

イットリウム系酸化物超電導線

材料技術研究所 飯島 康裕¹・柿本 一臣²・富士 広³・金子 直貴³
羽生 智³・直江 邦浩⁴・味村 彰治⁵・齊藤 隆⁶

YBACUO Oxide Superconducting Wire

Y. Iijima, K. Kakimoto, H. Fuji, N. Kaneko, S. Hanyu, K. Naoe,
S. Ajimura & T. Saitoh

イットリウム系酸化物超電導線 (Y-123超電導線材) は、既存の超電導線の中で最も高い臨界電流密度 J_c を広い温度領域で実現できるといわれ、従来にない小型で高性能な超電導機器が実現される可能性が期待されている。当社で開発したイオンビームアシスト蒸着 (Ion-Beam-Assisted-Deposition: IBAD) 法をはじめ、近年の真空技術の進歩により100m級の線材が複数の研究機関で作製されるにいたった。すでに実用長とされる500m級線材の開発が始まっており、コイル試験等による実用線材としての検証も開始されている。

Y-123 coated conductor is expected to have the highest critical current densities (J_c) among state-of-art superconducting wires. Many kind of compact electric power devices would be developed with large performance by using Y-123 conductors. IBAD (Ion-Beam-Assisted-Deposition) method has been developed as a scheme to get highest performance of Y-123 conductors. 100m class conductors were already fabricated with recent advancement of vacuum technology. A new program to fabricate 500m long Y-123 conductor has started with IBAD scheme. A solenoid-type test coil was wound by using an Y-123 conductor as a feasibility examination to fabricate practical electric apparatuses.

1. ま え が き

1986年に発見された酸化物系高温超電導体の線材化技術については、ピスマス系材料 ($(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) においてすでに実用域に到達しつつあり、従来の金属系超電導材料では不可能な20K付近での各種マグネット応用 (船用電動機, リニア新幹線車載コイル等), および液体窒素浸漬冷却の低磁界応用機器 (電力ケーブル, 変圧器等) の開発が進められている¹⁾。これらの機器は液体ヘリウム温度4.2K近傍の極低温冷却を必要としないためにシステム全体の比熱が大きく、過酷な使用環境に耐えられる熱的安定性が実証されつつある。

一方、既存の超電導材料の中では最も広い使用条件で高い臨界電流密度 J_c が期待される材料として、イットリウム系材料 (YBa₂Cu₃O_{7-x} (Y-123)) を用いた線材開発が平行して進められている。本線材は、図1に示すように、液体窒素温度以下のすべての領域において最大の J_c 特性が得ら

れ、超電導機器のさらなる小型高性能化および冷却負荷の低減を実現し得るといわれている。当社では早くからこのイットリウム系材料に注目した開発を継続してきており、1991年に独自開発したIon-Beam-Assisted-Deposition (IBAD) 法をもとに経済産業省の国家プロジェクトに参加して線材化研究を行っている。

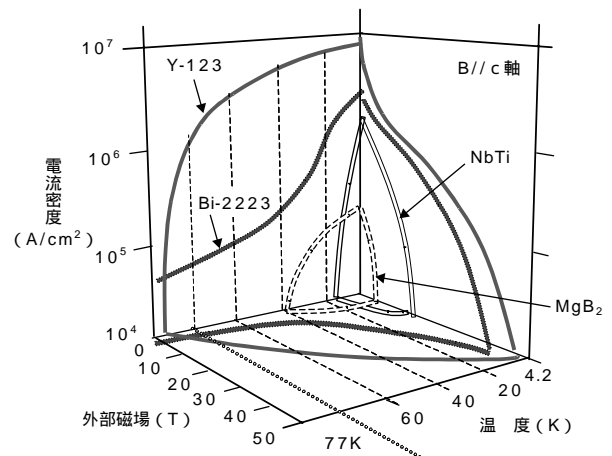


図1 各種超電導線材 (NbTi, MgB₂, Bi-2223, Y-123) における臨界電流密度の温度、外部磁界 (B) への依存性
Fig. 1. The dependence of critical current densities on temperature and magnetic field, for various superconducting wires.

1 金属材料開発部グループ長 (工博)
2 金属材料開発部 (工博)
3 金属材料開発部
4 金属材料開発部グループ長
5 金属材料開発部部長
6 技師長

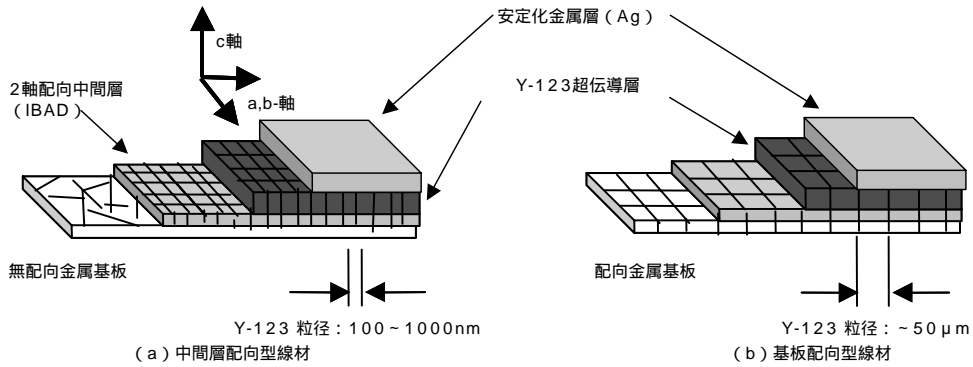


図2 2軸配向したY-123超電導線材の構造：(a)中間層配向型線材（IBAD法など）、(b)基板配向型線材（RABiTS法など）
 Fig. 2. A schematic drawing of biaxially aligned Y-123 coated conductors : (a) using artificially aligned buffer layers (IBAD, etc.), and (b) using metallurgically textured substrates (RABiTS, etc.).

2. イットリウム系超電導線材の製法

酸化物超電導体は脆いセラミックスであり、フレキシブルな長尺線材とするには金属との複合化が不可欠であるが、このとき結晶粒界が弱結合となるのを防ぐため積極的な材料組織制御が求められる。ビスマス系材料においては銀パイプに粉末を詰めて機械的圧延と固相熱処理をすることでいった簡単な方法で単位胞のc軸が垂直に配向する現象が見出され、これを用いてkm級の長尺線材化が早い時期に成功した¹⁾。一方結晶の異方性が比較的小さいイットリウム系材料においてはこの方法は有効ではなく、膜コーティングにより精緻な結晶配向制御を行う方法で線材化が進められてきている。

フレキシブルなテープ状多結晶基板上においてイットリウム系超電導膜を気相蒸着すると、比較的簡単にc軸垂直配向組織を構成することができる。ところがこのとき面内a,b軸が数度以上傾いた[001]チルト粒界があると、弱結合粒界を回避できない。この弱結合は短いコヒーレンス長およびd波超電導体の対称性等に起因する本質的問題であるといわれ、イットリウム系材料においてはこれを解決するため、図2に示すように基板面内のa,b軸を含むすべての結晶軸を揃えた構造（2軸配向構造（biaxially aligned structure））が必要とされる²⁾。

イットリウム系超電導線材の製法は多数提案されているが³⁾、大きく分けて、無配向金属テープ上に2軸配向した中間層を形成する方法（中間層配向型線材と呼ばれる：図2(a)）、冶金学的に2軸配向させた金属テープを基板として使用する方法（基板配向型線材と呼ばれる：図2(b)）の2種類がある。IBAD法は前者に属し、1991年に当社で独自開発された。基板材質を選ばないため線材の機械的強度を充分高く取れるほか、鋭い結晶配向性が得られるため高い J_c が安定して得られる等の特徴があり、開発が先行している。

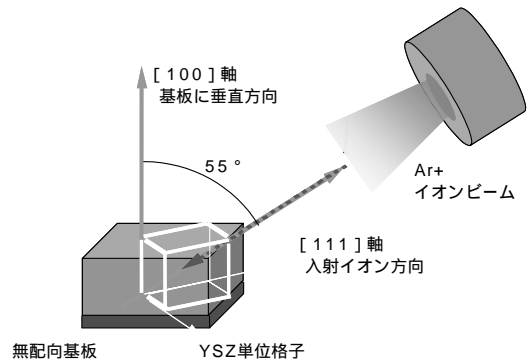


図3 IBAD法における照射イオンビームと配向軸の関係（YSZ膜）

Fig. 3. A schematic drawing of alignment axes for YSZ unit lattice correlated with bombarding ion beam.

3. IBAD法中間層の構成と長尺合成

3.1 IBAD法中間層とその配向制御

IBAD法は、斜めからArイオンビームを照射したとき、特定の結晶軸がイオン照射方向に固定されて膜の面内結晶軸に秩序が生じる現象を用いるものである⁴⁾。配向制御中間層として使用するためには、図3に示すように基板に垂直に[100]軸が配向し、すべての結晶軸が鋭く一様に配向する2軸配向構造が必要となるが、1991年に当社で見出された無配向金属基板上のYSZ ($ZrO_2 \cdot Y_2O_3$) 膜の配向成長において、Arイオン照射方向に[111]軸が固定された結果、この構造が初めて実現した。螢石構造とその派生構造の酸化物材料（YSZ, $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO), CeO_2 など）の他⁴⁻⁵⁾、岩塩構造材料（MgO, TiN）において2軸配向膜が見出されている⁶⁻⁷⁾。高い生産速度を実現するにあたっては、膜を薄くできる岩塩系材料のほうが有利であるが、平滑なアモルファス表面を必要とする等工程が複雑となるため、現在のところ当社では螢石構造系中間層に絞った開発を行っている。

表1 ZrO₂-RE₂O₃系酸化物材料の最適成膜条件と面内配向性 膜厚 ~ 1.0 μm
Table 1. The optimized deposition condition of ZrO₂-RE₂O₃ films by IBAD.

膜組成	最適成膜条件		面内配向性 (deg.)	格子エネルギー密度* (eV/nm ³)	格子定数 (nm)
	温度 ()	イオンエネルギー (eV)			
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (92:8)	常温	200	15.4	3,192	0.514
ZrO ₂ -Gd ₂ O ₃ (92:8)	150	200	15.8	-	-
Yb ₂ Zr ₂ O ₇	200	200	15.5	2,703	0.517
Y ₂ Zr ₂ O ₇	200	200	12.3	2,643	1.038
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	200	200	11.3	2,532	1.052
Sm ₂ Zr ₂ O ₇	200	200	12.2	2,472	1.059
Yb ₂ O ₃	200	200	17.3	2,023	1.043
Y ₂ O ₃	300	150	24.5	1,873	1.060
Gd ₂ O ₃	-	-	ランダム	1,753	1.081
Sm ₂ O ₃	-	-	ランダム	1,677	1.093

* 格子エネルギー密度は、ZrO₂とRE₂O₃の格子エネルギーをモル組成に応じて加算平均した後体積あたりの値を算出したもので、混合に伴う利得は含まれていない。

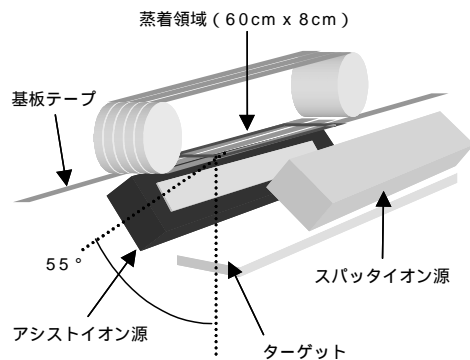


図4 ビーム口径66cm x 6cmの高周波放電式矩形イオン源2台を用いたreel-to-reel方式のIBAD中間層作製装置の概念図
Fig. 4. A schematic drawing of reel-to-reel IBAD apparatus equipped with two sets of 66cm x 6cm linear ion source.

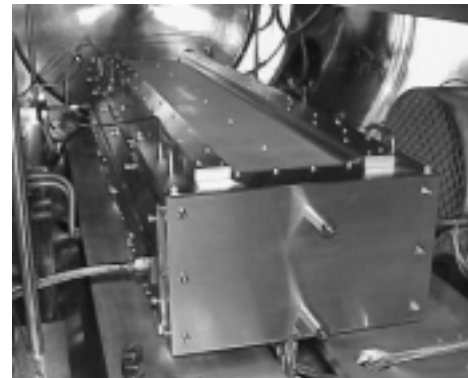


図5 超電導線材向けに新規開発されたビーム口径110cm x 15cmの高周波放電式矩形イオン源の外観
Fig. 5. A photograph of 110cm x 15cm RF discharged linear ion source specially designed for Y-123 conductor process.

IBAD法による最適照射イオンエネルギーは200eV前後の低い値に制限されることから、Arイオン照射に伴う損傷が配向性の進展速度を制限している可能性が考えられ、その場合材料によって異なる格子結合力の違いがイオン照射損傷に差を与えることが予測できるので、ZrO₂に数%のY₂O₃を添加して立方晶螢石構造としたYSZをもとに、Y₂O₃の添加量を増やしてZr:Y=1:1となる組成周辺でできるパイロクロア構造、さらにY₂O₃を増やした領域の希土類C型構造において、添加元素を希土類一般(RE)に拡張しその格子結合エネルギーの違いと結晶配向性、最適成長条件等の相関を調べた(表1)⁸⁾。こうして2000年に見出したのがGd₂Zr₂O₇(GZO)で、YSZよりもやや高い温度で配向性がより鋭くなる条件を持つ。ZrとREの組成比については、ほぼ1:1となる組成付近で高配向膜が得られる傾向があるが、これはZrO₂と希土類酸化物の混合エネルギーの利得による寄与等が考えられる。

3.2 中間層の長尺連続成膜

単長数100m必要とされる長尺連続プロセスの開発には

短尺原理検証とは異質な技術課題がある。IBAD法に関しては90年代の末頃に汎用の真空技術の大きな進歩があり、これが日米の線材開発国家プロジェクトの立上げ時期と重なった結果、長尺化が急速に進行した。

図4にビーム口径66cm x 6cmの高周波放電式矩形イオン源2台を用いたreel-to-reel方式のIBAD中間層作製装置の概念図を示す⁸⁾。本イオン源は酸素雰囲気中においても数百時間の無停止運転を実施できる。大面積に成膜しながら巻取り動作を行うことにより1m/h程度の生産速度(1cm幅テープの場合)で100m単位の間層を作製できる。これまでに255m長のGZO中間層が全長にわたってほぼ一様に作製された。面内配向性をX線で観測される(222)極点の径方向の分散角()で評価すると、半値幅にして14度程度となった。

現在、5m/h以上の生産速度で500m長の線材を作製することを想定し、図5に示すような110cm x 15cmのビーム口径を持つ大型イオン源を新たに開発し、これを用いたプロセス開発を行っている⁹⁾。

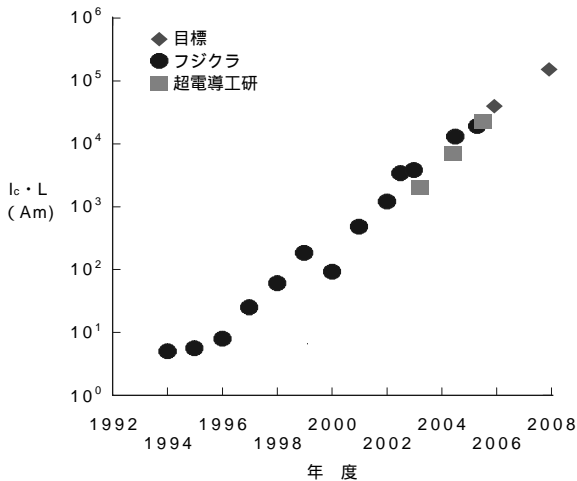


図6 IBAD法/PLD法により製作したY-123超電導線材の臨界電流値と長さの積の進展

Fig. 6. The development of critical current (I_c) times length (L) values for Y-123 conductors formed by IBAD/PLD method.

4. 超電導層の長尺合成

4.1 Y-123超電導層の長尺連続成膜

線材開発を目的とするY-123膜の成膜においては、金属基板を使用するため基板温度が高くなり過ぎないこと、連続プロセスに耐えられる安定した膜の組成制御が可能なこと、十分な成膜速度が得られること等が要請される。様々な方法が開発されているが、当社ではエキシマレーザアブレーション (Pulsed-Laser-Deposition: PLD) 法を採用している¹⁰⁾。

PLD法によるY-123超電導層の長尺形成は、エキシマレーザにより高輝度のパルス紫外光を化学量論組成の焼結体ターゲットに集光させ、Y-123を蒸発させながら対向する加熱領域上に基板テープを流すことによって行われ、条件が安定していることが特徴である。90年代を通じてエキシマレーザおよび光学素子の長時間安定性、基板温度の精密制御、レーザ光の均一照射によるターゲット表面の平滑化等の技術が進展し、100 m級の線材開発が可能となった。図6に示すように臨界電流値 (I_c) と長さの積は年々向上して当社では約 2×10^4 Am に到達している。現在、レーザ光のスキャンを伴う複数ターンの大面積成膜が進展しており、10m/h以上の生産速度を想定した500 m級プロセスの開発が進められている¹¹⁾。

4.2 線材 I_c の向上

線材の I_c を向上させるためには、結晶配向性をより鋭くして臨界電流密度 (J_c) を向上させるとともに、超電導層の膜厚を厚くする必要がある。図7に示すように、Y-123超電導層を成膜する前に、ある程度配向したIBAD中間層上にPLD法でCeO₂層を積層すると、界面で生じる選択成長によって配向性が急速に鋭くなることを見出されており、前項で述べた長尺GZO中間層上においてCeO₂ (111)

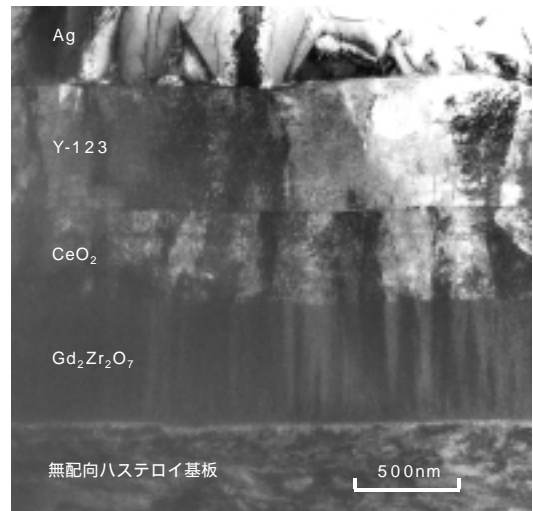


図7 IBAD法により成膜したGZO中間層上にPLD法によりCeO₂キャップ層とY-123超電導層を積層した試料の断面透過電子顕微鏡写真

Fig. 7. A cross-sectional image of Y-123/CeO₂/GZO films grown on non-textured metal substrate observed by transmission electron microscope.

極点の J_c は5度となり、さらにY-123膜を積層すると、その(103)極点の J_c は3-4度となって、現在のイットリウム系線材のなかでは最も鋭い配向性を持つ構造となる¹²⁾。この構成では2MA/cm²を超える J_c が得られるが、Y-123膜の膜厚が厚くなると J_c が低下する傾向があった。近年、膜成長中の温度を積極的にコントロールする方法がいくつか開発された結果、c軸配向していないY-123粒 (大部分はa軸配向) の混入、Y-123膜と中間層の界面反応等が克服されつつあり、2 μ m程度の高品質膜が形成できるようになった¹³⁾。当社では液体窒素温度で1cm幅テープにおいて300Aを超える I_c 値が得られている。

5. ソレノイドマグネットの試作

5.1 液体窒素浸漬コイル

100 m級の線材が作製できるようになったことから実用線材としての検証が可能な段階となり、ケーブルやマグネットのモデルの試作が始められている。既存の超電導線材は大部分が丸線構造であるため、比較的容易に撚線・巻線加工ができたが、イットリウム系超電導線材は薄いテープ状であるために、問題なく加工ができるかどうかを検証する必要がある。これまでにケーブル向けに撚線加工をする際には、テープ幅が5mm以下でないと機械的に成立しないことなどが検証されている¹⁴⁾。マグネットについては、テープ状線材であることを考慮してパンケーキ状に巻線を行う方法があるが、機械的にコイルの強度が弱くなるほか、多数のジョイントが必要となる等、熱設計上も不利になると言われ、実用機器への適用を考えると通常のソレノイド方式のコイルを構成するのが望ましい。

図8に70m長のY-123線材を用いて作製したソレノイドコイルの外観を示す。コイルの諸元を表2に示す。テープ

表2 Y-123線材を用いて作製したソレノイドコイルの諸元
Table 2. The specifications of solenoid magnet wound with Y-123 wire.

一層あたりターン数 × 積層数	12ターン × 22層
内 径	60mm
外 径	107mm
高 さ	133mm
導体長	70m
導体臨界電流値	72A (77K, 0T, 1nV/cm基準)
中心磁界	0.27T (66K, 130A通電時)
インダクタンス	2.2mH

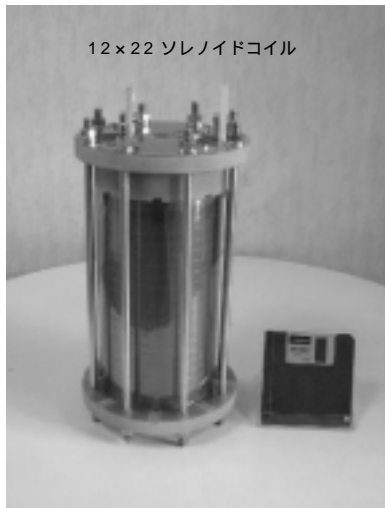


図8 Y-123線材を用いて作製した12ターン×22層ソレノイドコイルの外観

Fig. 8. A photograph of 12-turn × 22-layer solenoid test coil using Y-123 conductor.

線材をソレノイドに加工する際の特有の問題点は、一層巻き終わってから次の層を重ねていくときに不可避免的に生ずるエッジワイズの曲げ歪であり、線材特性を劣化させる危険があった。本コイルは10mm幅の線を使ってこれをクリアできるかどうか検証した。通電試験の結果、過冷却液体窒素中（66K）において130Aを通電し、0.27Tの磁界が発生した。巻線加工に伴う劣化は認められず、本線材による実用的なコイル化加工が充分可能であることが示された¹⁵⁾。

5.2 伝導冷却コイル

イットリウム系線材を用いたマグネットコイルは液体窒素冷却で用いるほかに、冷媒を使わない冷凍機伝導冷却で使用可能な超電導コイルとしての応用が期待されている。この場合は20～40K程度の温度まで冷やすことが可能となるが、液体窒素浸漬に比べると抜熱が悪くなるため、何らかの擾乱で線材の一部が常伝導遷移した際に熱暴走を起こさないように、電気的安定性および熱伝導性を充分考慮してコイルを製作する必要がある。図9に、4m長の線材を用いて試作した5ターン×4層の伝導冷却対応小型ソレノイドコイルを示す¹⁶⁾。コイル内径は上記コイルと同様60mmである。安定化のための金属銅テープを超電導線材に貼り付ける形で巻線し、層間に窒化アルミの板材を用いてヒートドレーンを挿入してある。図10に本コイルの通電

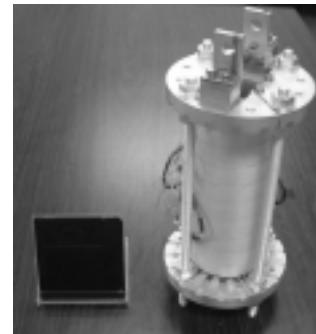
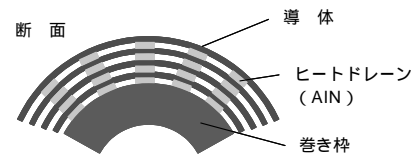


図9 5ターン×4層の伝導冷却テスト用ソレノイドコイルの外観写真

Fig. 9. A photograph of the cryocooler-cooled 5-turn × 4-layer solenoid test coil.

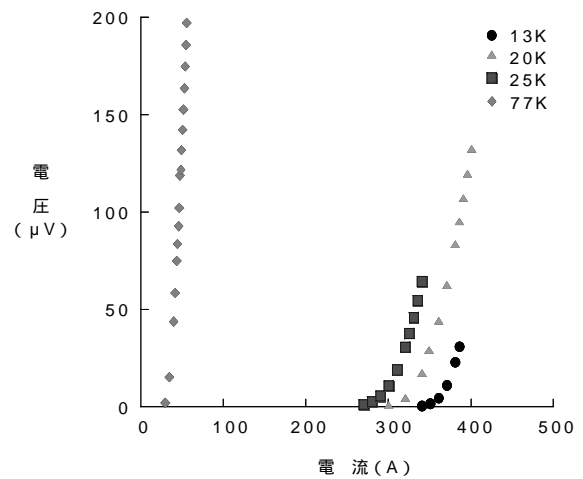


図10 伝導冷却テストコイルの通電特性

Fig. 10. I- V characteristics of the Y-123 coated conductor in the solenoid test coil.

試験結果を示す。20Kにける通電においては、0.1 μV/cm の定義で I_c は355Aとなり、 I_c を超えて400Aの通電においても熱暴走は発生せず、イットリウム系超電導線材をソレノイド方式で伝導冷却コイルに構成することが充分可能であることがわかった。

6. む す び

真空技術の進歩に伴いIBAD法を中心に気相法によってイットリウム系線材の長尺化が急速に進んでおり、200m長を超える試料が作製されるにいたった。 I_c 向上も着実に進み、液体窒素温度において1cm幅あたり300Aを超える短尺試料が得られている。すでに試作コイル等による実用線材としての検証が可能な段階となっており、それに伴って線幅や安定化金属層の厚さ等、導体としての熱的・電気的・機械的最適化設計が始められている。

最近では効果的な人工ピンの導入により本格的な液体窒素温度駆動の線材開発が期待されてきているほか¹⁷⁾, ファイラメント化による交流損失の大幅な低減等も提案されており¹⁸⁾, 車載用変圧器や電動機電機子の軽量高性能化等, ビスマス系線材では難しいとされる新しい応用を目指した交流用線材開発も検討されている. 今後量産プロセスの構成を目指すにあたっては, 生産性の改善によるコストダウンが不可欠であるが, 当面は線材コストが比較的大きくても成立する用途から実用機器への適用が開始されるものと思われる.

謝 辞

本報告は, 経済産業省の「超電導応用基盤技術開発(II)プロジェクト」に基づき, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から受託して実施した研究内容を含みます.

参 考 文 献

- 1) 佐藤謙一, 林和彦: 応用物理 71, pp.66-68, 2002
- 2) J. Mannhart, H. Hilgenkamp and Ch. Gerber: Physica C 282-287, pp.132-135, 1997
- 3) Y. Iijima and K. Matsumoto: Supercond. Sci. Technol, 13, pp.68-81, 2000
- 4) 飯島康裕: 応用物理66, pp.339-344, 1997
- 5) Y. Iijima, K. Kakimoto, Y. Yamada, T. Izumi, T. Saitoh and Y. Shiohara: MRS Bulletin 29, pp.564-571, 2004
- 6) C.P. Wang, K.B. Do, M.R. Beasley, T.H. Geballe and R.H. Hammond: Appl. Phys. Lett. 71, pp.2955-2957, 1997
- 7) N. Arendt and S.R. Foltyn: MRS Bulletin 29, pp.543-551, 2004
- 8) K. Kakimoto, Y. Iijima and T. Saitoh: Physica C 392-396, Part 2, pp.783-789, 2003
- 9) 飯島康裕, 金子直貴, 須藤泰範, 柿本一臣, 齊藤隆: 2004年秋季低温工学・超電導学会予稿集, p.2, 2004
- 10) T. Venkatesan, X.D.Wu, B. Dutta, A. Inam, M.S. Hedge, D.M. Hwang, C. C. Chang, L. Nazar and B. Wilkens: Appl. Phys. Lett. 54, pp.581-583, 1989
- 11) K. Kakimoto, Y. Iijima, Y. Sutoh, N. Kaneko and T. Saitoh: presented in 18th Int. Symposium on Superconductivity, WTP-6, Tsukuba, Oct. 24-26, 2005
- 12) T. Muroga, H. Iwai, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saito, T. Kato, Y. Sugawara and T. Hirayama: Physica C 392-396, pp.796-800, 2003
- 13) T. Watanabe, H. Iwai, A. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, Y. Yamada, Y. Shiohara, T. Kato and T. Hirayama: IEEE Trans. Appl. Supercond. 15, pp.2620-2623, 2005
- 14) 後藤謙次, 鈴木知史, 齊藤 隆, 安田健次: 2003年秋季低温工学・超電導学会予稿集, p.125, 2003
- 15) Y. Iijima, K. Kakimoto, Y. Sutoh, S. Ajimura and T. Saitoh: IEEE Trans. Appl. Supercond. 15, pp.2590-2595, 2005
- 16) 飯島康裕, 柿本一臣, 須藤泰範, 金子直貴, 羽生 智, 富士 広, 齊藤 隆: 2005年秋季低温工学・超電導学会予稿集, p.86, 2005
- 17) J.L. MacManus-Driscoll, S.R. Foltyn, Q.X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M.E. Hawley, M.P. Maley, D.E. Peterson: Nature Materials, 3, pp.439-443, 2004
- 18) N. Amemiya, K. Yoda, S. Kasai, Z. Jiang, G.A. Levin, P.N. Barnes, and C.E. Oberly: IEEE Trans. Appl. Supercond. 15, pp.1637-1640, 2005