連携記事

Y系超電導線材とその製造方法について

Yttrium-based Superconducting Wire and Its Production Process

先端技術総合研究所
エネルギー技術研究部
係長　羽生　智
Satoru Hanyu

先端技術総合研究所
エネルギー技術研究部
部長　直江邦浩
Kunihiro Naoe

先端技術総合研究所
エネルギー技術研究部
次長　飯島康裕
Yasuhiro Iijima

1 まえがき

株式会社フジクラ（以下当社）ではIBAD法の発見以来、精力的に線材開発に取り組み、数100 m長の長尺において臨界電流（Ic）で600 A（幅12mm）以上の線材を作製できるに至り、本格的な市販を開始している。Y系超電導線材は、ケーブル応用にはもちろんのこと、金属系超電導線材やBi系超電導線材に比べ、高い動作温度および磁場環境内において優れたIc特性を示すことから、コイル化することでモーター、発電機、変圧器あるいは限流器などへのアプリケーションが期待されている。本稿ではY系線材全体の状況と、当社における線材開発状況について概要を報告する。

2 Y系線材の特徴

Y系超電導体は1987年に発見され、以降その臨界温度の高さ（90K）から様々な研究開発が行われてきた。のちに発見されたBi系超電導体同様、Y系超電導体は銅酸化物系の超電導物質であり、共に高い臨界電流特性を得るためには結晶方位を揃えることが重要になる。しかしながら、その材料特性の違いから、線材開発に於いては全く異なった開発が進められてきた。Bi系超電導体はc軸方向に比べa-b軸方向の結晶成長が大きく、また平板上の結晶形状をしているため、銀パイプに粉末を封入し伸線と熱処理を繰り返すPIT（Powder in tube）法により結晶が劈開と成長を繰り返し、銀パイプ内に結晶方位の揃ったフィラメントが形成され、十分な臨界電流特性を有する線材作製が可能となる。一方で、Y系超電導線材においては、同方法で結晶方位を制御することが困難であったため、結晶方位の揃った基板に超電導薄膜を成長させることによって、結晶方位の揃った超電導体作製を実現する方向にシフトした。Y系超電導線材の結晶方位制御のための基板作製方法は、図1に示すように大きく分けて2種類あり、一つは金属基板を圧延熱処理することで面内に2軸配向した多結晶を析出させるRabits（Rolling assisted biaxially textured substrate）法[1]、もう一つは無配向の金属基板上に配向した膜を直接付与するIBAD（Ion beam assisted deposition）法である[2]。

Rabits法は米オークリッジ国立研究所で開発された方法で、現在でもいくつかのメーカーにて超電導用基板として採用されている。当初はNi基材が主流であったが、最近ではCuなど他の金属を使った提案も出てきている。配向基板は材質的に軟らかく、機械特性が懸念されていたが、最近では強度のある金属材料とクラッド化して強度改善する提案なども行われている。

IBAD法は1991年に当社にて開発された方法で、無配向の

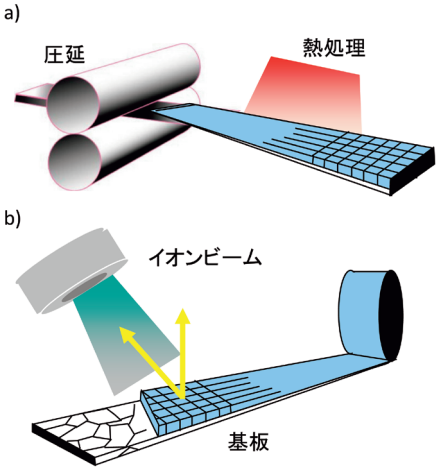

図1　Y系超電導線材用の配向基板作製方法
a）Rabits法は基板を圧延熱処理することで金属自体を配向させる、
b）IBAD法はイオンビームを照射しながら膜を成膜することで配向した膜を金属基板上に成長させる

Ni基金属基板上にYSZ（イットリア安定化ジルコニア）の結晶が全軸配向した、いわば単結晶のような多結晶薄膜（厚さ数μm）を得ることが出来る。その後さまざまな材料が検討され、現在では、数nm程度の極薄膜で配向することが発見されたMgOが主流となっており[3]、高速化、低コスト化が進んでいる。またIBAD法は金属基板の材質を選ばないことから用途に応じた基板選択が可能となり、2016年現在、Y系線材のトップメーカーではほぼこの方法が採用されている。

これまで下地層の配向制御について述べてきたが、超電導層はそのようにして配向制御された基板上に成膜することでエピタキシャルに成長し、高い超電導特性を得ることが可能となる。超電導層の成膜についてもさまざまな方法が提案されている。現状採用されている方法は主に次に示す4種類である。

- PLD（pulsed laser deposition）法
- MOCVD（metal organic chemical vapor deposition）法
- MOD（metal organic deposition）法
- RCE-DR（Reactive Co-Evaporation by Deposition and Reaction）法

PLD法は、ターゲット上に集光させたエキシマレーザーを照射し、超電導物質を昇華させ基板へ成膜させる方法である。PLD法は成膜速度が速く、ターゲットの組成がそのまま薄膜に反映されるため組成制御が容易であることから、Y系超電導体のような多元系物質の高速成膜に適している。実験室レベルではこれまでも一般的な成膜方法であったが、近年液晶業界の発達とともに大型高出力のレーザーが開発され大面積で安定した長時間成膜が可能となっている。

MOCVD法は、超電導成膜原料として有機金属錯体を使用し基板表面にて反応させ膜を形成する方法であり、原料供給を精密制御することで均一な長尺線材作製に成功している[4]。

MOD法は、原料となる溶液を基板に繰り返し塗布・焼成することにより膜を形成する方法である。1層当たりの塗布量や温度を制御することで長尺化に成功している[5]。

一般的には原料にフッ素化合物を使用したTFA-MOD（Trifluoroacetic acid-metal organic deposition）が用いられているが、フッ素を含まないMODの研究も進められている。

RCE-DR法は、超電導組成を合わせた膜を低温・低酸素分圧で基板上成膜し、成膜後高温・高酸素分圧で熱処理することで膜を反応させる方法である。プロセスが非常に高速であることから近年注目されている[6]。

3 Y系超電導線材の作製

前章にて各種超電導線材の作製方法を述べたが、当社で作製している超電導線材を例に詳細について説明する。当社のY系超電導線材の構造は、図2に示すように、厚さ75μmのNi基金属基板上に、IBAD法により2軸配向したMgO層を作製し、さらにPLD法により超電導層を積層する。超電導層上にはAg保護層を成膜し、用途に応じてさらにCu等の安定化層をめっきや金属箔を用いて付与する。場合によって超電導線材の外周に絶縁層としてポリイミドテープを2重巻きする。現時点での標準品の液体窒素中（77 K）における臨界電流（Ic）は自己磁場下で12mm幅で600 A以上である。

当社で採用しているIBAD法は、基板に成膜をしながら同時に、基板にイオンビームを照射する方法であり、結晶を配向させるには、イオンビームを膜の結晶構造に応じた特定の方向から入射する必要がある。例えばYSZ等の蛍石構造のものは結晶の（111）面の方向から、またMgO等の岩塩型構造のものは（110）面の方向から入射させる必要がある（図3）。それらの面の基板法線方向に対する角度、つまり、それぞれ55°と45°の角度で入射させる必要がある。IBADによる配向のメカニズムは基本的に、結晶のイオンビームに対するダメージの方位依存性に由来するものであり、多結晶薄膜の成長過程でイオンビームに対して耐性の強い方位を向いた結晶が残ることで結果、配向した膜が出来る[7]。

IBAD装置においても、IBAD法発見当初から徐々に大型化大面積化がすすめられた。IBAD法が開発された当初は

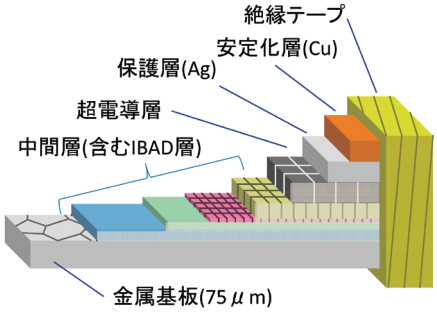

図2　複数の層からなる超電導線材の構造
結晶が揃った中間層上に超電導層が形成されている。

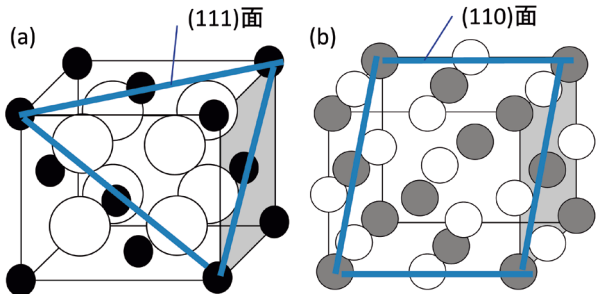

図3　(a) 蛍石型の結晶構造と (b) 岩塩型の結晶構造
それぞれ（111）面と（110）面がイオンガンの照射方向に向く

フィラメント式の小型イオンガンを用い数センチのサンプルが作製されていたが、イオンガン大型化技術の開発タイミングもあいまって、IBAD装置も大型化し、6cm×66cmのRF式のイオンガンを搭載したリールtoリールの成膜装置が開発された。これにより長さ200～300m級のIBAD線材の成膜が可能となり、現在では図4に示すようなさらに大きな15cm×110cmという大型のアシストイオンガンを用いた装置にて大面積で成膜を行い長さ1km以上の成膜が可能となっている。IBADに用いられる材料もYSZや$Gd_2Zr_2O_7$という蛍石系の材料から岩塩系のMgOへと変更されていき、当初1～2μm必要であった膜厚は、わずか数nmの薄さになり、結果として製造速度が数m/hから数100m/hへと大幅に向上した。膜厚がわずか数nmのIBAD-MgOでありながら、イオンガンプロセスは膜厚制御にも優れていることから、1km以上にわたり配向が乱れることなく線材作製が可能となっている[8]。

超電導層成膜に関しては当社ではPLD法を採用している。

図4　15cm × 110cmという大型イオンガンを搭載したIBAD装置
大面積化により製造速度が大幅に高速化した

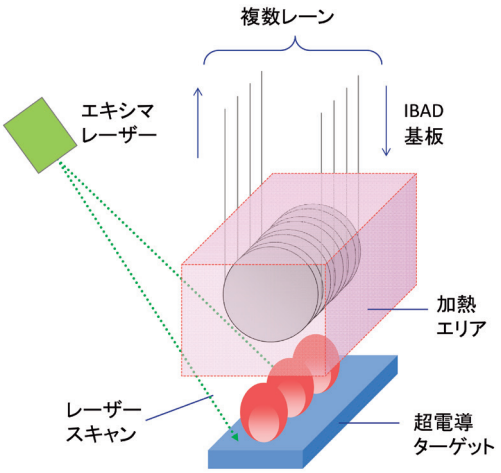

図5　ホットウォール線材（表面加熱）方式のPLD装置の模式図
成膜エリアをヒーターで覆い温度を均一に保つことが出来る

PLD法は組成制御が容易であるが、成膜された超電導線材の特性は薄膜形成時の雰囲気温度に大きく影響されることが知られており、最適温度から外れて成膜すると低特性で長手方向に不均一なIc分布を有する線材となってしまう。この問題に対して当社では、図5に示すような、成膜領域をヒーターで囲ったホットウォール型PLD装置を独自に開発し、大面積領域で極めて安定した温度環境を維持することに成功した[9]。

安定成膜が可能となることにより、通常厚膜化で特性の下がる超電導膜を膜質を維持したまま厚膜成膜することが可能となったため1cm幅で1000アンペアを超えるような開発当時最高の臨界電流値も実現することが出来た。また結晶成長には不利な高出力レーザを使用した高レートの成膜条件下でも安定成膜が可能となり、製造速度の向上に繋がった。長尺線材の特性に関しても、図6に示すように全長にわたって均一な電流を達成している。現在製造能力拡大および更なる長尺化のためロードロック機構を備えた大型のホットウォール方式製造装置のライン化により、1㎞長単長での製造検討を進めている。

当社ではこのようにして作製された高特性の超電導線材を用いて、世界初のソレノイドマグネット（液体窒素冷却型）や、図7に示したような、世界最大級のイットリウム系5 T（テスラ）高温超電導マグネット（ϕ 20 cm室温ボア、蓄積エネルギー 426 kJ）の開発。また、送電損失が極めて少ない高温超電導ケーブルの開発も手掛け、66kV、5 kAという大電流の超電導電力ケーブルを作製し、全長約20mの試験線路にて送電損失の低減を実証した[10]。

Y系超電導線材は、Bi系超電導線材や金属超電導線材と比較し磁場中における高臨界電流特性が特徴であり、各研究機関メーカーによって磁場特性を更に向上させる研究開発が行われてきた。超電導薄膜に含まれる積層欠陥や異相等の結晶学上の欠陥は、磁場中での超電導特性向上に寄与するが分かっており、超電導層に人工的にそういった欠陥を入れるこ

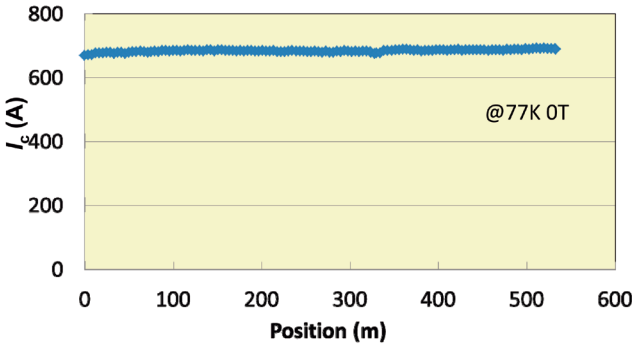

図6　500m長の超電導線材の臨界電流特性
77K,0Tにて4.7mごとに4端子法にて測定し、平均685A, 標準偏差4.1Aと非常に均一な線材が得られている

図7　当社で作製したY系超電導5Tマグネットと Y系超電導ケーブルおよび社内での実証試験線路

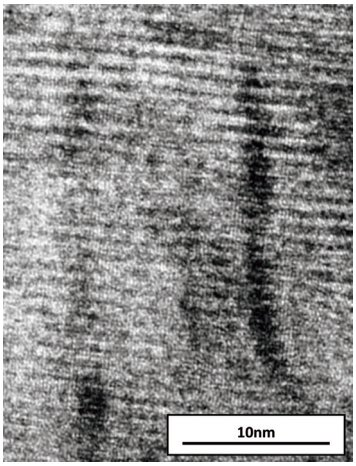

図8　超電導薄膜中に成長した柱状の人工ピンのTEM像基板に垂直方向にロッドが成長している様子が見える

とが進められてきた。こういった意図的に導入された欠陥は人工ピンと呼ばれ、その導入方法は各成膜方法に合わせて開発されていった。例えば、PLD法などでは、超電導ターゲットにあらかじめZrO_2やHfO_2等を混合したものを使用することで、図8に示すような、薄膜中にナノロッドと呼ばれる数nmの太さの柱状をした$BaZrO_3$や$BaHfO_3$が形成され磁場中での臨界電流特性を向上することが確かめられている[11]。他にもMODでは同様に原料にZrを入れたものを使用しながら、熱処理温度を制御することで人工ピンとなる$BaZrO_3$のナノ粒子を膜中に分散させることにも成功している。

Y系線材では今述べたような人工ピンの他にも、実用化にむけた色々な工夫がなされており、例えば薄膜を細幅にフィラメント化して遮蔽電流を抑制する技術や、線材同士を接続する技術なども盛んに開発が進められている。

以上Y系線材の製造について述べたが、各線材メーカーは応用機器メーカーと意見交換しながら、さらなる線材特性、信頼性、品質の向上を図りつつ、かつ同時に低コスト化へ向けたアプローチに注力している。

本研究は一部を除き経済産業省の「イットリウム系超電導電力機器技術開発」として独立行政法人「新エネルギー・産業技術総合開発機構」からの受託により実施されたものである。

参考文献

1）R.A.Hawsey, D.M.Kroeger and D.K.Christen：Advances in Superconductivity XII,（2000）561.
2）Y.Iijima, N.Tanabe, O.Kohno and Y.Ikeno：Appl.Phys. Lett., 60（1992）, 769.
3）C.P.Wang, K.B.Do, M.R.Beasley, T.H.Geballe and R.H.Hammond：Appl.Phys.Lett., 71（1997）, 2955.
4）V.Selvamanickam, G.Galinski, J.DeFrank, C.Trautwein, P.Haldar, U.Balachandran, M.Lanagan and M.Chudzik：IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 9（1999）2 , 1523.
5）Y.Tokunaga, T.Honjo, T.Izumi, Y.Shiohara, Y.Iijima, T.Saitoh, T.Goto, A.Yoshinaka and A.Yajima：Cryogenics, 44（2004）Issue 11, 817.
6）V.Matias, E.J Rowley, Y.Coulter ,B.Maiorov, T.Holesinger, C.Yung, V.Glyantsev and B.Moeckly：Supercond.Sci. Technol., 23（2010）, 014018.
7）K.G.Ressler, N.Sonnenberg and M.J.Cima：IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 7（1997）Issue2, 1432.
8）S.Hanyu, C.Tashita, Y.Hanada, T.Hayashida, K.Morita, Y.Sutoh, M.Igarashi, K.Kakimoto, H.Kutami, Y.Iijima and T.Saitoh：Supercond.Sci.Technol., 23（2010）, 014017.
9）K.Kakimoto, M.Igarashi, Y.Hanada, T.Hayashida, C.Tashita, K.Morita, S.Hanyu, Y.Sutoh, H.Kutami, Y.Iijima and T.Saitoh：Supercond.Sci.Technol., 23（2010）, 014016.
10）M.Daibo,K.Watanabe, K.Akashi, H.Hidaka, M.Nagata, M.Yoshida, Y.Iijima, M.Itoh, T.Saitoh, O.Maruyama and T.Ohkuma：Physics Procedia, 58（2014）, 314.
11）H.Tobita, K.Notoh, K.Higashikawa, M.Inoue, T.Kiss, T.Kato, T.Hirayama, M.Yoshizumi, T.Izumi and Y.Shiohara：Supercond.Sci.Technol., 25（2012）, 062002.

（2016年3月16日受付）