無酸素パラジウム/チタンを用いた新しい非蒸発型ゲッターコーティングの開発, 放射光 X 線光電子分光による表面分析, 残留ガス分析, 排気速度評価

宮澤徹也¹・栗原真志²・大野真也²・橋本綾子^{3,4}・中山泰生⁵

小澤健一⁶・菊地貴司⁷・間瀬一彦^{1,7,*}

¹ 総合研究大学院大学物質構造科学専攻 ☎ 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

² 横浜国立大学大学院工学府物理情報工学専攻 ☎ 240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

³ 物質・材料研究機構 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

⁴ 筑波大学大学院数理物質科学研究科 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

⁵ 東京理科大学理工学部先端化学科 ☎ 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

⁶ 東京工業大学理学院化学系 ☎ 152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

⁷ 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

(2019 年 5 月 17 日受付; 2019 年 7 月 16 日掲載決定)

Development of a New Nonevaporable Getter Coating Using Oxygen-Free Palladium/Titanium, Surface Analysis by Synchrotron Radiation X-ray Photoelectron Spectroscopy, Residual Gas Analysis, and Evaluation of Pumping Speeds

Tetsuya MIYAZAWA¹, Masashi KURIHARA², Shinya OHNO², Ayako HASHIMOTO^{3,4},
Yasuo NAKAYAMA⁵, Kenichi OZAWA⁶, Takashi KIKUCHI⁷ and Kazuhiko MASE^{1,7,*}

¹Department of Materials Structure Science, SOKENDAI, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

²Graduate School of Engineering, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

³National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

⁴Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

⁵Department of Pure and Applied Chemistry, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda 278-8510, Japan

⁶Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro 152-8551, Japan

⁷Institute of Materials Structure Science, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

(Received May 17, 2019 ; Accepted July 16, 2019)

We have developed a novel nonevaporable getter named oxygen-free Pd/Ti. After activation at 133°C, oxygen-free Pd/Ti evacuates H₂ and CO. Its pumping speeds do not decrease even after repeated cycles of activation and exposure to the air. Surface analysis by synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy showed that the carbon contamination decreased to an extent on heating in UHV, but decreased considerably on heating under an O₂ pressure. The partial pressures of H₂, CO, H₂O, and CH₄ in an oxygen-free-Pd/Ti coated chamber reduced to some degree after baking in UHV, but reduced remarkably after baking under an O₂ pressure (O₂ baking). Catalytic chemical reactions which remove carbon and hydrogen adsorbed on Pd surfaces appear to be responsible for the reduction of the partial pressures of H₂, CO, H₂O, and CH₄. The pumping speeds of the oxygen-free Pd/Ti coated chamber for H₂ and CO improved remarkably after O₂ baking.

KEYWORDS : nonevaporable getter, oxygen-free Pd/Ti, SR-XPS, residual gas analysis, pumping speed measurement

* E-mail : mase@post.kek.jp

1. はじめに

二酸化炭素の排出削減と製造業の国際的競争力の維持を両立するために、省エネルギー機器の開発は極めて重要である。真空ポンプは半導体、太陽電池、液晶ディスプレイ、有機 EL 素子、機能性薄膜等の製造装置に広く使われているため、真空ポンプを従来よりも省エネルギー化し、真空排気に要する時間を短縮できれば、産業界への貢献は極めて大きい。我々は真空ポンプの一層の省エネルギー化と排気時間の短縮を実現するために、非蒸発型ゲッター (nonevaporable getter, NEG) に着目した。NEG は、真空中で加熱すると蒸発せずに反応性が高い表面が生成し、 H_2 、 CO などの真空中の残留ガスを排気する性質を持つ金属材料であり、代表的な NEG は、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、 $ZrVFe$ 合金である^{1,2)}。NEG を M で表すと、

といった化学反応により、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2 などの残留ガスを排気する。ただし、希ガス、メタンなど不活性な気体は排気できない。大気に曝されると NEG の表面が酸化して排気性能が失われる。この NEG を真空中で加熱すると表面酸素がバルクに拡散して、残留ガス排気能力が回復する。この工程を活性化と呼ぶ。NEG を利用した真空ポンプが NEG ポンプであり、オイルフリー、活性な気体に対して大きな排気速度を持つ、無振動、無騒音、軽量、活性化時以外では電力を使わないといった利点を持つため、超高真空維持用の真空ポンプとして広く使われている。

NEG コーティングは、真空容器の内面に NEG を成膜する表面処理法である^{3,4)}。真空容器をベーキングすると NEG が活性化して、真空容器内面からの脱ガスを抑制するとともに、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2 などの残留ガスを排気する^{3,4)}。ベーキングは、通常 200°C 以下で行われるので、活性化温度が 200°C 以下の NEG が必要である。欧州原子核研究機構 (CERN) の C. Benvenuti らは大型ハドロンコライダー (LHC) の真空排気のために、 $180\sim 200^\circ\text{C}$ で活性化する $TiZrV$ 合金をマグネトロンスパッタリング法で真空容器の内面にコーティングする技術を開発した^{3,4)}。 $TiZrV$ コーティングは LHC で素晴らしい成功を収め、現在では世界中の加速器施設で使われている。しかしながら、活性化において表面酸素を

$TiZrV$ の固体中に拡散させる必要があるため、 180°C 以上の高い活性化温度が必要である。また、大気導入と活性化を繰り返すと排気性能が低下する、マグネトロンスパッタ法でコーティングするため熟練技術者と大規模な設備が必要である、などの課題がある。

我々は汎用超高真空装置でも使用できる NEG コーティングの実現を目指して、 133°C 程度の活性化で残留 H_2 と CO を排気し、大気導入と活性化を繰り返しても排気速度が低下しない無酸素パラジウム/チタン (Pd/Ti) コーティングを開発した^{5~11)}。本稿では無酸素 Pd/Ti コーティングの詳細といくつかの応用例、炭素汚染除去による排気性能の向上について紹介する。

2. 無酸素 Pd/Ti コーティング

無酸素 Pd/Ti コーティングは、Fig. 1 に示すように真空チェンバーの内面に超高真空中で厚さ $10\text{ nm}\sim 1000\text{ nm}$ の無酸素チタンを成膜したのち、超高真空中で厚さ $4\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ のパラジウムで覆う方法である。

無酸素 Pd/Ti が残留 H_2 と CO を排気するメカニズムを Fig. 2 に示す。水素が Pd の表面に吸着するエネルギーは -0.53 eV 、 Pd のバルクに吸着するエネルギーは -0.1 eV であり、 Ti の表面に吸着するエネルギーは -0.92 eV 、 Ti のバルクに吸着するエネルギーは -0.47 eV である¹²⁾。このため、室温において H は Ti 膜中に吸

Fig. 1. (color online). Schematic of oxygen-free Pd/Ti coating procedure. Reproduced from Ref. 8 with the permission of AIP Publishing.

Fig. 2. (color online). Schematic of the activation and pumping mechanisms of oxygen-free Pd/Ti thin film. Reproduced from Ref. 9, with the permission of AIP Publishing.

Fig. 3. (color online). Annular dark-field STEM image of cross section of oxygen-free Pd/Ti film. Reproduced from Ref. 7, with the permission of AIP Publishing.

蔵されている。無酸素 Pd/Ti コートした真空容器を 133℃ で 12 時間程度ベーキングすると Ti 膜中に吸蔵されていた水素原子 (H) は Pd 層を通して Pd 表面に拡散し、水素分子 (H_2) として会合脱離する。また、表面に分子状で化学吸着していた一酸化炭素 (CO) も脱離する。室温に戻すと、真空中の残存 H_2 は Pd 表面で解離吸着して H となり、Pd 表面から Pd 層を拡散して Ti 層に吸蔵される。また、残存 CO は Pd 表面に化学吸着される。Fig. 2 に示す通り、Ti を Pd が覆っているため Ti は酸化しない。このため大気導入と活性化を繰り返しても原理的に H_2 と CO に対する排気速度は低下しない。ただし、室温で Pd に吸着しない N_2 , CO_2 , H_2O , CH_4 , Ar などの残留ガスは排気しない。

H_2 が Pd 表面で解離吸着して Pd 中に拡散することは広く知られており¹³⁾, CO が室温において Pd 表面に分子状で化学吸着することもよく知られている¹⁴⁾。このため、NEG を Pd で覆うことにより、大気導入と活性化を繰り返しても H_2 に対する排気速度が低下しない NEG を製作するというアイデア自体は 1990 年代から提出されている^{15, 16)}。しかしながら実際に NEG として機能した Pd/NEG の報告例はなかった。我々は Pd/NEG の界面に存在する酸化物が H の NEG への吸蔵を妨げている¹⁷⁾と考え、Pd/Ti 中の酸素濃度を 0.05% 以下にする製法を確立することによって 133℃ という低い活性化温度を実現し、「無酸素 Pd/Ti コーティング」と名づけた⁷⁾。

活性化前の無酸素 Pd/Ti の断面の環状暗視野走査型透過電子顕微鏡像を Fig. 3 に、表面の走査型電子顕微鏡像を Fig. 4 に、界面の透過型電子顕微鏡像を Fig. 5 にそれぞれ示す⁷⁾。Ti 膜と Pd 膜の厚みはほぼ均一であり、Ti 膜は Pd 膜で完全に覆われていた。Ti 膜は柱状構造を取っていて、そのために Pd/Ti 界面はやや不明瞭で、Pd 表面には数十から数百 nm の凹凸が生じていた。また、Pd と Ti は結晶状であった。

Fig. 4. (color online). SEM image of surface of oxygen-free Pd/Ti film. Reproduced from Ref. 7, with the permission of AIP Publishing.

Fig. 5. (color online). TEM image of interface between Ti and Pd films of oxygen-free Pd/Ti. The interface is shown by a dotted line. Reproduced from Ref. 7, with the permission of AIP Publishing.

3. ベローズへの無酸素 Pd/Ti コーティング

無酸素 Pd/Ti が NEG として機能するかどうか検証するために、内面に無酸素 Pd/Ti を成膜した ICF70 成形ベローズを用いて Fig. 6 に示すような真空システムを構築した。本真空システムを 133℃ で 12 時間、176℃ で 3.5 時間、そして 200℃ で 3.5 時間ベーキングし、12 時間後にオールメタルバルブを閉めて封じきりにしたときの圧力曲線を Fig. 7 に示す。オールメタルバルブを閉めても真空システム内の圧力は、それぞれ 4.6×10^{-6} Pa, 1.7×10^{-7} Pa, および 6.1×10^{-8} Pa の値でほぼ一定になった。一方、何もコーティングしていない成形ベローズの場合

Fig. 6. (color online). Schematic of apparatus used to measure pressure curves of oxygen-free-Pd/Ti-coated bellows. Reproduced from Ref. 7, with the permission of AIP Publishing.

Fig. 7. (color online). Pressure curves of uncoated bellows and oxygen-free-Pd/Ti-coated bellows. Reproduced from Ref. 7, with the permission of AIP Publishing.

は 150°C , 12 時間ベーキングしてオールメタルバルブを閉じると, 50 分で 4.1×10^{-2} Pa まで悪化した。以上の結果は, 無酸素 Pd/Ti が $133 \sim 176^\circ\text{C}$ の加熱で活性化して NEG として機能することを示している。

4. 無酸素 Pd/Ti 表面の炭素汚染除去

無酸素 Pd/Ti 表面が炭素で汚染されると H_2 の解離吸着, CO の分子状吸着が妨げられるので, 排気性能が低下すると考えられる。そこで, 我々は無酸素 Pd/Ti 表面の炭素汚染を簡便に除去するために酸素ベーキング法を開発した。

Fig. 8. (color online). Wide-scan XPS spectra of the unheated, UHV-heated, and O_2 -heated oxygen-free Pd/Ti samples. Reproduced from Ref. 11, with the permission of AIP Publishing.

Fig. 9. (color online). Measured, fitted, and deconvoluted peaks of C 1s. Reproduced from Ref. 11, with the permission of AIP Publishing.

8 mm $\times$ 8 mm $\times$ 1 mm の SUS304L 基板上に無酸素 Pd (50 nm)/Ti (1.3 μm) を成膜し, 何も処理していない場合, 超高真空中において 150°C で 3 時間加熱した場合 (UHV 加熱), 1.3×10^{-4} Pa の酸素雰囲気下において 150°C で 3 時間加熱した場合 (酸素) について測定した放射光 X 線光電子スペクトル (SR-XPS) を **Fig. 8** に示す。何も処理していない場合は強い C 1s ピークが観測されたのに対し, UHV 加熱した場合は C 1s ピーク強度が減少し, 酸素加熱した場合は C 1s ピーク強度がさらに減少した。Pd 3d_{5/2} ピーク, C 1s ピークを高エネルギー分解測定し, ピーク分離した結果を **Fig. 9** に示す。本結果から, 炭素汚染の主成分はグラフェンあるいはグラファイトであること, 何も処理していない場合のグラフェンあるいはグラファイトの被覆率は 0.9 モノレイヤー (ML) であるのに対し, UHV 加熱, 酸素加熱を

Fig. 10. (color online). Schematics of the apparatus for measuring the total and partial pressures in the coated chamber before, during, and after UHV or O₂ baking. Reproduced from Ref. 11, with the permission of AIP Publishing.

Fig. 11. (color online). Partial-pressure measurements in the oxygen-free Pd/Ti coated chamber during (a) UHV or (b) O₂ baking. Five minutes after starting RP, the TMP was started, and the QMS was started about 13 minutes later. The time when pressure measurements commenced is taken as the origin of the time axis. The dominant gas species are indicated in parentheses. Reproduced from Ref. 11, with the permission of AIP Publishing.

行った場合のグラフェンあるいはグラファイトの被覆率はそれぞれ 0.3 ML, 0.04 ML であった。

次にどのような化学反応で炭素汚染が除去されたかを解明するために、無酸素 Pd/Ti を成膜した内径 147 mm, 深さ 236 mm のチェンバーに質量分析器を組み込んだ真空システムを組み (Fig. 10), 超高真空中において 150°C で 3 時間ベーキングした場合 (UHV ベーキング), 1×10^{-4} Pa の酸素雰囲気下において 150°C で 3 時間ベーキングした場合 (酸素ベーキング) について, 全圧曲線, 分圧曲線を測定した (Fig. 11)。UHV ベーキング中は H₂O, CO, CO₂, H₂ の分圧が高いことから,

といった Pd 触媒反応により表面炭素が除去されている

Fig. 12. (color online). Measured pumping speeds of the oxygen-free Pd/Ti coated chamber for H₂ or CO after UHV or O₂ baking at 150°C for 12 hours. Reproduced from Ref. 11, with the permission of AIP Publishing.

と考えられる。一方, 酸素ベーキング中は O₂, CO, CO₂ の分圧が高いことから,

といった Pd 触媒反応により表面炭素が除去されていると考えられる。また, 酸素ベーキング中は H₂O の分圧が高いことから,

といった Pd 触媒反応により表面水素も除去されていると考えられる。

酸素ベーキング後は H₂, CO, H₂O, CH₄ の分圧が大きく減少した。この結果は無酸素 Pd/Ti が H₂, CO を排気しているだけでなく, H₂, CO, H₂O, CH₄ のガス放出も抑制していることを示唆している。H₂, CO, H₂O, CH₄ は表面に吸着した H, C, O から生成すると考えられることから, 式 (1)~(5) の Pd 触媒反応により Pd 表面に吸着した C, H が除去された結果 H₂, CO, H₂O, CH₄ のガス放出が大きく減少したと考えられる¹¹⁾。

オリフィス法¹⁸⁾で測定した無酸素 Pd/Ti を成膜した内径 147 mm, 深さ 236 mm のチェンバーの H₂, CO に対する排気速度を Fig. 12 に示す。酸素ベーキングした場合の H₂ に対する初期排気速度は UHV ベーキングした場合の 1.9 倍, 酸素ベーキングした場合の CO の初期排気速度は UHV ベーキングした場合の 1.3 倍に改善された。この結果は, 酸素ベーキングが無酸素 Pd/Ti の排気速度向上に大きく貢献することを示している。

5. おわりに

我々が開発した無酸素 Pd/Ti コーティングを施した真

空容器は、133℃ のベーキングで残留 H₂ と CO を排気し、大気導入と活性化を繰り返しても排気速度が低下しないという優れた NEG の特性と、Pd の触媒反応を利用して表面 C、表面 H を除去することにより H₂、CO、H₂O、CH₄ の脱ガスを抑制するという特性を併せ持つ。表面が不燃性の Pd で覆われているため発火性はなく、Pd と Ti は生体適合性が高いので安全性に関してもまったく問題はない。ステンレスと Ti 薄膜、Ti 薄膜と Pd 薄膜は強固に結合しているため、剥離しにくい。また、超高真空での Ti と Pd の昇華を利用しているので、コーティング装置の製造コストが低い、ランニングコストが低い、熟練技術者を要しないという利点もある。また、放射光 XPS による研究から無酸素 Pd/Ti は 260℃ まで熱的に安定であることがわかっている⁸⁾。

無酸素 Pd/Ti コーティングはすでに実用段階にあり、本研究成果に基づいて (有) パロックインターナショナルと入江工研 (株) が無酸素 Pd/Ti を利用した ICF ゼロレンガス NEG ポンプの製造販売を開始している。本解説記事が無酸素 Pd/Ti コーティングの一層の発展と普及に貢献し、最終的に真空関連産業における二酸化炭素の排出削減と国際的競争力の改善に貢献することを願っている。

謝 辞

本研究の一部は、科研費基盤研究 C (JP17K05067)、平成 29 年度地域産学バリュープログラム (VP29117940903)、TIA かけはし (TK17-013, TK18-014)、the Global Research Center for Environment and Energy based on Nanomaterials Science (GREEN)、入江工研 (株) との共同研究 (17C118, 18C220)、(株) 大阪真空機器製作所との共同研究 (17C106)、平成 30 年度田中貴金属記念財団貴金属に関わる研究助成金奨励賞による支援を受けました。SR-XPS 測定は PF-PAC 2016T002、2017PF-23 課題のもとに KEK-PF の BL-13B にて行いました。また、本研究の一部は夏井祐人氏、寺島矢氏、加藤博雄教授 (弘前大)、狩野悠氏 (東京理科大)、山中操氏 (NIMS)、加藤良浩氏 (入江工研 (株))、伊賀敏治氏 ((株) 大阪真空機器製作所) との共同研究です。また、本研究を遂行するにあたり、飛嶋健佑氏 (弘前大)、岡田朋大氏、高橋秀茂氏、堀水滉介氏、松本益明准教授 (東京学芸大)、福谷克之教授、Markus Wilde 准教授 (東大)、西口宏氏、風間恵以子氏 (パロックインターナショナル)、入江則裕氏、館良介氏、岡田みゆき氏、源浩氏、西岡勝志氏、青

木一成氏 (入江工研 (株))、杉本繁司氏、井口昌司氏、小山高広氏 ((株) 大阪真空機器製作所)、糟谷圭吾氏 ((株) 日立製作所)、小瀬洋一氏、荒井紀明氏、金田実氏、佐藤俊輔氏 ((株) 日立ハイテクノロジーズ)、谷本育律准教授 (KEK 加速器)、豊島章雄氏、田中宏和氏 (KEK 物構研) に多大な支援をいただきました。感謝いたします。

文 献

- 1) C. Boffito, B. Ferrario, P. della Porta and L. Rosai : *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 1117 (1981).
- 2) H.C. Hseuh and C. Lanni : *J. Vac. Sci. Technol., A* **1**, 1283 (1983).
- 3) C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Escudeiro Santana, T. Hedley, A. Mongelluzzo, V. Ruzinov and I. Wevers : *Vacuum* **60**, 57 (2001).
- 4) C. Benvenuti, P. Chiggiato, A. Mongelluzzo, A. Prodromides, V. Ruzinov, C. Scheuerlein, M. Taborelli and F. Lévy : *J. Vac. Sci. Technol., A* **19**, 2925 (2001).
- 5) K. Mase and T. Kikuchi : Japan Patent applied, 2016-230510 (28 November 2016).
- 6) T. Miyazawa, K. Tobishima, H. Kato, M. Kurihara, S. Ohno, T. Kikuchi and K. Mase : *Vac. Surf. Sci.* **61**, 227 (2018).
- 7) T. Miyazawa, M. Kurihara, S. Ohno, N. Terashima, Y. Natsui, H. Kato, Y. Kato, A. Hashimoto, T. Kikuchi and K. Mase : *J. Vac. Sci. Technol., A* **36**, 051601 (2018).
- 8) T. Miyazawa, M. Kurihara, S. Ohno, T. Kikuchi and K. Mase : *AIP Conf. Proc.* **2054**, 060045 (2019).
- 9) T. Kikuchi, T. Miyazawa, H. Nishiguchi and K. Mase : *AIP Conf. Proc.* **2054**, 060046 (2019).
- 10) T. Miyazawa, A. Hashimoto, M. Yamanaka, T. Kikuchi and K. Mase : MEDSI2018 proceedings (2018).
- 11) T. Miyazawa, Y. Kano, Y. Nakayama, K. Ozawa, T. Iga, M. Yamanaka, A. Hashimoto, T. Kikuchi and K. Mase : *J. Vac. Sci. Technol., A* **37**, 021601 (2019).
- 12) M. Wilde and K. Fukutani : *Phys. Rev. B* **78**, 115411 (2008).
- 13) S. Ohno, M. Wilde and K. Fukutani : *J. Chem. Phys.* **140**, 134705 (2014).
- 14) X. Guo and J.T. Yates, Jr. : *J. Chem. Phys.* **90**, 6761 (1989).
- 15) Y. Tsuji and K. Takeuchi : Japan Patent 1996-283929 (29 October 1996).
- 16) C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, Y. L'Aminot and V. Ruzinov : *Vacuum* **73**, 139 (2004).
- 17) E. Hadjixenophontos, L. Michalek, M. Roussel, M. Hirscher and G. Schmitz : *Appl. Surf. Sci.* **441**, 324 (2018).
- 18) M.H. Hablani : *J. Vac. Sci. Technol., A* **5**, 2552 (1987).