気体放出

稲吉 さかえ^{*1}

Outgassing from Material in Vacuum

Sakae INAYOSHI^{*1}^{*1}ULVAC, Inc., 2500 Hagisano, Chigasaki-shi, Kanagawa 253-8543, Japan

(Received March 16, 2014, Accepted June 19, 2014)

The gas pressure of a vacuum system is determined by the outgassing from its surfaces. Outgassing can be categorized into desorption, diffusion and permeation. In this text, the mechanisms of these modes, as well as the countermeasures for them, are discussed. Some methods to evaluate the outgassing rate are also introduced.

1. はじめに

真空容器を大気圧から真空ポンプで排気したとき、真空容器のサイズ、ポンプの排気速度だけではなく、真空容器や内部に入っている部品の量、材質、その容器を用いた排気の履歴などによって真空容器内の圧力の下がり方が異なることはよく知られている。この現象は、排気は真空容器内の気体を排出するだけではないことを示唆している。体積分の気体を排出する以外のものは気体放出によるものと言われている。本稿では、排気過程での気体放出について、気体放出の概念と気体放出の低減方法、およびその測定方法を簡単に述べる。

2. 気体放出の過程

図1は、金属シールを用いた全金属製の真空容器を排気した場合の排気過程を模式的に示したもので¹⁾、真空容器内の圧力 P は、図1のように時間的に変化するとされている。排気の過程は4つの段階があり、図1では、①体積排気、②表面脱離、③拡散、④透過と表記した。

排気当初は、容器内の体積分の空気を排気することで圧力が降下する(①体積排気)。このときには圧力は時間に対して指数関数的に減少する。その後、空間中に徐々に放出されてくる、容器内壁に吸着していた水分子を排気する(②表面

脱離)。このときには、時間 t の -1 乗で圧力が降下していくことが多い。さらに時間がたつと真空容器を作っている材料に含まれていた水素が拡散して放出されることが圧力降下を律速する(③拡散)。水素は金属中では解離して水素原子として存在し、表面まで拡散して表面で再び結合して水素分子として放出されるので、時間 t の $-1/2$ 乗で圧力が降下する。その後容器外部から容器壁を透過して放出される気体によって圧力が決まると説明される(④透過)。このときにもガス種は水素であるが、真空容器外部の大気の水素分圧は一定なので圧力は時間によらず一定となる。透過速度は、透過率に依存する。

「①体積排気」の部分は、真空容器の大きさに見合った排気速度の真空ポンプを選べばそれほど長い時間はかからない。体積排気する以外の「②表面脱離」、「③拡散」、「④透過」は気体放出と呼ばれ、体積分の気体を排気するよりも長時間が必要となる。これらの気体放出流量によって真空容器の圧力が決まるため、気体放出を低減することは真空装置の操作にとって重要な課題である。

3. 圧力と気体流量と気体放出速度

気体流量 Q の単位はSI単位系で、 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ であらわされる。気体放出速度 q は、単位面積当たりからの気体流量であり、単位は、 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ である。

圧力 P (Pa) と気体流量 Q ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) は排気速度 S ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) と(1)式の関係があり、気体放出速度 q ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) は(2)式で得られる。

$$Q = S \times P \quad (1)$$

$$q = Q/A \quad (2)$$

ただし、 A は表面積である。排気速度 S が一定ならば圧力 P は気体流量 Q に比例する。

4. 真空装置の気体放出の原因

図1は、全金属製の真空装置を排気した例である。全金属製装置は超高真空を必要とする装置には多いが、一般の成膜装置ではより多くの材料が使われている。例えば、Oリングなどのゴム材料、プラスチックやセラミックスなどが使われていることもある。これらの材料は、表面に吸着し

図1 真空容器の排気の過程。

^{*1} 株式会社アルバック (〒253-8543 神奈川県茅ヶ崎萩園2500)

表1 気体放出の要因.

要 因	ガス種の例	場所や状況の例
表面脱離	水	金属等材料の表面に吸着したものが脱離
拡 散	水 素	構造材料として使われるオーステナイト系ステンレス鋼に数 ppm 溶存している水素の放出
透 過	水 素	ステンレス鋼アルミニウム合金などの金属材料は室温ではほとんど検出できない
	ヘリウム	O-リング, 高温の石英ガラス
吸収されていた気体の放出	大気成分	O-リング, テフロン
	水	プラスチック, O-リング
漏 れ	大気成分	シール不良
隙 間	空気成分, 水	隙間のためコンダクタンスが小さく, 排気の時定数が極端に長くなった状態. 溶接か所は割れ隙間が生じる可能性あり
蒸 発	—	室温での蒸気圧が低いフッ素系グリースが若干の温度上昇で急激な蒸気圧上昇を起こす 蒸気圧の高い金属の蒸発…Zn Mg など
反応生成物	—	フッ素系プロセスで, 反応生成物として HF ができてしまうなど
ポンプ	水 素	ターボ分子ポンプの水素の逆拡散, イオンポンプの Ar 放出など
真空計	—	排気作用がある場合と気体放出源になる場合がある

ていた気体の脱離だけでなく, 材料中に吸収された気体も放出する. 一般的な真空装置において考えられる気体放出源を表1にまとめた.

5. 洗 浄

材質によっても気体放出特性は異なるが, 真空装置内に入れる材料の清浄性も気体放出に影響を与える. 油回転ポンプを補助ポンプに使う場合, 油回転ポンプと主ポンプの間の配管等では, 市水を用い脱脂洗浄を行う程度の洗浄で問題ない. 市水は, Na, Ca, Cl などのイオンが含まれる. 余分な不純物を真空装置内に持ちこまない様にするため, 高真空よりも低い圧力を得ようとする場合には, 最終的には純水を用いた洗浄を行う. 最近では, 真空装置内に油分が持ち込まれることを嫌って粗引きポンプ, 補助ポンプにドライポンプを使用することがある. その場合には必要に応じて最終的には純水での洗浄を行う. 水洗した後は十分に水分を乾燥させる. エラストマー, プラスティックス, セラミックスなどは洗浄に用いた水, 溶剤などの液体を吸収する. 洗浄後乾燥不足が気体放出増大の原因となるので, 清浄な雰囲気乾燥させた方がよい.

真空材料とコンポーネントの洗浄についての使用圧力に対応させた洗浄工程に関する文献²⁾が1987年にまとめられた. その他, 洗浄方法について3)~5)の文献に検討されている. 気体放出の低減を目的とした電解研磨や化学研磨処理においても, その後の洗浄, 梱包まで検討をして商品化されて

いるものがある.

6. 気体放出の低減方法

気体放出を低減する方法として, 図1の「②表面脱離」を低減するために行われるベーキングと, 「③拡散」を低減するために行われる高温での予備ベーキングについて述べる.

6.1 ベーキング

ベーキングは材料表面に吸着している水を脱ガスすることを目的に行われる. 真空装置をターボ分子ポンプなどで高真空に排気した後, 排気を継続しながら装置全体を100℃から200℃程度の温度で数時間から数10時間加熱する. ベーキングの温度は室温で放出される水の吸着エネルギーから考えられており⁶⁾, 高温にすることで室温よりも脱離速度が速い状態にして脱ガスする. 温度が上がっていない部分があると, 一度脱離した水がその部分に吸着しそのまま留まって, 室温に戻したときに気体放出源となる. 装置全体の到達圧力を上昇させる原因になるので, 均一に加熱する必要がある.

図2は, ガラスビーズブラスト処理をした後に電解研磨した SUS304 ステンレス鋼容器 ($\phi 254 \text{ mm} \times 380 \text{ mm}$) を大気圧から排気したときの気体放出速度 q と四重極質量分析計で主に検出された m/z のイオン電流の時間変化を示したグラフである. なお, シールはすべて金属で行っている. $m/z=2$ は水素, $m/z=18$ は水, $m/z=28$ は CO または N_2 , $m/z=44$ は CO_2 と考えられる. 24時間室温 (28℃) で排気した後, 150℃で24時間ベーキングを行いその後28℃まで冷却した. 0 s は, 油回転ポンプで排気を開始したときとした. この測定は, 7.1で説明するスルーブット法を用いて測定したもので, オリフィスのコンダクタンスは, $6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ (N_2) である. またベーキングはオープン方式で行った.

図3は図2の A) 排気開始1時間後, B) ベーキング中最も気体放出が大きいとき, C) ベーキング終了直前, D) 冷却後グラフ中最後のデータのマススペクトルである.

排気開始後24時間の室温排気では, 気体放出速度は, 時間に対する両対数プロットで直線的に減少している. この部分の主なガス種は, $m/z=18$ の水である. その後150℃に温度を上昇させると, q もその他のガス種も放出速度が上昇し, 水素以外は150℃保持中に減少に転じている. その後150℃保持を止め冷却すると, q もその他のガス種も減少した. このグラフで冷却後の q , $m/z=18, 28, 44$ は, 150℃加熱前の直線を外挿した値に比べていずれも値が小さく, 150℃24時間のベーキングによって気体放出の低減効果が認められる. 最も気体放出が低減されたのは, 水である. ベーキング後の主なガス種は水素となっている.

6.2 高温での予備ベーキング

上記の SUS304 ステンレス鋼容器を150℃ $\times$ 24 h のベーキングした後の室温での気体放出速度は, 図2, 3 から $5 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ で, 残留気体種は水素である. 残留気体の水素は, ステンレス鋼中に含まれている数 ppm の水素が拡散して放出されるものと言われている. 気体放出速度を低減するためには, 150℃のベーキングよりも高温での水素脱ガスが必要である. 材料中に溶存している水素をあらかじめ高温で拡散放出させステンレス鋼中の水素濃度を下げるこ

図2 大気圧から排気したときの気体放出速度 q と四重極質量分析計で測定した $m/z=2, 18, 28, 44$ イオン電流の変化。24時間後にベーキングを開始し、150°C 24時間保持後自然冷却した。オリフィスコンダクタンス： $6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ 。

図3 図2のA), B), C), D) 各時点でのマススペクトル。
A) 排気開始1時間後。
B) ベーキング開始し最も気体放出速度が大きくなったとき。
C) ベーキング終了直前。
D) 測定終了時。

とで、室温での拡散による気体放出速度を低減することができる。高温であるほど水素の拡散速度が大きくなるので効果が高くなり、短時間で水素を脱ガスすることができる。

実際には、焼き出し用の真空装置のなかに予備ベーキングをしたいステンレス鋼の部品を入れ、400°Cから450°Cの温

度で数10時間から100時間程度焼き出すことが行われる。焼き出しの時間はステンレス鋼の厚さに依存⁶⁾する。450°Cの高温予備ベーキングを行った電解研磨ステンレス鋼チャンパーの150°C、24 h ベーキング後室温での気体放出速度は、 $6 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (水素換算値) が得られている⁷⁾。なおオーステナイト系ステンレス鋼は、1000°C以上に加熱後急冷してCrを固溶化させることで高耐食性を得ている。550°C以上で一定時間再加熱すると、Crが材料中のCと結合して結晶粒界に析出する。そのため粒界近傍のCrが欠乏して耐食性を悪化させ応力腐食割れの原因となる。高温での予備ベーキングを行う際には温度に注意が必要である。

アルミニウム合金は、ステンレス鋼に比べて材料内部の溶存水素拡散放出による気体放出速度は小さい。水の除去を目的とする150°Cベーキングのみで、ベーキング後室温において、 $10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 台¹³⁾まで気体放出速度を低減できる。

水の放出速度の低減のためのベーキングは、大気開放すると材料表面が水分と接触するので、大気にさらされるたびに実施する必要があるが、高温での予備ベーキングは、一度行えば効果は持続する。

7. 気体放出の測定方法

真空装置材料の気体放出速度測定の代表的な方法に、分子線法、スループット法(オリフィス差圧流量法)やビルドアップ法(ガス蓄積法)が挙げられる。分子線法は再吸着などの影響を取り除く工夫をして、放出された気体を直接測定する方法である。しかし、測定データが多く存在するのは、気体放出現象を直接とらえた分子線法ではなく、スループット法やビルドアップ法である。

なお2002年にはアメリカ真空学会が気体放出速度測定とその報告に関して奨励する方法をまとめており⁸⁾、スループット法、コンダクタンス変調法⁹⁾、流路切り替え法⁷⁾、ビルドアップ法、重量減少測定による方法について記述されている。

以下、スループット法とビルドアップ法についてその方法を述べる。

7.1 スループット法

スループット法の概念図を図4に示す。スループット法ではコンダクタンス C がわかっているオリフィスで気体放出速度を測定したい真空容器と排気系を接続する。真空容器側の圧力 P_1 と排気系の圧力 P_2 とコンダクタンス C から、(3)式により、オリフィスを通して真空容器から流れ出た気体流量 Q を求めることができる。

$$Q = C \times (P_1 - P_2) \quad (3)$$

求めた Q が真空容器内壁から放出された気体であると仮定して、真空容器内壁の表面積で割って気体放出速度 q を求める。大気圧から排気したときの特性評価には、(3)式から求めた気体放出速度を、排気時間を横軸にして両対数でプロットして図示する。

上記では、真空容器を測定試料としているが、真空容器の中に測定したい試料を入れて測定することもできる。スルー

図4 スループット法測定概念図.

プット法では、圧力測定に電離真空計が使われる。2本の真空計の差を計算して気体放出速度を求めるので、使用する真空計は2本とも正しく校正されていることが必要である。

7.2 ビルドアップ法

容積 V の真空容器を排気速度 S のポンプで排気するとき、その真空容器から気体放出流量 Q があった場合、排気の式は、

$$V \frac{dP}{dt} = -SP + Q \quad (4)$$

であらわされる。いま、ポンプを遮断して排気速度 $S=0$ とすると、

$$Q = V \frac{dP}{dt} \quad (5)$$

とあらわされる。圧力上昇速度を測定することで気体放出流量が求められる。実際には、バルブなどで容器をポンプと遮断して排気速度をゼロにしてから、圧力上昇曲線を取り、時間 t に対して直線的に圧力上昇する部分から

$$q = V \frac{\Delta P}{\Delta t} \times \frac{1}{A} \quad (6)$$

で気体放出速度 q を求める。 A は表面積である。

ビルドアップ法の圧力測定には、スピニングローター真空計、ダイヤフラム真空計を用いる。電離真空計は、熱フィラメントなどの高温部と気体が反応し圧力測定への影響が大きいためビルドアップ法の測定には向かない。

オリフィス法やビルドアップ法では、試料から放出された気体は真空計で検出されるまでに、「真空容器内壁などの表面に再入射し相互作用をしてからまた放出される」ということを繰り返す。放出された気体を直接測定しているわけではないために不確定な要素が生じる。気体放出速度の測定に影響を及ぼす再吸着の影響や、排気速度の影響については文献10), 11)に報告されている。

ビルドアップ法は簡便な方法なので装置の日常診断的な気体放出速度測定に用いられることも多い。一方で、主な気体種が水素になり、再吸着を考慮しなくてよくなるような $10^{-12} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ やそれ以下の極小さい気体放出速度測定でも用いられている¹²⁾。

8. ま と め

真空装置の圧力を決める要因は気体放出であり、その低減方法を検討することは真空装置の運用に有用である。本稿では各種材料についての気体放出特性データには触れなかったが、公表されているデータは多いので適宜参照されたい。

〔文 献〕

- 1) J. F. O'Hanlon: *Shinkuu gijutsu manyuaru* (Sangyoutosyo, Tokyo, 1983) p. 118.
- 2) B. S. Halliday: *Vacuum*, **37** (1987) 587.
- 3) J. D. Herbert, A. E. Groom and R. J. Reid: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12** (1994) 1767.
- 4) Y. Li, D. Ryding, C. Liu, T. M. Kuzay, M. W. McDowell and R. A. Rosenberg: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13** (1995) 576.
- 5) R. A. Rosenberg, M. W. McDowell and J. R. Noonan: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12** (1994) 1755.
- 6) K. Saito: *Shinku*, **40** (1997) 835.
- 7) K. Saito, Y. Sato, S. Inayoshi, Y. Yang and S. Tsukahara: *Shinku*, **38** (1995) 449.
- 8) P. A. Redhead: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **20** (2002) 1667.
- 9) K. Terada, T. Okano and Y. Tuzi: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7** (1989) 2397.
- 10) P. A. Redhead: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14** (1996) 2599.
- 11) Y. Tuzi, Y. Kurokawa and K. Takeuchi: *Shinku*, **35** (1992) 845.
- 12) V. Nemanic and J. Setina: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17** (1999) 1040.
- 13) S. Inayoshi, K. Saito, S. Tsukahara, K. Ishizawa, T. Nomura and M. Kanazawa: *Shinku*, **38** (1997) 728.