

# 平成 29 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」

## 調査研究報告書（公開版）

### 【研究題目】

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コーティングの開発

### 【整理番号】

TK17-013

### 【代表機関】

高エネルギー加速器研究機構

### 【調査研究代表者（氏名、連絡先 TEL & Mail）】

間瀬 一彦、TEL：029-879-6107、e-mail：mase@post.kek.jp

### 【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

産業技術総合研究所： 中村 健

物質・材料研究機構： 土佐 正弘

筑波大学： 佐々木 正洋

東京大学： 福谷 克之

### 【TIA 外連携機関】

日本原子力研究開発機構、横浜国立大学、弘前大学、千葉大学、愛媛大学、成蹊大学、東京理科大学、東京工業大学、立教大学、東京学芸大学、京都大学

### 【報告書作成者】

間瀬 一彦

### 【報告書作成年月日】

平成 30 年 3 月 30 日

### 【連携推進（具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等）】

2017 年 7 月 24 日につくばイノベーションプラザ大会議室において、キックオフミーティングを開催した（TIA 連携プログラム調査研究「材料およびバリア膜・接合界面等からのガス透過放出位置の可視化に関する調査研究」との共催）。TIA 中核 5 機関の各担当者が研究計画を紹介したのち、活発な議論が交わされた。参加者は 54 名で、TIA 中核 5 機関所属の方のほか、大学等の TIA 参画機関、共同研究中の大学、関連企業からの参加があり、関心の高さがうかがわれた。昼食時交流会には 23 名、夕食時の懇親会にも 23 名が参加し、ここでも名刺交換や活発な議論が続けられた。本テーマについての認識を共有し、その後の連携につながる有意義なミーティングとなった。

物質・材料研究機構では、KEK で作製した新しい非蒸発ゲッター材料である無酸素 Pd/Ti 試料の SEM、EDS、TEM、STEM 測定を行った。また、東大、学芸大との連携研究として東大タンデム加速器施設を利用して、無酸素 Pd/Ti コートした SUS304L について、核反応法で水素の深さ分布を測定した。

横浜国大 M2 の栗原真志君が KEK の特別共同利用研究員に採用され、無酸素 Pd/Ti コーティングの研究を行うとともに横浜国大との連携を担当した。弘前大 M2 の夏井祐人君、寺島矢君も KEK の特別共同利用研究員に採用され、KEK で非蒸発ゲッターコーティングに関する研究をサポートするとともに、弘前大学との連携を担当した。東京理科大 B4 の狩野悠君は KEK の実習生として無酸素 Pd/Ti コーティングの表面炭素除去と排気性能の向上の研究を行い、東京理科大学との連携を担当した。学芸大 B4 の岡田朋大君、堀水滉介君、高橋秀茂君は KEK の実習生として KEK での研究をサポートするとともに、学芸大との連携を担当した。

その他の連携活動に関しては、メール等でのやり取りと 2 ヶ月に一度程度学会等の会合を利用して、メンバーの一部（数名程度）が打ち合わせた。また、メンバーが共同利用等で KEK を訪れたときに個別に打ち合わせを行った。

#### 【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

##### 1. 低活性化温度非蒸発ゲッターコーティングの開発（KEK と入江工研（株）の共同研究）

ICF70 成形ベローズの内面に無酸素 Pd/Ti コーティングを行い、ターボ分子ポンプ、ICF70 オールメタルバルブ、無酸素 Pd/Ti コートした ICF70 成形ベローズ、ニップル、B-A ヌードイオンゲージからなる真空装置を組み、133°C で 12 時間ベーキングしたあと、メタルバルブを閉めるとするだけで  $4.6 \times 10^{-6}$  Pa の超高真空を維持できることを確認した。また、この条件での無酸素 Pd/Ti コートした ICF70 成形ベローズの排気速度は 0.028L/s と見積もった。

##### 2. 無酸素 Pd/Ti 試料の SEM、EDS、TEM、STEM 測定（KEK と物材機構、学芸大、横国大の連携研究）

厚さ 1mm の SUS304L 板の上に超高真空下での昇華法により厚さ  $1\mu\text{m}$  の Ti を成膜したのち、厚さ 10nm の Pd を成膜した試料を作製し、断面 SEM、表面 SEM、断面 TEM/STEM、EDS マッピングを測定した。その結果、Ti 薄膜は柱状構造を持つこと、Ti 薄膜の厚さはほぼ均一であること、Pd/Ti の表面は粒子状の Pd で覆われていること、Pd 層と Ti 層の厚さはほぼ均一であることがわかった。また、厚さ 1mm の SUS304L 板の上に超高真空下での昇華法により厚さ約 10nm の Ti を成膜したのち、厚さ約 4nm の Pd を成膜した試料を作製し、断面 STEM、断面 TEM を測定した。その結果、Ti 層の実際の厚みは約 12nm、Pd 層の実際の厚みは約 6nm であること、Ti 層と Pd 層の厚さはほぼ均一で多結晶構造を取ること、Ti 層と Pd 層の界面は不明瞭であることがわかった。

##### 3. 無酸素 Pd/Ti 試料の核反応測定（KEK と東大、学芸大、横国大の連携研究）

Pd(6nm)/Ti(12nm)/SUS304L(1mm) について、核反応法で水素の深さ分布を測定した。超高真空中で試料を 100°C、10 分加熱したあと、10,000L の水素を導入すると Ti 層のみに水素が分布することが観測された。この試料を 150°C で 10 分加熱すると水素量が減少することを確認した。

##### 4. 無酸素 Pd/Ti 試料の XPS 測定（KEK と横国大の連携研究）

Pd(10nm)/Ti( $1\mu\text{m}$ )/SUS304L(1mm) について、超高真空中で 100°C、120°C、140°C、160°C、180°C、200°C、220°C、240°C、260°C、280°C、300°C、320°C、340°C、360°C でそれぞれ 5~10

分加熱したのち室温で放射光 XPS を測定した。その結果、280°C以上に加熱すると Ti が表面に析出することがわかった。

#### 5. 無酸素 Pd/Ti 試料表面の炭素汚染除去 (KEK と東京理科大、横国大の連携研究)

厚さ 1mm の SUS304L 板の上に超高真空下での昇華法により厚さ 1 $\mu$ m の Ti を成膜したのち、厚さ 100nm の Pd を成膜した試料を作製し、アセトン洗浄、アニールなしの場合、アニールなしの場合、UHV アニールした場合、 $1.33 \times 10^{-4}$  Pa の酸素を導入しながら 3 時間アニールした場合の 4 つの場合について、放射光 XPS 測定した。その結果、 $1.33 \times 10^{-4}$  Pa の酸素を導入しながら 3 時間アニールした場合、表面の炭素をほぼ除去できることがわかった。また、炭素除去によって無酸素 Pd/Ti コートした真空容器の排気性能が向上することを確認した。

#### 6. NEG 金属スパッタ膜の熱活性化に関する研究 (KEK と成蹊大学の連携研究)

Zr, V, Fe からなる代表的な NEG 合金である St707 合金をターゲットとして、Ar 雰囲気下でスパッタ成膜を行い、XPS 装置内で 400°Cに加熱して、表面近傍の組成分析を行った。真空導入直後には、合金膜の表面は酸化物で覆われていたが、24h の加熱によって酸素が膜の内部に拡散し、表面近傍では金属 (特に Zr) の組成がドミナントとなった。また金属成分の XPS ピークの化学シフトは金属的な位置を示し、実際の熱活性化の様子が確認できた。年度後半には真空を破らずに 2 つのターゲットからスパッタ成膜が可能な装置を開発し、NEG 膜上に Pd を堆積させた試料についても同様の評価を行なった。ただしこの場合は 400°Cが高温すぎたと考えられ、Pd と NEG の相互拡散が生じ、また膜内部への酸素拡散が逆に妨害されるような傾向が見られた。

#### 7. 民間企業と KEK の共同研究

平成 29 年度は、(株)大阪真空機器製作所、入江工研(株)、(株)日立製作所、(株)日立ハイテクノロジーの 4 社と KEK の共同研究を行った。それぞれの共同研究において、各社に満足していただける研究成果を挙げる事ができた。

#### 8. NEG コーティングの産業応用に関する調査研究 (KEK での調査研究)

パキュームプロダクツ(株)、真空光学(株)、北野精機(株)、東京エレクトロンテクノロジーソリューションズ(株)、(株)ユニソク、三菱電機(株)、東芝ホクト電子(株)、(株)アールパキュームラボを訪れて、NEG コーティングの産業応用に関する調査研究を行った。また、2017 年 8 月 31 日~9 月 1 日にはイノベーションジャパン 2017、10 月 2 日には第 9 回 TIA シンポジウム、12 月 13 日にはセミコンジャパン 2017、2018 年 2 月 8 日には SAT テクノロジー・ショーケース 2018 に参加して、NEG コーティングの産業応用に関する調査研究を行った。

#### 【今後の活動予定】

本調査研究の最終目的は無酸素 Pd/Ti などの新しい非蒸発ゲッターコーティングを改良し、広く産業界に普及させ、真空ポンプや電力等のコストを低減するとともに真空排気時間を短縮し、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ある。本年度の TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」により、非蒸発ゲッターコーティング研究は大きく進展したが、最終目的はまだ達成できていない。そこで、TIA 内外機関と引き続き連携して、TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」を来年度も継続することを予定している。同時に、科研費や民間の研究助成にも申請する。また、非蒸発ゲッターコーティングの事業化に関心を持つ民間企業と連携して、非蒸発ゲッターコーティングの事業化を推進する。