

Nb/Cu超伝導加速空洞のための  
Nbスパッタリング成膜に関する研究

奥田正彦

博士（工学）

総合研究大学院大学  
数物科学研究科  
加速器科学専攻

平成6年度

## 目 次

第1章 序 論 .....	1
1-1 研究の背景 .....	1
1-2 Nb/Cu 空洞の利点と問題点 .....	2
1-3 研究の目的と意義 .....	5
第2章 スパッタリング成膜の基礎的検討 .....	9
2-1 緒 言 .....	9
2-2 スパッタ成膜の素過程 .....	11
2-3 成膜条件の検討 .....	21
2-4 結 言 .....	22
第3章 ニオブ膜の一様性と密着性 .....	25
3-1 緒 言 .....	25
3-2 膜厚の一様性 .....	25
3-3 密着性 .....	34
3-4 結 言 .....	47
第4章 スパッタリング成膜装置の開発 .....	49
4-1 緒 言 .....	49
4-2 設計と製作 .....	50
4-3 性能試験 .....	58
4-4 結 言 .....	67

第5章 ニオブ膜の品質 .....	69
5-1 緒言 .....	69
5-2 電気抵抗特性 .....	69
5-3 結晶構造 .....	78
5-4 表面汚染層と結晶粒界 .....	94
5-5 柱状結晶構造のコントロール .....	106
5-6 結言 .....	116
第6章 銅空洞の製作 .....	121
6-1 緒言 .....	121
6-2 電鍍法の検討 .....	122
6-3 空洞の設計 .....	127
6-4 空洞の製作 .....	131
6-5 結言 .....	146
第7章 空洞の高周波超伝導特性 .....	149
7-1 緒言 .....	149
7-2 低電界でのQ値測定 .....	149
7-3 高電界でのQ値測定 .....	158
7-4 結言 .....	160
第8章 結論 .....	161
謝辞 .....	163
付録	

# 第1章 序 論

## 1-1. 研究の背景

超伝導高周波空洞の研究は1960年代にはじまった。その動機は空洞を超伝導化して空洞壁で発生する電気抵抗を減らそうということである。空洞内に大きな電界を作ろうとすると、空洞壁を流れる高周波電流による損失が電界の2乗に比例して大きくなり、空洞壁を冷却することが難しくなるので、大電力の高周波を供給できない。そのために常伝導空洞を用いたシンクロトロンでは最大加速電界が1.5MV/m程度に制限されており、ライナックではパルス運転が余儀なくされている。この問題を解決するために最初に実現されたのが、1965年にStanford大学で電子加速試験に用いられた2.85GHz 3連空洞の超伝導鉛メッキ加速管である[1]。この試験につづきStanford大学ではHEPLに1.3GHz Nb空洞を使った超伝導電子ライナックが1970年代に建設された[2][3]。Karlsruheでは陽子加速に超伝導空洞が使われ[4]、ANLでは1978年からNbのSplit-ring型空洞が重イオンの加速に使われている[5]。電子・陽子ストレージリングでは大きな電界とCW運転が必要なことから、1980年代に入って超伝導空洞が大型ストレージリングに応用されてきた。CERNのLEP[6]、Cornell大学のCESR[7]、DESYのHERA[8]、KEKのTRISTANが代表的な例である。わが国の高エネルギー物理学研究所（KEK）では1980年代後半にTRISTAN主リング用508MHz超伝導空洞が世界に先駆けて実用化された[9]。CEBAFでは1.5GHz超伝導空洞を用いた4GeVリサイクロトンが建設中である[10]。表1.1に各研究所での運転加速電界の最大値をまとめた。今後は高い加速電界が要求されるリニアコライダ[11][12]、大電流のビーム加速が要求されるB-ファクトリ[13][14]やニュートロンスパレーション用陽子ライナック[15]などの加速器に超伝導空洞が応用される可能性がある。さらに、高電界（大きな蓄積エネ

表1.1 各研究所の加速器と超伝導空洞の比較

Laboratory	KEK	CERN	DESY	CEBAF	Darmstadt	HEPL
Accelerator Purpose	TRISTAN e± collider	LEP e± collider	HERA e-p collider	Recyclotron nuclear physics	S-DALINAC nuclear physics FEL	Recyclotron nuclear physics FEL
Energy	32 GeV	46 GeV	30 (x 800) GeV	4 GeV	130 MeV	130 MeV
Current	15 mA	10 mA	30 mA	200 μA	20 μA	100 μA
Accelerating Structure Shape	5-cell spherical	4-cell spherical	4-cell spherical	5-cell elliptical	5, 20-cell spherical Nb	7, 23, 55-cell pill box Nb
Material	Nb	Nb, Nb/Cu	Nb	Nb	Nb	Nb
Frequency	508 MHz	352 MHz	500 MHz	1497 MHz	2997 MHz	1300 MHz
No. of structures	32	8Nb + 4Nb/Cu	16	306	1 + 10	1 + 1 + 5
Max. gradient	9 MV/m	8 MV/m	8 MV/m	? MV/m	10 MV/m	3 MV/m
Operating gradient	3~6 MV/m	3~4 MV/m	3~4 MV/m	5~7 MV/m	5 MV/m	2.5 MV/m

ルギ)で質の良いビームを得られることから、自由電子レーザーにも適している[16][17]。

しかしながら、理論から予測される超伝導空洞の最大加速電界は50~60MV/mであるのに対して、現状では10~30MV/mにとどまっている。これはフィールドエミッションや局所的な発熱による常電導転移が原因で生じる空洞のクエンチのためである。もう一つの問題点は超伝導空洞の製作コストが大きいことである。現状では1MVあたり100~200万円のコストがかかっており、超伝導空洞が広く利用されていくためにはこれを下げることが不可欠である。そのためには製作コストそのものの削減に加えて、高電界での運転により単位加速電界あたりのコストを低減することが望まれる。その対策として、表面処理の工夫により常電導転移部の発生原因になる空洞表面の欠陥を少なくし[18]、残留抵抗比(RRR, Residual Resistance Ratio)が大きいNb材の使用により空洞壁の熱伝導度を大きくして熱の放散を促す努力がなされてきた[19]。KEKでは1994年にRRRが200以上のNb材を用いた1.3GHzシングル空洞により35MV/mの最大加速電界が達成された[20]。もう一つ方法は、熱伝導度が大きいCuを用いて空洞をつくり、その内面にスパッタリング法を用いてNbを成膜することである(以下この方法による空洞をNb/Cu空洞と呼ぶ)。CERNでは1980年からNb/Cu空洞の開発が行われており[21]、現在はLEPの蓄積エネルギーを増強するために190台の352MHz 4連Nb/Cu空洞の設置が進められている[22]。しかし、Nb/Cu空洞の製作方法は確立されておらず、その特性も十分に把握されていないのが現状である。

## 1-2. Nb/Cu 空洞の利点と問題点

Nb/Cu 空洞の利点は、以下のようにまとめることができる。

- a) 空洞壁の熱伝導率が大きいために局所的な発熱に対して安定である。
- b) パイプ冷却が可能であるのでクライオスタットの構造が簡単になりコストダウンが可能である。
- c) 他の高 $T_c$ 材料(NbTi, NbN, Nb<sub>3</sub>Sn, YBaCuOなど)にも応用できる。

Nb/Cu空洞がどのくらい熱的に安定であるかは局所的な発熱による空洞壁の温度上昇で説明できる。

図1.1は超伝導空洞の表面にある欠陥による常電導転移モデルである。半径 $r$ の常伝導金属の半球が、熱伝導率 $\lambda$ 、厚み $d$ の超伝導体に埋め込まれており、温度 $T_0$ の液体ヘリウムにより冷却されていると仮定する。空洞壁と液体ヘリウムの界面での温度差は零であり、半球の径は空洞壁の厚みに比べて十分に小さい( $r \ll d$ )と仮定すると、欠陥からの発熱 $Q$ の2倍の熱源からの熱伝導問題に帰着できる。

このときの熱伝導方程式は

$$\Delta T = -2 \left( \frac{Q}{\lambda} \right) \quad (1.1)$$

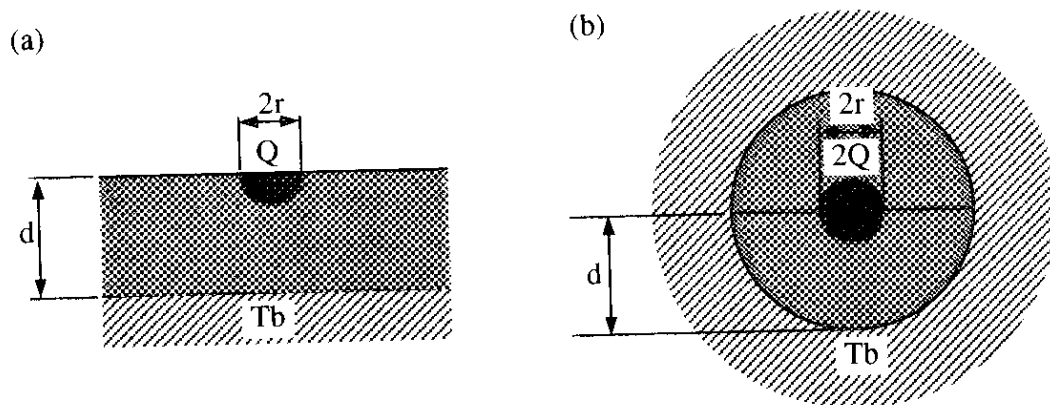


図 1.1 空洞表面の欠陥による常伝導転移モデル

- (a) 半径 $r$ の常伝導金属が厚み $d$ の超伝導体に埋め込まれている  
 (b) 熱伝導問題の近似モデル ( $r \ll d$ )

で表され、解は

$$T = \frac{Q}{2\pi\lambda} \cdot \frac{1}{r} + T_b \quad (1.2)$$

となる。熱源の大きさは

$$Q = \frac{1}{2} R_s^n \cdot H^2 \cdot (\pi r^2) \quad (1.3)$$

であるので、空洞壁の温度は

$$T = \frac{1}{4} R_s^n \cdot H^2 \cdot \left( \frac{r}{\lambda} \right) + T_b \quad (1.4)$$

と表すことができる。ここで、 $R_s^n$ は常伝導金属の高周波抵抗、 $\mu_0 H$ は空洞表面での局所磁界の大きさである ( $\mu_0$ : 真空の透磁率)。常伝導部と超伝導部の界面の温度が $T_c$ になったときにクエンチが起これると考えると、最大の局所磁界 $\mu_0 H_{sp}$ は以下の式で表される。

$$\mu_0 H_{\max} = \mu_0 \left\{ \frac{4(T_c - T_b)\lambda}{R_s^n \cdot r} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

Nbの熱伝導率 ( $\lambda$ ) が $10\text{W}/(\text{mK})$ であるときに、 $T_b=1.8\text{K}$ 、 $R_s \sim 1\text{m}\Omega$ 、 $r=10^{-3}\text{m}$ とすると、 $\mu_0 H_{sp} \sim 20\text{mT}$ となる。一般的な超伝導空洞では  $\mu_0 H_{sp}/E_{acc} \sim 4$  ( $\text{mT}/(\text{MV}/\text{m})$ ) であるので、得られる最大加速電界は $5\text{MV}/\text{m}$ である。熱伝導率が $1000\text{W}/(\text{mK})$ の無酸素銅 (OFHC) を空洞壁に用いたとすると $\mu_0 H_{sp} \sim 200\text{mT}$ となり、局所磁界がNbの熱力学的臨界磁界 ( $\sim 200\text{mT}$ ) に等しくなるまでクエンチを起こさない。このことから、Nb/Cu 空洞は理論上の最大加速電界を達成する可能性があると言える。

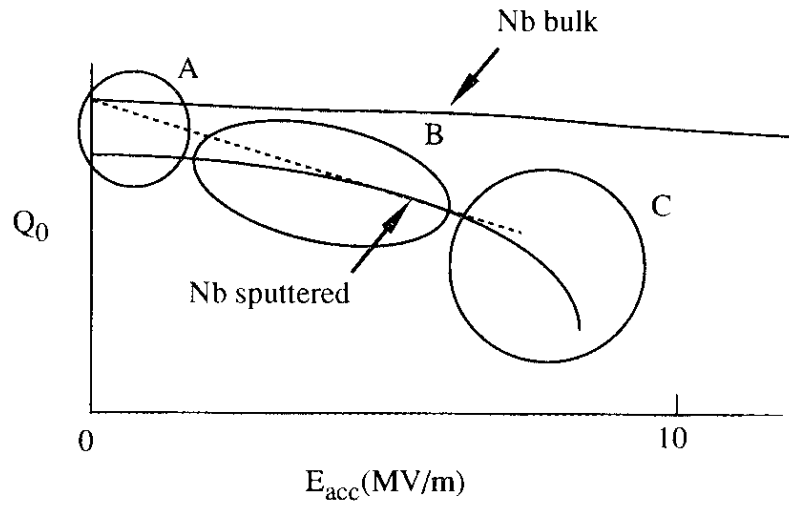


図1.2 Nb/Cu超伝導空洞の問題点

一方、図1.2に示すようにNb/Cu空洞には以下の問題点がある。

- A. 低加速電界ではNbバルクに比べてQ値が小さく、その値は表面処理に依存する。
- B. 加速電界を上げると徐々にQ値が低下し、その勾配はNbバルクに比べて大きい。
- C. 高加速電界でQ値が急激に低下する。

ここで、Q値 ( $Q_0$ ) は空洞の特性を表す値であり、次の式で定義される。

$$Q_0 = \frac{G}{R_s} \quad (1.6)$$

$G$ は空洞の形状により決まる定数、 $R_s$ は高周波抵抗である。 $R_s$ はBCS抵抗 ( $R_{BCS}$ ) と残留抵抗 ( $R_{res}$ ) の和として以下のように表され、

$$R_s = R_{BCS} + R_{res} \quad (1.7)$$

温度を低くすると  $R_{BCS}$  は小さくなり  $R_{res}$  が支配的になる。問題点AはNb膜の  $R_{res}$  が大きいためであり、不純物、ミクロな剥離、柱状結晶構造が原因であると考えられる。問題点Bは電界の増大とともに  $R_s$  が増大するためであり、Nb膜とCu基板間の熱抵抗やNb膜の柱状結晶構造が原因であると考えられる。問題点Cはフィールドエミッションが原因であり、Nbバルク空洞の問題点と共通している。

### 1-3. 研究の目的と意義

本研究はスパッタリング法を用いてNb/Cu空洞の成膜方法を開発し、Nb膜の特性と成膜条件の関係を把握することを目的とした。さらに電鍍法により製作したシームレスCu空洞にNb膜をスパッタ成膜したLバンドNb/Cu空洞の有効性を実証した。この研究はNb/Cu空洞の問題点の解決と高周波残留抵抗の発生原因の究明につながるという点で意義があり、開発した成膜技術はNb/Cu空洞のみならず、Nbよりも $T_c$ や $H_c$ が高い金属化合物や酸化物セラミックスを用いた超伝導空洞の開発にも応用できる。

以下に本論文の構成と概要について述べる。第2章ではスパッタ成膜法の基礎に立ち返り、Nb/Cu空洞の成膜方法と成膜条件について基礎的な検討を行う。ここではスパッタ成膜法の特徴が（蒸発法に比べて）、スパッタ原子が数～数100eVの比較的大きなエネルギーを持っていること、膜が数～数100eVのイオンや電子の衝撃をうけること、雰囲気圧に0.1～10Paの比較的高い圧力のガス分子が存在することにあり、この特徴を活かして高品質のNb膜を作製するには、高周波マグネトロンスパッタ法が有利であることに言及する。成膜条件としてはバックグラウンド圧、Arガス圧、成膜速度、基板温度が重要であり、スパッタ膜の形態ゾーンモデルから類推して、Arガス圧～0.1Pa、基板温度～300℃でNb膜の柱状結晶構造がゾーン1からゾーンTに遷移し、膜の特性も変化することを予想する。

第3章では高周波空洞として最低必要な条件であるNb膜の均一性と密着性について検討する。低Arガス圧で生じるグロー放電の不安定を回避して、Cuシングル空洞の内面に均一な厚さのNb膜を作製する方法について述べる。また、液体窒素温度と室温間のヒートサイクルに対しても剥離のない高密着性Nb膜を得る方法を検討し、そこで得られたNb膜の密着性には経時劣化がみられないことを確認する。

第4章では第2章での基礎的検討にもとづき開発したNb/Cu空洞専用スパッタ成膜装置の設計と性能について述べる。ここでは、このスパッタ成膜装置は低バックグラウンド圧（ $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5}$  Pa at 350℃）、高成膜速度（～1nm/s）、広範囲の基板温度（100～410℃以上）およびArガス圧（0.1～15Pa）で、成膜条件を任意に設定できることに特徴があり、パラメータサーチに適していることが明らかになる。

第5章ではNb膜の品質について検討する。到達圧力を $10^{-5}$ Pa以下にするとNb膜中の不純物量はNbバルクと同程度まで減少し、電気抵抗特性は結晶構造に依存するようになる。そこで成膜条件を変えたときの結晶構造の変化について調べ、結晶粒の結合モデルにより直流残留抵抗の発生について考察する。そして直流残留抵抗と高周波抵抗の相違点に着目し、高周波特性に優れたNb膜を作製するための方法を提示する。さらにバイアススパッタを用いてNb膜にArイオンを照射することでNb膜の柱状結晶構造をコントロールできることを示す。



第6章では電鍍法を用いてシームレスCu空洞の開発を行い、第7章ではその空洞にNbをスパッタ成膜したLバンド（1.5GHz, 1.3GHz）Nb/Cu空洞の高周波超電導特性を評価する。そこでは高周波残留抵抗は大きい（ $\sim 120\text{n}\Omega$ ）ながらも、フィールドエミッションなしに $10.4\text{MV/m}$ 以上の最大加速電界を達成した。最後に、第8章では本研究で得られた結果を総括し結論とする。

## 参考文献

- [1] H. A. Schwettman, *Proc. 5th Int. Conf. on High Energy Accelerators, Frascati* (1965).
- [2] J. R. Calarco, M. S. McAshan, H. A. Schwettman, T. I. Smith, J. P. Turneaure and M. R. Yearian, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **24**, 1091 (1977).
- [3] C. Lyneis, M. S. McAshan, R. E. Rand, H. A. Schwettman, T. I. Smith and J. P. Turneaure, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **28**, 3445 (1981).
- [4] A. Citron, M. Kuntze, A. Brandelik, W. Herz, R. Hietschold, A. Hornung, W. Kuhn, D. Schulze and K. W. Zeiher, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **26**, 3751 (1979).
- [5] K. W. Shepard, *Proc. 2nd Workshop on RF Superconductivity, CERN, Geneva* (1984) p.447.
- [6] G. Plass, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **30**, 1978 (1983).
- [7] G. A. Voss, *Proc. 12th Int. Conf. on High Energy Accelerators, Fermilab.* (1983) p.29.
- [8] W. Bauer, A. Brandelik, A. Citron, F. Graf and L. Szecsi, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **30**, 3333 (1983).
- [9] Y. Kojima, K. Akai, M. Arinaga, K. Asano, E. Ezura, T. Furuya, H. Hara, K. Hosoyama, A. Kabe, E. Kako, Y. Kojima, K. Kubo, S. Kurokawa, S. Mitsunobu, H. Nakai, S. Noguchi, T. Ogitsu, K. Saito, Y. Sakamoto, T. Shishido, T. Suzuki, T. Tajima, T. Takahashi and T. Takashima, *Proc. 4th Workshop on RF Superconductivity, KEK, Tsukuba* (1989) p.85.
- [10] C. Leemann, *Proc. 3rd Workshop on RF Superconductivity, Argonne, Illinois* (1987) p.141.
- [11] H. Edwards, *Proc. 6th Workshop on RF Superconductivity, CEBAF, Virginia* (1993) p.361.
- [12] H. Padamsee, *Proc. 6th Workshop on RF Superconductivity, CEBAF, Virginia* (1993) p.515.
- [13] S. Kurokawa, *Proc. Int. Workshop on B-Factory, Accelerators and Experiments, KEK, Tsukuba* (1993) p.19.
- [14] S. Mitsunobu, K. Asano, T. Furuya, Y. Isagawa, Y. Ishi, Y. Kijima, K. Ohkubo, T. Tajima and T. Takahashi, *Proc. 6th Workshop on RF Superconductivity, CEBAF, Virginia* (1993) p.1176.
- [15] H. Lengelar, *Proc. 6th Workshop on RF Superconductivity, CEBAF, Virginia* (1993) p.338.
- [16] M. Shibata, *Proc. 6th Workshop on RF Superconductivity, CEBAF, Virginia* (1993) p.124.

- [17] J. Auerhammer, H. Genz, H.D. Graf, V. Huck, C. Lutge, A. Richer, T. Rietdorf, P. Schardt, E. Spamer, K. Ruhl, A. Stascheck, F. Thomas, O. Titze, J. Topper and H. Weise, *Proc. 5th Workshop on RF Superconductivity, DESY, Hamburg* (1991) p.110.
- [18] K. Saito, Y. Kojima, T. Furuya, S. Mitsunobu, S. Noguchi, K. Hosoyama, T. Nakazato, T. Tajima, K. Asano, K. Inoue, Y. Iino, H. Nonura and K. Takeuchi, *Proc. 4th Workshop on RF Superconductivity, KEK, Tsukuba* (1989) p.635.
- [19] K. Saito, S. Noguchi, E. Kako, M. Omo, T. Shishido, T. Tajima, M. Matsuoka, H. Miwa, T. Suzuki and H. Umezawa, *Proc. the 1993 Particle Accelerator Conference, Washington* (1993); *KEK Preprint 93-42*, June 1993.
- [20] E. Kako, S. Noguchi, M. Ono, K. Saito, T. Shishido, T. Tajima, P. Kneisel, M. Matsuoka, H. Miwa, T. Suzuki and H. Umezawa, *Proc. 6th Workshop on RF Superconductivity, CEBAF, Virginia* (1993) p.918.
- [21] C. Benvenuti, N. Circelli and M. Hauer, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 583 (1984).  
C. Benvenuti, N. Circelli, M. Hauer and W. Weingarten, *IEEE Trans. Mag.* **21**, 153 (1985) .
- [22] G. Cavallari, C. Arnaud, M. Barranco-Luque, C. Benvenuti, Ph. Bernard, D. Bloess, D. Boussard, P. Brown, S. Calatroni, E. Chiaveri, E. Ciapala, W. Erdt, P. Frandsen, F. Genesio, G. Geschonke, D. Gusewell, E. Haebel, W. Hartung, C. Hauviller, N. Hilleret, H. P. Kindermann, G. Orlandi, G. Passardi, E. Peschardt, V. Rodel, J. Tuckmantel, W. Weingarten and G. Winkler, *Proc. 5th Workshop on RF Superconductivity, DESY, Hamburg* (1991) p.23.



## 第2章 スパッタリング成膜の基礎的検討

### 2-1. 緒言

半導体、磁性材料、光学材料をはじめとするエレクトロニクス材料の進歩をささえてきた技術の一つに真空成膜法がある。真空成膜法は物理的方法と化学的方法に大別され、前者には蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの物理的蒸着法（PVD, Physical Vapour Deposition）、後者には熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法などの化学的気相成長法（CVD, Chemical Vapour Deposition）がある[1][2]。スパッタリング法（以下スパッタ法と略す）は、高融点金属の薄膜化が容易である、合金の成膜も可能である、窒素と反応させた成膜が可能であるなどの利点があることから、ジョセフソン素子用の超伝導薄膜の作製にも使われてきた[3]。スパッタ法により薄膜化が可能な超伝導体には元素系ではNb、Pb、合金系ではPb-In-Au、PbBi、化合物系では $Nb_3Sn$ 、NbN、酸化物セラミックス系ではYBaCuO、BaSrCaCuOなどがあり[4]-[15]、スパッタ法はほとんどの種類の超伝導膜の作製に用いられることができる。また、大面積に密着性の高い膜を作製できることや装置の構造が簡単であることからスパッタ法は実用的である。

スパッタ法にもいろいろな方式があり、放電形式による分類として直流スパッタ、高周波スパッタ、マグネトロンスパッタなどがある。電極構造による分類としては、2極スパッタ、3極スパッタなどの電極数によるものや平行平板スパッタ、同軸スパッタなどの電極形状によるものがある。マグネトロンスパッタは成膜速度が大きく放電ガス圧が一定低いため、膜中への不純物の取り込みが少ないという利点がある。高周波スパッタは電界の反転により放電ガスイオンが膜をたたくので、やはり不純物の取り込みを低減できる[16][17]。このような理由のために高周波Cu空洞の内面にNb成膜を行う方法としてはスパッタ法が最も適していると考え、本研究では高周波同軸マグネトロンスパッタ法を採用することにした。

図2.1に高周波同軸マグネトロンスパッタ法を用いた空洞成膜の原理を示す。Cu空洞には0.1～10Paの放電ガス（以下Arガスを例にとる）が満たされており、Cu空洞とその中心軸と同じ軸上に置かれた円柱Nbターゲットを電極にして数100V～数kVの電圧をかけると電極間にグロー放電が生じる。グロー放電中ではArガス分子が電離されており、Arイオンはターゲット近傍に形成された急激な電位勾配により加速される。数100eV～数keVのエネルギーを得たArイオンは、ターゲットに衝突してターゲット表面のNb原子をはじき飛ばす。この過程がスパッタリング（sputtering）と呼ばれる現象である。スパッタされたNb原子（スパッタ原子）はグロー放電空間を飛行し、Cu空洞表面に到達して堆積する。スパッタ原子と同時にターゲット表面から放出される2次電子は、グロー放電空間のArガス分子に衝突してAr分子の電離を引き起こし、グロー放電の持続に寄与する。マグネトロンスパッタでは通常はターゲットに磁石が内蔵されており、ターゲット表面に20～50mTの磁界が発生されている。この磁界により電子が捕捉されてターゲッ

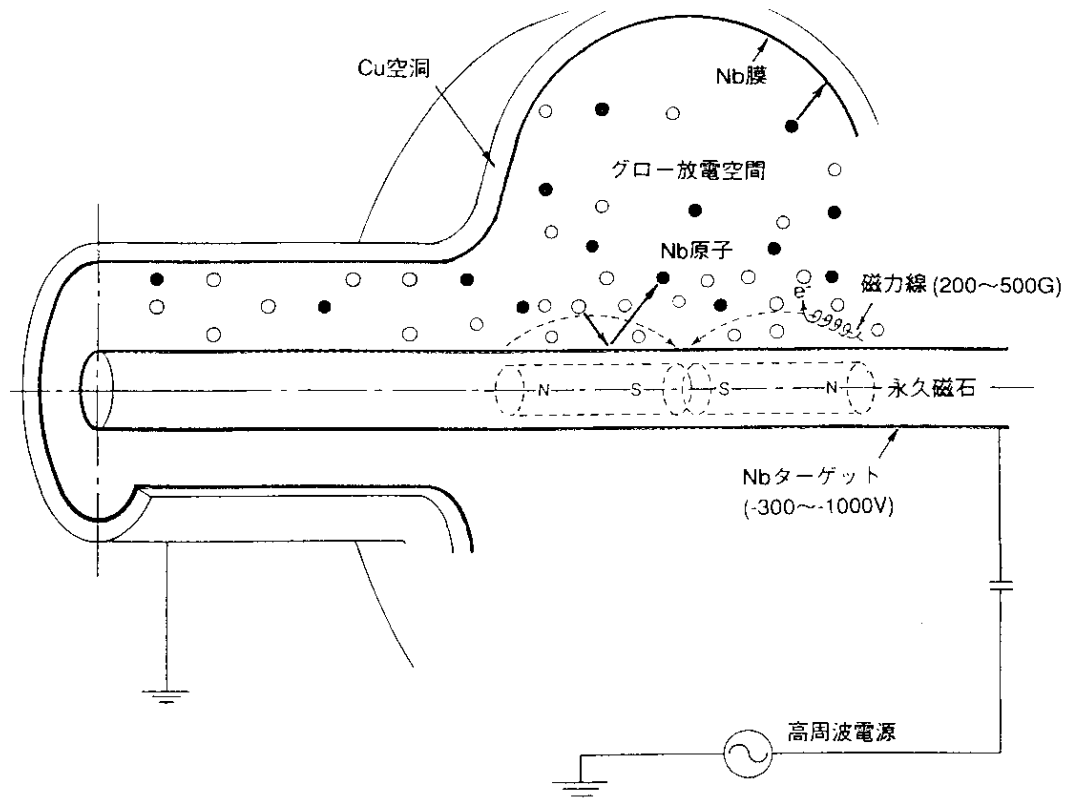


図 2.1 高周波同軸マグネトロンスパッタ法による空洞成膜の原理

ト表面の電子密度が増大する。その結果、Arのイオン化率が増大し、成膜速度が大きくなる。

スパッタ成膜は、グロー放電空間でのイオンの発生および加速、イオンとターゲットの衝突によるスパッタ原子の放出、基板上での膜成長の3つの過程に分けることができる。これらの過程は数eV～数keVの比較的大きい運動エネルギーをもつ粒子（高速粒子）が関与しており、このことがスパッタ膜が蒸着膜と異なる特性をもつ原因になっている。本章ではスパッタ成膜の素過程を概説したのちに、高周波Cu空洞の内面に高品質Nb膜を作製するために必要な成膜条件について検討する。

## 2-2. スパッタ成膜の素過程

### 2-2-1. グロー放電

#### a. グロー放電の構造

長い放電管に直流グロー放電を発生させると、アストン暗部、陰極層、陰極暗部、負グロー、ファラデー暗部、陽光柱、陽極暗部、陽極グローなど多層の構造が観察される。図2.2に示すようにスパッタ成膜では、電極の大きさに比べて電極間距離が小さいので陰極暗部が陰極に接し、ファラデー暗部と陽光柱が消滅して負グローが陽極暗部をはさんで陽極に隣接している[18]。グロー放電の大部分を占める負グロー領域の電位は一様であり、この電位はプラズマ電位（数V～数10V）と呼ばれる。陰極暗部では電位が急激に低下している（数100V～数kV）のに対して、陽極暗部での電圧降下は小さい（数V～数10V）。

#### b. グロー放電の発生と持続

放電の発生に必要な火花電圧 ( $V_s$ ) は、Paschenの法則により圧力 ( $p$ ) と電極間距離 ( $\ell$ ) の積 ( $p \cdot \ell$ ) の関数として表される。図2.3に各種ガスでの  $V_s$  と  $p \cdot \ell$  の関係を示す。圧力が低い場合は電子の平均自由行程が大きく、陰極から放出された大部分の2次電子はガス分子と衝突せずに陽極に達してしまうので、圧力が低いほど  $V_s$  は高くなければならない。圧力が高い場合には平均自由行程は小さく、電子はガス分子と頻りに衝突するが、衝突によりガス分子をイオン化するのに必要なエネルギーを失ってしまっているため、圧力が高いほど大きい  $V_s$  が必要である。したがって、 $V_s$  はある  $p \cdot \ell$  で極小値をとる。

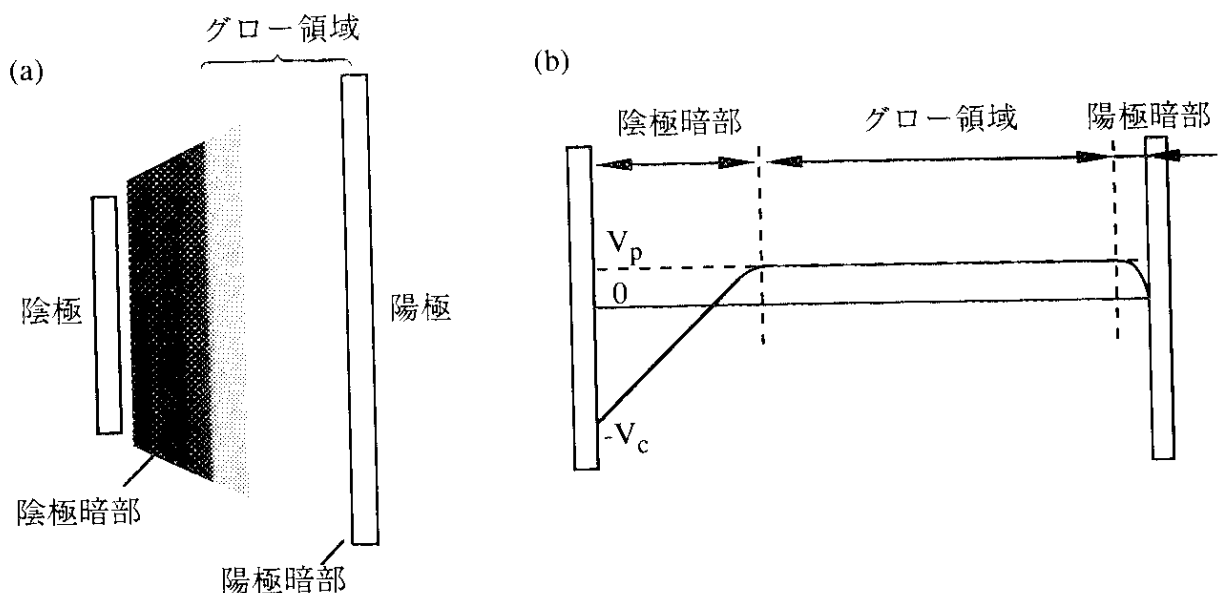


図2.2 直流スパッタのグロー放電構造と電位分布

(a) 放電構造 (b) 電位分布

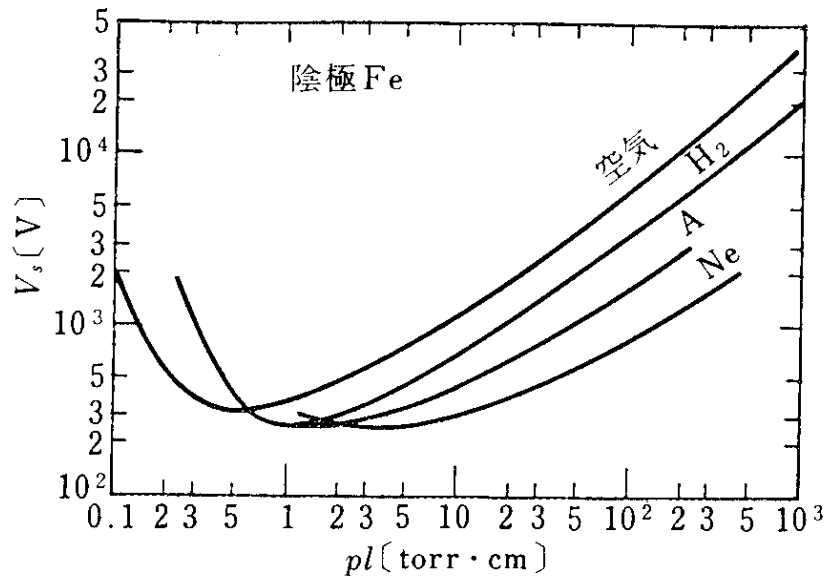


図 2.3 各種気体の $V_s$ と $p \cdot l$ の関係 [19]

グロー放電は放電電流密度により正規グローと異常グローに分類されている。正規グローは電流密度を変えても電圧が火花電圧の極小値付近（ $\sim 300\text{V}$ ）で一定である領域であり、異常グローは電流密度を大きくすると電圧が $500\sim 1000\text{V}$ に上がり、陰極全面に放電が広がり始める領域である。スパッタ法では異常グローが利用されるので、おおよそ $500\text{V}$ 以上の電圧を印加することが必要である。図2.3から $p \cdot l \sim 0.3\text{Torr}\cdot\text{cm}$ であるので、 $1000\text{V}$ の電圧（ $V_s \sim 1000\text{V}$ ）を印加して $10\text{cm}$ （ $l \sim 10\text{cm}$ ）の電極間にAr放電を発生させるためには、数Pa以上（ $p \geq 2 \times 10^{-2}\text{Torr}$ ）のガス圧が必要があると見積られる。

グロー放電が維持されるためには、電子とArイオンが電極やチェンバ壁との衝撃により失ったエネルギーを補う必要がある。この役割をはたすのがターゲット表面から放出される2次電子である。放出された2次電子は陰極暗部の電位勾配によって加速され、負グロー領域でArガス分子に衝突してAr原子を電離させる。Ar原子に衝突した電子とAr原子の束縛を離れた電子は電界により加速され、再び別のAr原子に衝突する。電子衝突により励起されて不安定であった原子が、安定な基底状態にもどるときに負グローが発光する。陰極暗部の電圧降下は放電電圧にほぼ等しいので電子が得るエネルギーは数 $100\text{eV}$ ～数 $\text{keV}$ であり、この値はAr原子の電子衝突電離のしきい値（ $15.7\text{eV}$ ）と電子衝突励起のしきい値（ $11.6\text{eV}$ ）に対して十分に大きい[18]。陰極暗部の厚みは、電子が放電ガス分子に衝突して電離を起こすまでの距離、すなわち平均自由行程にはほぼ等しく、放電ガス圧を $p$ 、陰極暗部の長さを $d$ とすると $p \cdot d$ の値は一定である。したがって、放

電ガス圧を低くすると陰極暗部が厚くなり、電極間距離以上の厚みになると電子が放電ガス分子に衝突する前に陽極に到達してしまうので放電を維持できなくなる。例えば、Arガス中で陰極材料をFeとし放電電圧を500Vとしたときに発生する異常グロー放電の $p \cdot d$ は0.07 Torr·cmであるので[16]、ガス圧がおおよそ1Pa以下 ( $p < 1 \times 10^{-2}$  Torr) の場合は7cmより小さい電極間 ( $d < 7$ cm) では放電が持続しない。

### c. 高周波グロー放電

高周波グロー放電では、交番電界により放電空間に捕らえられた電子やイオンが、頻繁にガス分子と衝突してイオン化を行うので放電開始電圧が低下する。したがって、高周波グロー放電を用いると大面積で安定したプラズマを得ることができる。交番電界の効果は周波数 ( $f$ ) と電極間距離 ( $l$ ) の積 ( $f \cdot l$ ) で表され、高周波グロー放電の火花電圧 ( $V_s$ ) はPaschenの法則を拡張して  $V_s = f(p \cdot l), (f \cdot l)$  という関係式に修正される。 $p \cdot l \sim 0.1$  Torr·cm において交番電界による  $V_s$  の低下が見られるのは  $f \cdot l > 30$  MHz·cm の領域であるので[20]、 $l$  が10cmでは  $f > 3$  MHzとなる。よって、高周波スパッタ装置で一般的に用いられる電源の周波数帯である13.56MHzでは十分な効果が得られる。

高周波グロー放電の電位分布はあまりよく知られていないが、定性的には直流グロー放電と同じであると捉えることができる。電子の移動度はイオンの移動度に比べて十分大きいので、片方の電極に正電圧が印加される半周期で大きな電子電流が電極に流れ込む。反対に負電圧が印加される半周期には流れ込むイオン電流は少ない。高周波スパッタ装置の回路では、図2.4に示すように電極の片側にコンデンサが挿入されていて、定常状態になるとその電極は負電位にバイアスされて見かけ上の陰極になる。図2.5に陰極電位とプラズマ電位の時間変化を示す。陰極には高周波電圧のピーク幅 ( $V_{pp}$ ) のほぼ2分の1に等しい直流オフセット電圧 ( $V_{dc}$ : 自己バイアス電位) が生じている。高周波電圧は各周期でわずかな時間 ( $\sim 10^{-3}$ ) だけ正の電位になり、プラズマ電位を周期的に変動させる。平均のプラズマ電位 ( $V_p$ ) は

$$V_p = \frac{(V_{pp}/2) + V_{dc}}{2} \quad (2.1)$$

で表される。陰極暗部での電圧降下 ( $V_1$ ) と陽極暗部での電圧降下 ( $V_2$ ) の比は、両極での電子電流の大きさが等しいことから以下の式で表される。

$$\frac{V_1}{V_2} = \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^4 \quad (2.2)$$

ここで、 $A_1$ 、 $A_2$ はそれぞれ陰極と陽極の面積である。スパッタ装置では陰極の面積は陽極の面積よりも小さいので、陰極暗部での電圧降下は陽極暗部での電圧降下よりも大きい。例えば、 $A_2/A_1=4$ とすると  $V_1/V_2=256$ となり、陰極暗部での電圧降下が1kVのときの陽極暗部での電圧降下は約4Vとなる。したがっ



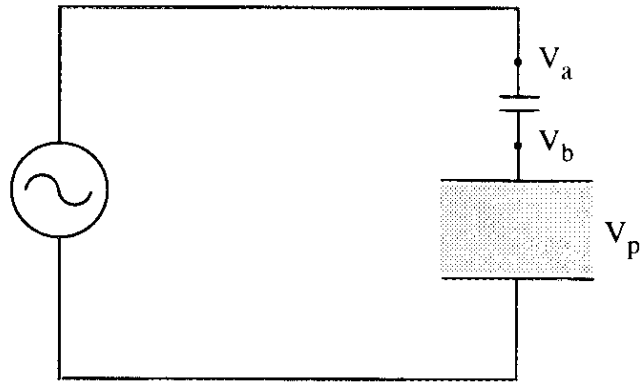


図 2.4 高周波スパッタの回路

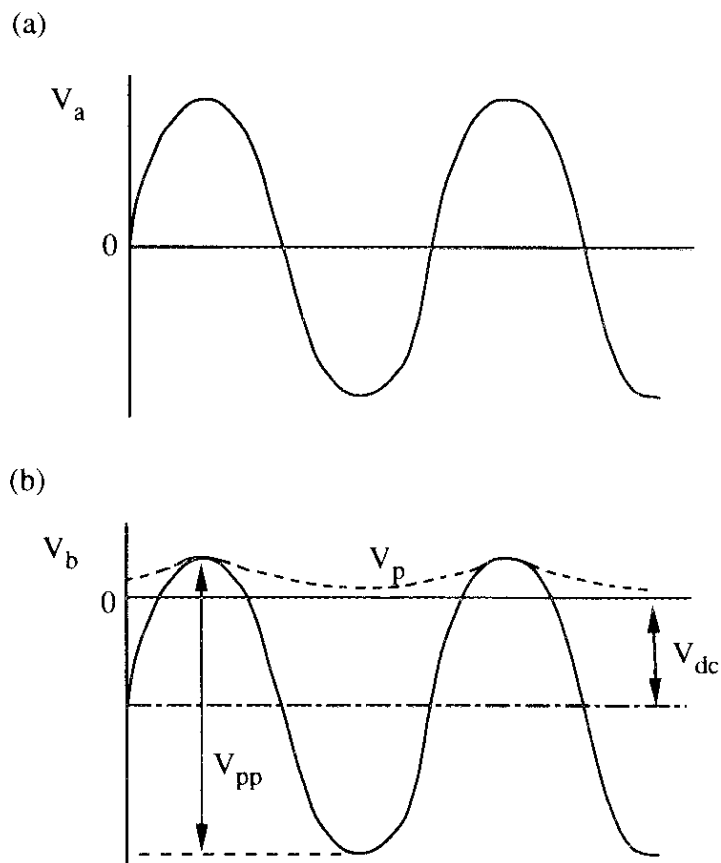


図 2.5 高周波放電における電圧変化と自己バイアス電圧 [18]

(a) コンデンサなし (b) コンデンサあり

て、陽極が接地されている場合のプラズマ電位は+4Vである。高周波スパッタでは見かけ上の陰極近傍に生じる自己バイアス電位とプラズマ電位の和に相当する電圧降下によりArイオンの加速が行われる。

#### d. マグネトロン効果

グロー放電空間に磁界があるときの荷電粒子の運動方程式は以下のように表される[21]。

$$\frac{dV}{dt} = \frac{e}{m} \cdot (E + v \times B) \quad (2.3)$$

ここで、 $e$ は荷電粒子の電荷、 $m$ は質量、 $v$ は速度、 $E$ は電界の強さ、 $B$ は磁束密度を示す。電子の質量はイオンの質量よりも十分に小さい ( $\sim 10^{-5}$ ) ので、電子のみが磁界の影響を受けて式(2.3)で表されるサイクロトロン運動と $E \times B$ ドリフト運動を行う。この運動は電子とArガス分子の衝突頻度を増し、Ar分子のイオン化率を増大させる。磁界による電子の補足の度合いは、電子の移動度の減少により説明できる。磁力線に対して垂直方向の弱電離プラズマ中の電子の移動度 ( $\mu_{\perp}$ ) は以下の式で表される[22]。

$$\mu_{\perp} = \frac{\mu_{\parallel}}{\left\{1 + \left(\frac{\omega_c}{v}\right)^2\right\}} \quad (2.4)$$

ここで、 $\mu_{\parallel} = e/(\mu \cdot v)$  は磁界がないときの移動度 (磁力線と平行方向の移動度)、 $v$ は衝突周波数を示す。また、 $\omega_c$ はサイクロトロン周波数であり、

$$\omega_c = \frac{e \cdot B}{m} = 1.76 \times 10^{11} B \quad \text{rad/s} \quad (2.5)$$

で表される。例えば、50mTでの $\omega_c$ は $8.8 \times 10^9$ rad/sであり、電子温度10eV、Arガス圧2.7Paの場合の衝突周波数は $1.6 \times 10^8$ /sと見積もられる。したがって、 $\omega_c/v = 540$ であり、式(2.4)から磁力線に垂直方向の電子の移動度は $2.9 \times 10^{-3}$ 倍の大きさに減少する。

## 2-2-2. スパッタリング

### a. 固体表面とイオンの相互作用

固体表面（ターゲット）にイオンを入射させると、図2.6に示すように固体原子がスパッタされて表面から放出される。同時に二次電子、反射イオン、中性化された原子なども放出される。入射されるイオンの数に対する放出される固体原子の数はスパッタ率と呼ばれる。図2.7にCu表面にArイオンを入射した場合のスパッタ率とイオンエネルギーの関係を示す。しきい値以上のエネルギーをArイオンに加えるとスパッタが起こりはじめ、エネルギーを増すとスパッタ率は大きくなり、数10keVで極大値に達する。その後はイオンが固体中に侵入して表面の原子を放出できなくなるためにスパッタ率は小さくなる。NbにArイオンを入射させたときのスパッタのしきい値は25eVであり、600eVでのスパッタ率は0.65である[16]。

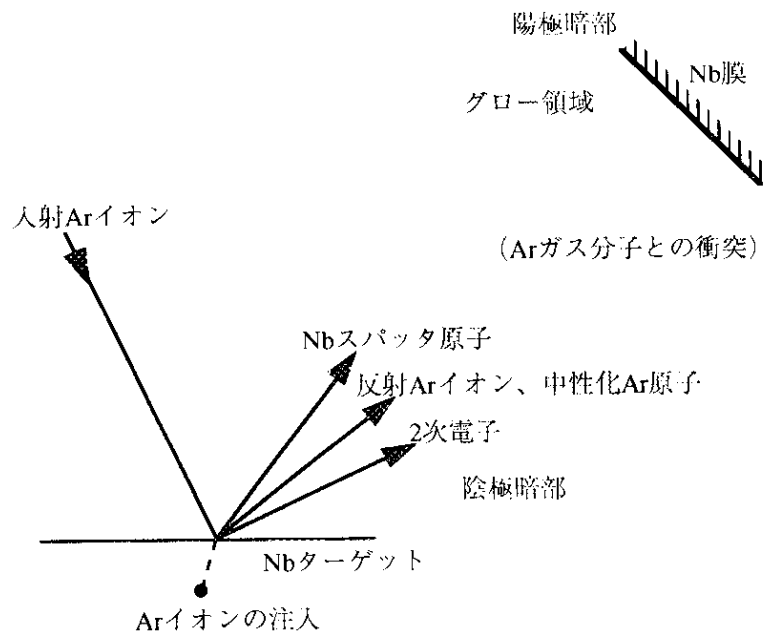


図 2.6 スパッタによる高速粒子の発生

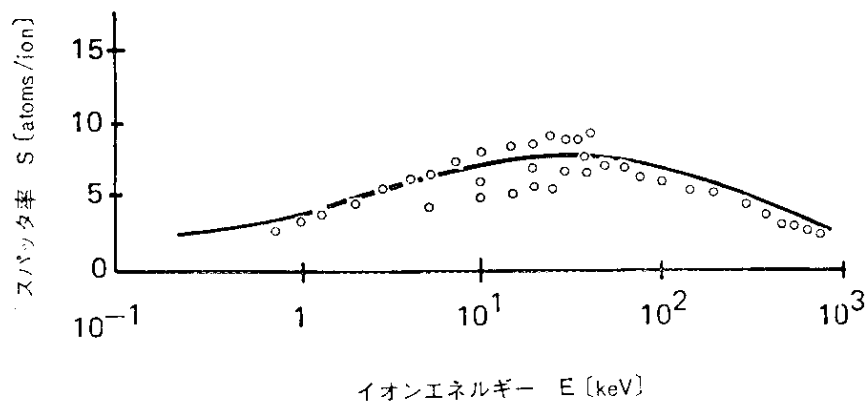


図 2.7 スパッタ率とイオンエネルギーの関係 [18]

## b.スパッタ原子の運動エネルギー

スパッタにより放出された固体原子（スパッタ原子）運動エネルギーは数～数100eVの分布をもち、平均の運動エネルギーは数10eVである[23]。このエネルギーの大きさはスパッタ原子が膜表面に到達したときに再スパッタや原子間結合の破壊を引き起こすのに十分である。しかしながら、スパッタ原子はグロー放電空間を飛行する間にガス分子に衝突して散乱される。Westwood[24]の解析によると、質量数が100以下の金属原子はArガス中を飛行する間に1回衝突するとおおよそ半分のエネルギーを失い、100eVのエネルギーで放出されたスパッタ原子は約10回の衝突で0.025eVになる。すなわち平均自由行程（ $\lambda$ ）の10倍の距離を飛行すると、スパッタ原子は室温での熱運動エネルギーに相当するエネルギーに減速（thermalize）される。放電ガスの質量を $M_g$ とすると、質量 $M_s$ のスパッタ原子の $\lambda$ は以下の式から求められる。

$$\lambda^{-1} = 8.34 \times 10^{14} \rho \frac{(\sigma_s + \sigma_g)^2}{4} (1 + M_s / M_g)^{1/2} \quad (2.6)$$

ここに、 $\rho$ は放電ガス圧（単位: Pa）である。式(2.6)にNb原子の質量（ $M_s=92.91$ ）と直径（ $\sigma_s=0.288\text{nm}$ ）、Ar原子の質量（ $M_g=39.95$ ）と直径（ $\sigma_g=0.367\text{nm}$ ）を代入すると、thermalizeされる距離（ $10\lambda$ ）が求められる。スパッタ原子および中性化Ar原子・反射Arイオンがthermalizeされる距離とArガス圧の関係は図2.8のようになり、1Pa以上のArガス圧ではスパッタにより放出された高速粒子は5cm以上飛行する前にthermalizeされることがわかる。

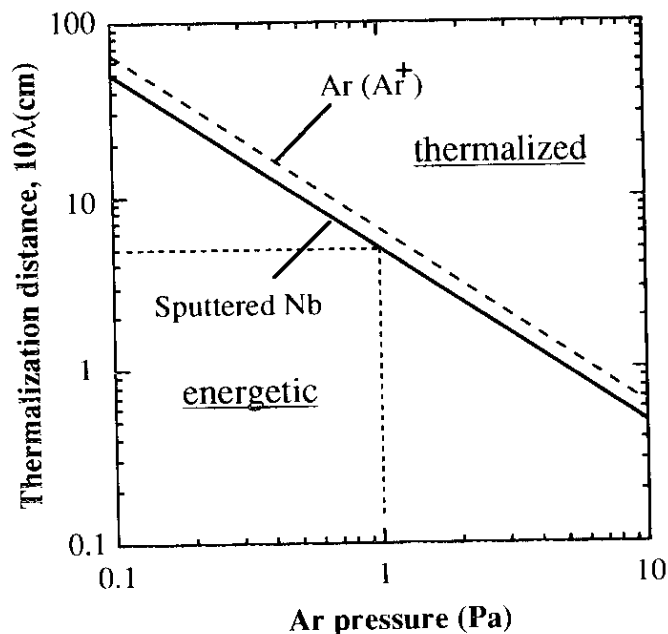


図2.8 高速粒子が thermalize される距離のArガス圧依存性

### 2-2-3. 膜の形成

#### a. 膜成長過程

図2.9のように膜の成長過程は、原子の基板への吸着、表面移動、核形成・成長、島成長・合体、連続膜形成などの過程からなっている[25]。基板に到達した原子は吸着され、一部は反射される。吸着原子は基板上を表面移動しながら蒸発していく。表面移動の間に吸着サイトに捕らえられた原子は核を形成し、他の吸着原子がその核のまわりに集まって成長していく。同時に基板上的いたるところで核成長が起こり、島が形成される。その後、島は再配列をくり返しながら合体して連続膜が形成される。

図2.10に示すように、スパッタ原子は放電ガス分子との衝突により散乱を受けて、さまざまな方向から基板に入射するので、射影効果 (shadowing effect) が作用する。基板に対して斜めに入射するスパッタ原子は島に邪魔されて島と島の谷間には付着しにくい。そのために島の高い部分はますます高くなり、柱状結晶構造が発達した膜が形成される。この膜は基板から膜表面まで粒界が貫いており、島と島の間はポイドが形成されることもある。射影効果は放電ガス圧が高い場合や基板が凹凸な場合に作用する[26]。

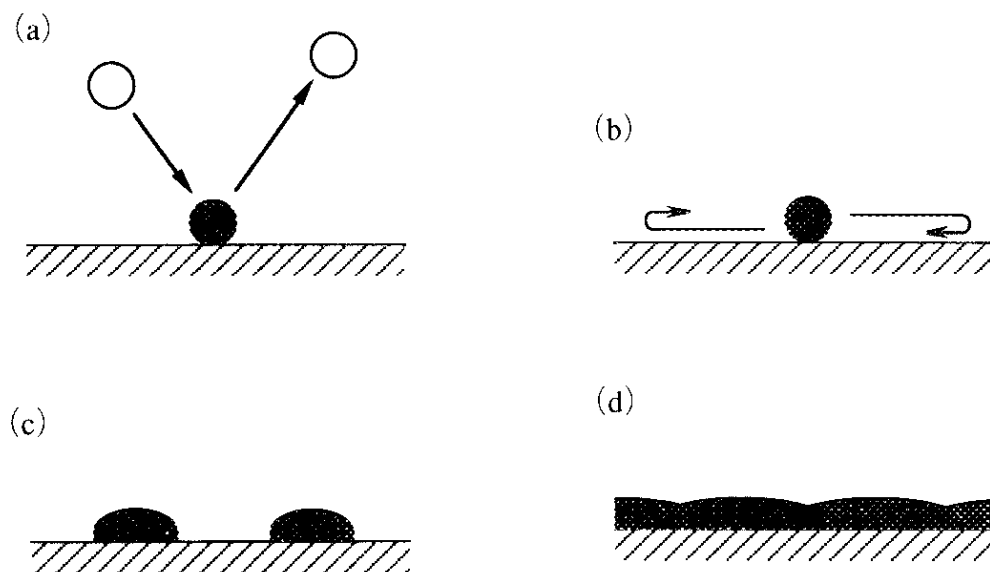


図 2.9 膜の成長過程

- (a) 吸着                      (b) 表面移動  
(c) 核形成→島成長      (d) 島合体→連続膜

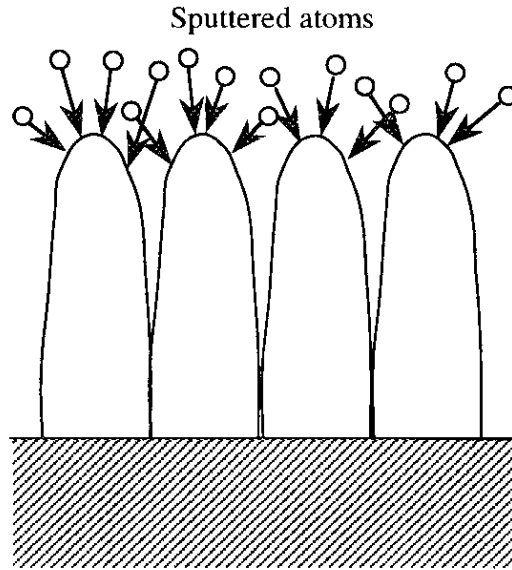


図 2.10 射影効果

#### b. 形態ゾーンモデル

Thornton [27][28]はマグネトロンスパッタにより作製したTi, Cr, Fe, Cu, MoおよびAl合金膜（厚さ: 25～250 $\mu\text{m}$ ）の観察から、MovchanとDemchishinら[29]の蒸着膜の形態ゾーンモデルを拡張して、スパッタ膜の形態ゾーンモデルを提案した。図2.11にスパッタ膜の形態ゾーンモデルを示す。このモデルでは基板温度とArガス圧を軸にとって膜の形態を4つのゾーンに分類している。基板温度は膜材料の融点（ $T_m$ ）で規格化した温度（ $T/T_m$ ）で表されている。以下に各ゾーンについて説明する。

ゾーン 1 [ $T/T_m < 0.1$ ]：基板温度が低く、Arガス圧が高い場合に顕著にあらわれる。柱を束ねたような柱状構造であり、柱と柱の間は粒界というよりはむしろボイドである。柱の先端が細くなっており、表面は凹凸である。基板温度が低いときには表面拡散に十分なエネルギーが得られないので島の再配列が起こりにくく、島がそのまま結晶粒になって成長する。Arガス圧が高いときには斜影効果が作用して柱状構造が発達する。基板に吸着したArガス分子はスパッタ原子の表面移動を妨げ、柱状構造の発達を助長する。

ゾーン T [ $0.1 < T/T_m < 0.3$ ]：ゾーン1からゾーン2への遷移領域であり、緻密な膜が形成される。基板温度を上げるとあらわれるが、Arガス圧が低い場合には基板温度が比較的低くても遷移がはじまる。この領域では表面拡散に必要なエネルギーを基板（温度）から得て、島の再配列がさかんに行われるようになり、連続膜の形成が促される。柱状結晶構造が曖昧になり、表面の凹凸が細くなるので巨視的には滑らかである。粒界のボイドはなくなり、バルクの粒界に近くなる。

ゾーン 2 [ $0.3 < T/T_m < 0.5$ ]：さらに温度を上げると遷移が完了し、はっきりした柱状構造があらわれる。この領域では表面拡散と自己拡散がさかんで、粒界の移動や再結晶も可能である。柱状の結晶粒は膜表面

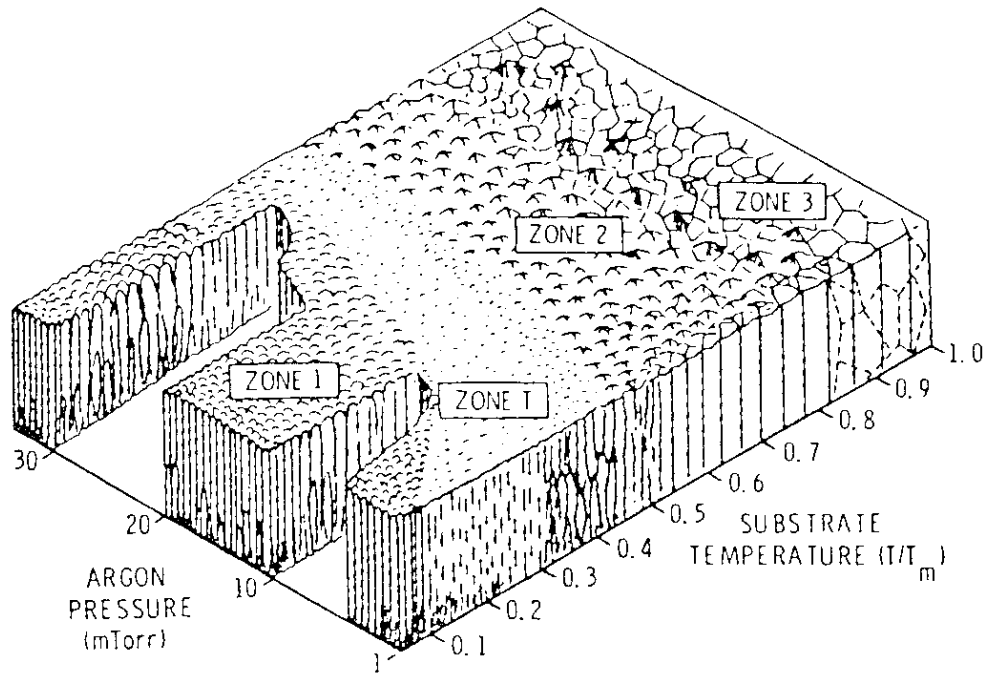


図 2.11 スパッタ膜の形態ゾーンモデル [27]

まで貫いており、粒界も基板から表面までつき抜けている。表面は小さな面の集まりになっている。

ゾーン 3 の  $0.5 < T/T_m < 0.75$  の領域では、表面の小さな面が発達し、 $T/T_m > 0.75$  では柱の中で再結晶が進行して表面は滑らかになる。この領域の膜はもはやバルクに近い結晶である。

### c. 高速粒子の入射

スパッタにより放出された高速粒子は成長中の膜の表面をたたくために、形態、内部応力、密着性、不純物などの膜の特性に影響を与える[30]。高速粒子には正イオン、中性原子、電子などがある。正イオンは、ターゲットに入射して反射されたArイオンとArガス分子が電子衝撃により電離して生じるArイオンである。このArイオンは陽極暗部の電圧降下（数V～数10V）により加速されて膜表面に衝突する。Arガス圧が低いときにはArガス分子との衝突頻度が少ないので、膜に入射するArイオンの運動エネルギーは数～数10eVである。中性原子にはスパッタ原子と中性化Ar原子がある。スパッタ原子は前述のように数～数100eVの運動エネルギー分布をもって放出され、1Pa以下のArガス圧ではほとんどエネルギーを失うことなく基板に堆積する。中性化Ar原子はターゲットに入射したArイオンが中性化されたものである。入射するArイオンの運動エネルギーが数100eV～数keVであるのに対してスパッタ原子の平均運動エネルギーが数10eVであることから、かなりのエネルギーが中性化に使われていると考えられる。1Pa以下のArガス圧では中性化Ar原子もスパッタ原子同様、ほとんどエネルギーを失うことなく膜表面に衝突する。

## 2-3. 成膜条件の検討

### 2-3-1. バックグラウンド圧

気体分子運動論によると、真空中の分子が壁面に人射する頻度は以下の式で表される[30]。

$$R(\text{molecules/cm}^2 \cdot \text{sec}) = 3.5 \times 10^{22} P / (MT)^{1/2} \quad (2.7)$$

ここに、Pは圧力（単位:Torr）、Mはガス分子の質量、Tは温度である。圧力を $\sim 10^{-4}$ Pa ( $\sim 10^{-6}$ Torr) とすると、常温での気体分子の人射頻度は1秒間に単原子層をつくる速さに相当する。すべての分子が壁面に付着するとすれば、1秒間に単原子層のガス分子膜を形成することになる。

スパッタ成膜中のバックグラウンド圧は、放電Arガスの純度とチェンバ壁からの放出ガス量によって決まる。放電Arガス圧はたかだか10Pa ( $\sim 1 \times 10^{-1}$ Torr) であるので、純度>99.99995% (6N) のArガスを使用すれば、Arガス中の不純ガスの分圧は  $10 \times 0.00005 \times (1/100) = 5 \times 10^{-6}$ Pa ( $\sim 7 \times 10^{-8}$ Torr) である。また、チェンバ壁の温度上昇が小さく、排気速度が同じであれば、放出ガスの分圧は成膜前の真空到達圧力に等しい。到達圧力 $1 \times 10^{-4}$ Pa ( $\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr) のときのNb膜の不純物濃度を見積もってみる。不純ガスがO<sub>2</sub>とすると、単位面積あたりのO<sub>2</sub>分子の人射頻度は $3.8 \times 10^{14}$  molecules/cm<sup>2</sup>·secとなり、平均分子径を用いて膜厚に換算すると0.02nm/sとなる。Nbの成膜速度が0.5nm/sのとき、Nb膜中のO濃度は $0.02/0.5 \times 100 = 4\%$ となる。

したがって、O濃度が1at%以下のNb膜を得るためには、バックグラウンド圧を $2.5 \times 10^{-5}$ Pa以下にする必要があると見積られる。そのためには純度>99.99995% (6N) のArガスを使用し、到達圧力を $2.5 \times 10^{-5}$ Pa以下にすればよい。

### 2-3-2. 成膜速度

成膜速度を上げることによってもNb膜中の不純物濃度を低減できる。成膜速度の向上は、加速電圧 (E) を大きくしてスパッタ率 (S) を向上することにより可能である。図2.7から加速電圧を数10keVにすることにより最大のスパッタ率が得られることがわかる。しかし、加速電圧あたりのスパッタ率 (S/E) は数100eVあたりが最も大きい。このことは数100Vの電圧を印加するのが最も効率がよく、それ以上の電圧を印加すると効率が低下することを示している。また、10keV以上ではX線の発生に注意する必要がある。したがって、印加電圧は数100V～数kVが適切であると考えられる。

### 2-3-3. 放電Arガス圧

グロー放電の発生と持続が可能かどうかは放電Arガス圧と電極間距離によって決まる。Lバンド空洞にスパッタ成膜を行う場合、空洞の赤道部の極間距離は約10cm、ビームパイプ部の極間距離は約4cmである。このことは、2-2節で述べた見積もりから、通常のグロー放電では1Pa以下のArガス圧で放電を発生させ持



続させることが困難であることを予想させ、放電開始電圧が低い高周波スパッタや1Pa以下のArガス圧でも高成膜速度が得られるマグネトロンスパッタを活用すべきであることを示唆している。

スパッタ膜の形態ゾーンモデルから類推すると、基板温度が低い場合 ( $T/T_m \sim 0.1$ )、Arガス圧が1Paより高い場合では柱状結晶構造が発達したゾーンIのNb膜が得られる。Arガス圧を約0.1Paに下げることによりNb膜の形態はゾーンIからゾーンTに遷移して、Nb膜は緻密になる (図2.11参照)。高速粒子 (スパッタ原子、中性化Ar原子、反射Arイオン) がグロー放電空間を飛行し、Nb膜表面に入射するときの運動エネルギーは、赤道部では0.5Pa以上、ビームパイプ部では1Pa以上ですでにthermalizeされている (図2.8参照)。このことから、Arガス圧を0.1~10Paの範囲で変化させると、Nb膜の膜質も変化すると予想される。

#### 2-3-4. 基板温度

吸着原子が基板上で表面移動するエネルギーは基板温度によって与えられる。したがって、基板温度が高いほど吸着原子の移動度は大きく、再配列による表面拡散も大きいので連続膜をつくりやすい。一方、基板温度が低い場合は島の再配列が起こりにくく、島がそのまま結晶粒になるので、粒界が顕著な膜が形成される。このように膜の成長過程は基板温度によって大きく変化する。

Thorntonの形態ゾーンモデルを用いることによりNb膜の形態変化を予想できる。Nbの融点 ( $T_m$ ) は2470°Cであるので、基板温度が100~300°C ( $T/T_m < 0.12$ ) ではおおむねゾーンIの柱状構造が発達したNb膜が得られる。基板温度300°C ( $T/T_m \sim 0.12$ ) でArガス圧を0.1Paまで下げると、Nb膜の形態はゾーンTに遷移する。基板温度を500°C ( $T/T_m \sim 0.2$ ) まで上げると、ゾーンTがあらわれるArガス圧の範囲がかなり広がる ( $< 0.5Pa$ )。このことから、基板温度を300~500°Cとすれば、Arガス圧をパラメータ (0.1~10Pa) とすることでNb膜の形態をゾーンIからゾーンTの間で変化させることができる。

#### 2-4. 結 言

本章ではスパッタ成膜について基礎的な検討を行い、高周波Cu空洞の内面に高品質Nb膜を作製するために必要な成膜条件について検討を加えた。以下に要点をまとめる。

(1) スパッタ法は、スパッタ原子の運動エネルギーが大きいこと、膜が高速粒子 (数~数100eV) の衝撃をうけること、雰囲気が高い真空圧 (0.1~10Pa) のガス分子が存在することに特徴がある。

(2) この特徴を活かして高品質のNb膜を作製するには、高周波マグネトロンスパッタ法が有利であり、成膜条件としてはバックグラウンド圧、放電Arガス圧、成膜速度、基板温度が重要である。

(3) スパッタ膜の形態ゾーンモデルから、Nb膜の形態は低Arガス圧(0.1~1Pa)、高基板温度(300~500℃)で柱状構造が発達したゾーンIから緻密なゾーンTに遷移すると予想される。

(4) Nb膜の特性も形態の遷移とともに変化すると予想され、本研究ではこの2つのゾーンでのNb膜の特性の違いを把握することを狙いとする。

## 参考文献

- [1] R.Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, L. I. Maissel and R. H. Glang, eds. (McGraw-Hill, NY 1970).
- [2] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena* (Robert E. Krieger Publishing Company, Florida 1969).
- [3] 電気学会編, *ジョセフソン効果* (オーム社)
- [4] H. A. Huggins and M. Gurvitch, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 77 (1983).
- [5] R. Frerichs, *J. Appl. Phys.* **3**, 1898 (1962).
- [6] R. Frerivhs and C. J.Kircher, *J. Appl. Phys.* **34**, 3541 (1963).
- [7] H. C. Theuerer and J. J. Hauser, *J. Appl. Phys.* **35**, 554 (1964).
- [8] L. I. Maissel and P. M. Schaible, *J. Appl. Phys.* **36**, 237 (1965).
- [9] 後藤俊成, 中山惣之助, *応用物理* **40**, 269 (1971).
- [10] J. H. Greiner, C. J. Kircher, S. P. Klepner, S. K. Lahiri, A. J. Warnecke, S. Basavaiah, E. T. Yen, J. M. Barker, P. R. Brosious, H. C. W. Huang, M. Murakami and I. Ames, *IBM J. Res. Develop.* **24**, 195 (1980).
- [11] J. R. Gavaler, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 103 (1975).
- [12] C. T. Wu, R. T. Kampwirth and J. W. Hafstrom, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 134 (1977).
- [13] D. Gestenberg and P. M. Hall, *J. Electrochem. Soci.* **111**, 554 (1964).
- [14] K. S. Keskar, T. Yamashita and Y. Onodera, *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 370 (1971).
- [15] Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Moriwaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1248 (1987).
- [16] 早川 茂, 和佐清孝, *薄膜技術* (共立出版, 東京, 1982).
- [17] 麻蒔立男, *薄膜作成の基礎* (日刊工業新聞社, 東京, 1977) p.159.
- [18] B. N. Chapman, *Glow Discharge Processes* (John Wily & Sons Inc. NY 1980).
- [19] 武田 進, *気体放電の基礎* (東京電気大学出版局, 東京, 1990) p.67.
- [20] 小沼光晴, *プラズマと成膜の基礎* (日刊工業新聞社, 東京, 1986) p.53.
- [21] H. H. Goto, M. Sasaki, T. Ohmi, T. Shibata, A. Yamagami, N. Okamura and O. Kamiya, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **4**, 111 (1991).

- [22] J. A. Thornton and A. S. Penfold, *Thin Film Process*, J. L. Vossen and W. Kern, eds. (Academic Press, Inc., Florida 1978) p.82.
- [23] G. K. Wehner and G. S. Anderson, *Handbook of Thin Film Technology*, L.I. Maissel and R. H. Glang, eds. (McGraw-Hill, NY 1970) p.3-22.
- [24] W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 1 (1978).
- [25] 末澤慶孝, 権藤靖夫, 薄膜, 実験物理学講座 8, 権藤靖夫編 (共立出版, 東京, 1992) p.6.
- [26] 金原黎, スパッタリング現象 (東京大学出版会, 東京, 1984) p.181.
- [27] J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239 (1977).
- [28] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 666 (1974).
- [29] B. A. Movchan, A. V. Demchishin and L. D. Kooluck, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 869 (1974).
- [30] J. M. E. Harper, *Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials*, O. Auciello et al., eds. (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990), p.251.

## 第3章 ニオブ膜の一様性と密着性

### 3-1. 緒言

Nb/Cu空洞は表面積が大きく形状が複雑であるので、高周波Cu空洞の内面にスパッタ成膜を行うとNb膜の薄い箇所が生じる可能性があり、これは空洞の高周波特性の低下の原因になる。高周波電流は導電体の表皮のみを流れ、超伝導体の表皮深さはLondonの侵入深さに相当する。したがって、Nbの侵入深さが39nm[1]であることから判断すると、0.1 $\mu$ m程度の厚さのNb膜があれば十分ということになる。しかし、実際のCu空洞の表面には凹凸があり、ステップカバレッジ問題[2]でも指摘されているように凹部では膜厚が小さくなってしまふことから、最低1 $\mu$ m以上のNb膜を作製する必要があると考えられる。

Nb膜が剥離して下地のCuが露出したり、付着力が低下して熱抵抗が増大すると、空洞の高周波損失が増大するので、Nb/Cu空洞が極低温で長期間使用されてもNb膜の密着性は低下しないことが要求される。膜と基板の付着力は、1)共有結合、2)イオン結合、3)金属結合、4)van der Waals結合、5)双極子による結合に起因する。1)~3)は結合エネルギーが大きく、膜と基板の界面で両者が拡散して混合層をつくるので強固な付着力をもつ[3]。スパッタ成膜では高速粒子が膜原子を基板中にたたき込み、あるいは再スパッタされた基板原子が再び基板に付着して界面混合層をつくりやすい[4]。しかしながら、Cu基板上に作製されたNbスパッタ膜の密着性は低いことが報告されている[5]。この理由として土佐らは、CuとNbは合金を形成しない、NbはCuにほとんど固溶しない、化学研磨したCu表面にはCu<sub>2</sub>Oが形成されており、電解研磨面ではCu<sub>2</sub>OとCr<sub>2</sub>Oの混合酸化物という安定層が形成されることをあげている[6]。

そこで、本章ではCu空洞の内面に膜厚が一様で密着性の高いNb膜を作製するための方法について検討する。まずはじめに、RF2極スパッタ、RFマグネトロンスパッタおよびDCマグネトロンスパッタを用いて、Cuシングル模擬空洞内での放電特性と膜厚分布を調べ、その結果から安定なグロー放電と一様な厚さのNb膜を得る方法を提示する。つぎにCu管とCuハーフセルを用いて、密着性の高いNb膜を作製するための表面処理方法と洗浄方法について検討する。最後に電鍍銅シングルセルにNb成膜を行い、液体窒素温度と室温間のヒートサイクルに対しても剥離しない高密着性Nb膜が得られていることを確かめる。

### 3-2. 膜厚の一様性

#### 3-2-1. 実験方法

本実験は市販の同軸マグネトロンスパッタ装置（(株)神戸製鋼所, STC-100）[7]を用いて行った。図3.1に使用したスパッタ成膜装置の概略を示す。真空チェンバは成膜チェンバとロードロックチェンバからなっており、2つのチェンバはバグートバルブで仕切られている。ロードロックチェンバで台車にのせられた基

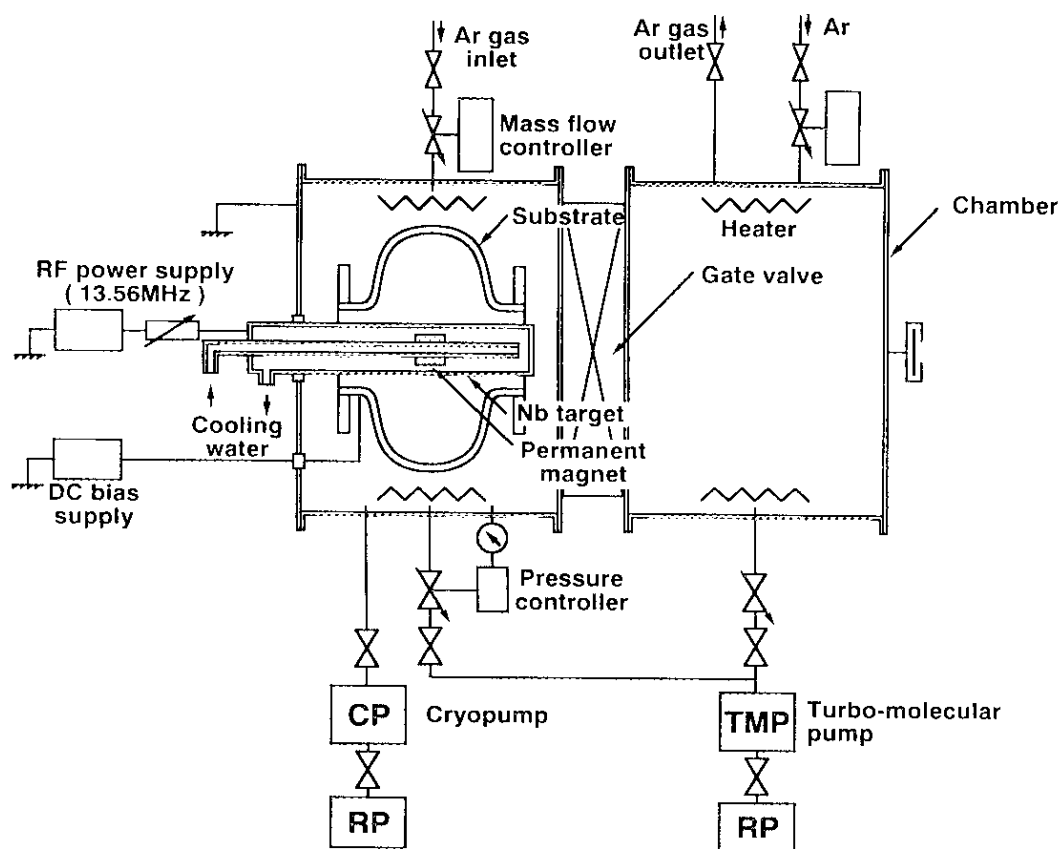


図 3.1 市販の同軸マグネトロンスパッタ装置の概略

板（空洞）はレール上を水平移動し成膜チェンバに送られる。成膜チェンバはターボ分子ポンプ（排気速度:1300 L/h）とクライオポンプ（同1500L/h）により排気され、 $10^{-6}$ Pa 以下の真空圧力に維持されている。成膜時にはマスフローコントローラにより流量を調節された高純度Arガス（>99.99995%）を流し、ターボ分子ポンプを用いて排気する。Arガス圧はコンダクタンスバルブの開度を変えることにより自動調整される。真空圧力はB-A型真空計とピラニ真空計により測定される。成膜チェンバにはパイプ状のCu電極に挿入されたNbターゲット（寸法:  $35\text{mm}^{\circ} \times 3\text{mm}^{\circ}$ ,  $25\text{mm}^{\circ} \times 3\text{mm}^{\circ}$ , 形状: パイプ）が固定されており、電極には永久磁石（寸法:  $20\text{mm}^{\circ} \times 10\text{mm}^{\circ} \times 30\text{mm}^{\circ}$ ,  $16\text{mm}^{\circ} \times 8\text{mm}^{\circ} \times 30\text{mm}^{\circ}$ , 残留磁束密度: 0.612T）が内蔵されている。永久磁石はモータにより移動可能であり、電極の内部を流れる水により冷却される。

このスパッタ成膜装置を用いてCu空洞の内面に一様な膜厚のNb膜を作製するための方法について検討した。スパッタ方式としてはRFグロー放電あるいはDCグロー放電を用いた2極スパッタとマグネトロンスパッタを用いた。RFスパッタを行うときには電極に整合装置を介してRF電源（周波数: 13.56MHz, 最大出力: 3kW）を接続した。DCスパッタを行うときにはDC電源（最大電圧1kV, 最大電流4A）を接続した。

2極スパッタを行うときには電極を永久磁石が内蔵されていないNbターゲット（寸法: 10mm<sup>φ</sup>, 形状: 円柱）に交換した。基板にはハーフセルを合わせて1.5GHzおよび1.3GHzシングル空洞を模擬した空洞の内面に固定した短冊状のCu板（寸法: 5mm<sup>×</sup>180mm<sup>×</sup>1mm<sup>×</sup>, 材質: 無酸素銅）を用いた。成膜後はそのCu板を取り出して蛍光X線膜厚計（セイコー電子(株), SFT7000）を用いて膜厚を測定した。膜厚計は5種類の長さ（0.6~10 $\mu$ m）のNb箔を用いて校正した。

### 3-2-2. 膜厚分布

図3.2にRF2極スパッタおよびRFマグネトロンスパッタにより1.5GHzシングル模擬空洞に作製したNb膜の膜厚分布を示す。成膜条件は到達圧力  $2.7 \times 10^{-5}$  Pa、Arガス圧2.7Pa、RF電力1kW、基板温度300 $^{\circ}$ Cであり、成膜時間はRF2極スパッタの場合が120分、RFマグネトロンスパッタの場合が60分である。RF2極スパッタではビームパイプ部が1.5~2 $\mu$ mであるの対して、赤道部では約0.2 $\mu$ mである。これは赤道部の電極間距離が大きいためである。RFマグネトロンスパッタでは1 $\mu$ m以上の膜厚が一様に得られており、マグネトロン効果により赤道部の成膜速度が向上していることがわかる（0.03nm/s $\rightarrow$ 0.5nm/s）。

図3.3に1.3GHzシングル模擬空洞に作製したNb膜の膜厚分布のArガス圧依存性を示す。RFマグネトロンスパッタでは、到達圧力  $2.7 \times 10^{-5}$  Pa、RF電力1kW、基板温度300 $^{\circ}$ C、成膜時間60分に固定し、Arガス圧をパラメータ（2.7Pa、1.1Pa、0.8Pa、0.4Pa）とした。DCマグネトロンスパッタでは、Arガス圧2.7Paのときは陰極電圧を-270V（陰極電流1.5A）、Arガス圧0.4Paのときは陰極電圧を-720V（同 0.2A）にした。RFマグネトロンスパッタの場合、赤道部とアイリス部の膜厚はビームパイプ部よりも大きく、Arガス圧が低いほど大きい。ビームパイプ部の膜厚は0.8Pa以上でほとんど違いはないが、0.4 Pa のときは零に近い。一方、DCマグネトロンスパッタの場合は、0.4Paのときの膜厚は2.7Paのときよりも小さく、ビームパイプ部ではどちらもほとんど膜がついていない。図3.4に放電電圧のArガス圧依存性を示す。RFマグネトロンスパッタでは、0.27~5.3PaでArガス圧を変えても自己バイアス電圧（ $V_d$ ）は大きくは変化しないのに対して、DCマグネトロンスパッタではArガス圧を低くすると陰極電流値が極端に小さくなる。

以上の結果は、ビームパイプ部ではマグネトロン効果が十分に作用しておらず、そのような場合にはArガス圧が低いと成膜速度が低下することを意味している。また、低Arガス圧領域では、DCマグネトロンスパッタよりもRFマグネトロンスパッタの方が、マグネトロン効果が効率的に作用していると言える。

### 3-2-3. 空洞内に発生したグロー放電の安定性

空洞内で発生するグロー放電は2極放電領域とマグネトロン放電領域に分けて考えられる。2極放電領域は磁石から遠くて磁界が小さい領域である。前節の実験で0.4Paのときにビームパイプ部では膜厚が零

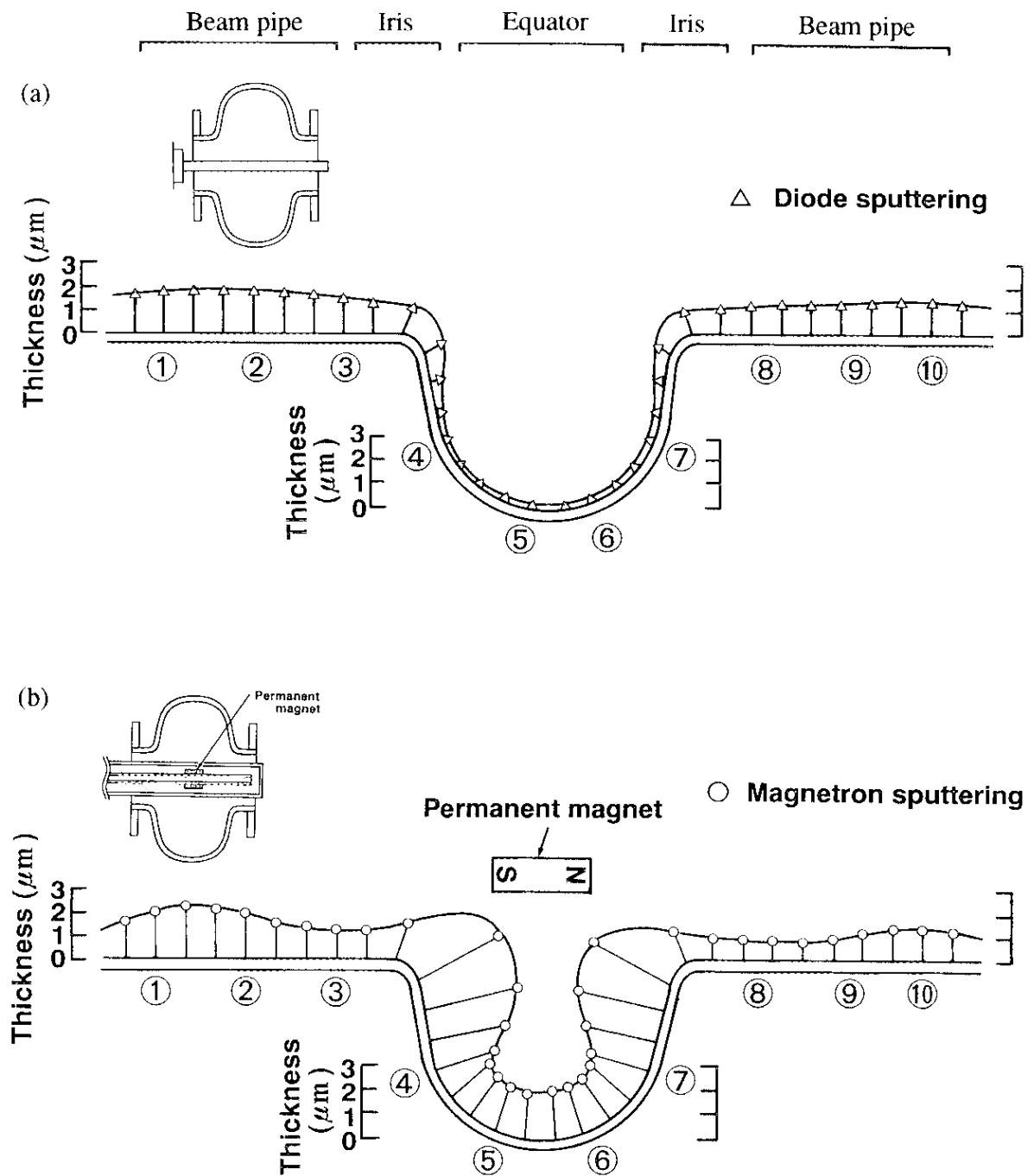


図 3.2 空洞内面に作製したNb膜の厚さの分布

(a) RF2極スパッタ

(b) RFマグネトロンスパッタ

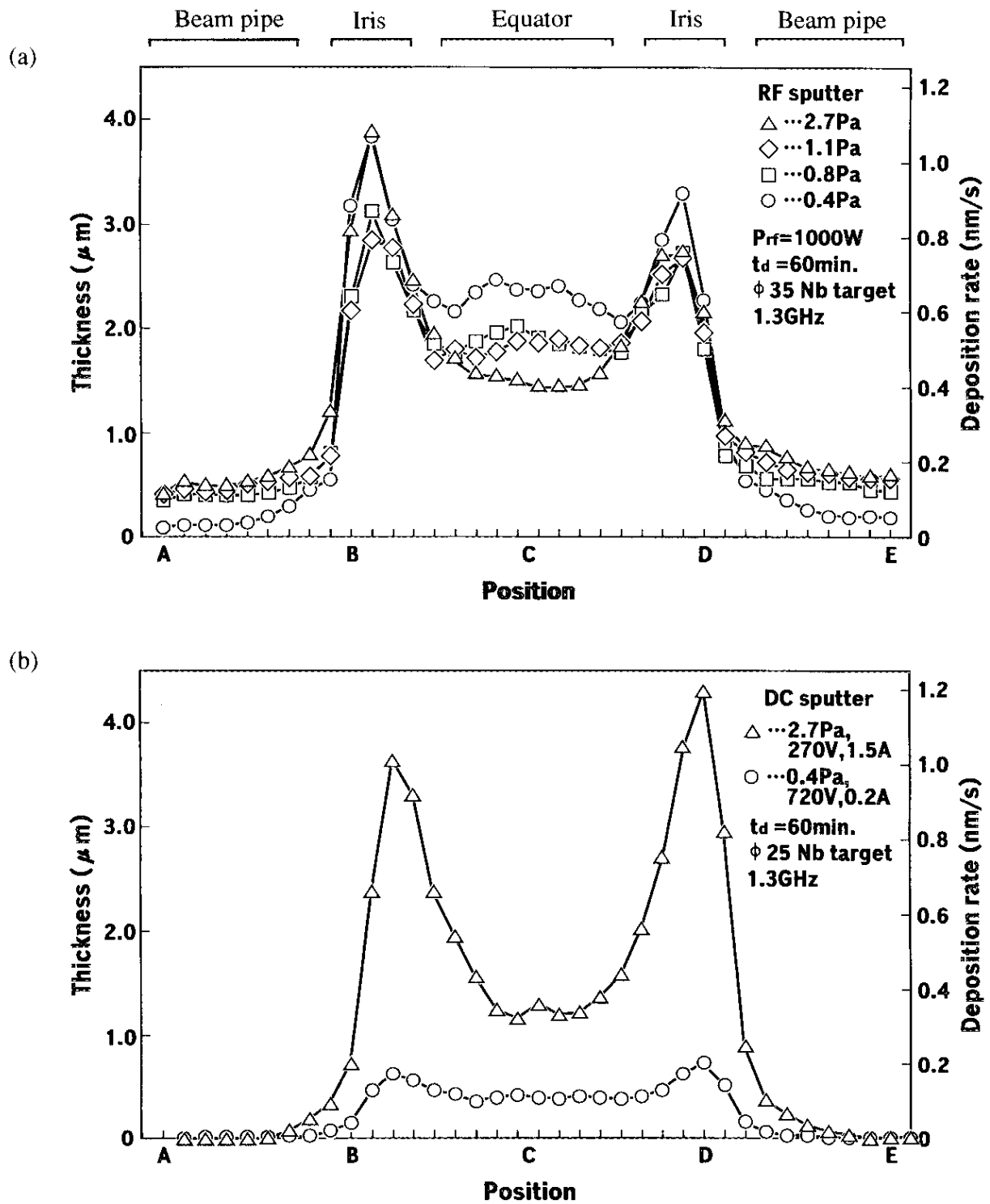


図 3.3 空洞内の膜厚分布のArガス圧依存性

(a) RFマグネトロンスパッタ

(b) DCマグネトロンスパッタ



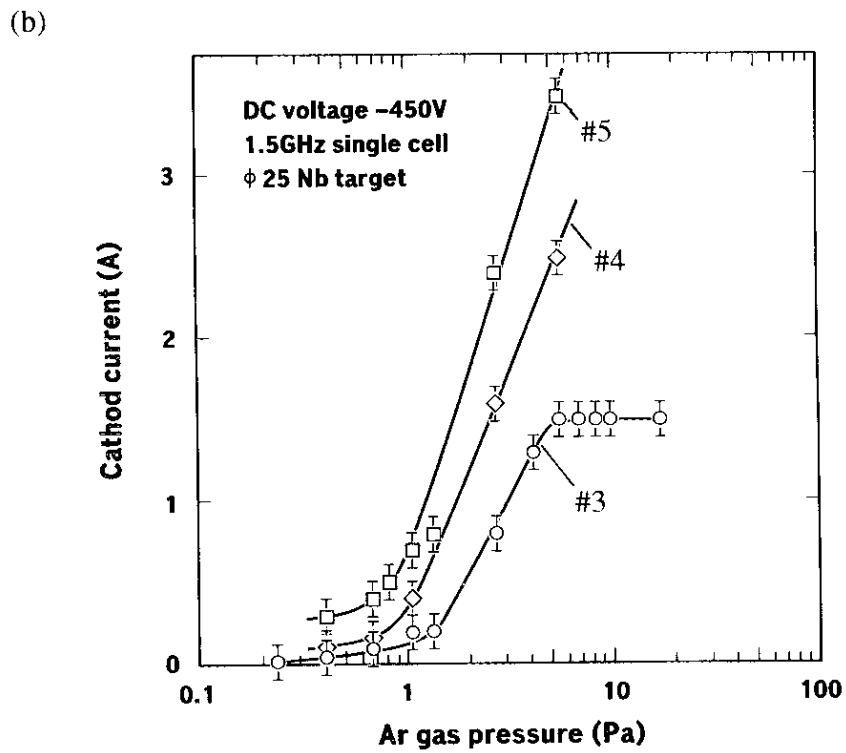
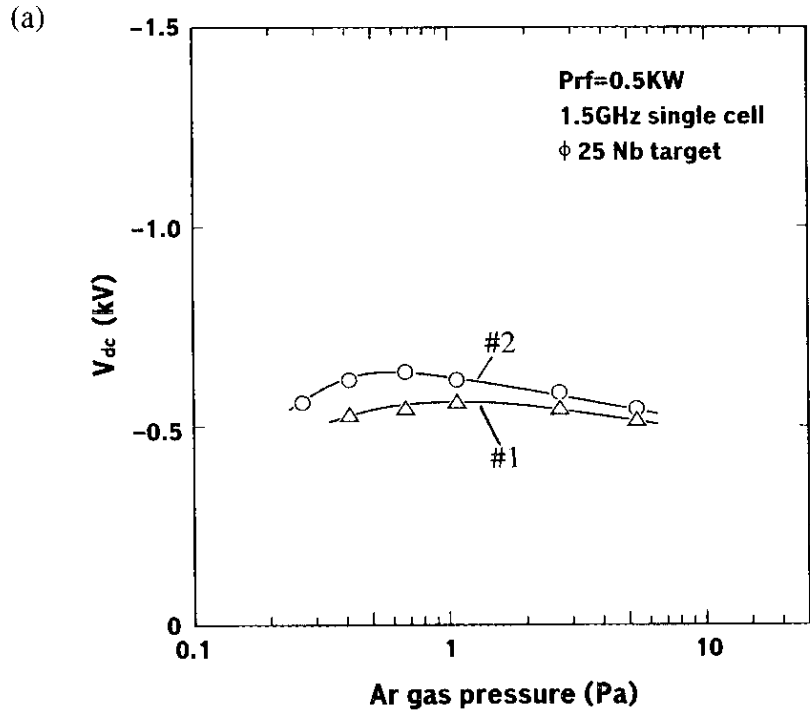


図 3.4 放電電圧特性のArガス圧依存性

- (a) RFマグネトロンスパッタ
- (b) DCマグネトロンスパッタ

に近かった原因を調べるために、2極スパッタによりCu管にNb膜を作製した。図3.5は平均膜厚と成膜速度のArガス圧依存性を示している。Cu管は長さが120mm<sup>L</sup>で内径が56.6mm<sup>φ</sup>および76mm<sup>φ</sup>である。Nb膜の膜厚をCu管長手方向に12箇所測定し、それらの平均値を平均膜厚とした。Arガス圧が低いほど膜厚が小さくなり、76mm<sup>φ</sup>のCu管の場合は0.5Paでも膜がついているが、56.6mm<sup>φ</sup>のCu管の場合は数Pa以下ではほとんど膜がついていない（比較のために行ったマグネトロンスパッタでは、Arガス圧によらず膜厚はほぼ一定である）。Cu管の径による膜厚の違いは、電極間距離と放電の安定性に関係があることを示唆している。低Arガス圧では平均自由行程が大きく、この値が電極間距離に近いと電子とArガス分子の衝突頻度が少なく、Arイオンの密度は減少する。その結果、放電が不安定になり、成膜速度は低下する。

マグネロン放電領域は磁石に近く磁界が大きい領域である。この領域では磁界による電子運動がArガス分子の電離を増大させるので低Arガス圧でも放電は安定であり、成膜速度はほとんど低下しない。そこで磁界の大きさが成膜速度におよぼす影響を調べるために、残留磁束密度が異なる3種類の永久磁石を用いてCu管にNb膜を作製した。残留磁束密度が1.004T、0.612Tおよび0.360Tのサマリウム・コバルト系希土類磁石（寸法: 20mm<sup>φ</sup>×10mm<sup>φ</sup>×30mm<sup>L</sup>）を用いた。ターゲット表面の最大磁束密度はそれぞれ50mT、

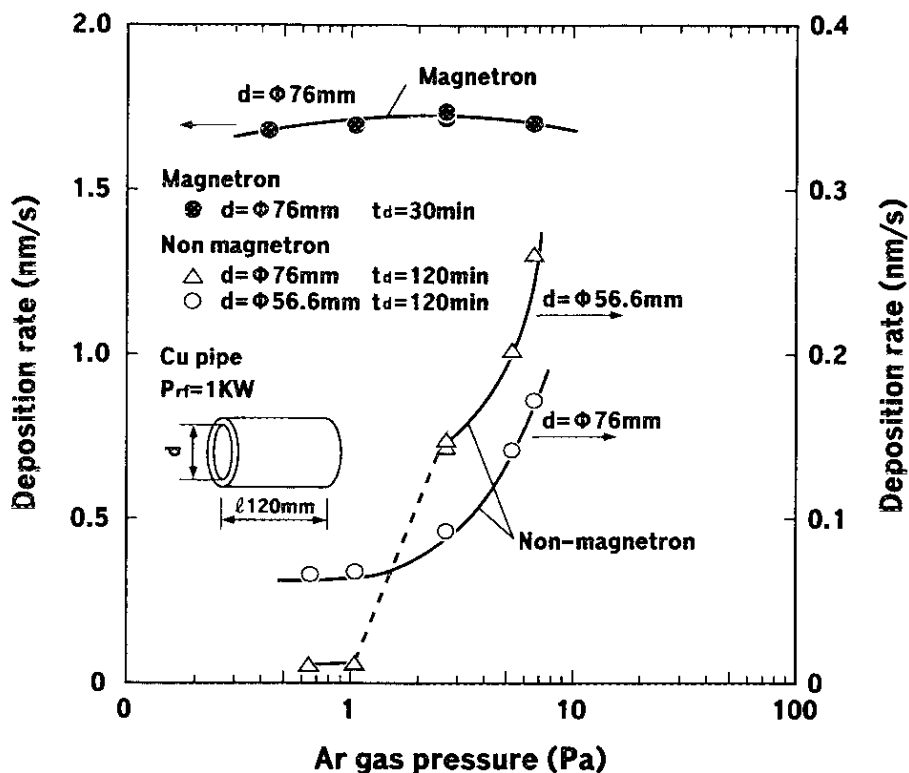


図 3.5 Cu管内での成膜速度のArガス圧依存性

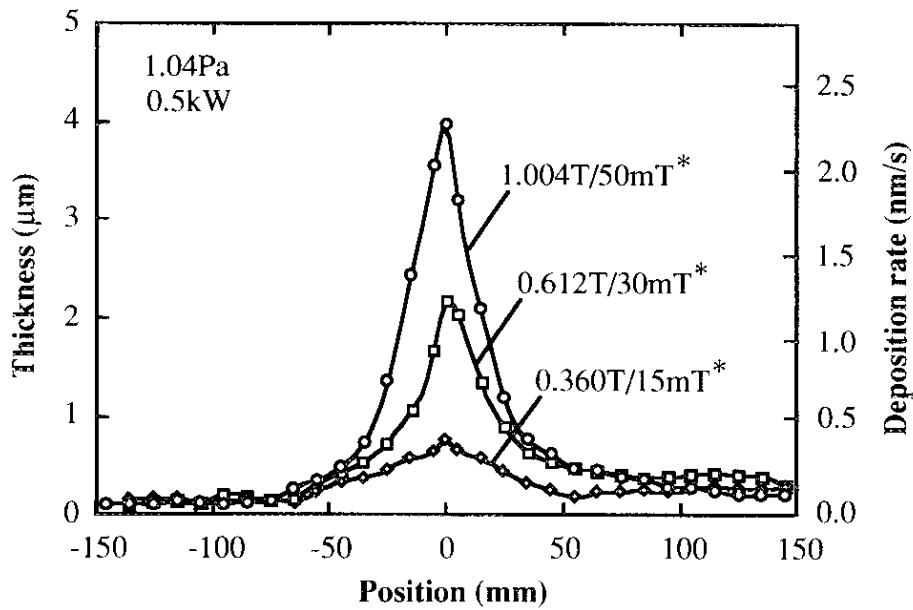


図 3.6 永久磁石の強さと成膜速度の関係

\* 永久磁石の残留磁束密度 / ターゲット表面の磁束密度

30mT、15mTであった。Cu管の大きさは76mm<sup>φ</sup>×300mm<sup>h</sup>、成膜条件はArガス圧1.04Paおよび2.7Pa、RF電力0.5kW、基板温度300℃、成膜時間30分とした。図3.6に膜厚の測定結果を示す。残留磁束密度（よってターゲット表面の磁束密度）が大きいほど成膜速度が大きく、Arガス圧には依存しない。このことから、15～50mTの範囲ではターゲット表面の磁束密度が大きいほどマグネトロン効果の効率が向上することが明らかになった。

#### 3-2-4. 空洞の成膜方法の検討

マグネトロンスパッタによるスパッタ原子の放出源として点源を仮定すると、微小面積（dA）に入射するスパッタ原子の質量（ $\dot{m}$ ）は以下の式で表される[8]。

$$\frac{d\dot{m}}{dA} = \frac{\dot{M}}{4\pi r^2} \cos\theta \quad (3.1)$$

ここに、 $\dot{M}$ はターゲットから放出されるスパッタ原子の総質量、 $r$ は放出源と微小面積の距離、 $\theta$ は微小面積へのスパッタ原子の入射角である。いま、放出源からある距離（ $h$ ）だけ離れた平板にスパッタ原子が入射する場合を考えると、膜厚（ $d$ ）は(3.1)式を用いると以下の式で与えられる。

$$d = \frac{1}{\rho} \frac{d\dot{m}}{dA} = \frac{\dot{M}}{4\pi\rho h^2} \left[ 1 + \left( \frac{\ell}{h} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad (3.2)$$

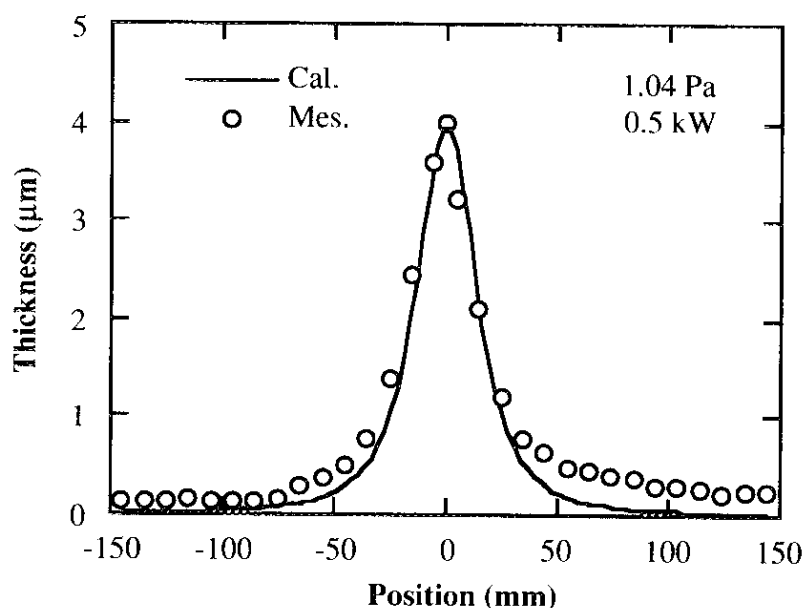


図 3.7 膜厚分布の計算結果と測定値の比較

ここに、 $\rho$  は膜の密度、 $l = \sqrt{r^2 - h^2}$  である。 $l = 0$  のときの膜厚を  $d_0$  とすると、膜厚の比 ( $d/d_0$ ) はつぎのようになる。

$$\frac{d}{d_0} = \left[ 1 + \left( \frac{l}{h} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}} \quad (3.3)$$

図3.7にCu管に成膜したNb膜の膜厚分布の測定結果と(3.3)式による計算結果の比較を示す。ここで、膜厚は中央部の膜厚で規格化されている。磁石の近くの膜厚の測定値は計算結果にほぼ一致していることがわかる。このことはマグネトロンスパッタによるスパッタ原子の放出源は点源で近似できることを意味しており、磁石に近いところ ( $l \ll h$ ) では成膜速度が大きい、磁石から離れると ( $l \gg h$ ) 小さくなる。磁石から遠いところは2極スパッタにより成膜されていると考えられる。

以上のことから、低Arガス圧で生じるビームパイプ部でのグロー放電の不安定を回避して、Cu空洞の内面に一様なNb膜を作製するためには2つの方法が考えられる。

- A. マグネトロンスパッタにより永久磁石を動かしながら成膜する。
- B. 1層目は2極スパッタにより1Pa以上のArガス圧で成膜し（おもにビームパイプ部を成膜する）、2層目は赤道部に磁石を固定してマグネトロンスパッタにより成膜する。

### 3-3. 密着性

#### 3-3-1. Cu管を用いた密着性試験 ～放電Arガス圧の影響～

##### 3-3-1-1. 実験方法

Cu基板上のNb膜が剥離を起こす原因について調べるために、Cu管の内面に作製したNb膜の密着性を評価した。Cu管（材質：リン脱酸銅、大きさ：76mm<sup>φ</sup>×厚み：3.5mm<sup>t</sup>×150mm<sup>L</sup>）の内面を切削加工、バフ研磨あるいは電解研磨により仕上げ、成膜前にはフロンを用いてCu管を洗浄した（超音波洗浄10分→煮沸洗浄10分→蒸気洗浄1分→冷凍機乾燥）\*。前節で述べた市販のスパッタ成膜装置を用いて高周波マグネトロンスパッタによりNb成膜を行った。放電Arガス圧を0.4Paおよび2.7Paとし、それ以外の成膜条件は到達圧力 $<5 \times 10^{-3}$ Pa、RF電力1.5kW、成膜時間30分に固定した。基板の予備加熱は行わず、成膜中の基板の温度上昇を任意とした。成膜中にぞき窓から試料を観察し、成膜後は基板温度が50℃以下になったのちに真空チェンバから出して剥離の有無を観察した。剥離がない試料に対しては、液体窒素に浸漬して液体窒素温度と室温間のヒートサイクルを加えること（ヒートサイクル試験）によりNb膜が剥離するかどうか調べた。\*）本実験はフロン使用規制以前に行った。

##### 3-3-1-2. 実験結果

表3.1にCu管の内面に作製したNb膜の密着性試験の結果を示す。まずはじめに切削加工のCu管にNb膜を作製したところ、3つの試料（#A1, #A2, #A3）のいずれも、成膜中、成膜後、ヒートサイクル試験後に

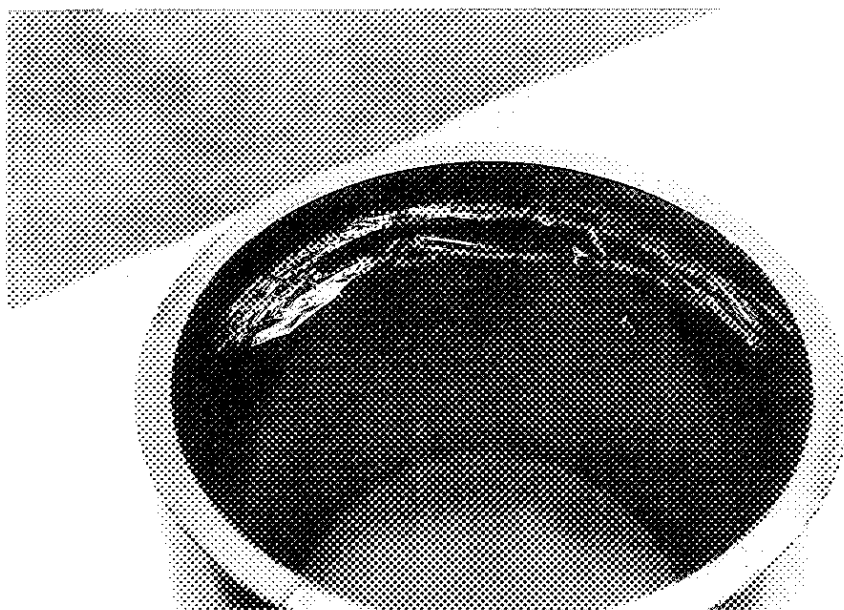


図 3.8 Cu管端部でのNb膜の剥離

表 3.1 Cu管内面に作製したNb膜の密着性試験の結果

項目 No.	内面 仕上げ	Arガス圧	成膜中	成膜後 冷却時	成膜後 ヒート サイクル
#A1	切削加工	2.7Pa	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
#A2	切削加工	0.4Pa	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
#A3	切削加工	0.4Pa	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
#B1	バフ研磨	2.7Pa	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
#B2	バフ研磨	0.4Pa	● ○ ●	— — —	— — —
#B3	バフ研磨	0.4Pa	● ● ●	— — —	— — —
#C1	電解研磨	2.7Pa	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
#C2	電解研磨	0.4Pa	○ ○ ●	— — —	— — —
#C3	電解研磨	0.4Pa	● ○ ●	— — —	— — —

(注記)

1) 成膜条件

到達圧力： $<5 \times 10^{-5}$ Pa

RF電力：1.5kW

成膜時間：30分

基板温度：任意

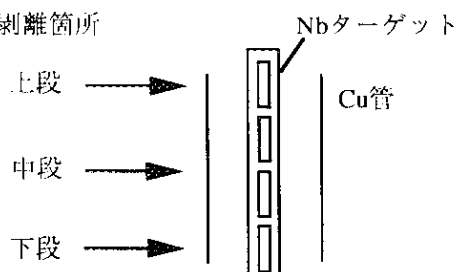
2) 基板予備加熱なし

3) 剥離の有無

○：剥離なし

●：剥離あり

4) 剥離箇所



剥離は見られなかった。つぎにバフ研磨および電解研磨を行った試料に2.7Paで成膜した場合 (#B1, #C1) は、成膜中、成膜後およびヒートサイクル試験後も剥離は見られなかった。しかしながら、0.4Paで成膜した場合 (#B2, #B3, #C2, #C3) は、成膜開始から5~10分後に端から約20mmの箇所で剥離しはじめた。図3.8に剥離の写真を示す。剥離したNb膜は内側に湾曲しており、露出した下地にはあらたにNb膜が形成されている。

Cu管の表面観察と表面粗さ測定の結果を図3.9に示す。表面観察には走査電子顕微鏡 (SEM, Scanning Electron Microscopy)、粗さ測定には触針式粗さ計を用いた。切削加工面は切削の痕が残っていて表面粗さが大きい ( $\sim 4 \mu\text{mR}_z$ ) のに対して、バフ研磨面 ( $\sim 1 \mu\text{mR}_z$ ) と電解研磨面 ( $\sim 0.4 \mu\text{mR}_z$ ) は滑らかである。しかし、バフ研磨面には大きい溝が見られ、電解研磨面にはクレータが観察される。オージェ分光分析計 (AES, Auger Electron Spectroscopy) を用いてCu表面に存在する元素を調べた結果、切削加工面からはCu以外に多量のO、Cが検出された。バフ研磨面からはさらにMgやSiが検出された。電解研磨面からはCrやPが検出された。この結果は、大気分子の吸着層以外にバフ研磨面ではバフ材の成分が残留しており、電解研磨面ではクロメート皮膜や燐酸塩皮膜が形成されていることを表している。電解研磨面のクレータからはSとKが多く検出されたが、これはCu中の不純物あるいは表面の汚染が原因であると推定される。

Nb膜の残留応力をX線回折を用いて測定した。残留応力は試料の法線と結晶格子面 (110) のなす角度  $\phi$  を変えながら、回折角度 ( $2\theta$ ) の変化を測定することにより求められる[9][10] (付録3-1参照)。電解研磨仕上げしたCu管にArガス圧0.4 Pa および2.7 Pa で成膜した試料 (#C1, #C2) から切り出した試験片に対して測定を行った。図3.10にX線残留応力の測定結果を示す。Nb膜には圧縮応力がはたらいっており、その大きさは2.7Paで成膜した場合よりも0.4Paで成膜した場合の方が大きく、試料の中央よりも端部の方が大きいことがわかる。このことと0.4 Pa で成膜した試料の端ではNb膜が剥離したことから、Nb膜の残留応力と剥離には何らかの関係があると推定される。

### 3-3-1-3. 考 察

圧縮応力がはたらくときに生じるNb膜の剥離は図3.11のように理解できる。表面と水平方向に圧縮応力がはたらくと、膜の微小部分に表面と垂直な方向に力が作用して膜は基板から浮き上がろうとする。この力が膜と基板の付着力よりも大きいと膜は剥離する。膜にはたらく力は内部応力と言われ、熱応力と真応力の和として捉えられている[11]。熱応力は膜と基板の熱膨張率の違いから、成膜終了後に基板温度が低下するとき生じる。外径に対して十分長いNbとCuからなる2重円筒モデルを仮定するとNb膜にはたらく熱応力が求められ、基板温度が560℃から20℃になったときに生じる熱応力の値は-0.5GPaと計算される (付録3-2参照)。真応力の大きさは膜の結晶構造に依存する。スパッタ膜に応力 (真応力) が生じるお

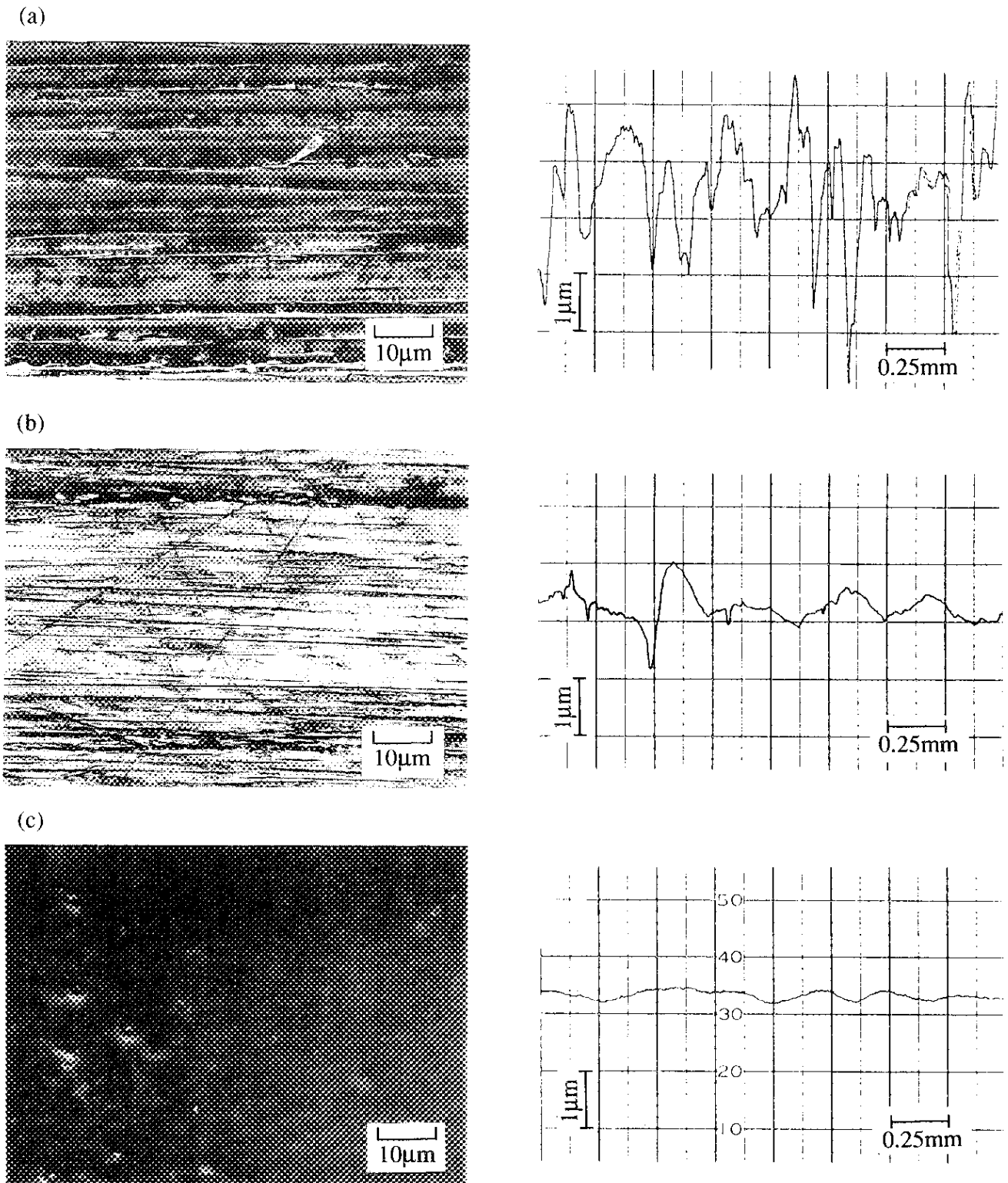


図 3.9 Cu表面のSEM写真と表面粗さの測定結果  
 (a) 切削加工面、(b) バフ研磨面、(c) 電界研磨面



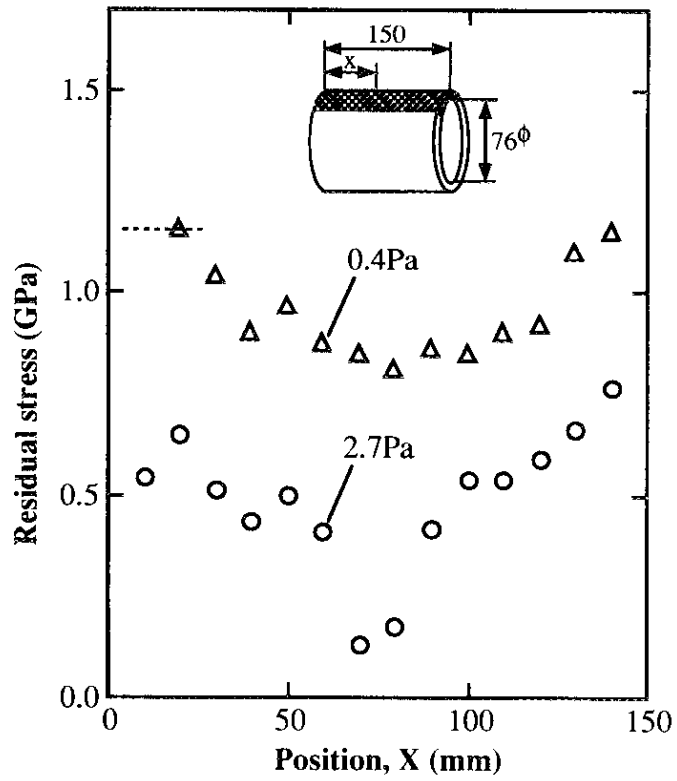
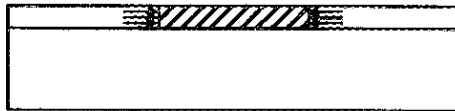


図 3.10 Cu管内面に作製したNb膜のX線残留応力の測定結果  
(----- : 剥離した箇所)

(a)



(b)



図 3.11 圧縮応力による膜の剥離

- (a) 膜の微小部分にはたらく圧縮応力
- (b) 圧縮応力による膜の浮き上がり

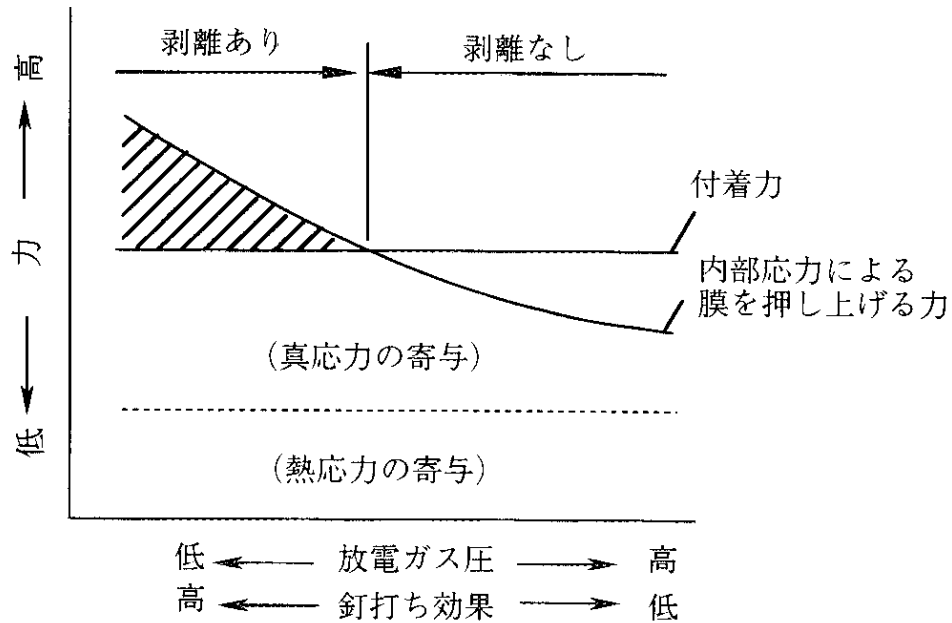


図 3.12 剥離の発生原因

もな原因は、プラズマ中に存在する高速粒子（スパッタ原子、Arイオン、中性化Ar原子）が成長中の膜表面をたたく釘打ち効果（peening effect）であることが明らかになっている[4]。高速粒子は膜表面の原子をはじきとばして膜内部の結晶格子間に押し込み、膜の体積を膨張させる。その結果、膜には表面に対して水平な方向に圧縮応力が生じる。その大きさは高速粒子の運動エネルギーが大きいほど大きい。したがって、Arガス圧0.4Paの場合にCu管端部でNb膜が剥離したのは、Arガス圧が低いほど高速粒子の運動エネルギーが大きく、釘打ち効果により真応力が増大したためであると考えられる。

付着力の大きさは表面の凹凸と界面混合層に形成により説明できる。基板表面が凹凸であれば複雑に入り組んだ表面に膜が入り込み膜を固定する[4]。表面が粗い切削加工面上のNb膜の密着性が高かったのは、このためであると考えられる。バフ研磨面と電解研磨面は滑らかであるのでこの効果は小さく、そのうえ基板表面の残留物や安定皮膜が膜と基板の相互拡散を妨げ密着性を低下させていると思われる。

以上の考察から膜が剥離する原因を図3.12のように整理することができる。膜を押し上げる力（表面に対して垂直方向の力）の発生は熱応力の寄与と真応力の寄与に分離される。熱応力の寄与はArガス圧によらず一定である（膜と基板の材質に依存する）のに対して、真応力の寄与はArガス圧が低いほど大きくなる。したがって、Arガス圧を低くすると膜を押し上げる力が膜の付着力よりも大きくなり膜が剥離する。また、Cu管端部で剥離しやすいのはArガス圧が端部ほど低いためか、あるいはCu管の外から高速粒子が入射するためであると考えられる。さらにNb膜の付着力はCu基板の表面状態により異なり、同じ成膜条件でもNb膜の密着性が異なるのはこのためである。

### 3-3-2. Cuハーフセルを用いた密着性試験 ～ 表面処理と洗浄の検討～

#### 3-3-2-1. 実験方法

前節で明らかになったようにNb膜の密着性を向上させるためには付着力を向上させ、Arガス圧を選ぶ必要がある。しかし、第5章で述べるように、Arガス圧はNb膜の品質に影響をおよぼすので自由に選ぶことができない。そこで、Nb膜とCu基板の付着力向上のために、基板の表面処理と洗浄の方法を検討した。試験には以下の4種類の表面処理方法により仕上げたCuハーフセルを用いた。Cuハーフセル（材質：無酸素銅、形状：1.5GHz）はスピニング加工により製作したものである。

- (a) バフ研磨仕上げ
- (b) バフ研磨+電解研磨仕上げ
- (c) バフ研磨+Cu電鍍（Cuめっき）+電解研磨仕上げ
- (d) バフ研磨+Cu電鍍（Cuめっき）+熱処理+電解研磨仕上げ

バフ研磨仕上げでは、バフを粗い粒度のものから細かい粒度のものに順に換えながら（#240→#320→#400→#600）Cuハーフセルの内面を仕上げた。電解研磨仕上げでは、バフ研磨（#150→#240→#320→#400→#600→#800→#1000）したのちに約20 $\mu$ mの電解研磨を行った。研磨後は研磨液を純水で流したのちに、純水中で3分間超音波洗浄を行った。さらに超純水中で3分間の超音波洗浄を行い、超純水で1分間のすすぎ洗いを行った。最後にオープン中で乾燥させビニル袋に入れ窒素ガスで封じた。電鍍処理（Cuめっき）は電鍍銅空洞の表面を模擬するために行ったものであり、電鍍後は水素除去のために真空熱処理を行った。熱処理条件は400 $^{\circ}$ C、1.5時間、 $\sim 10^3$ Paである。比較のために熱処理を行わないものも用意した。2つのCuハーフセルをあわせ、その内面に2極スパッタおよびマグネトロンスパッタを用いてNb成膜を行った。2極スパッタの成膜条件は、Arガス圧2.7 Pa、RF電力0.5 kW、成膜時間120分とし、マグネトロンスパッタの成膜条件は、Arガス圧0.4Pa、RF電力1.5 kW、成膜時間60分とした。大半の成膜では予備加熱を行わず基板の温度上昇を任意としたが、最後には予備加熱の効果も調べた。成膜後は室温と液体窒素温度間のヒートサイクルを10回加え、Nb膜の剥離の有無を観察した。剥離のない試料についてはデンケータ中で保管し、3ヶ月と6ヶ月後に再びヒートサイクル試験を行った。

#### 3-3-2-2. 結果と考察

表3.2にCuハーフセルに作製したNb膜の密着性試験の結果を示す。はじめに、(a)～(d)の処理を行ったCuハーフセルに2極スパッタを用いてNb膜を作製した。実験A：[バフ研磨仕上げ]の4個の試料では、成膜後とヒートサイクル試験後に剥離はなかった。実験B：[バフ研磨+電解研磨仕上げ]の5個の試料では、成膜後は剥離はなかったが、ヒートサイクル試験後に2個の試料で約0.5mm<sup>φ</sup>の大きさの剥離が見られた（これ

表 3.2 Cuハーフセルに作製したNb膜の密着性試験の結果

項目 No.	Cuハーフセルの 表面処理	成膜方法	密着性試験
実験 A	バフ研磨	2極スパッタ	
実験 B	バフ研磨 + 電解研磨	2極スパッタ	
実験 C	バフ研磨 + 電鍍 + 電解研磨	2極スパッタ	
実験 D	バフ研磨 + 電鍍 (熱処理) + 電解研磨	2極スパッタ	
実験 E	バフ研磨 + 電鍍* + 電解研磨	2極スパッタ	
実験 F	バフ研磨 + 電鍍* (熱処理) + 電解研磨	2極スパッタ	
実験 G	バフ研磨 + 電解研磨	Ti中間層 2極スパッタ	
実験 H	バフ研磨 + 電解研磨	2層成膜 2極スパッタ	
実験 I	バフ研磨 + 電解研磨	300℃予備加熱 マグネトロン	

(注記)

1) 成膜条件 (2極スパッタ)

Arガス圧：2.7Pa

RF電力：0.5kW

成膜時間：120分

2) 成膜条件 (マグネトロン)

Arガス圧：0.4Pa

RF電力：1.5kW

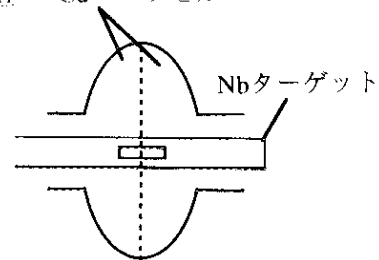
成膜時間：60分

3) 電鍍工程の改善 (\*)

めっき液のろ過

水洗1回増

4) 成膜配置 Cuハーフセル



5) 密着性試験 上段：成膜後

下段：ヒートサイクル試験後

6) 剥離の有無 ○：剥離なし

●：剥離あり

らの試料は対にして成膜されたものである)。そのうち一つの試料では剥離箇所の下地のCu表面にピットがあった。3日間放置したのちに観察するとアイリス部にヒゲ状の剥離が見つかった。アイリス部の下地にはバフ研磨の痕が残っており、これに沿って剥離していることがわかった。剥離がなかった3個の試料をデシケータ中で保管し、3ヶ月後に再びヒートサイクルを加えたところ、一つの試料のアイリス部にヒゲ状の剥離が発生した。残りの2個は5ヶ月後のヒートサイクル試験でも剥離しなかった。実験C：[バフ研磨+電鍍+電解研磨仕上げ]の9個の試料では、2個の試料で3日後にアイリス部の膜が浮き上がりはじめ、10日後にはアイリス部の全周にわたって膜が剥がれた(この2つは対にして成膜したものである)。残りの7個にヒートサイクルを加えた結果、一つの試料では約 $1\text{mm}^{\circ}$ の大きさの剥離がアイリス部に見られた。剥離箇所に見える電鍍銅表面を光学顕微鏡で観察したところ、ピットが見つかった。その他の試料を保管し、3ヶ月後と5ヶ月後に再びヒートサイクル試験を行ったが剥離はあらわれなかった。実験D：[バフ研磨+電鍍+熱処理+電解研磨仕上げ]の9個の試料のうち一つの試料の表面に白い変色がみられたが、そのまま成膜を行った。10日後に観察すると変色部分に成膜されたNb膜が剥離していた。他の8個の試料は剥離がなかったのでヒートサイクル試験を行ったところ、3個の試料で $0.1\sim 0.5\text{mm}^{\circ}$ の大きさの剥離が1~10数個見つかった。白や茶の変色は電鍍液が汚れているためであると考え、めっき液をろ過し水洗回数を1回多くした。実験F：その後に処理した(d)[バフ研磨+電鍍+熱処理+電解研磨仕上げ]に成膜した6個の試料では、3個に同様の剥離が見られたが剥離の数は減った。3ヶ月後と5ヶ月後にヒートサイクルを加えたがあらたな剥離はあらわれなかった。

つぎに、実験G：[バフ研磨+電解研磨仕上げ]の試料に中間層としてTi膜を作製したのちにNb成膜を行った。3個の試料とも成膜後は剥離はなかったが、ヒートサイクル試験後は一つの試料で約 $0.5\text{mm}^{\circ}$ の剥離が2個生じ、下地のCuが見えていた。その他の試料では3ヶ月後と5ヶ月後にヒートサイクルを加えたが剥離はなかった。実験H：先の実験で剥離した3個の試料と剥離のない5個の試料を選び、その上にNb膜を重ねて成膜した。1層目に剥離のある試料は2層目もヒートサイクル後に剥離を起こし、剥離した箇所は1層目とは別の箇所であった。1層目に剥離がなかった5個の試料のうち2個もヒートサイクル後に剥離し、浮き上がったNb膜を取り去るとCuが見えた。

最後に、実験I：[バフ研磨+電解研磨仕上げ]の試料を $300^{\circ}\text{C}$ で予備加熱を行ったのちに、マグネトロンスパッタでNb成膜を行った。ヒートサイクル試験後、5個の試料のうち1個はビームパイプ部で剥離を起こした。この試料には下地に $20\text{mm}\times 300\text{mm}$ の大きさの白い変色があり、この上のNb膜が浮き上がっていた。剥離しなかった試料のうち1個に対して真空炉で $400^{\circ}\text{C}$ まで加熱したが剥離はなかった。2個の試料には超音波洗浄機を用いて振動を加えた結果、全面にわたってNb膜が剥離した。

### 3-3-2-3. 考 察

図3.16に局所的な剥離の例を示す。局所的な剥離の原因は、下地表面の凹部、下地表面の汚染に分類できる。バフ研磨面上のNb膜では下地に凹凸があっても密着性が高いことから、電解研磨面上では凹部にたまった電解研磨液が水洗後も残留しているためにNb膜が局所的に剥離すると推定される。下地表面の凹凸にはCu中の不純物によるガスピットやバフ研磨痕が考えられる。下地表面の汚染は洗浄水（純水）の汚れが原因である。水が汚れていると汚れの粒子が表面に残留し、特に乾燥時に水が残りやすいビームパイプ部やアイリス部が変色しやすい。熱処理した電鍍銅表面で多く剥離が発生したのは、温度上昇により電鍍銅からガスが放出して表面を汚染したためであると考えられたので、剥離した箇所の下地Cu表面に存在する元素をオージェ分光分析法を用いて調べたが、特に異常な量の不純元素は検出できなかった。

Ti中間層を入れると密着性が向上することが指摘されており、本実験でも同じことが確認できた。これは、CuとTiは化合物を形成しやすく、Nb中へのTiの固溶度が大きいために、TiとCu、およびNbとTiの接合性が良くなったためである[6]。しかし、450℃で加熱するとTiがNb膜表面に拡散することも報告されており[12]、このことは高周波特性の低下につながると考え、本研究ではTi中間層を入れないことにした。

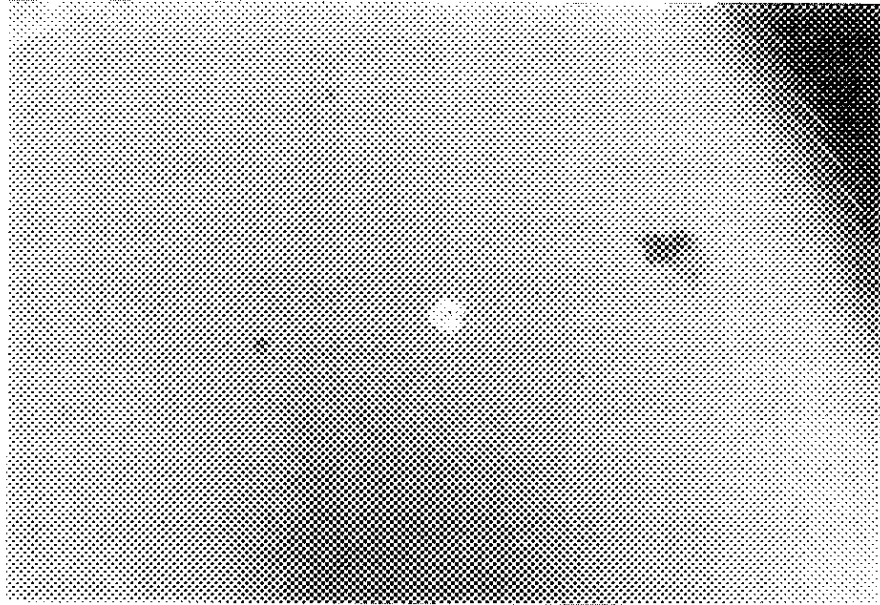
何らかの原因でNb膜が剥離した場合、その上に重ねて成膜することで空洞を再利用できれば実用的である。実験では2層目に作製したNb膜は1層目と異なる場所で剥離し、そこでは下地のCuが見えていた。このことは、NbとCuの間の付着力が小さいことが2層膜においても剥離の原因になっていることを示しており、Cu基板の処理方法の重要性をあらためて認識させる。

### 3-3-3. 電鍍銅シングル空洞への成膜 ～予備加熱の効果～

#### 3-3-3-1. 実験方法

前節で成膜前に空洞を予備加熱することにより密着性が向上することが示唆された。本節では予備加熱を行った場合と行わない場合の密着性の違いを電鍍銅シングルセルを用いて調べた。電鍍銅シングルセルとしては第6章でのべる製作方法の確認のために試作した1.5GHzシングル空洞を用いた。予備加熱を行う場合は空洞を230～300℃に加熱したのちに成膜を開始する。成膜には高周波マグネトロンスパッタ法を用い、成膜条件をArガス0.4Pa、RF電力0.5kW、成膜時間60分とした。成膜後はクライオポンプにより高真空（ $\sim 10^{-6}$ Pa）に排気しながら50℃以下になるまで冷却した。4個の電鍍銅シングルセルに成膜を行い、密着性試験後はNb膜を除去して再び成膜を行うことにより、のべ9回の試験を行った。成膜中と成膜後の剥離の有無を観察し、剥離のない試料に対してはヒートサイクル試験を行った。10回のヒートサイクルを加えても剥離のない試料は、デシケータ中で3ヶ月間保管したのちに再度ヒートサイクル試験を行った。

(a)



(b)

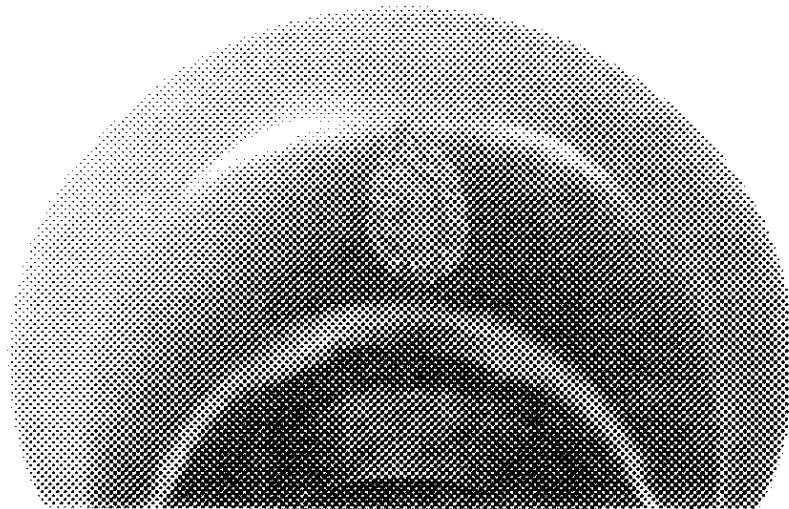


図 3.13 Nb膜の局所的な剥離

(a) Cu表面にピットがある場合

(b) Cu表面に変色がある場合

### 3-3-3-2. 実験結果

表3.3 に電鍍銅シングルセルに作製したNb膜の密着性試験の結果を示す。アイリス部とビームパイプ部で剥離が起こったので、片側のアイリス部またはビームパイプ部での剥離の有無を上段に、もう片側のアイリス部またはビームパイプ部での剥離の有無を下段に示している。はじめに予備加熱をせずに成膜を行った結果、#1-1 と#2-2では成膜中に片側のアイリス部で剥離が生じた。#2-1では成膜中は剥離を起こさなかったが、成膜後にアイリス部で剥離をはじめ、真空チェンバ外に取り出して観察したときには両側のアイリス部で剥離していた。そこで、#1-2では230°Cで加熱したのちに成膜を開始した。その結果、成膜後に片側のアイリス部で剥離を起こした。#2-3, #3-1では予備加熱温度を240~250°Cにしたところ、成膜後も剥離は見られず、ヒートサイクルを加えても剥離は起こらなかった。#4-1では300°Cに予備加熱温度を上げたが、ヒートサイクル試験で片側のビームパイプ部に剥離があらわれた。そこで#1-3と#3-2では300°Cで1時間保持したのちに成膜を開始した。その結果、10回のヒートサイクルを加えても剥離は生じなかった。この空洞を3ヶ月間放置したのちにヒートサイクル試験を行ったが剥離は見られなかった。

### 3-3-3-3. 考 察

電鍍銅シングル空洞の内面に作製したNb膜はアイリス部とビームパイプ部で剥離が起こりやすいが、200~300°Cの予備加熱を行うことにより密着性が向上することがわかった。このことは、3-2節で述べた膜の内部応力と付着力の関係により説明できる。低Arガス圧ではビームパイプ部の電極間距離 ( $d$ ) は平均自由行程 ( $\ell$ ) にほぼ等しいので、高速粒子 (スパッタ原子、Arイオン、中性化Ar原子) とArガス分子の衝突頻度 ( $d/\ell$ ) は小さく、高速粒子は高いエネルギーでNb膜に入射する (0.4Paでは $d/\ell \sim 0.8$ 、衝突することなく基板に達する確率:  $\exp(-d/\ell) \sim 0.5$ )。赤道部では電極間距離が平均自由行程に比べて大きいので、Arガス分子と頻りに衝突し、Nb膜に入射するときのエネルギーは小さくなっている (0.4Paでは $d/\ell \sim 44$ 、衝突することなく基板に達する確率:  $\exp(-d/\ell) \sim 10^{-20}$ )。したがって、ビームパイプ部のNb膜に発生する内部応力は大きくなり、この力によって生じる膜を浮き上げる力も赤道部よりもビームパイプ部やアイリス部の方が大きい。一方、空洞内面の電解研磨面は滑らかであるので付着力は小さい。クロメート皮膜や燐酸塩皮膜に加えて、水洗水中の汚染粒子の残留皮膜 (下地の変色) がNb膜とCu空洞表面の界面混合層の形成を妨げている。さらに、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$ などの吸着分子も界面の混合を妨げ、付着力を小さくしている。したがって、予備加熱を行わない場合は、ビームパイプ部のNb膜は剥離を起こしやすく、予備加熱した場合は吸着分子が離脱して付着力が増大するために密着性は向上する。

以上の考察から、高密着性Nb膜を得るためには200~300°CでCu空洞を予備加熱することが効果的であると結論づけられる (200°C以下で成膜したいときは、200~300°Cで予備加熱をしたのちに基板温度を下



表 3.3 電鍍銅シングルセルに作製したNb膜の密着性試験結果 ～予備加熱の効果～

項目 No.	予備 加熱	成膜中	成膜後 冷却時	成膜後 ヒート サイクル	3ヶ月後 再ヒート サイクル
#1-1	なし	● ○ ○	— — —	— — —	— — —
#2-1	なし	○ ○ ○	● ○ ●	— — —	— — —
#2-2	なし	● ○ ○	● ○ ●	— — —	— — —
#1-2	230 °C	○ ○ ○	○ ○ ●	○ ○ ●	— — —
#2-3	240 °C	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
#3-1	250 °C	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
#4-1	300 °C	○ ○ ○	○ ○ ○	● ○ ○	— — —
#1-3	300 °C	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
#4-2	300 °C	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○

(注記)

1) 成膜条件

Arガス圧：0.4Pa

RF電力：0.5kW

成膜時間：60分

2) 空洞前処理

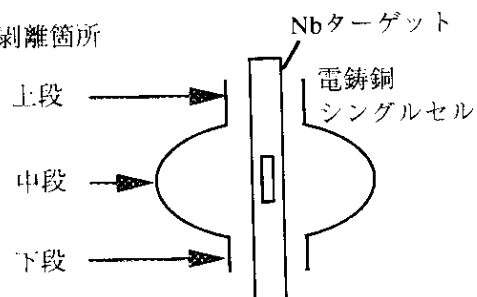
電解研磨後純水洗浄

3) 剥離の有無

○：剥離なし

●：剥離あり

4) 剥離箇所



げるとよい)。局所的な剥離を避けるためには空洞母材であるCu中の不純物を低減してピットの発生を防ぐこと、水洗水（超純水）の汚れを管理して汚染粒子の残留を防ぐことが重要である。

### 3-4. 結 言

本章ではCu空洞の内面に一様で密着性の高いNb膜を作製する方法について検討した。本章で得られたおもな知見を以下に示す。

(1) 空洞内に低Arガス圧 (<1Pa) で成膜を行う場合は、DCマグネトロンスパッタよりもRFマグネトロンスパッタの方がマグネトロン効果が効率的に作用し、高成膜速度が得られる。磁界の強さを大きくすることにより成膜速度がさらに向上する。このことは、広範囲のArガス圧で空洞内にNb成膜を行おうとするときには、RFマグネトロンスパッタが有利であることを意味している。

(2) 空洞内のグロー放電はマグネトロン放電領域と2極グロー放電領域にわけることができる。マグネトロングロー放電領域はArガス圧によらず安定であるが、2極グロー放電領域は低Arガス圧で放電が不安定になり成膜速度が急激に低下する。この問題を回避してCu空洞内面に一様なNb膜を作製するためには、永久磁石を動かしながら成膜するか、2極スパッタにより1Pa以上のArガス圧で成膜したのちに、赤道部に磁石を固定してマグネトロンスパッタ成膜を行う方法をとればよい。

(3) バフ研磨面上のNb膜は密着性が高いが、バフ研磨面あるいは電解研磨面上のNb膜の密着性は小さい。バフ研磨面は表面粗さが大きいためにNb膜が下地の凹凸に入り込んで付着力が大きくなるが、バフ研磨面や電解研磨面では表面が滑らかであるために付着力は小さい。さらに、バフ研磨面に付着するバフ材や電解研磨面の表面に形成されている安定皮膜が付着力を低下させていると考えられる。

(4) 圧縮方向にはたらく内部応力によって生じるNb膜を浮き上げる力が、Nb膜とCuの付着力よりも大きくなると剥離が起こると考えることにより、Nb膜の剥離が説明できた。

(5) 局所的な剥離の原因としては、ピットやバフ研磨痕への電解研磨液の残留、水洗工程における水の汚れ成分の残留、成膜による温度上昇時の電鍍銅中のガス放出などによる下地表面の汚染が考えられる。この問題を解決するためには、Cu材の純度、表面処理方法、電鍍液や電解研磨液の汚染などを十分管理し、水洗いを十分行うことが重要である。

(6) 成膜前に200~300°Cで空洞を予備加熱することにより、室温と液体窒素温度間のヒートサイクルを加えても剥離のない高い密着性をもつNb膜を作製することができる。このNb膜は3ヶ月後も高い密着性を維持していることが確認された。

## 参考文献

- [1] 宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎共訳, キッテル固体物理学入門 (下), 第6版 (丸善, 東京, 1988) p.50.
- [2] W. D. Westwood, *Microelectronic Materials and Processes*, R. A. Levy, ed. (Kluwer Academic Publishers, 1989) p.189.
- [3] 麻蒔立男, 薄膜作成の基礎 (日刊工業新聞社, 東京, 1977) p.105.
- [4] 金原黎, スパッタリング現象 (東京大学出版会, 東京, 1984) p.182.
- [5] C. Benvenuti, N. Circeilli, M. Hauer and W. Weingarten, *IEEE Trans. Mag.* **21**, 153 (1985).
- [6] 土佐正弘, 吉原一紘, 浅野清光, 小島融三, 光延信二, 斎藤健治, 向山晋一, *表面科学* **9**, 51 (1988).
- [7] 熊切正, 私信 (熊切氏の設計により筆者らが開発した) .
- [8] R.Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, L. I. Maissel and R. H. Glang, eds. (McGraw-Hill, NY 1970) p.1-35.
- [9] 松村源太郎, 新版 カリティ X線回折要論 (アグネ, 東京, 1980) p.412.
- [10] 理学電気(株)編, X線回折の手引き (改訂第3版) p.82.
- [11] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena* (Robert E.Krieger Publishing Company, Florida 1969) p.266.
- [12] 古武道子, 吉原一紘, *日本金属学会誌* **54**, 1013 (1990).

## 第4章 スパッタリング成膜装置の開発

### 4-1. 緒言

同軸マグネトロン方式のグロー放電がスパッタにはじめて応用されたのは、1935年のPenningとMoubisの実験にさかのぼる[1]。その後、さまざまな改良が加えられ、平行平板マグネトロン方式とともに薄膜材料研究や半導体製造プロセスにおいて幅広く用いられている[2]-[5]。最近では、金属パイプの内面に耐腐食膜(TiN、 $Al_2O_3$ 膜など)を成膜する方法としても同軸マグネトロンスパッタが応用されている[6]。超伝導空洞の成膜に用いられた例としては、1980年からCERNにおいて直流グロー放電による2極スパッタ法[7]やマグネトロンスパッタ法[8]を用いたNb/Cu空洞の研究開発がはじめられ、DESYやC.E. Saclayにおいても同じ方式によるNb/Cu空洞の開発が行われている[9]-[11]。図4.1に従来のスパッタ成膜装置の概念図を示す。従来の成膜装置を用いて成膜を行うにあたっては以下のような問題点がある。(a)は真空チェンバと空洞の真空が共通になっているので、真空チェンバの表面から放出されたガスがNb膜のコンタミネーションの原因になりやすい。(b)は空洞が真空チェンバになっているので放出ガスによるコンタミネーションは少ない。しかし、高温で成膜を行うと空洞の外表面が酸化したり、空洞壁の軟化により空洞が変形するおそれがあるので、成膜温度はおおよそ250℃以下に制限されている。

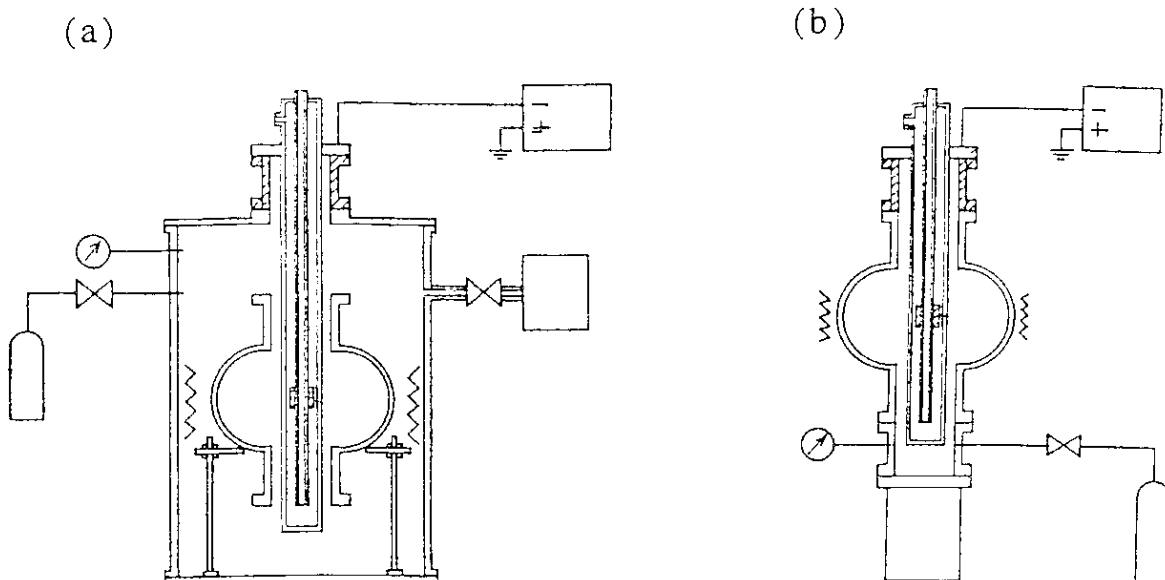


図 4.1 従来の成膜装置

これらの問題点を解決するために、本研究では真空チェンバと空洞の真空を分離したスパッタ成膜装置を開発した。さらに本装置は以下のような特徴をもっている。

- 1) 高周波同軸マグネトロンスパッタ法を採用している。
- 2) 真空チェンバを別真空にすることにより、バックグラウンド圧 $10^{-5}$ Pa以下を実現する。
- 3) モリブデン輻射ヒータにより、基板温度 $100\sim 500^{\circ}\text{C}$ の設定を可能とする。
- 4) 大出力RF電源（最大5kW）により、1nm/s以上の高成膜速度を得る。
- 5) カソードとターゲットの一体化により、輻射熱による空洞の温度上昇を抑制する。

本章ではこれらの特徴をもったスパッタ成膜装置の設計・製作および性能試験結果について述べる。

## 4-2. 設計と製作

### 4-2-1. 構成

図4.2は開発したスパッタ成膜装置の構成を示しており、真空チェンバ・成膜チェンバ、真空排気系・圧力コントロール系、電極・高周波電源系からなっている。

#### a. 真空チェンバおよび成膜チェンバ

真空チェンバをステンレス円筒容器とし、その内部に1.3GHzシングル空洞を配置した。サンプル試験の場合は、後述するステンレス空洞を成膜チェンバとした。空洞と真空チェンバとの接続には $152\text{mm}^{\phi}$ コフランツフランジとCuガスケットを用い、空洞の脱着を容易とした。真空チェンバの内側にはモリブデン熱輻射ヒータ（最大消費電力: 10kW）を取り付け、6重の輻射シールド板（内側3層: Ti, 外側3層: ステンレス）により外部への熱流出を抑えた。空洞の外表面に接触させた熱電対により空洞温度を測定した。図4.3に製作したスパッタ成膜装置の外観と真空チェンバを上げたときの写真を示す。図4.4には輻射ヒータとサンプル試験空洞の写真を示す。

#### b. 真空排気系および圧力コントロール系

ターボ分子ポンプ（Barzers, TPU330, 排気速度: 300L/s）とイオンポンプ（Anelva, 912-020, 排気速度: 60L/s）を用いて成膜チェンバ（容積:  $\sim 10\text{L}$ ）を排気した。Ar流量と真空排気のコンダクタンスを調節することより放電Arガス圧を設定した。Arガス（純度:  $>9.999995\%$ ）の流量調整にはマスフローコントローラ（MKS, M200H）を、コンダクタンス調整には全金属製バルブ（ULVAC, VUH-651C, 最大コンダクタンス: 120L/s）を用いた。高真空圧力をコールドカソードゲージ（Barzers, BGG12531）を用いて測定し、放電Arガス圧をキャパシタンスマンオメータ（MKS, Baratron 690A）およびピラニゲージ（Barzers, BGG15001）を用いて測定した。成膜チェンバで用いたバルブ、フィルタ、ガスケットなどの真空部品には、放出ガスを最小にするためにすべて金属製のものを用いた。

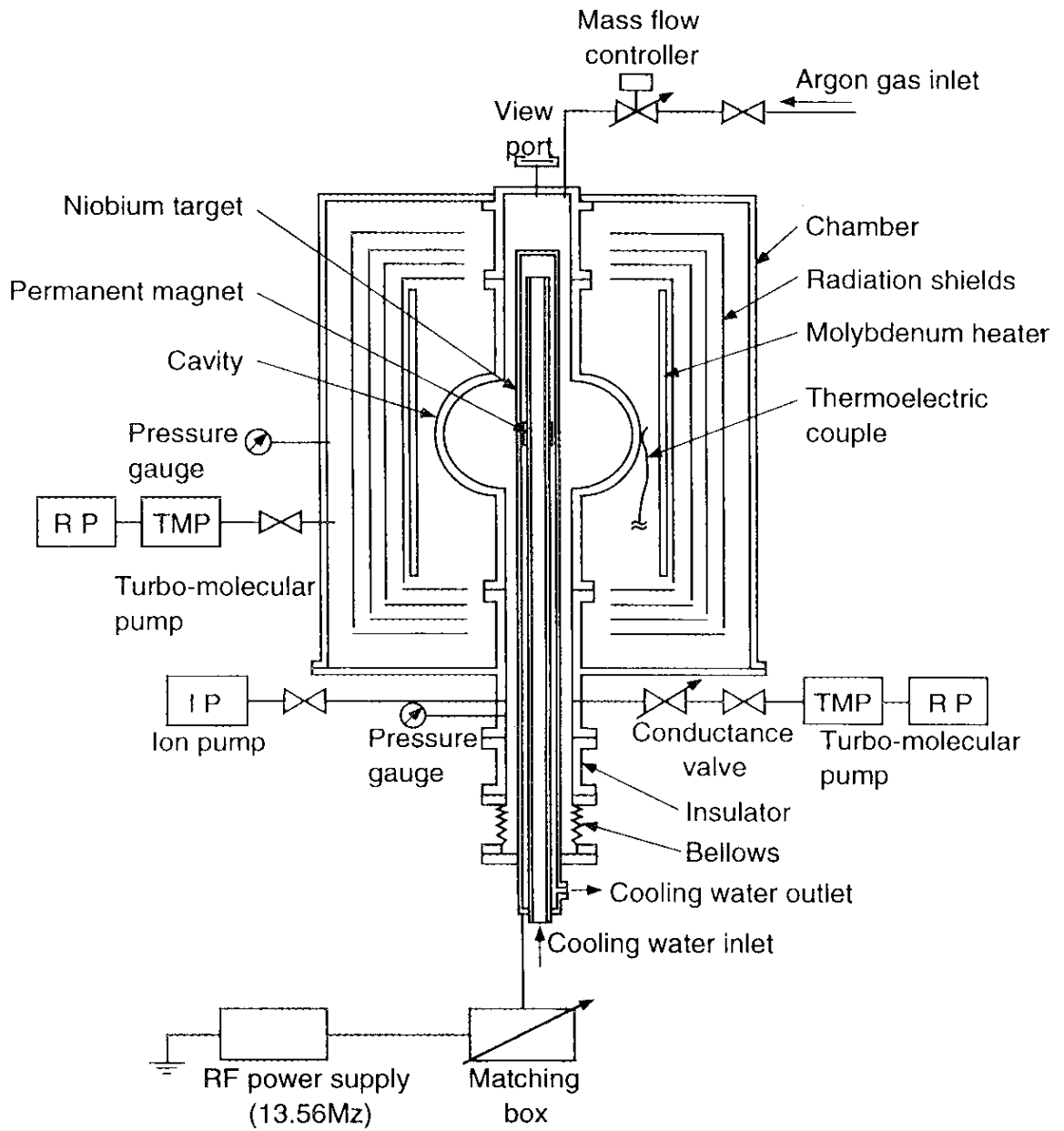


図 4.2 開発したスパッタ成膜装置の構成

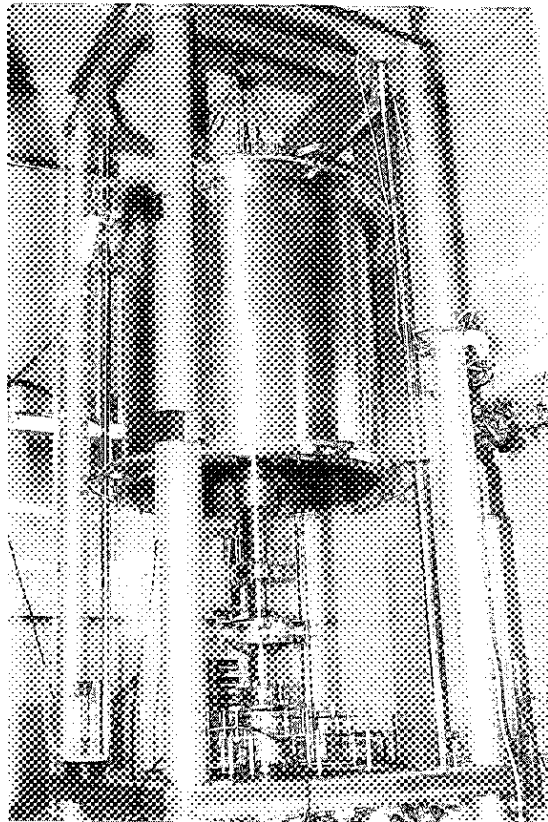
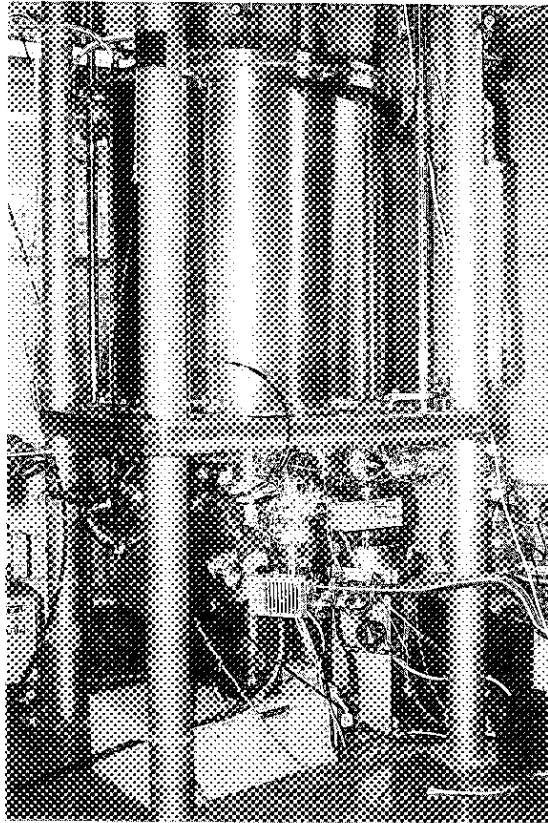


図 4.3 スパッタ成膜装置の外観（上）と真空槽の内部（下）

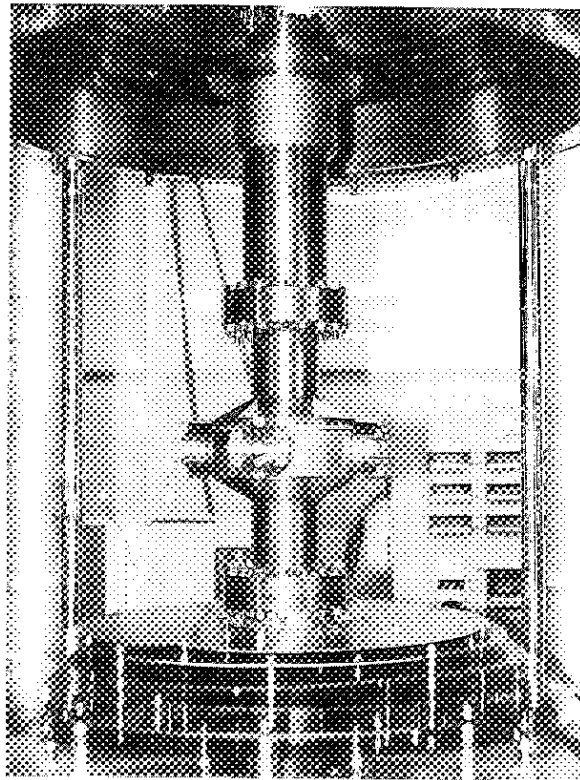
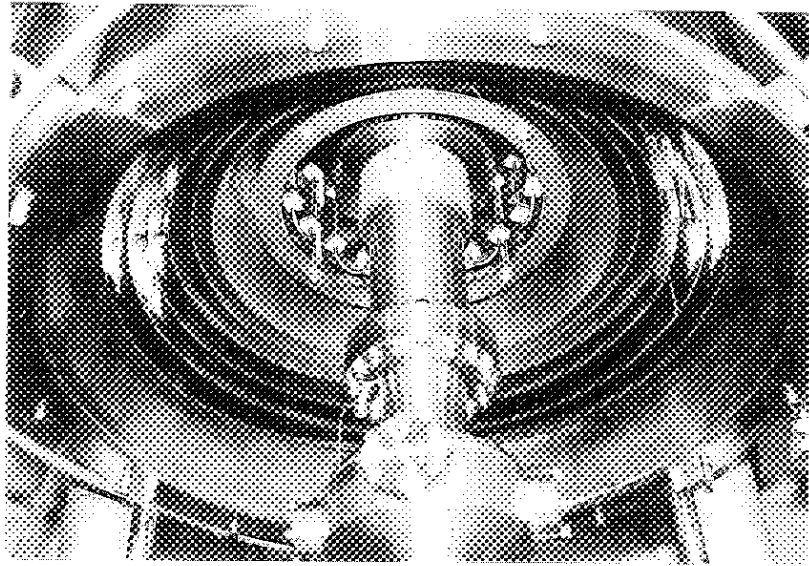


図 4.4 輻射ヒータ（上）とサンプル試験空洞（下）



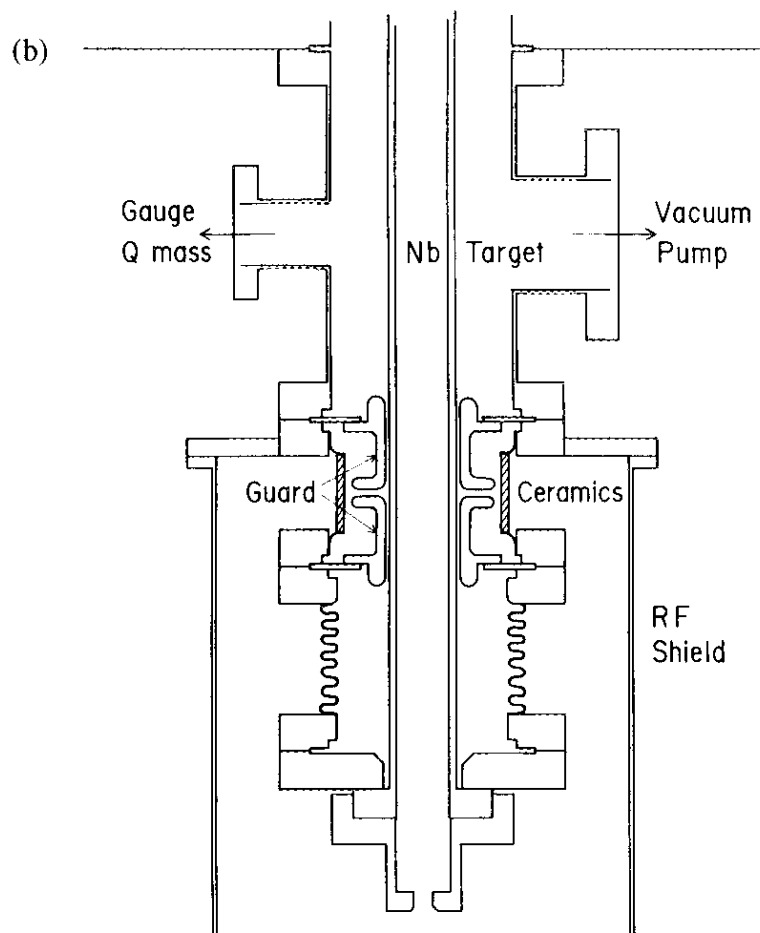
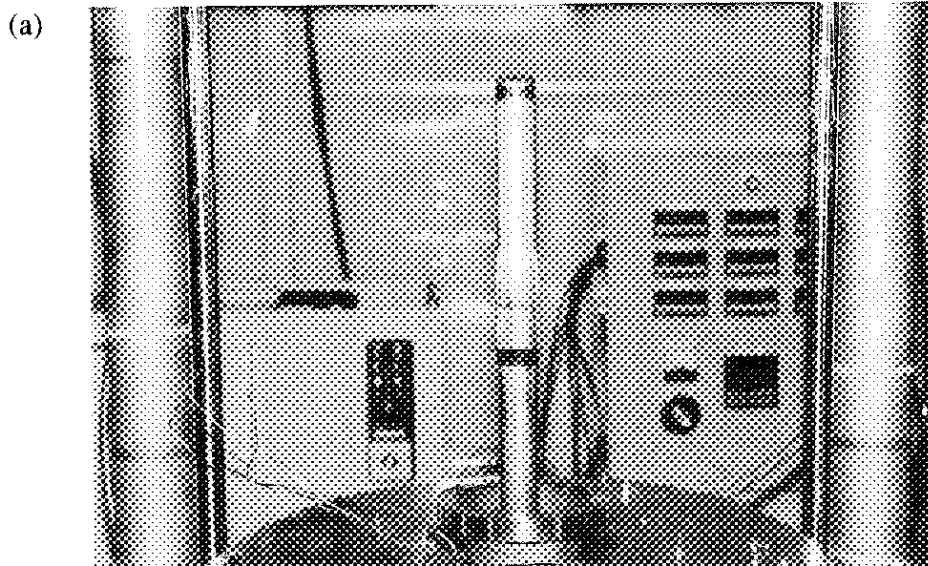


図 4.5 ターゲットと電極構造

(a) Nbターゲットの外観

(b) 電極下部の断面

### c. 電極および高周波電源系

図4.5に電極の構造を示す。電極は中空円柱Nb材（外径: 35mm, 内径: 22mm, 長さ: 1100mm）であり、内部には永久磁石と冷却水の流路が設けられている。電極はスパッタターゲットも兼ねており、鍛造した高純度Nb (>99.995%, RRR>200) 材を機械加工して製作した。永久磁石にはサマリウム・コバルト系の稀土類永久磁石（信越化学(株), R25A, 大きさ: 20mm<sup>φ</sup>×10mm<sup>φ</sup>×10mm<sup>φ</sup>, 残留磁束密度:1.004T）を用いた。成膜時のターゲットの温度上昇による輻射熱の発生と永久磁石の減磁を避けるために冷却水を流した。絶縁部品とベローズを介して電極を真空チェンバに接続し、膜の付着による絶縁部品の絶縁抵抗の劣化と逆スパッタによるコンタミネーションを避けるために、放電のまわり込みを防ぐガード（電極シールド）を設けた。絶縁部品はコンフラットフランジにアルミナパイプをコパールを用いてろう付けした真空部品であり、ベローズは電極と空洞が同心軸上に配置されるように調節するためのものである。電極は同軸ケーブルにより整合装置を介して高周波電源に接続されている。高周波電源（日本電子(株), JEH-05TS）の発信周波数は13.56MHz、最大出力は5kWである。整合装置（日本電子(株), EH-MN05A）は、負荷インピーダンスを自動調節して高周波電源の内部インピーダンスと整合させる。

### 4-2-2. 真空ポンプの排気速度とArガス流量

図4.6に真空排気系のモデルを示す。成膜チェンバの到達圧力 ( $p_0$ ) は真空ポンプの排気速度 ( $S_p$ ) から以下の2式を用いて求めることができる。

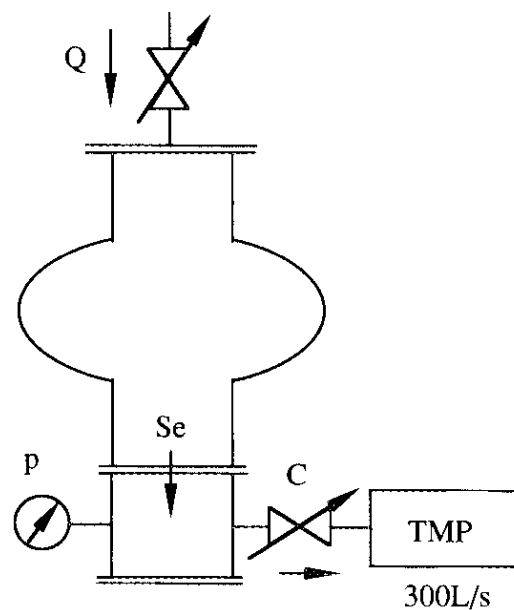


図 4.6 真空排気系のモデル

$$p_u = \frac{q}{S_e} \quad (4.1)$$

$$\frac{l}{S_e} = \frac{l}{C} + \frac{l}{S_p} \quad (4.2)$$

ここに、 $q$ は成膜チェンバの内表面からの全放出ガス量 ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ )、 $S_e$ は引き口での実効排気速度、 $C$ は配管のコンダクタンスである。これらの式を用いて室温で $1 \times 10^{-6} \text{Pa}$ の到達圧力を得るための $S_p$ を計算する。ガラスビーズによりブラスト処理したステンレス表面の放出ガス量は $6.0 \times 10^{-11} \text{Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ であり、成膜チェンバの表面積は $0.44 \text{m}^2$ であるので、全放出ガス量は $3.5 \times 10^{-8} \text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ である。したがって、

(4.1) 式から $S_e$ は $35 \text{dm}^3/\text{s}$ と計算される。設計においては、 $S_e$ を $50 \text{dm}^3/\text{s}$ 、 $C$ を $60 \text{dm}^3/\text{s}$ として、 $S_p$ すなわち必要な真空ポンプの排気容量は $300 \text{dm}^3/\text{s}$  [ $300 \text{L}/\text{s}$ ]とした。

つぎに放電Arガス圧コントロールのために必要なArガス流量を求める。Arガス圧 ( $p_{Ar}$ ) は Ar流量 ( $Q$ ) を用いて以下のように (4.1) 式と同じ形で表される。

$$p_{Ar} = \frac{Q}{S_e} \quad (4.3)$$

Arガス流量の単位をSCCM (標準状態、1分間あたりに流れるcc単位の体積) とすると、 $S_e$ が $50 \text{dm}^3/\text{s}$ あるとき、 $Q$ を $50 \text{SCCM}$ とすると $p_{Ar}$ は $1.7 \text{Pa}$ になり、 $1 \text{SCCM}$ とすると $3.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ になる。 $1.7 \text{Pa}$ よりも高いArガス圧力を得るには、(4.2) 式よりコンダクタンスを小さくするとよい。

#### 4-2-3. ターゲット表面の磁束密度

ターゲットの外径とその表面で得られる磁束密度の大きさについて検討した。永久磁石には保持力が大きくさびにくい希土類コバルト磁石の一つであるサマリウム・コバルト系磁石 (大きさ:  $20 \text{mm}^{\phi} \times 10 \text{mm}^{\phi} \times 10 \text{mm}^{\phi}$ , 残留磁束密度:  $1.004 \text{T}$ ) を用いた。図4.7にターゲット近傍での磁束密度の計算結果とターゲット表面での磁束密度の測定結果を示す。計算には有限要素法による2次元電磁界解析プログラム[12]を用い、測定にはガウスメータ (F.W.Bell Inc., 4048) を用いた。磁束密度としてはターゲット表面に対して水平な成分を考えた。計算から磁石の中心から $20 \text{mm}$ の位置で $20 \text{mT}$ の磁束密度が得られることがわかったので、赤道部付近でのターゲットの外径を $40 \text{mm}^{\phi}$ とし、消耗によるターゲットの寿命を極力長くするためにターゲットの厚みを $6.5 \text{mm}$  (内径:  $27 \text{mm}$ ) とした。ビームパイプ部では消耗が少ないので外径を $35 \text{mm}^{\phi}$  (厚さ:  $4 \text{mm}$ ) とした。測定の結果、ターゲット表面での最大磁束密度は計算どおり $20 \text{mT}$ であった。

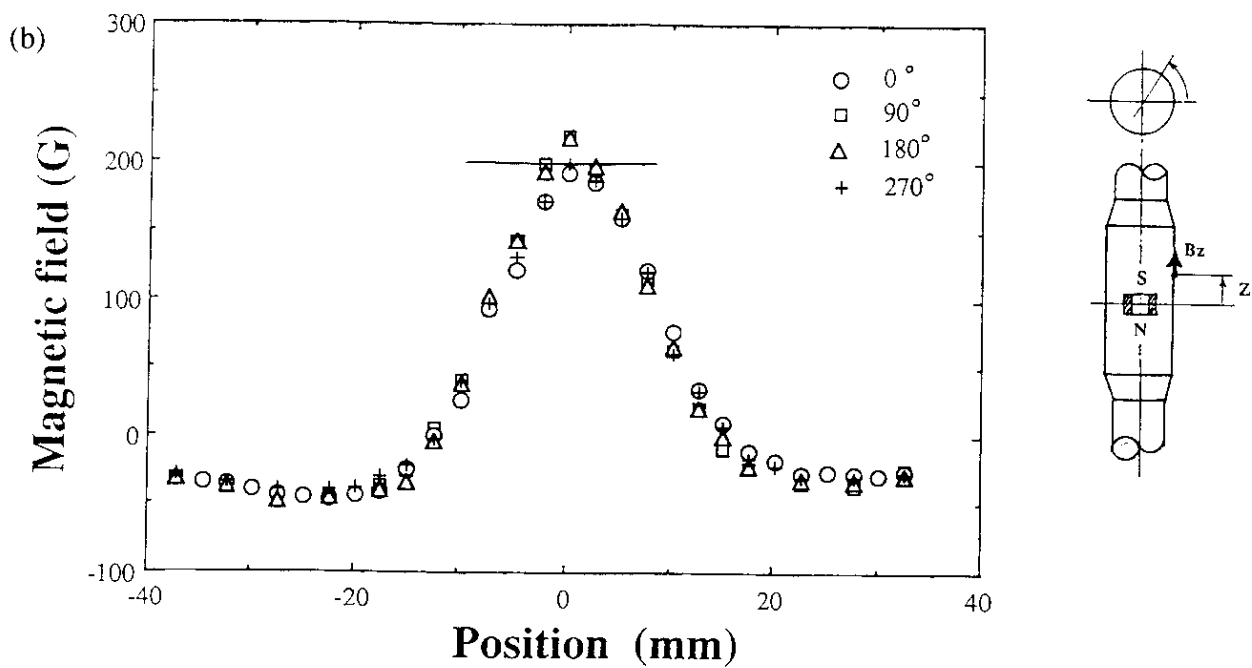
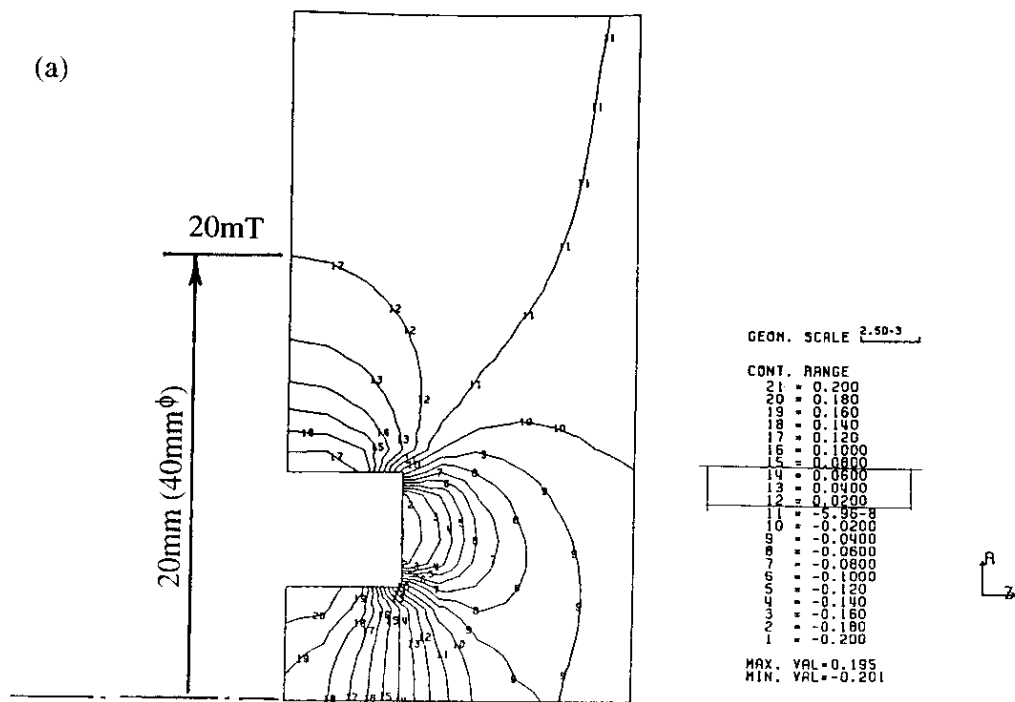


図 4.7 永久磁石の磁場強度の計算結果と測定結果

(a) 永久磁石のまわりの磁場分布 (1/4象限)

(b) ターゲット表面での磁場分布 (測定値)

#### 4-2-4. 高周波整合回路

図4.8に高周波放電に用いた高周波インピーダンス整合回路を示す。整合回路には2つの可変容量とコイルからなる逆L型の回路を用いた。放電がもつ容量性インピーダンスをコイルのLと可変容量 $VC_2$ により打ち消して負荷インピーダンスが $50\Omega$ になるように調整する。発振器の内部抵抗は $50\Omega$ で設計されているので、 $VC_1$ を調節して負荷インピーダンスと一致させると、最大の電力が負荷（高周波放電）に供給される。 $V_{pp}$ と $V_{dc}$ は高周波回路のA点で検出される。 $V_{dc}$ はLCフィルタ回路で高周波成分を除きDC成分のみを取り出して得られる。 $V_{pp}$ は複数のコンデンサにより大電力を低レベルに分割して得られる[13]。

### 4-3. 性能試験

#### 4-3-1. 真空排気特性

スパッタ成膜装置の真空排気特性を調べた。はじめにベーキング前にターボ分子ポンプを用いて排気した結果、24時間後に真空圧力は $2.7 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下になっていた。300℃、24時間のベーキングをしたのちにヒータをオフにしたところ、約24時間後に $1.5 \times 10^{-6} \text{Pa}$  (常温)に達した。つぎにコンダクタンスバルブを全開にしたままArガスを導入した。図4.9にArガスの流量と圧力の関係を示す。Arガス流量はマスフローコントローラの表示値、Arガス圧はバラトロン真空計（キャパシタンスマンメータ）およびピラニ真空計の読み値である。5~50SCCMの範囲でArガス流量を変えると、Arガス圧を $6 \times 10^{-2} \text{Pa}$ から3Paまで変化させることができる。さらに50SCCMでコンダクタンスバルブを絞ってゆくと最大32Paまで上昇した。排気特性曲線から求めた実効排気速度は50~70 $\text{dm}^3/\text{s}$  [L/s]であり、ほぼ設計値に等しい。

#### 4-3-2. 放電電圧特性

放電電圧特性とArガス圧およびRF電力の関係を調べた。まずはじめに放電開始が可能なArガス圧を調べた結果、約2Pa以上では放電を起こすことができたが、それ以下では起すことができなかった。そこでArガス圧2.7Pa、RF電力0.5kWで放電を起こしたのちに、Arガス圧およびRF電力を変更することにより放電電圧の変化を調べた。図4.10は放電をターゲットの軸上から観察した写真である。ターゲット近傍には陰極暗部、そのまわりにはグロー領域が見られ、永久磁石の付近には強く発光するマグネトロンプラズマが観察された。Arガス圧を高くするほどグロー領域は青白い色で激しく発光した。図4.11は $V_{pp}$ と $V_{dc}$ のArガス圧およびRF電力依存性を示す。RF電力が大きいほど $V_{pp}$ と $V_{dc}$ は大きく、0.5~3.0kWでグロー放電は安定であった。Arガス圧を低くしても大きくなる傾向にあるが、0.13Pa付近で $V_{pp}$ はいったん低下し、 $V_{dc}$ は急激に増大した。8 $\times 10^{-2} \text{Pa}$ で3kWのRF電力を投入したときに、電極の下部でアークを伴う異常な放電が起こった。電極を分解して観察した結果、ガードにNb膜の破片が堆積していた。

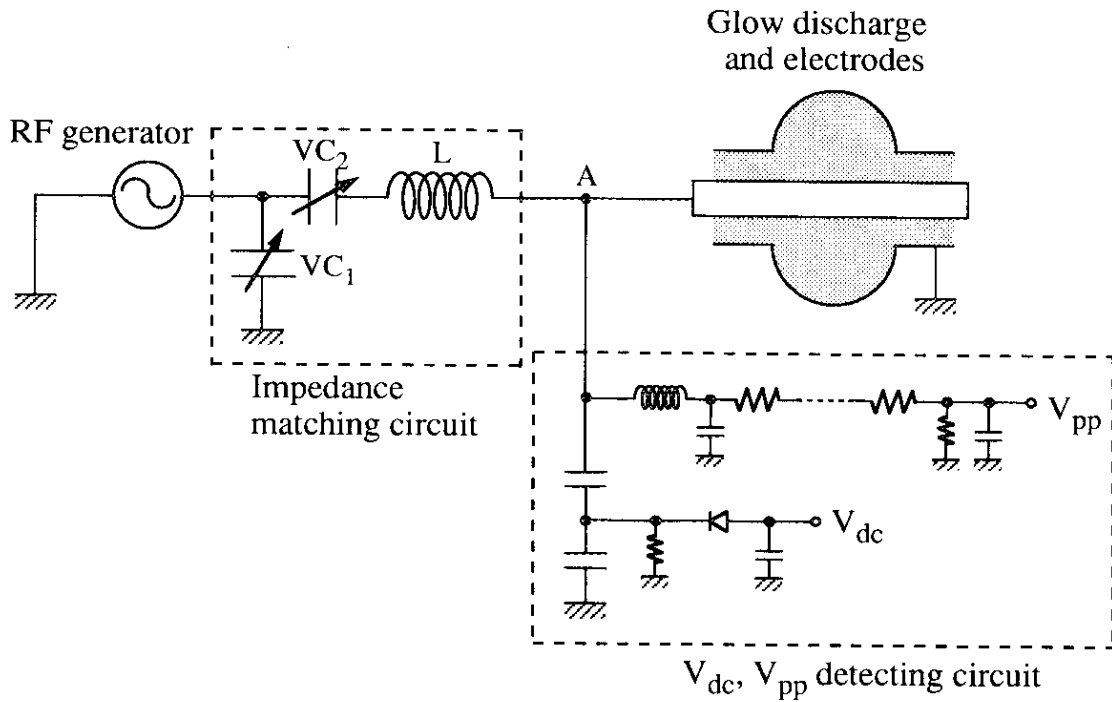


図 4.8 高周波インピーダンスの整合回路  
および $V_{dc}$ ,  $V_{pp}$ 検出回路

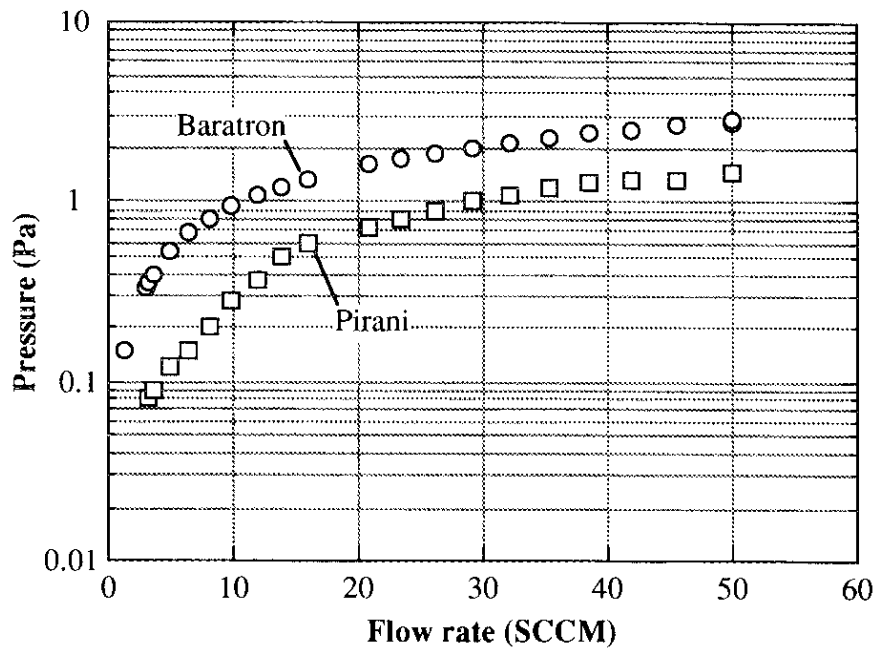


図 4.9 放電Arガス圧のコントロール特性

この結果からRF電力が大きいほど $V_{dc}$ が大きくなり、陰極暗部でのArイオン加速電圧が大きくなることがわかる。例えば、2.5kWでは加速電圧はおおよそ1kVである。Arガス圧が低いほど $V_{dc}$ が小さくなるのは、2次電子とArガス分子の衝突頻度が小さくなって電離度が低下するためであり、放電インピーダンスが増大することを表している。Arガス圧0.13Pa以下では場所によって放電の持続が困難になっていると考えられ、数kV以上の高電圧を印加すると電極間距離の小さい所や膜の破片などの電界が集中する箇所に大きな放電電流が流れアークが生じやすいと考えられる。

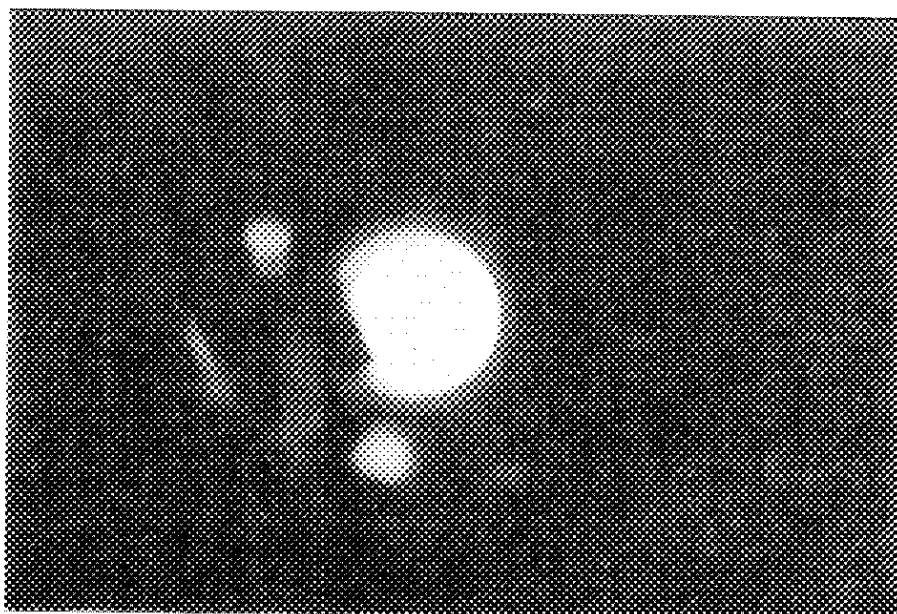


図 4.10 グロー放電

#### 4-3-3. Nb成膜手順

放電開始が可能なArガス圧は約2Pa以上であり、安定な放電の持続が可能な領域は0.1～10Paであることがわかったので、この領域における装置の性能を調べることにした。そこでは、サンプル試験空洞を成膜チェンバにしてRFマグネトロンスパッタを行い、基板上にNb膜を作製した。図4.12にサンプル試験空洞と基板ホルダの概略を示す。空洞の赤道部には70mm<sup>φ</sup>コンフラットフランジ（4箇所）が溶接されており、これに同じコンフラットフランジをもった基板ホルダをCuガスケットをはさんで取り付ける。基板にはCu基板（材質：無酸素銅、大きさ：10mm×11mm×2mm<sup>1</sup>, 7mm×7mm×2mm<sup>1</sup>）と石英ガラス基板（材質：99.5% SiO<sub>2</sub>、大きさ：10mm×11mm×2mm<sup>1</sup>, 3mm×10mm×2mm<sup>1</sup>）を選び、テーパ状に加工した基板の側

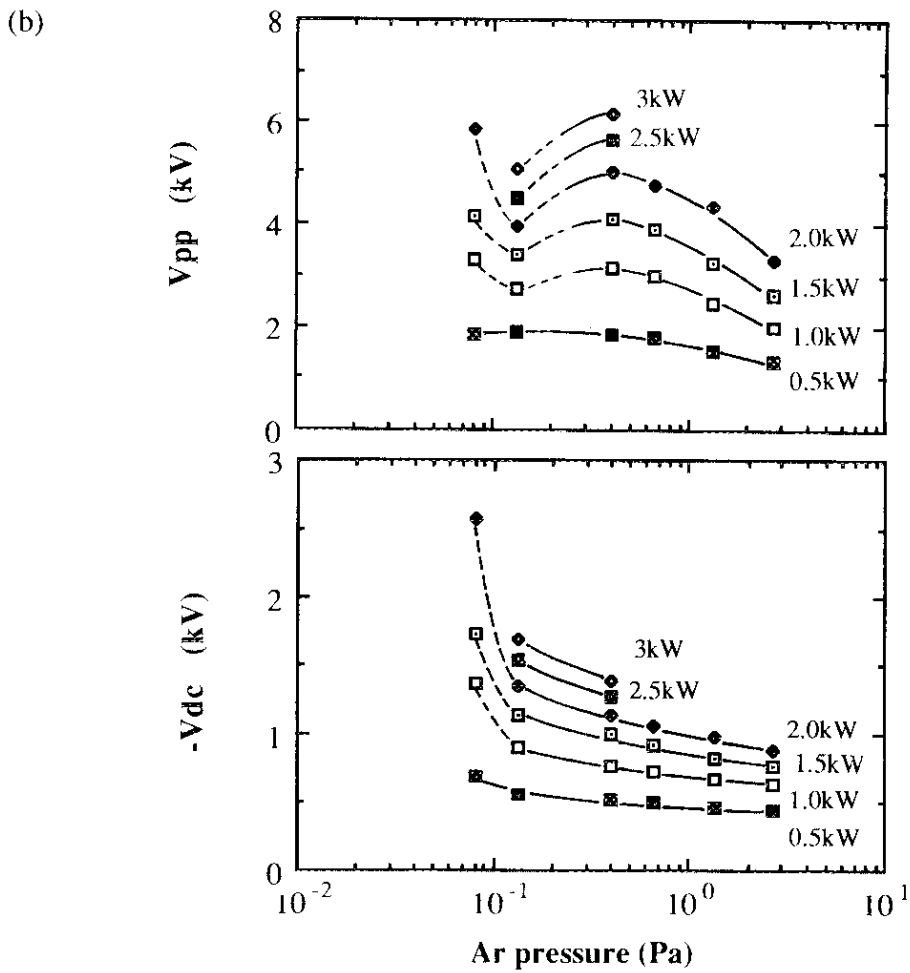
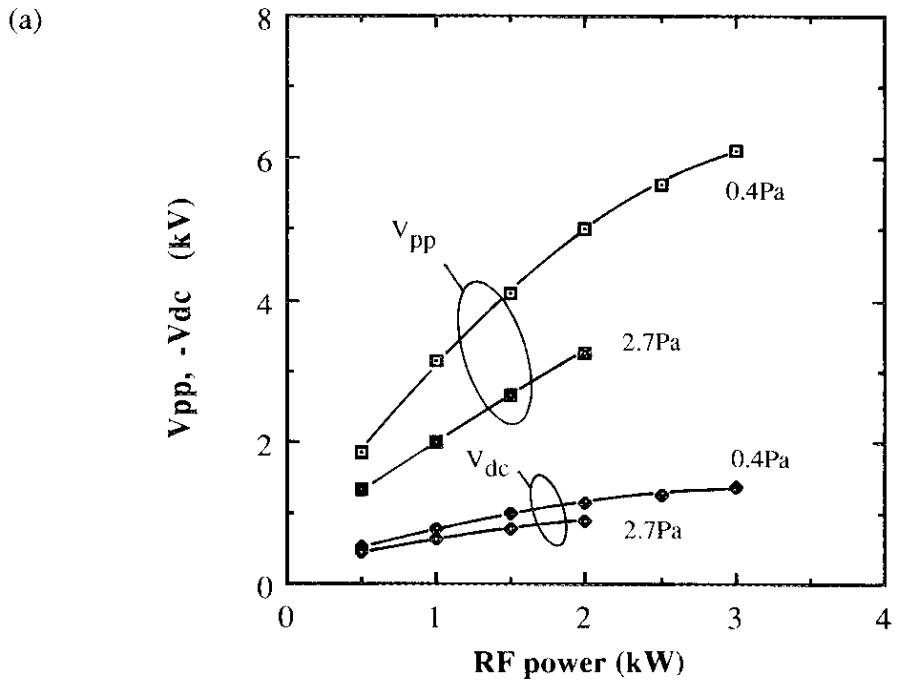


図 4.11 高周波グロー放電の放電電圧特性

(a)  $V_{pp}$ ,  $V_{dc}$  の RF 電力依存性

(b)  $V_{pp}$ ,  $V_{dc}$  の Ar ガス圧依存性



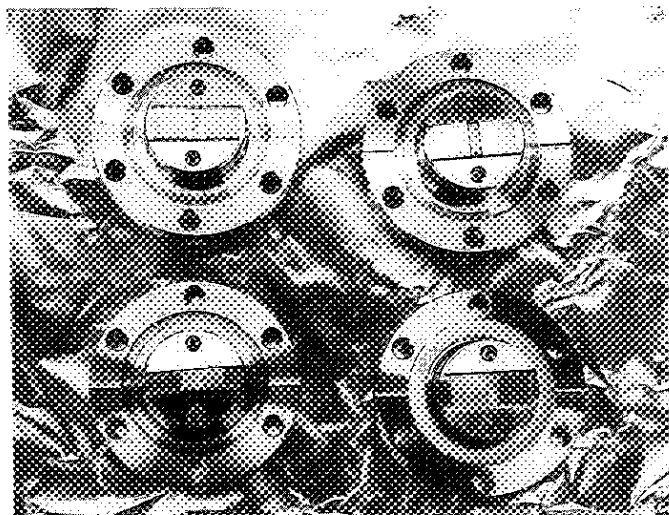
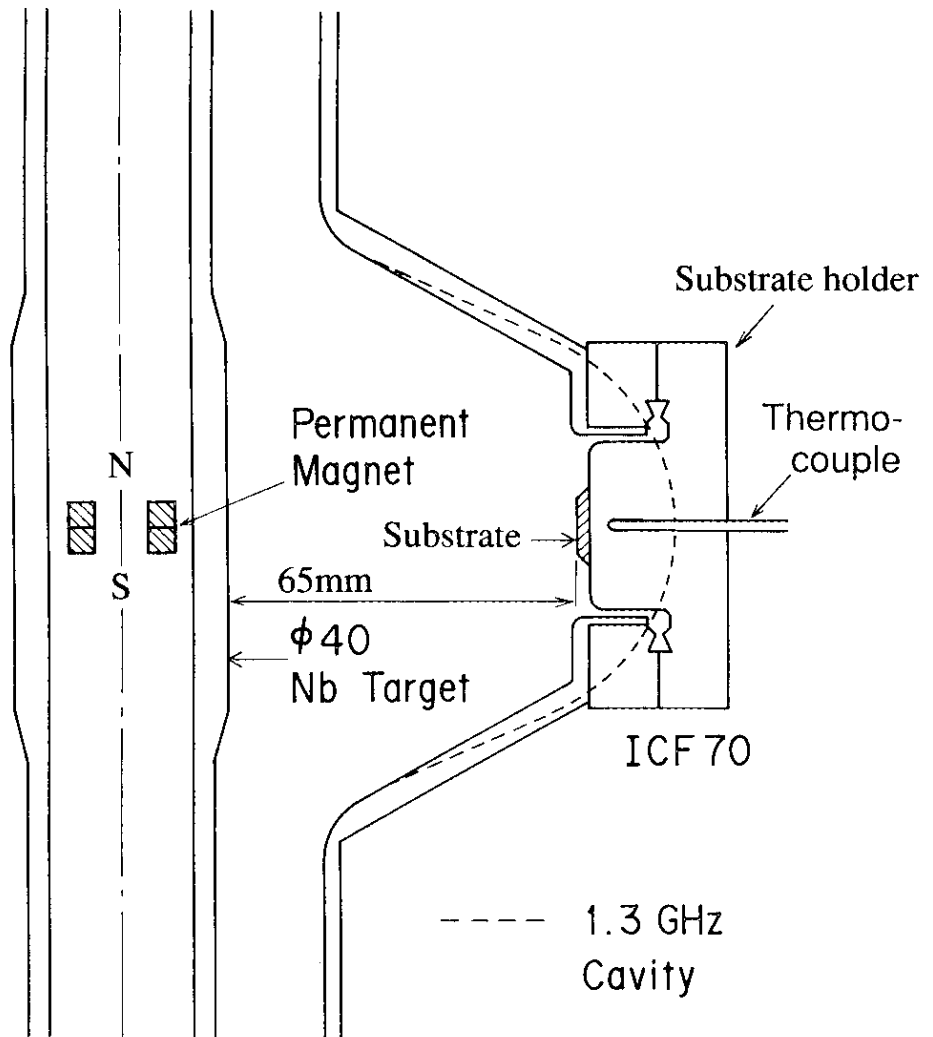
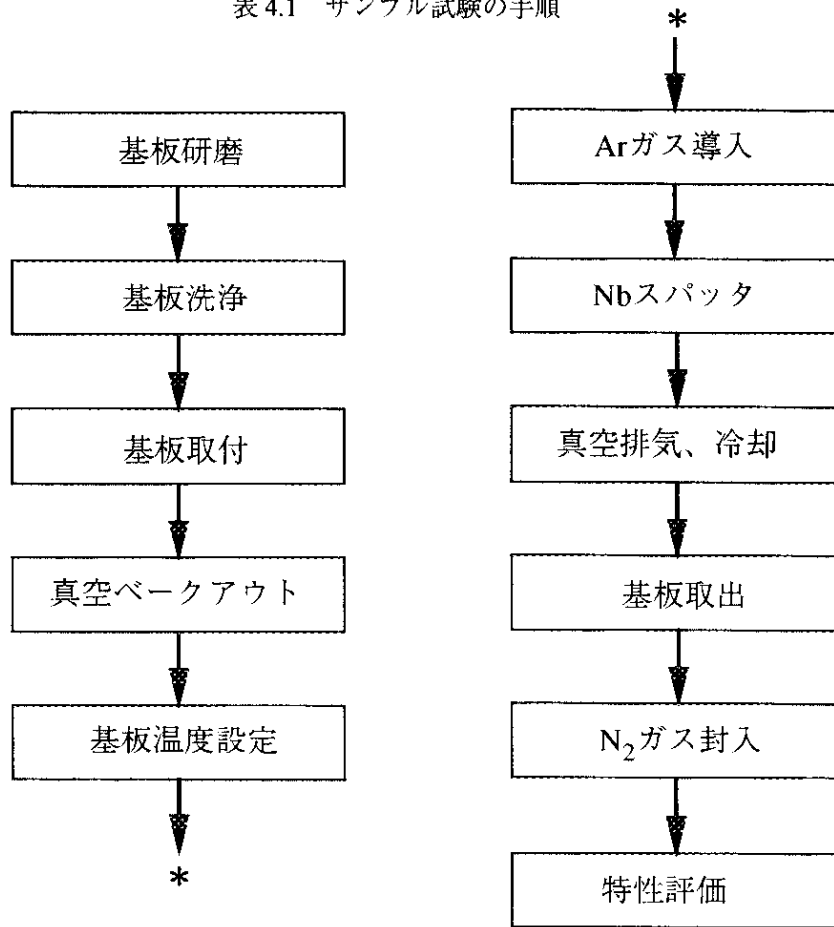


図 4.12 サンプル試験空洞 (上) と基板ホルダ (下)

表 4.1 サンプル試験の手順



面を押し金具（材質：無酸素銅）を用いて基板ホルダに固定する。基板ホルダの外側にあけた穴にシース熱電対（クロメル-アルメル熱電対）を挿入してホルダの温度を測定した。定常時には基板とホルダの温度はほぼ同じであると考えられるので、測定したホルダの温度を基板温度とみなした。

表4.1にサンプル試験の手順をまとめる。エメリー紙（#250→#600→#800→#1000→#1500）で機械研磨したCu基板を、市販の化学研磨液（奥野薬品工業(株), トップグループCu 8）を用いて仕上げる[14]。化学研磨液を純水中で洗い流し、石英ガラス基板と一緒にエチルアルコール（試薬特級）中で超音波洗浄する。その後、ホルダに基板を固定してサンプル試験空洞に取り付け、真空引きをはじめめる。真空圧力が $1 \times 10^{-4}$ Pa以下になったら、ヒータ加熱を開始し、基板温度350℃で24時間のベーキングを行う。ベーキングに並行してArガス配管内をArガス置換しておく。到達圧力を記録したのちに基板温度を300℃に下げ、Arガスを導入する。Arガス圧2Pa、RF電力0.5kWで放電を開始し、1分以内にArガス圧およびRF電力を設定する。成膜終了後はArガスとヒータを停止し、イオンポンプ排気に切り換える。高真空（ $\sim 10^{-6}$ Pa）に保持したまま放置し、基板温度が50℃以下（約18時間後）になったら、真空チェンバと成膜チェンバに窒素ガスを入れて大気圧にもどす。取り外した試料を試験管に入れ、数回の窒素ガス置換を行ったのちに密閉する。基板ホルダには用意しておいたつぎの基板を取り付け、再び真空引きを開始する。

#### 4-3-4. 成膜速度

作製したNb膜の断面SEM写真から読み取った膜厚と成膜時間から成膜速度を求めた。図4.13に成膜速度のRF電力およびArガス圧依存性を示す。RF電力が1.5kWのときは、Arガス圧に依存せず成膜速度はほぼ一定（ $\sim 0.5\text{nm/s}$ ）である。RF電力を2.5kWにすると成膜速度が大きくなり、Arガス圧0.4～1Paで最大値1nm/s [3.6 $\mu\text{m/h}$ ] が得られている。しかしながら、Arガス圧がそれよりも高くても低くても成膜速度が低下している。RF電力が大きいほど成膜速度が大きくなる理由には、RF電力が大きいほどターゲットに入射するArイオンの加速エネルギーが大きくスパッタ率が大きくなること、Arガス分子の電離度が大きくなり、Arイオン密度が増大することが考えられる。Arガス圧が1Pa以上で成膜速度が低下するのは、赤道部以外のビームパイプ部でも成膜が行われるためであり、0.4Pa以下で低下するのは二次電子とArガス分子の衝突頻度が減少してArイオン密度が減少するためであると推定される。

#### 4-3-5. 基板温度

基板に流入する熱はRF電力により供給され、流出はおもに基板からの輻射熱による。したがって、RF電力を大きくすると流入熱が増大して流出熱よりも大きくなるので基板温度が上昇する[15]。図4.14に成膜終了時（成膜時間：90～100分）の基板温度とRF電力およびArガス圧の関係を示す。Arガス圧が0.4～1Pa付近で基板温度が最大になっており、2.5kW、0.4Paでは約420℃まで上昇している。このことは基板の温度上昇が成膜速度に関係していることを連想させる。

Lauら[16]によると基板への入熱源としては、プラズマからの熱輻射エネルギー、スパッタ原子の運動エネルギーおよび凝縮エネルギー、ターゲットからの輻射熱エネルギー、高速粒子（二次電子、Arイオン、中性化Ar原子）の運動エネルギーなどがある。プラズマの温度はたかだか100℃、1keVのArイオンにより放出されるNbスパッタ原子の運動エネルギーは約13eV[17]、Nbの凝縮エネルギーが約7eV[18]で非常に小さいことからすると、ターゲットからの輻射熱と高速粒子の運動エネルギーが入熱源であると考えられる。さらに、Nbターゲットは冷却水により直接冷却されており温度上昇が小さいので、後者が支配的である。すなわち、RF電力が大きいほど陰極暗部での電位勾配（ $V_{dc}$ ）が大きく、ターゲットに入射するArイオンの加速エネルギーが大きいために、放出される高速粒子の運動エネルギーも大きい。Arガス圧が低い場合にはArガス分子との衝突頻度は少ないので、高速粒子はほとんど運動エネルギーを失うことなく空洞に入射する。そのために、RF電力が大きいほどArガス圧が低いほど基板の温度上昇が大きくなると結論づけられる。0.4Pa以下では成膜速度が低下するために基板の温度上昇は小さくなる。

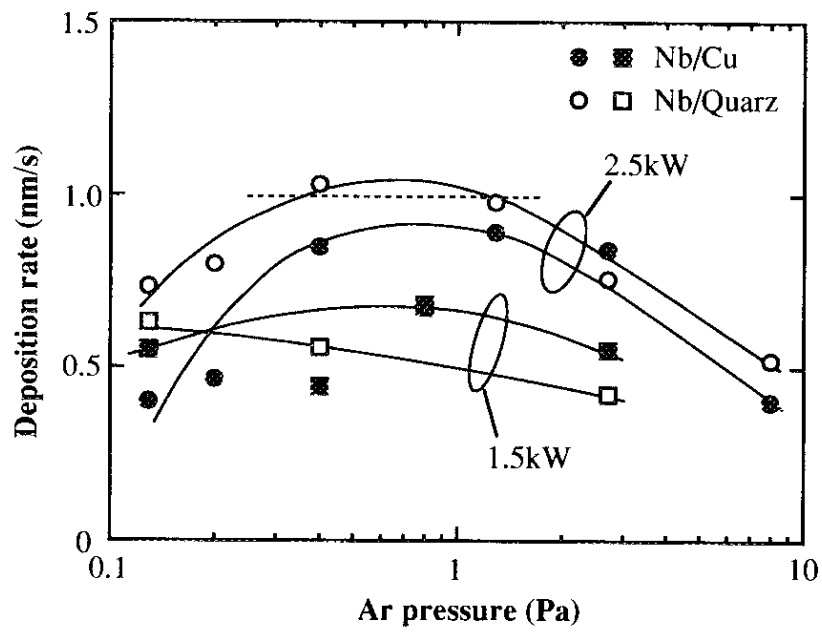


図 4.13 成膜速度のArガス圧およびRF電力依存性

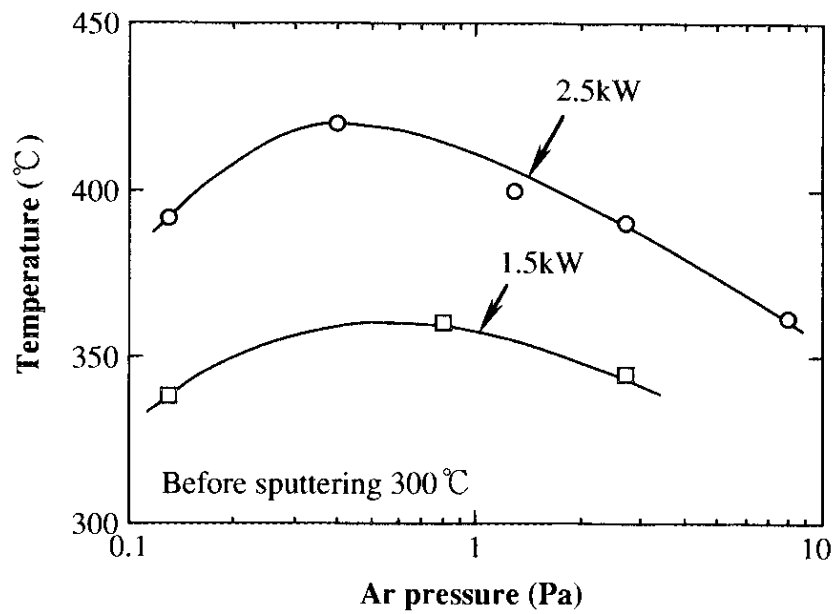


図 4.14 成膜終了時の基板温度 (成膜開始温度300°C)

#### 4-3-6. バックグラウンド圧

成膜中に空洞およびチェンバ壁から放出されるガスは、Nb膜に混入して不純物が増大する原因になる。成膜中の基板温度が300℃のままであれば、成膜直前の300℃での圧力をバックグラウンド圧と考えてよい。しかし、RF電力が大きい場合は上述のように基板温度が上昇して放出ガスが増える。バックグラウンドガスの分圧は、オリフィスを介して差動排気した別の真空チェンバにおいて四重極質量分析計を用いることにより測定できるが、今回の測定では十分な分析感度が得られなかった。そこで、空洞の最終温度上昇は350~400℃であることから、350℃でのベーキング時の到達圧力を成膜中のバックグラウンド圧の目安とした。図4.15は10回のサンプル試験での到達圧力の測定結果である。前半の試験（First）での到達圧力は、 $6 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ （350℃）であったが、後半の試験（Next）では $1 \sim 3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ （350℃）に向上した。したがって、第2章で検討した高純度Nb膜（<1at%）を作製するためのバックグラウンド圧の条件をほぼ満たしていると判断できる。

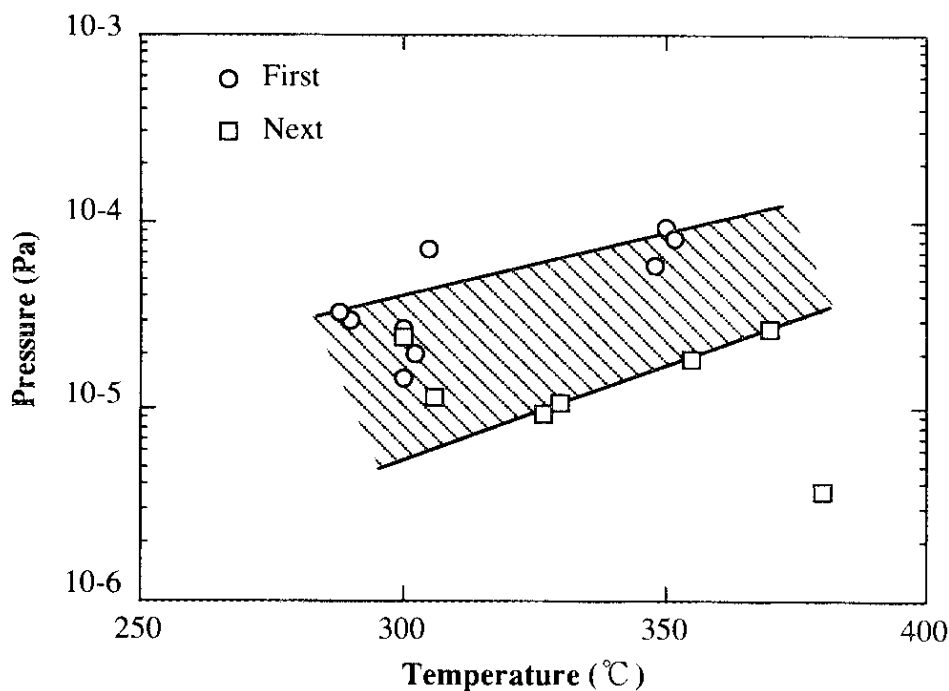


図 4.15 成膜前の到達圧力の測定結果

#### 4-3-7. ターゲットの消耗

図4.16は7回のサンプル試験後のターゲット表面の写真である。磁石近傍ではターゲットの消耗が激しいことがわかる。このことは第3章で述べたように、マグネトロンスパッタによるスパッタ原子の放出は点蒸発源を仮定できることを裏付けている。

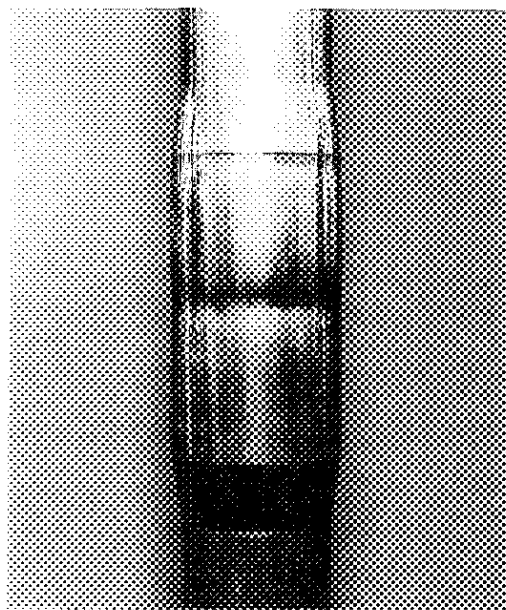


図 4.16 ターゲットの消耗

#### 4-4. 結 言

本章ではNb/Cu空洞の成膜のために開発したスパッタ成膜装置の設計・製作および性能試験の結果について述べた。その結果、得られた知見を以下に記す。

(1) Nb/Cu空洞の成膜のために高周波同軸マグネトロンスパッタを用いた専用スパッタ成膜装置を開発した。この装置は真空チェンバと空洞の真空を分離したところに大きな特徴がある。

(2) バックグラウンド圧は $1\sim 3\times 10^{-5}$ Pa (基板温度 $\sim 350^{\circ}\text{C}$ )であり、RF電力 2.5kW ( $V_{dc}\sim -1\text{kV}$ )とした場合に最大1 nm/s [3.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ ]の成膜速度が得られた。これにより高純度Nb膜の作製が期待できる。

(3) Arガス圧 $6\times 10^{-2}$ Pa $\sim 3$ Pa、成膜温度 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 以上の幅広い成膜条件を設定できる。これにより、スパッタ膜の形態ゾーンモデルにおけるゾーン1 からゾーンT までをNb膜を作製できる可能性がある。

## 参考文献

- [1] F. M. Penning and J. H. A. Moubis, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **43**, 41 (1940).  
J. A. Thornton and A. S. Penfold, *Thin Film Processes*, J. L. Vossen and W. Kern, eds. (Academic Press, Inc., Florida 1978), p.79.
- [2] P. D. Davidse and L. I. Maissel, *J. Appl. Phys.* **37**, 574 (1966).
- [3] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 188 (1978).
- [4] K. I. Kirov, N. A. Ivanov, E. D. Atansova and G. M. Minchev, *Vacuum* **26**, 237 (1976).
- [5] N. Hosokawa, T. Tsukada and T. Misumi, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 143 (1977).
- [6] J. Munemasa, K. Akari and T. Kumakiri, *Surface and Coating Technology* **49**, 496 (1991).
- [7] C. Benvenuti, N. Circelli, M. Hauer and W. Weingarten, *IEEE Trans. Mag.* **21**, 153 (1985).
- [8] C. Benvenuti, D. Bloess, E. Chiaveri, G. Cavallari, N. Hilleret, M. Minestrini and W. Weingarten, *Proc. 1st European Particle Accelerator Conference, Rome* (1988) p.23.
- [9] T. Friesen, A. Matheisen and D. Proch, *Proc. 4th Workshop on RF Superconductivity, KEK, Tsukuba* (1989) p.589.
- [10] K. Asano, private communication.
- [11] Ph. Bernard, D. Bloess, W. Hartung, C. Hauviller and W. Weingarten, *Proc. 5th Workshop on RF Superconductivity, DESY, Hamburg* (1991) p.487.
- [12] (株)神戸製鋼所, 2次元電磁界解析プログラム" *MAGFIS*" (神鋼機械研・福元) .
- [13] 日本電子(株), マッチングネットワーク取り扱い説明書.
- [14] 鈴木隆房, 私信 ; 1992年度ライナック研究会予講集.
- [15] W. D. Westwood, *Microelectronic Materials and Processes*, R. A. Levy, ed. (Kluwer Academic Publishers, 1989) p.133.
- [16] S. S. Lau, R. H. Mills and D. G. Muth, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 1196 (1972).
- [17] G. K. Wehner and G. S. Anderson, *Handbook of Thin Film Technology*, L. I. Maissel and R. H. Glang, eds. (McGraw-Hill, NY 1970) p.3-23.
- [18] *American Institute of Physics Handbook* (McGraw-Hill, New York, 1963) p.4-237.

## 第5章 ニオブ膜の品質

### 5-1. 緒言

Nb膜の品質は電気抵抗特性により評価されることができる。自由電子論によると金属の電気抵抗は、フォノン、不純物および格子欠陥による伝導電子の散乱に起因し[1]、多結晶膜では結晶粒界での散乱を考慮する必要がある[2]。さらに、薄い膜では表面での散乱によるサイズ効果に注目する必要がある[3]。一方、スパッタ法は他の成膜法に比べると比較的高い真空圧力での成膜プロセス（スパッタ法: 0.1~10Pa、蒸着法:  $<10^{-4}$ Pa）であり、膜中に不純ガス成分を取り込みやすいという特徴がある。また、放電ガス圧や基板温度によって膜成長の過程が異なり、さらに成長中の膜が数~数100eVの高速粒子（スパッタ原子、反射Arイオン、中性化Ar原子、2次電子）の衝撃を受けるために結晶構造に変化があらわれる。したがって、Nb膜の電気抵抗特性は、膜厚、バックグラウンド圧、放電ガス圧、基板温度などの成膜条件によって大きく変化することが予想される。

そこで、本章では成膜条件をパラメータとしてNb膜を作製し、直流電気抵抗の温度変化から求めた残留抵抗比（RRR, Residual Resistance Ratio）を用いてNb膜の品質を評価する。まずはじめにNb膜のRRRを比較するのに最低必要な膜厚とバックグラウンド圧を決定し、その後にRF電力、Arガス圧および基板温度とRRRの関係を調べる。ここでは不純物の効果に着目して成膜条件によるRRRの変化の説明を試みるが、十分な説明を行うためには結晶構造の変化を考慮に入れる必要があることに言及する。走査電子顕微鏡とX線回折を用いたNb膜の結晶構造の解析では、Nb膜においても形態ゾーンモデルを適用できることが示され、Nb膜のRRRの変化は柱状結晶構造の変化に密接に関係していることが明らかになる。さらに、表面汚染層の分析からは膜表面での柱状結晶粒の結合の強さが評価され、直流残留抵抗と高周波抵抗の発生原因の違いに着目して、高周波特性に優れたNb膜の成膜条件を見つけるための指針を提示する。最後に、バイアスパッタを用いてNb膜表面にArイオンを照射することにより、柱状結晶構造をコントロールできる可能性があることを示す。

### 5-2. 電気抵抗特性

#### 5-2-1. 直流残留抵抗比

金属の電気抵抗 ( $\rho$ ) はフォノンによって生ずる抵抗 ( $\rho_L$ ) と不純物や格子欠陥によって生ずる抵抗 ( $\rho_i$ ) の和であり、Matthiessenの規則によって以下のように表すことができる。

$$\rho = \rho_L + \rho_i \quad (5.1)$$

$\rho_L$  は試料が異なっても同じ値であり、絶対零度の近くではほぼ零になる。 $\rho_i$  の大きさは温度によらず、測



定値を0Kまで外挿した値は残留抵抗と呼ばれる。通常、残留抵抗比（RRR, Residual Resistance Ratio）は室温における抵抗値と残留抵抗値の比で定義され、試料の純度の近似的な指標として用いられる[1]。

超伝導体の場合は超伝導転移により0K以上の温度で電気抵抗が零になるので、超伝導転直前の抵抗を残留抵抗値とみなしてRRRを算出する。Nbバルクの超伝導臨界温度（ $T_c$ ）は9.3Kであるので、本研究では室温での抵抗値と10Kでの抵抗値の比をNb膜のRRRとした。Nb膜のみの電気抵抗を測定することから、絶縁性材料である石英ガラス基板（大きさ： $3\text{mm}^{\ast}10\text{mm}\times 2\text{mm}^{\ast}$ ）または単結晶サファイア基板（大きさ： $3\text{mm}^{\ast}10\text{mm}\times 1\text{mm}^{\ast}$ ，結晶面： $(1\bar{1}02)$ ）を用いた。電気抵抗の測定には直流4端子抵抗法を用いた。リード線をはんだ付けしたときに膜に加わる熱ひずみと変質を避けるために、Nb膜上にAu電極を蒸着し、その上にAu細線を銀ペーストで接着した。温度の測定にはAu-Feクロメル熱電対を用い、Nbバルク（RRR $\sim$ 180）の $T_c$ で校正した。温度精度は $\pm 0.1\text{K}$ であり、電流値は10mAとした。図5.1は代表的なNb膜試料の電気抵抗の温度変化の測定結果である。20K以上では電気抵抗は温度にほぼ比例しており、フォノン抵抗が支配的であることがわかる。20K以下では抵抗値がほぼ一定であり、残留抵抗があらわれている。この試料の $T_c$ は $9.6\text{K}\pm 0.1\text{K}$ であり、RRRは8.7である。

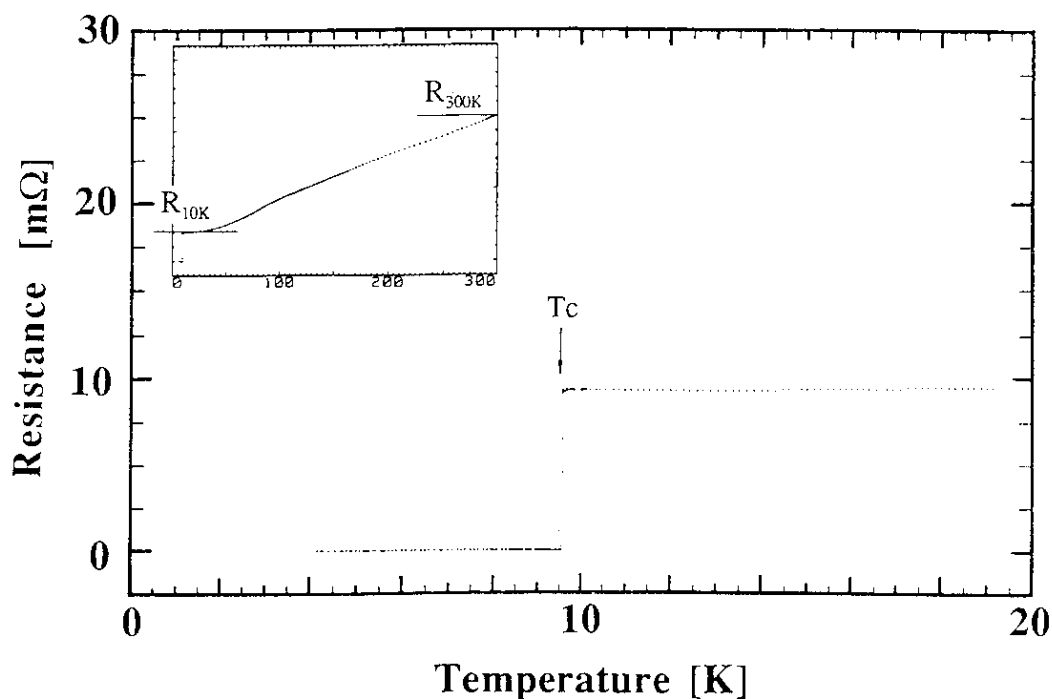


図 5.1 代表的なNb膜試料の電気抵抗の温度依存性

### 5-2-2. 膜厚の影響

Nb膜のRRRが膜厚の影響を受けない最低の厚さを調べるために、0.2～2μmの範囲で厚さが異なるNb膜を作製し、膜厚とRRRの関係を調べた。第3章に述べた市販のスパッタ装置を用い、RF2極スパッタ方式によりNb膜を作製した。成膜条件は到達圧力～3×10<sup>-5</sup>Pa、Arガス圧2.7Pa、RF電力1.0kW、基板温度～300℃であり、基板には単結晶サファイアを用いた。図5.2に膜厚とRRRの関係を示す。膜厚が1μmより大きいときはRRRは6.0～6.5ではほぼ一定であるが、1μmより小さいときは膜厚が小さいほどRRRが低下している。このことは1μm以下では膜厚の影響を受けて残留抵抗が増大していることを意味しており、このことの影響を受けずにNb膜のRRRを測定するためには膜厚を1μm以上の値にする必要がある。

膜が薄いときに残留抵抗が増大する原因にはサイズ効果が考えられる。Fuchの式を適用すると、薄い膜の残留抵抗比 ((RRR)<sub>f</sub>) は、無限に厚い膜の残留抵抗比 ((RRR)<sub>∞</sub>) との間に以下の関係がある[4][5]。

$$(RRR)_f = (RRR)_\infty \cdot \frac{G(p, d, \ell_{\infty 300K})}{G(p, d, \ell_{\infty 10K})} \quad (5.2)$$

ここで、 $G(p, d, \ell_{\infty}) = 1 + (3\ell_{\infty}/8d)(1-p)$ であり、 $p$ は鏡面反射係数、 $d$ は膜厚、 $\ell_{\infty}$ は電子の平均自由行程を示す。図5.2の破線は(5.2)式から計算した(RRR)<sub>f</sub>を示している。計算においては、(RRR)<sub>∞</sub>=6.3、 $\ell_{\infty 300K}$ =2nm、 $\ell_{\infty 10K}$ =14nmとした(付録5-1参照)。膜厚が1μm以下の試料のRRRの測定値は、サイズ効果を考慮したときの計算値よりもかなり小さいことがわかる。このことから、1μm以下でRRRが小さくなるのはサイズ効

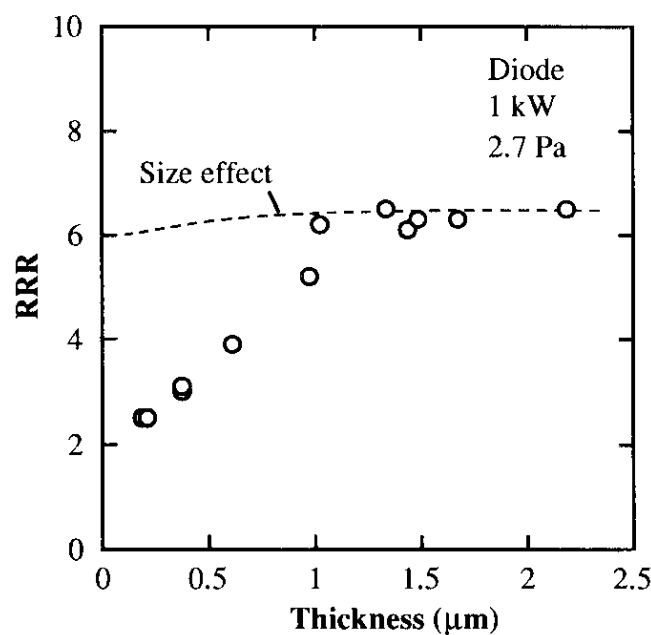


図 5.2 膜厚と残留抵抗比の関係

果がおもな原因ではなく、膜が薄いほど表面の酸化物層の厚みが膜厚に対して占める比率が大きくなるこ  
とが原因であると推定できる[6]。

### 5-2-3. 到達圧力の影響

放電Arガス中のガス分子は成長するNb膜の表面に入射して膜中に混入し、O<sub>2</sub>などのNbと活性なガス分子はNbと反応して格子間不純物になる。ボンベ中のArガスに含まれる不純物と基板やチェンバ壁の温度上昇によるガス放出の増大が無視できる場合は、放電Arガス中の不純ガスの分圧（バックグラウンド圧）はArガス導入直前の到達圧力に等しい。そこで、真空チェンバのベーキング温度を150℃に固定しながらベーキング時間を0～24時間の間で変えることにより、異なる到達圧力を設定してNb成膜を行った。RFマグネトロンスパッタ法を用いてArガス圧0.4Pa、RF電力1kWで石英ガラス基板の上にNb膜を作製した。基板温度300℃で成膜を開始してから240分後の成膜終了時にも基板の温度上昇はみられず、膜厚は2.1～2.8μm、成膜速度は0.15～0.19nm/sであった。図5.3は到達圧力とNb膜のRRRの関係を示している。真空チェンバをベーキングせずに成膜した場合（到達圧力 $\sim 10^3$ Pa）のRRRは2～3であるのに対して、ベーキングした場合（到達圧力 $10^6 \sim 10^5$ Pa）は8～12であり、到達圧力が低いほどRRRが大きくなることがわかる。

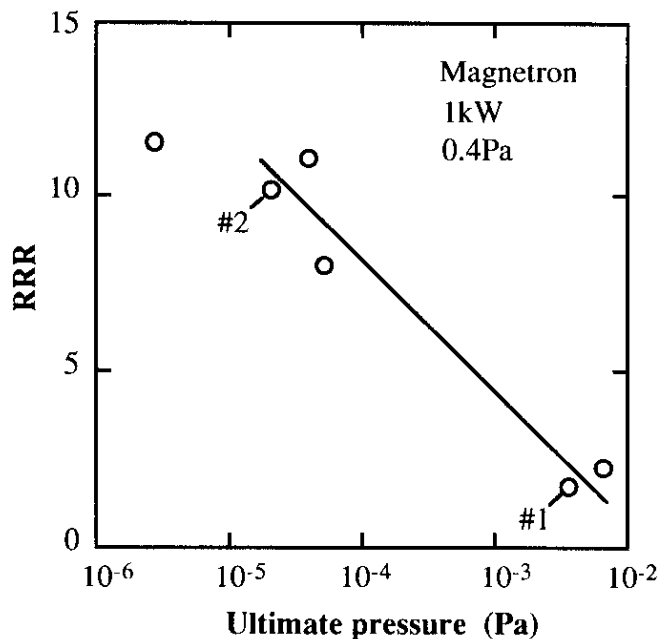


図 5.3 到達圧力と残留抵抗比の関係

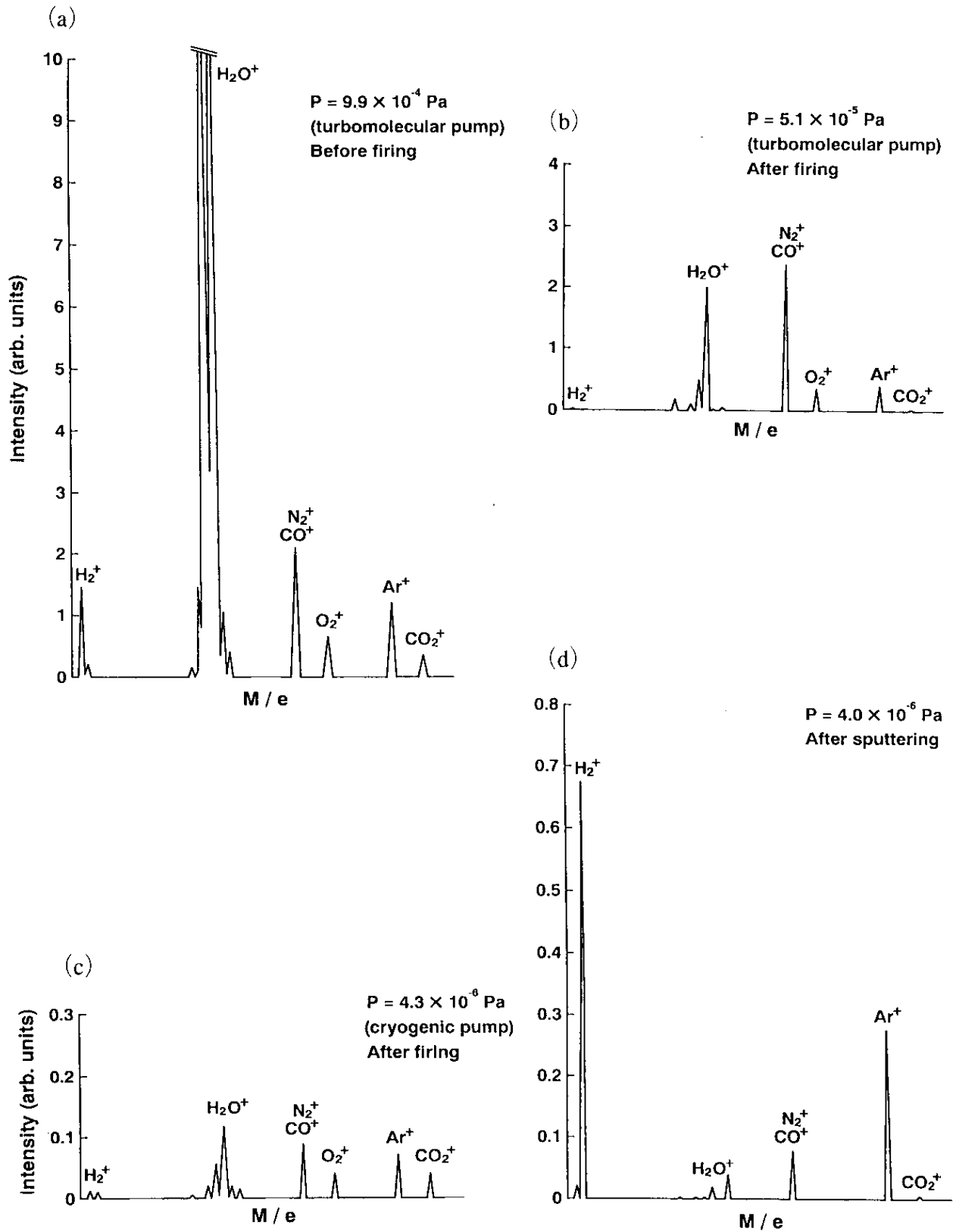


図 5.4 真空中の残留ガス分析結果

- (a) ベーキング前、(b) ベーキング後
- (c) スパッタ前、(d) スパッタ後

つぎに、4重極質量分析計を用いてベーキングおよびスパッタ前後における真空チェンバ内の残留ガス成分を分析した。図5.4に示すように $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ar}$ などのガスが残留している。ベーキング前（全圧： $9.9 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ）は残留ガスの大半が $\text{H}_2\text{O}$ であるのに対して、 $150^\circ\text{C}$ で9時間のベーキング後（全圧： $5.1 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ）は $\text{H}_2\text{O}$ の強度が大幅に減少して、 $\text{N}_2$ （と $\text{CO}$ の和）とほぼ同じになっている（ $M/e=14$ のピークが $M/e=12$ よりも大きいので $\text{N}_2$ が支配的であると思われる）。 $\text{CO}_2$ 強度もかなり減少していることがわかる。120分のスパッタ後（全圧： $4.0 \times 10^{-6} \text{Pa}$ ）は $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CO}_2$ の強度がさらに小さくなり、 $\text{O}_2$ のピークはほとんど見られなくなる。 $\text{H}_2$ 強度はスパッタ前に比べて大きくなっている。

この結果から、到達圧力が低いほどRRRが大きいのは、ベーキングを行うことにより $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CO}_2$ の分圧が小さくなり、Nb膜中の不純物（ $\text{O}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{H}$ など）の量が減少するためであると推定される。スパッタ後に $\text{O}_2$ の分圧が大幅に減少するのは、Nbのゲッター作用により $\text{O}_2$ ガス分子がNb膜中に取り込まれていることを表している。また、スパッタ後に $\text{H}_2$ 強度が大きくなるのは、グロー放電により $\text{H}_2\text{O}$ 分子が $\text{H}^+$ と $\text{OH}^-$ に解離しているためであると考えられる[7][8]。

#### 5-2-4. Arガス圧とRF電力の影響

到達圧力 $10^{-5} \text{Pa}$ 以下で膜厚を $1 \mu\text{m}$ 以上とすれば、Nb膜のRRRはバックグラウンド圧や膜厚に影響されないことがわかった。そこで $10^{-5} \text{Pa}$ 以下のバックグラウンド圧で作製した厚さ $2 \sim 6 \mu\text{m}$ のNb膜の電気抵抗特性と成膜条件の関係を調べた。以降の実験では第4章で述べた専用スパッタ成膜装置を用いてNb膜を作製した。表5.1に成膜条件と電気抵抗特性の測定結果の一覧を示す。まずはじめにArガス圧とRF電力の影響について調べた。図5.5にArガス圧とNb膜のRRRの関係を示す。RFマグネトロンスパッタにより石英ガラス基板上にNb膜を作製し、 $0.1 \sim 8.0 \text{Pa}$ の範囲のArガス圧でRF電力が $1.5 \text{kW}$ と $2.5 \text{kW}$ の場合について調べた。到達圧力は $1 \sim 6 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 、成膜開始時の温度は $300^\circ\text{C}$ （成膜終了時温度：図4.14参照）、成膜時間は90分または100分である。Arガス圧が高いほどRRRが大きくなる傾向にあり、 $2.5 \text{kW}$ 、 $8.0 \text{Pa}$ で最大値 22が得られた。RF電力に着目すると、Arガス圧 $0.4 \sim 1 \text{Pa}$ では成膜速度が大きい $2.5 \text{kW}$ の方が（ $1.5 \text{kW}$ の約2倍：図4.13参照） $1.5 \text{kW}$ よりもRRRが大きいものに対して、 $1 \text{Pa}$ 以上では成膜速度が大きいにもかかわらず $2.5 \text{kW}$ の方が小さい。このことは、 $1 \text{Pa}$ 以下では成膜速度が大きいほど不純ガスの混入量が少なくなることがRRRを向上させているが、 $1 \text{Pa}$ 以上ではこの効果が作用しておらず、他の要因が作用していることを意味している。

#### 5-2-5. 基板温度の影響

つぎに、成膜開始時の基板温度を $100^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ および $400^\circ\text{C}$ とした場合のNb膜のRRRの違いを調べた。石英ガラス基板上にArガス圧 $0.13 \sim 0.2 \text{Pa}$ 、RF電力 $2.5 \text{kW}$ でNb膜を作製した。到達圧力は $1 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-4} \text{Pa}$

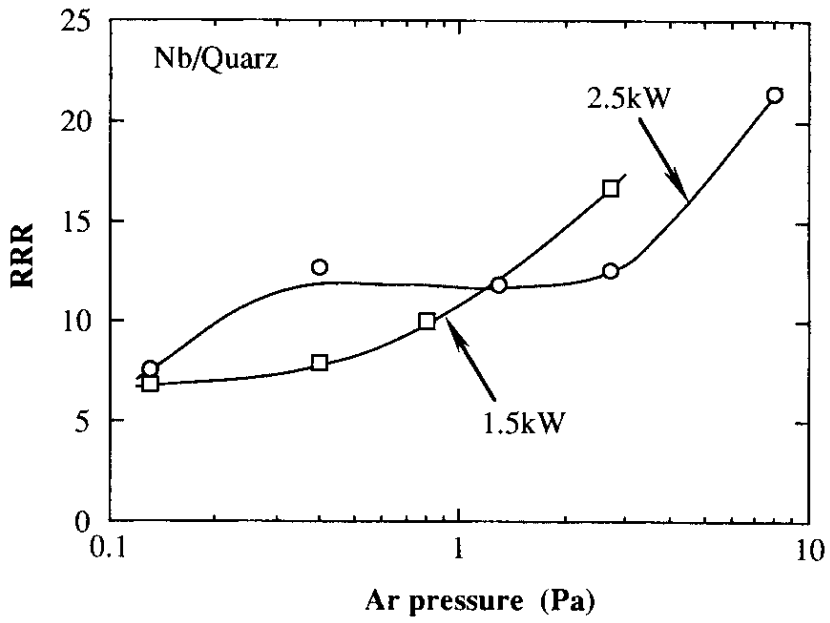


図 5.5 Arガス圧およびRF電力と残留抵抗比の関係

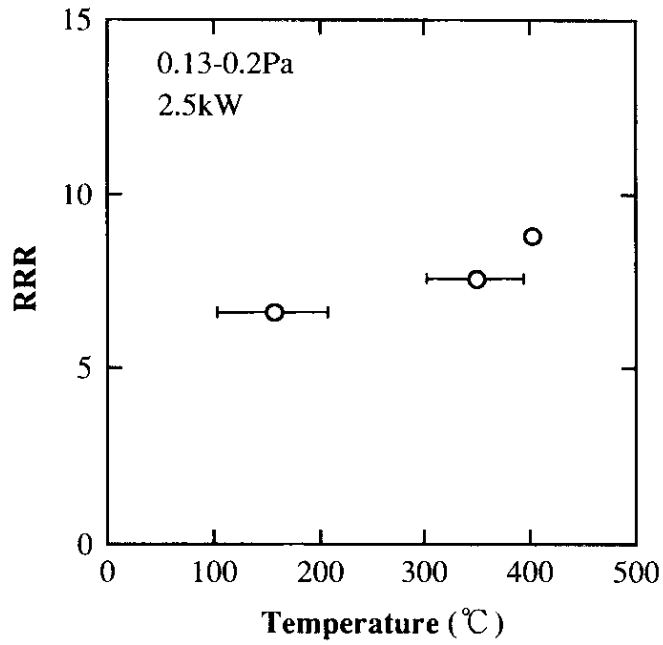


図 5.6 基板温度と残留抵抗比の関係

表 5.1 Nb膜の成膜条件と電気抵抗特性の測定結果のまとめ

No.	到達圧力 (Pa)	RF電力 (kW)	Arガス圧 (Pa)	成膜時間 (分)	基板温度 (°C)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) Cu/石英ガラス	成膜速度 (nm/s) Cu/石英ガラス	残留抵抗比 RRR	室温比抵抗 $\rho_{300\text{K}}(\mu\Omega\text{cm})$	残留比抵抗 $\rho_{10\text{K}}(\mu\Omega\text{cm})$	残留比抵抗 <sup>1)</sup> $\rho_{10\text{K}}(\mu\Omega\text{cm})$
S2	$4.4 \times 10^{-4}$ (300°C)	1.5	0.4	60	300	1.6 / 2.0	0.44 / 0.56	8.0	44.2	5.6	2.0
S4	$7.2 \times 10^{-5}$ (305°C)	1.5	0.8	100	300-360	4.1 / 4.0	0.68 / 0.67	10.0	50.0	5.0	1.5
S5	$2.7 \times 10^{-5}$ (308°C)	2.5	0.4	100	300-420	5.1 / 6.2	0.85 / 1.03	12.7	41.9	3.3	1.2
S6	$2.7 \times 10^{-5}$ (290°C)	2.5	1.3	90	300-400	4.8 / 5.3	0.89 / 0.98	11.9	45.0	3.8	1.3
S7	$1.5 \times 10^{-5}$ (300°C)	2.5	2.7	90	300-390	4.6 / 4.1	0.85 / 0.76	12.6	34.8	2.8	1.2
S8	$2.0 \times 10^{-5}$ (302°C)	2.5	8.0	100	300-362	2.4 / 3.1	0.40 / 0.52	21.5	45.7	2.1	0.68
S9	$2.4 \times 10^{-5}$ (300°C)	2.5	0.13	100	300-392	2.4 / 4.4	0.40 / 0.73	7.6	66.6	8.8	2.1
S10	$1.1 \times 10^{-5}$ (330°C)	1.5	0.13	145	300-338	4.8 / 5.5	0.55 / 0.63	6.9	50.2	7.3	2.4
S11	$1.2 \times 10^{-5}$ (306°C)	1.5	2.7	140	300-345	4.6 / 3.5	0.55 / 0.42	16.7	32.2	1.9	0.89
S12	$9.6 \times 10^{-5}$ (327°C)	2.5	0.2	140	100-210	4.5 / 4.0	0.54 / 0.48	6.6	57.6	8.8	2.5
S13	$6.7 \times 10^{-4}$ (406°C)	2.5	0.2	73	399-410	2.0 / 3.5	0.46 / 8.0	8.8	69.6	7.9	1.8
S14	—	0.5	0.2	80	300-308	2.8 / 2.1	0.58 / 0.44	—	—	—	—
S15	—	3.0	0.2	70	300-383	1.1 / 2.7	0.26 / 0.64	—	—	—	—
S16	—	2.5	0.27 / 2.0	70 / 70	300-402	5.5 / 5.8	0.65 / 0.69	—	—	—	—

1) (7.11)式にRRRを代入して計算した。

であった。図5.6に基板温度とNb膜のRRRの関係を示す。成膜中に基板温度が上昇するので、横軸には成膜開始時と終了時の温度を示している。RRRは7~9の値であり、基板温度が高いほどRRRがわずかながら大きくなっているように見える。後述するように400℃以上では基板のCuがNb膜表面に拡散しやすいことがわかったので、410℃以上での成膜は行わなかった。

### 5-2-6. 考 察 ～不純物の影響～

De Sorbo[9]は、Nbバルクの臨界温度 ( $T_c$ ) はO濃度に比例して低下し、10Kでの残留比抵抗 ( $\rho_{10K}$ ) を用いて以下の式で表されることを示した。

$$T_c = 9.46 - K \cdot \rho_{10K} \quad (5.3)$$

ここで、 $K=0.177 \text{ deg}/(\mu\Omega \cdot \text{cm})$ である。室温での比抵抗 ( $\rho_{300K}$ ) もO濃度に比例して大きくなり、その比例定数が $\rho_{10K}$ の比例定数にはほぼ等しいので、 $\rho_{300K} - \rho_{10K}$ はほぼ一定 ( $\sim 14\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) であるとみなせる。さらに、 $\rho_{10K}/(\rho_{300K} - \rho_{10K}) = 1/(RRR-1)$ の関係をを用いると、(5.3)式は以下のように変形できる[10]。

$$T_c = 9.46 - 2.48 \frac{1}{RRR-1} \quad (5.4)$$

図5.7にNb膜の $T_c$ とRRRの測定結果をプロットし、(5.4)式により計算されるNbバルクの $T_c$ とRRRの関係を実線で示す。A領域は到達圧力が低い ( $\sim 10^{-3} \text{Pa}$ ) 場合、B領域は膜厚が小さい ( $1\mu\text{m}$ 以下) 場合、C領域はArガス圧が2.7Paより高い場合のプロットである。RRRが5より大きい場合はRRRの大きさにかか

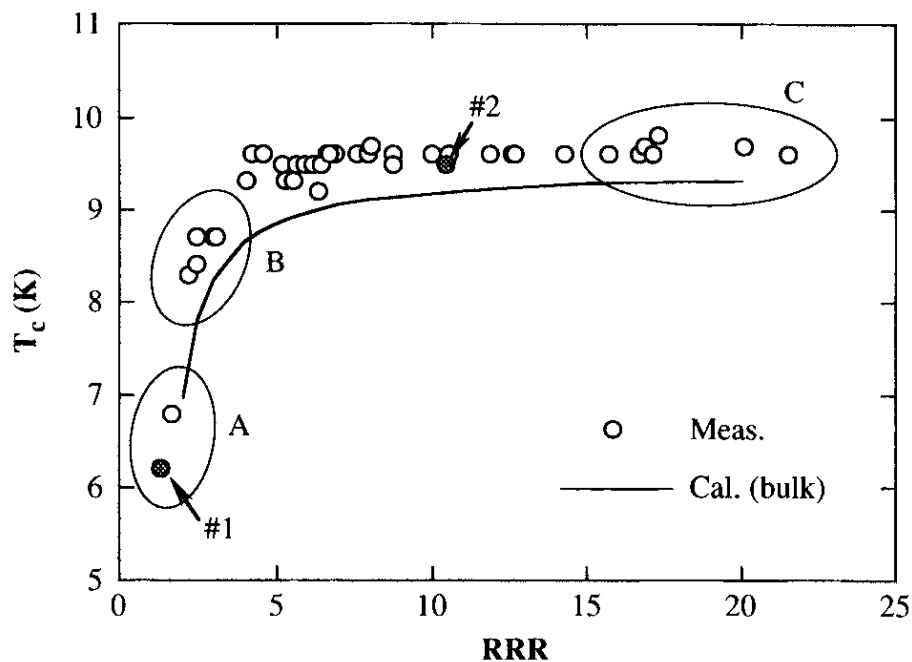


図 5.7 残留抵抗比と超伝導臨界温度の関係



ならず $T_c$ はほぼ一定(9.4~9.6±0.1K)であるのに対して、RRRが5より小さい場合はRRRが小さいほど $T_c$ は急激に低下している。この傾向は計算値によく似ているので、Nbバルクと同じようにNb膜の $T_c$ が低下する原因はO濃度が大きいためであると推定できる。Nb膜の方がNbバルクよりも $T_c$ がやや大きい傾向にある原因には、空孔や転位などの格子欠陥の密度が大きいことがあげられる[10]。

O濃度の増大が $T_c$ の低下をもたらしていることを確かめるために、オージェ分光分析法(AES, Auger Electron Spectroscopy)を用いてNb膜中に存在する元素について調べた。分析には走査型オージェ電子分光装置(Perkin Elmer Co., PHI650)を用いた。表面に存在する大気分子の吸着層を検出するのを避けるために、Arイオンエッチングにより表面から約1 $\mu$ mの深さで分析を行った。代表としてA領域の $T_c$ が6.2Kである試料(#1)と9.4Kである試料(#2)を選んだ(到達圧力がそれぞれ $3.6 \times 10^{-3}$  Pa、 $2.1 \times 10^{-5}$  Paであり、図5.3の#1と#2の試料に対応している)。図5.8に2つの試料のオージェスペクトルを示す。#1では多くのOとCが存在するのに対して、#2ではほとんど検出されていないことがわかる。このスペクトルからOおよびCの定量化を行った結果、#1のO量は7at%、C量は9at%であった。#2のO量とC量は検出限界である1at%以下であった。この結果はNb膜中のOあるいはCが $T_c$ を低下させることを証明している。

以上のことから、RRRが5より小さい場合は不純物が残留抵抗の大きさを支配しているのに対して、RRRが5よりも大きい場合は不純物の影響は小さいと考えることができる。結晶粒内の不純物や格子欠陥による電子散乱の寄与と結晶粒界での電子散乱の寄与の和が残留抵抗の大きさを支配していると捉えれば、RRRが5より大きい場合は粒界での電子散乱の寄与が大きくなると思われる。特に、高Arガス圧で作製した領域CのNb膜のRRRが大きかったことは、スパッタ膜の形態ゾーンモデルが指摘するように高Arガス圧では柱状結晶構造が発達し、このことが残留抵抗の大きさを低下させていることを示唆している。そこで、つぎの節ではNb膜の結晶構造の変化に注目する。

### 5-3. 結晶構造

#### 5-3-1. Nb膜の形態

多結晶膜の結晶構造は物理構造(physical structure)と微細構造(microstructure)に分けて考えることができる[11][12]。物理構造は形態とも呼ばれ、結晶の粒径や粒界のようすをさしている。微細構造は結晶面方位、面間隔などの結晶粒の内部構造である。まずはじめに走査電子顕微鏡(SEM, Secondary Electron Microscope)を用いてNb膜の形態を観察した。SEM観察には電界放射型走査電子顕微鏡((株)日立製作所, FE-SEM S-800)を用いた。断面観察には試料をエポキシ樹脂に埋め込んで研磨し、沸硝酸を用いて粒界を腐食させる通常の金属結晶の観察法を試みた。SEM観察の前には断面に白金パラジウムを蒸着した。RF電力を2.5kWに固定し、Cu基板および石英ガラス基板上にArガス圧(0.13Pa、0.4Pa、1.3Pa、2.7Pa、

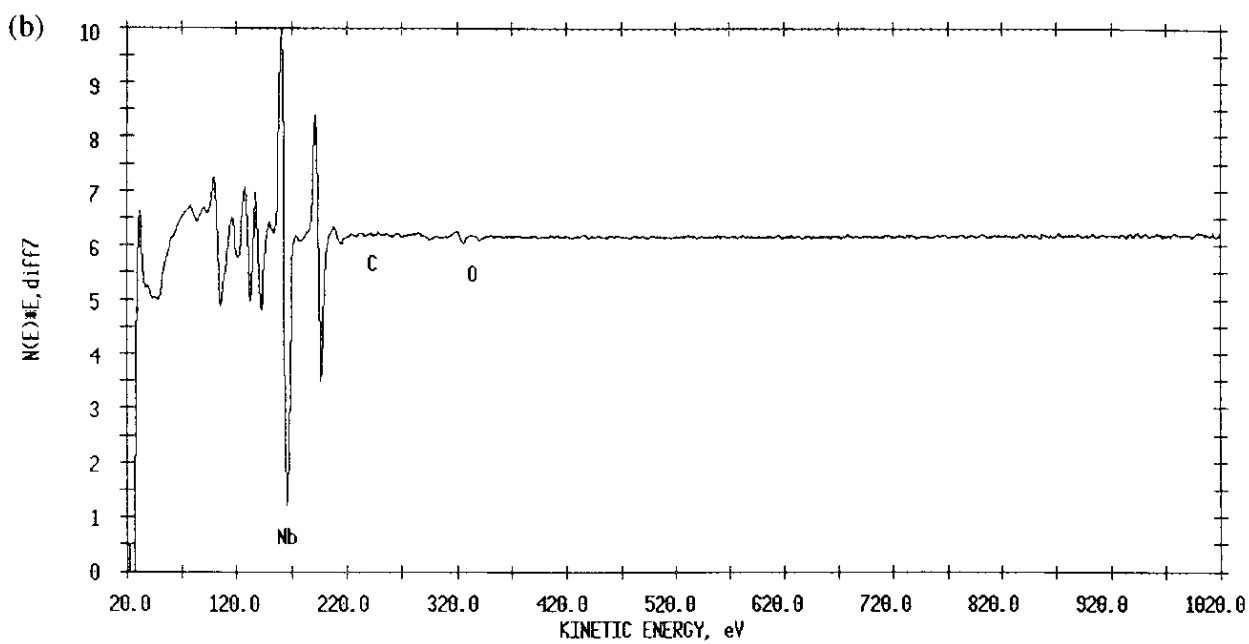
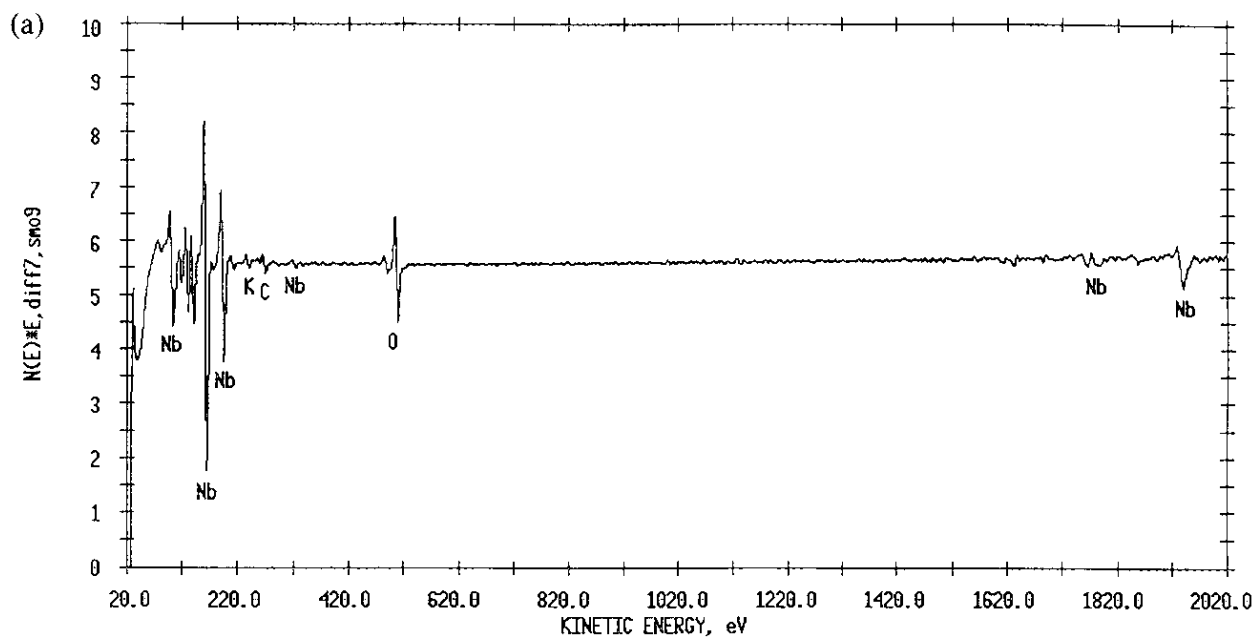


図 5.8 Nb膜中に存在する元素のオージェスペクトル

(a) 試料 #1 :  $T_c=6.2\text{K}$  (到達圧力:  $3.6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ )

(b) 試料 #2 :  $T_c=9.4\text{K}$  (到達圧力:  $2.1 \times 10^{-5}\text{Pa}$ )

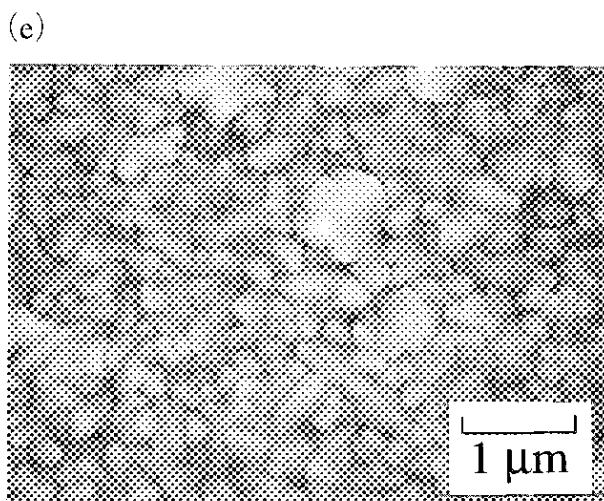
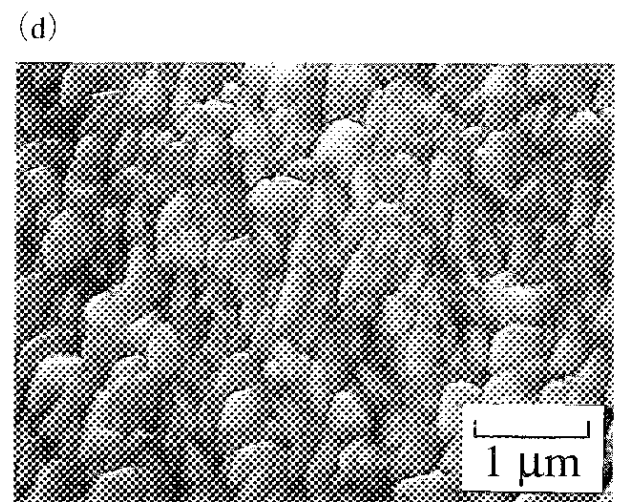
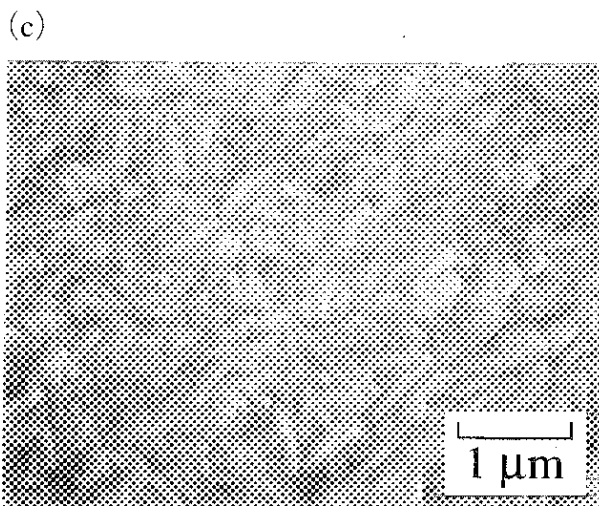
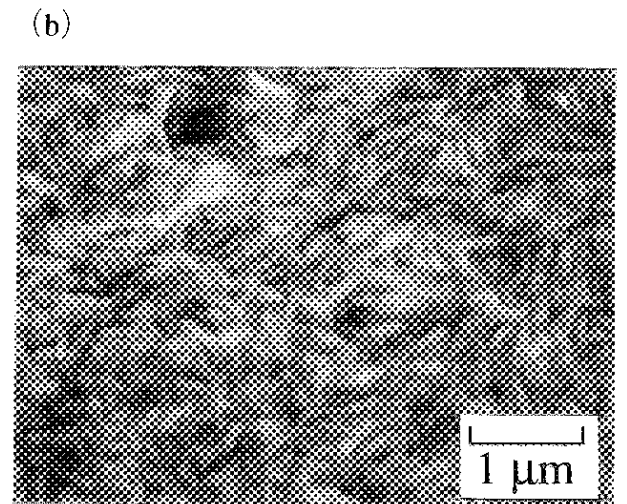
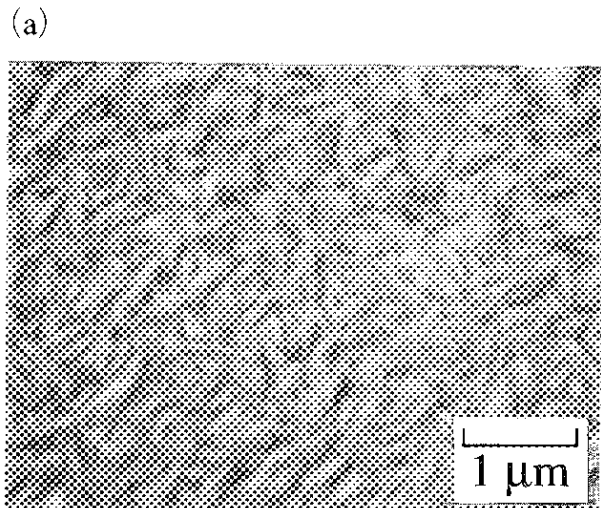


図 5.9 Cu基板上のNb膜表面の形態のArガス圧依存性 (RF電力: 2.5kW)

- (a) 0.13 Pa      (b) 0.4 Pa  
(c) 1.3 Pa      (d) 2.7 Pa  
(e) 8.0 Pa

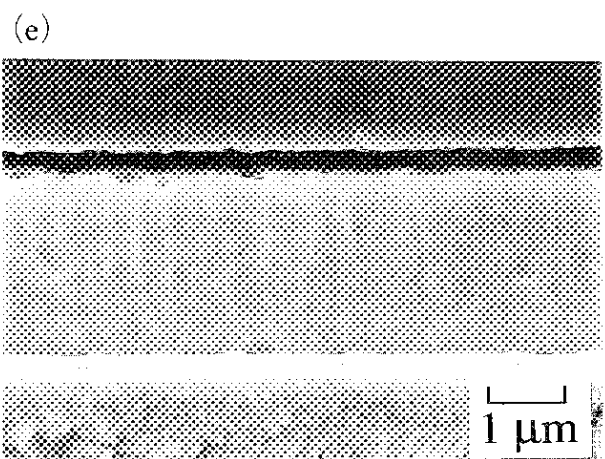
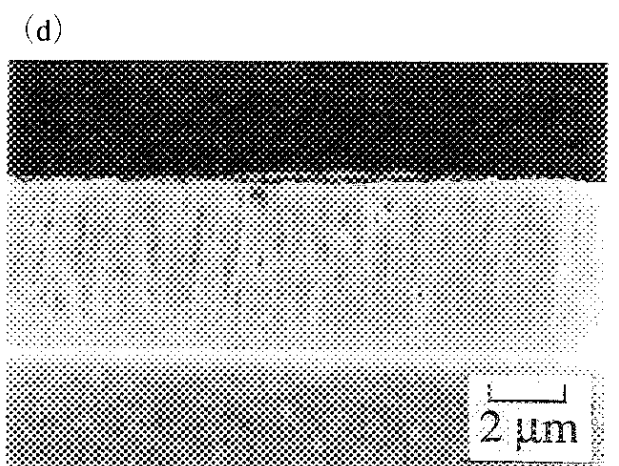
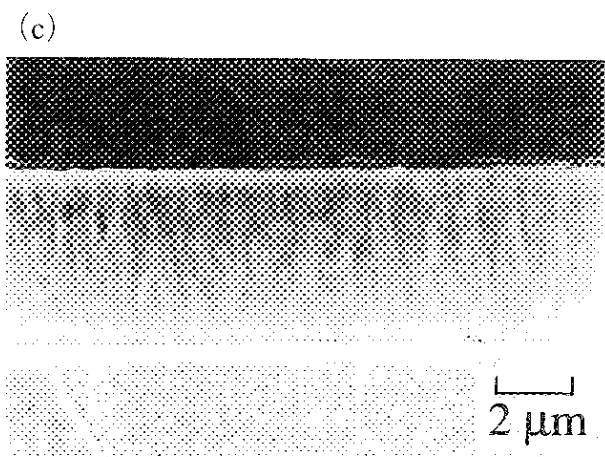
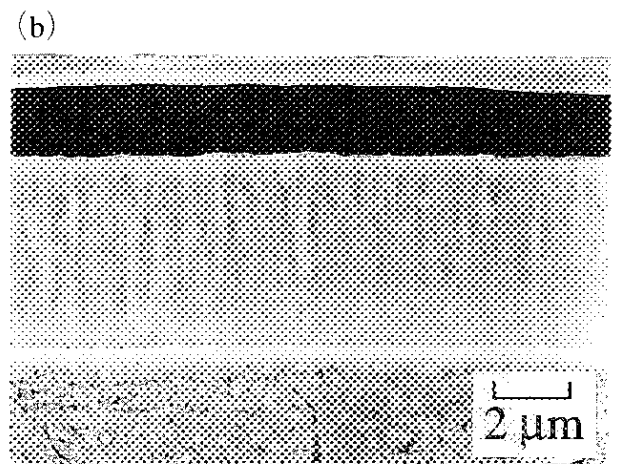
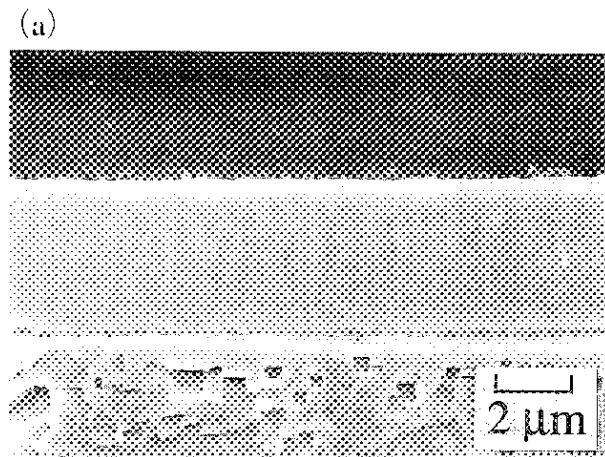


図 5.10 Cu基板上のNb膜断面の形態のArガス圧依存性 (RF電力: 2.5kW)

- (a) 0.13 Pa      (b) 0.4 Pa  
(c) 1.3 Pa      (d) 2.7 Pa  
(e) 8.0 Pa

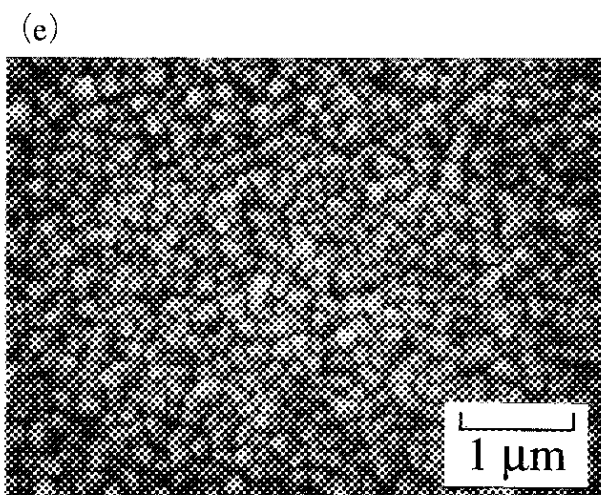
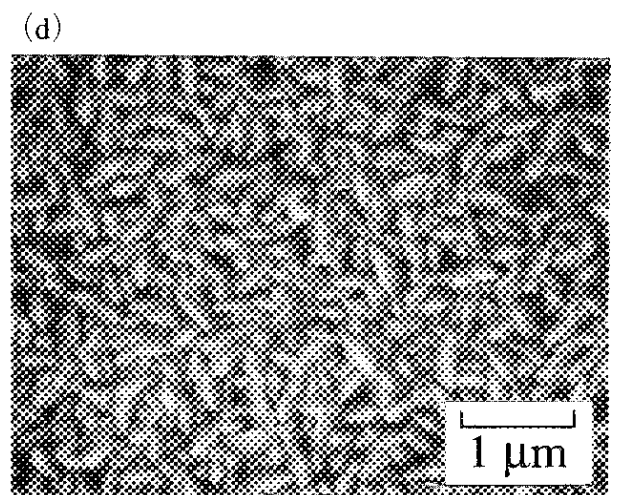
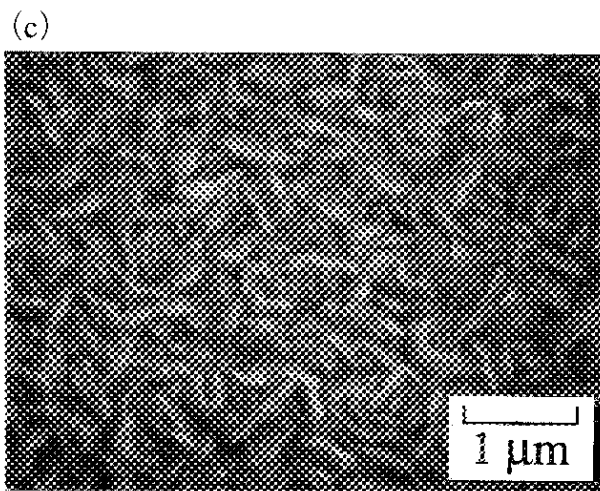
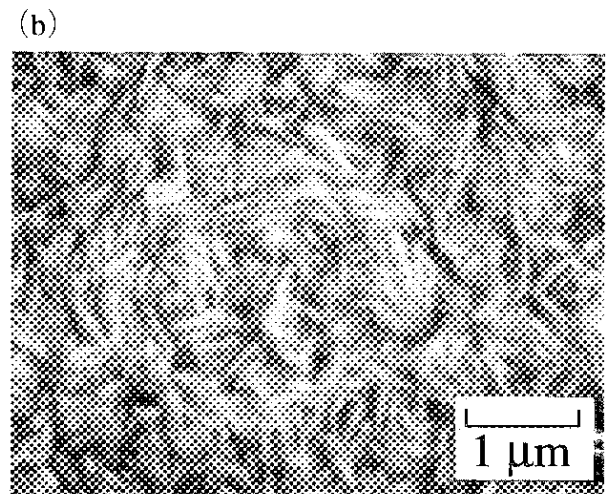
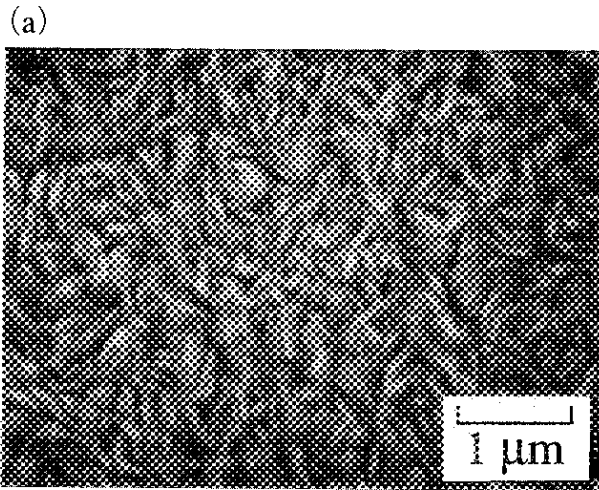


図 5.11 石英ガラス基板上的のNb膜表面の形態のArガス圧依存性 (RF電力: 2.5kW)

- (a) 0.13 Pa      (b) 0.4 Pa  
(c) 1.3 Pa      (d) 2.7 Pa  
(e) 8.0 Pa

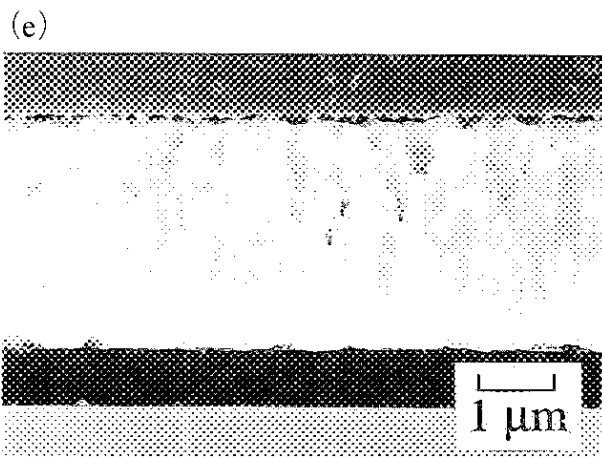
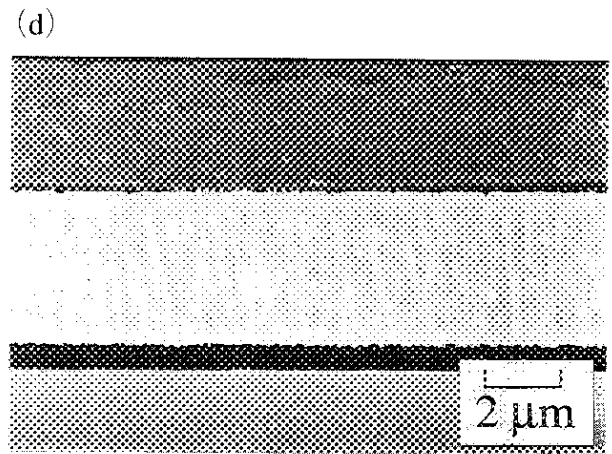
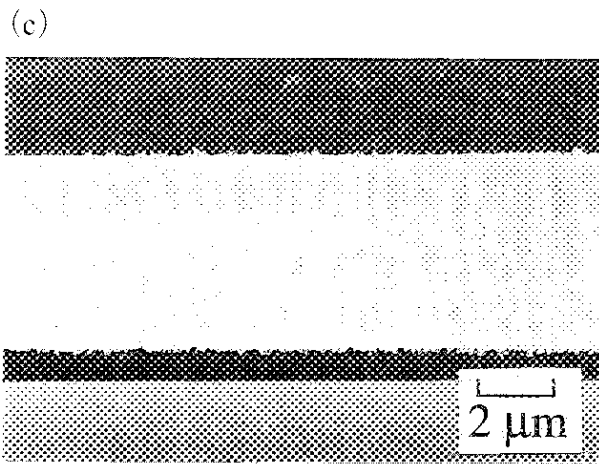
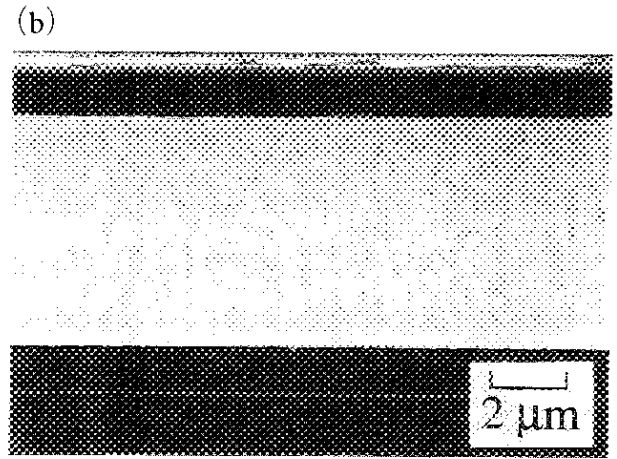
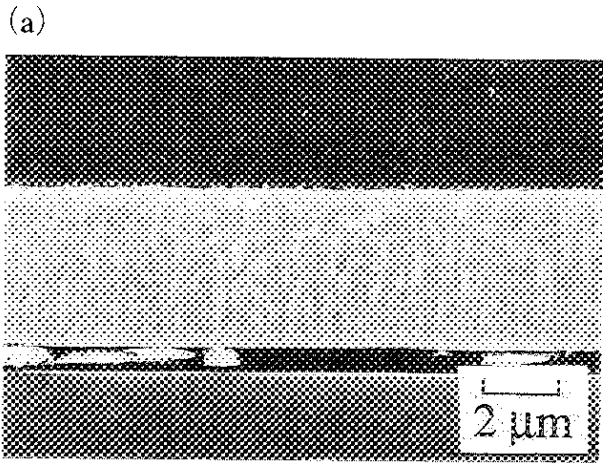


図 5.12 石英ガラス基板上のNb膜断面の形態のArガス圧依存性 (RF電力: 2.5kW)

- (a) 0.13 Pa      (b) 0.4 Pa  
(c) 1.3 Pa      (d) 2.7 Pa  
(e) 8.0 Pa

8.0Pa) を変えてNb膜を作製した。図5.9～12にNb膜の形態のArガス圧依存性を示す。いずれのArガス圧においても柱を束ねたような柱状結晶構造が観察され、Arガス圧が高いほど粒径が大きいことがわかる。1Pa以上でCu基板上に作製したNb膜では柱状結晶粒の間に顕著な粒界が見られ、2.7Paと8Paではボイドが観察される。それに対して0.4Pa以下のNb膜では粒界が不明確であり緻密である。石英ガラス基板上的Nb膜についても同様の傾向が見られるが、Cu基板上的Nb膜よりは緻密であるように見える(8Paではボイドがあるが、2.7Paでは見られない)。図5.13はArガス圧条件が異なる2層のNb膜を積層させた場合の形態である。1層目のArガス圧は2.7Pa、2層目は0.2Paである。粒径はおおむね1層目の粒径を反映して比較的大きいことがわかる。Cu基板上的Nb膜の断面では1層目付近でボイドが観察される。図5.14、15にNb膜の形態の基板温度依存性を示す。RF電力を2.5kW、Arガス圧を0.2Paとし、成膜開始時の基板温度が100℃とした場合と400℃とした場合を比較すると、400℃の方が粒径が大きく、柱状結晶構造が発達している。

SEM観察の結果をもとにNb膜の粒径と密度を比較してみる。表面のSEM写真上にある長さの線を引き、その線を横切る結晶の数をかぞえる方法により粒径の大きさを算出すると、柱状結晶粒の平均の大きさとArガス圧および基板温度の関係は図5.16のようになる。Arガス圧が1Pa以下では柱状結晶粒の平均の大きさは約150nmであり、基板をCuとした場合も石英ガラスとした場合もほぼ同じ大きさである。1Pa以上では粒径が大きくなり(160～220nm)、Cu基板上的Nb膜の方が石英ガラス基板上的Nb膜よりも大きい。基板温度が100～210℃の場合よりも400～410℃の場合の方が粒径は大きい。Nbから放射される蛍光X線の強度( $I_{Nb}$ )が膜の厚さ( $d$ )と密度( $\rho$ )の積( $d \cdot \rho$ )に比例することを利用して[13]、Nb膜の密度に比例する量( $I_{Nb}/d$ )を比較すると図5.17のようになる。 $I_{Nb}$ は蛍光X線膜厚計(セイコー電子(株), SFT7000)を用いて測定し、 $d$ はNb膜断面のSEM写真から求めた。Arガス圧が1Pa付近で最も $I_{Nb}/d$ が小さく、1Pa以下ではArガス圧が低いほど $I_{Nb}/d$ が大きくなる。これは1Pa以下では粒界が減少して膜が緻密になることに対応していると考えられる。1Pa以上ではArガス圧が高いほど $I_{Nb}/d$ が大きくなるのは、柱状結晶粒が大きくなって、密度が小さい粒界の体積よりも密度が大きい結晶粒の体積の比率が増大するためであると考えられる。また、基板温度が100～210℃の場合よりも400～410℃の場合の方が $I_{Nb}/d$ は小さいように思われる。

### 5-3-2. Nb膜の微細構造

つぎに、2 $\theta$ スキャンによるX線回折(XRD, X-Ray Diffractometry)によりNb膜の微細構造を調べた。特性X線にはモノクロメータで単色化したCu K $\alpha$ 線( $\lambda=0.154056\text{nm}$ )を使用した。図5.18はCu基板上に作製したNb膜のXRDパターンである。Nb膜はbcc構造をもつ多結晶膜であり、(110)面の回折ピークが他の面のピークよりも大きいことから、多くの(110)面がCu基板表面に対して平行になっていることがわかる。この(110)配向性におよぼすArガス圧の影響を調べるために(110)面と(221)面のピーク高さの比( $I_{110}/I_{221}$ )

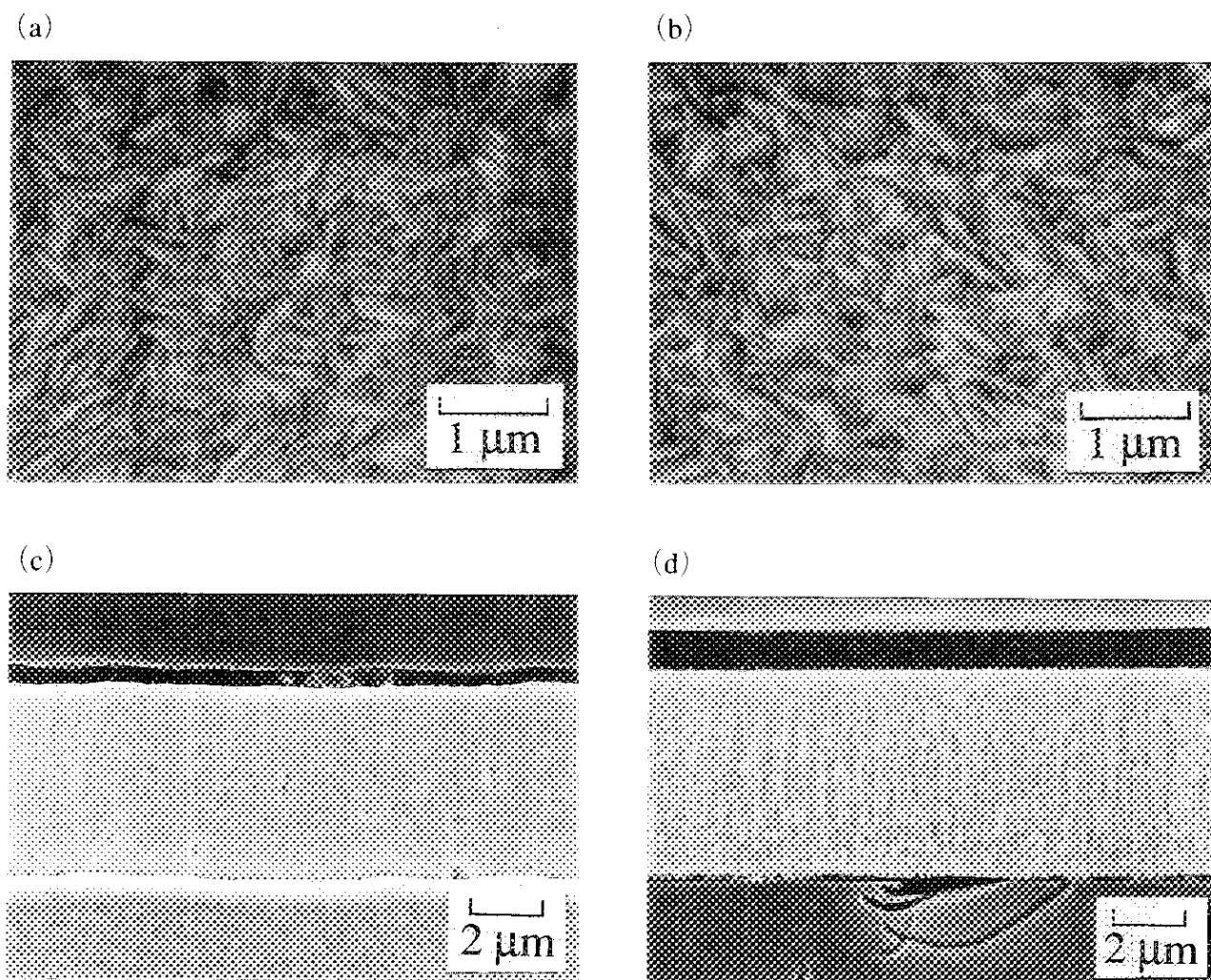


図 5.13 異なる Ar ガス圧で成膜した 2 層の Nb 膜の形態  
 (Ar ガス圧: 1 層目 2.7 Pa、2 層目 0.2 Pa ; RF 電力 2.5 kW)  
 (a) Cu 基板上的 Nb 膜表面、(b) 石英ガラス基板上的 Nb 膜表面  
 (c) Cu 基板上的 Nb 膜断面、(d) 石英ガラス基板上的 Nb 膜断面



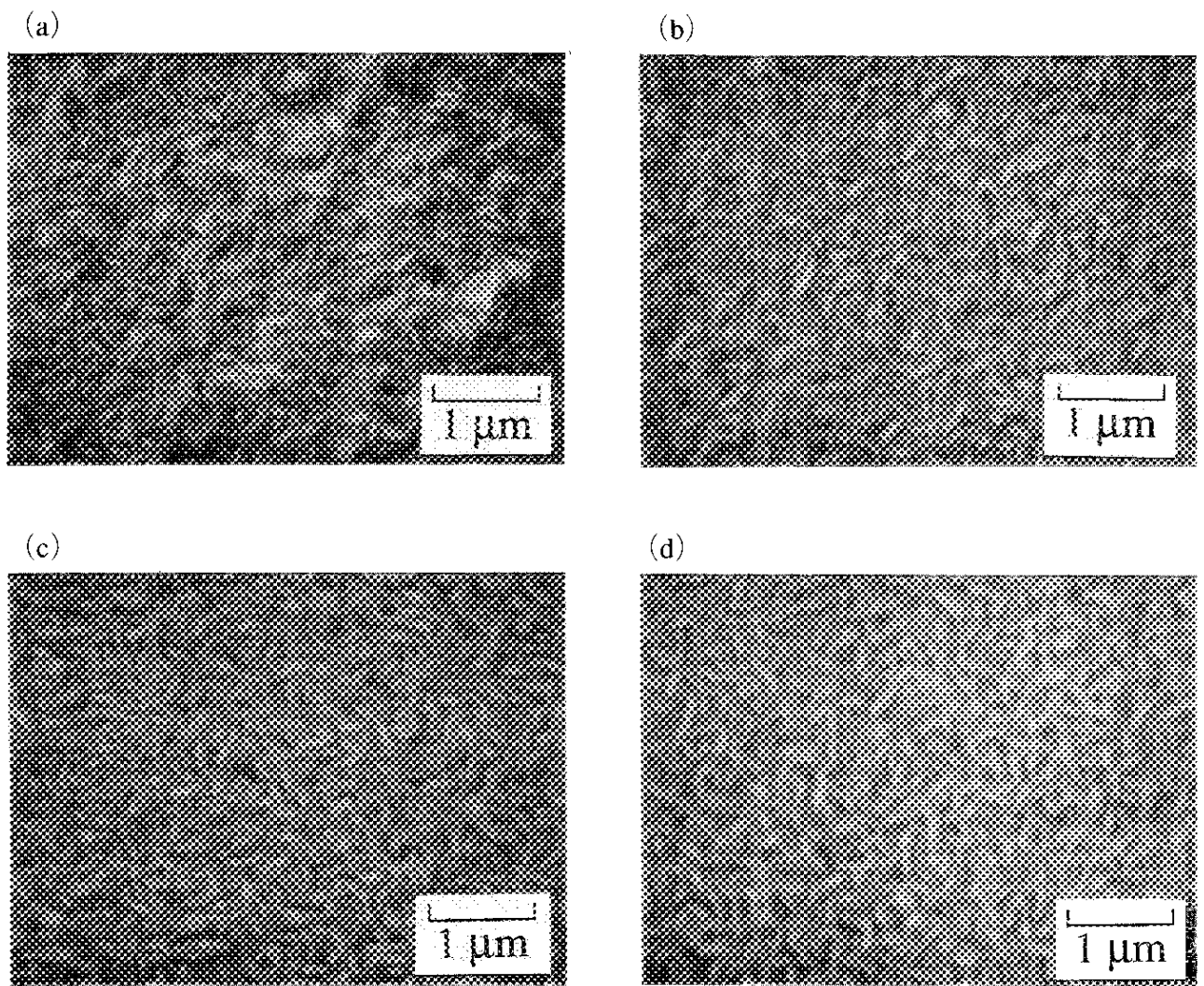


図 5.14 Nb膜表面の形態の基板温度依存性 (Arガス圧: 0.2 Pa)

- (a) 100~210°C (Cu基板)      (b) 100~210°C (石英ガラス基板)  
(c) 400~410°C (Cu基板)      (d) 400~410°C (石英ガラス基板)

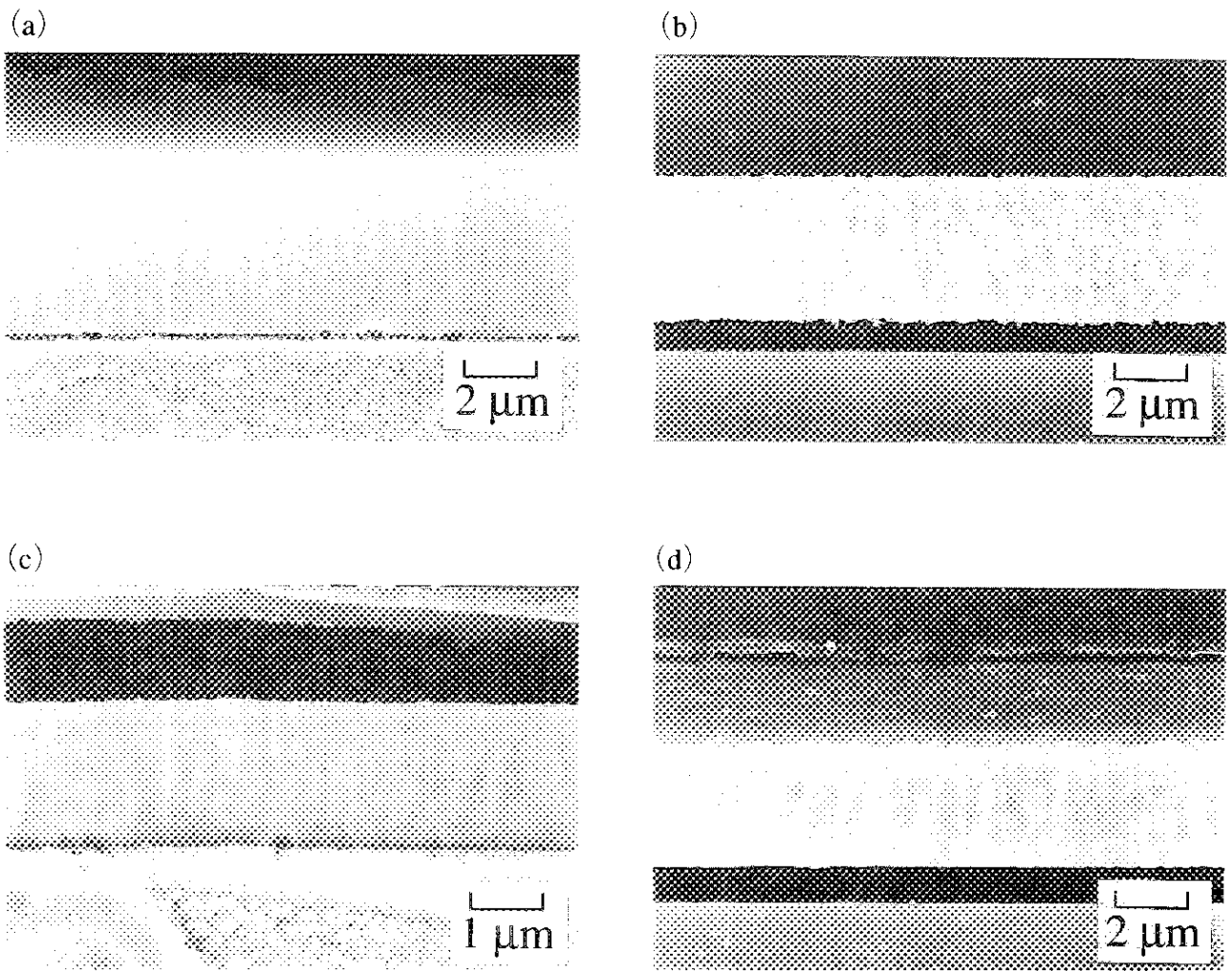


図 5.15 Nb膜断面の形態の基板温度依存性 (Arガス圧: 0.2 Pa)

- (a) 100~210°C (Cu基板)      (b) 100~210°C (石英ガラス基板)  
(c) 400~410°C (Cu基板)      (d) 400~410°C (石英ガラス基板)

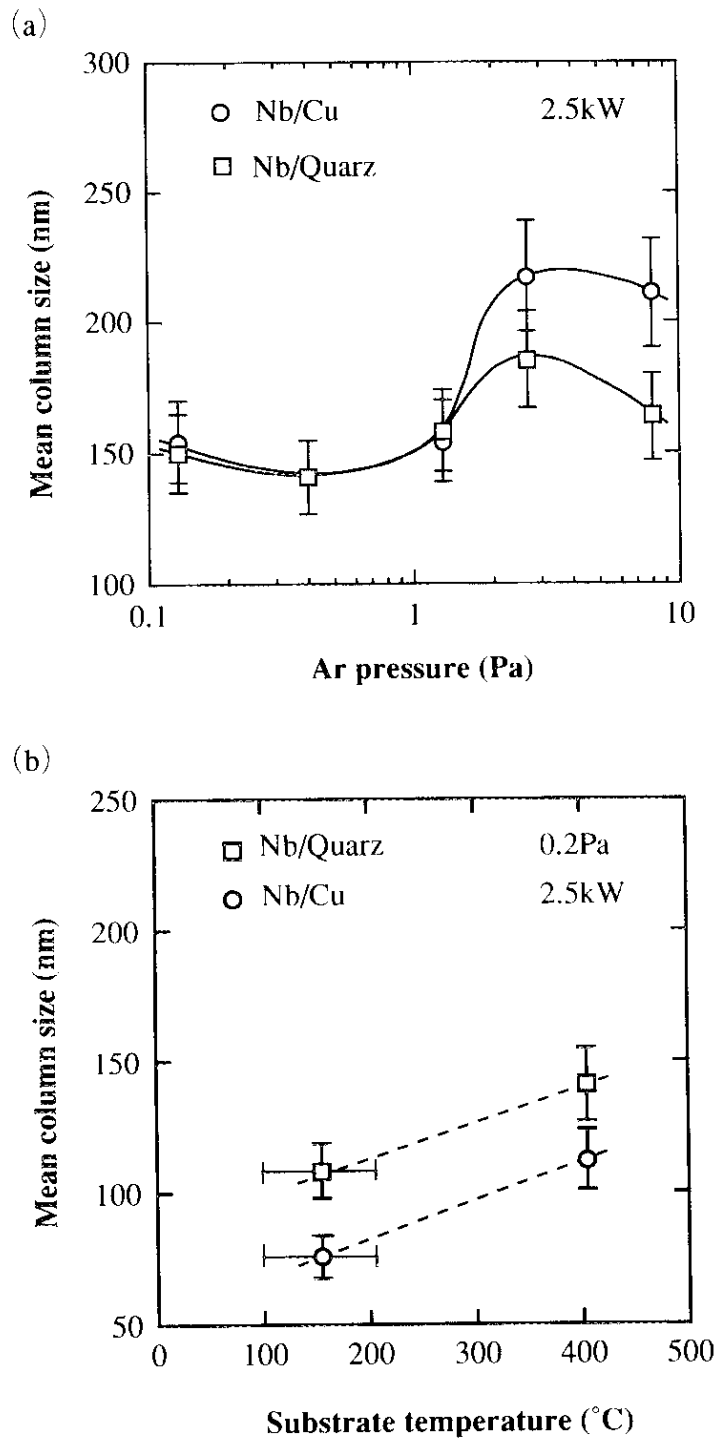


図 5.16 柱状結晶の平均の大きさ

(a) Arガス圧依存性

(b) 基板温度依存性

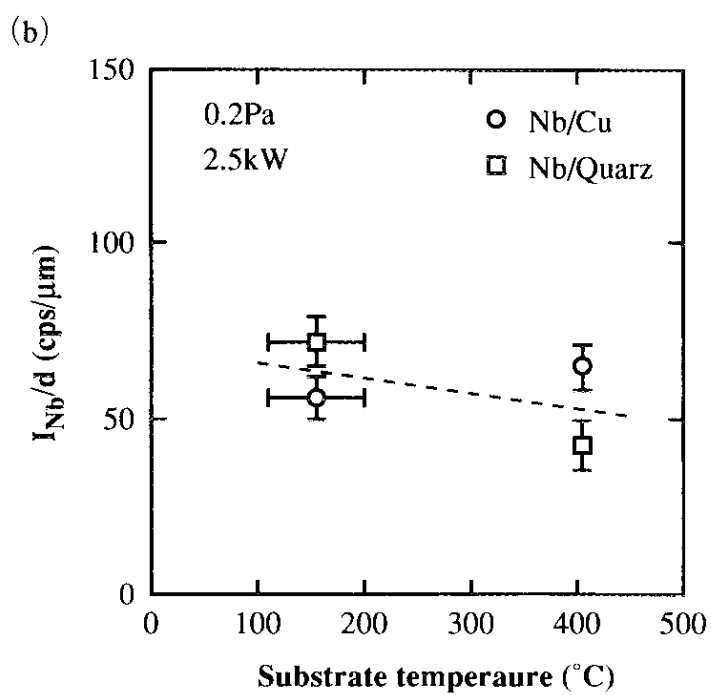
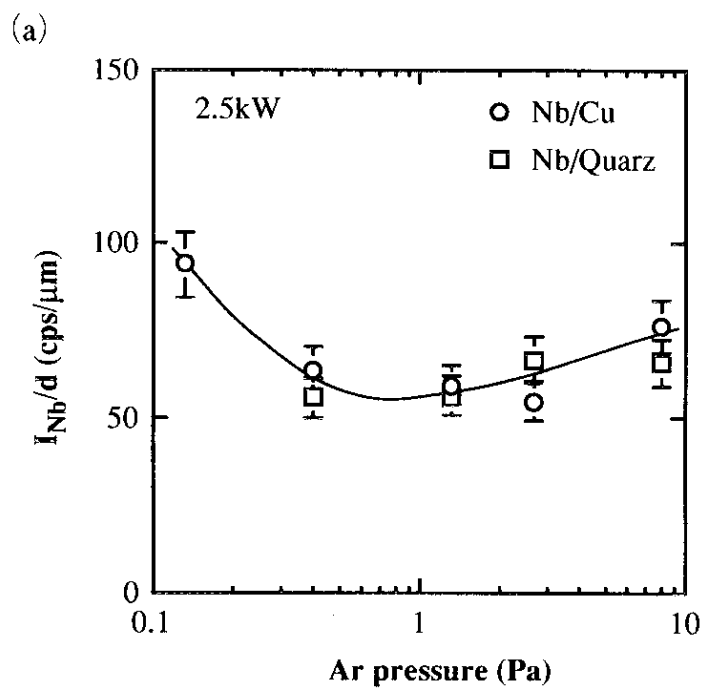


図 5.17 蛍光X線によるNb膜の密度

(a) Arガス圧依存性

(b) 基板温度依存性

を比較すると図5.19のようになり、Cu基板上のNb膜と石英ガラス基板上的Nb膜ともArガス圧が低いほど(110)配向性が強くなることがわかる。基板が非晶質である場合には最稠密面が基板に平行になることが知られており[14]、bcc金属の場合は(110)面が最稠密面であるので測定結果はこのことに矛盾しない。

(110)面の面間隔( $d_{110}$ )はBraggの回折条件から以下のように表される。

$$d_{110} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (5.5)$$

ここで、 $\lambda$ はX線の波長、 $\theta$ はBraggの回折角度である。図5.20に $d_{110}$ の大きさのArガス圧依存性を示す。 $d_{110}$ は石英ガラス基板上的Nb膜よりもCu基板上的Nb膜の方が大きく、Arガス圧が低いほど $d_{110}$ が大きくなることがわかる。 $d_{110}$ は回折条件の定義から基板に平行な面の間隔を表しているので、 $d_{110}$ が大きいほど膜厚方向(基板に対して垂直方向)のひずみが大きいことを表している。したがって、Cu基板上的Nb膜の方がひずみが大きく、またArガス圧が低いほどひずみが大きくなると考えられる。

膜にはたらく応力(内部応力)は、膜と基板の線膨張係数の違いによる熱応力と膜の結晶構造による真応力の和である[15]。膜厚方向のひずみは膜の表面に平行な方向にはたらく応力により発生すると仮定すると、膜厚方向のひずみ( $\epsilon_3$ )は以下の式で表される[16]。

$$\epsilon_3 = -\frac{\nu}{(1-\nu)}(\epsilon_1 + \epsilon_2) \quad (5.6)$$

ここで、 $\nu$ はポアソン比、 $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$ は膜表面に平行な主応力( $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ )によるひずみである。いま、 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$ とすると(5.6)式は以下のようになる。

$$\epsilon_3 = -\frac{2\nu}{(1-\nu)}\epsilon \quad (5.7)$$

Nbバルクの $\nu$ は0.38であるので $\epsilon_3/\epsilon$ の値は-1.2226となる。WittとVook[17]によって理論的に求められた(110)配向したNb膜の $\epsilon_3/\epsilon$ の値は-1.306である。X線回折における回折ピークの $2\theta$ の値から求められる面間隔から、この応力によるひずみはつぎのように表される[18]。

$$\epsilon_3 = \frac{d_s - d_0}{d_0} \quad (5.8)$$

$d_s$ は応力が加わった状態における基板と平行な方向の面間隔、 $d_0$ は応力が加わっていない状態における面間隔である。熱応力によるひずみ( $\epsilon_t$ )は以下の式で表される。

$$\epsilon_t = (\alpha_f - \alpha_s) \cdot (T_s - T_0) \quad (5.9)$$

ここで、 $\alpha_f$ は膜の線膨張係数、 $\alpha_s$ は基板の線膨張係数、 $T_s$ は基板温度、 $T_0$ は室温を示す。(5.7)式において $\epsilon$ の代わりに $\epsilon_t$ と置くこと( $\epsilon_t = -\epsilon_3/1.306$ )により熱応力による膜厚方向のひずみ( $\epsilon_{th}$ )が、 $d_{110}$ の測定結果と(5.8)式および(5.9)式からは $\epsilon_3$ が求められる。したがって、真応力による膜厚方向のひずみ( $\epsilon_3 - \epsilon_{th}$ )

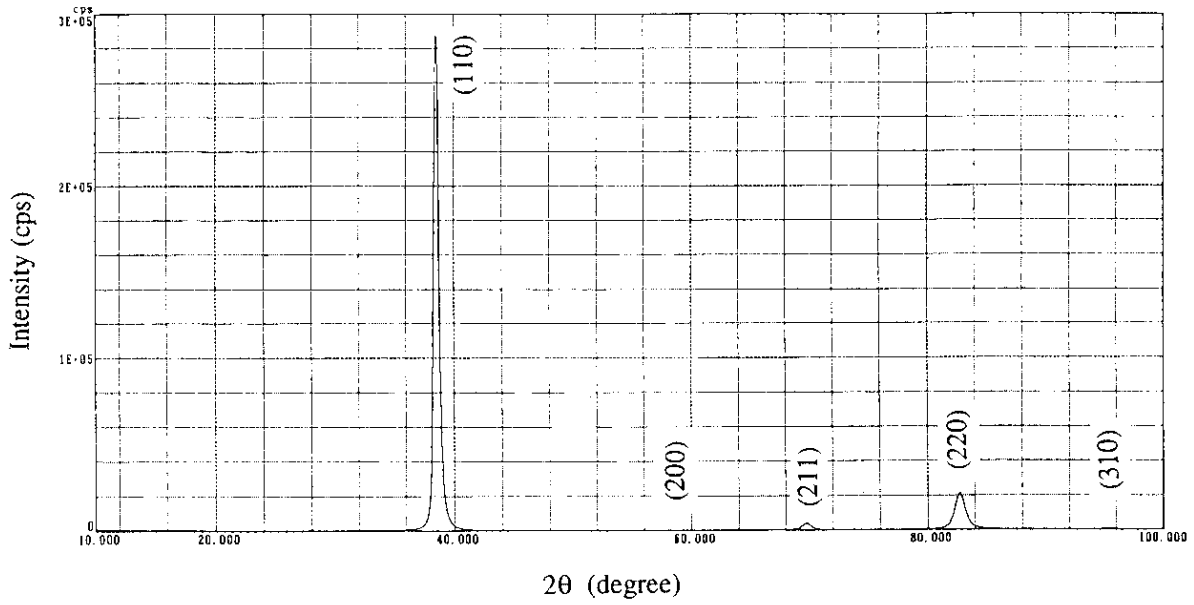


図 5.18 石英ガラス基板上のNb膜のX線回折パターン

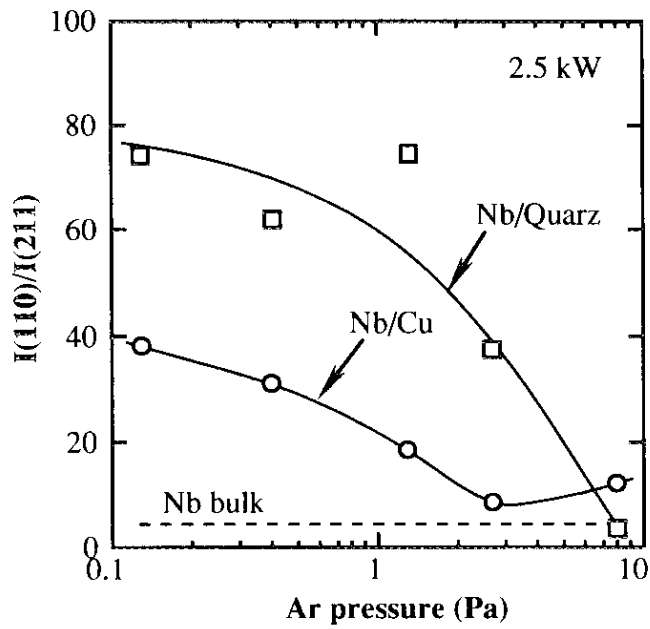


図 5.19 (110) 面と(211) 面の回折強度比のArガス圧依存性

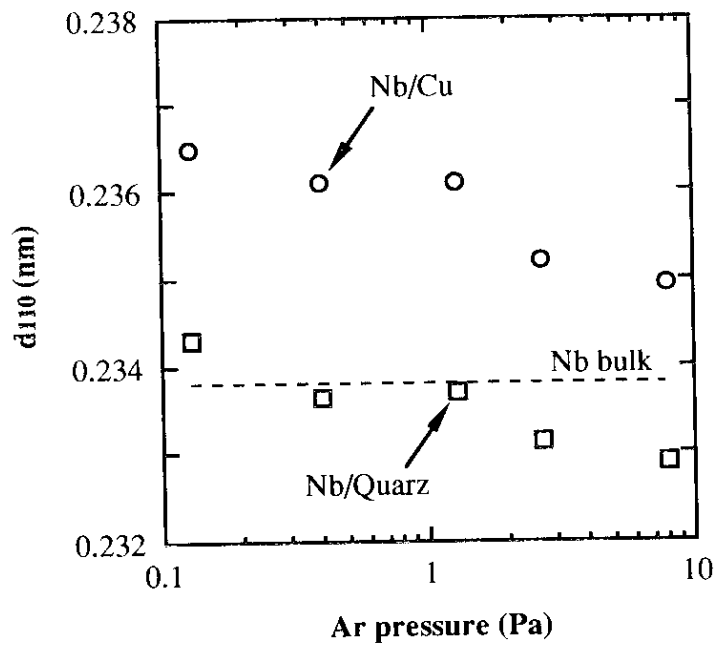


図 5.20 Nb膜の (110) 面の間隔

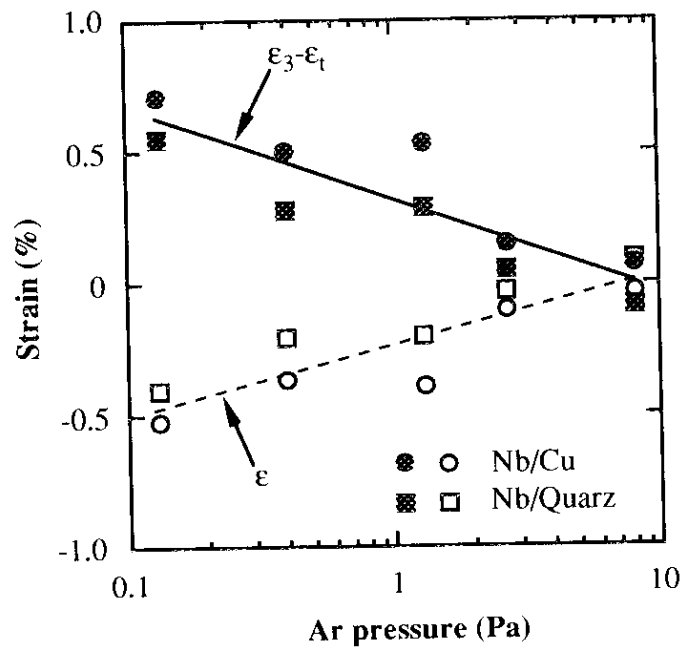


図 5.21 Nb膜の内部応力によるひずみ

と膜表面と水平方向のひずみ ( $\epsilon = -(\epsilon_3 - \epsilon_2)/1.306$ ) は図5.21のようになる。ここで、 $d_0$ の値としてはNbバルクの値 ( $d_0=0.23379\text{nm}$ ) を用い、Nb、Cu、石英ガラスの線膨張係数はそれぞれ $7.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $16.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $0.55 \times 10^{-6}/\text{K}$ とした。また、 $T_0$ としては成膜終了時の基板温度を用いた。この結果から、Arガス圧が $0.13\text{Pa}$ で作製したNb膜の結晶は、真応力により表面と平行な方向に約 $0.5\%$ 収縮しており、膜厚方向には約 $0.7\%$ 膨張していると見積もることができる(付録5-2参照)。このひずみはかなり大きい値であるので、柱状結晶の粒内ではディスロケーションや点欠陥の集まりなどの格子欠陥が多数発生していると予想される。

### 5-3-3. 考 察 ～柱状結晶構造の変化～

スパッタ膜の形態ゾーンモデルにもとづいて、Arガス圧および基板温度によるNb膜の結晶構造の変化について考察する。図5.22にNb膜の柱状結晶構造のモデルを示す。Arガス圧が $1\text{Pa}$ よりも高いときは、スパッタ原子がArガス分子に衝突する頻度が多く、いろいろな方向の成分をもって基板に入射するので、射影効果が作用して柱状結晶構造が発達する。基板温度が $300^\circ\text{C}$ 程度 ( $T/T_m \sim 0.12$ ) では膜の自己拡散がほとんど起こらず、粒界やポイドが顕著になる。したがって、 $1\text{Pa}$ 以上で観察されたNb膜の形態は射影効果の作用が大きいゾーン1に属すると考えられる。また、石英ガラス基板上的Nb膜よりもCu基板上的Nb膜の方が柱状結晶の粒径が大きかったのは、表面が粗いCu基板の方が射影効果が助長されるためである[19]。一方、Arガス圧が $1\text{Pa}$ よりも低いときは、スパッタ原子とArガス分子の衝突頻度が少く、スパッタ原子は方向性をもって基板に入射するので、射影効果の作用は少ない。基板温度が $300 \sim 400^\circ\text{C}$  ( $T/T_m = 0.12 \sim 0.16$ ) では膜の自己拡散が可能になり、Nb膜の形態はゾーン1からゾーンTに移り始める。 $0.13\text{Pa}$ 、 $300^\circ\text{C}$ で得られた緻密なNb膜はゾーンTに属すると思われる。

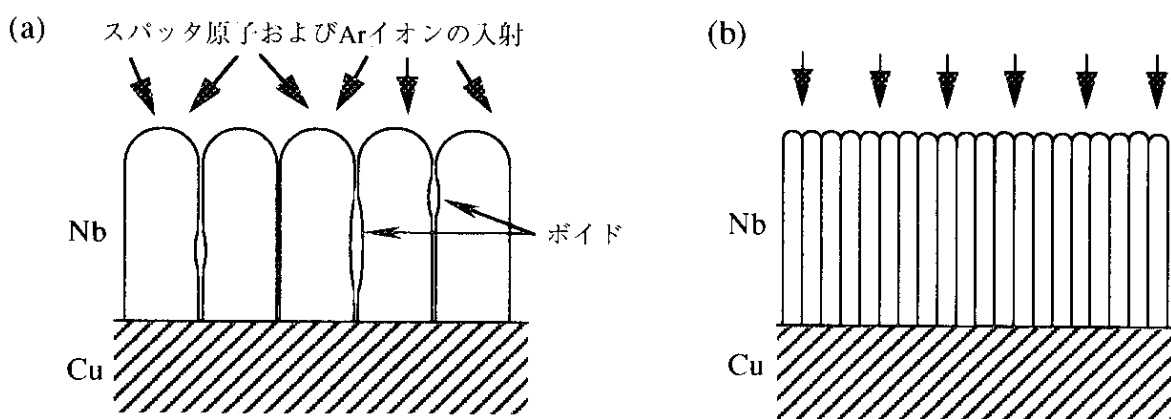


図 5.22 Nb膜の柱状結晶構造のモデル  
 (a) Arガス圧が $1\text{Pa}$  以上の場合  
 (b) Arガス圧が $1\text{Pa}$  以下の場合



Arガス圧が1Pa以下で緻密なNb膜が得られる理由には、射影効果の作用が少ないことに加えてスパッタ原子、Arイオン、中性化Ar原子などの高速粒子による釘打ち効果が作用することも考えられる。低Arガス圧では高速粒子とArガス分子の衝突頻度は少なく、高速粒子は大きいエネルギーでNb膜表面をたたくので膜には大きな圧縮ひずみが生じる。このことは、X線回折によるひずみ解析で低Arガス圧ほど表面に平行な方向の圧縮ひずみが大きかったことから明らかである。Wu[20]はArガス圧が低いほどNb膜の格子常数が大きくなり、膜中から多くのArが検出されることから、ArがNb膜の結晶格子を膨張させると結論づけた。本研究でも蛍光X線を用いてNb膜中のAr量を調べたが、検出限界（ $\sim 20\text{ppm}$ ）以下であった。これは基板温度（ $300\sim 400^\circ\text{C}$ ）が高いためにArが離脱したためであると推定される。

以上のことから、Arガス圧 $0.1\sim 8\text{Pa}$ 、基板温度 $100\sim 410^\circ\text{C}$ でのNb膜の結晶構造の変化は、形態ゾーンモデルにより説明できることが実証された。さらに、1Pa以上では射影効果が作用して柱状結晶構造が発達すること、1Pa以下では高速粒子の釘打ち効果のために膜が緻密になることが示唆された。このことは、Nb膜のRRRの測定結果を説明し、高周波特性に優れたNb膜を得るための成膜条件を選択するうえで有用な見通しを与えてくれる。

#### 5-4. 表面汚染層と結晶粒界

##### 5-4-1. 表面汚染層の広がり

柱状構造が発達したNb膜の結晶粒は先細り形状をしており、表面では粒界が開いているので表面汚染層が膜の内部まで広がっている。そのためにNb膜の高周波抵抗は柱状結晶構造の変化に影響されることが予想される。そこで、本節では表面分析法を用いてNb膜の表面汚染層の広がりについて調べる。

まずはじめに表面汚染層の厚さを調べるためにオージェ分光分析法（AES, Auger Electron Spectroscopy）を用いてNb膜の表面近傍に存在する元素を分析した。AESを用いると約 $0.1\text{at}\%$ の検出感度で $1\sim 3\text{nm}$ の深さの情報が得られ、イオンによるエッチングを併用すれば深さ方向の元素プロファイルをとることができる[21]。分析装置としては走査型オージェ電子分光装置（Perkin Elmer Co., PHI650）を用いた。図5.23はCu基板上に作製したNb膜の最表層でのオージェスペクトルとArイオンを用いて深さ方向に30分エッチングした膜内部でのオージェスペクトルである。試料の成膜条件はRF電力 $2.5\text{kW}$ 、Arガス圧 $1.3\text{Pa}$ である。最表層にはNbのほかにC、N、O、Cuが検出されているが、30分のエッチング後にはOの強度は小さくなり、CとCuは検出限界以下になっている。図5.24にこれらの元素の深さ方向のプロファイルを示す。大気分子の吸着による試料の汚染のために表面層には多くのC、N、O、Cuが検出されているが、内部ではほとんど検出されていない。 $\text{SiO}_2$ で校正したエッチング速度から算出すると、エッチング時間12分に相当する深さは $10\text{nm}$ に相当するので、表面汚染層の厚みは $10\sim 20\text{nm}$ であるとみなすことができる。また、AES

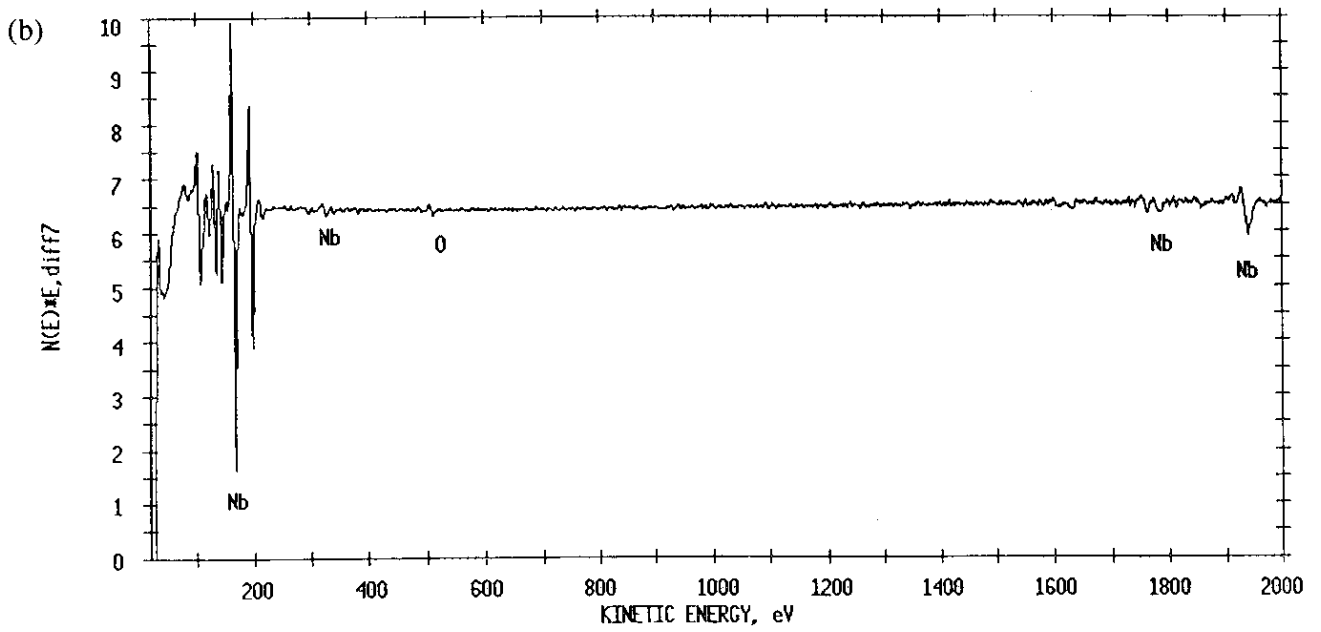
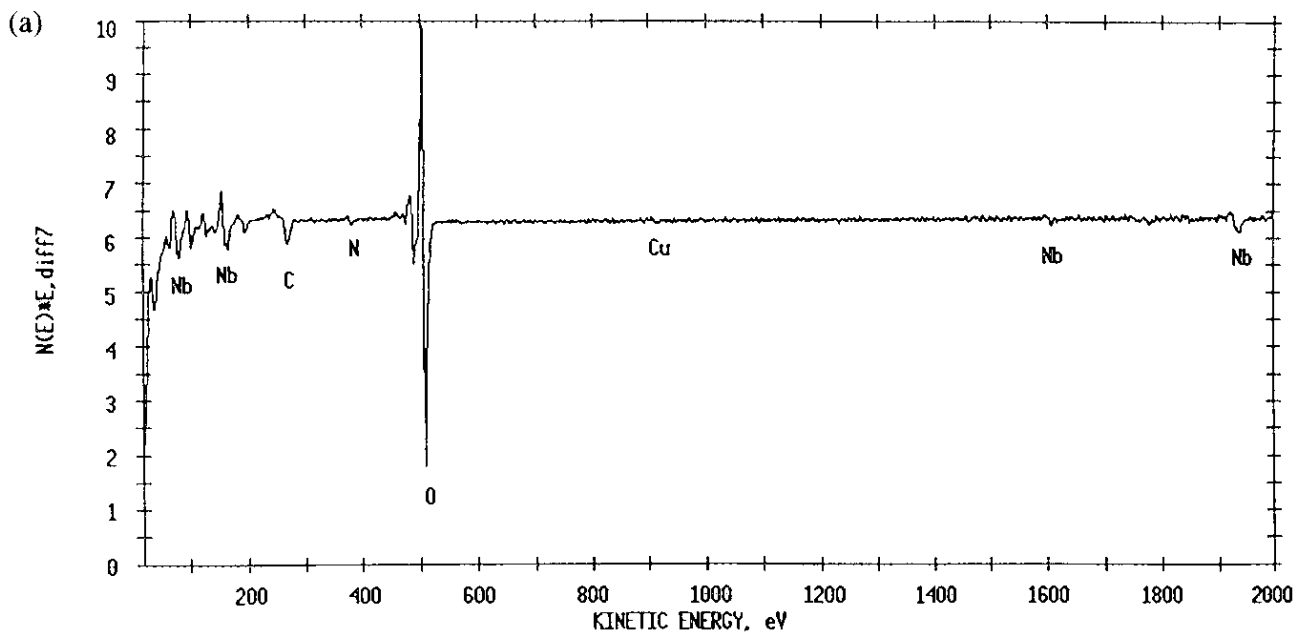


図 5.23 Nb膜表面近傍のオージェ分析結果  
(a) 最表面、(b) 膜内部

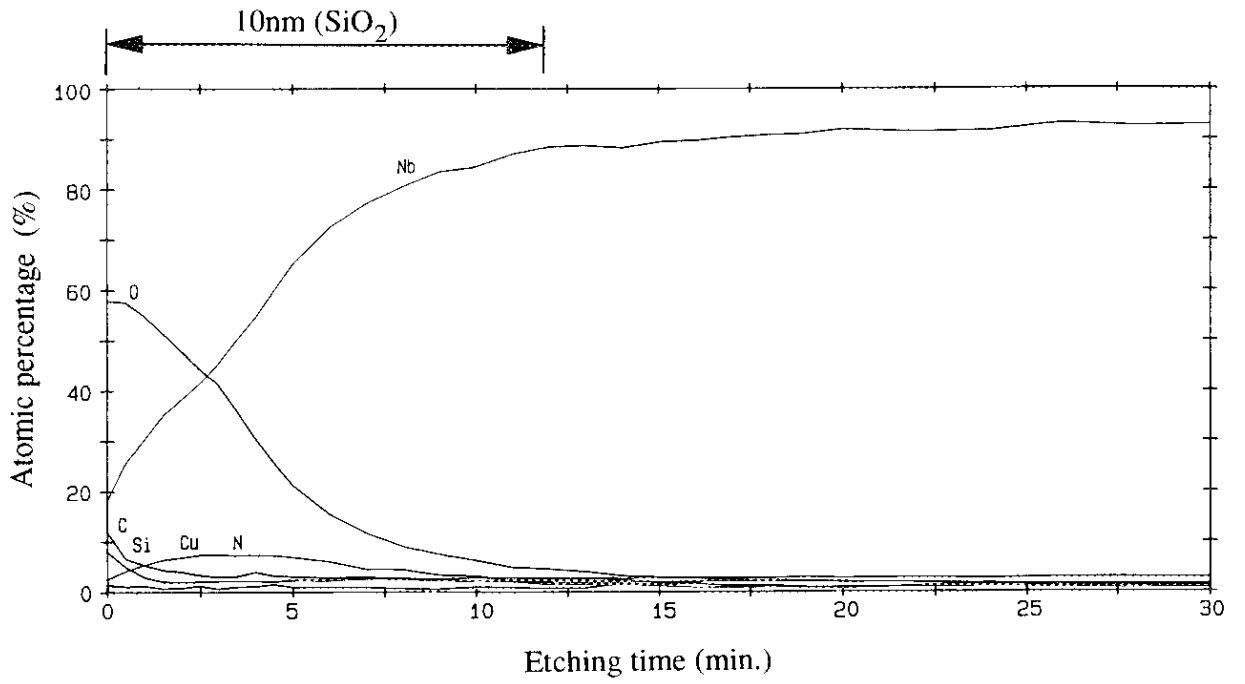


図 5.24 オージェ分析による深さ方向の元素プロファイル

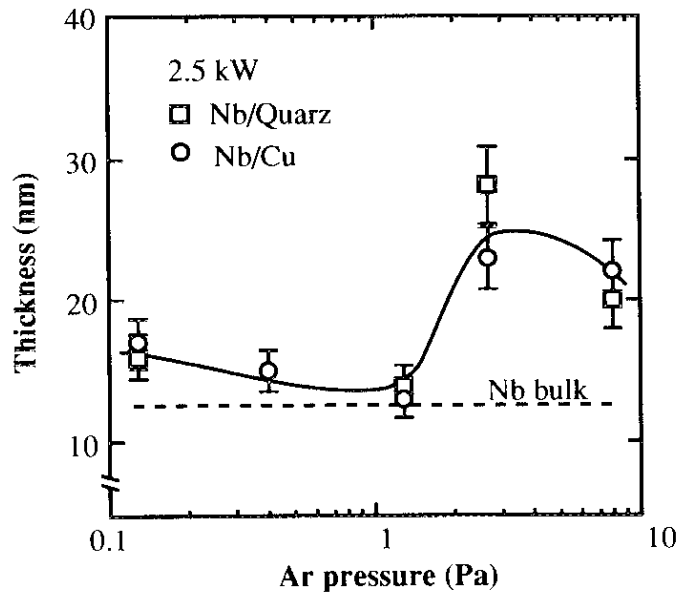


図 5.25 表面汚染層の厚さのArガス圧依存性

による定量分析の精度から判断すると、十分内部でのO量は1at%以下である。このプロファイルからNbの信号強度が十分内部での信号強度の95%以下である箇所を表面汚染層であるとして、表面汚染層の厚さとArガス圧の関係を整理すると図5.25のようになる。Arガス圧が0.1~1Paでは表面汚染層の厚みは14~18nmであり、Nbバルク (RRR~180) の表面汚染層の厚み (~13nm) に近い。それに対して1~10Paでは20~30nmであり、Nbバルクの約2倍の厚さになっている。

つぎにX線光電子分光法 (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いて、表面汚染層の化学結合状態を調べた。分析にはX線光電子分光装置 (Perkin Elmer Co., PHI5400) を用いた。結合状態の判定には、NbがOと化学結合すると $3d_{5/2}$ 電子の結合エネルギーが大きくなること (Nb: 202.2eV、NbO: 202.8eV、 $Nb_2O_5$ : 207.5eV) を利用した[22]。図5.26にNb膜の表面近傍での結合エネルギーのスペクトルの変化を示す。最表層でのピークは $Nb_2O_5$ の結合エネルギーに一致しており、Arイオンでエッチングしてゆくと結合エネルギーが小さくなる方にピーク位置が移動して、約5分後からはNbのピークがあらわれる。このことは、表面汚染層の最表層には安定な酸化物である $Nb_2O_5$ が存在しており、内部には酸化されていない金属Nbが存在することを意味している。ただし、Arイオンを照射すると $Nb_2O_5$ はNbOと $NbO_2$ に還元されることが知られているので[23][24]、Nbと $Nb_2O_5$ 層の界面に他の酸化物が存在するかどうかは明らかではない。

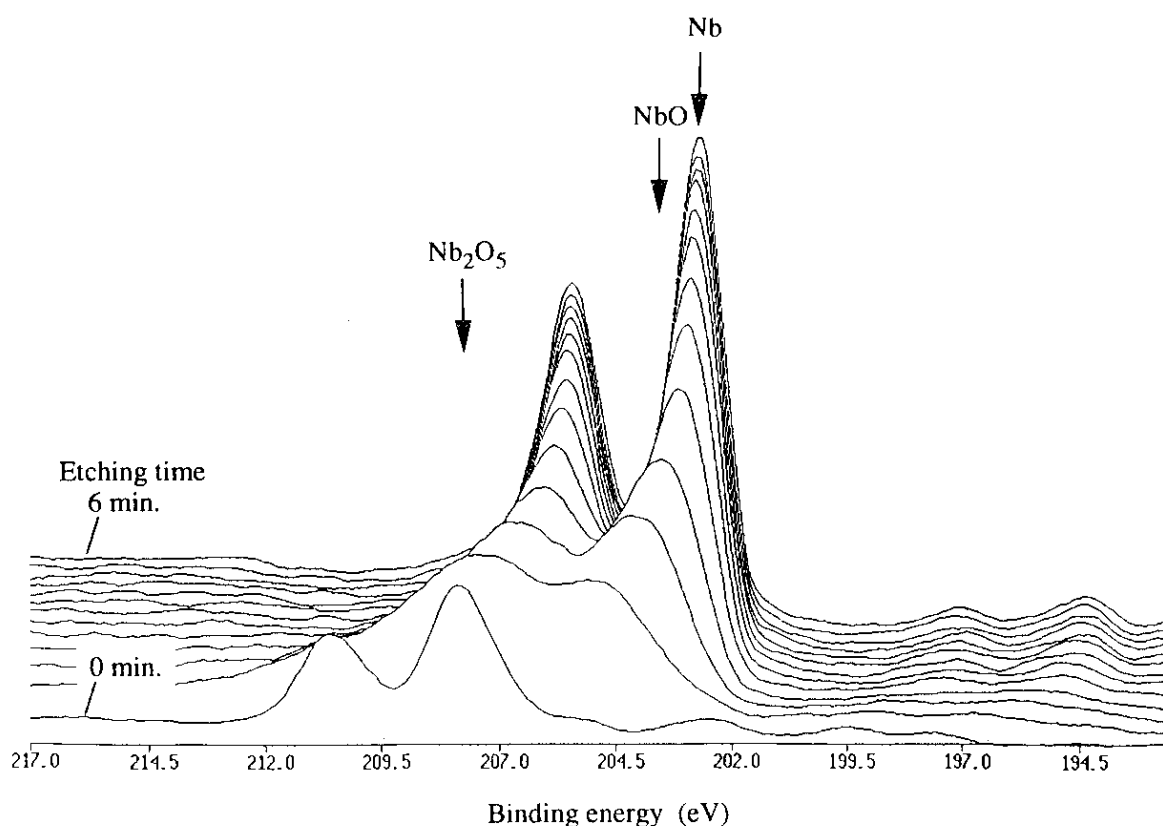


図 5.26 Nb膜表面の酸化物の結合状態

#### 5-4-2. 膜内部の不純物

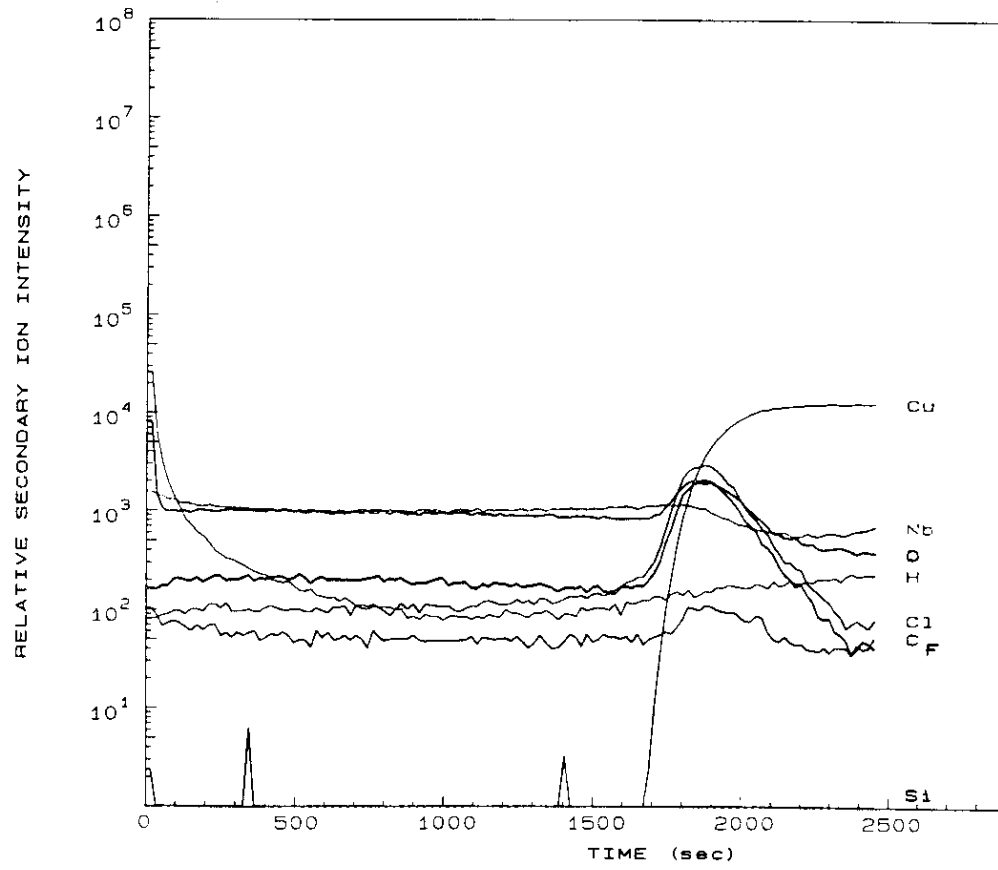
2次イオン質量分析法 (SIMS, Secondary Ion Mass Spectroscopy) を用いてNb膜の内部で検出される元素を分析した。SIMSはppb~ppmオーダーの微量元素を分析でき、AESやXPSでは検出不可能なHを検出できるという利点がある[25]。分析装置としては2次イオン質量分析装置 (CAMECA, ims5f) を用い、Cs<sup>+</sup>でエッチングしながら深さ方向のプロファイルをとった。図5.27は検出された元素の相対2次イオン強度のプロファイルである。相対2次イオン強度は各元素の2次イオン強度をNbの2次イオン強度で規格化した値である。Nb膜の最表層にはCとOの相対2次イオン強度が大きい表面汚染層が見られるが、AESよりもエッチング速度が大きいためにエッチングとともに急激に低下して膜内部ではほぼ一定になっている。Hの相対2次イオン強度も膜表面で大きく、内部になるほど小さくなっている。膜内部での相対2次イオン強度をNbバルク (RRR~180, 熱処理なし) の相対2次イオン強度と比較すると、CとOはオーダーがほぼ同じであり、HはNb膜の方が小さい (1/10~1/100)。Nbバルク中のH、C、Oの量を真空加熱・定容測圧法 (H) および不活性ガス融解・赤外線吸収法 (C、O) により定量化した結果、それぞれ1ppm、1ppm、48ppmであった。したがって、このNb膜試料の内部でのH濃度は0.01~0.1ppm以下、C濃度は約1ppm、O濃度は約50ppmであり、不純物の観点からはNbバルクと同等の品質が得られていると判断できる。

図5.28に膜内部で検出されるCとOの相対2次イオン強度とArガス圧および基板温度の関係を示す。エッチング時間400~1200sの相対2次イオン強度の平均値を膜内部の相対2次イオン強度とした。Arガス圧が高いほどCとOの相対2次イオン強度はやや大きくなる傾向にあり、1Pa以下ではNbバルクとほぼ同じであるのに対して、1Pa以上ではNbバルクよりもわずかに大きい。基板温度が100~210℃のときはOとCの相対2次イオン強度は比較的Nbバルクの値に近いが、400~410℃のときはNbバルクよりも大きくなっていることがわかる。SIMSの分析領域 (~14 $\mu\text{m}^2$ ) は柱状結晶の粒径 (150~220nm<sup>2</sup>) よりも十分大きく、粒内の不純物は粒界の不純物に比べて無視できるほど小さいことから、膜の内部ではおもに粒界に沈殿している微量な不純物が検出されていると考えられる。したがって、高Arガス圧、高基板温度で不純物量が大きくなる傾向にあることは、粒界の結合が弱く膜内部まで表面の汚染が広がっていることを表している。

#### 5-4-3. Cuの粒界拡散

つぎに、AES分析でNb膜の最表層で検出されたCuの量とArガス圧および基板温度の関係について検討する。図5.29に最表層でのオージェスペクトルから求めたCuのピーク強度の違いを比較した。Cuのピーク強度 (peak-to-peak) はNbのピーク強度 (peak-to-peak) に対する相対強度で表している。図 (a) はArガス圧をパラメータとした場合であり、RF電力は2.5kWおよび1.5kW、成膜開始温度は300℃、膜厚は2~5 $\mu\text{m}$ である。2.5kWのときは1.3Pa以上でCuが検出されており、Arガス圧が高いほどピーク強度は大きく

(a)



(b)

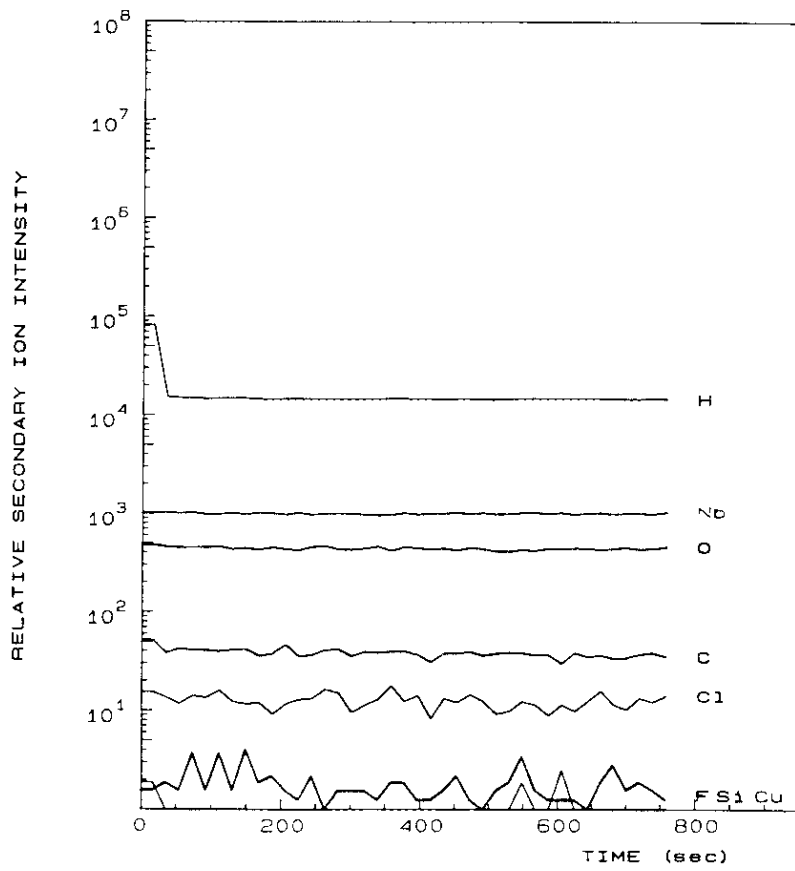


図 5.27 SIMSによるNb膜内部の元素プロファイル

(a) Nb膜、(b) Nbバルク

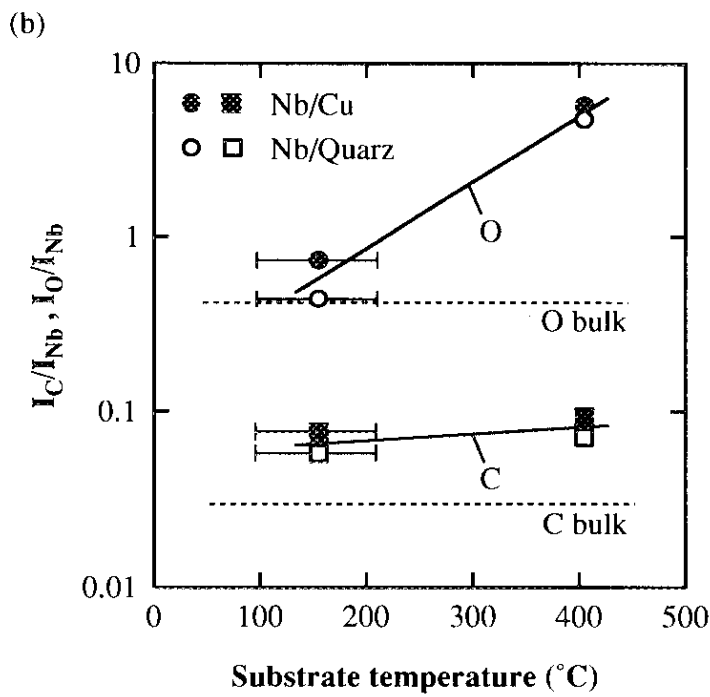
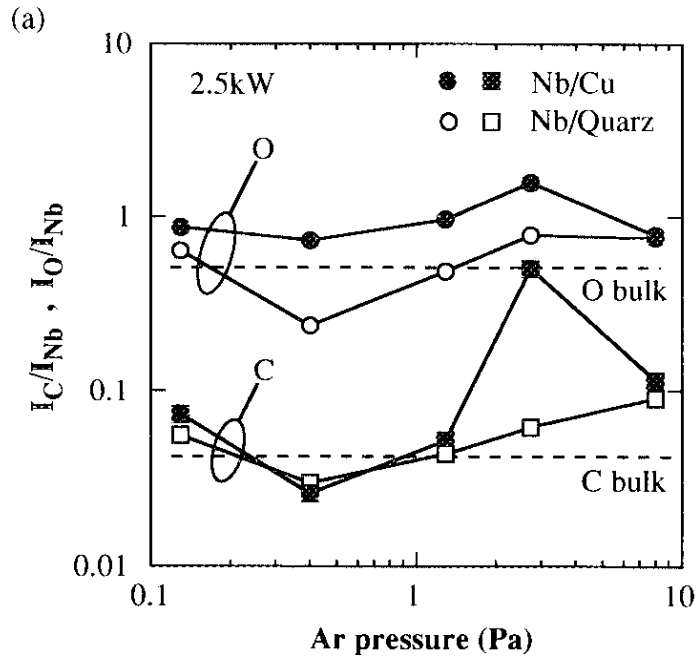


図 5.28 CおよびOの相対二次イオン強度

(a)Arガス圧依存性

(b)基板温度依存性

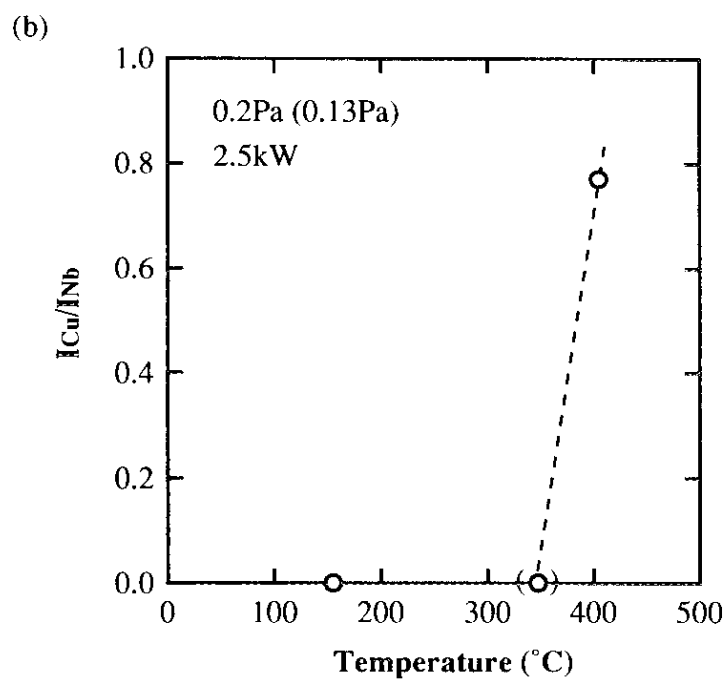
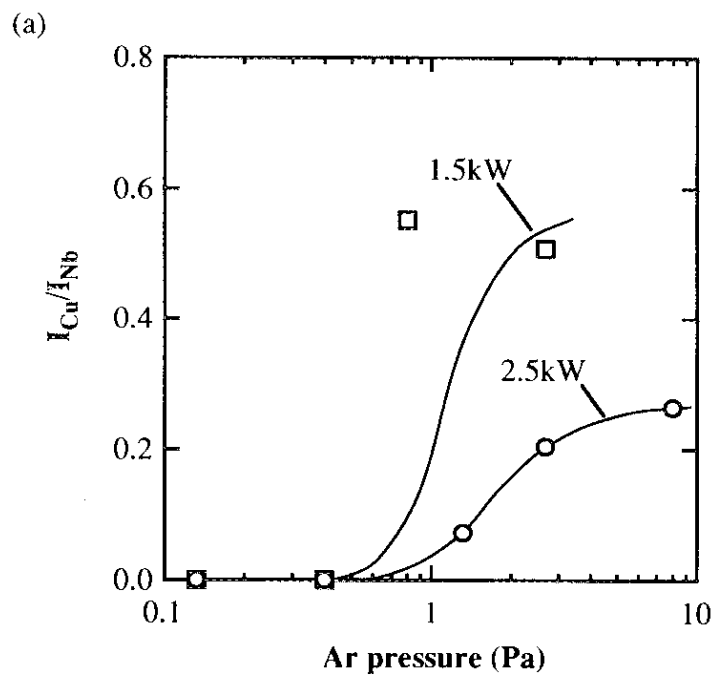


図 5.29 Nb膜表面に検出されるCuのオージェ信号強度  
 (a)Arガス圧依存性、(b)基板温度依存性



(b)



(a)

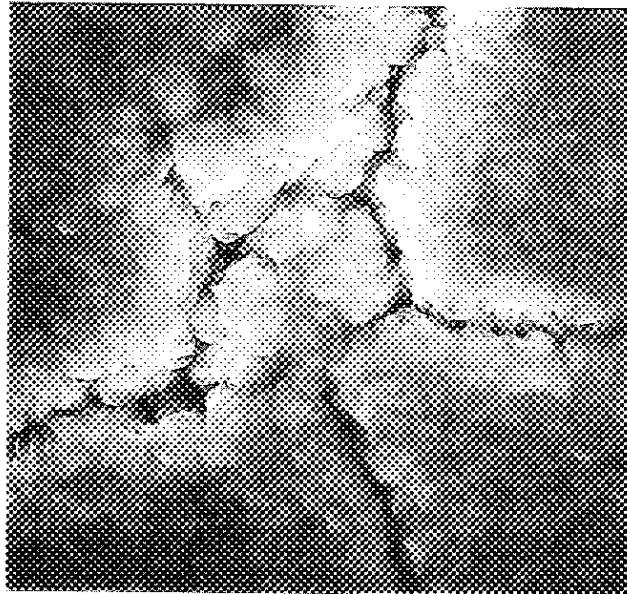


図 5.30 基板温度400℃のときのNb膜表面

(a)Cu基板の結晶粒の模様

(b)Cu基板の粒界での窪み

なるのに対して、0.4Pa以下ではCuは検出されていない。1.5kWのときも0.8Pa以上でCuが検出されているが、0.4Pa以下では検出されていない。図 (b) は基板温度をパラメータとした場合であり、Arガス圧は0.13Paおよび0.2Pa、RF電力は2.5kW、膜厚は2~5 $\mu\text{m}$ である。基板温度が100~210 $^{\circ}\text{C}$ と300~390 $^{\circ}\text{C}$ の場合はNb膜の表面にCuは検出されていないが、400~410 $^{\circ}\text{C}$ の場合にはCuが検出されている。最表層にCuが検出される原因としては基板成分であるCuの拡散とCuシールド材（ガード）の逆スパッタが考えられるが、同時に成膜した石英ガラス基板上的Nb膜ではCuが検出されなかったことから、前者が原因であると判断される。図5.30に400~410 $^{\circ}\text{C}$ のときにNb膜表面のSEM写真を示す。Cu基板が再結晶を起こしてのためにCuの結晶粒の形があらわれており、Cuの粒界ではNb膜も窪んでいる。窪み部ではCuが露出していることが懸念されたので、AESによりこの窪み部でCu量を調べたが、それ以外の箇所のCu量と差異はなかった。

#### 5-4-4. 考 察 ～直流残留抵抗と高周波抵抗の違い～

GrunderとHalbritter[26]はNbバルクの表面には薄いNbO層と厚いNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層およびH<sub>2</sub>O吸着層が形成されており、高周波抵抗の増大やフィールドエミッションの原因になると指摘した。このことから類推すると、Nb膜の表面汚染層の構造は図5.31のように表わすことができる。柱状結晶の表面にはNbバルクと同様にNb酸化物層（Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbOなど）とH<sub>2</sub>O吸着層が形成されている。柱状構造が発達したゾーン1のNb膜では、柱状結晶の先端が細くなっているため表面の凹凸に沿って表面汚染層が形成されている。開いた粒界やポイドのために結晶粒どうしの結合が弱くなってところでは、膜の内部まで汚染が広がっている。また、基板のCuは粒界をとおして表面に拡散している。ゾーンTのNb膜では、表面が滑らかであるため表面汚染層の広がり小さく、その厚みはバルクに近い。結晶粒の結合が強いためCuの粒界拡散は起こりにくい。

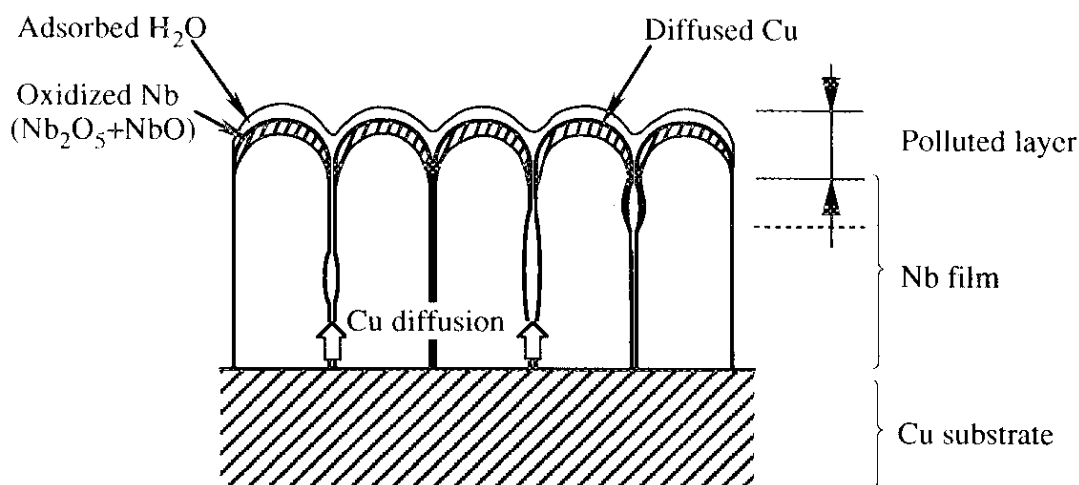


図 5.31 Nb膜の表面汚染層の構造

結晶粒の結合に着目してNb膜の電気抵抗特性の測定結果を説明する。図5.32に示すように膜は柱状結晶粒が粒界で結合したネットワークであると捉えることができる。強い結合と弱い結合の2種類の結合があるとすると、強い結合での伝導電子の散乱は弱い結合よりも少ないので直流電流は強い結合をつないだパスを流れると考えられる。電気抵抗はこのパスが通過する結晶粒内での電子散乱の寄与と結合での電子散乱の寄与の和であり、十分に低い温度では粒内の電子散乱の寄与は結合での電子散乱の寄与に比べて無視できるほど小さい。したがって、残留抵抗はパスが通過する結合の数に比例し、粒径が大きいほど結合の数が少なくなるので残留抵抗は減少する。高Arガス圧で得られる柱状結晶構造が発達したNb膜ほどRRRが大きいのはこのためである。

それではRRRはNb膜の高周波特性の評価指標になるであろうか？ 図5.33は膜断面からみた直流電流と高周波電流のパスの違いを説明している。常伝導状態では直流電流はどの深さのところをもパスとすることができ、顕著な粒界やボイドなどの弱い結合がある場合にはそれらを避けて通過する。高周波電流は磁界の変動により表面に誘起されるために、電流がパスとすることができる場所は磁界が侵入する表皮のみである。超伝導状態ではLondonの侵入深さ ( $\lambda_L$ ) に相当する表皮が高周波電流のパスとなる。したがって、RRRは常伝導状態での膜内部の品質を表しているのに対して、高周波抵抗の大きさは超伝導状態での膜表面の品質に依存すると言える。Nb膜の表面汚染層の厚みは10~30nmであるので、膜厚が数 $\mu\text{m}$ であれば直流電流のパスは表面汚染層で電子散乱を受けることなしに、膜の内部を通過することができる（膜全体が電流のパスであるとしても表面汚染層の厚みは100分の1程度である）。一方、Nbの $\lambda_L$  (~39nm) は表面汚染層の厚みに近いので、高周波電流のパスは表面汚染層により散乱を受けやすい。したがって、RRRが大きい（直流残留抵抗が小さい）にもかかわらず高周波抵抗が大きいということはある得ることであり、優れた高周波特性のNb膜を得るためにはRRRが大きいことに加えて、表面処理（たとえば高圧水洗）により表面汚染層を除去することが必要条件である。

表面汚染層が完全に除去されたとしても、柱状結晶構造が発達していて粒界が著しいNb膜では、表面での結晶粒どうしの結合が弱いために高周波抵抗が大きい可能性がある。Hyltonら[27][28]は、酸化物超伝導体のコヒーレンス長 ( $\xi_{\text{YBaCuO}} \sim 3\text{nm}$ ) が短ことから酸化物超伝導体 (high-T超伝導体) をJosephson接合で結合された超伝導結晶粒のネットワークであるとして高周波抵抗への粒界の影響を説明した。Attanasioら[29]は、このモデルをlow-T超伝導体に拡張することにより、高電界でNb/Cu空洞のQ値が低下することを説明した。それによるとJosephson臨界電流密度が小さいほど、粒径が小さいほど、接合部の品質を表すパラメータ $I_c R_j$ が小さいほど高周波残留抵抗が大きい ( $I_c$ : 臨界電流,  $R_j$ : シヤント抵抗)。さらに、バイアス電流値（電界）が大きくなるにつれて高周波残留抵抗は増大する。また、高電界におけるQ値の低下は粒界への磁束のトラップという観点からも説明されている。Durandら[30]はNb膜のTEM（透過電子顕微

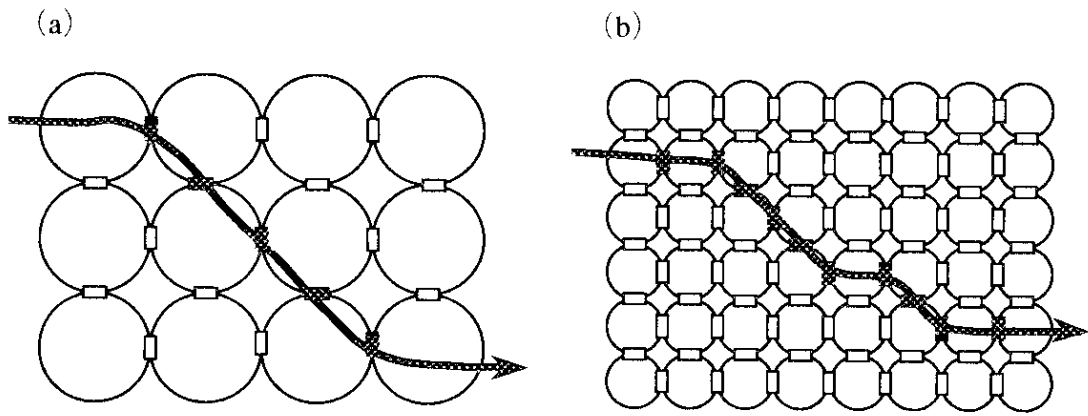


図 5.32 膜表面からみた結晶粒の結合と直流電流のパス

(a) 結晶粒が大きい場合  
 (b) 結晶粒が小さい場合

□ 弱い結合  
 ■ 強い結合

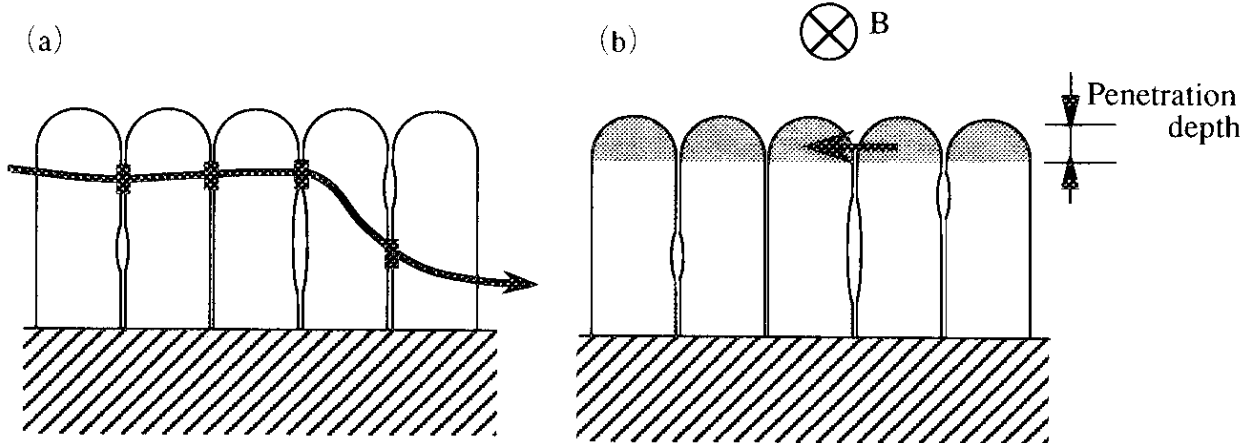


図 5.33 膜断面からみた直流電流と高周波電流のパス

(a) 直流電流、(b) 高周波電流

鏡) 観察を行った結果、Nbバルクよりも多くの粒界と粒内欠陥(ディスロケーションや点欠陥の集まり)を見だし、高電界ではこれらの欠陥に侵入した磁束が高周波抵抗を増大させると説明した。

以上の考察から優れた高周波特性のNb膜を得るための方法としてつぎの指針が得られる。

(1) ゾーン1: 高Arガス圧成膜により柱状結晶構造を発達させる。この膜は粒径がRRRの大きさを支配しているのでRRRを指標とすることができ、できるだけ高いRRRのNb膜をめざす。しかし、著しい粒界やポイドのために表面の結晶粒の結合が弱く表面汚染が膜内部に広がっているため、高圧水洗により汚染層を除去することが不可欠である。

(2) ゾーンT: 低Arガス圧、高基板温度成膜により膜を緻密化する。この膜は粒径が小さいためにRRRが小さいが、粒界やポイドの発生が少ないので表面は滑らかで表面汚染層の広がりも少ない。この膜の場合は表面の滑らかさを指標にすればよいと思われる。高基板温度で成膜するとCuが表面に拡散する可能性が大きいので、Cu除去のための表面処理が必要である。

## 5-5. 柱状結晶構造のコントロール

### 5-5-1. バイアススパッタ成膜

より緻密なゾーンTのNb膜を作製しようとする高基板温度成膜が必要であるが、400℃以上ではCuの粒界拡散が著しくなる。したがって、基板温度を上げることなしに結晶構造をコントロールできる低温プロセスが望まれる。そのための最も簡単で有効な方法にバイアススパッタ法があり、この方法は基板に接続したDCまたはRF電源を用いて基板近傍の電位勾配の大きさを変更することにより、膜に衝突するイオンの運動エネルギーを調節する方法である。そこではイオンの運動エネルギーが基板に吸着されたスパッタ原子の表面移動エネルギーに変換されるので、基板温度を上げることと同様の効果が期待できる[31]。

本節ではバイアススパッタの効果を知るために基板バイアス電圧を変えてNb膜を作製し、RRRの違いを調べた。成膜に用いた市販の同軸マグネトロンスパッタ装置(詳細は第3章参照)はロードロックチェンバをもっており、成膜チェンバを常に高真空に保持できる。本実験ではクライオポンプを成膜チェンバの排気ポンプとすることにより、定常時には $1\sim 5\times 10^{-6}$ Paのバックグラウンド圧を維持した。Nb成膜においてはRF電源をスパッタ用の電力供給源とし、真空チェンバ内の空洞にDC電源を接続することにより基板バイアス電圧を設定した。空洞には2つのハーフセルをあわせた1.5GHzシングル模擬空洞を用いた。模擬空洞の内側に銅製サンプルホルダを固定し、その上に基板を置きステンレス製クランプで押しえ付けた。放電ガスとしては高純度Arガス(>99.9999%)を使用し、高純度Nb(>99.95%、RRR~180)パイフをターゲットとして、石英ガラス基板、サファイア基板およびCu基板に成膜した。サファイア基板としては研磨された単結晶サファイア(1102)面を、Cu基板には電解研磨された無酸素銅(OFHC)を用いた。

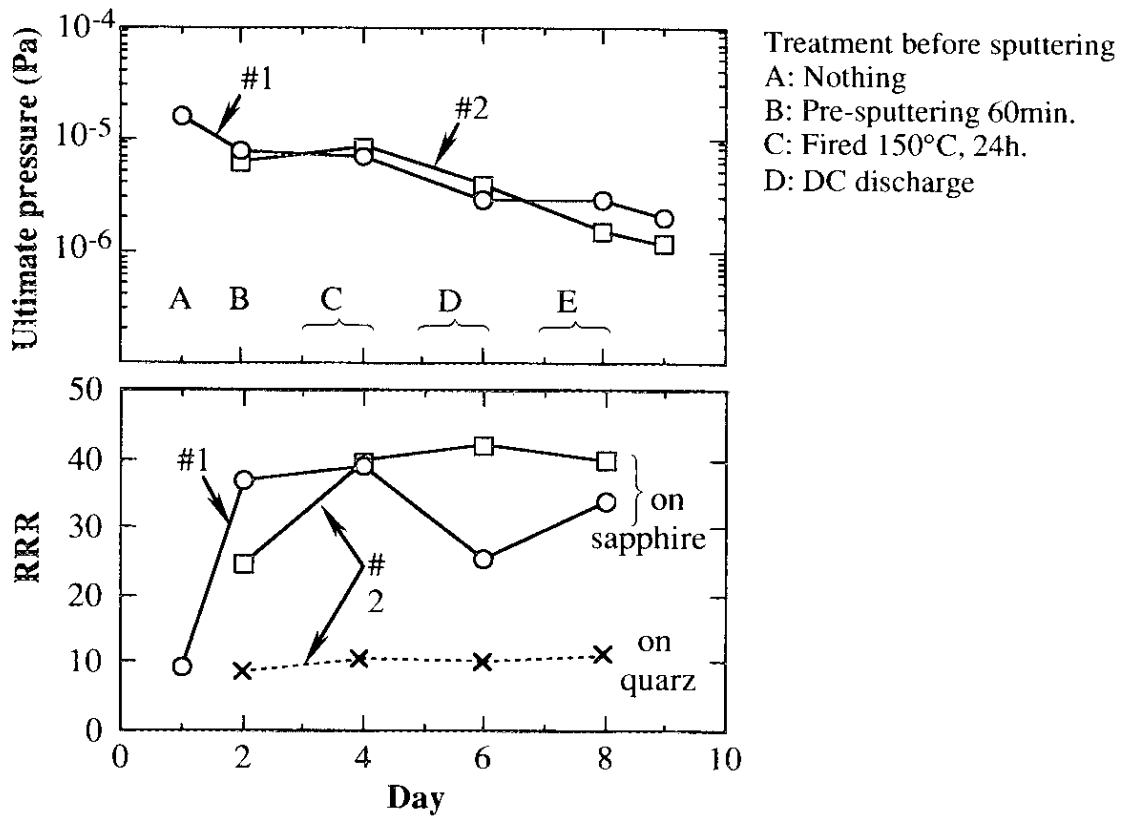


図 5.34 成膜前処理と到達圧力およびNb膜の残留抵抗比  
 (a) 到達圧力、(b) 残留抵抗比

### 5-5-2. サファイア基板上的のNb膜の特性

まずはじめに、サファイア基板上的のNb膜の特性を把握するために、真空チェンバの脱ガス処理方法による到達圧力およびNb膜のRRRの変化を調べた。成膜条件をRF電力0.5 kW、Arガス圧2.7 Pa、成膜時間240分、基板温度300°C（成膜開始時）に固定し、成膜前の脱ガス処理法のみを変更した。脱ガス処理にはベーキング、プレスパッタおよびDCグロー放電を用いた。図5.34に到達圧力およびNb膜のRRRの変化を示す。2回の実験（#1、#2）結果を示しており、横軸に日数をとり脱ガス処理後の成膜日における到達圧力と作製したNb膜のRRRをプロットした。Aでは大気開放された成膜チェンバを真空排気したのちに特に処理をせず成膜を行った。Bでは60分のプレスパッタを行った。この結果、到達圧力はAのときが $\sim 2 \times 10^{-5}$  Paであったが、Bでは $\sim 8 \times 10^{-6}$  Paまで低下した。RRRはAでは10であったが、Bでは25以上の値に向上了。Cではベーキング（150°C、24時間）を行い、Dではチェンバ壁の放電洗浄を行った。放電洗浄ではDC電源のプラス側をターゲットに（マイナス側をアース）に接続することにより、ターゲットと真空チェンバの間にグロー放電を発生させた。その結果、到達圧力は処理を重ねるごとに低下し、8～9日後に $2 \times 10^{-6}$  Paに達した。C以降のNb膜のRRRは25～40であった。それに対して同時に作製した石英ガラス基板

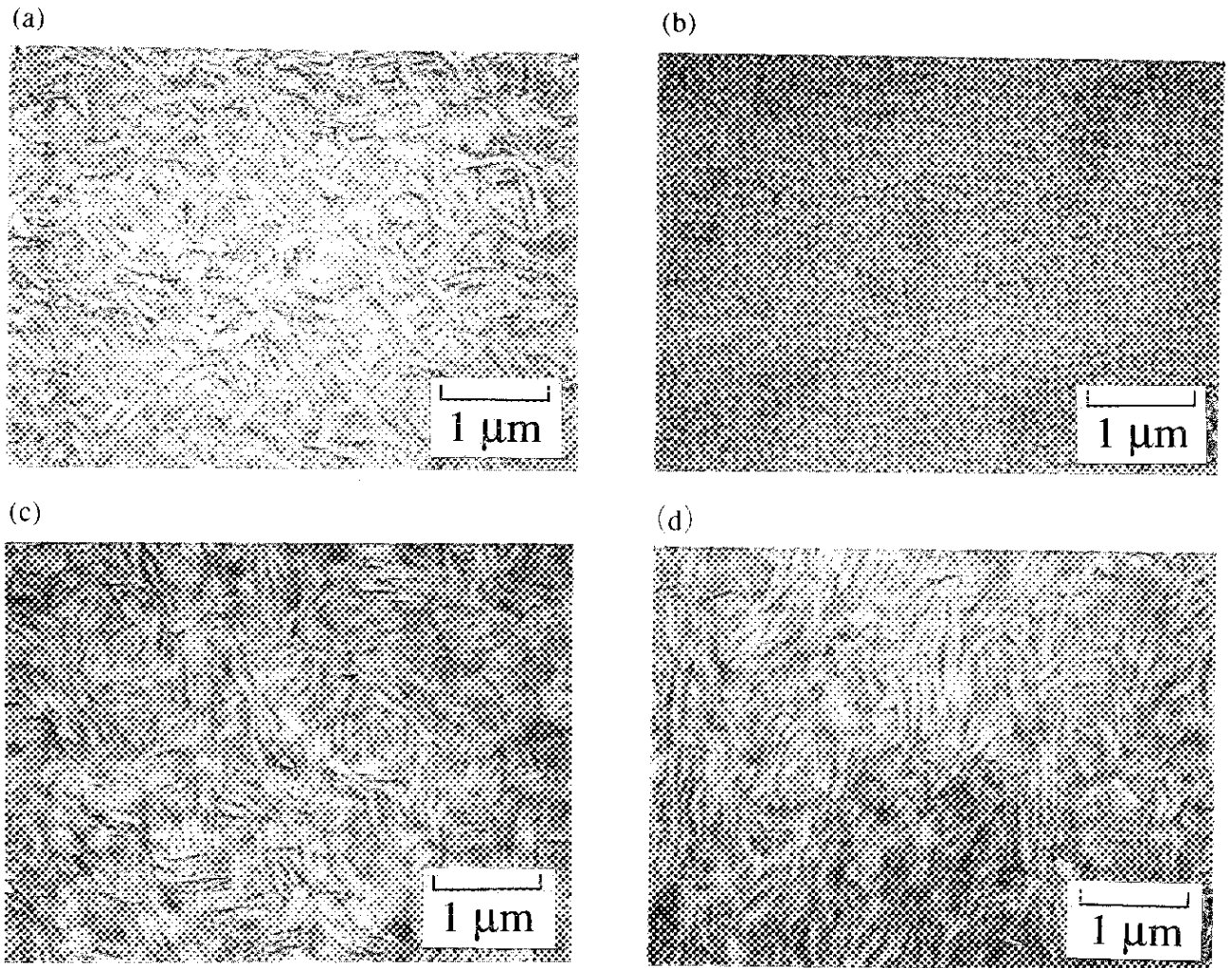


図 5.35 各種基板上に作製したNb膜表面のSEM観察と基板の表面粗さ測定の結果

- (a) サファイア基板（表面研磨、成膜前処理A）
- (b) サファイア基板（表面研磨、成膜前処理D）
- (c) 石英ガラス基板（表面研磨、成膜前処理D）
- (d) Cu基板（電解研磨、成膜前処理D）

上のNb膜のRRRは8～11であった。図5.35はNb膜表面のSEM観察の結果である。サファイア基板上のNb膜を比較すると、AのNb膜では凹凸の柱状結晶構造がみられるのに対して、Dでは緻密で滑らかである。しかし、同じDによるNb膜でも石英ガラス基板、Cu基板上のものはどれも凹凸であった。X線回折により結晶方位を調べた結果、表面が凹凸のNb膜は(110)面が配向しており、表面が滑らかなNb膜は(200)面が配向していた。この結果から、単結晶サファイア基板上では(200)面が基板に平行になるようにNb膜が成長しやすいが、到達圧力が高いと(200)配向性が妨げられ、石英ガラス基板やCu基板上のNb膜と同じように最も稠密な面である(110)面が基板と平行になると考えられる。

つぎにサファイア基板上に作製したNb膜のRRRと結晶構造のArガス圧依存性について調べた。到達圧力 $4\sim 5\times 10^{-6}$ Pa、RF電力0.5 k W、基板温度300℃（成膜開始時）とし、膜厚が $1.5\sim 3\mu\text{m}$ になるように成膜時間を調節した。図5.36にNb膜のRRRとArガス圧の関係を示す。RRRは15～30であり、Arガス圧が低いほど大きい。図5.37のNb膜表面のSEM写真から、5.3Paのときは柱状結晶構造が顕著であるが、2.7Paと0.4Paでは緻密であることがわかる。図5.38は(200)面と(110)面のX線回折ピークの強度比および(110)面の面間隔を示す。2.7Pa以上では(200)配向性が強いが、1Pa以下ではArガス圧が低いほど(200)配向性が弱い。(110)面の面間隔はArガス圧が低いほど大きくなっている。5-2節で述べたように石英ガラス基板上に成膜した場合はArガス圧が高いほどRRRが大きかったが、今回は反対の傾向を示している。このことは、石英ガラス基板上とサファイア基板上では膜の成長過程に違いがあることを示唆している。

### 5-5-3. バイアス電圧の印加

基板に負のバイアス電圧を印加しながらサファイア基板上に成膜を行い、Nb膜のRRRと結晶構造を調べた。到達圧力 $4\sim 5\times 10^{-6}$ Pa、Arガス圧2.7Pa、RF電力0.5 k W、成膜時間240分、基板温度300℃（成膜開始時）とした。図5.39にNb膜のRRRとバイアス電圧の関係を示す。バイアス電圧が0VのときはNb膜のRRRは16であるが、バイアス電圧を-40Vにすると58に向上している。バイアス電圧を-80VにするとRRRは17になり、-200Vではさらに低下している。図5.40のNb膜表面のSEM写真から、-40Vでは結晶粒が0Vより微細であり表面も滑らかであるのに対して-80V以上では逆に表面が凹凸になっていることがわかる。図5.41は(200)面と(110)面のX線回折ピークの強度比および(110)面の面間隔を示す。バイアス電圧が0Vのときは(200)配向性が強いが、バイアス電圧が大きくなると(200)配向性は弱くなっている。面間隔はバイアス電圧が-40Vになると一旦大きくなるが-80V以上では逆に小さくなっている。この結果から、サファイア基板上にNb膜を作製する場合は、基板に-40V程度のバイアス電圧を加えることによりRRRが大幅に向上し、柱状結晶構造が微細で表面が滑らかなNb膜が得られることがわかる。しかし、バイアス電圧が大きすぎるとNb膜が再スパッタされるためにRRRが低下すると考えられる。

つぎに石英ガラス基板とCu基板にバイアスを印加しながらNb成膜を行い、サファイア基板の場合と同様の効果が現れるかどうか調べた。到達圧力 $3\sim 5\times 10^{-5}$ Pa、Arガス圧0.4Pa、RF電力0.5 k W、成膜時間240分、基板温度300℃（成膜開始時）とした。図5.42に石英ガラス基板上のNb膜のRRRとバイアス電圧の関係を示す。バイアス電圧が0VのときはRRRが8であるが、バイアス電圧を大きくするとRRRは徐々に大きくなり-60Vで17に達している。さらにバイアス電圧を大きくすると逆に低下している。このNb膜の表面をSEMを用いて観察した結果、図5.43に示すようにバイアス電圧が大きいほどNb膜の結晶粒が大きくなり、-60Vでは結晶面が明確な結晶粒（(110)配向性が強いと思われる）が密につまっているように見え



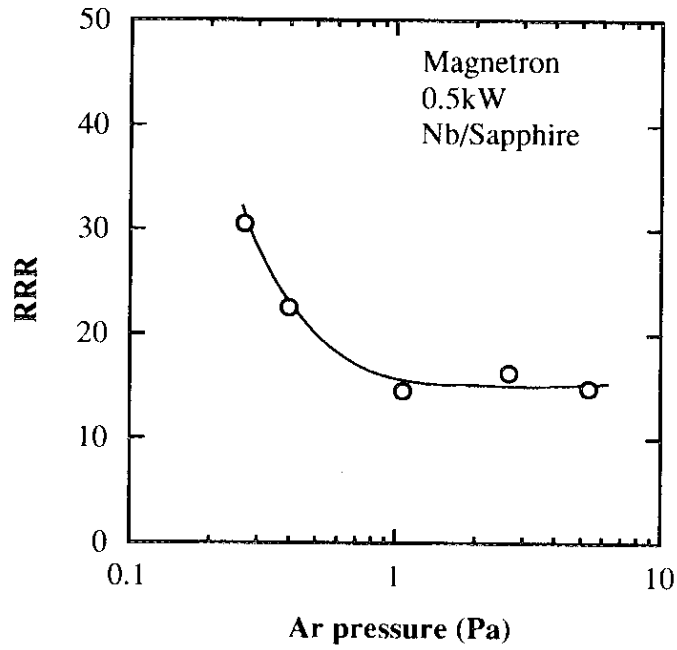


図5.36 サファイア基板の上に作製したNb膜の残留抵抗比のArガス圧依存性

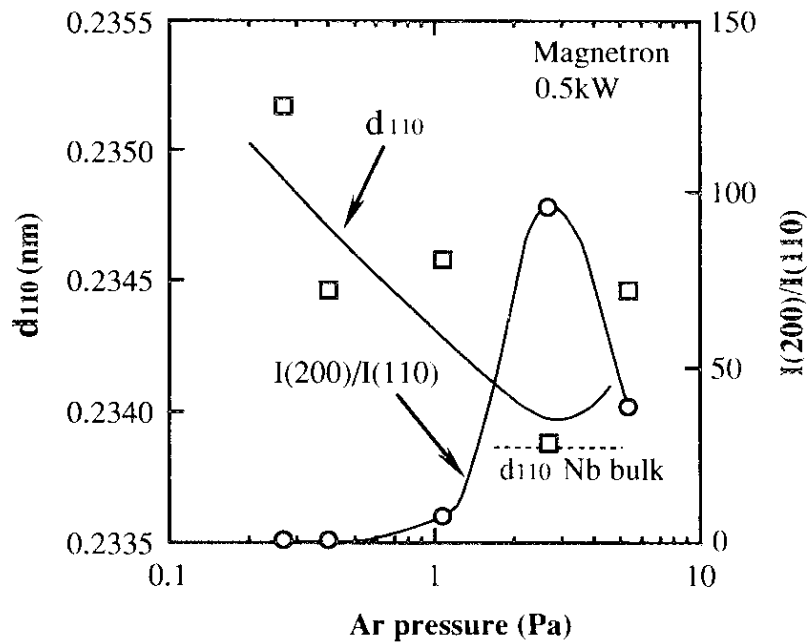


図5.38 Nb (110) の面間隔と (200) 配向性のArガス圧依存性

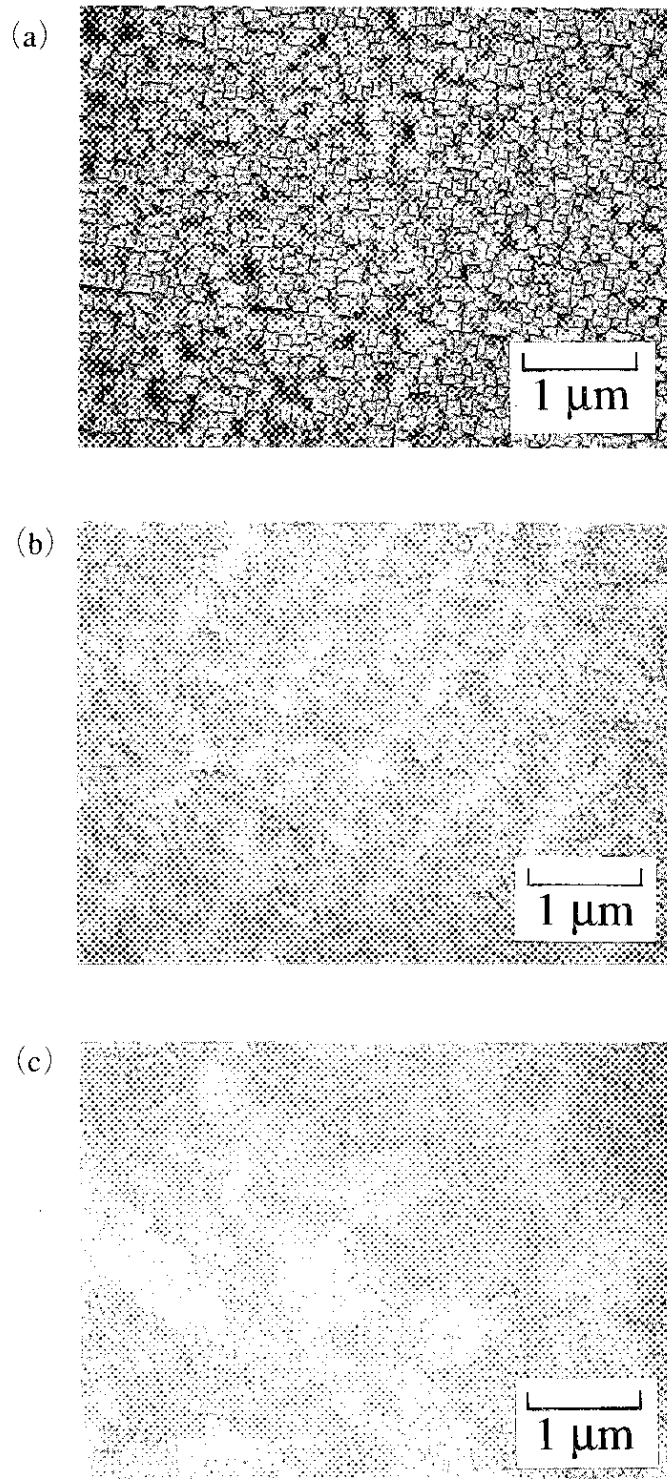


図 5.37 サファイア基板上のNb膜表面の形態のArガス圧依存性  
(a) 5.3Pa、(b) 2.7Pa、(c) 0.4Pa

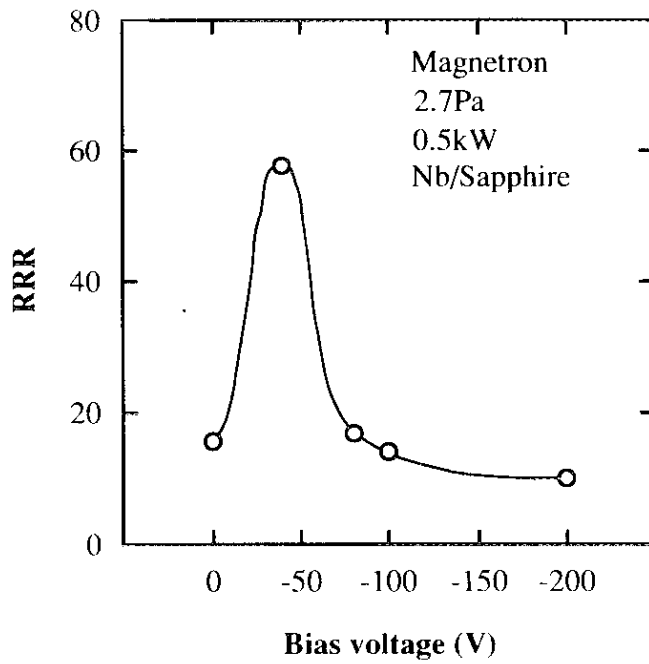


図5.39 サファイア基板に作製したNb膜の  
残留抵抗比のバイアス電圧依存性

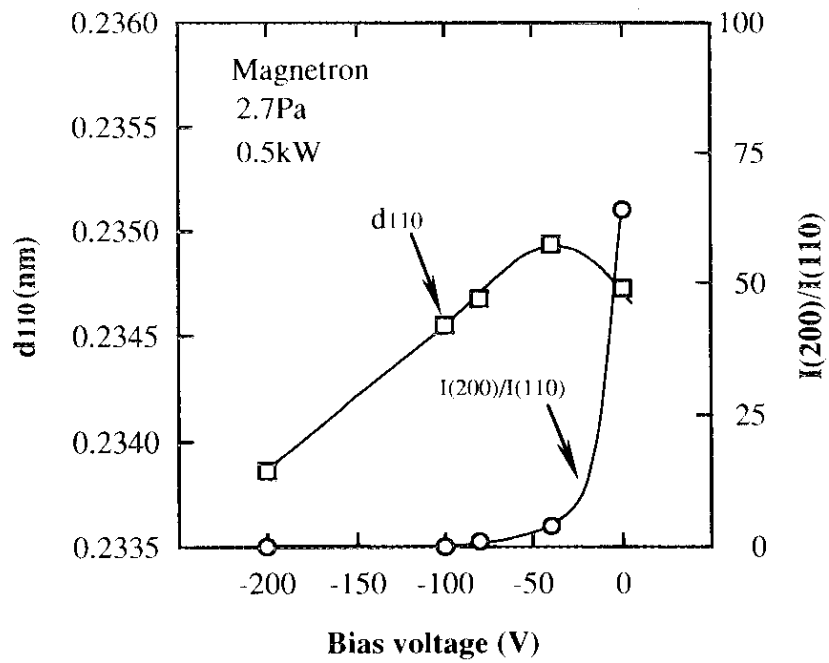


図5.41 Nb(110)の面間隔と(200)配向性のArガス圧依存性

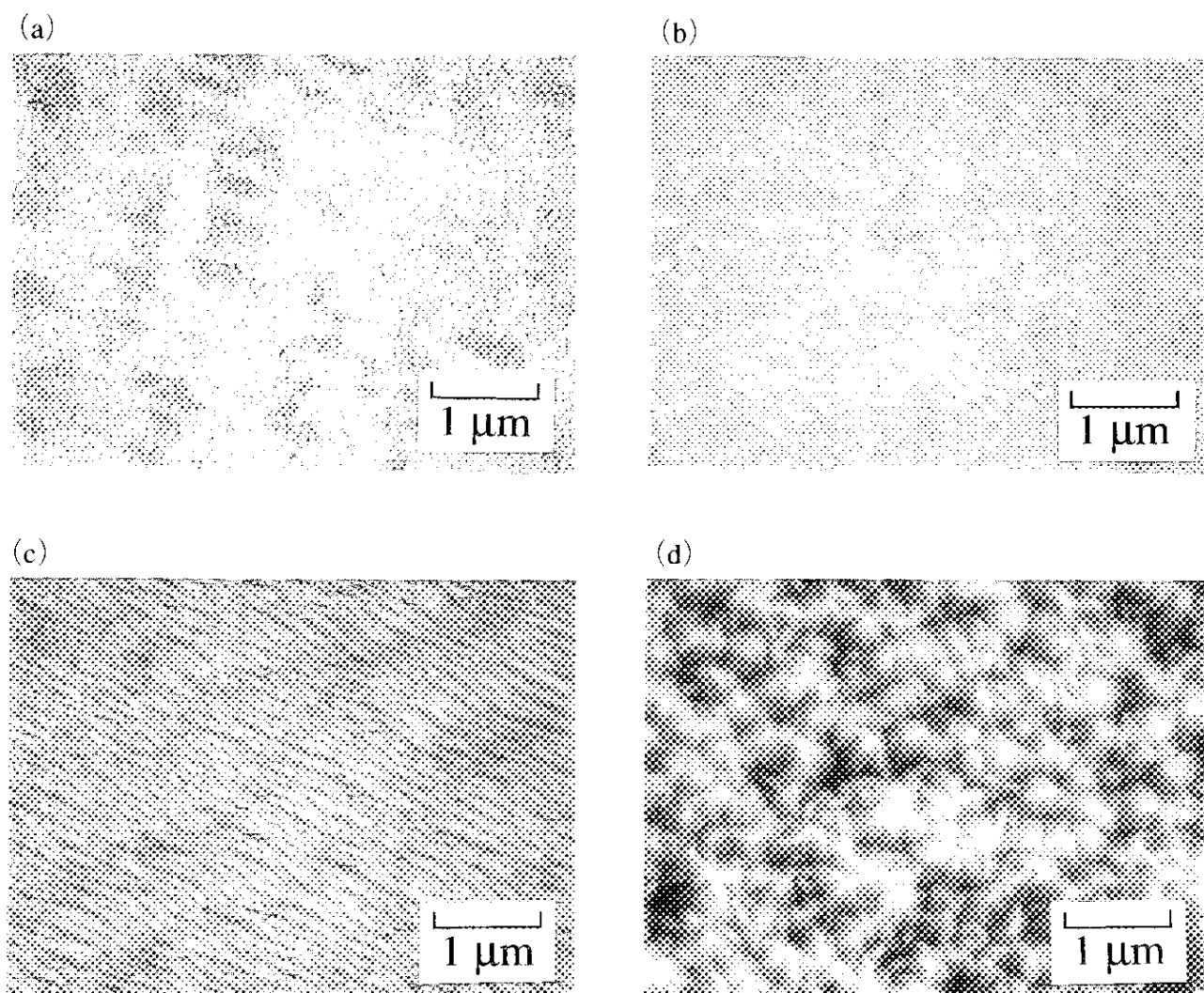


図 5.40 サファイア基板上のNb膜表面の形態のバイアス電圧依存性  
(a) 0V、(b) -40V、(c) -100V、(d) -200V

る。-90Vでは表面が荒れており、再スパッタが起こっていることがわかる。Cu基板上的Nb膜でも同しような結晶構造の変化が観察された。この結果から、石英ガラス基板上にNb膜を作製する場合は、基板にバイアス電圧（～-60V）を印加することにより結晶粒が大きくなり、RRRが印加しない場合の約2倍になることがわかった。

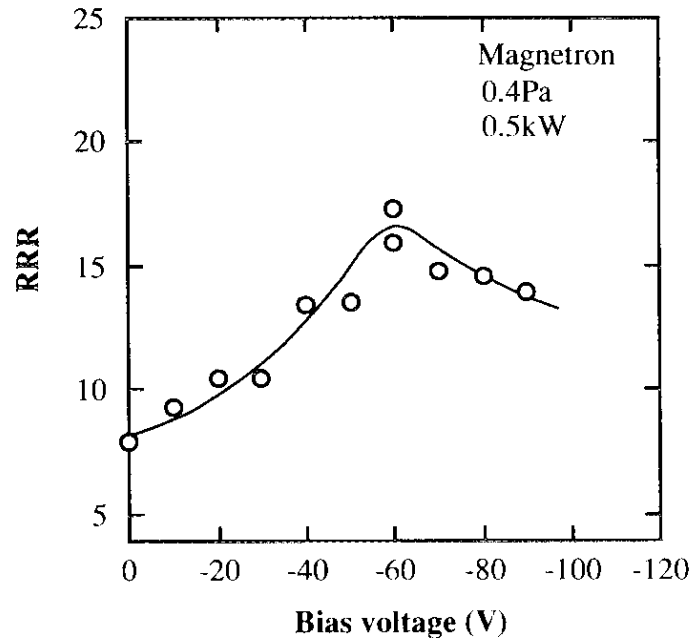


図 5.42 石英ガラス基板の上に作製したNb膜の残留抵抗比のバイアス電圧依存性

#### 5-5-4. 考 察 ～Arイオン照射の効果～

高品質Nb膜の成長は基板から影響を受けることが数多く報告されている[32]-[34]。それらの報告によると、電子ビーム蒸着によりバックグラウンド圧 $\sim 10^{-6}$ Pa、基板温度 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ でNb膜（膜厚： $\sim 200\text{nm}$ ）を成長させるとエピタキシャル成長が観察され、Nb単結晶薄膜（RRR $\sim 200$ ）が得られる。熱膨張係数がNbのそれに近くNbとの格子のミスフィットが小さい単結晶サファイア（ $1\bar{1}02$ ）面を基板にした場合には、この面と平行な単結晶Nb（100）が成長することが明らかになっている[35]。本研究で単結晶サファイア（ $1\bar{1}02$ ）面上に作製したNb膜は多結晶膜（RRR: 15 $\sim$ 58、(200)配向性）であるが、同時に石英ガラス上に作製したNb膜のRRRがたかだか11であったことを考えると、この膜は基板の影響により品質が向上した（単結晶に近づいている）と考えるのが妥当である。

低Arガス圧成膜やバイアス印加により粒界の質が向上すると捉えることにより、サファイア基板上的Nb膜のRRRの変化が説明できる。Arガス圧が $2.7\text{Pa}$ 以上では比較的粒界が少ない(200)配向性多結晶Nb膜

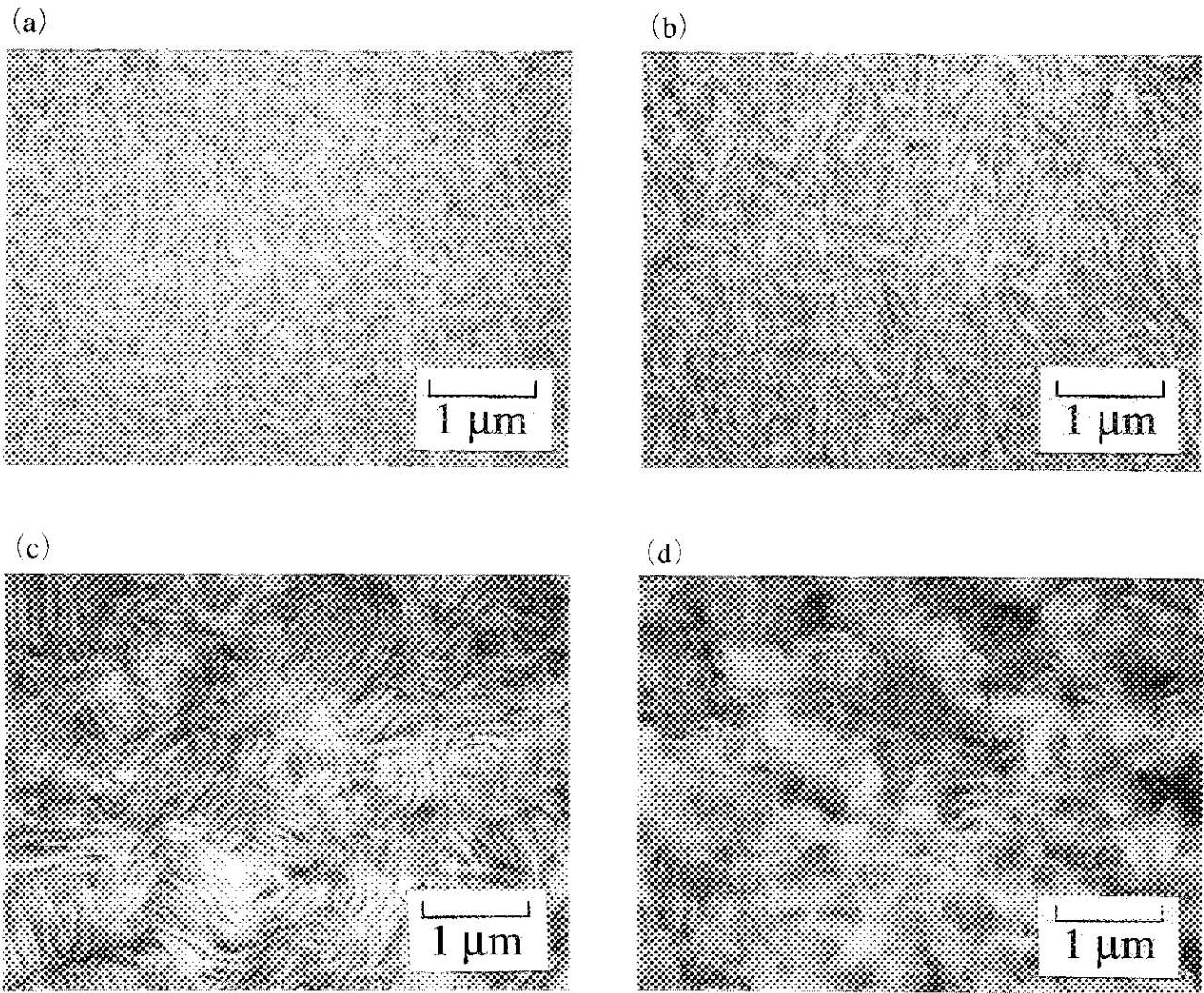


図5.43 石英ガラス基板上のNb膜表面の形態のバイアス電圧依存性  
(a) 0V、(b) -30V、(c) -60V、(d) -90V

がサファイア基板上で得られるが、1Pa以下にすると膜をたたくArイオンの運動エネルギー（数～数10eV）が大きくなり、膜が緻密になって粒界の質が向上する。バイアス電圧を印加したときには、バイアス電圧とプラズマ電位の和に等しい電圧降下によってArイオンが加速されてNb膜に衝突する。このエネルギー（数10～100eV）は吸着原子の表面拡散のための活性化エネルギー（0.2～0.7eV）よりも十分大きく、表面マイグレーションを促進する[36]。サファイア基板上では、約-40Vのバイアス電圧に相当するエネルギー（～40eV）のArイオンの照射により粒界の品質が向上すると考えられ、それより大きなエネルギーではNbスパッタのしきい値（Nb: 25eV）を大幅に越えNb膜は損傷をうける。低Arガス圧やバイアス電圧印加の効果がArイオンの照射によることは、Arガス圧が低いほどバイアス電圧が高いほど基板の影響による(200)配向性は弱くなることや(110)面の間隔が大きくなることから明らかである。

一方、石英ガラス基板上では、粒界の質の変化より柱状結晶の粒径の変化が大きい。石英ガラス基板上に成長するNb膜は典型的な多結晶膜であり、最稠密面である(110)面の配向性が強い。Arガス圧が1Paより高い場合には、射影効果により柱状結晶構造が発達して粒径が大きくなる。Arガス圧が1Paより低い場合は、Arイオンが膜表面をたたくが粒界の質はそれほど向上でせず、射影効果が少ないので粒径は小さい。そのためにArガス圧が高いほどRRRが大きくなる。バイアス印加によりArイオンの運動エネルギーを増大させると、基板温度を上げることと同じ効果が作用するので、粒径が大きくなりRRRが大きくなると考えられる（SEM写真からは膜が緻密になっており粒界の質も向上しているようにも見える）。

Cuomoら[37]は100～800eVのArイオンビームを照射しながら電子ビーム蒸着により成長させたNb膜の内部応力の値はイオンビームのエネルギーに依存していることを明らかにし、その変化はNb膜中の不純物の再スパッタと結晶構造の変化によると説明した。また、Ohmiら[38]により低エネルギー（<100eV）のイオン照射により膜質を向上させるスパッタ法が提案されている。これらの試みはCu基板上においてもバイアス電圧の印加によりNb膜の品質が向上する可能性があることを示唆しており、バイアススパッタは高周波特性に優れたNb膜を作製するための方法として期待できる。

## 5-6. 結言

本章ではNb膜の電気抵抗特性への不純物や結晶構造の影響に注目しながら、高品質Nb膜を作製するための成膜条件について検討した。その結果、得られた知見を以下に示す。

(1) 石英ガラス基板上に作製したNb膜のRRRと成膜条件の関係は以下のようにまとめられる。

- ・ 到達圧力：到達圧力が $10^{-4}$ Paより大きいとRRRが急激に低下する。したがって、本研究では到達圧力を $10^{-5}$ Pa以下にしてNb成膜を行った。

- ・ RF電力：大電力（2.5kW）の投入により成膜速度を $\sim 0.5\text{nm/s}$ から $\sim 1.0\text{nm/s}$ に上げても、大幅にはRRRは向上しない。
- ・ 基板温度：基板温度が高いほどRRRが大きくなる傾向にあるが、 $100\sim 410^\circ\text{C}$ では大幅な向上は見られない。 $400^\circ\text{C}$ 以上では膜表面にあらわれるCu量が著しく増大する。
- ・ Arガス圧：Arガス圧が高いほどRRRが大きくなり、Arガス圧8Pa、RF電力2.5kWで最大値22（石英ガラス基板上）を得た。

- (2) 到達圧力を $10^5\text{Pa}$ 以下（成膜速度 $\sim 0.5\text{nm/s}$ ）とすれば、Nb膜内部の不純物量はNbバルクの不純物量と同程度になる。結晶粒内の不純物による電子散乱の寄与と結晶粒界での電子散乱の寄与の和がRRRの大きさを支配していると捉えると、 $\text{RRR} < 5$ のNb膜では不純物の影響が大きい、 $\text{RRR} > 5$ のNb膜では不純物の影響が小さくなって結晶構造の影響を無視できなくなる。したがって、高品質のNb膜を作製するためには結晶構造に着目することが重要である。
- (3) スパッタ膜の形態ゾーンモデルにより、Arガス圧 $0.1\sim 8\text{Pa}$ 、基板温度 $100\sim 410^\circ\text{C}$ で作製したNb膜の形態変化を説明できることが明らかになった。 $1\text{Pa}$ 以上では射影効果のために柱状結晶構造が発達し、結晶粒が大きく粒界は顕著である[ゾーン1]。 $1\text{Pa}$ 以下ではArイオンや中性粒子の釘打ち効果のために緻密な膜が成長し、結晶粒は小さい[ゾーンT]。柱状結晶構造が発達したNb膜ほど、基板温度が高いほど、基板のCuが粒界拡散を起こして膜表面にあらわれやすくなる。
- (4) AESとSIMSによる表面分析によると、ゾーンTのNb膜では表面汚染層（Nb酸化物層）の厚さがNbバルク（ $\sim 13\text{nm}$ ）のそれにほぼ等しいのに対して、ゾーン1のNb膜では1.5～2倍になっている。このことは、ゾーン1のNb膜では膜表面の結晶粒の結合が弱くなっているために、膜内部の粒界まで汚染が広がっていることを表している。
- (5) ゾーン1のNb膜の方がゾーンTのNb膜よりもRRRが大きいのは、ゾーン1の方が粒径が大きく、粒界での電子散乱が減少するためである。高周波抵抗の発生原因になる表面汚染層を除去できるのであれば、ゾーン1のNb膜の方が高周波抵抗は小さいと予想され、RRRは高周波特性においても膜質の評価指標になり得る。しかし、ゾーン1のNb膜では表面の結晶粒の結合が弱いので、高電界になると高周波抵抗が急激に増大して空洞のQ値が低下する可能性がある。
- (6) バイアススパッタがNb膜の品質を向上させる手段として有用である。基板バイアス電圧を印加しながら石英ガラス基板上にNb膜を作製した結果、RRRはバイアス電圧を印加しない場合の8から17に向上した。また、単結晶サファイア基板上に作製した場合には16から58に向上した。このことから、Arイオン照射によりNb膜の柱状結晶構造をコントロールできる可能性が示唆された。



## 参考文献

- [1] 宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎共訳, キッテル固体物理学入門 (上), 第6版 (丸善, 東京, 1988) p.150.
- [2] A. F. Mayadas and M. Shatzkes, *Phys. Rev. B* **1**, 1382 (1970).
- [3] A. F. Mayadas, R. B. Laibowitz and J. J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* **43**, 1287 (1972).
- [4] K. Fuchs, *Proc. Cambridge Phi. Soc.* **34**, 100 (1938).
- [5] 金原黎, 藤原英夫, 薄膜 (裳華房, 東京, 1979) p.170.
- [6] A. F. Mayadas, R. Feder and R. Rosenberg, *J. Vac. Sci. Technol.* **6**, 690 (1969).
- [7] W. D. Westwood and R. J. Boynton, *J. Appl. Phys.* **44**, 2610 (1973).
- [8] M. Andritschky, *Vacuum* **42**, 753 (1991).
- [9] De Sorbo, *Phys. Rev.* **132**, 107 (1963).
- [10] J. R. Rairden and C. A. Neugebauer, *Proc. IEEE* **52**, 1234 (1964).
- [11] P. Bai, J. F. McDonald and T-M. Lu, *J. Mater. Res.* **6**, 289 (1991).
- [12] W. Schlemminger and D. Stark, *Thin Solid Films* **137**, 49 (1986).
- [13] T. C. Huang and W. Parrish, *Adv. X-Ray Anal.* **22**, 43 (1979).
- [14] 金原黎, スパッタリング現象 (東京大学出版会, 東京, 1984) p.177.
- [15] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena* (Robert E. Krieger Publishing Company, Florida 1969) p.266.
- [16] 山田敏郎, 材料力学 (日刊工業新聞社, 東京, 1980) p.182.
- [17] F. Witt and R.W.Vook, *J. Appl. Phys.* **39**, 2773 (1968).
- [18] 松村源太郎, 新版カリティX線回折要論 (アグネ, 東京, 1980) .
- [19] J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239 (1977).
- [20] C. T. Wu, *Thin Solid Films* **64**, 103 (1979).
- [21] 染野檀, 安盛岩雄, 表面分析 (講談社サイエンティフィック, 東京, 1976) .
- [22] Perkin Elmer Co., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (1992) p.110.
- [23] P. C. Karulkar, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 169 (1981).
- [24] 浅野清光, 斎藤健治, 光延信二, 小島融三, 土佐正弘, 吉原一紘, *表面科学* **8**, 70 (1987).
- [25] (株)神戸製鋼所, (株)コベルコ科研編集, 表面分析ハンドブック (神鋼リサーチ(株), 神戸, 1989) .
- [26] M. Grunder and J. Halbritter, *J. Appl. Phys.* **51**, 397 (1980).
- [27] T. L. Hylton, A. Kapitulnik, M. R. Beasley, J. P. Carini, L. Drabek and G. Gruner, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1343 (1988).

- [28] T. L. Hylton, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, J. P. Carini, L. Drabeck and G. Gruner, *IEEE Trans. Mag.* **25**, 810 (1989).
- [29] C. Attanasio, L. Maritato and R. Vaglio, *Phys. Rev. B* **43**, 6128 (1991).
- [30] C. Durand, W. Weingarten, P. Bosland and J. Mayer, *Applied Superconductivity Conference, Boston* (1994).
- [31] J. M. E. Harper, *Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials*, O. Auciello et al., eds. (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990), p.251.
- [32] G. Oya, M. Koishi and Y. Sawada, *J. Appl. Phys.* **60**, 1440 (1986).
- [33] J. H. Claassen, S. A. Wolf, S. B. Qadri and L. D. Jones, *J. Cryst. Growth* **81**, 557 (1987).
- [34] S.B.Qadri, J.H.Claassen, P.R.Broussard and S.A.Wolf, *Journal of the Less-Common Metals* **155**, 327 (1989).
- [35] 小石昌典, 大矢銀一郎, 沢田康次, *真空* **28**, 746 (1985).
- [36] 山田公, *イオンビームによる薄膜設計* (共立出版, 東京, 1991) p.42.
- [37] J. J. Cuomo, J. M. E. Harper, C. R. Guarnieri, D. S. Yee, L. J. Attanasio, J. Angilello, C. T. Wu and R. H. Hammond, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 349 (1982).
- [38] T. Ohmi, H. Kuwabara, S. Saitoh and T. Shibata, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1008 (1990).



## 第6章 銅空洞の製作

### 6-1. 緒言

超伝導空洞は複雑な形状を有する薄肉構造体であるために、スピニング加工、深絞り加工、液圧成形、熱間プレス加工、爆発成形、電鋳などさまざまな方法による製作が試みられてきた[1][2]。Nbバルク超伝導空洞の製作方法は、図6.1のように液圧成形あるいはスピニング加工により製作した2つ割れの空洞（ハーフセル）とロール加工により製作したビームパイプを、電子ビーム溶接を用いて接合する方法が一般的である。この方法は簡単で安価であるが、溶接継ぎ目の表面に生じる凹凸がフィールドエミッションの原因になるという問題がある[3]。この問題を解決するために、デフォーカスした電子ビームを用いて凹凸の発生をふせぐ方法やグラインディングやタンプリングにより凹凸を除去する方法がとられている[3][4]。この方法を適用するとCu空洞を製作することができるが、本研究では電鋳法を用いることで溶接継ぎ目をなくしたCu空洞を開発した。電鋳法には、 $E_{sp}$ ,  $H_{sp}$ が大きいアイリス部や赤道部での溶接を省くことができる、滑らかな内表面を得ることができる、多連空洞の製作にも有効であるなどの利点があり、シームレス電鋳銅空洞はNb/Cu空洞の最大加速電界の限界を見極めるのに適していると考えられる。

本章ではCu空洞の電鋳法について検討したのちに、電鋳銅の機械特性試験と空洞形状の設計および強度解析を行う。これらの準備をもとにLバンド（1.5GHz, 1.3GHz）シングル電鋳銅空洞のプロトタイプを試作する。そこでは中子製作、銅電鋳、フランジ接合、電解研磨などの各製作工程について詳細に述べる。最後に、試作した電鋳銅空洞の内面にNb成膜を行い、シームレスNb/電鋳銅空洞を完成させる。

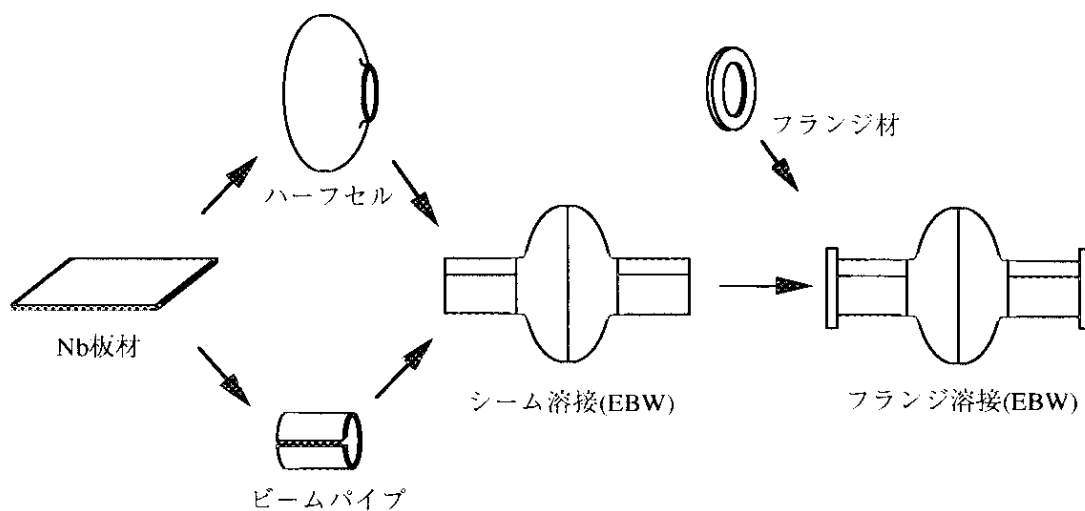


図 6.1 Nbバルク空洞の製作工程

## 6-2. 電鍍法の検討

### 6-2-1. 製作工程

電鍍銅空洞の製作工程は以下の工程に分けることができる。

- 1) アルミ中子の製作
- 2) 銅電鍍
- 3) アルミ中子の溶解
- 4) フランジの接合
- 5) 内面の電解研磨
- 6) Nbスパッタ成膜

図6.2 に電鍍銅シングルセルの製作工程を示す。まずはじめにスピニング加工とバルジ加工（液圧成形）によりアルミ管からアルミ中子を成形する。アルミ中子の外面を切削加工し、鏡面研磨仕上げを行う（表面粗さ： $\sim 0.2\mu\text{mR}_a$ ）。つぎにアルミ中子の外面に約3mm以上の厚みの電鍍銅を付着させたのちにアルミ中子を溶解し、ビームパイプの両端に真空フランジ（152mm $\phi$ コンフラットフランジ）を接合する。そして、この電鍍銅空洞の内表面（ $\sim 30\mu\text{m}$ ）を電解研磨により除去し、超純水により洗浄する。洗浄後は、高真空状態で空洞を密閉してNb成膜まで保管する。

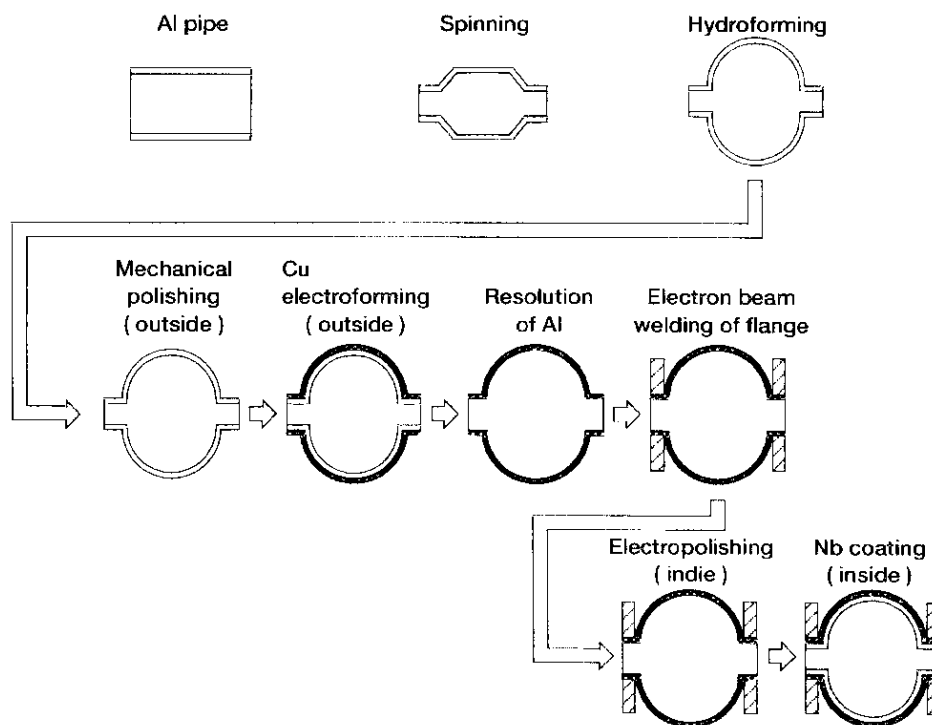


図 6.2 電鍍銅空洞の製作工程

表 6.1 表面粗さ転写試験の結果

	表面粗さ*	光沢度
アルミ板 (バフ研磨仕上げ)	0.2 $\mu\text{mRz}$	58~62 %
電鍍銅 (アルミ溶解後)	0.8~1.0 $\mu\text{mRz}$	0.6~2.4 %
電鍍銅 (5 $\mu\text{m}$ 電解研磨後)	0.3~0.4 $\mu\text{mRz}$	69.2~69.8 %

\*) 十点平均粗さ (Rz)

#### 6-2-2. 表面粗さの転写試験

アルミ中子の表面粗さが電鍍銅の表面に転写されるかどうか試験を行った。バフ研磨により3枚のアルミ板の表面 (材質: アルミ合金 JIS A3003, 大きさ: 50mm<sup>\*</sup>×90mm<sup>l</sup>×5mm<sup>t</sup>) を鏡面に仕上げ、硫酸銅溶液中でアルミ板を陰極にして陽極との間に電解反応を起こした。3mm以上の厚みの銅電鍍がアルミ板上に付着したら、アルカリ溶液 (水酸化ナトリウム溶液) によりアルミ板を溶解する。電鍍銅の表面はHClにより処理を行ったのちに、リン酸と無水クロム酸の混合水溶液中で電鍍銅板を陰極に、ステンレス板を陽極にして電解研磨を行う。電鍍銅板の重さの減少から研磨厚みを算出した。

表 6.1 にアルミ板、アルミ溶解後の電鍍銅板および電解研磨 (研磨厚み: ~5 $\mu\text{m}$ ) 後の電鍍銅板の表面粗さと光沢度の測定結果を示す。表面粗さとしては触針式粗さ計を用いて十点平均粗さ (R<sub>z</sub>) を求めた。光沢度の測定にはハンディ型光沢度計を用いた。アルミ溶解後の表面粗さはもとのアルミ板に比べて大きいものに対して、電解研磨後はアルミ板に近い値に回復している。オージェ分析により電鍍銅の表面に存在する元素を調べたところ、アルミ溶解後の表面にはCu以外にB, Zn, Al, Feが検出され、5 $\mu\text{m}$ 研磨後の表面からはこれらの元素は検出されなかった。このことは、アルミ溶解時に電鍍銅表面に形成された変質層が電解研磨により除去されたことを示している。したがって、電解研磨で変質層を完全に除去することにより、アルミ中子の表面粗さを電鍍銅の表面に転写できることが明らかになった。

表 6.2 電鍍銅中の不純ガス成分の分析結果

Sample \ Contents	O	C	N	H
Unannealed	0.8	0.1	0.5	0.6
Annealed 300°C×2hr	0.4	0.6	0.8	0.1
400°C×2hr	0.5	0.1	0.5	0.2
500°C×2hr	0.3	0.2	0.4	0.1
600°C×2hr	0.3	0.1	0.6	0.2
700°C×2hr	0.3	0.1	0.4	0.1
800°C×2hr	0.8	0.1	0.3	0.2
Pure copper (OFHC)	1.0	< 0.1	0.5	0.4

(units: p.p.m.)

### 6-2-3. 電鍍銅中の不純物

電鍍銅中のO, C, N, Hなどの不純ガス成分は空洞壁の熱伝導度や膜質の低下をもたらすことが懸念される。そこで、ガス分析法により熱処理（300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C）を行った電鍍銅と行わない電鍍銅中のO, C, N, Hの量を測定した。熱処理時の真空圧は $\sim 10^{-3}$ Pa、処理時間は2時間である。比較のために市販の無酸素銅（OFHC）も分析した。表6.2に電鍍銅のガス分析の結果を示す。熱処理を行わない電鍍銅のO, C, N, H量は無酸素銅とほぼ同じであるが、熱処理を行った電鍍銅ではどの元素も無酸素銅よりも少ないことがわかる。このことから、熱処理を行うことにより電鍍銅は無酸素銅より純度が高くなるので、Cu空洞の材料として十分使用できる。

### 6-2-4. 電鍍銅の機械特性

引張試験により電鍍銅の機械特性を調べた。試験には厚さ4mmの電鍍銅板から切り出した引張試験片（形状: JIS Z2201, 13B）を用い、前節と同じ条件で熱処理を行った場合と行わない場合について比較した。図6.3に電鍍銅の引張強さ、0.2%耐力、伸び、およびビッカース硬さの測定結果を示す。熱処理温度が高いほど、引張強さ、0.2%耐力およびビッカース硬さは小さくなり600~800°Cではほぼ一定である。伸びは熱処理温度が高いほど大きくなり、400°C以上で一定になっている。これらの値は無酸素銅の文献値

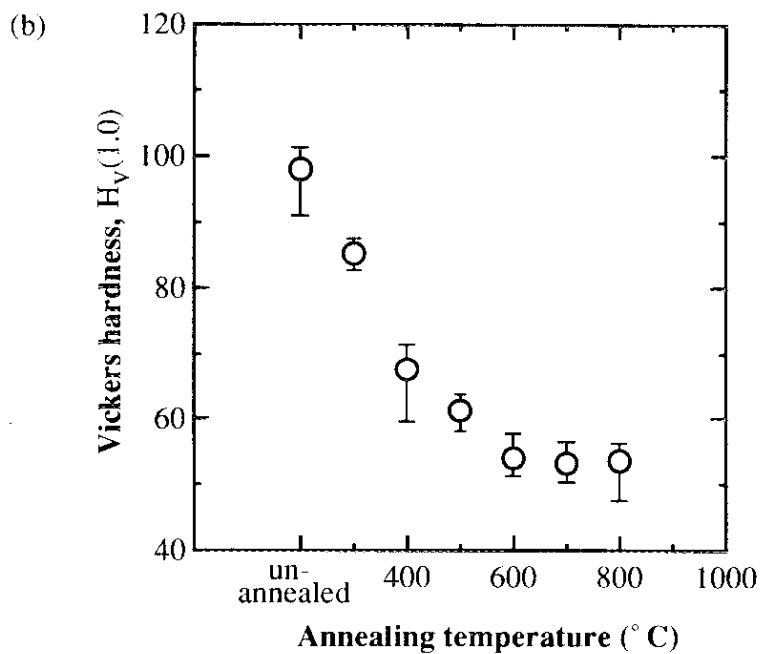
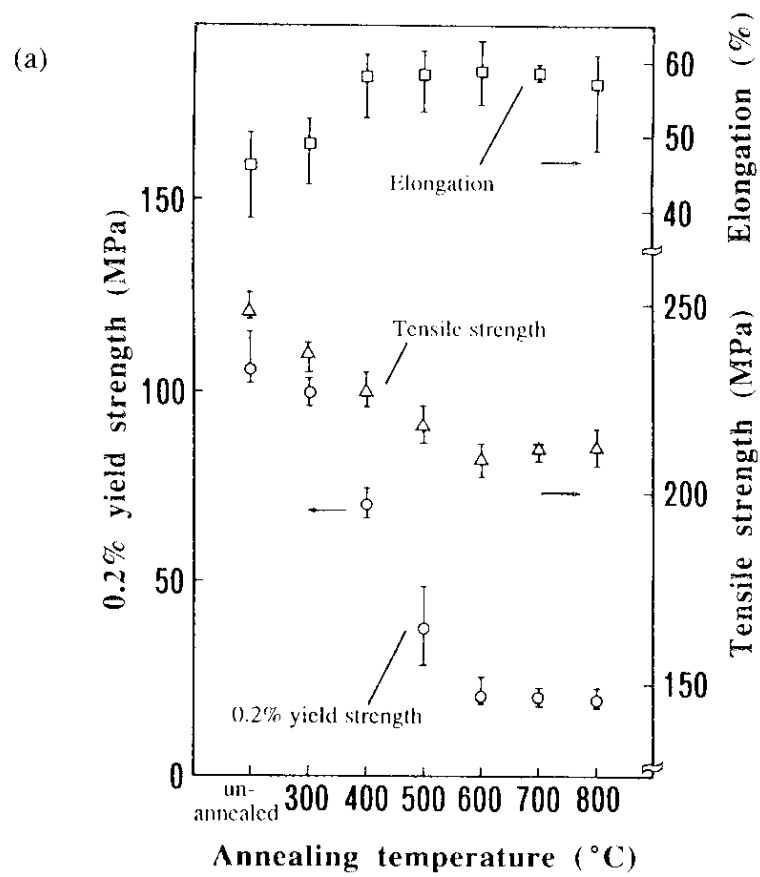


図 6.3 電鋳銅の機械特性

- (a) 引張試験特性
- (b) ビッカース硬さ



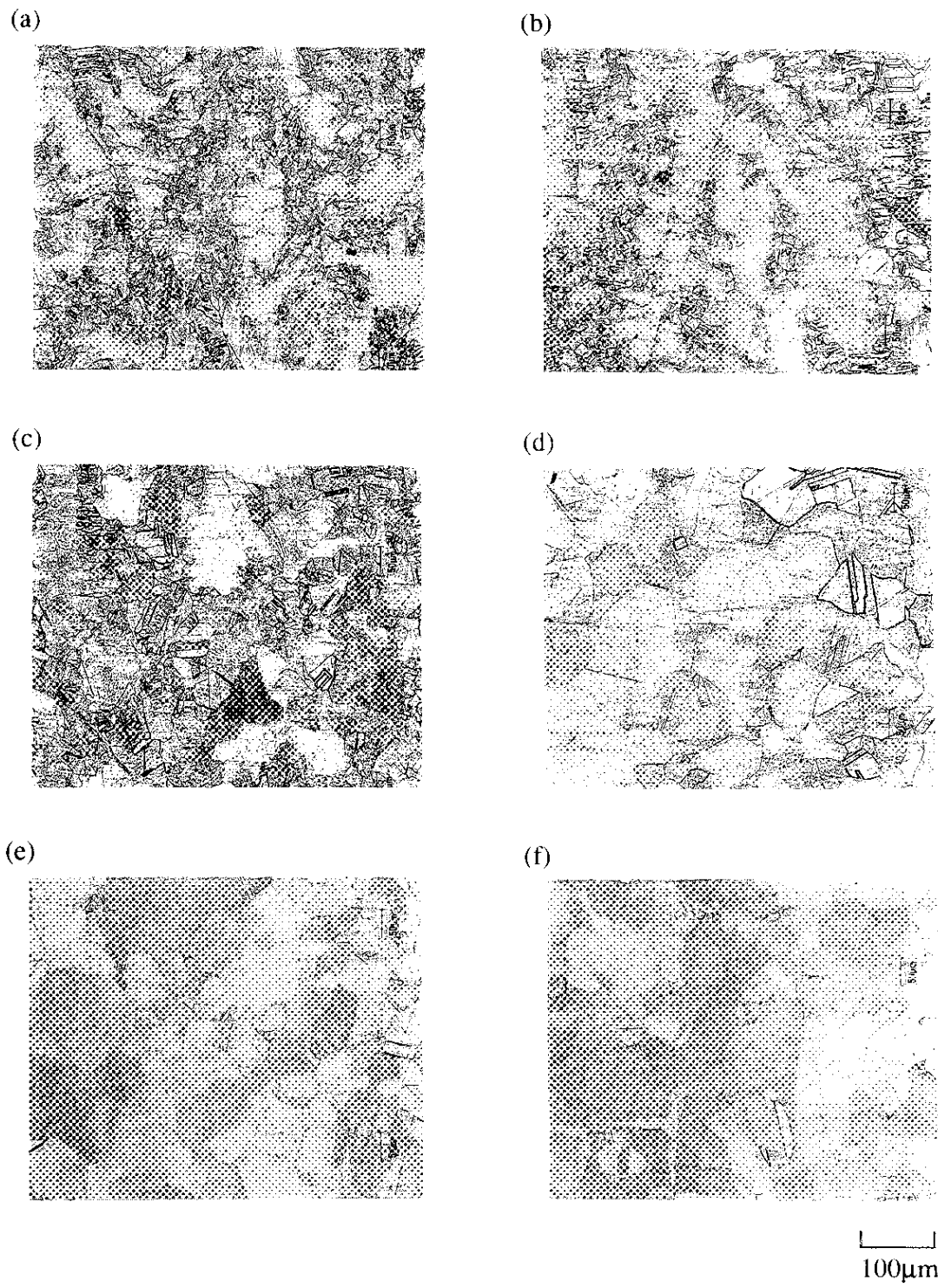


図 6.4 熱処理による電鍍銅の結晶組織の変化

- (a) 熱処理なし    (b) 400°C×2hr.  
 (c) 500°C×2hr.    (d) 600°C×2hr.  
 (e) 700°C×2hr.    (f) 800°C×2hr.

[5][6]にはほぼ等しい。図6.4 に電鍍銅のマイクロ組織の観察結果を示す。バフ研磨した試料を過硫酸アンモニウム水溶液を用いて腐食させ、走査電子顕微鏡を用いて観察した。熱処理しない電鍍銅では板厚方向に柱状の結晶組織が見られ、500℃以上では再結晶が起こって結晶粒が肥大化していることがわかる。熱処理温度が高いほど機械強度が低下するのは、このためであると考えられる。

### 6-3. 空洞の設計

#### 6-3-1. 電磁場解析

局所的な発熱やフィールドエミッションによる空洞のクエンチは、空洞表面での局所電界 ( $E_{sp}$ ) や局所磁界 ( $H_{sp}$ ) の大きさに関係しているため、高い加速電界を得るためには  $E_{sp}/E_{acc}$  と  $H_{sp}/E_{acc}$  が小さい形状の空洞を設計することが好ましい。シャントインピーダンス ( $R$ ) に関しては、加速モードのインピーダンスを大きくし、高次モードのインピーダンスを小さくする  $R/Q$  値を選ぶことが重要である。図6.5 はシングル空洞の形状と  $R/Q$ ,  $E_{sp}/E_{acc}$  および  $H_{sp}/E_{acc}$  の関係の数値計算結果を示す[7]。計算には空洞解析コードである "SUPERFISH"[8] と "URMEL"[9] を用いた。図 (a) は、空洞の傾き ( $\theta$ ) に対する  $R/Q$ ,  $E_{sp}/E_{acc}$ ,  $H_{sp}/E_{acc}$  の大きさの依存性を表しており、 $\theta$  が小さいほど  $R/Q$  と  $E_{sp}/E_{acc}$  は小さく、 $H_{sp}/E_{acc}$  は大きいことがわかる。図 (b) は、 $\theta=75^\circ$  の場合のビームパイプ半径 ( $R_b$ ) に対する  $R/Q$ ,  $E_{sp}/E_{acc}$ ,  $H_{sp}/E_{acc}$  の大きさの依存性を表している。 $R_b$  が小さいほど  $R/Q$  は大きく、 $E_{sp}/E_{acc}$  と  $H_{sp}/E_{acc}$  は小さい。この結果から、 $R/Q$ ,  $E_{sp}/E_{acc}$ ,  $H_{sp}/E_{acc}$  の大きさから判断すると空洞の傾きが大きく、ビームパイプ径が小さいほうがよいことは明らかである。しかし、スパッタ成膜時のグロー放電の安定性や電鍍銅空洞の製作の容易さを考慮に入れると、ビームパイプ径が極力大きく、勾配が小さい方が好ましいと考え、 $R_b=40\text{mm}$ 、 $\theta=75^\circ$  とした。図6.6 および表 6.3 に決定した1.3GHzシングル空洞の寸法と設計パラメータを示す。

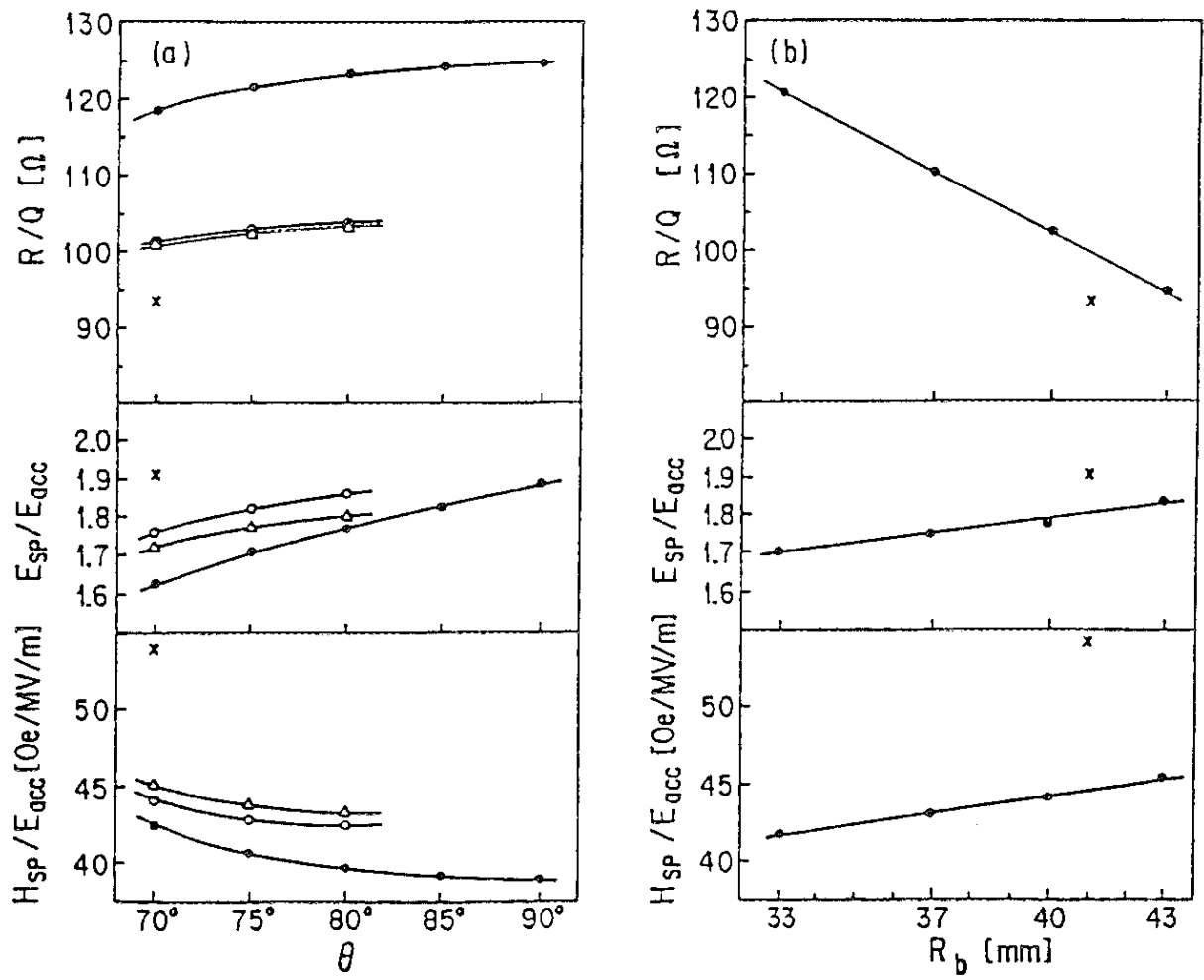


図 6.5 空洞形状と $R/Q$ 、 $E_{sp}/E_{acc}$ 、 $H_{sp}/E_{acc}$

(a)  $\theta$ をパラメータとした場合

(b)  $R_b$ をパラメータとした場合

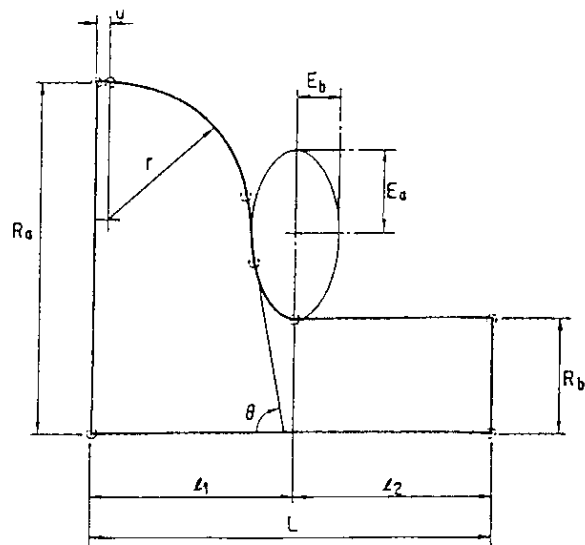


表 6.3 空洞の設計パラメータ

Frequency	1296 MHz
Effective Length	115.7 mm
R/Q	102 W
Geometrical Factor	274 W
$E_{sp}/E_{acc}$	1.77
$H_{sp}/E_{acc}$	43.8 Oe/(MV/m)
Radius of Beam Tube	40 mm

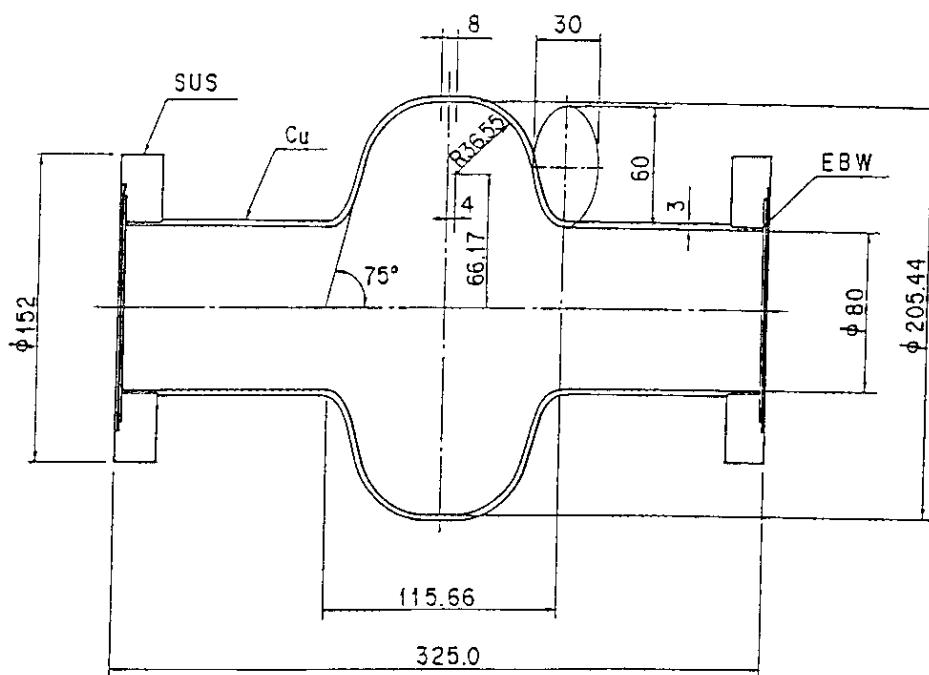


図 6.6 設計した1.3GHzジングル空洞の寸法

### 6-3-2. 機械強度解析

空洞壁の厚みを決定するために汎用構造解析プログラム"ABAQUS"[10]を用いて空洞の強度解析を行った。図6.7の波線で示すように板要素を用いて空洞を分割し、外圧がかかったときに座屈が起こる最小の圧力（外圧と内圧の差）を求めた。実線は座屈を起こすときに1次のモードを示す。計算には600℃で熱処理した電鍍銅のヤング率（69GPa）を用いた。その結果、肉厚を0.5mmとした場合の最小圧力は0.245MPaであり、要求される耐圧0.101MPa（大気圧）に対して約2倍の大きさであることがわかった。無酸素銅（アニール材）のヤング率（115GPa）を用いたときの耐圧は0.41Paである。低温での金属のヤング率は常温での値よりも大きいので、空洞の厚みを0.5mmとしても要求耐圧に対して十分安全であると考えられるが、プリチューニングのために空洞は変形が加えられるので、余裕をみて肉厚を3mmとした。

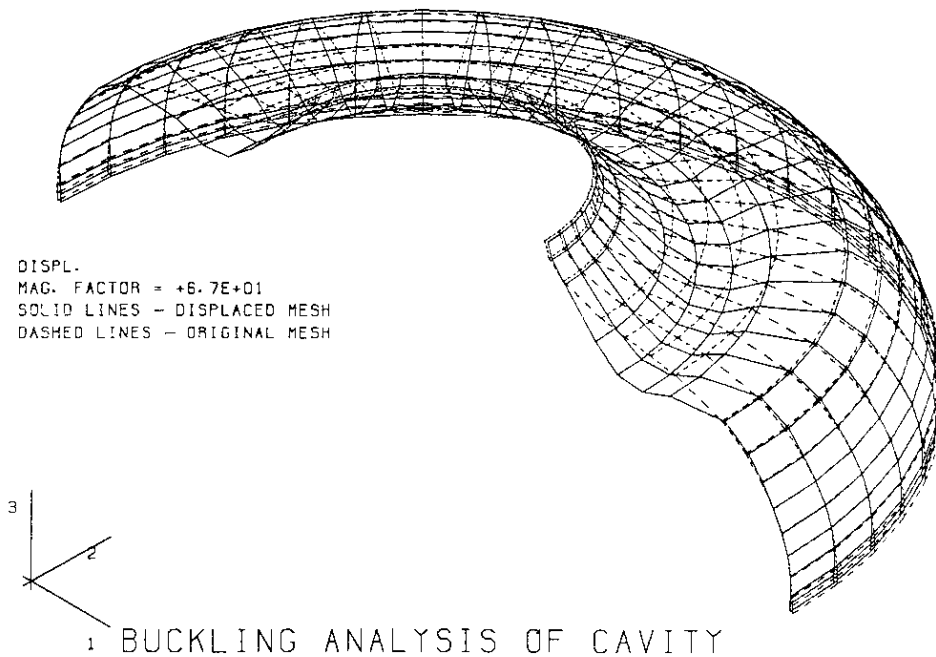


図 6.7 空洞の座屈解析の結果

## 6-4. 空洞の製作

### 6-4-1. アルミ中子の製作

前節で設計した寸法形状を外面にもつアルミ中子の製作方法を検討した。液圧成形によりアルミ素管の拡管を行おうとすると、拡管比が大きいため工程を段階に分け、複数の金型を用いて中間焼鈍を入れながら徐々に拡管してゆく必要がある。本研究ではバルジ加工で拡管を行う前に、アルミ素管の両端をスピニング加工で絞ることにより拡管比を小さくした。スピニング加工は金型を必要としないので、この方法により1種類の金型と1回の中間焼鈍を必要とするだけに工程を簡略化できた。図6.8は製作した1.3GHzシングル空洞用のアルミ中子の写真である。以下にこのアルミ中子の製作方法の詳細について述べる。

#### a. スピニング加工

図6.9にスピニング加工の手順を示す。スピニング加工では、肉厚比 $t/D > 0.03$ 、口絞り比 $D/d_1 < 1.8$ の場合は加工が容易であると言われている。ここに、 $D$ はアルミ素管の外径、 $t$ はアルミ素管の肉厚、 $d_1$ はスピニング加工による口絞り径である。福井の実験[11]では、アルミ材（材質：純アルミ、JIS A1050）を中間焼鈍を行うことなく、 $t/D = 0.01$ 、 $D/d_1 = 2.9$ まで絞ることができた。そこで肉厚3mm<sup>1</sup>の純アルミシームレス管（JIS A1050）と肉厚5mm<sup>1</sup>のアルミ合金シームレス管（JIS A3003、JIS A5050）を用いて実験を行った。

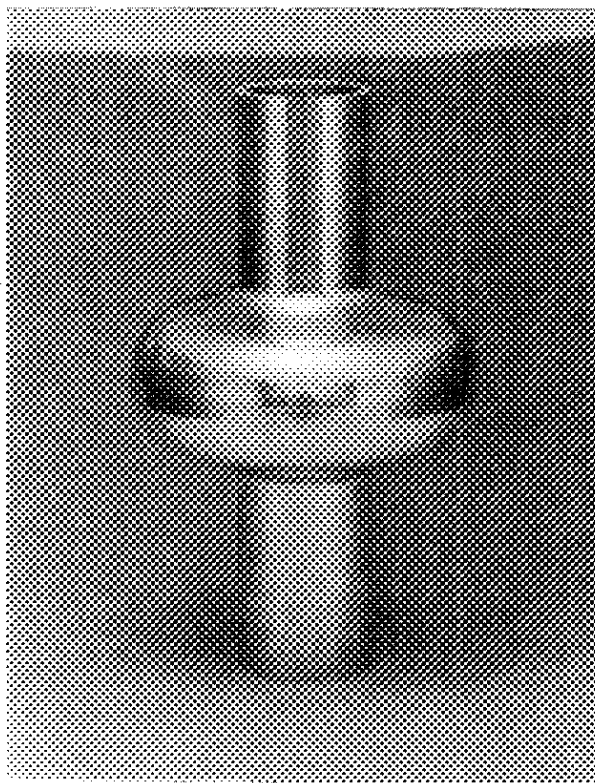


図 6.8 アルミ中子の外観写真

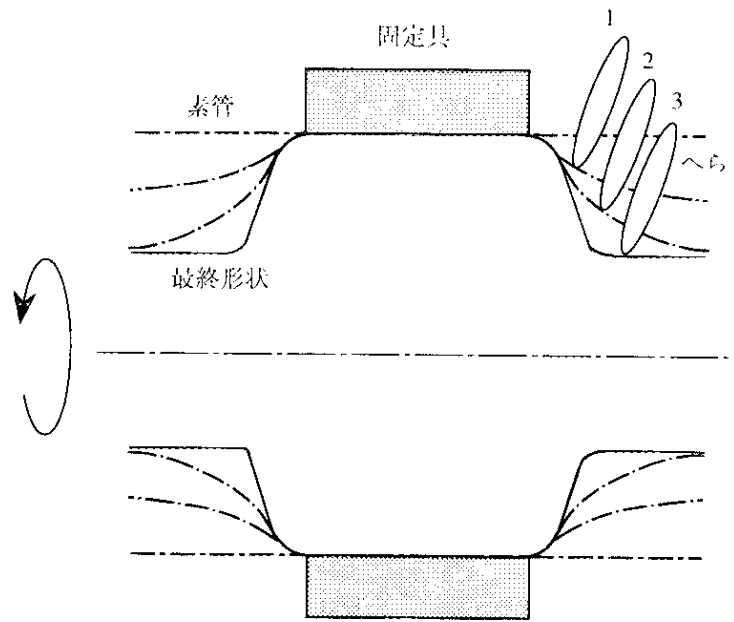


図 6.9 スピニング加工の手順  
へらを1→2→3の順に滑らす

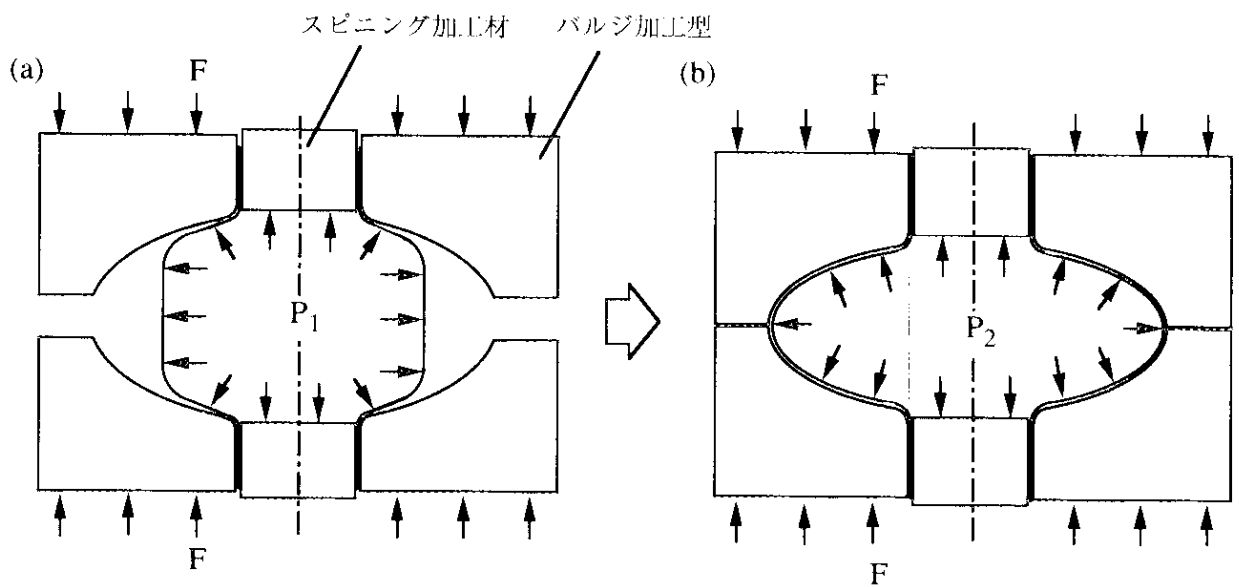


図 6.10 バルジ加工の手順  
(a) 内圧 $P_1$ で軸方向に力 $F$ で圧縮する  
(b) 型を合わせ内圧 $P_2$ を上げる

アルミ素管の外径を180mm<sup>φ</sup>、絞り径を82mm<sup>φ</sup>としたので、肉厚比 $t/D$ はそれぞれ0.02と0.03、口絞り比 $D/d_1$ は2.3である。その結果、JIS A1050純アルミ管とJIS A3003アルミ合金管では中間焼鈍を行わなくても加工することができたが、JIS A5050アルミ合金管では口絞り傾斜部で割れを生じてしまった。これはJIS A5050アルミ合金はJIS A3003アルミ合金やJIS A1050純アルミよりも伸びが小さいためである。

## b. バルジ加工

図6.10はバルジ加工の手順を示す。上下2つ割れの金型の内側にスピニング加工されたアルミ材（以降スピニング加工材と呼ぶ）が挿入されており、両端はシール治具で密閉されている。まずはじめに、シール治具の穴から油を注入し内圧（ $p_1$ ）を一定に保ちながら、プレスを用いて上下の金型が密着するまで荷重（ $f$ ）を加える。その後、内圧（ $p_2$ ）を増してスピニング加工材が金型に密着するまで膨らませる。そこで、 $p_1$ と $p_2$ の適切な大きさを決めるために、純アルミ材（材質：JIS A1050、肉厚：3mm<sup>φ</sup>）から製作したスピニング加工材を用いて試験を行った。1回目は $p_1$ を2.0MPa [20kg/cm<sup>2</sup>]、 $f$ を $2.7 \times 10^5$ N [28ton]として金型を密着させたのちに、 $p_2$ を19.6MPa [200kg/cm<sup>2</sup>]とした結果、赤道部で経度方向にネッキングを起こした。2回目は $p_1$ を3.5MPa [36kg/cm<sup>2</sup>]、 $f$ を $2.6 \times 10^5$ N [27ton]としたのちに、 $p_2$ を大きくしたが11.4MPa [116kg/cm<sup>2</sup>]になったときにスピニング加工材が破裂した。これはスピニング加工時にアルミが加工硬化したためであると考え、スピニング加工材を焼鈍した。焼鈍条件は430℃×2hr、徐冷とした。焼鈍したスピニング加工材を用いて同じ条件でバルジ加工を行った結果、破裂やネッキングを起こすことなしに成形することができた。つぎにアルミ合金（材質：JIS A3003、肉厚：5mm<sup>φ</sup>）から製作したスピニング加工材を用いて試験を行った。 $p_1$ の大きさを2.0MPa [20kg/cm<sup>2</sup>]とし、肉厚が大きくなったことを考慮して $p_2$ を39.2～43.1MPa [400～440kg/cm<sup>2</sup>]の値とした。その結果、10回の試験においてすべて良好な成形を行うことができた。

## c. 金型寸法の修正

バルジ加工後にアルミ材（以降バルジ加工材と呼ぶ）を金型からはずすと残留応力のためにバルジ加工材が変形する。したがって、バルジ加工材の外表面を旋盤で切削加工したときに削りのこしが生じないようにするためには、切削加工寸法（空洞の設計寸法）よりも大きい寸法で金型をつくっておく必要がある。そこで、製作した10個のバルジ加工材の赤道部とビームパイプ部の外径寸法を測定して金型の寸法と比較した。その結果、バルジ加工材の寸法は金型の寸法に比べて最大0.4mm小さかった。また、バルジ加工材を三角台にのせて回転させたときの各部の振れの大きさをマイクロメータを用いて測定したところ、最大の振れは0.9mmであった。この結果から金型の寸法を切削加工寸法よりも2mm大きくしておけば十分であると判断し、金型を手直し加工した。



#### d. アルミ中子の厚さ

図6.11はバルジ加工材の厚み測定の結果である。赤道部（図中A部）、テーパ部（B部）、ビームパイプ部（C部）で厚みが小さくなる傾向にあり、アルミ素管（材質：純アルミJIS A1050、厚み3mm<sup>1</sup>）の厚みに比べて最大で23%薄くなっている。赤道部での減少はバルジ加工時のアルミ素管の膨らみにより、テーパ部とビームチューブ部の肉厚の減少はスピニング加工時のしごかれによると考えられる。このことから、切削しろも考慮してアルミ素管は少なくとも5mm<sup>1</sup>の厚みが必要であると判断した。

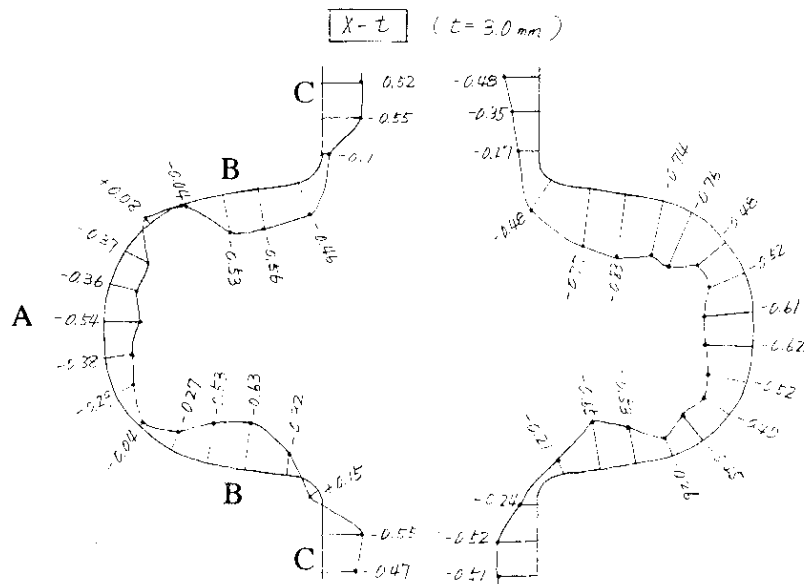


図 6.11 バルジ加工材の肉厚分布  
(肉厚 $t=3\text{mm}$ を基準)

#### e. 外面仕上げ

バルジ加工材の両端にビームパイプをTIG溶接したのちに外面を切削加工した。旋盤の回転軸に対してバルジ加工材の中心軸をあわせるために、ビームパイプの内面を $\pm 0.05\text{mm}$ の真円公差で中ぐり加工した。バルジ加工材が振れやびびりを起こすのを防ぐために内部にゴムホースを入れておき、ビームパイプの内側に接着したアーバを旋盤のチャックに固定した。空洞の寸法形状をNC旋盤にインプットし、焼結ダイ

ヤモンドバイトを用いて以下の切削条件で加工した: 回転数841回転/分、送り0.05mm/回転、切込み0.1mm (荒削り時), 0.01mm (仕上げ時)。切削ののちに低速度で回転させながら水に浸した耐水研磨紙(#300→#500→#800→#1000→#1500)を用いて研磨を行った。最後に#1500の研磨紙で水を含ませずに研磨して仕上げを行った。図6.12はアルミ中子の表面粗さの測定結果である。測定には触針式表面粗さ計を用い、十点平均粗さ $R_z$ (カットオフ0.25)で評価した。純アルミ素管 (JIS A1050) から製作したアルミ中子の表面粗さは0.5~1.2 $\mu\text{mRz}$ であるのに対して、アルミ合金素管 (JIS A3003) から製作したアルミ中子の表面粗さは0.1~0.5 $\mu\text{mRz}$ であった。また、前者の表面は鈍い光沢をしていたのに対して後者は鏡面状の光沢をしていた。これは純アルミの方が柔らかく砥粒が表面に入り込むためである。以上のことから、JIS3003アルミ合金は研磨性と成形性の両方の条件を備えており、アルミ中子の材料として適切であると言える。

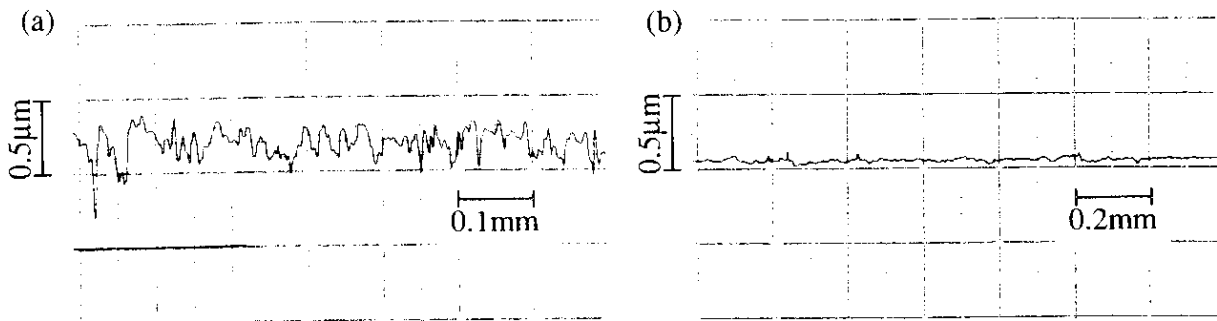


図 6.12 アルミ中子の表面粗さ

(a) 純アルミ (JIS A1050)

(b) アルミ合金 (JIS A3003)

#### 6-4-2. Cuの電鍍

図6.13にCu電鍍に用いた装置の概略を示す。本装置は電鍍銅空洞の製作のために(株)野村鍍金により開発されたものであり、硫酸銅浴槽(容積:450dm<sup>3</sup>)中で陰極(アルミ中子)と陽極との間で電解反応を起こすことにより、アルミ中子上にCuめっき層を堆積させる。陽極にはチタンケースにリン青銅のボールを入れたパネルが用いられ、電極間距離が小さい部分には塩化ビニル製のシールドが挿入されている。電解溶液はろ過ポンプ(能力:6800dm<sup>3</sup>/hr)によりろ過されている。作業工程は前処理、ストライクめっき、Cu電鍍の3つからなっている。はじめにアルミ中子を陰極に取り付け、回転シールド部分にテーピングしたのちに中子の表面をアセトンにより脱脂した。作業効率を増すために5つのアルミ中子を連結して一度に処理を行った(図6.14参照)。つぎに浴槽を亜鉛置換したのちにピロリン酸銅液を入れ、中子表面にストライクめっきを行った。ストライクめっきはCuめっき層を均一に成長させるための処理である。その後、浴槽を酸で置換したのちに硫酸銅を入れ、電鍍を開始した。途中で混酸処理を行い、表面を活性化させた。電鍍後は空洞を陰極から外し、つながった空洞を切り離した。空洞の外表面は凹凸であるので切削加工により外表面を仕上げた。そしてアルミ中子をアルカリ水溶液を用いて溶解し、内面を塩酸で処理した。

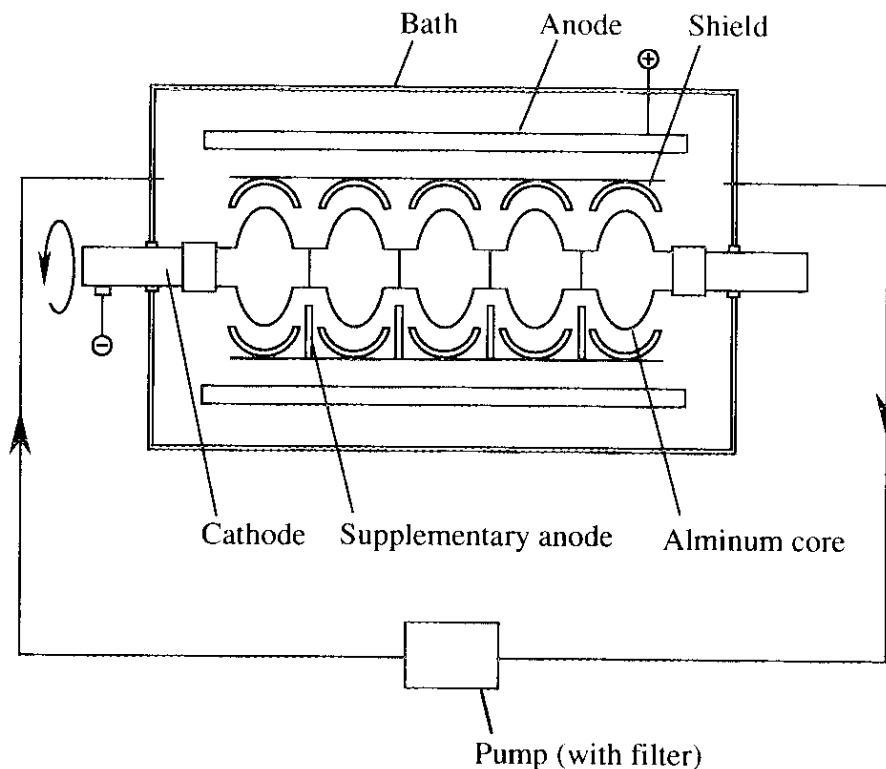
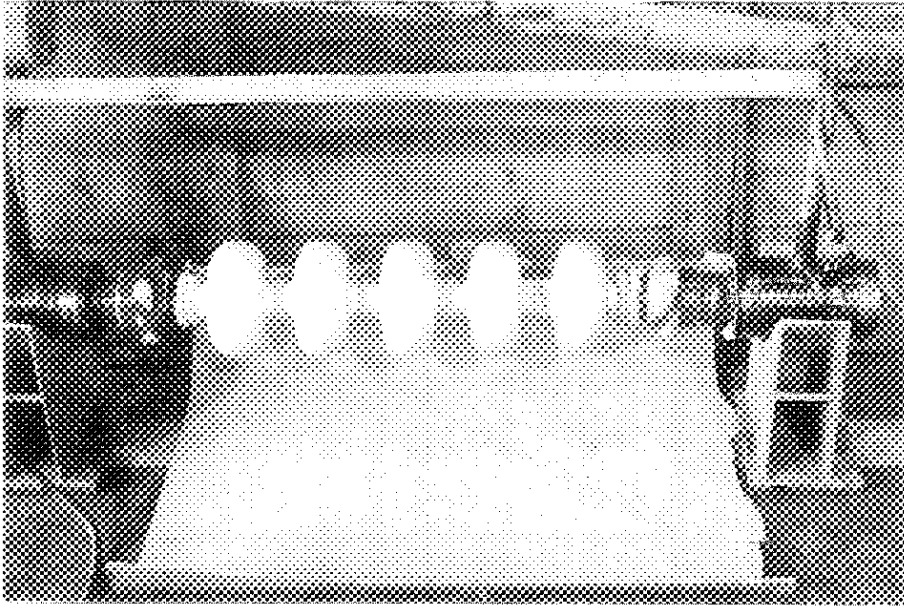


図 6.13 電鍍装置の概略図

(a)



(b)

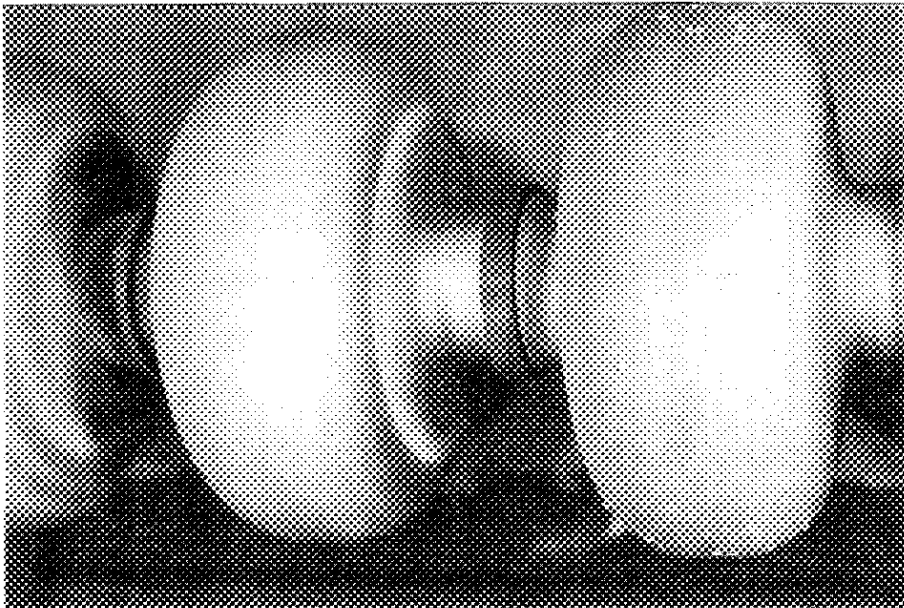


図 6.14 陰極の外観写真 (a) と電鍍されたアルミ中子の拡大写真 (b)

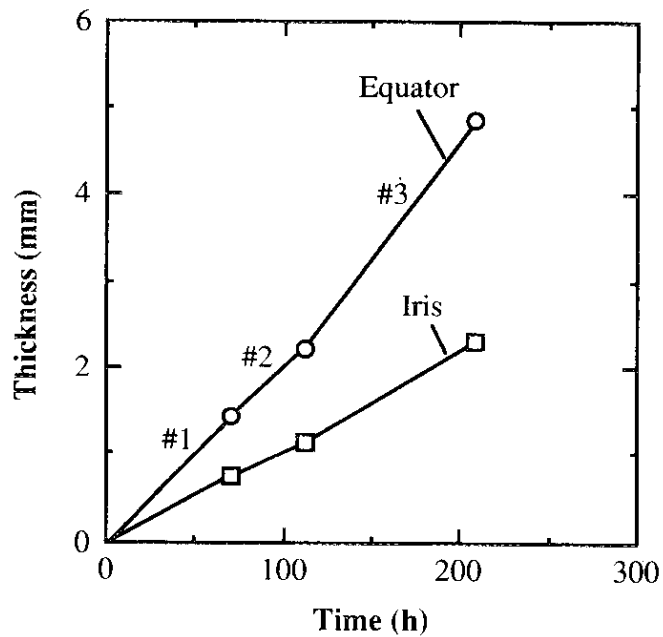


図 6.15 電鍍銅の厚みの時間変化

[実験条件]

	温度	電流密度	回転速度	シールド間隔
#1	17~23°C	1.26 A/dm <sup>2</sup>	30 rpm	258 mm
#2	17~23°C	1.48 A/dm <sup>2</sup>	30 rpm	242 mm
#3	25~30°C	2.22 A/dm <sup>2</sup>	50 rpm	258 mm

3種類の異なる条件でのめっき速度を比較するために空洞の外径を測定し、めっき厚みの時間変化を求めた。図6.15は赤道部およびアイリス部でのめっき厚みの時間変化を示しており、電流密度が大きい#3の条件が最もめっき速度が大きいことがわかる。赤道部でのめっき速度（最大値27 $\mu$ m/h）はアイリス部のめっき速度（12 $\mu$ m/h）よりも大きく、アイリス部で3mm<sup>1</sup>のめっき厚みを得るためには約10日を要することになる。これは、電極間距離が大きいアイリス部の方が電流密度が小さいためであり、電流密度が大きい赤道部の近くに設けたシールドが十分なはたらきをしていないことを表している。めっき速度を均一にして所要時間を短縮するための対策としては、アイリス部と陽極の間に補助電極を取り付けて電流密度の均一化をはかることが有効であると考えられる。

### 6-4-3. フランジの接合

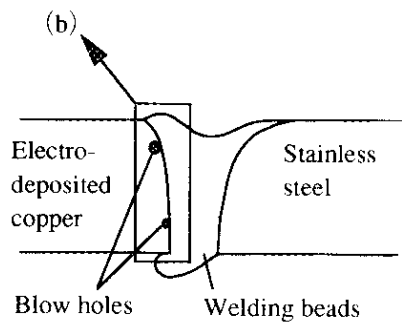
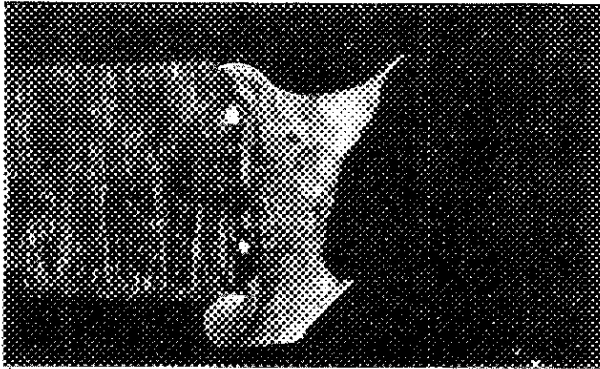
#### a. 電鍍銅の溶接性

成膜時の温度上昇や極低温での使用により発生する熱ひずみに対しても、十分な機械強度と真空気密性を維持する必要があることから、本研究では電子ビーム溶接を用いて電鍍銅空洞にステンレス真空フランジを接合することにした。まずはじめに、電鍍銅の溶接性を調べるために電鍍銅板とステンレス板を用いて電子ビーム溶接試験を行った。電鍍銅板（大きさ:  $45\text{mm}^{\circ} \times 90\text{mm}^{\circ} \times 3\text{mm}^{\circ}$ ）には熱処理（ $600^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ ）したものと同熱処理しないものを、ステンレス板（材質: JIS SUS304, 大きさ:  $55\text{mm}^{\circ} \times 100\text{mm}^{\circ} \times 3\text{mm}^{\circ}$ ）には市販の素材から切り出したものを用いた。垂直にたてた試料に対して側面から電子ビームを入射させ、水平方向にビームを走査させた。加速電圧 $120\text{kV}$ 、溶接速度 $10\text{mm/s}$ に固定し、ビーム電流値を $10 \sim 30\text{mA}$ の範囲で変更した。溶接後は外観観察、浸透探傷試験およびX線透過試験により溶接ビードの性状、ピット、ブローホールなどを検査した。電鍍銅板上で電子ビームを走査させて行ったビードオンプレート試験では、熱処理の有無にかかわらず $20\text{mA}$ 以下では欠陥のないビードが得られたが、 $23\text{mA}$ 以上では表面に大きなピットや内部に多数のブローホールが発生した。電鍍銅板とステンレス板の付き合わせ溶接試験では、ピットやブローホールは全く観察されず、マイクロ組織観察においてわずかにブローホールが観察されるのみであった。図 6.16, 17はビード断面のマクロ組織およびマイクロ組織の観察結果である。溶融金属部はステンレス側に偏っており、Cuマトリックスにステンレスが球状に析出している箇所が見られる。そして、溶融金属とCu母材の境界のCu側にはブローホール（ $\sim 0.3\text{mm}^{\circ}$ ）や割れが観察される。これは、Cuとステンレスは溶融金属をつくりにくいことに加えて、Cuの熱伝導度がステンレスよりも大きいためにCuの方が溶けにくいことが原因であると考えられる。この問題を解決するためには、電子ビームの走査位置をCu側にシフトさせ、Cuの溶融を促すことが重要である。

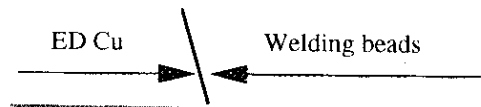
#### b. 電鍍銅空洞へのフランジの溶接

つぎに、電鍍銅空洞とステンレス真空フランジの電子ビーム溶接を試みた。図6.18に電子ビームの入射方向と走査位置を示す。フランジをはめ込んだ電鍍銅空洞をターンテーブルに立てて置き、電子ビームを上から下向きに入射させた。加速電圧 $120\text{kV}$ 、ビーム電流値 $20\text{mA}$ 、溶接速度 $10\text{mm/s}$ に固定し、電子ビームの狙い位置を変えて、7個の電鍍銅シングル空洞（ひとつの空洞につき2箇所、計14箇所）に溶接を行った。溶接後は先の試験と同じ方法で検査を行ったのちに、Heリークディテクタを用いて真空気密性を調べた。電子ビームをステンレス寄りで走査した場合（図 (b) の1）は、ビード部に割れが生じたために真空気密試験では $1\text{Pa}$ 以下に真空排気することができなかった。Cu側で走査した場合（同2）には、ビードが波打ちアンダーカットが顕著に見られ、Heリーク試験では真空漏れが検出された。この溶接ビードを

(a)



(b)



Blow hole

Blow hole



図 6.16 電鍍銅とステンレスの溶接部に発生したブローホール

(a) マクロ組織 (×10)

(b) ミクロ組織 (×50)

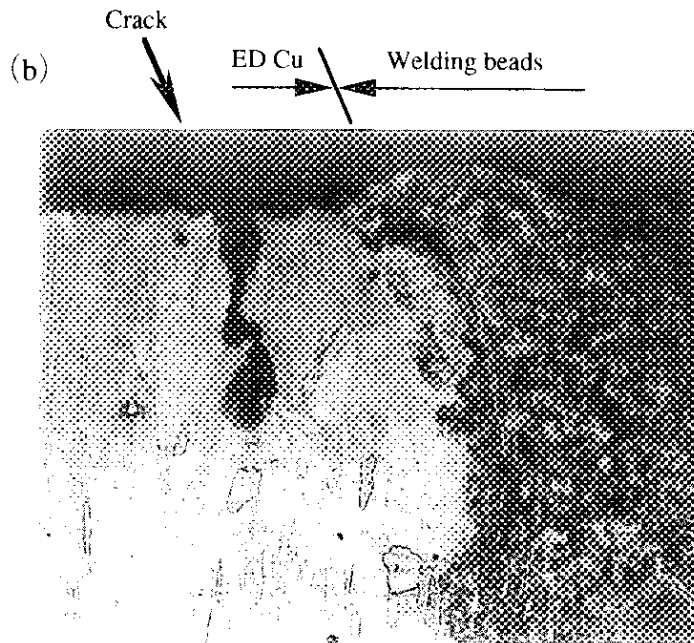
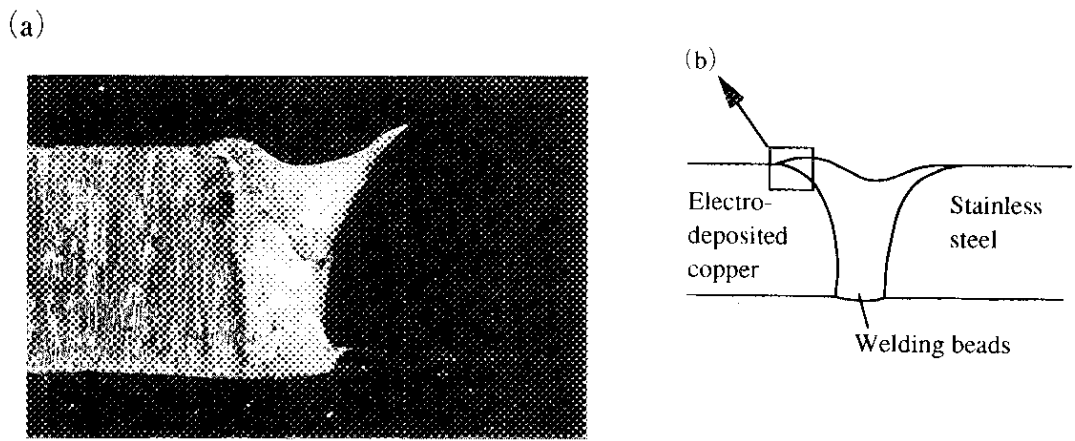


図 6.17 電鍍銅とステンレスの溶接部に発生した割れ

(a) マクロ組織 (×10)

(b) ミクロ組織 (×50)



グラインダで研磨するとブローホールが多数あらわれた。1と2の間で電子ビームの走査位置を少しずつ変えて外観が良好で真空漏れがない溶接ビードが得られる位置を探したところ、Cu寄りの $\pm 0.1\text{mm}$ の狭い範囲内にあることが明らかになった。電子ビームの走査位置をCu側に寄せすぎるとブローホールが発生しやすい原因は、ビードオンプレート試験で多数のブローホールが発生した原因と同じであると考えられる。溶接におけるブローホールは母材から溶融金属中に侵入するHまたはOが原因で生じるとされている[12]ので、溶接試験に用いた電鍍銅材のガス分析を行った。その結果、6-2節で述べた結果と同様にHとOの量は無酸素銅より少なかった。EPMA (Electron Probe Micro Analysis) によりCu以外の金属元素の含有量についても調べたがブローホールの原因になると思われる元素は検出されなかった。電鍍銅のブローホールの発生原因は明らかではないが、電鍍に用いた添加剤に起因していると推定される。

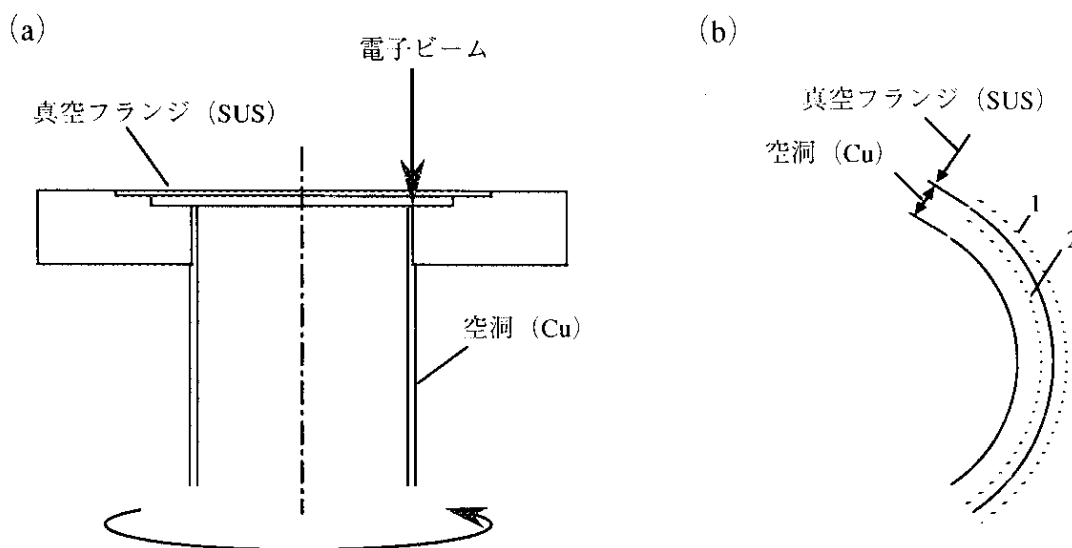


図 6.18 電子ビームの入射方向と走査位置

(a) 電子ビームの入射方向

(b) 電子ビームの走査位置

1: ステンレス側を走査する場合

2: Cu側を走査する場合

#### 6-4-4. 電解研磨

##### a. 横型電解研磨装置

図6.19は電鍍銅シングル空洞の内面仕上げに用いた横型電解研磨装置の概略図である。本装置は(株)野村鍍金によりCu空洞の電解研磨のために開発されたものであり、電極および電源系、回転駆動系、電解液循環系からなっている。2つの塩化ビニル容器の側面に取り付けられた回転フランジに、ゴムパッキンをはさんでCu空洞を接続する。パッキンはシールの役割と溶接部の研磨を防止する役割もはたしている。空洞はアルミ円盤によりはさまれており、円盤に接触したブラシを介して電源のプラス側につながっている。円盤には減速歯車が付いており、モータの回転速度により空洞の回転速度を調節することができる。空洞の中心軸上には塩化ビニル容器で支持されたアルミパイプが挿入されており、電源のマイナス側に接続されている。ポリ容器に溜められた電解研磨液は、ポンプによりアルミパイプ内に送られ、アルミパイプ中央の穴から空洞に供給される。空洞および塩化ビニル容器に溜まった電解研磨液のうち余剰の液はポリ容器に戻る。このようにして循環する電解研磨液を媒体とし、空洞が陽極、アルミパイプが陰極となって、Cu空洞の内面が電解研磨される。発生したガスを塩化ビニル容器の上部の通気口から排出するために、研磨液の液面はビームパイプ部との間に空間ができる高さに調節されている。

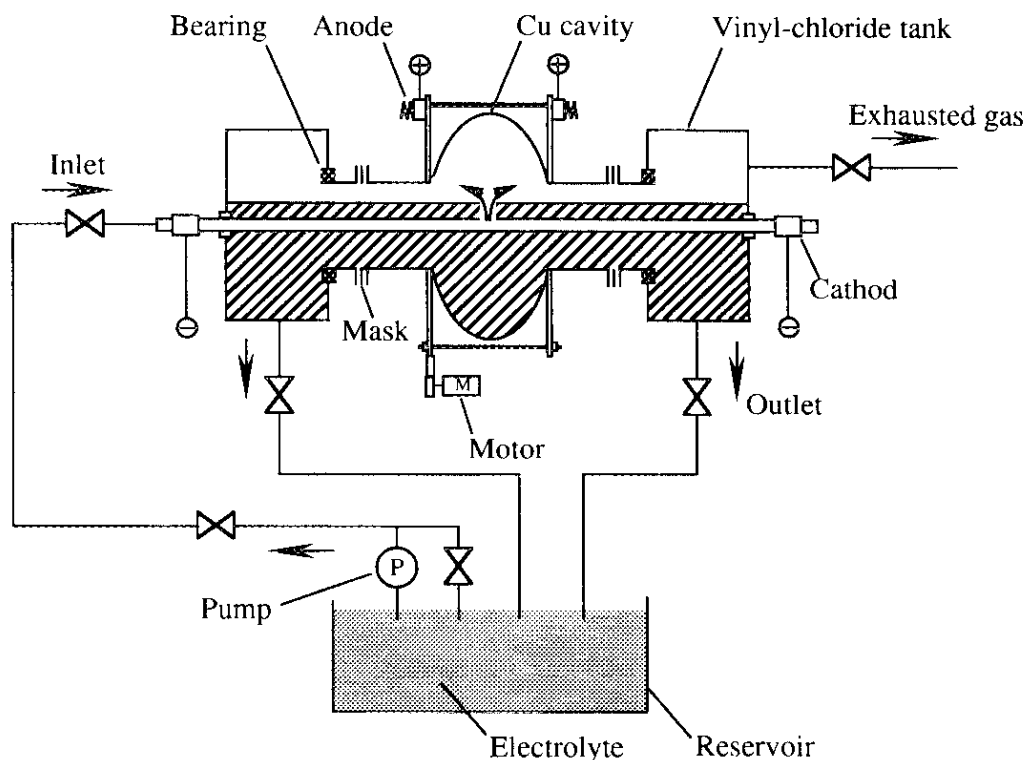


図 6.19 横型電解研磨装置の概略図

## b. 空洞内面の表面粗さ

この電解研磨装置は空洞が横置されているので、均一な表面粗さの研磨が可能であるという特徴がある。従来の縦置きによる電解研磨では空洞が電解研磨液で満たされているために、研磨液が接する電極の有効面積はビームパイプ部より赤道部の方が大きい（1.3GHz空洞では～2.6倍）。それに対して横置きの場合には空洞を回転すれば液面を下げるので、有効面積の比率は小さくできる（～1.6倍）。その結果、赤道部とビームパイプ部での電流密度の差が小さくなり、表面粗さの不均一が改善される。

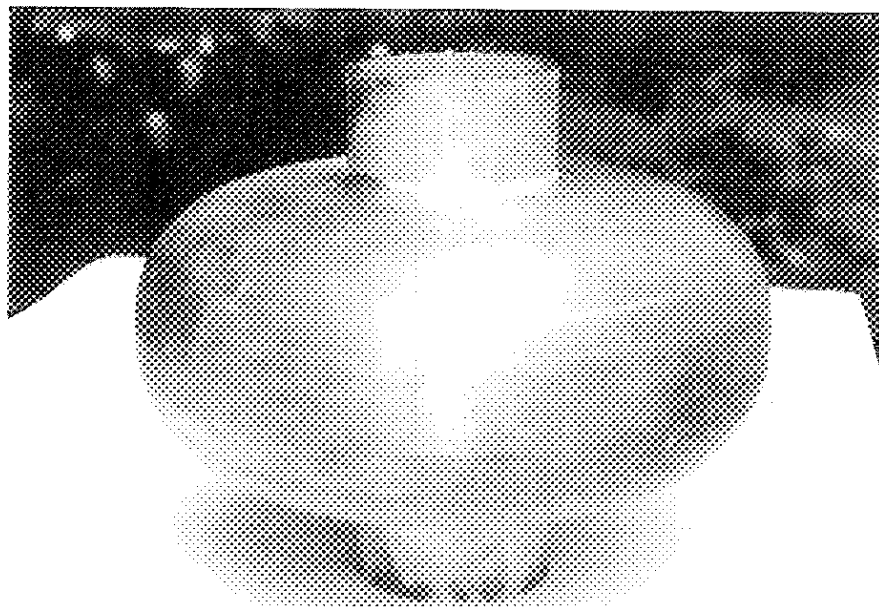
製作した電鍍銅シングル空洞を横型電解研磨装置を用いて電解研磨し、表面粗さの均一性を評価した。電解研磨液にはリン酸クロム酸水溶液を用いた。代表的な研磨条件は、電流値～200A（平均電流密度～500mA/cm<sup>2</sup>）、回転数20rpm、研磨液温度30～35℃（任意）、研磨液流量3dm<sup>3</sup>/minである。研磨前後の空洞重量の差から見積った研磨速度は1.8μm/minである。図6.20は電解研磨により仕上げた空洞内面の写真であり、図6.21は横型電解研磨装置による空洞内面の表面粗さを、従来の方法による表面粗さと比較した結果である。従来の方法ではビームパイプ部とアイリス部の表面は滑らかであるが、赤道部では粗いことがわかる。それに対して横型電解研磨装置では赤道部の粗さはアイリス部やビームパイプ部の粗さにほぼ等しく、表面粗さは1～2μm<sub>R</sub>であった。

### 6-4-5. 水洗および熱処理

電解研磨後は研磨装置に装着したまま空洞を回転させながら、純水を流し込んで研磨液を洗い流したのちに、空洞を取り外してさらに5～10分間純水を流す。その後、純水中で超音波洗浄を10分間行い、超純水（～16MΩ·cm）を5分間流した。純水および超純水のラインには、空洞に微細なこみが混入することを防ぐために0.1μmのフィルターを取り付けた。その後、クリーンルーム（クラス100）でメクラフランジと真空バルブを組み立て、ロータリーポンプを用いて真空引きを行うことにより空洞を乾燥させる。真空パージした空洞の重量をはかり、研磨前後の重量差から研磨量を算出する。

その後、電解研磨時には多量の水素が発生して空洞表面に吸着する[13]ので、水素の脱ガスを行うために空洞の真空熱処理を行った。熱処理においては空洞をチタン製の箱に入れておき、空洞表面および炉壁から放出されるガスを吸収した。熱処理条件としては、温度～550℃、時間2時間、真空圧～10<sup>-3</sup>Paとした。熱処理後は、再びクリーンルームでメクラフランジと真空バルブ（オールメタル）を組み立て、ターボ分子ポンプを用いて～10<sup>-4</sup>Paまで真空引きしたのちに、バルブを封じて成膜まで保管した。

(a)



(b)

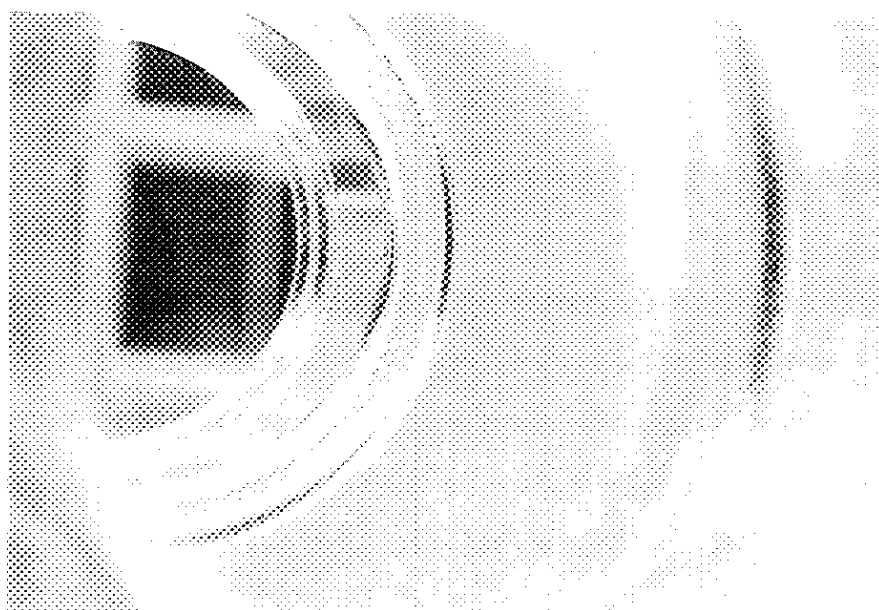


図 6.20 電鑄試験で製作したシングル空洞

(a) 外観

(b) 内面 (電解研磨後)

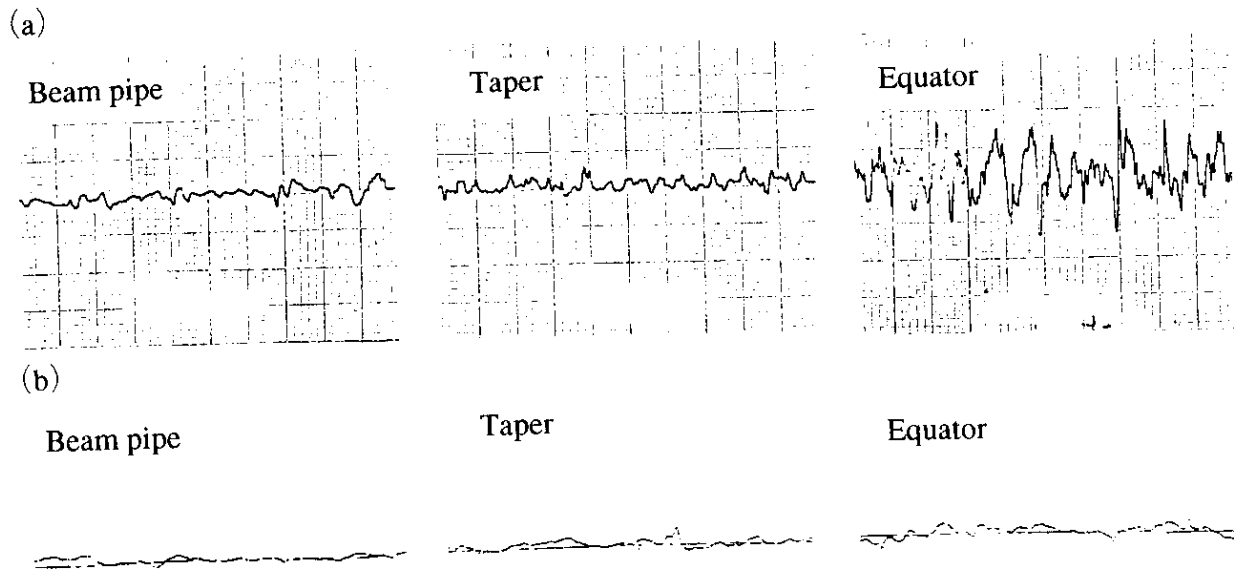


図 6.21 電解研磨した空洞内面の粗さの比較

- (a) 従来の方法で電解研磨をした場合
- (b) 横型電解研磨装置を用いた場合

## 6-5. 結 言

本章ではCu空洞の設計と電鍍銅空洞の製作について述べた。この結果、得られた知見を以下に記す。

(1) 鏡面仕上げしたアルミ中子の表面粗さを電鍍銅空洞の内面に転写することができた。熱処理した電鍍銅の不純ガス成分は無酸素銅よりも少なく、機械特性は無酸素銅とほぼ同じである。これにより、電鍍法はシームレスで内面の滑かなCu空洞を製作する方法として有望な方法であることが実証できた。

(2) 電磁界解析プログラムと構造解析プログラムを用いて空洞形状の最適化と空洞の強度解析を行った。空洞のおもなパラメータは、 $f_0=1296\text{MHz}$ 、 $R/Q=102\Omega$ 、 $E_{sp}/E_{acc}=1.77$ 、 $H_{sp}/E_{acc}=43.8\text{ Oe/MV/m}$ である。電鍍銅空洞の肉厚は3mmとした。

(3) 電鍍空洞の製作の各工程について検討した。スピニング加工とバルジ加工を組み合わせるとアルミ中子を成形する方法を試みた結果、1種類の金型と1回の中間焼鈍により成形が可能となった。アルミ中子上に銅電鍍を行い、約10日で3mmの肉厚が得られることがわかった。横型電解研磨によりCu空洞内面の粗さの不均一を抑えることができ、 $1\sim 2\mu\text{m}R_z$ の表面粗さが得られた。

## 参考文献

- [1] J. L. Kirchgessner, *Proc. 3rd Workshop on RF Superconductivity, Argonne* (1987) p.533.
- [2] C. Hauviller, *Proc. the 1989 Particle Accelerator Conference, Chicago* (1989) p.485.
- [3] H. Lengeler, CERN/EF 87-1 and *Proc. CERN Accelerator School, Aarhus Uni.* 1986.
- [4] E. Chiaveri, D. Lacarrere, B. Thony, L. Verot and D. Vion, CERN/EF/RF 88-1 and *Proc. 4th International Colloquium on Welding and Melting by Electrons and Laser Beam, Cannes* (1988) p.26.
- [5] *American Institute of Physics Handbook, 3rd ed.* (McGraw-Hill, NY, 1972).
- [6] S. W. Van Sciver, *Helium Cryogenics* (Plenum Press, NY, 1986) p.35.
- [7] E. Kako, S. Kurokawa, S. Noguchi, M. Okuda, K. Saito, T. Suzuki and T. Tajima, *Proc. 1st TESLA Workshop, Cornell Uni., Ithaca* (1990) p.520.
- [8] K. Halbach, *Particle Accelerators* 7, 213 (1976).
- [9] T. Weiland, *Nucl. Instrum. Meth.* **216**, 329 (1983).
- [10] Hibbit, Karlsson & Sorensen, Inc., *ABAQUS*.
- [11] 福井義典, 私信.
- [12] 日本金属学会編, *金属便覧改訂4版* (丸善, 東京, 1982) p.1569.
- [13] K. Saito, Y. Kojima, T. Furuya, S. Mitsunobu, S. Noguchi, K. Hosoyama, T. Nakazato, T. Tajima, K. Asano, K. Inoue, Y. Iino, H. Nonura and K. Takeuchi, *Proc. 4th Workshop on RF Superconductivity, KEK, Tsukuba* (1989) p.635.



## 第7章 空洞の高周波超伝導特性

### 7-1. 緒言

本章では高周波マグネトロンスパッタ法を用いて電鍍銅空洞にNb成膜を行ったLバンド（1.5GHz、1.3GHz）Nb/Cuシングル空洞の高周波超伝導特性を評価する。まずはじめに、1.5GHz Nb/Cuシングル空洞に低電力マイクロ波（1～10mW）を投入することにより、低電界での高周波Q値を測定する。ここでは、高周波抵抗の温度変化から算出したBCS抵抗および残留抵抗の大きさから、高周波におけるNb膜の品質について検討する。つぎに、1.3GHz Nb/Cuシングル空洞に大電力マイクロ波（～100W）を投入して加速電界とQ値の関係を調べる。ここでは高電界における局所的発熱やフィールドエミッションによるQ値の低下に注目する。

本研究ではNb膜の成膜条件と空洞の高周波特性の相関を調べることにより、高周波特性に優れたNb膜の成膜条件を見いだすことを目標にした。しかし、成膜パラメータの数が多いこと、複雑な空洞形状のためにNb膜の品質が一定ではないこと、高周波特性が表面の状態に影響されやすいことなどの理由のために、のべ十数個の空洞を用いた実験からは十分な相関を見いだすことができなかった。そこで、本章では現状で得られているNb膜の高周波特性を評価し、Nb/Cu空洞のためのNbスパッタ成膜の課題を明らかにすることに注眼をおいた。

### 7-2. 低電界でのQ値測定

#### 7-2-1. 空洞のNb成膜

低電力マイクロ波（1～10mW）の投入により空洞の高周波超伝導特性を調べた。試験には前章で製作した1.5GHz電鍍銅シングル空洞を用い、成膜前には横型電解研磨装置を用いて空洞内面の約30 $\mu$ mの表面層を除去した。その後、超純水で洗浄を行い、ロータリーポンプを用いて真空引きすることにより空洞を乾燥させた。つぎに電解研磨時に空洞表面に吸着した水素を除去するために真空熱処理を行った。ゲッター材の役割をはたすチタン箱に空洞を入れ、約550 $^{\circ}$ Cで2時間処理した（真空圧力 $\sim 10^{-3}$ Pa）。処理後はターボ分子ポンプを用いて空洞を排気したのちにメタルバルブで高真空に封じて保管した。

成膜前にはクリーンルーム（クラス100～1000）内で、超純水（ $>17\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ , 40 $^{\circ}$ C）により空洞を洗浄した。乾燥させたのちに空洞をスパッタ成膜装置に装着し、300 $^{\circ}$ C、 $10^{-4}\sim 10^{-5}$ Paで24時間のベーキングを行った。ベーキング後の到達圧力は $1\sim 5\times 10^{-5}$ Paであり、成膜条件をArガス圧0.4～2.7Pa、RF電力0.3kW、0.5kWおよび1.5kW、成膜開始温度300 $^{\circ}$ C（成膜中は任意）とした。成膜後は埃やNb粉を除去するためにクリーンルーム内で超純水によりすすぎ洗いを行い、エタノール（試薬特級）で水分を除去した。



Nb成膜を行った空洞をクリーンブース内でQ値測定装置に装着し、ロータリーポンプ排気によりエタノールを蒸発させた。ヘリウムリークディテクタを用いて漏れがないことを確認したのちに、ターボ分子ポンプで排気しながら約150℃で24時間のベーキングを行った。ベーキング後はイオンポンプによる真空排気に切り換えた。2~3日後の到達圧力は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Paであり、液体ヘリウムで冷却すると $10^{-8}$ Pa以下に下がった。そして次節に述べる方法により高周波Q値を測定した。測定を終えた空洞はNb膜を溶かして電解研磨と熱処理を行ったのちに、再びNb成膜を行った。

### 7-2-3. 空洞のQ値測定

KEK508MHz超伝導空洞の縦測定方法[1]にならって簡易型Q値測定装置を製作し、低電界でのQ値を測定した。図7.1にQ値測定装置の概略図を示す。測定装置は低温・真空排気系とマイクロ波測定系からなっている。Nb膜表面の汚染を防ぐためにターボ分子ポンプとイオンポンプを用いて空洞を超高真空に排気し、真空圧力をコールドカソードゲージを用いて測定した。クライオスタットの液体ヘリウム槽（大きさ： $400\text{mm}^{\phi} \times 1370\text{mm}^{\text{H}}$ ）に約 $100\text{dm}^3$ の液体ヘリウムをため、ロータリーポンプ（排気速度： $5000\text{L}/\text{min}$ ）を用いてクライオスタット内を減圧した。そのときの空洞の温度変化をカーボンガラス抵抗とブルドン管圧力計を用いて測定した。減圧開始から約90分でλ点に達し、200分後に空洞の温度は1.8Kになった。

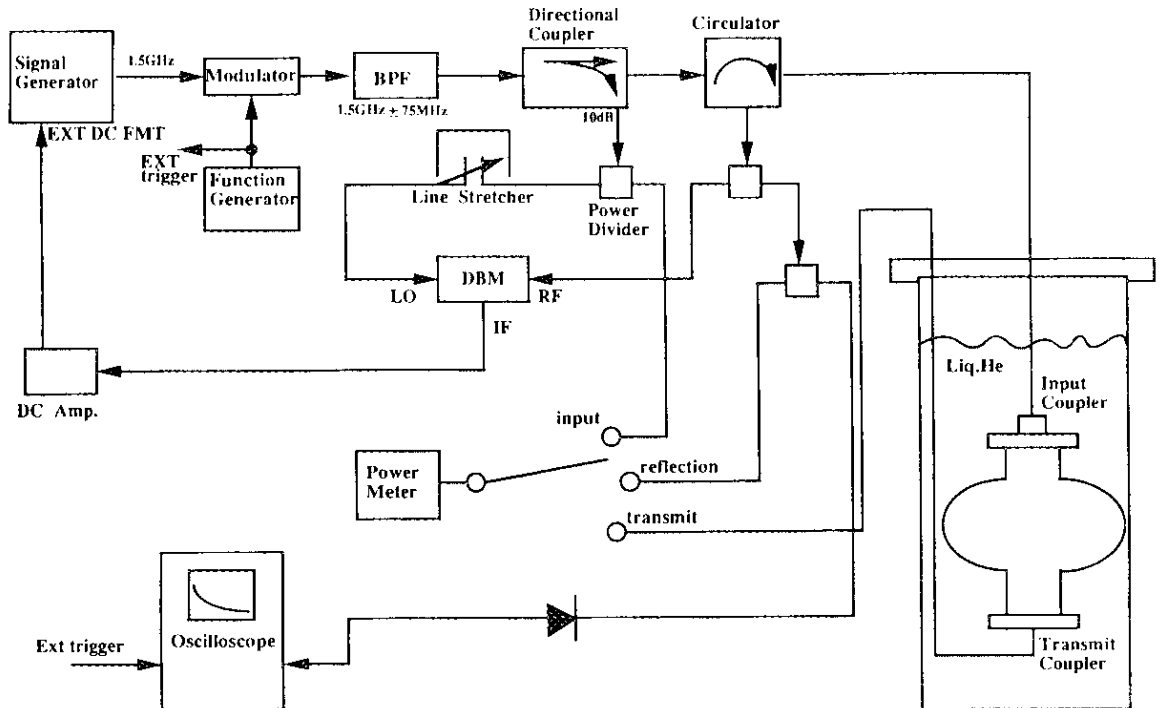


図 7.1 高周波超伝導特性の測定系の概略図

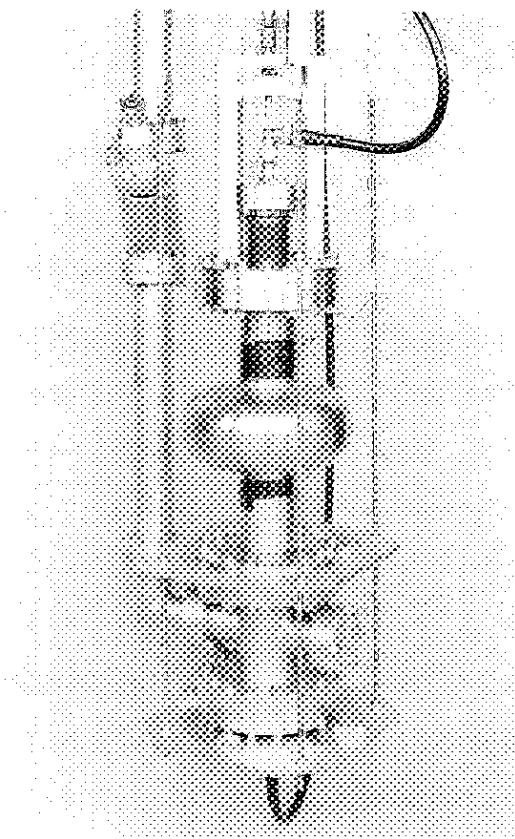


図 7.2 高周波特性の測定に用いた1.5GHz Nb/Cuシングル空洞

マイクロ波測定系について以下に述べる。シグナルジェネレータを用いて1.5GHzのマイクロ波を発信し、モジュレータによりパルス波に変調した入力波を入力カプラをとおして空洞に入射した。入力波の一部を方向性結合器により分波し、パワーメータを用いて入力電力を測定した。入力カプラは電力導入端子にNb製のアンテナをつけたものであり、アンテナの位置を変化させることにより結合度を可変とした。入力カプラからの反射波をサーキュレータを用いてパワーメータとオシロスコープに導き、反射電力の測定と波形の観察を行なった。空洞の下部に取り付けたアンテナからは透過波を取り出し、同様の方法で透過電力の測定と波形観察を行なった。微弱な振動のために空洞の共振周波数変動しているため、フェイズロックループ (PLL) を用いて入射波と反射波の位相差が常にゼロになるようにシグナルジェネレータを調節した。図7.2に測定に用いた1.5GHz Nb/Cuシングル空洞の外観写真を示す。

この測定装置を用いて負荷Q値 ( $Q_L$ ) を測定し、以下の式から無負荷Q値 ( $Q_0$ ) を算出した。

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_{ext,1}} + \frac{1}{Q_{ext,2}} \quad (7.1)$$

ここで、 $Q_{ext,1}$ 、 $Q_{ext,2}$  は開口部のQ値であり、入力カプラの突き出し量によって決定される。このQ値の大きさは温度に関係がないので、あらかじめ室温で $Q_{ext}$ と入力カプラの突き出し量の関係を調べておいた。室温でカプラの突き出し量を変えながら、ネットワークアナライザを用いて透過電力と反射電力を測定し、 $P_0 \cdot Q_0 = P_{ext} \cdot Q_{ext}$ の関係式に代入して $Q_{ext}$ の値を求めた。ここで室温でのQ値はたかだか $10^4$ であるので半値幅法を用いて $Q_0$ を測定した。超伝導状態での $Q_0$ はおおよそ $10^8 \sim 10^{10}$ であることが予想されることから、 $Q_{ext}$ が $5 \times 10^8$ のときに相当する突き出し量を中心に $\pm 20\text{mm}$ の上下移動を可能とした。

Q値の測定方法は透過電力の半値幅から求めるのが一般的であり、Q値 ( $Q_0$ ) は以下の式で表される[2]。

$$Q_0 = \frac{\omega_0}{\Delta\omega_0} \quad (7.2)$$

ここで、 $\omega_0$  は共振周波数、 $\Delta\omega$  は半値幅である。しかし、超伝導状態では $Q_0$  ( $10^8 \sim 10^{10}$ ) が大きいので $\Delta\omega$ を精度よく測定するのが困難である。例えば $Q_0 = 10^8$ 、 $\omega_0 = 1.5\text{GHz}$ とすると $\Delta\omega$ は $15\text{Hz}$ である。そこで、超伝導空洞のQ値測定ではパルス法[3][4]が用いられる。空洞に蓄えられた電力の放出は

$$P = A \cdot \exp\left(-\frac{\omega_0 \cdot t}{Q}\right) \quad (7.3)$$

で表わされ、放出電力の半減時間 $\tau_{1/2}$ とQ値の間には、

$$Q = \omega_0 \cdot \tau_{1/2} \cdot (1/\ln 2) \quad (7.4)$$

の関係が成り立つので、(7.4)式からQ値を求めた。例えば、 $Q_0 = 10^8$ 、 $\omega_0 = 1.5\text{GHz}$ のとき $\tau_{1/2} = 7.3\text{ms}$ であり、オシロスコープに出力した減衰波形から $\tau_{1/2}$ を求めることができる。図7.3はオシロスコープによる入射波と反射波の波形である。このようにしてして求まるQ値は、空洞ロスと開口部から出る電力も含んでいるので $Q_L$ である。そこで、連続波を入射しパワーメータで空洞のエネルギー収支をとることにより開口部での結合度を求め、この値と $Q_L$ から $Q_0$ を求めた。

高周波抵抗 ( $R_s$ ) は $Q_0$ から以下の式により求められる。

$$R_s = \frac{G}{Q_0} \quad (7.5)$$

ここで、 $G$ は空洞の形状因子をあらわす(本実験に用いた $1.5\text{GHz}$ 空洞では $G=269\Omega$ )。BCS理論によると $R_s$ は以下の式で表される ( $T \leq 0.5T_c$ の場合)。

$$R_{BCS} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta(0)}{kT}\right) \quad (7.6)$$

$R_S$ はこのBCS抵抗 ( $R_{BCS}$ ) と残留抵抗 ( $R_{res}$ ) の和と考えることができ、

$$R_S = R_{BCS} + R_{res} \quad (7.7)$$

のように表すことができる。ここで、 $R_{res}$  は表面の不純物や欠陥などにより決まる抵抗であり、Lバンド空洞では温度を1.8~2.0Kに下げることにより測定できる。

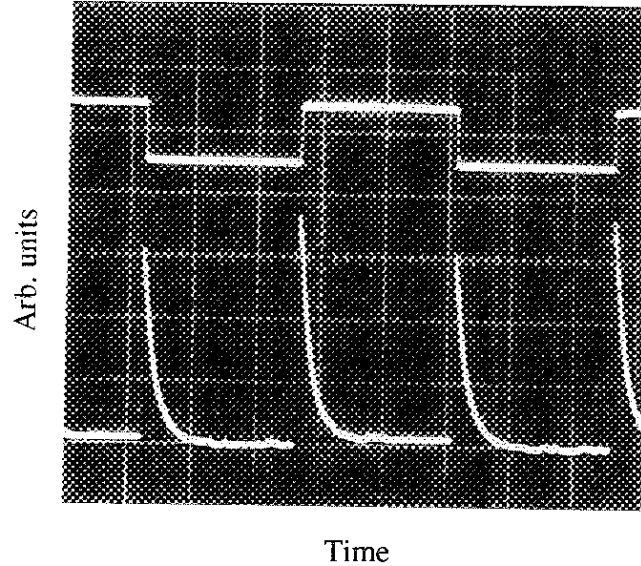


図 7.3 オシロスコープに出力した入射波形 (上) と反射波形 (下)

#### 7-2-4. 実験結果

図7.4に1.5GHz Nb/Cuシングル空洞の $Q_{BCS}$  と $Q_{res}$  の測定結果を示す。 $Q_{BCS}$  は4.2Kでの $Q_0$ の値とし、 $Q_{res}$  は2~1.8Kでの値とした。#1~#3では $Q_{BCS}$ は $4 \times 10^7$ 以下であり、理論から予想される値 ( $\sim 4 \times 10^8$ ) よりも桁小さかった。これは使用したCu空洞が電解研磨の改善前につくられた空洞であり、表面粗さが大きかったことが原因であると考えられる。また、#1は2極スパッタにより成膜したために赤道部の膜厚が小さかったこと (約0.3 $\mu$ m, 図3.2参照)、#2では低温リークが生じて $10^{-5}$ Pa以下に圧力が下がったためにNb膜が汚染されたことも原因として考えられる。#4以降では $Q_{BCS}$  は $10^8$  台に向上した。

表7.1に#4以降の実験結果をまとめた。空洞F5による実験では表面汚染層の影響について調べた。第3章で述べたように、低Arガス圧ではビームパイプ部で放電が不安定であるので、1層目はArガス圧を1.1Paとしてビームパイプ部を成膜し (RF電力1kW、成膜時間60分)、2層目はArガス圧を0.4Paとして空洞部にNb成膜を行った (RF電力1.5kW、成膜時間60分)。Q値測定の結果、残留抵抗は500n $\Omega$ であった[F5-1]。

表 7.1 1.5GHzシングル空洞の高周波特性の測定結果

No.	$Q_0$ at 4.2K	$Q_0$ at 1.8K	$R_{res}(n\Omega)$	Treatment
F5-1	$2.3 \times 10^8$	$4.8 \times 10^8$	500	as sputtered
F5-2	$3.8 \times 10^8$	$2.2 \times 10^9$	120	oxipolished
F9-1	$4.1 \times 10^8$	$2.2 \times 10^9$	120	as sputtered
F9-2	$3.3 \times 10^8$	$9.9 \times 10^9$	270	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rinsed
F8-1	$2.7 \times 10^8$	$1.0 \times 10^9$	270	as sputtered at 0.2nm/s
F8-2	$5.4 \times 10^8$	$2.1 \times 10^9$	130	over-coated at 1.2nm/s
F8-3	$2.4 \times 10^8$	$2.2 \times 10^9$	120	annealed+HF rinsed
F6-1	$4.8 \times 10^8$	$2.1 \times 10^9$	130	as sputtered at 0.1nm/s

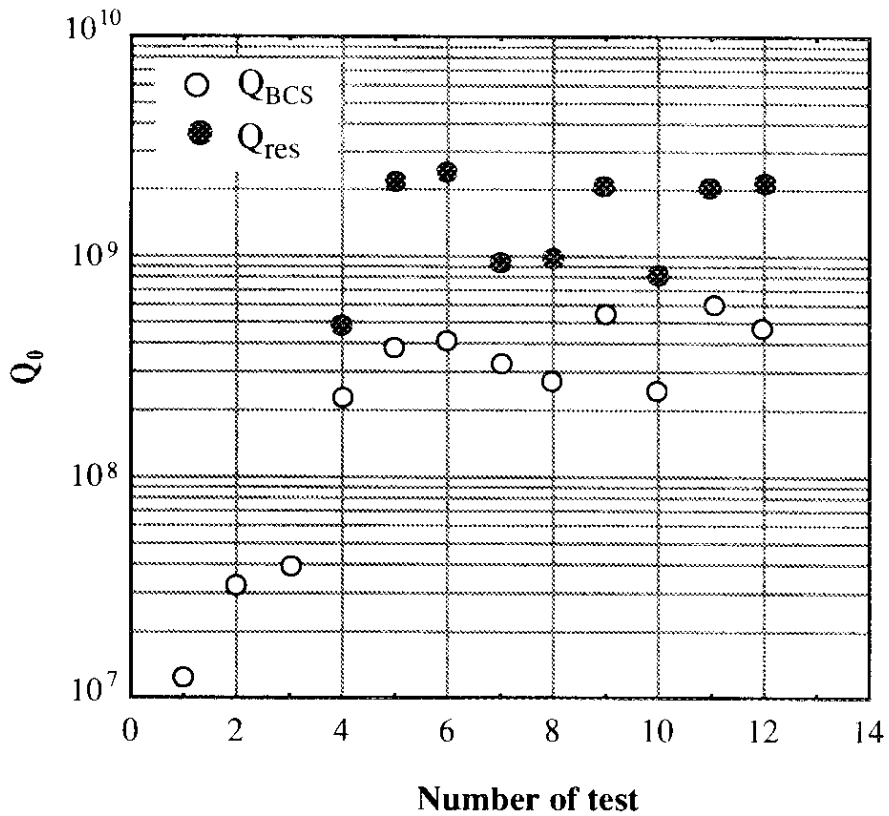


図 7.4 1.5GHzシングル空洞の $Q_{BCS}$ と $Q_{res}$ の測定結果

その後、Nb膜表面に安定Nb酸化物 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) 層を形成させるために陽極酸化処理を行なったところ、ビームパイプ部のNb膜表面に2~3mm<sup>φ</sup>の大きさのCu色の斑点が無数にあらわれた。陽極酸化に用いたアンモニア水溶液は青色に変化し、電気伝導度が増していた。赤道部を内視鏡で観察したところCu色の斑点は見られなかった。膜表面に形成された酸化膜をフッ酸で除去したのちにQ値を測定した結果、残留抵抗は120nΩに小さくなった[F5-2]。つぎに空洞F9を用いてNb膜表面に酸化膜を形成したときの影響について調べた。F5と同じ成膜条件でNb成膜を行い、Nb膜を大気にさらす時間を極力短くしてQ値を測定した結果、残留抵抗は120nΩであった[F9-1]。この空洞のNb膜表面を $\text{H}_2\text{O}_2$ でリンスしたのちに、もう一度Q値を測定した結果、残留抵抗は270nΩに増大した[F9-2]。以上の結果から、Nb膜表面の酸化物層は残留抵抗を増大させており、これを除去することにより残留抵抗を120nΩまで改善できることが明らかになった。

つぎに成膜速度の影響について調べた。成膜条件をArガス圧2.7Pa、RF電力1.5kW、成膜時間120分として空洞F8にNb成膜を行なった。Q値を測定した結果、残留抵抗は270nΩであった[F8-1]。この空洞に(Nb膜を除去せずに)成膜速度を上げて再び成膜を行なった。ここではターゲット表面の磁束密度を大きくすることにより、赤道部の成膜速度を0.2nm/sから1.2nm/sに向上させた。成膜条件は、Arガス圧0.4Pa、RF電力1.5kW、成膜時間60分である。Q値を測定した結果、残留抵抗は130nΩであった[F8-2]。その後、この空洞を真空炉で熱処理を行った。空洞をチタンボックスに入れ、 $\sim 10^3\text{Pa}$ の真空中で700°C、10時間の熱処理を行った。処理後は空洞の内面をフッ酸を用いて数分間処理することによりNb膜表面の酸化物層を除去した。この空洞のQ値を測定した結果、残留抵抗は320nΩに増大していた。この空洞のNb膜を除去し、RF電力を小さくすることにより成膜速度を約0.3nm/sに下げて成膜を行った。永久磁石の位置を動かしてビームパイプ部もマグネトロンスパッタで成膜したのちに空洞部を成膜した(第3章参照)。ビームパイプ部(片側)を6回に分け、1箇所を10分間、Arガス圧2.7Pa、RF電力0.5kWで成膜した。両側のビームパイプ部に成膜したのちに、空洞部をArガス圧0.4Pa、RF電力0.5kW、成膜時間240分で成膜した。この空洞のQ値を測定した結果、残留抵抗は125nΩであった[F8-3]。空洞F6ではさらに成膜速度を約0.1nm/sに下げて成膜を行った。ビームパイプ部の成膜条件はArガス圧0.8Pa、RF電力0.5kW、成膜時間10分、空洞部ではArガス圧0.4Pa、RF電力0.3kW、成膜時間400分とした。Q値測定の結果、残留抵抗は130nΩであった。以上ことから、成膜速度が0.1~1.2nm/sの範囲では成膜速度と残留抵抗の間に相関は見られず、残留抵抗は120~130nΩであることがわかった。

#### 7-2-5. 考 察

代表として空洞F8-2を選び、Cu空洞内に作製されたNb膜の高周波における品質について考察する。

図7.5は高周波抵抗の温度依存性を示す。縦軸に高周波抵抗 ( $R_s$ )、横軸に温度の逆数 ( $1/T$ ) をとって測

定結果をプロットし、(7.6)式と(7.7)式から導かれる以下の式にフィットさせた。

$$R_s(T) = A \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta(0)}{kT_c} \cdot \frac{T_c}{T}\right\} + R_{res} \quad (7.9)$$

ここで、 $2\Delta(0)$ は絶対零度でのエネルギー・ギャップ、 $k$ はボルツマン定数である。この直線の傾きから $\Delta(0)/kT_c$ の値を求めると2.02であり、Nbバルクの値(1.86)よりも大きい値が得られた。

BCS抵抗は2流体モデルにおける常伝導電子の抵抗であるので、平均自由行程がわかればHalbritterのプログラム[5]を用いて計算できる。図7.6に1.5GHz Nbバルク空洞のQ値( $Q_0$ )と平均自由行程( $\ell$ )の関係を示す。計算に用いたパラメータは、 $T_c=9.25\text{K}$ 、 $\Delta(0)/kT_c=1.86$ 、 $\lambda_L=36\text{nm}$ 、 $\xi_0=64\text{nm}$ である( $T_c$ :超伝導転移温度、 $\lambda_L$ :Londonの侵入深さ、 $\xi_0$ :コヒーレント長)。計算には鏡面反射を仮定した( $\lambda_L < 100\text{nm}$ では鏡面反射と拡散反射の差は20%以下である)。

一方、超伝導転移直前の平均自由行程( $\ell_{10\text{K}}$ )は比抵抗( $\rho_{10\text{K}}$ )との間に以下の関係が成り立つ[6]。

$$\rho_{10\text{K}} \cdot \ell_{10\text{K}} = 3.72 \times 10^{-6} \mu\Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (7.10)$$

この式を用いて第5章で作製したNb膜の $\ell_{10\text{K}}$ を求めた。 $\rho_{10\text{K}}$ は測定誤差が大きいので、以下の式に測定したRRRの値と $\rho_{300\text{K}} - \rho_{10\text{K}} \sim 14 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [6]を代入して計算した。

$$\frac{\rho_{10\text{K}}}{(\rho_{300\text{K}} - \rho_{10\text{K}})} = \frac{1}{(RRR - 1)} \quad (7.11)$$

その結果、 $\ell_{10\text{K}}$ は15~50nmに分布していた(表5.1参照)。このときの4.2Kの $Q_{\text{BCS}}$ の計算値は、図7.6から $3 \sim 4 \times 10^8$ であり、測定結果( $2 \sim 5 \times 10^8$ )にはほぼ等しい。しかしながら、2Kでは $8 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10}$ が期待できるのに対して、測定結果では残留抵抗のために $1 \sim 2 \times 10^9$ であった。

以上のことから、Cu空洞に作製したNb膜は、エネルギー・ギャップや平均自由行程で判断する限りではNbバルクに近い高い品質をもっているが、4.2Kよりも低い温度では120~130nΩの残留抵抗があらわれることがわかった。この値はNbバルク空洞の残留抵抗(1~10nΩ)に比べて大きい値であり、Nbスパッタ膜特有の原因によるものと考えられる。残留抵抗の発生原因としてはNb膜の表面酸化層やCuの粒界拡散層などが考えられ、このことは陽極酸化や $\text{H}_2\text{O}_2$ 処理により残留抵抗の大きさが変化したという事実からも妥当であると言える。また、成膜速度を1桁変更しても残留抵抗の大きさはほとんど変化しなかったことは、残留抵抗が表面状態のみに依存していることに関係している。さらに、柱状結晶構造が発達したNb膜では顕著な粒界のために表面汚染が膜の内部に広がっているため、フッ酸処理では表面汚染層を完全に除去することが困難であったと思われる。したがって、高圧水洗などの処理により表面汚染層を完全に除去できれば、残留抵抗をNbバルク空洞と同程度の大きさに低減できると推定される。

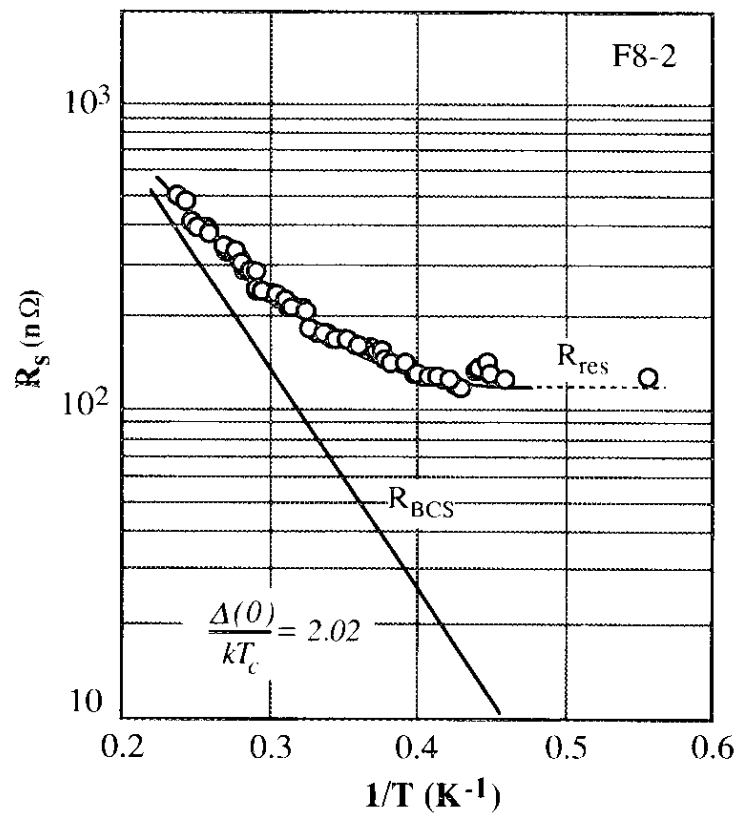


図 7.5 高周波抵抗の温度依存性とBCS抵抗の算出

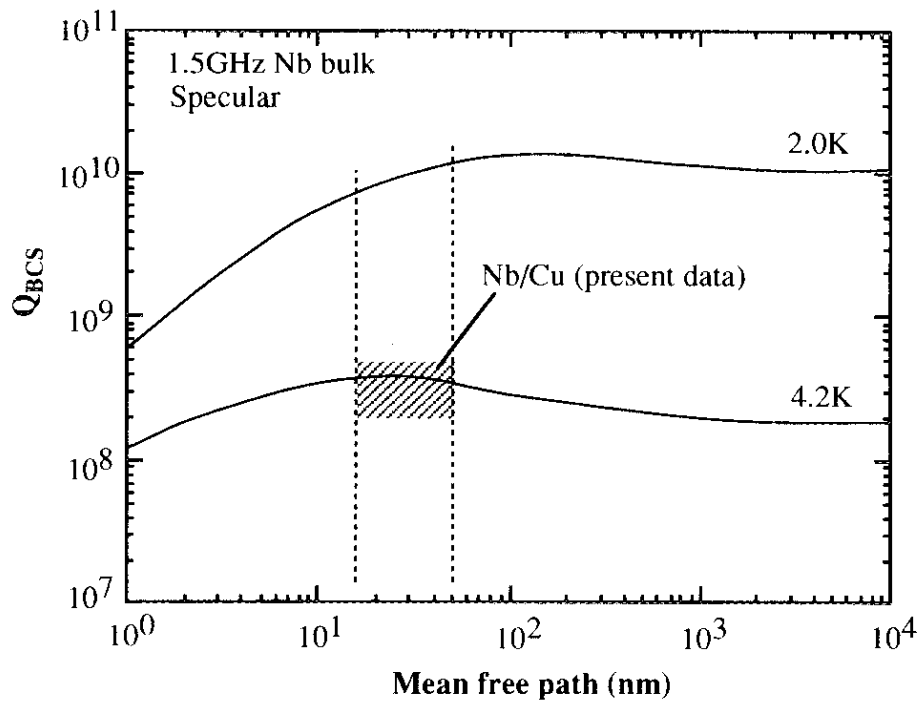


図 7.6 平均自由行程とQ値の関係の計算結果



### 7-3. 高電界でのQ値測定

#### 7-3-1. 実験方法

1.3GHzNb/Cuシングル空洞に大電力マイクロ波（～100W）を投入することにより、高電界でのQ値を測定した。電鍍銅シングル空洞への成膜条件は、Arガス圧0.4Pa、RF電力1.5kW、成膜時間120分、成膜開始温度300℃（任意）とした[H3-1]。測定にはKEKの縦測定スタンドを用いた（図7.7参照）。

#### 7-3-2. 実験結果と考察

図7.8は1.3GHzシングル空洞のQ値（ $Q_0$ ）と加速電界（ $E_{acc}$ ）の関係を示す。はじめに4.2Kで測定を行った結果、低加速電界（～1MV/m）での $Q_0$ は $3.5 \times 10^8$ であり、 $E_{acc}$ を増してゆくと $Q_0$ は徐々に低下して約9MV/mまで急激な $Q_0$ の低下は見られなかった。つぎに2.2Kに温度を下げたが、低電界での $Q_0$ は $4.2 \times 10^8$ であり、大幅な向上は見られなかった。電界を増大させた結果、急激なQ値の低下がなく10.4MV/mに達した（電力増幅器の出力不足のためにそれ以上の加速電界での特性を調べることはできなかった）。

この空洞にNb膜を重ねて成膜を行った[H3-2]。Arガス圧は0.8Paとし、その他の成膜条件は先の空洞と同じにした。その結果、4.2Kでの $Q_0$ は $5 \times 10^8$ に向上したが、5MV/m以上で $Q_0$ が急激に低下した。2.1Kでは $Q_0$ が $1 \times 10^9$ まで向上した。加速電界を大きくすると5MV/m以上で $Q_0$ が低下しはじめた。

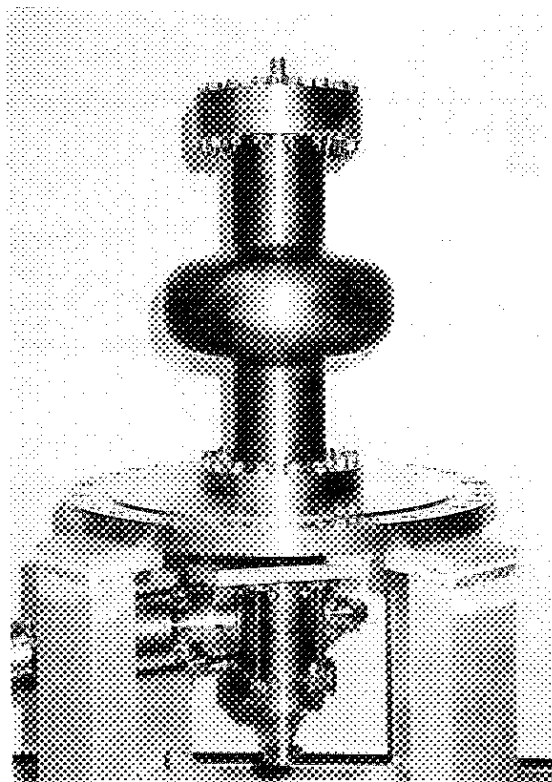


図 7.7 高電界でのQ値測定に用いた1.3GHz Nb/Cuシングル空洞

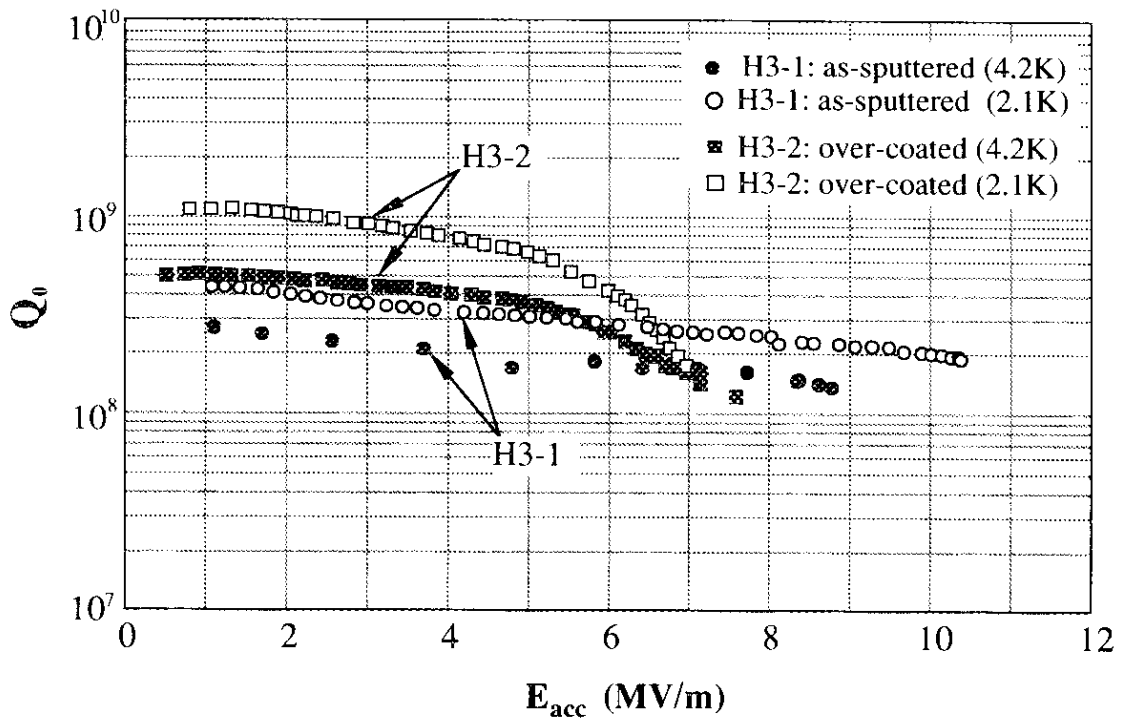


図 7.8 1.3GHzシングル空洞のQ値と加速電界の関係

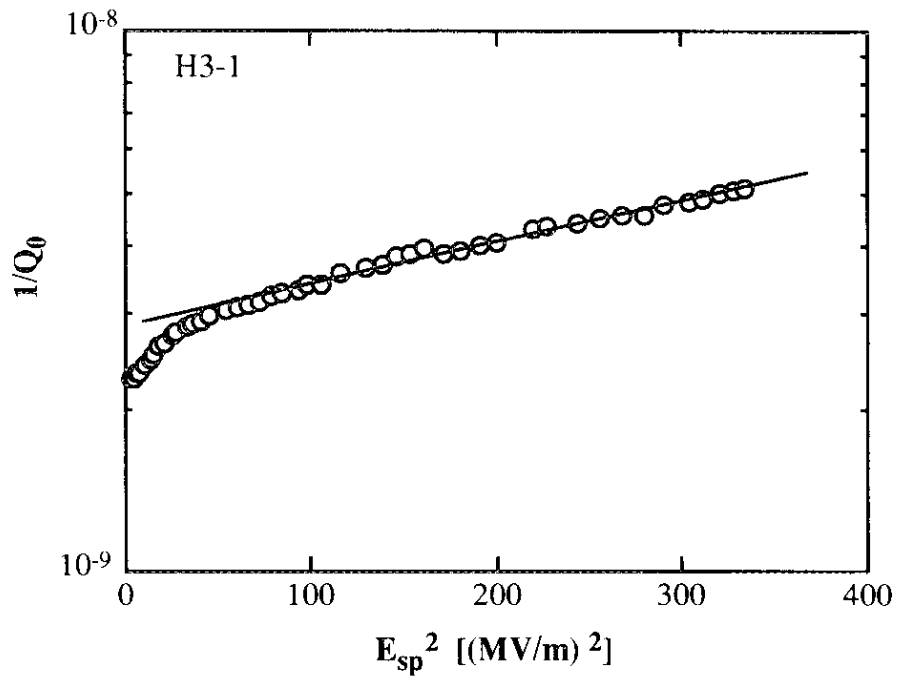


図 7.9  $E_{sp}^2$  と  $1/Q_0$  の関係

Q値の低下が空洞の発熱によるものであれば、 $1/Q_0$ すなわち高周波抵抗は空洞表面の局所電界 ( $E_{sp}$ ) の2乗に比例する。図7.9に空洞H3-1の測定結果から $1/Q_0$ と $E_{sp}^2$ の関係をプロットした結果を示す。プロットはほぼ直線にのっていることから、 $Q_0$ の低下はジュール発熱によるものであり、フィールドエミッションはほとんど発生していないとすることができる。空洞H3-2で低電界での $Q_0$ が向上したのは、空洞H3-1ではNb膜の薄い箇所があり、空洞H3-2ではこの上にNb膜を重ねて成膜したので膜厚が十分になったためであると推定される（低Arガス圧ではビームパイプ部で放電が不安定であるためである）。2回目の試験で $Q_0$ が5MV/m以上で急激に低下したのは、局部的にNb膜が剥離しているためか、成膜後の洗浄が不十分であったために生じるフィールドエミッションが原因であると考えられる。

#### 7-4. 結 言

本章では電鍍法により製作したLバンド（1.5GHz、1.3GHz）Nb/Cuシングル空洞の高周波超伝導特性について評価した。その結果、得た知見を以下にまとめる。

（1）低電界での高周波Q値を測定した結果、1.5GHzシングル空洞では4.2Kで $5.4 \times 10^8$ のQ値が得られた。高周波残留抵抗は120～130nΩであり、Nbバルク空洞の値（1～10nΩ）に比べて大きい。これはNb膜の柱状結晶構造に起因する表面酸化層の広がりや空洞からのCuの粒界拡散が原因であると推定される。

（2）1.3GHz Nb/Cuシングル空洞の高加速電界でのQ値を測定した結果、局部的発熱やフィールドエミッションによる急激なQ値の低下がなく、10.4MV/m以上の最大加速電界が達成された。このことは、開発したシームレスNb/電鍍銅空洞が欠陥のない内面を有しており、超伝導空洞として有用であることを証明している。

#### 参考文献

- [1] 鈴木敏司, 1989年度東北大学学位論文.
- [2] 阿部英太郎, マイクロ波技術, 物理学実験 11 (東京大学出版会, 東京, 1979).
- [3] G. A. Loew, SLAC-TN-68-25, November (1968).
- [4] 斎藤健治, 私信 (解説資料).
- [5] J. Halbritter, Z. Physik 238, 466 (1970).
- [6] A. F. Mayadas, R. B. Laibowitz, and J. J. Cuomo, J. Appl. Phys. 43, 1287 (1972).

## 第8章 結 論

本章ではNb/Cu超伝導加速空洞のためのNbスパッタリング成膜に関する研究の結果を総括して結論とする。得られた成果を以下に示す。

(1) スパッタ法について基礎的な検討を行い、Cu空洞内面に高品質Nb膜を得るためには高周波同軸マグネトロンスパッタ法が有利であると判断した。スパッタ膜の形態ゾーンモデルからNb膜の結晶構造はArガス圧 $\sim 0.1\text{Pa}$ 、基板温度 $\sim 300^\circ\text{C}$ で柱状構造が顕著なゾーンIから緻密なゾーンTに移ると予想し、この領域での成膜を狙いとしたNb/Cu空洞専用スパッタ成膜装置を開発した。この成膜装置は高周波放電を用いているので、DC放電を用いたCERNの成膜装置よりも広範囲の成膜条件を任意に設定でき、パラメータサーチに適している(第2章、第4章)。

(2) シングルCu空洞の内面に一様な厚さのNb膜を作製できる条件を明らかにした。放電Arガス圧が低いときに生じるビームパイプ部でのグロー放電の不安定を回避して、低Arガス圧でも一様に成膜できる方法を示した。成膜前に空洞の温度を $200\sim 300^\circ\text{C}$ 以上にするこゝで、液体窒素温度と室温間のヒートサイクルに対しても剥離しない高密着性Nb膜を作製できることを示した。Cu空洞表面の窪みや水洗ムラが局所的な剥離の原因になるので、表面処理や水洗工程では十分な注意が必要である(第3章)。

(3) 到達圧力 $10^{-5}\text{Pa}$ 以下(成膜速度 $\sim 0.5\text{nm/s}$ )とすれば、Nb膜内部の不純物量はNbバルクと同程度になることを明らかにした。RRR $< 5$ のNb膜では不純物の影響が電気特性を支配しているが、RRR $> 5$ のNb膜では不純物の影響が小さくなって結晶構造の影響を無視できなくなるので、高品質Nb膜を得るためには結晶構造に着目した成膜条件の検討が重要である(第5章)。

(4) スパッタ膜の形態ゾーンモデルにより、Arガス圧 $0.1\sim 8\text{Pa}$ 、基板温度 $100\sim 410^\circ\text{C}$ で作製したNb膜の結晶構造の変化を説明できることを示した。 $1\text{Pa}$ 以上では柱状構造が発達し、結晶粒が大きく粒界は顕著である[ゾーンI]。 $1\text{Pa}$ 以下では緻密な膜が成長し、結晶粒は小さい[ゾーンT]。基板温度が高く、柱状構造の発達したNb膜のほど、基板のCuが粒界拡散を起こして膜表面に現れやすくなる(第5章)。

(5) ゾーンTよりもゾーン1の方がNb膜の結晶粒が大きいためRRR が大きいことから、表面汚染層を除去できればゾーン1のNb膜の方が高周波特性に優れていると予想した。しかしながら、ゾーン1のNb膜は粒界が顕著であるために表面での結晶粒の結合が弱く、高電界になると高周波抵抗が急激に増大して空洞のQ値が低下する可能性があることを指摘した（第5章）。

(6) バイアスパッタが高品質Nb膜を得る方法として有用であることを提案した。基板バイアス電圧を印加しながら成膜を行うと、石英ガラス基板上のNb膜のRRRはバイアス電圧を印加しない場合の8から17に向上した。単結晶サファイア基板では16から58に向上した。この結果から、Arイオン照射によりNb膜の結晶構造をコントロールできることが示唆された（第5章）。

(7) 電鍍法を用いたLバンド（1.5GHz、1.3GHz）Cu空洞の製作方法を開発し、シームレスNb/電鍍銅空洞の有用性を証明した。低電界でのシングル空洞のQ値は $\sim 2 \times 10^9$ （at 2K）であり、高周波残留抵抗はNbバルク空洞よりも大きい（ $\sim 120\text{n}\Omega$ ）が、フィールドエミッションを発生することなしに10.4MV/m以上の最大加速電界を達成した（第6章、第7章）。

## 謝 辞

本研究の指導教官として終始懇篤なるご指導を賜りました総合研究大学院大学野口修一助教授（高エネルギー物理学研究所）に謹んで感謝申し上げます。本論文をまとめるにあたり懇切なるご指導を頂きました高エネルギー物理学研究所絵面栄二教授に謹んで御礼を申し上げます。本論文の内容と論点についてご指導を頂きました高エネルギー物理学研究所黒川真一教授、諫川秀教授、光延信二助教授、斎藤芳男助教授、金属材料技術研究所福富勝夫主任研究官に謹んで御礼申し上げます。

本論文は1989年から1991年に行った高エネルギー物理学研究所斎藤健治博士との共同研究と1992年から1994年に本学在学中に行った研究の成果をまとめたものです。電磁界解析、高周波測定、研究全般に関して、高エネルギー物理学研究所加古永治氏にご指導とご助力を頂きました。Cu空洞の電鍍法と電解研磨法は(株)野村鍍金により開発され、野村廣敏専務、池田篤美次長、三輪肇氏、鈴木隆房氏には多大なご協力を頂きました。古屋貴章助教授、浅野清光博士、田島健氏をはじめとする高エネルギー物理学研究所の超伝導グループの方々からは貴重なご助言とご協力を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

(株)神戸製鋼所電子技術研究所長川手剛雄博士には、在職中にもかかわらず本学での研究の機会を与えて頂き、厚く御礼を申し上げます。(株)神戸製鋼所東嘉三技師長（現在ジェネシステクノロジー(株)）には斎藤健治博士との共同研究のきっかけを与えて頂き深く感謝致します。(株)神戸製鋼所大谷哲也主任部員には入社以来公私にわたり懇切なご指導を頂き、本学入学からは絶えず激励を頂きました。(株)神戸製鋼所小川陸郎部長、嶋田雅生室長、梶川弘主任部員、広瀬量一主任研究員には会社の上司としてご指導とご配慮を頂きました。心から感謝申し上げます。

(株)神戸製鋼所で行った実験では多数の方々のご支援を頂き、深く感謝申し上げます。松下富春博士、福井義典博士（現在日下部電機(株)）、本西英室長には成形加工および精密加工について有益なご助力とご助言を頂きました。山田忠昭課長（現在(株)環境エンジニアリング）には電子ビーム溶接に関して多大なご協力を頂きました。熊切正主任研究員にはスパッタ成膜装置の開発においてご指導とご協力を頂きました。鈴木敏司博士、斎藤一功氏には空洞の高周波測定に関してご助力を頂き、貴重な議論をさせて頂きました。後川宗一氏には実験に際して熱意あるご助力を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

最後に、私事に言及することを容赦願ひ、父光伸・母恵美子には永年の間著者に教育を与えてくれたことに深く感謝します。また、妻明子には研究生活の支えになってくれたことに感謝します。

1995年3月



### 付録 3-1 冷却時に発生する熱応力の計算

異なる材質からなる二重円筒が、温度 $T_0$ から温度 $T_1$ に冷却されるときに発生する熱応力を計算する。簡単のために、円筒は無限に長く、温度は場所によらず均一であると仮定する。円筒のひずみは平面応力により生じるとすると、接合面の変位には以下の関係式が成り立つ。

$$u_{1,b} = \frac{1+\nu_1}{E_1} \cdot \frac{b^2}{b^2-a^2} \left\{ \frac{1-\nu_1}{1+\nu_1} (a^2 P_a - b^2 P_b) + a^2 (P_a - P_b) \right\} - \alpha_1 \cdot b \cdot \Delta T \quad (1)$$

$$u_{2,b} = \frac{1+\nu_2}{E_2} \cdot \frac{b^2}{c^2-b^2} \left\{ \frac{1-\nu_2}{1+\nu_2} (b^2 P_b - c^2 P_c) + c^2 (P_b - P_c) \right\} - \alpha_2 \cdot b \cdot \Delta T \quad (2)$$

$$u_{1,b} = u_{2,b} \quad (3)$$

ここに、 $u$  は変位、 $P$  は圧力、 $\Delta T$  は温度変化 ( $=T_0-T_1$ )、 $E$  はヤング率、 $\nu$  はポアソン比、 $\alpha$  は線膨張係数である。内圧と外圧の条件は以下のようにできる。

$$P_a = P_c = 0 \quad (4)$$

(4)式を境界条件として(1)～(3)式を連立させて解くことにより、接合面の圧力 $P_b$ が求められる。

したがって、内層と外層の応力は以下の式で計算される。

$$\sigma_{r,1} = -\frac{b^2}{b^2-a^2} \left( 1 - \frac{a^2}{r^2} \right) P_b \quad (5)$$

$$\sigma_{r,2} = -\frac{b^2}{c^2-b^2} \left( \frac{c^2}{r^2} - 1 \right) P_b \quad (6)$$

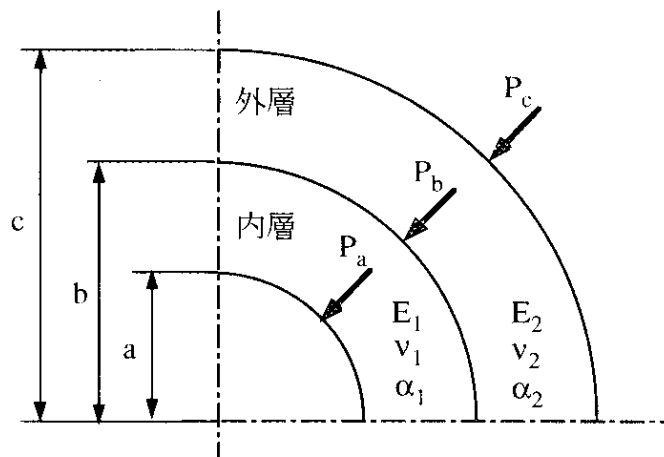


図 計算モデル



### 付録 3-2 X線回折による残留応力測定

試料面の法線 (N) と格子面の法線 (N') のなす角度 ( $\psi$ ) を変えて、その回折角度 ( $2\theta$ ) の変化を調べると、次式によって応力 ( $\sigma$ ) が求められる。

$$\sigma = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)} = K \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (1)$$

ここに、

E: ヤング率

$\nu$ : ポアソン比

$\theta_0$ : 標準ブラッグ角

であり、Kは材料およびX線の波長によって決まる定数である。したがって、 $2\theta$ の測定値から  $2\theta \cdot \sin^2 \psi$  の図を書き、最小二乗法を用いて勾配を求め、Kを乗じると $\sigma$ が計算される。本研究では $\psi$ 角の設定面とカウンタ走査 ( $2\theta$ 走査) 面が同一面となるように光学系を設定した (並傾法)。結晶面としてはNb (110) 面を選び、Kの値は-130.4MPaとした。

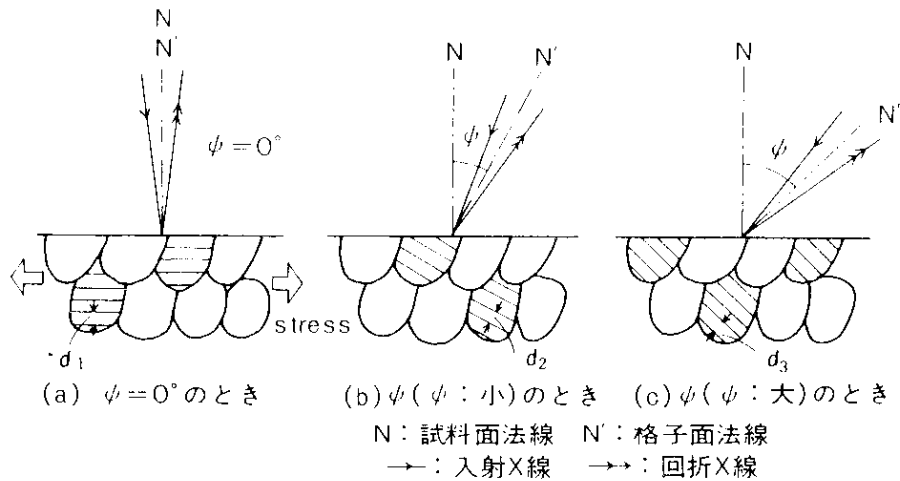


図 X線回折による応力測定の実理

## 付録 5-1 RRRとサイズ効果

Nbバルクの比抵抗 ( $\rho_{\infty}$ ) と平均自由工程 ( $\ell_{\infty}$ ) の関係は以下の式で定式化されている。

$$\rho_{\infty} \cdot \ell_{\infty} = 3.72 \times 10^{-6} \mu\Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (1)$$

10Kにおいてフォノン抵抗が無視できる理想的な場合を仮定すると、室温での比抵抗 ( $\rho_{\infty 300K}$ ) と10Kでの比抵抗 ( $\rho_{\infty 10K}$ ) の間には以下の関係式が成り立つ。

$$\rho_{\infty 300K} - \rho_{\infty 10K} \approx 14 \mu\Omega \cdot \text{cm} \quad (2)$$

したがって、 $\rho_{\infty 10K}$  は RRR がわかれば以下の式から求められる。

$$\frac{\rho_{\infty 10K}}{\rho_{\infty 300K} - \rho_{\infty 10K}} = \frac{1}{RRR - 1} \quad (3)$$

例えば、RRR=6.3のときは $\rho_{\infty 10K}=2.64 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、 $\rho_{\infty 300K}=16.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、さらに(1)式から $\ell_{\infty 10K}=14 \text{nm}$ 、 $\ell_{\infty 300K}=2.2 \text{nm}$ と計算される。

一方、薄い膜の比抵抗 ( $\rho_f$ ) はサイズ効果により以下の式で表わされる。

$$\rho_{f 300K} = \rho_{\infty 300K} \cdot G(p, d, \ell_{\infty 300K}) \quad (4)$$

$$\rho_{f 10K} = \rho_{\infty 10K} \cdot G(p, d, \ell_{\infty 10K}) \quad (5)$$

したがって、薄い膜の残留抵抗比 ( $(RRR)_f$ ) は、十分厚い膜の残留抵抗比 ( $(RRR)_{\infty}$ ) を用いて以下のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} (RRR)_f &= \frac{\rho_{f 300K}}{\rho_{f 10K}} = \frac{\rho_{\infty 300K}}{\rho_{\infty 10K}} \cdot \frac{G(p, d, \ell_{\infty 300K})}{G(p, d, \ell_{\infty 10K})} \\ &= (RRR)_{\infty} \cdot \frac{G(p, d, \ell_{\infty 300K})}{G(p, d, \ell_{\infty 10K})} \end{aligned} \quad (6)$$

ここに、

$$G(p, d, \ell_{\infty}) = 1 + \frac{3\ell_{\infty}}{8d} \cdot (1-p)$$

p: 鏡面反射係数

d: 膜厚

$\ell_{\infty}$ : 電子の平均自由工程

である。

## 付録 5-2 Nb膜の残留応力測定

(5.8) 式によりNb膜の残留応力を求める方法 ( $2\theta-d_0$ ) と付録3-2 (1)式によりNb膜の残留応力を求める方法 ( $2\theta-\psi$ ) の差異を比較した。計算に用いたヤング率 (E) およびKの値は以下のとおりである。

$$E=105\text{GPa}$$

$$K=-130.4\text{MPa}$$

ここでは、ヤング率としてNbバルクの値を用いた（厳密には、膜の機械特性には異方性があるのでバルクの値を用いることはできない）。その結果、Cu基板上的Nb膜の応力はよく一致しているが、石英ガラス基板上的Nb膜の応力は必ずしも一致していない。Cu基板上的Nb膜にはArガス圧0.1～1Paで約1GPaの大きさの圧縮応力が作用しており、石英ガラス基板上的Nb膜には0.5GPa以下の引張応力が作用している。

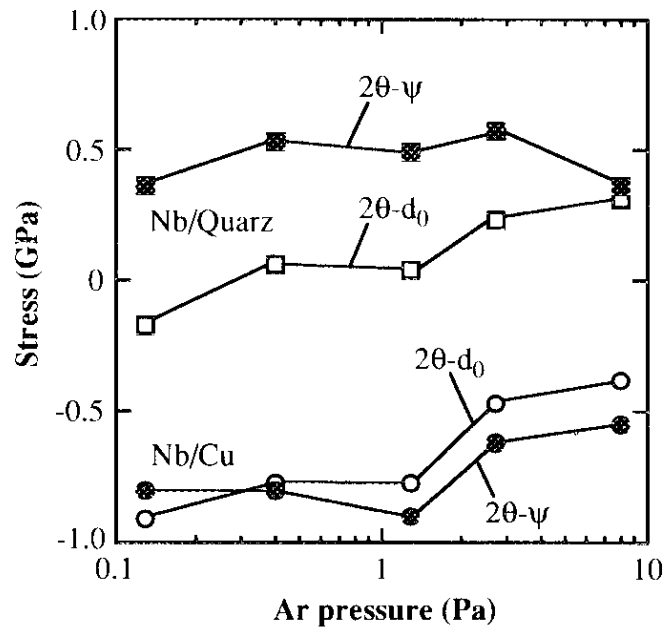


図 Nb膜の残留応力のArガス圧依存性