窒化硼素が表面に析出したステンレス鋼 (SUS304NBCe) の昇温脱離特性*

藤田 大介***・田中 彰博**・本間 禎一**

(昭和61年1月16日 受理)

Thermal Desorption Behaviour from the BN-precipitated Surface
of Type 304 Stainless Steel Doped with N, B and Ce

Daisuke FUJITA, Akihiro TANAKA and Teiichi HOMMA

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo,
Roppongi, Minato-ku, Tokyo)

(Received January 16, 1986)

1. ま え が き

超高真空用材料としては、ガス放出の少ない材料を見出すことが重要である。良いガス放出特性を得るには、残留気体が真空容器壁表面に吸着しにくいことが望ましい。このことはまた、排気時間の短縮及びベキング温度の低下につながる。このような物質の一つとして h -BN(六方晶窒化硼素)が知られている¹⁾。窒素を含有するステンレス鋼を真空中で約800°Cに加熱すると表面に窒化硼素が析出することはStulenらによって指摘されている²⁾。吉原らは更にSUS304鋼にN, B, Ceを添加した材料により、窒素硼素析出部に気体の吸着が少ないことを報告している³⁾。しかしながら、析出した窒化硼素の状態分析や詳しい吸着脱離特性は知られていない。我々は既にSUS304鋼のS偏析表面の吸着特性を昇温脱離法により調べてきた^{4,5)}。この結果をふまえて、窒化硼素の析出したステンレス鋼の昇温脱離特性を調べた。またその表面状態を各種分析法で調べた。

2. 実験方法

a) 試料 金材研より提供されたSUS304NBCe鋼³⁾を厚さ0.3 mmまで圧延したものを試料とする。参照試

料としてSUS304鋼を用いる。試料は前処理として、電解研磨し表面粗さが一定になるようにした。真空中($< 10^{-5}$ Pa)で約800°Cに加熱して窒化硼素を析出させる。

b) 表面分析 窒化硼素析出表面をAES, XPS, FT-IRを用いて元素分析及び状態分析する。表面形状をSEM観察する。表面の結晶構造分析をRHEED及びTEDで行う。

c) 昇温脱離⁴⁾ 試料の寸法は150×3×0.3 mm³である。均熱部を広くとるためコイル状にし、中央部に測温用のPR熱電対をスポットウェルドする。直接通電により試料を加熱し、熱電対出力を加熱制御器にフィードバックして、昇温を制御する。昇温速度は15°C/sとする。脱離気体の分析は四重極子マスフィルターを用いる。マススペクトル($m/e=1\sim 45$)をそのままランジェントメモリーに記憶させ、コンピュータに転送する。熱電対出力もデジタル電圧計からGP-IBを通じてコンピュータへ転送する。用いた真空装置の排気系は、液体窒素トラップ付きDPで、到達真空度は約 1×10^{-7} Paである。

3. 結果及び考察

a) 分析結果 試料を真空中加熱(約800°C×40時間)して十分に窒化硼素を表面析出させたものを分析した。XPSのスペクトルは、BNの標準スペクトルと一致

* 昭和60年11月7 第26回真空に関する連合講演会で講演(7Bp-5)

** 東京大学生産技術研究所(東京都港区六本木)

*** 東京大学大学院

Fig. 1 FT-IR spectrum of BN-precipitated surface.

した。このことから B と N の表面における存在比は 1 : 1 であり化学量論的に BN であるといえる。次に FT-IR の結果を Fig. 1 に示す。1355 cm^{-1} に吸収がみられる。六方晶の BN の場合には、1367 cm^{-1} に面内振動モードの吸収を持ち⁶⁾、立方晶の BN は 1080 cm^{-1} に吸収を持つ⁷⁾。このことから析出した BN は六方晶である可能性が高い。次に試料表面の RHEED パターンを Fig. 2(a) に、指数付けしたトレースを Fig. 2(b) に示す。Fig. 2(a) をみると試料表面法線方向に非常に明るい回折点が並ぶ。Fig. 2(b) に示すようにこの回折点は、六方晶 BN の (002n) 面からの回折である。これらは六方晶の底面での回折であるから、析出した BN は表面法線方向に c 軸が平行になるように配向性をもって結晶成長することがわかる。この試料の透過電子線回折パターンを Fig. 3(a) に、指数付けしたトレースを Fig. 3(b) に示す。単結晶による回折パターンに非常に近い。この場合、電子線は試料表面法線方向から入射している。Fig. 3(b) の指数付けから入射電子線に垂直な面は、六方晶 BN の (001) 面即ち底面であることがわかる。これも析出した BN の結晶成長に配向性があることを示している。

次に昇温脱離測定に用いた後の BN 析出試料の AES スペクトルを Fig. 4 に示す。表面に存在する元素は、B, N, O, C, Fe, Cr である。元素の分布は BN 析出領域には他元素は少なく逆に酸化領域には B, N は非常に少なくなっている。BN 非析出部は真空中加熱時には S が表面偏析していた領域であり、S 偏析層は約単原子層と薄いため容易に酸化される。この結果、BN 析出部には大気暴露によっても気体の吸着は少なく、たとえ気体が吸着しても排気により完全に脱離すると考えられる。

Fig. 2 RHEED pattern of BN-precipitated surface.

次にこの試料の SEM 像を Fig. 5 に示す。BN 析出部は BN が絶縁体であるため、明るく白っぽく見える。BN 析出部には白い輝線が多数存在する。この輝線は、平板状に結晶成長した六方晶 BN の端部であろうと考えられる。

b) 昇温脱離 次に昇温脱離実験の結果を報告する。BN 析出によりどの程度ガス放出が減少するのかを視覚的に示すのが Fig. 6 である。

これは $\text{CO} + \text{N}_2$ ($m/e = 28$) の昇温脱離スペクトルである。A は SUS304NBCe で前処理（電解研磨及びアセトン US 洗浄）のみした試料、B は SUS304 で前処理後真空中 800°C 加熱により S を表面偏析させた後大気暴露し再排気した試料、C は SUS304NBCe で B と同一処理により表面に BN を析出させた後大気暴露し再排気した試料である。大気暴露後の昇温により脱離する気体種は、 H_2 , H_2O , CO , CO_2 の 4 種が主である。この 4 種の気体の 800°C 昇温までの脱離量を相対的に比較したのが Table 1 である。

A と比べると B, C は気体脱離量が非常に少なくなっているのがわかる。これは真空中焼き出しの効果を示していると思われる。B と C を比べると、 H_2 は大差ない

Fig. 3 TED pattern of BN-precipitated specimen.

Fig. 4 AES spectrum of BN-precipitated surface after TDS experiment.

が他の3種の気体は全てCの方が脱離量が少なくなっている。A気体全体の脱離量と比較するとCはBの40%である。BN析出部に気体の吸着はないと仮定するとBN析出部の表面被覆率は約70%であるといえる。

Fig. 5 SEM image of BN-precipitated surface after TDS experiment.

Table 1 Amounts of desorbed gases from A, B and C

	A SUS304NBCe (as rec.)	B SUS304 (S-seg.)	C SUS304NBCe (BN-prec.)
a. H ₂	84.2	0.7	1.0
b. H ₂ O	74.6	1.8	1.0
c. CO+N ₂	11.5	4.3	1.0
d. CO ₂	18.0	2.3	1.0
a+b+c+d	19.5	3.3	1.0

Fig. 6 TDS spectra of CO+N₂ (28) from A: SUS304NBCe (electro-polished), B: SUS304 (exposure to the air after S-segregation) and C: SUS304NBCe (exposure to the air after BN-precipitation).

Fig. 7 TDS spectra from BN-precipitated surface after H₂O-dose.

次に超高真空中で H₂O を導入 (2×10^{-5} Pa, 300 s) した後の昇温脱離スペクトルを Fig. 7 に示す。導入した H₂O の脱離はみられず、その代わり約 180°C に H₂ の脱離ピーク、約 760°C に CO の脱離ピーク (C は CO の開裂したもの) がみられる。これは SUS304 の S 偏析表面に H₂O を導入した時にみられる現象である⁵⁾。H₂ の代わりに O₂ を導入すると H₂ の脱離ピークがみられなくなり、CO の脱離ピークのみになる。これらから次の様に考えられる。水分子が S 偏析表面上に吸着すると、水分子中の酸素原子から表面金属原子へ負電荷が移動する。このため水分子中の H-O 結合が弱まる。これが低温での H₂ の脱離ピークを生じさせる。一方、金

属原子と結合した酸素は高温になるとバルクから拡散してくる C と結合して CO 分子として CO 分子として脱離する。これが約 760°C での CO の脱離ピークを生じさせる。

4. ま と め

① SUS304NBCe 鋼を真空中で約 800°C に加熱すると表面に S 偏析部と BN 析出部が生じる。析出した BN は六方晶であり表面法線方向と C 軸が平行になるように配向しやすい。

② BN 析出部は気体の吸着に関して不活性である。S 偏析部は H₂O の吸着により酸化が進行する。BN 析出した試料は S 偏析のみの試料と比べて、大気暴露後の昇温による脱離気体量が少ない。

〔文 献〕

- 1) H. E. Thomas, R. N. Ramsey and P. A. Pierotti: J. Chem. Phys. **59** (1973) 6163.
- 2) R. H. Stulen and R. Bastasz: J. Vac. Sci. Tec. **16** (1979) 940.
- 3) K. Yoshihara, M. Tosa and K. Nii: J. Vac. Sci. Tec. **A3** (1985) 1804.
- 4) 田中彰博, 藤田大介, 本間禎一: 真空 **28** (1985) 296.
- 5) 藤田大介, 田中彰博, 本間禎一: 第97回日本金属学会講演概要 (1985) p. 316.
- 6) R. Geick and C. H. Perry: Phys. Rev. **146** (1966) 543.
- 7) P. J. Gielisse, et al.: Phys. Rev. **155** (1967) 1039.