オゾン化超純水洗浄*

浅 野 清 光*¹

(受理1999年11月30日, 掲載決定2000年4月1日)

Ozonized Ultrapure Water Rinsing (OUR)

Kiyomitsu ASANO*¹

(Department of Electrical Engineering, Akita National College of Technology,
1-1, Iijima-Bunkyo, 011-8511 Akita)

(Received November 30, 1999, Accepted April 1, 2000)

1. はじめに

1995年に, トリスタン (TRISTAN) 主リング (周長 3,018 m) において, 7年間にわたる総運転時間33,000時間の超伝導加速空洞 (508 MHz, Nb 製 5 連空洞32台, 全長52 m) の4.4 Kでの運転が終了し, Bファクトリー (KEKB) 用の超伝導空洞 (508 MHz, Nb 製単空洞, 大口径ビームパイプ付) の開発と運転が進められている。

トリスタン超伝導空洞では, 数週間の運転後, リングから低温部である空洞内への気体の凝縮により, 次第に特に両端の空洞がトリップする現象が観測された。これには, 種々の原因があるが, 主としてビームがある状態で生じる大電力入力結合器での放電によるもので, シンクロトロン光に起因していると考えられている¹⁾。KEKBのような大きなビーム電流での長期安定運転のため, シンクロトロン光によって誘起された炭素を含む吸着ガスの脱離および付着確率を低下させることが二次電子放出係数の低減および真空排気系の増強とともに, 特に重要である²⁾。

空洞両端のビームチェンバー表面から, ビームがある状態で, シンクロトロン光により脱離した大量の気体 (特に二酸化炭素, 一酸化炭素, メタン, 水素など) が空洞内へ流入し凝縮する低温部, および空洞システムの

室温部から脱離することに起因するトリップ (放電) を防がなければならない。このため, 室温で付着確率の小さい, 炭化水素などの炭素を含む化合物の少ない緻密で安定な清浄酸化膜を, 超伝導空洞, 入力結合器, ビームチェンバーなどの表面に形成する必要がある。我々は, この目的のため大流量の超純水オゾン添加システム (電解法) によるオゾン化超純水洗浄法 (Ozonized Ultrapure Water Rinsing; OUR, 以下 OUR 法と記述) を開発した^{2,3)}。本稿では, 超伝導空洞, 大電力入力結合器, ビームチェンバーに対する OUR 法の効果について, 筆者らの研究例を基に概説する。

高周波の侵入深さは, 超伝導状態の Nb に対して約 500 Å なので, 空洞性能は Nb の表面状態によって決定される。最大加速電界を制限している電界放出電子は, Nb 表面層における炭素汚染を低減することにより, 大きく抑制できるようになってきた²⁾。具体的には, 空洞内表面へのゴミの付着を防ぐため, クリーンな環境での表面処理およびクリーンルーム中で良く管理された方法で空洞組み立てを行なった。しかし, Nb の電解研磨後, 超純水洗浄のみでは表面層数10 Å 内に炭素汚染 (炭化水素, 有機物, 二酸化炭素による) がオージェ電子分光法 (AES) で検出される。電解研磨後, 過酸化水素水洗浄では, 炭素汚染はかなり低減され電界放出も低下したが, 表面には, 吸着炭素が明確に検出され, 空洞内をフィルターを通して空気に曝すと次第に 7 MV/m 以上で電界放出により Q₀ 値 (無負荷の Quality factor, 超

* 平成10年3月25日 電気学会全国大会シンポジウムで講演

*¹ 国立秋田工業高等専門学校電気工学科 (〒011-8511 秋田市飯島文京町1-1) (前文部省高エネルギー加速器研究機構所属)

図1 超伝導空洞，大電力入力結合器，ビームチェンバーに対する OUR 法の概略図。

伝導状態における高周波表面抵抗に反比例する量)が低下するようになった²⁾。

OUR 法では，Nb 表面層内の炭素汚染を除去し，かつ付着係数の小さな安定な Nb₂O₅ 酸化層を形成することにより，電界放出が大きく低減され，かつ，空気露出に対しても空洞性能が安定であった⁴⁾。入力結合器の高周波窓のろう付けの際，炉からアルミナ表面などに導電性の炭素が付着することがわかり，サンプルテスト後，入力結合器に OUR 法を施して³⁾大電力試験⁵⁾を行い，超純水洗浄のみの場合と比較検討した。OUR 法により，ガス放出およびアーク放電によるインターロックの動作回数が激減し，マルチパクタを抑制できることがわかった。さらに，ビームチェンバーの OUR により表面酸化層内の炭素汚染が除去され，シンクロトロン光による光脱離係数が低下した³⁾。

オゾン添加超純水は，半導体プロセスにおいてもその有効性が実証⁶⁾されている。超精密洗浄用としての電解法によるオゾン化超純水とは別に，オゾナイザーを用い高濃度のオゾン水中に長時間保管できる低価格の汎用型オゾン水製造装置は，有機物分解作用，殺菌脱臭作用などから，医療用や食品産業，クリーニング業界においても適用されつつあり，しかも廃液処理設備がいらないことから，広く応用されようとしている。

2. 超伝導空洞システムと OUR 法

超伝導空洞 (508 MHz, 内表面積 10,800 cm²) は，厚さ 2.5 mm の Nb 材 (RRR=200) より，液圧成形やスピニング法によりハーフセルを製作し，バフ研磨で平均表面粗度を約 0.2 μm，光沢度を約 30% とし，細かい表面の傷やピット，インクルージョン (塩酸浸漬などで現れた鉄錆など) を局所グラインド後，電子ビーム溶接し一次電解研磨 (約 90 μm)，残留応力除去および水素脱ガスなどのためのアニール (700°C, 90 分) を経て，二次電解研磨 (20~30 μm) を行った。OUR 法は，電解法による超純水オゾン添加システム (室温で最高 10 ppm, 5 L/min) を用いて，各種の多数のサンプルテスト後，これまで，超伝導空洞，大電力入力結合器，アルミニウム合金製真空チェンバー，フェライト HOM (高調波) ダンパーなどについて実施した。KEKB 用銅製の真空チェンバーおよび JLC X-band 加速管用の超精密旋盤加工した無酸素銅セルなどにも OUR を実施し，主たる表面汚染である炭素が他の方法 (脱脂剤，酸処理，有機溶剤) に比較し大きく除去されることがわかった。超伝導空洞，入力結合器，ビームチェンバーに対する OUR 法を図 1 に示す。

OUR の際の洗浄治具として，ポリエチレン製では，TOC が溶出し，空洞性能にも影響した⁷⁾ (Q₀ ドロップ) ので，テフロン製に変更した。微量 (25 ppb) の

図2 超伝導空洞システム（クライオモジュール）の概略図。

図3 超伝導空洞のRF測定系。

TOCが空洞性能に影響するため、超純水のTOC管理が、 $0.2\mu\text{m}$ 程度のフィルターおよびUVの使用とともに重要である。超純水配管中（50 m）のバクテリア発生率を抑制するため、脱気装置を設置し、かつ循環式を採用した。

初期排気として、ドライポンプを使用し、約 100°C で約12時間ベーキング、77 Kで約20時間余冷後、4.2 Kで高周波超伝導特性（ Q_0-E_{acc} ）、電界放出（PIN型フォトダイオードによる空洞セル部でのX線検出）および温

度分布（カーボンレジスタ）を測定した。測定中の圧力は、 $2\sim 3\times 10^{-8}\text{ Pa}$ であった。超伝導空洞システム（クライオモジュール）全体の概略図を、図2に示す。空洞本体の性能測定方法（縦測定法）は、結合定数を1として、シグナルジェネレータからのRFをパルスで入力した時の減衰時間から Q_L （loaded Q）を算出し、CW（continuous wave）での入力電力と反射電力（入力結合器で）、および透過電力（トランスミットプローブで）の電力収支から、 Q_0-E_{acc} （MV/m）曲線の測定を4.2 K

で行った。超伝導空洞のRF測定系のブロックダイアグラムを図3に示す。KEKB空洞の縦測定は30回行った。

表面層の炭素汚染の分析には、真空排気系からの炭素汚染をなくすため、初期排気にドライポンプを使用したオイルフリーのオージェ電子分光 (AES) 装置、酸化層の結合状態の解明にはX線光電子分光法 (XPS)、表面の原子のオーダーでの形状観察には原子間力顕微鏡 (AFM) を使用した。二次電子放出係数は、オージェ電子分光装置を用いて、吸収電流法 (バイアス法) で測定した⁸⁾。

3. 超伝導空洞の電界放出の抑制と表面

電解研磨後、超純水洗浄したNb表面層には、深さ60 Åにわたり炭素化合物や低級酸化物 (NbO_x : 弱超伝導体) などが検出され、超伝導空洞の性能も、電界放出により最大加速電界が6 MV/m以下に制限されたため、トリスタン超伝導空洞では、電解研磨後、過酸化水素水による超音波温水洗浄⁹⁾を全数 (36台) について実施した。洗浄時間を30分から80分に長くするにつれ、電界放出が次第に抑制²⁾され、加速電界は、単体の空洞の縦測定 (結合定数1) では、4.2 Kで10 MV/mを示す空洞が最も多かった。508 MHzのシングルセルでのテストでも、超純水洗浄のみの場合では、Fowler-Nordheimプロットから求めた電界増倍係数 β は540で、しかも、表面電界が12 MV/mから電界放出電子が測定された。一方、過酸化水素水洗浄では、 β は250に低下し、電界放出電子は14.5 MV/m以上で測定された。この過酸化水素水洗浄では、表面層に形成された炭素汚染の少ない (10 Å以下) 約30 Åの Nb_2O_5 層により、クリーンルームの空気1日までの露出に対しては、AESで変化は見られなかった。二次電子放出係数も、清浄表面に比べ、過酸化水素水洗浄で低下し、空気1日露出では変化しなかった⁸⁾。

しかし、トリスタン空洞測定後、横型クライオスタットへの組み立てのため、クリーンルームで、RF測定後の空洞表面が空気に曝されると、最大加速電界は、横測定 (大電力入力結合器、高調波結合器付のクライオモジュールでの測定、4.4 K) では、7 MV/mを示し、しかも、ほとんどの空洞の Q_0 値も低下した。KEKB空洞でも、過酸化水素水洗浄した場合、縦測定後、フィルターを通して空気を1日、4日曝すにつれて、縦測定で7 MV/m以上の加速電界で電界放出電子が増大し、最大加速電界が12.4 MV/mから10.8 MV/mに低下することがわかった²⁾。電界放出による空洞の高周波損失の増大を図4に示す。AESでも、1週間の空気露出では、深さ60 Åにわたって吸着の効果が見られた。

図4 電界放出によるKEKB-508 MHz空洞の4.2 Kにおける高周波損失の増大。過酸化水素水洗浄後 (1st)、室温までもどして1ヶ月後4.2 Kで再測定 (2nd)、再度、電解研磨後の過酸化水素水洗浄後 (3rd)、1気圧の室素ガスを室温で1日露出後 (4th)、1気圧の空気をフィルターを通して室温で1日 (5th)、4日 (6th) 露出後の変化を示す。

OUR法により、表面酸化層内の炭素汚染がAESの検出限界 (単原子層被覆の約0.1%) 以下となり、かつ、酸化層 (約40 Åの Nb_2O_5) とNbとの界面での NbO_x の割合は、過酸化水素水洗浄に比較し1/4以下、Nb水酸化物の割合も約1/2に減少した^{4,10)}。電解研磨後超純水洗浄、電解研磨後過酸化水素水洗浄、電解研磨後OURを実施した場合のNb表面層の模式図を図5に示す。

OURを実施したKEKB空洞の縦測定後、空気を4日まで曝しても露出前に比較し性能低下せず、しかも、過酸化水素水洗浄に比較し、高い Q_0 値を示した。OUR後、空気に室温で、1日および4日曝したときの4.2 Kにおける Q_0 - E_{acc} (MV/m) を露出前と比較して、図6に示す。また、OURと過酸化水素水洗浄に対し、それぞれのトップデータを比較して、図7に示す。空気露出に対する空洞性能安定性と高い Q_0 値は、図5に示した酸化層の組成および構造に起因していると考えられる。すなわち、OUR法で形成された清浄 Nb_2O_5 層表面は、空気に曝してもAESで炭素が検出されない (付着係数 10^{-16} 以下) ことから、欠陥 (一般にdangling bond) のない安定な (緻密な) 酸化層と考えられる。 NbO_x は、 T_c が1.4 Kであり、この層は4.2 Kでは、高周波表面抵抗に大きく寄与するため、酸化を進め、この割合を下げ、Nb酸化物の中で最も安定な (酸化の進ん

Eacc 6 MV/m	12 MV/m	14 MV/m
EP+UPW Rinsing	EP+H ₂ O ₂ Rinsing	EP+ OUR
C		carbon and defect-free surface
Nb(OH) _x +Nb ₂ O ₅ +C	C	Nb ₂ O ₅
10A NbO _x +C	Nb(OH) _x 53 at. %	Nb(OH) _x 24 at. %
porous-----30A	Nb ₂ O ₅ -----30A	-----40A
50A NbO _x +C	NbO _x 4 at. %	NbO _x 0.9 at. %
-----60A	Nb	Nb
Nb	Nb Surfaces for Superconducting RF Cavities	
Additional adsorptions are detected to about 30A after exposing to the air for 24 h at room temperature. TRISTAN AR beam tested cavities (No.6 and 7)	A dense Nb ₂ O ₅ layers of about 30A are formed by H ₂ O ₂ rinsing after EP. Sticking coefficient : 10E-13. 36 TRISTAN MR cavities. Cavity performances are not changed after 1day air exposure.	A clean stable and dense Nb ₂ O ₅ layers with less Nb hydroxides are formed. Cavity performances are not changed after exposing to the air for 4 days at room temperature. Sticking coefficient:10E-16

図5 超伝導空洞の表面酸化層.

超純水洗浄, 過酸化水素水洗浄, OUR 法による Nb 表面構造と空洞性能の比較を示す.

だ) Nb₂O₅ 層 (誘電体層なので, これによる高周波誘電損失は非常に小さい) に変換することにより, 高い Q₀ 値が得られると考えられる⁴⁾.

10 MV/m における空洞セル部外面の温度分布と電界放出電子により発生した X 線分布を測定し, 過酸化水素水洗浄後, 空気に 4 日曝した後, セル部全体に強い X 線が検出されたが, OUR のみで, X 線が大きく減衰した⁷⁾. OUR 法により X 線発生が抑制されたことは, 主として空洞表面での炭素汚染の除去効果と考えられる³⁾. 炭化水素, 有機物などによる炭素汚染は, 水中のオゾンと容易に化学反応してこれを分解し CO, CO₂ などの形として表面から除去され, 化学的残留物もオゾン水シャワーで洗い落とせる. OUR 法はこのように, 主たる emission source の除去とともに, Nb 表面での仕事関数が, 酸素吸着により 4.0 eV から 5.9 eV に増大することからも, 高水圧洗浄のようなごみなどの物理的除去法より, 表面安定化という点で極めて優れていると考えられる⁷⁾. 電解研磨した Nb 表面にそれぞれ, OUR, OUR 後高水圧洗浄, 高水圧洗浄を施し, 吸着炭素量を比較した結果, この順に炭素ピークは高くなった. このことは, 超純水の高水圧洗浄では, 表面の broken bonds の形成により, 付着確率が高くなることを示している.

入射蓄積リング (AR) におけるビームテスト用超伝導空洞には, OUR 法を 3 回実施し, 縦測定で 13.1 MV/m, 縦測定でのモニター用結合器の Q_{ext} 値 (exter-

図6 OUR 法による空洞 (1st) に, 空気を 1 日 (2nd) および 4 日 (3rd) 曝したときの Q₀-E_{acc} (MV/m).

nal Q) を使用した横測定での加速電界は, パルスエージング後, 11.4 MV/m, ビームテストでは, ビーム電流 350 mA で 10.3 MV/m, ビームなしでは, 11.9 MV/m までテストし, トリスタン空洞のように横組み立て等による Q₀ 値の明らかな低下は観測されなかった. 現在も KEKB 高エネルギーリングにおいて, 4 台の OUR 超伝導空洞が安定に稼動している.

図7 OUR法と過酸化水素水洗浄を施したときの超伝導空洞の Q_0 値の比較。
● OUR法, ○ 過酸化水素水洗浄を施した超伝導空洞の Q_0 値. OUR法では, RFエージングなしで高い Q_0 値が短時間で得られるが, 過酸化水素水洗浄法では約6 MV/m以上の領域で, RFエージングによる Q_0 値の回復効果が見られる。

4. 大電力入力結合器でのアーク放電回数の低減

大電力高周波窓に使用しているアルミナセラミック表面のAES分析を, 入力結合器の各製作工程について行った⁷⁾。ろう付け後, TiN (100 Å) コーティングしたセラミック表面に炉から導電性炭素 (10 Å 以下) が新品の2倍付着していたが, OUR法により新品の1/3以下に除去された。内外導体の銅表面層の炭素汚染層 (200 Å) も, OUR法で除去された。AESから求めた実際の $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ の組成比 x は, 最終の800°Cろう付け後の膜表面で0.48, 膜内で0.66であったが, OUR後は, 膜表面と膜内で一致 (0.67) していた。吸収電流像から, TiN膜はポーラスになっていると推測される。

超純水洗浄のみ, およびOURを実施した各2本の結合器について, 大電力テスト⁵⁾を行った。ともに, 最高850 kWまでCWで供給 (クライストロンの出力で制限) できたが, 特に, OUR法により, 約200 kW以下でのアーク放電やガスバーストの回数が激減し, マルチパクタが抑制された。超純水洗浄では, 30 kWで28回インターロック作動やガス放出が観測されたが, OUR後では全く観測されなかった。ガス放出は, 主として H_2 , CO , CO_2 であったことから, OUR後の高電力領域で残っているガス放出は, 洗浄治具をテフロン製に変更することにより, さらに低減できる。OURを実施した大電力入力結合器を横測定, ビームテスト, KEKBリング (各空洞に1本ずつ) に使用した。ビーム電力は最大160 kWであった。OUR法は, バイアスを加える事と

図8 オゾンによるアルミニウム合金製ビームチェンバー表面酸化層の反応モデル。
(a) 未処理 (b) オゾンとの反応 (c) 反応後

ともに入力結合器でのトリップ対策の重要な1プロセスと考えられる。

5. ビームチェンバーからの動的ガス放出の低減

押出しで製作されたアルミニウム合金製ビームチェンバーの表面酸化層は, 炭素, 炭化水素で汚染されている。これに, OURを実施すると, 表面酸化層内の炭素汚染がAESの検出感度以下に除去され, しかも, 水酸化物も21%に半減することが判明した。そこで, OUR, オゾンガス処理, 酸処理の3本のチェンバーについて, シンクロtron光 (クリティカルエネルギー26 keV) を照射し, 蓄積リング (AR-NE9) で光誘起脱離試験を行った。 10^{18} photons/mのフォトンドーズ量で, OUR法に対し, 光脱離係数 (photodesorption coefficient) は, 他の2本に比較し, 1/5以下であった⁷⁾。減少したガス成分は, H_2 , CO , CO_2 , CH_4 であった。オゾンガス処理では, オゾンと反応した生成物が表面に残留するのに対

し、OUR 法では、オゾンホッシャーで洗い落とせる事を示している。表面酸化層の反応モデルを模式的に図 8 に示す。水中ではオゾンとして存在しても、金属あるいはセラミック表面では分解し、酸化には原子状酸素が参与していると考えられる。OUR 法により、酸化層の厚みは 1/3 に薄くなり、しかも、 Al_2O_3 (55% から 75% に増大) と Al との界面も急峻になっている。AR での KEKB 第 3 回ビームテスト前に、真空排気系の増強とともに超伝導空洞の両サイドのビームチェンバー (長さ 37,000 mm) を OUR し、脱離係数の低減を計った。この結果、5 MV/m で最大 573 mA まで蓄積できた。光誘起脱離には、光電子放出と二次電子放出が関与している。KEKB で使用される銅チェンバーのサンプルテストを実施し、OUR 法で炭素汚染などを低減でき、酸化層の厚さは約 70 Å であることがわかった。なお、超精密旋盤加工したアセトン洗浄後の無酸素銅表面層の 300 Å にわたる炭素汚染層も、OUR 法により約 60 Å (最表面には CuO 、その下に Cu_2O 層が存在し、これらの酸化層は合せて 20 Å のみ) に減少した。

6. ま と め

OUR 法により、超伝導空洞の電界放出が抑制され、しかも空気に曝しても性能が安定であることがわかった。これは、表面炭素汚染の除去と酸化層の組成、構造に起因している。大電力入力結合器の OUR で、ろう付けの際の炭素汚染が除去され、マルチバクタが消失した。ビームチェンバーの OUR により、光脱離係数が低下することがわかった。ビームチェンバー表面から放出される CO 、 CO_2 、 CH_4 などの炭素を含む気体および水素などが、冷却された空洞システム内に流入する量を低減することにより、シンクロトロン光に誘起された放電によるトリップを減らし、かつ、ウォームアップの頻度を減らして長時間、大電流下での安定な運転が期待される。

る。

OUR 法は、半導体や加速器 (超高真空, 超伝導, 高電圧, 大電力高周波) 分野に適用され、オゾナイザーを使用したオゾン水洗浄は、食品産業や医療分野、クリーニング業にまで広く応用されつつある。

〔文 献〕

- 1) S. Noguchi: *Proc. 7th Workshop on RF Superconductivity, Gif sur Yvette*, 1995, 1 (Saclay, France, 1996) p. 163.
- 2) K. Asano: *Proc. 9th Meeting on Ultra High Vacuum Techniques for Accelerators and Storage Rings, KEK, Japan*, 1994, p. 425.
- 3) K. Asano, E. Ezura, T. Furuya, H. Ishimaru, Y. Maeda, S. Mitsunobu, T. Tajima and T. Takahashi: *Proc. 1st Contamination—Its Measurement and Control in Vacuum Systems, A Workshop for Semiconductor Fabrication and Accelerator Technology*, Newport News, VA, 1997 (Thomas Jefferson National Accelerator Facility, U.S.A.) p. 28.
- 4) K. Asano, T. Furuya, S. Mitsunobu, T. Tajima and T. Takahashi: *Proc. 7th Workshop on RF Superconductivity, Gif sur Yvette*, 1995, 2 (Saclay, France, 1996) p. 419.
- 5) S. Mitsunobu, K. Asano, T. Furuya, Y. Ishi, Y. Kijima, K. Sennyu, T. Tajima and T. Takahashi: *Proc. 7th Workshop on RF Superconductivity, Gif sur Yvette*, 1995, 2 (Saclay, France, 1996) p. 735.
- 6) 大見忠弘: ウルトラクリーン ULSI 技術, 培風館 (1997) p. 201.
- 7) 浅野清光, 光延信二, 古屋悦章, 田島 健, 絵面栄二: 電気学会研究会資料 (1997) p. ED-97-102.
- 8) 浅野清光, 小島融三, 藤原 純, 吉原一紘: 表面科学, 10 (1989) 475.
- 9) K. Asano, T. Furuya, Y. Kojima, S. Mitsunobu, H. Nakai, S. Noguchi, K. Saito, T. Tajima, M. Tosa and K. Yoshihara: KEK Report 88-2 (National Laboratory for High Energy Physics, Ibaraki, 1988).
- 10) T. Momose, K. Asano, Y. Katoh and H. Ishimaru: *Vacuum*, 47 (1996) 319.