チタン材料における水のガス放出低減に関する研究*

竹田 将利*¹・栗巢 普揮*¹・内田 貴志*¹・山本 節夫*¹
石澤 克修*²・野村 健*²・江田 庸宏*²・村重 信之*²

Study for Reduction of Outgassing Property of Adsorbed Water Gas for Improved Surface Finished Titanium Material

Masatoshi TAKEDA*¹, Hiroki KURISU*¹, Takashi UCHIDA*¹, Setsuo YAMAMOTO*¹,
Katsunobu ISHIZAWA*², Takeru NOMURA*², Takahiro EDA*² and Nobuyuki MURASHIGE*²

*¹Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University, Tokiwadai 2-16-1, Ube, Yamaguchi, 755-8611, Japan

*²CT division San-ai Plant Industries, Ltd, Kazusa Kamatari 1-7-3, Kisarazu, Chiba, 292-0818, Japan

(Received November 10, 2009, Accepted February 6, 2010)

This paper addresses the development of the surface finishing for a titanium material and the study for the reduction of outgassing property of adsorbed water (H_2O) molecules. Developed surface finishing is composed of the buffing for the reduction of the surface roughness and improved chemical polishing for the thick surface oxide layer compared with the chemical polishing so far. The surface roughness of the surface finished titanium material is reduced 35% and the thickness of the surface oxide layer increases by 30%. The total amount of thermal desorbed H_2O gas for the new surface finished titanium is reduced 30%. It is considered that the origin for the decrease of the amount of desorption H_2O gas is the reduction of the adsorption sites due to the decrease of the surface roughness and the reduction of adsorption energy of H_2O gas due to the strong surface oxidation for a titanium material.

1. はじめに

近年、軽量・高強度・低熱膨張率・完全非磁性などの特性を持つチタンの真空特性を調べ真空装置へ適用する研究開発が、筆者らも含め日本の幾つかの研究グループを中心に進められ¹⁻⁶⁾、大強度加速器施設 J-PARC の真空ダクトなどにチタン材料が実用され始めている⁷⁾。これまでに我々はチタン材料用の精密化学研磨処理を開発し、この表面処理を施した JIS2 種チタンの150°C×20 h 真空ベーキング後のガス放出速度が 7×10^{-13} Pam⁻¹であり、超高真空仕様の表面処理を施された既存材料のそれと比較して2桁以上低い値を持つことを明らかにしてきた^{4,5)}。一方、真空ベーキングを施さない場合のガス放出速度は、表面処理を施された既存材料と比較して1/5程度の低減であった^{4,5)}。

一般に真空ベーキングを施さない場合のガス放出源は、水を主成分とする吸着気体の放出である。本研究では、チタン材料の水のガス放出特性を低減させるために、表面のさらなる平滑化と強固な表面酸化層の形成に着目し、精密化学研磨処理を改良した。本論文では、新たな精密化学研磨処理したチタンの表面状態と水のガス放出特性について調べた結果と、水のガス放出特性が従来処理よりも低減できた原因について考察したので記述する。

2. 実験方法

表面処理として、①従来のチタン用精密化学研磨処理（処理 CP）と、表面平滑化のために、②前処理としてバフ研磨

処理を施した精密化学研磨処理（処理 BP+CP）、そして強固な酸化皮膜の形成のために、研磨液の酸化剤と腐食抑制剤を調性した新たな化学研磨処理（処理 CPA）を開発し、③バフ研磨処理の後 CPA 処理（処理 BP+CPA）の3種類の処理を工業用 JIS2 種チタンに施した。なお、本論文ではこれらの処理を施した試料を CP, BP+CP, BP+CPA と呼ぶ。

これらの試料の表面形態は原子間力顕微鏡（AFM）観察により評価した。JIS2 種チタンに CP, BP+CP, BP+CPA 処理を施した10 mm×10 mm×1 mmの平板試料を準備した。AFM 測定は、走査型プローブ顕微鏡（日本電子製：JSPM-4210）を用いた。

試料の表面組成はオージェ電子分光分析（AES）装置（PHI 社製：PHI650）を用い、深さ方向分析により調べた。分析条件は、加速電圧を5 kV、試料電流を約20 nA、分析範囲は20 μm×20 μmとした。イオンスパッタリング条件は、イオン源に Ar を使用し、加速電圧を2 kVとして、スパッタリングレートを約5.3 nm・min⁻¹（SiO₂ 換算）で行った。

ガス放出特性は、昇温脱離（TDS）法により評価した。Fig. 1 に TDS 測定装置の模式図を示す。本装置のチャンバ材料には、低ガス放出な高強度低合金チタン KS100（神戸製鋼所製）を使用した。測定室はコンダクタンス3.0×10⁻² m³s⁻¹のオリフィスで隔て、上流真空室を一定の排気速度で真空排気できるようにした。主排気ポンプは2台のターボ分子ポンプを直列接続した。圧力測定には B-A 型電離真空を用いた。TDS スペクトルは四重極質量分析計（QMS）を用いて測定した。装置の到達圧力は上流・下流真空室ともに1.0×10⁻⁸ Pa である。

試料は、CF70フランジ付きの内径：φ38 mm, L 404 mm の円柱管を用いた。今回の実験では、溶接部の酸化スケールからの放出ガスを避けるために、試料管底面を20°C一定に

* 平成21年11月4日 第50回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 山口大学大学院理工学研究科（〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1）

*² 三愛プラント工業株式会社 クリーンテック事業本部（〒292-0818 千葉県木更津市かずさ鎌足 1-7-3）

Fig. 1 Schematic illustration of the apparatus of thermal desorption spectroscopy and its specifications.

保ち、試料管中央部を $\phi 50$ mm, L 150 mm の円筒形の電気炉を用いて加熱した。この試料加熱は、PID 制御機能付きのプログラマブル温度コントローラーを用いて、温度揺らぎ無く一定の昇温速度で上昇させた。一方、温度分布は、電気炉の中央部100 mm の範囲で90%以内、炉の端部で70%であった。実験手順を以下に示す。

- ① 試料管を装置に接続し、初期排気を3時間行い、装置部120°C、QMS部140°C、試料管150°Cで、18時間の真空ベーキングを行い、その後室温になるまで5時間自然冷却を行った。(初期化)
- ② 相対湿度50% $\pm$ 0.5%で大気曝露を30分間行った。その後、試料管は補助排気系と測定部主排気系を用いて48時間の真空排気を行った。この間装置部120°C、QMS部140°Cで18時間の真空ベーキングを行い自然冷却した。
- ③ その後、試料管を昇温速度 $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温させ、脱離ガスのイオン電流変化をQMSで測定した。

3. 結果及び考察

Fig. 2(a), (b)に試料CPとBP+CPの測定領域 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ で測定したAFM像を示す。CP試料では、領域2~5 μm 程度の凹凸が多数観察されるが、BP+CP試料では比較的平滑になっていることがわかる。一方、領域1 μm 程度の先鋭な凹凸は2つの試料で同程度である。また、BP+CPAの表面形態はBP+CPと同様であった。**Table I**の上段にAFM像より求めた各種試料の表面粗さ R_a (中心線平均粗さ)を示す。3種類の表面処理した試料の表面粗さを比較すると、CP処理にバフ研磨を付加することで、表面粗さが約2/3に低減できることがわかる。また、新規に開発した精密化学研磨CPAは、BP+CPAの表面粗さがBP+CPと同じであることから、従来处理と同程度の平滑化処理が可能であると言える。

Fig. 3(a), (b)に試料CPとBP+CPAのチタン (Ti2)、酸素 (O1) そして炭素 (C1) 元素のオージェ電子分光分析の深さ方向分析結果を示す。CP試料の酸素元素 (O1) の強度は、表面から深さ5 nm (エッチング時間1 min) 付近でピーク (元素濃度78%) となり、深さ10 nm (エッチング時

Fig. 2 Atomic force micrographs of chemically polished (CP) titanium sample (a), and buffed and chemically polished (BP+CP) titanium sample (b).

Table 1 Surface roughness and thickness of surface oxide layer of various surface finished titanium samples

	Titanium (JIS grade 2)		
	CP	BP+CP	BP+CPA
Surface Roughness (R_a)	23.7 nm	15.1 nm	15.6 nm
Thickness of Surface Oxide Layer	9.9 nm	10.7 nm	12.7 nm

間2 min) 付近で最大強度の1/2以下 (元素濃度32%) となった。また、BP+CP試料の酸素元素の深さ方向プロファイルはCP試料のそれと同様であった。一方、強固な酸化皮膜の形成を目的としたBP+CPA試料の酸素強度は表面から急激に増加し5 nm 付近でピーク (元素濃度81%) となり、深さ10 nm 付近で最大強度の約2/3 (元素濃度58%) となり、さらに深部まで酸素が存在した。このことから、BP+CPA試料では、深さ10 nm 程度までの酸化度合いがCP試料よりも高くなっていると考えられる。酸素元素 (O1) の強度が1/2 となるところから表面酸化層の膜厚を見積もると、CP: 9.9 nm, BP+CP: 10.7 nm そしてBP+CPA: 12.7 nm であった。以上より、BP+CPA試料は、表面付近の酸化度合いが高く、そして酸化膜厚も厚くなっていることがわかった。

3種類の処理を施した試料の真空ベーキングを施さない場合の昇温脱離スペクトルでは、室温から200°Cの温度範囲に

Fig. 3 Depth profiles of titanium, oxygen and carbon elements of the auger electron spectroscopy for chemically polished (CP) titanium sample (a), and buffed and developed chemically polished (BP+CPA) titanium sample (b).

において、主たる放出ガス成分は水 (H_2O) であった。Fig. 4 に試料 CP, BP+CP そして BP+CPA の質量電荷比18 (H_2O) の昇温脱離スペクトルを示す。水の脱離ガス量は $\text{CP} > \text{BP+CP} > \text{BP+CPA}$ となっており、BP+CPA 試料がもっとも少ないことがわかる。Fig. 5 に各表面処理を施した試料における室温から200℃までの水 (H_2O) のイオン電流値の積分量の相対比較を示す。CP 試料の水の脱離ガス量を100%とすると、BP+CP 試料は83%に、BP+CPA は68%に低減できていることがわかる。

BP+CP 試料と BP+CPA 試料の水の脱離ガス量が CP のそれに対して低減できる理由について Fig. 4 の昇温脱離スペクトルから考察する。なお、各試料の水の脱離スペクトルの高温領域で現れる脱離のピークは、昇温時の試料管の温度不均一によるヒーター端部からの水の脱離に起因していると考えられる。

BP+CP 試料の水の脱離スペクトルを CP 試料のそれと比較すると、脱離の主ピークが CP 試料では120℃で現れることにに対し、BP+CP 試料では100℃付近と低温側で現れる。また BP+CP 試料の水の脱離量は120℃から200℃の温度領域で大きく減少している。これは、BP+CP 試料では化学研磨の前処理としてバフ研磨処理を施すことで、ミクロな表面粗さが低減され、化学結合のつなぎ手が多数存在すると考え

Fig. 4 Thermal desorption spectra of $m/e = 18$ (H_2O) for CP, BP+CP and BP+CPA titanium samples.

Fig. 5 Comparison of outgassing quantity of $m/e = 18$ (H_2O) for various surface finished titanium samples, CP, BP+CP and BP+CPA, the outgassing quantity is the summation of ion currents of QMS from RT to 200℃.

られる表面のステップなどが低減され、表面の化学吸着サイトが減少したためであると考えられる。また、BP+CP 試料の100℃付近の脱離のピークも含めた低温側 (室温~120℃) の水の脱離量が增大する理由は化学吸着サイトが低減した分だけ物理吸着の表面積が増大したためではないかと推察される。CP 試料に対する BP+CP 試料の水の低温側の脱離量の増大量と高温側の脱離量の減少量が異なるのは、小さい吸着エネルギーで吸着した水分子が室温の真空排気でも容易に脱離したためと考えられる。

次に BP+CPA 試料の水の脱離量が低減できる原因について考察する。BP+CPA 試料の水の脱離量は BP+CP 試料のそれと比較すると、室温から120℃の温度領域で減少し、一方、120℃から200℃の温度領域ではほとんど同じである。すなわち、物理吸着した水の吸着量が減少しているものと考えられる。BP+CPA 試料は BP+CP 試料と比較して、表面形態は同様であるが表面酸化層の表面近傍の酸化度合いが増大している。物理吸着エネルギーは、ファンデルワールス相互

作用と電気双極子・四重極子相互作用が関与する。チタン表面の酸化度合いが増大することでチタン表面の自由電子が減少し、水と表面の電気双極子・四重極子相互作用が小さくなることで、弱い吸着エネルギーで吸着する水分子が多くなり、室温の真空排気で脱離する水分子が相対的に増大することにより、昇温で脱離する脱離量が減少したものと考えられる。

4. ま と め

チタン材料の水のガス放出特性を低減させるために、①表面のさらなる平滑化のために前処理としてバフ研磨と②強固な表面酸化層の形成のために改良した精密化学研磨処理を開発し、表面形態、表面層組成そして水の昇温脱離特性を調べた。その結果、表面平滑化処理により、表面粗さが約 2/3 に低減し、酸化処理により表面付近の酸化度合いが高く、そして酸化膜厚も厚くなることがわかった。従来の精密化学研

磨処理したチタンと比較し、バフ研磨と表面酸化を促進した精密化学研磨処理したチタンの水の昇温脱離量は、約 70% に低減できることがわかった。

〔文 献〕

- 1) M. Minato and Y. Itoh: J. Vac. Sci. Technol. A, **13** (1995) 540.
- 2) Y. Moromoto, A. Takemura, Y. Muroya, M. Uota, Y. Sato and Y. Saito: Shinku, **45**, (2002) 665.
- 3) H. Kurisu, T. Muranaka, N. Wada, S. Yamamoto, M. Matsuura and M. Hesaka: J. Vac. Sci. and Technol. A, **21** (2003) L10.
- 4) H. Kurisu, G. Kimoto, H. Fujii, K. Tanaka, S. Yamamoto, M. Matsuura, K. Ishizawa, T. Nomura and N. Murashige: Shinku, **49**, (2006) 254.
- 5) K. Ishizawa, H. Kurisu, S. Yamamoto, T. Nomura and N. Murashige: Journal of Physics: Conference Series **100**, (2008) 092023.
- 6) H. Kurisu, K. Ishizawa, S. Yamamoto, M. Hesaka and Y. Saito: Journal of Physics: Conference Series **100**, (2008) 092002.
- 7) Y. Saito: Vacuum, **73** (2004) 181.