

# 無酸素Pd/Tiを利用した非蒸発型ゲッターコーティングの 開発と電子顕微鏡観察、剥離耐性評価

Development of nonevaporable getter coating using  
oxygen-free Pd/Ti, electron microscopic observation,  
evaluation of peeling resistance

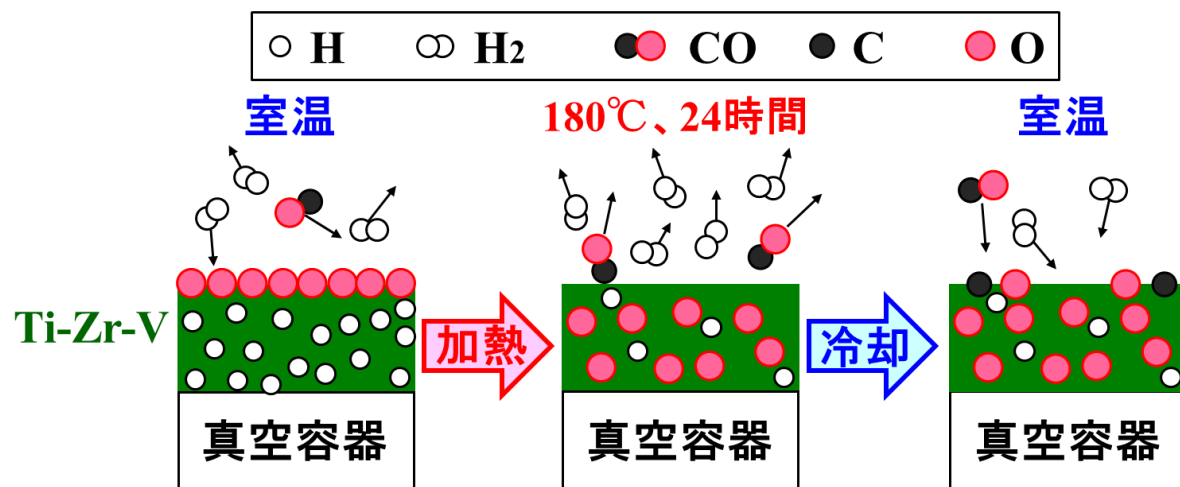
宮澤 徹也(総研大), 菊地 貴司(高工機構), 土佐 正弘, 笠原 章,  
橋本 綾子, 山中 操(物材機構), ○間瀬 一彦(高工機構)

- Tetsuya Miyazawa (SOKENDAI), Takashi Kikuchi (KEK),  
Masahiro Tosa, Akira Kasahara, Ayako Hashimoto, Misao  
Yamanaka (NIMS), ○Kazuhiko Mase (KEK)



# 非蒸発型ゲッター(NEG)コーティング

非蒸発型ゲッター(NEG)を加速管内壁にコーティングし、ベーキング後に加速管からのガス放出を抑制するとともに、活性な残留ガスを排気する機能を持たせる手法を**NEGコーティング**と呼ぶ。1998年にCERNが180°C、24時間ベーキングで活性化する**Ti-Zr-Vコーティング法**を開発し、現在では世界中の加速器で使用されている。



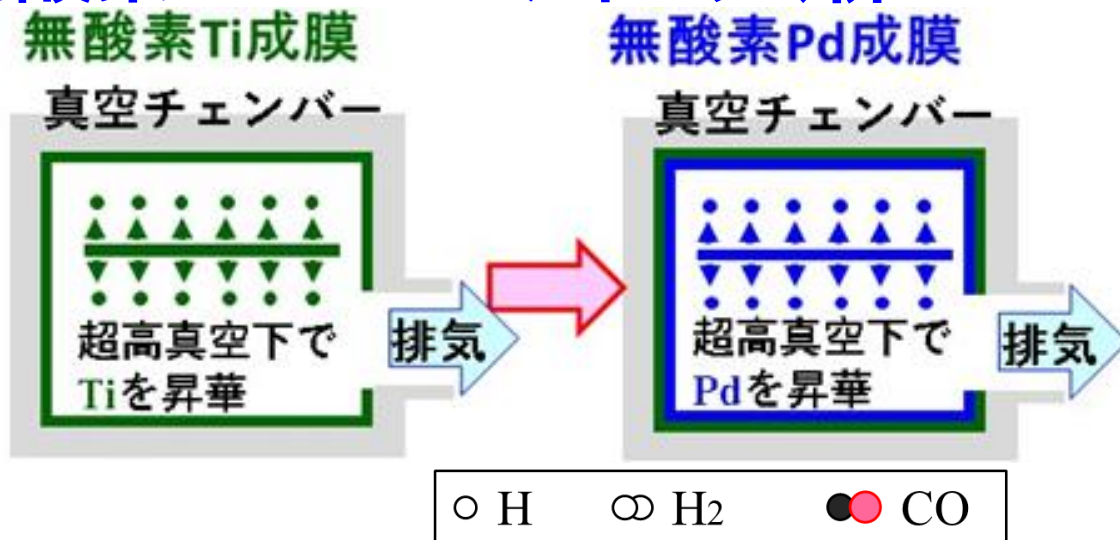
[物構研ニュース  
No. 28

<https://www2.kek.jp/imss/news/IMSS-News/news-no28/>  
より転載]

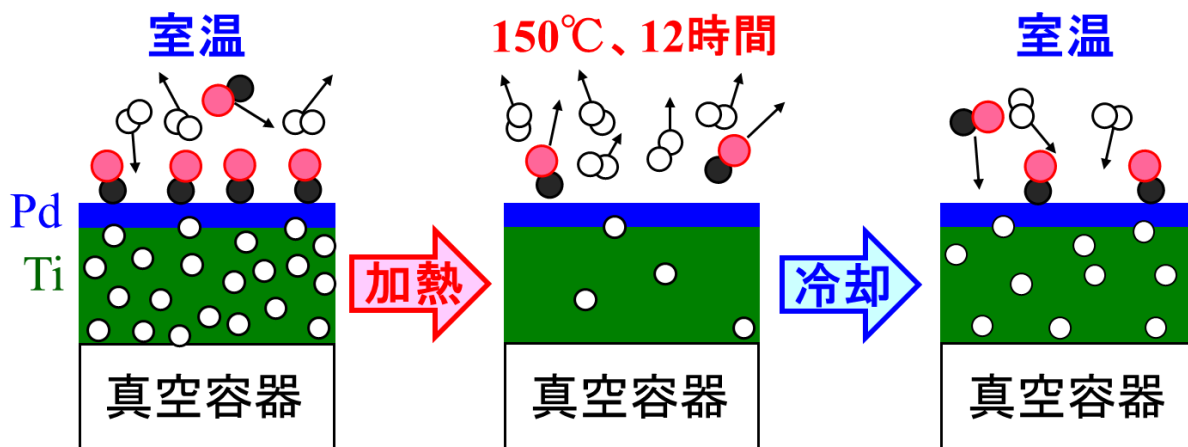
## 課題

- ①活性化温度が比較的高い(180°C以上、24時間)
- ②活性化と大気導入を繰り返すと排気性能が低下
- ③成膜装置が高価、成膜に熟練技術者が必要

# 無酸素Pd/Tiコーティング(新しいNEGコーティング)



[T. Miyazawa, M. Kurihara, S. Ohno, N. Terashima, Y. Natsui, H. Kato, Y. Kato, A. Hashimoto, T. Kikuchi, and K. Mase, J. Vac. Sci. Technol. A 36, 051601 (2018).より和文に翻訳して許可を得て転載]



[物構研ニュース No. 28  
<https://www2.kek.jp/imss/news/IMSS-News/news-no28/>  
より転載]

## 利点

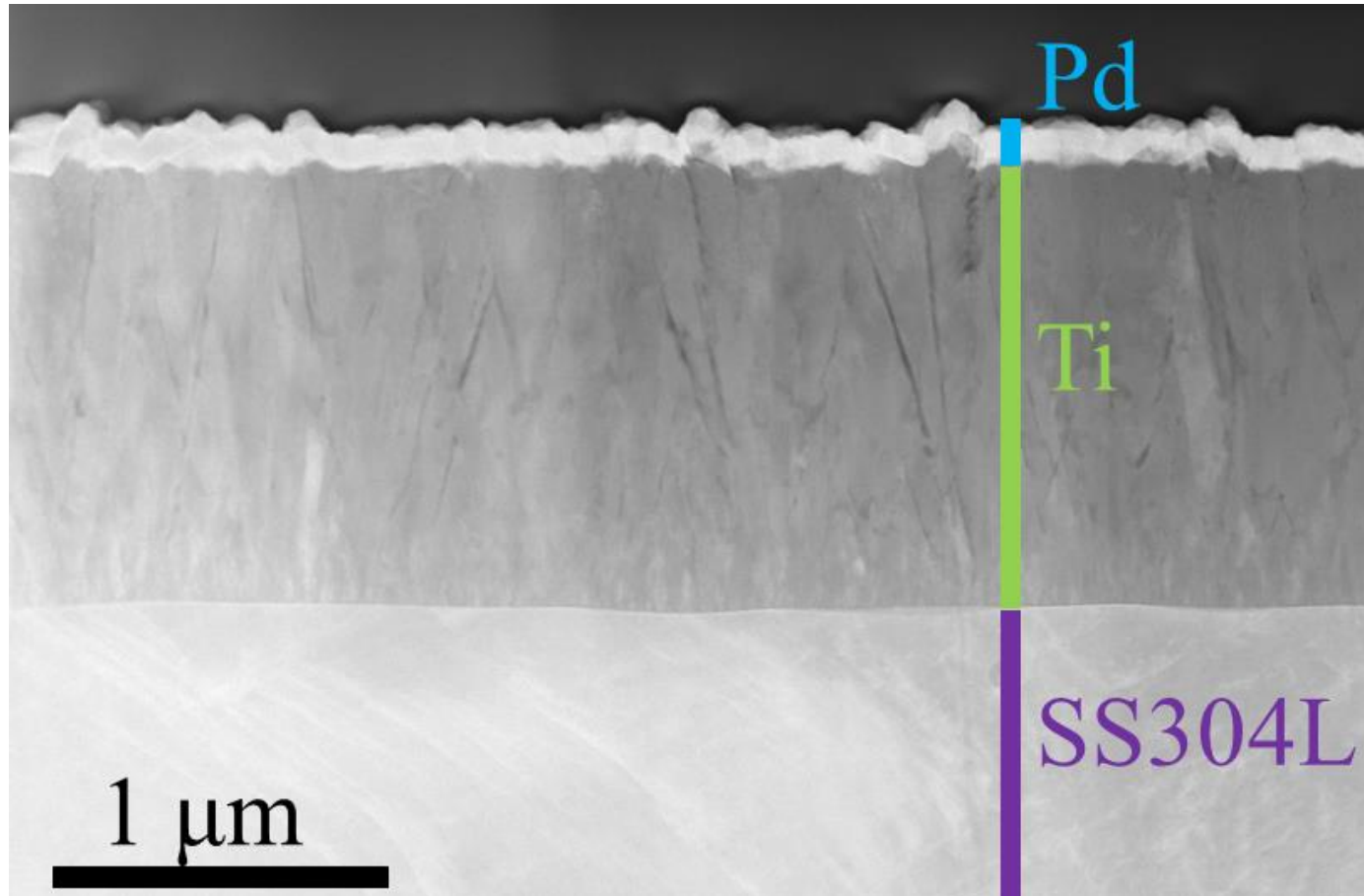
- ①低い温度で活性化が可能(133°C、12時間)
- ②活性化と大気導入を繰り返しても排気性能が低下しない
- ③成膜装置が安価、卒研究生でも製膜できる

# 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

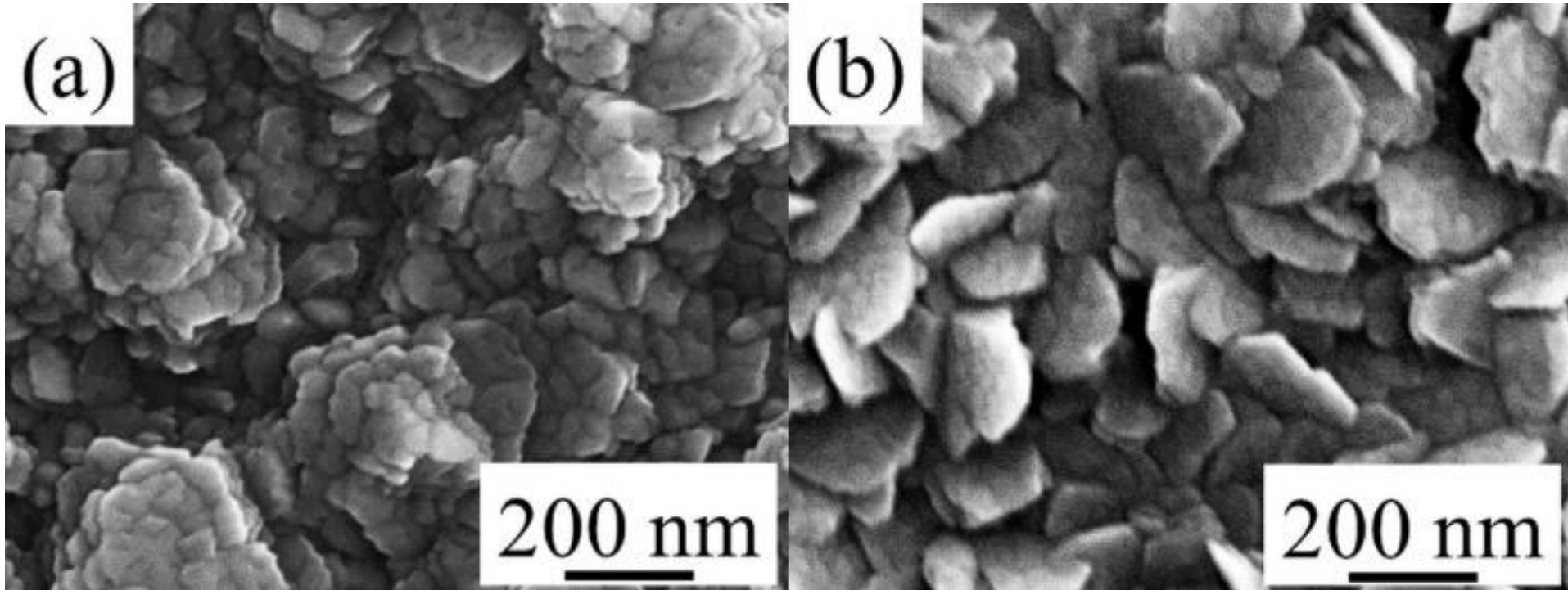


[T. Miyazawa, M. Kurihara, S. Ohno, N. Terashima, Y. Natsui, H. Kato, Y. Kato, A. Hashimoto, T. Kikuchi, and K. Mase, *J. Vac. Sci. Technol. A* 36, 051601 (2018).]より許可を得て転載

# Pd(50nm)/Ti(1.3 $\mu$ 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



150°Cで12時間加熱前

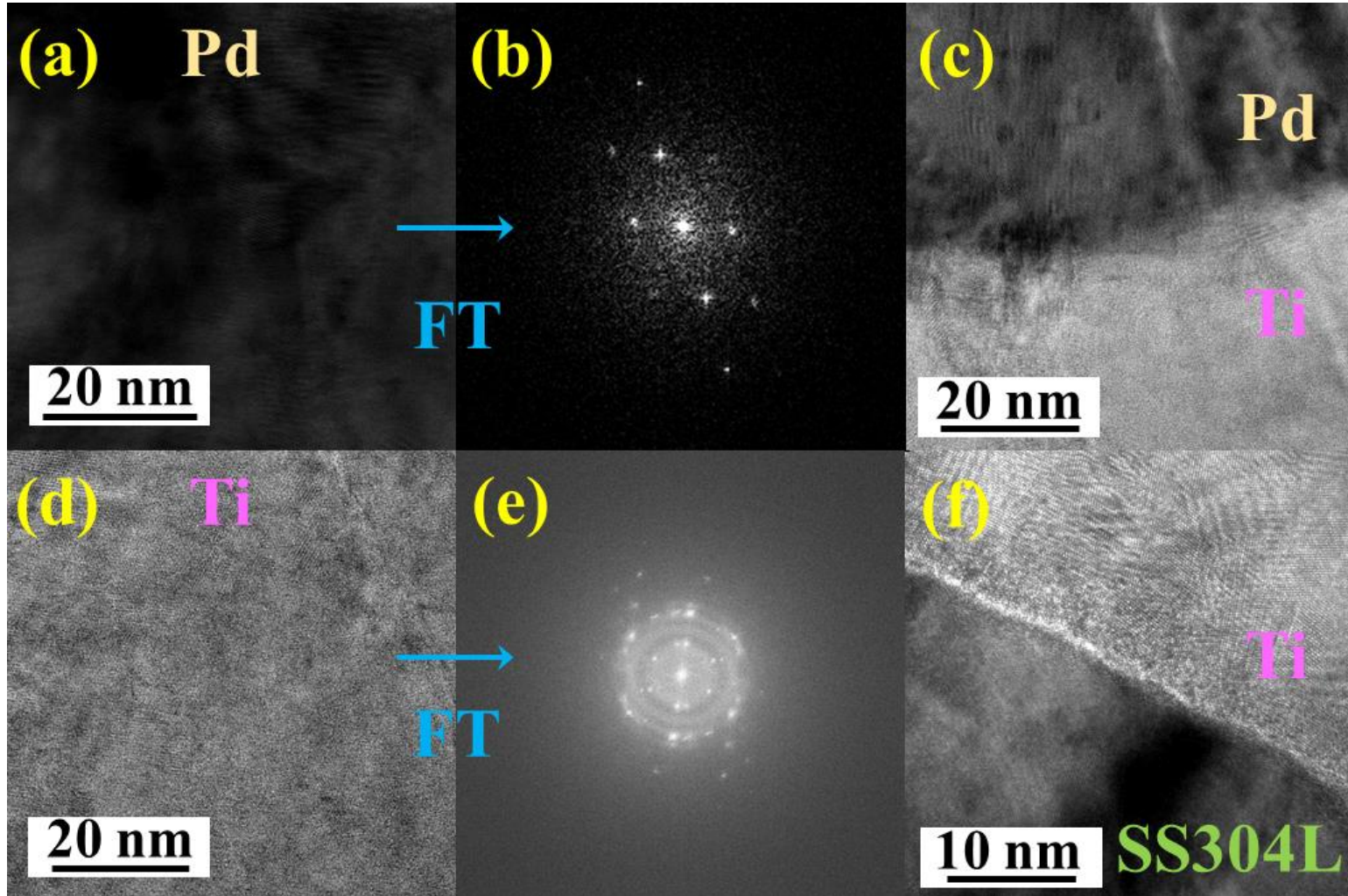
150°Cで12時間加熱後

[Tetsuya Miyazawa, Yu Kano, Yasuo Nakayama, Kenichi Ozawa, Toshiharu Iga, Misao Yamanaka, Ayako Hashimoto, Takashi Kikuchi, Kazuhiko Mase, J. Vac. Sci. Technol. A 37, 02160 (2019)]より許可を得て転載

# Pd(50nm)/Ti(1.3 $\mu$ 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

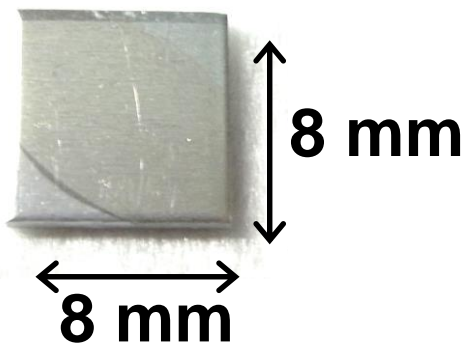
加速電圧: 200 kV



[T. Miyazawa, A. Hashimoto, M. Yamanaka, T. Kikuchi, K. Mase, MEDSI2018 proceedings (2018). doi:10.18429/JACoW-MEDSI2018-TUPH25]

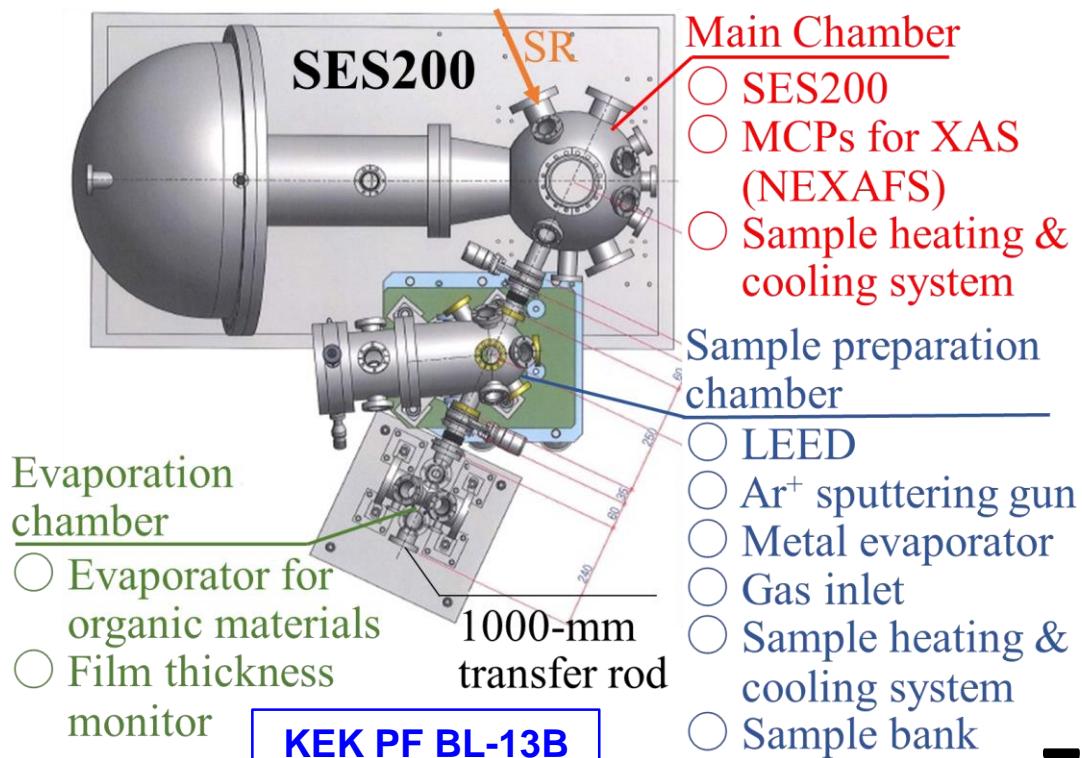
# 無酸素Pd/Tiの放射光軟X線光電子分光測定

SUS304L上に成膜した  
Pd(50 nm)/Ti(1  $\mu\text{m}$ )

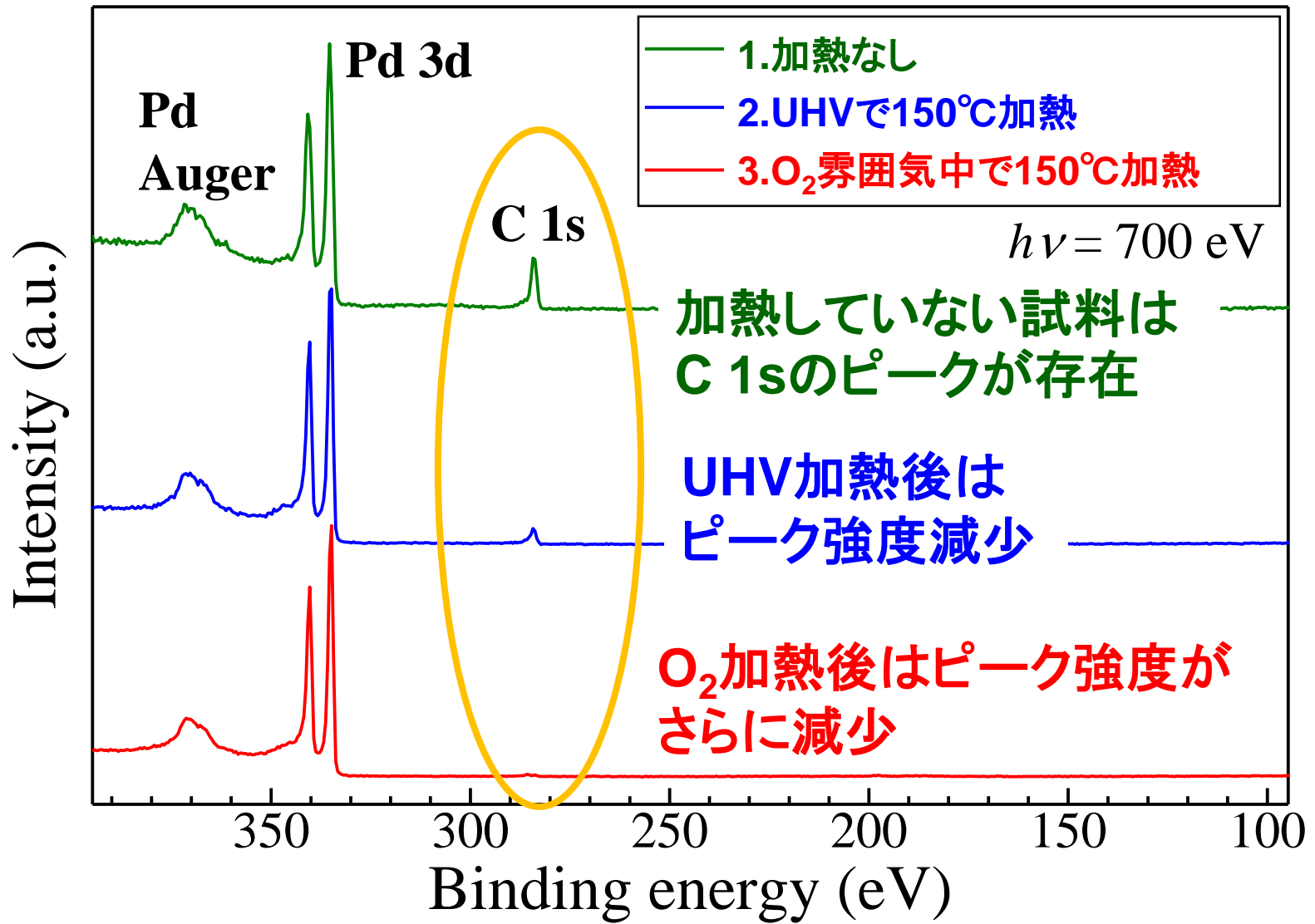


1. 蒸着後非加熱
2. 蒸着後超高真空下で150°Cで加熱 (UHV加熱)
3. 蒸着後 $1.3 \times 10^{-4}$  Paの酸素中で150°Cで加熱 (O<sub>2</sub>加熱)

無酸素  
Pd(50nm)/Ti(1 $\mu\text{m}$ )  
の表面をPFのBL-  
13BのXPSで分析  
 $h\nu = 700$  eV、  
p偏光



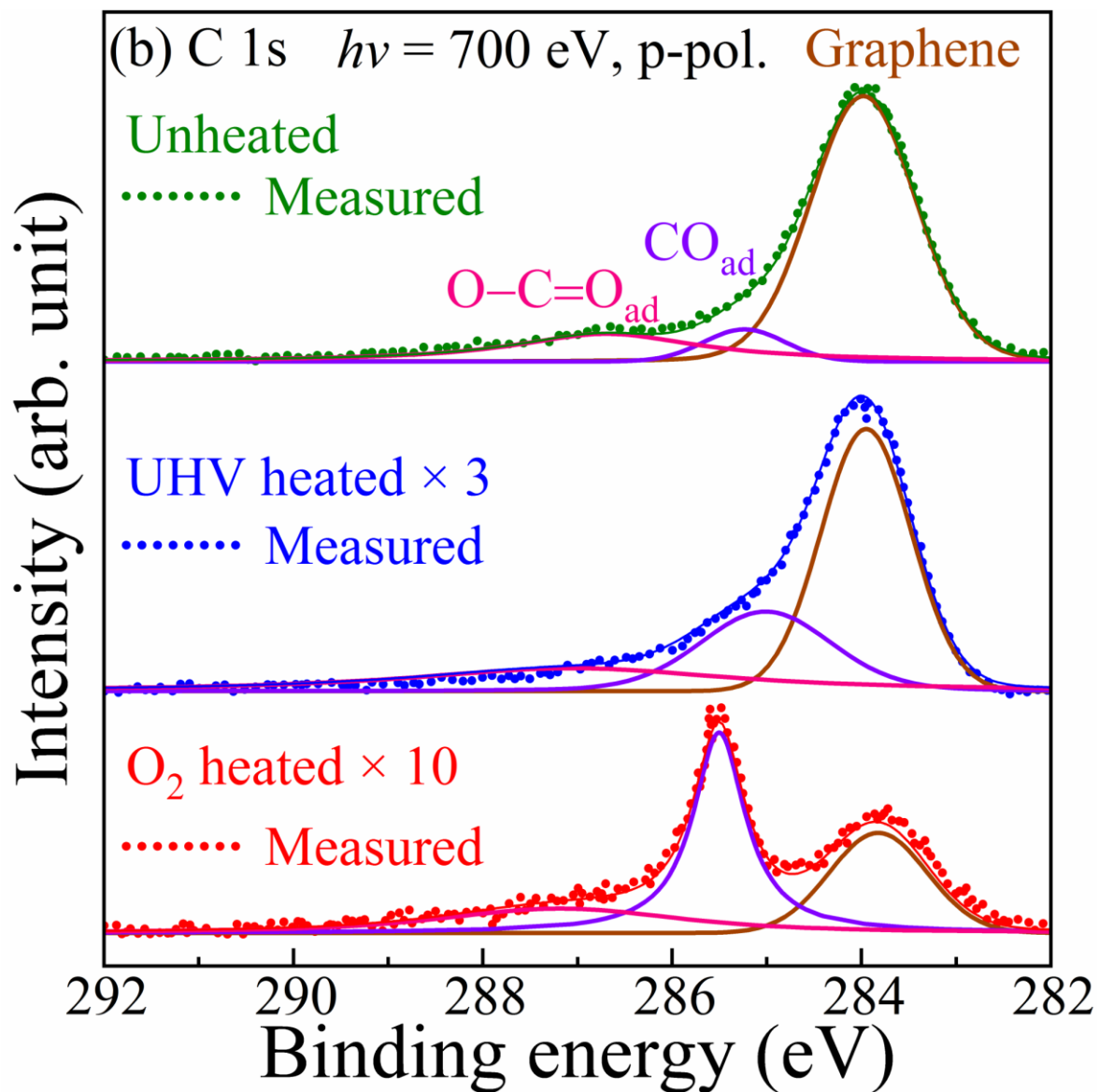
# 放射光軟X線光電子分光 (SR-XPS)



[T. Miyazawa *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 37, 02160 (2019)]  
より許可を得て転載



# 無酸素Pd/TiのC 1s XPS

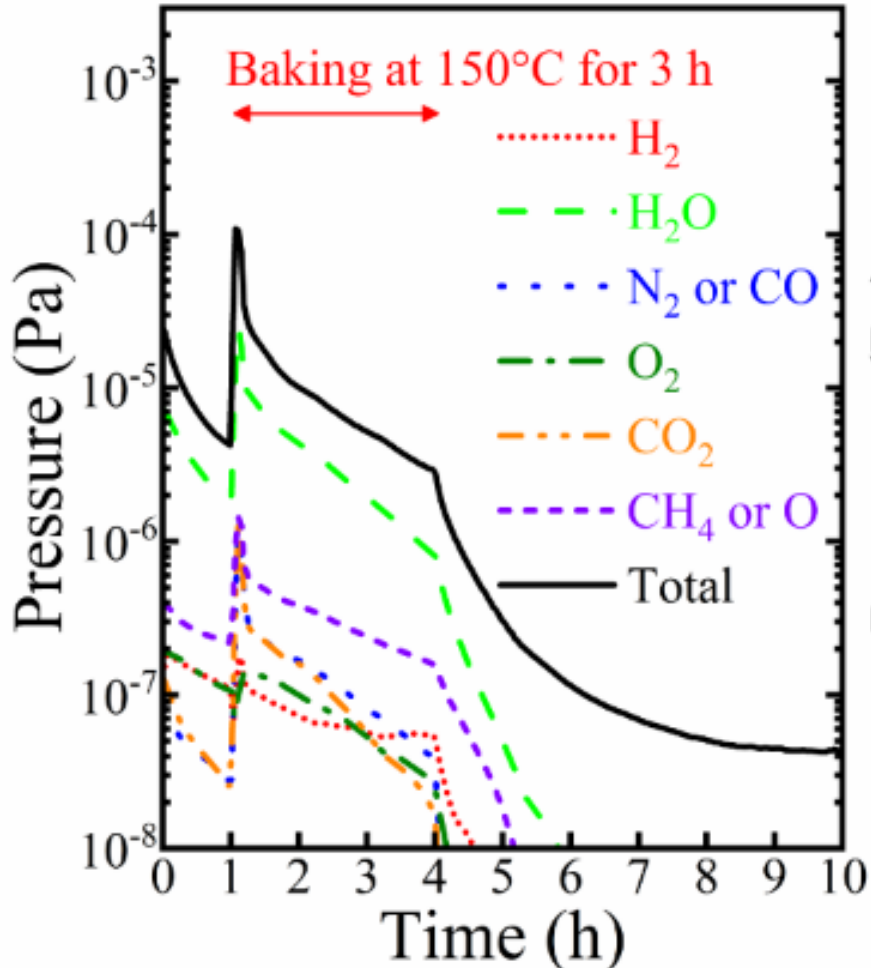


[T. Miyazawa *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 37, 02160 (2019)]

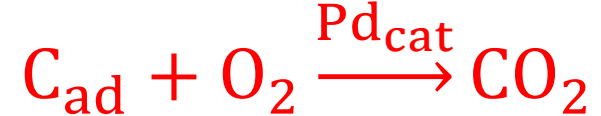
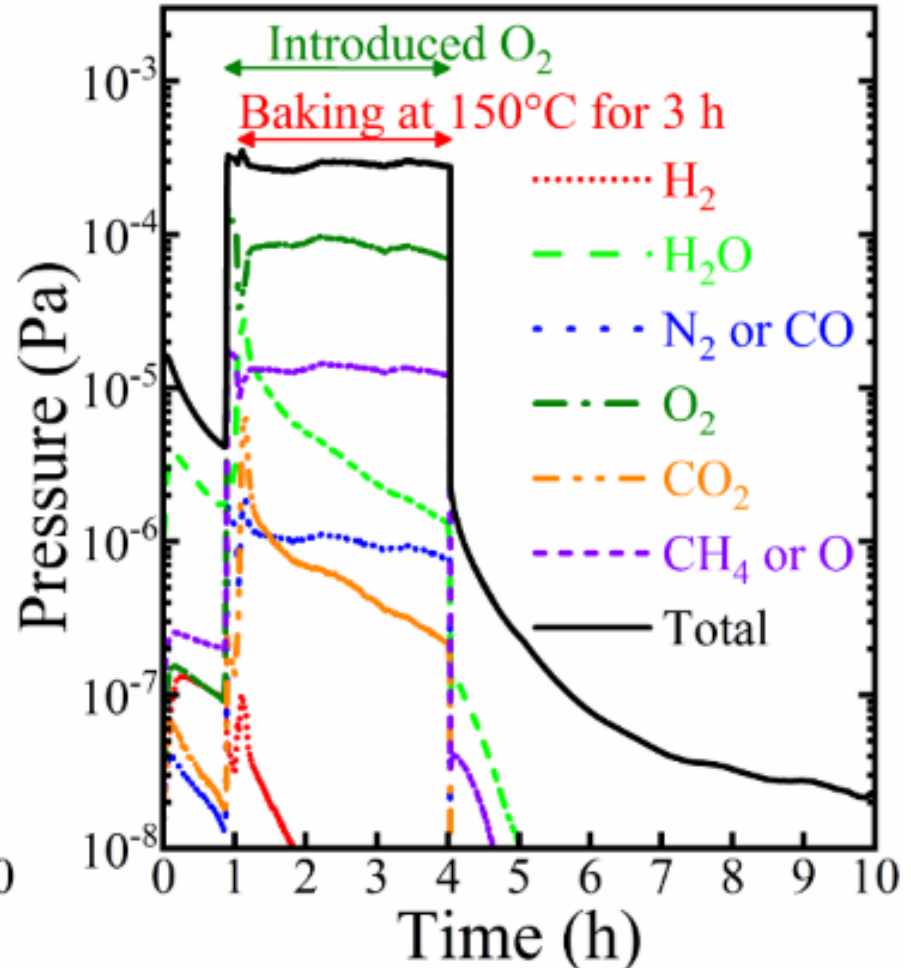
より許可を得て転載

# ベーキングによる無酸素Pd/Tiの炭素除去機構

(a) UHV baking



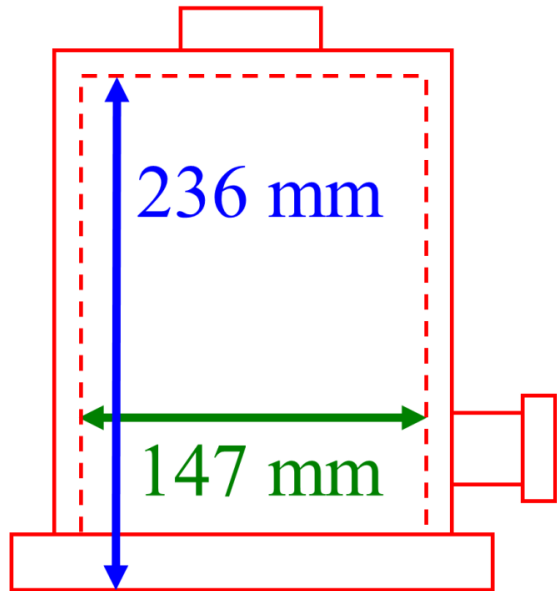
(b) O<sub>2</sub> baking



[T. Miyazawa *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 37, 02160 (2019)]

より許可を得て転載

# 無酸素Pd/Ti成膜した真空容器のUHVベーキング、 O<sub>2</sub>ベーキング後のH<sub>2</sub>、COに対する排気速度測定

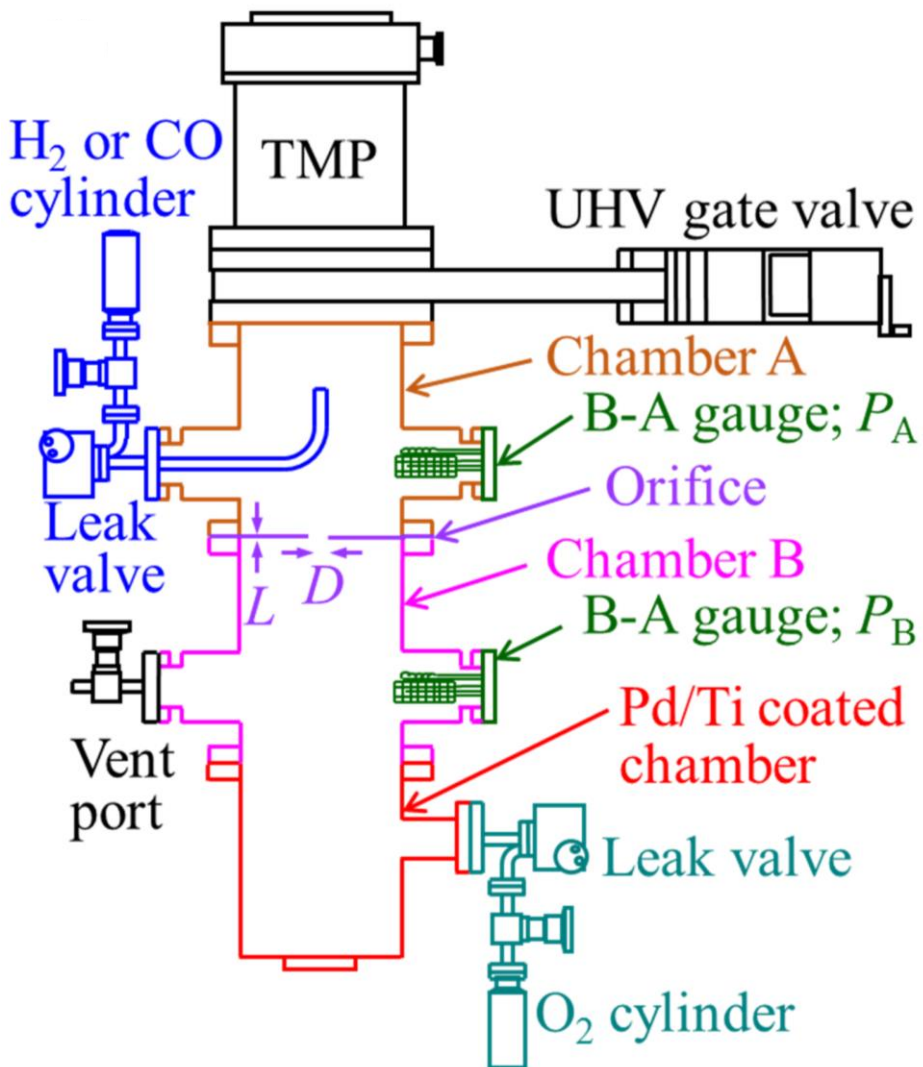


Pd/Ti coated chamber

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

$$C_{H_2} = 33.27 \text{ L/s}$$

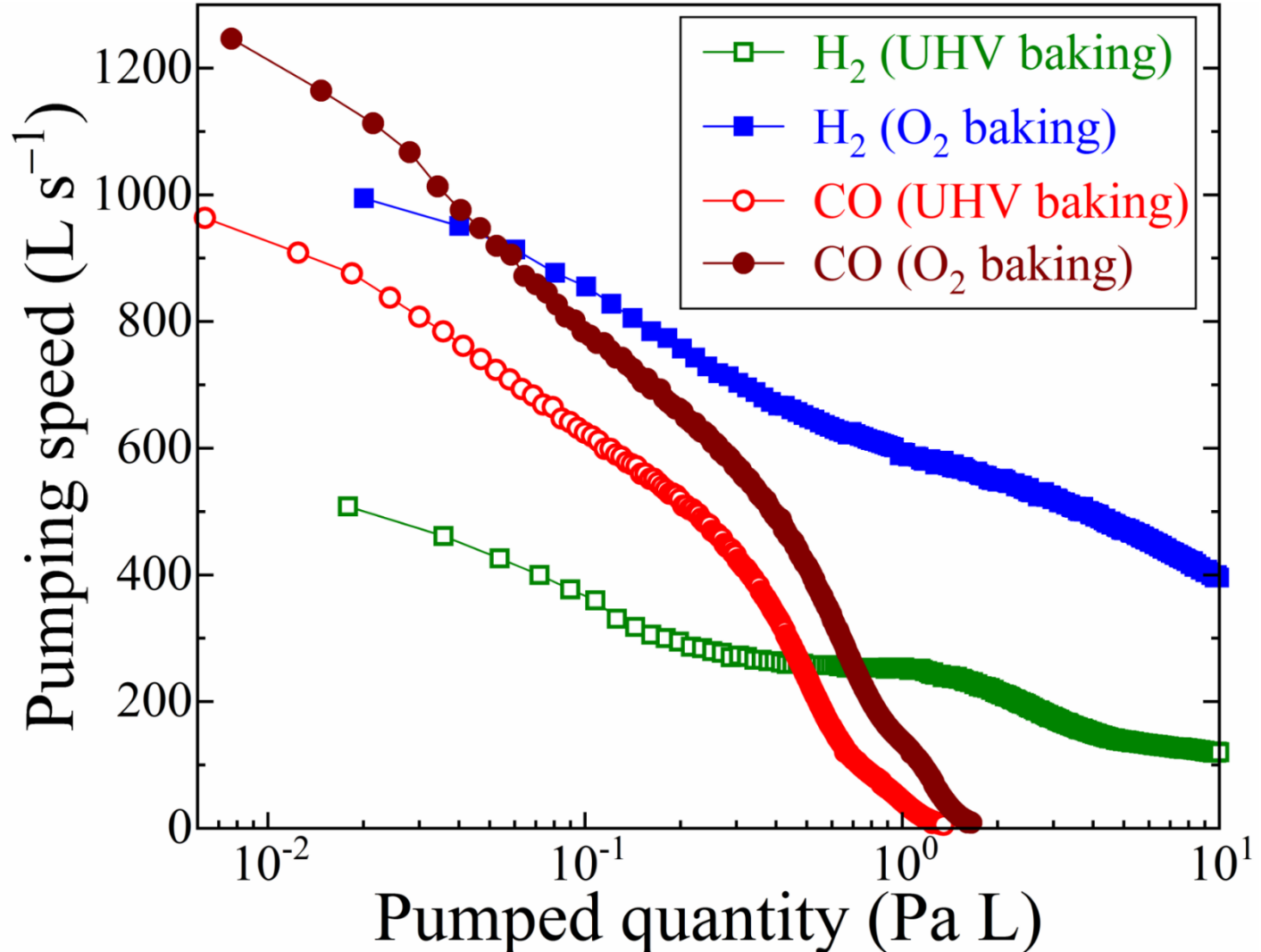
$$C_{CO} = 8.89 \text{ L/s}$$



[T. Miyazawa *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 37, 02160 (2019)]

より許可を得て転載

# 炭素汚染除去による無酸素Pd/Tiの排気速度の向上



✓ 酸素雰囲気下で加熱すると排気性能が向上

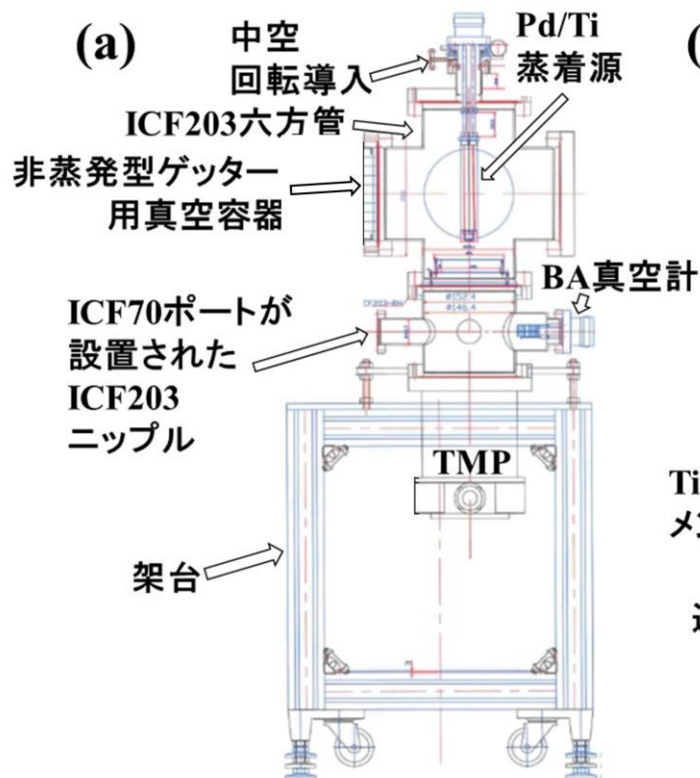
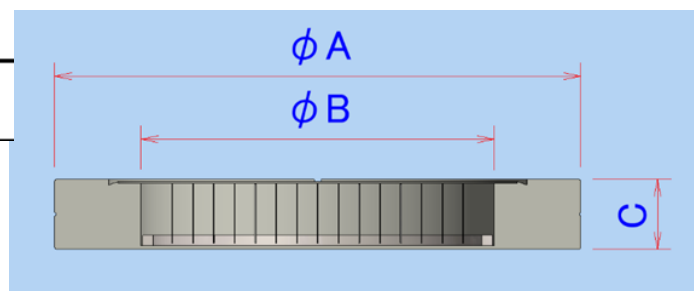
[T. Miyazawa *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 37, 02160 (2019)]

より許可を得て転載

# 無酸素Pd/Tiを利用したICFゼロリングスNEGポンプの開発

品名：非蒸発型ゲッターNEGポンプ

型式	フランジ規格	寸法: A	寸法: B	寸法: C	仕切板 の枚数
BQ-PdTi-NEG-070	ICF70	φ70	φ39	12.7	5枚
BQ-PdTi-NEG-114	ICF114	φ114	φ64	17.5	9枚
BQ-PdTi-NEG-152	ICF152	φ152	φ102	20	15枚
BQ-PdTi-NEG-203	ICF203	φ203	φ153	22	23枚



(b) 4ピン、50A 電流導入



<https://www.baroque-inc.co.jp/custom.html>

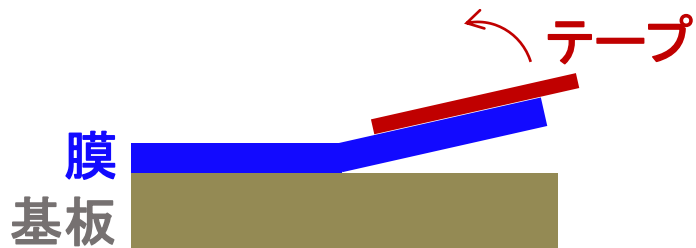
2019年3月に  
(有)バロックインター  
ナショナルより販売開始、  
入江工研(株)より  
販売予定



ポスターFRPH017にて報告

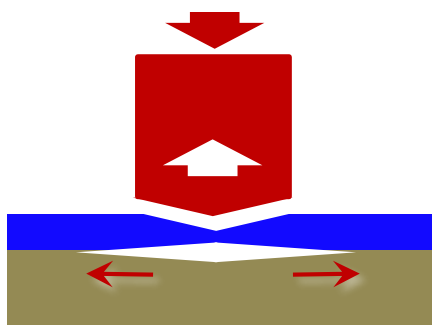
# 摺動摩擦・摩耗試験による剥離耐性の評価

## コーティング膜の密着性の一般的評価法



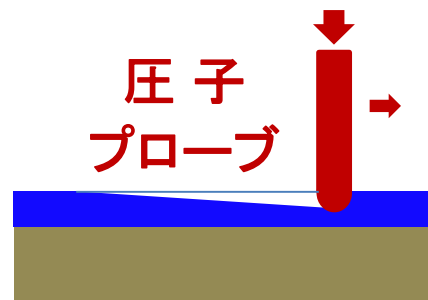
テープ引き剥がし法

低密着膜



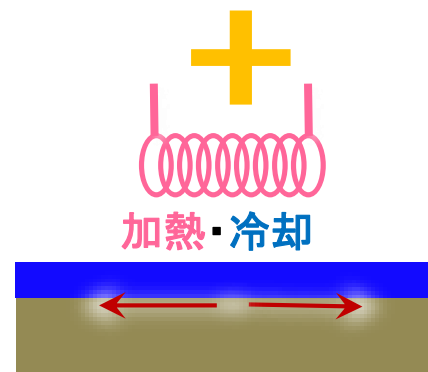
インデントー法

亀裂径



スクラッチ法

剥離・亀裂



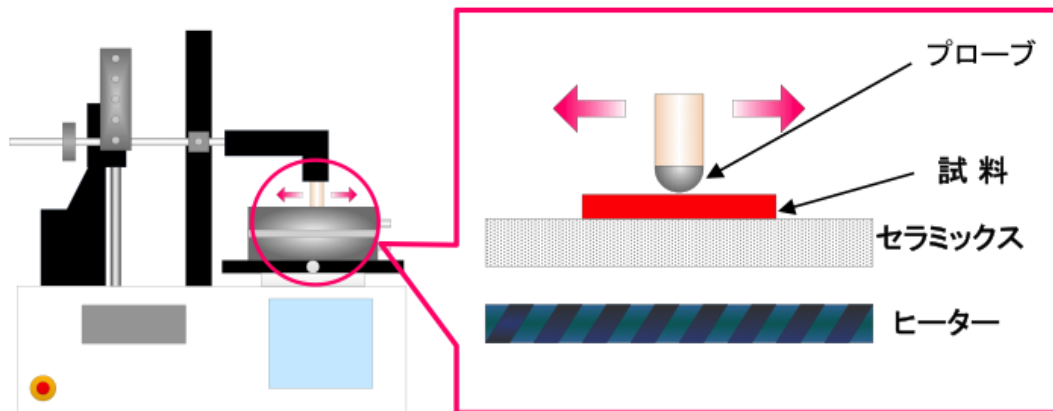
熱サイクル法

熱応力

膨張・収縮  
の差に起因  
する熱応力

本試験手法

# 環境可変摺動摩擦/摩耗試験器



プローブ材：ダイヤモンド

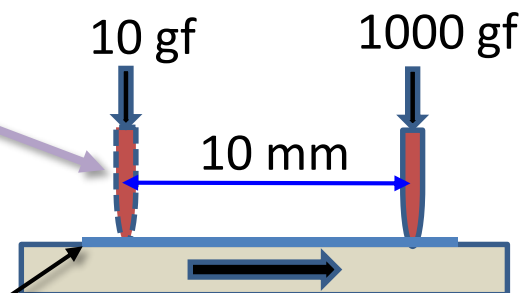
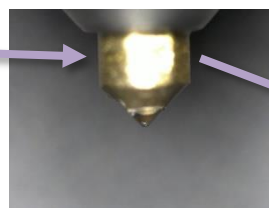
摺動速度：0.1 mm/s

摺動距離：10 mm

印加荷重：10-1000 gf 連続

試験温度：室温、473 K加熱中 & 室温冷却後

試験雰囲気：大気中



Tiコーティング膜あるいは無酸素Pd/Tiコーティング膜

# TiコートSUS304L環境可変摺動摩擦試験結果

Tiの膜厚は約1  $\mu\text{m}$

室温



× 500

473 K(200°C)

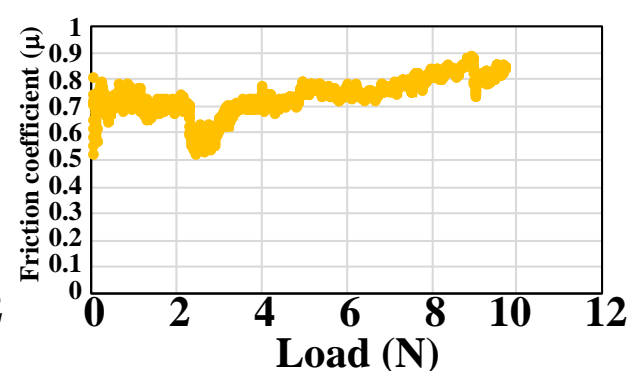
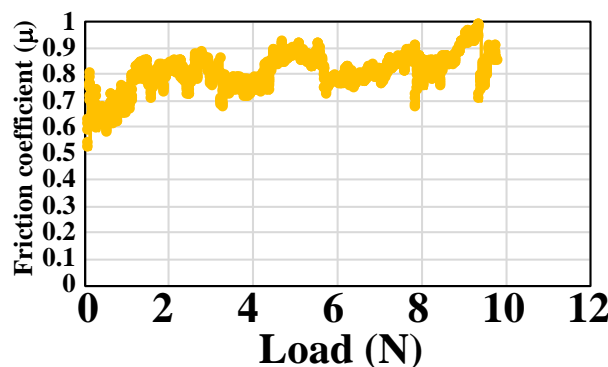
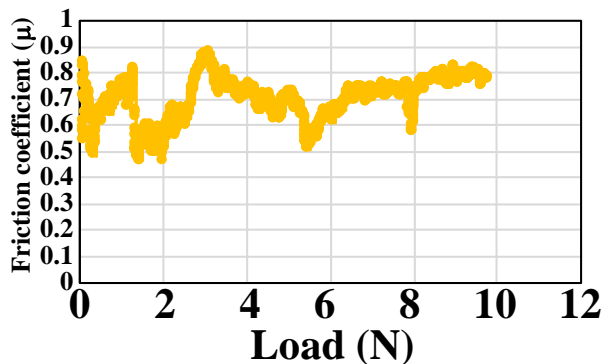


× 500 23.7 gf at 0.24 mm

473 K(200°C)加熱後室温



× 500



剥離大→低密着性

一部剥離→密着性有

剥離大→低密着性



# 無酸素Pd/TiコートSUS304L環境可変摺動摩擦試験結果

Pdの膜厚は約50 nm、Tiの膜厚は約1  $\mu\text{m}$

室温



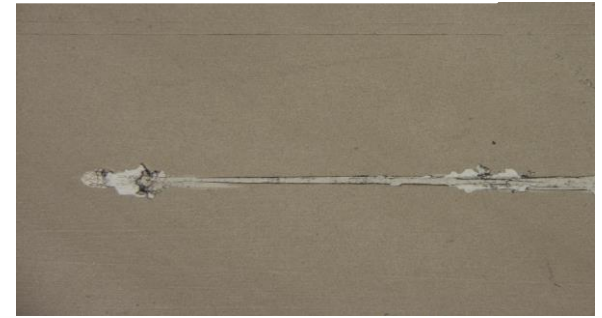
$\times 500$  28.7 gf at 0.29 mm

473 K(200°C)

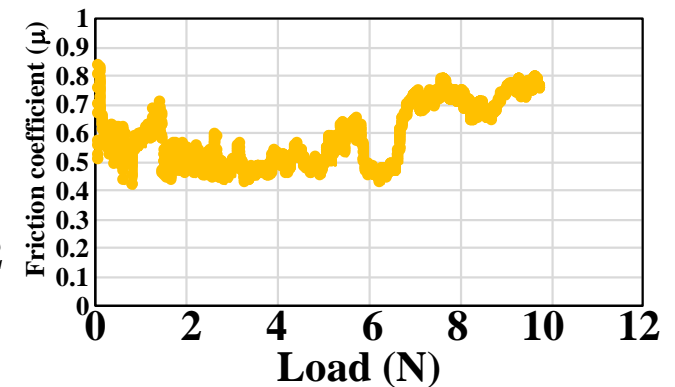
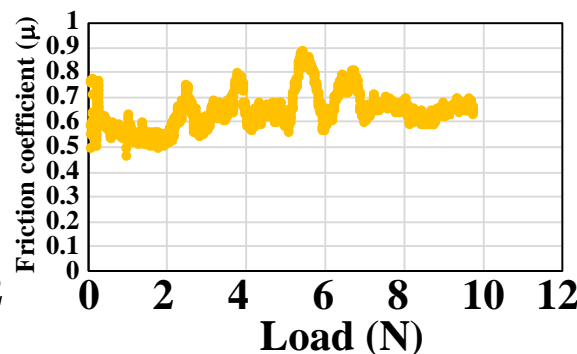
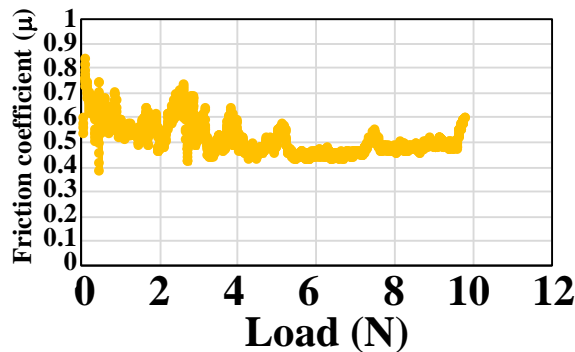


$\times 500$  106.5 gf at 0.93 mm

473 K(200°C)加熱後室温



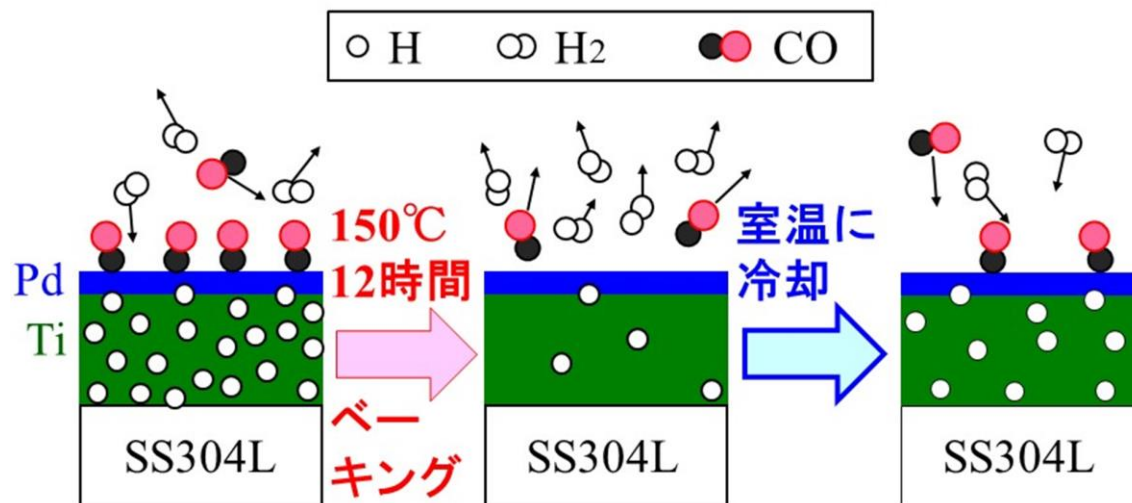
$\times 500$  39.6 gf at 0.4 mm



剥離小→高密着性    一部剥離→密着性有    剥離小→高密着性

# まとめ

- ✓ 新しいNEGコーティングである無酸素Pd/Tiコーティングを開発した。大気導入しても排気性能は低下しない。



[物構研ニュース  
No. 28

<https://www2.kek.jp/imss/news/IMSS-News/news-no28/>  
より転載]

- ✓ 電顕とSR-XPSで無酸素Pd/Tiの構造と組成を確認した。
- ✓ O<sub>2</sub>を導入しながら加熱すると排気性能が向上する。
- ✓ 無酸素Pd/Ti成膜を利用したICFゼロリングスNEGポンプを開発し、2019年3月から市販を開始した。
- ✓ 無酸素Pd/Tiコーティングの耐剥離特性を摺動摩擦・摩耗試験で評価し耐剥離特性が高いことを確認した。

# 謝辞

本研究の一部は、科研費基盤研究C(17K05067、19K05280)、平成29年度地域産学バリュープログラム(VP29117940903)、TIAかけはし(TK18-014, TK19-035)、(株)大阪真空機器製作所との共同研究(17C106)、入江工研(株)との共同研究(18C220)、(有)バロックインターナショナルとの共同研究(18C208)、平成31年度高橋産業経済研究財団研究助成による支援を受けました。また、研究をサポートくださった栗原真志さん、大野真也准教授(横国大)、寺島矢さん、夏井祐人さん、加藤博雄教授(弘前大)、狩野悠さん、中山泰生講師(東京理科大)、小澤健一助教(東工大)、加藤良浩さん(入江工研(株))、西口宏さん((有)バロックインターナショナル)、伊賀敏治さん((株)大阪真空機器製作所)に感謝します。