

NEG コーティングした内径 23 mm 真空チューブの開発 DEVELOPMENT OF 23 MM DIAMETER VACUUM TUBE WITH NEG COATING

金 秀光[#]、谷本育律、内山隆司、宮島 司、山本将博、本田 融
X.G. Jin[#], Y. Tanimoto, T. Uchiyama, T. Miyajima, M. Yamamoto, T. Honda
高エネルギー加速器研究機構
High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

23 mm diameter vacuum tubes with non-evaporable getter (NEG) coatings have been investigated at KEK for application to KEK-LS (3 GeV storage ring). NEG films were created by magnetron sputtering from Ti-Zr-V target. In order to optimize the vacuum properties of NEG film, the substrate temperature (tube temperature) during coating has been varied. The coated films have been characterized by secondary electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, pumping performance evaluation, and photon stimulated desorption (PSD) measurement. It has been found that the coating temperature weakly influenced the Ti-Zr-V ratio and crystallite size of NEG films but significantly affected the pumping performance. The highest pumping performance was obtained with a sample coated at 300°C. In the PSD measurement, the tubes with higher pumping performances showed lower PSD yields. This indicates the PSD yield was influenced by the pumping performance of tube.

1. はじめに

近年の光源加速器では小径ビームチューブが要求されるため、超高真空の実現に不可欠な低いガス放出特性と高い実効排気速度を同時に満たす手段として NEG コーティング技術が注目されている。NEG コーティング技術は、1998 年ごろ CERN で LHC の直線部に向けて開発された[1]。NEG コーティングとは、非蒸発ゲッター (NEG) 材をチューブの内壁に成膜することで、従来のガス源である内壁をポンプに変える画期的な技術である。さらに、光、電子、イオン刺激によるガス放出や、2 次電子放出が低いことから多くの加速器で採用されている。

PF 後継機として KEK で計画中の 3GeV 新蓄積リング (KEK-LS) では内径 23 mm の小径チューブが要求されるため、NEG コーティングの導入が検討されている。本研究では、KEK で設計、製作した Magnetron Sputtering 装置を用いて、内径 23 mm 程度のチューブに NEG コーティングを行った。KEK-LS では低 Ag 無酸素銅ダクトの採用を予定しているが、今回は高温試験のためステンレス製チューブを用いた。NEG 材には CERN で実績のある Ti-Zr-V を用いた。NEG 膜の構造、表面モフォロジーはコーティングする時のチューブの温度と密接な関係があると考えられており、今回はコーティング温度に着目し、排気性能や光刺激脱離特性との相関を調べた。

2. NEG コーティング実験

2.1 NEG コーティング装置

Figure 1 に KEK で設計開発した NEG コーティング装置の全体写真を示す。本装置はコーティングチューブ、ソレノイド、ガス導入部、電圧導入部、粗排気などで構成されている。チューブの中にはコーティング用の金属ワイ

ヤ (Ti-Zr-V) を設置しており、高電圧の印加と放電ガス (Kr) の導入により放電を起こさせる。放電によってイオン化された Kr ガスは金属ワイヤと衝突し、はじき飛ばされた金属原子をチューブの内面に成膜させる。200 Gauss 程度のソレノイド磁場をかけることで、ガスのイオン化を促進させる。Fig. 1 の右にコーティング中のチューブ内の様子を示す。金属ワイヤとチューブの間に明るい紫色のプラズマが形成されており、金属ワイヤの放電により、Kr ガスが効率よくイオン化されていることを示す。

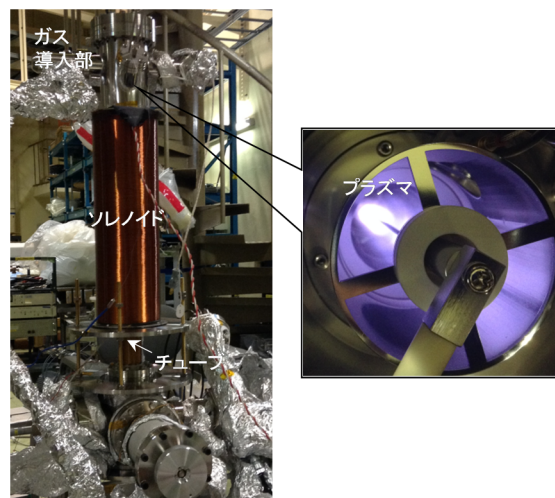


Figure 1: NEG coating system and excited plasma between tube and wire during coating.

2.2 成膜実験

スパッタリングにおいて基板温度 (チューブ温度) が高いほど、結晶化がより進み、より緻密な構造になると考えられる[2]。また、基板温度が高いほど、表面凹凸も大きくなる報告もある[3]。今回は内径 23 mm のステンレスのチューブを用いて、チューブ温度を室温 (RT)、100°C、

[#]jinxg@post.kek.jp

200°Cと 300°Cに設定し、コーティングを行った。コーティング条件を Table 1 にまとめて示す。これらの条件は CERN の文献[3]を参考にした。

Table 1: Coating Parameters

Sample No.	Coating temperature (°C)	Pressure of Kr (Pa)	Current (mA)/ Voltage (V)
#1	RT	2.8	17 / 460
#2	100°C	2.6	17 / 460
#3	200°C	3.1	17 / 460
#4	300°C	4.0	16 / 460

2.3 NEG 膜の結晶評価

コーティング中にチューブの内面にステンレス板を設置し、コーティング後に取り出して結晶評価を行った。RT でコーティングした NEG 膜の断面 SEM 像を Fig. 2 に示す。NEG 膜をステンレス板から剥離する処理を行い、剥離した NEG 膜とその断面から NEG 膜は全体的に均一になっていることがわかる。断面より膜厚を求めると 600 nm であり、目標値の 1 μm より薄くなっている。このサンプルはソレノイドの出口に設置されており、印加する磁場が小さくなり、目標値より薄くなったと考えられる。

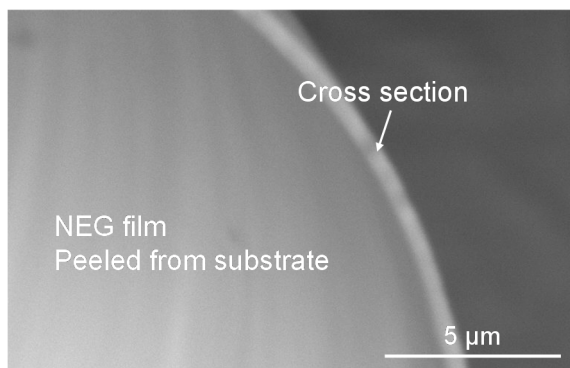


Figure 2: SEM image of coated NEG film.

SEM のエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) より求めた Ti-Zr-V の金属比を Table 2 にまとめる。Ti-Zr-V 合金において、Ti と Zr は高い酸素溶解度を有し、V は高い酸素拡散能力を有する。そのため、三つの金属のバランスが NEG 膜の活性化しやすさと排気性能を左右する。今回得られた金属比はいずれも CERN の報告した金属比に近い値になった[4]。

4 つの試料の X 線回折結果を Fig. 3 に示す。ステンレス基板からの鋭いピークと、NEG 膜からのブロードなピークが観察された。ステンレスとは異なり、NEG 膜は小さい結晶子で構成されていることを示す。NEG の活性化過程において、結晶子の界面が多いほど、表面に吸着

Table 2: Atomic Ratio of Ti, Zr, V and Crystallite Size.

Coating temperature (°C)	Ti	Zr	V	Crystallite size
RT	40%	32%	28%	1.6 nm
100°C	38%	31%	31%	2.0 nm
200°C	38%	32%	30%	1.5 nm
300°C	32%	31%	37%	2.1 nm
CERN report	16-35%	30-51%	25-42%	< 5 nm

されたガスが内部へ拡散しやすくなり、低い温度でも活性化できると考えられる。結晶子のサイズは式(1)より計算できる。

$$L = K \lambda / \beta(\cos\theta) \quad (1)$$

L は結晶子のサイズで、 K は Scherrer 定数で、 λ は X 線の波長で、 θ は回折ピークの角度で、 β は回折ピークの半値幅である。用いた X 線の波長は 1.5418Å で、 K は 0.9 である。計算結果を表 2 にまとめて示す。いずれの試料でも結晶子のサイズが 2 nm 付近であり、CERN で報告されている 5 nm より小さい要求は満たしている[3]。これらの SEM と X 線回折の結果より、ほぼ設計通りの NEG 膜の生成に成功していることがわかった。今回の実験では、結晶子サイズの温度依存性が観察されなかった。

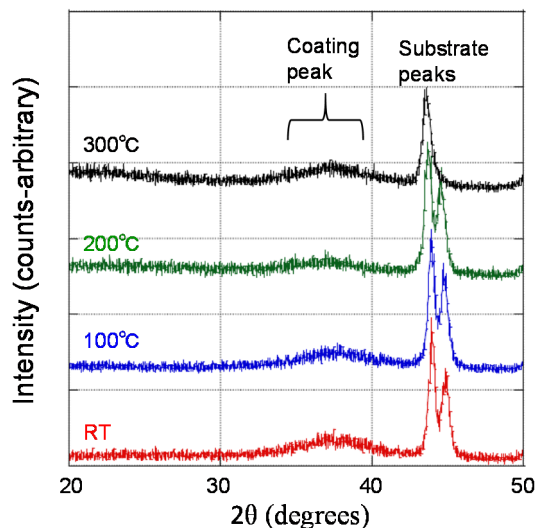


Figure 3: X-ray diffraction spectrum.

特に 300°C の高温でも結晶子サイズの増大 (結晶化の促進) が見られない。これは今までの報告[3]と異なる。結晶子のサイズは金属原子のエネルギーに依存すると考えられる。スパッタされた金属原子は、基板に到着する前に Kr ガスと散乱しエネルギーを失う。また、基板に到着した後、基板温度が高いほど、金属原子のエネルギーも高くなる。つまり、Kr ガス圧力と基板温度によって金属原子のエネルギーが変化する。今回の実験で 200°C、300°C

のコーティング中に Kr ガスの圧力が増加し (Table 1 参考)、一つの可能性として基板に到着する前に金属原子のエネルギー損失が大きくなり、結晶化の促進ができなかったと考えられる。

3. 排気性能の評価

3.1 排気性能評価システム

細長いダクトの排気性能の評価には通過法 (Transmission method) が用いられる。通過法システムの簡略図を Fig. 4(a) に示す。NEG コーティングされたチューブの片側からガスを導入し、チューブ両側の圧力比 (P1/P2) を測定する。NEG 膜の吸着確率が高いほど、P1/P2 が大きくなる。また Molflow などの圧力分布計算ソフトを用いて、同じ形状のチューブを描き、異なる吸着確率での P1/P2 を計算する必要がある。今回 NEG コーティングには内径 23 mm、長さ 480 mm のチューブが使われており、吸着確率と P1/P2 の関係の計算結果を Fig. 4(b) に示す。実験で得られた P1/P2 より NEG コーティングされたチューブの吸着確率を求めることができる。

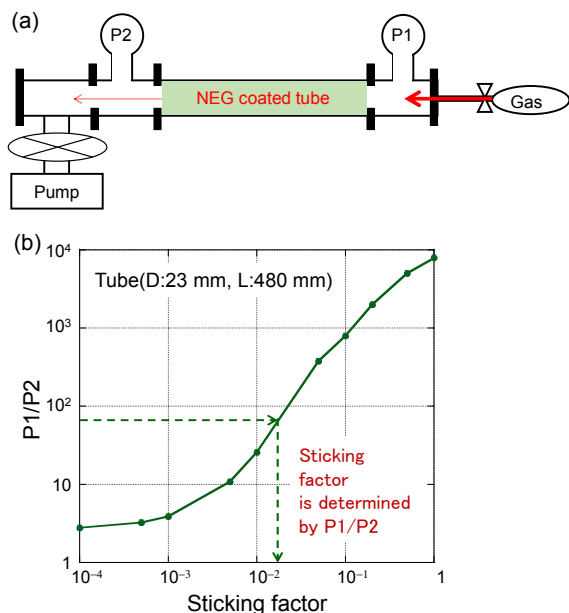


Figure 4: (a) Transmission method system and (b) relationship between sticking factor and P1/P2 ratio calculated using Molflow code.

3.2 H₂, CO 排気性能の評価

4 つの試料の H₂ 排気性能評価の結果を Fig. 5 に示す。NEG の活性化処理後 (250°C で 4 時間)、H₂ の導入とともに P1/P2 の変化を記録したグラフである。H₂ は NEG 表面に吸着し、室温でも NEG 内部に拡散することができるので、P1/P2 は安定な値を示す。4 つの試料で 300°C 試料が最も高い P1/P2 の値を示した。これらの P1/P2 より

求めた吸着確率を Table 3 に示す。また、同じ活性化処理と排気性能評価を繰り返し、その結果も Table 3 に示す (2nd activation と表示)。得られた H₂ の吸着確率は $5.3 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2}$ であり、CERN で報告した $6 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ と非常に近い値になっている。4 つの試料で 300°C 試料が最も高い 1.2×10^{-2} の吸着確率を示し、CERN で報告した最高値 2×10^{-2} [3] と比較できる値である。

4 つの試料の CO 排気性能評価の結果を Fig. 6 に示す。H₂ と同様に、CO を導入する際の P1/P2 の変化を記録したグラフである。CO は H₂ と違い、表面吸着後室温

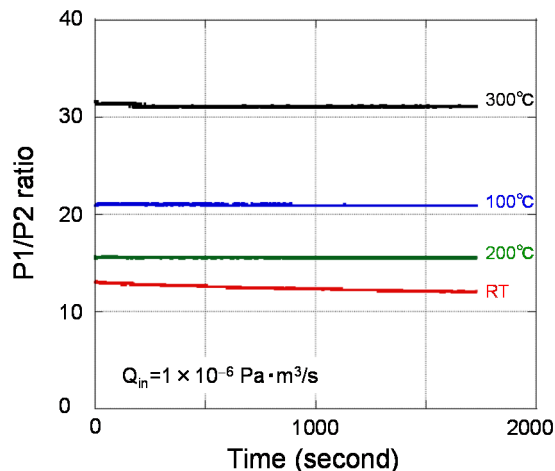


Figure 5: Pumping speed measurement for H₂.

Table 3: H₂ Sticking Factors and CO Capacities.

Coating temperature (°C)	1st activation	2nd activation	1st activation	2nd activation
	H ₂ sticking factor	H ₂ sticking factor	CO Capacity (10 ¹⁵ molecules/cm ²)	CO Capacity (10 ¹⁵ molecules/cm ²)
RT	5.9×10^{-3}	5.3×10^{-3}	0.35	0.26
100°C	8.6×10^{-3}	8.6×10^{-3}	0.44	0.41
200°C	6.6×10^{-3}	8.5×10^{-3}	0.52	0.56
300°C	1.1×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.36	1.3

で NEG 内部へ拡散することができないため、飽和状態になる。P1/P2 が徐々に低下することは NEG 膜が飽和し、排気性能が落ちることを示す。4 つの試料でコーティング温度が高いほど CO 飽和にかかる時間が長くなり、300°C 試料でもっと長い飽和時間を示した。通過法による CO の測定では NEG 表面の Capacity (飽和量) を評価することが可能である。飽和量は単位表面積に吸着する分子数で表す。

CO の導入量より求めた Capacity の値を表 3 にまとめ示す。温度が高いほど高い飽和量を示し、300°C 試料で RT 試料の 3 倍以上の高い値が得られた。NEG コー

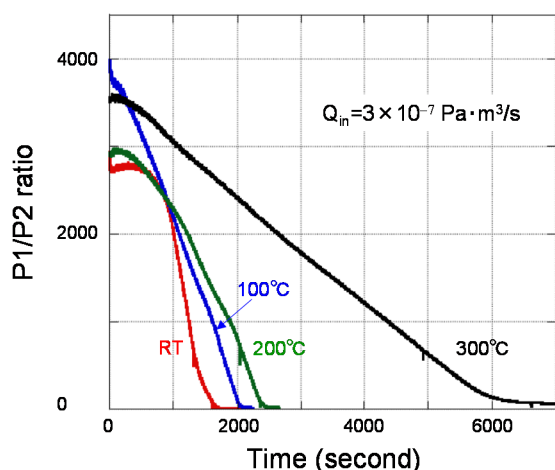


Figure 6: Pumping speed measurement for CO.

ティングで高温になるほど表面凹凸が大きくなり、その影響で排気性能が向上したと考えられる。

3.3 使用寿命の測定

活性化過程で NEG 表面に吸着されたガスは NEG の内部へ拡散する。コーティングする NEG 膜は約 1 μm と薄いため、活性化の繰り返しにより排気性能が低下することが懸念される。NEG コーティングされたチューブの使用寿命を以下の二つのプロセスで調べた。(1)NEG 膜を CO により完全に飽和させる。CO の導入により真空チューブ内の真空度は $\sim 10^{-8}\text{Pa}$ より 10^{-4}Pa まで悪化する。その後活性化処理 (250°C、4 時間) を行い、 H_2 の吸着確率を測定し、排気性能を評価する。(2)乾燥空気を 1 大気圧まで導入し、飽和させる。その後、同様な活性化処理と H_2 の吸着確率の測定を行う。

100°C でコーティングされたチューブの寿命測定結果を Fig. 7 に示す。繰り返し 4 回目までは、CO による飽和であり、 H_2 の吸着確率は一定の値を示す。それに対して、

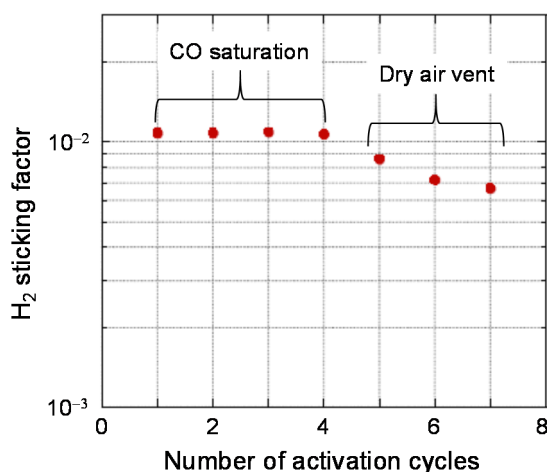


Figure 7: Change of H_2 sticking factor as a function of number of activation cycles.

乾燥空気による飽和では H_2 の吸着確率が徐々に低下し

た。一回の乾燥空気飽和で約 2 割の減衰である。これは乾燥空気の飽和において、吸着されるガスの量が多く、活性化処理 (250°C、4 時間) 後にも表面に酸化物が残留していることを示す。NEG コーティングされたチューブの応用において、頻繁な大気開放は活性化直後の初期排気性能を低下させることがわかる。

4. 光刺激脱離実験

光源用加速器において光刺激脱離 (PSD) は主要なガス源であり、真空チューブの設計において光刺激脱離評価が重要である。KEK の PF リングの BL-21 で行った光刺激脱離結果を Fig. 9 に示す。RT と 200°C で NEG コーティングした試料と、比較用として Cu チューブ (コーティング無し) を用いた。実験前に NEG コーティング試料は活性化処理 (250°C で 4 時間) を行い、Cu チューブは 120°C でベーキングを行った。グラフの横軸は照射した光子数で縦軸は PSD 係数 (放出ガス分子数/照射光子数) を示す。いずれの試料でも放射線の照射により PSD 係数の低下が見られる。NEG コーティングしたチューブは、Cu チューブより PSD 係数が一桁以上小さくなっており、NEG コーティングの効果が明らかである。また 200°C の試料は RT の試料より低い PSD 係数を示した。NEG 膜に放射光を照射すると、刺激されたガスが放出されるとともに、NEG の排気機能によりまた吸い込まれ、PSD が小さくなると考えられる。排気性能の評価で 200°C の試料は RT 試料より高い排気性能を示し、その影響で PSD が小さくなると考えられる。

また、今回得られた PSD 結果は、CERN で成膜された NEG コーティングチューブの PSD 結果より、1 桁以上大きくなっている [5, 6]。今回 PSD 実験に用いた試料は、PSD 実験前に H_2 と CO の排気性能評価、寿命測定を行い、排気性能の大きく低下していた。そのため、PSD 係数が大きくなったと考えられる。今後、高い排気性能を保った状態の試料を用いて、PSD 実験を行う予定である。

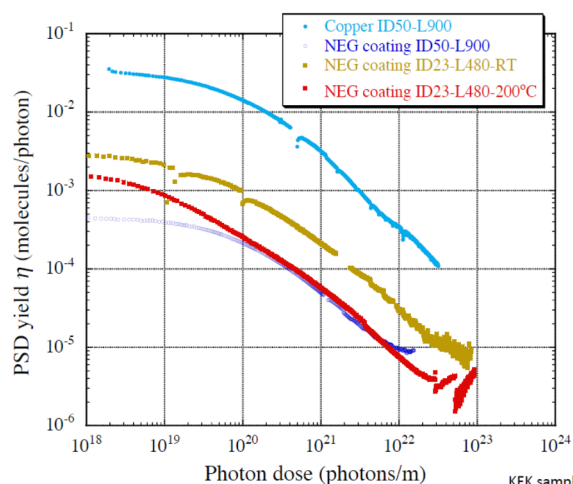


Figure 8: Photon simulated desorption yields from RT- and 200°C-coated tubes and a Cu tube without NEG coating.

5. まとめと今後の予定

内径 23 mm のステンレスチューブを用いて、NEG 材 (Ti-Zr-V) のコーティングを行った。SEM と XRD 評価により設計通りの Ti-Zr-V の金属比と結晶構造 (2 nm 程度の結晶子) を持つ NEG 膜の生成が確認された。排気性能評価において、コーティング温度が高いほど排気性能が高い傾向が得られ、300°C でコーティングした試料が最も高い H₂ の吸着確率と CO の飽和量を示した。排気性能は CERN で報告された NEG コーティングチューブと比較できる。

寿命測定において、CO による飽和と活性化処理 (250°C で 4 時間) を繰り返しても排気性能にほとんど影響がなかった。一方、乾燥空気による飽和と活性化処理 (250°C で 4 時間) を繰り返すと、排気性能が徐々に低下した。これは活性化処理後も酸化物が表面に残ることを示し、NEG コーティングチューブの実用において、頻繁な大気開放は活性化直後の初期排気性能を低下させることを示した。ただし、本実験の成果はコーティング温度などの成膜条件を最適化することで長寿命 NEG 膜実現の可能性を示唆している。また、PSD 実験において、NEG コーティングされたチューブは Cu チューブ (コーティング無し) より PSD 係数が一桁以上も低いことを確認した。

今後は NEG 膜の表面モフォロジーの評価を詳細に行い、排気性能と表面凹凸との相関を定量的に解明することを目指す。また、PSD 実験で、排気性能の高い NEG コーティングチューブを用いて、排気性能と PSD の相関も明らかにする予定である。また、KEK で計画中の 3GeV 新蓄積リングで検討している低 Ag 無酸素銅チューブを用いて NEG コーティングを行う予定である。

参考文献

- [1] C. Benvenuti *et al.*, “A novel route to extreme vacua: the non-evaporable getter thin film coatings” *Vacuum* 53 (1999) 219.
- [2] J. A. Thornton, “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings” *J. Vac. Sci. Technol.*, 11 (1974) 666.
- [3] C. Benvenuti *et al.*, “Influence of the substrate coating temperature on the vacuum properties of Ti-Zr-V non-evaporable getter films” *Vacuum* 71 (2003) 307.
- [4] M. Taborrelli *et al.*, “Quality control of TiZrV NEG coatings by X-ray electron spectroscopy” CERN report (2005).
- [5] C. Benvenuti *et al.*, “Vacuum properties of TiZrV non-evaporable getter films” *Vacuum* 60 (2001) 57.
- [6] M. Ady *et al.*, “Photodesorption and Electron Yield Measurements of Thin Film Coatings for Future Accelerators” *Proc. IPAC15* (2015) 3123.