チタン系真空材料の表面キャラクタリゼーション

宗山 悦博^{*1}・竹田 将利^{*1}・國重 敦弘^{*1}・中川 浜三^{*1}・白水 啓太^{*1}
二井 裕之^{*1}・栗巢 普揮^{*2}・山本 節夫^{*2}・松浦 満^{*2}

Characterization of the Surface Oxide Layer Formed on a Titanium Alloy Material for Ultrahigh Vacuum

Etsuhiro MUNIYAMA^{*1}, Masatoshi TAKEDA^{*1}, Atsuhiko KUNISHIGE^{*1},
Hamazou NAKAGAWA^{*1}, Keita SHIROUZU^{*1}, Hiroyuki NII^{*1},
Hiroki KURISU^{*2}, Setsuo YAMAMOTO^{*2} and Mitsuru MATSUURA^{*2}

^{*1}UBE Scientific Analysis Laboratory, Inc, 1978-5 Kogushi, Ube, Yamaguchi 755-8633, Japan

^{*2}Department of Advanced Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University,
Ube Yamaguchi 755-8611 Japan

(Received May 12, 2006, Accepted October 14, 2006)

The surface oxide layer of a titanium alloy treated by mechanochemical polishing (MCP) was characterized using a scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), atomic force microscope (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), auger electron spectroscopy (AES) and secondary ion mass spectrometry (SIMS). The results showed that surface oxide layer was amorphous titanium oxide and had about 5 nm thickness. At the interface between surface oxide layer and substrate, there was a region of high hydrogen concentration. In the same region, the Ti-F chemical component was found. It seems that this interface layer acts as a barrier for the bulk hydrogen diffusion, and gives low hydrogen concentration at the surface layer resulting in the low outgassing property in the titanium materials.

1. はじめに

半導体材料や機能性材料、カーボンナノチューブに代表されるナノテク材料などの先端材料の研究分野では、材料の評価のため多くの分析装置、特に電子顕微鏡や表面分析装置による様々な分析評価が必須となっている。これらの分析装置はいずれも 10^{-6} Pa以下の圧力に到達する超高真空機器であり、材料の表面数原子層領域の分析評価に用いられるが、分析の妨害となる材料の表面汚染や表面変質を最小にするため、 10^{-6} Pa以下のさらに低い圧力が求められるようになってきた。

真空装置の到達圧力を低減するためには、装置を構成する材料からの放出ガスを極限までに抑える必要がある。最近、新たな真空材料としてチタンが注目されるようになり、その真空特性を調べる研究が進められているが、真空性能の向上には特に表面処理が重要であることが報告されている¹⁻⁵⁾。

筆者らは、メカノケミカル研磨 (MCP) 処理で真空特性の顕著な向上が認められる高強度低合金チタン (KS100: 神戸製鋼所製) について、MCP 処理に伴う表面の状態変化を調べ、表面に形成される酸化膜のキャラクタリゼーションを行ったので、その結果について記述する。

2. 実験方法

純チタンは軽量・高強度・小熱膨張率・完全非磁性・高耐熱性などの特徴を持っているが、チタン合金 KS100は Ti マ

トリックスに O, Fe をそれぞれ0.35 wt.%含む組成で、純チタンに比べ高い硬度を有している。分析試料は未処理ならびに MCP 処理した高強度低合金チタン板 (サイズ: 10 mm × 10 mm × 1 mm^t) を準備し、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線回折 (XRD)、オージェ電子分光 (AES)、X 線光電子分光 (XPS)、二次イオン質量分析計 (SIMS)、飛行時間型二次イオン質量分析計 (TOF-SIMS) などを用いて表面のキャラクタリゼーションを行った。

3. 表面のキャラクタリゼーション

3.1 表面形状

高強度低合金チタンの SEM ならびに AFM の結果を Fig. 1 に示す。未処理品の表面粗さは Ra 100 nm 程度であり、サブミクロンの凹凸が全面に見られるが、MCP 処理品では Ra 1 nm 程度で、表面凹凸が除去された鏡面仕上げになっていることが分かる。しかし、表面粗さによる表面積増加率 (SAD) は MCP 処理品で0.1%程度であり、未処理品でも5%程度であることから、表面積については両者で大きな相違は無いものと考えられる。

3.2 表面組成・汚染

高強度低合金チタンのオージェスペクトルを Fig. 2 に示す。未処理品、MCP 処理品ともに表面には、Ti, O, C が強く検出されており、その他、MCP 処理品には Na, P が、未処理品には Fe が僅かに認められる。これより、表面のチタンは酸化されているものと考えられ、同時に測定した XPS の結果からもチタンは TiO₂ の状態であることが分かった。表面に検出された C は有機物汚染と考えられ、Na, P は MCP 処理の残留成分によるものと考えられる。

* 平成17年12月16日 日本真空協会中国研究例会で発表

^{*1} ㈱ UBE 科学分析センター (〒755-0067 山口県宇部市大字小串1978-5)

^{*2} 山口大学工学部 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)

Fig. 1 SEM and AFM micrographs of the titanium alloy: (a) MCP treated, (b) untreated.

Fig. 2 AES and Ti2pXPS spectra of the titanium alloy: (a) MCP treated, (b) untreated.

3.3 表面膜の構造・組成

高強度低合金チタンの断面 TEM 写真を Fig. 3 に示す。図中にナノビーム電子線回折像 (NBD 像) も併せて示した。

断面 TEM 写真・NBD 像より、表面に見られる層は非晶質の酸化チタンであり、その厚さは MCP 処理品で約 5 nm、未処理品で約 8 nm と観察された。

3.4 表面膜の深さ方向の分析

一般に、真空ベーキングが十分に施され、超高真空領域に到達した場合の真空材料からの放出ガスの主成分は水素であ

り、これは材料内部に固溶している水素原子の拡散放出によるものと考えられている⁶⁾。材料の表面処理による表面酸化層の形成が水素ガス放出の低減に大きく寄与していると考えられるので、材料中の水素に注目し、SIMS 分析を行った。

最初に高強度低合金チタンの定性分析を行ったところ、チタンや酸素以外にフッ素が強く検出されることが分かった。このフッ素は高強度低合金チタンの製造工程（酸洗浄や MCP 処理プロセス）で導入されたものと考えられる。そこで、SIMS によるフッ素、水素、酸素のデプスプロファイル測定を行い、その結果を Fig. 4 に示す。図中に水素の 2 次イオン像（元素マッピング）の結果も併せて示した。

フッ素、酸素は表面層に非常に強く検出されたが、試料間では大きな違いは見られなかった。水素は、試料間で表面層近傍でのプロファイルに違いが見られ、未処理品の方が内部側で水素が多く存在しているものと考えられた。また、水素は均一分布ではなく、粒界程度の大きさの偏析が認められた。これより、チタン材料内での水素の挙動は粒子の結晶方位に強く影響されているものと推察される。

試料の表面層について、さらに詳細な情報を得るため、TOF-SIMS を用いてポジティブイオン種 (H^+ , OH^+ , TiH^+ , TiO^+ , TiF^+) のデプスプロファイル測定を行った。その結果を Fig. 5 に示す。

OH^+ , TiH^+ , TiO^+ のデプスプロファイルは MCP 処理品、未処理品間で大きな違いは見られないが、 H^+ と TiF^+ については顕著な違いが見られ、リニア表示 (Fig. 6, 7) することで、MCP 処理品の表面層と基板との界面近傍で H^+ と TiF^+ が極大分布していることが分かる。この領域は

Fig. 3 Cross-sectional TEM micrographs and diffraction patterns of the titanium alloy: (a) MCP treated, (b) untreated.

Fig. 4 SIMS depth profiles of H^- , O^- , F^- and secondary ion images of H^- in the titanium alloy: (a) MCP treated, (b) untreated.

Fig. 5 TOF-SIMS depth profiles of H^+ , OH^+ , TiO^+ , TiH^+ and TiF^+ in the titanium alloy: (a) MCP treated, (b) untreated.

1~2 nm 厚の非常に薄い領域であり、以後、この領域を界面層と表記する。

MCP 処理品の水素は表面膜内には少なく、この界面層に局在していることから、MCP 処理により界面層に水素を含む化合物や欠陥が形成されるものと考えられる。TiF⁺ も H⁺ と同様な分布を示しており、さらに XPS 測定によりフッ素はフッ化物の状態と考えられることから、この界面層には、チタンとフッ素が結合した成分の存在が示唆される。また界面層より深い領域でも水素は分布しており、それは TiH⁺ の分布に対応していることから、金属格子内の水素に由来すると考えられる。すなわち水素の分布が境界層で大きく、表面膜で小さいことから、真空排気によりチタンでは表面近傍において水素の低濃度状態が実現され、これが低ガス放出を与えるものと考えられる。しかしながら、このチタンのガス放出機構については、界面層やさらに深部に溶存した水素の拡散や表面近傍の水素の挙動について、さらなる研究が必要である。

4. ま と め

高強度低合金チタン (KS100: 神戸製鋼所製) について、

Fig. 6 Overlay of TOF-SIMS depth profiles of H^+ and TiH^+ in the titanium alloy: (a) MCP treated, (b) untreated.

Fig. 7 Overlay of TOF-SIMS depth profile of TiF^+ in the titanium alloy: (a) MCP treated, (b) untreated.

MCP 処理に伴う表面の状態変化を調べ、表面に形成される酸化膜のキャラクタリゼーションを行った。

- (1) 未処理品, MCP 処理品の表面粗さはそれぞれ Ra 100 nm, Ra 1 nm 程度であり, ミクロ的な凹凸に違いが見られたが, 表面粗さによる表面積の増加は僅かであった。
- (2) 未処理品, MCP 処理品ともに表面には有機物汚染と考えられる C が検出され, 表面のチタンは酸化された状態であることが分かった。また, 試料表面にはチタンの結晶粒子の配向が認められた。
- (3) 断面 TEM 観察より, 未処理品, MCP 処理品ともに表面には非晶質のチタン酸化膜が認められ, その厚さは MCP 処理品で約 5 nm, 未処理品で約 8 nm と観察された。
- (4) SIMS 分析より, 水素は未処理品の方が内部側で多く存在しており, 水素のマッピングより, 粒界程度の大きさの偏析が認められた。チタン材料内での水素の挙動は粒子の結晶方位に強く影響されるものと考えられた。
- (5) TOF-SIMS 分析より, MCP 処理品では表面層と基板との界面近傍で H^+ と TiF^+ に極大分布が見られ, MCP 処理で界面層に水素を含む化合物や欠陥の形成が考えられた。この界面層にはチタンとフッ素が結合した成分の存在が示唆された。この界面層は MCP 処理品に特徴的に認められた。

〔文 献〕

- 1) M. Minato and Y. Itoh: J. Vac. Sci. Technol., **A13** (1995) L10.
- 2) 森本佳秀, 竹村 厚, 室尾洋二, 魚田雅彦, 佐藤吉博, 齊藤芳男: 真空, **45** (2002) 665.
- 3) H. Kurisu, T. Muranaka, N. Wada, S. Yamamoto, M. Matsuura and M. Hesaka: J. Vac. Sci. Technol., **A21** (2003) L10.
- 4) 栗巢普揮, 山本節夫, 松浦 満, 部坂正樹: 電子材料 9月号 (2005) 26.
- 5) 伊藤好男, 湊 道男: 真空, **40** (1997) 248.
- 6) Y. Strasser: Shinku, **12** (1969) 389.