研究速報
UDC 66.077/.078：621.793.1：539.23：669.24

C固溶Ni表面における昇温脱離特性

Thermal Desorption Properties of the Surfaces of Nickel Doped with Carbon

福井二郎*・藤田大介*・本間禎一*
Jiro FUKUI, Daisuke FUJITA and Teiichi HOMMA

1．はじめに

超高真空から極高真空領域の真空を実現するためには，材料からのガス放出を低減することが不可欠である．近年，ガス放出を制御する目的で，真空装置内壁の表面処理についてさまざまな方法が提案されている．その一つに表面析出したBNにより装置内壁を被覆する方法があり，ガス放出特性の調査が行われ有用性が期待される[1-3]．表面析出を利用したBN被覆は，熱処理するだけで可能なため，装置全体に被覆できる，反復処理ができるなどの利点がある反面，加熱温度が約700℃以上と高温であり，実用上問題となるであろう．そこで，同様の結晶形をもち，より低温で表面析出するCに注目した．種々の金属表面におけるC（グラファイト）の析出は古くから知られている[4]．今回は，Ni－C系について，昇温脱離法（Thermal Desorption Spectroscopy：TDS）およびオージェ電子分光法（Auger Electron Spectroscopy：AES）により，ガス放出特性と表面組成との関係について調べたので報告する．

2．実験方法

試料は99.9%多結晶Ni（ϕ10×0.5mm）をカーボンパウダー中に保持し，10^{-5}Paの真空中900℃で100時間加熱しCを固溶させたものを用いた．Ni中のCの溶解度曲線から[5]，Cは900℃では約1at%固溶するが，分析の結果では，Cは0.52at%，Sは0.0022at%であった．このずれは冷却過程での析出のためと考えられる．C固溶後の試料表面はバフ研磨（アルミナ懸濁液，Baikalox，0.1μm）した．

試料の表面組成は，加熱機構の付いたオージェ電子分光装置（EMAS－II，アネルバ製）で，加熱保持温度および冷却速度を変化させ，冷却後酸素ガス（4×10^{-5}Pa）を導入し測定した．冷却は真空中で空冷し，たとえば900℃から100℃以下になるまでに約1時間要するものを徐冷，それより早いものを急冷と呼ぶことにする．

ガス放出特性は，昇温脱離法で調べた．使用した装置の概略図をFig. 1に示す．排気は液体窒素トラップ付き油拡散ポンプで行い，ベーキング後の到達真空度は～2×10^{-7}Paである．測定系は内容積～1.2ℓであり，一定排気速度19ℓ/s（25℃窒素換算）のオリフィスにより排気する．試料は初期化のため所定温度で1～3時間保持した後室温まで冷却し，酸素ガス導入（7.63L～153L，1L＝1.33×10^{-4}Pa・s）または大気暴露（30分間）を行う．その後酸素ガス導入したものについては8分間，大気暴露したものについては24時間排気し，試料に点溶接した熱電対で測温し，PID制御された赤外線ランプにより透明石英管を通して外部から，一定昇温速度（5℃/s）で室温から800℃あるいは1000℃まで加熱する．脱離気体は校正された四重極質量分析計で検出し，計算機で処理して脱離スペクトルを得る[2,3]．

3．結果および考察

3.1　表面組成

試料を500℃に保持したときにはNiのピークがほとんど消えてS偏析もなく，ほぼ100%Cが析出した表面であり，冷却後も同じ状態である（Fig. 2(a)）．これに対し，900℃ではCの析出あるいは偏析は少なく，S偏析面が最も多い（Fig. 2(b)）．これを徐冷すると，Sのピークが減少し，冷却過程でCが析出してくるが，S偏析面も残っている（Fig. 3）．急冷したときには，さらにS偏析面が多くなり，C析出はあまり進んでいない．この試料に，室温で酸素ガスを導入すると，Sのピークが減少し，替わってOのピークが現れてくる（Fig. 4）．

次に，これを時間変化で見てみると，Fig. 5～8のようになる．すなわち900℃に保持するとはじめのうちはSの偏析はあまりないが，時間とともに偏析してくる．しかしその速度は速くない．Pの偏析はSの増加に従い減少してくる（Fig. 5）．急冷した後酸素ガスを導入すると，Sの減少とともにOが増加していく様子がよくわかり，

*東京大学生産技術研究所　第一部

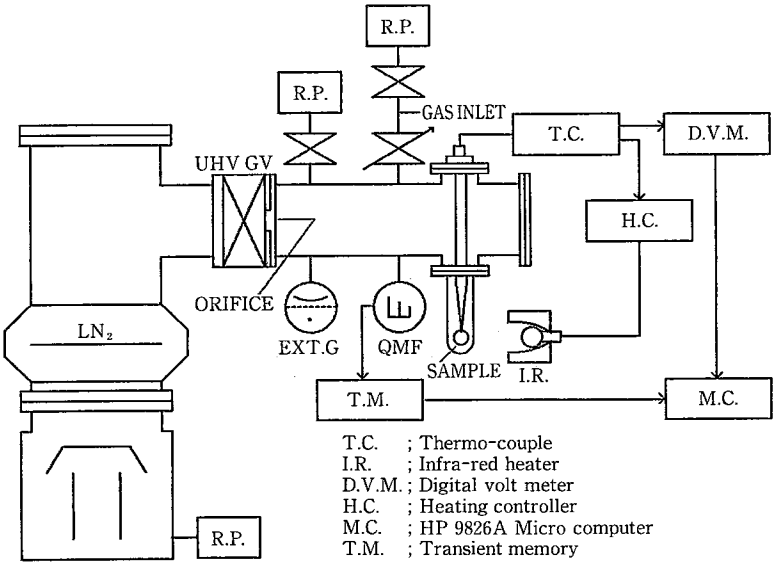

Fig. 1　実験装置の概略図

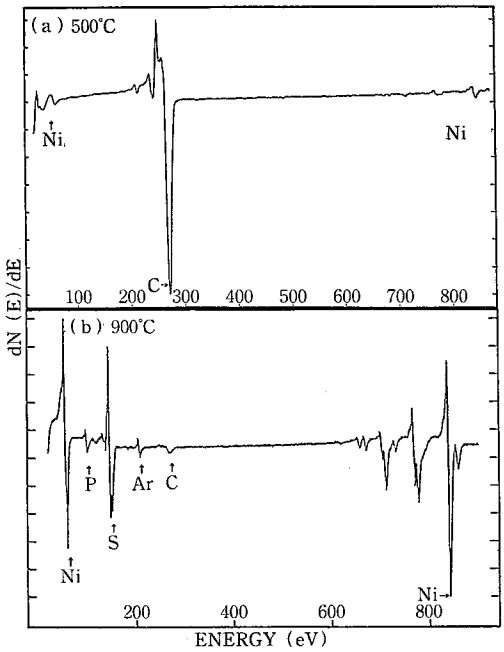

Fig. 2　試料を(a)500°C，(b)900°Cに保持したときのAESスペクトル

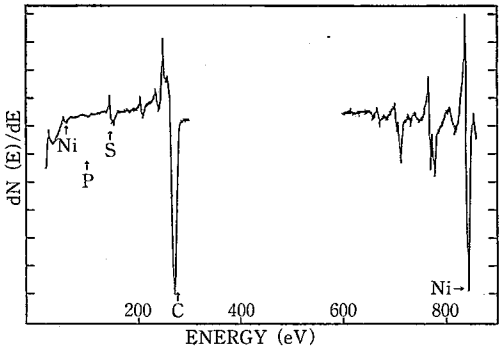

Fig. 3　試料を900°Cから徐冷したときのAESスペクトル

一つの吸着形態としてSが占めているサイトにOが吸着していくことが考えられる(Fig. 6)．500°Cに保持したときは，時間とともにCの析出が進み，Niのピークは減少している．Cのピークが1.5ksから減少しているのは析出層が厚くなりNiからの後方散乱による効果が小さくなったことによる[6](Fig. 7)．酸素ガスを導入したときにはOの表面濃度はほぼ0でありその変化は認められず，ほぼ100%Cが析出した表面では酸素の吸着はほとんどないといえる（Fig. 8)．

3.2　昇温脱離特性

1000°C保持後，急冷した試料に酸素ガスを導入したときのCOの脱離スペクトルをFig. 9に示す．吸着量が15.3Lまでは，2つの脱離ピークがみられ，吸着量が38.5L以上になると新たなピークが現れてくる．最低温のピークは吸着量の増加にともないピーク位置が高温側にわずかにシフトしており，そのほかのピークはシフトしていないことがわかる．それぞれのピークは異なった脱離形態に対応している．この時の表面は，Fig. 4に示した組成とほぼ同じであると考えられ，C析出面とS偏析面から構成されている．したがって，考えられる脱離形態としては，

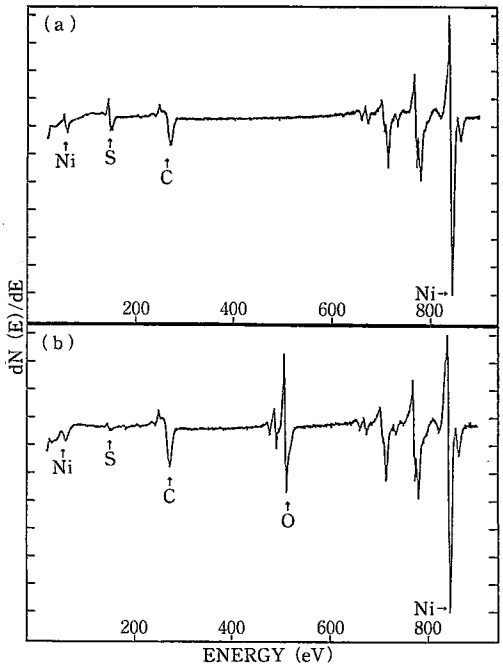

Fig. 4　(a)試料を850°Cから急冷したときのAESスペクトル(b)850°Cから急冷後，酸素ガスを4×10⁻⁵Pa導入したときのAESスペクトル

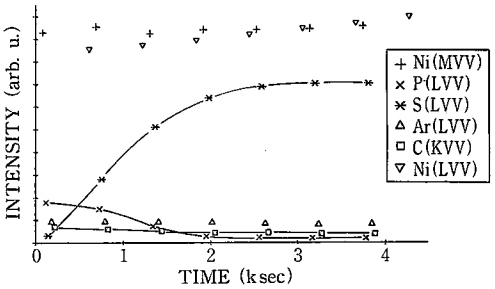

Fig. 5　試料を900°Cに保持したときのオージェピーク強度の時間変化

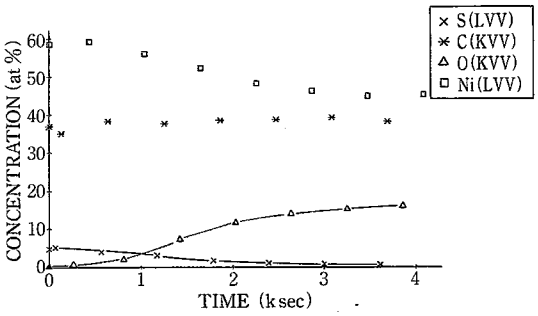

Fig. 6　試料を850°Cから急冷した後，酸素ガスを4×10⁻⁵Pa導入したときの表面組成の時間変化

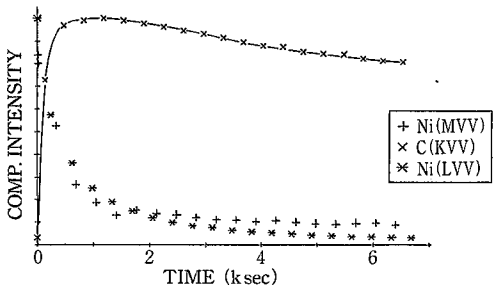

Fig. 7　試料を500°Cに保持したときのオージェピーク強度の時間変化（おのおののピークの最高強度を1としたときの相対強度）

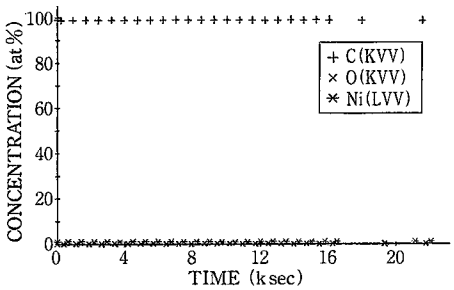

Fig. 8　試料を500°Cから冷却した後，酸素ガスを4×10⁻⁵Pa導入したときの表面組成の時間変化

表面に吸着したOとバルク中から拡散してきたCが表面で結合して脱離する，あるいは，表面に析出しているCと表面に吸着したOが結合して脱離する，あるいは，表面でCとOとが反応しCO分子を生成し，分子の状態で吸着していたものがそのまま脱離するなどである．しかし，どのように脱離が起こっているか今のところ不明確であり，さらに検討をしていかなければならない．

一方，試料を500°Cに保持しCを十分表面に析出させた後冷却し，30分間大気暴露（温度24°C，湿度44%）した試料表面からのH_2, H_2O, CO, CO_2の脱離スペクトルをFig. 10に示す．おもに脱離するガスはCO，H_2O，CO_2であり，脱離スペクトルを時間で積分する[2,3]ことにより求めた初期吸着密度は，便宜上非解離吸着を仮定するとそれぞれ約6×10^{14}，2×10^{14}，2×10^{14}molecules/cm²であり，約1/5〜1/2分子層に相当する．COのスペクトルは1000°Cから急冷したものに比べ単純であり，これは表面がほぼ完全にCでおおわれているために，吸着状態が一様であるからだと考えられる．H_2OのスペクトルとCO_2のスペクトルとはともに200°C付近にピークがあるが，形状，ピーク温度が一致しており，相互に吸着に影響している可能性がある．

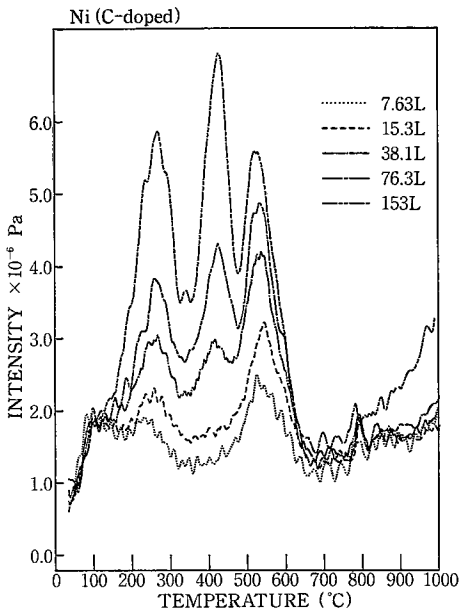

Fig. 9　1000℃保持後，急冷した試料に酸素ガスを導入したときのCOのTDSスペクトル

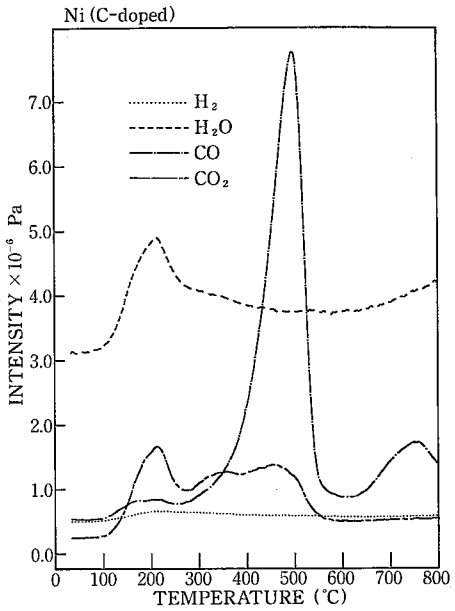

Fig. 10　500℃保持後，30分間大気暴露したときのTDSスペクトル

以上のことから表面析出したグラファイト膜は作成が容易で，ガス放出が少ないので，大気開放した後の排気特性の改善に有効であると期待される．これは，ECRプラズマにより作成した炭素膜について10^8LのH_2Oを導入した場合SUS304表面にたいして60分後のH_2Oガス放出速度は約1/7になるという加藤らの報告[7]とも一致する．

4．まとめ

Cが0.52at%固溶したNiを900℃程度で保持すると，Cの表面濃度は小さく，不純物のSやPが偏析している．この状態から徐冷すると，冷却過程でCが析出してくるが，その量は十分ではなく，S偏析面が残る．また，急冷するとS偏析面がC析出面よりも支配的である．このようにS偏析面が存在し，十分Cが析出していない表面状態では，酸素を導入すると，複雑なCOの脱離スペクトルが得られ，吸着状態が複雑であると予想される．また，吸着量も多い．

同じ試料を500℃で保持すると，バルク中から拡散してきたCが表面析出し，ほぼ100%表面をおおう．C析出した表面を30分間大気暴露したとき，TDSにより放出されるガス種は，おもに，CO，H_2O，CO_2であり，初期吸着密度はそれぞれ約6×10^{14}，2×10^{14}，2×10^{14} (molecules/cm^2) と見積もることができる．BN析出面と比較すると，全放出ガス量では，ほぼ同程度であるが，H_2OはC析出面のほうが少なくなっており，一般の材料と比較するとガス放出量はかなり少ない[2,3]．

謝辞

試料の分析をしていただいた福井俊彦氏（NKK鉄鋼研究所）に感謝致します．　　(1989年11月27日受理)

参考文献

1) D. Fujita and T. Homma: J. Vac. Sci. Thecnol., A6 (1988) 230.
2) 藤田，潘，本間，高頭，雀部：真空，32 (1989) 131.
3) D. Fujita and T. Homma: Thin Solid Films, in press
4) M. Eizenberg and J.M. Blakely: Surf. Sci., 82 (1979) 228.
5) W.W. Dunn, R.B. McLellan and W.A. Oates: Trans. AIME 242 (1968) 2129.
6) S. Ichimura and R. Simizu: Surf. Sci., 124 (1983) L49
7) 加藤，由利，大山，坂本：真空，30 (1987) 280