研究論文

スパッタ法により製作した超電導 NbN テープ材のストレン効果

鈴木 光政, 木星登紀夫, 桜井 伴明*, 永田 明彦**

東北大学工学部電気工学科 仙台市青葉区荒巻字青葉

* 東北大学科学計測研究所 仙台市青葉区片平 2-1-1

** 秋田大学鉱山学部金属材料学科 秋田市手形学園町 1-1

(1990年5月14日受理)

Strain Effects on the Critical Current Density in Superconducting NbN Tapes Prepared by Reactive Sputtering

Mitsumasa SUZUKI, Tokio KIBOSHI, Tomoaki SAKURAI and Akihiko NAGATA

Department of Electrical Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980

* Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980

** Department of Metallic Engineering for Materials, Akita University, 1-1 Tegatagakuen-machi, Akita 010

(Received May 14, 1990)

Synopsis:

The strain effect on the critical current density, J_c , of NbN tapes has been investigated in 4.2 K and 9 T. Superconducting films of NbN have been prepared on metal tapes of Hastelloy B and 304 Stainless steel by reactive sputtering in an argon-nitrogen atmosphere. The strain dependences of J_c are influenced by the substrate material and NbN film thickness. The NbN tapes with Hastelloy B substrate maintains constant values of J_c up to strain values of above 1%. However, those with 304 Stainless steel substrate show a gradual decrease in J_c from 0.3 to 0.9% and exhibit a marked decrease in the range of above $\sim 0.9\%$. The value of the irreversible strain limit ϵ_{irrev} , where each NbN tape is permanently damaged, is in good agreement with the ratio between the proportional limit and Young's modulus in an investigated stress-strain curve. The maximum value of ϵ_{irrev} reaches $\sim 1.4\%$ and has been obtained in the tape consisting of the Hastelloy B substrate and a 3,000 Å NbN film. In tapes thickly coated with NbN, which have been measured up to above their ϵ_{irrev} values, some cracks are found and films of NbN are frequently peeling off their substrates.

1. 序 論

筆者らは、これまで 15～20 T の磁界を発生でき、歪みおよび放射線に強い超電導マグネット線材を開発する目的で、B1 型 NbN 超電導体のスパッタ法による線材化研究を進めてきた。前報では^{1,2)}、優れた高磁界超電導特性の NbN 薄膜を製作する条件を得るため、石英やサファイア等の絶縁基板上への製作を重点的に行った。試料の電気抵抗、膜構造、結晶粒径等の測定結果から、小さな結晶粒からなる NbN 薄膜では上部臨界磁場 H_{c2} ・臨界電流密度 J_c ともに著しく高

められることを明らかにし、この種の構造を持つ薄膜の製作条件を掴むことができた。これらの結果に基づいて、今回ハステロイ B やステンレス (SUS 304) 等の金属テープを基板として選び、長尺線材化の可能性を探るため、移動する金属テープ基板上に NbN 薄膜を連続的に製作した。

本論文では、製作した NbN テープ材の高磁界超電導特性と超電導特性に与える歪み効果について報告する。

Fig. 1 Schematic diagram of the sputtering apparatus.

2. NbN テープ材の製作

NbN テープ材の製作は、前報と同様に反応性 rf スパッタ法により行った。Fig. 1 に使用した rf スパッタ装置を示す。基板は、厚さ 0.1 mm、幅 3 mm に圧延加工されたハステロイ B および SUS 304 材質の金属テープである。この金属テープ基板は、あらかじめ直径 60 mm のリールに巻き取られて基板ホルダーにセットされ、スパッタ蒸着開始とともに一定速度で巻き上げられる。基板ホルダー中央のスリット(長さ 50 mm)部を通過する際、基板テープの片側表面に NbN が連続的に蒸着される。長さ 20 cm のテープ材を作製するには、膜厚 3,000 Å で 100 分間、7,000 Å で 250 分間の製作時間を要した。テープ基板の温度は、基板ホルダーの上に置いた Nb 製のリボンヒーターにより調節された。前報の絶縁基板(石英、サファイア)上への製作結果に基づいて、Table 1 のように製作条件を設定した。

作製されたテープ材の超電導特性は、窒素分圧 P_{N_2} および全ガス圧 P_{Ar+N_2} に強く依存し、定性的には絶縁基板上での製作の場合とほぼ同様な結果が得られ、基板による顕著な違いは認められなかった³⁾。超電導

Table 1 Sputtering conditions for preparing NbN tapes.

Input power(W)	150
Sputtering gas	Ar+N ₂
Nitrogen pressure P_{N_2} (mTorr)	2-4
Total gas pressure P_{Ar+N_2} (mTorr)	15, 20
Substrate temperature T_d (°C)	400-550
Deposition rate(Å/min)	-140

Fig. 2 Field-dependent critical current density of several NbN tapes.

臨界温度 T_c は、高いものでは 15 K を越え、また長さ 20 cm のテープ材両端における T_c の差は、1 K 以内に収まる。 J_c は、4.2 K、15 T の磁場(テープ面に平行方向)中では $\sim 7 \times 10^4$ A/cm² に達し、 H_{c2} (テープ面に平行磁場)は、23 T までの J_c 測定の結果を基にして ~ 26 T ($J_c^{1/2}$ vs. H プロットからの外挿値)を得た。Fig. 2 にハステロイ B 基板上に異なる条件で作製した試料の J_c の磁場依存性を示す。同一な作製条件では SUS 304 基板の試料の場合もほぼ同様な T_c と J_c 値が得られている。図中に比較のため石英基板に作製した試料の結果を併記した。X 線回折や SEM 観察の結果、ハステロイ B および SUS 304 テープ面上に成長した NbN 相は、これまでのスパッタ法による製作結果と同様、立方晶の $\langle 111 \rangle$ 方向がテープ面に垂直になった柱状晶構造をとるが、テープ表面には

Fig. 3 Specimen holder of the tensile testing machine.

1 μm 程度の穴、窪み、溝が多数存在するため、NbN 膜はこれを反映して微細な凹凸を持っている。

3. NbN テープ材の歪み効果

3.1 歪み効果の測定

NbN テープ材の歪み効果測定には、スプリットマグネットを設備したインストロン型引張り試験機 (Shimazu Autograph DCS-5000) を使用した。14 cm 長に切り取られた試料は、その両端部分 (~2 cm 長) をハンダにより試料ホルダーに取り付けられる。Fig. 3 は、試料ホルダー内のテープ試料の配置状況を示す。取り付けの際には、冷却による熱収縮を見込み、ややたるませた状態で試料ホルダーにセットされる。ゲージ長は、100 mm であり、電圧端子は試料中央部から ± 10 mm の位置 (端子間距離 20 mm) に取り付けられた。9 T の一定磁場を試料膜面に平行に印加した状態で、試料に荷重を加えた。歪みが 0.05 % 変化すると荷重を保持し、液体ヘリウム中で J_c を測定した。荷重を取り除いた場合の J_c の回復程度を見るために、歪み量の数カ所ですぐに荷重を戻している。 J_c 測定は、いずれの試料も破断するまで行った。

Fig. 4 は、NbN テープ材の J_c に対する歪み効果の代表的測定例である。試料は、ハステロイ B テープ基板に NbN を ~3,000 Å 堆積させたものである。無歪

Fig. 4 Typical strain dependence of J_c in a 3,000 Å thick NbN film on Hastelloy B substrate at 4.2 K and 9 T.

みの状態では、9 T のテープ面内磁場で、 1.22×10^5 A/cm² の J_c 値が得られている。歪みが、0.05 % ずつ加えられるごとに J_c 値を測定したが、ほとんど J_c 値は一定であり、~1.4 % まで顕著な劣化は認められない。途中 0.95 % (A 点)、1.05 % (B 点)、1.15 % (C 点)、1.25 % (D 点)、1.35 % (E 点)、1.45 % (F 点)、1.55 % (G 点) で荷重をいったん減らし、それぞれ A', B', C', D', E', F', G' の各点まで戻している。図より明らかなように D 点まで加えられた歪みに対しては J_c 値の確実な回復が見られるが、E 点以上になると戻しても回復は見られず、 J_c の劣化が始ま

Fig. 5 Strain dependence of J_c in 3,000 and 7,000 Å thick NbN films on Hastelloy B substrate.

Fig. 6 Strain dependence of J_c in 3,000 and 7,000 Å thick NbN films on 304 Stainless steel substrate.

る。このように、荷重をしばしば戻しながら J_c を測定し、その依存性と J_c の永久的劣化の始まる歪み ϵ_{irrev} 値を求めた。したがってこの試料の場合、 ϵ_{irrev} 値は $\sim 1.3\%$ と推定される。Fig. 5, 6 にそれぞれ Hastelloy B と SUS 304 基板の試料に対する J_c の歪み特性を示す。NbN の膜厚は 3,000 Å と 7,000 Å であり、各試料の ϵ_{irrev} 値を図中に示した。 ϵ_{irrev} 値は Hastelloy B 基板の試料で 1.3~1.4%，SUS 304 基板では小さく 0.9~1.0% となっている。各試料の ϵ_{irrev} 値以下の J_c の歪み依存性についても基板材質の影響が認められる。Hastelloy B 基板では高歪み ($\sim 1.3\%$) までほとんど一定な J_c が得られるのに対して、SUS 304 基板では 0.3% 付近から少しずつ減少し始め、 $\sim 0.9\%$ 以上になると急激な減少に移る二段的变化が観測される。また、NbN 相の膜厚の影響も、 J_c の歪み依存性に見られる。膜厚が 3,000 Å の試料では、 ϵ_{irrev} 値以上で測定される J_c の低下は比較的小さいが、7,000 Å の試料になると基板による差は小さくなり、 ϵ_{irrev} 値以上では顕著な J_c の低下が見られる。

3.2 NbN テープ材の SEM 観察

歪み効果の測定を終えたテープ試料のいくつかについて、荷重を取り除いた常温のもとで SEM 観察を行った。テープ試料は、引張り試験により ϵ_{irrev} 値を越えた歪みに加えられ、多くの試料は破断に至った。試料の破断は、すべてハンダで取り付けられた試料端部分で生じていた。破断した Hastelloy B や SUS 304

Fig. 7 Surface of specimens with 7,000 Å thick NbN films after measuring the strain dependence of J_c . (a) and (b) correspond to specimens with Hastelloy B and 304 Stainless steel substrates, respectively.

基板テープの部分には紋りは見られず、脆性破壊による破断と考えられる。

Fig. 7 は、破断したテープ試料の測定中心部の表面 SEM 写真を示す。試料は、いずれも NbN を厚さ 7,000 Å に堆積させたもので、図 (a) は Hastelloy B 基板、図 (b) は SUS 304 基板を使用した場合である。なお、引張り荷重は写真の縦方向に加えられた。図に見られるように、高膜厚のテープ試料では引張り方向に垂直な方向にクラックが入り、NbN 膜の剝離現象が見られる。また、NbN 膜が剝離して露出した Hastelloy B 基板表面ではすべりと考えられる縞模様がしばしば観察された。引張り試験後のテープ材は、このように NbN 膜の剝離が起きたものと起きなかったものに大別されるが、3,000 Å の低 NbN 膜厚の試料では剝離現象やマイクロクラックの発生を見いだせなかった。

4. 考 察

NbN は報告されている超電導材料の中では最大の ϵ_{irrev} 値を持ち、しかも可逆領域での J_c は C 15 型化合物⁴⁾と同様にはほぼ一定な値を保つ。Ekin は Hastelloy B 基板上に堆積させた NbN テープ試料に対して歪み効果を測定した結果^{5,6)}、NbN 膜厚が 2,000 Å 試料の場合 ϵ_{irrev} は 0.7 %、高膜厚の 20,000 Å では 0.38 % と低下することを示した。また、Hastelloy B より降伏点の高い Nb 基板に膜厚 6,000 Å 堆積した試料では、 ϵ_{irrev} が 1.0 % に向上することなどを見だし、得られた ϵ_{irrev} の値はすべて本質的な NbN

のものではなく、NbN 相の膜厚や基板の機械的特性の影響を受けていることを指摘している。

本実験で得た種々の NbN テープ試料の歪み効果および ϵ_{irrev} 値も定性的には Ekin の得た結果と一致するが、Hastelloy B および SUS 304 基板試料とも定量的により高い ϵ_{irrev} 値が得られた。この原因の一つとして、本実験では Ekin が使用した試料に比較して長尺でかつ厚い基板テープを用いたことが挙げられ、実験の精度が向上していると考えられる。ここで改めて、基板材質・熱収縮により生じる歪み (プリストレイン)・NbN 膜厚などに対する効果を検討してみる。

NbN テープ材に複合材における混合則を適用すると機械的特性の一つであるヤング率は、次式で与えられる⁷⁾。

$$E_T = V_S \cdot E_S + (1 - V_S) \cdot E_{NbN}$$

ここで、 E_T は NbN テープのヤング率、 E_S は基板のヤング率、 E_{NbN} は NbN のヤング率、 V_S はテープ材に占める基板の体積の割合である。本実験での NbN 膜の厚さは基板に比較して 100 分の 1 以下と十分小さいため、テープ材の機械的特性はほとんど基板の機械的特性に一致すると考えてよい。そこで Table 2 に、いくつかの NbN テープ材について得られた ϵ_{irrev} 値と荷重-伸び曲線から求められた機械的特性を示す。各試料の荷重-伸び曲線における原点から ~ 1 % までの歪み範囲では、弾性変形領域の特徴を示す直線

Table 2 Mechanical properties and critical current density of specimens investigated.

Specimen*	Proportional limit σ_{pro} (GPa)	Young's modulus E (GPa)	Ratio of σ_{pro} to E ϵ_{pro} (%)	Irreversible strain limit ϵ_{irrev} (%)	Film thickness t (Å)	Critical current density at 9 T $J_c (\times 10^5 \text{ A/cm}^2)$ **
36H	2.1	162	1.3	1.3	7,000	1.08
35H	2.0	167	1.2	1.2	7,000	1.35
32H	2.0	182	1.1	1.1	7,000	1.24
05H	2.4	185	1.3	1.3	3,000	1.22
02H	2.2	157	1.4	1.4	3,000	1.79
36S	1.5	150	1.0	1.0	7,000	1.00
35S	1.3	144	0.9	0.9	7,000	1.37
32S	1.2	150	0.8	0.8	7,000	1.22
18S	1.2	150	0.8	0.8	3,000	1.14
05S	1.5	150	1.0	1.05	3,000	0.69
02S	1.4	156	0.9	0.9	3,000	1.89

* H and S indicate Hastelloy B and 304 Stainless steel substrates, respectively.

** Values of J_c are at zero applied strain.

関係が得られた。この直線からずれ始めるときの荷重 σ_{pro} (比例限度: Proportional limit) は基板材質に依存し、ハステロイ B 基板試料では大きく ~ 2.1 GPa, SUS 304 基板では ~ 1.3 GPa である。縦弾性係数 E (ヤング率: Young's modulus) は、直線関係にある荷重-伸び曲線の傾きであり、ハステロイ B 基板試料がいくぶん高い値を示す。興味深いことに各試料の比例限度値と縦弾性係数の比 σ_{pro}/E として得られる歪み ε_{pro} 値は、 J_c の歪み依存性から求めた $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値に良く一致する。したがって、比例限度を越えた荷重により基板に発生するすべりなどの塑性変形の発生とともに、NbN 膜の不可逆的 J_c の変化が起きると考えられる。また、 $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値を越えて測定された試料で見られる NbN 膜のクラックや剝離現象は、基板材料が塑性変形領域に入り、不均一な伸びを生じるため形成されたものと推測される。

NbN 相の熱収縮による歪みは、次のようにして見積もることができる。NbN の製作温度 ($400\sim 500^\circ\text{C}$) から液体ヘリウム温度までは、 $700\sim 800$ K の温度差がある。基板テープと NbN の熱膨張係数の違いにより液体ヘリウム温度で生じる歪みは、基板テープが NbN 相に比較して十分厚い場合には、次式から求められる⁹⁾。

$$\varepsilon [\%] = \left\{ \frac{\Delta L_{\text{NbN}} - \Delta L_{\text{sub}}}{L_0} \right\} \times 100 \\ = \{\alpha_{\text{NbN}} - \alpha_{\text{sub}}\} \cdot \Delta t \times 100$$

ここで、 L_0 は試料作製時の長さ、 ΔL_{NbN} は NbN 冷却時の長さの変化、 ΔL_{sub} は基板テープ冷却時の長さの変化、 α_{NbN} は NbN の熱膨張係数、 α_{sub} は基板テープの熱膨張係数、 Δt は温度変化である。ハステロイ B, SUS 304 および NbN の熱膨張係数をそれぞれ $12.4^{(9)}$, $17.3^{(9)}$, $10.1^{(9)}$ ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) とし Δt を 800 K とし上式に代入すると、ハステロイ B 基板では 0.2 %, SUS 304 では 0.5 % の圧縮歪みが、無荷重の状態液体ヘリウム温度にある NbN 膜に既に生じていることになる。本実験で得られた各試料の $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値を NbN 膜に対する真歪みで考えた場合、SUS 304 基板ではハステロイ B 基板の試料に比較して、著しく小さな真歪みで J_c の不可逆的劣化が起きることを示している。したがって、両基板の試料とも NbN 相に対して本質的な $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値を表しているとはいいがたい。

J_c の歪みに対する依存性に着目した場合、Fig. 5 および 6 から明らかなように、基板材質だけでなく NbN 膜の厚さにも影響される。特に SUS 304 基板の場合、

NbN 膜厚 $3,000 \text{ \AA}$ の試料では $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値 ($\sim 1\%$) 以上で見られる J_c の低下は緩やかなのに対して、 $7,000 \text{ \AA}$ の試料になるとハステロイ B 基板の場合と同様に急激な低下となる。また、ハステロイ B 基板試料では NbN 膜厚が大きいと、一般に $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値が下がる傾向が認められる。NbN はセラミックス材料でありその破壊は脆性的に起きるであろう¹⁰⁾。本実験の NbN 膜を引張り応力により基板に誘起された局所的な不均一変形が元になり、NbN 膜中に存在するクラック核に作用して Fig. 7 に見られるような破壊に至ると推測される。高膜厚の NbN スパッタ薄膜では結晶粒の粗大化が起き²⁾、膜内の組織構造も変化する。基板との界面付近でも薄膜厚での場合と比較してより粒成長の起きた組織が形成されることになろう。つまり、破壊を起こしやすいクラック核の増加やクラックの伝播が起きやすい組織構造が界面付近で形成されると考えられる。NbN 膜の J_c の歪み特性が引張り試験中に形成されるマイクロクラックと関係づけられるならば、高膜厚試料での $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値の低下や高歪み領域での急激な J_c 劣化を説明できるかもしれない。

5. 結 論

rf スパッタ法によりハステロイ B および SUS 304 テープ基板上に NbN 薄膜を堆積させた試料について、 J_c に対する歪み効果の測定やテープ材の機械的特性の検討さらに薄膜表面の SEM 観察を行った。その結果、4.2 K、磁場 9 T での NbN テープ材の J_c に対する歪み依存性は、定性的には E_{kin} によるものと同様な結果となるが、 $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値はハステロイ B 基板で 1.4 %, SUS 304 基板で 1.05 % といずれも高い値を得た。基板材質と NbN 膜の厚さは、 J_c の歪み依存性に影響を与え、NbN 膜厚が $3,000 \text{ \AA}$ のハステロイ B 基板の試料では、高い $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値を示す。各試料の J_c に対する $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値は、基板テープ材の比例限度に対応する歪みと良く一致する。 $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値以上まで歪み特性を測定した高 NbN 膜厚 ($\sim 7,000 \text{ \AA}$) の試料では、NbN 膜の剝離やクラックの発生が見られた。

NbN の膜厚を増加させると歪み特性が低下する傾向にあるばかりでなく、剝離現象が起きやすくなることから NbN テープ材の大容量化を図るため、単純に膜厚を増加させることには問題がある。また、本実験で得られた $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値は、いずれも基板の機械的特性による影響が支配的と考えられ、本質的な NbN 相の $\varepsilon_{\text{irrev}}$ 値を求めるためには弾性変形領域のより広い基

板材料を選択する必要がある。

本研究は、文部省科学研究費核融合特別研究（課題番号 62050037, 63609511）の援助のもとに行われた。超電導臨界電流密度の歪み効果の測定は、東北大学金属材料研究所超電導材料開発施設にて行った。測定にご協力いただいた施設の方々に深謝致します。また、走査電子顕微鏡による観察に際し、ご助力いただいた本学科学計測研究所後藤 公 美 教 授 にお礼申し上げます。基板テープの加工は、東北特殊鋼(株)のご厚意によるものである。

参 考 文 献

- 3) M. Suzuki, T. Kiboshi, T. Anayama and A. Nagata: Proc. of the MRS Int. Meet. on Advanced Materials 6 (1989) 77
- 4) H. Wada, K. Inoue, K. Tachikawa and J. Ekin: Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 844
- 5) J.W.Ekin, J.R.Gavaler and J.Greggi: Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 996
- 6) J.R. Gavaler, J. Gregg, R. Wilmer and J.W. Ekin: IEEE Trans. Magn. **MAG-19** (1983) 418
- 7) C.C. Koch and D.S. Easton: Cryogenics 17 (1977) 391
- 8) J.W. Ekin and A.I. Braginski: IEEE Trans. Magn. **MAG-15** (1979) 509
- 9) 日本機械学会編：機械工学便覧，日本機械学会，東京（1987）A 4 編材料力学，B4-7
- 10) 日本機械学会編：機械工学便覧，日本機械学会，東京（1987）A4 編材料力学，A4-112

- 1) 鈴木光政，馬場正浩，佐藤道男，穴山 武：低温工学 23 (1988) 96
- 2) 鈴木光政，馬場正浩，佐藤道男，穴山 武：低温工学 23 (1988) 278