

高純度無酸素Tiを内面に蒸着した ICF70クロスの真空排気特性評価

○間瀬一彦(KEK物構研、総研大)、菊地貴司(KEK物構研)、
箕原誠人、相浦義弘(産総研)



1. はじめに一非蒸発型ゲッター(NEG)
2. 表面部分窒化無酸素Ti蒸着
3. 表面部分窒化無酸素Ti蒸着真空容器の全圧・分圧測定
4. 無酸素Ti表面を部分窒化するとなぜ活性化温度が下がるのか？
5. 表面部分窒化無酸素Ti蒸着ICF70クロスの真空排気特性評価
6. まとめ

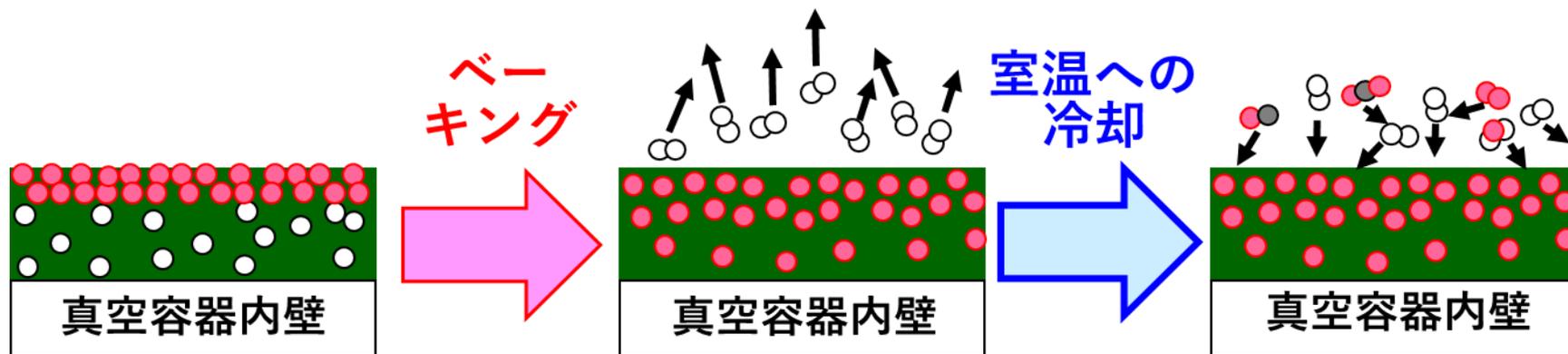
1. はじめに一非蒸発型ゲッター(NEG)

- 加速器では、 10^{-8} Pa台の超高真空を維持するために、スパッタイオンポンプなどで常時排気。
⇒ **高コスト、電源が必要、重い、場所をとる**
- 加速器内面に非蒸発型ゲッター(NEG)を蒸着
⇒ **低コスト、無電源、省スペースで超高真空維持**

非蒸発型ゲッター(NEG)



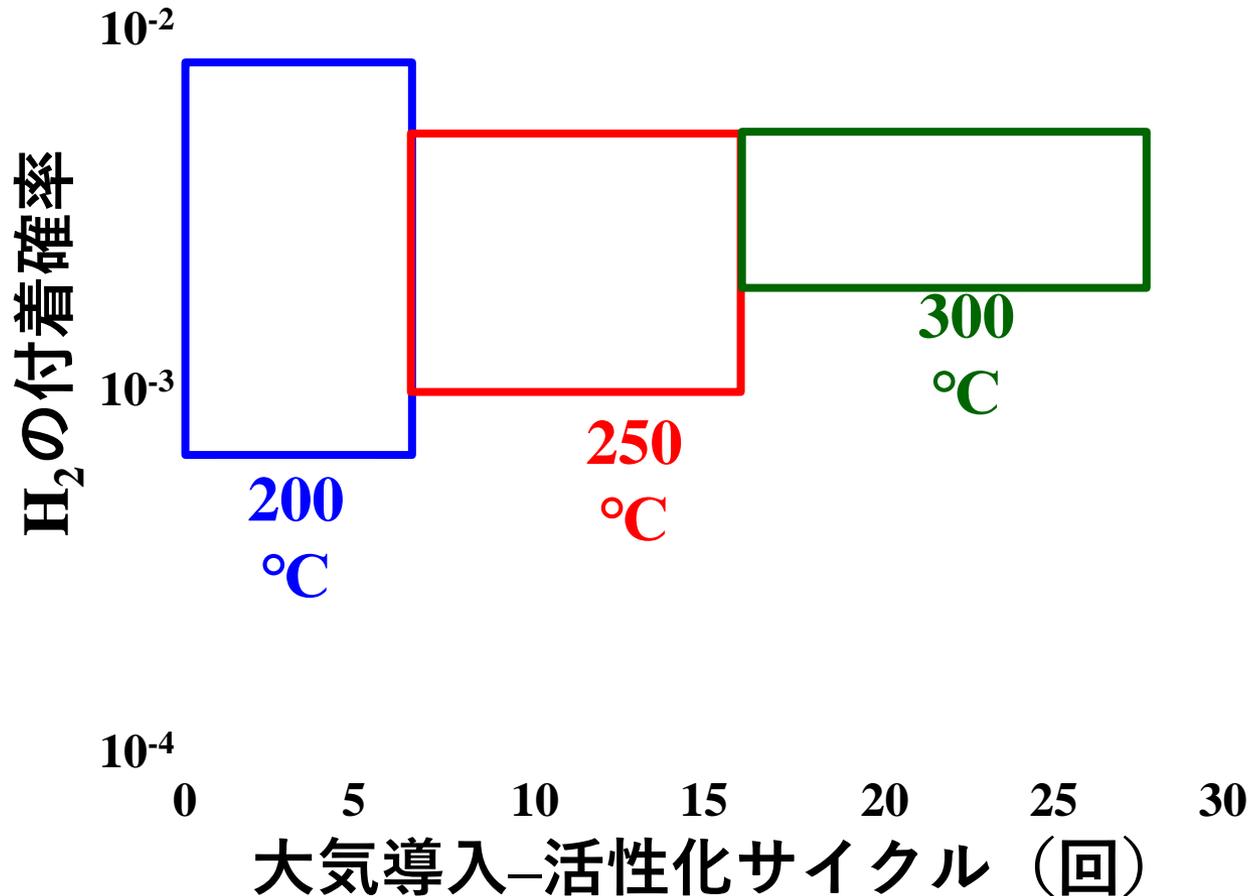
<https://kotobank.jp/image/dictionary/nipponica/media/00111989000301.jpg>



目標: 100°C、12時間のベーキングで活性化するNEG蒸着技術の開発

従来のNEG蒸着技術

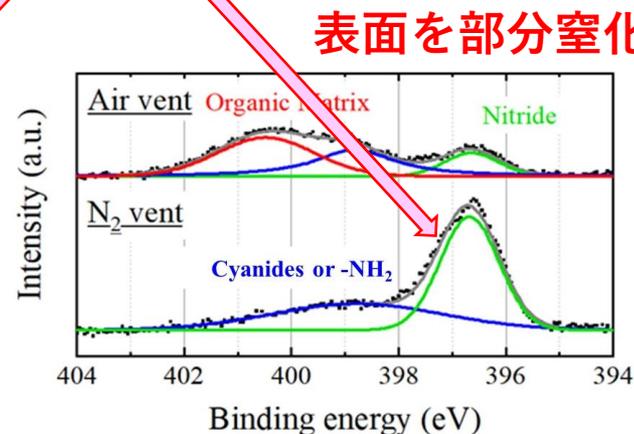
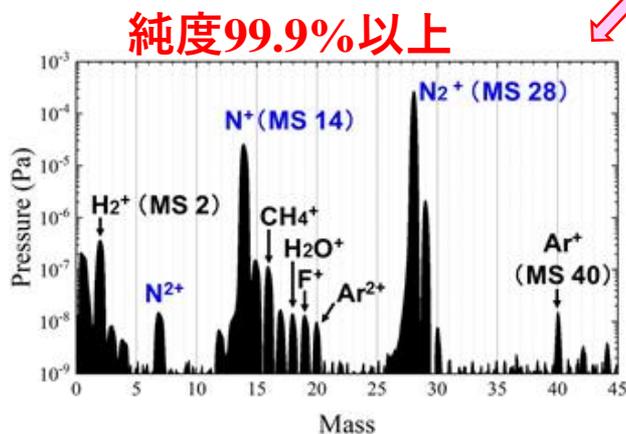
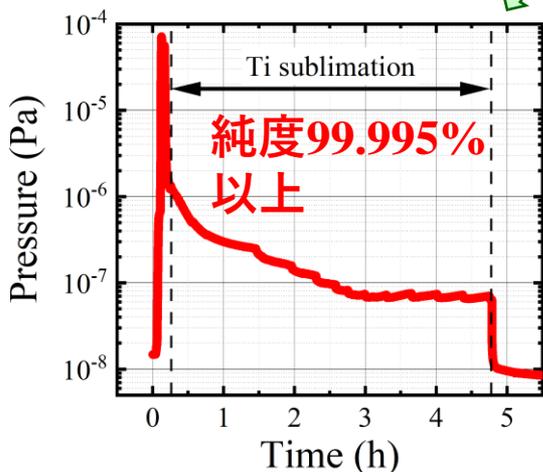
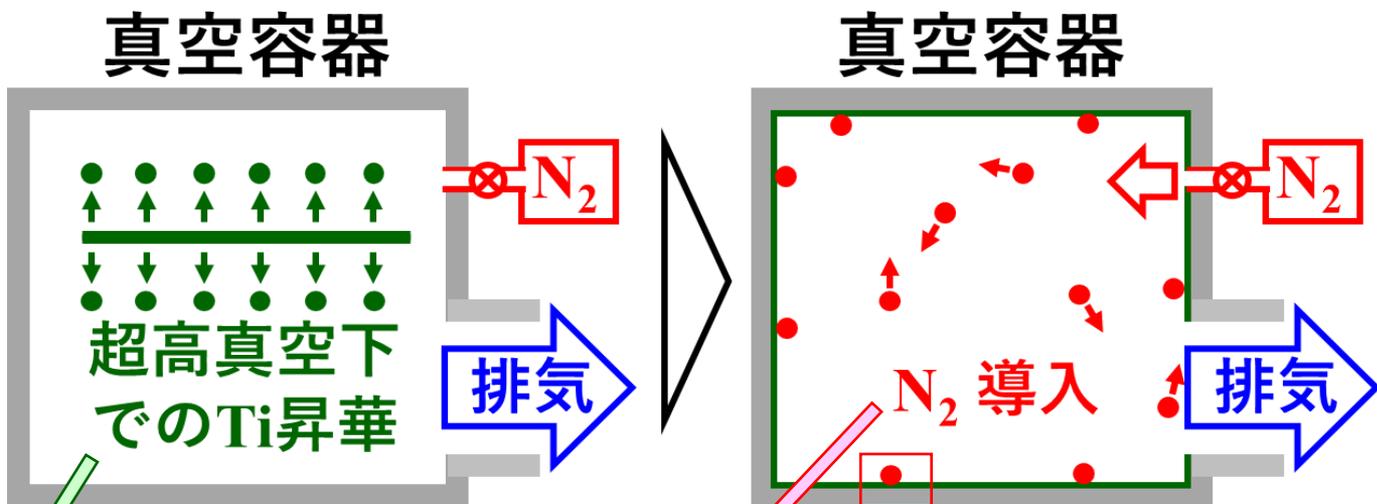
従来のNEG蒸着はCERNが開発したDCマグネトロンスパッタリングによるTiZrV蒸着が主流。180~300°C、24時間のベーキングで活性化。ただし、大気導入と200°C活性化を繰り返すと排気性能が低下する。高価な装置と熟練技術者が必要で、日本国内で実施できる業者はいない。



[C. Benvenuti *et al.*, Vacuum **60**, 57 (2001).]

2. 表面部分窒化無酸素Ti蒸着

10⁻⁷~10⁻⁸ Paの
 超高真空中で純
 度99.995%以上
 のTiを蒸着した
 のち純度99.9%
 以上のN₂を導入
 して表面を部分
 窒化

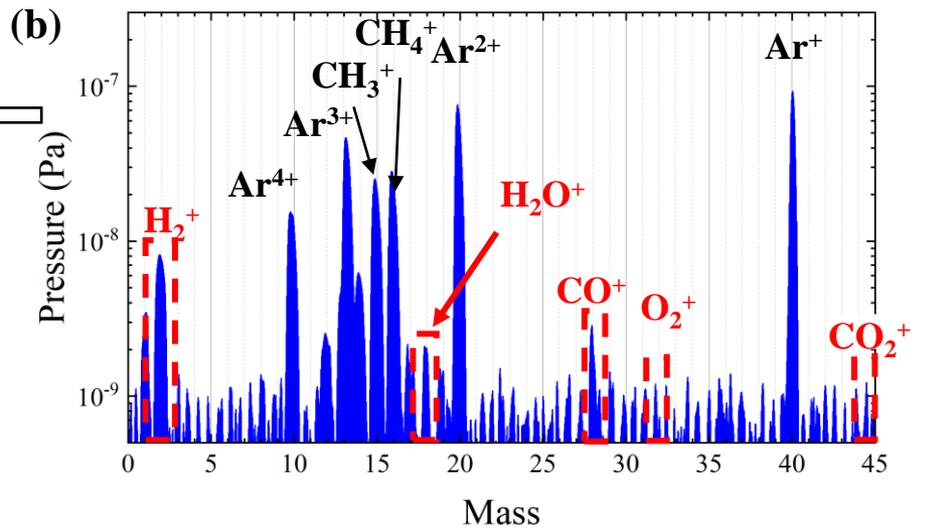
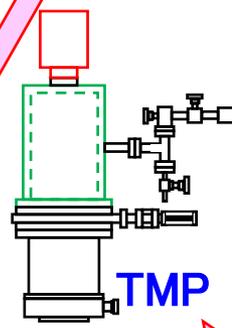
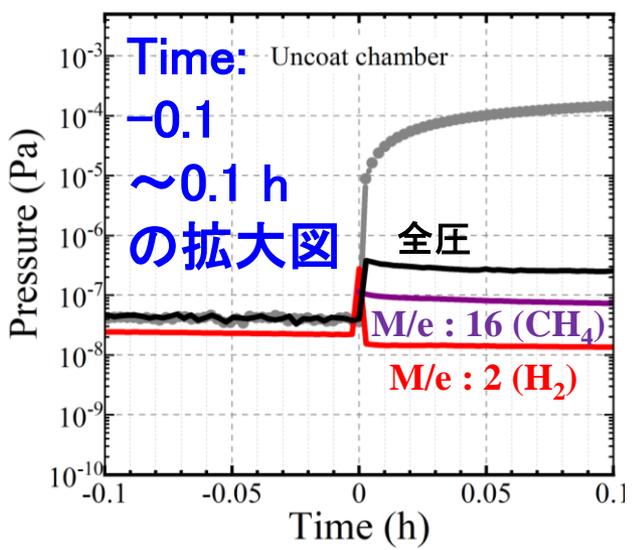
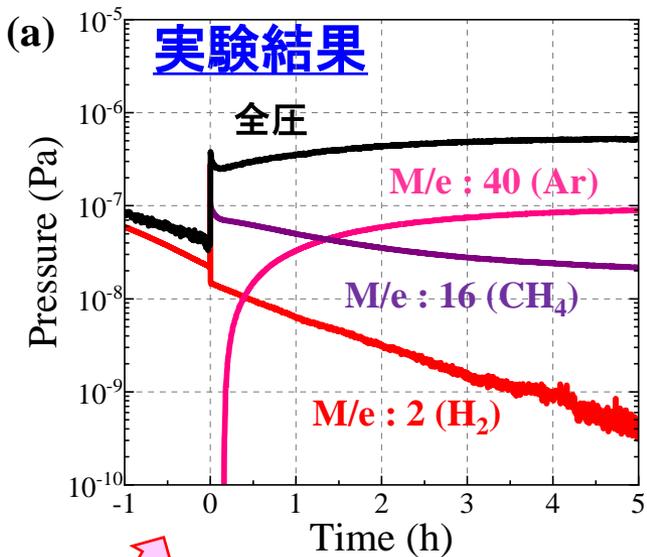
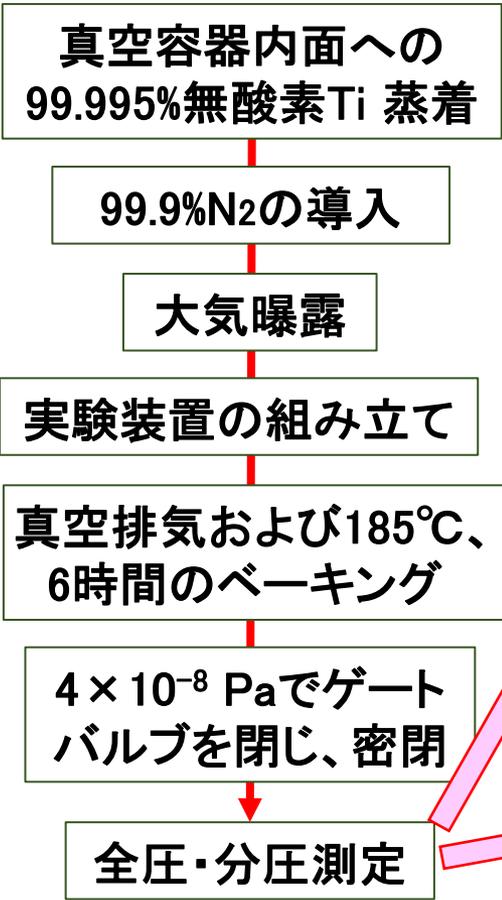


[間瀬、菊地、国際特許 PCT/JP2017/042682 (2017年11月28日)]

CERNのDCマグネトロンスパッタリング法で製膜したTi薄膜の活性化温度は350~400°Cであったが、本手法で製膜した表面部分窒化無酸素Ti薄膜は185°C、6時間ベーキングで活性化。

3. 表面部分窒化無酸素Ti蒸着真空容器の全圧・分圧測定

実験手順



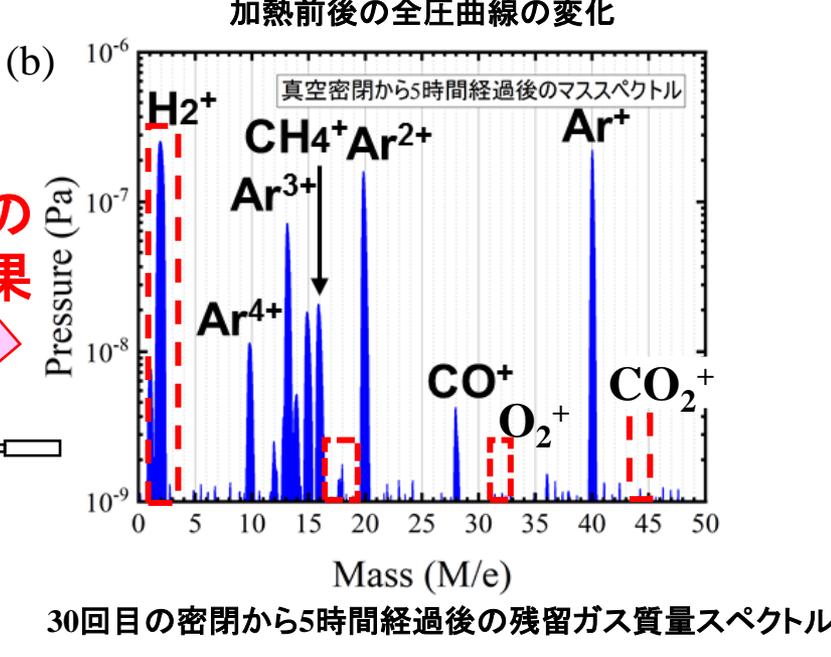
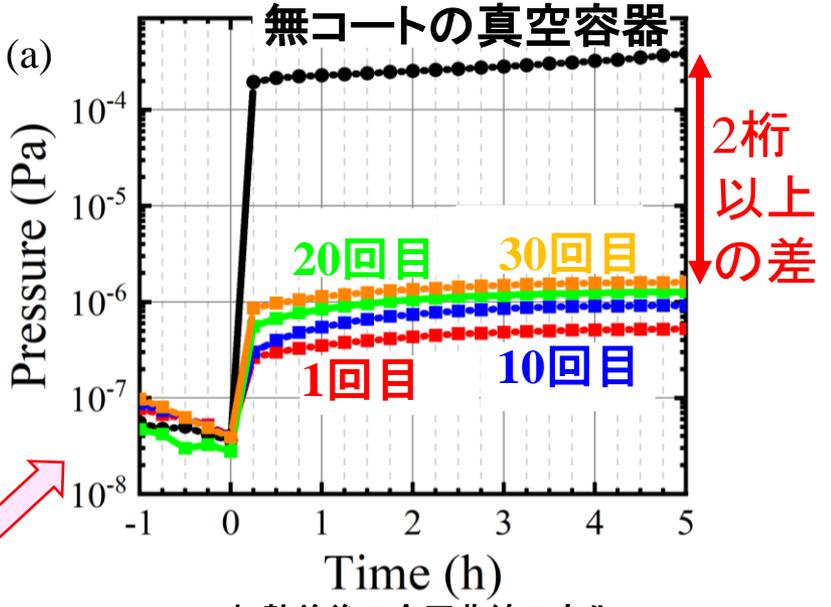
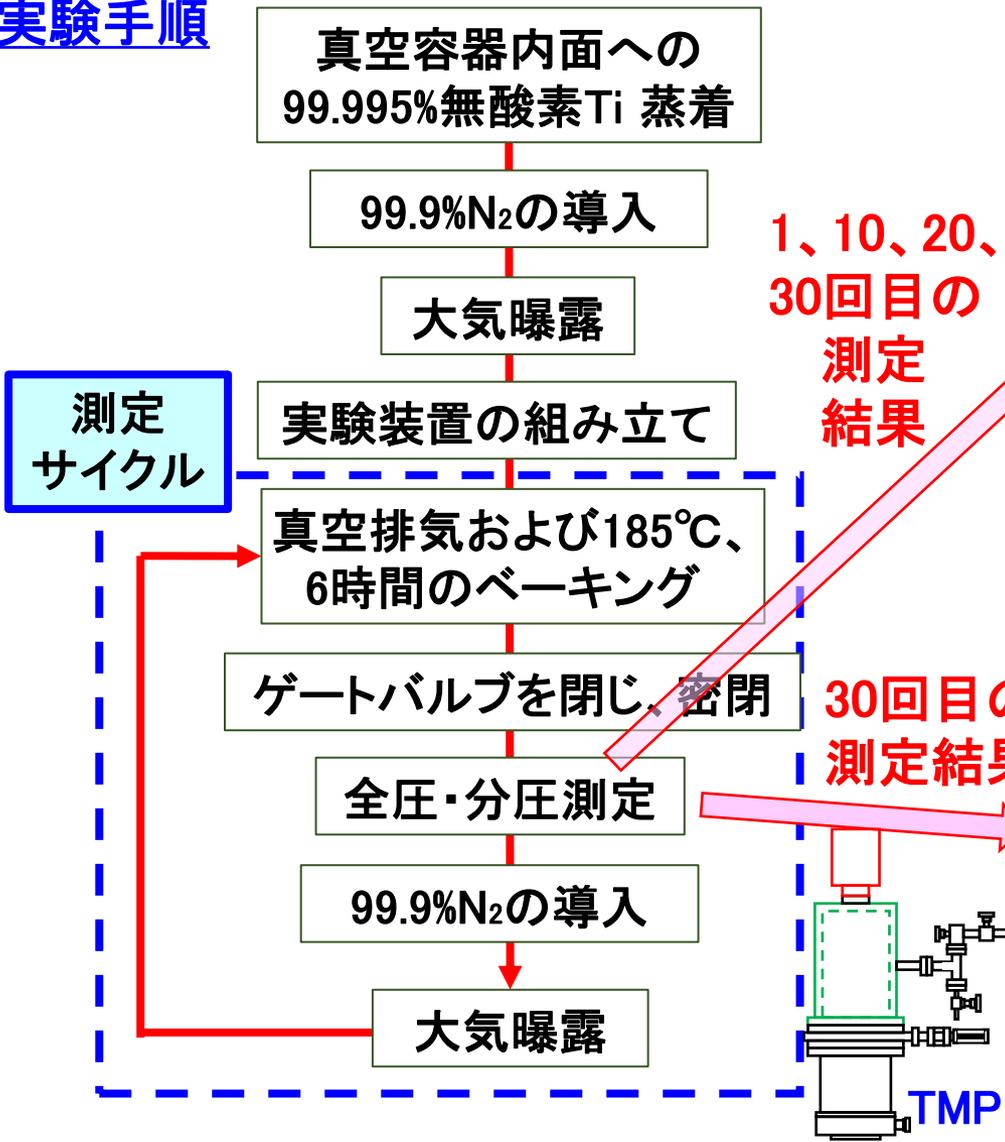
無酸素Ti蒸着した真空容器内の(a) 密閉前後の分圧曲線および(b) 密閉してから5時間経過後の残留ガス質量スペクトル

✓ 185°C、6時間の加熱で無酸素Ti蒸着膜は活性気体(H₂、H₂O、CO、O₂、CO₂)を排気。
 ※ 先行研究でのTi蒸着膜の活性化温度は350~400°C [C. Benvenuti et al., J. Vac. Sci. Technol. A 16, 148 (1998).]

表面部分窒化無酸素Ti蒸着した真空容器の耐久性テスト

実験結果

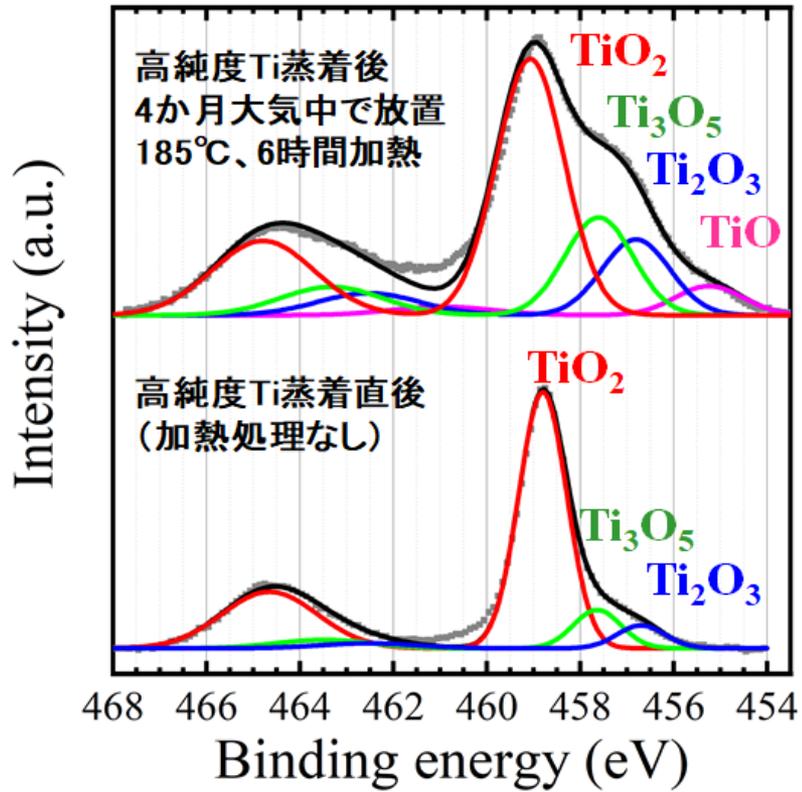
実験手順



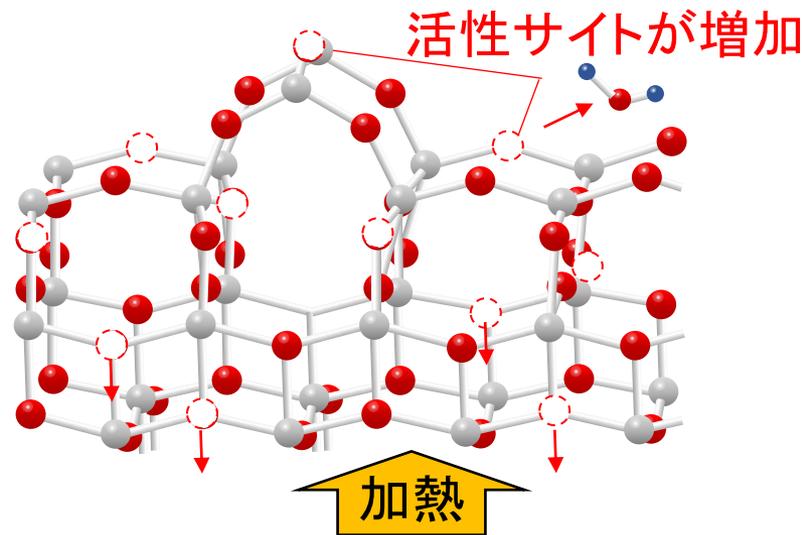
✓ ベーキングと大気曝露を30回繰り返してもH₂、H₂O、CO、O₂、CO₂を排気する。

表面部分窒化無酸素Ti蒸着膜の活性化と排気のメカニズムの提案

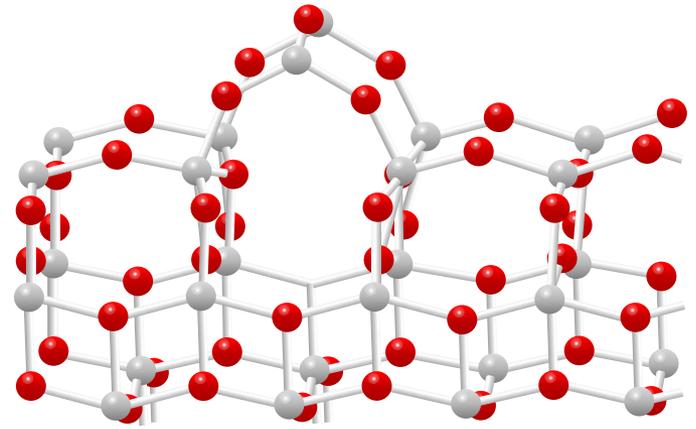
Ti 2p_{1/2}、Ti 2p_{3/2}ピーク近傍のSR-XPSスペクトル



表面の酸素原子が脱離して、
表面のTi₃O₅、Ti₂O₃成分が増える



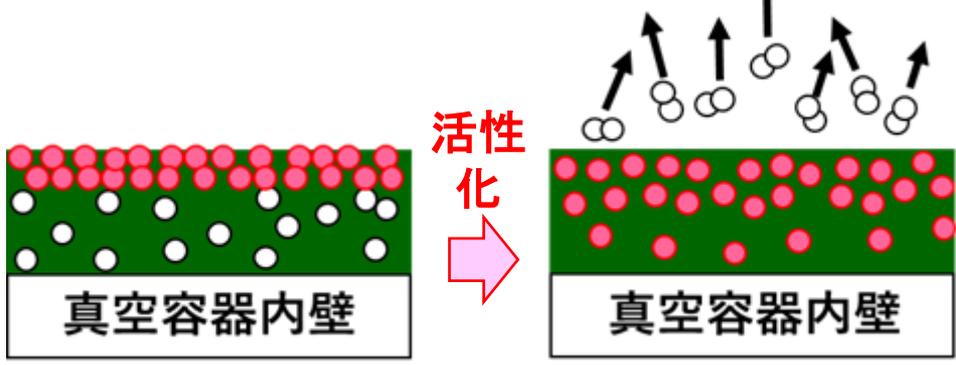
- ✓ TiO₂の表面の酸素原子がTi内部に拡散、あるいは脱離して、表面に酸素欠損サイトが形成する。
- ✓ 表面酸素欠損サイトがH₂、H₂O、O₂、CO、CO₂などを解離吸着して排気する。
- ✓ Hは拡散し、最終的にはTi内に吸蔵される。



TiO₂表面の
模式図

● : Ti ● : O ● : H

4. 無酸素Ti表面を部分窒化するとなぜ活性化温度が下がるのか？



活性化温度が下がるということは表面酸素原子がTi薄膜内部に拡散するときの障壁が下がるということ



(現時点での仮説)
 表面TiN生成により表面Ti格子が圧縮され、表面TiO₂中の酸素原子が不安定化する。このためTi中に酸素原子が拡散するときのポテンシャル障壁が下がる。

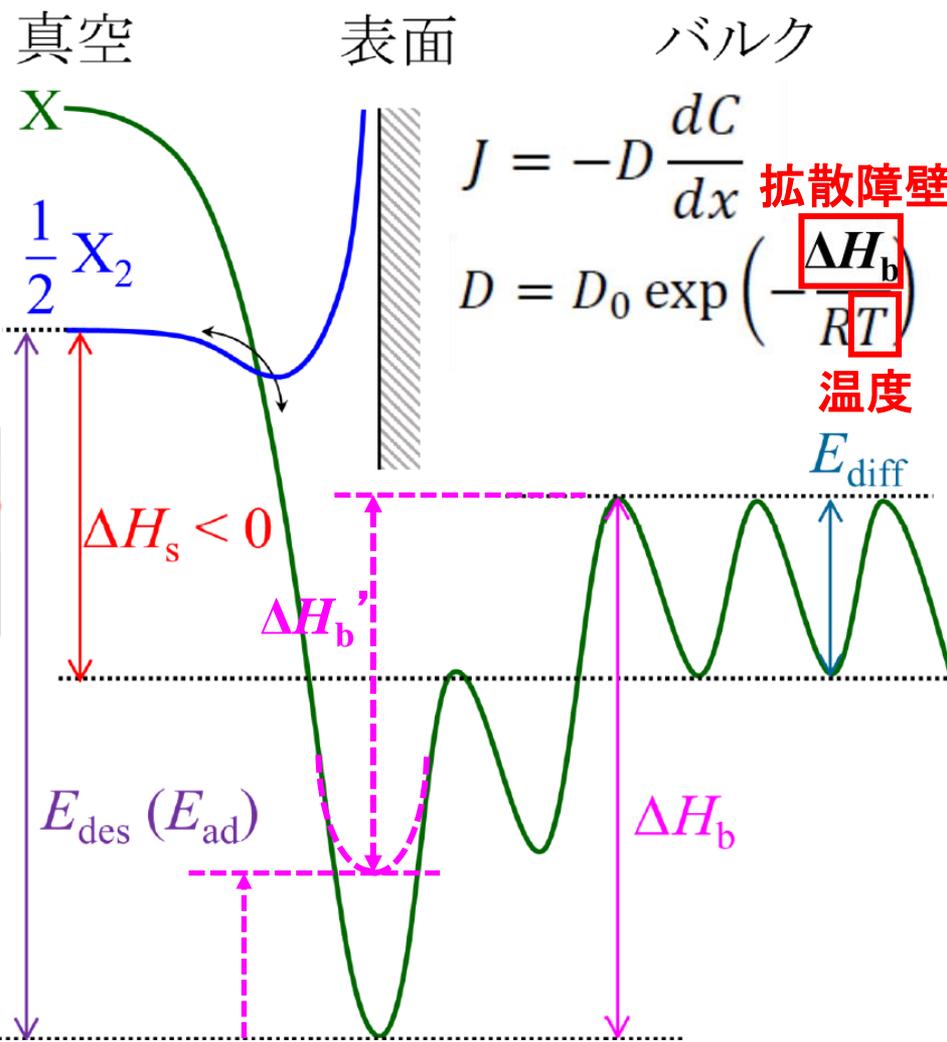
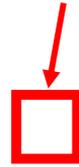
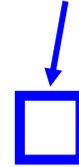


図 1-4 自発的に解離吸着する気体分子 X₂ と NEG 金属のポテンシャルダイアグラム. 文献^[21,22]を参考に作成した. E_{des} は脱離エネルギー (E_{ad} は吸着エネルギー), ΔH_s は溶解エンタルピー, ΔH_b はバルクへの拡散エンタルピー, E_{diff} はバルク内の拡散エネルギーである.

本研究



小森東大名譽教授の研究



周期表

<https://kotobank.jp/image/dictionary/nipponica/media/00111989000301.jpg>

小森東大名譽教授の退官講演のスライド抜粋

窒素吸着Cu(001)の
STMによる観察結果

Leibslle *et al.*,
PRB 47 (1993)
15865.

表面CuN生成による表面Cu格子の圧縮

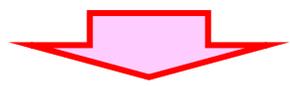
銅表面格子が
圧縮されている

First-principles study

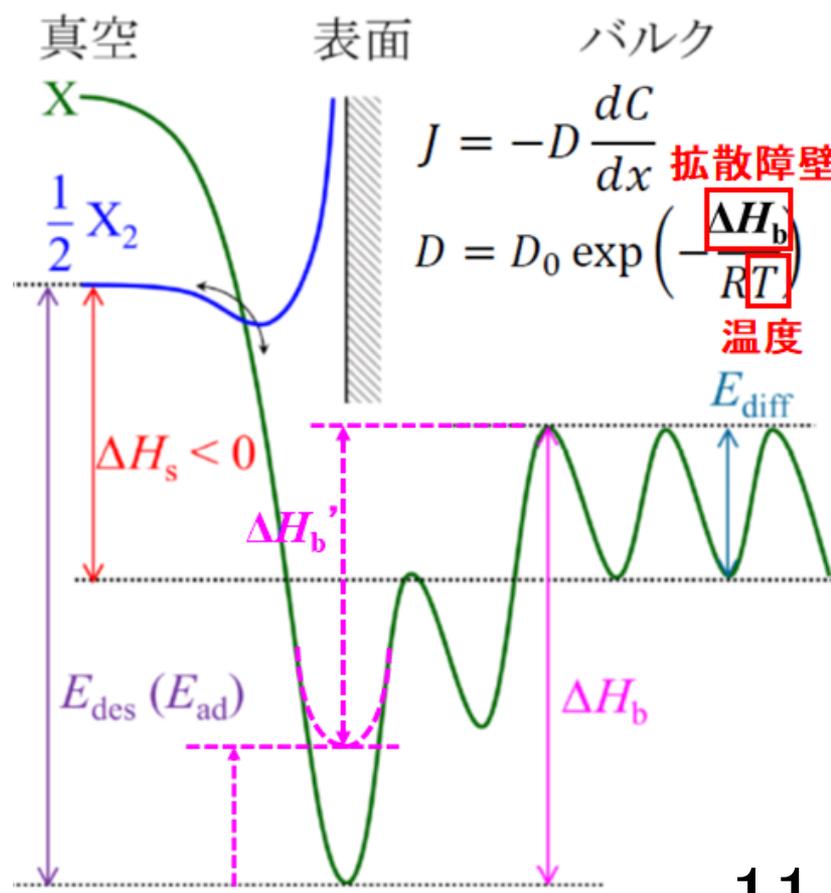
Y. Yoshimoto & S. Tsuneyuki
Surf. Sci. 514 (2002) 200.

圧縮されたCu表面に解離吸着した酸素原子の表面拡散

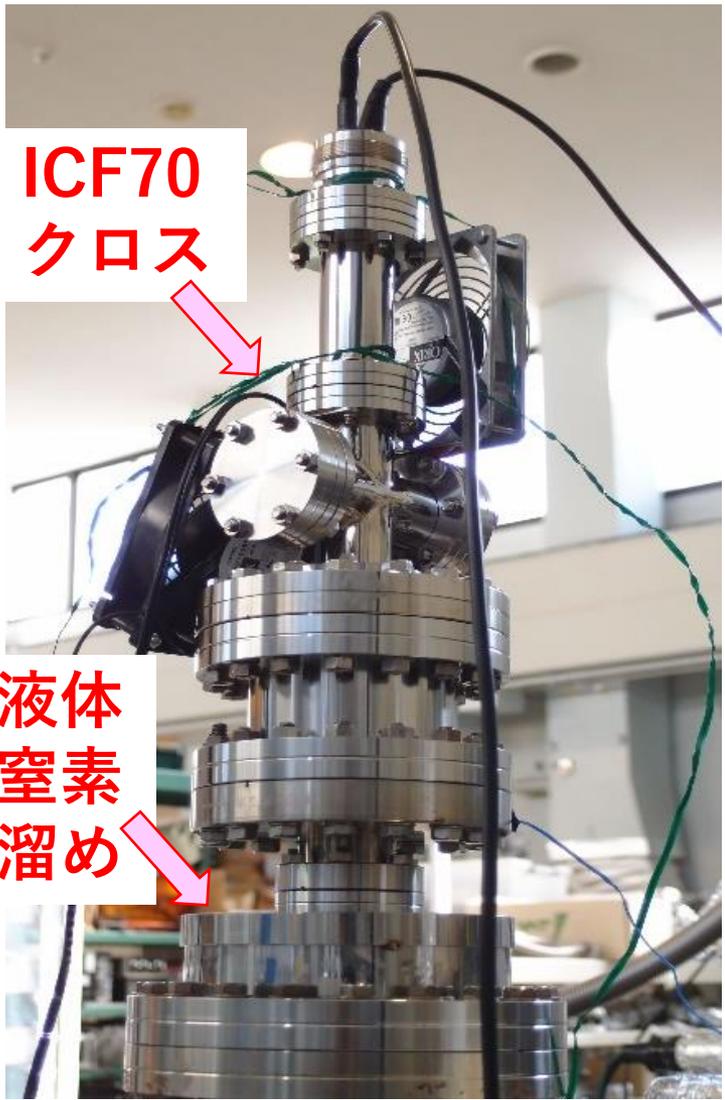
圧縮されたCu(100)の狭い領域では
酸素原子の拡散障壁が低い



✓ 無酸素Ti表面の窒化を進めれば
活性化温度はさらに下がるはず

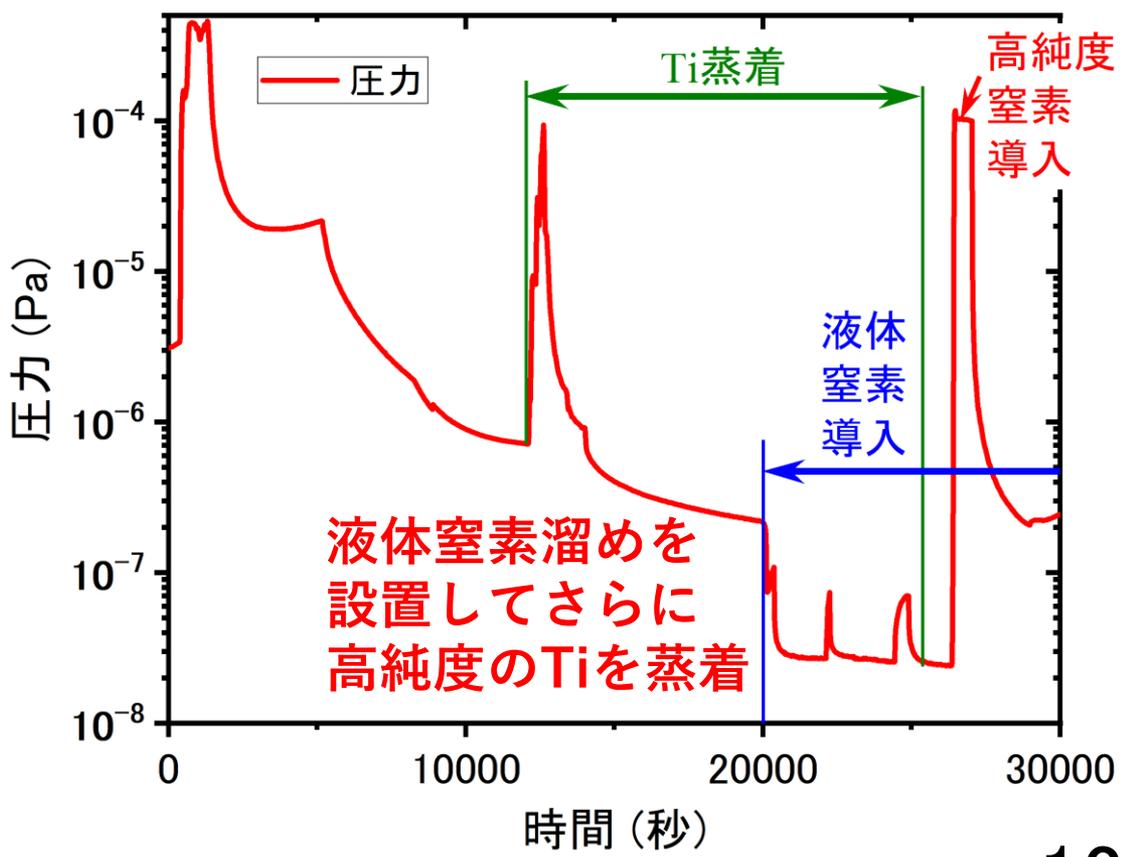


5. 表面部分窒化無酸素Ti蒸着ICF70クロスの真空排気特性評価



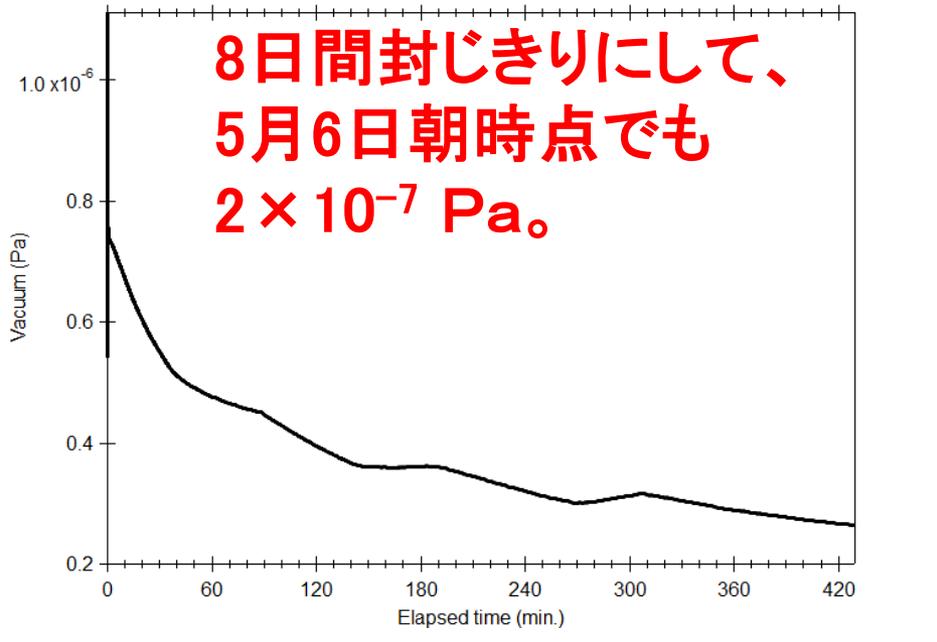
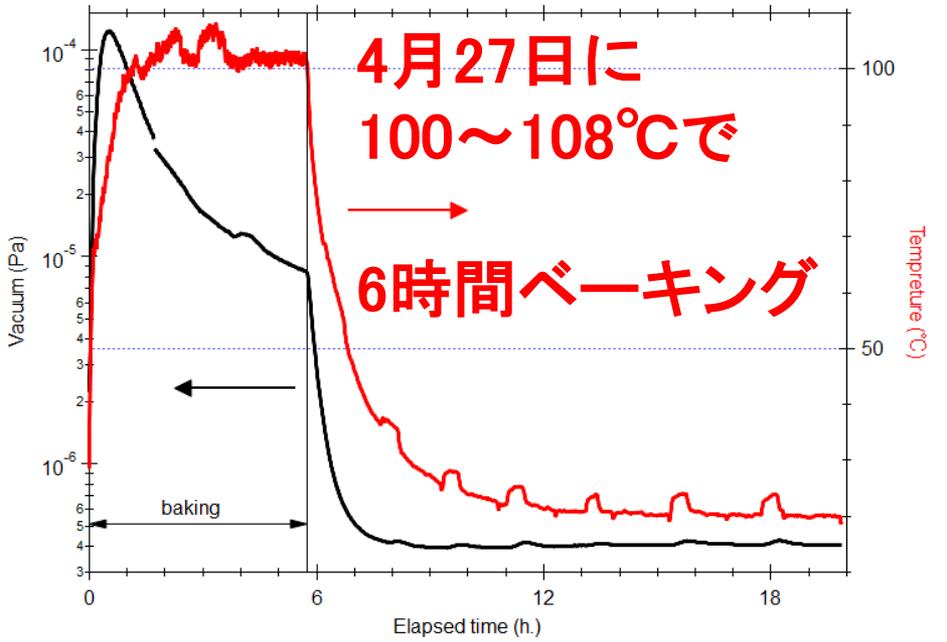
無酸素Ti蒸着装置

https://www.canon-anelva.co.jp/products/component/pump/pu_detail03.html



100~108°C、6時間での活性化

- ✓ 液体窒素トラップを設置して高純度Tiを蒸着、高純度N2導入
- ✓ 産総研相浦Gにて100°C、6時間ベーキング、真空封止実験。



6. まとめ

- ✓ 表面部分窒化無酸素Ti蒸着法を開発。
- ✓ 185°C、6時間ベーキングと大気曝露を30回繰り返してもH₂、H₂O、CO、O₂、CO₂を排気。
- ✓ 表面TiN生成によって表面Ti格子が圧縮され、表面酸素原子の拡散障壁が低くなり、活性化温度が下がるメカニズムを提案。
- ✓ 活性化温度は100°C程度まで下げることができることを示唆。
- ✓ 真空ダクト、真空排気ポート、ベローズなどに応用可能。

謝辞

本研究の一部は、科研費基盤研究C（JP17K05067、JP19K05280）、研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラムA-STEPトライアウト（JPMJTM20BS）、TIAかけはし（TK19-035、TK20-026、TK21-046）、入江工研（株）との共同研究（18C220、2020C216）による支援をいただきました。本研究の一部は小野真聖氏、吉岡和夫講師、吉川一朗教授（東大）、増田祐介氏、中山泰生准教授（東京理科大）、小澤健一助教（東工大）、宮澤徹也氏（総研大、現神戸製鋼所）との共同研究です。また、西口宏氏（（有）バロックインターナショナル）のご支援、大熊春夫特任教授（阪大）、小森文夫名誉教授（東大）のご助言をいただきました。感謝いたします。