 h	4 ~ 8×10 <sup>-12</sup>		34)
		Outgassing rate (Pa m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )			
		10 <sup>-8</sup> Pa system (150 °C×64 h)	10 <sup>-10</sup> Pa system (150 °C×96 h)		
A5052	<b>MG</b>	9.0×10 <sup>-11</sup>	8.4×10 <sup>-12</sup>	This work	
A5052	<b>OMG</b>	2.4×10 <sup>-11</sup>	3.9×10 <sup>-12</sup>	This work	
A5052	<b>MG+CP</b>	3.4×10 <sup>-11</sup>	—	This work	
A5052	<b>OMG+CP</b>	4.8×10 <sup>-11</sup>	2.0×10 <sup>-12</sup>	This work	



ガス放出速度測定に及ぼす真空環境の影響について議論する.  $10^{-8}$  Pa 到達測定装置で測定した 4 種類の表面処理を施した試料のベーキング後のガス放出速度は  $10^{-11}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> オーダーであった. そして  $10^{-10}$  Pa 到達測定装置で測定した 3 種類の表面処理を施した試料ベーキング後のガス放出速度は  $10^{-12}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> オーダーであった. 一方, 従来の種々の表面処理したアルミニウム合金のベーキング後のガス放出速度は,  $10^{-12}$ ~ $10^{-10}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> である. ベーキング後の  $10^{-10}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> ガス放出速度は, 測定装置の真空環境に大きく依存する.  $10^{-10}$  Pa 到達測定装置は極高真空に到達させてガス放出速度を測定していることから, 非常に低い  $10^{-12}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> オーダーのガス放出速度を測定できる. したがって, アルミニウム合金のベーキング後のガス放出速度は  $10^{-12}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> であると考えられる.

開発した表面処理したアルミニウム合金のベーキング後のガス放出速度と種々の表面処理を施したアルミニウム合金の従来データおよび、真空構造材料として一般的なステンレス鋼における種々の低ガス放出の特殊な前処理を施した従来データとの比較を図 4-12 に示す. 1-5 節で記述したように、ステンレス鋼における低ガス放出化の処理においては、色々な選択肢があることが調べられているが、図 4-12 に示すガス放出速度データから、近年要求されている超低ガス放出性能に関しては追随できる処理が無いといえる. 一方、アルミニウム合金の低ガス放出化の処理においては、化学研磨 (CP) が研究され、EX 押出、EX 加工、EL 加工によってアルミニウム合金表面への緻密な酸化被膜が生成されることにより、低いガス放出速度が実現されてきた. 本研究で開発した汎用の製造工程に最適化した、機械研削と化学研磨の組合せである **OMG+CP** のガス放出速度  $2.0 \times 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  は、従来データと比較して最も低いガス放出速度であった.

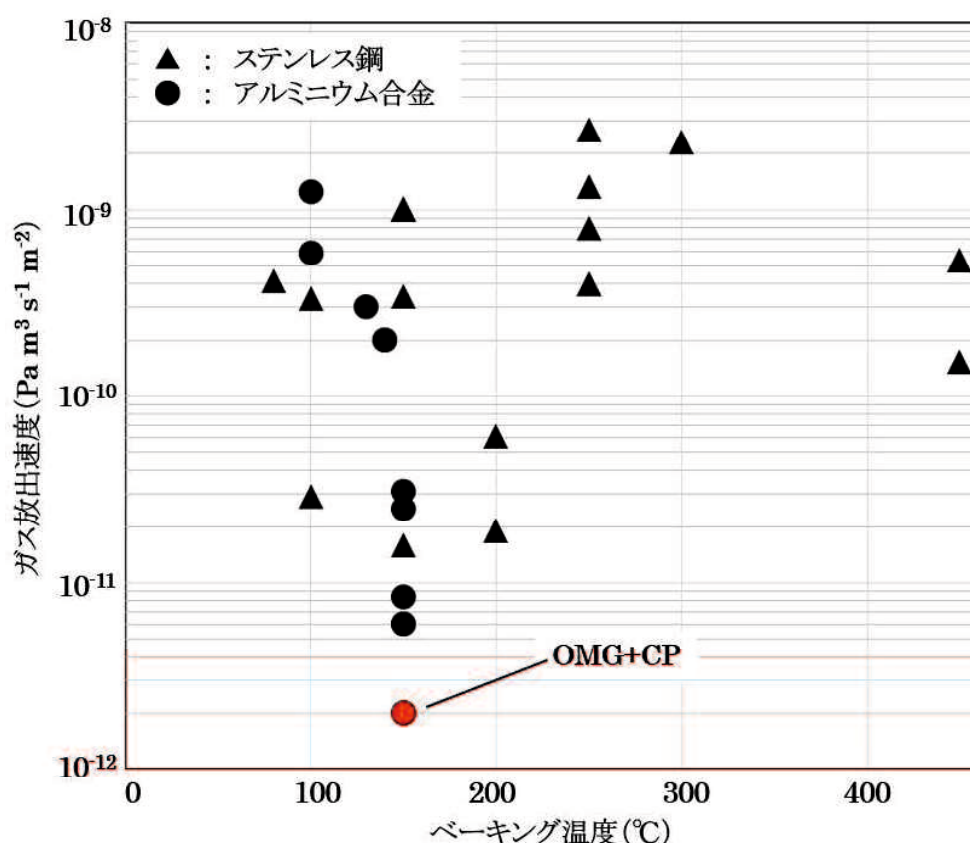


図 4-12 真空構造材料として一般的なステンレス鋼およびアルミニウム合金のベーキングを施したガス放出速度の従来データと本研究で得られた **OMG+CP** のガス放出速度データの比較.



## 第 5 章 表面処理したアルミニウム合金製真空装置の開発

### 5-1. はじめに

本研究にて、表面粗さを改善して低ガス放出を得るために開発した表面処理技術である、アルミニウム合金 A5052 の研削に最適化された機械研削と化学研磨の組み合わせ (OMG+CP) は、機械研削における被加工物の再セットアップ (固定などの段取り替え) が必要なく、機械加工機において使用する色々な形状の研削工具を自動交換するだけの手軽さで実施できることから、半導体デバイスの開発・製造における要求事項であるコスト競争力と短納期製造の実現が可能であり、半導体デバイス製造装置用のアルミニウム合金製真空装置の実用製造工程として適した加工方法であるといえる。本章では、開発した表面処理技術の実用化に向けた半導体デバイス製造装置用のアルミニウム合金製真空装置の開発と真空特性について記述する。開発する真空装置の要求仕様の到達圧力は、ベーキング無しにおいて  $1 \times 10^{-5}$  Pa 以下である。

## 5-2. 表面処理したアルミニウム合金製真空装置の開発

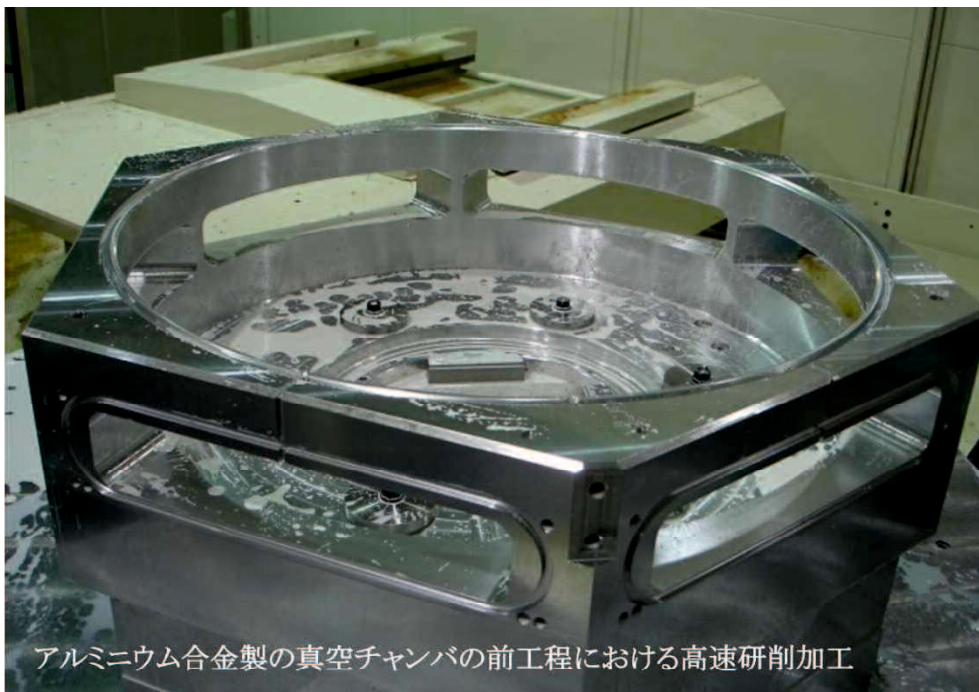
### 5-2-1. 機械研削加工および化学研磨処理

表面研削加工においては、各々の研削部位の構造やサイズの違いによって、形状の異なる研削ツールを使用するため、平滑な仕上げ表面が得られる最適な研削加工を施すためには、研削加工場所に適した異なる加工レシピが必要となる。2-2 節で述べた開発手法を繰り返し実施して調査した、各々の研削加工場所に適した加工レシピを使用して、アルミニウム合金製の半導体デバイス製造装置用の真空装置の研削加工を行った。

2-2 節で述べたように、開発された研削加工のコンセプトとしては、高速研削は前工程で実施し、後工程においては表面層を非常に薄く研削機械加工を施すことにより平滑な仕上げ表面を得ることができるものである。研削機械加工に使用するマシニングセンターの様子と、アルミニウム合金製の真空チャンバの前工程における高速研削加工の様子を図 5-1 に示す。アルミニウム合金インゴットからの削り出しには非常に多くの機械加工時間を要するため、高速で研削加工を行うことによる加工時間の短縮が重要な要素となる。加工図面に従った加工プログラムを組み、夜中の内に前工程での研削加工を進めておくといった製作工程が一般的に行われている。開発された研削加工のコンセプトとしては、前工程における高速研削加工においては、仕上がり表面の平滑さを重要視する必要がないため、研削工具の寿命や切削性を考慮した高速での研削加工を実施した。



研削機械加工に使用するマシニングセンター



アルミニウム合金製の真空チャンバの前工程における高速研削加工

図 5-1 研削機械加工に使用するマシニングセンターと，アルミニウム合金製の真空チャンバの高速研削加工の様子。

また、後工程における表面層を薄く研削加工する様子を図 5-2 に示す。後工程での研削加工においては、前工程の高速研削加工を施したそのままの機械加工機に被加工物をセットしたままの状態、段取り替えをすることなく連続的に加工を実施できることが非常に大きな利点となる。前述した 2-2 節で調査した研削加工場所に適した加工レシピを使用して、前工程による高速研削加工が完了した加工面において、表面層を非常に薄く研削する機械加工（OMG）を施した。仕上がり表面は、研削加工を施す場所の違いや形状、サイズの違いによる加工レシピの条件の差異によって異なるが、鏡面のように映り込みがある平滑な仕上げ表面が得られることを確認した。



図 5-2 アルミニウム合金製の真空チャンバの表面層を薄く研削加工する様子.



機械加工が完了した後、真空チャンバの洗浄を実施し、化学研磨処理を施す。ここでは、真空チャンバを機械加工機から取り外して洗浄工程に移動させる段取り替え、さらに洗浄工程が完了した後に、化学研磨工程に移動させる段取り替えの工程が発生する。加工工場内での機械加工機が設置されているエリアと、洗浄工程のエリア、さらに化学研磨工程のエリアの間で、被加工物のスムーズな移動ができるような工場内の機器配置が望ましい。

2-3 節で述べた最適な化学研磨レシピによって後工程の機械研削が施された表面の研磨を行う。平滑な仕上げ表面が得られる最適な化学研磨のレシピは処理時間 30 秒と非常に短い時間であり、また化学研磨を施した後に化学研磨液をできるだけ早く被加工物から水洗で取り除く必要がある。処理時間が短ければ化学研磨処理の利点を得ることができず、処理時間が規定よりも長くなれば、化学研磨による溶解が進んで黒いピット（穴）が現れ、これもまた所望する性能が得られない。重量の軽い小さな被加工物の化学研磨においては、被加工物のハンドリングが容易なために処理時間の実現にむけて容易に作業ができるが、人手でハンドリングできない重量の大きな真空チャンバを化学研磨液に規定の処理時間の間だけ浸漬させるためには、被加工物のハンドリングに工夫が必要とされる。化学処理液を溜めておく処理プールの形状、化学処理液に浸漬させる被加工物の向きや角度、化学研磨処理を施した後の水洗の手法など色々な方法を試した結果、被加工物の吊り上げ用の治具を作成して天井クレーンで吊り上げることによって規定の処理時間を実現した。アルミニウム合金製の真空チャンバの化学研磨処理の様子を図 5-3 に示す。

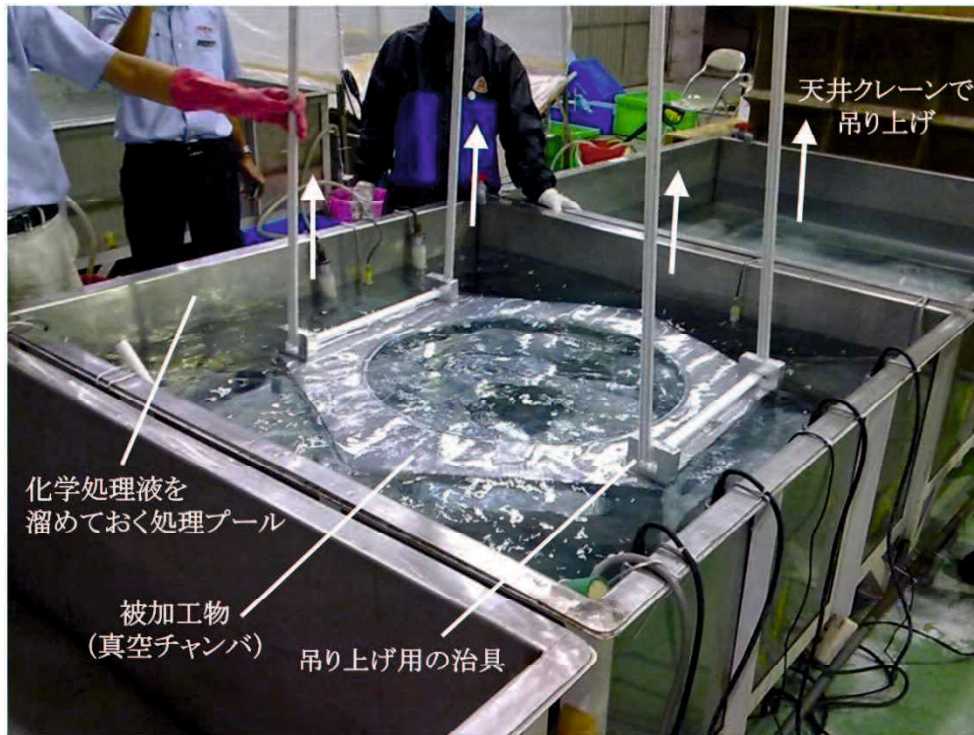


図 5-3 アルミニウム合金製の真空チャンバの化学研磨処理の様子。

化学研磨処理が完了し乾燥した後のアルミニウム合金製の真空チャンバの写真および、チャンバ内部に置いたノートが鏡面のように映り込んでいる様子の真空チャンバの写真を図 5-4 に示す. 真空環境に接する真空チャンバ内表面は、最適研削 (OMG) を施し、大気環境に接する外観面は、通常研削 (MG) を施した上で、化学研磨処理 (CP) を施した. これによって仕上がった真空チャンバ内表面は、最適研削と化学研磨の組み合わせ (OMG+CP) が施されており、平滑な仕上げ表面が得られている.

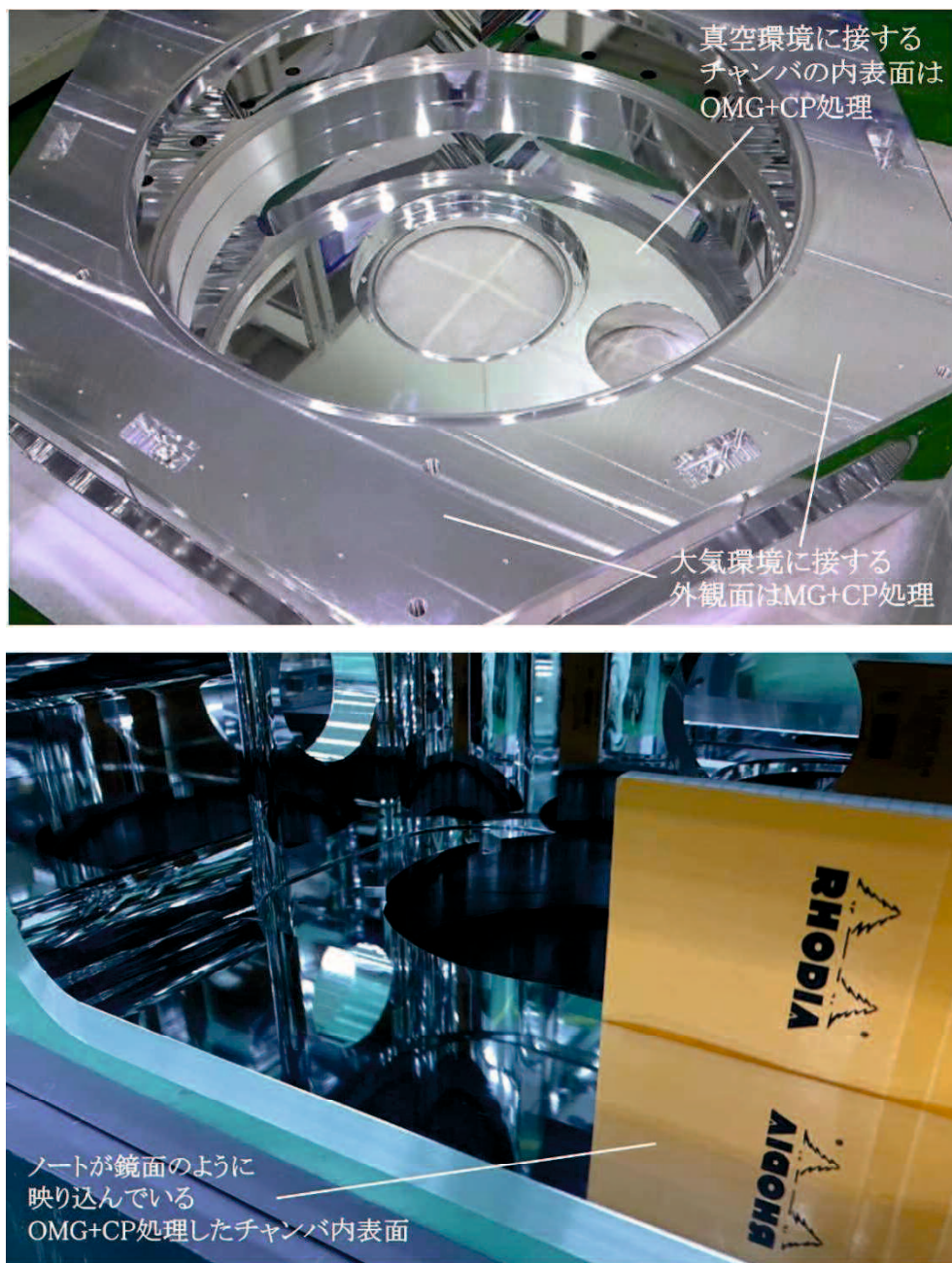


図 5-4 化学研磨処理後のアルミニウム合金製の真空チャンバ.



真空チャンバ本体の加工方法と同様に、真空チャンバのリッド（蓋）、チャンバ内部に組付けされる部品、真空ロボットアームなどのアルミニウム合金製の部品についても、各々の部品サイズや加工場所に最適研削と化学研磨の組み合わせ（OMG+CP）を施した。

半導体デバイス製造装置用の真空装置には非常に多くのアルミニウム合金製の研削加工部品が使用されており、それらの研削加工部品においてアルミニウム合金インゴットからの削り出しには非常に多くの機械加工時間を要する。2-2節で述べたように、高速研削は前工程で実施し、後工程において表面層を非常に薄く研削機械加工を施することにより平滑な仕上げ表面を得るという開発された研削加工プロセスにおいては、前工程における高速研削加工においては、仕上がり表面の平滑さを重要視する必要がないため、研削工具の寿命や切削性などを考慮した高速での研削加工を実施することができ、また後工程での研削加工においては、前工程の高速研削加工を施したそのままの機械加工機に被加工物をセットしたままの状態、段取り替えをすることなく連続的に加工を実施できることによる大きなコスト面での利点を十分に確認することができた。

## 5-2-2. 開発したアルミニウム合金製真空装置の構成部品

本節では、開発した半導体デバイス製造装置用のアルミニウム合金製真空装置の構成部品について記述する。真空装置は、アルミニウム合金製の真空チャンバや、半導体デバイスシリコンウエハを搬送する真空ロボット、真空計やゲートバルブなどから構成されている。アルミニウム合金製真空装置の模式図(断面図)を図 5-5 に示す。

真空ロボットの駆動系には、回転駆動にモーターが使用されることが一般的である。しかし、一般的なモーターユニットにはコイルに使用される配線材や位置検出用センサーの電子基板の樹脂材など多くの有機物が使用されており、低ガス放出性能を重視する本研究の真空チャンバ内での使用には適さない。また、一般的な真空用途では、フィードスルーと呼ばれる、回転軸と固定部の隙間にマグネットによって形成される磁束線に沿って保持される磁性流体によるシール機構を使用して、大気環境に設置したモーターユニットから出力される回転駆動を真空内に導入する設計手法が採用されている。しかし同様に、フィードスルーの磁性流体からのガス放出が多く、リーク(漏れ)もあるため、高い真空性能の実現が目的である本研究の使用には適していない。そこで、コイルに使用される配線材や電子基板などの樹脂材を大気環境中に配置して、薄い金属板を介した真空環境中にニッケルメッキコーティングを施した磁石や、蒸気圧の低い真空グリースを塗布した真空ベアリングを配置して、真空中に有機材料が暴露することが無い、真空用ダイレクトドライブモーターを開発した。真空ロボットに使用する真空用ダイレクトドライブモーターと一般的なフィードスルー(磁性流体シール)の模式図(断面図)を図 5-6 に示す。これにより真空環境中にはコイルの配線材や電子基板の樹脂材などの有機材料は一切配置されることなく、また同様にガス放出の多い磁性流体シールも使用することなく、ニッケルメッキコーティングを施した磁石と、真空グリースを塗布したベアリング、そして開発した表面処理を施したアルミニウム合金のみが配置される構造となる。また、ロボットアーム伸縮駆動部やアーム旋回駆動部の回転機構の駆動伝達には、一般的なゴムベルトではガス放出が多いため、薄い金属板を利用したメタルベルトを採用した。また Z 軸動作機構には溶接ベローズを採用することなどにより、ガス放出の多い要素をできるだけ取り除くことによって、装置構成全体でのガス放出の低減に努めた。

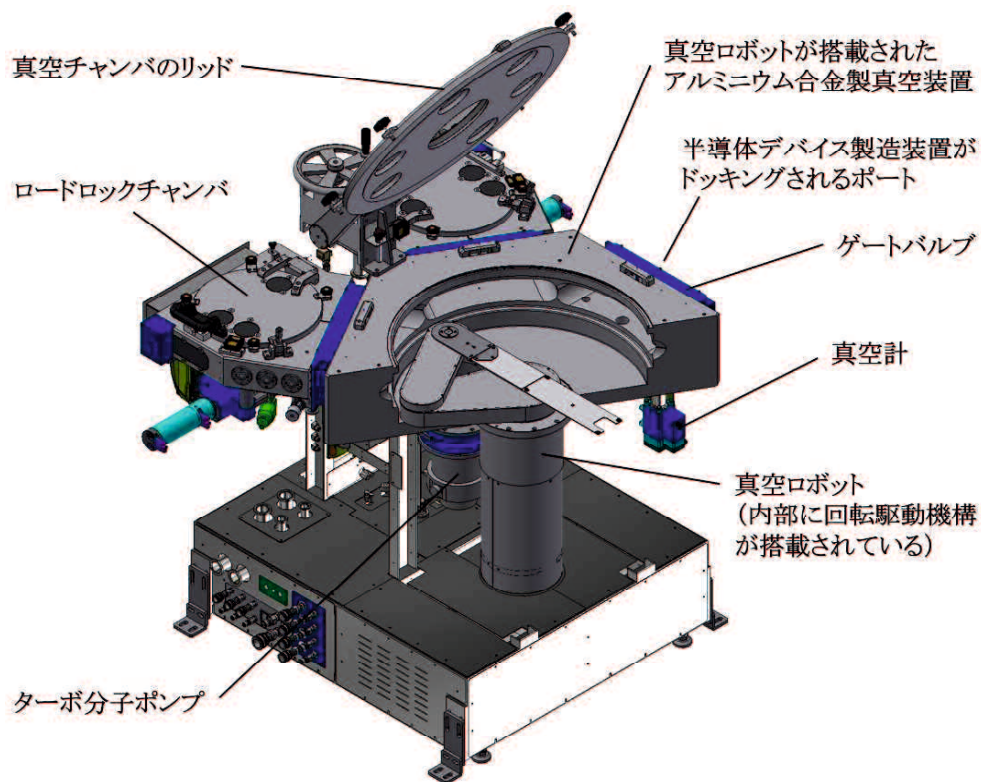


図 5-5 開発した半導体デバイス製造装置用のアルミニウム合金製真空装置の模式図（断面図）。

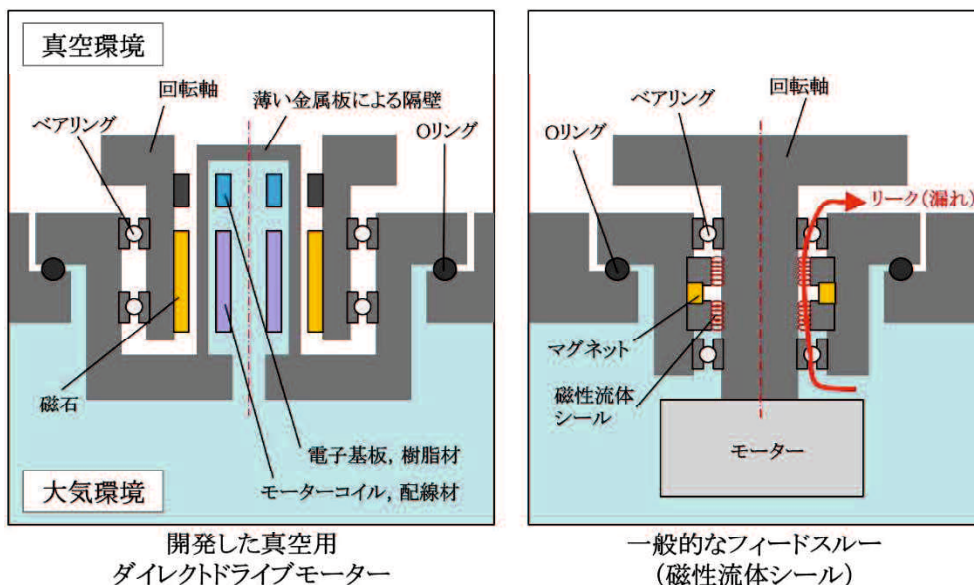


図 5-6 開発した真空用ダイレクトドライブモーターと一般的なフィードスルー（磁性流体シール）の模式図（断面図）。

開発した表面処理を施したアルミニウム合金製の真空部品を使用して、真空チャンバおよび真空ロボットの組立を実施した。アルミニウム合金製の部品の真空側に接する表面仕上げは、開発した最適研削と化学研磨の組み合わせ（OMG+CP）で製作した。真空ロボットなどを含めたアルミニウム合金製真空装置の真空内に接する表面積は、4.450 m<sup>2</sup>であった。実効排気速度 420 L / sec のターボ分子ポンプが接続され、真空排気される構成となっている。

ターゲットとなる半導体デバイス製造装置用の真空チャンバではベーキングを行わないため、ベーキング無し条件の低ガス放出性能が重要視される。開発したアルミニウム合金製真空装置では、真空チャンバのリッドシールや搬送経路に配置されているゲートバルブのシール部にはエラストマーシール材が使用されている。また、真空計やターボ分子ポンプなどの接続部にもバイトン Viton（フッ素ゴム FKM-70）<sup>53)</sup>やカルレッツ Kalrez（パーフロロエラストマー FFKM）<sup>53)</sup>などのエラストマーシール材が使用される。これらのフッ素ゴム Oリングには、ベーキングを施すことによって放出ガスの低減を行った。さらに真空ロボットにより搬送される半導体デバイスシリコンウエハが接触する部位であるウエハガイドなどのステージ部品には、発塵の少ないエンジニアリングプラスチック材が使用される。このような設計要素から、半導体デバイスシリコンウエハを搬送する装置では少なからず樹脂材が使用されており、これら樹脂材料からのガス放出が多くあるため、できるだけ樹脂材料の使用が少ない装置構成や、低ガス放出の樹脂材料の開発が求められている。開発した半導体デバイス製造装置用のアルミニウム合金製真空装置では、それらの限られた場所以外は可能な限りメタルシールや金属材料を採用し、研削加工条件に有利となるようなチャンバ形状設計やネジ部の形状を工夫などして、放出ガスの低減に注力した装置構成となっている。

### 5-3. 表面処理したアルミニウム合金製真空装置の真空特性

本節では、開発した表面処理技術を採用した半導体デバイス製造装置用のアルミニウム合金製真空装置の真空特性について調べる。

ベーキング無しにおける真空装置の真空排気を行い、10 時間経過後の到達圧力、 $5.0 \times 10^{-6}$  Pa を計測した。 $10^{-6}$  Pa 台の中盤まで到達しており、非常に速い真空排気が達成されることが分かった。また、要求仕様値である  $1 \times 10^{-5}$  Pa を満たしていることが確認できた。

実測した真空装置の到達圧力について、開発した表面処理したアルミニウム合金のガス放出速度のデータとの整合評価を行う。4-3-3 節の測定結果より、ベーキング無しにおける OMG+CP の 10 時間経過後のガス放出速度は、 $7.0 \times 10^{-8}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>であった。1-1 節より、ガス放出量  $Q$  は、単位面積あたりのガス放出量を  $q$  (Pa m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)、真空チャンバの内表面積を  $A$  (m<sup>2</sup>) とすると (1-2) 式から算出できる。また同様に、圧力  $p$  (Pa) は、真空ポンプの実効排気速度  $S$  (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>)、真空チャンバ内表面から単位時間あたりに放出されるガス放出量  $Q$  (Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) から (1-1) 式を用いて算出できる。

ここで、開発した真空装置の構成には、少なからず樹脂材が使用されていることから、最も大きな表面積の部位である真空チャンバのリッド部に使用しているバイトン Viton (フッ素ゴム FKM-70) 製 O リングシールからのガス放出を加味する。真空チャンバリッド部の O リング直径は 1 m、断面直径は 10 mm から、O リングの接真空表面積は、 $A_{ORG} = 0.03$  m<sup>2</sup> となり、ベーキングしたフッ素ゴムのガス放出速度 (10 時間経過後) は、 $4.3 \times 10^{-5}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> である。これらのことから算出される真空装置の到達圧力を表 5-1 に示す。

算出した到達圧力は  $4.0 \times 10^{-6}$  Pa となった。アルミニウム合金製真空装置の実測値は  $5.0 \times 10^{-6}$  Pa であり、計算値とは多少の差異があるが、実測した真空装置の履歴がベーキング無しであることを考慮すると、概ね開発したアルミニウム合金の表面処理の結果と合致しており、妥当性があると考えられる。

半導体デバイスシリコンウエハを搬送する類似のアルミニウム合金製真空装置においては、本装置程度のサイズが一般的である。従来の類似の装置サイズの真空装置で同様の到達圧力を得るためには、ベーキングの実施は必須であった。比較として、従来他者により測定された標準的な機械研削の表面処理によるガス放出速度のデータを使用して算出した真空装置の到達圧力を表 5-2 に示す。本研究で開発した OMG+CP の算出値  $4.0 \times 10^{-6}$  Pa と比較して、約 2 倍の  $8.0 \times 10^{-6}$  Pa となり、到達圧力は高くなった。なお実際の装置構成では、O リングシールや樹脂材は他にも多数使用していることから、ガス放出速度は算出値よりも大きくなる。このことを考慮すると、標準的な機械研削の表面処理を施した真空装置の実測値は、要求仕様値を満たせないことが示唆されている。

これらのことから、既存仕様の真空装置と比較すると、開発した表面処理を施したアルミニウム合金製真空装置における真空排気特性は高性能であるといえる。

表 5-1 アルミニウム合金製真空装置の到達圧力の算出値と実測値の整合評価。

	真空装置	リッド部のOリング
	OMG+CP	フッ素ゴム
10時間後のガス放出速度 $q$ ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )	$7.0 \times 10^{-8}$	$4.3 \times 10^{-5}$
表面積 $A$ ( $\text{m}^2$ )	4.45	0.031
ガス放出量 $Q$ ( $\text{Pa m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	$3.1 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-6}$
真空ポンプの実効排気速度 $S_e$ ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )	0.42	0.42
圧力 $p$ (Pa)	$7.4 \times 10^{-7}$	$3.2 \times 10^{-6}$
算出した到達圧力 (Pa)	$4.0 \times 10^{-6}$	
実測した到達圧力 (Pa)	$5.0 \times 10^{-6}$	

表 5-2 標準的な機械研削の表面処理を施した真空装置の到達圧力の算出結果。

	真空装置	リッド部のOリング
	標準的な機械研削	フッ素ゴム
10時間後のガス放出速度 $q$ ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )	$4.5 \times 10^{-7}$	$4.3 \times 10^{-5}$
表面積 $A$ ( $\text{m}^2$ )	4.45	0.031
ガス放出量 $Q$ ( $\text{Pa m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	$2.0 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-6}$
真空ポンプの実効排気速度 $S_e$ ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )	0.42	0.42
圧力 $p$ (Pa)	$4.8 \times 10^{-6}$	$3.2 \times 10^{-6}$
算出した到達圧力 (Pa)	$8.0 \times 10^{-6}$	

## 5-4. まとめ

本章では、表面粗さを改善して低ガス放出を得るために開発した表面処理技術である、アルミニウム合金 **A5052** の研削に最適研削と化学研磨の組み合わせ (**OMG+CP**) を採用した、半導体デバイス製造装置用のアルミニウム合金製真空装置の開発と真空特性の評価を目的とした。

実用製造工程において、荒加工から最適化した表面仕上げ加工に至るまで、被加工物の再セットアップが必要なく、機械加工機において使用する色々な形状の研削工具を自動交換するだけの手軽さで全ての機械研削工程が実施できることが確認でき、化学研磨工程においては、色々な工夫を行うことにより重量の大きな真空チャンバを化学研磨液に規定の処理時間の間だけ浸漬させることを実現した。

アルミニウム合金製真空装置の開発においては、真空用ダイレクトドライブモーターの開発など、装置構成全体でのガス放出の低減に努め、真空装置の到達圧力の実測値  $5.0 \times 10^{-6}$  Pa を実現し、要求仕様値である  $1 \times 10^{-5}$  Pa を満たしていることが確認できた。

本研究で開発したアルミニウム合金製真空装置は、**EFEM** (大気ウエハ搬送装置 : **Equipment of Front End Module**) とドッキングされて、半導体デバイス用パーティクル検査装置は新製品開発用クリーンルーム **Laboratory** に設置され、最先端半導体デバイス用のパーティクル検査装置に使用する機能部品の新規開発を行うための **Particle Test Stand** として使用される。次世代露光装置である **EUV** 光 (極端紫外線) を使用した露光装置 **EUVL**<sup>54)</sup> (**Extreme Ultra Violet Lithography**) は、2016 年にオランダ **ASML** 社が露光装置の出荷を始め、2020 年から台湾 **TSMC** 社によってテクノロジーノード **5 nm**<sup>55,56)</sup> (**Technology Node** : 半導体デバイス製造プロセスとその設計ルール。テクノロジーノードが小さいほど、より高速で電力効率の高い、より小さな半導体デバイスが製作できる。テクノロジーノード名は、かつてはデバイスゲート長やハーフピッチなどの機能を指していたが、ファウンドリ間の不一致によって、数字自体がかつての正確な意味を失っており、2017 年頃からは特定のテクノロジーで製造された特定の世代のチップを指すようになっている。) のデバイス生産が実用化されている。EUV 露光装置メーカーであるオランダ **ASML** 社による説明会の資料における、テクノロジーノードと露光技術のロードマップを図 5-7 に示す。

本研究で開発したアルミニウム合金製真空装置は、露光装置 **EUVL** で製作されるフォトマスク (**EUV Mask**) 用のマスク検査装置を開発するために、低パーティクル、低コンタミ (**Low Contamination**, 低汚染) 環境<sup>57)</sup>が必要となる。顧客でのテスト稼働の評価結果によると、大気中でのワーク搬送および真空中



でのワーク搬送ともに Zero-PWP (Particle per Wafer per Pass : 1 動作当たり) に増加したウエハ表面上のパーティクルの数の指標) が実現できていると報告されている。EUV 国際会議で発表された資料における、開発したアルミニウム合金製真空装置の写真を図 5-8 に示す。これらのことから、次世代の半導体デバイス製造装置に必要となる、アルミニウム合金を使用した真空装置による  $10^{-6}$  Pa レベルの超高真空と高 cleanliness 環境が実現できていることが確認できた。

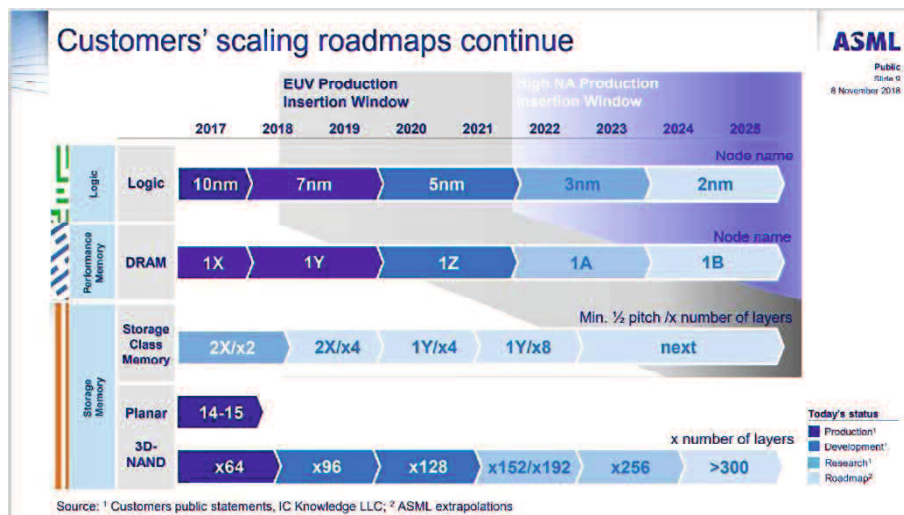


図 5-7 テクノロジーノードと露光技術のロードマップ (出典 : 2018 Investor Day ASML, Industry Roadmap and Technology Strategy, Veldhoven, <https://www.asml.com/en/investors/investor-days/2018>, (2022.02.09 取得)).



\* 2016 International Workshop on EUV and Soft X-Ray Sources, Amsterdam

図 5-8 開発したアルミニウム合金製真空装置の写真 (出典 : 2016 International Workshop on EUV and Soft X-Ray Sources, Amsterdam, <https://euvlitho.com/source-workshop/2016-international-workshop-on-euv-and-soft-x-ray-sources/>, (2022.02.09 取得)).



## 第6章 結論

最近、半導体デバイス製造用真空装置や大型放射光施設などの先端学術装置では、 $10^{-6}$  Pa の超高真空から  $10^{-10}$  Pa の極高真空に到達し安定に維持することの重要性が高まっている。真空装置の圧力  $p$  (Pa) を低減させるためには、真空装置材料からのガス放出速度  $q$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) を低減することが重要となる。

シリコン半導体デバイス製造用真空装置では、アルミニウム合金が主な真空構造材料の一つである。アルミニウム合金は、①硬度が低いことから表面研磨が難しい、②表面活性で反応性が高く、特に水蒸気と反応し水和酸化物ができ易い、という性質を持つことから、低ガス放出化の処理が困難であり、しかも汎用の生産工程に適応可能な決定的な方法は無かった。

このような背景の下、本研究では、汎用の生産性に考慮し、任意形状の部品に適用できる最適研削工程と化学研磨工程から構成した超低ガス放出となるアルミニウム合金の表面処理技術を開発した。ガス放出速度の目標値は、大気圧からの真空排気 10h 後でガス放出速度： $1.0 \times 10^{-7} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  以下、ベーキング後でガス放出速度： $1.0 \times 10^{-10} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  以下とした。

研削工程の精緻化が重要であるとともに、実用生産工程に最適化することが重要であることに注目して、研削工程の最適化について調べた。生産性を考慮した通常研削 (MG)、最終仕上げの平滑表面を得るために最適化した最適研削 (OMG)、それらと最適な処理時間を探った化学研磨処理 (CP) を組み合わせた MG+CP、OMG+CP を開発した。

開発した4種類の表面処理したアルミニウム合金試料の表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM)、共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) を用いて観察し、OMG および OMG+CP を施したアルミニウム合金の表面は平滑であることを明らかにした。また、走査型 X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて表面酸化層の結合状態を分析した。MG 表面は主に水和酸化物  $\text{AlOOH}$  から構成され且つクラックの多い厚い表面酸化層を持ち、OMG+CP 表面は主に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から構成され且つクラックのほとんど無い薄い表面酸化層を持つことがわかった。同様に、OMG 表面は主に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から構成されるが、OMG が研削処理であることから、CP 処理を施した MG+CP および OMG+CP と比較して、表面層に微細なクラックがあることがわかった。クラックのほとんど無い薄い表面酸化層は、これらの表面仕上げしたアルミニウム合金の低いガス放出特性をもたらすと考えられる。

次に、これら表面処理を施したアルミニウム合金のガス放出速度について、ガス放出速度測定装置を開発して測定評価した。大気圧からの真空排気 10h 後のガス放出速度を比較すると、 $\text{MG} \gg \text{OMG} \geq \text{MG+CP} > \text{OMG+CP}$  の測

定結果が得られた。4種類の表面処理したアルミニウム合金の中で、目標値のガス放出速度： $1.0 \times 10^{-7} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 以下を確実に達成した試料は **OMG+CP** を施したものであり、その値は  $7.3 \times 10^{-8} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  であった。この値は従来処理を施したアルミニウム合金のガス放出速度の中で最も低い、溶解研磨である化学研磨（CP）と洗浄技術の組み合わせである精密化学研磨を施したアルミニウム合金の文献値  $8.3 \times 10^{-8} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  と同等以下の低いガス放出速度であった。OMG および **OMG+CP** を施したアルミニウム合金のベーキング後のガス放出速度は、目標値のガス放出速度： $1.0 \times 10^{-10} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  以下を十分満たす  $4 \times 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  以下と非常に低く、従来処理を施したアルミニウム合金の中で最も低い精密化学研磨を施したアルミニウム合金の文献値  $6 \times 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  と比較して同等以下の低いガス放出特性を示した。また、OMG および **OMG+CP** を施したアルミニウム合金の低ガス放出特性の起源について、吸着ガスの脱離と溶存ガスの拡散放出を、表面分析の結果から考察した。

本研究にて、表面粗さを改善して低ガス放出を得るために開発した表面処理技術である、アルミニウム合金 **A5052** に最適研削と化学研磨の組み合わせ（**OMG+CP**）を施した真空装置（半導体デバイス製造用真空搬送装置）の開発を行い、真空特性を調べた。その結果、要求仕様の大気圧からの真空排気 10h 後における到達圧力である、 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  を十分に満たした  $5.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  まで到達した。開発した表面処理技術は、複雑構造の真空装置においても表面処理を施すことができ、構造が異なる毎に処理用治具などを必要としない高い汎用の生産性と低コストという特徴を備えながら、超低ガス放出化を実現できたといえる。開発した超低ガス放出性能を実現する表面処理技術は、半導体デバイスのテクノロジーノードの開発ロードマップに対応でき展望が持てる開発技術であるといえる。

## 付録

本研究のガス放出速度測定では測定信頼性を向上するために、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置及び  $10^{-10}$  Pa 到達測定装置ともに、真空計を校正し、ベーキング後のガス放出速度の測定不確かさを見積もった。付録ではこれらの装置の真空計の校正とガス放出速度の測定不確かさについて記述する。

### 付録 1. $10^{-8}$ Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の測定不確かさ

#### 付録 1-1. $10^{-8}$ Pa 到達測定装置の真空計の校正と校正不確かさ

$10^{-8}$  Pa 到達測定装置の試料流路上流の真空計  $P_{US}$  の校正は、全てのアルミニウム合金試料の試料無しガス放出速度測定の測定前後の 2 回実施した。ここでは、真空計  $P_{US}$  の校正と校正不確かさについて記述する。

##### 付録 1-1-1 真空計の校正

校正手順について以下に記述する。

###### (1) 基準圧力の作成

図 4-1 の挿入図に示すように、試料チャンバ (Sample chamber) を取り外した部分に基準ガス流量導入装置を接続し、ガス放出速度測定装置の上流側に既知のガス流量 (以降、基準ガス流量と呼ぶ)  $Q_S$  ( $\text{Pa m}^3\text{s}^{-1}$ ) の窒素ガスを導入した。ここで基準ガス流量の窒素ガス導入には、標準コンダクタンスエレメント<sup>58)</sup>に一定圧力  $P_G$  (Pa) のガスを導入することで任意の基準ガス流量のガスを供給できる分子フローコントローラー (PURERON JAPAN 製) を使用した。なお、本実験において基準ガス流量  $Q_S$  は  $10^{-8}$ ~ $10^{-6}$   $\text{Pa m}^3\text{s}^{-1}$  の範囲で窒素ガスを導入した。

基準圧力  $P_S$  (Pa) は基準ガス流量  $Q_S$  ( $\text{Pa m}^3\text{s}^{-1}$ ) と真空ポンプから真空計までの実効排気速度  $S_{\text{eff}}$  ( $\text{m}^3\text{s}^{-1}$ ) より、以下の (付録 1.1) 式を用いて見積もった。

$$P_S = \frac{Q_S}{S_{\text{eff}}} \quad (\text{付録 1.1})$$

ここで、実効排気速度  $S_{\text{eff}}$  は真空ポンプの排気速度  $S_{\text{P}} = 4.20 \times 10^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、真空ポンプから真空計までの配管のコンダクタンス  $C_{\text{p}} = 7.8 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、オリフィスコンダクタンス  $C_0 = 5.15 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  から以下の（付録 1.2）式を用いて算出し、 $S_{\text{eff}} = 4.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  を用いた。

$$\frac{1}{S_{\text{eff}}} = \frac{1}{S_{\text{P}}} + \frac{1}{C_{\text{p}}} + \frac{1}{C_0} \quad (\text{付録 1.2})$$

## (2) 真空計の校正手順

校正実験は、以下の手順で行った。

- ① 測定前に、基準ガス流量の窒素ガスを流さない場合のバックグラウンド圧力を測定。
- ② 基準ガス流量の窒素ガスを流して圧力を測定。ここで、標準コンダクタンスエレメントへの窒素ガス導入圧力  $P_{\text{G}}$  (Pa) を変更することで、基準ガス流量  $Q_{\text{S}}$  ( $\text{Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) を変更して数点測定。
- ③ 最後に、基準ガス流量の窒素ガスを流さない場合のバックグラウンド圧力を測定。

各基準ガス流量  $Q_{\text{S}}$  に対し、（付録 1.3）式を真空計データ (Pa) とした。

$$\left[ \begin{array}{c} \text{真空計} \\ \text{データ} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{基準ガス流量を} \\ \text{流した時の圧力} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{バックグラウンド} \\ \text{圧力の計算値} \end{array} \right] \quad (\text{付録 1.3})$$

ここで、バックグラウンド圧力の計算値とは、①と③のバックグラウンド圧力の測定値から測定時間を按分して算出した。これは、基準ガス流量導入装置の配管などの吸着ガス等の影響により、バックグラウンド圧力が時間経過とともに増大する傾向を示したためである。また以降では、真空計データについて、測定流路上流の真空計  $P_{\text{US}}$  の真空計データを  $\Delta P_{\text{US}}$  と表記する。

各基準ガス流量  $Q_{\text{S}}$  に対し、基準圧力  $P_{\text{S}}$  と真空計データ  $\Delta P_{\text{US}}$  より、以下の（付録 1.4）式で定義した校正係数  $f_c^{-1}$  を求めた。

$$f_c^{-1} = \frac{\Delta P_{\text{US}}}{P_{\text{S}}} \quad (\text{付録 1.4})$$

### (3) 校正結果

付録表 1-1 の左コラムに真空計  $P_{US}$  の 2 回の校正データ，すなわち，基準ガス流量  $Q_S$  と基準圧力  $P_S$  と試料流路上流の真空計データ  $\Delta P_{US}$ ，および校正係数  $f_C^{-1}$  を示す．校正係数  $f_C^{-1}$  は  $8.97 \times 10^{-1}$  から  $9.99 \times 10^{-1}$  であった．これらから得られた校正係数  $f_C^{-1}$  の平均値  $\langle f_C^{-1} \rangle$  は  $9.31 \times 10^{-1}$  であり，この値を真空計  $P_{US}$  の校正係数に決定した．

次に，校正係数  $f_C^{-1}$  の推定標準偏差 ( $s_P$ ) と標準不確かさ ( $u_P$ ) について，「計測における不確かさの表現ガイド」(JCGM 100:2008, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement) に基づき，以下の (付録 1.5) 式と (付録 1.6) 式から算出した．

$$s_p = \sqrt{\left[ \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (f_{Cj}^{-1} - \langle f_C^{-1} \rangle)^2 \right]} \quad (\text{付録 1.5})$$

$$u_p = \frac{s_p}{\sqrt{n}} \quad (\text{付録 1.6})$$

ここで， $n$  は測定回数であり，今回は  $n = 11$  である．

付録表 1-1 の右コラムに示すように，真空計  $P_{US}$  の校正係数  $f_C^{-1}$  の推定標準偏差は  $s_P = 3.20 \times 10^{-2}$ ，標準不確かさは  $u_P = 9.64 \times 10^{-3}$  (相対標準不確かさ 1.03%) であった．

付録表 1-1 真空計  $P_{US}$  の校正結果（左）と推定標準偏差（ $SP$ ）及び標準不確かさ（ $UP$ ）.

	基準ガス流量 $Q_s$ ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ )	基準圧力 $P_s$ (Pa)	$P_{US}$ データ $\Delta P_{US}$ (Pa)	校正係数 $f_c^{-1} = \Delta P_{US} / P_s$	推定標準偏差 ( $SP$ )
					$3.20 \times 10^{-2}$
測定 1 回目	$7.80 \times 10^{-8}$	$1.63 \times 10^{-5}$	$1.48 \times 10^{-5}$	$9.08 \times 10^{-1}$	標準不確かさ( $UP$ )
	$1.45 \times 10^{-7}$	$3.03 \times 10^{-5}$	$2.76 \times 10^{-5}$	$9.11 \times 10^{-1}$	
	$3.15 \times 10^{-7}$	$6.58 \times 10^{-5}$	$6.14 \times 10^{-5}$	$9.33 \times 10^{-1}$	
	$7.20 \times 10^{-7}$	$1.50 \times 10^{-4}$	$1.47 \times 10^{-4}$	$9.78 \times 10^{-1}$	
	$6.78 \times 10^{-6}$	$1.42 \times 10^{-3}$	$1.27 \times 10^{-3}$	$8.97 \times 10^{-1}$	
測定 2 回目	$8.02 \times 10^{-8}$	$1.68 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-5}$	$9.27 \times 10^{-1}$	$9.64 \times 10^{-3}$
	$1.02 \times 10^{-7}$	$2.13 \times 10^{-5}$	$1.93 \times 10^{-5}$	$9.07 \times 10^{-1}$	
	$2.00 \times 10^{-7}$	$4.18 \times 10^{-5}$	$3.84 \times 10^{-5}$	$9.19 \times 10^{-1}$	
	$4.00 \times 10^{-7}$	$8.36 \times 10^{-5}$	$7.65 \times 10^{-5}$	$9.15 \times 10^{-1}$	
	$8.01 \times 10^{-7}$	$1.67 \times 10^{-4}$	$1.59 \times 10^{-4}$	$9.47 \times 10^{-1}$	
	$6.00 \times 10^{-6}$	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.25 \times 10^{-3}$	$9.99 \times 10^{-1}$	
				$f_c^{-1}$ 平均値	$9.31 \times 10^{-1}$

### 付録 1-1-2 真空計の校正不確かさ

真空計の校正の不確かさについて、「計測における不確かさの表現ガイド」及び文献<sup>59,60)</sup>を参考に評価した。付録表 1-2 に示すように、校正不確かさの要因は、真空ポンプから真空計までの実効排気速度  $S_{\text{eff}}$  の不確かさ、基準ガス流量導入装置の不確かさ、真空計の感度線形性、および真空計データ  $\Delta P_{US}$  の測定のばらつきとなる。ここで、真空計データ  $\Delta P_{US}$  の測定のばらつきは、Type A<sup>※注</sup>の不確かさであり、(付録 1-6) 式を用いて求めた。その他の要因は Type B<sup>※注</sup>の不確かさであり、基準ガス流量導入装置の不確かさは、装置カタログ値を採用し、そして真空計の感度線形性の不確かさと実効排気速度  $S_{\text{eff}}$  の不確かさは、測定データを一様分布と仮定し、以下の(付録 1-7) 式を用いて見積もった。

$$u = \frac{\sqrt{(a_+ - a_-)^2}}{2\sqrt{3}} = \frac{a_+ - a_-}{2\sqrt{3}} \quad (\text{付録 1-7})$$

ここで、 $a_+$ は一様分布データの最大値、 $a_-$ は一様分布データの最小値。

付録表 1-2 に真空計  $P_{US}$  の校正不確かさの評価結果（不確かさのバジェット表）を示す。真空計  $P_{US}$  の校正不確かさは、相対標準不確かさ（ $k=1$ ）5.4%、相対拡張不確かさ（ $k=2$ ）10.8%が求められた。以上により、 $10^{-8}$  Pa 到達のガス放出速度測定装置は高精度の定量測定が確保できたといえる。

付録表 1-2 真空計  $P_{US}$  の校正不確かさ評価結果（不確かさのバジェット表）。

不確かさの要因	相対標準不確かさ	備考
真空ポンプから真空計 $P_{US}$ までの実効排気速度: $S_{eff}$		
オリフィスコンダクタンスの不確かさ		
面積	0.066%	Type B/一様分布
厚みによる通過確率のばらつき	0.342%	Type B/一様分布
温度	0.290%	Type B/一様分布
真空配管コンダクタンスの不確かさ	0.161%	Type B/一様分布
ターボ分子ポンプの排気速度の不確かさ	0.577%	Type B/一様分布
基準ガス流量導入装置の不確かさ	4.900%	Type B/カタログ値
真空計の感度線形性 <sup>61,62)</sup>	2.000%	Type B/一様分布
真空計データ $\Delta P_{US}$ のばらつき	1.035%	Type A/正規分布
相対標準不確かさ ( $k=1$ )	5.445%	
相対拡張不確かさ ( $k=2$ )	10.889%	

※注

**Type A** の不確かさ：(付録 1-5)式と(付録 1-6)式を用いて、多数の測定データを統計処理して求める不確かさ。

**Type B** の不確かさ：多数の測定データ以外の情報から求める不確かさ。ここで情報とは、長さなど1回の測定データ、過去の文献値、カタログ値である。なお、1回の測定データから不確かさを見積もる場合、一様分布を仮定し(付録 1-7)式から求める。

## 付録 1-2. $10^{-8}$ Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の不確かさ

$10^{-8}$  Pa 到達測定装置のガス放出速度の測定下限を決定するために、ベーキング後のガス放出速度測定の不確かさを見積もった。 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置のベーキング後のガス放出速度の測定手段は流路切り替え法であることから、ガス放出速度は次式で表すことができる

$$Q = C_s (P_{US} - P_{US}') \quad (\text{付録 1-8})$$

ここで、 $Q$  はオリフィス上流からの全ガス放出速度、 $C_s$  はオリフィスコンダクタンス、 $P_{US}$  はオリフィス上流からのガスを試料流路に流した時の試料流路のオリフィス上流圧力、 $P_{US}'$  はオリフィス上流からのガスをブランク流路に流した時の試料流路のオリフィス上流圧力である。

付録 1-8 式より、オリフィス上流からの全ガス放出速度  $Q$  の測定不確かさは、オリフィスコンダクタンス  $C_s$  の不確かさ、真空計  $P_{US}$  の校正不確かさ、全ガス放出速度  $Q$  の測定不確かさ ( $(P_{US} - P_{US}')$  データのばらつき) から構成される。

### 付録 1-2-1. 試料無条件の全ガス放出速度の測定不確かさ

一般にガス放出速度測定では、測定装置の真空履歴（室温・湿度・ベーキング回数など）が影響する。これによる測定不確かさを 8 回の試料無条件のガス放出速度測定から見積もった。ここで、試料無条件の全ガス放出速度は、オリフィス上流側の試料チャンバと配管そしてバルブの全ガス放出速度  $Q_{CS}$  ( $\text{Pa m}^3 \text{s}^{-1}$ ) である。



付録表 1-3 に  $10^{-8}$  Pa 到達測定装置により試料無条件で測定したベーキング後の全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の 8 回の測定結果と平均値,そして推定標準偏差( $s_Q$ )及び標準不確かさ ( $u_Q$ ) を示す. オリフィス上流側からの全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の平均値は  $5.68 \times 10^{-11}$  Pa  $m^3 s^{-1}$  であった. オリフィス上流側の試料チャンバと配管とバルブの全内表面積  $0.2 m^2$  より, オリフィス上流側からのガス放出速度は  $2.8 \times 10^{-10}$  Pa  $m^3 s^{-1} m^{-2}$  と見積もられた. オリフィス上流側の試料チャンバなどは化学研磨処理を施したステンレス鋼 SUS304L で構成されているが, このガス放出速度値は, ベーキング後のステンレス鋼が示すガス放出速度の従来データと概ね一致する. 8 回の試料無条件の全ガス放出速度測定の推定標準偏差 ( $s_Q$ ) は  $3.25 \times 10^{-12}$  Pa  $m^3 s^{-1}$ , 標準不確かさ( $u_Q$ )は  $1.15 \times 10^{-12}$  Pa  $m^3 s^{-1}$  (相対標準不確かさ 2.024%) であった.

付録表 1-3  $10^{-8}$  Pa 到達測定装置により試料無条件で測定したベーキング後のオリフィス上流側の全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の 8 回の測定結果と推定標準偏差 ( $s_Q$ ) 及び標準不確かさ ( $u_Q$ ).

測定	全ガス放出速度 $Q_{CS}$ (Pa $m^3s^{-1}$ )	測定	全ガス放出速度 $Q_{CS}$ (Pa $m^3s^{-1}$ )
1	$5.85 \times 10^{-11}$	5	$5.72 \times 10^{-11}$
2	$5.71 \times 10^{-11}$	6	$5.28 \times 10^{-11}$
3	$5.43 \times 10^{-11}$	7	$5.84 \times 10^{-11}$
4	$5.31 \times 10^{-11}$	8	$6.25 \times 10^{-11}$
$Q_{CS}$ 平均値		$5.68 \times 10^{-11}$	

推定標準偏差 ( $s_Q$ )
$3.25 \times 10^{-12}$
標準不確かさ ( $u_Q$ )
$1.15 \times 10^{-12}$

試料無条件におけるベーキング後のオリフィス上流側からの全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の測定不確かさの評価結果を付録表 1-4（不確かさのバジェット表）に示す。全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の測定不確かさは、相対標準不確かさ ( $k=1$ ) 5.83%、相対拡張不確かさ ( $k=2$ ) 11.7%が求められた。

付録表 1-4  $10^{-8}$  Pa 到達測定装置の試料無条件におけるベーキング後の全ガス放出速度  $Q_{CS}$  測定の不確かさ評価結果（不確かさのバジェット表）。

不確かさの要因		相対標準不確かさ	備考
オリフィスコンダクタンスの不確かさ			
	面積	0.066%	Type B/一様分布
	厚みによる通過確率のばらつき	0.340%	Type B/一様分布
	温度	0.290%	Type B/一様分布
真空計 $P_{US}$ の校正不確かさ		5.445%	付録表 1-3
全ガス放出速度 $Q_{CS}$ データのばらつき		2.024%	Type A/正規分布
相対標準不確かさ ( $k=1$ )		5.826%	
相対拡張不確かさ ( $k=2$ )		11.652%	

次に、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置のベーキング後のガス放出速度測定の不確かさを以下のように見積もった。

試料有条件のベーキング後のガス放出速度測定は多数回実施していないが、アルミニウム合金の全ガス放出速度が  $10^{-11}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> と低いことから、その測定の相対標準不確かさは試料無条件のガス放出速度測定の相対標準不確かさ 5.83%と同程度と考えられる。したがって、ベーキング後のガス放出速度測定の相対標準不確かさは  $\sqrt{5.83^2 + 5.83^2} = 8.24\%$  と求められ、これより相対拡張不確かさは  $16.5\% \div 17\%$  と見積もられた。試料無条件におけるベーキング後のオリフィス上流側からの全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の平均値は  $5.68 \times 10^{-11}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> であることから、ベーキング後のガス放出速度測定の拡張不確かさは  $9.7 \times 10^{-12}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> と求められた。以上により、 $10^{-8}$  Pa 到達測定装置の測定分解能を  $1.0 \times 10^{-11}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> と決定した。

## 付録 2. $10^{-10}$ Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の測定不確かさ

### 付録 2-1. $10^{-10}$ Pa 到達測定装置の真空計の校正と校正不確かさ

$10^{-10}$  Pa 到達測定装置の試料流路上流の真空計  $P$  の校正は、3 回のアルミニウム合金試料の試料無しガス放出速度測定の測定前後の 4 回実施した。ここでは、真空計  $P$  の校正と校正不確かさについて記述する。なお、真空計の校正実験では、コンダクタンスは  $C_A=1.68 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  一定とした。

#### 付録 2-1-1 真空計の校正

付録表 2-1 に示すように、校正係数  $f_c^{-1}$  の平均値は  $9.20 \times 10^{-1}$ 、推定標準偏差は  $s_P = 2.20 \times 10^{-2}$ 、標準不確かさは  $u_P = 4.92 \times 10^{-3}$  (相対標準不確かさ 1.03%) であった。

付録表 2-1 真空計  $P$  の校正結果(左)と推定標準偏差( $s_P$ )及び標準不確かさ( $u_P$ )。

	基準ガス流量 $Q_s$ (Pam <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	基準圧力 $P_s$ (Pa)	$P_{US}$ データ $\Delta P$ (Pa)	校正係数 $f_c^{-1} = \Delta P / P_s$	推定標準偏差 ( $s_P$ )
測定 1 回目	$8.00 \times 10^{-8}$	$5.62 \times 10^{-6}$	$5.07 \times 10^{-6}$	$9.02 \times 10^{-1}$	$2.20 \times 10^{-2}$
	$1.00 \times 10^{-7}$	$7.03 \times 10^{-6}$	$6.36 \times 10^{-6}$	$9.05 \times 10^{-1}$	
	$2.01 \times 10^{-7}$	$1.41 \times 10^{-5}$	$1.26 \times 10^{-5}$	$8.94 \times 10^{-1}$	
	$4.00 \times 10^{-7}$	$2.81 \times 10^{-5}$	$2.46 \times 10^{-5}$	$8.75 \times 10^{-1}$	
	$8.03 \times 10^{-7}$	$5.64 \times 10^{-5}$	$5.04 \times 10^{-5}$	$8.94 \times 10^{-1}$	
測定 2 回目	$8.04 \times 10^{-8}$	$5.65 \times 10^{-6}$	$5.36 \times 10^{-6}$	$9.49 \times 10^{-1}$	$4.92 \times 10^{-3}$
	$1.02 \times 10^{-7}$	$7.17 \times 10^{-6}$	$6.56 \times 10^{-6}$	$9.15 \times 10^{-1}$	
	$2.02 \times 10^{-7}$	$1.42 \times 10^{-5}$	$1.24 \times 10^{-5}$	$8.73 \times 10^{-1}$	
	$4.02 \times 10^{-7}$	$2.83 \times 10^{-5}$	$2.48 \times 10^{-5}$	$8.76 \times 10^{-1}$	
	$8.01 \times 10^{-7}$	$5.63 \times 10^{-5}$	$5.17 \times 10^{-5}$	$9.18 \times 10^{-1}$	
測定 3 回目	$8.05 \times 10^{-8}$	$5.66 \times 10^{-6}$	$5.28 \times 10^{-6}$	$9.33 \times 10^{-1}$	
	$1.02 \times 10^{-7}$	$7.17 \times 10^{-6}$	$6.78 \times 10^{-6}$	$9.46 \times 10^{-1}$	
	$2.01 \times 10^{-7}$	$1.41 \times 10^{-5}$	$1.32 \times 10^{-5}$	$9.36 \times 10^{-1}$	
	$3.99 \times 10^{-7}$	$2.80 \times 10^{-5}$	$2.56 \times 10^{-5}$	$9.14 \times 10^{-1}$	
	$8.00 \times 10^{-7}$	$5.62 \times 10^{-5}$	$5.16 \times 10^{-5}$	$9.18 \times 10^{-1}$	
測定 4 回目	$8.02 \times 10^{-8}$	$5.64 \times 10^{-6}$	$5.56 \times 10^{-6}$	$9.86 \times 10^{-1}$	
	$1.02 \times 10^{-7}$	$7.17 \times 10^{-6}$	$6.99 \times 10^{-6}$	$9.75 \times 10^{-1}$	
	$2.02 \times 10^{-7}$	$1.42 \times 10^{-5}$	$1.37 \times 10^{-5}$	$9.65 \times 10^{-1}$	
	$4.05 \times 10^{-7}$	$2.85 \times 10^{-5}$	$2.65 \times 10^{-5}$	$9.30 \times 10^{-1}$	
	$8.01 \times 10^{-7}$	$5.63 \times 10^{-5}$	$5.10 \times 10^{-5}$	$9.06 \times 10^{-1}$	
			$f_c^{-1}$ 平均値	$9.20 \times 10^{-1}$	

## 付録 2-1-2 真空計の校正不確かさ

付録表 2-2 に真空計  $P$  の校正不確かさの評価結果(不確かさのバジェット表)を示す. 真空計  $P$  の校正不確かさは, 相対標準不確かさ ( $k=1$ ) 5.5%, 相対拡張不確かさ ( $k=2$ ) 11.1%が求められた. 以上により,  $10^{-10}$  Pa 到達のガス放出速度測定装置は高精度の定量測定が確保できたといえる.

付録表 2-2  $10^{-10}$  Pa 到達測定装置の真空計  $P$  の校正不確かさ評価結果  
(不確かさのバジェット表).

不確かさの要因		相対標準不確かさ	備考
真空ポンプから真空計 $P_{Us}$ までの実効排気速度: $S_{eff}$			
オリフィスコンダクタンスの不確かさ			
	面積	0.035%	Type B / 一様分布
	厚みによる通過確率のばらつき	0.321%	Type B / 一様分布
	温度	0.290%	Type B / 一様分布
真空配管コンダクタンスの不確かさ		0.145%	Type B / 一様分布
スパッタイオンポンプの排気速度の不確かさ		1.443%	Type B / 一様分布
NEG ポンプの排気速度の不確かさ		1.443%	Type B / 一様分布
基準ガス流量導入装置の不確かさ		4.900%	Type B / カタログ値
真空計の感度線形性 <sup>61,62)</sup>		2.000%	Type B / 一様分布
真空計データ $\Delta P_{Us}$ のばらつき		0.535%	Type A / 正規分布
相対標準不確かさ ( $k=1$ )		5.531%	
相対拡張不確かさ ( $k=2$ )		11.061%	

## 付録 2-2. $10^{-10}$ Pa 到達測定装置のガス放出速度測定の不確かさ

$10^{-10}$  Pa 到達測定装置のガス放出速度の測定下限を決定するために、ベーキング後のガス放出速度測定の不確かさを見積もった。 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置のベーキング後のガス放出速度の測定手段はコンダクタンス変調法であることから、ガス放出速度は次式で表すことができる

$$Q = \left( \frac{C_A \cdot C_B}{C_A - C_B} \right) (P_{UB} - P_{UA}) \quad (\text{付録 2-1})$$

ここで、 $Q$  はオリフィス上流からの全ガス放出速度、 $C_A$  は大オリフィスのコンダクタンス、 $C_B$  は小オリフィスのコンダクタンス、 $P_{UA}$  は大オリフィスコンダクタンスを選択した時のオリフィス上流圧力、 $P_{UB}$  は小オリフィスコンダクタンスを選択した時のオリフィス上流圧力である。なお、コンダクタンス  $C_A$  は 1 つのオリフィスから構成され、コンダクタンス  $C_B$  は直列接続した 2 つのオリフィスから構成される。

付録 2-1 式より、オリフィス上流からの全ガス放出速度  $Q$  の測定不確かさは、オリフィスコンダクタンス  $C_A$  と  $C_B$  不確かさ、真空計  $P_{US}$  の校正不確かさ、全ガス放出速度  $Q$  の測定不確かさ ( $(P_{UB} - P_{UA})$  データのばらつき) から構成される。

## 付録 2-2-1. 試料無条件のガス放出速度の測定不確かさ

付録表 2-3 に  $10^{-10}$  Pa 到達測定装置により試料無条件で測定したベーキング後のオリフィス上流側からの全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の 20 回の測定結果と平均値、そして推定標準偏差 ( $s_Q$ ) 及び標準不確かさ ( $u_Q$ ) を示す。オリフィス上流側からの全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の平均値は  $8.36 \times 10^{-12}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> であった。オリフィス上流側の試料チャンバと配管はチタン製であることから、その全ガス放出速度は  $10^{-13}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> と非常に低いと考えられる。一方、ステンレス鋼製バルブの全内表面積  $4.5 \times 10^{-2}$  m<sup>2</sup> より、ステンレス鋼製バルブのガス放出速度は  $2.8 \times 10^{-10}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> と見積もられた。このガス放出速度値は、ベーキング後のステンレス鋼が示すガス放出速度の従来データと概ね一致する。20 回の試料無条件のガス放出速度測定の推定標準偏差 ( $s_Q$ ) は  $2.63 \times 10^{-12}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>、標準不確かさ ( $u_Q$ ) は  $5.88 \times 10^{-13}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (相対標準不確かさ 5.11%) であった。

付録表 2-3  $10^{-10}$  Pa 到達測定装置により試料無条件で測定したベーキング後の試料チャンバの全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の 8 回の測定結果と推定標準偏差 ( $s_Q$ ) 及び標準不確かさ ( $u_Q$ ) .

測定	全ガス放出速度 $Q_{CS}$ (Pa m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	測定	全ガス放出速度 $Q_{CS}$ (Pa m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
1	$8.73 \times 10^{-12}$	11	$4.96 \times 10^{-12}$
2	$1.20 \times 10^{-11}$	12	$1.37 \times 10^{-11}$
3	$1.09 \times 10^{-11}$	13	$1.06 \times 10^{-11}$
4	$7.30 \times 10^{-12}$	14	$4.96 \times 10^{-12}$
5	$7.12 \times 10^{-12}$	15	$5.27 \times 10^{-12}$
6	$7.31 \times 10^{-12}$	16	$1.09 \times 10^{-11}$
7	$6.44 \times 10^{-12}$	17	$6.18 \times 10^{-12}$
8	$7.02 \times 10^{-12}$	18	$6.10 \times 10^{-12}$
9	$1.15 \times 10^{-11}$	19	$6.46 \times 10^{-12}$
10	$1.07 \times 10^{-11}$	20	$9.05 \times 10^{-12}$
$Q_{CS}$ 平均値		$8.36 \times 10^{-12}$	

推定標準偏差 ( $s_Q$ )
$2.63 \times 10^{-12}$
標準不確かさ ( $u_Q$ )
$5.88 \times 10^{-13}$

試料無条件におけるベーキング後のオリフィス上流側からの全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の測定不確かさの評価結果を付録表 2-4 に示す。全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の測定不確かさは、相対標準不確かさ ( $k = 1$ ) 7.6%，相対拡張不確かさ ( $k = 2$ ) 15.1%が求められた。

次に、 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置のベーキング後のガス放出速度測定の不確かさを以下のように見積もった。

試料有条件のベーキング後のガス放出速度測定は多数回実施していないが、アルミニウム合金の全ガス放出速度が  $10^{-12}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> と低いことから、その測定の相対標準不確かさは試料無条件のガス放出速度測定の相対標準不確かさ 7.8%と同程度と考えられる。したがって、ベーキング後のガス放出速度測定の相対標準不確かさは  $\sqrt{7.8^2 + 7.8^2} = 11.03\%$ と求められ、これより相対拡張不確かさは 21.4%と見積もられた。試料無条件におけるベーキング後のオリフィス上流側からの全ガス放出速度  $Q_{CS}$  の平均値は  $8.36 \times 10^{-12}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> であることから、ベーキング後のガス放出速度測定の拡張不確かさは  $1.8 \times 10^{-12}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> と求められた。以上により、 $10^{-10}$  Pa 到達測定装置の測定分解能を  $2.0 \times 10^{-12}$  Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> と決定した。

付録表 2-4  $10^{-10}$  Pa 到達測定装置の試料無条件におけるベーキング後の全ガス放出速度  $Q_{CS}$  測定の不確かさ評価結果（不確かさのバジェット表）。

不確かさの要因		相対標準不確かさ	備考
オリフィスコンダクタンスの不確かさ			
コンダクタンス $C_A$	面積	0.035	Type B / 一様分布
	厚みによる通過確率のばらつき	0.321	Type B / 一様分布
	温度	0.290	Type B / 一様分布
コンダクタンス $C_B$ (オリフィス 2 個)	面積	0.074	Type B / 一様分布
	厚みによる通過確率のばらつき	0.356	Type B / 一様分布
	温度	0.290	Type B / 一様分布
	面積	0.074	Type B / 一様分布
	厚みによる通過確率のばらつき	0.356	Type B / 一様分布
	温度	0.290	Type B / 一様分布
真空計 $P_{Us}$ の校正不確かさ		5.531	付録表 2-3
全ガス放出速度 $Q_{CS}$ データのばらつき		5.109	Type A / 正規分布
相対標準不確かさ ( $k = 1$ )		7.556	
相対拡張不確かさ ( $k = 2$ )		15.112	

## 参考文献

- 1) J. F. O' Halon, "A User's Guide to Vacuum Technology", 2nd ed., 68 (John Wiley & Sons, New York, 1989).
- 2) Y. Murakami, J. Vac. Soc. Jpn. **15**, 118 (1972).
- 3) 堀越 源一, "真空技術 第3版 5章", 東京大学出版会 (1994).
- 4) 川崎 弘司, "電気学会雑誌", **89**, 1853 (1969).
- 5) K. Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 748 (1970).
- 6) K. Saito, J. Vac. Soc. Jpn., **40**, 835 (1997).
- 7) K. Fukutani, S. Ogura and S. Ohno, J. Vac. Soc. Jpn., **59**, 145 (2016).
- 8) M. Yamawaki, J. Vac. Soc. Jpn., **32**, 483 (1989).
- 9) T. Homma, J. Vac. Soc. Jpn., **33**, 541 (1990).
- 10) N. Yoshimura, T. Sato, S. Adachi and T. Kanazawa, J. Vac. Soc. Jpn., **33**, 182 (1990).
- 11) N. Yoshimura, T. Sato, S. Adachi and T. Kanazawa, J. Vac. Sci. Technol., **A 8**, 924 (1990).
- 12) S. Watanabe, S. Kato, A. Shiraishi, Y. Niioka, T. Sasamoto, E. Goto and M. Aono, J. Vac. Soc. Jpn., **34**, 51 (1991).
- 13) S. Inayoshi, K. Saito, Y. Sato, S. Tsukahara, Y. Hara, S. Amano, K. Ishizawa, T. Nomura, A. Simada and M. Kanazawa, J. Vac. Soc. Jpn., **41**, 96 (1998).
- 14) 石澤 克修, "月刊ディスプレイ", 11月号, **45** (2004).
- 15) H. L. Eschbach, F. Gross and S. Schulien, Vacuum, **13**, 543 (1963).
- 16) R. Calder and G. Lewin, Brit. J. Appl. Phys., **18**, 1459 (1967)
- 17) H. F. Dylla, D. M. Manos and P. H. LaMarche: J. Vac. Sci. Technol., **A11**, 2623 (1993).
- 18) K. Jousten, Vacuum, **49**, 359 (1998).
- 19) J. K. Fremerey, Vacuum, **53**, 197 (1999).
- 20) C. Nemanic and T. Bogataj, Vacuum, **50**, 431 (1998).
- 21) R. O. Adams, J. Vac. Sci. Technol., **A1**, 12 (1983).
- 22) K. Odaka and S. Ueda, J. Vac. Sci. Technol., **A13**, 520 (1995).
- 23) Y. Ishikawa and T. Yoshimura, J. Vac. Sci. Technol., **A13**, 1847 (1995).
- 24) P. Marin, G. Dialinas, G. Lissillour, A. Mararnd and A. Reboux, Vacuum, **49**, 38 (1998).
- 25) Y. Kato, K. Tsukamoto, E. Isoyama, T. Uchiyama, K. Narushima and H. Ishimaru, J. Jpn Inst. Light Metals, **35**, 228 (1985).



- 26) Y. Kato, K. Tsukamoto, E. Isoyama and T. Uchiyama, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **28**, 785 (1985).
- 27) K. Narushima and H. Ishimaru, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **25**, 16 (1982).
- 28) K. Narushima and H. Ishimaru, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **27**, 457 (1984).
- 29) M. Miyamoto, T. Itoh, S. Komaki, K. Narushima and H. Ishimaru, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **28**, 87 (1985).
- 30) M. Suemitsu, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **45**, 415 (2002).
- 31) M. Suemitsu, T. Kaneko and N. Miyamoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 37 (1987).
- 32) H. Ishimaru and M. Suemitsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, 1763 (1989).
- 33) S. Inayoshi, K. Saito, S. Tsukahara, K. Ishizawa, T. Nomura and M. Kanazawa, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **38**, 199 (1995).
- 34) S. Inayoshi, K. Saito, S. Tsukahara, K. Ishizawa, T. Nomura and M. Kanazawa, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **41**, 574 (1998).
- 35) K. Ishizawa, T. Nomura, A. Shimada, M. Kanazawa, S. Inayoshi, K. Saito and S. Tsukahara, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **41**, 91 (1998).
- 36) H. Ishimaru, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **9**, 699 (1988).
- 37) Y. Kato, E. Isoyama and M. Hasegawa, *J. Jpn Inst. Light Metals*, **38**, 462 (1988).
- 38) 佐藤 尚, 三浦 永理, 渡辺 義見, *Materia Japan*, **50**, 331 (2011).
- 39) X. Zhou, Y. Liu, G. E. Thompson, G. M. Scamans, P. Skeldon and J. A. Hunter, *Metallurgical and Materials Trans.*, **A42**, 1373 (2011).
- 40) 西澤 杲, 青江 徹博, *実務表面技術*, **33**, 311 (1986).
- 41) 原 健二, *表面技術*, **69**, 380 (2018).
- 42) A. Zalar, *Thin Solid Films*, **124**, 223 (1985).
- 43) K. Saito, Y. Sato, S. Inayoshi, Y. Yang and S. Tsukahara, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **38**, 449 (1995).
- 44) K. Saito, Y. Sato and S. Tsukahara, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **40**, 728 (1997).
- 45) S. Inayoshi, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **58**, 57 (2015).
- 46) Y. Ishikawa, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **43**, 214 (2000).
- 47) K. Terada, T. Okano and Y. Tuzi, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **31**, 259 (1988).
- 48) M. Minato and Y. Itoh, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **36**, 175 (1993).
- 49) M. Minato and Y. Itoh, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **37**, 113 (1994).
- 50) J. R. Chen and Y. C. Liu, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 262 (1987).
- 51) Y. Baba and J. Kaneko, *J. Jpn Inst. Light Metals*, **31**, 553 (1981).
- 52) H. Uchida and H. Yoshida, *J. Jpn Inst. Light Metals*, **45**, 193 (1995).
- 53) M. Tosa, *J. Vac Soc. Jpn.*, **57**, 295 (2014).

- 54) 西山 岩男, レーザー研究, **36**, 673 (2008).
- 55) 平瀬 潤一, 日本信頼性学会誌 信頼性, **2**, 98 (2013).
- 56) 石丸 一成, 応用物理, **89**, 465 (2020).
- 57) 服部 毅, 表面と真空, **61**, 56 (2018).
- 58) H. Yoshida, K. Arai, M. Hirata and H. Akimichi, Vacuum, **86**, 838 (2012).
- 59) H. Yoshida, J. Vac. Soc. Jpn., **56**, 449 (2013).
- 60) H. Yoshida, K. Arai, H. Iizumi, H. Kajikawa and M. Kojima, J. Vac. Soc. Jpn., **58**, 227 (2015).
- 61) D. Li, M. Guo, Y. Cheng, Y. Feng, D. Zhang, J. Vac. Sci. Technol., **A28**, 1099 (2011).
- 62) H. Yoshida, M. Hirata, H. Akimichi, Vacuum, **86**, 226 (2011).

## 謝辞

本研究を行うにあたり，有益なご指導を賜りました山本節夫教授に深く感謝の意を表します．研究における表現の仕方をご教授いただきましたことにお礼申し上げます．本研究における種々の実験，評価の細部にわたり，貴重なお時間を割いて熱心にご指導いただき，また長時間にわたり実験結果に対する議論をしていただいた栗巢普揮准教授に深く感謝いたします．本研究における真空計の校正は，山口大学ナノテクノロジープラットフォームの支援を受け，多くの方々にご指導をいただきました．ここに深くお礼申し上げます．

博士課程の審査にあたり，博士論文の丁寧な査読および，審査会における有益なご助言をいただいた，山本節夫教授，赤井光治教授，浅田裕法教授，大原渡教授，栗巢普揮准教授に厚く御礼申し上げます．

本研究は，ローツェ株式会社により開発をおこない，それを研究テーマとして山口大学と共同で行われたものですが，ローツェ株式会社 代表取締役社長の藤代祥之氏，取締役相談役 崎谷文雄氏に学位取得の機会を与えていただいたことに，心より感謝いたします．

また，在学中における仕事面で多大なる協力をしていただいた真空システム開発部 課長の横山浩司氏をはじめとする部員の皆様，測定試料の加工等で協力をしていただいた RORZE ROBOTECH CO., LTD.の代表取締役社長 中村秀春氏，工場長 Vu Kien Cuong 氏，林健二氏，ガス放出速度の測定作業に協力をしていただいた品質保証部試験チーム 主任の播間かな子氏，橘高怜治氏をはじめとする部員の皆様に深く感謝いたします．

最後に，私を支えてくれた妻の協力により，本研究を遂行できたことに感謝いたします．

2022年3月

小川 直樹

## 研究成果

### 【論文】

- 1) 小川直樹, 横山浩司, 寺岡秀展, 石井高志, 播間かな子, 後藤守良, 橘高怜治, “表面処理したアルミニウム合金のガス放出特性—開発した測定装置の性能評価とガス放出速度測定—”, 真空, Vol.60, No.11, 450-456 (2017).
- 2) Naoki OGAWA, Yuki YAMASHITA, Hiroki KURISU, Setsuo YAMAMOTO, “Outgassing Properties of Various Surface Finished Aluminum Alloy Measured by Extremely High Vacuum System”, Vacuum and Surface Science, Vol.64, No.9, 411-417 (2021).
- 3) Naoki OGAWA, Hiroki KURISU, Setsuo YAMAMOTO, “Surface Analysis of Surface Finished Aluminum Alloy with a Low Outgassing Property”, Vacuum and Surface Science, 2021年12月26日 採用.

### 【学会発表】

- 1) 小川直樹, 横山浩司, 寺岡秀展, 石井高志, 播間かな子, 後藤守良, 橘高怜治, “表面処理したアルミのガス放出特性 (I)”, 1Ca03, 2016年真空・表面学会合同講演会.
- 2) 小川直樹, 横山浩司, 寺岡秀展, 石井高志, 播間かな子, 後藤守良, 橘高怜治, “表面処理したアルミニウム合金のガス放出特性 (II)”, 3Ca04, 2017年真空・表面学会合同講演会.
- 3) 小川直樹, 横山浩司, 寺岡秀展, 石井高志, 播間かな子, 後藤守良, 橘高怜治, 栗巣普揮, 山本節夫, “表面処理したアルミニウム合金のガス放出特性 (III)”, 2Cp02, 2018年日本表面真空学会学術講演会.
- 4) 小川直樹, 橘高怜治, 栗巣普揮, 山本節夫, “表面処理したアルミニウム合金のガス放出特性 (IV)”, 1P08, 2019年日本表面真空学会学術講演会.
- 5) 小川直樹, 山下祐樹, 栗巣普揮, 山本節夫, “超低ガス放出速度測定装置によるアルミニウム合金のガス放出速度の調査”, 2Ep06, 2020年日本表面真空学会学術講演会.
- 6) 小川直樹, 栗巣普揮, 山本節夫, “低ガス放出な表面処理したアルミニウム合金の表面分析”, 2Ep03, 2021年日本表面真空学会学術講演会.