Ti薄膜のガス放出特性

田中 信*, 藤田大介**, 佐藤敏彦***, 本間禎一**

Thermal Outgassing Behavior from Titanium Thin Film

Makoto TANAKA*, Daisuke FUJITA**, Toshihiko SATO*** and Teiichi HOMMA**

A study was conducted on the outgassing behavior from Ti thin films deposited by ion plating and on H₂ adsorption on the clean or partially oxidized Ti film surface using thermal desorption spectroscopy (TDS). Desorption from the initial surface were mainly H₂ molecules, which were considered to be generated by the thermal decomposition of titanium hydride compounds on the surface. Relatively small amounts of H₂O, CO, and CO₂ desorption were also detected.

On the cleaned Ti film surface, adsorption of residual H₂ gas from the vacuum vessel was observed. Analysis of TDS spectra showed that the reaction order of desorption is second order and the activation energy of desorption was estimated to be 1.52 eV. The amount of H₂ adsorption decreased as the O₂ dose increased, which indicating that gettering of H₂ occurred only on the Ti metal surface and not on the oxide.

Key Words : Ti Film, Outgassing, TDS, Thermal Desorption, Hydrogen

1. 緒 言

近年、表面科学などの表面・界面を扱う分野の進歩・発展から、より清浄な真空すなわち極高真空 (XHV) のニーズが高まっている。この達成法として真空容器内壁の表面改質があり、ガス放出低減の目的で現在各種の処理方法が開発・応用されている¹⁾。その一つに容器内壁の薄膜コーティングがある。

小宮ら²⁾は、真空における金属材料からのガス放出量について調べており、それによるとTiN薄膜表面はGBB(ガラス・ビーズ・ブラスト)処理したステンレス表面の5分の1のガス放出量に低減されると報告している。既に著者らはTiN薄膜表面に対して各種の吸着ガスをドースし、その昇温脱離分析を行い、表面からのガス放出特性を詳しく調べている^{3), 4)}。

一方、蒸着Ti薄膜は活性なガスと反応して、ポンプ作用を持つため超高真空ポンプの構造材料の一つとなっている。このような特性を持つ薄膜を真空容器内壁にコーティングすることにより、TiN薄膜などのように容器材料からのガス放出を低減する効果のほかに、容器内に残留しているガスや容器材料から拡散する不純物⁵⁾を膜内に取り込むGetter効果⁶⁾が期待される。このため、Ti

薄膜表面でのガス吸着・脱離現象に関する知見を得ることは重要である。本研究では、TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) 法⁸⁾を用いてTi薄膜の成膜後の初期表面 (as deposited) 及びO₂ガス吸着後のガス放出特性について調べた。比較のため電解研磨したSUS 304ステンレス鋼についても同様な条件で行った。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

Ti薄膜はHCD方式イオンプレーティング法により作製した。蒸着基板は、電解研磨により平滑化したリボン状SUS 304ステンレス鋼(3.5×144×0.3mm³)を用いた。膜厚は3 μm(実測)である。膜を作製後、昇温時の均熱部を広くとるためコイル状に成形した。

2.2 TDS実験

図1にTDS装置図を示す。本装置は液体窒素トラッ

Fig. 1 Schematic representation of TDS measurement system.

* 芝浦工業大学大学院 (〒108 東京都港区芝浦 3-9-14)
Graduate Sch., Shibaura Inst. of Tech. (9-14, Shibaura
3-chome, Minato-ku, Tokyo 108)

** 東京大学生産技術研究所 (〒106 東京都港区六本木 7-22-1)
Inst. of Ind. Sci., Univ. of Tokyo (22-1, Roppongi
7-chome, Minato-ku, Tokyo 106)

*** 芝浦工業大学 (〒108 東京都港区芝浦 3-9-14)
Shibaura Inst. of Tech. (9-14, Shibaura 3-chome,
Minato-ku, Tokyo 108)

ブ付油拡散ポンプにより排気される。ベーキング後の到達真空度は 8×10^{-8} Paである。測定室の容積 V は1.6Lで、 $\phi 15$ のオリフィスにより排気速度 $S=20.7$ L/sで排気した。排気の時定数 $\tau = V/S$ は、65msである。試料は直接通電加熱法により700℃まで線形に昇温した。昇温速度 β は初期表面では2℃/s、 O_2 吸着表面では2, 5, 15℃/sである。表面からの脱離ガス成分の分析には、四重極子型マスフィルター(QMF, 日本真空技術㈱製 MSQ-150A)を用いた。得られたデータは、電算機(ヒューレット・パッカード社製 9826A)に採取、処理⁷⁾されTDSスペクトルとなる。TDS実験は試料の加熱を伴うため測定終了後に冷却時間を必要とする。この間に残留ガスによる薄膜表面の汚染が考えられる。この汚染を一定にする目的で測定間隔を30minと定めた。 O_2 吸着実験では、 O_2 ガスを4.5, 9 及び45Lドースした。

2. 3 薄膜表面の準清浄化

初期表面でのTDS測定後、表面に残存している汚れを除去する目的で30minの800℃フラッシュ昇温と3 hの水素雰囲気中での加熱を交互に3度行うことにより準清浄化した。ここで準清浄化と呼ぶのは、この方法では表面のCやOを完全には除去しえないからである⁸⁾。

2. 4 TDSの解析

TDSスペクトルの解析は、一定昇温速度の場合の古典的なRedheadの方法に従って行った⁹⁾。表面からの吸着子の脱離速度 $N(t)$ の式としてPolanyi-Wignerの式を採用する。この速度式は吸着子間の相互作用がない場合に正しい⁹⁾。表面温度 T_s は、室温を T_0 とすると $T_s = T_0 + \beta t$ で表わせる。速度式において時間 t から T_0 へ変換したのが次式である。

$$N(T_s) = - \frac{dn}{dT_s} = \frac{\nu_x n^x}{\beta} \exp \left[- \frac{E_{ac}}{k T_s} \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 x は脱離反応の次数、 ν_x は前指数因子、 E_{ac} は脱離の活性化エネルギー、 k はボルツマン定数である。 $T_s = T_m$ の時に脱離速度が最大であるとして、 $dN/dT_s = 0$ であるから(1)より以下の関係が得られる。

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \ln \left[\frac{E_{ac}}{k \nu_1} \right] + \frac{E_{ac}}{k T_m} \dots\dots (2)$$

$(x = 1 \text{ の時})$

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \ln \left[\frac{E_{ac}}{k n_0 \nu_2} \right] + \frac{E_{ac}}{k T_m} \dots\dots (3)$$

$(x = 2 \text{ の時})$

または

$$2 \ln T_m + \ln n_0 = \ln \left[\frac{E_{ac} \beta}{k \nu_2} \right] + \frac{E_{ac}}{k T_m} \dots\dots\dots (4)$$

一次脱離反応では、ピーク温度 T_m は初期吸着量 n_0 に無関係であることがわかる。また、二次反応では T_m は n_0

Fig. 2 Thermal desorption spectra of H_2 ($m/e=2$) from Ti film. Heating rate is 2℃/s

Fig. 3 Thermal desorption spectra of H_2O ($m/e=18$), $CO + N_2 + C_2H_4$ ($m/e=28$), O_2 ($m/e=32$) and CO_2 ($m/e=44$) from Ti film as deposited. Heating rate is 2℃/s.

の関数であり、 n_0 を増加させると T_m は低温側へシフトすることがわかる。左辺と $1/T_m$ のプロットから E_{ac} 、 ν_x が求められる。

3. 結果および考察

3. 1 初期表面からのガス放出特性

図2は初期表面での測定第1～5回目までの H_2 (質量電荷比 $m/e=2$)のTDSスペクトルである。また H_2 以外の脱離ガスの測定1回目TDSスペクトルを図3に示す。初期表面からのガス脱離量は H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、炭化水素系の順で少なくなる。中でも H_2 が他の脱離ガスに比べて分圧強度で一桁程度大きいことは注目値する。

3. 1. 1 H_2 ガスの脱離

測定1回目の初期表面からの脱離が最も大きい H_2 は、500℃付近に極大をもつ。また測定1回目と2回目以降のスペクトルに相違が見られた。これは図2の測定第2回目以降のTDSスペクトルに存在するピークの半値幅が第1回目のその約2倍であることや、ピーク温度が500℃から460℃程度に大きく降下していることから明らかである。八谷ら¹⁰⁾は H_2 とHe混合ガス雰囲気中でTiを蒸発させて得た粒子の結晶構造を調べている。それに

よると67Pa以下の H_2 ガス分圧で作製した粒子は α -Tiと TiH_2 の2相構造が観察され、この粒子は400℃、1minの加熱により TiH_2 から α -Tiに変態する。この TiH_2 の熱分解から H_2 の脱離が生ずると報告している。本実験で観察されたTDS測定1回目の H_2 スペクトルに見られる500℃付近のピークは TiH_2 粒子の熱分解に関する考察と同様に説明されるだろう。即ちTi薄膜の成膜時にはTiが残留ガスの H_2 と反応して膜中に一部水素化物を形成する。また、大気開放の際には大気中の H_2 、 H_2O 、 O_2 が清浄な薄膜と反応して水素化物及び水和酸化物を形成する。これらの化合物のうち昇温に伴い水素化物が熱分解して H_2 を脱離する。Ti表面に吸着した H_2 のTDSスペクトルの特徴として、ブロードなピークであることや H_2 ガスドース量の増加とともにピーク温度が低温側にシフトし、そのとき脱離の反応次数が1.5次であることが指摘されている¹¹⁾。第2回以降のTDSスペクトルにみられるピークは、測定室内の主たる残留ガスの H_2 がTDS測定の合間に薄膜表面に吸着する、いわゆるゲッター効果が起こり、昇温の際に脱離すると思われる。これは第1回TDSのときのような水素化物粒子の熱分解とは異なる。第2回以降のTDSスペクトルでは、測定回数が増すにつれてピーク強度が減少する。これは脱離のさいに H_2 が排気され雰囲気中の H_2 が減少するためと思われる。その時ピーク温度が高温側にシフトすることは H_2 がTi薄膜表面に解離吸着していることを意味する。この系の脱離の反応次数を2次反応と仮定した時の脱離の活性化エネルギー E_a は1.52eVである。

3. 1. 2 H_2 ガス以外の脱離

初期表面第1回TDSにおける H_2 以外の主な脱離ガス(図3)は、 H_2O 、CO、 CO_2 である。また多少の炭化水素系の脱離も見られる。 H_2O は170℃と430℃にピークを持つ。一般に清浄なTiは、 H_2O に対し活性であり、吸着した H_2O は反応して酸化物を形成し水素を放出する。この酸化物が170℃の温度で水素により還元されるとは考えにくい。つまり低温側のピークは、 H_2O が分子状態で薄膜表面に吸着し1次反応で脱離したものと思われる。また高温側のピークは水和酸化物の熱分解によると考えられる。CO、 CO_2 の主ピークも430℃付近に存在する。この脱離は薄膜表面に形成した水和酸化物と、汚れである油など炭化水素系の高分子の熱分解によりできたCとが反応したものである。この一部は低次の炭化水素分子として脱離する³⁾。

3. 1. 3 基板表面のTDS

図4に電解研磨した SUS 304ステンレス鋼のTDS結果を示す。測定条件はTi薄膜の時と同様である。図3の各種脱離ガスのスペクトルをそれぞれ比較すると、室温から430℃付近までの温度範囲には相関関係がみられる。特に H_2O については顕著である。このことから430

Fig. 4 Thermal desorption spectra of H_2 ($m/e=2$), H_2O ($m/e=18$), $CO+N_2+C_2H_4$ ($m/e=28$) and CO_2 ($m/e=44$) from SUS 304 SS as deposited. Heating rate is 2 °C/s.

Fig. 5 Thermal desorption spectra of O_2 ($m/e=32$) from Ti film after O_2 doses (4.5~45 L). Heating rate is 15°C/s.

℃付近の温度範囲で起こる脱離は、表面の持つ固有の性質に関係なく発生する、いわゆる“汚れ”の脱離であることがわかる。430℃以上でCOの脱離が増大するのは表面酸化物がバルクから拡散してくる炭素により還元されることによる。

3. 2 O_2 吸着の効果

多くの場合、金属内部への酸化の進行は、単分子層の飽和吸着(被覆率 $\theta \geq 1$)後の遅い吸着に伴って生ずると考えられている。しかし、Ti薄膜の場合には $\theta < 1$ で既に酸化が生じており、形成される酸化物の結晶構造はNaCl型構造の TiO 結晶となることが知られている¹²⁾。

図5はTi薄膜表面を準清浄化した後、 O_2 を4.5, 9, 45Lドースしたときの O_2 ($m/e=32$)のTDSスペクトルである。 O_2 ドース量の増加とともにピーク強度は増大するがその脱離量は少ない。図6に O_2 をドースした時の H_2 ($m/e=2$)、図7には H_2O ($m/e=18$)のTDSスペクトルを示す。 H_2O のスペクトルのピーク強度は O_2 ドース量の増加とともに大きくなる。このピーク変化に

Fig. 6 Thermal desorption spectra of H_2 ($m/e=2$) from Ti film after O_2 doses (4.5~45 L). Heating rate is $5^\circ C/s$.

Fig. 7 Thermal desorption spectra of H_2O ($m/e=18$) from Ti film after O_2 doses (4.5~45 L). Heating rate is $5^\circ C/s$.

対してゲッター効果により吸着したと思われる H_2 スペクトルの高温側のピーク強度が減少し、新しく低温側にピークが現れる。このことから O_2 ドースにより Ti 薄膜の酸化が進行し、ドース前にゲッターされた水素の置換脱離が起こると思われる。低温側のピークは酸化物に吸着した H_2 が脱離したものと考えられる。 O_2 の脱離ピーク温度も H_2 ピークと同様に低温に存在することから、金属 Ti 表面ではなく酸化物表面から脱離したものと考えられる。

4. 結 論

Ti 薄膜表面に対するガスの吸着・脱離反応状態を明らかにすることを目的として、Ti 薄膜を成膜後、大気開放した未加熱状態の初期表面および表面準清浄化後に

O_2 ガスを吸着させた表面の昇温脱離分析を TDS 法を用いて調べた。薄膜表面の初期第 1 回目 TDS と 2 回目以降との間で明らかに異なった挙動が観察された。 H_2 ガスのスペクトルについて、この相違は前者は薄膜に形成された水素化物の熱分解によるものであり、後者は薄膜の表面近傍に真空容器中に残留している H_2 ガスが脱離吸着（ゲッター作用）し、加熱により会合反応を経て脱離するものである。他のガス（ H_2O , CO , CO_2 , 炭化水素系）では、第 1 回 TDS では表面の汚染を原因とする脱離が存在する。準清浄化後、 O_2 を吸着させた TDS では、 O_2 吸着量の増加に伴い H_2 の脱離量は減少する。これはゲッター作用が金属 Ti 表面では発生するが、酸化物表面では起こらないことを示している。同時に酸化物に吸着した H_2 の脱離が見られた。

謝 辞

成膜作製に協力して頂いた日本真空技術㈱の渡辺一弘氏に感謝いたします。

(1988-12-21 受理)

本論文中的非 SI 単位の SI 単位による換算表

量	単位記号	SI 単位による値
時 間	min	1 min = 60s
時 間	h	1 h = 3.6×10^2 s
露 出	L	1 L = 1.33×10^{-4} Pa · s
エネルギー	eV	1 eV = 1.60219×10^{-19} J

文 献

- 1) 例えば、石川雄一；極高真空技術調査会報告書（材料科学技術振興財団，1987）
- 2) S. Komiya, N. Umez, and C. Hayashi; *Thin Solid Films*, **63**, 341 (1979)
- 3) 藤田大介，本間慎一；真空，**30**, 458 (1987)
- 4) 藤田大介，本間慎一，田中 信，佐藤敏彦；真空，**31**, 525 (1988)
- 5) G. Messer and N. Treitz; in Proceedings of the 7th Int. Vacuum Cong. and 3rd Int. Conf. on Solid Surface, p. 223 (Berger and Shne, Vienna, 1977)
- 6) P. A. Redhead; *Vacuum*, **12**, 203 (1962)
- 7) 田中彰博，藤田大介，本間慎一；真空，**28**, 296 (1985)
- 8) M. H. Achard, R. Calder and A. Mathewson; *Vacuum*, **29**, 53 (1979)
- 9) K. Nagai; *Surface Sci.*, **176**, 193 (1986)
- 10) 八谷繁樹；日本結晶学会誌，**29**, 311 (1987)
- 11) J. A. Schwarz, R. S. Polizzotti and J. J. Burton; *Surface Sci.*, **67**, 10 (1977)
- 12) 林 伸行；真空，**24**, 3 (1981)