

## 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

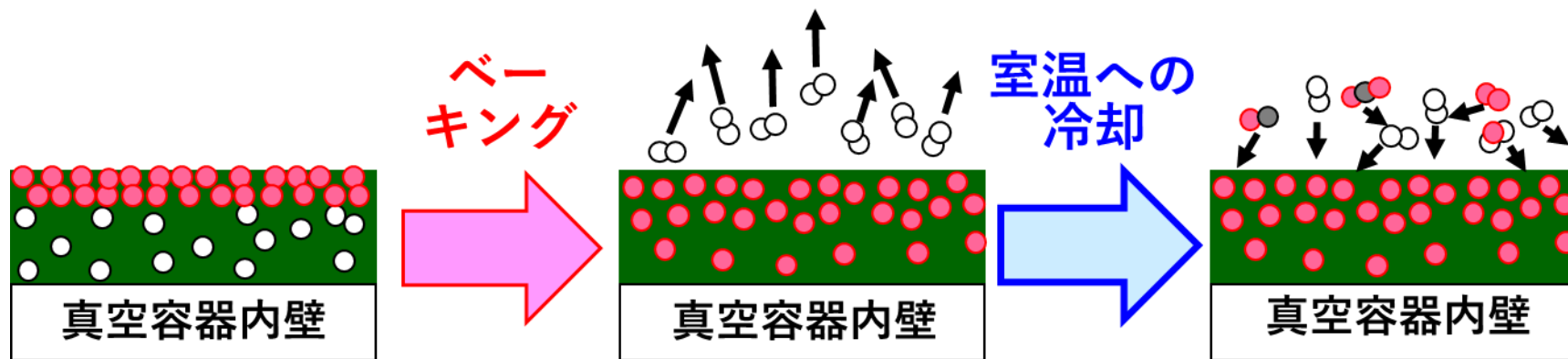
# 1. はじめに一非蒸発型ゲッター(NEG)

- 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)



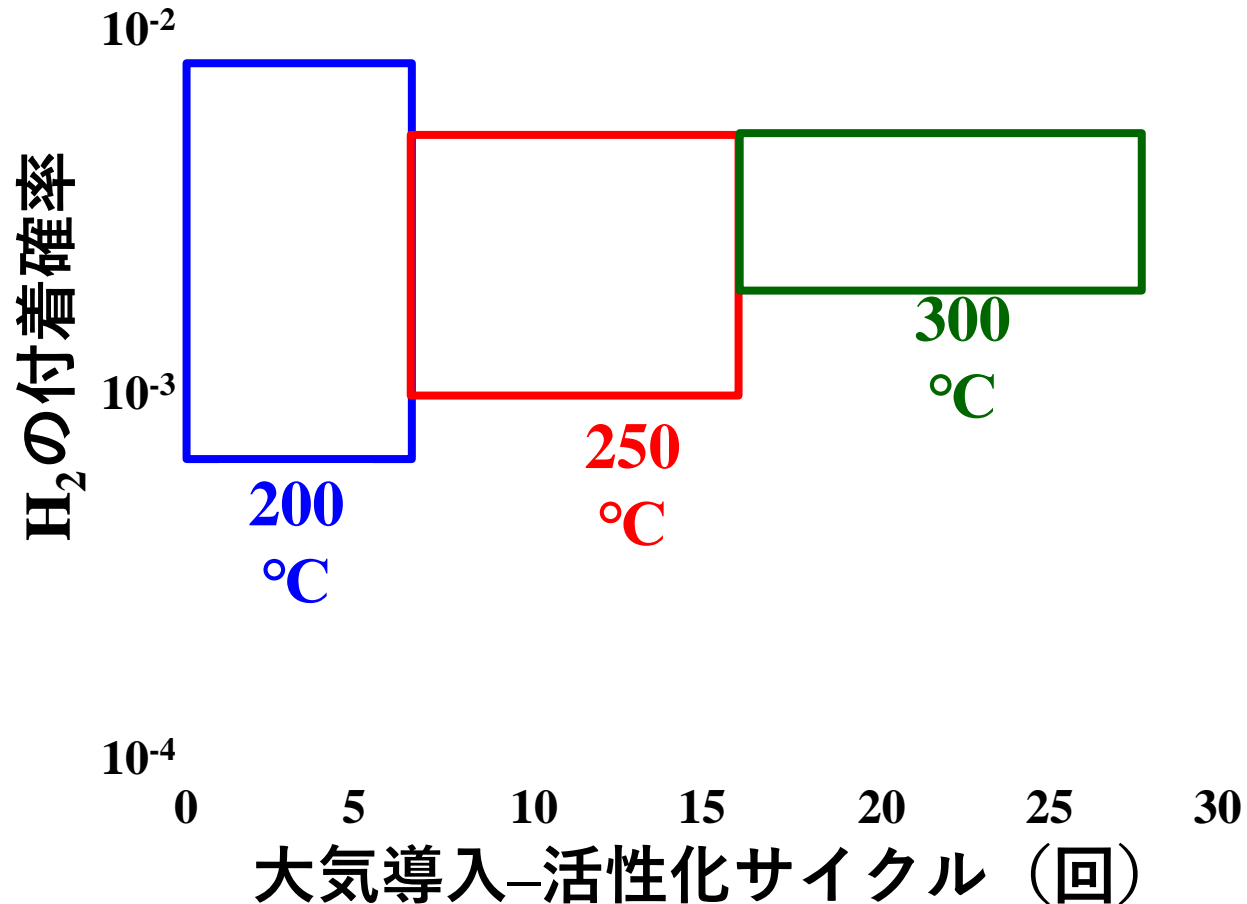
<https://kotobank.jp/image/dictionary/nipponica/media/00111989000301.jpg>



**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

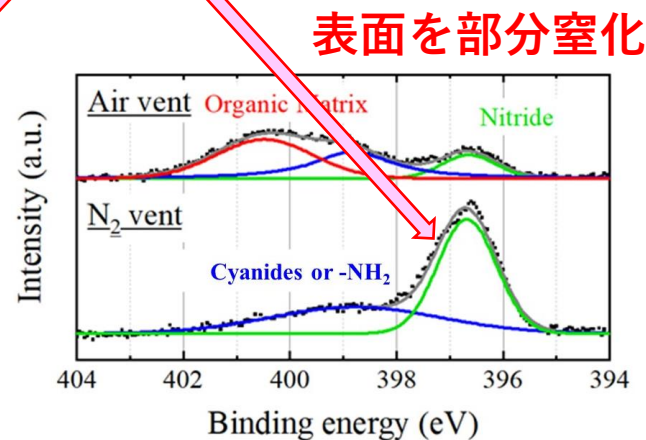
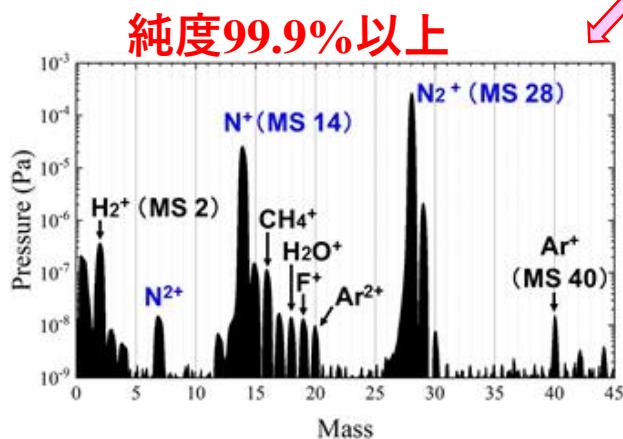
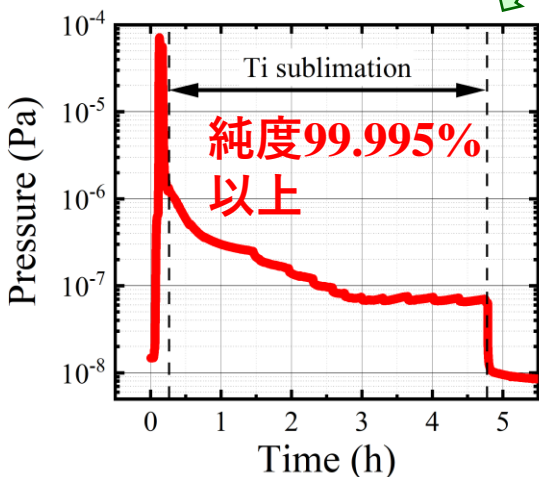
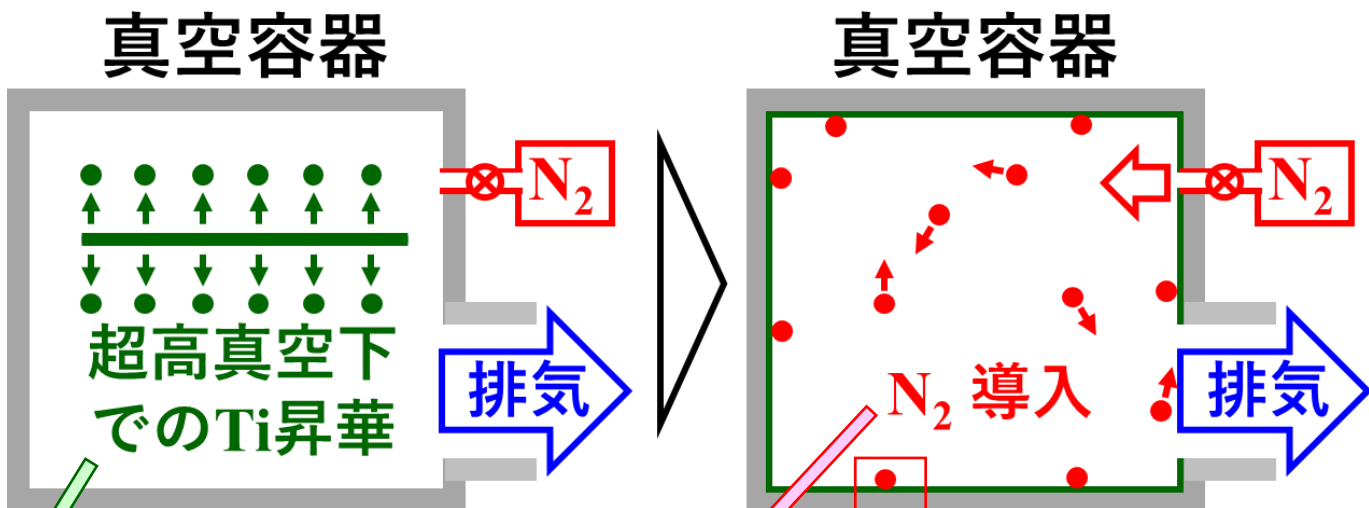
従来のNEG蒸着はCERNが開発したDCマグネトロンスパッタリングによるTiZrV蒸着が主流。180~300°C、24時間のベーキングで活性化。ただし、大気導入と200°C活性化を繰り返すと排気性能が低下する。高価な装置と熟練技術者が必要で、日本国内で実施できる業者はいない。



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

## 2. 表面部分窒化無酸素Ti蒸着

10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup> 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N<sub>2</sub>を導入  
 して表面を部分  
 窒化

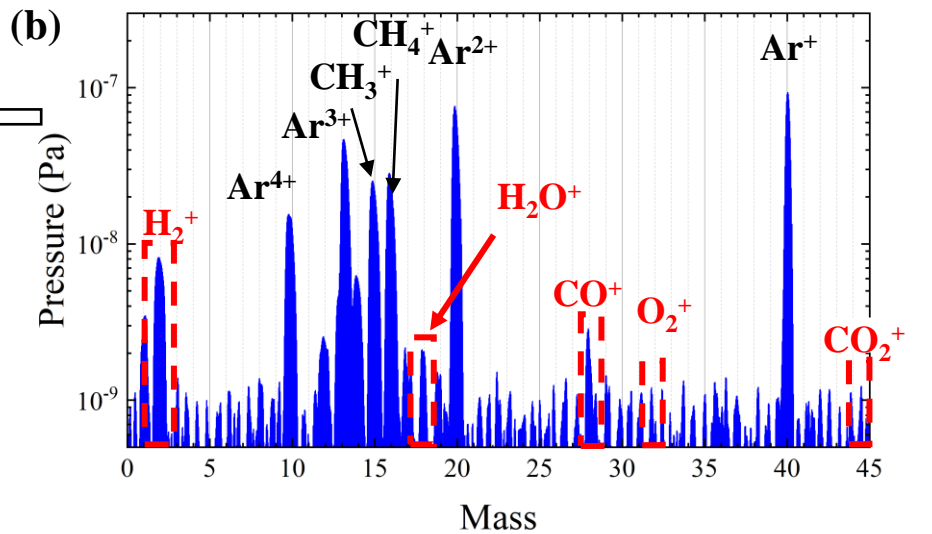
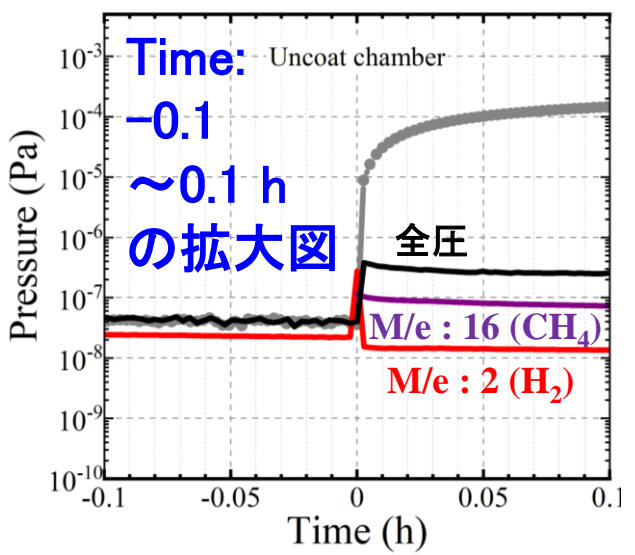
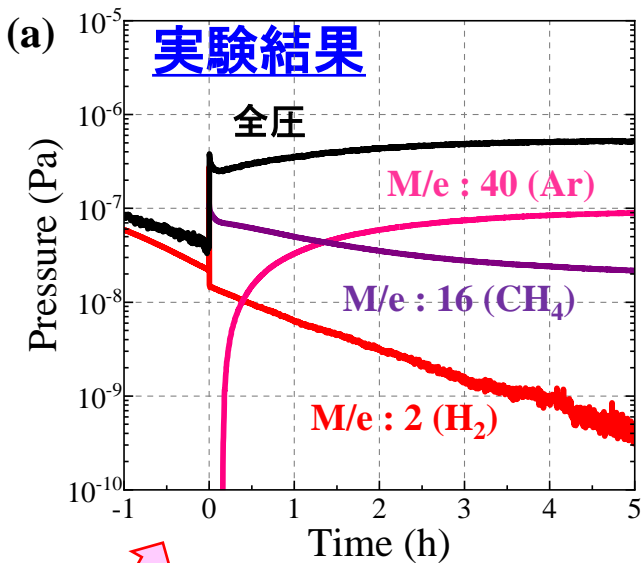
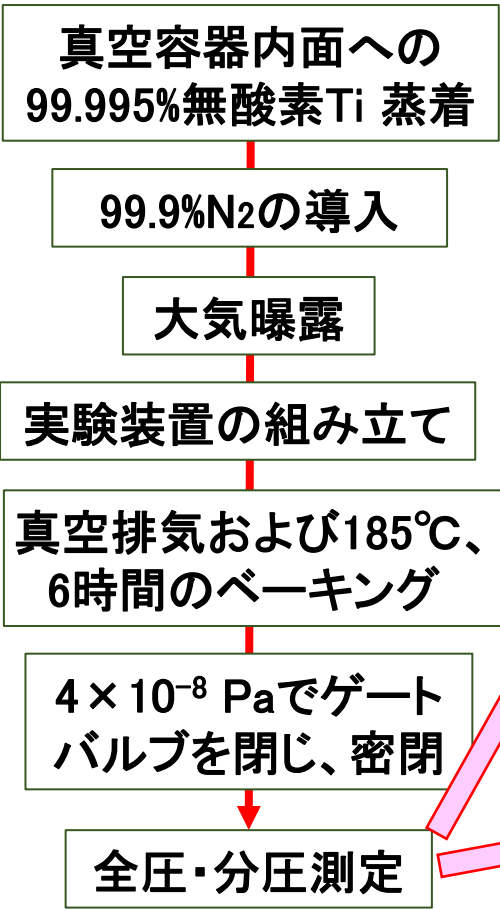


[間瀬、菊地、国際特許 PCT/JP2017/042682 (2017年11月28日)]

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



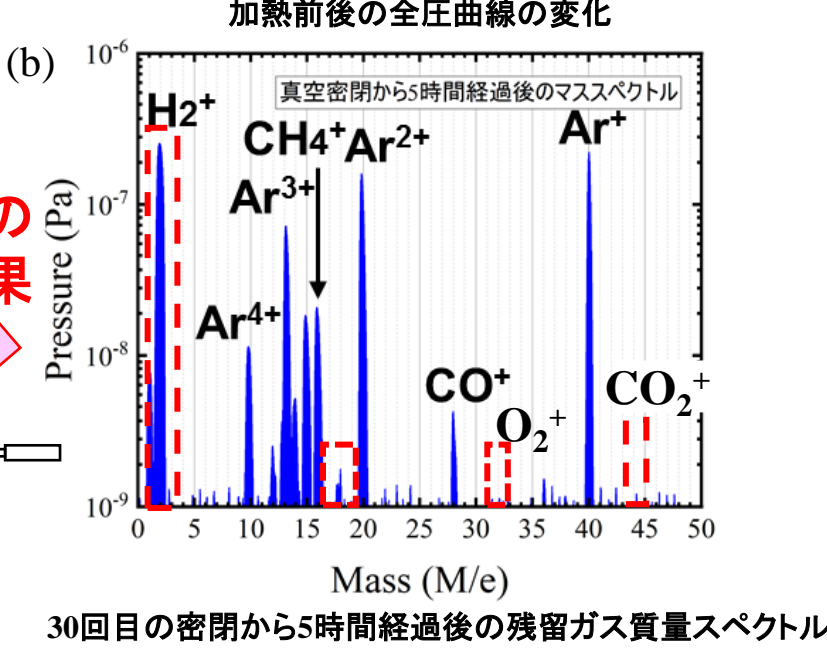
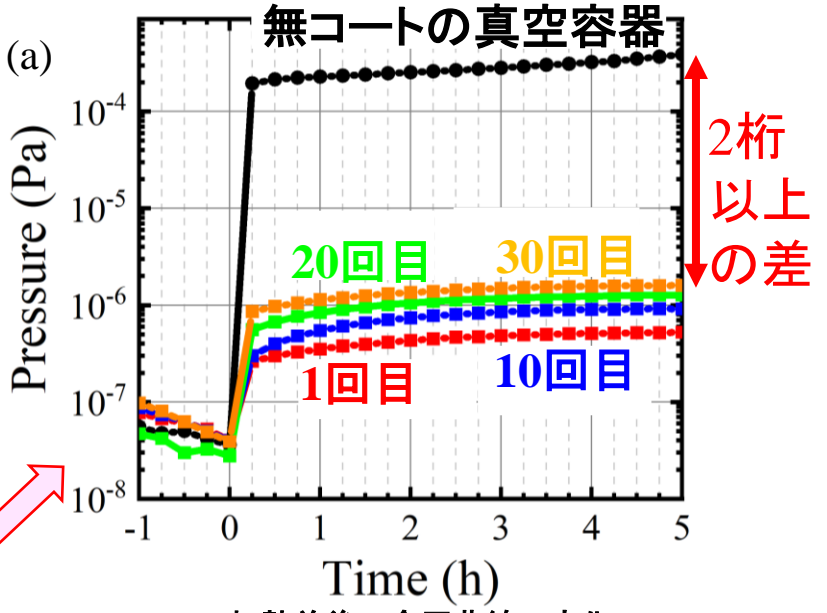
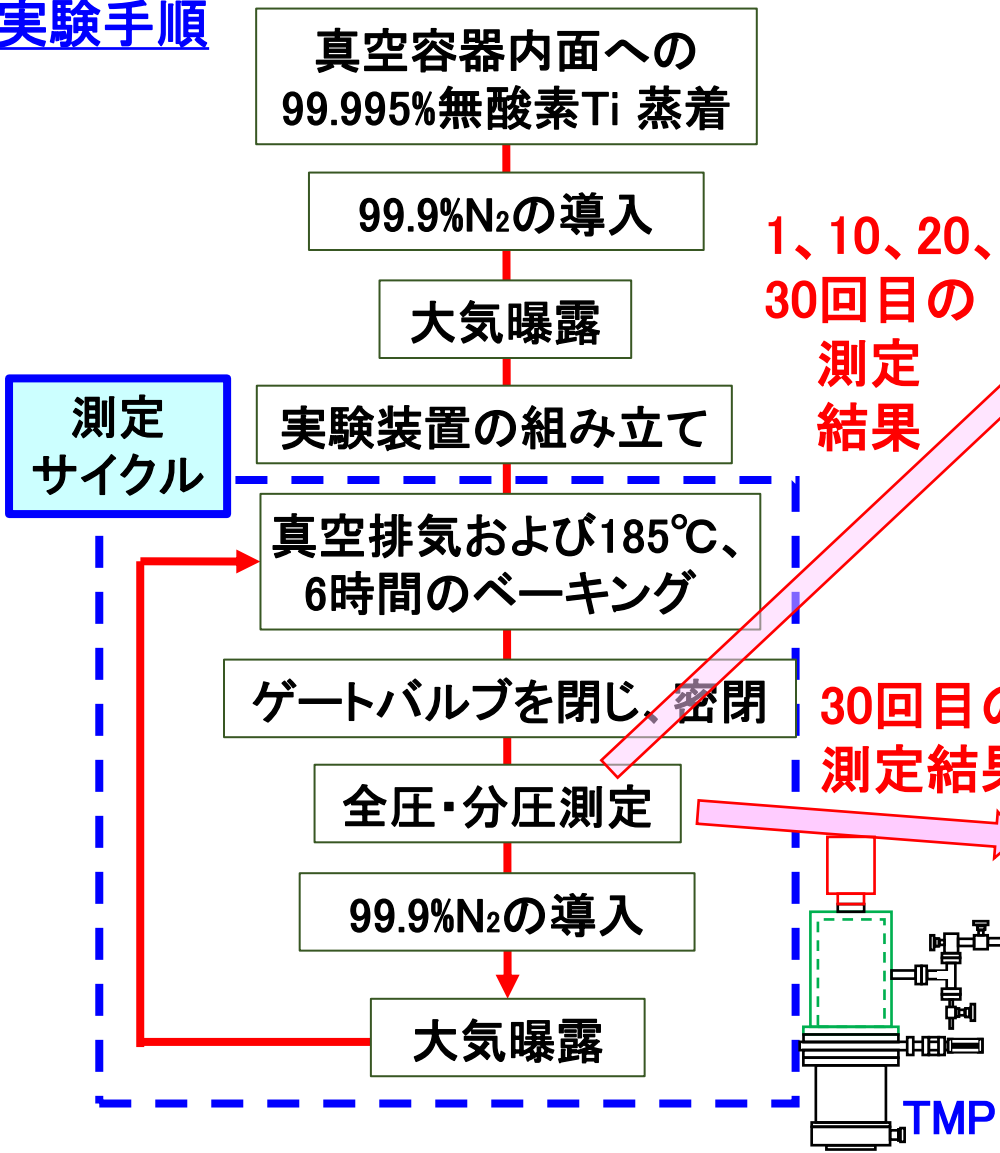
無酸素Ti蒸着した真空容器内の(a) 密閉前後の分圧曲線および(b) 密閉してから5時間経過後の残留ガス質量スペクトル

✓ 185°C、6時間の加熱で無酸素Ti蒸着膜は活性気体(H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>)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

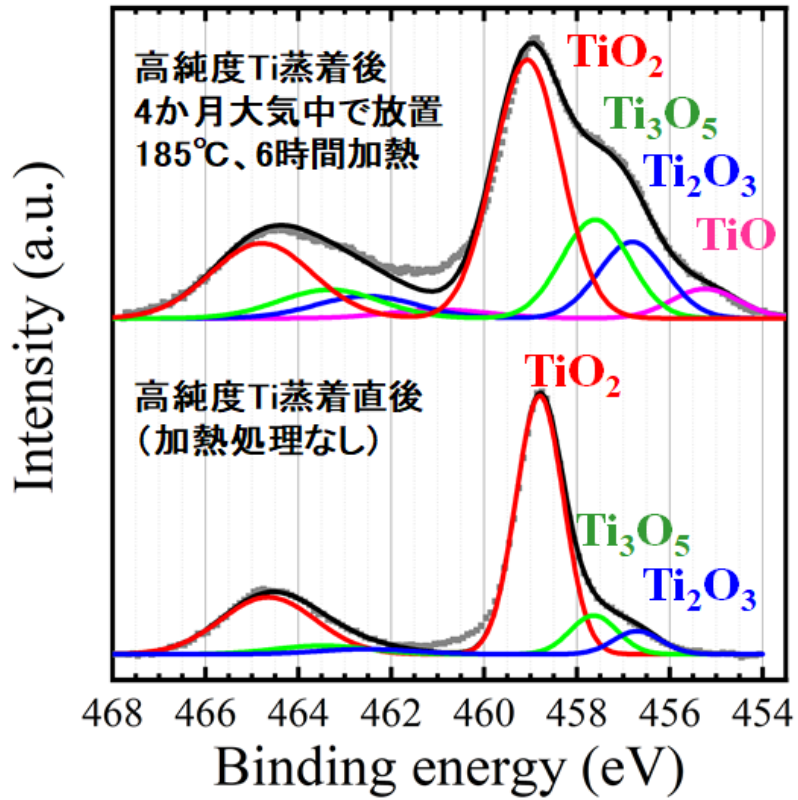
### 実験手順



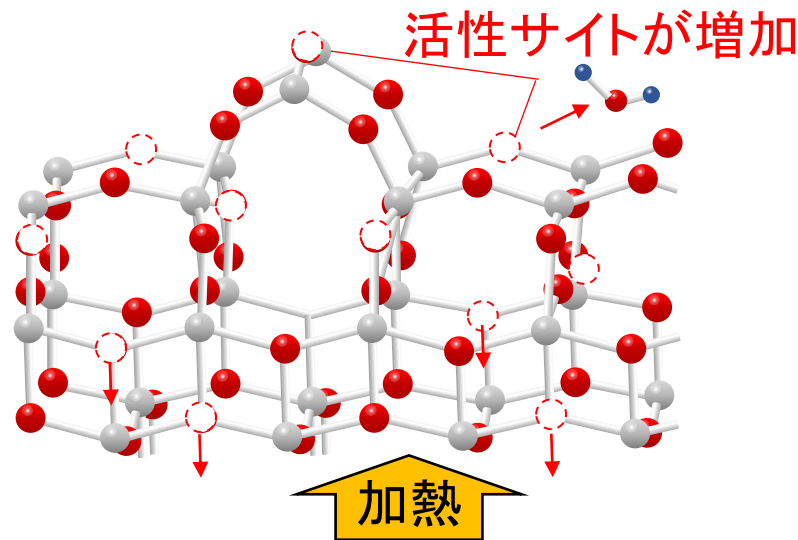
✓ ベーキングと大気曝露を30回繰り返してもH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>を排気する。

# 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

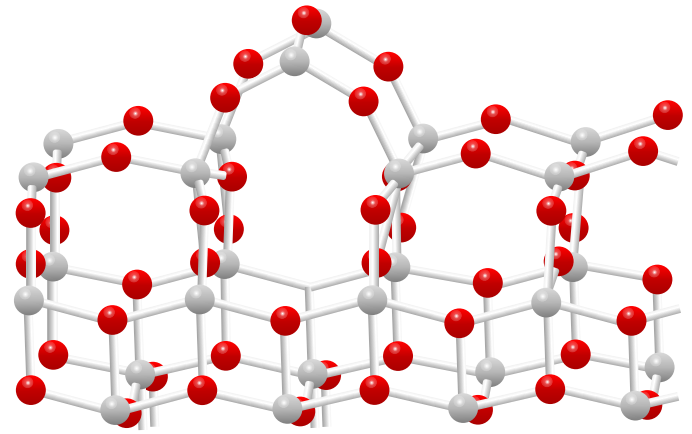
Ti 2p<sub>1/2</sub>、Ti 2p<sub>3/2</sub>ピーク近傍のSR-XPSスペクトル



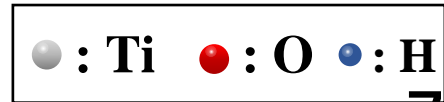
表面の酸素原子が脱離して、  
表面のTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が増える



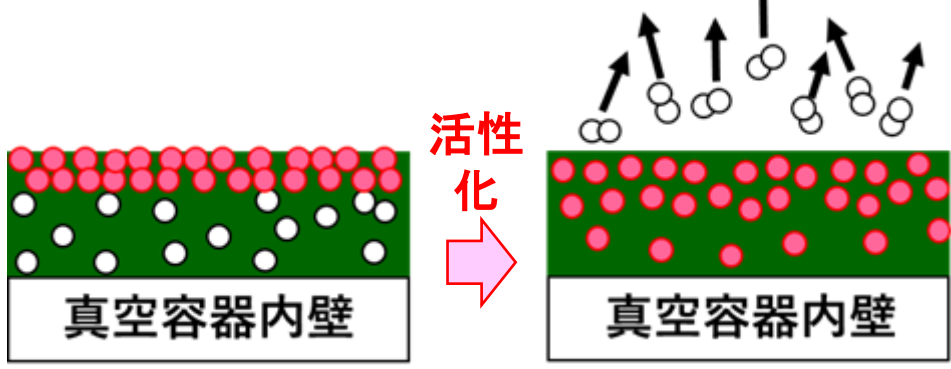
- ✓ TiO<sub>2</sub>の表面の酸素原子がTi内部に拡散、あるいは脱離して、表面に酸素欠損サイトが形成する。
- ✓ 表面酸素欠損サイトがH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>などを解離吸着して排気する。
- ✓ Hは拡散し、最終的にはTi内に吸蔵される。



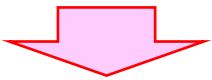
TiO<sub>2</sub>表面の  
模式図



# 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TiO<sub>2</sub>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。

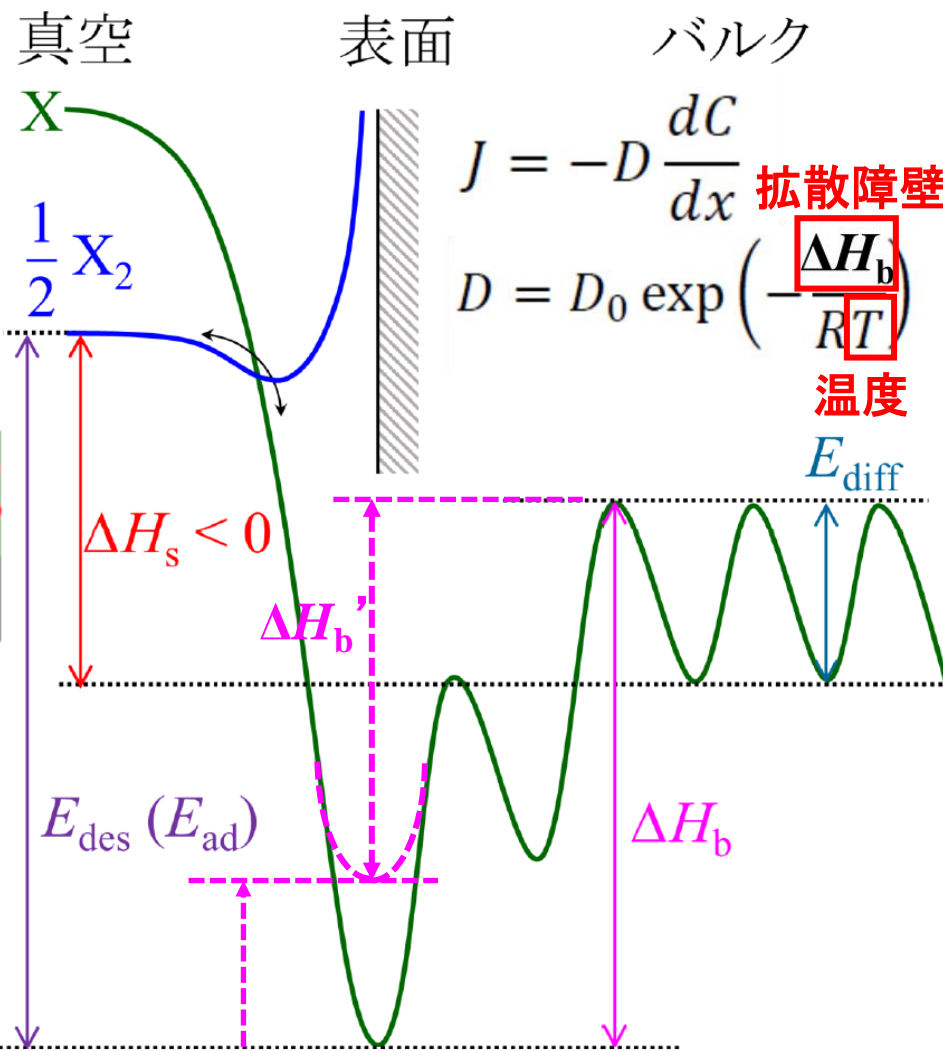
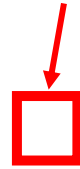


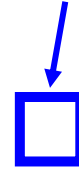
図 1-4 自発的に解離吸着する気体分子 X<sub>2</sub>と NEG 金属のポテンシャルダイアグラム. 文献<sup>[21,22]</sup>を参考に作成した.  $E_{des}$  は脱離エネルギー ( $E_{ad}$  は吸着エネルギー),  $\Delta H_s$  は溶解エンタルピー,  $\Delta H_b$  はバルクへの拡散エンタルピー,  $E_{diff}$  はバルク内の拡散エネルギーである.



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

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

# 表面CuN生成による表面Cu格子の圧縮

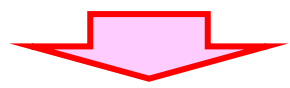
銅表面格子が  
圧縮されている

## First-principles study

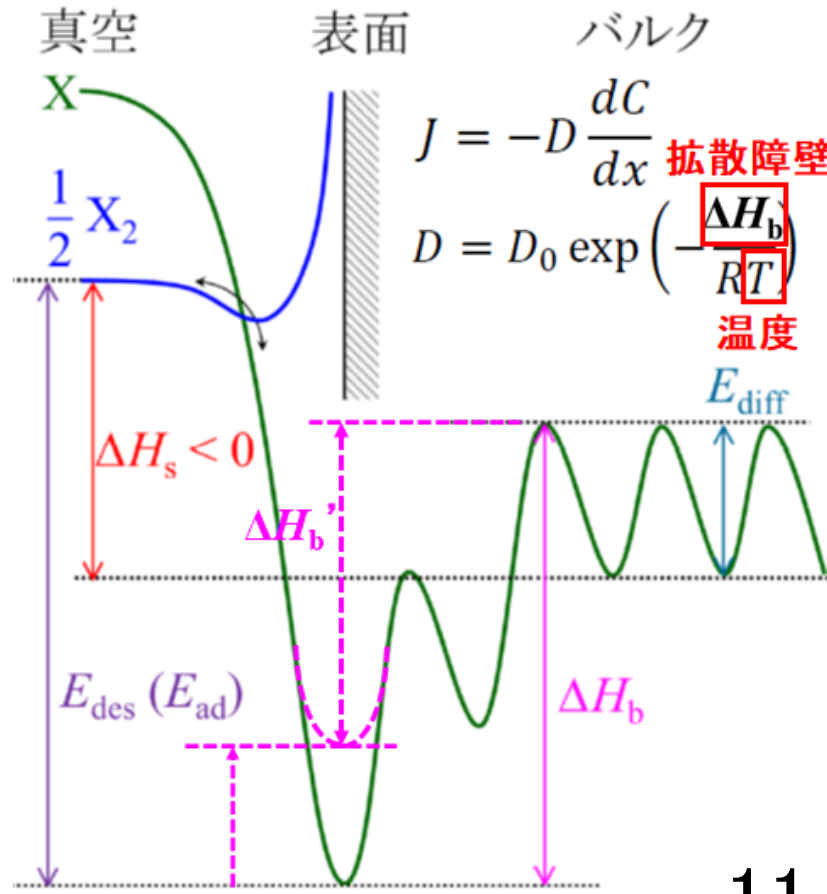
Y. Yoshimoto & S. Tsuneyuki  
Surf. Sci. 514 (2002) 200.

# 圧縮されたCu表面に解離吸着した酸素原子の表面拡散

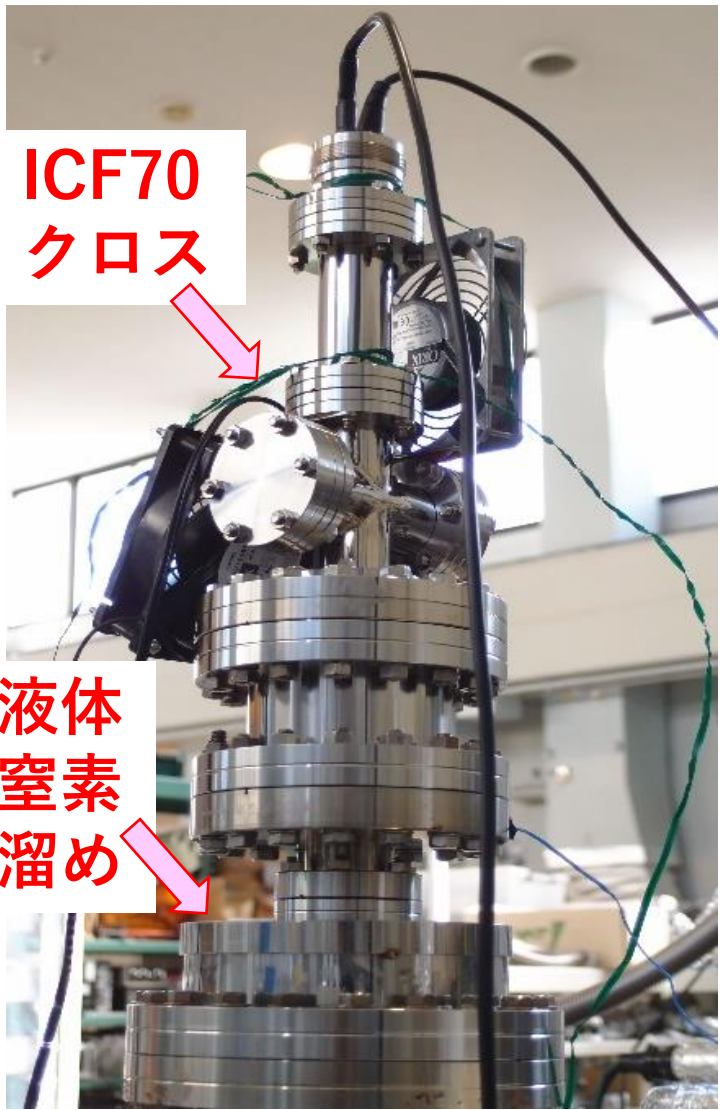
圧縮されたCu(100)の狭い領域では  
酸素原子の拡散障壁が低い



✓ 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

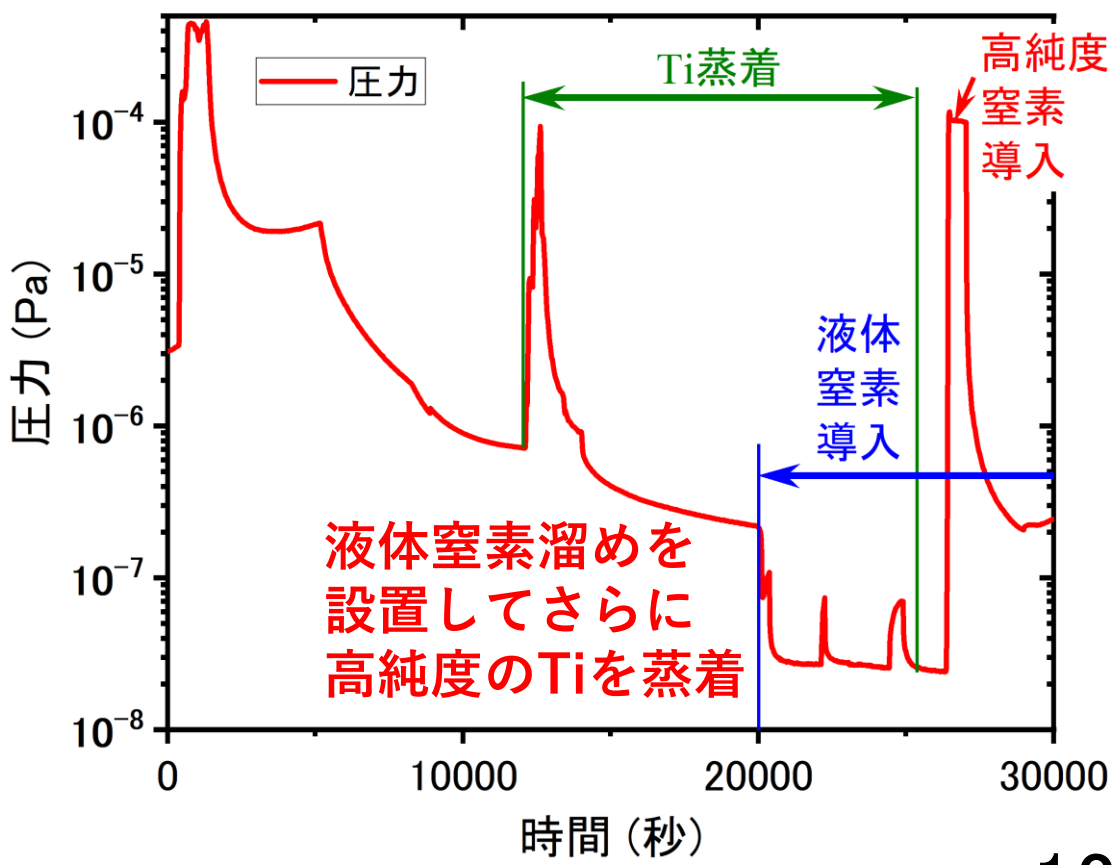


# 5. 表面部分窒化無酸素Ti蒸着ICF70クロスの真空排気特性評価



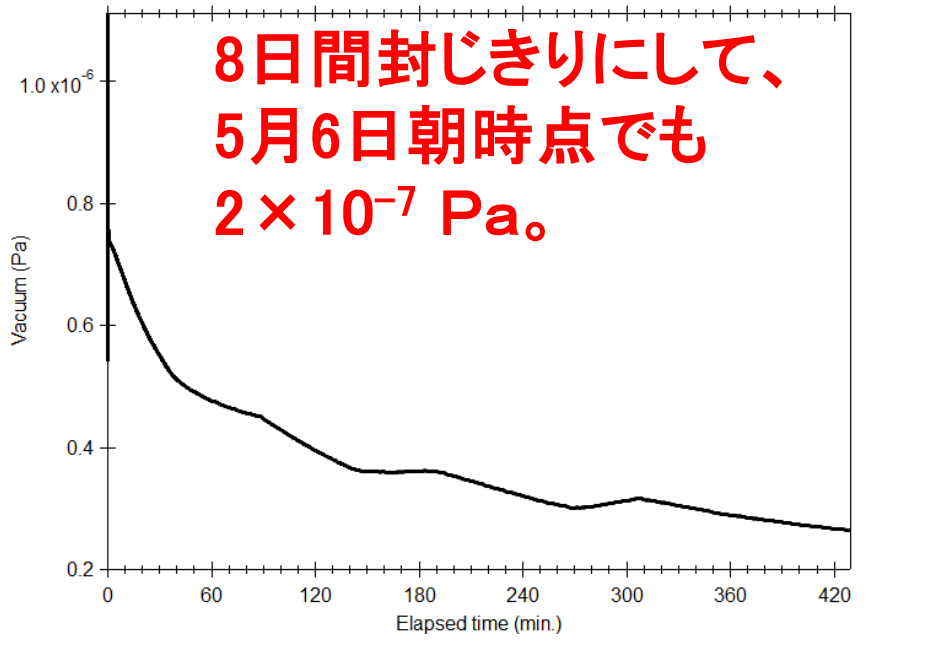
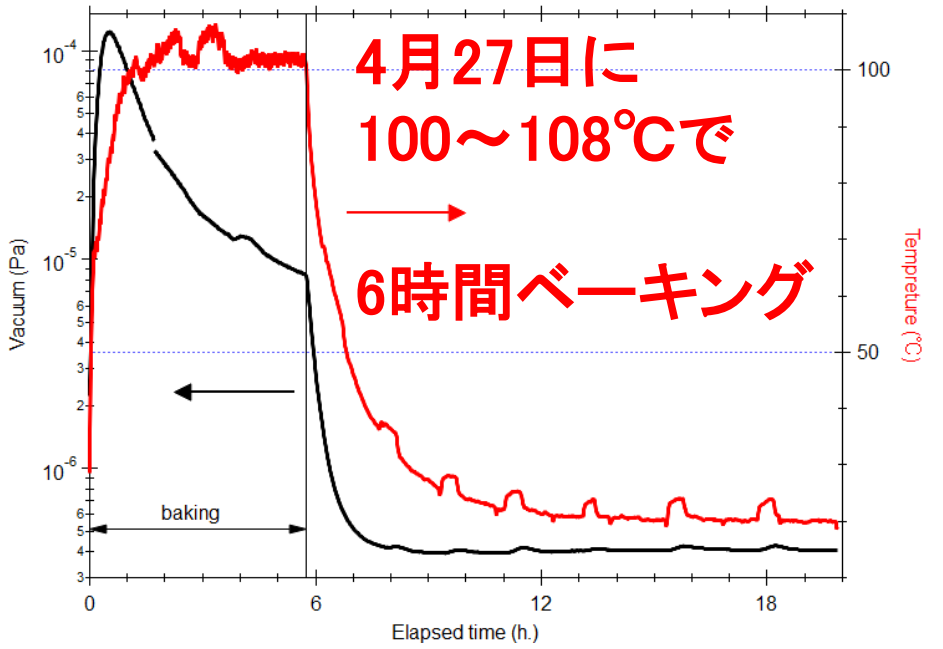
無酸素Ti蒸着装置

[https://www.canon-anelva.co.jp/products/component/pump/pu\\_detail03.html](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H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>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。