

## 二重無酸素 Pd/Ti 蒸着を行った 非蒸発型ゲッター(NEG)ポンプの開発と排気性能評価

### DEVELOPMENT AND PUMPING PERFORMANCE EVALUATION OF NON-EVAPORABLE GETTER (NEG) PUMP WITH DOUBLE OXYGEN-FREE Pd/Ti DEPOSITION

間瀬一彦<sup>#,A,B</sup>, 菅野隆之輔<sup>C</sup>, 菊地貴司<sup>A</sup>, 西口宏<sup>D</sup>, 大野真也<sup>C</sup>,

Kazuhiko Mase<sup>#,A,B</sup>, Ryunosuke Kanno<sup>C</sup>, Takashi Kikuchi<sup>A</sup>, Hiromu Nishiguchi<sup>D</sup>, Shinya Ohno<sup>C</sup>

<sup>A</sup>High Energy Accelerator Research Organization (KEK), <sup>B</sup>SOKENDAI, <sup>C</sup>Yokohama National Univ.,

<sup>D</sup>Baroque International Inc.

#### Abstract

When a nonevaporable getter (NEG) is heated under an ultrahigh vacuum, a highly reactive surface is generated without evaporation, and the highly reactive surface sorbs and pumps active residual gases at room temperature. The process of generating the highly reactive surface is called activation, and the temperature required for activation is called the activation temperature. Our new NEG, oxygen-free Pd/Ti, can be activated by baking at 75–125°C for 6 hours and pumps residual hydrogen (H<sub>2</sub>) and carbon monoxide (CO) at room temperature [Y. Sato *et al.*, *Vacuum* **212**, 112004 (2023)]. The NEG pump using oxygen-free Pd/Ti-deposition is completely oil-free, requires no dedicated power supply, is vibration-free, noise-free, spatter-free, can pump down to 10<sup>-9</sup> Pa range, lightweight, compact, and nonmagnetic. In this study, a NEG pump was fabricated by double deposition of oxygen-free Pd/Ti on a groove-machined ICF152 blank flange. When this NEG pump was activated by baking at 150°C for 6 hours, initial pumping speeds of about 1650 L/s for H<sub>2</sub> and about 650 L/s for CO were measured. The pumping speed per area for H<sub>2</sub> was about 1.5 times higher than that of the ICF203 zero-length NEG pump with only one oxygen-free Pd/Ti deposition in a previous study [Y. Sato *et al.* *Vacuum* **212**, 112004 (2023)]. This enhancement of pumping speed for H<sub>2</sub> was attributed to: 1) after the first oxygen-free Pd/Ti deposition, the second oxygen-free Pd/Ti deposition was performed under lower pressure, resulting in further reduction of impurities such as carbon (C) and oxygen (O), which in turn resulted in an improved pumping speed for H<sub>2</sub> 2) Since oxygen-free Pd/Ti deposition was performed twice, the Ti and Pd layers became thicker, resulting in an increase in the number of steps on the Pd surface and an increase in the probability of H<sub>2</sub> dissociative adsorption.

#### 1. はじめに

非蒸発型ゲッター (nonevaporable getter, NEG) は、超高真空中で加熱すると蒸発を伴わずに反応性の高い表面が生成し、室温に戻すと活性な残留ガスを吸着あるいは吸蔵して真空排気する[1]。反応性の高い表面を生成する工程を活性化、活性化に必要な温度を活性化温度と呼ぶ。NEGを用いた真空ポンプをNEGポンプと呼び、主として 10<sup>-7</sup> Pa 台以下の超高真空排気に利用されている[2]。加速器分野では、活性化温度が 180°C の NEG であるチタンジルコニウムバナジウム合金 (TiZrV) を真空ダクト内面にマグネトロンスパッタリング製膜する技術が確立されている[3-7]。我々は最近、150°C、6 時間のベーキングで活性化して、残留水素 (H<sub>2</sub>) と一酸化炭素 (CO) を排気する NEG である無酸素 Pd/Ti を開発した[8,9]。さらに、仕切り板を並べた ICF203 薄底フランジに無酸素 Pd/Ti 蒸着によって、ICF ゼロレングス NEG ポンプを製作した[10]。本 NEG ポンプは完全オイルフリー、専用電源不要、無振動、無騒音、スパッタ不要、10<sup>-9</sup> Pa 台まで排気可能、軽量、コンパクト、非磁性といった特徴がある。本研究では、排気速度をさらに向上させることを目標として、溝加工を施した ICF152 ブランクフランジに無酸素

Pd/Ti を 2 重に蒸着して、NEG ポンプを製作した。本 NEG ポンプを 150°C、6 時間のベーキングで活性化したところ、H<sub>2</sub> に対して約 1650 L/s、CO に対して約 650 L/s の初期排気速度が得られた。H<sub>2</sub> に対する面積当たりの排気速度は、先行研究[10]における無酸素 Pd/Ti 蒸着を 1 回だけ行った ICF203 ゼロレングス NEG ポンプの約 1.5 倍になった。この原因として、1) 無酸素 Pd/Ti 蒸着を 1 回行ったあと、到達圧力が改善された条件でもう 1 回無酸素 Pd/Ti 蒸着を行っているの、結果として炭素 (C)、酸素 (O) などの不純物がさらに減少し、H<sub>2</sub> に対する排気速度が改善した、2) 無酸素 Pd/Ti 蒸着を 2 回行っているの、Ti 層、Pd 層が厚くなり、その結果、Pd 再表面のステップが増え、H<sub>2</sub> が解離吸着する確率が増加した、の 2 点が考えられる。

#### 2. 二重無酸素 Pd/Ti 蒸着

本研究で用いた (有) バロックインターナショナル製無酸素 Pd/Ti 二重蒸着 ICF152 ゼロレングス NEG ポンプ (無酸素 Pd/Ti を 2 回蒸着) を Fig. 1 に、(有) バロックインターナショナルの無酸素 Pd/Ti 蒸着装置の写真を Fig. 2 に示す。2 回の無酸素 Pd/Ti 蒸着はいずれも (有) バロックインターナショナルにて行われた。

ICF152NEG ポンプ容器を蒸着用チェンバーの側面の

<sup>#</sup> mase@post.kek.jp

ICF152 ポートに設置し、油回転ポンプ、ターボ分子ポンプを用いて真空排気し、最高温度 180°C で 24 時間ベーキングを行った。ベーキング終了間際に Ti フィラメントと Pd フィラメントの脱ガスを実施した。ベーキング終了翌日の室温における到達圧力は  $1.3 \times 10^{-8}$  Pa であった。次いで Ti フィラメントに 44.01 A まで通電して Ti 蒸着を開始した。この時の電力値は 559.8 W、圧力は  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa であった。NEG ポンプ容器温度を 60°C 以下にするように電流値を調整して Ti を蒸着した。Ti 蒸着開始の 1 時間 30 分後から Pd の脱ガスを開始、43.69 A (640.0 W)、 $3.1 \times 10^{-8}$  Pa で Ti の蒸着を終了した。Ti 蒸着時間は 4 時間 30 分であった。次に、Pd フィラメントに 38.04 A (151.3 W、 $6.6 \times 10^{-8}$  Pa) で通電し、Pd の蒸着を開始し、39.03 A、186.9 W、 $2.3 \times 10^{-8}$  Pa で Pd 蒸着を終了した。Pd 蒸着時間は 4 時間 30 分であった。蒸着終了後の圧力は  $1.2 \times 10^{-8}$  Pa に達した。次に、蒸着装置を乾燥窒素で大気圧に戻し、Ti フィラメントと Pd フィラメントを交換したのち、真空排気して、最高温度 150°C で 30 時間ベーキングを行った。ベーキング終了間際に Ti フィラメントと Pd フィラメントの脱ガスを実施した。その後、室温に戻してから Ti フィラメントの通電加熱による Ti 蒸着を開始し、Ti 蒸着開始の 1 時間 45 分後から Pd の脱ガスを開始、電流値 44.01 A、564.2 W、 $5.8 \times 10^{-7}$  Pa にて Ti の蒸着を開始し、43.74 A、640.0 W、 $3.6 \times 10^{-8}$  Pa にて Ti の蒸着を終了した。Ti 蒸着時間は 5 時間であった。次いで Pd フィラメント電流を 25 A から 39.03 A (161.1 W、 $3.4 \times 10^{-8}$  Pa) まで徐々に上げてゆき、Pd フィラメント電流値 39.03 A、182.0 W、 $2.5 \times 10^{-8}$  Pa にて Pd 蒸着を終了した。Pd 蒸着は 3 時間 50 分であった。



Figure 1: The ICF152 zero-length NEG pump fabricated by double deposition of oxygen-free Pd/Ti on a groove-machined ICF152 blank flange.

### 3. オリフィス法による排気速度測定

オリフィス法[11]による排気速度測定は先行研究[10]と同様に行った。排気速度測定装置は、BA 真空計

(NIG-2F、キャノンアネルバ)と H<sub>2</sub>、CO ガス注入導入用の 2 つの可変リークバルブを備えた超高真空チェンバー (チェンバーA)、BA 真空計 (NIG-2F; Canon Anelva) を備えた超高真空チェンバー (チェンバーB)、および 2 つの超高真空チェンバー間の直径 10 mm、長さ 0.5 mm のオリフィスから構成される[10]。BA ゲージのマニュアルによると、H<sub>2</sub>とCOの非感度係数はそれぞれ 0.44と1.04である。チェンバーAはUHVゲートバルブを介してターボ分子ポンプ(TMP)で排気できる。また、チェンバーBはNEGポンプを設置するためのICF203ポートを備える。

チェンバーBの下面のICF203ポートにICF203/152変換フランジを介して二重無酸素Pd/Ti蒸着ICF152NEGポンプを設置し、真空排気、150°C、24時間ベーキングを行った。十分に放冷してNEGポンプが室温になったことを確認してICF152TMPと排気速度測定チェンバーの間のゲートバルブを閉めた。チェンバーA、チェンバーBの圧力が安定したときの圧力  $P_{A0}$ 、 $P_{B0}$  を測定した。次いで、バリアブルリークバルブをゆっくり開け、H<sub>2</sub>あるいはCOをチェンバーAに導入した。H<sub>2</sub>を導入する場合はチェンバーAの圧力値を  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa に合わせ、COを導入する場合はチェンバーAの圧力値を  $2.0 \times 10^{-5}$  Pa に合わせた。H<sub>2</sub>あるいはCO導入によって変化するチェンバーAの圧力値 ( $P_A$ ) とチェンバーAの圧力値 ( $P_B$ ) を自動測定して、次式により二重無酸素Pd/Ti蒸着ICF152NEGポンプの排気速度 ( $S$ ) を求めた。

$$S = C \left( \frac{P_A - P_{0A}}{P_B - P_{0B}} - 1 \right) \quad (1),$$

ここで、 $C$  はオリフィスのコンダクタンスであり、室温の 26°C では H<sub>2</sub> の場合  $33.27 \text{ L s}^{-1}$ 、CO の場合は  $8.89 \text{ L s}^{-1}$



Figure 2: The evaporation equipment for oxygen-free Pd/Ti deposition.

である[10]。排気速度測定後は、 $H_2$ あるいは $CO$ の導入を止め、チェンバーBとターボ分子ポンプの間のゲートバルブを開いて残留ガスを排気した。その後、ベーキングの時間を6時間に変更してNEGポンプの排気速度測定を繰り返し行った。

二重無酸素Pd/Ti蒸着ICF152NEGポンプの $H_2$ に対する排気速度測定結果をFig. 3に、 $CO$ に対する排気速度測定結果をFig. 4に示す。150°Cで6時間ベーキング

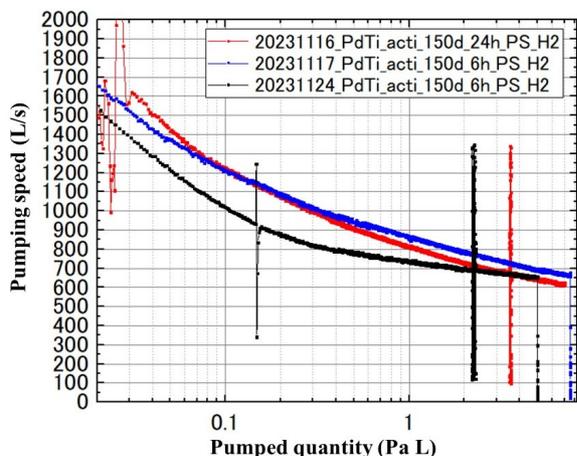


Figure 3: Pumping speeds of the ICF152 zero-length NEG pump fabricated by double deposition of oxygen-free Pd/Ti measured for  $H_2$ . Data that deviate from the smooth curves originate from inadequacies in the measurement system.

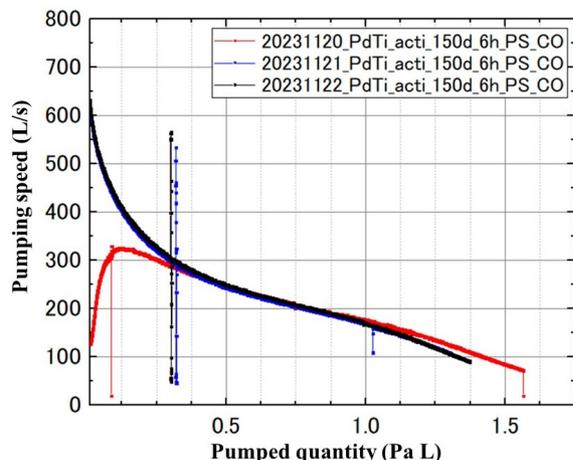


Figure 4: Pumping speeds of the ICF152 zero-length NEG pump fabricated by double deposition of oxygen-free Pd/Ti measured for  $CO$ . Data that deviate from the smooth curves originate from inadequacies in the measurement system.

した場合の二重無酸素Pd/Ti蒸着ICF152NEGポンプの $H_2$ に対する初期排気速度は約1650 L/sであった。先行研究によれば、一重無酸素Pd/Ti蒸着ICF203NEGポンプの $H_2$ に対する初期排気速度は約2230 L/sであったので[10]、ICF152NEGポンプの面積がICF203NEGポンプの面積の半分であることを考慮すると、二重無酸素Pd/Ti

蒸着NEGポンプの面積当たりの $H_2$ に対する初期排気速度は一重無酸素Pd/Ti蒸着NEGポンプの約1.5倍である。この原因として、1)無酸素Pd/Ti蒸着を1回行ったあと、到達圧力が改善された条件でもう1回無酸素Pd/Ti蒸着を行っているため、結果としてC、Oなどの不純物がさらに減少したために、 $H_2$ に対する排気速度が改善した、2)無酸素Pd/Ti蒸着を2回行っているため、Ti層、Pd層の厚みが厚くなり、その結果、Pd再表面のステップが増え、 $H_2$ が解離吸着する確率が増加した、の2点が考えられる。

一方、二重無酸素Pd/Ti蒸着ICF152NEGポンプの $CO$ に対する初期排気速度は約650 L/sであった。先行研究によれば、一重無酸素Pd/Ti蒸着ICF203NEGポンプの $CO$ に対する初期排気速度は約1540 L/sであったので[10]、ICF152NEGポンプの面積がICF203NEGポンプの面積の半分であることを考慮すると、二重無酸素Pd/Ti蒸着NEGポンプの面積当たりの $CO$ に対する初期排気速度は一重無酸素Pd/Ti蒸着NEGポンプの約0.8倍である。これは $CO$ の排気に寄与する平坦なPd(111)面が二重無酸素Pd/Ti蒸着を行ったICF152NEGポンプでは先行研究の一重無酸素Pd/Ti蒸着を行ったICF203NEGポンプより少ないためであると考えている。

#### 4. まとめと今後の展望

本研究では、二重無酸素Pd/Ti蒸着ICF152NEGポンプを製作し、150°C、6時間加熱で活性化したときの $H_2$ および $CO$ に対する排気速度を測定した。その結果、面積当たりの $H_2$ に対する初期排気速度は、一重無酸素Pd/Ti蒸着の場合の約1.5倍であることがわかった。この結果は、 $H_2$ に対する排気速度を改善するためには、無酸素Pd/Ti蒸着を複数回実施することが有効であることを示している。

今後は、1)Pd層の厚み、2)Ti層の厚み、3)ICFゼロリングスNEGポンプ容器の形状(溝の幅と深さのアスペクト比)、4)ICFゼロリングスNEGポンプ容器の材質(例えばアルミ合金)、5)ICFゼロリングスNEGポンプ容器の表面処理、6)無酸素Pd/Ti蒸着時のICFゼロリングスNEGポンプ容器の温度、などのパラメータを最適化して、 $H_2$ に対する排気速度がさらに大きい無酸素Pd/Ti蒸着ICFゼロリングスNEGポンプを開発することを計画している。また、無酸素Pd/Ti蒸着ICFゼロリングスNEGポンプの製造コストを削減するために、1度に製造できる無酸素Pd/Ti蒸着ICFゼロリングスNEGポンプの個数を増やすことも重要である。さらに、加速器の真空排気用チェンバー内面への無酸素Pd/Ti蒸着を行うことにより、150°C、6時間ベーキング後に、真空排気用チェンバーそのものを、 $H_2$ 、 $CO$ 用排気ポンプとして活用する技術を開発することも検討している。

#### 謝辞

本研究は、JSPS 科研費(JP19K05280、22K04937)、TIA かけはし助成金(TK22-053、TK23-004、TK24-002)、(有)パロックインターナショナルとKEKの共同研究費(2023C122、2024C102)によって部分的に支援されまし

た。感謝いたします。

## 参考文献

- [1] C. Boffito, B. Ferrario, P. della Porta, and L. Rosai, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 1117 (1981).
- [2] P. Manini, *AIP Conf. Proc.* **1149**, 1138 (2009).
- [3] C. Benvenuti, P. Chiggiato, A. Mongelluzzo, A. Prodromides, V. Ruzinov, C. Scheuerlein, M. Taborelli, and F. Lévy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2925 (2001).
- [4] C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Escudeiro Santana, T. Hedley, A. Mongelluzzo, V. Ruzinov, and I. Wevers, *Vacuum* **60**, 57 (2001).
- [5] P. Chiggiato and P. Costa Pinto, *Thin Solid Films* **515**, 382 (2006).
- [6] M. L. Stutzman, P. A. Adderley, M. A. A. Mamun, and M. Poelker, *J. Vac. Sci. Technol. A* **36**, 031603 (2018).
- [7] X. Jin, Y. Tanimoto, T. Uchiyama, T. Honda, *Vac. Surf. Sci.* **64**, 1 (2021).
- [8] K. Mase and T. Kikuchi, PCT Patent, WO/2018/097325 (May 31, 2018).
- [9] T. Miyazawa, M. Kurihara, S. Ohno, N. Terashima, Y. Natsui, H. Kato, Y. Kato, A. Hashimoto, T. Kikuchi, and K. Mase, *J. Vac. Sci. Technol. A* **36**, 051601 (2018).
- [10] Y. Sato, T. Kikuchi, T. Miyazawa, S. Ohno, A. Hashimoto, M. Yamanaka, K. Mase, *Vacuum* **212**, 112004 (2023).
- [11] M. H. Hablanian, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2552 (1987).