薄膜法を用いた高温超伝導テープ線材の開発

松 本 要*,**

*京都大学大学院 工学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

** (独) 科学技術振興機構 (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8 川口センタービル)

High-Temperature Superconductor Tape Conductors Produced by Thin Film Technology

Kaname MATSUMOTO*,**

*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University (Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

**CREST-JST (Kawaguchi Center Building, 4-1-8, Honcho, Kawaguchi-shi, Saitama 332-0012)

Key Words : Superconductor, Critical Current Density, Biaxial Texture, Thin Film, Deposition

1. はじめに

高温超伝導体発見以前の NbTi や Nb₃Sn 超伝導体等は金属であり臨界温度 T_c はおよそ 9~18 K である。これらは液体ヘリウム温度 (4.2 K) において、エネルギーロスが極めて小さく大電流通電可能な電気抵抗ゼロの材料として利用できる。コヒーレンス長も長い結晶粒界における超伝導電流の低下を考慮する必要がなく、また塑性加工法によって長尺化することが容易であり、100 km 級の超伝導線材がすでに市販されている。これより高磁場発生可能な超伝導コイルが作られ、医療用診断装置、理化学分析装置、単結晶引き上げ装置、素粒子加速器、リニアモーターカーなど幅広い分野で利用されている。しかし液体ヘリウム冷却による制約は超伝導技術の普及においては課題となっていた。

このような中で、1986 年以降に続いた高温超伝導体の発見は衝撃であった。高温超伝導体の T_c は 90~130 K に達し、液体窒素温度 (77 K) を越えた。ヘリウムは埋蔵量が少なくまたコストも高いが、窒素は空気中に無尽蔵に存在しており、そのコストは、日本では、液体ヘリウムのおおよそ 30 分の 1 である。77 K で動作するゼロ抵抗の高温超伝導線材が利用できるようになれば、低コストで前述の超伝導応用機器の提供が可能となり、さらにこれまでは不可能であった応用も実現する。地球上のあらゆる国々でエネルギー消費が増えつつある 21 世紀においては、エネルギーの高効率利用は地球環境保護に直結して不可欠である。超伝導の利用はこの問題を解決する大きな可能性を秘めている。

しかし高温超伝導体は酸化物で加工性がなく、また結晶異方性が強くコヒーレンス長が短い結晶粒界の影響が大きい。このため線材化が大変難しかった。最初の成功は Bi 2223 ((Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x) 高温超伝導体 ($T_c = 108$ K) を用いた Bi 系銀シーステープ線材である¹⁾。この物質は劈開性が強く、銀パイプに入れて圧延加工し、その後熱処理することによって超伝導層がつながったテープ線材にすること

ができた。Bi 系線材は第一世代線材と呼ばれ、現在では 1 km 長テープが市販されている。しかし Bi 2223 は 2 次元性が強く、磁場中特性が低いという弱点を残している。

Bi 系よりも 3 次元的で、磁場中の臨界電流密度 J_c の高い YBCO (YBa₂Cu₃O_{7-x}) 高温超伝導体 ($T_c = 92$ K) を用いた第二世代線材の開発が、最近急ピッチで進んでいる²⁾。YBCO 単結晶薄膜に流すことのできる J_c は 77 K において超伝導層断面層 1 cm² 当たり 500 万アンペアを越える。しかしこの物質は結晶粒界の影響が大きく、YBCO 多結晶薄膜の場合には、その特性を最大限に引き出すには結晶粒界角度を 5 度以下にまでそろえる必要がある。これはいわば 1 km 長の単結晶テープを作製するようなものである。現在、高い J_c を有する Y 系線材をいかに長く、低コストで作るかという材料科学的・技術的挑戦が進んでいる。その方法としては金属テープ上に薄膜法を用いて、高度に配向した YBCO 層を成膜する方法が有望視されている。本稿ではこの新しい線材作製技術について紹介する。

2. 2 軸配向化技術

前述のように金属超伝導体のコヒーレンス長が 3~5 nm なのに対して、高温超伝導体のコヒーレンス長は ~1.2 nm と短い。このため結晶欠陥や不純物の存在に敏感である。たとえば YBCO 中の転位芯の直径は 1~3 nm とコヒーレンス長より大きく、転位芯やその近傍では超伝導は壊れている。一方、小傾角粒界は転位の列とみなせるので、傾角が小さい場合は転位と転位の間の隙間を超伝導電流が流れることができるが、傾角が大きくなると超伝導電流は流れにくくなってしまう。電流パスの観点からは粒界のない単結晶が理想であるが、実用材料として 1 km にわたって単結晶テープを作るのは不可能である。このため結晶配向制御によって粒界角度を 5 度程度に揃えた長尺多結晶テープの作製技術が必要となっている。

図 1 に第一世代線材と第二世代線材の構造を示す。第一世

図1 第一、第二世代線材の断面構成の比較

第一世代線材の典型的サイズはテープ幅 4 mm、厚さ 0.3 mm、第二世代線材はテープ幅 10 mm、厚さ 0.1 mm である

代では圧延と熱処理で超伝導層の結晶配向化が行われるが、第二世代線材では薄膜技術を駆使して配向化する。しかもこの場合、すべての粒界角度を 5 度程度に揃えるため超伝導結晶の c 軸、および a 軸(または b 軸)の 2 軸を配向化する必要がある。これを 2 軸配向(Bi-axial Texture)と呼んでいる。2 軸配向化技術としては IBAD(Ion-Beam Assisted Deposition)法³⁾と RABiTS(Rolling Assisted Bi-axially Textured Substrates)法⁴⁾が現在、主流となっている。これ以外にも ISD(Inclined Substrate Deposition)法⁵⁾や SOE(Surface-oxidation Epitaxy)法⁶⁾などが研究されている。

IBAD 法は、無配向の金属テープ上に、低エネルギーのアシストイオンビーム照射を行いながらイットリア安定化ジルコニア(YSZ)薄膜を形成する手法である。テープ面に垂直に YSZ の $\langle 100 \rangle$ 軸が配向し、アシストイオンビーム方向に $\langle 111 \rangle$ 軸が配向する結果、2 軸配向した YSZ 層が形成される。図 2 にアシストイオンビームと YSZ の配向軸の関係を示す。2 軸配向化した YSZ 層の上に YBCO と YSZ との格子整合のよい Y_2O_3 や CeO_2 などの薄いキャップ層を形成し、この上に YBCO 層をエピタキシャル成長させることによって 2 軸配向化した Y 系線材を作製することができる。

一方、RABiTS 法は高度に 2 軸配向した金属テープを基

図2 IBAD 法におけるアシストイオンビーム入射方向と YSZ 膜の配向軸の関係

板とする方法である。よく知られているように Ni や Cu などの fcc 金属などは圧延と熱処理によって立方体集合組織を形成する。このとき得られるテープ表面は Y 系線材用基板として利用できる。配向処理された Ni テープ上に Y_2O_3 や CeO_2 などの酸化物バッファ層を成膜して 2 軸配向化し、その上に YBCO を形成することで Y 系線材が作製できる。図 3 にはこの方法によって作製された $\text{CeO}_2/\text{Ni}-0.1\%\text{Cr}$ 基板テープを EBSP(Electron Backscatter Patterns)法によって調べた結果を示す。この方法でも高度に 2 軸配向した酸化物バッファ層が形成されているのがわかる。

IBAD 法と RABiTS 法によっても、77 K において超伝導層断 1 cm^2 当たり 100 万アンペアを越える J_c が達成されている。これは YBCO 層の粒界角度が 5 ~ 10 度程度に制御されていることを意味している。しかし IBAD 法は高度に 2 軸配向した YSZ 層を得るのに時間がかかり製造速度向上に課題がある。また RABiTS 法では、金属結晶粒径に起因して長尺線材において J_c 低下の可能性があり、どちらの方法も一長一短がある。

3. 超伝導層形成技術

Y 系線材作製において 2 軸配向化技術と同様に重要な技術は超伝導層形成技術である。高温超伝導のような多元素からなる酸化物薄膜の作製には、PLD(パルスレーザー蒸着)法⁷⁾や MOCVD(有機金属化学気相成長)法⁸⁾、あるいは TCE(熱共蒸着)法⁹⁾などが有望である。いずれの方法においても IBAD 基板や RABiTS 基板上で高 J_c が得られる。し

(a) Ni-0.1%Cr の EBSP 測定結果

(b) CeO_2 の EBSP 測定結果

図3 EBSP によって調べた $\text{CeO}_2/\text{Ni}-0.1\%\text{Cr}$ テープの 2 軸配向測定結果
極点図は 2 軸配向を示す

かし PLD 法は成膜レートが高いが成膜ゾーンが小さく、TCE 法は成膜レートは低いが大面積成膜が容易である。また MOCVD 法は両者の中間に位置しており、このため成膜法の選択はコストと特性との兼ね合いで決まる。

もう一つ有望な方法として MOD(金属有機酸塩堆積)法¹⁰⁾がある。これは塗布法の一つで、最初に化学量論組成の Y, Ba, Cu を含む金属有機酸塩を有機溶剤に溶かし、得られた溶液を基板に塗布する。乾燥後、仮焼によってアモルファス前駆体とし、その後の高温熱処理で YBCO を基板上にエピタキシャル成長させるものである。この方法は設備費や維持費が低コストであることから、将来の Y 系線材作製プロセスの一端を担うものとして期待されている。

線材においては臨界電流 I_c の向上も重要である。 I_c は J_c に超伝導層の断面積をかけたもので超伝導層を厚くすれば大きくできる。さらに工学的見地からすれば、金属基板や酸化物バッファ層を含む線材全断面積で I_c を割った電流密度 J_e (エンジニアリング J_e) の値も重要である。これはコイルなどの超伝導機器の設計において重要なパラメーターである。 J_e の値で比較すると Bi 系線材および Y 系線材ともに、77 K, ゼロ磁場において 1 万～2 万アンペア/cm² である。しかし Y 系線材の超伝導層厚さは現在では 1～2 μm であって Bi 系線材に比べるとかなり薄い。今後、Y 系線材では膜厚を～5 μm まで増大させてかつ金属テープの厚さを半分にするによって、 J_e を現在の 2～3 倍以上に増大することが望まれている。

4. 高温超伝導応用と今後の課題

Y 系線材が実用化された場合、その応用は多岐にわたる。従来の超伝導製品への置き換えだけでなく、新たな市場の形成も期待できる。電力輸送やエネルギー貯蔵などエネルギー高度利用技術は超伝導に適した分野である。2003 年の米国やイタリアにおける大停電にみられるように、20 世紀型の電力ネットワークは古くなりつつある。一方、自然エネルギーの有効活用や燃料電池などの登場は、新たな 21 世紀型のエネルギーネットワーク社会の登場を予感させる。このような分野において Y 系線材は活躍することになる。また磁場を利用した応用機器として、従来の医療用・分析機器にとどまらず、高効率モーターや磁気分離システム、あるいは生命科学と磁場との関わりなど新たな展開が期待される。

ここで Y 系線材開発における将来の大きな課題の一つあげておきたい。それは磁場中における J_c 向上である。Y 系線材の 77 K の磁場中 J_c は他の高温超伝導体に比べて高いが、4.2 K における実用 NbTi 線材の磁場中 J_c と比較すると現状では数分の一である。本格的な高温超伝導の普及のためには磁場中 J_c をさらに向上させることが必要であろう。

Y 系線材の J_c が開発途上なのは、Y 系超伝導体中の量子

化磁束線の効果的なピンニング機構がまだ分かっていないためである。われわれは Y 系超伝導体の磁場中 J_c を向上させるため、ボトムアップおよびトップダウン手法によって、効果的なピンニング点である結晶欠陥を超伝導結晶中に人工的に設計して導入するナノ組織制御技術を開発中である¹¹⁾。実際に、この方法で従来 Y 系超伝導体の約 3 倍の磁場中 J_c が確認されている。このような技術を低コストで提供できれば、Y 系線材の特性向上において有効となろう。

5. おわりに

エネルギーの高効率利用のためには、将来的には高温超伝導技術の普及が鍵を握ると考えられる。このためには 77 K で動作する、高特性の長尺 Y 系線材をいかに低コストで実現するかが重要である。線材の長尺化に関しては 2003 年に高 J_c を有する 100 m 長線材が試作されており、2007 年頃には高特性の 500 m 級線材が実現することが期待されている。また Y 系線材の場合、線材コストは～1 円/Am にまでなるものと予想されている。これは Bi 系線材で予想されている最終的なコストである～5 円/Am に比べてかなり安くなっており、高温超伝導普及の大きな推進力になると考えられる。

(2003-10-3 受理)

文 献

- 1) 佐藤謙一, 林 和彦; 応用物理, 71, 66 (2002)
- 2) 甲斐正彦, 和泉輝郎, 塩原 融; 応用物理, 71, 29 (2002)
- 3) Y. Iijima, M. Hosaka, N. Tanabe, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno and K. Takeda; *J. Mater. Res.*, 12, 2913 (1997)
- 4) D. P. Norton, A. Goyal, J. Budai, D. Christen, D. Kroeger, E. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. Klabunde, D. Lee, B. Sales and F. List; *Science*, 274, 755 (1996)
- 5) K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayaishi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii and Y. Iwata; *Appl. Supercond.*, 4, 487 (1998)
- 6) K. Matsumoto, S. B. Kim, J. G. Wen, I. Hirabayashi, T. Watanabe, Y. Tanaka and M. Ikeda; *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 9, 1539 (1999)
- 7) D. B. Chrisey and G. K. Hubler; *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley & Sons, New York, 1994)
- 8) V. Selvamanickam, H. Lee, Y. Li, X. Xiong, Y. Qiao, J. Reeves, Y. Xie, A. Knoll and K. Lenseth; *Physica C* 392-396, 859 (2003)
- 9) W. Prusseit, R. Nemetschek, R. Semerad, K. Numssen, R. Metzger, C. Hoffmann, A. Lumkemann, M. Bauer and H. Kinder; *Physica C*, 392-396, 801 (2003)
- 10) J. A. Smith, M. J. Cima and N. Sonnenberg; *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 9, 1531 (1999)
- 11) 松本 要, 向田昌志, 吉田 隆, 一瀬 中, 堀井 滋; 第 64 回応用物理学学会学術講演会予稿集, No. 1, 174 (2003)