

2.4.5 低コスト・歩留向上技術開発 (ISTEC、九州大学、東北大学、名古屋大学、JFCC、昭和電線ケーブルシステム)

(1) 研究開発目標

「超電導応用基盤技術研究開発 (第 II 期)」プロジェクトにおいて、500 m の長尺化を達成した IBAD-PLD 及び IBAD-MOD 線材について、電力機器応用の実用化技術開発の際に必要な性能及び製造速度等を満足させる Y 系超電導線材作製技術の開発を行い、より低コストで提供できる線材開発をめざす。具体的には、「実用化技術開発」及び「導入・普及」時に求められるコスト仕様である 3 円/Am 以下の製造技術の実現とともにこれに資する接続・補修技術の開発を行う。また、最近開発され、PLD、MOD 法以上の高速化が見込まれ、一層の低コスト化が可能なレーザ CVD 法についても線材化可能性の検討を行った。中間目標(平成 22 年度)としては、技術コスト 3 円/Am の実証、最終目標(平成 24 年度)として、中間目標線材の安定製造技術、技術コスト 3 円/Am 未満の実証を設定した。

(2) 研究の経緯及び実施体制

平成 15～19 年度の「超電導応用基盤技術研究開発 (第 II 期)」プロジェクトにおいて、従来から開発されていた GZO($Gd_2Zr_2O_7$)層による IBAD 法の長尺化がなされたが、同時に極薄で高速化が可能な MgO 層による IBAD 法の原理検証もなされた。この成果を利用して、本プロジェクトの平成 20～22 年度計画では、高速 IBAD-MgO 法をさらに改善し、中間層形成技術で低コスト化を図った。具体的には、1) 薄膜化等による成膜時間の短縮と成膜速度の向上、2) 新材料、手法による高速化である。すなわち、現状の構造(イオンビームスパッタ法 GZO ベッド層、IBAD 法 MgO 層、スパッタ法 $LaMnO_3$ (LMO)バッファ層、PLD 法 CeO_2 キャップ層)において、配向度などの特性と作製条件の最適化およびより低コストな MOD 法などによる作製を行い、その膜厚、層数削減、あるいは低コストな MOD-GZO 層を使った検討を行った。これにより、従来製法の成膜速度や装置、製法コストの改善を行い、極低コスト用基板の実証を試みた。

PLD 法による超電導層形成技術では、マルチターン法を用いて、プルーム位置(out-of-plume, in-plume 法)、ターゲットや超電導膜材料、組成の検討を行い、これにより蒸着面積向上、超電導層における不純物相の低減、原材料収率向上、配向度の向上を製造速度、臨界電流の向上により、極低コスト化が可能な高 I_c 値、高速化により中間目標とした 3 円/A 以下の条件(例えば、10 m/h、515 A/cm-w)で 50 m 長尺線材の作製を実証する。

MOD 法による超電導層形成技術では、仮焼、本焼プロセスの改善、装置改造を行い、高速塗布・仮焼技術と高速本焼技術を統合し、高速で高特性線材を作製するための指針を明らかにしつつ開発を行った。すなわち、塗布方法の改善、仮焼、本焼工程の主に水蒸気に関する最適条件化などを検討した。これにより、中間目標と

した 3 円/Am 以下の条件を実証する。また、従来の Reel to Reel 方式に加え、第Ⅱ期超電導応用基盤技術研究開発プロジェクトにおいて 500 m 線材作製に成功しているバッチ方式の製法(昭和電線ケーブルシステム株式会社(SWCC)にて本焼を実施)にも取り組み、低コスト化を実証する。

また、超電導層成膜プロセスにおいては、上記 PLD 法、MOD 法の数倍から数 100 倍の高速成膜が得られるレーザ CVD 法に組み込み、単結晶基板や短尺の IBAD 基板で結晶粒の高配向性および超電導特性などの線材化の可能性を探ることとした。

いずれの開発においても、製造プロセス条件と組織の関係及び電磁気挙動評価と連携することで開発を促進させる。

さらに、低コスト化、歩留り向上につながる接続・補修技術開発も行った。線材の接続技術が可能になれば、長尺の線材化が歩留りよく可能になり、また、補修技術では、細線加工等により特性の不均一性、低特性の箇所に健全な線材を貼り合わせて長尺線材及び加工線材の歩留り向上に寄与できる。Ag 安定化層を利用した拡散接合法、その最適条件化による接続抵抗の低減、交流応用に重要なフィラメント化線材に応じた接続技術の開発も行った。

実施体制としては、中間層作製プロセス((a-1) i)、PLD 超電導層作製プロセス((a-2))、MOD 超電導プロセス((a-3))に関しては、主として ISTEK が担当し、これを、微細組織観察技術により JFCC((a-1) ii)が、電磁特性評価技術で九州大学((a-3))が支援し、革新的なレーザ CVD 法の研究開発を東北大学((a-3))が担当することで開発を進めている。また、接合・補修技術に関しては、長尺化、スクライビング対応技術開発に関して ISTEK が担当((b-1))し、基礎技術開発を九州大学((b-2))、名古屋大学((b-3))が実施する体制で開発を進めている。

(3) 具体的成果

(a) 低コスト対応高速・高 L_c 化技術開発

(a-1) 中間層作製コスト削減技術開発

i) 中間層作製コスト削減プロセス開発

本項では、プロジェクト開始直前に開発した、低コスト化が期待出来る IBAD-MgO を用いた中間層付き金属基板の低コスト化技術開発における成果を纏める。本プロジェクト開始時点では、40 m 級の長尺 IBAD-MgO 基板の作製に成功したところであり、高速化・高配向化・長尺化の開発が急ピッチで進められている状況であった。この段階では、技術コストに 3 円/Am を装置の大型化などに依って実現出来る見通しを得ることが出来ていたが、本プロジェクトではこれを進めて実証することを目標とした。

プロジェクト開始時点での基板研磨および各中間層の構造と製造速度、目標値とその時の技術コストを表 2.4.5-1 に示す。

表 2.4.5-1 中間層付き基板の構造と製造速度のプロジェクト開始時と中間目標値

名称	プロセス	プロジェクト開始時		中間目標		
		厚み (nm)	製造速度 (m/h)	厚み (nm)	製造速度 (m/h)	技術コスト (円/m)
キャップ層	PLD-CeO ₂	500	4.8	200	30	175
バッファ層	Sputter-LMO	18	30	10	50	34
IBAD層	IBAD-MgO	5	24	5	120	29
ベッド層	Sputter-GZO	110	20	<100	40	60
	MOD-GZO	N/A		100	10	60
研磨	機械/電解		5/20 2000 円/m		100/20	60

目標値についてであるが、中間層に必要とされる機能は、超電導層が十分な特性を発揮出来るような、必要最低限の結晶粒配向度と金属基板からの元素拡散を抑制する拡散バリアおよび超電導層と基板との絶縁である。結晶粒配向度については、キャップ層の配向度と I_c 特性との関係から、 $\Delta\phi_{\text{CeO}_2} < 5$ 度が満足すべき指標となる。拡散バリア機能については、各層の厚みと超電導層の成膜温度及び成膜時間に依存するため、必要膜厚を決定することは難しく、厚膜化時にも超電導特性の劣化がないことが目標となる。絶縁機能についても、単純に必要な膜厚を決定することは難しいため、これらについては開発の進捗に応じて評価・成膜へのフィードバックを行うこととした。目標である、技術コストの削減に関しては、中間層つき基板の中では研磨のコストとキャップ層のコストが突出して高いため、これらのコスト削減が主眼となる。

キャップ層のコスト削減には、その製造速度の向上が必要となるが、製造速度の向上を装置の大型化なしにめざすには、成膜時間の短縮、つまり必要膜厚の削減が必要となる。キャップ層の結晶粒配向度は PLD 法により作製し、自己配向効果を発揮させることにより向上するため、下地の結晶粒配向度を上げることにより、必要膜厚を下げることができ、成膜時間の短縮とそれに伴う製造速度の向上が図られる。IBAD-MgO 層の結晶粒配向度は 10 度以下にもなるという報告⁽¹⁾もあることから、IBAD-MgO 層の結晶粒高配向化によりキャップ層の必要膜厚の削減を行なった。また、装置のマルチターン化改造により、成膜エリアの拡大とそれに伴う高速化を行い、さらにレーザの高周波数利用やエネルギー密度上昇などにより高速化を行なった。

研磨コストの削減については、研磨速度の高速化が必要となるが、研磨時間短縮により基板平坦性の劣化を伴う。IBAD-MgO 層の結晶粒配向度に大きな影響を与える平坦性は、 $R_a < 2 \text{ nm}$ が必要という報告⁽²⁾もあり、研磨コストの削減には、平坦性の確保が課題となる。そこで、低い平坦性の金属基板を用いて MOD 法により平坦性を向上させるプロセス⁽³⁾の導入を検討した。MOD 法は平坦性の向上に加えて欠陥修復機能も期待できるため、ベッド層の成膜手法として有望である。

IBAD-MgO 層においては、平成 20 年度に導入した大型 IBAD 装置を用いることにより 120 m/h への高速化を行うのに加えて、結晶粒配向度を向上させることによりキャップ層の膜厚削減に貢献することを目標とした。

結果として、IBAD-MgO 層については、大型装置を用いた成膜により、製造速度 200 m/h でキャップ層厚み 380 nm において $\Delta\phi_{\text{CeO}_2} < 4$ 度と十分な結晶粒配向度を有する基板の作製に成功した。長尺線材作製においても、図 2.4.5-1 に示すようにパッチ線材において 50 m 長にわたって $\Delta\phi_{\text{CeO}_2} \leq 4.4 \pm 0.2$ 度と、良好かつほぼ一定の配向度を実現した。

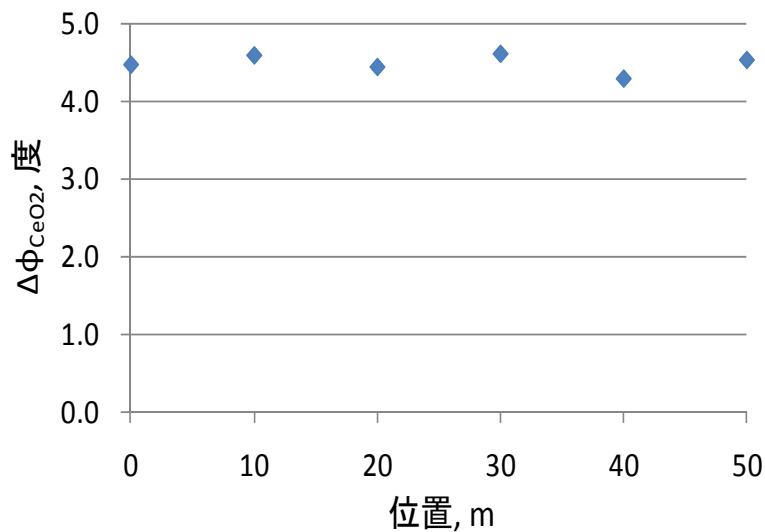


図 2.4.5-1 200 m/h で成膜した 50 m パッチ IBAD-MgO 基板の CeO_2 層成膜後の結晶粒面内配向度分布

次に、MgO 層の結晶粒高配向化であるが、MgO 層表面の平坦性、特に長周期の平坦性が大きく影響していることが分かってきた。アシストイオンビーム強度を上げて長時間方向に最適条件をずらすことにより、平坦性の悪化開始が遅れ、それに伴い MgO 層の結晶粒高配向化が実現できた。図 2.4.5-2 にキャップ層厚みと結晶粒面内配向度の関係を示す。結晶粒高配向 MgO 基板を用いることにより、従来と同等のキャップ層厚み 500 nm 成膜した線材の結晶粒配向度は約 3 度になっており、長尺においても劣化なく結晶粒高配向を実現できた。この結晶粒配向度は、5 度以下の配向を得るために必要なキャップ層厚みを 200~300 nm にほぼ半減させることが出来るものであり、目標をクリアしたと言える。

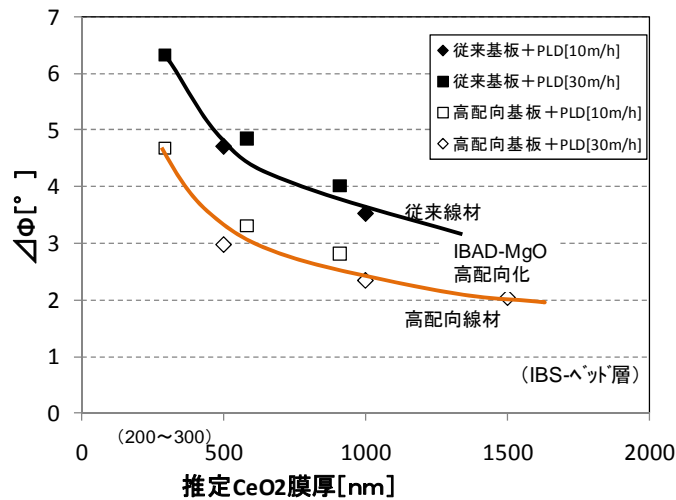


図 2.4.5-2 PLD-CeO₂成膜条件によるキャップ層厚みと結晶粒面内配向度の関係

キャップ層においては、マルチターン化改造を行い、4.8 m/h から 10 m/h までの高速化を行った。さらに、前述した MgO 層の高配向化により必要膜厚を半減するとともに、CeO₂ 成膜時のレーザ照射条件(周波数、エネルギー密度)を変えることにより高速化を図り、30 m/h の目標値をクリアした。この構造の基板を用いて超電導層を成膜したところ、5 MA/cm²以上の J_c を 77 K, s. f. で得ることが出来、キャップ層を薄くしても拡散バリア機能に問題がないことを確認した。

研磨コストの削減をめざした MOD プロセスの導入においては、IBS を用いて IBAD-MgO のベッド層として実績のある GZO、NiW 基板上での MOD 法による中間層形成実績のある CZO を材料として選択し、成膜を試みたところ、図 2.4.5-3 に示すように、塗布回数が増えるに従い、平坦性が向上する結果が得られた。平坦性は塗布回数と塗布溶液の収縮率を用いて $R_n = R_0(\text{収縮率})^n$ の関係式で表す⁽³⁾ことができ、収縮率 89%での値は実験結果と良く一致した。

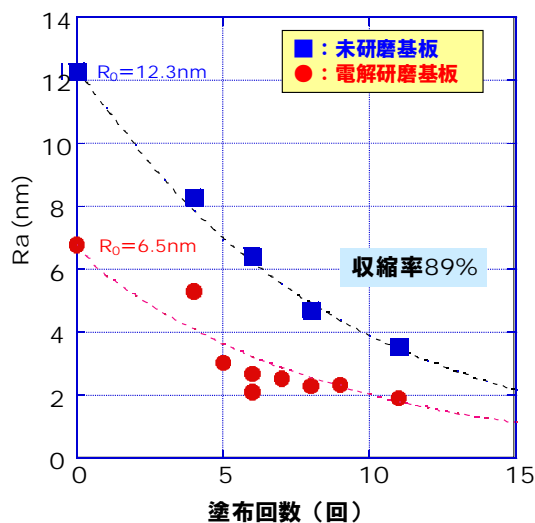


図 2.4.5-3 MOD ベッド層の表面平坦性(R_a)に対する塗布回数依存性

平坦性が約 2 nm になった膜を用いて IBAD-MgO の成膜を行い配向度の評価を行ったところ、十分な配向度が得られなかったため、JFCC にて TEM による微細組織を観察した結果、IBS により成膜したものと比較して、XRD では捉えられないレベルではあるが、結晶化が進んでおり、その上の MgO 層の結晶粒配向性も乱れていることが明らかになった(図 2.4.5-4)。

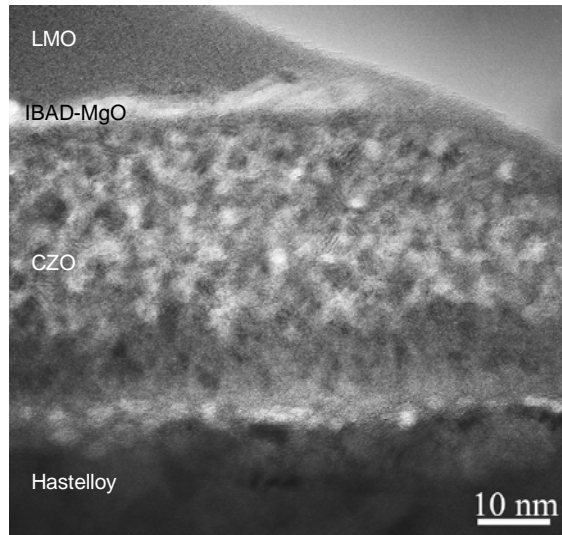


図 2.4.5-4 MOD ベッド層(CZO)上に成膜した IBAD-MgO 層の断面 TEM 像

そこで、結晶化度の抑制のため、焼成温度の低温化を指向して焼成条件を変更し、酸素中で焼成を行うことにより、焼成温度の低温化を行った。これにより $Ra < 2$ nm の良好な平坦性とキャップ層の結晶粒配向度約 4 度(キャップ層厚み 500 nm)を長尺線材においても得ることが出来た(図 2.4.5-5)。この時、製造速度は 10 m/h であり、目標値をクリアしている。

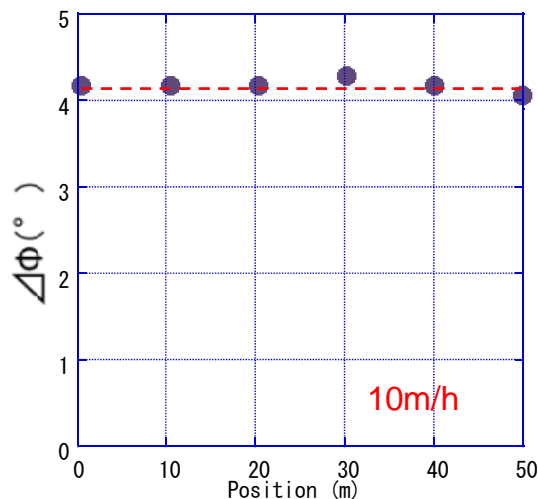


図 2.4.5-5 MOD ベッド層を用いた中間層付き 50 m 長線材のキャップ層結晶粒配向度

ベッド層は IBAD 層に対する nucleation 層としての機能と拡散バリア機能を主に担うため、スパッタから MOD への成膜プロセスの変更は、拡散バリア機能と絶

縁及び剥離についての評価に影響する可能性がある。超電導層成膜による拡散バリア機能評価の結果、通常の $1\ \mu\text{m}$ までの成膜においては、 T_c 値及び J_c 特性の劣化は確認されず、良好な特性が得られた。絶縁特性の評価も、必要な面抵抗をクリアした。しかしながら、剥離試験を行った結果、剥離強度が従来の構造に比べて 6 割程度に低下した。通常、剥離面は超電導層/キャップ層間であるのに対し、この構造の基板では、部分的にキャップ層の下から剥離している場所があった。今後、焼成条件の検討と、材料の複合化により剥離強度の向上に努めたい。

中間層においては、線速を向上させるため、ヒータ出力を上げて成膜を行ったところ、膜厚 $10\ \text{nm}$ 以下で、結晶粒配向度を維持して $50\ \text{m/h}$ での成膜に成功した。しかしながら、長尺線材における配向度の安定性が若干低い傾向が見てとれたため、LMO 膜厚の均一性に問題があるのではないかと考えて、出力を上げて $10\ \text{nm}$ 以上の膜厚を確保することで問題を解決し、目標値をクリアした。

以上により、それぞれに必要とする目標はクリアしたが、最終的には全てを一体化する必要がある。これまでに、各プロセスの開発後の条件適用を進めた結果、残る主な課題は、MOD ベッド層を用いた安価研磨基板上での結晶粒高配向 IBAD 条件の探索とそれに伴うキャップ層製造速度の向上である。これまでの検討により、MOD ベッド層を用いた基板とスパッタを用いたベッド層との成膜条件の差が明らかになってきており、この知見を活かすことにより結晶粒高配向条件を見つけることが可能であると考えている。

ii) 低コスト線材開発における微細組織観察

超電導線材作製プロセスの改善による低コスト化を達成するには、超電導層、中間層、基板の組織(結晶粒配向、欠陥構造、第 2 層の有無、各層の界面構造)を詳細に解析することが重要である。ここでは、MOD ベッド層(IBAD 層の配向を促す下地層)の TEM 組織観察から、ベッド層成膜プロセスを改善して低コスト化に寄与したので、その内容を述べる。

図 2.4.5-6 に MOD 法によりハステロイTM上に成膜された $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (CZO) ベッド層の断面 TEM 写真を示す。CZO 層に格子縞が多数観察されることから、微結晶により構成されていることが分かった。ハステロイTM基板研磨によるコストを低減させるため、ベッド層を形成することにより、極力基板凹凸を小さくすることが重要な役割である。そのためには、ベッド層はアモルファス状の構造であることが望ましい。そこで、この TEM 観察結果を受け、MOD ベッド層の焼成温度を低下させ、さらに大気雰囲気中で焼成することにより、より平坦な MOD ベッド層を形成することができた。このように改善されたベッド層上に IBAD-MgO 層、 LaMnO_3 層、さらに CeO_2 層を形成すると CeO_2 層の $\Delta\phi$ が 2.5 度という結晶粒高配向の二軸配向 CeO_2 層の形成に成功した。以上のように、MOD ベッド層の TEM による組織観察から、MOD ベッド層の成膜プロセス条件の最適化に貢献した。

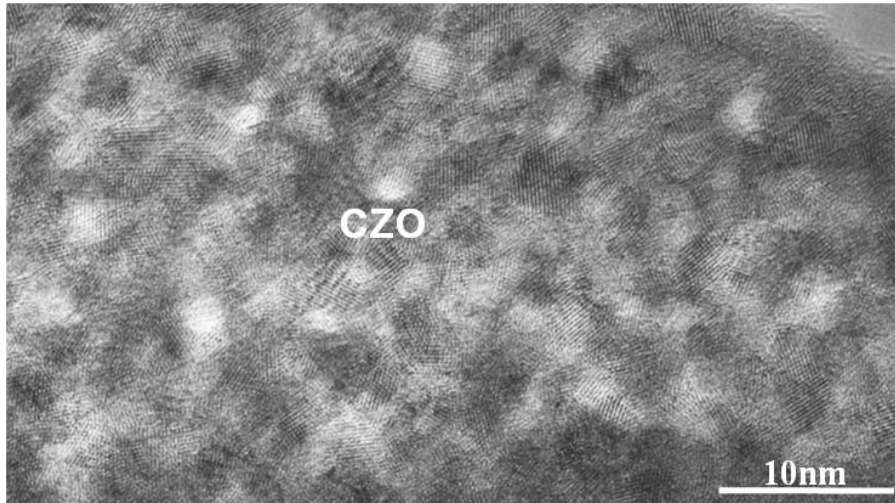


図 2.4.5-6 MOD 法によりハステロイ™上に成膜された CZO ベッド層の断面 TEM 像

以上、MOD-CZO ベッド層を TEM により微細組織を詳細に観察、解析した。その結果、MOD ベッド層の成膜条件を改善し、その作製条件の最適化に貢献し、より低コストな MOD ベッド層線材への可能性を広げた。

今後の計画としては、主に TEM 観察から超電導層及び中間層の結晶粒配向、欠陥構造、第 2 相の有無、各層の界面構造等を詳細に解析し、最終目標の低コスト化への作製条件の最適化に貢献する予定である。

(a-2) PLD 法における超電導層作製コスト削減技術開発

PLD 法^(4~8)を用いた RE(レアアース)系超電導層形成技術では、極低コスト化が見込める IBAD-MgO 基板(PLD-CeO₂/LMO/IBAD-MgO/GZO/ハステロイ™)等を用いて、マルチターン、マルチプルームによる蒸着面積向上、レーザーパワーの増加による高速化、超電導層における a 軸配向粒や不純物相の低減、原材料収率向上、及び結晶粒配向度の向上を行い、これに適したレーザ、ターゲット、超電導膜材料、組成等の成膜条件の検討を行う。これにより、3 円/Am の極低技術コスト化が可能な高速製造技術を開発する。

図 2.4.5-7 は、プロジェクト開始当初に作製した約 40 m 長 GdBCO 線材の長さ方向の I_c 値分布を示したものである。この GdBCO 線材の技術コストは 5.0 円/Am(製造速度 6 m/h (30 m/h×5 回成膜), End to End $I_c = 431$ A/cm-w(@77 K,s.f.), GdBCO 膜厚 2.5 μ m)であり、目標の 3 円/Am には達していない。技術コスト 3 円/Am を達成するためには、REBCO 層の製造速度に対して、図 2.4.5-8 のような I_c 値を満たす必要がある。例えば、速度を 10 m/h 以上に上げ、500 A/cm-w(@77 K,s.f.) 以上の I_c 値が必要となる。このため、以下のような高速化、高 J_c 値化を行うことで PLD 法を用いた RE 系超電導層の低コスト形成技術の開発を行った。

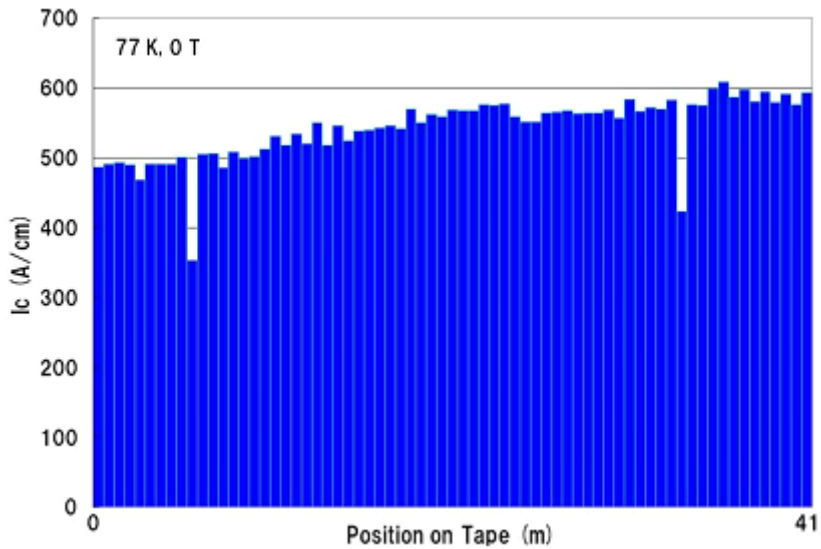


図 2.4.5-7 約 40 m 長 GdBCO 線材の長さ方向 I_c 値分布

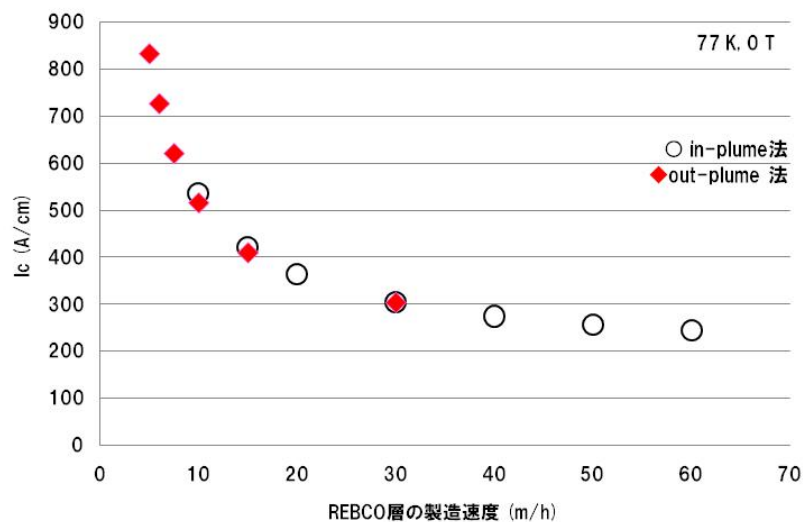


図 2.4.5-8 3 円/Am を満たすために必要な I_c 値と線材作製速度

・ PLD 高速化技術開発

コスト削減には製造速度の向上が有効である。そのため、Reel to Reel で成膜する際の長尺基板の送り速度の向上を試みた。基板の送り速度向上に対して十分な成膜温度を維持するためには、ヒータ均熱板のスケールアップ及びヒータのパワーアップが必要となる。また、成膜領域前の段階で、基板にある程度の温度上昇を持たすために補助的なヒータを加えることも有効である。基板の送り速度を上げるだけでは 1 回の成膜で蒸着する超電導層の体積は逆に減少してしまうので、成膜ターゲットに入射する発振レーザーエネルギー及びレーザー繰り返し周波数を増加させて蒸着量を増加させる必要がある。また、Reel to Reel での成膜の際、基板を成膜領域に対して複数回巻きまわすマルチターン方式を採用しているが、このターン数の増

加も1回の成膜での蒸着量が増加するので高速化には有効である。このような方法を用いることで、基板送り速度は従来の30 m/hから60 m/h、レーザーパワー(発振レーザーエネルギー×レーザー繰り返し周波数)は、従来の約90 W (500 mJ×177 Hz)から約200 W (650 mJ×300 Hz)、マルチターン数も従来の4ターンから5ターンに増加させての成膜が可能となった。その結果、40 m/h で $I_c = 283 \text{ A/cm-w}(@77 \text{ K,s.f.})$ (膜厚 $0.9 \mu\text{m}$)、コストは2.89 円/Am、また、30 m/h (60 m/h の2回成膜) で $I_c = 339 \text{ A/cm-w}$ (膜厚 $1.0 \mu\text{m}$)、コスト2.65 円/Am という短尺試料の結果が得られた。

さらに、成膜時に基板をプルーム(アブレーションプラズマ)中を通すように成膜する方法(in-plume 法^(5,6))を用いることで高蒸着量・高収率が得られる。その結果、蒸着量は通常のPLD法の2倍、材料収率は約1.6倍(47%)に増加させることが可能となった。ただし、プルームの中に基板を通して成膜させるので、成膜用ターゲットの組成と蒸着された膜の組成にずれが生じ、膜の超電導特性を低下させてしまう可能性があるため、成膜用ターゲットの組成を適正化させる必要がある。その結果、種々の組成を検討したが、現段階では $\text{GdBa}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_x$ のターゲットが最適であると考えられる。図2.4.5-9は、このような方法を用いて作製した極低コスト50 m長 GdBCO 線材の長さ方向 I_c 値分布を示したものである。その結果、レーザーパワー195 W、T-S 間距離60 mm、製造速度15 m/h、膜厚 $2.2 \mu\text{m}$ の条件で2.9 円/Am の特性を得た。

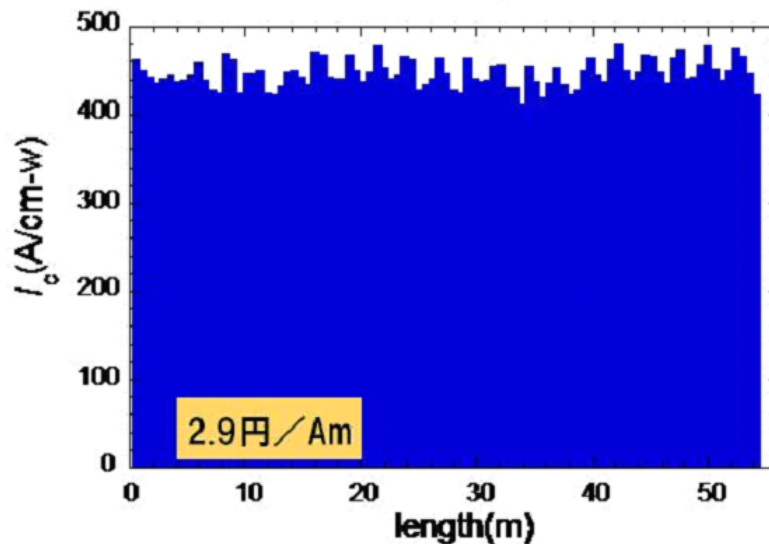


図 2.4.5-9 極低コスト 50 m 長 GdBCO 線材の長さ方向 I_c 値分布

・ PLD 高 J_c 化技術開発

極低技術コスト化へのもう一つのアプローチとして、比較的薄膜の高 J_c 層を積層することで高 I_c 値化を行なう方法が考えられる。高 J_c 層は従来の成膜方法(out-plume 法^(4,5))の方が得やすい。その中で、成膜条件の最適化(高成膜温度($850 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$))、高レーザーエネルギー密度化($3 \text{ J/cm}^2 \sim$)、T-S 間距離の微調整等、成膜用ターゲットの組成適正化($\text{GdBa}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_x$)を行った。この結果、IBAD-MgO 基板

上での短尺試料で、 $I_c = 325 \text{ A/cm-w}$ (@77 K, s.f.), $J_c = 6.5 \text{ MA/cm}^2$ (膜厚 $0.5 \mu\text{m}$), 製造速度 30 m/h , 技術コスト 2.79 円/Am や、 $I_c = 518 \text{ A/cm-w}$ (@77 K, s.f.), $J_c = 5.1 \text{ MA/cm}^2$ (膜厚 $1.0 \mu\text{m}$), 製造速度 15 m/h , 技術コスト 2.36 円/Am の作製が可能となった。図 2.4.5-10 は、このような方法を用いて作製された極低コスト 50 m 長 GdBCO 線材の長さ方向の I_c 値分布を示したものである。この時、レーザーパワー 106 W 、T-S 間距離 97 mm 、製造速度 10 m/h 、膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ であり、技術コストとして 2.9 円/Am を得た。すなわち、これは中間目標の技術コスト 3 円/Am を達成し、長さも 50 m をクリアしている。

また、上記のような成膜条件の最適化に加えてレーザーパワーの増加(約 210 W ($700 \text{ mJ} \times 300 \text{ Hz}$))を試みることで、比較的高 J_c (約 4.5 MA/cm^2)で長尺(20 m)高 I_c 値の GdBCO 線材の作製も可能である。

上述のように、技術コスト 3 円/Am の RE 系超電導線材の作製は可能となり、これらの基本技術を磁場中高 I_c 線材作製技術、低損失線材作製技術、および高強度高 J_c 線材作製技術の開発へ展開している。

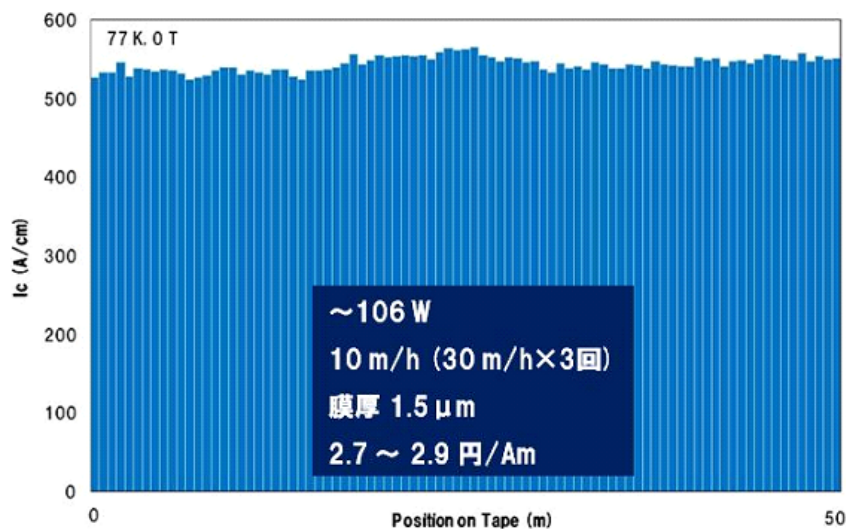


図 2.4.5-10 極低コスト 50 m 長 GdBCO 線材の長さ方向 I_c 値分布

今後と最終目標

最終目標値は、技術コスト 3 円/Am 未満の実証である。実用化のために、現状よりも高 I_c 値化かつ長尺化を促進し、さらなる低コスト化を進める必要がある。技術コストの最終目標値は 3 円/Am 未満としたが、一層の低コスト化を進めるため内部目標値を線材の技術コスト 1 円/Am 台とした。この際、PLD 法超電導層のみの技術コストは 1 円/Am 未満が必要となる。この時の製造条件としては、例えば、典型例としては、以下のとおりである。

- ・ in-plume 法 PLD では、製造速度 20 m/h 、 $I_c = 552 \text{ A/cm-w}$ 、 $J_c = 2.3 \text{ MA/cm}^2$ (@77 K, s.f.)
- ・ out-of-plume 法 PLD では、製造速度 10 m/h 、 $I_c = 830 \text{ A/cm-w}$ 、 $J_c = 3.4 \text{ MA/cm}^2$ (@77 K, s.f.)

もちろん、より高速化が可能になれば、必要な I_c 値も小さくてすむ。例えば、

- ・ in-plume 法 PLD では、製造速度 30 m/h、 $I_c = 510$ A/cm-w、

$J_c = 2.3$ MA/cm²(@77 K, s.f.)

- ・ out-of-plume 法 PLD では、製造速度 15 m/h、 $I_c = 600$ A/cm-w、

$J_c = 6$ MA/cm²(@77 K, s.f.)

で、1 円/Am 未満の超電導層の技術コストが達成できる。

これらに必要な技術課題のうち、例えば、高速化に対しては既に最終目標値に向けた検討を開始した。

- ・ マルチターン数の増加(5 ターン → 6 ターン)
- ・ ヒータ均熱板の構造を改良による基板送り速度の向上(60 m/h → 80 m/h)
- ・ 発振レーザーエネルギーの増加

これらの技術検討により、in-plume 法では 30 m/h の高速製造下でも、材料収率向上(約 10 %増加)、蒸着率の増加(約 1.2 倍)が見られ、それに伴い I_c 値も約 1.2 倍向上した。これにより技術コストが約 15 %減り 2.3 円/Am にまで下がった。1 円/Am 未満の超電導層の技術コスト達成のために、out-of-plume 法とあわせてさらに高速化、高 I_c 値化の検討を進めている。高 I_c 値及び高 J_c 値化のためには、成膜条件のより詳細な最適化、RE 系超電導層の膜厚増加に対する J_c 値の低下の要因の特定・解決など基礎的検討も必要であると考えられる。以上のとおり、in-plume 法 PLD、out-of-plume 法 PLD の高速化、高 I_c 値化に重点をおいた研究開発を進めて、最終目標を達成する。

(a-3) MOD 法における超電導層作製コスト削減技術開発

MOD 法による超電導層作製コスト削減技術開発として、ISTEC と SWCC が共同で線材技術コスト 3 円/Am 以下の実証をめざして開発を実施している。MOD 法による長尺超電導層作製プロセスとしては、長さに制限の少ない Reel to Reel 方式と高速処理が期待できる Batch 方式があるが、仮焼プロセスは ISTEC、SWCC とともに Reel to Reel 方式、本焼プロセスについては ISTEC では Reel to Reel 方式、SWCC では Batch 方式を採用することとした。

ISTEC での Reel to Reel 方式による仮焼、本焼プロセスによる検討を以下に述べる。前回のプロジェクトにおいて、ISTEC で得られた成果を表 2.4.5-2 に示す。

表 2.4.5-2 「超電導応用基盤技術研究開発 (第 II 期)」プロジェクトでの成果
(Reel to Reel 式本焼)

線材長 (m)	膜厚 (μ m)	プロセス製造速度 (m/h)		I_c 特性 (A/cm-w)
		仮焼(Reel to Reel)	本焼(Reel to Reel)	
56	1.2	1.8	1.2	250

中間評価の技術コスト目標である 3 円/Am 以下を満足する線材構造として、IBAD-MgO 基板(50 m)を用い、超電導層の仕様は I_c : 350 A/cm-w(@77 K, s.f.)、膜厚: 1.5 μ m、塗布・仮焼プロセス製造速度: 5 m/h、本焼プロセス製造速度: 5 m/h

とする条件を選択した。この構造でコスト計算した結果、2.87 円/Am (基板: 0.52 円/Am、中間層: 0.85 円/Am、超電導層: 1.31 円/Am、安定化層: 0.19 円/Am)を得たためこれを中間目標とした。中間目標を満足する線材を作製するためには、製造プロセスの高速化、線材の高特性化を推し進める必要がある。塗布・仮焼プロセス高速化の検討にあたって、安定したプロセスと再現性を実現するために、原料溶液には、前プロジェクトで開発した Cu-オクチル酸塩を用いた溶液を使用した。

Reel to Reel 方式シングル仮焼炉により 2 m/h の製造速度で 11 m 長線材作製を行った結果、図 2.4.5-11 に示すように、線材の途中で突発的に I_c 特性劣化を示す箇所が多数存在する問題が明らかになった。Reel to Reel 方式の仮焼炉を用いて、再現実験を試みた結果、塗布部に問題があることを確認した。塗布部は、図 2.4.5-12 に示すようにドラム式になっている。塗布時には、ドラムと線材間に原料溶液が溜まり濃化され、この濃化液体が溢れ出る際、線材端部に濃化液体が塗布される。また、ドラム表面には原料溶液が固化した固形物が形成され、これが線材の端部に付着する。これらが焼成されることで仮焼膜に図 2.4.5-13 に示すような焼損が発生し、 I_c 特性の劣化を引き起こすことが判明した。

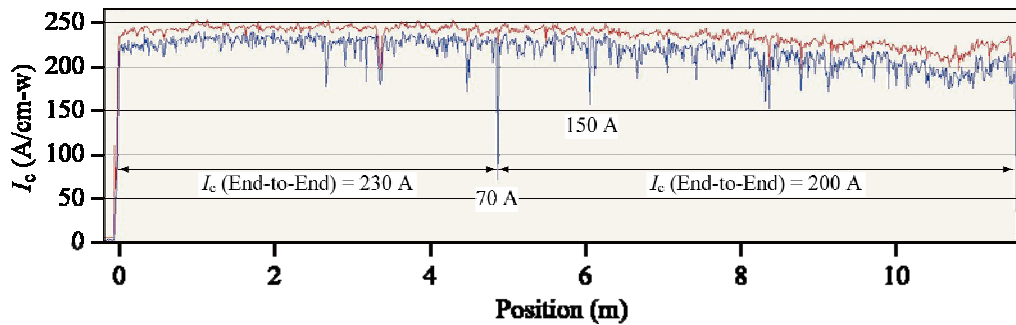


図 2.4.5-11 Reel to Reel 式 TFA-MOD 法による 11 m 長線材の I_c 値分布

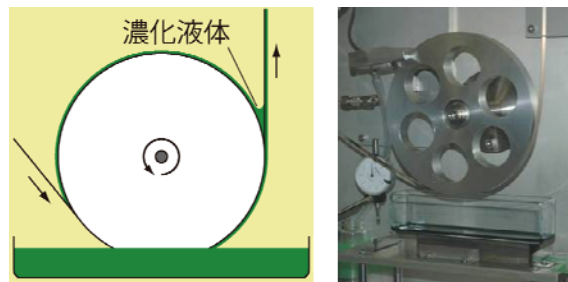


図 2.4.5-12 ドラム式塗布部

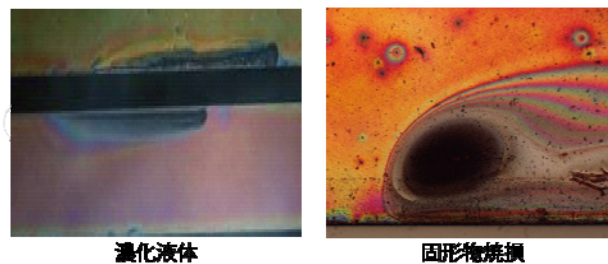


図 2.4.5-13 仮焼時における濃化液体と固形物焼損

そこで、塗布部をドラム式から図 2.4.5-14 に示すようなチューブ式に変更し、濃化液体の溢れ出しおよび固形物の形成を防止する処置を行った。

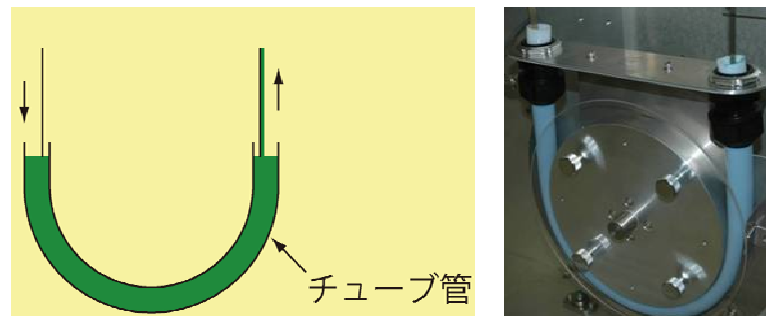


図 2.4.5-14 チューブ式塗布部

チューブ式塗布部の効果を確認するため、チューブ式塗布部を装着した Reel to Reel 方式シングル炉を用いて 2 m/h の製造速度で 20 m 長線材作製を行った。図 2.4.5-15 にこの線材の I_c 特性分布を示す。ドラム式塗布部の場合に見られたような焼損は見られず、突発的な著しい I_c 特性劣化を示す箇所は消失し、チューブ式塗布部の有効性が明らかになった。

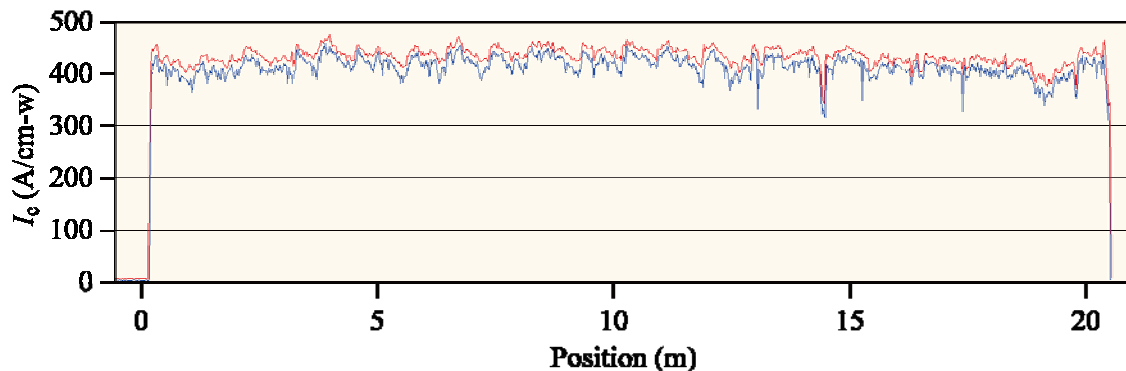


図 2.4.5-15 Reel to Reel 方式 TFA-MOD 法による 20 m 長線材の I_c 値分布

チューブ式塗布部を Reel to Reel 方式マルチ仮焼炉に適用し塗布・仮焼プロセスの高速化を図った。仮焼プロセスの高速化において、仮焼時における単位時間あたりの発生水蒸気量の増大が予想される。「超電導応用基盤技術研究開発 (第 II 期)」プロジェクトの成果から得られた知見より、仮焼時に低温度領域で試料が湿潤雰囲気と晒されると特性が著しく劣化することが分かっている。炉内に滞留した水蒸気が特性を劣化させることがないように、Reel to Reel 方式マルチ仮焼炉においては、ガス流通を良好に行うために図 2.4.5-16 に示すような縦吹き構造を採用した。

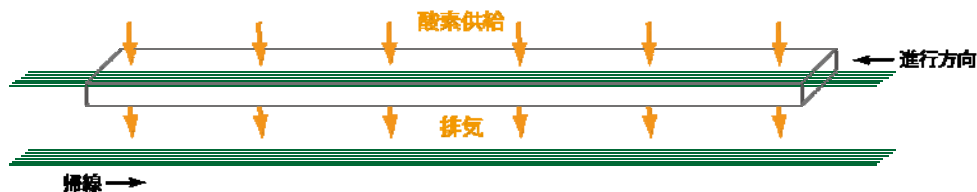


図 2.4.5-16 Reel to Reel 方式マルチ仮焼炉模式図

続いて、本焼プロセスの高速化を図るために YBCO 結晶成長速度向上の検討を行った。TFA-MOD 法では、以下の式により、YBCO の結晶成長速度は規定される⁹⁾。

$$R = A \sqrt{\frac{u \cdot P(\text{H}_2\text{O})}{P_t}}$$

R : 成長速度, A : 定数, u : ガス流速, $P(\text{H}_2\text{O})$: 水蒸気分圧, P_t : 全圧

これにより、結晶成長速度増加には、ガス流速(u)の増加、全圧(P_t)の低下が有効であることが分かる。Reel to Reel 方式本焼炉の配管径の見直し、ポンプ増強などの装置改造により、表 2.4.5-3 に示すような Reel to Reel 方式本焼炉の性能向上を行った。

表 2.4.5-3 Reel to Reel 方式本焼炉の能力増強

	流量(L/min)	到達圧力(kPa)
従来	70	24.0
処置後	150	6.7

Reel to Reel 方式プロセスの高速化および長尺安定性を確認するために、Reel to Reel 方式仮焼プロセスの製造速度が 5 m/h、Reel to Reel 方式本焼プロセスの製造速度が 2.5 m/h の条件で、100 m 級線材の作製を行った。この Reel to Reel 方式本焼炉において、焼成には炉の半分しか用いておらず、全面用いた場合に換算すると、製造速度は中間目標値である 5 m/h に相当する。この線材の I_c 値分布を図 2.4.5-17 に示す。全体にわたって特性が維持されており、Reel to Reel 方式の高速化および長尺安定性の実現が確認できる。

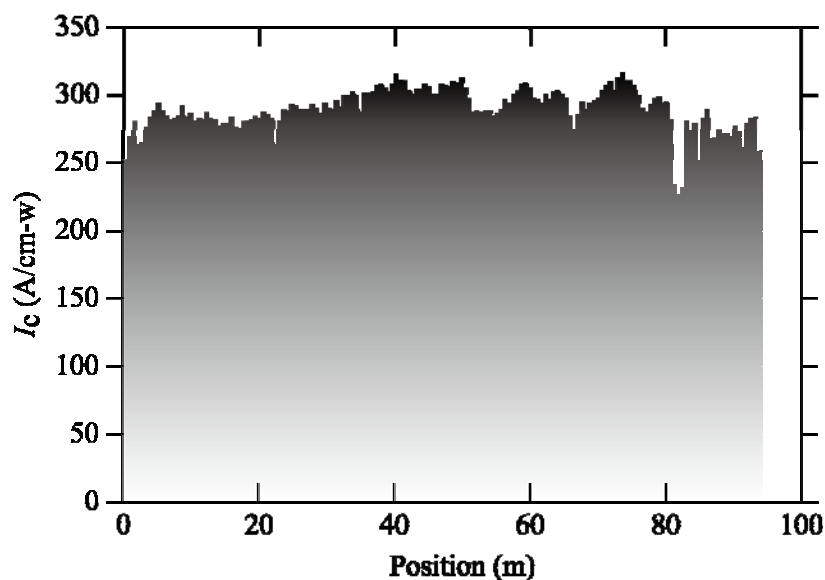


図 2.4.5-17 Reel to Reel 方式 TFA-MOD 法による 100 m 級線材の I_c 値分布

上記の様々な技術開発の成果を受けて Reel to Reel 方式仮焼プロセスで 5 m/h、Reel to Reel 方式本焼プロセスが 2.5 m/h(5 m/h 相当)の製造速度で超電導層が 1.5 μm 厚の 50 m 級線材を作製した。図 2.4.5-18 に、得られた線材の I_c 値分布を示す。3 箇所ほど I_c 特性が劣化している箇所が見られるが、その他は中間目標を見越した 350 A/cm-w を超える高い特性が実現されている。この線材の特性劣化部と正常部の断面 TEM 観察の結果を図 2.4.5-19 に示す。特性劣化部は、中間層の結晶粒配向性が悪く、 I_c 特性劣化の原因は中間層の異常に起因することが示唆される。これより、MOD 法による超電導層作製においては製造速度および特性に関して中間目標を達成する技術見通しを得たと言える。

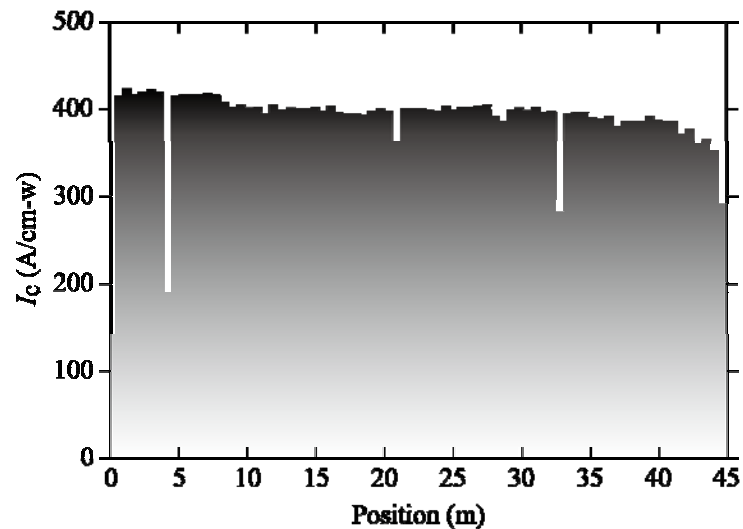


図 2.4.5-18 Reel to Reel 方式 TFA-MOD 法による 50 m 級線材の I_c 値分布

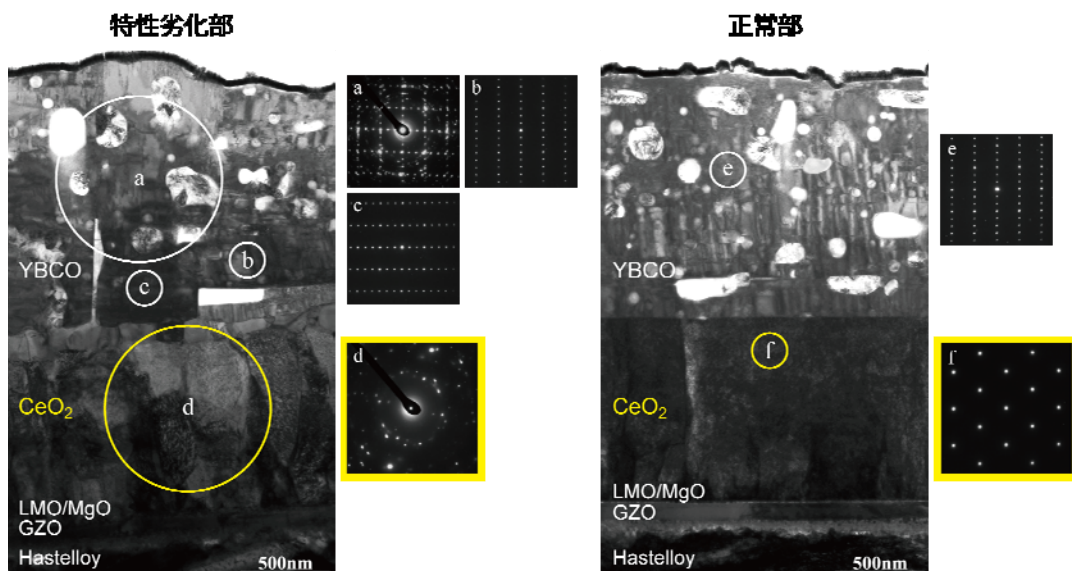


図 2.4.5-19 Reel to Reel 方式 TFA-MOD 法による 50 m 級線材の断面 TEM 像

次に、SWCC における、Reel to Reel 方式仮焼プロセス、Batch 方式本焼プロセスによる検討を述べる。「超電導応用基盤技術研究開発 (第 II 期)」プロジェクト

において、SWCC で得られた成果を表 2.4.5-4 に示す。

表 2.4.5-4 超電導応用基盤技術研究開発プロジェクト(第Ⅱ期)での成果
(Batch 方式本焼)

線材長 (m)	膜厚 (μm)	プロセス製造速度 (m/h)		I_c 特性 (A/cm-w)
		仮焼(Reel to Reel)	本焼(Batch)	
500 (IBAD-GZO)	1.5	5	11	300

中間目標の技術コスト目標である 3 円/Am 以下を満足する線材構造として、IBAD-MgO 基板(50 m)を用い、超電導層の仕様は I_c : 300 A/cm-w、膜厚: 1.5 μm 、塗布・仮焼プロセス製造速度: 5 m/h、本焼プロセス製造速度: 10 m/h とする構造を選択、コスト計算によりこの構造で 2.98 円/Am (基板: 0.60 円/Am、中間層: 0.99 円/Am、超電導層: 1.16 円/Am、安定化層: 0.23 円/Am)を得たためこれを中間目標とした。線材長、製造速度および特性は、既に中間目標を満足しているが、用いた基板が IBAD-GZO であるため IBAD-MgO 基板の適用が課題となる。また、磁場特性の向上を併せて期待し、(Y/Gd 系 + ピン材料)原料溶液の適用を図った⁽¹⁰⁾。

図 2.4.5-20 に Batch 方式本焼炉による IBAD-MgO 基板を用いた 50 m 長(Patch)線材作製の結果を示す。仮焼膜は Reel to Reel 方式マルチ仮焼炉で作製した。 I_c 特性は、最大値で 321 A/cm-w を示し、IBAD-MgO 基板を用いても Batch 方式本焼炉で焼成可能であることが確認できた。また、 I_c 特性の最小値は 261 A/cm-w であったが、Reel to Reel 方式マルチ仮焼炉での(Y/Gd 系 + ピン材料)原料溶液の仮焼プロセス条件最適化によりさらなる特性向上が期待できると考えられる。

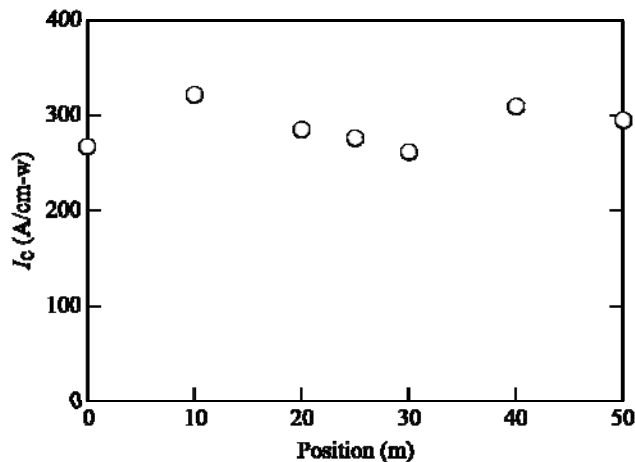


図 2.4.5-20 Batch 方式本焼炉による 50 m 長(Patch)線材の I_c 値分布

最終技術コスト目標である 3 円/A 未満を満足する線材構造として、超電導層の仕様は、同時に磁場中特性改善技術開発の達成も考慮して I_c 値を 500 A/cm-w(@77 K,s.f.)とし、膜厚: 2.5 μm 、塗布・仮焼プロセス製造速度: 10 m/h、本焼プロセス製造速度: 10 m/h とする構造を選択した場合、コスト計算によりこの構造で 1.42 円/Am (基板: 0.36 円/Am、中間層: 0.40 円/Am、超電導層: 0.52 円/Am、安定化

層: 0.14 円/Am)を得るためこれを最終目標とした。最終目標を満足する線材を作製するためには、プロセスの高速化、特性を維持した厚膜化が必要である。原料溶液においては、Y 塩もフッ素フリー化した Y-レブリン酸塩を原料として用いた溶液を開発し、図 2.4.5-21 に示すように 1 回塗布膜厚について 0.4 $\mu\text{m}/\text{coat}$ まで 2 MA/cm² 以上の J_c 特性を維持した厚膜化に成功している。これは、Reel to Reel 方式マルチ仮焼炉に適用することで 10 m/h の仮焼プロセス製造速度が期待できる。また、Reel to Reel 方式本焼炉に関して、図 2.4.5-22 に示すように、製造速度 5 m/h(10 m/h 相当)まで特性を維持したまま 1.5 μm 厚の超電導層を焼成可能な結果が得られており、さらにレーン数の増加による焼成時間増加により、さらなる製造速度の高速化が期待できる。最終目標に向けては、2.5 μm 厚の線材を作製するための厚膜塗布技術が課題になると考えられる。平成 23、24 年度は均一線材作製技術向上による厚膜塗布技術の確立を行うとともに、Reel to Reel 方式仮焼・本焼炉、Batch 方式本焼炉によるプロセス条件の最適化により最終目標をクリアする予定である。

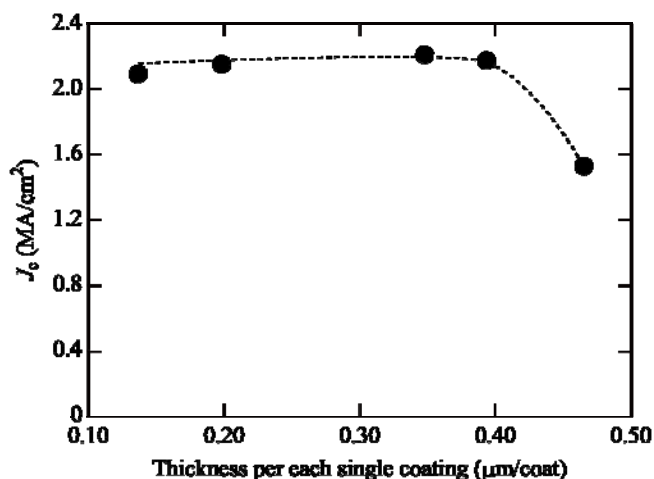


図 2.4.5-21 1 回塗布膜厚と特性との関係

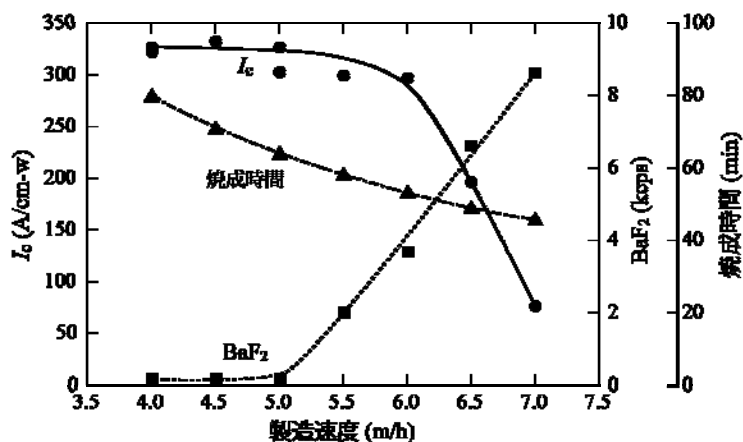


図 2.4.5-22 Reel to Reel 方式本焼炉における製造速度と特性との関係

(a-4) 低コスト線材の電流特性評価

これまで記載した通り、種々の低コスト線材の開発、特にプロセスの改良などを行っているが、実際に使う際の電流特性の把握が今後の応用上重要である。このため、本章では高速成膜が可能となる in-plume 法による低コスト PLD-GdBCO 線材について、磁場中電流輸送特性ならびに磁束ピン止め特性について詳細な測定を行った⁽¹¹⁾。図 2.4.5-23(a)に示すとおり、in-plume 法による線材の不可逆磁界は標準的な PLD 試料に比べ高い値を有しており、磁束ピン止め点が導入されていることが分かる。本線材はまた、同図(b)に示すとおり、より低温域においても優れた J_c 特性を維持していることが明らかとなった。

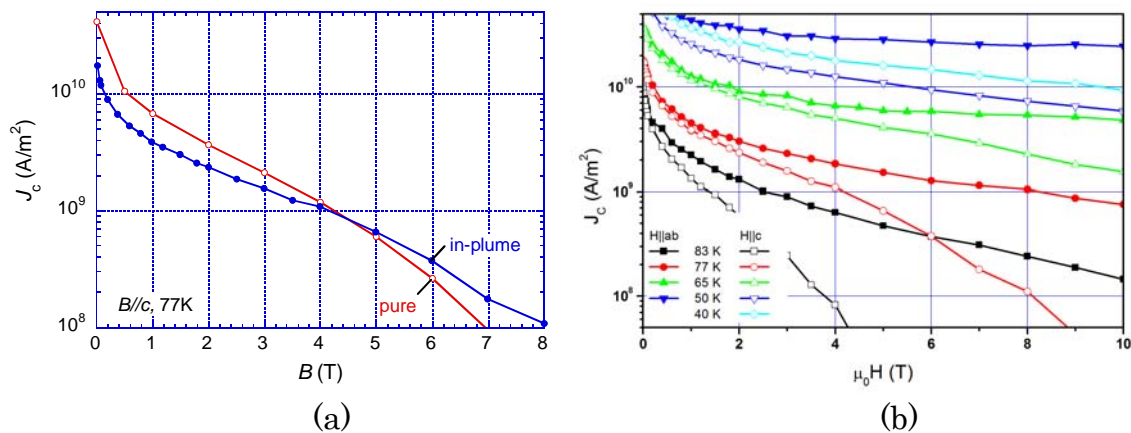


図 2.4.5-23 in-plume 法 PLD 線材の磁場中臨界電流特性 (a)77 K、垂直磁界における標準 PLD 試料との比較 (b)広い温度域を含む垂直磁界、平行磁界中の特性

この in-plume 法による低コスト PLD-GdBCO 線材のピン止め特性に関する特性をより詳細に調べるため、角度依存性について評価を行った。図 2.4.5-24 に示すとおり、低磁界中において J_c 値の角度依存性は、非対称な特性を有しかつヒストリー効果が現れており、得られる J_c 値は試料内の磁束分布とローレンツ力の印加方向による。このことから、比較的高温、低磁場の領域においては、バックグラウンドの高密度欠陥に伴う磁束ピン止めによって支配されていることが分かる。一方、図 2.4.5-25(a)に示すように、低温の高磁場領域に移るに従って、角度依存性の非対称は弱められ Ginzburg-Landau パラメータの異方性に起因すると考えられる標準的な試料と同様の振る舞いを示す。加えて、ab 面に平行な磁界中で、急峻な J_c 値のピークと共に n 値の低下が観測されており、Intrinsic ピンニングによる量子化磁束線のダイナミクスが大きく変化を示唆している。ab 面に平行な磁場中での n 値の低下は、実用上も重要な振る舞いであることから、電界依存性を考慮した考察が必要である。図 2.4.5-25(b)に示すとおり、平行磁界中では E - J 特性そのものが単純なパワー則から乖離することを示しており、低電界領域の n 値は増大することから、前述した通電法による見かけ上の n 値の低下は、必ずしも低電界中におけるクリープの増大を意味してはいない。

以上、高速成膜が可能な in-plume 法 PLD 線材では磁場中で高い不可逆磁場が得られ、より高磁場で高 J_c 値が見込まれると思われた。今後、SMES など磁場中応用に使う際の有力な検討対象線材となることがわかった。

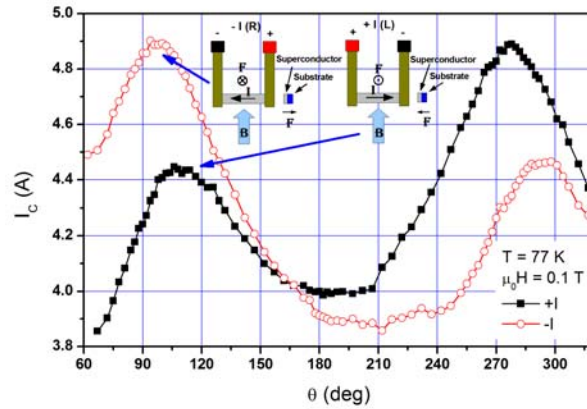


図 2.4.5-24 J_c 値の角度依存性に見られるヒストリー効果

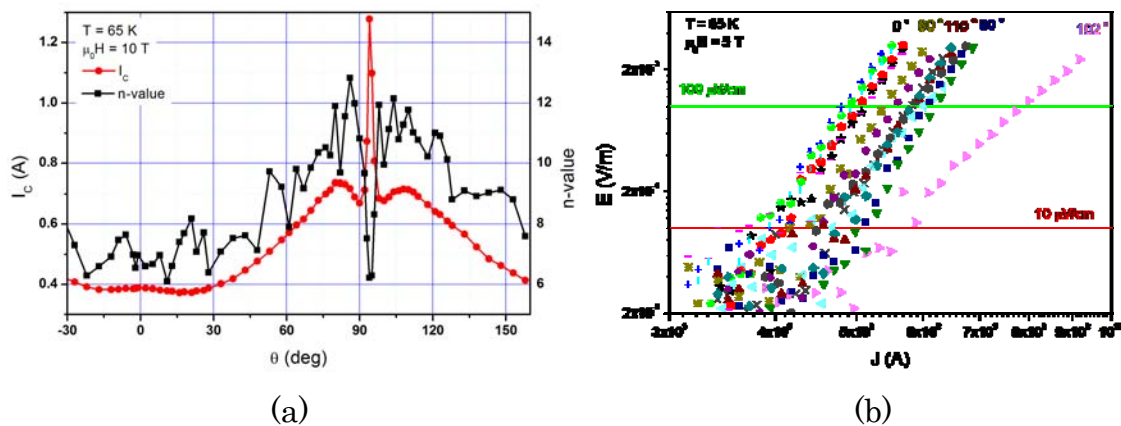


図 2.4.5-25 高磁場平行磁界下における Intrinsic ピンニングの影響

(a-5) レーザ CVD 法による作製コスト削減技術開発

Y 系超電導線材の低コスト化には、超電導層の高速成膜プロセスの開発が必要である。Y 系超電導膜は、熱 CVD 法やレーザアブレーション法により合成されているが、成膜速度が低いことが問題である。一方、本研究グループでは、大面積・高出力のレーザを CVD 法に導入することによって、種々の酸化物膜を熱 CVD 法より数十から数百倍の速度で高速成膜し、結晶配向を制御してきた⁽¹²⁾。

本研究開発では、レーザ CVD 法による c 軸配向した Y 系超電導膜の高速合成を行う。そして、Y 系超電導膜の組成、結晶配向および成膜速度などに及ぼす成膜条件の影響を精査し、レーザ CVD 法の Y 系超電導層形成への適用性を検討することにより、極低コスト線材に必要な高特性・高速成膜技術への原理検証を行う。

・レーザ CVD 法による多結晶 Al_2O_3 基板上への Y 系超電導膜の合成

レーザには、Nd: YAG レーザ (波長: 1064 nm; 連続発振) を用いた。有機金属

錯体の固体原料 (Y(dpm)_3 、 Ba(dpm/tmod)_2 および Cu(dpm)_2) をそれぞれ 468～493 K, 595～623 K, 523～533 K で気化させ、Ar ガスを用いて炉内に搬送し、 O_2 ガスと反応させて Y 系超電導膜を合成した。基板には多結晶 Al_2O_3 を用い、673～873 K で予熱した。

レーザー出力 130 W、基板予熱温度 873 K、炉内圧力 1.0 kPa、Ba 原料気化温度 600 K、Cu 原料気化温度 528 K において、Y 原料気化温度を変化させた。いずれの Y 原料気化温度でも、c 軸配向した Y 系超電導膜が得られた。463 K では、 Y_2O_3 相の回折ピークがわずかに認められたが、Y 系超電導膜のほぼ単相膜が得られた。Y 原料気化温度 473 K で合成した Y 系超電導膜は、粒径数 μm の平坦な正方結晶と緻密な断面組織からなっており、成膜速度は $100 \mu\text{m/h}$ であった。表面および断面形態は、空气中 823 K で 12 h の熱処理後もほとんど変化しなかった。後熱処理した Y 系超電導膜は、30 K 程度の低温ながらも超電導転移を示した。

レーザー CVD 法による単結晶 (100) MgO 基板上への Y 系超電導膜の合成

上記研究で最適化した合成条件を元に、(100) MgO 基板上に Y 系超電導膜を合成した。成膜温度 975 K 以下では結晶粒が a 軸配向した Y 系超電導膜が得られ、1000 K 以上で結晶粒が c 軸配向した Y 系超電導膜の単相膜が得られた。成膜温度 927 K で合成した Y 系超電導膜の極点図形には、四回対称の回折スポットが観察され、結晶粒が c 軸配向した Y 系超電導膜の 2 軸配向成長を示した (半価幅 1.2 度)。成膜温度 927 K で合成した Y 系超電導膜の表面には、2 軸配向を反映した正方形の結晶粒が成長しており、成膜速度は、 $57\sim 77 \mu\text{m/h}$ であった。成膜温度 1044 K で合成し、酸素雰囲気中で後熱処理した Y 系超電導膜は、 $T_c = 86 \text{ K}$ 近傍で超電導転移を示した。

レーザー CVD 法による IBAD 線材上への Y 系超電導膜の合成

本手法の Y 系超電導層形成への適用性を検討するために、PLD- $\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3/\text{IBAD-MgO}/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /ハステロイ™ 線材 (IBAD 線材) 上に Y 系超電導膜を合成した。成膜温度 828 K で合成した Y 系超電導膜の極点図形には、四回対称の回折スポットが観察され、結晶粒が c 軸配向した Y 系超電導膜の 2 軸配向成長を示した (半価幅 3.8 度) (図 2.4.5-26)。得られた膜は、緻密な断面と微細な長方形の粒子からなる表面をしており、成膜速度は最大 $83 \mu\text{m/h}$ であった。酸素雰囲気中で後熱処理した Y 系超電導膜は、 $T_c = 90 \text{ K}$ 近傍で超電導転移を示した (図 2.4.5-27)。

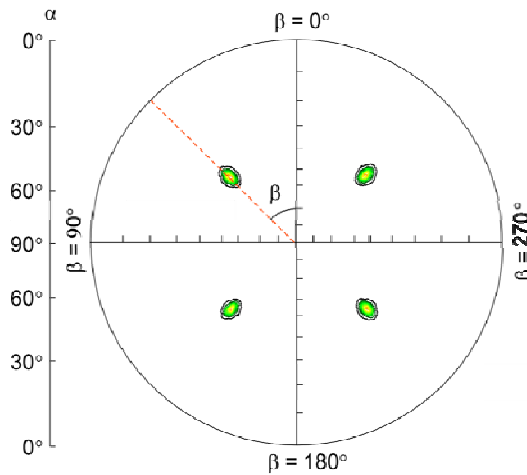


図 2.4.5-26 817 K で合成した YBCO/IBAD 膜の極点 XRD 図形

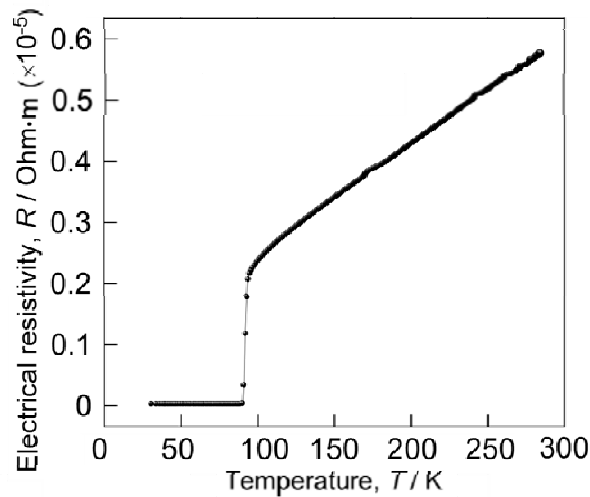


図 2.4.5-27 817 K で合成した YBCO/IBAD 膜の電気伝導特性

まとめ

レーザー CVD 法を用いて各種基板上に種々の条件で Y 系超電導膜を合成した。単結晶 (100) MgO および IBAD 線材上では、結晶粒が 2 軸配向した Y 系超電導膜が得られた。後熱処理した Y 系超電導膜は、 $T_c = 85 \sim 90$ K 近傍で超電導転移を示した。成膜速度は最大 $83 \mu\text{m/h}$ に達し、既存の CVD 法^(13,14)と比べて 8~1000 倍の製造速度が見込める。以上より、レーザー CVD 法の Y 系超電導線材における極低技術コスト線材に必要な超電導層高速成膜技術開発により、今後、製造速度の向上が進められ、最終目標 (3 円未満/Am の低コスト化) 達成に寄与できる。

(b) 接続・補修技術開発

(b-1) 銀拡散接合法による接続・補修技術開発

本開発では、線材の接続技術および欠陥等により低特性となった箇所健全な線材を貼り合わせて補修する技術を開発し、長尺線材及び加工線材の歩留り向上に資する。特に、今回、Gd 系超電導線材とその分割線材の接合・補修技術を開発し、

また、接合・補修部における電流分布も検討して、十分な高い I_c 値の流れる接合・補修を開発し、線材の歩留り向上に寄与できる結果を得た。

低コスト基板線材の銀拡散接合条件最適化

接合・補修技術としては、これまで線材の接続方法として実績があり、低抵抗接続が可能な Ag 安定化層を利用した拡散接合法を主として検討を行なった^(15,16)。プロジェクト開始時においては、従来基板(PLD-CeO₂/IBAD-GZO/ハステロイ™)を用いた Y 系超電導線材について接続技術はほぼ確立していたため、その知見をもとにして、低コスト基板である IBAD-MgO 上 Gd 系超電導線材について条件検討を行った。その結果、Y 系超電導線材とほぼ同じ条件で低抵抗接続が得られることを確認した。図 2.4.5-28 に Y 系超電導線材と Gd 系超電導線材における接合抵抗をまとめる。Y 系超電導線材においては、線材製造法に依らず、接合抵抗が 5~10 nΩcm²であったのに対し、Gd 系超電導線材では 15~25 nΩcm²と高くなる傾向にあることが明らかとなった。なお、ハンダ接着法による接続では、接続部抵抗が Y 系は 25 nΩcm²、Gd 系は 37 nΩcm²と銀拡散法よりも 10 nΩcm²以上高い値となり、本方法が低抵抗接続を得る上で有効であることが確認された。

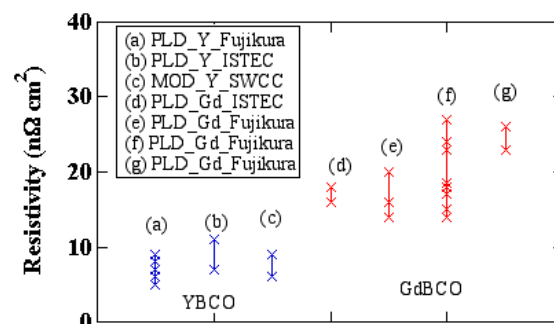


図 2.4.5-28 Y系超電導線材と Gd系超電導線材における銀拡散接合による接合抵抗の比較

長尺線材対応接合技術の開発

本プロジェクトの中間目標である 50 m 及び最終目標である 200 m 級線材の接続・補修に対応するため、長尺線材対応接合装置の開発を行った。装置の外観を図 2.4.5-29 に示す。銀拡散接合法において低抵抗接続を再現よく得るため熱処理時の抑え圧力を一定に制御する機構を設けている。図 2.4.5-28 の(a)と(e)は抑えジグにて固定する方法、それ以外は本装置を用いた方法で接続したものであるが、従来法とほぼ同様の抵抗値が得られている。

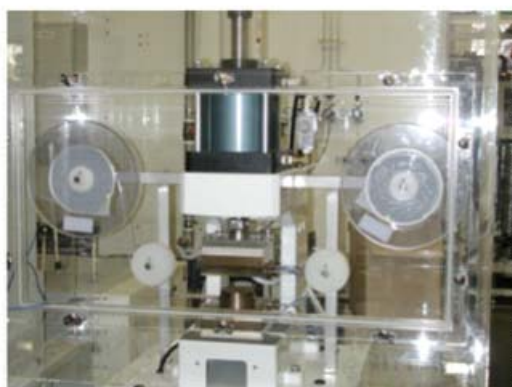


図 2.4.5-29 長尺線材対応接合装置の外観写真

分割加工線材補修技術の開発

変圧器用線材においては、フィラメント化加工等により特性の不均一性が顕在化しやすく、低特性となった箇所に健全な線材を貼り合わせて補修する技術が必須である。本プロジェクトにおいては、超電導変圧器の研究開発において 5 mm 幅 3 分割線材の安定供給、超電導電流機器用線材技術開発においては、中間目標において 5 mm 幅 5 分割、最終目標において 5 mm 幅 10 分割のフィラメント化溝加工が課題となっており、これらに対応した補修技術開発が必須である。

そこで、平成 20 年度においては、5 mm 幅 3 分割線材補修技術最適化検討、平成 21～22 年度前半には 5 mm 幅 3 分割線材補修の長尺対応技術開発及び 5 mm 幅 5 分割線材補修技術最適化検討を行った。また、剥離を含めた強度の把握のため、曲げ延ばし試験を行った。

図 2.4.5-30 に PLD-Gd 線材 5 mm 幅 3 分割線材の補修前後の $I-V$ 特性の比較の 1 例を示す。f1 と f2 について、 I_c 値測定後に化学エッチング法により超電導層を 2 mm 長に渡って除去して分断した後、銀拡散接合法により修復を行った。補修後、 I_c 特性はほぼ回復していることがわかる。また修復部の抵抗は約 40～60 $n\Omega\text{cm}^2$ (接続部一か所あたり約 20～30 $n\Omega\text{cm}^2$) と非分割線材とほぼ同様の値が得られており、また、補修前後でフィラメント間抵抗が維持され短絡が起きていないことが確認された。長尺線材については、10 m 級線材の補修実績が 10 回以上あり、現時点での歩留まりは 5 割以上である。現状での歩留まりが低い原因としては、銀表面の清浄化不足やフィラメント加工に用いるマスク材の糊の残留等による接合不良、熱処理による銀層/超電導層あるいは超電導層/ CeO_2 層間の剥離等があげられる。前者については、清浄化方法の見直しによりほぼ解決されるものと考えられる。また、後者においては、接合形成後の酸素アニール処理時に主に生じるため、熱処理時の線材のそり防止等により対策を行う。

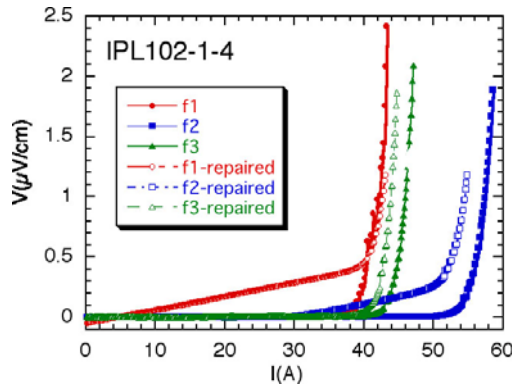


図 2.4.5-30 PLD-Gd 線材 5 mm 幅 3 分割線材の補修前後の $I-V$ 特性の比較
 I_c 値測定後、f1 と f2 に欠陥を導入し、銀拡散接合により補修

接合部の強度の把握のため、5 mm 幅 3 分割線材について 90 mmφ の曲げ延ばし試験を行った。結果の一例を図 2.4.5-31 に示す。90 mmφ の曲げ延ばし 1 回では接合部での I_c 値の低下及び剥離はみられなかったものの、複数回の曲げ延ばし及び室温・液体窒素温度の昇降温により接合部で剥離を生じる例もあった。今年度末までに、異なる曲半径での曲げ試験を引き続き行う予定である。

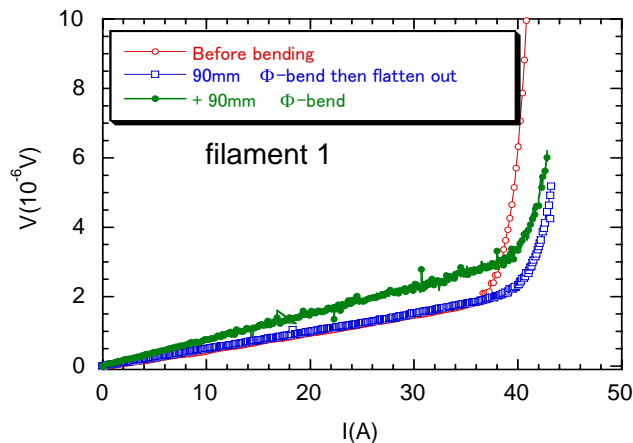


図 2.4.5-31 PLD-Gd 線材 5 mm 幅 3 分割線材の 90 mmφ 曲げ試験における $I-V$ 特性の変化

次に、5 mm 幅 5 分割の補修例について、図 2.4.5-32 に示す。ここでは PLD-Y 系の線材を用い、#3 と #5 にダイヤモンドブレードにより傷を導入後、補修を行った。右図に補修後の $I-V$ 特性を示すが、補修後 I_c 値が回復していることがわかる。また、補修部抵抗は約 $22 \Omega\text{cm}^2$ (接続部一か所あたり約 $11 \text{ n}\Omega\text{cm}^2$) と非分割線材と同様の値となっており、また補修前後でフィラメント抵抗が維持され、短絡がないことが確認された。

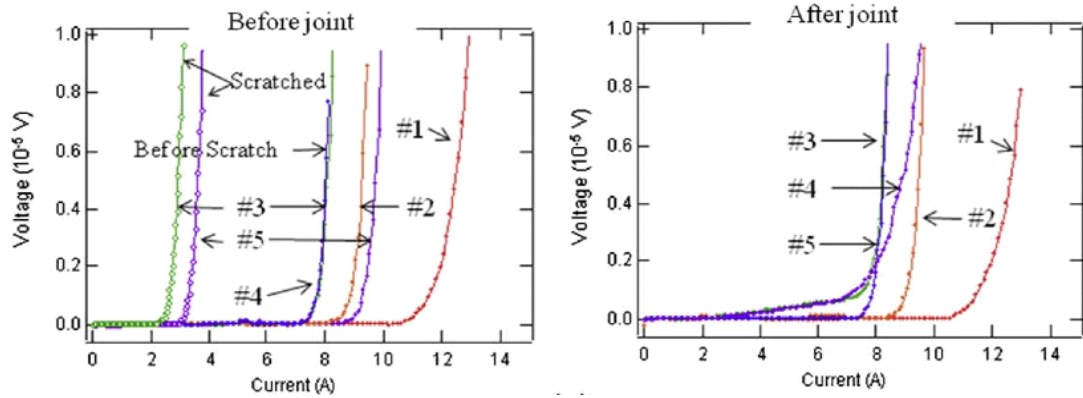


図 2.4.5-32 PLD-Y 系超電導線材 5 mm 幅 5 分割線材の補修例。フィラメント #3 と #5 に欠陥を導入後、銀拡散接合法にて補修

また接続・補修の交流損失に及ぼす影響を調べるために、5 mm 幅 5 分割線材を接続・補修した試料としていない試料との交流特性の比較を行い(図 2.4.5-33)、接続・補修による交流損失の増加がないことが確認された(17)。

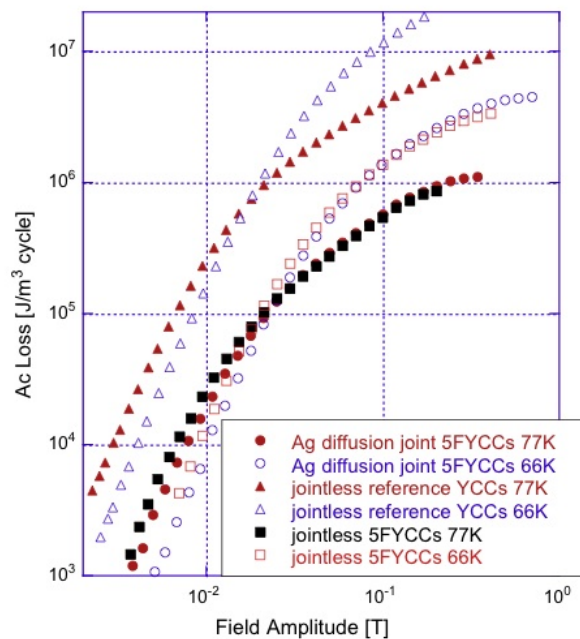


図 2.4.5-33 接続・補修の交流損失に及ぼす影響

接合・補修部の特性把握

本研究では、RE 系超電導線材の接続部における電磁現象の把握を目的に、走査型ホール素子顕微鏡を用いて電流分布を評価した。測定対象となる試料の写真を図 2.4.5-34 に示す。同試料は 5 mm 幅と 2 mm 幅の GdBCO 線材で構成されており、両線材間は銀拡散接合法により接続されている。同試料に通電した際の自己磁界分布を測定し、得られた自己磁界分布に対して Biot-Savart 則の逆問題を解くことにより、同試料内の電流分布を 2 次元シート電流密度分布として評価した。

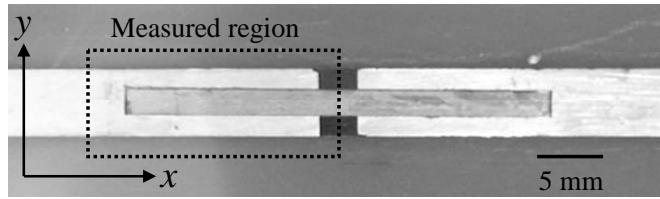


図 2.4.5-34 GdBCO 線材を用いた接合試料の写真

測定温度約 80 K、通電電流 25 A の条件下で得られたシート電流密度分布を図 2.4.5-35 に示す。なお、同分布は両線材の電流分布の重ね合わせに対応する。基本的には電流が試料形状の縁に集中して流れる分布が得られている。一方、 $y = \pm 1.0$ mm の幅方向位置に若干の起伏が見られることに注意を要する。

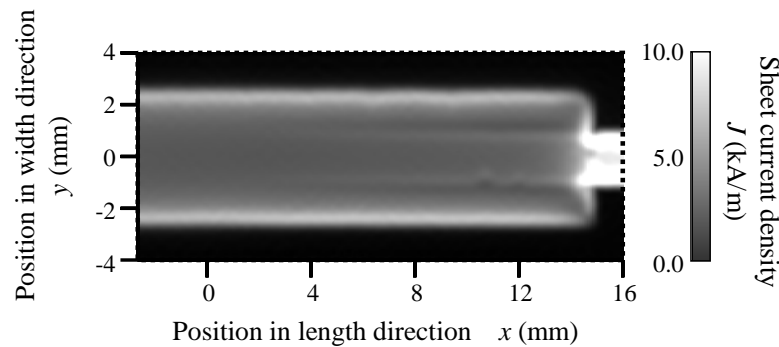


図 2.4.5-35 走査型ホール素子顕微鏡によって得られたシート電流密度分布

実は、本試料のように幅の異なる線材を用いた場合、その起伏の大きさが両線材の電流分担割合に応じて変化することが予め行った数値解析によりわかっている。具体的には、図 2.4.5-36 に示すように、幅の狭い線材の電流分担が増加するほど、得られるシート電流密度分布の起伏が大きくなる。

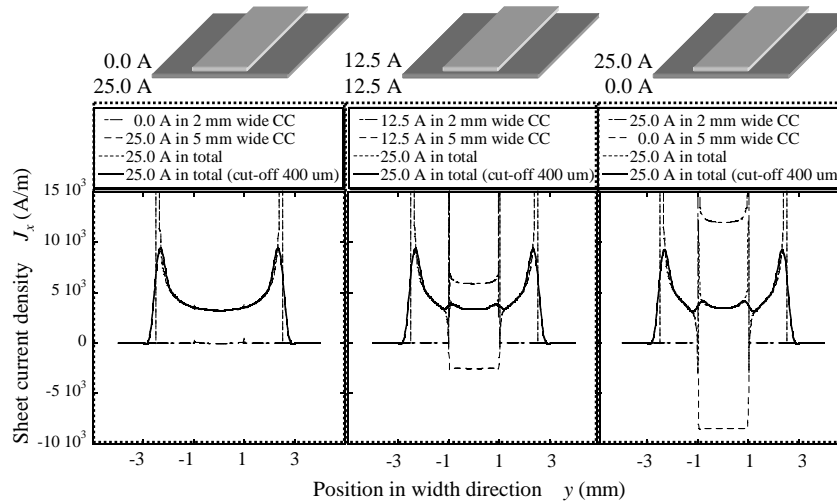


図 2.4.5-36 電流分担割合評価の原理

ここで、図 2.4.5-37 に示した実験結果に着目すると、両線材の接合部では長手方向(x 方向)に進むに従って、上記起伏が徐々に大きくなっていることがわかる。以上から、5 mm 幅線材から 2 mm 幅線材へ電流の移り変わりは、図 2.4.5-37 に示すように、接合部のほぼ全長を通じて行われていることが明らかとなり、均一性に優れた接合が実現されていると結論付けられる。

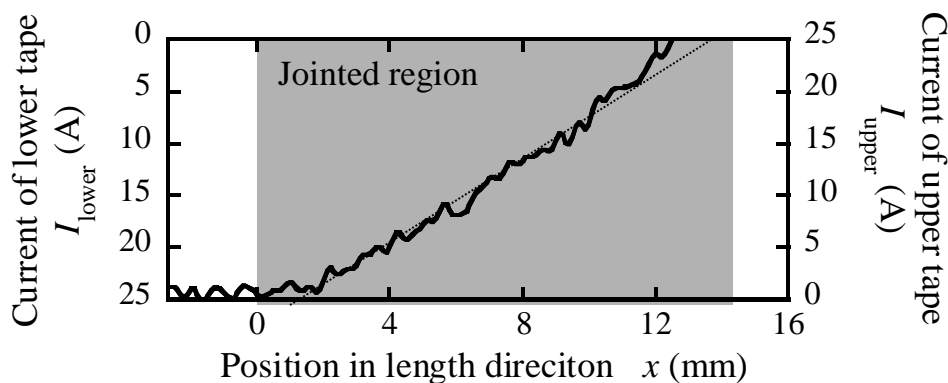


図 2.4.5-37 5 mm 幅線材から 2 mm 幅線材への電流の遷移

(b-2) 加圧接合法による接続・補修技術開発

SMES あるいは変圧器応用の線材をには、線材接合・補修技術開発が重要である。その接続技術の中で、これまでの Y 系超電導線材の加圧接合^(16,18)を基に、接合抵抗への圧力因子の影響を考察し、低抵抗接続を得て、今後の長尺線材及び加工線材の歩留まり向上に寄与した。

圧力設定が正確な重錘式加圧炉に YBCO 及び GdBCO 超電導線材の安定化層 (Ag) を対向させて設置し、加圧熱処理による Ag の拡散及び変形を利用した接合技術開発を行った。4 端子法により接合抵抗を測定し、電子顕微鏡により断面組織を観察した。

接合体の界面抵抗は、接合圧力に対して図 2.4.5-38 のような依存性を示した。接合抵抗と接合圧力の関係に及ぼす要因を解析し、圧力増加に伴う Ag の接合面の密着性・拡散接合度の向上、及びそれとは逆の効果として、基板の凹凸や圧力下での Ag の不均一変形等に起因して圧力増加に伴い YBCO/中間層の劣化が起こり得ること、これらの要因により接合抵抗が決定されることを指摘した。これら知見を基に、試料の平滑性向上、治具の精密化、均質接合面積拡大を図った結果、いずれの圧力でも抵抗値が改善され、10 MPa で約 $6.5 \text{ n}\Omega\text{cm}^2$ の接合抵抗値を得た。一方、GdBCO 超電導線材では、治具改善や熱処理温度適正化により $35 \text{ n}\Omega\text{cm}^2$ 程度に改善されたが、YBCO 超電導線材より高い接合抵抗値を示した。電子顕微鏡による組成分析による原因調査から、接合前のテープ試料において Ag 層中への Gd の拡散が観察された。

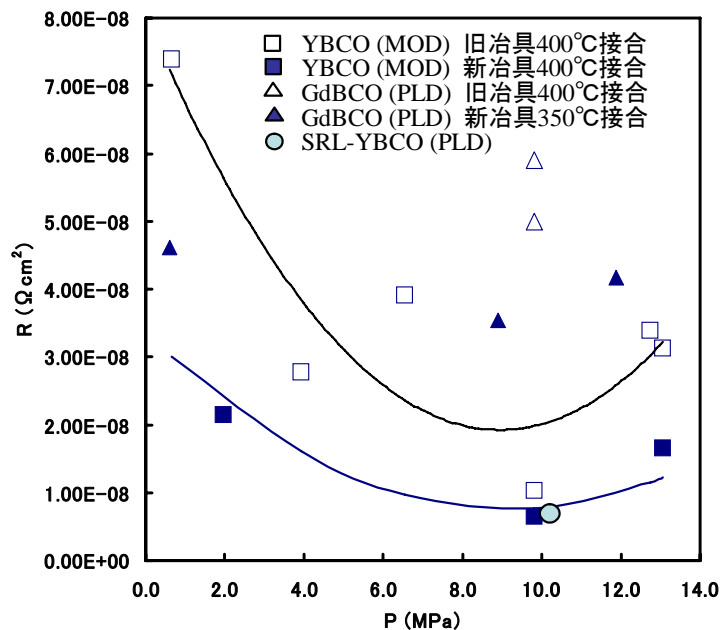


図 2.4.5-38 テープ接合体の接合圧力と接合抵抗

以上、安定化層を利用した加圧接合法による条件適正化により、接合体の低抵抗化が図れることが示されたが、GdのAg層への拡散によりGdBCO層の膜質劣化の結果も得られ、このことが界面性状や抵抗に影響を与えていることも考えられる。よって、GdのAg層への拡散を抑制していけば、GdBCO超電導線材においても一層の低抵抗化が実現できるものと推察される。これら線材の接合技術開発により、今後、低コスト化や歩留りの向上が進められ、最終目標達成に寄与できる。また、MOD法等により超電導層上に超電導原料塗布膜や仮焼膜を重ねて作製し、対向させ熱処理することで超電導層が配向成長すれば、超電導接合が実現できる可能性があるものと考えられる。

例えば、図 2.4.5-39 に示した超電導層上に原料塗布膜を重ねて作製し熱処理した予備実験からは、表面までYBCO層が成長していることが認められた。

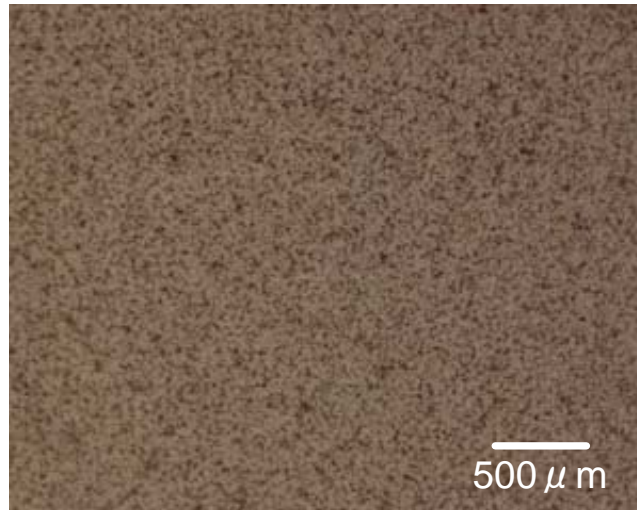


図 2.4.5-39 超電導層上に原料塗布膜を重ねて熱処理した YBCO 膜の光学顕微鏡による表面組織

(b-3) 極薄金属界面を用いた接合・補修技術開発

ここでは、従来の Ag 拡散接合技術において、より低抵抗を得るために、接合温度の低温化と Ag 層の極薄化、接合圧力の均一化を検討した。その結果、接続抵抗の低抵抗化が期待できる結果を得た。

RE 系超電導線材における接合は線材安定化層の面同士を張り合わせて、加圧接合熱処理を行う手法が一般的である。超電導線の接続には、より発熱の少ない接合抵抗(R_j)の低減が求められる。RE 系超電導線材は高温で熱処理を行うと、超電導体における酸素の脱離によって超電導特性の低下や相転移が起き、大きな抵抗が接合部近辺で生じやすい。このため、できるだけ低温で接合熱処理を行うことが求められる。

そのため、本研究では接合温度を低温化し、その際の銀安定化層の表面形態の変化および接合時の圧力分布の改良を行い、接合抵抗(R_j)の低減を行った。

図 2.4.5-40 に 650°C の低温で接合した Gd 系超電導線材の表面 SEM 像を示す。用いた試料は銀安定化層を 10 μm 厚および表面研磨により 1 μm 厚に極薄化した Gd 系短尺線材である。図 2.4.5-40 左図より、10 μm 厚の Ag 厚みの場合、Ag 結晶は大きな粒子に変化しており、銀は再結晶を行っていると考えられる。一方、図 2.4.5-40 右図は、1 μm 厚の Ag 厚みの場合であるが、矢印で示した箇所では極薄化した銀安定化層の下に Gd 系超電導層が観察された。すなわち、極薄の Ag 安定化層の接続では、再結晶化、蒸発などにより、Gd 系超電導層が現れ、超電導層同士を反応接合させることができる可能性がある。

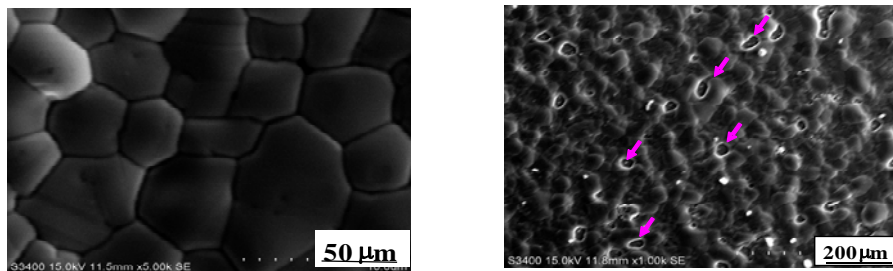


図 2.4.5-40 650°C で熱処理後 10 μm 厚および 1 μm 厚の Ag 安定化層の表面形状

さらに、接合実験に用いた接合用ジグの圧力分布の不均一性を改善した。従来の二点接合ジグを用いた際の圧力分布を図2.4.5-41に示す。二点接合ジグのみで圧力をかけた場合、圧力分布に非常にムラがある。これに対して、三点圧力接合ジグおよびセラミックス板を使用した改善を行った。接合時に治具と試料の平坦性、圧力均一性が増し、ほぼ全体に均一に圧力がかかっていることがわかった。これにより、接合力が大きく改善される可能性が示された。

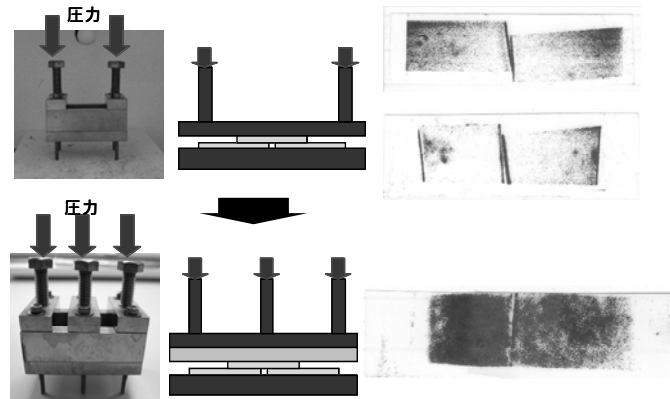


図 2.4.5-41 簡易型圧力治具における接合界面の圧力分布

今後、さらに銀安定化層の平坦性、極薄膜化、接合加工時の圧力分布均一化技術の構築により、現状の金属-金属接合から、超電導接合へと展開していくことが期待される。

(4) まとめ

高速 IBAD-MgO 法による低コスト基板とその中間層および PLD 法、MOD 法超電導層の高性能化により、低コスト・歩留り向上技術開発を行った。

IBAD-MgO 法においては、

- ・ 研磨工程の高速化などによる低コスト化
- ・ IBAD-MgO 層の最適条件化による結晶粒高配向、低技術コスト化
- ・ ベッド層の材料、プロセス検討による低コスト化
(従来のスパッタ法 GZO 層から低コスト MOD 法-CZO 層へ)
- ・ LMO 層および CeO₂ 層の最適条件による薄膜化、高速化による低コスト化

超電導においては、PLD 法において

- ・ レーザパワー、周波数などの製作条件最適化
- ・ マルチターン数の増加による蒸着面積の増加、ヒータ改造などの装置改善
- ・ out-of-plume, in-plume などのプルーム位置の最適化

また、MOD 法においては、

- ・ 塗布方法の改善

- ・仮焼、本焼工程の改善、特に反応上重要な水蒸気に関する最適条件化
 - ・製造速度と反応効率の検討
- を行った。

その結果、以下の表 2.4.5-5 に示すように、IBAD-PLD 法においては、例えば代表的な例として、51 m 長で製造速度 10 m/h で $I_c = 524 \text{ A/cm-w}(@77 \text{ K,s.f.})$ の特性を得て 2.93 円/Am の技術コストを実証することができ、中間目標の 3 円/Am を達成できた。

また、IBAD-MOD 法においては長さ 25 m、製造速度 5 m/h で $I_c > 370 \text{ A/cm-w}(@77 \text{ K,s.f.})$ の特性を得て、長さ以外は 3 円/Am の中間目標を達成できた。長さに関しては、全長で 3 点の低 I_c 値部の欠陥があったが、現在、中間層の欠陥低減などにより均一性を改善することで、今年度中に達成する見込みである。

表 2.4.5-5 中間目標と実績の比較、見通し

分類	中間目標 技術コスト 3 円/Am の実証	実績 (H22 年 7 月現在)	達成度	H22 年 3 月までの 中間目標達成見通し
基板・ 中間層	配向度：4 度台 各層速度： 10~120 m/h 長さ > 50 m	CeO ₂ 層、LMO 層、 IBAD-MgO 層、MOD-GZO ベッド層達成 約 360 円/m	○	下記超電導層とあ わせてコスト目標 達成見込み
PLD 超 電導層	I_c ：420 A/cm-w 速度：15 m/h 長さ>50 m	435 A/cm-w(@77 K,s.f.) 15 m/h 50 m など	◎	—
MOD 超電導 層	I_c ：350 A/cm-w 速度：5 m/h 長さ > 50 m	370 A/cm-w(@77 K,s.f.) 仮焼 5 m/h, 本焼 5 m/h, 25 m	○	中間層欠陥排除な どで均一化により 50 m 達成予定

◎：中間目標達成 ○：H23 年 3 月末までの中間目標達成が見通せている

△：H23 年 3 月末中間目標達成には技術開発の大きな進展が必要

また、新しい製法としてレーザ CVD の開発を行い、短尺ながら超電導層において 2 軸配向度 3.8 度を得た。これより、従来の PLD 法などの 100 倍の高速成膜を生かしたレーザ CVD による新たな線材作製方法の可能性が高まった。

接続・補修技術開発においては、主に拡散接合法を用いて、GdBCO 超電導線材において低抵抗化、フィラメント形状分割線材、長尺化検討を行った。その結果、PLD-Gd 線材 5 mm 幅 3 分割線材において、 I_c 値の劣化が少ない技術を開発することができた。長さは、10 m(補修実績が 4 回以上)あり、現時点での歩留りは 5 割以上である。中間目標は、5 mm 幅 5 分割線材における長尺化であるが、短尺ではすでに実績があるので、5 分割フィラメント形状の線材の長尺を待って、十分、今期達成見込みである。また、大学との研究の共同実施により、さらなる低抵抗化の検

討を行っている。PLD-Y 系超電導線材を用いた空孔拡散接合で加圧条件などの最適化により $6.5 \text{ n}\Omega\text{cm}^2$ の低抵抗を得ている。また、MOD 法による重ね塗り試験によれば、表面まで超電導相結晶の成長が見られ、これを接続部に展開することでさらなる低抵抗化や超電導接合も可能であると思われた。

(5) 最終目標の見通し

低コスト化に関して、一層の実用化のために最終目標を技術コスト、3 円/Am 未満(ただし、内部目標として最大 2 円/Am 以下)とした。また、実用化には長尺での実証が重要であるため、長さを中間目標の 4 倍の 200 m として、線材メーカーへの移管実証が容易なレベルとした。表 2.4.5-6 にその目標値、見通しをまとめた。

具体的には、例えば、最大内部目標 2 円/Am 以下の場合、①IBAD を含む中間層で 200 円/m、基板 180 円/m、研磨 60 円/m、安定化層 60 円/m の低コスト化を図った結晶粒配向基板の上に②PLD 法で 15~30 m/h で 500~600 A/cm-w(@77 K,s.f.)、③MOD 法で 10 m/h で 500 A/cm-w(@77 K,s.f.)の特性の超電導層作製をめざす。この時 I_c 値が 500 A/cm-w(@77 K,s.f.)以上であるのは、技術コスト的に 2 円/Am 以下になるのに加え、応用上重要な磁場中 I_c 値も最終目標で 50 A/cm-w が必要なためである。

表 2.4.5-6 最終目標とその見通し

分類	最終目標	課題	アプローチと見通し
基板・中間層	・ 中間目標の安定製造技術 ・ 技術コスト 3 円/Am 未満の実証	配向度:4 度台 各層速度: 10~200 m/h コスト 200 円/m 長さ>200 m	CeO ₂ 層は PLD 改良による高速化、LMO 層無しによる配向化検討、MOD-GZO ベッド層の適正条件化による高速化(剥離性改善)により達成 H23 に各層の薄膜化、高速化を短尺実証。H24 に 200 m 化
PLD 超電導層		例) I_c : 500 ~ 600 A/cm-w(@77 K,s.f.) 速度: 15~30 m/h 長さ > 200m	・ 高速化...ターン数増加、レーザーパワー増加、 ・ 高 J_c 化により達成可能 H23 高 I_c 値で速度向上、H24 200 m 化
MOD 超電導層		例) I_c : 500 A/cm-w (@77 K,s.f.) 速度: 仮焼 10 m/h, 本焼 10 m/h 長さ > 200 m	Reel to Reel 装置改造による 2 レーン化、高速化、SWCC バッチ炉採用により達成 H23 I_c 向上、H24 200 m 化

レーザー CVD に関しては、短尺ながら IBAD 中間層付き金属基板上で 3.8 度の結

晶粒配向度を得ており、原理的に線材化への適用が可能と思われた。今後は、長尺化の前に I_c 、 J_c などの超電導特性を最適化し、線材化見通しを高めたい。本方法の成膜速度は数十～100 nm/h であり、他の真空薄膜プロセスに比べると 100 倍もの高速化製造が可能である。これにより、長尺実証のあと、本装置、技術開発により、最終目標の 3 円/Am 未満(内部目標として 1 円/Am 級)への寄与が期待できる。

超電導接続・補修技術は、将来の機器応用の本格化の際、線材の製造歩留り向上、接続による長尺化が可能などのメリットがあり、実用上極めて重要である。ISTEC で中心に開発してきた空孔拡散接合による実証を主体とし、さらに機器応用をめざして、交流応用のための低ロス化が可能な 5 mm 幅 10 分割のフィラメント線材での長尺化、Ag-Gd の拡散や MOD 仮焼膜などを用いた超電導接続も開発していく。

引用論文リスト

- (1) V. Matias, B. J. Gibbons, J. Hanisch, R. J. A. Steenwelle, P. Dowden, J. Rowley, J. Y. Coulter, D. Peterson, “Experiments Using Continuous Fabrication of IBAD-MgO Based Coated Conductors”, IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol.17 No.2 (2007) 3263-3265
- (2) S. Kreiskott, P. N. Arendt, L. E. Bronisz, S. R. Foltyn, V. Matias, “Continuous electropolishing of Hastelloy substrates for ion-beam assisted deposition of MgO”, Supercond. Sci. Technol. Vol.16 No.5 (2003) 613-616
- (3) P. G. Clem, “All solution deposited coated conductor program”, Presentaion at DOE annual peer review 2007
- (4) Y. Iijima, K. Kakimoto, Y. Sutoh, S. Ajimura, and T. Saito, “Development of long Y-123 coated conductors by ion-beam-assisted deposition and the pulsed-laser-deposition method”, Supercond. Sci. Technol. Vol. 17 (2004) 264-268.
- (5) N. Chikumoto, S. Lee, K. Nakao, K. Tanabe, “Development of inside-plume PLD process for the fabrication of large $I_c(B)$ REBCO tapes”, Physica C Vol. 469 (2009) 1303-1306.
- (6) S. Lee, N. Chikumoto, T. Yokoyama, T. Machi, K. Nakao, and K. Tanabe, “Development of In-Plume Pulsed Laser Deposition of High- I_c GdBCO Films for Coated Conductors”, IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 19 No. 3 (2009) 3192-3195.
- (7) A. Ibi, H. Fukushima, R. Kuriki, S. Miyata, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, Y. Yamada, Y. Shiohara, “Development of long YBCO coated conductors by IBAD-PLD method”, Physica C Vol. 445-448 (2006) 525-528.
- (8) A. Ibi, H. Fukushima, Y. Yamada, S. Miyata, R. Kuriki, K. Takahashi and Y

- Shiohara, "Development of long GdBCO coated conductor using the IBAD/MPMT-PLD method", *Supercond. Sci. Technol.* Vol. 19 (2006) 1229-1232
- (9) T. Honjo, Y. Nakamura, R. Teranishi, Y. Tokunaga, H. Fuji, J. Shibata, S. Asada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, A. Kaneko, K. Murata, "Fabrication and growth mechanism of YBCO coated conductors by TFA-MOD process", *Physica C* Vol.392-396 (2003) 873-881
- (10) M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, T. Hirayama, "Enhancement of flux pinning in $Y_{1-x}Sm_xBa_{1.5}Cu_3O_y$ coated conductors with nanoparticles", *Appl. Phys. Express* 1 (2008) 051701
- (11) R. Fuger, T. Kiss, M. Inoue, N. Chikumoto, S. Lee, Y. Yamada, T. Izumi, "Current transport properties of $Gd_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ coated conductor deposited by the in-plume PLD reel-to-reel technique", Extended abstract of International Workshop on Coated Conductors for Applications, CCA2009, (2009) D1-P27
- (12) T. Goto, T. Kimura, "High-speed oxide coating by laser chemical vapor deposition and their nano-structure", *Thin Solid Films* 515 (2006) 46-52.
- (13) S. Oda, H. Zama, S. Yamamoto, "Superconductivity and surface morphology of YBCO thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 5 (1998) 1801-1804
- (14) H. Abe, T. Tsuruoka, T. Nakamori, " $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Film Formation by an OM-CVD Method", *J. Jpn. Appl. Phys.* 27 (1988) L1473-1475
- (15) J. Kato, N. Sakai, S. Miyata, M. Konishi, Y. Yamada, N. Chikumoto, K. Nakao, T. Izumi, Y. Shiohara, "Optimization of the diffusion joint process for the Ag layers of YBCO coated conductors" *Physica C* 463-465 (2007) 747-750
- (16) J. Kato, N. Sakai, S. Miyata, A. Ibi, Y. Sutoh, Y. Yamada, N. Chikumoto, K. Nakao, T. Izumi, Y. Shiohara, "Diffusion joint using silver layer of YBCO coated conductors for applications", *Physica C: Superconductivity*, Vol. 468, No.15-20, 15 (2008) 1571-1574
- (17) S. Yamasaki, M. Iwakuma, K. Funaki, J. Kato, T. Chikumoto, K. Tanabe, K. Nakao, T. Izumi, Y. Yamada, Y. Shiohara, T. Saito, "Transport and AC loss properties of the repaired multifilamentary REBCO superconducting tapes" *Physica C: Superconductivity*, in Press.
- (18) T. Maebatake, Y. Miyanaga, K. Yuuki, H. Kai, N. Mori, K. Yamada, R. Teranishi, M. Mukaida, N. Chikumoto, N. Sakai, M. Miura, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, "Effects of joining conditions on the structures and properties of joints of REBCO coated conductors", *Physica C* (2009) in press