

低放射化材料であるチタン製の真空チェンバーを真空ポンプとして用いる手法の 開発

DEVELOPMENT OF THE NEW METHOD TO UTILIZE THE TITANIUM VACUUM CHAMBER AS A VACUUM PUMP

神谷潤一郎^{#, A)}, 引地裕輔^{B)}, 和田薫^{C)}

Junichiro Kamiya^{#, A)}, Yusuke Hikichi^{B)}, Kaoru Wada^{C)}

^{A)} Japan Atomic Energy Agency/J-PARC

^{B)} Nippon Advanced Technology Co. Ltd.

^{C)} Tokyo Electronics Co. Ltd.

Abstract

The NEG coating, which was developed by CERN, is a revolutionary technique that can make a beam pipe act as a vacuum pump by coating the getter materials with the ability to adsorb gas molecules on the beam pipe surface. Using the NEG coated beam pipes, the whole beam line in the accelerator can act as the distributed getter pumps. The NEG materials used in CERN are alloys of titanium, zirconium, and vanadium. Titanium is one of the getter materials. In the high-power beam accelerators, the titanium has been used as the beam pipe chamber material due to its low radioactivation characteristics. The ordinal titanium surface has no getter function because it is covered with the titanium-oxide film. The new technique, which removes the titanium-oxide surface by the sputtering and makes the titanium vacuum chamber itself the vacuum pump like NEG coated chamber, has been developed. The clear evidence that shows the vacuum chamber acts as the vacuum pump was successfully observed.

1. はじめに

真空ポンプは加速器ビームラインに距離を置いて離散的に配置されるのが一般的である。当然、真空ポンプから離れた個所は、ビームパイプのコンダクタンスにより排気速度がポンプの排気速度より減少し、圧力はポンプ近傍よりも高くなる。CERNでLHC用に開発された非蒸発型ゲッター(Non-evaporable getter: NEG)コーティングは、真空容器内表面に気体分子を吸着する性能を持つゲッター材をコーティングすることで、ビームパイプ自身を連続分布型の真空ポンプとして活用できる手法である[1]。彼らはゲッター材であるTi, Zr, V製ワイヤーをカソードターゲットとし、マグネトロンスパッタリング法によりゲッター材をビームパイプ内壁にコーティングした[2]。NEGコーティングはゲッター作用を持たせるための活性化温度が180-250℃程度と、一般的なバルク型のNEGポンプの450-550℃と比べて低くなるようにゲッター材が配合されている。NEGコーティングはビームパイプを連続型ポンプにできるという優位な性能に加え、低い活性化温度による取り扱いのし易さから、他の加速器ビームラインや電子銃などで用いられ世界的な広がりを見せている[3, 4]。さらに近年、真空容器表面にチタンを蒸着によりコーティングし、チタン膜の上に酸化防止のためのパラジウムをコーティングする方式のNEGコーティングが開発されている[5]。この手法は蒸着という比較的手軽な方法でコーティングできることが利点であるといえる。

一方、J-PARCなどの大強度ビーム出力の加速器ではチタンをビームパイプの材料として用いている[6]。これはチタンが高エネルギービームにより放射化した後の半

減期が一般的な超高真空材料のステンレスに比べて短い低放射化材料であるからである[7]。チタン材はよく知られたゲッター材の一つであるが、表面はTiO₂などの酸化膜に覆われており気体を吸着するゲッター作用はない。この酸化膜をいずれかの方法で除去できればNEGコーティング同様に真空容器自身を真空ポンプとして活用できるはずである。大強度加速器では残留ガスによるビーム散乱はビームロス原因の一つであるためビームパイプが連続分布型ポンプとなれば、通常のポンプから離れた場所でも超高真空を維持でき、将来の更なるビーム強度増強に対しても有効な技術となる。本報告では、チタン製真空容器の表面酸化膜をスパッタリングにより除去し、真空容器内表面にゲッター作用を持たせ、真空容器自身をゲッターポンプ化させる開発について述べる。

2. チタン製真空容器のゲッターポンプ化

2.1 表面酸化膜

まず、通常のチタン材の表面酸化膜がどれほどの厚さであるかをオージェ電子分光(Auger electron spectroscopy: AES)により測定した。3 keVのAr⁺ビームによりスパッタリングをしながら深さ方向の元素組成を測定した。スパッタレートは厚みのわかっているSiO₂膜で0.91 nm/minであった。チタン酸化膜のスパッタレートは、文献によりSiO₂の0.53倍とした[8]。測定結果をFig. 1に示す。Figure 1 (a)および(b)のオージェスペクトルより、深さ方向の測定前後で酸素のオージェピークがなくなっているのがわかる。Figure 1 (c)は原子濃度の深さ方向に対するプロットである。酸素濃度が半減する厚さ、10%まで減少する厚さはそれぞれ8 nm、15 nm程度であることから酸化膜の厚さもこの程度であることがわかった。

[#] junichiro.kamiya@j-parc.jp

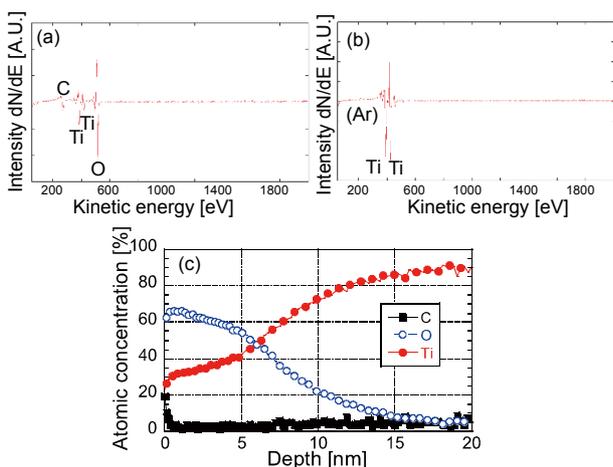


Figure 1: Measurement results of AES for a titanium sample. Auger spectrum (a) before and (b) after depth profile analysis. (c) Depth profile of atomic concentration.

2.2 チタン製真空容器表面酸化膜の除去

気体の CO、O₂、H₂O は、NEG 表面で NEG の金属材料と酸化物を形成し、表面のゲッター作用は徐々になくなっていく。温度を上げると表面の酸化物や窒化物が内部へと拡散し、表面のゲッター作用が回復し、これを NEG の活性化と呼ぶ。バルク型の NEG の活性化は温度 450℃ 以上で数時間であることが一般的である。チタン製真空容器を昇温によりゲッター化するのであれば、この温度がそれ以上にする必要があると思われる。真空容器全体をこのような高温にする場合、ビームパイプの熱膨張による機器の破損やリークの可能性が増大するといった困難な側面が多い。また、初期チタン酸化膜の厚みにはばらつきがあると思われるため、活性化温度が異なる可能性がある。

そのような昇温によるデメリットを回避したうえで表面酸化膜を除去する方法としてスパッタリング法の適用を考えた。電極を真空容器に挿入し正電位とし、真空容器はグラウンド電位とする。つまり真空容器をカソードターゲットとして Ar 等の放電ガスにより真空容器表面の酸化膜をスパッタリングして除去するわけである。概念図を Fig. 2 に記す。

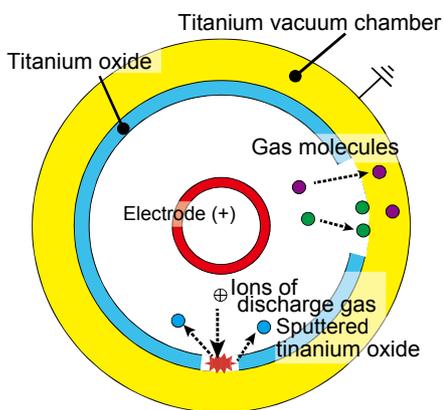


Figure 2: Conceptual diagram of making a titanium vacuum chamber as a getter pump.

3. ゲッターポンプ化したチタン製真空容器の性能

3.1 実験系

開発試験に用いた系を Fig. 3 に示す。スパッタリングを行うチタン製真空容器側の系 1 を、オリフィスを介してターボ分子ポンプで排気を行う側の系 2 とつないでいる。系 2 の真空容器もチタン製であるがスパッタリングはしない。以下に系の概略寸法を述べる。系 1、系 2 の真空容器は、内径それぞれ 95 mm、150 mm、長さは共に 200 mm の円筒に各ポートがついた形状である。系 1 の真空容器には直径 20 mm、長さ 240 mm の円筒状電極が挿入される。この電極は内が空洞であり、内部にネオジウム磁石を磁力線が同心円に対して垂直に出るように配置している。オリフィスのコンダクタンス C は $0.002 \text{ m}^3/\text{s}$ である。

電極用電源にはイオンポンプ用 7.5 kV 直流電源を用いた。放電ガスとしては Ar を用いた。リークバルブにて Ar ガス量を導入していったところ 2 Pa で放電が起きた。放電時の電圧は 250 V、電流は 250 mA であった。スパッタリングによる酸化膜除去の時間をおおざっぱに見積ってみる。スパッタに寄与する Ar イオンの数 R_{ion} は電流値より 1.5×10^{18} 個/s である。300 eV の Ar⁺ の Ti に対するスパッタ収率 Y は 0.65 atoms/ion である[9]。よってスパッタされる Ti 酸化物の数は、 $R_{\text{TiOx}} = R_{\text{ion}} Y = 10^{18}$ 個/s 程度となる。今 50 nm 程度の厚みつまり 500 単原子分子層をスパッタリングで除去したいとする。1 単原子分子層はおおよそ 10^{19} atoms/m² であり、系 1 の真空容器内表面積は約 0.14 m² なので $N = 7 \times 10^{20}$ 個をスパッタすればよい。酸化膜除去に要する時間は $t = N/R_{\text{TiOx}} = 700 \text{ s}$ 、わずか 10 分程度である。

ちなみに今回用いた測定装置は系 1 の放出ガスをオリフィス法で測定するために使用していた系である。系 1(系 2)の圧力 [Pa]、排気速度 [m³/s]、放出ガス速度 [Pa m³/s] をそれぞれ $P_1(P_2)$ 、 $S_1(S_2)$ 、 $Q_1(Q_2)$ とする。定常状態ではそれぞれの系において

$$Q_1 = P_1 S_1 + C(P_1 - P_2) \quad (1)$$

$$Q_2 = P_2 S_2 + C(P_2 - P_1) \quad (2)$$

が成立する。ここで C はオリフィスのコンダクタンスで 2.3

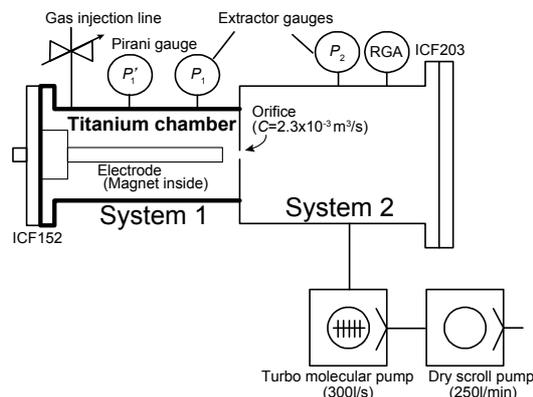


Figure 3: Experimental setup for characteristic measurement for the titanium vacuum chamber as a vacuum pump by the sputtering method.

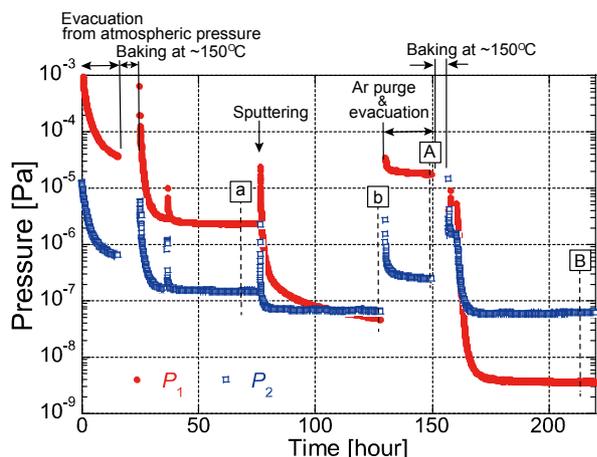


Figure 4: Change of the pressure P_1 and P_2 as a function of time. The events are also described.

$\times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ である。通常、系 1 には排気能力はないため $S_1=0$ であり、

$$Q_1 = C(P_1 - P_2) \quad (3)$$

より系 1 の放出ガス速度が測定できるわけである。さて、今回系 1 のチタン製真空容器をゲッターポンプ化したらどのようなことになったかを次に述べる。チタン製ポンプをゲッターポンプ化することは初めての試みであるので、今回は行ったことと得られた結果を述べるにとどめ、論理的な議論は別途行うこととする。

3.2 測定結果

Figure 4 に実験開始からの P_1, P_2 を横軸に時間をとりプロットする。まずはターボ分子ポンプで排気し、脱ガスのためのベーキングを 150 程度で行った。ベーキング後の時点 a での圧力は $P_{1a}=2.3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, $P_{2a}=1.4 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ であり、系 1 からの放出ガス速度は $Q_{1a} = 4.8 \times 10^{-9} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ と見積もられる。

次に Ar ガスを導入しスパッタリングを行った。見積りでは 10 分もあれば酸化膜が除去できるが、念のため 60 分間スパッタリングを行った。その後 Ar ガスの導入を止めて放置をした。ターボ分子ポンプは運転を続けている。 P_1 は減少し続け、Fig. 4 の時点 b でついに $P_1 < P_2$ となった。この時、 $P_{1b}=4.8 \times 10^{-8} \text{ Pa}$, $P_{2b}=6.7 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ であった。チタン製真空容器がゲッターポンプ化した明確な証拠である。

その後 Ar ガスにより大気圧までパーズを行った。NEG コーティングは不活性ガスを全く吸着しないので、不活性ガスでパーズを行い再排気することでゲッター作用が維持できるはずである。これを確認したかったのであるが予想外の結果となった。Ar パージの 2 時間後ターボ分子ポンプを起動して再排気したところ、 P_1 は 10^{-5} Pa 程度にとどまり超真空まで至らなかった(Fig. 4 の時点 A)。しかしその後、脱ガスと同条件でベーキングを行ったところ P_1 が $3.7 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ と 1 桁も下がったのである(Fig. 4 の時点 B)。Figure 4 の A, B の時点、すなわち Ar パージ後排気しベーキングをする前後での系 2 に取り付けられた残留ガス分析計(Residual gas analyzer: RGA)のスペクトルを Fig. 5 に示す。時点 A での残留ガスはほとんど Ar である。ベーキングにより Ar ガスがほとんどなくなり 10^{-9} Pa 台

の圧力になったのである。通常の NEG ポンプは Ar などの希ガスに対しては全く作用しないといわれている。一方今回の結果は Ar ガスが系 1 のゲッターポンプ化した真空容器表面層に取り込まれ、常温のゆっくりとした拡散により真空中に放出される状況となったため、時点 A のように圧力が下がらなかったと思われる。このアルゴンがベーキングによって短時間に拡散して真空中に放出され、オリフィスを経由して排気されたため、時点 B のように低い圧力に到達したと想像される。Ar について NEG ポンプと全く異なる挙動であることと理解は今後進めていきたい。

最後にゲッターポンプ化したチタン製真空容器の排気速度を見積もってみる。時点 B での圧力 $P_{1B}=3.7 \times 10^{-9} \text{ Pa}$, $P_{2B}=6.1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ より Eq. (1)において $C(P_{1B} - P_{2B}) = -1.3 \times 10^{-10} \text{ Pa m}^3/\text{s}$ である。符号がマイナスなのは当然、系 2 から系 1 への気体の流れがあることを示す。 Q_1 が直接測定できていないが、スパッタリング直前のチタン製真空容器がゲッターポンプ化していない状態、つまり Fig. 4 の a の時点での放出ガス速度 Q_{1a} と同じであると仮定する。チタン製真空容器の排気速度は

$$S_1 = [Q_{1a} - C(P_{1B} - P_{2B})]/P_{1B} = 1.34 \text{ m}^3/\text{s}$$

となる。実際にはスパッタリングにより表面のクリーニングも行われているため放出ガス速度は Q_{1a} より小さくなり S_1 も小さく見積もられる。しかし本手法により高々 ICF152 フランジの長さ 200 mm の真空容器がこのような大きな排気速度を持つことになったのは驚くべきことである。

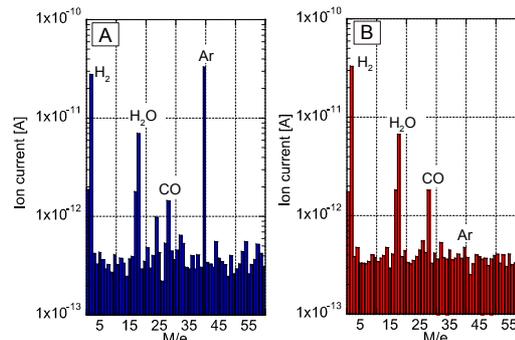


Figure 5: Residual gas spectra in the system 2 at the points A and B in Fig. 4.

4. まとめと今後

低放射化の観点から利用されているチタン製真空容器の酸化膜を除去することで、チタンを表面にあらわにし、容器そのものをゲッターポンプ化する開発について述べた。この技術は、加速器ビームパイプが連続的な真空ポンプとして機能するため残留ガスによるビームロスや低減することへ寄与するものである。スパッタリング法により真空容器のゲッター化に成功し、大きな排気速度を得ることができた。加速器に適用するには大気暴露した際に再度形成されてできる酸化膜をビームライン上で除去する方法の確立などが必要である。今後はそのような実用化に向けた開発に加え、ゲッターポンプ化のパラメーターの最適化、排気速度や飽和までの吸着分子量などの精度の良い測定を行っていくつもりである。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP18K11925 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] C. Benvenuti *et al.*, “Vacuum properties of TiZrV non-evaporable getter films”, *Vacuum* 60, p. 57, 2015.
- [2] P. Chiggiato and P. C. Pinto, “Ti-Zr-V non-evaporable getter films: From development to large scale production for the Large Hadron Collider”, *Thin Solid Films* 515, p. 382, 2015.
- [3] E. Al-Dmour *et al.*, “The vacuum system of MAX IV storage ring: Installation and conditioning”, in *Proc. 8th Int. Particle Accelerator Conf. (IPAC'17)*, Copenhagen, Denmark, 2017, p. 3468.
- [4] M. L. Stutzman *et al.*, “Nonevaporable getter coating chambers for extreme high vacuum”, *J. Vac. Sci. Technol.* A36, p. 031603-1, 2018.
- [5] T. Miyazawa *et al.*, “Improved pumping speeds of oxygen-free palladium/titanium nonevaporable getter coatings and suppression of outgassing bay baking under oxygen”, *J. Vac. Sci. Technol.* A37, p. 021601-1, 2019.
- [6] N. Ogiwara, “Ultrahigh vacuum for high intensity proton accelerators; Exemplified by the 3GeV RCS in the J-PARC”, in *Proc. 2nd Int. Particle Accelerator Conf. (IPAC'11)*, San Sebastián, Spain, 2011, p. 971.
- [7] J. Kamiya *et al.*, “Titanium alloy as a potential low radioactivation vacuum material”, *J. Vac. Sci. Technol.* A33, p. 031605, 2015.
- [8] Baer *et al.*, “Comparison of the sputter rates of oxide films relative to the sputter rate of SiO₂”, *J. Vac. Sci. Technol.* A28, p. 1016, 2010.
- [9] (株)アルバック編, 真空ハンドブック, (株)オーム社, 2002.