

解説

真空材料研究における表面分析の応用

大塚芳郎

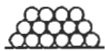

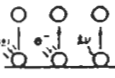
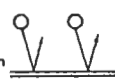

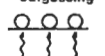


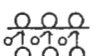
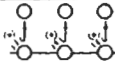

日本真空技術株式会社 筑波超材料研究所 〒300-26 つくば市東光台 5-9-7

新材料、新機能素子の創製における表面界面制御技術の高度化に伴い、また表面分析の観点からも極高真空の必要性が高まっている。極高真空を実現するには材料からの放出ガス速度を極力少なくする必要があるため、材料表面の処理法が工夫され、各種処理表面からの放出ガスの測定とともにAES、ESCA等を用いて表面状態が調べられている。ここでは、それらの表面分析を応用した研究のうち、真空材料として一般的に使用されているステンレス及びAl合金材料の最近の研究例を紹介する。

1. 序論

現在、新材料、新機能素子の創製における表面界面制御技術の高度化に伴い、また表面分析の観点からも極高真空の必要性が高まっている。すなわち、原子・分子レベルの表面加工、分析等を行う場合には、雰囲気圧を 1×10^{-10} Pa以下という極高真空に保ち、残留ガスによる試料表面の汚染、変質を防ぐ必要がある。真空容器内の到達圧力は材料表面から放出されるガス量とポンプの排気速度で決定されるため、極高真空を実現するには材料からの放出ガス速度を極力少なくし、 10^{-10} Pa \cdot m³/sm²以下とすることが必要とされている[1]。放出ガス量を低減するための主な手法を放出ガス源別にTable 1に示す[1]。吸着ガスを追い出す方法としては、熱エネルギーを与えて脱離させる方法(a)、荷電粒子の形で励起エネルギーを与え衝撃脱離させる方法(b)が行われている。表面を大気に暴露したときの吸着及び脱離のしやすさを制御する方法としては、表面を改質し、ガスの吸着量を少なくする方法(c)、表面層を活性ガスと反応させたり放電洗浄によるクリーニングする方法(d)があげられる。拡散に基づく放出ガスを低減する方法としては、材料を真空中で溶解したり(e)、あらかじめ高温でベーキングし、ガスの拡散放出を促進し溶存量を減少させる方法(g)がある。また、高温で使われる材料や、荷電粒子の存在する真空下では、材料に含まれる不純物(炭素)が表面に拡散し、吸着酸素や内部から拡散してきた酸素と結合し、COやCO₂として放出される場合があるが、この場合の放出低減化としては、放電洗浄による表面のクリーニング(g)や、表面改質により拡散バリアーを形成して拡散を阻止する方法(h)がある。

Table 1 Outgassing reduction of UHV materials[1]

Outgassing source	Outgassing reduction measures	
1. Adsorbed gases adsorption during air exposure 	(1) Stimulated desorption	(a) Thermally stimulated • Baking  (b) Particle stimulated • Ion (discharge cleaning) • Electron • UV 
	(2) Reduction of adsorption sites	(c) Surface modification • Precipitation and segregation • Coating  (d) Surface cleaning • Discharge cleaning • Reaction 
2. Dissolved gases diffusive outgassing 	Reduction of dissolved gases and impurities	(e) Vacuum melting 
		(f) High temperature prebaking 
3. Surface impurities diffusive outgassing 	(1) Reduction of impurities	(g) Surface cleaning • Discharge cleaning 
	(2) Diffusion barrier	(h) Surface modification • Surface reaction • Surface coating 

これらの手法をもとに、極高真空を得るために低ガス放出の材料、表面吸着の少ない材料の開発が行われており、真空材料の表面をどう処理(研磨方法、コーティング等)するかが重要となってきた。このような表面処理を施した材料の表面状態とガス放出の関係を解明すべく、ガス放出量の測定と表面分析とを組み合わせた研究が行われてきている。ここでは、真空材料として一般的に使用されるステンレス関連材料、アルミニウム合金関連材料を中心に表面分析を組み合わせた最近の研究例について紹介する。

2. ステンレス関連材料

ステンレス関連材料に関する研究例としては、ベーキングによる表面状態の変化に関する研究、研磨手法とガス放出特性を比較した研究、表面析出を利用して低ガス放出特性の表面を作成する試み等がある。

ベーキング関連の研究としては、表面状態と吸着ガスの熱脱離特性[2, 3]、ベーキングと大気開放の繰り返しによるガス脱離特性[4]、ベーキングによる表面状態の変化[5]、放出ガス速度に及ぼすベーキング温度の効果[1, 6]、大気中で加熱し表面酸化の効果[7, 8]、さらに、真空中で高温熱処理を行い、表面の微細構造と元素分布を調べた報告[9]や加熱処理表面をXPSで調べた例[10]がある。

SUS304鋼の電解研磨のみの試料と、この試料を真空中で1100Kに加熱した試料との吸着水の熱脱離特性を比較した研究[2]では、加熱した試料で水の放出ピークがやや低温側に移動するとともに、観察される量も一桁程度少なくなることが報告されている。水素の放出特性を見てみると電解研磨のみの試料では温度に対し指数関数的に増加しているのに対し、加熱試料では、低温域にピークが存在するのみで、温度上昇とともに増える傾向は示さない。これらの試料の表面近傍の元素組成を分析(AES)してみると、真空中高温加熱した試料では表面に硫黄とクロムが偏析しており、電解研磨試料では、少し内側にクロム酸化物が存在するのみで硫黄は観察されていない。これらの結果から、水は硫黄が偏析した表面には吸着し難く、また、水素は硫黄が偏析した表面によって拡散放出を阻害されていると結論している。

SUS304鋼の箔を試料として、加熱条件を変化させて処理し吸着ガスの昇温脱離特性を調べた研究[3]では、真空中で250℃から800℃まで加熱温度を変化させ、吸着ガスの脱離特性をAES分析結果と関連づけている。600℃加熱のものでは、表面のFe濃度が最小となっておりそれに対応して脱離ピークも小さくなっていた。

ベーキングによるステンレス鋼表面での元素偏析のようすをAESで調べている[5]が、高温ベーキングにより、クロム、鉄濃度は大きく変化する。また、この変化はベーキング方法によっても変わる。800℃のベーキングでは、硫黄の偏析が顕著である。この析出した硫黄はH₂Oの吸着に不活性であることも知られている[2]。

ステンレス鋼(SUS316L)を大気中で加熱し、表面を酸化させて放出ガス速度と表面酸化層の組成(AES、XPSによる分析)を関連づけている報告[6~8]もある。これによれば、大気中で酸化により表面に存在する炭素含有汚染物が大きく減少することでガス放出が低減されているとしている。この場合、大気中で酸化に引き続いてベーキングを行うことで表面のOH基を脱離させることが重要である。

真空中で高温熱処理(1050℃)を行い、表面の微細構造と元素分布を調べた例[9]では、SUS304について真空中で950℃、1050℃に加熱し、加熱後の表面をSEM観察し、深さ方向元素分布をAESで調べている。1050℃に加熱した試料では他の試料に比べ表面でのクロム、酸素の信号強度が強く、試料内部では酸素、炭素の信号強度が弱くなっている(Fig.1)。

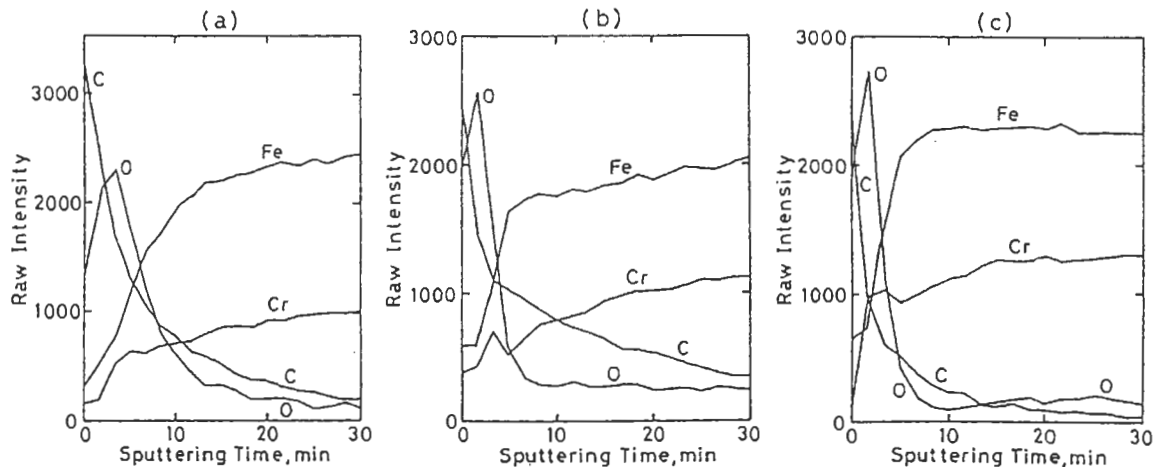


Fig.1 AES depth profiles. (a)As-received, (b)950°C-treated, and (c)1050°C-treated surfaces.[9]

電解複合研磨したSUS304Lを真空中で加熱処理し、その表面をXPSにて調べた報告では[10]、加熱温度により表面の元素組成が変化することを示している (Fig. 2)。加熱温度400℃で鉄、クロムのピーク強度の逆転が起こり、この傾向は600℃まで続く。750℃以上になると炭素のピーク強度が大きく減少し、硫黄が析出してくる。また、AESによる分析結果との比較も行っており、その違いについては、それぞれの元素に対する感度の差、およびオージェ電子と光電子の脱出深さによると推定している。

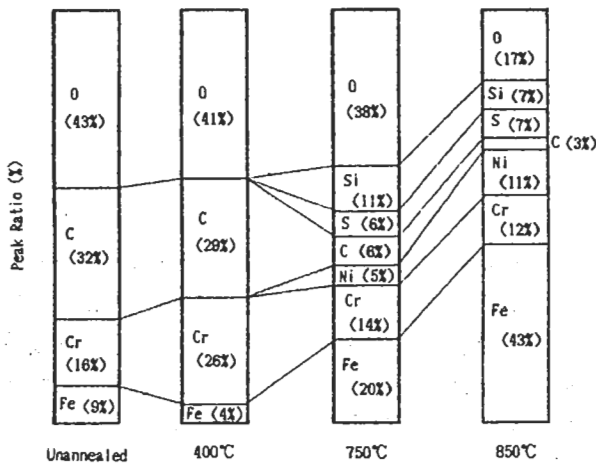


Fig.2 Annealing temperature dependence of surface composition of SUS 304L steel.[10]

表面研磨手法の研究としては、低ガス放出面作成を目的に、電解研磨処理を行った例[11, 12]、表面粗さ低減をねらって電解複合研磨処理を行った例[13, 14]、電解研磨と電解複合研磨を比較したり[15]、バフ研磨と電解研磨を比較した報告[16]等がある。

電解研磨と電解複合研磨を比較した報告[15]によれば、AES分析の結果、表面近傍での元素組成でクロムの量に違いがみられ、電解研磨処理の方が多いことが確認され、酸化膜厚は電解研磨処理の方が薄い結果となっている。元素組成、酸化膜厚で差がみられたものの、ベーキングなしでの排気特性ではあまり差がみられなかった。

バフ研磨と電解研磨を比較した報告[16]では、研磨後にベーキングも行って研磨のみの試料との比較も行っている。研磨処理のみと150℃ベーキング試料ではほとんど差がないのに対し、400℃ベーキングを実施すると水分脱離量が減少しており、表面にはクロム酸化膜が生成している。

バフ研磨、電解研磨、さらに真空中800℃で加熱処理を行い脱ガス処理を施したステンレス (SUS316L) 鋼について、各段階での表面近傍の元素組成を測定 (AES) が行われており、加熱することでクロムと鉄の酸化膜が生成されていることを報告している[17]。深さ方向でみるとこれらの酸化物のうち、鉄の酸化物は表面に限られており、クロムの酸化物はさらに深いところまで存在していた。

3. アルミニウム合金関連材料

アルミニウム合金関連材料でも、ステンレス材料と同様にガス放出の少ない表面処理が検討されている。代表的な表面処理として、EX加工[18, 19]、EL加工[20, 21]、電解研磨[22]、化学研磨[23]、化学洗浄[24]等が行われている。

切削法で低ガス放出の材料を得るために切削液を変えて行った検討[20, 21]では、エタノールを用いて行った場合 (EL加工)、良好な結果が得られることが報告されており、AES深さ方向分析によれば、この材料の表面酸化膜厚は自然酸化膜厚の数分の1に低減していた (Fig. 3)。

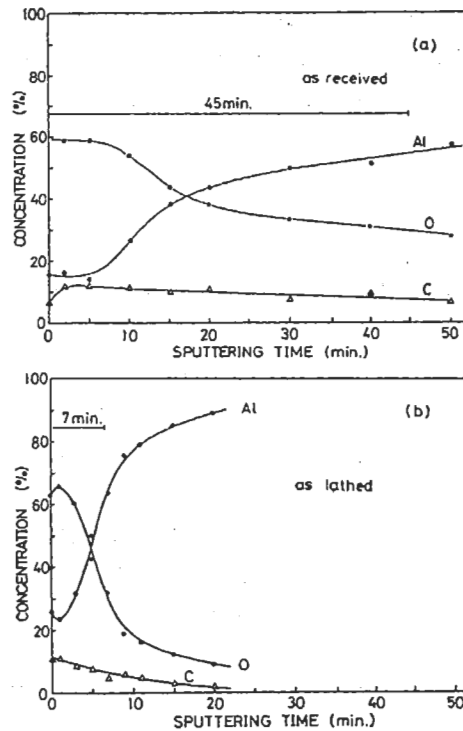


Fig.3 Auger electron spectroscopy depth profile of (a) as received and (b) as lathed with ethanol aluminum-alloy A6061. Percentages were calculated using the values of relative Auger sensitivities for each element.[20]

電解研磨法と乾式切削法を比較した研究[22]では、表面粗さの違い、表面近傍元素組成、元素の結合状態を調べている。AESによる深さ方向分析によれば、酸化膜の厚さは電解研磨法では乾式切削法に比べ約2倍の厚さ(11 nm)となっている。ガス放出速度をみると、電解研磨法により製作した真空容器のガス放出速度が大きくなっており、ガス放出速度と酸化膜の厚さを対応づけている。さらにXPSによる測定結果から判断して、湿式研磨法である電解研磨法では水酸化物を生成し酸化膜が厚くなり、乾式切削法では水酸化物の生成量が少なく酸化膜が薄くなったとしている。

化学研磨法を再検討した最近の研究[25]では、精密化学研磨と洗浄技術を組み合わせた処理法を開発している。この方法で処理した場合、AES深さ方向分析によれば電解研磨法に比べ酸化膜の厚さが薄い傾向を示している。この酸化膜の厚さの傾向を反映してガス放出量も少なくなっている。

4. 上記材料に表面処理(表面析出、コーティング等)を施した材料

(1) BN析出

材料表面からのガス放出が少ない材料としてBN析出ステンレス鋼が注目されており、昇温脱離特性が調べられている[26~31]。また、BNコーティングによる水素透過の抑制についても報告がある[32]。

表面にBNを析出させる手法としては、SUS304やSUS316Lステンレス鋼に窒素とホウ素を添加し、真空中で加熱するもので、これらの手法で析出させたステンレス鋼の表面の元素分布や深さ方向の元素分布がAESにより調べられている。さらにオージェスペクトル形状からBNの結晶相の評価も行っている。これは、B(KLL)、N(KLL)オージェスペクトルの形状の変化から判断しているもので、窒素の存在状態は表面偏析状態から、h-BNとの混合状態を経てh-BN単一相へと変化し、ホウ素はh-BNとして存在することが報告されている[28, 29]。また処理温度および処理時間と表面のB、N量の変化も調べられている[33]。それによると、BNの表面析出は約700℃以上で現れ、830℃付近で析出するBN量が最大となっている。処理温度を830℃にして処理時間を変えて調べると、1時間以上でほぼ一定となる。BN膜厚も1時間以上

ではほとんど同じ厚さとなっている。

窒素、ホウ素を添加しただけのステンレス鋼を加熱処理したものでは、表面が完全にBNだけで覆われず、覆われていない部分には硫黄が偏析している。それを防ぐためにセリウムを添加して硫黄の表面析出を抑制する試み[26, 27]や、他の添加元素の効果も調べられている[30]。セリウムを添加した例では、SUS304を真空中、1100Kで加熱したものをSAMで表面の元素分布を調べておりほぼ全面がBNで覆われていることを確認している。

以上の方法は、900K以上の高温での加熱処理が必要であるため、析出温度を低下させる手法も検討されており、析出表面の観察をAES、XPSにて元素分布と結合状態を調べている[34, 35]。この方法は、BNとSUS304の混合体皮膜を基板にコーティングした後、600Kでアニーリングするもので、アニーリングすることにより基板表面がBNでほぼ全面覆われていることをSAMで確認している。さらに、大気中に暴露した後、表面のオージェスペクトルをとり吸着の様子を観察し、図5のようにBNを析出したステンレス鋼は、酸素、炭素の吸着が非常に少ない結果を得ている(Fig. 4)。

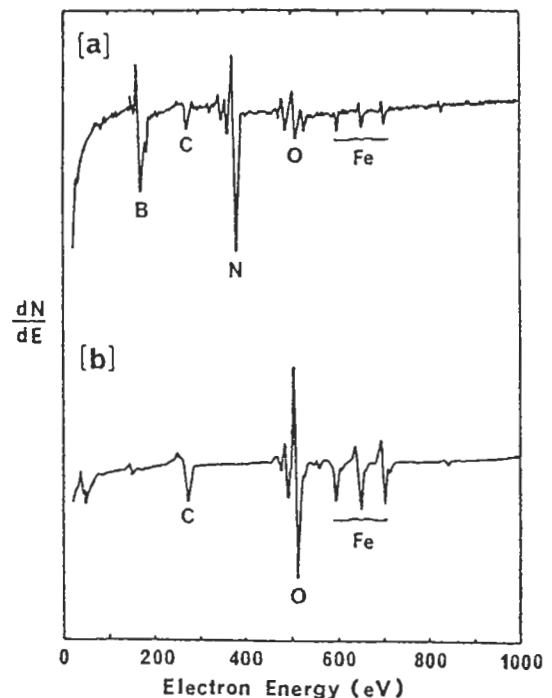


Fig.4 Auger spectra of SUS304/BN film(a) and SUS304(b) after exposure to air.[34]

(2) TiNコーティング

コーティングすることで放出ガス量を低減する試みは、BN析出の他にTiNコーティングも試みられている[36~38]。コーティング手法としてはHCD-ARE (ホローカソード蒸発源を用いた反応性蒸着) 法などがあり、AES、XPSによる分析が行われている。

(3) その他

その他のコーティングとしては、炭素膜[39]、クロム酸化膜[40]の例がある。炭素膜はECRプラズマで作成されており、XPS分析からグラフアイト状である。ガス放出速度はコーティングなしのものに比べ半分以下に減少している。クロム酸化膜の作成は、アルゴンと酸素の混合ガスを用いて低酸素ポテンシャル下での酸化処理で行っている。生成した膜はXPSで分析しており、酸素濃度によって膜を構成する鉄およびクロム酸化物の量が異なっている。クロムリッチな酸化皮膜を作成することでガス放出量(水素、水)が大幅に減少できることを報告している。

参考文献

- [1] 石川雄一, 尾高憲二, 上田新二郎, 蒲原秀明, 真空, 32, 444(1989).
- [2] 田中彰博, 藤田大介, 本間禎一, 真空, 28, 296(1985).
- [3] 石川雄一, 吉村敏彦, 高橋主人, 真空, 30, 284(1987).
- [4] 小口優子, 尾高憲二, 石川雄一, 真空, 31, 463(1988).
- [5] 石川雄一, 尾高憲二, 小口優子, 蒲原秀明, 真空, 31, 466(1988).
- [6] K. Odaka, Y. Ishikawa, and M. Furuse, J. Vac. Sci. Technol., A5, 2902(1987).
- [7] 石川雄一, 小口優子, 尾高憲二, 真空, 33, 507(1990).
- [8] 尾高憲二, 上田新二郎, 真空, 38, 783(1995).
- [9] 吉村長光, 安藤一郎, 佐藤智重, 足立幸子, 真空, 33, 525(1990).
- [10] 大野守史, 長戸路雄厚, 北野隆一, 真空, 32, 123(1989).
- [11] N. Yoshimura, T. Sato, S. Adachi, and T. Kanazawa, J. Vac. Sci. Technol., A8, 924(1990).
- [12] 稲吉さかえ, 谷内友希子, 斎藤一也, 三沢俊司, 塚原園子, 真空, 38, 784(1995).
- [13] S. Kato, M. Amano, K. Sato, and Y. Baba, J. Vac. Sci. Technol., A8, 2860(1990).
- [14] 加藤茂樹, 青野正和, 佐藤憲二, 馬場吉康, 真空, 34, 56(1991).
- [15] 渡部秀, 加藤茂樹, 白石明, 新岡勇三, 笹本哲司, 後藤栄一郎, 青野正和, 真空, 34, 51(1991).
- [16] 宮内昌明, 遠山晃, 広畑優子, 山科俊郎, 真空, 35, 267(1992).
- [17] 武藤厚俊, 広畑優子, 日野友明, 山科俊郎, 菊地俊雄, 大迫信治, 真空, 37, 173(1994).
- [18] 宮本正夫, 伊藤隆夫, 小牧昭二郎, 成島勝也, 石丸肇, 真空, 28, 87(1985).
- [19] M. Miyamoto, Y. Sumi, and S. Komaki, J. Vac. Sci. Technol., A4, 2515(1986).
- [20] 末光眞希, 宮本信雄, 真空, 29, 375(1986).
- [21] M. Suemitsu, T. Kaneko, and N. Miyamoto, J. Vac. Sci. Technol., A5, 37(1987).
- [22] 多井勉, 室尾洋二, 今野收, 真空, 33, 514(1990).
- [23] H. J. Halama and J. C. Herrera, J. Vac. Sci. Technol., 13, 463(1976).
- [24] A. G. Mathewson, J. P. Bacher, K. Booth, R. S. Calder, G. Dominichini, A. Grillot, N. Hilleret, D. Latorre, F. LeNormand, and W. Unterlerchner, J. Vac. Sci. Technol., A7, 77(1989).
- [25] 稲吉さかえ, 斎藤一也, 塚原園子, 石澤克修, 野村健, 金沢実, 真空, 38, 199(1995).
- [26] K. Yoshihara, M. Tosa, and K. Nii, J. Vac. Sci. Technol. A3, 1804(1985).
- [27] 吉原一紘, 土佐正弘, 新居和嘉, 真空, 29, 374(1986).
- [28] D. Fujita and T. Honma, J. Vac. Sci. Technol. A6, 230(1988).
- [29] 藤田大介, 潘俊徳, 本間禎一, 高頭竜雄, 雀部実, 真空, 32, 131(1989).
- [30] Y. Minama, A. Tohyama, and T. Yamada, J. Vac. Sci. Technol., A7, 1585(1989).
- [31] 藤田大介, 田中彰博, 本間禎一, 真空, 29, 360(1986).
- [32] 板倉明子, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 37, 240(1994).
- [33] 江畑明, 福井俊彦, 藤田大介, 本間禎一, 真空, 35, 271(1992).

[34] 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 33, 520(1990).

[35] 土佐正弘, 吉武道子, 吉原一紘, 真空, 34, 62(1991).

[36] 藤田大介, 本間禎一, 真空, 30, 458(1987).

[37] 尾上公正, 斎藤一也, 稲吉さかえ, 塚原園子, 真空, 34, 420(1991).

[38] 池田佳直, 斎藤一也, 稲吉さかえ, 塚原園子, 真空, 37, 232(1994).

[39] 加藤茂樹, 由利優, 大山等, 坂本雄一, 真空, 30, 280(1987).

[40] 宮内昌明, 遠山晃, 山田武海, 広畑優子, 山科俊郎, 真空, 34, 162(1991).

Application of surface analysis on investigations about vacuum component materials

OHTSUKA Yoshiro

Tsukuba Institute for Super Materials, ULVAC JAPAN, Ltd.,
5-9-7 Tokodai, Tsukuba, Ibaraki 300-26, JAPAN

The demand for extrahigh vacuum systems is increasing, especially in the field of surface analysis and thin-film preparation. It is important to reduce outgassing from the surface, for realizing extrahigh vacuum systems. Many investigations have been carried out about the surface treatment of various materials. And these materials have been characterized by the surface analysis methods, AES, ESCA, etc., as well as measurements of the outgassing rates. In this report, examples of application of surface analysis are introduced on investigations about stainless steels or aluminum alloys which are commonly used to build vacuum chambers and components.