

高圧超純水洗浄の無酸素銅表面に対する影響について

富沢 宏光¹、谷内 努、森脇 太郎、池本 夕佳、鈴木 伸介、花木 博文
高輝度光科学研究センター 放射光研究所
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1 (SPring-8)

概要

高圧超純水洗浄は二オブ製超伝導空洞の洗浄方法として確立している。SPring-8では低エミッタンス電子ビーム生成のためにフォトカソードRF電子銃装置の開発^[1]をしているが、この電子銃空洞を洗浄する方法が問題となっている。洗浄方法の一つである高圧超純水洗浄が無酸素銅製の加速空洞の洗浄方法として適切であるかを試験した。試験用に無酸素銅片を用意し、水圧を2~7MPaまで変化させて10秒間同じ位置を洗浄した。これらの洗浄後のサンプル銅片を光学顕微鏡による表面形態観察、およびフーリエ変換赤外分光装置（FTIR）による表面吸着分子分析の両面から、高圧超純水洗浄による表面状態の変化を評価した。表面形態観察の結果から、水圧が5MPa以上では銅表面に10~100μm程度の抉られたような痕が無数に残っていることがわかった。またジクロロメタン脱脂後にも微量に残留する加工油成分（CH振動吸収としてあらわれる）が、高圧超純水洗浄後にも検出され、この残留量に対しては洗浄効果のないことがわかった。さらにOH振動吸収がみられ、高圧水の表面近傍への潜り込みが起きている可能性のあることがわかった。

1. はじめに

本研究の目的はカソード表面の電界が100MV/mを超えるようなRF電子銃の空洞内部の洗浄方法の検討である。このような高電界では表面に付着した埃粒子がエミッタとなって放電が誘発されることが知られている。そのため超伝導空洞ではこの埃粒子を除去するために高圧超純水洗浄という方法を用いて洗浄して成果を上げてきた^[1]。この高圧超純水洗浄とは、穴を数個持つノズルから数MPaの水圧で超純水を噴射させることで、加速構造体空洞の内面を洗浄する方法である。この洗浄方法の利点は超純水の溶解性による化学的な洗浄効果と、高水圧のせん断力の剥離による物理的な洗浄効果を利用できることである。SPring-8では1996年以来、一貫してフォトカソードRF電子銃の開発を行ってきている^[2]。この開発途上で、我々の試作したRF電子銃空洞がその内面の表面処理、洗浄方法等により大きく暗電流値、RFパワーの入り易さ等で異なり、実用上の問題点となっている。今回、このうち、高圧超純水洗浄を用いてRF空洞を洗浄しその効果をいろいろ

な視点から検討した。この方法は化学的に比較的活性な超純水を高水圧で銅表面に当てるため、埃粒子除去に留まらずに表面への悪影響があることが予想されたため、銅サンプル片による洗浄試験も合わせて行なった。

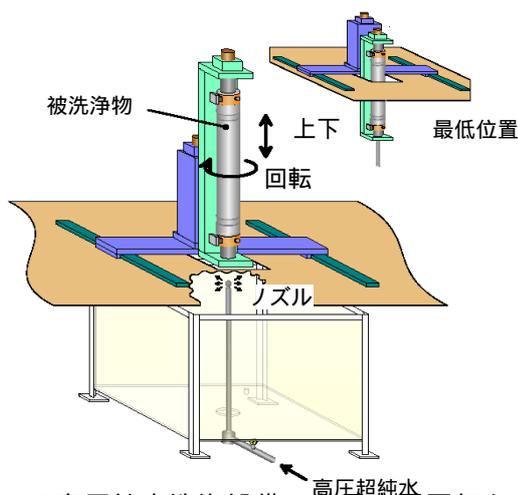
本洗浄方法の研究においては、何よりも実験の再現性の確保と、多様な測定方法を併用して解釈を誤らないようにすることが重要である。そのために、表面の研究にはフーリエ変換赤外分光分析を、放電時の脱ガスの分析には我々が開発している放電分光法をそれぞれ用いた。また、表面形態観察には光学顕微鏡を用いた。この表面分析をさらに正確にするためにはオージェ電子分光法、XPS等の援用が必要のため、現在その準備をしているところである。

本論文では高圧超純水洗浄による無酸素銅表面への影響を考察したものである。この洗浄法が表面に及ぼす影響が、加速器としての機能に影響があるかどうかは現段階では言及できない。

2. 実験装置および方法

2.1 高圧超純水洗浄装置

図1に加速管洗浄時の高圧超純水洗浄装置の概略図を示す。本装置は野村鍍金(株)鹿沼工場に設置され



ている高圧純水洗浄設備（装置内雰囲気クリーン度：クラス1000）である。

図1：高圧超純水洗浄装置

今回の試験実験では超純水（電気伝導度：17.3M/cm）を噴射するステンレス（SUS316L）製のノズルの径は0.5mmにした。ノズルの穴数が計4個で、45度上下方向に開けた穴が各2個ずつ、穴の位置が90度回転した配置のものを用意した。実際の洗浄物は上下および回転動作が可能な支持台に取り付けるため、単位面積当たりの洗浄時間をこの2軸の速度で調節可能である。

2.2 洗浄試験方法

被洗浄物としてRF電子銃空洞とその試験用サンプルとして無酸素銅片（3×4cm）を用意した。洗浄条件等が異なるため2つに分けて以下に記述する。

2.2.1 RF電子銃空洞の洗浄試験

図1に示した回転上下動作する被洗浄物としてRF電子銃空洞に装着して行なった。このとき、回転速度6rpm、上昇速度0.5mm/sで平均水圧5MPaの超純水で1回だけ洗浄した。そのときの洗浄の様子を図2に示す。洗浄後すぐに、乾燥窒素（99.99995%）を2日間流し、その間ガス露点計の値が36になっていることを確認した。その状態でガスの流入が起らないようにパージして輸送した。最終的な空洞内のガスの露点は19であった。室温での露点36，19は相対湿度に換算すると、それぞれ約1%，5%である。



図2：RF電子銃空洞の洗浄試験

2.2.2 無酸素銅サンプル片の洗浄試験

試験用サンプルとして無酸素銅片（大きさ：3×4cmで鏡面仕上げ；無酸素銅C1011）を用意した。試験用サンプル片については水圧を2～7MPaまで変化させて10秒間同じ位置を洗浄した。この洗浄試験に先立って、洗浄水の水圧の安定度を上げるため、ポ

ンプの後にバルブを入れて流量の微調が可能のようにし、水圧の安定度を0.5MPa以内に抑えるようにした。図3に示すのは、銅サンプル片を洗浄装置に装着し、水圧試験紙に富士フィルムのプレスケールLW（2.5～10MPa）を用いて、銅サンプル片表面の水圧測定の準備しているところである。実際に、この



ように測定したい水圧を確認した後に、銅版の鏡面側に高圧超純水を当てて洗浄した。その前後に各サンプル面の表面状態を光学顕微鏡とFTIR装置で測定した。洗浄サンプル片は、洗浄後すぐに真空デシケータ（0.09MPaまで真空引きした）で測定までの数日間保管した。

図3：銅サンプル片の洗浄試験

2.3 フーリエ変換赤外吸光分析装置

フーリエ変換赤外分光装置とは赤外線を使った分子結合の吸光分析の一種で、この方法によりどのような分子結合が存在するかを確認できる装置である。SPring-8には放射光ビームライン（BL431R）にこのFTIR装置（BRUKER社製FTIR IFS120HR）があり、グローバーの内部光源も持っている。そこで、この装置による表面吸着分子分析を行い、高圧超純水洗浄による銅サンプル片の表面状態の変化を評価した。

3. 実験結果

3.1 顕微鏡による表面形態観察結果

水圧を2～7MPaまで変化させて10秒間同じ位置を洗浄した銅サンプル片の光学顕微鏡（ソニック社製デジタルマイクロスコプ：BS-D8000）による表面形態観察結果の例を図4に示す。図は水圧7MPaの場合である。表面形態観察の結果から、水圧が5MPa以上では銅表面に10～100μm程度の抉られたような痕が無数に残っていることがわかった。また、表面上に金属片のようなものが突きささっているようなものも観察された。

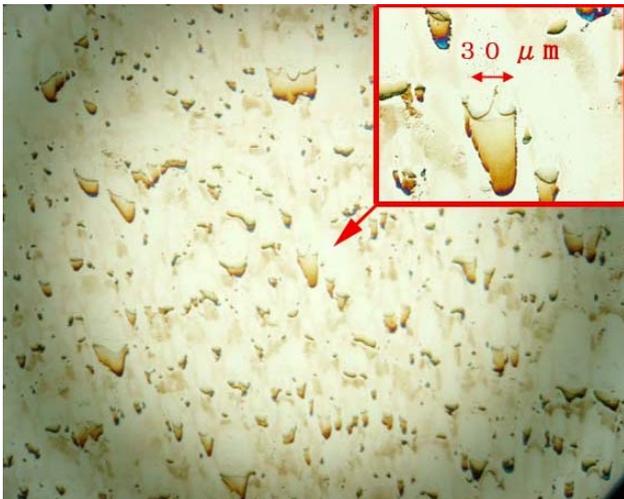


図4：水圧7MPaで洗浄した場合の銅表面上の傷

3.2 表面の化学的変化の評価結果

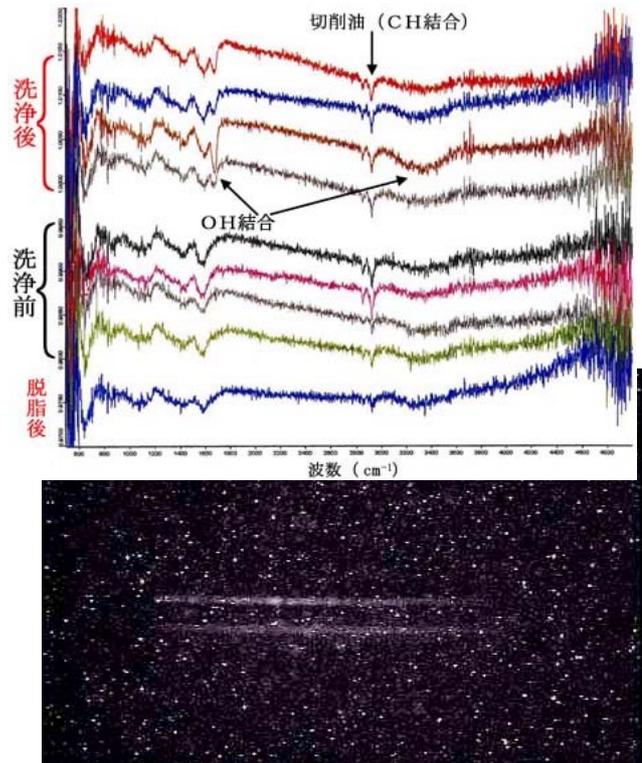
図5に水圧を変化させた場合の高圧超純水洗浄による銅サンプルの表面状態の変化をFTIRで評価した結果を示す。図の曲線は個々のサンプルの測定結果を金ミラーのスペクトルをリファレンスとして割ったものである。図中上から4つの曲線が洗浄後、上から順に洗浄時の水圧が 4.0 ± 1.0 , 3.7 ± 0.5 , 3.0 ± 0.5 , 2.0 ± 0.5 MPaである。また、これに続く4曲線は上から、それぞれの洗浄水圧で洗浄前のサンプルの測定結果に対応する。結果として、ジクロロメタン脱脂後（図中一番下の曲線）にも微量に残留する加工油成分(CH振動吸収としてあらわれる)が、高圧超純水洗浄後にも同程度に検出された。さらに洗浄後の測定サンプルのみ、曲線上の2ヶ所にOH振動吸収が見られた。この吸収の程度は曲線により異なり、水圧が3MPaのときにその吸収が最大になっている。ただし、これは洗浄水圧の違いだけではなく、測定部位の違いによる可能性も否定出来ない。

図5：高圧超純水洗浄による銅表面状態の変化

3.3 洗浄後のRF電子銃の性能試験

超純水洗浄したRF電子銃は40時間（1日平均8時間）のRFエージングした後、RFパワーが25MWまで入った。この状態でフォトカソード電子銃としての試験をした。このときのカソード表面上の最大電界は107MV/mである。このときのRFパルス幅は0.5μsで、電子ビームの暗電流値は1パルス当たり0.17nCだった。この暗電流値は同じRF電子銃空洞と比べると一桁大きい。また、量子効率は約 5×10^{-7} で、通常よりも2桁程度悪い値であった^[3]。そのためRF電子銃としての実験はできなかった。

SPring-8とKEKが共同で開発中の放電分光装置システム^[4]を電子銃のレーザー入射用ポートに設置してRFエージング中の放電の様子を観測した。放電発



光を分光しながら、イメージング分光画像としてビデオまたはハードディスクに録画できるシステムとなっている。図6に示した分光画像では縦軸が波長、横軸が空間位置を表わしている。校正の都合上He-Neレーザー（波長：633nm；図中上の直線）を波長校正の基準として、分光器の反対側から入射して実験した。この発光スペクトル解析の結果、中性の酸素（波長：700nm；図中下の直線）のみが強く発光しているのがわかった。このときにQ-massで測定した脱ガスの分圧では、水素と水が支配的であった。

図6：放電発光のイメージング分光画像

4. まとめと今後の課題

高圧超純水洗浄後のサンプル銅片を光学顕微鏡による表面形態観察、およびFTIR装置による表面吸着分子分析の両面から、高圧超純水洗浄による表面状態の変化を評価した。表面形態観察の結果から、水圧が5MPa以上では銅表面に10~100μm程度の挟られたような痕が無数に残っていることがわかった。また、水圧2~5MPaでの超純水洗浄後では、脱脂後の油残留量に対しては洗浄効果のないことがわかった。さらにOH振動吸収がみられ、高圧水の表面近傍への潜り込みが起きている可能性のあることがわかった。結論として、この洗浄方法では、脱脂洗浄された鏡面仕上げの銅の表面は、かえって汚染し、水圧が5MPa以上では傷付くことが判明した。

また、実際のRF電子銃空洞の高圧超純水洗浄の結果からは、暗電流値の増加とカソードの量子効率の低下が観測され、表面が劣化していることを示している。さらに、RFエージング時の放電分光測定から、放電時の発光はほとんど酸素であったことから、表面近傍に水が刷り込まれたか、空洞表面に酸化物が存在していることを示している。

今後、加速空洞の内面についての埃粒子を表面にダメージを与えずに取り除く方法の検討が必要である。もし、銅表面が酸化物等により誘電体膜で覆われていなければ、埃粒子は基本的に分子間力だけで付着しているはずである。そのような状態が実現できれば、特に高水圧での洗浄は必要ないであろう。

参考文献

- [1] K. Saito et al., Proc. of 6th. Workshop on RF Superconductivity, Newport News, pp.1151, Virginia, Oct. 1993.
- [2] T. Taniuchi et al., Proc. of 18th. Int. Free Electron Laser Conf., Vol.2 pp.137, Rome, 1996.
- [3] H. Tomizawa et al., Proceedings of the 2002 European Particle Accelerator Conference, pp.1819, Paris, July 2002.
- [4] H. Tomizawa et al., Applied Surface Science, 2003 (to be published).