TiN 成膜したステンレス鋼の水素透過特性 (II)*

池田 佳直**・斎藤 一也**・稲吉さかえ**・塚原 園子**

(受理1993年12月3日, 掲載決定1994年2月5日)

Hydrogen Permeation through TiN Coated Stainless Steel (II)

Yoshinao IKEDA, Kazuya SAITOH,
Sakae INAYOSHI and Sonoko TSUKAHARA

(Tsukuba Institute for Super Materials, ULVAC JAPAN, Ltd., 5-9-7 Tohkohdai, Tsukuba, Ibaraki)

(Received December 3, 1993, Accepted February 5, 1994)

1. はじめに

極高真空を得るためのステンレス鋼チャンバーの表面処理として「プレベーク+電解研磨」が有効である^{1,2)}。また、極高真空での主な残留ガスは、チャンバー壁材料内部から拡散して放出される水素である。従って水素放出をさらに低減することにより極高真空実現がより容易になる。本研究の目的はチャンバー表面に成膜した窒化チタン TiN の水素放出に対する障壁効果を定量的に確認し、その水素放出低減効果を極高真空材料に活用することであり、すでに定性的³⁾および定量的な水素透過量測定⁴⁾を報告した。

定量測定において実験的に解決すべき問題として(1)水素透過流量の不可逆的增加、(2)下流側(低圧側)のみ TiN 成膜した場合の効果が残されており、これらに対して検討を加えた。

2. 実験

2.1 測定試料

試料は電解研磨処理した478 μm 厚のステンレス SUS304L 鋼およびその一面にパラジウム Pd を成膜したもの、さらに後者を基板として Pd を成膜してない面へ HCD-ARE (ホローカソード蒸発源を用いた反応性

蒸着) 法により TiN を成膜したものである。成膜には Table 1 に示すように比較的平滑・緻密でストイキオメトリ組成の TiN 膜が容易に得られる条件を選んだ。試料膜厚は Table 2 に示すように0.7~2.1 μm の間で変化させた。

Table 1 Sputtering conditions

coating method: HCD-ARE

Substrate: 45×45×0.478 mm SUS304L stainless steel
electropolishing

coating temperature	600~700 K
coating pressure	1.2×10^{-1} Pa
bias	-100 V
Ar rate	$2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (15 sccm)
N ₂ rate	$2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (120 sccm)

Table 2 Sample list

Sample	Pd coating (μm) (upstream side)	TiN coating (μm) (downstream side)
A	—	—
B	2.5	—
C	0.5	0.7
D	0.5	1.0
E	0.5	1.0
F	0.5	2.1

* 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 (28PS-8)

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

Fig. 1 Vacuum system for permeation measurement.

Fig. 2 Time dependence of hydrogen permeation ion current of QMS measured at the downstream side through stainless steel with TiN coating.

内径31.9 mmのアルフォイルシールフランジに挟み込むため、試料の実効透過面積 A は $8.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ である。

2.2 分析

TiN膜の組成は電子線マイクロアナライザー (EPMA) により分析した⁵⁾。

また、ステンレス鋼試料AおよびPd成膜試料Cはオージェ電子分光分析 (AES) により深さ方向の組成変化を測定した。

2.3 水素透過測定

水素透過特性測定装置構成図を Fig. 1 に示す。試料は Fig. 1-b) に示すようにフランジにCu箔ガasketを介してTiN膜を水素透過下流側となるように固定し、試料の両側および外側の空間を各々異なる真空系により排気した。下流側圧力 P_2 が $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ に達してから「フランジ+試料」の温度を 10°C/hr の速度で目的温度まで上昇させた。同時に下流側測定系を 150°C でベーク

Fig. 3 Dependence of permeation rate on repetition times of measurement.

ングした。試料温度が目的値に達したところでベークを止め、自然放冷した。

設定の試料温度において圧力 P_2 が 10^{-7} Pa 台で安定後、試料の上流側に $P_1 = 1.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ の水素を導入した。下流側はターボ分子ポンプ TMP1 (UTM-150 日本真空技術(株)製) で排気しながら Fig. 2 に示すように水素圧力 P_2 の時間変化を B-A 真空計 (GI-N5 日本真空技術(株)製) と四重極質量分析計 QMS (MASSMATE-200 日本真空技術(株)製) で測定し続けた。水素透過流量 q ($\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) は(1)式により計算し、各試料条件について q が飽和した時点の値を定常水素透過流量 q_s として求めた。

$$q = P_2 \cdot S/A \quad (1)$$

ここで実効排気速度 $S = 0.044 (\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ である。

測定温度は 300°C (測定できない場合は 350°C)、 400°C および 500°C とし、①低温より高温側へ、② 500°C から降温の順で測定した。試料Aはさらに①②を繰り返し測定した。

3. 結果及び考察

3.1 ステンレス鋼基板の水素透過

ステンレス鋼試料Aの温度 500°C における q_s を N 回繰り返し測定した例を Fig. 3 に示す。 q_s 値は測定を繰り返す毎に増加したが、 N が8回以上で安定した値を示すようになった。 q_s の温度変化を Fig. 4 に示す。測定開始直後 q_s は点線で示すように温度に対し不可逆的に増加したが、高温での測定後は実線のように可逆的温度依存を示すようになった。

この原因を明らかにするために、水素透過測定前後のステンレス鋼試料Aの上流側表面を深さ方向にAES分析した。この結果は Fig. 5 に示すように上流側表面の

Fig. 4 Temperature dependence of permeation rate through stainless steel with and without Pd coating, B and A, respectively.

酸化層の厚さが測定前に比較して大幅に増加している。水素透過への障壁性がよく知られている酸化膜が測定中に成長しており、これが q_s の不可逆的变化に影響していたと判断した。

酸化による測定の不安定を防ぐため、酸化しにくく水素透過率の高いPdを上流側に成膜した。Fig. 3に示すようにPd成膜試料Bの q_s は初回の測定から安定しており、試料Aの q_s の安定値とはほぼ一致した。AES深さ方向分析の結果、Pdとステンレス鋼の界面は水素透過測定の前後で大きな変化は見られなかった。

3.2 TiN 試料の水素透過

TiNの組成はEPMAでの分析結果、いずれのTiN試料もTiとNの組成比は1:1であった。

水素透過上流側にPd、下流側にTiNを成膜した試料の測定結果をFig. 6に示す。TiN成膜試料の結果には「Pd+ステンレス鋼」の試料Bと比べ、めだった不可逆的温度依存性が現れた。

全てのTiN成膜試料で300°Cにおける q_s は測定限界以下 ($2 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) であった。TiN膜厚が1.0 μm の試料DおよびEの q_s はステンレス鋼試料と比べ、500°Cで20%、400°Cで約3%である。

TiN膜厚が0.7 μm の試料Cの q_s はステンレス鋼試料と比べ、500°Cで50%、400°Cで20%~10%となり、TiN膜厚が1.0 μm の試料とステンレス鋼試料の間の値を示して。これはTiNの水素透過障壁性が膜厚に依存する実験結果だと考えられる。しかし、TiN膜厚が2.1 μm の試料Fは今回の測定ではTiN膜厚1.0 μm の試料DおよびEとほとんど同じであった。この結果はTiNの膜厚が大きかったため、膜構造や応力などが影響した

Fig. 5 AES depth profile of upstream side surface of stainless steel before and after measurement of permeation.

Fig. 6 Temperature dependence of permeation rate through stainless steel with and without TiN coatings.

ものと考えられる。

ステンレス鋼試料、およびTiN成膜試料の水素透過流量は共に室温で測定限界以下である。高温での測定値から室温における水素透過流量値を概数として推測するためにFig. 7に示すように室温へ外挿した。TiN膜厚が1.0 μm 試料Eの q_s はステンレス鋼試料Aと比べ約5桁低い値を得た。これはTiN膜に室温においてステン

Fig. 7 Extrapolation of temperature dependent permeation rate of stainless steel with and without 1.0 μm -TiN coating to room temperature.

レス鋼からの水素ガス放出量を激減させる効果があり、極高真空達成目的に TiN 成膜が有効であることを示す。TiN 成膜の効果で室温における水素ガス放出がこの程度まで低くなると、残留ガスの放出源としては吸着ガス等の他の原因が大きくなる。

以上、ステンレス基板上的の TiN 膜の水素拡散放出抑制効果は確認したが、今後、不可逆的水素透過挙動の理由、水素透過の TiN 膜厚依存性、および TiN の膜構造と水素障壁性の関係等 TiN 膜の特性を確認する必要がある。また、実用面からは、極高真空用材料として実効的に必要な最適条件を求めたい。

4. ま と め

TiN 膜には水素透過に対する大きな障壁効果があり、水素透過下流側に TiN 膜厚が $1.0\ \mu\text{m}$ の試料の定常水素透過流量 q_s はステンレス鋼基板と比べ、 500°C で 20%、 400°C で約 3% であり、室温への外挿値では約 5 桁の水素放出低減が見込まれる。

また、この値は基板の持つ水素透過上流側の表面酸化状態変化によるステンレス鋼試料の水素透過流量への影響を避けるため、水素透過上流側に Pd を成膜して安定な測定を行った結果である。

謝 辞

本実験を進めるにあたって(株)アルバック・コーポレートセンター辻取締役に有益な御討論を頂きました。深く感謝致します。

〔文 献〕

- 1) 楊一新, 斎藤一也, 稲吉さかえ, 池田佳直, 塚原園子: 真空 36 (1993) 96.
- 2) 稲吉さかえ, 斎藤一也, 池田佳直, 楊一新, 塚原園子: 真空 36 (1993) 100.
- 3) 尾上公正, 斎藤一也, 稲吉さかえ, 塚原園子: 真空 34 (1991) 16.
- 4) 斎藤一也, 稲吉さかえ, 池田佳直, 尾上公正, 塚原園子: 真空 35 (1992) 219.
- 5) 草野素子, 塚越清美, 谷内友希子, 尾上公正, 三沢俊司, 塚原園子: 第34回真空に関する連合講演会 (1993) (講演番号 28SP9).
- 6) D. M. Grant, D. L. Cummings, D. A. Blackburn: J. Nucl. Mater., 152 (1988) 139.