

---

# セラミックサンプルの昇温脱離測定

栗木雅夫 (広島大学)

# 構成

---

- ★セラミックサンプル
- ★昇温脱離測定
- ★測定結果
- ★考察と今後

# セラミックサンプル

---

- ★ 今回二種類のサンプルを測定
  - ★ A99P:500kV電子銃絶縁管に使用。
  - ★ ホトベール:マシナブルセラミック
- ★ サンプルサイズ:45x45x2 (mm)
- ★ 前処理:純水超音波洗浄10分、エタノール超音波洗浄10分、クリーンルーム内で自然乾燥

# A99P

- ★ 品川ファインセラミック製
- ★ 緻密質、高強度、耐摩耗性、耐熱性
- ★ 各種機械部品、半導体製造装置部品、高真空部品
- ★ 密度: 3.90 g/cm<sup>3</sup>
- ★ ビッカース硬度 1570HV
- ★ 熱膨張係数: 8.8E-6/K
- ★ 耐絶縁: 1E+4 kV/m

# ホトベール

- ★住友セラミック製
- ★マシナブルセラミック
- ★密度: 2.59 g/cm<sup>3</sup>
- ★ショア硬度 (～HV/10) : 95HS
- ★熱膨張係数: 8.5E-6/K
- ★耐絶縁: 1.8E+4 kV/m

# 昇温脱離測定装置

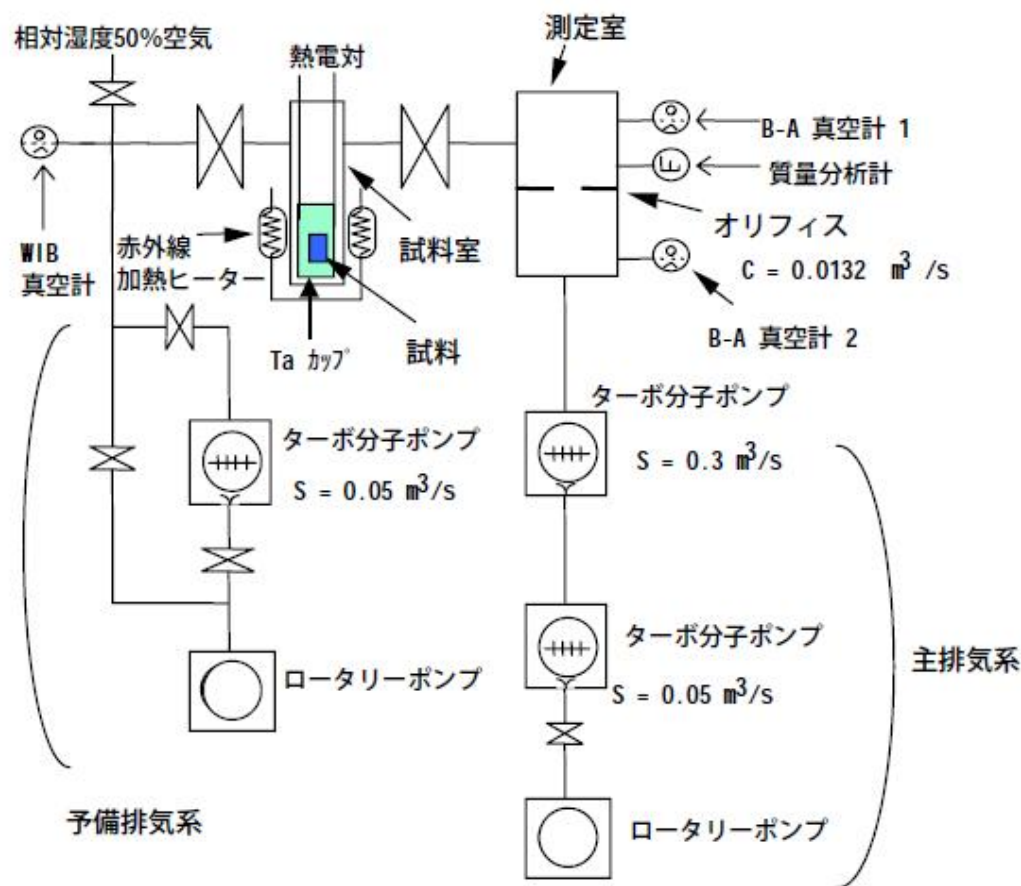
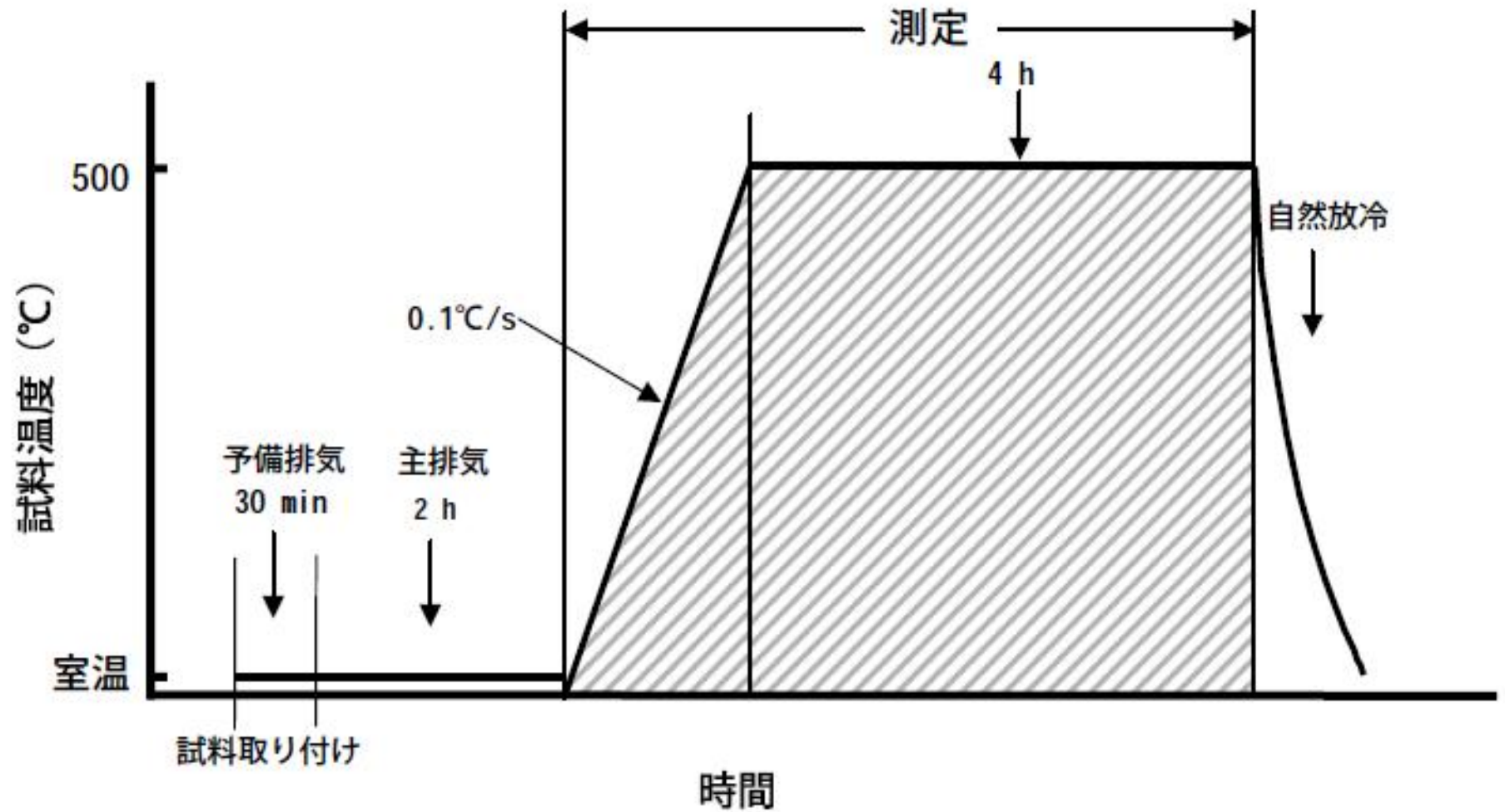


図1 昇温脱離測定装置の概略図

- ★ サンプルを加熱し、ガス放出を測定し、吸着分子および吸着状態を分析。
- ★ サンプル45x45mm、厚さは薄ければ薄い程温度均一性がよくなり、測定精度が向上。今回は2mm。サンプル面積 $4.1E-3m^2$ 。
- ★ アルバック超材料研究所にて測定。

# 昇温パターン



# 測定結果 ガス放出速度

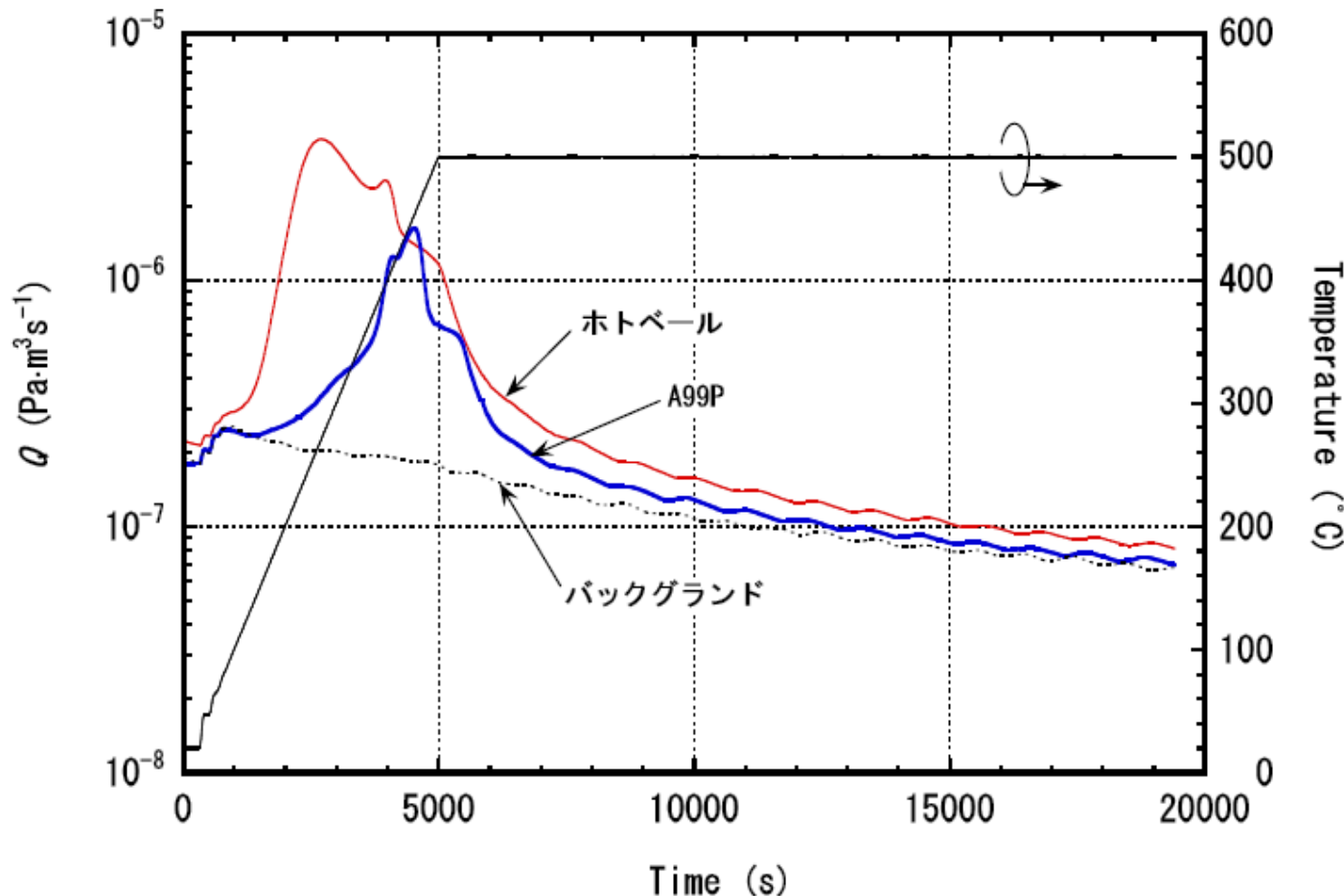


図3 ガス放出速度 $Q$ の変

- ★ A99Pはホットボールに比べ低ガス放出。
- ★ スペクトラムが高温側にシフト。
- ★ 漸近値もA99Pの方がガス放出少ない。



# ホットベール (イオン電流積算値)

★ 水 (18)、CO あるいは窒素 (28)、CO<sub>2</sub> (44) のピークが見える。

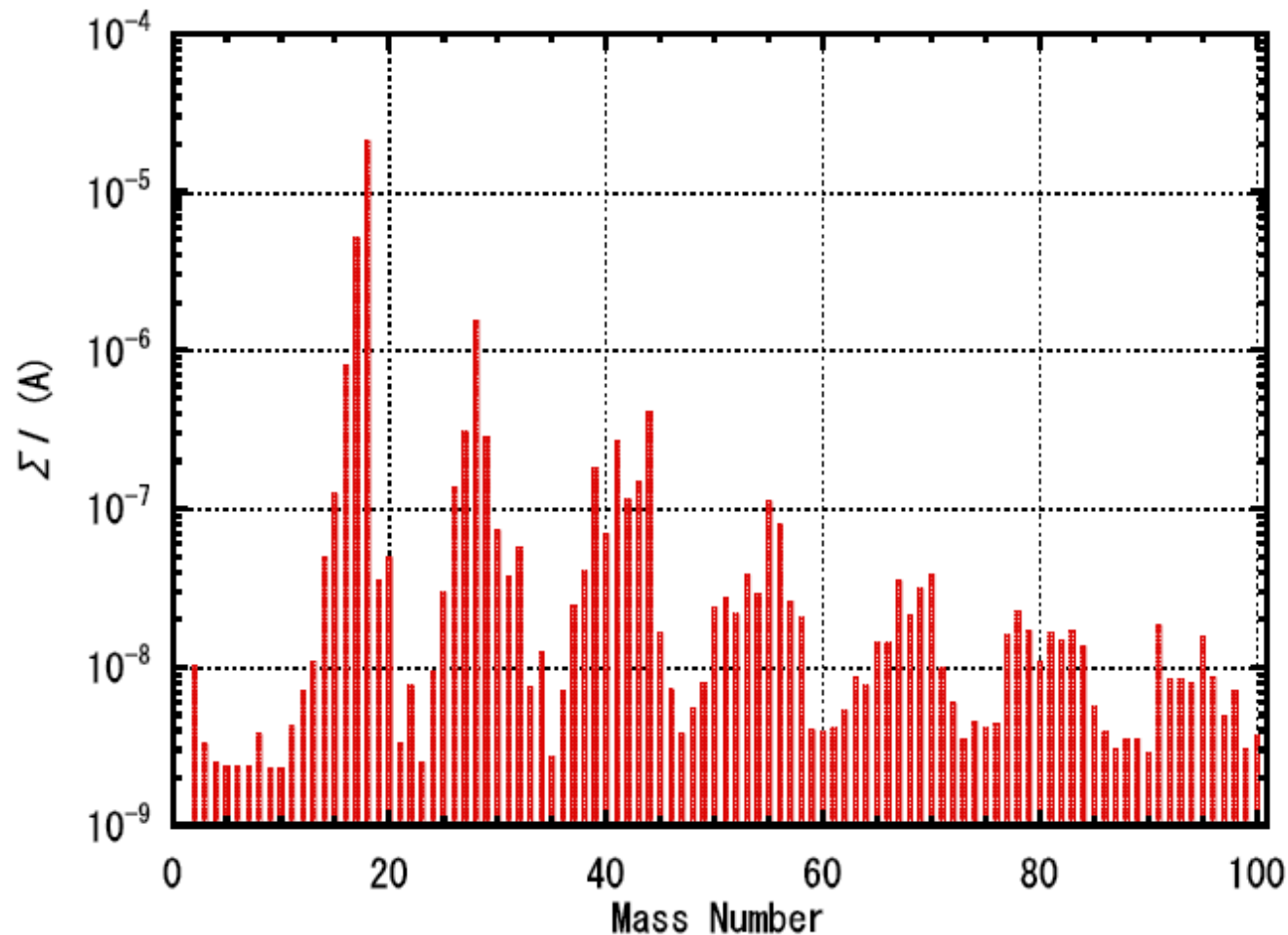


図4-1 測定開始から500°C保持終了までのイオン電流積算値のマススペクトル (試料: ホットベール)

# A99Pイオン電流積算値

- ★ スペクトラムの形状はホットベールと同様。
- ★ 絶対値は低い。

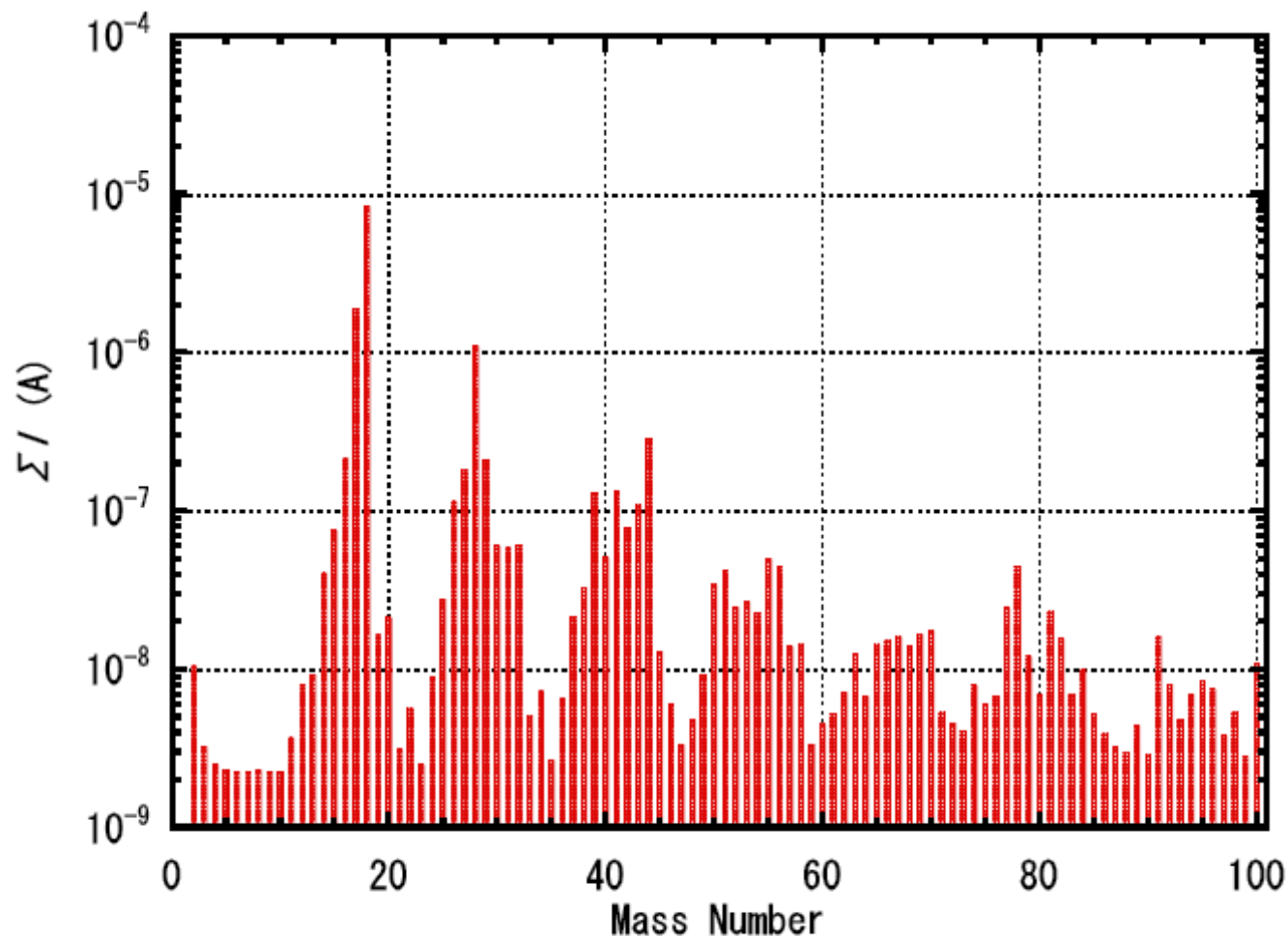


図4-2 測定開始から500°C保持終了までのイオン電流積算値のマススペクトル  
(試料：A99P)

# イオン電流積算値 (BG)

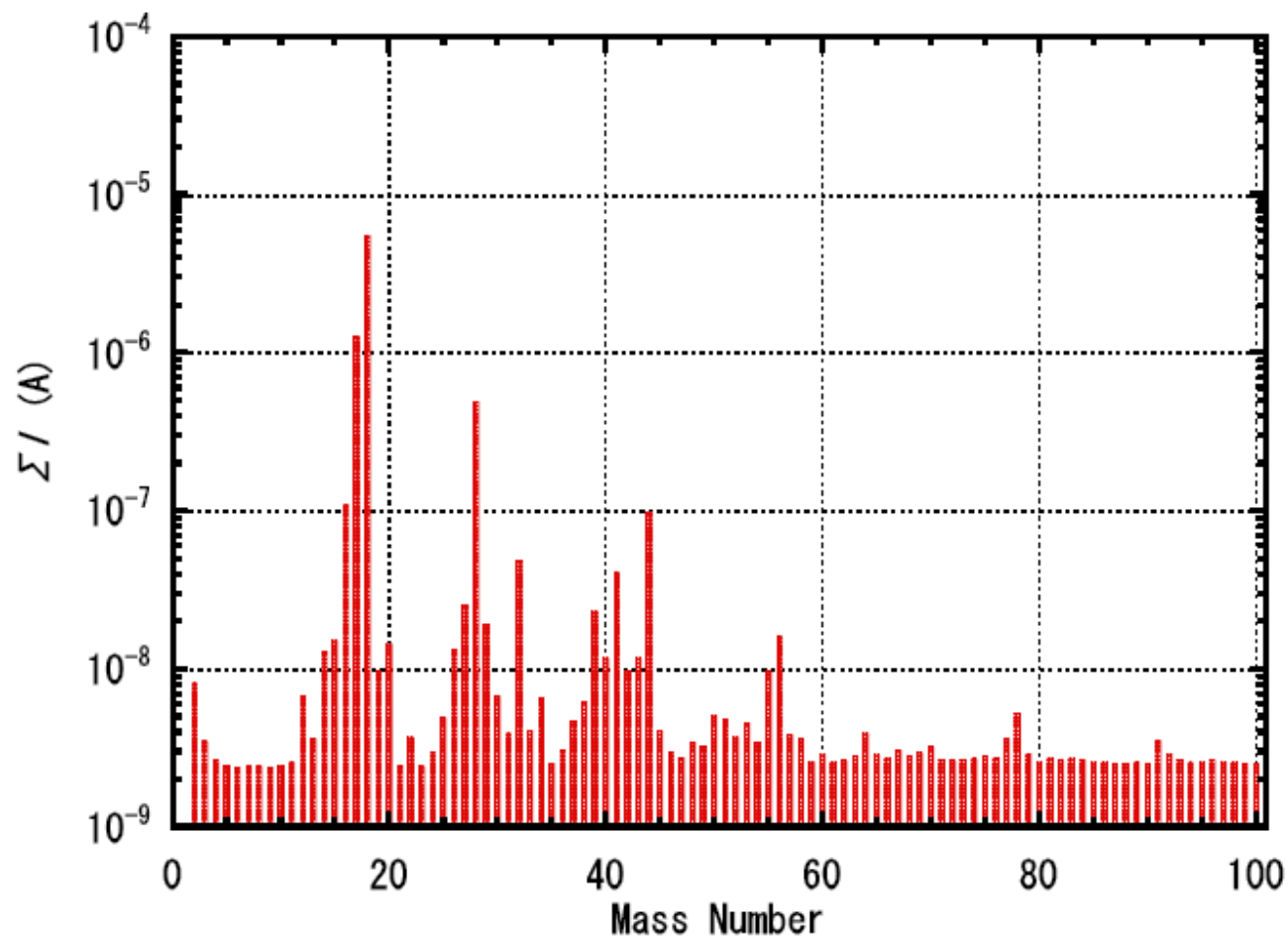


図4-3 測定開始から500°C保持終了までのイオン電流積算値のマススペクトル (バックグラウンド)

# 質量分析 (ホットベール)

- ★ 水が支配的、ピーク値  
280°C (化学吸着)
- ★ 一酸化炭素 (窒素)、二酸化炭素のピークも見える。  
ピークは400°Cあたり。
- ★ 水のピークと半値全幅:  
 $T_p=280^\circ\text{C}$ ,  $T_1=220^\circ\text{C}$ ,  
 $T_2=370^\circ\text{C}$

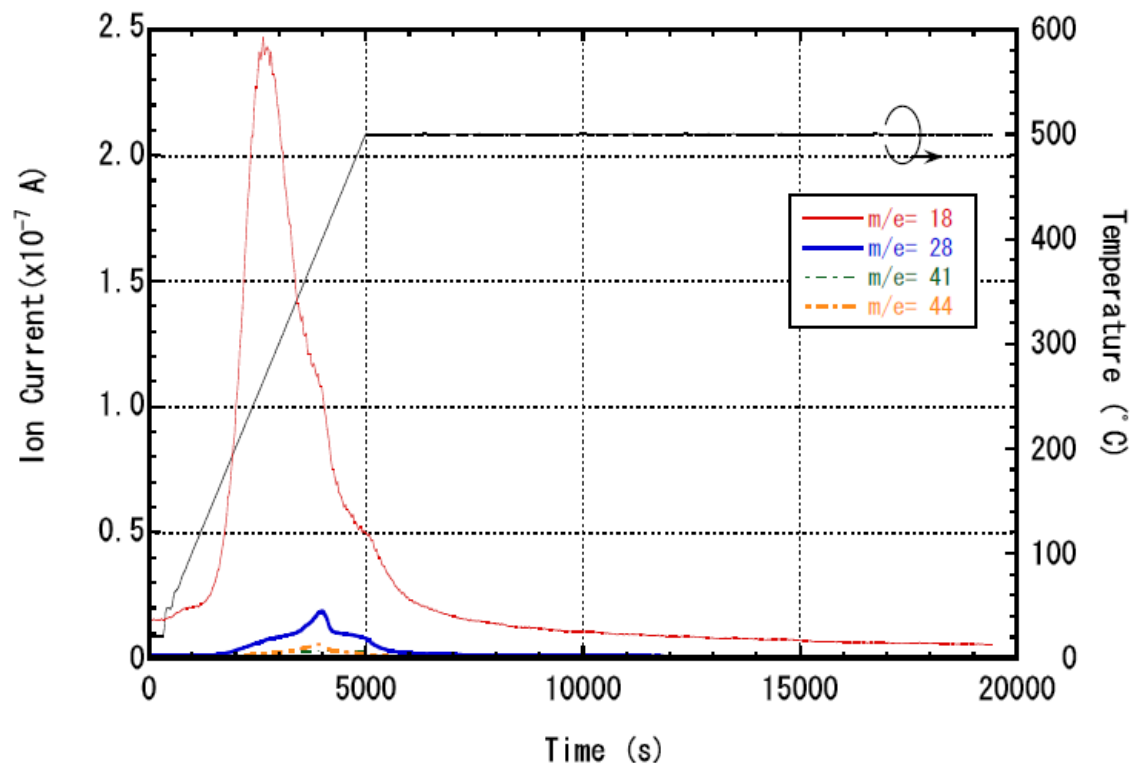


図5-1 イオン電流の変化  
(試料名: ホットベール)

# 質量分析 (A99P)

- ★ 水のピーク450°C。化学吸着を示唆。
- ★ 窒素のピークもほぼ同様。
- ★ 水のピーク:  $T_p=450^\circ\text{C}$ ,  $T_1=380^\circ\text{C}$ ,  $T_2=495^\circ\text{C}$  (半値全幅)

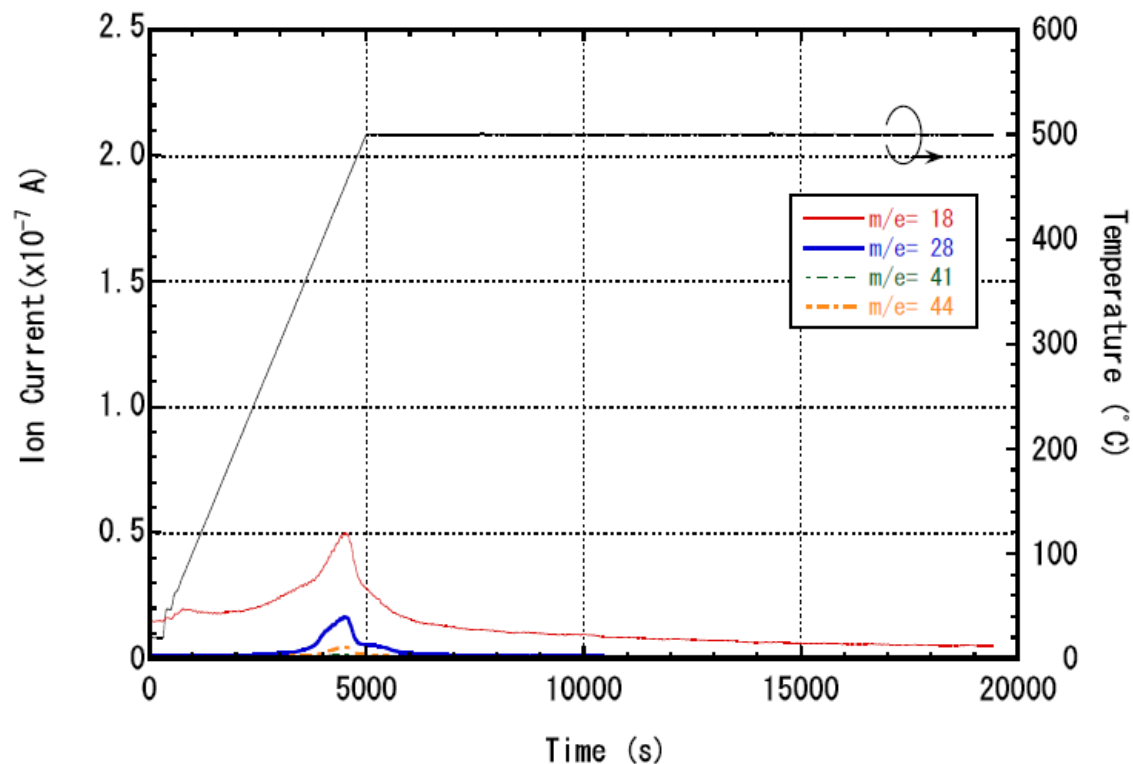


図5-2 イオン電流の変化  
(試料名: A99P)

# 質量分析 (BG)

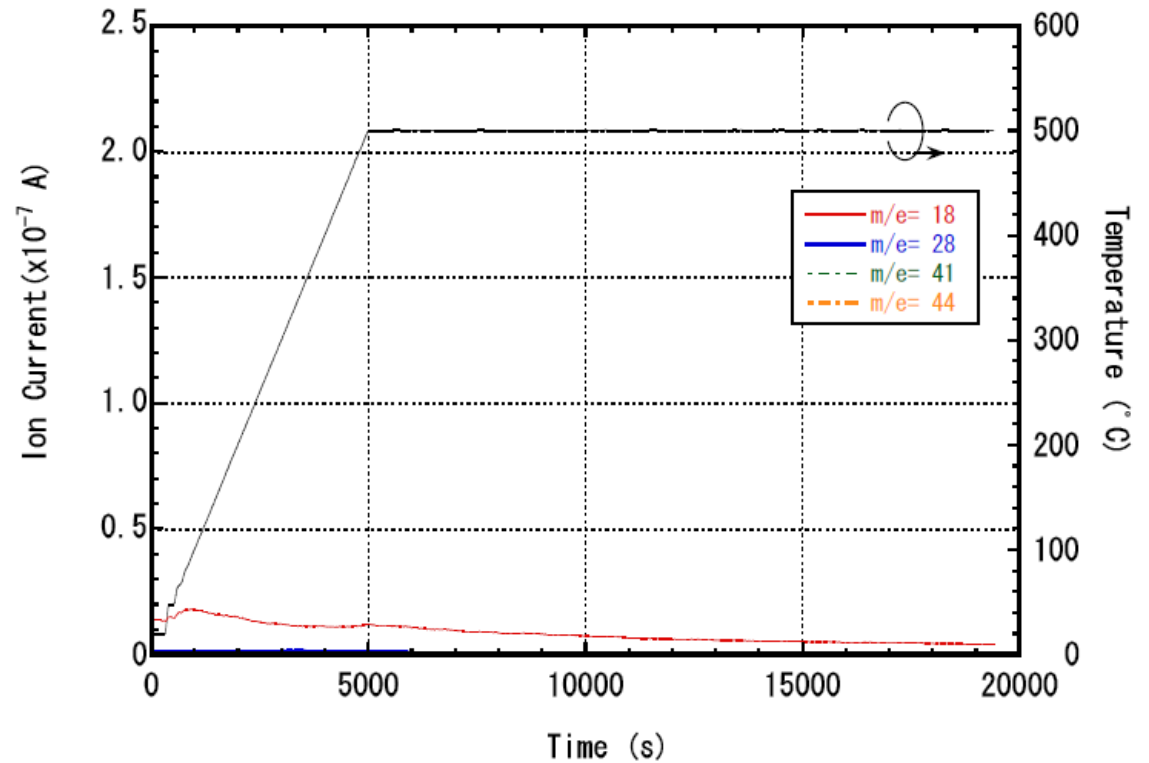


図5-3 イオン電流の変化  
(バックグラウンド)

# 考察と今後 CAW法

★昇温脱離ピーク温度 ( $T_p$ )、および半値全幅 ( $\Delta W$ ) より活性化エネルギー  $E_a$  および頻度因子  $\nu$  を求める。

$$E_a = R E_{MI} T_p$$

$$\nu = \frac{\beta E_{MI}}{T_p} e^{E_{MI}}$$

$$E_{MI} = -1 + \frac{\sqrt{\Delta W^2 + 5.382 T_p^2}}{\Delta W}$$

C-M. Chan, R. Arts, and W. H. Weinberg,  
Appl. Surf. Sci. 1(1978) 360-378

|       | $T_p$ (K) | $\Delta W$ (K) | $E_a$ (J/mol) | $E_{m1}$ | $\nu$    |
|-------|-----------|----------------|---------------|----------|----------|
| ホトベール | 550       | 150            | 3.46E+04      | 7.56     | 2.65E+00 |
| A99P  | 723       | 105            | 9.02E+04      | 15.01    | 6.82E+03 |

# ガス放出モデル

★一次のガス放出モデルは  $v(t) = \frac{d\theta}{dt} = v\theta e^{\frac{-E_a}{RT}}$

★真空度の測定から、773Kにおけるガス放出係数を求める。

★水のみと仮定し、773Kから298Kに外挿し、室温でのガス放出係数を求めた。

$$v_{T=298} = v_{T=773} e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{773} \right)}$$

|       | Q(Pam <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ) | Corrected | q(Pams <sup>-1</sup> ) | q(298K)  |
|-------|--------------------------------------|-----------|------------------------|----------|
| ホトベール | 7.70E-08                             | 8.00E-09  | 3.95E-06               | 1.50E-12 |
| A99P  | 7.30E-08                             | 1.20E-08  | 5.93E-06               | 8.21E-18 |
| BG    | 6.50E-08                             | -         | -                      | -        |



# 今後 (1)

- ★外挿により求めたガス放出係数はかなり小さい。  
この信頼性を高めるには次が課題。
  - ★ CAW法の信頼性
  - ★ 外挿の精度
  - ★ 他のガス種 (高真空では水素が支配的?)
- ★ 今後、冷却過程のデータももらい、解析する予定。
- ★ これらのセラミックは一般的なSUSよりもガス放出係数は小さい可能性がある。

# 今後 (2)

- ★CAW法は単独の昇温カーブから活性化エネルギー等を求められるが、精度は劣るとされている。複数の昇温カーブを計測し、より信頼性の高い測定を行う。
- ★ガス放出速度そのものを直接測定。
  - ★ビルドアップ法:セラミック管に真空測定子と真空引き用のバルブを取り付ければ可能。
  - ★スループット法
  - ★流路切替え法

# ビルドアップテスト

- ★ 10段セラミック管をビルドアップ法の容器として使用し、セラミックガス放出を評価。
  - ★ 内径360mm, 長さ650mm (セラミック部分)
  - ★ 内面積 $0.735\text{m}^2$
  - ★ 体積 $0.066\text{m}^3$
- ★ ガス放出係数 $1\text{E}-11\text{Pa}\cdot\text{m}/\text{s}$ 、試験期間として一週間 ( $6.0\text{E}+5\text{sec}$ ) を仮定すると、
  - ★ 圧力上昇  $6.7\text{E}-5\text{Pa}/\text{week}$  ( $1.1\text{E}-10\text{Pa}/\text{s}$ )
- ★ 測定は可能だが、真空ゲージのアウトガスレートが $1.1\text{E}-10\text{Pa}/\text{s}$ より小さくなくてはならない。

# ゲージからのアウトガス

- ★ EG (エクストラクターゲージ) からのアウトガス:  $6-7E-11$  Torr.l/s ( $8.6E-12$  Pa.m<sup>3</sup>/s)
- ★ この論文によると、ゲージからのアウトガスは、ホットカソードからではなく、マウント部およびパイプ壁からのものが支配的。
- ★ 体積  $0.066$  m<sup>3</sup> とすると、EGからのアウトガスによる圧力上昇は  $1.3E-10$  Pa/s. EGにより、 $1E-11$  Pa.m/s レベルのアウトガス測定が可能。

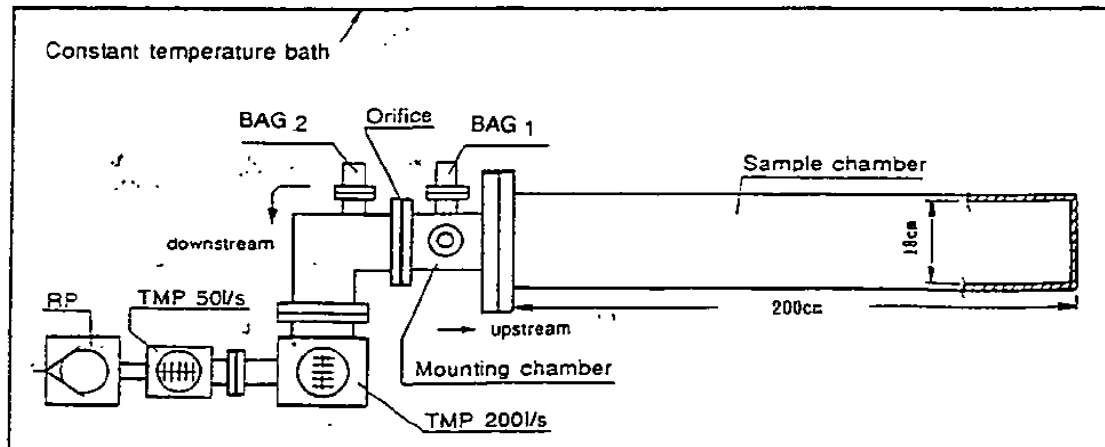


FIG. 1. Apparatus for outgassing rate measurements from sample chambers.

(M. Saito et.al., J. of Vacuum Sci. Tech A 11 (5) 2816 (1993))

# まとめ

- ★ アルバック超材料研究所に依頼し、A99Pとホトベールの昇温脱離測定を行った。
- ★ 速報値によると、A99Pのほうがより低ガス放出であることがわかった。
- ★ ガス種としては水が支配的で、単一化学吸着をしているものと思われる。
- ★ 現在までの解析によると、セラミックのガス放出はかなり小さい可能性がある。今後、詳しいデータの解析を行う。
- ★ セラミックのガス放出を直接測定することを検討。
  - ★ ビルドアップテスト
  - ★ 流路切りかえ