アルミニウムの極薄酸化膜 —アルコール切削法による超高真空対応表面の作成—

末 光 眞 希*

(受理2001年10月12日, 掲載決定2002年1月12日)

Ultrathin Oxide of Aluminum —Formation of Ultrahigh-Vacuum-Compatible Surfaces by Alcoholic-Lathing Method—

Maki SUEMITSU

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, 980-8577 Sendai

(Received October 12, 2001, Accepted January 12, 2002)

1. アルミ真空と表面

その高い熱伝導性, および低い残留放射化性のため, アルミニウム合金 (以下, アルミニウム) は1970年代から諸外国の多くの高エネルギー粒子加速器の真空容器に用いられてきた. しかしこれら初期のアルミニウム真空はフランジにステンレス鋼を用いたアルミ/ステンレス混在システムであった. アルミニウムの強度を維持するためアルミニウム真空のベーク温度は150°Cに制限され, そのためステンレス鋼部分の脱ガスがどうしても不十分だった. Ishimaru¹⁾はアルミニウム-銅合金であるA2219-T87をフランジ材, 純アルミニウムA1050をガスケット材に用いたアルミニウム系コンフラットフランジを開発し, この問題を解決した. さらに, 適切に表面処理されたアルミニウムがステンレス鋼以上の低ガス放出性を示すことを実証した. アルミニウムパイプを不活性ガス (Ar) + 酸素の混合雰囲気下で押し出し成形した特殊押し出し (EX) 法¹⁾, Ar + 酸素雰囲気下で切削するEX加工法¹⁾を施したアルミニウム表面は150°C, 24時間のベークアウト処理で $1.33 \times 10^{-10} \text{ Pa m}^3/\text{s m}^2$ 以下というきわめて低いガス放出率を示した. こうした予想外の低ガス放出性を示すアルミニウムは, その本来の軽量性,

高熱伝導性, 低輻射率と相まって応用が拡がり, 加速器以外にも今日さまざまな用途の超高真空に用いられている.

無処理アルミニウムのガス放出率が高いのは, 通常のアルミニウムパイプ押し出し工程に原因がある. 多湿な大気中に高温 (～500°C) のアルミニウムパイプが押し出されると, 膜厚12-13 nmのポーラスな表面酸化膜および水酸化物コロイド層が形成され, 多量のガスが吸着・吸蔵される. しかしアルミニウム酸化膜すべてがポーラスなわけではない. 金属アルミニウムと酸化膜の界面には γ -アルミナと呼ばれる厚さ数 nmの緻密な酸化層が存在する. EX押し出しやEX加工によってガス放出率が大幅に低減されるのは, これらの処理によって酸化膜厚が数分の1に低減し, γ -アルミナを中心とする緻密な酸化層によって表面が覆われるためと理解されている. この認識以来, 真空用アルミニウム表面処理技術における最大の指導原理は「薄くて緻密な酸化膜を!」となった. 表1にこれまでに開発された超高真空対応アルミニウム表面処理技術¹⁻⁸⁾をまとめたが, これらのほとんどはアルミニウム酸化膜の極薄化をめざしたものである.

* 東北大学電気通信研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

表1 超高真空対応各種アルミニウム表面処理技術

特殊押し出し (special extrusion (EX))	H. Ishimaru ¹⁾
EX 加工	J.R. Chen ら ²⁾
EX 加熱	Y. Kato ら ³⁾
EL 加工	M. Suemitsu ら ⁴⁾
セラミックコーティング	Dipsol コーティング, M. Suemitsu ら ⁵⁾
OMCP 処理	M. Suemitsu ら ⁶⁾
プラズマ酸化法	N. Ota ら ⁷⁾
リン酸系溶液処理	AL-pika 処理 ⁸⁾

2. アルコール切削によるアルミ表面酸化膜形成

EX 押し出し法は粒子加速器のように断面形状の決まったパイプを大量生産するには最適だったが、半導体プロセス装置のように大口径かつ複雑な断面形状の真空容器には適用が困難である。もちろん真空内部品の加工にも適用できない。アルミニウム超高真空技術の半導体プロセス技術への応用をめざしていた我々は、任意形状のアルミニウムに対応できる超高真空対応アルミニウム表面処理技術としてエタノール切削法 (ethanol lathing : EL 加工)⁴⁾を開発した。EL 加工ではアルミニウム表面をエタノール液体で完全被覆し、金属アルミニウム表面と大気との接触を遮断しながら切削が行われる。

図1はアルミニウム合金 A6061について、(a) EL 加工前および(b) 加工後の深さ方向組成分布をオージェ電子分光 (AES) で比較したものである⁴⁾。表面酸素ピークが半減するスパッタ時間で酸化膜厚を評価したところ、酸化膜厚は EL 加工によって約1/6に減少することがわかった。エタノールを水による50%希釈エタノール、あるいは通常の切削油に替えたところ、酸化膜厚は EL 加工の約3倍になった。切削油を用いた表面では、切削後に十分な脱脂洗浄を行ったにも関わらず、表面から酸化膜/金属界面に到るまで炭素が検出された。これらの結果は切削によって金属アルミニウムが出現した途端にアルミニウム酸化反応が開始している事を示唆している。

アルコールのアルミニウム酸化作用を確認するため、アルミニウム試験素片 (純度99.99%) を種々のアルコールを用いて切削加工 (以下、アルコール切削) し、その表面を X 線光電子分光 (XPS) で評価した⁹⁾。金属 (0+) アルミニウム成分と酸化物 (1+, 2+, 3+) 成分の強度比から求めた酸化膜厚はすべて2.2~2.9 nm の範囲におさまリ、どのアルコールでも超高真空対応可能な極

図1 アルミニウム合金 A6061 の (a) EL 加工前 (as-received), および (b) EL 加工後 (as-lathed) のオージェ電子分光深さ方向組成分布。(Reprinted from Ref. 4, with permission from J. Vac. Sci. Technol.)

薄酸化膜を形成できることがわかった。

アルコール切削中のアルミニウム表面における化学反応の残渣が C1s ピーク (図2) に見て取れる。切削アルミニウム表面からの C1s ピークは切削アルコールによって形状が異なったが、図中のピーク分解 (破線) が示すように、これは使用アルコールによって形成アルコキンドが異なることによる。どのアルコキンドも 2 keV の Ar イオンによる10秒間のスパッタでほぼ消滅した。これは深さに換算すると僅か0.13~0.15 nm にすぎず、アルコキンドがアルミニウム酸化膜の最表面にのみ存在していることがわかる。アルコキンドは切削によって出現する金属アルミニウムとこれを被覆するアルコール液体との固液界面反応で生成されると考えられる。アルコール分子と清浄アルミニウム表面の反応については、触媒反応の観点からメタノールの場合についていくつか研究がある。Rogers ら¹⁰⁾によれば、多結晶アルミニウムに吸着したメタノール分子は室温でメトキンド複合体を形成し、これらは500 K まで安定である。500 K 以上の加熱を行うとこのメトキンドは分解し、基板の酸化が起こ

図2 各種アルコール切削表面からのXPS C1sピーク。使用したアルコールに対応するアルコキシドが表面に形成されていることがわかる。(Reprinted from Ref. 9, with permission from J. Vac. Sci. Technol.)

る。Tindallら¹¹⁾によれば、清浄アルミニウムに接触したメタノール分子は室温でアルミニウムを酸化し、表面にメトキシ基と水酸基を終端させる。

メタノールに関するこれらの知見から、アルコール切削ではアルコール自体がアルミニウム極薄酸化膜に関与している可能性があると示唆される。金属アルミニウムとアルコールの反応は基本的に酸化反応であり、

が可能な一連の反応である。(1)はアルコキシド^{*}生成反応、(2a)はアルコキシドの加水分解、(2b)は脱エーテル反応、(3)はアルコキシドの脱水縮合である。Tindallらが観察したメトキシドと水酸化物は、こうした一連のアルミニウム酸化反応の中間生成物である。アルコール

切削法においてもこうしたアルコキシドを媒介としたアルミニウムの酸化反応が進行しているものと考えられる。水酸基による表面終端が(2a)、(2b)どちらを経るかはアルコール中の水分濃度による。XPSにおいてアルコキシドがアルミニウム最表面にのみ観察されたことも、上記の反応スキームと矛盾しない。アルコールの役割はけっして単なるアルミニウムと大気の遮断ではないのである。

3. OMCP 法による極高真空対応アルミ鏡面化技術の開発

アルコールがアルミニウムの酸化作用を持つことがわかった。そこでアルコールに似た酸化作用が期待できる有機酸(カプリル酸)を用い、機械化学研磨によるアルミニウム鏡面化技術(OMCP法)を開発した。カプリル酸はカルボン酸の一種で、その末端にある水素原子を失うことでアルミニウムと塩を作ると考えられる。こうした塩はアルコキシドに比べて安定なため、アルコール切削に比べてより穏やかに酸化が進む可能性がある。

OMCP処理アルミニウム表面は鏡面を示しつつ、酸化膜厚3.1 nmと、アルコール切削表面と同等の薄さを示した。酸化膜厚を増大させない表面平坦化(鏡面化)技術であるOMCP法は、後に示すようにアルミニウム表面のガス放出を大きく低減させる。これまでもアルミニウム表面鏡面化によるガス放出低減が試みられてきた。しかしステンレス真空中で大きな成功を収めた電解研磨法をアルミニウムに施したところ、ガス放出率はかえって増大した¹²⁾。アルミニウムでは電解研磨処理によって酸化膜厚が1桁以上増大し、その際、緻密なバリア層の上に多孔質の柱状構造が形成されるため¹³⁾、分子吸着サイトが著しく増大したものと理解される。考えてみれば鏡面化とは0.4~0.8 μmの可視光波長オーダーにおける表面の平坦化に過ぎない。より短い波長での表面粗れの有無や膜厚方向の質的变化に関し、金属表面が鏡面であることは何も保証しないのである。アルミニウム真空材料では表面平坦化よりも表面酸化膜厚低減が優先する。

OMCP法の開発により、酸化膜厚を一定に保ちつつ表面平坦性だけを変化させることがアルミニウムにおいて可能となった。これまで表面粗さとガス放出率の相関を示すべくいくつかの研究が行われてきたが^{12,14)}、どの試みも結果は否定的だった。たとえばDyllaら¹⁴⁾はSUS304とA6061/6063を用いた種々の表面でノンベーク排気時のガス放出を比較したが、試料間で表面粗さは2桁も異なるにも関わらず、ガス放出率の変化はせいぜいファクタ数倍程度しかなかった。こうした結果はすべて金属表面酸化膜の膜質と膜厚を統一しないままに比較を行

図3 イソプロパノール切削における高速バイト (IPL-hs) とダイヤモンドバイト (IPL-dia) の切削表面プロファイルの比較。(Reprinted from Ref. 15, with permission from J. Vac. Sci. Technol.)

ったため起こった失敗であると言える。表面平坦化がガス放出率低減に果たす役割を明らかにするには、膜厚および膜質をそろえた表面間で表面粗さとガス放出率の関係を明らかにする必要がある。OMCP法の開発により、アルミニウムにおいてそれが可能となった。

表面粗さの評価にも注意が必要である。表面粗さの標準的評価手法であるBET法では低温吸着させたXe原子の総量によって実効表面積を求める。しかしこの方法では表面吸着とバルク吸着とが区別できない。バルク吸着には膜厚や膜質の変化が関与するから、BET法では表面積のみが関与する表面粗さの正確な測定ができない。実表面積とガス放出の関係を調べるには、原子吸着ではなく、やはり表面の幾何形状測定によって表面粗さを測定する必要がある。われわれはスタイラス型表面プロファイラによって各種アルコール切削アルミニウム表面の1次元プロファイルを求め、これから表面粗さを評価した¹⁵⁾。表面粗さの指標としてよく用いられる R_{max} も適当なパラメータではない。図3はイソプロパノールを用いて切削したアルミニウム合金A6063の表面プロファイルを用いて(a)高速バイトと(b)ダイヤモンドバイトで比較したものである。スタイラスはバイト切削方向に対し垂直方向に走査させている。両者を比較すると R_{max} こそ同程度であるものの、高速バイト切削表面には切削ビッチの波長以外に短波長の細かいうねりが重畳していることがわかる。したがって高速バイト切削表面の方が

図4 10時間ガス放出率と表面粗さ係数の関係。(Reprinted from Ref. 15, with permission from J. Vac. Sci. Technol.)

ダイヤモンド切削表面より表面積が大きいことが容易に想像されるが、このことは R_{max} を見ただけではわからない。そこで表面粗さを

$$\text{表面粗さ係数} = \frac{\text{プロファイルに沿った長さ}}{\text{水平距離}} \quad (4)$$

と定義し、これを表面粗さの指標とした。

アルコール切削と切削バイトの組合せにより表面粗さの異なる試験容器を作り、大気圧から排気10時間後のガス放出率を比較した¹⁵⁾。排気前の容器は予め $100^\circ\text{C} \cdot 24$ 時間の真空バーク処理を施され、その後、大気に1時間暴露された。ガス放出率の時間依存性の両対数プロットを取ったところ、どの表面のプロットも互いに平行な、傾き -1.1 の直線に乗った。水野、堀越¹⁶⁾によれば、ガス放出率時間依存性のべき指数はその表面からの分子(この場合は水)脱離の活性化エネルギーと関係付けられる。したがって、このべき指数の一致は各々の表面処理における酸化膜質と膜厚が基本的に一致していることを意味する。実際、すべてのアルコール切削系処理表面の酸化膜厚は $2.6\text{--}2.8\text{ nm}$ の範囲で一致しており、この考えと矛盾しない。

図4はこうして求めた表面粗さ係数と10時間ガス放出率の関係をプロットしたものである。参考を示したEX押出し処理の場合を除き、10時間ガス放出率は表面粗さ係数とよい直線関係を示す。この事はこれらアルコール

切削および OMCP 処理表面の酸化膜では、酸化膜厚および酸化膜質が——言い換えると、単位面積あたりの表面およびバルク吸着サイト数が——ほぼ一致していることを意味する。使用したスタイラスの水平方向分解能は $2\mu\text{m}$ と粗いが、そのような 1 次元プロファイルでも真空性能に関する表面粗さをよく与えるとわかる。EX 押出しの酸化膜厚は XPS Al2p スペクトルで金属成分が見えないほど厚かった。EX 押出しのガス放出率が悪いかったのはそのためと理解される。

4. OMCP 法による極高真空の達成

OMCP 処理アルミニウムを用いて極高真空排気実験を行った⁶⁾。容積 22 L の OMCP 処理真空容器を 340 L/s + 60 L/s の 2 台のターボ分子ポンプでタンデム排気したところ、 150°C 24 時間のベーク処理の後に 1.5×10^{-9} Pa を得た (図 5(a))。また電子ビーム加熱方式のチタンサブリーメーションポンプ¹⁷⁾を用いて排気し、 4.9×10^{-11} Pa を達成した (図 5(b))。このように優れた極・超高真空性能を示すアルミ真空は今日さまざまな表面評価装置に用いられており、さらにその完全非磁性を活かして超低磁場環境測定や磁性体薄膜成膜装置に重要な地位を築きつつある。

5. アルミ酸化膜とステンレス酸化膜の違い

アルミニウム真空では表面鏡面化が必ずしもガス放出率の低減に結びつかない。表面鏡面化が機能するのは酸化膜厚の極薄化が図られて後のことである。これに対しステンレス真空では電解研磨を中心とする表面平坦化技術がガス放出率の低減にきわめて有効だった。表面酸化膜の厚膜化もステンレス表面からのガス放出率低減のための重要な指導原理である。

このように両金属表面は低ガス放出率化への指針に関し、際立った対照を見せる。このことはガス放出現象におけるステンレス表面酸化膜とアルミニウム表面酸化膜の役割の違いに由来すると考えられる。一般にガス放出は (1) 表面吸着ガスの脱離、(2) 内部溶解ガスの表面への拡散・脱離、(3) 材料そのものの熱分解のいずれかで起こる¹⁸⁾。(1)で最も重要な分子は水であり、ベーク処理前の真空の質は大気開放時に容器壁面に吸着した水分子の再脱離が支配する。(2)に最も関与するのは水素である。ステンレス真空では(3)にも(2)の水素が関与する。Dylla¹⁹⁾によれば内部から表面へ拡散してきた水素による表面鉄酸化物の還元反応によって水の脱離が起こる。アルミニウムでは、表面水酸化物が 150°C 以上に加熱されると脱水縮合反応

図 5 OMCP 処理アルミニウム真空容器の排気特性。(a)ターボ分子ポンプ排気、および(b)電子ビーム加熱方式チタンサブリーメーションポンプ排気。(Reprinted from Ref. 6, with permission from Elsevier Science.)

を起こす²⁰⁾。150°Cはちょうどアルミニウム真空のベーク処理温度であり、この反応は通常の真空オペレーションにおいて頻繁に起こっていると考えられる。

これらのガス放出チャネルのいずれにも金属表面酸化膜が深く関わっている。水吸着に対するアルミニウム合金とステンレス鋼の違いに関しては、Chen ら²¹⁾の浸水容器に対する排気実験が示唆的である。彼らはアルミニウム合金 A6063 およびステンレス鋼 SUS304 の真空容器に水を24時間満たし、排水後のガス放出率を比較した。A6063は浸水によってガス放出率が2倍になり、酸化膜厚は5倍になった。一方 SUS304は浸水によってガス放出率は1.1倍にしかならず、酸化膜厚の増大も1.5倍にとどまった。彼らは浸水によってアルミニウム表面にポーラスな酸化皮膜が形成され、その皮膜中に吸蔵される水分子が増大してガス放出の増大がもたらされたと論じている。このような浸水アルミニウム表面も、150°C 24時間の真空ベーク処理によって浸水前のガス放出率に完全に回復する²¹⁾。これは先に述べたように、表面水酸化皮膜 $\text{Al}(\text{OH})_x$ が真空ベーク中に水放出を伴って還元されるからと考えられる。

Chen らの結果はステンレス表面が水との反応に対して高い安定性を持つことをも雄弁に物語る。ステンレス鋼は水との接触によってそれほど酸化膜厚を増大させず、またガス放出率も増大しない。水に対してこのように不活性な表面酸化膜を持つからこそ、ステンレス真空では酸化膜厚の増大を気にせず、表面平坦化に集中することができたと言える。このように水吸着に関してアルミニウム酸化膜とステンレス酸化膜は際立った違いを見せる。

第二のガス放出チャネル、拡散水素の脱離には表面酸化膜のバリア性が深く関与する。金属表面酸化膜が水素透過に対するバリア性を持つことに関しては、その典型例を銅表面に見ることができる。図6は表面に自然酸化膜を有する無酸素銅試料の昇温脱離スペクトルである²²⁾。スペクトルは250°C以上で急速な水素脱離を示すが、この温度は銅酸化物が還元される温度に対応する。したがって銅表面の酸化物が還元・除去されることによって、バルクからの水素脱離が急増したものとわかる。

こうした水素に対するバリア性も、アルミニウム酸化膜とステンレス鋼酸化膜では大きな違いを見せる。Odaka ら²³⁾はステンレス鋼チャンバの大気酸化を行うことによってガス放出率が真空中ベークに比べて数分の1に減少すること、その際、酸化膜厚は増大し、酸化膜厚が厚いほどガス放出率が低いこと、酸化膜厚の増大は主としてCr酸化物が担っており、これが内部からの水素拡散のバリア層となっていると考えられること、

図6 無酸素銅の昇温脱離スペクトル。(Reprinted from Ref. 22, with permission from J. Vac. Sci. Technol.)

を報告している。これに対しアルミニウム酸化膜は水素透過に対するバリア性がステンレス鋼に比べて数桁高いため、水素拡散がステンレス真空ほど問題にならない。

第三のガス放出チャネルにも透過水素が関与する。Dylla¹⁹⁾によれば、ステンレス真空では金属酸化物を透過して表面に到達した水素は鉄の酸化物を還元し、

なる反応を通して水を放出させる。この反応は20°Cで平衡定数 $K_p \sim 1$ であり、それゆえ主要な水素のガス放出源となり得る。アルミニウムもその表面水酸化物は150°Cの加熱で容易に脱水縮合して水の放出源となる(式(5))。しかしその結果生じた Al_2O_3 は水素による還元反応に対してきわめて安定(反応平衡定数 $\sim 10^{-24}$)で¹⁴⁾、このため Al_2O_3 に覆われたアルミニウムは内部拡散水素による水放出のチャネルを持たない。アルミニウム真空において低温・短時間のベーク処理で超高真空が達成されるのは、ベーク処理で除去するのが表面吸着ガスだけである¹⁸⁾。一方、ステンレス真空で高温・長時間のベーク処理が必要なのは、ベーク処理において吸着水の除去以外に金属内吸蔵水素の除去、および表面鉄酸化物の還元を行わねばならないためである。

6. ま と め

極・超高真空材料としてのアルミニウム表面に必要なアルミニウム極薄酸化膜の形成について、筆者の開発したEL加工法およびOMCP処理を中心に解説した。これらアルコール切削法では、金属アルミニウム/アルコール固液界面で生じる酸化反応が極薄酸化膜を形成させる。アルミニウム真空では金属酸化膜厚を極力薄くすることが低ガス放出化に重要で、逆の傾向を見せるステンレス真空との比較から、両金属酸化膜のガス放出機構における役割の違いを議論した。アルコール切削時の酸化膜形成の固液界面化学を考察するうちに、期せずしてガス放出現象における表面化学反応にまで議論が進んだ。真空材料の表面化学は真空技術の理解を深める上で今後の重要な課題であろうと思う。

最後に、化学反応に関して有益な討論をいただいた北畠裕也博士，そしてアルミニウム真空の半導体プロセスへの導入を逸早く筆者に提案くださった宮本信雄先生（東北大学名誉教授）に深く感謝します。

〔文 献〕

- 1) H. Ishimaru: J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 1170.
- 2) J. R. Chen, K. Narushima, M. Miyamoto and H. Ishimaru: J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 2200.
- 3) Y. Kato, E. Isoyama and M. Hasegawa: J. Jpn. Inst. Met., 38 (1988) 462.
- 4) M. Suemitsu, T. Kaneko and N. Miyamoto: J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 37.
- 5) M. Suemitsu, T. Kaneko and N. Miyamoto: J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989) 2658.
- 6) M. Suemitsu, Y. Uneme and N. Miyamoto: Vacuum, 44 (1993) 425.
- 7) N. Ota, M. Saitoh, K. Kanazawa, T. Momose and H. Ishimaru: J. Vac. Sci. Technol., A12 (1994) 826.
- 8) 稲吉さかえ，斎藤一也，塚原園子，石澤克修，野村 健，金沢 実：真空，38 (1995) 199.
- 9) M. Suemitsu, H. Shimoyamada, N. Matsuzaki and N. Miyamoto: J. Vac. Sci. Technol., A10 (1992) 188.
- 10) J. W. Rogers, Jr., R. L. Hance and J. M. White: Surf. Sci., 100 (1980) 388.
- 11) I. F. Tindall and J. C. Vickerman: Surf. Sci., 149 (1985) 577.
- 12) 斉藤昌司，志村一栄，岩田輝夫，加藤 豊，石丸肇：応用物理学会秋季講演会 (1988)。
- 13) 塚原園子，稲吉さかえ，大塚芳郎，三沢俊司，田中彰博：真空，43 (2000) 209.
- 14) H. F. Dylla, D. M. Manos and P. H. LaMarche: J. Vac. Sci. Technol., A11 (1993) 2623.
- 15) M. Suemitsu, H. Shimoyamada, N. Miyamoto, T. Tokai, Y. Moriya, H. Ikeda and H. Yokoyama: J. Vac. Sci. Technol., A10 (1992) 570.
- 16) 水野 元，堀越源一：KEK レポート No. 84-11 (1984) 14.
- 17) F. Watanabe: J. Vac. Sci. Technol., A10 (1992) 3333.
- 18) 村上義夫：真空，33 (1990) 461.
- 19) H. F. Dylla: J. Nucl. Mater., 93/94 (1980) 61.
- 20) D. H. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford: "Inorganic Chemistry", Oxford University Press 1990.
- 21) J. R. Chen and Y. C. Liu: J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 262.
- 22) F. Watanabe, M. Suemitsu and N. Miyamoto: J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995) 147.
- 23) K. Odaka and S. Ueda: J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995) 520.