

超伝導加速器応用のためのメッキによる Nb₃Sn 成膜 ELECTROPLATING OF Nb₃Sn FOR SRF APPLICATIONS

井藤隼人^{#, A)}, 早野仁司^{B)}, 文殊四郎秀昭^{B)}, 菊池章弘^{C)}
Hayato Ito^{#, A)}, Hitoshi Hayano^{B)}, Hideaki Monjushiro^{B)}, Akihiro Kikuchi^{C)}

^{A)} SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies)

^{B)} KEK

^{C)} NIMS

Abstract

Nb₃Sn is one of the powerful candidates for the surface material of SRF cavities since it enables cavity to operate at higher temperature with high quality factor and has the potential to achieve high accelerating gradient. Electroplating method to produce Nb₃Sn on Nb substrates has been developed and optimized at Fermilab. In this method, Nb₃Sn is obtained by electroplating Cu intermediate layer and Sn layer on Nb, and then thermal treatment in an inert atmosphere is performed at a maximum temperature of 700°C. In order to confirm the reproducibility and dramatically advance the research on cavity application, KEK started electroplating of Nb₃Sn with the same method but different plating solution. The Nb₃Sn electroplating samples were characterized by SEM/EDS analyses. In this paper, the detail of the electroplating method in KEK and the evaluation of the electroplating sample are reported.

1. はじめに

超伝導加速空洞の性能は加速勾配 E_{acc} と Q 値によって表される。加速勾配は空洞壁面にかかる磁場の強さに比例し、空洞が原理的に実現可能な最大加速勾配は過熱臨界磁場 H_{sh} によって制限される。Nb₃Sn の場合、 $H_{sh} = 450$ mT であり Nb の $H_{sh} (= 240$ mT) と比較して約 2 倍の値であるため、Nb₃Sn 超伝導空洞は従来の Nb 製超伝導空洞に比べて、約 2 倍の最大加速勾配を実現する可能性を秘めている。また、転移温度も 18.3 K と高いため、Nb 製超伝導空洞の 2 K 運転で実現されてきた Q 値を Nb₃Sn 超伝導空洞なら 4.2 K での運転で実現できる可能性がある。このような背景から Nb₃Sn は超伝導加速空洞の材料として Nb にかわる有力な候補となっている。

Nb₃Sn の超伝導加速空洞への応用に関する系統的な研究は 1980 年代から 1990 年代にかけて Wuppertal 大学によって Sn 熱拡散法を用いて行われた[1]。現在では FNAL、JLAB、Cornell 大学などをはじめとする世界中の研究機関で Sn 熱拡散法を用いた Nb₃Sn 空洞の研究が行われ、従来の Nb 製超伝導加速空洞が 2 K で達成していた Q 値 (10^{10} オーダー) を 4.2 K において達成している。しかしながら、最大加速勾配は 22.5 MV/m 止まりであり、理論的に予想されるような高い加速勾配は達成できていない[2]。

Sn 熱拡散法では超伝導加速空洞の内部で Sn を加熱し蒸気として空洞内部で拡散させる。拡散した Sn は空洞内壁へ付着し、加熱された空洞内壁で Nb と Sn の拡散反応により Nb₃Sn を形成する。この Nb-Sn 二元系の反応では、Nb₃Sn は 930°C 以上で Sn の 18 ~ 25% の間に形成される。845°C 以下では、NbSn₂ や Nb₆Sn₅ といった非超伝導相の化合物も形成される恐れがある (Fig. 1 参照)。また、Sn 熱拡散法では超

伝導加速空洞のような複雑な形状の内壁に、均一に Sn を拡散させることは難しい。

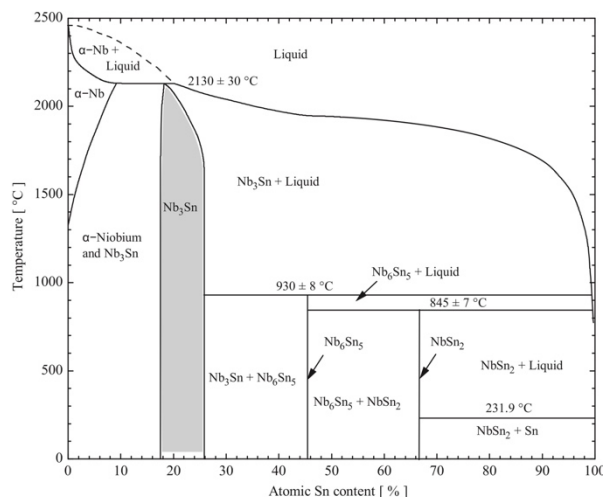


Figure 1: Phase diagram of Nb-Sn binary system [3].

そこで、本研究では Sn 熱拡散法にかわる新たな Nb₃Sn 膜形成の方法としてメッキ法を用いた Nb₃Sn 層の形成を試みた。メッキ法は低コストかつ処理が簡単であり、さらに超伝導加速空洞の複雑な形状にも均一に処理を行うことができる。加えて、Nb と Sn 層の間に Cu 層をはさむことで、熱処理温度を 700°C まで下げることが可能にし、さらに NbSn₂ や Nb₆Sn₅ といった非超伝導相の化合物の形成を抑制することができる。以上のことからメッキ法を用いることで均一な Nb₃Sn 層を形成できる可能性がある。

2. メッキ法による Nb₃Sn 膜形成

メッキ法による Nb₃Sn 膜形成の研究は日米科学技術協力事業の課題のもと FNAL で行われており、NIMS の協力のもとで行われた T_c 測定や H_{c1} 測定の

[#] hayatoi@post.kek.jp

結果から高品質な Nb₃Sn 膜の形成が確認されている [4]。本研究では FNAL での先行研究をもとに KEK でのメッキ環境の構築を行い、NIMS の協力のもとメッキサンプルの熱処理を行った。

Figure 2 に本研究での電気メッキの概要図を示す。電気メッキではアノード極板の金属原子が電解質水溶液を介してカソード極板の表面に堆積する。本研究ではカソード極板となる Nb 板の両側にアノード極板を配置し Nb 板の両面から電気メッキを行った。

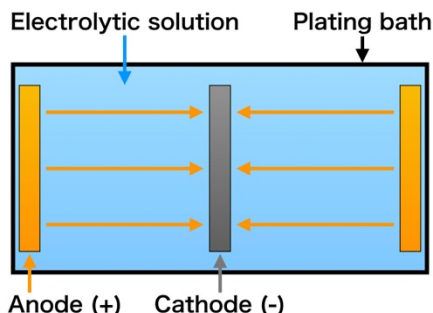


Figure 2: Schematic of electroplating in our plating system.

Figure 3 に堆積層の順序とメッキ後の各堆積層表面の写真を示す。まず、含リン銅板をアノード極板としてノーシアンストライク銅メッキにより、Nb 板表面に Cu の薄い層（シード Cu 層）を堆積させる。熱拡散法では Nb₃Sn を安定的に形成するために熱処理温度を 930°C 以上に上げる必要があったが、メッキ法では初めに Cu 層をメッキすることで、熱処理温度を 700°C まで下げることが可能にし、さらに NbSn₂ や Nb₆Sn₅ といった非超伝導相の化合物の形成を抑制する。次に、得られた Cu-Nb サンプルに対して Sn 板をアノード極板として酸性スズメッキを用いて Sn 層を堆積させる。最後に、得られた Sn-Cu-Nb サンプルに対して無酸素銅板をアノード極板としてピロ銅メッキを用いて Cu 層（バリア Cu 層）を堆積させる。

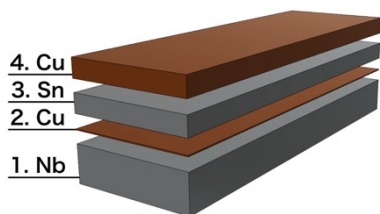


Figure 3: Schematic which shows the sequence of each electroplating layer in our electroplating method.

均一かつ密着性の良いメッキを行なうといった観点からアルカリ脱脂、電解脱脂、エッチング、デスマットをメッキの前処理として行った。各前処理と各メッキ処理に用いた水溶液の詳細を Table 1 に示す。

Table 1: Flow of Electroplating Process and Details of Each Solution

処理工程	処理薬品	処理濃度 [L]
アルカリ脱脂	エースクリーン801	50 g
↓水洗		
電解脱脂	水酸化ナトリウム トップクリーナーE	50 g 50 ml
↓水洗		
エッチング	エッチャントTI	100 ml
↓水洗		
デスマット	35%塩酸	100 ml
↓水洗		
ノーシアンストライク銅メッキ	ソフト銅パーM ソフト銅パー3 ソフト銅パーS	500 ml 20 ml 50 g
↓水洗		
酸性スズメッキ	硫酸第一錫 98%硫酸 トップフローナMu トップフローナR	30 g 185 g 20 ml 8 ml
↓水洗		
ピロ銅メッキ	ピロ銅コンク液	200 ml

3. 実験

3.1 電気メッキ

本研究で使用したニラコ製 Nb 板は厚み 1 mm であり、メッキ面の面積は 4 cm² である。メッキは KEK 化学棟のドラフト内で行い、メッキ溶液の温度を一定に保つために恒温水槽の中でメッキを行った (Fig. 4 参照)。

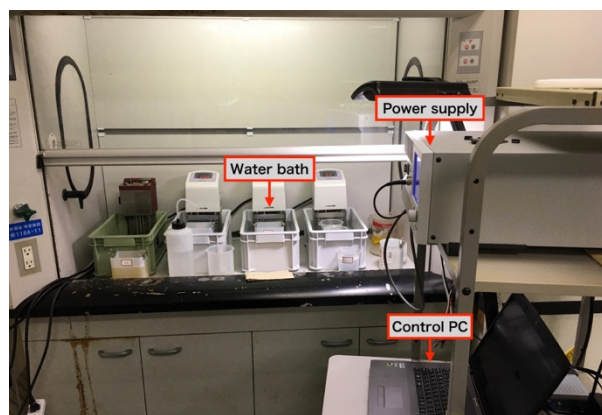


Figure 4: Picture of our electroplating system.

様々な電流密度と処理時間でメッキを行うことで、メッキの均一性や密着性を試験するとともに、様々な厚みの組み合わせのサンプルを製作した (Table 2 参照)。各メッキ層の厚みに関しては FNAL での先行研究を参考にした [5]。

Table 2: Each Electroplating Parameter and Aimed Thickness of Each Deposited Layer

工程	温度	電流密度	処理時間	厚み
シード Cu	40°C	1~2 A/dm ²	5~10 分	1~2 μm
Sn	20°C	2~4 A/dm ²	7.5~10 分	10~15 μm
バリア Cu	50°C	4~6 A/dm ²	12~50 分	5~15 μm

Figure 5 に基板 Nb と各メッキ処理後のサンプル表面の写真を示す。シード Cu 層を 2 μm、Sn 層を 10 μm、バリア Cu 層を 10 μm に狙ってメッキされたものである。厚みを様々に変えても、Fig. 5 のような光沢があり密着性の良いメッキが行えた。

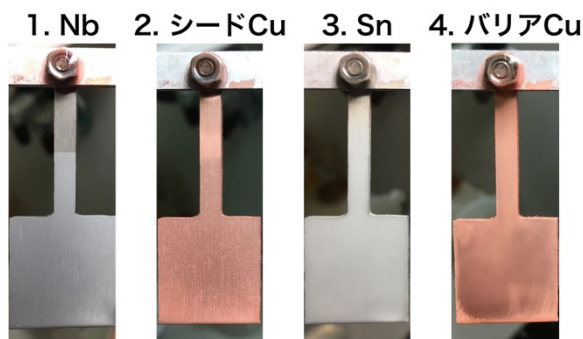


Figure 5: Picture of sample at each electroplating step.

3.2 熱処理

いくつかのメッキサンプルに対して Nb₃Sn 層形成のための熱処理を NIMS にて行った。Figure 6 に熱処理のステップを示す。ステップは 3 段階あり、最初のステップでは Sn の融点よりわずかに低い 214 °C で 72 時間キープすることでメッキ層のストレスを緩和し、さらに Sn 層と Cu 層間の拡散を開始する。2 番目のステップでは 458°C で 10 時間キープすることで液体 Sn 相が形成され、かつ Nb と Cu との拡散が開始する。そして、最後のステップでは 700°C で 24 時間かけて Nb₃Sn 層を形成する。上記の熱処理は 10⁻³ Pa オーダーの真空中で行った。

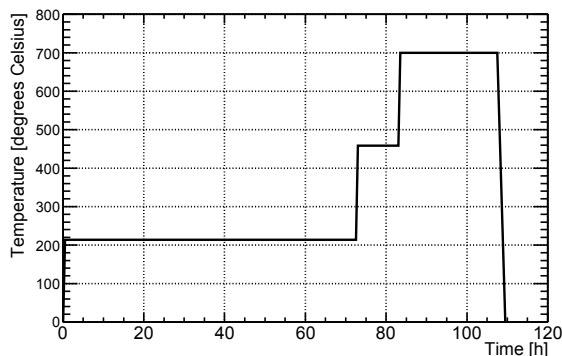


Figure 6: Heat treatment profile for formation of Nb₃Sn layer.

4. 結果

4.1 SEM 観察

シード Cu 層を 1 μm、Sn 層を 15 μm、バリア Cu 層を 5 μm に狙ってメッキしたサンプル (サンプル番号 #007_a) に対して熱処理後に断面の SEM 観察を行った (Fig. 7 参照)。その結果、基板 Nb の上に Nb₃Sn 層が 9.8 ± 0.8 μm の厚みで形成されていることを確認した。サンプルの最外層には熱処理後に余った Sn や Cu によってブロンズが形成されている。超伝導空洞への応用を考えたときに、これらの不純物は空洞の著しい性能劣化を起こすことは明らかである。そのため酸による溶解や機械研磨なのでこれらの不純物を取り除く必要がある。

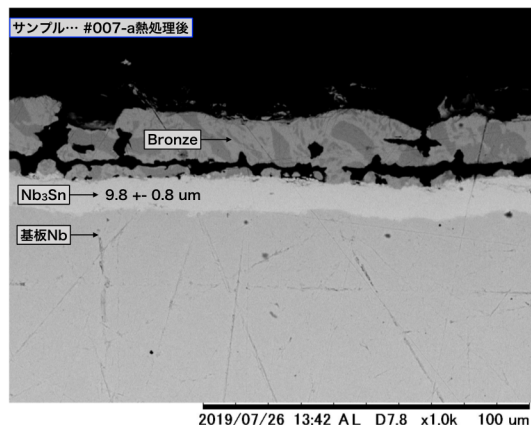


Figure 7: SEM analysis for cross-section of #007_a sample.

4.2 T_c 測定結果

#007_a サンプルに対して熱処理後に細長くカットし中央部と端部それぞれに対し NIMS で直流 4 端子法による T_c 測定を行った (Fig. 8 参照)。中央部と端部の両方で転移を確認し、中央部の T_c は 17.4 K、端部の T_c は 17.3 K であった。また、転移幅は中央部が 0.169 K、端部が 0.291 K であることから、中央部の Nb₃Sn の方が純度の高いものが形成されていると考えられる。

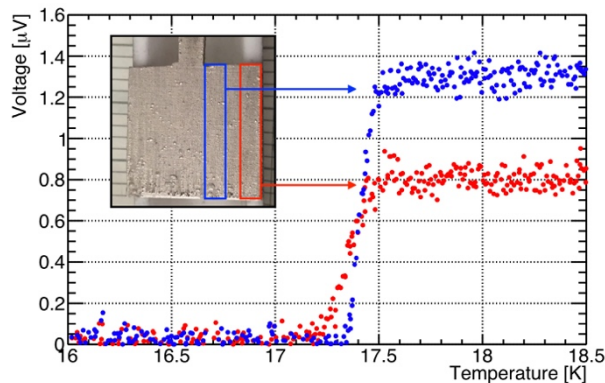


Figure 8: T_c measurement of #007_a sample. Blue points and red points show the measurement result at the center part and the edge part respectively.

5. まとめ

Nb_3Sn は H_{sh} と T_c の高さから、超伝導加速空洞のこれまでにない高加速勾配化、高 Q 値化を同時に実現し得る有望な物質である。従来の Sn 熱拡散法とは異なり、メッキ法は低コストかつ処理が簡単であり、さらに超伝導加速空洞の複雑な形状にも均一に処理を行うことができる。加えて、Nb と Sn 層の間に Cu 層をはさむことで、熱処理温度を下げることができ、さらに NbSn_2 や Nb_6Sn_5 といった非超伝導相の化合物の形成を抑制することができる。これらのことからメッキ法を用いることで均一かつ純度の高い Nb_3Sn 層を形成できる可能性がある。本文ではメッキ法を用いて Nb 上に Nb_3Sn 層を形成する方法を紹介するとともに、KEK でのメッキの状況と熱処理により形成した Nb_3Sn 層の SEM 観察、 T_c 測定結果について報告した。それぞれのメッキ層で密着性の良いメッキを行うことができ、SEM 観察では Nb_3Sn 層が $9.8 \pm 0.8 \mu\text{m}$ の厚みで形成されていることを確認した。また、 T_c 測定ではサンプルの中央部で 17.4 K のシャープな転移を確認した。今後は均一かつ質の良い Nb_3Sn 層を形成するための各メッキ層の厚みの最適化を行い、 H_{c1} 測定、 T_c 測定により Nb_3Sn 層の評価を行なっていく予定である。

参考文献

- [1] A.-M. Valente-Feliciano, “Superconducting RF materials other than bulk niobium: a review”, *Superconductor Science and Technology*, 29, 113002 (2016).
- [2] S. Posen *et al.*, “ Nb_3Sn SRF Cavity Development at Fermilab”, *Proceedings of the 19th International Conference on RF Superconductor*, Dresden, Germany, June 30 - July 5, 2009.
- [3] S. Posen, D. L. Hall, “ Nb_3Sn superconducting radiofrequency cavities: fabrication, results, properties, and prospects”, *Superconductor Science and Technology*, 30, 033004 (2017).
- [4] E. Barzi *et al.*, “An Innovative Nb_3Sn Film Approach and Its Potential for SRF Applications”, *Proceedings of the 29th Linear Accelerator Conference*, Beijing, China, Sept. 16-21, 2018.
- [5] E. Barzi *et al.*, “Synthesis of superconducting Nb_3Sn coatings on Nb substrates”, *Superconductor Science and Technology*, 29, 015009 (2015).