

人工ピン入り長尺RE系超電導線材

先端技術総合研究所 平田 渉¹・武藤 翔吾¹・足立 泰¹・吉田 朋¹・藤田 真司¹
柿本 一臣²・飯島 康裕³・大保 雅載⁴
国立大学法人東北大学 淡路 智⁵

Artificial Pinning Centers-doped RE-based Coated Conductors

W. Hirata, S. Muto, Y. Adachi, T. Yoshida, S. Fujita, K. Kakimoto, Y. Iijima,
M. Daibo, and S. Awaji

RE系超電導線材は、高温・高磁場領域で高い臨界電流特性を有し、様々な超電導機器への応用が期待されている。超電導層に人工ピンと呼ばれる不純物を導入することによって、磁場中の臨界電流特性が向上することが知られている。当社では、人工ピンを導入した超電導線材の開発を進めており、量産化のために試作・評価をおこなったので概要を報告する。

RE-based coated conductors (CCs) have high critical current characteristics in high temperatures/magnetic fields and are expected to be applied to various superconducting systems. It is known that the critical currents in the magnetic fields are improved by introducing some kind of impurities called artificial pinning centers (APCs) into a superconductor layer of the RE-based CC.

We have been developing high-quality APC-doped RE-based CCs using our original manufacture apparatus. In this work, we report on the results of fabrication and evaluation of APC-doped RE-based CCs aiming for mass production.

1. ま え が き

1. 1 RE系超電導線材

RE系超電導線材は、化学式REBa₂Cu₃O_{7-δ} (REBCO, REはYやGd, Eu, Smなど希土類元素)で表される超電導薄膜を有する線材の総称であり、高温・高磁場領域において従来の金属系超電導線材やビスマス系超電導線材と比べて高い臨界電流特性を有するため、次世代の超電導線材として注目されている。

当社で製造しているRE系超電導線材は、図1に示すように、Niを主成分とするHastelloyTM基板(75 μm厚)上にIBAD-MgO層を含む中間層、超電導(GdBa₂Cu₃O_{7-δ}, GdBCO)層、Ag保護層、Cu安定化層(20 μm厚)が順番に積層されており、ポリイミドテープを巻くことで絶縁を施している。

RE系超電導線材が高い臨界電流特性を示すためには、超電導層の結晶の向きを揃えることが必要であり、IBAD法やPLD法といった薄膜の成膜技術が重要となる。IBAD

法は、イオンビームを照射しながら薄膜を成長させる技術であり、無配向の金属基板上に配向中間層を形成することができる。IBAD法により形成した配向中間層上に2軸配向の超電導層を成膜するために、当社ではPLD法を用いている。PLD法は、原料となる焼結体ターゲット材にパルスレーザー光を照射して蒸着粒子を飛ばし、加熱した基板上に超電導層を成長させる方法である。

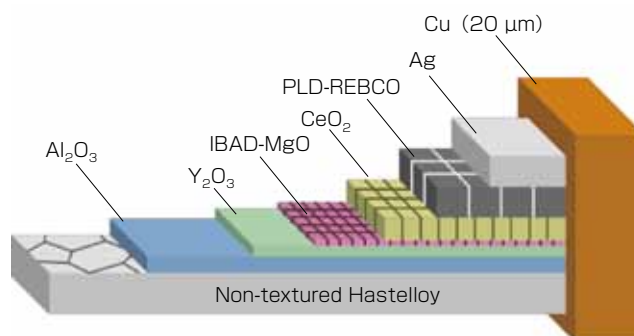


図1 RE系超電導線材の構造

Fig. 1. The structure of RE-based coated conductors.

1 超電導研究部
2 超電導研究部 (工学博士)
3 超電導研究部 フェロー (工学博士)
4 超電導研究部 部長
5 国立大学法人東北大学 教授

略語・専門用語リスト

略語・専門用語	正式表記	説明
臨界温度, T_c	Critical temperature	超電導状態を維持できる上限の温度.
臨界電流, I_c	Critical current	超電導状態で流し得る最大の電流値を臨界電流といい, 電流値は温度, 磁場に依存する.
IBAD法	Ion Beam Assisted Deposition	RE系超電導線材を作製するキーとなる技術で, 超電導特性を左右する結晶配向性を金属テープ上にて高度に制御する手法で, 金属テープと超電導層の間の中間層の作製に適用される. 基本特許を1991年にフジクラが発明, 高特性のRE系線材の多くにこのIBAD法が用いられている.
PLD法	Pulsed Laser Deposition	RE系超電導線材の超電導層の作製に使われる手法であり, エキシマレーザを用いて紫外パルス光をターゲットに集光して蒸着をおこなう方法.
n値	n-value	超電導線材の電界E (電圧V)-電流密度J (電流I) 特性において臨界電流を定義する電解基準 E_c 付近の特性が $E = E_c (J/J_c)^n$ で表され, べき乗則として表現する方法がとられており, この指数をn値と呼んでいる.

1.2 人工ピン入りRE系超電導線材

超電導線材をMRIやNMR, 加速器などの超電導機器への応用を考えると, 磁場中での臨界電流特性のさらなる向上が不可欠となる. 磁場中の臨界電流特性を向上させる技術として人工ピンの導入が挙げられる. これは, 超電導層中に磁束のピン止め点としてはたらく不純物相を意図的に導入することで磁場中の臨界電流を向上させる技術である.

PLD法による超電導層の成膜工程において, 人工ピンの材料となる $BaMO_3$ (MはZr, Hf, Sn等)を混合した $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ターゲットを用いることで $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜中に数nmオーダーの $BaMO_3$ の柱状組織(ナノロッド)が超電導層の結晶c軸方向(膜面に垂直な方向)に成長することが知られている¹⁾.

当社でも, $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (GdBCO) や $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (EuBCO) からなる超電導層に $BaZrO_3$ (BZO) や $BaHfO_3$ (BHO) を導入して臨界電流特性が向上することを確認している²⁾.

今後, 人工ピン入り線材を量産化するにあたり, 生産性の向上も必要となってくる. 超電導層の成膜工程においても高スループットの条件での成膜が必要となり, 特性と生産性の両立が課題となっている.

2. 人工ピン入り超電導線材の成膜と評価方法

2.1 ホットウォール方式のPLD装置

超電導層の結晶性は成膜時の温度に大きく左右されることから, 当社では, 独自に開発したホットウォール方式のPLD装置を用いて超電導層の成膜をおこなっている³⁾. 図2に示すように, 成膜エリア全体をヒーターボックスで囲って加熱することで, 極めて安定した温度環境を実現することができ, 線材長手方向に均質な超電導層の形成が可能となっている.

2.2 サンプル作製方法

12 mm幅のHastelloyTMテープ基板上にIBAD-MgO層

を含む中間層を形成した. 現在当社で製造している量産線材の基板の厚みは75 μm であるが, 人工ピン入り線材の作製にあたっては, 線材断面積あたりの臨界電流値を向上させるために, 50 μm 厚の基板を使用した. 中間層を形成した基板の上に, ホットウォール方式のPLD装置を用いて超電導層を成膜した. 膜厚を厚くした場合でも特性の低下が小さいことから⁴⁾, 超電導層の希土類元素としてEuを選択し, 人工ピン材料として $BaHfO_3$ を添加したターゲット材を用いた. 成膜条件を調整して, 異なる蒸着速度(単位時間あたりに堆積する膜の厚み)でサンプルを作製した. 機械強度の評価用には, 外周に20 μm 厚の銅めっきを施した4 mm幅のサンプルを用意した.

2.3 評価方法

作製したサンプルの臨界電流 I_c は, 通電法と磁化法によって測定した. 通電法による測定では, 直流4端子法により液体窒素中で電流(I)-電圧(V)の測定をおこない, 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ の電界基準から I_c を算出した.

磁化法による測定では, THEVA社のTapestarTM装置を用い, 線材を液体窒素中で長手方向に連続的に搬送しな

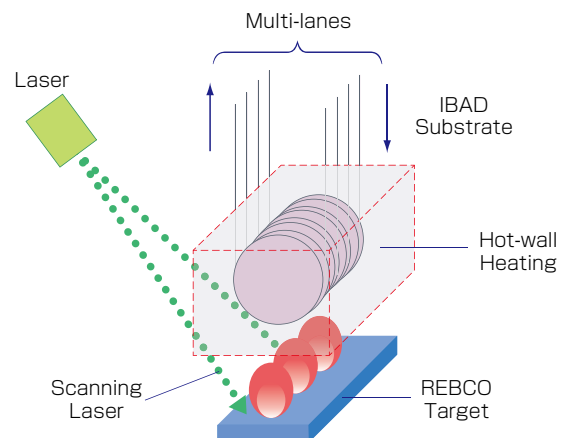


図2 ホットウォール方式のPLD装置の模式図
Fig. 2. The schematic of Hot-wall heating PLD system.

がら磁化を測定し、 I_c を算出した。全長にわたる I_c の標準偏差を I_c の平均値で割った値を均一性の指標として用いており、この値が小さいほど長手方向の I_c 分布が小さく、均一性が良いといえる。

磁場中特性の測定のために、短く切り出したサンプルに対し、ウェットエッチングにより長さ1 mm×幅30-40 μm のマイクロブリッジ加工を施した(図3)。強磁場の印加には、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターの超伝導マグネットを用いた。Heガスフローによってサンプルを冷却し、4.2 K-77 Kの温度領域で I_c の磁場(B)依存性の測定をおこなった。サンプルステージを回転させることで、サンプルに印加する磁場の角度(θ)を変化させて I_c の磁場角度依存性も取得した。マイクロブリッジで測定した I_c に、ブリッジ加工前後での77 K、自己磁場(self field, s.f.)下の I_c の比をかけることで1 cm幅あたりの I_c を算出した。

超伝導層の微細構造の観察は、透過電子顕微鏡(TEM)を用いた。集束イオンビーム加工装置を用いて薄片状のサンプルを作製し、断面TEM像を取得した。

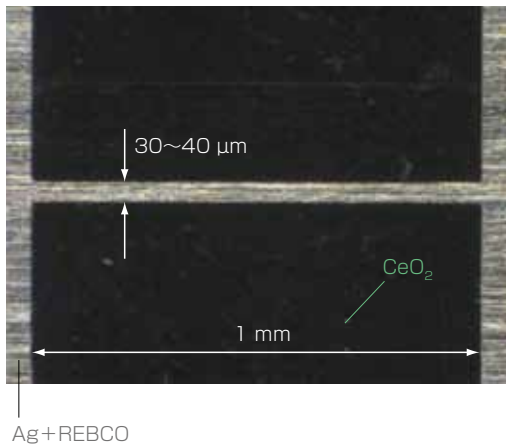


図3 ウェットエッチングにより作製したマイクロブリッジ
Fig. 3. The photograph of the micro-bridge fabricated by wet etching.

機械特性の評価は、液体窒素中の引張試験と曲げ試験をおこない、人工ピン無しの量産線材との機械特性の違いを調べた。

3. 試作・評価結果

3.1 蒸着速度依存性

電流特性は維持しつつ、生産性も向上させるというねらいのもと、超伝導層成膜時の蒸着速度による臨界電流特性の変化を調べた。

蒸着速度をA(低速蒸着条件, 5-7 nm/sec), B(高速成膜条件, 20-30 nm/sec)として、膜厚を変化させた場合の I_c の磁場角度依存性を図4に示す。

低速蒸着条件では、 $\theta = 0^\circ$ ($B//c$) 付近にピーク構造がみられた。膜厚が厚くなるとピークの高さが低くなる傾向があり、膜厚の増加にとともに、微細構造が変化していることが示唆される。高速蒸着条件では、いずれの膜厚のサンプルにおいても $\theta = 0^\circ$ ($B//c$) 付近には明確なピーク構造がみられず、平坦な磁場角度依存性になっていた。

磁場角度依存性の最小値に着目すると、低速蒸着条件では、 $\theta = 45-60^\circ$ 付近に I_c の最小値があることがわかる。一方、高速蒸着条件では $\theta = 0^\circ$ ($B//c$) 付近の I_c が磁場角度依存性の最小値をとっている。同じ膜厚で I_c の最小値を比較すると、どちらの成膜条件も同程度の特性となり、生産性を考慮すると高速成膜条件の方が実用的であるといえる。

図5に、透過電子顕微鏡(TEM)による超伝導層の断面微細組織観察の結果を示す。低速蒸着条件では、4 nm程度の太さのBaHfO₃ ナノロッドが結晶 c 軸方向に平行に直線状に成長している様子がみられており、 c 軸方向に平行な外部磁場に対し強いピン止め点をしてはたらくことで、 I_c の磁場角度依存性にピーク構造がみられると考えられる。高速蒸着条件ではナノロッドが短く、かつ c 軸方向から傾いており、広い角度領域の磁場に対し、ピン止め力を発揮することから、 I_c の磁場角度依存性が平坦になっていると考えられる。

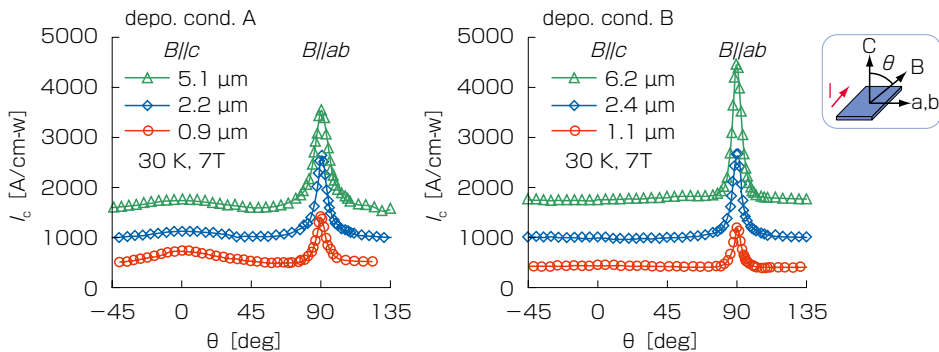


図4 蒸着速度と膜厚の異なるサンプルの I_c の磁場角度依存性 (30 K, 7 T)
Fig. 4. Angular dependence of I_c with different deposition rates and thicknesses of the EuBCO layer (30 K, 7 T).

3. 2 強磁場中特性の評価

蒸着速度の異なる人工ピン入り線材 (EuBCO-BHO) と、従来より製造している人工ピン無しの量産線材 (GdB- CO) の強磁場中の特性を調べて比較した。表 1 に、評価に用いたサンプルの諸元を示す。GdB- CO線材と比較すると、EuBCO-BHO線材は、77.3 K, s. f. 下での I_c は低く、 T_c も 1-2 K 程度低いことがわかった。人工ピンの導入に

より、超電導層の結晶性の乱れが増加したことによると考えられる。

図 6 に、 c 軸方向に磁場を印加した場合の I_c の磁場依存性を示す。高温低磁場領域では、GdB- CO線材の特性が高い傾向があるが、低温高磁場領域ではEuBCO-BHO線材の特性が高くなっており、人工ピンの導入による磁場中特性が向上しているといえる。特に高速蒸着 (FAST) サンプルでは 4.2 K, 20 Tにおいて 1000 A/cm-w を超える高特性を有していることがわかった。

図 7 に、 I_c の磁場角度依存性を示している。低速蒸着

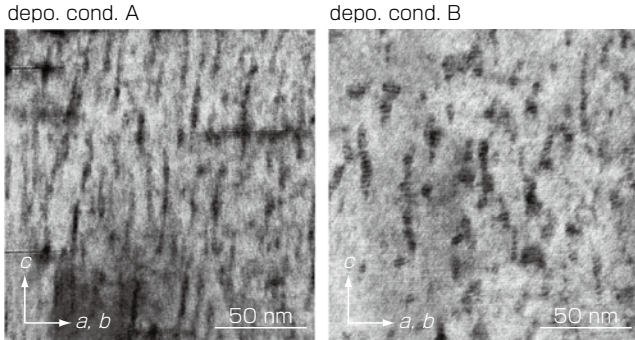


図5 超電導層の断面TEM像

Fig. 5. The cross-sectional TEM images of the EuBCO layer.

表1 強磁場中特性の評価に用いたサンプルの諸元
Table 1. Specifications of the samples used for evaluation of the in-field characteristics.

Sample Index	REBCO layer	Deposition rate [nm/sec]	REBCO thickness [μ m]	I_c (77.3 K, s. f.) [A/cm-w]	T_c [K]
FAST	EuBCO-BHO	20-30	2.2	387	91.2
SLOW	EuBCO-BHO	5-15	1.1	250	91.8
Pure	GdB- CO	10-20	1.9	575	93.1

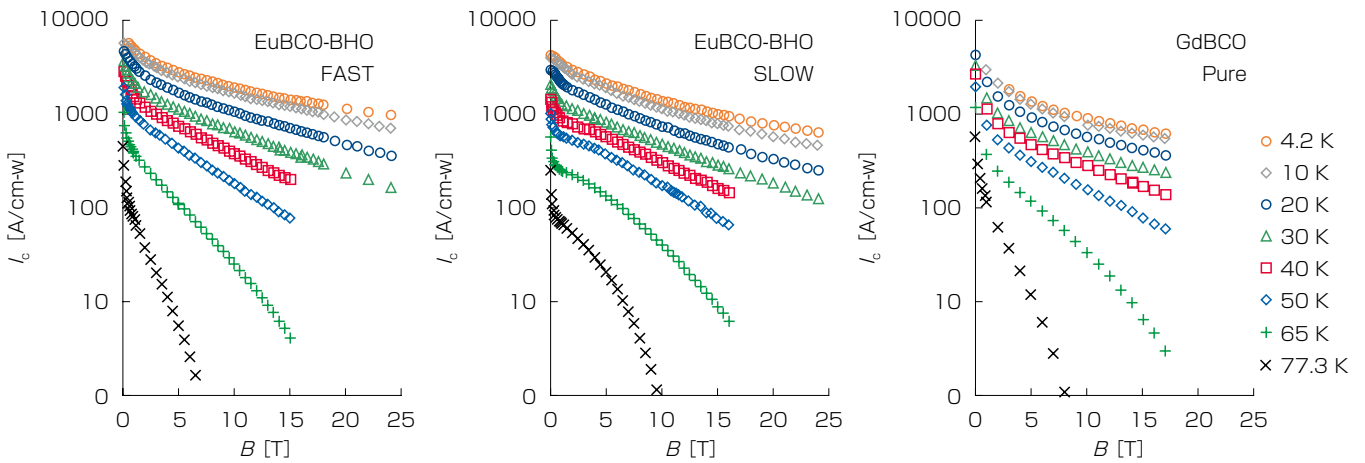


図6 I_c の磁場依存性 ($B//c$)

Fig. 6. Magnetic field dependence of I_c ($B//c$).

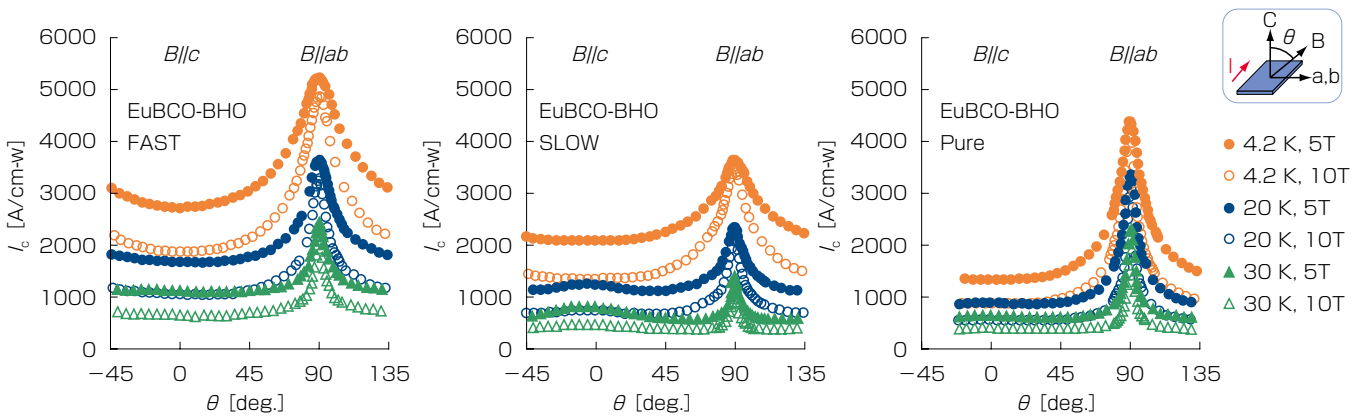


図7 I_c の磁場角度依存性

Fig. 7. Angular dependence of I_c .

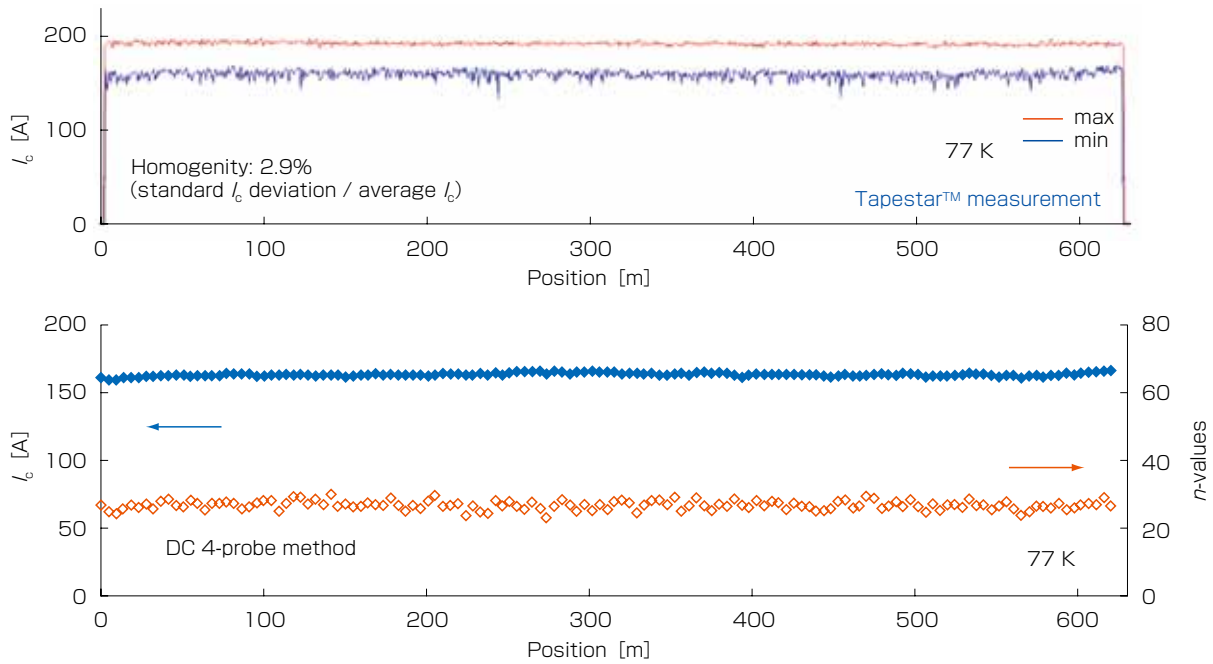


図8 600 m長線材の長手 I_c 分布
 Fig. 8. Longitudinal I_c distribution of over 600 m-long coated conductor.

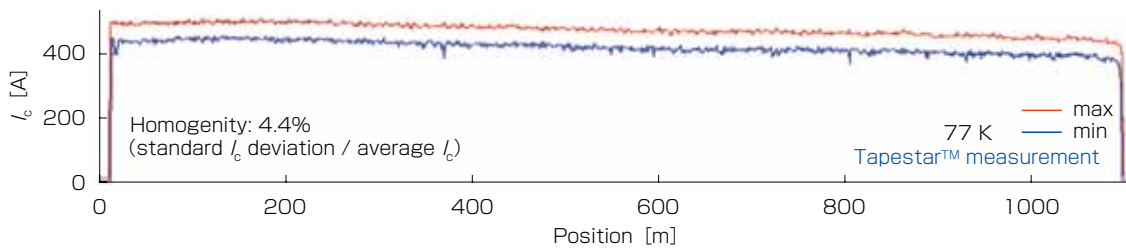


図9 1 km級線材の磁化測定結果
 Fig. 9. Longitudinal I_c distribution of over 1 km-long coated conductor.

(SLOW) サンプルでは、 $\theta = 0^\circ$ 付近にピーク構造がみられるが、低温高磁場になるほど平坦になっていく様子が見られた。高速蒸着 (FAST) サンプルでは明確なピーク構造は見られず、広い角度領域において全体的に高い I_c が得られていることがわかった。

3.3 長尺線材の試作

高速蒸着条件を用いて長尺線材の試作をおこなった。図8に、4 mm幅、約600 m長の長尺線材の磁化測定によって得られた長手方向の I_c 分布と、長手方向に4.6 mおきの通電測定による I_c と n 値の測定結果を示す。

磁化測定において、 I_c の標準偏差を平均 I_c で割った値は2.9%となっており、人工ピン無しの量産線材(2-3%程度の均一性)と同等の均一性が得られた。

通電測定においても、全長にわたって、150 A以上の I_c と20以上の n 値が得られており、長手方向に均一な I_c 特性であることがわかった。

さらに長尺化を試みて作製した12 mm幅、1 km級線材の磁化測定結果を図9に示す。全長の均一性は4.4%程度であるものの、目立った特性低下箇所はみられな

かった。人工ピン無しの量産線材と同等の人工ピン入り長尺線材の作製が可能になったといえる⁵⁾。

3.4 磁場中特性のばらつき評価

人工ピンの導入により制御パラメータが増えたこととともない、ロット間での特性のばらつきが懸念されるため、複数の成膜ロットのサンプルの磁場中特性を調べた。図10に、77 K, s. f.の I_c で規格化した I_c の磁場依存性、磁場角度依存性を示している。ここでは5ロット分の結果を示しており、いずれも再現性の良い結果が得られていることから、ロット間の磁場中特性のばらつきも小さいことがわかった。

3.5 機械特性の評価

人工ピン線材の機械特性の確認のため、液体窒素中での引張試験、曲げ試験を実施した結果を図11に示す。負荷を印加する前の I_c を I_{c0} とし、負荷をかけたことによる I_c の変化をみている。引張試験においては、GdBCO線材では約700 MPa以上、EuBCO-BHO線材では約600 MPa以上の領域で I_c の低下がみられた。EuBCO-BHO線材では、基板厚を50 μm としており、基板厚が75 μm

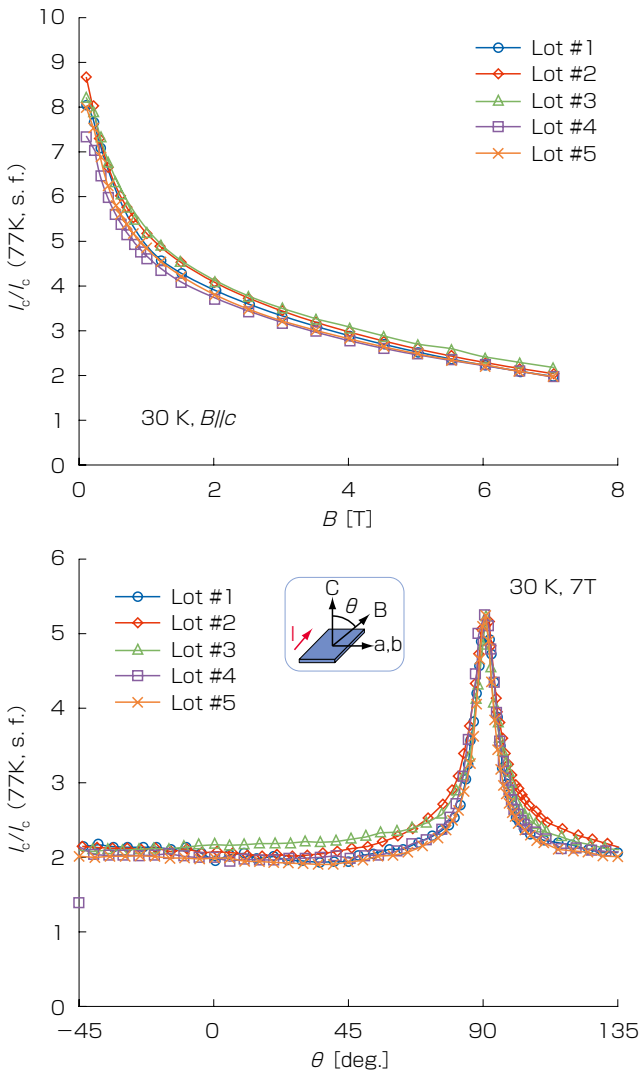


図10 磁場中特性の評価結果
Fig. 10. In-field characteristics of the samples.

のGdBCO線材と比較して、基板断面積の減少により許容応力が低下したと考えられる。曲げ試験においては、GdBCO線材では曲げ半径が7 mmを下回ると I_c の低下がみられたが、EuBCO-BHO線材では、より小さい曲げ半径(<5 mm)でも I_c の低下がみられなかった。

人工ピンを導入した線材でも、実用に耐えうる十分な機械特性を有していることがわかった。

4. むすび

高速蒸着条件の適用により量産仕様の人工ピン導入RE系超電導線材の試作・評価をおこなった。生産性を向上しつつ、従来の人工ピン無しの量産線材と同等以上の性能を有する人工ピン入り線材の開発に成功した。今後も引き続き検証を進め、人工ピン入り長尺線材の量産体制を構築していく。

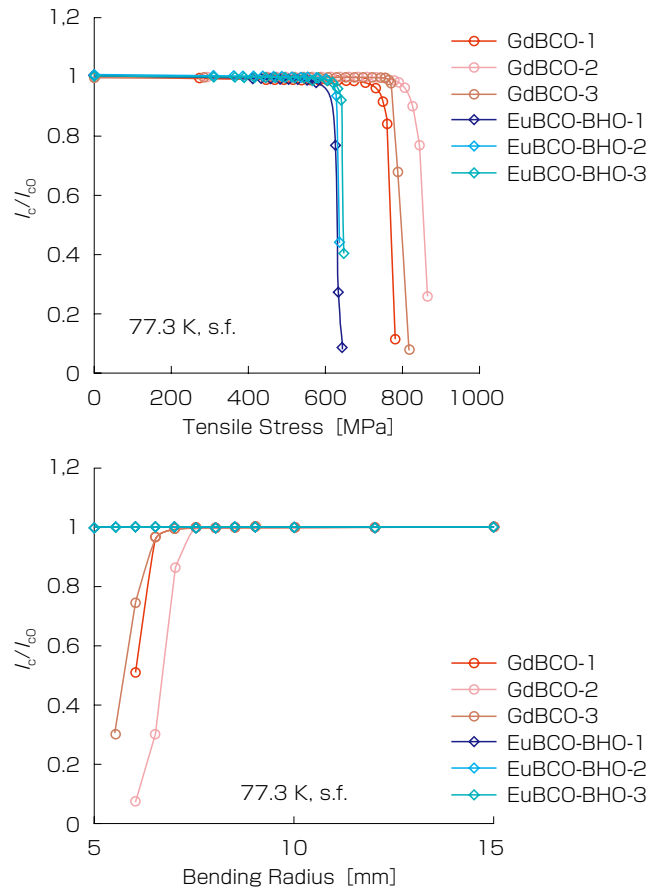


図11 機械特性の評価結果
Fig. 11. Mechanical properties of the samples.

謝 辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託および助成事業の結果得られたものである。また、本研究の磁場中特性測定にご協力をいただいた国立大学法人東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターの皆様にご心から感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) H. Tobita, *et al.*, "Fabrication of BaHfO₃ doped Gd₁Ba₂Cu₃O_{7.6} coated conductors with the high I_c of 85 A/cm-w under 3 T at liquid nitrogen temperature (77K)", *Supercond. Sci. Technol.*, 25 (2012) 062002
- 2) 吉田ほか:「人工ピン入りイットリウム系超電導線材」, フジクラ技報, 第130号, pp.22-28, 2017
- 3) 飯島:「Y系超電導線材の高性能化と応用」, フジクラ技報, 第123号, pp.120-124, 2012
- 4) 吉田ほか:「高い磁場中特性を有するIBAD/PLD法を用いた100 m級BaHfO₃添加Eu₁Ba₂Cu₃O_{7.6}線材の開発」, 低温工学, 49巻3号, pp.163-168, 2014
- 5) 大保ほか:「800 m級高性能イットリウム系超電導線」, フジクラ技報, 第121号, pp.33-41, 2011