Ti-Mo 合金フィラメントからの希ガス放出の 低減と 10^{-11} Pa 極高真空の発生*

尾高 憲二**・上田 新次郎**

(受付1991年4月3日, 掲載決定1991年5月11日)

Reduction of Noble Gases Emerging from Titanium Molybdenum Alloy
Filament and Generation of 10^{-11} Pa Extremely High Vacuum

Kenji ODAKA and Shinjiro UEDA

(Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi Ltd., 502 Kandatsu, Tsuchiura, Ibaraki)

(Received April 3, 1991, Accepted May 11, 1991)

1. はじめに

チタンサブリメーションポンプ (TSP) は, 直接通電等により, 新鮮なゲッタ膜を生成補充でき, 使用が容易で実用性が高い. 1980年代以降に報告された, 極高真空発生の事例^{1)~5)}は殆ど全てこのポンプを用いている. TSPの排気の基本的な特性に関しては, 1960年頃からチタン蒸着膜の付着確率 (sticking probability)^{6)~9)}や, チタン蒸発源を加熱したときに放出されるガス不純物の挙動^{8,10)}が調べられている. しかし, これらは 10^{-8} Pa以上の超高真空領域における実験であり, 極高真空排気を確実にを行うために, 十分なデータが得られているとはいえない. 言い替えば, 極高真空発生の決め手となる, TSPの特性及び操作法については, まだ良く分かっていない現状である. 筆者等は, 極高真空排気の鍵となる要素として, チタン材料のガス不純物に着目して, 研究を進めてきた¹¹⁾. その結果, TSPを用いて 10^{-10} Pa台に排気すると希ガス, 特にHeが排気の妨げになり, その対策が 10^{-11} Pa発生の一つの鍵となることが分かった. 本報告では, 希ガスの発生源の同定と低減方法を中心に, 極高真空排気実験について述べる.

2. 実験装置

2.1 排気装置

実験に用いた, ゲッタ膜性能評価装置及びゲッタシュラウドの詳細を Fig. 1 に示す. 材質はSUS304で一部真空溶解材を使用した. パフ研磨後に電解研磨して鏡面仕上げとし, $450^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ h}$ 予備ベーキング (10^{-6} Pa) に加えて, 200°C 大気中加熱 + 200°C ベーキング (真空) を行った. ガス放出速度は $2 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ で, 表面積はゲートバルブを除いて 1.5 m^2 であった. ゲッタシュラウドの開口部は, $\phi 150 \times \phi 115$ の円環状 (開口面積 $7.3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$) であった. 補助ポンプは排気速度 $S=0.18 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, 水素圧縮比 10^3 のターボ分子ポンプ (TMP, Balzers 社ワイドレンジターボ180 H) を用いた. TMPを切り離すために, バイトンOリングシールのゲートバルブ (GV, VAT 社10140-CE44) を用いた. 全圧はエクストラクタゲージ (Leybold-Heraeus 社 IE514, コントローラ; IM510) を, 分圧は四重極質量分析計 (Qマス, Balzers 社 QMG420) を用いて測定した. ガス放出低減のため, それぞれ $450^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ h}$ (10^{-5} Pa) 及び, 900°C のベーキング処理を行った. 測定に際しては, ベーキング終了時にゲージ及びQマスともに, 電子衝撃による脱ガスを2分間行った. 10^{-10} Pa 台でゲージ及びQマスを停止, 再起動しても圧力は変化せず,

* 平成2年10月25日第31回真空に関する連合講演会にて講演

** 株式会社日立製作所 機械研究所 (茨城県土浦市神立町502)

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus and details of the shroud.

これらの測定器からのガス放出の影響は無かった。

2.2 チタン蒸発源

Ti-15%Mo フィラメントをチタン蒸発源として用いた。これは Fig. 1 に示すように、直接通電により Ti を蒸発させる、簡単な構造である。蒸発前の寸法は $\phi 2 \times 200$ で、質量は約 3 g であった。1 本当たり 0.4 g まで、Ti をほぼ一定の速度で蒸発させることができ、その蒸発速度 J_w (gs^{-1}) と印加直流電圧 E (V) との間には、次の関係がある。

$$J_w = 3.791 \times 10^{-14} \times E^{13.71} \quad (1)$$

この式(1)を用いて、加熱処理や蒸着を、制御性よく行なうことができた。

3. 実験結果とその検討

Fig. 1 の装置を 10^{-10} Pa まで排気し、GV を閉じて TSP 単独運転とした後の、全圧及びガススペクトルの時間変化を Fig. 2 に示す。排気の手順は以下の通りである。300°C $\times$ 15 h のベーキングを行い、容器が室温まで冷えた後、シュラウドを水冷しつつ Ti-Mo フィラメントに 4 V を印加して 16 h 蒸発させた。蒸発速度は $J_w = 6.8 \times 10^{-6} \text{gs}^{-1}$ で、蒸発量は $L_w = 0.39 \text{g}$ であった。

(shroud ; LN₂ cooled, GV ; closed)

Fig. 2 Noble gases such as He, Ne, Ar prevent the pressure from coming down to 10^{-11} Pa. Ti evaporation terminated before this experiment. The GV is closed at $t=0$ when the pressure is 4×10^{-10} Pa with the shroud filled with liquid nitrogen. The pressure gradually rises with increasing He and Ne. After LN₂ dries up ($t > 16$ h), the pressure rapidly increases with increasing Ar.

シュラウドを排水した後、空気を 8 h 流して乾燥した。圧力は 1×10^{-9} Pa であった。ここでシュラウドに液体窒素 (LN₂) を満たし、GV を閉じると圧力は 4×10^{-10} Pa となった。この時が、Fig. 2 の $t=0$ の点である。残留ガスは (a) に見られるように、H₂ ($m/e=2$) が殆ど

Fig. 3 Ar builds up after closing GV. The pressure buildup ratios under and after Ti evaporation are far greater than that just after baking. This indicates that noble gases are originated from the hot Ti-Mo alloy filament.

で、 H_2O (18), CO (28) 及び CO_2 (44) が存在する。 $m/e=15$ のピークを伴わないので、 $m/e=16$ は CH_4 ではなく、Q マスのイオン源での ESD (electron stimulated desorption) による O^+ である¹²⁾。シュラウド中に LN_2 が残っている $t < 16$ h では、圧力は時間とともに緩やかに上昇する。これは、(b) のスペクトルから He ($m/e=4$) と Ne (20, 22) の増加によるものと分かる。 $m/e=20$ と22のピーク高さの比が、Ne の同位体比90.5 : 9.2 とよく一致している。 $t \sim 16$ h でシュラウド中の LN_2 が無くなると、(c) に見られるように Ar (40) がビルドアップして圧力が急上昇した。この例に見られるように GV を閉じ、補助ポンプを切り離して TSP のみで排気すると、希ガスのビルドアップにより、圧力が上昇する現象が見られる。

希ガスは、Ti-Mo フィラメントから放出されたと考えられる。これを確認するために、次の3つの場合について GV を閉じた後の全圧、及びガススペクトルの変化を測定した。結果を **Fig. 3** に示す。① [ベーキングのみ] 装置を大気開放後、TMP で排気しつつ $200^\circ\text{C} \times 13$ h のベーキングを行い、同時に Ti-Mo フィラメントに換えて組み込んだ Ta ヒータを 170 W で発熱させて、活性を失った古い Ti 膜を 310°C 以上に加熱した。加熱停止後 31 h 経って、通風冷却によってシュラウドが室温になり、圧力が 3×10^{-9} Pa になった時点で GV を閉じた。② [Ti 蒸着中] 容器を $300^\circ\text{C} \times 15$ h でベーキングした後、Ti-Mo フィラメントに 3 V, 100 W を印加し ($J_w = 1.3 \times 10^{-7} \text{ gs}^{-1}$), 45 h の脱ガス処理を行った。続いてシュラウドを水冷しつつ、フィラメントに 4 V, 150 W を印加 ($J_w = 6.8 \times 10^{-6} \text{ gs}^{-1}$) して蒸着を行い、21,180 s (3 h 35 min) 経って圧力が 2×10^{-9} Pa の時点 ($L_w = 0.14$ g) で、蒸着を継続しつつ GV を閉じた。③ [Ti 蒸着後] Ti 蒸着を (b) の後 2,220 s (37 min) 継続した。蒸着停止後 2,100 s (35 min) を経て、 1.5×10^{-9} Pa の時点で GV を閉じた。GV を閉じた時刻を、 $t = 900$ s として表示した。圧力変化の比較を容易にするため、GV を閉じる直前の圧力を 1×10^{-10} Pa に揃えて表示した。GV を閉じた後の圧力上昇速度を、最小二乗

Table 1 The pressure buildup ratio calculated from the experimental results shown at the top of Fig. 3.

	buildup ratio Pa s^{-1}
① after baking	5.1×10^{-13}
② under evaporation	8.3×10^{-11}
③ after evaporation	4.4×10^{-11}

法を用いてもとめた結果を、Table 1 に記す。③〔Ti 蒸着後〕では圧力上昇速度は⑥〔Ti 蒸着中〕の2分の1に減少しているが、どちらの場合も④〔ペーキングのみ〕に比べると約2桁大きい。ガススペクトルを見ると、③ではGVを閉じるとCH₄ (m/e=16) とArのピークが現われる。m/e=15のピークの存在から、m/e=16はCH₄とO⁺の和と考えられる。GVを閉じた後Arピークは成長を続け、長時間にわたる圧力上昇の原因となる。ペーキングによって完全に除去されなかった、Ti膜中の微量のArがビルドアップすると考えられる。CH₄はGVを閉じた直後から、同じ高さのピークとして観察され、GVを閉じたときの、圧力の階段状の急激な増加の原因である。GVを閉じた後の⑥及び③のスペクトルでは、Ar (m/e=40) が殆どを占めており、圧力上昇はArのビルドアップによるものであることが分かる。いずれの場合も、シュラウドは水冷されて室温に保たれているので、Arは高温のTi-Moフィラメントから放出されたと判断される。

Tiは、スポンジチタンとよばれる粗チタンを、精製してインゴットにする場合や合金にする場合に、一般にAr中で溶解される¹³⁾。この時に残留した微量のArが、高温のTi蒸発源から放出されると考えられる。国内のTiメーカにArを供給する、ガスメーカに問い合わせたところ、空気から分溜したArをそのまま、NeやHeを除去せずに、出荷するとのことであった。工業用のArとしては自然な処理であり、他のメーカも同様と推察される。従って、Ti中のNeやHeは、Ar中の不純物が残留したものであろう。

Arのビルドアップによる圧力上昇速度が、Ti-Moフィラメントの加熱時間の増加と共に減少する様子をFig. 4に示す。加熱条件はFig. 3⑥の場合と同じであり、t=21,180sのデータが⑥である。加熱開始後3,600s (1h)において $2.0 \times 10^{-10} \text{ Pas}^{-1}$ の圧力上昇速度が、12,000s (3h 20min)には $8.7 \times 10^{-11} \text{ Pas}^{-1}$ 、21,180s (5h 53min)には $8.3 \times 10^{-11} \text{ Pas}^{-1}$ へと減少している。Fig. 3③から分かるように圧力上昇に対して、Ti蒸着膜から脱離するArの割合がかなり大きい。このため、圧力上昇速度の減少以上に、Ti-Moフィラメントから放出されるArは、減少していると考えられる。Tiが活発に蒸発する温度でフィラメントを加熱すると、希ガスが十分に減少する前に、蒸発可能なTiが全て蒸発してしまう。このため、Ti蒸着膜に残留する希ガスが多く、LN₂で冷却してもHeのビルドアップによって圧力上昇が起こることは、既にFig. 2で見た通りである。従って、脱ガスの効果を上げるためには、Tiが殆ど蒸発しない温度に長時間保持することが望ましい。

Fig. 4 The pressure buildup after closing GV under Ti evaporation as a function of the Ti evaporation time. shroud; RT. evaporation rate; $J_w = 6.8 \times 10^{-6} \text{ gs}^{-1}$.

Ti蒸発源から放出される希ガスを低減し、極高真空達成の妨げとならないようにするためには、次のような方法が考えられる。まずTi蒸着の前処理として、蒸発源をTiが殆ど蒸発しない程度の高温で数十時間加熱し、放出される希ガスを補助ポンプで系外に排気する高純度化処理を行う。次に、Tiの蒸着は、補助ポンプでの排気を継続しつつシュラウドを室温に保って行う。これは、LN₂で冷却したTi膜には希ガスが吸着し易いためである。室温で蒸着することにより、希ガスを出来るだけ系外に排出し、Ti膜に物理吸着して真空系内に残留する量を減らすことが出来る。ArがLN₂温度で吸着し易いことはFig. 2から明らかであり、Heも同様である¹²⁾。

上に述べた希ガス対策の効果をFig. 1の装置を用いて確認した。Ti-Moフィラメントの加熱高純度化処理を70h行くと、希ガスと共にH₂、CH₄等の放出も著しく低減することが出来た。続いて、シュラウドを水冷しつつTiを蒸着することによって、TMPを併用して室

温で 3×10^{-10} Pa が得られた。ここでシュラウドを LN_2 で冷却し、GV を閉じて TSP の単独排気になると、 7×10^{-11} Pa の極高真空が得られた¹²⁾。He のビルドアップも殆ど無く、 LN_2 が蒸発して無くなるまでの 16 h 同じ圧力が維持された。しかし、 LN_2 が無くなると Ar がビルドアップして、圧力が 1×10^{-9} Pa を越えた。従って高純度化処理を行なっても、TSP の単独排気を行なう場合は、Ar を抑えるために、シュラウドを LN_2 で冷却することが必要である。

4. おわりに

10^{-10} Pa 台の極高真空で TSP の単独排気状態にすると、Ar や He 等希ガスのビルドアップによって、圧力が上昇するという、これまで予想されなかった現象が観察された。希ガスは Ti の溶解、精製時に雰囲気中の Ar から取り込まれる。希ガス低減対策として、Ti 蒸発源を長時間、高温に加熱する高純度化処理が有効で、 7×10^{-11} Pa の極高真空を発生することが出来た。

〔文 献〕

- 1) 大島, 左右田, 青野, 石沢: 真空, **26** (1983), 726-730.
 - 2) T. S. Chow and Z. Q. Tang: J. Vac. Sci. Technol., **A4** (1986), 2280-2283.
 - 3) 古瀬, 石川, 上田, 蒲原: 真空, **31** (1988), 315-318.
 - 4) H. Ishimaru: J. Vac. Sci. Technol., **A7** (1989), 2439-2442.
 - 5) 伊藤, 小室, 藁谷, 石垣: 真空, **33** (1990), 387-389.
 - 6) R. E. Clausing: Trans. (8th) Natl. Vac. Symp. & 2nd Intern. Congr. Vac. Sci. Technol.: (1962), 345-356.
 - 7) D. J. Harra and W. H. Hayward: Supplemento al Nuovo Cimento, **5** (1967), 56-72.
 - 8) A. K. Gupta and J. H. Leck: Vacuum, **25** (1975), 362-372.
 - 9) G. E. Holmes and S. J. B. Corrigan: Vacuum, **37** (1987), 353-356.
 - 10) Y. Z. Hu: J. Vac. Sci. Technol., **A5** (1987), 2497-2500.
 - 11) 尾高, 上田: 第37回応物春季予稿, (1990), 1172.
 - 12) 尾高, 上田: 真空, **34** (1991), 29-36.
 - 13) 例えば, 草道, 村上, 木村, 和泉: 金属チタンとその応用. 日刊工業新聞社 (1983).
- 本研究は、科学技術庁の平成 1 年度科学技術振興調整費による「極高真空の発生・計測・利用技術の開発に関する研究」の一環として行われた。