ステンレス鋼の放出ガス速度の低減*

——ベーキング温度，履歴の効果——

石川 雄一**・尾高 憲二**・上田 新次郎**・蒲原 秀明**

(受付1988年12月13日，掲載決定1989年2月10日)

Reduction of Outgassing from Stainless Steels with special references
to Baking Temperature and Baking History

Yuichi ISHIKAWA, Kenji ODAKA,
Shinjiro UEDA and Hideaki KAMOHARA

(Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kandatsu-machi, Tsuchiura-shi)

(Received December 13, 1988, Accepted February 10, 1989)

Reduction of outgassing from stainless steels by baking is examined as a function of baking temperature and previous baking history. The effect of baking and prebaking temperature and subsequent air exposure on the outgassing reduction is discussed in terms of the changes in the surface compositions determined by Auger electron spectroscopy and in the desorption characteristics of adsorbed gases by thermal desorption spectra.

The significance of the surface change in the outgassing reduction is pointed out. The surface compositional changes cannot fully explain the outgassing reduction and the changes in the structure and thickness of the surface oxide layer must be taken into account. This surface oxide layer is suggested to play a critical role in determining the desorption characteristics of adsorbed gases from the surface.

This surface oxide layer also contributes to the outgassing reduction during the repeated air exposure/baking cycles. Full characterization of the surface oxide layer may result in more effective process of outgassing reduction leading to the establishment of extreme high vacuum technique.

1. 緒 言

最近新材料，新機能素子の創製における表面界面の制御技術の高度化に伴い，そのキーテクノロジーとして真空技術の飛躍的向上が望まれている。すなわち現状の超高真空から 10^{-10} Pa 以下の極高真空の実現が強く要請されている¹⁾。

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非常に低くし，

10^{-10} Pam³/sm² 以下とすることが必要である。Table 1 は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まとめたものである。(1)の励起脱離はエネルギーを与えて吸着ガスを追出す方法である。(a)は表面に吸着したガスに熱エネルギーを与え，脱離させるもので，従来から超高真空装置で行われているベーキングがその代表的なものである。こうした励起エネルギーを荷電粒子の形で与え，吸着ガスを衝撃脱離させる方法が(b)に示す粒子励起脱離である。このうち良く知られたものにイオンを用いる放電洗浄がある。一方(2)に示す表面不活性化は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で，(c)のように表面を改質し，ガスの吸着量を少なくするものと，(d)のように表面層を活性ガスとの

* 昭和62年3月高エネルギー物理学研究所研究会，昭和62年6月日本金属学会シンポジウム及び昭和63年11月応用物理学学会シンポジウムで講演

** 朝日製作所機械研究所（土浦市神立町）

Table 1 Outgassing reduction of UHV materials

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

反応や放電洗浄によりクリーン化し、吸着量を減らすものがある。材料からの放出ガス速度は表面でのガス分子の吸着や脱離の特性に影響されると考えられるため、材料の表面状態を制御することは低放出ガス速度の表面を得る上で極めて重要である。ステンレス鋼ではBN皮膜の表面析出^{2,3)}、アルミニウム合金では酸化皮膜⁴⁾による制御が試みられている。またクリーン化の試みとしてはステンレス鋼のベーキング中でのNOによる酸化処理⁵⁾や放電洗浄⁶⁾が行われている。つぎに内部からのガスの拡散に基づく放出ガスを低減する方法を(e)と(f)に示す。これらは材料を真空中で溶解、または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(主に水素)を減少させるものである。一方高温で使われる材料や荷電粒子の存在する真空中では材料に含有される不純物(主に炭素)が表面に拡散し、吸着酸素や内部から表面に拡散してくる酸素と結合し、COやCO₂として放出される。こうした放出を低減するには、(h)に示すように表面改質により拡散バリアーを形成し、拡散を阻止する方法や(f)に示した高温での予備ベーキングや(g)に示す放電洗浄により表面層をクリーン化し、不純物量を低減することが有効である。ステンレス鋼では表面酸化によるバリアーの形成がよく知られている^{7,8)}。

さてステンレス鋼からの放出ガス速度はベーキング条

件及び前以ての真空処理の履歴により大幅に変化することが知られている⁹⁾。一般にベーキング温度は吸着ガスの脱離速度や固体内の拡散速度が温度の逆数と指数関数的な関係にあるため、脱ガスという観点から高いほど良いとされているものの、この温度と放出ガス速度、さらには真空処理の履歴と放出ガス速度の間には明確な一般的関係は与えられていない¹⁰⁾。特に繰り返し大気開放とベーキング処理を施した場合の履歴としてのベーキングを施した場合には、単なるガスの拡散放出や熱的励起による放出のみでなく、ガス分子の吸着、脱離特性に強く影響するステンレス鋼の表面状態に変化が起きているものと考えられる¹⁰⁾。本報ではステンレス鋼の放出ガス速度に関する筆者らの研究^{11~18)}から得られた結果を基に従来の研究結果を整理し、放出ガス速度に及ぼすベーキング温度の効果を明らかにしようとしたものである。ベーキング温度と吸着・脱離特性ならびに表面状態の関係を調べることによって放出ガス速度低減のメカニズムが明らかにされれば、現在要請の高まっている極高真空の実現に応える一層有効な放出ガス速度低減方法を見出す手がかりになると考えられる。

2. 実 験

放出ガス速度は小型の試験容器(外径250 mm, 高さ500 mm, 内表面積約0.5 m²)と排気系の間にコンダクタンス 2.9×10^{-3} m³/s (290 K, N₂換算)のオリフィスを設け、容器と排気系間の圧力差を測定し、コンダクタンスと圧力差の積から求めた。排気にはターボ分子ポンプ(排気速度0.33 m³/s, 到達圧力 3×10^{-8} Pa), また圧力測定にはスピニングロータゲージを基準真空計として比較校正したスード型のBayard-Alpert型真空計(B-Aゲージ)を用いた¹⁵⁾。試験容器は真空アーク再溶解を行ったSUS316L鋼製を主体とした。化学成分は16.37% Cr, 12.23% Ni, 2.22% Mo, 0.010% C, 0.40% Si, 1.96% Mn, 0.010% P, 0.005% Sである。内表面はパフ研磨後、電解研磨を行い鏡面仕上げとした。

表面状態のベーキングによる変化は、オージェ電子分光(Auger Electron Spectroscopy: AES)で組成を、昇温脱離スペクトル(Thermal Desorption Spectroscopy: TDS)で吸着ガスの脱離特性を求めて検討した。これら表面状態の測定には試験容器と同一素材を圧延し作製した厚さ50 μmのSUS316L鋼箔または市販のSUS304鋼箔を用いた。

AES分析には試料箔をアセトンで脱脂後、以下の2種類の異なるベーキングを行った。まず真空中(ベース圧力 10^{-5} Pa台)で加熱し、冷却後大気中に取り出してAES分析装置に入れて分析を行った。この試料を入れ

Fig. 1 Effect of the repeated baking and air exposure on the reduction of outgassing from the vacuum remelted 316 stainless steel ($t=0$ represents the time when the baking heater is turned off).

る際に AES 装置全体を大気開放するため、試料を入れてから 150°C で 12 時間のベーキングを行って、ベース圧力を 10^{-8} Pa 台としてから分析を行った。2 番目は AES 装置内で電子衝撃加熱し、冷却後分析を行った。加熱温度は $450\sim 800^{\circ}\text{C}$ の範囲で加熱時間は 2 時間である。使用した AES 分析装置はアルバックファイ AQM808 である。

TDS 測定は所定のベーキングを行った箔を昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 800°C まで昇温し、その時の B-A ゲージの圧力変化と四重極質量分析計 (Quadrupole Mass Spectrometer: QMS) のイオン電流値の変化から求めた。昇温は直接通電により行った。排気速度はオリフィスを取り付け、 $0.03\text{ m}^3/\text{s}$ に規定した。装置の内容積は約 0.012 m^3 であり、時定数は $0.4/\text{s}$ となる。2.5 時間の排気で常に 7×10^{-5} Pa 以下の圧力に、また 150°C 、12 時間のベーキングで 4×10^{-7} Pa 以下の圧力が得られた。

3. 実験結果と考察

3.1 繰返しベーキングの効果

繰返しのベーキングと大気開放の効果及び放出ガス速度測定直前に施したベーキング温度 (以後 in situ ベーキングと呼ぶ) の効果を検討する。まず 1 例として 150°C ベーキングによる放出ガス速度低減の効果を Fig.

Fig. 2 Residual gas spectra during baking and air exposure cycle.

1 に示す¹¹⁾。これは、図中の数字の順に 6 回繰返したベーキングの後の放出ガス速度である。①②③はそれぞれ 24, 10, 8 時間のベーキング後で、途中に大気開放を行っていない。また④⑤⑥は 14, 17, 9 時間のベーキング後で、ベーキング前にそれぞれ 199, 1, 1 時間の大気開放を行った。各ベーキング後、容器の温度の低下とともに放出ガス速度は急激に減少するが、室温になった後約 14 時間で放出ガス速度の減少は非常に緩やかになり殆ど一定値となった。この値をベーキング後の放出ガス速度 q_{AB} と呼ぶことにする。①②に比べ、③の q_{AB} は殆ど減少していない。ところが一度大気開放した後の④では q_{AB} が大幅に減少している。この後大気開放、ベーキングを繰り返しても q_{AB} は殆ど減少しなかった。これはベーキングと大気開放の繰返しにより容器がいわゆる枯れた状態になったためと考えられる。

Fig. 2 に放出ガス速度の変化に対応した残留ガススペクトルを示す。枯れに拘らずベーキング前(a)は H_2O ($m/e=18$) が大部分で、 H_2 (2), CO (28), CO_2 (44) は H_2O の数分の 1 から 10 数分の 1 である。ベーキングを行い放出ガス速度が $10^{-9}\text{ Pam}^3/\text{sm}^2$ 台になると(b), H_2O と CO がほぼ等しくなり、 H_2 と CO_2 はこれらの数分の 1 程度となる。さらにベーキングと大気開放の繰返しにより数 $10^{-10}\text{ Pam}^3/\text{sm}^2$ の枯れた状態になると(c), H_2O と CO はさらに小さくなり、 H_2 に近づいていく。この領域では Q マスからの放出ガスが無視できなくなり、残留ガス成分の正確な測定は期待できないが、枯れの状態に拘らず残留ガスは H_2O , CO , H_2 が主成分であり、特に顕著な違いはみられないようである。

このように大気開放後の 4 回目のベーキングによって q_{AB} が大幅に減少したことはベーキングの作用として表面に吸着したガスに熱エネルギーを与え、脱離を促進することや溶存ガスの拡散放出を促進することのみを考えたのでは説明できない。容器の表面状態が変化して放出ガス速度の小さい状態が形成されたと考えるのが妥当で

Fig. 3 Effect of baking temperature on the outgassing rate of the intermediately and thoroughly degassed stainless steels.

ある。このときベーキングとともに大気開放が大きな役割を果たしており、両者の組合せが表面改質の作用を有するものと考えられる。したがってベーキング温度の効果を議論する場合には q_{AB} が枯れた状態であるのか、未だ枯れていない状態かを区別する必要がある。

Fig. 3 はこれまで報告されている主な放出ガス速度のデータ^{7,9,11,20~23)}を1回目のベーキングの未だ枯れていない状態(○印)とベーキングを繰返し行いかなり枯れた状態(△印)とに分けて、ベーキング温度に対して整理したものである。黒く塗りつぶした記号は水素の放出ガス速度で、白抜きは窒素換算の放出ガス速度である。枯れたか否かに拘らず、ベーキング温度が高くなるにつれて放出ガス速度は低くなっている。水素の放出ガス速度を窒素換算するとこの傾向はよりはっきりする。ここでベーキング温度の効果は表面に吸着したガスや表面近傍に吸収されたガスの脱離放出を促進すること、さらには内部に含まれているガスの拡散放出を促進することと考えられており、温度が高いほど脱ガス効果が大きくなることは、脱離及び拡散速度が温度の逆数と指数関数的な関係にあることから当然うなづける。また Achard らは²⁴⁾SUS316L+N のベーキング温度を150~600°C の範囲で変えて、電子及びイオン衝撃脱離における H_2 、CO、 CO_2 、 CH_4 の脱離収率を求めている。そしていずれのガスの脱離収率もベーキング温度の上昇とともに1~2桁の範囲で低下することを見出し、その結果をオージェ電子分光で決定した表面組成のベーキング温度依存性に関連させようと試みた。しかし特に顕著な関連は認められず、温度依存性は表面酸化物質層に吸収されているガスの拡散放出による脱ガス効果によるものと結論している。しかしこうした脱離、拡散放出による脱ガスの効果

(a)

(b)

Fig. 4 (a) Auger spectra for the thoroughly degassed states. (b) Auger spectra for the intermediately degassed states.

に加えて“枯れ”の現象に関与している表面状態の変化による影響も考える必要がある。

Fig. 3 において (v) と記しているのは真空溶解材で、同じベーキング温度で他の材料に比べて1/5以下の低い

値を示しており、真空溶解による溶存水素量の低減効果（通常 4~8 ppm 存在しているものが、1 ppm 以下となる）が十分認められる。

ベーキングと大気開放の繰り返しによる表面状態の変化を調べるため、オージェ電子分光（AES）を用いて表面組成の変化、そして昇温脱離スペクトル（TDS）を測定して吸着ガスの脱離特性を検討した。Fig. 4 に (a) SUS316L の枯れた状態、(b) 枯れていない状態の AES スペクトルを示す¹¹⁾。ここでベーキングの最高温度は 150, 250, 450°C と変化させてあるが、AES 測定を行う際のベーキングはいずれも 150°C、12 時間である。150, 250°C では Cr ピークはみられず、C, O, Fe ピークのみが明らかであり、また 150°C と 250°C の間に特に差はみられない。そして 450°C になると Cr のピークが顕著になり、その代わり Fe ピークが減少する。また C と O のピークには殆ど変化がない。AES 測定を行う際のベーキング温度を 100~900°C の範囲で変化させた例 (SUS316L+N) でも、300°C まではスペクトルに殆ど変化がなく、400~500°C の加熱で Cr のピークが現われ、Fe と O が減少することが報告されている²⁴⁾。

つぎに (a) と (b) を比べると同一ベーキング温度間には殆ど差がみられない。またスパッタリングによる深さ方向の組成分析結果でも殆ど差はみられなかった。これは表面組成は同一温度でのベーキング—大気開放の繰り返し

返しでは変化しないことを示しており、放出ガス速度の変化は表面酸化層の構造や厚さの変化によるものと考えられる。ここで表面酸化層の厚みは O の深さ方向プロファイルから判断すると 150°C でも 250°C でも殆ど変化しないが、スパッタ速度は表面層の酸化状態に依存すると考えられるため、今後検討する必要がある。

この表面層の酸化状態を検討するため、X 線光電子分光（XPS）スペクトルを測定した。Fig. 5 に最高ベーキング温度 450°C で枯れていない場合と枯れた場合の XPS スペクトルを示す。スペクトルには殆ど違いはみられず、いずれも Cr_2O_3 を主体とし、Fe の酸化物が少量存在している状態を示している。しかし Fig. 6 に示すように Ar スパッタ後の深さ方向での Fe_{2p} に対する Cr_{2p} と O_{1s} の相対強度分布は枯れた場合はスパッタ時間（~5 分）に対して殆ど変化しないのに対し枯れていない場合は 1 分のスパッタで急激に減少している。また $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ の束縛エネルギーは枯れた場合は表面から深さ方向にかけて一定であるのに対し、枯れていない場合は減少傾向を示した。従って、Fe の酸化物は枯れていない場合は表面では主に 3 価で存在し、深さ方向にかけて 2 価が増加する。また枯れた場合は表面から深さ方向にかけて 2 価と 3 価が混在しているものと推定される。しかしこの僅かな違いが大きな放出ガス速度の違いを生み出すとは考え難く、今後表面酸化層の構造や厚さについてより詳細に検討する必要がある。

また表面酸化層の構造の違いはガスの吸着状態及び脱離特性に影響を与えると推定される。これを確認するために TDS により吸着ガスの脱離特性を調べた。 H_2O ($m/e=18$) の脱離スペクトルの変化のベーキング—大気開放繰り返し数依存を Fig. 7 に示す¹⁸⁾。長時間ベーキング①よりも、一度大気開放をした②の方が、明らかに 430°C 付近のピークが低くなっている。また②から

Fig. 5 Comparison of XPS spectra of the 316L stainless steel surface with different degassed states.

Fig. 6 Comparison of relative photoelectron intensity distribution for the 316L stainless steel surface with different degassed states.

④, また③から⑤とベーキングと大気開放の繰り返しにより吸着量が減少している。②から④への脱離スペクトルの変化は250°C付近より低温ではわずかな減少であるが, 高温側ではかなり大きい減少を示す。③から⑤への変化は, 高温ピークでもわずかである。これは, H_2O の吸着状態がベーキングと大気開放の繰り返しにより徐々に安定化していくためと思われる。Fig. 8にこれら①～⑤の各段階での H_2O の脱離スペクトルとその前段階の脱離スペクトルの差を表わす。[②-①] についていえば, プラス側は1回目の大気開放による吸着の増加を, マイナス側は減少を表わしている。すなわち, 大気開放により, 低温側での吸着量は増加するものの, 高温側ではかえって減少することを示す。また, [③-②] は, 2回目の150°Cベーキングによる吸着の増減を表わすことになる。[③-②] と [⑤-④] を比べると, 300~400°Cを除いて同じような増減の傾向を見ることができる。2回目のベーキングによって300~400°Cの吸着状態に何らかの変化が生じたものと思われる。また, ③と⑤の脱離スペクトルの差がわずかなものであることから明らかに, [④-③] と [⑤-④] の曲線は丁度符号を変えた形で対応することから, 吸着と脱離に対する表面の安定化という傾向をより明確に表わしている。

このように, ベーキング及び大気開放の繰り返しにより, 気体分子の吸着は, 吸着サイトの減少を伴って安定化する。この吸着量の減少と安定化といった現象は, 放出ガスの挙動(「枯れ」と良く一致している。すなわち「枯れ」という現象は気体分子の吸着状態の安定化に対応するものである。この安定化した吸着状態は表面酸化層の安定化によるものと考えられる。表面酸化物の主体は Cr_2O_3 と考えられ, これに少量の Fe 酸化物が混在した状態と予想されるが, これらのどのような変化が H_2

Fig. 7 The effect of the repeated baking and air exposure on TDS of H_2O ($M/e=18$) from the 304 stainless steel surface.

O の吸着状態や吸着量の変化にどう結びついているのかは不明である。

3.2 過去のベーキングの効果

真空容器がこれまでに受けたベーキングの影響は内部の溶存ガスや不純物の拡散放出に加えて, 表面状態の変化に対しある程度のメモリー効果があると考えられる。

Fig. 9はその履歴としてのベーキングの最高温度に対して放出ガス速度を整理した結果である¹³⁾。ここでこの放出ガス速度を得た際の in situ ベーキング温度は横軸の温度と同じか, またはそれ以下であるが, すべて同一のベーキング温度ではない。また最高温度でのベーキング時間は800°C以上のものは2~3時間, 450°C以下のもの

Fig. 8 Differential TDS of H_2O ($M/e=18$) in the sequence of the repeated baking and air exposure from the 304 stainless steel surface.

Fig. 9 Effect of prebaking temperature on outgassing rate of stainless steels.

Fig. 10 AES spectra of 304SS as a function of baking treatment (I). (Baked at indicated temperatures for 2 h and exposed to air followed by 150°C baking for 12 h prior to the analysis.)

は24時間以上となっている。ここでも Fig. 3 と同様に放出ガス速度の温度依存の傾向が見られる。SUS316L 真空溶解材を最高温度150~450°Cでベーキングを行い、その後いずれも150°Cで in situ ベーキングを行った場合のデータをみると (v) をつけたデータ、明らかな温度依存性がみられる。この場合真空溶解材であるため、溶存ガスの拡散放出による脱ガス効果の温度依存性とは考えにくく、また in situ ベーキング温度が同一であることから吸着ガスの脱離放出による脱ガス効果の温度依存性とも考えにくい。したがってこの場合にも温度依存性に表面状態の変化を考える必要がある。

Fig. 10に高温ベーキング後大気開放した SUS304 の AES スペクトルを示す¹⁷⁾。参考のために未処理の試料のスペクトルも示す。未処理の試料は AES 装置内で 150°C、12時間のベーキングが施されているが、300°C 以下の加熱ではステンレス鋼の AES スペクトルは受入れのままと殆ど変化がないことが知られている²⁵⁾。炭素、酸素、鉄のピークのみがみられ、クロムとニッケルのピークはみられない。450°Cになるとクロムのピークが明らかになり、鉄のピークが極めて小さくなる。非金属元素では酸素のピークはあまり変化しないが、炭素の

Fig. 11 AES spectra of 304SS as a function of baking treatment (II). (Baked at indicated temperatures for 2 h and in situ analyzed.)

ピークは少し小さくなり、イオウのピークがみられるようになる。600~800°Cでは鉄のピークが徐々に大きくなり、またニッケルのピークがみられるようになる。クロム濃度は600°Cで最大、鉄の濃度は450°Cで最小となっている。炭素は温度上昇とともに少しずつ減少、イオウは僅かずつ増加する。

Fig. 11に AES 装置内で高温加熱した SUS304 の AES スペクトルを示す¹⁷⁾。スパッタリングによる表面の清浄化は行っていない。一度大気開放した試料 (Fig. 9) との大きな違いは酸素のピークが小さく、また800°Cでは炭素のピークが非常に小さくなり、代わりにイオウのピークが大きくなる点である。酸素のピークが小さいことから、これは450°C以上の加熱により吸着した H₂O の脱離及び鉄酸化物の還元が起こったことが推定される。450°Cと600°Cの加熱でクロムピークの出現に対応して、鉄の濃度が非常に低くなっているのは Fig. 10と同じである。これは表面で鉄がクロムに置換されているためと考えられる²⁶⁾。この温度では炭素のピークが小さくなる。これは鉄の表面に付着していた炭素が除去されたためであろう。600°C以下の加熱では表面に吸着した汚染炭素が除去しきれないことは Mathewson も報告している²⁵⁾。

またアルゴンイオンスパッタリングで表面を清浄にすると、Fig. 12に示すように炭素のピークがごく小さく、鉄のピークが大きく出ている¹⁷⁾。450°C及び600°Cで加熱した場合は、クロムが鉄と置換して表面にでてくる

Fig. 12 AES spectra of 304SS as a function of baking treatment (III). (Sputter cleaned and baked at indicated temperature for 2 h and in situ analyzed.)

が、それでも鉄のピークが大きく出ている。450°C及び600°Cで加熱した場合は、クロムが鉄と置換して表面に出てくるが、それでも鉄のピークはFig. 11に比べてはるかに大きい。従って汚染炭素は鉄に付着しており、鉄原子からのオージェ電子が弱くなってFig. 11のスペクトルが得られたものと推定される。加えて800°Cの加熱により鉄に比べて相対的にクロムのピークが小さくなり、イオウのピークが大きくなっている。鉄の濃度は僅かしか増加せず、クロム濃度が大きく減少することから、表面偏析したイオウはクロム原子上に析出していると考えられる。

超高真空中での高温アニールによりステンレス鋼の表面にイオウが偏析することは良く知られている^{27,28)}。このイオウは表面でのガス吸着に対し抑制効果を示すが、大気に開放すると酸化され、その後の吸着に対しては抑制効果がないことが示されている²⁹⁾。事実SUS304鋼箔を真空中で800°Cで2時間加熱し、イオウを表面に析出させた状態で1時間大気に開放し、その後2.5時間排気して求めたTDSでは¹⁵⁾150°C以下で脱離する水分子の吸着量が450~700°Cアニールのものに比べて2倍近く多い。表面に析出したイオウが大気で酸化され、親水性の表面を形成するためであろう。

このように表面層における変化はガスの脱離吸着に強く影響し、放出ガス速度を支配する要因となる。したがってベーキングで形成される表面層のキャラクタリゼーションとガスの吸着・脱離特性との関連づけはガス放出

における表面層の役割を解明し、極高真空技術確立のための有効な放出ガス速度低減方法を実現していく上で極めて重要と考えられる。

4. 結 論

ベーキングによるステンレス鋼の放出ガス速度の低減をベーキング温度で整理し、その効果をステンレス鋼の表面状態の変化、すなわちAESで求めた表面組成及びTDSで求めた吸着ガスの脱離特性に関連づけようと試みた。その結果をまとめると以下のようである。

(1) ベーキング温度及び容器が履歴としてこれまで受けたベーキングにおける最高温度が上昇するにつれて放出ガス速度は低くなる。

(2) その原因としてはベーキングによる表面状態の変化(表面酸化層)が重要である。

(3) この表面状態の変化はAESで求められる単なる組成変化のみでは説明できず、吸着ガスの脱離特性に影響を及ぼす表面酸化層の構造や厚みの変化によるものと推定される。

(4) またベーキングと大気開放の繰り返しによる放出ガス速度の低減(真空容器の枯れ)にも表面酸化層の変化が寄与しているものと考えられる。

なお本研究の遂行に当り、御指導、御協力を賜った東京工業大学西川治教授、北海道大学山科俊郎教授、広畑優子、東京大学白木靖寛助教授、新明和工業藤江邦男、当社笠戸工場長友克明、当所後藤達生所長の諸氏に感謝いたします。また実験に御協力いただいた高橋主人、古瀬宗雄、吉村敏彦、小口優子の各氏に謝意を表します。

〔文 献〕

- 1) 「極高真空・発生・計測・利用技術に関する調査」報告書(昭和63年3月), 筑波コンソーシアム。
- 2) 吉原一紘, 土佐正広, 新居和嘉: 真空, 29 (1986) 374.
- 3) D. Fujita and T. Homma: J. Vac. Sci. Technol., A6 (1988) 230.
- 4) H. Ishimaru: J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 1170.
- 5) M. Grunze, H. Ruppender and O. Elshazly: J. Vac. Sci. Technol., A6 (1988) 1266.
- 6) 伊藤明子, 石川雄一, 河辺隆也: 真空, 30 (1987) 734.
- 7) R. Nuvolone: J. Vac. Sci. Technol., 14 (1977) 210.
- 8) G. Messer and N. Treitz: Proc. 7th Intern. Vac. Congr. (Vienna 1977) p. 223.
- 9) R. Calder and G. Lewin: Brit. J. Appl. Phys., 18 (1967) 1459.
- 10) R. J. Elsey: Vacuum, 25 (1975) 347.
- 11) K. Odaka, Y. Ishikawa and M. Furuse: J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 2902.
- 12) 尾高憲二, 石川雄一, 古瀬宗雄: 真空, 29 (1986)

- 288.
- 13) 尾高憲二, 石川雄一, 古瀬宗雄: 真空, **29** (1986) 292.
 - 14) 石川雄一, 尾高憲二, 古瀬宗雄, 波多野和好: 真空,
 - 15) 石川雄一, 吉村敏彦, 高橋主人: 真空, **30** (1987) 284.
 - 16) 石川雄一: 真空, **30** (1987) 513.
 - 17) 石川雄一, 尾高憲二, 小口優子, 蒲原秀明: 真空, **31** (1988) 466.
 - 18) 小口優子, 尾高憲二, 石川雄一: 真空, **31** (1988) 463.
 - 19) 尾高憲二, 石川雄一, 古瀬宗雄: 真空, **28** (1985) 244.
 - 20) R. L. Samuel: Vacuum, **20** (1970) 295.
 - 21) J. R. Young: J. Vac. Sci. Technol., **6** (1969) 398.
 - 22) H. Yoshikawa, Y. Gomay, Y. Sugiyama, M. Mizuno, S. Komiya and T. Tazima: Proc. 7th Intern. Vac. Congr. (Vienna 1977) p. 367.
 - 23) R. Dobrozemsky and G. Moraw: Electron Fisc. Apli., **17** (1974) 235.
 - 24) M. Achard, R. Calder and A. Mathewson: Vacuum, **29** (1979) 53.
 - 25) A. G. Mathewson: Vacuum, **24** (1974) 505.
 - 26) K. Takahashi, Y. Ishikawa and T. Yoshimura: J. de Physique, **47** (1986) C7-233.
 - 27) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **46** (1982) 494.
 - 28) C. L. Briant and R. A. Mulford: Met. Trans., **13A** (1982) 745.
 - 29) 田中彰博, 藤田大介, 本間禎一: 真空, **28** (1985) 296.