

固体熱物性標準整備の現状と開発計画 - 熱膨張率 -

産業技術総合研究所

山田修史

- ・熱膨張率標準の整備状況報告
- ・新熱膨張率標準物質の開発

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

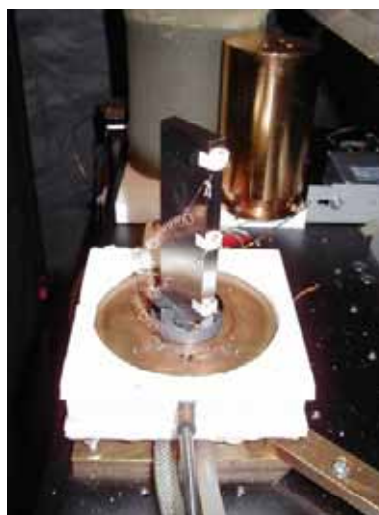
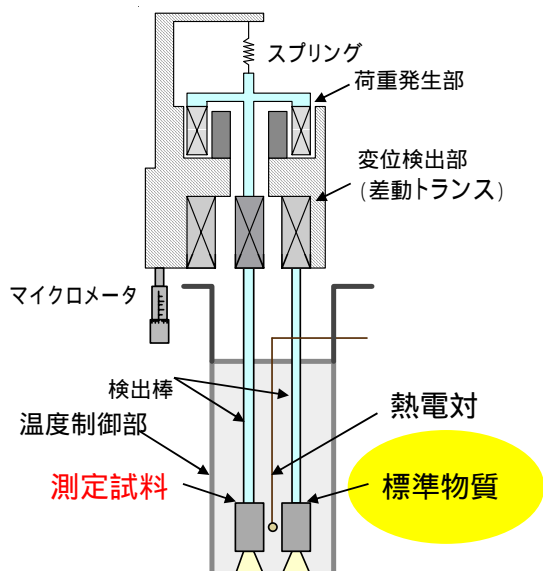
NMIJによる熱膨張率標準の供給

標準物質:

押し棒式膨張計やTMAの参照試験片のため

依頼試験:

レーザー干渉式膨張計群による熱膨張率校正サービス



ブロックゲージの熱膨張率校正

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

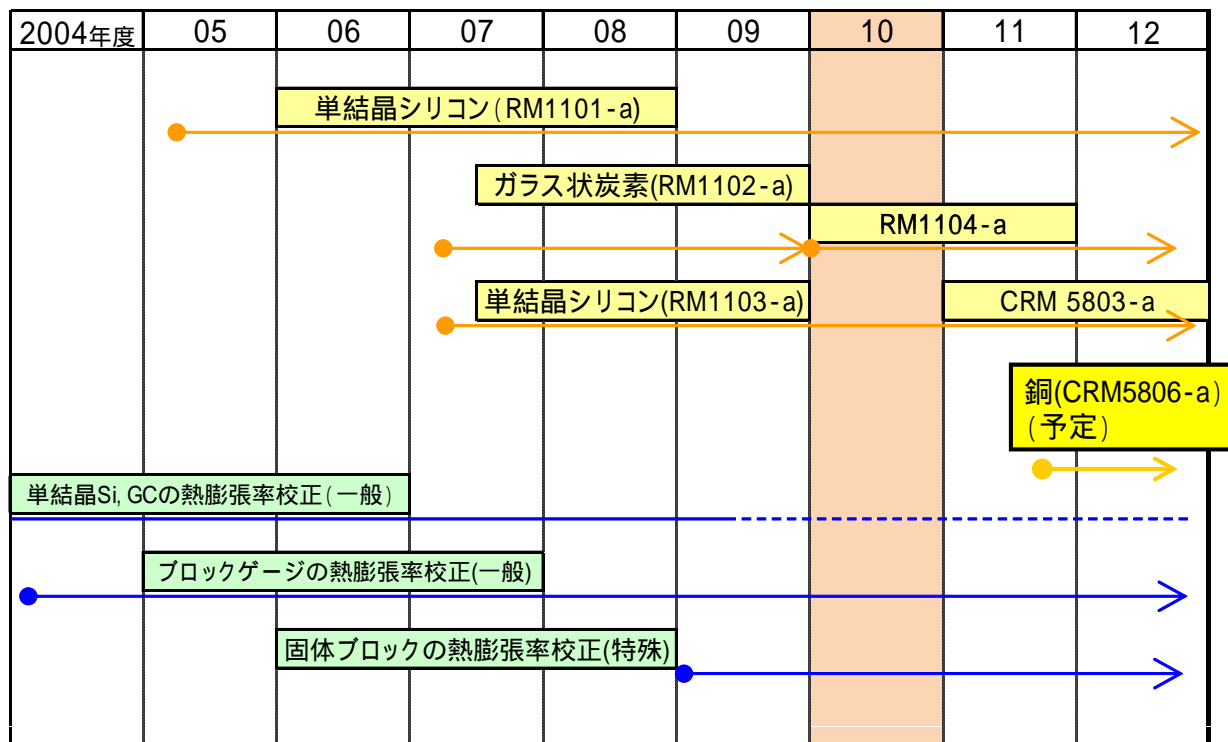
熱膨張率標準の整備/供給状況 (2011. 2現在)

2004年度	05	06	07	08	09	10	11	12	
標準物質		単結晶シリコン (RM1101-a)							
				ガラス状炭素 (RM1102-a)					
							RM1104-a		
					単結晶シリコン (RM1103-a)				
単結晶Si, GCの熱膨張率校正 (一般)									
依頼試験	ブロックゲージの熱膨張率校正 (一般)								
			固体ブロックの熱膨張率校正 (特殊)						

熱膨張率標準供給項目 詳細 (2011. 2現在)

供給形態	名称	適用範囲等	不確かさ等
標準物質	標準物質名	適用温度範囲	参照値の不確かさ/頒布形状
	単結晶シリコン (NMIJ RM 1101-a)	293 K - 1000 K	相対拡張不確かさ: < 1.2 % 頒布形状: 4.5角×L60 mm ³ , 9.0角×L60 mm ³
	ガラス状炭素 (NMIJ RM 1102-a)	293 K - 1100 K	相対拡張不確かさ: < 3.3 % 頒布形状: 6.0角×L10 mm ³ , 6.0角×L20 mm ³
	ガラス状炭素 (NMIJ RM 1104-a)	293 K - 約1600 K	相対拡張不確かさ: 0.91 % ~ 1.7 % 頒布形状: 6.0角×L10 mm ³
	単結晶シリコン (NMIJ RM 1103-a)	20 K - 300 K	拡張不確かさ: 6.0×10 ⁻⁹ K ⁻¹ ~ 8.0×10 ⁻⁹ K ⁻¹ 頒布形状: 10.0角×L30 mm ³ , 10.0角×L60 mm ³
依頼試験	試験名	校正温度範囲他	校正・測定能力(k=2)
	・単結晶シリコン もしくはガラス状炭素の 熱膨張率校正	・25×25×t6の単結晶シリコン もしくはガラス状炭素試験片 ・校正温度範囲は293 K-1000 K	2.0×10 ⁻⁸ K ⁻¹
	・固体ブロックの 熱膨張率校正(特殊)	・20×20×t8の固体ブロック ・校正温度範囲は15 K-320 K	5.8×10 ⁻⁹ K ⁻¹ ~ 4.2×10 ⁻⁷ K ⁻¹
	・短尺ブロックゲージの 熱膨張率校正	・呼び長20 mm以上かつ100 mm 以下のブロックゲージもしくはこれ と同等寸法精度形状の固体ブ ロック ・校正温度範囲は5 - 35	$\left[\frac{A \times \sqrt{\alpha^2 + B^2}}{\Delta T} + C \cdot \alpha \right] \times 10^{-9} \text{ }^{-1};$ $A = 4.3 + \left(\frac{5.9}{L_0 - 23} \right)^2, B = 0.38 + \frac{39}{L_0}, C = 0.020 + \left(\frac{6.3}{L_0} \right)^2$ 尚、L ₀ <40の場合はA=2.0とする。また、入力量の 単位はαが10 ⁻⁶ K ⁻¹ , L ₀ がmm, ΔTがKとする。

今後の整備予定



NMIJ RM1103-a 熱膨張率標準物質 単結晶シリコン の認証標準物質への移行

標準物質と認証標準物質

標準物質(Reference Material):

測定装置の校正、測定方法の評価又は材料に値を付与することに用いるために一つ以上の特性値が十分に均一で、適切に確定されている材料又は物質。

認証標準物質(Certified Reference Material):

認証書のついた標準物質で、一つ以上の特性値が、その特性値を表わす単位を正確な現示へのトレーサビリティが確立された手順によって認証され、各認証値にはある表記された信頼水準での不確かさが付いているもの。

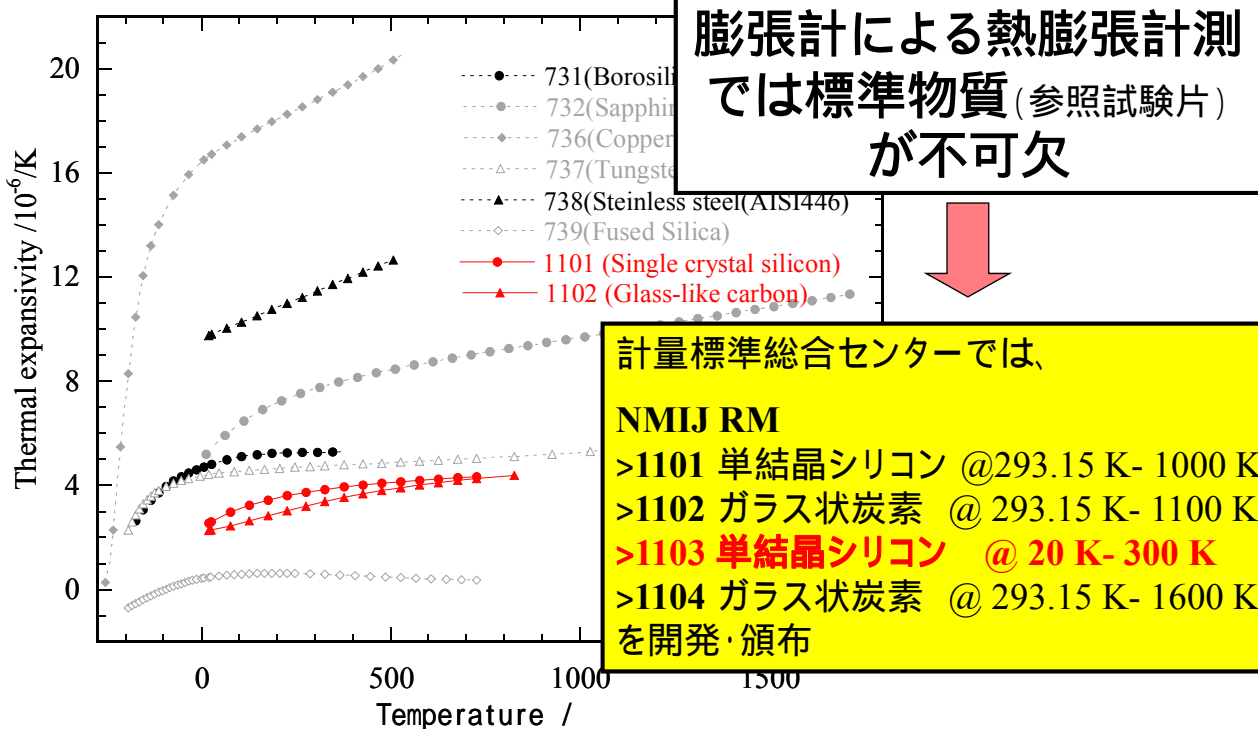
認証書(標準物質認証書; Reference Material Certificate):

認証標準物質に付いている文書で、一つ以上の特性値及びその不確かさが記述され、それらの妥当性(validity)およびトレーサビリティを確保するために必要な手順が行われていることを確認しているもの。

JIS Q 0030:1997 標準物質に関連して用いられる用語及び定義
(ISO GUIDE 35:1992)

NMIJにおける熱膨張率標準物質の開発

米国NIST SRMシリーズ



標準物質母材の入手

- ・物質名: 単結晶シリコン
- ・製造元: 信越半導体株式会社
- ・製法: 浮遊帯域溶融法 (FZ法)
- ・形状: 直径125 mm × 129 mm, <100>
- ・純度: 99.99995%以上

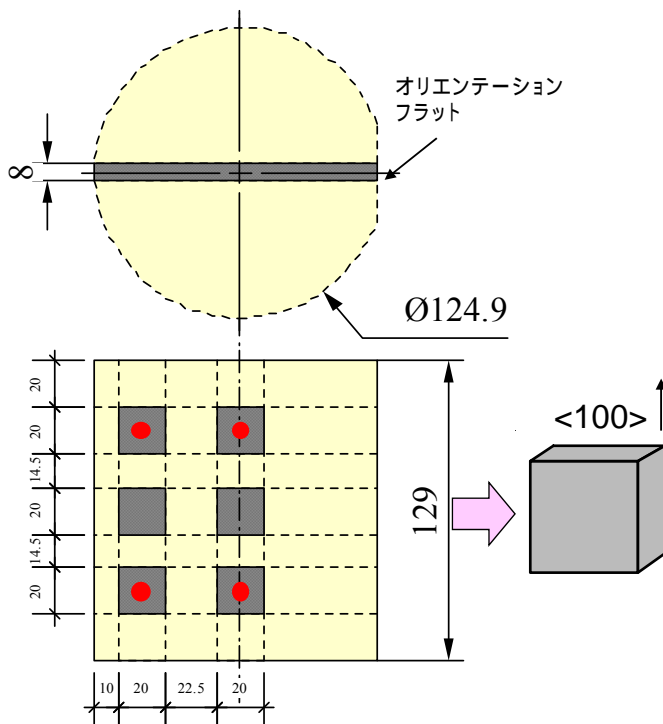
工場出荷時の品質検査結果

Manufacturing method	Floating zone method
Shape (Diameter×Length)	φ124.92×129 mm ³
Growth axis	<100>
Impurity	
Carbon	$< 2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Oxygen	$4.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Phosphorus	$1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Boron	$0.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Nitrogen	$1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$



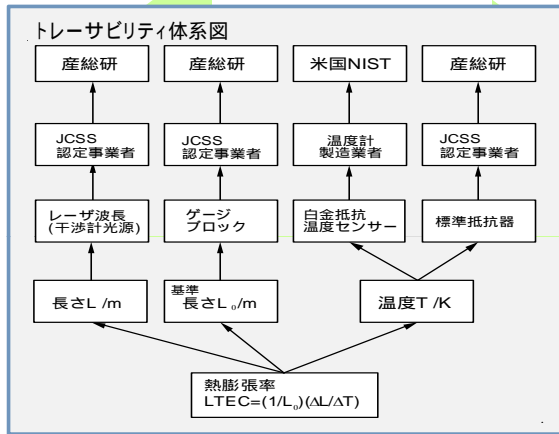
熱膨張特性評価用試験片の作製

値付け用試験片の切り出し位置:

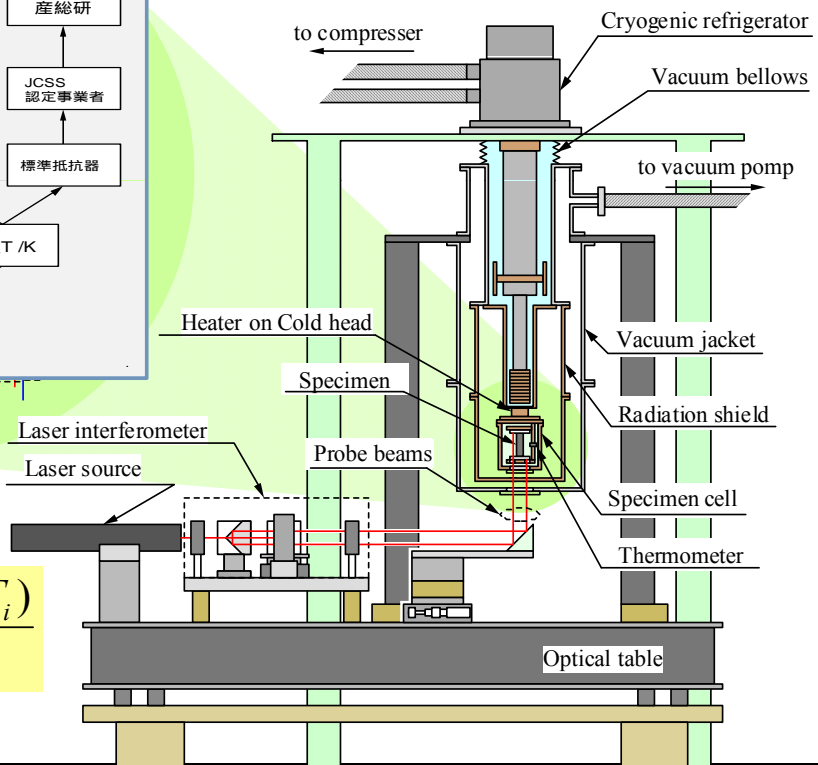


- 値付け用試験片:
- ・寸法: 20 × 20 × t8 mm³
 - ・数量: 6 個 (内、4 個を評価に使用)
- 測定方向<100>の測定面:
- ・平行度: 2 秒以内
 - ・平面度: $\lambda/10$ 以内($\lambda=633 \text{ nm}$)

熱膨張率測定装置



低温用レーザ干渉式熱膨張率絶対測定装置



$$\alpha(T) = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{L(T_{i+1}) - L(T_i)}{T_{i+1} - T_i}$$

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE /

測定条件

温度制御パターン: ステップ昇温
 ステップ間隔: 2 K ~ 10 K
 サンプリングレート: 3 points/min
 雰囲気ガス: He (~ 150 Pa)

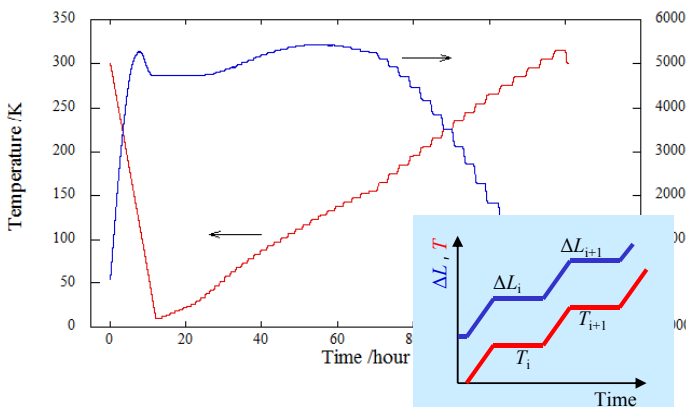
熱膨張率 $\alpha(T)$ は、

$$\alpha(T) = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L_{i+1} - \Delta L_i}{T_{i+1} - T_i}$$

$$T = (T_{i+1} + T_i) / 2$$

による平均膨張率として決定

温度制御パターン(図7):



ここで、
 L_0 は基準長(20 mmにおける試験片長)
 ΔL_{i+1} および ΔL_i はそれぞれ温度 T_{i+1} , T_i における試験片の長さ変化量

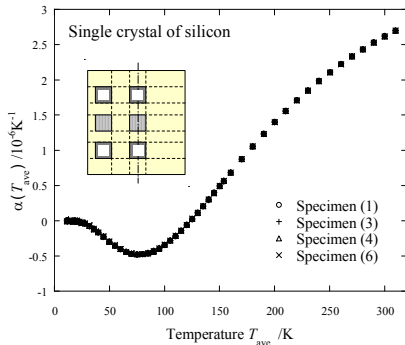
1回の測定で52ステップ
 各試験片について2×2回測定
 →408点の校正値を取得

測定結果における不確かさの推定

モデル式:

$$\alpha(T) = \frac{1-\varepsilon}{8\pi L_0 \cdot (\Delta T + \delta T)} \left\{ \left(\frac{\lambda_{i+1}}{n_{i+1}} \phi_{i+1} - \frac{\lambda_i}{n_i} \phi_i \right) + \left(\frac{\lambda_{i+1}}{n_{i+1}} - \frac{\lambda_i}{n_i} \right) \phi_0 \right\}$$

測定結果:



エラーバジェット表の例

温度: $T = 200\text{ K}$

温度変化量: $\Delta T = 10\text{ K}$

入力量 x	入力量に対する不確かさの要因 i	各要因の不確かさ		感度係数 $ \partial\alpha/\partial x_i $	$ \partial\alpha/\partial x_i u(x_i)$	有効自由度 ν_{eff}	備考
		$u_i(x)$	unit				
干渉信号位相 ϕ	検出分解能	$u_{i-1}[\phi]$	7.83E-04	1.25E-07	9.82E-11	2,000	B
	初期位相	$u_i[\phi]$	2.06E-03	1.25E-07	2.58E-10	2,000	B
	温度読み取り	$u_i[\Delta T]$	1.94E-03	4.79E-18	0.00E+00	2,000	A
温度 T	温度差補正 (自己発熱補正含む)	$u[\delta T]$	3.28E-03	1.41E-07	4.62E-10	2	A
	温度制御安定性	$u[\Delta T]$	5.35E-05	1.41E-07	7.55E-12	30	A
	温度計校正 (197.75℃)	$u[T]$	1.38E-02	1.68E-08	2.32E-10	2,000	B
	基準長 L_0	$u[L_0]$	2.48E-06	7.04E-05	1.75E-10	3	A
波長 λ	参照標準	$u[\lambda_0]$	8.08E-08	7.04E-05	5.69E-12	2,000	B
	試験片の熱膨張補正	$u[\lambda_1]$	7.78E-08	7.04E-05	5.48E-12	2,000	B
屈折率 n	時間安定性 (光測)	$u_1[n]$	2.92E-16	1.58E-05	4.62E-11	1,440	B
	屈折率補正 (圧力測定)	$u_2[n]$	2.92E-16	1.58E-05	4.62E-11	1,440	B
アライメント	再帰性	$u[d\epsilon]$	5.77E-07	1.41E-06	8.15E-13	200	B
基板反射膜	熱膨張率補正	$u[\alpha]$	0.00000	1.00E+00	0.00E+00	2,000	B
	リセットエラー	$u[\alpha]$	6.78E-09	1.00E+00	6.78E-09	50	B
測定条件	フランク	$u[\alpha]$	3.73E-09	1.00E+00	3.73E-09	50	B
	校正装置変動	$u[\alpha]$	3.99E-12	1.00E+00	3.99E-12	2,000	B
合成標準不確かさ $u(\alpha) / \text{K}^{-1}$						7.78E-09	
拡張不確かさ $U(\alpha) / \text{K}^{-1}$ (包含係数 $k=2$)						1.56E-08	
						有効自由度 ν_{eff}	79.3
設定情報/校正結果:							
mNo. : 40	/ 入力量セットNo.:		-				
指標温度 T / C	200.017	校正値 α / K^{-1}	1.4124E-06				
$\Delta T / \text{K}$	10.009	$u(\alpha) / \alpha$	0.55%				
L_0 / m	0.020068	相対拡張不確かさ $U(\alpha) / \alpha$	1.10%				
$\alpha_{20} / \text{K}^{-1}$	2.56E-06						
$d\alpha/dT / \text{K}^{-2}$	1.68E-08			不確かさ成分(1)	7.77E-09		
校正番号					不確かさ成分(2)	4.01E-10	
				BP	SI		

均質性の評価

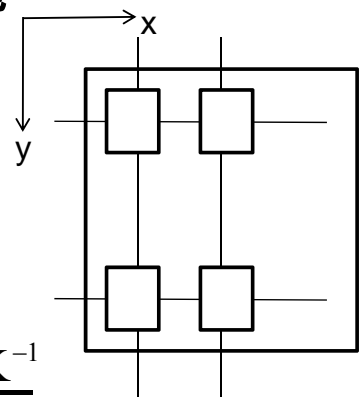
標準物質母材(単結晶シリコンインゴット)内での特性値のばらつきの評価を実施

- ・同一温度での測定点数が少ない
- ・母材の均質性が高く、特性値のばらつきが測定の不確かさに比べ小さいと予想

測定点に対する回帰曲線からの偏差に注目して分散分析を実施

変動要因	変動	自由度	平均平方	分散比	V期待値
インゴット内位置	0.000164	1	0.0001638	12.91	S e^2+68 S ²
測定点	0.001623	128	0.0000127		E e^2
					e 0.00356
合計	0.00179	129			s 0.00149

動径方向(x方向)、 $\Delta T=5\text{ K}$



インゴット内の特性値のばらつき(均質性)

$0.00149 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

安定性の評価

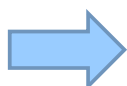
本標準物質はユーザにより

- ・単一試験片による長期間の使用
- ・適用温度範囲内の温度サイクル(複数回)への暴露

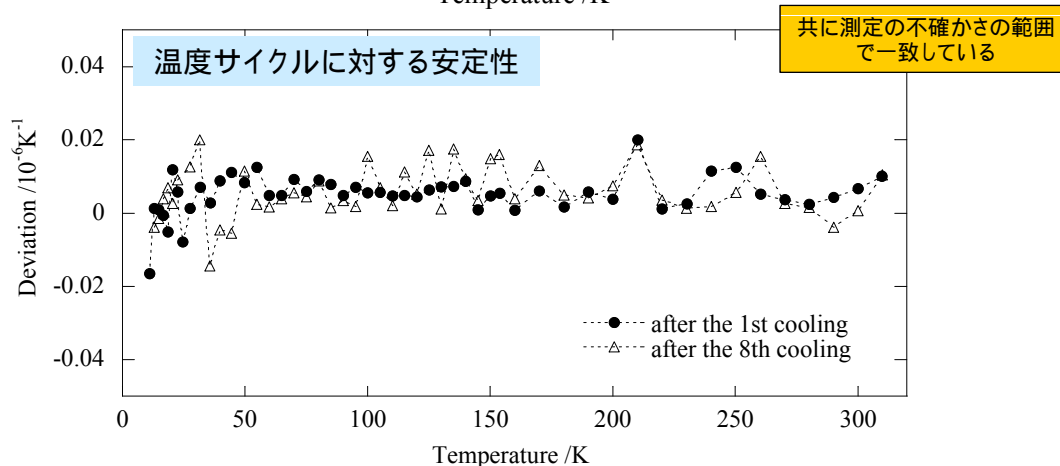
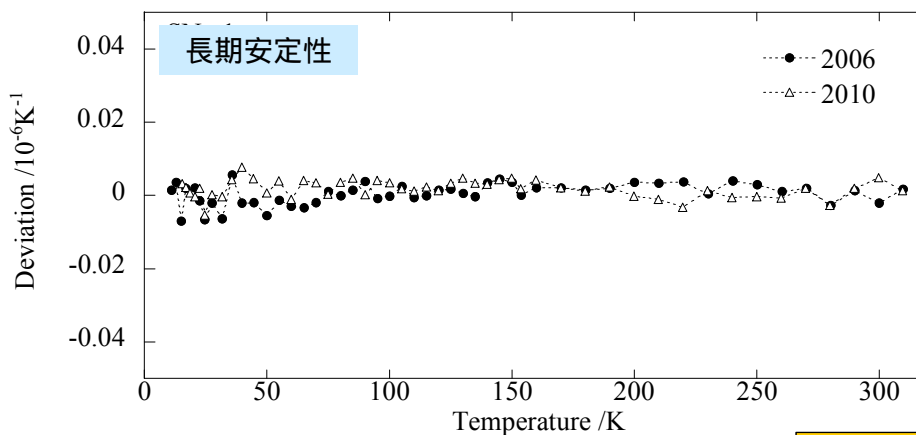
⇒ **推奨使用条件および適用温度範囲では化学的に安定**

【検証】

- 1) 温度サイクルに対する特性値の安定性
- 2) 長期保存における特性値の安定性
- 3) 高温暴露による温度サイクルによる影響の加速試験
(同一グレードの材料による評価)



特性値に有意な変化は見られず
(安定性に関する不確かさ 0)



特性値の決定

実測データは離散的



ユーザは任意の温度間での
平均熱膨張率や膨張量に
換算して使用

特性値を温度の関数 $\alpha(T)$ による表記

- ・最小2乗法での温度多項式近似による表式の決定
- ・実測データを十分な精度で再現
- ・次数を低く、区間数を少なく(十分な精度を確保できる範囲で)
- ・温度区間境界で2次温度微分係数まで連続

20 K-300 Kでの

最高次数:5、温度区間数:3での温度多項式 $\alpha(T)$ を決定

特性値の不確かさの決定

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{meas}}^2 + u_{\text{homo}}^2 + u_{\text{stab}}^2 + u_{\text{exp}}^2}$$

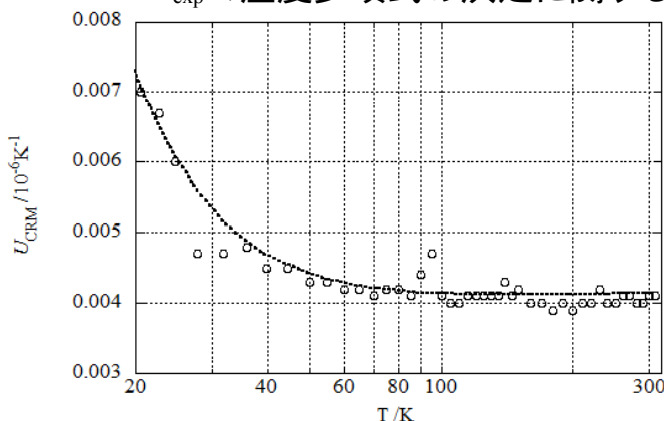
$$U_{\text{CRM}} = k \cdot u_{\text{CRM}}; k = 2$$

u_{meas} : 測定の不確かさ

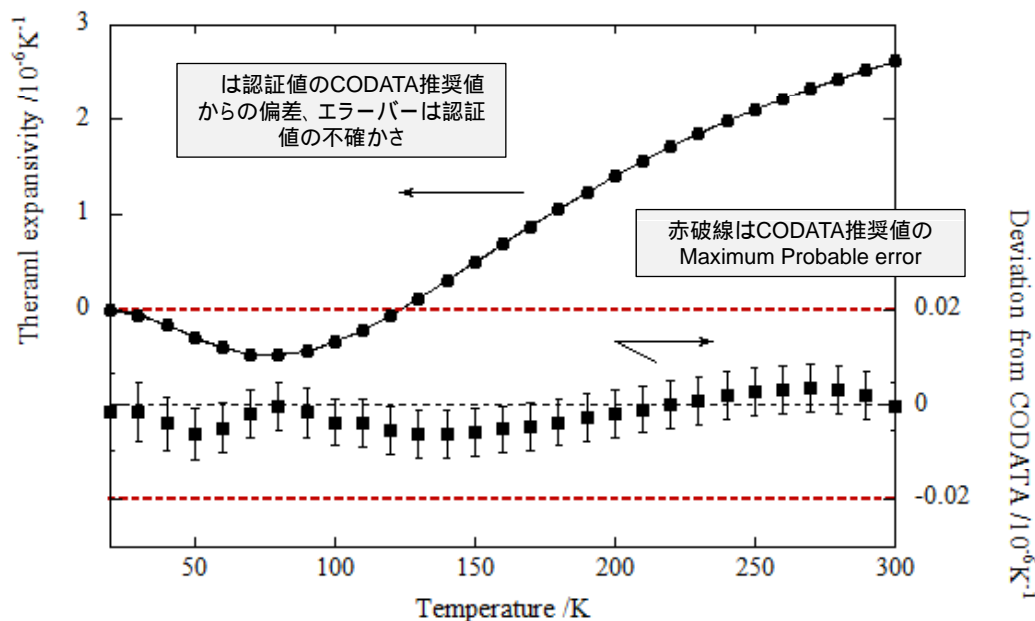
u_{homo} : 均質性に関する不確かさ

u_{stab} : 安定性に関する不確かさ

u_{exp} : 温度多項式の決定に関する不確かさ



CODATA推奨値との比較



- ・認証値はCODATAの推奨値とよく一致している。
- ・不確かさが小さく信頼性が向上している。

頒布用試験片 (頒布開始は来年度初めの予定)

頒布価格:

形状1:52,800円より

形状2:26,800円より



写真は形状2(10mmx10mmx30mm)のもの