

氏 名 宮澤 徹也

学位(専攻分野) 博士(工学)

学位記番号 総研大甲第 2067 号

学位授与の日付 平成 31年 3 月 22日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻  
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 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

論文審査委員 主 査 教授 雨宮 健太  
准教授 小野 寛太  
准教授 堀場 弘司  
准教授 谷本 育律  
准教授 間瀬 一彦  
教授 福谷 克之 東京大学 生産技術研究所  
教授 吉信 淳 東京大学 物性研究所

## 博士論文の要旨

氏名 宮澤 徹也

論文題目 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

二酸化炭素の排出削減と製造業の競争力の維持を両立するために，省エネルギー機器の開発は極めて重要である．真空ポンプは半導体，太陽電池，液晶ディスプレイ，有機 EL 素子，機能性薄膜等の製造装置に広く使われているため，真空ポンプを省エネルギー化でき，真空排気に要する時間を短縮できれば，産業界への貢献は極めて大きい．我々は真空ポンプの一層の省エネルギー化と排気時間の短縮を実現するために，非蒸発型ゲッター (nonevaporable getter, NEG) に着目した．真空中で蒸発を伴わない加熱を行うことで清浄な表面を生成して (これを活性化という)，室温に戻した時に真空中の残留気体を表面に吸着あるいは固体内部に吸蔵することで排気を行う物質を非蒸発型ゲッター (NEG) と呼ぶ．また，真空容器の内壁に NEG を成膜して真空容器そのものを NEG ポンプにする手法を NEG コーティングと呼ぶ．現在は世界中の加速器などで DC マグネトロンスパッタリング法により TiZrV 合金を成膜する NEG コーティングが用いられている．しかし，大気導入と活性化を繰り返すと排気速度が低下する，活性化に必要な加熱温度が高いなどの課題があり，頻繁に大気圧に戻す一般的な真空機器には適用されていない．大気曝露と活性化を繰り返すと酸化が進行するために排気性能が低下すること，NEG 薄膜のバルクへの酸素の拡散が活性化温度を高くしていることが原因である．

そこで，本研究ではこれらの課題を解決するために，超高真空中でチタン (Ti) 薄膜を真空昇華法で成膜し，その上から超高真空を破らずにパラジウム (Pd) 薄膜を成膜する新しい NEG コーティング (無酸素 Pd/Ti コーティング) を開発した．無酸素 Pd/Ti コーティングの主な特徴は

1. 無酸素 Pd/Ti は 133~150°C，12 時間のベーキングで活性化し H<sub>2</sub> と CO を排気することができる，
2. 無酸素 Pd/Ti は大気導入と活性化を繰り返しても排気速度が低下しない，
3. 無酸素 Pd/Ti コーティングの手順が従来よりも容易で，熟練技術者を要しない，
4. 無酸素 Pd/Ti コーティングの初期コストやランニングコストが安い，
5. 無酸素 Pd/Ti は 260°C まで熱的に安定である，
6. 無酸素 Pd/Ti を酸素導入下でベーキングすると，H<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>O，CO，CH<sub>4</sub> などの脱ガスを抑制できる，

である．無酸素 Pd/Ti では Pd 薄膜で Ti 薄膜を覆うことにより大気曝露を行っても Ti 薄膜の酸化を防ぎ，排気性能の低下を防いでいる．一方で水素 (H<sub>2</sub>) は Pd 表面で水素原子 (H) に解離して Pd 薄膜中を透過して，Ti 薄膜中に吸蔵されるので，残留 H<sub>2</sub> を排気することが可能である．また，Pd の表面には一酸化炭素 (CO) が化学吸着するので，残留 CO の排気も行うことができる．また，Ti 薄膜中に吸蔵された H と Pd 表面の CO が熱脱

離すると活性化するため、従来よりも低い活性化温度を実現することができる。NEG を Pd で覆うというアイデア自体は 1990 年代からあり、日本、ヨーロッパ、中国等で研究されたが、いずれも NEG としての性能は得られず、研究が断絶したという歴史がある。そこで、Pd/Ti 界面の Ti 酸化物の存在が NEG 性能の発現を妨げているという仮説に基づき、 $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$  Pa 台の超高真空中で高純度無酸素 Ti を成膜し、さらに高純度無酸素 Pd を成膜する手法を開発し、無酸素 Pd/Ti の活性化温度は 133°C まで下がること、活性化後に封じきりにしても超高真空を維持できることを確認した。さらに、電子顕微鏡、放射光 XPS、核反応分析等を用いることで無酸素 Pd/Ti の構造、熱的安定性、水素吸蔵・脱離の直接観察等を行った。

本論文の構成は下記の通りである。第 1 章に序論として従来の NEG コーティングの特徴および排気と活性化の原理をまとめた。また、本研究の目的を紹介したのち、無酸素 Pd/Ti コーティングの概要を説明した。第 2 章に本研究で用いた実験方法の原理をまとめた。真空蒸着法、真空計測、膜厚の測定、X 線光電子分光法、核反応分析の測定方法や動作原理について説明した。第 3 章に電子顕微鏡を用いた薄膜の表面と断面の構造観察、XPS による薄膜の熱的安定性、核反応分析による水素の吸蔵・放出について検証した結果を示した。Pd 薄膜は Ti 薄膜を完全に覆っていたこと、無酸素 Pd/Ti は 260°C まで熱的に安定であること、水素は Pd 薄膜を透過して Ti 薄膜に吸蔵されていること、水素の吸蔵と放出を繰り返す行うことができることを確認した。第 4 章に真空容器へ Pd/Ti コーティングを施した結果をまとめた。Ti 成膜後にいったん大気圧に戻し、Pd を成膜した場合 (Pd/Ti コーティング) でも、最高温度 185°C でベーキングを行うことで活性化することを見出した。第 5 章に成形ベローズへ無酸素 Pd/Ti コーティングを施した結果をまとめた。Ti 成膜後に超高真空を破らずに Pd を成膜した場合 (無酸素 Pd/Ti コーティング)、従来の活性化温度よりも低い 133°C のベーキングを行うことで活性化すること、内径の小さい ICF70 成形ベローズにも成膜することができること、大気曝露と活性化を繰り返しても排気速度が低下しないことを確認した。第 6 章に仕切り板付きの ICF203 真空容器へ無酸素 Pd/Ti コーティングを施して作製した NEG ポンプの性能の検証結果をまとめた。H<sub>2</sub> に対する排気速度は排気量 0.01-10 Pa L の範囲で 680-240 L s<sup>-1</sup>、CO に対する排気速度は排気量 0.003-0.03 Pa L の範囲で 900-470 L s<sup>-1</sup>であった。また、大気曝露と活性化を繰り返しても排気性能が低下しないことを確認した。第 7 章に無酸素 Pd/Ti 薄膜表面上の炭素汚染の除去と排気性能の改善結果についてまとめた。酸素を導入してベーキングを行うことで炭素汚染が除去され、H<sub>2</sub> と CO に対する初期排気速度はそれぞれ 1.9 倍と 1.3 倍改善された。また、酸素雰囲気下では Pd の触媒化学反応により表面に吸着した C や H が除去され、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> の発生が抑制されることがわかった。

本博士論文において、無酸素 Pd/Ti コーティング法、無酸素 Pd/Ti の構造、熱的安定性、水素吸蔵・脱離の直接観察、排気速度測定、真空容器・ベローズ・NEG ポンプへの応用、炭素汚染除去による排気性能・脱ガス抑制の改善の詳細を記述した。無酸素 Pd/Ti コーティング法はすでに実用段階にあり、本博士研究成果に基づいて (有) パロックインターナショナルと入江工研 (株) が無酸素 Pd/Ti コーティングの実用化に取り組んでいる。また、日立製作所、日立ハイテクノロジーズも電子顕微鏡への応用を進めている。本博士論文が無酸素 Pd/Ti コーティングの一層の発展と普及に貢献し、最終的に真空関連産業に

における二酸化炭素の排出削減と国際的競争力の改善に貢献をすることを願っている。

## 博士論文審査結果

Name in Full  
氏名 宮澤 徹也

論文題目 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

真空中で加熱すると蒸発せずに反応性の高い表面が生成し(活性化)、残留ガスを排気する材料を非蒸発型ゲッター (NEG) と呼び、省エネルギー、無振動、オイルフリーなどの利点から、真空排気に広く使われている。さらに、真空容器の内面に NEG を成膜すると (NEG コーティング)、ベーキング後に真空ポンプとして機能する。しかし既存の NEG には、活性化温度が 180℃以上と高い、大気導入と活性化を繰り返すと排気性能が低下する、といった欠点があり、頻繁に大気を導入する真空装置ではほとんど使われていない。

宮澤氏は、既存の NEG では酸素を拡散させるために高い活性化温度が必要であり、また、性能の劣化は NEG の酸化に由来する、という既知の情報から、高純度無酸素のチタン (Ti) の上に、酸素に不活性なパラジウム (Pd) を成膜すれば、活性化温度が低く、大気導入によって排気性能が低下しない NEG を実現できるというアイデアに基づいて、研究に着手した。Pd/Ti 自体は 1990 年代から日本、ヨーロッパ、中国等で研究されたが、いずれも NEG としての性能は得られていない。宮澤氏は Pd/Ti 界面の Ti 酸化物の存在が NEG 性能の発現を妨げているという仮説に基づき、 $10^{-7}$ ~ $10^{-8}$  Pa 台の超高真空中で高純度無酸素の Ti と Pd を連続して成膜し (無酸素 Pd/Ti)、これが NEG として機能するとともに、活性化温度が 133℃まで下がることを確認した。これは世界的にも前例がなく、真空科学分野の常識を覆すものである。また、無酸素 Pd/Ti の表面、断面を走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、走査透過電子顕微鏡で観察するとともに、PF BL-3B での内殻光電子分光測定を行った。さらに、無酸素 Pd/Ti 表面上の炭素汚染が排気を阻害しているという仮説に基づき、 $1 \times 10^{-4}$  Pa の酸素を導入しながらベーキングを行い (酸素ベーキング)、この操作によって無酸素 Pd/Ti 表面上の炭素汚染を除去できることを、PF BL-13B での内殻光電子分光測定で突き止めた。この酸素ベーキングによって、 $H_2$ 、CO に対する排気速度が大幅に改善され、ガス放出も抑制された。また、酸素ベーキング中の分圧測定から、Pd の触媒作用による Pd 表面の炭素、水素除去がガス放出を抑制していることを示す結果を得た。このように Pd の触媒作用を利用して真空排気を顕著に改善した研究は世界的にも前例がない。

上述のように、宮澤氏の研究成果は卓越しており、真空科学分野に大きく貢献した。また、NEG コーティングの経験がない研究室において、開発をゼロから開始したにもかかわらず、NEG 成膜用超高真空装置、分圧測定用超高真空装置、Pd/Ti 蒸着源、測定システム、測定用プログラム等を製作しながら、博士課程後期 3 年間で、筆頭著者原著論文 4 報 (査読あり)、筆頭著者プロシーディングス 1 報 (査読なし)、共著原著論文 1 報 (査読あり) という成果を挙げた点も評価できる。以上の理由により、審査委員会は、本論文が博士 (工学) の授与に値すると判断した。