

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
複雑理工学専攻

平成30年度

修士論文

宇宙機に搭載可能なNEGポンプの開発  
(Development of the Spacecraft-mountable NEG Pump)

2019年1月29日提出  
指導教員 吉川 一郎 教授

菅原 裕太

## 論文要旨

真空排気技術は、蛍光灯、掃除機、魔法瓶などの身の回りの製品から、半導体、フラットパネルディスプレイなどの製造装置、素粒子原子核研究用加速器、重力波検出装置などの大型研究施設にいたるまで広く利用されている。宇宙分野も例外ではない。宇宙機に搭載する観測器では、真空中の水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) や酸素 ( $\text{O}_2$ ) と化学反応すると検出効率が低下してしまう検出器を用いる場合がある。そのため、観測器を宇宙に送り出すまで検出器を水や酸素が少ない真空中で保管する必要がある。しかしながらロケットに搭載できる機器には制限があるため、検出器には外部電源を必要とする真空排気装置を用いることができない。そこで着目したのが非蒸発型吸着材 (Non-Evaporable Getter、NEG) である。NEG を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する。この工程を活性化と呼ぶ。代表的な NEG は、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、バナジウム (V)、鉄 (Fe)、およびそれらの合金から構成される。NEG を構成する金属を M で表すと、活性化したあとの NEG は



といった化学反応により、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) や酸素 ( $\text{O}_2$ ) などの残留気体を排気する。NEG を用いて真空中の残留気体を排気する機器を NEG ポンプと呼ぶ。NEG ポンプは小型で軽量、活性化後は無電源で真空排気できるという特徴がある。また、NEG を真空材料の表面に成膜して真空材料そのものを NEG ポンプにする手法を NEG コーティングと呼ぶ。NEG コーティングを施した観測器を宇宙機に搭載すれば、空間的制約を考慮することなく検出器を絶えず水や酸素の少ない真空下で保管でき、真空排気装置の管理及び撤去などの射場での作業軽減に貢献できると考えた。そこで、本研究では、宇宙機に搭載可能な NEG コーティングの開発を目的とした。

本研究では、チタン (Ti) を用いた Ti コーティング、無酸素チタンと無酸素パラジウム (Pd) を用いた無酸素 Pd/Ti コーティング、無酸素バナジウム (V) と無酸素パラジウムを用いた無酸素 Pd/V コーティングの3種類の NEG コーティングの性能を評価し、宇宙機への搭載の可能性を検討した。

第1章では、本研究の背景と目的を記述した。

第2章では、NEG ポンプと本研究で用いた実験方法の原理を記述した。

第3章では、排気速度測定に基づいて Ti コーティングの性能を評価した結果をまとめた。Ti コーティングの排気能力は、チタン薄膜の表面に吸着している酸素原子がチタン薄膜内に拡散し始める温度が関係すると示唆された。さらに、大気中の酸素とチタン薄膜が化学反応することでチタン表面に自然酸化膜が形成されることが排気能力の低下の原因と推測された。

第4章では、排気速度測定及び X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS)

測定に基づいて、無酸素 Pd/Ti コーティングの性能を評価した結果をまとめた。無酸素 Pd/Ti を 250~300℃に加熱すると、表層にあるパラジウム原子が深層へ拡散し、それに伴い深層にあるチタン原子が表層に拡散して表面に露出することを確認した。さらに、このとき表面に露出したチタンが水素及び一酸化炭素を吸着して排気することを確認した。本実験でチタンが表面に露出した時の加熱条件とチタン中のパラジウム原子の平均拡散距離の理論値の比較をおこなった。その結果、この平均拡散距離が成膜したパラジウム薄膜の厚さを超えた時にチタンが表面に露出することが示唆された。

第 5 章では、排気速度測定及び XPS 測定に基づいて、無酸素 Pd/V コーティングの性能を評価した結果をまとめた。12 時間、250℃以上あるいは 10 分、275℃以上の加熱で表層にあるパラジウム原子が深層へ拡散し、それに伴い深層にあるバナジウム原子が表層に拡散し表面に露出することを確認した。また、チタンに比べてバナジウムが露出するために必要な加熱温度は低かった。さらに、排気速度の測定結果から、露出したバナジウムが水素及び一酸化炭素を吸着し排気することを確認した。このため、無酸素 Pd/V コーティングは加熱することでバナジウムが表面に露出し、水、酸素などの排気に応用できることが示唆された。

最後に、第 6 章にて、第 3~5 章で検証した 3 種類の NEG コーティングを比較した結果をまとめ、宇宙機への搭載の可能性を検討した。

## 目次

### 第1章 序章

- 1.1 背景
- 1.2 研究目的

### 第2章 理論

- 2.1 真空技術
- 2.2 非蒸発型ゲッターポンプ
- 2.3 非蒸発ゲッターコーティング
  - 2.3.1 チタン (Ti) -ジルコニウム (Zr) -バナジウム (V) コーティング
  - 2.3.2 無酸素パラジウム (Pd) /チタン (Ti) コーティング
- 2.4 排気速度測定法
  - 2.4.1 オリフィス法
  - 2.4.2 コンダクタンスとクラウジング係数
- 2.5 真空蒸着法
- 2.6 X線光電子分光法

### 第3章 チタン (Ti) コーティング

- 3.1 実験方法
  - 3.1.1 チタンの成膜方法
  - 3.1.2 排気速度の測定方法
- 3.2 結果
  - 3.2.1 各活性化温度での排気速度の変化
  - 3.2.2 大気曝露による排気速度の変化
- 3.3 考察
  - 3.3.1 活性化温度
  - 3.3.2 大気曝露

### 第4章 無酸素パラジウム (Pd) /チタン (Ti) コーティング

- 4.1 実験方法
  - 4.1.1 真空蒸着法を用いたパラジウムとチタンの成膜方法
  - 4.1.2 排気速度の測定方法
  - 4.1.3 X線光電子分光法による組成分析
- 4.2 結果

- 4.2.1 各活性化温度での排気速度の変化
- 4.2.2 X線光電子分光法による組成分析の結果
- 4.3 考察

## 第5章 無酸素パラジウム (Pd) /バナジウム (V) コーティング

- 5.1 実験方法
  - 5.1.1 真空蒸着法を用いたパラジウムとバナジウムの成膜方法
  - 5.1.2 排気速度の測定方法
  - 5.1.3 X線光電子分光法による組成分析
- 5.2 結果
  - 5.2.1 各活性化温度での排気速度の変化
  - 5.2.2 X線光電子分光法による組成分析の結果
- 5.3 考察

## 第6章 結論

参考文献

謝辞

## 第1章 序論

### 1.1 背景

真空技術は、身の回りの電化製品から研究施設における大型実験装置にいたるまで広く利用されている[Watanabe et al., 1994]。宇宙分野においても、宇宙機搭載用の観測器の動作実験や性能評価実験、さらに、宇宙機に搭載する観測器を宇宙に送り出すまでの保管に真空が利用されている。この背景には、宇宙・惑星探査における近年の小型衛星の発展がある[上野, 2006]。小型衛星は低価格及び短納期という特徴があるため、民生用の既製品を観測器に用いることがある[Yoshioka et al., 2008]。民生品は宇宙用に設計されたものではないので、宇宙観測器の一部として使用する際にいくつかの欠点を持つ。その内の一つが大気曝露による性能低下である[Kuwabara et al., 2017]。大気中の水や酸素と化学反応することで特性を失ってしまう物質を観測器の一部に使用することがある。そのため、観測器は宇宙に送り出されるまで真空下で保管する必要がある。しかし、外部電源を必要とする真空排気装置を用いる場合、観測器を絶えず真空下で保管することはできない。なぜなら、観測器を開発場所から射場まで搬送している間は、真空排気装置を用いるための電力を安定して供給できない。さらに、ロケット発射の数日から数週間前までには、ロケットに取り付けられている装置を全て撤去しなければならない。このように外部電源を必要とする真空排気装置では観測器を絶えず真空下で保管することはできない。そこで着目したのが非蒸発型化学的活性体 (Non-Evaporable Getter、NEG) である。固体表面が気体分子と化学反応を起こしやすく、真空中で加熱することによって気体分子との化合物を含まない清浄な表面が生成される。このような特性を示す金属またはそれらの合金を用いたのが NEG である。NEG を用いて真空中の残留気体を吸着し排気する真空排気装置を NEG ポンプと呼ぶ。NEG ポンプは小型及び軽量、並びに排気中に電力の供給が必要ないといった特徴がある[Mase et al., 2016]。この NEG ポンプを観測器と一緒に宇宙機に搭載できるように改良すれば、観測器を絶えず高真空下で保管することができると考えた。さらに、真空排気装置の管理及び撤去などの射場での作業軽減に貢献できると考えた。しかし、ロケット打ち上げ後に観測装置を含めた搭載機器に衝撃が加わることが想定される中、市販の NEG ポンプは実験室での利用を目的に作られているため衝撃への耐性は評価されていない。さらに、限られた空間に観測器と一緒に搭載する場合、市販の NEG ポンプでは巨大かつ過重である。そこで放射光実験装置などで主に用いられる NEG コーティングを応用することを考えた。NEG を観測器の壁面に成膜し観測器そのものを NEG ポンプとする NEG コーティングにより従来の NEG ポンプより空間的制限を考慮しなくてよいと考えた。先行研究において数種類の NEG コーティングが報告されている中、その使用用途は主に超高真空を必要とする放射光実験装置であり、その有用性は数多く報告されてきた[Benvenuti et al., 1998] [Benvenuti et al., 2001]。その中で、NEG として広く用いられるチタン (Ti) を用いた Ti コーティング、高エネルギー加速器研究機構で宮澤らによって開発された無酸素 Pd/Ti コーティング

[Miyazawa et al., 2018A]及びチタンの代わりにバナジウム (V) を用いた無酸素 Pd/V コーティングの3つに着目した。

## 1.2 研究目的

本研究では、宇宙機に搭載可能な NEG ポンプの開発に向けて、3種類の NEG コーティングの性能を評価し宇宙機への搭載の可能性を検討した。チタンを用いた Ti コーティング、パラジウムとチタンを用いた無酸素 Pd/Ti コーティング、パラジウムとバナジウムを用いた無酸素 Pd/V コーティングの3つである。

第3章では、Ti-Zr-V コーティングの一つである Ti コーティングの性能を評価した。本研究では、Ti-Zr-V コーティングの作製時に一般的に用いられているスパッタリングではなく真空蒸着法を用いてより簡易的に Ti コーティングを作製した。通常、放射光実験機器で用いられる Ti-Zr-V コーティングは成膜から使用の過程で真空を破ることがないため、大気曝露による劣化の有無は検証されていない。しかし、Ti コーティングを宇宙用観測器に搭載する場合、成膜後の組み立て時に大気曝露を避けられない。そこで、Ti コーティングの正確な活性化の条件及び大気曝露による排気能力への影響を明らかにすることを本章での目的とした。

第4章では、無酸素 Pd/Ti コーティングの性能評価を行った。無酸素 Pd/Ti コーティングは超高真空を実現するために開発されたため水素及び一酸化炭素に対する高い排気能力を有する、一方で観測器の劣化の主要因である水や酸素に対しての排気能力はない。そのため、このまま使用することは本研究目的には適さない。そこで、無酸素 Pd/Ti コーティングを真空下で高温加熱することによって表層のパラジウム原子が深層へ拡散し、それに伴い深層にあったチタン原子が表層に拡散し表面に露出するという報告に着目した[Miyazawa et al., 2018A]。チタンは水や酸素を吸着し排気することができるので[Fukutani et al., 2016]、高温加熱によって露出したチタンも水と酸素を吸着し排気ことができると考えた。しかし、先行研究において、チタンを表面に露出させるのに必要な温度及び時間の条件は明らかになっていない。また、加熱により露出したチタンの水や酸素に対する排気能力の有無も明らかになっていない。そこで、本章では無酸素 Pd/Ti コーティングのチタンを表面に露出させるための条件を確立し、露出したチタンの排気能力の有無を確認することを目的とした。

第5章では、無酸素 Pd/V コーティングの性能評価を行った。Malyshev らによって開発された V コーティングは Ti コーティングに比べて活性化温度が低く、一酸化炭素に対する排気能力が高いことが報告されている[Malyshev et al., 2010]。Malyshev らの結果を応用すると、無酸素 Pd/Ti コーティングに比べ無酸素 Pd/V コーティングの方が活性化温度を低く抑えることができると期待できる。また、無酸素 Pd/Ti コーティングのように無酸素 Pd/V コーティングのバナジウムを高温加熱により表面に露出させれば、チタンの場合よりも高い

排気能力を得られると期待できる。しかし、加熱によりバナジウムが表面に露出するか否か、並びに露出したバナジウムの水素と一酸化炭素に対する排気能力の有無は、これまで明らかにされていない。そこで本章では、無酸素 Pd/V コーティングを加熱しバナジウムが表面に露出することを確認する、並びに露出したバナジウムの排気能力の有無を明らかにすることの二点を目的とした。



## 第2章 理論

### 2.1 真空技術

真空とは、空間が大気圧より低い圧力の気体で満たされた状態である。大気粒子が全く存在しない空間を指す言葉ではない。真空は圧力の高さによって低真空、中真空、高真空、超高真空及び極高真空に分類される [堀越, 2016]。

真空では、圧力、大気分子の密度と平均自由行程が大きく変化するので大気圧下ではできない実験や保管などが可能になる。そのため、一般的な電化製品から研究施設における大型実験装置にいたるまで広く利用されている。真空の使用例とそれらが必要とする圧力を図 2.1 に示す。真空は圧力の高さによって性質が大きく異なることから、使用方法によって必要な圧力が異なる。そのため、目的とする圧力に合わせて真空排気装置を選定し、時には複数の真空排気装置を組み合わせる必要がある。図 2.2 にそれぞれの真空排気装置を用いて到達可能な最低圧力を示す。

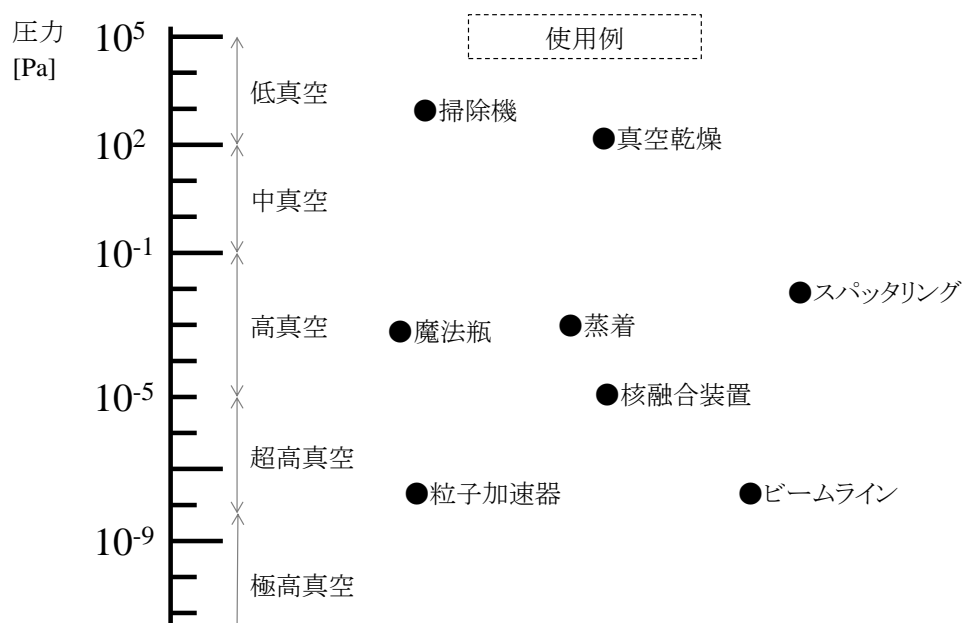


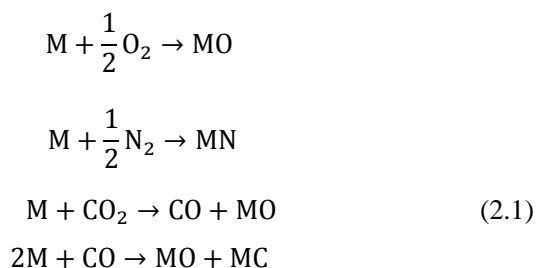
図 2.1 真空の使用例とそれらが必要とする圧力[堀越, 2016]。

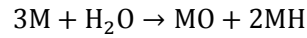
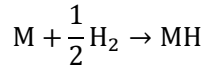
大気圧	低真空 10 <sup>2</sup> Pa ~ 10 <sup>1</sup> Pa	中真空 10 <sup>-1</sup> Pa ~ 10 <sup>2</sup> Pa	高真空 10 <sup>-5</sup> Pa ~ 10 <sup>-1</sup> Pa	超高真空 10 <sup>-8</sup> Pa ~ 10 <sup>-5</sup> Pa	極高真空 <10 <sup>-8</sup> Pa
	●ダイアフラム (往復動式)		●エジェクタポンプ (流動作動式)		●イオンポンプ (気体溜込式)
		●油回転ポンプ (回転式)	●油拡散ポンプ (流動作動式)		●チタンサブリーメーションポンプ (気体溜込式)
	●ドライポンプ (回転式)		●ソープションポンプ (気体溜込式)		●非蒸発型ゲッターポンプ (気体溜込式)
			●ルーツポンプ (回転式)	●ターボ分子ポンプ (機械式)	

図 2.2 真空排気装置の到達圧力 (ULVAC 社製真空排気装置一覧)

## 2.2 非蒸発型ゲッターポンプ

固体表面が気体分子と化学反応を起こしやすく、真空中で蒸発及び融解させない温度で加熱することによって、表面に吸着している気体原子が固体内部に拡散し、気体分子との化合物を含まない清浄な固体表面が生成される。このような特性を示す金属またはそれらの合金を用いたのが非蒸発型吸着材 (Non-Evaporable Getter, NEG) である。また、加熱によって清浄な固体表面を生成する過程を活性化と呼ぶ。NEG を用いて真空中の残留気体を吸着または吸蔵し排気する装置を NEG ポンプと呼ぶ。NEG ポンプは無振動、油不使用、小型及び軽量、並びに排気中に電力の供給が必要ないといった特徴がある。また、魔法瓶といった身近な家庭用品から、電子管、電子顕微鏡のような実験器具にいたるまで幅広く用いられている。さらに、放射光実験装置のような大型実験設備における有用性も示されている [Benvenuti et al., 1998] [Hseuh et al., 1983]。他の真空ポンプに比べ、NEG ポンプは水素に対して高い排気能力を有する。水素は真空中の主な残留気体であるため、容器内を高真空または超高真空にするのに NEG ポンプは非常に有用である。真空容器内の残留気体と NEG として用いる金属 (M) は以下に示す化学反応を起こす。





真空中にある酸素分子は酸素原子、窒素分子は窒素原子に解離する、そして、強い化学反応性を示す NEG の表面部分と反応し化合物を生成する。同様に、二酸化炭素及び一酸化炭素は酸素原子と炭素原子に解離し NEG との化合物を生成する。このように、真空中の酸素、窒素、二酸化炭素及び一酸化炭素は NEG 表面に化学的に吸着し排気される。水素は表面で水素原子に解離し、NEG の表面部分と反応し化合物を生成した後、NEG 内部に拡散し吸蔵される。NEG ポンプは気体分子と NEG の化学反応を利用して真空中の残留気体を排気するため、アルゴン (Ar) などの不活性な気体に対しては排気能力を有さない。大気中に含まれる主な不活性ガスであるアルゴンやネオンは活性化中に併用するターボ分子ポンプによって排気される。図 2.3 に NEG の排気及び活性化の過程を示す。

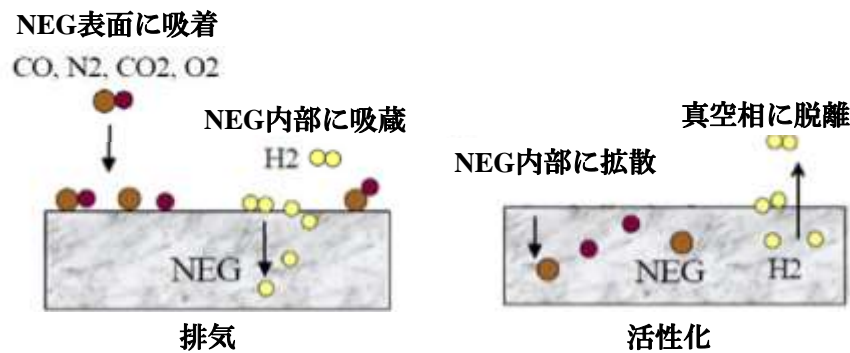


図 2.3. NEG ポンプによる残留気体の排気、並びに NEG ポンプの活性化過程 [栗原, 2017]。

(左) 一酸化炭素、窒素、二酸化炭素及び酸素は NEG 表面で原子に解離し吸着する。水素は、表面で水素原子に解離し吸着した後、NEG 内部に吸蔵される。

(右) 真空中で加熱することにより、NEG 表面に吸着している炭素原子、窒素原子及び酸素原子が NEG 内部に拡散し、吸蔵されている水素原子が分子となって脱離する。

真空中で加熱することによって NEG 表面に吸着している気体原子を NEG 内部に拡散させ、吸蔵されている水素原子を真空中に脱離させることで清浄な表面を生成する。この過程を活性化という。活性化の原理を説明する。真空相、NEG 表面及び NEG 内部における気体原子のもつ位置エネルギーを図 2.4 に示す。気体原子の位置エネルギーは NEG 表面に吸着した時が最少である。気体原子が NEG 内部に拡散する条件は気体原子の位置エネルギーが真空相よりも NEG 内部の方が低い事 ( $\Delta H_s$  が負) 及び加熱によって得られる気体原子の運動エネルギーが  $\Delta H_b$  よりも高くなる事である。したがって、 $\Delta H_s$  が負で  $\Delta H_b$  が低い物質を NEG として用いる。一般的には主に IV 族の金属元素 (チタン、ジルコニウム、ハフ

ニウム) と V 族の金属元素 (バナジウム、ニオブ、タンタル) の金属、またはそれらの合金がこれらの特性を示す [Benvenuti et al., 1998][Kodama et al., 2016]。水素原子 (H)、炭素原子 (C)、窒素原子 (N) 及び酸素原子 (O) は侵入型固溶体となって八面体間隙、または、四面体間隙に格子間拡散することが報告されている [Th et al., 2012]。そのため、図 2.4 のように NEG 内部の位置エネルギーは結晶構造に関連して周期的に変動している。

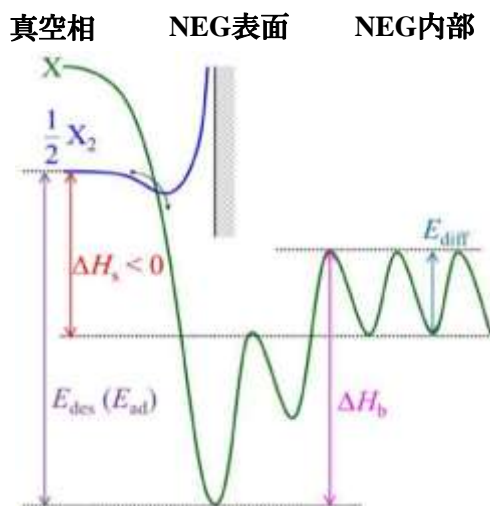


図 2.4. 自発的に解離吸着する気体分子  $X_2$  と NEG の反応過程における位置エネルギーの変化 [宮澤, 2018]。脱離エネルギー  $E_{des}$  ( $E_{ad}$  は吸着エネルギー) は NEG 表面に吸着した気体原子が気体分子となって真空相に脱離するのに必要なエネルギーである。  $\Delta H_s$  は溶解エンタルピーを示す。拡散エンタルピー  $\Delta H_b$  は、表面に吸着している気体原子が NEG 内部に拡散するのに必要なエネルギーである。拡散エネルギー  $E_{diff}$  は、NEG 内部の気体原子が NEG 内を拡散するのに必要なエネルギーである。

上述したように気体原子の位置エネルギーは NEG 表面において最少となるが、加熱することにより位置エネルギーの高い NEG 内部に拡散する。その原理について説明する。等温等圧過程において、気体原子が NEG 表面から NEG 内部に拡散する時の Gibbs の自由エネルギーの変化量  $\Delta G_b$  は式 (2.2) で与えられる。

$$\Delta G_b = \Delta H_b - T\Delta S_b \quad (2.2)$$

ここでの  $\Delta S_b$  は NEG 内部への拡散エントロピーである。多数の気体原子が全て NEG 表面へ留まるより一部の気体原子が NEG 内部へ拡散した方がより状態数が大きくなるため、拡散によってエントロピーは増大する。つまり  $\Delta S_b > 0$  である。また、  $\Delta H_b > 0$  であるため、温度  $T$  が

$$T > \frac{\Delta H_b}{\Delta S_b} \quad (2.3)$$

を満たすとき、 $\Delta G_b < 0$  となる。このため拡散によって気体原子の位置エネルギーは大きくなるが Gibbs の自由エネルギーは小さくなる。したがって、エネルギー的により安定な NEG 内部への拡散が起こる。これが活性化の原理である。

NEG ポンプは、1970 年代に欧州原子核研究機構 (European Organization for Nuclear Research, CERN) にて使用されてから、放射光実験機器などに広く採用されてきた。同じく放射光実験機器に使用されているスパッタイオンポンプは外部磁場が必要であり、技術的な要求も高い。そのため、近年、NEG ポンプが使用される傾向にある。SAES Getters 社が開発した NEG ポンプが広く使われている中、近年、より安価で高性能な NEG ポンプ開発への取り組みが行われてきた [Kikuchi et al., 2010]。高エネルギー加速器研究機構 (KEK) にて開発された NEG ポンプを図 2.5 に示す。この NEG ポンプは市販の NEG とヒーター部品などを用いて構築している。NEG ポンプは、真空装置の規模にもよるが一つの機器に数十台～十数百台使用する。そのため、このような安価な NEG ポンプの開発が進めば数億円単位でのコスト削減が期待できる。その際に NEG ポンプに用いられる NEG は、人体に対して無害であること、安価であること、並びに熱的、物理的に安定であることなどの実用上の特性を考慮する必要がある [Prodromides et al., 2002]。

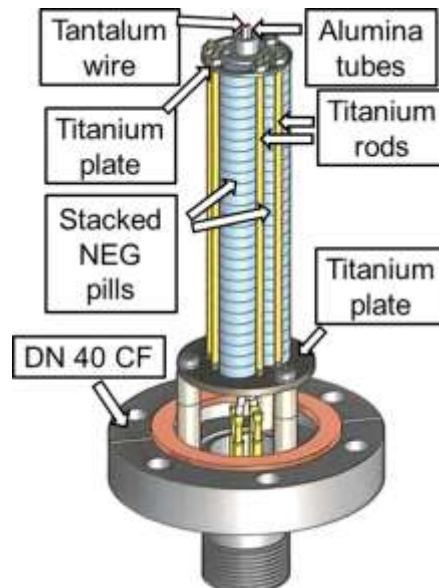


図 2.5. KEK にて開発された NEG ポンプ [Kikuchi et al., 2012]。既製品のヒーターと NEG を用いて、安価で高性能な NEG ポンプの開発が進んでいる。

## 2.3 非蒸発型ゲッターコーティング

### 2.3.1 チタン (Ti) -ジルコニウム (Zr) -バナジウム (V) コーティング

真空容器の内壁に NEG を成膜し真空容器そのものを NEG ポンプにする技術を NEG コーティングと呼ぶ。NEG コーティングは、真空容器を加熱することによって活性化され、残留気体を吸着し排気することができる。容器の内壁に成膜するので、場所を取らない上に真空容器の壁面から放出される気体を抑制することができる。そのため、封じ切りにしても超高真空を維持できる。特に、放射光実験機器では真空排気装置を設置する場所が少ないことや、コンダクタンスの小さい箇所が多いことなどから NEG コーティングが広く利用されてきた[Benvenuti et al., 1998]。NEG コーティング技術は、1995 年後期に欧州原子核研究機構 (European Organization for Nuclear Research、CERN) の大型ハドロン衝突型加速器計画の一環として、スパッタリングによる成膜を用いた開発が始まった[Benvenuti et al., 2001]。NEG コーティングには、真空装置の耐熱温度を活性化温度が超えてはいけないといった拘束はあるものの、その有用性は広く報告されてきた。酸素の溶解度が大きいチタンとジルコニウム、並びに酸素の拡散性が高いバナジウムのいずれかの物質を用いた NEG コーティングを Ti-Zr-V コーティングと呼ぶ[Chiggiato et al., 2006]。Benvenuti らは、真空容器内面に DC マグネトロンスパッタリングで成膜した TiZr 薄膜を 200–250°C の加熱によって活性化することに成功した。また、TiZrV 薄膜の場合は 180°C、24 時間加熱で活性化することを報告した[Benvenuti et al., 2001]。Ti-Zr-V コーティングは 2008 年に欧州シンクロトロン放射光研究所の真空装置に応用され、現在では世界中の素粒子加速器施設や放射光施設で用いられている[Chiggiato et al., 2001]。Ti-Zr-V コーティングの活性化過程を表したものを図 2.6 に示す。Ti-Zr-V コーティングが真空容器内の残留気体を排気する過程は 2.2 節で述べた NEG ポンプによる排気過程と同様である。

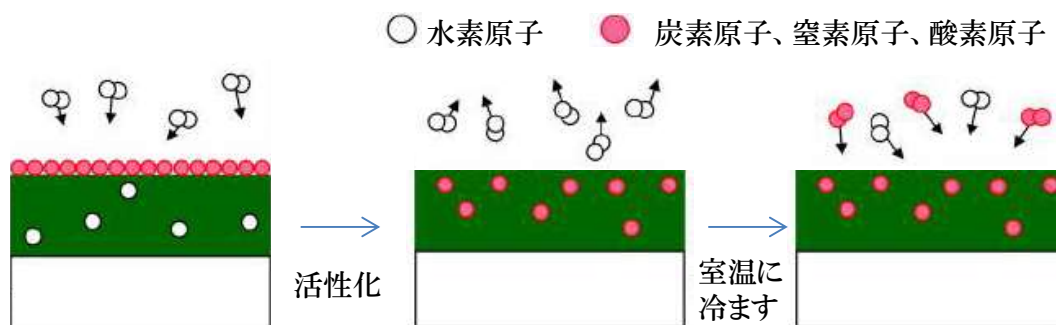


図 2.6. Ti-Zr-V コーティングの活性化過程 [宮澤, 2018]。酸素原子、窒素原子及び炭素原子で NEG 表面が飽和した時、または、水素原子によって NEG 内部が飽和した時に Ti-Zr-V コーティングは排気能力を失う。加熱することで、酸素原子、窒素原子及び炭素原子が薄膜内部に拡散し、水素原子が真空中に水素分子として脱離する (活性化)。それによって、化合物を含まない清浄な表面が生成され、排気能力が回復する。

### 2.3.2 無酸素パラジウム (Pd) /チタン (Ti) コーティング

Ti-Zr-V コーティングは素粒子加速器施設等で広く採用されてきた。しかし、一般へ普及する上でいくつかの欠点が報告されている。まず一つ目に、活性化を繰り返すことで排気能力が低下する点があげられる。これは、拡散した気体原子によって NEG 内部が飽和してしまうことが原因だと考えられている [Benvenuti et al., 2004]。また、DC マグネトロスパッタリングを用いるために高価であり、尚且つ、それを扱える熟練の技術者が必要である。さらに、活性化温度の関係から耐熱温度が 250°C 以上の真空装置でなければ利用できないといった点があげられる。

そこで、放射光ビームライン、電子顕微鏡、光電子分光装置等での超高真空排気への応用に向けて、2018 年に宮澤らによって無酸素 Pd/Ti コーティングの性能評価が行われた [Miyazawa et al., 2018A]。無酸素 Pd/Ti コーティングは、真空蒸着法により膜厚 10 nm~1  $\mu$ m 程度のチタンを真空容器壁面に成膜しその上から真空を破らずに膜厚 5 nm~50 nm 程度のパラジウムを成膜したものである。無酸素 Pd/Ti コーティングは大気導入と活性化を繰り返しても排気能力が低下しない。これは、パラジウム薄膜によってチタン表面が覆われていることで大気導入をしても深層のチタン薄膜が酸化しないからである。また、水素のみがチタン内部に吸蔵されるため、Ti-Zr-V コーティングのように繰り返し活性化することによって NEG 内部が拡散した気体原子によって飽和するといったことがない。さらに、活性化温度が比較的到低温である。これは、従来の NEG コーティングのように表面に吸着した気体原子の内部拡散を必要とせず、チタンからの水素原子の脱離のみで活性化を行えるためである。

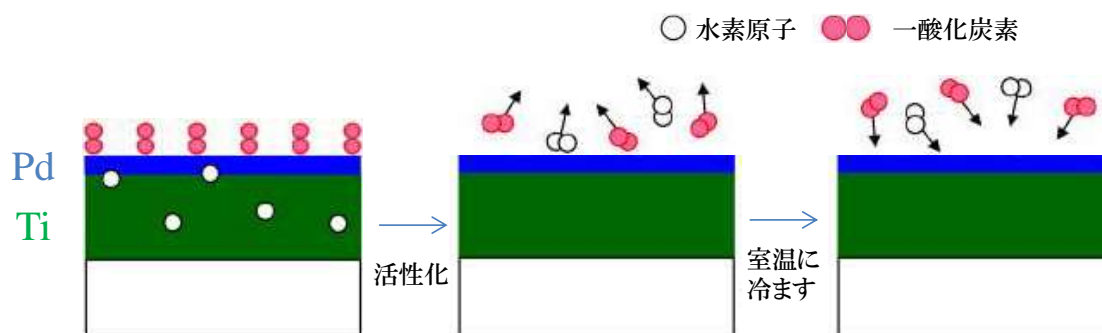


図 2.7. 無酸素 Pd/Ti コーティングの活性化過程 [Miyazawa et al., 2018A]。

(左) 吸着した一酸化炭素によってパラジウム薄膜の表面が飽和した時、または、水素原子によってチタン内部が飽和した時、無酸素 Pd/Ti コーティングは排気能力を失う。

(中央) 加熱することで、パラジウム表面に吸着した一酸化炭素、チタン内部に吸蔵された水素が真空中に脱離し化合物を含まないチタンと清浄なパラジウム表面が生成される。

(右) 排気能力が回復し、気体分子を排気する。

次に、無酸素 Pd/Ti コーティングによる水素の排気原理を述べる。パラジウムは白金属の貴金属であり、大気中でエネルギー的に非常に安定である。さらに、パラジウムは水素吸蔵金属として知られており、その体積の 935 倍もの水素を吸蔵することが可能であると報告されている[Wild et al., 2008]。パラジウムの水素に対する表面吸着エネルギーはおよそ 0.53 eV である。また、パラジウム内への吸収エネルギーは 0.1 eV 程度である。それに対して、チタンの水素に対する表面吸着エネルギーはおよそ 0.92 eV である[Wild et al., 2008]。また、チタン内への吸収エネルギーは 0.47 eV 程度である。したがって、水素分子はパラジウム表面で原子に解離したのち、パラジウム薄膜を透過しチタン薄膜内に吸蔵され排気される。

パラジウムは一酸化炭素と炭素原子を介して結合するが、水や酸素に対しては不活性である。したがって、無酸素 Pd/Ti コーティングは水素及び一酸化炭素を排気できる一方で、水や酸素は排気できない。図 2.7 に無酸素 Pd/Ti コーティングの活性化過程を示す。

## 2.4 排気速度測定法

### 2.4.1 オリフィス法

真空排気装置の性能を示す重要な指標である排気速度の測定法としては、オリフィス法が広く使われている[Hablanian et al., 1987]。オリフィス法では、真空容器を小さな穴（オリフィス）の開いた薄板によって二分化し、真空容器の片側に気体を導入しながら、もう片側に真空排気装置を設置して気体を排気する。このとき、オリフィスによって生じる両側の圧力の比から真空排気装置の排気速度を求めることができる。この手法は NEG ポンプの排気速度測定にも用いられてきた[Mase et al., 2016]。

以下にオリフィス法で排気速度を求める原理を述べる。図 2.8. (左)に示すように容器内を真空に排気する場合を考える。このとき真空排気装置の排気速度  $S$  [L/s]は、流量  $Q$  [Pa・L/s]と圧力  $P$  [Pa]の比から、

$$S = \frac{Q}{P} \quad (2.4)$$

と表せる。次に、二つの容器がコンダクタンス  $C$  [L/s] の導管で繋がれている状態を考える(図 2.8. (右))。二つの空間に圧力差がある場合、配管を通して移動する流量  $Q'$  [Pa・L/s] は、

$$Q' = C(P_2 - P_1) \quad (2.5)$$

と表せる。



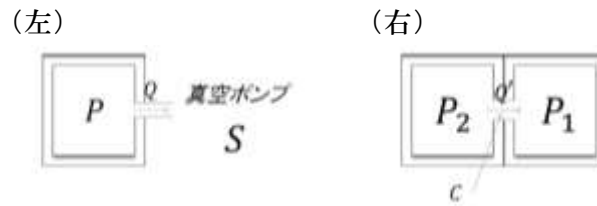


図 2.8 (左) 容器内を真空中に排気している状態。  
 (右)コンダクタンス  $C$  の導管で二つの容器が繋がれた状態。

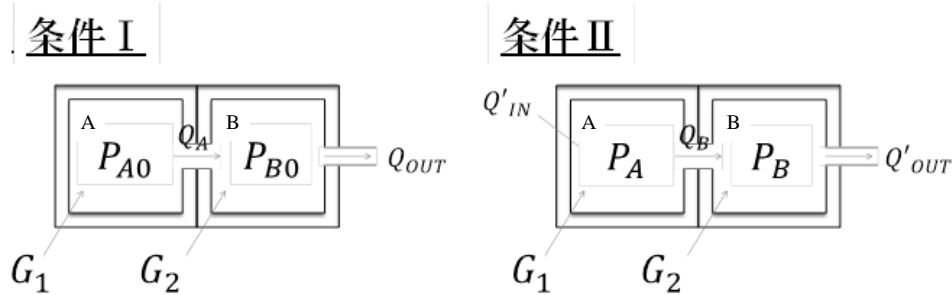


図 2.9. (条件 I) 片側 (B) から容器内を真空中に排気している状態。  
 (条件 II) 片側 (B) から容器内を真空中に排気すると同時に、もう片方の容器 (A) に一定量の気体を流入している状態。

以上の式(2.4)と式(2.5)を念頭に置き、コンダクタンス  $C$  の配管で繋がった 2 つ容器内を片側 (B) から排気速度  $S$  で排気している状況を考える (図 2.9 (条件 I))。真空排気装置を設置していない側の容器 (A) への流入量は、内壁から出る放出気体量  $G_1$  [Pa · L/s]である。一方、流出量は真空排気装置を設置している側の容器 (B) に送られる流量であるので式(2.5)より、

$$Q_A = C(P_{A0} - P_{B0}) \quad (2.6)$$

と表すことができる。ここでの  $P_{A0}$  [Pa]、 $P_{B0}$  [Pa] はそれぞれの容器内圧力を表す。ここで A 内におけるつり合いを考える。平衡状態を考えると流入量と流出量は釣り合うので、

$$G_1 = C(P_{A0} - P_{B0}) \quad (2.7)$$

を得ることができる。B 内について考える。流入量は、内壁から出る放出気体  $G_2$  [Pa · L/s]と A 側から輸送される流量の二つである。流出量は真空排気装置で引かれる量なので、式(2.4)を用いて

$$Q_{\text{out}} = SP_{B0} \quad (2.8)$$

と表すことができる。平衡状態を考えると B 内の流入量と流出量は釣り合うので、

$$G_2 + C(P_{A0} - P_{B0}) = SP_{B0} \quad (2.9)$$

と表せる。

次に、真空排気装置を用いて真空容器内を真空に排気すると同時に、片側の空間に一定量の気体を流入し続ける状況を考える（図 2.9（条件 II））。条件 I、II において用いる容器は同じであるとする。そのため、放出気体量  $G_1$  [Pa・L/s]、 $G_2$  [Pa・L/s] は条件 I、II で同じであると仮定できる。まず、A 内の平衡状態を考える。流出量は B 側に送られる流量なので、

$$Q_B = C(P_A - P_B) \quad (2.10)$$

と表すことができる。ここでの  $P_A$  [Pa]、 $P_B$  [Pa] は A、B 内の圧力を表す。流入量は、放出気体  $G_1$  [Pa・L/s] と導入する気体の流量  $Q'_{\text{IN}}$  [Pa・L/s] であるので、

$$G_1 + Q'_{\text{IN}} = C(P_A - P_B) \quad (2.11)$$

と表すことができる。条件 II における B 内の平衡状態を考える。流出量は真空排気装置で排気される量になるため、式 (2.4) を用いて

$$Q'_{\text{out}} = SP_B \quad (2.12)$$

と表すことができる。流入量は、内壁から出る放出気体  $G_2$  [Pa・L/s] と A 側から輸送される流量、つまり、式(2.10)で表される値の二つになる。そのため、

$$G_2 + C(P_A - P_B) = SP_B \quad (2.13)$$

と表すことができる。式(2.7)、式 (2.9)、式(2.11)及び式(2.13)を連立すると、

$$Q'_{\text{IN}} = C(P_A - P_{A0}) - C(P_B - P_{B0}) \quad (2.14)$$

$$C(P_A - P_{A0}) - C(P_B - P_{B0}) = S(P_B - P_{B0}) \quad (2.15)$$

の2式を得る。(2.14)は、 $Q'_{IN}$ によって、2空間で平衡状態を保つために圧力変化が生じている事を表している。(2.15)を変換すると、

$$S = C \left( \frac{P_A - P_{A0}}{P_B - P_{B0}} - 1 \right) \quad (2.16)$$

を得る。この式(2.16)を用いて真空排気装置の排気速度を求めることができる。

また、この式からわかるように、本測定に実験で用いる真空容器によって変化する放出気体の量を無視することができる。つまり、条件 I、II で同じ容器を使って際れば、その容器の形状、大きさ及び材質は無視できる。流入する気体の量も差圧を生じさせる程度であれば排気速度に影響しないことがわかる。

NEG ポンプはその性質上、総排気量に応じて排気能力が変化するため、排気速度は排気流量の関数として表される。流量は

$$Q(t) = \int_0^t S(\tau)(P_B(\tau) - P_{B0})d\tau = \int_0^t C[(P_A(\tau) - P_{A0}) - (P_B(\tau) - P_{B0})]d\tau \quad (2.17)$$

で表すことができる[Kodama et al., 2016]。

## 2.4.2 コンダクタンスとクラウジング係数

コンダクタンス  $C$  [L/s]は流体の流れやすさを表し、以下の式によって求まる。

$$C = \frac{1}{4} \tilde{v} A K \quad (2.18)$$

ここでの  $A$  [m<sup>2</sup>]はオリフィスの断面積、 $\tilde{v}$  [m/s]は分子速度及び  $K$  はクラウジング係数を表す [Clausing et al., 1971]。この式より、分子の速度が速く、分子が通る導管の断面積が大きいつきコンダクタンスが大きくなる事が分かる。分子速度  $\tilde{v}$  [m/s]は

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2.19)$$

で表す[Matuda et al., 2013]。ここでの  $k$  [J/K]はボルツマン定数、 $T$  [K]は温度及び  $m$  [kg]は分子質量を表す。クラウジング係数は、オリフィスの厚さ  $L$  [m]と半径  $r$  [m]の比  $L/r$  から与えられる値である。分子がオリフィス内に入って、壁に反射したりせずに、通過する確率を表した係数である。この係数の計算は先行研究によって数値解析的に求められており、本

稿では松本らによって求められた値を用いる[Matsumoto et al., 2015]。

## 2.5 真空蒸着法

真空蒸着法は、高真空下で成膜材料を加熱により蒸発または昇華させ、基板の表面に薄膜を形成する技術である[金原, 2008]。高真空下で蒸着を行う理由は主に二つある。一つ目は、蒸着源から放出された原子（分子）が真空中で残留気体に衝突して散乱され、基板に届かなくなることを避けるためである。二つ目は、真空容器内の残留気体が成膜中に薄膜表面に吸着し化合物を生成することを避けるためである。

一つ目について考える。蒸着源から放出された原子（分子）が真空中で残留気体に衝突して散乱すると、基板に届かず成膜できなくなってしまう。そのため、蒸着源から放出された金属原子が真空中の残留気体に衝突することなく基板に到達できる真空が必要になる。真空中の原子や分子が他の原子や分子と1回衝突したのち、次の原子や分子と衝突するまでの移動距離の平均を平均自由行程という。平均自由行程  $\tilde{l}$  [m]は

$$\tilde{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2n} = 3.107 \times 10^{-24} \frac{T}{\sigma^2p} \text{ [m]} \quad (2.20)$$

で表される。ここでの、 $\sigma$  [m]は分子直径、 $n$  [個  $\text{m}^{-3}$ ]は気体分子密度、 $p$  [Pa]は圧力、 $k$  [J/K]はボルツマン定数及び  $T$  [K]は絶対温度である。空気の気体直径はおよそ  $\sigma=0.376$  nm と近似できる（窒素分子を参考）。室温において圧力が  $10^2$  Pa 程度であれば平均自由行程はおよそ 660 mm となる。つまり、蒸着源から基板までの距離が 660 mm 未満の真空容器を用いる場合、 $10^2$  Pa 以下の圧力で蒸着すれば、薄膜を形成することが可能である。

次に、真空容器内の残留気体が成膜中に薄膜表面に吸着する場合を考える。清浄な表面に気体分子が入射して単分子層を形成するために要する時間を単分子層形成時間といい、

$$t_m = \frac{N_m\sqrt{2\pi mkT}}{p} \quad (2.21)$$

で表される。ここで  $N_m$ は単位面積当たりの表面に吸着できる最大分子数（ $\approx 10^{19}$  個  $\text{m}^{-2}$ ）、 $p$ は圧力、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $m$ は気体分子の質量である。ここで水の吸着を考える。室温で圧力が  $10^5$  Pa の時、 $t_m$ は 28 秒となる。同条件下で圧力を  $10^6$  Pa とすると、 $t_m$ は 280 秒となる。つまり、成膜時間が変わらないとしたときに、不純物を最小限に抑えるにはできるだけ圧力を低くする必要があるということである。

結果、真空蒸着は平均自由行程及び単分子層形成時間の二つを考慮した圧力下で行う必要がある。

チタン (Ti)、バナジウム (V) などの NEG 材料の成膜は、NEG 材料を巻きつけたモリブ

デン (Mo)、タングステン (W)、タンタル (Ta) などの高融点の抵抗体を通電加熱して昇華させることで行う。パラジウム (Pd) など高融点金属と反応する材料の場合は、成膜材料を直接通電加熱して昇華させるという方法がある。いずれの場合でも、融点が低く、融点近くの温度で蒸気圧の高い金属材料ほど、成膜しやすい。NEG として用いる金属及びパラジウムの蒸気圧曲線、並びにパラジウムの融点を図 2.10 に示す。この図を見るとパラジウム (Pd)、チタン (Ti)、バナジウム (V) の融点未満における蒸気圧が他の金属の場合と比べて高いため、真空蒸着法で効率的に成膜できることがわかる。そこで、本研究では、 $10^{-7} \sim 10^{-8}$  Pa の超高真空下でチタンを巻き付けたタングステン線 (チタンフィラメント) を通電加熱することによってチタンを昇華させてチタンコーティングを行った。無酸素 Pd/Ti コーティング、無酸素 Pd/V コーティングの場合は、チタンあるいはバナジウムを同様の手法で昇華させたのち、パラジウム撚り線を通電加熱してパラジウムを昇華させて成膜した。

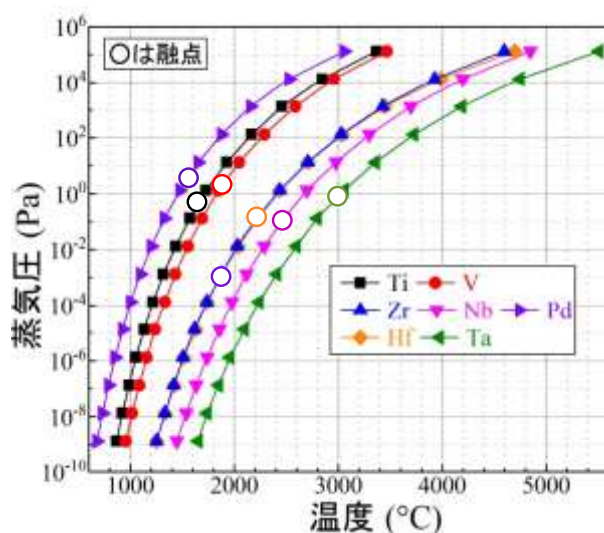


図 2.10. NEG に代表的に用いられる金属 (Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta) 及びパラジウムの融点と蒸気圧曲線 [宮澤, 2018]。

## 2.6 X 線光電子分光法

X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) は X 線を用いた分光法である [Konno et al., 1993]。単色光を物質に照射すると光電効果により電子 (光電子) が放出される。光電子分光法は、この放出される光電子の運動エネルギー  $E_k$  と強度 (カウント数) を測定し、試料の表面物質を構成する元素とその化学状態およびそれらの存在割合に関する情報を得る分析法である。照射する X 線のエネルギー  $h\nu$ 、放出される光電子の運動エネルギー  $E_k$ 、電子の核との結合エネルギー  $E_B$  の間には以下の関係が成り立つ (図 2.11)。

$$E_k = h\nu - E_B - \phi_A \quad (2.22)$$

ここでの、 $\phi_A$ は試料の仕事関数である。

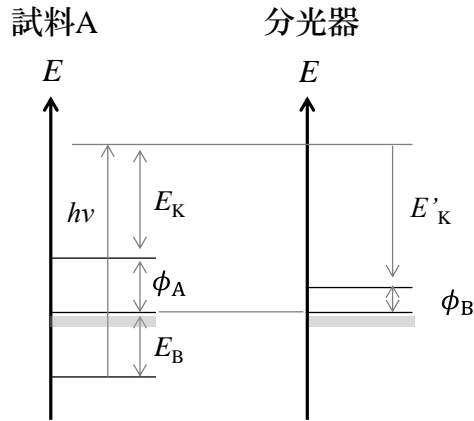


図 2.11. 光電子放出のエネルギー準位 [宮澤, 2018]。

電子が放出される際に導電性の試料が帯電しないように接地（アース）する。そのため、電子のエネルギーを分析するための基準電位としてアースの電位をとる。これによって、試料と分析器のフェルミ準位が共通となるため、

$$E'_k = h\nu - E_B - \phi_A + (\phi_A - \phi_B)$$

$$E'_k = h\nu - E_B - \phi_B \quad (2.23)$$

となる。ここでの、 $\phi_B$ は分析器の仕事関数である。この仕事関数は分析器によって一定の値をとるので、あらかじめ較正することが可能であることから、

$$E''_k = h\nu - E_B \quad (2.24)$$

と表すことができる。そのため、実際に測定されているのはこの $E''_k$ であり、直接 $E_B$ を得ることができる。結合エネルギーの値は、元素と電子の軌道（準位）によりほぼ決まった値を取るため、運動エネルギーを測定することで、物質を同定することができる。元素が化合物を形成すると軌道のエネルギーが変化する（ケミカルシフト）。測定されるスペクトルは原子とその化合物を反映しているため、ピーク（結合エネルギーの極大値）の組成を分析することで化学状態とそれらの割合も明らかにできる。XPSを用いて測定されるピークの分解能（半値幅  $\Delta E$ ）は以下の式で表される。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_N^2 + \Delta E_{hv}^2 + \Delta E_A^2)} \quad (2.25)$$

$\Delta E_N$ は内殻準位の自然幅である。元素によって特定の結合エネルギーを持つが、それにはある程度の自然幅があるため、ピークの分解能に影響を及ぼす。 $\Delta E_A$ は分析器の分解能である。これは、機器自体がもつ系統誤差の一つである。これら二つはガウス関数で表される。 $\Delta E_{hv}$ はX線の分解能である。照射するX線は一定のエネルギーであるが、誤差がふくまれるため、ピークの分解能に影響を及ぼす。X線のエネルギーはローレンツ関数で表される。内殻準位の自然幅はある程度求められており、他の二つも使用する機器によって推測できるあたりであるため、測定条件が決まっていれば分解能を求めることは可能である。また、ピークの組成分析にはガウス関数とローレンツ関数で表されるフォークト関数を用いる。

### 第3章 チタン (Ti) コーティング

本章では、排気速度測定に基づいて、チタン (Ti) コーティングの性能を評価した結果を報告する。酸素の溶解度が大きいチタンとジルコニウム、並びに酸素の拡散性が高いバナジウムを用いた NEG コーティングを Ti-Zr-V コーティングと呼ぶ[Chiggiato et al., 2006]。Ti-Zr-V コーティングは 2008 年に欧州シンクロトン放射光研究所の真空容器に応用され、現在では世界中の素粒子加速器施設や放射光施設で広く用いられている[Chiggiato et al., 2001]。本研究では、Ti-Zr-V コーティングの中でも低価格で入手が容易なチタンを用いた Ti コーティングの評価をおこなった。

一般に用いられる Ti コーティングはスパッタリングによって成膜したものがほとんどであるため、本研究のように真空蒸着法を用いて成膜された Ti コーティングの正確な活性化条件はいまだに報告されていない。さらに、Ti コーティングを宇宙用観測器に成膜する場合、成膜後の観測器組み立て時に大気曝露を避けられない。そのため、大気曝露による劣化の有無を検証する必要がある。

そこで、本章では Ti コーティングの活性化条件とその時の排気能力を定量的に測定し、大気曝露による排気性能への影響を評価することを目的として、Ti コーティングした真空容器の水素と一酸化炭素に対する排気速度測定を行った結果を報告する。また、活性化条件の特定の為にチタン層への酸素原子の平均拡散距離に関する考察も解説する。

#### 3.1 実験方法

##### 3.1.1 チタンの成膜-真空蒸着法-

真空容器の内面にチタンを成膜する際に用いたチタン蒸着源 (Ti フィラメント、キャノンアネルバ製) を図 3.1 に示す。本研究で用いた Ti フィラメントは直径約 0.8mm、長さ約 157 mm のタングステン製の棒の周りに直径 0.82 mm のチタン線と直径約 0.4mm のモリブデン線を巻いた構造であり、質量は約 3.37 g である。



図 3.1. Ti フィラメント。直径約 0.8mm、長さ約 157 mm のタングステン製の棒の周りに直径 0.82 mm のチタン線と直径約 0.4mm のモリブデン線を巻いた構造になっている。

この Ti フィラメントを中空回転導入機の先端に図 3.2 のよう固定した。真空蒸着に用いた



真空装置を図 3.3 に示す。真空蒸着用の装置は、膜厚計 (INFICON 社製、IPN 074-547-P1B)、冷却水循環装置 (東京理化学器械株式会社製、CA-1116A 型)、定電流電源 (高砂製作所製、ZX-800L)、ターボ分子ポンプ (エドワーズ製、STP301) 及び B-A ノードイオンゲージ (キャノンアネルバ製、NIG-2F) によって構成されている。

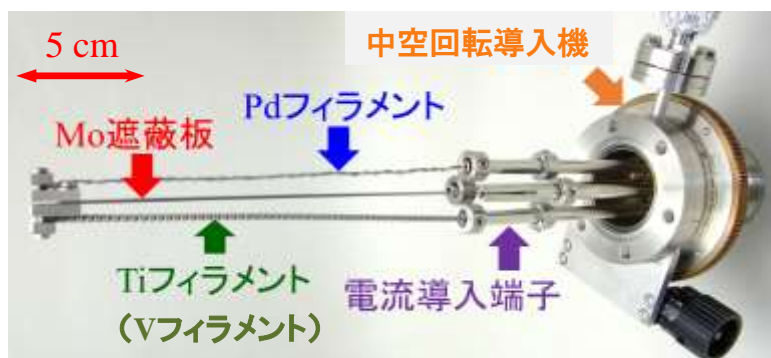


図 3.2. フィラメントを設置した中空回転導入機 [宮澤, 2018]。中空回転導入の電流導入端子にフィラメント及び遮蔽版を設置する。片側のフィラメントを昇華させている際に、もう一方のフィラメントが汚染されないように遮蔽版が間に設置されている。遮蔽版は熱耐性のあるモリブデンで作られている。

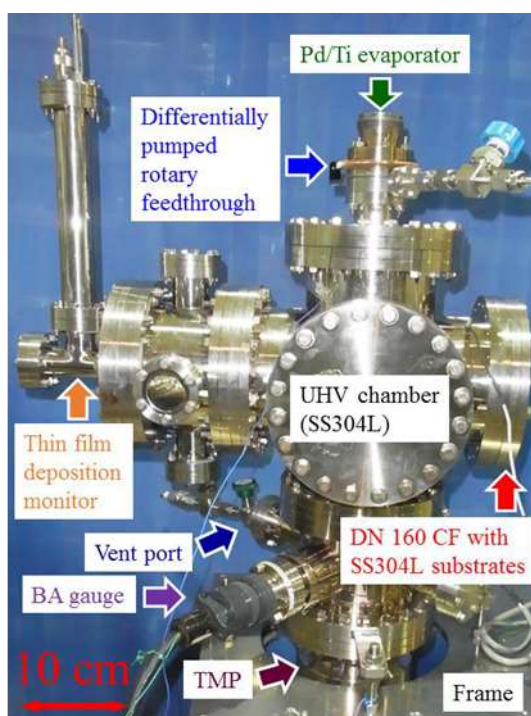


図 3.3. 真空蒸着用の真空装置 [宮澤, 2018]。高エネルギー加速器研究所の間瀬研究室が所有する高さ約 1 m × 横約 70 cm × 奥行約 40 cm の真空蒸着用の実験装置を用いた。

Ti コーティングの成膜過程を述べる。まず、ターボ分子ポンプを用いて真空容器内を  $10^{-4}$

Pa 程度まで排気する。続けて真空容器を 150°C で 24 時間加熱処理を行う。これによって、容器内壁に吸着している気体分子の放出を促進し到達可能な圧力を低くすることができる（ベーキング処理）。その後、再び室温まで冷ます。この行程により容器内の圧力はおよそ  $10^{-7}$  Pa 程度の超高真空に達する。Ti コーティングを施す真空容器を図 3.4 に示す。この真空容器を用いて排気速度測定を行う。成膜面積を広くするために、真空容器内に仕切り板を数枚設置している。成膜面積はおよそ  $0.1 \text{ m}^2$  である。この真空容器を NEG ポンプとして用いる。

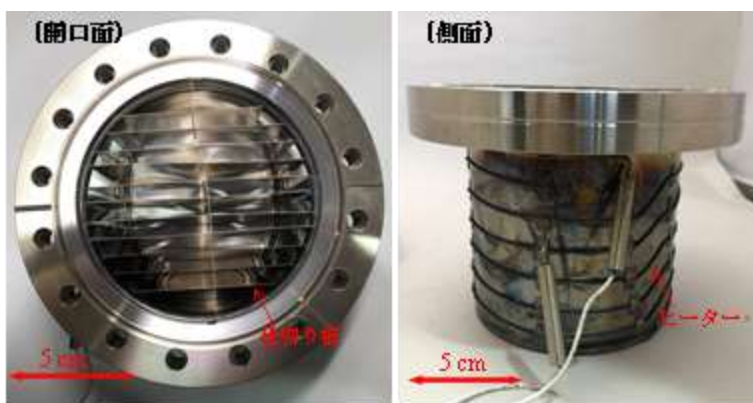


図 3.4. 排気速度測定に用いる Ti コーティングを施す真空容器 (NEG ポンプ)。成膜面積を広くするために、内部に仕切り板を数枚設置している ICF152 の真空容器を用いた。外径 152 mm、内径 97 mm、高さ 110 mm のステンレス製 (SUS304) の容器である。

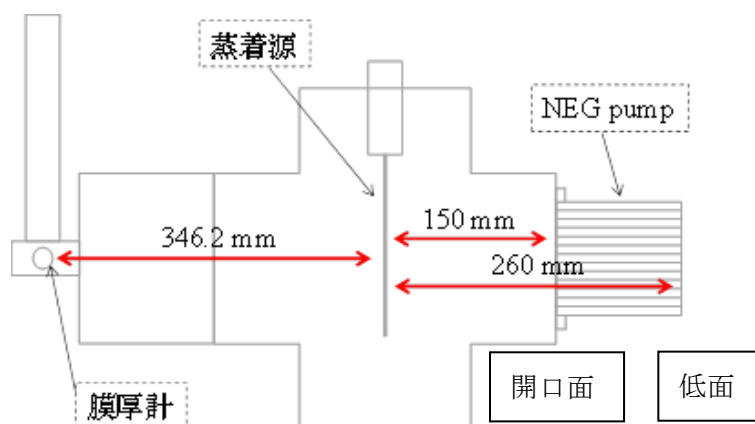


図 3.5. 真空蒸着用の真空装置に設置する蒸着源から NEG ポンプの開口面及び底面、並びに膜厚計までの距離。蒸着源の位置は中空回転導入機の位置となるため、真空装置内のほぼ真ん中の位置となる。蒸着源から膜厚計までの距離はおよそ 346.2 mm である。蒸着源から NEG ポンプの開口面までの距離は 150 mm、底面までの距離は 260 mm である。

目的とする膜厚 (約 2 nm から  $2 \mu\text{m}$ ) を成膜するために、膜厚計を用いてチタンの成膜率

を測定した。定電流電源を用いて Ti フィラメントを通電加熱した。膜厚計の方向にのみ昇華したチタンを飛ばすために、逆側への蒸着は中空回転導入機にとりつけてあるモリブデン遮蔽板によって抑制されている。蒸着中に Ti フィラメントに通電加熱したときの電流値、電力値及び成膜率を表 3.1 に示す。真空容器の開口面と底面では蒸着源 (Ti フィラメント) までの距離が異なるため、真空容器の開口面と底面での成膜率は異なる。真空蒸着用の真空装置の概略図を図 3.5 に示す。

表 3.1. Ti フィラメントを通電加熱したときの電流値、電力値及び成膜率

電流(A)	電力(W)	成膜率(Å/s)	
		開口面	底面
35	138	0.01	0.01
45	270	0.11	0.05
47	301	0.20	0.12
49	336	0.46	0.26

表 3.2. Ti コーティングの成膜条件

物質	Ti
膜厚	31.6~828 nm
成膜率	0.26~0.46 Å/s
電流・電力	49 A, 309 W
成膜時間	5 h

測定した成膜率を用いて、NEG ポンプの各面における膜厚を求める方法を述べる。開口面の膜厚  $X$  [m] は以下の式によって求めることができる。

$$X = At \tag{3.1}$$

ここでの  $A$  [m/s] は開口面での成膜率であり、 $t$  [s] は Ti フィラメントを通電した時間である。底面の膜厚  $Y$  [m] は以下の式によって求めることができる。

$$Y = Bt\sin\theta \tag{3.2}$$

ここでの  $B$  [m/s] は底面での成膜率であり、 $\theta$  は開口面から底面までを結ぶ斜線と仕切り板とのなす角である (図 3.6)。開口面と底面との距離が 0 m の時、 $\sin\theta=1$  となり  $A=B$  及び  $X=Y$  が成り立つ。開口面と底面との距離が無限に長い時、 $\sin\theta=0$  となり、膜厚  $Y=0$  となる。つ

まり、成膜できないということである。このように、膜厚は蒸着源からの距離と真空容器内の仕切り板の間隔が大きく関係することが分かる。

以上を踏まえて、排気速度測定用の真空容器にチタンを成膜した時の成膜条件を表 3.2 に示す。

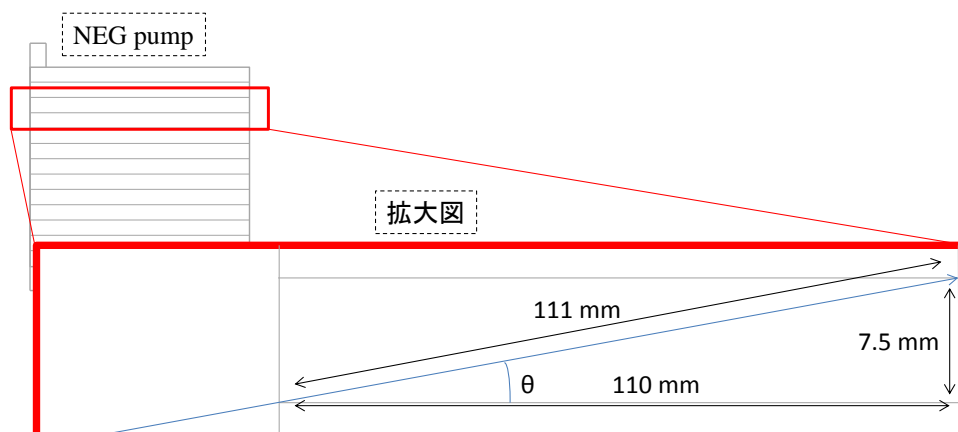


図 3.6. 容器内に設置した仕切り板の長さの間隔。仕切り板の長さは真空容器の深さと同じ 110 mm である。また、仕切り板の間隔は 7.5 mm である。仕切り板の開口面と隣り合う仕切り板の底面を結ぶ斜線の長さはおおよそ 111 mm である。この斜線と仕切り板のなす角を  $\theta$  とする。

### 3.1.2 排気速度の測定方法

3.1.1 節で述べた方法で Ti コーティングを成膜した真空容器の排気速度を測定した。本節では、排気速度測定の手順を著す。

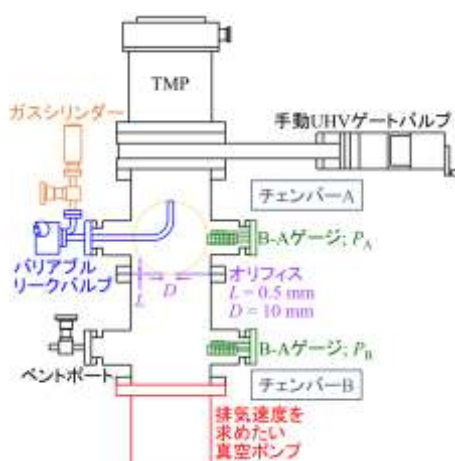


図 3.7. 排気速度測定に用いた真空装置の概要[宮澤, 2018]。高エネルギー加速器研究所の間瀬研究室が所有する高さ約 1.5 m × 横約 1 m × 奥行約 40 cm の実験装置を用いた。測定手法としてオリフィス法を採用しており、装置中央にオリフィスが設置されている。

測定には図 3.7 に示す真空装置を使用した。この真空装置には、ターボ分子ポンプ（エドワーズ製、STP301）、B-A ニードイオンゲージ（キャノンアネルバ製、NIG-2F）、UHV ゲートバルブ（VAT 製）、気体充填用容器（ガスシリンダー）（Swagelok 製）、バリアブルリークバルブ（キャノンアネルバ製）、オリフィス（バロックインターナショナル製）が備えられている。

Ti コーティングの排気性能を評価するために、水素及び一酸化炭素に対する排気速度を求めた。水素及び一酸化炭素を選んだ理由を述べる。真空中の残留気体の時間変化量を図 3.8 に示す。

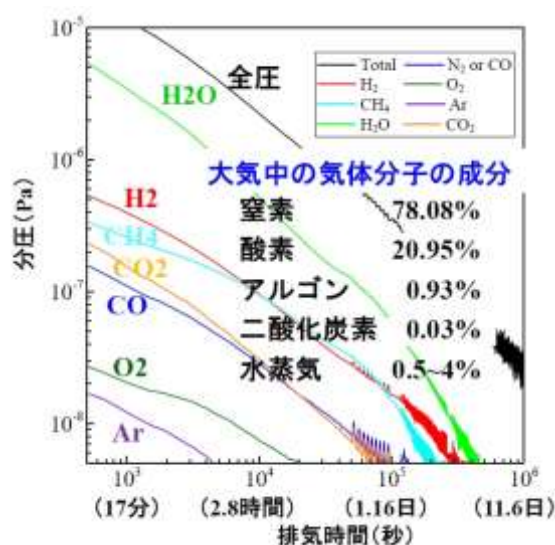
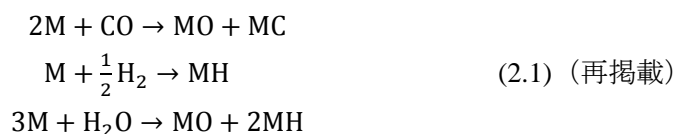


図 3.8. 真空中の残留気体の時間変化量[宮澤, 2018]。全圧が  $10^{-6}$  Pa の超高真空の時、真空中には水蒸気、水素、二酸化炭素、メタン及び一酸化炭素が残っていることが分かる。

図 3.8 より、水素と一酸化炭素は真空中に比較的長く残留する気体であることが分かる。したがって、容器内を超高真空にするには、水素と一酸化炭素を排気する必要がある。水（水蒸気）は真空装置の劣化を引き起こすため、通常、NEG ポンプの排気速度測定に水は用いない。しかし、水素と一酸化炭素に対する排気能力を調べることで、水に対する排気能力の有無を評価できる。2.2 節で述べた NEG (M) の一酸化炭素、水素及び水との化学反応式を以下に示す。



一酸化炭素は反応過程において酸素原子と炭素原子に解離し NEG と化学反応する。水素は

反応過程において水素原子に解離し NEG と化学反応する。水の化学反応を見てみる。水は反応過程において水素原子と酸素原子に解離し NEG と化学反応する。NEG が酸素原子及び水素原子と化学反応することを示せば水と化学反応すると言える。したがって、反応過程において酸素原子に解離する一酸化炭素及び水素原子に解離する水素を水の代わりとして用いることができる。

測定には 2.4.1 節に記述したオリフィス法を用いた。まず、NEG ポンプを蒸着用の真空装置から排気速度測定用の真空装置に移す。この際、大気曝露時間は作業時間の関係からおおよそ 1 時間程度である。真空装置内を  $10^{-7}$  Pa 程度の超高真空まで排気する。次に、Ti コーティングを活性化する。その後、室温まで真空容器を冷ます。真空容器が室温まで冷めたのち、UHV ゲートバルブを閉めて真空容器（チェンバー）A、B を密閉状態にする。これによって、真空装置内は Ti コーティングのみで排気されている状態になる。密閉後の平行状態におけるチェンバーA、B 内の圧力をそれぞれ  $P_{A0}$ 、 $P_{B0}$  とする。次に、バリアブルリークバルブを用いてガスシリンダーに充填している気体（一酸化炭素、水素）を真空容器内部に流入する。流入後の平行状態におけるチェンバーA、B 内の圧力をそれぞれ  $P_A$ 、 $P_B$  とする。これらを用いて排気速度を求める。2.4.1 節に述べたように排気速度  $S$  は

$$S = C \left( \frac{P_A - P_{A0}}{P_B - P_{B0}} - 1 \right) \quad (3.3)$$

で求まる。本研究で用いたオリフィスは厚さ 0.5 mm、直径 10 mm の円形の穴である。また、測定に水素と一酸化炭素を用いたことから、それぞれの気体に対するオリフィスのコンダクタンス  $C_{CO}$ 、 $C_{H_2}$  はそれぞれ

$$C_{CO} = 8.89 \text{ [L/s]} \quad (3.4)$$

$$C_{H_2} = 33.27 \text{ [L/s]} \quad (3.5)$$

となる（2.4.2 節参照）。以上の過程で求めた  $C_{CO}$ 、 $C_{H_2}$ 、 $P_{A0}$ 、 $P_{B0}$ 、 $P_A$  及び  $P_B$  の測定値から式 3.3 を用いて排気速度の時間変化と総排気流量変化を求める。

表 3.3. 各活性化温度で測定された圧力値

活性化温度 [°C]	測定気体	$P_{A0}$ [Pa]	$P_{B0}$ [Pa]	$P_A$ [Pa]	$P_B$ [Pa]
150	H <sub>2</sub>	$9.0 \times 10^{-7}$	$8.7 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-4} \sim 3.8 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4} \sim 3.8 \times 10^{-4}$
200		$7.2 \times 10^{-7}$	$6.9 \times 10^{-7}$	$2.3 \times 10^{-4} \sim 3.3 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4} \sim 3.4 \times 10^{-4}$
380		$2.5 \times 10^{-8}$	$3.2 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-4}$
470		$3.0 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-4} \sim 9.6 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-6} \sim 2.4 \times 10^{-5}$

初めに、Ti コーティングの正確な活性化条件を調べる為に、活性化時間を 12 時間で固定し、150°C、200°C、380°C 及び 470°C に温度条件を変えて加熱した後の水素に対する排気速度をそれぞれ測定した。各測定は真空を破らずに連続で測定した。各条件で測定された  $P_{A0}$ 、 $P_{B0}$ 、 $P_A$  及び  $P_B$  の値を表 3.3 に示す。

次に、Ti コーティングの大気曝露による影響を調査した。Ti コーティングを 1 時間大気に曝した後、470°C、12 時間で活性化し、水素と一酸化炭素に対する排気速度を測定した。続けて、Ti コーティングを 12 時間大気に曝した後、470°C、12 時間で活性化し、同様に排気速度を測定した。最後に 70 時間大気に曝した後、400°C、12 時間で活性化し、水素と一酸化炭素に対する排気速度を測定した。各条件で測定された  $P_{A0}$ 、 $P_{B0}$ 、 $P_A$ 、 $P_B$  の値を表 3.4 に示す。

表 3.4. 各条件下で測定された圧力値

大気曝露時間 [h]	測定気体	$P_{A0}$ [Pa]	$P_{B0}$ [Pa]	$P_A$ [Pa]	$P_B$ [Pa]
1	H <sub>2</sub>	$3.0 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^{-4} \sim 9.6 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-6} \sim 2.4 \times 10^{-5}$
	CO	$8.6 \times 10^{-8}$	$1.6 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4} \sim 7.8 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-6} \sim 7.2 \times 10^{-6}$
12	H <sub>2</sub>	$3.7 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-7}$	$1.6 \times 10^{-4} \sim 9.5 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-4} \sim 8.9 \times 10^{-4}$
	CO	$1.3 \times 10^{-7}$	$6.5 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-6} \sim 7.3 \times 10^{-5}$
70	H <sub>2</sub>	$6.8 \times 10^{-6}$	$6.9 \times 10^{-6}$	$4.9 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3}$
	CO	$2.6 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-5} \sim 1.1 \times 10^{-3}$

## 3.2 結果

### 3.2.1 活性化温度を変えた時の排気速度変化

Ti コーティングの各活性化温度での水素に対する排気速度を図 3.9 と図 3.10 に示す。

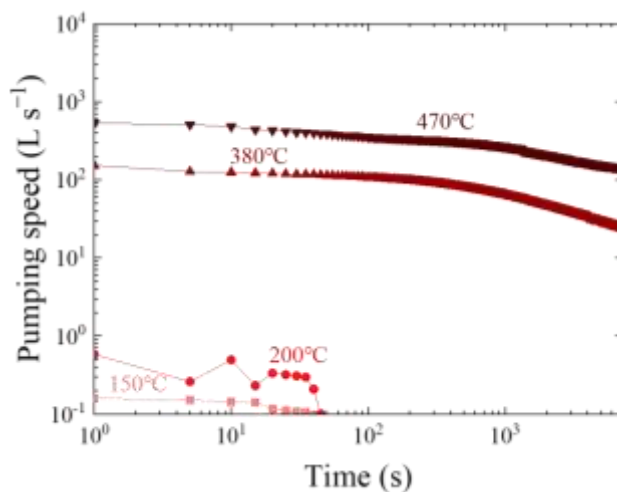


図 3.9. 水素に対する排気速度の時間変化。活性化温度を 150°C、200°C、380°C 及び 470°C に変えて活性化した時の Ti コーティングの排気速度を示す。

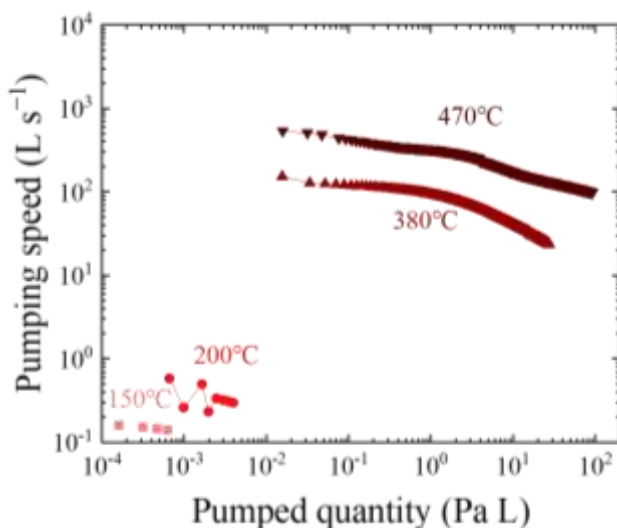


図 3.10. 水素に対する排気速度の総排気流量変化。活性化温度を 150°C、200°C、380°C 及び 470°C に変えて活性化した時の Ti コーティングの排気速度を示す。

NEG ポンプは原理上総排気量に応じて排気能力が低下する。そのため、本実験結果でも排気速度は時間が経つにつれ低下していることが分かる。

活性化温度が 150°C、200°C では排気能力を得ることができなかった (1 L/s 未満) のに対



し、380°Cで活性化した時の初期排気速度はおよそ 150 L/s であった。活性化温度が高い470°Cではおよそ 540 L/s の初期排気速度を得た。活性化温度が高い程、排気速度は高くなることがわかった。

### 3.2.2 大気曝露による排気速度の変化

Ti コーティングを各時間大気曝露した後の水素と一酸化炭素に対する排気速度を図 3.11 から図 3.14 に示す。

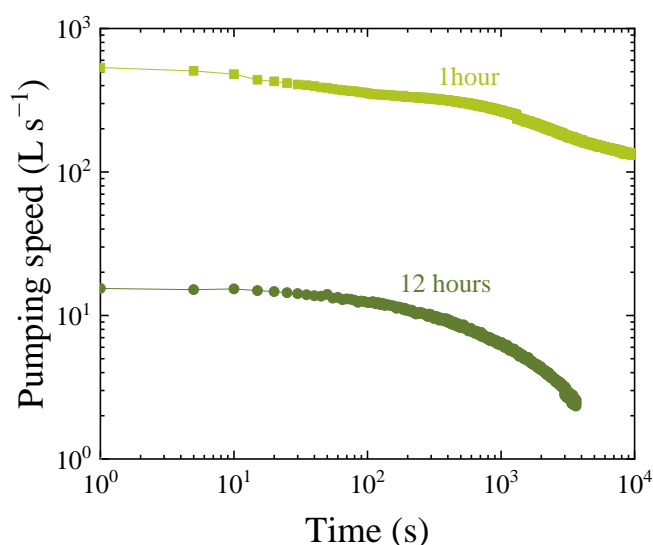


図 3.11. 各時間大気曝露した後の水素に対する排気速度の時間変化。大気にそれぞれ 1 時間、12 時間及び 70 時間曝した後、400~470°Cで活性化し排気速度を測定した。70 時間曝した後の排気速度は 1 L/s 未満で測定不能だった。

大気に 1 時間曝したの時の、Ti コーティングの水素に対する初期排気速度はおよそ 540 L/s であり、一酸化炭素に対する初期排気速度はおよそ 1250 L/s であった。大気に 12 時間曝した後は、水素に対する初期排気速度はおよそ 20 L/s、一酸化炭素に対する初期排気速度はおよそ 800 L/s であった。つまり、大気曝露時間が長いと Ti コーティングの排気能力は低下することが分かった。大気曝露を 70 時間した時、水素に対しての排気速度が 1 L/s 未満で測定不能だった。

Ti コーティングと従来型の NEG ポンプの排気能力を比較する。加速器等で広く使われている NEG ポンプの一つである SAEs getter 社製の CapaciTorr シリーズの D400-2 と比較した。この NEG ポンプは加速器等で超高真空を達成するのに広く用いられており、その有用性も報告されている。この NEG ポンプの初期排気速度は一酸化炭素に対しておよそ 100 L/s、水素に対しておよそ 200 L/s である。NEG コーティングの排気能力は、その性質上表面積によ

って変わってくるため他の真空ポンプと比較する際は成膜面積が重要である。本研究で用いた Ti コーティングの成膜面積はおよそ  $0.1 \text{ m}^2$  である。つまり、同表面積であれば、 $470^\circ\text{C}$ 、12時間活性での排気速度の実験結果から従来型の NEG ポンプより高い排気能力を示すことが分かる。

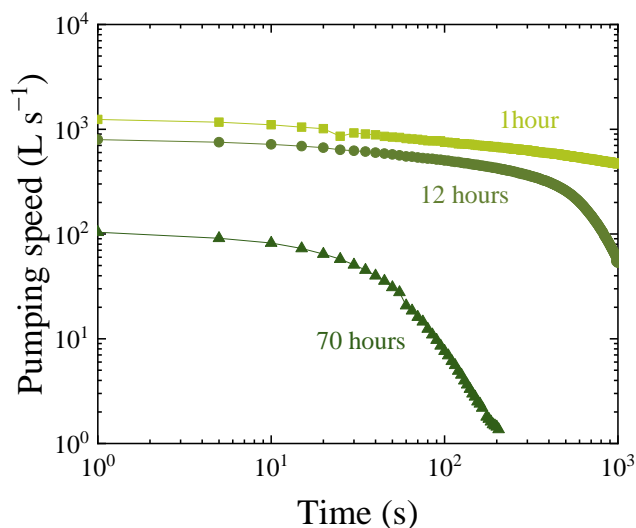


図 3.12. 各時間大気曝露した後の一酸化炭素に対する排気速度の時間変化。大気にそれぞれ 1 時間、12 時間及び 70 時間曝した後、 $400\sim 470^\circ\text{C}$  で活性化し排気速度を測定した。

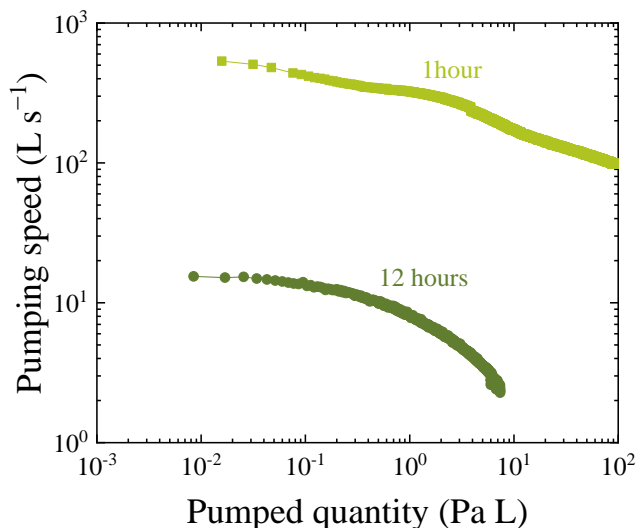


図 3.13. 各時間大気曝露した後の水素に対する排気速度の排気総流量変化。大気にそれぞれ 1 時間、12 時間及び 70 時間曝した後、 $400\sim 470^\circ\text{C}$  で活性化し排気速度を測定した。70 時間曝した後の排気速度は  $1 \text{ L/s}$  未満で測定不能だった。

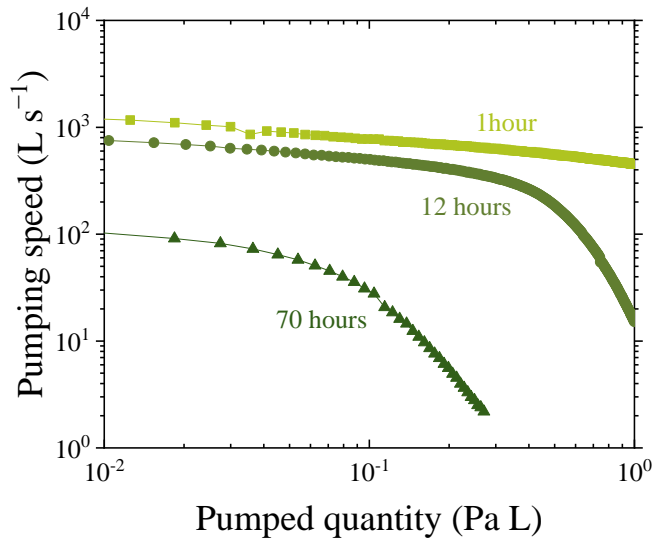


図 3.14. 各時間大気曝露した後の一酸化炭素に対する排気速度の排気総流量変化。大気にそれぞれ 1 時間、12 時間及び 70 時間曝した後、400~470℃で活性化し排気速度を測定した。

### 3.3 考察

#### 3.3.1 活性化温度

金属中の気体原子の拡散を考える。拡散係数  $D$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] は、アレニウスの式をもちいて以下のように表せる。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3.6)$$

ここでは、 $D_0$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] が振動数因子、 $Q$  [ $\text{J}/\text{mol}$ ] が活性化エネルギー、気体定数  $R$  [ $\text{J}/\text{K mol}$ ]、 $T$  [ $\text{K}$ ] は温度である。振動数因子と活性化エネルギーは金属と気体の種類によって決まる値である。金属中の気体原子の平均拡散距離  $L$  [ $\text{m}$ ]は拡散係数を用いて以下の式で与えられる。

$$L = \sqrt{Dt} \quad (3.7)$$

ここでの  $t$  [ $\text{s}$ ]は活性化の時間を表す。チタン中の酸素原子 (O)、炭素原子 (C)、窒素原子 (N) 及び水素原子 (H) の平均拡散距離の温度変化を図 3.15 に示す。平均拡散距離が原子径 (約 0.1 nm) を超えた時が拡散の始まりと考えると、2 時間の加熱において酸素原子は 260℃、窒素原子は 340℃でチタン内部に拡散することが分かる。本実験では、12 時間、200℃での活性化では排気能力を得られず、12 時間、380℃での活性化で排気能力を得ることができた。この結果から、表面に吸着している酸素原子および窒素原子が内部拡散する温度を

超える事が活性化の条件であると示唆された。

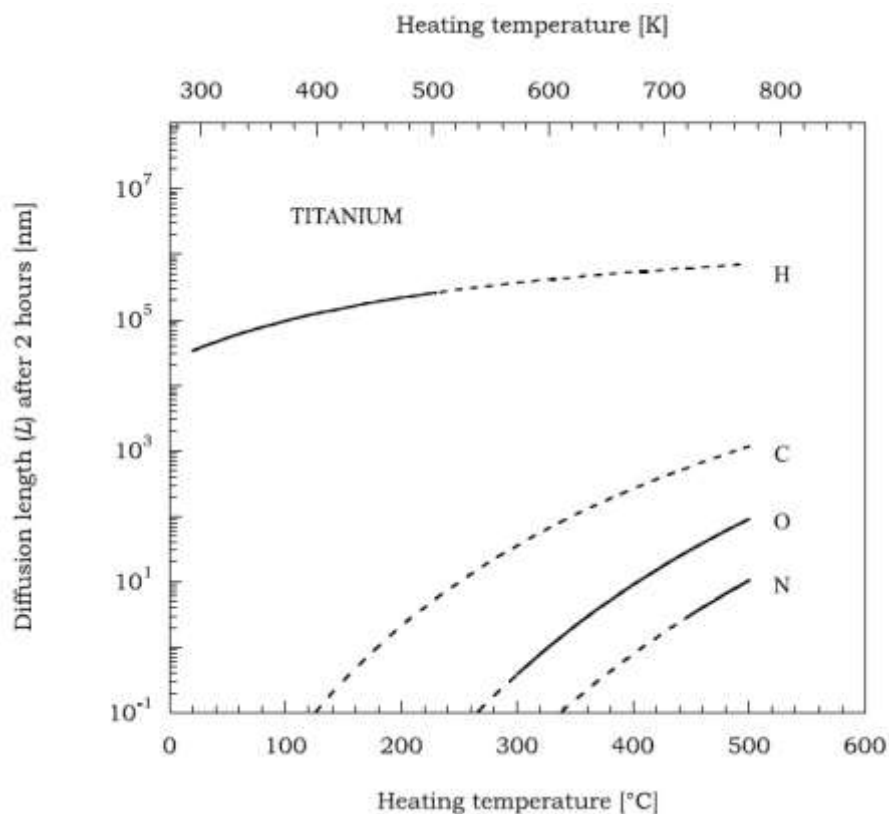


図 3.15. チタン中の酸素原子 (O)、炭素原子 (C)、窒素原子 (N) 及び水素原子 (H) の平均拡散距離の温度変化 [Alexandra, 2002]。2 時間加熱した時の、チタン中の各原子が拡散する距離を表している。水素原子は室温でも十分拡散するのに対し、炭素原子、酸素原子及び窒素原子は高温 (100°C以上) で加熱した時に拡散が始まる事が分かる。

次に、先行研究にて行った X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) による Ti コーティング試料の表面組成分析の結果を図 3.16 に示す。Ti コーティングを施したステンレス試料を各温度で 5 分間加熱した時の表面組成分析の結果を示している。室温 (Room Temperature, RT) から 200°C で加熱した時の表面組成を見ると、0 価のチタン (Ti) のピークは現れないのに対し、300-550°C での加熱時には 0 価のチタン (Ti) のピークが現れる。酸化チタンにおけるチタンの価数も温度が上がるにつれ小さくなり、酸化チタンから純チタン (Ti) に変化していている事がわかる (図 3.17)。これは、300°C 以上の加熱でチタン表面に吸着していた酸素原子がチタン内部に拡散されたためであると考えられる。すなわち、5 分間、300°C 以上で加熱することが、Ti コーティングの活性化条件ということを示している。

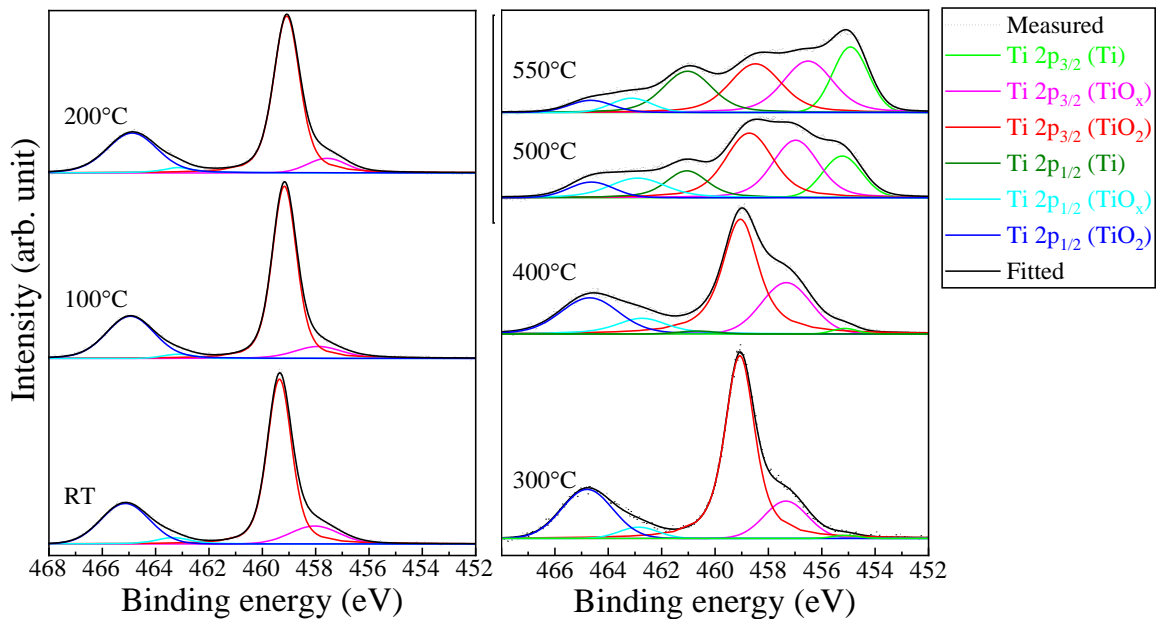


図 3.16. 光エネルギー 700 eV の放射光を用いて測定した。室温 (RT)、100°C、200°C、300°C、400°C、500°C、550°C で 5 分間加熱した後の Ti 試料の Ti 2p<sub>1/2</sub>、Ti 2p<sub>3/2</sub> ピーク領域の XPS スペクトル。各ピークの帰属は右の枠内に記した。RT、100°C、200°C では TiO<sub>2</sub> の Ti 2p<sub>1/2</sub> ピーク (結合エネルギー (BE) = 465 eV)、Ti 2p<sub>3/2</sub> ピーク (結合エネルギー (BE) = 459.8 eV) が主であるのに対し、300°C 以上の加熱で 0 価のチタンの Ti 2p<sub>3/2</sub> ピーク (結合エネルギー (BE) = 455 eV) が現れる。この結果は 300°C 以上に加熱するとチタンが表面に露出し始めることを示している。

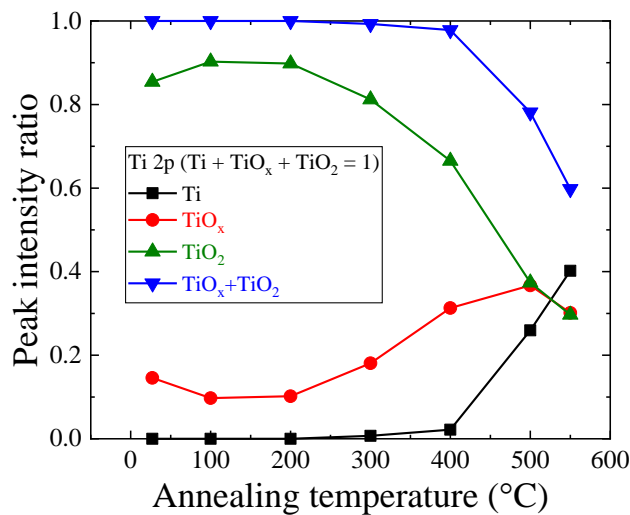


図 3.17. 加熱温度の違いによる、各物質の強度比率推移。純チタンは 300°C 以上の加熱から表面に露出することが分かる。

平均拡散距離及び XPS による表面組成分析より、2 時間、260°C 以上または 5 分間、300°C

以上が Ti コーティングの活性化条件であることが先行研究より示唆された。本実験では、12 時間、380°Cによって Ti コーティングを活性化することができた。この結果は先行研究によって示された活性化条件と一致する。したがって、Ti コーティングが排気能力を得るためには、表面に吸着した酸素原子がチタン内部に拡散し始める温度よりも高い温度で活性化すれば良いと考えられる。

### 3.3.2 大気曝露

3.2.3 節にて、Ti コーティングの排気能力が大気曝露によって著しく低下する結果を得た。また、大気曝露時間を長くすると、排気能力がより低下することが分かった。チタンは大気中で酸素と化合物を作りやすい物質であることが知られている。また、その表面に自然酸化膜をつくることも報告されている[高桑, 2003] (図 3.18)。自然酸化膜は一度形成されると、酸素原子がエネルギー的に安定になりチタン内部への拡散を起こしづらくなる [Hadjixenophontos, 2018]。

本実験の結果は、この自然酸化膜による影響が大きいと考えられる。大気曝露によって、チタン表面が酸化し、自然酸化膜を形成したと考えられる。そのため、自然酸化膜が気体吸着の妨げとなったこと、さらに、吸着した表面の気体原子が内部に拡散しなくなったと考えられる。

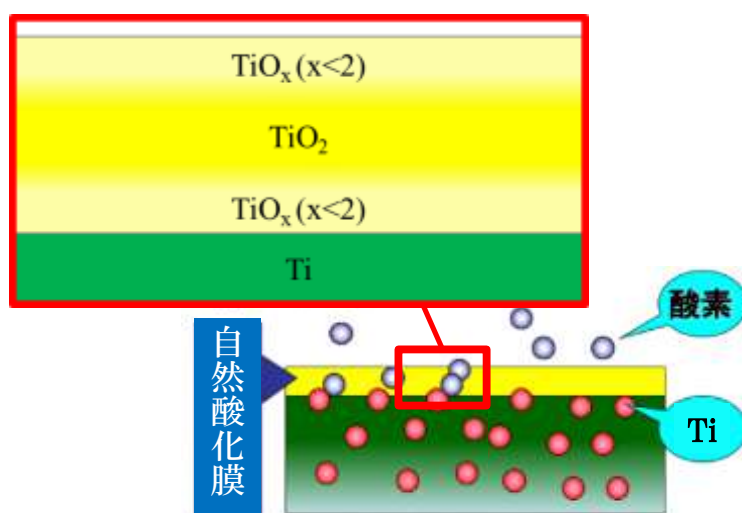


図 3.18. 自然酸化膜の形成とその構造[高桑, 2003]。

## 第4章 無酸素パラジウム (Pd) /チタン (Ti) コーティング

本章では、排気速度測定及びX線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 測定に基づいて、無酸素パラジウム (Pd) /チタン (Ti) の性能を評価した結果を報告する。無酸素 Pd/Ti では表層のパラジウム薄膜によってチタン薄膜が覆われているため、260°C以下では深層のチタン薄膜が酸化しない[Miyazawa et al., 2019]。このため、無酸素 Pd/Ti コーティングは大気導入と活性化を繰り返しても排気能力が低下しないといった特徴がある。加えて、無酸素 Pd/Ti コーティングは水素及び一酸化炭素に対する高い排気能力を有する[Miyazawa et al., 2018B]。したがって、放射光ビームライン、電子顕微鏡、光電子分光装置等での超高真空排気への応用が進められている。

しかしながら無酸素 Pd/Ti コーティングは観測器の劣化の主要因である水や酸素に対して排気能力を有さない。そのため、260°C以下で活性化を行う宮澤らが提案した使用法は本研究目的に適さない。そこで、真空下において300°C以上で加熱することによって表層のパラジウム原子を深層のチタン薄膜へ拡散し、それに伴い深層のチタン原子が表層に拡散し表面に露出するという報告に着目した[Miyazawa et al., 2019]。チタンは水や酸素を解離吸着して排気することができるので[Fukutani et al., 2016]、高温加熱によって露出したチタンも同様の特性を持つと考えた。しかし、先行研究では、チタンを表面に露出させるのに必要な温度及び時間の詳細な条件や、加熱により露出したチタンの水や酸素に対する排気能力の有無も明らかになっていない[Miyazawa et al., 2019]。

そこで、本章では無酸素 Pd/Ti コーティングのチタンを表面に露出させるための条件を確立し、露出したチタンの排気能力を定量的に測定することを目的として、無酸素 Pd/Ti 試料のXPSによる表面組成分析、無酸素 Pd/Ti コーティングした真空容器の水素と一酸化炭素に対する排気速度測定を行った結果を報告する。また、チタン層へのパラジウム原子の平均拡散長距離に関する考察も解説する。

### 4.1 実験方法

#### 4.1.1 真空蒸着法を用いたパラジウムとチタンの成膜方法

真空蒸着法を用いて、3章の図3.4に示す真空容器と同じものにチタンとパラジウムを成膜した。成膜方法は3.1.1節で述べた方法と同様である。使用したパラジウムの細線 (Pd フィラメント) を図4.1に示す。ニラコ製のPdフィラメントを使用した。Pdフィラメントの直径は0.8 mm、長さは200 mm、質量は1.11 gである。中空回転導入機にPdフィラメントを3本束ねた状態で固定した。表4.1にPdフィラメントを通電加熱したときの電流値、電力値、及び成膜率を示す。チタンの成膜には、3章で使用した蒸着源 (Ti フィラメント) と同じものを用いた。そのため、チタンの成膜率は3章にて測定した値をそのまま用いた。チタンとパラジウムの成膜条件を表4.2に示す。また、真空蒸着中の真空容器内の圧力と温度の

変化を図 4.2 に示す。図 4.2 より真空蒸着は超高真空下で行われたことが分かる。



図 4.1. Pd フィラメント。束になったニラコ製のパラジウムの細線を 200 mm だけ切って蒸着源として用いる。

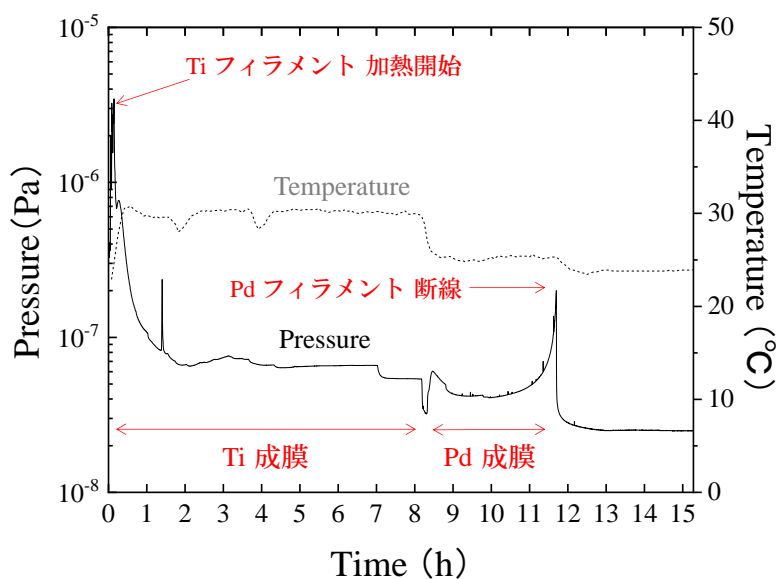


図 4.2. 蒸着中の真空容器内の圧力及び NEG ポンプ壁面の温度変化。排気速度測定用の真空容器への成膜は超高真空下で行われたことが分かる。Ti フィラメントの加熱時に圧力が急上昇している。これは、フィラメントに吸着していた気体分子が加熱により脱離したためである。昇華によって Pd フィラメントが細くなることで、抵抗値が変化し部分的に温度が急激に高くなる。そのため、周辺の温度が上昇し、壁面等に吸着していた気体分子が脱離する。したがって、容器内圧力が上昇する。その後、Pd フィラメントが断線し通電が途絶えると温度が急激に低くなり、気体分子の脱離量が減少するので圧力が急激に低下する。

次に、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) による組成分析について述べる。組成分析に用いた無酸素 Pd/Ti コーティングの試料を図 4.3 に示す。試料は  $8 \times 8 \times 1$  mm のステンレス板 (SUS304L) にパラジウムとチタンを成膜したものである。図 4.4



のように試料を真空容器の内壁に固定し成膜した。耐熱・耐蝕性の高いインコネル箔（ニッケル合金の箔）を真空容器内壁に溶接し試料を押しつけた。

表 4.1. 三本束ねた Pd フィラメントを通電加熱したときの電流値、電力値、及び成膜率。

電流(A)	電力(W)	成膜率(Å/s)	
		開口面	底面
30	57	0.01	0.01
34	80	0.02	0.01
35	82	0.03	0.02

表 4.2. 無酸素 Pd/Ti コーティングの成膜条件。

物質	Pd	Ti
膜厚	1.7~37.8 nm	50 nm~1.38 μm
成膜率	0.02~0.03 Å/s	0.26~0.46 Å/s
電流・電力	34.8 A, 82.1 W	49 A, 336 W
成膜時間	3.5 h	8 h

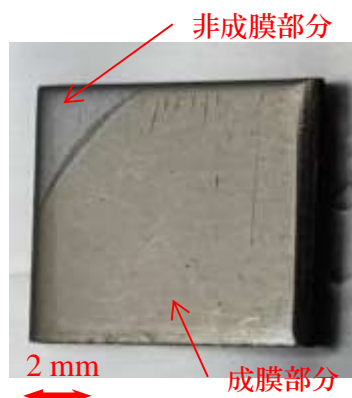


図 4.3. XPS による組成分析に用いる無酸素 Pd/Ti コーティングの試料。インコネル箔によって抑えられていた箇所は色が違うことがわかる。つまり、成膜箇所には色の違いが出るのが分かる。

パラジウムを成膜するには中空回転導入機に Pd フィラメントを 2 本束ねた状態のものを使用した。表 4.3 に二本束ねた状態の Pd フィラメントを通電加熱したときの電流値、電力値、及び成膜率を示す。中空回転導入機から試料固定位置までの距離と NEG ポンプの開口面までの距離は同じである。したがって、試料へのチタン及びパラジウムの成膜率は NEG ポン

プの開口面における成膜率をそのまま用いることができる。チタンの成膜率は3章にて測定した値をそのまま用いる。試料への成膜条件を表4.4に示す。蒸着中の真空容器内の圧力と温度の変化を図4.5に示す。図4.5より真空蒸着は超高真空下で行われたことが分かる。

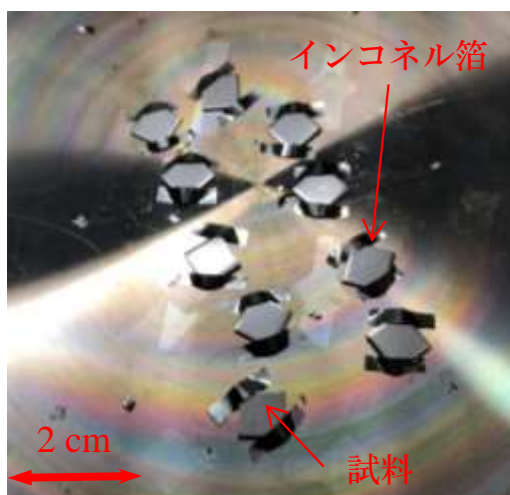


図 4.4. 真空容器内壁に組成分析に用いる試料を固定した様子。試料を 10 枚固定してある。固定には適切な大きさに切ったインコネル箔を用いた。

表 4.3. 二本束ねた Pd フィラメントを通電加熱したときの電流値、電力値、及び成膜率。

電流(A)	電力(W)	成膜率( $\text{\AA}/\text{s}$ )
23	50	0.01
25	60	0.03
26	66	0.05

表 4.4. 試料への成膜条件。

物質	Pd	Ti
膜厚	14.4 nm	1 $\mu\text{m}$
成膜率	0.05 $\text{\AA}/\text{s}$	0.46 $\text{\AA}/\text{s}$
電流・電力	26 A, 66 W	49 A, 336 W
成膜時間	48 min	6 h

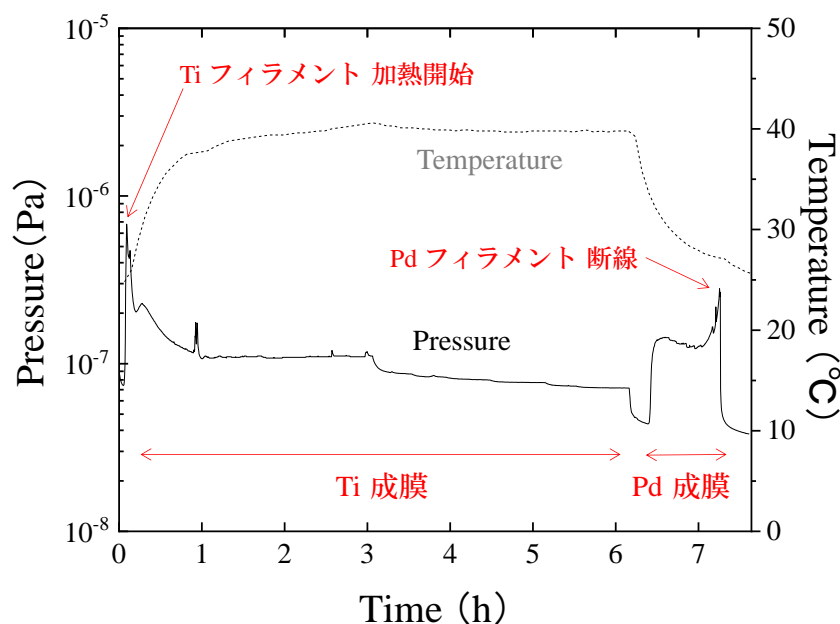


図 4.5. 蒸着中の真空容器内の圧力及び試料固定壁面の温度変化。試料への成膜は超高真空下で行われたことが分かる。Ti フィラメントの加熱時に圧力が急上昇している。これは、フィラメントに吸着していた気体分子が加熱により脱離したためである。昇華によって Pd フィラメントが細くなることで、抵抗値が変化し部分的に温度が急激に高くなる。そのため、周辺の温度が上昇し、壁面等に吸着していた気体分子が脱離する。したがって、容器内圧力が上昇する。その後、Pd フィラメントが断線し通電が途絶えると温度が急激に低くなり、気体分子の脱離量が減少するので圧力が急激に低下する。

#### 4.1.2 排気速度の測定方法

表 4.5. 無酸素 Pd/Ti コーティングを各温度で活性化した際に測定された圧力値。

活性化温度 [°C]	測定気体	$P_{A0}$ [Pa]	$P_{B0}$ [Pa]	$P_A$ [Pa]	$P_B$ [Pa]
150	H <sub>2</sub>	$1.8 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-5}$
	CO	$1.7 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-7}$	$2.4 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-3}$
200	H <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-5}$
	CO	$7.4 \times 10^{-8}$	$3.5 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-3}$
250	H <sub>2</sub>	$7.2 \times 10^{-8}$	$3.2 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-5}$
	CO	$7.3 \times 10^{-8}$	$2.8 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4} \sim 6.8 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-6} \sim 6.4 \times 10^{-4}$
300	H <sub>2</sub>	$4.8 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-5}$
	CO	$5.5 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-8}$	$1.6 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-6} \sim 5.4 \times 10^{-4}$
350	H <sub>2</sub>	$6.3 \times 10^{-8}$	$1.7 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-4} \sim 1.7 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-6} \sim 3.7 \times 10^{-5}$
	CO	$6.4 \times 10^{-8}$	$1.7 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-4} \sim 7.6 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-6} \sim 6.4 \times 10^{-4}$
400	H <sub>2</sub>	$6.3 \times 10^{-8}$	$1.7 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4} \sim 2.8 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-5} \sim 1.9 \times 10^{-4}$
	CO	$5.8 \times 10^{-8}$	$1.9 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4} \sim 4.9 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-6} \sim 4.4 \times 10^{-4}$

無酸素 Pd/Ti コーティングの排気性能を定量的に評価するために、オリフィス法を用いて排気速度を測定した。活性化温度の違いによる排気速度の違いを調査した。活性化時間を 12 時間で固定し活性化温度を 150°C から 400°C まで 50°C 刻み (7 種類) で変えて測定した。各条件で水素 (H<sub>2</sub>) と一酸化炭素 (CO) に対する排気速度を測定した。

各条件で測定された  $P_{A0}$ 、 $P_{B0}$ 、 $P_A$  及び  $P_B$  の値を表 4.5 に示す。実験装置と実験手順は 3.1.2 節と同様のものを用いた。

### 4.1.3 X 線光電子分光法による組成分析

X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS) は 2.6 節で述べた原理に基づいた分光法である。実験は、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー内の実験設備の一つである BL-13B にて行った。X 線の入射エネルギーは 640 eV で固定し、測定領域を 0~550 eV とした。なお、各元素の結合エネルギーはアメリカ国立標準技術研究所

(National Institute of Standards and Technology、NIST) のデータベースを参考にした。試料を加熱しその時の表面組成を調べることで、無酸素 Pd/Ti コーティングのチタンが表面に露出する温度の特定を目的とした。さらに、露出したチタンが一酸化炭素を吸着し排気するか否かを確認するために、試料の入った真空装置内に一酸化炭素 (CO) を導入し、その前後の試料の表面組成を比較した。

まず、無酸素 Pd/Ti コーティングのチタンが表面に露出する温度を特定するために、試料を室温 (Room Temperature、RT: 24°C)、100°C、150°C、200°C、250°C、275°C、300°C、350°C、400°C 及び 450°C で 10 分間加熱した。そして、試料が 100°C 以下に冷めた後 XPS による表面の組成分析を行った。加熱温度は試料付近に設置した熱電対を用いて測定した。次に、露出したチタンの排気能力の有無を調べるために、真空容器内に一酸化炭素を 1 L (ラングミュラー) 導入し、その後、さらに 100 L 導入した時のそれぞれの試料表面の組成を調べた。その後、350°C で 10 分加熱し、さらに一酸化炭素をもう一度 100 L 導入した時の試料表面の組成を調べた。

一酸化炭素の導入量を表す単位のラングミュラー[L]は、 $10^{-6}$  Torr の空間に 1 秒間さらしたときに 1L [Torr · s] と定義される。

## 4.2 結果

### 4.2.1 各活性化温度での排気速度

無酸素 Pd/Ti コーティングの水素に対する排気速度の時間変化を図 4.6、総排気流量変化を図 4.7 に示す。また、一酸化炭素に対する排気速度の時間変化を図 4.8、総排気流量変化を図 4.9 に示す。無酸素 Pd/Ti コーティングの水素に対する排気速度をしてみる。150°C で活性化した時の初期排気速度はおおよそ 800 L/s である。活性化温度を 200°C に上げた時の初期

排気速度はおよそ 1000 L/s である。つまり、活性化温度の上昇に伴って初期排気速度が上がったことが分かる。250°C と 300°C での活性化でも同様の傾向を示しており、初期排気速度はおよそ 1300 L/s、1400 L/s と徐々に高くなっている。一方で 350°C 以上では、活性化温度の上昇に伴って初期排気速度が下がっていることが分かる。無酸素 Pd/Ti コーティングの水素に対する総排気流量を見てみる。総排気流量は活性化温度に関わらず、どれもおよそ 10 Pa L 以上である。150°C、200°C での活性化では、排気速度は単調減少しているのに対し、250°C 以上での活性化では、初めに急激に減少している。このように、排気速度を示す曲線が 250°C の活性化から変化していることが分かる。これは、チタンが表面に露出したことによって、残留気体の排気過程に変化が生じたことが要因だと考えられる。無酸素 Pd/Ti コーティングの一酸化炭素に対する排気速度を見てみる。150°C と 200°C での活性化では、初期排気速度はほとんど同じであることが分かる。活性化温度を 250°C に上げると、初期排気速度はおよそ 680 L/s まで上がった。300°C 以上では、活性化温度を上げると初期排気速度は低くなっている。無酸素 Pd/Ti コーティングの一酸化炭素に対する総排気流量を見てみる。総排気流量は活性化温度に関わらず 1 Pa L 程度である。

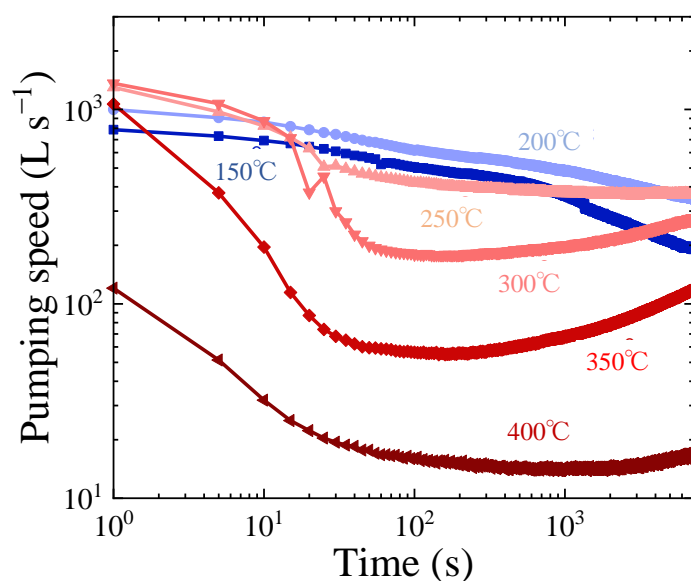


図 4.6. 水素に対する排気速度の時間変化。活性化温度を 150°C から 400°C まで 50°C 刻みで変えて活性化した時の無酸素 Pd/Ti コーティングの排気速度を示す。

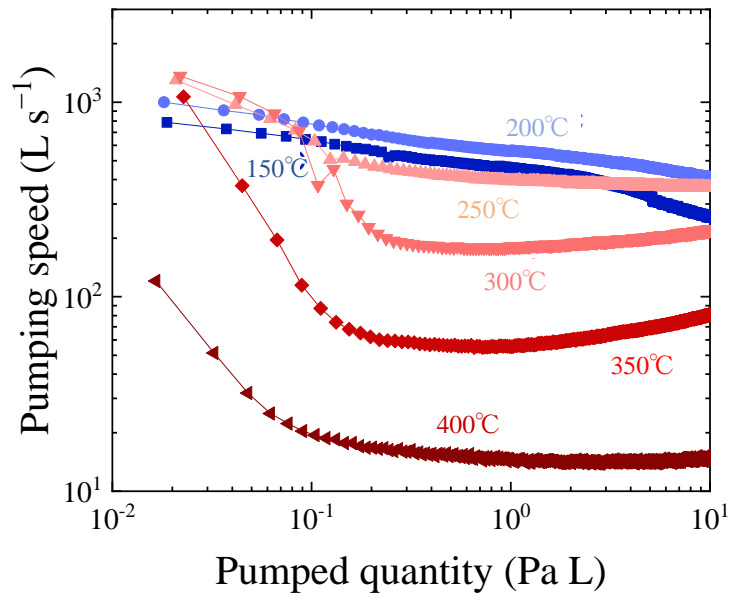


図 4.7. 水素に対する排气速度の総排气流量変化。活性化温度を 150°C から 400°C まで 50°C 刻みで変えて活性化した時の無酸素 Pd/Ti コーティングの排气速度を示す。

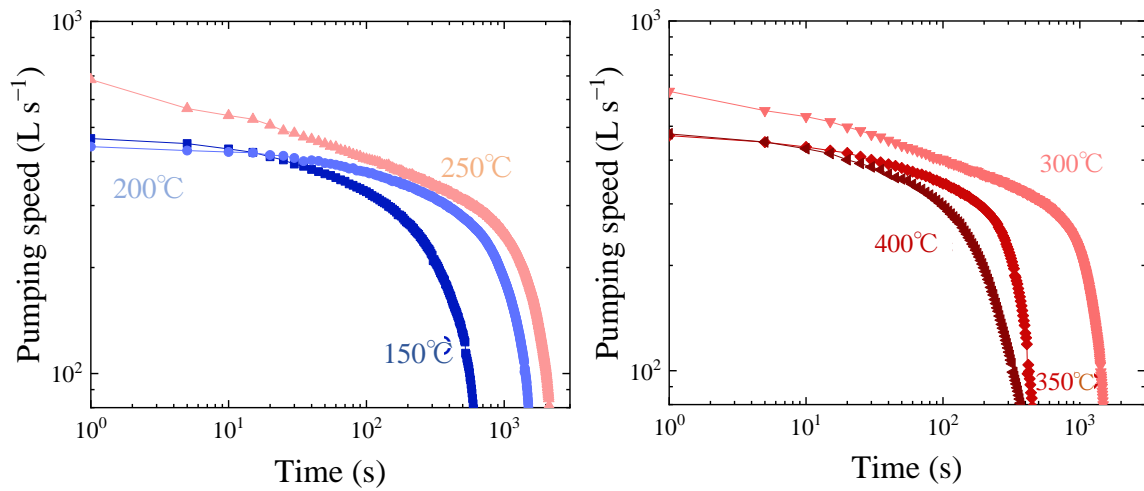


図 4.8. 一酸化炭素に対する排气速度の時間変化。活性化温度を 150°C から 400°C まで 50°C 刻みで変えて活性化した時の無酸素 Pd/Ti コーティングの排气速度を示す。左図に低温での活性化、右図に高温での活性化によって得られた排气速度を示す。

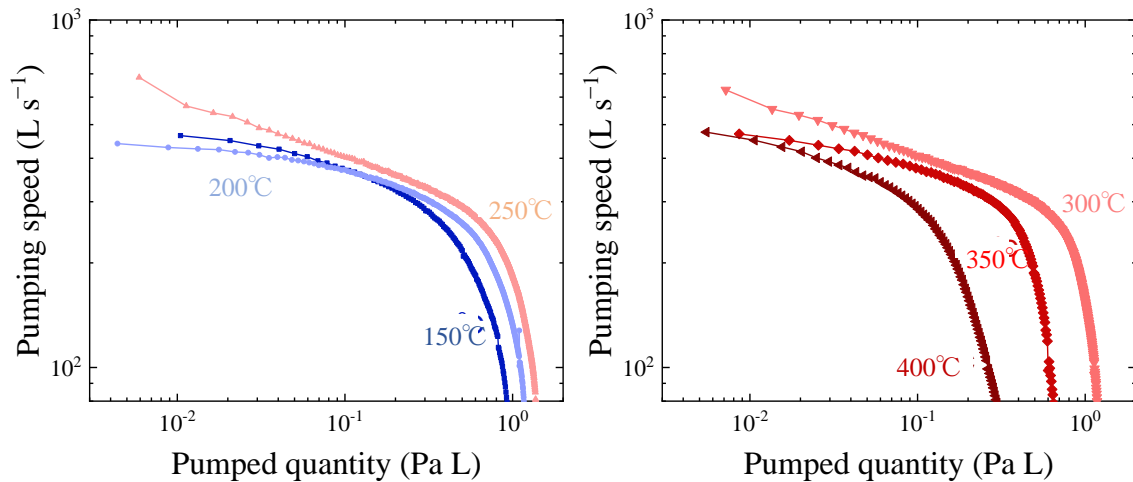


図 4.9. 一酸化炭素に対する排気速度の総排気流量変化。活性化温度を 150°C から 400°C まで 50°C 刻みで変えて活性化した時の無酸素 Pd/Ti コーティングの排気速度を示す。左図に低温での活性化、右図に高温での活性化によって得られた排気速度を示す。

これらの結果を従来型の NEG ポンプと比較する。第 3 章同様に SAEs getter 社製の CapaciTorr シリーズの D400-2 と比較した時、実験結果から従来型の NEG ポンプより高い排気性能を示すことが分かる。NEG コーティングの排気能力はその性質上、成膜面積によって変わってくるため、この結果は成膜面積が本研究で用いた面積である 0.1 m<sup>2</sup> の時に限る。

#### 4.2.2 X 線光電子分光法による組成分析結果

無酸素 Pd/Ti コーティングを施した試料を用いて、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS) による組成分析を行った。まず、無酸素 Pd/Ti 試料の結合エネルギー 0 ~ 550 eV 領域の XPS スペクトル (ワイドスペクトル) を図 4.10 に示す。図 4.11 にチタン (Ti2p<sub>3/2</sub>) のピーク領域を抜き出し、組成分析した結果を示す。室温 (Room Temperature、RT: 24°C) から 275°C までの加熱では、表面にチタンは露出していないことが分かる。加熱温度を 300°C にした時、チタンが表面に露出することがわかった。

300°C で加熱した時、表面組成として純チタン (Ti)、一酸化チタン (TiO)、炭化チタン (TiC) 及び窒化チタン (TiN) の 4 つが確認できる。その強度は強い方から純チタン、一酸化チタン、炭化チタン、窒化チタンの順になっている。酸化チタンは真空容器内の酸素、水及び一酸化炭素などと化学反応したことによって生成されたと考えられる。また、炭化チタンは一酸化炭素との化学反応によって生成されたと考えられる。

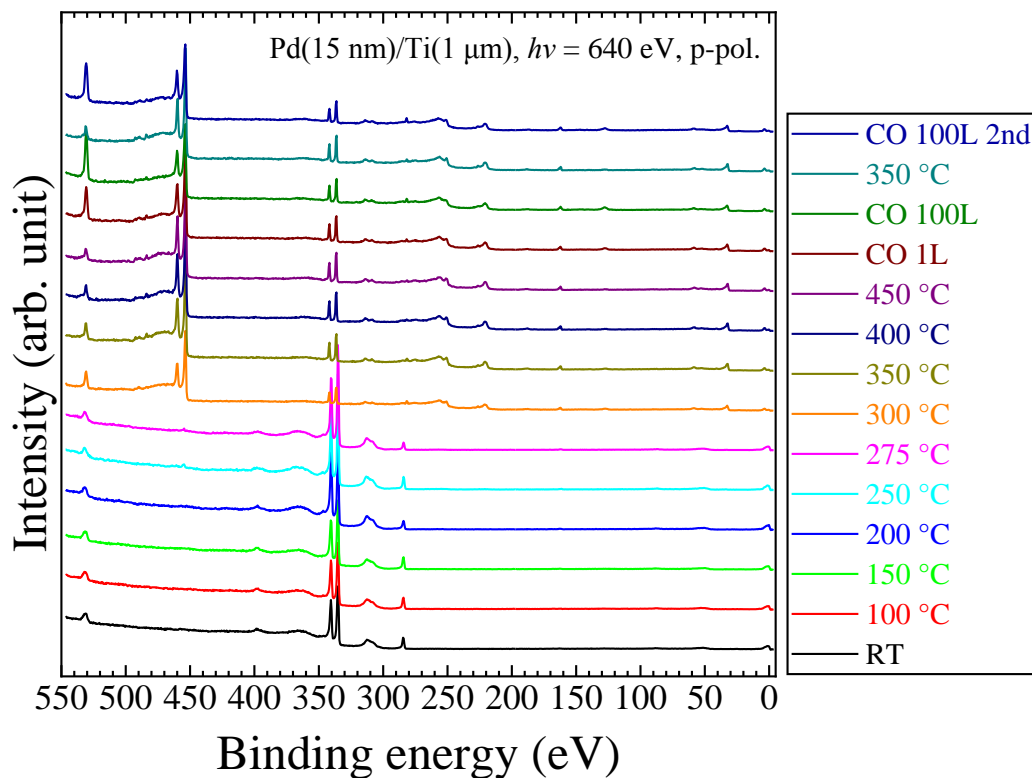


図 4.10. 光エネルギー 640 eV、p 偏光の放射光を用いて測定した室温 (RT)、100°C、150°C、200°C、250°C、275°C、300°C、350°C、400°C、450°C で加熱後の無酸素 Pd/Ti 試料の結合エネルギー 0~550eV 領域の XPS スペクトル (ワイドスペクトル)。チタン ( $Ti2p_{3/2}$ )、パラジウム ( $Pd3p_{3/2}$ 、 $Pd3d_{5/2}$ 、 $Pd3d_{3/2}$ )、炭素 ( $C1s$ )、酸素 ( $O1s$ )、価電子のピークが観測された。

350°C以上で加熱した時の表面組成をしてみる。300°Cでの加熱と同様に純チタン、一酸化チタン、炭化チタン及び窒化チタンが現れており、その強度は強い方から純チタン、一酸化チタン、炭化チタン、窒化チタンの順になっている。300°Cでの加熱時に比べて、純チタンのピークが強く出ている。これは、加熱温度が高くなったことによって試料の表面に吸着していた気体原子がチタン内部へ拡散したためであると考えられる。そのため、一酸化チタン、炭化チタン及び窒化チタンのピークが弱くなっている。



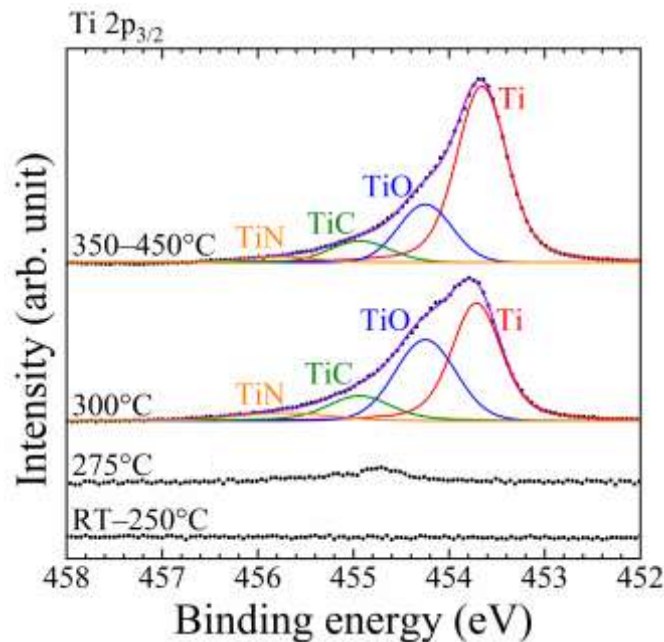


図 4.11. 室温 (RT) ~450°C で加熱後の Pd/Ti 試料のチタン (Ti 2p<sub>3/2</sub>) ピーク領域の XPS スペクトル。各ピークの帰属は図内に記した。RT~275°C では Ti 2p<sub>1/2</sub> ピークが現れていないのに対し、300°C 以上の加熱で純チタン (Ti) の Ti 2p<sub>3/2</sub> ピーク (結合エネルギー (BE) = 453.8 eV) が現れる。この結果は 300°C 以上に加熱するとチタンが表面に露出し始めることを示している。

次に、図 4.12 にパラジウム (Pd3d<sub>5/3</sub>) のピーク領域を抜き出し、組成分析したものを示す。低温度側から見ていくと、RT から 275°C までの加熱温度では、パラジウム (Pd3d<sub>5/3</sub>) のピークが現れているが、300°C まで加熱温度を上げると、パラジウム (Pd3d<sub>5/3</sub>) のピークがなくなり、酸化パラジウム (PdO) のピークのみになる。これは、表層でパラジウムが酸化した後、深層に拡散したと考えられる。パラジウムは酸化されにくい物質で知られているが、300°C 以上の加熱で酸化するという報告がされている [Katayama et al., 2013]。次に、パラジウム (Pd3d<sub>5/3</sub>) のピークの組成を見ていく。RT-150°C では、強い順に、深層部のパラジウム (bulk)、大気由来の炭化物が付着したパラジウム (Pd<sub>C-ad</sub>)、表層部のパラジウム (surface) 及び酸化パラジウムのピークが現れている。無酸素 Pd/Ti コーティングは 133°C、12 時間の活性化で表面の気体分子や炭化物が脱離すること報告されている [宮澤, 2018]。そのため、100°C から 150°C で 10 分間の加熱では気体分子が十分に脱離せずに表面に残っていると考えられる。よって、炭化物が付着したパラジウム及び酸化パラジウムのピークが強く現れている。

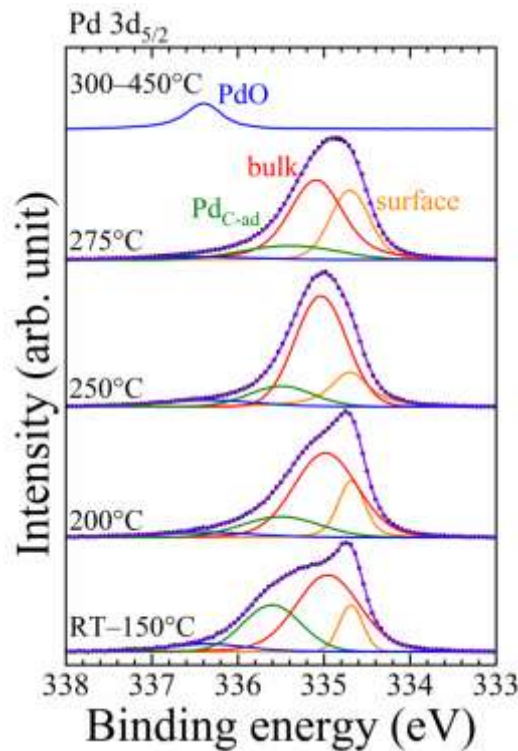


図 4.12. 室温 (RT) ~450°Cで加熱後の Pd/Ti 試料のパラジウム (Pd3d<sub>5/2</sub>) ピーク領域の XPS スペクトル。各ピークの帰属は図内に記した。RT~275°Cでは表層部のパラジウム (surface) を示すピーク (結合エネルギー (BE) = 335 eV)、深層部のパラジウム (bulk) を示すピーク (結合エネルギー (BE) = 334.7 eV) が主であるのに対し、300°C以上の加熱で一酸化パラジウムを示すピーク (結合エネルギー (BE) = 336.4 eV) が現れる。この結果は 300°C以上に加熱するとチタンが表面に露出し始めるのに伴い、パラジウムが深層部へ拡散し始めたことを示している。本実験で用いた XPS による組成分析の深さ分解能はおよそ 1 nm である。よって、表層部にあるパラジウムと深層部にあるパラジウムの両方の結合エネルギーを測定することになる。深層部のパラジウムは表層部パラジウムに比べ結合エネルギーが強いため、同じパラジウムでも表層部 (surface) と深層部 (bulk) に分類される。

その後、加熱温度を上げていくと、200°Cの加熱では強い側から、深層部のパラジウム、表層部のパラジウム、大気由来の炭化物が付着したパラジウム、酸化パラジウムの順にピークが現れている。これは、無酸素 Pd/Ti コーティングが活性化され、表面の気体分子が脱離したためであると考えられる。250°Cの加熱では深層部のパラジウム及び表層部のパラジウムのピーク強度はさらに強くなり、それに伴い、大気由来の炭化物が付着したパラジウム及び酸化パラジウムのピーク強度は弱くなる。275°Cの加熱では、深層部のパラジウムと表層部のパラジウムの強度に差がなくなっている。これは、表面に吸着していた気体分子や炭化物が十分に脱離したためであると考えられる。

次に、図 4.13 に炭素 (C1s) のピーク領域を抜き出したものを示す。パラジウムとチタンの表面の組成分析により 300°Cの加熱でチタンが表面に露出することが分かった。炭素 (C1s)

のピークも 300°Cの加熱時に大きく変化している事がわかる。ここで **graphite** とは表面に付着した大気由来の炭化物を示す。**graphite** のピーク強度は加熱温度を上げるごとに弱くなっている。これは、パラジウム表面に吸着していた炭化物が脱離したためだと考えられる。300°Cでの加熱によってチタンが表面に露出する。その後、露出したチタンと吸着していた炭化物が反応し炭化チタンを生成する。そのため、炭化チタンのピークが現れていると考えられる。

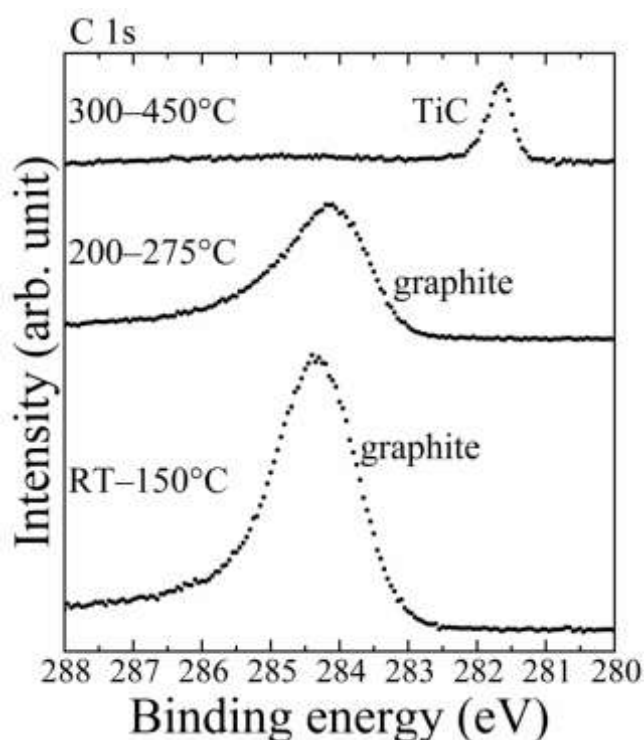


図 4.13. 室温 (RT) ~450°Cで加熱後の Pd/Ti 試料の炭素 (C1s) のピーク領域の XPS スペクトル。各ピークの帰属は図内に記した。RT~275°Cでは **graphite** の炭素 (C1s) のピーク (結合エネルギー (BE) =284.4 eV) が主であるのに対し、300°C以上の加熱で炭化チタン (TiC) の炭素 (C1s) のピーク (結合エネルギー (BE) =281.6 eV) が現れる。この結果は 300°C以上に加熱するとチタンが表面に露出し、パラジウム表面に吸着していた炭化物と化合物を生成したことを示している。

次に、300°Cから 450°Cでの加熱時及び一酸化炭素の導入時における炭素 (C1s) の組成分析の結果を図 4.14 に示す。前述した通り、300°Cでの加熱でチタンが表面に露出するため、パラジウム表面に吸着していた炭化物はなくなり、代わりにチタンとの化合物である炭化チタンのみが現れる。炭化チタンの強度は加熱温度が上がるにつれ、弱くなっている。これは炭素原子のチタン内部への拡散が起こったためであると考えられる。

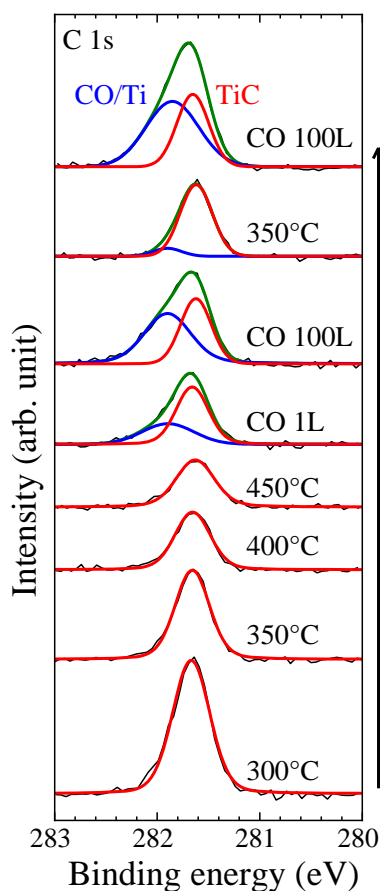


図 4.14. 300~450°Cで加熱後及び一酸化炭素導入後の Pd/Ti 試料の炭素 (C1s) のピーク領域の XPS スペクトル。各ピークの帰属は図内に記した。300~450°Cの加熱では炭化チタン (TiC) の炭素 (C1s) のピーク (結合エネルギー (BE) = 281.6 eV) が主であるのに対し、一酸化炭素導入ではチタンに一酸化炭素が吸着している状態を示す CO/Ti の炭素 (C1s) のピーク (結合エネルギー (BE) = 281.9 eV) が現れる。この結果は露出したチタンが表面に一酸化炭素を吸着することを示している。

一酸化炭素を 1 L 導入した時と 100 L 導入した時に一酸化炭素がチタン表面に吸着している状態を示す CO/Ti のピークが現れている。これはパラジウムではなく、表面に露出したチタンが残留気体を吸着し排気していることを示す。350°Cで再加熱したときの組成分析結果を見ると、CO/Ti のピークが弱くなりチタンのピークが強くなっている。これは、一酸化炭素がチタン内部に拡散したからであると考えられる。さらに一酸化炭素を 100 L 導入した時、CO/Ti のピークが現れた。これは再活性化されたチタンが一酸化炭素を吸着し排気したことを示す。

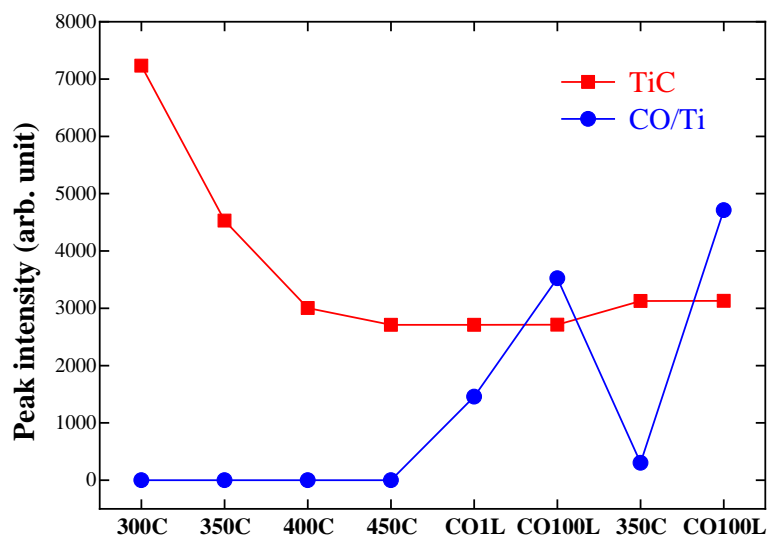


図 4.15. 一酸化炭素が吸着したチタン及び炭化チタンのピーク強度変化。300℃から 450℃まで 50℃刻みで加熱した時、一酸化炭素を導入した時及び再加熱した時のそれぞれのピーク強度を示す。

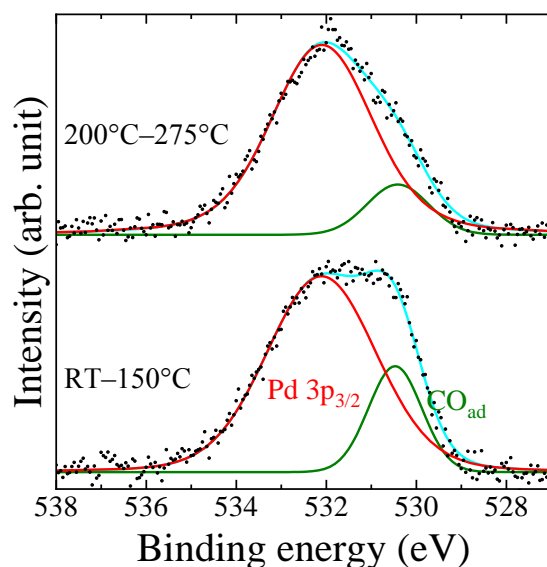


図 4.16. 室温 (RT) ~275℃で加熱後の Pd/Ti 試料の酸素 (O1s) とパラジウム (Pd3p<sub>3/2</sub>) のピーク領域の XPS スペクトル。各ピークの帰属は図内に記した。RT~150℃ではパラジウム (Pd3p<sub>3/2</sub>) のピーク (結合エネルギー (BE) = 532.1 eV)、一酸化炭素が吸着したパラジウムを示す (CO<sub>ad</sub>) ピーク (結合エネルギー (BE) = 530.2 eV) が主である。200~275℃の加熱で CO<sub>ad</sub> のピーク強度が弱くなる。この結果は高温で加熱したことでパラジウム表面に吸着していた一酸化炭素が脱離したことを示している。

各条件における一酸化炭素が吸着したチタン及び炭化チタンのピーク強度を図 4.15 に示す。前述したとおり、温度を上げると炭化チタンの強度は弱くなる。その後、一酸化炭素を 1 L と 100 L 導入すると一酸化炭素が吸着したチタンのピーク強度が次第に強くなる。そ

の後、350°Cで再加熱すると一酸化炭素が吸着したチタンのピーク強度が弱くなり、炭化チタンのピーク強度が少し強くなっている。これは、一酸化炭素がチタン内部に拡散する際に酸素原子と炭素原子に解離したためである。さらに一酸化炭素を100 L 導入すると、一酸化炭素が吸着したチタンのピークが強くなっている。これは、チタンが再活性化されたことによって新たに一酸化炭素を吸着したからである。

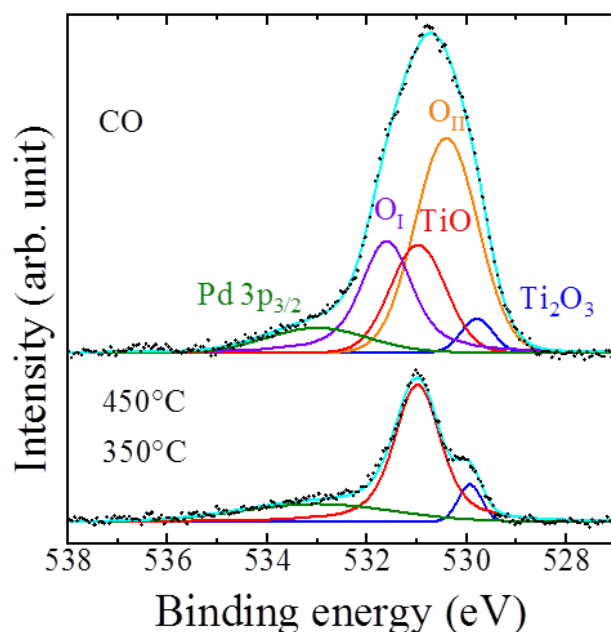


図 4.17. 350~450°Cで加熱後及び一酸化炭素導入後の Pd/Ti 試料の酸素 (O1s) とパラジウム (Pd3p<sub>3/2</sub>) のピーク領域の XPS スペクトル。各ピークの帰属は図内に記した。350~450°Cではパラジウム (Pd3p<sub>3/2</sub>) のピーク (結合エネルギー (BE) =532.1 eV) が低温での加熱時 (図 4.16) に比べ弱くなっている。また、酸化チタン (TiO) のピーク (結合エネルギー (BE) =531 eV) と三酸化二チタン (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) のピーク (結合エネルギー (BE) =529.8 eV) が現れている。この結果はチタンが表面に露出し、パラジウム表面に吸着していた一酸化炭素と化合物を生成したことを示している。一酸化炭素導入後は一酸化炭素が吸着したチタンを示す (O I、O II) のピーク (結合エネルギー (BE) =531.6 eV、530.5 eV) が現れている。この結果は露出したチタンが表面に一酸化炭素を吸着することを示している。O I、O IIは一酸化炭素のチタンへの吸着方向の違いであり、一酸化炭素の炭素原子がチタンに吸着している場合と、酸素原子が吸着している場合を表す[Kuznetsov, 1998]。

次に、酸素 (O1s) とパラジウム (Pd3p<sub>3/2</sub>) のピーク領域を抜き出し、組成分析した結果を述べる。低温側の RT から 275°Cの加熱での組成分析の結果を図 4.16 に示す。RT から 150°Cでの加熱条件では、一酸化炭素が付着したパラジウム (CO<sub>ad</sub>) のピークが強く現れている。これは、一酸化炭素が表面から脱離せずに吸着し続けているためであると考えられる。加

熱温度を 200°C~275°C に上げると、一酸化炭素が付着したパラジウムのピークが弱くなっている。これは一酸化炭素が表面から脱離したためだと考えられる。

図 4.17 に 350°C 及び 450°C での活性時、並びに一酸化炭素を 100 L 導入した時の組成分析結果を示す。450°C での加熱時と 350°C での再加熱時は、同じピークの形状を示している。酸化チタン、三酸化二チタン及びパラジウムを含んでいる。これは、表面に露出したチタンに酸素が吸着したことを示している。その後、一酸化炭素を 100 L 導入すると酸素 ( $O_I$ 、 $O_{II}$ ) のピークが現れている。 $O_I$ 、 $O_{II}$  のピークが現れたのは、活性化によって現れた清浄なチタン表面に一酸化炭素が吸着したからであると考えられる。また、酸化チタンのピークは吸着した一酸化炭素が解離して吸着したために現れていると考えられる。

### 4.3 考察

金属中の気体原子の拡散を考える。拡散係数  $D$  [ $m^2/s$ ] は、アレニウスの式を用いて以下のように表せる。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (4.1)$$

$D_0$  [ $m^2/s$ ] は振動数因子、 $Q$  [ $kJ/mol$ ] は活性化エネルギー、 $R$  [ $J/K mol$ ] は気体定数、 $T$  [ $K$ ] は活性化温度を表す。振動数因子と活性化エネルギーは金属と気体の種類によって決まる値である。

次に、二種類の金属の相互拡散を考える。金属原子の拡散は気体原子の拡散と異なり、原子同士が入れ替わって拡散する置換型拡散によって行われる。つまり、気体原子のような小さい原子は金属原子間を通して拡散する（侵入型拡散）のに対し、金属原子のような大きな原子は拡散する溶媒の金属原子と入れ替わる形で拡散していく。そのため、金属原子の拡散は双方向で行われる。その際、拡散係数  $D$  [ $m^2/s$ ] はアレニウスの式を用いて、以下のように表すことができる[李, 1989]。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \exp\left(\frac{G_0^M T_0}{RT^2}\right) \quad (4.2)$$

ここでの  $G_0^M$  [ $kJ/mol$ ] は金属原子が溶媒の金属原子と置換するために必要な自由エネルギーである。この時、 $T_0/T \approx 1$  と置くことができるので、式(4.2)は以下のように変換できる。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \exp\left(\frac{G_0^M}{RT}\right) \quad (4.3)$$

以上が二種類の金属が相互拡散する時の拡散係数を表した式である。また、金属原子の平均拡散距離  $L$  [m]は以下の式で与えられる。

$$L = \sqrt{Dt} \quad (4.4)$$

ここでの  $t$  [s]は活性化時間を表す。

表 4.6. 拡散係数に用いる値 [Araki, 1993]。パラジウムとチタンの相互拡散における拡散係数の式の各変数の値は、Araki らによって実験的に求められた。

$Q$	$D_0$	$R$	$G_0^M$
[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
309.8	$5.7 \times 10^{-4}$	8.31	153

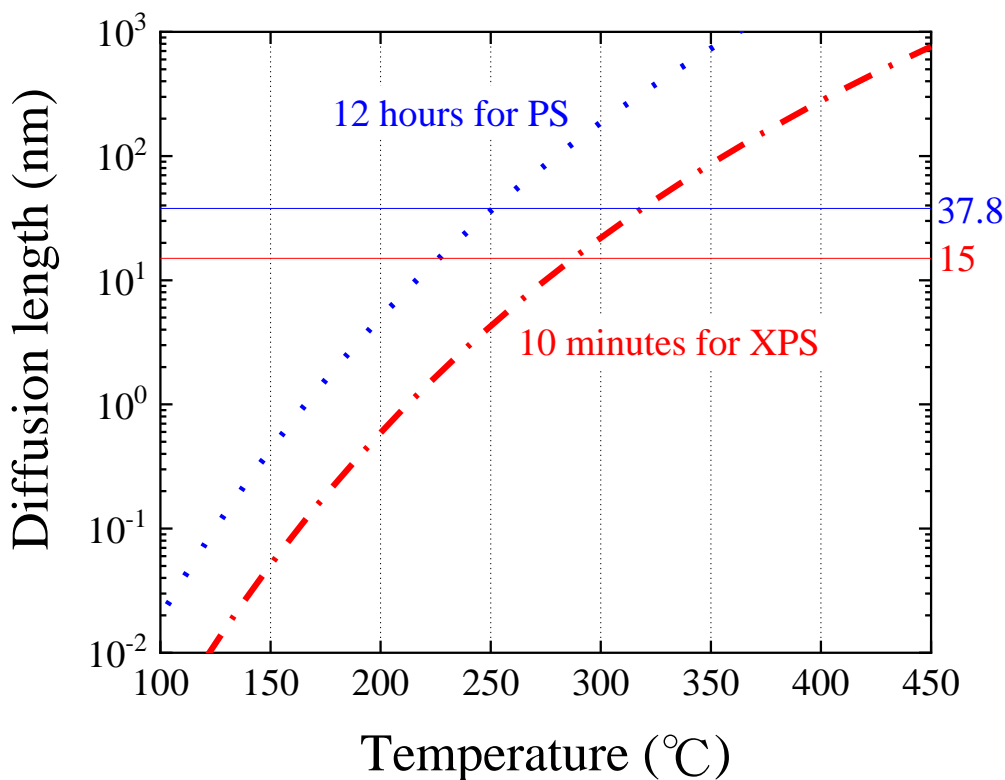


図 4.18. チタン中でのパラジウム原子の平均拡散距離の温度変化。活性化時間を 10 分とした時の平均拡散距離を赤い曲線で示している。また、活性化時間を 12 時間とした時を青い曲線で示している。10 分間は XPS による組成分析、12 時間は排気速度 (Pumping speed、PS) の測定時の活性化時間である。さらに、15 nm は XPS による組成分析、37.8 nm は排気速度測定でもちいたパラジウムの膜厚である。



ここで、パラジウム原子のチタン内部への拡散を考える。金属原子同士の相互拡散のため式(4.3)を用いることができる。代入する値を表 4.6 に示す。図 4.19 にチタン中でのパラジウム原子の平均拡散距離の温度変化を示す。

300°Cで10分間の活性化において、平均拡散距離が試料上のパラジウムの膜厚(15 nm)を超えることが分かる。また、250°Cで12時間の活性化において、平均拡散距離が排気速度測定用の真空容器に成膜されたパラジウムの膜厚(37.8 nm)を超えることが分かる。平均拡散距離がパラジウムの膜厚を超えた時の活性化の条件と本実験においてチタンが表面に露出した時の活性化の条件が同じであることから、平均拡散距離が成膜したパラジウムの膜厚を超えた時にチタンが露出することが示唆される。すなわち、無酸素 Pd/Ti コーティングのチタンを露出させる条件としては、この平均拡散距離を考慮すればよいと考えられる。

チタンが表面に露出していると考えられる12時間、300°Cでの活性化条件において、初期排気速度は水素に対して1400 L/s、一酸化炭素に対して610 L/sであった。したがって、露出したチタンが排気能力を有することが示唆された。

本研究結果から、無酸素 Pd/Ti コーティングは水などの排気を必要とする観測器への成膜に応用できることが示唆された。

## 第5章 無酸素パラジウム (Pd) /バナジウム (V) コーティング

本章では、排気速度測定及びX線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 測定に基づいて、無酸素パラジウム (Pd) /バナジウム (V) の性能を評価した結果を報告する。バナジウムを成膜したVコーティングは、Tiコーティングに比べて、一酸化炭素に対する排気能力が高いことが報告されている[Malyshv et al., 2010]。チタンの代わりにバナジウムを用いた無酸素Pd/Vコーティングであれば、無酸素Pd/Tiコーティング同様に、真空下で高温加熱することによって表層のパラジウム原子が深層へ拡散し、それに伴い深層のバナジウム原子が表層に拡散し表面に露出すると考えられる。バナジウムは水や酸素を解離吸着して排気することができるので[Fukutani et al., 2016]、高温加熱によって露出したバナジウムも同様の特性を持つと考えた。Malyshvらの結果に着目すると、この時に露出したバナジウムはチタンよりも一酸化炭素に対して高い排気能力を有していると期待できる。しかし、加熱によりバナジウムが表面に露出するか否か、並びに加熱により表面に露出したバナジウムの水素と一酸化炭素に対する排気能力の有無はこれまで明らかにされていない。

そこで、本章では無酸素Pd/Vコーティングのバナジウムが加熱により表面に露出することを確認し、露出したバナジウムの排気能力を定量的に測定することを目的として、無酸素Pd/V試料のXPSによる表面組成分析、無酸素Pd/Vコーティングした真空容器の水素と一酸化炭素に対する排気速度測定を行った結果を報告する。

### 5.1 実験方法

#### 5.1.1 真空蒸着法を用いたパラジウムとバナジウムの成膜方法

真空蒸着法を用いて、3章の図3.4に示す真空容器と同じものにバナジウムとパラジウムを成膜した。成膜方法は3.1.1節で述べた方法と同様である。



図 5.1. V フィラメント。V フィラメントは直径約 0.8mm、長さ約 157 mm のタングステン製の棒の周りに直径 0.5 mm のバナジウム線と直径約 0.4mm のモリブデン線を巻いた構造で、質量は約 2.57 g である。

使用したパラジウムの細線 (Pd フィラメント) の詳細は 4.1.1 節に記述してある。バナジウムを真空容器の内面に成膜する際に用いたバナジウム蒸着源 (V フィラメント、株式会社ウイザップ偕揚社製) を図 5.1 に示す。本研究で用いた V フィラメントは直径約 0.8mm、長さ約 157 mm のタングステン製棒の周りに直径 0.5 mm のバナジウム線と直径約 0.4mm のモリブデン線を巻いた構造で、質量は約 2.57 g である。中空回転導入機に Pd フィラメントを 3 本束ねた状態で固定した。表 5.1 に V フィラメントを通電加熱した時の電流値、電力値及び成膜率を示す。パラジウムの成膜率は 4 章にて測定した値をそのまま用いる。排气速度測定用の真空容器へのバナジウムとパラジウムの成膜条件を表 5.2 に示す。また、真空蒸着中の真空容器内の圧力と温度の変化を図 5.2 に示す。図 5.2 より真空蒸着は超高真空中で行われたことが分かる。

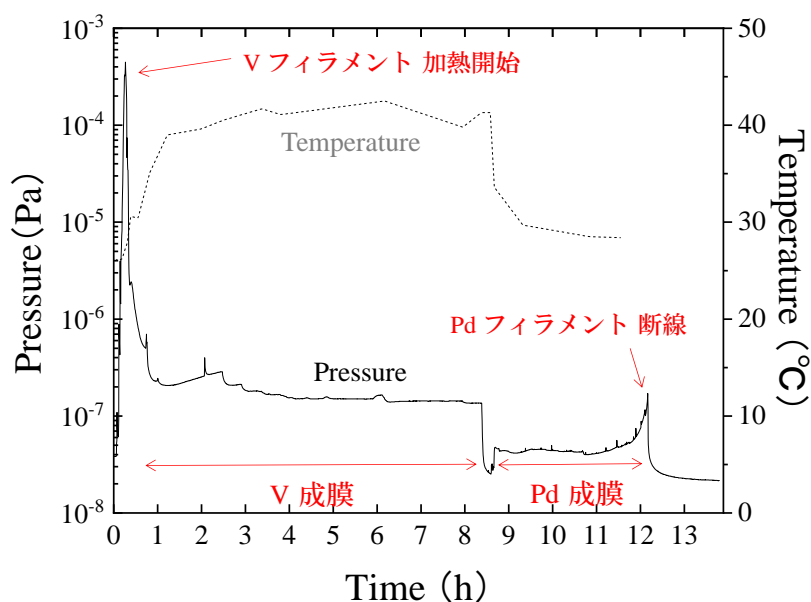


図 5.2. 蒸着中の真空容器内の圧力及び NEG ポンプ壁面の温度変化。NEG ポンプへの成膜は超高真空中で行われたことが分かる。V フィラメントの加熱時に圧力が急上昇している。これは、フィラメントに吸着していた気体分子が加熱により脱離したためである。昇華によって Pd フィラメントが細くなることで、抵抗値が変化し部分的に温度が急激に高くなる。そのため、周辺の温度が上昇し、壁面等に吸着していた気体分子が脱離する。したがって、容器内圧力が上昇する。その後、Pd フィラメントが断線し通電が途絶えると温度が急激に低くなり、気体分子の脱離量が減少するので圧力が急激に低下する。

表 5.1. V フィラメントを通电加熱したときの電流値、電力値、及び成膜率

電流(A)	電力(W)	成膜率(Å/s)	
		開口面	底面
37	205	0.02	0.01
45	336	0.06	0.03
47	380	0.13	0.07
49	496	0.45	0.25

次に、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS) による表面の組成分析に用いた試料への蒸着について述べる。表面の組成分析に用いた無酸素 Pd/V コーティングの試料を図 5.3 に示す。試料は  $8 \times 8 \times 1$  mm のステンレス板 (SUS304L) にパラジウムとバナジウムを成膜したものである。第 4 章で行ったのと同様に、図 5.4 のように試料を真空容器の内壁に固定し無酸素 Pd/V を成膜した。パラジウムを成膜する際には中空回転導入機に Pd フィラメントを 2 本捻じった状態のものを使用した。

表 5.2. 無酸素 Pd/V コーティングの成膜条件。

物質	Pd	V
膜厚	1.7~37.8 nm	48.6 nm~1.3 $\mu$ m
成膜率	0.02~0.03 Å/s	0.25~0.45 Å/s
電流・電力	35.4 A、82.4 W	49 A、405.9 W
成膜時間	3.5 h	8 h

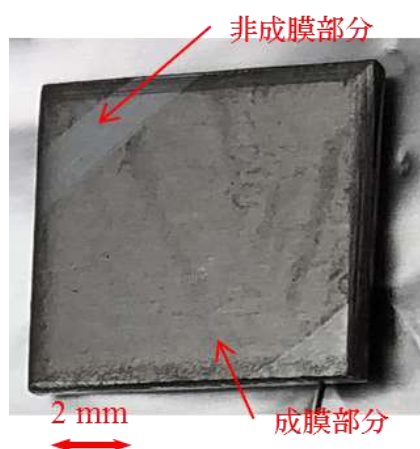


図 5.3. XPS による表面の組成分析に用いた無酸素 Pd/V コーティングの試料。インコネル箱によって抑えられていた箇所は色が違うことがわかる。つまり、成膜箇所には色の違いが出るのが分かる。

表 5.3. 捻じった状態の Pd フィラメントを通電加熱したときの電流値、電力値、及び成膜率。

電流(A)	電力(W)	成膜率(Å/s)
26	66.5	0.055

表 5.3 に捻じった状態の Pd フィラメントを通電加熱したときの電流値、電力値、及び成膜率を示す。中空回転導入機から試料固定位置までの距離と NEG ポンプの開口面までの距離は同じである。そのため、試料へのバナジウム及びパラジウムの成膜率は NEG ポンプの開口面における成膜率をそのまま用いることができる。試料への成膜条件を表 5.4 に示す。蒸着中の真空容器内の圧力と温度の変化を図 5.5 に示す。図 5.5 より真空蒸着は超高真空下で行われたことが分かる。

表 5.4. XPS 用の試料への成膜条件。

物質	Pd	V
膜厚	15.5 nm	1 μm
成膜率	0.055 Å/s	0.45 Å/s
電流・電力	26 A、60 W	49 A、405 W
成膜時間	47 min	6 h 11 min

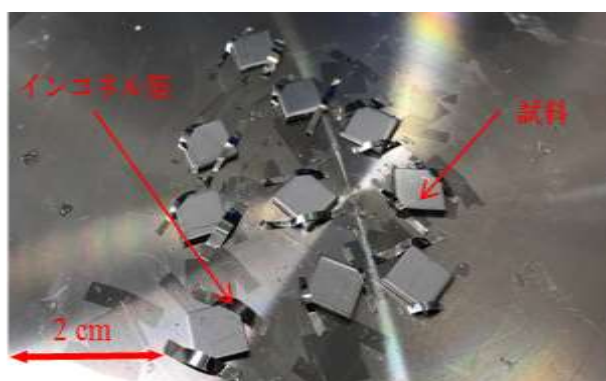


図 5.4. 真空容器内壁に表面の組成分析に用いた試料を固定した様子。試料を 10 枚固定してある。固定には適切な大きさに切ったインコネル管を用いた。

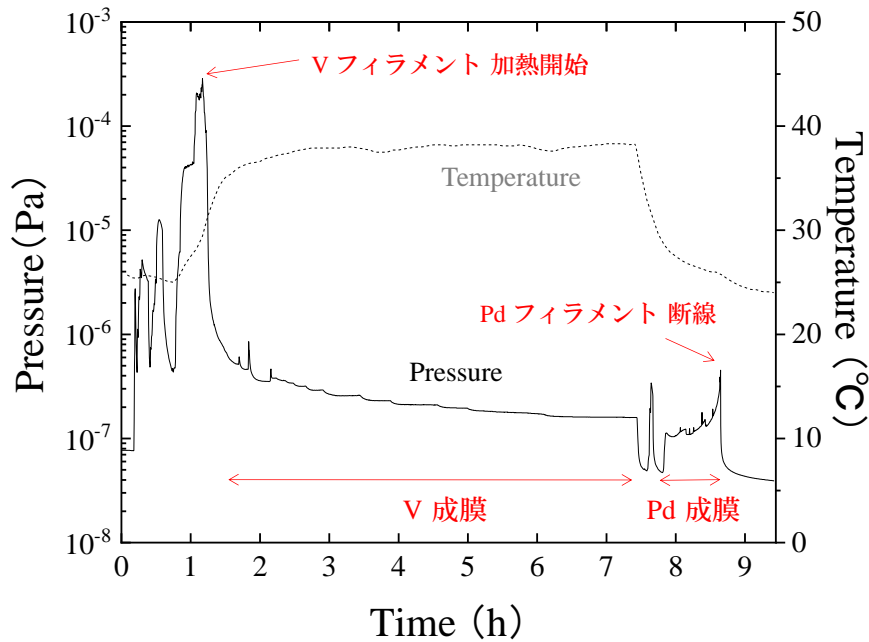


図 5.5. 蒸着中の真空容器内の圧力及び NEG ポンプ壁面の温度変化。試料への成膜は超高真空中で行われたことが分かる。V フィラメントの加熱時に圧力が急上昇している。これは、フィラメントに吸着していた気体分子が加熱により脱離したためである。昇華によって Pd フィラメントが細くなることで、抵抗値が変化し部分的に温度が急激に高くなる。そのため、周辺の温度が上昇し、壁面等に吸着していた気体分子が脱離する。したがって、容器内圧力が上昇する。その後、Pd フィラメントが断線し通電が途絶えると温度が急激に低くなり、気体分子の脱離量が減少するので圧力が急激に低下する。

### 5.1.2 排気速度の測定方法

無酸素 Pd/V コーティングの排気性能を定量的に評価するために、オリフィス法を用いて排気速度を測定した。150°Cから 400°Cまでを 50°C刻みでそれぞれ 12 時間活性化し、その時の水素と一酸化炭素に対する排気速度を測定した。各条件で測定された  $P_{A0}$ 、 $P_{B0}$ 、 $P_A$ 、 $P_B$  の値を表 5.5 に示す。実験装置と実験手順は 3.1.2 節と同様のものを用いた。

表 5.5. 無酸素 Pd/V コーティングを各温度で活性化した際に測定された圧力値。

活性化温度 [°C]	測定気体	$P_{A0}$ [Pa]	$P_{B0}$ [Pa]	$P_A$ [Pa]	$P_B$ [Pa]
150	H <sub>2</sub>	$1.5 \times 10^{-7}$	$9.5 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4} \sim 7.8 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-6} \sim 6.6 \times 10^{-4}$
	CO	$1.0 \times 10^{-7}$	$5.6 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-4} \sim 5.3 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-6} \sim 4.8 \times 10^{-4}$
200	H <sub>2</sub>	$7.6 \times 10^{-8}$	$3.7 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4} \sim 7.7 \times 10^{-4}$	$3.4 \times 10^{-6} \sim 6.5 \times 10^{-4}$
	CO	$6.8 \times 10^{-8}$	$3.1 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4} \sim 6.1 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-6} \sim 5.4 \times 10^{-4}$
250	H <sub>2</sub>	$5.5 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4} \sim 7.8 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-6} \sim 6.7 \times 10^{-4}$
	CO	$5.1 \times 10^{-8}$	$1.9 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-4} \sim 6.2 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{-6} \sim 5.5 \times 10^{-4}$
300	H <sub>2</sub>	$5.4 \times 10^{-8}$	$2.2 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-6} \sim 5.9 \times 10^{-4}$
	CO	$7.1 \times 10^{-8}$	$2.9 \times 10^{-8}$	$1.9 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$
350	H <sub>2</sub>	$9.0 \times 10^{-8}$	$4.1 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-4} \sim 8.7 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-5} \sim 7.6 \times 10^{-4}$
	CO	$1.8 \times 10^{-6}$	$1.8 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-4} \sim 6.6 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-6} \sim 5.9 \times 10^{-4}$
400	H <sub>2</sub>	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-4} \sim 6.6 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-4} \sim 6.1 \times 10^{-4}$
	CO	$9.2 \times 10^{-5}$	$9.7 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-4} \sim 6.1 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4} \sim 5.9 \times 10^{-4}$

### 5.1.3 X 線光電子分光法による組成分析

無酸素 Pd/V コーティングのバナジウムが表面に露出する温度の特定を目的とし、無酸素 Pd/V を成膜した試料を加熱しその時の表面の組成を調べた。さらに、露出したバナジウムが一酸化炭素を吸着し排気するか否かを確認するために、試料の入った真空装置内に一酸化炭素 (CO) を導入し、その前後の試料表面の組成を比較した。

まず、無酸素 Pd/V コーティングのバナジウムが表面に露出する温度を特定するために、試料を室温 (Room Temperature, RT: 24°C)、100°C、150°C、200°C、250°C、275°C、300°C、350°C、400°C 及び 450°C で 10 分間加熱した。そして、試料が 100°C 以下に冷めた後 XPS による表面の組成分析を行った。加熱温度は試料付近に設置した熱電対を用いて測定した。次に、露出したバナジウムの排気能力の有無を調べるために、真空容器内に一酸化炭素を 100 L 導入した時の試料の表面組成を調べた。その後、350°C で 10 分加熱し、一酸化炭素を 100 L 導入し表面組成を調べた。実験装置と実験手順は 4.1.3 節と同様のものを用いた。

## 5.2 結果

### 5.2.1 各活性化温度での排気速度

無酸素 Pd/V コーティングの水素に対する排気速度の時間変化を図 5.6、総排気流量変化を図 5.7 に示す。また、一酸化炭素に対する排気速度の時間変化を図 5.8、総排気流量変化を図 5.9 に示す。無酸素 Pd/V コーティングの水素に対する排気速度をしてみる。150°C で活性化した時の初期排気速度はおよそ 900 L/s である。活性化温度を 200°C に上げた時の初

期排気速度はおよそ 1030 L/s である。つまり、活性化温度の上昇に伴って初期排気速度が上がったことが分かる。一方で 250°C 以上では、活性化温度の上昇に伴って初期排気速度が下がっていることが分かる。無酸素 Pd/V コーティングの水素に対する総排気流量を見てみる。総排気流量は活性化温度に関わらず、どれもおよそ 1 Pa L 以上である。無酸素 Pd/V コーティングの一酸化炭素に対する排気速度を見てみる。150°C で活性化した時、初期排気速度はおよそ 510 L/s である。活性化温度を 200°C に上げた時、初期排気速度はおよそ 650 L/s である。つまり、水素同様に活性化温度を上げると排気速度が上がっていく傾向を示している。250°C での活性化でも同様の傾向を示しており、およそ 740 L/s まで高くなる。しかし、その後 300°C 以上の活性化では、温度を上げてても排気速度は高くなり低くなっている。一酸化炭素に対する総排気流量は活性化温度に関わらず 1 Pa L 程度である。

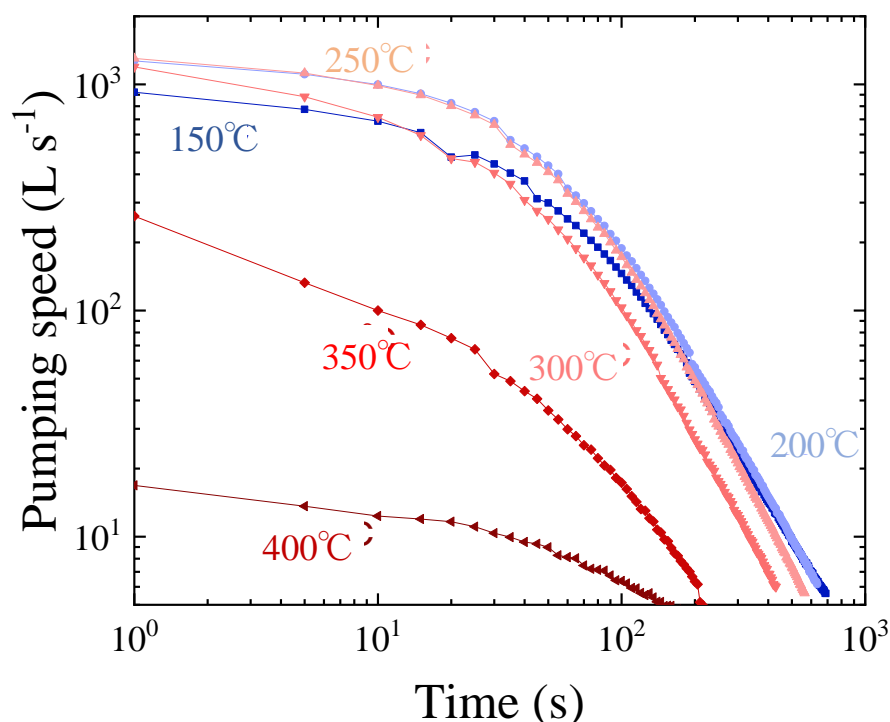


図 5.6. 水素に対する排気速度の時間変化。活性化温度を 150°C から 400°C まで 50°C 刻みで変えて活性化した時の無酸素 Pd/V コーティングの排気速度を示す。



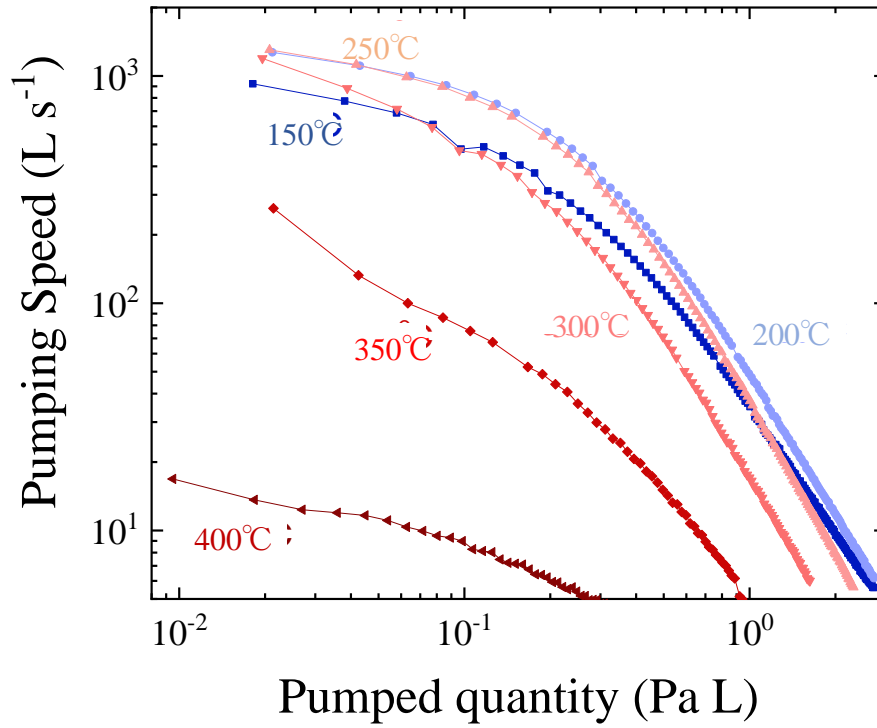


図 5.7. 水素に対する排気速度の総排気流量変化。活性化温度を 150°C から 400°C まで 50°C 刻みで変えて活性化した時の無酸素 Pd/V コーティングの排気速度を示す。

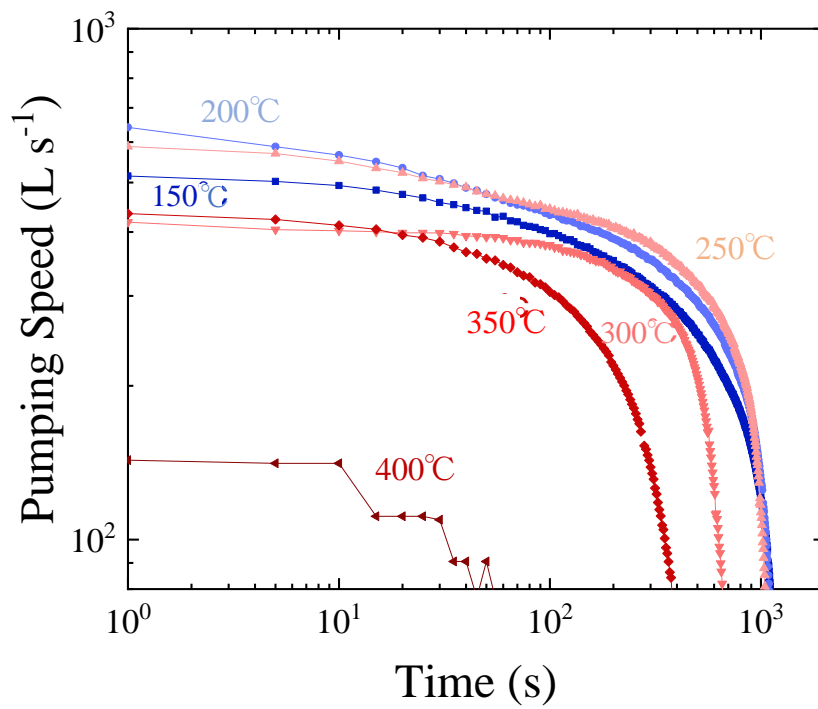


図 5.8. 一酸化炭素に対する排気速度の時間変化。活性化温度を 150°C から 400°C まで 50°C 刻みで変えて活性化した時の無酸素 Pd/V コーティングの排気速度を示す。

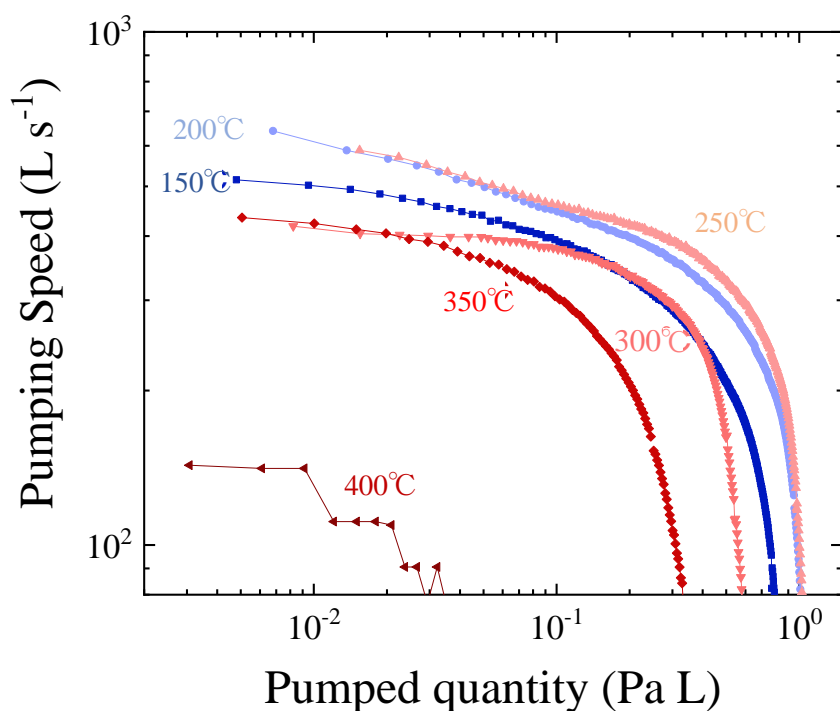


図 5.9. 一酸化炭素に対する排気速度の総排気流量変化。活性化温度を 150°C から 400°C まで 50°C 刻みで変えて活性化した時の無酸素 Pd/V コーティングの排気速度を示す。

これらの結果を従来型の NEG ポンプと比較する。第 3 章同様に SAEs getter 社製の CapaciTorr シリーズの D400-2 と比較した時、実験結果から従来型の NEG ポンプより高い排気性能を示すことが分かる。NEG コーティングの排気能力はその性質上、成膜面積によって変わってくるため、この結果は成膜面積が本研究で用いた面積である  $0.1\text{m}^2$  の時に限る。

### 5.2.2 X 線光電子分光法による組成分析結果

無酸素 Pd/V コーティングを施した試料を用いて、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) による組成分析を行った。まず、結合エネルギー  $0\sim 550\text{ eV}$  領域の XPS スペクトル (ワイドスペクトル) を図 5.10 に示す。図 5.11 にバナジウム ( $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ ,  $\text{V}2\text{p}_{1/2}$ )、パラジウム ( $\text{Pd}3\text{p}_{3/2}$ ) 及び酸素 ( $\text{O}1\text{s}$ ) のピーク領域を抜き出した結果を示す。室温 (Room Temperature, RT:  $24^\circ\text{C}$ ) から  $250^\circ\text{C}$  までの加熱では、表面にバナジウムが露出していないことが分かる。加熱温度が  $275^\circ\text{C}$  以上でバナジウムが表面に露出することがわかる。 $275^\circ\text{C}$  で加熱した時の試料表面のバナジウム ( $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ ) のピークを組成分析した結果を図 5.12 に示す。表面組成として 0 価のバナジウム (V)、一酸化バナジウム (VO)、炭化バナジウム (VC) 及び三酸化二バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ) が含まれている。その強度は強い方から一酸化バナジウム、バナジウム、炭化バナジウム、三酸化二バナジウムの順になっている。バナジウムの酸化物は真空容器内の酸素、水及び一酸化炭素と化学反応したことによって生成されたと考え

られる。また、炭化バナジウムは一酸化炭素との化学反応によって生成されたと考えられる。

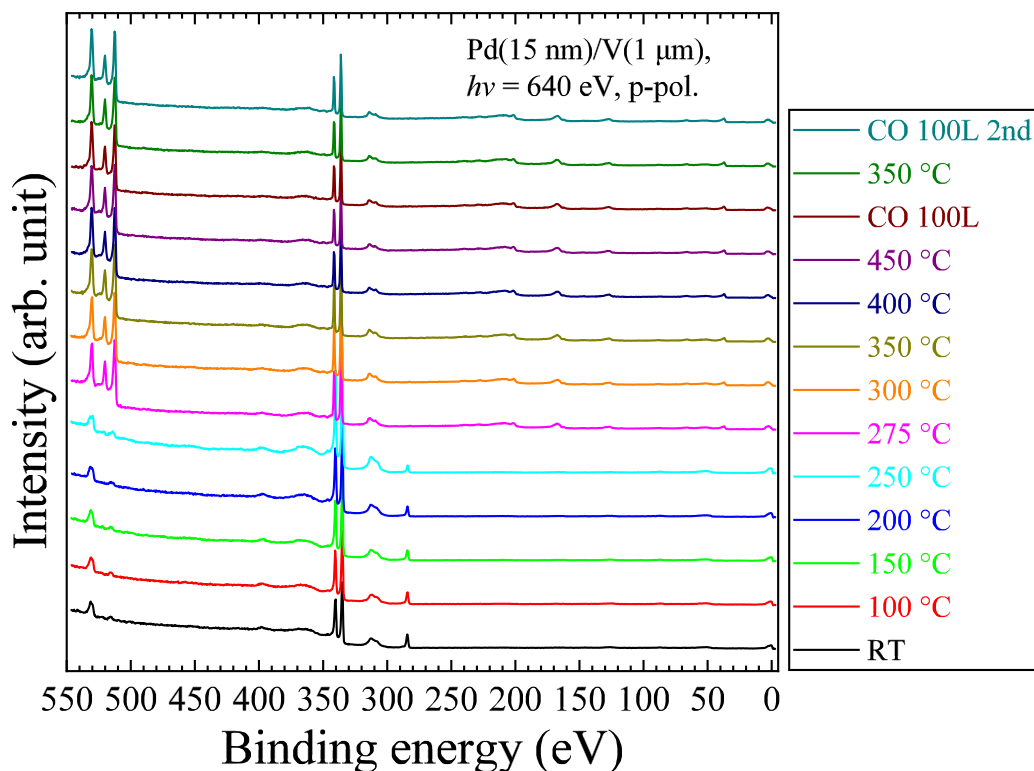


図 5.10. 光エネルギー 640 eV、p 偏光の放射光を用いて測定した室温 (RT)、100°C、150°C、200°C、250°C、275°C、300°C、350°C、400°C、450°Cで加熱後の無酸素 Pd/V 試料の結合エネルギー0~550eV 領域の XPS スペクトル (ワイドスペクトル)。バナジウム (V2p<sub>3/2</sub>、V 2p<sub>1/2</sub>)、パラジウム (Pd3p<sub>3/2</sub>、Pd 3d<sub>5/2</sub>、Pd 3d<sub>3/2</sub>)、炭素 (C 1s)、酸素 (O 1s)、価電子のピークが観測された。

次に、図 5.13 に炭素 (C1s) のピーク領域を抜き出した結果を示す。バナジウムが表面に露出する 275°Cでの加熱時に、炭素 (C1s) のピークが大きく変化している事がわかる。275°C未満の加熱では graphite のピークが強く出ている。ここで graphite とは表面に付着した大気由来の炭化物を示す。275°Cでの加熱によって、露出したバナジウムと吸着していた炭化物が反応し炭化バナジウムを生成する。そのため、炭化バナジウム (VC) のピークが現れていると考えられる。また、275°Cから 450°Cまで加熱温度を上げるにつれ、炭化バナジウムのピークが弱くなっていくことが分かる。これは、加熱温度が上がったことで、活性化され、表面に吸着していた炭素原子がバナジウム内部に拡散されたと考えられる。

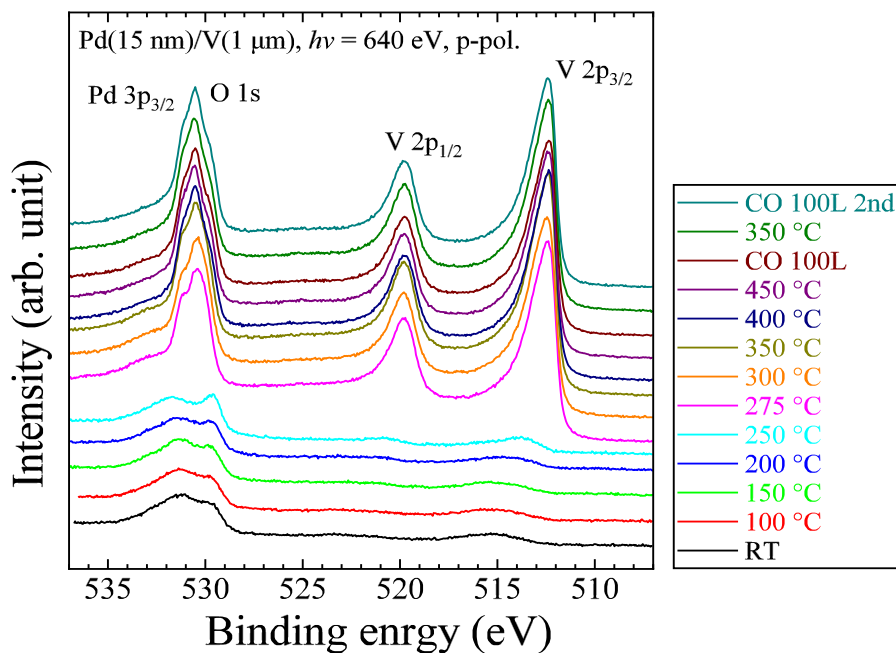


図 5.11. 室温 (RT) ~450°C で加熱後及び一酸化炭素導入後の Pd/V 試料のバナジウム ( $V2p_{3/2}$ ,  $V2p_{1/2}$ )、パラジウム ( $Pd3p_{3/2}$ ) 及び酸素 ( $O1s$ ) のピーク領域の XPS スペクトル。各ピークの帰属は図内に記した。RT~250°C ではバナジウムの  $V 2p_{1/2}$  ピーク (結合エネルギー (BE) = 520 eV)、 $V 2p_{3/2}$  ピーク (結合エネルギー (BE) = 513 eV) が現れないのに対し、275°C 以上の加熱では確認できる。この結果は 275°C 以上に加熱するとバナジウムが表面に露出し始めることを示している。

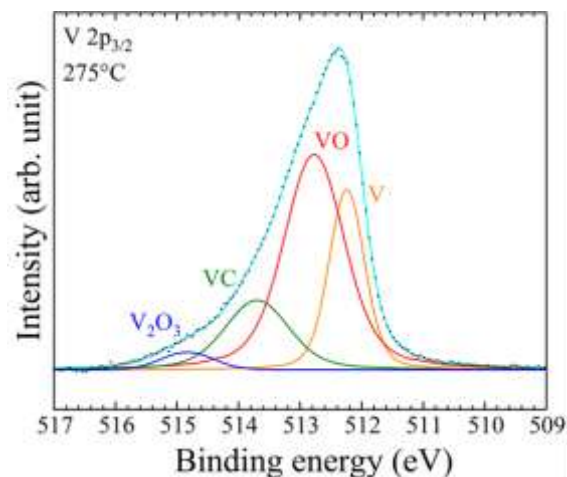


図 5.12. 275°C で加熱後の Pd/V 試料のバナジウム ( $V 2p_{3/2}$ ) のピーク領域の XPS スペクトル。各ピークの帰属は図内に記した。0 価のバナジウムの  $V 2p_{1/2}$  ピーク (結合エネルギー (BE) = 512.2 eV)、酸化バナジウムの  $V 2p_{1/2}$  ピーク (結合エネルギー (BE) = 512.8 eV)、炭化バナジウムの  $V 2p_{1/2}$  ピーク (結合エネルギー (BE) = 513.7 eV)、三酸化二バナジウムの  $V 2p_{1/2}$  ピーク (結合エネルギー (BE) = 514.9 eV) が見られる。これは、露出したバナジウムがパラジウム表面に吸着していた一酸化炭素と化合物を生成したことを示す。

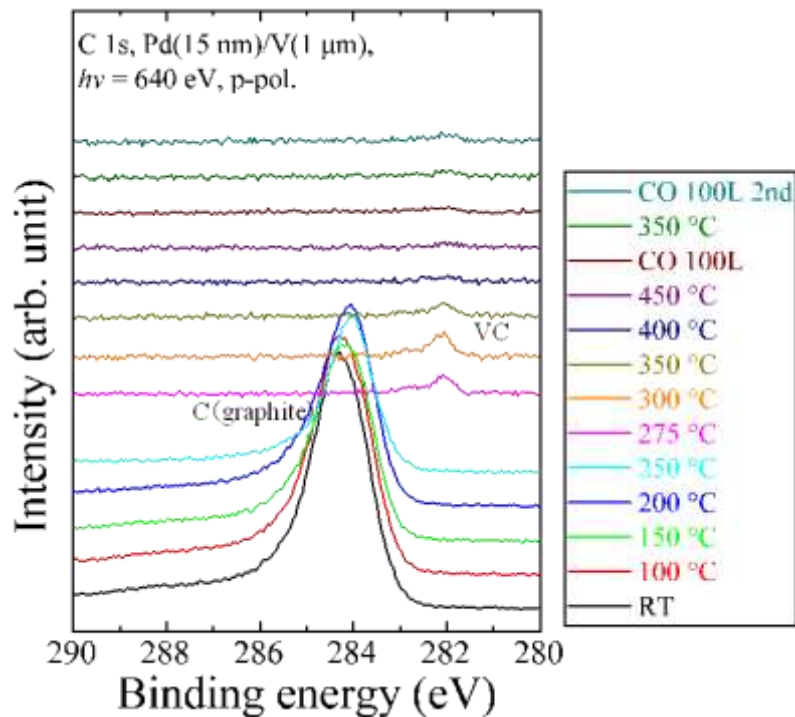


図 5.13. 室温 (RT) ~450°Cで加熱後の Pd/V 試料の炭素 (C1s) のピーク領域の XPS スペクトル。各ピークの帰属は図内に記した。RT~250°Cでは graphite の炭素 (C1s) のピーク (結合エネルギー (BE) =284.4 eV) が主であるのに対し、275°C以上の加熱で炭化バナジウム (VC) の炭素 (C1s) のピーク (結合エネルギー (BE) =282 eV) が現れる。この結果は 275°C以上に加熱するとバナジウムが表面に露出し、パラジウム表面に吸着していた炭化物と化合物を生成したことを示している。

### 5.3 考察

XPS による試料表面の組成分析によって、10 分、275°C以上の活性化でバナジウムが表面に露出することがわかった。12 時間、300°Cで活性化した時の初期排気速度は水素に対して 1030 L/s、一酸化炭素に対して 410 L/s であった。この結果は、加熱によって露出したバナジウムが水素及び一酸化炭素に対して排気能力を有することを示している。

次に、12 時間加熱でバナジウムが表面に露出する温度を考察する。無酸素 Pd/Ti コーティングの場合は、パラジウムとチタンの相互拡散の平均拡散距離の理論式から考察したが、パラジウムとバナジウムの同様な理論式は著者の知る限り報告されていない。そのため、排気速度の曲線から考察を行うことにした。一般的にパラジウム表面に吸着している一酸化炭素の脱離量は活性化温度に比例して多くなる。言い換えると、活性化温度を上げるとより清浄な表面が形成され排気速度は高くなる。しかし、本実験では無酸素 Pd/V コーティングの活性化温度 200°Cと 250°Cでの排気速度はほぼ同じであった。これは、表層のパラジウム原子と深層のバナジウム原子が 250°Cの加熱で相互拡散したためだと考えられる。つま

り、拡散によってバナジウムが表面に露出したことで、一酸化炭素が吸着する物質がパラジウムからバナジウムに変わったため排気曲線の特性が変化したと考えられる。このことから、12時間加熱においては250°C以上でバナジウムが露出すると示唆された。

無酸素 Pd/V コーティングは10分、275°Cで深層のバナジウムが表面に露出した。これは無酸素 Pd/Ti コーティングの10分、300°Cに比べて低温である。したがって、活性化条件において、無酸素 Pd/V コーティングは無酸素 Pd/Ti コーティングよりも容易であることが示唆された。Fukutani らによると、バナジウムは水を吸着し排気することが可能である [Fukutani et al., 2016]。そのため、無酸素 Pd/V コーティングは水などの排気が必要となる観測器への成膜に応用できると考えられる。

## 6 結論

本研究では、宇宙機への搭載に向けてチタン (Ti) コーティング、無酸素パラジウム/チタン (Pd/Ti) コーティング、無酸素パラジウム/バナジウム (Pd/V) コーティングの3種類のNEGコーティングを評価した。

第3章では、チタン (Ti) を真空容器内面に成膜したTiコーティングについて、主に、活性化温度及び大気曝露による排気性能への影響を調べた。チタンを真空蒸着法によって膜厚 31.6 nm~0.83  $\mu\text{m}$  で真空容器の内面に成膜し、オリフィス法によってTiコーティングを施した真空容器の排気速度を測定した。その結果、200°Cで12時間活性化した場合は水素 ( $\text{H}_2$ ) に対して 1L/s 未満、380°Cで12時間活性化した場合は水素に対して 180L/s、470°Cで12時間活性化した場合は水素に対して 540L/s の初期排気速度が得られた。先行研究 [Alexandra, 2002]によれば、チタン中の酸素原子 (O) の平均拡散距離は 260°Cにおいて 0.1 nm/2 時間、380°Cにおいて 3 nm/2 時間、470°Cにおいて 30 nm/2 時間である (図 3.15 参照)。したがって、Tiコーティングが活性化する温度は、表面に吸着している酸素がチタン内部に拡散し始める温度に対応する。一方、1時間大気に曝露したのち 400~470°Cで活性化したときの  $\text{H}_2$  に対する初期排気速度は 540L/s、12時間大気に曝露したのち 400~470°Cで活性化したときの  $\text{H}_2$  に対する初期排気速度は 20L/s、70時間大気に曝露したのち 400~470°Cで活性化したときの  $\text{H}_2$  に対する初期排気速度は 1L/s 未満であった (図 3.11 参照)。この結果は大気曝露によってタイタン表面に厚い酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) が形成されるためと考えられる。以上二つの実験の結果は、Tiコーティングの活性化温度と排気性能は表面酸素のチタン内部への拡散に大きく依存することを示している。Tiコーティングした観測器を搭載する場合、高い排気速度を得るためには 400~470°Cで活性化することが望まれる。一方、大気曝露によって排気速度の低下を引き起こすので、Tiコーティングした観測器の組み立ては1時間程度以内で終わることが望ましい。400~470°Cの耐熱性があり、組み立て時間が1時間以内であれば、Tiコーティングした観測器は宇宙機に搭載可能であると考えられる。

第4章では、内面に真空蒸着法によって無酸素チタン (Ti、膜厚 50 nm~1.38  $\mu\text{m}$ ) を成膜したのち無酸素パラジウム (Pd、膜厚 1.7 nm~37.8 nm) を成膜 (無酸素 Pd/Ti コーティング) した真空容器について、チタンを表面に露出させる活性化条件及び露出したチタンの排気能力を調べた。その結果、150°Cで12時間活性化した場合は水素 ( $\text{H}_2$ ) に対して 800 L/s、200°Cで12時間活性化した場合は水素に対して 1000 L/s、250°Cで12時間活性化した場合は水素に対して 1300 L/s、300°Cで12時間活性化した場合は水素に対して 1400 L/s の初期排気速度が得られた (図 4.6 参照)。オリフィス法によって無酸素 Pd/Ti コーティングした真空容器の排気速度を測定した。さらに、無酸素 Pd/Ti コーティングしたステンレス板 (Pd 膜厚: 14.4 nm、Ti 膜厚: 1  $\mu\text{m}$ ) を真空中で加熱したあとの表面を、X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) を組成分析した。その結果、300°Cで10分加熱するとチタンが表面に露出することを確認した。チタン中のパラジウム原子の平均拡散距離の理論

式(4.2)によれば、パラジウム原子の平均拡散距離は250℃で12時間保持した場合約37 nm、300℃で10分間保持した場合約20 nmである(図4.18参照、表6.1)。一方、排気速度測定用試料におけるパラジウムの膜厚は1.7~37.8 nm、XPS測定用試料におけるパラジウムの膜厚は14.4 nmである(表6.1)。

表6.1. 試料表面のパラジウムの厚みと一定時間一定温度に保持したときのチタン中のパラジウムの平均拡散長の計算値。

試料表面のパラジウムの厚み		一定温度、一定時間に保持したときのチタン中のパラジウムの平均拡散長の計算値[nm]				
排気速度測定用	XPS測定用	150℃、12時間	200℃、12時間	250℃、12時間	300℃、12時間	300℃、10分
1.7 nm~37.8 nm	14.4 nm	約0.4 nm	約6 nm	約37 nm	約200 nm	約20 nm

したがって、平均拡散距離がパラジウムの膜厚を超えた時にチタンが表面に露出することが示唆された。さらに、排気速度測定の実験結果から、チタンが表面に露出したと考えられる250℃、12時間での活性化においても排気能力を有することから、露出したチタンが排気能力を有することが示唆された。無酸素Pd/Tiコーティングした観測器を搭載する場合、真空中で250℃、12時間または300℃、10分以上で加熱することが望まれる。それによって、大気曝露の影響がなく、水や酸素を排気できる状態で無酸素Pd/Tiコーティングを使用できる。さらに、初期排気速度が比較的に高く、総排気流量も多いので低い到達圧力で長時間真空に排気できると期待できる。そのため、250~300℃の耐熱性があれば無酸素Pd/Tiコーティングした観測器は宇宙機に搭載可能であると考えられる。

第5章では、パラジウム(Pd)とバナジウム(V)を真空容器内面に成膜した無酸素Pd/Vコーティングについて、バナジウムが表面に露出するか否か及び露出したバナジウムの排気能力の有無を調べた。真空蒸着法によってパラジウムを膜厚1.7 nm~37.8 nm、バナジウムを膜厚48.6 nm~1.3 μmで真空容器の内面に成膜し、オリフィス法によって真空容器の排気速度を測定した。さらに、パラジウムとバナジウムをそれぞれ15 nm、1 μmでステンレス板に成膜し、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)を用いて組成分析を行った。XPSによる試料表面の組成分析の結果、275℃で10分活性化によってバナジウムが表面に露出することを確認した。排気速度測定の結果、150℃で12時間活性化した場合は水素(H<sub>2</sub>)に対して922 L/s未満、200℃で12時間活性化した場合は水素に対して1108 L/s、250℃で12時間活性化した場合は水素に対して1121 L/s、300℃で12時間活性化した場合は水素に対して1194 L/sの初期排気速度が得られた。さらに、この時、排気速度を示す曲線が250℃での活性化から変化していることがわかる(図5.6参照)。12時間、300℃で活性化した時の水素と一酸化炭素に対する初期排気速度は1194 L/s、410 L/sであった。XPSによる表面の組成分析の結果と比較すると、加熱によって露出したバナジウムが排気



能力を有することが示された。

表 6.2. 各種 NEG ポンプの性能比較

		Tiコーティング	無酸素 Pd/Tiコーティング	無酸素 Pd/Vコーティング
大気曝露による影響		あり	なし	なし
活性化条件		380℃、12時間 (470℃、12時間)	250℃、 12時間	250℃、 12時間
初速排気速度 [L/s]	H <sub>2</sub>	150 (530)	1300	1300
	CO	50 (1200)	680	590
流量 [Pa L]	H <sub>2</sub>	27.38 (92.1)	31.49	2.32
	CO	4.52 (8.1)	1.73	1.13

表 6.2 に本実験で評価した 3 つの NEG ポンプの性能をまとめた。大気曝露による排気能力への影響がないこと、活性化条件が容易なこと、初期排気速度が高いこと、並びに排気できる流量が多いことが観測器に成膜する上で重要である。搭載前に排気性能を失うことがないよう、大気曝露による排気性能に対する影響はない方がよい。観測器に熱耐性がない場合、活性化温度が高い NEG コーティングは使用できないため、活性化温度は低い方がよい。保存時に低い圧力が必要な観測器に用いる場合、到達圧力と関係する初期排気速度は高い方がよい。長時間にわたって真空を保つ必要がある場合、NEG コーティングの寿命に関わる総排気流量は多い必要がある。

Ti コーティングは他の NEG コーティングに比べて、流量が多いことが分かる。そのため、長期保存が必要な場合に用いるのに最適だと示唆される。無酸素 Pd/Ti コーティングは、一酸化炭素に対する排気流量が比較的少ない。一方で、その他の性能は 3 つの中で最も良い結果を示している。無酸素 Pd/V コーティングは、無酸素 Pd/Ti コーティングと同様の性能を示しているが、流量と一酸化炭素に対する初期排気速度が低い。そのため、本実験結果から、無酸素 Pd/Ti コーティングの方が無酸素 Pd/V コーティングに比べて、排気性能の上で優れていると示唆された。

今回評価した NEG コーティングには一長一短があることがわかる。その上で、今後の実用に向けた指標を本研究で確立した。

## 参考文献

A. Prodromides. Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications. doctoral thesis, Université de Caen, France, No.2652, 2002.

C. Benvenuti. NON-EVAPORABLE GETTERS:FROM PUMPING STRIPS TO THIN FILM COATINGS. CERN, CH-1211 Geneva 23, 1998.

C. Benvenuti, P. Chiggiato, A. Mongelluzzo, A. Prodromides, V. Ruzinov, C. Scheuerlein, M. Taborelli. Influence of the elemental composition and crystal structure on the vacuum properties of Ti–Zr–V nonevaporable getter films. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19, 2925, 2001.

C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, Y. L'Aminot. Nonevaporable getter films for ultrahigh vacuum applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 16, 148, 1998.

C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, Y. L'Aminot, V. Ruzinov. Vacuum properties of palladium thin film coatings. *Vacuum*, Volume 73, Issue 2, 19 March, Pages 139-144, 2004.

C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, V. Ruzinov. Decreasing surface outgassing by thin film getter coatings. *Vacuum* Volume 50, Issues 1–2, May–June, Pages 57-63, 1998.

C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Escudeiro Santana, T Hedley, A. Mongelluzzo, V. Ruzinov, I. Wevers. Vacuum properties of TiZrV non-evaporable getter films. Volume 60, Issues 1–2, January, Pages 57-65, 2001.

E. Hadjixenophontos, L. Michalek, M. Roussel, M. Hirscher, G. Schmitz. The role of surface oxides on hydrogen sorption kinetics in titanium thin films. *Applied Surface Science* 441, 324–330, 2018.

H. Araki, Y. Minamino, T. Yamane, S. Saji, S. Ogino, Y. Miyamoto. Activation Volume for Tungsten Diffusion in  $\beta$ -Titanium. *Japan Inst. Metals*, Vol 57, No.5, pp.501–508, 1993.

H. C. Hseuh, C. Lanni. Evaluation of Zr–V–Fe getter pump for UHV system. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 1, 1283, 1983.

H. Kodama, S. Ohno, M. Tanaka, M. Tanaka, K. Okudaira, K. Mase, T. Kikuchi. Low-cost, high-performance nonevaporable getter pumps using nonevaporable getter pills. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol 34, No. 5, 2016.

H. Konno. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Zairyo-to-Kankyo*, 42, 27-36, 1993.

K. Fukutani, S. Ogura, S. Ohno. Properties of Molecules Closely Related to Vacuum Technology. *Journal of the Vacuum Society of Japan* Vol. 59, No. 6, 2016.

K. Mase, M. Tanaka, N. Ida, H. Kodama, T. Kikuchi. Development of low-cost, high-performance non-evaporable getter (NEG) pumps. *American Institute of Physics*, 1741, 2016.

K. Watanabe, S. Nakamura, A. Tanaka, M. Taguchi, R. Oiwa. XHV System for Surface Analysis Using a New Getter to Reduce Hydrogen. *Journal of the Vacuum Society of Japan* Vol. 37, No. 9, 1994.

K. Yoshioka, K. Hikosaka, G. Murakami, I. Yoshikawa, A. Ymazaki, H. Nozawa. Development of the EUV detector for the BepiColombo mission. *Advances in Space Research (ASR)*, 41, 1392-1396, 2008.

M. H. Hablanian. Recommended procedure for measuring pumping speeds. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 5, 2552, 1987.

M. Katayama<sup>1</sup>, K. Doi<sup>1</sup>, S. Yamashita, Y. Niwa, Y. Inada. Redox Mechanism of Supported Palladium Catalyst. *Photon Factory Activity Report 2012*, #30, 2013

M. Kuwabara, K. Yoshioka, G. Murakami, F. Suzuki, R. Hikida, I. Yoshikawa. Stability of CsI-coated Microchannel Plate. 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, ISS 1349-1113, JAXA-RR-16-011, 2017.

M. Matsumoto, S. Sukenobu. Calculation of Transmission Probability of Gas Molecule through Vacuum Pipe by Monte-Carlo Method. *J. Vac. Soc. Jpn.* Vol. 58, No. 8, 2015.

M.V. Kuznetsov, D.P. Frickel, E.V. Shalaeva, N.I. Medvedeva. Adsorption of carbon monoxide on Ti(0001). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 96, 29–36, 1998.

M. Wilde, K. Fukutani. Penetration mechanisms of surface-adsorbed hydrogen atoms into bulk metals: Experiment and model. PHYSICAL REVIEW B 78, 115411, 2008.

N. Matuda. Basic Concepts to Kinetic Theory of Gases. J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 56, No. 6, 2013.

Oleg B. Malyshev, K.J. Middleman, A.N. Hannah, A. Smith, S. Patel, R. Valizadeh, J.S. Colligon, V. Vishnyakov, R. Reid, J. Herbert, M. Poole. Non-Evaporable Getter Coating for UHV/XHV Applications. 11th February 2010. (学会発表)  
<https://www.vacuum-uk.org/pdfs/vs1/vs1/Malyshev.pdf>

P. Chiggiato, P. Costa Pinto. Ti-Zr-V non-evaporable getter films: From development to large scale production for the Large Hadron Collider. Volume 515, Issue 2, 25 October, Pages 382-388, 2006.

P. Chiggiato, R. Kersevan. Synchrotron radiation-induced desorption from a NEG-coated vacuum chamber. Volume 60, Issues 1-2, January, Pages 67-72, 2001.

P. Clausing. The Flow of Highly Rarefied Gases through Tubes of Arbitrary Length. Journal of Vacuum Science and Technology 8, 636, 1971.

Th. ホイマン. 金属における拡散 純金属および合金における拡散の基礎、理論、現象. 丸善出版, 2012.

T. Kikuchi, H. Tanaka, A. Toyoshima, K. Mase. Construction of Simple Non-Evaporable Getter Assemblies Using St707 Strips. Journal of the Vacuum Society of Japan, 53, No.9, 2010.

T. Kikuchi, K. Mase, F. Watanabe. Construction of Simple Non-Evaporable Getter Assemblies Using St 707 Strips or St 172 Modules. Journal of the Vacuum Society of Japan, 55, No.1, 2012.

T. Miyazawa, K. Tobishima, H. Kato, M. Kurihara, S. Ohno, T. Kikuchi, K. Mase. Non-Evaporable Getter (NEG) Coating Using Titanium and Palladium Vacuum Sublimation. 表面と真空 Vol. 61, No. 4, pp. 227-235, 2018A.

T. Miyazawa, M. Kurihara, S. Ohno, N. Terashima, Y. Natsui, H. Kato, Y. Kato, A. Hashimoto, T. Kikuchi, K. Mase. Oxygen-free palladium/titanium coating, a novel nonevaporable getter coating with an activation temperature of 133 °C. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum

Surfaces and Films 36(5):051601, September, 2018B.

T. Miyazawa, M. Kurihara, S. Ohno, T. Kikuchi, K. Mase, XPS Study on the Thermal Stability of Oxygen-Free Pd/Ti Thin Film, a New Non-Evaporable Getter (NEG) Coating, AIP Conference Proceedings 2054: 060045, 2019.

上野 真吾. Local activities of micro and nano satellite development in Japan. 宇宙環境利用の展望報告書 (JSUP), 「きぼう」利用動向、宇宙食, 第9章, 2006.

金原 粲. 薄膜の基本技術 第3版. 東京大学出版会, 2008.

栗原 真志. Development of non-evaporable getter coating using oxygen-free palladium titanium evaporation. 横浜国立大学学位修士論文, 2017.

高桑 雄二. Ti表面酸化による極薄不動態膜形成過程の解明. Spring 8 2003 年前期実施課題報告書. 2003A0602-NS1-np, 2003.

堀越 源一. 真空技術. 東京大学出版会, [第3版], 2016.

宮澤 徹也. 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 XPS による分析, 排気性能評価. 総合研究大学院大学 博士学位論文, 2018.

李 成烈. Ti合金の拡散に関する研究. 東北大学 博士学位論文, 1989.

## 謝辞

私が東京大学大学院 新領域創成科学研究科 複雑理工学専攻 修士課程に在学中の2年間において、本修士論文を書き上げるにあたり、多くの方から多大なご協力とご指導を賜りましたのでその謝意を著します。まず、本研究の共同研究先である高エネルギー加速器研究機構（KEK）物質構造科学研究所の間瀬一彦准教授に心より感謝申し上げます。間瀬先生は右も左もわからない私を共同研究者として研究室の一員に迎えていただき、実験に関することから執筆物の添削まで幅広くご指導していただきました。日々の生活や今後の人生についての助言もいただきました。私にとって貴重で意味あるものでした。心より感謝申し上げます。総合研究大学院大学博士課程の宮澤徹也様は実験等に関する質問にいつも真摯にお答えくださいました。また、実験で行き詰った時や発表内容で悩んだときにいつも気にかけてくださいました。日々の研究進捗に対して頂く意見や何をすべきかの助言は研究を進めていくに当たりとても助けになりました。心より感謝申し上げます。私と同じく共同研究者として高エネルギー加速器研究機構にて共に研究に携わって頂いた、千葉大学の矢野敬太様、横浜国立大学の佐藤裕太様、東京学芸大学の岡田朋大様。実験へのご協力、心から感謝いたします。また、実験機器に関して菊地貴司様には様々なご指導をいただきました。林由美子様にはKEK内での事務で大変お世話になりました。両名の方にも心より感謝申し上げます。

私と同じく東京大学大学院 新領域創成科学研究科 複雑理工学専攻 吉川・吉岡研究室に所属する博士課程の鈴木文晴様、疋田怜奈様には、発表資料や執筆物の添削に多大なご協力をしていただきました。同じく修士課程の神里華澄様、荒尾昇吾様、勝瀬陸様、佐藤愁太郎様、鈴木雄大様、福場惇哉様、米本周平様、張天旭様、楊航様には日頃から実験に協力をしてくださいました。心より感謝いたします。また、同研究室出身で宇宙航空研究開発機構（JAXA）の桑原正輝様にも感謝申し上げます。吉岡和夫講師には日々多くのご指導を賜りました。吉岡講師のご指導なしでは研究活動を進める事ができませんでした。心より感謝申し上げます。そして、吉川一朗教授には指導教官として研究室配属時から本研究の遂行、執筆指導、発表指導など研究全般においてご指導を賜りました。研究に限らず、多くのことを先生から学ばせていただきました。心より感謝申し上げます。

最後に、学生生活を支えてくれた両親に感謝申し上げます。