チタニウムゲッターイオンポンプの特性

ゲッターイオンポンプ研究班*

Characteristics of Titanium Evapor-Ion Pump

H. Kumagai, G. Tominaga, K. Kaneko, C. Hayashi**, N. Dogi,

(University of Tokyo, Tokyo, Japan)

H. Sibata**, (Seijo University, Tokyo, Japan)

K. Shinma, Y. Ishibe and A. Katayama

(Scientific Research Institute, Tokyo, Japan)

This paper describes some improvements on the design of the Titanium Evapor-Ion Pump originally designed by Prof. Herb. This also describes some experimental results obtained by the pump, which show the characteristics of the reaction of titanium on the gas in the pump. A slight change in the pump design brought a more stable operation of the pump a few hundred hours without repair. Titanium easily reacts on oxygen and hydrogen without excitation. Water vapor and perhaps also nitrogen are more efficiently sorbed by titanium with the aid of excitation or dissociation caused by energized electron current in the space.

**Now at Japan Vacuum Engineering Co., Ltd., Tokyo, Japan

まえおき

この報告は米国 Wisconsin 大学の Herb 教授等が発明したチタニウムゲッターポンプの改良とその排気の機構についての実験と討論を述べる。ポンプの構造は Herb 等のものと殆んど同じで [R. S. I. 25 1193—7 (1956)] それについては真空技術 6 巻 2 号 132 頁に紹介したのでここでは省略する。

§ 1. ポンプの設計上の変更と改良

Herb 等のポンプと変っている点を記すと

1.) チタニウム線の送り機構は第 2 図のようにひとつの空廻りするローラーと、それに向い合っているもうひとつのローラーとから成り、後者はカムをそなえていてモーターで駆動される。チタニウム線はふたつのローラーの間にはさまれていて常時は図に示されたストッパーで保持されているが、カムが空廻りするローラーに当たると

*昭和29年および30年に文部省科学試験研究費を受けて出発したもので主任研究者熊谷寛夫教授(核研)研究に参加したものの氏名は、富永五郎、金子桑太郎、林主税**、土城紀子(以上東大)柴田英夫** (成城大)新間啓三、片山章、石部行雄(以上科研)

**現在日本真空技術株式会社

Fig.1 Inner construction of 14-inch Titanium Evapor-Ion Pump

Fig. 2 Wire feeder

ストツパーが開き同時にチタニウム線が送られる。送られるチタニウム線の量はカムローラーの回転数と、カムの刃の形によつて広い範囲に調整出来ることが Herb 等のもとの設計にくらべてすぐれている。カムローラーの回転は、Magnetic coupling により行われ大気と真空との間の気密シールを使わずに行われた。後にゴムを用いた気密シールも試みに使われたが、その場合でも、ポンプの動作真空度が悪くなるようなことはない。但し、ゴムからの有機物分子の蒸発は考えに入れておく必要がある。

2) われわれのポンプは拡散ポンプとともに用いた。即ち14吋径のゲッタポンプに4吋のトラップつきの油拡散ポンプをつけた。これはポンプ油の逆流が考えられる点ではマイナスであるが、われわれの狙いは、ゲッタポンプで排気が難しい、不活性ガスを拡散ポンプで排気させることと、短時間でゲッタポンプを始動させることであった。チタニウムのゲッタポンプは蒸発用ルツボとして、電子衝撃により加熱されたポストを使つていて、最初にポンプ内の圧力を 10^{-4} mmHg 以下にしないと電子衝撃が出来ず、従つてチタニウムを蒸発させることが出来ない。しかしこの点は、抵抗加熱方式のルツボをもうけることで逃げられる。不活性ガスの排気の問題は議論のあるところで、Herb 等はゲッタポンプ自身のイオンポンプ作用によつて不活性ガスも排気することを試みているが、今のところあまり能率のよい排気法にはなっていない。

3) 運転上に最も大きな効果をあたえたのはポストの材

料にタンタルを用いたことである。最初 Herb に従つてグラフアイトポストを用いたが、チタニウムとグラフアイトとの反応が激しく、ポストの寿命は数日であつた。タンタルのポストはチタニウムとの反応によつて崩れることがなく、一年以上の使用に耐える。

Herb 等の経験によると電子源として用いるタングステンフィラメントの寿命が短かく、2週間位とされているが、これはフィラメントにチタンの飛沫がかからないように配置し 10^{-6} mmHg 以下の圧力でつかうことを心がければ、ずっと長い寿命となつて事実上障害にならない。結局この種のチタニウムゲッタポンプを長期間、安定に動作させるために工夫すべきことは、蒸発させられたチタニウム蒸気が、内部機構のいろいろな場所に蒸着して、電気絶縁を破壊し、また機械的な部分の摩擦を増大する等のことによる障害を逃げることである。これらの点は、略解決され、現在では、われわれのポンプは200グラム乃至400グラムのチタニウムを支障なく、蒸発させることが出来る。蒸発の割合は、このポンプを 5×10^{-6} mmHg 位の活性ガス中で運転するとき10ミリグラム/分位であるから、400グラムのチタニウムを装入すれば約1カ月完全な連続運転が出来る。

チタニウムの消費量は真空度でかえるべきである。すなわち、この種のポンプでは、排気すべきガスのQ量と単位時間に蒸発されるチタニウムの量とが対応すべき量である。いいかへるとチタニウムの原子の1個あたりに、一定の数のガス分子（その数は勿論ガスの種類によつてかわる）が排気されると考えてよい。従つて高真空中で運転すればチタニウムの消費量は少く、たとえば 5×10^{-7} mmHg で運転すれば、消費量は 1.5mg/min 位でよいと思われる。

§ 2. チタニウムゲッターポンプの排気特性

チタニウム・ゲッタポンプの排気は大別して3様になる。すなわち

- i) チタニウムとガスの化学結合
- ii) 別に加えた放電によつて励起された状態での、チタニウムとガスとの結合
- iii) 順次にかさなつてゆく蒸着チタニウム層の中へガスがとらえられる。

酸素、水素の活性ガスは容易に酸化物、水素化物となり、励起する必要はない。より活性の低いガスは励起を必要とする。また、アルゴン等の不活性ガスはイオン化して蒸着層に叩き込まれた場合だけにポンプ作用が認められる。以上のように、種類の異なるガスについて排気能力が全く異なることは、ゲッタポンプの特色で、回転ポンプ、拡散ポンプのように機械的な衝突圧縮によるポン

Fig. 3 Relative position of ion gauge and gas inlet

ブとは大きなちがいである。ガスによる排気能力のちがいは非常に大きいので、ポンプの排気速度の測定の際には、ガスの純度が重要な因子となる。

a) 酸素を排気する能力

排気速度の測定は、拡散ポンプの速度測定法と類似の方法で行ったが、ガスの噴出孔と真空計の位置は第3図のとおりである。結果は第4図から第6図までに示したとおりで、第4図は $S = \frac{Q}{P - P_0}$ で定義された排気速度、但し Q は流入ガスの Q 値、 P, P_0 は夫々測定された圧力と、 $Q=0$ のときの圧力とである。排気速度の値は勿論、真空計の位置ととりつけ方に依存するが、第3図の配置は、ゲッタ作用の効率について、いくつかの情報が得られるような配置であると考えられる。第3図でわかることは 10^{-6} mmHg 乃至 10^{-7} mmHg の範囲で、流入ガス量 Q の値に、あまり差がないことで、これは酸素がチタニウムによく捕えられることを示している。第4図の測定では、拡散ポンプももとはならせさせた。それは流入ガス中に含まれる少量の不活性ガスを排気する目的ではたらかせられたもので、有効速度は、ゲッタポンプのところで 20 l/sec である。拡散ポンプの効果は第5図でよくわかる。図の (a) 群は、拡散ポンプを協

Fig. 4 Pumping speed for oxygen

Fig. 5 Effect of diffusion pump on pumping speed

力させたときの排気速度の値、(b) 群は、拡散ポンプが無いときの値である。酸素はポンベから取つて、五酸化磷で、よく乾燥した後に入れたものであるが、わずかのアルゴンを含んでいる。そこで流入ガス量 Q は、酸素 Q_0 とアルゴン Q_A とから成ると仮定すると、速度 S は

$$S = \frac{Q}{\frac{Q_0}{S_A + D_0} + \frac{Q_A}{S_A + D_0}} \quad Q = Q_0 + Q_A$$

但し S_0 , S_A はゲッタポンプの夫々酸素とアルゴンに対する排気速度, D_0 , D_A は拡散ポンプの夫々酸素とアルゴンに対する排気速度である。実測の S_0 と S_A は夫々数万立/秒と数立/秒であるからゲッタポンプだけで排気速度を測ると、0.1%のアルゴンで測定値が $1/10$ 位になる道理である。第5図の横軸はゲッタポンプ内に設けられたガス励起用放電装置の電子加速電圧と電子電流とを目盛したもので、図で右に行くほど強い励起が行われる。(a) 群も (b) 群も右に向つて肩上りになっているのは、励起が強いほどポンプの排気速度が大きいことを示しているわけである。それは、励起によつて不純物として含まれる不活性ガスに対する排気速度が増大する

Fig. 6 Effect of excitation on oxygen sorption

ためである。第6図はポンプの到達真空度の附近で12.4 mg のチタニウムを蒸発させた後に、拡散ポンプによる排気を止め酸素を 0.12cc (大気圧) /min の割合で流入したときのポンプ内の圧力上昇率を示したものである。図の①、②、③は夫々図に示した励起条件におけるものである。これを見ると、酸素にたいしては、励起放電が不必要なことがよく知れる。チタニウムの収着能力が飽和したあたりで、わずかに放電の効果が認められるのは、イオン衝撃によつて、表面が活性化されるのかも知れない。

第6図のような実験から、もうひとつ重要な知識が得られる。すなわち、第6図の曲線は、チタニウム層が収着能力を完全に失つたときには傾斜が Q/V (但し Q は流入量、 V はポンプの容積) の直線になるはずであるが、その直線を横軸まで延長し、横軸との交点を t_0 と書くと、この直線は $P = \frac{Q}{V}(t - t_0)$ とあらわされる。

そして $\frac{Qt_0}{V}$ がチタニウムに収着された酸素の飽和量であることがわかる。この飽和吸着量は、勿論、蒸着され

Fig. 7 Maximum quantity of sorbed oxygen

たチタニウムの量によつてかわるので、その関係を求めてみると第7図のようになり、飽和吸着の酸素量はチタニウムの量を増すとき増大するけれども、約37mg 以上のチタニウムでは、一定になってしまうことがわかる。これは、酸素とチタニウムとの反応が、チタニウム層の内部までは進行しないこと、および、われわれのポンプでは約 37mg のチタニウムを蒸発させると完全な表面をもつたチタン層が出来ることを意味している。ただし、チタニウムを蒸着させる壁は蒸発源に対して球対称ではないし、蒸発源も、球対称の蒸発を許してはいないのでチタニウム層の厚さは、場所によつて異なる。チタニウムの表面の酸化物が、保護膜をつくつて酸化の進行をさまたげることは、固体のチタニウムについてはよく知

Fig. 8 Pressure decrease in the pump vs. time for argon

られていることである。

b) アルゴン

アルゴンは、イオン化電流なしには排除されない。ふつうの励起放電は、イオン化の効率が悪いので、アルゴンを排除する能力は既述のように非常に小さく、ガスを流入させる方法では、排気速度の測定が出来ない程である。われわれの場合は、よく排気したゲッタポンプ内に 10^{-6} mmHg 位までアルゴンを導入した後にすべてのバルブを閉じて、ゲッタポンプを始動し、圧力の減衰から排気速度を測った。その減衰の様子は第8図で、排気速度は、放電の励起電子流の強さと、加速電圧とによってかわる。電流については、電流の値が大きいほど排気速度が大きくなるが、電圧については、第9図のよう

Fig. 9 Effect of excitation on pumping speed for argon

に、適当な値がある。これは電離の能率が最大のときが最良の条件と考えられるわけで、アルゴンガスと電子との衝突の断面積のほかに、電極の幾何学的な配置も関係する筈である。いずれにしても、かなりの電力を使っても、排気速度は小さい。

c) 水素

水素に対する排気速度は、第10図および第11図で、第10図は、水素が酸素と同種度すなわち1万立/秒以上の排気速度で除かれることを示している。また第11図は、酸素に対する第6図に対応するもので、水素もまた、励起放電を必要としないことを示している。しかし、酸素と水素とは、ひとつだけ大きな差がある。それは、水素について第11図のような曲線から、水素の飽和収着量を求めると、酸素にくらべて非常に大きな量になることで、37mg のチタニウムに対して約 8000 μ Hg の水素が飽和収着されるが、それは酸素の5倍である。これは、水素の場合には、チタニウム層の内部への拡散が、無視し得ないことを示しているものと考えられる。事実第11図の

Fig. 10 Pumping speed for hydrogen

ような実験を行うと、酸素については再現性のある曲線が得られるが、水素に於ては、実験を開始する前のチタニウム層の歴史によってかわる曲線が得られ、その様子も

Fig. 11 Effect of excitation on hydrogen sorption

また、水素の内部への拡散を裏書きするものであつた。

d) 他のガス

他のガスについては測定値も少なく、またガスの純度も不明で、信頼のおける値とは考えられないが、参考のために書き加える。

窒素については、チタニウムの蒸発量 5mg/min のとき、拡散ポンプを併用して 3×10^{-7} mmHg で 6300 l/sec (励起電流 = 0)

〃 (〃 = 100mA)

7500 l/sec (〃 = 200mA)

H₂O については、 4×10^{-6} mmHg に於て 400 l/sec (励起電流 = 0) また 2×10^{-6} mmHg に於て 1830 l/sec (励起電流 = 300mA, 650V) であつた。

e) ポンプ壁の温度の効果

酸素の排気速度の実験はチタニウム層と酸素の反応が、非常に早いことを示しており、また、酸素とチタニウムの反応の自由エネルギーも大きいので、酸素の排気速度は、ポンプ壁の温度のわずかな変化にはよらないことが期待される。ところが、Herb 等の実験は、ポンプ壁の温度 100°C 位で早くも排気速度の劣化を示しているので、この点を確かめた。結果は第13図に示されるようになり、やはり 200°C 位の温度は、酸素の吸着速度に影響しないことがわかった。壁の温度を上げると各部分の放出ガスが増大し、チタニウム蒸着膜の表面の新鮮さの程度がかわってくる。従つて、温度を上げたときには、その温度で充分の脱ガスを行つた後に排気速度の測定にとりかかることが重要で、Herb 等の測定は、この点に欠けるところがあつたものと考えられる。

Fig. 12 Effect of excitation on nitrogen sorption

§ 7 結果の解析

a) 飽和収着量

前記のように、飽和収着量は、酸素では明確な値をとる。われわれの場合蒸着チタニウム層のみかけの表面積は、8000cm²と計算されるが、ここに吸着された酸素の量は 1500 lμHg であつた。チタニウムの表面の格子間隔を 2.95 Å として吸着格子を考えると 1500 lμHg の酸素はこの吸着格子に 6 重に重なる。そこで、表面は単分子層で飽和すると考えれば表面の roughness factor (真の面積/みかけの面積) は 6 であり、また表面が単原子の酸素で蔽われると考えれば roughness factor は 12 となる。水素の飽和収着量は、酸素のように明確ではない。内部への拡散従つて蒸着膜の歴史が考えられるからである。しかし実験としてはまず、完成した表面を持ったチタニウム膜を酸素で飽和させた後、再びチタニウムを蒸着させてつくつた膜に水素を収着させる。すなわち、酸化層が、水素の拡散をさまたげることを期待するわけである。このようにして得られた測定値で 37mg の

チタニウムは 8000 lμHg の水素を収着して飽和し、このとき、水素とチタニウムとの原子の数の比は 1.0 に近いことが知れる。

アルゴンについては飽和収着量の算定はむずかしい。それは、気相のアルゴンの圧力、チタン膜の温度、励起放電の強さはどのによつてかわるものと考えられる。

b) 附着確率

附着確率は、まず

$$w' = \frac{N}{1/4 n V A}$$

N : 単位時間に吸着されたガス原子の数

n : 気相のガス原子の数/単位体積

V : ガス原子の平均速度

A : 吸着体のみかけの面積

のように定義される、更に厳格には A は、roughness factor と、表面の近くでのガスの分子運動の不均一性を考慮した因子 μ を入れ、また、表面の新鮮の度 θ ($Q=1$ のとき完全に新鮮と考える) を含めて

$$W = \frac{N}{1/4 n V A \theta \mu}$$

あるいはポンプの排気速度 S であらわして

$$W = \frac{PS}{P S_0 \theta \mu} = \frac{S}{S_0 \theta \mu}$$

ただし、 S_0 は気体論で計算される理想排気速度とする

Fig. 13 Temperature dependence of pumping speed for oxygen

さてこれをわれわれの酸素についての結果に用いると、酸素について測定された排気速度の最大値は約 160,000 l/sec でありまた S_0 は ≈ 11 l/sec cm² となると

$$W = 1.8/\theta \beta, \quad \theta < 1 \quad \beta < 12$$

従つて $1 > W > 0.15$ となる。

結 び

この研究は文部省科学試験研究費によつて行われた。当初から討論と激励を賜つた、東大の平田森三教授、原子力研究所の嵯峨根遠吉博士に深く感謝致します。(文責 林)