

KEK-PF における非円筒ダクト内への NEG コーティング試験

NEG COATING TEST INSIDE NON-CYLINDRICAL BEAM DUCTS AT KEK-PF

山本将博^{*,A,B)}, 本田融^{A,B)}, 谷本育律^{A,B)}, 内山隆司^{A)}, 渡辺留合^{B)}

Masahiro Yamamoto^{*,A,B)}, Tohru Honda^{A,B)}, Yasunori Tanimoto^{A,B)}, Takashi Uchiyama^{A)}, Ruau Watanabe^{B)}

^{A)} High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

^{B)} The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI)

Abstract

Ti-Zr-V NEG coatings, which exhibit activation and pumping effects at low baking temperatures, have gained prominence in recent years for application in beam ducts of high-brilliance synchrotron radiation storage rings. These beam ducts are often narrow, making pumping challenging. NEG coatings are typically deposited using the DC magnetron sputtering technique. However, due to the non-cylindrical and flat shape of beam ducts in sections like insertion devices, a certain level of ingenuity is required to ensure proper formation of NEG coatings on the inner walls of these ducts. The distribution of film thickness deposited on the inner walls of the duct was estimated using Molflow+, which relies on the correlation between the duct's shape and the arrangement of cathode wires, which function as multiple sputtering targets. In the sputtering experiments, a monitoring and control system was implemented to equalize the current across each cathode wire. The thickness distribution along the inner circumference of the duct after deposition was subsequently measured and analyzed using SEM and XRD. In this presentation, we will discuss the experimental setup and present the results of the sputtering deposition experiments conducted on non-cylindrical ducts.

1. はじめに

ベーキング温度程度の低温で活性化が可能で排気作用を有する Ti-Zr-V 系の NEG コーティングは、1990 年代後半に CERN で開発 [1,2]、Large Hadron Collider (LHC) で利用・実用化されて以来、特に近年はビームダクトが細く排気が容易ではない高輝度放射光蓄積リングのビームダクトなどに積極的に採用されている [3-5]。その背景には、ビームダクトの小口径化に伴い、排気に必要なコンダクタンスの確保が難しくなるため、ビームダクト壁そのものに排気作用がある NEG コーティングはその問題を解決する有力な方法の一つとなっていること、また光刺激脱離や電子刺激脱離も低く抑えられるため、これらに起因して起きるビーム不安定性などの問題も抑制できる利点があることが関係している。KEK-PF では、次期将来光源計画の準備として NEG コーティングの研究開発を進めてきた [6-8]。これまで円筒対称の単管に対するコーティングを行ってきたが、今回は非円筒対称のビームダクトに対するコーティングの検討、実験、評価を行なった。

2. 装置および実験

2.1 DC マグネトロンスパッタリング装置

DC マグネトロンスパッタリングを用いた成膜装置の概要図を Fig. 1 に示す。コーティング対象のダクトはソレノイド磁場中に配置されており、ダクトの上方よりスパッタリングのターゲットとなるカソードワイヤーがダクトを通して吊り下げられている。ダクト内部を真空排気した状態で、1Pa 程度の希ガス等を導入した状態で適切な磁場とダクト-カソードワイヤー間へ電圧を印加することでプラズマが発生し、カソードワイ

ヤー材料が希ガスイオンによってスパッタリングされることによってダクト内壁をコーティングする。本研究の NEG コーティングでは、カソードワイヤーとしてそれぞれ直径 ϕ 1mm のチタン、ジルコニウム、バナジウムのワイヤーをツイストしたものを使用し、クリプトンガスを導入、プラズマを発生させることで NEG 膜を成膜している。

排気系は多段ルーツ型のドライポンプ (NeoDry15E)、ターボ分子ポンプ (HiPace80) で構成され、引き口には排気用として ICF114 のアングルバルブ、ガス導入調整時の排気バイパスラインとして並列に ICF34 のアングルバルブが設置されており、その上流部にはガス導入用のリークバルブが設置されている。真空のモニターとしては、粗排気口にクリスタル&電離真空計 (M-336MX) および残留ガス分析器 (Transpector C100M) を使用し、スパッタリング時に導入するガスの圧力の測定にはガス種に依らず物理的に圧力を計測できる隔膜真空計 (Baratron 722B) を使用している。

ソレノイドは内径 ϕ 310 mm、長さは 1000 mm、励磁電流 15 A で中央部に 300 Gauss の磁場を発生できる設計となっている。ホール素子を用いた実測とシミュレーションで得られる磁束密度は誤差 1% 以下で非常に良く一致していることを確認している。

カソードワイヤーに対して電圧を印加、プラズマ生成に必要な電力の供給を行うため、最大電圧 800V、最大電力 1kW のスパッタリング用 DC 電源を使用している。この電源は定電圧、定電流の他、定電力の制御モードがあり、本研究では定電力モードによるスパッタリングを実施した。スパッタリング時のカソード電圧および電流のモニターは DC 電源のアナログ出力の他、2本のカソードワイヤーそれぞれに対して DC 電源ラインの途中に挿入した固定抵抗の両端の電圧を差動プローブオシロスコープ (PicoScope 4444) によりモニターし、各ワイヤーに対する電流値もモニターできるセッ

* masahiro.yamamoto@kek.jp

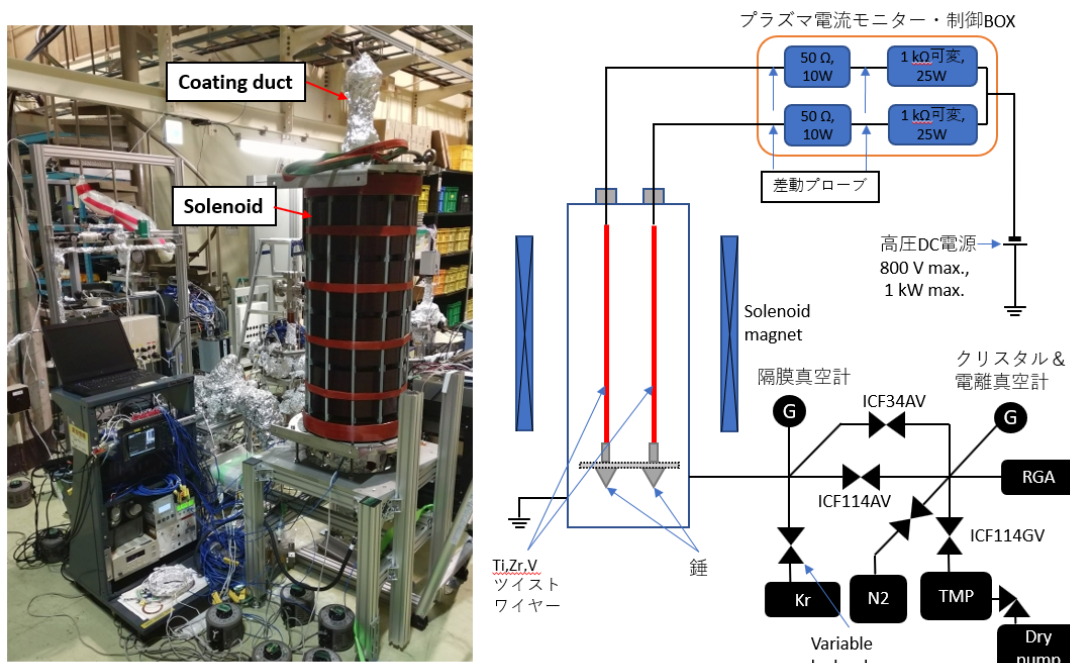


Figure 1: DC magnetron sputtering system (with a setup of double cathode wires) at KEK-PF.

トアップとした。スパッタリングの主な条件となる測定項目（圧力、カソード電圧・電流、磁場、ダクト温度など）は archive server へ保存され、CSS や Grafana 等で一括表示できるシステムとなっている。

2.2 予備実験のセットアップ

今回は非円筒形状のビームダクトに対して適切な NEG コーティングを行うことを目的し、2本のカソードワイヤーを利用したスパッタリングを試みる。これまで2本以上のカソードワイヤーを使用したスパッタリングを実施した経験が無かったことから、まず最初の予備実験として円筒ダクトに対して2本のカソードワイヤーを用いたスパッタリング実験を行なった。具体的には、ソレノイド中央部に設置するコーティングダクトの形状として、予備試験では SUS304 製、フランジ面間 500 mm の ICF152 単管を使用し、その両端には磁場緩和領域および電流導入端子部や錘部位近傍からのスパッタリングの影響を避けるためにフランジ面間 400 mm の ICF152 単管 (SUS304 製) をエクステンション管として接続する。カソードワイヤーは前述のツイストワイヤーを2本用意し、それらを管中央からそれぞれ対向へ 20 mm 離れた配置として吊り下げた。サンプルリボンは SUS304 製、厚さ 0.15 mm、幅 20 mm、長さ 280 mm であり、コーティングダクト両端位置へ適度に曲げて挿入することによって ICF152 単管ダクトの内壁（周長約 300 mm）に沿ってほぼ隙間無く設置した。コーティング後はこのサンプルリボンを取り出し、適切な長さに切り分けて SEM や XRD 測定を行った。

2.3 Molflow+ による膜厚分布予測

スパッタリング条件下では圧力は 1 Pa 相当と高く、ダクトサイズの条件から、十分な分子流条件とは言え

ない状況であるが、スパッタリング時の膜厚分布の予測はモンテカルロ法による分子流シミュレーションコード Molflow+ [9] を活用することで大まかな検討ができる。計算方法は単純であり、ダクト形状、カソードワイヤー配置を読込ませ、ダクト側の壁面の吸着確率を1に設定、カソードワイヤー側の表面は適当な値のガス放出速度を設定し、面から一様に放出される条件で計算を実行する。各ダクト壁面に対して衝突する分子数密度からダクト全体に対して膜厚の粗密状況を予測することができる。予備実験のセットアップの場合について Molflow+ で膜厚分布を計算した結果を Fig. 2 に示す。この計算では、カソードワイヤー表面からのガス放出速度は、 $1 \times 10^{-3} \text{ mbar l/s/cm}^2$ としている。これは Ti の場合を想定すると1時間でおおよそ 7.6 mg/cm^2 蒸発する量に相当し、今回の計算ではダクト壁面で $1 \times 10^{19} / \text{s/m}^2$ 前後の分子数密度で衝突が発生する結果となっている。円筒の方角方向の膜厚分布はワイヤーと最も近接する位置近傍で最も厚く、そこから方位角 90° の位置で最も薄くなり、その差は比として3割程度となる結果となった。

同様に非円筒対称ダクトに対する検討を行なった。今回、非円筒対称ダクトとして PF-Q ダクトを採用した。ダクト中央部に1本のカソードワイヤーを配置した場合と、60 mm 間隔の2本のワイヤーを配置した場合について同じく Molflow+ で膜厚の粗密状況を予測した (Fig. 3)。1本のワイヤーの場合はダクトの上下面で最も厚く、左右の側面近傍で薄くなる。2本ワイヤー配置の場合は、傾斜する側面部で最も厚くなり、1本目で最も厚くなった上下面中央部では最も薄くなるのがわかる。ビームダクトとしては、中を通過する電子ビームと近くなる壁面のインピーダンスを低く抑える

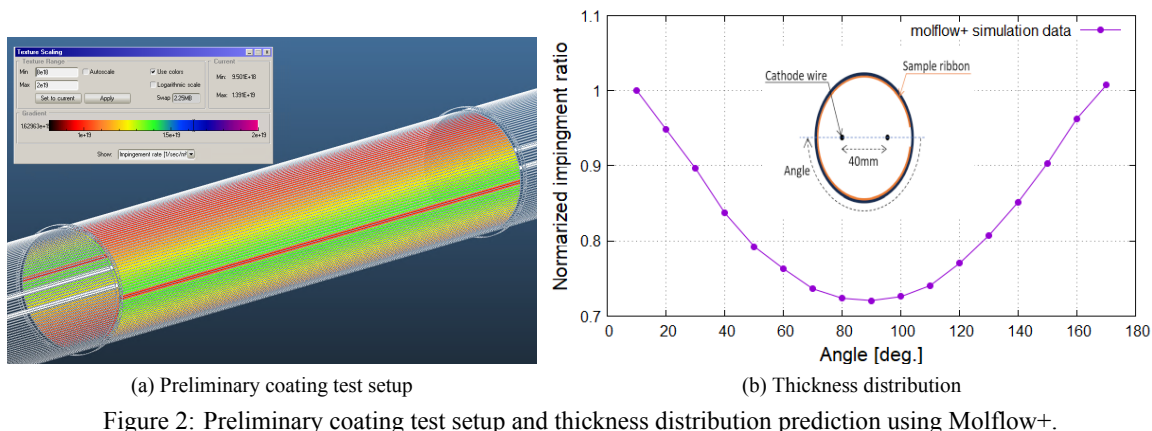


Figure 2: Preliminary coating test setup and thickness distribution prediction using Molflow+.

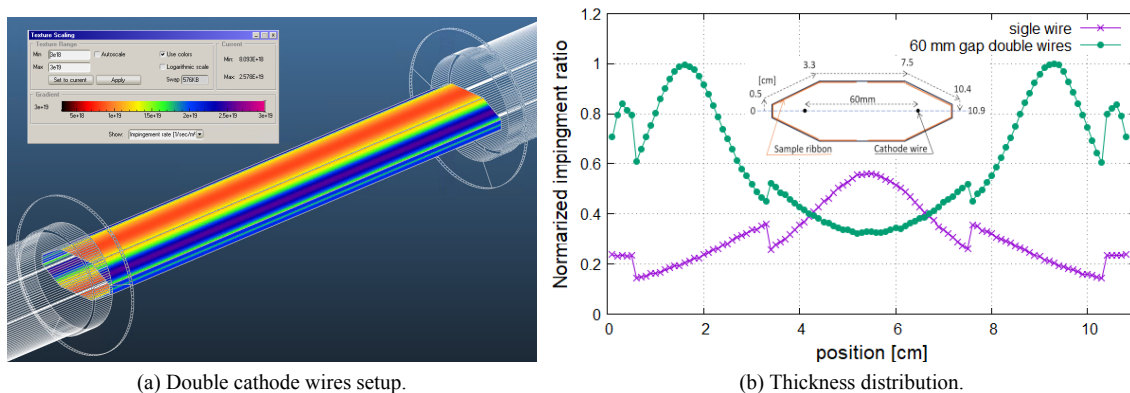


Figure 3: PF-Q duct coating setup and thickness distribution prediction using Molflow+.

ことが望ましく、一方で近傍の真空排気を確保できる構造が良いことから、銅やアルミと比較して抵抗値の高いNEG膜の分布については、後者の2本ワイヤー配置でのスパッタリングが適切であると判断できる。当然のことながら、1本あたりのプラズマ電力が一定条件であれば、2本ワイヤー配置の方がより早く成膜できる利点もある。

2.4 スパッタリング実験

最初にコーティング部および周辺接続部を150~200°Cで20時間程度のベーキングを実施する。その後、コーティング部は100°C程度に保ち、その他の部位は常温の状態に戻したうえで 1×10^{-6} Pa以下の超高真空状況下で高純度(99.995%)のクリプトンガスを希ガス純化フィルター(MicroTorr 902)を通した後、リークバルブから導入、ソレノイド磁場の励磁、カソードワイヤーへの電圧印加によりスパッタリングを開始する。本実験では、円筒管を利用した予備実験2回およびPF-Qダクトに対するコーティング実験をTable 1に示す条件で実施した。

予備実験1回目ではこれまでの単線カソードワイヤーでのNEGコーティングとほぼ同等の条件で実施した。2本のカソードワイヤーでプラズマ電流値が数割程度の違いが生じたため、電源との間に設置した可

変抵抗器を制御し、およそ2本で等しい電流値になるように調整した(Fig. 4)。しかしながら、後述の3章のXRDおよびSEM測定による膜厚評価から、目標値の膜厚 $1 \mu\text{m}$ 程度に対して全体的に膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ 程度と薄く、コーティングダクトの上端で膜厚分布に偏りがあり、実際にスパッタリング中の目視によるプラズマ状態の確認で上端部で2本のワイヤーでプラズマ発光の強度が異なっていることを確認した。そこで予備実験2回目は目視により長手方向でプラズマの偏りが少なくなる条件を探し、成膜速度も上げるためにクリプトンの圧力および供給電力を増やしスパッタリングを実施した。非円筒対称形状となるPF-Qダクトのコーティング条件は2回の予備実験の結果を元に決定した。

Table 1: Sputtering Conditions

	予備試験		PF-Q ダクト
	1回目	2回目	
Kr pressure [Pa]	0.5	1.5	1.5
Output power [W]	60	80	70
voltage [V]	~480	~460	~400
current [mA]	~130	~180	~175
Magnetic Flux Density[G]	300	240	300
Duration [hr]	5.5	6.3	6.3

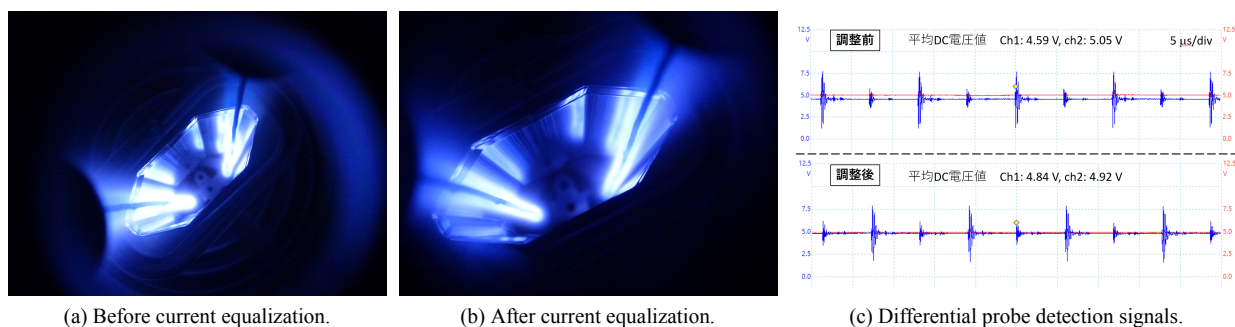


Figure 4: Inside view taken from the viewport installed above the duct during PF-Q duct sputtering and differential probe signals before and after plasma current equalization correction.

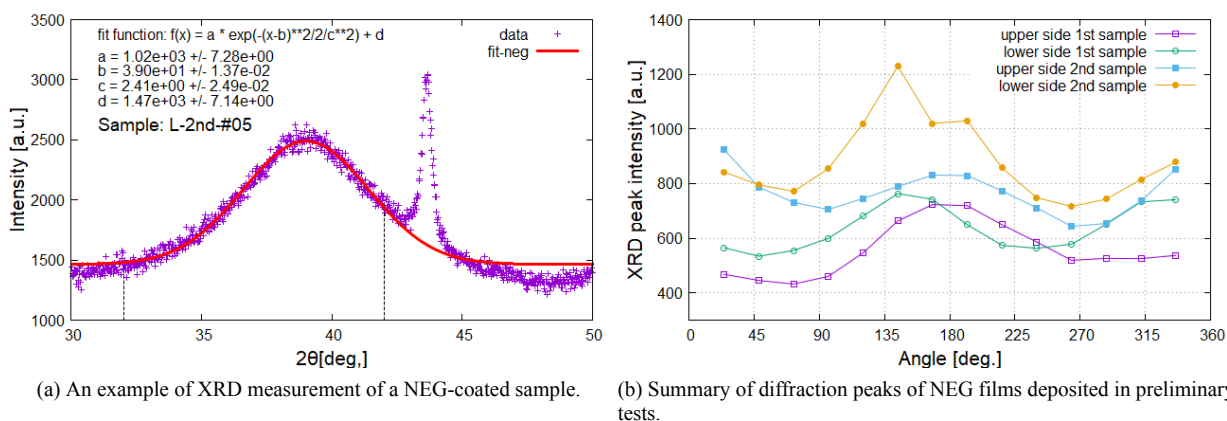


Figure 5: XRD measurements of samples obtained from the preliminary NEG coating test. XRD measurements were performed for all sections of the sample ribbon and the peak values attributed to the NEG material plotted against the azimuthal angle.

3. 成膜評価

成膜後の評価には、X線回折法 (XRD) および走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用した。組成分析は SEM に実装されているエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を使用した。これらの装置は所内の共通基盤研究施設が所有する Malvern Panalytical 社の卓上型 X 線回折装置 Aeris、日立ハイテック社の卓上型電子顕微鏡 Miniscope TM3000 をそれぞれ使用した。

3.1 XRD 分析 (予備試験サンプル)

成膜後にサンプルリボンを取り出し、これを 1/4 分割し、全てのサンプルに対して XRD 分析を実施した。結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5a はそのうち代表的な 1 サンプルの XRD 測定の実データであり、回折角 43 deg 付近の比較的鋭いピークは SUS 基板中の Fe (211) のピークであり、39 deg. 付近のピークが NEG 膜に起因する回折ピークである。NEG 膜のピークの半値幅から結晶子サイズを判定でき、Scherrer 係数を 0.9 とした場合、今回の実験で得られた NEG 膜の結晶子サイズはほぼ全てが 1.85 ± 0.10 nm の範囲に収まる結果であった。また、NEG 膜のピーク強度は膜厚と明確に相関があり、今回はこの強度比から膜厚分布を推定した。回折角 32 deg. から 42 deg. の区間のデータでガウスフィットで得られ

たピーク値について予備試験 1 回目、2 回目で得られたサンプルに対してその結果を全てプロットしたものが Fig. 5b である。この結果から、Molflow+ の計算予測から得られた位相 90° 毎に極大と極小が入れ替わる膜厚分布をおよそ反映した変化が見られる。予備試験 1 回目の結果については、全体的に膜厚が薄く、さらに上側サンプルではプラズマが不均等な状態であったことから 2 山目のピークが現れていない。2 回目では全体的に膜厚が増え、2 山のピークが見られるが、下側の一部は局所的に厚い膜が形成されている結果となった。

3.2 SEM による膜厚・組成評価 (予備試験サンプル)

NEG 膜の膜厚測定には SEM を用いた。サンプルリボン金をばさみを使い分割する際、切り裂かれた領域の近傍の膜は基板上で破断し、その一部は基板面に対して垂直に近い状態で保持されているものがあり、その断面より測長した。SEM によるこれらの操作・探索、測長には時間を要するため、各サンプルリボンに対して XRD の結果を考慮しつつ、2 箇所程度の測定を実施した。SEM による膜厚測長の例を Fig. 6 に示す。NEG 膜起因の XRD ピーク値と膜厚には一定の相関があり、XRD 分析の結果から膜厚の推定が可能であることを確認した。SEM による膜厚測長のデータ数が不十分であることから、XRD のピーク強度から膜厚を推定する精

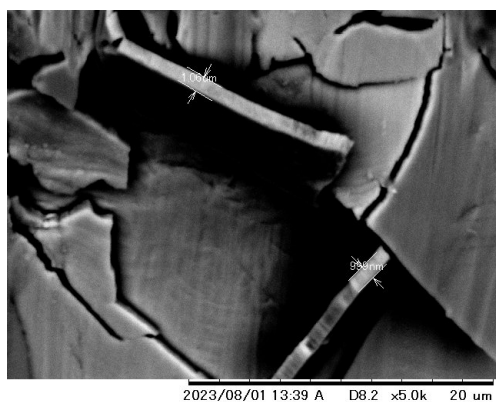


Figure 6: Observation of NEG film fracture area near the sample ribbon cut surface by SEM. Film thickness is measured from the area where the broken NEG film rises vertically.

度が不十分だが、今後データを蓄積することでXRD分析結果からある程度精度よく膜厚を予測できるようになると考えている。EDSによる組成分析では、Ti,Zr,Vに対するそれぞれの割合は、3:2:5であった。CERNが公開している良好なNEG膜の組成範囲(Ti:Zr:Vがおおよそ15~30:35~65:20~35) [10] に対して今回得られている膜はZrの割合が大幅に低いと、今後はZrワイヤーの本数を増やすなどで改善を計る予定である。

3.3 SEM測長、XRD分析 (PF-Qダクトサンプル)

最後にSEMによる膜厚測長およびXRD分析によるPF-QダクトのNEG膜厚評価についてまとめる。サンプルリボンはC型の形状としてダクトの上下それぞれに2つ設置され、スパッタリング実施後に各サンプルリボンを5分割したうえでXRD分析を実施した。ただし、SEMによる膜厚測長は一部のサンプルのみである。2.3節のFig. 3bに対応したXRD分析結果についてFig. 7に示す。膜厚の分布傾向はMolflow+の予測と大筋合致する結果が得られている。ただし、下側のサンプルリボンで局所的に膜厚が厚い箇所 (SEM測長で約3 μm) の場所があり、カソードワイヤー位置がダクト壁のこの箇所に局所的に近い状況が起きていた可能性が考えられる。そのような状況ではあるが、ダクト内部は目視で剥がれなど無く良好であり、実用化できるレベルのコーティングが出来ていると推測している。コーティング後の局所的な膜厚の偏りについては、カソードワイヤーとダクトの正しい位置関係を保持するための改良などにより抑制ができると考えている。

4. まとめと今後

DCマグネトロンスパッタリングによる非円筒形状ダクトに対するNEGコーティングを実施するために、最初に円筒形状のダクトに対して2本のカソードワイヤーを用いたスパッタリングを2回実施し、SEM観察およびXRD分析による膜厚評価などを行った。XRD分析で得られるNEG膜起因のXRDピーク強度とSEM観察による膜厚測長の結果間に明確な相関があり、XRDによる膜厚推測が可能であることを示した。そして、NEG膜起因のXRDピーク強度の分布か

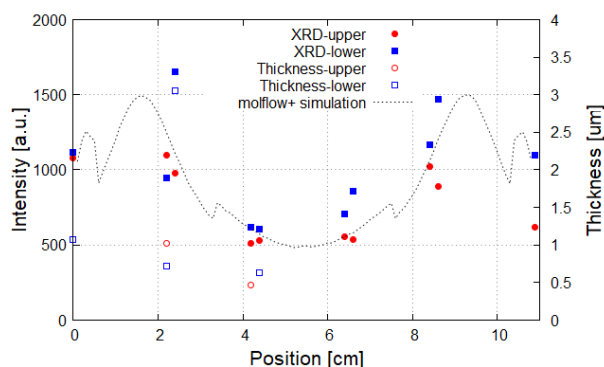


Figure 7: Summary of diffraction peaks of NEG films deposited in PF-Q duct.

ら、Molflow+の計算予測で得られる膜厚分布をほぼ再現していることを確認した。本実験となる非円筒形状のPF-Qダクトに対してNEGコーティングを実施し、SEM,XRD分析を行った。一部膜厚が局所的に厚い状況であることが判明したが、剥がれ等は無い良好な状態である。NEGコーティングダクトは今後、Transmission methodによる排気特性評価を実施する予定である。

謝辞

DCマグネトロンスパッタリング装置に関する設備の整備について加速器第6研究系よりサポートを頂きました。ソレノイドの設計・製作については、宮島司氏、磁場測定は原田健太郎氏、東直氏のご協力によるものです。東日本技術研究所の路川徹也氏にはEPICS制御系構築のご協力を頂きました。装置組立作業、ベークン監視について、三菱システムサービスの皆様のご協力を頂きました。環境安全管理室の石田正紀氏にはSEMおよびXRD分析に関する助言などサポートを頂きました。深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] C. Benvenuti *et al.*, *J.Vac. Sci. Technol. A* 16, 148-154 (1998).
- [2] C. Benvenuti *et al.*, *Vacuum* 53, 219-225 (1999).
- [3] C. Herbeaux *et al.*, Proceedings of EPAC08, Genoa, Italy 2008. THPP147.
- [4] M. Grabski and E. Al-Dmour, *J. Synchrotron. Rad.*, vol. 28, p. 718-731, 2021.
- [5] R. M. Seraphim *et al.*, *Proc. IPAC2021*, Campinas, SP, Brazil, May 2021, pp. 3455-3458.
- [6] Y. Tanimoto *et al.*, SRI2015, AIP Conf. Proc. 1741, 020036 (2016).
- [7] Y. Tanimoto *et al.*, PASJ2018, Nagaoka, Japan, Aug. 2018, WEP114.
- [8] X.G. Jin *et al.*, PASJ2017, Sapporo, Japan, Aug. 2017, WEP120.
- [9] Molflow+ code developed by R. Kersevan and M. Ady. <https://molflow.web.cern.ch/>
- [10] Quality control of TiZrV NEG coatings by X-ray electron spectroscopy (CERN technical document) https://edms.cern.ch/ui/file/630214/4/SOP-MME-SC-05_doc_cp.pdf