

GLC X-BAND TECHNICAL NOTE

Surface Treatment of Disks made by ultra-precision diamond turning

N. Higashi, Y. Higashi, T. Higo*, N. Kudoh*, Kotaro Bessho, Y. Funahashi and M. Nagai

Mechanical Engineering Center,

*Accelerator Laboratory,

KEK, High Energy Accelerator Research Organization

1-1, Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

Abstract

The etching treatment is applied to disk surface of X-band accelerator structures before bonding processes such as diffusion bonding and brazing. The KEK etching process was developed by modifying the process given by SLAC, where KEK-made disks are assembled and bonded as one of the collaborating activities between SLAC and KEK. The surface evaluation of the treated disks was performed by SEM (scanning electron microscope) with its magnification of about X500, in addition to the inspection by eye. The information and the final treatment process specification are described here.

東 憲男、東 保男、肥後 寿泰、工藤 昇、別所 光太郎、舟橋 義聖、永井 稔

1. はじめに

リニアコライダー用 X バンド加速管の製作に拡散接合およびロウ付けによる接合が用いられ、この前処理工程として化学エッチング洗浄が行われている。現在、KEK との共同開発研究として KEK の製作したセルの接合組立を行っているアメリカの SLAC から提供された資料⁽¹⁾ を元に KEK に合せた仕様に修正してエッチング工程を確立した。洗浄の評価は、セル表面の目視観察とエッチング後の表面の走査電子顕微鏡 (SEM: 倍率 500 倍) 観察で行った。工程確立までの試験により得られた知見と最終工程仕様 (図 5) を報告する。

2. エッチング表面

今回目標とする SLAC 仕様⁽¹⁾ で行ったエッチング表面 (15 秒) と初期 KEK 仕様⁽²⁾ のエッチングを行ったエッチング表面 (15 秒) の観察した SEM 像を図 1・2 に示す。

良いと思われる SLAC 仕様のエッチング表面は、工具の痕跡がほとんど除去され表面が滑らかで明瞭に銅の結晶粒界が観察された。目視による観察では、加工面が鏡面に近く均一な表面に見える。一方、KEK 仕様のエッチング表面は、多数の不純物らしき物が観察された。また、目視による観察でも白っぽい斑模様が見られる。

図 3・4 のグラフはエッチング後の表面粗さ測定した結果を示す。SLAC 仕様の表面粗さは、最大高さ $0.1\mu\text{m}$ であったが、KEK 仕様の表面粗さは、最大高さ $0.4\mu\text{m}$ で、明らかな差が観察された。

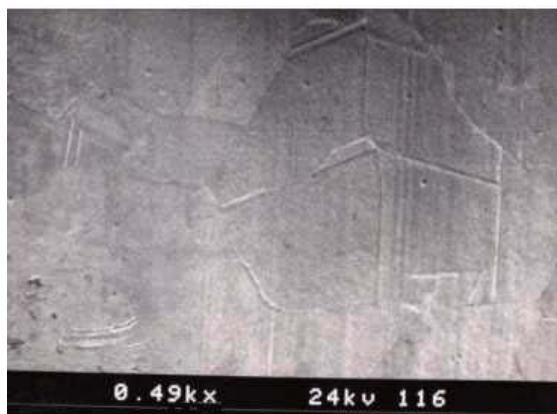


図 1 SLAC エッチング面の SEM 像



図 2 KEK エッチングによる SEM 像

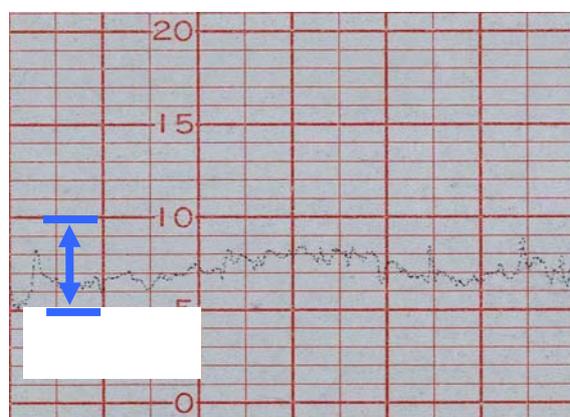


図 3 SLAC エッチング面の表面粗度

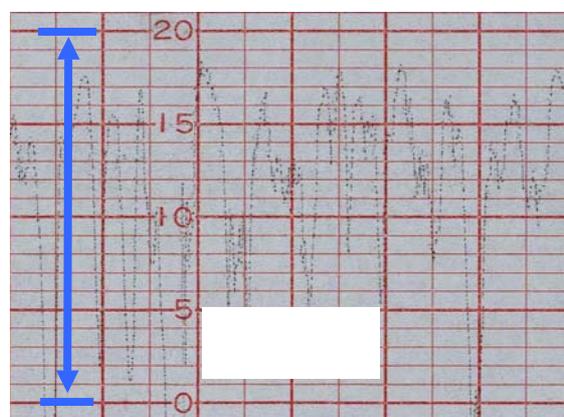


図 4 KEK エッチングによる表面粗度

2-1. セル洗浄工程

SLAC仕様⁽¹⁾に近づけたKEK仕様のセル洗浄工程を図5に示す。付録にフロー写真を示す。

化学エッチングを含むセル洗浄工程												
SLAC仕様 C01a (ver.2003 SLAC視察報告)	KEK仕様 2003/6/6											
1 Vapor Degrees in 1,1,1trichloroethane for 5 minutes (下線部分は、perchloroethyleneに変更)	1 1-1 アセトン+トルエン溶液 1:1 50°C 2分 超音波洗浄 1-2 窒素ガスブロー G3グレード 窒素純度99.9995%以上											
2 Soak Clean using Enbond Q527 at 180 degree F, (84degree C) for 5 minutes	2 水酸化ナトリウム + 超純水 pH=9 65°C 2% 2分											
3 Distilled water rinse for 2 minutes	3 イオン交換水(一次洗浄)流水 1分 ※ 電気伝導度のスペック 1μS/cm											
4 (流水の2層配置で、それぞれ1分)	4 イオン交換水(二次洗浄)流水 30秒 超音波洗浄											
5 Immerse in 50% Hydrochloric acid at room temperature for 1 minute (5秒)	5 塩酸 10% + 超純水 6.4% 1分											
6 Distilled water rinse for 1 minute (30秒)	6 イオン交換水(一次洗浄)流水 1分 ※ 電気伝導度のスペック 1μS/cm											
	7 イオン交換水(二次洗浄)流水 30秒 超音波洗浄											
7 Immerse in the following solution for a maximum of 5 seconds (for diamond turned couplers), Phosphoric Acid, 75% 21 gallons Nitric Acid, 42 degree Baume 7 gallons Acetic Acid, Glacial 2 gallons Hydrochloric Acid, Reagent Grade 19.2 fluid	8 エッチング溶液 15秒 <table border="0" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%;"></td> <td style="width:25%;"> <table border="0"> <tr><td>リン酸</td><td>混合比 70 %</td></tr> <tr><td>硝酸</td><td>混合比 23 %</td></tr> <tr><td>酢酸</td><td>混合比 6 %</td></tr> <tr><td>塩酸</td><td>混合比 0.5 %</td></tr> </table> </td> <td style="width:25%;"></td> </tr> </table>		<table border="0"> <tr><td>リン酸</td><td>混合比 70 %</td></tr> <tr><td>硝酸</td><td>混合比 23 %</td></tr> <tr><td>酢酸</td><td>混合比 6 %</td></tr> <tr><td>塩酸</td><td>混合比 0.5 %</td></tr> </table>	リン酸	混合比 70 %	硝酸	混合比 23 %	酢酸	混合比 6 %	塩酸	混合比 0.5 %	
	<table border="0"> <tr><td>リン酸</td><td>混合比 70 %</td></tr> <tr><td>硝酸</td><td>混合比 23 %</td></tr> <tr><td>酢酸</td><td>混合比 6 %</td></tr> <tr><td>塩酸</td><td>混合比 0.5 %</td></tr> </table>	リン酸	混合比 70 %	硝酸	混合比 23 %	酢酸	混合比 6 %	塩酸	混合比 0.5 %			
リン酸	混合比 70 %											
硝酸	混合比 23 %											
酢酸	混合比 6 %											
塩酸	混合比 0.5 %											
8 Distilled water rinse for 2 minutes to remove the film formed on the part (6の酸洗時間と表面の状態で異なる。30秒~)	9 イオン交換水(一次洗浄)溜め置き 15秒 2回交換 ※ 電気伝導度のスペック 1μS/cm											
9 (塩酸 2~5秒)	10 イオン交換水(二次洗浄)流水 1分											
10 Distilled water rinse for 1 minute (セルサイドの穴の洗浄をボトル水で行う。)	11 塩酸 500cc + 超純水 320cc 5秒											
	12 イオン交換水(一次洗浄)流水 30秒 ※ 電気伝導度のスペック 1μS/cm											
	13 イオン交換水(二次洗浄)流水 1分											
11 Cold DI water rinse for 1 minute	14 超純水流水 1分 ※ 電気伝導度のスペック 1μS/cm											
12 (2層配置で、それぞれ1分)	15 超純水(常温)溜め置き 15秒											
13 Hot DI water rinse for 30 seconds (1分)	16 超純水(50°C)溜め置き 30秒											
14 (超音波洗浄 純水 数十秒(30秒))												
15 (超音波洗浄 イソプロピルアルコール 数十秒(30秒))	17 イソプロピルアルコール(45°C)溜め置き 30秒											
16 Immerse in analytical reagent grade 99.9% pure isopropyl alcohol at 115 degree F (42 degree C) for 30 seconds	18 イソプロピルアルコール(45°C)溜め置き 30秒											
17 Blow-dry with a dry nitrogen blast	19 19-1 窒素ガスブロー G3グレード 窒素純度99.9995%以上 19-2 純窒素ガス雰囲気仮保管 G2グレード											
18 Dry in air oven at 150 degree F (イソプロピルアルコール溶液内で保管)	20 20-1 保管庫(純窒素ガス置換仮保管) G2グレード 窒素純度99.9998%以上 20-2 保管庫(真空引き)											
※ ()内は、SLAC視察報告ver.2003による変更点を示す。	※ 電気伝導度は、超純水2μSm/cm以下、イオン交換水10μSm/cm以下(03/04/30の測定値)。											
※ SLAC仕様 1~18工程 ~20分 / 4セル	※ 温度記載がない項目は、全て室温とする。											
※ KEK仕様 1~20工程 ~15分 / 1セル (4セル)	※ 15工程以降の作業は、全てクリーンブース内で行う。											

図5 SLAC仕様とKEK仕様 セル洗浄工程比較表

2-2. ドーナツ型セルのエッチングテスト

SLAC 仕様⁽¹⁾のエッチング表面に近づけるために、いくつかテストを行ったサンプルセルのエッチング表面で、良い面が得られたと思われる部分の観察した SEM 像を図 6 に示す。この部分の表面粗さも初期に比較して改善され、最大高さ $0.2\mu\text{m}$ であった。図 7 のグラフに表面粗さ測定した結果を示す。

酸化物や不純物らしき物が付着した部分（目視観察では白っぽく見える）の観察した SEM 像を図 8 に示す。

2-3. エッチング時間

エッチング時間については、文献⁽³⁾を参考にして、ダイヤモンド工具の痕跡が除去される 15 秒とした。

2-4. エッチングの前処理

参考としている SLAC 仕様のアルカリ洗浄処理の温度 84°C に対して若干低めであるが、水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液を 65°C に温めた溶液でエッチングを行った表面の観察した SEM 像を図 9 に示す。図 6 と同等の表面が観察された。

これまでの室温（前者）の NaOH 溶液に比べて、NaOH 溶液の温度を 65°C （後者）に上げてエッチング前処理を行ったサンプルセルの方が前処理後のセル表面の水の濡れ性が目視観察で良いように見えた。また、室内の大気雰囲気中に放置（約 1 日）した状態では、前者に比較して後者の方がエッチング処理後の酸化膜と思われる黒っぽい変色が少なく、エッチングした表面の状態が保たれていると思われる。

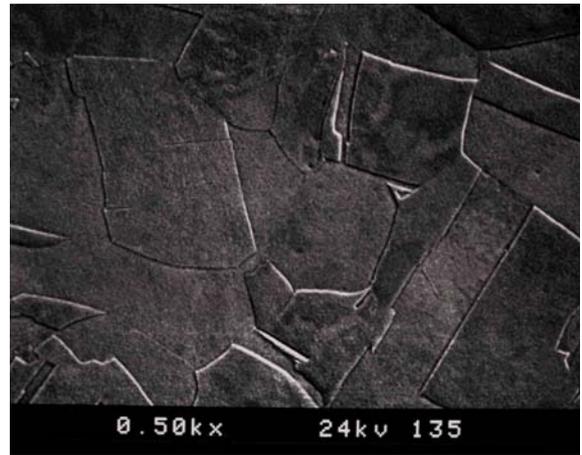


図 6 改良された KEK エッチング面の SEM 像

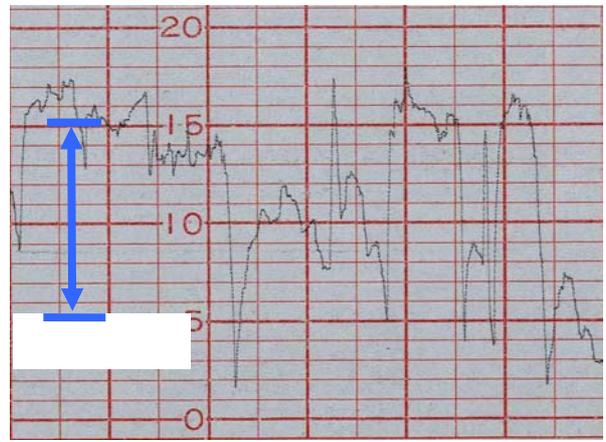


図 7 改良された KEK エッチング面の表面粗度



図 8 依然出現する KEK エッチング面の悪い箇所の SEM 像

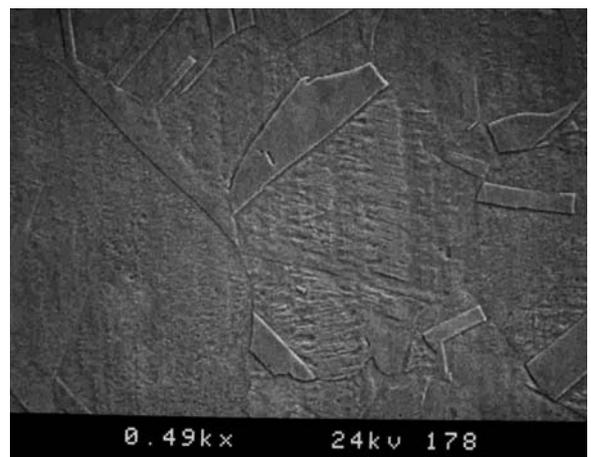


図 9 NaOH 溶液温度 65°C の KEK エッチング面の SEM 像

2-5. セル洗浄治具

図 10 に、初期のエッチング用ホルダーを示す。エッチング溶液に対する耐薬品性を考慮し、テフロンチューブの中にステンレス棒を挿入する構造とした。セルの出し入れを容易に行えるように、開口部の寸法をセルの直径寸法よりも大きくした。このために、セル表面の溶液を揺動して洗浄する際に、セルがホルダーから外れやすく取扱いに注意が必要であった。

図 11 に、この点を改良したエッチング用ホルダーを示す。セルの出し入れの際には、セルの直径寸法よりも、予め小さくしてある開口部の寸法を拡げてセルをホルダー内に納め、拡げた開口部を元の状態に戻すことによって、セルがホルダー内から外れない構造とした。

また、ホルダーとセルの近傍付近にホルダーの痕らしき模様が観察されたため、ホルダーとセルの厚さ方向のすきまを若干大きくして、セル表面上のエッチング溶液の流路を十分に確保した。

図 12 に、セル洗浄の保管用ホルダーを示す。テフロン製の 2 枚の仕切り板によって、4 枚のセル同士のそれぞれが接触しない構造とした。この保管用ホルダーは、エッチング用ホルダーにも兼用できるように、すべての材質をテフロン製とした。また、2 点支持とした場合に、セルがホルダーから外れる可能性が有り、出し入れ口を塞ぐように 3 点支持としセルが外れるのを防ぐ構造とした。

2-6. エッチング前後のセル表面

鏡面加工のセル表面がエッチングにより、鏡面から変化した状況 (KEK 仕様⁽²⁾ での良いと思われる現状) を図 13・14 に示す。図 13・14 のエッチング前 (左図) のセル表面の中央部分に、遠くの背景が映りこんでいるのに対して、右図のエッチング後のセル表面は、鏡面から鈍い均一な表面に変化したようすが左図のような映り込みがないことから解る。また、図 8 に示したような酸化物や不純物らしき物は観察されなくなった。

目標とする SLAC 仕様のエッチング表面と同等までには至っていないが、今回は現状のまま進めた。

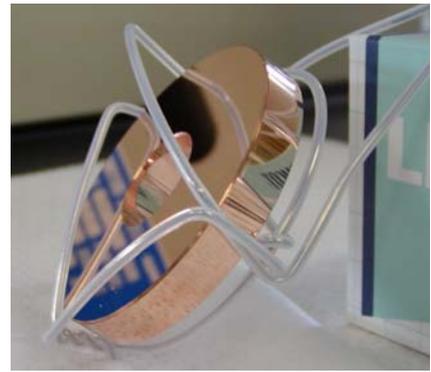


図 10 初期のエッチング用ホルダー

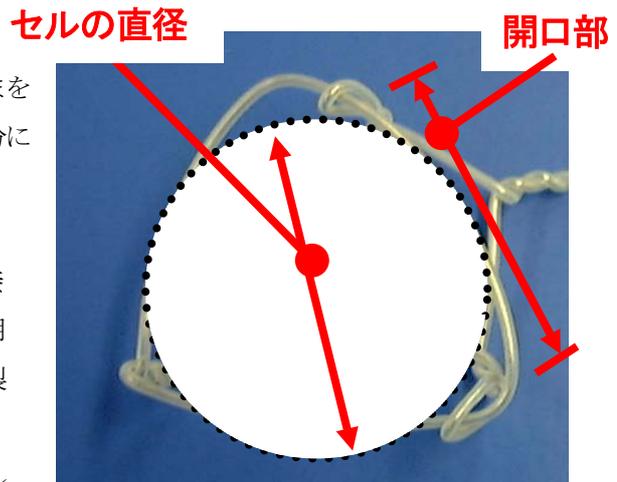


図 11 改良後のエッチング用ホルダー

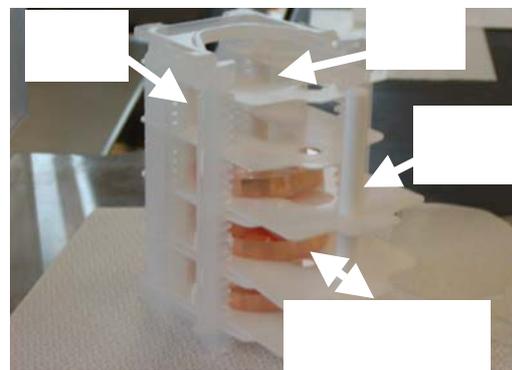


図 12 セル洗浄の保管用 (エッチング用) ホルダー



図 13 KEK エッチング前 (左図)・エッチング後 (右図) のセル凸側 (実機と同型)

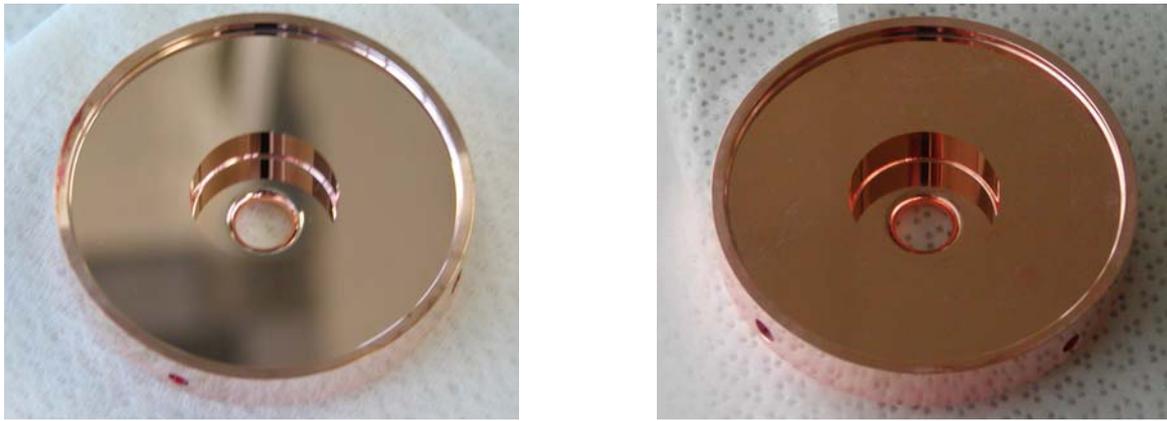


図 14 KEK エッチング前 (左図)・エッチング後 (右図) のセル凹側 (実機と同型)

3. まとめ

これまでのエッチングのサンプルテストを行った結果、SLAC 仕様⁽¹⁾に近い表面が得られたと思われる。また、エッチング工程の前処理段階の脱脂およびセル表面の水の濡れ性が重要であり、水の濡れ性が良い方が均一な表面が得られることが解った。

確立した洗浄処理工程を行い、60cm 管の実機セル 53 枚をばらつきなく均一な表面をセルの全面 (一部のチューニングピン用ホール部分を除き) にわたって得られるようになった。

4. 諸課題

4-1. 各種ホール内のエッチング工程の前処理と後処理洗浄方法について

アセトンと綿棒で各セルのホール内を前処理洗浄してエッチング処理工程を行ったが、ホール内が黒く変色したセルが見られた。また、エッチング溶液の後処理洗浄後の窒素ブローによるホール内の洗浄液除去の際に、ホール内に残った洗浄液が溢れ出して付近を白っぽく汚してしまうセルが見られた。各工程でスポイドによるホール内の洗浄を行っている洗浄処理が不十分であったものと思われる。

チューニングピン用ホール部分と熱電対用ホール内の洗浄方法を確立していく必要があると思われる。その1つとして、最近の SLAC 仕様で用いられている超音波洗浄による洗浄方法が有効であると思われる。

4-2. アルカリ性脱脂洗浄液について

エッチング前処理工程のアルカリ性脱脂洗浄としての NaOH 溶液の最適化や安定性には、問題が残っていると思われる。SLAC 仕様と同じ Enbond Q527⁽⁴⁾ を入手できたので、これに変更して行うことを検討する必要があると思われる。また、Enbond Q527 (脱脂時間 2~5 分) は受注生産の為、やむなく製造中止が考えられるので、販売継続が予想される Enbond Q547 (脱脂時間 5~10 分) が、代替品として使用可能か検討することも必要と思われる。

4-3. エッチング溶液の作成方法について

新規のエッチング溶液が使い込んだエッチング溶液と同じようなセルの表面処理状態にならなかった。エッチング溶液の最適な状態があるのではないかとと思われる。資料、図 20 の硝酸濃度に何か関係しているものと思われる。

4-4. サンプルセルの製作条件について

ドーナツ型のサンプルセル (KEK 製作) に対して、実機セル (IHI 製作) では、エッチング工程の前処理後のセル表面の水の濡れ性とエッチングした表面の状態が良好であるように見えた。これは、エッチング工程より前段階での、切削加工時の洗浄処理工程に何か差異があるのではないかとと思われる。この違いを確認するために、次回のエッチングテストを行う場合は、実機セルを製作した IHI 製と KEK 製の 2 種類のドーナツ型サンプルセルを用意して、図 12 に示したエッチング用ホルダーを用いて、2~4 枚のセルを同時にエッチング洗浄を行い、比較すると違いがわかるのではないかとと思われる。

4-5. エッチング作業工程の効率化について

メーカー等の協力を得て、20工程のエッチング作業（～15分）の効率化を進めていく必要があると思われる。

5. 謝辞

60cm管の実機セルのエッチング作業において、多くの方々のご協力を得て、作業を終えることが出来ました。

放射線科学センターの神田征夫、平雅文の各氏には、化学洗浄室および測定機器類を提供して頂き、心より感謝致します。加速器研究施設、工作センターの方々には御協力頂き有難うございました。

6. 参考文献

- (1) 工藤 昇、「SLAC C01a セル洗浄工程」、SLAC 視察報告 ver.2003.
- (2) 東 憲男、「加速セル加工後のエッチング」第4回メカワークショップ.
- (3) 東 保男、「高電界実験の経過と工作技術への反映」、第3回メカワークショップ.
- (4) 工藤 昇 提供、エンボンドのカタログ資料 2003/06/03.

7. 資料

以下に、エッチング工程で使用した各溶液の配分容量表および各溶液中の各濃度測定表を示す。

混合溶液	配分容量	備考 (測定日)	20℃の場合	60℃の場合
水酸化ナトリウム	0.02 g	特級 (濃度 96%)	pH10.7	pH 9.4
超純水	2,000cc	1.7 μSm/cm (04/30)	pKw = 14.32	pKw = 13.02

図 15 水酸化ナトリウム溶液配分表 溶液総容量 2,000ml

$$\text{pH} = \text{pKw} + \log(\text{NaOHの重量g} / \text{水の容量cc} \times 25)$$

図 16 水酸化ナトリウム溶液の計算式

試薬品名	濃度 (%)	溶液比 (%)	配分容量 (ml)	備考
リン酸	75	70	10,500	食品添加物用
硝酸	60~61	23	3,450	特級
酢酸	99.7	6	900	特級
塩酸	35~37	0.5	75	特級

図 17 エッチング溶液配分表 溶液総容量 14,925ml

混合溶液	配分比率 (%)	配分容量	備考 (測定日)
塩酸	59.5	500ml	特級 (濃度 35~37%)
超純水	40.5	340ml	1.7 μSm/cm (04/30)

図 18 塩酸溶液配分表 溶液総容量 840ml

溶液名	Cu 濃度 (ppm)	備考 (8 項のエッチング工程順)
塩酸溶液	7.2 $\mu\text{g/ml}$	工程順⑤・ (測定日 04/25)
エッチング溶液	370 $\mu\text{g/ml}$	工程順⑧・ (同上)
イオン交換水	30 $\mu\text{g/ml}$	工程順⑨・ (同上)
塩酸溶液	0.26 $\mu\text{g/ml}$	工程順⑪・ (同上)
超純水	0.06 $\mu\text{g/ml}$	工程順⑭・ (同上)

図 19 各溶液中の Cu 濃度測定表

混合溶液	硝酸相対濃度	混合容量	備考 (溶液作成日)
エッチング溶液 ①	NO_3^- 1	457.5ml	75% 磷酸 (06/05)
エッチング溶液 ②	NO_3^- 0.97	457.5ml	85% 磷酸 (06/05)
エッチング溶液 ③	NO_3^- 0.72	14,925ml	75% 磷酸 (04/11 以前)

図 20 エッチング溶液の硝酸濃度測定表

8. 付録

次頁以降に、エッチング工程の写真を示す。

④ イオン交換水 NaOH 超音波洗浄流水（二次）1分

① アセトン+トルエン溶液 超音波洗浄

50°C セル 2分 カプラー4分

イオン交換水元栓

イオン交換水

配管の開閉コック

② NaOH 溶液 pH9 (65°C) 2分

⑤ 塩酸溶液 1分

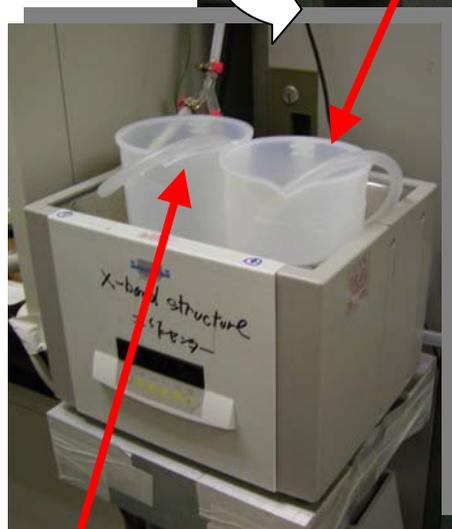
下の塩ビ容器に変更

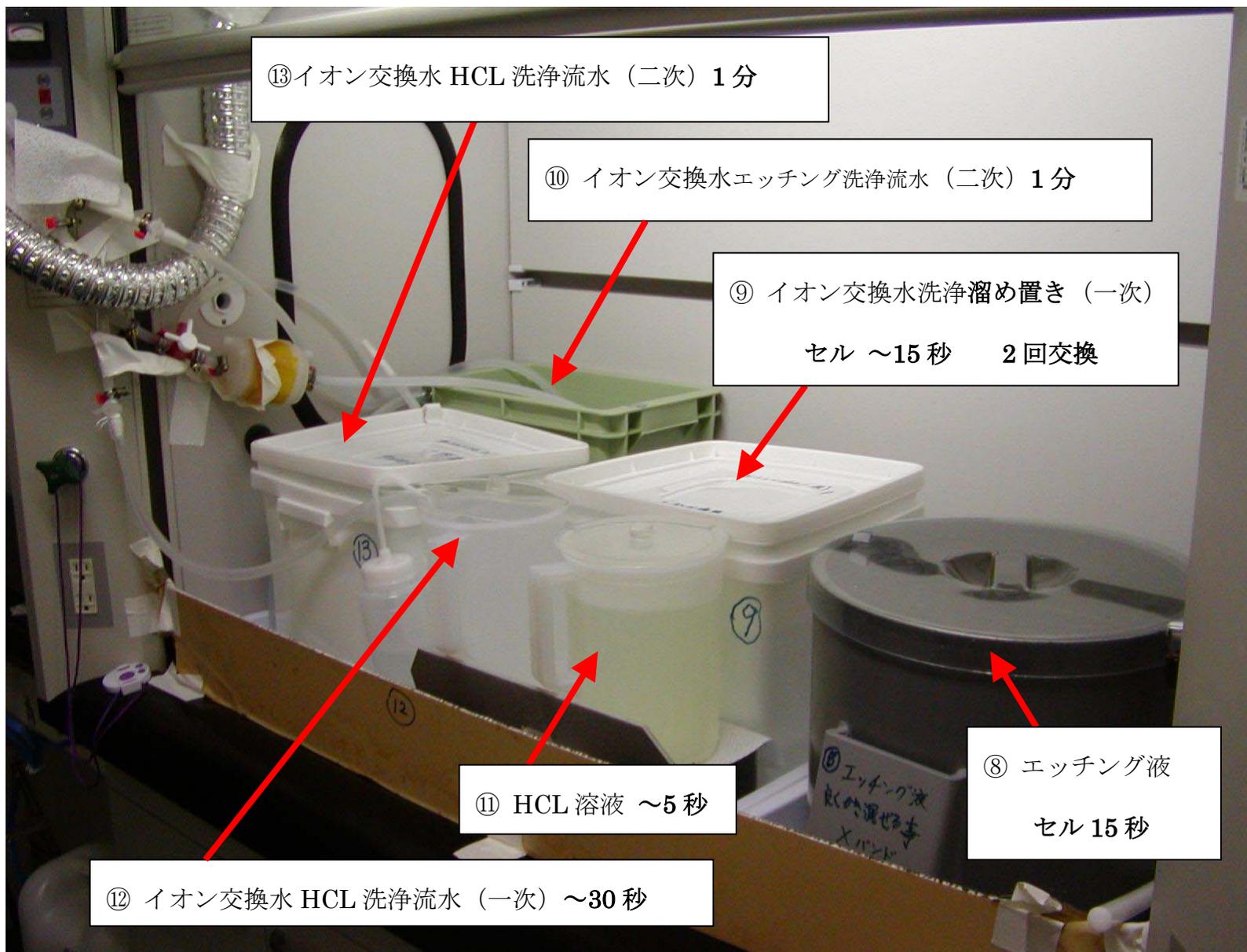
③ イオン交換水 NaOH 洗浄流水（一次）30秒

⑥ イオン交換水 HCL 洗浄流水（一次）30秒

⑦ イオン交換水

前処理洗浄の配置





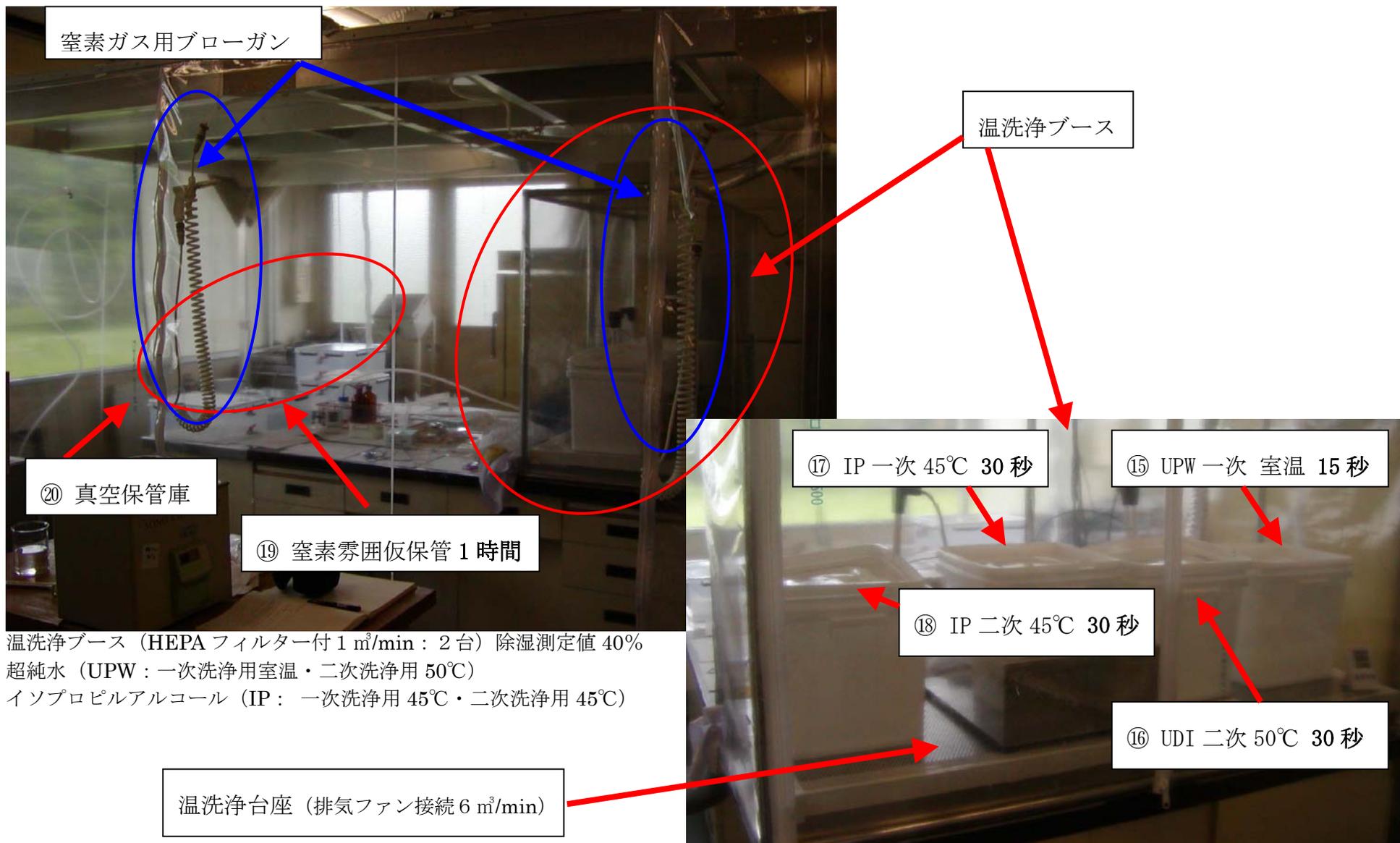
ドラフト内（エッチング）洗浄液の配置

超純水の汲置きポリタンクの配置
20 リットル容器 10 ケ ~165 リットル
(補充用超純水 最大 +165 リットル)



⑭ 超純水 (UPW) 洗浄流水 (一次) 1分

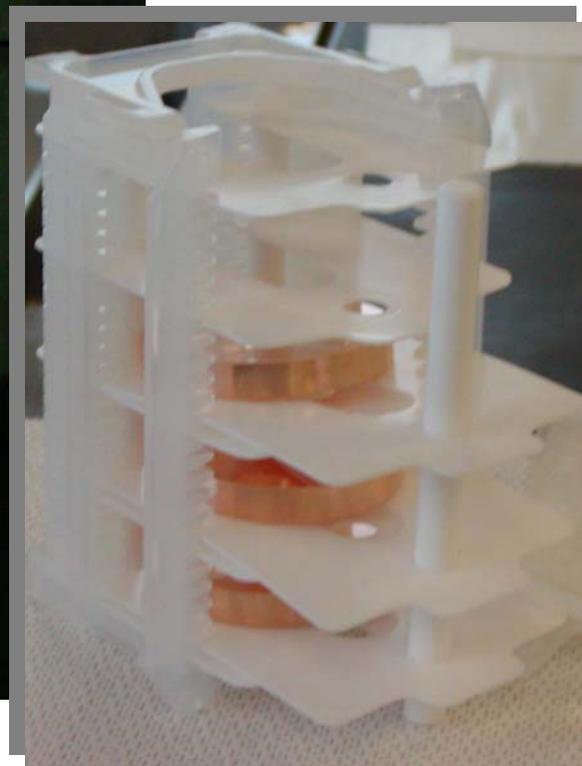
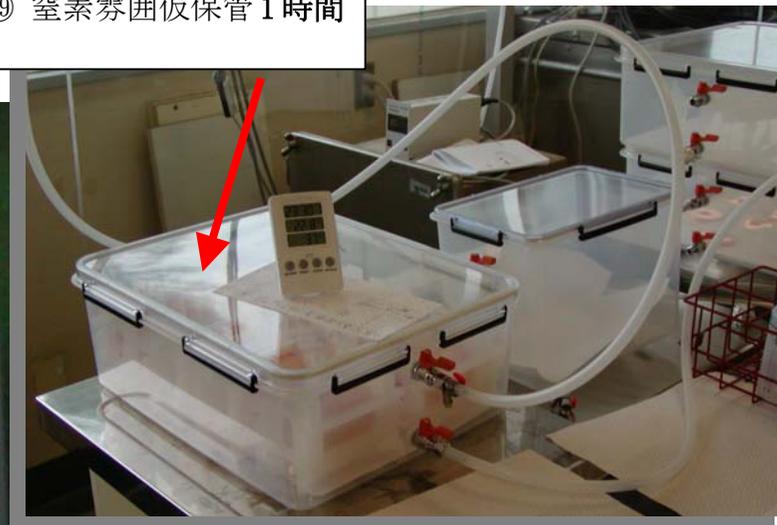
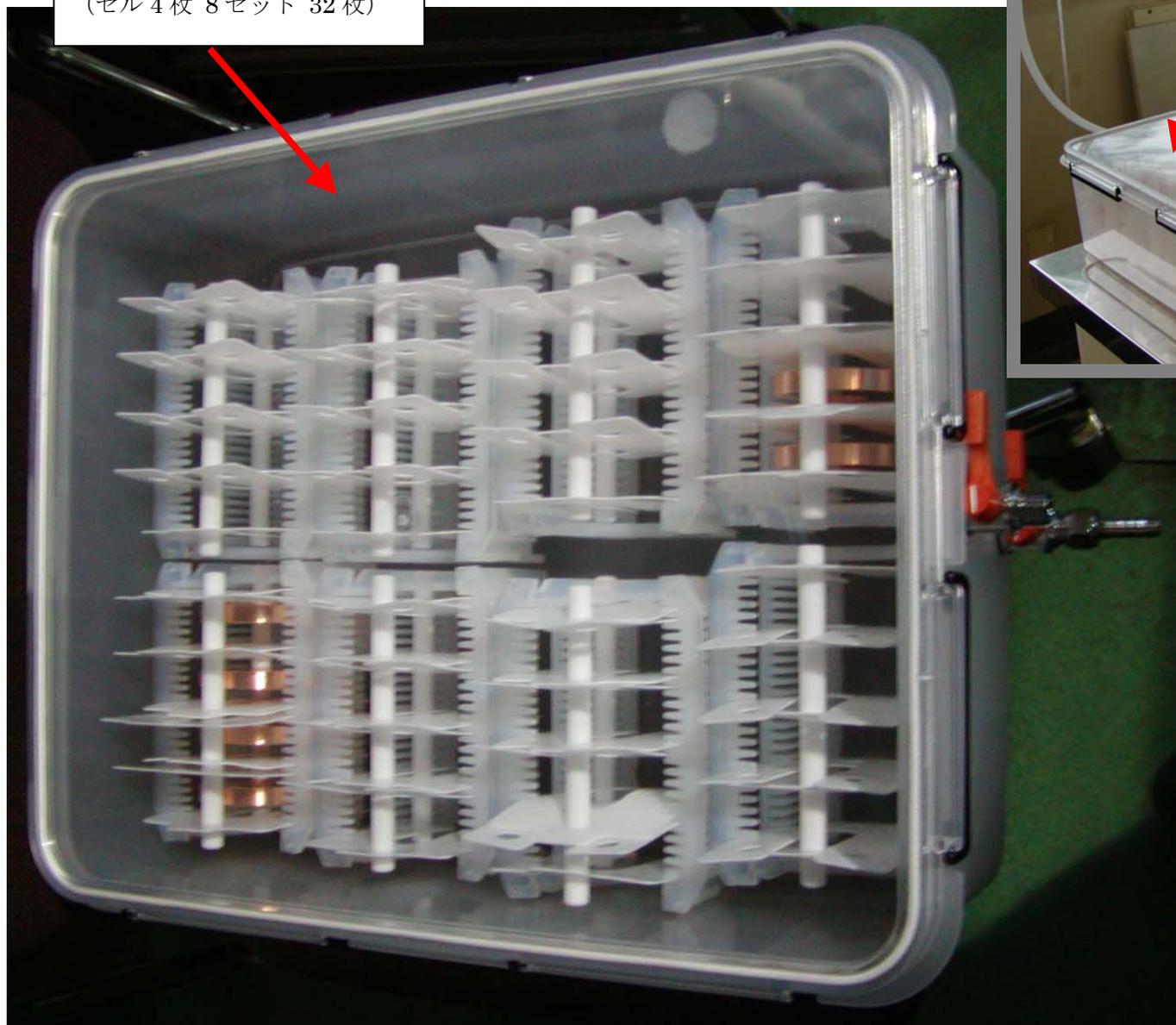
超純水洗浄の配置



クリーンブース内洗浄の配置

運搬保管用ボックス
(セル4枚 8セット 32枚)

⑱ 窒素雰囲気仮保管1時間



窒素(G2)パージ保管ボックス内の配置 (例、パージ時間4分)