

7. 放射光源加速器の真空システム

高エネルギー加速器研究機構

金 秀 光

目 次

放射光源加速器の真空システム

1. はじめに	7-1
2. 電子ビーム寿命の確保のために必要な真空	
2.1 残留気体分子との散乱	7-1
2.2 電子ビーム寿命	7-3
2.3 光源加速器でのビーム寿命	7-4
3. 真空材料からのガス放出	
3.1 熱脱離	7-5
3.2 光刺激脱離	7-6
4. NEG コーティング	
4.1 はじめに	7-11
4.2 成膜方法	7-11
4.3 NEG 膜の品質	7-11
4.4 NEG コーティングの再活性化	7-12
4.5 NEG コーティングの排気性能	7-12
4.6 NEG 膜の昇温脱離	7-13
4.7 吸着した元素の深さ方向分布	7-14
4.8 吸着ガスの排気性能への影響	7-15
4.9 Pd 表面層を導入した NEG 膜	7-15
4.10 表面抵抗測定	7-17
4.11 NEG コーティングのその他	7-19
5. 圧力分布の計算	
5.1 はじめに	7-21
5.2 MolFlow+ と SynRad+	7-21
5.3 計算例	7-21
参考文献	7-23

放射光源加速器の真空システム

1. はじめに

放射光は基礎研究から応用研究まで広く利用され、物質の解析や分析の画期的な手段である。放射光が 1947 年に観測されて以来、日本を含め世界各地に放射光源加速器が建設され、利用されている。今まで放射光源加速器はユーザーの多様なニーズに応じて進化して来た。その中で“より明るい放射光が欲しい”というユーザーの要望から、電子ビームの超低エミッタンス化は長年にわたって続いている課題である。

電子ビームの超低エミッタンス化には電磁石の強い磁場勾配が必要とされ、光源加速器の真空ダクトを細くすることが必要となり、内径 20 mm 以下が視野に入っている。細いダクトは排気コンダクタンスを大幅に下げたため、電子ビームが安定に周回するための低い圧力を実現することが困難である。また、新しいラティスでは電磁石の数が大幅に増えるため、真空ポンプを設置する場所を確保することも難しくなる。

1990 年代後半に、CERN で非蒸発ゲッター (NEG) コーティング技術が開発された。これは従来のガス源である真空内壁をポンプに変える技術であり、排気コンダクタンスが制限される場所の真空改善に有効な技術である。また、NEG コーティングは光刺激脱離、電子刺激脱離、2 次電子放出を大幅に下げることができる。これらの利点から NEG コーティングは、ヨーロッパのほぼ全部の新規或いはアップグレードを計画する光源加速器、また台湾、中国、ブラジルの光源加速器でも利用される予定である。PF の真空グループは PF の後継機への応用を目指して、NEG コーティングに関する研究開発を行ってきた。

本テキストでは、初めに真空に関わる電子ビーム寿命、真空材料からのガス放出に関して述べる。これらの内容は、OHO87 小林[1]、OHO93 堀[2]で詳しく解説しており、ここでは簡単に触れる。その後、NEG コーティングに関して、本グル

ープの研究成果を含めて詳しく解説する。また、最後に放射光源加速器設計に有力な手段である圧力分布計算の MolFlow+、SynRad+ プログラムを用いて、光源加速器の設計を簡単に紹介する。

2. 電子ビーム寿命の確保のために必要な真空

2.1 残留気体分子との散乱

加速器に真空が必要とされる理由は、系内の残留気体分子と加速粒子の衝突を減らしビームの散乱を防ぎ、ビームの寿命を目的に見合うように十分長くすることである。電子ストレージリングに蓄積された電子は、横方向と縦方向に働く復元力により、振動しながらリング内を周回している。横方向の振動はベータトロン振動 (betatron oscillation)、縦方向の振動はシンクロトロン振動 (synchrotron oscillation) と呼ばれている。横方向にはビームダクトの寸法によって決まるアパーチャがあり、これはフィジカルアパーチャ (physical aperture) と呼ばれる。縦方向にはシンクロトロン振動の位相安定性から決まる RF バケットハイト (RF bucket height) がある。

残留気体分子との衝突によって、電子がある角度以上の散乱を受けるとビームダクト壁にぶつかって失われる。また、ある大きさ以上のエネルギー損失を受けると、RF バケットからこぼれ落ちてしまう。軌道理論からこの臨界角(ϕ_c)や臨界エネルギー (運動量) 損失($\Delta E/E$)_cは衝突した場所での関数として与えられるが、ここでは簡単のためこれらの臨界値が場所によらず一定とする。ベータトロン振動の振幅が最狭アパーチャ(a)を超えないこと、エネルギー損失は RF バケットの高さを超えないことを臨界条件にする。従って臨界角(ϕ_c)は、振幅が最狭アパーチャ(a) とベータトロン関数の代表値(β) により

$$\phi_c = \frac{a}{\beta}$$

で与えられる。またエネルギー損失の臨界値は RF バケットの高さ(ΔE)であり、電子の静止エネルギーを単位として表す、

$$\gamma_c = \gamma \frac{\Delta E}{E}$$

$$\gamma = \frac{E}{m_0 c^2}$$

ここで E は電子のエネルギー、 γ はローレンツ因子、 m_0 は電子の質量、 c は光速である。以下に与えられた式から出発し、ガス散乱の断面積を導出する。

核外電子による散乱 (Moller scattering)

ビーム中の電子が残留ガスの原子核外電子と衝突する過程で、これにより電子は大きく散乱され、またエネルギーを損失する。エネルギー損失(q)と散乱角(ϕ)の関係は

$$q = \frac{(\gamma^2 - 1) \sin^2(\phi)}{2 + (\gamma - 1) \sin^2(\phi)}$$

で与えられる。 $q(\phi_c)$ が γ_c より大きいか小さいかによって、Moller 散乱断面積 σ_m [m²] は以下の式で与えられる。

$$\sigma_m = \frac{2\pi r_0^2}{\gamma_c} \quad (q(\phi_c) > \gamma_c)$$

$$\sigma_m = \frac{4\pi r_0^2}{(\gamma\phi_c)^2} \quad (q(\phi_c) < \gamma_c)$$

ここで r_0 は電子古典半径である。

ラザフォード散乱 (Rutherford scattering)

原子核のクーロン場による散乱で、電子は原子核に比べて質量が小さいため、エネルギーは変化せずに進行方向が変わる。この過程における散乱断面積 σ_R [m²] は

$$\sigma_R = 4\pi \left(\frac{r_0 Z}{\gamma\phi_c} \right)^2$$

ここで Z は原子番号である。

制動放射 (Bremsstrahlung)

原子核のクーロン場による散乱の高次の効果で、荷電粒子が電場の中で進行方向が変えられた

際に、電磁波の放射によるエネルギーロスである。散乱断面積 σ_b [m²] は次式で与えられる。

$$\sigma_b = \frac{4Z(Z+1)r_0^2}{137} \left(-\frac{4}{3} \ln \left(\frac{\Delta E}{E} \right) - \frac{5}{6} \right) \ln \frac{183}{Z^{1/3}}$$

全ガス散乱による断面積は $\sigma_g(Z) = \sigma_R(Z) + Z\sigma_m + \sigma_b(Z)$ である。ガス種についてではなく、各原子に付いて和をとることに注意する。例えば CO の場合、 $Z=14$ ではなく、 $Z=6$ (C) と $Z=8$ (O) の和をとる。PF のパラメーターを用いて各散乱の断面積を計算した。 γ は 4900 で、 γ_c は 0.012 にする。Fig.1 に CO 気体分子に対する各散乱断面積の結果を示す。横軸は散乱角で、縦軸は散乱断面積を示す。

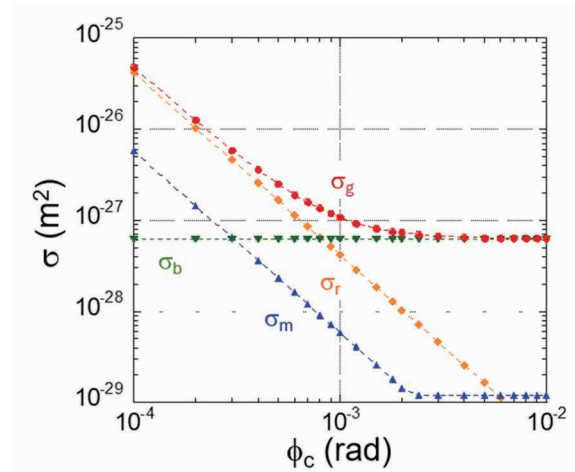


Fig. 1 CO ガスに対する各散乱の断面積。

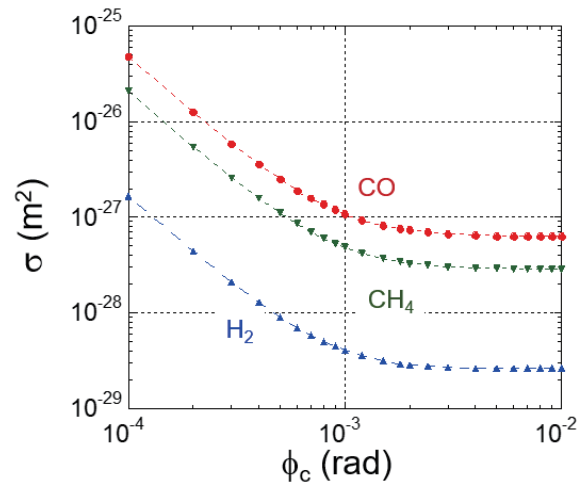


Fig. 2 各ガスに対する全散乱断面積。

CO のように原子番号が小さくないとき、核外電子との衝突による寄与は小さい。臨界角が十分に大きいと制動放射による寄与が支配的になる。放射光源加速器では挿入光源にかなり狭いアパーチャが要求されるため、ラザフォード散乱の影響が大きくなり、ビーム寿命もアパーチャの大きさに強く依存することになる。Fig.2 に各ガス種の全散乱断面積の結果を示す。H₂ は CO に比べ散乱断面積が 2 桁近く小さい。加速器の主な残留ガスは H₂、CO であり、CO の散乱断面積のみを考慮する場合もある。

2.2 電子ビーム寿命

蓄積リングではビーム中の電子数(N_e)の変化は

$$\frac{dN_e}{dt} = -\frac{N_e}{\tau}$$

で与えられ、 τ はビームの寿命である。電子数をビーム電流値(I)に書き直すと

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{I}{\tau}$$

この微分方程式を初期電流値 I_0 として解くと、ビーム電流値の時間変化式

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

が得られる。この時、 τ は I の指数関数的な減衰における定数であり、 $1/e$ なる時間に相当する。

ガス散乱によるビーム寿命 τ_g [s] は上で紹介した散乱断面積 σ_g [m²] を用いて以下の式より計算できる。

$$\frac{1}{\tau_g} = v \rho_z \sigma_g$$

v は電子の速度で、 ρ_z はガスの密度である。ガスの密度が大きいほどビーム寿命は短くなる。理想気体の状態式 $P = \rho k T$ より上の式は以下のように書き換えられる。

$$\frac{1}{\tau_g} = \frac{v \sigma_g P_g}{k T}$$

ここで k はボルツマン定数、 T は温度、 P_g はガスの分圧である。

放射光源加速器のビーム寿命はガス散乱以外に Touschek 散乱の影響も受ける。Touschek 散乱はバンチ内電子同士が Coulomb 散乱で、ベータatron 振動の横方向の運動量が、衝突により進行方向に変換され、RF バケットからあふれてビーム損失に至るものである。Touschek 寿命は以下の式で与えられる。

$$\frac{1}{\tau_{Touschek}} = \frac{\sqrt{\pi} c r_0^2 N_b}{\gamma^2 V_b \sigma_x' \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2} F(\varepsilon_A)$$

$$\sigma_x' = \frac{\sigma_x}{\beta_x} = \sqrt{\frac{\varepsilon_x}{\beta_x}}$$

$$V_b = 8\pi^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_s$$

$$\varepsilon_A = \frac{1}{(\gamma \sigma_x')^2} \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2$$

$\varepsilon_A \ll 1$ の時、

$$F(\varepsilon_A) = -\ln \varepsilon_A - 2.077$$

N_b はバンチ中の電子数、 σ_x' は水平方向のビームの角度広がり、 V_b はバンチの体積、 σ_x 、 σ_y はバンチの水平方向、垂直方向のサイズ、 σ_s はバンチ長である。蓄積リングでのビームの寿命はガス散乱による寿命と Touschek 寿命で以下のように与えられる。

$$\frac{1}{\tau_{total}} = \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_{Touschek}}$$

蓄積リングの運転初期あるいは改造の直後は、圧力が高く、残留ガスによる散乱がビーム寿命を決める。運転を続けると光焼きだし効果で圧力が下がり、Touschek 寿命が支配的になる。新しいリングの真空設計において、ガス散乱によるビーム寿命が Touschek 寿命より長くなるように最終的な到達圧力を決めることになる。

表 1 PF の電子ビーム寿命の計算例

τ_R 197 h	τ_b 210 h
τ_m 1410 h	τ_{Touschek} 52.5 h
τ_{total} 33.8 h	

定量的にビーム寿命を認識するために、PF のパラメーターを用いてビーム寿命の計算を行った。水平エミッタンスは 36 nmrad、カップリグは 1% (垂直エミッタンスの計算のため)、リング平均の β_x と β_y は 4.83 m と 10.6 m で、バンチ長は 15 mm、バンチ中の電子数は 6.25×10^{18} である。ガス散乱の臨界角とエネルギー損失の臨界値は 0.8 mrad と 0.012 にした。加速器運転中の平均圧力は 1×10^{-7} Pa、 H_2 と CO の比が 3:7 で、 CO ガスのみを考慮し、その分圧 3×10^{-8} Pa を用いた。計算結果を表 1 に示す。Touschek 寿命はガス散乱の寿命より短く、ビーム寿命を左右することが分かる。

2.3 光源加速器でのビーム寿命

放射光源加速器での主なガス源は放射光の照射による真空チェンバー内面からのガス脱離であり、そのガス量は放射光子数に比例する。また、放射光子数はビーム電流に比例することから、ビーム電流の変化はガス散乱によるビーム寿命を変えることになる。また、電流の減少とともにバンチ内の電子数も減ることから、Touschek 寿命も電流値に反比例して長くなる。Fig.3 に PF で観測した電流値と寿命の時間変化を示す。電流の低下に伴って、ビーム寿命はどんどん延びていく。

放射光源加速器の運転では圧力(P)の代わりに電流で規格した圧力(P/I)を用いて、ビーム寿命は以下の式で与えられる。

$$\frac{1}{I\tau} = \frac{c\sigma_g}{kT} \frac{P}{I} + \frac{1}{I\tau_{\text{Touschek}}}$$

コンディショニングによる寿命の延びを P/I や $I\tau$ を用いて判断する。上の式で τ が一定という条件で解くのではなく、 $I\tau$ が一定という条件で解く必要がある。この場合、

$$\frac{dI}{I^2} = -\frac{dt}{I\tau}$$

と変形させてから解くと

$$I(t) = \frac{I_0(I\tau)}{I_0 t + (I\tau)}$$

に従って減衰する。また、 I_0 から τ だけ経過するとき、

$$I(\tau) = \frac{I_0}{2}$$

となる。短時間で $1/e$ になるように測定した τ が、実は I_0 が半分まで減衰するにかかる時間である。PF 改造後の光焼きだしによる $I\tau$ の伸びは以下の参考文献[3]に譲りたい。

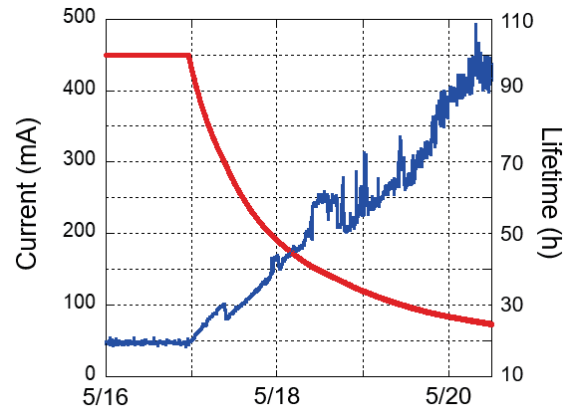


Fig. 3 PF での電流値とビーム寿命の計測。

3. 真空材料からのガス放出

3.1 熱脱離

一般の真空容器を排気ポンプで排気する際、排気過程の模式図を Fig.4 に示す[4]。圧力は Fig.4 のように時間的に変化するとされる。排気過程は4つの段階があり、(1) 体積排気、(2) 表面脱離、(3) 拡散、(4) 透過である。排気当初は、容器内の体積分の空気を排気することで圧力が降下する(体積排気)。この時、圧力は時間に対して指数関数的に減少する。その後、真空容器中に徐々に放出される容器内壁に吸着していた気体分子を排気する(表面脱離)。このときには、時間の-1乗で圧力が降下していくことが多い。さらに時間が経つと真空容器を作っている材料に含まれていた水素が拡散して放出される(拡散)。水素は金属中に解離して水素原子として存在し、表面まで拡散して表面で再び結合して水素分子として放出される。圧力は時間の-1/2乗で圧力が降下する。その後、真空装置の外部から容器壁を透過して放出される気体によって圧力が決まると説明される(透過)。

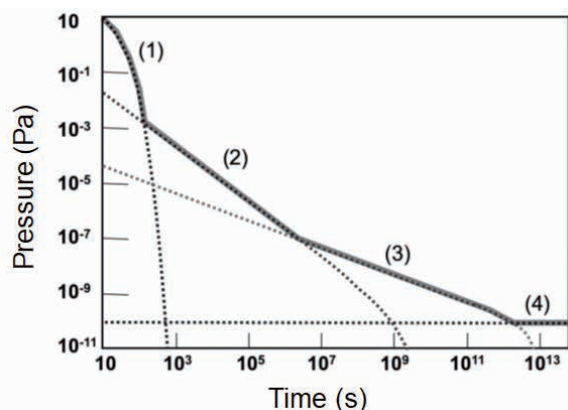


Fig. 4 真空容器の排気過程。

内容積(V)の容器を排気速度(S)の真空ポンプで排気する場合、容器内の圧力(P)の時間変化は次式で表すことができる。

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{V/S}\right)$$

ここで P_0 は $t=0$ における圧力で、 V/S はこの真空装置の定数になる。この式に従うのは約

0.01~0.001 Pa までで、これより圧力が低い領域ではこの式から外れる。

固体表面に吸着した分子の熱的な脱離率(単位時間に単位面積から脱離する分子数) q_a は以下の式で表す。

$$q_a = \frac{o}{t} = \frac{o}{t_0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

ここで o は表面吸着密度、 t は吸着分子の平均滞在時間、 E_a [kJ/mol] は脱離の活性化エネルギーで、 R は気体定数である。吸着分子の脱離は活性化エネルギーと温度に強く依存することが分かる。脱離の活性化エネルギーの大きさは下地表面の種類により、また表面の不均一性のために吸着密度にも依存する。多くの系では吸着気体自身の蒸発潜熱からその数倍の値をとる。この圧力領域では水蒸気が支配的であり、水の蒸発潜熱は 100°C、40.66 kJ/mol である。金属や金属酸化物などの固体表面に吸着した水の脱離の活性化エネルギーを蒸発潜熱の2倍程度にし、かつ吸着密度は温度によらず一定と仮定して、上式により脱離率の温度依存性を計算すると、100°Cで常温の約1000倍、200°Cで約 3×10^5 倍になる。表面に吸着している水を除去するのに、時間をかけるよりは温度を上げる方がはるかに効率的であることがわかる。この過程をベーキングと呼ぶ。油成分の脱離の活性化エネルギーは60~100 kJ/mol と大きいので、ベーキングでの除去でも長い時間がかかる。そのため、超高真空や極高真空を作るためには、真空容器内面の脱脂処理や汚れに気を付ける必要がある。

ベーキング後、吸着脱離による水の放出速度が低下すると、水素の放出が水の脱離に比べ相対的に大きくなり、超高真空や極高真空領域におけるガス放出の主要原因となる。金属中の水素は製造過程において、大気中の水蒸気が高温金属に接触して熱分解し、発生した活性水素が金属中に溶解することである。水素の拡散による脱離率(q_d)は以下の式で表す。

$$q_d = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

c は水素の濃度、 D が拡散係数、 E_d は水素拡散の活性化エネルギー、 D_0 は原子の振動数に比例するものである。拡散は、吸着分子の脱離のように原子が周囲の原子の存在によって生ずるポテンシャルエネルギーの山を飛び越すことによって可能であるから、 E_d はその山の高さで、 D_0 は原子が山を越えることのできる態勢をとる頻度と考えてよい。

ガス放出のメカニズムは以上のようなものである。それに対して、材料の表面処理の開発がどのように行われているかを紹介する。まず、ガス放出低減のための表面処理は次の 5 つに分類できる。

- (1) 表面積の低減
- (2) 安定した表面の創製
- (3) 表面の清浄化
- (4) 材料内部のガス溶解量の低減
- (5) 拡散障壁層の作製

ステンレス鋼の場合、表面処理として表面積低減のために電解研磨、および電解研磨と機械研磨を同時に行う電解複合研磨が行われる。Cu、Al の場合は化学研磨がよく行われる。また表面の安定化を目指した不働態皮膜（酸化膜等）を作製する処理がいくつか試みられてきた。この中には微量の H_2 および O_2 を含んだアルゴン雰囲気中でステンレス鋼を熱処理し、主に Cr_2O_3 の酸化膜を生成させる不働態化処理や、 O_2 と Ar 雰囲気中で酸化を行い主に鉄系酸化層を作製する不働態化処理、大気中加熱により表面を酸化させる大気酸化処理などがある。

ステンレス鋼での水素の放出量低減のためにベーキング温度（100~200℃）よりも高温で水素脱ガスを行う。この過程を Vacuum firing と呼ぶ。450℃ で長時間、また 800~1000℃ で短時間の Vacuum firing が実施される。Cu も Vacuum firing が行われるが、その温度は 400℃程度と相対的に低い。固溶水素濃度が減少して、その後室温で排気する水素脱離が低下することになる。

一方、拡散放出水素を低減する目的で水素に対する拡散障壁効果を持つ表面層の作製が試みられた。TiN 薄膜をはじめ、大気酸化による酸化層や BN 析出処理表面についても研究されてきた。また、最近 0.2%BeCu は熱脱離が極めて小さい材料としていろんな真空部品に利用されている。BeCu を 400℃の高温で加熱することで固溶水素濃度が減るとともに、Be が最表面に析出される。その後、高純度の O_2 を導入することで、最表面に 10 nm 程度の BeO 層が形成される。BeO 層は下地からのガス放出をブロックすると考えられる。0.2%BeCu 熱脱離は無酸素銅のそれより 1 桁以上も低いと報告されている[5]。

3.2 光刺激脱離

放射光源加速器では電子ビームから生成する放射光の大部分はユーザー実験に使用されず、加速器のビームダクト内で吸収することになる。放射光は真空チェンバー内壁を照射し、ガスの脱離を誘起する。これを光刺激脱離（PSD: photon stimulated desorption）と呼ぶ。光刺激脱離は前に紹介した熱脱離よりはるかに多く、放射光源加速器の真空の主なガス源になる。

3.2.1 放射光生成

1 個の電子がリングを一周する間に偏向電磁石による放射損失(U_0)は

$$U_0 = \frac{4\pi}{3} \frac{r_e}{(mc^2)^3} \frac{E^4}{\rho_{BM}}$$

E は電子のエネルギー、 ρ_{BM} は偏向電磁石の軌道半径である。ビーム電流値が I の時の放射光のパワーは

$$P = U_0 \frac{I}{e}$$

で与えられる。これらを実用的な単位で書き直すと、

$$U_0 (keV) = 88.5 \frac{E (GeV)^4}{\rho_{BM}(m)}$$

$$P (kW) = 88.5 \frac{E (GeV)^4 I(A)}{\rho_{BM}(m)}$$

となる。

PF の場合、 ρ_{BM} は 8.663 m、 E は 2.5 GeV、 I は 450 mA、放射損失は 450 keV で、放射光パワーは 180 kW になる。このうちビームライン基幹チャンネルに取り出されるのは 10% 弱で、残りの 160 kW 程度の放射光は加速器のビームダクトに照射される。

放射光の臨界エネルギーは次の式で表される。

$$\hbar\omega_c = \hbar \frac{3\gamma^3 c}{2\rho_{BM}}$$

PF の放射光の臨界エネルギーは 4 keV である。

3.2.2 光刺激脱離機構

放射光源加速器では、エネルギーの高い放射光が直接衝撃する表面は真空ダクトの全体から見ると微妙な面積にすぎない。しかし放射光の照射により放出される高エネルギーの光電子が周囲のダクト内壁を刺激し、電子刺激脱離 (ESD, electron stimulated desorption) を起こす。放射光源加速器では放射光照射によるガス放出の問題が提起されて以来、圧力増加の直接原因はむしろ ESD であると考えられてきた。放射光リングでは入射光子数あたりに放出されるガス量を PSD 係数 (η) で表し、PSD 係数は放射光照射による圧力増加から求める。放射光源加速器で扱う η は光刺激だけではなく、電子刺激による総合的なガス放出のイールドである。

PSD と ESD は電子遷移誘起脱離 (DIET: Desorption induced by electronic transitions) に含まれる[6]。DIET とは固体表面に荷電粒子、光などが入射したとき、表面に吸着している原子、分子、あるいは、表面を構成している原子、分子が電子的励起とその緩和過程を経て脱離する現象を指す。DIET は粒子 (光) の照射に伴う温度上昇による熱脱離、入射粒子との直接の運動量の授受による脱離とは別に扱う。

DIET の脱離は、初めは Menzel and Gomer および Redhead により提唱される (MGR) モデルで説明された。吸着状態にある原子 (分子) が粒子の照射により基底状態から励起状態へ遷移し、斥力が得られることで脱離すると考えられる。MGR モ

デルでは、ポテンシャル面に沿った古典的な運動を用いて、その脱離を説明した。その後、Antoniewicz は、より現実に近いポテンシャル曲線と、重畳している多数の励起状態に対するポテンシャル曲線の間に起こる遷移のカスケードを入れるモデルを提唱した。その後、Knotek と Feibelman は次のようなモデルを提案した。入射粒子は表面原子中に空孔を作る。吸着原子から空孔への Auger 遷移が起こり、陰イオンとなっていた吸着原子より電子を取り去られ中性または陽イオンになって表面から脱離する。KF モデルは MGR モデルで解析できなかった現象の説明にも成功した。例えば、入射電子エネルギーの閾値 (脱離が起こる最小の入射エネルギー) などがある。

放射光のガス脱離への寄与のもう一つは、Radiation enhanced diffusion [7] である。固体内に侵入した光子が回りの原子と散乱しエネルギーを失う。この過程で固体原子や固体内の不純物は放射光よりエネルギーを受けて、励起状態になる。この効果は放射光と表面吸着分子の作用と同様である。励起状態になった不純物は周囲の固体原子の存在によって生ずるポテンシャルエネルギーの山を飛び越す確率が高くなる。放射光はエネルギーが大きいことから、拡散係数への寄与が熱効果よりはるかに大きい。また C、O などの拡散しにくい大きい原子の拡散も促進されると考えられる。熱脱離では水素の拡散がメインだったが、放射光の照射では、C、O の拡散も促進され、CH₄、CO、CO₂ などのガスの脱離も増える。表面吸着原子の減少により、Radiation enhanced diffusion が放射光の刺激によるガス放出の律速となる。放射光源加速器に使う真空チェンバーの表面処理として、表面吸着ガスを低減することだけではなく、バルク中の固溶の不純物の量を低減することでガス放出量を減らす必要がある。

3.2.3 光刺激脱離の評価装置

PF BL-21 の光刺激脱離評価システムの全体像を Fig. 5 に示す。偏向電磁石から生成した放射光は、PF リングと実験チェンバーの間にあるコリメーターを通して、光刺激脱離の評価システムに導

入される。コリメーターは水平方向の開口が 10 mm で、垂直方向の開口が 5 mm である。また、サンプルチェンバーは水平方向の開口 11 mm で、垂直方向の開口 6 mm のオリフィスを通して、実験システムに接続している。オリフィスの両サイドには校正された RGA と BAG が設置されている。実験チェンバーには 300 L/s のターボ分子ポンプ、200 L/s のイオンポンプ、1300 L/s の NEG ポンプがある。光照射用のサンプルは 25 × 35 mm であり、放射光は 60° で試料に照射される。2 枚のサンプルをインストールすることで、散乱光が周囲のチェンバー壁に届かないように工夫した。

PSD 係数(η)は、光子 1 個あたりに放出される気体分子数で定義される。

$$\eta = \frac{N_{\text{molecule}}}{N_{\text{photons}}}$$

脱離された気体分子数は以下の式で与えられる。

$$N_{\text{molecules}} = \frac{S(\Delta P_1 - \Delta P_2)}{kT}$$

S はオリフィスのコンダクタンスであり、 ΔP_1 と ΔP_2 はサンプルチェンバーと実験チェンバーでの圧力上昇である。 N_{photons} はコリメーターを通った放射光のフラックス F_{ph} で得られるので、 η は以下の式で表す。

$$\eta = \frac{S(\Delta P_1 - \Delta P_2)}{kT} \frac{1}{F_{ph}}$$

S のコンダクタンスは 7 L/s である。

放射光源加速器で生成する全光子数は

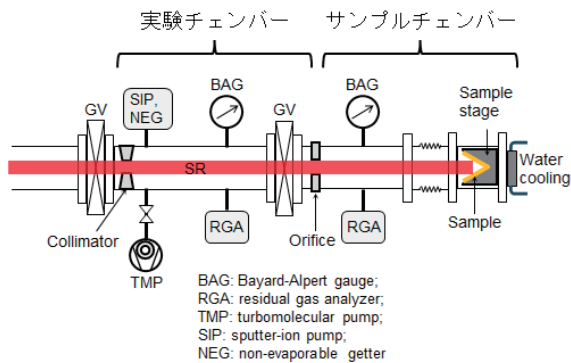


Fig. 5 PF BL-21 の光刺激脱離評価システム。

$$N_{\text{photons/s}} = \frac{5\pi e}{\sqrt{3}e\hbar c} EI$$

$\hbar$ は換算プランク定数である。上の式を簡単にすると

$$N_{\text{photons/s}} = 8.08 \times 10^{20} E(\text{GeV}) I(\text{A})$$

PF の電子ビームのエネルギー 2.5 GeV、電流値が 0.45 A、フラックスは 9.09×10^{20} photons/s である。また、コリメーターは光源から 13 m 離れており、水平開口は 10 mm、水平切り出し角は 0.77 mrad である。また、垂直の開口を考慮すると、 4.56×10^{16} photons/s になる。実験中にサンプルチェンバーと実験チェンバーの圧力を計測することで、光刺激脱離係数を計算することができる。

実験例：Fig. 6~8 にいくつかのサンプルの PSD 結果を示す。横軸は照射される光子数の積分で、縦軸は PSD 係数を示す。放射光を照射する前に、各

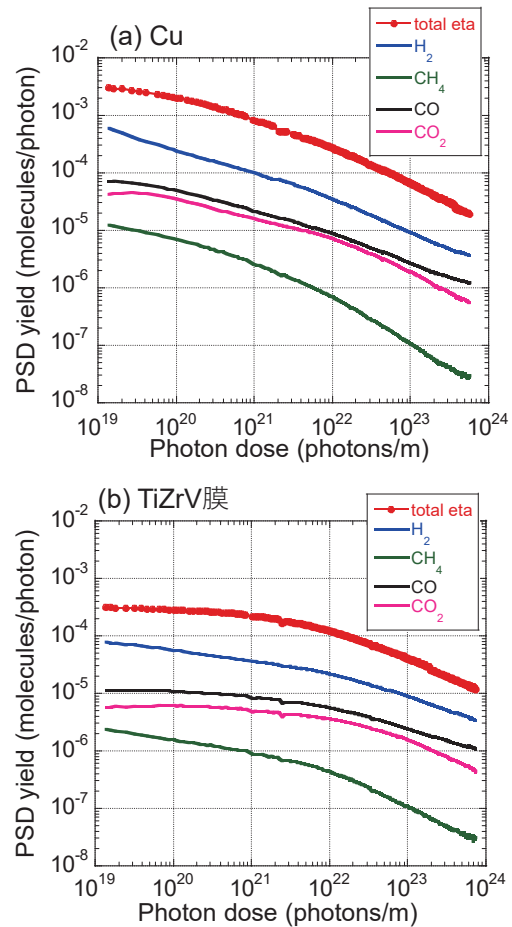


Fig. 6 Cu と TiZrV 膜の光刺激脱離結果。

試料は 150℃で 24h のベーキング処理を行い、表面に吸着した水分などを除去した。Fig. 6(a)に示す無酸素銅 (Cu) の結果から、光刺激脱離の主なガスは H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 である。金属表面が十分にベーキングされた場合、 H_2O 放出は無視できるほど少ない。また、 O_2 の脱離に必要な活性化エネルギーが大きいことから、 O_2 の脱離は観測されない。放射光の照射が続くと、表面吸着ガスや固体中の不純物が少なくなり、脱離ガスの量もどんどん減少していく。放射光源加速器の真空を設計する際に、照射光子数による PSD 係数の低下を元にコンディショニングの経過をシミュレーションし、光源加速器の圧力の低下を予測することができる。そのため、各真空材料の PSD の係数は光源加速器の設計において重要なパラメーターである。

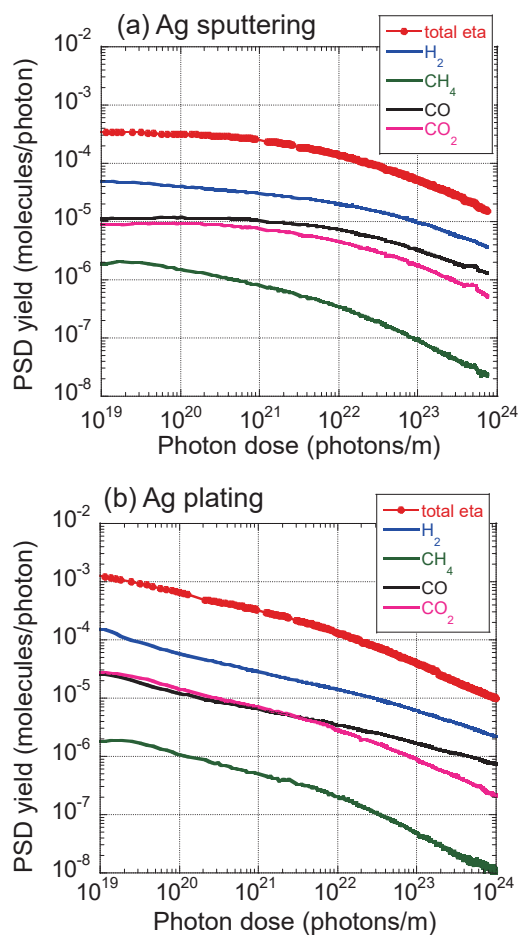


Fig. 7 Ag スパッタリング膜と Ag メッキの光刺激脱離結果。

TiZrV 合金は次の 4 章で紹介する非蒸発ゲッター (NEG) コーティングによく利用される材料である。TiZrV 膜はマグネトロンスパッタを用いて、Cu 板上に作製した。これらの厚さは 3 μm 程度である。板上に光の吸収長程度の厚さの膜を作製すると、光刺激によるガス脱離は主に薄膜で生成される。そのため、PSD の低い材料を真空チェンバーの内面に作製すると、光刺激によるガス脱離を下げ、圧力を改善することができる。NEG 膜は加熱すると表面不純物を減らすことができる。そのため、TiZrV コーティングした Cu 板の PSD 係数は Cu より大幅に低い。 10^{24} photons/m 程度照射すると、銅と TiZrV 膜は同程度になり、枯れていることを示す[8]。

薄膜の作製方法は PSD に大きい影響を与える。Fig. 7 の(a)、(b)に Ag スパッタリング膜と Ag メッキの PSD の結果を示す。Ag は室温で酸化しない

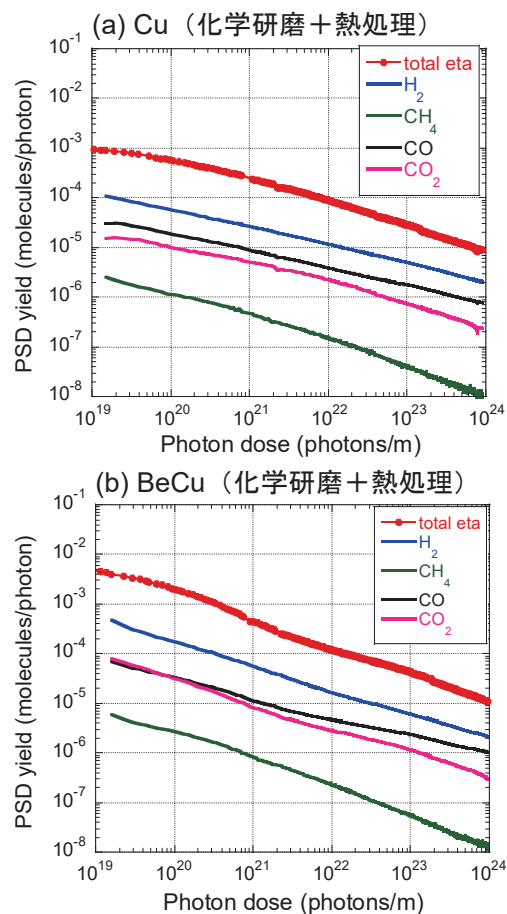


Fig. 8 Cu と BeCu の光刺激脱離結果。

ことから、加熱でより不純物の少ない表面が得られる。そのため、Ag スパッタリング膜の PSD は TiZrV 膜 (Fig. 6 (b)) と同程度である。しかし、Ag メッキは Ag スパッタリング膜より高い初期 PSD 係数を示す。Ag メッキには溶液、溶液中の添加剤などが不純物として混入することで PSD が高くなる[9]。

次にもう一つの例として、0.2%BeCu の PSD の結果を Cu と比較して Fig.8 に示す。0.2%BeCu は 400°C で 72 時間の加熱処理を行い、その後 O₂ を導入して表面に BeO 層を生成する。比較用の Cu も同じ熱処理を行った。前に紹介したように BeCu は熱脱離が極めて小さい材料として知られているが、放射光の照射によるガス脱離は Cu より多い。BeCu の最表面にできる BeO 層は、水素の熱脱離をブロックするには有効であるが、放射光の照射ではその効果が得られない。また、BeCu では表面酸化物が増えたことで、CO、CO₂ などの酸素で構成されるガスの脱離も増加したと考えられる[10]。

400°C の熱処理の Cu は熱処理無しの Cu (Fig. 6 (a)) より低い PSD 係数を示し、高温の熱処理 (Vacuum firing) は PSD の低下に有効であることが分かる。PSD を下げるためには、表面だけではなく、固体中の不純物の量を減らすことが重要である。

4. NEG コーティング

4.1 はじめに

非蒸発ゲッター (NEG: non-evaporable getter) コーティングは、NEG 材をダクトの内壁に成膜することで、従来のガス源であるダクトの内壁をポンプに変える技術である。この技術は 1990 年代後期に CERN において大型ハドロンコライダー (LHC: large hadron collider) の直線部への応用に向けて開発された[11]。NEG 材には CERN が開発した TiZrV 合金が一般的に使われている。この合金は 180℃ (@24 時間) の比較的低い温度で再活性化できる。これは市販の NEG ポンプの 500℃程度の活性化温度に比べだいぶ低い。つまり、一般的なベーキングプロセスで真空ダクトがポンプに変わる。そのため、コンダクタンスが制限される場所の圧力改善に有効であることと、真空装置についている真空ポンプの負担を大幅に減らすことができる。さらに、NEG コーティングは低い PSD、低い ESD、低い 2 次電子放出などの優れた真空特性を有する。

近年の放射光源加速器では、超低エミッタンスの要請から電磁石の磁束密度を高くする必要があり、ボア直径が狭くなり、それに従い真空ダクトの内径も小さくなる。細いダクトで十分な実効排気速度を得るのが難しい。また、最新のラティスでは電磁石の数が増えており、真空ポンプを設置するためのスペースを確保することも困難である。真空改善によく使われる方法は、アンテチェンバをつけることで排気のコンダクタンスを増やすことである。一般的なアンテチェンバと NEG コーティングを導入した MAX IV[12]で使われている真空ダクトの断面を Fig. 9 に示す。NEG

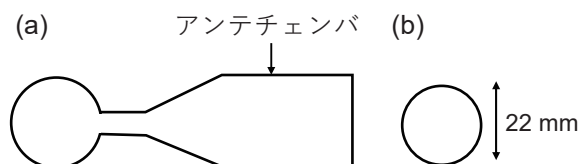


Fig. 9 (a) 一般的なアンテチェンバ付き真空ダクトと (b) MAX IV の真空ダクトの断面。

コーティングを導入することで、ダクト形状を単純にすることができる。ヨーロッパの放射光源加速器、例えば Elettra 2.0 (2.4 GeV)、Diamond II (3 GeV)、MAX IV U (3 GeV)、SOLEIL II (2.75 GeV)、SLS2.0 (2.4 GeV)、PETRA IV (6 GeV)、後ブラジルの Sirius (3 GeV)、台湾の TLS (3 GeV)、中国の HALF (2.2 GeV)にも NEG コーティングを全面的あるいは部分的に導入する予定である。

4.2 成膜方法

NEG コーティングにはマグネトロンスパッタ法が用いられる。装置の全体像を Fig. 10 に示す。コーティングするダクトの中に NEG 線材を導入し、ダクトの外側にソレノイドを置く。NEG 線材には負のバイアスを印加して、放電用ガスを導入することで放電を起こさせる。放電によってイオン化されたガスが NEG ワイヤと衝突し、はじき飛ばされた金属原子をダクトの内面に積み上げる。ソレノイドの磁束密度は 200~500 Gauss 程度、電圧は 300~500 V 程度、放電用ガスの圧力は 1~5 Pa 程度である。放電用ガスには Ar、Kr などの不活性ガスが使われる。Fig. 10 にワイヤの周辺に立ち上げたプラズマの写真を示す。NEG 材には Ti、Zr、V ワイヤを Twist して使うのが一般的で、TiZrV 合金のワイヤも使われている。

4.3 NEG 膜の品質

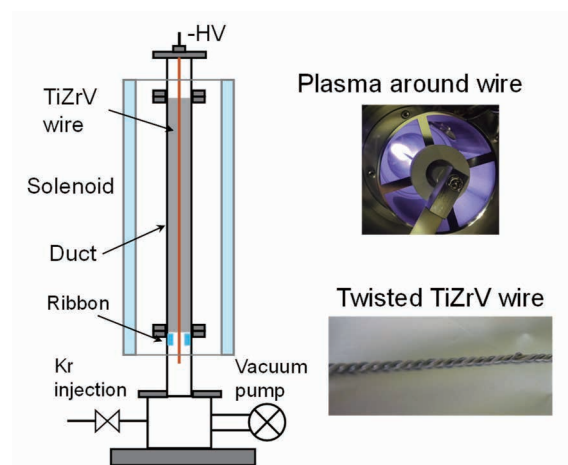


Fig. 10 マグネトロンスパッタ装置の全体像、プラズマと TiZrV 線材の写真。

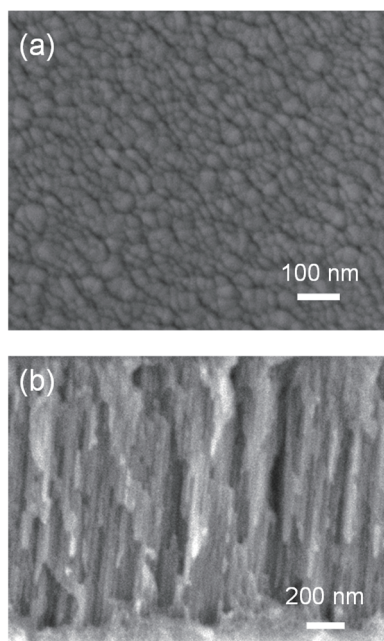


Fig. 11 TiZrV 膜の(a)表面 SEM 像と(b)断面 SEM 像。

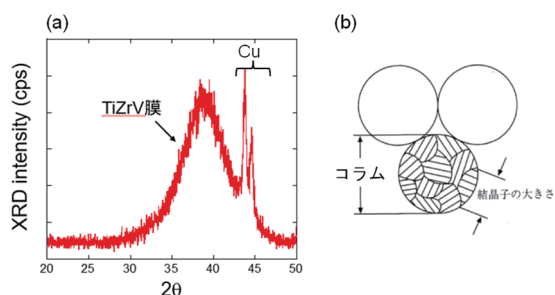


Fig. 12 TiZrV 膜の(a)X 線回折結果と(b)膜構造の簡略図。

Cu の板上に作製した TiZrV 膜の SEM 像を Fig.11 に示す。TiZrV 膜はコラム状構造で、その直径は 20~50 nm 程度である。また、その断面にはコラム構造の界面に相当する筋状のラインが観測される。TiZrV 膜の X 線回折測定結果を Fig. 12 に示す。TiZrV 膜はブロードなピークを示し、ガラスのようなアモルファス構造を有する。シェラー式で計算すると、結晶子のサイズは 1~2 nm と小さい。つまり、コラム構造はさらに小さい結晶子でできている。

4.4 NEG コーティングの再活性化

NEG コーティングを含め、NEG ポンプは活性な金属表面により真空中の気体分子を吸着することで排気する。吸着ガスで金属表面が全部覆わ

れると排気性能がなくなる。この場合、NEG 材を加熱して、表面に吸着したガスを除去して、活性な表面を取り戻す必要がある。この過程を再活性化と呼ぶ。

NEG 材の表面において、活性ガス (CO 、 O_2 、 H_2O など) は高い吸着確率で捕獲され、金属と化学結合する。吸着ガスは解離し、原子状で吸着される。NEG に用いる Ti、Zr などの金属では、表面に吸着した原子を放出するための活性化エネルギーより、バルク中に拡散することに必要な活性化エネルギーが低い。そのため、加熱中に吸着原子は NEG 材の内部に拡散することで、再び新鮮な金属表面が表れる。

NEG コーティングに用いる TiZrV 膜の一番の特徴は比較的低温で再活性化できることである。これは膜の結晶構造でよく説明される。SEM と X 線回折の結果から分かるように TiZrV 膜は数十 nm のコラム構造になっており、またコラムは数 nm の結晶子でできている。これらの構造は高い密度の界面 (或いは欠陥) を持っている。界面 (欠陥) は結晶構造に比べ、内部へ拡散するための活性化エネルギーが低い。そのため、表面に吸着したガス原子はより低温でバルク内部に拡散することができる。インピーダンスを考慮し、TiZrV 膜をより緻密な構造にすると (界面を少なくする)、もっと高い活性化温度が必要とされる。

NEG の再活性化過程において主な脱離ガスは水素である。Ti、Zr などの NEG 材は水素に対して、負の溶解熱を持っており、加熱すると水素の溶解度が減り、水素を放出する。また室温に戻ると水素の溶解度が増えるので、水素を吸い込む。

4.5 NEG コーティングの排気性能

NEG コーティングは細長いダクトの内面に製膜することが一般的であり、その排気性能はダクトの全表面積における平均吸着確率で評価する。排気性能の評価には通過法 (Transmission method) [13]が用いられる。通過法システムの簡略図を Fig. 13 (a)に示す。NEG コーティングしたダクトの片側からガスを導入し、ダクト両側の圧力比 ($P1/P2$) を測定する。NEG 膜の吸着確率が高いほど、 $P1/P2$

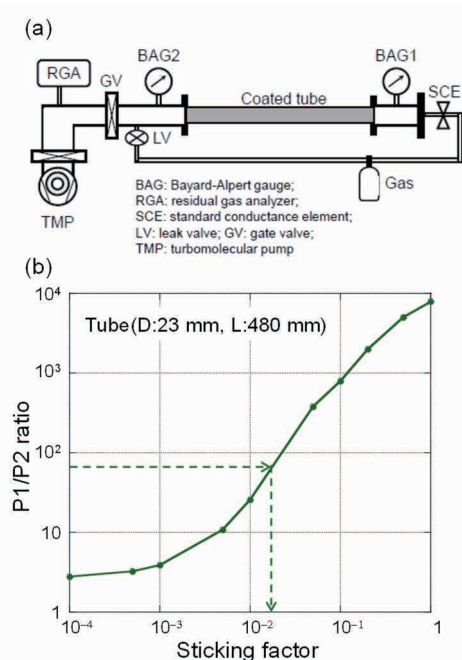


Fig. 13 (a)排気測定システムの全体像と(b) MolFlow+より計算した P1/P2 比と吸着確率。

比が大きくなる。また、MolFlow+などの圧力分布計算ソフトを用いて、同じ形状のダクトを描き、異なる吸着確率での P1/P2 比を計算する (Fig. 13 (b))。実験で得られた P1/P2 比より NEG コーティングしたダクトの平均吸着確率を求めることができる。フランジなどの平面に NEG コーティングした場合、テストドーム法で排気性能を評価することもある。

NEG コーティングの吸着確率は、 H_2 に対して 0.001~0.01 程度、CO に対して 0.1~0.5 程度である。CO₂ に対する吸着確率は CO に近い。これを排気速度で換算すると、それぞれ 1 cm² 当たり 0.04~0.4 L/s と 1.2~5.9 L/s に相当する。NEG コーティングは広い面積に成膜することでかなり大きい実効排気速度が得られる。表面の凹凸にもよるが、NEG 膜は CO に対する飽和量が 0.5 ML 程度であり、また O₂ の飽和量は 3~4 ML である。CO は NEG 膜の最表面に吸着することに対して、O₂ は金属と激しく反応することでサブ表面まで入ることができる。O₂ に対する大きい飽和量は NEG コーティングの寿命にも影響を与える。

4.6 NEG 膜の昇温脱離

異なるガスを吸着させた TiZrV 膜の昇温過程におけるガス脱離の結果を Fig. 14 に示す。200 L の H_2 に曝露した後、さらに表面を飽和するまで CO を吸着させた NEG 膜の昇温脱離結果を Fig. 14 (a) に示す。横軸は温度であり、縦軸は RGA スペクトルのシグナル強度である。温度上昇に伴って、室温で吸蔵した H_2 の放出が促進される。一方で CO の放出は全く検出されない。解離吸着した C、O は活性化過程において TiZrV の内部に拡散することが分かる。

Fig. 14 (b)には 200 L の H_2 に曝露した後に、順に CO と O₂ を飽和するまで吸着させた場合の昇温脱離結果を示す。CO で飽和した後も O₂ の吸着は続けられる。この場合は (a) と同様の H_2 の放出に加えて、CO と CO₂ の放出が 60°C 付近から観察された。TiZrV 膜が CO の飽和後も O₂ を吸着するのは、CO の脱離の活性化エネルギーが O₂ より小さいため、金属表面に化学吸着した CO が O₂ に置換されるからと考えられる。Fig. 14 (b)において CO や CO₂ の脱離が比較的低温で観測されるのは、O に置換され、吸着エネルギーの低い状態で吸着していたことを示唆する。CO のみならず CO₂ が発生するのは、CO の酸化によると考えられる。TiZrV 膜の CO の飽和量は 0.5 ML 程度で、O₂ の飽和量は 3~4 ML と大きい。これは O₂ が CO を置換するだけではなく、NEG 内部にも侵入することが分かる。ここで ML は単分子層形成分子数で、 1×10^{15} molecules/cm² である。

Fig. 14 (c)に活性化した清浄な表面に大気圧の純空気を導入した場合の昇温脱離の結果を示す。放出されるガスの主成分は H_2 であるが、Fig. 14 (a) と (b) との違いは 180°C 付近でピークが現れることである。真空中で H_2 、CO、O₂ を吸着させたときは H_2 にピークは観測されない。一方で大気開放後の再活性化では、180°C に近い温度で H_2 ピークが観測される。低温でピークをもつ水素脱離は、純空気中に含まれている（或いは純空気導入過程で混入した）水分子が表面近くに吸着したものに由来する。また CO、CH₄、CO₂ の放出も観測され、それぞれ 170°C から 180°C 付近にピークが見られる。NEG 膜の表面にはカーボンが存在

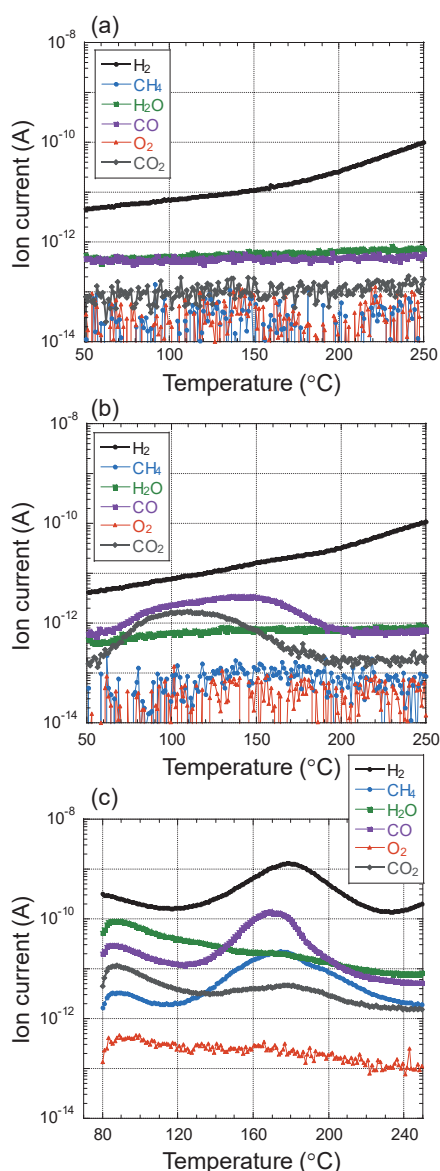


Fig. 14 TiZrV 膜の(a) H₂ と CO 吸着後、(b) H₂、CO、O₂ 吸着後、(c) 乾燥空気中に開放後の昇温脱離結果。

しており、空気の導入により表面付近のカーボン は酸素により置換され脱離しやすくなり、周囲の酸素原子、水素原子と反応し、CO、CO₂、CH₄が放出すると推測される[14]。

4.7 吸着した元素の深さ方向分布

ステンレス鋼板上に TiZrV を成膜した後、大気中に取り出し、GDS (glow discharge optical emission spectrometry) 測定を行った。H、N、O の元素の深

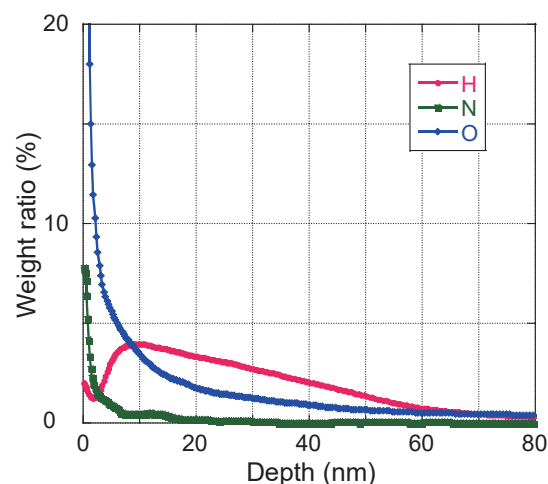


Fig. 15 TiZrV 膜の表面付近での H、N、O 元素の分布。

さ方向の分布を Fig. 15 に示す。横軸は深さで、縦軸は各元素の重量比である。但し、水素原子については測定感度が低く、他の元素との重量比は正しくない。N と O の量は深さ方向に行くにしたがって急激に減少していく。試料は大気に触れるため表面吸着の O₂、N₂、H₂O が最初の GDS 結果に現れる。N は NEG 内部に入りにくいことから、N の結果を参考にすると横軸 10 nm までは表面吸着ガスの影響が大きいことが分かる。O は深さ 60 nm 以上まで分布しており、高い侵入性を示す。コーティングした TiZrV 膜はアモルファス構造であり、界面（欠陥）が多いことから、一般的な金属表面より酸素が深くまで侵入しやすいと考えられる。

H も O と同様に 60 nm 以上まで分布している。TiZrV 中での H の拡散の活性化エネルギーが小さく、室温においても拡散できる。そのため、表面付近に分布のピークをもつ H は拡散した水素よりも H₂O 由来と考えられる。H の分布において、N、O と違うふるまいを示し、深さ方向によって H の量が一度増加する。この領域では表面吸着ガスの影響を多く受けており、表面に物理吸着した H₂O が真空引きによって徐々に脱離していき、欠陥、粒界などに残留する H₂O によって H の量が増えていったと考えられる。

Fig. 14 (c) に示した昇温脱離にみられる H₂ のピークはこの表面近傍に分布する H によると考

えられる。表面付近の原子状水素は、解離吸着する金属表面サイト上で結合して H_2 分子となり脱離する。 CO 或いは O_2 はこの金属表面サイトをブロックする。 $TiZrV$ 膜に CO 或いは O_2 を吸着させると、 H_2 の吸着が阻害されることは排気性能測定で観測されている。そのため、大気開放後に O_2 で覆われた表面では H_2 の放出が抑制される。昇温することによって、表面の酸素が内部に拡散して清浄な金属表面が現れると、 H_2 の真空中への放出が促進される。 $TiZrV$ 膜は $150^\circ C$ 付近から再活性化し始め、その時から H_2 の放出が行われると考えられる。

4.8 吸着ガスの排気性能への影響

NEG 膜を $10^{-4} Pa$ 台の CO で飽和を繰り返したとき、また大気圧の純空気に曝露を繰り返したとき、 $250^\circ C$ で 4 時間の再活性化の処理を行い、排気性能の変化を調べた。排気性能評価には NEG の性能を劣化させる恐れのない H_2 を用いた。その結果を Fig. 16 に示す。横軸は再活性化を繰り返した回数で、縦軸は H_2 の吸着確率である。 CO のみの吸着であれば飽和と再活性化を繰り返しても NEG 膜の H_2 の吸着確率は回復する。それに対して、空気への曝露を繰り返すと、排気性能が徐々に低下していく。前にも論じたように、 CO は $TiZrV$ 表面上に $0.5 ML$ 程度吸着することに対して、酸素の吸着量は $3\sim 4 ML$ と多い。また、導入

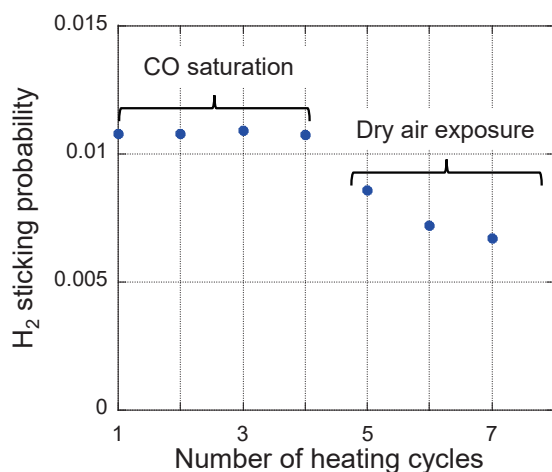


Fig. 16 $TiZrV$ 膜の CO の飽和と乾燥空気開放による排気性能を変化。

した空気に含まれている水分の影響も無視できないと考えられる。図 Fig. 14 (c) に示す RGA のシグナル強度から、純空気曝露後の昇温脱離測定で現れる H_2 ピークに含まれている H_2 の量を推定すると、放出される量は $2\sim 3 ML$ である。この量は CO 飽和量の 5 倍程度と多い。空気曝露と再活性化を繰り返すと、 O_2 と H_2O から解離した O で $TiZrV$ の表面付近の酸素濃度が上がり、排気性能が劣化すると考えられる。以上の結果より、 $TiZrV$ コーティングを使ううえで、酸素と水分に触れないように工夫することが大事である。

4.9 Pd 表面層を導入した NEG 膜

NEG 膜は大気暴露を繰り返すと、大気中の O_2 と H_2O を大量に吸着する。そのため、NEG 表面付近の酸素濃度が増えることで排気性能が徐々に低下していく。解決方法として NEG 表面に Pd 層の導入が提案された[15]。Pd は室温において O_2 、 H_2O と反応しないが、 H_2 、 CO ガスを吸着する。Pd 層で NEG 膜を覆うと、大気開放中に NEG 膜を保護するとともに、 H_2 、 CO ガスを排気する。

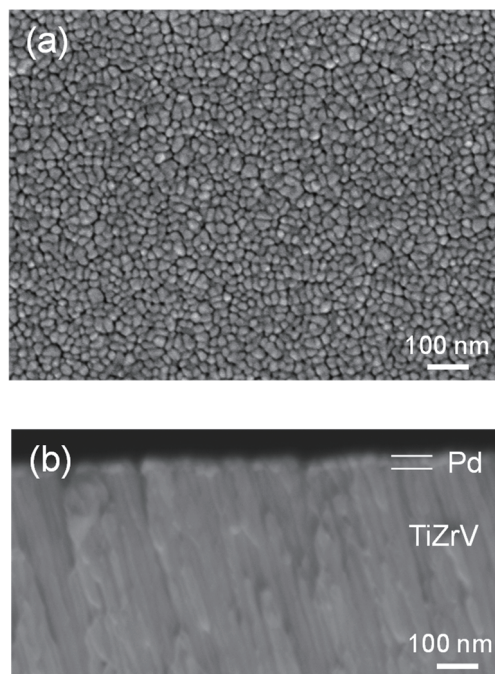


Fig. 17 Pd/ $TiZrV$ 膜の(a)表面 SEM 像と(b)断面 SEM 像。

Cu ダクトの内面に Pd/TiZrV (Pd 表面層を導入した TiZrV) 膜をマグネトロンスパッタで作製した。TiZrV を成膜した後、TiZrV 線材を Pd 線材に交換して Pd 膜を作製する。線材の交換中に TiZrV 表面は不可避に大気中に暴露されるため、TiZrV 膜の表面には酸化膜ができてしまう。Pd と TiZrV 膜の界面を考慮し、250℃で 8 時間のベーキング処理を行い、TiZrV の表面酸化物を減らした後、Pd 表面層を作製した。

25 nm の Pd 表面層を導入した TiZrV 膜の SEM 像を Fig.17 に示す。Pd/TiZrV 膜は、TiZrV 膜と同様にコラム構造になっており、コラムの直径は 20 ～50 nm 程度である。SEM の断面像で Pd 層が TiZrV 膜を覆っていることが確認できる。

Pd/TiZrV 膜の寿命測定結果を Fig. 18 に示す。大気圧の純空気に曝露を繰り返し、200℃で 4 時間の加熱処理を行い、H₂ の吸着確率の変化を調べた。TiZrV 膜の再活性化温度は 250℃ (@4 時間) であり、Pd 表面はより低温で再活性化できる。TiZrV 膜の H₂ の吸着確率はどんどん低下することに対して、Pd/TiZrV 膜は一定な値を保つ。Pd 表面層の NEG 膜に対する保護効果が有効であることが分かる。Pd 表面層のもう一つの大きいメリットは、H₂ の吸着確率が TiZrV 膜に比べ 3 倍ほど向上することである[16]。

Fig. 19 に Cu ダクト、TiZrV、Pd/TiZrV をコーティングした Cu ダクトの PSD 結果を示す。Cu ダ

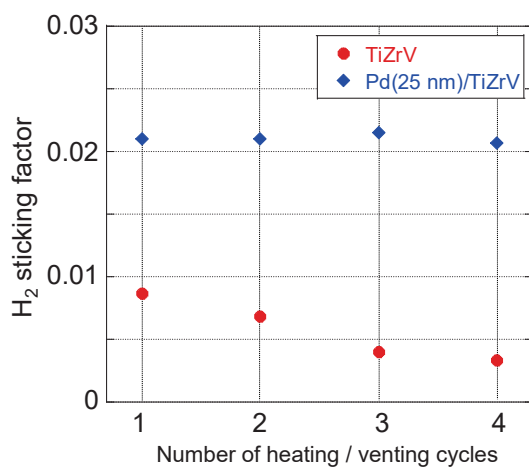


Fig. 18 TiZrV 膜と Pd/TiZrV 膜の乾燥空気開放後の排気性能の変化。

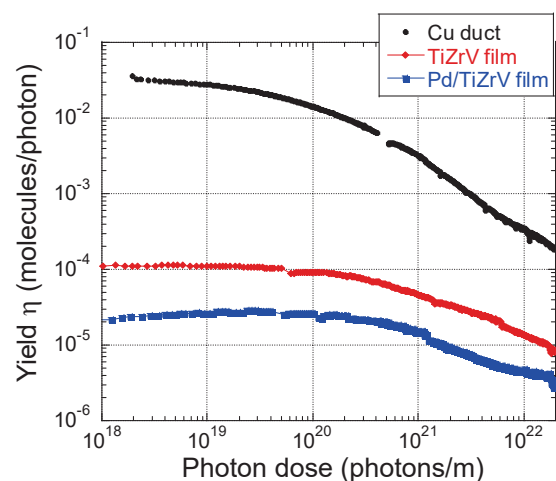


Fig. 19 Cu、TiZrV 膜、Pd/TiZrV 膜の光刺激脱離結果。

クトは 150℃で 24 時間ベーキングし、コーティングしたダクトは 250℃で 4 時間のベーキング処理を行った。TiZrV コーティングしたダクトは Cu ダクト (コーティング無し) に比べ、照射初期の PSD 係数は 2 桁以上、照射を続いても 1 桁以上も低い。

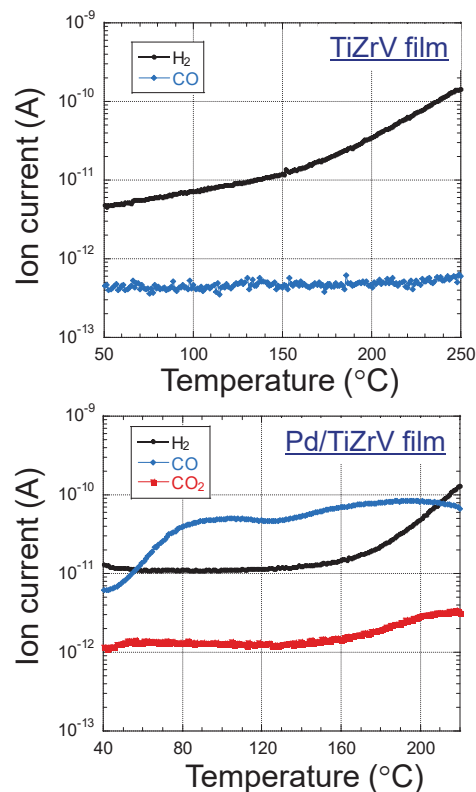


Fig. 20 CO で飽和した TiZrV 膜と Pd/TiZrV 膜の昇温脱離結果。

3章で示した TiZrV 膜 (Fig. 6 (b)) より低いガス脱離を示す理由は、ダクト上の TiZrV 膜は光刺激でガスを放出し、そのガスがダクトを通す際に再吸着されるため、実際に放出されるガス量が少なくなるためである。3章に示した板上の NEG コーティングでは再吸着効果が小さいため、その結果が Intrinsic PSD 係数に近い。

TiZrV に比べ、Pd/TiZrV をコーティングしたダクトはさらに低い PSD 係数を示す。全照射過程において、Pd/TiZrV 膜の PSD 係数は TiZrV 膜の約 1/5 である。Pd 表面層が放射光刺激によるガス脱離のさらなる減少に有効であることは、当研究グループによる世界初の発見である[17]。

Pd 表面層による PSD 低下のメカニズムは、昇温脱離実験を利用して説明できる。TiZrV 膜と Pd/TiZrV 膜の昇温脱離の結果を Fig. 20 に示す。二つの膜は H₂ を吸着させた後、CO で飽和させた。昇温過程において、TiZrV 膜は H₂ のみを放出し、吸着した CO がバルク中に拡散することを示す。それに対して、Pd/TiZrV 膜は H₂ だけではなく、表面吸着した CO を放出する。また 160℃ から CO₂ も放出する。Pd 表面層は吸着したガスを放出することと、室温で酸化しないことから、Pd 表面付近の C、O の濃度が低くなる。不純物の少ない Pd 膜は結果的に放射光の照射によるガス脱離も少なくなる。また、Pd 表面層の H₂ の吸着確率が高いので、再吸着効果も増加したと考えられる。

Pd 表面層の導入メリットをまとめると、

- (1) 再活性化温度を低下させる。
- (2) H₂ の排気速度を向上させる。
- (3) NEG コーティング膜の使用寿命を長くする。
- (4) PSD 係数を大幅に低下させる。

となる。

これらのメリットは光源加速器への応用において肝心である。その一方、Pd 膜は CO₂ を吸着しない解決すべき研究話題も残されている。

4.10 表面抵抗測定

TiZrV 膜はアモルファス構造であり、その抵抗率が大きい。TiZrV をダクトの内面に成膜すると、

抵抗性インピーダンス (RW : Resistive wall impedance) によるビーム不安定性や発熱が生じやすくなる。放射光の高輝度化が進むことに伴い、真空ダクトの内径が細くなり、RW の影響も深刻になりつつある。

TiZrV 膜の抵抗率は、成膜条件、結晶構造、金属組成などによって大きく変わる。今まで報告された TiZrV 膜の抵抗率は 125~2500 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と広い範囲の値である。RW の影響を定量的に評価するためには、より正確に NEG 膜の表面抵抗を評価する必要がある

TiZrV の表面抵抗の計測に空洞共振器法を用いる。直流抵抗率測定とは異なり、高周波共振で誘起される電流は空洞壁の最表面のみを流れ、その浸透深さは Skin depth によって決定される。空洞

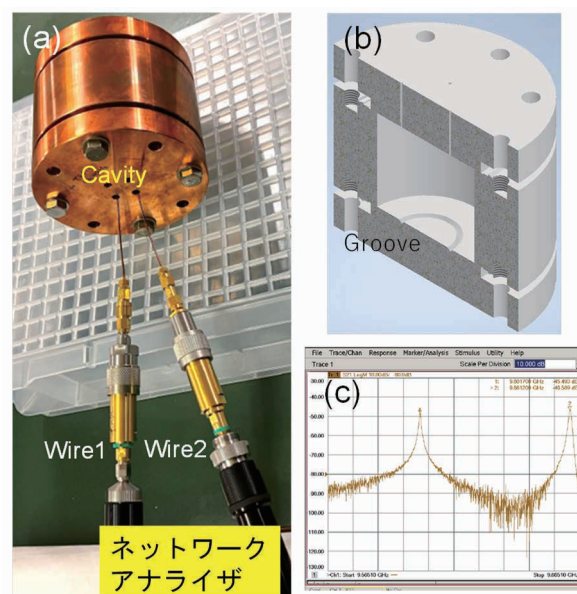


Fig. 21 (a)実験のセットアップ、(b)空洞の断面像、(c)Q 値の測定例。

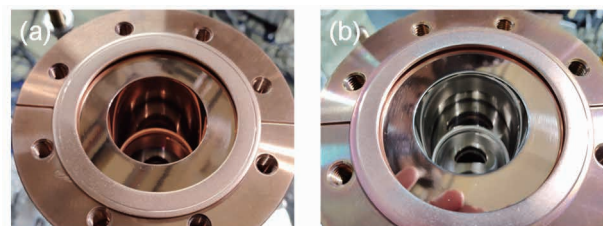


Fig. 22 (a)Pd コーティング前と(b)Pd コーティング後の空洞内面の写真。

の寸法形状は CST microwave Studio で共振モードをシミュレーションして決める。

空洞共振器の実験のセットアップを Fig. 21 に示す。空洞は内面が研磨された CuCr 合金で作られ、ダクトを2つのエンドキャップで囲み、閉じた円筒形の空洞を作る。組み立てられた空洞は2本の信号ケーブルを介してネットワークアナライザに接続する。Q 値測定には TE₀₁₁ モードを選択する。用意した空洞の内径は2種類で、内径 φ40 mm と φ60 mm で、高さはいずれも 50 mm である。近くにあるモードと分離するために、空洞の底部キャップに溝構造を導入した。これらの空洞の TE₀₁₁共振周波数は、それぞれ約 9.5995 GHz (φ40 mm) と約 6.7831 GHz (φ60 mm) である。

共振周波数と 3 dB 落ちのバンド幅より負荷 Q 値(Q_L) を求め、S パラメーターより入出力カプラーの結合定数(β_1 , β_2)を求める。これらの値から無負荷 Q 値(Q_0)は

$$Q_0 = (1 + \beta_1 + \beta_2)Q_L$$

により求められる。 Q_0 と高周波表面抵抗(R_s)との間には

$$Q_0 = \frac{\Gamma}{R_s}$$

の関係がある。ここで Γ は空洞の形状によって決まる係数である。CST シミュレーションを用いて、測定で得られた Q_0 より表面抵抗(R_s)を決める。

また、以下の式より伝導率(σ)が求められる。

$$R_s = \sqrt{\frac{\pi\mu_0 f}{\sigma}}$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 f は共振周波数である。

今回導入した空洞において、表面抵抗を測定する薄膜はダクトの内面に作製する。今までの表面抵抗の測定では、空洞形状の関係で平面状の板に作製した。平面状試料の成膜装置は普段 NEG コーティングに用いる装置と異なる。異なる装置では成膜条件（電圧、放電用ガスの圧力など）が違うことから、膜の抵抗率も異なる恐れがある。

先に低い PSD 材料として今後の応用が期待される Pd 膜を作製し、その表面抵抗を評価した。膜はマグネトロンスパッタで作製した。Fig.22 に示すように成膜後の空洞の内面は鏡面であり、表面凹凸の抵抗への影響は小さいと考えられる。

CuCr（コーティング無し）、Pd 膜の Q_0 値、共振周波数、伝導率、抵抗率を表 2 にまとめて示す。CuCr のφ40 mm とφ60 mm での表面抵抗は近い値を示し、今回導入した空洞で表面抵抗が正確に計測できることを確認した。Pd 膜の抵抗率も近い値を示す。φ60 の空洞で小さめの抵抗率が得られることは、作製した Pd 膜厚が薄いことから、下地の CrCu の影響が少し現れたと考えられる。伝導率から見ると、Pd 膜の伝導率は理論値の 85%を超える[18]。これは、スパッタで作製した Pd 膜の不純度が少ないことと、膜の構造が緻密であることを示す。メッキなどのほかの製膜方法に比べ、高純度の膜ができることはスパッタの大きいメ

表 2 CuCr、Pd 膜の膜厚、 Q_0 、共振周波数、伝導率、表面抵抗

Sample	Thickness [μm]	Q_0	f [GHz]	σ [S/m]	R [μΩ·cm]
CuCr φ40		25737	9.5995	4.84E+7	2.07
CuCr φ60		31942	6.7832	4.76E+7	2.10
Pd on φ40	8	11175	9.5995	7.91E+6	12.6
Pd on φ60	6	15487	6.7832	8.47E+6	11.8
Cu理論値				5.96E+7	1.68
Pd理論値				9.26E+6	10.8

リットである。今後、この手法で TiZrV などの薄膜の抵抗率を評価する予定である。

4.11 NEG コーティングのその他

・NEG 材料開発、結晶構造の制御

TiZrV 膜が再活性化できる 180℃よりも低い温度で再活性化できる NEG 膜は、Al 合金などのベーキング温度を上げられない材質で作られるダクトへの導入が期待される。TiZrV に Hf を加えた 4 元合金のコーティング膜は 160℃で再活性化できることが確認されている[19]。TiZrV に新しい金属 Hf を加えることで、コーティング膜の結晶子のサイズがさらに小さくなり、界面の密度が増えることで、活性化温度をさらに低下させたと考えられる。

また、Zr コーティング膜も TiZrV 膜と同程度の温度で再活性化ができ、排気性能を持つとともに、電子刺激脱離を低下させることが確かめられた[20]。TiZrV 膜では、異なる結晶構造の金属を混ぜることで、コーティング膜の結晶子サイズを数 nm まで小さくすることがキーポイントである。ところで、Zr 膜では成膜条件を制御し、結晶子サイズを制御することにより、コラムのサイズを微細に制御したり、また表面凹凸を大きくすることで、低温活性化に至ったと推測される。この膜は必ずしも TiZrV のような高い排気性能を必要することなく、熱脱離や刺激脱離を抑えることを目指す場合に有利な手段になると期待される。

コーティングの成膜条件を制御すると、例えば DC パルス電源の導入などで、NEG 膜を緻密な構造に変えることができる。緻密な NEG 膜は、排気性能が劣るが、下地からのガス拡散を有効にブロックすることで、比較的薄い NEG 膜でも低い電子刺激脱離係数が得られることが確かめられた[21]。さらにダクト上に緻密な構造、コラム構造を順に成膜すると、高い排気性能を保ちつつ、低い刺激脱離が実現できる。

また、緻密な構造の抵抗率もコラム構造より 1 桁程度小さい。TiZrV 膜だけではなく、Zr 膜や TiZrVHf 膜も結晶構造の制御が可能であり、必要

に応じて、金属材料、膜構造を制御すると、より多様な真空性能を持つ NEG 膜が出来上がると考えられる。

・低インピーダンス化

ダクトの内面に抵抗率の大きい NEG 膜を作製すると、RW インピーダンスの影響を受けやすい。ビームダクトの小口径化が進むことで、その影響がより顕著になる。RW の影響を小さくするために、NEG 膜を 200 nm 以下に薄くすることが提案された。薄い NEG 膜は、2~3 回の大気開放で膜全体が酸素リッチになり、排気性能をなくす恐れがある。薄い NEG 膜を長いスパンで利用するためには、加速器の修理などで、NEG 膜を大気に暴露しないように工夫する必要がある。

・小型スパッタ成膜装置の開発

CERN で開発した NEG コーティングは細長いビームダクトの内面に最適化された成膜方法で、リング全周の多様な形状の真空チェンバーに成膜するには限界がある。

NEG コーティングされていない内面は、熱脱離が多いことと、放射光の照射によるガス脱離が NEG 膜より 1 桁以上大きい。NEG コーティングされていない場所が増えると、せっかく活性化された NEG 表面がより速い時間で飽和して、排気性能を失ってしまう。

そこで、永久磁石を NEG のターゲット中にインストールした小型コーティング装置が開発された[22]。これらの小型コーティング装置はフランジでチェンバーに接続できる。そのため、複数ポートを持つ複雑な構造の真空チェンバーの内面へのコーティングが可能になる。

・アブソーバーへのコーティング

放射光源加速器では、発生するハイパワーの放射光を水冷アブソーバーで受け止めて、下流にあるベローズなどの真空部品を保護する。

アブソーバーは無酸素銅やアルミナ分散強化銅で製作されており、放射光照射で大量のガスを放出する。そのため、アブソーバーの近くに大き

い排気速度を持つ真空ポンプを配置した上で、通常は長時間の光焼出しが必要となっている。また、NEG コーティングを導入した場合、アブソーバーからの大量のガス放出は、NEG 膜を飽和させる原因にもなる。

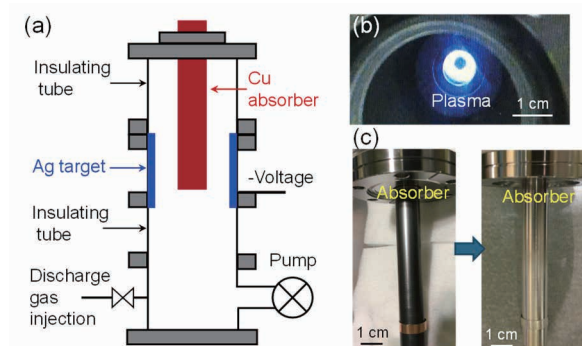


Fig. 23 (a) アブソーバー用コーティング装置の全体像、**(b)** アブソーバーの周囲に立ち上がったプラズマの写真、**(c)** Ag コーティング前後のアブソーバーの写真。

アブソーバーからのガス放出を低減するために、TiZrV をアブソーバーの表面に成膜することが報告されている[23]。PF の真空グループでは、Ag 膜の PSD 係数が Cu のそれより十分に低い (Fig.7) ことから、アブソーバーの表面への Ag コーティング装置を開発した[24]。

Fig. 23 (a)にアブソーバー用のコーティング装置の全体像を示す。アブソーバーは棒状の構造であり、その表面に成膜するために円環状の Ag ターゲットをアブソーバーの外側に設置する。Ag ターゲットの両サイドには絶縁ダクトを設置し、Ag ターゲットに負のバイアスを印加する。その後、放電用ガスを導入して放電を起こさせることで、イオン化放電ガスでスパッタした Ag を、アブソーバーの表面に積み上げる。Fig. 23 (b)にアブソーバーの周囲に立ち上がるプラズマの写真を示す。また、Fig. 23 (c)に製膜したアブソーバーの写真を示す。Ag は均一に成膜されており、膜の剥離は観測されない。Ag 膜の効果を実証するため、PF のアブソーバーの表面にコーティングし、PF に導入する予定である。

・小口径ビームダクトへの成膜

アンジュレータでは短い周期の磁石列の要請から、ビームダクトのさらなる小口径が要求される。ブラジルの Sirius で開発した Delta-type undulators のビームダクトの内径は 6.5 mm と小さい[25]。小口径ダクトにコーティングするためには、ターゲットである NEG 線材を細くすることと、プラズマを安定に立ち上げるために、ソレノイドの磁場を高くする必要がある。ダクト内径が 6 mm まで小さくなると、500 Gauss 以上の磁場が必要とされる。よりの高い磁場を生成するためには、水冷のソレノイドが必要になる。また、コーティング膜の結晶構造はコラム構造より緻密な構造になりやすいと報告されている[26]。

5. 圧力分布の計算

5.1 はじめに

放射光源加速器の真空設計には1次元の有限要素法が用いられた。これは系を有限な要素に分け、各要素ごとに実効排気速度、ガス放出量を求め、圧力の分布を算出する方法である。最近では、モンテカルロ法を用いた計算コードの開発が進んでおり、より精密な真空システムの設計が可能になっている。その中、CERN で開発が続けられている MolFlow+ と SynRad+ という 2 つの 3 次元モンテカルロプログラムを組み合わせれば、運転開始から最終目標に至るまでの光源加速器のビームダクト内の圧力分布を非常に精密に計算することができる[27]。

5.2 MolFlow+ と SynRad+

MolFlow+は超高真空において、複雑な真空容器内の圧力が計算できるシミュレーションコードである。この名前の由来は分子流 (Molecular flow) である。分子流領域とは、気体分子の平均自由行程が容器のサイズよりはるかに大きく、他の分子との衝突が無視でき、分子と容器面との衝突のみが生じる場合である。この場合、分子は独立で飛行するため、この動きはモンテカルロシミュレーションでよく再現できる。MolFlow+では、真空容器を描くこともできるし、STL ファイル形式をサポートする CAD プログラムからインポートすることもできる。このプログラムでは、3 つ以上の点でファセットを定義し、真空容器はファセットの組み合わせで表現される。各ファセットはそれぞれガス放出率、吸着確率などのパラメータを持つ。

SynRad+では、シンクロトロン放射で生成する光子をトレースし、真空容器に照射される放射光のフラックスとパワー分布を計算するコードである。ユーザーは電磁石の磁場強度、磁場分布の領域を定義することと、電子ビームのエネルギー、電流値を与えることで、電子ビームの軌道を

決める。最近はアンジュレータのような周期的な磁場分布も定義できるようになっている。MolFlow+と同様に真空容器内面をファセットで表現し、各ファセットはそれぞれ材質 (SUS、Cu、Al など) と表面ラフネスなどのパラメータを持つ。決まった軌道上の電子ビームより生成される放射光はファセットに照射され、放射光の吸収と反射が計算される。これらの計算により、各ファセットでの放射光のフラックスと放射光の吸収パワーが得られる。

第3章で示した真空材料の PSD の結果をインポートすると、放射光が照射されるファセットにおける放出されるガスの量が分かる。SynRad+のファイル形式は MolFlow+と互換性があり、MolFlow+でガス放出情報を入力することで、真空容器での圧力分布が計算できる。PSD 係数は放射光の照射により低下していき、途中段階の PSD 係数を入力すると、コミッショニング途中での圧力分布も計算できる。つまり、運転開始から最終目標に至るまでの圧力分布を精密に計算できる。

5.3 計算例

Fig. 24 に SynRad+で描いた光源加速器の1セルの全体像を示す。内径 24 mm の偏向電磁石のダクト、4 極電磁石のダクトと、8×24 mm の挿入光源 (ID) ダクトで構成されている。電子ビームは偏向電磁石の中を通過する際に放射光を放出する。Fig. 24 の下に偏向電磁石の下流にある 4 極電磁石ダクトでの放射光のパワー分布を示す。放射光は電子軌道と同じ高さにあるファセットに主に照射されており、また散乱によって周りのファセットにも広がる。右にファセットのパラメータの設定画面を示す。ダクトの材質、表面凹凸などを設定することができる。

SynRad+で計算した放射光パワー分布の結果と PSD 係数を MolFlow+にインポートし、計算した圧力分布の計算結果を Fig.25 に示す。ID ダクトは細長く、排気コンダクタンスが低いことから ID ダクト中の圧力が高い。Ah は加速器運転時間を表すもので、PSD 結果の放射光の積分値に相当す

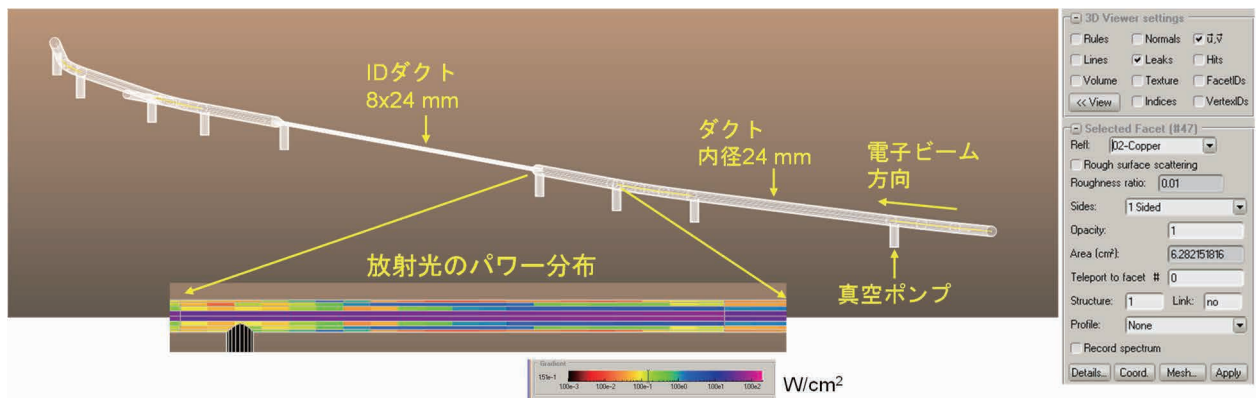


Fig.24 SynRad+で描いた光源加速器の1セルの全体像。下はダクト内面での放射光のパワー分布図、右はファセットのパラメーターの設定画面である。

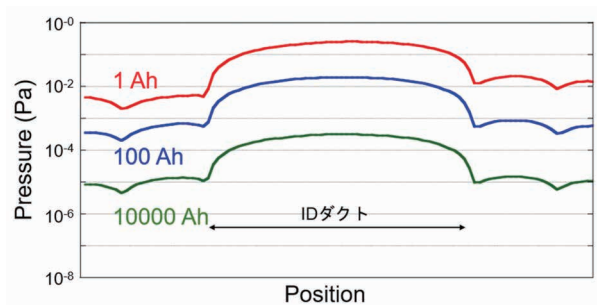


Fig. 25 MolFlow+で計算した ID ダクト周辺の圧力分布。

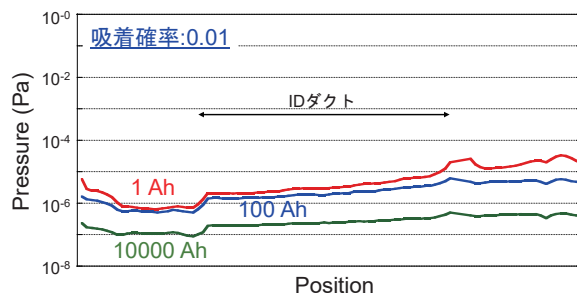


Fig. 26 NEG コーティングを導入した際の ID ダクト周辺の圧力分布。

る。比較のため、全ダクトの内面に NEG コーティングしたときの圧力分布を Fig. 26 に示す。NEG コーティングの吸着確率を 0.01 に設定した。NEG コーティングの PSD 係数が小さいことと、排気性能を持っていることから、運転初期から低い圧力を示し、10000 Ah では 10^{-7} Pa に入る。NEG コーティングを導入することで、排気コンダクタンスが低い ID ダクトでも超高真空が実現できることを示している。

参考文献

- [1] 小林、OHO1987、講義テキスト。
- [2] 堀、OHO1991、講義テキスト。
- [3] 谷本、OHO2013、講義テキスト。
- [4] S. Inayoshi, J. Vac. Soc. Jpn. 57 (2014) 299-302.
- [5] F. Watanabe, J. Vac. Sci. Technol. A22 181-191.
- [6] 荒川一郎、平山孝人、J. Vac. Soc. Jpn. 49 (2006) 593-599.
- [7] 小林正典、真空 27 (1984) 255-266.
- [8] X.G. Jin, Y. Tanimoto, T. Uchiyama, T. Honda, Vacuum 207 (2023) 111671.
- [9] 金 秀光、谷本育律、内山隆司、本田 融、第 21 回日本加速器学会年会、WEP082 発表資料。
- [10] 金 秀光、第 22 回日本加速器学会年会、WEP016 発表資料。
- [11] C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Escudeiro Santana, T. Hedley, A. Mongelluzzo, V. Ruzinov, I. Wevers, Vacuum 60 (2001) 57-65.
- [12] P. Costa Pinto, B. Bartova, B. Holliger, S.D. Marques, V. Nistor, A. Sapountzis, M. Taborelli, I. Wevers, J. Ahlback, E. Al Dmour, M. Grabski, C. Pasquino, Proceeding of IPAC2015, 3145-3147.
- [13] A. Bonucci, A. Conte, P. Manini, and S. Raimondi, Proceedings of European Particle Accelerator Conference 2006, 1432-1435.
- [14] X.G. Jin, Y. Tanimoto, T. Uchiyama, T. Honda, Vacuum and Surface 64 (2021) 301-305.
- [15] C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, Y. L'Aminot, V. Ruzinov, Vacuum 73 (2004) 139-144.
- [16] X.G. Jin, T. Uchiyama, Y. Tanimoto, T. Honda, J. Vac. Sci. Technol. B39 (2021) 064202.
- [17] X.G. Jin, Y. Tanimoto, T. Uchiyama, M. Okano, Vacuum 192 (2021) 110445.
- [18] M.L. Yao, X.G. Jin, T. Abe, T. Okada, S. Terui, Proceeding of IPAC2025, 3105-3107.
- [19] O.B. Malyshev, R. Valizadeh, A.N. Hannah, Vacuum 100 (2014) 26-28.
- [20] R. Sirvinskaite, O.B. Malyshev, R. Valizadeh, A. Hannah, M.D. Cropper, Vacuum 179 (2020) 109510.
- [21] O.B. Malyshev, R. Valizadeh, J.S. Colligon, A. Hannah, K.J. Middleman, S. Patel, V.M. Vishnyakov, J. Vac. Sci. Technol. A27 (2009) 521-530.
- [22] 谷本育律、金 秀光、山本将博、本田 融、野上隆史、内山隆司、PF NEWS 39 (2021) 21-27.
- [23] T. Porcelli, NEG2024 発表資料。
- [24] X.G. Jin, KEK Annual report, (2023) 74-75.
- [25] L.N. P. Lilela, L. Liu, X.T. resende, F.H. desa, Proceeding of IPAC2017, 3045-3047.
- [26] R. Valizadeh, NEG2024 発表資料。
- [27] SynRad+ and MolFlow+ are Monte Carlo codes developed at CERN by R. Kersevan and M. Ady. (website: cern.ch/molflow).

