

スパッタ法による非蒸発ゲッタポンプ用合金膜の作製と熱活性化過程の評価

薄膜・表面物性研究室 三嶋 東

M166133 Azuma MISHIMA

背景と目的

非蒸発ゲッタ (Non Evaporable Getter: NEG) ポンプは、気体溜め込み式ポンプに分類されるゲッタポンプの一種である。このポンプは金属材料の表面で気体分子を化学吸着して排気する。大気中から導入して真空中で加熱を行うと、表面に吸着した酸素や窒素が材料内部に拡散し、表面の金属が活性化して吸着作用が回復する。NEG ポンプは表面からのガス放出が非常に小さく、単体で 10^{-8} Pa 以下の圧力維持が可能であるため、加速器などの UHV システムで利用されている^[1]。

従来の商用 NEG ポンプのほとんどは合金ペレットのカートリッジを使用しているが、今日では真空容器内を NEG 合金で直接コートする案など、様々な報告がある^[2]。仮にポンプユニットを NEG 膜でコートした板材などで代替できれば、重量や素材の節約によるコスト削減や効率的な活性表面の増加による排気性能の向上が見込まれる。

本研究では、実際の NEG ポンプに利用されてきた St707 と呼ばれる三元合金 (Zr:70 wt%, V:24.6 wt%, Fe:5.4 wt%) をターゲットにして DC スパッタ製膜を行い、作製した合金膜に対して X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) を用いて加熱による表面近傍の組成変化を測定した。

実験方法

St707 合金のボタンをアーク溶解によって作製し、研磨して直径 27 mm、厚さ 3 mm のターゲットに成形した。これを図 1 のツインカソード型マグネトロンスパッタ装置に導入して製膜を行った。 1×10^{-4} Pa 以下まで容器を排気した後、Ar ガスを 5.0 sccm 導入し、排気バルブにて 1.0, 3.0, 5.0 Pa に調整した。その後、DC 電力 50 W をターゲットカソードに印加して放電プラズマを生成した。各々の圧力で Si および Cu 基板に対して膜を 1 μ m 堆積し、作製した試料は大気中に取り出して XPS 装置に導入した。その後、真空中にて 400°C 24 時間の加熱を行い、加熱前後での合金組成を測定した。このときの X 線源には MgK α 特性 X 線を使用した。さらに深さ方向分析として、エネルギー 3 keV、電流密度 0.65 μ A/mm² の Ar イオンで 30 秒のエッチングを計 6 回を行い、累計約 40 nm をエッチングし、途中で都度 XPS 測定を行うことで膜内部の組成を調べた。

さらに、試料の表面酸化を防ぐ試みとして、スパッタ製膜で NEG 膜を堆積後、大気環境に取り出さずに Pd を 10 nm 積層させた。その状態で加熱活性化前後における試料の表面および内部の組成比の変化を同様に観察した。

Si 基板に堆積させた試料に対しては、加速電圧を 15 kV、倍率を 2 万倍に設定した走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) を用いて、表面および断面の構造を観察した。

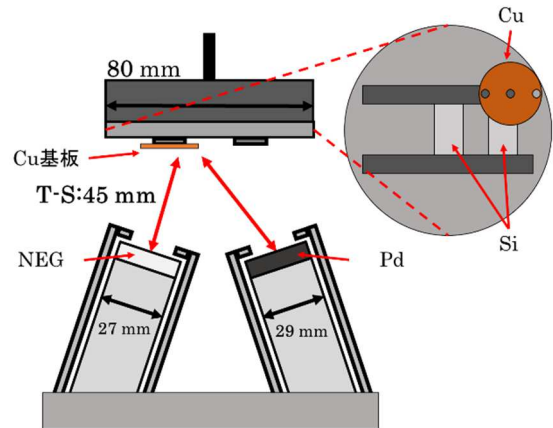


図 1. スパッタ装置内部の概略図

結果および考察

1.0 Pa で製膜した試料の深さ方向分析で得られた組成比を図 2, 3 に示す。これらでは、それぞれ 0 番がエッチング前の最表面、1~6 番が内部を示しており、数が大きくなるほど膜の深部を表している。加熱前は大気中に試料を取り出した際に形成された酸化層が表面組成の 60%以上を占めており、膜内部に向かうに従って単調に減少する傾向が見られた。この状態から加熱を行うことで酸素比が全体的に大きく減少し、金属比は増加した。これは、膜表面近傍で金属と結合した酸素が加熱によって内部拡散したためと考えられる。また、各金属ピークの化学シフトからも金属膜の活性化を確認できた。特に Zr 強度の増加は他の金属元素より大きく、表面に露出しやすいことがわかった。

他の圧力で作製した試料も 1.0 Pa と似た挙動を示したが、圧力が増加するにしたがって表面の酸素組成が大きくなった。これは膜の空隙率が高く、より多くの酸素を吸着したためだと考えられる。このような膜構造は SEM 観察でも確認できた。

表面においてはどの圧力でも Zr が支配的であった。合金膜を使用した NEG 材料では加熱のみで活性化を促すため、最表面の組成比が重要となる。したがって、St707 合金膜では Zr が排気性能を左右するものと考えられる。

図 4, 5 に Pd を積層させたときの加熱前後の組成比を示した。加熱前の表面組成は Pd と酸素のみが占めていたが、酸素は内部まで侵入し、図 2 と似た挙動を示した。また、加熱後では表面に Zr, V, Fe の組成が表れた。これは加熱によって Pd と St707 の各成分が相互拡散したと考えられる。また、内部の比較的浅い部分である 1, 2 番付近に酸素が集中していることがわかった。このことから、Pd の存在は酸素の内部拡散を妨げてしまうことが示唆された。

[1] C. Benvenuti, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14 (1996) 3278.

[2] K. MASE, *et al.* *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 55 (2012) 21.

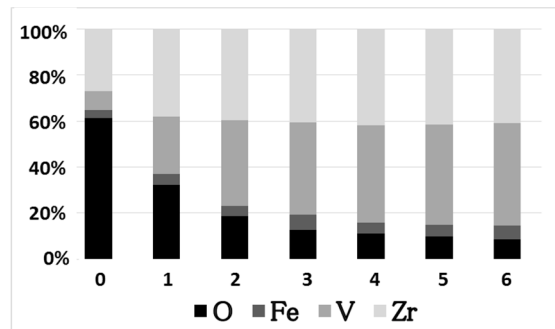


図 2. 1.0 Pa 試料の加熱前の組成比

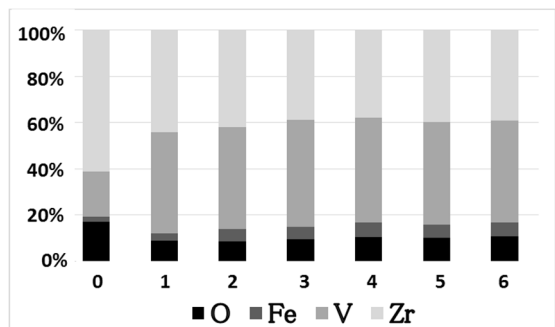


図 3. 1.0 Pa 試料の加熱後の組成比

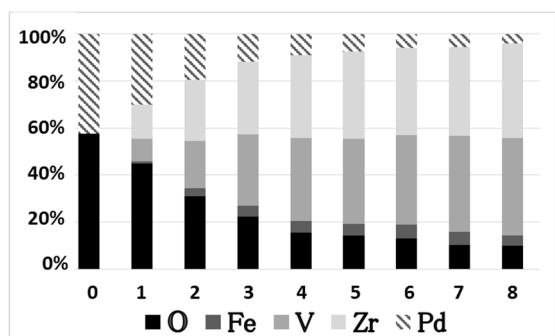


図 4. Pd 積層時の 1.0 Pa 試料(加熱前)

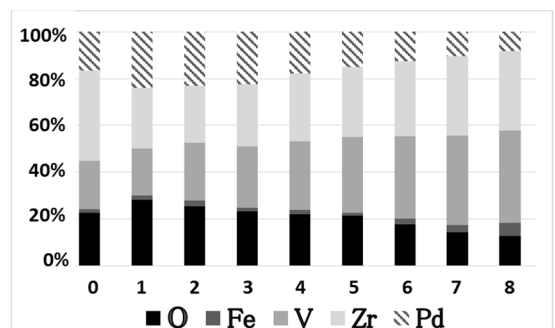


図 5. Pd 積層時の 1.0 Pa 試料(加熱後)