

# 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<sup>1)</sup>, 菊地 貴司<sup>2)</sup>, 土佐 正弘<sup>3)</sup>, 笠原 章<sup>3)</sup>, 橋本 綾子<sup>3,4)</sup>, 山中 操<sup>3)</sup>, 間瀬一彦<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup>The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI),

<sup>2)</sup>High Energy Accelerator Research Organization (KEK),

<sup>3)</sup>National Institute for Materials Science (NIMS)

<sup>4)</sup>University of Tsukuba

### Abstract

We observed the surface and cross-sectional structures of an oxygen-free Pd/Ti thin film deposited on a SS304L plate by scanning electron microscope and transmission electron microscope, respectively. The Ti thin film and the Pd film were found to have polycrystalline structures. The friction and wear properties of the oxygen-free Pd/Ti thin film was evaluated by the sliding friction and wear test. The adhesion of the oxygen-free Pd/Ti thin film was high at room temperature, at 473 K, and at room temperature after heating at 473 K. The high adhesion of the oxygen-free Pd/Ti thin film was suggested to be derived from the fact that the Pd thin film covers the Ti thin film, and that oxides and defects at the Pd/Ti interface are scarce. Therefore, oxygen-free Pd/Ti coating is a promising nonevaporable getter coating in accelerators.

### 1. はじめに

非蒸発型ゲッター (non-evaporable getter, NEG) は、清浄な超高真空 (ultra-high vacuum, UHV) 条件下で加熱したあと室温に戻すと、活性な残留ガスを排気する材料である[1, 2]。また、NEG コーティングは、真空容器の内面に NEG を成膜し、真空容器のベーキングによって NEG を活性化して、真空容器内面からの脱ガスを抑制するとともに、H<sub>2</sub>、CO などの活性な残留ガスを排気する技術である[3-6]。ベーキングは、通常 200°C 以下で行われるので、活性化温度が 200°C 以下の NEG が必要となる。欧州原子核研究機構 (CERN) の C. Benvenuti らは、超高真空下での 180°C 以上の加熱で活性化する TiZrV (チタンジルコニウムバナジウム) 合金をマグネトロンスパッタリング法で真空容器の内面にコーティング (TiZrV コーティング) する技術を開発した[3, 4, 7]。TiZrV コーティングは CERN においてすばらしい成功を収め、現在では世界中の加速器施設に普及している[7]。しかしながら、TiZrV コーティングには、1) 大気導入、真空排気、活性化のサイクルを繰り返すと排気速度が低下する、2) 比較的高い活性化温度 (180°C 以上で 24 時間) が必要、3) コーティング装置が高価で、コーティングに熟練技術者が必要、といった課題が残されている[3, 4, 7]。そこで、これらの課題を克服するために、我々は残留 H<sub>2</sub> および CO を排気する新しい 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[8, 9]。本無酸素 Pd/Ti コーティングの特長は、1) 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 [8-10]、2) 133°C で 12 時間ベーキングすることにより活性化し、残留 H<sub>2</sub>、CO を排気することができる[10]、3) コーティング

装置が安価で、コーティングに熟練技術者が不要、の 3 点である。

本プロシーディングスでは、無酸素 Pd/Ti 薄膜を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) で観察した結果と摺動摩擦・摩耗試験を用いた剥離耐性評価結果について報告する。

### 2. 実験結果と考察

#### 2.1 電子顕微鏡による実験結果

無酸素 Pd/Ti は 8 mm × 8 mm × 1 mm の SUS304L のステンレス板上に成膜した。Ti の厚みは約 1 μm、Pd の厚みは約 50 nm である。超高真空下での 150°C、3 時間加熱前後の無酸素 Pd/Ti 薄膜の Pd 表面の SEM 像を Fig. 1 に示す[11]。150°C、3 時間加熱前の無酸素 Pd/Ti 表面は塔状の構造が観測されるが加熱後は葉状の構造が観察された。これは 150°C 加熱で Pd の表面拡散により安定な Pd(111)面が成長したためと考えられる[11]。無酸素 Pd/Ti 薄膜断面の透過電子顕微鏡像を Fig. 2 に示す

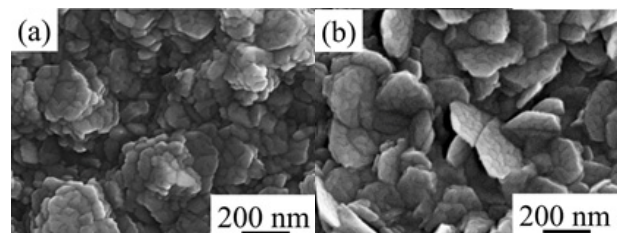


Figure 1: SEM images of the Pd surface of oxygen-free Pd/Ti samples (a) before and (b) after heating at 150 °C under ultrahigh vacuum. Reproduced from Ref. 11, with the permission of AIP Publishing.

[12]。高速フーリエ変換 (Fast-Fourier-transform, FFT) 像から Ti 薄膜および Pd 薄膜はいずれも多結晶であることがわかった。また、Pd/Ti 界面には酸化層が存在しないこと、欠陥がほとんど見られないこと、Ti/SUS304L 界面には酸化クロム層が存在することがわかった。

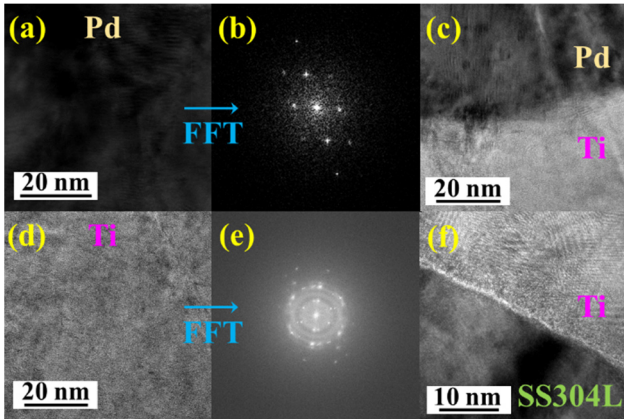


Figure 2: TEM bright-field images of cross sections of (a) Pd and (d) Ti thin films of the oxygen-free Pd/Ti thin film. Fast-Fourier-transform images of cross section of (b) the Pd and (e) Ti thin films [12]. TEM images of cross sections of (c) the interface between the Pd and Ti thin films, and (f) the interface between the Ti thin film and SS304L substrate [12].

## 2.2 無酸素 Pd/Ti 薄膜の剥離耐性評価

SUS304L のステンレス板上にコーティングした Ti 薄膜 (厚さ約 1  $\mu\text{m}$ ) と無酸素 Pd/Ti 薄膜 (Pd の厚さ約 50 nm、Ti の厚さ約 1  $\mu\text{m}$ ) の剥離耐性は摺動摩擦・摩耗試験 (Fig. 3) によって評価した。摺動摩擦・摩耗試験は圧子プローブを薄膜に押し付け、荷重 ( $P$ ) を増やしながら摺動して摩擦力 ( $F$ ) を計測し、摩擦係数 ( $\mu = F/P$ ) の変化から臨界荷重 ( $P_c$ ) を決定し、定性的に密着性を比較評価する方法である。使用した摺動摩擦・摩耗試験器の写真と模式図を Fig. 4 に示す。試料はセラミック上に設置し、セラミックの背面にヒーターを設置した。プローブ材はダイヤモンド、摺動速度は 0.1 mm/秒、摺動距離は 10 mm、初期印加荷重は 10 gf、最終印加荷重は 1000 gf で荷重は連続的に増加、試験温度は室温、あるいは 473 K あるいは 473 K 加熱後室温冷却、試験雰囲気は大気中である。SUS304 板上に成膜した厚さ 1  $\mu\text{m}$  の Ti 薄膜の摺動摩擦試験結果を Fig. 5 に示す。この結果から室温および 473 K 加熱後室温冷却の Ti 薄膜の場合は初期荷重

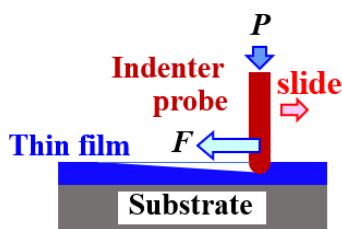


Figure 3: Schematic of sliding friction and wear test.  $P$  and  $F$  represent the normal load and the friction force, respectively.

(10 gf) で大きな剥離が起きること、473 K 加熱中の Ti 薄膜の場合は 23.7 gf の荷重で一部剥離が起きることがわかった。室温における Ti 薄膜が剥離しやすい理由は、Ti 薄膜が柱状構造を持つため[8]と考えている。一方、473 K 加熱中の Ti 薄膜では表面に  $\text{TiO}_2$  層が形成されるため、耐剥離性が向上すると考えられる。一方、473 K 加熱後室温冷却すると熱膨張係数の違いから  $\text{TiO}_2$  層と Ti 層の密着性が低下し、再びはがれやすくなると推測される。

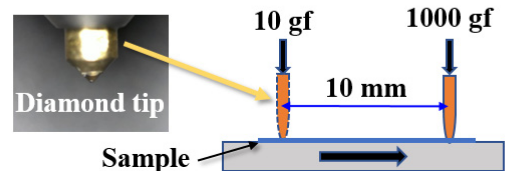
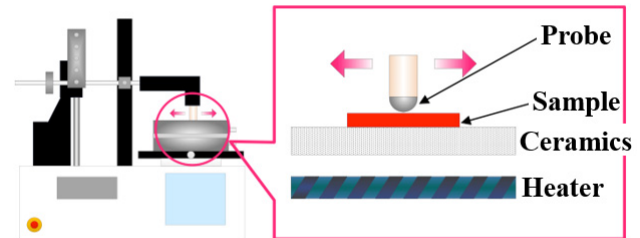


Figure 4: Photograph and schematic of the apparatus for sliding friction and wear test.

SUS304 板上に成膜した無酸素 Pd/Ti 薄膜 (Ti の厚みは約 1  $\mu\text{m}$ 、Pd の厚みは約 50 nm) の摺動摩擦・摩耗試験結果を Fig. 6 に示す。この結果から、室温および 473 K 加熱中、473 K 加熱後室温冷却の無酸素 Pd/Ti 薄膜の場合はそれぞれ 28.7、106.5、39.6 gf で剥離が起きることがわかった。Ti 薄膜と比較するといずれの場合でも耐剥離性が高い。また、室温の場合は剥離が小さいことから密着性が高いこともわかった。高い耐剥離性と高密着性の原因は Pd 薄膜が Ti 薄膜を覆っていること、Pd/Ti 界面に酸化物や欠陥がほとんどないためと推測される (Fig. 2 参照)。

## 3. 結論

我々は、SUS304L 板上に成膜した無酸素 Pd/Ti 薄膜の表面構造を SEM で、断面構造を TEM で観測し、Ti 薄膜と Pd 薄膜は多結晶構造を取ることを明らかにした。また、無酸素 Pd/Ti 薄膜の剥離耐性を摺動摩擦・摩耗試験で評価し、室温および 473 K 加熱中、473 K 加熱後室温冷却のいずれの場合でも無酸素 Pd/Ti 薄膜の剥離耐性が高いことを明らかにした。この原因は Pd 薄膜が Ti 薄膜を覆っており、Pd/Ti 界面に酸化物や欠陥が少ない

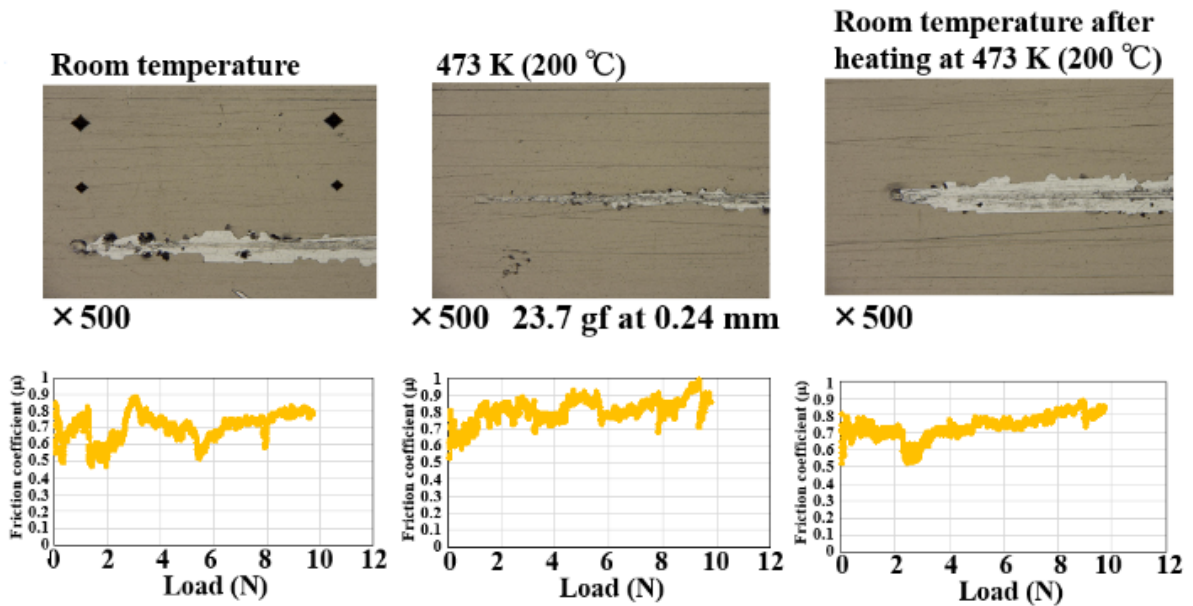


Figure 5: Results of sliding friction and wear test for the Ti thin film coated on SS304L.

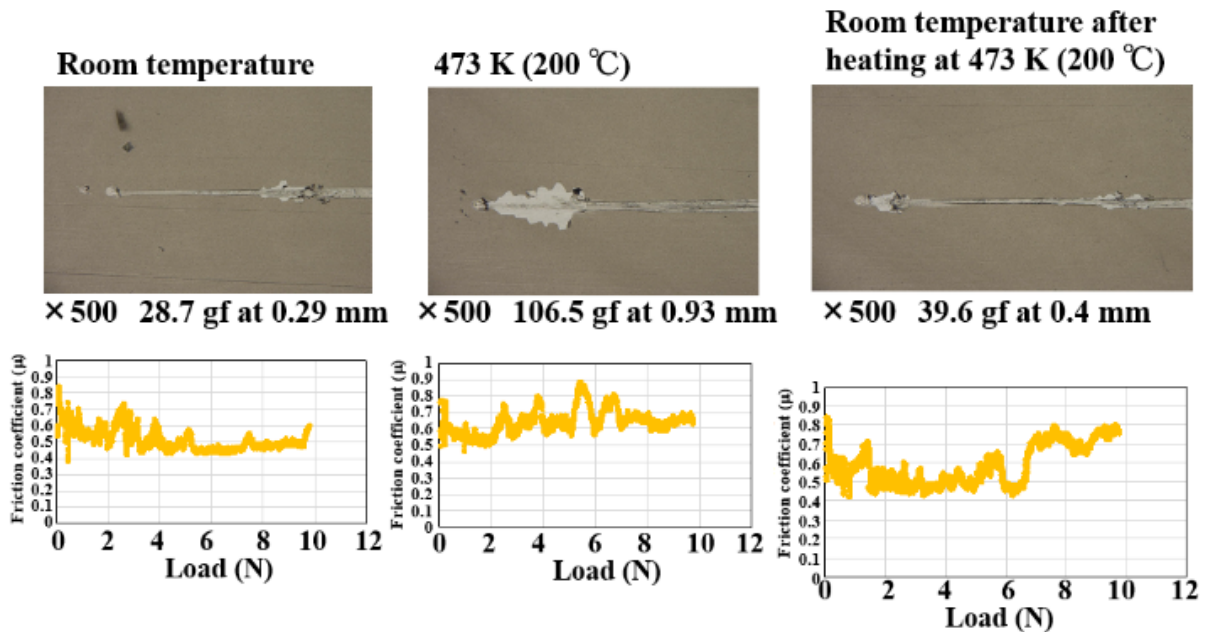


Figure 6: Results of sliding friction and wear test for the oxygen-free Pd/Ti thin film coated on SS304L.

ため Pd 薄膜と Ti 薄膜の密着性が高いためと推測される。無酸素 Pd/Ti コーティングは、1) 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、2) 133°Cで 12 時間ベーキングすることにより活性化し、残留 H<sub>2</sub>、CO を排気することができる、3) コーティング装置が安価で、コーティングに熟練技術者が不要、4) 剥離耐性が高いという特長を持つため、加速器における新しい NEG コーティングとして有望である。

## 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)、入江工研 (株) との共同研究 (18C220)、(有) パ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)、加藤良浩さん (入江工研 (株))、西口宏さん ((有) パロックインターナショナル) に感謝します。

## 参考文献

[1] LEP Vacuum Group, Vacuum **41**, 1882–1886 (1990).

- [2] C. Benvenuti and P. Chiggiato, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 3278–3282 (1996).
- [3] C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Escudeiro Santana, T. Hedley, A. Mongelluzzo, V. Ruzinov, and I. Wevers, *Vacuum* **60**, 57–65 (2001).
- [4] C. Benvenuti, P. Chiggiato, A. Mongelluzzo, A. Prodromides, V. Ruzinov, C. Scheuerlein, M. Taborelli, and F. Lévy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2925–2930 (2001).
- [5] P. Chiggiato and P. Costa Pinto: *Thin Solid Films* **515**, 382 (2006).
- [6] O. B. Malyshev, R. Valizadeh, and A. N. Hannah, *Vacuum* **100**, 26–28 (2014).
- [7] P. Costa Pinto, *History and potential of Non Evaporable Getter (NEG) technology*, Workshop on Advanced Materials and Surfaces, CERN, November 2013;  
[https://indico.cern.ch/event/229108/contributions/1539894/attachments/379090/527262/Presentation\\_COSTA\\_PIN TO.pdf](https://indico.cern.ch/event/229108/contributions/1539894/attachments/379090/527262/Presentation_COSTA_PIN TO.pdf)
- [8] T. Miyazawa, M. Kurihara, S. Ohno, N. Terashima, Y. Natsui, H. Kato, T. Kikuchi, and K. Mase, *J. Vac. Sci. Technol. A* **36**, 051601-1–8 (2018).
- [9] High Energy Accelerator Research Organization, PCT patent pending, JP2017 / 042682.
- [10] T. Kikuchi, T. Miyazawa, H. Nishiguchi, and K. Mase, *AIP Conf. Proc.* **2054**, 060046-1–6 (2019).
- [11] T. Miyazawa, Y. Kano, Y. Nakayama, K. Ozawa, T. Iga, M. Yamanaka, A. Hashimoto, T. Kikuchi, K. Mase, *J. Vac. Sci. Technol. A* **37**, 02160-1–8 (2019).
- [12] T. Miyazawa, A. Hashimoto, M. Yamanaka, T. Kikuchi, K. Mase, *MEDSI2018 proceedings* (2018);  
<http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/medsi2018/papers/tuph25.pdf>