真空用材料における水素の透過と吸収に及ぼす 解離吸着の効果について

辻 泰*

(受理1996年12月2日, 掲載決定1997年3月1日)

Effects of the Dissociative Adsorption of Hydrogen on the Permeation
and Absorption Processes for the Materials Used in Vacuum Technology

Yutaka TUZI

(ULVAC Corporation, 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253)

(Received December 2, 1996, Accepted March 1, 1997)

1. 緒 言

超高真空, 極高真空の中で最も高い分圧を示す気体は, 水素であることが明らかになっている。水素は, 多くの真空装置用構造材料から, 加熱脱ガス後に最後まで放出される気体だから, 極限的に低い圧力の生成を目的とする場合には, 低い放出速度を得るための材料や処理方法の選択が必要となる。同時に, それらの評価のため, 種々の条件下での気体放出速度の測定が行なわれている。

真空装置用構造材料として多く使用されているステンレス鋼でも, 水素は表面, 表面層, 内部に存在し, 加熱脱ガスされた後の最終的な放出速度は, 内部からの拡散によって律速されているものと考えられている¹⁻⁴⁾。気体放出現象の解明には, 表面, 表面層, 内部の寄与を分離して知ることが必要だが, 現象が巨視的複合過程であるために, 定常状態 (準定常状態を含む) での気体放出速度測定だけでは, 各部の寄与を分離することは難しい。そのため, 気体放出現象を基礎的に解明しようとする, 原理的に単純であると思われるが, しかも, 重要な素過程の拡散と密接に関係している, 固体を通る気体の透過速度の定量的測定に行き着くことが多い。最近では, この方向の研究が, 日立製作所機械研究

所⁵⁾, 科学技術庁金属材料研究所^{6,7)}, 日本真空技術筑波超材料研究所⁸⁾などで行なわれている。

気体の透過現象も, (1)上流側表面での吸着, (2)吸着分子・原子の固体内部への溶解, (3)固体内部での拡散, (4)固体内部から下流側表面への原子の溶出, (5)表面に吸着した原子・分子の脱離, という素過程の総合であるが, 気体放出速度測定よりも人為的に設定できる条件の中が広い, 素過程の寄与を明らかにし得ることがある⁹⁾。勿論, 主目的は透過速度であり拡散速度であるが, それらの測定精度の向上をはかるうちに, 水素の解離吸着 (上流側表面) や再結合・脱離 (下流側表面) などの影響が, 顕著に現われて来るというような場合である。

本稿では, これらの表面素過程が透過と溶解 (吸収を含む) に及ぼした影響を中心に, 幾つかの例を取り上げて, その重要性を指摘したい。

2. 解離吸着と溶解

Fig. 1は, 日本真空超材研で, ステンレス鋼板 (SUS 304L, 厚さ100~500 μm) を通る水素透過の実験に用いた試料の模式図である⁸⁾。透過係数は, 板の一方の側 (上流側) の水素圧力を $10^3 \sim 10^4 \text{ Pa}$ に保ち, 他方の側 (下流側) を一定速度で排気して, 定常状態に達したときの下流側圧力から, 水素透過速度を測定して求めている。

電解研磨したステンレス鋼板を試料とした Fig. 1(a) の場合には, 上流側に水素を $1.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 導入し, 試料

* アルバック・コーポレートセンター (〒253 茅ヶ崎市萩園2500)

Fig. 1 Illustrations of the samples for the measurement of hydrogen permeation (a) stainless steel sheet only, (b) stainless steel sheet coated with palladium layer, (c) stainless steel sheet coated with palladium and TiN layers.

温度を773 Kとして実験を行なうと、実験回数と共に水素透過速度が上昇し、一定値に近づくまでには8回程度の実験を繰り返す必要があった。この原因は、上流側の表面状態が変化するためと考えられたので、Fig. 1(b)のように、上流側をパラジウム膜（厚さ0.5 μm）で被覆したところ、最初の測定から一定の透過速度が得られ、文献値¹⁰⁾に近い水素透過係数が求まった⁸⁾。この現象は、パラジウム被覆により上流側表面状態の変化が防止されると共に、パラジウム表面に水素が解離吸着し、解離した水素原子は、パラジウム層およびパラジウム/ス

テンレス鋼界面を容易に通過して、全体の透過が、ステンレス鋼板の中の拡散によって律速されていることを示しているものと考えられる。

この一連の実験では、窒化チタン (TiN) 被覆の水素透過に及ぼす効果に注目していたため、Fig. 1(c)のように下流側を窒化チタンで被覆し、その厚さを変えた試料を測定することによって、被覆の厚さと水素透過係数との関係を求めた。その結果、窒化チタン被覆処理が水素透過係数を低下させることを認めている¹¹⁾。

パラジウム被覆の効果を考察しているうちに、同種類の現象が、チタン・ゲッター・ポンプについても、1970年代に見出されていることに気がついた¹²⁾。その研究では、ポンプの中に新しく蒸着したチタン・ゲッター膜上に、酸素を導入して酸化させると、膜は重水素を吸収しなくなるが、その上にさらに少量のチタンを蒸着すると、膜は再び活性を取り戻すという結果を得ている。実際のポンプを用いているために定量性に多少の疑問が残るが、結果の概要をまとめると Table 1 のようになる。

まず、チタンを0.08 g 蒸発させて作った膜は、重水素を $2.83 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 吸収した (Table 1, A 欄)。さらに、1.0 g のチタン膜は、 $36.0 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ の重水素を吸収することが確かめられている (Table 1, B 欄)。

次に、1.0 g の新しいチタン膜上に、高純度酸素を $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ に達するまで導入しては排気し、この過程を繰り返して膜の表面を十分に酸化させると、チタン膜は全く重水素を吸収しなくなる (Table 1, C 欄)。ところが、この膜の上に0.16 g のチタンを蒸着してから重水素を導入すると、新しいチタン膜の場合と同じ条件で測定して、 $23.8 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ の重水素を吸収することが認められた (Table 1, D 欄)。チタンの単位質量当りで比較すると $20.5 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ であるから、新しいチタン膜の吸収量 $36.0 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Table 1, B 欄) よりは少ないが、酸化膜で覆われたチタン膜のかんりの部

Table 1 Absorption of deuterium into the titanium films with different surface conditions

		sublimation time (min) rate: $1 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$	amount of Ti sublimed (g)	D ₂ absorbed ($\times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$)	D ₂ absorbed for unit amount of Ti ($\times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
A	thin fresh film	5	0.08	2.83	35.0
B	thick fresh film	60	1.0	36.0	36.0
C	surface oxidized thick film	60	1.0	~0	~0
D	film C + fresh film	60 (surface oxideized) 5+5 (fresh)	1.0 0.16	} 23.8	} 20.5

分が、重水素の吸収に対して活性を回復したことが明らかである。

この現象は、酸化膜上に蒸着された新しいチタン膜の表面に重水素が解離吸着し、解離した重水素原子が酸化膜を透過して、その下のチタン膜に吸収されたものとして理解することが出来る。

このように、表面への解離吸着は水素の溶解の重要な過程であるが、水素以外の吸着質から発生した水素原子も、吸着媒に溶解しその中を拡散する。その一例として、1950年代まで使用されていた大容量の水銀整流器での問題がある¹³⁻¹⁵⁾。

水銀整流器では軟鋼製真空容器を使用していたが、排気して封じ切った後、内部に水素が流入することが知られていた。この現象は、容器外壁を冷却している水が軟鋼の表面と反応して水素原子を発生し、水素原子が軟鋼に溶解し、容器壁を透過して内部に浸入するためと考えられている。水素の流入を防止するためには、冷却水の中にクロム酸ナトリウムを少量添加 (0.1%水溶液) するのが効果的であると報告されている^{13,14)}。大気側表面の錆は水からの水素原子の発生を加速し、酸洗い、電解研磨、ほうろう加工等も、軟鋼表面への水素原子の溶解の原因となる。クロム鋼、ステンレス鋼では、水蒸気、水との接触による水素原子の発生と透過は少ないとされている¹³⁻¹⁵⁾。水蒸気は大気中に多量に含まれており、蒸気圧も他の大気成分より低いので、真空容器の材質によっては注意する必要がある。

3. 再結合と脱離

水素の透過において、下流側表面では、溶出して来た吸着水素原子の分子への再結合と脱離が起こっている。これらの過程は表面状態に影響されるので、透過係数が下流側の表面状態で変化する、という現象を見ることが出来る。

例えば、バナジウム板では、上流側表面と下流側表面とを独立にイオン衝撃によって清浄化すると、下流側表面の清浄化も水素透過係数を増すことが知られている⁶⁾。ただし、清浄化の効果は上流側表面の方が大きい。この場合の主な表面不純物は硫黄原子である。

ステンレス鋼板 (SUS316L) の実験では、下流側に窒化硼素の薄膜を析出させると、Fig. 2 に示すように水素の透過係数が低下することが見出されている^{6,7)}。窒化硼素の場合は窒化チタンよりも薄い層での現象であり、析出量が厚さ 1 nm 相当では透過係数の低下は少ないが、厚さ 10, 20, 30 nm 相当では、透過係数は析出量に依存せず約 1 桁低下している。

透過係数以外でも、銅やニッケルの下流側表面に硫黄

Fig. 2 Temperature dependence of hydrogen permeability through stainless steel sheet with various amounts of segregation of boron nitride on the surface of down stream side.

が析出すると、水素分子の脱離の方向分布が余弦法則から外れて、表面に垂直方向に脱離する確率が大きくなるという現象が、1970年代から明らかにされている¹⁷⁻¹⁹⁾。また、下流側表面では表面不純物と透過水素原子との反応も考えられる。例えば、ニッケル板の下流側表面に不純物として存在する炭素と、ニッケル板を透過した水素とが反応して、メタンを主とする炭化水素を生成することが知られている²⁰⁾。純鉄と水素の系では、下流側の鉄表面を酸化させておくと、水素透過速度測定の初期段階で、下流側に水蒸気が現われることが報告されている²¹⁾。オージェ電子分光による観察では、水素の透過を継続すると、下流側表面の酸素は減少して行くが、最後の単原子層相当の酸素は、水素と反応しないで残るということである。

下流側表面の不純物が水素透過現象に及ぼす影響は、十分解明されているとは言えない。今後、表面物理・化学的観点からの検討も進める必要があるものと思われる。

5. 結 言

ステンレス鋼をはじめとする真空装置用構造材料の水素透過係数の測定に関連して、主題である透過現象に加

えて、上流側表面での解離吸着とか下流側表面での再結合・脱離が、重要な影響を及ぼしていることが明らかになる場合がある。主目的を尊重すれば、これらの影響は、最終結果から如何に上手く除去するかという対象になるが、実は、これら自身が重要な情報を持っていることが多い。しかも、真空技術の領域にある実用材料表面での現象でありながら、表面物理・化学で取り上げられる諸問題との隔たりが、小さい場合があるように思われる。このような現象に注意を向けて、基礎的観点からの解明が進むことを期待している。

最後に、本稿の作製に際して協力を惜しまれなかったアルバック・コーポレートセンター竹内協子博士に厚く感謝の意を表します。

〔文 献〕

- 1) R. Calder and G. Lewin: *Brit. J. Appl. Phys.* **18** (1967) 1459.
- 2) N. V. Cherepnin: *Treatment of Materials for Use in High Vacuum Equipment* (Ordentlich, 1976) Chap. 4.
- 3) 堀越源一, 小林正典, 堀洋一郎, 坂本雄一: 真空排気とガス放出 (共立出版, 1995) 第3章.
- 4) J. F. O'Hanlon: *A User's Guide to Vacuum Technology*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, 1989) Chap. 4.
- 5) Y. Ishikawa, T. Yoshimura and M. Arai: *Vacuum* **47** (1996) 357.
- 6) 板倉明子, 土佐正弘, 吉原一紘: *真空* **37** (1994) 240.
- 7) A. Itakura, M. Tosa, S. Ikeda and Y. Yoshihara: *J. Vac. Soc. Jpn.* **37** (1994) 793. *Vacuum* **47** (1996) 697.
- 8) 池田佳直, 斉藤一也, 稲吉さかえ, 塚原園子: *真空* **37** (1994) 232.
- 9) T. N. Kompaniets and A. A. Kurdyumov: *Prog. Surf. Sci.* **17** (1984) 75.
- 10) D. M. Grant, D. L. Cummings and D. A. Blackburn: *J. Nucl. Mat.* **149** (1987) 180.
- 11) K. Saito, S. Inayoshi, Y. Ikeda and S. Tsukahara: *J. Vac. Sci. Technol.* **A13** (1995) 556.
- 12) R. Steinberg and D. L. Alger: *J. Vac. Sci. Technol.* **10** (1973) 246.
- 13) F. J. Norton: 1954 *Vac. Symp. Trans.* (Pergamon, 1955) p. 47.
- 14) F. J. Norton: *Trans. 8th Natl. Vac. Symp. 2nd Int. Congr. Vac. Sci. Technol.*, ed. L. E. Preuss (Pergamon, 1962) p. 8.
- 15) R. W. Griessel: 1956 *Natl. Symp. Vac. Technol. Trans.* (Pergamon, 1957) p. 101.
- 16) T. Namba, M. Yamawaki and M. Kanno: *J. Nucl. Sci. Technol.* **20** (1983) 752.
- 17) T. L. Bradley, A. E. Dabiri and R. E. Stickney: *Surf. Sci.* **29** (1972) 590.
- 18) T. L. Bradley and R. E. Stickney: *Surf. Sci.* **38** (1973) 313.
- 19) G. Comsa, R. David and B. J. Schumacher: *Surf. Sci.* **85** (1979) 45.
- 20) K. Flaskamp, H. R. Ihle, G. Stöcklin, E. Vietzke, K. Vogelbruch and C. H. Wu: *Proc. Int. Symp. of Plasma Wall Interaction* (Jülich, 1976) p. 285.
- 21) M. Arbab and J. B. Hudson: *Surf. Sci.* **206** (1988) 317, **208** (1989) 183.