チタン製真空容器の真空特性*

千々松 孝^{*1}・栗巢 普揮^{*1}・山本 節夫^{*1}
松浦 満^{*1}・部坂 正樹^{*2}・白上 貞三^{*3}

(受理1998年11月26日, 掲載決定1999年2月6日)

Vacuum Characteristics of Titanium Chamber

Takashi CHIJIMATSU^{*1}, Hiroki KURISU^{*1}, Setsuo YAMAMOTO^{*1},
Mitsuru MATSUURA^{*1}, Masaki HESAKA^{*2} and Teizoh SHIRAGAMI^{*3}

^{*1}(Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube, Yamaguchi 755-8611)

^{*2}(Shinko Industries Co., Ltd., Ube, Yamaguchi 759-0207)

^{*3}(Yamaguchi Prefectural Industrial Technology Institute, Yamaguchi 753-8523)

(Received November 26, 1998, Accepted February 6, 1999)

Surface roughness and vacuum characteristic of pure titanium plates modified by buffing and electrolytic polishing were investigated by atomic force microscopy (AFM) and thermal desorption spectroscopy. Surface roughness of the titanium plates decreases after polishing and a typical value of the surface roughness (R_a) is 12.9 nm at $10 \times 10 \mu\text{m}$ range by AFM. The magnitudes of ion currents due to outgassing such as H_2 , H_2O , N_2 and CO_2 from the polished titanium plates are smaller than those from the polished stainless steel plates by a factor of 10. The polished titanium is used to prepare a vacuum chamber with O-ring seals. The chamber is pumped down by a turbo molecular pump and the pressure reaches 1.2×10^{-7} Pa after a 78 h baking at 150°C .

1. はじめに

現在の 10^{-8} Pa以下の超高真空領域に到達可能な最も先進的な超高真空成膜装置においては, (1)超高真空用の各種ポンプを複数組合せる必要があるため, 装置が複雑になること, (2)真空容器の真空シールには金属ガスケットを用いることが必要であるため, 装置の取り扱いが繊細であること, (3)真空圧力を低下させるために真空容器内の液体窒素溜(シュラウド)に大量の液体窒素を導入する必要があること等が問題となっている。これらの制約のために, 10^{-8} Pa以下の超高真空領域に到達可能な

超高真空成膜装置は, 実験研究用の装置として存在しているものの, 量産用の装置としてはほとんど使用されていない。今後の半導体ICの高集積化や新しい電子デバイスの開発に対応するためには, 10^{-8} Pa以下の真空圧力が容易に得られる省エネルギー型の超高真空成膜装置の開発が待ち望まれている。

超高真空容器のための材料としては, 一般にステンレス鋼やアルミニウム合金が使用されている¹⁾。チタンは一般に用いられているこれらの材料よりも, 含有するガス分子量が少なく, また耐腐蝕性が高くさらに軽量であるという特徴を持つ。最近チタンを真空構造材料へ適用するという観点から, 各種の表面処理を施したチタンのガス放出特性や, チタン製真空容器の真空特性についての研究が行われ始めている²⁻⁴⁾。我々は, 真空構造材料としてチタンを用いて, Oリングシールを採用した実

* 平成10年11月12日 第39回真空に関する連合講演会で講演

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

^{*2} 新光産業機械事業部 (〒759-0207 宇部市大字際波1640-1)

^{*3} 山口県工業技術センター (〒753-8523 山口市大字朝田字湯垣585-1)

Fig. 1 (a) AFM image of unpolished titanium, T_0 and (b) AFM image of electrolytic polished titanium, T_p .

用的な真空成膜装置に着目した。本報告では、我々のチタン試料の表面粗さと放出ガス測定を行った結果について述べ、内容積35 LのOリングシールを採用したチタン製真空成膜装置の真空特性を調べた結果について述べる。

2. 板状チタン試料の表面状態と放出ガス

板状チタン試料の表面状態について、マクロな表面状態は触針式表面粗さ計により、ミクロな表面状態は原子間力顕微鏡により調べた。純度99.8%、試料サイズ $10 \times 10 \times 0.5$ mmの板状チタン試料と同じサイズの板状ステンレス (SUS304L) 試料を準備した。比較した試料は研磨を施さないチタン試料 (T_0) とバフ研磨と電解研磨を施したチタン試料 (T_p)、及び研磨を施さないステンレス試料 (S_0) と研磨を施したステンレス試料 (S_p) である。

触針式表面粗さ測定においては、測定範囲を $1000 \mu\text{m}$ とし、原子間力顕微鏡観察においては、測定範囲を $10 \times 10 \mu\text{m}$ と $1 \times 1 \mu\text{m}$ とした。Fig. 1(a), (b)に板状チタン

Table 1 Surface roughness (R_a) of T_p , T_0 , S_p and S_0 measured by surface profilometer and AFM

	Range	T_p	T_0	S_p	S_0
R_a (nm)	$1000 \mu\text{m}$	83.2	337.8	49.2	556.8
	$10 \mu\text{m}$	12.9	50.2	4.3	94.0
	$1 \mu\text{m}$	3.7	5.2	2.4	4.1

試料 T_0 と T_p の測定範囲 $10 \times 10 \mu\text{m}$ における原子間力顕微鏡写真を示す。バフ研磨と電解研磨を施すことによりチタンの表面粗さが低減されていることが分かる。

Table 1に触針式表面粗さ測定と原子間力顕微鏡測定から得られるチタン及びステンレス試料の表面粗さ (R_a)の結果を示す。ここで、表の値は、それぞれ数回測定を行った際の中心線平均粗さ R_a の平均値である。 $1000 \mu\text{m}$ (触針式表面粗さ計測定) と $10 \mu\text{m}$ (原子間力顕微鏡測定) の測定範囲で比較した場合、研磨を施すことによりチタンでは約1/4、ステンレスでは約1/10~1/20表面粗さが小さくなることが分かる。研磨を施したチタンの表面粗さは、ステンレスのそれに比べて2~3倍粗くなっている。一方、 $1 \times 1 \mu\text{m}$ の測定範囲では、ステンレス試料において1/2程度の表面粗さの低減が得られているものの、チタン試料においては明確な表面粗さの低減は得られていない。このことは、我々が行ったバフ研磨と電解研磨では、表面粗さが10 nm程度までの平滑な表面を得ることができるものの、表面粗さ数 nmの研磨がなされていないことを示している。以上のことから、チタン試料においては、バフ研磨と電解研磨を施すことで表面粗さが10 nm程度までに低減でき表面積を減少させているが、吸着サイトに関わるようなミクロな領域での表面改質は行われていないことがわかった。

超高真空容器内壁からのガス放出は到達圧力に大きく影響を及ぼす。材料内部に溶け込んだ気体、表面に吸着した気体放出の評価として、昇温脱離法を用いた。試料としてサイズ $7 \times 7 \times 0.5$ mmの T_0 , T_p 及び S_p の板状試料を30枚用いた。排気系は荒引き系として油回転ポンプ (150 L/min) とターボ分子ポンプ (150 L/s) を、主排気系としてイオンポンプ (40 L/s) を用いた。圧力はB-A型電離真空計、試料表面及び内部からの放出ガスは四重極質量分析計で測定した。室温で1時間排気を行い、ベーキングを 100°C で8時間行った後の測定室内の圧力は 2.7×10^{-6} Paであった。その後試料部を $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温を行い、放出ガスを測定した。

各試料表面または内部からの主な脱離ガス成分は、質量電荷比 (m/e) = 2, 18, 28, 44のガスであった。その典

Fig. 2 The change of the ion current of H_2O for S_p , T_0 and T_p . (S_p : Polished stainless steel; T_0 : Unpolished titanium; T_p : Polished titanium)

型的なものとして、 $m/e=18: H_2O$ の電流変化曲線をFig. 2に示す。Fig. 2に見られるように200°C以上では試料 S_p に比べ試料 T_p の放出ガスは最大一桁程度も少ないことが分かる。また、他の主なガス成分についてもほぼ同様の結果が得られた。Table 2に300°Cにおける各試料の脱離ガス量の相対比率を示した。ここでガス放出量は試料 S_p の各ガス放出量を1に規格化してある。Table 2から分かるように、主な脱離ガス成分すべてにおいて試料 T_p は試料 S_p に対してガス放出量が一桁程度少ない結果となった。また試料 T_p のガス放出量が試料 T_0 のそれよりも少ないことより、チタンに関しては研磨を施すことで、ガス放出量が低減する結果となった。これは研磨を施すことで表面積が有効に低減されたことによると考えられる。我々が用いた試料では、研磨を施したチタン T_p は研磨を施したステンレス S_p よりも2倍程度表面が粗いにもかかわらず、ガス放出量は一桁程度少ないことから、ステンレス試料程度の表面粗さが得られる研磨を行えば、ガス放出量はさらに一桁程度減少すると思われる。

3. チタン製真空容器の真空特性

我々は、真空容器の構造材料として研磨を施したチタンを用い、内容積35 Lの実用的な真空成膜装置を試作した。Fig. 3に試作した装置の模式図を示す。実用的な成膜装置では、頻繁に取り替えを行うフランジ部の真空封止にはOリングの使用が要請されることを考慮し、シール材についてはOリングシールとガスケットシー

Table 2 Outgassing ratio of T_0 and T_p to S_p at 300°C

	Outgassing ratio (300°C)				
	H_2	H_2O	N_2	CO_2	Total gas
S_p	1	1	1	1	1
T_0	0.48	0.26	0.59	1.20	0.41
T_p	0.16	0.07	0.13	0.18	0.08

Fig. 3 Schematic diagram of the titanium chamber. (TMP: turbo molecular pump; SDP: screw dry pump; MV: main valve)

ルを混在させた (Oリング: ガスケット=1:1)。また、容器内には低熱伝導率のチタン合金を適用した液体窒素シュラウドを吊り下げてある。排気系は荒引き系として1000 L/sのスクリュードドライポンプを、主排気系として400 L/sのターボ分子ポンプを用い、オイルフリーの真空を実現している。

真空容器内の排気試験は、蒸着炉や基板ホルダー等の内容物はすべて取り除いた上で行った。真空容器内の圧力はB-A型電離真空計(ノード型)を用いた。排気手順は次に示すとおりである。真空容器のベーキングを150°Cで82時間行い、 10^{-7} Pa台に到達させた後、大気圧開放を1時間行い、これを初期状態とした。その後、荒引きを数分間行い、ターボ分子ポンプでの排気を開始した。ポンプスタートから2時間真空引きし、圧力を 1.0×10^{-5} Paまで到達させた後、ベーキングを150°Cで開始した。真空容器内の圧力が 4.0×10^{-5} Pa一定になるまでベーキングを続け(ベーキング時間: 約78時間)、その後の圧力の最下点を測定した。Fig. 4に真空容器の排気曲線の結果を示す。真空容器内の到達圧力はシュラウド内に液体窒素を導入する前で 3.5×10^{-7} Pa、液体窒素導入後で 1.2×10^{-7} Paと測定された。この値は、現在我々が使用している排気系とOリングの使用を考慮す

Fig. 4 Pump down curve of the titanium chamber.

Fig. 5 Pump down curve of the titanium chamber with a furnace cell and a substrate holder.

ると、最下限に到達しているものと思われる。また容量 3.5 L の液体窒素シュラウドに対して液体窒素使用量は約 5.0 L、液体窒素維持時間は約 15 時間であった。この間の容器内の圧力は $1.2 \sim 2.0 \times 10^{-7}$ Pa であった。

次に、真空容器内に蒸着炉及び基板ホルダーを導入し、ベーキング時間を短くした場合の実用的な排気試験を行った。ベーキング温度については、真空容器を 150°C 、炉を 200°C として基板部を 150°C とし、約 9 時間のベーキングを行った。Fig. 5 にベーキング後からの排気特性を示す。到達圧力はシュラウド内に液体窒素を導入する前で 1.0×10^{-6} Pa、液体窒素導入後は 2.5×10^{-7} Pa と測定された。この到達圧力値は先の到達圧力測定で得た値よりは高いものの、O リングを採用した真空装置で得ることができる 10^{-7} Pa 台の前半の値となっている。また蒸着炉の温度を 600°C とした時、シュラウド内の液体窒素使用量はおよそ 1 L/h であり、少ない液体窒素消費を実現した。

4. 結 論

研磨を施したチタンの表面粗さはステンレスのそれと

比較し 2 倍程度粗いにもかかわらず、放出ガス量は約一桁程度少ないことが分かった。また、真空シールに O リングを適用した内容積 35 L のチタン製真空容器を試作し、その到達圧力を調べた結果 1.2×10^{-7} Pa が得られた。本装置の真空成膜装置としての性能は、実用的なベーキング時間 9 時間での到達圧力が 2.5×10^{-7} Pa と測定され、また蒸着炉稼働中の液体窒素消費量が 1 L/h であった。以上のことから、チタンは超高真空中で用いられる真空容器または、真空部品へ適用できることを実証でき、ターボ分子ポンプだけの単純な排気系で 10^{-7} Pa 前半に到達できるチタン製真空装置が実現できた。

〔文 献〕

- 1) H. Ishimaru: J. Vac. Sci. Technol., **A7** (1989) 2439.
- 2) M. Minato and Y. Itoh: J. Vac. Sci. Technol., **A13** (1995) 540.
- 3) T. Homma, M. Minato, Y. Itoh, S. Akiya and T. Suzuki: Appl. Surf. Sci., **100/101** (1995) 189.
- 4) 伊藤好男, 湊 道夫: 真空, **40** (1997) 248.