

チタン製真空容器の超高真空ゲッターポンプ化の研究



神谷潤一郎
Kamiya Junichiro

1 はじめに

大強度陽子加速器施設 (Japan Proton Accelerator Research Complex; J-PARC) ではチタンをビームラインの真空容器 (ビームパイプやベローズ) の材料として用いている¹⁾。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であるステンレス鋼に比べて短い低放射化材料だからである²⁾。また、チタンはステンレス鋼と同様に真空中への放出ガスが少なく、超高真空材料として用いることができる³⁾。一方で、チタンには気体を吸着、吸収する作用 (ゲッター作用) があることはよく知られている。チタンサブレーションポンプはチタン製フィラメントを真空中で加熱し昇華させ、周囲の壁に新鮮なチタン膜を蒸着することで気体の吸着排気を行うという、チタンのゲッター作用を利用した真空ポンプである。純粋なチタンはゲッター作用を有するが、通常のチタン材表面はチタン酸化膜に覆われているためゲッター作用はない。そこで、チタン製真空容器の内表面の酸化膜を除去して、真空容器自体を真空ポンプとして活用する開発を行った。大強度ビームの加速器では残留ガスによるビーム散乱はビームロスの原因の1つであるため、チタン製のビームパイプが連続分布型ポンプとなれば、従来の真空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り得る。また、ゲッターポンプは駆動電力が必要ないため、超高真

空を使用する電子顕微鏡等の様々な産業装置に適用すれば、装置の小型化や省電力化につながり、カーボンニュートラルな持続可能社会へ貢献できる。本報告ではこれまで取り組んできたチタン製真空容器をゲッターポンプ化させるための手法や性能試験の結果について紹介する^{4,5)}。

2 表面酸化膜除去によるチタン製真空容器のゲッター化

チタン製真空容器内表面のチタン酸化膜を除去する手法として、スパッタリング法を用いた。試験に用いた系を図1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、直径5 mm程度の穴 (オリフィス) が空いたフランジを介して、ターボ分子ポンプで排気を行う側の系2と接続している。系2の真空容器はステンレス鋼製である。系1の真空容器にフランジマウント型の円筒状電極を挿入する。この電極は内が空洞であり、内部にネオジウム磁石を配置している。電源には直流電源を用いた。すなわちDCマグネトロンスパッタリング法を行ったわけである。この時電極を陽極、チタン製真空容器を陰極とし、チタン製真空容器表面を放電ガスイオンによってスパッタリングする。放電ガスにはアルゴン (Ar) を用いた。

図2に実験開始からの圧力を記す。まず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。ベーキング後の圧力は、当然のことながらターボ分子ポンプで排気している系2

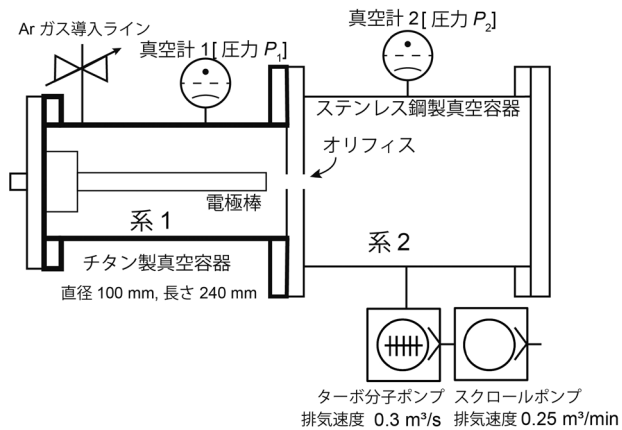


図1 スパッタリング法によりチタン酸化膜を除去する装置の概念図

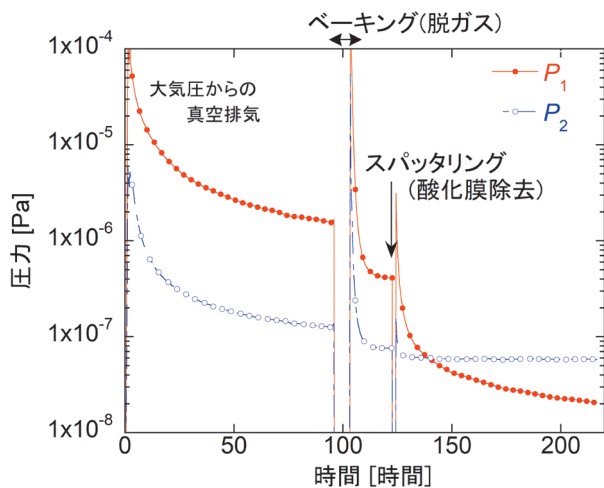


図2 スパッタリング法により酸化膜除去を行った際の系1, 系2の圧力変化

の圧力 P_2 のほうが系1の圧力 P_1 より低い。次に Ar ガスを導入し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、 P_2 よりも低い圧力となった。このことは、チタン製真空容器がターボ分子ポンプ以上の排気速度を持つゲッターポンプとなったと言える結果である。

3 NEG コーティングの活用

前項のようにチタンの表面酸化膜を除去してゲッター作用を持たせることができたが、例えば電極を外すために大気開放をすると、再度チタン酸化膜が表面を覆い、ゲッター作用が失われた。そこで NEG コーティングという技術に着目した。NEG と

は非蒸発型ゲッター (Non-evaporable getter) の略で、気体吸着性能を有する Al, Ti, Zr, V, Fe 等の合金 (NEG 材料) を真空中で加熱することで、表面酸化膜内の酸素が内部へ拡散して表面酸化膜がなくなり、ゲッター作用が発生する。このゲッター作用を持たせるための真空中加熱を活性化と呼ぶ。欧州原子核研究機構 (CERN) では NEG 材料をステンレス鋼製や銅製のビームパイプにコーティングをする手法を開発した (NEG コーティングと呼ぶ)。CERN では最終的に Ti, Zr, V のツイストワイヤーをカソードターゲットとし、真空容器外側のソレノイドコイルで磁場を発生させ、DC マグネトロンスパッタリング法によりビームパイプ内壁に Ti-Zr-V をコーティングした⁶⁾。NEG コーティングは、活性化温度が 180~250 °C 程度と通常のベーキング温度範囲であることが特徴である。NEG コーティングは、現在加速器分野を中心に世界的に利用が広がっている技術であり、真空容器自体をゲッターポンプとして作用させる点で、筆者らの目指すところの先を走っている研究である。しかし、ゲッター作用を担っているのが 1 μm 程度の膜厚の NEG 薄膜なので、大気暴露と活性化を数回繰り返すと、NEG 薄膜内部に酸素が蓄積し、ゲッター作用が低下することが課題である。そこで、酸化膜を除去してゲッター作用をもったチタン材の表面にこの NEG コーティングを実施した。NEG コーティングの下にはゲッター作用を持ったチタン材があるため酸素がチタン材まで拡散して NEG コーティングの劣化を防ぐと共に、NEG コーティングによって大気に曝した際のチタン表面の酸化が防げると考えた。しかし、酸化膜除去のためのスパッタリングと NEG コーティングのためのスパッタリングの間に大気開放をしてはチタン表面が酸化してしまう。そこで図3に示すような、大気暴露をせずにそれらの過程を実施する手法を考案した。電極構造は先に述べたものと同じであるが、NEG 材料で製作したカバーを電極と電気的に接触するように取り付けておく。NEG 材料として今回は原子数比 1:1:1 の Ti, Zr, V の合金を用いた。これは CERN のレシピと同様である。最初の過程で電極を陽極としてチタン製真空容器表面をスパッタリング法により表面チタン酸化膜を除去する。次の過程で電極を陰極として、電極カバーの NEG 材料をスパッタリングしてチタン製真空容

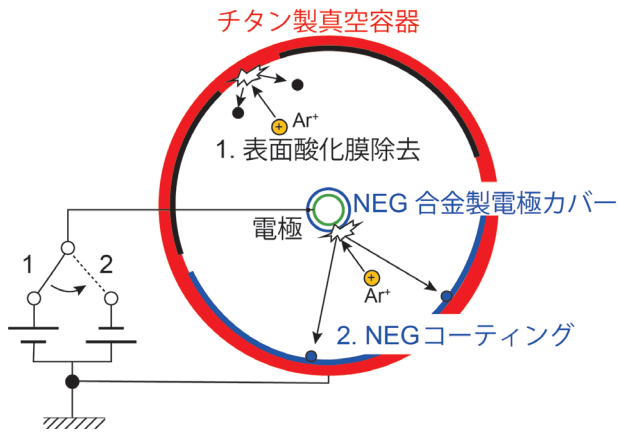


図3 チタン製真空容器の表面改質(酸化膜除去とNEGコーティング)を実施する手法の概念図

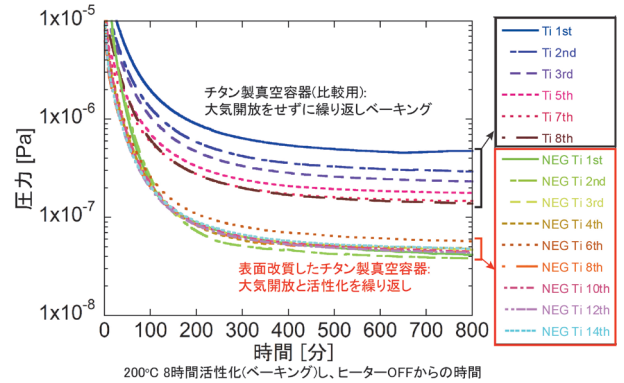


図4 表面改質したチタン製真空容器を大気開放と活性化を繰り返した際の排気曲線

比較のため通常のチタン製真空容器を繰り返してベーキングした際の排気曲線も載せた

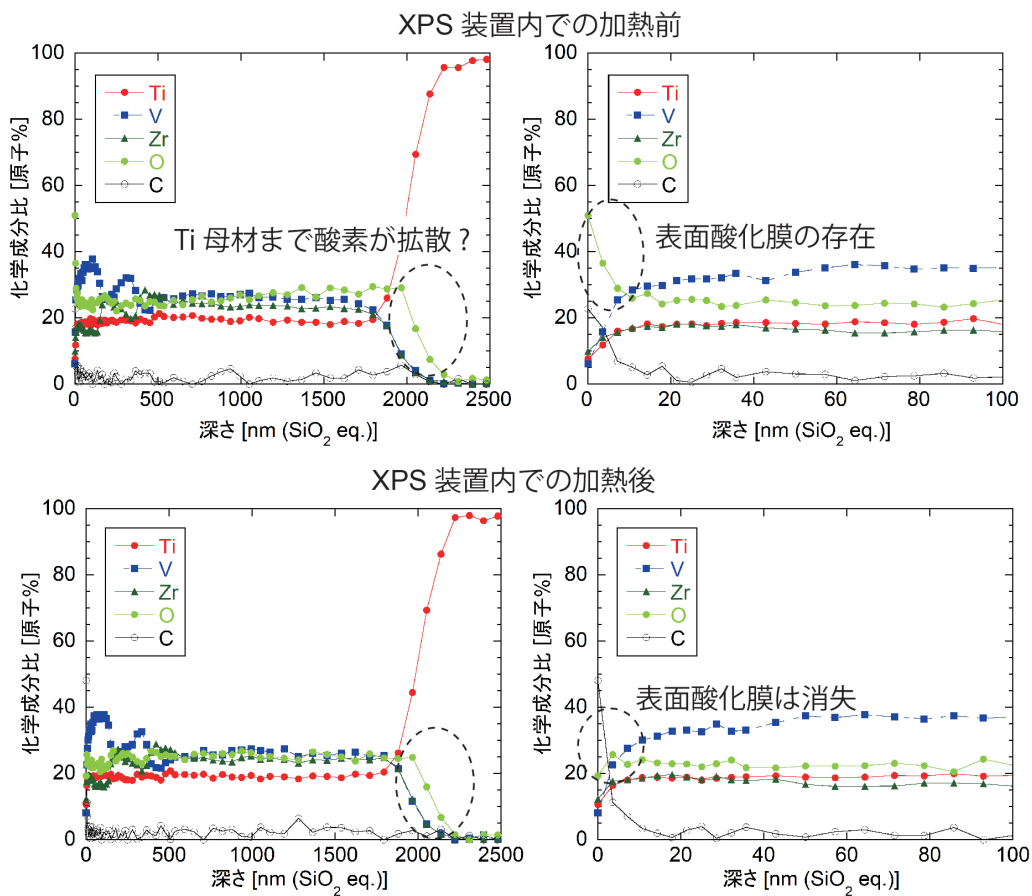


図5 XPSによる深さ方向プロファイル分析結果

器表面にコーティングを実施する。この酸化膜除去とNEGコーティングの一連の処理を以下，“表面改質”と呼ぶ。

このようにして酸化膜除去とNEGコーティングを実施したチタン製真空容器を，図1の系を用いて真空排気し，200°Cで8時間活性化した後の排気曲線を図4に記す。ただし電極は表面改質後に取り外

し，閉止フランジを取り付けた。各活性化の間には，大気開放を行っている。比較のため，同形状の表面改質をしていないチタン製真空容器に対して，200°Cのベーキングによる脱ガスを繰り返した後の到達圧力も載せた。この場合，各ベーキングの間は大気暴露を行っていない。表面改質をしていないチタン製真空容器の場合はベーキングを繰り返すと

に脱ガスが進み、到達圧力は低くなるが、 1.5×10^{-7} Pa が到達圧力限界であった。一方、表面改質したチタン製真空容器は 4×10^{-8} Pa- 6×10^{-8} Pa 程度の到達圧力となり、大気開放と活性化を繰り返しても到達圧力が悪化していくことはなかった。到達圧力が悪化しないことは、ゲッター性能が維持できていることを示唆すると考えられる。

詳細を調べるため、表面改質したチタン材試料を X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) で分析した。表面改質したチタン試料について、活性化を模擬した 200℃での加熱と大気暴露を 5 回繰り返した。その試料を分析後、XPS 装置内で大気に曝さずに 250℃で 22 時間加熱した後、再度分析した。分析では Ar スパッタエッチングにより深さ方向プロファイルを取得した。結果を図 5 に記す。装置内での加熱により表面の酸素が減っている。装置内加熱で表面組成は Ti, Zr, V の金属酸化物が金属に変化したことが光電子スペクトルから分かっており、5 回の活性化と大気暴露を繰り返してもゲッター化ができていると言える。このことにチタン酸化膜除去の効果が影響しているのかは、今後更なる分析を進める必要がある。

表面改質したチタンのゲッター性能をより詳細に調べるため、ガス種ごとの吸着確率を測定した。吸着確率とは気体分子がゲッター表面に入射した時に吸着される割合である。図 6 に大気開放と活性化を繰り返した時の、水素、一酸化炭素、酸素、二酸化炭素、窒素に対する吸着確率の測定結果を記す。

水素と窒素については、もともと吸着確率が低く、

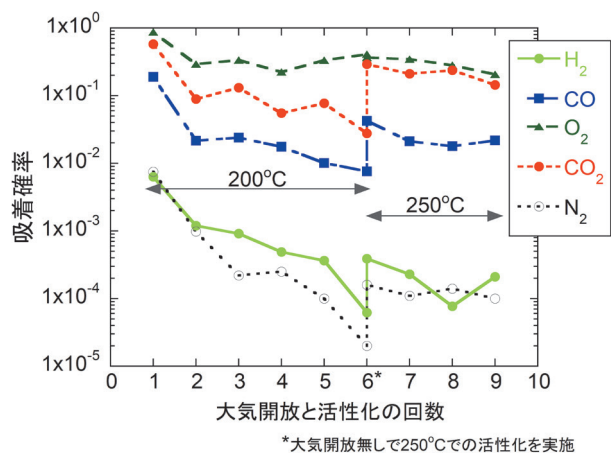


図 6 大気開放と活性化を繰り返した際の各ガス種に対する吸着確率

大気開放と活性化を繰り返すことで吸着確率が低下する。一酸化炭素と二酸化炭素に対しては、少しずつ吸着確率が低下する。注目すべきは酸素に対する吸着確率が非常に大きく、ほとんど低下をしないことである。水蒸気に対する吸着確率は測定できていないが、活性化時の分圧の下がり方から見ると酸素同様に大きな吸着確率を維持していると考えられる。超高真空を得るためには水蒸気成分を排気することが重要であるため、表面改質したチタンの水蒸気に対する大きな吸着確率が、図 4 で示した繰り返しの大気開放と活性化による到達圧力の悪化がないことの原因だと考えられる。

4 超高真空維持の実証と適用装置

表面改質したチタン製真空容器がそれ自体のゲッター作用だけでどの程度の真空を維持できるのかを調べるため、試作品の真空封止試験を行った。図 7(a) の系において、試作品をターボ分子ポンプで真空排気しながら 200℃で 24 時間活性化を行う。その後、バルブを閉めて図 7(b) に示したように試作品のみの孤立状態にする。圧力計測のための真空計は常時 ON としておく。図 8(a) に初期の圧力推移を示す。活性時には圧力は一度上昇するが、ゲッター化するため速やかに下降し、温度が室温に戻ると 10^{-9} Pa 台に達した。その後、バルブを閉めてターボ分子ポンプとは縁切りし、試作品を孤立状態にすると圧力は 10^{-6} Pa まで上昇したがこの状態を維持したところ、圧力は少しずつ減少し、1 年以上経ても

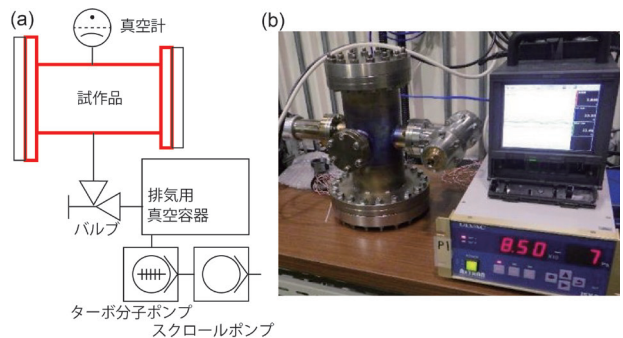


図 7 試作品の真空封止実験

(a) 試作品をターボ分子ポンプで真空排気し、活性化を行う系。(b) 活性化後、バルブを閉めて試作品を孤立状態にした状態

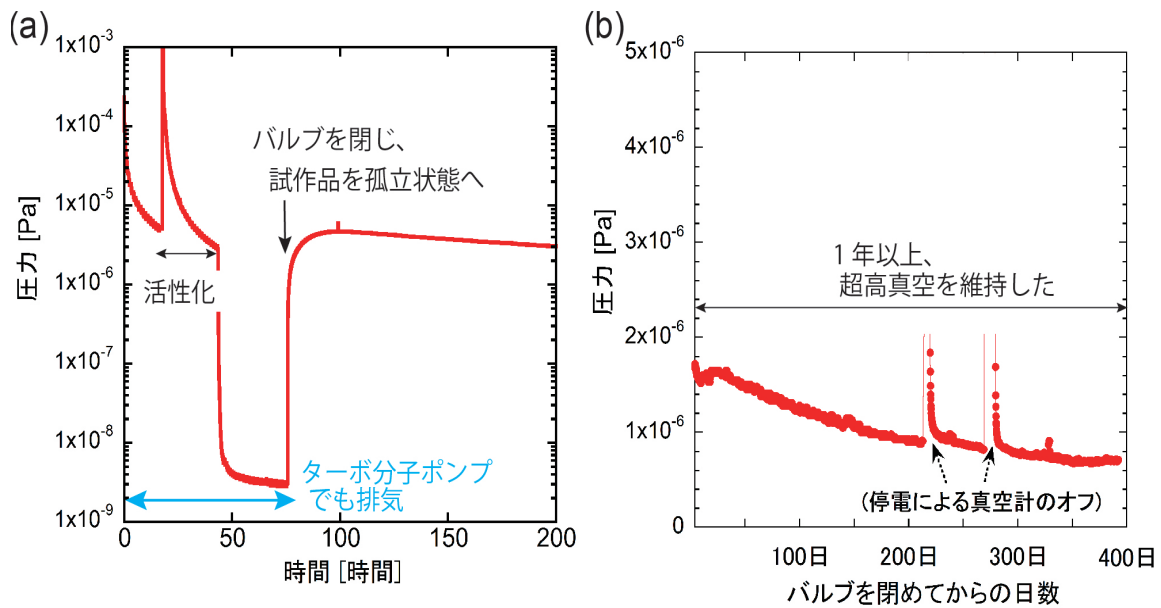


図8 真空封止した試作品の圧力推移
 (a)活性化時とバルブを開めた直後 (b)孤立状態を1年程度継続した時

10^7 Pa 台の超高真空を維持することができた(図8(b))。

従来の真空ポンプを使わずに超高真空を維持する性能は、様々な装置へ利用が可能であると期待される。例えば電子顕微鏡の電子源やマイクロチャンネルプレート等、大気中で表面へのガス吸着や酸化により性能に悪影響がでる装置を輸送、保管するため、試作品のような真空容器を用いることができると思われる。試料の“ありのままの表面”を分析するための輸送用超高真空トランスファーケースに適用することも可能である。また、様々な真空装置の真空容器へ適用することで、従来の真空ポンプの小型化や台数削減が可能となるため、省電力、省スペース化へつながるであろう。

5 まとめ

チタン製真空容器を超高真空ゲッターポンプとして機能させる開発について紹介した。酸化膜を除去したうえで NEG コーティングを行うことで、繰返し大気開放した場合の性能や真空封止した場合の性能に良好な結果を得ている。従来の真空ポンプを使

用しなくても超高真空を維持できるという特性は、真空部品の輸送用容器等へ適用し、カーボンニュートラルな社会へ貢献できる技術だと考えられる。今後は、酸化膜除去や母材がゲッター性能へ与える影響等を検証し、性能高度化や表面改質プロセスの合理化を進めていきたい。

参考文献

- 1) 神谷 潤一郎, 最新 实用真空技術総覧, 第6編 巨大真空システム 第2節 (2019)
- 2) J. Kamiya, et al., *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **763**, 329 (2014)
- 3) 栗巢 普揮, 他, *Journal of Vacuum Society of Japan*, **50**, 41 (2007)
- 4) (国研) 日本原子力研究開発機構, 省エネ, 省スペース! チタンを活用した超高真空ゲッターポンプを發明—カーボンニュートラルな持続可能社会に大きく貢献!— (2022) <https://www.jaea.go.jp/02/press2022/p22090601/>
- 5) J. Kamiya, et al., *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **20**, 107 (2022)
- 6) C. Benvenuti, et al., *Vacuum*, **60**, 57 (2001)

(日本原子力研究開発機構 J-PARC センター)