

## 反応性スパッタリング法を用いた超伝導多層構造の開発

### DEVELOPMENT OF SUPERCONDUCTING MULTILAYERED STRUCTURE USING BY REACTIVE SPUTTERING METHOD

永田 智啓<sup>#,A)</sup>, 伊藤 亮平<sup>A)</sup>, 早野 仁司<sup>B)</sup>, 佐伯 学行<sup>B)</sup>, 久保 毅幸<sup>B)</sup>,  
岩下 芳久<sup>C)</sup>, 片山 領<sup>C)</sup>, 及川 大基<sup>D)</sup>, 井藤 隼人<sup>E)</sup>,  
Tomohiro Nagata<sup>#,A)</sup>, Ryohei Ito<sup>A)</sup>, Takayuki Kubo<sup>B)</sup>, Takayuki Saeki<sup>B)</sup>, Hitoshi Hayano<sup>B)</sup>,  
Yoshihisa Iwashita<sup>C)</sup>, Ryo Katayama<sup>C)</sup>, Hiroki Oikawa<sup>D)</sup>, Hayato Ito<sup>E)</sup>  
<sup>A)</sup> ULVAC, Inc., <sup>B)</sup> KEK, <sup>C)</sup> Kyoto University, ICR, <sup>D)</sup> Utsunomiya University, <sup>E)</sup> Sokendai

#### Abstract

In order to achieve a maximum acceleration gradient of superconducting radio frequency cavities beyond the physical limit of conventional Nb cavities, a method of reducing the magnetic field reaching Nb base material by alternately layering superconducting thin films and insulating thin films on the inner surface of that has been proposed. We investigated the optimal deposition condition of NbN and SiO<sub>2</sub> layers and made multilayered samples consisting of NbN-SiO<sub>2</sub> thin films and bulk Nb substrates by using reactive sputtering method. We will report the detail evaluation results of the correlation between sputtering conditions and film properties such as critical temperature in this article.

#### 1. はじめに

近年、Nb 超伝導加速空洞の製造技術は成熟しつつあり、最大加速勾配は物理的な限界に達しつつある。そこで現在では Nb 空洞の加速性能の抜本的な向上を目指して、様々な理論が提案されている。そのうちの1つに、Nb 空洞の内表面上に超伝導層と絶縁層を交互に積層させることで母材である Nb に到達する磁場を抑制できるといったものがある[1-3]。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し成膜することで空洞の見かけ上の臨界磁場が向上し、従来では不可能であった最大加速勾配を達成できることになる。

我々は、この理論の実証および定量的な検証、さらには実際の空洞内表面への成膜手法の確立を最終目標として定めた。まずは必要とされる超伝導層・絶縁層の成膜技術・成膜条件の確立を目指して、反応性スパッタリング法を用いた NbN および SiO<sub>2</sub> 薄膜の成膜に着手した。NbN を選択した理由は、Nb<sub>3</sub>Sn などに比べ、反応性スパッタリングで比較的容易に成膜が可能であることが予測されたため、理論実証に最もふさわしいと考えたからである。ここで、薄膜超伝導体では薄膜形成過程に由来する結晶格子の歪みや表面荒れなどが原因で、その超伝導的な特性がバルクよりも劣化する可能性が大きいことには注意しなければならない。良好な薄膜が安定的に得られるような成膜条件を決定するため、小サンプルを用いた成膜実験と超伝導転移温度などの膜特性の評価とを並行して行った。また一般にスパッタリング法に限らずほとんどの薄膜形成プロセスにおいて、得られる膜の特性は装置ジオメトリに大きく依存してしまう。しかし成膜条件と膜特性との相関性を取得することで、異なる成膜装置においても比較的容易に再現性の良い膜が得られるような指標を得ることを目指した。また、上記によって得られた良好な成膜条件を元に、バルク Nb 基板上に NbN および SiO<sub>2</sub> の二層を成膜したサンプルの作製を

行った。将来的には、このサンプルを使って超伝導多層薄膜構造の下部臨界磁場の評価を進めることで、従来 Nb 空洞以上の加速特性を持つ薄膜空洞の実現を目指す。

#### 2. 成膜装置と成膜条件

下部臨界磁場測定の実験作製の観点では、膜厚の均一性が重要となる。本研究では、インターバック方式の成膜装置を用いて、基板を搬送させながら同時に成膜することで基板搬送方向の膜厚均一性を保障している。また搬送方向に対して垂直方向の均一性については、カソード全体のスパッタリング効率が安定するような磁気回路を用いることで達成している。

使用した成膜装置はターボ分子ポンプおよびクライオポンプによって排気される系で、到達圧力は  $2 \times 10^{-4}$  Pa 程度である。基板の加熱は行っていない。Ar と N<sub>2</sub> または O<sub>2</sub> ガスをスパッタチャンバー内に空間分布性良く導入し、NbN の場合には Nb カソードに DC 電圧を印加、SiO<sub>2</sub> の場合には 2 枚の Si カソードに AC 電圧を印加した。いずれも、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。

まず NbN の良好な成膜条件を模索するために、定電力かつ Ar ガス圧力を一定にした状態で N<sub>2</sub> ガス流量だけを変化させ、放電特性や膜の特性の変化を見た。電力および Ar ガスを変化させて同様のことを行い、いくつかの NbN 成膜レシピを作成した。その後さらにこれらのレシピ同士を比較し、より最適な成膜条件を検討した。

#### 3. 成膜結果と膜特性の評価結果

##### 3.1 NbN について

Table 1 に、一定値として設定した DC または AC の投入電力および Ar ガスの流量を示す。また Fig. 1 に、Table 1 に示した4つの NbN の各成膜条件における、N<sub>2</sub> ガス流量の変化に対する放電電圧の変化を示す。さらに、

<sup>#</sup> tomohiro\_nagata@ulvac.com

Table 1: Sputtering Conditions for NbN and SiO<sub>2</sub> Thin Films

Thin film material	Condition name	Input power [kW]	Ar gas flow rate [Pa·cm <sup>3</sup> /s]
NbN	A	DC 3.0	0.186
	B	DC 6.0	0.186
	C	DC 6.0	0.383
	D	DC 6.0	0.862
SiO <sub>2</sub>	E	AC 6.0	0.186

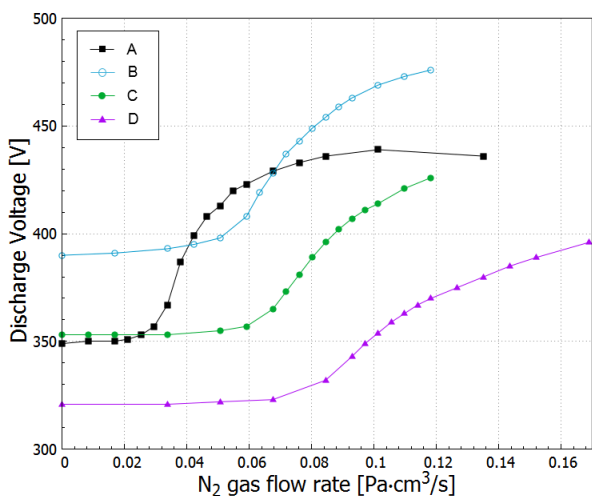


Figure 1: Discharge voltage for varying N<sub>2</sub> gas flow rate [4].

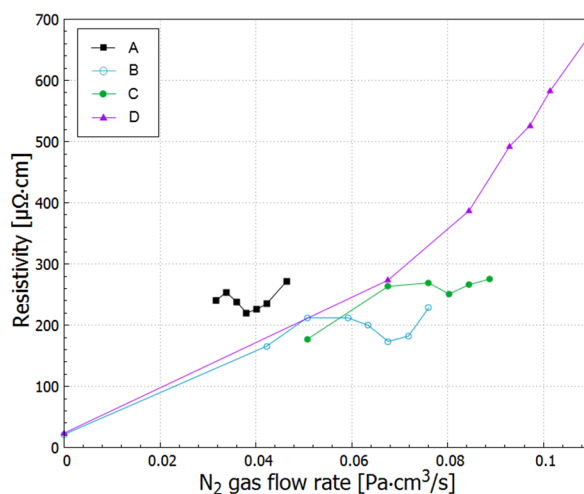


Figure 2: NbN thin films resistivity at room temperature for varying N<sub>2</sub> gas flow rate [4].

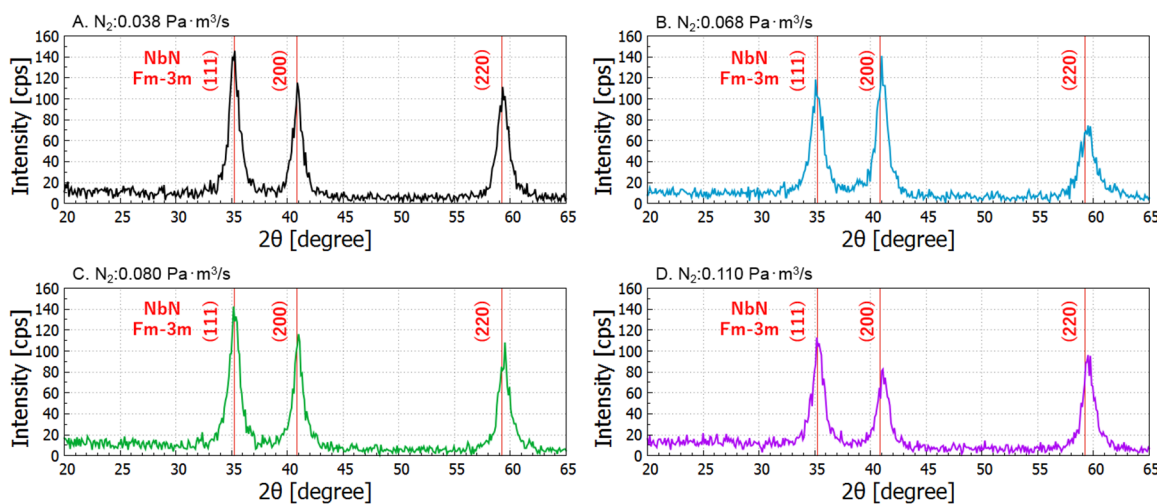


Figure 3: XRD patterns of NbN-Si samples measured by In-plane method [4].

N<sub>2</sub> ガスの流量変化に対する膜の比抵抗値の変化を Fig. 2 に示す。この結果から、NbN 反応性スパッタでは Nb と N<sub>2</sub> ガスとの反応性が急激に変化する遷移モードが存在することが分かる。そして、その遷移モード中に比抵抗が極小となるような挙動を示すことから、この極小値近傍で最適な組成比の NbN 薄膜が得られるであろうことが推測できた。実際に薄膜の XRD を確認した結果、NbN(Fm-3m, NaCl 型)のピークに良く一致したパターンが得られた。Table 1 に示した A~D の各成膜条件の場合の、最適な N<sub>2</sub> ガス流量を導入し成膜したときの NbN 薄膜の XRD パターンを Fig. 3 に示す。また、これらのサンプルについて表面粗さ、膜密度、膜応力、超伝導転移温度を評価した

結果を Table 2 にまとめる。今回得られた NbN 膜は全て柱状構造であり、Si 基板上では表面粗さが小さく高密度な膜であった。特に低圧力もしくは高電力の条件でその傾向が強いが、大きな圧縮力を持つというデメリットとのトレードオフの関係にある。総合的に、超伝導転移温度としては条件 A のときに最も高く、14.4K であった。バルク NbN の超伝導転移温度がおよそ 16K であることを考えると、良好な値であると言える。

### 3.2 SiO<sub>2</sub> について

SiO<sub>2</sub> 膜は、Fig. 1 中に示した条件 E のみを検証した。Figure 4 に、O<sub>2</sub> ガス流量の変化に対する放電電圧の変

Table 2: Surface Roughness, Film Density, Film Stress and  $T_c$

Condition	Surface roughness [nm]	Film density [g/cm <sup>3</sup> ]	Film stress [MPa]	$T_c$ [K]
A	3.34	7.84	-492	14.4
B	1.37	8.38	-975	13.8
C	3.11	7.12	-78	13.6
D	3.37	6.15	-115	11.9

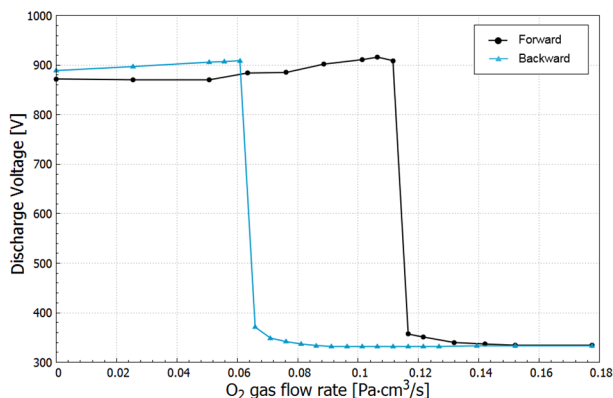


Figure 4: Discharge voltage for varying  $O_2$  gas flow rate [4].

Table 3: Refractive Index of  $SiO_2$

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

化を示す。 $SiO_2$  の場合、放電電圧特性はヒステリシスを持ち、このヒステリシスを少し超え電圧が安定した領域にて良質な膜が得られた。実際に上記  $O_2$  ガス流量条件にて Si 基板上に  $SiO_2$  を成膜し、分光エリプソメータを用いて屈折率を評価した結果を Table 3 に示す。Table 3 中には、比較用として Si 熱酸化膜(100nm)の屈折率を記載しているが、この屈折率に近い値が反応性スパッタした  $SiO_2$  膜でも得られていることが分かる。

#### 4. 多層構造サンプルの作製

NbN と  $SiO_2$  それぞれの単層での評価で得られた成膜条件を元に、超伝導多層構造の成膜を行った。今回は、NbN 層が 200nm、 $SiO_2$  層が 30nm の膜厚となるよう成膜レートを制御した。NbN の成膜条件は、最も高い超伝導転移温度の得られた、Table 1 および Table 2 中の条件 A を採用した。基板は厚さ 2.8mm の Nb 基板を 48mm × 58mm 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、真空アニール、および再電解研磨の、3 つの基盤表面処理を施した。

NbN- $SiO_2$  成膜後に測定した XRD の結果を Fig. 5 に示す。XRD パターンでは、基板である Nb(Im-3m)と薄膜の NbN(Fm-3m)の 2 つのピークのみが確認された。なお 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かった。つまり、Nb 基板上に均一に同じ膜質の

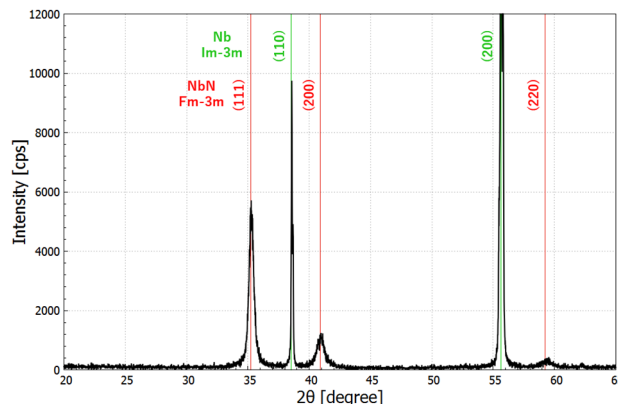


Figure 5: XRD pattern of NbN- $SiO_2$ -Nb sample measured by Out-of-plane method [4].

NbN が成膜されていることが示唆される。Nb 基板は測定箇所によるばらつきが存在するが、これは圧延された板材を使用したため結晶配向比にばらつきがあるからである。

結論として、本研究の大きな目的の 1 つであった、Nb 基板上へ結晶性の良好な NbN および  $SiO_2$  を成膜した超伝導多層構造サンプルの作製に成功した。

#### 5. おわりに

本研究では、超伝導多層構造を利用した次世代超伝導薄膜加速空洞の実現に向けた製作技術の確立、および NbN を用いた理論実証を目標として、NbN と  $SiO_2$  の基礎的な成膜条件の確立を行った。結果として、実機を想定したバルク Nb 上に良質な NbN- $SiO_2$  の多層構造を成膜することに成功した。

今後は、これらサンプルの下部臨界磁場などの超伝導的な特性を詳細に調査していく予定である。これにより多層薄膜構造理論の正当性が証明されれば、より高い臨界磁場が達成できるはずである  $Nb_3Sn$  を用いた多層構造製造技術の開発を進める意義が大きくなる。また、空洞内表面への成膜技術の確立も求められる。

#### 参考文献

- [1] A. Gurevich, "Enhancement of rf breakdown field of superconductors by multilayer coating", Appl. Phys. Lett. 88, 012511 (2006).
- [2] T. Kubo *et al.*, "Radio-frequency electromagnetic field and vortex penetration in multi-layered super-conductors", Appl. Phys. Lett. 104, 032603 (2014).
- [3] T. Kubo, "Multilayer coating for higher accelerating fields in superconducting radio-frequency cavities: a review of theoretical aspects", Supercond. Sci. Tech-nol. 30, 023001 (2017).
- [4] ULVAC TECHNICAL JOURNAL, No.82, in press.