外径70 mm のコンフラットフランジにマウントした 加熱冷却機構付き二酸化チタン (TiO₂) 単結晶ホルダー

垣内 拓大^{*1}・間瀬 一彦^{*1,*2,*3}

Titanium Dioxide (TiO₂) Single Crystal Holder with a Cold Trap and a Heating Mechanism Mounted on a Conflat Flange with an Outer Diameter of 70 mm

Takuhiro KAKIUCHI^{*1} and Kazuhiko MASE^{*1,*2,*3}

^{*1}The Graduate University for Advanced Studies, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

^{*2}Institute of Materials Structure Science, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

^{*3}PRESTO, Japan Science and Technology Agency, 5 Sanbancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075, Japan

(Received August 24, 2007, Accepted October 13, 2007)

We introduce a titanium dioxide (TiO₂) single crystal holder with a cold trap and a heating mechanism mounted on a conflat flange with an outer diameter of 70 mm. The basic design of the TiO₂ holder is the same with the holder for the silicon (Si) single crystal wafer [E. Kobayashi, A. Nambu, T. Kakiuchi, and K. Mase: Shinku, **50** (2007) 57]. A TiO₂ single crystal wafer is fixed on a Si wafer, and the TiO₂ is heated by the direct-current heating of the Si wafer. Using this holder we prepared clean TiO₂(110)-1×1.

1. はじめに

二酸化チタン (TiO₂) は代表的な光触媒材料であり、有害物質の分解や、水分解による水素の発生などに広く利用されている^{1,2)}。このため、TiO₂(110)³⁾、TiO₂(001)⁴⁾、TiO₂(011)⁵⁾などの単結晶表面の超高真空中での研究が近年極めて活発に行なわれている。そこで、本稿では我々が開発した超高真空仕様の加熱冷却機構付き TiO₂ 単結晶ホルダーを紹介する。

本ホルダーは以前報告したシリコン (Si) ホルダー⁶⁾を改造して開発したものであり、

- 1) 超高真空仕様で、外径70 mm のコンフラットフランジ (以下 CF70と略記する) にマウントされているため、内径35 mm 以上の CF70ポートを備えている超高真空槽に設置できる。
- 2) TiO₂ 単結晶ウェハーの背面に設置した Si 単結晶ウェハーを通电加熱することにより、TiO₂ 単結晶ウェハーを均一に加熱できる。
- 3) 液体窒素により冷却できる。
- 4) Si ホルダー部品はタンタル (Ta)、モリブデン (Mo)、サファイア、アルミナ罫子から構成されており、超高真空中で加熱しても放出ガス量が少ない。
- 5) 試料電流を測定できる。
- 6) 熱電対取付け用に CF34ポートが用意されている。
- 7) 金蒸着膜など参照用試料のホルダー取付けスペースが用意されている。
- 8) 単純な構造で部品点数が少なく低コストである。また、初心者でも加工、組立、試料取付けができる。

- 9) Si より体積抵抗率の大きいウェハーであれば TiO₂ 単結晶以外でも加熱できる。

などの特徴を持つ。

2. TiO₂ 単結晶ウェハーホルダーの組立て

我々が製作した加熱冷却機構付き TiO₂ 単結晶ホルダーの部品図を Fig. 1, 組立図を Fig. 2 に示す。試料ロード (Fig. 1a) は、3つの CF34と液体窒素溜めを備えている。CF34ポートには通电加熱用電流導入端子、試料電流測定用 BNC 型電流導入端子、熱電対導入端子を取付ける。試料ロードの先端部は無酸素銅製であり、液体窒素溜めに液体窒素を入れると試料を100 K 程度まで冷却できる⁶⁾。試料ロードの先端に Mo 製試料ホルダー基板 (Fig. 1b) を SUS304製の M3×8 ボルト 4 本で固定する。

この基板の上部にある Si 単結晶ホルダー用スペース (Fig. 1b 参照) に、Ta 製電極(1) (Fig. 1c)、Ta 製電極(2) (Fig. 1d)、Ta 製電極(6) (Fig. 1h)、サファイア製絶縁板 (Fig. 1i)、アルミナ製プッシング (友玉園セラミックス, CA-1, Fig. 1j)、Ta 製電極(3) (Fig. 1e)、Ta 箔 (厚さ0.03 mm)、Mo 製 M2×10 ボルト 4 本を用いて Si 単結晶ウェハー (29×5×0.5 mm, 片面研磨, 体積抵抗値0.02 Ω・cm, ニラコ) を固定する (Fig. 2 参照)。加熱・冷却により試料が緩まないように Ta 製電極と Si ウェハーの間に Ta 箔を挟む。また、加熱冷却時に Si ウェハーに張力がかからないように、下部の Ta 電極組 (Figs. 1h and 1d) の Si ウェハースペースは上部の Ta 電極組 (Figs. 1c and 1d) より0.1 mm 広く設計している。Si 通电加熱用の無酸素銅線 (直径1 mm) は Ta 製電極(3)上に Ta 製電極(4) (Fig. 1f) と Mo 製 M2×4 ボルトを用いて固定する。この Si 単結晶は参照試料として利用する。

TiO₂ 単結晶ウェハー (29×5×0.5 mm, 片面研磨, 信光社) は Si 単結晶ウェハー (29×5×0.5 mm, 片面研磨, 体積抵抗値0.02 Ω・cm, ニラコ) と重ねて、Mo 製試料ホル

^{*1} 総合研究大学院大学 (〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1)

^{*2} 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 (〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1)

^{*3} 科学技術振興機構さきがけ (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5)

Fig. 1 Parts of the TiO_2 single crystal wafer holder with a cold trap and a heating mechanism; a) sample rod, b) molybdenum (Mo) plate, c) tantalum (Ta) electrode (1), d) Ta electrode (2), e) Ta electrode (3), f) Ta electrode (4), g) Ta electrode (5), h) Ta electrode (6), i) sapphire plate, and j) aluminum bushing. M2 and M3 denote 2- and 3-mm taps, while ϕ represents diameter. The unit of the length is mm.

ダー基板 (Fig. 1b) の下部にある TiO_2 単結晶ホルダー用スペースに, Ta 製電極(1), Ta 製電極(5) (Fig. 1g), Ta 製電極(6), Ta 箔 (厚さ0.03 mm), サファイア製絶縁板, アルミナ製ブッシング, Ta 製電極(3), Mo 製 M2 $\times$ 10ボルト 4本を用いて固定する (Fig. 2 参照). Si 通電加熱用の無酸素銅線 (直径1 mm) は Ta 製電極(3)上に Ta 製電極(4)と Mo 製 M2 $\times$ 4 ボルトを用いて固定する.

Si 単結晶ウェハー表面と TiO_2 単結晶ウェハー表面の高さは同じ位置であるので, 試料マニピュレーターの z ステージを移動し, x, y, θ を微調整することで Si 単結晶の測定と TiO_2 単結晶の測定を切り替えることができる.

3. TiO_2 (110)単結晶表面の清浄化

我々は本ホルダーに TiO_2 (110)単結晶ウェハーを取付け, 超高真空槽 (到達圧力, 1.4×10^{-8} Pa) に組込んで, 超高真空まで排気した. 次いで, Si ウェハーを0.7 A で通電加熱し, 加熱中の真空槽内の圧力が 1.3×10^{-7} Pa 以下となるまで脱ガスした. 次に文献 7-10 を参考にして以下の手順で TiO_2 (110)表面の清浄化を行なった. Ar^+ イオンスパッタリング (Ar ガスの導入量は 1.3×10^{-4} Pa, 試料電流は650~400 nA, 約15分) とアニール (TiO_2 裏面の Si ウェハーの温度は600 $^{\circ}\text{C}$, Si への通電は約1.1 A, 10分) を数回繰り返し,

Fig. 2 Constructed TiO_2 single crystal wafer holder with a cold trap and a heating mechanism. b-j are parts of the holder (see Fig. 1). M2 denotes a 2-mm tap, while ϕ represents diameter.

最後に O_2 雰囲気中 (1.3×10^{-4} Pa) で10分間アニール (Siの温度は 600°C) したのち、 O_2 雰囲気中で室温まで5分間かけてゆっくりと温度を下げた (0.1 A 下げるのに30秒). 通電加熱にはズーム電源 (高砂製作所, EX-375L2), Siウェハの温度測定には放射温度計 (ミノルタ, TR-630A) を用いた. このようにして作製した $\text{TiO}_2(110)$ 清浄表面はコントラストのよい 1×1 低速電子回折 (Low Energy Electron Diffraction, LEED) パターン (**Fig. 3**) を示した. また, 放射光を利用した X 線光電子分光測定により Ti, O 以外の光電子ピークは無視できるレベルであることを確認した. この $\text{TiO}_2(110)$ 清浄表面は放射光を照射しながら24時間測定しても炭素等による表面の汚染は無視できる程度であった.

4. ま と め

本ホルダーは構造が簡単で, 低速電子回折, オージェ電子分光 (Auger electron spectroscopy, AES), X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), 紫外光電子分光 (Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS), コインシデンス分光 (coincidence spectroscopy)¹¹⁻¹⁴, 軟 X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)¹⁵などに適している. また, 市販の CF70マウント xyz ステージ (たとえば, MDC 社の PSM-1504, <http://www.mdc-vacuum.com/>) お

Fig. 3 1×1 LEED pattern of clean $\text{TiO}_2(110)$. The primary electron energy was 106.8 eV . The bright spot located on the lower side is due to discharge.

Fig. 4 Ultrahigh vacuum chamber for coincidence spectroscopy. ϕ represents diameter. The unit of the length is mm. The chamber is evacuated by tandem turbo molecular pumps (TMPs) and three non-evaporative getter (NEG) pumps.

よびCF70マウント中空型回転導入 (たとえば, 真空光学株式の VRS-070, <http://www.shinku-kogaku.co.jp/>) と組み合わせれば x, y, z, θ の4軸を制御できるコンパクトで経済的なマニピュレーターを製作できる. このため, 超高真空装置全体も小型化できる.

参考までに我々が高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 (Photon Factory, PF) において共同利用に提供している超高真空槽を **Fig. 4** に示す. タンデムターボ分子ポンプ (TMP) と非蒸発型ゲッター (NEG) ポンプによる排気で到達圧力は 1×10^{-8} Pa である. また, 放射光入射ポート, コインシデンス分光器, 低速電子回折装置 (LEED), 試料

ガス導入，蒸着源を備えているため，様々な試料のコインシデンス分光実験を行なうことができる．実際本装置を用いて，蒸着サマリウム (Sm) 薄膜，凝縮四塩化ケイ素 (SiCl_4) などのコインシデンス分光研究が行なわれている．

謝辞

部品製作をサポートしてくださった高エネルギー加速器研究機構機械工学センターの小林芳治氏，寺嶋眞一氏，(有)パロックインターナショナルの西口宏氏に感謝いたします．本研究は科研費基盤研究 (C) (課題番号：18540326) と高エネルギー加速器研究機構共同開発研究，科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業個人型研究の助成を受け，高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題2006S2-002のもとに行なわれました．

〔文 献〕

- 1) A. Fujishima and K. Honda: *Nature*, **238** (1972) 37.
- 2) A. Nakamura, S. Moon and A. Fujishima: *Shinku*, **49** (2006) 232 [in Japanese], and references therein.
- 3) K. I. Fukui, H. Onishi and Y. Iwasawa: *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4202, and references therein.
- 4) T. Kubo and H. Nozoye: *Hyomen Kagaku*, **25** (2004) 548 [in Japanese], and references therein.
- 5) T. Kubo, H. Orita and H. Nozoye: *Hyomen Kagaku*, **28** (2007) 367 [in Japanese], and references therein.
- 6) E. Kobayashi, A. Nambu, T. Kakiuchi and K. Mase: *Shinku*, **50** (2007) 57 [in Japanese].
- 7) P. Le Fèvre, J. Danger, H. Magnan, D. Chandesris, J. Jupille, S. Bourgeois, M.-A. Arrio, R. Gotter, A. Verdini and A. Morgante: *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 155421.
- 8) J. Danger, H. Magnan, D. Chandesris, P. L. Fèvre, S. Bourgeois, J. Jupille, A. Verdini, R. Gotter and A. Morgante: *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 045110.
- 9) S. Pétigny, H. Mostefa-Sba, B. Domenichini, E. Lesniewska, A. Steinbrunn and S. Bourgeois: *Surf. Sci.*, **410** (1998) 250.
- 10) R. A. Bartynski, A. K. See, W. K. Siu and S. L. Hulbert: in *Correlation Spectroscopy of Surface, Thin Films, and Nanostructures*, ed. J. Berakdar and J. Kirschner (WILEY-VCH, Weinheim, 2004) 174.
- 11) E. Kobayashi, K. Isari, M. Mori, K. Mase, K. Tanaka, K. Okudaira and N. Ueno: *Shinku*, **47** (2004) 14 [in Japanese].
- 12) K. Isari, H. Yoshida, T. Gejo, E. Kobayashi, K. Mase, S. Nagaoka and K. Tanaka: *Shinku*, **46** (2003) 377 [in Japanese].
- 13) K. Mase, E. Kobayashi, M. Mori, Y. Kobayashi, S. Terashima, K. Okudaira and N. Ueno: *Shinku*, **47** (2004) 334 [in Japanese].
- 14) T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K. K. Okudaira and K. Mase: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **161** (2007) 164.
- 15) 太田俊明編：X線吸収分光法—XAFS とその応用—(アイピーシー，東京，2002)．