

# 大型 IBAD 装置を用いた Y 系高温超電導線材向け中間層の線速の大幅な向上

材料技術研究所 羽生 智<sup>1</sup>・田下 千晴<sup>1</sup>・花田 康<sup>1</sup>・森田 克洋<sup>1</sup>  
林田 知朗<sup>1</sup>・五十嵐 光則<sup>1</sup>・須藤 泰範<sup>1</sup>・朽網 寛<sup>2</sup>  
柿本 一臣<sup>3</sup>・飯島 康裕<sup>4</sup>・齊藤 隆<sup>5</sup>

## High-rate IBAD Buffer Layer for Y-based Coated Conductor

S. Hanyu, C. Tashita, Y. Hanada, K. Morita, T. Hayashida, M. Igarashi,  
Y. Sutoh, H. Kutami, K. Kakimoto, Y. Iijima, and T. Saitoh

Y 系超電導体は、液体窒素温度 (77 K) で超電導を示し、磁場中でも優れた通電特性を示す物質である。Y 系超電導線材の作製には金属テープ上に面内に結晶が配向した中間層が必要となり、その有力な方法として 1990 年代に当社で開発された Ion-Beam Assisted Deposition 法 (IBAD 法) がある。従来、IBAD の材料として蛍石型の構造を有する  $Gd_2Zr_2O_7$  (GZO) が用いられており、十分な面内配向を示すには膜厚が約 1  $\mu\text{m}$  必要となり製造速度は 5 m/h 程度であった。今回材料として膜厚が数 nm にて同等の配向を示す岩塩型構造を有する MgO を用い大型 IBAD 装置にて成膜を検討した。その結果、最終的に製造速度が 500 m/h の IBAD 線材の作製に成功し、製造速度において従来の 100 倍の高速化を達成した。

Y-based superconductor shows superconductivity at the temperature of liquid nitrogen (77 K) and an excellent current property in magnetic fields. To fabricate Y-based coated conductor, biaxially textured substrates were required. Ion-beam assisted deposition (IBAD) is one of the most practical methods to obtain such textured substrate on metallic substrate. We have been using  $Gd_2Zr_2O_7$  (GZO), which has fluorite-type crystal structure, as the material for IBAD process. By using GZO, we could increase the speed of the IBAD process to up to 5 m/h because GZO crystal needs a thickness of about 1  $\mu\text{m}$  to align sufficiently. In this report, we developed a method to fabricate IBAD-MgO by using a large IBAD apparatus. MgO has rock-salt-type crystal structure and is known to align within a few nanometer of thickness in IBAD process. As a result, we have achieved in IBAD-MgO process a speed of 500 m/h, which is 100 times faster than that in the IBAD-GZO process.

### 1. ま え が き

RE123 超電導体は液体窒素温度 (77 K) で超電導を示し、磁場中でも優れた通電特性を示す物質であり、機器応用に向けた研究開発が世界中で進められている。RE123 超電導体は粒界において、電流密度が結晶粒の方位関係に強く依存するため、薄膜を作製する場合には結晶方位が全軸揃った単結晶状の薄膜にする必要がある。

単結晶レベルに方位の揃った薄膜を作製するためには、配向した基板上に薄膜を作製する方法がとられる。1990 年代に当社で開発された Ion-Beam Assisted Deposition 法 (IBAD 法) は多結晶金属基板上に結晶方位が全軸配向した単結晶状の多結晶を作製できる方法であり、これにより長尺の金属テープ上に連続的に配向膜が作製できるため現在世界中で採用されている。これまで、日本では安定して作製できる蛍石系の構造を持つ材料で IBAD 法が行われてきたが、安定的に作製できる反面、膜厚が 1.0 ~ 1.5  $\mu\text{m}$  程度必要となることから、

製造速度に限界があった。当社では図 1 に示すような大型のイオンガンを持つ大型 IBAD 装置を用いることで大面積成膜による高速化をはかった。しかしながら、製造速度は 5 ~ 7 m/h と限界があったため、5 ~ 10 nm 程度の薄膜にて配向する岩塩型構造の材料での開発をすすめる必要があった。当社では大型 IBAD 装置による大面積成膜の知見を生かし、500 m/h 以上の高速成膜を目指した。

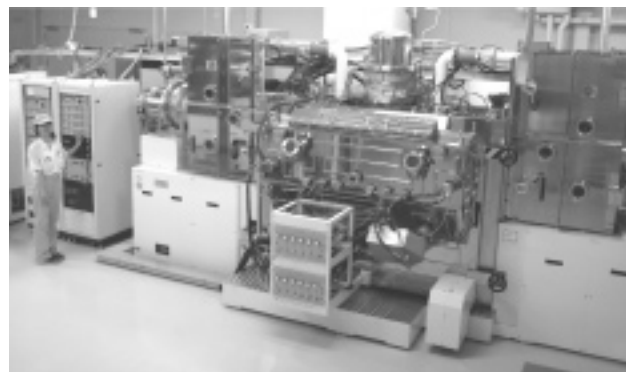


図 1 世界最大のイオンガンを持つ大型 IBAD 装置  
Fig. 1. Large IBAD system with the world largest ion source (110 × 15 cm)

1 超電導研究室

2 超電導研究室主査 (工学博士)

3 超電導研究室主席研究員 (工学博士)

4 超電導研究室室長 (工学博士)

5 材料技術研究所上席研究員

## 2. 高速 IBAD 線材の開発

### 2.1 IBAD 線材の概要

Y 系超電導線材の特徴として大電流を流すためには、隣接する結晶粒の結晶方位を揃える必要がある。結晶粒界において結晶方位が揃っていない場合、臨界電流が著しく低下する<sup>1)</sup>。そこで、超電導薄膜中の結晶粒の方位を揃えるために、あらかじめ面内配向した中間層を用意し、超電導層をエピタキシャル成長させる必要がある。IBAD 法は、薄膜の結晶方位に由来した特定の方位からアシストイオンビーム（アルゴン等）を照射しながら成膜することにより面内配向した中間層を作製できる方法であり、超電導線材の基板として用いることができる。IBAD 法は 1991 年に当社で初めて超電導線材開発に適用された手法であり<sup>2)</sup>、基板の種類によらずに面内配向した膜を作製できることから現在世界中で使用されている。

### 2.2 IBAD 法における材料について

配向中間層の材料としては当初、蛍石構造を有するイットリア安定化ジルコニア（YSZ）が用いられた。その後さらなる材料検討により、同系統の結晶構造（パイクロア構造）を有する  $Gd_2Zr_2O_7$ （GZO）が YSZ より薄膜で高配向を示すことがわかった。IBAD 法における材料選定において重要な点は、より薄い膜でより良好な面内配向性を示すものを選ぶ点にある。必要な膜厚が薄いほど製造速度の向上が可能となり、装置に対する製造コストを抑えることができる。

YSZ や GZO を中心とした蛍石型構造を有する材料は、約 0.8 ~ 1.2  $\mu\text{m}$  程度の膜厚にて十分な面内配向性を示す。一方、岩塩型構造を有する MgO にて IBAD 成膜を行うと、わずか数 nm の膜厚で配向を示すことが報告された<sup>3)</sup>。MgO はアメリカの大学や国立研究所を中心として研究開発が進められていった。

岩塩型材料と蛍石型系の材料での違いは、配向の仕方にある。蛍石型系の材料では、膜厚にともないその配向性が向上していく一方で、岩塩型材料では、非常に薄膜の時点で配向が完了し、膜厚がある程度以上厚くなると逆に配向性が悪くなる。MgO を使った IBAD 層は非常に高速で高配向を示すことから IBAD 中間層として注目されたが、このように厳密な膜厚制御が必要であることから、長尺化が難しいとされてきた。しかし、IBAD 中間層製造の高速化への期待から日本でも近年開発が行われるようになってきた。

### 2.3 IBAD-MgO の特徴

IBAD-MgO は成膜条件によってその配向が変化する。図 2 に示すように、基板法線方向に MgO (111) 面が向くものと MgO (001) 面が向くものが挙げられる。図 3 に MgO (220) の極点図を示すが、MgO (111) 配向膜では面内に 3 回対称性を持ち、MgO (001) 配向膜では面内に 4 回対称性を持つ。Y 系超電導薄膜は基板法線方向に c 軸が向いた 4 回対称膜であるので、中間層としては 4 回対称膜が必要となる。したがって MgO (001) 配向膜は基板として使用できるが、MgO (111) 配向膜は 3 回対称のままでは使用できない。そのため当社では MgO 上に IBAD-GZO を成膜することにより 4 回対称膜を作製し中間層として使用できることを示し、また IBAD-MgO (111) 配向膜上の IBAD-GZO 膜は金属基板上的 IBAD-GZO と比較しその膜厚が 5 分の 1 程度で済むことを示した<sup>4)</sup>。本構造において条件の最適化と IBAD 装置の大型化により、従来 5 m/h の製造速度であった IBAD-GZO 膜の製造速度が現在では 20 m/h 程度となっている。

一方、MgO (001) 配向膜は世界で研究が進められ非常に高速化が期待されている膜である。当社ではこれまで IBAD 装置の大型化、成膜エリアの拡大で線材作製の高速化に成功してきたように、大型のイオンソースに

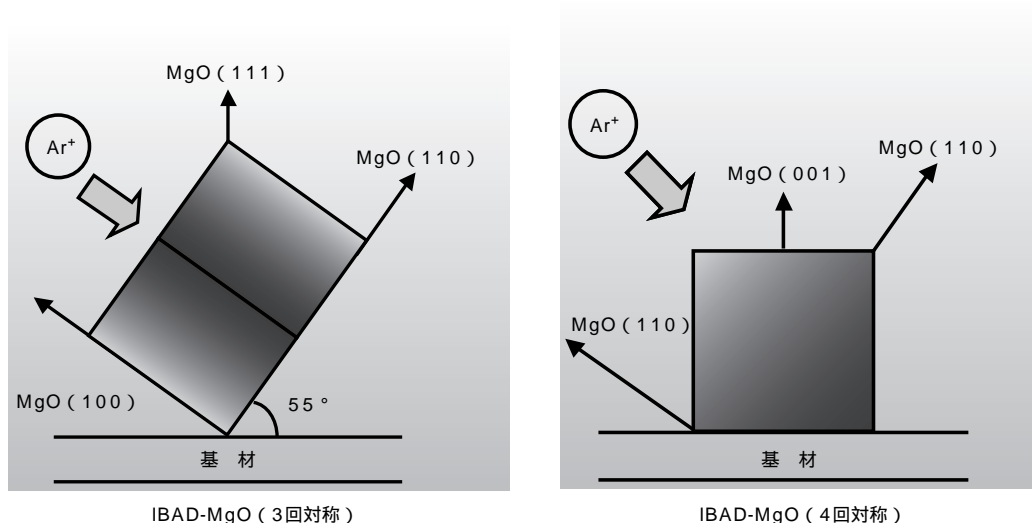


図 2 配向の異なる IBAD-MgO の模式図  
Fig. 2. Schematic of two types of IBAD-MgO.

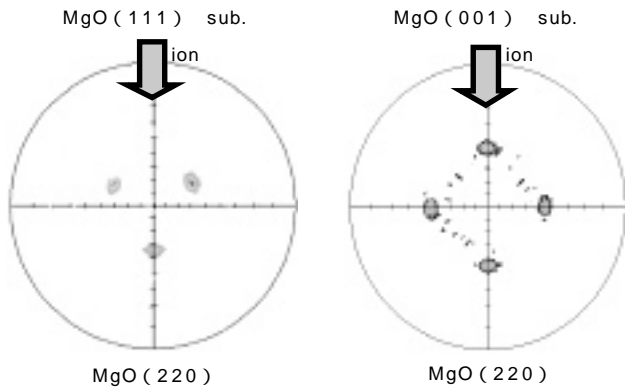


図3 配向の異なるIBAD-MgOのMgO(220)正極点図  
Fig. 3. MgO(220) pole figures of two types of IBAD-MgO.

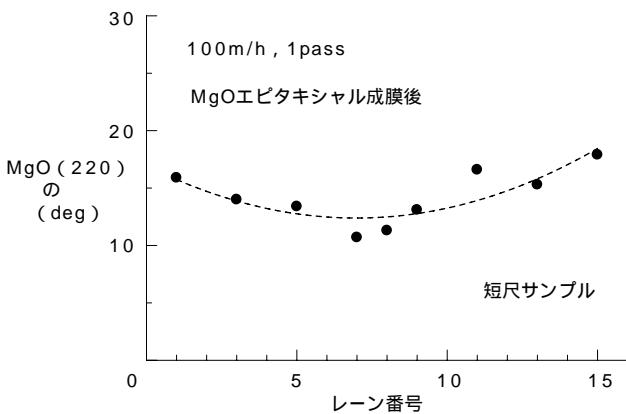


図4 大型IBAD装置におけるレーン位置とMgOの面内配向  
Fig. 4. In-plane textures of samples at each lane in the large IBAD system.

より大面積成膜を行うことによってMgO(001)配向膜で200 m/hを超える世界最高成膜速度の達成を試みた。

大型装置における開発のポイントは、大面積にて蒸着粒子とアシストイオンビームのバランスをとり成膜条件を合わせることである。本研究で用いている大型装置は、15 cm × 110 cm という世界最大のイオンソースが取り付けられており、成膜エリアにはテープの搬送レーンが全15レーンある。まずは、各レーンにおける配向性の差をみるためにサンプルを各レーンに全15個取り付け、線材を100 m/hにて動かして成膜を行った。

図4は各レーンにおける成膜結果である。MgO膜は数nm程度の膜厚であるため、そのままではX線回折により面内配向を調べることは難しく、IBAD-MgO上にMgOをエピタキシャル成膜し面内配向の評価を行った。結果から、各レーンにおいてMgOが配向していることが確認され、特に中央のレーンで高配向の膜が得られた。図5に作製したMgO薄膜の高分解能電子顕微鏡写真を示す。写真よりわずか5 nm程度の膜厚で無配向膜上にMgO<001>方向が基板法線方向に揃った膜ができてることがわかる。これにより1レーンを用いて

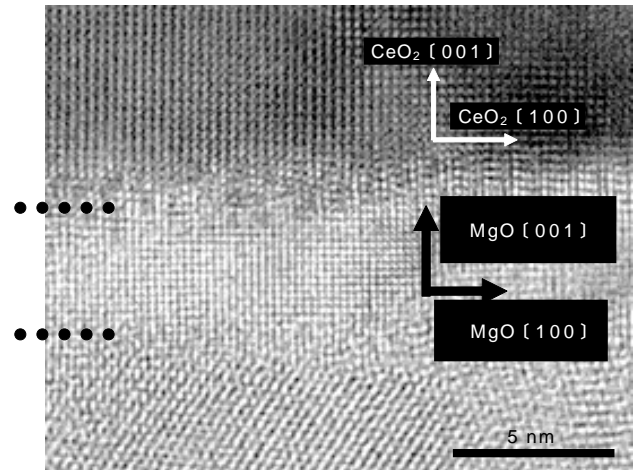


図5 IBAD-MgOの高分解能電子顕微鏡像  
Fig. 5. High resolution TEM image of IBAD-MgO.

表1 IBAD-MgOを用いた中間層における膜の格子定数と格子不整合の関係

Table. Relationship between lattice constant and mismatch of buffer layer for IBAD-MgO.

材料	格子定数	格子不整合率
MgO	0.421 nm	---
LaMnO <sub>3</sub>	(0.388 nm)	-7.8 %
CeO <sub>2</sub>	(0.382 nm)	-1.5 %
MgO	0.421 nm	---
CeO <sub>2</sub>	0.541 nm	+28.5 %

100 m/hの線材作製に成功した。複数レーンを使用して成膜すればレーン分の高速成膜ができる見通しも同時に示された。

## 2.4 IBAD-MgO上のCeO<sub>2</sub>第2中間層

### 2.4.1 IBAD-MgO上の構造

IBAD-MgOを用いた膜は二種類存在し、ひとつはMgO(111)配向膜、もうひとつはMgO(001)配向膜であることを示した。またMgO(111)配向膜は面内3回対称性を持つが、その上にIBAD-GZO膜を成膜することにより面内4回対称性を持つ膜になることも示した。

従来のIBAD中間層は超電導層を成膜する前にPLD法によりCeO<sub>2</sub>を成膜していた。これは、CeO<sub>2</sub>膜の自己配向効果によりIBAD膜よりも面内配向性が向上する点にある。例えば =15°程度のIBAD-GZO上にPLD-CeO<sub>2</sub>を成膜すると =4°程度の膜が形成される。

MgO(111)配向膜はIBAD-GZOがその上に積層されるため超電導層との間に通常構造と同様にPLD-CeO<sub>2</sub>を成膜することで超電導膜の積層が可能となる。一方MgO(001)配向膜に関しては、国内外をはじめとした研究機関で他の構造が提案されている。具体的には、海

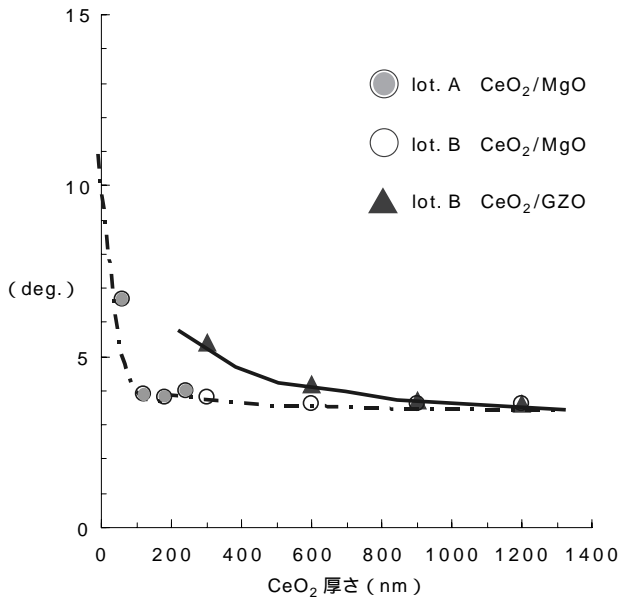


図 6 MgO 上と GZO 上における PLD-CeO<sub>2</sub> の配向と膜厚の関係  
 Fig. 6. Film thickness dependences on in-plane textures of CeO<sub>2</sub> on MgO and GZO.

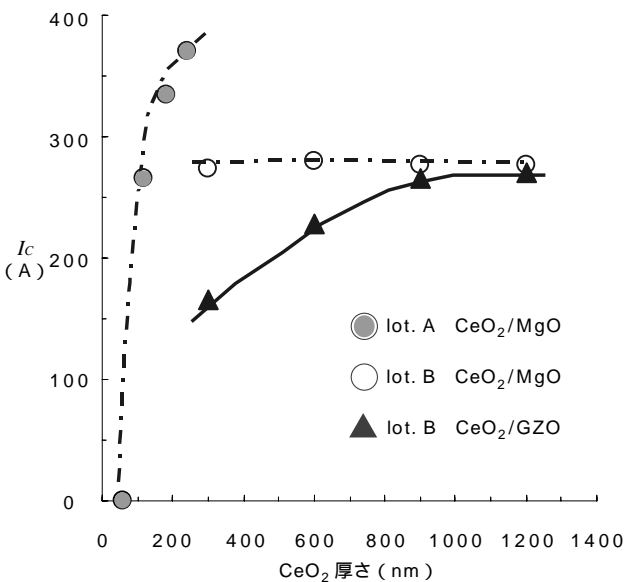


図 7 PLD-CeO<sub>2</sub> の膜厚と超電導層の臨界電流値の関係  
 Fig. 7. Critical current dependences on thickness of PLD-CeO<sub>2</sub>.

外では主に IBAD-MgO (エピタキシャル MgO) LaMnO<sub>3</sub> 超電導層という構造, 国内では IBAD-MgO LaMnO<sub>3</sub> CeO<sub>2</sub> 超電導層という構造である. このように MgO (001) 配向膜は超電導層との格子整合を取るため, 間に LaMnO<sub>3</sub> を入れる構造が主流である. 表に示すように, IBAD-MgO 上に直接 CeO<sub>2</sub> を成膜することは格子整合が悪く, 結晶性の悪化が予想されるため線材として作製した報告はなされていない.

#### 2.4.2 CeO<sub>2</sub> 層および CeO<sub>2</sub> 上の超電導特性

IBAD-MgO (001) 上に LaMnO<sub>3</sub> をかきすることなく直接配向性の良い CeO<sub>2</sub> を成膜することができれば, 超電導線材としての層数が減らせることからプロセスの

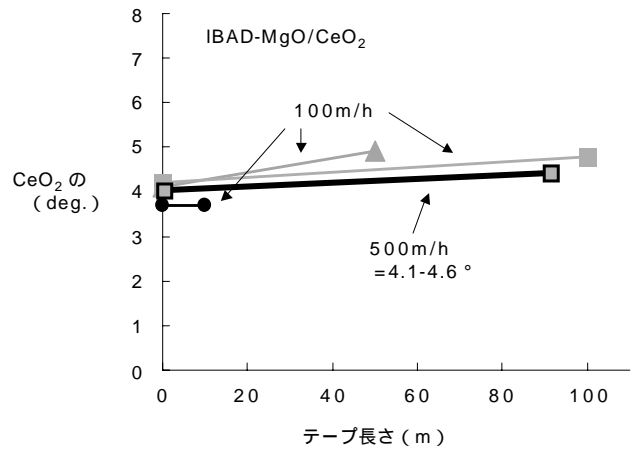


図 8 IBAD-MgO 長尺線材における PLD-CeO<sub>2</sub> の両端の配向  
 Fig. 8. In-plane textures of CeO<sub>2</sub> films on long-length IBAD-MgO tapes.

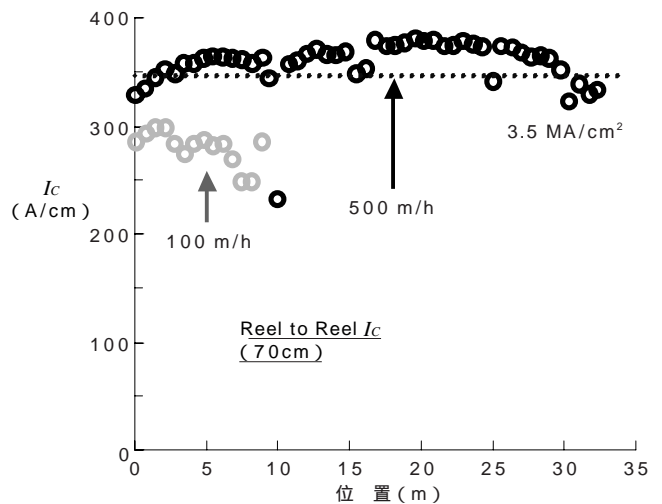


図 9 長尺 IBAD-MgO/PLD-CeO<sub>2</sub> 上の GdBCO 超電導特性  
 Fig. 9. Critical currents of GdBCO on IBAD-MgO/PLD-CeO<sub>2</sub>.

簡素化につながる. 当社では, IBAD-MgO (001) 上に PLD-CeO<sub>2</sub> を直接成膜することを試みた. 使用した IBAD-MgO は, エピタキシャル成長後の面内配向が  $\approx 11 \sim 13^\circ$  となるようなものを用いた. 図 6 は CeO<sub>2</sub> の膜厚と面内配向の関係を示したグラフである. LotA, LotB はそれぞれ実験のバッチが異なるサンプルを表し, 比較用として GZO 上にも CeO<sub>2</sub> を成膜した. このことから, IBAD-MgO 上で PLD-CeO<sub>2</sub> の配向に成功し, また自己配向効果により MgO に対して  $\approx 11 \sim 13^\circ$  が大きく向上していることがわかる. グラフ中には比較として IBAD-GZO 上の CeO<sub>2</sub> についても示しており, GZO 上の CeO<sub>2</sub> が膜厚とともに配向が徐々に向上しているのに



対して、MgO 上の  $\text{CeO}_2$  は膜厚が少ない状態から一気に配向が進んでいることが伺える。

本基板を用いて PLD 法により GdBCO を成膜した結果を図 7 に示す。ロット A とロット B では GdBCO の成膜条件が異なるため  $T_c$  値に差が見られるが、傾向から判断して  $\text{CeO}_2$  が 300 nm 程度以上であれば超電導特性が安定していることがわかる。一方 GZO 基板では、1000 nm 程度以上で超電導特性が安定していることがわかる。超電導特性は  $\text{CeO}_2$  の配向の向上に依存して安定しており、これらの結果からも MgO 上の  $\text{CeO}_2$  の配向は薄膜状態でほぼ完了していることがわかる。

### 2.5 IBAD-MgO 線材の長尺化と超電導特性

IBAD-MgO 上に PLD- $\text{CeO}_2$  を成膜することによって GdBCO の基板となることから、IBAD-MgO 線材の長尺化を試みた。実験は線材速度 100 m/h にて 10, 50, 100 m を作製し、さらに線材速度 500 m/h にて 100 m を作製した。面内配向性の評価は、線材の両端における PLD- $\text{CeO}_2$  成膜後の  $\text{CeO}_2$  の配向角を測定して行った。成膜結果を図 8 に示す。いずれの長さ、製造速度においても全長にわたって高特性の超電導層が期待されるような十分配向した  $<5^\circ$  の薄膜を作製することに成功した。

作製した長尺線材の一部を切り出し、10 m および 30 m 基板上に PLD-GdBCO 成膜した。結果は図 9 に示すとおりであり、図中にしめす速度は IBAD-MgO の成膜速度である。超電導層の膜厚はいずれも 1  $\mu\text{m}$  程度で

あることからいずれの基板でも 3 MA/cm<sup>2</sup> 程度以上の高特性の膜を作製することに成功した。

今後は IBAD-MgO 中間層のさらなる高速成膜 (km/h 級) および長尺化 (km 級) の作製を行っていき量産、実用化を行う予定である。

## 3. む す び

IBAD/PLD 法による Y 系薄膜超電導線材の開発は着実に進展しており、IBAD 層に至っては 500m/h の作製に成功した。また IBAD-MgO 上に直接 PLD- $\text{CeO}_2$  層を成膜する可能性を見だし、また、従来どうりの高い超電導特性を示す線材作製に成功した。その結果、成膜速度の向上およびプロセスの簡素化により量産化へむけた製造装置コストの削減につながった。

本研究は経済産業省の「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 (NEDO) からの受託により実施された。

## 参 考 文 献

- 1) D. Dimos, et al. : Phys. Rev. B., Vol.41, p.4038, 1990
- 2) Y. Iijima, et al. : Appl. Phys. Lett., Vol.60, p.769, 1992
- 3) C.P.Wang, et al. : Appl. Phys. Lett., Vol.71, p.2955, 1997
- 4) S. Hanyu, et al. : Physica C, Vol.468, p.1591, 2008