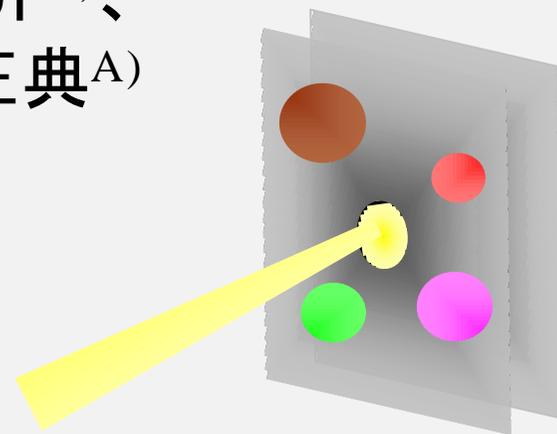

超高真空下における チタン材料の光刺激ガス脱離

高エネルギー加速器研究機構，山口大院理工

山本将博^{A)}、宮島司^{A)}、本田洋介^{A)}、
内山隆司^{A)}、栗巢普揮^{B)}、小林正典^{A)}



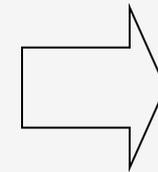
研究背景: 極高真空装置用材料チタン



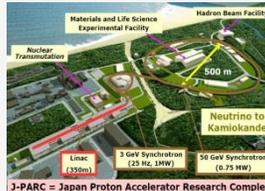
デバイス製造用
薄膜形成装置
(スパッタリング装置)



デバイス分析
表面分析装置
(FE-SEM, X線光電子分光装置)



UHVから
XHVへ



加速器施設
(大強度陽子加速器施設, エネルギー回収型放射光源)

チタン材料: 超低ガス放出であり, 一部の装置で実用化.
※真空ベーキング後の放出ガス量が非常に少ない.
光照射下のガス脱離は調べられていない.

研究背景：チタン材料の光刺激ガス脱離測定の実現性

エネルギー回収型放射光源(ERL)の電子銃

➤ 半導体フォトカソード

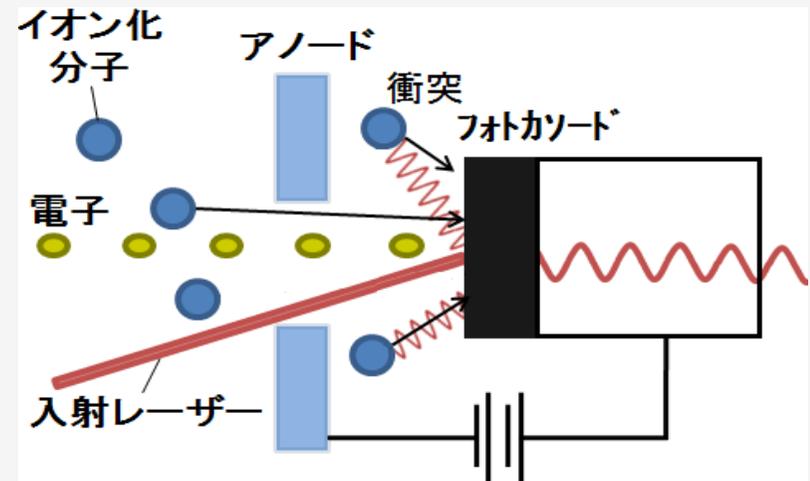
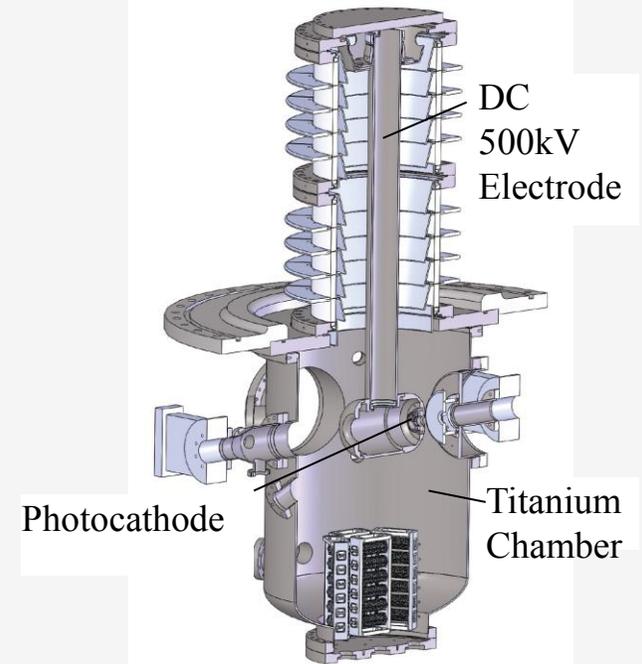
長寿命化のために 10^{-10} Pa (極高真空)が必要.

⇒従来の真空材料では実現困難なため、
チタン製の電子銃を開発中.

◆ 問題点 ◆

入射レーザー ($\lambda = 530$ nm) の
散乱光がチャンバ壁面へ照射され、
光刺激ガス脱離が起きる.

極高真空実現が懸念.



研究 目的

チタン製光刺激ガス脱離測定装置を開発し、
チタン材料の光刺激ガス脱離量を測定する。

[1] 高性能光刺激ガス脱離測定装置の開発

測定下限： 10^{-14} A (分圧： 10^{-12} Pa)

[2] チタン材料の光刺激ガス脱離測定

①種々の表面処理したチタン材料の光刺激ガス脱離

- ・表面処理：未処理，バフ研磨 (BP)，
化学研磨 (CP)，バフ＋化学研磨 (BP+CP)

②光刺激ガス脱離の光波長依存性

- ・入射光波長： $\lambda=185\sim 2000$ nm (紫外光～赤外光)
- ・入射光波長： $\lambda=480\sim 2000$ nm (可視光～赤外光)

研究 目的

チタン製光刺激ガス脱離測定装置を開発し、
チタン材料の光刺激ガス脱離量を測定する。

[1] 高性能光刺激ガス脱離測定装置の開発

測定下限： 10^{-14} A (分圧： 10^{-12} Pa)

[2] チタン材料の光刺激ガス脱離測定

①種々の表面処理したチタン材料の光刺激ガス脱離

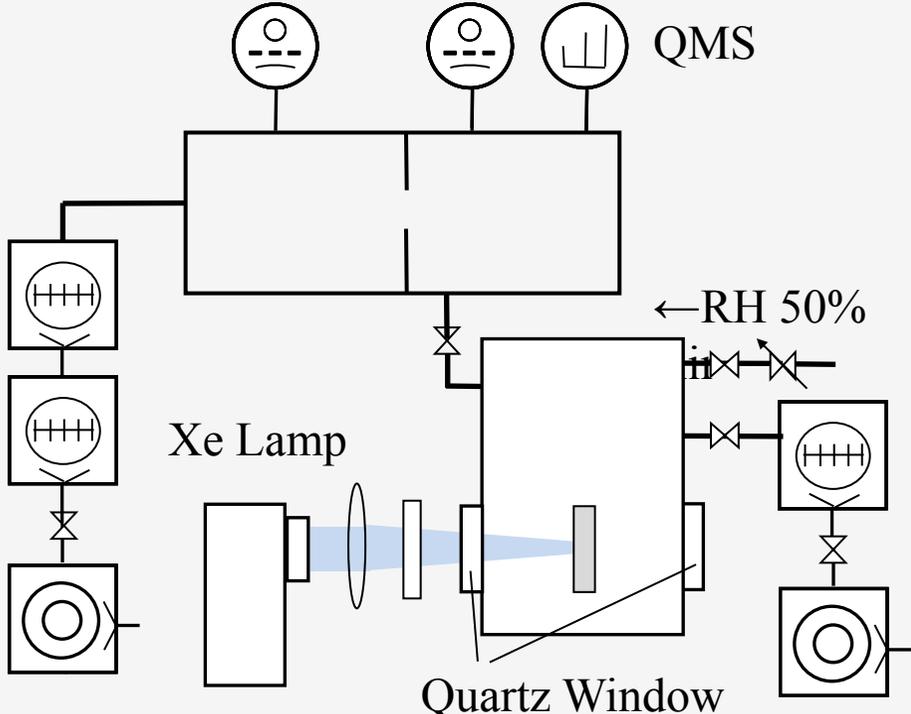
- ・表面処理：未処理，バフ研磨(BP)，
化学研磨(CP)，バフ＋化学研磨(BP+CP)

②光刺激ガス脱離の光波長依存性

- ・入射光波長： $\lambda=185\sim 2000$ nm(紫外光～赤外光)
- ・入射光波長： $\lambda=480\sim 2000$ nm(可視光～赤外光)

チタン製光刺激ガス脱離測定装置の構成と特徴

真空排気システムの特徴

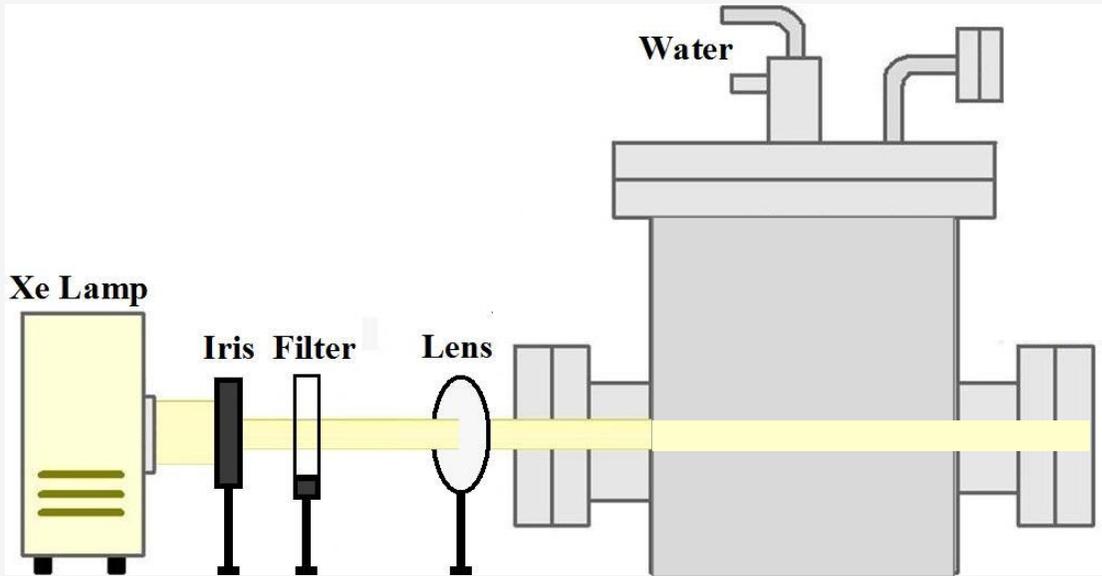


真空容器 材料	高強度低合金チタン(KS100)製
主排気系	ターボ分子ポンプ(TMP)2台 ($0.55 \text{ m}^3\text{s}^{-1} + 0.19 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)
補助排気系	TMP+油回転ポンプ
圧力測定	B-A型ヌードイオンゲージ
質量分析	SEM型四重極質量分析計

- 120°C × 19 hrs真空ベーキング後
- ◆ 到達圧力: 1×10^{-8} Pa以下
- ◆ QMSのイオン電流値
 下限値: 10^{-14} A台
 (分圧: 10^{-12} Pa台)

チタン製光刺激ガス脱離測定装置の構成と特徴

光照射システムの特徴



真空容器材料	JIS2種 純チタン
光源	150 W キセノンランプ (光波長: $\lambda = 185 \sim 2000$ nm)
光フィルター	480nm 以上透過
光学窓	石英ガラス
温度計	アルメル・クロメル熱電対

測定

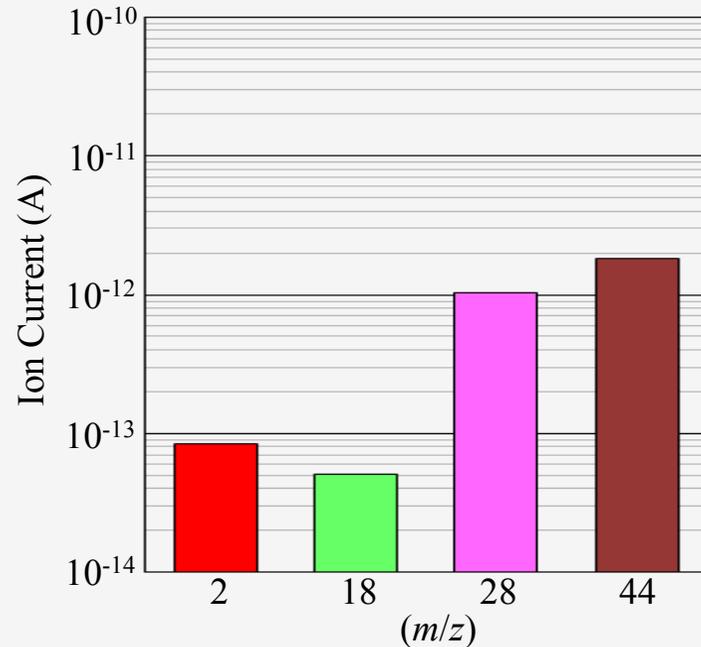
- ◆ 「試料有り測定」= 「試料有り(光有り)」- 「試料有り(光無し)」
 - ◆ 「試料無し測定」= 「試料無し(光有り)」- 「試料無し(光無し)」
- ※石英光学窓の光刺激ガス脱離を測定するため!!

「試料の光刺激ガス脱離」= 「試料有り測定」- 「試料無し測定」

試料無し(バックグラウンド)測定_測定例

100°C × 19hrs 真空ベーキング後

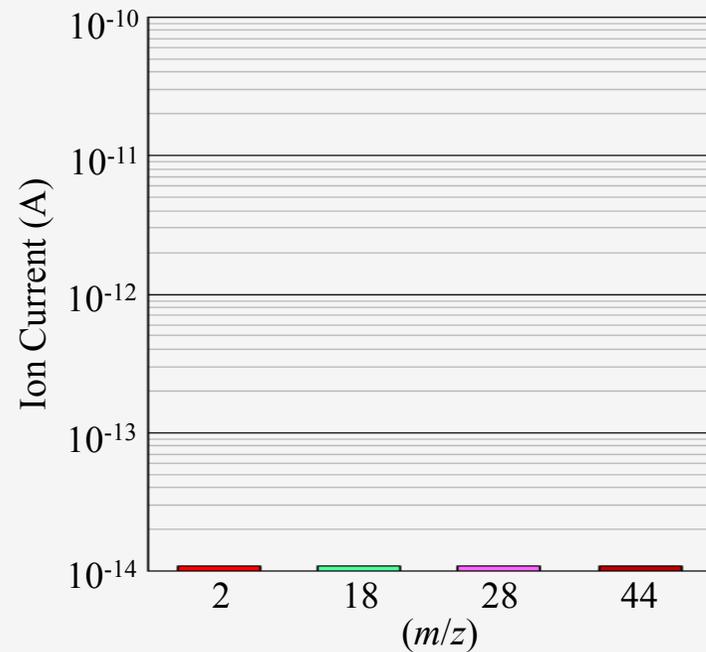
入射光: $\lambda = 185 \sim 2000$ nm (紫外光 ~ 赤外光)



$m/z=2$ (H_2) , $m/z=18$ (H_2O) : 10^{-14} A
 $m/z=28$ (CO) , $m/z=44$ (CO_2) : 10^{-12} A

光学窓から光刺激ガス脱離する。

入射光: $\lambda = 480 \sim 2000$ nm (可視光 ~ 赤外光)

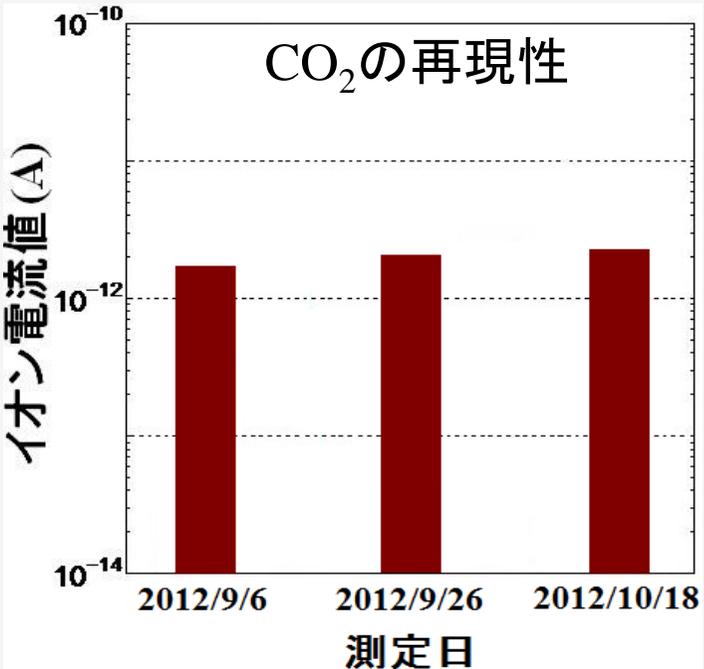


全脱離ガス種: 10^{-14} A

光学窓から光刺激ガス脱離はほとんど無い。

試料無し測定の実現性

入射光波長： $\lambda = 185 \sim 2000 \text{ nm}$
 (紫外光～赤外光)



・試料無し測定の実現下限

H₂, H₂O: 10⁻¹⁴ ~ 10⁻¹³ Aオーダー
 CO, CO₂: 10⁻¹² Aオーダー

・試料無し測定の実異

実異: 20%程度
 試料無し測定の実現性を確認.

開発装置の実現下限は十分低い.

<i>m/z</i>	2 (H ₂)	18 (H ₂ O)	28 (CO)	44 (CO ₂)
2012/9/6	8.42 × 10 ⁻¹⁴	5.10 × 10 ⁻¹⁴	1.04 × 10 ⁻¹²	1.82 × 10 ⁻¹²
2012/9/26	1.52 × 10 ⁻¹³	4.13 × 10 ⁻¹⁴	1.41 × 10 ⁻¹²	2.07 × 10 ⁻¹²
2012/10/18	1.52 × 10 ⁻¹³	3.86 × 10 ⁻¹⁴	1.63 × 10 ⁻¹²	2.37 × 10 ⁻¹²
平均	1.30 × 10 ⁻¹³	4.36 × 10 ⁻¹⁴	1.36 × 10 ⁻¹²	2.09 × 10 ⁻¹²
実異 (A)	±4.4 × 10 ⁻¹⁴ (34 %)	±7.0 × 10 ⁻¹⁵ (16 %)	±3.1 × 10 ⁻¹³ (23 %)	±2.7 × 10 ⁻¹³ (13 %)

チタン材料の光刺激ガス脱離：実験方法

試料： JIS2種チタン

表面処理： 未処理, バフ研磨 (BP),
化学研磨 (CP), バフ+化学研磨 (BP+CP)

表面粗さ： AFM測定

光刺激ガス脱離：

入射光波長： $\lambda=185\sim 2000$ nm (紫外光～赤外光)

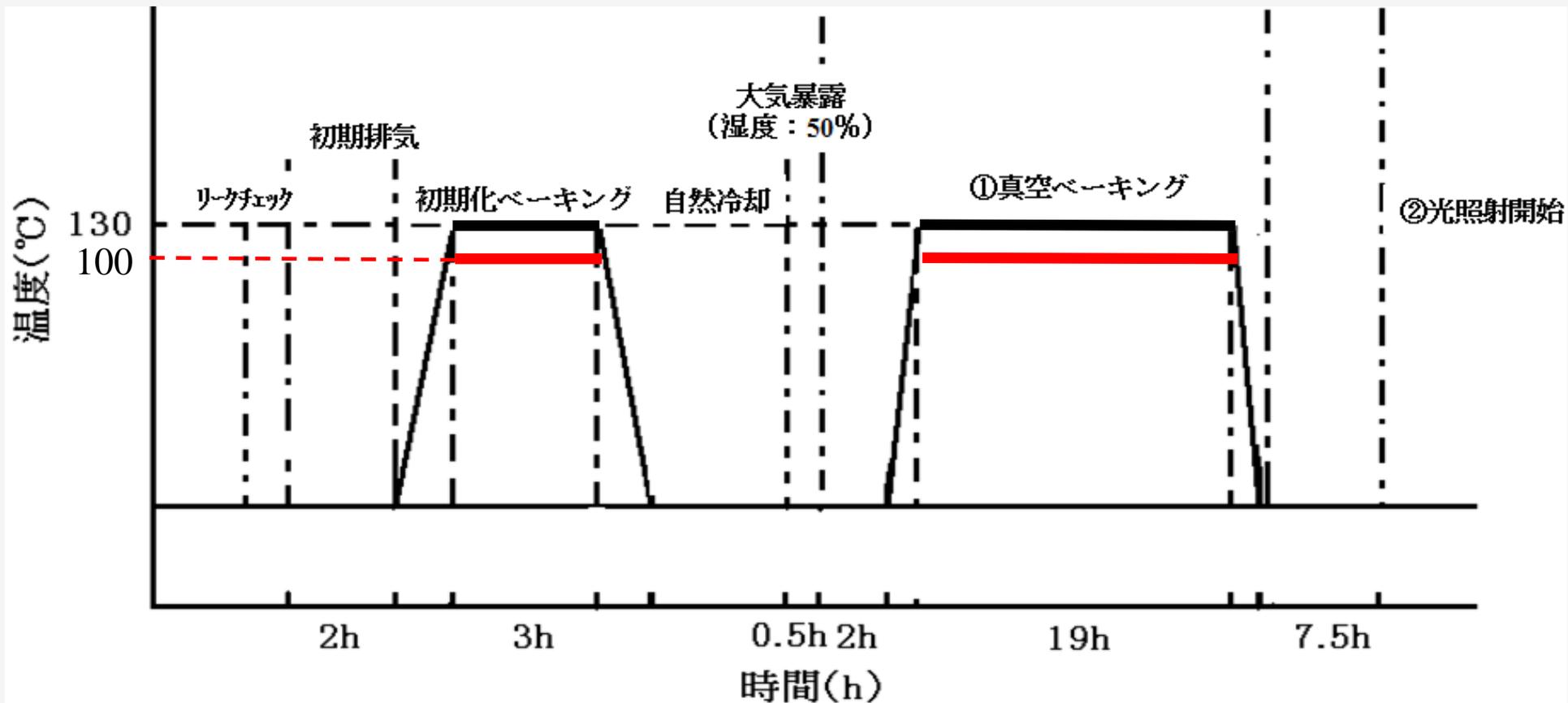
入射光波長： $\lambda=480\sim 2000$ nm (可視光～赤外光)

チタン材料の光刺激ガス脱離：実験手順

試料洗浄

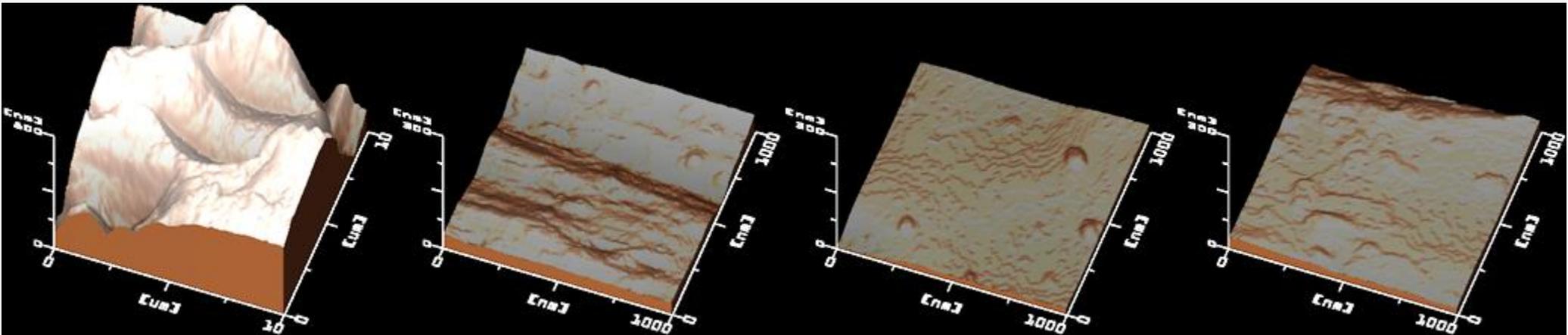
脱脂洗浄→水洗→アルコール超音波洗浄(20分)→純水浸漬(2分)
→純水超音波洗浄(20分)→乾燥(60℃×30分)

実験手順



種々の表面処理したチタン材料の表面形態

原子間力顕微鏡(AFM)測定による表面粗さ評価



未処理

測定範囲: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$

バフ研磨 (BP)

測定範囲: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$

化学研磨 (CP)

測定範囲: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$

バフ+化学研磨 (BP+CP)

測定範囲: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$

中心線平均粗さ (nm)

表面処理	未処理	バフ研磨	化学研磨	バフ+化学研磨
測定範囲: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$	94	18	38	11
測定範囲: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$	—	5.6	2.3	1.8

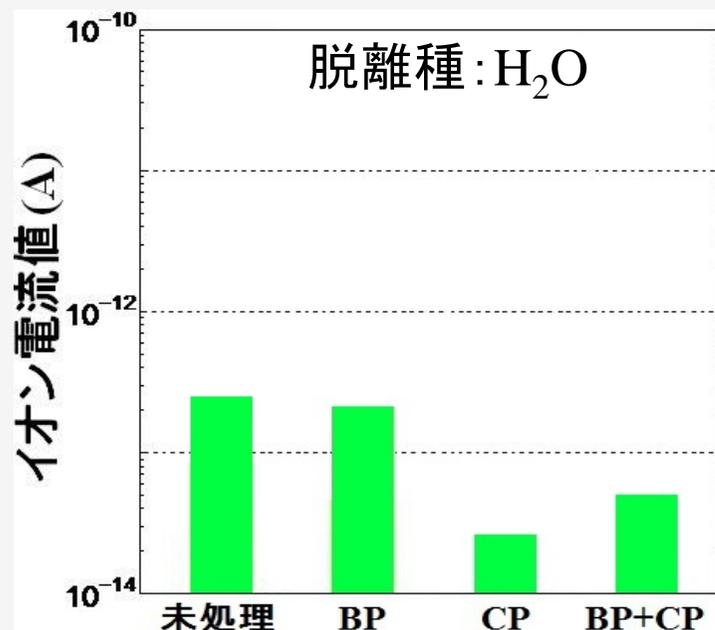
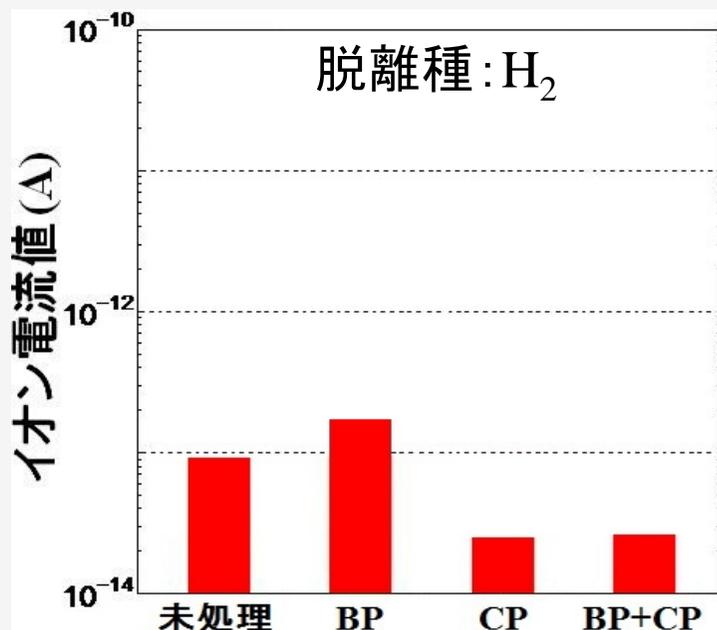
表面処理ごとの表面粗さ(測定範囲: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$)の比較

(未処理) > (バフ研磨) > (化学研磨) > (バフ+化学研磨)

種々の表面処理した光刺激ガス脱離測定 1

試料: JIS2種純チタン

- ・100°C × 19hrs 真空ベーキング後
- ・入射光波長: $\lambda = 185 \sim 2000$ nm
(紫外光～赤外光)



・脱離量を未処理で比較

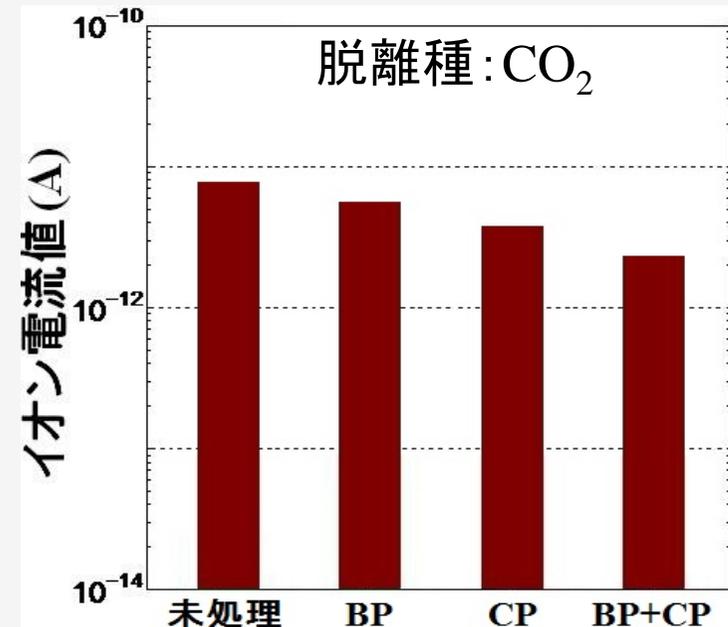
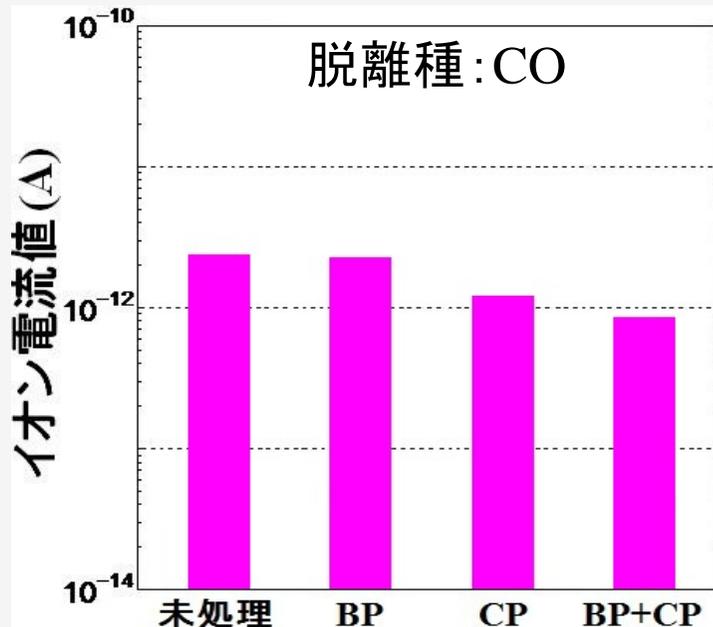
H₂: BPは約2倍増加, CPは約1/4, BP+CPは約1/4に低減した.

H₂O: BPは同等, CPは約1/10, BP+CPは約1/5に低減した.

種々の表面処理した光刺激ガス脱離測定 2

- ・100°C × 19hrs 真空ベーキング後
- ・入射光波長: $\lambda = 185 \sim 2000$ nm
(紫外光～赤外光)

試料: JIS2種純チタン



- ・脱離量を未処理で比較

CO : BPは同等, CPは約1/2, BP+CPは約1/3に低減した.

CO₂: BPは同等, CPは約1/2, BP+CPは約1/4に低減した.

種々の表面処理した光刺激ガス脱離測定のみとめ

- ・表面処理ごとの表面粗さ(AFM測定)の比較
(未処理) > (バフ研磨) > (化学研磨) > (バフ+化学研磨)
- ・表面処理ごとの光刺激ガス脱離量(イオン電流値)の比較
(未処理) > (バフ研磨) > (化学研磨) > (バフ+化学研磨)

表面処理により, 光刺激ガス脱離量を低減できる.

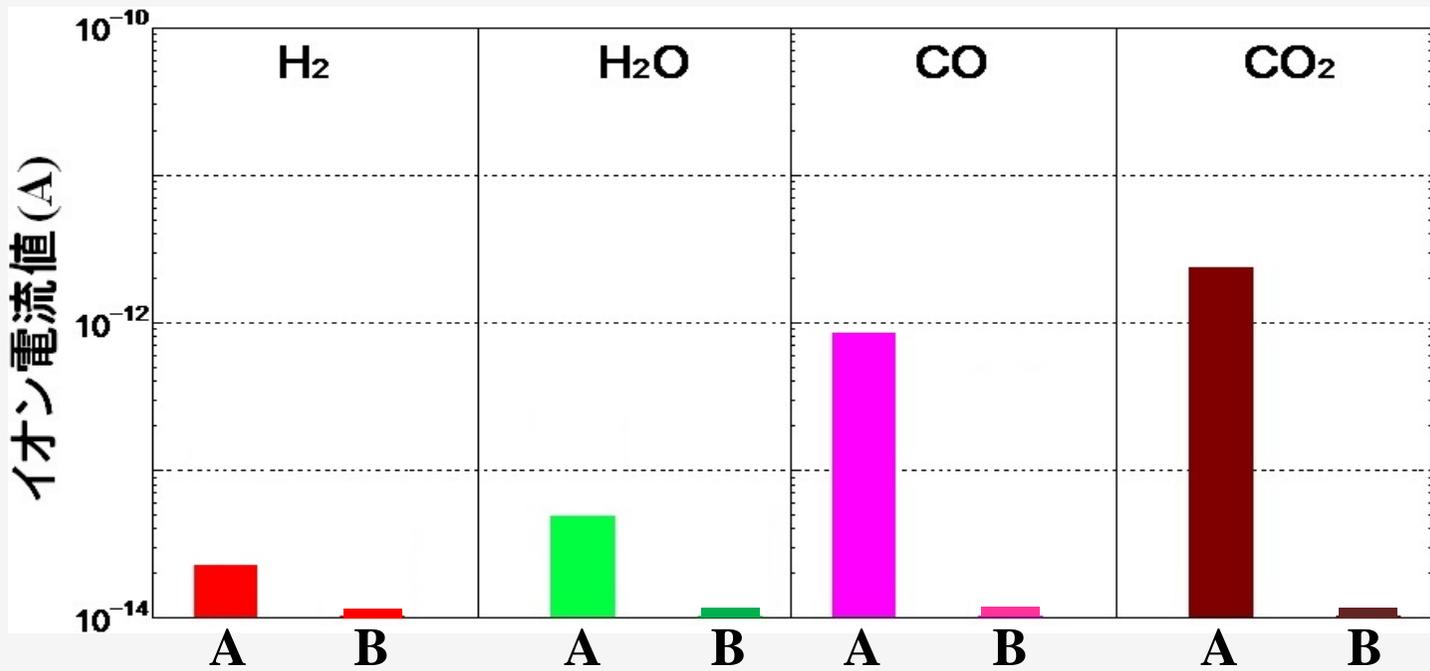
光刺激ガス脱離の入射光波長依存性

入射光波長

A: $\lambda = 185 \sim 2000$ nm (紫外光～赤外光)

B: $\lambda = 480 \sim 2000$ nm (可視光～赤外光)

・ $100^{\circ}\text{C} \times 19\text{hrs}$ 真空ベーキング後
・試料: JIS2種純チタン
(バフ+化学研磨処理)



H₂, H₂O : 10^{-14} Aオーダー

CO, CO₂ : $\lambda = 185 \sim 2000$ nmで脱離量は 10^{-12} Aオーダーとなった。
 $\lambda = 480 \sim 2000$ nmで脱離量は約1/50～1/100に減少した。

光刺激ガス脱離は $\lambda = 185 \sim 480$ nmの紫外光でのみ起きる。

結論

[1] 高性能光刺激ガス脱離測定装置の開発

QMSの検知下限(10^{-14} A)で有意な測定ができる程度に高感度の測定が可能.

[2] チタン材料の光刺激ガス脱離測定

①種々の表面処理したチタン材料の光刺激ガス測定

脱離量 : (未処理) > (バフ研磨) > (化学研磨) > (バフ+化学研磨)

②光刺激ガス脱離の入射光波長依存性

光刺激ガス脱離は $\lambda=185\sim 480$ nmの紫外光でのみ起きる.

※480nm以上の光では, 光刺激ガス脱離は非常に少ない.

(ERL用電子銃のレーザー: 532 nm, 2 W以上)