表面モディフィケーション技術

—真空装置の内壁処理技術の例—

本 間 禎 一*

(受理1997年10月4日, 掲載決定1997年12月6日)

Surface Modification

—A Surface Modification of the Inner-Wall of Vacuum-System—

Teiichi HOMMA

(Department of Precision Engineering, Chiba Institute of
Technology, Narashino, Chiba 275)

(Received October 4, 1997, Accepted December 6, 1997)

1. はじめに

極高真空の発生, すなわち 10^{-10} Pa 以下の圧力空間の実現をめざした極高真空技術の開発研究が, 科学技術庁の振興調整費によってわが国でスタートして, そのⅠ期(1988~1992)につづくⅡ期(1993~1994)において基盤技術の開発研究が進められた。著者らは理化学研究所からの委託をうけて, 「極高真空用材料の高度化の研究」のうち「放出ガス制御とその評価に関する研究」を分担した¹⁾。その成果として, ステンレス鋼の表面に六方晶窒化ホウ素(h-BN)を配向析出させる表面のモディフィケーション(改質)法を進展させた。これは表面からのガス放出率の低減をもたらすだけでなく, 放出ガスの分圧制御に基づく“真空の質”の制御をももたらし, ベーキングの不要な表面の実現を目指したものであった。そこでは, h-BNの結晶底面がステンレス鋼の表面に平行になるように強く配向して析出した表面が示す, 気体分子付着への不活性な特性を利用すると共に, 内部からの気体原子(主に水素)の拡散・放出へのバリアーともなるBN層の最適析出条件を見出そうとするものであり, とくに表面析出プロセスを, 加工表面の加工変質層の評価・制御と結びつけて解析する点に特色があると

いえる。ここでは, 文部省の科学研究費(1995~1996)の助成でつづけて進められてきた, この内壁処理技術の開発のその後の成果と今後の課題について紹介したい。

2. 極高真空容器の表面モディフィケーション

極高真空の発生技術のうち, 容器壁からのガス放出は, その制御が新たな基準で求められた重要テーマのひとつであった。極高真空容器の内面処理については, 超高真空技術の延長としての技術に加えて, 新しい処理法の開発が必要であった。ガス放出機構の解明に基づいて, 表面を改質化する新しい処理法の開発も進められた²⁾。

2.1 容器内面を改質するねらい

ガス放出率(ガス放出速度: outgassing rate)の低い真空容器材料に関する研究が, 構造材料であるステンレス鋼とアルミニウム合金について行なわれた。新しい研磨法の開発も加わって, 表面の平滑度が改善され, たとえば電解複合研磨処理されたステンレス鋼(SUS 316L)製の真空容器について, パージンの状態で一度もベーキングすることなく排気して $\sim 10^{-10}$ Pa 台の極高真空がえられる可能性が見出されている。これとは別に, 真空溶解されたステンレス鋼(SUS 316L)を大気中で酸化処理を施すことによって, 10^{-11} Pam³/sm² 台の非常に低

* 千葉工業大学精密機械工学科 (〒275 千葉県習志野市津田沼 2-17-1)

いガス放出率がベーキングの後にえられている。

いま開発が進められている極高真空技術のひとつの特徴は、「無分子空間」の実現であり、その実現によって「孤立原子の制御と利用」が可能となることである。現実には、完全無分子ではなくともそれに近く、制御された残留ガスが存在する空間、すなわち質が制御された真空が実現されることである。

このように制御された低ガス放出材料の開発のために、ガス放出機構の解明に基づく表面の改質化が必要になったのである。

2.2 表面改質の二つのアプローチ

表面の平滑性、表面の気体吸着・脱離特性、表面酸化層のバリアー性などの表面特性を制御するために、超高真空の表面処理技術の利用が検討された。

超高真空作成の場合には、たとえばイオウが表面に偏析したステンレス鋼のテクニカルクリーン状態を例外として、一般の表面は酸化層で被覆されている。酸化物の表面組成、組成の深さ分布、それらのベーキングに伴う変化が見出されており、真空の質の制御の観点から問題があることが示唆されている³⁾。大気中あるいは酸素中での加熱処理(表面モディフィケーション)が試みられ、ガス放出率の低減効果とメカニズム、その持続性などの研究が進められている⁴⁾。

表面の気体吸着・脱離特性を積極的に改善するために異種のもので被覆する表面モディフィケーションも行なわれている。具体的には、ステンレス鋼を対象としてその表面を低ガス吸着性の窒化ホウ素(BN)で被覆する方法があげられる。これについては次の二つのアプローチからの技術開発が進められている。

- 1) 内部からのBN表面析出による改質
- 2) 高周波マグネトロンスパッタ法を用いる外部からの成膜による改質

内部からの析出法については、ホウ素と窒素を添加したステンレス鋼(SUS304)を真空中で加熱することにより、鋼の表面にBNが析出することが見出されていた⁵⁾。

この表面析出は、最近の研究によれば、鋼に固溶している窒素の表面偏析に続いて窒化硼素の析出が起こる動的な現象としてとらえられている⁶⁾。化学状態や結晶構造についてはオージェ電子分光(AES)法や反射高速電子回折(RHEED)法などを用いて明らかにされており、結晶構造は六方晶であり、化学式はBN(hexagonal BN: h-BN)であることが判明している。また、その基底面(0001)が優先的に表面を覆う、配向性の強い層であることも示されている。基底面内は sp^2 混成軌道による強い共有結合で結ばれているが、面間は π 軌道によ

図1 昇温脱離スペクトル。(a) H_2O ($m/e=18$), (b) H_2 ($m/e=2$)。試料は、SUS 316L (含B, N) 鋼に850°Cで析出処理を5 min (J1) と1 h (J2) 施したもの、および市販の SUS 316L (B と N を含まない) 鋼に電解研磨のまま (C1) と真空中加熱1 h (C2) を施したものである。昇温速度 5°C/s で赤外線で加熱、四極子質量分析器 (QMS) で脱離放出ガスが測定された。

るゆるい結合でむすばれているだけである。したがってこの基底面は化学吸着にたいして不活性であり極高真空用材料表面として好ましいものであるといえる。

放出ガスで問題になる H_2O と H_2 について、このBN被覆表面のガス放出特性と関連する昇温脱離スペクトル⁷⁾を図1の(a) H_2O と(b) H_2 に示した。この場合のステンレス鋼(SUS316Lを基本成分としB: 0.011 wt%, N: 0.190 wt%含む)は電解研磨のち850°Cで5 min (図中のJ1) および1 h (同J2) のBN析出処理を施したものである。比較材として、市販のSUS 316L鋼の電解研磨試料(C1)とこれに830°Cで1hの真空熱処理を加えたもの(C2)についても示した。BN析出材は H_2O の吸着にたいして優れた特性をもっていることがわかる。 H_2 についても放出ガス量(吸着量)が少なく、真空中加熱によって脱ガスした市販材と同程度である。従来の電解研磨処理およびこれにベーキング処理を施した材料表面にくらべて低い値が得られている。

BNの析出に関する研究から、表面析出量が最大になる830°Cにしたとき、1hの処理時間で析出はほぼ完了することが見出されている。この最適析出温度は実用的には高温であるといえる。

BN表面被覆層を低温で形成させる方法が提案されている。吉原らは⁸⁾ SUS 304鋼円盤上にBNの小板を並べたものをターゲットとして、高周波マグネトロンスパッタ蒸着法(表1参照)を用いて、SUS 304鋼基板表面に

表 1 高周波マグネトロンスパッタ蒸着の条件
(吉原ら⁸⁾)

処理方法 ターゲット	高周波マグネトロンスパッタ蒸着法 SUS304ステンレス鋼円盤 (2 インチ)
スパッタガス	および焼結 BN (99.9%) 小板 (5 mm 平方)
基板	0.53 Pa アルゴン (99.999%)
基板温度	SUS304ステンレス鋼
高周波入力密度	室温
蒸着速度	5.1 W cm ⁻²
皮膜厚	0.67 nm ⁻¹
	1.2 μm

BN と SUS 304 の混合皮膜を作成した後、真空中でベーキング温度 (300°C程度以上) で焼鈍するプロセスである。実際の真空チャンパー内壁の被覆に応用するために、同軸円筒型高周波マグネトロンスパッタ電極が試作され、小型の真空容器の内面処理 (内表面積~0.2 m²) に適用された。最終的に 4×10^{-10} Pam³/sm² のガス放出率が得られている。

同一条件で熱処理 (~430°C, 25h) を施した BN 被覆処理なしのステンレス鋼 (SUS 304) 容器に比べておよそ 1 桁低い値である。

3. ステンレス鋼の表面モディフィケーション

h-BN (六方晶窒化ホウ素) を配向析出させる処理によって気体の吸着 (とくに H₂O の吸着) に不活性なステンレス鋼表面を作成する処理条件が見出されている。大気を導入した状態から非加熱で排気して、超高真空をできるだけ早く容易に生成したい場合に、大気中の水蒸気が吸着しにくく、吸着した水分子が脱離しやすい (吸着エネルギーが小さい) 表面を用意することが必要であることが指摘されている⁹⁾。

化学吸着にたいして不活性な h-BN の基底面が優先的に表面を覆っているステンレス鋼の表面は、上述の要求に答えるものの一つであることから、「超高真空用材料の高度化の研究」に関連する「極高真空用構造材料の新しい表面処理法の開発」の研究として、“ステンレス鋼の表面モディフィケーション”の研究¹⁰⁾が進められた。

3.1 ステンレス鋼の新しい表面処理法の開発

強く配向した h-BN の析出現象は、種々の因子の影響を受ける。主なものとして加熱条件 (熱処理温度、保持時間など)、真空度、B と N の添加量および不純物 (S など) の量などがあげられる。析出のための最適熱処理

表 2 オーステナイト系ステンレス鋼 (含 B, N)
試料の化学組成

C	Si	P	S	Ni	Cr
0.02	0.02	0.009	0.005	10.75	18.1
Mn	Mo	Al	N	B	Fe
0.69	0.01	0.001	0.124	0.0084	Bal.

条件として、830°Cの加熱温度で、時間は60分以上であることが見出されている。また、母材であるステンレス鋼への窒素とホウ素の添加量と析出熱処理の最適条件も見出されている。

これらの諸条件を満足した BN 析出ステンレス鋼であっても、強く配向した h-BN で鋼表面を一樣にむら無く被覆することは難しく、BN の析出していない領域が残るなどの欠陥が発生する¹¹⁾。そこで、極高真空用材料の表面改質法として実用化するために、新しい視点から影響因子を解明する研究と技術開発が行なわれた。以下に述べるように、窒化ホウ素の析出における表面研磨の影響、とくに表面加工変質層の形成と役割が解明された。

3.2 配向性 h-BN 析出への表面加工変質層の影響

オーステナイト系ステンレス鋼 (表 2 は化学組成) から、ワイヤー放電加工により直径 15 mm、厚さ 1 mm の円盤状に切り出したものを試料とした。

試料表面の研磨法として、バフ研磨 (BP)、電解研磨 (EP)、電解複合研磨 (ECB)、フロートポリッシング (FP) が行なわれた。

研磨面の表面粗さ (Ra) は、0.009 μm (BP)、0.025 μm (EP)、0.002 μm (ECB)、0.005 μm (FP) であった。

電解複合研磨は日造精密研磨(株)に、フロートポリッシングは豊田工機(株)にそれぞれ依託した。

研磨による表面加工変質層の変化を調べるために、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた。表面の形態観察および電子線チャンネルリングパターン (ECP) 観察を行なうとともに、X 線光電子分光法を用いて表層の深さ方向の元素分析も行なった。

それぞれの研磨面から得られた SEM 像 (上) と対応する ECP 像 (下) を図 2 に示した。

SEM 像から、BP と ECB 面には研磨痕とみられる無数のキズが観察されるが、EP と FP 面においては結晶粒界が明瞭に現われており研磨痕はみられなかった。EP と FP 面には研磨による金属組織的な変質層の導入が少なかったものと考えられる。

電子線チャンネルリングパターンについては、EP および FP 面から得られたパターンは他の面からのものに比

図2 各研磨面から得られたSEM像(上)とECP像(下)

べて鮮明で規則的であった。このことは、BPとECPが砥粒を用いた研磨であり、かつ研磨板と工作物が接触しているために研磨面へ応力が加わり、表層を形成する結晶の歪みや結晶粒の微細化が導入されたために不規則なパターンが観察されたものと考えられる。

EPとFPは研磨板(EPの場合は陰極板)と工作物が非接触であるため、大きな力をうけずに研磨が行なわれたことがわかる。

ECPはプローブが電子線であることから、試料の極表層(～数nm)からの情報が得られていると考えられる。

h-BNの析出処理は、前処理である真空中での脱ガス処理(400°C, 30 min)の後、真空中で加熱(830°C, 60 min)して行なわれた。

熱処理後の試料表面の二次電子像観察から、表面に強く配向した窒化ホウ素(h-BN)が析出している状態が観察された。フロートポリッシング表面に、六方晶の結晶構造をとり、強く配向して析出したh-BNの代表的なSEM像を図3に示した。h-BNの同定は、XPSのホウ素(B-1s, 191.0 eV)と窒素(N-1s, 398.0 eV)のスペクトルから確認された。

表面における析出BNの分布状態を調べるために、各試料表面についてオージェ電子分光(AES)によるホウ素Bと窒素Nの二次元分布測定を行なった。図4にホウ素について得られたカラーマップのコピーを示した。図中の黄色から赤色のところがホウ素の検出された領域

図3 フロートポリッシング表面に六方晶の結晶構造をとり強く配向して析出した窒化ホウ素(h-BN)

である。

BNの析出状態が研磨面によって相異していることが分かる。ほぼ一様にBNによって被覆されている表面はFP研磨面であり、BNの濃度も大きい。これにたいして、BP研磨面においては、特定領域に析出が偏在しており、一様な析出層は形成されていない。ECBとEPでは、ほぼ同じ被覆率で、一様性のあまり良くない析出層で被覆されている。

研磨によってBNの析出状態に大きな差が生じることが確認された。このような析出状態の相異は表面の真空特性に影響することが考えられる。もし、h-BNによ

図4 熱処理 (830°C, 1 h) 後の各研磨面から得られたホウ素 (B) のオージェ像

図5 熱処理 (830°C, 1 h) 後の各研磨面から得られた昇温脱離スペクトル.
(a) H_2O ($m/e=18$), (b) H_2 ($m/e=2$)

てムラなく覆われた表面であっても、化学的に不活性である基底面が配向して析出していない場合は極高真空に対応できる優れた真空特性を期待することはできない。各種の BN 析出面の真空特性が、ガス放出特性との相関を考慮して昇温脱離 (Thermal Desorption Spectroscopy: TDS) 法によって評価された。

測定は、BP、EP および ECB 処理面にそれぞれ BN 析出処理を施した試料表面について行なわれた。FP にたいしては、両面研磨が行なえなかったため、測定対象外となった。

研磨法が異なる試料 (BP、ECB、EP) にたいして行なった TDS 測定の結果を、図 5 ((a) H_2O と (b) H_2) に示した。研磨によって、それぞれの脱離ピークの温度と高さ (四極子質量分析器 QMS の強度) に違いが見られる。この違いを定性的に評価すると、つぎのことが指摘

できる。

- (1) H_2O 分子の吸着量は BN の被覆率によって変化し、BP 面が大きく、つづく EP、ECB 面はほぼ同じである
- (2) H_2 分子の吸着 (放出) 量も BP 面が大きく、試料中に固溶していたものが熱拡散により表面から脱離・放出されるものを含んでいる

測定が行なわれなかった FP 面については、BN 被覆率が最も大きい面であるので、 H_2 分子の放出を他の面よりも抑制できると考えられる。また H_2O 分子についても被覆率が大きく表面粗さが小さいことから他の面よりも低い放出率であることが期待できる。これに関しては、BN 析出処理した真空容器による差圧流量法 (スループット法) を用いたガス放出特性の評価が必要である。

4. 今後の展望

これまでに得られた結果より、強く配向した h-BN の表面析出によるチャンパー内壁の表面モディフィケーションを実用技術とするためには、複雑形状面の特殊な研磨および析出のための約700°C以上の温度に保持することなどが必要であり、必ずしも現実的ではないといえる。新たな視点からの考察と技術的アプローチが求められる。

たとえば、より低温でも表面析出し、かつ h-BN と同等もしくはそれ以上のガス放出特性をもつ析出層の形成が望まれる。

藤田らは、BN 析出ステンレス鋼に比較してさらに低温（～500°C）で形成可能な系として炭素（C）固溶の多結晶 Ni 表面上のグラファイト析出に着目して、その析出過程、表面構造を観察して BN 析出層と同様の表面配向性をもつことを見出している¹⁰⁾。グラファイトの表面被覆が極高真空用材料の表面改質法として有効であることが指摘されている。極高真空の作業環境を必要とする分野は、今後広がることが予測されている。真空装置の内壁処理技術に関して、水素などのガス放出を含めて、ここでは述べなかった六方晶窒化ホウ素の析出皮膜の研究^{11,12)}のほか、窒化チタン関連^{13,14)}、酸化膜¹⁵⁾、表面研磨の研究¹⁶⁾などが注目されている。

【文 献】

- 1) 極高真空の発生・計測・利用技術の開発に関する研究（研究推進委員会・委員長 富永五郎）成果報告書，科学技術庁研究開発局（第Ⅰ期1991/3，第Ⅱ

期1994/3）。

- 2) 本間禎一，青野正和：応用物理，61（1992）1286.
- 3) K. Ishiguro, T. Homma: High Temperature Corrosion, NACE-6, ed. R. A. Rapp (NACE, 1983) p. 28.
- 4) 尾高憲二：平成9年度日本真空協会6月研究例会予稿集（1997/6）p. 33.
石川雄一，小口優子，小高憲二：真空，33（1990）507.
- 5) 吉原一紘，新居和嘉：日本金属学会誌，47（1983）941.
- 6) 藤田大介，吉原一紘，本間禎一：日本金属学会誌，56（1992）406.
- 7) 江畑 明，福井俊彦，藤田大介，本間禎一：真空，35（1992）271.
- 8) 吉原一紘，土佐正弘，吉武道子：「極高真空の発生・計測・利用技術の開発に関する研究」成果報告書（筑波研究コンソーシアム，1992）p. 107.
- 9) 辻 泰，田中智成，竹内協子，斉藤芳男：真空，40（1997）377.
- 10) 本間禎一：「極高真空用構造材料の新しい表面処理法開発（課題番号07650851）」文部省科学研究費補助金（基盤（C）2）研究成果報告書（1997/3）.
- 11) 板倉明子，土佐正弘，吉原一紘：真空，37（1994）240.
- 12) A. Itakura, M. Tosa and K. Yoshihara: J. Vac. Soc. Jpn. 37（1994）793.
- 13) 池田佳直，斉藤一也，稲吉さかえ，塚原園子：真空，37（1994）232.
- 14) 稲吉さかえ，斉藤一也，池田佳直，楊一新，塚原園子：真空，36（1993）238.
- 15) Y. Ishikawa, S. Ohkido and T. Yoshimura：真空，37（1994）776.
- 16) 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（1994）173.