超高真空におけるチタンゲッタポンプ排気特性の温度依存性*

荒井 孝夫**・竹内 協子**・辻 泰**

(受理1994年12月1日, 掲載決定1995年3月4日)

Temperature Dependence of the Pumping Characteristics of Titanium Getter Pump in Ultrahigh Vacuum

Takao ARAI, Kyoko TAKEUCHI and Yutaka TUZI

(ULVAC CORPORATION, 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253)

(Received December 1, 1994, Accepted March 4, 1995)

1. 緒 言

チタンゲッタポンプ (TGP) は, 超~極高真空を発生するためのポンプとして頻繁に使用されている。しかし, 10^{-9} Pa 以下の圧力領域における排気特性の測定例は極めて少ない。そこで, 今回, ポンプの到達圧力付近での特性測定に有利なコンダクタンス変調法¹⁾を用い, 低い圧力領域に注目して特性を調べた。測定は, 残留気体の主成分である水素に対する排気速度について 10^{-7} ~ 10^{-10} Pa の圧力範囲, 77~300 K の温度範囲で行った。その結果から, チタンゲッタ膜への付着確率およびポンプの気体放出速度の温度依存性を求めたので報告する。

2. 実験方法

実験装置は Fig. 1 に示すように, 測定系, 被試験 TGP, 気体導入系, 粗引き系で構成されている。この装置は, 被試験ポンプを除いて既に報告したもの²⁾とはほぼ同形の装置である。測定系の真空容器(テストドーム)は内径 248 mm ϕ , 高さ 372 mm のステンレス鋼製 (SUS304L) で, 電解研磨と真空脱ガス (450°C $\times$ 36 h) を施してある。TGP の容器は, 内径 197 mm ϕ , 高さ 355 mm のステンレス鋼製 (SUS316L) で, 真空脱ガス (450°C $\times$ 48 h) してある。また, チタンゲッタ膜の主な

付着範囲を, 容器の底面より約 180 mm までに限定するように遮蔽板を配置してある。この遮蔽板の位置をポンプの吸気口と考えると結果の処理を行った。TGP の温度の設定は, 室温 (300 K), 不凍液-冷凍機冷却 (248 K), エチルアルコールドライアイス冷却 (195 K), n

Fig. 1 Schematics diagram of the experimental apparatus. EG: Extractor gauge. QMS: Quadrupole mass spectrometer. SRG: Spinning rotor gauge.

* 平成6年10月27日 第35回真空に関する連合講演会で講演

** (株)アルバック・コーポレートセンター (〒253 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500)

Fig. 2 Pump down process of the apparatus. Pressure change during bake-out, Ti sublimation and gauge degassing.

—プロピル・アルコール—液体窒素冷却 (147 K), 液体窒素冷却 (77 K) によって行った。測定時のチタンゲッタ膜の状態を揃えるため, TGP の温度を設定して一連の測定を開始する前に, 以下のような手順による排気・処理を行った (Fig. 2)。まず, 油拡散ポンプ (DP, VG 製 EO6/CCT150V) で排気しながら, テストドームを 150°C, TGP を 200°C で約 17 時間加熱脱ガスし, 圧力が 10^{-8} Pa に達した後, その温度を保ったまま Ti-Mo フィラメント (Mo: 15 wt%, 2 mmφ×110 mm) に通電加熱して, チタンを約 30 分間断続的に昇華させた (これ以後, 一連の測定の間はチタンの昇華は行っていない)。次に, テストドームを 150°C に保ったまま, TGP を 320°C で約 20 時間加熱した。この加熱により, 残留メタンの分圧を著しく低下させることができた。加熱終了直後と終了後約 20 時間のところで真空計の脱ガスをし, 約 90 時間後 (加熱開始より約 140 時間後) に圧力が安定したところで TGP の温度を所定の値に設定し, コンダクタンス変調法による測定を開始した。この状態では, テストドーム内の主な残留気体として, 水素以外に, TGP ではほとんど排気できないメタンおよびヘリウム, またはヘリウムのみが存在した。これらの気体を排気するため DP の高真空側のバルブを僅かに開き, TGP の排気速度に対し無視できる程度の速度 (コンダクタンスによる計算値では 3% 以下) で排気しながら, テストドーム内の圧力をエキストラクタ真空計 (EG, LEYBOLD 製 IE514) で測定した。真空計のイオン電流は微小電流計 (KEITHLEY 製 617) で測定し, 本装置で同時測定により求めた感度係数を用いて圧力を算出した³⁾。以下の圧力は, 全て水素換算値を用いてある。測定法の詳細はすでに報告してあるが^{1,2)}, まず, TGP

Fig. 3 Net pumping speed, S^* , and intrinsic pumping speed, S_p , for H_2 measured at the orifice of test dome as a function of pressure, P_p , at the pump side of the orifice. P_p : H_2 equivalent.

の温度をパラメータとして, テストドームのオリフィス位置におけるポンプ系 (ポンプとオリフィス間のコンダクタンスを含む) の実効排気速度 S^* および固有排気速度 S_p と, ポンプ側の圧力 P_p との関係を求め, 次に S^* と S_p との値からポンプ系の気体放出速度 Q_p を次式によって求めた¹⁾。

$$Q_p = (S_p - S^*) P_p \quad (1)$$

3. 実験結果と考察

Fig. 3 に, TGP の温度をパラメータとして求めた圧力—排気速度曲線を示す。各測定点は, 水素を一定流量で導入し, 圧力が安定になったところで測定を行った結果得られたものである。また, 一点測定した後には, 水素の流入を中止して圧力が 10^{-10} Pa 台に回復するのを待ち, 再び水素を導入して次の測定を行った。測定は原則として圧力の低い方から高い方に向かって行ったが, 実験の再現性を確認するため, 高い圧力で測定した後, 低い圧力で測定を行うことも試みた。

Fig. 3 に示すように, S^* (実線) は 10^{-8} Pa 以上では一定値を示すが, 10^{-9} Pa 台で減少し始め, 到達圧力付近では S_p の約 1/2 に減少している。しかし, S_p (破線) は到達圧力付近まで一定値を示している。Fig. 3 には TGP の温度を 77 K, 248 K, 300 K に設定した場合の結果を示してあるが, 147 K, 195 K の場合についても同様な測定を行った。特に, 77 K および 300 K については測定の再現性を確かめるため, 各々 3 回および 4 回の測定を行った。 S_p に, オリフィスとポンプの吸気口 (遮蔽板位置) 間のコンダクタンス (円管 200 mmφ×300 mm) の補正をほどこした値を S'_p とすれば, S'_p の温度

Fig. 4 Temperature dependence of intrinsic pumping speed, S_p' at the pump inlet which is placed at the plane including shield plate.

Fig. 5 Temperature dependence of outgassing rate, Q_p' , from the pump. Q_p' is obtained by using S_p^* , S_p and P_p with the correction of outgassing rate from the internal surface of the duct between orifice and pump inlet.

依存性は Fig. 4 に示すようになる。また、 Q_p に、オリフィスとポンプ間の導管内壁 (0.27 m^2) から放出される気体放出速度の補正⁴⁾をほどこした値を Q_p' とすれば、 Q_p' の温度依存性は Fig. 5 に示すようになる。ただし、導管内壁からの気体放出速度は、本装置で求めたテストドーム内壁からの気体放出速度 ($9.7 \times 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) に等しいと仮定した¹⁾。これらの図の中の点線は、図を見やすくするためのもので特別な意味はない。TGP 自身の到達圧力 P_{p0} を Q_p'/S_p' より推定すると、Fig. 4, 5 の結果から、77 K で $0.5 \sim 1 \times 10^{-10} \text{ Pa}$ 、300 K で $3 \sim 5 \times 10^{-10} \text{ Pa}$ となった。TGP の温度の低下に伴い、 S_p' は増大し Q_p' は減少するため、 P_{p0} は低下する。これらのデータは、ベーキング終了後、チタンゲッタ膜に気体をあまり吸着させていない状態で、また、測定中も吸着量をできるだけ少なく抑えて測定したので、ほぼ初期排気特性と言えるであろう。TGP の温度を一定に

Fig. 6 Temperature dependence of sticking probability, s , on Ti getter film.

Table 1 Comparison of the sticking probabilities.

temperature (K)	Harra ⁶⁾	Grigorov ⁷⁾	this work
77	0.4	0.22	0.16~0.22
300	0.06	0.012	0.06~0.11

保ったままチタンゲッタ膜にさらに水素を吸着させると、吸着量の増加に伴い S_p' は減少し Q_p' は増加する。水素吸着量が同程度の場合には、 S_p' 、 Q_p' の吸着量依存性は低温ほど大きい。この関係の定量的検討は今後の課題である。

ポンプ吸気口に入射する分子のうちポンプに捕獲される確率と、ポンプ容器内壁に対する付着確率との関係を用いれば⁵⁾、 S_p' の値からチタンゲッタ膜への水素の付着確率 s を求めることができる。 s とゲッタ膜温度との関係は Fig. 6 に示すようになった。温度の低下に伴い s が増加しており、Fig. 4 と比較すれば低温での S_p' の増加は、主として s の増加に起因していることがわかる。

ここで、得られた s の値を、多くのデータを検討してまとめた Harra⁶⁾ と Grigorov⁷⁾ の結果と比較すると、Table 1 に示すようになる。77 K の場合には、今回求めた値は Grigorov の値と同程度であると考えられる。300 K の場合には、Harra と Grigorov の値より全般的に大きな値が得られている。これはチタン表面の清浄度に関連するためと思われるが、確定的なものではない。

s の値は温度の低下に伴って増大する。温度依存性が負になる理由の一つとして、水素のチタンゲッタ膜への吸着が、precursor 状態を経由しているからであると考えられる。そこで、このような場合の最も簡単な速度論的な考察から導かれる初期付着確率 s_0 の式 (式 (2))^{8,9)} によって、 s_0 の代わりに、この実験で得られた s の値を整理することを試みた。

Fig. 7 Relation between sticking probability, s , and inverse temperature arranged by the equation for the precursor mediated chemisorption.

$$s_0 = \left(1 + \frac{v_d}{v_a} \exp \left(-\frac{(E_d - E_a)}{RT} \right) \right)^{-1} \quad (2)$$

ここで、 E_d は precursor 状態からの脱離のエネルギー、 v_d は precursor 状態からの脱離の速度定数、 E_a は precursor 状態から強い吸着状態への移行エネルギー、 v_a は precursor 状態から強い吸着状態への移行の速度定数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

s は厳密には初期付着確率とは言えないが、この実験条件ではチタンゲッタ膜がかなり清浄であると考えられるので、 s_0 に近いものと考えてよいと思われる。その結果を Fig. 7 に示す。最小二乗法によって求めた直線の傾きから $E_d - E_a$ の値は $0.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、直線が Y 軸を切る点から求めた v_d/v_a の値は 2.6 である。precursor 状態が物理吸着状態であると仮定し、水素の E_d としてカーボンブラックの平らな面上への物理吸着の吸着熱 $4.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を用い¹⁰⁾、 v_d として $1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ を用いると、 $E_a = 4.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $v_a = 3.9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ という結果を得ることができる。しかし、現在までに行った実験結果では、データの分散が大きいため、吸着の機構および上記の値の確定は今後の課題である。

4. 結 論

コンダクタンス変調法によりチタンゲッタポンプの水素排気特性を測定し、以下の結果を得た。

1) チタンゲッタポンプの水素に対する実効排気速度と固有排気速度を、コンダクタンス変調法により 10^{-10} Pa 領域まで求めた。

2) 実効排気速度と固有排気速度は温度依存性を示し、温度の低下に伴い増大する。

3) 実効排気速度と固有排気速度とから求めたポンプからの気体放出速度も温度依存性を示し、温度の低下に伴い減少する。

4) チタンゲッタ膜への水素分子の付着確率は温度の低下に伴い増大する。その温度依存性から、吸着は precursor 状態を仲介とするものであることが考えられる。

〔文 献〕

- 1) K. Terada, T. Okano, and Y. Tuzi: J. Vac. Sci. Technol. **A7** (1989) 2397.
- 2) 荒井孝夫, 竹内協子, 辻 泰, 松井 豊, 山川 洋幸, 岡野達雄: 真空 **36** (1993) 107.
- 3) 寺田啓子, 岡野達雄, 荒井孝夫, 竹内協子, 辻 泰: Proc. 8th Meeting on UHV Tech. for Accelerators and Storage Rings, KEK Proc. **92-4** (1992) p. 246.
- 4) A. Roth: Vacuum Technology, 2nd ed. (North-Holland, 1982) p. 131.
- 5) G. L. Saksaganskii: Molecular Flow in Complex Vacuum Systems (Gordon and Breach Science, New York, 1988) p. 109.
- 6) D. J. Harra: J. Vac. Sci. Technol. **13** (1976) 471.
- 7) G. I. Grigorov: Vacuum **34** (1984) 513.
- 8) A. Zangwill: Physics at Surfaces (Cambridge Univ. Press, 1988) p. 360.
- 9) W. H. Weinberg: in Kinetics of Interface Reactions, eds. M. Granze and H. J. Kreuzer (Springer-Verlag, 1987) p. 94.
- 10) P. A. Redhead, J. P. Hobson and E. V. Kornelsen: The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum (Chapman and Hall, 1968) p. 23.