



Title	高温超電導薄膜線材の開発
Author(s)	母倉, 修司; 上山, 宗譜; 長谷川, 勝哉 他
Citation	電気材料技術雑誌. 2005, 14(1), p. 62-68
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/76787
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

高温超電導薄膜線材の開発

母倉 修司、上山 宗譜、長谷川 勝哉、大松 一也

住友電気工業株式会社 超電導開発室
〒554-0024 大阪市此花区島屋1-1-3

Development of High-Tc Superconducting Coated Conductors

Shuji Hahakura, Munetsugu Ueyama, Katsuya Hasegawa and Kazuya Ohmatsu

HTS R&D Department, Sumitomo Electric Industries, Ltd.
1-1-3, Shimaya, Konohana-ku, Osaka, 554-0024Japan

The authors have been developing HoBa₂Cu₃O_{7-x} (HoBCO) thin films using pulsed laser deposition (PLD) method. HoBCO shows high critical current density when deposited on single crystal substrate such as sapphire. Based on PLD technique, HoBCO coated conductor has been developed on flexible metal substrate. For the development of HoBCO coated conductor, the authors had originally developed a basic technique of the formation of buffer and superconducting layer. After the basic technique was developed, the authors have started the development of long-length coated conductors. In the course of this development, the authors had developed the techniques for forming crystal orientated buffer layer and superconducting multi-layer. As the result of the development of long-length conductors, high critical current was achieved by the multi-layer formation of superconducting layer using industrial large-scale excimer laser. Furthermore, with an aim to apply the coated conductor to superconducting magnet, critical current was measured at low temperature and high magnetic field. Excellent high critical current was observed, which satisfies the requirements for the coil of high field magnet such as high resolution NMR magnet.

Keywords: superconductor, thin film, high-Tc, HoBCO, PLD

1. はじめに

高温超電導体の発見以来、我々はケーブル、マグネット等の電力機器用途への適用を目指してRE123系薄膜線材(RE=希土類元素)の開発を進めてきた。RE123系薄膜線材は、ビスマス系銀シース線材に比較して、①液体窒素温度(77.3K)での臨界電流密度が約1桁高い106A/cm²の性能を有する、②低温、磁場下での臨界電流値(I_c)が高い、③線材中の銀の量が少なく低コスト線材の可能性がある、等の利点を有している。これまでにパルスレーザ蒸着法(PLD法)を用いて、単結晶基板上で臨界電流密度(J_c)が5 MA/cm²級の高性能のHoBa₂Cu₃O_{7-x}

(HoBCO)膜を開発しており、その技術に基づきフレキシブル、長尺化が可能な金属テープ基板上にHoBCOを用いた超電導薄膜線材の開発を進めてきた⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。PLD法の特徴は、ターゲット材料と成膜後の組成比のずれが小さい、成膜時の蒸着速度が速いことである。HoBCO膜は、最適成膜温度がYBCOに比べて数10℃低く、基板温度に対する作製条件が広い特徴を有する。これらの超電導材料と成膜プロセスの特徴を生かして量産性に優れた作製法を確立するために、基板はNi合金系の配向金属基板を用い、この上に中間層を成長させたものを基本構成とした。

本論文では、Ni 合金系配向金属基板上の中間層形成技術および HoBCO 超電導層形成技術の開発と長尺線材試作の結果を報告する。さらに、ビスマス系線材では達成困難な高磁界コイルの可能性検討のための低温高磁界下の I_c -B 特性の測定結果とそれを基にした NMR インサートコイルの概略設計結果を述べる。

2. 要素技術開発

2. 1. ヘテロエピタキシャル成長による中間層配向化

中間層形成技術に幅が10mm、厚さが0.1mmのNi 合金系配向金属基板を用いた。X 線極点図測定結果を図1に示す。基板の(111)面の面内配向性は、 $9 \sim 12^\circ$ であった。中間層成長前の処理として基板はメカノケミカル研磨により機械的かつ化学的に研磨を行い、 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 領域での平均表面粗さ (Ra) が5nmの水準まで鏡面仕上げを行った。

幾つかの中間層構造の組合せを気相蒸着法 (スパッタリング法とレーザ蒸着法) により調査した。Ni 合金基板テープ上に第1、第2中間層材料が同じイットリア安定化ジルコニア (YSZ) であるホモエピタキシャル成長の場合と、第1、第2中間層がそれぞれセリア (CeO_2) と YSZ で異なるヘテロエピタキシャル成長の場合を比較した。第1、第2中間層が YSZ の場合には、第1中間層に8回対象の XRD ピークが観測され、45度回転した結晶の混在が示唆された。この45度回転ピークは第2中間層の成長

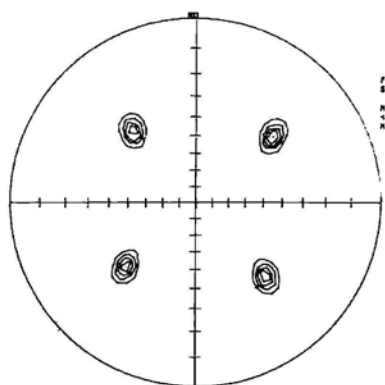


図1 Ni 合金系配向金属基板の X 線極点図
Fig 1. X-ray pole figure of Ni-alloy tape

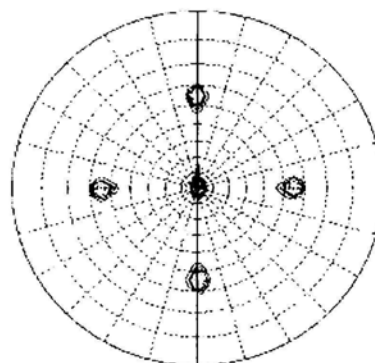


図2 中間層の X 線極点図
Fig.2. X-ray pole figure of buffer layers

においても消失することは無かった。一方、第1、第2中間層が CeO_2 と YSZ のヘテロエピタキシャル成長では、第1中間層に45度回転ピークが観測されたが、第2中間層の成長過程でこのピークは消失した。この結果、図2に示すように良好な (100) 結晶成長が見られ、面内配向性 $\Delta\phi$ は $9 \sim 10^\circ$ であった。超電導層との界面は格子整合が良好な CeO_2 層が良いことが把握できているので、これを組み合わせた3層構造の中間層 ($\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$) が確立した。

2. 2. PLD 多層成膜法による高 I_c 化

高 I_c を目的とした厚膜試料は、膜厚の増加と共に結晶成長が乱れることが近年の研究で明らかになっており、解決策として PLD 法多層成膜法による厚膜化を試みた。実験は、設定膜厚まで1回で成膜する1層成膜と、設定膜厚まで薄い膜厚で複数回に分けて積層する多層成膜を用いて特性を比較した。用いた中間層付金属基板 ($\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$) は、有効幅10mm (金属基板テープ幅10mm)、 $\Delta\phi \sim 8^\circ$ 、 $\text{Ra} \sim 10^\circ$ である。成膜条件は、基板温度 780°C 、酸素分圧 200mTorr、レーザー150W (1J $\times$ 150Hz) である。1層成膜では基板搬送速度を 1 m/H から15 m/H の間で、多層成膜では 7 m/H (複数回) に固定して実施した。図3に4端子法で測定した臨界電流密度 (J_c) と膜厚の関係を示す。 J_c 測定はブリッジではなく、約 $3\mu\text{m}$ の安定化 Ag を蒸着した後、液体窒素中で試料幅10mm、長さ50mmに直接通電試験している。 J_c は、膜厚とともに低下する傾向を示すが、1層成膜と比べて多層

成膜では低下の割合が低く、1層成膜で J_c が大きく低下する $2\mu\text{m}$ 以上の領域でも $J_c > 1\text{ MA/cm}^2$ の特性が観測された。 J_c が低い試料は c 軸長が良好な試料の値 (約 $11.7\text{ \AA}$) と比較してやや長い傾向を示し、 c 軸方向の酸素欠損構造を示唆する結果が得られた。従って、多層成膜法が1層成膜法と比べて特性が高い理由として、1層あたりの膜厚が薄いために成膜中に酸素を取り込みやすいことが推察される。すなわち、1層成膜では HoBCO 結晶成長中に不足した酸素欠損は、成膜後の酸素アニールでは回復できないと考えられる。図4に同様な中間層付金属基板を用い、多層成膜法を適用して77Kにおける臨界電流 (I_c) と膜厚の関係を調査した結果を示す。実験には面内配向性や平均表面粗さは同等 ($\Delta\phi \sim 8^\circ$ 、 $R_a \sim 5\text{ nm}$) であるが、YSZ 層の厚みが異なるものを用いた (試料1: 約 $2\mu\text{m}$ 、試料2: 約 $1\mu\text{m}$ 、試料3: 約 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$)。いずれの試料も膜厚の増加と共に I_c は増加し、試料3で最高で $I_c = 357\text{ A/cm}$ 幅 (試料の通電電流は 321 A) の I_c が確認された。多層成膜法により、膜厚が約 $3\mu\text{m}$ の試料においても 1 MA/cm^2 以上の J_c を維持することが高 I_c 達成の要因となっている。なお、YSZ 層が厚い程 I_c が膜厚と共に増加

する傾向が観測され、YSZ 層が金属基板から超電導層への元素拡散を防止する機能を有していることも明らかとなった。

3. 長尺線材開発

3. 1. 中間層連続成膜技術

中間層長尺化のための連続成膜技術では、中間層の粒界凹凸低減と結晶配向性を長尺に亘り維持することが必要となる。このために Ni 系配向金属基板の表面平滑性向上のための連続研磨装置、広い面積に高速で単元素系酸化物が蒸着可能なスパッタ装置 (図5) を開発した。

図6に Ni 合金基板上の中間層 (CeO_2/YSZ)



図5 大面積スパッタ蒸着装置
Fig 5. Large Area sputtering equipment



図6 $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ 中間層の断面
Fig 6. Cross section of $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ buffer

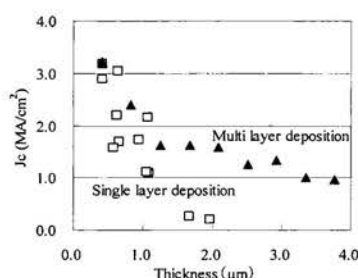


図3 HoBCO の膜厚と J_c の関係
Fig 3. J_c vs. HoBCO thickness

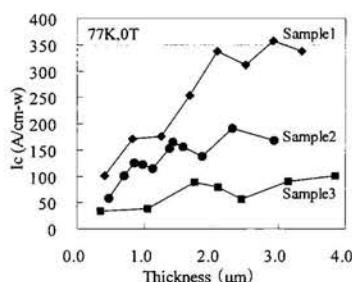


図4 HoBCO の膜厚と I_c の関係
Fig 4. I_c vs. HoBCO thickness

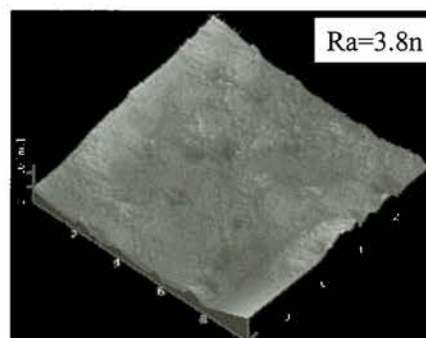


図7 長尺中間層線材の AFM 像
Fig 7. AFM image of long buffer layers

／ CeO_2) に関して、成膜プロセス条件の最適化後の断面 TEM 写真を示す。最適化後には、①中間層表面の平滑化、②面内配向性の向上が見られ、平均表面粗さ (Ra) について $Ra=3\sim 10\text{ nm}$ の水準まで表面平滑性が向上した。面内配向性の向上についても、最適化前には面内配向性が $\Delta\phi=10\sim 15^\circ$ であったのに対して、最適化後には $\Delta\phi=5\sim 8^\circ$ に向上した。

これらの結果を基にして100m級の間層線材の連続成膜を実施した。連続成膜で製作した長尺中間層の面内配向性と表面粗さは、それぞれ $\Delta\phi=\text{約 } 5^\circ$ 、 $Ra=\text{約 } 4\text{ nm}$ (図7) であり、良好な中間層の結晶成長が確認できた。

3. 2. 超電導層連続成膜技術

超電導層長尺化のための PLD 法連続成膜技術では、中間層の結晶配向性を維持しながら長尺に亘り HoBCO 層をエピタキシャル成長することが必要となる。我々は高出力で高安定性を有する波長248nm、最大出力200W、100H 以上の連続発振が可能な産業用レーザを用いた長尺線材用 PLD 装置を開発した。装置の概観を図8に示す。また発生する HoBCO プルームの例を図9に示す。中間層を連続成膜した Ni 合金系配向金属基板上に HoBCO 超電導層を15m/H の搬送速度で連続成膜した結果、短尺線材について最高 $J_c=2.1\text{ MA/cm}^2$ 、膜厚 $0.15\mu\text{m}$ の特性が得られた。さらに7 m/H の搬送速度で連続多層成膜した短尺線材では、 $J_c=1.2\text{ MA/cm}^2$ 、膜厚 $1.6\mu\text{m}$ 、 $I_c=190\text{ A/cm}$ 幅の特性が得られた。図10に走査型電子顕微鏡 (SEM) で膜厚 $2\mu\text{m}$ の HoBCO 超電導層の膜面の観察を行った結果を示す。 $1\mu\text{m}$ までの膜厚では、HoBCO 超電導層の膜面は非常に平滑であり、膜面には Ni 合金配向金属基板の粒界に起因するクラック等の凹凸は観察されないが、 $1\mu\text{m}$ を超えて $2\mu\text{m}$ 厚程度になると粒が数多く観察される。この粒の組成は明らかでないが、電流パスを阻害する要因の可能性が高く、今後分析が必要である。さらに HoBCO 膜厚の増加と共に a 軸粒の割合が多くなり、 $1\mu\text{m}$ までの膜厚では数%の割合であったものが、 $2\mu\text{m}$ になると

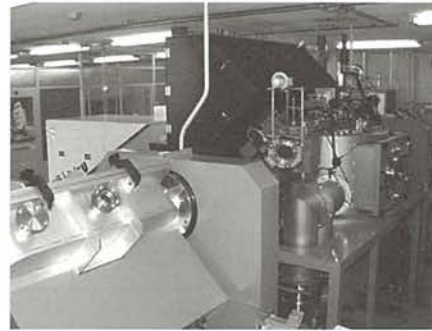


図8 HoBCO 層成膜用の PLD 装置
Fig 8. PLD equipment for HoBCO layer



図9 HoBCO のプルーム
Fig 9. Plume of HoBCO

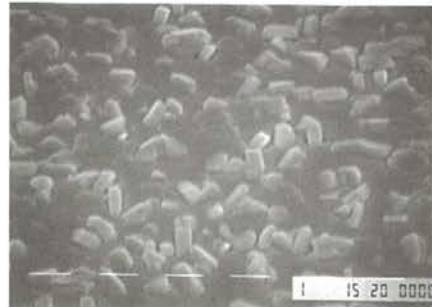


図10 HoBCO 層の SEM 写真
Fig 10. SEM photograph of HoBCO layer

10%程度まで増加し、 J_c 低下要因の一因となっていることを示唆している。

短尺の超電導層の連続成膜試作結果を基に長尺線材の開発を行い、35m長および102m長の超電導線材の連続成膜試作を実施した。幅10mmの長尺 Ni 合金系配向基板上に、3層構造の中間層 ($\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$) を幅9mmに成膜した中間層付基板を用い、多層成膜法により膜厚が $1\mu\text{m}$ になるように HoBCO 超電導層を形成した。試作した35m、102m線材について一定区間で抜き取った試料を4端子法で測定した I_c 分布をそれぞれ図11、図12に示す。35m線材では、全長にわたり 100 A-cm 幅を超える I_c ($I_c=175\sim 110\text{ A/cm}$

幅) が得られた。一方、102m線材では、良好部では100A/cm幅を超える I_c が得られたものの、中間層成膜時においてプロセスに不具合があった区間では I_c の低下が見られており、全長にわたり均一な線材を作製するプロセスの確立が今後の課題である。

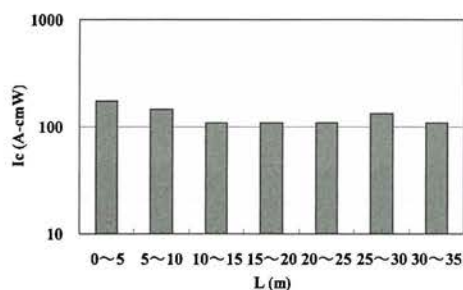


図11 35mHoBCO 線材の I_c 分布
Fig 11. I_c distributions for 35m HoBCO conductors

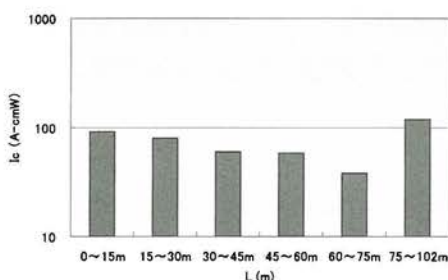


図12 102mHoBCO 線材の I_c 分布
Fig 12. I_c distributions for 102m HoBCO conductors

3. 3. 高速化の見通し

現状技術をベースにして予測される将来の線材作製プロセスを表1にまとめた。Ni合金系配向金属テープは、将来は長尺(数100m級)・幅広寸法(5cm以上)の基板が製作可能であろう。中間層は、安定した蒸着面積が適用できる大面積気相法(スパッタ、Eビーム等)によりエピタキシャル層を形成する。スケールアップ技術開発後は5cm幅で6~12m/H以上(1cm幅でのスループット:30~60m/H以上)の試算が可能となる。このことは、配向金属基板を用いる中間層成膜法は、無配向基板上に中間層を制御して配向させる手法⁽⁵⁾と比較して量産・コストの観点から有利であることを示唆している。超電導層は、多層成膜法による厚膜化プロセスを採用する。蒸着収率向上と産業用レーザの採用によって10m/Hの1回の成膜で0.3 μ m程度の薄膜

が可能になっている。1.5 μ mまで1MA/cm²(77K,0T)の高 J_c (I_c =150A/cm幅相当)が5回の多層成膜で得られると仮定すると、5cm幅基板の適用によって1cm幅線材あたり10m/Hの成膜速度が試算される。さらなる高 I_c 線材の技術開発は、基板両面に超電導膜を成膜して厚膜化するような新プロセスが必要と考えられる。

表1 現状技術に基づく HoBCO 線材の製造速度
Table 1. Production speed & throughput for HoBCO conductor based on the present technologies

Layer	Material	Production speed(m/H)	Throughput (m/H-cm width)
Substrate	Textured Ni-alloy	>10	>50
Buffer	CeO ₂ seed	7	35
	YSZ diffusion	6	30
	CeO ₂ cap	12	60
SC	HoBCO (Multi depo.)	10 (5 times)	10

4. 低温高磁界下の特性

4. 1. 低温高磁界下の臨界電流特性

HoBCO 薄膜線材は高磁場用マグネットへの適用が有望と考えられ、低温・高磁場下での臨界電流 (I_c) 測定を実施した。物質・材料研究機構の強磁場研究センターにて最大磁場が30Tのハイブリッドマグネットを用いて最大磁場まで励磁後に減磁していく過程で I_c 測定を行った。測定温度は4.2Kで、磁場印加方向は試料面に対して平行とした。用いた HoBCO 薄膜は、膜厚が0.4~1.9 μ m、サイズは、幅10mm、厚さ0.1mmで、低温・高磁場下での I_c 測定の際は、大電流が流れて電源容量を超えるため線材幅方向にエッチング加工を施した。エッチング後の幅は、1mm~5mmである。測定した I_c 値は1cm幅当りの値に換算している。

表2に試料諸元と77K, 0Tおよび4.2K, 30Tにおける HoBCO 薄膜線材の臨界電流の測定結果を示す。YSZ層の厚さが異なる中間層付高配向基板上に成膜した HoBCO 膜の2種の試料をAシリーズ(YSZ膜厚:2 μ m)、Bシリーズ(YSZ膜厚:1 μ m)として測定データをまとめた。Aシリーズの HoBCO 膜では1.25 μ mの試料で、 I_c (4.2K,30T)=2,423A/cm幅の大電流値が得られ

た。4.2K, 30T の J_c は 19.4 MA/cm^2 に達した。一方、B シリーズの HoBCO 膜では、 $1.85 \mu\text{m}$ の試料で、 J_c (4.2K, 30T) = $1,313 \text{ A/cm}$ 幅の J_c 値が得られた。 $0.85 \mu\text{m}$ の試料では、4.2K, 30T における J_c は 10.7 MA/cm^2 に達した。4.2K と 77K の J_c の比較では、 J_c (4.2K, 30T) / J_c (77K, 0 T) の比率が、A シリーズでは最高で 14.6 倍、B シリーズでは最高で 8.5 倍が得られた。図 13 に示すように、いずれの HoBCO 膜でも磁場の印加による J_c の低下率は低く、30T とゼロ磁場での J_c の比率： J_c (4.2K, 30T) / J_c (4.2K, 0 T) の値は、典型的には約 0.5 であった。

本研究で得られた 4.2K, 30T における J_c の結果は、高分解能 NMR 用マグネット等の高磁場マグネット⁽⁶⁾への適用が十分に可能な性能を示している。これまでに YBCO 薄膜線材において、低温・高磁界下における高 J_c 特性が実証されているが⁽⁷⁾、本研究における HoBCO 線材の値も薄膜線材の低温・高磁場下での高 J_c 特性を実証するものである。

表 2 HoBCO 線材の臨界電流特性
Table 2. Critical current characteristics for HoBCO coated conductors with various thickness

	HoBCO (μm)	J_c (A-cm width)		J_c (MA/ cm^2)	
		77K 0 T	4.2K 30T	77K 0 T	4.2K 30T
WireA					
A-1	0.41	93	242	2.26	5.89
A-2	0.55	132	749	2.39	13.61
A-3	1.25	166	2423	1.33	19.38
A-4	1.61	174	1650	1.07	10.25
WireB					
B-1	0.48	44	291	0.93	6.06
B-2	0.85	140	908	1.65	10.69
B-3	1.30	134	1087	1.03	8.36
B-4	1.40	183	1163	1.31	8.31
B-5	1.85	153	1313	0.83	7.09

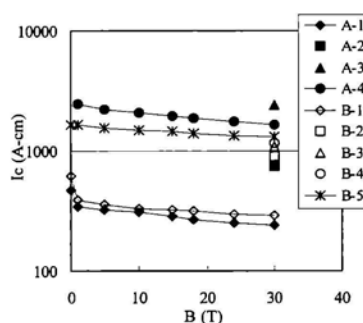


図 13 HoBCO 線材の臨界電流 vs. 磁場特性
Fig 13. Critical current characteristics vs. magnetic field for HoBCO coated conductors

5. まとめ

パルスレーザ蒸着法によりフレキシブルで長尺化が可能な金属テープ基板上に HoBCO 薄膜線材の開発を進めた。Ni 合金系配向金属基板との中間層配向化、超電導多層成膜等の要素技術開発を進め、その技術を基に長尺線材化開発を進めた。特に、産業用大型レーザを用いた多層成膜技術による厚膜化で J_c (77K, 0 T) = 357 A/cm 幅の臨界電流特性を確認した。さらに中間層及び超電導層の連続成膜技術を進め、35~102m 級線材の試作により、長尺化の課題を明らかにした。一方、HoBCO 薄膜線材の低温、高磁場での臨界電流測定を行い、 J_c (4.2K, 30T) = $2,420 \text{ A/cm}$ 幅の特性を実証すると共に、HoBCO 薄膜線材を用いた高分解能 NMR 用マグネット等の高磁場マグネットの実現性を示した。

本研究の一部は超電導応用基盤技術研究体の研究として、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて実施したものである。

研究開発全般に関して有益な助言を頂いた(財)国際超電導産業技術センター・超電導工学研究所の塩原融博士、和泉輝朗博士に感謝の意を表す。

低温、高磁場の下での臨界電流測定は、物質・材料研究機構の強磁場研究センターにて実施した。竹内孝夫博士、伴野信哉博士に感謝の意を表す。

中間層の断面 TEM 観察を実施して頂いた(財)ファインセラミックスセンターの菅原義弘氏に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) K. Ohmatsu, K. Muranaka, S. Hahakura, T. Taneda, K. Fujino, H. Takei, Y. Sato, K. Matsuo, Y. Takahashi: "Development of in-plane aligned YBCO tapes fabricated by inclined substrate deposition", Physica C357-360(2001)946-951
- (2) T. Taneda, K. Muranaka, K. Fujino, K. Ohmatsu, H. Takei, Y. Sato, S. Honjo, Y. Takahashi: "Enhancement of J_c and crystal alignment by

reverse ISD method", Physica C378-381(2002)
944-949

- (3) S. Hahakura, K. Fujino, K. Ohmatsu and H. Takei:
"Development of High-Tc Superconducting
Thin Film Materials", IEE Japan B Vol. 121-B,
No.10(2001)1339-1344
- (4) K. Ohmatsu, S. Hahakura, H. Takei and Y.
Ozawa: "Development of HoBCO Thin Films
for SN Transition Type Fault Current Limiter",
Proceedings of IEEE/PES T&D2002Asia Pacific
(2002)2318-2321
- (5) V. Selvamanickam et al.: "High-current Y-Ba-Cu-O
coated conductor using metal-organic chemical-
vapor deposition and ion-beam-assisted deposition",
IEEE Transactions on Applied Superconductivity,
vol. 11, No.1(2001)3379-3381
- (6) Kiyoshi et al.: "Development of 1GHz superconducting
NMR magnet at TML/NRIM", IEEE Transactions
on Applied Superconductivity, vol.9(1999)
559-562
- (7) Kiss, M. Inoue, S. Nishimura, T. Kuga, T.
Matsushita, Y. Iijima, K. Kakimoto, T. Saitoh, S.
Awaji, K. Watanabe, Y. Shiohara: "Angular
dependence of critical current properties in
YBCO coated tape under high magnetic field up
to 18T", Physica C378-381(2002)1113-1117

(2005年2月15日受理)

母 倉 修 司



昭和43年11月30日生。平成7年東京
大学大学院工学系研究科修士課程
(超伝導工学)修了。平成7年住友
電気工業(株)大阪研究所超電導研究
部勤務。ビスマス系銀被覆高温超
電導線材の開発に従事。平成11年よりレアアース系
薄膜高温超電導線材の開発に従事。電気学会会員、
低温工学協会。

上 山 宗 譜



昭和40年3月7日生。平成元年姫路
工業大学工学部卒業。平成元年住
友電気工業(株)大阪研究所勤務。超
電導材料開発に従事。平成16年よ
りレアアース系薄膜高温超電導線

材の開発に従事

長谷川 勝 哉



昭和41年12月21日生。平成元年3月
大阪大学基礎工学部物性物理工学
科卒業。同年4月住友電気工業(株)入
社。超電導材料開発に従事。平成7
年よりレアアース系薄膜高温超電

導線材の開発に従事。平成11年4月～平成16年3月(財)
国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所
出向。低温工学協会、日本金属学会会員。博士(工
学)

大 松 一 也



昭和34年3月6日生。昭和58年筑波
大学理工学研究科修士課程(物質
工学)修了。昭和58年住友電気工
業(株)大阪研究所勤務。金属系超電
導線材開発に従事。平成11年よりレ

アアース系薄膜高温超電導線材の開発に従事。電気
学会会員、低温工学協会。

(本論文は平成16年度電気材料技術優秀論文賞
の受賞内容をまとめたものである)