脱ガス処理を施した清浄化ステンレス鋼製 真空容器の排気特性*

武藤 厚俊**・広畑 優子*・日野 友明**

山科 俊郎**・菊地 俊雄***・大迫 信治***

(受理1993年11月29日, 掲載決定1994年3月5日)

Pump-down Characteristics of an Out gassed Clean Stainless Steel Vacuum Chamber

Atsutoshi MUTOH, Yuko HIROHATA, Tomoaki HINO,
Toshiro YAMASHINA, Toshio KIKUCHI and Nobuharu OHSAKO

** (Faculty of Engineering, Hokkaido Univ., Sapporo)

*** (Anelva Corporation, Yamanashi)

(Received November 29, 1993, Accepted March 5, 1994)

1. はじめに

近年, 機器の高性能化にともない, 様々な工業分野で極高真空作成の必要性が高まってきている。極高真空を作成するためにはいくつかの技術的課題があるが¹⁾, その1つに真空容器壁からのガス放出の抑制がある。

本研究では, ガス放出の低減化を目的に開発された, 清浄化316L ステンレス鋼 (クリーンZ鋼²⁾) に表面処理を施した真空容器を作製し, 極高真空の作成を試みた。また, 先に同形状のAl合金製容器の排気特性³⁾を報告したが, その排気特性との比較を行った。

2. 真空システムの製作

清浄化316L ステンレス鋼の板材を溶接した後, 内面を切削加工し, 真空容器や各部品を作製した。次に油分の除去や表面の平滑化, 清浄化のためにバフ研磨と電解研磨を行った。最後に材料からのガス放出の低減化を図るために, 5×10^{-4} Paの真空中で800°C, 4時間の真空脱ガスを行い, その後窒素を導入し急冷した。これらの

処理を行った部品を組み上げて真空システムを製作した。

装置の概略図を Fig. 1 に示す。図中で点線で囲んでいる部分が清浄化316L ステンレス鋼で作製されている。容器は $\phi 20 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ の円筒形状で, 同じ形状のポンプユニットに直結されている。ポンプユニット内部

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

* 平成5年10月28日 第34回真空に関する連合講演会で講演

** 北海道大学 (〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

*** 日電アネルバ(株) (〒401-03 山梨県南都留郡鳴沢村 8532-28)

にはクライオソークションポンプが設置されており、排気速度は窒素に対して1500 l/s、水素に対して1000 l/sである。

3. 実験方法

容器と同様の処理を行った分析用試料 (10×10×1 mm) を作成し、各表面処理後の試料の表面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で、表面の深さ方向の原子組成分布をオージェ電子分光法 (AES) で、表面結合状態をX線光電子分光法 (XPS) でそれぞれ分析した。容器内の全圧はエキストラクターゲージ (EG) で、分圧は四重極質量分析計 (QMS) で測定した。EGは校正済みBAゲージで校正した。容器内をターボ分子ポンプ (TMP) で 10^{-5} Pa 台まで粗引きした後、メタルバルブを閉じて、クライオポンプでの排気に切り替えた。排気曲線の測定にあたっては、クライオポンプを始動させた時間 (t) を0として行った。

4. 結果と考察

4.1 表面分析

Fig. 2(a)~(c) は真空容器の製作工程 (表面処理) 段階における材料表面のAESの分析結果である。横軸はアルゴンイオンによるエッチング時間、縦軸は原子組成である。各元素の感度は日電アネルパ社のハンドブック⁴⁾の値を用いた。ただし、Cはそのスペクトル形状から、表面近傍はgraphite形であり、深さが増すに従ってcarbide形に変化していたが、ここではすべてgraphiteの感度係数を用いて組成比を求めた。

バフ研磨後の試料 (a図) は、最表面のCの濃度が約60%と非常に高い値を示していた。これは切削時に付着し、バフ研磨によって除去されなかった油分であると考えられる。表面近傍のCr濃度はバルク濃度よりも大きく、またOの分布と類似していることから、表面にはCr酸化層が存在しているものと考えられる。XPS分析の結果よりこの酸化物は Cr_2O_3 であることがわかった。この酸化層は材料内部からの気体の拡散に対する障壁の効果が知られている^{5,6)}。また、表面近傍では Cr_2O_3 層に加えFeの一部も酸化物として存在しているが、その厚さは極めて薄かった (≤ 5 nm)。次に電解研磨後の試料 (b図) では、各元素の組成分布からバフ研磨後の表面が、電解研磨処理によって削り取られていることがわかる。SEM観察でも、バフ研磨後に表面に残っていた切削痕が消失して非常に滑らかな表面となっており、AESの結果と一致していた。真空脱ガス後 (c図) では、最表面近傍 (≤ 5 nm) でCrとFeの混合の酸化物が生成されているのが認められた。しかしAESとXPS分析

Fig. 2 AES depth profiles.
(a) mechanical polished surface.
(b) electropolished surface.
(c) outgassed surface.

の結果よりFeの酸化物は表面に限られており、Cr酸化層はさらに深いところまで及んでいた。Mathewson⁷⁾によると、真空中で316LNステンレスを加熱すると、 600°C までは表面にCrが偏析してFeはほとんど見られないが、 700°C 以上になるとCrの代わりにFeが表面に偏析する。本研究での脱ガス処理時の温度が 800°C でかつ、雰囲気圧力がMathewsonらの条件に比べて高いことを考慮すると、雰囲気中に含まれていた微量の酸素によって表面に偏析したFeが酸化されたものと考えられる。

本研究で用いた容器表面は、薄いFe、Crの酸化物層で覆われていることがわかった。しかし、高温下での脱ガス処理を行うことによって固溶水素が減少していることが考えられ、ガス放出の低減化が期待できるものと考えられる。

4.2 排気特性

Fig. 3に清浄化ステンレス鋼製容器の排気曲線を示

Fig. 3 Typical pump-down curve for the outgassed clean SS vacuum chamber.

す。図中黒丸はEG, QMSの脱ガス、ベーキングなどの処理を行っているときの全圧を示している。クライオポンプでの排気を開始してから約10時間で 3×10^{-8} Paまで圧力が下がり、さらにQMSを切ると排気時間約60時間で 5×10^{-9} Paに達した。QMSとEGのみをベーキング(100°C, 22 hr)、さらにシステム全体のベーキング(容器: 150°C, 8 hr)を経て、 9×10^{-10} Paに達した。なお、システム全体のベーキングの際、ポンプユニットはクライオパネルへの熱輻射を考慮して、80°Cに設定した。

圧力が 3×10^{-8} Paを境に圧力の時間変化が異なっているのがわかる。またこの変曲点の全圧には再現性があった。ここで圧力の時間変化を

$$P = at^{-n}$$

とすると、 3×10^{-8} Paまでの圧力領域では $n=1.3$ で圧力が減少している。Al合金製容器では $n=1.0$ であったため、本研究で用いた清浄化ステンレス製容器では、Al合金製容器に比べて圧力の時間減少が大きいことがわかった。この領域はマススペクトル (Fig. 4(a)) よりCO, H₂Oが多い領域であり、各分圧の圧力減少率を調べるとCO, H₂Oがともに $n=1.3$ で減少しているため、圧力減少が主に壁表面に吸着している気体 (CO, H₂O) の脱離によって支配されているものと考えられる。次に 3×10^{-8} Pa以下の領域では、 $n=0.5$ で圧力が

Fig. 4 Mass spectra of residual gases in XHV chamber
(a) 7×10^{-8} Pa
(b) 1×10^{-9} Pa

Fig. 5 Comparison of pump-down curves between Al alloy chamber and outgassed clean stainless steel chamber.

減少しているため、圧力減少は壁内部からの気体の拡散が支配的であると考えられる。

2回のベーキングを行った後のマススペクトルを Fig. 4(b) に示す。この領域での残留ガスはほぼH₂のみと考えられ、他に $m/e=16$ のピークがみられた。圧力の高い領域 (10^{-8} Pa 領域) でのマススペクトルから、 $m/e=16$ に出現する各気体のフラグメントイオンの寄与を差し引くと Fig. 4(b) とほぼ同じ信号強度が得られたことから、これはQMSから発生する原子状酸素であると考えられる^{8,9)}。

4.3 Al合金製容器の排気特性との比較

Al合金製容器の排気特性と比較するために、同じスケジュールで排気した時の排気曲線を Fig. 5 に示す。

いずれもガス放出を抑えるために QMS を取り外している。排気時間 14 hr, 46 hr のところで、それぞれ 10 hr, 24 hr の 100°C ベーキングを行った。また各ベーク終了直後、及び 90 hr のところで EG の脱ガスを行った。最終的な到達圧力を比べると、Al 合金製とステンレス鋼製容器とで大きな差はみられなかった。しかし各ベーキング処理後の圧力減少率が大きく異なっていた。アルミニウム合金製容器は 2 回のベーキング処理の後に 10^{-10} Pa 台にはいるのに対し、清浄化ステンレス鋼製容器ではベーキングごとに短時間で $(2\sim 3) \times 10^{-10}$ Pa まで圧力が減少した。

Al 合金製容器では機械的特性上高温でのベーキングはできないが、ステンレス製容器では可能であるため、排気時間 113 hr から 150°C, 8 hr のベーキングを行った。その結果排気時間約 138 hr から EG の指示値が 0 Pa となった。本研究では、Al 合金製容器との比較のために同じスケジュールで排気を行ったが、Fig. 5 の結果に基づいて排気スケジュール（ベーキング温度、時間）を設定すれば、EG が 0 Pa を示す圧力領域まで短時間で排気できるものと考えられる。

5. ま と め

脱ガス処理を施した清浄化 316L ステンレス鋼を用いて真空容器を作製し、排気特性を調べた。その結果次のことがわかった。

(1) 不純物元素の少ない清浄化ステンレス鋼に、脱ガス処理を施すと、表面に薄い Fe 及び Cr の酸化層が存在していることがわかった。

(2) 排気の初期 ($>10^{-8}$ Pa) 領域では、圧力減少率が $n=1.3$ となり、Al 合金製容器に比べて大きかった。

(3) ベーキングを行うことにより、短時間で 10^{-10} Pa 台の圧力を得ることができた。

(4) Al 合金製容器と比較すると、ベーキング後の圧力減少率が大きいことがわかった。

【文 献】

- 1) 「極高真空シンポジウムプロシーディングス」, 真空, **34** (1991).
- 2) 遠山 晃, 山田武海, 広畑優子, 山科俊郎: 真空, **33** (1990) 563.
- 3) 藤元 哲: 第32回真空に関する連合講演会講演予稿集 (1991) 51.
- 4) 日電アネルバ「AUGER ELECTRON SPECTRA CATALOGUE」(1979).
- 5) K. Odaka, Y. Ishikawa and M. Furuse: J. Vac. Sci. Technol., **A5**(5) (1987) 2902.
- 6) 石川雄一, 尾高憲二, 上田新次郎, 蒲原秀明: 真空, **32** (1989) 444.
- 7) M. Achard, R. Calder and A. Mathewson: Vacuum, **29** (1979) 53.
- 8) 電子技術総合研究所極限技術部表面制御研究室: 電総研ニュース, **490** (1990) 1.
- 9) 尾高憲二, 上田新次郎: 真空, **34** (1991) 29.