

新しい非蒸発型ゲッターである分子/無酸素 Ti 薄膜の作製と性能評価

PREPARATION AND PERFORMANCE EVALUATION OF OXYGEN-FREE TI THIN FILM AS A NEW NONEVAPORABLE GETTER

小野真聖^{A)}, 佐藤裕太^{B)}, 増田裕介^{C)}, 菊地貴司^{D)},
大野真也^{B)}, 中山泰生^{C)}, 間瀬一彦^{#,D,E)}, 小澤健一^{F)}, 吉岡和夫^{A)}, 吉川一朗^{A)}
Masato Ono^{A)}, Yuta Sato^{B)}, Yusuke Masuda^{C)}, Takashi Kikuchi^{D)}, Shinya Ohno^{B)}, Yasuo Nakayama^{C)},
Kazuhiko Mase^{#,D,E)}, Kenichi Ozawa^{F)}, Kazuo Yoshioka^{A)}, Ichiro Yoshikawa^{A)}
^{A)}The University of Tokyo, ^{B)}Yokohama National University, ^{C)}Tokyo University of Science,
^{D)}KEK, ^{E)}SOKENDAI, ^{F)}Tokyo Tech

Abstract

Nonevaporable getter (NEG) pumps are widely used in accelerator facilities. Recently Miyazawa et al. have developed a new NEG that was prepared by the following simple procedure, deposition of high-purity Ti under ultra-high vacuum in the range of 10^{-7} to 10^{-8} Pa, followed by pure N_2 introduction. Since the concentration of impurities such as O, C, and N in the Ti thin film prepared by this method is 0.05% or less, we named this as oxygen-free Ti. Oxygen-free Ti was found to evacuate residual gasses after baking at 185 °C for 6 hours. In this study, we evaluated the pumping properties of oxygen-free Ti thin films after high-purity N_2 , low-purity N_2 , Ar, CD_3OH , or air introduction by total and partial pressure measurements and pumping speed measurements. It was found that high-purity N_2 was the most preferred gas to achieve good pumping performance of oxygen-free Ti. Furthermore, we analyzed the oxygen-free Ti thin films after high-purity N_2 or air introduction by synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that more TiN was formed and the TiO_2 film thickness was thinner when high-purity N_2 was introduced after oxygen-free Ti deposition.

1. はじめに

非蒸発型ゲッター (nonevaporable getter, NEG) は、超高真空 (ultra-high vacuum, UHV) 中で加熱して室温に戻すと活性な残留ガスを吸着して排気する機能性材料である (Fig. 1)。また、残留ガスを吸着した NEG を加熱すると表面に吸着した気体分子が NEG 材料の内部に拡散し、活性な NEG 表面が再生する。この工程を活性化と呼ぶ。代表的な NEG は、 $ZrVFe$ [1-4]、 $ZrAl$ [5]、 $TiZr$ [6, 7]、 $TiZrV$ [8, 9]、 $TiZrHfV$ [10]、 $Zr/ZrVFe$ [11] といった Zr あるいは Ti を含む合金である。NEG を利用した真空ポンプである NEG ポンプは、UHV 領域での H_2 に対する排気速度が大きいこと、活性化後は無電源で使用できること、オイルフリーかつ加熱時にも蒸発しない、磁場を必要としない、無振動、無騒音、小型、軽量、といった特長を持ったため、加速器施設で広く使用されている。さらに宇宙機器開発の分野でも近年注目されている。

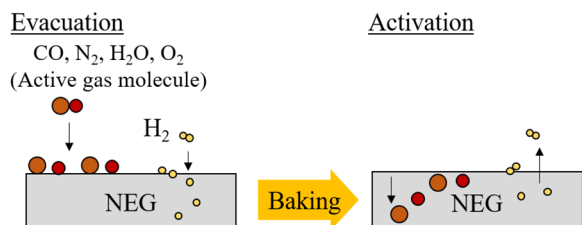


Figure 1: Schematic diagram of the evacuation and activation of NEG.

mase@post.kek.jp

NEG コーティングは NEG 材料を真空容器の内面にコーティングする技術である。真空容器のベーキング温度で活性化する NEG をコーティングすれば、真空容器そのものを NEG ポンプとして活用できる。CERN の C. Benvenuti らは DC マグネトロンスパッタリング法で $TiZrV$ 合金を真空ダクト内面にコーティングする手法を開発し、 $TiZrV$ コートした真空ダクトは 180°C、24 時間のベーキングで活性化することを報告した [8, 9]。 $TiZrV$ コーティングは CERN で大成功を収め、現在は世界中の加速器施設で採用されている。しかしながら、DC マグネトロンスパッタリング装置は比較的大型で高価であり、熟練した技術者を必要とする。

宮澤らは $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa 台の UHV 中で Ti 昇華により Ti を成膜するという NEG コーティング法を開発した [12]。この手法では Ti 薄膜中の O、C、N といった不純物の濃度を 0.05% 以下に低減できることが特長である [12]。そこで、酸化物を含まない 99.96% 以上の高純度銅を無酸素銅と呼ぶことに倣って、本手法で蒸着した Ti を無酸素 Ti と呼ぶことにする。ここで、無酸素銅と同様に無酸素 Ti でも表面は酸化している。内面に無酸素 Ti コートして乾燥窒素で大気圧に戻した UHV チェンバーは再真空排気後、185°C、6 時間のベーキングで活性化し、残留ガスを排気することが確認された [12]。185°C という活性化温度は、DC マグネトロンスパッター法で製膜された Ti 薄膜の活性化温度 (350–400°C [6, 7]) よりはるかに低い。このように活性化温度が下がる効果は不純物濃度を 0.05% 以下まで低減したこと、無酸素 Ti 表面を大気圧に戻す際に乾燥 N_2 を使用したこと由来すると考えられる。一

方、無酸素 Ti コートした真空容器は再度乾燥 N₂ を導入して大気圧に戻したあとに 185°C、6 時間のベーキングで活性化すると排気性能が劣化することもわかった[12]。

本研究では、無酸素 Ti コートした UHV チェンバーの NEG 性能を最も高めるためには、無酸素 Ti コートした真空容器を大気圧に戻すときに、どのような気体を導入したらよいかを全圧・分圧測定に基づいて調査した。また、無酸素 Ti コーティングを利用して製作した NEG ポンプの H₂ に対する排気速度をオリフィス法によって測定した。さらに放射光 X 線光電子分光法 (synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy, SR-XPS) により、導入ガスが無酸素 Ti 薄膜の NEG 性能を維持するメカニズムを調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 無酸素 Ti 薄膜の蒸着

無酸素 Ti 薄膜は以下の手順で成膜した。1) 真空蒸着装置を油回転ポンプ (oil-sealed rotary pump, RP)、アイソレイトバルブ、フォアライントラップ、ターボ分子ポンプ (turbomolecular pump, TMP) から構成される排気系で真空排気し、24 時間、150°C ベーキングした。2) 装置のベーキング中に 70 W 程度の電力を 1 時間 Ti フィラメント (キャノンアネルバ、956-0010) に印加し、通電加熱することでフィラメントを脱ガスした。3) 蒸着装置の温度が室温になるまで冷却した。到達圧力は 2×10^{-8} Pa。4) $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-8}$ Pa の UHV 領域で、Ti フィラメントを 500 W の電力で通電加熱し、Ti を昇華させ、蒸着。UHV 領域で Ti 蒸着を行うことで、酸素含有量が 0.05% 以下の無酸素 Ti 薄膜を作製。膜厚は測定箇所、800 nm と推定。5) 蒸着装置の温度が室温になるまで冷却する。到達圧力は 5×10^{-9} Pa となった。6) 試料気体を導入する。導入方法は 2 通りで、1 つ目はガスボンベから蒸着装置に試料気体を導入する方法を用いた。2 つ目はガスシリンダーおよびバリアブルリークバルブを用いて高純度試料気体を導入し、容器内の圧力を 10 分間、 $(1 \sim 5) \times 10^{-4}$ Pa に保ち、10 分経過した後にガスボンベから窒素を導入する方法を用いた。単分子層形成時間 t_m より長く試料気体を導入しているため、無酸素 Ti 薄膜の表面上に試料気体が飽和吸着したと考えられる。単分子層形成時間 t_m は、清浄な表面に気体分子が入射して吸着確率 1 で単分子層を形成するために要する時間を指し、以下の式で求めることができる。

$$t_m = \frac{N_m \sqrt{2\pi m k T}}{p}$$

ここで、 N_m は単位面積当たりの表面に吸着できる最大分子数 ($N_m \simeq 10^{19}$ 個 m^{-2})、 m は気体分子の質量、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

2.2 無酸素 Ti コートした真空容器の全圧・分圧曲線測定

無酸素 Ti 薄膜を内面に蒸着した真空容器の全圧・分

圧曲線は Fig. 2 に示す全圧・分圧測定装置で測定した。本装置は四重極質量分析器 (Pfeiffer Vacuum, Prisma 80、圧力較正は行ってない)、無酸素 Ti 薄膜を内面に蒸着した真空容器、ベントポート (試料ガス導入)、UHV 仕様ゲートバルブ、TMP、フォアライントラップ、アイソレイトバルブ、RP から構成される。真空容器を無酸素 Ti 蒸着装置から外して、全圧・分圧測定装置に設置したときに無酸素 Ti 薄膜表面は大気に曝される。測定手順は以下の通りである。1) 真空容器を真空排気し、185°C、6 時間ベーキングする。2) ベーキング後に装置を室温まで戻し、全圧・分圧測定を開始する。3) 圧力が 4×10^{-8} Pa になった時点でゲートバルブを閉じ、さらに 5 時間程度全圧・分圧を測定する。4) 5 時間経過後に試料気体を導入し、容器内を大気圧に戻したあと、分子/無酸素 Ti 表面を大気に曝す。5) 1)~4) の工程を無酸素 Ti の排気特性が失われるまで繰り返す。

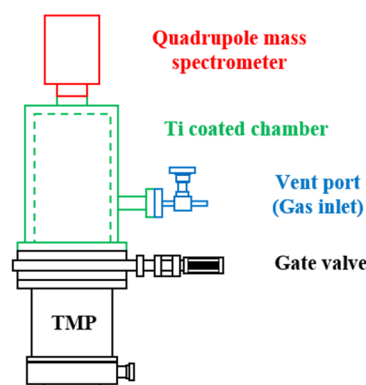


Figure 2: Schematic of the experimental apparatus used in total and partial pressure measurements.

2.3 無酸素 Ti コートした NEG ポンプの H₂ に対する排気速度測定

排気速度測定装置の詳細は文献 13、14 に詳しく記述した。本装置は、上段の SUS304 製 UHV チェンバー (チェンバー A)、下段の SUS304 製 UHV チェンバー (チェンバー B)、オリフィス付き無酸素銅製 ICF203 ガスケット、H₂ 導入装置、BA 電離真空計 (キャノンアネルバ、NIG-2TF、2 台)、ベントバルブ、UHV 用ゲートバルブ、TMP (エドワーズ社製、STP451)、粗排気セット、架台から構成される[13]。チャンバー A 内の BA 真空計は、メーカー (キャノンアネルバ) が較正し、チャンバー B 内の BA 真空計は、この較正された BA 真空計を用いて較正した。チャンバー A は、UHV ゲートバルブを介して TMP によ

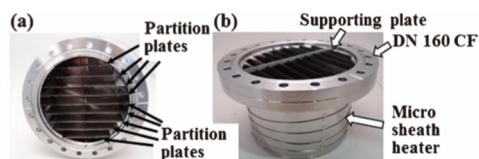


Figure 3: Vacuum vessel for the NEG pump. DC 160 CF corresponds to ICF203. Reproduced from Ref. 13, with the permission of AIP Publishing.

て残留気体を排気できる。Figure 3 に示すシルクハット形状の NEG ポンプ用容器の内側に無酸素 Ti コーティングを行い、排気速度測定装置に設置した。本 NEG ポンプ用容器は ICF203 フランジ、パイプ、底板、厚さ 0.2 mm の 9 枚の仕切り板、および厚さ 0.2 mm の支持板で構成される[13, 14]。

オリフィス法では、真空ポンプの排気速度 S は次式で与えられる[15]。

$$S = C \left(\frac{P_A - P_{0A}}{P_B - P_{0B}} - 1 \right)$$

ここで、 P_A および P_B はそれぞれチャンパー A および B 内の圧力を表す。 P_{0A} と P_{0B} は、 H_2 導入前のベース圧力である。 C はオリフィスのコンダクタンスであり、26°C で、 H_2 ガスに対して、33.27 [L/s]と計算される[13, 14]。

2.4 放射光 X 線光電子分光による無酸素 Ti 表面の分析

SR-XPS 用の試料は Si 単結晶基板 (5 mm × 10 mm × 1 mm) 上に無酸素 Ti 薄膜を蒸着し、空気あるいは高純度の窒素を導入したあと大気圧に戻して作製した (Fig. 4)。KEK の放射光実験施設 (PF) の BL-13B の光電子分光装置 [16] を用いて測定した。放射光の光エネルギー ($h\nu$) は 600 eV とした。

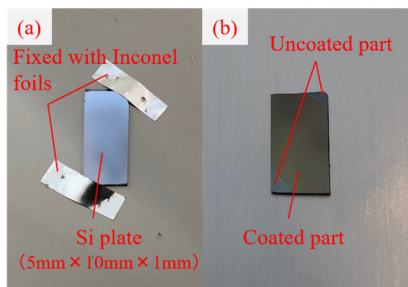


Figure 4: Photographs of the samples used for SR-XPS measurements. These are the Si substrates before (a) and after (b) oxygen-free Ti coating.

3. 実験結果と考察

3.1 無酸素 Ti 薄膜の全圧・分圧曲線の導入気体依存性

無酸素 Ti を内面に蒸着した真空容器の全圧曲線を Fig. 5 に示す。無酸素 Ti 蒸着後に導入する気体には Ar あるいは N_2 、空気を用い、Ar あるいは N_2 の場合はガスボンベからベントポートを介して蒸着装置に導入する方法を用いた。このため、ベントポートに残存する空気も同時に導入されている。比較として、無酸素 Ti コートしていない容器の真空密閉前後の圧力曲線の測定結果を \blacksquare で示している。Ar あるいは空気を導入した場合、4 回目の大気曝露-活性化-排気サイクルで圧力が大きく上昇した。一方、 N_2 を導入した場合には 5 回目の大気曝露-活性化-排気サイクルまで全圧曲線はほとんど変わらず、6 回目以降のサイクルで圧力上昇が観測さ

れた。また、本実験で 10^{-10} Pa 以上の H_2O 分圧は、空気あるいは Ar を導入した場合は第 2 サイクル目、 N_2 を導入した場合は第 6 サイクル目に観測された (Fig. 6)。以上の結果から無酸素 Ti 薄膜の排気性能を維持するためには、無酸素 Ti 蒸着後に窒素を導入するとよいことがわかった。空気中に含まれる O_2 あるいは H_2O が無酸素 Ti 薄膜の排気性能を劣化させている可能性がある。Ar は不活性ガスであるため、導入してもすぐに空気と置換されるので、無酸素 Ti 薄膜の排気性能が劣化したと考えられる。このことから、無酸素 Ti コーティングした後に窒素を導入すれば、排気性能の低下が抑えられることが分かった。

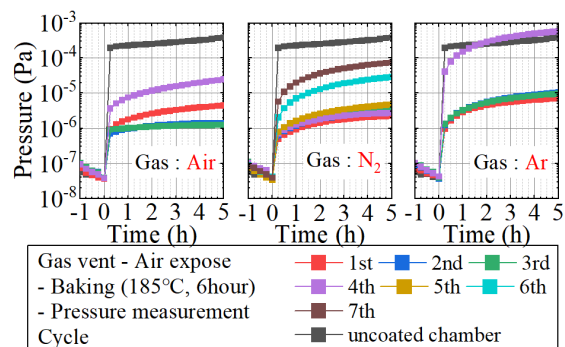


Figure 5: Total pressure curves of the oxygen-free Ti coated chamber after baking at 185 °C for 6 hours when Air, N_2 , or Ar gas was introduced after oxygen-free Ti deposition or activation.

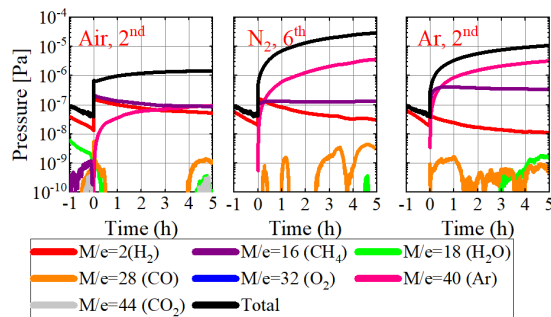


Figure 6: Partial pressure curves of the oxygen-free Ti coated chamber after baking at 185 °C for 6 hours when Air, N_2 , or Ar gas was introduced after oxygen-free Ti deposition or activation.

3.2 無酸素 Ti を内面に蒸着した NEG 容器の H_2 に対する排気速度

無酸素 Ti を内面に蒸着した NEG 容器を 185°C あるいは 250°C、300°C、350°C で 6 時間ベーキングして活性化したときの H_2 に対する排気速度測定結果を Fig. 7 に示す。185°C、6 時間ベーキングでも無酸素 Ti は活性化し、 H_2 を排気することが明瞭に示され、宮澤らの先行研究 [12] が裏付けられた。また、 H_2 を 0.001 Pa L 排気したときの排気速度を初期排気速度と定義し、初期排気速度からモンテカルロシミュレーションソフトウェア

Molflow+[17, 18]を用いて H₂ の吸着確率を求めた結果を Fig. 8 に示す。窒素導入-大気曝露-活性化-排気サイクルを繰り返すと排気速度は低下するが、ベーキング温度を上げれば排気速度は回復し、NEG ポンプとして繰り返し利用することができることがわかった。

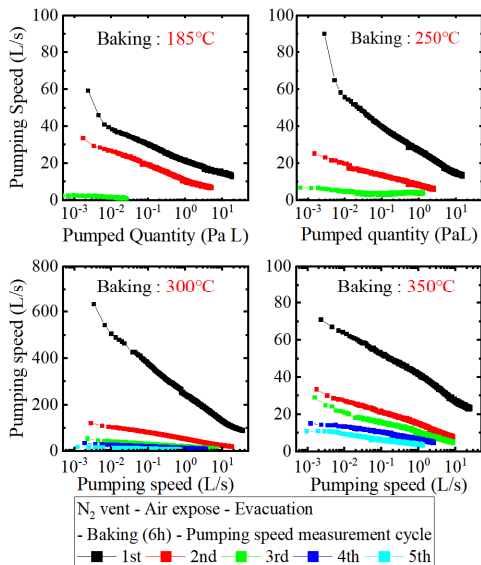


Figure 7: Pumping speeds of the oxygen-free Ti coated NEG pump after baking for 6 hours. N₂ gas was introduced after oxygen-free Ti deposition or activation.

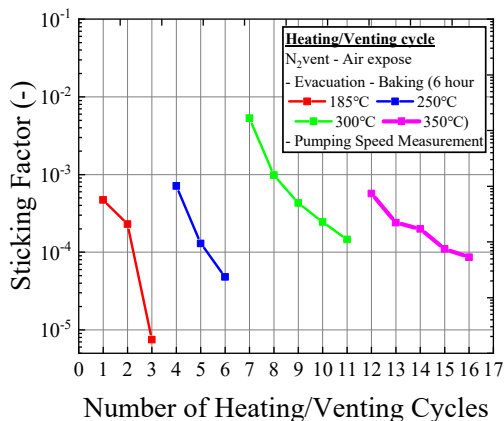


Figure 8: H₂ sticking probabilities of the oxygen-free-Ti coated NEG pump as a function of activation-N₂-vent-air-exposure-pump cycles.

3.3 高純度の気体を導入した場合の無酸素 Ti 薄膜の排気性能への影響

3.1 節の実験では試料気体の導入時にベントポートに残存する空気を同時に導入していた。そこで、高純度 N₂ あるいは CD₃OH を充填したガスシリンダーとバリアブルリークバルブを用いて気体を導入する方法を用いて 2.1 節に記述した手順で全圧曲線を測定した結果を Fig. 9 に示す。比較として Fig. 5 のデータの一部も載せた。バリアブルリークバルブから高純度 N₂ あるいは高純度 CD₃OH を導入したとき、5 時間経過後の圧力はそれぞれ

5.2×10⁻⁷、9.6×10⁻⁷ Pa であった。また、高純度 N₂ を導入した場合は 30 回目の大気曝露-活性化-排気サイクルまで全圧曲線が無コートの真空容器に比べて圧力が 2 桁以上低く保たれること (Fig. 10)、残留ガス中に O₂、H₂O はほとんど存在しないこと (Fig. 11) がわかった。この結果は無酸素 Ti が O₂ や H₂O を排気していることを示唆している。

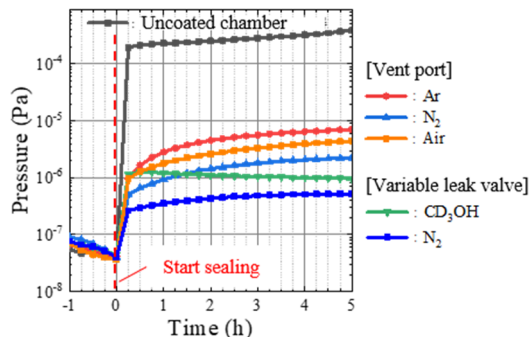


Figure 9: Total pressure curves of the oxygen-free Ti coated chamber after baking at 185 °C for 6 hours when Air, N₂, Ar, high purity N₂ or high purity CD₃OH gas was introduced after oxygen-free Ti deposition or activation.

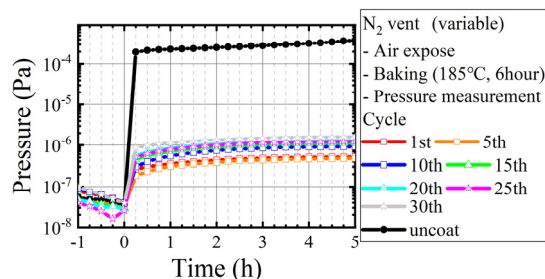


Figure 10: Total pressure curves of the oxygen-free Ti coated chamber as a function of baking-high purity N₂ vent-air exposure-pump cycles.

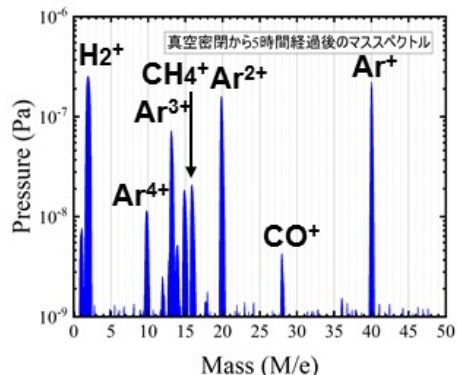


Figure 11: Mass spectrum of the residual gasses in the oxygen-free-Ti coated chamber after 30 baking-high purity N₂ vent-air exposure-pump cycles.

3.4 SR-XPS 測定による無酸素 Ti 薄膜の表面分析

無酸素 Ti 薄膜表面の室温における SR-XPS ワイドスキャンスペクトルを Fig. 12 に、Ti 2p あるいは N 1s、O 1s

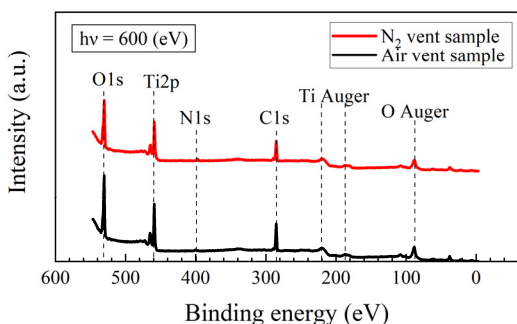


Figure 12: Wide-scan SR-XPS spectra of the oxygen-free-Ti deposition film.

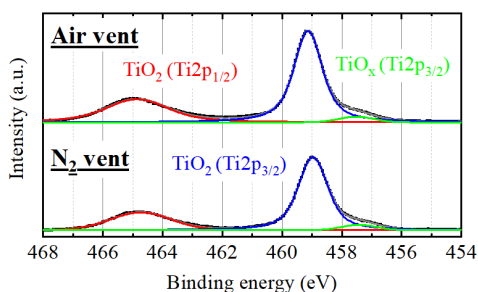


Figure 13: Enlarged SR-XPS spectra in the region of Ti 2p peaks.

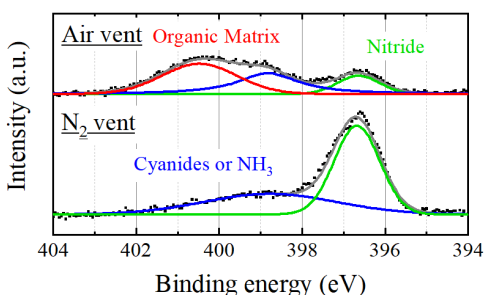


Figure 14: Enlarged SR-XPS spectra in the region of N 1s peak.

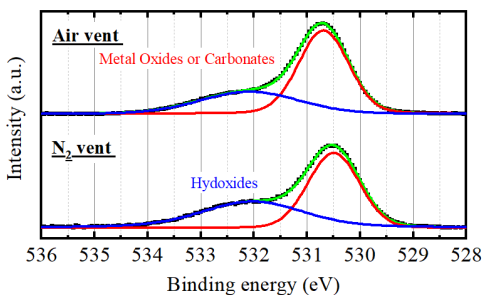


Figure 15: Enlarged SR-XPS spectra in the region of O 1s peak.

ピーク周辺を拡大したスペクトルをそれぞれ Figs. 13、14、15 に示す。導入気体として高純度 N₂ を用いた場合は Fig. 14 に示すように明瞭な TiN に由来する N 1s ピーク

が観測され、ピーク強度は5倍程度になった。また、導入気体として空気をういた場合に比べて Ti 2p ピークと O 1s ピークは約 0.2 eV 低運動エネルギー側にシフトすることがわかった。この結果は高純度 N₂ を導入したときに、TiO₂ 薄膜が薄くなること、TiO₂/Ti 界面に TiN が形成されることを示唆している。今後は、185°C で 6 時間加熱したときの SR-XPS スペクトルを測定することを計画している。

4. 結論

本研究から無酸素 Ti 薄膜の排気性能の劣化を抑制するには、蒸着及びベーキング後の無酸素 Ti コートした真空容器内を大気圧に戻す前に、高純度 N₂ を導入するとよいことがわかった。また SR-XPS の結果から、高純度 N₂ 導入によって TiO₂ 薄膜が薄くなること、TiO₂/Ti 界面に TiN が形成されることが示唆された。今後は無酸素 Ti コーティングした試料を加熱し、表面分析を行うことで、無酸素 Ti が 185°C、6 時間ベーキングで活性化するメカニズムを調べる。

謝辞

本研究の一部は、科研費基盤研究 C (17K05067、19K05280)、TIA かけはし (TK19-035、TK20-026)、入江工研 (株) との共同研究 (18C220) による支援を受けました。SR-XPS 測定は PF-PAC 2018S2-005 課題のもとに行いました。また、研究をサポートくださった、相浦義弘グループ長 (産総研)、西口宏さん ((有)バロックインターナショナル)、有用な情報を提供くださった大熊春男 阪大特任教授に感謝します。

参考文献

- [1] C. Boffito *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. 18, 1117 (1981).
- [2] H. C. Hseuh and C. Lanni, J. Vac. Sci. Technol. A 1, 1283 (1983).
- [3] C. Benvenuti and P. Chiggiato, Vacuum 44, 511 (1993).
- [4] C. Benvenuti and P. Chiggiato, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 3278 (1996).
- [5] LEP Vacuum Group, Vacuum 41, 1882 (1990).
- [6] C. Benvenuti *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 148 (1998).
- [7] C. Benvenuti *et al.*, Vacuum 50, 57 (1998).
- [8] C. Benvenuti *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 19, 2925 (2001).
- [9] C. Benvenuti *et al.*, Vacuum 60, 57 (2001).
- [10] O. B. Malyshev *et al.*, Vacuum 100, 26 (2014).
- [11] E. Maccallini *et al.*, AIP Conf. Proc. 1451, 24 (2012).
- [12] T. Miyazawa, K. Tobishima, H. Kato, M. Kurihara, S. Ohno, K. Mase, and T. Kikuchi, Vac. Surf. Sci. 61, 227-235 (2018).
- [13] 菊地貴司, 間瀬一彦: 放射光 32, 250 (2019).
- [14] T. Kikuchi, T. Miyazawa, H. Nishiguchi, and K. Mase, AIP Conf. Proc. 2054, 060046 (2019).
- [15] M. H. Hablanian, J. Vac. Sci. Technol. A 5, 2552 (1987).
- [16] A. Toyoshima, T. Kikuchi, H. Tanaka, K. Mase, K. Amemiya, and K. Ozawa, J. Phys.: Conf. Ser. 425, 152019 (2013).
- [17] R. Kersevan and J.-L. Pons, J. Vac. Sci. Technol. A 27, 1017 (2009).
- [18] <https://molflow.web.cern.ch/>