(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4065440号
(P4065440)

(45)発行日　平成20年3月26日(2008.3.26)　(24)登録日　平成20年1月11日(2008.1.11)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 20/02	(2006.01)	B01J	20/02	B
C22C 5/04	(2006.01)	C22C	5/04	
C22C 27/00	(2006.01)	C22C	27/00	
C22C 27/02	(2006.01)	C22C	27/02	101Z

請求項の数 10　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2004-174287(P2004-174287)
(22)出願日　平成16年6月11日(2004.6.11)
(65)公開番号　特開2005-916(P2005-916A)
(43)公開日　平成17年1月6日(2005.1.6)
審査請求日　平成16年9月28日(2004.9.28)
(31)優先権主張番号　MI2003A001178
(32)優先日　平成15年6月11日(2003.6.11)
(33)優先権主張国　イタリア(IT)

(73)特許権者　500275854
サエス　ゲッターズ　ソチエタ　ペル　アツィオニ
イタリア国　イ－２００２０　ミラノ、ラ　イナテ、ビアレ　イタリア、　７７
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100102990
弁理士　小林　良博
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非蒸発型ゲッター材料の多層堆積物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

非蒸発型ゲッター材料の多層堆積物であって、

基板上に、

当該基板の上に直接堆積され、第一層の幾何学的面積の少なくとも２０倍に等しい有効表面積を有している、非蒸発型ゲッター材料から作られた当該第一層、および

前記第一層の上にある、最高温度３００℃で１時間の処理で、少なくとも９０％活性化されることができる非蒸発型ゲッター合金からなる１μｍ以下の厚みを有する少なくとも第二層を、

少なくとも２層含んでなり、

前記両方の層が陰極堆積によって得られ、そして、前記第一層と第二層との堆積の間に起きる、反応性気体への前記第一層材料の暴露が無いことを特長とする非蒸発型ゲッター材料の多層堆積物。

【請求項２】

前記第一層のゲッター材料が、ジルコニウム、チタン、ニオブ、タンタル、バナジウム、ハフニウムおよびＺｒ－Ｃｏ－Ａ合金（ここで、Ａは、イットリウム、ランタンおよび希土類ならびにそれらの混合物を表す）から選択される請求項１記載の堆積物。

【請求項３】

前記第二層のゲッター合金がＺｒ７０質量％－Ｖ２４．６質量％－Ｆｅ５．４質量％の組成率を有する請求項１記載の堆積物。

【請求項４】
前記第二層のゲッター合金が、Ｚｒ、ＶならびにＦｅ、Ｎｉ、ＭｎおよびＡｌから選ばれる１種以上の元素を少量含む請求項１記載の堆積物。
【請求項５】
前記第二層のゲッター合金が、Ｚｒ８０質量％－Ｃｏ１５質量％－Ａ５質量％の組成率を有する合金（ここで、Ａは、イットリウム、ランタン、希土類またはそれらの混合物を表し、前記第一層の材料はＺｒ－Ｃｏ－Ａ型合金とは異なっている）を有する請求項１記載の堆積物。
【請求項６】
前記第二層のゲッター合金が、Ｚｒ－Ｔｉ－Ｖ合金である請求項１記載の堆積物。
【請求項７】
前記合金が、Ｚｒ４４質量％－Ｔｉ２３質量％－Ｖ３３質量％の組成率を有する請求項６記載の堆積物。
【請求項８】
前記第二層のゲッター合金が、ZrV_2である請求項１記載の堆積物。
【請求項９】
前記第二層の前記第一層と接触している表面とは反対の表面上に堆積された、パラジウムまたはその化合物の連続層または不連続層をさらに含んでなる請求項１記載の堆積物。
【請求項１０】
少なくとも次の工程：
陰極堆積により、支持体上に、当該層の幾何学的面積の少なくと２０倍に等しい表面積を有する非蒸発型ゲッター材料の第一層を堆積させる工程、および
陰極堆積により、前記第一層上に、厚みが１μｍ以下である、低活性化温度を有する非蒸発型ゲッター合金の少なくとも第二層を堆積させる工程
を含んでなり、前記二つの堆積工程の間で、第一層の材料がそれと反応可能な気体種に暴露されないように操作すること、を含んでなる請求項１記載の多層堆積物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は陰極堆積によって得られる非蒸発型ゲッター多層堆積物およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
主たる非蒸発型ゲッター材料（当該技術分野でＮＥＧ材料としても知られている）は、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｖ等の遷移金属、またはそれらの合金もしくは化合物および／もしくはＣｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ａｌ、Ｙ、Ｌａおよび希土類から選ばれる少なくとも１つの元素との合金もしくは化合物、例えば、二元合金、Ｔｉ－Ｖ、Ｚｒ－Ａｌ、Ｚｒ－Ｖ、Ｚｒ－ＦｅおよびＺｒ－Ｎｉ、三元合金、Ｚｒ－Ｖ－ＦｅおよびＺｒ－Ｃｏ－希土類、または多成分系合金である。
【０００３】
ＮＥＧ材料は、可逆的に水素を吸収することができ、また酸素、水、二酸化炭素、そしてある場合には、窒素等の気体を不可逆的に吸収することができる。したがって、これらの材料は、それを必要とする用途、例えば、断熱のために排出された空間等において、真空を維持するために用いられ、また、ゲッター材料は、例えば、ガス入りランプ内の不活性ガス（主として希ガス）から前述の種を除去する、あるいは超小型電子工業に用いられるもののような超純度ガスの製造に用いられる。
【０００４】
ＮＥＧ材料の作用は、ＮＥＧ金属原子と上述の気体種の原子との間の化学反応に基づいている。室温では、この反応の結果として、酸素、窒素または炭素種がその材料面に形成され、最終的には、さらなるガス吸収を妨げる不動態化層を形成する。この不動態化層は

、相当量のガスの存在下、例えば、新たに生成されたＮＥＧ材料のその周囲環境に対する最初の暴露時、またはガスが含有されているデバイスのある種の「汚れた」製造工程時において急速に生成する場合がある。さらにまた、この層は、ＮＥＧ作用それ自体の結果（気体種を吸収する、すなわち、当該材料が最終デバイスの内部の雰囲気から時間の経過に従って除去する結果）として、非常にゆっくりではあるが生成する。

【０００５】

ゲッター材料の動作寿命の開始時にＮＥＧを正しく機能させるためには、熱活性化処理（通常、真空下）を必要とする。その目的は、材料構造内に向けての不動態化層種の移動であり、それによって、気体吸収のために「新しく」且つ活性な金属表面を露出させる。活性化が完了して、本質的に全体が金属から形成された金属表面を得ることができ、あるいは一部分の場合、この場合は、酸化型種（または他の種）の領域と金属領域とから形成される「混成」表面を得ることができる。したがって、活性度を規定する（通常、パーセントで表す）ことができ、これは「自由」表面部位（すなわち、元素状態での金属であって、それ故気体との反応に利用可能である）の比率に対応する。活性化の進行を、処理温度と時間でもってコントロールすることができる。例えば、所定の材料の活性度７０％は、化学反応において一般的に有効なルールに従って、３５０℃で１．５時間または２５０℃で１０時間処理することよって到達することができる。反応の進行度に与える温度の影響は時間よりも大きい。

【０００６】

一般的に、常にＮＥＧを完全に活性化することが好ましいが、製造時間のため、あるいはそのデバイスが目的達成のために必要な非常な高温に耐性が無いために、ある種のデバイスの製造においては完全活性化は不可能である。これらの場合、ＮＥＧ材料を含んだデバイスの製造者は、より小さな気体吸収率（例えば、より短いＮＥＧ動作寿命）を受け入れなければならないとしても、部分活性化に甘んじる。活性化処理の条件は、材料の物理－化学特性に依存して、その材料に従って異なる。いくつかの材料では、完全な活性化処理はさらに高温を必要とする。例えば、８４質量％Ｚｒ－１６質量％Ａｌ合金は、少なくとも７００℃、好ましくは約９００℃の温度を必要とする（工業生産では容認できないほどの極端に長い時間は適用しないと仮定する）。他の合金、例えば、三元合金Ｚｒ－Ｖ－Ｆｅは非常に低い活性温度を有し、約１時間で約３５０℃で１００％活性化できる。

【０００７】

いくつかの場合では、デバイスの動作寿命の間に、活性化処理を周期的に繰り返して（再活性化という）、初期ＮＥＧ気体吸収特性をもとに戻すことができる。本願において、「低活性化温度」材料の定義は、最高温度３００℃で１時間の処理で、少なくとも９０％活性化されることができる材料（金属、金属間化合物、または合金）を意味する。

【０００８】

ＮＥＧ材料を別個の素子の形態、例えば、適当な容器に入れたＮＥＧ材の焼結丸剤または粉末の形態で用いることができる。いくつかの用途では、利用可能な空間のために、あるいは構成を簡単にするために、最終装置の内面上に置かれた、通常、数十μｍまたは数百μｍの厚みを有する薄層の形態でのＮＥＧ材料の使用が求められる。ＮＥＧ材料を一般的に、金属の薄い基板上に堆積し、次にその表面と接触させるが、好ましくは堆積をその上に直接形成する。ＮＥＧ材料の薄層の使用例は、米国特許第５，４５３，６５９号明細書に開示されており、それには、ＮＥＧ材料の別個の薄い堆積物がディスプレイの陽極板上の電子放出陰極間に形成されている電界放出ディスプレイ（当該技術分野でＦＥＤという）が記載されている。米国特許第６，４６８，０４３号明細書には、粒子加速器のチャンバーを規定するパイプの内面のＮＥＧ層によるコーティングが記載されている。また、米国特許第５，７０１，００８号および同第６，４９９，３５４号明細書にはそれぞれ、マイクロ機械装置および小型赤外線検出器（マイクロ機械またはマイクロ光電子装置は当該技術分野では、「マイクロマシン」またはＭＥＭとして知られている）におけるゲッター材料の使用を記載する。これらの用途全てにおいて、ＮＥＧ堆積物は（活性化後）室温ではたらく。

【０００９】
ＮＥＧ堆積物形成のより都合のよい技法は陰極堆積であって、当該技術分野ではスパッタリングとしてよく知られている。超小型工業全体がこの技法に基づいており、薄層の生成の場合、周知であり、広く用いられている。なぜなら、ＦＥＤおよびＭＥＭもまたこの技法を用いて製造されているからであり、特に、一体製造のためには、同じ技法がこれらの装置内のＮＥＧ材料層の製造のためにも好ましい結果を生じる。
【００１０】
良く知られているように、スパッタリング技法では真空チャンバーが用いられ、そこでは電場を発生させることが可能である。チャンバー内には、堆積されるターゲット材料（一般的に、短い円筒形）が置かれており、その前には薄層が形成されるべき基板が置かれている。チャンバーは最初に排気され、その後を補うように、約０．１～１Ｐａの圧力で希ガス大気（一般的にはアルゴン）が戻される。基板とターゲットの台の間に数千ボルトの電位差（後者は陰極電位のところである）をかけることによって、Ar^+イオンのプラズマが生成され、これらのイオンが電場によってターゲットに向かって加速され、衝撃によってそれを侵食し、ターゲット侵食に由来する種（一般的に、原子または原子クラスタ）が、基板上に堆積して、薄層を形成する。通常用いられるこの方法の変形では、プラズマ領域に磁場をかけ、プラズマそれ自体を封じ込めるのを助け、陰極侵食と堆積物形成の特性を向上させる。この変形を当該技術分野では「マグネトロンスパッタリング」という。堆積物は基板面全体を被覆することができ、単独の連続堆積物を得ることができる。あるいは、適当なマスキングによりある一定の基板領域上だけに堆積物を得ることができる。
【００１１】
しかし、種々の理由のために、今までスパッタリングによって得られたＮＥＧ堆積物は、この堆積物が室温ではたらかねばならないという用途での使用には完全に満足のいくものではなかった。
【００１２】
単一金属（特に、最も一般的に用いられるチタン類）から作製されるＮＥＧ堆積物は、有効表面積を増加し、結果として初期気体吸収速度を高める、開口または多孔形態を伴ってスパッタリングによって容易に製造できる。しかし、有効な活性化（または再活性化）のためには、純金属は相対的に高温（一般的に、４５０℃超）を必要とする。小さいサイズ、または小型化したデバイス、例えば、ＦＥＤまたはＭＥＭ（ＮＥＧ材料はこれらのデバイスの機能パーツまたは構造パーツに近接している）では、活性化処理がこれらのパーツを損傷させる場合がある。例えば、ＮＥＧが一般的に周縁領域に配置されているＦＥＤの場合では、約４００℃で加熱すると、低溶融型ガラスペーストから形成されている、ディスプレイを構成している２つのガラス部品間の封止締めを悪くする場合がある。同様に、その指示温度での処理は、ＭＥＭを構成する２つのシリコン部品間が、銀系合金または金－スズもしくは金－インジウム合金等の鑞付け合金から作られている場合は、それらの封止を悪くする場合がある。
【００１３】
ある種の金属間化合物または合金は、上述した定義にしたがう、例えば、約３００℃以下であるという低活性温度の利点を有する。しかし、本願発明者は、低活性温度を有するこれらの材料が、スパッタリングで堆積されるとき、非常に詰まった形態を有し、結果として、堆積物幾何学的面積のほんの数倍しかない非常に小さな有効表面積を有する薄層を生じるということを試験的によって見出した。この特性は、室温での堆積物吸収特性（特に、その初期吸収速度およびそのキャパシティ）をかなり制限する。例えば、いくつかの用途では実施することが難しい再活性化の必要性を多くする。
【００１４】
したがって、スパッタリングによって得られる既知のＮＥＧ堆積物は、室温での劣った吸収特性（特に、低吸収速度）、またはいくつかの用途（特に、小型されたもの）には不適な活性化温度を有する。

【００１５】
【特許文献１】米国特許第５，４５３，６５９号明細書
【特許文献２】米国特許第５，７０１，００８号明細書
【特許文献３】米国特許第６，４６８，０４３号明細書
【特許文献４】米国特許第６，４９９，３５４号明細書
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１６】
本発明の目的は、従来技術の欠陥を克服することであり、特に、低活性化処理および大表面積によって特長づけられる陰極堆積によって得られるＮＥＧ材料堆積物を提供する。
【課題を解決するための手段】
【００１７】
この目的は、本発明にしたがって達成される。本発明の第１の形態は、非蒸発型ゲッター材料の多層堆積物であって、その幾何学的面積の少なくとも２０倍に等しい表面積を有する非蒸発型ゲッター材料からなる少なくとも１つの第一層、低活性化温度を有する非蒸発型ゲッター合金からなる１μｍ以下の厚みを有する少なくとも第二層を含んでなり、両方の層が陰極堆積によって得られ、そして前記の２つの層の堆積の間に起きる、反応性気体への前記第一層材料の暴露が無いことを特長とする非蒸発型ゲッター材料の多層堆積物に関する。
【００１８】
本願で使用する「ゲッター合金」（または、ＮＥＧ合金）の用語は、金属間化合物、例えば、ZrV_2組成物に相当する組成物も意味している。なぜなら、これらの化合物に典型的な、金属間、規則構造に相当する組成物の薄い材料層をスパッタリングによって堆積することは、合金に典型的な大部分が非晶質であるかまた不規則な構造を得ることとは反対に、非常に実現が困難であるからである。
【００１９】
本発明の多層堆積物は、低活性化温度ＮＥＧ合金によって形成された層が、排気されたままに維持されるべき空間が存在しているか、浄化されるべき気体が存在している最終用途に直接向けたものである。
【発明の効果】
【００２０】
本発明は　驚くことに、上述したようなスパッタリングで得られた多層堆積物が、ある種のＮＥＧ合金の典型的な特性（特に、活性化温度）と一緒に、非常に大きな有効表面積を有することを見出した。言い換えると、本発明の多層堆積物は、２つ（またはより多く）の成分層の単なる付加物として作用するのではなく、単独成分層として作用するのであり、それらの特性は、別個に存在する層の最良の特性の合計である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２１】
スパッタリングによって堆積された第二材料を上に有した第一材料からなるゲッター系は、国際公開０２／２７０５８号パンフレットに見られるようにすでに公知である。しかし、この出願の系では、下に位置する材料はスパッタリングによって順番には得られず、焼結されるゲッター粉末の巨視的物体から形成されている。巨視的物体の上にスパッタリングすることによって堆積物を形成する目的は、この物体からの粒子の損失を小さくすることである。この場合、スパッタリングによって得られた堆積物が存在すると、この系の吸収特性または活性化特性を変えない。なぜなら、これら２つの成分の容積および質量間の比率は、スパッタされた堆積物の存在がこの影響にとって無視できる程度のものであり、さらに、下に位置する材料がスパッタリングによる堆積物形成の前に周囲雰囲気に曝されているからである。これに対して、本願発明の系では、活性成分は全て（基板は除く）、直後の生成工程でスパッタリングによって得られる。製造上の特長および２つの材料のこの量間比率は、低活性化ＮＥＧ合金の存在が全体系の特性（特に、活性化）を実質的に

変える程のものである。

【００２２】

図１は、電子顕微鏡走査によって得られた断面図において見られる、本発明の多層の顕微鏡写真を再現したものである。

【００２３】

本発明の堆積物の第一層１１が基板１０の上に形成されている。これはその後、排気の状態を維持すべき、または浄化されるべき気体が存在するデバイスの内部表面に適用されるさらなる基板となることができる。しかし、好ましくは、ＮＥＧが挿入されねばならないデバイスの形状によって可能な場合には（ＦＥＤまたはＭＥＭのようなスパッタリングチャンバ内に置くことができる中型または小型デバイスの場合）、基板１０は内部デバイス表面それ自体（または、その一部）である。第一層１１は、スパッタリングによって大きな表面積を有する層の形態に堆積されることができるＮＥＧ材料から形成される。この目的の場合、米国特許第５，９６１，７５０号明細書に記載の合金の１つを用いることができ、それには、ジルコニウム、コバルト、ならびにイットリウム、ランタンおよび希土類から選ばれる１種以上の元素ををを含み、特に、Ｚｒ８０質量％－Ｃｏ１５質量％－Ａ５質量％（Ａは、Ｙ、Ｌａおよび希土類のうちの１種以上を表す）の組成比率を有する金属を含む。

【００２４】

しかし、ニオブ、タンタル、バナジウム、ハフニウム、ジルコニウムおよびチタンのなかから選ばれる金属、特に、最後の２者を用いることが好ましい。層１１の厚みは大きな範囲内にわたることができ、厳格な限定によってしばられることはない。厚みの下限は本質的に所望の形態を有する層を得る可能性によって決定される。０．２μｍより薄い厚みは、そのような厚みを有する層は基板形態を「再現（repeat）」する傾向を有し（粗くなることができない）、そしてその後、十分な表面積を有する層を得ることを保証しないからである。さらに、この層は多層の主たる気体吸収「リザバー」を構成するので、その最小厚みは必要な吸収が予想される気体量によっても決定される。代わりに、最大厚みは主として生産ファクタによって、特に、層成長に必要な時間によって決定される。スパッタリングによる層形成速度は一般的にそんなに早くない。一般的には、厚みを約５０μｍ未満の値、例えば、約１μｍ～１０μｍ（これらの厚みが必要とされる吸収キャパシティに適合する場合）の値に維持することが好ましい。

【００２５】

前述したように、層１１はその空隙率によって決定される大きな表面積を有しなければならない。有効表面積と幾何学的面積との比として、陰極堆積によって得られるこれらの層の空隙率の指標を与えることができる。この比（以後、「R_e」で表す）は、完全に平滑な堆積物の場合は理論的に１であり、金属堆積面の粗さまたは不規則性が増加するにつれて高くなる。本発明の目的のためには、R_eは２０より大きく、好ましくは５０より大きくなければならない。

【００２６】

層１１の上に、スパッタリングによって形成される少なくとも第二の層が存在し、この層は低活性温度ゲッター合金から作られる。本発明に好適なゲッター合金は、例えば、米国特許第４，３１２，６６９号明細書に記載されるＺｒ－Ｖ－Ｆｅであり、特に、Ｚｒ７０質量％－Ｖ２４．６質量％－Ｆｅ５．４質量％の組成を有する合金；米国特許第４，９９６，００２号明細書に記載される、主としてジルコニウムおよびバナジウムを含み、そして鉄、ニッケル、マンガン、およびアルミニウムのなかから選ばれる１種以上の元素を少量含む合金；米国特許第５，９６１，７５０号明細書に記載されるＺｒ－Ｃｏ－Ａ合金（ここで、Ａは、イットリウム、ランタンおよび希土類ならびにそれらの混合物のうちの１種以上を表す）、特に、Ｚｒ８０質量％－Ｃｏ１５質量％－Ａ５質量％の組成を有する合金（層１１の材料がＺｒ－Ｃｏ－Ａ型合金から作られていない場合）；Ｚｒ－Ｔｉ－Ｖ合金、特に、Ｚｒ４４質量％－Ｔｉ２３質量％－Ｖ３３質量％の組成を有する合金であり、これは、２～３時間２００℃の温度で処理することによって（少なくとも部分的に）実

現される；そして化合物ZrV_2である。

【００２７】

この第二層の厚みは１μｍを超えず、好ましくは５０ｎｍ～５００ｎｍであり、これらの厚みを用いると、この層は下に位置する層１１の幾何学的特性を維持し、その結果として、高R_e値および高吸収速度を維持するが、厚くなるにしたがってこの層はより詰まってきて、室温での用途には不適となる。

【００２８】

随意選択的に、層１２の上面上に追加の層を、連続的にあるいは不連続的に堆積することが実行可能であり、この層は、パラジウムの追加の層、またはパラジウムの化合物の層からなり、この化合物の層は、酸化パラジウム、銀原子を最大３０％含む銀－パラジウム合金ならびにパラジウムおよびゲッター材料を形成する１種以上の金属の中の化合物となることができる。

【００２９】

図２は、これらの実行可能ものの第一のもの（連続層）を示す。この場合、パラジウム層１３が、水素選択吸収を可能にする。実際、パラジウムは高い水素浸透性を有することが知られており、その結果この気体を下に位置するゲッター材料層に向けて移動させることができる。ゲッターへの水素移動速度を最大にするために、パラジウム堆積物は厚みが薄くなければならず、例えば、約１０～１００ｎｍである。連続パラジウム堆積物を被覆することによって水素選択性にしたゲッター堆積物は、例えば、国際公開９８／３７９５８号パンフレットにおいて公知であるが、本発明の場合、より大きな表面積のために、より高い吸収速度が得られる。

【００３０】

図３はパラジウム（またはそれらの化合物）の不連続堆積物の場合を示す。この場合、パラジウム（またはそれらの化合物）は、ゲッター層１２上の「島」１４、１４’、１４”、…、の形態であり、これらの「島」が層１２の表面を１０～９０％被覆するのが好ましい。そのような構成は、粉末形態のゲッター材料に関連して国際公開００／７５９５０号パンフレットに記載されている。この構造を用いると、材料は、一定の水素吸収体としても、また適当な活性化により他の気体の吸収体としても作用することができるように得られる。この国際公開パンフレットにより広範に記載されているように、これらの作用特性は、「島」１４、１４’、１４”、…、が他の気体を吸収せず、不動態化されないことによりゲッター合金への連続的な水素侵入の通路を形成するためである。これに対し、層１２の表面の１５、１５’、…、のゾーンは、「島」によって覆われておらず、ゲッターとしての通常の作用を維持している。

【００３１】

第二の態様では、本発明はこれまで記載した堆積物の製造方法に関する。

【００３２】

本発明の方法は、少なくとも次の工程：

陰極堆積により、支持体上に、当該層の幾何学的面積の少なくと２０倍に等しい表面積を有する非蒸発型ゲッター材料の第一層を堆積させる工程、および

陰極堆積により、前記第一層上に、厚みが１μｍ以下である、低活性化温度を有する非蒸発型ゲッター合金の少なくとも第二層を堆積させる工程

を含んでなり、前記二つの堆積工程の間で、第一層の材料がそれと反応可能な気体種に暴露されないように操作する。

【００３３】

この方法は、２種類の材料をスパッタリングすることによる二つの連続する工程からなる。スパッタリングによる堆積は当該技術分野で公知であって、その入門書に一般的に記載されている手順にしたがって行われ、形成された第一層がそれと反応可能な気体種に暴露されないことが必要である。特に、酸素または水等の酸化種に対する暴露を回避しなければならない。本発明の特長は、低活性化温度合金がその活性化温度を下に位置する材料に「伝達」することにしたがって、記載したように操作すると、後者が決して不動態化を

受けないという事実によっている。

【００３４】

前述したように、大きな表面積を有する第一層１１が堆積されている基板は、付加的部分、例えば、金属、ガラスまたはシリコンからなる基板（通常、フラットである）等となることができ、その後、最終系で好適な位置に配置される。しかし、ゲッター堆積物を予定しているデバイスのサイズおよび形状が許す場合は、付加的基板を必要としないで、そのデバイスそれ自体の内面に直接に堆積を起こさせる。この好ましい製造手順は、例えば、ＭＥＭおよびＦＥＤの製造に用いることができる。

【００３５】

前述の材料から作られ且つ高粗度または不規則性（および、必要なR_e値）を有する層１１を、当該技術分野で公知のいくつかの便法を講じて、スパッタリングによって得ることができる。先ず、堆積が行われる基板を冷却することができ、この方法では、基板に到達する原子は再配置するほどの十分なエネルギーを得ることができず、より規則的な構造を形成するので、生成下での堆積物の「クエンチング」の一種を実現する。低基板温度を維持するために、低電流で操作することも好ましい。なぜなら、高電流を用いると、必然的に系の広範囲の加熱を伴い、Ar^+イオンとターゲットとの間に、単位時間当たり多くの衝突が生じるからである。最後に、もう一つの可能性は、ターゲットを基板の前に直接配置しないか、または堆積中に基板を移動、回転もしくは振動させるように操作することである。これらの操作様式は全て、堆積物の位置的不規則性を増加させるので、あまり詰まっていない層の形成を促進する。もちろん、層１１のR_e値を高めるために前出のタイプの手順を同時に複数用いることも可能である。

【００３６】

層１２を形成するためには、層１１の形態的な不規則性を高めるための前述の特別の便法を講ずることなく、通常の手順にしたがうスパッタリング技法を用いることができる。そのような便法は、低活性化温度合金の場合有効でないことが判っている。

【００３７】

パラジウム（または、その合金もしくは化合物）の可能な堆積は必ずしもスパッタリングによらなければならないということは無い。例えば、化学蒸着技法を用いる蒸着によっても得ることができであろう。しかし、金属パラジウムまたはその合金の場合、都合が良いために、この堆積物をスパッタリングによって得ることが好ましい。

【実施例】

【００３８】

以下の例により本発明をさらに具体的に説明する。これらの例は本発明を限定するものではなく、当業者に本発明の実施方法を示し、本発明の実施の最も良い例と考えるものを示そうとするものである。

【００３９】

例１

この例は本発明にしたがう二重層化堆積物の調製に関する。

堆積の基板として、直径２．５ｃｍの磨いた単結晶シリコン板を用い、それを有機溶剤（ｎ－プロピルブロミドのアルコール溶液）を使って超音波浴内で洗浄し、脱イオン水ですすいだ。この基板を、３種類までの異なる材料のターゲットを入れることができる陰極堆積チャンバーに置いた。このチャンバーを、圧力が3×10^{-6}Ｐａに達するまで排気し、その後アルゴンで圧力２Ｐａに戻した。次の操作パラメータにしたがって、チタン層を最初に堆積させた。

【００４０】

ターゲット上の電力密度：３．５Ｗ／cm^2；
ターゲット－基板距離：１４０ｍｍ；
基板温度：１００℃；
堆積時間：８０分。

【００４１】

その後、ZrV_2合金からなる第二ターゲットを用る。チタン上に堆積される層は、ターゲット上の電力密度を３Ｗ／ｃｍ^{2}に下げ、堆積時間を１０分に限定した以外は、前掲と同じ操作パラメータを用いた。

【００４２】

最後に、チャンバーから基板とこの二重堆積物を取りだし、電子顕微鏡で分析して、二つの層の平均厚みを測定すると、チタン層では３．３μｍ、合金層では０．２μｍであった。これらの値は以下の例において報告するものと同様に、堆積物の平面度が不完全であるので平均値である。

この二重堆積物を設けた基板を試料１とする。

【００４３】

例２（比較）

例１の手順を繰り返したが、ZrV_2合金だけを堆積させた。最初に残圧力が7×10^{-6}Ｐａに達するまでチャンバーを排気し、堆積を６０分継続した以外は、例１の合金堆積の場合と同じ操作パラメータを用いた。

【００４４】

合金堆積物を有する基板（試料２という）をチャンバーから取りだし、電子顕微鏡で分析して、堆積物の平均厚みを測定すると３．５μｍであった。

【００４５】

例３（比較）

例１の手順を繰り返したが、チタン層だけを堆積させた。この堆積を９０分継続した以外は、例１のチタン堆積の場合と同じ操作パラメータを用いた。

【００４６】

チタン堆積物を有する基板（試料３という）をチャンバーから取りだし、電子顕微鏡で分析して、堆積物の平均厚みを測定すると３．５μｍであった。

【００４７】

例４

チタン堆積の４０分間継続しただけが異なる例１の手順を繰り返した。このようにして得られた試料（試料４）は全体的に平均厚１．８μｍであり、チタン層厚が１．６μｍ、ZrV_2合金厚が０．２μｍからなっていた。

【００４８】

例５

この例では、試料１、２および３の室温での気体吸収率を評価した。

以上の試料を一度に１つ水晶球に取り付けた。この水晶球は試験前にターボ分子ポンプを使って残圧が1×10^{-6}Ｐａに達するまで排気されていた。この系の壁の脱気を容易にするために、そして必要な圧力の到達を促進するために、この工程の間、この系を１８０℃で約１２時間加熱した。

【００４９】

必要な残圧に到達したとき、この試験の試料対象物を水晶球の外に配置された誘導コイルを使って、高周波加熱により３００℃で３０分間加熱して活性化し、この温度を光学式高温度計を使ってモニタした。その後、試料を室温まで冷却し、気体吸収試験をASTM標準F98-82に記載の手順にしたがって実施した。すなわち、水晶球中に一酸化炭素ＣＯを、4×10^{-4}Ｐａの圧力で導入し、既知の伝導度での圧力減少ダウンストリームを記録した。３種類の吸収試験の結果を図４に示す。ここで、各曲線の番号は前出の試料番号に対応している。この曲線は、吸収された気体量Ｑ（測定された吸収された気体のリットルに吸収圧（ｈＰａ）を掛け、堆積物表面積で割ったもの：ｈＰａ×ｌ／ｃｍ^2）の関数として、試料吸収速度Ｓ（堆積物１ｃｍ^{2}当たりの、リットルで表した１秒当たりの気体吸収量（ｌ／秒×ｃｍ^2））を示す。３つの曲線のＱの最大値は、試料総キャパシティの尺度である。

【００５０】

例６

この例では、試料１および４の高温での気体吸収特性を評価する。

例１および例４に記載したのと正確に同じように第二の試料を調製し、ＣＯ吸収試験を例５に記載したのと同じ手順で実施した。これらの試験では、試料を４３０℃で加熱することにより活性化させ、２つの試験を３００℃で実施した。この２つの試験結果を図５のグラフで示す（ここで、各種記号は図４と同じ意味である）。曲線４は試料４であり、曲線５は例１にしたがって調製された試料である。

【００５１】

例５および６の試験条件下で、ゲッター材料の種々の特性を測定した。室温での試験（例５）では、気体吸収の結果としてゲッター表面に形成された種は、材料の内部に拡散するほど十分なエネルギーを有していないので、吸収キャパシティの消耗は、表面上で最初に利用可能な全ての金属部位が飽和されていることを表し、これらの試験結果は開始の際のこれらの表面部位の数の尺度である。反対に、高温試験（例６）では、気体吸収の結果として初期に形成された種は、堆積物の内部に拡散することができるので、これらの試験は利用可能なゲッター材料の全体量に関係し、この堆積物全体のキャパシティの尺度である。

【００５２】

これらの特性を考察する。図５に示した３つのグラフから、測定範囲全体にわたって、本発明の試料が、金属単独またはＮＥＧ合金単独の堆積物よりも、良好な表面吸収特性を示すことが判る。特に、本発明の試料（曲線１）は、測定範囲全体にわたって、ＮＥＧ合金単独の堆積物（曲線２）よりも１桁以上大きな吸収速度およびキャパシティを示し、チタンだけの堆積物（曲線３）と比較して少なくとも２倍の速度とキャパシティを示す。試料１と２に関する曲線間の比較（露出表面は同じ材料から形成されている）は、本発明の試料が、大きな比表面積（ゲッター合金単独を堆積させて得ることができるものよりもかなり大きい）によって特長づけられていることを示している。

【００５３】

試料１と３に関する曲線間の結果の差は、ゲッター合金に対するチタンの場合の低い活性化度にあるとすることができ、両者において同じ温度のところで活性化が起きる場合、活性化度が低いほど表面「清浄度」が低いことに相当し、気体吸収のために利用可能な部位の減少を生じる。

【００５４】

曲線４と５との比較すると、本発明の二重層化堆積物において、低活性化温度ＮＥＧ合金からなる上部層から下部層へ吸収された種が有効に移動することを示すことができる。実際、試験したこの２つの試料は正確に同じ条件で作製されており、違いは曲線５の試料が試料４よりも二倍のチタンを含むだけである。グラフから判るように、２つの曲線は同じ初期吸収速度を有するので、試験の開始時には、２つの試料が本質的に同じ比表面積と活性化度（予想できる）を有していることが確認される。しかし、試料４は総キャパシティが試料１のキャパシティの約半分である。これは、合金堆積物の下に位置するチタン堆積物が試験温度のところで吸収に参加するという事実を指摘するだけで説明することができる。

【００５５】

上記報告の試験結果の分析から、本発明の多層堆積物があたかもそれらが単独材料の堆積物であるかのように作用し、その各特性は両方の構成層の対応する特性よりも良く（すなわち、より低い活性化温度（層１２の材料）を有している本発明の活性化温度および大きな比表面積（層１１の特性））、室温での高吸収性能を堆積物に付与している（ゲッター合金単独の堆積物に関しては得られ無い）。層１２によって層１１の形態が再現されるが、本発明の多層において、低活性化温度の材料が多層全体にこの特性を与えることができるとは全く予想できなかった。

【図面の簡単な説明】

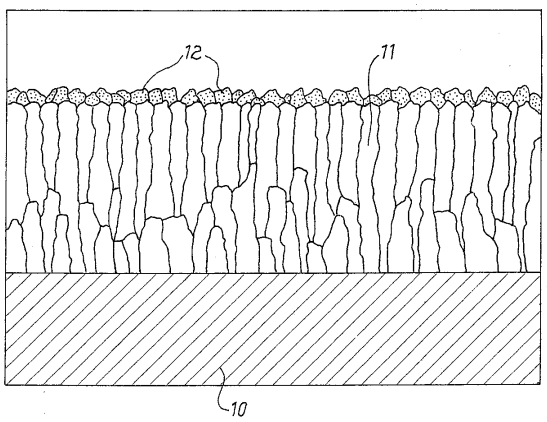
【００５６】

【図１】図１は、本発明のＮＥＧ多層の断面図を表す。

【図２】図２は、本発明の別の態様の断面図を表す。
【図３】図３は、本発明の別の態様の断面図を表す。
【図４】図４は、本発明の多層堆積物および既知の単一ＮＥＧ材料によって形成された堆積物の気体吸収特性を表す。
【図５】図５は、本発明の２つの多層堆積物の気体吸収特性を表す。
【符号の説明】
【００５７】
１０　基板
１１　第一層
１２　第二層
１３　パラジウム層

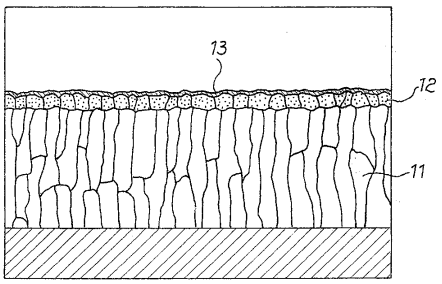
【図１】

図1



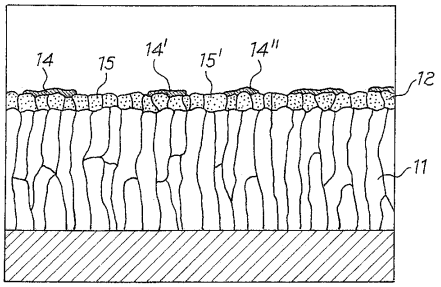
【図２】

図2



【図３】

図3



【図４】

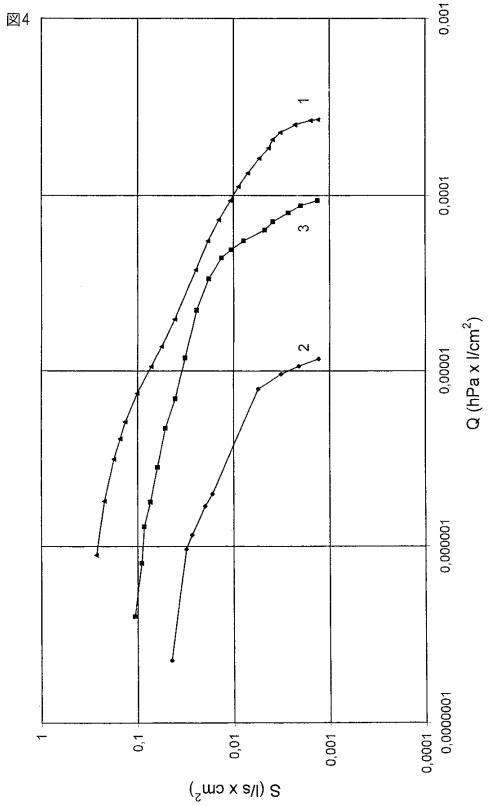


図4
1
0,1
0,01
0,001
0,0001
S (l/s x cm²)
0,0001
0,00001
0,000001
0,0000001
Q (hPa x l/cm²)
1
2
3

【図５】

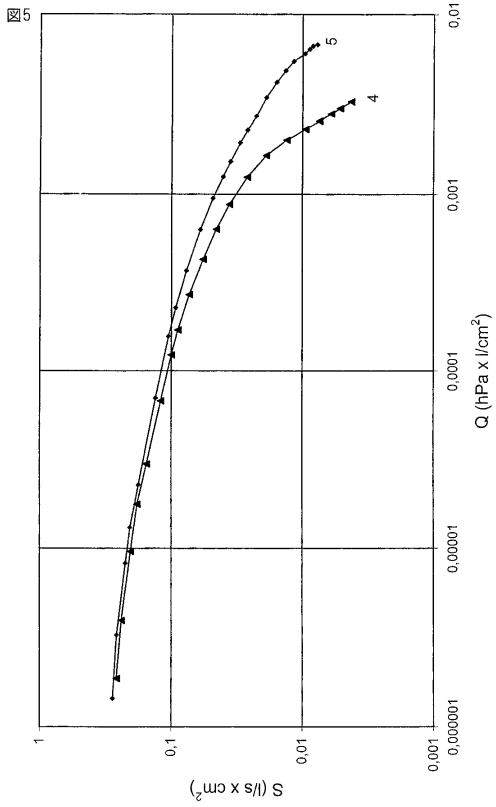


図5
1
0,1
0,01
0,001
S (l/s x cm²)
0,01
0,001
0,0001
0,00001
0,000001
Q (hPa x l/cm²)
4
5

フロントページの続き

(72)発明者　アンドレア　コンテ
イタリア国，２０１５４　ミラノ，ビア　ブラマンテ　ダ　ウルビノ，３２
(72)発明者　マルコ　モラージャ
イタリア国，２０１６１　ミラノ，ビア　オロボーニ，２８

審査官　小川　知宏

(56)参考文献　特開２０００－３１１５８８（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１４０５０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第００／０７５９５０（WO，Ａ１）
特開２０００－００１７０２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ　２０／０２－　２０／２０，
Ｃ２２Ｃ　５／０４，
Ｃ２２Ｃ　２７／００－　２７／０６