

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

宮澤 徹也

博士（工学）

総合研究大学院大学  
高エネルギー加速器科学研究科  
物質構造科学専攻

平成30（2018）年度

# 学位論文

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

高エネルギー加速器科学研究科

物質構造科学専攻

学籍番号 20161302

宮澤徹也

## 論文要旨

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、真空ポンプを従来よりも少ない電力で運用でき、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、圧力測定、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) バ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おける二酸化炭素の排出削減と国際的競争力の改善に貢献することを願っている。

# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 真空排気.....	1
1.2 非蒸発型ゲッター (NEG) の概要.....	3
1.3 ゲッター.....	4
1.4 非蒸発型ゲッター (NEG).....	4
1.4.1 排気と活性化.....	4
1.4.2 H <sub>2</sub> の排気と活性化.....	8
1.5 NEG コーティングの発展.....	10
1.6 研究目的.....	10
1.7 無酸素 Pd/Ti を用いた新しい NEG コーティングの概要.....	11
第2章 実験方法の原理.....	13
2.1 真空蒸着法.....	13
2.2 圧力測定.....	15
2.2.1 B-A ゲージ.....	15
2.2.2 四重極型質量分析計 (QMS).....	17
2.2.3 オリフィス法による排気速度の測定.....	18
2.3 膜厚の測定.....	20
2.4 X 線光電子分光法.....	23
2.4.1 XPS の概要.....	23
2.4.2 光電子の放出理論.....	24
2.4.3 光電子分光のピークの形状.....	26
2.4.4 深さ分解能.....	26
2.4.5 バックグラウンドの減算.....	28
2.4.6 スピン軌道相互作用.....	29
2.4.7 ケミカルシフト.....	29
2.4.8 表面内殻準位シフト (SCLS).....	30
2.4.9 分解能.....	30
2.4.10 定量分析.....	31
2.5 核反応分析.....	31
第3章 無酸素 Pd/Ti 薄膜の特性評価.....	34
3.1 無酸素 Pd/Ti 薄膜の成膜.....	34
3.2 XPS による表面分析.....	37
3.2.1 実験方法.....	37
3.2.2 実験結果.....	37

3.3	電子顕微鏡による無酸素 Pd/Ti 薄膜の構造観察 .....	39
3.3.1	実験方法 .....	39
3.3.2	実験結果 .....	39
3.4	無酸素 Pd/Ti 薄膜の熱的安定性 .....	50
3.4.1	実験方法 .....	50
3.4.2	結果と考察 .....	51
3.4.3	結論 .....	53
3.5	$^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ 核反応分析 (NRA) による水素の吸蔵・放出分析 .....	54
3.5.1	研究背景と目的 .....	54
3.5.2	実験方法 .....	54
3.5.3	結果と考察 .....	54
第4章	真空容器への Pd/Ti コーティング .....	63
4.1	実験方法 .....	63
4.2	実験方法 .....	63
4.3	結果 .....	65
4.4	考察 .....	69
4.5	結論 .....	74
第5章	成形バローズへの無酸素 Pd/Ti コーティング .....	75
5.1	研究背景と目的 .....	75
5.2	実験方法 .....	75
5.2.1	実験装置 .....	75
5.2.2	成膜手順 .....	76
5.2.3	排気性能の測定 .....	79
5.3	結果 .....	80
5.4	考察 .....	83
5.5	結論 .....	86
第6章	無酸素 Pd/Ti コーティングを用いた NEG ポンプの開発 .....	87
6.1	研究背景と目的 .....	87
6.2	実験方法 .....	87
6.3	実験結果 .....	91
6.4	結論 .....	99
第7章	炭素汚染除去による無酸素 Pd/Ti 薄膜の性能改善 .....	100
7.1	研究背景と目的 .....	100
7.2	実験方法 .....	100
7.3	結果と考察 .....	103
7.3.1	XPS と SEM による表面分析 .....	103

7.3.2 炭素とグラフェンまたはグラファイトの被覆率.....	105
7.3.3 全圧, 分圧測定 .....	107
7.3.4 排気速度測定 .....	110
7.4 結論.....	111
第8章 総括.....	113
成果公表.....	114
謝辞.....	119
引用文献.....	120

## 第1章 序論

### 1.1 真空排気

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。

理想的な真空ポンプで室温の真空容器内を排気するとき、排気時間  $t$  と圧力  $p$  の関係は図 1-1 のような排気曲線となる<sup>[1]</sup>。この排気曲線を式で表すと、

$$p(t) = p_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{Q_0(t)}{S} + \frac{Q_D(t)}{S} + \frac{Q_P}{S} + p_u + \frac{Q_L}{S} \quad (1-1)$$

となる<sup>[2]</sup>。ここで、 $p_0$  は初期圧力 (大気圧)、 $\tau$  は排気の時定数 (= 真空容器の容積/真空ポンプの排気速度)、 $S$  は真空ポンプの排気速度、 $Q_0$  は真空容器表面からのガス放出量、 $Q_D$  は材料内部から拡散して放出されるガス放出量、 $Q_P$  は真空容器を透過する気体によるガス放出量、 $p_u$  は真空ポンプの到達圧力、 $Q_L$  はリークによるガス放出量である。第一項は真空容器内の気相中の気体分子の排気過程を表している。気体の排気が終了すると真空容器の表面に吸着している分子の排気が支配的になる。吸着している分子は脱離と再吸着を繰り返し、真空ポンプに到達すると排気される。このときの圧力を示すのが第二項で、ガス放出量  $Q_0$  は排気時間の逆数に比例して減少し、

$$Q_0(t) \propto \frac{1}{t} \quad (1-2)$$

と表される。表面に吸着した気体が少なくなると、真空容器などの材料の内部に固溶していた気体が拡散して真空中に放出が支配的となる。第三項はこのような気体の排気過程を示し、ガス放出量  $Q_D$  は

$$Q_D(t) \propto \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (1-3)$$

と表される。これは材料内部での原子の拡散距離が  $\sqrt{t}$  に比例するためである。第四項は真空容器の壁面を透過する気体の排気過程を示している。このときのガス放出量  $Q_P$  は一定の値となる。室温で排気を行うと  $10^{-8}$  Pa 台の超高真空に到達するためには長時間の排気が必要となる。そのため、一般的にはベーキングを行って排気時間を短縮させる。

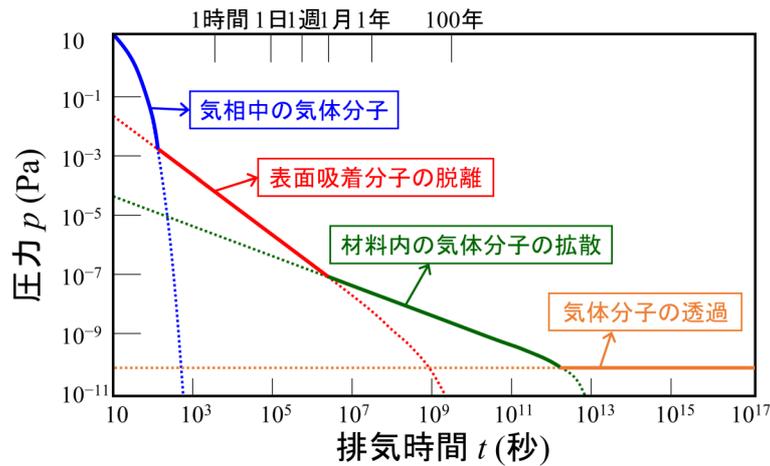


図 1-1 室温の真空容器の排気曲線. 文献<sup>[1]</sup>を参考に作成した.

真空ポンプの排気原理は容積移送式, 運動量輸送式, 気体溜め込み式に分類される. 気体溜め込み式ポンプは物理吸着型, 化学吸着型に分類される. 図 1-2 に各真空ポンプの分類と作動圧力範囲を示す. 容積移送式ポンプは大気圧からの気体の排気として主に低真空から中真空の排気に用いられ, ターボ分子ポンプの補助ポンプとして用いられる. 運動量輸送式ポンプは中真空から超高真空の排気の主ポンプとして用いられる. 気体溜め込み式ポンプも中真空から超高真空の排気に用いられるが, 運動量輸送式ポンプと併用されるのが一般的である.

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. 非蒸発型ゲッターポンプは NEG を使用した真空ポンプである<sup>[3]</sup>. 「非蒸発型」という名称である理由は, 真空中で蒸発を伴わない加熱を行って表面を清浄化させたのち, その表面に残留気体を化学吸着させて排気するからである. 代表的な NEG は ZrVFe 合金であり, 400°C で 1 時間加熱すると活性化し, H<sub>2</sub> に対して 1000 L s<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>, CO に対して 1000 L s<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup> の排気速度を持つ<sup>[4]</sup>. 本研究のテーマである非蒸発型ゲッター (NEG) コーティングは NEG を真空容器の内壁に成膜する手法<sup>[5]</sup>であり, 化学吸着型溜め込み式に分類される. サブリメーションポンプはチタンなどの活性な金属を加熱により昇華させ, 清浄な表面に残留気体を化学吸着させて排気する真空ポンプである<sup>[6]</sup>. 昇華 (sublimation) を利用して排気を行うために サブリメーションポンプと呼ばれる. スパッタイオンポンプはペニング放電でイオン化された気体分子を陰極に衝突させて埋め込んだり, 陽極にスパッタ成膜された陰極材料の表面に気体を化学吸着させたりすることで排気する<sup>[7,8]</sup>. 陰極材料には一般的にチタンが用いられる. これらの化学吸着型溜め込み式真空ポンプの排気原理は, 反応性の高い金属の表面に気体を吸着させるという共通の考え方に基づ

いている. そしてその金属としてよく用いられるのはチタンである.

分類	名称	超高真空		高真空		中真空		低真空									
		圧力 [Pa]															
		10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	
容積移送式	油回転ポンプ																
	スクリュー型ドライポンプ																
	ルーツポンプ																
運動量輸送式	ターボ分子ポンプ																
	複合型ターボ分子ポンプ																
	油拡散ポンプ																
気体溜め込み式	物理吸着型	冷却トラップ															
		ソーptionポンプ															
		クライオポンプ															
	化学吸着型	非蒸発型ゲッターポンプ															
		サブレーションポンプ															
		スパッタイオンポンプ															

図 1-2 各真空ポンプの作動圧力範囲. 文献<sup>[2]</sup>を参考に作成した.

## 1.2 非蒸発型ゲッター(NEG)の概要

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(Non-Evaporable Getter, NEG)と呼ぶ. NEG を利用して真空容器内の残留気体を吸着することで排気する真空ポンプを NEG ポンプと呼ぶ. NEG ポンプはオイルフリー, 振動フリー, 活性化時以外では電力を使わずに排気可能, 磁気フリー, コンパクト, 軽量といった特徴を持つ. また, 水素に対して高い排気速度を持つため, 高真空~超高真空領域において広く用いられている<sup>[9,10,11]</sup>. 特に, 魔法瓶, 微小電気機械システム(MEMS), 電子管など封じきりの真空装置や, 電子顕微鏡の電子銃用チェンバー, 光電子分光装置, 加速器, 蓄積リング, 真空紫外軟 X 線ビームラインなどの超高真空を必要とする真空装置の真空排気に利用されている. 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. 真空容器をベーキングすると, NEG が活性化し残留ガスを排気する. このため, NEG コーティングではベーキング温度で活性化する NEG が使われる. NEG コーティングは余分なスペースを取らない, ベーキング中に活性化も同時に行える, 活性な残留気体を排気できる, 真空装置から放出される脱ガスを抑制する, 封じ切りにしても超高真空を維持できる, 他の真空ポンプの設置台数を減らすことができるなどの特徴を持つ. 特に加速器では真空ポンプを設置するスペースが少ないことや, 排気のコンダクタンスが小さい箇所が多いため NEG コーティングが広く利用されている<sup>[12,13]</sup>.

### 1.3 ゲッター<sup>[14]</sup>

真空中の残留気体を表面に吸着する物質をゲッターという。気体分子が固体の表面に吸着し、再び真空中に脱離するまでの平均時間を平均滞在時間( $\tau$ )といい、

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\text{ad}}}{RT}\right) \quad (1-4)$$

で与えられる。ここで、 $\tau_0$ は吸着原子の振動の周期(通常は  $10^{-13}$  s 程度)、 $E_{\text{ad}}$ は吸着エネルギー、 $R$ は気体定数 ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )、 $T$ は絶対温度である。 $\tau$ が真空装置を作動させる時間よりも十分に大きければ、その表面は吸着原子に対して排気効果をもたらしているといえる。原子の表面への吸着は物理吸着と化学吸着に分類される。物理吸着は電気双極子、誘起双極子、分散力による引力が由来の吸着で、 $E_{\text{ad}}$ は  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $0.4 \text{ eV}$ ) 未満である。例えば Ar はパイレックスガラスの表面に物理吸着し、 $E_{\text{ad}}$ は  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  である<sup>[15]</sup>。希ガスである Ar は永久双極子を持たず主に分散力により物理吸着するため  $E_{\text{ad}}$ は小さい。また  $\tau_0$ は  $3 \times 10^{-14}$  s であるため<sup>[15]</sup>、室温 ( $300 \text{ K}$ ) では式1-4より  $\tau$ は  $1.2 \times 10^{-11}$  s である。このように室温で物理吸着する場合は  $\tau$ が非常に小さいため吸着原子は表面からすぐに脱離する。ただし表面を冷却すると  $\tau$ の値が大きくなり、吸着原子を長時間吸着させることが可能となる。この原理に基づいて気体を排気するのがクライオポンプである。化学吸着は価電子間の相互作用に基づく化学結合による引力による吸着で、 $E_{\text{ad}}$ は  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $0.7 \text{ eV}$ ) より大きい。例えば Pt(111)表面に CO は化学吸着し、 $E_{\text{ad}}$ は  $135 \text{ kJ mol}^{-1}$  なので室温での  $\tau$ は  $3 \times 10^{10}$  s (1000 年以上) である<sup>[16]</sup>。

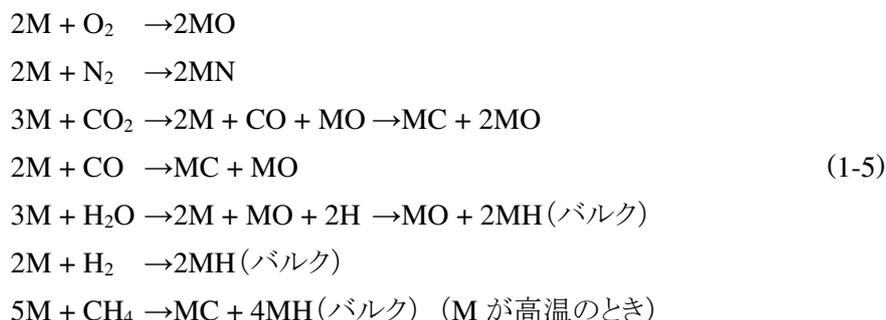
室温で気体を表面に化学吸着させ、安定な結合状態にすることができる物質をゲッターと呼び、ゲッターを利用して真空容器内の気体を排気する真空ポンプをゲッターポンプと呼ぶ。ただし、 $\text{H}_2$ は通常バルクへの吸蔵によって排気される。ゲッターには4族の元素(Ti, Zr, Hf)、5族の元素(V, Nb, Ta)、Fe, Alなどの金属が使われる。ゲッターの表面に吸着した気体は室温ではその表面に時間  $\tau$ だけ留まり続け、 $\text{H}_2$ はゲッターの表面で H に解離しバルクに吸蔵される。そのため、表面が吸着した気体で満たされたり、バルクが吸蔵された H で満たされたりするとゲッターの排気性能が低下する。したがって、気体を吸着(吸蔵)可能な表面(バルク)を新しく生成する必要がある。この過程を活性化という。ゲッターポンプはその活性化の方法によって蒸発型と非蒸発型に分類される。蒸発型ゲッターポンプは真空中で活性な金属を昇華し、常に清浄な薄膜を成膜することで活性化する。非蒸発型ゲッター(NEG)は、真空中で蒸発や昇華を伴わない加熱によって表面に吸着した気体をバルク内に拡散あるいは真空中に脱離させるとともに、バルクに吸蔵した H を真空中に脱離させることで活性化する。

### 1.4 非蒸発型ゲッター(NEG)

#### 1.4.1 排気と活性化

ここではNEGの排気と活性化についての一般論を述べる。真空容器内の残留気体はNEGの表面と化学結合し、再び真空中へ放出しないことで排気される。主な気体とNEG(M)との反

応式を式(1-5)に示す<sup>[17,18]</sup>.



このように O, N, C は解離して NEG と化学結合する. ただし, H は NEG のバルク内に吸蔵されることで排気される. H<sub>2</sub> の排気については 1.4.2 節で述べる. Ar などの希ガスは不活性であるため排気することはできない. また, CH<sub>4</sub>などの飽和炭化水素は NEG が室温のときは排気せず, 高温のときのみ排気する. 図 1-3 に CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> が自発的に解離吸着する 4 族から 11 族までの金属を周期表に則って示した.

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

図 1-3 CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> が自発的に解離吸着する周期表上の境界. 文献<sup>[19]</sup>を参考にして作成した. 境界線より左側の金属表面で自発的に解離吸着する. ただし, 表面の面方位, 平坦性, 温度などによって変化することがある.

NEG では気体分子を表面に吸着させた後に, 真空中で蒸発を伴わない加熱によって表面の原子をバルク内に吸蔵して表面を清浄化しなければならない. 図 1-4 に自発的に解離吸着する気体分子 X<sub>2</sub> と NEG 金属のポテンシャルダイアグラムを示した. ここで, E<sub>des</sub> は脱離エネルギー (E<sub>ad</sub> は吸着エネルギー), ΔH<sub>s</sub> は溶解エンタルピー, ΔH<sub>b</sub> はバルクへの拡散エンタルピー, E<sub>diff</sub> はバルク内の拡散エネルギーである. この図が示すように, 表面への吸着がエネルギー的に最安定で, ΔH<sub>s</sub> が負で熱的に ΔH<sub>b</sub> を乗り越えるような場合にバルク内に原子は溶解し, 拡散する. H, C, O, N が金属のバルク内に溶解するときは, 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<sup>[20]</sup>. 表 1-1 に原子 X (X = H, O, N) の各元素に対する溶解エンタルピー (ΔH<sub>s</sub><sup>X</sup>) と溶解度 (x<sub>X</sub>) を示した. また, ΔH<sub>s</sub><sup>X</sup> が負の値, x<sub>X</sub> が 0.1 atomic % 以上の値を赤字で記した. 気体を自発的に解離吸着させる, バルク内に気体を吸蔵することができる,

バルク内への溶解度が大きい, といった特性を備えているのは主に 4 族の元素 (Ti, Zr, Hf) と 5 族の元素 (V, Nb, Ta) であるため, 一般的に NEG として用いられるのはこれらの金属あるいは合金である. ただし, 人体に対して無害である, 安く入手できる, 熱的に安定である (加熱によって構造が変化したり性能が劣化したりしない) などの実用上の特性も考慮する必要がある [14].

表面に吸着した原子がバルクへ拡散するためにはバルクへの拡散エンタルピー  $\Delta H_b$  を熱的に乗り越える必要がある. 等温等圧過程では, バルクへ拡散するときの Gibbs の自由エネルギー  $-\Delta G_b$  は,

$$\Delta G_b = \Delta H_b - T \Delta S_b \quad (1-6)$$

で与えられる. ここで,  $\Delta S_b$  はバルクへの拡散エントロピーであり, 常に  $\Delta S_b > 0$ ,  $\Delta H_b > 0$  は成り立つ. 温度  $T$  が

$$T > \frac{\Delta H_b}{\Delta S_b} \quad (1-7)$$

を満たすとき,  $\Delta G_b < 0$  となるため, 反応は  $\Delta G_b$  が負になるように方向に進む.  $T$  と  $\Delta H_b$  は一定であるとき,  $\Delta S_b$  が大きくなる方向に反応が進む. 表面への吸着よりバルクへ拡散した方が状態の数 (自由度) が大きくなるため, エントロピーは増大する. したがって, NEG を加熱して温度を上げるとバルクへの拡散が促進され, 表面が活性化される.

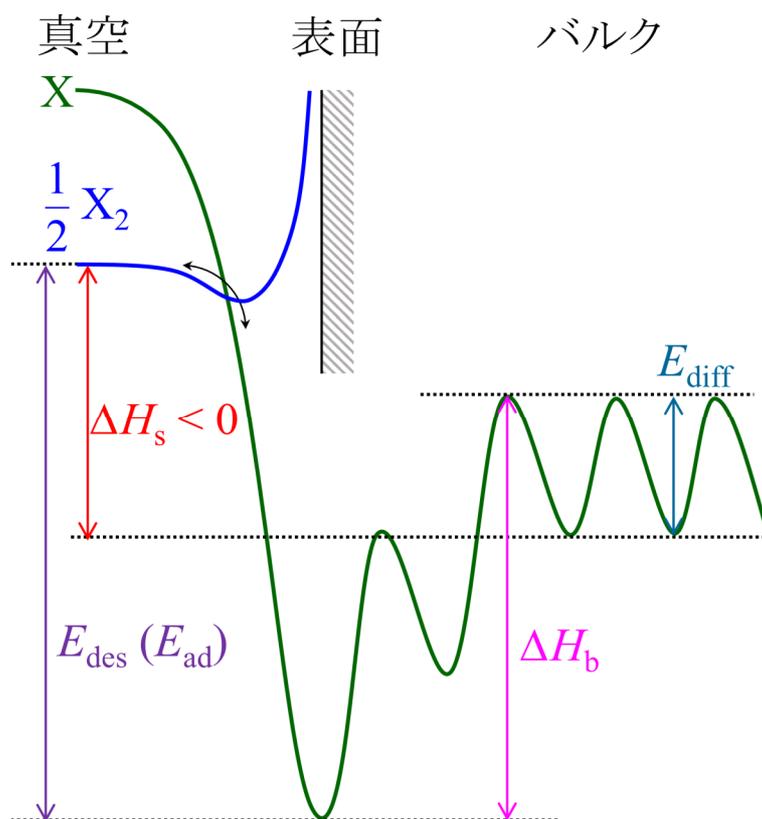


図 1-4 自発的に解離吸着する気体分子  $X_2$  と NEG 金属のポテンシャルダイアグラム. 文献<sup>[21,22]</sup>を参考に作成した.  $E_{des}$  は脱離エネルギー ( $E_{ad}$  は吸着エネルギー),  $\Delta H_s$  は溶解エンタルピー,  $\Delta H_b$  はバルクへの拡散エンタルピー,  $E_{diff}$  はバルク内の拡散エネルギーである.

表 1-1 原子 X (X = H, O, N) の溶解エンタルピー ( $\Delta H_s^X$  [eV atoms<sup>-1</sup>]) と溶解度 ( $x_X$  [atomic %])<sup>[18]</sup>. 溶解度は 300 K の値を掲載した.  $\Delta H_s^X$  が負の値,  $x_X$  が 0.1% 以上の値を赤字で記した. ただし, \*は 225 K 未満の値である. 無印は文献<sup>[18]</sup>, †は文献<sup>[23]</sup>, ‡は文献<sup>[24]</sup>, §は文献<sup>[25]</sup>, ¶は文献<sup>[26]</sup>の値を引用した. (l)は液体を示す.

族	元素	$\Delta H_s^H$	$x_H$	$\Delta H_s^O$	$x_O$	$\Delta H_s^N$	$x_N$	族	元素	$\Delta H_s^H$	$x_H$	$\Delta H_s^O$	$x_O$	$\Delta H_s^N$	$x_N$
1	Li (l)	-0.53	$6 \times 10^{-8}$		$1 \times 10^{-6}$	-1.62	$2 \times 10^{-4}$	7	Mn (l)				$4 \times 10^{-15}$	-0.58	
	Na (l)	0.22	$7 \times 10^{-7}$	-3.69	$2 \times 10^{-6}$				Re					0.69	
	K (l)	-0	$4 \times 10^{-6}$						$\alpha$ -Fe	0.25		-1.61	$7 \times 10^{-21}$	0.36	$5 \times 10^{-5}$
2	Be	-0.02						$\gamma$ -Fe	0.31		-1.81	$4 \times 10^{-15}$	-0.08		
	Mg	0.22						$\delta$ -Fe	0.3		-1.61	$2 \times 10^{-9}$	0.26		
	Mg (l)	0.28						Fe (l)	0.33		-1.21	$2 \times 10^{-18}$	0.05		
3	Sc	-0.94	28					Ru	0.56						
	Y	-0.82	18		$3 \times 10^{-7}$		$3 \times 10^{-7}$	9	Co	0.33		$4 \times 10^{-7}$			
	La	-0.70	0.02					Co (l)	0.42		-0.75	$3 \times 10^{-27}$	0.43		
	Th	-0.41	$2 \times 10^{-3}$		$2 \times 10^{-13}$		$5 \times 10^{-6}$	Rh	0.28						
4	Ti	-0.47	0.1	-5.81	$33^\dagger$			Ir	0.76						
	Zr	-0.62	$6 \times 10^{-4}$	-6.42	$29^\ddagger$			10	Ni	0.17					
	Hf	-0.39	$3 \times 10^{-3}$	-5.72	$17^\ddagger$			Ni (l)	0.23			$6 \times 10^{-22}$	0.46		
5	V	-0.34	2	-4.38	0.3		0.05	Pt	0.48						
			$3^\ddagger$		$4^\ddagger$			11	Cu	0.51		-0.37	$3 \times 10^{-19}$		
	Nb	-0.41	4	-4.00	$1 \times 10^{-4}$	-1.84	$1 \times 10^{-3}$	Cu (l)	0.45		-0.78	$2 \times 10^{-24}$			
			$5.7^\ddagger$		0.01 <sup>§</sup>			Ag	0.71		0.51	$3 \times 10^{-10}$			
	Nb (l)	-0.32						Ag (l)	0.7		-0.15				
Ta	-0.38	$11^*$	-3.97	$9 \times 10^{-3}$	-1.89	$5 \times 10^{-3}$	Au	0.37							
6			$20^\ddagger$		$0.4^\ddagger$			12	Al	0.65					
	Cr	0.26		-2.30	$6 \times 10^{-24}$	0.28	$7 \times 10^{-13}$	Al (l)	0.61						
	Mo	0.54			$3 \times 10^{-15}$	0.98	$1 \times 10^{-23}$	13	Sn (l)			-1.90	$9 \times 10^{-16}$		
W	1.04				2.03		Pb (l)			-1.24	$7 \times 10^{-14}$				

#### 1.4.2 H<sub>2</sub> の排気と活性化<sup>[14,21,27]</sup>

水素(H<sub>2</sub>)の排気は, H<sub>2</sub>分子が室温の NEG 表面で2個の水素原子(H)に解離して吸着し, その後 H がバルク内に拡散し吸蔵されるという過程によって行われる. 表 1-1 に示したように,  $\Delta H_s^H$  が負の値となるのは主に 3 族, 4 族, 5 族の元素である. 周期表に従って規則性が現れるのは  $\Delta H_s^H$  の値が電子状態に大きく影響されるからである. 3 族, 4 族, 5 族の元素は遷移金属であること, これらの元素の電気陰性度と H の電気陰性度との差が大きいことが,  $\Delta H_s^H$  が負の値となる理由である. 一般的に遷移金属は単純金属と比較して閉殻イオンの半径が大きい. また, 3 族, 4 族, 5 族の元素は遷移金属の中でも電気陰性度が小さい. したがって, 金属のバルク内で H は金属原子からの電荷移動によって陰イオンになりやすく, 半径の大きい金属原子の閉殻の陽イオンからも影響を受けやすくなるため, ポテンシャルは深くなる. そのため,  $\Delta H_s^H$  も負の値となる.

活性化はこれとは逆の過程で, H を吸蔵した NEG を真空中で加熱するとバルク内の H が

NEG の表面へ拡散し, 表面で H 同士の会合反応により H<sub>2</sub> が生成して真空中へ放出されるとい過程で行われる. 活性化により真空中へ放出された H<sub>2</sub> は TMP などの真空ポンプによって排気される. 気相の水素と NEG のバルク内の水素は平衡が成立し,



という熱的に可逆な反応を示す. 気相の H<sub>2</sub> の圧力と固溶体の H 濃度の関係は下記のように導くことができる. 気相の H<sub>2</sub> の圧力を  $P_{\text{H}_2}$  とすると, 固溶する H の量は  $P_{\text{H}_2}$  の平方根に比例するというジーベルツ (Sievert) の法則により下記の等式が成り立つ<sup>[28,29]</sup>.

$$c_{\text{H}} = K_{\text{S}} \sqrt{P_{\text{H}_2}} \quad (1-9)$$

ここで,  $K_{\text{S}}$  は水素溶解度係数 (ジーベルツ定数),  $c_{\text{H}}$  は固溶体の H 原子の濃度である. ファントホッフ (van't Hoff) の式<sup>[30]</sup>によると

$$\ln K_{\text{S}} = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (1-10)$$

が成り立つので, 式(1-6)より

$$\ln K_{\text{S}} = \frac{\Delta S_{\text{s}}^{\text{H}}}{R} - \frac{\Delta H_{\text{s}}^{\text{H}}}{RT} \quad (1-11)$$

と表される. 式(1-9)より

$$\ln P_{\text{H}_2} = 2 \left( \ln c_{\text{H}} - \frac{\Delta S_{\text{s}}^{\text{H}}}{R} + \frac{\Delta H_{\text{s}}^{\text{H}}}{RT} \right) \quad (1-12)$$

という関係が成り立つ.  $\Delta S_{\text{s}}^{\text{H}}$  は溶解エントロピーで,  $\Delta S_{\text{s}}^{\text{H}}$  と  $\Delta H_{\text{s}}^{\text{H}}$  は実験的に求めることが可能な定数である. TiZrV 合金の場合,  $\Delta S_{\text{s}}^{\text{H}} = -100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{\text{s}}^{\text{H}} = -54 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるため, このときの式(1-12)のグラフを図 1-5 に示した<sup>[31,32]</sup>. 25°C (青線) において NEG は水素を排気するので NEG 中の  $c_{\text{H}}$  が増加する (Pumping, 排気). NEG を 150°C に加熱すると橙線のグラフの関係が成り立ち (Heating, 加熱), 平衡圧が大きくなるため NEG 中の水素は真空中へ放出される. 水素は TMP などで排気されるため,  $c_{\text{H}}$  は減少する (Activation). 室温に冷却すると青線のグラフに戻り (Cooling), 再び水素を排気することができる.

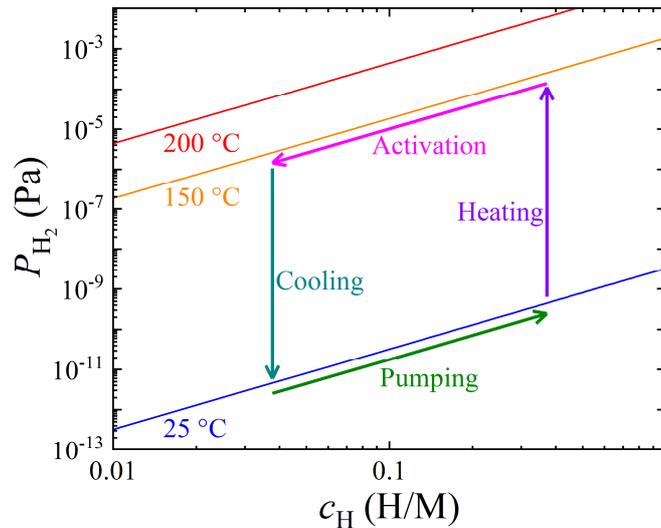


図 1-5 25°C, 150°C, 200°Cにおける水素の平衡圧と NEG (M) 中の水素濃度の関係. 文献<sup>[31,32]</sup>を参考に作成した.

固溶体は溶解度と呼ばれる値まで熱力学的に安定である(表 1-1 参照). 溶解度を超えると溶媒原子間の相互作用が増加する傾向があり, 水素化物相が核生成される. これは水素脆性と呼ばれる機械的な強度の低下につながるので, 避けなければならない.

## 1.5 NEG コーティングの発展

1995 年後期に欧州原子核研究機構 (CERN) の大型ハドロン衝突型加速器計画の一環として, スパッタ法を用いた NEG 薄膜のコーティング技術の開発が始まった<sup>[33]</sup>. Benvenuti らは真空容器内面に DC マグネトロンスパッタリング法で作製した TiZr 薄膜の場合は 200–250°C の加熱によって活性化し<sup>[13,33]</sup>, DC マグネトロンスパッタリング法で作製した 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<sup>[33,34]</sup>. Ti と Zr は酸素の溶解度が大きく, V は酸素の拡散性が高いためである<sup>[35]</sup>. TiZrV 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 (ESRF) の真空容器に応用され<sup>[36]</sup>, 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. 近年 Malyshev らはスパッタコーティングされた TiZrHfV 薄膜が 150–160°C, 24 時間加熱で活性化することを報告した<sup>[37]</sup>.

## 1.6 研究目的

従来の DC マグネトロンスパッタリング法による NEG コーティングは加速器で広く使われているが, 一般的な超高真空装置に普及させるためには以下の 4 点が課題であった.

- A) 大気導入と活性化を繰り返すと排気速度が低下する<sup>[38]</sup>,

- B) 活性化に必要な加熱条件が 180°C 以上, 24 時間である<sup>[33]</sup>,
- C) DC マグネトロンスパッタリング法を用いるため熟練技術者が必要である,
- D) DC マグネトロンスパッタリング用の装置が初期コスト, ランニングコストが高い.

A)については, 大気導入したときに空気中に存在する O<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O によって NEG 薄膜の表面が酸化されたり, 活性化の度にバルク内が O で飽和したりすることが理由である<sup>[38]</sup>. B)については, NEG の活性化が表面酸素の拡散によって行われるためである. アルミ合金製の超高真空装置や, バイトン<sup>®</sup>O リングを用いた真空バルブが設置されている超高真空装置では 150°C 以上でのベーキングを行えないことが理由である<sup>[19]</sup>. 加速器においては, 大気導入が頻繁に行われず, 180°C 以上の加熱に耐えられる装置が用いられている, DC マグネトロンスパッタリング法を用いた NEG コーティングの熟練技術者が雇用されている, といった理由で従来の DC マグネトロンスパッタリングによる TiZrV を成膜する方式の NEG コーティングが普及している. しかし, NEG コーティングを加速器以外の超高真空装置に適用するためには上述の課題を解決しなければいけない. そこで我々は,

- A) 大気導入と活性化を何度繰り返しても排気速度が低下しない,
- B) 150°C 以下の加熱で活性化する,
- C) 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,
- D) コーティングの初期コストやランニングコストが従来よりも安い,

といった特徴を持つ新しい NEG コーティングを開発することに取り組んだ.

## 1.7 無酸素 Pd/Ti を用いた新しい NEG コーティングの概要

我々が開発した新しい NEG コーティングは, 超高真空中で真空蒸着法により膜厚 1 μm–10 nm 程度の Ti 薄膜を成膜し, 超高真空を破らずにその上に膜厚 50 nm–5 nm 程度の Pd 薄膜を成膜する無酸素 Pd/Ti コーティングである. Ti は代表的な NEG 材料であり, Pd は酸素と反応性の低い貴金属である上, 水素を透過することができる材料であるため, これらの金属を選定した. また, 両者ともに蒸気圧が高いため真空蒸着法に適している. 無酸素 Pd/Ti コーティングの主な特徴は

- A) 133~150°C, 12 時間のベーキングで H<sub>2</sub> と CO を排気することができる,
- B) 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,
- C) コーティングの手順が従来よりも容易である,
- D) コーティングの初期コストやランニングコストが安い,
- E) 260°C まで熱的に安定である,
- F) 酸素導入下でベーキングすると, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> などの脱ガスを抑制することができる,

である. A)は, Ti 表面を Pd 薄膜が覆うことによって大気導入をしても Ti 表面が酸化されないためである. B)は Ti 表面が酸化していないため水素の脱離のみで Ti 薄膜が活性化するため, 従来の NEG コーティングよりも低い活性化温度を実現できた. 図 1-6 に無酸素 Pd/Ti コー

ティングの排気と活性化の模式図を示した. 無酸素 Pd/Ti 薄膜は, H<sub>2</sub>を Pd 薄膜で透過し<sup>[39]</sup>, Ti 薄膜内に吸蔵する. また, CO を Pd 表面に化学吸着する<sup>[40,41]</sup>(排気). 加熱すると吸蔵されていた H が H<sub>2</sub>となって真空中に放出し, 表面に吸着していた CO が真空中に脱離する(活性化). 室温に冷却すると再び残留 H<sub>2</sub>と CO を排気することができる.

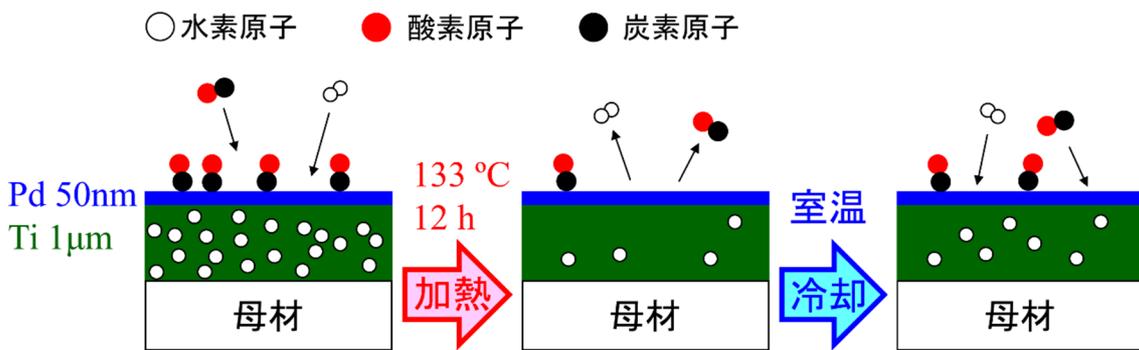


図 1-6 無酸素 Pd/Ti コーティングの排気と活性化の模式図. H<sub>2</sub>は Pd 表面で H に解離して Pd 薄膜を透過し, Ti 薄膜内に吸蔵される. CO は Pd 表面に化学吸着する.

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,  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  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点に本研究の独創性がある. 本研究の最終目標は無酸素 Pd/Ti コーティングを普及して, 最終的に真空関連産業における二酸化炭素の排出削減と国際的競争力の改善に貢献をすることである.

## 第2章 実験方法の原理

### 2.1 真空蒸着法<sup>[42,43,44]</sup>

真空を利用して薄膜を作製する方法には化学蒸着(CVD)と物理蒸着(PVD)の2種類がある。CVDは熱CVD, プラズマCVD, 光CVD, 有機金属CVDに分類され, PVDは蒸着法とスパッタリング法に分類される。蒸着法はさらに真空蒸着法, パルスレーザー堆積法, 分子線エピタキシー法, クラスタイオンビーム蒸着法, 活性化蒸着法, イオンプレーティング法, イオンアシスト蒸着法に分類される。ここでは無酸素Pd/Ti成膜に利用した真空蒸着法について説明する。

真空蒸着法は, 真空中で金属などの成膜材料を加熱して蒸発または昇華させ, 基板の表面に堆積させて薄膜を形成する方法である。成膜材料の加熱方法は主に3種類ある。1つ目はW, Mo, Taなどの高融点の抵抗体を通電加熱することで成膜材料を加熱する, もしくは成膜材料を直接通電加熱する方法である。2つ目は炭素などのルツボ内に収納した成膜材料を高周波誘電加熱により加熱する方法である。この方法は低融点の成膜材料に適している。3つ目は耐火物などのルツボに収納した成膜材料に電子ビームを照射することで加熱する方法である。この方法は高融点の成膜材料に適している。本研究では, Ti薄膜はTi線をWロッドの周囲に巻き付けた蒸着源を, Pd薄膜はPd線を撚り合わせた蒸着源に通電加熱して成膜した。すなわち, 1つ目の方法を用いて成膜を行った。

蒸着源から蒸発または昇華した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するためには真空が必要である。真空中の分子が他の分子と1回衝突したのち, 次の分子と衝突するまでの移動距離の平均を平均自由行程( $\lambda$ )という。一定圧力の気体の中に分子線を入射させると空間中の気体分子と衝突し, 分子線の強度は指数関数的に減衰する。入射分子線の強度を $I_0$ , 進んだ距離を $x$ とすると,  $x$ における強度 $I(x)$ は

$$-\frac{dI(x)}{dx} = \frac{1}{\lambda} I(x) \Rightarrow I(x) = I_0 e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (2-1)$$

となる。このとき $\lambda$ は減衰定数を意味している。気体分子運動論によると $\lambda$ は

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \\ &= \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \end{aligned} \quad (2-2)$$

で与えられる<sup>[45]</sup>。ここで $k$ はボルツマン定数,  $T$ は絶対温度,  $d$ は気体分子の直径,  $p$ は圧力である。例えば窒素分子の場合 $d = 0.375$  nmより,  $T = 300$  K,  $p = 10^{-2}$  Paのとき $\lambda \approx 650$  nmとなる。したがって一般的な蒸着チャンバーの場合,  $p \leq 10^{-2}$  Paであれば真空中の気体分子は相互の衝突ではなく基板や内壁との衝突が支配的になる。

薄膜中の不純物の濃度を小さくするには蒸着中の真空容器内を超高真空に保つことが必

要である。単位面積の表面に気体分子が毎秒衝突する回数を入射頻度 ( $\Gamma$ ) とよばれ、

$$\begin{aligned}
 \Gamma &= \frac{\int_0^\infty n v_x f(v_x) d v_x \delta t \delta S}{\delta t \delta S} \\
 &= n \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}} \int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k T}\right) d v_x \\
 &= n \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}} \frac{k T}{m} \\
 &= \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8k T}{\pi m}} \\
 &= \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \tag{2-3}
 \end{aligned}$$

と表される<sup>[46]</sup>。ここで、 $n$  は気体分子の密度、 $v_x$  は気体分子の  $x$  方向の速さ、 $f$  は確率密度関数、 $t$  は時間、 $S$  は面積、 $m$  は質量、 $p$  は圧力である。清浄な表面に気体分子が入射して吸着確率 1 で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 ( $t_m$ ) といい、

$$\begin{aligned}
 t_m &= \frac{N_m}{\Gamma} \\
 &= \frac{N_m \sqrt{2\pi m k T}}{p} \tag{2-4}
 \end{aligned}$$

で与えられる。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 ( $N_m \doteq 10^{19}$  個  $\text{m}^{-2}$ ) である。 $T = 298$  K、 $p = 10^{-5}$  Pa の圧力の  $\text{H}_2\text{O}$  が真空容器中に存在する場合、 $\text{H}_2\text{O}$  の入射頻度は  $\Gamma = 3.6 \times 10^{17}$  個  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  であるから、 $\text{H}_2\text{O}$  の単分子形成時間は  $t_m = 28$  s である。無酸素 Pd/Ti 成膜の場合は、Pd/Ti 界面に  $\text{TiO}_2$  が生成すると、水素が Ti に拡散する確率が著しく減少するので<sup>[47,48]</sup>、 $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Pa の超高真空中で成膜する必要がある。H 原子は  $\text{TiO}_2(110)$  の表面に OH 基となって吸着するが、約 600 K を超えないと水素はバルクへ拡散しないことが報告されている<sup>[49,50]</sup>。また、文献<sup>[51]</sup>によると、DC イオン銃で成膜した Pd(5 nm)/Ti(400 nm) 試料と Pd(5 nm)/ $\text{TiO}_2(10 \text{ nm})/\text{Ti}(400 \text{ nm})$  試料に  $10^5$  Pa の  $\text{H}_2$  を室温で導入したところ、前者の Ti は完全に水素化したのに対して後者の Ti は部分的にしか水素化しなかった。これは  $\text{TiO}_2$  が H の拡散障壁となっていることが原因である。薄膜中や界面における酸素などの不純物の濃度を小さくするためには真空蒸着中の真空容器内の圧力を低くする必要がある。

蒸発(昇華)は液体(固体)の表面での原子や分子同士の結合エネルギーを超える運動エネルギーが与えられることで生じる現象である。蒸発(昇華)の頻度は温度が高いほど大きくなるが、蒸発(昇華)の圧力が高くなるにつれ真空中から元の表面に戻って凝縮する原子や分子が増えるようになる。このとき蒸発(昇華)と凝縮が釣り合って平衡に達するときの圧力を蒸気圧(あるいは平衡蒸気圧)という。単位面積、単位時間当たりに凝縮する原子の数を凝縮頻度 ( $\Gamma_c$ ) といい、蒸発する原子の数を蒸発速度 ( $\Gamma_e$ ) という。蒸気圧  $p_e$  で平衡に達しているとき、両者は

$$\Gamma_c = \Gamma_e = \frac{p_e}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2-5)$$

の関係になる。蒸発した原子をある表面に蒸着させるか、真空ポンプで排気するなどして元の表面に戻らないようにすると上の式は最大蒸発速度を与えることになる。代表的な NEG 材料と Pd の蒸気圧曲線を図 2-1 に示す。この図を見ると Ti と Pd の融点未満における蒸気圧が他の金属と比較して高いため、真空蒸着法で効率的に成膜することができる。

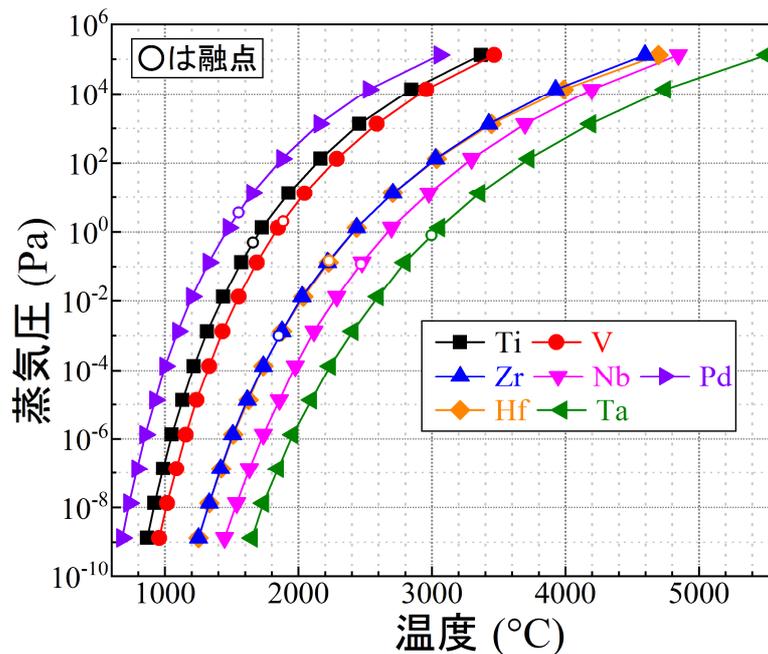


図 2-1 NEG 金属と Pd の蒸気圧曲線<sup>[52]</sup>と融点<sup>[53]</sup>。

## 2.2 圧力測定

### 2.2.1 B-A ゲージ

NEG の性能を評価するためには真空容器内の圧力を測定する必要がある。真空容器内の全圧を測定する真空計は、その測定原理に基づいて主に 3 種類に分類される。1 つ目は機械的現象に基づく真空計、2 つ目は気体の輸送現象に基づく真空計、3 つ目は気体の電離現象に基づく真空計である<sup>[46]</sup>。測定したい真空領域に応じてこれらの真空計を使い分けるのが一般的である。本研究では高真空～超高真空領域の全圧の測定に適した B-A ゲージ (Bayard-Alpert gauge)<sup>[54]</sup>を使用して全圧を測定した。これは熱陰極(フィラメント)、集電子電極(グリッド)、イオンコレクターの 3 つの部分から構成されている。図 2-2 に B-A ゲージの写真を示す。全圧の測定原理は以下の通りである<sup>[9]</sup>。

1. フィラメントが加熱され、電子が放出する、

2. フィラメントとグリッド間の電場によって電子が加速する,
3. 電子が真空中の気体分子と衝突し, 気体分子がイオン化される,
4. 電子がグリッドに捕集される,
5. 気体分子イオンがイオンコレクターに捕集される,
6. 捕集された電子と気体分子イオンの数から真空容器内の圧力を算出する.

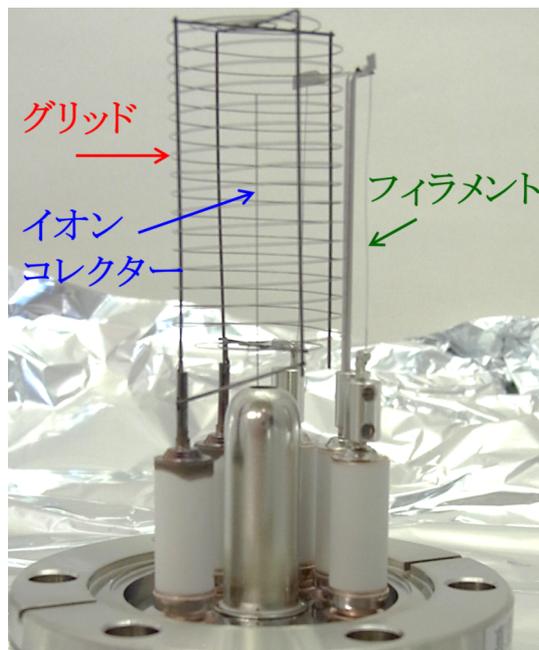


図 2-2 B-A ゲージ(NIG-2F, キヤノンアネルバ)の写真. フィラメント, グリッド, イオンコレクターから構成されている.

気体分子の種類によってイオン化断面積が異なるため, 測定値が真の圧力と異なる場合があることに注意しなければならない. 通常は  $N_2$  を比感度係数 1 として他の気体分子に対する比感度係数を決定する. 本研究ではキヤノンアネルバ製の B-A ゲージ(NIG-2F)を用いた. また, B-A ゲージのコントローラとしてキヤノンアネルバ製の M-923HG を用いた. これらの主な仕様を表 2-1 に, 比感度係数を表 2-2 にまとめた.

表 2-1 本研究に用いた B-A ゲージの主な仕様<sup>[55,56]</sup>.

コントローラ型名	M-923HG
適用測定子	NIG-2F
圧力表示範囲	$1.32 \times 10^{-1} - 0.01 \times 10^{-9}$ Pa
エミッション電流	400 $\mu$ A, 4 mA (圧力範囲によって切換)
フィラメント電位	+45 V
フィラメント材料	タングステン
グリッド電位	+180 V
グリッド材料	白金クラッドモリブデン線

表 2-2 本研究に用いた B-A ゲージの各種気体の比感度係数表<sup>[55]</sup>.

気体	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	He	Ar
比感度	1.0	0.85	0.44	1.4	1.04	1.5	1.0	0.2	1.2

### 2.2.2 四重極型質量分析計(QMS)<sup>[19,57]</sup>

真空中の気体分子の質量を分析して分圧表示にする真空計を質量分析計と呼ぶ。本研究では電場を利用して質量分析を行う四重極型質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer, QMS(あるいは Q-mass と呼ばれることもある))を用いて分圧を測定した。使用した QMS は Pfeiffer Vacuum 製の Prisma 80 である。QMS は電子によって気体分子をイオン化するイオン源部, 気体分子イオンを質量電荷比 ( $m/z$ ) ごとに振り分ける四重極部, イオン電流を検出するイオン検出部から構成される。ここで,  $m$  は質量,  $z$  はイオンの電荷数(価数)である。ただし, 分圧測定の結果は  $m$  を質量数として表示することが多い。図 2-3 に四重極電極の断面図と電圧印加の模式図を示した。  $U$  は直流電圧,  $V$  は交流電圧,  $\omega$  は角周波数,  $t$  は時間,  $r_0$  は内接円の半径である。電極内の電位  $\phi$  は

$$\phi = \frac{(U + V\cos\omega t)}{r_0^2} (x^2 - y^2) \quad (2-6)$$

で表され,  $m\ddot{\mathbf{r}} = -e\nabla\phi$ より気体分子イオンは

$$\begin{cases} m\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2e(U + V\cos\omega t)}{r_0^2} x = 0 \\ m\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{2e(U + V\cos\omega t)}{r_0^2} y = 0 \end{cases} \quad (2-7)$$

の運動方程式に従う。ここで,

$$a = \frac{8zeU}{mr_0^2\omega^2} \quad (2-8)$$

$$q = \frac{4zeV}{mr_0^2\omega^2} \quad (2-9)$$

$$\xi = \frac{\omega t}{2} \quad (2-10)$$

とおくと、次式のような Mathieu の微分方程式が成り立つ。

$$\begin{cases} \frac{d^2x}{d\xi^2} + (a + 2q\cos 2\xi)x = 0 \\ \frac{d^2y}{d\xi^2} - (a + 2q\cos 2\xi)y = 0 \end{cases} \quad (2-11)$$

$t \rightarrow \infty$  のときに  $x$  と  $y$  の解が有限な値をとるような  $a$  と  $q$  の値が存在する。これを満たす値の範囲を安定領域といい、グラフで表すとピークを持った形状となる。安定領域を満たす気体分子イオンは四重極電極に衝突せず通過できるので、特定の気体分子イオンのみを検出することができる。また、安定領域のピークを通過するように  $U/V$  の値を一定に保ちながら電圧  $V$  を掃引することで質量スペクトルを得ることができる。

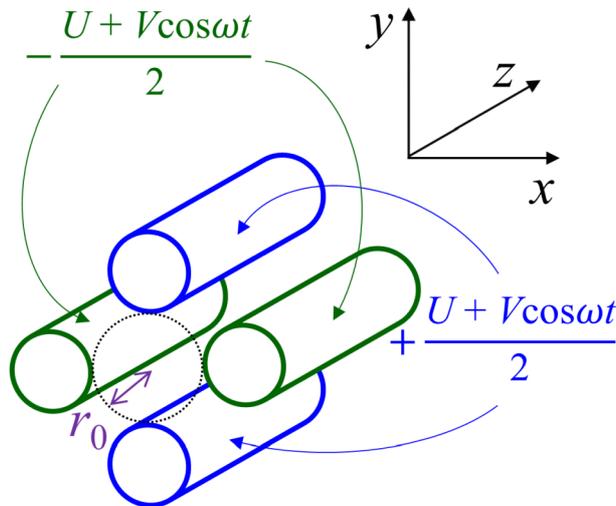


図 2-3 四重極電極の断面図と電圧印加の模式図. 文献<sup>[57]</sup>を参考に作成した.

### 2.2.3 オリフィス法による排気速度の測定<sup>[58]</sup>

本研究では NEG の排気速度を、オリフィス法を用いて測定した。二つの真空容器をオリフィスと呼ばれる小さな孔が空いた薄板で仕切り、片側に気体導入、もう片側に排気速度を測定したい真空ポンプを設置する。気体を導入したときの二つの真空容器の圧力差から排気速度を見積もることができる。

オリフィスの分子流コンダクタンス  $C$  は次式で与えられる<sup>[59]</sup>

$$C = \frac{1}{4} \bar{v} A P \quad (2-12)$$

ここで、 $\bar{v}$  は気体分子の平均速度、 $A$  はオリフィスの開口面積、 $P$  はクラウジング係数である。クラウジング係数は入射した分子が出口へと通過する確率を示す。オリフィスの厚さ  $L$ 、直径を  $D$  とすると  $P$  は

$$P = \frac{1}{1 + \frac{L}{D}} \quad (2-13)$$

で与えられる<sup>[60]</sup>。本研究では  $L = 0.5 \text{ mm}$ 、 $D = 10 \text{ mm}$  のオリフィスを用いたため  $P = 0.9524$  である。また、気体分子の平均速度  $\bar{v}$  は

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2-14)$$

で与えられる<sup>[46]</sup>。ここで  $R$  は気体定数 ( $8.3144621 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )、 $T$  は絶対温度、 $M$  は気体分子のモル質量である。測定中の環境温度を  $26^\circ\text{C}$  ( $299 \text{ K}$ ) とすると、 $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  のモル質量はそれぞれ  $0.002016 \text{ kg mol}^{-1}$  と  $0.02801 \text{ kg mol}^{-1}$  であるため、 $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  のコンダクタンスはそれぞれ  $33.28 \text{ L s}^{-1}$  と  $8.89 \text{ L s}^{-1}$  と見積もられる。

図 2-4 に本研究で使用した排気速度測定装置の模式図を示した。コンダクタンスが既知のオリフィスを使用した場合、ガス導入を設置したオリフィスの上側の超高真空チェンバー(チェンバーA)の圧力( $P_A$ )と、オリフィスの下側の超高真空チェンバー(チェンバーB)の圧力( $P_B$ )を測定することでチェンバーBの下側に設置した真空ポンプの排気速度を測定することができる<sup>[58]</sup>。

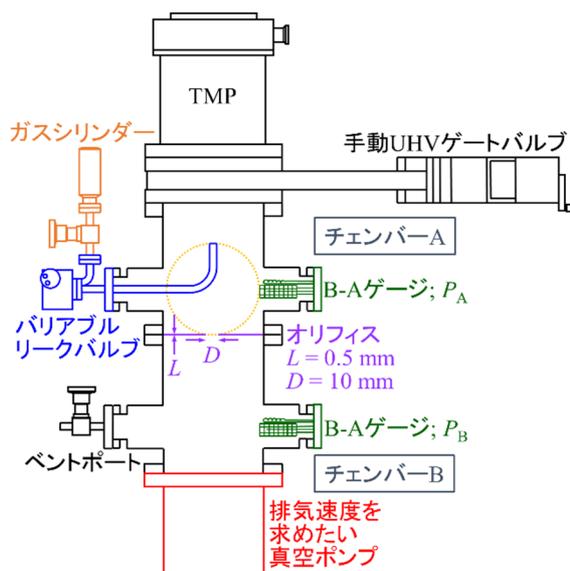


図 2-4 排気速度測定装置の模式図.

チェンバーA に気体を導入したとき、オリフィスからチェンバーB へ流れる気体の流量  $q$  は

$$q = C[(P_A - P_{A0}) - (P_B - P_{B0})] \quad (2-15)$$

である。ここで  $P_{A0}$  と  $P_{B0}$  はそれぞれ気体を導入前のゲートバルブを閉めた状態でのチェンバーA とチェンバーB の圧力である。また真空ポンプの排気速度  $S$  は

$$S = \frac{q}{P_B - P_{B0}} \quad (2-16)$$

で与えられる。式(2-15), (2-16)より排気速度  $S$  は

$$S = C \left( \frac{P_A - P_{A0}}{P_B - P_{B0}} - 1 \right) \quad (2-17)$$

となる。つまり、 $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_{A0}$ ,  $P_{B0}$  の値を測定することで排気速度を求めることができる。また、時刻  $t$  における排気量  $Q(t)$  は、

$$Q(t) = \int_0^t S(t')(P_B(t') - P_{B0})dt' \quad (2-18)$$

で表される<sup>[61]</sup>。横軸に排気量  $Q(t)$ 、縦軸に排気速度  $S(t)$  を表示したグラフが用いられることが多い。本研究では圧力の測定に B-A ゲージを使用した。チェンバーA の B-A ゲージはキヤノンアネルバで較正済みのものを使用し、チェンバーB の B-A ゲージはチェンバーA の B-A ゲージを基準として相対感度を求めて較正した。

## 2.3 膜厚の測定

一般に膜厚は、平坦な基板上に成膜された均一な厚さの連続薄膜の表面から裏面までの幾何学的距離として定義される<sup>[44]</sup>。しかし現実の薄膜は理想的に均一な厚さに成膜されることはなく、島状やステップ状に成膜されていたり、表面に凹凸があったり、膜中に空隙が含まれたりしている。そのため膜厚は(1)形状膜厚、(2)質量膜厚、(3)物性膜厚の3種類の定義がある<sup>[44]</sup>。(1)は薄膜の幾何学的形状による膜厚で、表面に凹凸がある場合は平均化した面で膜厚を求める。(2)は形状を考慮せず単位面積当たりの薄膜の質量を密度で割った値を膜厚とするものである。(3)は電気抵抗や電気容量などの膜厚に依存する薄膜の物理的性質から求めた膜厚である。代表的な膜厚の測定方法を表 2-3 にまとめた。

表 2-3 膜厚測定法の分類. 文献<sup>[62]</sup>を参考にして作成した.

膜厚の定義	測定原理	測定法
形状膜厚	機械的段差	触針法
	光学的段差	多重反射干渉法
		X線干渉法
		等色次数干渉法
		二光線干渉法
	力, トンネル電流	走査電子顕微鏡法
		原子間力顕微鏡法
トンネル顕微鏡法		
質量膜厚	質量	化学天秤法
		マイクロ天秤法
		捻り天秤法
		水晶振動子法
	原子数	比色法蛍光 X 線法
		イオンプローブ法
		放射化分析法
		原子吸光法
		原子発光法
	物性膜厚	電気的特性
ホール電圧法		
渦電流法		
電気容量法		
光学的特性		干渉色法
		偏光解析法
		光吸収法

本研究では膜厚の測定に水晶振動子法<sup>[63]</sup>を用いたので, その原理について説明する<sup>[43,64]</sup>. 水晶振動子の固有振動数が付着した薄膜の質量によって変化することを利用して膜厚を測定する方法で, 動作温度範囲内の温度変化や経時変化が小さいことと, その場 (*in situ*) の膜厚を測定できることが利点である. 水晶振動子は, z 軸に対して 35.15°でカット(AT カット)した水晶 ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) の両面に電極を形成した素子である. 交流電圧を印加すると圧電効果で振動が起こり, 共振周波数を測定することで固有振動を検出できる. 薄膜が付着するとその分だけ水晶振動子全体の質量が大きくなるため, その質量の変化に応じて固有振動数が減少する.

水晶振動子の固有振動数  $\nu_q$  は,

$$\nu_q = \frac{v}{\lambda} = \frac{N}{l_q} \quad (2-19)$$

で与えられる. ここで,  $v$  は音速,  $\lambda$  は波長,  $N$  は周波数定数,  $l_q$  は水晶振動子の厚さである.  $N$  は,

$$N = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2-20)$$

で表され,  $G$  は水晶の剛性率,  $\rho$  は水晶の密度である. AT カットした水晶の場合,  $N$  はおよそ  $1.67 \text{ MHz mm}^{-1}$  である<sup>[65]</sup>. 水晶振動子の厚さの微小変化  $dl_q$  と振動数の微小変化  $d\nu_q$  の関係は

$$d\nu_q = - \left( \frac{\nu_q^2}{N} \right) dl_q \quad (2-21)$$

と表される. 密度  $\rho_f$  の薄膜が厚さ  $dx$  だけ付着したとき,  $d\nu_q$  は

$$d\nu_q = - \left( \frac{\nu_q^2 \rho_f}{N \rho} \right) dx \quad (2-22)$$

で与えられる. ただしここで,

$$\rho \cdot dl_q = \rho_f \cdot dx \quad (2-23)$$

の関係を用いた. 本研究で用いた膜厚計 (Q-pod, INFICON) は, 成膜物質の密度と, 水晶の音響特性に適合させるための因子 ( $F_Z$ ) をパラメータとして設定する必要がある.  $F_Z$  は

$$F_Z = \frac{Z_q}{Z_m} \quad (2-24)$$

で与えられる<sup>[66]</sup>. ここで,  $Z_q$  は水晶振動子の音響インピーダンス,  $Z_m$  は成膜物質の音響インピーダンスである. Ti と Pd の  $F_Z$  の値はそれぞれ 0.628 と 0.357 である<sup>[66]</sup>. Q-pod の主な仕様を表 2-4 にまとめた.

表 2-4 Q-pod の主な仕様<sup>[66]</sup>.

項目	仕様
センサー周波数の範囲	4.0–6.0 MHz
レファレンス周波数の精度	0.002 %
レファレンス周波数の安定性	±2 ppm (0–50°C)
周波数の分解能	±0.12 Hz
成膜レートの分解能	0.60 Å s <sup>-1</sup>
膜厚の分解能	0.15 Å s <sup>-1</sup>

測定される膜厚は水晶振動子上で成膜されたものであり, 基板上に成膜される場合と条件が異なるため, 基板上の薄膜の膜厚と異なる可能性がある. この場合, 基板上での膜厚を他

の手法で測定した後に膜厚計を較正することで正しい膜厚を測定できる。

蒸着源から水晶振動子までの距離と蒸着源から基板までの距離が異なる場合も膜厚は異なる。点蒸着源の場合、真空中の残留気体による散乱がないものとする、同じ立体角内であれば蒸着粒子の数は蒸着源からの距離  $r$  に依存しない。しかしその立体角内に置くことができる基板の面積は  $r^2$  に比例して大きくなる。したがって、基板上に成膜される単位面積、単位時間当たりの膜厚(成膜レート)は  $r^{-2}$  に比例する。無限に長い線蒸着源の場合、蒸着源から垂直な方向の距離を  $r$  とすると、同様にして蒸着源と垂直な平面角内では蒸着粒子の数は  $r$  に依存せず、成膜レートは  $r^{-1}$  に比例する。線蒸着源から水晶振動子までの距離を  $a$ 、線蒸着源から基板までの距離  $b$  とすると、水晶振動子上の膜厚の  $a/b$  倍が基板上の膜厚となる。本研究では蒸着源が無限に長い線蒸着源と近似して膜厚を測定した。

## 2.4 X線光電子分光法

### 2.4.1 XPS の概要

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、この光電子の運動エネルギー( $E_{\text{kin}}$ )と強度( $I$ )を測定し、試料の表面の電子状態を分析する手法である<sup>[67,68,69]</sup>。X線をプローブとして用いるときX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)という。入射したX線のエネルギーを  $h\nu$ 、放出した光電子の試料中での結合エネルギーを  $E_b$ 、試料の仕事関数を  $\phi$  とすると、

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b - \phi \quad (2-25)$$

という関係になる。ただし  $E_b$  は Fermi 準位を基準とする(すなわち  $E_{\text{kin}}$  の基準を真空準位としており、実際の XPS ではこの  $E_{\text{kin}}$  を測定している)。このときの光電子放出のエネルギー準位を図 2-5 に示す。また、 $E_{\text{kin}}$  の基準を Fermi 準位とすると

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b \quad (2-26)$$

が成り立つ。この式から  $h\nu$  が一定であれば  $E_b$  を求めることができる。各軌道の  $E_b$  は元素ごとに異なるため、 $E_{\text{kin}}$  と強度を測定すれば元素の同定が可能である(定性分析)。同一の軌道の  $E_b$  の変化量を測定することによって元素が置かれている環境や状態を分析することが可能である(状態分析)。また、光電子の強度は元素固有のイオン化断面積や光電子の脱出深さなどで評価できるため、試料に含まれている元素の割合を求めることが可能である(定量分析)。

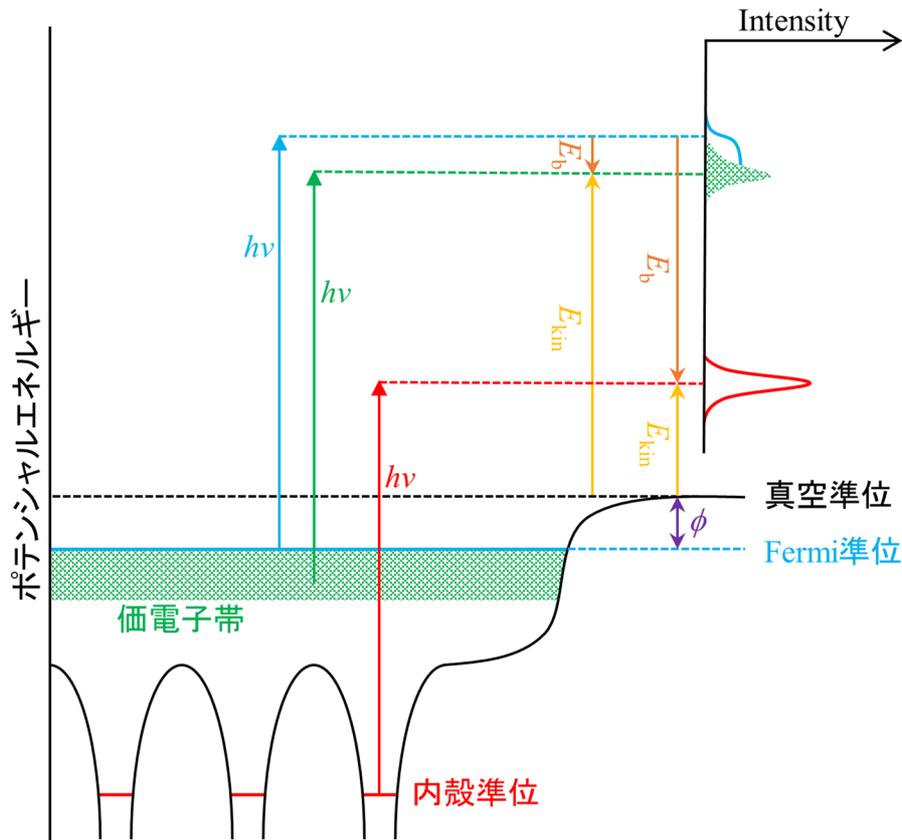


図 2-5 光電子放出のエネルギー準位図.

## 2.4.2 光電子の放出理論

物質の電子が照射された X 線を吸収し、非弾性散乱を起こさず真空準位を上回る運動エネルギーが与えられれば光電子として検出される。光電子の放出確率は占有状態から自由電子状態への遷移である。フェルミの黄金率<sup>[70]</sup>によると、遷移確率  $W$  は

$$W \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \Delta | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - hv) \quad (2-27)$$

で与えられる。ここで  $\hbar$  はディラック定数、 $\psi_f$  と  $\psi_i$  はそれぞれ遷移の始状態と終状態の波動関数、 $\Delta$  は摂動、 $E_f$  と  $E_i$  はそれぞれ始状態と終状態のエネルギーである。 $\Delta$  は

$$\Delta = \frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) - e\varphi + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A} \cdot \vec{A} \quad (2-28)$$

$$= \frac{e}{2mc} (\vec{A} \cdot \vec{p}) \quad (2-29)$$

となる。ここで  $e$  は電荷素量 ( $1.602 \times 10^{-19}$  C),  $m$  は電子の静止質量 ( $9.1 \times 10^{-31}$  kg),  $c$  は光速 ( $3 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>),  $\vec{A}$  はベクトルポテンシャル、 $\vec{p}$  は運動量演算子 ( $\vec{p} = i\hbar\nabla$ ),  $\varphi$  はスカラーポテンシャルである。このように遷移確率は占有状態 (始状態) の波動関数  $\psi_i$  に依存するため、測定される光電子スペクトルは物質の電子の状態密度と遷移確率が畳み込まれたものである。

物質中では電子間にクーロン相互作用が働き、互いに反発しながら運動している(電子相関). この効果を見捨て、電子が受けるポテンシャルエネルギーの平均場の中に電子が独立して運動していると近似する(一電子近似). 一電子近似では  $N$  個の電子の始状態の波動関数は

$$\psi_i(N) = C \phi_{i,k} \psi_{i,R}^k(N-1) \quad (2-30)$$

で表される.  $C$  は反対称化演算子,  $\phi_{i,k}$  は  $N$  個中の  $k$  軌道の 1 電子の始状態の波動関数,  $\psi_{i,R}^k$  は残りの  $N-1$  個の電子の始状態の波動関数である( $R$  は残りを意味する). ここで電子  $\phi_{i,k}$  が光を吸収し励起されて自由電子になったとき,  $N$  個の電子の終状態の波動関数は

$$\psi_f(N) = C \phi_{f,E_{kin}} \psi_{f,R}^k(N-1) \quad (2-31)$$

で表される. ここで  $\phi_{f,E_{kin}}$  は  $E_{kin}$  の運動エネルギーを得た光電子の波動関数を意味する. したがって, 式(2-27)の遷移行列要素は

$$\langle \psi_f | \Delta | \psi_i \rangle = \langle \phi_{f,E_{kin}} | \Delta | \phi_{i,k} \rangle \langle \psi_{f,R}^k(N-1) | \psi_{i,R}^k(N-1) \rangle \quad (2-32)$$

で表される. 電子が励起すると正孔が生成されるが, 他の軌道には影響を与えないとすると  $\psi_{f,R}^k(N-1) = \psi_{i,R}^k(N-1)$  が成り立つため(凍結軌道近似),

$$\langle \psi_f | \Delta | \psi_i \rangle = \langle \phi_{f,E_{kin}} | \Delta | \phi_{i,k} \rangle \quad (2-33)$$

となる. したがって, 励起される 1 電子の行列要素のみ着目すればよい. この 1 電子について, エネルギー保存則から  $E_{kin}$  の関係を表すと

$$E_{kin} = h\nu + \varepsilon_{i,k} - \phi \quad (2-34)$$

となる. ここで  $\varepsilon_{i,k}$  は励起される前の電子のエネルギーである. 式(2-25)より

$$E_b = -\varepsilon_{i,k} \quad (2-35)$$

が成り立つ(Koopmans 定理の結合エネルギー). 実際には生成した正孔を  $N-1$  個の電子が遮蔽しようと再配列を起こし, 最小のエネルギーを保とうとする(緩和). これらの終状態  $s$  の波動関数とエネルギーを  $\psi_{f,R}^k(N-1)$  と  $E_s(N-1)$  とすると, 遷移行列要素は

$$\langle \psi_f | \Delta | \psi_i \rangle = \langle \phi_{f,E_{kin}} | \Delta | \phi_{i,k} \rangle \sum_s C_s, \quad (2-36)$$

$$C_s = \langle \psi_{f,s}^k(N-1) | \psi_{i,R}^k(N-1) \rangle \quad (2-37)$$

で与えられる.  $|C_s|^2$  は, 基底状態の  $N$  個の電子の  $k$  軌道から電子が取り除かれたときに, 残りの  $N-1$  個の電子が終状態  $s$  をとる確率を意味する.  $N$  個の電子の基底状態のエネルギーを  $E_0(N)$  とすると光電子のピークは式(2-27), (2-36)より

$$I \propto \sum_{f,i,k} |\langle \phi_{f,E_{kin}} | \Delta | \phi_{i,k} \rangle|^2 \sum_s |C_s|^2 \delta(E_{f,kin} + E_s(N-1) - E_0(N) - h\nu) \quad (2-38)$$

と与えられる. またこの式より終状態の光電子の運動エネルギーは

$$E_{f,kin} = h\nu - [E_f(N-1) - E_i(N)] \quad (2-39)$$

と与えられる. これと式(2-26)より結合エネルギーは

$$E_b = E_f(N-1) - E_i(N) \quad (2-40)$$

となる. このように結合エネルギーは  $N-1$  個の電子の終状態の全エネルギーから  $N$  個の電

子の始状態の全エネルギーの差である。

### 2.4.3 光電子分光のピークの形状

X線の照射で生成した内殻の正孔は有限の寿命( $\Delta t$ )を持つため、次のような Lorentz 分布型のスペクトルになる<sup>[71]</sup>。

$$I = I_0 \frac{\gamma}{\pi (E - E_0)^2 + \gamma^2} \quad (2-41)$$

ここで、 $\gamma$  は固有のエネルギー幅 ( $\gamma = h/\Delta t$ )、 $E_0$  はピーク位置である。ただし実際には正孔のクーロンポテンシャルの長距離成分はプラズモンの集団励起によって遮蔽され、短距離成分は Fermi 準位近傍に無数の電子-正孔対励起を引き起こす。これにより内殻のピークは高結合エネルギー側に裾を引いた非対称の形状になる。

光電子を観測する分光器の透過特性は Gauss 型の分布を持つ。Gauss 関数と Lorentz 関数はそれぞれ

$$f_{\text{Gauss}}(x) = h_{\mu} \exp \left[ -\ln 2 \frac{(x - \mu)^2}{\sigma^2} \right] \quad (2-42)$$

$$f_{\text{Lorentz}}(x) = \frac{h_{\mu}}{1 + \frac{(x - \mu)^2}{\sigma^2}} \quad (2-43)$$

と表される。ここで  $h_{\mu}$  はピークの高さ、 $\mu$  はピーク位置、 $2\sigma$  は半値幅である。したがって、測定される光電子のピークは Gauss 関数と Lorentz 関数を畳み込んだ Voigt 関数でフィッティングすればよい。Voigt 関数は

$$f_{\text{Voigt}}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{h_{\mu} \exp \left[ -\ln 2 \frac{x'^2}{\sigma_{\text{Gauss}}^2} \right]}{1 + \left[ \frac{(x - \mu - x')^2}{\sigma_{\text{Lorentz}}^2} \right]} dx' \quad (2-44)$$

と表される<sup>[72]</sup>。本研究では光電子のピークをフィッティングするときにグラフ解析ソフト Origin Pro の Voigt 関数を用いた。

### 2.4.4 深さ分解能

照射した X 線は固体試料の内部深くまで侵入することができるため、光電子も表面から内部深くまでの領域で発生する。しかし、発生した光電子は固体中で非弾性散乱によって運動エネルギーを失ったり、方向を変えたりする。光電子が発生時の運動エネルギーを保持したまま真空中に脱出し、検出器に到達したものがピークとして認識される。表面近傍で発生した光電子は運動エネルギーを保持する確率が高いが、固体内部で発生した光電子はその確率が低い。したがって、XPS は主に表面を分析しているといえる。XPS の表面に対する感度を記述する物理量は、1) 非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path, IMFP)、2) 平均脱出深さ (Mean Escape Depth, MED)、3) 有効減衰長さ (Effective Attenuation Length, EAL) の3種類によって定義されている<sup>[73,74]</sup>。

IMFP の定義は、ある運動エネルギーを持った電子が2つの非弾性衝突間に移動する平均距離である。この距離を  $\lambda$  とおくと、距離  $dz$  を電子が移動したときに非弾性衝突する確率は  $dz/\lambda$ となる。この移動で非弾性衝突しなかった電子の数を  $N(z)$ とすると、減少した電子の数  $dN(z)$ は

$$dN(z) = -\frac{dz}{\lambda} N(z) \quad (2-45)$$

と表される。最初の電子の数を  $N_0$ とおくと  $N(z)$ は

$$N(z) = N_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (2-46)$$

と表される。電子が  $z$  だけ移動したときに非弾性衝突しない確率は

$$\begin{aligned} P(z) &= \frac{N}{N_0} \\ &= \frac{1}{N_0} \times N_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \end{aligned} \quad (2-47)$$

と表される。 $z = \lambda$ のとき  $P(z) = 1/e = 0.368$ であるため、半分以上の電子は  $\lambda$  だけ移動する前に非弾性衝突することを意味している。電子の運動エネルギーと非弾性平均自由行程の関係を図 2-6 に示す。この曲線は物質の種類に依らず数十 eV の運動エネルギーで極小値を持つためユニバーサルカーブと呼ばれ、

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{538a}{E_{\text{kin}}^2} + 0.41a^{3/2} E_{\text{kin}}^{-1/2} \quad (2-48)$$

の式で表される<sup>[75]</sup>。ここで、 $a$  は平均原子間距離である。物質中の電子の非弾性散乱の機構には、1) プラズモン励起、2) 電子-正孔対生成、3) 振動励起、の3つの要因がある<sup>[76]</sup>。

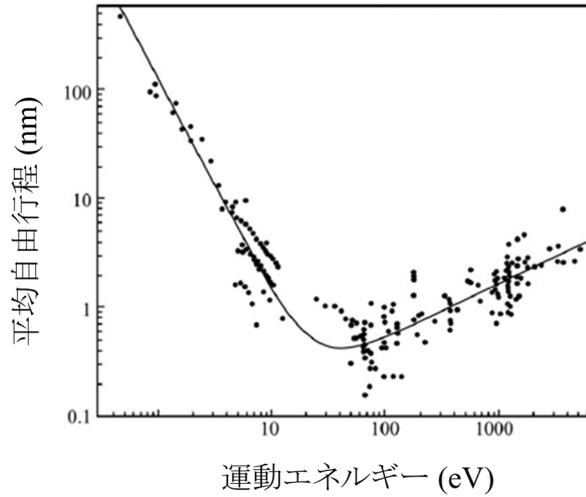


図 2-6 電子の非弾性平均自由行程. 文献<sup>[77]</sup>から引用した.

IMFP の見積りを多くの物質に適用できるように考案されたのが TPP-2M の式<sup>[78]</sup>である. 物質のエネルギー損失関数は複素誘電関数のエネルギー依存性と運動量移行依存性を持つ. 前者を実測値から, 後者を統計近似法から決定し, グリーン関数法により IMFP を計算する方法である<sup>[79]</sup>. これを用いて平均自由行程  $\lambda$  (Å) は

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2]} \quad (2-49)$$

と与えられる. ただし,

$$\begin{aligned} \beta &= -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-1/2} + 0.069\rho^{0.1} \\ \gamma &= 0.191\rho^{-0.50} \\ C &= 1.97 - 0.91U \\ D &= 53.4 - 20.8U \\ U &= N_V\rho/M \\ &= E_p^2/829.4 \end{aligned} \quad (2-50)$$

である<sup>[80]</sup>. ここで,  $E_p$  はプラズモンエネルギー (eV),  $E_g$  はバンドギャップ (eV),  $\rho$  は密度 ( $\text{g cm}^{-3}$ ),  $N_V$  は 1 原子 (1 分子) あたりの価電子数,  $M$  は原子量 (分子量) である. 50–2000 eV の範囲のエネルギーを持つ電子に対して有効である.

#### 2.4.5 バックグラウンドの減算<sup>[68,81]</sup>

2.4.4 節で述べたように発生した光電子は固体内部で非弾性散乱によってエネルギーが減衰し, それがバックグラウンドとなって XPS のスペクトルに観測される. ピークの面積を求めたりするにはバックグラウンドを減算する必要がある. 主なバックグラウンドを減算する方法として, 直線法 (直線を引いてバックグラウンドを差し引く方法), Shirley 法<sup>[82]</sup>, Tougaard 法<sup>[83]</sup>の 3 種類がある. 本研究では Shirley 法を用いたため, これについて説明する.

非弾性散乱する電子の数はピーク強度に比例し、エネルギー損失量には依存しないと仮定する。Proctor-Sherwood のアルゴリズム<sup>[84]</sup>によると、ピークがないときのバックグラウンドの強度を  $b$ 、全ピークが存在するときのバックグラウンドの強度を  $a$  とおくと、点  $x$  におけるバックグラウンド強度  $B(x)$  は、

$$B(x) = \frac{(a - b)Q(x, k)}{T} + b \quad (2-51)$$

と表される。ここで、 $Q(x, k)$  は  $x$  から  $k$  までの区間のピーク強度、 $T$  は全ピーク強度で、 $Q(x, k)$  は

$$Q(x, k) = \int_x^k [J(t) - B(t)] dt \quad (2-52)$$

で与えられる。ここで、 $J(t)$  は点  $t$  における測定した光電子の強度である。 $B(x) = b$  として  $T_{n=0}$ 、 $Q_{n=0}$  を計算し、再度  $B(x)_{n=0}$  を求め  $T_{n=1}$ 、 $Q_{n=1}$  を計算する。これを繰り返して一定値になった  $T_n$  がピーク強度となる。

Shirley 法の特徴は、領域の取り方に対するバックグラウンドの変化が直線法よりも少ないことである。物理的な意味を持つ Tougaard 法は領域の取り方に依存しないが、ピークから高結合エネルギー側に広くスペクトルを測定しなければならないので、実用面を考えると Shirley 法の方が使いやすい。

#### 2.4.6 スピン軌道相互作用<sup>[67]</sup>

XPS では方位量子数  $l$  の軌道のピークがスピン軌道相互作用によって  $j = l + 1/2$ 、 $j = l - 1/2$  の二つに分裂して測定される。これは電子のスピンと軌道角運動量ベクトルが平行であるか、または反平行であるかを反映している<sup>[68]</sup>。分裂したピークの強度比は分裂後の縮退度の比  $(l + 1) : l$  にほぼ等しい。表 2-5 に分裂したピークの強度比を示した。

表 2-5 スピン軌道相互作用により分裂したピークの強度比<sup>[71]</sup>。

軌道	方位量子数 $l$	内量子数 $j$	強度比
s	0	1/2	—
p	1	1/2, 3/2	1 : 2
d	2	3/2, 5/2	2 : 3
f	3	5/2, 7/2	3 : 4
		⋮	

#### 2.4.7 ケミカルシフト

ある原子  $i$  の化学状態が変化するとそれに伴って内殻電子の結合エネルギーが変化する。

例えば, Ti と O が結合して  $\text{TiO}_2$  になる場合を考える. Ti と O の電気陰性度はそれぞれ 1.54 と 3.44 であるから<sup>[85]</sup>, 完全なイオン結合性を仮定すると Ti の価電子は O イオンに局在するため, Ti の内殻電子は強く原子核に束縛される ( $E_b$  が大きくなる). 逆に O の内殻の束縛は弱くなる ( $E_b$  が大きくなる). このことをケミカルシフトといい, 結合エネルギーの変化量を  $\Delta E_b$  とおくと,

$$\Delta E_b = -\Delta \epsilon_i - \Delta E_R \quad (2-53)$$

と表される<sup>[67]</sup>. ここで,  $\Delta \epsilon_i$  は基底状態における一電子軌道エネルギーの変化,  $\Delta E_R$  は光電子放出に伴う緩和エネルギーの変化で, 異なる化学状態で光電子放出により生成された内殻の正孔を遮蔽する程度が異なるとケミカルシフトに寄与する.  $\Delta \epsilon_i$  は

$$-\Delta \epsilon_i = k \Delta q_i + \Delta V_i \quad (2-54)$$

と表され,  $q$  は原子  $i$  の価電荷,  $k$  は価電荷と内殻準位の軌道電子との相互作用係数で,  $k \Delta q_i$  は価数の差に比例する. 内殻電子の主量子数が価電子帯の電子の主量子数より小さいとき,  $k$  の内殻準位依存度は小さい<sup>[86]</sup>ので,  $q_i$  は価電子の平均軌道半径  $r_V$  の球面に分布しているとみなせる. 電荷ポテンシャルは  $q_i/r_V$  であるため, ケミカルシフトの大きさはイオン半径が小さい原子ほど大きくなる.

$V_i$  はマードルングポテンシャルで, 周囲の原子  $j$  の価電荷  $q_j$  が原子  $i$  に及ぼす静電ポテンシャルの総和に等しく,

$$V_i = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (2-55)$$

と表される. ここで  $r_{ij}$  は周囲の原子  $j$  と原子  $i$  の中心間距離である. 周囲の原子  $j$  と原子  $i$  の価電荷の変化は通常異符号であるため,  $k \Delta q_i$  と  $\Delta V_i$  は打ち消し合う場合が多い.

## 2.4.8 表面内殻準位シフト(SCLS)

表面第 1 層の原子はバルクの原子より配位数が少ないため, 価電子の化学状態も異なる. それに伴ってこれらの内殻電子の結合エネルギーも変化する. この変化を表面内殻準位シフト(Surface Core Level Shift; SCLS)という. 表面第 1 層の原子の配位数が少なくなるほどバルクの原子と比較して表面内殻準位シフトの変化量は大きい. また, 通常は低結合エネルギー側に変化する. 表面に原子や分子が吸着した場合も, 表面内殻準位シフトが変化したり, 表面内殻準位シフトのピーク強度が変化したりする.

## 2.4.9 分解能

XPS で測定されるピークの半値幅  $\Delta E$  は以下の式で表される<sup>[68]</sup>. ただし, 各成分がガウス分布であると仮定している.

$$\Delta E = (\Delta E_N^2 + \Delta E_{hv}^2 + \Delta E_A^2)^{1/2}. \quad (2-56)$$

ここで,  $\Delta E_N$  は内殻準位の自然幅,  $\Delta E_{hv}$  は照射する X 線の分解能,  $\Delta E_A$  はアナライザーの分解能である. 例えば, 高エネルギー加速器研究機構の PF BL-13B では,  $h\nu = 700 \text{ eV}$ , 出射ス

リット幅が 30  $\mu\text{m}$  のとき  $\Delta E_{hv}$  は 100 meV である<sup>[87]</sup>. 静電半球型アナライザーの場合,  $\Delta E_A$  は

$$\frac{\Delta E_A}{E_A} = \frac{w}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \quad (2-57)$$

で表される<sup>[68]</sup>. ここで,  $E_A$  はアナライザーに取り込んだ電子のエネルギー (パスエネルギー),  $w$  はアナライザーのスリット幅,  $R_0$  はアナライザーの半径,  $\alpha$  はアナライザーの開口半角である. このように XPS の測定条件が決まっていれば分解能を求めることが可能である.

#### 2.4.10 定量分析

分光器で測定される光電子の強度  $I$  は

$$I = I_0 \sigma_{hv} D(E_{\text{kin}}) N \lambda(E_{\text{kin}}) S \cos \theta \quad (2-58)$$

で与えられる. ここで,  $I_0$  は照射 X 線の強度,  $\sigma_{hv}$  は  $h\nu$  における試料のイオン化断面積 (クロスセクション),  $D(E_{\text{kin}})$  は分光器の検出効率,  $N$  は試料の密度,  $\lambda(E_{\text{kin}})$  は平均自由行程,  $S$  は試料の有効面積,  $\theta$  は光電子の放出角である.

### 2.5 核反応分析

核反応分析 (Nuclear Reaction Analysis, NRA) は窒素 ( $^{15}\text{N}$ ) イオンを試料に照射し表面付近に存在する水素 ( $^1\text{H}$ ) の深さ分布を測定する手法である<sup>[88,89,90]</sup>. 加速された  $^{15}\text{N}$  イオンが試料中の水素に衝突すると, 図 2-7 に示すような原子核反応を起こす. このときの核反応は



で表される<sup>[91]</sup>. ここで,  $^{12}\text{C}$  は残留核である. このときに放出された  $\gamma$  線を検出することで水素の分布を測定することができる. 試料に照射された  $^{15}\text{N}$  イオンのエネルギーを  $E_i$ ,  $^{15}\text{N}$  イオンと水素の核反応の共鳴エネルギーを  $E_R$  (6.385 MeV), 試料中でのエネルギー損失を  $\Delta E$  とすると

$$E_i = E_R + \Delta E \quad (2-60)$$

の関係が成り立つ. 試料  $X$  の阻止能 ( $S_X$ ) と深さ  $z$  での  $\Delta E$  の関係式は

$$\Delta E = S_X z \quad (2-61)$$

である.  $^{15}\text{N}$  イオンのエネルギーが  $E_R$  と一致する深さ  $z$  の位置でのみ核反応が起こる. そのため,  $^{15}\text{N}$  イオンのエネルギー  $E_i$  を掃引しながら照射することで試料中の水素の深さ方向の分布を測定することができる. Pd の阻止能 ( $S_{\text{Pd}}$ ) と Ti の阻止能 ( $S_{\text{Ti}}$ ) の値はそれぞれ  $3.9 \text{ keV nm}^{-1}$  と  $2.335 \text{ keV nm}^{-1}$  であるため<sup>[88]</sup>, 式(2-60), (2-61)を用いて  $^{15}\text{N}$  イオンのエネルギー  $E_i$  を  $z$  に変換することができる. 深さ分解能は主に反応の共鳴幅と阻止能の比で決まる. ただし表面近傍では水素の振動によるドップラー効果も深さ分解能に影響する.

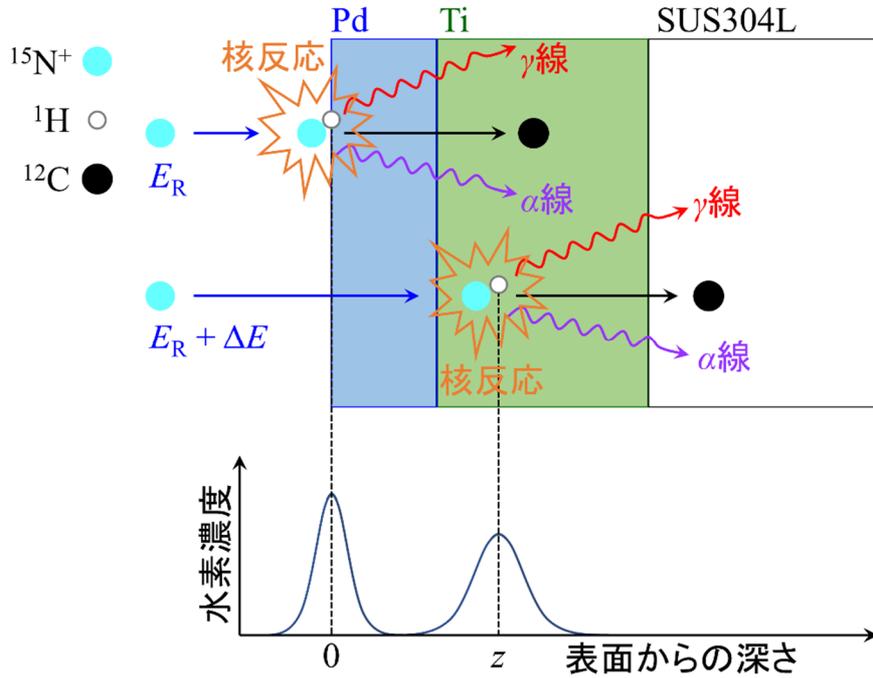


図 2-7  $^{15}\text{N}^+$  と  $^1\text{H}$  の核反応の模式図. 文献<sup>[88]</sup>を参考にして作成した.

入射した  $^{15}\text{N}$  イオンのエネルギー  $E_i$  に対する  $\gamma$  線の収量の関数を  $Y(E_i)$  とおくと, 最表面に H が分布している場合は

$$\int Y(E_i) dE_i = K N_i N_S \sigma_R \left( \frac{\pi \Gamma}{2} \right) \theta_H \quad (2-62)$$

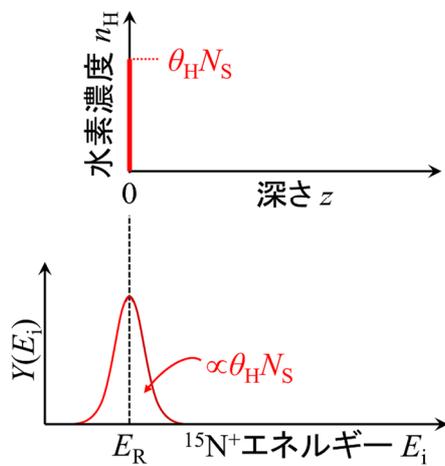
という関係が成り立つ. ここで,  $K$  は  $\gamma$  線の検出効率,  $N_i$  は単位時間単位面積当たりの  $^{15}\text{N}$  イオンの入射量,  $N_S$  は基板の表面の面密度,  $\sigma_R$  は核反応の共鳴エネルギーでの断面積,  $\Gamma$  は核反応の共鳴幅,  $\theta_H$  は水素の被覆率である. 図 2-8a に最表面に H が分布している場合の  $Y(E_i)$  の形状と  $n_H$  の関係を示した. このとき  $Y(E_i)$  は Voigt 関数の形状となり, 式(2-62)に示したようにピークの面積が  $N_S \theta_H$  に比例する.

バルク内に一定の濃度で分布している場合,  $Y(E_i)$  は

$$Y(E_i) = K N_i \sigma_R \left( \frac{\pi \Gamma}{2} \right) c_b / S_X \quad (2-63)$$

で与えられる. ただし,  $E_i$  は  $E_R$  より十分大きいとする. ここで,  $c_b$  はバルクの水素濃度である. 図 2-8a に示したように  $Y(E_i)$  は一定の値となり, 式(2-63)に示したように  $c_b$  に比例する. また,  $Y(E_R)$  の値は  $E_i$  が  $E_R$  より十分大きいときの  $Y(E_i)$  の値の半分の値となる.

(a) 最表面にHが分布している場合



(b) バルクにHが一定の濃度で分布している場合

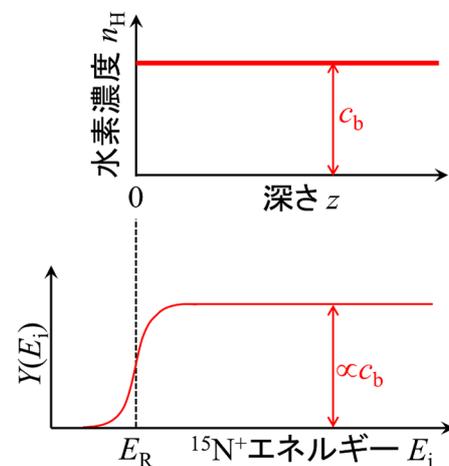


図 2-8  $Y(E_i)$ の形状と水素濃度  $n_H$  の関係. (a)は最表面に H が分布している場合, (b)はバルクに H が一定の濃度で分布している場合を示す. 文献<sup>[88]</sup>を参考にして作成した.

### 第3章 無酸素 Pd/Ti 薄膜の特性評価

#### 3.1 無酸素 Pd/Ti 薄膜の成膜

無酸素 Pd/Ti 薄膜の成膜(無酸素 Pd/Ti コーティング)について説明する. 図 3-1 に超高真空(UHV)チェンバーへの無酸素 Pd/Ti コーティングの方法を表す模式図を示した. チェンバーの内部に Ti フィラメントと Pd フィラメントを設置しておき, チェンバー全体をベーキングして  $10^{-7}$  Pa 台の UHV になるまで真空排気する. その後 Ti フィラメントを通電加熱して昇華させ, UHV チェンバーの内壁に高純度の Ti 薄膜を成膜する. その後 UHV を破らずに Pd フィラメントを通電加熱して昇華させ, Ti 薄膜の上に高純度の Pd 薄膜を成膜する.

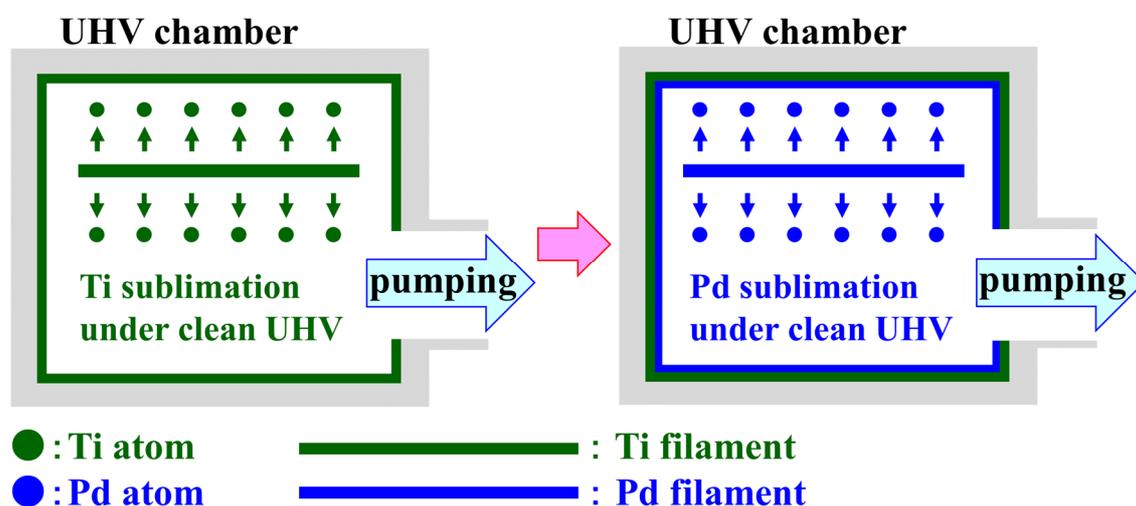


図 3-1 UHV チェンバーへの無酸素 Pd/Ti コーティングの方法. UHV 下で Ti 薄膜を成膜後, UHV を破らずに Pd 薄膜を成膜する.

図 3-2 無酸素 Pd/Ti 蒸着源の写真を示す. ICF70 マウント 4 ピン電流導入に Ti フィラメント, Pd フィラメント, Mo 製の遮蔽板(150 mm)を設置した. Ti フィラメントはキャノンアネルバ製の 956-0010(純度 98.85%以上)を使用し, Pd フィラメントはニラコ製の PD-341465(純度 99.95%以上)を使用した. Pd フィラメントは直径 0.8 mm で 2 本撚り合せて使用した. 蒸着源を, ICF70 中空回転導入を介して UHV チェンバーなどの成膜したい対象に設置することで UHV を破らずに Ti 薄膜と Pd 薄膜を成膜することができる. Mo 遮蔽板は Ti と Pd が互いにフィラメントに成膜されるのを防ぐために設置した. Ti を成膜するときには Ti フィラメントに接続した端子と Mo 遮蔽板に接続した端子に通電し, Pd を成膜するときには Pd フィラメントに接続した端子と Mo 遮蔽板に接続した端子に通電する. 室温における前者の抵抗値は  $0.27 \Omega$ , 後者の抵抗値は  $0.24 \Omega$  であった. 通電用の電源には高砂製作所のズーム電源(ZX-800L)を使用した.

図 3-4 に中空回転導入を用いない無酸素 Pd/Ti 蒸着源の写真を示す. Ti フィラメントを 2 本

設置し、Pd フィラメントを折り返すように設置することで両者ともに回転軸を中心に 360°の方向へ昇華させることができる。

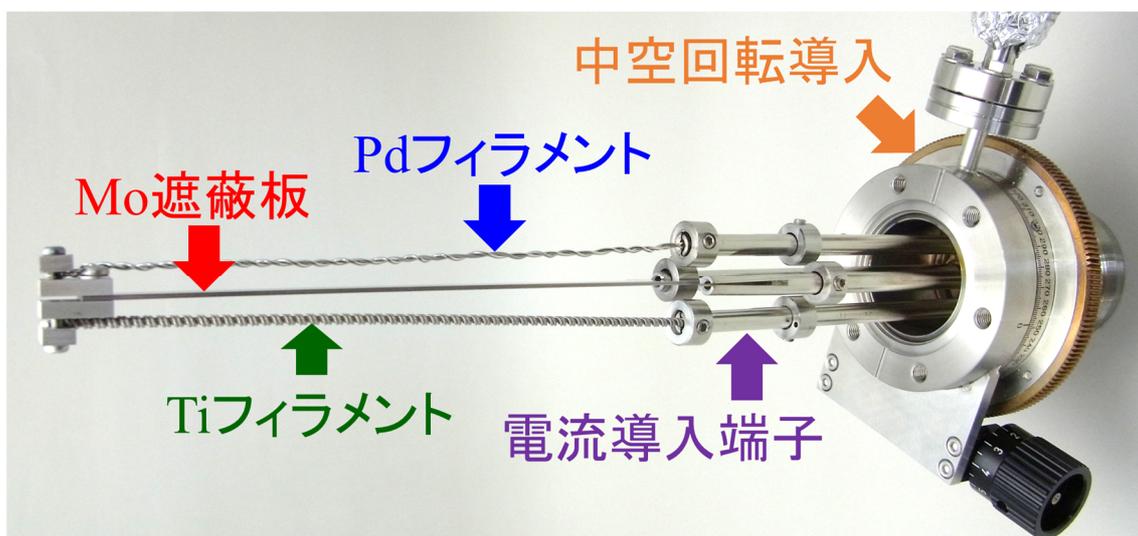


図 3-2 無酸素 Pd/Ti 蒸着源の写真. Ti フィラメント, Pd フィラメント, Mo 遮蔽板を電流導入端子に接続し, 中空回転導入を介して UHV チェンバーに設置する.



図 3-3 無酸素 Pd/Ti 蒸着源を Ti フィラメント側から見た写真.



図 3-4 中空回転導入を用いない無酸素 Pd/Ti 蒸着源の写真. Ti フィラメント, Pd フィラメント, Mo 遮蔽板から構成されている.

図 3-5a と図 3-5b に無酸素 Pd/Ti コーティング用の装置の図面と写真を示した. SUS304L 製の ICF203 六方クロス管に蒸着源と成膜対象を設置して成膜を行う. 膜厚計を ICF203/70 変換フランジ, ICF70 ティー管を介して接続することで膜厚を測定することができる. バッフルを介

して ICF203/70 六方クロス管が接続されており、蒸着源から直接見えないように B-A ゲージと TMP が接続されている。図 3-6 に Pd/Ti 薄膜を成膜した ICF203 フランジの写真を示す。

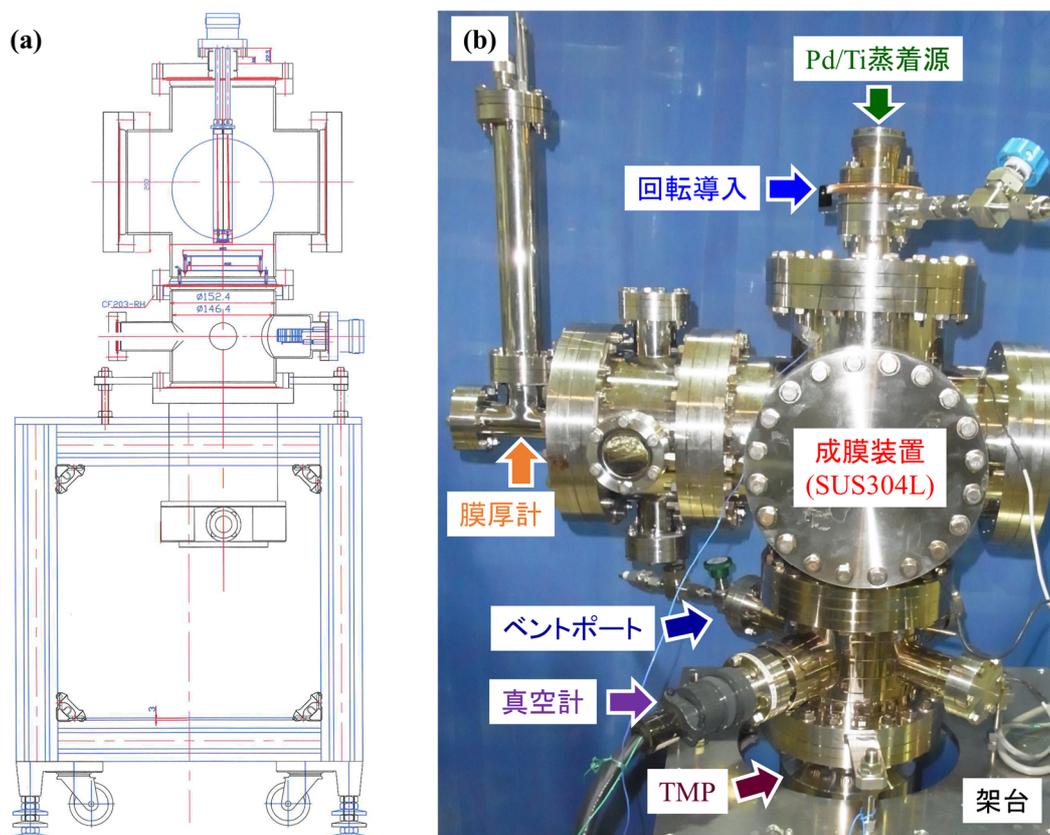


図 3-5 無酸素 Pd/Ti コーティング用の装置の(a)図面と(b)写真. ICF203 六方クロス管に蒸着源と成膜対象を設置して成膜する.

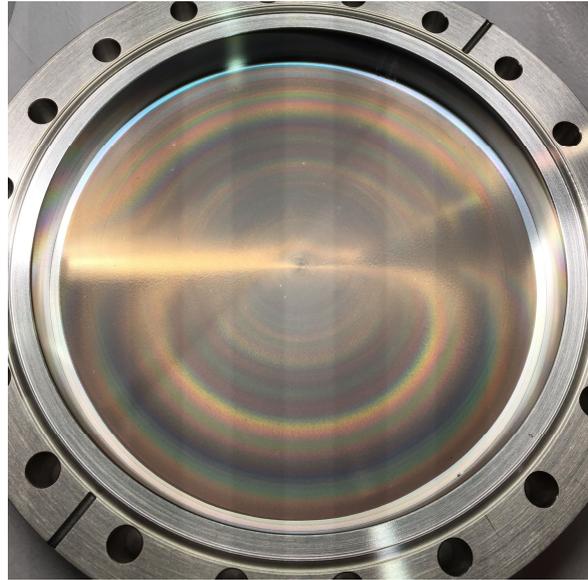


図 3-6 Pd/Ti 薄膜を成膜した ICF203 ブランクフランジの写真.

## 3.2 XPS による表面分析

### 3.2.1 実験方法

SUS304L 板 (8 mm × 8 mm × 1 mm) に Ti (1.3 μm) 薄膜と無酸素 Pd (50 nm) / Ti (1.3 μm) 薄膜を成膜し、一度大気中に取り出してから XPS 測定チェンバーに設置した。XPS 測定は  $h\nu = 700$  eV, p 偏光の放射光を用いて室温で行った。試料表面の法線から 65° の角度で放射光を入射し、直出射の光電子を検出した。光電子の運動エネルギーは静電半球型分析器, SES200 (Gammadata Scienta) で分析した。エネルギー分解能はおよそ 130 meV と見積もった。

### 3.2.2 実験結果

図 3-7 に Ti, Pd/Ti 薄膜の XPS スペクトルを示す。Ti 薄膜のみの試料では Ti 2p, O 1s, C 1s のピークが観測された。O 1s のピークが存在しているのは大気中の O<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O と反応して表面が TiO<sub>2</sub> などの酸化物になっているためである。C 1s のピークが存在しているのは大気中の炭素含有分子が Ti と反応して吸着しているためであると思われる。Pd/Ti 薄膜の試料では Pd 3d, Pd 3p, C 1s のピークが観測された。Ti 2p のピークが観測されなかったため、Pd 薄膜が Ti 薄膜を完全に覆っていることが確認された。Pd は酸素との反応性が小さいため、O 1s のピーク強度は小さかった。また、C 1s のピークは大気中の炭素含有分子が Pd の表面に吸着しているためであると思われる(第 7 章 参照)。

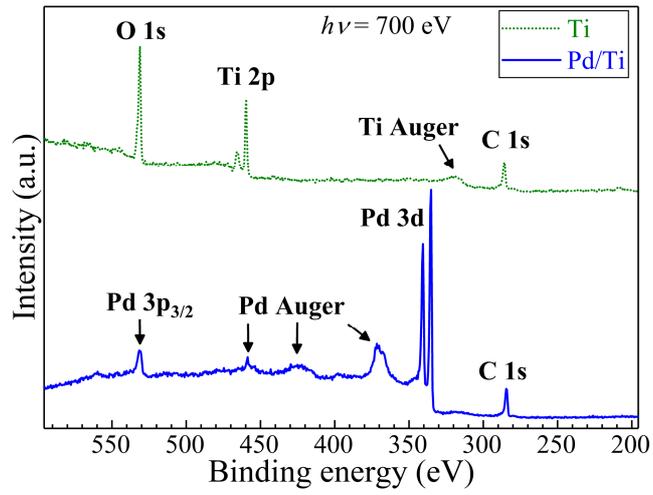


図 3-7 Ti, Pd/Ti 薄膜の XPS スペクトル. 深さ分解能は 0.6–1.2 nm である.

### 3.3 電子顕微鏡による無酸素 Pd/Ti 薄膜の構造観察

#### 3.3.1 実験方法

SUS304L 板(8 mm × 8 mm × 1 mm)に無酸素 Pd/Ti 薄膜を成膜して走査電子顕微鏡 (SEM), 透過型電子顕微鏡 (TEM), 走査型透過顕微鏡 (STEM), エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) によって表面, 断面構造の観察と元素分析を行った. 詳しい成膜方法は 3.1 節に記載した. 観察した試料は

1. 未加熱の Pd(50 nm)/Ti(1.3 μm)試料,
2. 150°C, 12 時間加熱した Pd(50 nm)/Ti(1.3 μm)試料,
3. 300°C, 5 分間加熱した Pd(50 nm)/Ti (1.3 μm)試料,
4. 未加熱の Ti(1.3 μm)試料,
5. 150°C, 12 時間加熱した Ti(1.3 μm)試料,
6. 300°C, 5 分間加熱した Ti (1.3 μm)試料,

の 6 種類である. SEM 観察は JSM-7000F(日本電子)を用いて加速電圧 15 kV で行った. TEM 観察は JEM-2100F(日本電子)を用いて加速電圧 200 kV で行った. また, これらの観察は物質・材料研究機構 (NIMS) の電子顕微鏡ステーションにて行った. また, 観察して得られた像は明るさとコントラストを適当な値に調整した.

#### 3.3.2 実験結果

図 3-8 に Pd(50 nm)/Ti(1.3 μm)試料の断面の SEM 像とその拡大 SEM 像, および Ti(1.3 μm) 試料の断面の SEM 像とその拡大 SEM 像を示す. 膜厚はほとんど均一で, 柱状の構造をとっていた.

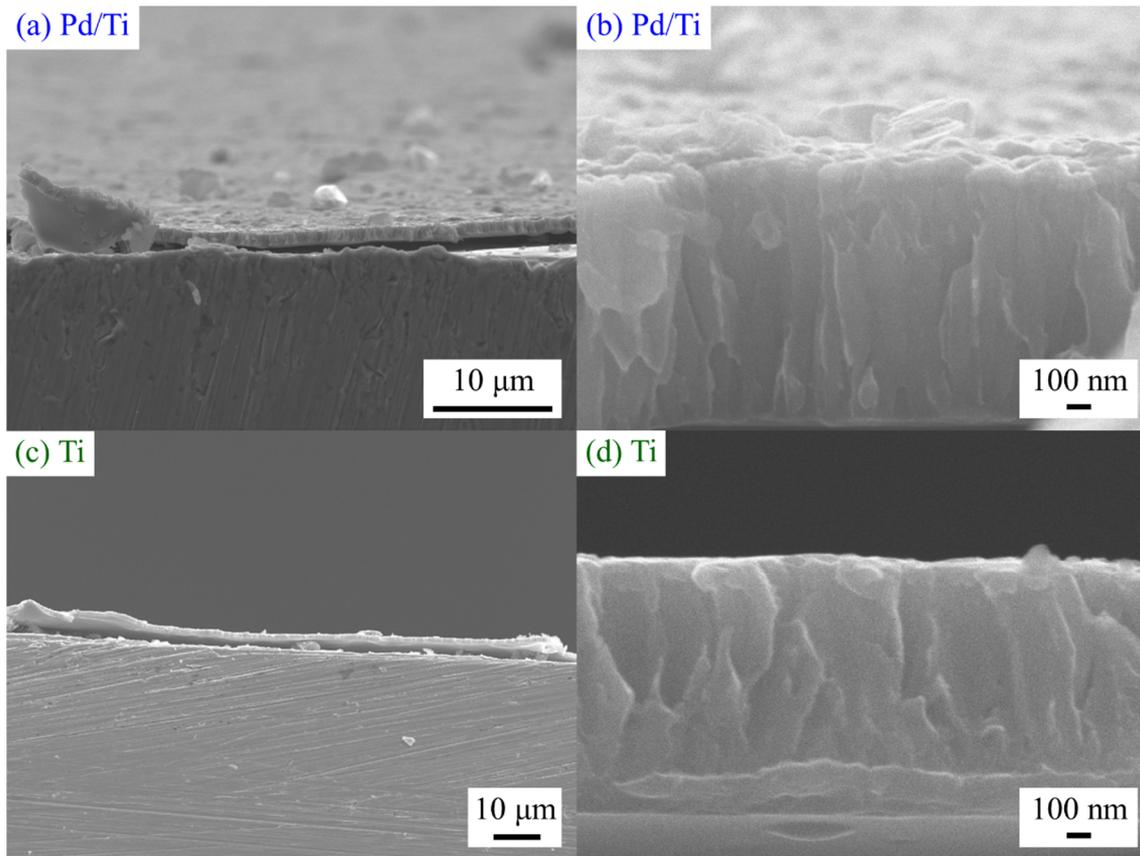


図 3-8 (a)Pd(50 nm)/Ti(1.3 μm)試料の断面の SEM 像と(b)その拡大 SEM 像, および (c)Ti(1.3 μm)試料の断面の SEM 像と(d)その拡大 SEM 像. すべて未加熱の試料である.

図 3-9 に倍率 2500 倍で観察した Pd(50 nm)/Ti(1.3 μm) 試料の表面の SEM 像と Ti 試料の表面の SEM 像を示す. 図 3-9a から c は未加熱, 150°C で 12 時間加熱, 300°C で 5 分加熱の各処理を施した Pd/Ti 試料, 図 3-9d から図 3-9f は未加熱, 150°C で 12 時間加熱, 300°C で 5 分加熱の各処理を施した Ti 試料である. また, 図 3-10 から図 3-13 は図 3-9 の倍率を変えたものである.

未加熱の Pd の表面は数十から数百 nm の凹凸のある構造で, 粒状の Pd が観察された. また Ti の表面は鱗状の構造をしていた. 150°C で 12 時間加熱すると, Pd の表面は葉状の構造になり, Ti の表面は未加熱のものよりもステップが緩慢になった. また, 300°C で 5 分加熱すると, Pd の表面は平坦な構造に近づいた. Ti の表面は 150°C で 12 時間加熱と比較して大きな変化は見られなかった. 低倍率の SEM 像にみられるひび状の構造は SUS304L 板由来のものである.

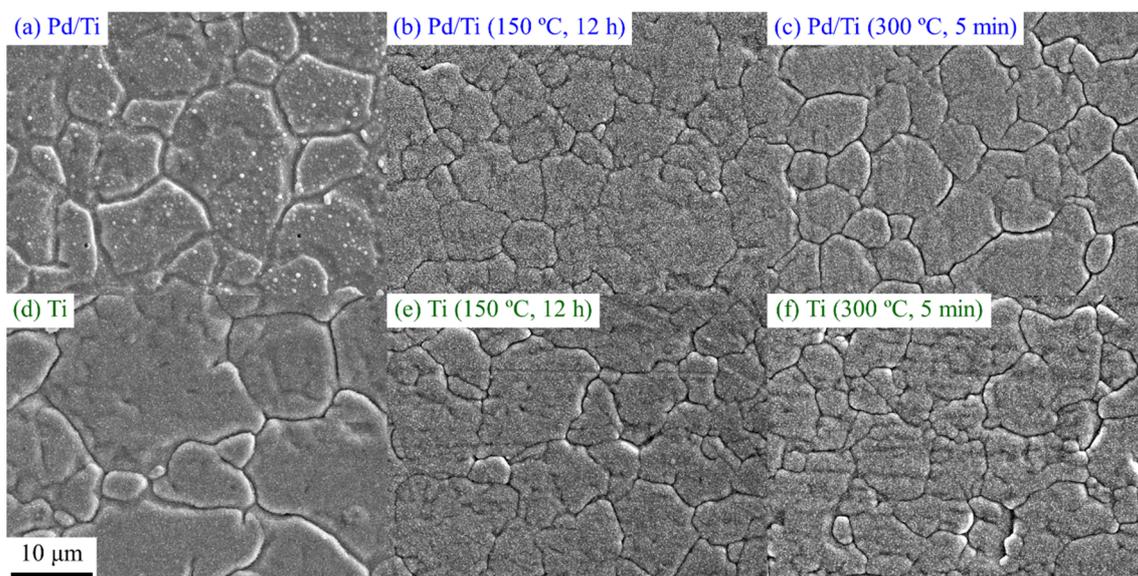


図 3-9 (a)～(c) Pd(50 nm)/Ti(1.3 μm)試料の表面の SEM 像と, (d)～(f) Ti(1.3 μm)試料の表面の SEM 像. (a)と(d)は未加熱, (b)と(e)は 150°C, 12 時間加熱後, (c)と(f)は 300°C, 5 分加熱後の試料である. 倍率はすべて 2500 倍である.

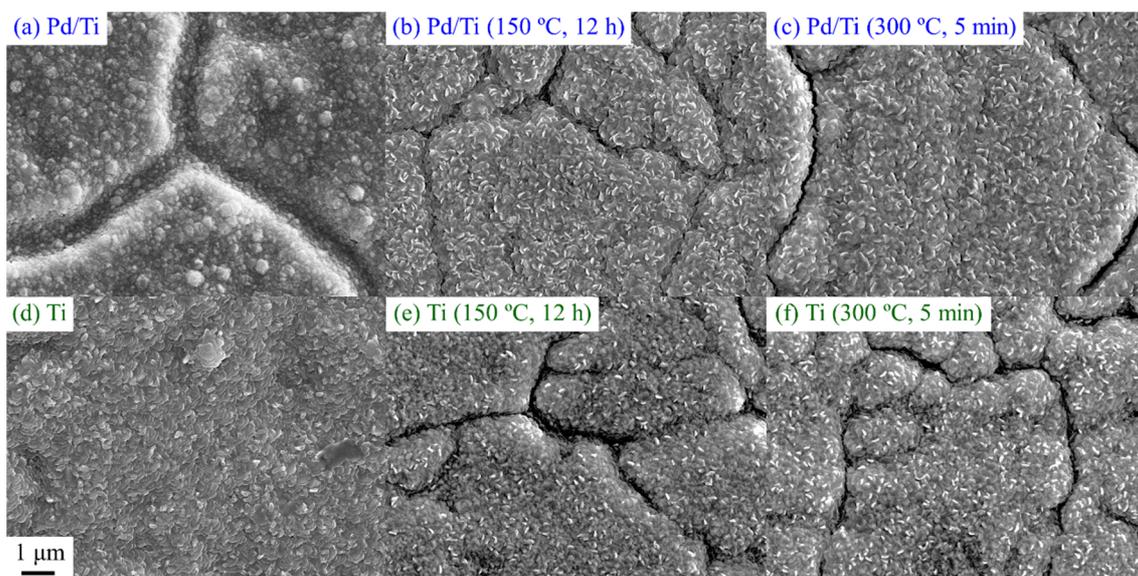


図 3-10 (a)～(c) Pd(50 nm)/Ti(1.3 μm)試料の表面の SEM 像と(d)～(f) Ti(1.3 μm)試料の表面の SEM 像. (a)と(d)は未加熱, (b)と(e)は 150°C, 12 時間加熱後, (c)と(f)は 300°C, 5 分加熱後の試料である. 倍率はすべて 10000 倍である.

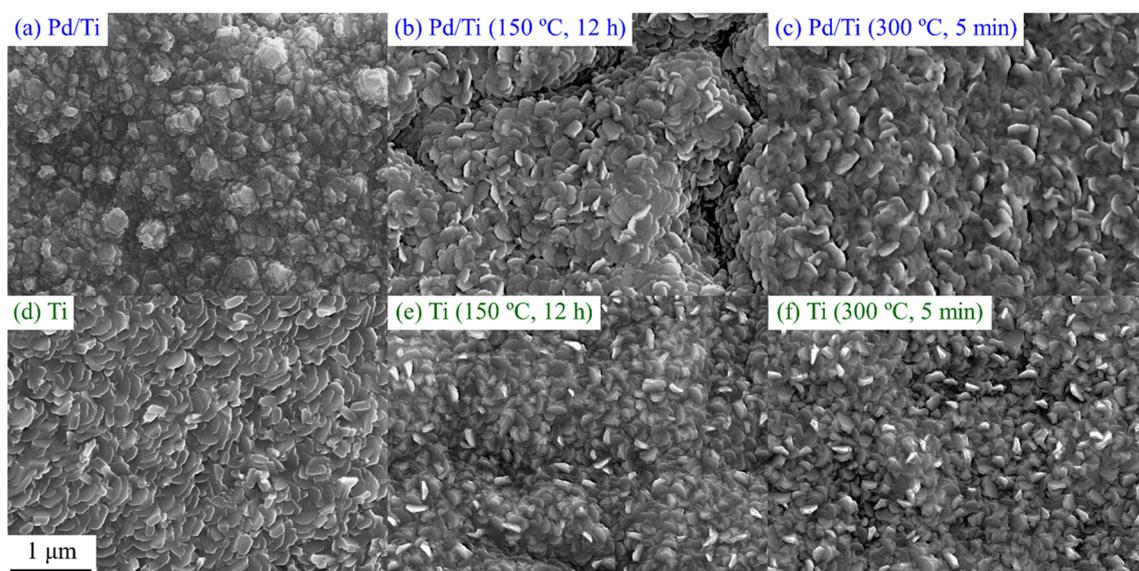


図 3-11 (a)～(c) Pd(50 nm)/Ti(1.3 μm)試料の表面の SEM 像と(d)～(f) Ti(1.3 μm)試料の表面の SEM 像. (a)と(d)は未加熱, (b)と(e)は 150°C, 12 時間加熱後, (c)と(f)は 300°C, 5 分加熱後の試料である. 倍率はすべて 25000 倍である.

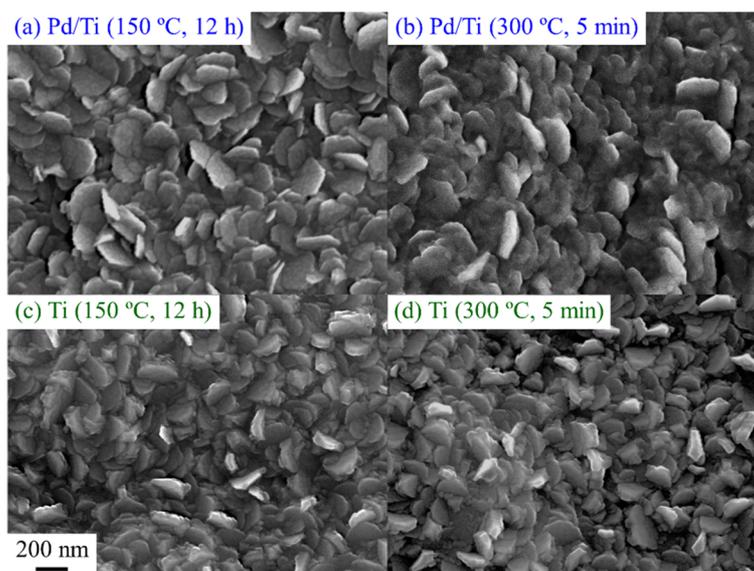


図 3-12 (a), (b) Pd(50 nm)/Ti(1.3 μm)試料の表面の SEM 像と(c), (d) Ti(1.3 μm)試料の表面の SEM 像. (a)と(c)は 150°C, 12 時間加熱後, (b)と(d)は 300°C, 5 分加熱後の試料である. 倍率はすべて 50000 倍である.

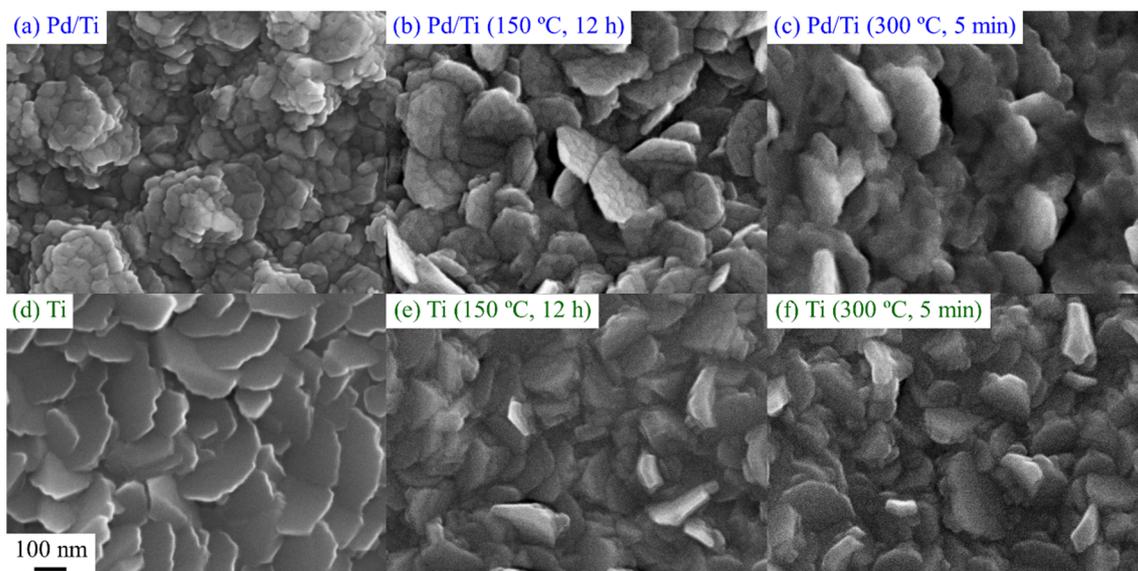


図 3-13 (a)～(c) Pd(50 nm)/Ti(1.3  $\mu\text{m}$ )試料の表面の SEM 像と(d)～(f) Ti(1.3  $\mu\text{m}$ )試料の表面の SEM 像. (a)と(d)は未加熱, (b)と(e)は 150 $^{\circ}\text{C}$ , 12 時間加熱後, (c)と(f)は 300 $^{\circ}\text{C}$ , 5 分加熱後の試料である. 倍率はすべて 100000 倍である.

図 3-14 は未加熱, 150 $^{\circ}\text{C}$ , 12 時間加熱後, 300 $^{\circ}\text{C}$ , 5 分加熱後の SUS304L 板の表面の SEM 像である. 表面は平坦な構造で, 加熱を行っても大きな変化はみられなかった. したがって, これまで述べた Pd あるいは Ti の表面の構造や加熱による構造の変化は SUS304L 板の表面の構造を反映していないことを示している.

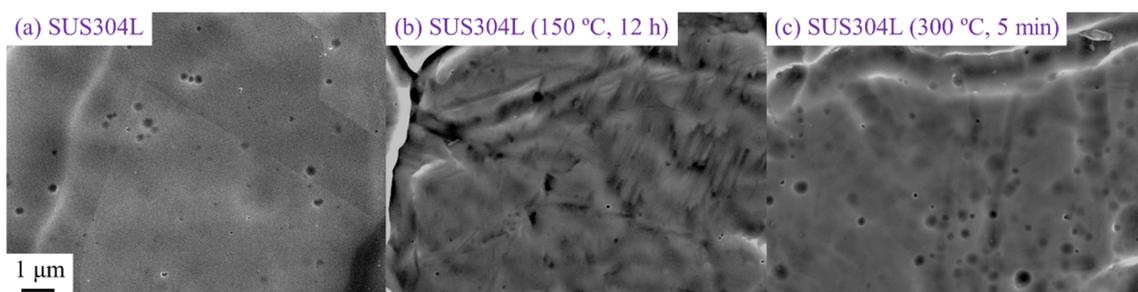


図 3-14 SUS304L 板の表面の SEM 像. (a)は未加熱, (b)は 150 $^{\circ}\text{C}$ , 12 時間加熱後, (c)は 300 $^{\circ}\text{C}$ , 5 分加熱後の試料である. 倍率はすべて 10000 倍である.

図 3-15 に Pd/Ti 試料の表面の SEM 像と EDS マップを示す. 図 3-15a は未加熱の Pd/Ti 試料の表面の SEM 像, 図 3-15b は Pd の EDS マップ, 図 3-15c は Ti の EDS マップである. 同様に 150 $^{\circ}\text{C}$ , 12 時間加熱後の Pd/Ti 試料は図 3-15d から図 3-15f に, 300 $^{\circ}\text{C}$ , 5 分加熱後の Pd/Ti 試料は図 3-15g から図 3-15i に示した. 未加熱および 150 $^{\circ}\text{C}$ , 12 時間加熱後の Pd/Ti 試料は面内方向に対して Pd と Ti 薄膜は均一に成膜されていた. 300 $^{\circ}\text{C}$ , 5 分加熱後の Pd/Ti 試料は, SUS304L 板由来のひび状の部分の Pd と Ti 薄膜の膜厚が薄くなっていた.

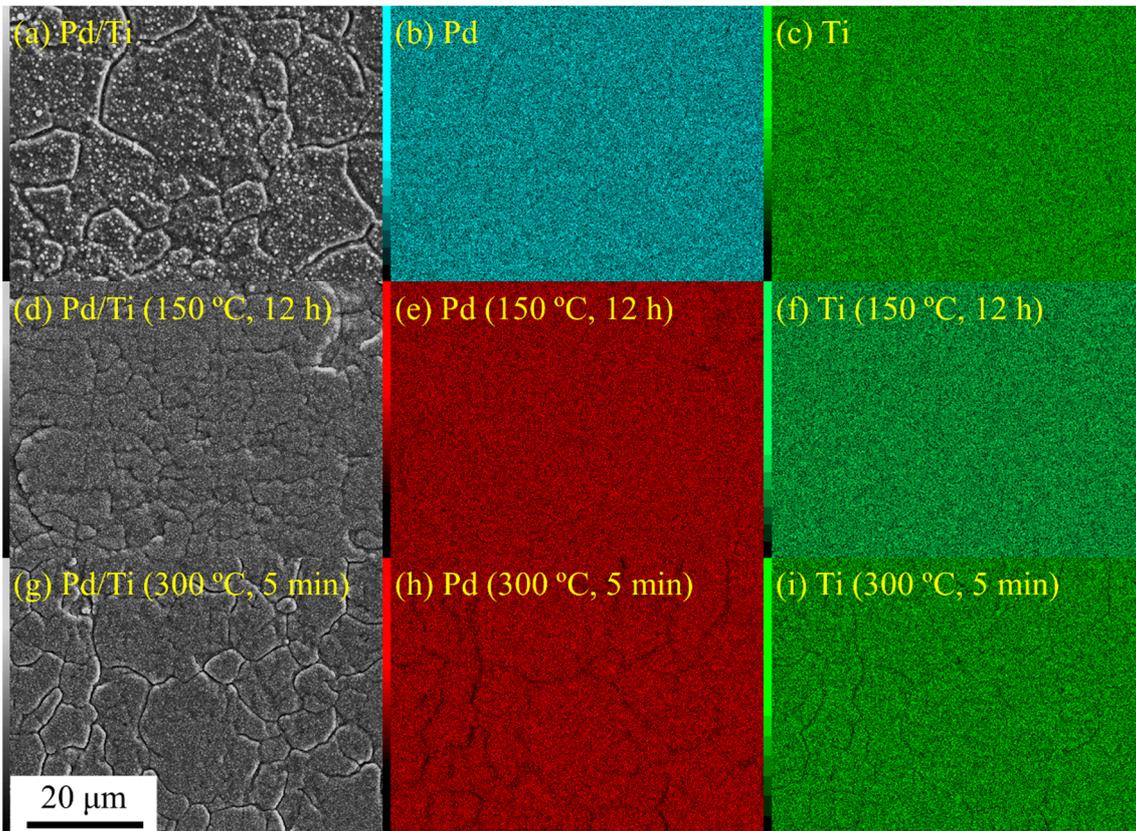


図 3-15 未加熱の Pd/Ti 試料の表面の (a) SEM 像, (b) Pd の EDS マップ, (c) Ti の EDS マップおよび 150°C, 12 時間加熱後の Pd/Ti 試料の表面の (d) SEM 像, (e) Pd の EDS マップ, (f) Ti の EDS マップおよび 300°C, 5 分加熱後の Pd/Ti 試料の表面の (g) SEM 像, (h) Pd の EDS マップ, (i) Ti の EDS マップ. EDS の深さ分解能は約 1–2  $\mu\text{m}$  であるため, Ti も検出された. (b) が水色であるのは測定時の設定ミスである.

図 3-16 に Pd/Ti 試料の表面の SEM 像と EDS スペクトルを示す. 図 3-16a は Pd/Ti 試料の表面の SEM 像で, ここから粒状の部分と平坦な部分を選択して EDS を測定した. 図 3-16b は粒状の部分の EDS スペクトルで図 3-16c は平坦な部分の EDS スペクトルである. EDS の深さ分解能は 1  $\mu\text{m}$  以上なので Pd 薄膜の下の Ti 薄膜と SUS304L 基板の成分もスペクトルに反映される. 粒状の部分の Pd のピーク強度が平坦な部分と比較して大きいので, 粒状の部分は Pd であると考えられる. また, 平坦な部分にも Pd のピークが測定されたため, Pd 薄膜の上に粒状の Pd が成長した構造であると考えられる.

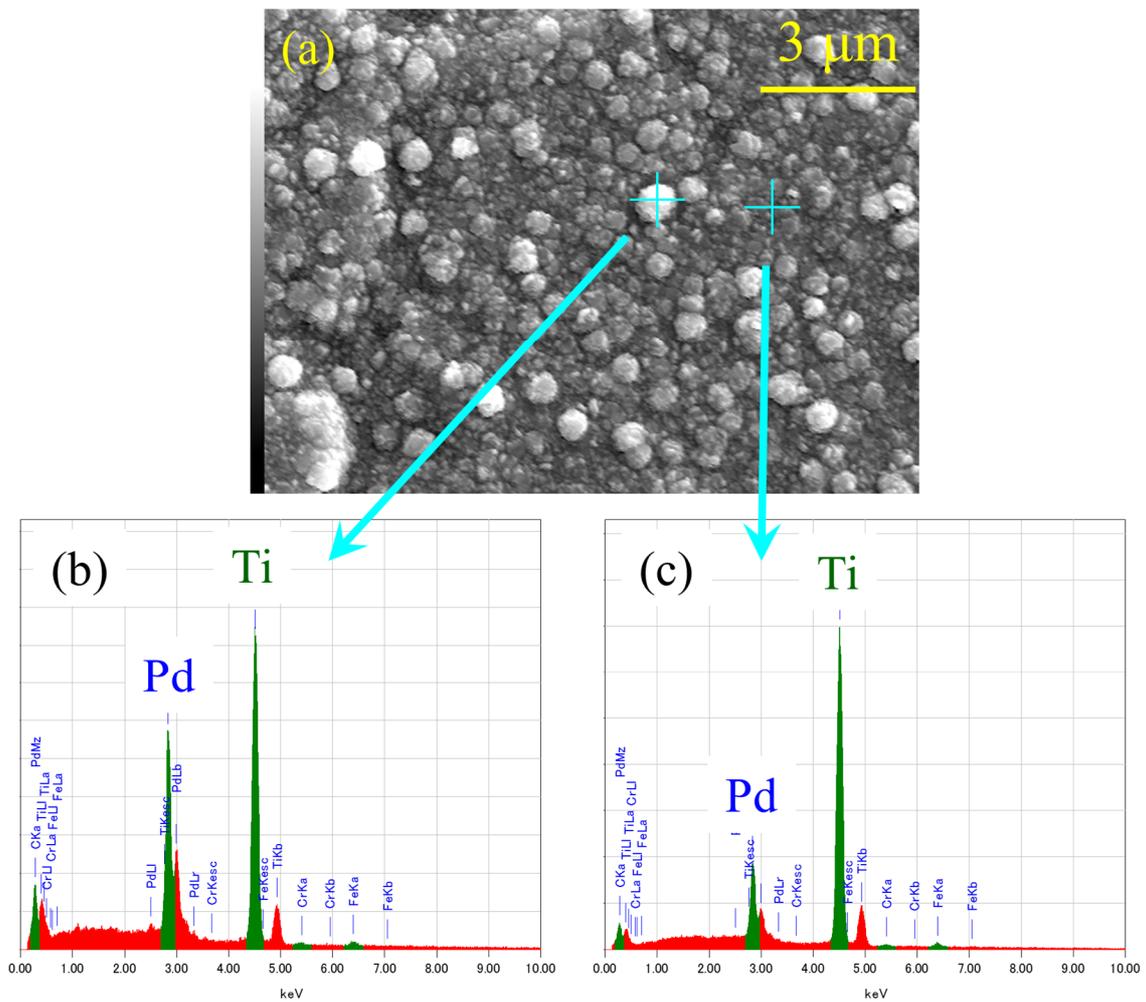


図 3-16 Pd/Ti 試料の表面の(a)SEM 像, (b)粒状部分の EDS スペクトル, (c)平坦な部分の EDS スペクトル.

図 3-17 に Pd/Ti 試料の断面の STEM 像を示す. SUS304L 板上に Ti 薄膜, Pd 薄膜が順に成膜されていることが確認できる. Pd 薄膜は Ti 薄膜を完全に覆っていた. また, Pd 薄膜と Ti 薄膜はともにほぼ均一な膜厚で成膜されていることがわかり, その膜厚はそれぞれ約 50 nm と 1.3 μm であった.

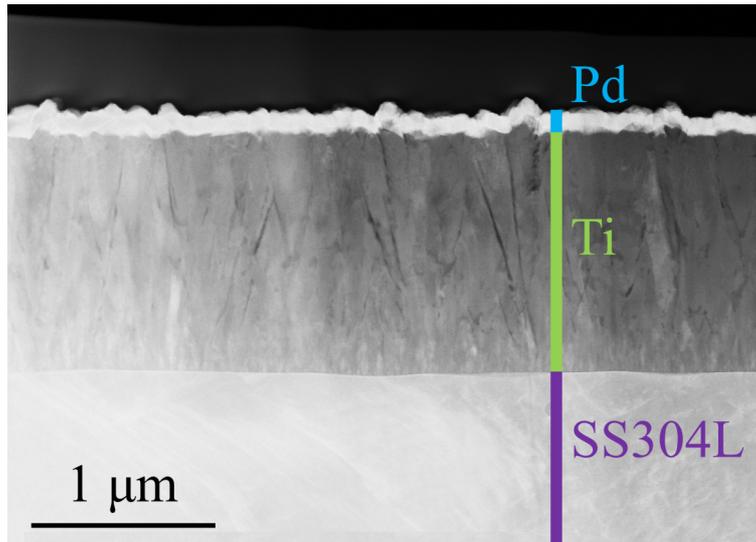


図 3-17 Pd/Ti 試料の断面の STEM 像. Pd 層の上には保護膜が成膜されている.

図 3-18 に Pd/Ti 試料の界面付近の断面の STEM 像と, Pd と Ti の EDS マップを示す. 図 3-18b は図 3-18a の拡大 STEM 像で, 図 3-18c と図 3-18d はそれぞれ図 3-18b と同じ領域の Pd と Ti の EDS マップである. Pd 薄膜と Ti 薄膜はそれぞれほぼ均一な膜厚で成膜され, Pd 薄膜が Ti 薄膜を完全に覆っていた.

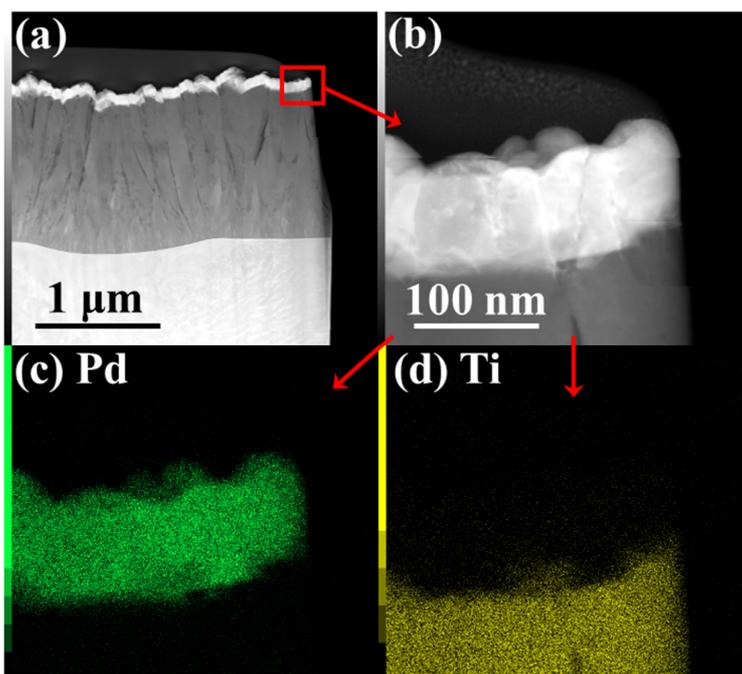


図 3-18 Pd/Ti 試料の Pd 薄膜と Ti 薄膜の界面付近の断面の (a) STEM 像, (b) (a) の拡大 STEM 像, (c) (b) と同じ領域の Pd の EDS マップ, (d) (b) と同じ領域の Ti の EDS マップ.

図 3-19 に Pd/Ti 試料の Ti 薄膜と SUS304L 基板の界面付近の断面の STEM 像と EDS マップを示す. 図 3-19b は図 3-19a の拡大 STEM 像で, 図 3-19c, 図 3-19d, 図 3-19e, 図 3-19f はそれぞれ図 3-19b と同じ領域の Ti, Fe, Cr, Ni の EDS マップである. SUS304L の主な成分は Fe, Cr, Ni であるので<sup>[19]</sup>, SUS304L 板上に Ti 薄膜が均一に成膜されていることが確認された. 図 3-19b を見ると SUS304L 板と Ti 薄膜の界面のコントラストが暗くなっているが, SUS304L 表面は通常  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  で覆われていること<sup>[92]</sup>, Cr 成分が Fe や Ni 成分と比べて数 nm 程度厚いことから, これは酸化クロム層であると考えられる.

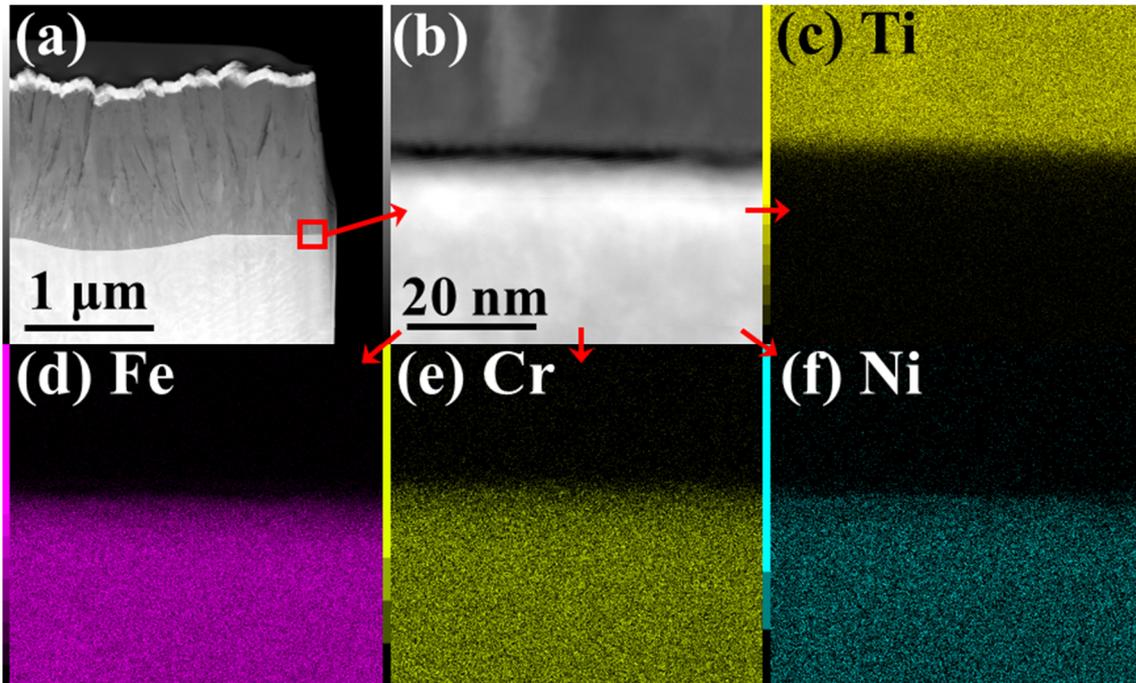


図 3-19 Pd/Ti 試料の Ti 薄膜と SUS304L 基板の界面付近の断面の (a)STEM 像, (b) (a)の拡大 STEM 像, (b)と同じ領域の (c)Ti の EDS マップ, (d)Fe の EDS マップ, (e)Fe の EDS マップ, (f)Ni の EDS マップ.

図 3-20 は Pd/Ti 試料の断面の明視野 TEM 像と高速フーリエ変換(FFT)図形である. 図 3-20a と図 3-20b は Pd 薄膜の断面 TEM 像と FFT 図形で, 図 3-20d と図 3-20e は Ti 薄膜の断面の TEM 像と FFT 像である. FFT 像において, シャープな回折輝点は単結晶, リング状の回折は多結晶であることを示している. 図 3-20c は Pd 薄膜と Ti 薄膜の界面の断面 TEM 像である. 界面は若干不均一であるが, 空隙などはなかった. 図 3-20f は Ti 薄膜と SUS304L 板の界面の断面 TEM 像である. 界面にはコントラストが明るい層があるが, 図 3-19 で述べたようにこれは酸化膜であると考えられる. これと図 3-20c を比較すると, Pd と Ti の界面には明らかな酸化膜は形成されていないことがわかった.

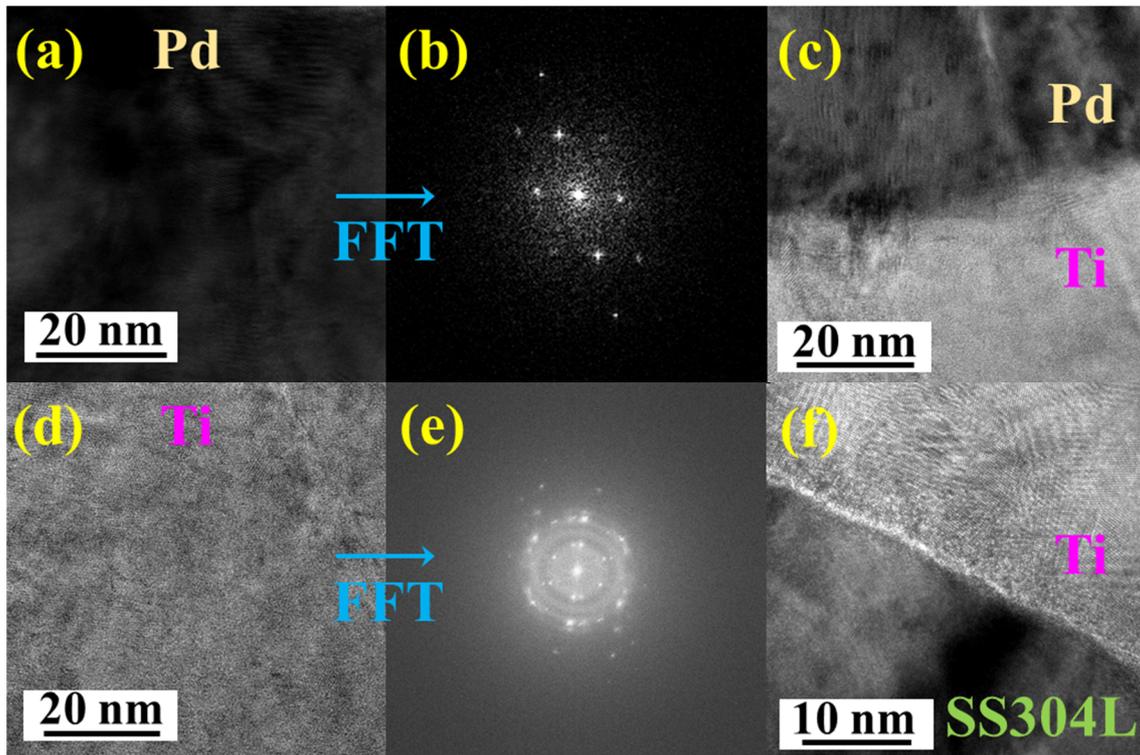


図 3-20 Pd/Ti 試料の断面の明視野 TEM 像と高速フーリエ変換(FFT)像. (a)と(b)は Pd 薄膜の断面 TEM 像と FFT 図形, (d)と(e)は Ti 薄膜の断面の TEM 像と FFT 図形, (c)は Pd 薄膜と Ti 薄膜の界面の断面 TEM 像, (f)は Ti 薄膜と SUS304L 板の界面の断面 TEM 像である.

## 3.4 無酸素 Pd/Ti 薄膜の熱的安定性

### 3.4.1 実験方法

無酸素 Pd/Ti 薄膜の熱的な安定性を調べるために、温度を徐々に高くしながら加熱した薄膜表面の組成を XPS で測定した。XPS 測定のための無酸素 Pd/Ti 試料は図 3-21 に示した装置を用いて作製した。UHV チェンバー、TMP、中空回転導入、Ti フィラメント、Pd フィラメント、ベントポート、B-A ゲージから構成されている。電解研磨した  $1\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  の SUS304L 板を ICF203 フランジにインコネル箔をスポット溶接して取り付け、ICF203 ポートに設置した。

SUS304L 板への無酸素 Pd/Ti 薄膜の成膜は以下の手順で行った。UHV チェンバーを  $150^\circ\text{C}$ 、12 時間でベーキングし、室温に冷ました。ベーキング中は Ti フィラメントと Pd フィラメントをそれぞれ 25 A で 2 時間、15 A で 1 時間通電加熱して脱ガスを行った。ベーキング後の到達圧力は  $1.8 \times 10^{-8}\text{ Pa}$  であった。Ti フィラメントを  $2.2 \times 10^{-7}\text{ Pa}$  の圧力で、50 A で 5 時間 33 分通電加熱して昇華させた。次いで UHV を保ったまま Pd フィラメントを  $1.8 \times 10^{-8}\text{ Pa}$  の圧力で、22 A で 1 時間 51 分通電加熱して昇華させた。Ti と Pd の成膜レートはあらかじめ膜厚計を用いて測定した。STEM による断面観察の結果、SUS304L 板に成膜された Ti と Pd 薄膜の平均膜厚はそれぞれ約  $1.3\ \mu\text{m}$  と  $50\text{ nm}$  であった。その後試料を大気中に取り出し、XPS 測定用の無酸素銅試料ホルダーに取り付けた。

XPS 測定は PF, BL-3B の ARPES II (VSW, with HA54) で行った。 $h\nu = 110\text{ eV}$  の p 偏光の放射光を用いた。試料への入射角度は法線から  $45^\circ$  で、検出角度は直出射で行った。試料は  $100^\circ\text{C}$ – $360^\circ\text{C}$  まで  $20^\circ\text{C}$  刻みで、それぞれ 5–10 分の加熱を行った。試料の温度は試料ホルダーに設置されている K 熱電対を用いて測定した。すべての XPS 測定は室温で行った。

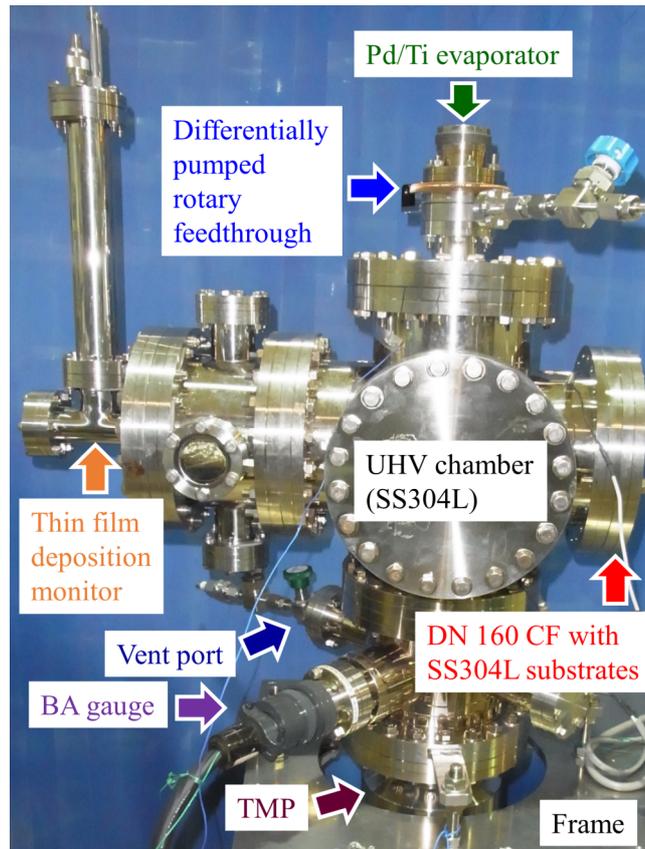


図 3-21 無酸素 Pd/Ti コーティング用の装置の写真。

### 3.4.2 結果と考察

図 3-22 は各加熱温度に対する無酸素 Pd/Ti 試料のワイドスキャン XPS スペクトルである。Fermi 準位を結合エネルギー ( $E_{\text{bin}}$ ) 軸の基準とした。室温 (RT) では Pd 4p<sub>1/2</sub> と 4p<sub>3/2</sub> のピークが  $E_{\text{bin}} = 51.1 \text{ eV}$  と  $E_{\text{bin}} = 49.4 \text{ eV}$  に観測された (図 3-23a 参照)。300°C から強度が小さくなり始め、320°C 以上ではピークはほとんど観測されなくなった。RT において Ti 3s と Ti 3p のピークは観測されなかった (図 3-23b 参照)。この結果は Pd 薄膜が Ti 薄膜を完全に覆っていることを示している。また、3.3 節の電子顕微鏡による観察結果と一致している<sup>[93]</sup>。しかし、試料を 280°C に加熱すると Ti 3p ( $E_{\text{bin}} = 33.9 \text{ eV}$ ) のピークが現れ始め、加熱温度が上がるにつれて強度も大きくなった。Ti 3p のピークにおいて、Ti (Ti<sup>0</sup>) は  $E_{\text{bin}} = 32.5 \text{ eV}$ <sup>[94]</sup>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ti<sup>3+</sup>) は  $E_{\text{bin}} = 36.2 \text{ eV}$ <sup>[95]</sup>、TiO<sub>2</sub> (Ti<sup>4+</sup>) は  $E_{\text{bin}} = 37.5 \text{ eV}$ <sup>[96]</sup> であるため、観察された  $E_{\text{bin}} = 33.9 \text{ eV}$  のピークは Ti<sup>1+</sup> と帰属した。式 2-54 より、価数と内殻軌道エネルギーの変化は比例するからである。280°C において O 2p のピークは明確ではないが、300°C では  $E_{\text{bin}} = 9.3 \text{ eV}$  で明確に出現した。この試料の加熱温度では Pd の蒸気圧は極めて小さく、Pd が昇華したとは考えられないため<sup>[52]</sup>、Ti が 280°C–300°C で表面に析出し、真空容器中の残留 H<sub>2</sub>O と反応して Ti–OH や Ti<sub>2</sub>O のような Ti<sup>1+</sup> になったと思われる。340°C と 360°C 加熱時の O 2p のピークをみると、 $E_{\text{bin}} = 9.6 \text{ eV}$  から

11.1 eV にシフトしている。この結果は 340°C–360°C の間で表面の酸素の化学状態が変化していることを示唆している。Ti 3p のピークは 280°C–360°C でシフトせず Ti<sup>3+</sup> であるため、Ti–OH から Ti<sub>2</sub>O に変化したことに対応して O 2p のピークがシフトしたと考えられる。

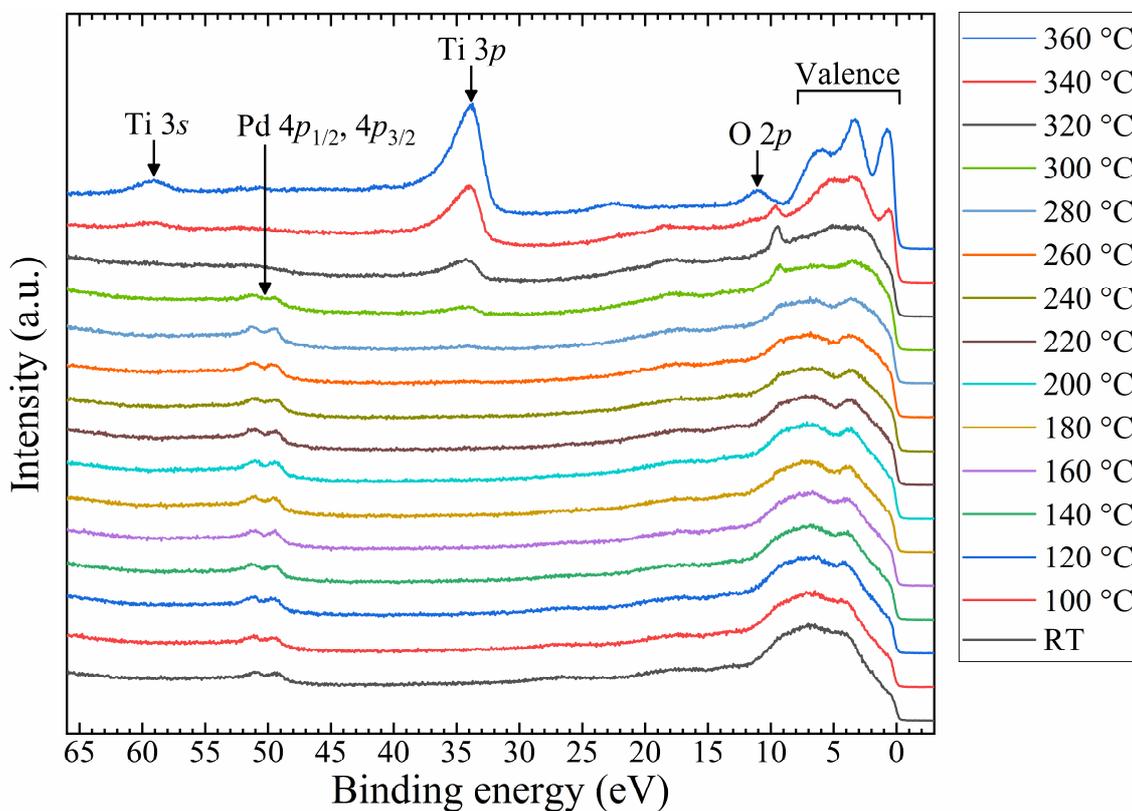


図 3-22 各加熱温度に対する無酸素 Pd/Ti 試料のワイドスキャン XPS スペクトル。  $h\nu = 110$  eV の p 偏光の放射光を用いた。

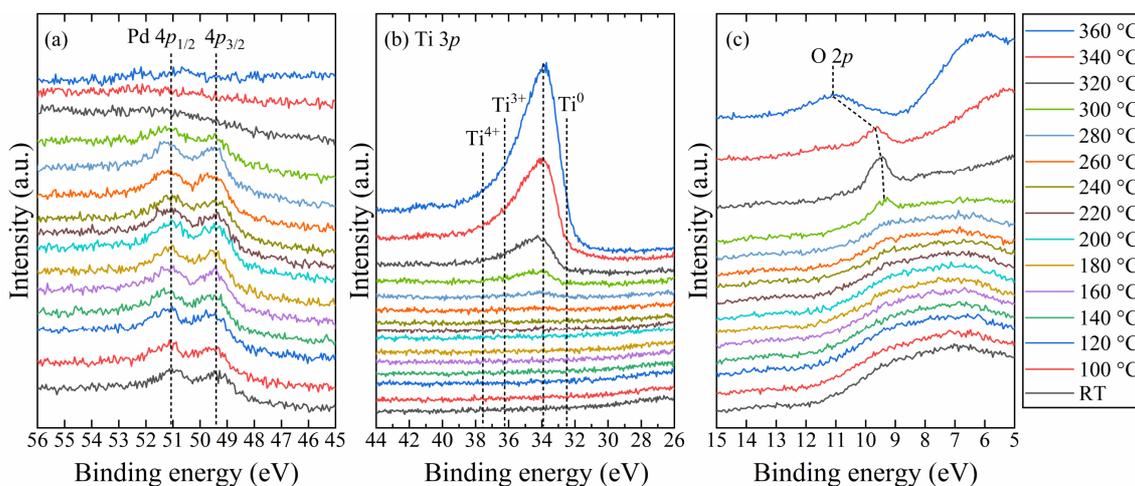


図 3-23 (a) Pd 4p<sub>1/2</sub> ( $E_{\text{bin}} = 51.1$  eV) と Pd 4p<sub>3/2</sub> ( $E_{\text{bin}} = 49.4$  eV), (b) Ti 3p ( $E_{\text{bin}} = 33.9$  eV), (c) O 2p ( $E_{\text{bin}} = 9.3$ – $11.1$  eV) のピークの拡大スペクトル。

### 3.4.3 結論

1 mm × 8 mm × 8 mm の SUS304L 板に Pd(50 nm)/Ti(1.3 μm)を成膜し, 100°C–360°Cまでの熱的安定性を調査した. 室温においては Pd 4p<sub>1/2</sub>と 4p<sub>3/2</sub>のピークが観測され, Ti 3s と Ti 3p のピークは観測されなかった. 280°Cに加熱すると Ti 3p のピークが現れ始め, 加熱温度が上がるにつれて強度も大きくなった. また, 300°Cでは O 2p のピークが明確に出現した. 一方で Pd 4p<sub>1/2</sub>と 4p<sub>3/2</sub>のピークは 300°Cから強度が小さくなり始め, 320°C以上ではピークはほとんど観測されなくなった. この結果は Ti が 280°C–300°Cで表面に析出し, Ti<sup>1+</sup>の酸化物を形成したことを示している. したがって, 無酸素 Pd/Ti 薄膜は 260°Cまで熱的に安定であることが確認された.

## 3.5 $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ 核反応分析(NRA)による水素の吸蔵・放出分析

### 3.5.1 研究背景と目的

水素が Ti 薄膜中で吸蔵され, 加熱を行うことで放出されていることを確認するために,  $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  核反応分析(NRA)を用いて無酸素 Pd/Ti 薄膜の下記の 4 点について調査した.

1. 薄膜の深さ方向に対して H はどのように分布しているか,
2. 薄膜内に H はどの程度分布しているか(定量分析),
3. H が薄膜から放出する温度は何°Cか,
4. H を吸蔵・放出を繰り返し行うことはできるか.

### 3.5.2 実験方法

薄膜中の水素の深さ分布を調べるため, 核反応分析(Nuclear Reaction Analysis, NRA)を東京大学タンデム加速器研究施設(MALT)で行った. NRA の原理については 2.5 節に記載した. 今回の測定では, 深さ分解能はおおよそ 2 nm である.

NRA 測定には, SUS304L 板(8 × 8 × 1 mm)に Ti を 12 nm, Pd を 6 nm 成膜した試料を用いた. 試料を測定チェンバーに設置し, TMP によって真空排気した. このときの到達圧力は  $1.5 \times 10^{-6}$  Pa であった. その後試料に水素曝露と加熱の処理を繰り返し, 各処理後に NRA 測定を行った.

水素の定量評価するためには  $\gamma$  線収量( $I_\gamma$ )を下記の式を用いて水素の濃度( $C_H$ )に変換した.

$$C_H = \frac{I_\gamma S_X}{\alpha} \quad (3-1)$$

ここで  $\alpha$  は感度で,  $C_H$  が既知の試料で  $I_\gamma$  の平均値を NRA 測定することで求めることができる. 今回はポリイミドフィルム( $C_H = 2.28 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ,  $S_{\text{polyimide}} = 1.2879 \text{ keV nm}^{-1}$ )を用いて,  $\alpha = 1.22 \times 10^{-19} \text{ cts } \mu\text{C}^{-1} \text{ keV nm}^{-1} \text{ cm}^3$  と求めた. また,  $S_X = S_{\text{Ti}} (2.335 \text{ keV nm}^{-1})$  とした.  $I_\gamma$  は試料電流をカウントして規格化した.  $^{15}\text{N}$  イオンエネルギーを深さに変換するときは, 6 nm 未満では  $S_{\text{Pd}} (3.9 \text{ keV nm}^{-1})$ , 6 nm 以上では  $S_{\text{Ti}} (2.335 \text{ keV nm}^{-1})$  を用いた.  $^{15}\text{N}$  イオンエネルギーが共鳴エネルギー(6.385 MeV)のときを深さ 0 nm とした.

測定中の真空容器内の圧力は  $(1-2) \times 10^{-6}$  Pa, 試料の温度は 50°C 未満であった. H + H<sub>2</sub> 導入時の試料温度は室温であった. 試料の加熱は試料付近の W フィラメントを通電加熱して行った.

### 3.5.3 結果と考察

水素導入後の薄膜中の水素分布, 加熱後の水素分布を調べるために, 試料は下記の E1 から E13 の処理をこの順に行って NRA 測定した.

E1:成膜した試料を一度大気中に取り出し、測定チェンバーに設置後測定

E2:E1 の再現性を確かめるためにもう一度測定

E3:試料を 100°C, 1 min 加熱した後に測定

E4:試料を 100°C, 10 min 加熱した後に測定

E5:試料に H + H<sub>2</sub>を 10000 L (1.33 × 10<sup>-2</sup> Pa, 100 s) 導入した後に測定

E6:E5 の再現性を確かめるためにもう一度測定

E7:試料を 100°C, 10 min 加熱した後に測定

E8:試料を 150°C, 10 min 加熱した後に測定

E9:試料を 100°C, 14 h 加熱した後に測定

E10:試料を 100°C, 1 h 加熱した後に測定

E11:試料を 500°C, 1 min 加熱した後に測定

E12:試料に H + H<sub>2</sub>を 10000 L (1.33 × 10<sup>-2</sup> Pa, 100 s) 導入した後に測定

E13:試料に H + H<sub>2</sub>を 100000 L (1.33 × 10<sup>-2</sup> Pa, 100 s) 導入した後に測定

図 3-24 は E1 から E4 までの NRA 測定の結果である。E1 の結果から Pd の表面 (0 nm) と Ti 層に H が存在していることがわかった。これは測定チェンバー内の残留 H<sub>2</sub> によるものと思われる。また、SUS304L 層にはほとんど存在していないことがわかった。E2 の結果では Pd の表面の H の量が若干減少した。これは <sup>15</sup>N イオンビームの照射によって熱脱離したためであると思われる。E3, E4 の結果は E2 の結果と比べてほとんど変化しなかった。

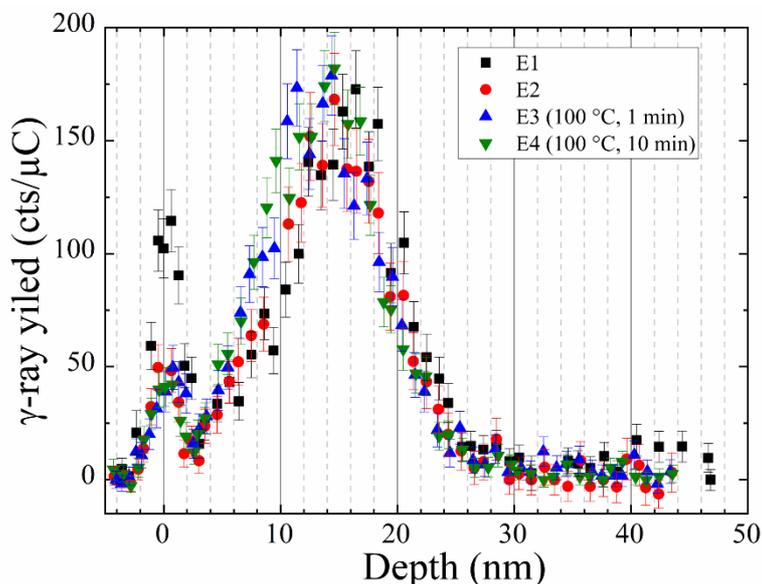


図 3-24 E1 から E4 までの NRA 測定の結果。

図 3-25 に E5 から E10 までの NRA 測定の結果を示した。E5 の結果から、H + H<sub>2</sub>を 10000 L 導入するとほとんどが Ti 層内に分布していることがわかった。2.5 節で説明したように、水素の分布が深さ方向に対して均一であるときは、 $\gamma$  線収量の半値幅の位置が分布の始まる位置

である。また、 $\gamma$  線収量から水素濃度への変換は線形変換である。これらのことから、6 nm (Pd と Ti 層の界面) から 18 nm (Ti と SUS304L 層の界面) まで水素が分布しているといえる。E6 の結果は E5 とほとんど同じ結果となったため、再現性はよいといえる。E7 の結果は試料を 100°C、10 min 加熱すると水素濃度が減少したことを示している。E8 の結果は試料を 150°C、10 min 加熱すると水素濃度が減少したことを示している。E7 よりも減少量が多いのは 1.4.2 節で説明したように、水素の放出には温度が大きく影響するからであると思われる。E9 の結果は試料を 100°C、14 時間加熱しても水素濃度は E8 とほとんど変化しないことを示しているが、E10 の結果のように 150°C、1 時間加熱すると水素濃度は E8 よりも減少することがわかった。

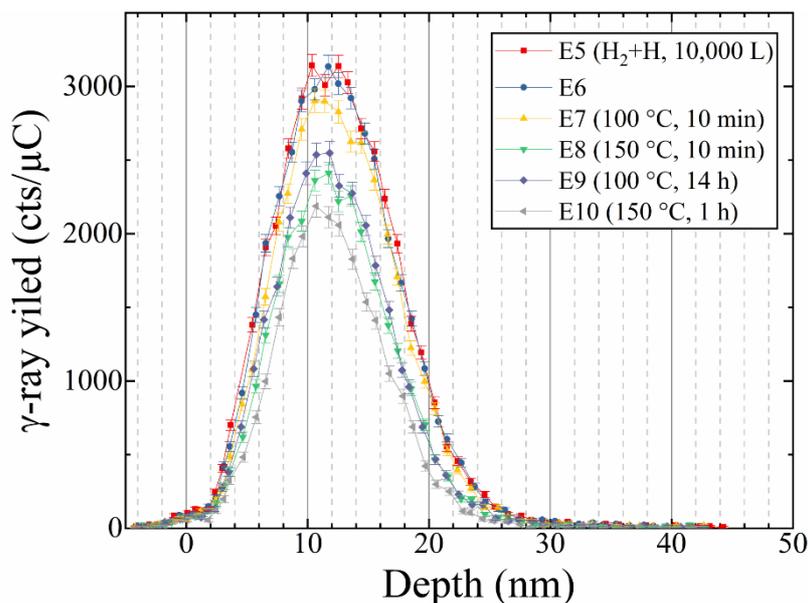


図 3-25 E5 から E10 までの NRA 測定の結果。

図 3-26 は E11 から E13 までの NRA 測定の結果である。E11 の結果から試料を 500°C、1 分加熱すると水素はほとんど存在しなくなった。しかし、その後 H + H<sub>2</sub> を導入しても E12, E13 の結果のように水素の分布はみられなかった。3.4 節の XPS の結果から、260°C よりも高い温度で加熱したことにより、Ti と Pd が相互拡散してしまったこと、Ti が表面に析出したために試料の表面が TiO<sub>2</sub> などの酸化膜に覆われてしまったことなどが原因で水素を吸蔵しなくなったと考えられる。

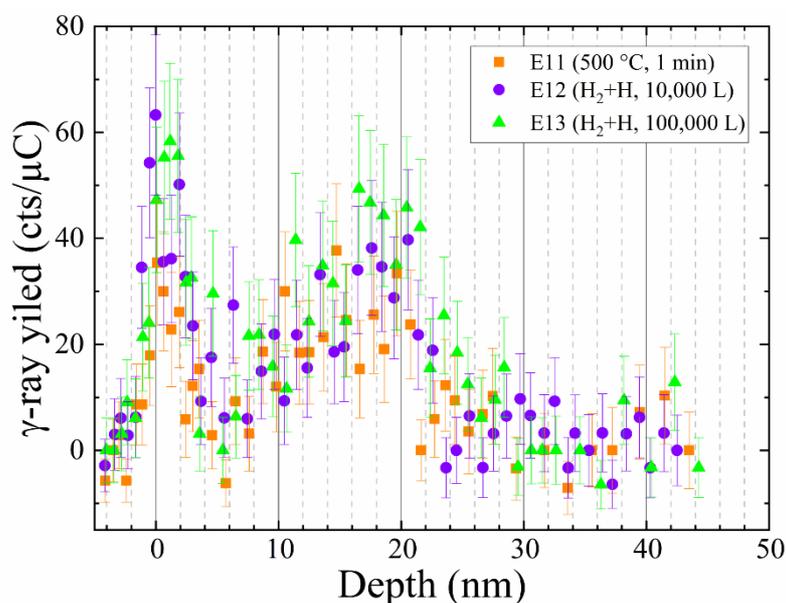


図 3-26 E11 から E13 までの NRA 測定の結果.

次に、同様の条件で作製した試料を、下記の手順で NRA 測定した。水素の放出が開始する温度は何℃か、水素の吸蔵と放出を繰り返し行うことができるかを確認することを主な目的とした。

E4: 成膜した試料を一度大気中に取り出し、測定チェンバーに設置後測定

E5: 試料に H + H<sub>2</sub> を 20000 L (1.33 × 10<sup>-2</sup> Pa, 200 s) 導入した後に測定

E6: 深さを Ti 薄膜中に固定して試料を昇温しながら測定

E7: E6 の後に測定

E8: 試料に H + H<sub>2</sub> を 20000 L (1.33 × 10<sup>-2</sup> Pa, 200 s) 導入した後に測定

E9: 試料を 170℃, 30 min 加熱した後に測定

E10: 試料を 160℃, 12.5 h 加熱した後に測定

E11: 試料を 180℃, 10 h 加熱した後に測定

E12: 深さを Ti 薄膜中に固定して試料を昇温しながら測定

E13: E12 の後に測定

E14: 試料に H + H<sub>2</sub> を 20000 L (1.33 × 10<sup>-2</sup> Pa, 200 s) 導入した後に測定

E15: 試料を 200℃, 15 min 加熱した後に測定

E16: 試料を 200℃, 15 min 追加加熱した後に測定

E17: 試料を 220℃, 15 min 加熱した後に測定

E18: 試料に H + H<sub>2</sub> を 20000 L (1.33 × 10<sup>-2</sup> Pa, 200 s) 導入した後に測定

E19: 試料を 220℃, 30 min 加熱した後に測定

図 3-27 は E4, E5 の測定結果である。図 3-25 と同様に、水素導入後は Ti 薄膜中の水素量が増え、吸蔵されていることを確認した。

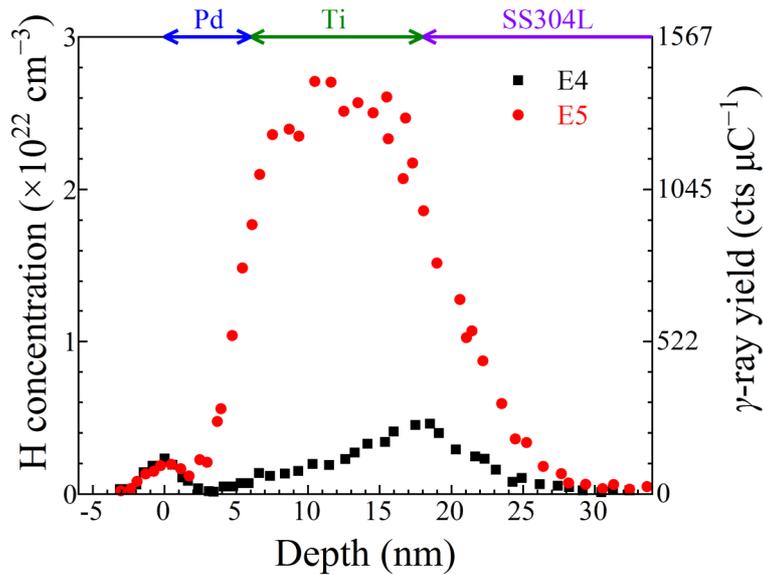


図 3-27 E4, E5 の測定結果. E4 は成膜した試料を一度大気中に取り出し, 測定チェンバーに設置後, E5 は試料に H + H<sub>2</sub> を 20000 L (1.33 × 10<sup>-2</sup> Pa, 200 s) 導入した後に測定した結果である. 式(3-1)を用いて水素濃度を求めた.

図 3-28 に Pd/Ti 試料を昇温しながら NRA 測定した結果を示す. <sup>15</sup>N イオンエネルギーは Ti 薄膜の中心付近の深さ(約 13 nm)で共鳴反応する値に固定して測定し, 青い白抜きの四角は Ti 薄膜中に吸蔵されている水素濃度を示している. 加熱温度が 140°C に到達した時点で水素濃度は減少し始め, 170°C に到達した時点で減少量がさらに大きくなった. 吸蔵されている水素の減少が指数関数的減衰に従うと仮定すると,

$$c_H(t) = c_H(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3-2)$$

で表される. ここで,  $t$  は経過時間,  $\tau$  は時定数である. この式に従って 140–160°C (38 min を  $t = 0$  とおく), 170°C (58 min を  $t = 0$  とおく) における水素の減少の時定数を求めると, それぞれ約 38 min, 9.5 min であった.

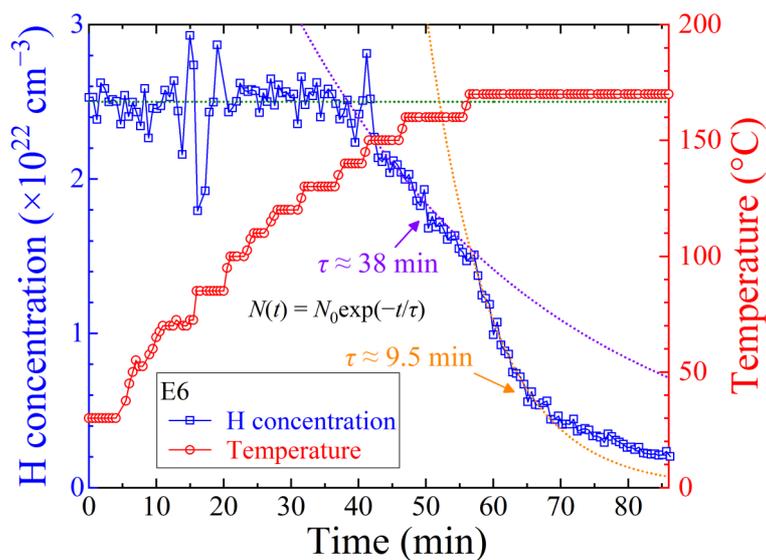


図 3-28 試料を昇温しながら NRA 測定した結果 (E6).  $^{15}\text{N}$  イオンエネルギーは Ti 薄膜の中心付近の深さで共鳴反応する値に固定して測定した.

図 3-29 に E7 の測定結果を示す. 最高温度  $170^\circ\text{C}$  で加熱を行った (E6). Ti 薄膜中の水素が真空中に放出されたため水素濃度が減少した. また, E4 とほぼ同程度の水素濃度になった.

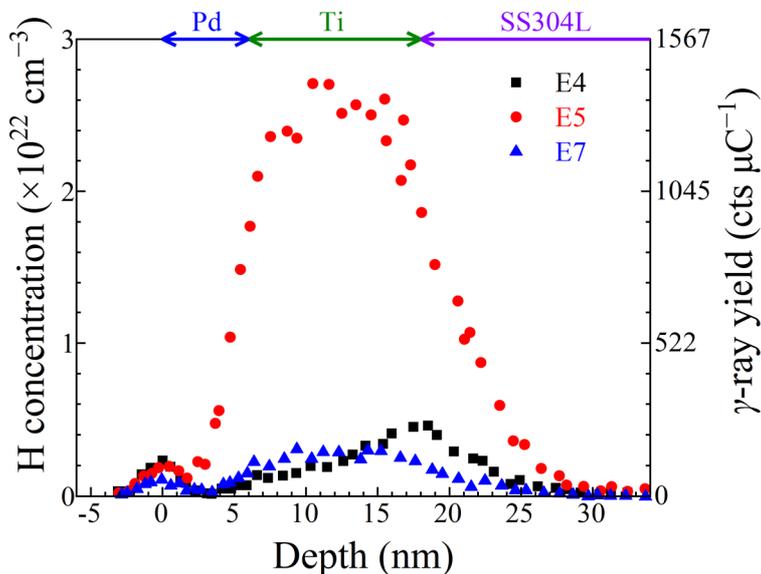


図 3-29 E7 の測定結果. E6 の後に測定した結果である. 比較として E4, E5 も掲載した.

図 3-30 に E7 から E11 までの測定結果を示す. 2 回目の H + H<sub>2</sub> 導入後の測定 (E8) では

E5 と比較して Ti 薄膜中の水素濃度が増加した. これは加熱を行うことで Pd 表面上の炭素汚染などが除去されたからであると考えられる(第7章 参照). Ti 原子に対する H 原子の割合を  $x(\text{TiH}_x)$  とおくと

$$x = c_{\text{H}}^{\text{Ti}}/c_{\text{Ti}} \quad (3-3)$$

である. ここで,  $c_{\text{H}}^{\text{Ti}}$  は Ti 薄膜中の平均水素濃度,  $c_{\text{Ti}}$  は Ti の原子密度で

$$c_{\text{Ti}} = \frac{N_{\text{Ti}} \times M_{\text{Ti}}}{N_{\text{A}}} \quad (3-4)$$

で与えられる. ここで,  $N_{\text{Ti}}$  は Ti の密度,  $M_{\text{Ti}}$  は Ti の原子量,  $N_{\text{A}}$  はアボガドロ数である. 水素導入後の Ti が純 Ti の密度と等しいと仮定すると,  $N_{\text{Ti}} = 4.54 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $M_{\text{Ti}} = 47.867$  であるから<sup>97)</sup>,  $x$  の値は 1.4 と求められた.

導入した水素が  $\text{H}_2$  のみと仮定したとき, 下記の関係式が成り立つ.

$$s_{\text{H}_2} \Gamma_{\text{H}_2} t S = 2c_{\text{H}}^{\text{Ti}} d_{\text{Ti}} S \quad (3-5)$$

ここで,  $s_{\text{H}_2}$  は  $\text{H}_2$  の吸蔵確率,  $\Gamma_{\text{H}_2}$  は  $\text{H}_2$  の入射頻度(式(2-3)参照),  $t$  は水素の導入時間,  $S$  は  $^{15}\text{N}$  イオンの照射面積,  $d_{\text{Ti}}$  は Ti 薄膜の膜厚である.  $\Gamma_{\text{H}_2} = 4.77 \times 10^{20} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $t = 200 \text{ s}$ ,  $c_{\text{H}}^{\text{Ti}} \approx 8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ,  $d_{\text{Ti}} = 12 \text{ nm}$  であるから,  $s_{\text{H}_2}$  は約 0.02 と求められた.

170°C で 30 min 加熱を行うと水素の減少がみられ, 160°C, 12.5 h 加熱でさらに減少した.

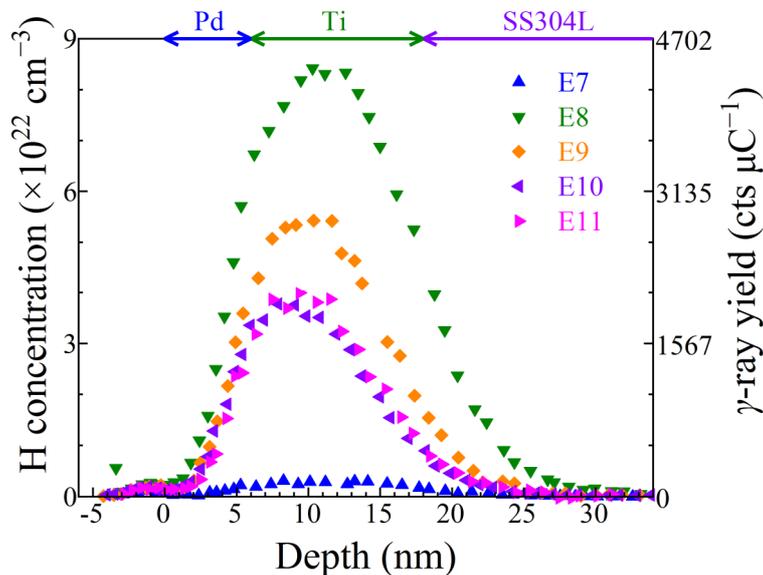


図 3-30 E7 から E11 までの測定結果. E7 は E6 の後, E8 は試料に  $\text{H} + \text{H}_2$  を 20000 L ( $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ , 200 s) 導入した後, E9 は試料を 170°C, 30 min 加熱した後, E10 は試料を 160°C, 12.5 h 加熱した後, E11 は試料を 180°C, 10 h 加熱した後に測定した結果である.

図 3-31 に 2 回目の試料を昇温しながらの NRA 測定した結果を示す。1 回目の結果(E6)では加熱温度が 140°C に到達した時点で水素の減少がみられたが, E12 では 180°C を超えた時点で水素が減少した。

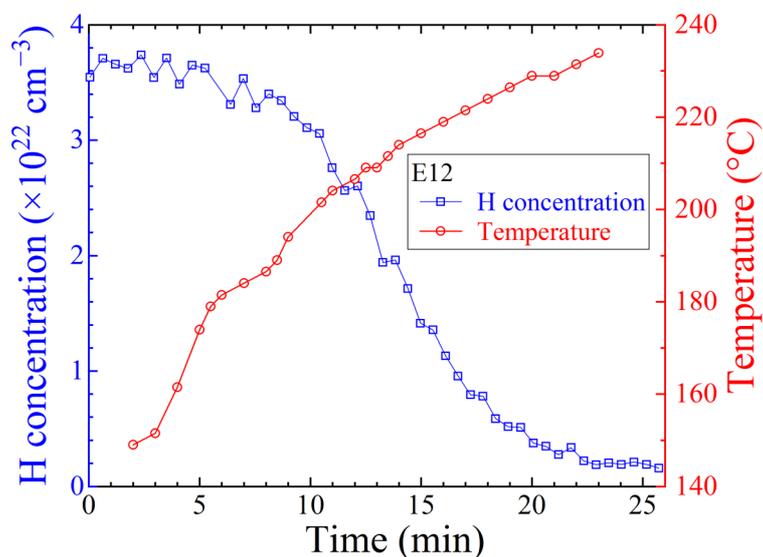


図 3-31 2 回目の試料を昇温しながらの NRA 測定した結果(E12).

図 3-32 に E13 から E19 までの測定結果を示す。水素の吸蔵, 脱離を繰り返すことで吸蔵量が増加することがわかった。

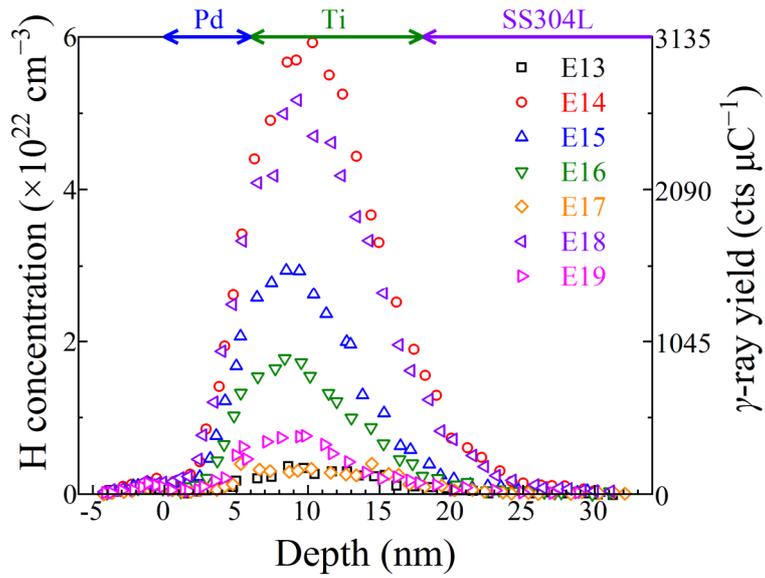


図 3-32 E13 から E19 までの測定結果. E13 は E12 の後, E14 は試料に  $\text{H} + \text{H}_2$  を 20000 L ( $1.33 \times 10^{-2}$  Pa, 200 s) 導入した後, E15 は試料を  $200^\circ\text{C}$ , 15 min 加熱した後, E16 は試料を  $200^\circ\text{C}$ , 15 min 追加加熱した後, E17 は試料を  $220^\circ\text{C}$ , 15 min 加熱した後, E18 は試料に  $\text{H} + \text{H}_2$  を 20000 L ( $1.33 \times 10^{-2}$  Pa, 200 s) 導入した後, E19 は試料を  $220^\circ\text{C}$ , 30 min 加熱した後に測定した結果である.

## 第4章 真空容器への Pd/Ti コーティング

### 4.1 実験方法

本章では真空容器の内面に Ti コーティングと Pd/Ti コーティングをそれぞれ行い、その排気特性を考察するために真空容器内の圧力の変化を測定した<sup>[98]</sup>。本章の実験は無酸素 Pd/Ti コーティングの研究に取り組むための足掛かりとなるものである。

### 4.2 実験方法

実験に用いたテストチェンバーは、図 4-1 に示すように手動バタフライバルブ(VAT, 20040-CE04), 300 L s<sup>-1</sup>の排気速度を持つターボ分子ポンプ(TMP; エドワーズ, STP301), Ti 蒸着源(キヤノンアネルバ, タイバックポンプ, 956-7040) 2 個, B-A ノードイオンゲージ(キヤノンアネルバ, NIG-2F), ベントポートから構成されている。テストチェンバーは SUS304L 製で, ICF203 ポートが 2 個, ICF152 ポートが 2 個, ICF70 ポートが 13 個, ICF34 ポート 4 個が設置されている。チェンバーの内壁は電解研磨されており, 全面積は約 4300 cm<sup>2</sup> である。TMP の排気口側に 50 L s<sup>-1</sup>の排気速度を持つ TMP, フォアライントラップ, ロータリーポンプ(RP)が設置されている。Pd を昇華する場合には Ti サプリメンションポンプの代わりに Pd 蒸着源を設置した。Pd 蒸着源は純度 99.95%の直径 0.8 mm の Pd 線(ニラコ, PD-341465)を 2 本縊り合わせたものを使用した。Ti と Pd の蒸着を防ぐために B-A ゲージは ICF70 エルボー管に設置した。テストチェンバーの外壁下部の温度は K 型熱電対を用いて測定した。テストチェンバーは最高温度 185°C, バタフライバルブは最高温度 130°C でベーキングした。テストチェンバーを乾燥窒素, 乾燥空気でベントするときは, 含有する水蒸気をできるだけ除去するために, ベントポートについている熱交換チューブを液体窒素に浸けた。

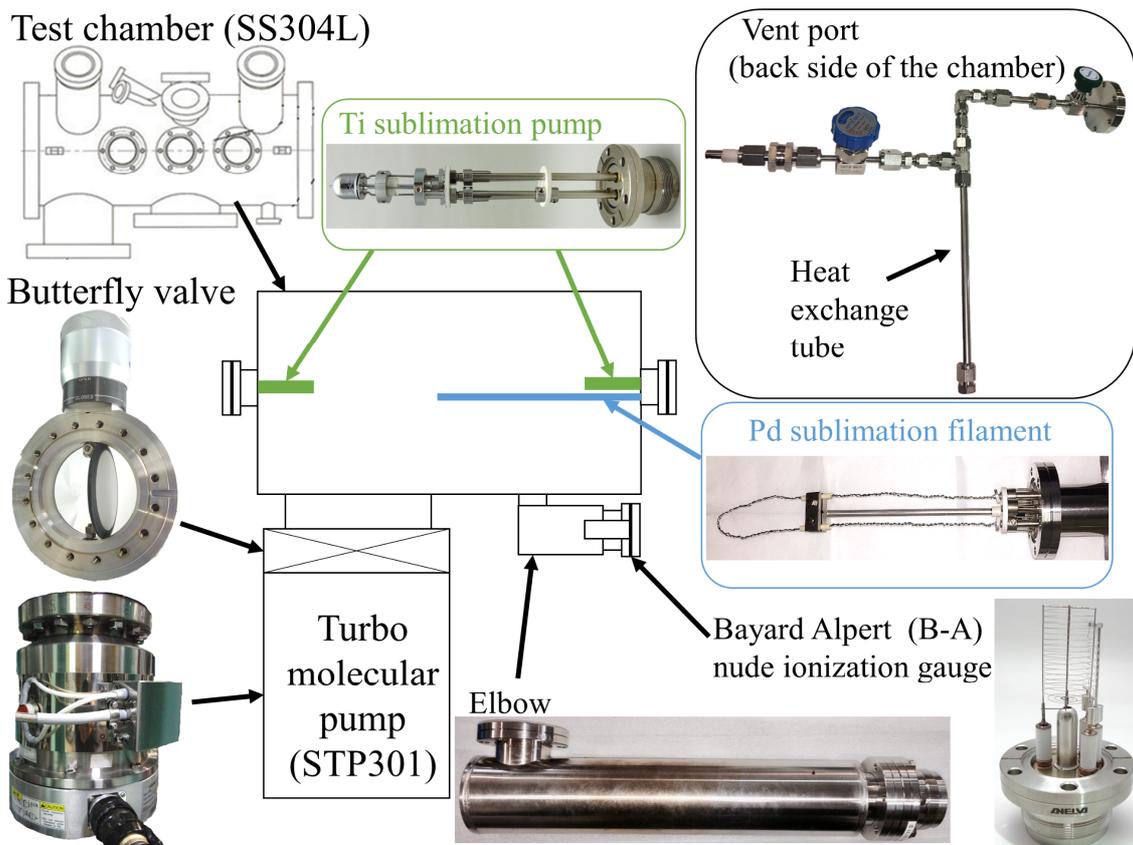


図 4-1 実験装置の模式図. テストチェンバーはバタフライバルブを介してターボ分子ポンプで真空排気した. Ti 成膜のために, Ti サブリメーションポンプを 2 つ設置した. Pd を成膜する際は, 一旦大気圧に戻して 1 台の Ti サブリメーションポンプを Pd 蒸着源と交換した. 全圧は B-A ヌードイオンゲージを用いて測定した.

Ti の成膜は以下の手順で行った. テストチェンバーを真空排気し, 最高温度  $185^{\circ}\text{C}$  で 12 時間ベーキングした. 室温に冷却した後, 全圧は  $4.8 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  に達した. そして 2 つの Ti サブリメーションポンプを 48 A で 3 時間ずつ通電加熱した (合計 6 時間). Ti サブリメーションポンプのマニュアルによると, Ti の昇華レートは 48 A 通電時で  $0.35 \text{ g h}^{-1}$  である. そのため, 昇華した Ti の質量は 2.1 g となる. Ti 昇華は  $6.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  の下で行った. テストチェンバーの内壁の面積は約  $4300 \text{ cm}^2$  であるため, Ti 薄膜の平均膜厚は  $1 \mu\text{m}$  であると見積もられる.

Pd の成膜は以下の手順で行った. テストチェンバーを乾燥窒素でベントし,  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{O}_2$  の混入を抑えるために乾燥窒素でパージしながら, Ti サブリメーションポンプの 1 つを Pd 蒸着源と交換した. Ti が Pd フィラメントに蒸着しないように, Ti コーティングの際は Pd 蒸着源を外していた. Ti コーティングしたチェンバーを真空排気し最高温度  $185^{\circ}\text{C}$  で 12 時間ベーキングした. ベーキング中は Pd 蒸着源を 10 A で通電加熱し, 脱ガスした. 室温に冷却した後, 全圧は  $6.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  に達した. Pd 昇華は  $2.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  の下で, 21.7 A の通電で行った. Pd 薄膜の蒸着レートは  $0.1 \text{ \AA s}^{-1}$  で, 1000 秒間行った. Pd の蒸着レートは膜厚計 (STM-2, インフィコン) を用

いてあらかじめ確認した。Pd 薄膜の平均膜厚は約 10 nm である。Pd の膜厚は、Pd フィラメントとチェンバー内壁間の距離と蒸着角度に依存するため、均一にはなっていない。また、Ti 成膜後は乾燥窒素をパージしながら Pd 蒸着源を設置して Pd 薄膜を Ti 薄膜の上に成膜したので、Ti 薄膜と Pd 薄膜の界面は無酸素になっていない。このため、本章では「無酸素 Pd/Ti コーティング」ではなく「Pd/Ti コーティング」と記述することにする。

何もコートしていないチェンバー、Ti コートしたチェンバー、Pd/Ti コートチェンバーの排気曲線は、乾燥窒素、乾燥空気、空気を使って大気圧までベントしたのち測定した。RP, 50 L s<sup>-1</sup> の TMP, 300 L s<sup>-1</sup> の TMP による排気をこの順番で開始し、TMP がノーマルモードになってから 1 時間後に B-A ゲージでチェンバー内の全圧の測定を開始した。TMP がノーマルモードになってから 2 時間後に最高温度 185°C の 6 時間ベーキングを開始した。ベーキング後はチェンバーを室温に冷却した。TMP がノーマルモードになってから 20 時間後にチェンバーと TMP の間のバタフライバルブを閉じ、それから 5 時間全圧を測定した。

### 4.3 結果

何もコートしていないチェンバーの乾燥窒素ベント後の温度と排気曲線を図 4-2 に示す。全圧は ICF70 エルボー管に設置した B-A ゲージで測定した(図 4-1 参照)。TMP がノーマル運転になってから 2 時間後に全圧は  $1 \times 10^{-6}$  Pa に到達した。ベーキングを始めたとき、圧力は一旦  $1 \times 10^{-5}$  Pa まで上昇するが、その後 1 時間半までは  $4 \times 10^{-6}$  Pa へと徐々に減少した。それからチェンバーの温度が 185°C まで上昇するにつれて圧力も  $1.5 \times 10^{-5}$  Pa まで上昇した。ベーキングを終了すると、温度の低下に従って圧力も減少した。

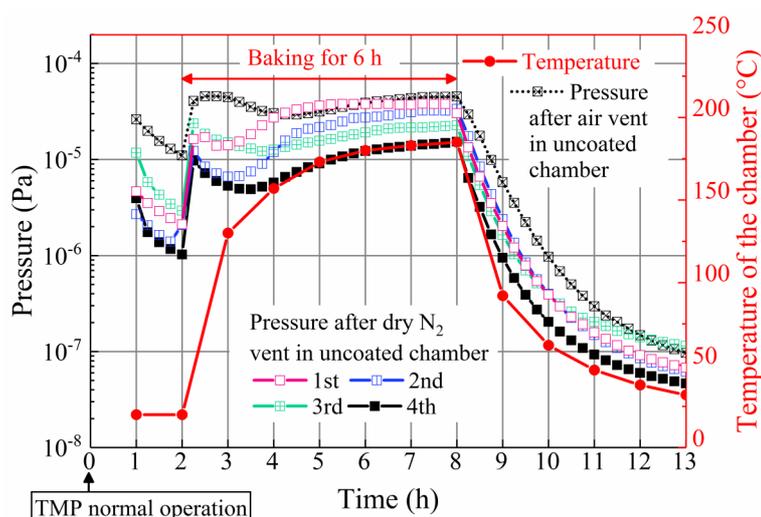


図 4-2 何もコートしていないチェンバーの排気曲線。ベント-排気-ベーキング-冷却で1サイクルである。大気によるベントを1回、乾燥窒素によるベントを4回行った。

何もコートしていないチェンバーをベーキング後にバタフライバルブを閉めて封じ切りにしたときの圧力曲線を図 4-3 に示す. ベーキング前のベントは乾燥窒素で行い, バタフライバルブを閉める直前の圧力は  $3 \times 10^{-8}$  Pa であった. バルブを閉めた直後に圧力は  $1 \times 10^{-5}$  Pa に跳ね上がり, そこから徐々に上昇し 4 時間半後には  $1 \times 10^{-4}$  Pa に到達した. 圧力が  $1 \times 10^{-5}$  Pa に跳ね上がったのは, バタフライバルブのバイトン O リングからのガス放出が主な原因であると考えられる. この結果は, 電解研磨した SUS304 表面は NEG として機能しないことを示している.

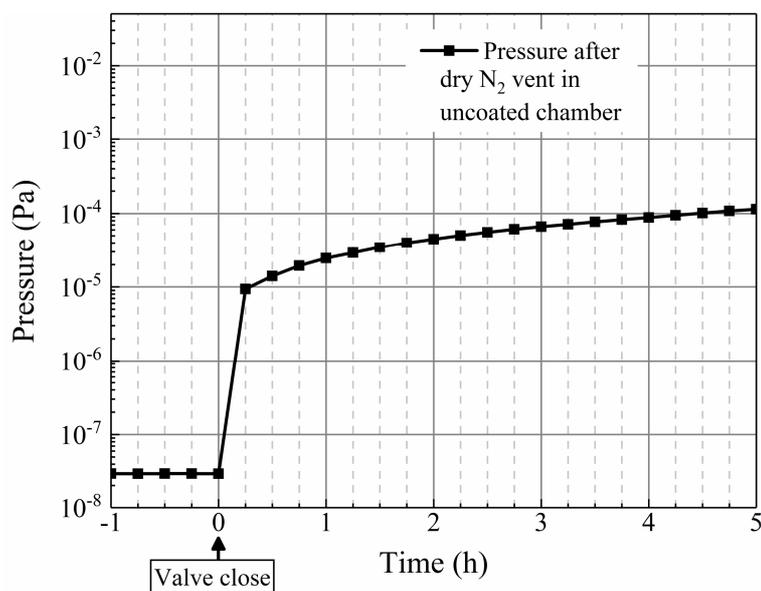


図 4-3 何もコートしていないチェンバーをベーキング後にバタフライバルブを閉めて封じ切りにしたときの圧力曲線.

乾燥窒素ベントした後の Ti コートチェンバーの排気曲線と温度を図 4-4 に示す. Ti 昇華後, Ti コートチェンバーを最高温度  $185^{\circ}\text{C}$  の 6 時間ベーキングを行い, 室温に冷却した. 2 回目のベントー排気ーベーキングー冷却サイクルも同様の手順で行った. ベーキング開始後, 圧力は  $(1-5) \times 10^{-4}$  Pa に上昇した. これは何もコートしていないチェンバーの圧力よりも 10-50 倍高い. この結果は, 初めの排気過程で Ti コートチェンバーの方が何もコートしていないチェンバーよりも 10-50 倍のガス放出があることを示す. ベーキング中はチェンバーの温度が増加する一方で圧力は単調に低下し, ベーキング後は何もコートしていないチェンバーよりも急速に圧力が低下した.  $1 \times 10^{-7}$  Pa に到達するまでの時間は約 1 時間短縮した.

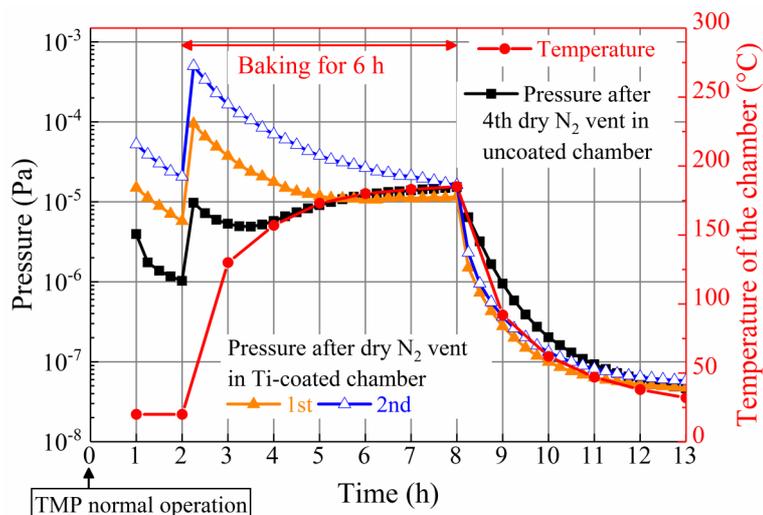


図 4-4 Ti コートしたチェンバーの排気曲線。

乾燥窒素ベントした Ti コートチェンバーをベーキングしたのち、圧力が  $4 \times 10^{-8}$  Pa に到達した時点でバタフライバルブを閉じ、その前後の圧力変化を測定した結果を図 4-5 に示す。1 回目のサイクルでは、バルブを閉じたときに  $1 \times 10^{-6}$  Pa まで圧力が上昇するが、5 時間以内に  $2.2 \times 10^{-7}$  Pa まで低下した。このことは Ti コートチェンバーが NEG ポンプとして機能していることを示している。2 回目のサイクルでは、 $5 \times 10^{-3}$  Pa に上昇した後、5 時間以内に  $1 \times 10^{-6}$  Pa まで低下した。2 回ベントー排気ーベーキングー冷却サイクルを繰り返しても、Ti コートチェンバーは NEG ポンプとして機能したということを示している。

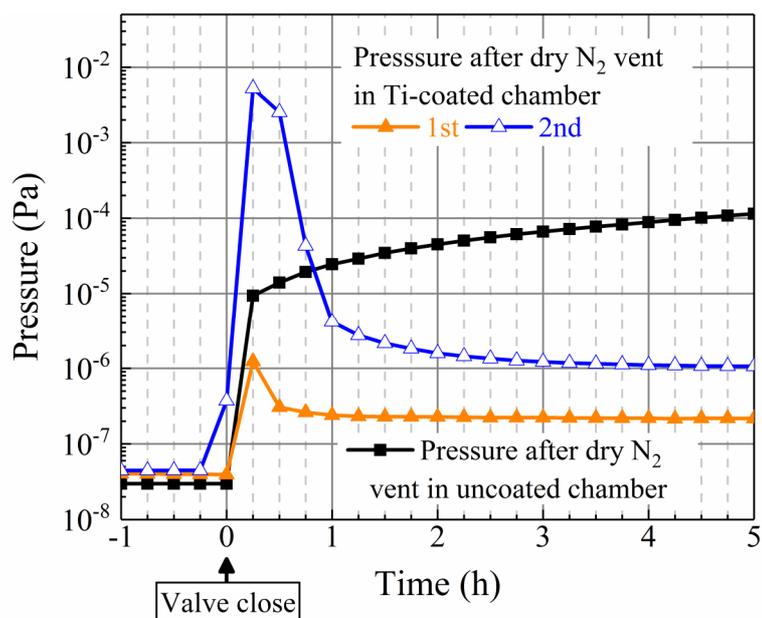


図 4-5 バルブを閉じたときの Ti コートしたチェンバーの圧力変化。

Pd/Ti コートしたチェンバーの、1-6 回目のベントー排気ーベーキングー冷却サイクルの排気曲線と温度の変化を図 4-6 に示す。各サイクルでベントに使用した気体は、1, 2 回目は乾燥窒素、3, 4 回目は乾燥空気、5, 6 回目は空気である。乾燥窒素でベントした場合、何もコートしていないチェンバーと比べてベーキング後の圧力の低下が早く、 $1 \times 10^{-7}$  Pa に到達するまでの時間は約 1 時間半短縮した。

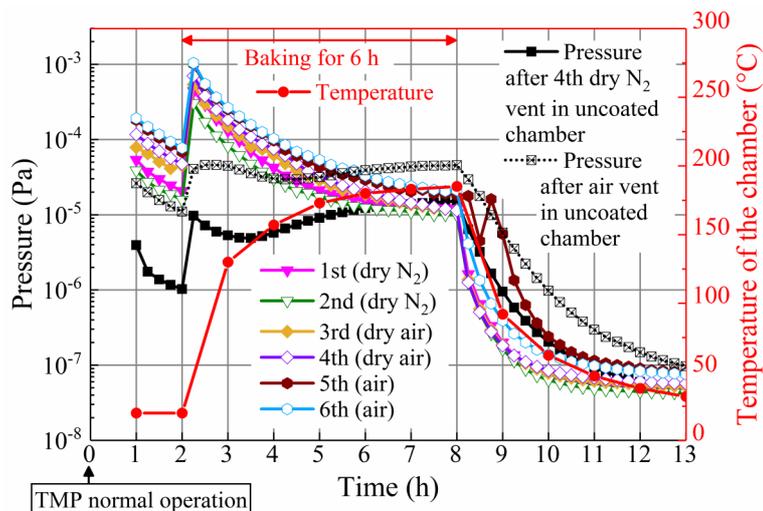


図 4-6 Pd/Ti コートしたチェンバーの排気曲線.

1-6 回目の各サイクル後、圧力が  $4 \times 10^{-8}$  Pa に到達した時点でバタフライバルブを閉じた前後における Pd/Ti コートチェンバーの圧力変化を測定した結果を図 4-7 に示す。バルブを閉めてから 5 時間後の圧力はおおよそ  $1 \times 10^{-6}$  Pa に収束した。これらの結果は Pd/Ti コートチェンバーは、6 回のベントー排気ーベーキングー冷却サイクルを行っても、最高温度 185°C、6 時間ベーキングで NEG ポンプとして機能することを示している。

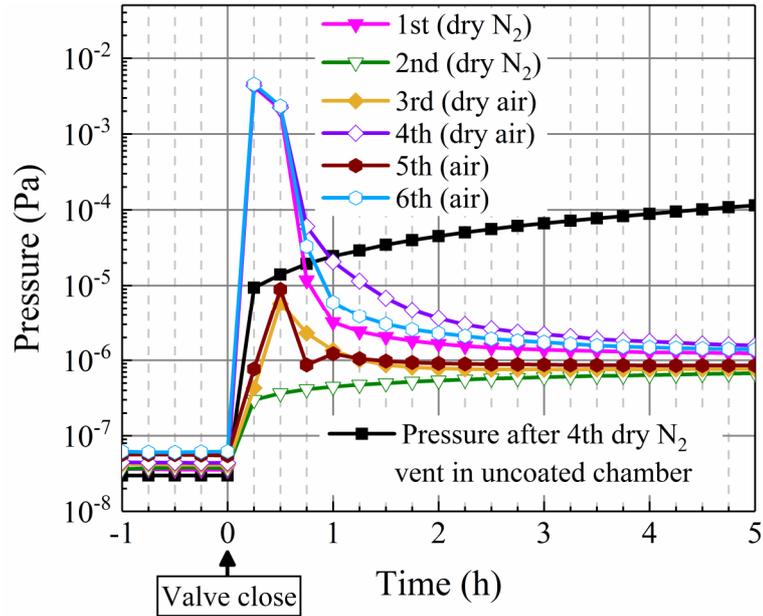


図 4-7 バルブを閉じたときの Pd/Ti コートしたチェンバーの圧力変化.

#### 4.4 考察

圧力  $P$  は, ガス放出速度  $Q$  と排気速度  $S$  を用いて,

$$P = \frac{Q}{S} \quad (4-1)$$

と表される. バルブを閉じる前と閉じた後の圧力 ( $P_{t=0}$  と  $P_{t=5}$ ) はバルブを閉じる前と閉じた後のガス放出速度 ( $Q_{t=0}$  と  $Q_{t=5}$ ) を用いて, それぞれ

$$P_{t=0} \approx \frac{Q_{t=0}}{S_{\text{TMP}} + S_{\text{NEG}}} \quad (4-2)$$

$$P_{t=5} \approx \frac{Q_{t=5}}{S_{\text{NEG}}} \quad (4-3)$$

と近似できる (図 4-5, 図 4-7 参照). ここで  $S_{\text{TMP}}$  は TMP の  $\text{H}_2$  に対する排気速度,  $S_{\text{NEG}}$  は NEG の  $\text{H}_2$  に対する排気速度,  $t$  はバタフライバルブを閉じてからの時間である.  $150^\circ\text{C}$ , 20 時間ベーキングした SUS316L からの  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  のガス放出速度はそれぞれ 17, 0.74, 0.37,  $0.17 \times 10^{-10} \text{ Pa m s}^{-1}$  であるため<sup>[99]</sup>, 残留気体は  $\text{H}_2$  が支配的であると仮定した.  $Q_{t=0} = Q_{t=5}$  と仮定すると, NEG (Ti または Pd/Ti) 薄膜の排気速度  $S_{\text{NEG}}$  の値は以下の式で粗く見積もることができる.

$$S_{\text{NEG}} = \frac{P_{t=0}}{P_{t=5} - P_{t=0}} S_{\text{TMP}} \quad (4-4)$$

STP-301 の TMP のマニュアル<sup>[100]</sup>によると,  $S_{\text{TMP}}$  は  $300 \text{ L s}^{-1}$  である. Ti 薄膜と Pd/Ti 薄膜の

$S_{\text{NEG}}$ と加熱ーベントサイクルの回数の関係を図 4-8 に示した. Ti 薄膜の場合, 1 回目の加熱ーベントサイクルの  $S_{\text{NEG}}$  は  $67 \text{ L s}^{-1}$ であったが, 2 回目のサイクルでは  $13 \text{ L s}^{-1}$ に減少した. これは室温において  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{O}_2$  が Ti 表面を酸化させたことが原因であると推測している<sup>[101]</sup>. 清浄な Ti 表面の酸化は,  $850 \text{ K}$  まで加熱しないと除去することができない<sup>[101]</sup>. 一方で, Pd/Ti 薄膜の場合は 6 回の加熱ーベントサイクルを行っても  $S_{\text{NEG}}$  は  $9\text{--}21 \text{ L s}^{-1}$  の範囲であった. このことから, 加熱とベントの繰り返しに対して Pd/Ti 薄膜は耐久性を持つということがわかった. Pd は室温においてほとんど酸化されないため<sup>[102]</sup>, Pd が Ti の酸化を防いだと思われる. Ti 薄膜に比べて Pd/Ti 薄膜の方が, 排気速度が小さい理由は, Ti コートチェンバーの Ti 薄膜表面よりも Pd/Ti コートチェンバーの Pd と Ti の界面がより酸化していたためだと思われる. Pd 蒸着前の乾燥窒素ベント時と, Pd 蒸着時の  $2.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  という比較的高い圧力が, 酸化を進行させていたと考えられる.  $10^{-7} \text{ Pa}$  台の低い圧力を保ちながら Ti と Pd の蒸着を連続して行えば, Pd と Ti の界面の酸化物を減らし排気速度を向上させることができると考えられる.

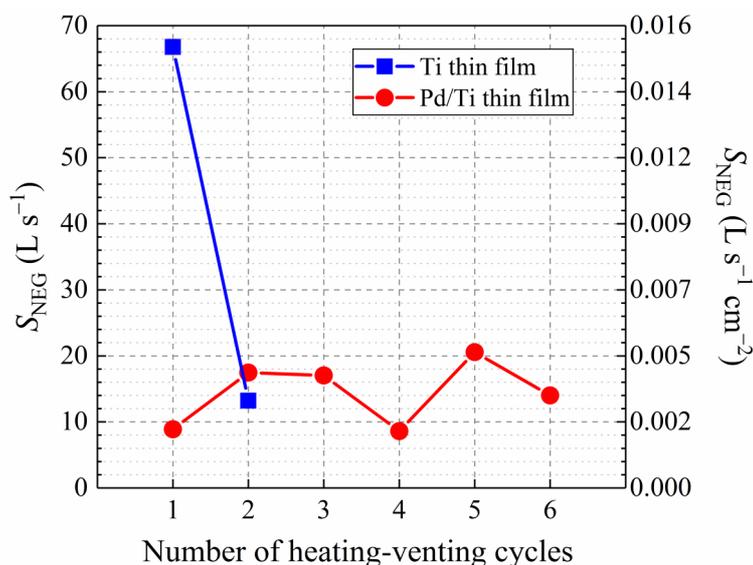


図 4-8  $\text{H}_2$  に対する Ti と Pd/Ti 薄膜の排気速度  $S_{\text{NEG}}$  の見積り結果. 加熱ーベントサイクルの回数を横軸, 排気速度  $S_{\text{NEG}}$  を縦軸としてプロットした. Ti 薄膜の 2 回目のサイクルでは  $P_{t=0.25}$  を  $P_{t=0}$  として見積もった.

Benvenuti らの報告によると, DC マグネトロンスパッタリング法で作製した Ti 薄膜は  $200^\circ\text{C}$ , 24 時間ベーキングで活性化する<sup>[12]</sup>. 一方で本研究の Ti および Pd/Ti 薄膜は最高温度  $185^\circ\text{C}$ , 6 時間ベーキングで活性化するということがわかった(図 4-5, 図 4-7 参照). この活性化温度の違いは, Ti 薄膜中の酸素の含有量の差であると思われる. Ti 薄膜の表面が酸化しているときは水素の脱離に必要な温度が高いのに対し, Pd 薄膜で表面が覆われているときは Pd/Ti 界

面は Ti 薄膜だけの場合よりも酸化していないため、水素の脱離に必要な温度が低くなったと思われる。UHV では主に H<sub>2</sub>O によって Ti を酸化していると考えられるため、真空蒸着で成膜した Ti 薄膜内の酸素の含有量  $c_0$  を以下の式を用いて見積もった。

$$\begin{aligned}
 c_0 &\approx \frac{\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \times s_{\text{H}_2\text{O}}}{\Gamma_{\text{Ti}}} \\
 &= \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{2\pi m_{\text{H}_2\text{O}} kT}} \times \frac{s_{\text{H}_2\text{O}}}{\Gamma_{\text{Ti}}} \\
 &= \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{2\pi m_{\text{H}_2\text{O}} kT}} \times \frac{s_{\text{H}_2\text{O}} \times t_{\text{sub}} \times A}{N_{\text{Ti}}} \tag{4-5}
 \end{aligned}$$

ここで  $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  は H<sub>2</sub>O の入射頻度、 $s_{\text{H}_2\text{O}}$  は Ti 表面に対する H<sub>2</sub>O の初期付着確率、 $\Gamma_{\text{Ti}}$  は Ti の入射頻度、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$  は H<sub>2</sub>O の分圧、 $m_{\text{H}_2\text{O}}$  は H<sub>2</sub>O の質量、 $k$  は Boltzmann 定数、 $T$  は温度、 $N_{\text{Ti}}$  は蒸着した Ti 原子の個数、 $t_{\text{sub}}$  は蒸着時間、 $A$  はチェンバーの内壁の面積である。上述の通り、150°C、20 時間ベーキングした SUS316L からの H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub> のガス放出速度はそれぞれ 17, 0.74, 0.37,  $0.17 \times 10^{-10}$  Pa m s<sup>-1</sup> であるため<sup>[99]</sup>、最高温度 185°C、12 時間ベーキングした後の残留気体中の H<sub>2</sub>O の含有比率は 5% 未満であると考えられる。残留気体の 95% が H<sub>2</sub> で、5% が H<sub>2</sub>O であると仮定すると、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$  は  $7.5 \times 10^{-7}$  Pa であることが見積もることができる。B-A ゲージのマニュアル<sup>[55]</sup>によると、B-A ゲージの比感度係数は N<sub>2</sub> の場合を 1.0 としたときに、H<sub>2</sub> は 0.44、H<sub>2</sub>O は 1.0 であるため、これらの値から  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  を求めた。よって、 $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  は  $2.7 \times 10^{16}$  molecules s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> 未満であると求めた。文献<sup>[103]</sup>によると  $s_{\text{H}_2\text{O}}$  は室温で 0.5 であるから、 $\Gamma_{\text{Ti}}$  はおよそ  $3 \times 10^{18}$  atoms s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> である。ここで Ti の蒸着レートは 0.35 g h<sup>-1</sup> であることと、 $A$  が約 4300 cm<sup>2</sup> であることを用いた。これらの値から  $c_0$  は 0.5% 未満と見積もった。

$c_0$  の計算の詳細を以下に示す。昇華させた Ti の質量は  $0.35 \text{ g h}^{-1} \times 3 \text{ h} \times 2 = 2.1 \text{ g}$ 、昇華させた Ti の体積は  $2.1 \text{ g} / 4.506 \text{ g cm}^{-3} = 0.466 \text{ cm}^3$  (Ti の密度は  $4.506 \text{ g cm}^{-3}$ )、Ti 薄膜の膜厚は  $0.466 \text{ cm}^3 / 4300 \text{ cm}^2 = 1.08 \times 10^{-4} \text{ cm} (= 1.08 \text{ }\mu\text{m})$  (チェンバー内壁表面積  $4300 \text{ cm}^2$ ) であるため単位時間当たりの Ti の膜厚 (成膜レート) は  $1.08 \times 10^{-4} \text{ cm} / (3600 \text{ s} \times 6) = 5.02 \times 10^{-9} \text{ cm s}^{-1} = 0.5 \text{ \AA s}^{-1}$  である。昇華させた Ti の原子数は  $(2.1 \text{ g} / 47.867 \text{ g mol}^{-1}) \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2.6 \times 10^{22} \text{ atoms}$ 、(Ti 質量数は  $47.867 \text{ g mol}^{-1}$ 、アボガドロ数  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )、単位時間あたりに昇華させた Ti の原子数は  $2.6 \times 10^{22} \text{ atoms} / (3600 \text{ s} \times 6) = 1.2 \times 10^{18} \text{ atoms s}^{-1}$  であるから、入射頻度は  $1.2 \times 10^{18} \text{ atoms s}^{-1} / 0.43 \text{ m}^2 = 2.8 \times 10^{18} \text{ atoms s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  (チェンバー内壁表面積  $0.43 \text{ m}^2$ ) である。昇華させた Pd の膜厚は  $0.1 \text{ \AA/s} \times 1,000 \text{ s} = 100 \text{ \AA} = 10 \text{ nm} = 10^{-6} \text{ cm}$ 、昇華させた Pd の体積は  $4300 \text{ cm}^2 \times 10^{-6} \text{ cm} = 4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ 、Pd の密度は  $12.023 \text{ g/cm}^3$  なので、昇華させた Pd の体積は  $4.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \times 12.023 \text{ g/cm}^3 = 5.17 \times 10^{-2} \text{ g}$ 、昇華させた Pd の原子数は  $(5.17 \times 10^{-2} \text{ g} / 106.42 \text{ g mol}^{-1}) \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2.9 \times 10^{20} \text{ atoms}$ 、(Pd 質量数は  $106.42 \text{ g mol}^{-1}$ 、アボガドロ数  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )、単位時間あたりに昇華させた Pd の原子数は

$2.9 \times 10^{20} \text{ atoms} / (1000\text{s}) = 2.9 \times 10^{17} \text{ atoms s}^{-1}$  であるから、入射頻度は  $2.9 \times 10^{17} \text{ atoms s}^{-1} / 0.43 \text{ m}^2 = 6.7 \times 10^{17} \text{ atoms s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  (チェンバー内壁表面積  $0.43 \text{ m}^2$ ) である。N<sub>2</sub> に対する H<sub>2</sub> の比感度係数は 0.44, H<sub>2</sub>O は 1.0 である。H<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O が真空中の残留ガスに含まれる割合が 0.95, 0.05 であると仮定する。B-A ゲージの圧力表示が  $7.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  の場合、残留ガスがすべて N<sub>2</sub> のときは、圧力は  $7.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  である。H<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の分圧を  $p_{\text{H}_2}$  と  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  とすると、 $(p_{\text{H}_2} \times 0.44) + (p_{\text{H}_2\text{O}} \times 1.0) = 7.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{H}_2} : p_{\text{H}_2\text{O}} = 95\% : 5\%$  ( $\Leftrightarrow p_{\text{H}_2} = (95/5) \times p_{\text{H}_2\text{O}}$ ), この 2 式を解くと、 $((95/5) \times p_{\text{H}_2\text{O}} \times 0.44) + (p_{\text{H}_2\text{O}} \times 1.0) = 7.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 7.5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  である。よって H<sub>2</sub>O の入射頻度は  $2.7 \times 10^{16} \text{ molecules s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  となる。Ti の入射頻度は  $3 \times 10^{18} \text{ atoms s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , Ti に対する H<sub>2</sub>O の初期付着確率は 0.5 なので Ti の酸素濃度 ( $c_0$ ) は 0.0045 である。

DC マグネトロンスパッタリング法の場合、希ガスに微量の酸素含有気体が混入するとともに、スパッタされた内壁から気体が放出されるため、酸素の含有量を見積もることは難しい。Šutara らが報告した DC マグネトロンスパッタリング法で成膜された Ti-Zr-V 薄膜に関する X 線光電子分光 (XPS) を用いた研究によると、大気暴露された Ti-Zr-V 表面は TiO<sub>2</sub> や ZrO<sub>2</sub> などの酸化層に覆われている<sup>[104]</sup>。Jeyachandran らによる XPS を用いた研究では、ベース圧力  $(4-13) \times 10^{-4} \text{ Pa}$  で DC マグネトロンスパッタリング法で成膜された Ti 薄膜には 67-82% の酸素原子が含有している<sup>[105]</sup>。これらのことから、スパッタ成膜された NEG 薄膜は酸素の拡散のための活性化エネルギーが、活性化温度を決定していると推定される。以上の考察から推測した DC マグネトロンスパッタリング法で成膜した Ti 薄膜の活性化と排気のマカニズムの模式図を図 4-9a に示した。

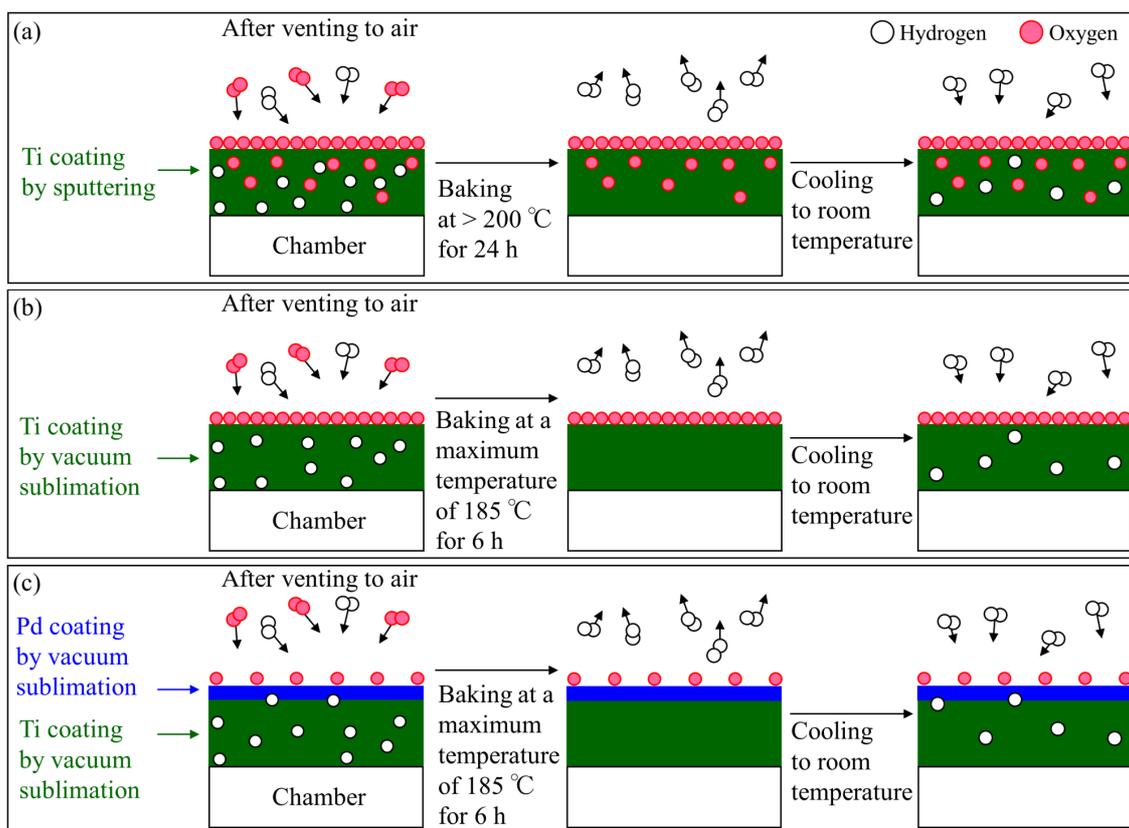


図 4-9 実験結果及び考察から提案した活性化と排気のマカニズムの模式図。

真空蒸着法による無酸素 Ti 薄膜の場合、水素の拡散のための活性化エネルギーが、活性化温度を決定していると考えられる。室温でベントを行った後、Ti 表面は主に  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{O}_2$  によって酸化されている。650 K 未満では酸化層は除去されないため<sup>[101]</sup>、最高温度 185°C のベーキングを行っても薄い酸化層で覆われていると考えられる。以上の考察から推測した理想的な無酸素 Ti 薄膜の活性化と排気のマカニズムの模式図を図 4-9b に示した。

室温において Pd 表面には  $\text{H}_2\text{O}$  は吸着しないので<sup>[106]</sup>、Pd 薄膜中の酸素含有量はほとんどないと考えられる。無酸素 Pd/Ti 薄膜の場合も、水素の拡散のための活性化エネルギーが、活性化温度を決定していると考えられる。過去の研究<sup>[102]</sup>によると、室温では Pd 表面に 1/4 単分子層の酸素原子が吸着する。以上の考察から推測した理想的な無酸素 Pd/Ti 薄膜の活性化と排気のマカニズムの模式図を図 4-9c に示した。

Ti コートしたチェンバーでは、何もコートしていないチェンバーよりもベーキング前の圧力が 1 桁程度高く(図 4-4 参照)、Pd/Ti コートしたチェンバーの場合では 1 桁半程度高い(図 4-6 参照)。これらの結果は、ベーキング前の Ti または Pd/Ti 薄膜から水素が脱離し、ガス放出速度が増えたためであると思われる。

## 4.5 結論

真空蒸着法を用いて高純度の Ti と Pd を蒸着する新しい NEG コーティングを開発した。チェンバーの内壁に  $6.5 \times 10^{-6}$  Pa の圧力下で Ti 薄膜を 1  $\mu\text{m}$  成膜した。また、Ti コートしたチェンバーをいったん大気圧に戻したのち、 $2.4 \times 10^{-4}$  Pa の圧力下で Pd 薄膜を 10 nm 成膜した。Ti コートしたチェンバー、Pd/Ti コートしたチェンバーは最高温度 185°C、6 時間ベーキングで活性化した。Ti、Pd/Ti コートしたチェンバーは、ベーキング後の圧力の低下が何もコートしていないチェンバーより早かった。Ti コートしたチェンバーで 1 回目と 2 回目のベントー排気ーベーキングー冷却サイクルを行った場合、TMP とチェンバーの間のバタフライバルブを閉じた後の圧力はそれぞれ約  $2 \times 10^{-7}$  と  $1 \times 10^{-6}$  Pa まで低下した。Pd/Ti コートしたチェンバーでは 6 回のベントー排気ーベーキングー冷却サイクルを行ったが、いずれのサイクルにおいてもバルブを閉じた後の圧力は約  $1 \times 10^{-6}$  Pa まで低下した。これらの結果から、Ti、Pd/Ti コートしたチェンバーは最高温度 185°C、6 時間ベーキングで活性化し、NEG ポンプとして機能するということがわかった。Ti 薄膜の  $\text{H}_2$  に対する排気速度の値を粗く見積もった結果、1 回目のサイクル後は  $67 \text{ L s}^{-1}$ 、2 回目のサイクル後は  $13 \text{ L s}^{-1}$  であった。Pd/Ti 薄膜の場合では、1–6 回目のサイクルを通して  $21\text{--}9 \text{ L s}^{-1}$  の範囲であった。Pd/Ti 薄膜は加熱ーベントサイクルの繰り返しに対して耐久性があるということがわかった。Pd と Ti の界面の酸化層を除けば、排気速度は改善できると予想される。

活性化温度が 185°C と比較的低いのは、Ti および Pd/Ti 薄膜内の酸素の濃度が、0.5% 未満と小さいからであると思われる。それゆえに Ti および Pd/Ti 薄膜の水素の拡散と脱離が活性化温度を決定していると考えられる。水素が Pd の表面に吸着するエネルギーは  $-0.53 \text{ eV}$ 、Pd のバルクに吸着エネルギーは  $-0.1 \text{ eV}$  であり、Ti の表面に吸着するエネルギーは  $-0.92 \text{ eV}$ 、Ti のバルクに吸着するエネルギーは  $-0.47 \text{ eV}$  であるため<sup>[107]</sup>、活性化温度を下げるができたと考えている。Ti 薄膜と Pd 薄膜をより低い圧力下で超高真空を破らずに成膜することで、無酸素高純度な Pd/Ti 薄膜が成膜できると思われ、大気曝露することが多い真空システムへの応用が期待される<sup>[108]</sup>。

## 第5章 成形ベローズへの無酸素 Pd/Ti コーティング

### 5.1 研究背景と目的

第4章で行ったコーティングは、成膜中の圧力が  $10^{-6}$  Pa 台であったこと、Pd を成膜する前に真空容器を一度窒素ベントしたことから、高純度無酸素の Pd/Ti 薄膜ではなかった。本章では  $10^{-7}$  Pa 台で超高真空 (UHV) を破らずに Pd/Ti 薄膜を成膜して、その排気性能を検証した。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 実験装置

SUS316L 製 ICF70 成形ベローズへの無酸素 Pd/Ti コーティングは図 5-1 に示す実験装置で行った。実験装置は UHV チェンバー、圧空式 UHV ゲートバルブ (VAT, DN 100 10840-CE44), TMP (Edwards, STP301), B-A ゲージ (キヤノンアネルバ, NIG-2F) が設置されている。UHV チェンバーは SUS304L 製で、ICF203 ポート 4 個, ICF152 ポート 2 個, ICF70 ポート 17 個, ICF34 ポート 4 個, ベントポート 1 個から構成されており、内面は Pd/Ti コーティングされている<sup>[98]</sup>。ICF70 四方クロス管を UHV チェンバーに接続し、成形ベローズ, Pd/Ti 蒸着源, 膜厚計を設置した。Ti と Pd が蒸着されるのを防ぐために B-A ゲージは ICF70 エルボー管を介して UHV チェンバーに設置した。K 型熱電対を用いて成形ベローズの外面の温度を測定した。UHV チェンバーの外面にはシースヒーターが設置されており、最高温度  $185^{\circ}\text{C}$  でベーキングを行うことができる。

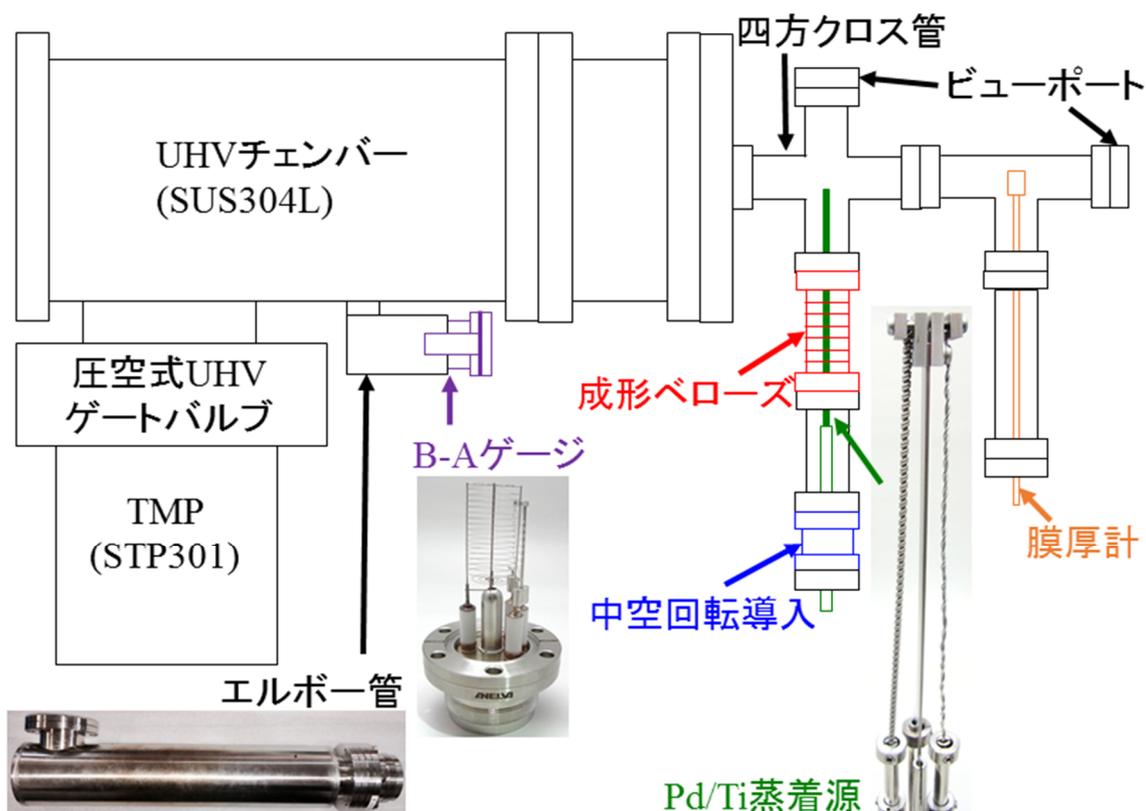


図 5-1 ICF203 成形ベローズへの無酸素 Pd/Ti コーティング装置図.

### 5.2.2 成膜手順

ICF70 成形ベローズへの無酸素 Pd/Ti コーティングは下記の手順で行った. UHV チェンバーを TMP で排気し, B-A ゲージを点灯して全圧測定を開始した. UHV チェンバーは最高温度 175°C でベーキングし, ベーキング中に Ti フィラメントを 19 A, 1.62 V で 8 時間, Pd フィラメントを 18 A, 1.42 V で 4 時間通電加熱して脱ガスした. 室温まで冷却した後の到達圧力は  $1.7 \times 10^{-7}$  Pa であった.  $6.9 \times 10^{-6}$ – $2.4 \times 10^{-7}$  Pa の圧力で Ti フィラメントを 44.5 A, 5.6 V (249 W) で 2 時間 20 分通電加熱し厚さ約 1  $\mu\text{m}$  の Ti 薄膜を成膜した. その後, 中空回転導入を 180°回転させ,  $(5.8\text{--}1.5) \times 10^{-7}$  Pa の圧力で同様に Ti フィラメントを通電加熱し Ti 薄膜を成膜した. 次に  $1.4 \times 10^{-7}$  Pa の圧力で Pd フィラメントを 23 A, 2.0 V (46 W) で 1430 秒通電加熱した. Ti と Pd の成膜レートはあらかじめ膜厚計で測定し, それぞれ 0.12, 0.035  $\text{nm s}^{-1}$  であった. これらの成膜を行う際はベローズ周辺のアلمホイルとヒーターを取り外し, 冷却ファンで冷却した. ベーキング中と成膜中の UHV チェンバー内の全圧とベローズの温度を図 5-2 と図 5-3 に示した. また, 無酸素 Pd/Ti コーティング前後の成形ベローズの写真を図 5-4 に示した.

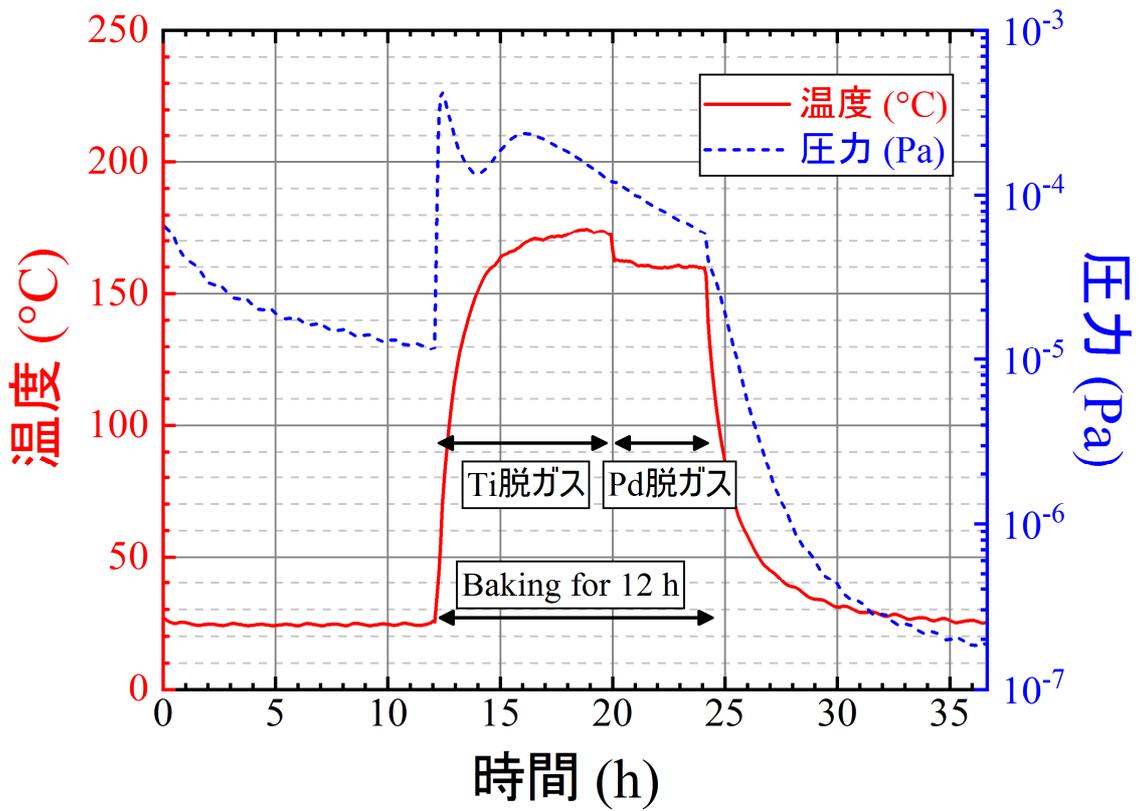


図 5-2 ベーキング中の UHV チェンバー内の全圧とペローズの温度.

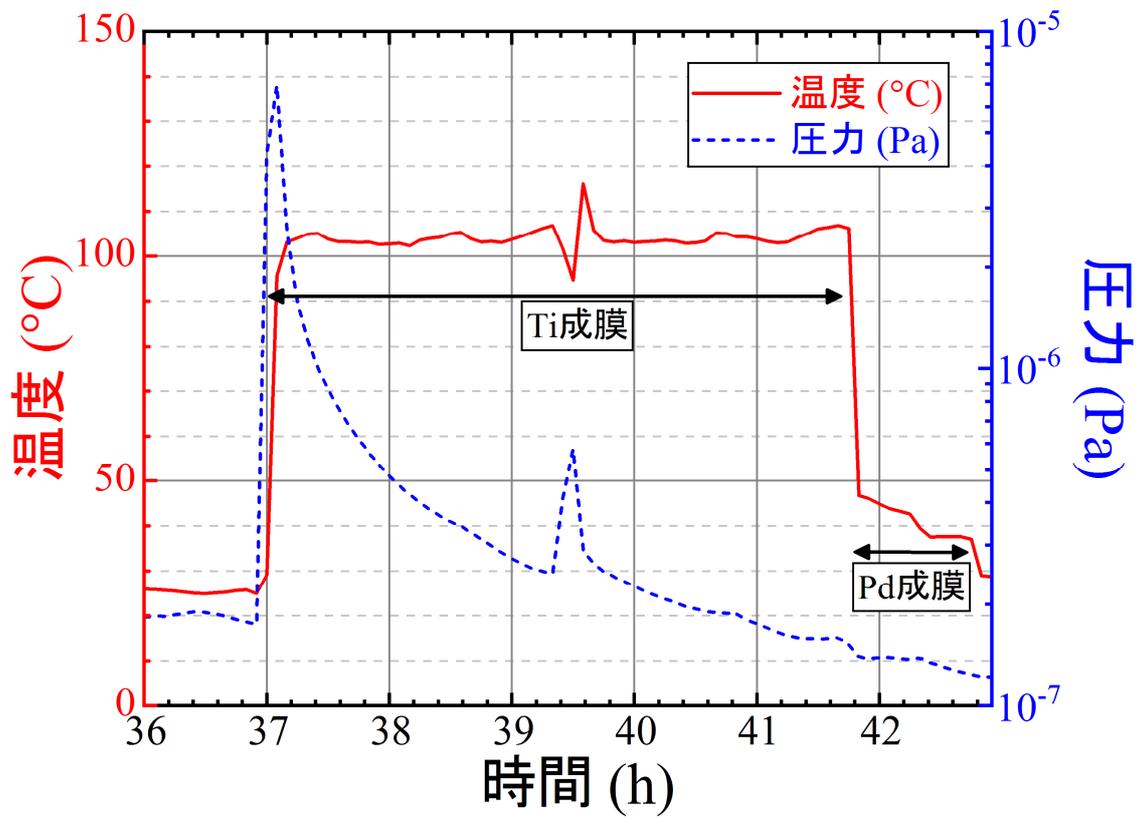


図 5-3 成膜中の UHV チェンバー内の全圧とベローズの温度.



図 5-4 無酸素 Pd/Ti コーティング前と後の成形ベローズの写真. 左側はコーティング前, 右側はコーティング後である.

### 5.2.3 排気性能の測定

無酸素 Pd/Ti コーティングした成形ベローズの排気性能を図 5-5 に示した装置を用いて測定した。UHV チェンバーに TMP (Edwards, STP451), 手動式 UHV ゲートバルブ, B-A ゲージを設置した。オールメタルバルブ (VAT, 54132-GE2) を ICF70 ポートに設置し, そこへ無酸素 Pd/Ti コーティングした成形ベローズ, 0.2%-BeCu 合金製ニップル, B-A ゲージを接続した。0.2%-BeCu 合金製ニップルはステンレス製のニップルよりもガス放出が少ないため使用した。ベローズの外面に K 型熱電対を設置して温度を測定した。

無酸素 Pd/Ti コーティングした成形ベローズの排気性能は, 排気後は真空を破らずに以下の手順で測定した。TMP を用いて 1 時間排気を行った後に B-A ゲージを点灯し, 圧力測定を開始した。B-A ゲージを点灯してから 1 時間後に UHV チェンバーとベローズを最高温度 133°C で 12 時間ベーキングを行った。ベーキング終了後, 冷却ファンを用いてベローズを室温まで冷却し, ベーキング終了時点から 13 時間後にオールメタルバルブを閉じてベローズを封じ切りにした。10 時間以上圧力を測定した後にオールメタルバルブを開け, 最高温度 176°C で 3.5 時間追加ベーキングを行い, ベーキング終了後 13 時間後にオールメタルバルブを再び閉めた。同様に 10 時間以上圧力を測定した後にオールメタルバルブを開け, 最後に最高温度 200°C で 3.5 時間追加ベーキングを行い, ベーキング終了後 18.5 時間後にオールメタルバルブを再び閉めた。また, UHV チェンバーとベローズをベントし大気に曝した後, 上記と同じ測定をもう一度行った。

比較として何もコートしていないベローズを同様の手順で排気後, 最高温度 150°C で 12 時間ベーキングを行った。ベーキング終了後 12 時間後にオールメタルバルブを閉じ, 圧力と温度を測定した。

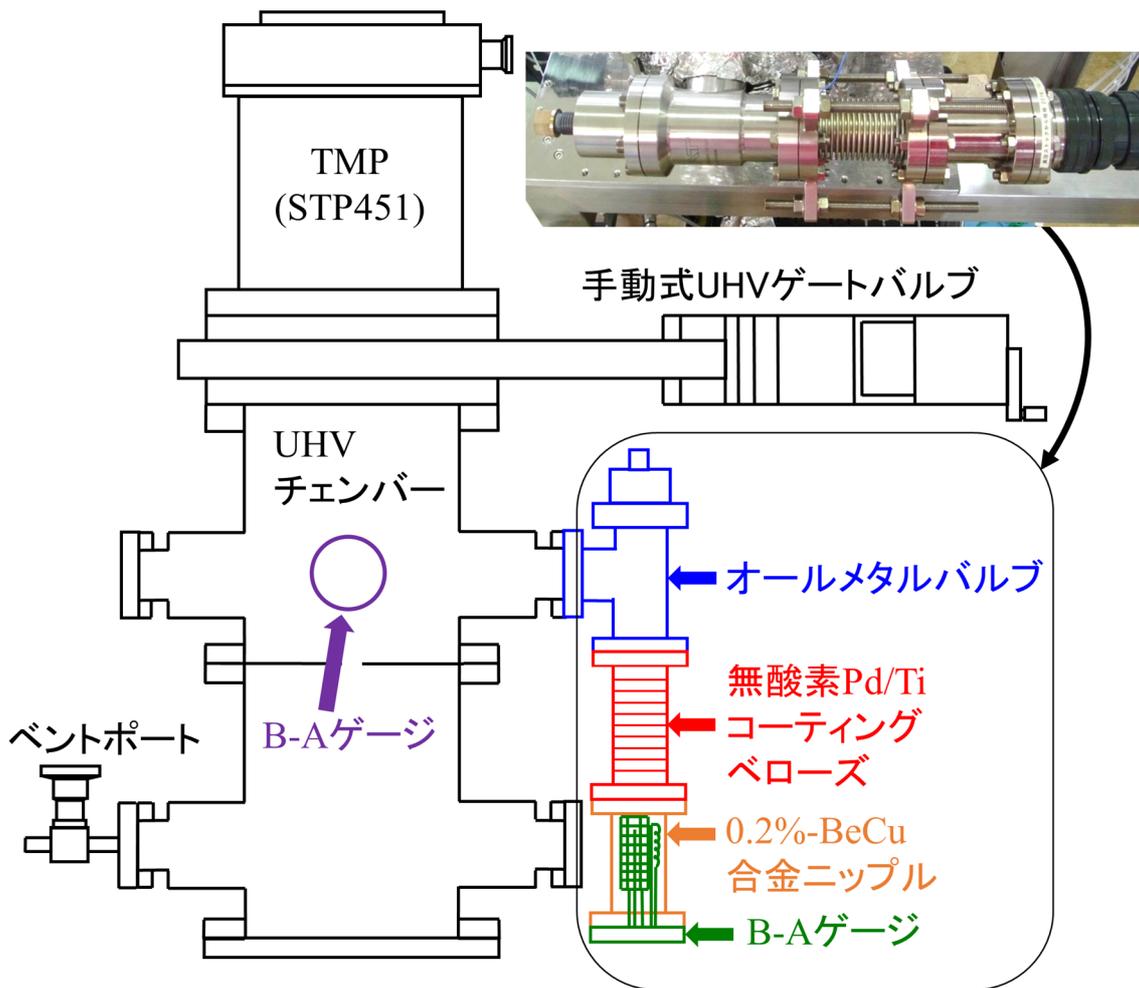


図 5-5 無酸素 Pd/Ti コーティングした成形ベローズの排気性能測定装置.

### 5.3 結果

図 5-6 は無酸素 Pd/Ti コーティングした成形ベローズを最高温度 133°C で 12 時間ベーキングを行ったときの温度と圧力の結果である。オールメタルバルブを閉じた後、ベローズ内の圧力は 16 時間以上約  $4.6 \times 10^{-6}$  Pa を維持した。図 5-7 はベローズを最高温度 176°C で 3.5 時間追加ベーキングを行ったときの温度と圧力の結果である。オールメタルバルブを閉じた後、ベローズ内の圧力は約  $1.7 \times 10^{-7}$  Pa を維持した。図 5-8 はベローズを最高温度 200°C で 3.5 時間追加ベーキングを行ったときの温度と圧力の結果である。オールメタルバルブを閉じた後、ベローズ内の圧力は約  $6.1 \times 10^{-8}$  Pa を維持した。図 5-9 は何もコートしていないベローズを最高温度 150°C で 12 時間ベーキングを行ったときの温度と圧力の結果である。オールメタルバルブを閉じた後、ベローズ内の圧力は 50 分以内に  $4.2 \times 10^{-2}$  Pa まで上昇した。

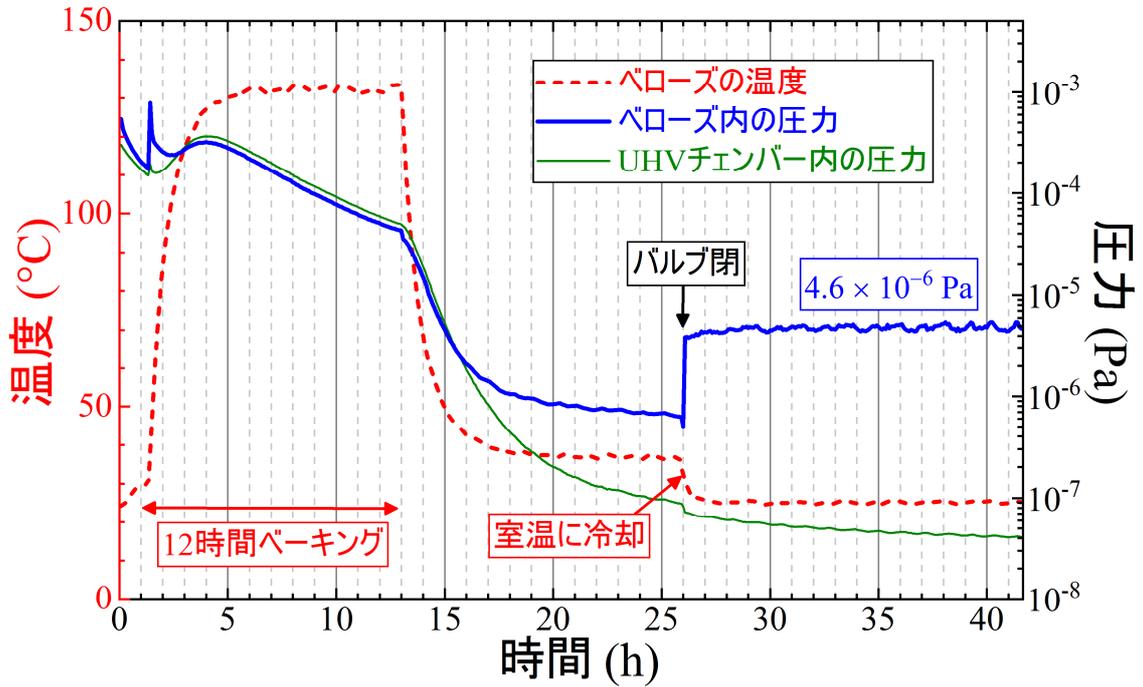


図 5-6 無酸素 Pd/Ti コーティングしたベローズと UHV チェンバーの圧力曲線. 最高温度 133°C で 12 時間ベーキングしたのちにバルブを閉じて封じ切りにした.

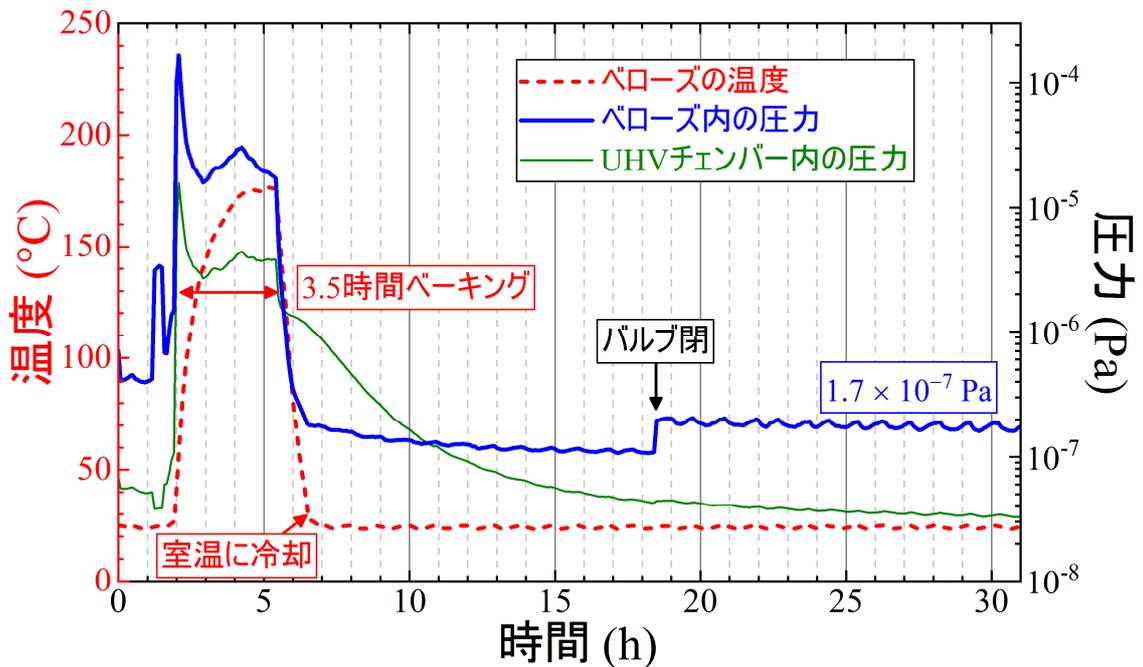


図 5-7 無酸素 Pd/Ti コーティングしたベローズと UHV チェンバーの圧力曲線. 最高温度 176°C で 3.5 時間追加ベーキングしたのちにバルブを閉じて封じ切りにした.

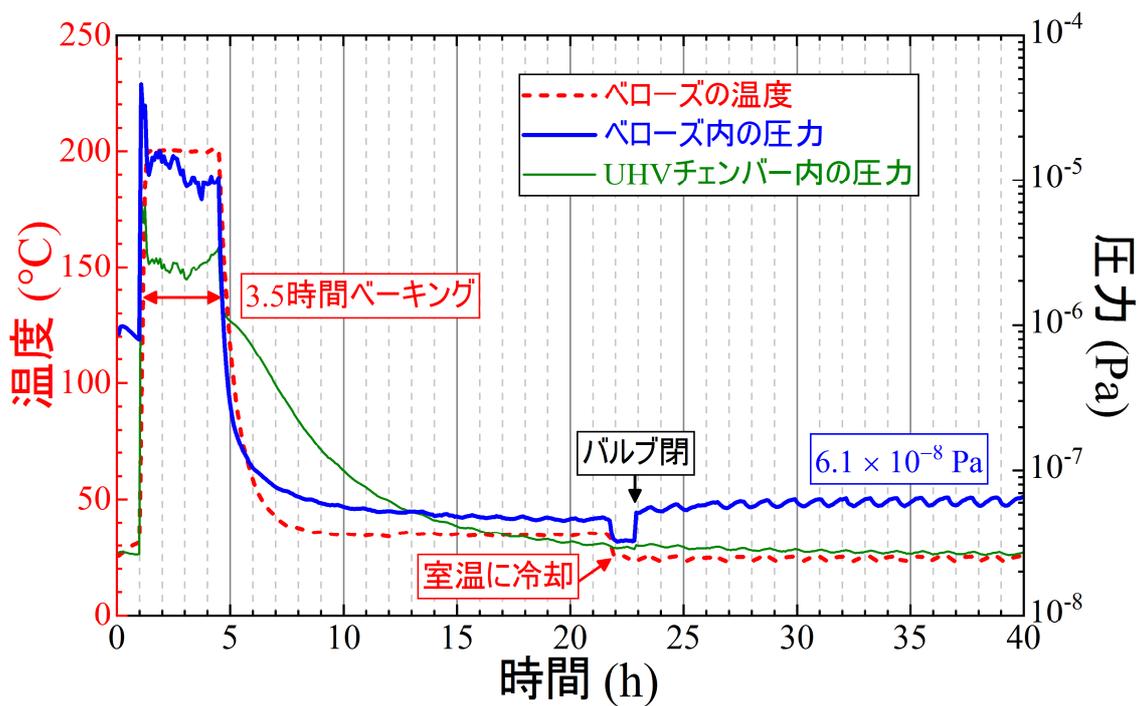


図 5-8 無酸素 Pd/Ti コーティングしたベローズと UHV チェンバーの圧力曲線. 最高温度 200°C で 3.5 時間追加ベーキングしたのちにバルブを閉じて封じ切りにした.

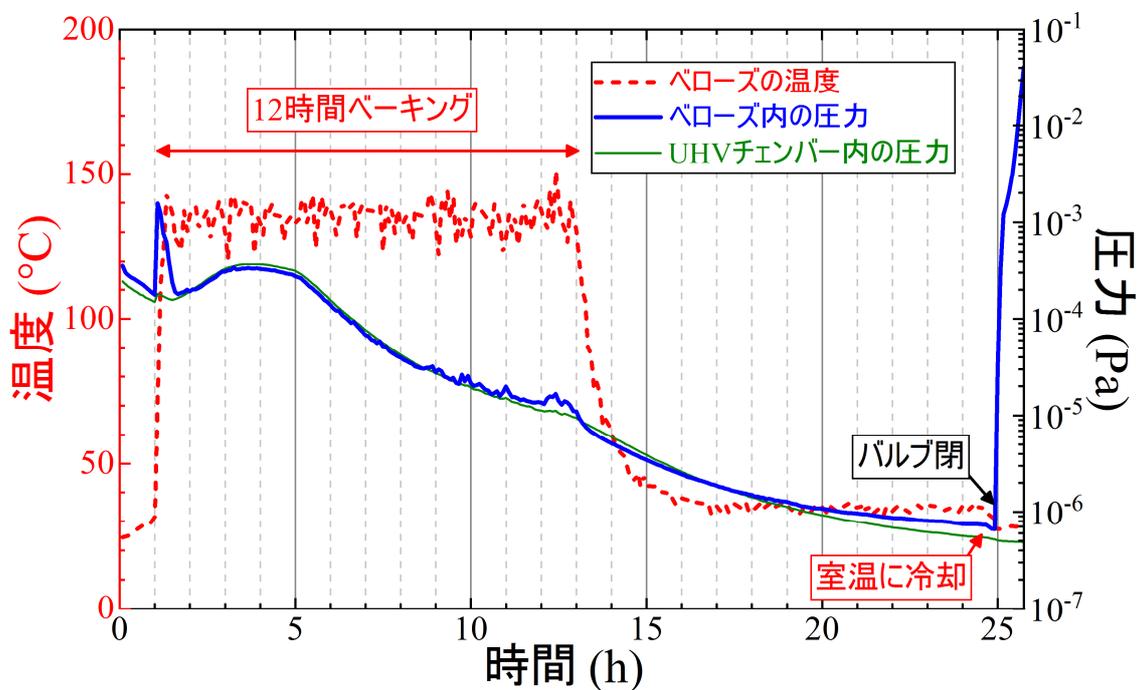


図 5-9 何もコートしていないベローズと UHV チェンバーの圧力曲線. 最高温度 150°C で 12 時間ベーキングしたのちにバルブを閉じて封じ切りにした.

図 5-10 は何もコートしていないベローズと無酸素 Pd/Ti コーティングしたベローズ内の、オールメタルバルブを閉じる前後の圧力をまとめたものである。これらの結果は以下のことを示している。

1. 何もコートしていないベローズは最高温度 150°C で 12 時間ベーキングを行っても NEG として機能しない,
2. 無酸素 Pd/Ti コーティングしたベローズは最高温度 133°C で 12 時間ベーキングを行うと NEG として機能する,
3. 無酸素 Pd/Ti コーティングしたベローズは大気に曝した後も NEG として機能する。

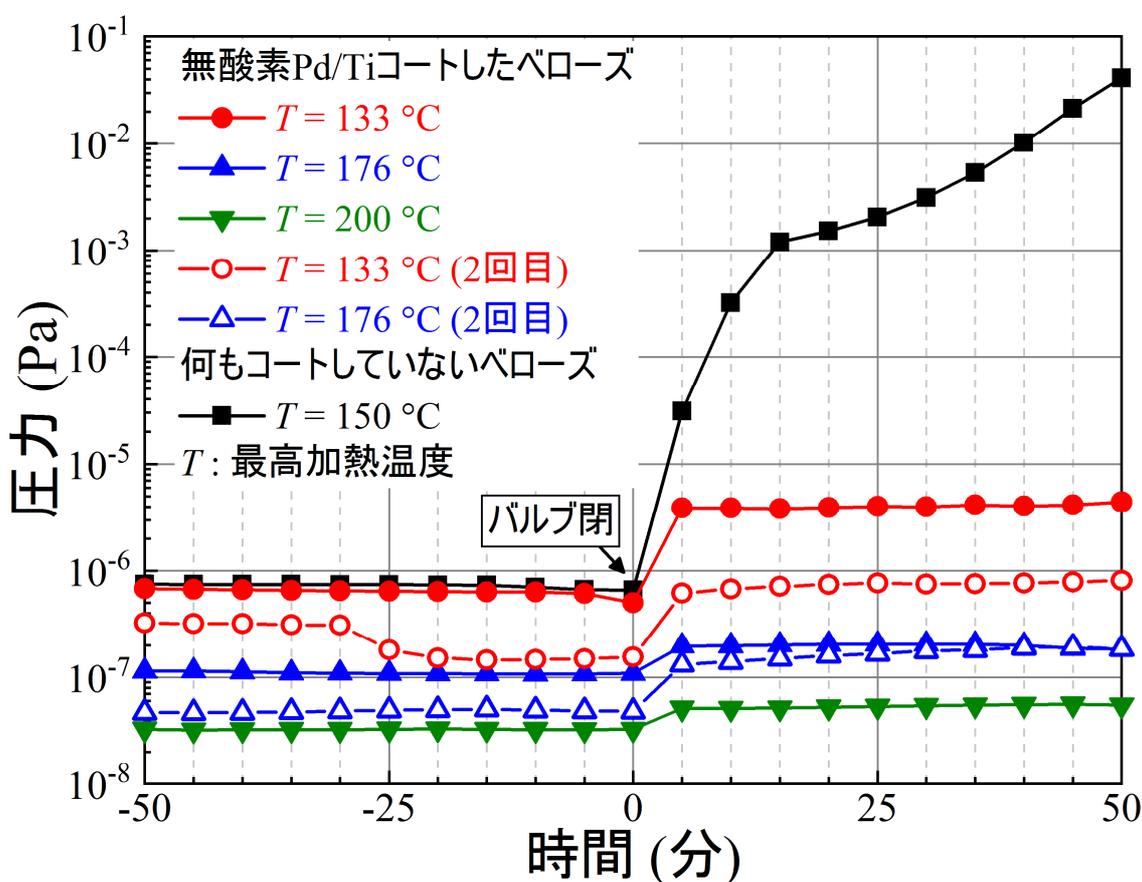


図 5-10 オールメタルバルブを閉じる前後の何もコートしていないベローズと無酸素 Pd/Ti コーティングしたベローズ内の圧力曲線のまとめ。

## 5.4 考察

無酸素 Pd/Ti コーティングした成形ベローズの  $H_2$  に対する排気速度 (S) を下記の式から見積もった。

$$P = \frac{Q_T}{S} \quad (5-1)$$

ここで  $P$  は  $H_2$  の分圧,  $Q_T$  はオールメタルバルブ, 0.2%-BeCu 合金製ニップル, B-A ゲージからの全ガス放出速度であり, コーティング後のベローズからはガス放出がないと仮定した.  $150^\circ\text{C}$  で 20 時間ベーキングを行った SUS316L からの  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  のガス放出速度はそれぞれ 17, 0.74, 0.37,  $0.17 \times 10^{-10} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$  であるため<sup>[102]</sup>, ベーキング後のガス放出と残留気体は  $H_2$  が支配的であると仮定した. B-A ゲージのマニュアルによると  $H_2$  に対する相対感度係数は 0.44 なので, 全圧は  $H_2$  の分圧に換算した.  $Q_T$  を求めるために成形ベローズを外して, オールメタルバルブ, 0.2%-BeCu 合金製ニップル, B-A ゲージからなる部分を, オールメタルバルブを閉じて TMP から切り離して圧力を測定した.  $Q_T$  は以下の式で表される.

$$P(t) = P(0) + \frac{Q_T}{V}t \quad (5-2)$$

ここで  $t$  はバルブを閉じる直前を 0 としたときの時間,  $V$  はバルブ, ニップル, ゲージからなる部分の容積である.  $V$  はおよそ  $1.31 \times 10^{-4} \text{ m}^3$  であった. 図 5-11 はバルブ, ニップル, ゲージからなる部分のバルブを閉めた後の圧力上昇を示したグラフであり, この傾きから  $Q_T/V$  の値を求めた. 最高温度  $133^\circ\text{C}$ ,  $176^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  でベーキングを行った後の  $Q_T$  の値はそれぞれ  $2.9 \times 10^{-10}$ ,  $9.0 \times 10^{-11}$ ,  $3.2 \times 10^{-11} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$  であった.

この結果から  $S$  の値はそれぞれ 0.028, 0.23,  $0.23 \text{ L s}^{-1}$  と求められた. ベローズを大気に曝し, 2 回目の  $133^\circ\text{C}$ ,  $176^\circ\text{C}$  ベーキング後の  $S$  の値を求めると  $0.12 \text{ L s}^{-1}$ ,  $0.24 \text{ L s}^{-1}$  であった. このことは 1 回目の  $176^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  のベーキングによって  $133^\circ\text{C}$  の場合よりも活性化し, 排気速度が増加したことを示唆している.

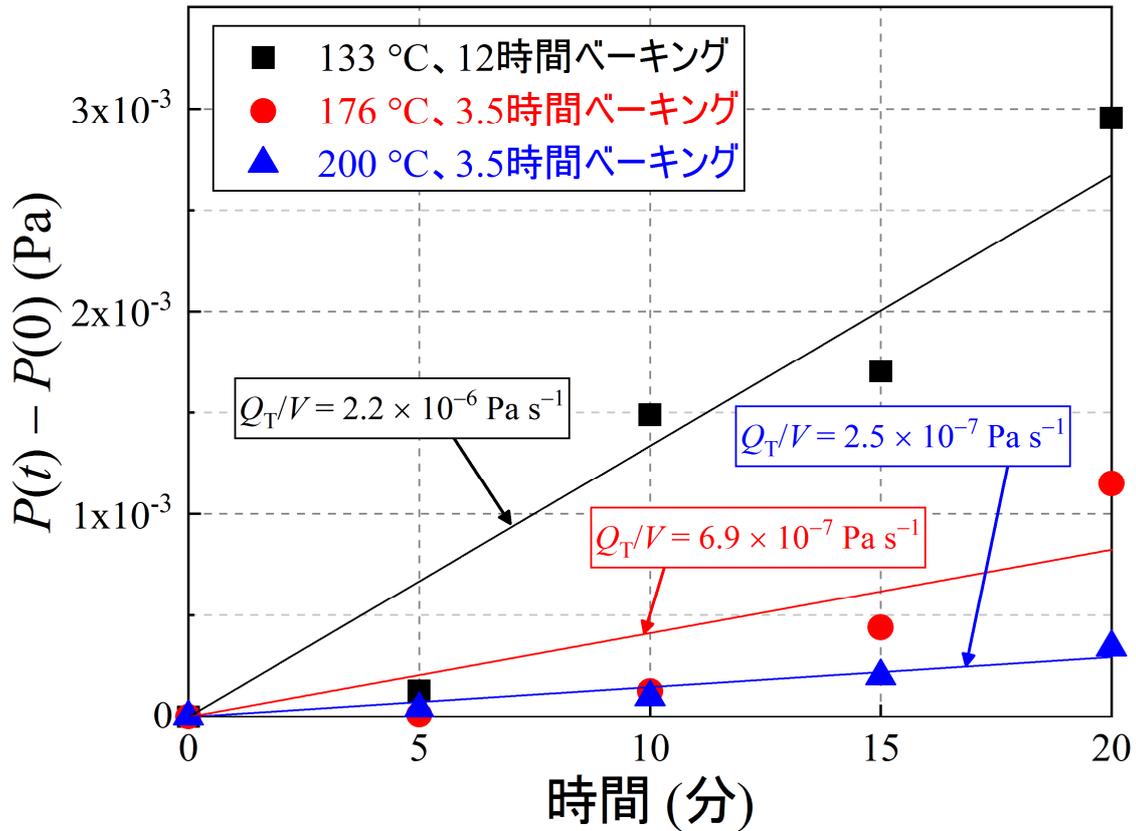


図 5-11 バルブ、ニップル、ゲージからなる部分のバルブを閉めた後の圧力。

排気速度の結果は図 5-12 にまとめた。2 回目の 133°Cベーキング後は 1 回目よりも排気速度が向上し、2 回目の 176°Cベーキング後は 1 回目と同じ排気速度であった。この結果は無酸素 Pd/Ti コーティングした成形ペローズを 1 回大気に曝しても排気速度は低下しないことを示している。Pd 薄膜が Ti 薄膜の酸化を防いだためであると考えられる。UHV では Ti は主に H<sub>2</sub>O によって酸化されると考えられるため、Ti 薄膜中の O の濃度 ( $c_0$ ) は以下の式で与えられる。

$$c_0 \approx \frac{\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \times s_{\text{H}_2\text{O}}}{\Gamma_{\text{Ti}}} \quad (5-3)$$

ここで  $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  は H<sub>2</sub>O の入射頻度、 $s_{\text{H}_2\text{O}}$  は Ti 表面の H<sub>2</sub>O の初期付着確率、 $\Gamma_{\text{Ti}}$  は Ti の入射頻度である。Ti の蒸着レートは 0.12 nm s<sup>-1</sup> であるため、 $\Gamma_{\text{Ti}}$  は  $6.8 \times 10^{18}$  atoms s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> である。 $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  は  $6.8 \times 10^{18}$  atoms s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>[98]、 $s_{\text{H}_2\text{O}}$  は 0.5 であるから[103]、 $c_0$  は 0.05% 未満である。

Benvenuti らが報告した DC マグネトロンスパッタリングによる Ti コーティングの活性化条件は 200°C で 24 時間ベーキングである[12]。また、我々が報告した Ti コーティング、Pd/Ti コーティングは最高温度 185°C で 6 時間ベーキングを行うと活性化した[98]。この活性化条件の違いは Ti 薄膜中の酸素の濃度を 0.5% 未満と低い値に抑えたためだと考えられる。しかし、Ti を成膜後、一度 UHV を破ってから Pd 薄膜を成膜したため Ti と Pd の界面は無酸素ではなかった。

本無酸素 Pd/Ti コーティングでは Ti と Pd の成膜は  $6.5 \times 10^{-7}$  Pa 未満を保ち UHV を破らずに行ったため、Ti と Pd の界面も含めて Pd/Ti 薄膜中の酸素の濃度は 0.05% 未満である。酸素がほとんど含まれていないとき水素の拡散と脱離で活性化するため、133°C という低い活性化温度を実現できたと思われる。

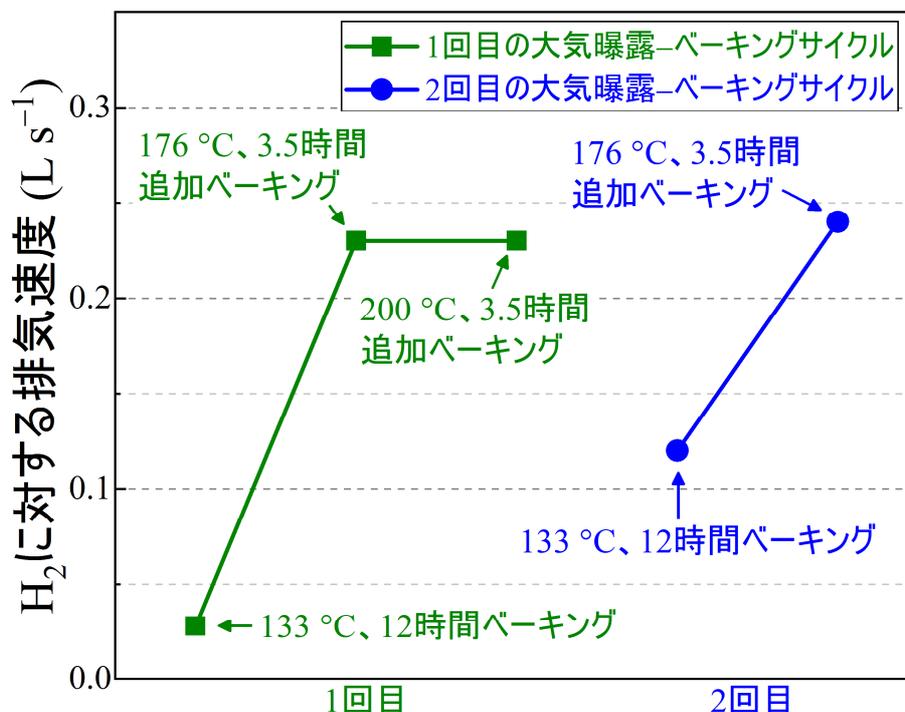


図 5-12 無酸素 Pd/Ti コーティングした成形ベローズの H<sub>2</sub> に対する排気速度のまとめ。

## 5.5 結論

133°C という低い温度で活性化する新しい NEG コーティング (無酸素 Pd/Ti コーティング) を開発した。SS316L 製成形ベローズの内面に Ti 薄膜を 1.3 μm 真空蒸着法で成膜したのち、UHV を破らずに Pd 薄膜を 50 nm 成膜した。Ti 成膜中の圧力は  $6.9 \times 10^{-6}$ – $1.5 \times 10^{-7}$  Pa で、Pd 成膜中の圧力は  $1.5 \times 10^{-7}$  Pa であった。これにより Pd/Ti 薄膜中の酸素の濃度は 0.05% 未満であると見積もった。無酸素 Pd/Ti コーティングした成形ベローズを排気し、133°C で 12 時間、175°C で 3.5 時間、200°C で 3.5 時間この順にベーキングした。各ベーキング後にオールメタルバルブを閉じてベローズを封じ切りにすると、それぞれ  $4.6 \times 10^{-6}$ 、 $1.7 \times 10^{-7}$ 、 $6.1 \times 10^{-8}$  Pa の圧力を維持した。このときのベローズの H<sub>2</sub> に対する排気速度はそれぞれ 0.028、0.23、0.23 L s<sup>-1</sup> と見積もった。また、ベローズを一度大気に曝しても排気速度は低下しなかった。これら結果は Pd 薄膜が Ti 薄膜の酸化を防いだためであると考えられる。

## 第6章 無酸素 Pd/Ti コーティングを用いた NEG ポンプの開発

### 6.1 研究背景と目的

これまでは真空容器あるいは真空機器の内壁に無酸素 Pd/Ti コーティングを行ってその排気性能を検証した。本章では無酸素 Pd/Ti コーティングの更なる応用性を探るために、真空機器としての NEG ポンプの開発を試みた。ICF203 の真空容器に無酸素 Pd/Ti コーティングを行い、ICF203 マウント NEG ポンプを開発した。無酸素 Pd/Ti コーティングは単位面積当たりの  $H_2$  に対する排気速度が小さいという欠点があったが、これを補うため仕切り板を設置した真空容器を用いた。

### 6.2 実験方法

図 6-1 に示した真空容器のすべての内壁に無酸素 Pd/Ti コーティングを行った。この真空容器は ICF203 フランジ、ニップル、底板、厚さ 0.2 mm の 9 枚の仕切り板、厚さ 0.2 mm の支持板から構成されている。部品はすべて SUS316L 製である。ベーキング用にマイクロシースヒーターを容器の外面に設置した。NEG ポンプの排気速度はその表面積に大きく依存するため、コーティングされる面積が多くなるように工夫を施した。この真空容器を図 6-2a に示すように無酸素 Pd/Ti コーティング用の装置の ICF203 ポートに設置した。仕切り板の両面が成膜されるように、仕切り板は Ti と Pd フィラメントに対して垂直になるように設置した。この装置は ICF203 六方クロス管、中空回転導入、Pd/Ti 蒸着源、4 つの ICF70 ポートが付き ICF203 ニップル、B-A ゲージ、TMP、架台から構成されている。Pd/Ti 蒸着源は図 6-2b に示すように Ti フィラメント(キャノンアネルバ, 956-0010), Pd フィラメント(直径 1 mm), 仕切り板, 4 ピン電流導入端子(キャノンアネルバ, 954-7260)から構成されている。

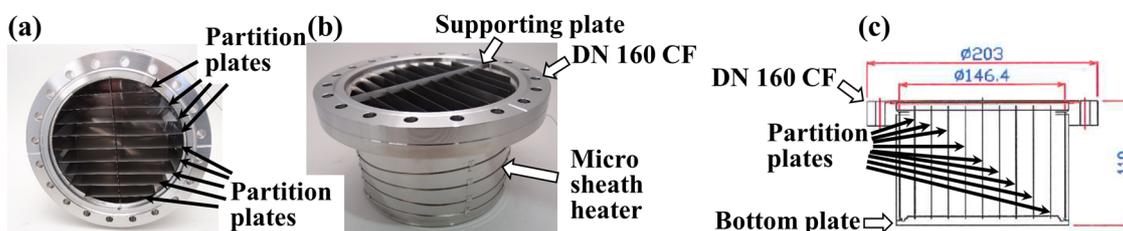


図 6-1 無酸素 Pd/Ti コーティングを行う真空容器の (a) 上面, (b) 俯瞰の写真と (c) 断面図. 15 mm 間隔で仕切り板をスポット溶接で設置した。

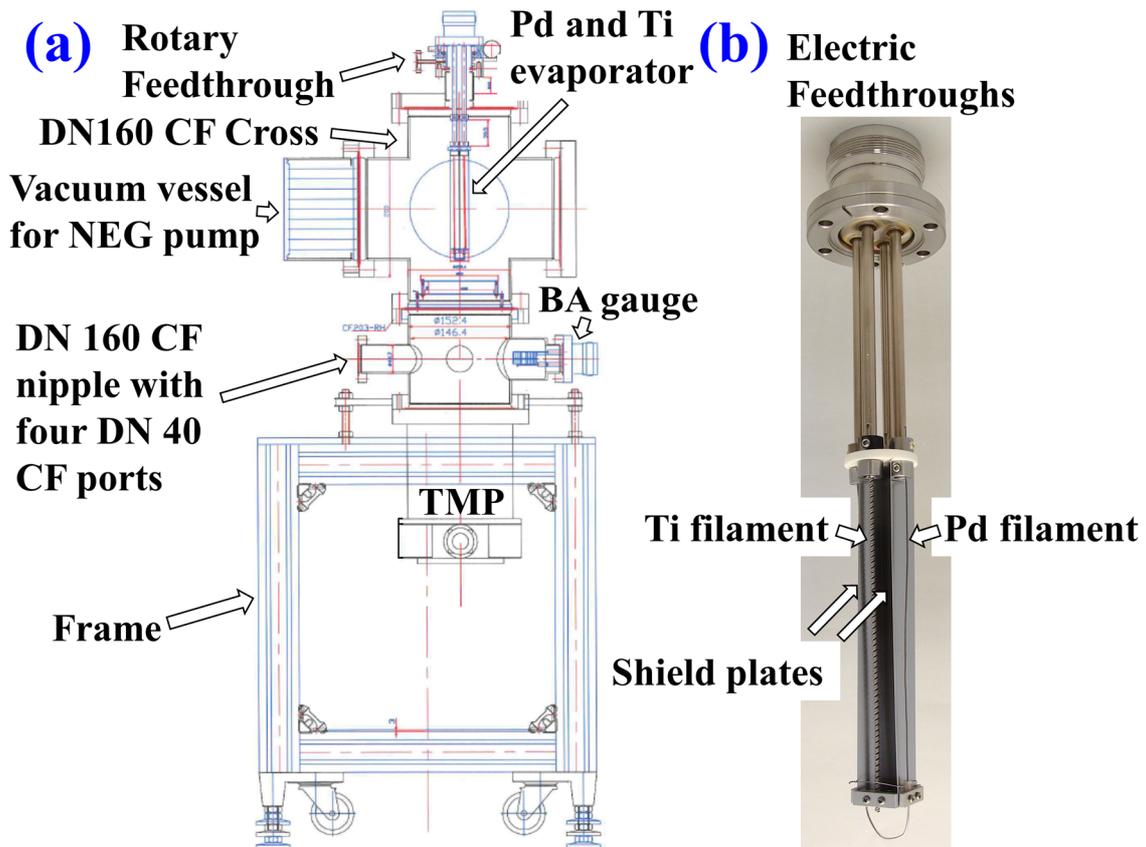


図 6-2 (a) 無酸素 Pd/Ti コーティング用の装置の図面と(b) Pd/Ti 蒸着源。

真空容器への無酸素 Pd/Ti コーティングは下記の手順で行った。コーティング用の装置 (UHV チェンバー) と真空容器を真空排気して  $150^{\circ}\text{C}$ 、12 時間ベーキングした。ベーキング中は脱ガスのために Ti フィラメントを 20 A で 1 時間通電加熱し、Pd フィラメントを 12 A で 1 時間通電加熱した。ベーキングを終了して室温に冷却したときの UHV チェンバーの到達圧力は  $3.1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  であった。Ti フィラメントを 47 A で 24 時間昇華させ、Pd を 17 A で 1 時間 55 分昇華させた。両者の昇華終了直前の圧力はそれぞれ  $2.4 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  と  $1.1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  であった。Ti と Pd の成膜レートはあらかじめ膜厚計を用いて測定した。測定した成膜レートを用いて Ti 薄膜と Pd 薄膜の膜厚はそれぞれ  $0.6 \mu\text{m}$  と  $1.5 \text{ nm}$  と見積もった。ただし、膜厚は蒸着源からの距離に依存するのでこの値は平均値である。無酸素 Pd/Ti コーティングは  $\text{H}_2$  に対する排気速度が小さいという欠点がある。無酸素 Pd/Ti コーティングした成形ペローズの  $133^{\circ}\text{C}$ 、12 時間ベーキング後の  $\text{H}_2$  に対する排気速度は  $0.028 \text{ L s}^{-1}$  であった (第 5 章 参照)。ペローズの内径と長さはそれぞれ 30.2 mm と 72–88 mm であるから、単位面積当たりの排気速度はおおよそ  $5 \times 10^{-4} \text{ L s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  である。本章の NEG ポンプはこの欠点を補うために仕切り板を設置した。真空容器に入射した  $\text{H}_2$  は余弦則に従って仕切り板間を何回も吸着と脱離を繰り返し、最終的に無酸素 Pd/Ti 薄膜に吸蔵される。NEG ポンプの  $\text{H}_2$  に対する排気速度は  $\text{H}_2$  が NEG 表面に衝突する回数に比例するため、排気速度の向上が期待できる。また、比較として Ti のみを成膜

した NEG ポンプも作製した。

NEG ポンプの  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  に対する排気速度は図 6-3 に示す装置を用いてオリフィス法<sup>[109]</sup>で行った。B-A ゲージ,  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  導入用のバリアブルリークバルブが設置されたチェンバーA, NEG ポンプ用の B-A ゲージが設置されたチェンバーB, それらの間に設置されたオリフィス ( $\phi 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ) からなる UHV チェンバーで構成され, チェンバーB に排気速度を測定したい NEG ポンプを設置した。チェンバーA の B-A ゲージの感度はあらかじめキヤノンアネルバによって較正され, チェンバーB の B-A ゲージの感度はこれを用いて相対感度を較正した。チェンバーA には手動 UHV ゲートバルブを介して TMP が設置されている。真空排気を開始してチェンバーA とチェンバーB を  $150^\circ\text{C}$ , 24 時間ベーキングを行った。ただし, NEG ポンプは冷却ファンで室温を保った。その後, NEG ポンプも含めて全体を  $150^\circ\text{C}$ , 12 時間ベーキングし, 12 時間以上放置して室温に冷却した。チェンバーA とチェンバーB の到達圧力はそれぞれ  $2.3 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  と  $2.5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  であった。排気速度を測定後, 無酸素 Pd/Ti コート NEG ポンプは 12 時間以上大気に曝し, 再び排気速度を同様の手順で測定した。大気曝露から排気速度測定までを 1 回のサイクルとした。1 から 4 回目のサイクルでは  $\text{H}_2$  に対する排気速度を測定し, 6 から 8 回目のサイクルでは  $\text{CO}$  に対する排気速度を測定した。9 回目のサイクルでは  $\text{O}_2$  ベーキングを行って  $\text{H}_2$  に対する排気速度を, 11 回目のサイクルでは  $\text{O}_2$  ベーキングを行って  $\text{CO}$  に対する排気速度を測定した。ただし, 5 回目, 10 回目のサイクルは装置トラブルにより排気速度を測定しなかった。Ti コート NEG ポンプは成膜後 30 分以内に排気速度測定装置に設置し, 真空排気を開始してチェンバーA とチェンバーB を  $150^\circ\text{C}$ , 24 時間ベーキングを行った。その後, チェンバーA とチェンバーB を  $150^\circ\text{C}$ , Ti コート NEG ポンプを最高温度  $470^\circ\text{C}$  で 12 時間ベーキングを行い, 12 時間以上放置して室温に冷却後,  $\text{H}_2$  に対する排気速度を測定した。 $\text{H}_2$  に対する排気速度を測定後, 大気に曝さず同様にチェンバーA とチェンバーB を  $150^\circ\text{C}$ , Ti コート NEG ポンプを最高温度  $470^\circ\text{C}$  で 12 時間ベーキングを行い, 室温に冷却後  $\text{CO}$  に対する排気速度を測定した。ここまでの行程を 1 回のサイクルとした。その後, Ti コート NEG ポンプを 12 時間以上大気に曝し, 同様にして  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  に対する 2 回目の排気速度を測定した。

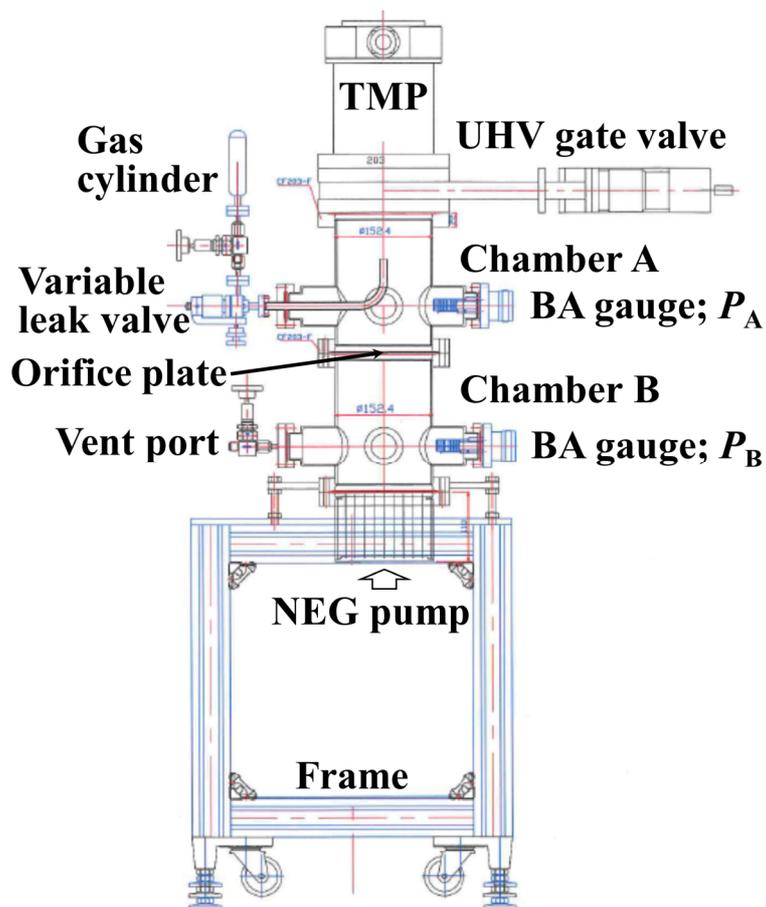


図 6-3 NEG ポンプの H<sub>2</sub> と CO に対する排気速度測定のための装置の図面. チェンバーA, チェンバーB, オリフィス(φ10 mm × 0.5 mm)から構成されている.

オリフィス法では真空ポンプの排気速度は式(2-17)で与えられる<sup>[109]</sup>. ここで,  $P_A$  と  $P_B$  はそれぞれ気体導入時のチェンバーA とチェンバーB の圧力,  $P_{A0}$  と  $P_{B0}$  はそれぞれ気体導入前のチェンバーA とチェンバーB の到達圧力,  $C$  はオリフィスのコンダクタンスである. 26°Cにおける H<sub>2</sub> と CO のコンダクタンスはそれぞれ 33.27 L s<sup>-1</sup> と 8.89 L s<sup>-1</sup> と見積もった<sup>[61]</sup>. また, 時刻  $t$  における排気量  $Q(t)$  は, 式(2-18)で与えられる<sup>[113]</sup>.

Ti 薄膜の活性化のメカニズムを検証するために, Ti (1.3 μm)/SUS304L 板 (8 mm × 8 mm × 1 mm) 試料を作製し, 大気に曝したのちに XPS 測定した. 試料は 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 550°C でそれぞれ 5 分間加熱し, 室温に冷却してから XPS 測定した. 試料の加熱は電子衝撃加熱で行い, 加熱温度はマニピュレータの熱電対で測定した.  $h\nu = 700$  eV, p 偏光の放射光を用いた. 試料表面の法線から 65° の角度で放射光を入射し, 直出射の光電子を検出した. 光電子の運動エネルギーは静電半球型分析器, SES200 (Gammadata Scientia) で分析した. 結合エネルギーは Fermi 準位を基準とした.

### 6.3 実験結果

図 6-4 は 150°C, 12 時間ベーキング後の無酸素 Pd/Ti コーティング NEG ポンプの排気量に対する H<sub>2</sub> と CO に対する排気速度の測定結果である. 1 から 4 回目の大気導入-活性化サイクル後の H<sub>2</sub> に対する排気速度は, 排気量 0.01–10 Pa L の範囲でそれぞれ 500–320, 370–260, 400–300, 310–170 L s<sup>-1</sup> であった. 6 から 8 回目の大気導入-活性化サイクル後の CO に対する排気速度は, 排気量 0.003–0.03 Pa L の範囲でそれぞれ 510–440, 590–470, 880–690 L s<sup>-1</sup> であった. 表 6-1 に各排気速度測定における P<sub>A0</sub>, P<sub>B0</sub>, P<sub>A</sub>, P<sub>B</sub> の値を示した. 2 から 4 回目の H<sub>2</sub> に対する初期排気速度は 1 回目よりも小さく, 6, 7 回目の CO に対する初期排気速度は 8 回目よりも小さい. これらの違いは Pd 表面上に付着した炭素汚染が原因であると思われる(第 7 章 参照). 炭素汚染を除去するために 1.3 × 10<sup>-4</sup> Pa の O<sub>2</sub> 圧力下で 150°C, 12 時間ベーキング(O<sub>2</sub> ベーキング)を行って排気速度を測定した. その結果, 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> (9 回目), 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> (11 回目)であった. これらの結果は, O<sub>2</sub> ベーキングによって H<sub>2</sub> と CO に対する排気速度が改善されることを示している.

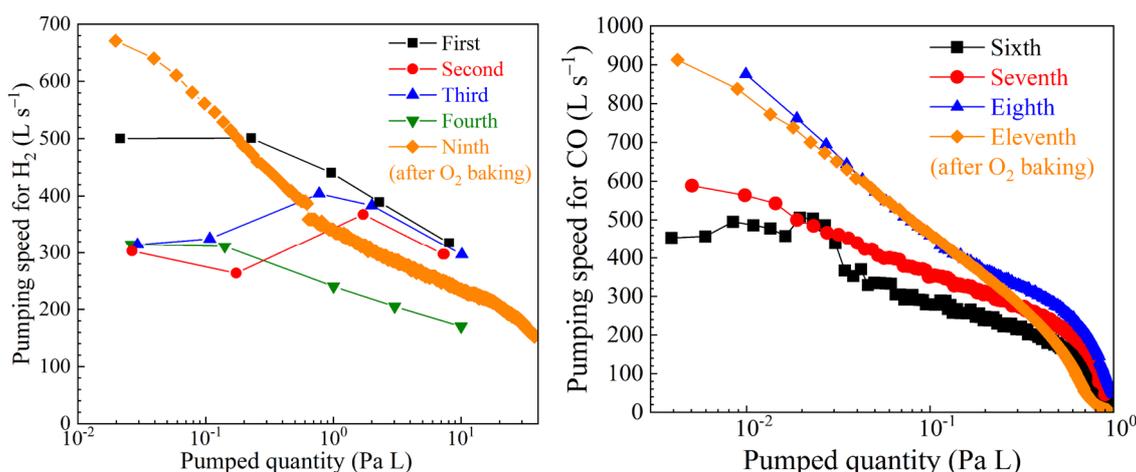


図 6-4 150°C, 12 時間ベーキング後の無酸素 Pd/Ti コーティング NEG ポンプの (a) H<sub>2</sub>, (b) CO に対する排気速度の測定結果. 1 から 4 回目の大気導入-活性化サイクル後に H<sub>2</sub>, 6 から 8 回目の大気導入-活性化サイクル後は CO に対する排気速度を測定した. 9 回目, 11 回目はそれぞれ O<sub>2</sub> ベーキング(第 7 章 参照)後の H<sub>2</sub> と CO に対する排気速度を測定した. 5 回目と 10 回目は装置の不具合により測定ができなかったため掲載していない.

表 6-1 各排気速度測定における  $P_{A0}$ ,  $P_{B0}$ ,  $P_A$ ,  $P_B$  の値. 5 回目と 10 回目のこれらの値は装置の不具合により測定ができなかったため掲載していない.  $H_2$  と  $CO$  に対する B-A ゲージの相対感度係数はそれぞれ 0.44 と 1.04 を使用した(表 2-2 参照).

	活性化 の回数	$P_{A0}$ [Pa]	$P_{B0}$ [Pa]	$P_A$ [Pa]	$P_B$ [Pa]
$H_2$	1 回目	$7.1 \times 10^{-7}$	$6.6 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-5} - 5.9 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-6} - 5.6 \times 10^{-4}$
	2 回目	$2.7 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-4} - 5.9 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-5} - 7.3 \times 10^{-4}$
	3 回目	$2.3 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5} - 4.9 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-5} - 5.3 \times 10^{-4}$
	4 回目	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-5} - 1.1 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-5} - 4.1 \times 10^{-5}$
	9 回目	$1.8 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-4} - 1.1 \times 10^{-4}$	$7.5 \times 10^{-6} - 2.1 \times 10^{-5}$
$CO$	6 回目	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$4.7 \times 10^{-5} - 1.2 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-5} - 4.2 \times 10^{-5}$
	7 回目	$6.2 \times 10^{-6}$	$5.9 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-4} - 6.2 \times 10^{-5}$	$7.6 \times 10^{-6} - 1.5 \times 10^{-5}$
	8 回目	$4.1 \times 10^{-6}$	$3.9 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-4} - 1.3 \times 10^{-4}$	$6.2 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-4}$
	11 回目	$2.3 \times 10^{-7}$	$1.8 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-4} - 8.3 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-6} - 1.3 \times 10^{-4}$

図 6-5 に最高温度 470°C, 12 時間ベーキング後の Ti コーティング NEG ポンプの  $H_2$  と  $CO$  に対する排気速度の測定結果を示す. 1 回目の  $H_2$  に対する排気速度は, 排気量 0.01–1 Pa L の範囲で  $790\text{--}320 \text{ L s}^{-1}$ ,  $CO$  に対する排気速度は排気量 0.005–0.1 Pa L の範囲で  $1240\text{--}770 \text{ L s}^{-1}$  であった. この結果は, 超高真空中で昇華した Ti 薄膜が最高温度 470°C, 12 時間ベーキングで活性化し,  $H_2$  と  $CO$  を排気することを示している. 2 回目の  $H_2$  と  $CO$  に対する排気速度は同じ排気量の範囲でそれぞれ  $15\text{--}8 \text{ L s}^{-1}$ ,  $800\text{--}500 \text{ L s}^{-1}$  であった. この結果は, 一度大気に曝した場合,  $H_2$  に対する排気性能が大きく低下することを示し,  $CO$  に対する排気速度は 3 分の 2 程度に低下することを示している. 大気曝露した際に Ti 表面に吸着した酸素は活性化時にバルクに拡散する.  $H_2$  は Ti のバルクに拡散することで排気されるが, バルクがすでに酸素で飽和してしまったため,  $H_2$  に対する排気速度が大きく低下したと思われる. 一方で,  $CO$  は Ti 表面に吸着することで排気されるので, Ti の最表面の酸素がバルクへ拡散すれば再度排気することが可能となる. そのため,  $H_2$  と比較して排気速度の低下が小さかったと考えられる.

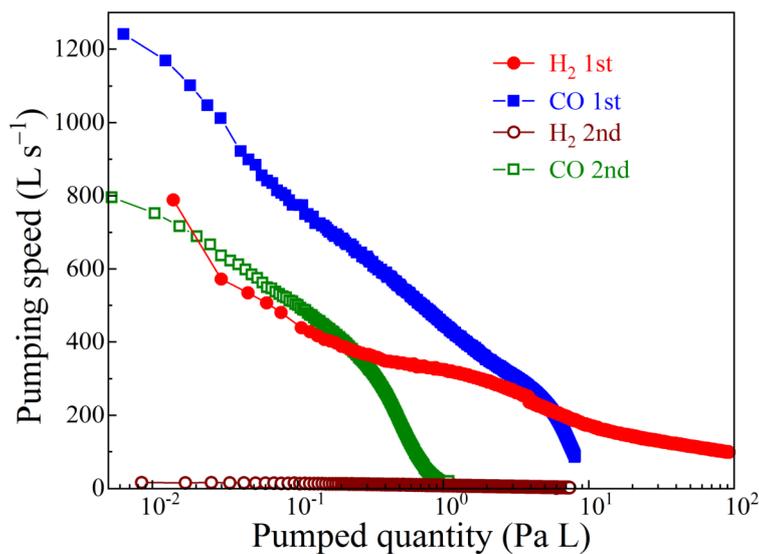


図 6-5 最高温度 470°C, 12 時間ベーキング後の Ti コーティング NEG ポンプの H<sub>2</sub> と CO に対する排気速度の測定結果. H<sub>2</sub> に対する排気速度を測定後, 大気に曝さず同様に Ti コート NEG ポンプを最高温度 470°C で 12 時間ベーキングを行い, CO に対する排気速度を測定した(1 回目). その後一度大気に 12 時間以上曝し, 同様にして H<sub>2</sub> と CO に対する 2 回目の排気速度を測定した.

図 6-6 に加熱した Ti 試料の XPS ワイドスペクトルを示した. 深さ分解能は 0.6–1.2 nm である<sup>[77]</sup>. ただし, ピーク強度の規格化は行っていない. Ti 試料は測定前に一度大気中に取り出したので, Ti 2p のピークだけでなく O 1s, C 1s のピークも観測された(図 6-6 の RT). その後, 加熱温度が上がるにつれて Ti 2p の形状が変化した.

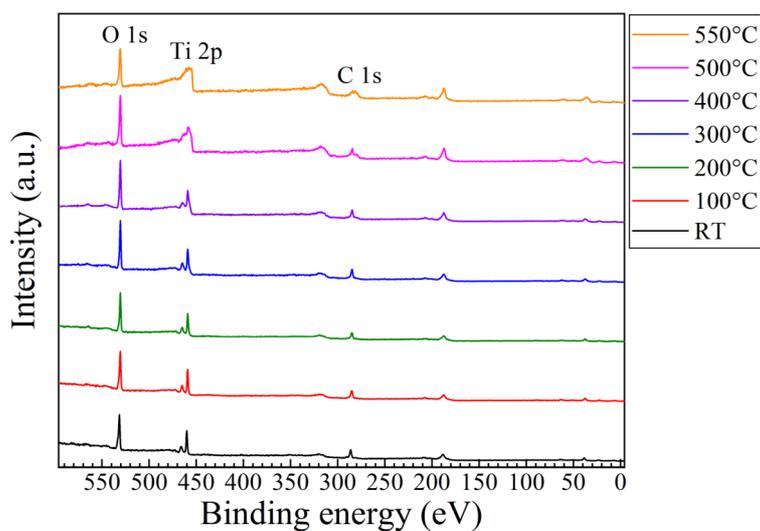


図 6-6 各加熱温度に対する Ti 試料のワイドスペクトル.  $h\nu = 700 \text{ eV}$ , p 偏光の放射光を用いた.

図 6-7 に室温 (RT), 100°C で加熱後, 200°C で加熱後の Ti 試料の Ti 2p ピークのナローキャンスペクトルを示す. Ti 2p ピークの全面積で強度を規格化した. バックグラウンドは Shirley 法を用いて差し引いた (2.4.5 節参照). Ti 2p のピークはスピン軌道相互作用により Ti 2p<sub>3/2</sub> と Ti 2p<sub>1/2</sub> に分裂している (2.4.6 節参照). 室温の試料で TiO<sub>2</sub> (Ti<sup>4+</sup>) と TiO<sub>x</sub> (0 < x < 2, Ti<sup>2+</sup>) のピークが観測された. 一方で Ti<sup>0</sup> のピークは観測されなかった. これらの結果は Ti の表面のほとんどが酸化していることを示している. Ti 試料は XPS 測定前に大気に曝したため, その際に酸化したと考えられる. また, 100°C, 200°C で加熱してもピークの形状に大きな変化は見られなかった.

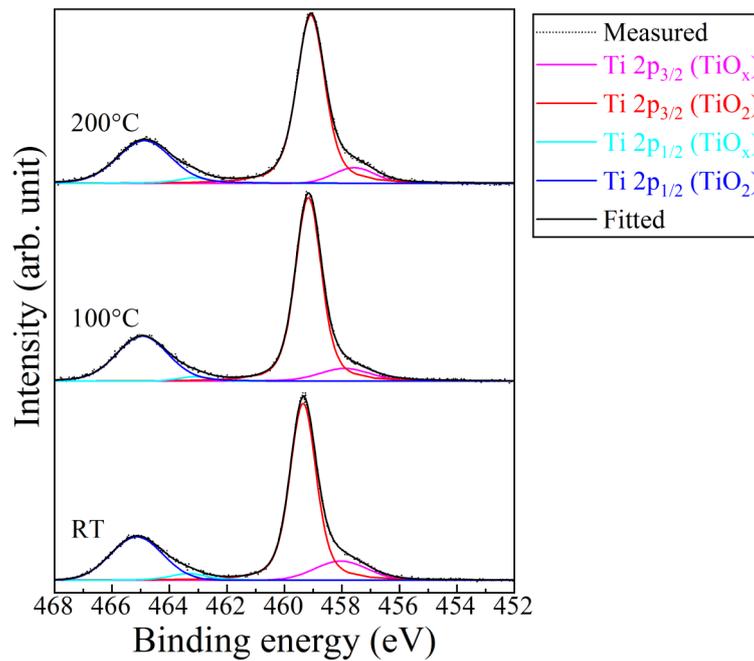


図 6-7 室温 (RT), 100°C, 200°C で加熱後の Ti 試料の Ti 2p ピークのナローズキャンスペクトル.  $h\nu = 700$  eV, p 偏光の放射光を用いた. Ti 2p ピークの全面積で強度を規格化した.

図 6-8 に 300°C, 400°C, 500°C, 550°C で加熱後の Ti 試料の Ti 2p ピークのナローズキャンスペクトルを示す. 300°C で加熱を行うと  $\text{Ti}^0$  のピークが観測され, 加熱温度が上がるにつれて  $\text{Ti}^0$  のピーク強度は増加した. この結果は加熱によって表面の酸素がバルク内に拡散し, Ti 酸化物が還元したことを示している.

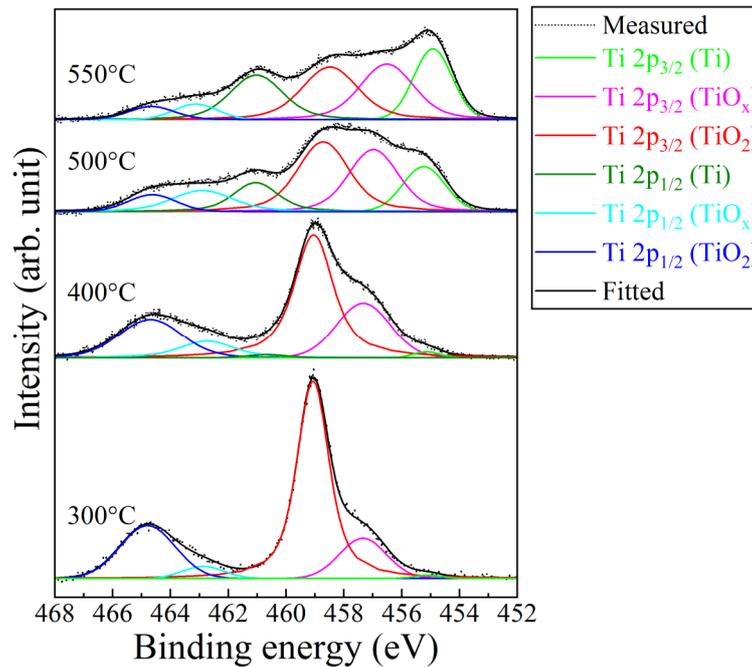


図 6-8 300°C, 400°C, 500°C, 550°Cで加熱後の Ti 試料の Ti 2p ピークのナローズキャンスペクトル.  $h\nu = 700$  eV, p 偏光の放射光を用いた. Ti 2p ピークの全面積で強度を規格化した.

図 6-9 に各加熱温度に対する各 Ti 2p ピークの強度(面積)の比率の推移を示した. 加熱温度が上がるにつれて  $\text{TiO}_2(\text{Ti}^{4+})$  ピークの比率が減少し,  $\text{Ti}^0$  ピークの比率が増加した. また,  $\text{TiO}_x(\text{Ti}^{2+})$  ピークの比率は 500°C までは増加し, 550°C で減少した. これらの結果は, Ti 酸化物は加熱によって  $\text{Ti}^{4+}$  から  $\text{Ti}^0$  へと価数が減少するように還元したことを示している.

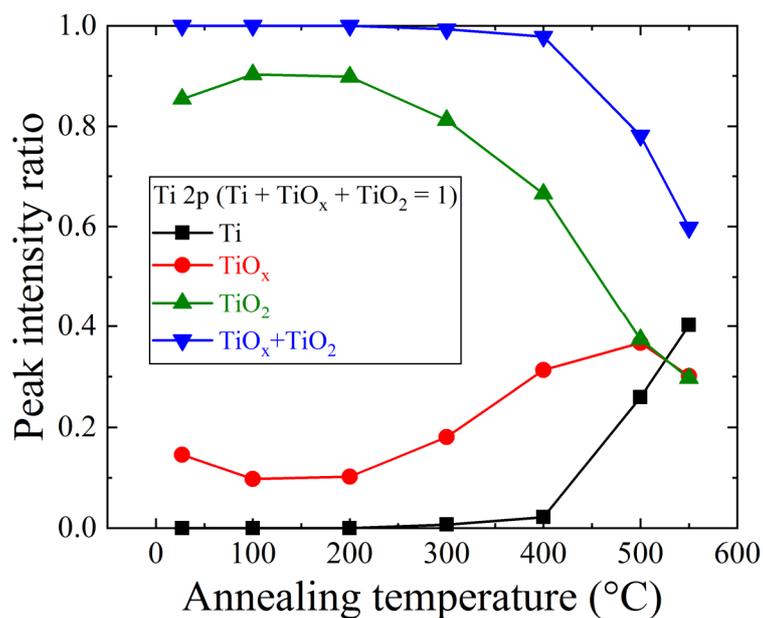


図 6-9 各加熱温度に対する各 Ti 2p ピークの強度(面積)の比率の推移. Ti 2p ピークの全面積を 1 として規格化した.

図 6-10 に各加熱温度に対する Ti 試料の O 1s ピークのナローズキャンスペクトルを示す. Ti 2p ピークの全面積で強度を規格化した. また, 図 6-11 に各加熱温度に対する O 1s ピークの強度(面積)を示した. これらの結果は加熱温度が上がると O 1s のピーク強度も減少していることを示している. 加熱によって Ti 表面の酸素がバルク内に拡散したためであると考えられる.

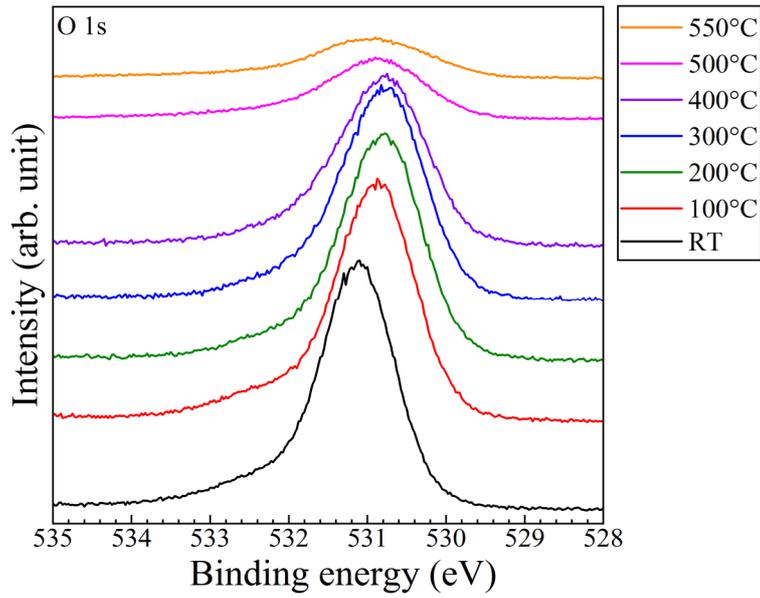


図 6-10 各加熱温度に対する Ti 試料の O 1s ピークのナロースキャンスペクトル.  $h\nu = 700 \text{ eV}$ , p 偏光の放射光を用いた. Ti 2p ピークの全面積で強度を規格化した.

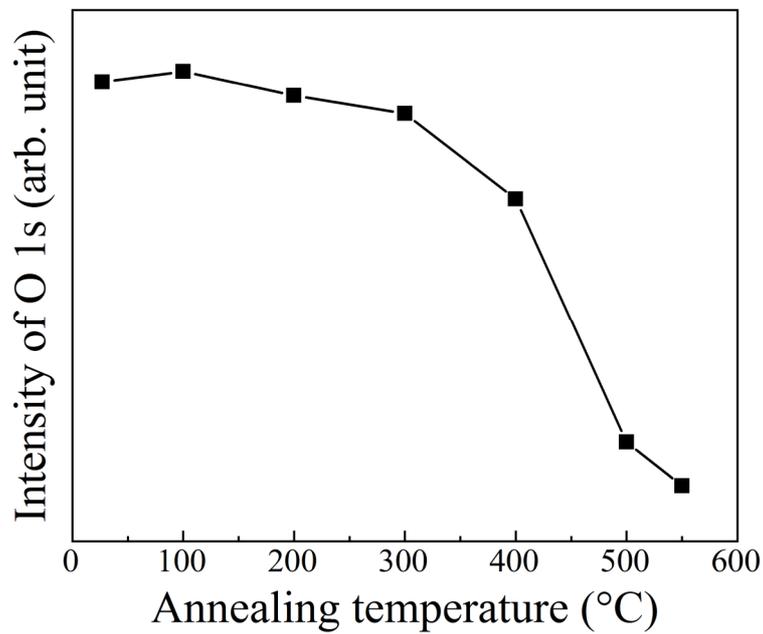


図 6-11 各加熱温度に対する O 1s ピークの強度(面積)の推移. Ti 2p ピークの全面積で規格化した.

## 6.4 結論

ICF203 真空容器に無酸素 Pd/Ti コーティングを行って H<sub>2</sub> と CO を排気することができる NEG ポンプを開発した. ICF203 フランジ, ニップル, 底板, 厚さ 0.2 mm の 9 枚の仕切り板, 厚さ 0.2 mm の支持板から構成されている真空容器に無酸素 Pd/Ti 薄膜を UHV で真空蒸着法により成膜した. 150°C, 12 時間ベーキングを行ってオリフィス法により排気速度を測定した. 1 から 4 回目の大気導入-活性化サイクル後の H<sub>2</sub> に対する排気速度は, 排気量 0.01–10 Pa L の範囲でそれぞれ 500–320, 370–260, 400–300, 310–170 L s<sup>-1</sup>であった. また, 6 から 8 回目の大気導入-活性化サイクル後の CO に対する排気速度は, 排気量 0.003–0.03 Pa L の範囲でそれぞれ 510–440, 590–470, 880–690 L s<sup>-1</sup>であった. 無酸素 Pd/Ti コーティング NEG ポンプの主な特徴は以下の 4 点である.

1. 大気導入-活性化サイクルを繰り返しても酸化されない,
2. 150°C, 12 時間ベーキングで活性化することができる,
3. 定電流電源と電流導入端子が不要であるため従来の NEG ポンプよりコストが安い,
4.  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa の O<sub>2</sub> 圧力下でベーキングすることで排気速度が改善する,

## 第7章 炭素汚染除去による無酸素 Pd/Ti 薄膜の性能改善

### 7.1 研究背景と目的

無酸素 Pd/Ti 薄膜を大気に曝すと表面に炭素が付着することがわかった。これは大気中の炭化水素が原因であると考えられる。本章ではこの炭素汚染を除去する方法と、除去することによる排気性能への効果を検証した。

### 7.2 実験方法

XPS 測定用の無酸素 Pd/Ti 試料の成膜方法は 3.1 節で詳しく記述した。8 mm × 8 mm × 1 mm の SUS304L 板に  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Pa の UHV 下で Ti と Pd を成膜した。試料は一度大気中に取り出し、PF BL-13B の光電子分光装置<sup>[110]</sup>に設置した。無酸素 Pd/Ti 試料の模式図は図 7-1(a)に示した。Pd/Ti 試料は、(1)未加熱、(2)UHV 下で 150°C、3 時間加熱(UHV 加熱)、(3)  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa の O<sub>2</sub> 雰囲気下で 3 時間加熱(O<sub>2</sub>加熱)の 3 種類の処理を施した。試料の加熱は光電子分光装置の試料準備チェンバーで電子衝撃加熱を用いて行った。加熱後は UHV を破らずに試料を分析チェンバーに移し、XPS 測定を行った。

XPS 測定は  $h\nu = 700$  eV, p 偏光の放射光を用いて室温で行った。試料表面の法線から 65° の角度で放射光を入射し、直出射の光電子を検出した。光電子の運動エネルギーは静電半球型分析器, SES200 (Gammadata Scienta) で分析した。回折格子が  $1000 \text{ lines mm}^{-1}$ ,  $h\nu = 700$  eV, 出射スリット幅が 30  $\mu\text{m}$  であったので、放射光のエネルギー分解能は 100 meV と見積もった<sup>[110]</sup>。また、分析器の半径が 200 mm, パスエネルギーが 20 eV, 分析器のスリット幅が 0.8 mm, 分析器のスリットの開口半角が 0.1 rad であったため、分析器のエネルギー分解能は 90 meV と見積もった。したがって、放射光と分析器によるエネルギー分解能はおよそ 130 meV と見積もられた。エネルギー分解能の詳しい計算方法は、2.4.9 節で記述した。測定中の分析チェンバーの圧力は  $2 \times 10^{-8}$  Pa であった。

Pd/Ti 試料の表面の構造は NIMS の SEM 装置 (JSM-7000F, 日本電子) を用いて観察した。観察時の加速電圧は 15 kV であった。

SUS304L 製のチェンバー (株式会社大阪真空機器製作所提供) の内壁に無酸素 Pd/Ti 薄膜を成膜した。詳しい成膜方法は 3.1 節に記述した。チェンバーの内径は 147 mm, 深さは 236 mm である (図 7-1b 参照)。チェンバーの体積は約 4 L で、表面が理想的に平坦であるとすると内壁の面積は 1310 cm<sup>2</sup> である。

NEG ポンプの用途は大雑把に二つに分類される。封じ切りの真空システムの排気する場合と、TMP などの他の真空ポンプと併用して排気する場合である。無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバーの真空の質を調べるために二つの実験を行った。一つ目はコートしたチェンバーを TMP で排気し、チェンバーと TMP の間のバルブを閉める前後の圧力を測定する実験である。

二つ目はバルブを設置せずにコートしたチェンバーを TMP で排気し, UHV または  $O_2$  ベーキング中とその前後の圧力を測定する実験である.

無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバーの封じ切りの前後の圧力を測定する実験は図 7-1c に示した装置を用いて行った. コートしたチェンバーは UHV ゲートバルブを介して TMP (STP301, Edwards) で排気した. チェンバーは  $150^\circ\text{C}$ , 12 時間ベーキングを行った後に室温まで冷却した. ベーキング終了から 12 時間後にゲートバルブを閉めた. UHV ベーキングの場合は何も気体を導入せず,  $O_2$  ベーキングの場合は  $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  の  $O_2$  を導入した. 全圧は B-A ゲージ (NIG-2F, キヤノンアネルバ), 分圧は QMS (Prisma 80, Pfeiffer Vacuum) を用いて測定した.

UHV または  $O_2$  ベーキング中とその前後の圧力を測定する実験は図 7-1d に示した装置を用いて行った. 全圧と分圧は上記の実験と同じ QMS を用いて測定した. UHV または  $O_2$  ベーキングの気体導入条件は上記の実験と同じで, ベーキングは 3 時間行った. コートしたチェンバーはあらかじめ 7 日間大気に曝した.

無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバーの  $H_2$  または  $CO$  に対する排気速度を図 7-1e に示した装置で, オリフィス法<sup>[111]</sup>を用いて測定した. 排気速度測定用装置は, B-A ゲージと気体導入用のリークバルブが設置された UHV チェンバー (チェンバーA), もう一つの B-A ゲージが設置された UHV チェンバー (チェンバーB), チェンバーA とチェンバーB の間に設置されたオリフィス ( $\phi 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ) から構成されている<sup>[112,113]</sup>. コートしたチェンバーは図 7-1e に示したようにチェンバーB に設置した. チェンバーA の B-A ゲージの感度はキヤノンアネルバによって校正されており, チェンバーB の B-A ゲージはこれを用いて相対感度を校正した. チェンバーA とチェンバーB は TMP で排気後  $150^\circ\text{C}$ , 24 時間ベーキングを行い, コートしたチェンバーは冷却ファンで室温を保った. その後コートしたチェンバーも含めて装置全体を  $150^\circ\text{C}$ , 12 時間ベーキングを行った. 装置全体を室温に冷却した後, ゲートバルブを閉め  $H_2$  を導入して  $H_2$  に対する排気速度を測定した. 測定後, 真空を破らずに装置全体を再び  $150^\circ\text{C}$ , 12 時間ベーキングを行い, 同様の手順で  $CO$  に対する排気速度を測定した. コートしたチェンバーを  $O_2$  ベーキングした場合の  $H_2$  または  $CO$  排気速度も同様の手順で測定した.  $O_2$  はコートしたチェンバーの ICF70 ポートからベーキングの後半 6 時間に導入した.  $O_2$  導入中のチェンバーA とチェンバーB の圧力はそれぞれ  $1.3 \times 10^{-5}$ ,  $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  であった. オリフィス法における真空ポンプの排気速度と排気量はそれぞれ式(2-17)と式(2-18)で与えられる. 排気速度測定の詳しい説明は 2.2.3 節と 6.2 節に記載した.

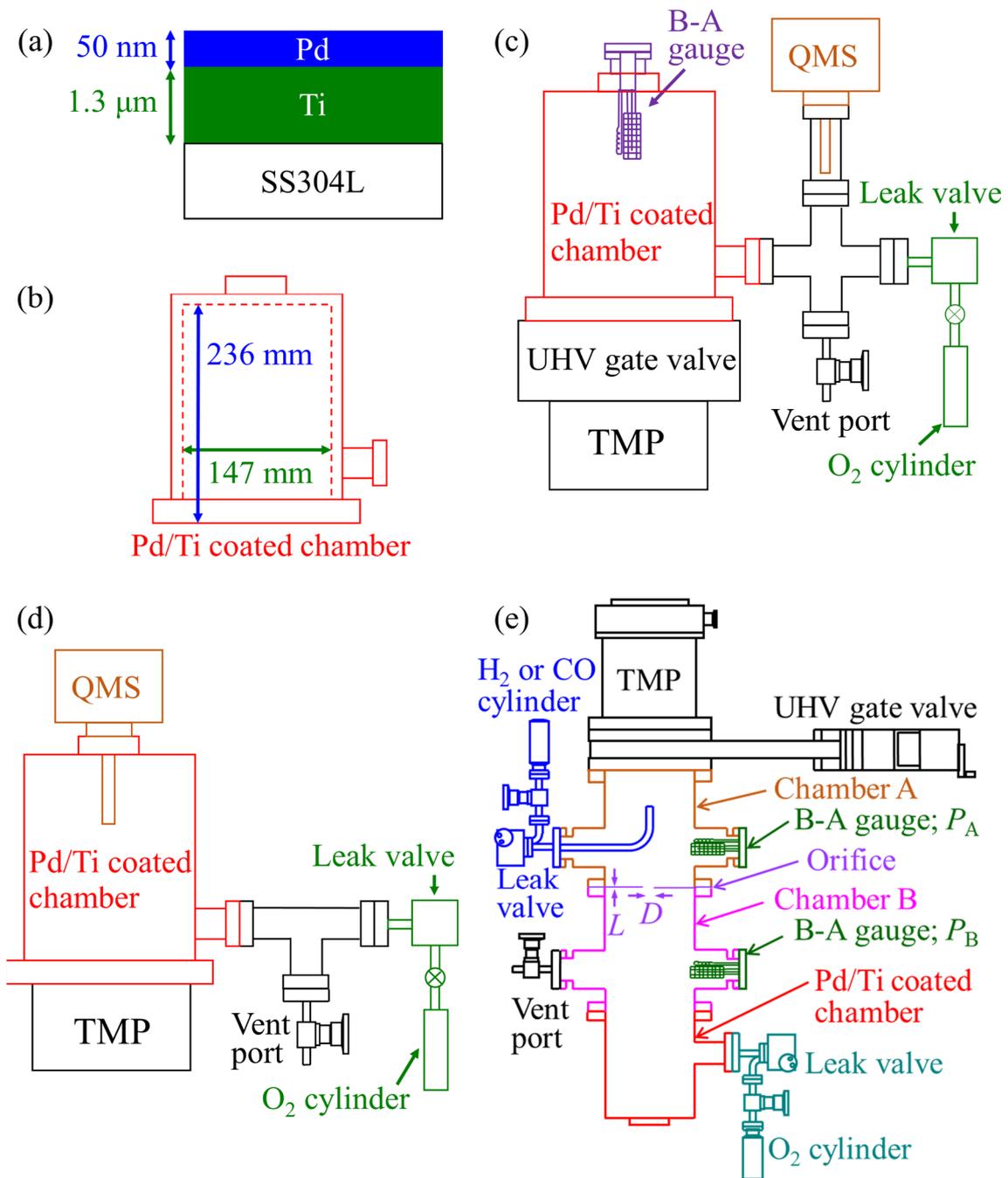


図 7-1 (a) 無酸素 Pd/Ti 試料の模式図. (b) 無酸素 Pd/Ti コートチェンバーの模式図. ICF203 フランジが 1 個と ICF70 が 2 個設置されている. (c) バルブを閉める前後の圧力測定用の装置図. (d) UHV または酸素ベーキング中とその前後の圧力測定用の装置図. (e) 排気速度測定用の装置図.

## 7.3 結果と考察

### 7.3.1 XPS と SEM による表面分析

図 7-2 は未加熱, UHV 加熱, O<sub>2</sub> 加熱の無酸素 Pd/Ti 試料の XPS スペクトルである. Fermi 準位を結合エネルギーの基準とした. 深さ分解能は 0.6–1.2 nm と見積もった<sup>[77]</sup>. スペクトルの強度は Pd 3d のピーク強度が等しくなるように規格化した. 試料は測定の前にクリーンルームではない大気中に曝したので, C 1s のピークの由来はグラフェンまたはグラファイト(G), Pd 表面に吸着した炭素含有分子であると思われる<sup>[114,115]</sup>.

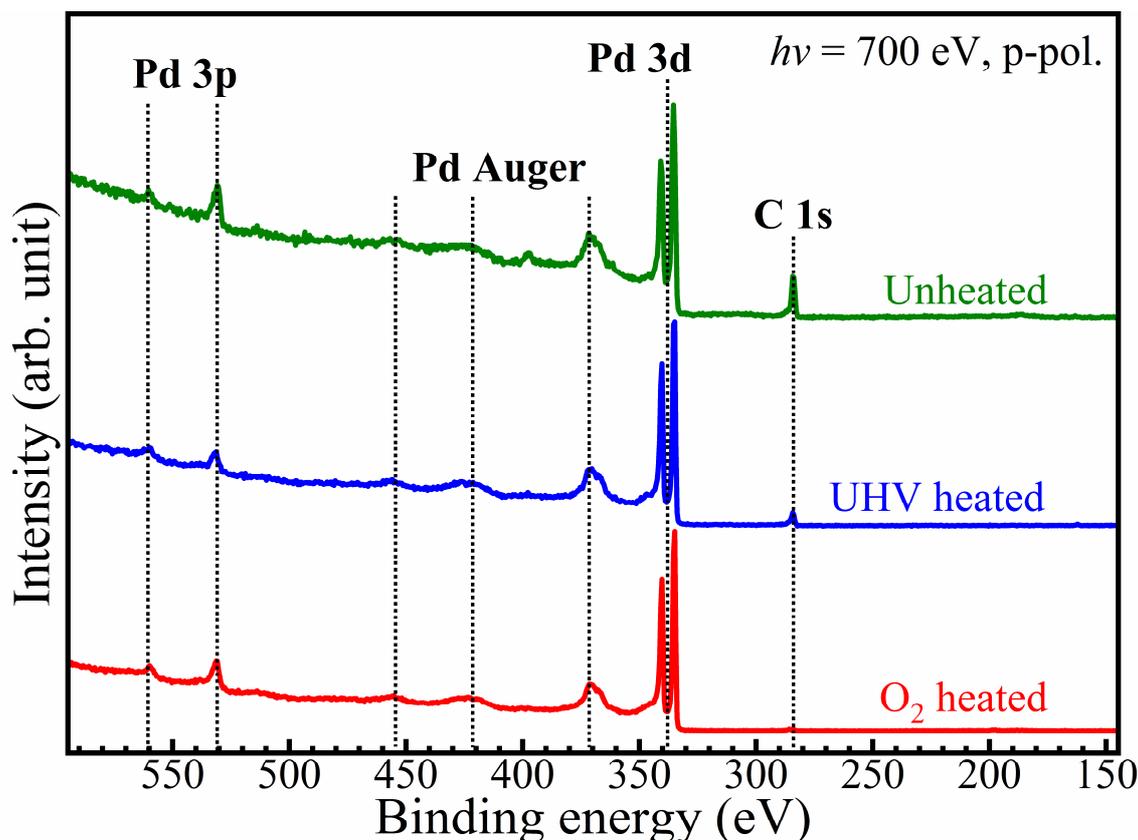


図 7-2 未加熱, UHV 加熱, O<sub>2</sub> 加熱した試料の XPS スペクトル. 試料は 150°C で加熱した.

図 7-3a と図 7-3b は各試料の Pd 3d<sub>5/2</sub> と C 1s のピークを分離した結果である. ピーク分離やフィッティングに関する説明は 2.4.3 節に記述した.  $E_{\text{bin}} = 334.9 \text{ eV}$  の Pd 3d<sub>5/2</sub> のピーク (Bluk) は Pd のバルク由来であると帰属した<sup>[116,117]</sup>.  $E_{\text{bin}} = 335.4 \text{ eV}$  の Pd 3d<sub>5/2</sub> のピーク (Pd<sub>C-ad</sub>) は G に覆われた Pd または炭素含有分子が吸着した Pd 由来であると帰属した<sup>[114,115,118,119]</sup>. 未加熱の試料の  $E_{\text{bin}} = 334.3 \text{ eV}$  のピークと, UHV 加熱と O<sub>2</sub> 加熱したの試料の  $E_{\text{bin}} = 334.5 \text{ eV}$  のピークは表面内殻準位シフト (SCLS) によるもので, バルクからのシフト量はそれぞれ  $-0.6$  と  $-0.4 \text{ eV}$  であった. SCLS の詳しい説明は 2.4.8 節に記載した. Pd 3d<sub>5/2</sub> の Pd(110), Pd(100), Pd(111) の SCLS はそれぞれ  $-0.55$ ,  $-0.47$ ,  $-0.22 \text{ eV}$  であるから<sup>[120,121]</sup>, この結果は加熱を行う

ことによって表面の低配位数の Pd 原子が減少したことを示唆している。

$E_{\text{bin}} = 283.8\text{--}284, 285.0\text{--}285.5, 286.7\text{--}287.3$  eV の C 1s のピークはそれぞれ G, Pd に吸着した CO ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ ), Pd に吸着した  $\text{CO}_2$  含有分子 ( $\text{O-C=O}_{\text{ad}}$ ) と帰属した<sup>[117,122,123,124]</sup>。

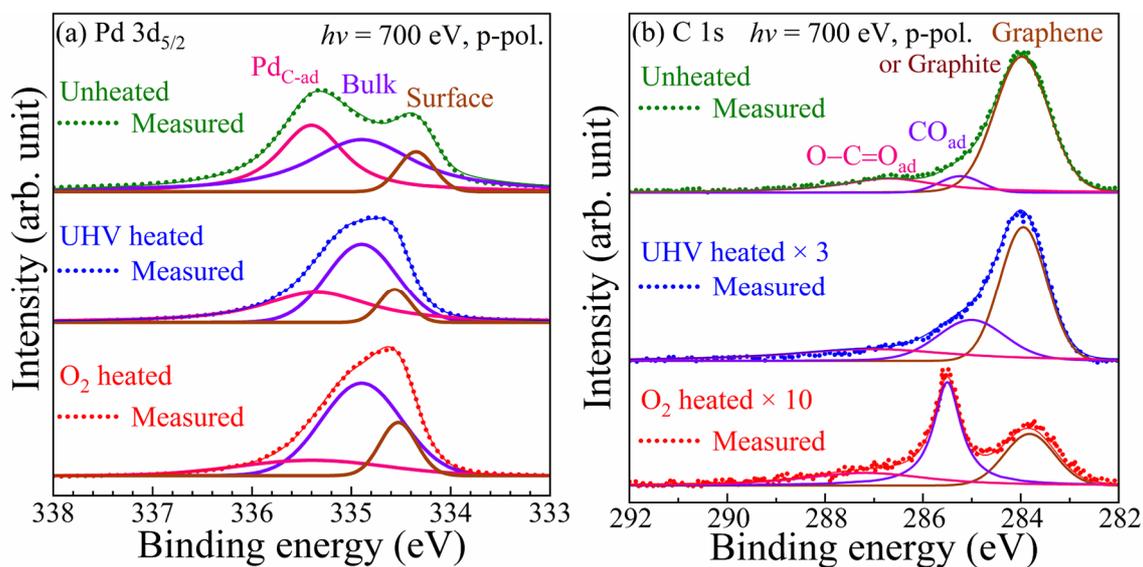


図 7-3 (a) Pd 3d<sub>5/2</sub> と (b) C 1s の測定, フィッティング, 分離スペクトル.

図 7-4a と図 7-4b は未加熱の, または UHV 加熱した無酸素 Pd/Ti 試料の Pd 表面の SEM 像である. 未加熱の試料の Pd 表面は不均一で, 数 10 から数 100 nm 程度の大きさの粒状の Pd で覆われており, ステップが多い構造をとっていた. 一方で, UHV 加熱した試料は鱗状で比較的大きなテラスが多い構造をとっていた. この結果は, XPS 測定で得られた Pd 3d<sub>5/2</sub> のピークの結果が加熱後に表面の低配位数の Pd 原子が減少したことを示唆していたことと一致している.

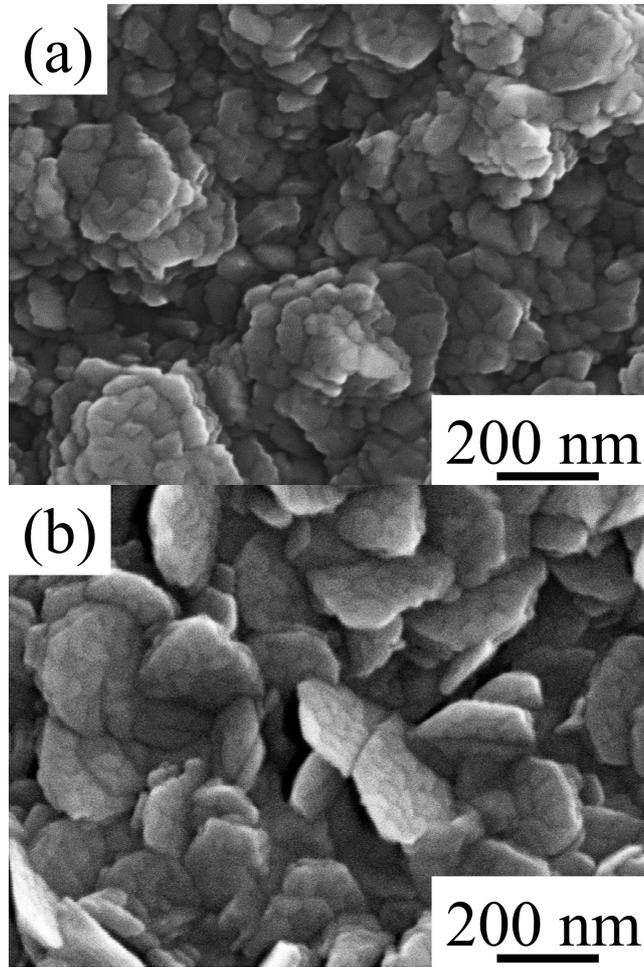


図 7-4 (a) 未加熱, (b) UHV 加熱した無酸素 Pd/Ti 試料の Pd 表面の SEM 像.

### 7.3.2 炭素とグラフェンまたはグラファイトの被覆率

Pd の表面が清浄な場合, XPS で得られる Pd の光電子の強度は以下の式で与えられる<sup>[125]</sup>.

$$I_{\text{Pd}} = N_{\text{Pd}} \sigma_{\text{Pd}} \lambda_{\text{Pd}} \cos \vartheta \quad (7-1)$$

ここで  $N_{\text{Pd}}$  は Pd の体積密度,  $\sigma_{\text{Pd}}$  は Pd のイオン化断面積,  $\lambda_{\text{Pd}}$  は Pd から放出された光電子の Pd 中での IMFP,  $\vartheta$  は法線を基準とした光電子の放出角である. IMFP の詳しい説明は 2.4.4 節に記述した. Pd 表面の炭素の被覆率 ( $\theta_{\text{C}}$ ) が 1 ML 以下の場合, Pd のピーク強度 ( $I_{\text{Pd}}^{\text{C}}$ ) と C のピーク強度 ( $I_{\text{C}}$ ) は,

$$I_{\text{Pd}}^{\text{C}} = (1 - \theta_{\text{C}}) I_{\text{Pd}} + \theta_{\text{C}} I_{\text{Pd}} \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{Pd}}^{\text{C}} \cos \vartheta}\right) \quad (7-2)$$

$$I_{\text{C}} = \theta_{\text{C}} n_{\text{C}} \sigma_{\text{C}} \quad (7-3)$$

で与えられる. ここで,  $d$  は炭素 1 層の厚さ,  $\lambda_{\text{Pd}}^{\text{C}}$  は Pd から放出された光電子の C 中での IMFP,  $n_{\text{C}}$  と  $\sigma_{\text{C}}$  はそれぞれ C の面密度とイオン化断面積である. 1 層の G が Pd 表面を覆った場合を

1 ML と定義した.  $\theta$  が  $0^\circ$  のとき,  $\theta_C$  は下記の式で表される.

$$\theta_C = \frac{\frac{I_C}{I_{Pd}^C}}{\frac{n_C \sigma_C}{N_{Pd} \sigma_{Pd} \lambda_{Pd}} + \frac{I_C}{I_{Pd}^C} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Pd}^C}\right) \right\}} \quad (7-4)$$

Pd 表面上の炭素が G であると仮定すると<sup>[114,115,118,119]</sup>,  $n_C$  と  $d$  の値はそれぞれ  $3.82 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ <sup>[126]</sup> と  $0.4 \text{ nm}$ <sup>[127]</sup> である. また,  $N_{Pd}$  の値は  $7.03 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  である<sup>[57]</sup>.  $h\nu = 700 \text{ eV}$  のとき, C 1s の  $\sigma_C$  と Pd 3d の  $\sigma_{Pd}$  の値はそれぞれ  $0.15 \text{ Mb atom}^{-1}$  と  $1.7 \text{ Mb atom}^{-1}$  である<sup>[128,129]</sup>. TPP-2M の式<sup>[130]</sup>を用いて  $\lambda_{Pd}$  と  $\lambda_{Pd}^C$  の値はそれぞれ  $0.69 \text{ nm}$  と  $1.28 \text{ nm}$  と求めた.  $I_C$  と  $I_{Pd}^C$  の値はそれぞれ XPS 測定で得られた C 1s と Pd 3d のピーク面積から得た. ただし, バックグラウンドは差し引いた. バックグラウンドについては 2.4.5 節で説明した. Lagrange-Helmholtz の関係式によると, 静電半球型アナライザーの光電子の検出効率は  $E_{\text{kin}}^{-1/2}$  に比例する. Pd 3d と C 1s の  $E_{\text{kin}}$  の値はそれぞれ約  $360 \text{ eV}$  と  $410 \text{ eV}$  であったので, Pd 3d と C 1s のピーク強度比 ( $I_C/I_{Pd}^C$ ) は, 実験値に 1.07 倍して求めた. 未加熱, UHV 加熱, O<sub>2</sub> 加熱した試料の  $I_C/I_{Pd}^C$  の値はそれぞれ 0.102, 0.039, 0.009 であった. したがって, 式(7-4)を用いて  $\theta_C$  の値はそれぞれ 1 ML, 0.5 ML, 0.1 ML と求められた.

ここまで炭素の被覆率について議論したが, 次に G の被覆率について議論する. 図 7-3b に示したように, Pd 表面に付着した炭素は G, CO 含有分子, CO<sub>2</sub> 含有分子が主な成分であると考えられる. 室温において, G は Pd 表面で拡散しないが, CO などの炭素含有分子は拡散する. したがって, G は無酸素 Pd/Ti コーティングの排気速度の低下に大きな影響を与えていると思われる. Pd 表面上の G の被覆率 ( $\theta_G$ ) を  $I_G/I_{Pd}^C$  から求めた結果, 未加熱, UHV 加熱, O<sub>2</sub> 加熱の試料の  $\theta_G$  の値はそれぞれ 0.9 ML, 0.3 ML, 0.04 ML であった. ただし,  $I_G$  は C 1s の G に帰属したピークの強度である. 加熱条件, ピーク強度比, 被覆率を表 7-1 にまとめた.

表 7-1 加熱条件, ピーク強度比 ( $I_C/I_{Pd}^C$ ,  $I_G/I_{Pd}^C$ ), 被覆率 ( $\theta_C$ ,  $\theta_G$ ) のまとめ. 1 層の G が Pd 表面を覆った場合を 1 ML と定義した. G の面密度は  $3.82 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  である.

試料	加熱条件	$I_C/I_{Pd}^C$	$\theta_C$ (ML)	$I_G/I_{Pd}^C$	$\theta_G$ (ML)
未加熱	未加熱	0.102	1	0.077	0.9
UHV 加熱	UHV 下で 150°C, 3 時間加熱	0.039	0.5	0.021	0.3
O <sub>2</sub> 加熱	$1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の O <sub>2</sub> 雰囲気下で 150°C, 3 時間加熱	0.009	0.1	0.003	0.04

### 7.3.3 全圧, 分圧測定

無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバーの封じ切りの前後の圧力を測定する実験は図 7-1c に示した装置を用いて行った. コートしたチェンバーは UHV 下または  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa の  $O_2$  雰囲気下で  $150^\circ C$ , 12 時間ベーキングし, 室温まで冷却した. ベーキング終了から 12 時間後, チェンバーと TMP の間の UHV ゲートバルブを閉じて封じ切りにした. 図 7-5

図 7-5 (a) UHV ベーキング, (b)  $O_2$  ベーキング終了から 12 時間後にゲートバルブを閉じたときの無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバー内の全圧と分圧のグラフ. バルブを閉めた時刻を時間軸の原点とした. 各  $m/z$  の主な気体成分を括弧内に示した. 図 7-1c に示した装置を用いた. (c) バルブを閉める前後の圧力の拡大グラフ.  $m/z = 2$  ( $H_2$ ) and  $m/z = 28$  ( $CO$ )以外の分圧は示していない.

はバルブを閉じる前後の無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバー内の全圧と分圧のグラフである. バルブを閉めた時刻を時間軸の原点とした. リークがない真空チェンバー内はベーキング後にほとんど  $N_2$  は残留しないので,  $m/z = 28$  は  $CO$  の分圧とみなした. UHV ベーキングの場合, バルブを閉めてから 5 時間後の全圧,  $H_2$  の分圧,  $CO$  の分圧はそれぞれ  $4.2 \times 10^{-6}$ ,  $1.4 \times 10^{-7}$ ,  $8.9 \times 10^{-7}$  Pa であった.  $O_2$  ベーキングの場合のそれらは  $1.0 \times 10^{-6}$ ,  $3.6 \times 10^{-8}$ ,  $5.8 \times 10^{-8}$  Pa であった. UHV ベーキング場合と比較して  $O_2$  ベーキングの場合の方が,  $H_2$  の分圧は 3.9 倍,  $CO$  の分圧は 15.3 倍改善された. この結果は,  $O_2$  ベーキングによって封じ切りの無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバー内の真空特性が改善されたことを示している<sup>[131,132]</sup>. 到達圧力  $P$  は全ガス放出速度  $Q$  と排気速度  $S$  を用いて

$$P = \frac{Q}{S} \quad (7-5)$$

で与えられるため,  $Q$  が減少または(かつ)  $S$  が増加したことを示している.

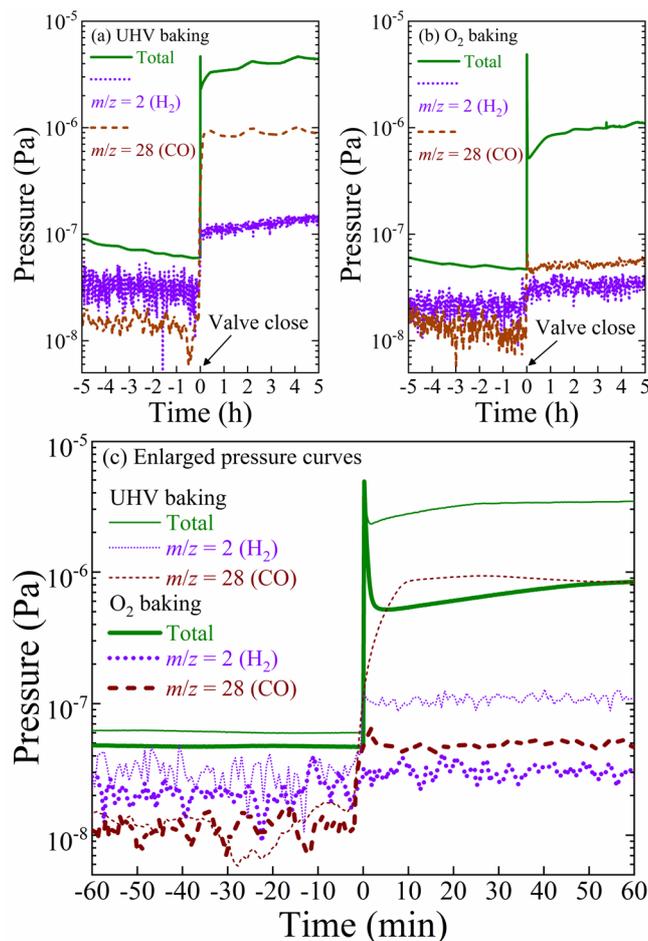


図 7-5 (a) UHV ベーキング, (b) O<sub>2</sub> ベーキング終了から 12 時間後にゲートバルブを閉じたときの無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバー内の全圧と分圧のグラフ. バルブを閉めた時刻を時間軸の原点とした. 各  $m/z$  の主な気体成分を括弧内に示した. 図 7-1c に示した装置を用いた. (c) バルブを閉める前後の圧力の拡大グラフ.  $m/z = 2$  (H<sub>2</sub>) and  $m/z = 28$  (CO)以外の分圧は示していない.

Pd 表面の炭素汚染は,



で表される触媒化学反応などによって除去されると考えられる<sup>[131,132]</sup>. ただし, これらの化学反応式では最初の反応物と最終的な生成物のみ記載している. UHV ベーキング中は式7-6, O<sub>2</sub> ベーキング中は式7-7の反応が支配的であると思われる. 反応によって生成された CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>はTMPによって排気される. 図 7-6 は UHV ベーキングと O<sub>2</sub> ベーキング中の無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバー内の分圧曲線である. 図 7-1d に示した装置を用いた. UHV ベーキング中は CO<sub>2</sub>の分圧(長い二点鎖線)が  $1 \times 10^{-6}$ – $2 \times 10^{-8}$  Pa であったのに対し, O<sub>2</sub> ベーキング中は  $6 \times 10^{-6}$ – $3 \times 10^{-7}$  Pa で, O<sub>2</sub> ベーキングの方が 6–15 倍高かった. この結果は Pd 表面上の

炭素が  $O_2$  と反応して  $CO_2$  が生成されたことを示唆している。また、UHV ベーキング中は  $H_2O$  の分圧(長い波線)が  $2 \times 10^{-5} - 9 \times 10^{-7}$  Pa であったのに対し、 $O_2$  ベーキング中は  $3 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-6}$  Pa で、 $O_2$  ベーキングの方が 1.5-1.1 倍高かった。この結果は Pd 表面の H 原子が、



で表される触媒化学反応などによって  $O_2$  ベーキング中に除去されたことを示唆している<sup>[133]</sup>。ただし、これらの化学反応式では最初の反応物と最終的な生成物のみ記載している。

図 7-6 (a) UHV ベーキング, (b)  $O_2$  ベーキング中の無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバー内の分圧のグラフ。図 7-1d に示した装置を用いた。圧力測定を開始した時刻を時間軸の原点とした。各  $m/z$  の主な気体成分を括弧内に示した。(c) UHV または  $O_2$  ベーキング終了前後の分圧の拡大グラフ。 $O_2$  ベーキング終了後の CO と  $H_2$  の分圧は検出下限以下であった。

図 7-6c に示したように、UHV ベーキング終了から 0.1 時間後の  $H_2O$ , CO,  $CH_4$ ,  $H_2$  の分圧はそれぞれ  $5.1 \times 10^{-7}$ ,  $4.8 \times 10^{-9}$ ,  $1.2 \times 10^{-7}$ ,  $3.2 \times 10^{-8}$  Pa であった。一方で、 $O_2$  ベーキング終了から 0.1 時間後の  $H_2O$  と  $CH_4$  の分圧はそれぞれ  $1.3 \times 10^{-7}$ ,  $4.0 \times 10^{-8}$  Pa であり、CO と  $H_2$  の分圧は検出下限以下であった。これらの結果は  $H_2$  や CO だけでなく、 $H_2O$  や  $CH_4$  の発生も  $O_2$  ベーキングによって抑制されたことを示唆している。式 7-6 から式 7-8 で表されるような触媒化学反応が表面に吸着した C や H が除去し、 $H_2O$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  の発生を抑制すると考えられる。UHV または  $O_2$  ベーキング終了後から 6 時間後の到達圧力はそれぞれ  $4 \times 10^{-8}$  Pa と  $2 \times 10^{-8}$  Pa であった。 $H_2O$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  の発生が抑制されたことが、全圧が改善された理由と思われる。

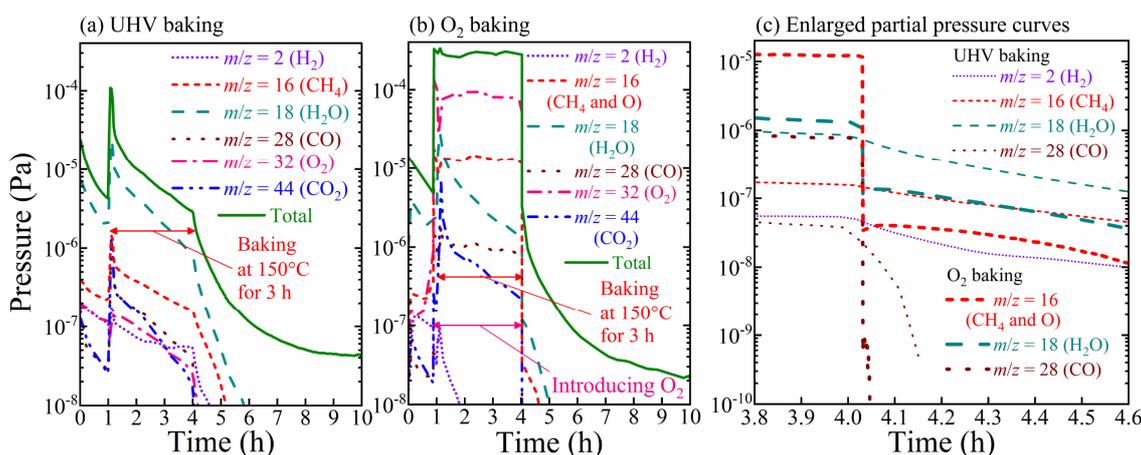


図 7-6 (a) UHV ベーキング, (b)  $O_2$  ベーキング中の無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバー内の分圧のグラフ。図 7-1d に示した装置を用いた。圧力測定を開始した時刻を時間軸の原点とした。各  $m/z$  の主な気体成分を括弧内に示した。(c) UHV または  $O_2$  ベーキング終了前後の分圧の拡大グラフ。 $O_2$  ベーキング終了後の CO と  $H_2$  の分圧は検出下限以下であった。

### 7.3.4 排気速度測定

図 7-7 は UHV ベーキングまたは  $O_2$  ベーキング後の無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバーの  $H_2$  と  $CO$  に対する排気速度を、排気量に対して描いたグラフである。図 7-1e に示した装置を用いた。0.01–10 Pa L の排気量の範囲における UHV ベーキングまたは  $O_2$  ベーキング後の  $H_2$  に対する排気速度はそれぞれ 510–120, 990–400  $L s^{-1}$  であった。0.005–1 Pa L の排気量の範囲における  $CO$  に対する排気速度はそれぞれ 960–40, 1250–140  $L s^{-1}$  であった。 $H_2$  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。この結果は  $O_2$  ベーキングを行うと無酸素 Pd/Ti コーティングの排気速度が向上することを示している。7.3.1 節の XPS の結果から、Pd 表面上の炭素汚染が除去されたことが理由であると考えられる。排気速度、排気量、 $P_{A0}$ ,  $P_{B0}$ ,  $P_A$ ,  $P_B$  の各値を表 7-2 に示した。

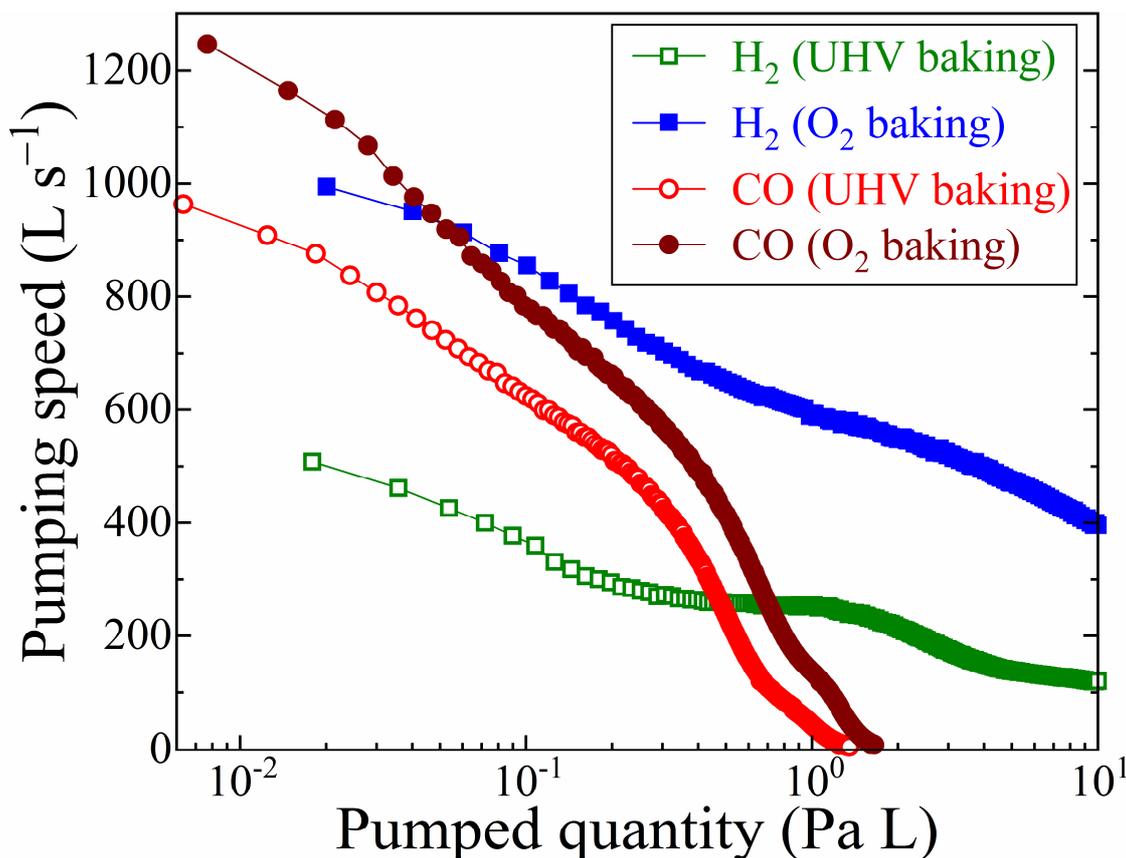


図 7-7 無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバーの  $H_2$  と  $CO$  に対する排気速度。図 7-1e に示した装置を用いた。UHV ベーキングまたは  $O_2$  ベーキングを  $150^\circ C$ , 12 時間行った後に室温まで冷却して測定した。

表 7-2 排気速度, 排気量,  $P_{A0}$ ,  $P_{B0}$ ,  $P_A$ ,  $P_B$  の各値

		UHV ベーキング	O <sub>2</sub> ベーキング
H <sub>2</sub>	排気速度 [L s <sup>-1</sup> ]	510–120	990–400
	排気量 [Pa L]	0.01–10	0.01–10
	$P_{A0}$ [Pa]	$1.5 \times 10^{-6}$	$8.9 \times 10^{-8}$
	$P_{B0}$ [Pa]	$1.4 \times 10^{-6}$	$5.6 \times 10^{-8}$
	$P_A$ [Pa]	$1.2 \times 10^{-4}$ – $1.5 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$ – $1.4 \times 10^{-4}$
	$P_B$ [Pa]	$8.4 \times 10^{-6}$ – $4.2 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-6}$ – $1.7 \times 10^{-5}$
CO	排気速度 [L s <sup>-1</sup> ]	960–40	1250–140
	排気量 [Pa L]	0.005–1	0.005–1
	$P_{A0}$ [Pa]	$1.3 \times 10^{-7}$	$9.0 \times 10^{-8}$
	$P_{B0}$ [Pa]	$8.5 \times 10^{-8}$	$5.8 \times 10^{-8}$
	$P_A$ [Pa]	$1.0 \times 10^{-4}$ – $2.2 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$ – $1.8 \times 10^{-4}$
	$P_B$ [Pa]	$1.4 \times 10^{-6}$ – $1.3 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-6}$ – $9.2 \times 10^{-5}$

第 4 章 で述べたように, 無酸素 Pd/Ti コーティングを ICF203 真空容器に行って H<sub>2</sub> と CO 排気用の新しい NEG ポンプを作製した. O<sub>2</sub> ベーキングにより排気速度が改善されたのは, 本章で述べたことが理由であると考えられる.

## 7.4 結論

無酸素 Pd/Ti 薄膜表面の炭素汚染を UHV 加熱あるいは O<sub>2</sub> 加熱によって除去し, XPS を用いて表面上の残存炭素汚染の定量評価を行った. また, 炭素汚染の除去に基づく H<sub>2</sub> と CO に対する排気速度の向上, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> の発生の抑制を検証した. 未加熱, UHV 下で 150°C, 3 時間加熱,  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa の O<sub>2</sub> 雰囲気下で 3 時間加熱の 3 種類の処理を施した無酸素 Pd/Ti 試料を XPS 測定した. 未加熱の試料表面は 0.9 ML の G で覆われていたのに対し, UHV 加熱, O<sub>2</sub> 加熱した試料表面の G の被覆率はそれぞれ 0.3 ML, 0.04 ML であった.

無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバーを 150°C, 12 時間で UHV または O<sub>2</sub> ベーキングし, 室温まで冷却後, 封じ切りにしてその前後の圧力を測定測定した. UHV ベーキングの場合, バルブを閉めてから 5 時間後の全圧, H<sub>2</sub> の分圧, CO の分圧はそれぞれ  $4.2 \times 10^{-6}$ ,  $1.4 \times 10^{-7}$ ,  $8.9 \times 10^{-7}$  Pa であった. O<sub>2</sub> ベーキングの場合のそれらは  $1.0 \times 10^{-6}$ ,  $3.6 \times 10^{-8}$ ,  $5.8 \times 10^{-8}$  Pa であった.

UHV または O<sub>2</sub> ベーキング中の無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバー内の分圧を測定した. UHV ベーキング中は CO<sub>2</sub> の分圧が  $1 \times 10^{-6}$ – $2 \times 10^{-8}$  Pa であったのに対し, O<sub>2</sub> ベーキング中

は  $6 \times 10^{-6}$ – $3 \times 10^{-7}$  Pa であった。この結果は Pd 表面上の炭素が  $O_2$  と反応して  $CO_2$  が生成されたことを示している。UHV ベーキング終了から 0.1 時間後の  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  の分圧はそれぞれ  $5.1 \times 10^{-7}$ ,  $4.8 \times 10^{-9}$ ,  $1.2 \times 10^{-7}$ ,  $3.2 \times 10^{-8}$  Pa であった。一方で、 $O_2$  ベーキング終了から 0.1 時間後の  $H_2O$  と  $CH_4$  の分圧はそれぞれ  $1.3 \times 10^{-7}$ ,  $4.0 \times 10^{-8}$  Pa であり、 $CO$  と  $H_2$  の分圧は検出下限以下であった。これらの結果は  $H_2$  や  $CO$  だけでなく、 $H_2O$  や  $CH_4$  の発生も  $O_2$  ベーキングによって抑制されたことを示唆している。UHV または  $O_2$  ベーキング終了後から 6 時間後の到達圧力はそれぞれ  $4 \times 10^{-8}$  Pa と  $2 \times 10^{-8}$  Pa であった。Pd の触媒化学反応が表面に吸着した C や H が除去し、 $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  の発生が抑制されたことが、全圧が改善された理由と思われる。

UHV ベーキングまたは  $O_2$  ベーキング後の無酸素 Pd/Ti コートしたチェンバーの  $H_2$  と  $CO$  に対する排気速度を測定した。UHV ベーキングまたは  $O_2$  ベーキング後の  $H_2$  に対する排気速度はそれぞれ 510–120, 990–400  $L s^{-1}$  であった。また、 $CO$  に対する排気速度はそれぞれ 960–40, 1250–140  $L s^{-1}$  であった。この結果は  $O_2$  ベーキングを行うと無酸素 Pd/Ti コーティングの排気速度が向上することを示している。

## 第8章 総括

非蒸発型ゲッター (NEG) は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、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材料である。NEG を真空容器の内面に成膜して真空容器自体を NEG ポンプとする手法を NEG コーティングと呼ぶ。従来の NEG コーティングとしては DC マグネトロンスパッタリングによる TiZrV コーティングが加速器分野で用いられているが、大気曝露と活性化を繰り返すと排気性能が低下する、活性化のための加熱温度が高い、高コストで熟練技術者が必要となる、などといった理由により、一般的な真空機器への普及がされていなかった。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、DC マグネトロンスパッタリングが高コストで熟練技術者を必要とすること、などが原因である。そこで本研究では超高真空下で Ti 薄膜を成膜し、超項真空を破らずにその上へ Pd 薄膜を成膜することで高純度無酸素な Pd/Ti 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。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 薄膜が酸化することを防ぎ、排気性能の低下を防いだ。一方で Pd は H<sub>2</sub> を表面で 2H に解離して透過することができるため、Ti 薄膜中に吸蔵することで残留 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 CO が吸着するので、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 の脱離で活性化するため、従来よりも低い活性化温度を実現することができた。さらに、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・脱ガス抑制の改善などに関して詳しい研究を行った。その結果、無酸素 Pd/Ti は 260°C まで熱的に安定である、水素を Pd 薄膜で透過して Ti 薄膜で吸蔵することで排気する、無酸素 Pd/Ti コーティングした真空容器やベローズは排気性能を持つ、酸素雰囲気中で無酸素 Pd/Ti を加熱すると表面の炭素汚染が除去される、ということが明らかとなった。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) バ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おける二酸化炭素の排出削減と国際的競争力の改善に貢献することを願っている。

## 成果公表

### <原著論文>

1. “Non-Evaporable Getter (NEG) Coating Using Titanium and Palladium Vacuum Sublimation”, Tetsuya Miyazawa, Kensuke Tobishima, Hiroo Kato, Masashi Kurihara, Shinya Ohno, Takashi Kikuchi, and Kazuhiko Mase, *Vac. Surf. Sci.* **61**, 227-235 (2018). (査読あり)
2. “Oxygen-free palladium/titanium coating, a novel nonevaporable getter coating with an activation temperature of 133 °C”, Tetsuya Miyazawa, Masashi Kurihara, Shinya Ohno, Naoya Terashima, Yuto Natsui, Hiroo Kato, Yoshihiro Kato, Ayako Hashimoto, Takashi Kikuchi, and Kazuhiko Mase, *J. Vac. Sci. Technol. A* **36**, 051601 (2018). (査読あり)
3. “XPS Study on the Thermal Stability of Oxygen-Free Pd/Ti Thin Film, a New Non-Evaporable Getter (NEG) Coating”, Tetsuya Miyazawa, Masashi Kurihara, Shinya Ohno, Takashi Kikuchi, and Kazuhiko Mase, *AIP Conf. Proc.* **2054**, 060045 (2019). (査読あり)
4. “Development of NEG Pump Using Oxygen-Free Pd/Ti”, Takashi Kikuchi, Tetsuya Miyazawa, Kazuhiko Mase, *AIP Conf. Proc.* **2054**, 060046 (2019). (査読あり)
5. “Improvement of pumping speeds of oxygen-free palladium/titanium non-evaporable getter (NEG) coating by removing carbon contamination”, Tetsuya Miyazawa, Yu Kano, Yasuo Nakayama, Kenichi Ozawa, Toshiharu Iga, Misao Yamanaka, Ayako Hashimoto, Takashi Kikuchi, Kazuhiko Mase, *J. Vac. Sci. Technol. A* **37**, 021601 (2019). (査読あり)

### <プロシーディングス>

1. “Morphologies of Oxygen-Free Titanium and Palladium/Titanium Thin Films: New Non-Evaporable Getter (NEG) Coatings”, Tetsuya Miyazawa, Ayako Hashimoto, Misao Yamanaka, Takashi Kikuchi, Kazuhiko Mase, *The 10th edition of the Mechanical Engineering Design of Synchrotron Radiation Equipment and Instrumentation (MEDSI) 2018 Proceedings, TUPH25.* (査読なし)

### <投稿準備中の原著論文>

1. “Surface analysis and pumping speed measurements of oxygen-free palladium/titanium nonevaporable getter after heating at 100–450 °C”, Tetsuya Miyazawa, Yuta Sugawara, Ichiro Yoshikawa, Yuta Sato, Shinya Ohno, Tomohiro Okada, Masuaki Matsumoto, Takashi Kikuchi, and Kazuhiko Mase, in preparation.
2. “Pressure measurements of oxygen-free palladium/titanium nonevaporable getter coated vacuum chamber”, Tetsuya Miyazawa, Toshiharu Iga, Misao Yamanaka, Ayako Hashimoto, Takashi Kikuchi, and Kazuhiko Mase, in preparation.
3. “Hydrogen absorption and desorption properties of oxygen-free Pd/Ti thin film as a non-evaporable getter (NEG) coating”, Masuaki Matsumoto, Tomohiro Okada, Tetsuya

Miyazawa, Kazuhiko Mase, Ayako Hashimoto, Markus Wilde, and Katsuyuki Fukutani, in preparation.

<学会発表>

1. “Oxygen-Free Palladium/Titanium Coating, a Novel Non-Evaporable Getter Coating with an Activation Temperature of 133 °C”, Tetsuya Miyazawa, Masashi Kurihara, Shinya Ohno, Naoya Terashima, Yuto Natsui, Hiroo Kato, Yoshihiro Kato, Ayako Hashimoto, Takashi Kikuchi, ○Kazuhiko Mase, The AVS Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2018), Hawaii, USA, Dec. 4, 2018 (Oral).
2. “Development of a New NEG Pump Using Oxygen-Free Pd/Ti Thin Film”, Takashi Kikuchi, Tetsuya Miyazawa, Hiromu Nishiguchi, ○ Kazuhiko Mase, The AVS Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2018), Hawaii, USA, Dec. 5, 2018 (Poster).
3. “Improvement of Pumping Characteristics of Oxygen-Free Palladium/Titanium Non-Evaporable Getter (NEG) Coating Based on Removal of Carbon Contamination”, ○Tetsuya Miyazawa, Yu Kano, Yasuo Nakayama, Kenichi Ozawa, Takashi Kikuchi, Kazuhiko Mase, The AVS Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2018), Hawaii, USA, Dec. 5, 2018 (Poster).
4. “Study of Charge Transfer across C<sub>60</sub>/BCP and BCP/Ag Interfaces Using Core-Hole Clock Spectroscopy”, ○Tetsuya Miyazawa, Kenichi Ozawa, Kaname Kanai, Takeaki Sakurai, Kazuhiko Mase, The AVS Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2018), Hawaii, USA, Dec. 4, 2018 (Poster).
5. “XPS Study on the Thermal Stability of Oxygen-Free Pd/Ti Thin Film, a New Non-Evaporable Getter (NEG) Coating”, ○Tetsuya Miyazawa, Masashi Kurihara, Shinya Ohno, Misao Yamanaka, Ayako Hashimoto, Takashi Kikuchi, Kazuhiko Mase, International Workshop on Trends in Advanced Spectroscopy in Materials Science (TASPEC), Hiroshima, Japan, Oct. 4-6 2018 (Poster).
6. “Improvement of Pumping Speeds of Oxygen-Free Palladium/Titanium Non-Evaporable Getter (NEG) Coating by Removing Carbon Contamination”, ○Tetsuya Miyazawa, Yu Kano, Yasuo Nakayama, Kenichi Ozawa, Toshiharu Iga, Misao Yamanaka, Ayako Hashimoto, Takashi Kikuchi, Kazuhiko Mase, International Workshop on Trends in Advanced Spectroscopy in Materials Science (TASPEC), Hiroshima, Japan, Oct. 4-6 2018 (Poster).
7. “Hydrogen absorption and desorption properties of oxygenfree Pd/Ti thin film as a nonevaporable getter (NEG) coating”, ○Masuaki Matsumoto, Tomohiro Okada, Tetsuya Miyazawa, Kazuhiko Mase, Ayako Hashimoto, Markus Wilde, Katsuyuki Fukutani, The 9th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (VASSCAA-9), Sydney,

- Australia, Aug. 13-16, 2018 (Poster).
8. “Morphologies of Oxygen-Free Titanium and Palladium/Titanium Thin Films: New Non-Evaporable Getter (NEG) Coatings”, ○ Tetsuya Miyazawa, Ayako Hashimoto, Misao Yamanaka, Takashi Kikuchi, Kazuhiko Mase, The 10th edition of the Mechanical Engineering Design of Synchrotron Radiation Equipment and Instrumentation (MEDSI), Paris, France, Jun. 25-29, 2018 (Poster).
  9. “Development of NEG Pump Using Oxygen-Free Pd/Ti”, ○ Takashi Kikuchi, Tetsuya Miyazawa, Kazuhiko Mase, The 13th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI 2018), Taipei, Taiwan, Jun. 10-15, 2018 (Poster).
  10. “XPS Study on the Thermal Stability of Oxygen-Free Pd/Ti Thin Film, a New Non-Evaporable Getter (NEG) Coating”, Tetsuya Miyazawa, Masashi Kurihara, Shinya Ohno, Takashi Kikuchi, ○ Kazuhiko Mase, The 13th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI 2018), Taipei, Taiwan, Jun. 10-15, 2018 (Poster).
  11. “Long-Operating-Life Non-Evaporable Getter (NEG) Coating Using Titanium Vacuum Evaporation Followed by Palladium Vacuum Evaporation”, ○ T. Miyazawa, M. Kurihara, S. Ohno, K. Tobishima, N. Terashima, Y. Natsui, H. Kato, T. Kikuchi and K. Mase, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), Tsukuba, Japan, Oct. 22-26, 2017 (Poster).
  12. 「無酸素 Pd/Ti を用いた非蒸発型ゲッターポンプの開発」, 菊地貴司, 宮澤徹也, 西口宏, ○間瀬一彦, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 2018 年 11 月 19 日(口頭発表)
  13. 「核反応法を用いた無酸素 Pd/Ti 薄膜の水素吸収・放出特性評価」, ○岡田朋大, 堀水滉介, 高橋秀茂, 松本益明, ビルデマーカス, 福谷克之, 橋本綾子, 宮澤徹也, 間瀬一彦, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 2018 年 11 月 19 日(口頭発表)
  14. 「炭素汚染除去に基づく無酸素パラジウム/チタン非蒸発型ゲッター(NEG)コーティングの排気特性の改善」, ○宮澤 徹也, 狩野 悠, 中山 泰生, 小澤 健一, 菊地 貴司, 間瀬一彦, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 2018 年 11 月 19 日(口頭発表)
  15. 「無酸素パラジウム/チタン薄膜を用いた新しい非蒸発型ゲッター(NEG)コーティングの電子顕微鏡観察」, ○宮澤 徹也, 橋本 綾子, 山中 操, 菊地 貴司, 間瀬 一彦, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 2018 年 11 月 19 日～21 日(ポスター発表)
  16. 「無酸素パラジウム/チタン薄膜を用いた新しい非蒸発型ゲッター(NEG)コーティングの熱安定性に関する XPS 研究」, 宮澤徹也, 栗原真志, 大野真也, 菊地貴司, ○間瀬一彦, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 2018 年 11 月 19 日～21 日

(ポスター発表)

17. 「パラジウムコートした真空容器の全圧, 分圧曲線測定」, 宮澤徹也, ○間瀬一彦, 菊地貴司, 小山高広, 伊賀敏治, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 2018 年 11 月 19 日(口頭発表)
18. 「新しい非蒸発ゲッター (NEG) コーティングの応用と評価」, ○宮澤徹也, 栗原真志, 大野真也, 寺島矢, 夏井祐人, 加藤博雄, 狩野悠, 中山泰生, 加藤良浩, 橋本綾子, 松本益明, ビルデマーカス, 福谷克之, 菊地貴司, 間瀬一彦, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学・早稲田キャンパス(東京都), 2018 年 3 月 19 日(口頭発表).
19. 「新しい非蒸発ゲッター (NEG) コーティングの応用と評価」, ○宮澤徹也, 栗原真志, 大野真也, 寺島矢, 夏井祐人, 加藤博雄, 狩野悠, 中山泰生, 加藤良浩, 橋本綾子, 松本益明, Markus Wilde, 福谷克之, 菊地貴司, 間瀬一彦, 2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 茨城県立県民文化センター(茨城県), 2018 年 3 月 3 日(ポスター発表).
20. 「新しい非蒸発ゲッター (NEG) コーティングの応用と評価」, ○宮澤徹也, 栗原真志, 大野真也, 寺島矢, 夏井祐人, 加藤博雄, 狩野悠, 中山泰生, 加藤良浩, 菊地貴司, 間瀬一彦, 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, つくば国際会議場(茨城県), 2018 年 1 月 8 日(口頭発表).
21. 「無酸素 Ti-Pd 薄膜を利用した高真空～超高真空領域における真空排気」, ○宮澤徹也, 飛嶋健佑, 夏井祐人, 寺島 矢, 加藤博雄, 栗原真志, 大野真也, 菊地貴司, 間瀬一彦, スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 (SP 部会) 第 155 回定例研究会, 機械振興会館(東京都), 2017 年 10 月 31 日(口頭発表, 招待).
22. “Long-Operating-Life Non-Evaporable Getter (NEG) Coating Using Titanium Vacuum Evaporation Followed by Palladium Vacuum Evaporation”, ○T. Miyazawa, M. Kurihara, S. Ohno, N. Terashima, Y. Natsui, H. Kato, T. Kikuchi, and K. Mase, KEK Student Day, KEK, Tsukuba, Oct. 24, 2017.
23. “Application of Pd/Ti non-evaporable getter (NEG) coating to ICF70 formed bellows - Baking temperature dependence of the pumping speed-”, M. Kurihara, ○T. Miyazawa, N. Terashima, Y. Natsui, K. Mase, T. Kikuchi, S. Ohno, KEK Student Day, KEK, Tsukuba, Oct. 24, 2017.
24. 「新しい非蒸発ゲッター (NEG) コーティングの開発」, ○宮澤徹也, 栗原真志, 大野真也, 寺島矢, 夏井祐人, 加藤博雄, 菊地貴司, 間瀬一彦, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場(福岡県), 2017 年 9 月 8 日(口頭発表).
25. 「新しい非蒸発ゲッター (NEG) コーティングの特性評価」, ○栗原真志, 宮澤徹也, 寺島矢, 夏井祐人, 間瀬一彦, 菊地貴司, 大野真也, 2017 年真空・表面科学合同講演会, 横浜市立大学(神奈川県), 2017 年 8 月 19 日(口頭発表).
26. 「新しい非蒸発ゲッター (NEG) コーティングの開発」, ○宮澤徹也, 飛嶋健佑, 栗原真志, 菊地貴司, 間瀬一彦, 2016 年度量子ビームサイエンスフェスタ, つくば国際会議場(茨城

- 県), 2017年3月14日(ポスター発表).
27. 「新しい非蒸発ゲッター(NEG)コーティングの開発」, ○宮澤徹也, 飛嶋健佑, 栗原真志, 菊地貴司, 間瀬一彦, 第15回 SPring-8 ユーザー協同体顕微ナノ材料科学研究会・第12回日本表面科学会放射光表面科学研究部会合同シンポジウム, 東京理科大学 葛飾キャンパス(東京都)2017年3月2日(ポスター発表).
  28. 「非蒸発ゲッター(NEG)コーティングの試み」, ○宮澤徹也, 飛嶋健佑, 菊地貴司, 間瀬一彦, 第30回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 神戸芸術センター(兵庫県), 2017年1月8日(ポスター発表).
  29. 「新しい非蒸発ゲッター(NEG)コーティングの開発」, ○宮澤徹也, 間瀬一彦, 飛嶋健佑, 菊地貴司, 2016年真空・表面科学合同講演会, 名古屋国際会議場(愛知県), 2016年11月29日(口頭発表).

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々から多大なご協力と様々なご指導を賜りました。以下にその謝意を著します。

東京工業大学の小澤健一助教には光電子分光に関するご助言や研究結果の議論などで多くのご協力をしていただきました。弘前大学の加藤博雄教授、飛嶋健佑様、寺島矢様、夏井祐人様、横浜国立大学の犬野真也准教授、栗原真志様、佐藤裕太様、東京理科大学の中山泰生講師、狩野悠様、東京学芸大学の松本益明准教授、岡田朋大様、高橋秀茂様、堀水滉介様、千葉大学の奥平幸司准教授、矢野敬太様、東京大学の吉川一朗教授、菅原裕太様には本研究の遂行にご協力していただきました。物質・材料研究機構の橋本綾子先生、山中操様、土佐正弘先生には電子顕微鏡を用いた観察、剥離耐性試験にご協力していただきました。東京大学の福谷克之教授、Markus Wilde 准教授には NRA を用いた実験にご協力していただきました。心より感謝申し上げます。

有限会社バロックインターナショナルの西口宏様、風間恵以子様には真空機器の製作などでご協力していただきました。入江工研株式会社の加藤良浩様、岡田みゆき様、大島和馬様、矢部学様、狩野悠様、株式会社日立製作所の糟谷圭吾様、株式会社日立ハイテクノロジーズの小瀬洋一様、荒井紀明様、金田実様、佐藤俊輔様、株式会社大阪真空機器製作所の杉本繁司様、井口昌司様、伊賀敏治様、小山高広様には本研究の遂行にご協力していただきました。深く感謝申し上げます。

高エネルギー加速器研究機構の菊地貴司様、谷本育律准教授には本研究の遂行にあたり様々なご助言をしていただきました。秘書の稲石要様、林由美子様には事務において様々なご協力していただきました。高エネルギー加速器研究機構の雨宮健太教授、酒巻真粧子助教には副指導教官として様々な指導を賜りました。高エネルギー加速器研究機構の間瀬一彦准教授には指導教官として本研究の遂行、論文執筆、学会発表など研究全般において様々な指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

最後に、3年間の博士後期課程の生活を支えていただいた両親に感謝いたします。

## 引用文献

- <sup>1</sup> J. F. オハンロン, 野田保(訳), 「真空技術マニュアル 第2版」, 産業図書(1983).
- <sup>2</sup> 日本真空学会(編), 「真空科学ハンドブック」, コロナ社(2018).
- <sup>3</sup> C. Boffito, B. Ferrario, P. della Porta, and L. Rosai, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 1117 (1981).
- <sup>4</sup> C. Benvenuti and P. Chiggiato, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 3278 (1996).
- <sup>5</sup> C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, and Y. L'Aminot, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 148 (1998).
- <sup>6</sup> A. K. Gupta and J. H. Leck, *Vacuum* **25**, 362 (1975).
- <sup>7</sup> 織田善次郎, *真空* **13**, 223 (1970).
- <sup>8</sup> 織田善次郎, *真空* **13**, 251 (1970).
- <sup>9</sup> H. C. Hseuh and C. Lanni, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 1283 (1983).
- <sup>10</sup> C. Benvenuti and P. Chiggiato, *Vacuum* **44**, 511 (1993).
- <sup>11</sup> C. Benvenuti and P. Chiggiato, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 3278 (1996).
- <sup>12</sup> C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, and Y. L'Aminot, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 148 (1998).
- <sup>13</sup> C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, and V. Ruzinov, *Vacuum* **50**, 57 (1998).
- <sup>14</sup> A. Prodromides, “Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications”, doctoral thesis, Université de Caen, France (2002).
- <sup>15</sup> 小間篤, 「表面物性測定(実験物理学講座 10)」, 丸善出版(2001).
- <sup>16</sup> Y. Y. Yeo, L. Vattuone and D. A. King, *J. Chem. Phys.* **106**, 392 (1997).
- <sup>17</sup> O. B. Malyshev, the 2nd UK Vacuum Symposium (VS-2), Coventry, England (2011).
- <sup>18</sup> E. Fromm and G. Hörz, *Intern. Metals Rev.* **25**, 269 (1980).
- <sup>19</sup> 日本真空学会(編), 「真空科学ハンドブック」, コロナ社(2018).
- <sup>20</sup> Th. ホイマン(著), 「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).
- <sup>21</sup> 深井有, 田中一英, 内田裕久, 「水素と金属 次世代への材料学(材料学シリーズ)」, 内田老鶴圃(2002).
- <sup>22</sup> B. M. Shipilevsky and V. G. Glebovsky, *Vacuum* **41**, 126 (1990).
- <sup>23</sup> H. Baker, “Alloy Phase Diagrams”, ASM International, The Materials Information Society (1992).
- <sup>24</sup> B. Predel, “Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys”, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- <sup>25</sup> G. Hörz, H. Speck, E. Fromm, H. Jehn “Physics Data. Gases and Carbon in Metals (Thermodynamics, Kinetics, and Properties)” vol. 5-8, “Part VIII: Group V A Metals (1): (Nb) (1981).
- <sup>26</sup> S. Stecura, “Observation of Oxide Particles Below the Apparent Oxygen Solubility Limit in Tantalum”, *Metallurgical Transactions*, vol. 5, pp. 1337-1340 (1974).
- <sup>27</sup> 日本学術振興会, 材料中の水素機能解析技術代 190 委員会(編), 折茂慎一, 犬飼潤治(編著), 「水素機能材料の解析 水素の社会利用に向けて」, 共立出版(2017).
- <sup>28</sup> A. Sieverts, *Z. Phys. Chem.* **88**, 451 (1914).
- <sup>29</sup> R. Swalin, “The Science and Technology of Materials, vol. 3: Thermodynamics of Solids”, published by Wiley-Interscience, New York, Second Edition (1972), p. 177.
- <sup>30</sup> P. Atkins and J. Paula, 「アトキンス物理化学要論 第4版」, 東京化学同人(2007).
- <sup>31</sup> A. Rossi, *Proc. EPAC06*, 1444 (2006).
- <sup>32</sup> 谷本育律, 「CERN での NEG コーティング研修参加報告」, 加速器セミナー, KEK (2016).

- 
- <sup>33</sup> C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Escudeiro Santana, T. Hedley, A. Mongelluzzo, V. Ruzinov, and I. Wevers, *Vacuum* **60**, 57 (2001).
- <sup>34</sup> 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).
- <sup>35</sup> P. Chiggiato and P. C. Pinto, *Thin Solid Films* **515**, 382 (2006).
- <sup>36</sup> P. Chiggiato and R. Kersevan, *Vacuum* **60**, 67 (2001).
- <sup>37</sup> O. B. Malyshev, R. Valizadeh, and A. N. Hannah, *Vacuum* **100**, 26 (2014).
- <sup>38</sup> C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Ciccoira, Y. L' Aminot, V. Ruzinov, *Vacuum* **73**, 139 (2004).
- <sup>39</sup> T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **156**, 399 (1866).
- <sup>40</sup> A. M. Bradshaw and F. M. Hoffmann, *Surf. Sci.* **72**, 513 (1978).
- <sup>41</sup> S. Surnev, M. Sock, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, M. Wiklund, M. Borg, and J. N. Andersen, *Surf. Sci.* **470**, 171 (2000).
- <sup>42</sup> ジークフリート・ヒラー, ウルリッヒ・ハイジツヒ, 「真空蒸着」, 柏心社(1989).
- <sup>43</sup> 金原粲, 「薄膜工学第3版」, 丸善出版(2016).
- <sup>44</sup> 金原粲, 「薄膜の基本技術 第3版」, 東京大学出版会(2008).
- <sup>45</sup> 日本真空学会, 「第56回真空夏季大学テキスト」(2016).
- <sup>46</sup> 真空技術基礎講習会運営委員会(編), 「わかりやすい真空技術第3版」, 日刊工業新聞社(2010).
- <sup>47</sup> A. Takemura, *J. Vac. Soc. Jpn.* **49**, 339 (2006).
- <sup>48</sup> 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤広士, 上窪文生, 広瀬博章, *防食技術* **28**, 490(1979).
- <sup>49</sup> X.-L. Yin, M. Calatayud, H. Qiu, Y. Wang, A. Birkner, C. Minot, and Ch. Wöll, *ChemPhysChem* **9**, 253 (2008).
- <sup>50</sup> K. Fukada, M. Matsumoto, K. Takeyasu, S. Ogura, and K. Fukutani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 064716 (2015).
- <sup>51</sup> E. Hadjixenophontos, L. Michalek, M. Roussel, M. Hirscher, and G. Schmitz, *Appl. Surf. Sci.* **441**, 324 (2018).
- <sup>52</sup> R. E. Honig and D. A. Kramer, *RCA Rev.* **30**, 285 (1969).
- <sup>53</sup> 日本化学会(編), 「化学便覧 基礎編 改訂5版」, 丸善出版(2004).
- <sup>54</sup> R. T. Bayard and D. Alpert, *Rev. Sci. Instrum.* **21**, 571 (1950).
- <sup>55</sup> M-723HG/M-823HG/M-923HG 電離真空計取扱説明書, VT-651-0070-JA, キヤノンアネルバ.
- <sup>56</sup> キヤノンアネルバ web サイト  
[https://www.canon-anelva.co.jp/products/component/vacuum/vac\\_detail16.html](https://www.canon-anelva.co.jp/products/component/vacuum/vac_detail16.html)
- <sup>57</sup> 日本表面真空学会 研究例会「真空関連技術のための四重極質量分析計の基礎と応用」予稿集(2018).
- <sup>58</sup> M. H. Hablanian, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2552 (1987).
- <sup>59</sup> P. Clausing, *Ann. Phys.* **12**, 961 (1932).
- <sup>60</sup> 堀越源一, *真空* **33** (1990) 89.
- <sup>61</sup> H. Kodama, S. Ohno, M. Tanaka, M. Tanaka, K. K. Okudaira, K. Mase, and T. Kikuchi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **34**, 051601 (2016).
- <sup>62</sup> 犬塚直夫, 高井裕司, 「薄膜成長の話」, 早稲田大学出版, (1990).
- <sup>63</sup> S. K. Vashist and P. Vashist, *J. Sensors*, **2011**, ID 571405 (2011).
- <sup>64</sup> S. Aoyagi, H. Osawa, K. Sugimoto, A. Fujiwara, S. Takeda, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 201905 (2015).
- <sup>65</sup> Andrzej Wieckowski, “Interfacial Electrochemistry: Theory: Experiment, and Applications”
- <sup>66</sup> SQM-160 膜厚モニターユーザーマニュアル, INFICON
- <sup>67</sup> 日本表面科学会(編), 「X線光電子分光法」, 丸善出版, (1998).
- <sup>68</sup> D.ブリックス, M. P. シーア(編), 「表面分析 上巻」, アグネ承風社, (1990).

- 
- <sup>69</sup> Stefan Hüfner, “Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications”, Springer (2003).
- <sup>70</sup> 戸嶋信幸, 「量子力学」, 理工図書(2011).
- <sup>71</sup> 大西孝治, 吉原一紘, 堀池靖浩(編), 「集固体表面分析 I」, 講談社(1995).
- <sup>72</sup> 2017 年度日本表面科学会表面分析研究部会セミナー「XPS スペクトルのデータ処理をどう理解するか？」講義資料
- <sup>73</sup> ISO18115-1 (2013).
- <sup>74</sup> JIS K0147-1 (2017).
- <sup>75</sup> S. Hofmann, “Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science”, Springer (2013).
- <sup>76</sup> 岩澤康裕, 中村潤児, 福井賢一, 吉信淳, 「ベーシック表面化学」, 化学同人(2010).
- <sup>77</sup> M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- <sup>78</sup> S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, Surf. Interface Anal. **35**, 268 (2003).
- <sup>79</sup> D. R. Penn, Phys. Rev. B **35**, 482 (1987).
- <sup>80</sup> H. Shinotsuka, S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, Surf. Interface Anal. **47**, 871 (2015).
- <sup>81</sup> K. Yoshihara, J. Vac. Soc. Jpn. **56**, 243 (2013).
- <sup>82</sup> D. A. Shirley, Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
- <sup>83</sup> S. Tougaard, Solid State Comm. **61**, 547 (1987).
- <sup>84</sup> A. Proctor, and P. M. A. Sherwood, Anal. Chem. **54**, 13 (1982).
- <sup>85</sup> Shriver, D. F. and Atkins, P. W. 「シュライバー無機化学(上)」, 東京化学同人, (2001).
- <sup>86</sup> C. S. Fadley, S. B. Hagstrom, M. P. Klein, D. A. Shirley, J. Chem. Phys. **48**, 3779 (1968).
- <sup>87</sup> A. Toyoshima, T. Kikuchi, H. Tanaka, K. Mase, K. Amemiya, and K. Ozawa, J. Phys.: Conf. Ser. **425**, 152019 (2013).
- <sup>88</sup> M. Wilde and K. Fukutani, Surface Science Reports **69**, 196 (2014).
- <sup>89</sup> M. Wilde and K. Fukutani, Physical Review B **78**, 115411 (2008).
- <sup>90</sup> 折茂慎一, 犬飼潤治(編著), 「水素機能材料の解析—水素の社会利用に向けて—」, 共立出版(2017).
- <sup>91</sup> W. Mönch, Phys. Status Solidi (a) **159**, 25 (1997).
- <sup>92</sup> C. R. Cole, R. A. Outlaw, R. L. Champion, B. C. Holloway, and M. A. Kelly, Appl. Surf. Sci. **253**, 3789 (2007).
- <sup>93</sup> T. Miyazawa, A. Hashimoto, M. Yamanaka, T. Kikuchi, K. Mase, Proc. MEDSI2018, Paris, France (2018).
- <sup>94</sup> A. Lebugle, U. Axelsson, R. Nyholm, and N. Mårtensson, Physica Scripta **23**, 825–827 (1981).
- <sup>95</sup> F. Werfel and O. Brümmer, Physica Scripta **28**, 92–96 (1983).
- <sup>96</sup> F. Lange, H. Schmelz, and H. Knözinger, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **57**, 307–315 (1991).
- <sup>97</sup> 日本化学会(編), 「化学便覧 基礎編 改訂 5 版」, 丸善出版(2004).
- <sup>98</sup> T. Miyazawa, K. Tobishima, H. Kato, M. Kurihara, S. Ohno, T. Kikuchi, K. Mase, Vac. Surf. Sci. **61**, 227 (2018).
- <sup>99</sup> G. Lu, S. L. Bernasek, and J. Schwartz, Surf. Sci. **458**, 80 (2000).
- <sup>100</sup> BOC Edwards Japan, “STP-301/451 Series Turbomolecular Pump INSTRUCTION MANUAL (Third Edition- d)” (2003).
- <sup>101</sup> X. Guo, A. Hoffman, and J. T. Yates Jr., J. Chem. Phys. **90**, 5787 (1989).
- <sup>102</sup> R. Nuvolone, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 1210 (1977).
- <sup>103</sup> D. J. Harra, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 471 (1976).
- <sup>104</sup> F. Šutara, T. Skála, K. Mašek, and V. Matolín, Vacuum **83**, 824 (2009).
- <sup>105</sup> Y. L. Jeyachandran, B. Karunagaran, Sa. K. Narayandass, D. Mangalaraj, T. E. Jenkins, and P. J. Martin, Mater. Sci. Eng. A **431**, 277 (2006).
- <sup>106</sup> J.-W. He and P. R. Norton, Surf. Sci. **238**, 95 (1990).
- <sup>107</sup> M. Wilde and K. Fukutani, Phys. Rev. B **78**, 115411 (2008).

- 
- <sup>108</sup> K. Mase and T. Kikuchi, Japan Patent applied, 2016-230510 (28 November 2016).
- <sup>109</sup> M. H. Hablanian, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2552–2557 (1987).
- <sup>110</sup> A. Toyoshima, T. Kikuchi, H. Tanaka, K. Mase, K. Amemiya, and K. Ozawa, *J. Phys.: Conf. Ser.* **425**, 152019 (2013).
- <sup>111</sup> M. H. Hablanian, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2552 (1987).
- <sup>112</sup> K. Mase, M. Tanaka, N. Ida, H. Kodama, and T. Kikuchi, *AIP Conf. Proc.* **1741**, 030015 (2016).
- <sup>113</sup> H. Kodama, S. Ohno, M. Tanaka, M. Tanaka, K. K. Okudaira, K. Mase, and T. Kikuchi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **34**, 051601 (2016).
- <sup>114</sup> J. C. Hamilton and J. M. Blakely, *Surf. Sci.* **91**, 199 (1980).
- <sup>115</sup> J. Wintterlin and M.-L. Bocquet, *Surf. Sci.* **603**, 1841 (2009).
- <sup>116</sup> R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, Y. Kousa, K. Suzuki, H. Abe, B. Mun, K. Mase, K. Amemiya, and H. Kondoh, *J. Phys. Chem. C* **116**, 18691 (2012).
- <sup>117</sup> J. Tang, S. Yamamoto, T. Koitaya, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, I. Matsuda, and J. Yoshinobu, *Appl. Surf. Sci.* **463**, 1161 (2019).
- <sup>118</sup> C. Gong, S. McDonnell, X. Qin, A. Azcatl, H. Dong, Y. J. Chabal, K. Cho, and R. M. Wallace, *ACS Nano* **8**, 642 (2014).
- <sup>119</sup> D. Teschner, J. Borsodi, A. Woetsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **320**, 86 (2008).
- <sup>120</sup> R. Nyholm, M. Qvarford, J. N. Andersen, S. L. Sorensen, and C. Wigren, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 277 (1992).
- <sup>121</sup> J. N. Andersen, D. Hennig, E. Lundgren, M. Methfessel, R. Nyholm, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **50**, 17525 (1994).
- <sup>122</sup> W. M. Lau, L. J. Huang, I. Bello, Y. M. Yiu, and S.-T. Lee, *J. Appl. Phys.* **75**, 3385 (1994).
- <sup>123</sup> L. Pedocchi, M.R. Ji, S. Lizzit, G. Comelli, and G. Rovida, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **76**, 383 (1995).
- <sup>124</sup> G. Greczynski and L. Hultman, *Chem. Phys. Chem.* **18**, 1507 (2017).
- <sup>125</sup> J. F. Watts and J. Wolstenholme, “An Introduction to SURFACE ANALYSIS by XPS and AES”, Wiley (2003).
- <sup>126</sup> K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, and L. Ley, *Phys. Rev. B*, **77**, 155303 (2008).
- <sup>127</sup> C. J. Shearer, A. D. Slattery, A. J. Stapleton, J. G. Shapter and C. T. Gibson, *Nanotech.* **27**, 125704 (2016).
- <sup>128</sup> J.-J. Yeh, “Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters”, Gordon and Breach Science Publishers (1993).
- <sup>129</sup> J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).
- <sup>130</sup> S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **35**, 268 (2003).
- <sup>131</sup> I. L. Shabalin, “Ultra-High Temperature Materials I Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals”, Springer, (2014).
- <sup>132</sup> Y. Yao, Q. Fu, Y. Y. Zhang, X. Weng, H. Li, M. Chen, L. Jin, A. Dong, R. Mu, P. Jiang, L. Liu, H. Bluhm, Z. Liu, S. B. Zhang, and X. Bao, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **111**, 17023 (2014).
- <sup>133</sup> L.-G. Petersson, H. M. Dannelun, I. Lundström, *Surf. Sci.* **161**, 77 (1985).