

NEG コーティングした Ag 入り無酸素銅真空チューブの開発

DEVELOPMENT OF SILVER-BEARING OXYGEN-FREE COPPER VACUUM TUBE WITH NEG COATING

金 秀光[#]、山本将博、谷本育律、内山隆司、野上隆史、本田 融、
高エネルギー加速器研究機構

X.G. Jin[#], M. Yamamoto, Y. Tanimoto, T. Uchiyama, T. Nogami, T. Honda
High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

Ti-Zr-V non-evaporable getter (NEG) coatings were carried out on silver-bearing oxygen-free copper (Ag-OFC) tubes. The coated films have been characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and pumping performance evaluation. It was found that the surface morphology of the film depended on the substrate materials. The film on Ag-OFC had larger grain sizes and rougher surfaces than those on stainless steel. In the pumping speed evaluation, the NEG on Ag-OFC tubes showed higher H₂ sticking probability and higher CO capacity, suggesting that the higher pumping speed and the higher surface capacity were attributed to the rougher surface of NEG film on Ag-OFC.

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ガス源である内壁をポンプに変える技術で、NEG 材には 180□の低温で再活性化できる Ti-Zr-V 材料が広く使われる。前の研究で、我々は Magnetron Sputtering の NEG コーティング装置を構築し、CERN で報告されている排気性能に匹敵する NEG コーティング膜の生成に成功した[1]。

ビームチューブが小径になると、インピーダンスが大きくなり、パワーロスも大きくなる問題がある。そのため、抵抗率の小さい材質のチューブが必要される。また、NEG コーティングを行い、再活性化することから、180□以上の軟化温度も不可欠である。本研究では、CERN や MAX IV で実績のある Ag 入り無酸素銅に注目した。今回用いたのは株式会社 SH カッパープロダクツの Ag-OFC の製品である。Ag の質量パーセントは 0.027~0.034% で、軟化温度は 350□で無酸素銅の 200□より高い。また、抵抗率は $1.75 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ で、無酸素銅と同程度である。

今回は Ag-OFC を用いて円形チューブを作製し、Ti-Zr-V コーティングを行った。NEG 膜の構造評価は Scanning electron microscopy (SEM)、X 線回折で行い、排気性能評価には通過法を用いた。前の研究で行った SUS チューブ上の Ti-Zr-V 膜との比較を行い、異なる材質の成膜する NEG 膜への影響を調べた。

2. NEG コーティング実験

2.1 成膜実験

NEG コーティングは KEK 内に構築した Magnetron

Sputtering 装置で行い、NEG 材にはねじれた Ti-Zr-V のワイヤを用いた。コーティングに用いた Ag-OFC チューブの内径は 25 mm で長さは 450 mm であり、チューブの内壁は化学研磨処理を行った。比較用として、材質が SUS316 で、内径が 22 mm、長さが 480 mm のチューブも用いて、NEG コーティングを行った。ダクトの材質、形状、コーティングの条件を Table 1 にまとめて示す。

Table 1: Materials, Dimensions of Tubes and Coating Conditions

Sample No.	Material of tube	Diameter/length (mm) of tube	Coating temperature (°C)	Pressure of Kr (Pa)	Current (mA) /Voltage (V)
#1	SUS316	22/480	200	3.2	20/460
#2	Ag-OFC	25/450	200	2.6	18/420
#3	Ag-OFC	25/450	200	2.7	18/460

2.2 NEG 膜の結晶評価

コーティング中にチューブの内面に同じ処理を行った OFC リボン状のサンプルを設置し、コーティング後に取り出して結晶評価を行った。コーティング後、OFC サンプルは銀色になっており、NEG 膜の剥がれは一切見られてない。

作製した試料の表面 SEM 像を Fig. 1 に示す。SEM 観察には日本電子製の JSM-7100F を用いた。試料#1 は、大きさ数十 nm のグレーンでできており、島状の凹凸が部分的に見られているものの、表面全体は平らである。それに比べ、試料#2 のグレーンのサイズは大きくなっており、100 nm を超えるグレーンも多く見られている。また、表面の凹凸も激しくなっている。もう一つの試料#3 では、グレーンのサイズがさらに大きくなり、形も細長くなっており、コーティングの電圧が違うことによると考えられる。また、試料#2 と同じく表面ラフネスも粗くなっている。詳細なメカニズムは不明だが、SUS 上と OFC 上試料を比べると、OFC 上試料のグレーンサイズが大きく、表面凹凸も大きくなっている。SEM のエネルギー分散型 X 線分光法により求めた Ti-Zr-V の金属比を Table 2 に示す。各

[#]jinxg@post.kek.jp

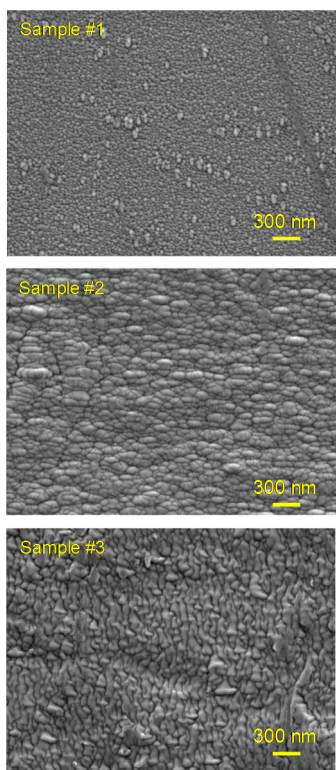


Figure 1: SEM images of coated NEG films.

試料の金属比は近い値を示し、用いる基板材質、コーティング際の電圧依存は観察されなかった。

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

Sample No.	Ti	Zr	V	Crystallite size
#1	37%	20%	43%	1.3 nm
#2	35%	21%	44%	1.5 nm
#3	35%	23%	42%	1.7 nm

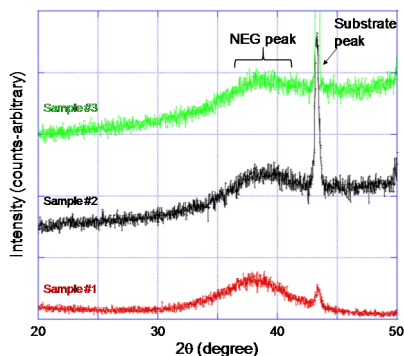


Figure 2: X-ray diffraction spectrum.

3つの試料のX線回折結果をFig. 2に示す。基板からの細かいピークと、NEG膜からのブロードなピークが観察された。これは用いる多結晶の金属基板と違って、NEG膜は小さい結晶子を持つアモルファス状であることを示す。Scherrer式[2]により計算した結晶子のサイズをTable

2に示す。いずれの試料の結晶子サイズは2 nm以下であり、CERNの報告している良好な活性化特性を示す基準値5 nm以下を満たしている[3]。すなわち、SEM像で観察された数10~100 nmのグレインは2 nm以下の結晶子でできていることを示している。

3. 排気性能の評価

3.1 排気速度測定実験

コーティング後、NEGダクトをKEK内の通過法システム[1]にインストールし、排気速度の測定を行った。通過法システムでは、NEGコーティング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。また、Molflow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を計算し、実験で得られたP1/P2より吸着確率を求める。

3.2 H₂とCOの排気性能の評価

各試料のH₂を導入する時のP1/P2の変化を記録したグラフをFig. 3に示す。NEGコーティングチューブの再活性化条件は、250□で4時間である。H₂はNEG表面に吸着し、室温でもNEG内部に拡散するため、P1/P2は一定な値を示す。三つの試料で#3が一番高いP1/P2値を示した。P1/P2より求めた吸着確率をTable 3にまとめて示す。#3は 1.7×10^{-2} と高い吸着確率を示し、Ag-OFC上試料(#1, #2)がSUS上試料より吸着確率が高いことがわかる。この値は、CERNで報告されているH₂の最高吸着確率 2×10^{-2} [3]と近くなっている。

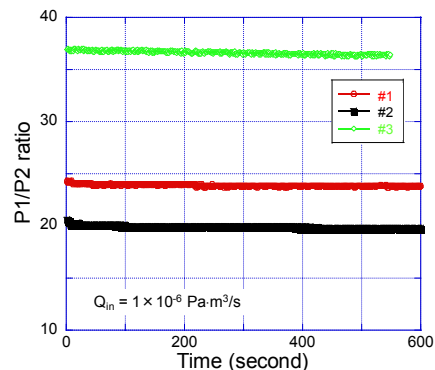


Figure 3: P1/P2 ratio change with H₂ injection.

3つの試料のCO排気性能評価の結果をFig. 4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と違って、表面吸着後室温でNEG内部へ拡散することができないため、飽和状態になり、P1/P2が徐々に低下する。P1/P2値が変化することから、COの導入量によりNEG表面でのCOの飽和量(Surface capacity)を測定した。求めた表面飽和量の値をTable 3にまとめて示す。H₂の排気性能と同じく、Ag-OFC上試料がSUS上試料より高い表面飽和量を有する傾向を示している。

Ag-OFC上試料が高い排気性能を示すことは、SEMで観察されたように表面の凹凸が大きくなり、実効表面積が増えることによると考えられる。また、同じAg-OFC上

Table 3: H₂ Sticking Probabilities and CO Capacities

Sample No.	H ₂ sticking probability	CO capacity (10 ¹⁴ molecules/cm ²)
#1	0.9 × 10 ⁻²	5.63
#2	1.2 × 10 ⁻²	5.57
#3	1.7 × 10 ⁻²	6.47

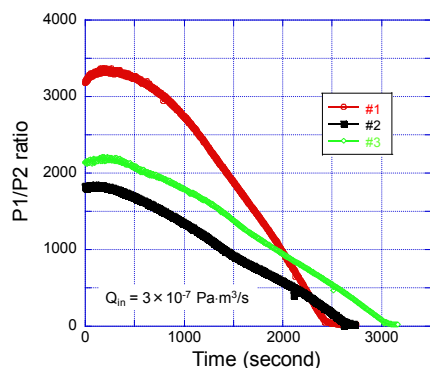


Figure 4: P1/P2 change with CO injection.

NEG コーティング試料でも異なる排気性能を示している。NEG の再活性化過程において、表面で解離吸着した酸素原子や炭素原子は結晶子の界面や結晶粒界に沿って、内部に拡散すると考えられており、結晶子サイズが注目されてきた[3]。しかし、今回の2つの Ag-OFC 上試料の結晶子サイズも大きな差がないことから、グレーンのサイズや形状、結晶粒界密度も吸着原子の内部拡散に影響があると考えられる。今後は、酸素原子の内部拡散に注目し、NEG の構造特性と排気性能の相関を解明する予定である。

4. まとめと今後の予定

Ag-OFC の円形チューブを用いて、Ti-Zr-V コーティングを行った。結晶評価により、設計通りの Ti-Zr-V の金属比と十分小さい結晶子で構成されていることが確認された。比較用の SUS 上 NEG 膜と比べ、OFC 上 NEG 膜のグレーンのサイズが大きく、表面ラフネスも粗くなっており、NEG 膜の表面モフォロジは用いる下地材料に依存することが分かった。

排気性能の評価において、Ag-OFC 上 NEG コーティングのチューブが高い H₂ の吸着確率と高い CO の表面飽和量を示した。Ag-OFC 上の NEG 膜の表面凹凸が大きいため、実効表面積が増えることで排気性能が高くなったと考えられる。同じ Ag-OFC 上 NEG コーティングでも電圧の変えることで異なる表面モフォロジを示し、違う排気性能を示しており、今後はグロー放電発光分光法などの解析方法を用いて、酸素の拡散過程に注目し、表面モフォロジと排気性能の相関を解明する予定である。

謝辞

今回の Ag-OFC ダクトは KEK の機械工学センターの協力で製作したので、ここに感謝を表す。

参考文献

- [1] 金 秀光ほか, “NEG コーティングした内径 23 mm 真空チューブの開発”, 第 14 回加速器学会 (2017) WEP120.
- [2] Klung HP *et al.*, “X-ray diffraction procedures”, New York, Wiley, (1974) 618.
- [3] C. Benvenuti *et al.*, “Influence of the substrate coating temperature on the vacuum properties of Ti-Zr-V nonevaporable getter films”, Vacuum 71 (2003) 307.