

無酸素 Pd/Ti コーティングを利用したフィン型 ICF ゼロレングス 非蒸発型ゲッター(NEG)ポンプの開発

DEVELOPMENT OF FIN-TYPE ICF ZERO-LENGTH NONEVAPORABLE GETTER (NEG) PUMP USING OXYGEN-FREE Pd/Ti COATING

佐藤裕太^{#,1)}, 菊地貴司²⁾, 宮澤徹也³⁾, 大野真也¹⁾, 間瀬一彦^{2,3)}

Yuta Sato^{#,1)}, Takashi Kikuchi²⁾, Tetsuya Miyazawa³⁾, Shinya Ohno¹⁾, Kazuhiko Mase^{2,3)}

¹⁾Yokohama National University (YNU),

²⁾High Energy Accelerator Research Organization (KEK),

³⁾The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI)

Abstract

Non-evaporable getter (NEG) pumps are widely used in accelerator facilities because they are free of oil, evaporation, sputtering, sublimation, magnetic field, and vibration as well as economical, compact, lightweight, and low energy consumption. However, conventional NEG pumps have the following weak points: 1) decreased pumping speed after repeated venting-activating cycles; 2) relatively high activation temperature (typically 450 °C for 10 min when ZrVFe alloy is used, and typically 180 °C for 24 h when TiZrV film is used); and 3) a dedicated power supply and electric feedthroughs are required. In order to overcome these disadvantages, we developed a new fin-type ICF zero-length NEG pump with a DN 160 CF (ICF203) using a new NEG material, i.e., oxygen-free Pd/Ti thin film, for evacuating residual H₂ and CO. The advantages of the new NEG pump are as follows: 1) pumping speeds are not degraded even after repeated venting-activating cycles; 2) it can be activated by baking at 150 °C for 12 – 1.5 h; 3) no dedicated power supply and electric feedthroughs are required; 4) compact and light weighted.

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。典型的な NEG 材料は、Al、Ti、V、Zr、Fe、およびそれらの合金である。NEG を使用したポンプ(NEG ポンプ)は、UHV 領域の H₂ および活性な在留ガスに対する排気速度が大きいため、加速器施設で広く使用されている[1-11]。さらに、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、といった特長を持つ。しかしながら、従来の NEG ポンプには、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(ZrVFe 合金を使用する場合は通常 450°C で 10 分間、TiZrV 膜を使用する場合は通常 180°C 以上で 24 時間)[3, 4]、3) 専用電源と電流導入が必要である、といった課題が残されている。これらの課題を克服するために、我々は残留 H₂ および CO を排気する新しい NEG 材料である無酸素 Pd/Ti 薄膜を用いた新しい NEG ポンプを開発した。本 NEG ポンプの特長は、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[12, 13]、2) 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、3) 専用電源、電流導入が不要である、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 薄膜は、10⁻⁵~10⁻⁸ Pa の UHV 中で Ti を成膜した後、10⁻⁷~10⁻⁸ Pa の UHV 条件下で Pd を成

膜して作製する[14, 15]。無酸素 Pd/Ti コーティングの活性化と排気の原理を Fig. 1 に示す[12, 15]。従来の NEG では、活性化中に NEG 表面を覆っている炭素と酸素等がバルク内に拡散することで清浄表面を作製し、H₂、H₂O、O₂、N₂、CO、CO₂などの活性な残留ガスを NEG 表面で化学吸着(H₂ の場合は吸蔵)して排気する[8]。したがって従来の NEG では、NEG 表面の酸素原子、炭素原子等のバルクへの拡散が活性化温度を決定する。NEG 中の炭素原子、酸素原子の拡散の活性化エネルギーは一般に大きいため、活性化温度は比較的高くなる。また、大気導入と活性化を繰り返して NEG 中の酸素濃度、炭素濃度が増加すると、排気性能が低下する。一方、無酸素 Pd/Ti 薄膜は Fig. 1 に示すように、1) Ti 膜中に吸蔵されていた水素原子が Ti 膜から、Pd 薄膜中を經由して Pd 表面に拡散し、H₂として真空中に脱離する、2) Pd 表面に化学吸着していた CO 分子が熱脱離する、という 2 つの過程により活性化する。活性化後に室温に戻すと、1) 残留 H₂ が Pd 表面で 2 個の水素原子(H)に解離して、H が Pd 薄膜中を經由して Pd 表面に拡散し、Ti 膜中に吸蔵される、2) 残留 CO 分子が Pd 表面に化学吸着する、という 2 つの過程により H₂ と CO を排気する [12, 15]。したがって無酸素 Pd/Ti では、H 原子の Ti 膜から Pd 薄膜を經由して Pd 表面に拡散する過程が H₂ に対する活性化温度を決定し、CO が Pd 表面から脱離する過程が CO に対する活性化温度を決定する。水素に対する表面吸着エネルギーとバルク吸収エネルギーは、Ti に対してはそれぞれ-0.92 eV および-0.47 eV であるのに対して、Pd に対してはそれぞれ-0.53 および-0.1 eV と小さく[13]、と CO の脱離の活性化エネルギーも小さいため、活性化温度は比較的低くなる。また、Pd 薄膜は酸素原

[#] sato-yuta-fm@ynu.jp

子、炭素原子等を透過しないため、大気導入と活性化を繰り返しても無酸素 Pd/Ti 中の酸素濃度、炭素濃度は変化しないので、排気性能は低下しない[12, 16]。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。

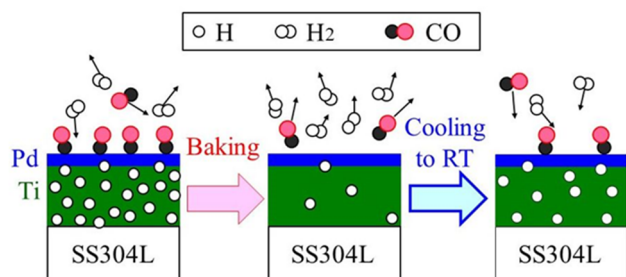


Figure 1: Schematic of the activation and pumping mechanisms of oxygen-free Pd/Ti thin film. Reproduced from Ref. 17, with the permission of AIP Publishing.

本プロシーディングスでは、無酸素 Pd/Ti コーティングを利用したフィン型 ICF ゼロリング NEG ポンプの開発を報告する。この NEG ポンプは仕切り板を取り付けたリングを用いることにより、容易に製作できる。NEG ポンプの排気速度はオリフィス法で測定した。

2. 実験方法

無酸素 Pd/Ti コーティング前の 23 枚の仕切り板付きリングを Fig. 2 に示す。このリングを ICF203 フランジのザグリ穴 (φ 153 mm、深さ 21 mm) に入れてスポット溶接することでフィン型 ICF203 ゼロリング NEG ポンプ容器を製作した。仕切り板の厚さは 0.2 mm、すべての部品の材料は SS316L である。この NEG ポンプ容器を無酸素 Pd/Ti 蒸着装置の側面の ICF203 ポートに配置した。この蒸着装置は、ICF203 六方管、差動排気型中空回転導入、Pd および Ti 蒸着源、4 つの ICF70 ポート、ICF203 ニップル、Bayard Alpert 電離真空計 (B-A 真空計)、ターボ分子ポンプ (TMP) 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 (キャノン ANELVA、956-0010)、遮蔽板、および 4 ピン電流導入

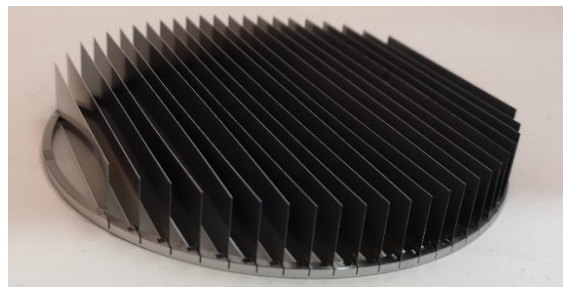


Figure 2: Ring with fins for fin-type ICF zero-length NEG pump before oxygen-free Pd / Ti deposition.

(キャノン ANELVA、954-7260) から構成される。NEG ポンプの仕切り板の両面に無酸素 Pd/Ti を成膜できるように、Pd および Ti フィラメントに対して仕切り板が垂直になるように配置した。

無酸素 Pd/Ti は以下の手順でフィン型 ICF203 ゼロリング NEG ポンプ容器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 86.1 W (25 A) で 1 時間、Pd フィラメントを 39.4 W (19.5 A) で 40 分間、通電加熱を行い脱ガス、3) 室温まで冷却 (到達圧力は 1.68×10^{-8} Pa)、4) 7.2×10^{-5} Pa - 5.1×10^{-8} Pa の UHV 下で、Ti フィラメントを通電加熱し、Ti を蒸着 (膜厚が最も薄い箇所、217 nm、最も厚い箇所、0.8 μm と推定)、5) 1.1×10^{-7} Pa - 2.0×10^{-8} Pa の圧力下で、Pd フィラメントを通電加熱して、Pd 蒸着 (膜厚が最も薄い箇所、10 nm、最も厚い箇所、33 nm)。

オリフィス法[17]により NEG ポンプの排気速度を測定した。装置は BA 真空計とガス注入口のためのリークバルブを有するチャンバー A と、BA 真空計と NEG ポンプを有するチャンバー B から構成されている[18]。チャンバー A 内の BA 真空は、メーカー (Canon Anelva) が校正し、チャンバー 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。チャンバー A は、UHV 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。150°C で 24 時間ベーキングした後、チャンバー A および B 内の圧力はそれぞれ 9.5×10^{-9} Pa および 2.1×10^{-8} Pa に達した。次に、マイクロシースヒーターを用いて NEG ポンプを 150°C で 12 時間加熱した。

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 はそれぞれチャンバー A および B 内の圧力を表す。 P_{0A} と P_{0B} は、ガス導入前のベース圧力である。C はオリフィスのコンダクタンスである。C は、26°C で、H₂ 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[10, 11]。

3. 実験結果

150°C で 12 時間活性化を行った後の H₂ に対する NEG ポンプの排気速度を H₂ 排気量の関数として示したグラフを Fig. 3 に示す。H₂ に対する初期排気速度は 1190 L/s であった。150°C で 12 時間活性化を行った後の CO に対する NEG ポンプの排気速度を CO 排気量の関数として示したグラフを Fig. 4 に示す。ここでは合計 1.5×10^{-3} Pa を P_A チャンバーに導入した後の排気速度を初期排気速度とした。H₂ に対する排気速度が小さかった原因としては、ICF203 フランジから仕切り板への熱伝導が悪かったことが考えられる。今回用いた仕切り板付きリングは、仕切り板とフランジの底が直接接触していない。このため、ICF203 フランジを 150°C に加熱しても仕切り板の温度は低く、無酸素 Pd/Ti を十分活性化できなかつたためと考えている。Figure 5 は 150°C で 12 時間活性化を行ったのち、H₂ 導入圧力を、 1.0×10^{-4} Pa、 1.0×10^{-5} Pa、 1.0×10^{-6} Pa と変化させて H₂ に対する排気速度を測定し

たグラフである。導入圧力を変化させることによって、広い排気量での排気速度を測定することができた。導入圧力を変化させた場合、排気量が 10^{-4} Pa L 付近では 3000 L/s、10 Pa L 付近では 600 L/s の排気速度が得られた。

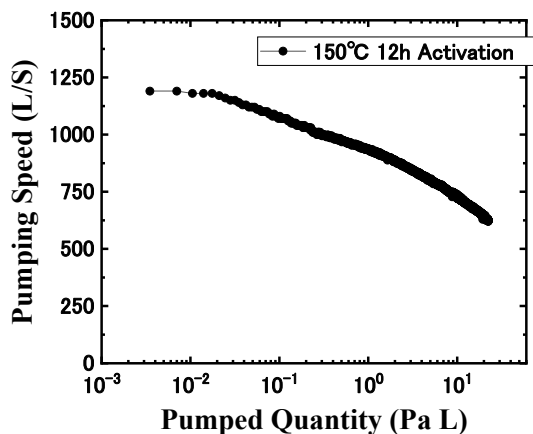


Figure 3: Pumping speeds of NEG pump for H₂ after baking at 150 °C for 12h.

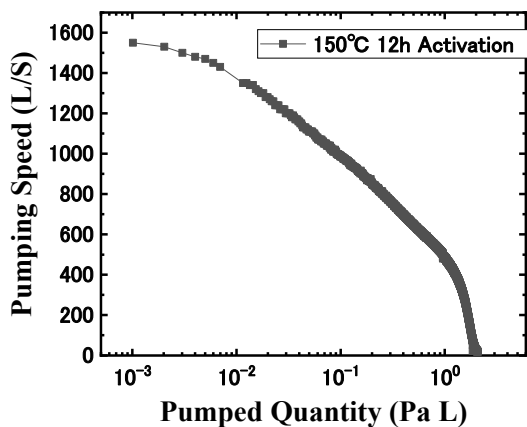


Figure 4: Pumping speeds of NEG pump for CO after baking at 150 °C for 12h.

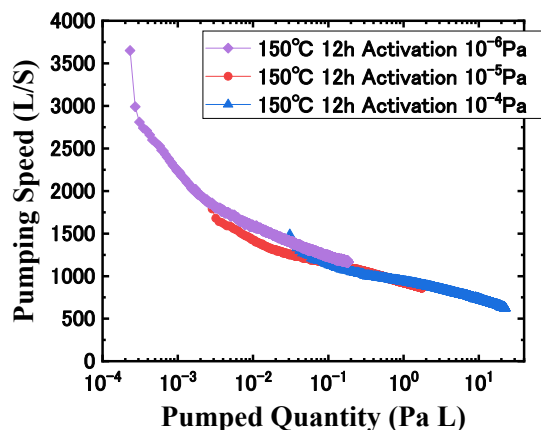


Figure 5: Pumping speeds of NEG pump in different introduction pressure for H₂ after baking at 150 °C for 12h.

4. 結論

我々は、残留 H₂ と CO を排気できる無酸素 Pd/Ti を利用したフィン型 ICF ゼロレンクス NEG ポンプを製作した。H₂ に対する初期排気速度は 1190 L/s、CO に対する初期排気速度は 1550 L/s であった。ICF フランジから仕切り板への熱伝導を改善すれば H₂ に対する排気速度を改善できると期待している。H₂ 導入圧力を変化させた場合、排気量が 10^{-4} Pa L 付近では H₂ に対して 3000 L/s、10 Pa L 付近では 600 L/s の排気速度が得られた。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 NEG コーティングである。

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岡田朋大さん (東京学芸大)、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] O. B. Malyshev, R. Valizadeh, and A. N. Hannah, *Vacuum* **100**, 26–28 (2014).
- [6] P. Manini, *AIP Conference Proceedings* **1149**, 1138–1142 (2009).
- [7] C. Boffito, B. Ferrario, P. della Porta, and L. Rosai, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 1117–1120 (1981).
- [8] E. Maccallini, F. Siviero, A. Bonucci, A. Conte, P. Srivastava, and M. Paolo, *AIP Conf. Proc.* **1451**, 24–27 (2012).
- [9] F. Watanabe, *J. Vac. Soc. Jpn.* **56**, 230–233 (2013) (in Japanese).
- [10] K. Mase, M. Tanaka, N. Ida, H. Kodama, and T. Kikuchi, *AIP Conf. Proc.* **1741**, 030015-1–4 (2016).
- [11] H. Kodama, S. Ohno, M. Tanaka, M. Tanaka, K. K. Okudaira, K. Mase, and T. Kikuchi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **34**, 051601-1–5 (2016).
- [12] T. Miyazawa, K. Tobishima, H. Kato, M. Kurihara, S. Ohno, K. Mase, and T. Kikuchi, *Vac. Surf. Sci.* **61**, 227–235 (2018).

- [13] M. Wilde and K. Fukutani, *Phys. Rev. B* **78**, 115411-1–10 (2008).
- [14] High Energy Accelerator Research Organization, PCT patent pending, JP2017 / 042682.
- [15] 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).
- [16] T. Miyazawa, M. Kurihara, S. Ohno, T. Kikuchi, and K. Mase, *AIP Conf. Proc.* **2054**, 060045-1–5 (2019).
- [17] M. H. Hablanian, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2552–2557 (1987).
- [18] T. Kikuchi, T. Miyazawa, H. Nishiguchi, and K. Mase, *AIP Conf. Proc.* **2054**, 060046-1–6 (2019).