

8. Surface Preparation Techniques

8.1 機械研磨法

8.2 化学研磨法 (CP)

8.3 電解研磨法 (EP)

8.4 高温真空熱処理法

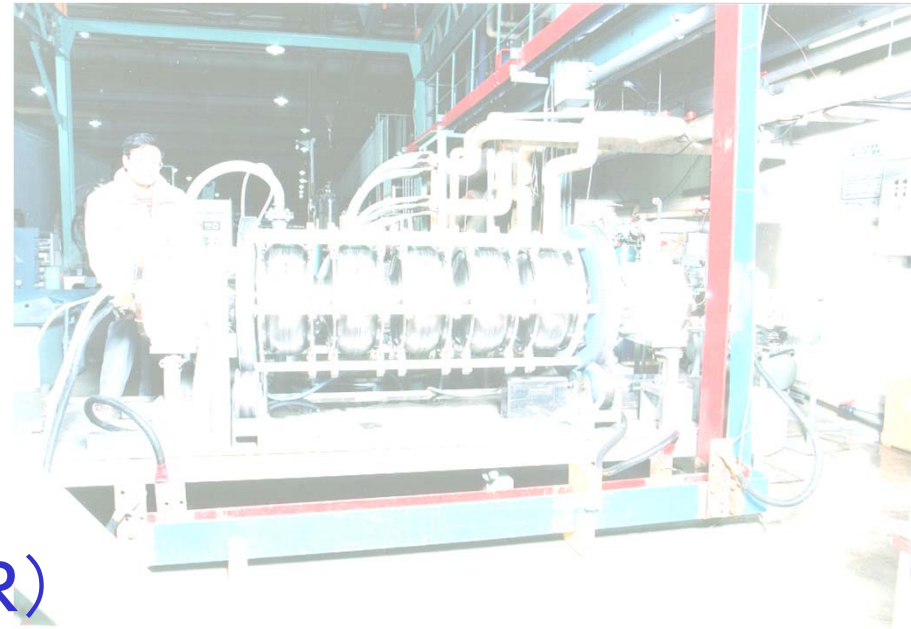
8.5 超純水高压洗浄法 (HPR)

8.6 Megasonic Rinsing

8.7 Degreasing

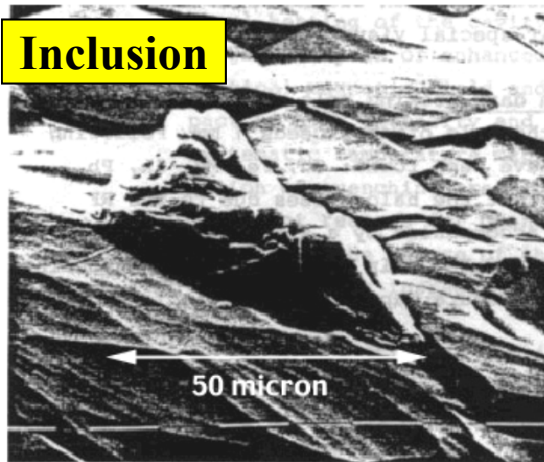
8.8 超純水技術

8.9 クリールーム技術



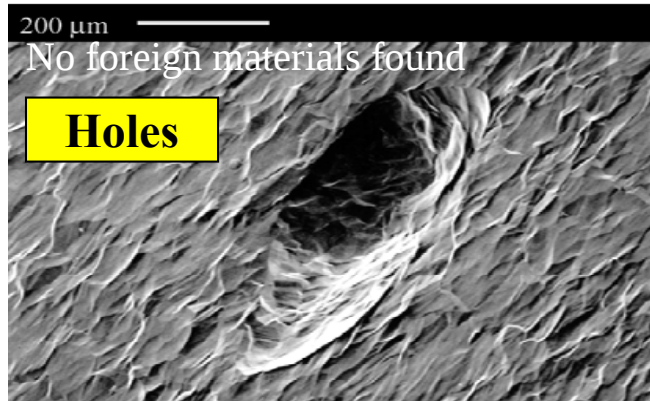
Various Surface Defects

Inclusion



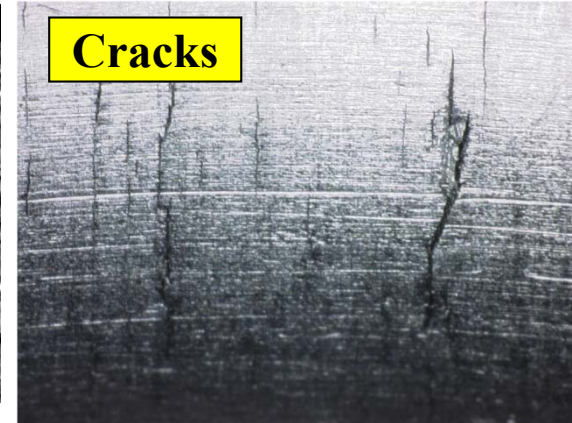
200 μm
No foreign materials found

Holes

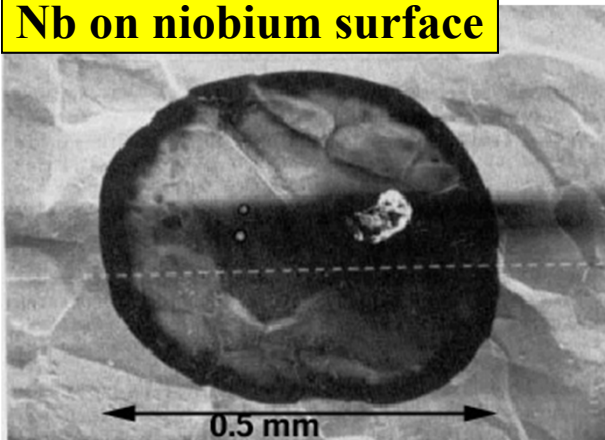


Surface defects, holes can also cause TB

Cracks

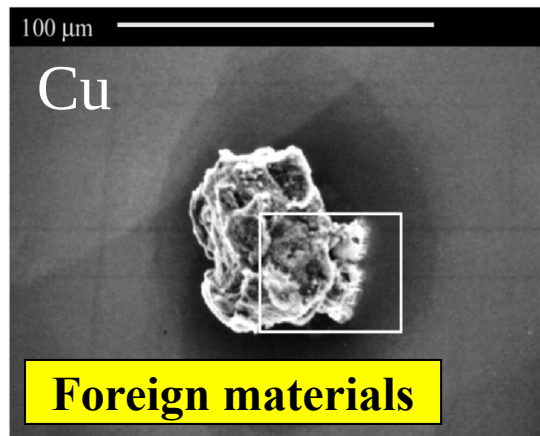


Nb on niobium surface

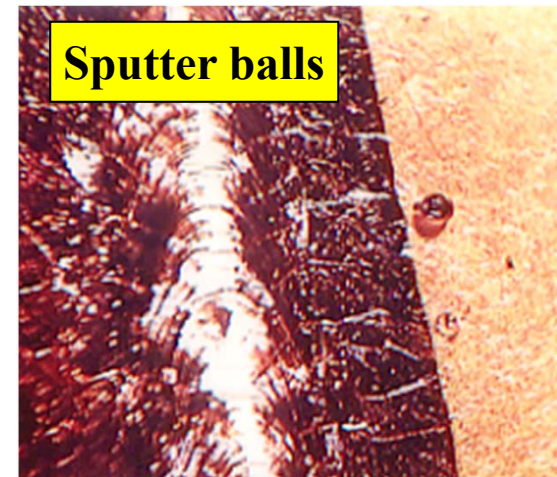


Cu

Foreign materials

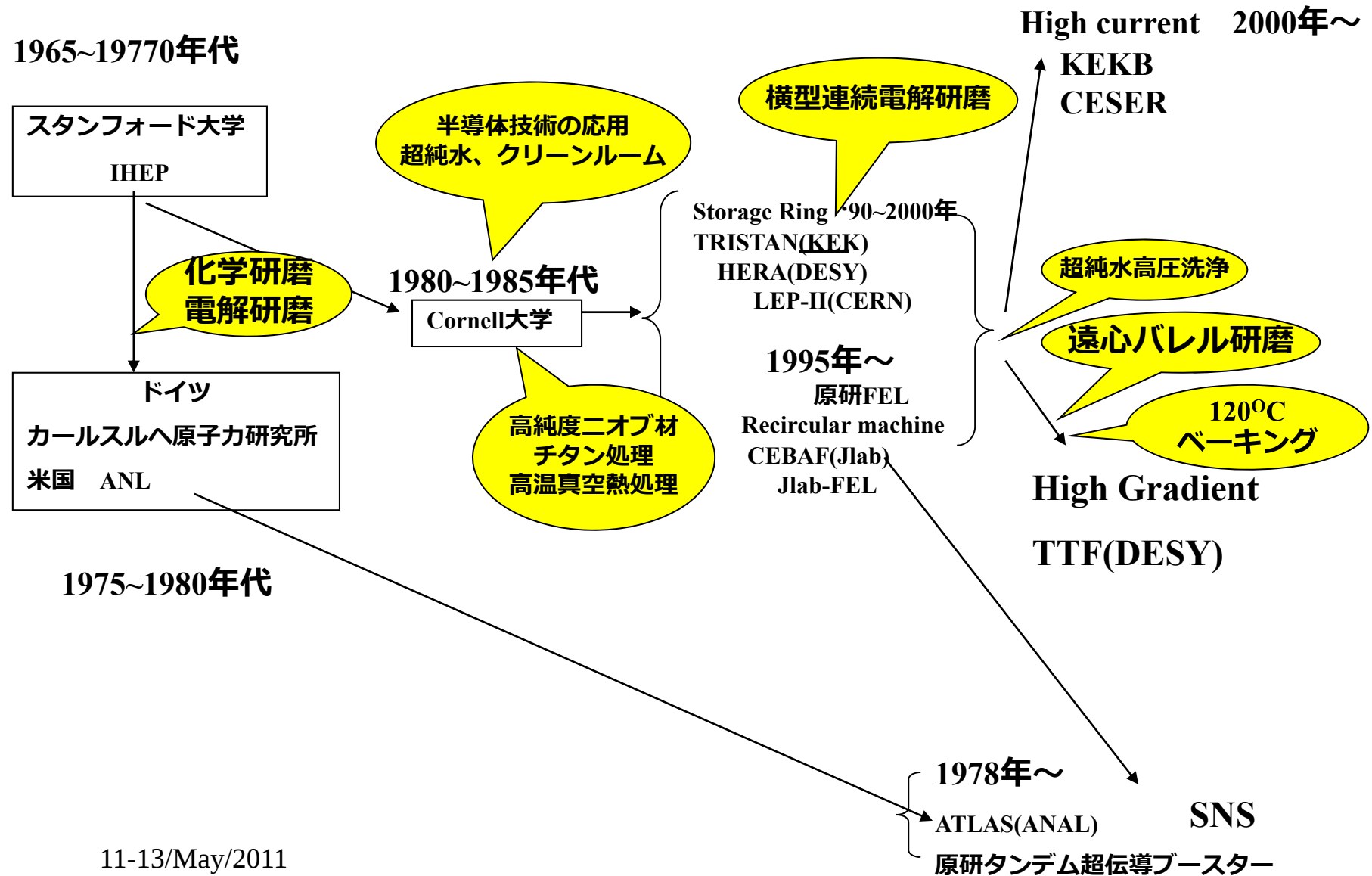


Sputter balls



材料表面欠陥および加工時に発生するキズを機械研磨で十分に除去することが重要。

History of Preparation Technologies



8.1 Mechanical Grinding

バフ研磨



- 非常にpowerful
- 欠陥除去に高い信頼性
- 表面粗さのコントロール
- 溶接欠陥の除去容易

TRISTAN

- 全てのハーフセルにバフ研磨
- 溶接部をグインド研磨

バフ研磨の問題点

- 1) 高コスト
- 2) 完成品適用困難

TRISTAN 320 half cells 全数バフ研磨

Barrel Polishing(BP)

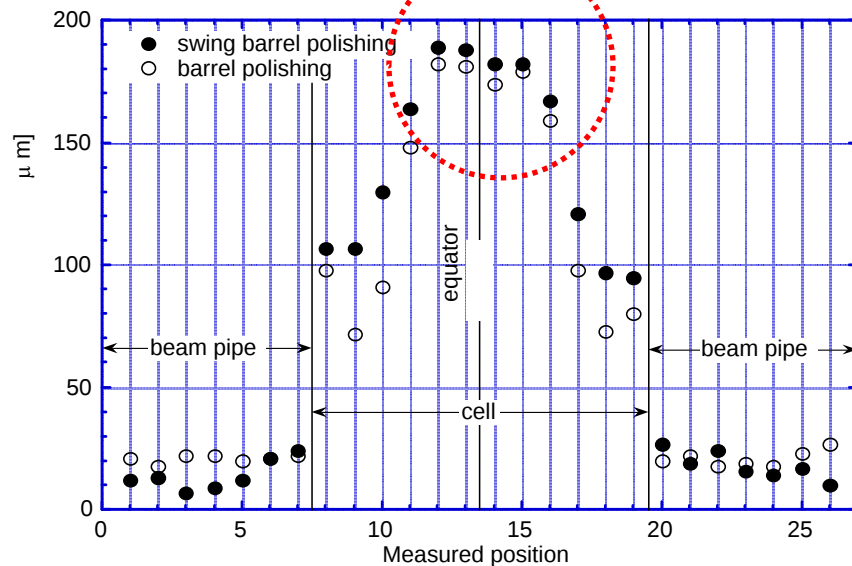
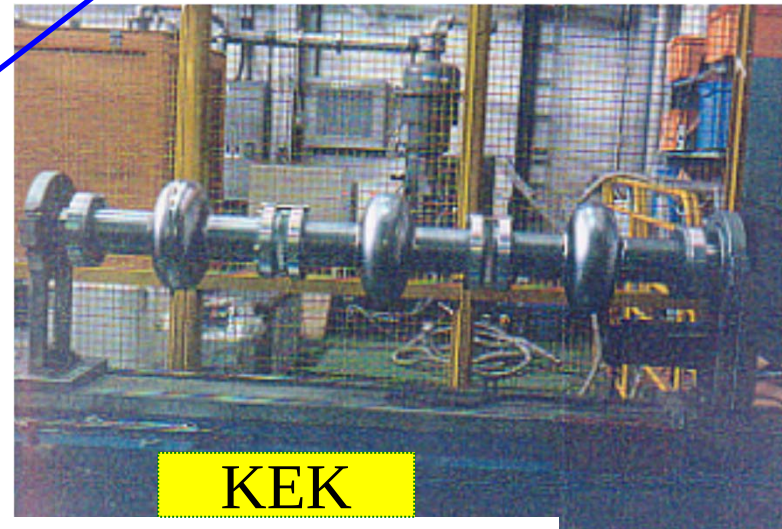
100回転/min

バレル研磨

赤道部のEBWseamで
研磨速度が大。好ましい。

石鹼水

研磨石



• 簡単

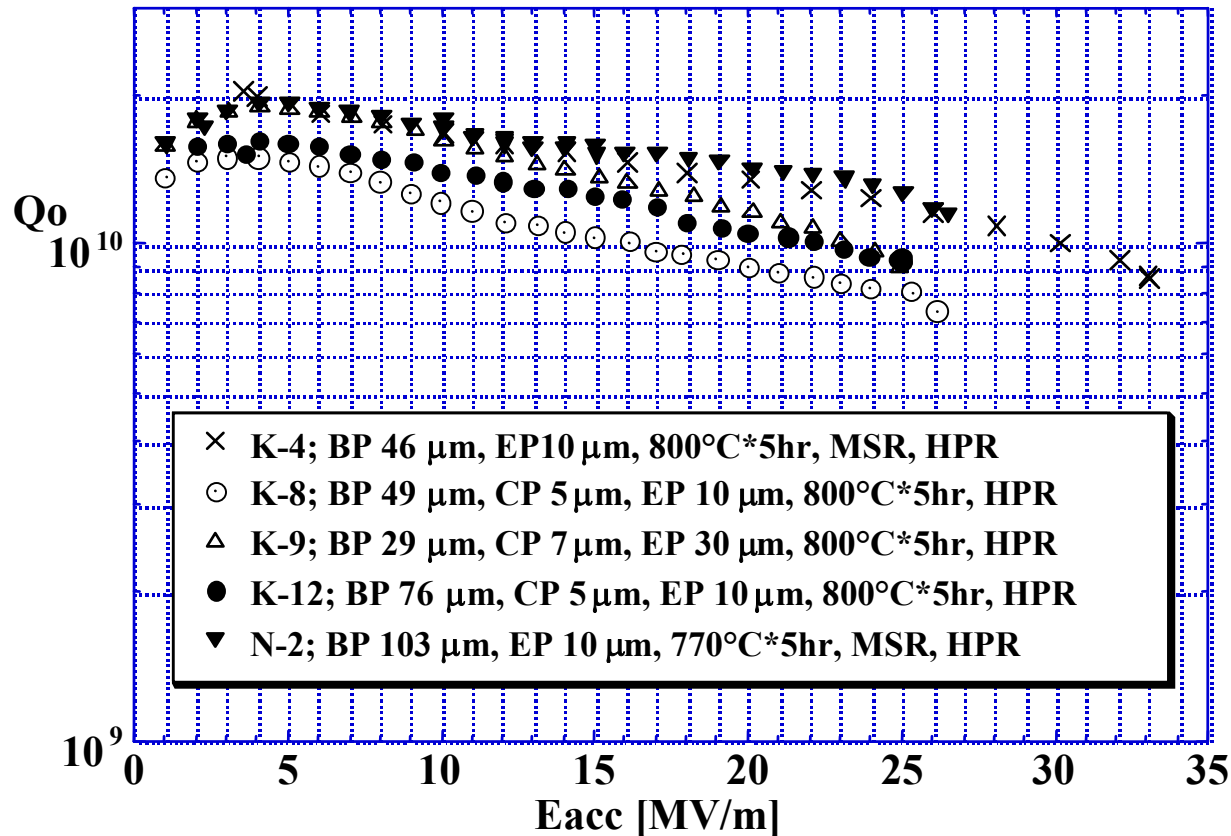
• 低コスト

BPの問題点

低研磨速度 $3\mu\text{m}/\text{day}$

一週間から10日かかる。

EP前処理としてのBPの有効性の確認



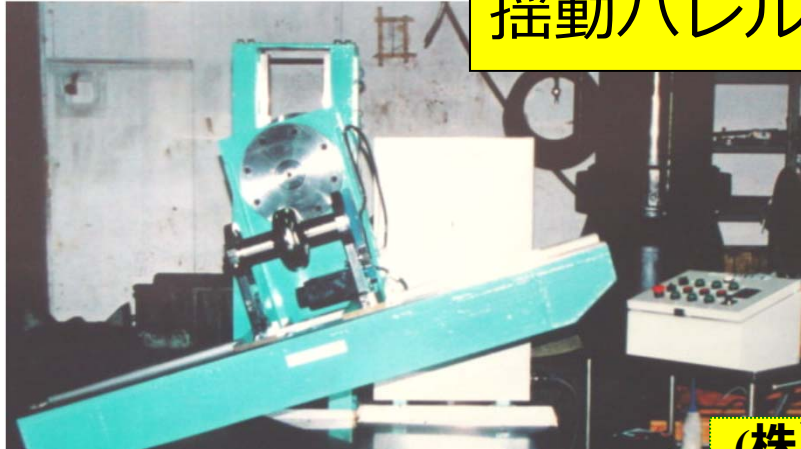
真空アニール上がり。

アニールでのコンタミ
がHPRで除去出来ず、
25MV/mに制限か？

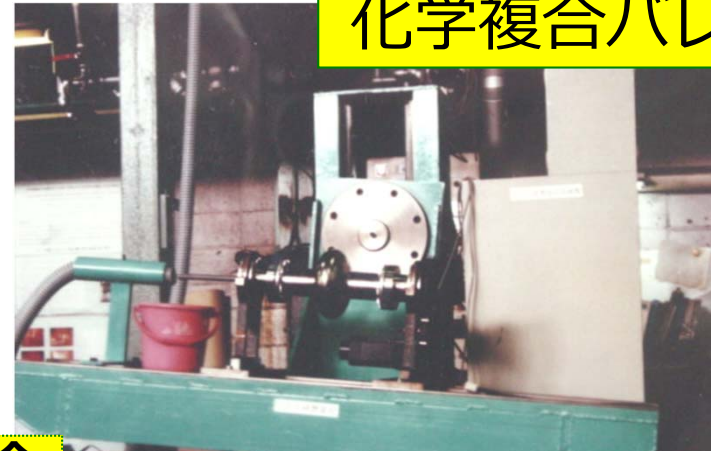
高い信頼度で25MV/mを達成。

いくつかのBP高速研磨化の試み

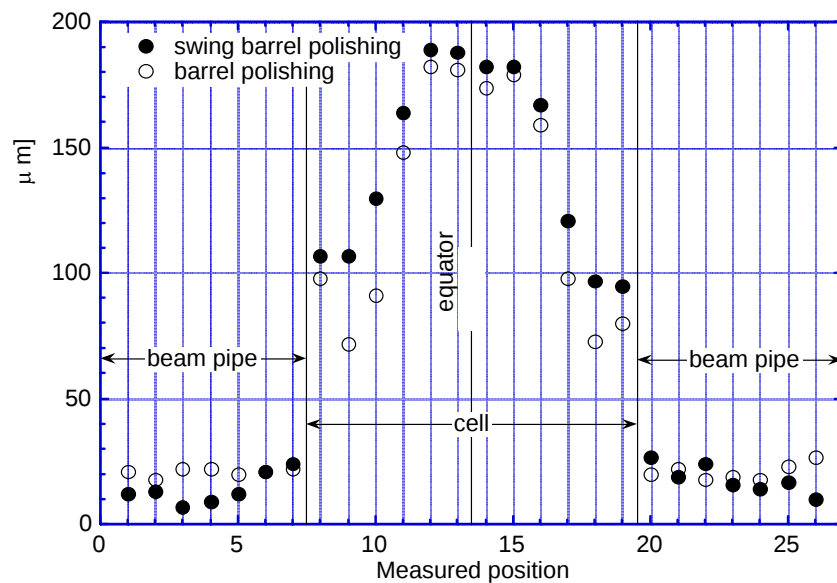
揺動バレル



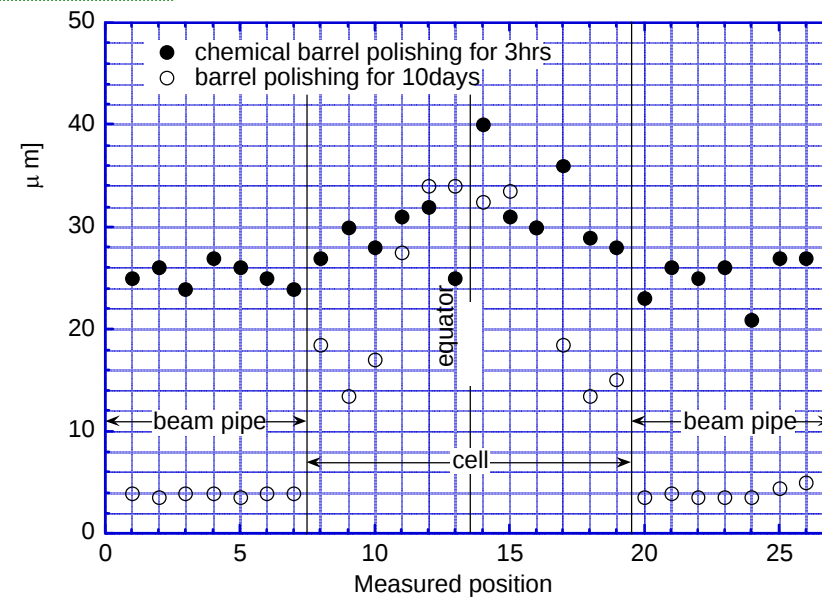
化学複合バレル



(株) 野村鍍金



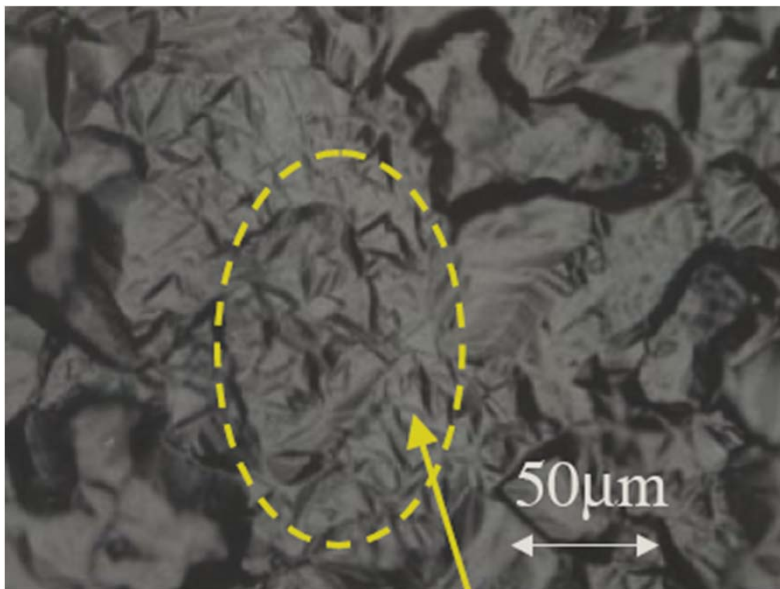
研磨速度に大きな改善なし。



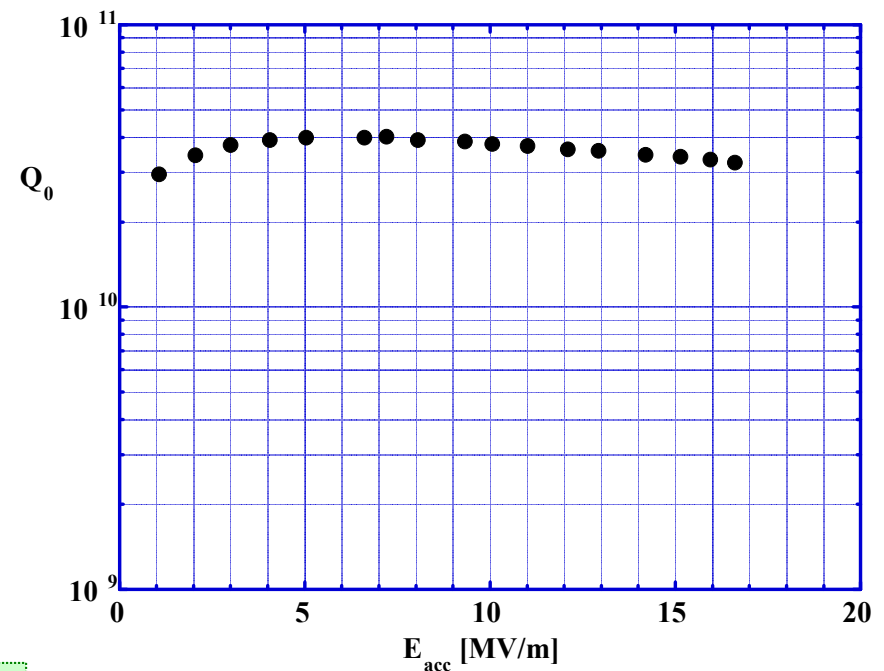
研磨速度大、しかし、性能出ず。

化学複合バレル研磨による空洞性能

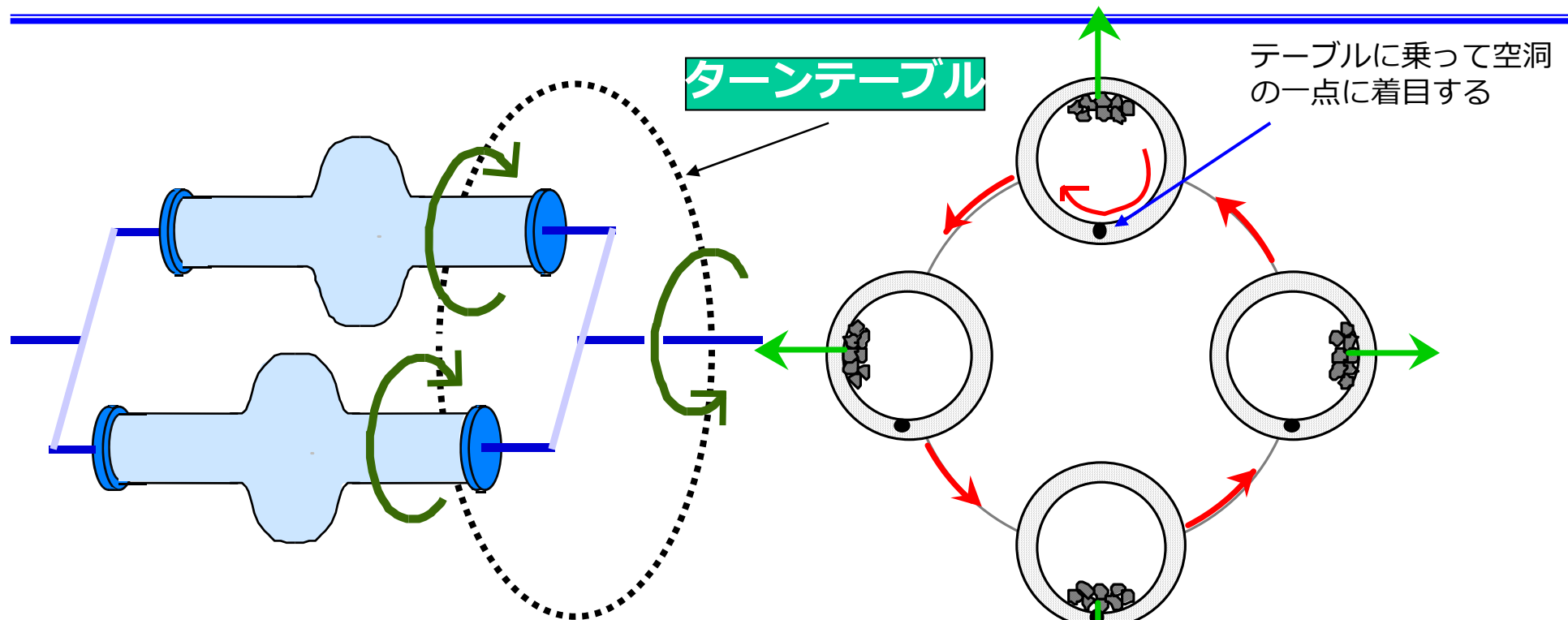
化学複合バレル+750°C Anneal+EP50 μ m



三角形の粒界の出現が特徴的。



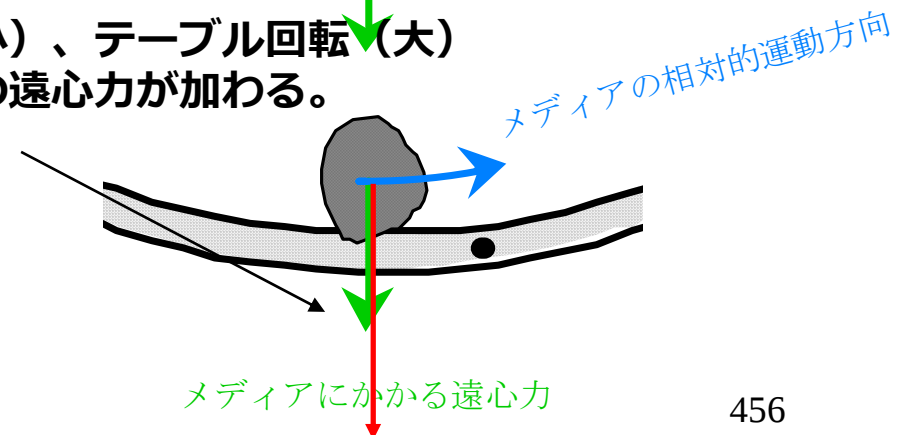
遠心バレル研磨(CBP):空洞内面機械研磨の革命技術



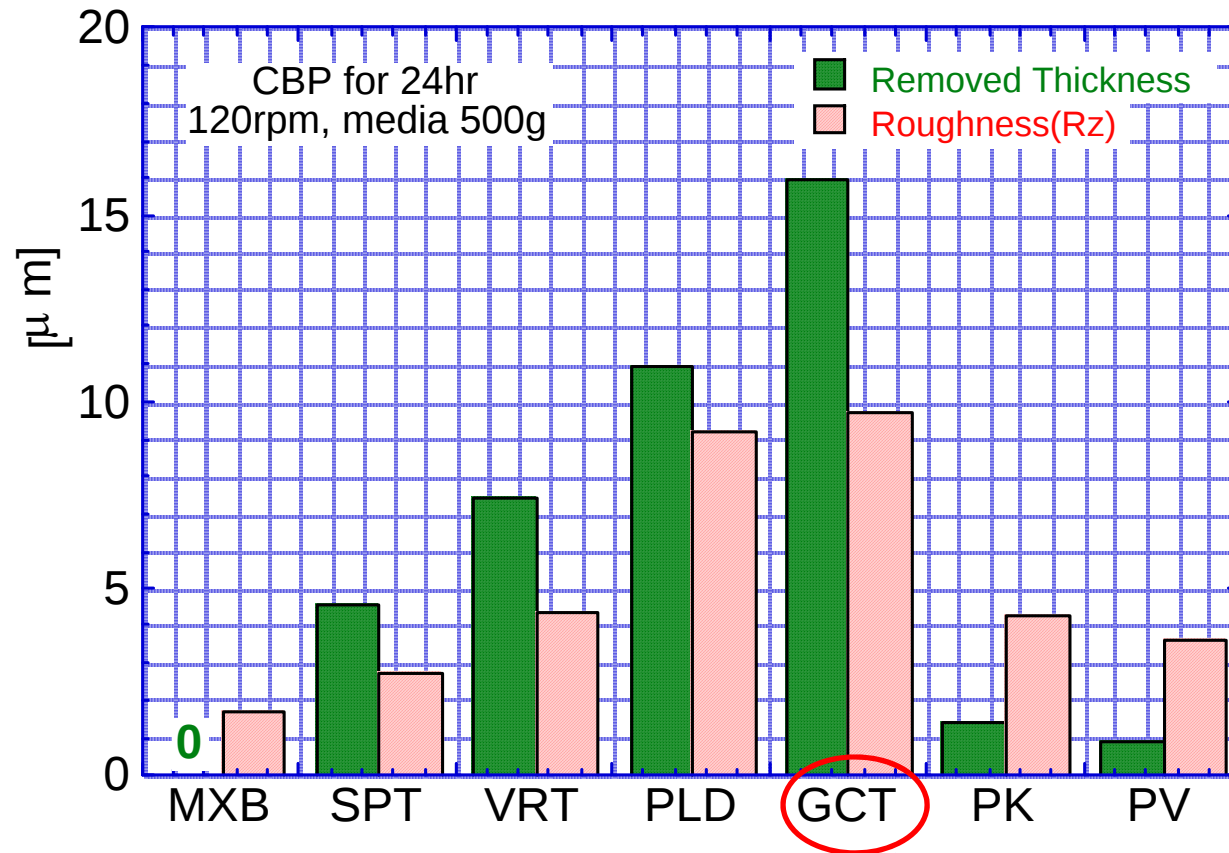
- ・ タンテーブルが回転
- ・ 空洞がその上で逆向きに回転
- ・ テーブルと空洞の回転比が1:1

(これはギヤー比により可変)

空洞回転 (小)、テーブル回転 (大)
による二つの遠心力が加わる。



CBPの研磨速度試験結果



研磨石の種類

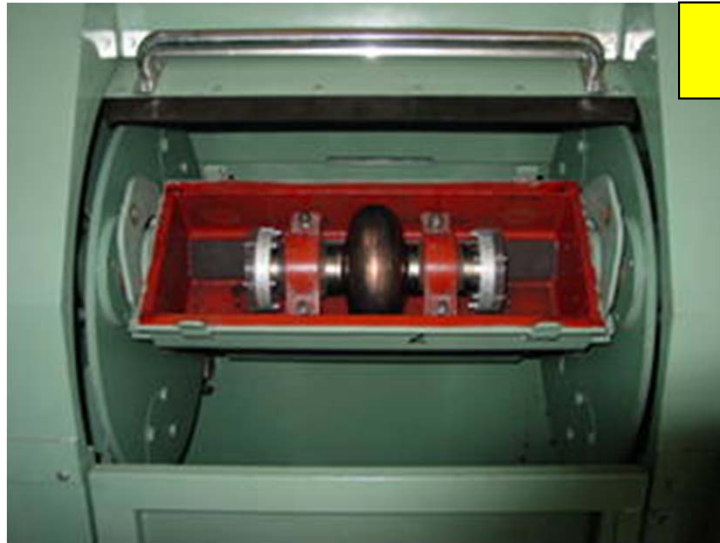
サンプル試験では
従来のBPの5倍
研磨速度

空洞の試験では、
従来のBP
1週間から10日

4時間に短縮

おにぎり形SiC研磨チップ

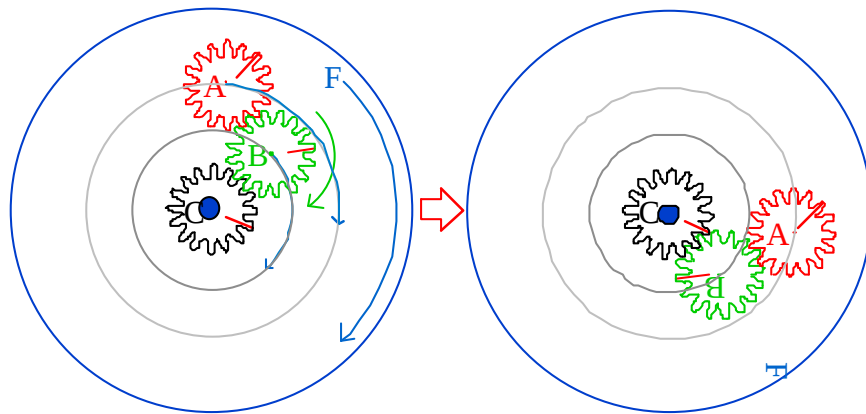
KEK遠心バレル研磨装置



KEK

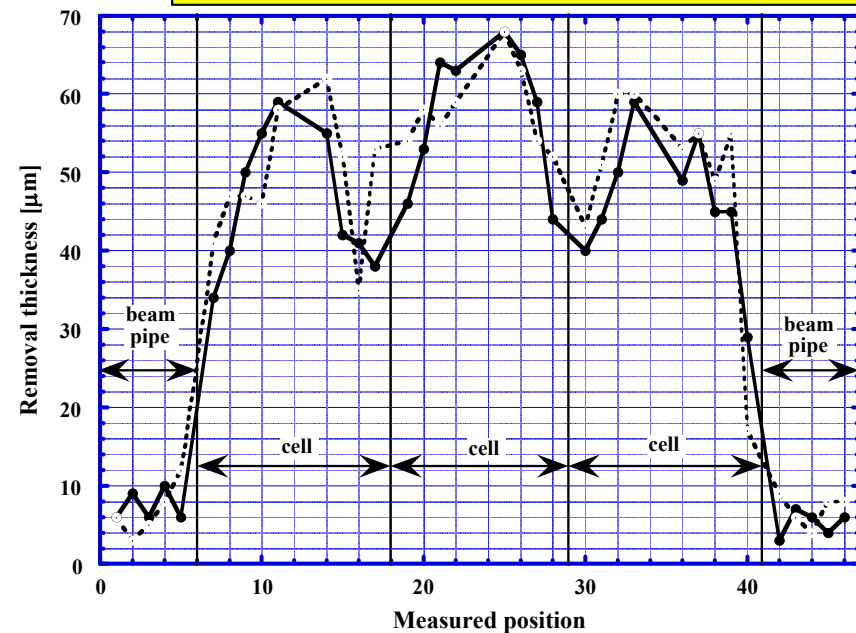


KEKのCBP装置正面



回転機構：空洞回転／テーブル回転
ギヤー比、1:1

1300MHz 3連空洞のCBP



CBP(Centrifugal Barrel Polishing)

Rotated $\sim 100\text{rpm}$ on a oppositely rotating table

CBMM cavity

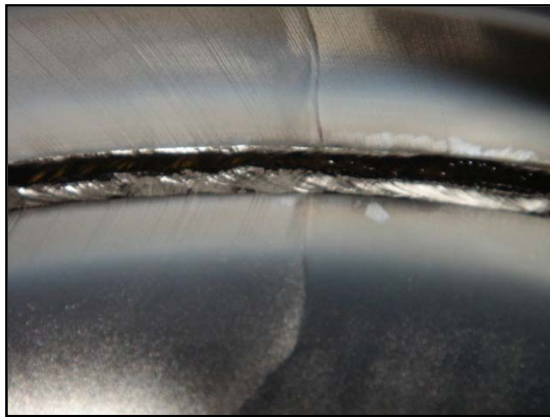
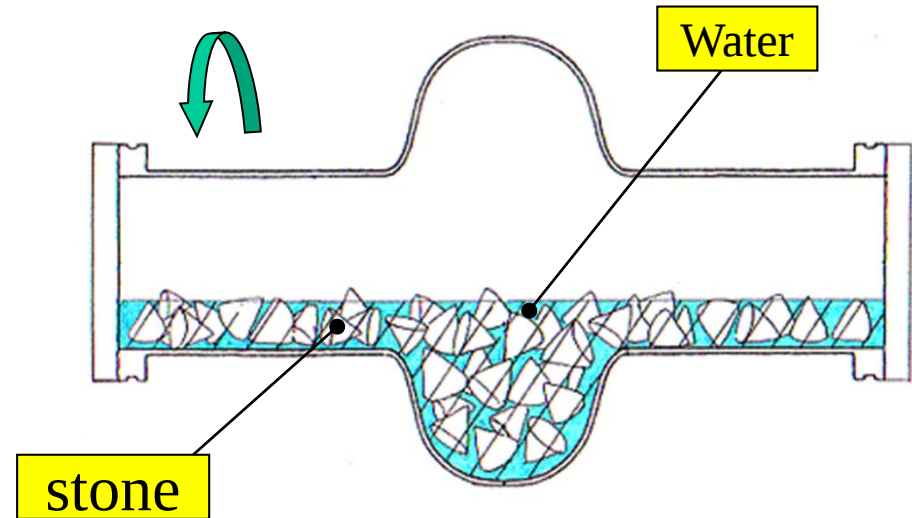
Rough stone : 5 times

Green stone : Once

Brown stone : Once

White stone : Once

Totally $\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ removed @ equator



Before CBP (equator EBW seam)



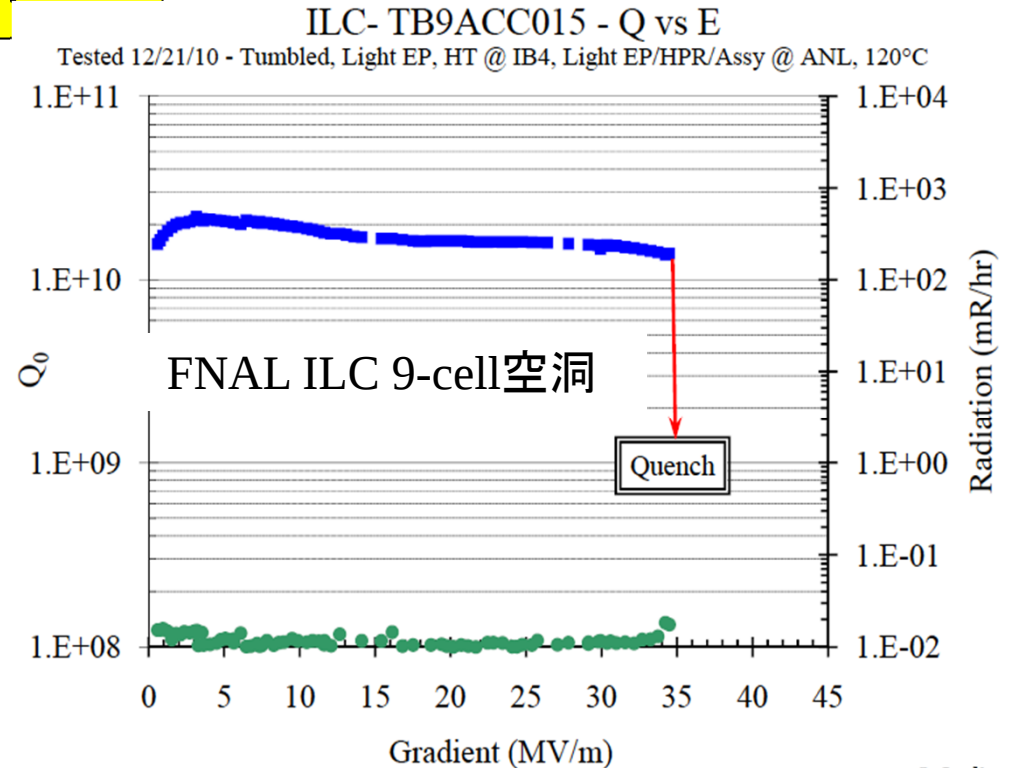
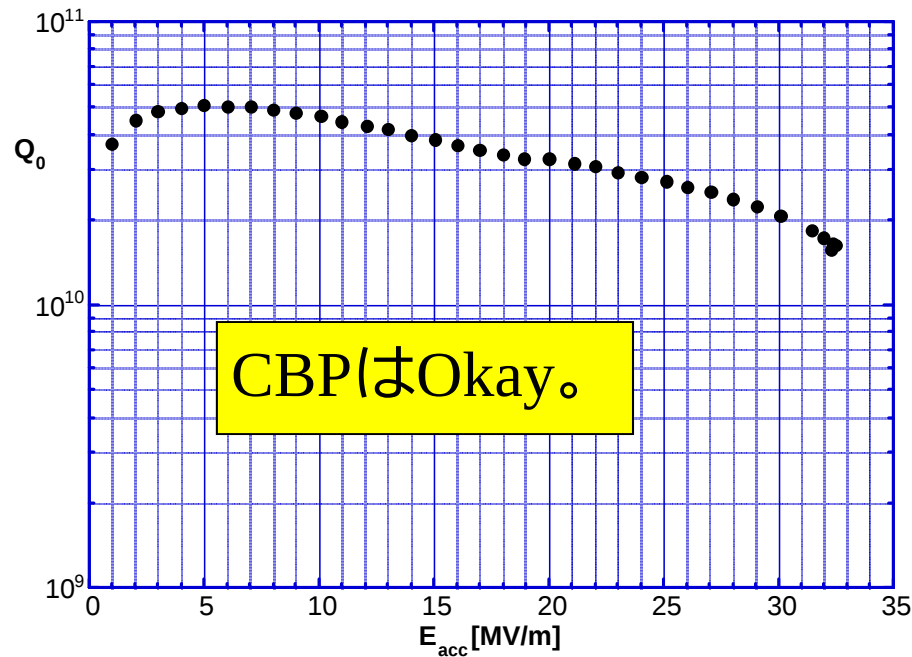
After CBP



After light CP(10µm)

CBPによる空洞性能確認

CBP+750°C annealing +EP50 μ m



e 1. Q_0 vs E @ 2K.

J. Ozelis

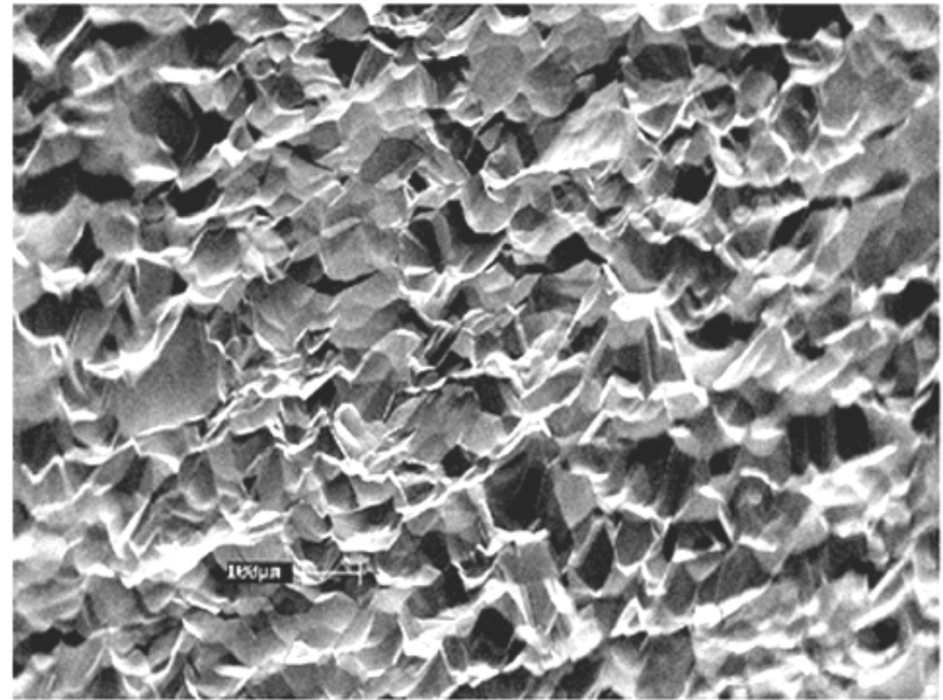
2010年 12月FNALのILC base空洞で18MV/m止まりの物がCBP+AN+EP(40 μ m)で35MV/mに達し、9セル空洞でもCBPの威力が実証された。

8.2 化学研磨



フッ酸(46%) : 濃硝酸(60%) : リン酸
1:1:1 (V/V)

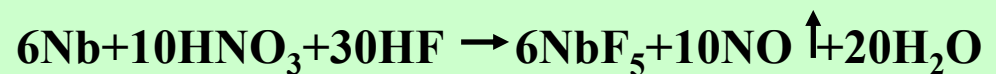
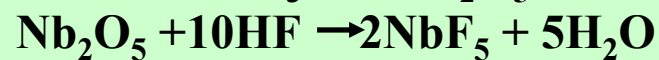
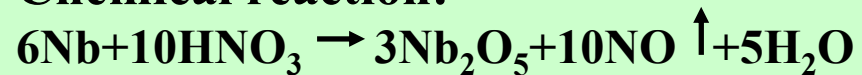
反応には関与しない。反応速度を柔らげる、
CP液に粘性を持たせる。



・ 簡単、研磨速度が速い

CPの問題点：研磨面があらい。

Chemical reaction:

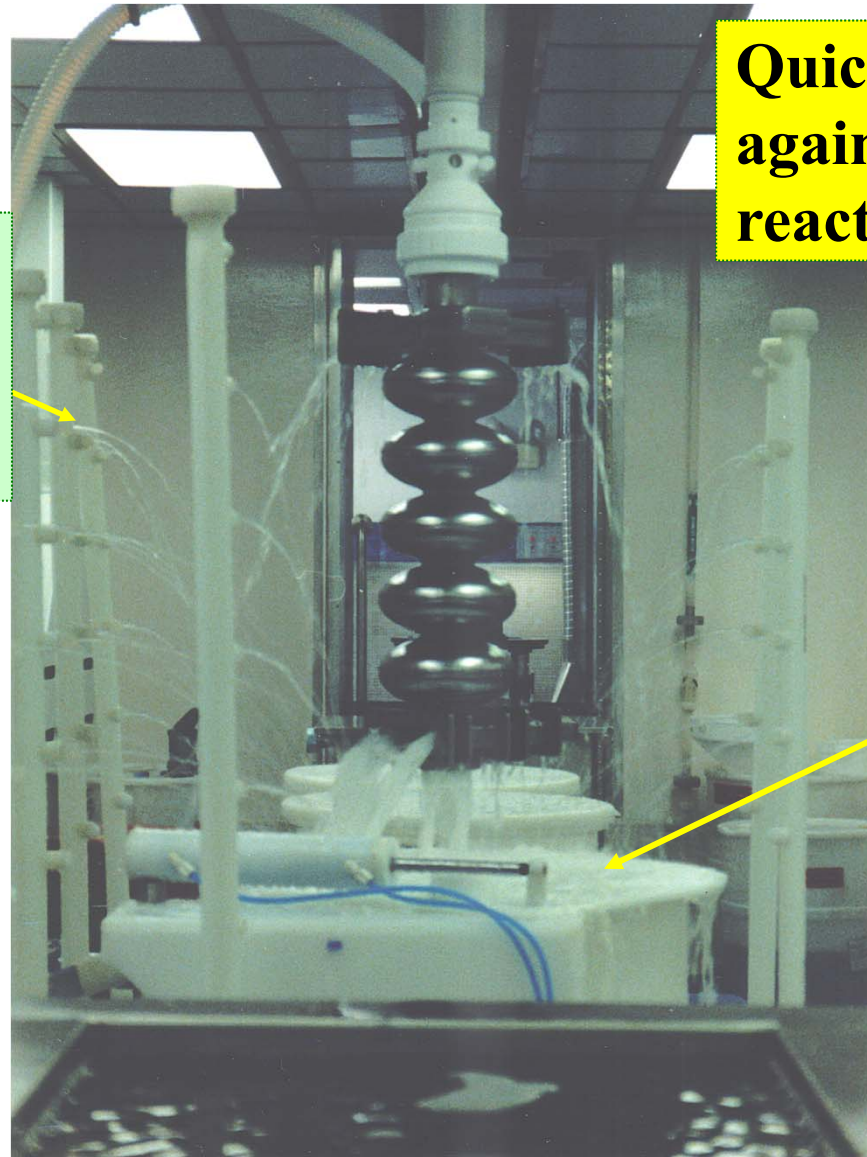


CEBAF CP & Rinsing

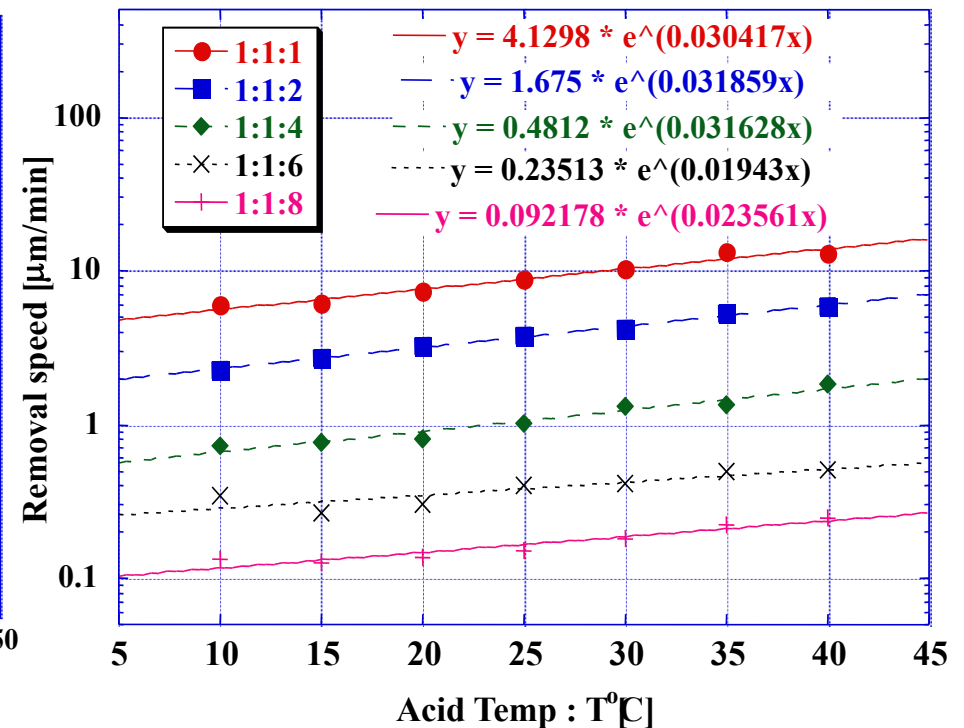
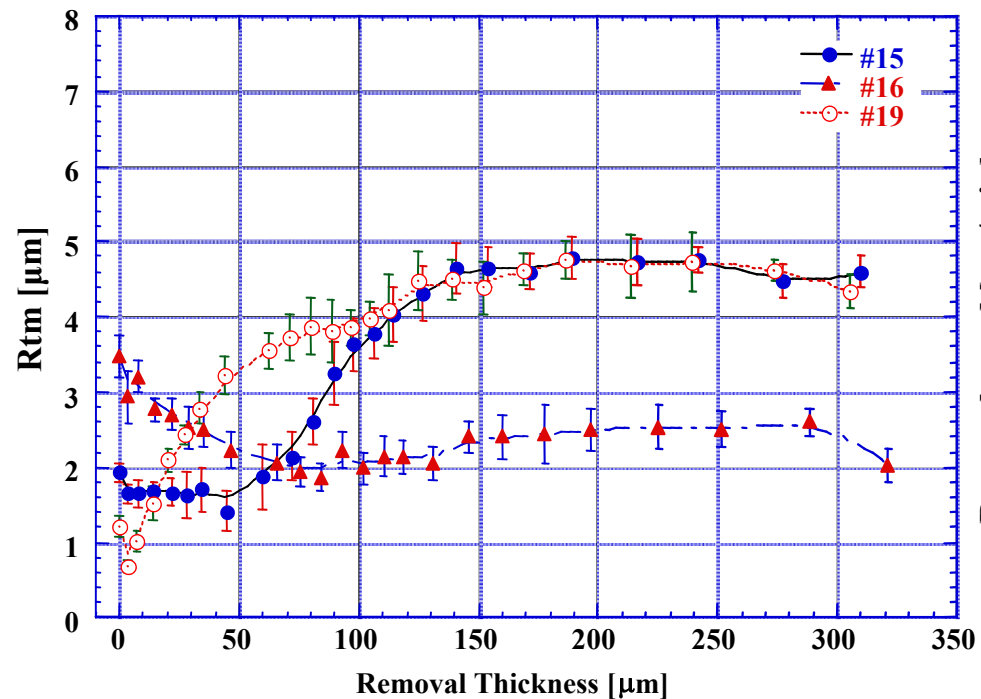
Shower for
Rinsing the outer
cavity surface

Quick rinsing
against the runaway
reaction

CP acid tank
空洞を液にどぶ漬
けしてCPする。



CPの研磨特性

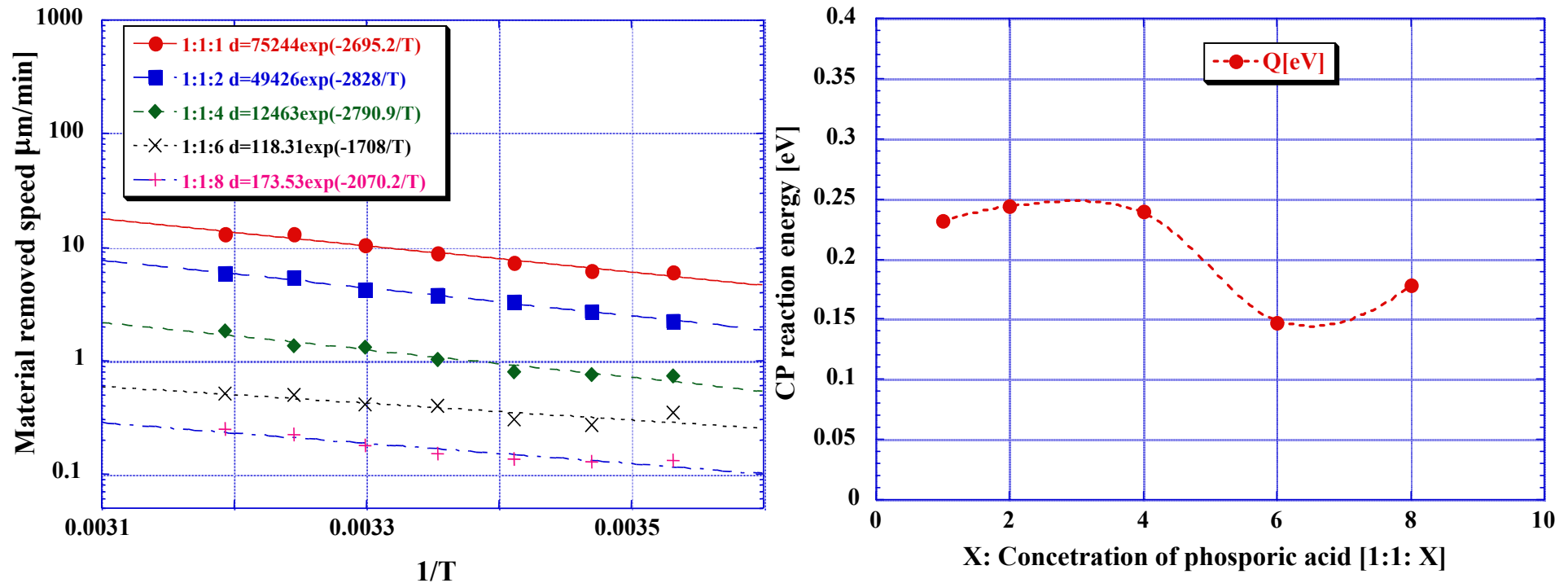


Typical surface roughness = 2 ~ 5 μm after 100 μm CP,
Material removal speed ~ 10 $\mu m/min$ at the room temperature with CP acid 1:1:1

CP is faster in material removing than EP.

研磨粗さは材料に（結晶粒度）に依存する。

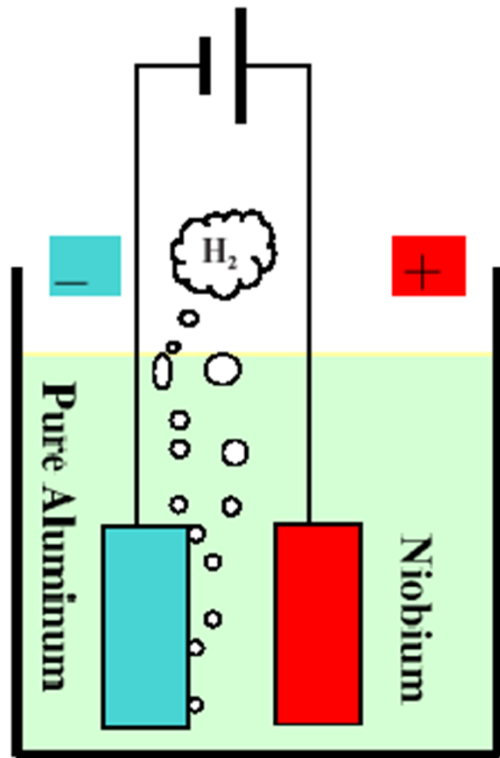
Reaction Energy of CP



$$d(T) = d_o \cdot \exp\left(-\frac{Q_{CP}}{k_B T}\right) \quad : \text{E reaction energy of CP } Q_{CP} \sim 0.232\text{eV @ 1:1:1}$$

Maybe E is an important information for hydrogen Q-disease.

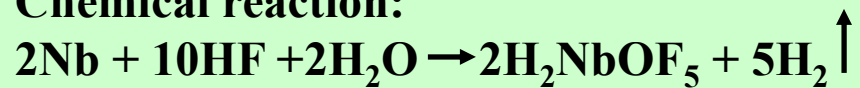
8.3 Electropolishing



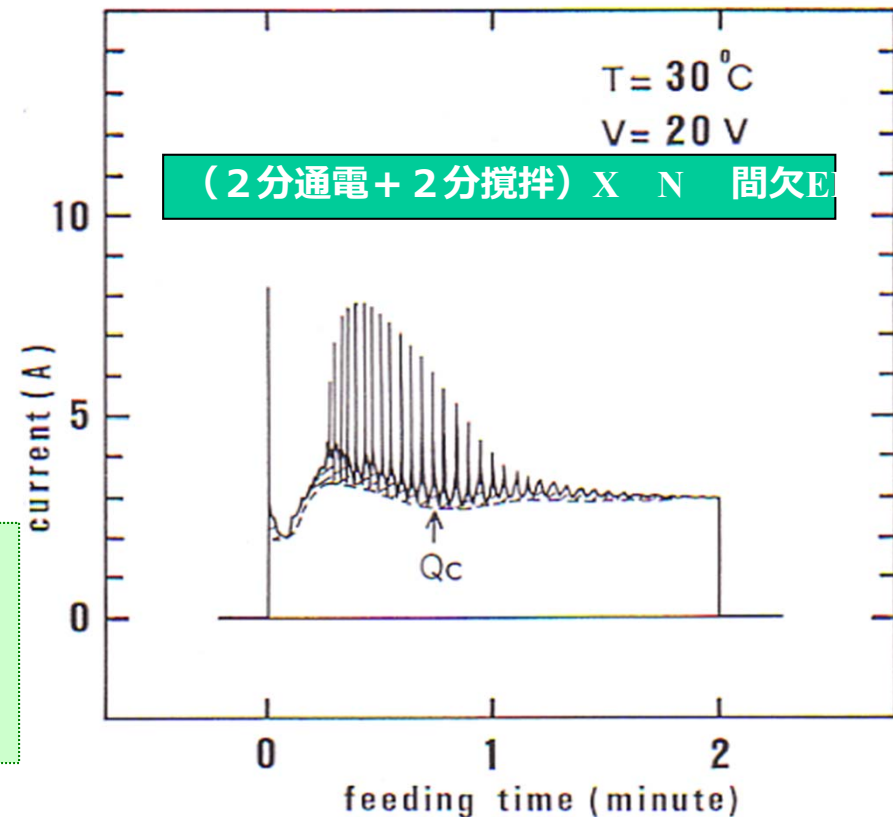
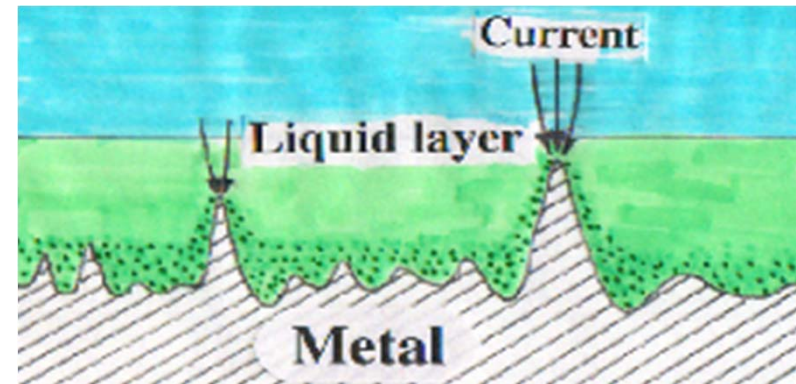
Acid:

$\text{H}_2\text{SO}_4 (>93\%): \text{HF}(46\%) = 10:1 \text{ V/V}$

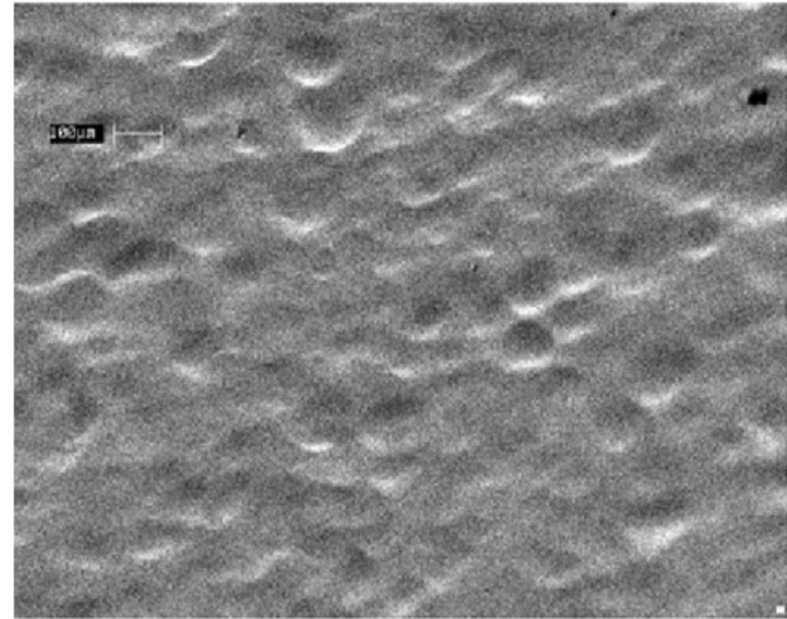
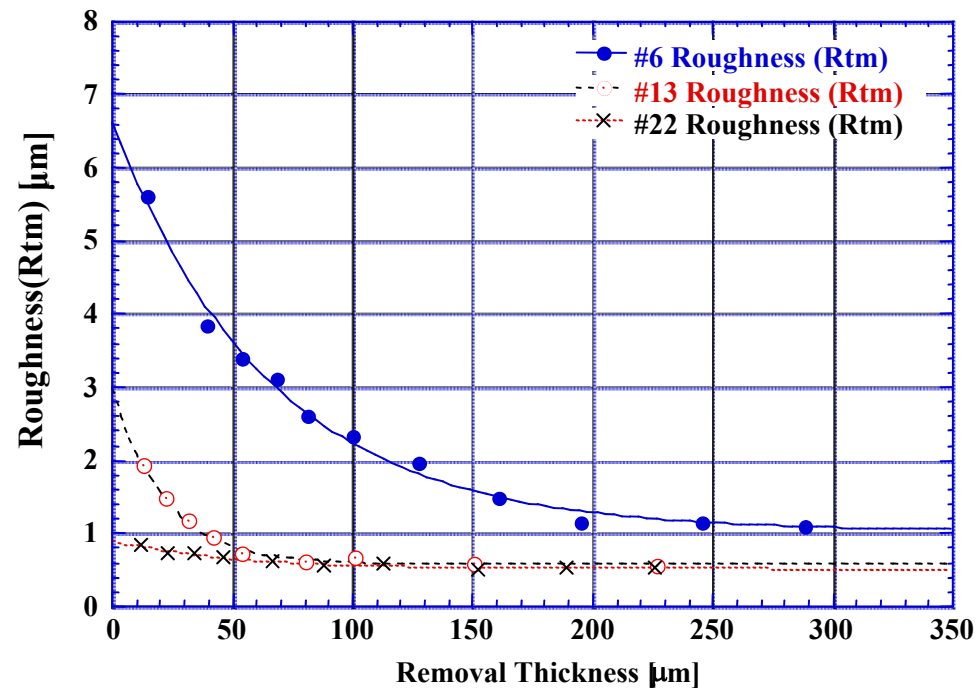
Chemical reaction:



硫酸は反応に関与しない。EP液に粘性を持たせる。



EP Finishing

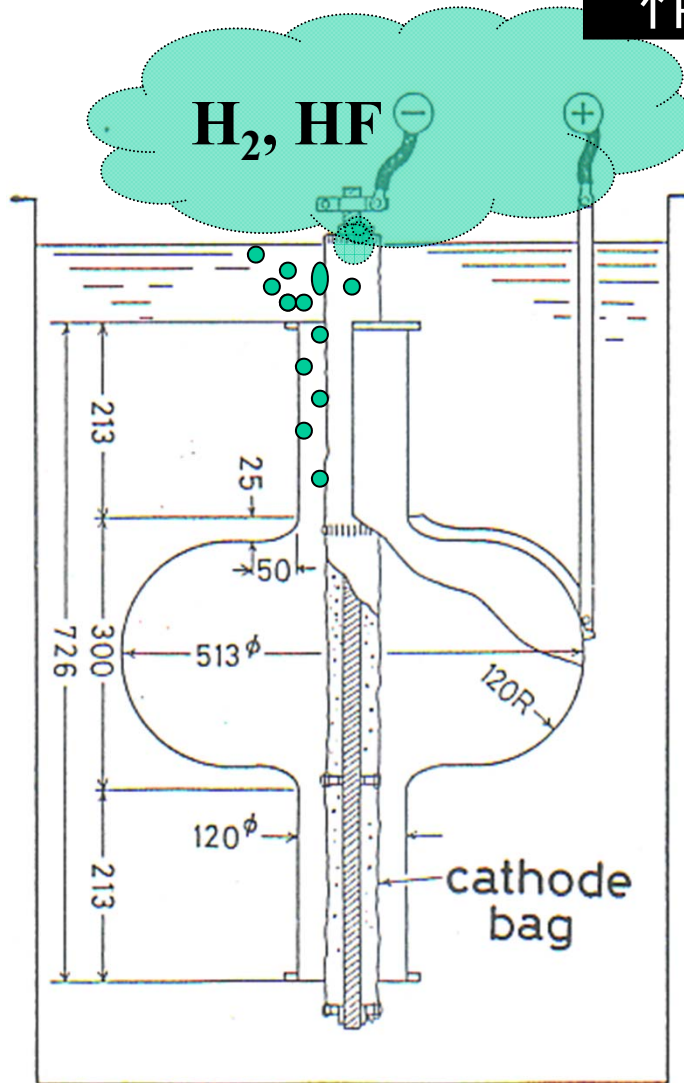


- 1) 仕上げ表面粗さは、初期粗さに依存する。
- 2) 研磨量に対して指数関数的に滑らかになる。
- 3) 粒界エッチングが発生しない。CPに比べて滑らか。
- 4) 表面のコントロールが容易。

KEK Early EP

作業環境悪し

H₂, HF



11-13/May/2011
K.Saito

中度の水素病

軽い水素病

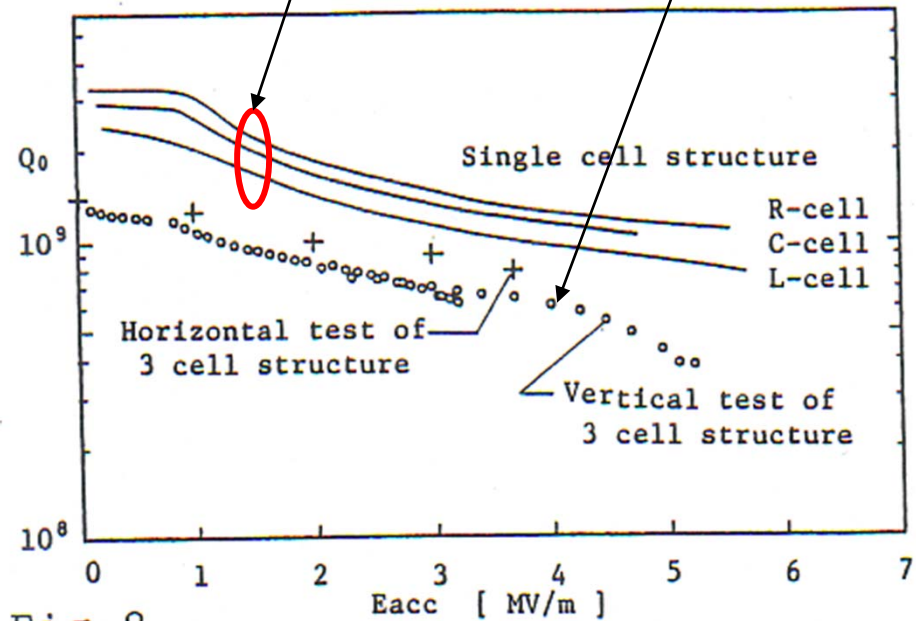
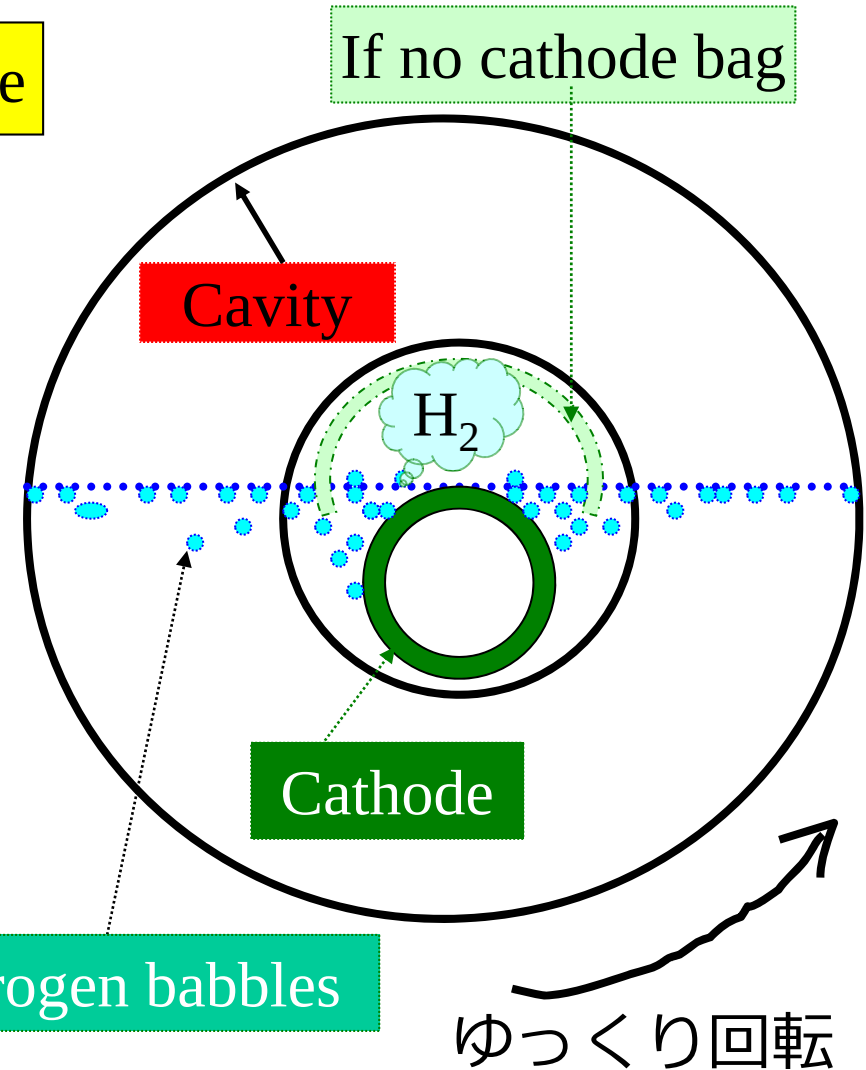


Fig.8
Q₀-E_{acc} curves of a three-cell cavity electropolished using the vertical EP method. R,C,L-cell are single cell cavities before completing the three cell cavity.

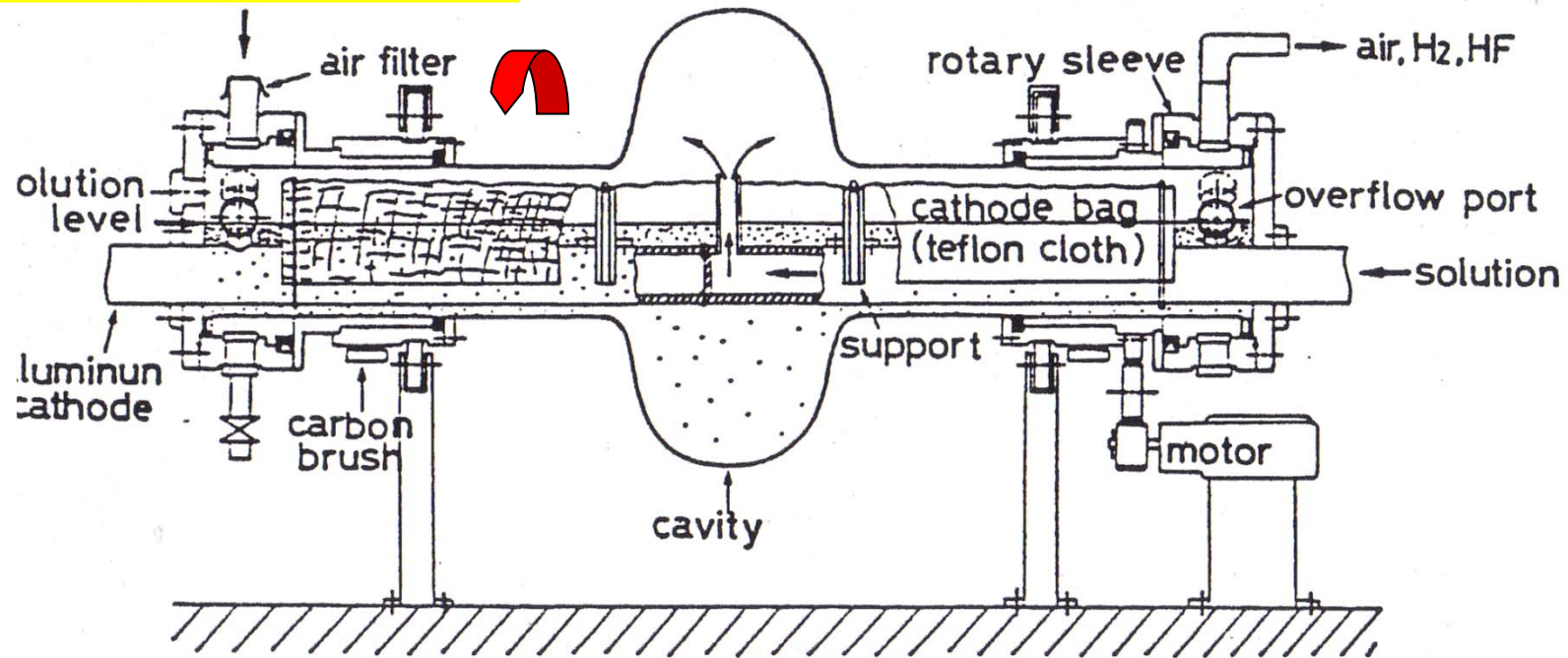
Cathode Bag

Hydrogen bubble trace on Nb surface



横型連続EP法の開発

こんな方法が出来たら！



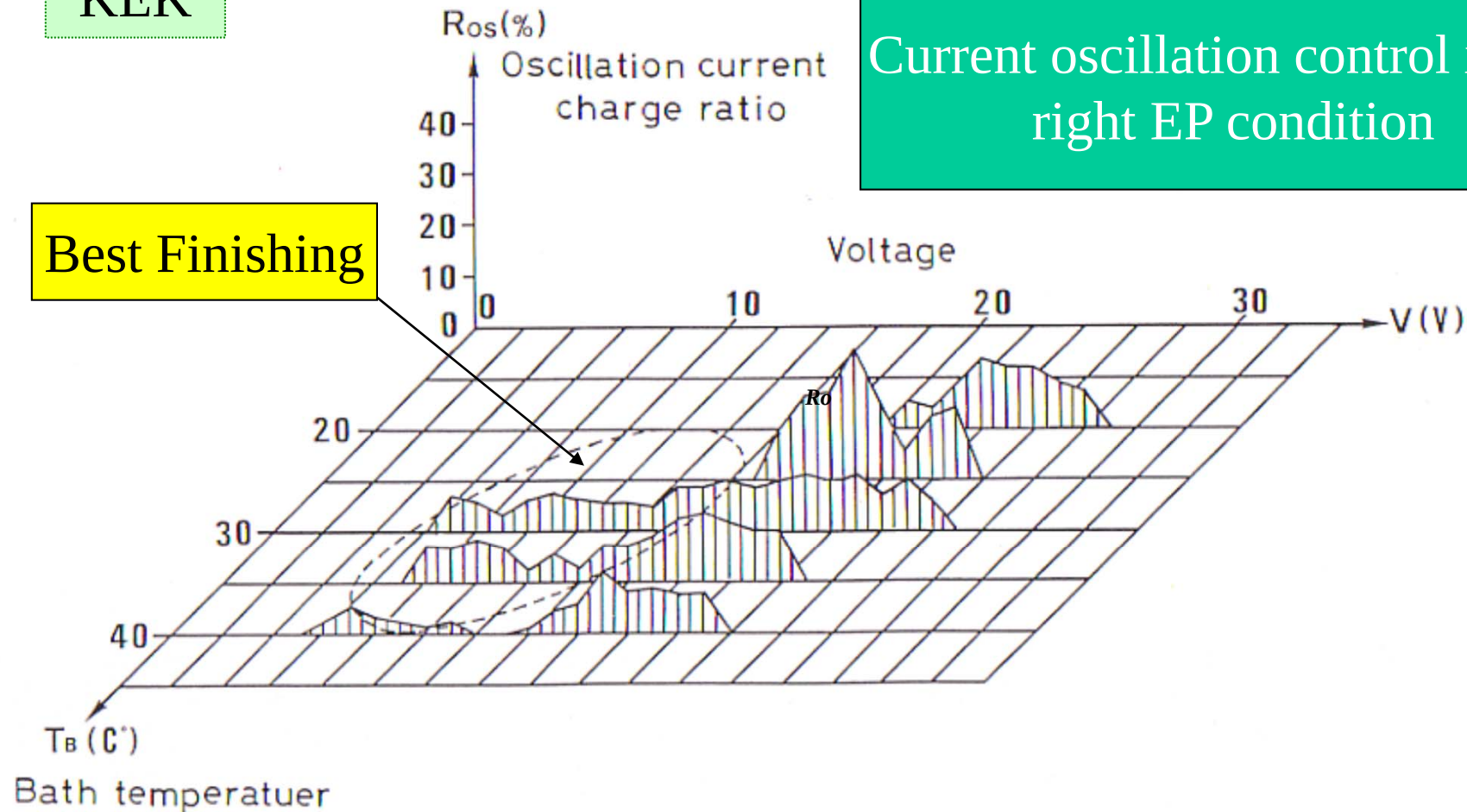
- 1) EP中、発生する水素ガスをビームパイプ解放部から抜く。
- 2) 多連空洞でもH₂ガス抜き問題なし。
- 3) 各セル、均一研磨。
- 4) 危険度の高い研磨液を閉じ込める。作業環境の大幅改善。
- 5) 連続研磨できればシステム簡単。

Reconsideration of the Current Oscillation

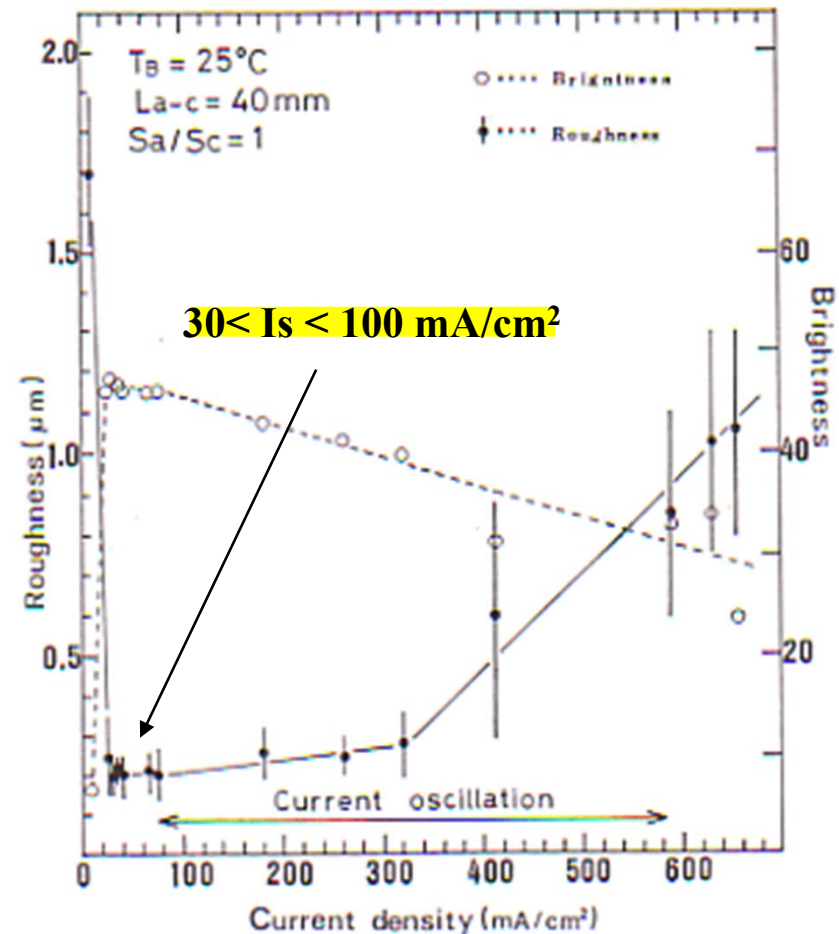
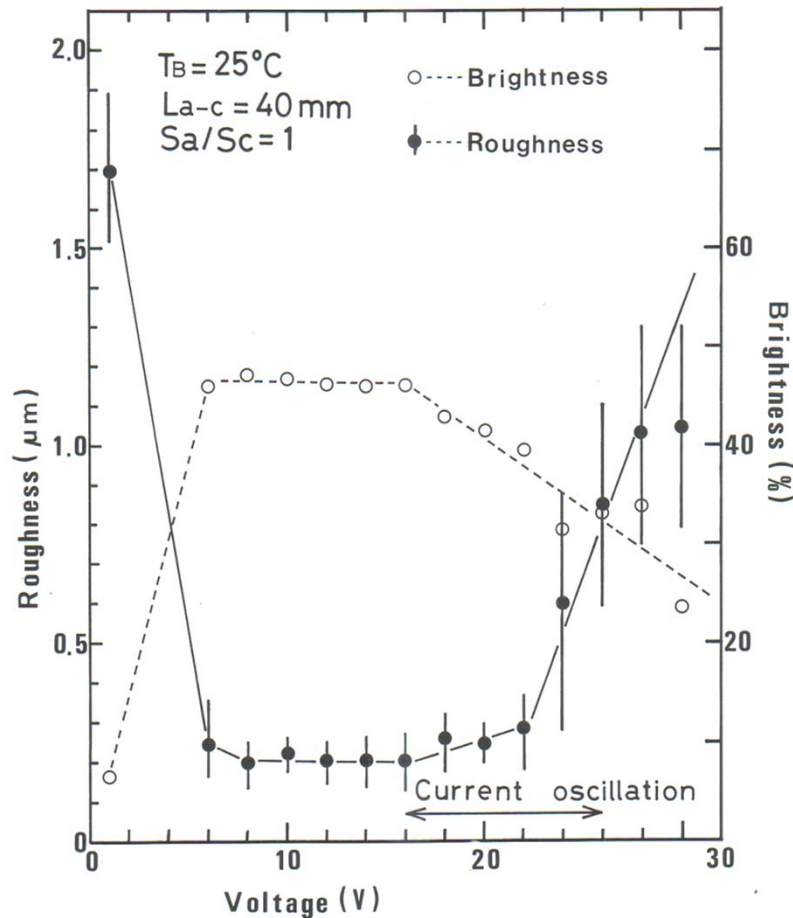
KEK

Current oscillation control is not right EP condition

Best Finishing

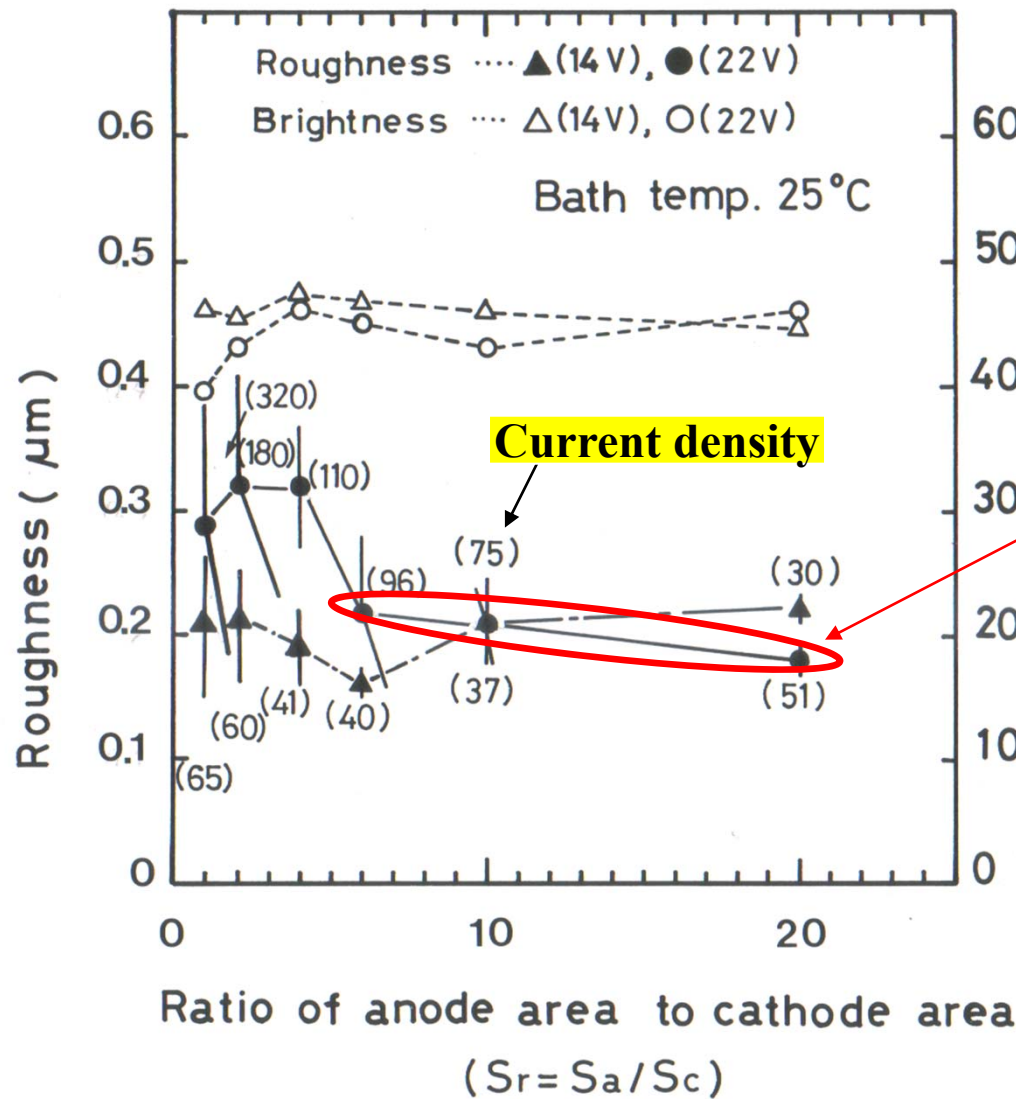


What is the curtain EP parameter?



Voltage or Current density ? This is a coupled problem.

Separation of I and V effects

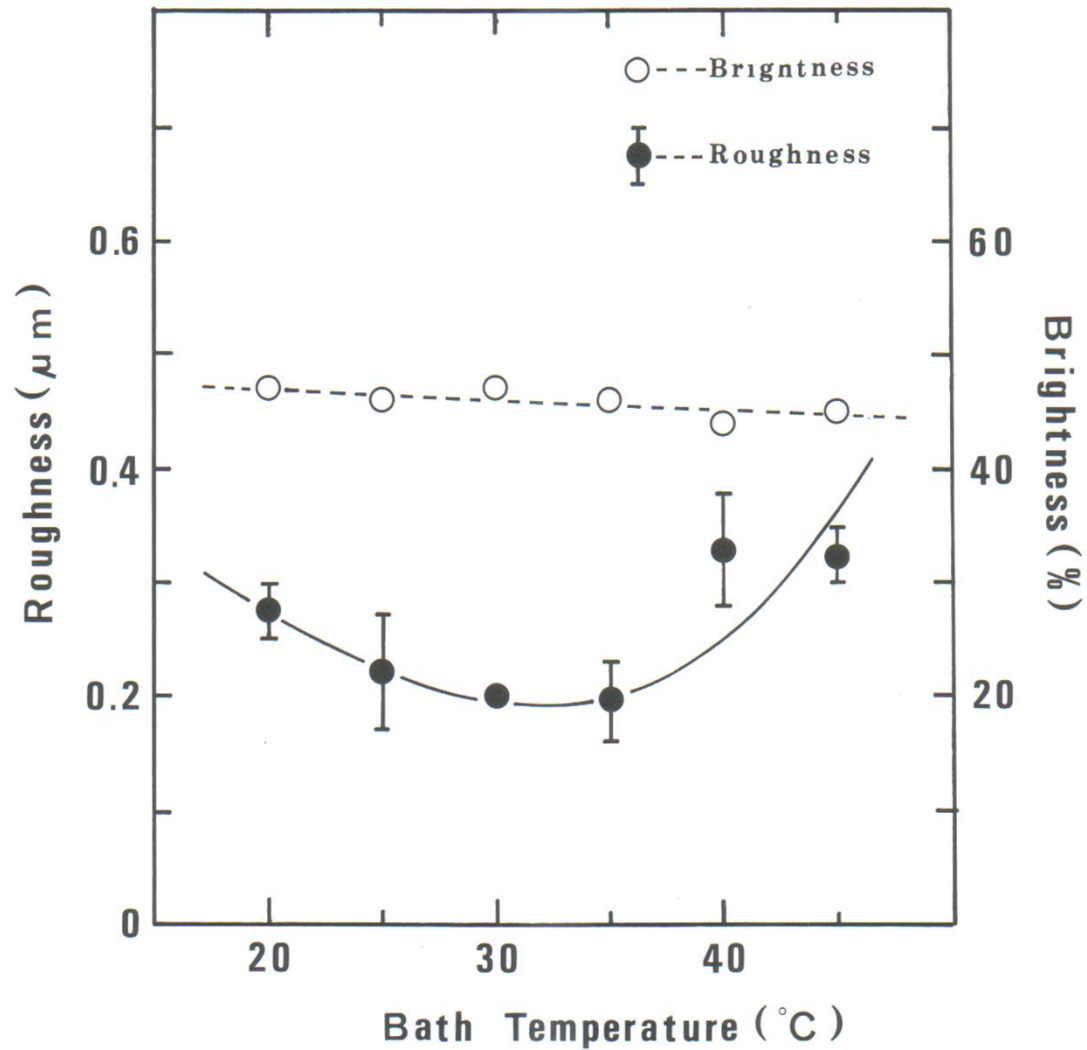


Even 22V (not good for $S_r=1$),
when $I_s < 100 \text{ mA/cm}^2$, smooth
surface can be obtained.

**Current density is the
crucial condition.**

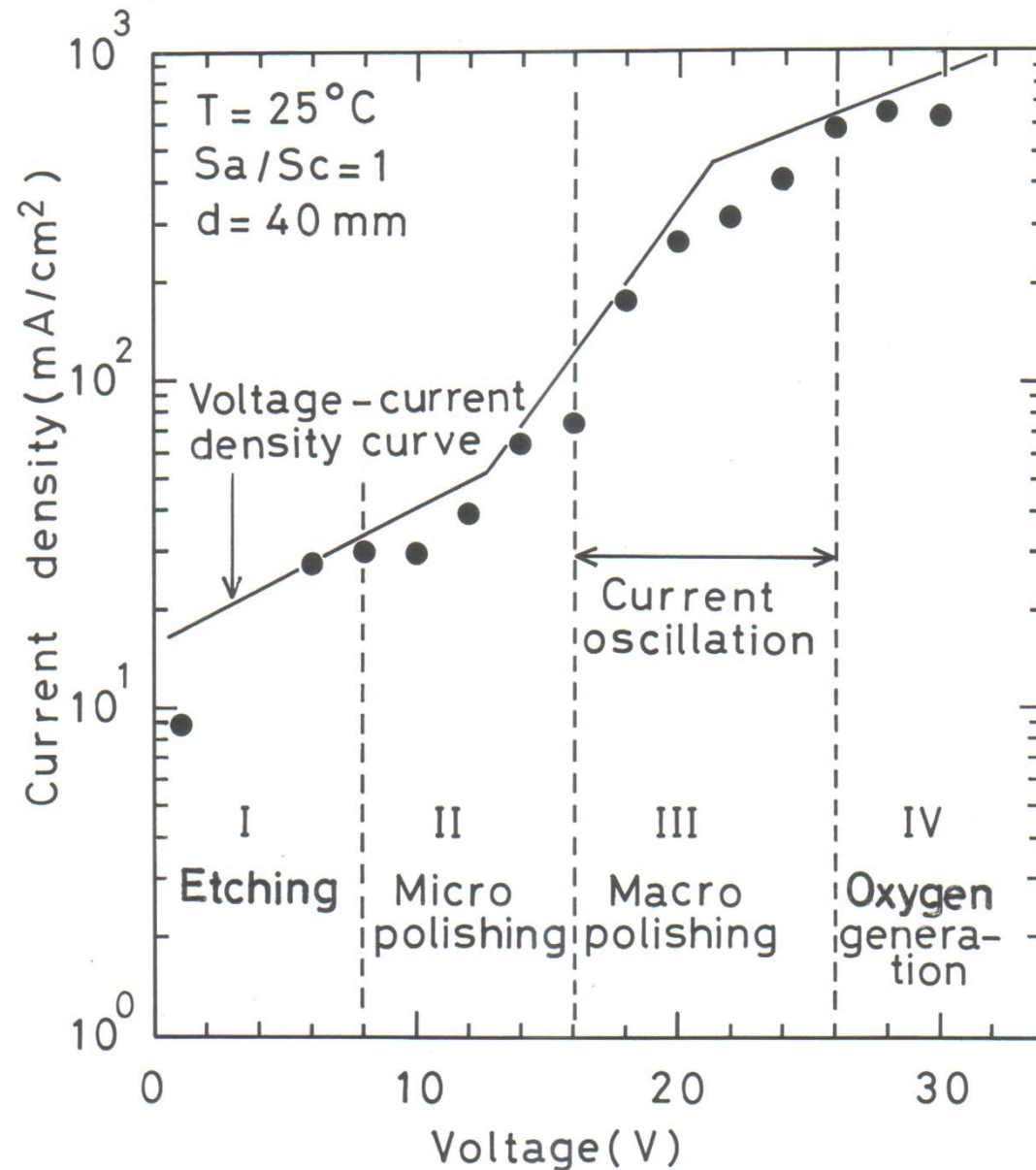
$$30 < I_s < 100 \text{ mA/cm}^2$$

Temperature Effect on EP Finishing



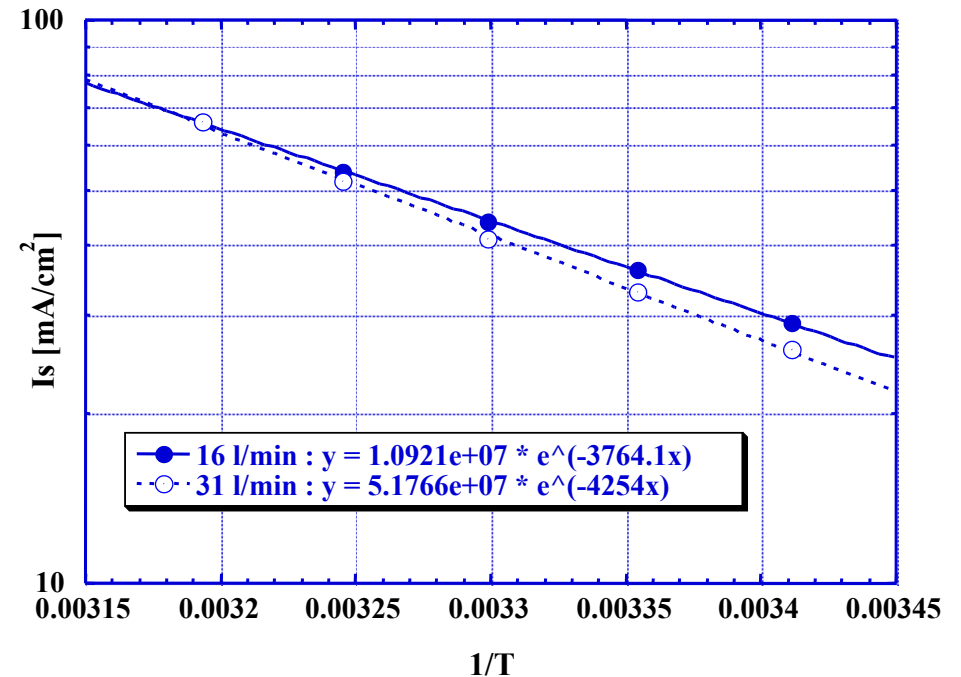
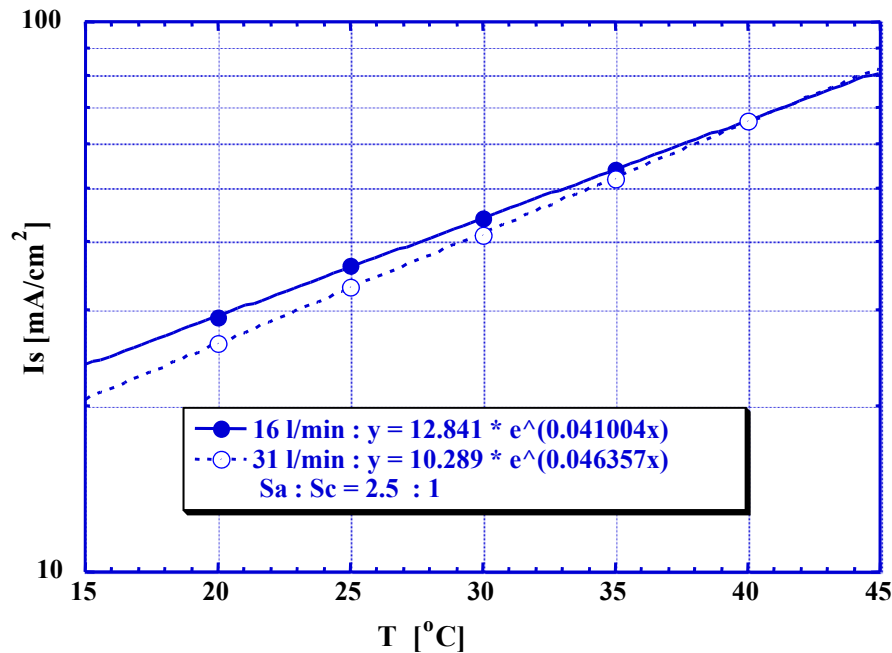
$25 < T < 35^{\circ}\text{C}$

Electrolishing Characteristics with Nb



	Typical roughness	Photograph
I	Etching 25°C, 1V 100 μm 1 μm	
II	Micro polishing 25°C, 10V	
III	Macro polishing 25°C, 24V	
IV	Oxygen generation 25°C, 26V 100 μm	

EP Reaction Energy



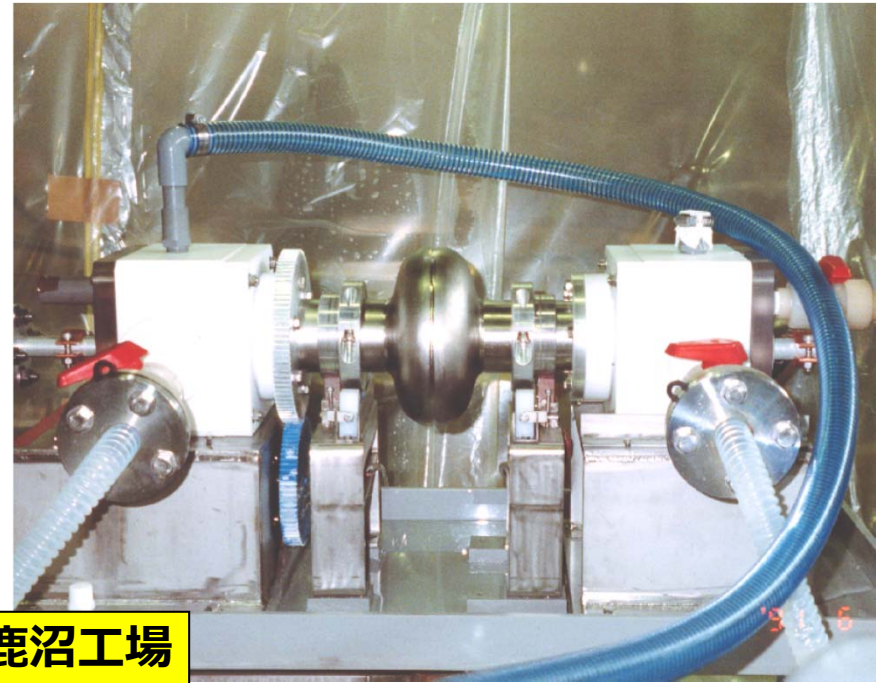
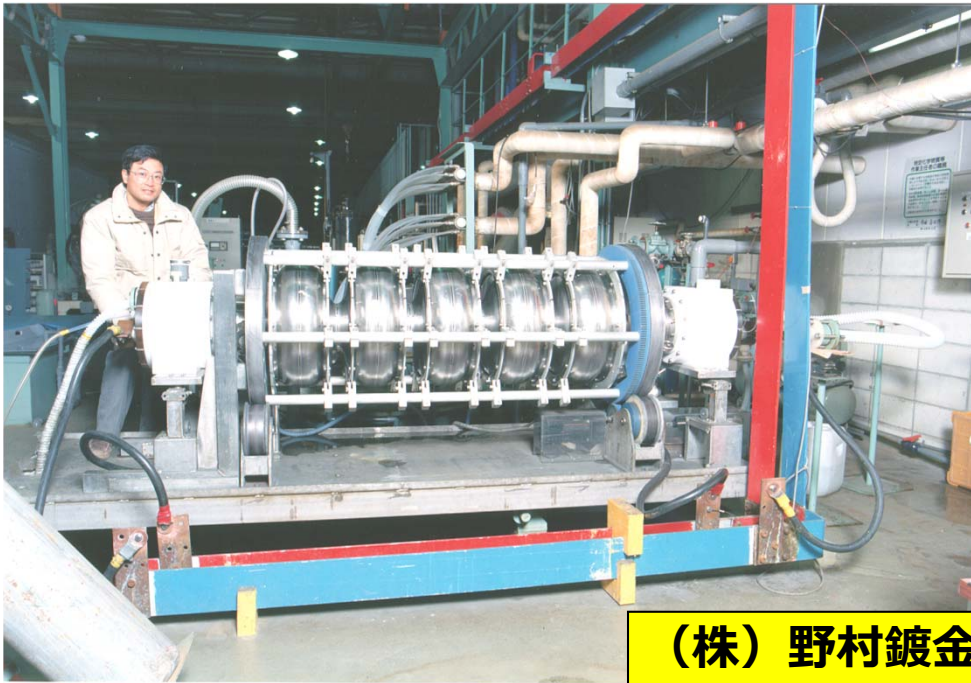
Material removal speed in EP

$$I_s(T) = I_0 \exp\left(-\frac{Q_{EP}}{k_B T}\right)$$

EP reaction energy : $Q_{EP} = 0.325 \sim 0.367$ eV

CPに比べて少し大きい値。

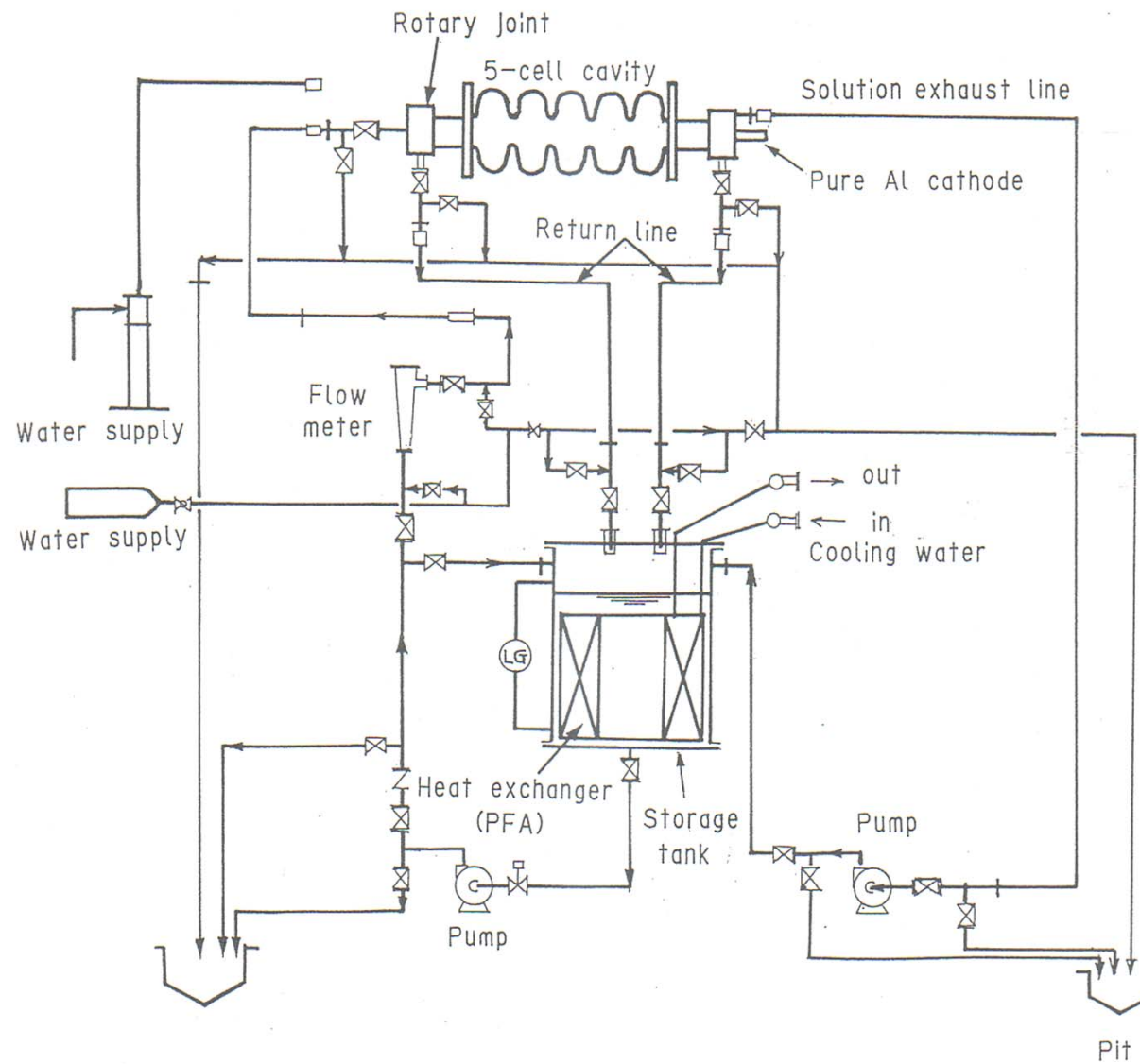
横型連続電解研磨



(株) 野村鍍金鹿沼工場

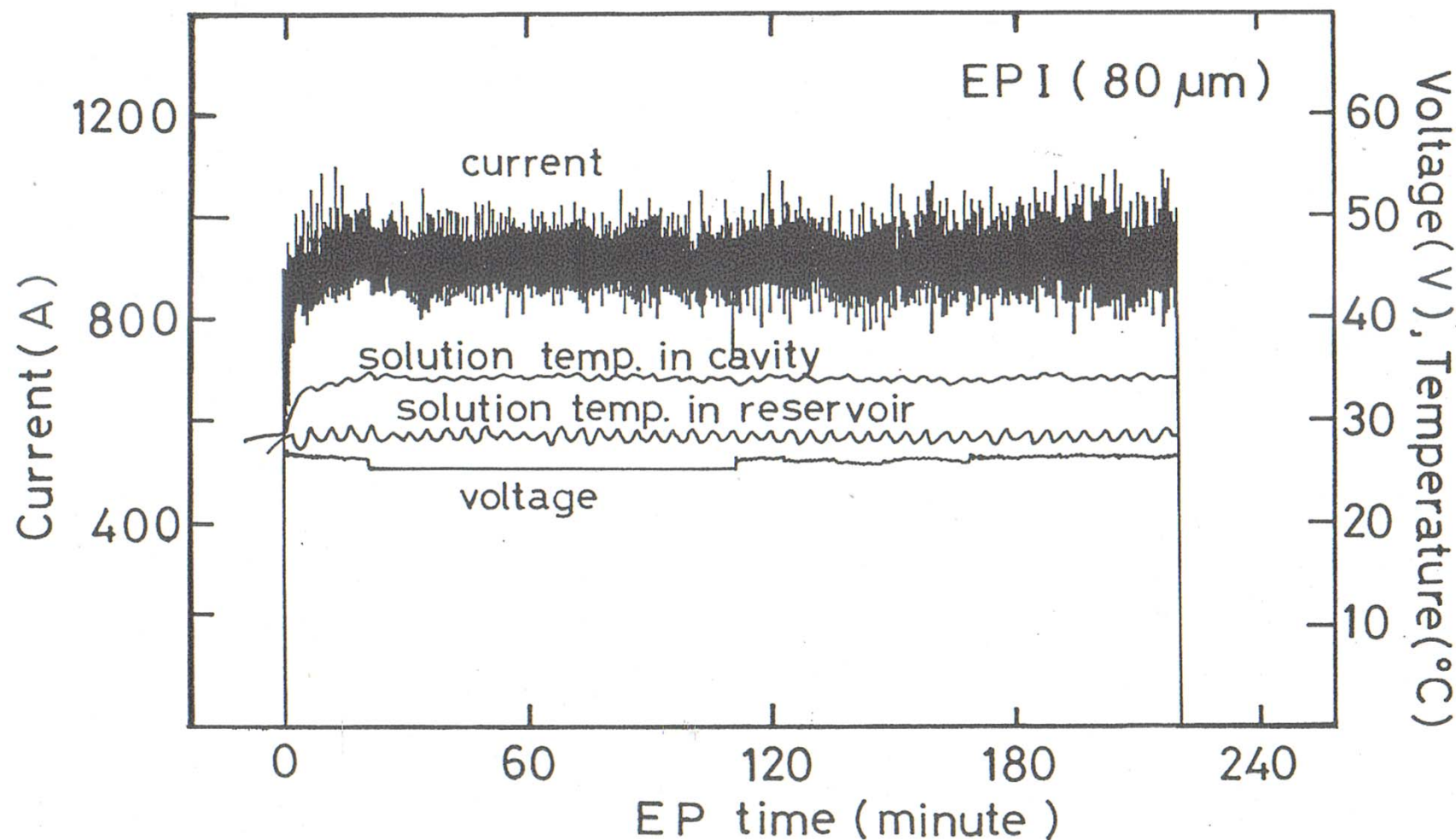
- 1) 空洞にアルミ陰極パイプを通して研磨液を注入。
- 2) 両ビームパイプのスリーブより研磨液がオーバーフローし、リザーバタンクにもどる。
そこで冷却され、再び空洞へ。
- 3) 空洞はゆっくり連続回転。
- 4) 空洞に連続通電。つまり、連続電解研磨。
- 5) 研磨が終了すると、空洞を立て、研磨液を抜く。
- 6) 陰極パイプから水を入れて、一洗浄、その後、電極を抜き、二次洗浄、純水高圧洗浄。

EP System Flow



EP Control

TRISTAN 508MHz 5-cell cavity, 連続電解研磨

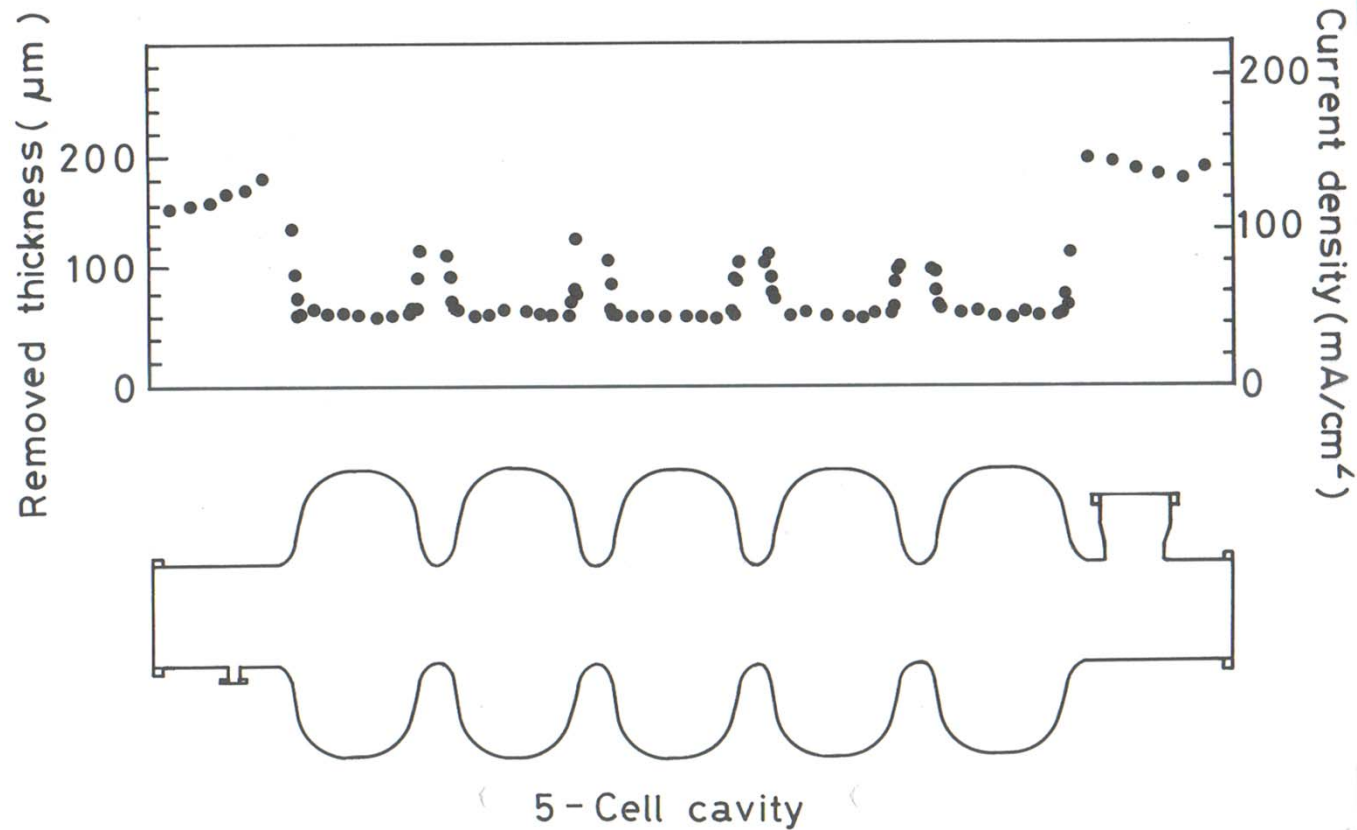


EP 電極抜き: TRISTAN



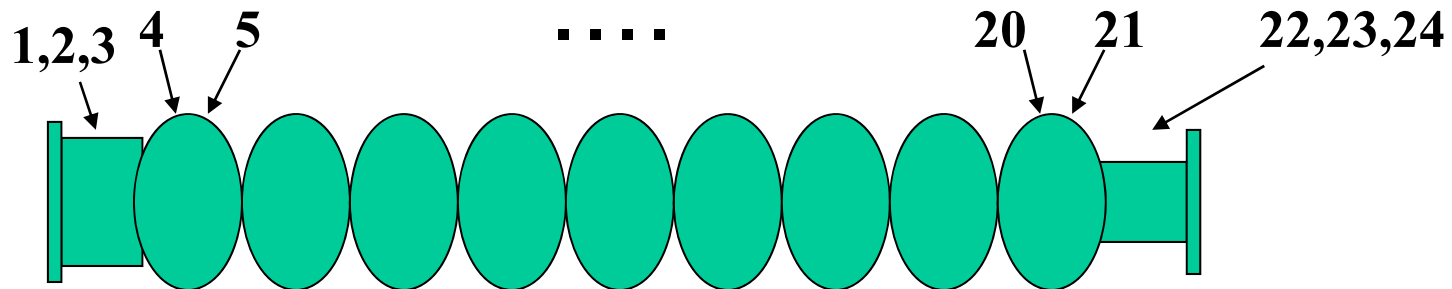
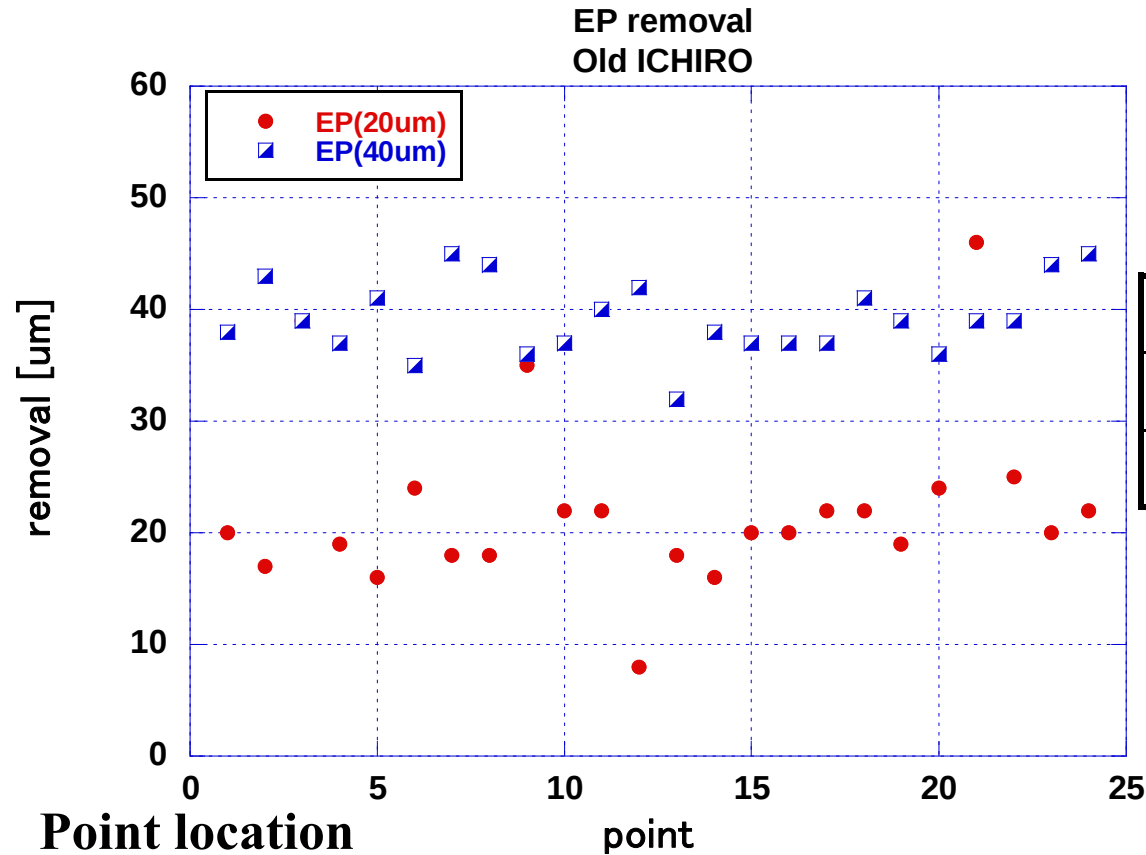
11-13/May/2011
K.Saito

Removal Distribution with Horizontal EP



Uniform removal in each cell as expected.

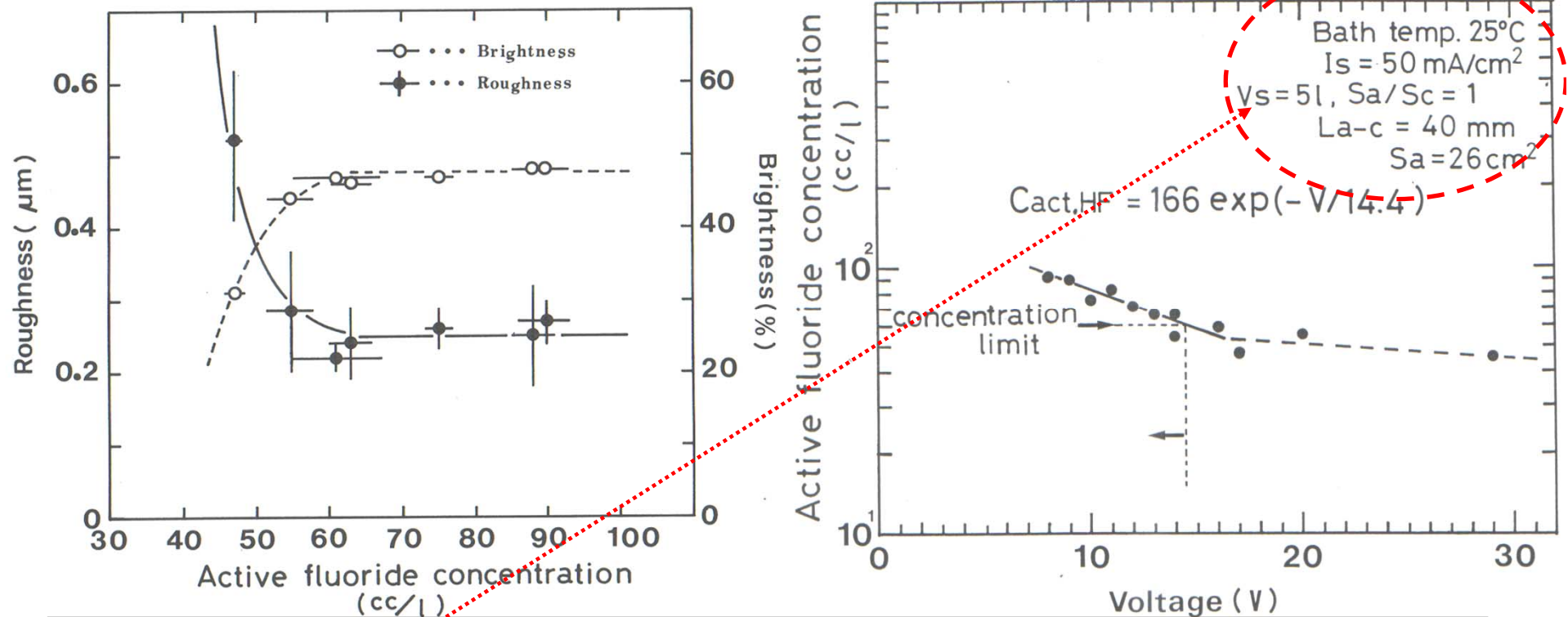
Removal measurements: ILC ICHIRO cavity



EP removal vs. df on ILC ICHIRO cavity

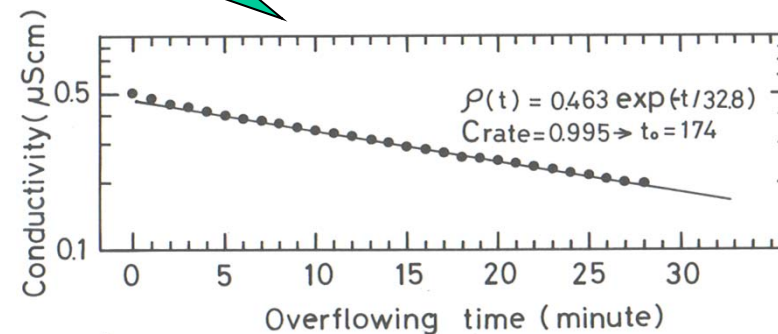
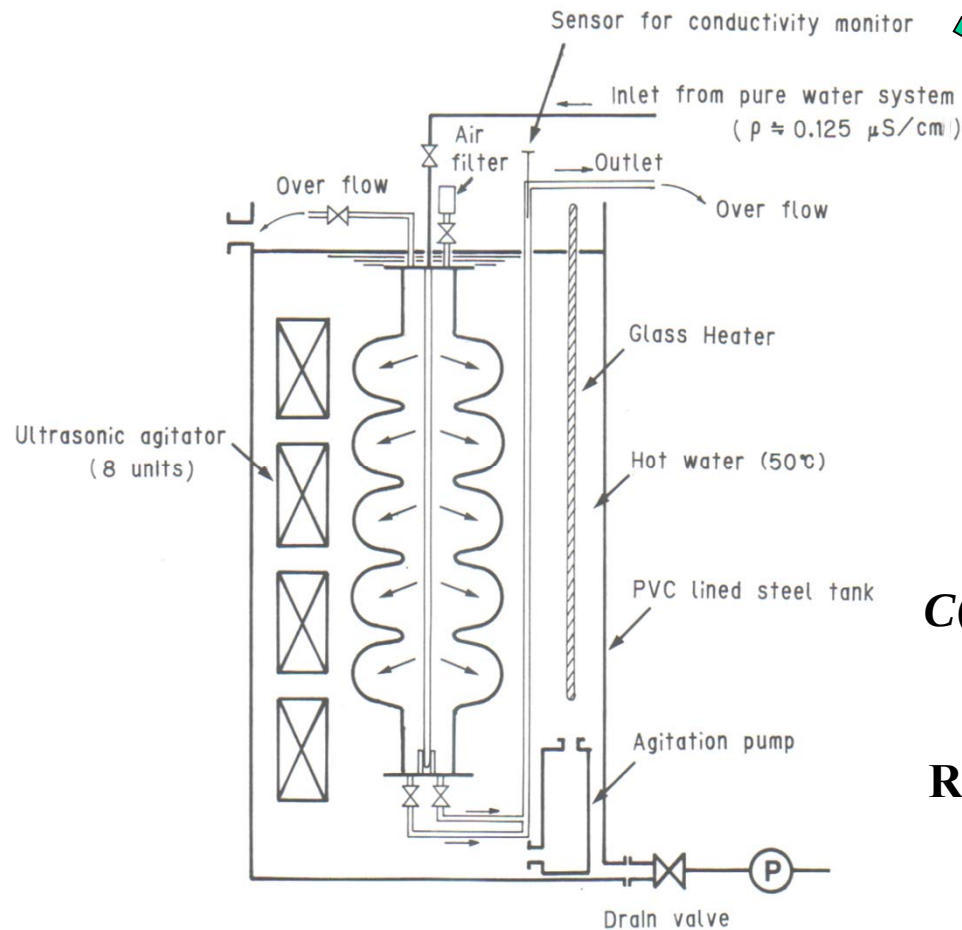
cavity	df [kHz/ μm]	N
Old I9 w/ large BP	10 ± 2	2
Single	10 ± 5	44
Old I9 #0, #1	8 ± 6	6

EP Acid Control



EP液リザーバタンクから5リッターの電解研磨液を採取する。
 決まった形状の電極を使ってEP通電テストする。
 研磨液温25°Cで、電流密度50mA/cm²を確保するのに
 14.4V以上の負荷電圧が必要な場合、研磨液は液寿命に達していると判断できる。

Rinsing Control Against Chemical Residuals



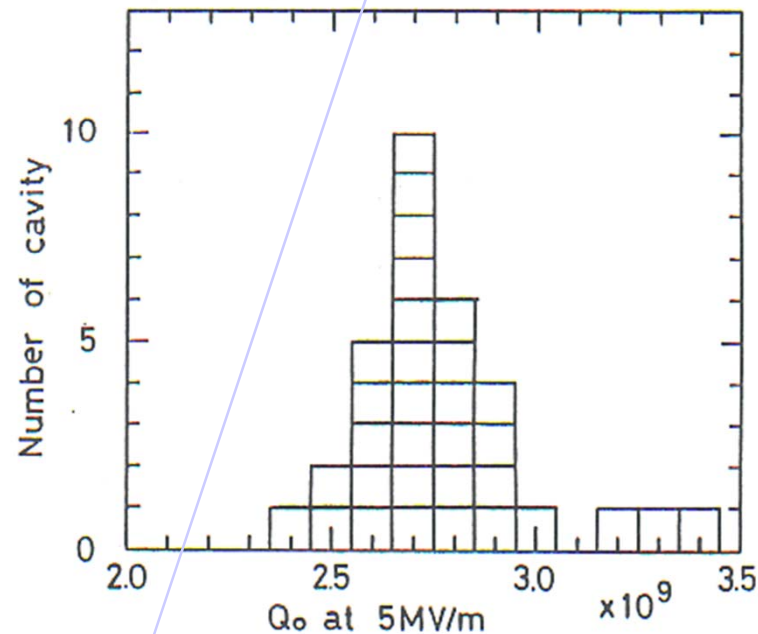
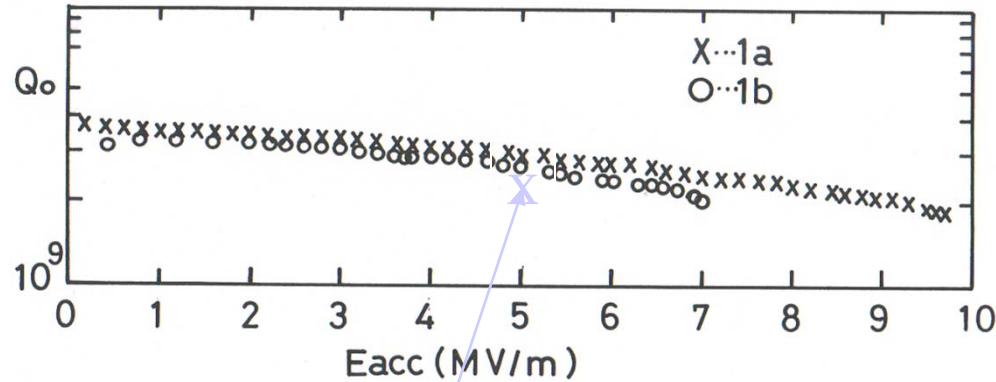
$$C(t) = C_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\text{Rinsing rate} = \frac{\int_0^{t_0} C_0 e^{-\frac{t}{\tau}} dt}{\int_0^{\infty} C_0 e^{-\frac{t}{\tau}} dt} = 1 - e^{-\frac{t_0}{\tau}}$$

Overflow rinsingの時、空洞からの排水の電気伝導度は、洗浄時間に対して指数関数的に小さくなる。その傾きを求めれば、水洗時間を決めることができる。
 上の場合、水洗率を99.5%にしたければ、32.8 min. x 5.298 ~ 174 min. となる。

TRISTAN SC Cavity Performance

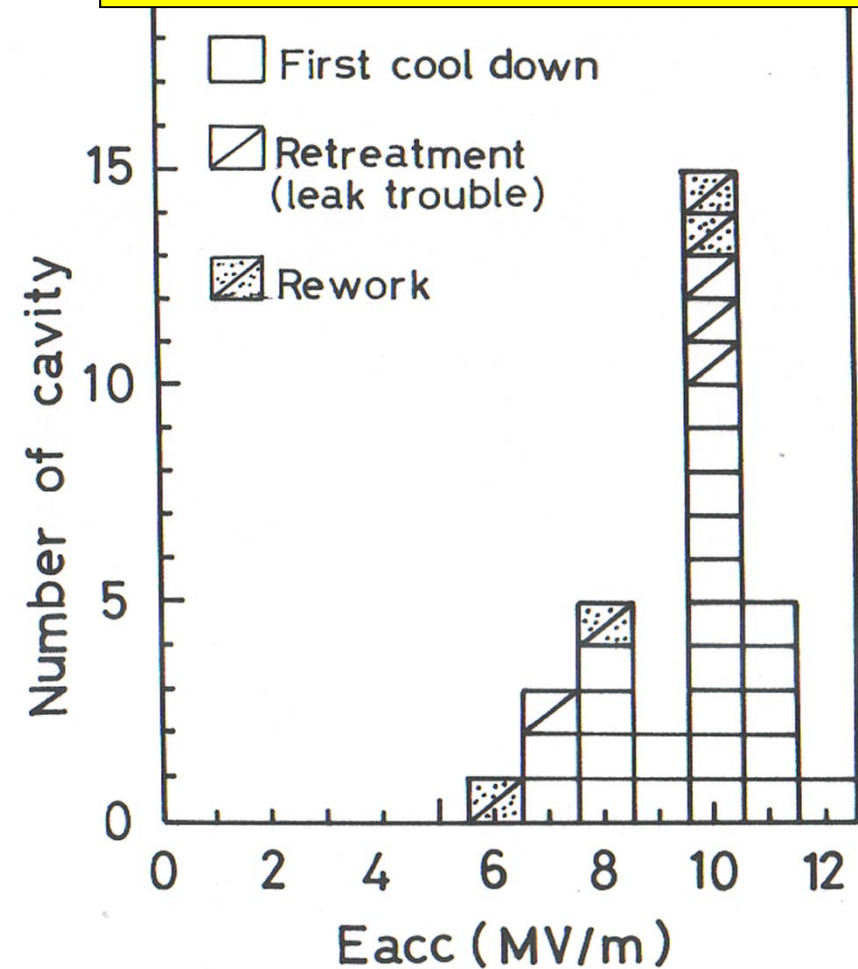
TRISTAN量産1,2号機の性能



目標性能: $E_{acc} > 5 \text{ MV/m}$, $Q_0 = 2 \times 10^9 @ 5 \text{ MV/m}$

TRISTAN 34台の空洞性能

当時500MHz空洞では世界最高の性能

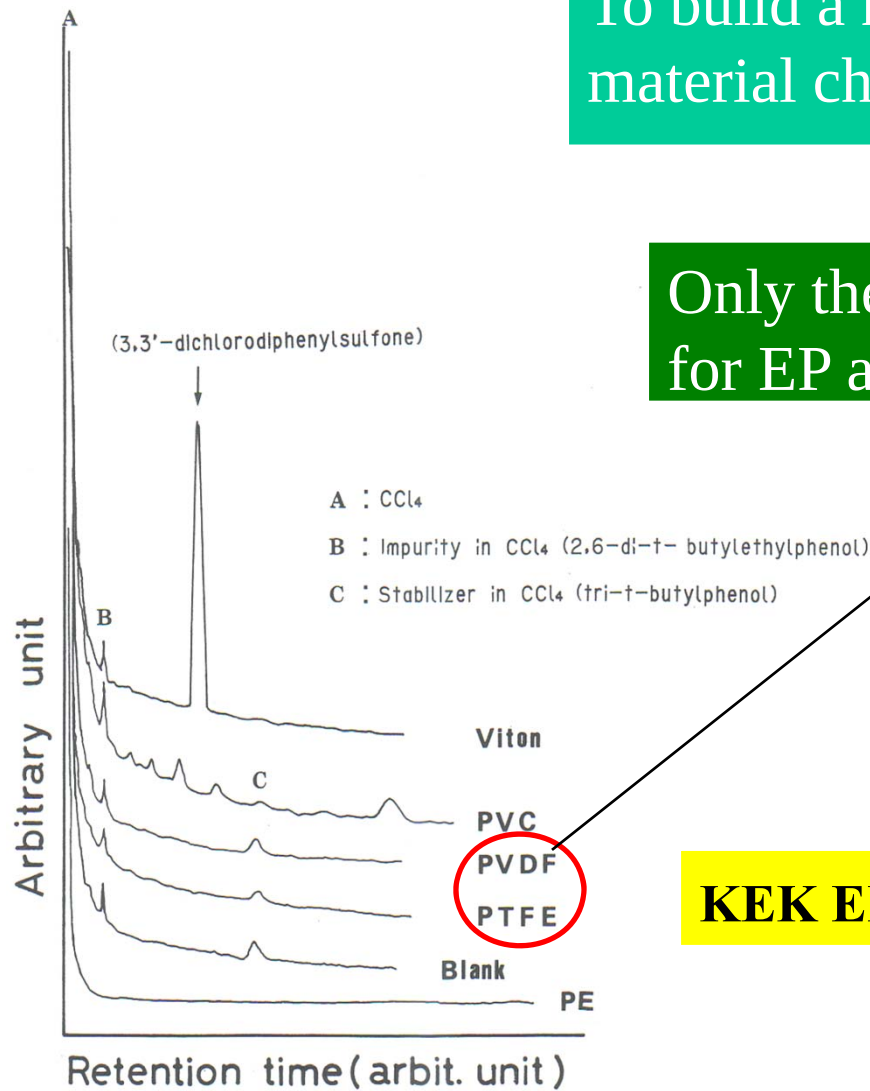


Yield = $28/32 = 88\%$

Material Choice for the Reliable EP System

To build a reliable EP,
material chose in the EP acid line is curtail.

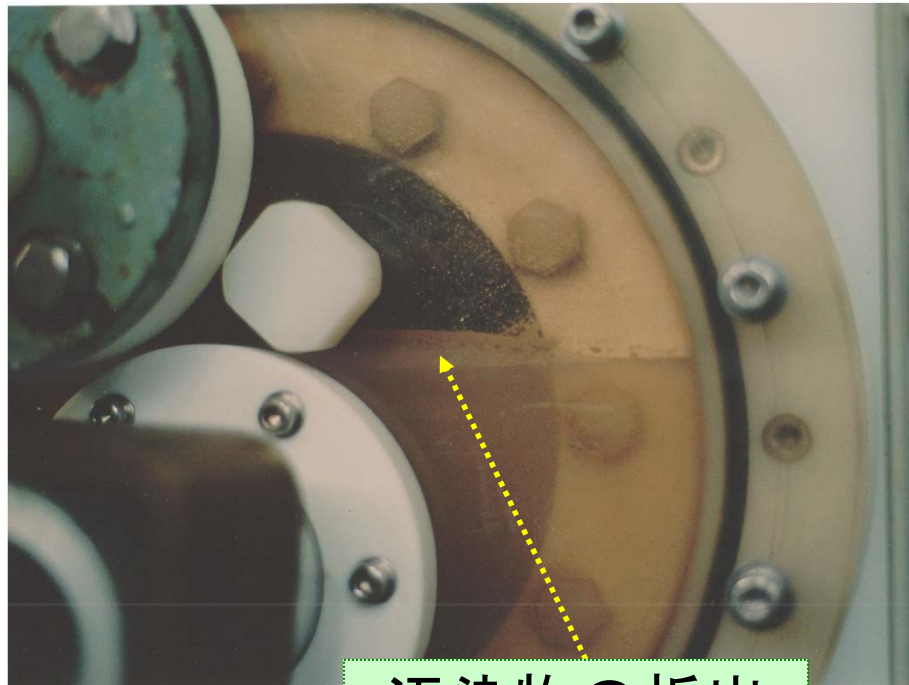
Only the Teflon is the reliable material
for EP acid line.



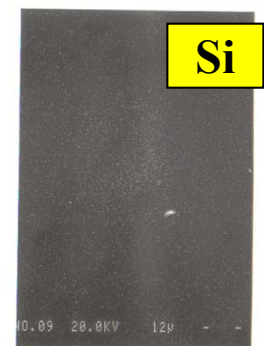
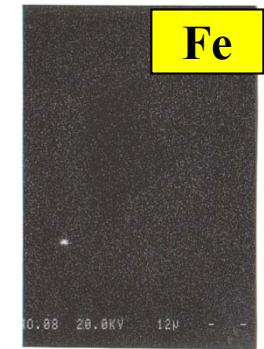
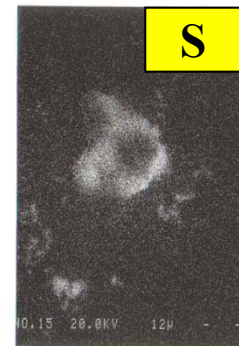
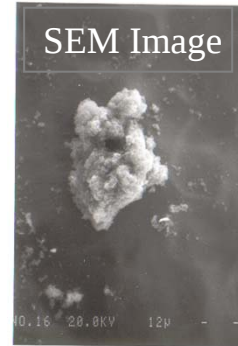
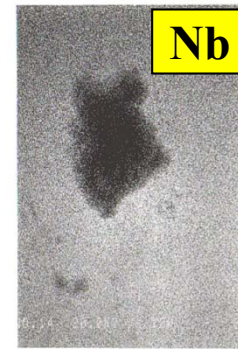
KEK EP system is still working for 20 years.

Dissolved chemicals into EP acid from Plastic Materials

Contamination Problem from Buffing



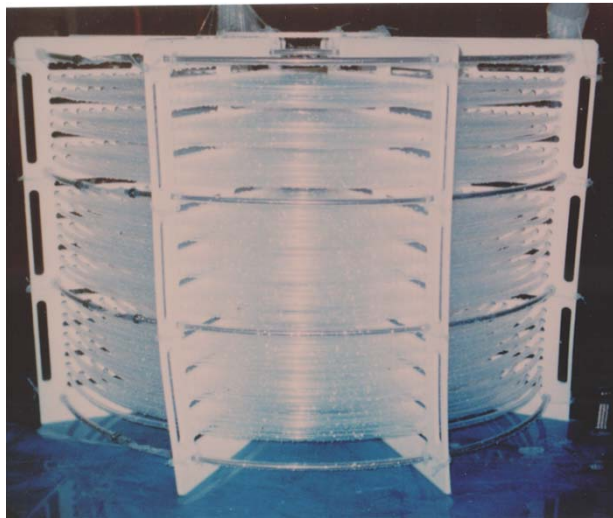
汚染物の析出
ロタリー部



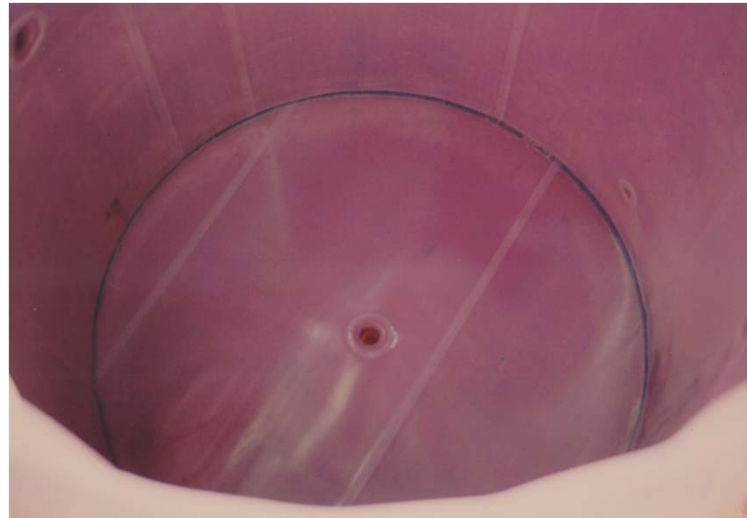
Al, Si, Feはバフ研磨の砥粒から
Sは硫酸の還元反応で析出

空洞量産途中で、空洞性能がField emissionによって
著しく制限される問題が発生。

Sulfur Contamination in EP System



テフロン熱交チューブ(新品)



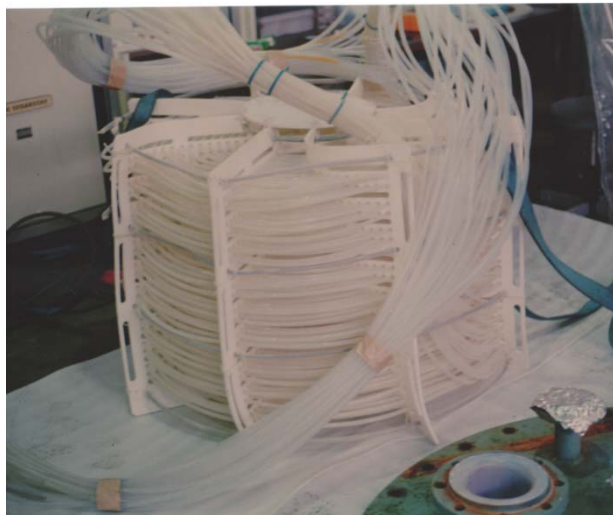
テフロンラニングEP液リザーバータンク(新品)

硫酸が還元

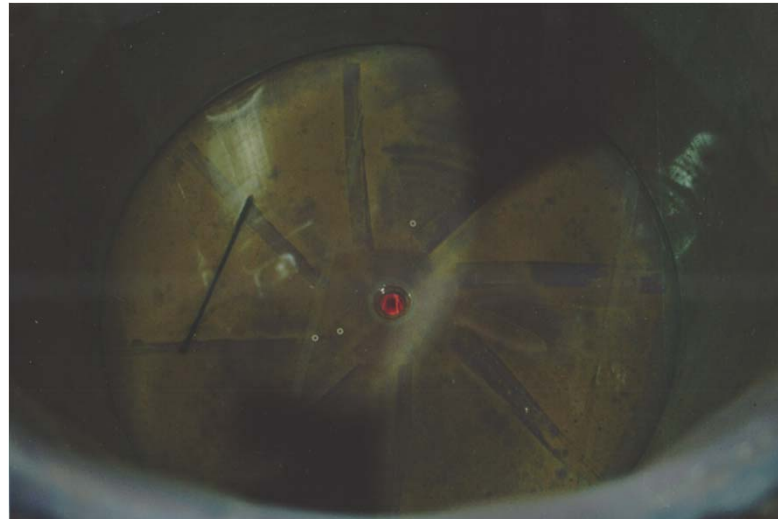


イオウが
不純物の回りに析出

EP system
分解掃除した。

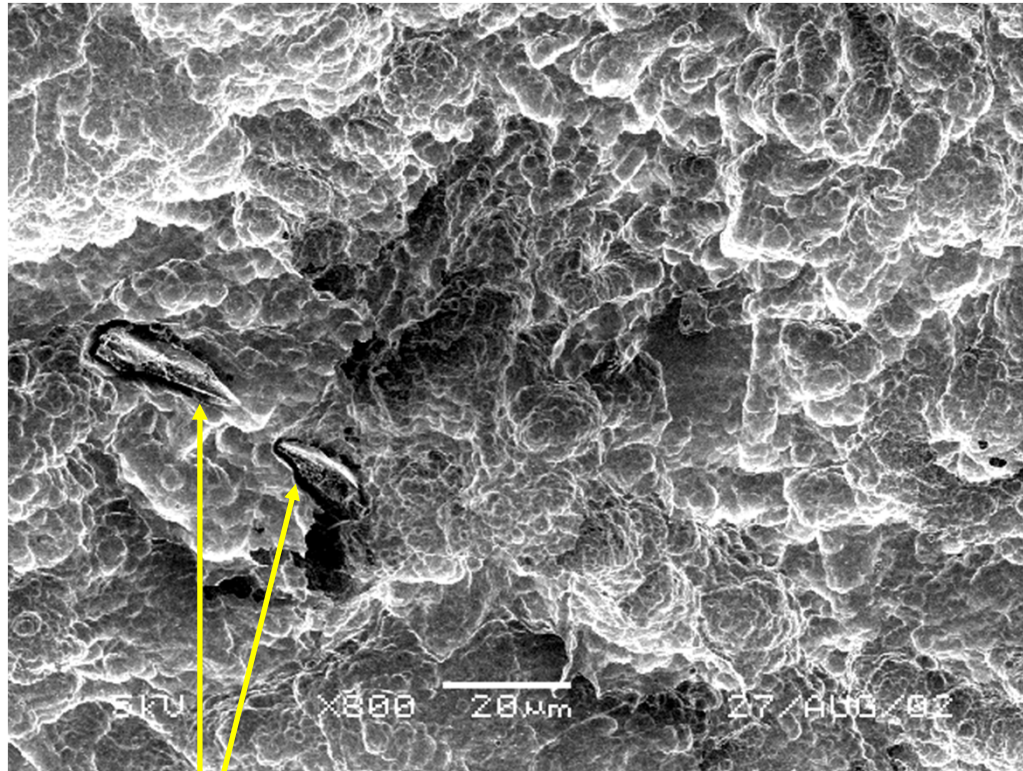


熱交汚染チューブ染後



リザーバータンク汚染後

EP System 汚染対策: Pre-EP



砥粒の埋め込み
(バレル研磨)

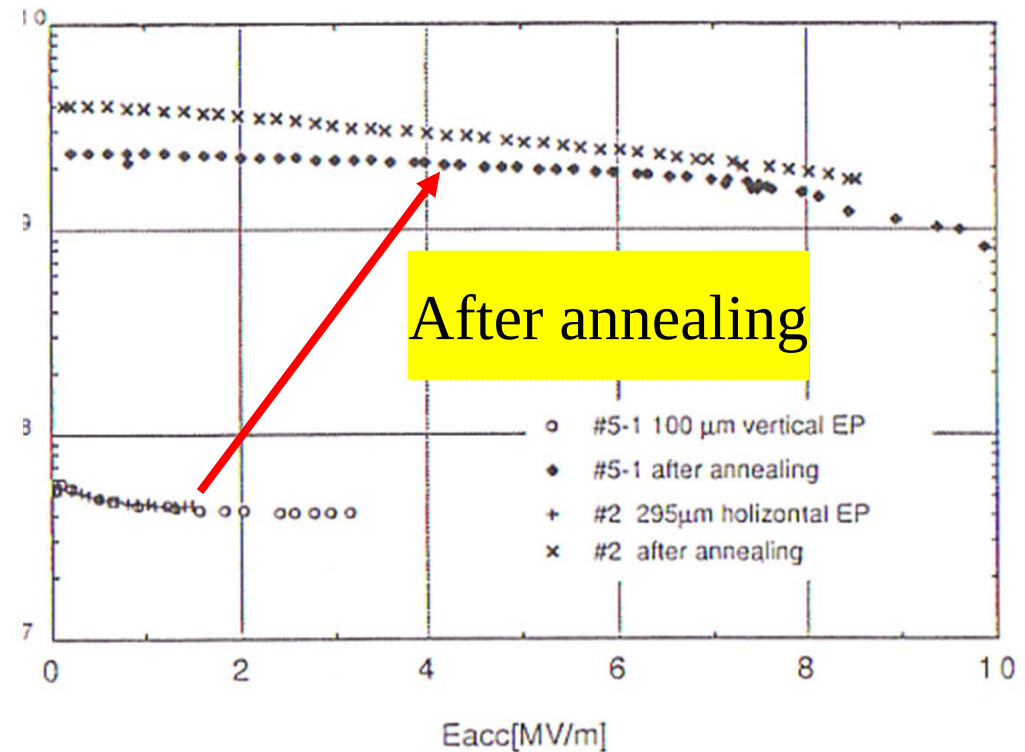
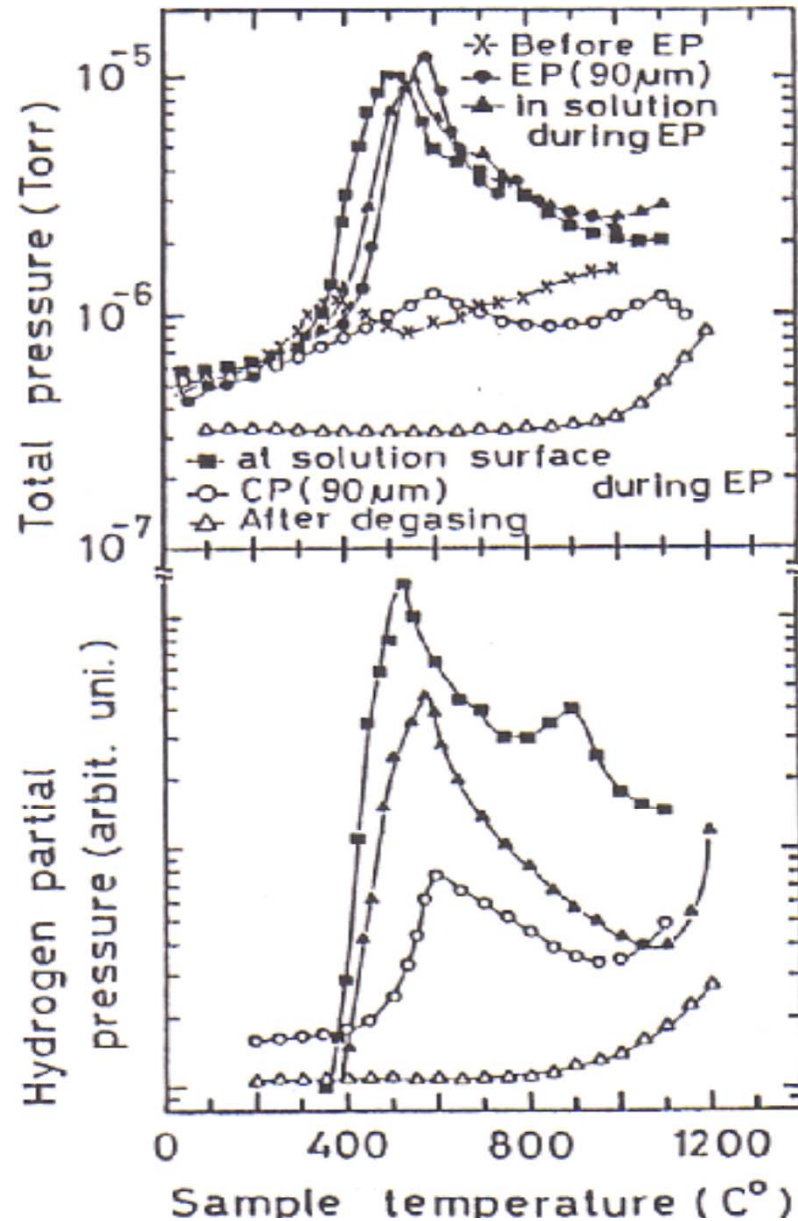
機械研磨
砥粒の埋め込み発生

Pre-EP
2~3 μ m Closed EP
砥粒除去

汚染EP液棄てる

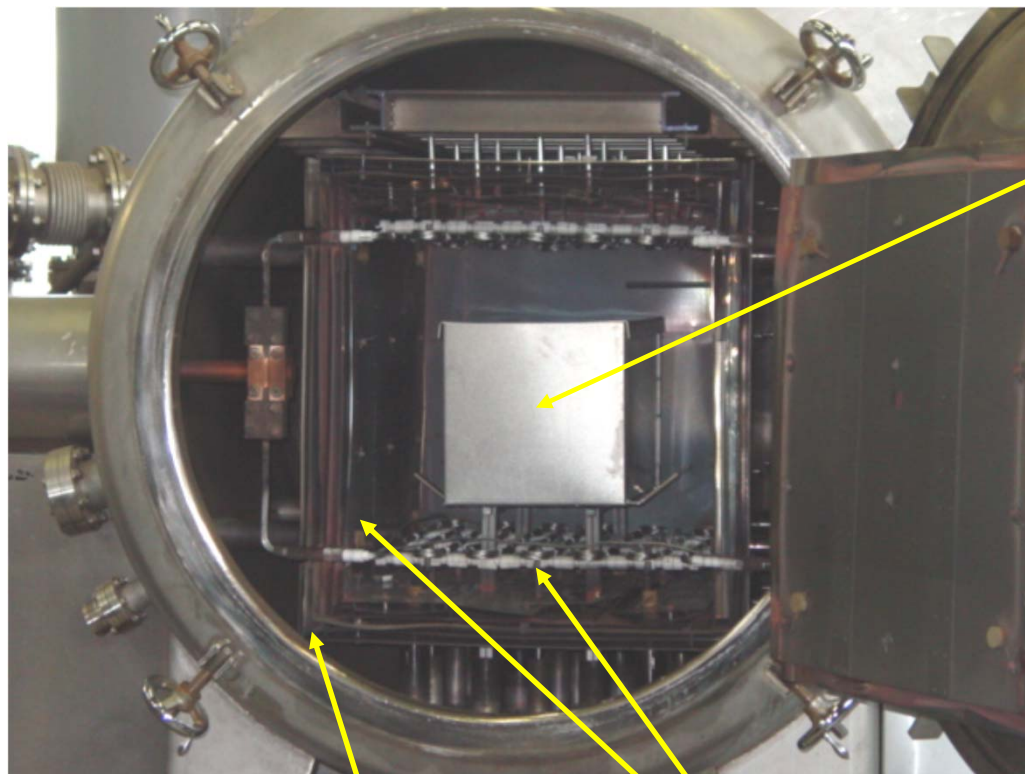
多量EP

8.4 Vacuum Annealing



700~800°Cの水素脱ガスが重要
Nb材のソフト化あまり問題無し。

Annealing Furnace in KEK Machining Center

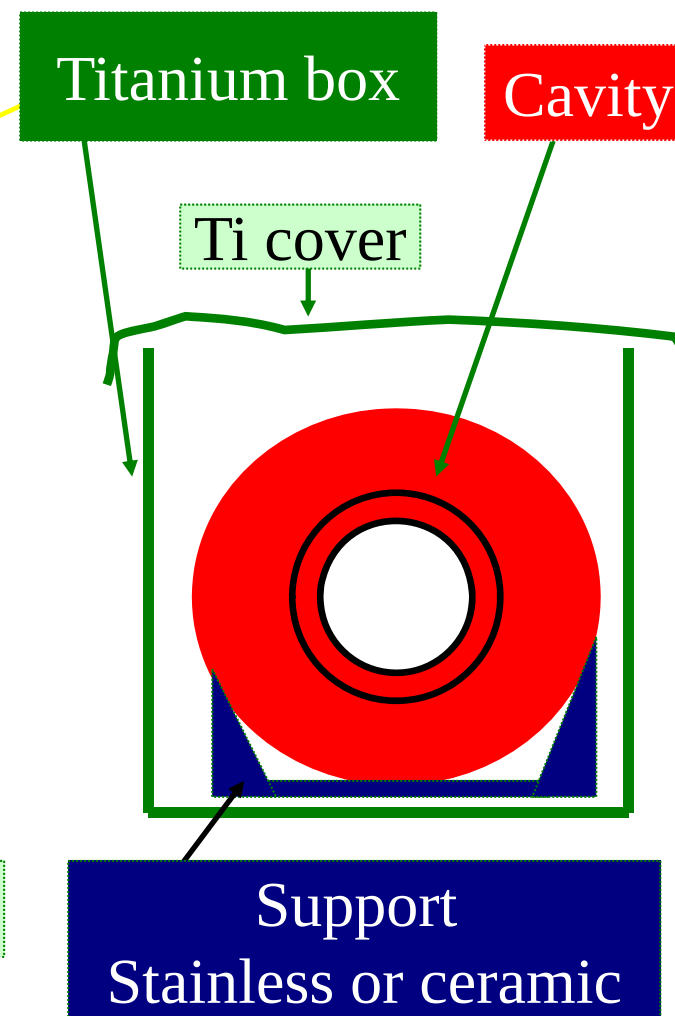


KEK工作センター
真空炉

1300°C max, 1×10^{-6} Torr

Molybdenum Heater

Radiation shield



ILC空洞用大型真空炉(KEK機械工作センター)



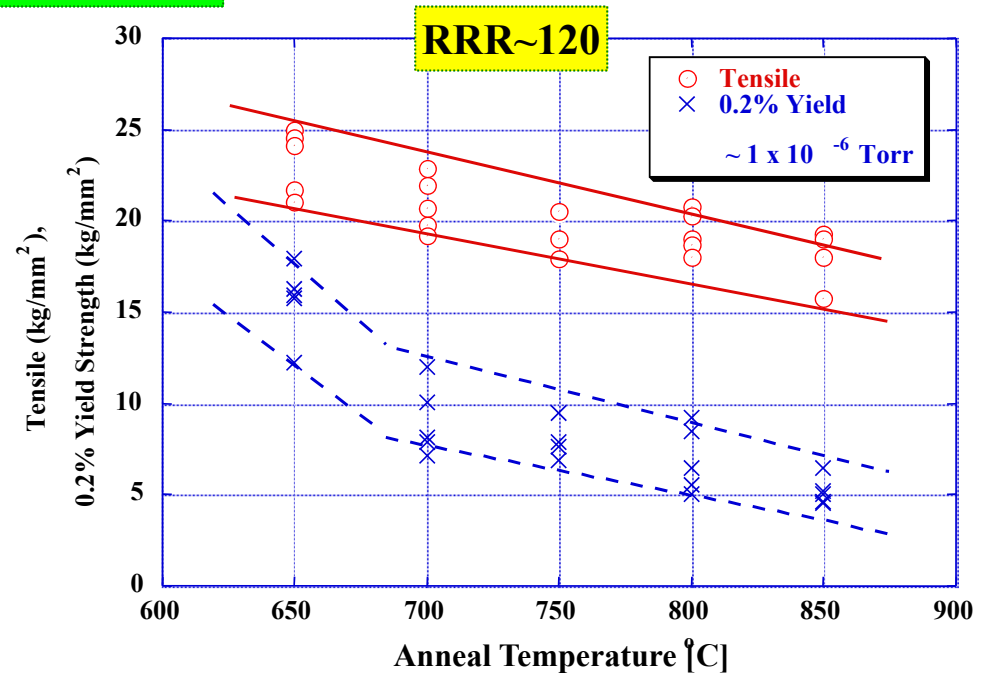
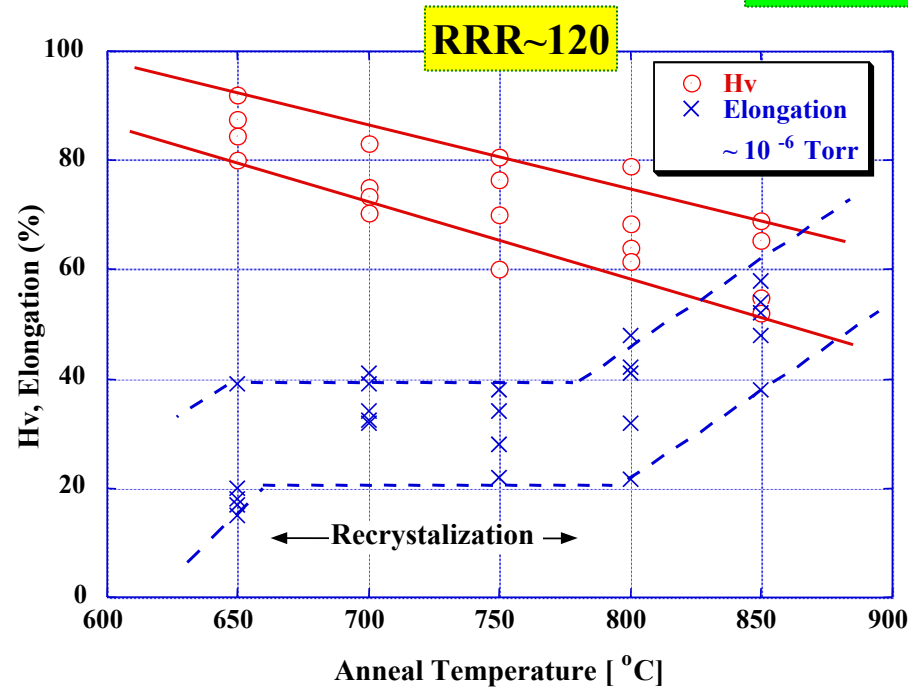
**仕様: 800°C, ~E-6 Torr,
Working zone 500 ϕ x 3000L**

11-13/May/2011
K.Saito

492

Annealing Temp. and Mechanical Properties

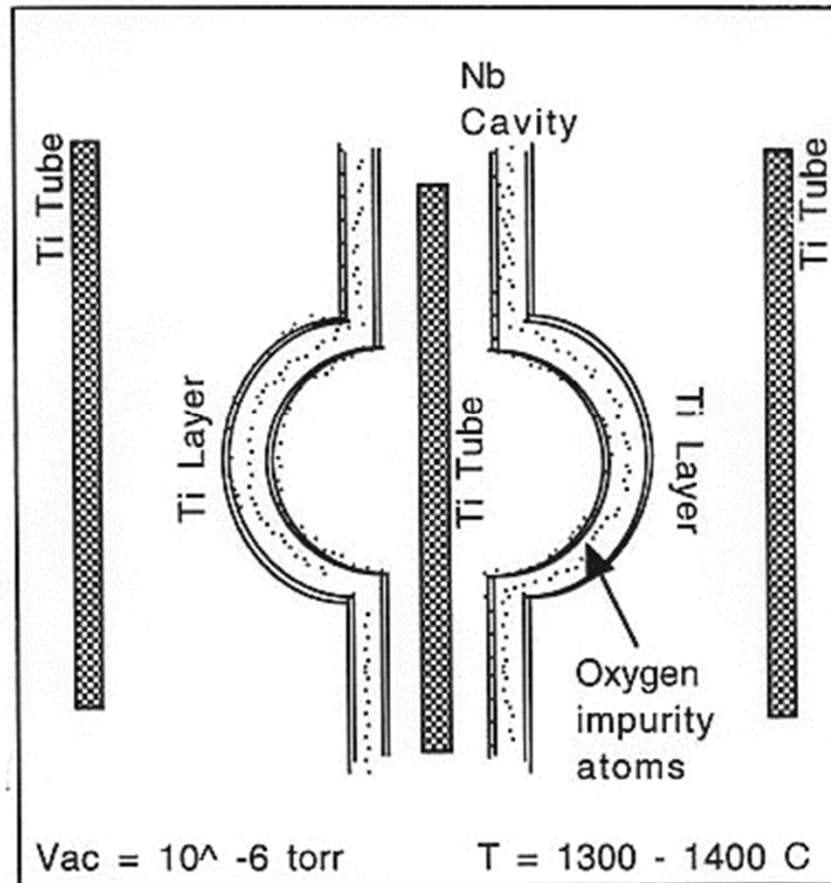
TRISTAN



Re-crystallization Temperature : 680 ~ 780°C
真空度 : $\sim 10^{-6}$ Torr

Post Purification (チタン処理)

Post Purification



**DESY TTF cavityでは1400°C
でのTi処理**

真空炉の温度を850°C以上に上げて

積極的にチタン・ゲッター作用を利用して
Nb材の純度を向上をせる。

Nb材のソフト化が問題になる。

Diffusion Coefficients

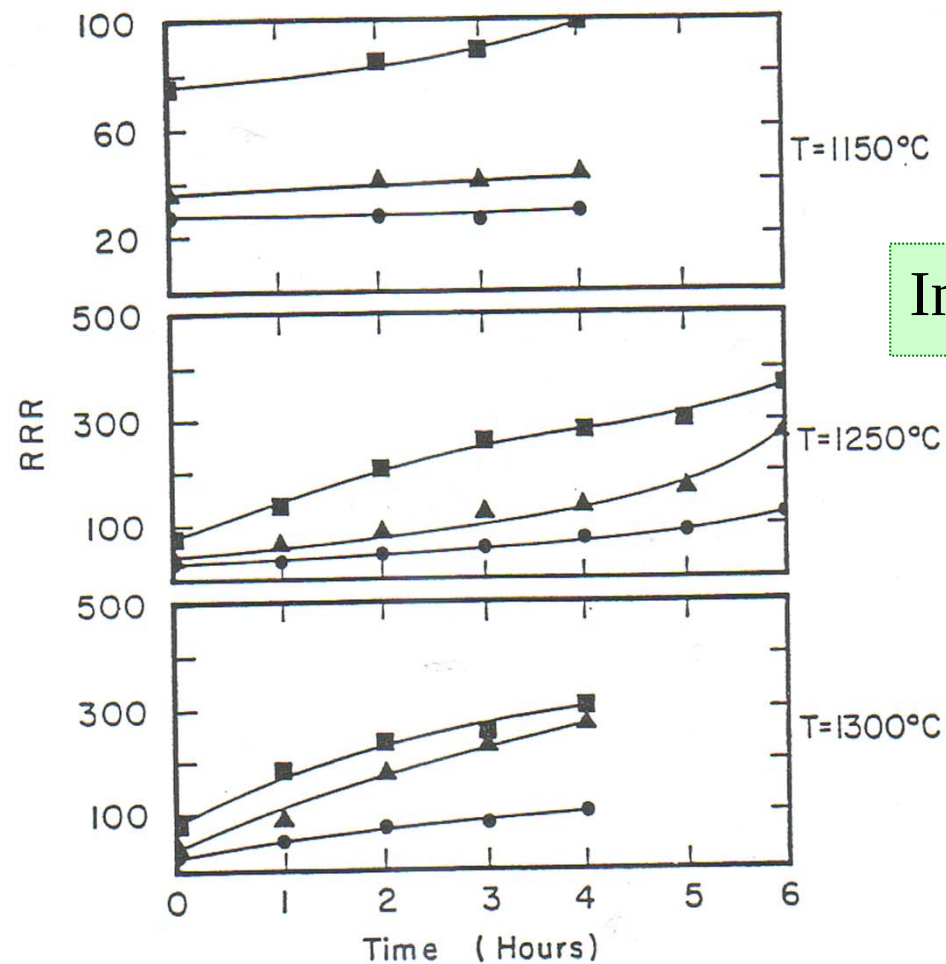
$$O : 0.20 \exp\left(-\frac{1.354 \cdot 10^4}{T}\right) \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

$$C : 0.043 \exp\left(-\frac{1.670 \cdot 10^4}{T}\right) \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

$$N : 0.0085 \exp\left(-\frac{1.758 \cdot 10^4}{T}\right) \text{ cm}^2 / \text{sec}$$

T (°C)	O mm / hr	N mm / hr	C mm / hr
900	0.4	0.005	0.005
1000	0.6	0.008	0.008
1100	0.9	0.13	0.13
1200	1.2	0.19	0.19
1400	2.0	0.38	0.38

RRR Improvement with Post Purification

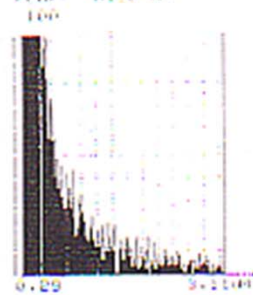


Improved by a factor 3

Dependence of the RRR-value on reaction temperature and reaction time for niobium samples of different purity exposed to titanium vapor (● 1/8" thick, RRR=27; ▲ 1/8" thick, RRR=37; ■ 1/16" thick, RRR=77)

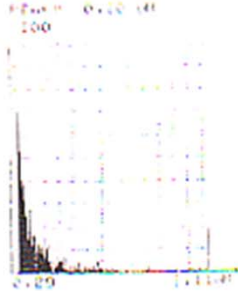
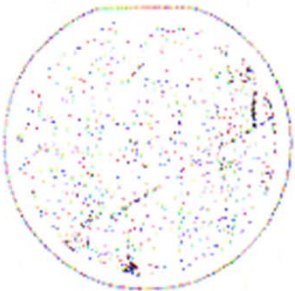
8.5 High Pressure Water Rinsing

TRISTAN rinsing method

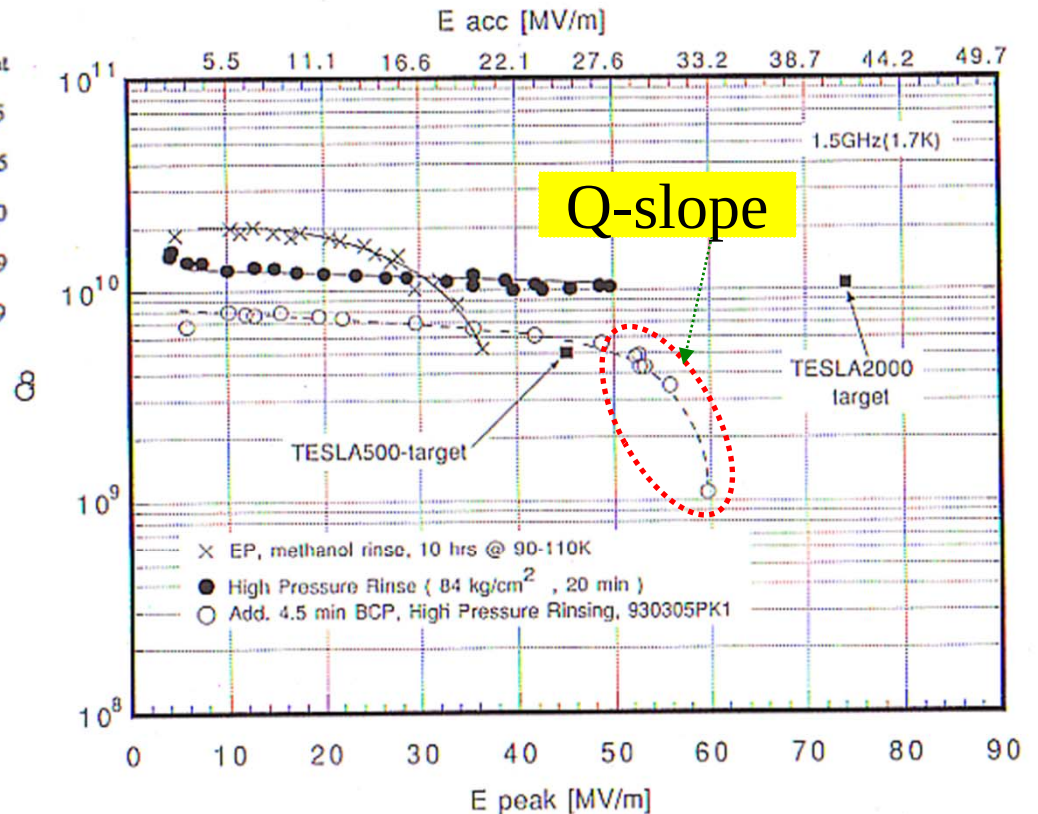


Particle size	Count
0.30-1.20 μm	5825
1.20-2.01 μm	405
2.01-3.00 μm	2720
> 3.00 μm	1069
Total	10019

HPR rinsing

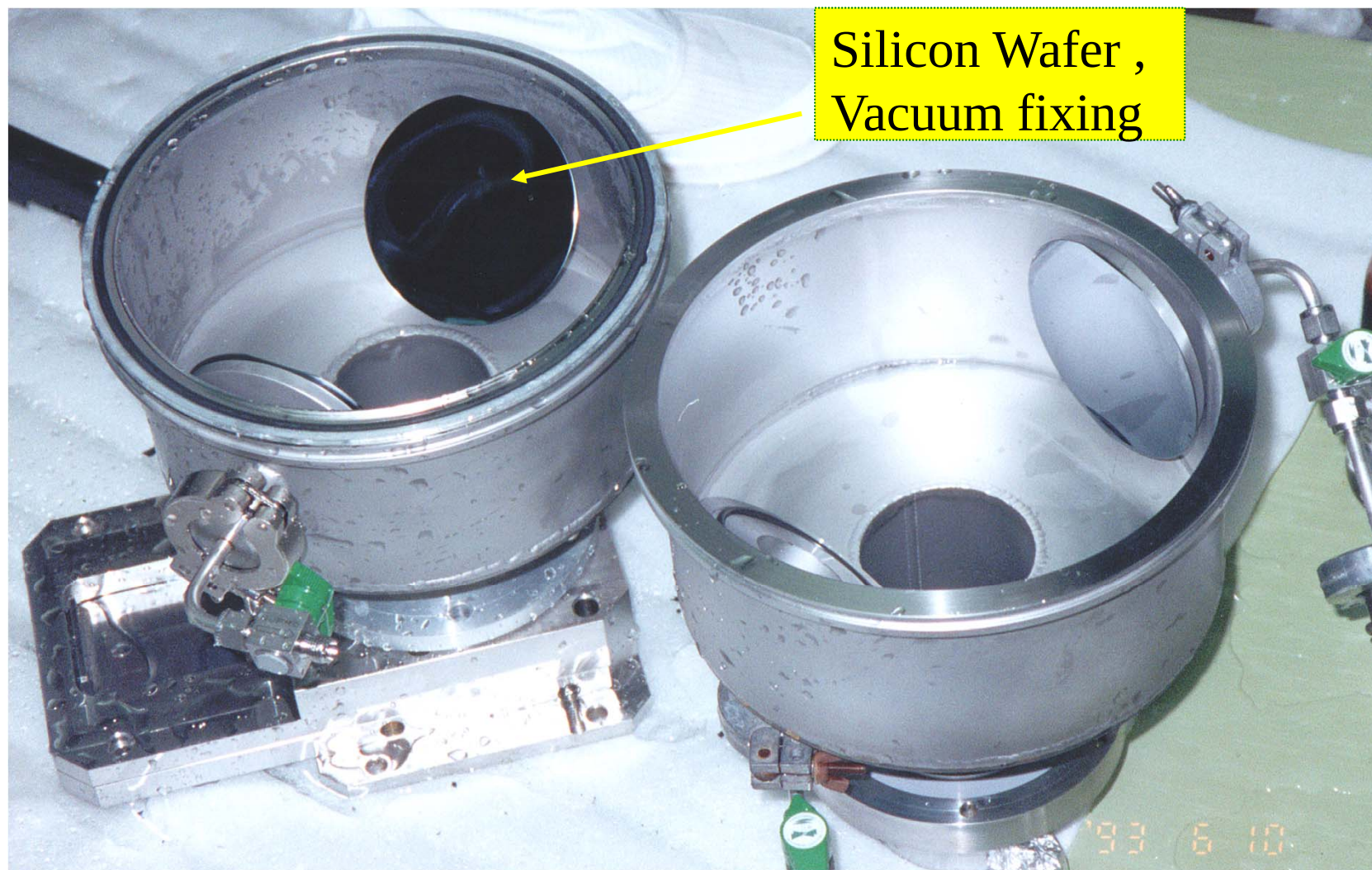


Particle size	Count
0.30-1.20 μm	646
1.20-2.01 μm	52
2.01-3.00 μm	282
> 3.00 μm	37
Total	1017

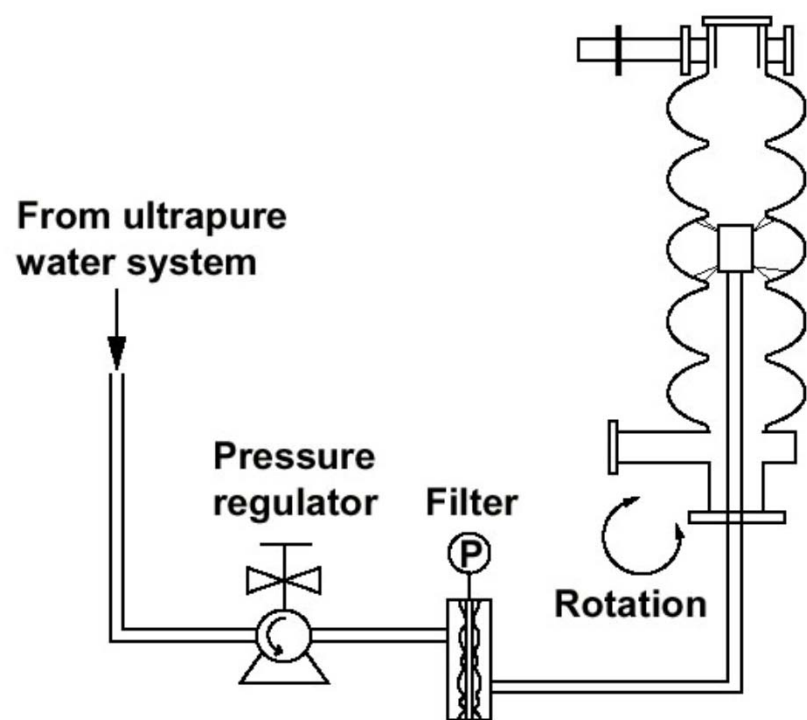


HPR is a very powerful tool to remove the particle contamination on niobium cavities.

HPR Test by Silicon Wafers



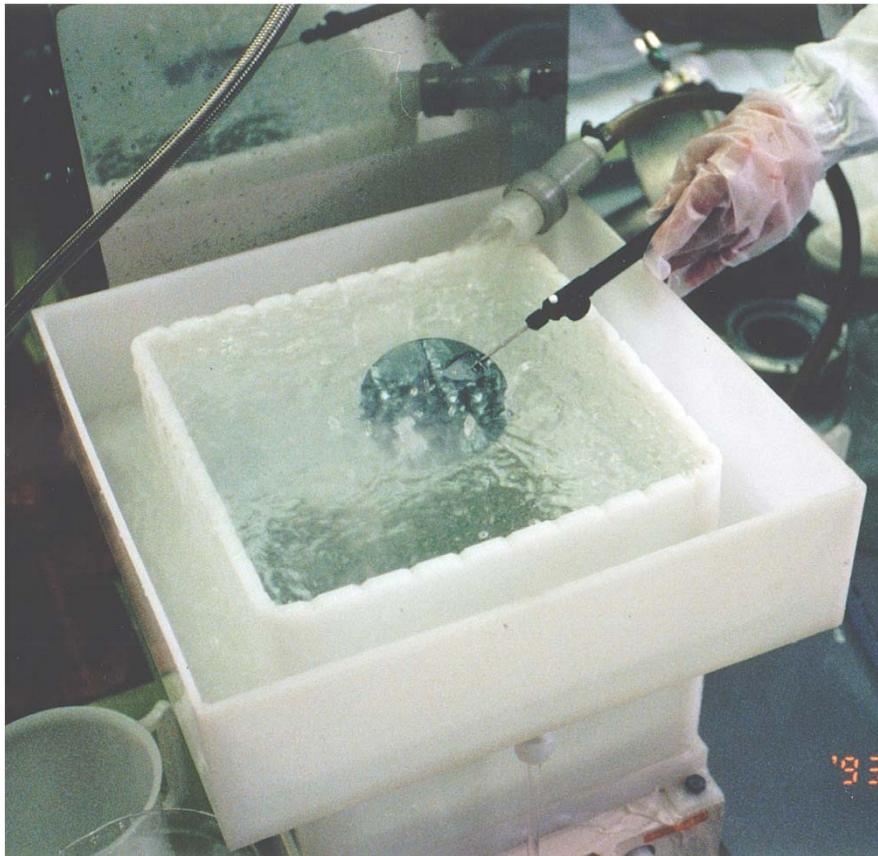
HPR System



(株)野村鍍金鹿沼工場

8.6 Megasonic Rinsing

旨く発振子が作れば、最も魅力的な洗浄法



Megasonic Rinsing Effect

HPR rinsing

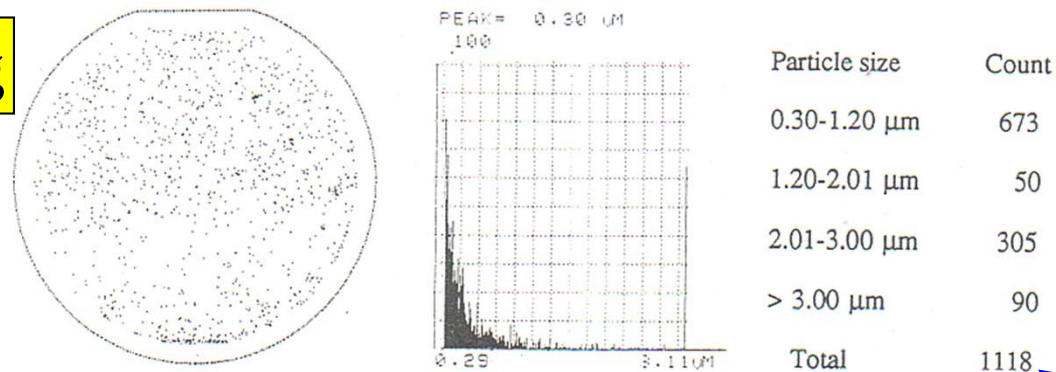


Fig. 11 Residual particles on a wafer surface after HPR; rinsing condition 19 in Table .

Mega-sonic rinsing

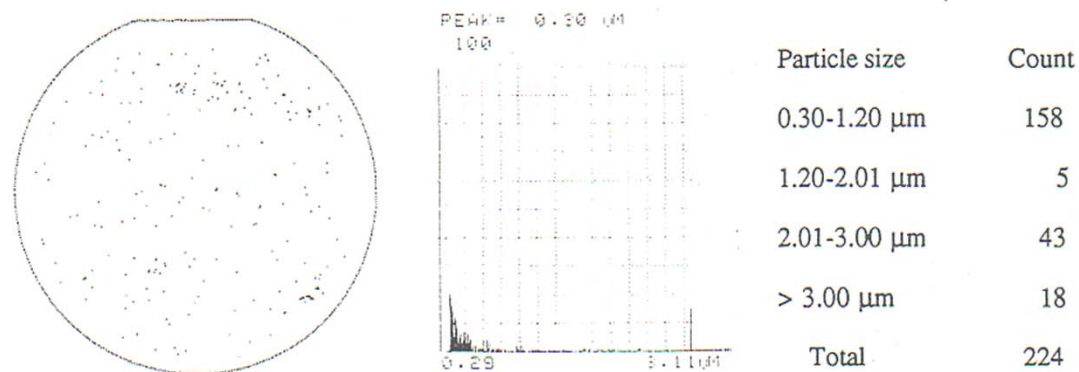


Fig. 12 Residual particles on a wafer surface after megasonic rinsing; rinsing condition 16 in Table 1.

ゴミの量はHPR
の1/5。

Megasonic rinsing can be an alternative of HPR ?

KEK will start
investigation of Megasonic.



11-13/May/2011
K.Saito

HPR Contamination trouble and Degreasing

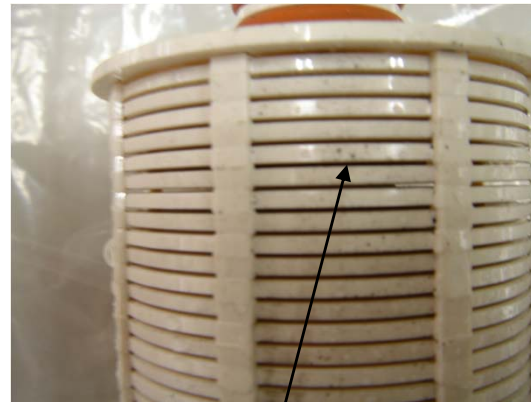
Replaced to new HPR pump @ Nomura
(plunger type)



The maker shipped the pump filling
Ethylene-glycol.

HPR final filter was contaminated due to
new plunger, poor rinsing for ethylene-glycol or other reason.

Contaminated filter



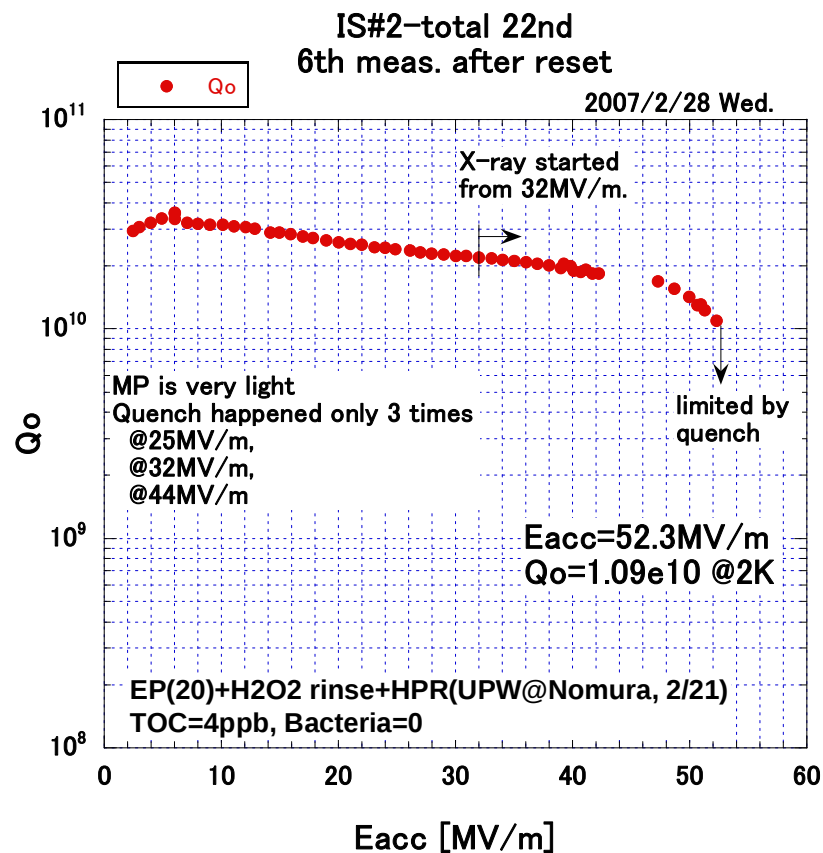
Oil ?

New filter



HPR pump @ KEK: KÄRCHER HDS8/14C

EP(20)+H₂O₂+HPR @Nomura

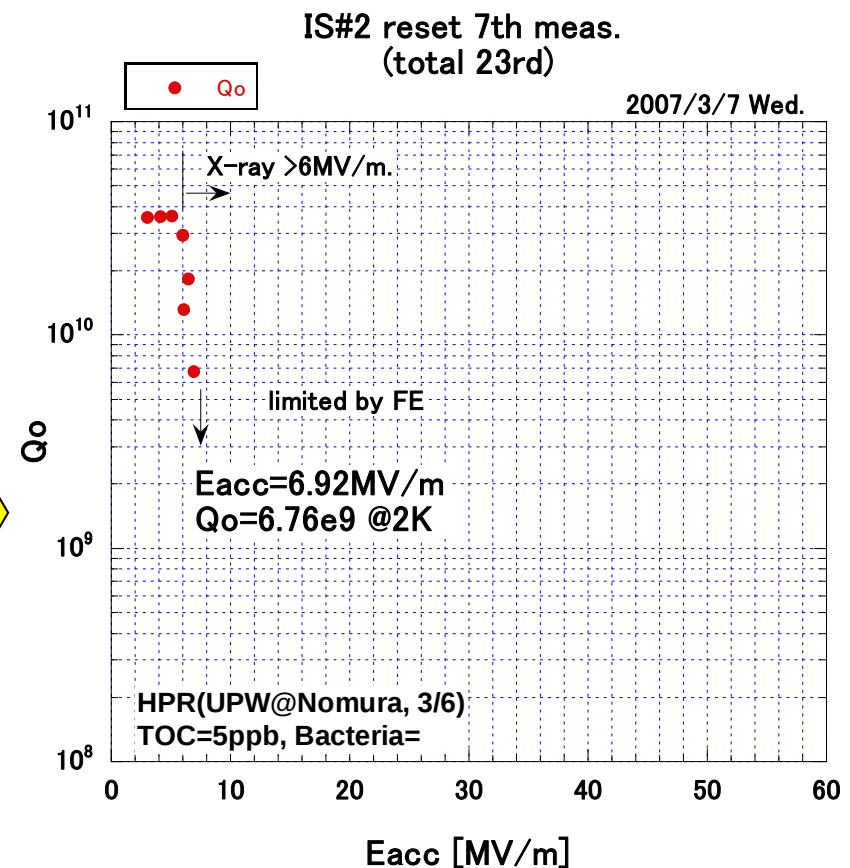


Before the HPR contamination

11-13/May/2011
K.Saito

Additional HPR @Nomura

Contaminated by HPR pump !!



After the HPR contamination

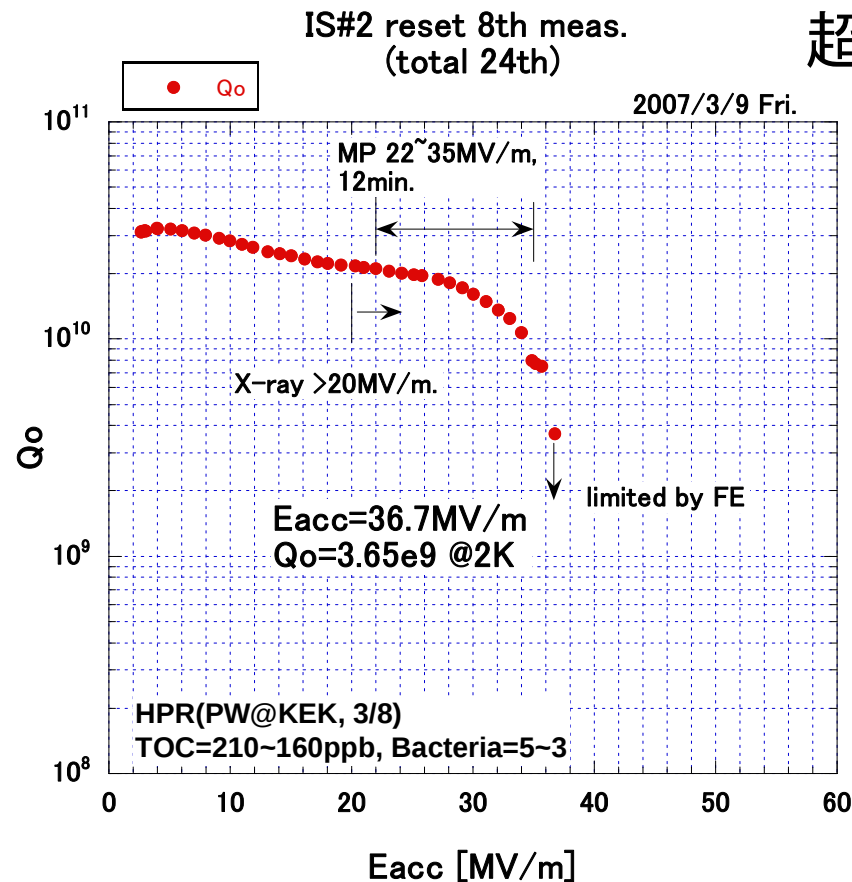
東大物理大学院集中講義ノート
2011

503

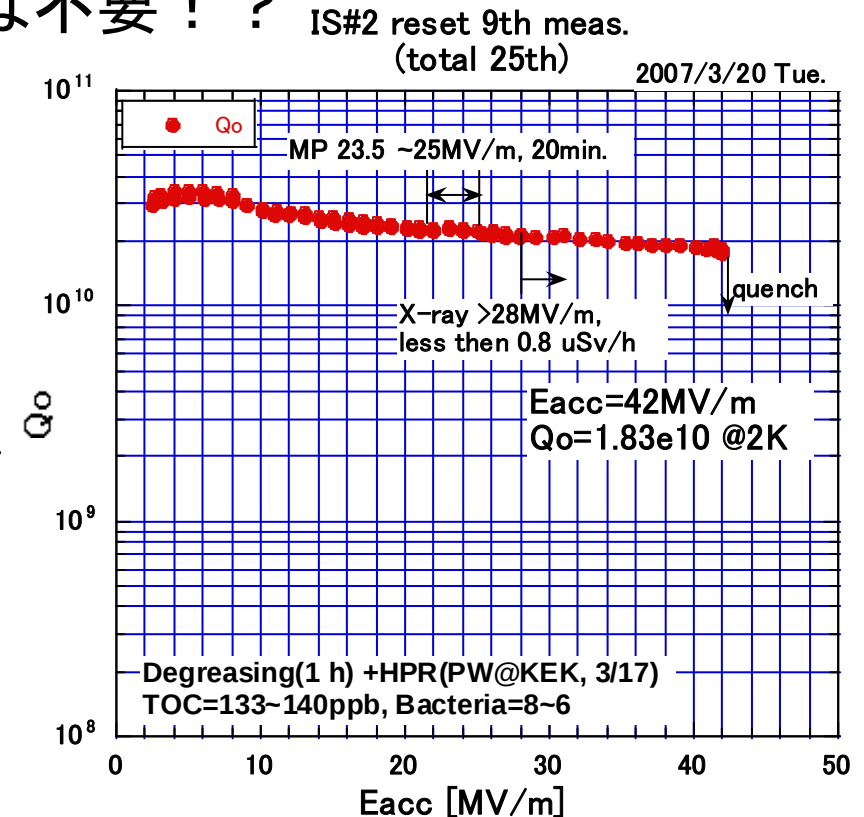
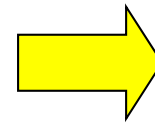
8.7 Degreasing after EP

Additional HPR @KEK

Additional Degreasing + HPR@KEK



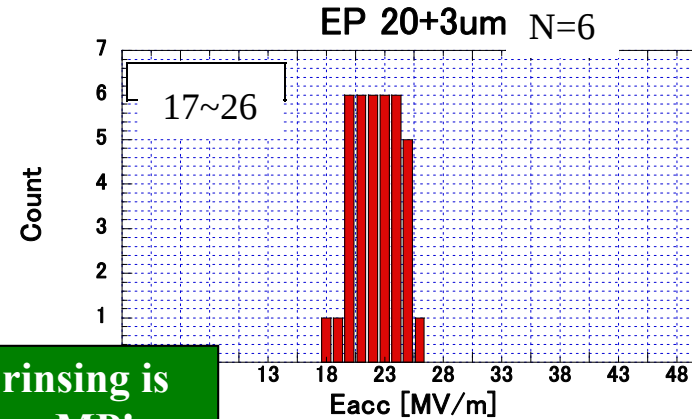
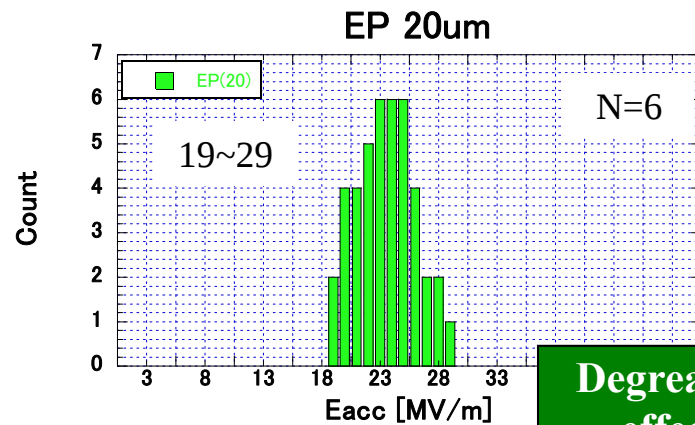
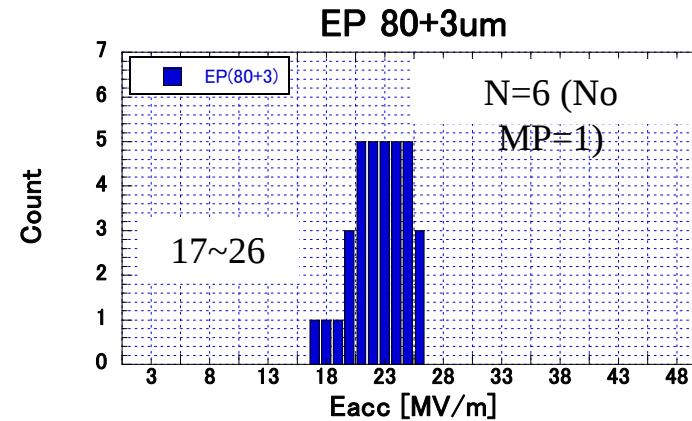
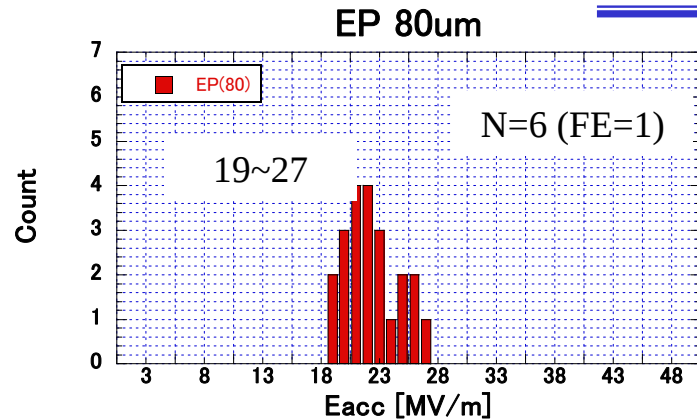
超純水は不要！？



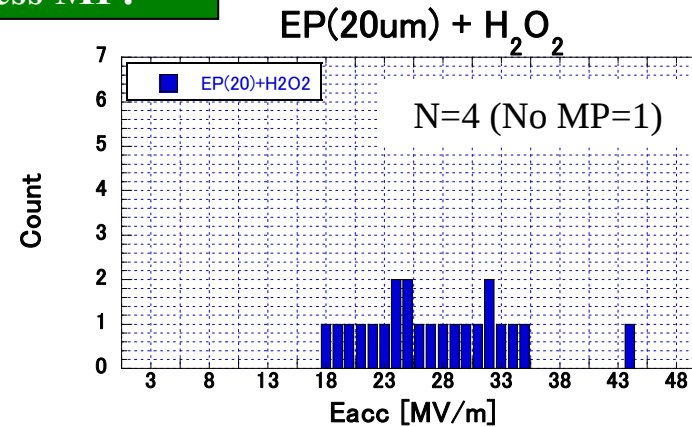
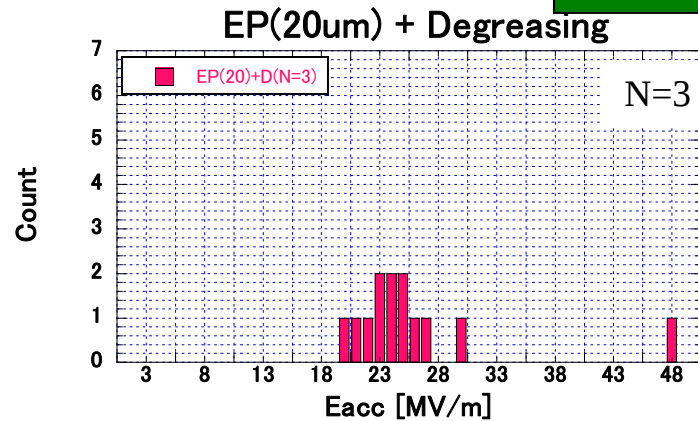
(Use Japanese degreaser)

Degreasing is very much effective to eliminate contamination !

Multipacting



Degreasing or H_2O_2 rinsing is effective to suppress MP!



8.8 超純水技術

78.2 逆浸透法 (RO)

逆浸透とは、図78.1のように2つの容器を半透膜を隔て、一方に真水、他方に食塩水を入れ、食塩水側に浸透圧より高い圧力を加えると水が反対側に移動する現象を言う。半透膜の模式構造は、図78.2のようになっており、表面を水和水が被っている。穴は水和水の厚さと同程度であり、上から圧力をかけると水だけが穴を通して分離し、ゴミ、菌、イオン等は通過できない。このような膜を使ってROモジュールが作られる。ROモジュールの分類と特性比較を表78.5に示す。

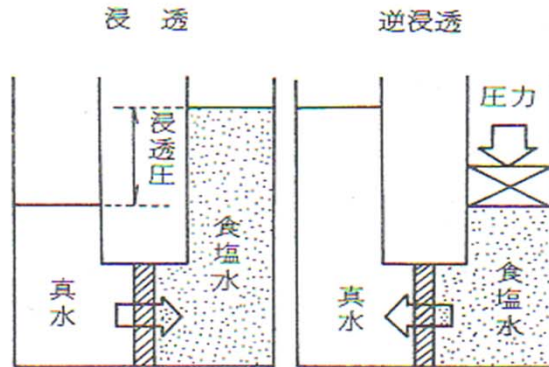


図78.1 逆浸透の原理

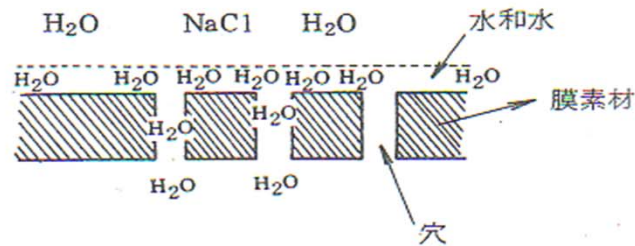
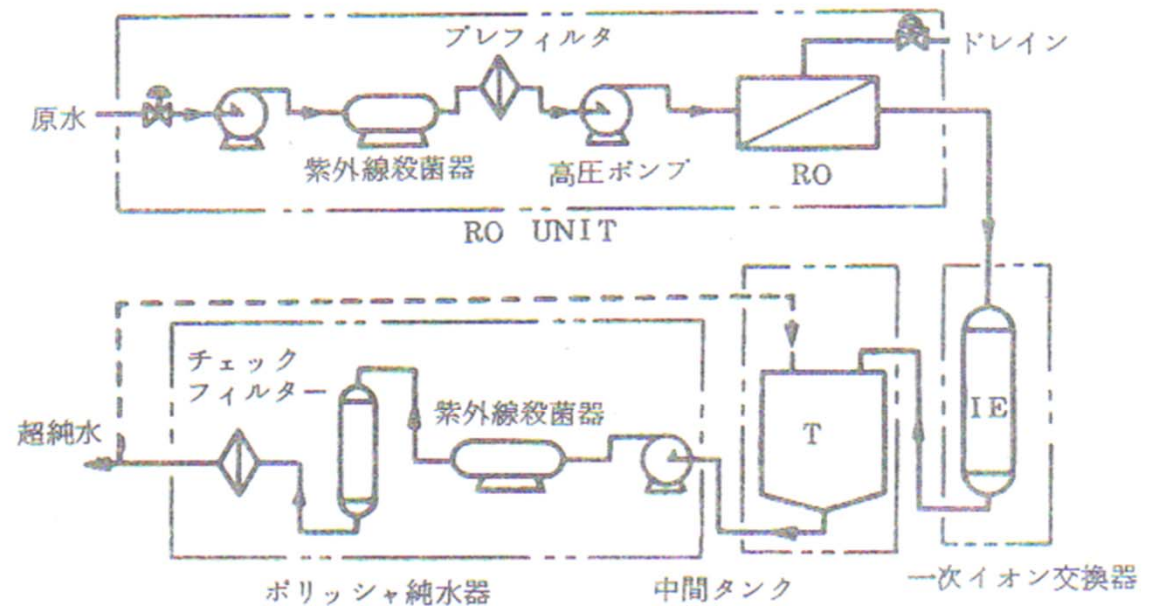


図78.2 膜の構造

一般的な超純水システム (半導体用)



Ultrapure Water System in KEK

ROで90%のイオン、微粒子の除去

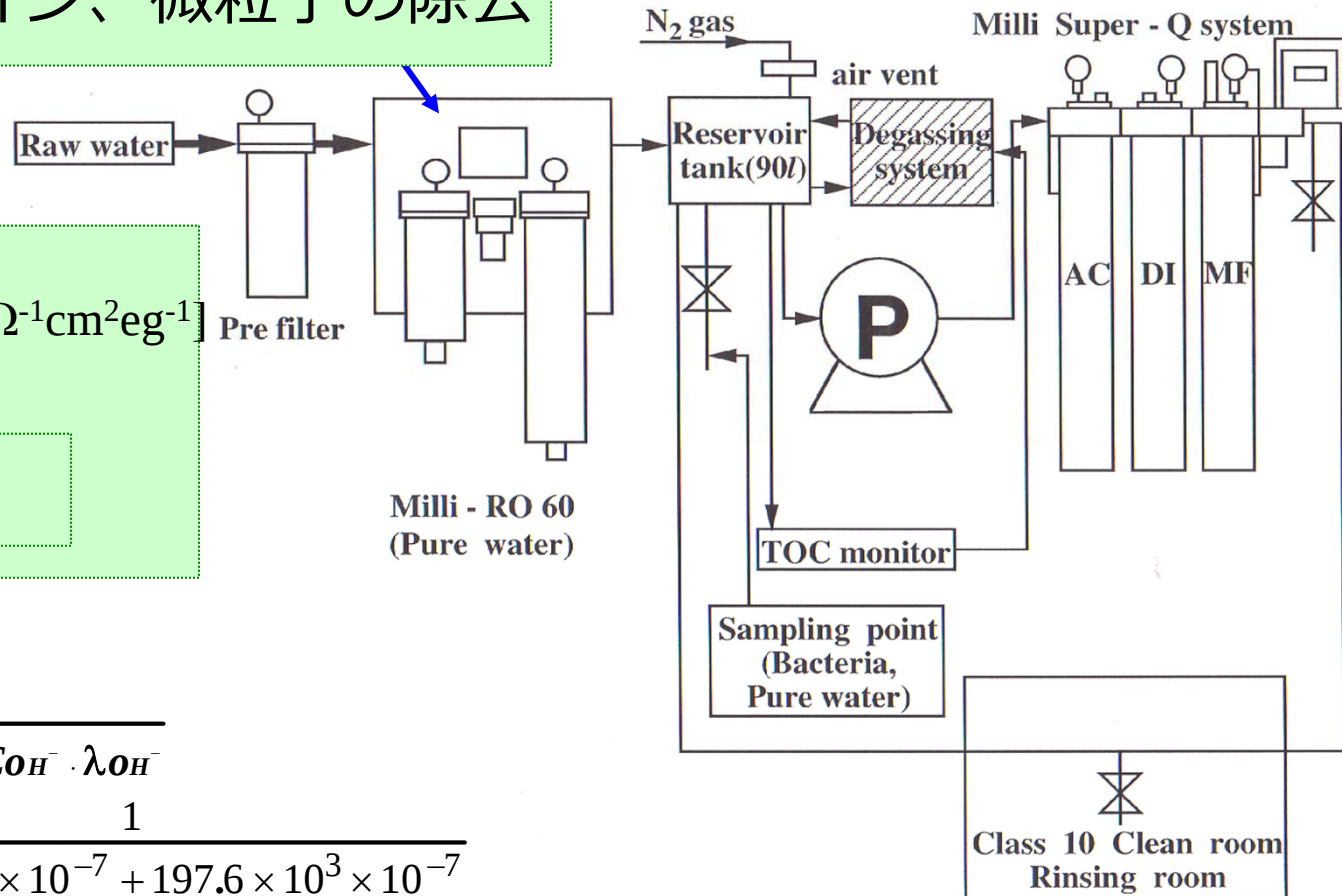
C:イオン濃度[meg/l]
 λ :イオン当量電導度[$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eg}^{-1}$]
 R:比抵抗[M Ωcm]

中性の水では

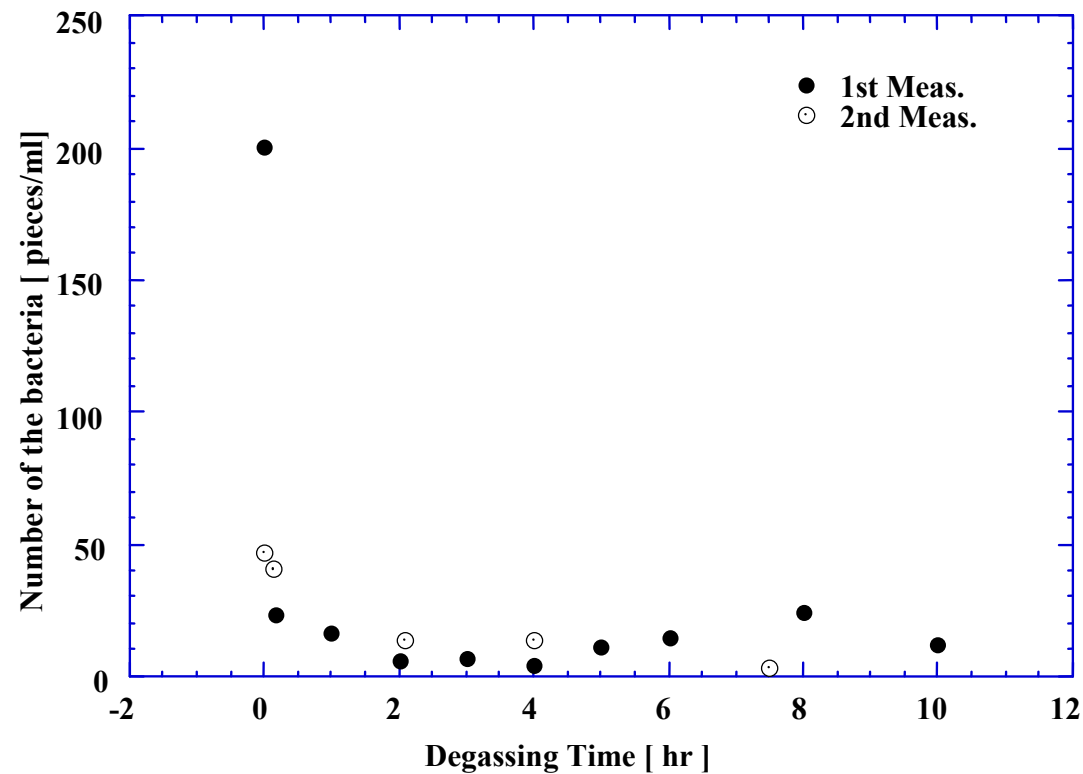
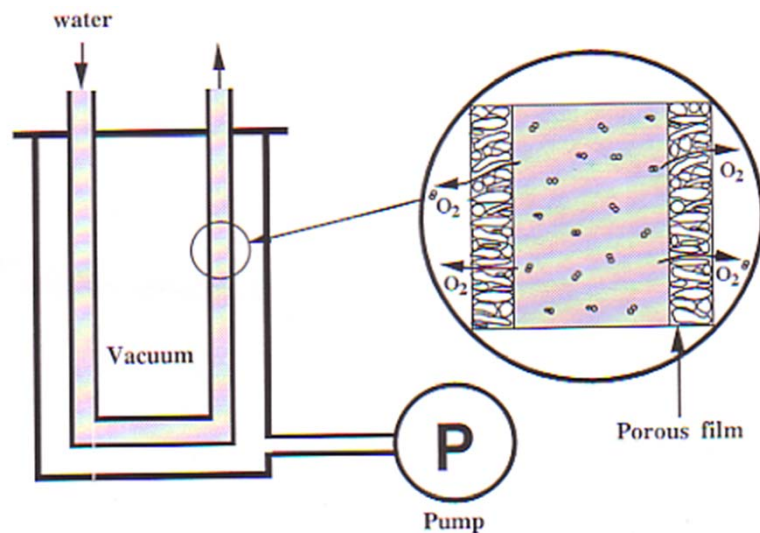
$$C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7} \text{ eg/l}$$

$$R = \frac{1}{\sum (C_i \lambda_i)}$$

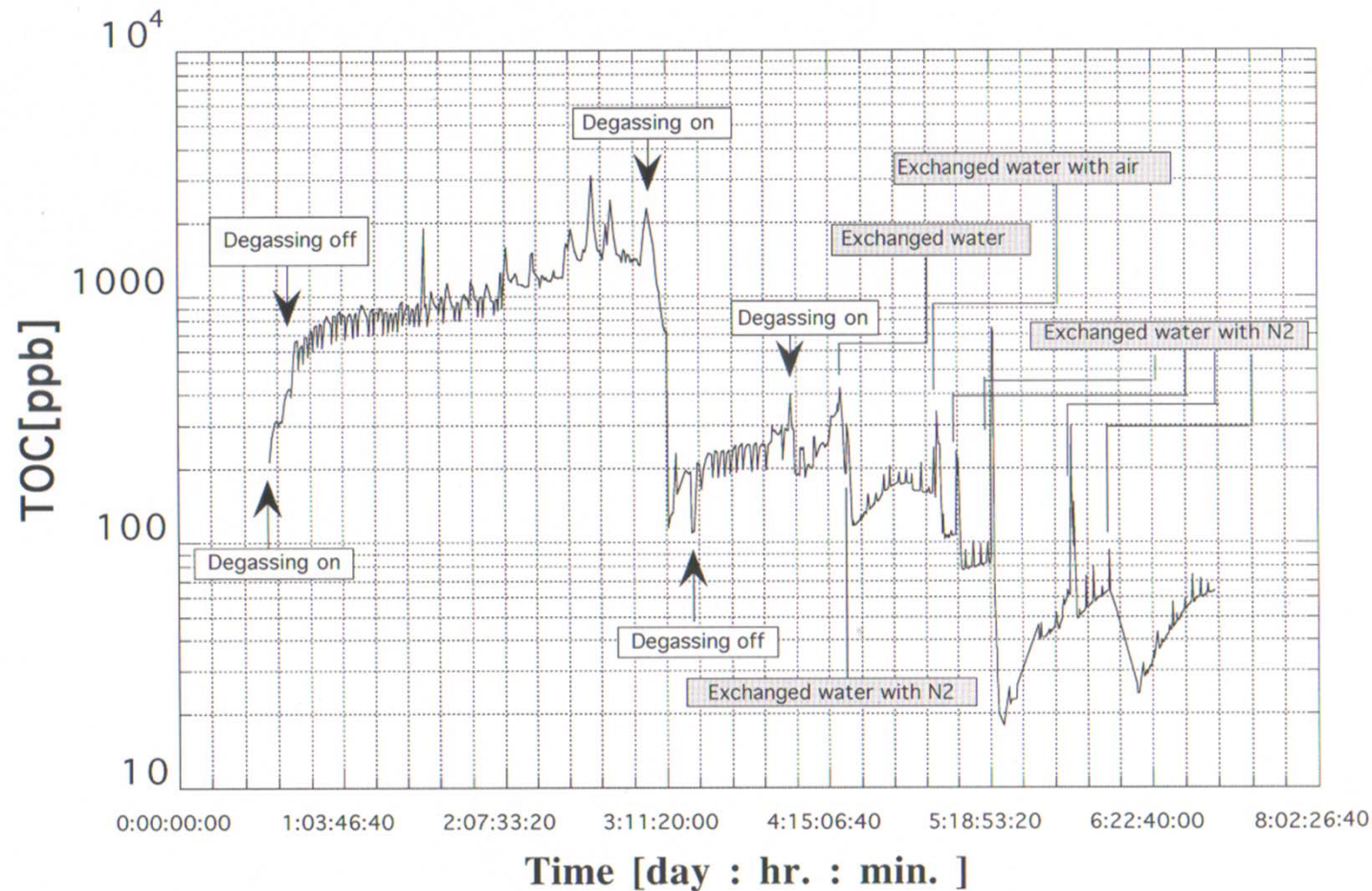
$$\begin{aligned} R[\text{M}\Omega \cdot \text{cm}] &= \frac{1}{C_{H^+} \cdot \lambda_{H^+} + C_{OH^-} \cdot \lambda_{OH^-}} \\ &= \frac{1}{349.8 \times 10^3 \times 10^{-7} + 197.6 \times 10^3 \times 10^{-7}} \\ &= \frac{1}{5.474 \times 10^{-2}} = 18.27[\text{M}\Omega \cdot \text{cm}] @ 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$



脱気による純水の滅菌

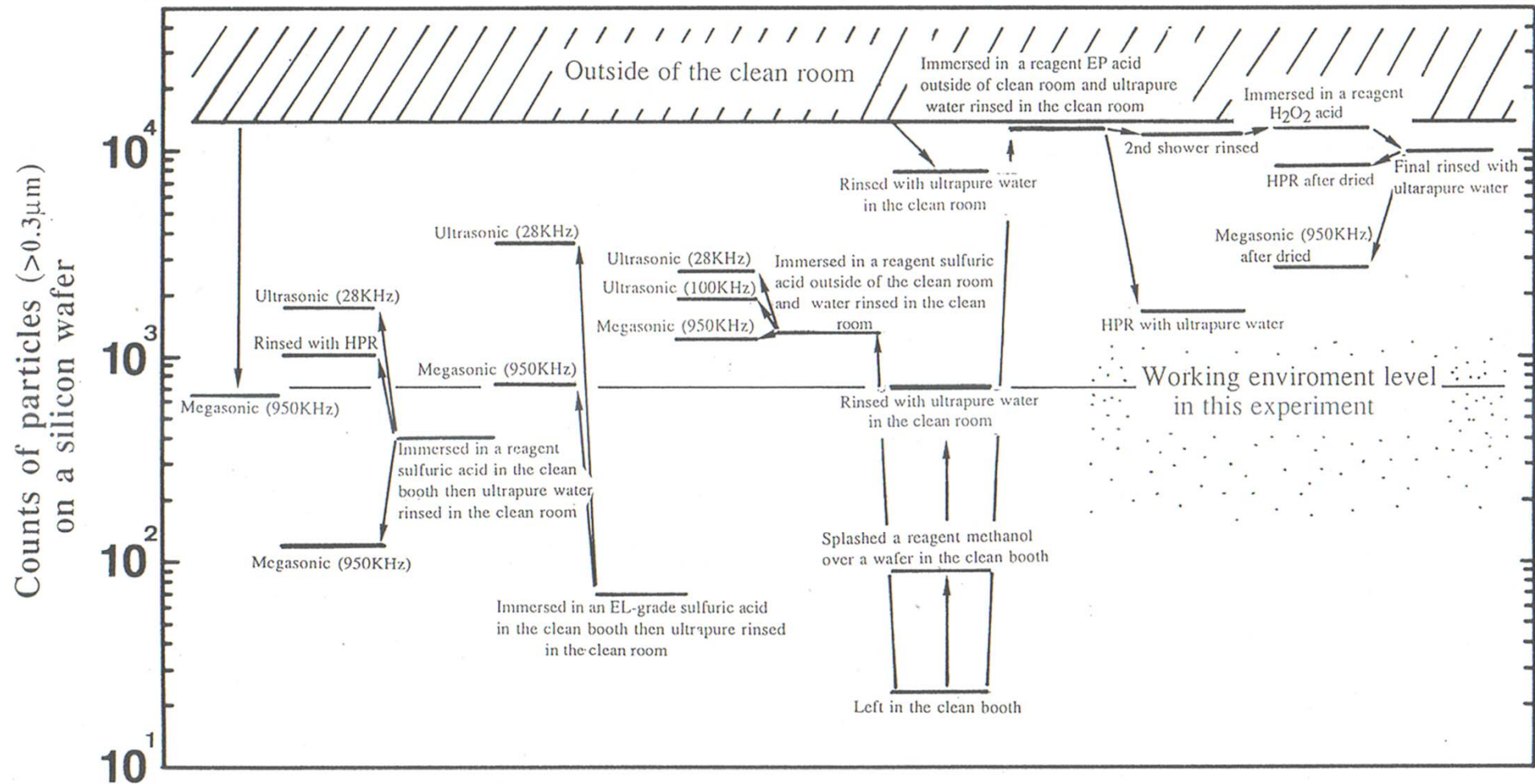


TOCに対する脱気効果



水の脱ガスはTOCを減らすのに大きな効果あり。

Particle Contamination



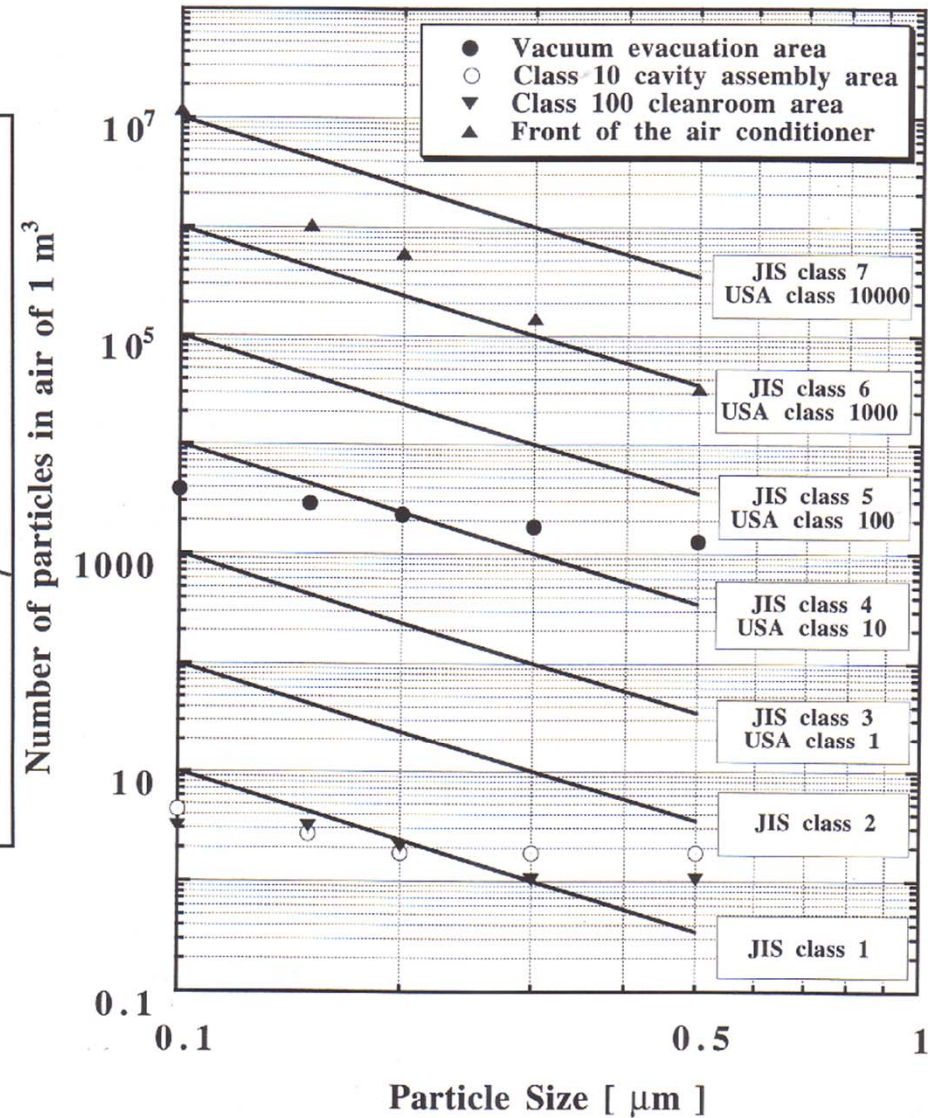
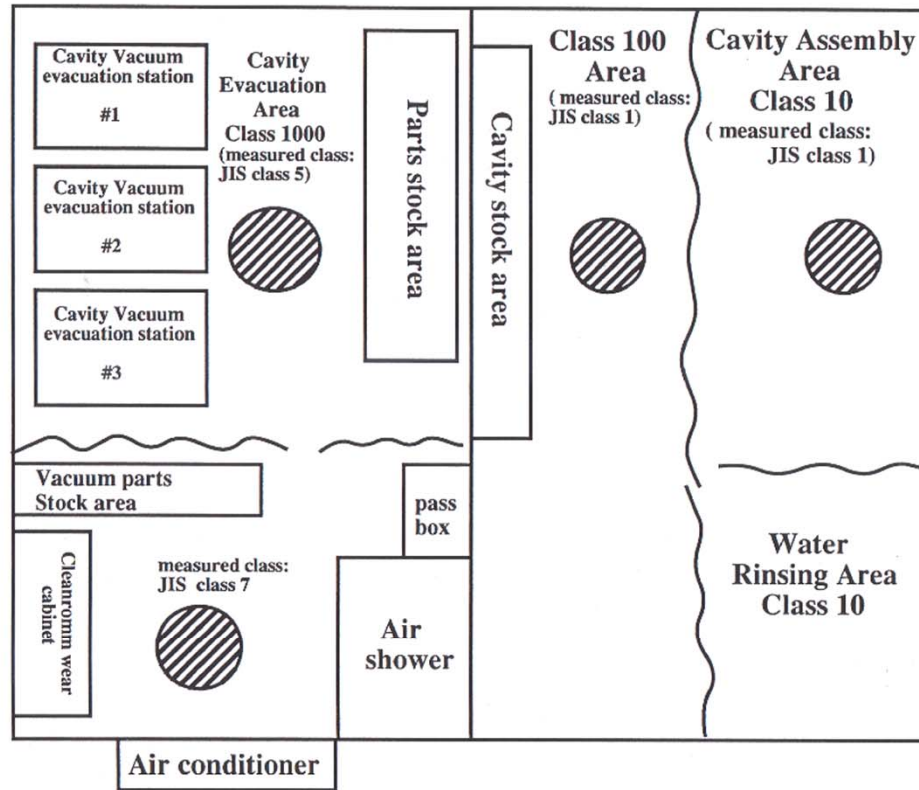
8.9 Cleanroom Technology

HEPA filter (class 100)

ULPA filter (class 10)



Cleanliness



8. Summary

- ニオブ超伝導空洞の性能を確保するために必要な表面処理技術を示した。
- 表面は、表面欠陥のない清浄表面を製作することが重要である。
- そのためには、製作工程で発生する表面欠陥をまず最初にバレル研磨で除去し、さらに電解研磨で滑らかに仕上げることが重要である。
- また、空洞の水洗にも十分注意を払わなければならない。
- 組立は、クリーンル環境で行う必要がある。