

無酸素 Pd/Ti 非蒸発型ゲッター (NEG) コーティングを行った ベローズ、ステンレス箔の性能評価

EVALUATION OF BELLOWS AND FOILS COATED WITH OXYGEN-FREE PD/TI NONEVAPORABLE GETTER (NEG)

狩野悠^{#,A)}、小川忠良^{A)}、矢部学^{A)}、大島和馬^{A)}、加藤良浩^{A)}、増田裕介^{B)}、小野真聖^{C)}、佐藤裕太^{D)}、
中山泰生^{B)}、吉岡和夫^{C)}、吉川一朗^{C)}、大野真也^{D)}、菊地貴司^{E)}、間瀬一彦^{E,F)}
Yu Kano^{#,A)}、Tadayoshi Ogawa^{A)}、Manabu Yabe^{A)}、Kazuma Ohshima^{A)}、Yoshihiro Kato^{A)}、Yusuke Masuda^{B)}、
Masato Ono^{C)}、Yuta Sato^{D)}、Yasuo Nakayama^{B)}、Kazuo Yoshioka^{C)}、Ichiro Yoshikawa^{C)}、Shinya Ohno^{D)}、
Takashi Kikuchi^{E)}、Kazuhiko Mase^{E,F)}

^{A)}IRIE KOKEN Corporation, ^{B)}Tokyo University of Science, ^{C)}The University of Tokyo,
^{D)}Yokohama National University, ^{E)}High Energy Accelerator Research Organization, ^{F)}SOKENDAI

Abstract

Nonevaporable getter (NEG) pumps are widely used in accelerator facilities, because they are oil-free, noise-free, vibration-free, space-saving, energy-saving and low-cost, and because they pump residual gasses efficiently in ultra-high vacuum (UHV) of 10^{-7} Pa or less. Recently, Mase, Kikuchi et al. developed a new NEG named oxygen-free Pd/Ti. Oxygen-free Pd/Ti pumps residual H_2 and CO at room temperature after baking at 133°C for 12 hours, and its pumping speeds do not decrease even after repeated cycles of pumping, baking, and air vent. In this study, stainless steel (SS) foils, SS ICF114 molded bellows, and SS ICF203 molded bellows were deposited with oxygen-free Pd/Ti, and their pumping speeds for H_2 and CO was measured by the orifice method. Both oxygen-free Pd/Ti-coated bellows and foils pumped H_2 and CO, proved to be useful for the ultra-high vacuum pumping. This research was carried out with the support of the Tokyo Metropolitan Small and Medium Enterprises Promotion Corporation FY2018 New Product/New Technology Development Grant Project.

1. はじめに

非蒸発型ゲッター (Nonevaporable Getter, NEG) は、超高真空 (ultra-high vacuum, UHV) 中で加熱すると蒸発せずに反応性の高い表面が生成し、室温に戻すと H_2 、 H_2O 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 などの活性な残留ガスを排気する材料である。大気圧に戻すと NEG の排気能力は失われるが、UHV 中で加熱して室温に戻すと NEG 表面が在留ガスを排気するようになる。この工程を NEG の活性化と呼ぶ。NEG を使用した真空ポンプ (NEG ポンプ) は、オイルフリーで、蒸発・スパッタリング・昇華を伴わない、磁場を必要としない、無振動、無騒音、経済的、コンパクト、軽量、省エネルギー、といった特長を備えているうえ、UHV 領域において H_2 および活性な在留ガスに対する排気速度が大きいと、加速器施設で広く使用されている[1-7]。代表的な NEG は Zr70-V24.6-Fe. 5.4 wt% 合金で[3-6]、SAES getters 社から ST707 という商標で販売されており、UHV 中で 350°C 、24 時間加熱すると活性化[6]。NEG を真空容器の内面に蒸着する工程を NEG コーティングと呼ぶ。CERN の C. Benvenuti らは、DC マグネトロンスパッター法で内面に TiZr を蒸着した真空容器をベーキングして室温に戻すと、真空容器自体が NEG ポンプとして機能する[8-10]。通常、真空容器のベーキング温度は 200°C 以下であるので、NEG コーティングには活性化温度が 200°C 以下の NEG が必要になる。2001 年に CERN の C. Benvenuti らは DC マグネトロンスパッター法で作製された TiZrV 薄膜は 180°C 、24 時

間のベーキングで活性化することを報告した[11,12]。TiZrV コーティングは CERN で大成功を収め、CERN 以外の加速器施設で採用されるようになった[13]。しかしながら、TiZrV は大気導入、真空排気、 200°C での活性化のサイクルを 6 回繰り返すと H_2 に対する排気速度が 1/7 程度に低下する[12]。この欠点を克服するために DC マグネトロンスパッター法で TiZr などの NEG を成膜した上にさらに Pd 蒸着する方法が開発され[14,15]、TiZrV を成膜した上にさらに Pd を成膜する方法が開発された[16,17]。以下 Pd で表面を覆った TiZr を Pd/TiZr、Pd で表面を覆った TiZrV を Pd/TiZrV と表記する。Pd は室温で H_2 を 2H に解離し、Pd バルク内に吸蔵する性質を持ち[18]、室温で CO を化学吸着するため[19]、Pd/TiZr および Pd/TiZrV は活性化後に、 H_2 と CO を排気する。また Pd は酸化せず、酸素も透過しないので Pd/TiZr および Pd/TiZrV は活性化と大気導入を繰り返しても TiZr および TiZrV が酸化せず、排気性能も低下しないと期待される。実際に DC マグネトロンスパッター法で製膜された Pd/TiZrV は 150°C のベーキングで活性化して H_2 を排気すること、30 回の大気導入と活性化を繰り返しても H_2 に対する排気速度が低下しないことが報告されている[16]。

2017 年に間瀬、菊地らは $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa の超高真空中で昇華法により Ti を成膜し、乾燥窒素で大気圧に戻すと、 185°C 、6 時間のベーキングで活性化し、残留ガスを排気することを見出した[20,21]。さらに、間瀬、菊地らは $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa の超高真空中での昇華法により Ti を成膜し、Pd を成膜した Pd/Ti は、 133°C 、12 時間のベーキング後に H_2 と CO を排気することを見出した[20,22]。 133°C という活性化温度は、DC マグネトロンスパッタリングで製

[#] kanou-yu@ikc.co.jp

膜された Pd/TiZrV の活性化温度 150°C[16]より低い。このように活性化温度が下がった理由は、超高真空中で昇華法により Ti を成膜したことで Ti 薄膜中の不純物濃度を 0.05%以下まで低減したことによるかと考えられる。そこで、酸化物を含まない 99.96%以上の高純度銅を無酸素銅と呼ぶことに倣って、本手法で蒸着した Pd/Ti を無酸素 Pd/Ti と呼ぶことにする[22]。

超高真空中での昇華法は DC マグネトロンスパッター法と異なり、希ガスの導入もプラズマ発生も必要なので、酸素濃度の低い NEG の成膜には有利である。また、成膜条件のパラメーターも少ないので、熟練技術者でなくても成膜できる。また、蒸着装置や蒸着コストが安いというメリットもある。一方、Zr のように融点近くでも蒸気圧の低い金属の成膜には適さない。このため、TiZr、TiZrV の蒸着にも適さない。2018 年には無酸素 Pd/Ti を NEG ポンプ容器に成膜することで、NEG ポンプが開発され、H₂と CO に対する排気速度は、真空排気とベーキング、大気導入のサイクルを 9 回繰り返しても低下しないことが確認された[23]。本 NEG ポンプの特長は、1) 150°C で 12 時間ベーキングすることにより活性化することができる、2) 大気導入、真空排気、活性化のサイクルを繰り返しても排気速度が低下しない、3) 専用電源、電流導入が不要で非熟練技術者でも作業が可能、4) 従来の NEG ポンプよりも経済的である、の 4 点である。

無酸素 Pd/Ti 薄膜が排気する残留ガスは H₂ および CO のみであるが、放射光および光電子は H₂O、CH₄ などの水素を含有する分子を H、C、O などに解離する。H は無酸素 Pd/Ti が排気し、C、O などのラジカルはチャンバーまたはダクトの内壁の欠陥部位に吸着するので、結果的に H₂O、CH₄ なども排気される。したがって、無酸素 Pd/Ti コーティングは、加速器における有望な新しい NEG コーティングである。

本研究では、厚さ 20 μm、大きさ 100 mm × 300 mm のステンレス箔の両面およびステンレス製 ICF203 成形ベローズの内面、ICF114 成形ベローズの内面に無酸素 Pd/Ti コーティングを行った。さらに、無酸素 Pd/Ti コートした ICF203 成形ベローズとステンレス箔の排気速度をオリフィス法で測定し、無酸素 Pd/Ti コートした ICF114 成形ベローズを超高真空中で封じきりにしたときの全圧を Bayard Alpert 電離真空計(BA 真空計)で測定した。以上の実験結果から、無酸素 Pd/Ti コートした成形ベローズについては製品として十分な排気性能が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 無酸素 Pd/Ti 蒸着

2.1.1 ICF203 成形ベローズ

蒸着対象である ICF203 成形ベローズを Fig. 1 に示す。ICF203 成形ベローズを入江工研(株)で製作した無酸素 Pd/Ti 蒸着装置の上部の ICF203 ポートに配置した。この蒸着装置は、ICF203 六方管、Pd および Ti 蒸着源、4 つの ICF70 ポートが設置された ICF203 ニップル、BA 真空計、ターボ分子ポンプ(TMP)などから構成されている。Pd および Ti 蒸着源は、Pd フィラメント、Ti フィラメント(キヤノンアネルバ、956-0010)、遮蔽板、および 4 ピン電流導入(キヤノン ANELVA、954-7260)から構成される。Ti、

Pd フィラメント部分がベローズ内面に来るように蒸着源を配置した。

無酸素 Pd/Ti は以下の手順で ICF203 成形ベローズの内面にコーティングした。1) 無酸素 Pd/Ti 蒸着装置を 150°C で 24 時間ベーキング、2) ベーキング中に Ti フィラメントを 25A で 1 時間、Pd フィラメントを 19.5A で 40 分間、通電加熱を行い脱ガス、3) 室温まで冷却し、圧力が 10⁻⁸ Pa 台に入っていることを確認。4) Ti フィラメントを 46.5A で 4.5 時間通電加熱し、Ti を蒸着、5) Pd フィラメントを 32A で 6 時間または Pd フィラメントが断線するまで通電加熱して、Pd 蒸着。

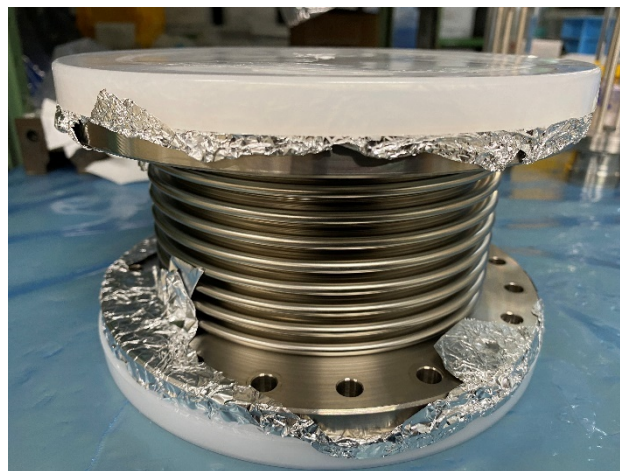


Figure 1: ICF203 bellows.

2.1.2 ICF114 成形ベローズ

蒸着対象である ICF114 成形ベローズを Fig. 2 に示す。ICF114 ベローズを無酸素 Pd/Ti 蒸着装置の上部に ICF203/114 変換フランジを介して取り付けられた。装置構成は ICF203 成形ベローズの場合と同じだが、蒸着源と ICF114 ベローズの間に、蒸着ムラを防ぐための ICF70 差動排気型中空回転導入を配置した。

無酸素 Pd/Ti 蒸着の手順は ICF203 ベローズの場合とほぼ同じであるが、ICF114 成形ベローズは Ti と Pd の蒸着時に 30 分ごとに回転導入機を 90° 回転させ、蒸着ムラを防いだ。

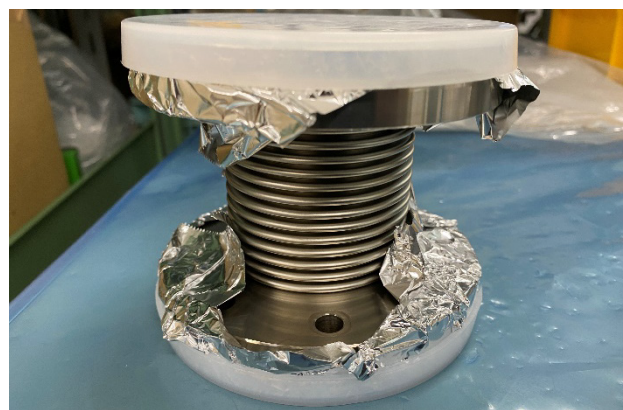


Figure 2: ICF 114 bellows.

2.1.3 ステンレス箔

蒸着対象である厚さ $20 \mu\text{m} \times 100 \text{mm} \times 300 \text{mm}$ のステンレス箔を Fig. 3 に示す。このステンレス箔は、ICF253 ニップルの裏側に四隅をスポット溶接し、無酸素 Pd/Ti 蒸着装置上部に配置した。無酸素 Pd/Ti 蒸着は ICF203 ベローズの場合と同じ手順で行った。



Figure 3: $20 \mu\text{m} \times 100 \text{mm} \times 300 \text{mm}$ stainless steel foil.

2.2 排気速度測定

無酸素 Pd/Ti 蒸着を行った ICF203 成形ベローズ 2 台とステンレス箔については、オリフィス法[24]に基づいて高エネルギー加速器研究機構の装置[23]を用いて H_2 、 CO に対する排気速度測定を行った。本装置は、上段の SUS304 製超高真空チェンバー(チェンバーA)、下段の SUS304 製超高真空チェンバー(チェンバーB)、オリフィス付き無酸素銅製 ICF203 ガasket、 H_2 、 CO 導入、BA 真空計(キャノンアネルバ、NIG-2TF、2 台)、ベントバルブ、UHV 仕様ゲートバルブ、TMP(エドワーズ社製、STP451)、粗排気セット、架台から構成される[17]。チェンバーA内のBA真空計は、メーカー(キャノンアネルバ)が校正し、チェンバーB内のBA真空計は、この校正されたBA真空計を使用して校正した。チェンバーAは、UHV仕様ゲートバルブを介してTMPによって残留ガスを排気することができる。排気速度測定は以下の手順で行った。1) 無酸素 Pd/Ti 蒸着物をチェンバーBに設置。2) 真空引きを行い、装置全体を 150°C で 12 時間ベーキング。3) 装置冷却後にゲートバルブを閉じ封じ切りの状態にし、導入ガス(H_2 か CO)を $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 導入。4) オリフィス法により排気速度を測定。

オリフィス法では、真空ポンプの排気速度(S)は次式で与えられる。

$$S = C \left(\frac{P_A - P_{0A}}{P_B - P_{0B}} - 1 \right) \quad (1)$$

ここで、 P_A および P_B はそれぞれチェンバーA および B 内の圧力を表す。 P_{0A} と P_{0B} は、試料ガス導入前のベース圧力、 C はオリフィスのコンダクタンスである。 C は、 26°C で、 H_2 ガスと CO ガスに対して、それぞれ 33.27 と 8.89 L/s と計算される[23]。

2.3 封じ切った ICF114 成形ベローズの全圧測定

内面に無酸素 Pd/Ti を蒸着した ICF114 成形ベローズ、1 台については、下記の手順で封じ切り状態での全圧を測定した。1) TMP が設置された真空装置に、ICF114

オールメタルバルブ、無酸素 Pd/Ti を内面に蒸着した ICF114 成形ベローズ、BA 測定子を設置、2) 真空引きを行い 150°C で 24 時間のベーキング、3) 装置が室温に戻ったらオールメタルバルブを閉めて封じ切りの状態にし、そのまま放置、全圧と温度を測定。

3. 実験結果

3.1 ICF203 成形ベローズ 2 台の排気速度測定

150°C で 12 時間ベーキングを行った後の H_2 と CO に対する無酸素 Pd/Ti コート ICF203 成形ベローズ 2 台の排気速度を排気量の関数として示したグラフを Fig. 4 に示す。 CO に対する初期排気速度は 2 台の ICF203 NEG ベローズとも 1100 L/s 程度であった。一方、 H_2 に対する初期排気速度は 1 台の値は 900 L/s であったのに対し、もう 1 台は 2100 L/s と大きな差が見られた。 H_2 に対する初期排気速度が小さくなった原因としては Pd/Ti 界面の Ti がタングステン(W)で汚染された可能性があると考えている。

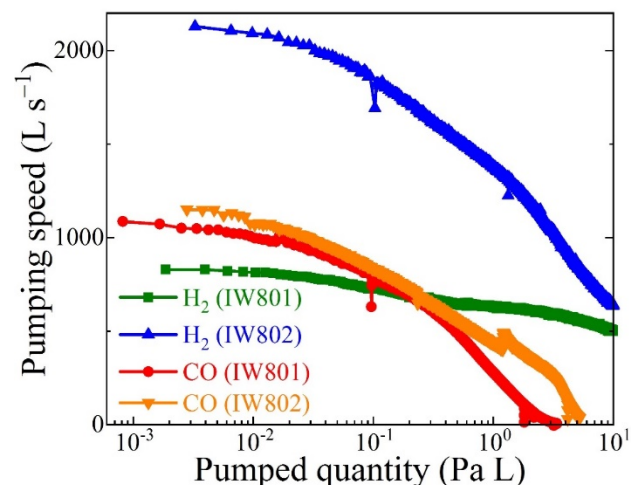


Figure 4: Pumping speeds of ICF 203 NEG bellows for H_2 and CO after baking at 150°C for 12 hours.

3.2 ステンレス箔の排気速度測定

150°C で 12 時間ベーキングを行った後の H_2 と CO に対する無酸素 Pd/Ti コートステンレス箔の排気速度を排気量の関数として示したグラフを Fig. 5 に示す。 CO に対する初期排気速度は 28 L/s 程度、 H_2 に対する初期排気速度は 3 L/s 程度であった。無酸素 Pd/Ti コートステンレス箔は ICF203 ブランクフランジに箔の 4 隅をスポット溶接して測定を行った。この方法では、フランジと箔の密着度が悪いため、ベーキング時に箔が十分加熱されなかったと考えている。

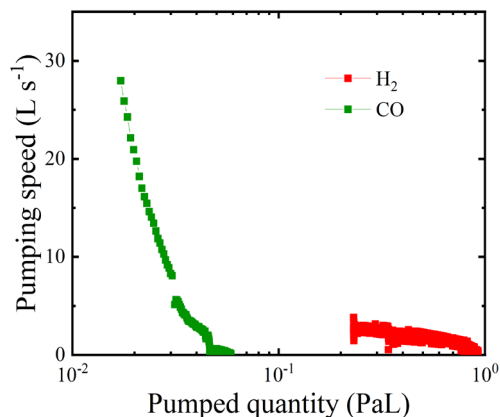


Figure 5: Pumping speeds of oxygen-free Pd/Ti-coated stainless steel foil for H₂ and CO after baking at 150 °C for 12 hours.

3.3 封じ切った ICF114 成形ベローズの全圧測定

オールメタルバルブを閉めて無酸素 Pd/Ti コート ICF114 成形ベローズを封じ切ったときの圧力と温度変化をまとめたグラフを Fig. 6 に示す。圧力は $(4.8 \sim 7.0) \times 10^{-8}$ Pa で推移した。また、圧力の変動は ICF114 成形ベローズおよび BA 真空計の温度の変動に依存することがわかった。これは温度が上昇するとガス放出速度が増大するためと考えられる。さらに封じ切りを続行したところ、 $(4.7 \sim 7.0) \times 10^{-8}$ Pa の超高真空を 5 日間以上維持することができた。

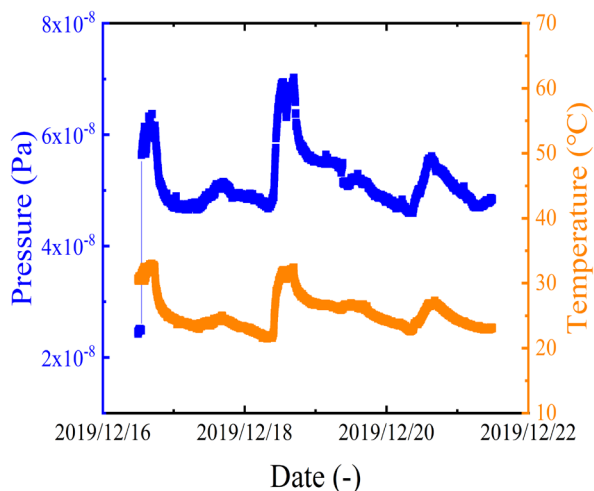


Figure 6: Pressure and temperature when oxygen-free Pd/Ti-coated ICF114 bellows are separated from TMP with an all-metal valve after baking at 150 °C for 24 hours.

4. まとめ

我々は ICF203 成形ベローズ 2 台の内面、20 $\mu\text{m} \times 100 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ ステンレス箔の両面、ICF114 成形ベローズの内面に無酸素 Pd/Ti を蒸着し、ICF203 成形ベローズとステンレス箔に対しては排気速度測定、ICF114 成形ベローズに対しては封じ切ったときの圧力測定を行った。無酸素 Pd/Ti を内面にコートした ICF203 成形ベローズ 2 台は、一方の ICF203 成形ベローズの初期排気速度がそれぞれ、H₂ の場合が 2100 L/s、CO の場合は 1100 L/s となり、もう一方の初期排気速度は、H₂ の場合が 900 L/s、CO の場合は 1100 L/s となった。この差はタングステンによる Pd/Ti 界面の汚染が原因である可能性がある。なお、性能が良い方のベローズの初期排気速度は市販の NEG ポンプ (Capaci Torr® D 2000 (SAES Getters)) の排気速度 (H₂:2000 L/s、CO:1000 L/s) [25] より高く、性能が悪い方のベローズの初期排気速度は市販の NEG ポンプ (Capaci Torr® D 1000 (SAES Getters)) の排気速度 (H₂:1000 L/s、CO:600 L/s) [25] と同程度であった。無酸素 Pd/Ti を両面にコートしたステンレス箔では CO に対する初期排気速度は 28 L/s 程度、H₂ に対する初期排気速度は 3 L/s 程度であった。ICF203 成形ベローズに比べて低い初期排気速度しか得られなかった理由はステンレス箔を ICF フランジにスポット溶接したため、熱接触が悪く、ベーキング時に十分温度が上がらなかったためと考えている。無酸素 Pd/Ti を内面にコートした ICF114 ベローズでは、オールメタルバルブで封じ切っても 5 日以上にわたって $(4.7 \sim 7.0) \times 10^{-8}$ Pa の超高真空を維持することを確認した。

今後は、ICF 成形ベローズ各サイズでの最適な無酸素 Pd/Ti 蒸着条件を確立するとともに、内面に無酸素 Pd/Ti を蒸着した ICF 成形ベローズを伸縮したときの無酸素 Pd/Ti 薄膜の剥離耐久試験を行うことを計画している。

謝辞

本研究は、公益財団法人東京都中小企業振興公社の平成 30 年度中小企業技術活性化助成事業、高エネルギー加速器研究機構と入江工研(株)との共同研究(18C220)の支援を受けて行いました。また、(有)パロクインターナショナルの西口宏さんから貴重なアドバイスをいただきました。深く感謝いたします。

参考文献

- [1] P. Manini, AIP Conf. Proc. **1149**, 1138 (2009).
- [2] E. Maccallini, F. Siviero, A. Bonucci, A. Conte, P. Srivastava, and M Paolo, AIP Conf. Proc. **1451**, 24 (2012).
- [3] LEP Vacuum Group, Vacuum **41**, 1882 (1990).
- [4] C. Boffito, B. Ferrario, P. della Porta, and L. Rosai, J. Vac. Sci. Technol. **18**, 1117 (1981).
- [5] H. C. Hseuh and C. Lanni, J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 1283 (1983).
- [6] C. Benvenuti and P. Chiggiato, Vacuum **44**, 511 (1993).
- [7] C. Benvenuti and P. Chiggiato, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 3278 (1996).

- [8] Organisation europeenne pour la recherche nucleaire, PCT Patent WO97/49109 (Dec. 24, 1997).
- [9] C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, and Y. L'Aminot, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 148 (1998).
- [10] C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, and V. Ruzinov, *Vacuum* **50**, 57 (1998).
- [11] C. Benvenuti, P. Chiggiato, A. Mongelluzzo, A. Prodromides, V. Ruzinov, C. Scheuerlein, M. Taborelli, and F. Lévy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2925 (2001).
- [12] C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Escudeiro Santana, T. Hedley, A. Mongelluzzo, V. Ruzinov, and I. Wevers, *Vacuum* **60**, 57 (2001).
- [13] P. Chiggiato and P. Costa Pinto, *Thin Solid Films* **515**, 382 (2006).
- [14] Organisation europeenne pour la recherche nucleaire, PCT/EP98/00978 (Feb. 20, 1998).
- [15] C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, Y. L'Aminot, V. Ruzinov, *Vacuum* **73**, 139 (2004).
- [16] M. Mura and C. Paolini, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 1234 (2007).
- [17] C. Paolini, M. Mura, and F. Ravelli, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 1037 (2008).
- [18] M. Wilde, M. Matsumoto, K. Fukutani, and T. Aruga, *Surf. Sci.* **482–485**, 346 (2001).
- [19] X. Guo and J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 6761 (1989).
- [20] High Energy Accelerator Research Organization, patent pending, PCT/JP2017/042682 (Nov. 28, 2017).
- [21] T. Miyazawa, K. Tobishima, H. Kato, M. Kurihara, S. Ohno, K. Mase, and T. Kikuchi, *Vac. Surf. Sci.* **61**, 227 (2018).
- [22] 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).
- [23] T. Kikuchi, T. Miyazawa, H. Nishiguchi, and K. Mase, *AIP Conf. Proc.* **2054**, 060046 (2019).
- [24] M. H. Hablanian, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2552–2557 (1987).
- [25] https://www.saesgetters.com/sites/default/files/CapaciTo rr%20Products%20Datasheets_1.pdf