次世代超伝導加速空洞に向けた窒化ニオブ薄膜の開発 (伊藤亮平*1・永田智啓*1)

Development of Niobium Nitride Thin Film for Next Generation Superconducting Acceleration Cavity Ryohei ITO^{*1} and Tomohiro NAGATA^{*1}

^{*1} Future Technology Research Laboratory, ULVAC, Inc., 516 Yokota, Sammu, Chiba, 289-1226, Japan

S-I-S (superconductor-insulator-superconductor) multilayered structure theory has been proposed to achieve the maximum acceleration gradient of superconducting radio frequency cavities higher than the theoretical limit of conventional Nb cavities. In order to demonstrate this theory, we investigated the optimal deposition condition for reactive sputtering of NbN-SiO₂ thin films and the correlation between the deposition conditions and the thin film properties. We finally made multilayered sample consisting of NbN-SiO₂ thin films and bulk Nb substrate, which has good crystalline orientation. Moreover, we clarified that the lower critical field of the multilayered sample was higher than a bulk Nb. In other words, we succeeded in demonstrating the S-I-S theory for the first time in the measurement using the small sample.

1. はじめに

超伝導加速空洞では荷電粒子を加速させるために強い RF 電場を印加するが、それと同時に空洞内壁面に強い 磁場が生じる.荷電粒子の最大加速勾配(Maximum Acceleration Gradient, E_{acc}) は, 空洞に掛けることので きる磁場の大きさに比例する. 超伝導空洞材料として用 いられている Nb は第二種超伝導体であるため、磁場の 大きさが下部臨界磁場(Lower Critical Field, H_{cl})を超 えても準安定な超伝導状態を保つことができる.具体的 な値としては,理想的な Nb の場合およそ 180 mT であ る¹⁾.しかしさらに大きな磁場が掛かり、それがある閾 値を超えると、空洞内壁面での発熱によって超伝導状態 が壊れてしまう. これを Quench といい, Nb 空洞が Quench するポイント, すなわち最大加速勾配 East を引 き上げるため、空洞の製造技術が長年研究され続けてき た.現在では、Eacc は既に理論的に示唆されている限界 値に到達しつつあり、これ以上の大幅な向上は見込めな い^{1.2)}.なお,理論的に耐えうる最大の磁場の具体的な 値は,およそ200 mT である¹⁾.

そこで近年,空洞内壁面上にさらに超伝導層(Superconductor layer)および絶縁層(Insulator layer)を形成 しS-I-S(Superconductor-Insulator-Superconductor)構造 とすることで,Nbに掛かる磁場を弱めることができる という理論が提唱されている(Figure 1)³⁻⁵⁾.この理論 によれば,適当な超伝導層と絶縁層の厚さを選択すれ ば,空洞の見かけ上の H_{c1} が向上し,従来のNb空洞で は到達不可能であった E_{acc} を達成できることになる.理 論上では、少なくともNbNおよびNb₃Snが超伝導層と して有効であることが示されており、NbNを用いた場



Figure 1 Magnetic field attenuation example in the multilayered structure.

合は最大でおよそ 240 mT, Nb₃Sn を用いた場合は最大 でおよそ 400 mT まで到達可能という計算結果が出てい る⁵⁾.ただし、この理論の計算で用いられた超伝導層の 物性値はバルク超伝導材料の持つ値を仮定しており、現 実に製作した薄膜が理論通りの結果を示すとは限らない ため、理論の実証と、良質な S-I-S 多層構造の製作技術 が求められている.次世代超伝導加速空洞の基礎的な原 理と製作技術を確立することが我々のモチベーションで ある.

理論実証の観点において重要なことは、小サンプルでの簡便な評価が可能な測定系を確立することと、サンプルを比較的容易に、再現性良く製作できる技術を確立することである. E_{acc}の値は実際に空洞を製作しない限りは厳密には測定できず、莫大な費用と時間および複雑形状の空洞内表面へ均一に成膜する技術を要するが⁶⁰、従来のNbとの比較という意味においては、上述した見かけ上のH_{c1}を小サンプルにて測定すれば十分である⁷⁷. 多層薄膜小サンプルのH_{c1}の測定は、三次高調波測定法を用いた実施例⁸⁰が既に報告されている. ただし、この実施例ではS-I-S 多層構造の下地の超伝導層に薄膜 Nb

^{*1 (}株) アルバック 未来技術研究所 (〒 289-1226 千葉県山武 市横田 516)

Thin film material	Condition name	Input power [kW]	Ar gas flow rate [Pa · cm ³ /s]
NbN	А	DC 3.0	0.186
	В	DC 6.0	0.186
	С	DC 6.0	0.383
	D	DC 6.0	0.862
SiO ₂	E	AC 6.0	0.186

Table 1 Sputtering conditions for NbN and SiO₂ thin films.

を使用している. この薄膜 Nb の持つ H_{c1} の値が非常に 小さいために, S-I 多層薄膜を表面に堆積しても,バル ク Nb を超える H_{c1} が達成できなかったものと思われ る. H_{c1} 測定のための多層薄膜サンプルの製作方法とし ては,スパッタリング法が適当である. その理由は,反 応性スパッタリングによって比較的容易に結晶性の良い 均一な組成の NbN 薄膜が得られると考えられ,また成 膜ガス圧力などの条件の制御により再現性が保証しやす いからである. なお,絶縁層の物性に関しては理論上で は特に言及されておらず,どのような材料を選択するべ きか未知であるが,本事例では同じく反応性スパッタリ ングによって簡便に得られる点を考慮して SiO₂ を採用 した.

本稿では、NbN 薄膜および SiO₂ 薄膜の成膜事例と各 単層での評価結果、これらの薄膜を用いた S-I-S 多層構 造サンプルの製作事例および H_{c1} の測定結果について述 べる。

2. 成膜装置と成膜方法

三次高調波測定法による H_{c1} 測定のためのサンプルに は, 膜厚均一性が求められる. 測定箇所の想定した膜厚 と実際の膜厚とに差異が存在すると、測定結果の信頼性 が損なわれる.この膜厚の差異による影響は、特に超伝 導層の場合に顕著である。そのため、インターバック方 式の成膜装置を用いることで基板搬送方向の膜厚均一性 を保証する一方、搬送方向に対して垂直方向については 事前に膜厚測定試験を複数回行い、繰り返し性を確認し た.NbN について接触式段差測定器を用いた膜厚測定 の結果は、200±10 nm であり、この NbN 膜厚領域での H_{c1}のNbN 膜厚に由来する測定誤差は、2K での測定に おいて高々±数mT程度となる見込みである. SiO₂の 膜厚の変化は、NbN の膜厚変化に比べてさらに微小な 影響しか与えない、分光エリプソメータを用いた測定の 結果, SiO₂の膜厚は 30 ± 1 nm であった. 以降, 特に断 りのない場合には、NbN の膜厚は 200 nm, SiO₂ の膜厚 は 30 nm である.

NbN と SiO₂ はいずれも反応性スパッタリングによっ て成膜した. NbN 成膜では Ar と N₂ の混合ガスをスパ ッタチャンバー内に導入し、Nb カソードに DC 電圧を 印加し放電した.SiO₂ 成膜では Ar と O₂ の混合ガスを 導入し、2 枚の Si カソードに AC 電圧を印加した.いず れの場合も、あらかじめ設定した電力が投入されるよう 定電力電源によって制御した.Ar 流量を一定にしたま $s N_2 s t c t O_2 ガス流量を変化させれば、それに応じ$ て放電電圧および電流が変化する.当然、同時に膜の組成比も変化する.Cれを利用して、設定した電力に対応する N₂ st c t O₂ ガスの適切な流量を探索、決定した.本事例にて一定値として設定した DC st c t AC の投入電力および Ar ガスの流量を Table 1 に示す.

3. NbN の成膜と評価

3.1 成膜条件探索

超伝導物質の特性を表す指標として、超伝導転移温度 (Critical Temperature, T_c) が良く知られている. T_cと は、言い換えれば H_{c1} が立ち上がり始める温度のことで あり、加速空洞材として利用するならば高いほど有利で ある. Figure 2 に、理想的な Nb バルクを想定した場合 の, H_{c1}の温度特性の例を示す. この場合, T_cは9.2 K であり、この温度から H₁ が立ち上がる. バルク超伝導 体の場合、その製造方法により若干は異なるが、組成比 が適当かつ均一であれば、一般に理論計算により導かれ る値に近いものが得られる.しかし薄膜超伝導の場合. 組成比が均一であっても薄膜成長過程に由来する結晶格 子の歪みによってT。が劣化する可能性がある. したが って薄膜超伝導体を扱う際には、様々な成膜条件下にて 適切な組成比となるよう成膜を行い、さらに得られた薄 膜のT_cを逐一測定し、最適な成膜条件を決定する必要 がある.

ただし T_cの高精度な測定には技術と時間を要する. T_c未満の温度まで温度安定性を保ちつつゆっくりと冷 却,または T_c未満の温度から温度安定性を保ちつつゆ っくりと昇温しなければならないからである.大量の薄 膜サンプルを製作してそれらを逐一評価するのにはあま り適さない.そこでまずは,Table 1 中に示した各成膜 条件下にて N₂流量を様々に変化させて成膜した Nb_{1x}N_x 薄膜の,室温における比抵抗値および XRD を測定して



Figure 2 Ideal H_{c1} curve of bulk Nb.



Figure 3 Discharge voltage for varying N_2 gas flow rate.

結晶配向性を評価した.その後,各成膜条件から一つず つ良好な条件を選択し,それらの薄膜のT_cを測定する といった手順を取った.

Figure 3 に、各成膜条件における、N₂ ガス流量の変 化に対する放電電圧の変化を示す.また Figure 4 に、 各成膜条件における、N₂ ガス流量の変化に対する Nb_{1x}N_x 薄膜の比抵抗値の変化を示す.NbN 反応性スパッタリ ングの場合、N₂ ガス流量の増加に伴い、放電電圧は単 調に増加した.さらに、放電電圧が著しく増加する N₂ 流量領域があることが確認できた.この N₂ 流量領域前 後では、Nb_{1x}N_x 薄膜の組成が大きく変化していると推 察できる.同じ領域にて、比抵抗値も、それぞれが極小 値を持つような特異な変化を示している.ただし高圧力 条件になるほど、この比抵抗値が一時的に減少する様子 は弱まり、投入電力 6 kW、Ar ガス流量 0.862 Pa・m³/s 条件(D)では特異的な極小値が見られない.

超伝導 NbN は, 組成比が atomic 比で1:1の NaCl 型(Fm-3m)の結晶構造を持つことが知られている. Figure 5 に, 投入電力6 kW, Ar ガス流量 0.186 Pa・



Figure 4 $Nb_{1x}N_x$ thin films resistivity at room temperature for varying N_2 gas flow rate.



Figure 5 XRD patterns of NbN-glass samples measured by In-plane method.

 m^3/s 条件(B)下にてガラス基板上に成膜した Nb_{1x}N_x 薄膜の XRD 測定結果を示す.放電電圧が著しく増加す る前の N₂ ガス流量領域(I)では,ピークは NbN(Fm-3m)に一致しない.このピークはむしろ Nb(Im-3m) に近く,この領域ではまだ膜中の N量が少ないことが 分かる.放電電圧が著しく増加している途中,すなわ ち,比抵抗値が極小値を持つ付近の N₂ ガス流量領域 (II)では,ピークは NbN(Fm-3m)に良く一致する. つまり膜の組成比がおおよそ1:1であると考えられ る.放電電圧が著しい増加を終えた後の N₂ ガス流量領 域では,膜中の N量が多すぎるために格子間距離が増 大し,ピーク位置は低角度側にシフトする.したがっ て,放電電圧および比抵抗値の変化を見れば,XRD 測 定を行わずとも Nb_{1x}N_x 薄膜の結晶性およびおおよその 組成比を知ることができる.



Figure 6 XRD patterns of NbN-Si samples measured by In-plane method.



他の投入電力, Ar ガス流量条件においても同様の傾向が確認された. 各成膜条件にて XRD ピークが NbN

(Fm-3m) に最も良く一致したものを Figure 6 にまとめる. これらのサンプルは全て Si ウェハ上に成膜したも

Table 2 Surface roughness, film density, film stress and $T_{\rm c}.$

	Surface roughness [nm]	Film density [g/cm³]	Film stress [MPa]	T _c [K]
А	3.34	7.84	- 492	14.4
В	1.37	8.38	- 975	13.8
С	3.11	7.12	- 78	13.6
D	3.37	6.15	- 115	11.9

のである.

3.2 NbN 薄膜の特性調査

上述したように、S-I-S 多層構造の理論では、NbN 層 の物性値をバルクの値と等しいと仮定して計算してい る. そのため、現実の NbN 薄膜の物性がバルクとどの 程度異なっているのかを把握したい. このような理由か ら,本事例では, Figure 6 に示した4 種類の条件(A~B) 下にてSiウェハ上に成膜したサンプルを用いて, SEM, AFM, 膜密度, 膜応力, T_cの評価を行った. T_c 測定は4端子法にて行い、3種類電流値を入力したが 各々で結果が有意に変わることは無かった. 各評価結果 をまとめたものを Figure 7 および Table 2 に示す.得ら れた NbN 膜は全て柱状構造を持っており、Si 上では基 本的に表面粗さの小さく高密度な膜であった.特に低圧 力または高電力の条件でその傾向が強いが、その半面非 常に大きな圧縮応力を持つ.T.の測定結果としては投 入電力 3 kW, Ar ガス流量 0.186 Pa・m³/s の条件(A) において最も高く, 14.4 K であった. 薄膜であってもバ ルク NbN の T_c(16 K) に近い良好な値が得られている. これらのT_cの値は、薄膜の結晶性や応力により生じた 歪みなどの要因が複合的に影響した結果と考えられる. より詳細な相関関係の理解にはさらなるデータの蓄積が 必要である.

4. SiO₂の成膜と評価

SiO₂ 膜は、NbN 膜と同一装置にて成膜、評価を行った。S-I-S 多層構造サンプルを製作する際、2 層を大気開放せずに連続して成膜可能である点を重視したためである。本事例では、NbN 膜と同様に、投入電力および Ar ガス流量を一定にした条件下にて O₂ ガス流量のみを様々に変化させ、その時の放電電圧特性を見た。Figure 8 に、O₂ ガス流量の変化に対する放電電圧の変化を示す。SiO₂ の場合、放電電圧が著しく減少する O₂ ガス流量領域が存在し、さらに、その特性はヒステリシスを持つ。この流量領域を少し超え放電電圧が安定した領域にて SiO₂ 薄膜が得られることを経験上知っていたため、

O₂ガス流量を 0.152 Pa・m³/s に決定した.

実際に分光エリプソメータを用いて Si ウェハ上に

Table 3 Refractive index of SiO₂.

Measurement sample	Film thickness [nm]	Refractive index @633nm
Sputtered film	96.1	1.47844
Thermal oxide film	103.3	1.46464



Figure 8 Discharge voltage for varying O₂ gas flow rate.

100 nm 程度の厚さで成膜した膜の屈折率を測定した結果,比較用サンプルとして測定した Si 熱酸化膜
(100 nm)の屈折率に近い値が得られた.結果を Table 3 に示す.

5. H_{c1} 測定サンプルの製作と評価

3章および4章で述べた NbN および SiO₂の成膜条件 を元に、S-I-S 多層構造を製作した事例について述べ る. NbN の成膜条件は、最も高い T_c の得られた、投入 電力 3 kW, Ar ガス流量 0.186 Pa·m³/s(A) を採用した. 基板は厚さ 2.8 mm の Nb 板を 48 mm×58 mm に切り出 したものを使用した. あらかじめ成膜前に、電解研磨 (Electro Polishing, EP)、真空アニーリング、および再 EP の、3 つの基板表面処理を施した.

NbN-SiO₂ 成膜前後の Nb 板サンプルの外観を Figure 9 に示す. 成膜前の Nb 基板(左) は白銀色だが, NbN-SiO₂ 成膜後(右) はやや黒ずんだ金色になっている. 成膜後も, 成膜前と同程度の鏡面が保たれており, 表面 粗さに大きな変化がないことが分かる. NbN-SiO₂ 成膜 後に測定した XRD の結果を Figure 10 に示す. 基板の Nb(Im-3m) および NbN(Fm-3m) のピークのみが確認 できた. NbN のピーク強度比は測定箇所によるばらつ きがほとんど無く, 一様に(111) 面主配向の NbN 膜 が成膜されていた. なお, Nb のピークはバルクの基板 の結晶配向を示しているため, 測定箇所によって強度比 は異なる.

また、この S-I-S 多層構造サンプルを用いて三次高調



Figure 9 Nb substrates before and after coating.

波による H_{cl} 測定を行った.詳細な結果は, 9th International Particle Accelerator Conference (IPAC' 18) にて 我々の共同研究グループが報告している⁹⁾.報告の内容 をここで簡単にまとめると、NbN-SiO₂-Nb 多層構造サン プルは、同様の表面処理を施した未成膜の Nb サンプル よりも高いH_{cl}を示した.これは,S-I-S多層構造の理論 が小サンプルの測定によって実証された初めての例であ る. また S-I-S 多層構造サンプルの実データを用いて引 いた近似曲線から2KにおけるH_{cl}を概算すると,220 ~230 mT 程度となり、理論から計算された値⁵⁾とほぼ 等しい. ただし, 現時点では Nb の T_c である 9.2 K 近傍 のデータ点しか取得できていないために、近似曲線の誤 差が大きいであろうことには注意が必要である。正確な 近似曲線を引くためには、より低温側、高磁場側のデー タを取得する必要がある. また, 9.2 K~14 K 付近の領 域のデータ点を増やせば、NbN 薄膜のみの影響によっ て生じる H_{c1} 曲線の近似精度も上がると期待できる.

6. おわりに

本稿では、次世代超伝導空洞(S-I-S 多層構造の理論 の確立)に向けた NbN 薄膜および SiO₂ 薄膜の成膜と、 これらを用いた S-I-S 多層構造サンプルの製作および H_{c1} の測定について述べた、最終的に、世界で初めてバルク Nb よりも高い H_{c1} をもつ NbN-SiO₂-Nb サンプルの製作 に成功し、S-I-S 多層構造の実現可能性を示した。

今後は、まず H_{c1} の近似曲線の信頼性を上げることを 目標とする.別の測定装置において追試験を行うことも 計画している.また、実際の加速空洞に近い周波数帯の 磁場を照射したときの H_{c1} 測定も行う予定である.これ らの追試での、高周波磁場照射の評価によってSI-S多 層構造の理論計算の正当性が証明されれば、Nb₃Sn を用 いた S-I-S 多層構造によって、400 mT 以上というこれま では不可能であった H_{c1} を達成することも可能となるは



Figure 10 XRD pattern of NbN-SiO₂-Nb sample measured by Out-of-plane method.

ずである.現実には,空洞内壁面上に成膜する手法の開 発などの大きな課題がいくつか待っているが,次世代超 伝導空洞の実現に向けた研究は目下のところ順調であ る.

な お,本 稿 は 9th International Particle Accelerator Conference (IPAC' 18) にて報告した,"Development of Coating Technique for Superconducting Multilayered Structure"のProceedingsの内容を一部修正,加筆した ものである.

文 献

- W. Singer, S. Aderhold, A. Ermakov, J. Iversen, D. Kostin, G. Kreps, A. Matheisen, et al.: Phys. Rev. ST Accel. Beams 16 (2013) 012003.
- H. Padamsee, J. Knobloch and T. Hays: RF Superconductivity for Accelerators (John Wiley, New York, 1998) p.71-81.
- 3) A. Gurevich: Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 012511.
- 4) A. Gurevich: Rev. Accel. Sci. Technol. 5 (2012) 119.
- T. Kubo, Y. Iwashita and T. Saeki: Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 032603.
- (0) 宍戸寿郎他:超伝導空洞の性能評価 (0HO'14 配布 資料), (2014).
- G. Lamura, M. Aurino, A. Andreone and J.-C. Villégier: J. Appl. Phys. 106 (2009) 053903
- M. Aburas, C.Z. Antoine and A. Four: Proceedings of SRF2017, Lanzhou, China, (2017).
- 9) R. Katayama, Y. Iwashita, H. Tongu, A. Four, C.Z. Antoine, H. Hayano, T. Kubo, T. Saeki, H. Ito, R. Ito, T. Nagata and H. Oikawa: Proceedings of IPAC2018, Vancouver, Canada, (2018).