

## 無酸素銀/パラジウム/チタン(Ag/Pd/Ti)非蒸発型ゲッター(NEG) コーティングの性能評価

### EVALUATION OF OXYGEN-FREE SILVER/PALLADIUM/TITANIUM (AG/PD/TI) NONEVAPORABLE GETTER (NEG) COATING

増田裕介<sup>A)</sup>, 小野真聖<sup>B)</sup>, 佐藤裕太<sup>C)</sup>, 中山泰生<sup>A)</sup>, 吉岡和夫<sup>B)</sup>, 吉川一朗<sup>B)</sup>, 大野真也<sup>C)</sup>,  
菊地貴司<sup>#, D)</sup>, 間瀬一彦<sup>D, E)</sup>

Yusuke Masuda<sup>A)</sup>, Masato Ono<sup>B)</sup>, Yuta Sato<sup>C)</sup>, Yasuo Nakayama<sup>A)</sup>, Kazuo Yoshioka<sup>B)</sup>, Ichiro Yoshikawa<sup>B)</sup>,  
Shinya Ohno<sup>C)</sup>, Takashi Kikuchi<sup>#, D)</sup>, Kazuhiko Mase<sup>D, E)</sup>

<sup>A)</sup> Tokyo University of Science

<sup>B)</sup> The University of Tokyo

<sup>C)</sup> Yokohama National University

<sup>D)</sup> KEK-IMSS

<sup>E)</sup> SOKENDAI

#### Abstract

Nonevaporable getter (NEG) pumps are widely used for maintaining a clean ultra-high vacuum (UHV) of  $1 \times 10^{-7}$  Pa or less because of their high pumping speeds for  $H_2$  and active gases in the UHV region. Recently, we have developed a novel NEG consisting of an oxygen-free thin film of Ti covered with a thin film of Pd (oxygen-free Pd/Ti) with an activation temperature of 133 °C [T. Miyazawa *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **36**, 051601 (2018)]. After activation by baking at 150 °C for 6 hours, a NEG pump using oxygen-free Pd/Ti evacuates  $H_2$  and CO efficiently at room temperature, and its pumping speeds for  $H_2$  and CO do not decrease even after repeated cycles of activation and exposure to the air [T. Kikuchi *et al.*, AIP Conf. Proc. **2054**, 060046 (2019)]. In the present paper we report on evaluation of a vacuum vessel coated with oxygen-free silver/palladium/titanium (oxygen-free Ag/Pd/Ti) by partial pressure measurements using a quadrupole mass spectrometer. After activation by baking at 150 °C for 3 hours, the partial pressure of CO was suppressed in comparison with the case of an oxygen-free Pd/Ti coated vessel. The partial pressures of  $H_2$  and  $H_2O$ , however, were increased in comparison with the case of an oxygen-free Pd/Ti coated vessel.

#### 1. はじめに

非蒸発型ゲッター (nonevaporable getter, NEG) は超高真空中で加熱して室温に戻すと  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ , CO,  $CO_2$  などの残留ガスを排気する機能性金属材料である。NEG を利用した真空ポンプを NEG ポンプと呼ぶ[1, 2]。NEG ポンプは、超高真空領域において  $H_2$  などの残留ガスに対する排気速度が大きいため、 $1 \times 10^{-7}$  Pa 以下の到達圧力を必要とする加速器において広く使用されている。市販の NEG ポンプでは、ZrAl 合金(活性化温度約 740°C)[3]、ZrVFe 合金(活性化温度約 450°C)[1, 2, 4-7]、Zr でコートした ZrVFe 合金(活性化温度約 450°C)[2]が使われている。

NEG を真空容器内面に蒸着する技術を NEG コーティングと呼ぶ[8, 9]。真空容器内面に NEG コーティングを行えばベーキング後に真空容器自体が NEG ポンプとして機能する。ただし、ベーキングは通常 200°C 以下で行われるので 200°C 以下で活性化する NEG が必要である。Ti は代表的な NEG であり、超高真空中で蒸着した清浄 Ti 薄膜は  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , CO,  $CO_2$  などの残留ガスを排気する[10]。この原理を利用した真空ポンプがチタンサブリメーションポンプである[11]。しかしながら、DC マグネトロンスパッター法で作製された Ti 薄膜の活性化温度

は 400°C であるのに対し、DC マグネトロンスパッター法で作製された TiZr 薄膜の活性化温度は 200~250°C であったことから[12-14]、NEG コーティング用の NEG は Ti, Zr を含む合金を中心に研究が進められた。2001 年には C. Benvenuti らにより DC マグネトロンスパッター法で作製された TiZrV 薄膜は 180°C、24 時間のベーキングで活性化することが報告された[15, 16]。TiZrV コーティングは CERN で大成功を収め、現在では世界中の加速器施設で採用されている[17, 18]。また、TiZrHfV 薄膜は 150-160°C、24 時間のベーキングで活性化することが報告され[19]、Zr 薄膜も 160°C のベーキングで活性化することが報告されている[20]。

Ti, Zr を含む合金の NEG コーティングの欠点は活性化と大気導入を繰り返すと表面が酸化して、活性化温度が上昇することである。そこで、DC マグネトロンスパッター法で TiZr あるいは TiZrV を成膜し、さらに Pd を成膜する手法が開発された[21-24]。Pd は室温で  $H_2$  を 2H に解離し、Pd バルク内に吸蔵する性質を持ち[25]、室温で CO を化学吸着するため[26]、Pd/TiZr および Pd/TiZrV は活性化後に、 $H_2$  と CO を排気することが期待される。また、Pd は酸化せず、酸素も透過しないので活性化と大気導入を繰り返しても表面が酸化せず、排気性能も低下しないと期待される。実際に DC マグネトロンスパッター法で作製された Pd/TiZrV は 150°C のベーキン

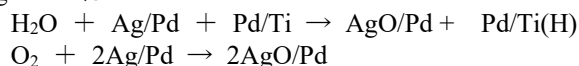
# takashi.kikuchi@kek.jp

グで活性化して H<sub>2</sub> と CO を排気すること、30 回の大気導入と活性化を繰り返しても H<sub>2</sub> に対する排気速度が低下しない[23]。

最近、間瀬、菊地らは 10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup> Pa の超高真空中で昇華法により Ti を成膜し、乾燥窒素で大気圧に戻すと、185°C、6 時間のベーキングで活性化し、残留ガスを排気することを見出した[27, 28]。185°C という活性化温度は、DC マグネトロンスパッター法で製膜された Ti 薄膜の活性化温度 400°C [12-14] よりはるかに低い。このように活性化温度が下がった理由は、超高真空中で昇華法により Ti を成膜したことで Ti 薄膜中の不純物濃度を 0.05% 以下まで低減したこと、無酸素 Ti 表面を大気圧に戻す際に乾燥窒素を使用したこと、の 2 点に由来すると考えられる。そこで、酸化物を含まない 99.96% 以上の高純度銅を無酸素銅と呼ぶことに倣って、本手法で蒸着した Ti を無酸素 Ti と呼ぶことにする。超高真空中での昇華法は DC マグネトロンスパッター法と異なり、希ガスの導入もプラズマ発生も必要なので、酸素濃度の低い NEG の成膜には有利である。一方、Zr のように融点近くでも蒸気圧の低い金属の成膜には適さない。

さらに、間瀬、菊地らは 10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup> Pa の超高真空中での昇華法により Ti を成膜し、Pd を成膜した無酸素 Pd/Ti は、133°C、12 時間のベーキング後に室温に戻すと H<sub>2</sub> と CO を排気する新しい NEG である無酸素 Pd/Ti を開発した[27, 29]。133°C という活性化温度は、DC マグネトロンスパッタリングで製膜された Pd/TiZrV の活性化温度 150°C [23] より低い。また、無酸素 Pd/Ti の H<sub>2</sub> と CO に対する排気速度は、真空排気とベーキング、大気導入のサイクルを 9 回繰り返しても低下しないことが確認された[30]。

このように優れた特長を持つ無酸素 Pd/Ti コーティングであるが、Pd は室温において H<sub>2</sub>O と O<sub>2</sub> に対して不活性であるため、H<sub>2</sub>O と O<sub>2</sub> は排気できない。半導体デバイスの製造工程では、ベーキング後に真空中に僅かに残留する H<sub>2</sub>O や O<sub>2</sub> が半導体素子を酸化して製品の歩留まりを低下させる場合がある。また、電子顕微鏡や、光電子分光装置などの表面分析装置では超高真空中にわずかに残留する H<sub>2</sub>O や O<sub>2</sub> が試料汚染の原因となる場合がある。そこで本研究では、H<sub>2</sub>O や O<sub>2</sub> も排気でき、真空排気とベーキング、大気導入のサイクルを繰り返しても排気速度が低下しない NEG の開発を目指して、無酸素 Pd/Ti をコートしたうえでさらに Ag 微粒子を蒸着した無酸素 Ag/Pd/Ti コーティングに取り組んだ。無酸素 Ag/Pd/Ti は



といった化学反応により H<sub>2</sub>O と O<sub>2</sub> を排気すると期待される。本稿では無酸素 Ag/Pd/Ti を内面に蒸着した真空容器の排気性能を四重極質量分析計を用いて評価したので報告する。

## 2. 実験

2.1 無酸素 Ag/Pd/Ti 薄膜の蒸着真空容器 (Fig. 1a) の内面への無酸素 Ag/Pd/Ti コーティングは以下の手順で行った。まず、蒸着用超高真空装置 (Fig. 1b) に真空容器と Pd/Ti 蒸着源 (Fig. 1c) を設置し、10<sup>-5</sup>~10<sup>-8</sup> Pa の

超高真空中で Ti フィラメントを通電加熱して Ti を蒸着したのち、(2~1)×10<sup>-8</sup> Pa の圧力下で Pd フィラメントを通電加熱し Pd を蒸着させた。次いで、Pd/Ti 蒸着源を Ag 蒸着源 (Fig. 1d) に代えて真空排気、ベーキングを行い、超高真空中で Ag を 0.2 ML 蒸着した。

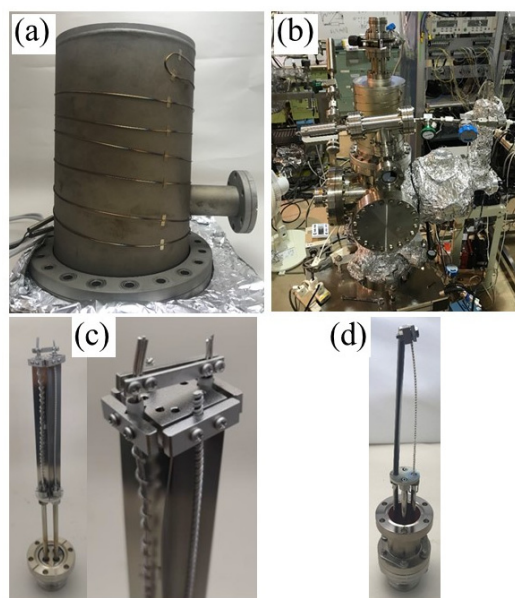


Figure 1: Photograph of (a) vacuum vessel, (b) apparatus for oxygen-free Ag/Pd/Ti deposition, (c) Pd/Ti filaments for Pd/Ti sublimation, and (d) an Ag filament for Ag sublimation.

2.2 無酸素 Ag/Pd/Ti を蒸着した真空容器の分圧測定  
無酸素 Ag/Pd/Ti を内面に蒸着した真空容器の分圧測定は四重極質量分析器 (Pfeiffer Vacuum, Prisma 80、圧力較正は行っていない)、無酸素 Ti 薄膜を内面に蒸着した真空容器、ベントポート (試料ガス導入)、超高真空仕様ゲートバルブ、ターボ分子ポンプ、フォアライントラップ、アイソレイトバルブ、油回転ポンプから構成される超高真空装置を用いて、1) 150°C で 3 時間ベーキングした場合、2) 150°C で 24 時間ベーキングした場合の 2 つの条件について測定した。ベーキング後、室温まで冷却したのち 2.0×10<sup>-8</sup> Pa を下回ったらバルブを閉じて四重極質量分析計による 5 時間の分圧測定を行った。同様の条件で無酸素 Pd/Ti を内面に蒸着した真空容器についても同様の手順で分圧を測定し、結果を比較した。

## 3. 結果

無酸素 Ag/Pd/Ti を内面に蒸着した真空容器と無酸素 Pd/Ti を内面に蒸着した真空容器をそれぞれ 150°C で 3 時間ベーキングした場合の分圧測定の結果を Figs. 2a、2b に示す。5 時間の分圧測定を行った結果、H<sub>2</sub>O の分圧 (—) はそれぞれ 1×10<sup>-8</sup> Pa、3×10<sup>-8</sup> Pa 程度で無酸素 Ag/Pd/Ti の方がやや高かった。この結果は無酸素 Ag/Pd/Ti 薄膜が H<sub>2</sub>O の排気を行なわないことを示唆している。また、H<sub>2</sub> の分圧 (—) も無酸素 Ag/Pd/Ti の方が高かった。一方、CO の分圧 (—) は無酸素 Ag/Pd/Ti の方がやや低かった。以上の結果は無酸素 Pd/Ti 上に蒸着した Ag は H<sub>2</sub> の排気を抑制し、CO の排気を促進する

ことを示唆している。無酸素 Ag/Pd/Ti を内面に蒸着した真空容器と無酸素 Pd/Ti を内面に蒸着した真空容器をそれぞれ 150°C で 24 時間ベーキングした場合の分圧測定の結果を Figs. 3a, 3b に示す。5 時間の分圧測定を行った結果、H<sub>2</sub>O の分圧はどちらの場合も検出限界以下だったため、比較を行うことができなかった。一方、H<sub>2</sub> の分圧 (—) は無酸素 Ag/Pd/Ti の方でのみ検出された。この結果も無酸素 Pd/Ti 上に蒸着した Ag は H<sub>2</sub> の排気を抑制していることを示している。

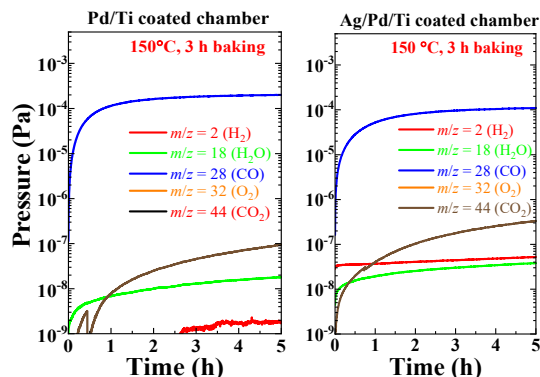


Figure 2: Partial pressure curves of the oxygen-free Pd/Ti coated vessel (left) and the oxygen-free Ag/Pd/Ti coated vessel (right) after baking at 150 °C for 3 hours.

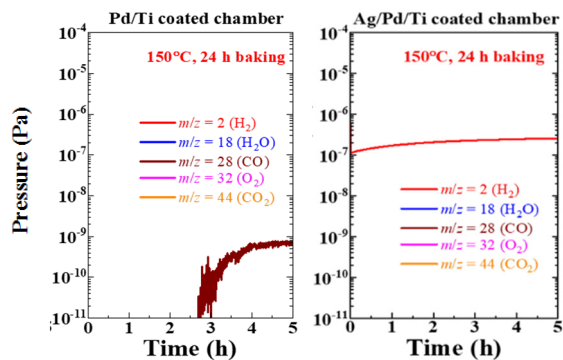


Figure 3: Partial pressure curves of the oxygen-free Pd/Ti coated vessel (left) and the oxygen-free Ag/Pd/Ti coated vessel (right) after baking at 150 °C for 24 hours.

#### 4. まとめ

内面に無酸素 Ag/Pd/Ti を蒸着した真空容器内の分圧測定を行ない、無酸素 Pd/Ti を蒸着した真空容器の場合と比較したが、本研究で行われた蒸着条件とベーキング条件の下では無酸素 Ag/Pd/Ti による H<sub>2</sub>O の排気は確認されなかった。150°C、3 時間ベーキング、150°C、24 時間ベーキングのいずれの場合でも、無酸素 Ag/Pd/Ti コーティングを行った場合の方が H<sub>2</sub> の分圧が大きかった。この結果は、Ag が無酸素 Pd/Ti コーティングの H<sub>2</sub> の排気を妨げていることを示唆している。

H<sub>2</sub>O を排気することが確認されなかった原因として、1) Ag の成膜に問題がある、2) 無酸素 Ag/Pd/Ti が H<sub>2</sub>O を排気するのに必要な活性化条件に達していない、など

の理由が考えられる。今後のこれらの点を明らかにする研究を行う予定である。

#### 謝辞

本研究は、JSPS 科研費 (JP19K05280) の支援の下に行いました。また、TIA かけはし助成金 (TK19-035、TK20-026) によっても部分的に支援されました。本研究を行うにあたって貴重な助言とサポートをいただいた豊島章雄さん、田中宏和さん (KEK-IMSS)、西口宏さん、風間恵以子さん (有限会社パロックインターナショナル) のに感謝します。

#### 参考文献

- [1] P. Manini, AIP Conf. Proc. **1149**, 1138 (2009).
- [2] E. Maccallini, F. Siviero, A. Bonucci, A. Conte, P. Srivastava, and M. Paolo, AIP Conf. Proc. **1451**, 24 (2012).
- [3] LEP Vacuum Group, Vacuum **41**, 1882 (1990).
- [4] C. Boffito, B. Ferrario, P. della Porta, and L. Rosai, J. Vac. Sci. Technol. **18**, 1117 (1981).
- [5] H. C. Hseuh and C. Lanni, J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 1283 (1983).
- [6] C. Benvenuti and P. Chiggiato, Vacuum **44**, 511 (1993).
- [7] C. Benvenuti and P. Chiggiato, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 3278 (1996).
- [8] C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, and Y. L'Aminot, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 148 (1998).
- [9] C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, and V. Ruzinov, Vacuum **50**, 57 (1998).
- [10] D. J. Harra, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 471 (1976).
- [11] N. Osako and A. Iwamoto, Shinku **20**, 268 (1977) (in Japanese).
- [12] Organisation europeenne pour la recherche nucleaire, PCT Patent WO97/49109 (Dec. 24, 1997).
- [13] C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, and Y. L'Aminot, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 148 (1998).
- [14] C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, and V. Ruzinov, Vacuum **50**, 57 (1998).
- [15] 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).
- [16] C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Escudeiro Santana, T. Hedley, A. Mongelluzzo, V. Ruzinov, and I. Wevers, Vacuum **60**, 57 (2001).
- [17] P. Chiggiato and P. Costa Pinto, Thin Solid Films **515**, 382 (2006).
- [18] M. L. Stutzman, P. A. Adderley, Md A. A. Mamun, and M. Poelker, J. Vac. Sci. Technol. A **36**, 031603 (2018).
- [19] O. B. Malyshev, R. Valizadeh, and A. N. Hannah, Vacuum **100**, 26 (2014).
- [20] R. Širvinskaitė, O. B. Malyshev, R. Valizadeh, A. Hannah, M. D. Cropper, Vacuum **179**, 109510 (2020).
- [21] Organisation europeenne pour la recherche nucleaire, PCT/EP98/00978 (Feb. 20, 1998).
- [22] C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, Y. L'Aminot, V. Ruzinov, Vacuum **73**, 139 (2004).
- [23] M. Mura and C. Paolini, J. Vac. Sci. Technol. A **25**, 1234 (2007).
- [24] C. Paolini, M. Mura, and F. Ravelli, J. Vac. Sci. Technol. A **26**, 1037 (2008).
- [25] M. Wilde, M. Matsumoto, K. Fukutani, and T. Aruga, Surf. Sci. **482-485**, 346 (2001).
- [26] X. Guo and J. T. Yates, Jr., J. Chem. Phys. **90**, 6761 (1989).

**PASJ2020 THPP41**

- [27] High Energy Accelerator Research Organization, patent pending, PCT/JP2017/042682 (Nov. 28, 2017).
- [28] T. Miyazawa, K. Tobishima, H. Kato, M. Kurihara, S. Ohno, K. Mase, and T. Kikuchi, *Vac. Surf. Sci.* **61**, 227 (2018).
- [29] 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).
- [30] T. Kikuchi, T. Miyazawa, H. Nishiguchi, and K. Mase, *AIP Conf. Proc.* **2054**, 060046 (2019).