

チタン材料のガス放出特性に対する酸化効果の検討 Surface Oxidation Effect for Outgassing Property in Titanium Materials

嶋田晃久^a, 石澤克修^a, 村重信之^a, 栗巢普揮^b

Teruhisa Shimada^a, Katsunobu Ishizawa, Nobuyuki Murashige^a, Hiroki Kurisu^b

a 三愛プラント工業株式会社クリーンテック事業本部技術開発センター,

b 山口大学大学院理工学研究科

a CT Business Center San-ai Plant Construction co., Ltd.,

b Graduate School of Science and Engineering Yamaguchi University

チタン材料のガス放出速度を低減するために、表面酸化処理について検討した。ガス放出の主成分である溶存水素の放出は低温の酸化処理(400°C×1 時間の大気中熱処理)を施すことで1/7に低減できることがわかった。これは、溶存水素が拡散し易い酸化強度の高い酸化層が形成されたことによると考えられる。

It is investigated the effect of the surface oxidation for the outgassing property in titanium materials after baking process in this study. The outgassing of hydrogen molecules from the dissolved hydrogen atoms in the bulk titanium decreases by the surface oxidation process of 400°C×1hr annealing in the air. It is considered that the diffusion of hydrogen atoms is enhanced in the surface oxide layer by the hard oxidation at the surface.

背景と研究目的： 我々は、これまでに、超高真空装置用の表面処理として化学研磨に注力し、真空装置用の汎用金属材料であるステンレス鋼やアルミニウム合金に対し、化学研磨と精密洗浄を組み合わせた精密化学研磨処理を開発してきた^{1,2,3}。この表面処理は、表面を平滑にするとともに、薄くて緻密な薄い酸化皮膜を形成することから、高い真空性能(低いガス放出特性)を真空装置に付加することができる。また、この表面処理は複雑な形状の真空部品・装置に対しても形状に依存することが少なく、全面均一に一括処理ができるという特徴と微量なパーティクルや重金属汚染を徹底的に除去できるという特徴を持つことから、種々の真空装置で多用されている。

新規真空材料として注目されているチタン材料についても、化学研磨液を新たに調整し、チタン用の精密化学研磨処理を開発した⁴。この表面処理を施したチタンの150°C×20 h 真空ベーキング後のガス放出速度(ガス放出速度)は 7×10^{-13} Pam⁻¹ という超高真空仕様の表面処理が施され

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としてきた。

真空ベーキング後の放出ガスは真空材料の内部に溶存した水素であることがわかっている。本研究では、真空ベーキング後のガス放出量の更なる低減のために、精密化学研磨処理したチタンに対して酸化処理を施し、その水素放出量を調べることを目的とした。

実験： 精密化学研磨処理したチタン試料管(φ38 mm, L404 mmの円柱管)を準備し、それらに対し、酸化処理無しと100°Cから800°Cの温度で熱酸化処理を1時間施した試料を準備した。これらの試料について表面粗さは、原子間力顕微鏡(AFM)により10 μm×10 μmの領域で観察し見積もった。表面酸化層厚さは、飛行時間型2次イオン質量分析計によりTi-O⁺/Ti⁺の深さ方向分析から見積もった。ガス放出量は、100°C×12時間の真空ベーキングを施し、その後のガス放出量について昇温脱離(TDS)測定により評価した。

結果および考察： Table 1 に種々の温度で酸化したチタン試料の表面粗さと表面酸化層厚さを示す。400℃の熱酸化で酸化が進行し、未処理試料と比較して表面粗さは2倍程度粗くなり、酸化層厚も2倍程度厚くなることわかる。600℃の熱酸化では、さらに酸化が促進され、表面粗さと酸化層厚さはさらに増大した。

Fig. 1 に種々の酸化処理を施したチタン試料の水素の放出量を示す。ここで縦軸は TDS 測定における $m/z=2(H_2)$ の室温から 400℃までのイオン電流値の積分量とした。酸化処理温度を高くするとともに水素の放出量が減少することがわかる。400℃で酸化処理したチタンの水素放出量は酸化処理無しの試料のそれと比較して 1/7 に減少する。この水素放出の減少の原因は、酸化処理を施すことにより、チタン表面の酸化層の酸化度合いが増加し、この酸化層を水素が容易に拡散するためであると考えられる。一方、400℃以上の酸化温度では、水素放出量が増大した。これは、400℃以上の酸化では、チタンの表面粗さが増大することと、表面層の結晶化による欠陥が増加することにより、水素捕獲サイトが増大することによると考えられる。

Fig.2 に種々の酸化処理を施したチタン試料の水の放出量を示す。ここで縦軸は TDS 測定における $m/z=18(H_2O)$ の室温から 400℃までのイオン電流値の積分量とした。酸化処理温度を高くするとともに水の放出量は増大した。これは、酸化処理により表面粗さが増大し水の吸着サイトが増加したことによると考えられる。

本研究により、チタン材料の真空ベーキング後の放出ガス量を低減する手段として、低温(200℃~400℃)の酸化処理が有効であることがわかった。

今後の課題： チタン材料の低ガス放出表面処理について確立できたので、先端ナノデバイス製造装置や次世代加速器装置など超高真空から極高真空を必要とする装置へ実用展開する。

論文発表状況・特許出願

[1] 竹田将利、栗巢普揮、町田光誠、山本節夫、中川浜三、石澤克修：”チタン材料の溶存水素に対する酸化効果”，第 52 回真空に関する連合講演会 16Ba-3 (2011). (口頭発表)

参考文献

1) S. Inayoshi, K. Saito, S. Tukahara, K. Ishizawa, T. Nomura, and M. Kanazawa, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **38**, 199 (1995).

2) K. Ishizawa, T. Nomura, A. Simada and M. Kanazawa, S. Inayoshi, K. Saito and S. Tukahara, *J. Vac. Soc. Jap.*, **41**, 91 (1998).

3) 石澤克修, ”月刊ディスプレイ”, 11 月号, 45 (2004).

4) K Ishizawa , H Kurisu , S Yamamoto , T Nomura, N Murashige, *Journal of Physics Conference Series* **100**. 092023, (2008).

Table 1 Surface roughness and thickness of surface oxide layer of titanium samples with various oxidation conditions

| Oxidation Temperature | Surface Roughness | Thickness of Surface Oxide Layer |
|-----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Non | 1.7 nm | 5 nm |
| 200℃ | 1.6 nm | 6 nm |
| 400℃ | 4.1 nm | 12 nm |
| 600℃ | 12.2 nm | 40 nm |

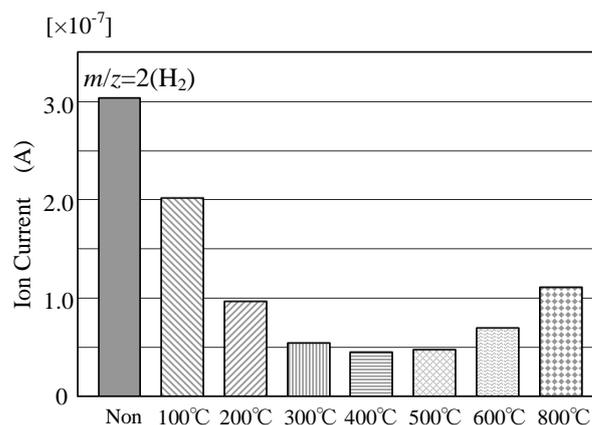


Fig. 1 The total amount of outgassing for hydrogen molecules of TDS measurements in titanium samples with various oxidation conditions, the oxidation temperatures from non to 800℃, respectively.

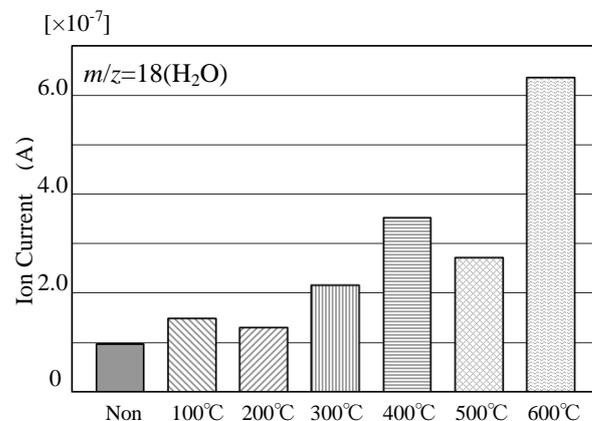


Fig. 2 The total amount of outgassing for water molecules of TDS measurements in titanium samples with various oxidation conditions, the oxidation temperatures from non to 600℃, respectively.