

# The fabrication method of L-band niobium coated copper superconducting cavities

Kenji Saito, Shuichi Noguchi, Shinji Mitsunobu, Masahiko Okuda\*, Tetsuya Ohotani\*, Takafusa Suzuki\*\*

National Laboratory for High Energy Physics

\* Kobe Steel Ltd.

\*\* Nomura Techno Research Co. Ltd.

## Abstract

Thermal breakdown induced either by electron loading or by local defects of enhanced RF losses limits the maximum accelerating field of superconducting niobium cavities. Replacing niobium with a higher thermal conducting material as copper should improve considerably the stability against the breakdown and increase the maximum accelerating field. Niobium deposited on copper sc cavities have been investigated at CERN for LEP sc cavities. Recently such sc cavities have shown encouraging results in either single cell cavity (500, 352 MHz) or 4-cell cavity (352 MHz). However niobium coated cavities show a stronger decrease of Q values with the accelerating field and occasionally stepwise drop of Q ("Q switch"). These phenomena are due to an insufficient thermal contact of niobium film with copper. Improving the poor thermal contact, it is important to make smooth the inner surface of copper cavities. In this paper we describe a new fabrication method of niobium coated copper cavities, which gives smoother inner copper surface to be coated with niobium.

## Lバンドニオブ薄膜空洞の製作法

### 1. はじめに

ニオブ超伝導空洞は、理論的に  $60 \text{ MV/m}$  の加速電界発生可能である。現状では、 $10-30 \text{ MV/m}$  に制限されている。その原因は、thermal instability あるいは field emission による electron loading である。thermal instability の問題を解決するためには、空洞壁の熱伝導率をよくすることである。<sup>1)</sup> その究極の方法は、銅空洞の内面にニオブ薄膜をコーティングすることである。その方法は、既に CERN で LEP 超伝導空洞用に開発中である。<sup>2)</sup> その結果、ニオブ薄膜空洞の性能は、 $10 \text{ MV/m}$  の加速電界では、ニオブバルク空洞よりも優れたものが製作され始めている。しかし、予想に反して、ニオブ薄膜空洞の Q 値は、加速電界の上昇に伴い、ニオブバルク空洞よりも急激な低下を示し、 $10 \text{ MV/m}$  以上で、その有用性が発揮されない状況にある。この現象は、膜と基板との熱接触不十分性にあると考えられる。熱接触を向上させるためには、基板の表面をより滑らかにすることが重要と考えられ、滑らかな内表面を持つ銅空洞の製作法及び、その面へのニオブ成膜が必要である。複雑な形状のために空洞内面を一様に滑らかにするのは、難しい。しかし、空洞外面は、容易に滑らかに仕上げられ、その滑らかな外面を電鍍法によって、銅空洞の内面に転写できる。膜と基板との密着性という点からは、この方法は逆行するものであるが、我々は、RF field による表面ロスが、膜と基板との界面で反射されることなく、スムーズに基板に伝達されるために、基板の表面粗さを重視し、滑らかな基板面に熱的、密着性に優れたニオブ成膜法を開発中である。ここでは、開発研究の途中結果報告がなされる。

### 2. 電鍍銅空洞の製作

#### 2-1 製作工程

電鍍銅空洞の製作工程を第1図に示す。アルミ押出管に熱処理を行い、成型性を向上させた後、スピニング法により、ビームパイプ部を絞り、更に内側に油圧を加え、バルジ法によりアルミ型を成型する。外面を NC 旋盤加工し、バフ研磨仕上げを行う。このアルミ型の外面に所定の厚さ、銅電鍍する。電鍍銅空洞の外面加工を行った後、アルミ型を溶解して、電鍍銅空洞を製作する。ビームパイプ両端に SUS-ICF フランジを溶接し、電解研磨により空洞内面を仕上げる。こうして、アルミ型の外面の仕上げ粗さ

その他に、オージェ分析では、切削加工面に比べて、後者2つの場合、銅と同程度の強い酸素ピークが目立つ。銅酸化物が密着性に影響しているのかも知れない。

### 3-2 ハーフセルへの成膜試験

無酸素銅の板からスピニング法により、1.5 GHz 空洞のハーフセルを製作し、二重ねにして、シングル空洞のスプッター模擬試験を行った。成膜後、開いて内面観察を行い、基板の表面仕上げの成膜への影響を調べた。表面仕上げ内容を第3表に示す。成膜は、パイプ成膜試験の結果から、10φの電極を使ったRF同軸スプッターリングによって行った。マグネトロンスプッターは、電極冷却のために、電極径が大きくなり、ビームパイプ部で極間が小さくなるので、今回は使用しなかった。スピニング上がりの面をエメリーペーパーで仕上げた(a)は、成膜後のヒートサイクル試験でも剥離はななく、歩留まり100%であった。一方(b)-(d)のように電解研磨仕上げでは、成膜はできるが、ヒートサイクル後、部分剥離が発生し、50-70%の歩留まりである。(b)では、0.5φ程度の局部剥離が1ヶ所見られた。剥離部の基板側にピットがあった。(c)では、成膜後、数日大気放置後、アイリス部にブリストアが発生し、10日後、アイリス部全周に沿って膜が浮き上がった。(d)の場合、ヒートサイクル後、0.1~0.5φの点状剥離が1~数十ヶ所現れた。その基板の部分を取り取ってオージェ分析した結果、強い酸素ピークが観察された。電解研磨では、リン酸、クロム酸を使用しているため、研磨面は、クロメート被膜におおわれて、銅の直接酸化が防がれているはずである。電解研磨後の水洗法等に問題があり、その被膜が部分的に剥げ、銅の酸化物が、形成されたものと考えられる。電解研磨の水洗法を改善すると、その局部剥離の数は1~2個に減った。

### 3-3 1.5 GHz シングル空洞の成膜試験

最初に述べた、製法によって製作された1.5 GHz 電鍍銅空洞の内面に成膜試験を行った。数個は、剥離のない成膜ができたが、何個かは成膜中、ビームパイプ部で剥離を起こした。剥離のないものは、10回のヒートサイクルでも剥離は起こらなかった。剥離原因は第5図に示すように、ビームパイプ部では胴部に比べて、成膜中50℃程、温度が高く、より大きな熱応力が発生するためと考えられる。また、ビームパイプ部では、電極間距離が小さく、膜厚が大きくなったり、安定なグロー放電が起こりにくかったりする。現在、より均一に成膜するためにマグネatron用電極を開発中である。

## 4. ニオブ薄膜特性

### 4-1 臨界温度

現状では、滑らかな基板面に密着性よく成膜することに重点を置いており、膜質の点では、今後改善が必要と考えている。現状の条件下でquartz上に成膜し、膜の超伝導臨界温度を調べた。T<sub>c</sub> = 8.5 Kであり、ニオブバルク、CERN等の結果(T<sub>c</sub> = 9.25 K)に比べて低い。また、膜の純度の目安となるresidual resistance ratio (RRR)は2.2であり、CERNのものに比べて4~8倍低い。これは、スプッター前の排気が不十分(10<sup>-6</sup>Torr台)であり、そのために酸素等の残留ガスが多く、膜の純度の低下を来していると考えられる。

### 4-2 膜の profile

第6図に、ハーフセル上に成膜した膜の深さ方向の組成分析結果を示す。膜全体に渡って、10~20 atm%の酸素が存在し、酸素の汚染が目立つ。

## 5. 今後の課題

今後は、スプッター前の表面処理の改善、マグネトロンスプッターの採用により、より信頼性のある成膜法を開発する予定である。また、熱処理、あるいは、銅とニオブ膜の間にチタン膜をはさむサンドウィッチ方式も研究する必要がある。膜の純度を上げるために、新しいスプッター装置を製作中であり、空洞性能測定により、膜質の研究に重点を移す予定である。

が、電鍍空洞の内面に転写される。空洞は、電解研磨後、超純水洗浄され、真空排気乾燥し、高純度窒素ガスを封入し、成膜工程に移される。

## 2-2 アルミ型材の選択

アルミ型の材質は、JISA1015, A3003, A5053の3種で試作した結果、成型性、バフ研磨の仕上げ粗さの点からA3003が選ばれた。

## 2-3 電鍍銅特性

電鍍銅の引っ張り試験、組織観察、ガス分析を行った。第2図に引っ張り試験結果を示す。真空熱処理は、各温度について約 $10^{-5}$ Torrの真空度で2時間施された。組織観察では電鍍銅は柱状成長であり、 $500^{\circ}\text{C}$ より再結晶が始まり、 $600^{\circ}\text{C}$ 以上で完全に結晶化され、full annealされる。第1表にガス分析の結果を示す。無酸素銅、リン脱酸銅の分析結果を合わせて示す。液体ヘリウム温度の金属の熱伝導率は、含まれる格子間不純物濃度に大きく左右される。電鍍銅は、化学反応で作られることから極めて純度が高く、格子間不純物濃度(H, O, C, N)も、無酸素銅なみか、それ以下であり、極低温での高い熱伝導度が期待される。

## 2-4 転写試験

アルミ仕上げ粗さの電鍍銅表面への転写試験を行った。十点平均粗さで、 $R_z = 0.2\mu\text{m}$ 仕上げの場合、 $0.3-0.4\mu\text{m}$ の表面の粗さが銅に転写され、ほぼ満足に粗さが転写されることがわかった。しかし、アルミ溶解工程で面粗れ、溶解カスが残る等の問題があり、アルミ溶解後、 $5\mu\text{m}$ 程度の電解研磨が不可欠である。

## 3. ニオブ成膜試験

使用した成膜装置を第3図に示す。成膜方式は、同軸RF(マグネトロン)スパッタリング法である。第2表に成膜試験でのスパッタリング条件の一例を示す。

### 3-1 銅パイプへの成膜

1.  $5\text{GHz}$ 電鍍銅シングル空洞への成膜条件の把握試験として、空洞のビームパイプと同径のリン脱酸銅パイプ(76φ)にニオブ成膜を試みた。条件パラメーターとして、スパッタリング圧力、投入RF電力、極間距離、被成膜基板の表面粗さを選定した。密着性の評価として、10回の常温一液体窒素浸漬のヒートサイクルによる膜剥離を目安とした。条件によって成膜中に剥離するものがあった。剥離方向は円周に沿っており、剥離膜は内側にカールしていた。カール方向から強い圧縮応力を持つことが予想される。結果として、スパッタリングガス圧力が低いほど、投入RF電力が大きいほど、極間距離が小さいほど、基板表面粗さが滑らかなほど、剥離が起き易いことがわかった。剥離原因の調査のために膜の内部応力をX線で測定した。薄膜の内部応力は、主に、成膜後の冷却で薄膜と基板との熱収縮係数の違いによって発生する熱応力と考えられる。第4図に測定結果を示す。図のN10は、下部より20mm、上部より5mmの所で剥離が発生している。N15は、剥離の発生はない。応力符号はマイナスであり、予想通り、圧縮応力である。基板の表面状態にも大きく依存するが、第4図から剥離臨界応力は、 $100\text{Kgf}/\text{mm}^2$ 程度と考えられる。基板の温度のばらつきは、 $5^{\circ}\text{C}$ 程度と小さいので、温度分布が一定として、熱応力を計算すると、 $50\text{Kgf}/\text{mm}^2$ となり、N15のほとんど、N10の半分は説明できる。また、N10、N15には、膜厚のfluctuationに対応する応力のfluctuationが観察される。N10、N15には表面状態に差がある。N10はエメリーペーパー仕上げであり、N15は機械切削面である。N10で説明のつかない残り半分の応力は、そうした表面状態によるのかも知れない。また、両者では、スパッタリング圧力は1桁違っており、薄膜の結晶状態に起因する真応力の差かも知れない。しかしながら、薄膜の剥離の原因として内部応力が原因していることが強く示唆される。また、容易に推測できるように、基板表面仕上げ状態が、薄膜の密着性に大きく影響することがわかる。切削仕上げ( $R_z = 4\mu\text{m}$ )、エメリーペーパー仕上げ( $R_z = 1\mu\text{m}$ )、電解研磨仕上げ( $R_z = 0.4\mu\text{m}$ )のものを使って成膜試験した。密着性は、その順に悪くなった。切削仕上げでは、表面の粗さが大きく、接触面積が大きくなるために、高い密着性が得られると考えられる。エメリーペーパー仕上げ、電解研磨仕上げでは、基板上に表面残留物があり、それが種となり、局部剥離を起こした。SEM, XMAによる表面分析では、エメリーペーパー仕上げの場合、表面凹部に研磨剤の成分であるMg, Si, 電解研磨の場合、材料中に含まれていたと考えられるS, Kが多く検出された。

参考文献

- 1) H. Padamsee, IEEE Tras. MAG-19(1983) 1308
- 2) H. Lengeler, CERN/EF 86-15

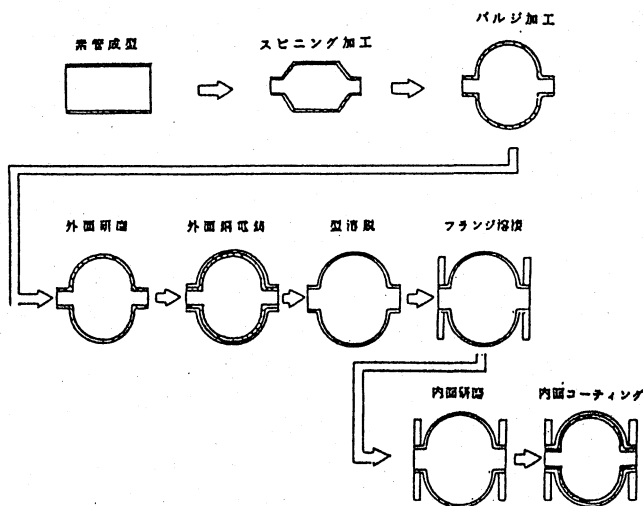
試料 \ ガス成分	O	N	H	C
電鍍銅				
・真空アニールなし	0.0008	0.0005	0.6	0.0001
・真空アニールあり 300°C×2hr	0.0004	0.0008	0.1	0.0006
・" 400°C×2hr	0.0005	0.0005	0.2	0.0001
・" 500°C×2hr	0.0003	0.0004	0.1	0.0002
・" 600°C×2hr	0.0003	0.0006	0.2	0.0001
・" 700°C×2hr	0.0003	0.0004	0.1	0.0001
・" 800°C×2hr	0.0008	0.0003	0.2	0.0001
無酸素銅 (OFC)	0.0010	0.0005	0.4	<0.001
リン脱酸銅	0.0094	0.0008	0.4	<0.001

単位: % (O, N, C)  
ppm (H)

第1表 電鍍銅中のガス分析

- ・基板 : ハーフセル
- ・表面仕上げ : (a)機械研磨仕上げ  
(b)機械研磨+電解研磨仕上げ  
(c)機械研磨+電鍍+電解研磨仕上げ  
(d)機械研磨+電鍍+アニール+電解研磨仕上げ
- ・洗浄方法 : 水洗い(水道水または純水)→超音波洗浄(純水中)  
→超音波洗浄(超純水中)→乾燥(オープン)  
→真空ガス封入にて運搬(→成膜)

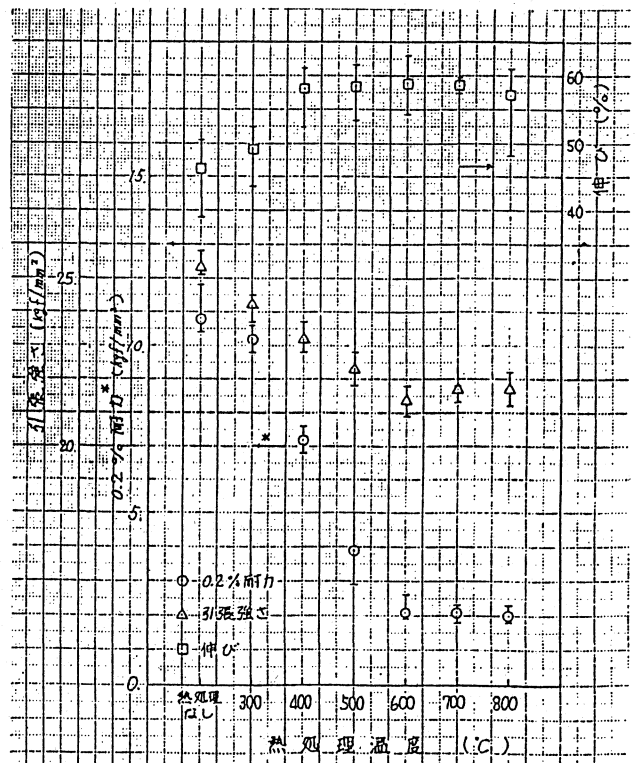
第3表 ハーフセル表面仕上げ内容



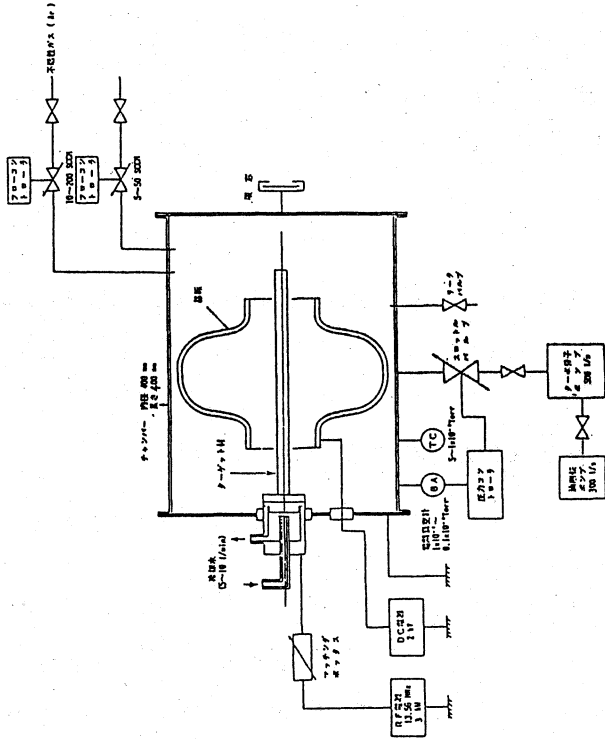
第1図 電鍍銅シングルセル空洞の製作工程

- ・成膜方式 : 高周波マグネトロンスパッタリング法
- ・ターゲット : 直径35mm円柱型マグネロンカソード  
(永久磁石内蔵)  
純ニオブ(99.95%)製
- ・スパッタリングガス : 高純度アルゴンガス(99.999%)
- ・スパッタリングガス圧 :  $3 \times 10^{-2}$  Torr,  
 $7 \times 10^{-1}$  Torr,  
 $2 \times 10^{-1}$  Torr
- ・投入RF電力(密度) : 500W (1.9 W/cm<sup>2</sup>),  
1000W (3.8 W/cm<sup>2</sup>),  
1500W (5.7 W/cm<sup>2</sup>)
- ・成膜時間 : 30分
- ・基板 : 銅管(材質:リン脱酸銅)
- ・径間距離 : 10.8mm (φ56.6mm),  
20.5mm (φ76.0mm),  
68.8mm (φ172.5mm)
- ・表面仕上げ : 切削仕上げ,  
バフ研磨仕上げ,  
電解研磨仕上げ(仕上げ後、純水洗浄)
- ・表面粗さ : 0.4 ~ 6 μm R...
- ・洗浄 : フロン洗浄

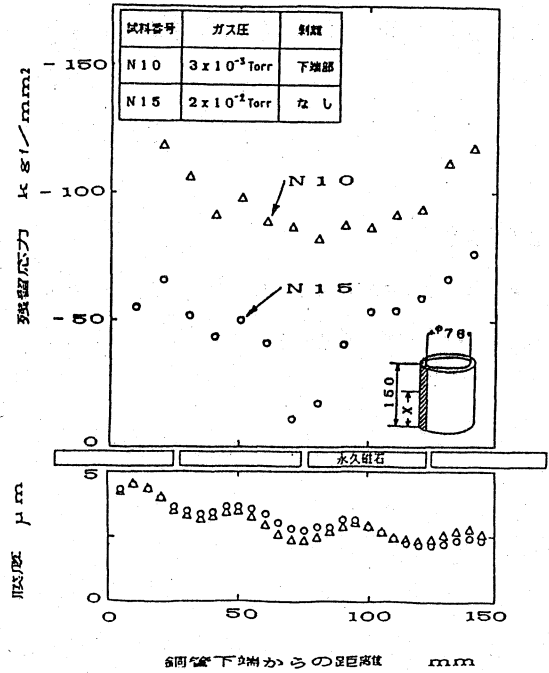
第2表 スパッタリング条件



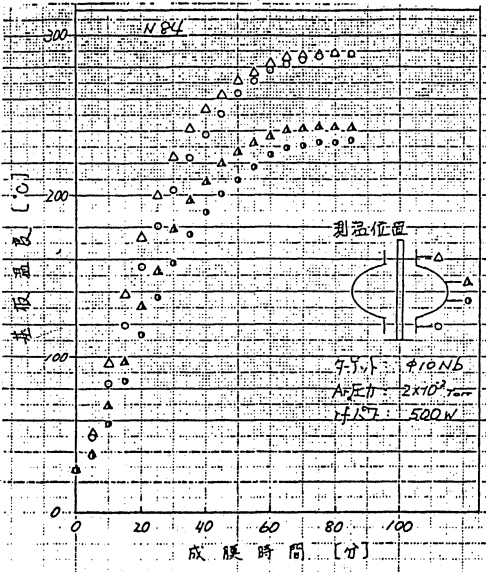
第2図 電鍍銅の機械的特性



第3図 成膜装置



第4図 Nb 薄膜の膜厚分布と残留応力分布



第5図 成膜中のシングルセルの温度分布

第6図 ハーフセルに成膜したニオブ薄膜のProfile

