

第2回TIAかけはし 成果報告会、2018年7月4日(水)

平成29年度TIA連携プログラム探索推進事業  
「かけはし」

真空排気技術の革新的展開：  
長寿命低活性化温度非蒸発ゲッター  
(NEG)コーティングの開発

間瀬一彦

(高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所)



National Institute of  
Advanced Industrial Science  
and Technology  
**AIST**



筑波大学  
University of Tsukuba



東京大学  
THE UNIVERSITY OF TOKYO



# 本調査研究のメンバー(36名)

KEK  
KEK  
KEK  
KEK  
KEK  
総研大  
日本原子力研究開発機構  
横浜国立大学  
横浜国立大学、KEK  
千葉大学  
弘前大学  
弘前大学、KEK  
弘前大学、KEK  
成蹊大学  
成蹊大学  
東京理科大学  
東京工業大学  
東京工業大学

◎間瀬一彦  
菊地貴司  
河村成肇  
的場史朗  
牧村俊助  
宮澤徹也  
原田正英  
大野真也  
栗原真志  
奥平幸司  
加藤博雄  
夏井祐人  
寺島 矢  
中野武雄  
三嶋 東  
中山泰生  
小澤健一  
中辻 寛

立教大学  
立教大学  
愛媛大学  
東京学芸大学  
産総研  
産総研  
産総研  
産総研  
NIMS  
NIMS  
NIMS  
筑波大学  
筑波大学  
東京大学  
東京大学  
東京大学  
京都大学  
京都大学

枝元一之  
杉崎裕一  
垣内拓大  
松本益明  
○中村 健  
吉田 肇  
新井健太  
久保利隆  
○土佐正弘  
板倉明子  
橋本綾子  
○佐々木正洋  
山田洋一  
○福谷克之  
小倉正平  
吉信 淳  
杉本敏樹  
武安光太郎

青字は本発表で紹介する成果の研究に参加された方々。

# 1. 研究背景と目的

目的:  $10^{-6} \sim 10^{-9}$  Pa領域の排気技術の革新⇒産業への貢献  
室温では表面に吸着した水を排気するには1日以上かかる。  
通常1日程度ベークする。

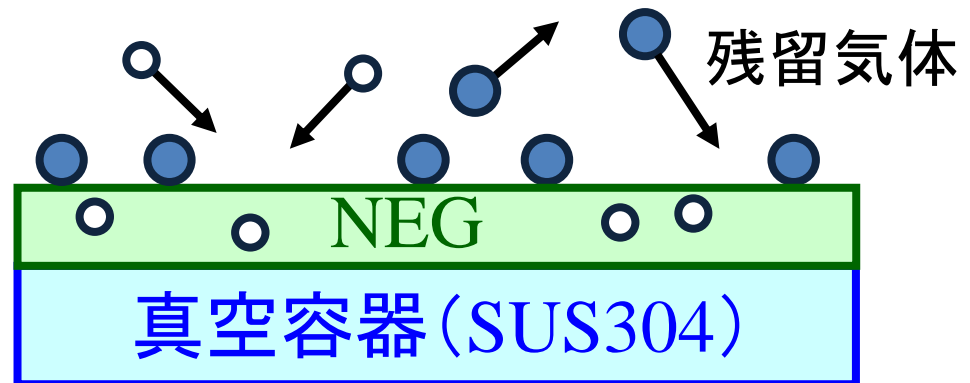
室温では真空容器に吸蔵した水素を排気するのに  
数週間かかる。通常数日高温ベークする。

# 研究背景と目的(つづき)

- 光電子分光装置、電子顕微鏡などの超高真空装置では、 $10^{-8}$  Pa台の超高真空を維持するために、ターボ分子ポンプ、スパッタイオンポンプなどで常時排気している ⇒ **高コスト、振動、騒音**
- 超高真空容器内面に非蒸発ゲッター(NEG)をコーティングすれば、**低コスト、低振動、低騒音**で超高真空を維持できる ⇒ **NEGコーティング**

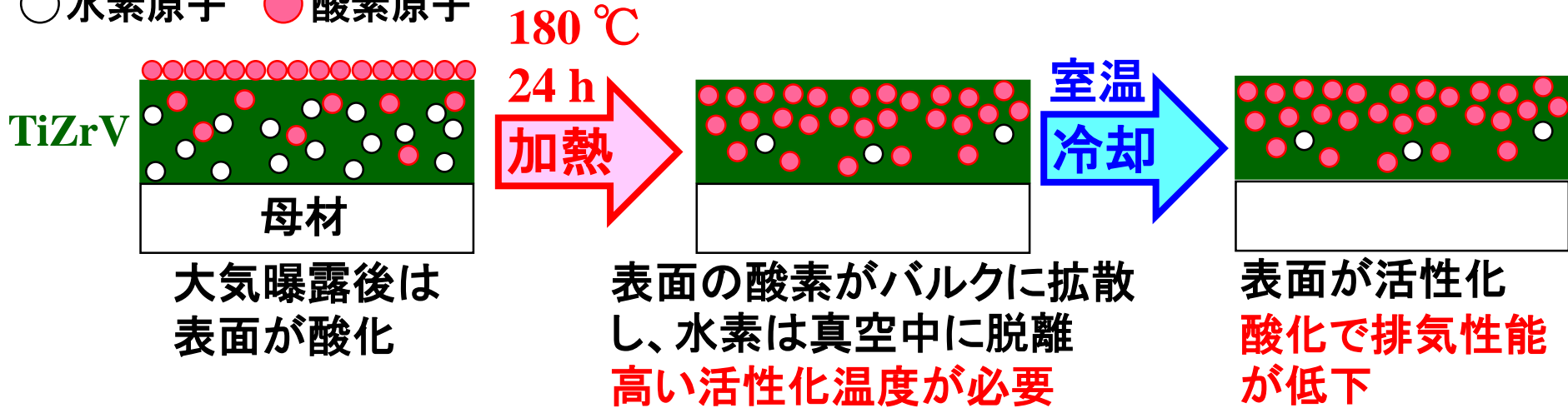
NEGは真空中で加熱すると表面が活性化し、残留気体を吸着して排気する。代表的なNEGはTi、V、Zr、Nb、Hf、Ta。

NEG金属(M)と主な  
残留気体分子の化学反応



# 従来のNEGコーティング（1998年、CERNで特許）

○水素原子 ●酸素原子

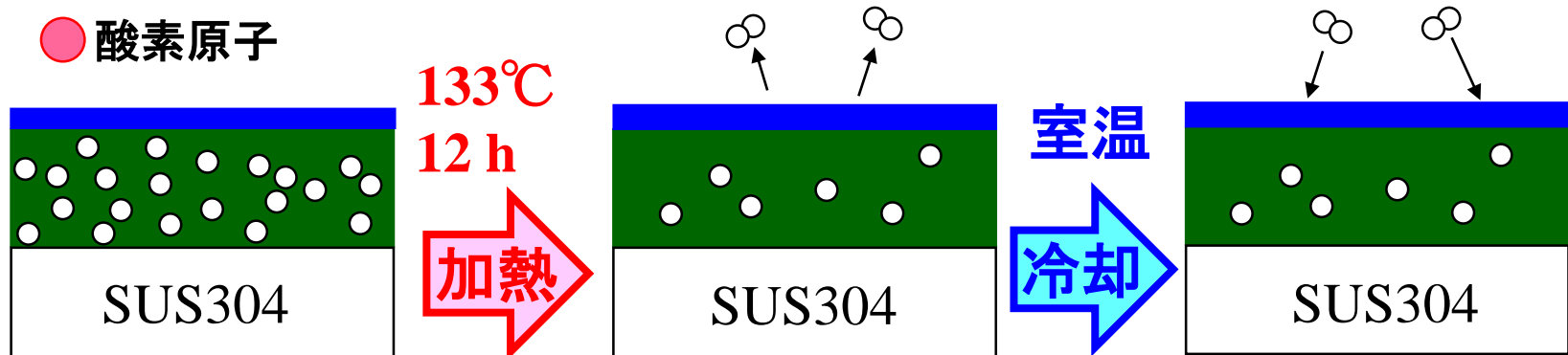


- 活性化に180°C以上の加熱が必要（酸素の拡散が律速）
- 加熱と大気曝露を繰り返すと排気性能が低下
- DCマグネトロンスパッタ法を用いて成膜するため熟練技術者と大規模な設備が必要

# 本研究で開発したNEGコーティング（無酸素Pd/Ti）

○水素原子 ●酸素原子

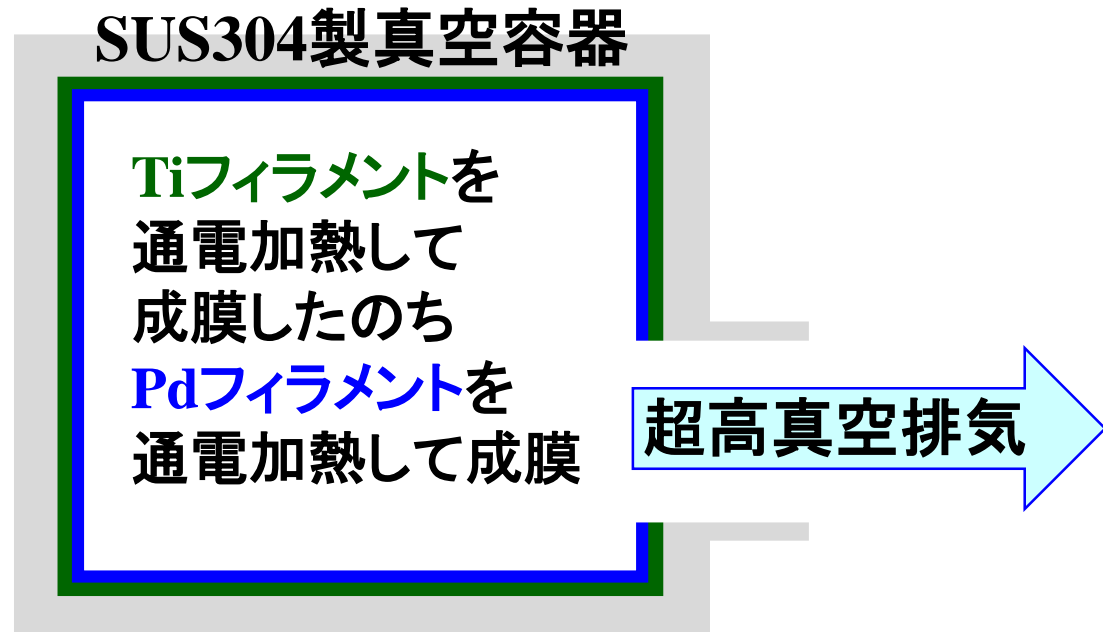
Pd 50nm  
Ti 1.3μm



## 2. 無酸素Pd/Tiコーティング

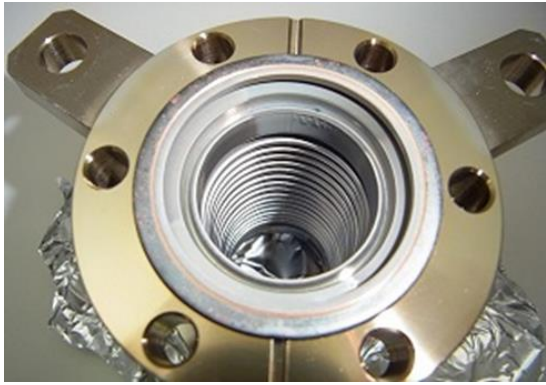
超高真空下でTiフィラメントを昇華によりTi薄膜を1.3 $\mu\text{m}$ 成膜し、  
次いでPdフィラメントを昇華によりPd薄膜を50nm成膜

● : Ti  
● : Pd



- ✓ 酸素の含有量を抑え、水素の脱離のみで活性化する  
⇒活性化温度が133 $^{\circ}\text{C}$ と低い
- ✓ Pd薄膜がTi薄膜の酸化を防ぐ  
⇒加熱と大気曝露を繰り返しても排気性能が低下しない
- ✓ 熟練技術者や大規模な設備は不要  
⇒1週間程度の研修で卒研究生でもできる

# ICF70成形ベローズの内面への無酸素Pd/Tiコーティング (入江工研(株)との共同研究)

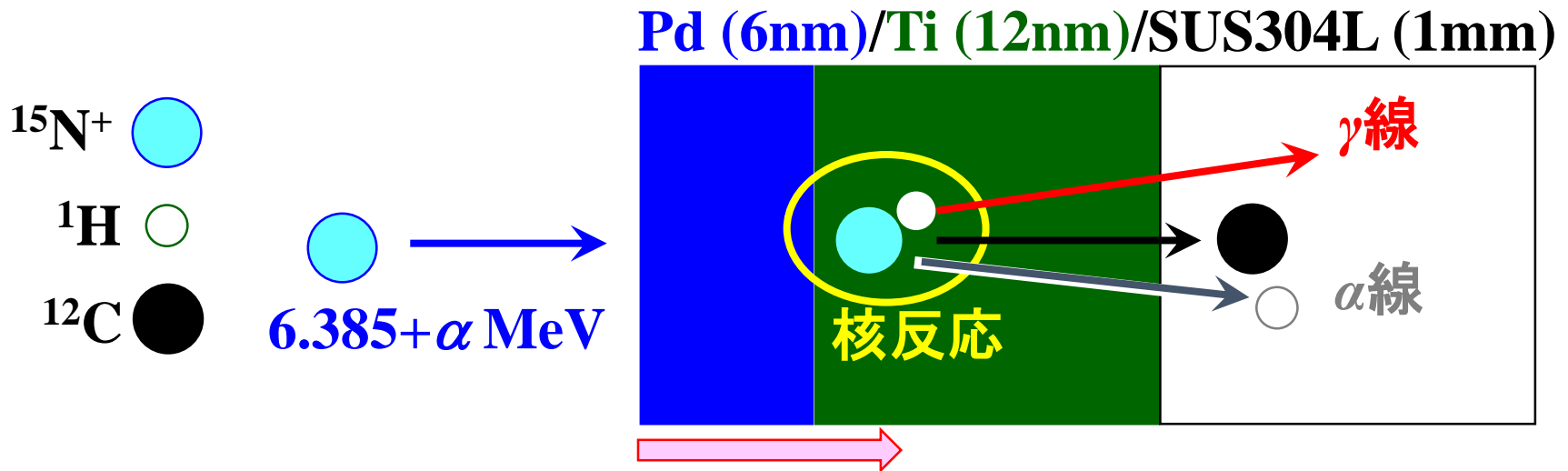
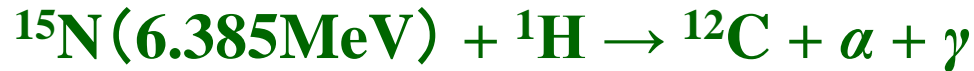


133°C、12時間の加熱で無酸素Pd/Tiが活性化することを確認。

### 3. 無酸素Pd/Tiの水素排気メカニズムの検証

#### 東京大学タンデム加速器研究施設での核反応分析

高速の $^{15}\text{N}$ イオンビームを試料に照射して、試料中の水素と核反応を起こさせ、その時生成される $\gamma$ 線を検出することで水素の分布を測定する方法



$^{15}\text{N}$ が6.385MeVまで減速した深さで核反応が起きる  
 $\Rightarrow$  $^{15}\text{N}$ イオンのエネルギーを掃引することにより  
水素の深さ分布測定を行える



# Pd(6nm)/Ti(12nm)/SUS304(1mm)の核反応分析

- ✓ 水素を導入するとTi層に水素が分布  
⇒水素がPd層を透過し、Ti層で吸蔵(水素排気)
- ✓ 100°C~150°Cで加熱すると水素が脱離

# 4. Pd(50nm)/Ti(1.3 $\mu$ m)薄膜の電子顕微鏡観察

物質・材料研究機構 電子顕微鏡ステーションで観察

加速電圧: 200 kV

## 断面の STEM 観察

- ✓ Ti層断面は柱状構造
- ✓ 薄膜の厚さはほぼ均一
- ✓ PdはTiを完全に覆っている
- ✓ 表面は凹凸が多い

# Pd(50nm)/Ti(1 $\mu$ m)薄膜断面のTEM観察

物質・材料研究機構 電子顕微鏡ステーションで観察

加速電圧: 200 kV

- ✓ Pd層とTi層はともに多結晶構造
- ✓ Pd/Ti層界面に欠陥がない⇒剥がれにくい

# Pd(50nm)/Ti(1 $\mu$ m)薄膜表面のSEM観察

物質・材料研究機構 電子顕微鏡ステーションで観察

加速電圧: 15.0 kV

- ✓ 表面はPd層＋塔状Pdで覆われている⇒排気速度には有利

# 5. Pd表面、Ti表面の放射光光電子分光測定

高エネルギー加速器研究機構放射光施設(PF)で測定

- ✓ Pd表面にTiはほとんど存在しない ⇒ PdがTiを覆っている
- ✓ Pd表面にOはほとんど存在しない ⇒ PdがTiの酸化を防ぐ
- ✓ Pd表面に炭素(C)が存在している ⇒ 炭素の除去が重要

## 6. Pd表面の炭素汚染除去

真空中で加熱、酸素雰囲気下で加熱したPd/Ti薄膜のXPS

☆Pdの触媒作用を利用して炭素汚染の除去に成功

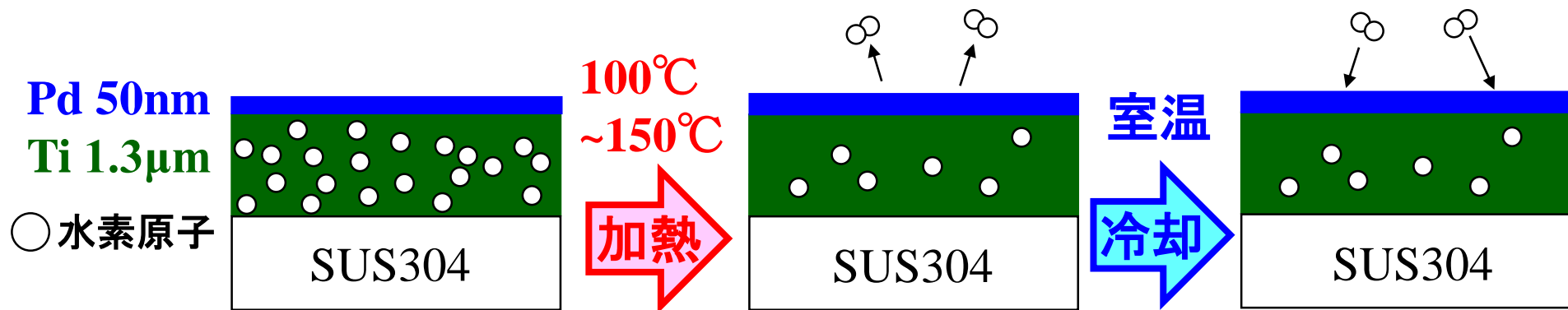
# 炭素汚染除去による無酸素Pd/Tiの排気性能の向上 ( (株)大阪真空機器製作所との共同研究 )

炭素汚染、炭素除去したPd/Tiコーティングの排気性能比較

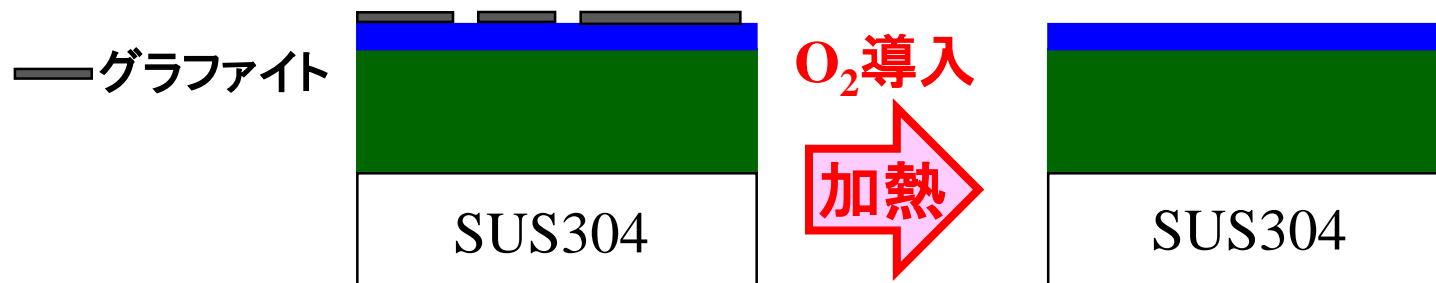
✓ Pd表面の炭素を除去することで排気性能が向上

# 7. まとめ

- ✓ Pd層がTi層の酸化を防ぐことを確認した。
- ✓ 水素はPd層を透過して、Ti層に吸蔵することを立証した。
- ✓ 従来よりも低い温度で活性化することを確認した。
- ✓ PdとTiの組成と構造を確認した。



- ✓ O<sub>2</sub>を導入しながら加熱するとPd表面の炭素が除去され、排気性能が向上する。





## 8. 今後の展望

1. 2018年内に無酸素Pd/Ti成膜事業開始予定  
(2016年11月28日国内特許出願、2017年11月28日  
国際特許出願。現在、4社と共同研究実施中。)  
⇒(有)バロックインターナショナル  
((公)茨城県中小企業振興公社助成採択)  
入江工研(株)  
((公)東京都中小企業振興公社助成申請中)
2. 加速器、光電子分光装置への応用  
⇒イオンポンプ、NEGポンプの削減  
1000万円程度/BLのコスト削減  
⇒ドライポンプ、TMP停止による振動、騒音の低減
3. 電子顕微鏡などの超高真空装置への応用  
⇒各ポンプ停止による振動、騒音の低減、コスト削減  
⇒国内の真空関連産業の国際的競争力強化

## 9. おわりに

本調査研究の最終目標は、  
新しい非蒸発ゲッターコーティング法を  
産業界で広く使用していただき、  
真空ポンプ等のコストを低減するとともに、  
真空排気時間を短縮し、  
到達圧力や残留H<sub>2</sub>Oの分圧を低減することで、  
製品の品質、歩留まり等を改善し、  
**超高真空技術を基盤とする各種関連産業の  
国際的競争力を高めることです。**

皆様の協力をお願いします。

# 謝辞

本研究ではTIAかけはしメンバーの方々に加えて  
下記の方々に協力していただきました。  
感謝いたします。

狩野様(東京理科大学)

谷本准教授(高エネルギー加速器研究機構)

入江様、舘様、岡田様、源様、西岡様、青木様  
(入江工研株式会社)

山中様(NIMS)

岡田様、高橋様、堀水様(東京学芸大学)

M. Wilde准教授(東京大学)

杉本様、伊賀様、小山様(大阪真空機器製作所)