

超伝導加速器における入力カップラーの銅鍍金に関する研究

RESEARCH ON COPPER PLATING FOR POWER COUPLER IN SUPERCONDUCTING ACCELERATOR

山本康史^{#,A)}, 加古永治^{A)}, 道園真一郎^{A)}, 田口純志, 沖井優一, 望田靖裕^{B)}

Yasuchika Yamamoto^{#,A)}, Eiji Kako^{A)}, Shinichiro Michizono^{A)}, Junji Taguchi^{B)}, Yuichi Okii^{B)}, Yasuhiro. Mochida^{B)}

^{A)} High Energy Accelerator Research Organization (KEK)

^{B)} Nomura Plating Co., Ltd.

Abstract

Power coupler in superconducting accelerator is usually fabricated by applying copper plating with thickness of about 20 μm to base of SUS316L. In low temperature environment of 4 K or less, electrical resistivity is lowered by one digit or more compared to room temperature, therefore balance between electrical conductivity and thermal conductivity becomes important. As the evaluation index, there is the Residual Resistance Ratio (RRR), and at High Energy Accelerator Research Organization (KEK), RRR measurement has been performed 40 times or more on several copper plated samples with a measurement system using a small cryostat. And, analysis on microstructure of grain boundary at surface of copper plating samples was carried out. In this paper, recent results on copper plating used for power coupler will be presented.

1. はじめに

超伝導加速器に用いられる入力結合器(入力カップラーと呼ぶ)は SUS316L を母材とした構造体の内表面に厚さ 10~30 μm の銅鍍金を施した仕様が一般的である。入力カップラーは、低温状態の空洞と常温部とを物理的に繋げるもので、超伝導空洞の場合、ここからの熱侵入が支配的である。したがって、低熱伝導率を持ち、かつ高電気伝導率を持つという一見相反する特性を兼ね備えた材料を用いるのがよい。SUS316L に銅鍍金を施したものは、まさにこの要求を満足するものである。したがって、銅鍍金の最適な条件を見つけることが本質的に重要なことであり、それを判断する指標として常温と低温との抵抗値の比(Residual Resistivity Ratio: RRR)を測定することが一般的な方法である。さらに、金属の抵抗率は金属の結晶粒界(grain boundary)の大きさとの関係があるため、結晶粒界の微細構造を調べることも重要である。

KEK は 2017 年から株式会社・野村鍍金と共同研究を開始し、これまでにいくつか重要な結果を得たため、ここに報告することにする。

2. 銅鍍金の RRR の結果

2.1 RRR 測定システム

測定システムについては、すでにいくつかの学会で報告している[1, 2]ので詳細は省くが、特に重要な以下の点だけ再度注意しておく。

- 4 サンプル同時測定可能(母材のサイズ: 150 x 5 x 0.5 mm)
- 双方向電流を用いた測定(平均抵抗)
- 同じサンプルはチャンネルを変えて 2 回以上測定(再現性確認)
- SUS316L 材を用いた reference data 測定(安定性確認)

- 他の研究所のシステムを用いたクロスチェック測定
測定の再現性および測定システムの安定性はサンプルごとに絶えず確認しており、これまでのところ不備は見られない。また、同一サンプルをフランス・IRFU/CEA 研究所やドイツ・DESY 研究所に送り、向こうのシステムで測定していただいたが、同様の結果を得ている。RRR を求めるには銅鍍金サンプルを測定した後、銅鍍金を剥離し、SUS316L に戻してから再度、抵抗値を測定する必要があるが、同じロットから作られた SUS316L サンプルは同じ

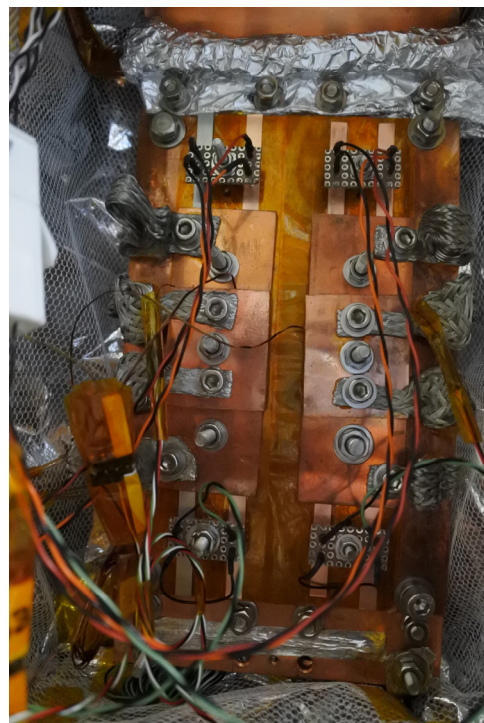


Figure 1: Setup of residual resistivity ratio (RRR) measurement system with four samples mounted on copper stage in small cryostat.

[#] yasuchika.yamamoto@kek.jp

抵抗値を持つことが分かっているため(1~2%で一致する)、全ての銅鍍金サンプルを SUS316L に戻しているわけではないことをお断りしておく。Figure 1 は、小型クライオスタット内に収める直前の 3 本の銅鍍金サンプルと 1 本の SUS316L サンプルが銅のステージに搭載された様子である。電流回路が 2 本ずつに分かれており、同じ高さのピンコンタクトにより各サンプルと接触させているため、組み合わせるサンプルの高さは揃っている必要がある。

RRR の許容値としては、約 800 本の入力カップラーが用いられた E-XFEL 計画の実績を基にするのが適当と思われるが、それは 10~80(平均値としては 40~50)である[3]。この数字は、大量生産の合間を縫って行なわれたサンプル試験の結果から出てきたものである。

2.2 RRR 測定結果

RRR 測定用に製作されたサンプルリストおよび結果を Table 1 に示す。Group1 と 2 は加工手順が異なるだけで、本質的に同じピロリン酸銅鍍金である。Group3 と 6 はピロリン酸銅鍍金の RRR の厚み依存性を調べるために製作した。Group4 は液槽に不具合がないか調べるために外注でピロリン酸銅鍍金を行ったサンプルである。時効処理を行なうと銅の結晶粒界が成長することがあり、その影響を調べるために Group5 を製作した。硫酸銅鍍金との比較を行なうため Group7 を製作した(光沢剤の有り無しで 1 本ずつ製作)。理想的には、銅板と銅鍍金とは同じ抵抗値を持つものと考えられ、そのために無酸素銅板サンプルも製作した。

RRR 測定で得られる生データは Figure 2 のようである。ここには 4 つのサンプルが示されており、それぞれ二種類の銅鍍金サンプル、剥離電鍍法によるサンプル、SUS316L サンプルである。剥離電鍍法サンプルは、低温で $10^{-6} \Omega$ にまで到達しており、電流を 100 mA にしないとノイズの影響を受けてうまく測定できないことがわかった(本システムでは 100 mA が最大電流である)。将来的にさらに抵抗値が下がるようなサンプルが出てきた時は、1 A 以上流せる電流源が必要となる。

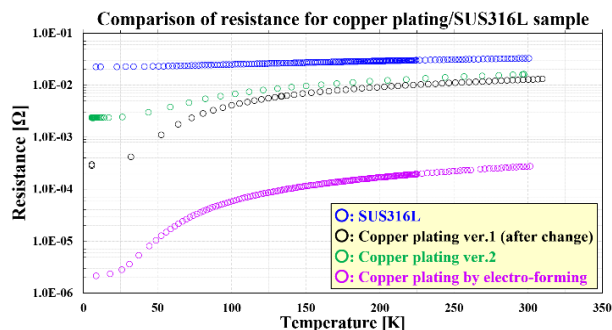


Figure 2: Correlation plot between resistance and temperature for copper plating and SUS316L samples.

Figure 3 に現在得られている全サンプルの RRR を示す。Group1 の 4 つのサンプルの内 2 つは最初 15 程度であったが、途中で再測定したところ 80 ぐらいにまで上がっていた。常温でデシケータ内に入れていただけであったが組織が変わったようである。Group2, 4 の結果か

ら、RRR は低いものの、液槽自体に問題は無いことが判明した。Group5 の 2 サンプルは時効処理の温度が異なるのであるが、温度が高い方(200°C)の RRR に多少改善が見られる。Group3 は剥離電鍍法といってピロリン酸銅鍍金を極端に厚くした状態(1 mm 以上)から、母材である SUS316L のみを剥離して製作したサンプルである。Group6 と同様、RRR の厚み依存性を調べるために製作したが、明確な差が見られる。ピロリン酸銅鍍金以外に硫酸銅鍍金もよく使われるため、Group7 を製作し、測定したところ、2 サンプルとも許容値を満足した。ただし、光沢剤入りの方が多少高い数値となっている。また、剥離電鍍法によるサンプルと無酸素銅サンプルとはほぼ同じ RRR を持つことがわかった。

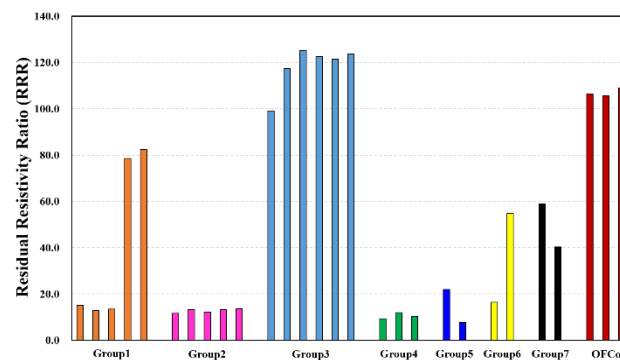


Figure 3: Comparison of RRR for copper pyrophosphate plating samples including copper sulfate plating and oxygen-free copper.

Figure 4 はピロリン酸銅鍍金の RRR の厚み依存性を示した図である。硫酸銅鍍金および無酸素銅サンプルも合わせて載せている。ピロリン酸銅鍍金の方には明確な厚み依存性が見えており、現状の鍍金条件では厚みを増やさないと許容値を満足しないことが判明した。硫酸銅鍍金は厚みに関係なく、許容値を満足しておりピロリン酸銅鍍金とは素性が異なるようである。

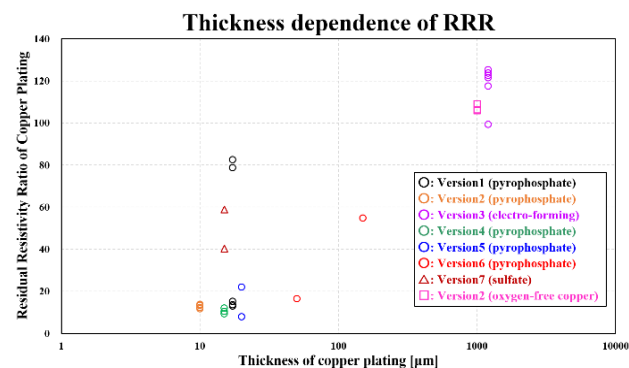


Figure 4: Thickness dependence of RRR for copper pyrophosphate plating samples including copper sulfate plating and oxygen-free copper.

3. 銅鍍金の微細構造の研究

前章で示した RRR 測定の結果を受けて、銅鍍金サン

Table 1: Result of RRR Measurement for Eight Kinds of Samples

Group	No.	RRR	Bath-type	Thickness [μm]	Condition
1	1	15.1	pyrophosphate	17.2	ピロリン酸銅鍍金
	2	12.9			
	3	13.5 \rightarrow 78.6 (途中で変化)			
	4	82.4			
2	1	11.6	pyrophosphate	10	ピロリン酸銅鍍金
	2	13.3			
	3	12.3			
	4	13.3			
	5	13.7			
3	1	99.2	pyrophosphate	1200	剥離電鍍法によるピロリン酸銅鍍金
	2	117.4			
	3	125.2			
	4	122.6			
	5	121.5			
	6	123.7			
4	1	9.3	pyrophosphate	15	液槽の異なるピロリン酸銅鍍金
	2	12.0			
	3	10.4			
5	1	21.9	pyrophosphate	20	時効処理(200°C x 1h)によるピロリン酸銅鍍金
	2	7.8			時効処理(100°C x 1h)によるピロリン酸銅鍍金
6	1	16.4	pyrophosphate	50	厚みを増やしたピロリン酸銅鍍金
	2	54.7		150	
7	1	58.9	sulfate	15	スルーホール硫酸銅鍍金
	2	40.4			
銅板	1	106.3		1000	無酸素銅を用いたサンプル(鍍金ではない)
	2	105.7			
	3	109.1			

ブルの結晶粒界も調査することにした。用意されたサンプルは3種類で、以下のようである。

- (a) ピロリン酸銅鍍金、厚み 20 μm
- (b) 硫酸銅鍍金、厚み 20 μm
- (c) ピロリン酸銅鍍金、厚み 150 μm

これらのサンプルの断面を共焦点レーザー顕微鏡(confocal laser microscope)を用いて調べたところ、Figure 5 のようであることがわかった。さらに、表面近傍の結晶方位を調べるために、電子後方散乱回折(Electron BackScattered Diffraction Pattern)による解析が行なわれ、逆極点図マップ(Inverse Pole Figure map)を得た。その結果が Figure 6 である。Figure 6 から各結晶粒界の大きさ

も求められ、Figure 7 を得る。

20 μm 厚みのピロリン酸銅鍍金(a)の表面は等方的で、かつ粒径が細かく、0.17 μm 程度である。一方、20 μm 厚みの硫酸銅鍍金(b)の表面は、柱状で粗く、粒径は 5.2 μm 程度である。150 μm 厚みのピロリン酸銅鍍金(c)の表面は 20 μm 厚みの場合と比べて、非等方的で粒径も大きくなっており、0.27 μm 程度である。したがって、以上の結果から以下の結論を得る。

- ピロリン酸銅鍍金は厚みによって結晶粒径が変化する
- ピロリン酸銅鍍金と硫酸銅鍍金は結晶の成長具合が異なる

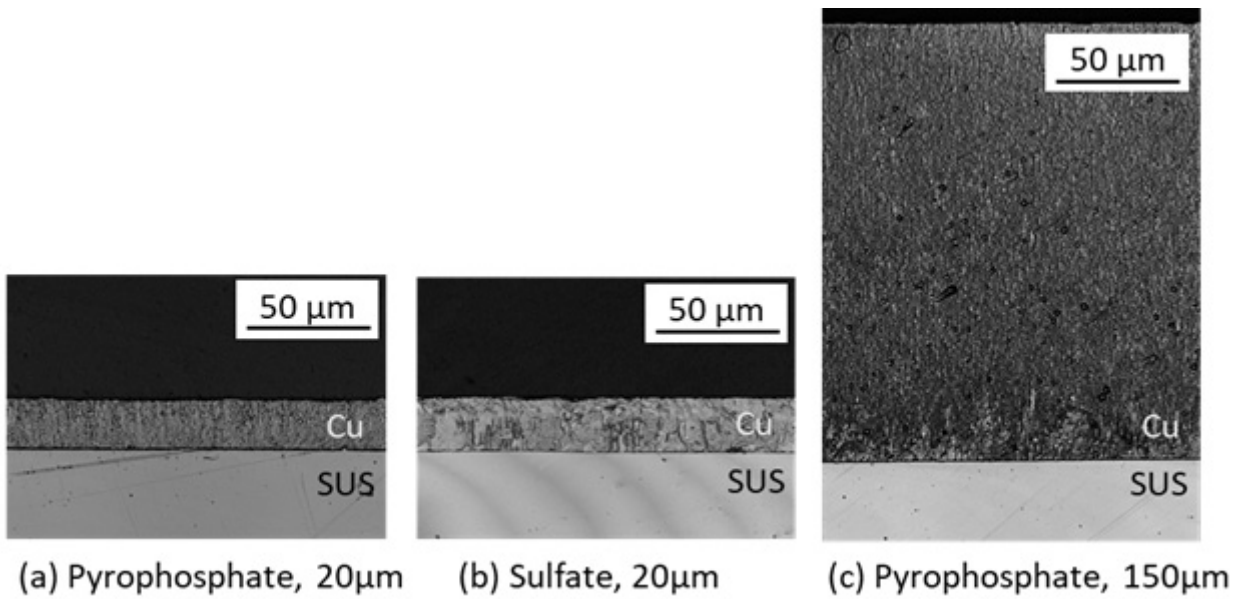


Figure 5: Cross-sectional microscopic pictures of copper pyrophosphate/sulfate plating samples.

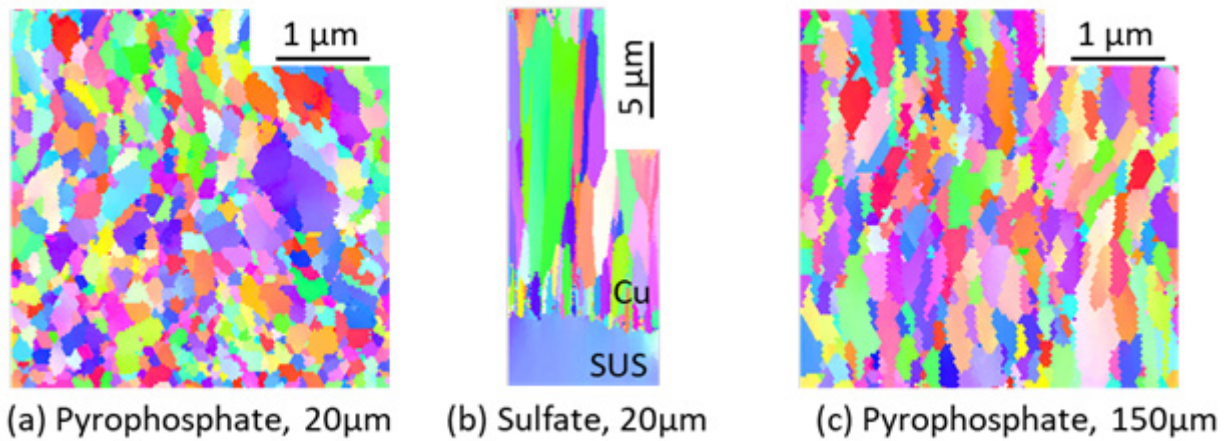


Figure 6: Inverse Pole Figure maps of copper pyrophosphate/sulfate plating samples. Color code corresponds to crystal plane orientation.

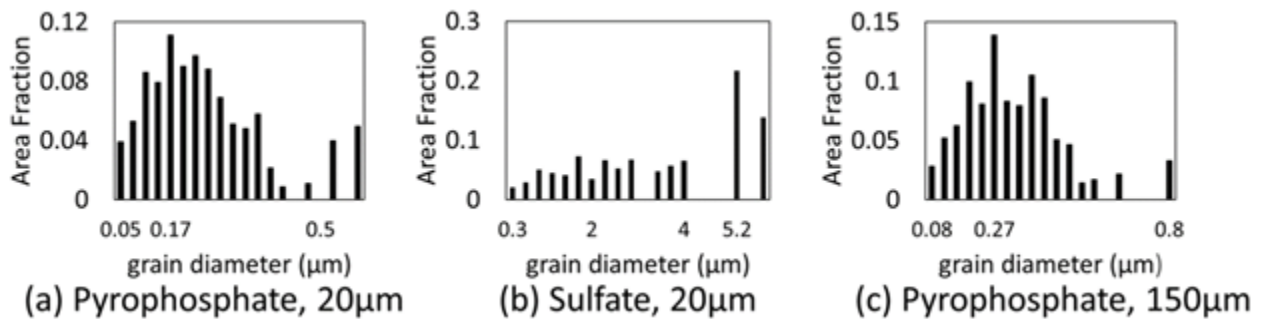


Figure 7: Grain size distributions for Figure 6.

4. まとめと今後の予定

超伝導加速器の入力カップラーに用いられる銅鍍金について 2017 年より株式会社・野村鍍金と共同研究を始め、銅鍍金の RRR や表面近傍の結晶粒界についていくつかの結論を得た。

- ピロリン酸銅鍍金は厚みによって粒径が変化し、それにより RRR も変化する
- ピロリン酸銅鍍金と硫酸銅鍍金は同じ厚みでも結晶粒径の成長具合が異なる

現状では、RRR の許容値を満足するためには硫酸銅鍍金を用いる方が比較的簡単であるが、最近、別の条件で製作されたピロリン酸銅鍍金でも許容値を満足する結果が得られており、まだパラメータサーチ可能な領域は残っているものと思われる。

最近、ようやく RRR の許容値を満足する結果が得られてきたので、今後の展開としては、いよいよ本研究のメインテーマである熱処理前後の RRR の変化について調査・研究を進めていくことになる。ここでいう熱処理とは、入力カップラーの高周波窓に用いられるセラミックをロウ付けする際に行なう、水素炉中での 800°C 熱処理のことをいう。過去の文献[4, 5]では、熱処理後に RRR が大きく変化する事例が報告されており、この現象の解明および解決法をみいだすことが当面の目標となる。

謝辞

We would like to thank Dr. E. Cenni and F. Aurelien (CEA), Dr. A. Ermakov (DESY), Dr. T. Tanaka and Dr. T. Nishimura (ORIST, Osaka, Japan)

参考文献

- [1] Y. Yamamoto *et al.*, “入力カップラーに用いられるセラミックおよび銅鍍金に関する調査・研究について”, Proceedings of the 15th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, Nagaoka, Japan, Aug. 7-10, 2018, pp. 938-942.
- [2] Y. Yamamoto *et al.*, “Recent Results for Study of Ceramic and Copper Plating for Power Couplers”, in Proc. of the 29th Linear Accelerator Conference, Beijing, China, 2018, THPO097
- [3] W. Kaabi *et al.*, “Main RF power coupler for European-XFEL”, LCWS2017, Strasbourg, France.
<https://agenda.linearcollider.org/event/7645/>
- [4] E. Kako *et al.*, "Quality Control of Copper Plating in STF-2 Input Power Couplers", Proc. of SRF2017, Lanzhou, China, 186-190.
- [5] X. Singer *et al.*, "Influence of Heat Treatment on Thin Electrodeposited Cu Layers", Proc. of SRF1995, Gif-sur-Yvette, France, 653-657.