

平成 30 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」

調査研究報告書(公開版)

【研究題目】先進イナート表面への挑戦:極低活性・極低反応性表面を実現する材料/処理技術の探索とその計測技術の調査

【整理番号】TK18-003

【代表機関】 (国) 物質・材料研究機構(NIMS)

【調査研究代表者(氏名)】 板倉 明子

【TIA 内連携機関:連携機関代表者】

産業技術総合研究所(AIST):中村健

高エネルギー加速器研究機構(KEK):間瀬一彦

【TIA 外連携機関】

東京エレクトロンテクノロジーソリューションズ株式会社(TEL):土橋和也

成蹊大学:中野武雄

【報告書作成者】

板倉明子

【報告書作成年月日】

2019年3月29日

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

■研究会等

2018年7月24日 連携機関およびTELメンバーの内部研究会(非公開)/NIMS

2018年9月21日 TIA-NEG&TIA-Inert 合同キックオフミーティング(公開)/NIMS
(参加者 Inert 40人, NEG42人**重複あり)

2018年11月1日 NIMS-AIST-CCS ミーティング(外部非公開)/AIST

2019年1月30日 日本表面真空学会1月研究例会(TIA かけはし協賛)「表面改質や被覆による真空材料の高性能化」/機会振興会館(東京都) (参加者34人)

2019年2月1日 NIMS-AIST-KEK-TEL 進捗報告会(非公開)/TEL

2019年2月8日 来年度の拡大を見越した腐食実験の評価(非公開)/NIMS

2019年9月 *日本表面真空学会への協賛で、表面改質の研究会を予定中

■外部資金への応募

KEKより民間の研究費に1件、NIMSより科研費に2件、関連研究にて応募中。

【調査研究内容(実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果)】

■研究背景・課題・方針

この調査研究では、高真空・超高真空、または極高真空環境に対応する表面処理・表面改質手法を系統的に調査し比較することを課題とする。比較のための実験手段の検討と、テスト実験を行い、大気・反応性ガス環境下、プラズマプロセスなどを場合分けし、最適なものを調査し、原理的な限界と、技術と実現可能性(手間や価格)のバランスなどを検討した。具体的には、真空容器材料ごとに、非蒸発ゲッター(NEG)膜、セラミック被膜、酸化物被膜、高分子コーティング、貴金属コーティングの、反応性ガス・およびプロセス下への応答と耐久性を比較することを予定し、複数の企業から試料を提供してもらい、腐食実験およびガス放出測定の実験を行った。

■テスト実験と結果

真空容器として利用される材料であるステンレス(SUS304)鋼およびアルミ合金(A5052)を基板にした標準試料を準備し、表面改質手法を持っている企業あるいは研究者に送付して表面処理・被膜作製・表面改質等を行ったものを回収して実験に用いた。試料は、

- ①ステンレス基板：TiN、BN、CrN、粘土層、DLC、AlTiN、Cr₂O₃ 偏析層、シリカコート他
- ②アルミ合金基板：硫酸系アルマイト、しゅう酸系アルマイト、硬質アルマイト他
- ③材料自体の改良：ハステロイ、3Dプリンター材料他

など、合計 20 種以上を入手した。また、入手依頼中の材料および、腐食実験以外のテストを先行して行った NEG 材料などがある。腐食性ガスの代表的なものとして塩素系、フッ素系が考えられるため、大気圧の小型コンテナの中で塩酸蒸気あるいはフッ酸蒸気に 1 時間暴露し、暴露前、暴露直後、2 週間後の表面の腐食を光学顕微鏡および、目視により確認した。

また、未処理のステンレス鋼、アルミ合金に比べて、表面処理を施した材料が、どの程度脱ガスを低減するか、ガス放出測定を行う準備を行った。

処理手法により特徴が現れ、腐食ガス暴露後も母材の持つ光沢を保つもの、光沢を失い表面が崩れ、剥がれるもの、光沢を失い凹凸が大きくなるものの剥がれないものを判別した。また、目視においては光沢を保ち、耐食性が高く見えても、光学顕微鏡で確認すると表面に微細構造ができていものなど、試料ごとに判別を行った。その結果、たとえば同じ窒化物被膜でも、TiN は塩素系ガスに強くフッ素系ガスに弱いが、CrN は逆に塩素系ガスに弱くフッ素系ガスに強いなど、元素本来の特性を反映した傾向が現れた。しかしながら、SUS316 鋼に対して最適化された表面処理法がわれわれの配布した SUS304 鋼には効果がないなど、発表に対して注意を要するものもあるため、論文として全体をまとめるにはもうしばらく時間を要する。ガス放出に関しても、データが少ないので、すべての取得試料についての測定を行い、統計的に分類、解釈する必要があると考えている。

その中でかけはし研究以前から着手していた表面処理手法について、本研究で考察を深め、以下の論文発表等を行った。

■論文発表など

- ・板倉明子, 土佐正弘, 矢ヶ部太郎, 宮内直弥, 笠原章, 宮田敏光, 進藤豊彦, “低ガス放出表面としての SUS316L 鋼酸化クロム処理の評価” *Vacuum and Surface Science* 61 (2018) 675-680
- ・宮内直弥, 岩澤智也, 村瀬義治, 高木祥示, 板倉明子, “オペランド水素顕微鏡による水素分布の観測” *Vacuum and Surface Science* 62 (2019) 27-32
- ・N. Miyauchi, T. Iwasawa, T. Yakabe, M. Tosa, T. Shindo, S. Takagi, and A.N. Itakura, "Visualization and characterization of localized outgassing position in surface-treated specimens: chromium oxide layer on stainless steel" *Appl. Surf. Sci.*, accepted.
- ・中村 健, 藤原幸雄, 鈴木 淳, 新井健太, 吉田 肇, 武井良憲, 久保利隆, “先進イナート表面への挑戦：表面の極低活性・極低反応性評価に関する技術調査”, 2018 年度 産総研計量標準センター成果発表会, 産総研つくばセンター, 2019/2/15.
- ・土佐正弘, “BN 表面析出による真空容器の低ガス放出化”: 日本表面真空学会 2019 年 1 月研究例会「表面改質や被覆による真空材料の高性能化」, 機械振興会館(東京都), 2019/1/30

【今後の活動予定】

本調査研究では、高真空・超高真空、または極高真空環境に対応する表面処理・表面改質手法を系統的に比較調査することを課題とし、各企業・研究者に協力を依頼して 20 種以上の表面処理試料を取得した。そのうち半数以上の腐食実験を行ったが、予想を超えた試料数が提供されたため、すべての測定を完了させることはできなかった。少なくとも、提供していただいた試料と提供を依頼した試料については、今後も継続して実験を行う必要が生じている。加えて、これらを踏まえたスクリーニングでの正確な絞り込みのためには、真空環境に近い湿度や酸素のない環

境での実験を行うこと、暴露するガスの濃度を変えた実験を行うこと、プラズマなど活性ガスの効果を推測することなどの課題が残っている。

予想以上の試料が集まった点については、この調査研究が特定企業のニーズに基づいて開始されたものの、本調査研究に参画していない組織でも共通する同様の課題を持っていたことが理由と考えられる。本研究課題を企業提案して下さった TEL は、担当者の部署異動等により残念ながら来年度以降の参画が難しくなったものの、今年度の調査研究から絞り込むべき基礎的な課題が明らかになったので、他の機関によって特に次年度のかけはし調査研究を提案して腐食の基礎的科学的観点での特性評価と詳細な試料スクリーニングを更に進め、その成果を踏まえて大型予算等の外部資金への応募に展開して行きたいと考えている。

以上