

「希少金属代替材料開発プロジェクト」

Nd-Fe-B系磁石を代替する新規永久磁石及び

イットリウム系複合材料の開発

(超軽量高性能モータ等向けイットリウム系複合材料の開発)

事業原簿【公開】

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 省エネルギー部
-----	------------------------------------

—目次—

概 要

プロジェクト用語集

I. 事業の位置付け・必要性について

- 1. N E D Oの関与の必要性・制度への適合性 I-1
 - 1.1 N E D Oが関与することの意義 I-1
 - 1.2 実施の効果 I-2
- 2. 事業の背景・目的・位置付け I-4

II. 研究開発マネジメントについて

- 1. 事業の目標 II-1
- 2. 事業の計画内容 II-6
 - 2.1 研究開発の内容 II-6
 - 2.2 研究開発の実施体制 II-19
 - 2.3 研究の運営管理 II-21
 - 2.4 開発スケジュールおよび開発予算 II-24
 - 2.5 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性 II-27
- 3. 情勢変化への対応 II-30
- 4. 中間評価結果への対応 II-31
- 5. 評価に関する事項 II-31

III. 研究開発成果について

- 1. 事業全体の成果 III-1
 - 1.1 開発成果概要 III-1
 - 1.1.1 超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発 III-1
 - 1.1.2 イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発 III-2
 - 1.1.3 イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発 III-3
 - 1.1.4 委員会・連絡会議の設置 III-4
- 2. 研究開発項目毎の成果 III-5
 - 2.1 超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発 III-5
 - 2.1.1 エキシマレーザ法による複合材料作製プロセス開発 III-5
 - 2.1.1-1 エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発 III-5
 - 2.1.1-2 エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発のまとめ III-15
 - 2.1.2 TFA-MOD 法による複合材料作製プロセス開発 III-17
 - 2.1.2-1 TFA-MOD 法による複合材料作製プロセス開発 III-17
 - 2.1.2-2 長尺複合材料の評価技術 III-40

2.1.2-3 TFA-MOD 法による複合材料作製プロセス開発のまとめ	III- 44
2.2 イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発	III- 46
2.2.1 レーザ CVD 法による希少金属利用率向上技術開発	III- 46
2.2.1-1 静止基板型レーザ CVD 法による希少金属利用率等の効率向上技術開発	III- 46
2.2.1-2 Reel-to-Reel レーザ CVD 法による希少金属利用率等の効率向上技術開発	III- 52
2.2.1-3 レーザ CVD 法による希少金属利用率向上技術開発のまとめ	III- 57
2.2.2 YAG レーザ PLD 法による希少金属利用率向上技術開発	III- 59
2.2.2-1 YAG レーザ PLD 法による希少金属利用率向上技術開発	III- 59
2.2.2-2 YAG レーザ PLD 法による複合材料の組織評価	III- 68
2.2.2-3 レーザ PLD 法による希少金属利用率向上技術開発のまとめ	III- 70
2.3 イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発	III- 72
2.3.1 回転機適正構造の概念設計	III- 72
2.3.2 要素技術開発(1) 界磁巻線技術開発	III- 115
2.3.3 要素技術開発(2) 冷却技術開発	III- 131
2.3.4 イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発のまとめ	III- 143
2.4 超電導回転機開発委員会	III- 146
3.成果の総括	III- 154
4.成果の意義	III- 159
IV. 実用化の見通しについて	IV- 1

<添付資料>

- ・ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画
- ・環境安心イノベーションプログラム基本計画
- ・希少金属代替材料開発プロジェクト基本計画
- ・技術戦略マップ(ナノテクノロジー分野)
- ・技術戦略マップ(超電導技術分野)
- ・特許論文等リスト

概要

	最終更新日	平成23年9月20日	
プログラム(又は施策)名	ナノテク・部材イノベーションプログラム 環境安心イノベーションプログラム(資源制約克服/3R)		
プロジェクト名	「希少金属代替材料開発プロジェクト」 Nd-Fe-B系磁石を代替する新規永久磁石及びイットリウム系複合材料の開発(超軽量高性能モータ等向けイットリウム系複合材料の開発)	プロジェクト番号	P08023
担当推進部/担当者	省エネルギー部 三輪 肇(平成23年10月現在) エネルギー対策推進部 川上 耕司(平成22年7月~平成22年12月) 新エネルギー技術開発部 川上 耕司(平成21年3月~平成22年6月)		
0. 事業の概要	イットリウム系複合材料は、ディスプレイ含有するモータ部材に将来的に代わる可能性があるとして期待されており、当開発を実施することで希少金属使用量の削減を図る。次世代超軽量高性能モータ等を実現するイットリウム系複合材料について、(1)超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発、(2)イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発 (3)イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発、を実施した。		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>【NEDO が関与する意義】 本研究開発は、「ナノテク・材料分野」に列挙されている「戦略重点科学技術」のうち「資源問題解決の決定打となる希少資源・不足資源代替材料革新技術」にあたるものであり、文部科学省の元素戦略プロジェクトと連携し基礎から実用化までの間隙のない支援体制を確立して行うもので、我が国の科学技術力の向上という観点からも極めて意義が高いものである。 よって、政策的な位置付けであること、資源セキュリティに係ること、高度な技術開発が必要であること、更に開発リスクが非常に高いこと等の観点からNEDOが推進すべき研究開発プロジェクトである。</p> <p>【事業の背景・目的・位置付け】 現在及び将来において我が国経済を牽引していく産業分野において、競争力を発揮し世界を勝ち抜いていくために、多様な連携(川上・川下産業の垂直連携、材料創製・加工との水平連携)による研究開発の推進により、当該市場のニーズに応える機能を実現する上で不可欠な高品質・高性能の部品・部材をタイムリーに提供し、又は提案することができる部材の基盤技術を確立することを目的とした「ナノテク・部材イノベーションプログラム」、及び環境・資源制約を克服し循環型経済システムを構築することを目的とした「環境安心イノベーションプログラム」の一環として本プロジェクトを実施する。 希少金属は、我が国産業分野を支える高付加価値な部材の原料であり、近年その需要が拡大している。しかし、途上国における著しい需要の拡大や、そもそも他の金属と比較して、金属自体が希少であり、代替性も著しく低く、その偏在性ゆえに特定の産出国への依存度が高いこと等から、我が国の中長期的な安定供給確保に対する懸念が生じている。これに対する具体的な対策として、平成18年6月、資源エネルギー庁から報告された「非鉄金属資源の安定供給確保に向けた戦略」において、①探鉱開発の推進、②リサイクルの推進、③代替材料の開発、④備蓄、等が整理され、現在それぞれにおける具体的な対策が進められている。 本研究開発は、この総合的な対策の一部として非鉄金属資源の代替材料及び使用量低減技術の確立を目的としている。 その中でも、本研究開発項目では、ディスプレイ含有するモータ部材に将来的に代わる可能性のある次世代モータ部材を実現するイットリウム系複合材料の開発を行う。イットリウムは光学ガラス、赤色蛍光体、自動車の排ガス処理用触媒等に利用されている希少金属である。イットリウムを用いた複合材料は、ディスプレイ含有するモータ部材に将来的に代わる可能性があるとして期待されている。高温超電導材料であるイットリウム系複合材料は、線材形状をしていることから界磁巻線同期回転機への適用が可能であり、超電導材料は電気抵抗が零であることから損失なく電流を流すことができる。約90K以上の臨界温度(Tc)を有し、特に磁場中で高い臨界電流(Ic)特性を示すことから電動機等の回転機の磁場中での応用に適した材料である。 イットリウム系複合材料は、次世代モータ、発電機、医療診断機器等の実現には不可欠な材料であり、この開発を行う必要がある。</p>		

II. 研究開発マネジメントについて

事業の目標	イットリウムを用いた複合材料は、ディスプレイ含有するモータ部材に将来的に代わる可能性があると期待されている。このイットリウム系複合材料は、次世代モータ、発電機、医療診断機器等の実現には不可欠な材料であり、当開発を実施することで希少金属使用量の削減を図る。					
事業の計画内容	主な実施事項	H 2 1 fy	H 2 2 fy	H 2 3 fy	総額	
	Nd-Fe-B 系磁石を代替する新規永久磁石及びイットリウム系複合材料の開発（超軽量高性能モータ等向けイットリウム系複合材料の開発）		→		2996 百万円	
	成果とりまとめ			→		
開発予算 (会計・勘定別に事業費の実績額を記載) (単位：百万円)	会計・勘定	H 2 1 fy	H 2 2 fy	H 2 3 fy	総額	
	一般会計	2996			2996	
	特別会計 (電源・需給の別)					
	加速予算 (成果普及費を含む)					
	総予算額				2996	
	契約種類： ○をつける (委託(○) 助成() 共同研究(負担率()))	(委託)				
	(助成) : 助成率△/□					
(共同研究) : 負担率△/□						
開発体制	経産省担当原課	産業技術環境局研究開発課				
	プロジェクトリーダー	産業用超電導線材・機器技術研究組合 特別研究員 和泉輝郎(兼チームリーダー) 東北大学 教授 後藤孝 名古屋大学 准教授 吉田隆 九州大学 准教授 岩熊成卓 早稲田大学 教授 石山敦士				
	委託先(*委託先が管理法人の場合は参加企業数および参加企業名も記載)	産業用超電導線材・機器技術研究組合(参加3社) (株)フジクラ、昭和電線ケーブルシステム(株)、(財)国際超電導産業技術研究センター 国立大学法人 東北大学 国立大学法人 名古屋大学 国立大学法人 九州大学 学校法人 早稲田大学				
情勢変化への対応	平成 23 年 3 月に発生した東日本大震災により、研究開発設備およびユーティリティに損壊被害が生じ、加えて震災直後から実施された計画停電により連続運転設備の長時間稼働が不可能になるなどの障害があり、被害状況把握及び復旧には1ヶ月以上の期間を要することとなった。このような状況のため、プロジェクト期間を約2ヶ月延長した。比較的多くの予算を必要とする1km長試験において再度の試験に関して新たな予算措置が困難であることから、「1km長複合材料を作製し、平均 I_c が200A/cm幅以上(@77K, 自己磁場)であることを実証する。」との超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発での具体的な目標値に関して、1km長のパッチ試験において代用することでこれを証明することとした。					
中間評価結果への対応	中間評価未実施					

評価に関する事項	事前評価	未実施 (H19年度はMETI直執行)																	
	中間評価	本研究開発項目については未実施 (研究開発項目①—⑤については平成21年実施)																	
	事後評価	平成23年度 事後評価実施																	
Ⅲ. 研究開発成果について	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発</th> </tr> <tr> <th>最終目標</th> <th>具体的目標値</th> <th>小項目</th> <th>成果</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">300 A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) の特性を有し、1 km を超える超長尺線材作製を見通す。</td> <td rowspan="2"> <ul style="list-style-type: none"> 1km 長複合材料を作製し、平均 I_c が 200A/cm 幅以上 (@77 K, 自己磁場) であることを実証する。 同条件で作製した 10m 長以上の複合材料で I_c が 300A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場) 以上を実証する。 </td> <td>エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発</td> <td> 達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 1050m 長線材—平均 $I_c=534A/cm$ 幅 10m 長—$I_c=300A/cm$ 幅以上 </td> </tr> <tr> <td>TFA-MOD 法による複合材料作製プロセス開発</td> <td> 達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 1000m 長バッチ線材—平均 $I_c \geq 300A/cm$ 幅 10m 長—$I_c=300A/cm$ 幅以上 </td> </tr> </tbody> </table>			超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発				最終目標	具体的目標値	小項目	成果	300 A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) の特性を有し、1 km を超える超長尺線材作製を見通す。	<ul style="list-style-type: none"> 1km 長複合材料を作製し、平均 I_c が 200A/cm 幅以上 (@77 K, 自己磁場) であることを実証する。 同条件で作製した 10m 長以上の複合材料で I_c が 300A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場) 以上を実証する。 	エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 1050m 長線材—平均 $I_c=534A/cm$ 幅 10m 長—$I_c=300A/cm$ 幅以上 	TFA-MOD 法による複合材料作製プロセス開発	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 1000m 長バッチ線材—平均 $I_c \geq 300A/cm$ 幅 10m 長—$I_c=300A/cm$ 幅以上 		
	超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発																		
最終目標	具体的目標値	小項目	成果																
300 A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) の特性を有し、1 km を超える超長尺線材作製を見通す。	<ul style="list-style-type: none"> 1km 長複合材料を作製し、平均 I_c が 200A/cm 幅以上 (@77 K, 自己磁場) であることを実証する。 同条件で作製した 10m 長以上の複合材料で I_c が 300A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場) 以上を実証する。 	エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 1050m 長線材—平均 $I_c=534A/cm$ 幅 10m 長—$I_c=300A/cm$ 幅以上 																
		TFA-MOD 法による複合材料作製プロセス開発	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 1000m 長バッチ線材—平均 $I_c \geq 300A/cm$ 幅 10m 長—$I_c=300A/cm$ 幅以上 																
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発</th> </tr> <tr> <th>最終目標</th> <th>具体的目標値</th> <th>小項目</th> <th>成果</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">超電導層の連続形成プロセスにおいて原料収率 40% 以上を見通す。</td> <td rowspan="2"> <ul style="list-style-type: none"> 全成膜領域に対し、静止成膜により原料収率 40% 以上を実証する。 成膜領域の一部を通過する移動成膜により、静止成膜結果から予想される成膜量を実証する。 </td> <td>レーザ CVD 法による希少金属利用率向上技術開発</td> <td> 達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 原料収率 45.7% 超電導特性 $J_c > 3MA/cm^2$, $I_c > 100A/cm$ 幅 </td> </tr> <tr> <td>YAG レーザ PLD 法による希少金属利用率向上技術開発</td> <td> 達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 原料収率 56.1% 超電導特性 $J_c > 1.4MA/cm^2$ </td> </tr> </tbody> </table>			イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発				最終目標	具体的目標値	小項目	成果	超電導層の連続形成プロセスにおいて原料収率 40% 以上を見通す。	<ul style="list-style-type: none"> 全成膜領域に対し、静止成膜により原料収率 40% 以上を実証する。 成膜領域の一部を通過する移動成膜により、静止成膜結果から予想される成膜量を実証する。 	レーザ CVD 法による希少金属利用率向上技術開発	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 原料収率 45.7% 超電導特性 $J_c > 3MA/cm^2$, $I_c > 100A/cm$ 幅 	YAG レーザ PLD 法による希少金属利用率向上技術開発	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 原料収率 56.1% 超電導特性 $J_c > 1.4MA/cm^2$ 			
イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発																			
最終目標	具体的目標値	小項目	成果																
超電導層の連続形成プロセスにおいて原料収率 40% 以上を見通す。	<ul style="list-style-type: none"> 全成膜領域に対し、静止成膜により原料収率 40% 以上を実証する。 成膜領域の一部を通過する移動成膜により、静止成膜結果から予想される成膜量を実証する。 	レーザ CVD 法による希少金属利用率向上技術開発	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 原料収率 45.7% 超電導特性 $J_c > 3MA/cm^2$, $I_c > 100A/cm$ 幅 																
		YAG レーザ PLD 法による希少金属利用率向上技術開発	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 原料収率 56.1% 超電導特性 $J_c > 1.4MA/cm^2$ 																
Ⅲ. 研究開発成果について	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発</th> </tr> <tr> <th>最終目標</th> <th>具体的目標値</th> <th>小項目</th> <th>成果</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>500kW 級回転機の概念設計によりイットリウム系の優位性を見通す。</td> <td>希土類元素(RM)量など 500kW 級回転機における Y 系適用の優位性を示す</td> <td>回転機適正構造の概念設計</td> <td> 達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 設計用シミュレータを開発し、RM 使用量が 1/130 に低減できることを示した </td> </tr> <tr> <td>傘型界磁巻線の試作・評価、サーモサイフォン式冷却の特性評価により、回転機の設計に資するデータを得る</td> <td>要素技術(界磁コイル、冷却)の開発を行い、設計・製作の見通しを得る</td> <td>界磁巻線および冷却要素技術開発</td> <td> 達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 劣化なく Y 系傘型界磁モデルコイルを製作でき、回転機設計の見通しがたった 液体 Ne を用い、高速回転時 30K 安定冷却と界面の熱伝達係数を得て、冷却設計の見通しがたった </td> </tr> </tbody> </table>			イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発				最終目標	具体的目標値	小項目	成果	500kW 級回転機の概念設計によりイットリウム系の優位性を見通す。	希土類元素(RM)量など 500kW 級回転機における Y 系適用の優位性を示す	回転機適正構造の概念設計	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 設計用シミュレータを開発し、RM 使用量が 1/130 に低減できることを示した 	傘型界磁巻線の試作・評価、サーモサイフォン式冷却の特性評価により、回転機の設計に資するデータを得る	要素技術(界磁コイル、冷却)の開発を行い、設計・製作の見通しを得る	界磁巻線および冷却要素技術開発	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 劣化なく Y 系傘型界磁モデルコイルを製作でき、回転機設計の見通しがたった 液体 Ne を用い、高速回転時 30K 安定冷却と界面の熱伝達係数を得て、冷却設計の見通しがたった
	イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発																		
	最終目標	具体的目標値	小項目	成果															
	500kW 級回転機の概念設計によりイットリウム系の優位性を見通す。	希土類元素(RM)量など 500kW 級回転機における Y 系適用の優位性を示す	回転機適正構造の概念設計	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 設計用シミュレータを開発し、RM 使用量が 1/130 に低減できることを示した 															
傘型界磁巻線の試作・評価、サーモサイフォン式冷却の特性評価により、回転機の設計に資するデータを得る	要素技術(界磁コイル、冷却)の開発を行い、設計・製作の見通しを得る	界磁巻線および冷却要素技術開発	達成度 100% <ul style="list-style-type: none"> 劣化なく Y 系傘型界磁モデルコイルを製作でき、回転機設計の見通しがたった 液体 Ne を用い、高速回転時 30K 安定冷却と界面の熱伝達係数を得て、冷却設計の見通しがたった 																
投稿論文	「査読付き」5 件、「その他」22 件																		
特許	「出願済」0 件、「登録」0 件、「実施」0 件 (うち国際出願 0 件)																		
その他の外部発表 (プレス発表等)	「新聞雑誌等」2 件 「展示会」2 件																		
Ⅳ. 実用化の見通しについて	<p>本プロジェクトで超長尺線材製造技術開発に見通しを得たことから、技術研究組合員(線材メーカー)における製造条件のさらなる検討を進め、線材の良品単長改善や歩留改善によるコストダウンを図っていくことで、超電導回転機市場等への 1km 超長級線材供給事業の見通しが得られた。また、希少金属利用率等の効率向上技術については、線材作製プロセス開発をさらに推し進め、核となるプロセス技術を線材メーカーへ移管することで実用化に貢献する。超電導回転機の実用化に関しては、概念設計による超電導回転機の有用性を証明すると共に要素技術によりそのキーテクノロジーの実現性を確認できたことにより、これらの概念を統合し、実際に超電導回転機の試作、実証を進めて行く。</p>																		

V. 基本計画に関する事項	作成時期	平成20年3月制定
	変更履歴	<p>平成20年 7月 イノベーションプログラム基本計画の制定により、「(1) 研究開発の目的」の記載を改訂。</p> <p>平成21年 3月 新鉱種追加により改訂。</p> <p>平成21年12月 研究開発項目⑥～⑧の委託者決定に伴う詳細目標と事業実施内容の確定による改訂。「明日の安心と成長のための緊急経済対策（平成21年度補正予算（第2号））」に係る研究開発項目⑨の追加。</p> <p>平成22年 3月 研究開発項目⑦-2 目標の細分化に伴い改訂。</p> <p>平成22年 6月 採択条件等反映のため、研究開発項目⑨-1 および⑨-2 の最終目標等を改訂。</p> <p>平成22年12月 「円高・デフレ対応のための緊急総合経済対策（平成22年度補正予算（第1号））」に係る研究開発項目⑩の追加。</p> <p>平成23年 7月 研究開発項目⑨-1 の後続テーマとして研究開発項目⑨-3 を追加</p>

プロジェクト用語集

用語集 (50 音順)

[あ]

アキシシャルギャップ型

円板形状に配置した界磁子と電機子を軸方向に対向させた構造。面対向構造とも呼ばれる。

アモルファス(amorphous)

非晶質。結晶のような長距離秩序はないが、短距離秩序はある物質の状態。熱力学的には自由エネルギーの極小（非平衡準安定状態）にある状態のこと。

安定化銀

銀を用いた安定化層。

安定化材 (安定化層)

超電導体に複合化され超電導体の熱的安全性、磁気的安全性を増加させる常電導金属材料。銀、銅やアルミニウムなどは極低温で電気抵抗が低く、熱伝導が良いために、超電導体を冷却して臨界温度以下に保つとともに外部磁束変動をダンピングし、超電導から常電導への転移を抑える。また、常伝導転移したときでも電流をバイパスして発熱を抑え、冷媒に熱を伝達して、冷却するので安定化材として用いられる。

[い]

イオンビーム

原子や分子から電子衝撃などによってつくられたイオンを、電場や磁場によって制御して方向性を整えた流れ。イオン源、加速部電磁レンズ、偏向部などから構成される装置を用いる。IBAD 法において中間層を配向させるために、中間層元素をスパッタ蒸着する際に、Ar 等をイオン化しアシストイオンビームとして材料に応じたある特定の角度から同時に照射する。→ IBAD

イットリウム

元素記号 Y、原子番号 39 の元素。常温、常圧で安定な結晶構造は六方最密充填構造 (HCP)、密度 4.472 kg/cm³、融点 1520°C、沸点 3300°C。

イットリウム系複合材料 (Y 系複合材料)

YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO)あるいは Y のサイトを希土類元素で置き換えた REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE:希土類元素)の超電導材料を構成層に有する複合材料。一般的に、テープ状であり、超電導部分は薄膜形状になっており Coated Conductor とも呼ばれている。

インバータ

直流電力から交流電力を電氣的に生成する(逆変換する)電源回路、またはその回路を持つ電力変換装置。逆変換回路、逆変換装置などとも呼ばれる。Inverter。

インプラーム法

パルスレーザ蒸着(PLD)法において、ターゲットと基板の距離を小さくすることにより、レーザープルームの中に基板を保持し、単位時間・面積あたりの原料供給量と原料収率を増加させることを目的としたPLD蒸

着法。

【う】

渦電流損失

電磁誘導により発生する渦電流によって生じるジュール損失。

【え】

永久電流モード

超電導体でできたループ状の回路に直流電流を流すと、完全導電性（電気抵抗ゼロ）により電流が減衰することなく流れ続ける。これを永久電流と呼ぶ。通電中の超電導コイル巻線の両端を永久電流スイッチ等を用いて短絡すると超電導コイルに電流が流れ続けることになり永久電流モード（永久電流運転）と呼ぶ。

エキシマレーザ

希ガスやハロゲンなどの混合ガスを用いてレーザ光を発生させる装置。希ガスはアルゴン、クリプトン、キセノンが、ハロゲンはフッ素、塩素が一般に使用される。混合ガス中でのパルス放電によって生成する励起状態希ガス原子とハロゲン原子によって形成されるエキシマからの放射光によってパルス発振する。

液体窒素

冷却された窒素(N₂)の液体。無色透明、密度 0.81 g/cm³ 沸点・195.79℃、蒸発潜熱 47 kcal/kg。液化空気の内分留により工業的に大量に製造される。LN₂とも記述される。

液体ヘリウム

ヘリウム(He)は標準沸点が 4.21K と最も液化しにくい気体であるため液体ヘリウムとして極低温冷媒として用いられる。液体ヘリウムは高価であるが、臨界温度の低い従来の金属系超電導体の冷媒として用いられる。

エネルギー分散 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS)

試料に電子線を照射した際、試料から発生した特性 X 線を直接半導体検出器で検出し、電気信号に変えて分光分析する手法。電子線照射した領域を構成する元素を識別することができる。

エピタキシャル成長

結晶成長様式のひとつであり、基板、壁面、粒子状など固体に接して核発生した結晶が、その核発生サイトとなった固体の結晶面と同じ方位で成長する様式である。下地と成長する物質が同じである場合をホモエピタキシャル、異なる物質である場合をヘテロエピタキシャルと呼ぶ。

延性

固体の物質の力学的特性（塑性）の一種で、材料が破損せずに塑性変形を生じる性質および程度のこと。

【お】

応力集中

部材の形状が様でない場合、引張りや圧縮の加重が加わった際に応力が一様に分布せず、局所的に集中し高くなる現象。

[か]

界磁巻線 (界磁コイル)

発電機および電動機の固定磁界を発生させるための巻線(field winding)。これに対し、変動磁界又は回転磁界を発生させるための巻線を電機子巻線(armature winding)と呼ぶ。

回転機

モータや発電機など軸を中心として回転する機械の総称。往復型機械に対する総称である。

化学気相蒸着法 (CVD 法)

原料となる物質をガス状態で供給し、これを固体表面で反応させることにより少なくとも 1 種類の固体反応生成物を獲得する手法をいう。原料ガスには生成物元素を含むガス(複数のことがある)とキャリアガス(用いられないこともある)の混合ガスが使用される。YBa₂Cu₃O_{7-δ} 超電導体の合成の際には、有機金属を原料ガスとして用いる、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法が多く用いられる。

ガウス関数

ガウシアン関数、あるいは単にガウシアンとも呼ばれる。正規分布関数 (正規分布の確率密度関数) は、ガウス関数の 1 種である

化学ポテンシャル

熱力学で用いられる示強性状態量。一成分系におけるモル(mol)あたり (あるいは 1 分子あたり) に潜在しているギブズエネルギーを意味し、多成分系では成分ごとに分けて考える。

化学溶液法

溶液の化学反応を用いるプロセス全般を指す。特に MOD 法の別称として使われることがあり、有機金属化合物を原料として、アモルファス状の活性な前駆体を基板表面に形成し、これを熱処理し結晶化することにより超電導相を得るための手法。→MOD 法

核生成

ある相から異なる相へ変化する際(特に液相→固相)のきっかけとなる過渡状態。融液中には、結晶相に近い構造の小さなクラスターがたえず形成され消滅するといった局所的な揺らぎが存在する。融点以下の融液でも、この揺らぎによって形成されたクラスターが臨界サイズよりも大きければクラスターは消滅することなく成長し、ついには相全体を結晶に変える。このような臨界サイズのクラスターを作る揺らぎのプロセスのこと。核生成には均一核生成と不均一核生成があるが、現実では不均一核生成がほとんどである。

核沸騰

液体の温度が上昇して部分的に沸点に達すると沸騰が始まり急激に熱流束が高まる。沸騰は特定の点(発泡核)から蒸気泡が発生する核沸騰 (Nucleate boiling) と呼ばれる状態になる。

仮焼

原料(粉末、前駆体等)の予備的な熱処理。MOD の前処理も含む。

ガス循環冷却

液相の冷媒を用いず、冷凍機、熱交換器、コントロール用バルブ等を組み合わせた閉ループにより低温冷媒ガスを循環供給する冷却方法。

[き]

希ガス

元素長周期表第 18 族のことで、具体的にはヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)、ラドン(Rn)を指す。最外殻電子が閉殻しているため、他の元素とほとんど反応せず化学的に安定している。稀ガス、貴ガスともいう。

基材 (基板)

多層構造(基板、中間層、超電導層)からなるイットリウム系複合材料において、基板は基本的な線材の強度保持を担う。また配向基板では、超電導相の結晶配向性も担う。更に配向基板以外においても作製プロセス上、その表面平坦性が中間層を介して超電導層の結晶配向性に影響するため、その臨界電流特性を左右する因子となる。

希少金属

非鉄金属全体を呼ぶ場合もあるが、狭義では、鉄、銅、亜鉛、アルミニウム等のベースメタル(コモンメタルやメジャーメタルとも呼ばれる)に対し、金、銀などの貴金属以外で、産業に利用されている非鉄金属を指し、レアメタルとも呼ばれる。経済産業省では現在、将来に渡り工業用需要がある 30 鉱種(リチウム、ベリリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ゲルマニウム、セレン、ルビジウム、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、パラジウム、インジウム、アンチモン、テルル、セシウム、バリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、白金、タリウム、ビスマス)に、レアアース(Rare Earth; RE、生産が特定少数国に偏っていたり、埋蔵量が少なかったりする金属で、17 鉱種をまとめて 1 鉱種と数える)を加えた 31 種類を希少金属と定義している。

気体媒質レーザー

媒体によるレーザー発振の分類で、媒体にガスを用いるもの(ガスレーザー)。炭酸ガスレーザー(赤外)、ヘリウムネオンレーザー(He-Ne; 赤色)、アルゴンイオンレーザー(Ar-ion; 主に青色または緑色)、エキシマレーザー(励起二量体(Excimer); 主に紫外)などがある。

希土類元素 (RE: Rare-earth element)

ランタン(La)からルテチウム(Lu)までの一連の元素はいずれも 3 価が主な原子価で性質が類似している。これらの元素をランタノイドと総称し、周期表では、ランタンと同じ位置に全部いれている。希土類として元素を分類したときは、ランタノイドとスカンジウム(Sc)とイットリウム(Y)を含めている。(近角聡信等、「最新元素知識」より)ランタノイド類の中で、Gd よりも元素重量が軽い元素を軽希土類元素(LRE: light rare-earth elements)と呼び、通常、(LRE)Ba₂Cu₃O_{7-δ}系材料とした際に超電導体となる、La, Nd, Sm, Eu, Gd を指す。これらの元素を用いた場合には、(LRE)と Ba が置換した固溶体を形成しやすく、超電導特性が変化する。

キャップ層

バッファ層(中間層)の上に格子定数調整と平坦性を持たせるために設けられる層。

キャリアガス

化学気相成長法(CVD)において、複合材料膜の主成分となる材料の原料ガスを反応室に搬送するための例えばアルゴンや酸素を混合したガスを指す。

銀安定化層

銀を用いた安定化層。 → 安定化層

金属系超電導線材

臨界温度が液体窒素温度を越す高温超電導物質を線材の形状に加工した「酸化物超電導線材(高温超電導線材)」に対し、臨界温度が低く、液体ヘリウムなどの極低温の冷媒を用いて冷却する金属系超電導物質を用いた線材を金属系超電導線材と呼ぶ。Nb-Ti 合金や Nb₃Sn 金属間化合物を超電導材料に用いるものが主流である。

【く】

空芯コイル

電線を円、矩形等ある断面を持つ形状に巻き、巻線中に何も入れない、あるいは FRP などの非磁性体で巻線を保持するコイル

鞍型ピックアップコイル法

鞍型ピックアップコイルは、異方性を持つ超電導線材の線材軸に垂直な磁場に対する磁化、交流損失測定に用いられるピックアップコイルの一種。線材端部の影響を排除し、無限長線材としての磁化、交流損失特性を得るために、両端が開いた鞍型形状をしている。磁界印加角度に関係なく、線材全周のポインティングベクトルを検出できるように詳細な形状設計がなされており、外部変動磁界の 1 周期にわたるポインティングベクトルの積算により交流損失を求める。

【け】

結晶粒

多結晶体を構成する、結晶粒界で区分された個々の単結晶をいう。

結晶粒配向

超電導層及び中間層等の結晶軸の揃い方の程度を示したものが配向度である。値が小さい方が配向性が優れていると言える。基板に垂直な方向(膜厚方向、*c* 軸方向)への配向が面外配向、他の(*a-b* 面)の配向が面内配向である。YBa₂Cu₃O_{7-δ} の面外配向度($\Delta\omega$)は、(005)または(006)面の X 線回折ロックンブ測定での半値全幅で、面内配向度($\Delta\phi$)は、(103)面の X 線極点図測定を行い、その ϕ スキャンピークの半値全幅で評価する。

原料収率

投入原材料と完成品に利用された原材料の量的な比率。

【こ】

高温超電導体

1986 年以降に発見された酸化物を中心とした超電導材料の総称。それ以前の超電導体の使用が液体ヘリウム温度で行われていたことに対して、高温超電導材料は液体窒素温度以上にて超電導特性を示すことから、相

対的な意味で「高温」と名づけられた。

交流損失

超電導体、超電導導体、又は超電導マグネットなどを変動磁界中に置いたときに発生する損失。超電導体のヒステリシス損失、導体の結合損失及び渦電流損失、構造材料の渦電流損失などを含む。

固体媒質レーザー

媒体によるレーザー発振の分類で媒体に固体を用いるもの。通常、結晶を構成する原子の一部が他の元素に置き換わった構造を持つ人工結晶が用いられ、代表的なものにクロムを添加したルビー結晶によるルビーレーザーや、YAG 結晶中のイットリウムを他の希土類元素で置換した種々の YAG レーザがある。

コールドウォール

基板台のみを加熱して反応室は冷却する方式。反応室全体を加熱する方式はホットウォール型と呼ぶ。

コールドボックス

低温となる配管、熱交換器、膨張タービンなどを真空断熱容器に収納し、熱侵入を最小限に抑えた冷凍用コンポーネント。

コンター図

有限要素法において、同じ値を持つ点を結んでできる曲線を示した図。広義には等高線図のことで、天気図や地形図などもコンター図である。

コントロールボリューム

流体解析で多く使われる有限体積法 (finite volume method) において定義されるセルの格子点を中心とする領域。

コンプレッサ

気体を圧縮する流体機械。圧縮機。

[さ]

再結晶

塑性ひずみを受けた多結晶が加熱されると、転位や空孔が減少し内部応力が減少する「回復」過程に続いて、ひずみが残っている元の結晶粒から内部ひずみのない新しい等軸粒が核発生するとともに、各々の核は次第に成長して、元の結晶粒と置き換わっていく現象。再結晶過程に続き結晶粒界移動により結晶粒が成長(粗大化)する。

鎖交磁束

巻線に鎖交する磁束。発電機の場合、ファラデーの法則に従い、この時間微分が発生する誘導起電力を与える。

酸化物超電導材料

化合物超電導材料の中で、特に、酸素を構成元素とする材料。主に、結晶構造はペロブスカイト構造(金属イオン A、B と酸素イオンで構成され、 ABO_3 の組成を表す。)で、各サイトの金属イオンの置換により多様な

変形が可能なもの。

[し]

磁化法

試料の磁化(M)を測定することで超電導体や磁性材料の電磁気特性を評価する方法。

磁気顕微鏡

SQUID や Hall 素子などの微小な磁気センサを用いて試料表面を走査し、磁束分布を像として得る顕微法を指す。量子化磁束挙動など直接的な磁束の測定に加え、電流印加時の自己磁界分布を観測することで、ビオサバールの逆変換により試料表面のシート電流密度ベクトルを得ることが出来る。

磁気装荷

電気機械の出力は磁気装荷と電気装荷の積に比例する。磁気装荷は鉄心に磁束を通すために必要な磁気回路に相当する。

自己磁場

導体に通電することにより導体周囲に発生する磁場。

磁束ピン止め点

量子化磁束が第二種超電導体の内部にある非超電導相、ひずみ、不純物などの常電導部分に捕捉され、ピンで止めたように動かなくなる現象を磁束のピン止めと呼び、補足する常電導部をピン止め点と呼ぶ。第二種超伝導体において、外部磁場が臨界磁場 H_{c1} と H_{c2} の間にあるときに起こる。

磁束密度

単位面積当たりの磁束の面密度のこと。単に磁場と呼ばれることも多い。記号 B で表され、透磁率 μ と磁場の強さ H の積である。磁場はベクトル量であるので、磁束密度もまたベクトル量である。単位はテスラ(T)、もしくはウェーバ毎平方メートル (Wb/m^2)。

ジュール損失

電気抵抗 R [Ω] の物体に、 I [A] の電流を t 秒間流したときに発生する損失 Q (発熱)。 $Q=RI^2t$

衝撃波

気体中を伝播する、圧力などの不連続な変化のこと。圧力波の一種。

焼結

仮焼を終えた粉末を用い金型等でプレス成形し、粉体の固相拡散、ネック部の成長、結晶粒界の移動などによって連結したバルク材料を得る熱処理。MOD 法の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶化処理は本焼という。

蒸着

金属または非金属材料を高真空中で加熱等により蒸発させて、ガラス、水晶板、へき開した結晶、金属などの基板表面に薄膜として凝着させること。

蒸発潜熱

物質が蒸発するときに必要とされる熱エネルギーの総量。潜熱には融解に伴う融解熱と、蒸発に伴う蒸発熱（気化熱）がある。潜熱の概念は1750年にジョゼフ・ブラックが導入した。液体から気体に相転移するときには吸熱が起こる。

除害装置

人体や環境に有害な物質成分を除去する装置。

シリンダ巻

円筒状の巻き枠に長尺材料等を螺旋状に巻くこと。

人工ピン (Artificial Pinning Center : APC)

単結晶も含めた全ての高温超電導体において、混合状態でも電気抵抗がゼロになるという事象はピンニングセンターとして作用する欠陥が存在することを示している。特にY系超電導薄膜では、膜中に自然に形成される欠陥(転位、結晶粒界、不純物等)がピンニングセンターとして高密度で存在することにより高い磁場中特性を実現している。人工ピンは、さらに優れた磁場特性を得るためにY系超電導薄膜中に人工的な結晶欠陥を導入、制御することでピンニングセンターとして機能させる手法で、特に高温で有効である。

浸漬冷却 (しんしれいきやく)

液体ヘリウムなどの沸点にある液体冷媒に超電導体を直接浸して冷却する方法。コイルを周囲から冷却するため、温度を均一に保持しやすく、ポンプなどの特別な設備も必要としないため、構造が単純になるなどの特長がある。

伸線

塑性加工法のひとつで、太径線材を線引き加工により細径線材に縮径加工すること。主に丸線のダイス引き抜き加工を指し、圧延加工と区別している。

【す】

スカラーポテンシャル

電磁場に対して、電場をその勾配として導くポテンシャルを、磁場を導くベクトルポテンシャルと区別してスカラーポテンシャルと呼ぶ。

スキュー

磁気回路を軸方向に斜めになるように配置することにより、急激な磁束の変化を抑制すること。

スタイクキャスト™

Emerson & Cuming 社が製造するエポキシ樹脂系の接着剤。特に型番 2850-GT など、絶縁性に優れ、熱伝導率が大きく熱膨張係数が比較的小さいものは低温応用分野で良く利用される。

スパッタリング (Sputtering)

原子あるいはイオンを固体(ターゲット)表面に衝突させた際に、その個体表面原子が外部に放出される現象をいい、この放出された原子を対向する基板に堆積することにより薄膜を形成する。種々の材料を比較的容易に作製でき、回路素子構成等のための技術として工業的に積極的に利用されている。スパッタリングの手法として、マグネトロンスパッタリング、高周波(RF)スパッタリングなどがある。

[せ]

脆性 (ぜいせい)

物質のもろさを意味し、変形をほとんど起こさずに破壊する性質のこと。対語としてじん性(靱性)と展延性がある。

[そ]

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、SEM)

電子顕微鏡の一種である。電子線を絞って電子ビームとして対象に照射し、対象物から放出される二次電子、反射電子、透過電子、X線、カソードルミネッセンス(蛍光)、内部起電力等を検出する事で対象を観察する。

相図

物質や系(モデルなどの仮想的なものも含む)の相と熱力学的な状態量との関係を表したもの。状態図とも呼ばれる。

[た]

ターゲット

スパッタリング法やレーザーPLD法においては、プラズマ放電やイオンガンで発生したArイオン等を電界で加速し高エネルギー化して、蒸着したい元素や化合物からなる固体の蒸着原料に照射することで、蒸着粒子を蒸着原料から弾きだし基材上に堆積させる。この固体蒸着原料をターゲットと呼ぶ。

ターゲット機構

レーザー蒸着法等において、ターゲットはレーザー光等が照射された部分から蒸発する。その結果、ターゲット表面でその部分だけがえぐれ凹凸が生じやすい。ターゲット表面に大きな凹凸が生じると成膜条件が変化する等の悪影響が生じるため、長時間安定して均質な膜を成膜するためには、レーザー光がターゲット全面に平均してあたるように、ターゲットを回転・並進移動する等の駆動制御機構。

第1次エネルギー

石油、天然ガス、石炭、水力など、自然界にあるままの形状で得られるエネルギー。これに対して、電気、ガソリン、など加工され使いやすしたエネルギーを第二次エネルギーという。

ダンパーシールド

変動磁界により誘起される渦電流を活用して侵入しようとする変動磁界を減衰させ、回転子内部への外部変動磁界の侵入を防ぐ電磁遮蔽シールド。

[ち]

置換

結晶内部に結晶を構成する原子とは異なる種類の原子を添加し、結晶構造を維持したまま元の原子を置き換えること。

窒素

原子番号7の元素、元素記号はN。空気中に約78.08%含まれる。一般に「窒素」という場合は、窒素の単体である窒素分子（窒素ガス、N₂）を指すことが多い。窒素分子は常温では無色無臭の非常に安定な気体。液化した窒素分子（液体窒素）は空気中から分離採取される。沸点77K、凝固点63Kであり高温超電導体の冷却に広く用いられる。

チャンバー

減圧、酸化性、還元性、不活性ガス等の雰囲気を制御するための真空容器。チェンバーと呼ぶこともある。

中間層

基板と超電導層の間にあり、線材作製プロセスにおける加熱処理における基板と超電導層との反応を防ぐ役割を持つ。また中間層配向型線材においてはプロセス制御により中間層を配向させる。かつ中間層の結晶配向性、平坦性などはその上にのる超電導層の結晶配向、超電導特性に大きく影響を与える。

超電導体

ある条件の下で電気抵抗がゼロとなる物質。ある条件とは臨界温度、臨界磁場、臨界電流密度を超えない範囲を指す。超電導体は、完全導電性、完全反磁性(マイスナー効果)、磁束の量子化、ジョセフソン効果などの他に類を見ない特性を示すため、希少金属使用料削減や省エネルギー技術など様々な応用が期待されている。また、高温超電導は25 K(ケルビンは絶対温度の単位で、0K=-273°C)以上に臨界温度(T_c)をもつ物質で、主に銅酸化物系材料である。

[つ]

[て]

定常伝熱

ある場所の温度が時間的に変化しない状態での伝熱。

ディスプロシウム

元素記号Dy (dysprosium)、原子番号66、希土類元素の1つ(ランタノイドにも属す)。産出地がきわめて偏在しており、現在ほとんどが中国で産出されている。銀白色の金属で、常温、常圧で安定な結晶構造は六方最密充填構造(HCP)。比重8.56g/cm³、融点1407°C、沸点2562°C。

低温では強磁性を示し強磁性転移温度 T_N は-188°C (85 K) である。近年はネオジム磁石の保磁力を高めるための添加物としての利用が急増しており、安定供給の確保に懸念が生じている

テトラヒドロフラン

Tetrahydrofuran(THF)。飽和の5員環に酸素を1つ含んだ環状エーテル化合物。芳香を持つ無色の液体で、テトラメチレンオキシド、オキサラン、オキサシクロペンタンとも呼ぶ。

転位導体

複数本の平角導体の位置を、長手方向に対し一定ピッチで順次入れ替える構造を持つ導体。転位により、素線となる平角導体間の鎖交磁束を打ち消されるため、平角導体同士の電流が均一になるとともに、遮蔽電流が誘起されないため低損失でもある。

電機子

整流子機や同期機を発電機や電動機として使用するとき、界磁と相互作用させトルク（回転力）を得るための磁界を発生させるものである。現在想定している同期超電導モータの場合、直流一定磁界を発生する回転超電導界磁子に対し、周囲の固定電機子は、3相交流通電により回転磁界を発生させ、界磁子との反発、吸引作用により、超電導界磁子を回転させる。

電気装荷

電気機械の出力は磁気装荷と電気装荷の積に比例する。電気装荷は巻線に電流を通すために必要な電気回路に相当する。

電子顕微鏡

電子線を用いて試料の拡大像を得る装置。この中には試料を透過した電子を電子レンズを用いて結像する透過型(TEM)、試料表面で反射した電子を結像する反射型、集束電子線を試料表面上に走査して各走査点からの2次電子を用いて像をつくる走査電子顕微鏡(SEM)、加熱あるいはイオン照射によって試料から放出される電子を結像する表面放出型(電界イオン顕微鏡)などがある。また、入射した電子によって試料から放出される特性X線または試料による電子エネルギー損失スペクトルを用いて微小領域の元素分析を行うこともできる

電磁力

アンペアが右ネジの法則に関連して電流の流れている二導線間に働く力について、両導線に流れる電流の積に比例し、両導線の間隔に反比例する力が働くことを発見した。両導線に流れる電流の向きが同方向のときは吸引力に反対方向のときは反発力になる。

電動機

電気エネルギーを機械エネルギーに変換する電気機器、原動機の総称。回転する電動機は、軸を持ち回転する回転子(ロータ)と、回転子と相互作用して回転モーメントを発生させる固定子(ステータ)、回転子の回転を外部に伝える回転軸、回転軸を支える軸受、などから構成される。

伝導冷却

超電導コイルを冷却する際に、液体ヘリウムや液体窒素などの冷媒や冷凍機などで発生した低温を熱伝導で超電導コイルまで伝えることにより冷却する方法。

デンドライト

複数の枝に分かれた樹の枝のような形状を有する結晶組織。

電流密度

電気導体に電界が与えられたときに、単位面積に垂直な方向に単位時間に流れる電気量(電荷)のこと。

【と】

トリフルオロアセテート (TFA:Trifluoroacetate)

トリフルオロ酢酸(CF₃COOH)。酢酸と同様の構造で、炭素と直接結合している水素がフッ素に置き換わった化合物。溶液原料から超電導線材を作製する際に使用する。

ドラム

円柱形状の巻棒、巻胴。

トルクリップル

モータ回転の際のトルク変動幅。

[な]

ナノボルトメータ

ナノボルト ($1\text{nV}=1\times 10^{-9}\text{V}=0.001\mu\text{V}$) 領域の微小電圧を測定することができる高分解能精密電圧計。

ナノ粒子

ナノメートル ($1\text{nm}=1\times 10^{-9}\text{m}=0.001\mu\text{m}$) 領域の微細粒の呼称。

[に]

ニュートン・ラフソン法

方程式系を数値計算によって解くための反復法による求根アルゴリズムのひとつ。対象とする方程式系に対する条件は、領域における微分可能性と 2 次微分に関する符号だけであり、線型性などは特に要求しない。

[ぬ]

[ね]

熱電対

異種金属の 2 接点間の温度差によって熱起電力が生じる現象(ゼーベック効果)を利用した温度センサ。

熱 CVD

化学気相成長法(CVD 法)の一種で、熱分解による生成物や化学反応によって薄膜を形成する手法。

熱伝達係数

熱伝導において 2 種類の物質間での熱エネルギーの伝熱を表す値で、熱流束密度を温度差で除したもの。

熱流束

ある領域を移動する単位面積・単位時間当たりの熱量 (W/m^2)。

[の]

[は]

バイアス

動作の基準としてあらかじめ回路に付加しておく電圧・電流・磁気のこと

配向金属基板

Ni や Ni 基合金に圧延強加工を加えると塑性変形の際に一方向に延ばされた集合組織を形成する。特定の条

件で再結晶化熱処理する事により、REBCO 超電導体の結晶格子と格子整合性が高い(100)を優先配向させた組織を作ることができる。

ハステロイ™

ニッケル合金の一種で、アメリカの Haynes Stellite Co.で製造している耐熱性ニッケル合金の商品名。組成は(54.5~66.5)Ni-(15~30)Mo-C-Fe(-Cr-W)系。析出硬化型のニッケル基合金に属し、耐酸化性の高いものや耐熱性が高い金属であるため、腐食性環境や高温環境での使用に向く。イットリウム系複合材料線材の基板に使用されている。

バッチ式

1 回に 1 ロットのみの処理を行う方法。batch。

パルスレーザー蒸着法

→PLD (Pulsed Laser Deposition) 法

ハロゲン

周期表において第 17 族に属する元素の総称。フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチン、ウンウンセプチウムがこれに分類される。

パンケーキコイル

渦巻き状に単層または多層に巻線した形状のコイル。語源は食品のパンケーキ（ホットケーキ）で、円盤状の外見に由来する。

半値幅（半価幅）

山形の関数の広がりやの程度を表す指標。半値全幅（full width at half maximum, FWHM）と、その半分の値の半値半幅（half width at half maximum, HWHM）とがある。単に半値幅と言うと半値全幅のことが多い。

パンチング加工

金属等の板を金型で打抜加工して多数の穴を開けること。

[O]

ビスマス系複合材料、ビスマス系線材

主に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ を用いた超電導複合材料線材。超電導臨界温度は-163°C(110K)。

微結晶

微細な結晶粒、またはそのような結晶粒で構成される多結晶体。定量的な定義は無い。

非晶質

→ アモルファス

ビーンモデル

超電導体の臨界状態を電磁氣的に記述するモデルで、臨界電流密度を一定としたもの。C. Bean により提案された。→Magnetization of Hard Superconductors, C.P. Bean, Phys. Rev. Lett. 8, 250 (1962)

[ふ]

プラズマ

気体を構成する分子が部分的に、または完全に電離し、陽イオンと電子に別れて自由に運動している状態

プルーム (アブレーションプラズマ)

ターゲット等の固体材料に強度のレーザーや粒子ビーム等を照射した際、材料を構成する元素が様々な形態(原子、分子、イオン、クラスター等)で爆発的に放出され、表面上にプラズマが形成される。レーザーアブレーション法は、固体ターゲットに大出力のパルスレーザー(エキシマレーザー等)を照射することにより、プルームと呼ばれるアブレーションプラズマを生成させる方法であるが、このアブレーションプラズマ中に含まれる粒子は、再結合や雰囲気ガスとの衝突・反応などにより状態を変化させながら、対面に位置している基板へと移動する。この際に生じる発光をプルームという。基板に到達した粒子は、基板上を拡散し、安定なサイトに落ち着いて薄膜を形成する。

[へ]

ベクトルポテンシャル

磁場に対して定義される位置の関数で、その微分を通して磁場を与えるベクトル量。

ベッド層

IBAD-MgO 法では、MgO 層を配向させるために Y_2O_3 , GZO などの特殊なアモルファス状態の下地層が必要であることがわかっている。この層を MgO のためのベッド層と言う。

ヘリウム

分子量 2 の単原子分子。元素記号 He。極めて安定であり他の物質と化学反応を起こすことはない。沸点が 4.2K とあらゆる物質中で最も低く、極低温冷凍機の動作ガスとして用いられる。天然ガス中から分離採取されるが日本は全量を米国から輸入している。

[ほ]

飽和磁化

強磁性体に磁場をかけると磁場に沿った磁化を持つ磁区が拡大し、それ以外の磁区が縮小するように磁壁が移動する。その結果磁場に沿った磁化が打ち消されなくなり、物質全体と磁化が生じる。ある程度より強い磁場をかけると物質内がただ 1 つの磁区となるため、それ以上磁化が増えなくなる。この時の磁化を飽和磁化という。

ホール素子

磁界を測定する為の一般的なセンサで、電流に垂直に磁場をかけると電流と磁場の両方に直交する方向に起電力が現れるホール効果を利用して磁界を検出する。

ホール素子法

ホール素子アレーによって、線材に侵入する磁場を測定し、その分布から臨界電流値を求めるものである。電極を用いた直接通電ではないので、非破壊測定が可能な点にメリットがある。これを応用した、Tapestar™

装置(THEVA 社商標)がある。

ホットウォール

反応室全体を加熱する方式。基板台のみを加熱して反応室は冷却する方式はコールドウォール型と呼ぶ。

保護層

狭義には、イットリウム系複合材料の超電導層の表面に形成する銀などの金属層のこと。この低抵抗金属層は、熱的・電磁気的な「安定化材」の機能と同時に、超電導層の機械的・化学的保護機能を担うことから保護層と呼んでいる。

保磁力

磁化された磁性体を磁化されていない状態に戻すために必要な反対向きの外部磁場の強さをいう。抗磁力とも呼ぶ。

本焼

原料に含まれる炭酸や硝酸を離脱させる「仮焼」に対し、所定の酸化物等を合成するための熱処理を指す。

[ま]

膜沸騰

液体中の伝導面の全面が沸騰した蒸気の膜で覆われ、やがてその蒸気膜と液体との接触面から直接に沸騰を始める状態。

マルチターン

Reel-to-Reel を用いた PLD による成膜を行う際、ガイドリールを用いて基板加熱ヒータに基板を複数回巻きまして成膜を行う手法。成膜レートと材料収率の向上を目的としている。

マルチターン・マルチプルーム法 (MTMP 法)

複合材料製造速度の高速化を実現するために、蒸着エリアに複数のプルームを立て、一本の配向中間層付き基材テープを螺旋状に複数回通す方式。

マルチプルーム

Reel-to-Reel を用いた PLD による成膜を行う際、レーザーの発振周波数と光学系のミラーを同期させてスキャンすることで、見掛け上複数のプルームを線材長手方向及び幅方向に発生させる手法。PLD 法による成膜では、一般的にレーザー発振周波数が高い程単位時間あたりに基板表面に到達する粒子数が多くなるため製造速度は向上する。しかしながら、単位面積当たりの過飽和度が高くなるため結晶成長時において核生成頻度が高くなり、膜表面の粗れ、a 軸配向粒の増加、結晶面内及び面外配向度の低下等の要因となり膜の特性は劣化する。そのため、高いレーザー発振周波数を用いた高製造速度と、膜の高特性を両立させるためマルチプルームが用いられる。

[み]

[む]

[め]

メッシュ

計算格子（英: **computational mesh**）とも呼ばれ、コンピュータを用いて計算を行う際の分割単位のこと。解析対象をメッシュと呼ぶ細かな要素に分割し、その要素の集まりとして全体の形状を表現する。メッシュの形状は2次元であれば三角形や4角形、3次元であれば4面体や6面体など、数学的に表現できる単純な形である。

[も]

[や]

[ゆ]

有機金属化合物（有機金属塩）

アルキル基のような炭化水素基や一酸化炭素などが直接の金属—炭素結合によって、金属原子と結合した化合物（金属塩）をいう。

有機酸塩

有機酸と金属イオンが結合してできた塩(化合物)。

有機酸塩堆積法（MOD; Metal Organic Deposition）

有機金属化合物を原料として、アモルファス状の活性な前駆体を基板表面に形成し、これを熱処理し結晶化することにより超電導相を得るための手法。イットリウム系複合材料作製において用いられる有機金属化合物としては、オクチル酸塩、TFA 金属塩などがある。

有限要素法

数値解析手法の一つで、解析的に解くことが難しい微分方程式の近似解を数値的に得る方法の一つである。方程式が定義された領域を微小領域（要素）に分割し、各微小領域における方程式を比較的単純で共通な補間関数で近似する。構造力学、流体力学、電磁気、熱伝達などの分野で広く使われている。

誘導機

交流電動機のひとつで、固定子の作る回転磁界により、電気伝導体の回転子に誘導電流を発生させ滑りに対応した回転トルクを発生する回転機。

誘導結合プラズマ分光分析(ICP)

気体に高電圧をかけることによってプラズマ化させ、さらに高周波数の変動磁場によってそのプラズマ内部に渦電流によるジュール熱を発生させることによって得られる高温のプラズマを利用した分光分析。サンプルを原子単位で熱励起し、これが基底状態に戻る際の発光スペクトルから元素の同定・定量を行う方法

[よ]

洋上大型風力発電

海上に風力発電機を設置することを洋上風力発電（オフショア風力発電、海上風力発電、海洋風力発電）と

呼び、地形や建物による影響が少なく、より安定した出力の大きな風力発電が可能となる。

ヨーク

磁気回路を構成する部品で、回転機では外周に配置され適切な磁束分布を形成するとともに、外部への漏れ磁界を遮蔽する。

[ら]

ラジアルギャップ型

電動機の場合、回転子の周囲に固定子を同軸上に配置し、半径一定の両者のギャップ間でトルクを発生させ、回転子を回転させる構造。

ラブチャー強度

クリープ現象において、ある一定の温度と一定のひずみ条件下において、一定の時間で破壊に至る応力。

[り]

リール式

テープ形状の複合材料を巻き枠リール(Reel)に積層巻きし、テープを送出側から巻取側に連続的に移動させる方式。

リニアサーボモータ

回転運動ではなく、直線状に往復運動するモータ(リニアモータ)で、位置や速度等を制御できるサーボ機構を有する。

リボンヒータ

帯状の発熱体を絶縁被覆したヒータ。可とう性があるため形状が複雑な容器などに巻き付けて加熱することができる。

粒界拡散

多結晶体の結晶粒界に沿って原子が拡散する現象。結晶粒界は格子欠陥が結晶粒内より多いため拡散係数が大きい。

リラクタンس機

電磁石の吸引力(磁気エネルギーの位置に対する変化)によって発生する力(リラクタンストルク)を利用する回転機。

臨界温度(T_c)

温度上昇に伴い超電導状態(電気抵抗ゼロ)から常電導状態(電気抵抗を生じる)へと相転移する温度のこと。

臨界磁場(H_c)

第一種超電導体では超電導状態から常電導状態へ転移を起こすときの磁場のことを示す。また、第二種超電導体ではマイスナー状態から混合状態への転移を起こすときの下部臨界磁場(H_{c1})、混合状態から常電導状態へ転移を起こすときの上部臨界磁場(H_{c2})の総称のことを示す。

臨界電流密度(J_c)

単位断面積当たりの超電導体に抵抗ゼロで流すことのできる最大の電流値のこと。臨界温度、臨界磁場と並んで超電導の基本特性を示す3要素の一つで、実用上重要な値。通常 J_c と略す。超電導体の J_c が高ければ、バルク超電導体に捕捉できる磁場強度が向上する。また、線材では、同じ断面積で大電流が流せるし、同じ電流値を流すのであれば、線材の断面積、すなわち、線材の量が少なくてすむ。同じ磁場発生なら、高い J_c をもつ超電導線で作ったコイルはコンパクトにできる。

[る]

[れ]

レアメタル

→ 希少金属

冷間強加工

塑性変形を利用する加工のうち、常温もしくは再結晶温度未満で行なう塑性加工を冷間加工と呼ぶ。加工度が高く、歪や格子欠陥を内部に多く残留させるものが冷間強加工である。

励起ガス

気体レーザーは、励起物質となるガスを封入した励起管と、封入ガスの中に電流を通す電極から構成される。この気体を励起ガスと呼ぶ。励起されたガスが基底状態および低レベル状態へ戻る際にレーザー光が放出される。N₂、CO₂、F₂など代表的な励起ガスである。

励磁率

電磁石に通電する際の定格電流値に対する通電電流値の比率。あるいは、電磁石に用いた線材の臨界電流値に対する電磁石の通電電流の割合にも使う。

冷凍機

対象となる物質から熱を奪い、それを水や空気などに移送する機械または装置の総称。対象物の温度を下げる働きをする。熱の輸送に使用される冷媒の種類、それを圧縮する方法、膨張により吸熱作用を発生させる工程などによっていくつかの冷凍方式に分類される。液体窒素温度冷却においては、スターリング方式、GM方式がよく用いられる。

レーザー CVD

レーザーによる励起により、原料気相からの析出を効率的に行う CVD 法。従来のレーザー CVD は、ナノドット、ウィスカー、薄膜などの作製に用いられてきたが、東北大学（後藤孝教授ら）は、結晶配向を制御した高速成膜が可能な手法を開発した。本手法は、Y系超電導膜形成法として有望視される。

レーザーアブレーション法（レーザー蒸着法）

ターゲットと呼ばれる高温超電導体の塊に高エネルギーのレーザーを照射し、飛散した粒子を基板上に積層させる方法。ターゲット表面層を一気に吹き飛ばすと同時に、基板とターゲットの間に一時的にプラズマを発生させ、酸素を活性化する。

レーストラック形

真円を二等分し、その半円の端を直線でつないだ二次元形状。競技場のトラック形状に由来する。代表的な超電導コイルの巻線形状である。

レーン

複数のテープを平行に配置する場合の区分。

連成シミュレータ

二つ以上の場合（構造、熱、流体、電場、磁場等）の物理的な連成現象を取り扱い、相互連成場での定常及び過渡の状態を計算によりシミュレーションするプログラムおよび装置システム。

連続成膜

複合材料形成のために長尺金属基板を移動させながら中間層、超電導層、安定化層等を成膜すること。

[ろ]

ロータリポンプ

油回転真空ポンプとも呼ばれる。回転する内部の羽が気体をかき出すように排気する、真空ポンプの一種で、到達真空度は 10^{-1} Pa (10^{-3} Torr) 程度である。

ロードライン

電磁石の励磁における、通電電流と磁束密度の関係を示す一次関数。

ロックインアンプ

増幅機能と特定信号検出(ロックイン)機能を併せ持ったアンプ。特定の周波数の信号を検出して増幅ため、高感度の信号検出が可能である。

[A]

Ag

銀の元素記号。遷移金属元素、原子量 107.9 融点 1235.08K 沸点 2485K。室温における電気伝導率と熱伝導率、可視光線の反射率は、いずれも金属中で最大である。

[B]

Bi 系複合材料

ビスマス(Bi)系超電導材料を用いた複合材料。

[C]

CeO₂

酸化セリウム。超電導線材の中間層(IBAD 法)に用いられる。

CVD 法 (Chemical Vapor Deposition)

CVD 法は化学的気相蒸着法のこと、気相プロセスによる薄膜形成技術の一つ。加熱した基板の表面に薄膜の原料となるガスを供給して薄膜を堆積させる。この際、原料ガスの化学的反応は基板表面、或いは気相で生じる場合もある。原子レベルでの多様な微細構造制御と結晶配向制御が可能。被覆性が高く、実用コーティング法として工業的に広く用いられている。

[D]

Dy

ジスプロシウム (dysprosium) の元素記号、原子番号 66。希土類元素の 1 つ (ランタノイドにも属す)。産出地がきわめて偏在しており、現在ほとんどが中国で産出されている。銀白色の金属で、常温、常圧で安定な結晶構造は六方最密充填構造 (HCP)。比重は 8.56、融点は 1407 °C、沸点は 2562 °C。空气中で表面が酸化され、高温で燃焼して Dy₂O₃ となる。低温では強磁性を示し強磁性転移温度 T_N は -188 °C (85 K) である。近年はネオジム磁石の保磁力を高めるための添加物としての利用が急増しており、安定供給の確保に懸念が生じている

[E]

[F]

[G]

Gd

ガドリニウム (gadolinium) の元素記号、原子番号 64。希土類元素の 1 つ (ランタノイドにも属す) で単体は銀白色 (白色) の金属、常温、常圧で安定な結晶構造は、六方最密充填構造 (HCP)。密度 7.9g/cm³、融点 1312 °C、沸点は約 3000 °C。室温以下で強磁性も示しキュリー点は 20 °C (292 K) である。ジャン・マリニ

ヤック (J.C.G.de Marignac) が 1880 年に発見。語源は、ガドリニウムを分離した鉱石、イットリア鉱石の主成分イットリウムの発見者である、フィンランドの鉱物学者ヨハン・ガドリン (J.Gadolin, 1760-1852) から。

GdBCO

YBa₂Cu₃O_{7-δ} の Y(イットリウム)を希土類元素である Gd(ガドリニウム)で置き換えたイットリウム系超電導材料。

GM (Gifford-McMahon) 冷凍

GM(G-M)方式冷凍サイクルは 1950 年代の終わりに Gifford により開発され、ガスの断熱膨張と蓄熱材を用い、寒冷を発生する方式である。断熱膨張をさせるディスプレイサーの駆動方法には、機械的に駆動する方法と、作業ガスの圧力差を利用して駆動する方法とがある。GM 方式冷凍サイクルは効率が良いためディスプレイサーの駆動速度が遅くでき、また、内部に使用しているシールにかかる負荷も軽いため、高性能で信頼性の高い冷凍サイクルである。

[H]

Hastelloy™

→ ハステロイ

He

ヘリウム(Helium)。原子番号 2 の元素。単原子分子として存在し、分子量は 4.00。無色無臭で、最も軽い希ガス元素である。すべての元素の中で最も沸点が低く、超高压下でしか固体にならない。沸点は-268.9℃で、大気圧、0℃での密度は 0.1785kg/m³。空気中に 0.0005%含まれ、天然ガス中に多く含まれるため天然ガスの液化・分留の過程で作られる。

HF

フッ化水素 (弗化水素、hydrogen fluoride) の分子式。水素とフッ素とからなる無機化合物で、常温では無色の気体で沸点は 19.54 °C。毒物。

[I]

IBAD

Ion Beam Assisted Deposition 法の略。成膜中にイオンビームを材料に適した角度から照射する事により、無配向の下地に 2 軸配向結晶を成膜する手法で、材料により高速かつ高配向が得られる。金属基板と Y 系超電導体との間に設けられる中間層(YSZ、GZO、MgO 等)を面内配向させる技術。これにより中間層の上に成膜される Y 系超電導体膜は、十分面内配向したものが得られる。したがって中間層上の Y 系超電導体の成膜手段は、レーザ蒸着法(PLD)でも化学蒸着法(CVD)でも可能となる。

I_c

→ 臨界電流

[J]

J_c

→臨界電流密度

J_c - B 特性

臨界電流密度(J_c)と磁束密度(B)の関係。超電導体の臨界電流密度は、磁場の大きさに対して減少する特性を示す。臨界磁場近くで急激に減少し、臨界磁場(B_{c2})でゼロとなる。

[K]

K 熱電対

温度を測定するセンサ。異なる二種の金属を接合すると、それぞれの熱電能の違いから接合点を異なる温度に応じた電圧が発生し一定の方向に電流が流れる。異種金属の 2 接点間の温度差によって熱起電力が生じる現象（ゼーベック効果）を利用した温度センサ。JIS によりアルファベットで識別され、アルメル合金とクロメル合金を接合した熱電対を K 熱電対と呼ぶ。K 熱電対の他に、R 熱電対(白金ロジウム合金（ロジウム 13%）と白金)、T（銅とコンスタンタン合金）などがある。

[L]

LCVD

→レーザー CVD（Laser CVD の略称）。

[M]

Maxwell 方程式

電磁場のふるまいを記述する古典電磁気学の基礎方程式。マイケル・ファラデーが幾何学的考察から見出した電磁力に関する法則から 1864 年にジェームズ・クラーク・マクスウェルが数学的形式として整理し導いた。マクスウェル-ヘルツの電磁方程式、電磁方程式などとも呼ばれる。

MgO

酸化マグネシウム、マグネシアともいう。無色の立方晶系結晶。空気中に放置すると水、二酸化炭素を吸収し、徐々に水酸化炭酸マグネシウムになる。代表的塩基の一つで一般には炉材、耐熱材の重要成分である。

Mo

モリブデン（molybdenum）の元素記号。は原子番号 42 の元素でクロム族元素の 1 つ。銀白色の硬い金属（遷移金属）。常温、常圧で安定な結晶構造は体心立方構造で、密度は 10.28g/cm³、融点 2620 °C、沸点 4650 °C。

MOCVD 法

有機金属気相成長法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)。原料として有機金属やガスを用いた CVD(Cheical Vapor Deposition)法。 →CVD 法

MOD 法 (Metal Organic Deposition)

→ 有機酸塩堆積法

mol

国際単位系(SI)における物質量の単位で SI 基本単位の一つで、0.012kgw の炭素 12 の中に存在する原子の数と等しい構成要素を含む系の物質質量である。1 モルに含まれる要素粒子の数は、要素粒子の種類にかかわらず一定 (約 6.02×10^{23} 個 = アボガドロ数) である。

MPa

メガパスカル(1×10^6 Pa)。 → Pa

MRI

Magnetic Resonance Imaging の略称、磁気共鳴イメージング。磁界中に置かれた原子核が特定の周波数で共鳴する現象(NMR、Nuclear Magnetic Resonance、核磁気共鳴)を利用し、生体内部の生理現象を画像化する方法。

mT

ミリテスラ(1×10^{-3} T)。 → T

[N]

NAVY

アメリカ海軍(the United States Navy、the U.S.Navy)、語源はラテン語の navis。Office of Naval Research(ONR)はアメリカ政府が長期的視野に立った科学技術政策のもとで海軍省に設置した海軍研究事務所で、海軍研究所(Naval Research Laboratory)を有する。

NbTi

代表的な金属系超電導材料のひとつで、ニオブ(Nb)とチタン(Ti)の比率がほぼ 1:1 の合金。臨界温度 9.3K、臨界磁場@4.2K、11.4T を持つ。NbTi 超電導材料は塑性加工性に優れるため、銅や銅合金の中に NbTi 超電導体の極細フィラメントが多数埋め込まれツイスト(捩り)加工された線材として使用される。

Nd

ネオジウム(neodymium)。原子番号 60 の金属元素。希土類元素のひとつで、ランタノイドにも属する。銀白色の金属で、常温、常圧で安定な結晶構造は、複六方最密充填構造 (ABAC スタッキング)。密度 7.0g/cm^3 、融点 $1,024\text{ }^\circ\text{C}$ 、沸点 $3,027\text{ }^\circ\text{C}$ 。ネオジウムの用途で特に重要なのは、強い磁力を持った永久磁石を生産するために使用されることである。ネオジウム、鉄、ホウ素の化合物 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) は、大変強力な永久磁石である。ネオジウムを含む希土類元素の生産量は中国が約 98 % を占めるが、その埋蔵量は 30 % 程度である。

Nd:YAG レーザ

YAG(yttrium-aluminium-garnet)の結晶を製造する過程でイットリウムを数%のネオジウム(Nd)でドーピング(添加)した結晶を用いる YAG レーザー。

Nd-Fe-B 系永久磁石

ネオジウム(Nd)、鉄(Fe)、ホウ素(B)を主成分とする希土類永久磁石で、磁束密度が高く、非常に強い保磁力を持つが高温では熱減磁を生じやすい。主相は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ で、希少金属であるジスプロシウム(Dy)を添加することで熱減磁が改善される。1984 年に日本で発明された。

Ne

ネオン(Neon)、原子番号 10 の元素。単原子分子として存在し、分子量は 20.18。常温常圧で無色無臭の気体。融点-248.7℃、沸点-245.9℃。大気圧、0℃での密度は 0.8999kg/m³。空気中に 18.2ppm 含まれ、希ガスとしてはアルゴンに次ぐ。空気を液化・分留して作られる。

Ni

ニッケル (nickel) 、原子番号 28 の金属元素で鉄族に属する遷移元素のひとつである。銀白色の金属で鉄族に分類され、原子量約 58.69、常温で安定な結晶格子は面心立方構造 (fcc) 。

n 値

超電導線材の電流-電圧特性を、電流を横軸として両対数グラフ化した場合の傾き。n 値が大きいほど、電流の増加に伴う電圧の発生が急激に起こる。

[O]

[P]

Pa

パスカル(Pa)、国際単位系(SI)の圧力・応力の単位である。1Pa は 1 平方メートル (m²) の面積につき 1 ニュートン (N) の力が作用する圧力または応力と定義される。1 気圧は約 0.1MPa。

PLD (Pulsed Laser Deposition) 法

パルスレーザー蒸着法。物理気相蒸着法の一つで、真空チャンバー内のターゲット(酸化物の焼結体等)に高出力のパルスレーザー(エキシマレーザー等)を断続的に照射し、ターゲットをアブレーションすることにより爆発的に放出されるイオン、クラスター、分子、原子等を、ターゲットに対向して設置された基板の上に堆積させて成膜を行う手法。比較的ターゲットと膜の組成ずれが少なく、高特性の膜を得易い手法として知られている。

[Q]

[R]

RABiTS™

Rolling Assisted Bi-axially Textured Substrate の略称。金属テープの結晶粒を 2 軸配向させる手法で、Ni や Ni 合金に圧延加工と熱処理を繰り返し、再結晶過程を利用して金属テープ自体を結晶配向させる方法。配向金属基板参照。

Reel to Reel

PLD 法、MOD 法による線材作製において、長尺基板上に成膜する際、左右のリールで送り・巻き取りを行い、基板を動かしながら成膜を行う手法。リール式。

Reel to Reel 式焼成

特に、MOD 方式での仮焼、本焼で用いた際の合成プロセスの呼称。超電導膜作製法の 1 つである MOD(Metal Organic Deposition)プロセスにおいて、一般に用いられている。予め熱処理パターンが設定された炉内に、送り出しリールでテープを通し連続的に巻取りリールで巻き取る方式。長尺化に有利であることに加え、装置をコンパクトに出来る等の利点がある。

RE

レアアース(Rare Earth)の略。 → 希土類元素

RE 系超電導線材

「次世代高温超電導線材」と呼ばれる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)に代表される $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系(RE: rare earth, 希土類酸化物 Gd, Sm, Er, Nd 等)超電導線材。RE 系超電導体は RE(希土類)元素をイオン半径の大きいネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)等としたもので、臨界温度 T_c や高磁場での臨界電流密度 J_c がイットリウム(Y)とした系に比べ優れており、液体窒素温度(77 K)での高磁場応用にとって重要な材料である。これらは、磁場中での臨界電流(I_c)・臨界電流密度(J_c)が高く、また、Bi 系線材のような貴金属(銀)シースを不要とする構造であるため低コスト化が可能であり、さらに線材の構造上後加工が容易なため、モータ、発電機、超電導ケーブル、変圧器、SMES 等の産業応用に対し極めて有望な高温超電導線材である。

RM

Rare Metal の略語。 → レアメタル。

[S]

Sm-Co 磁石

サマリウム(Sm)元素とコバルト(Co)元素で構成されている 1970 年代に開発された希土類永久磁石。Nd-Fe-B 系永久磁石に次ぐ磁力を持つが、ネオジウム磁石の方が価格が安く磁気特性に優れる。ただし磁性がなくなる温度であるキュリー温度が Sm-Co 磁石では 700 度から 800 度と非常に高く、350°C 程度までの高温用途で使われる。

SrTiO₃

チタン酸ストロンチウム。ストロンチウム(Sr)とチタン(Ti)の複合酸化物で、ペロブスカイト構造をとる化合物。単結晶基板は高温超電導体のエピタキシャル成長用途に使用される

[T]

T(テスラ)

テスラ(tesla)は国際単位系 (SI) の磁束密度の単位で CGS 単位系に基づくガウスを SI 単位系に置き換えるために定められた。1 テスラ(T)は、「磁束の方向に垂直な面の 1 平方メートルにつき 1 ウェーバの磁束密度」と定義され、ウェーバ毎平方メートル(Wb/m²)に等しい。1T=10⁴G (G:ガウス)。

T_c

→臨界温度

TFA-MOD 法

MOD(Metal Organic Deposition)法において、トリフルオロ酢酸塩から得られるトリフルオロ酢酸(TFA)塩を前駆体として、水蒸気雰囲気中で熱処理することにより Y 系超電導相膜を成膜する手法。

THF

→テトラヒドロフラン

[U]

[V]

[W]

[X]

XRD

X線回折 (X-ray diffraction) の略称。X線が結晶格子により回折を示す現象を利用して物質の結晶構造を調べる方法。結晶内部で原子がどのように配列しているかを知ることができる。X線結晶構造解析あるいはX線回折法とも呼ぶ。

[Y]

Y

→イットリウム

Y (Yttrium) 系超電導導体

化学式 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ で表される超電導体、および、Yのサイトを他の希土類元素で換えたもので超電導を示す超電導体を用いて作製した超電導線材、超電導導体。

YAG レーザ

Nd^{3+} (ネオジウムイオン)を活性イオンとして含む YAG 結晶($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Yttrium Aluminum Garnet)に、励起光を照射し得られる波長 1064 nm の近赤外光を発振する固体レーザー。YAG レーザは、正式には Nd^{3+} : YAG レーザと書くが、一般には YAG レーザと称されている。固体レーザーの中で最も幅広く使用されている

YBCO

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

YSZ 層 (イットリア安定化ジルコニア層)

多層構造線材に用いられる中間層の一つ。作製プロセス中に高温加熱処理があり、そのときに基板と超電導層との反応を防ぐ役割と、ISD 法、IBAD 法において配向を得るために用いられる。中間層の結晶配向は超電導膜を形成するときの結晶配向性に影響を与える。

[Z]

[略記号]

Nd123, Gd123, Dy123,

RE $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ における希土類元素(RE)をそれぞれネオジウム(Nd)、ガドリニウム(Gd)、ジスプロシウム(Dy)とした化合物の略記。

[α]

α - Al_2O_3

酸化アルミニウム (Al_2O_3 、アルミナ) のうち、菱面体晶のコランダム型構造を有するもの。

[ϕ]

ϕ スキャン

結晶の配向性をX線回折により定量的に測定する手法の一つ。ある α 軸に固定し、 β 角スキャンを行った場合の回折強度の分布をプロットしたものをある極の ϕ スキャンと呼び、面内方向への配向を評価するときに用いる。 α 角を固定するために、特に補正の必要がなく回折強度そのものが、極の密度をあらわす。

用語集(数字順)

[0]

[1]

123系結晶構造

構成するカチオンの組成比から123系と呼称されている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ あるいは $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE:希土類元素)に共通な結晶構造。ペロブスカイト型構造から派生した構造で、Yを挟んで上下に超電導のキャリアが存在するCuとOからなる2次元正方格子 CuO_2 面を配置し、さらにその上下にBaO層を有する。2つのBaO層間にも CuO_2 面を有するが、この面ではa軸方向に酸素が欠損しており、b軸方向にCu-O鎖を形成していることがわかる。このCu-O鎖の酸素原子は、酸素分圧や温度を変化させることで、可逆的に結合・解離が起こり、その結果、酸素欠損量 δ は約0~1まで変化する。

[2]

2軸配向

結晶の a - b 面(a , b 軸)と c 軸の方位を揃えた構造。Y系超電導は結晶粒界における傾角依存性が大きく、隣り合う結晶方位のずれが大きいと臨界電流密度が大幅に減少するため、結晶の方位を揃え、隣接する結晶間の角度を出来るだけ小さくさせる必要がある。

2倍波

レーザー基本波の2倍の周波数(波長の2分の1)の総称。YAGレーザーの場合は1064nmの1/2で532nmとなる。

[3]

[4]

4倍波

レーザー基本波の4倍の周波数(波長の4分の1)の総称。YAGレーザーの場合は1064nmの1/4で266nmとなる。

[5]

[6]

[7]

[8]

[9]

以上

I 事業の位置付け・必要性について

I 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

1.1 NEDO が関与することの意義

本研究開発は、「ナノテク・材料分野」に列挙されている「戦略重点科学技術」のうち「資源問題解決の決定打となる希少資源・不足資源代替材料革新技術」にあたるものであり、文部科学省の元素戦略プロジェクトと連携し基礎から実用化までの間隙のない支援体制を確立して行うもので、我が国の科学技術力の向上という観点からも極めて意義が高いものである。

よって、政策的な位置付けであること、資源セキュリティに係ること、高度な技術開発が必要であること、更に開発リスクが非常に高いこと等の観点からNEDOが推進すべき研究開発プロジェクトである。なお、府省連携とNEDOの関係を図 I -1-1 に、NEDOが関与することの意義について、図 I -1-2 に示す。

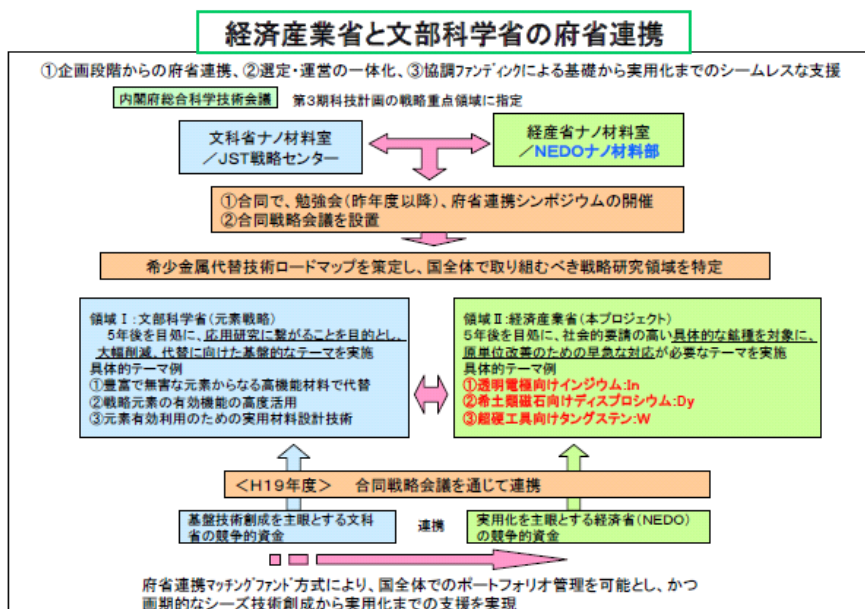
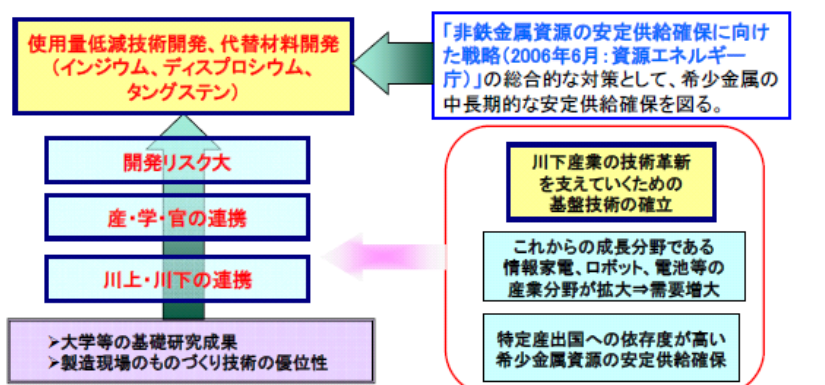


図 I-1-1 府省連携と NEDO の関係

NEDOが関与することの意義



政策的な位置付け・資源セキュリティ・技術開発の開発リスクの観点から NEDOが推進すべき研究開発プロジェクトである。 19FYは、METI直執行

図 I-1-2 NEDO が関与することの意義

また、本研究開発項目の政府予算要求書の開発目的には、「超軽量且つ高性能な次世代電気自動車用モータや、次世代医療診断機器等の実現に向け、イットリウム系複合材料の開発が期待されている。この開発・製造技術、希少金属であるイットリウムの使用量低減技術等の確立に向けた研究開発を行い、革新的部材・機器の実現により国際競争力の強化につなげる」とある。本事業はこの目的に沿ったものである。

1.2 実施の効果

本プロジェクトの対象とする希少金属であるインジウム（In）、タングステン（W）、白金族（Pt）、セリウム（Ce）、および希土類元素に含まれるディスプロシウム（Dy）、テルビウム（Tb）ユウロピウム（Eu）は、日本の基幹産業である自動車、電子・電気機器の開発にとって不可欠なものである。また、日本の資源セキュリティの確保、あるいはハイテク産業を支える高度部材の安定供給による国際競争力の向上の観点からも、これらの代替・低減技術の開発の波及効果は極めて大きい。

これら希少金属は産出国が偏在しており、例えば希少金属の中の希土類元素全般では、一位の中国が93%のシェアを占め、インド、タイをあわせて98%の世界シェアを占めている。また、中国はInで55%、Wで90%のシェアを握っており、近年は中国が自国の産業保護のために資源輸出を制限する傾向にあり、これら希少金属の市場への供給不足と価格高騰を招いている。

一方、省資源および省エネルギー、CO₂排出削減のために普及が促進され、我が国が世界の開発競争の先頭を走っているハイブリッドカーや電気自動車には、駆動用のモータとしてNd-Fe-B系磁石を用いた高性能モータが搭載されており、また、こうした高性能モータは産業用モータとして広く普及することが見込まれている。Ndを使用した高性能磁石では、Ndの結晶粒界への編析により保磁力の低下を招いていたが、少量のDyを添加することにより、Ndの編析を防ぎ保磁力を維持することが出来るようになってきている。Dyは希土類元素の中でも特に希少な元素であり、地殻中のシリコン（Si）の存在量を100万とした場合の各元素の存在割合を示したクラーク数は、わずかに3となっている。（図I-2-1 参照）

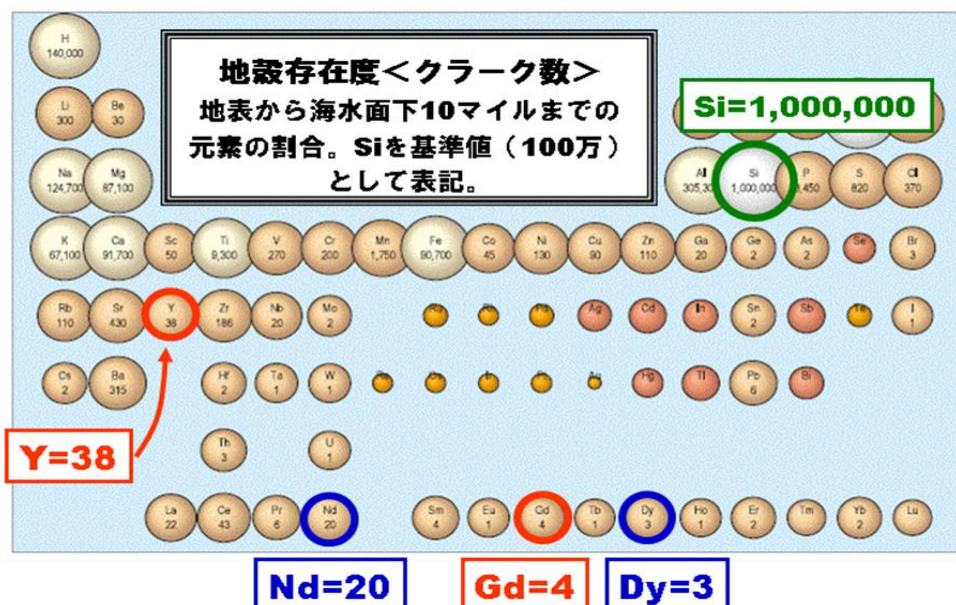


図 I -2- 1 関連各元素の地殻存在度<クラーク数>

本研究開発項目⑨-2「Nd-Fe-B系磁石を代替する新規永久磁石及びイットリウム系複合材料の開発（超軽量高性能モータ等向けイットリウム系複合材料の開発）」では、Nd-Fe-B系磁石を使用する高性能モータを代替する次世代モータの実現のために、イットリウム系複合材料を開発し、これを用いた超電導巻線モータの概念設計を実施することにより、将来的な希土類元素の使用量削減に資するものである。

以下に、本研究開発項目における、イットリウム系複合材料開発による希土類元素使用量を試算する。

・ 500kW 級モータに対する希少金属（希土類元素）使用量の比較

1. 永久磁石モータ

NEOMAX（Nd-Fe-B系）を想定。 残留磁束密度：1.2 T

ギャップにおける磁束密度：0.5 T（現状の永久磁石式モータを参照）

形状：10cm×50cm×3mm（レーストラック型）

[1 極当りの希土類元素使用量] 142.5（体積）×7.4（密度）×0.266（RE比率）
～ 300g（Nd:200g & Dy:100g）

2. 超電導巻線モータ

YBCO（ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ）超電導線材による超電導巻線を想定。

最大磁界：～1.3 T、ギャップ磁束密度：0.5 T

超電導線材スペック

厚さ：0.25mm

（超電導層：1.5 μ m、基板：100 μ m、安定化銅層：100 μ m、絶縁：50 μ m）

幅：10mm 線材長 / 1 極：2400m

超電導特性： I_c ：300A(77K, 0T)、300A(45K, 2T)

[1 極当りの希土類元素使用量]

36.0（体積）×6.3（密度）×0.133（RE比率）×0.33（B補正）/0.30（収率）
～ 30g（Y or Gd）

上記のように、現状の永久磁石式モータでは、Nd と Dy をあわせて一極当たり希土類元素を約 300g 使用するが、イットリウム系（Y or Gd）複合材料を用いた超電導巻線モータでは希土類元素の使用量は一極当たり約 30g と試算され、大きな削減効果が見込まれるものである。

2. 事業の背景・目的・位置付け

我が国の国際貢献及び国際競争力維持の国策として、2020年までに1990年比で25%のCO₂削減を目指した地球温暖化防止対策には、風力発電、太陽光発電等の新エネルギーの導入及び各種産業機器のエネルギー消費効率の改善が不可欠であると考えられる。高効率輸送可能なエネルギーとして、電気エネルギーが最も有効な第1次エネルギーとして世界中で期待されている。風力発電に代表されるように発電は回転機である発電機の高効率化が喫緊の開発課題である。

1960年代に開発されたSm-Co(例:Sm₂Co₁₇)焼結型希土類永久磁石、さらに1980年代に開発されたNd-Fe-B系(例:Nd₂Fe₁₄B)焼結型希土類永久磁石は、飽和磁化が他の永久磁石に比して高く(約1.6T強)、回転機への応用研究開発が精力的に進められてきた。2007年にはモータ(電動機)等回転機が日本国内永久磁石応用の46%に達する需要規模となっている。また、Nd-Fe-B系焼結型希土類永久磁石の欠点であった磁気特性(特に保磁力)の向上を目指した研究開発も進められており、Ndを一部Dyに置換すること

(31Nd-68Fe-B→21Nd-10Dy-68Fe-B(wt%))により、保磁力を3倍向上することに成功した成果も報告されている。一方で、Dyが非常に希少であることから永久磁石の微細組織(デンドライト等)の更なる微細化及びDyの結晶粒界への拡散を効率的に利用するなどによりDyの使用量低減を目指した研究も進められている。

しかしながら、希土類永久磁石の主たる構成元素であるNd, Dy等の希土類元素は、その98%強の産出が、中国一国に独占されている希少金属である。今後、地球環境対策、省エネ産業として大いに期待される成長分野である風力発電機、次世代モータ、次世代医療診断器の新たな産業分野の拡大によりさらに需要も増大する見込みである。この希土類元素希少金属の供給リスクは経済成長の制約要因ともなる。そこで、本研究開発は非鉄金属資源の安定供給確保に向けた戦略の一部として希土類元素希少金属の代替/使用量低減を目指すものである。

これまでのモータに代表される回転機の実用化の現状は、リラクタンس機、誘導機、永久磁石機、界磁巻線同期機が主流であった。特に省エネ効果が期待される回転機の最大効率は永久磁石同期機及び界磁巻線同期機で得ることができる。永久磁石同期機は、構造が容易で自動車等の回転機などへの展開が期待されているが、上述の通り希少金属である希土類元素であるNdやDyを使用することや、大型化の際には渦電流大きくなり損失源となることなどが課題とされている。本提案で開発するイットリウム系複合材料は低温(90K以下)で超電導特性を有する高温超電導材料であり、線材形状をしていることから界磁巻線同期回転機への適用が可能である。超電導材料は電気抵抗が零であることからジュール損失なく大電流を流すことができる。NbTi等に代表される金属系超電導材料は超電導特性を発現できる上限温度(臨界温度; T_c)が数K程度と低く、冷却に液体ヘリウム(沸点: 4.2K)が必要であった。これに対して、1986年以降に発見された銅酸化物系の超電導材料の幾つかはT_cが液体窒素温度(77K)を上回り、高温超電導体と呼ばれ、安価に冷却が可能な材料として開発が進められてきている。これらの材料の中で、イットリウム系超電導体(YBa₂Cu₃O_{7-δ}:以下YBCOと略す)は約90K以上のT_cを有し、特に磁場中で高い臨界電流(I_c)特性を示すことから、モータ等の回転機の磁場中での応用に適

した材料である。超電導体は、上述の通り電気抵抗がない状態で通電可能な電流値に限界 (I_c もしくは臨界電流密度 ; J_c) があり、この値は磁場中ではその強さに応じて低下する。この磁場に対する I_c 及び J_c の低下の程度は材料及び微細組織依存が大きく、YBCOは他の高温超電導体に比して低下が格段に小さい。しかしながら、同材料はその結晶構造に起因する特性の異方性が大きいことからその能力を有効に引き出すには結晶粒を揃える、いわゆる結晶粒配向化が必要となる。また、脆性材料である酸化物であるがために機械特性として延性を持たないと考えられていることから金属のように伸線等での線材化加工は困難である。これらの背景からイットリウム系複合材料は金属テープを基板材料とした積層構造を取り、反応抑制を意図して金属基板と超電導層との間に配した中間層と呼ばれる酸化物までに結晶粒配向性を付与し、この配列を利用して超電導層の膜を形成するエピタキシャル成長を利用して線材を作製している。中間層までに結晶粒三次元配向を実現するには大きく分けて二つの方法がある。一つは、基板である金属テープの結晶粒を配向させる手法、もう一方は特殊な成膜方法により結晶粒無配向金属テープ上に結晶粒配向中間層を形成する手法である。前者では、Ni や Ag などに対して冷間で強加工を施し、その後に適切な再結晶化熱処理を与えることで集合組織化による配向組織を得る方法がある

(RABiTSTM ; Rolling Assisted Bi-axially Textured Substrate)。

次に、中間層を配向させる方法としては、IBAD (Ion Beam Assisted Deposition)法を用いた線材開発が主に進められている。IBAD法は、スパッタ法などによる成膜中に基板表面に対してある特定の角度からイオンビームを照射することにより結晶粒配向組織を得る手法で、非常に配向性の高い結晶粒配向組織が得られ、さらに結晶粒が非常に細かくなるという長尺化に適した特性を示す手法である。この方法は、産業用超電導線材・機器技術研究組合 (以下、研究組合と略す) の一員である(株)フジクラ (以下フジクラと略す) が世界で初めて開発したもので、現在、日米欧で多くの企業、研究機関が採用している。超電導層に関しては、パルスレーザ蒸着 (PLD; Pulsed Laser Deposition) 法、有機酸塩堆積法 (MOD; Metal OrganIc Deposition) と化学気相法 (MOCVD; Metal OrganIc Chemical Vapor Deposition) などでの開発が進んでいる。このイットリウム系複合材料における開発においては、結晶粒の高い配向性を得ることにより高い超電導特性を実現し、これを長尺化することに力が注がれてきた。日本においては平成 15 年度から平成 19 年度にかけて (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (以下、NEDO と略す) 事業として実施された「超電導応用基盤技術開発 (第II期)」において500 m長で 300 A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場) の I_c 特性を有する線材が実現され、「イットリウム系超電導電力機器技術開発」(平成 20 年度~平成 24 年度) では、200 m長で 200 A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場) の線材を機器開発に提供している。一方、米国では SuperPower 社が線材の長尺化技術開発を先行させており 1.3 km 長の線材はできているものの 153 A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場) と I_c 特性は低い値に留まっている。300 A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場) を超える線材としては日本と同様に 630 mの長さの線材に留まっている。モータ応用などの磁場中応用の観点からは、磁場中での高い超電導特性が求められるが、イットリウム系複合材料の場合、上述の代表的な自己磁場中の特性を有した線材として 300 A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場) が得られた場合、超電導のモータ応用で想定されている 2 T 磁場下 (永久磁石以上の磁界強度) での特性は 50 K で 200 A/cm 幅程度、20

Kでは 700 A/cm 幅程度の大電流通電が可能である。また、磁場中での特性を向上すべく人工的に磁束ピン止め点（微細な粒状・針状等の非超電導結晶）を導入した線材では更に高い磁場中超電導特性が期待できる。

上述のイットリウム系複合材料は、希土類元素構成（含有）密度が 13 %と低く、積層型テープ形状で数 μm 厚の非常に薄い超電導層に数百アンペアの大電流が流せることから、これを用いた電磁石により構成されるモータでは、同等の出力を有する希土類型永久磁石モータに比べて希土類元素必要量は 1/6 ~ 1/3（重量比）程度であり、大きくその使用量を低減することが期待できる。さらに、鉄心を使用せずに軽量、高効率等の効果も期待できる。しかしながら、イットリウム系複合材料を用いた超軽量高性能モータを実現するためには以下の課題を解決する必要がある。まず、コンパクトなモータを実現するためには効果的な磁場環境を作り出すことが必要であり、この条件を満たすためには、回転軸にできるだけ沿わせた鞍型、傘型等の異形コイルが効果的である。実際にはこの異形コイルに回転に伴う複雑で強力な電磁力が加わる。イットリウム系複合材料は金属基板に高強度を有する Ni 基合金であるハステロイ TM などを用いていることから線材として非常に高い機械強度を有する。しかしながら、材料間の接続は通常半田接続や拡散接合の手法が取られているが、その機械強度は金属基板自体の特性に比べて低下してしまう。従って、少なくとも構成される 1つのコイルは 1本の線材で作製されることが望まれている。粗設計ではあるもののこれまでの永久磁石モータの代表的な大型モータ規模である 500

kW(1000rpm) 級モータの場合で、イットリウム複合材料を用いた電磁石モータに代替する場合、300 A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場) の臨界電流 (I_c) を有した線材で少なくとも 1 km 以上の線材単長が必要となる。また、リニアモーターカーに用いられる電磁石コイル等では永久電流モードで用いられることから、永久電流減衰率を小さくすることが望まれる。以前、NEDO が実施した「超電導応用基盤技術研究開発（第 I 期）」の中で平成 13 年度から 2 年間に亘って行われた「高機能超電導材料技術開発」ではリニアモーターカー用コイル開発をビスマス系超電導 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) 線材を用いて実施した。このプロジェクトでは、450 m線材を 4 枚束ねて（定格電流 532 A@ 20 K）使用し 0.5 %/日の永久電流減衰率を実現している。しかしながら、実用時には更に小さな減衰率が求められ、例えば、運輸省（現国土交通省）の目標値として挙げられていた 0.1 %/日を実現するためには、上記と同様の特性で 1 km 長以上の線材が必要となる。これらの状況を鑑み、本提案では、まずこれまで国内で 500 m 長線材を実現できている線材作製プロセスを選択し、イットリウム系複合材料を用いた電磁石を実現するために必要な 300 A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場) を超える高い特性で 1km を超える超長尺線材を実現するための技術開発を効率的に行う。これにより、コイル製造に必要となる大量の線材に対応した高速化量産化技術の開発を目指す。

また、上述の通りイットリウム系複合材料による電磁石モータでは、希少金属である希土類元素使用量を低減させることが可能になるが少量でも希土類元素を使用することになることから、これらの使用量も可能な限り低減することが望まれる。この使用量を低減させるには、原料収率の高い線材作製プロセスの開発が有効である。そこで、本提案プロジェクトでは、原理的に高い原料収率が見込まれる線材作製プロセスに対し線材作製プロセスの開発を行う。

更に、イットリウム系複合材料による電磁石モータで軽量高特性を実現するためには、コイルの形状を含め最適発生磁場分布を実現する巻線構造やこれを用いた回転部位（ロータ）伝導冷却構造の最適化、回転機部材としての機械強度の確保、トルク伝達構造の最適化等の要素技術の検討が必要不可欠である。超電導材料を用いた回転機の開発では、金属系超電導線材を用いて、昭和 63 年度から平成 11 年度まで NEDO 事業として実施された「超電導電力応用技術開発」において 70 MW の発電機の開発が行われている。これは、低温（液体ヘリウム温度）動作であることからコスト的な問題等の課題が残っていた。一方、高温超電導材料を用いた回転機の開発は米国が先行しておりビスマス系超電導線材を用いた 32 MW の船用モータが NAVY によって開発されている。国内では本提案と同様のイットリウム系複合材料を用いた開発で平成 15 年度から平成 19 年度まで NEDO 事業として実施された「超電導応用基盤技術開発（第II期）」内で 2 種類のモータにおいて試作が行われた。ひとつは、ISTEC と JM&G 及び九州大学（岩熊准教授）によるもので、ラジアルギャップ型超電導同期モータの原理検証試験で、もうひとつは、ISTEC、住友電工、IHI、福井大学（杉本教授）によるもので、アキシシャルギャップ型モータの試作・検証である。しかしながら、この事業では何れも磁場を効率的に利用する等の設計の適正化までは至っていなかった。そこで本提案では上述の超長尺イットリウム系複合材料作製プロセスの開発に加えて、これを用いたモータに対する構造最適化のための課題を抽出するための概念設計、巻線技術及び冷却技術等の要素技術開発を実施する。ここでは、構造最適化を行うための磁場、応力等のシミュレータの開発と共にモータ開発の基軸になる傘型等異形コイル作製の要素技術の開発を並行して行う。これにより、本提案の技術開発終了後に速やかに超軽量高性能モータの開発へ繋げることが可能となる。

本事業では、市場のニーズに応える機能を実現する上で不可欠な高品質・高性能の部品・部材をタイムリーに提供し、又は提案することができる部材の基盤技術を確立することを目的とした「ナノテク・部材イノベーションプログラム」、及び環境・資源制約を克服し循環型経済システムを構築することを目的とした「環境安心イノベーションプログラム」の一環として実施する。また、希少金属の安定供給確保に対して生じている懸念に対して、平成 18 年 6 月、資源エネルギー庁から報告された「非鉄金属資源の安定供給確保に向けた戦略」において進められている総合的な対策の一部として非鉄金属資源の代替材料及び使用量低減技術の確立を目的としている。なお、平成 18 年 3 月 28 日に閣議決定された「第 3 期科学技術基本計画」では、「ナノテク・材料分野」を「重点推進 4 分野」の一つとして位置付け、これに優先的に資源配分することとしている。本研究開発は、同分野に列挙されている「戦略重点科学技術」のうち「資源問題解決の決定打となる希少資源・不足資源代替材料革新技術」にあたるものである。

Ⅱ 研究開発マネジメントについて

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

イットリウム系複合材料は、希土類元素構成（含有）密度が 13% と低く、積層型テープ形状で数 μm 厚の非常に薄い超電導層に数百アンペアの大電流が流せることから、これを用いた電磁石により構成されるモータでは、同等の出力を有する希土類型永久磁石モータに比べて希土類元素必要量は 1/6～1/3（重量比）程度であり、大きくその使用量を低減することが期待できる。さらに、鉄心を使用せずに軽量、高効率等の効果も期待できる。

超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発では、イットリウム系複合材料を用いた軽量高性能モータを実現するために必要な高特性を有し、単長が 1 km 以上の超長尺複合材料を実現するために、プロセス開発を実施する。具体的には、超電導層形成技術であるエキシマレーザを用いた PLD 法及び三フッ化酢酸塩（TFA）を用いた TFA-MOD 法を選択し、これまでの実績に基づいて超長尺線材で高特性を実現するためのそれぞれのプロセスに対する課題を整理し、これを解決するための要素技術を導入した装置開発とこれを用いた複合材料作製プロセス条件の適正化を行う。

イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発では、更に希少金属である希土類元素使用量を低減させるために研究項目①で選択したプロセスに比べて現状では長尺作製実績は十分ではないものの原理的に高い原料収率が見込まれる線材作製プロセスの開発を行う。ここでは、原料供給口を基板直上に設置し、レーザのアシストにより反応を促進し、これまで酸化物薄膜等の超高速製造能力が示されているレーザ化学気相蒸着（レーザ CVD）法及び従来実績のあるエキシマレーザに比して原料ターゲットに対して均一性の高い照射が可能になる特徴を有しており、且つ広い領域での成膜が可能になる YAG レーザによる PLD 法を選択し、イットリウム系複合材料プロセスとして高い原料収率を実現する連続成膜プロセスの開発を行う。

イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発では、超電導のメリットと希土類元素使用量低減効果の大きな領域として、500 kW（1000 rpm 級）以上の産業用回転機（モータ、発電機）を目標として設定し、新しいイットリウム系複合材料の特性を基に概念設計と要素技術開発を実施する。ここでは、上記 500 kW 級の回転機の概念設計とともに、回転機の主要部分である界磁巻線と冷却システムに関して、軽量化、コンパクト化が可能な方法の要素検討を行う。すなわち、傘型界磁巻線とサーモサイフォン式冷却の 2 つの要素技術に関して実測試験による性能評価を行い、上述の概念設計の基礎データを得る。これらの開発によりイットリウム系複合材料による大容量高速回転機作製のための開発に対する課題と指針を得る。

1.1 超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発

[最終目標値]

300 A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) の特性を有し、1 km を超える超長尺線材作製を見通す。

(具体的目標値)

- ・1km長複合材料を作製し、平均 I_c が 200A/cm 幅以上 (@77 K, 自己磁場) であることを実証する。
- ・同条件で作製した 10m 長以上の複合材料で I_c が 300A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場) 以上を実証する。

[目標値設定理由]

本提案はイットリウム系複合材料を用いた電磁石を用いたコイルを実現することで希土類元素希少金属使用量を低減することを目的としている。ここで、Nd(Dy)-Fe-B 系永久磁石を用いた 500 kW 級のモータを想定した場合、界磁用磁石の 1 極のサイズを $10 \times 50 \times 3 \text{ mm}^3$ のレーストラック形状電磁石を用いると希土類重量比は約 0.27 ($(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}_7$) となり密度を約 7.5 g/cm^3 とすると希土類の使用量は約 300 g 程度である。希土類 (Nd 及び Dy) 中の代表的な Dy の比率は 33 % 程度であることから Nd 重量は 200 g, Dy は 100 g 程度となる。一方、イットリウム系複合材料による電磁石を用いた場合には、Nd、Dy は全く使用しないが、代わりに希土類の一種である Y あるいは Gd を使用することになる。しかしながら、薄膜線材であり希土類重量比率も小さい ($0.13: \text{Y}(\text{Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) ことから、 $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ 厚の超電導層線材で使用する Y(Gd)量は 1 極 2400 m の線材として約 10 g である。ここで、関連する希少金属 (希土類) のクラーク数 (地表から界面下 10 マイルまでの元素の割合で Si を基準値 10^6 としての表記) を比較すると、希土類磁石に用いられている Dy とイットリウム系複合材料に用いる Gd は 3 及び 4 と非常に小さい値をとっている。一方、希土類磁石内の Nd とイットリウム系複合材料に用いられる Y は、それぞれが 20 及び 38 と同程度である。そこで、希少程度の類似した希土類に対し、上記の使用量を比較すると、Dy に対する Gd の使用量を重量比で示すと、イットリウム系複合材料製造時の材料収率が 30% の場合で、希土類元素の使用量は重量で $1/3$ ($\sim 10 \text{ g}/0.3/100 \text{ g}$) 程度まで低減できることになる。一方、Nd に対する Y の使用量を重量比で示すと、 $1/6$ ($\sim 10 \text{ g}/0.3/200 \text{ g}$) 程度まで低減できることになる。

次に、このイットリウム系複合材料による電磁石モータを実現するための必要条件となる要素技術は、傘型コイルに代表される異形コイル形状等での効率的な磁場利用となる。この異形コイルが強い電磁力の中で回転することからコイル、線材には強い機械的な応力がかかることになる。この応力に耐えるためには各極の要素コイルを線材間接続なしで作製することが望まれる。ここで代表的なモータ容量として 500 kW の電磁石モータを粗設計すると、4 極構造で 350 kAT (キロアンペアターン) の起磁力が必要となり 77K, 自己磁場で 300 A の特性を有する線材は 45 K, 2 T での特性として 300 A の通電が可能となるため 1200 ターンが必要となり 1 コイルで 2400 m の単長が必要となる。並列導体化により線材単長の短尺化が可能ではあるが、電機子からの交流成分による損失を抑制するためには各線材のインダクタンスを揃える必要があり、この観点から転位を用いない場合は、2 本までに限定される。従って最も短い線材であっても 1200 m (=2400 m/2 本) の単長が求められる。なお、300 A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) とは、これまで世界中のイットリウム系複合材料の長尺線材である

500 m 級線材で実現されているチャンピオンデータの I_c である。

また、リニアモーターカーの場合には、永久電流モードで使用する際の永久電流減衰率を低減させるためにコイルでの線材接続数を低減させる必要がある。「超電導応用基盤技術研究開発（第Ⅰ期）」の中で平成 13 年度から 2 年間に亘って実施された「高機能超電導材料技術開発」事業においてリニアモーターカー用コイル開発がビスマス系超電導線材を用いて行われている。このプロジェクトでは、450 m 長線材を 4 枚束ねて使用し 0.5 %/日の永久電流減衰率を実現している。しかしながら、実用時にはさらに小さな永久電流減衰率が求められ、例えば当時運輸省（現国土交通省）目標値として 0.1 %/日という値が挙げられている。ここで永久電流減衰をその主因である常電導接続によるジュール損失から概算すると、減衰率を 1/5 にするためにはコイル内での線材間接続数を 1/5 にすることが求められる。この線材間接続数を低減させるためには「線材特性の向上」と「線材単長の長尺化」が有効である。上記のプロジェクトでは、450 m 単長の線材を用い、定格電流 532 A を 4 枚の線材で通電することで必要となる 740 kAT を実現している。1 枚の線材では 133 A を担っており、負荷率 70 % を想定すると I_c としては 190 A (@20K, 5 T) 相当の線材となる。これに対し、今回の目標としている 77K, 自己磁場で 300 A/cm 幅の I_c を有したイットリウム系複合材料を用いた場合、同じ温度・磁場環境 (20K, 5T) では 350 A の I_c となることから、約 2 倍の特性向上となる。従って、この複合材料を使用して線材間接続数を 1/5 にするためには線材単長として $(5/2) \times 450 \text{ m} = 1125 \text{ m}$ が必要となる。

以上 2 つの回転機応用において高性能軽量モータを実現するために必要となる線材仕様を検討したが、 I_c 特性として長尺線材におけるこれまでの最も高い I_c である 300 A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) とした場合にいずれも単長として 1000m を超える超長尺線材が必要となる。そこで、本研究項目においては、300 A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) – 1 km を数値目標とし、この仕様を有した線材作製を見通すことを目標とした。

1.2 イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発 [最終目標値]

超電導層の連続形成プロセスにおいて原材料収率 40%以上を見通す。

(具体的目標値)

- ・ 全成膜領域に対し、静止成膜により原材料収率 40%以上を実証する。
- ・ 成膜領域の一部を通過する移動成膜により、静止成膜結果から予想される成膜量を実証する。

[目標値設定理由]

これまで、「イットリウム系超電導電力機器技術開発プロジェクト」（平成 20 年度～平成 24 年度）においては総長 30 km 長を電力機器開発に供給してきており、準量産長尺プロセスとして最も実績を有する PLD 法による超電導層形成時の原料利用率（収率）は 30 %程度である。本研究項目においては、この現状の収率を大きく上回る値として 40 %以上の原材料

利用率（収率）を見通す技術開発を目標とした。これにより、500 kW 級のモータを想定した場合の $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}_7$ 磁石中の Nd+Dy 量に対して Y+Gd 使用量は原料収率 30 % 時の使用量低減比 1/6 程度を 1/8 程度まで下げることが可能となり資源戦略上より有利になると考えられる。

1.3 イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発

(1) 回転機適正構造の概念設計

[最終目標値]

500 kW 級-1000 rpm 級の大容量回転機の概念設計により、イットリウム複合材料による大型回転機の優位性を見通す。

(具体的目標値)

- ・ 磁場—応力—伝熱を連成した回転機評価用シミュレータを開発する。
- ・ 上記シミュレータを用いた総合評価により傘型コイル利用回転機で従来の永久磁石回転機に比べ希少希土類元素使用量が 1/10 となる成立性を示す。

(2) 界磁巻線および冷却要素技術開発

[最終目標値]

傘型界磁巻線の試作とその熱的、電磁氣的、機械的特性評価およびサーモサイフォン式冷却試験とその冷却特性評価により、500 kW 級-1000 rpm 級回転機の設計に資する。

(具体的目標値：傘型界磁巻線試作)

- ・ 傘型界磁巻線工程等における加工劣化を抑制し、巻線状態での特性で複合材料 I_c の 70% 以上を得ることを実証する。

(具体的目標値：サーモサイフォン式冷却装置試作)

- ・ Ne を用いたサーモサイフォン式冷却装置において高速回転時の回転数と冷却能力の関係を明らかにし、回転機の冷却設計を可能にする。

[目標値設定理由]

電力応用機器の市場調査研究報告書((財)国際超電導産業技術研究センター H19 p65) にも報告されているように、産業用超電導回転機においては 1-10 MW 級で経済的なメリットがあり、実用化の可能性が高いといわれている。前述のように、さらに特性改善が進み磁場中臨界電流密度の高いイットリウム系複合材料を用いれば、従来より容量の低い数百 kW 級から採算性が取れ事業性が出てくる可能性が高い。また、前述のように、国家戦略としての希土類元素使用量低減効果の大きい輸送用（大型自動車、列車用）同期モータ、風力発電用発電機としての可能性が出てくると、数百 kW 級回転機でもイットリウム系複合材料による実用化の見通しが高くなる。このため、上述の目標では超電導化のメリットと希土類元素使用量低減効果の大

きな領域として、500 kW 以上の産業用回転機を目標として設定し、新しいイットリウム系複合材料の特性を基に概念設計を行うこととした。また、産業用回転機としては 1000 rpm 級の回転数が要求されるので、1000 rpm を代表値として目標にした。

希土類元素使用量の大きな産業用回転機の例としては、大型輸送用として、JR 東日本の新幹線用モータ (335 kW) や 24 人乗り大型高速エレベータ用モータ (168 kW) などがあり、多量に永久磁石を使っている。また、風力発電機では欧州の Teramagnetica 社により 2 トンの永久磁石を使った MW 機が開発されつつある。すなわち、今回の 500 kW 級機の検討により、イットリウム系複合材料の適用が可能となれば、いずれの場合も永久磁石構成元素である希土類元素使用量低減効果が大きい。風力発電機の場合には、上記回転数が 10- 20 rpm 程度と低く、産業用の約 1/100 であるが、界磁巻線の数 (極数) を増やす、あるいは増速機をつけることで同様な界磁巻線により十分 MW 級に適用できる [H18 (財)国際超電導産業技術センターによる超電導技術を利用した風力用発電機の実用化可能性調査, p.89]。これまでイットリウム系複合材料を用いた効率の高い同期モータなどの回転機の開発例は、非常に少なく、日米とも 1 例ずつであり、しかも容量は 10 kW 級と非常に低い。本提案において、500 kW 級-1000 rpm 級回転機 の概念設計を行うにあたり、上述(2)の界磁巻線と回転子冷却方法に関して、要素技術開発を行う。ここで提案している傘型界磁巻線では、電機子-界磁巻線間の有効鎖交磁束を高めることにより、回転機の高出力を得ることが期待できる。従来の単純レーストラック巻線と異なり軸方向に巻線径が広がり、回転子の形状に整合した配置が可能となり、電機子-界磁巻線間のギャップ間隔を狭くすることなどにより回転トルクを生じさせる鎖交磁束を有効に発生できる。また、サーモサイフォン式冷却は、従来の He ガスあるいは、液体 He の循環式冷却に比べて、回転機システムの軽量化、コンパクト性が見込めるが、実施例は少なく、以前の「超電導応用基盤技術研究開発プロジェクト (第 II 期)」におけるサーモサイフォン式冷却は、液体窒素を使用し、船用モータを目指した低回転数 (140 rpm) での原理検証であった。本提案では、低温運転における臨界電流 (磁場中の臨界電流を含む) 特性の大幅な向上を有効に利用し、希土類元素で構成されたイットリウム系複合材料の使用量低減とともにモータとしてのコンパクト化 (高磁界化) のために、沸点が 27 K と低い液体 Ne などを用いてイットリウム系複合材料の高臨界電流化が見込める 50 K 以下での安定した界磁巻線の冷却を目指す。以上、500 kW 級-1000 rpm 級回転機 の概念設計、傘型界磁巻線、Neなどを冷媒とするサーモサイフォン式冷却の要素試験により、イットリウム系複合材料による大容量高速回転機の作製上の主たる要素技術の課題を明確にし、開発指針を得る。

2. 事業の計画内容

2.1 研究開発の内容

2.1.1 超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発

イットリウム系複合材料を用いた軽量高性能モータを実現するためには概要でも記した通り、コイル強度の実現及び永久電流モードでの永久電流減衰率を小さくするために高特性（例えば 300 A/cm 幅(@77K, 自己磁場) を有し、単長が 1 km 以上の超長尺線材が必要である。

本項目では、イットリウム系複合材料を用いた電磁石を用いたコイルを実現することで希少金属である希土類元素使用量を低減することを目的とし、高特性で超長尺複合材料作製技術を開発する。ここで、イットリウム系複合材料は、金属基材上に超電導特性の能力を引き出すために反応抑制や結晶粒配向性を付与する目的で酸化物の中間層を配している。希土類元素を含んだ超電導層はこの中間層上に様々な方法で成膜される。この中で、中間層に関しては 1 km 以上の超長尺化が既に実現されているが、超電導層に関しては高性能超長尺化には様々な課題が残されている。本提案においては、平成 15 年度から平成 19 年度にかけて NEDO 事業として実施された「超電導応用基盤技術開発 (第 II 期)」において 500 m 長で 300 A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) の I_c 特性を有する複合材料を実現した超電導層形成技術であるエキシマレーザを用いた PLD 法及び TFA-MOD 法を選択した。ここでは、これまでの実績に基づいて超長尺線材で高特性を実現するためのそれぞれのプロセスに対する課題を整理し、これを解決するための要素を導入した装置開発とこれを用いた複合材料作製プロセス条件適正化により目標達成を図る。

2.1.1-1 エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発

イットリウム系複合材料の作製方法に関しては、世界中で様々なプロセスの中から現在主として PLD 法、MOCVD、MOD 法で研究が進められている。現在、数百 m 級の長尺分野での世界トップデータはほぼ PLD 法と MOCVD 法で占められている状況である。低コスト化が期待される MOD 法も特性を伸ばしており今後が期待されている。超電導層の下地となる基材に関してはこれまで様々なアプローチがなされてきたが、現状では IBAD 法が最も定着しており、次いで Ni 基合金での結晶粒配向基材が取り入れられている。現在、500m を超える高特性長尺線材の実績はすべて IBAD 中間層を用いたものである。IBAD 法は、1991 年に研究組合の一員であるフジクラにおいて世界で初めて開発された手法であり、安定して高特性複合材料が得られる方法として国内外で採用されてきている。フジクラではこれまでに IBAD/PLD 線材の長さを 200 m → 300 m → 500 m と着実に伸ばしてきている。米国においても SuperPower 社が IBAD/MOCVD 複合材料を作製してきたが、ロスアラモス米国立研究所の技術移管により急速に実績を伸ばしている状況である。

IBAD 法は結晶粒がランダムに配向した金属テープ上に中間層成膜段階で 2 軸結晶粒配向構造(単結晶的に全軸揃った構造)を導入する製法であり、イットリウム系複合線材の構成として

最初に報告され、最も早く $10^5 \sim 10^6$ A/cm² 級の J_c を達成した実績がある。また IBAD 法は RABiTS™ 法と異なり、機械的強度に優れ、また基材の材質を選ばないことから幅広い展開が期待できる。既に 1 km 級 IBAD 中間層が 1 km/h の製造速度での作製が見通せており、本提案の研究対象とはしない。

PLD 法は国内、海外ともにこれまで高特性の超電導薄膜作製法に使われてきた方法のひとつである。PLD 法は他の成膜法と異なり、非熱平衡成膜プロセスであることから、原料ターゲットの成分調整により所望の組成の膜作製が比較的容易であることや、人工ピン止め点導入に関してもピン止め点となる物質を原料ターゲットに仕込むだけで従来通りの成膜が行えるというメリットがある。一方で設備コストが高いとの懸念があるが、PLD 法は MOCVD 法と比較し原料ターゲットの価格が大きく抑えられることや、結晶粒自己配向機構を利用した第二中間層(CeO₂)の成膜にも利用できるというメリットを有している。

これまで平成 16 年度において NEDO 事業として実施された「超電導応用基盤技術研究開発(第 II 期)」において、200 m 長イットリウム系複合材料を PLD 法により作製し、その後平成 19 年度に 500 m 長複合材料の作製に成功してきている。500 m 長イットリウム系複合材料においては 350 A/cm 幅(@77K, 自己磁場)の I_c を有するイットリウム系複合材料を 504 m 長に亘って実現し、当時の $I_c \times L$ 値における世界記録を達成している。また、平成 20 年度より NEDO 事業として実施されている「イットリウム系超電導電力機器技術開発プロジェクト」においては I_c として 200 A/cm 幅(@77K, 自己磁場)を超える 200 m 級の複合材料を総量で 30 km を超電導変圧器開発のために供給してきている。

PLD 法イットリウム系複合材料について、これまでフジクラおよび研究組合の一員である(財)国際超電導産業技術研究センター(以下、ISTEC と略す)において達成した実績を以下に示す。フジクラではこれまで、PLD 法による GdBa₂Cu₃O_y 超電導層を形成する複合材料(以下 PLD-GdBCO 複合材料と略す)で 500 m 級で $I_c = 350$ A/cm 幅(@77K, 自己磁場)以上の高 I_c 長尺複合材料を開発し、平均 $I_c = 440$ A/cm 幅(@77K, 自己磁場)を達成している。また、PLD-GdBCO 複合材料の短尺のサンプルにおいて I_c が ~ 1 kA/cm 幅(@77K, 自己磁場)を超える高 I_c を達成した。さらに世界に先駆けて 300 m および 500 m 長の高結晶粒配向 IBAD 中間層を開発し、2 段階の IBAD 法を用い、結晶粒配向化速度が約 5 倍の中間層構造の開発に成功している。さらに IBAD/PLD 法によるイットリウム系複合材料ソレノイドコイルの開発にも成功し、中心磁界 0.27 T を達成した。一方、平成 16 年度より超電導応用機器開発に向けた線材供給をフジクラと ISTEC で共同して行った。ISTEC においては IBAD/PLD 法により 200 m 以上の線材で $I_c > 200$ A/cm 幅を達成し、PLD 法においては Zr 入り原料ターゲットを用いることで人工ピン導入に成功し、PLD-GdBCO 複合材料における Ba 欠乏組成による臨界電流値の向上を示すことができた。また、PLD-GdBCO 複合材料により短尺厚膜サンプルにて 3 T 磁場中で $I_c = 50$ A/cm 幅(@77K)を達成した。

上述の通り、PLD 法はこれまで 500 m イットリウム系複合材料の製作実績を有している。この複合材料の超長尺化を行うためには、以下に記す課題の解決を行う必要がある。これまで複合材料の作製において長尺化に伴い PLD 法の原料となる YBCO/GdBCO の粉体を焼結した

原料ターゲットを使用している。この原料ターゲットはエキシマレーザによって表面から複合材料に向かって蒸着子を蒸着させる原料源の役割を持つ。長時間のレーザ照射によって原料ターゲットの表面粗度が変化してくるため、超長尺イットリウム系複合材料の開発にあたっては長時間のレーザ照射による原料ターゲット表面粗度の変化の小さい照射条件を見出すかあるいは原料ターゲットを複数個用意して蒸着時間に伴って取り替えることが必要になる。今回の超長尺イットリウム系複合材料の開発にあたっては、必要とするイットリウム系複合材料の膜厚を確保するために複数回蒸着する方式も併用することにより超長尺複合材料を実現するものである。

以上述べたように超長尺イットリウム系複合材料の実現にあたっては、作製する複合材料の長さが長くなるにしたがって特性の低下が生じてしまう課題を解決する必要がある。そのためには長時間のレーザ照射による原料ターゲットから複合材料に向かって蒸着される蒸着子群の密度や方向を常に一定にすることが必要であり、そのためのレーザ照射の走査条件と得られる複合材料の特性、膜厚等との関係を詳細に検討し、1 km 長の複合材料作製時間において開始端と終端との性能比が小さくなる照射方法を見出す。さらに、この蒸着技術を従来の実績である 500 m から 1 km を超える長さの超長尺複合材料に適用する際には、高速移動においても複合線材基材の表面温度差を数度以内に安定して維持できるヒータ構造や加熱方法、雰囲気中の酸素分圧が蒸着子との反応等により長時間において変化することのないように酸素ガスの供給と排気の状態を制御する技術等、安定して蒸着可能な技術を開発する。さらに Reel-to-Reel (RTR)方式により蒸着するためには 1 km を超える長さの中間層複合材料や蒸着済みのイットリウム系複合材料の巻き出し、巻き取りを行う必要がある。このイットリウム系複合材料はテープ状材料であるため、複合材料の品質保持のためにねじれ等が複合材料に作用することなく大口径リールに単層巻きを行う必要がある。大口径のリールの場合、常時複合材料に一定の張力を付与する必要があり、リール軸のトルクを線材の残存径にあわせて変化させる。このトルク制御方式の開発も同時に行う。

2.1.1-2 TFA-MOD 法による複合材料作製プロセス開発

TFA-MOD（三弗化酢酸塩による有機酸塩堆積）法とは、有機溶媒中に三弗化酢酸塩、ナフテン酸塩、オクチル酸塩等の有機金属塩（イットリウム系複合材料を構成する元素）を溶解した原料溶液を中間層付の金属基材上に塗布、乾燥・仮焼する工程を繰り返して一定の膜厚を有する仮焼膜を形成し、その後に結晶化するための本焼熱処理を施して複合材料薄膜を形成する手法である。本焼工程の熱処理において水蒸気を含む反応ガスを仮焼膜表面に吹き付け、水分（ H_2O ）と仮焼膜中の弗化物のフッ素（F）とを反応させて酸化物とし、超電導薄膜を形成させると共に、F を副反応物であるフッ化水素（HF）として系外に排出する。この手法は、活性な弗化物を利用することにより低温での反応が可能となり、また、超電導薄膜の低温結晶成長を著しく阻害する炭酸塩の生成を抑制すると共に、高温で起こりやすい下地の金属基材と超電導層との反応も同時に抑制することが可能である。加えて、上述の水と HF ガスの出入りが膜の厚み方向に行われ、これを制御することにより中間層を形成する結晶粒の配向性を効果的

に引き継いだ厚膜エピタキシャル成長を容易にすることが可能となる。

研究組合の一員である昭和電線ケーブルシステム(株) (以下、昭和電線と略す) は、平成 11 年度より NEDO 事業として実施された「超電導応用基盤技術研究開発 (第 I 期)」に参画し、ISTEC と共同で TFA-MOD 法によるイットリウム系複合材料の線材開発に着手した。続く平成 15 年度からの「超電導応用基盤技術研究開発 (第 II 期)」においても、イットリウム系複合材料の長尺線材作製に適したバッチ式大型本焼炉の開発を行い、長さ 500 m で 300 A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) の I_c であるプロジェクトの目標に対し、長さ 500 m で 310 A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) の I_c 特性を有する線材の作製に成功し、目標を達成した。バッチ式熱処理の特長は、作製する線材を電気炉の内部に設置して一括で熱処理を行うため、RTR 式の作製プロセスに比して短時間で線材作製が可能であり、工業生産性に優れていることを特長とする。

昭和電線は平成 20 年度から NEDO 事業として実施されている「イットリウム系超電導電力機器技術開発」に参画し、プロジェクトの開発テーマである「高電圧絶縁・低誘電損失ケーブル化技術開発」と「超電導変圧器技術開発」で使用するイットリウム系複合材料線材の供給を担当し、単長 30~200 m で 250~300 A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) の通電が可能な線材を平成 21 年度末までの 2 年間で約 8 km 供給し、安定製造技術の検証を行っている。

これまでの研究により高特性を有する長尺イットリウム系複合材料を TFA-MOD 法により作製する技術が開発され、性能は機器開発に適用されるレベルに到達した。しかしながら、超軽量高性能モータ実現には、高性能で 1 km を超える超長尺複合材料が必要であり、これらの技術開発が急務であると考えられる。さらに、米国では 1 km 級の複合材料開発が進んでいる現状を考慮すると、国際競争力の観点からも超長尺化技術の確立を急ぐ必要があると考えられる。

イットリウム系複合材料の超長尺化に当たり、TFA-MOD 法で必要となる開発課題は、バッチ式焼成の場合、主として電気炉の大型化に係わるものである。バッチ式熱処理では熱処理する線材を全て電気炉の中に格納する必要があるため、1km 以上の線材の熱処理を可能とするには、現状の炉内容積を倍の大きさにする必要が生じる。しかし、この電気炉の大型化には種々の技術的課題がある。本提案においては、この技術課題を解決し、1km 以上の線材作製を可能とする超長尺対応バッチ式熱処理プロセスの技術開発を実施する。

TFA-MOD 法においては、YBCO の結晶化反応過程において H_2O を消費し、HF ガスが発生することは先述した。このガスの出入りは、上述の通り、低温反応と結晶粒配向組織形成に貢献するが、成膜速度向上には律速段階である HF ガスの排出が速やかに行われなければならない。炉外に排出されることなく仮焼膜表面近傍気相中に滞留して高 HF 濃度化すると、逆に YBCO の結晶化を妨げる方向に作用するためである。これら基礎的な反応プロセス速度論の知見を基に、バッチ式熱処理炉で反応ガスの導入、HF ガス排出機構に種々の工夫を行った。炉の内部構造は、円筒状の炉心管の内部に線材を巻き付けるドラムが同軸配置されており、その表面はパンチング穴加工されている。線材はドラムの表面に螺旋状に巻き付けられ、外周部より膜表面に水蒸気を含む反応ガスを吹き付ける配置となっている。仮焼膜中で発生した HF ガスはドラム表面にパンチング穴加工された細孔を介してドラム内部に挿入された排気管から炉の外へポンプで排気される。

超長尺対応バッチ式熱処理炉の開発に際して従来の熱処理炉と比べて大きく技術革新すべき点は、イットリウム系複合材料を炉内に設置するための巻き枠構造と強度設計、反応ガスを材料表面に均一に吹き付けるためのガス導入システム設計、発生した HF ガスを速やかに炉外へ排出するための排気系設計、大型電気炉全体を均一に加熱するためのヒータ設計、反応条件の適正化等である。

まず、巻き枠構造と強度設計についてであるが、500 m 長線材の巻き枠構造は直径 1 m、長さ 3 m 程度の Hasteloy™ 円筒を片端で支持する構造を採用しており、巻きつけた複合材料が反応ガスに均一に晒されるように Ni 基合金である Hasteloy™ 製の円筒は一定速度で回転している。1 km の線材を熱処理すると仮定するとドラムの重量は 450 kg となり、回転軸にかかる応力は 160 MPa となる。Hasteloy™ の室温での引っ張り強度は 900 MPa 程度であるが、この巻き枠は熱処理中 800°C 近い高温に曝されるため、クリープラプチャー破壊強度は 130 MPa まで低下する。したがって、現状の構造では使用中に支持軸に過大な応力がかかり、大きなたわみを引き起こすだけでなく、稼動を続けると応力が集中することにより支持軸が破損する恐れがある。この危険性を回避するためには、巻き枠に適した材質の選定と厚さの設計、補強構造の設計、回転軸の強度設計と巻き枠との取り合い方法の検討、回転方法の検討等の課題がある。これらの課題に対し、研究組合の一員である昭和電線は各種金属材料の物性データを保有し、これを用いた強度計算、加熱状態でのたわみや応力集中箇所のシミュレーション技術を有していることから、これらを用いてさまざまな巻き枠構造を想定して数値計算を行い、妥当性を検証しながら適性構造を決定することができる。

ガス導入システムと排気系設計はこのプロセスで最も重要な課題である。500 m 用電気炉では巻き枠の外周上 4 箇所にガス導入ノズルを取り付け、ノズルに一定間隔であけた細孔からガスを吹き付ける構造を採用した。また、排気系は巻き枠の軸中心部に設置して真空ポンプとつなぐことで、巻き枠を通過して外周部からドラム中心軸に向かうガスの流れを実現した。しかし、この構造を単純に現状の 2 倍以上の容積をもつ巻き枠で行うとガスの流れは直進性を失い、炉内の空間で滞留することがシミュレーション結果から示されている。本提案では超大型の電気炉の炉内空間に効率よく均一なガス流を形成させる方法について先ず 3 次元ガス流体シミュレーションを用いて検討する。特に、ガスの導入管径、ガス分岐方法、ノズル径、ノズル間隔、ノズル数、ガスの導入管と巻き枠との距離、ガス流速、巻き枠の回転数、巻き枠のガス透過孔の大きさ・数・間隔、排気管と巻き枠との距離、排気管に開けるガス透過孔の大きさ・数・間隔等の因子を変え、必要なガス量で均一な流れを形成させるための適正構造を算出する。さらにこれらの検討を炉設計に反映させて炉の製造を行うだけでなく、これらのガス流条件を結晶成長モデルと連成させることにより焼成条件の適正化を行った。

ヒータ設計に関しては、研究組合の一員である昭和電線はビスマス系複合超電導線材用に大型熱処理炉を設計、作製してきた知見を有効に使うことができると考える。大容積の線材を均一に加熱・冷却するためのヒータ材質、ヒータ構造・密度、温度制御機構等の適正化技術に関してはこれまでの実績から算出が可能であるが、ビスマス系超電導線材の際には重要視していなかったガスの流れを確保した上での炉内温度の均一化に関しては、これまで経験のない技術

であり、シミュレーションを利用して設計の適正化を図る必要がある。また、本提案ではビスマス系超電導線材の熱処理に比べて高速昇温が必要であり、冷却速度も反応上適正な条件とする必要があることから、ヒータ設計時には考慮すべきである。

反応条件の適正化は全長に亘って均一で高い特性を得るために必要である。適正化条件としては、昇温速度、反応温度、水蒸気分圧と水蒸気導入温度、反応時の炉内圧力、反応ガス中の酸素分圧、反応時間、冷却速度等がある。これらの条件は、シミュレーションの結果及びこれまでの実績値を基にそれぞれの条件を少しずつ変化させて適正化することが不可欠であり、多くの実験が必要となってくる。また、同時に、全長に亘っての特性評価・欠陥検出が必須となるが、評価が律速とならないような評価速度と、特性劣化部を mm 以下のサイズで検出できる検出分解能とを両立する必要がある。そこで、これらの条件を満足しうる評価技術として、磁気顕微法を用いた特性及び局所欠陥の評価技術開発を行い、小型装置を用いた原理検証と基礎データの収集により要素技術を開発するとともに、長尺線材評価装置を開発・導入する。開発された評価装置を用いて線材評価を行い、結果を線材作製プロセスにフィードバックすることにより、プロセス開発を促進する。

2.1.2 イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発

イットリウム系複合材料による電磁石モータでは、上述の通り希少金属である希土類元素使用量を低減させることが可能になる。しかし、少量でも希土類元素を使用することになることから、これらの使用量もできるだけ低減することが望まれる。本項では、この使用量低減を目的として、研究項目①で選択したプロセスに比べて現状では長尺作製実績は十分ではないものの原理的に高い原料収率が見込まれる線材作製プロセスの開発を行う。ここでは、これまで酸化物薄膜等の超高速製造能力が示されているレーザ化学気相蒸着（レーザ CVD）法による開発を行う。同法は、原料供給口を基材直上に設置しレーザのアシストにより反応を促進することから高い原材料収率が期待できる。また、YAG レーザによる PLD 法では、従来実績のあるエキシマレーザに比して原料ターゲットに対して均一性の高い照射が可能になる特徴を有しており広い領域での成膜が可能になることから高い原料収率が期待できる。

2.1.2-1 レーザ CVD 法による希少金属利用率向上技術開発

化学気相蒸着（CVD ; Chemical Vapor Deposition）法は、物質として一種あるいは異なる数種の気相原料ガスから化学反応を介して目的の物質を基材上に堆積させる方法である。一方、同様に気相を利用し、対比される方法として物理気相蒸着（PVD ; Physical Vapor Deposition）法があり、現時点において準量産プロセスとして最も実績のある先述の PLD 法は PVD 法の一つである。PVD 法は、熱エネルギーや運動エネルギーなどの物理的プロセスを利用して原料を蒸発、気化させて基材に蒸着させる方法であり、一般に蒸着物質自身が非常に高い（運動）エネルギーをもち、その飛翔形態（方向やエネルギーあるいは活性状態）はレーザやイオンビームなどの気化のためのエネルギー源の種類によって決まってしまう場合が多いため、成膜条件などで制御できる余地はあまり多くない。それに対して CVD 法は、比較的気化が容易な原

料物質を低いエネルギー状態のまま気相状態で基材付近へ輸送して堆積させる方法であるため、PVD 法に比べ物質輸送流束を制御しやすい。また一般に PVD 法は蒸着物質が高い運動エネルギーを持つため高速（つまり短時間）で基材に到達するが、CVD 法は低速であるため成膜チャンバー内での滞在時間がより長く、温度や雰囲気圧力などのパラメータによる成膜過程に関する高い制御性を有する。これらの特徴から CVD 法は原料利用率向上の目的に適った方法であると言える。

本項目において提案するレーザー CVD 法は、上述のような通常の CVD 法（ヒータ加熱による熱エネルギーを利用した熱 CVD 法）にレーザー照射を組み合わせた方法である。レーザー CVD 法における成膜プロセスはいくつかの素過程から構成されるが、その中でレーザー照射の役割は、反応に必要な熱エネルギーの供給とともに、噴射ノズルから基材へ到達する空間（反応場空間）において反応ガスをエネルギー的に活性化し、反応を促進することによって基材への成膜効率を上げる効果を有する。この効果を利用し、これまで高速成膜プロセスとして精力的に開発が行われてきており、東北大学後藤グループにより、YSZ、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、SiO₂、ZrO₂ などの各種セラミックス材料の成膜プロセスにおいて 280-28000 μm/h の非常に高い成膜速度が達成されている。これらの成膜速度は、例えば YSZ（イットリア安定化ジルコニア）においては通常の熱 CVD 法に比べ、凡そ 6 倍となっており、レーザー照射によって大幅に成膜効率が上昇していることが分かる。これまで成膜速度の向上に力点を置いて開発が進められてきたが、その中心コンセプトは原料物質の基材上への効率的な堆積という意味で、本項目における研究課題と共通しており、したがって課題解決にレーザー CVD 法を選択することは極めて合理的であると考えられる。また本提案における対象物質である YBCO は、これまでにレーザー CVD 法において実績のある上記物質群と同様の酸化物セラミックス材料の一種である。したがってその意味でもこれまでに培われた多くの知見および技術との連続性は高い。

以上のような理由から、本項目においては、これらレーザー CVD 法を用いて培われてきた酸化物セラミックス材料の高速成膜技術を、イットリウム系複合材料における希少金属の利用率向上を目的とした技術開発へ応用するものである。レーザー CVD 法における原材料利用率（収率）についての情報はあまり多くはないが、YSZ あるいは ZrO₂ においては少なくとも 45% 以上（最大で 80%）の値が得られている。従来技術（PLD、熱 CVD）において 30 %程度であった YBCO 成膜の原料利用率が、レーザー CVD 法を用いることによって、YSZ あるいは ZrO₂ で得られるような 40 %以上という非常に高い値まで向上されることが期待できる。

この目的のためには、まずレーザー CVD 法の YBCO への適用可能性を実証しつつ、収率向上を目的の中心に据えた最適条件の検討を行うことにより 40 %以上の高収率を目指す。同時に、RTR システムを用いた連続成膜プロセスへ適用するための技術開発を併行実施し、レーザー CVD 法による連続成膜プロセスにより 40 %以上の原材料収率で YBCO 成膜が可能であることを実証する。またこれらの研究開発においては、気相ガス供給のための出発原料として昇華反応を利用する固体状原料ではなく、安定性、高速性に有利な蒸発反応を利用する液体状原料を用いることも重要なメリットとして挙げられる。液体状原料は変質などの経時劣化が起こりにくく、高速連続プロセスにおいては国内外で実績があり、産業化を念頭に置いた量産体制の

確立のためには欠かせない技術である。

YBCO への適用可能性と原材料収率向上に関しては、成膜速度向上の技術開発において、堆積速度は温度、雰囲気圧力や酸素分圧、さらに照射エネルギー密度などに大きく依存することが分かっている。これらの条件を原材料収率の向上という目的に特化した形で最適化することにより、従来法において最大で 30 %程度であった収率を大幅に改善することが可能であると考える。より具体的には、単結晶基板等を含む短尺静止基材上において、律速過程を明確にし、収率向上を主眼においたレーザ照射条件、雰囲気ガス条件等の最適化などについて原理検証的実験および基礎データの取得を行い、この結果に基づき線材作製プロセスへの適用性検討として連続成膜に関する技術開発を行う。連続成膜プロセスへの適用に関しては、主に温度制御や長時間運転に際してのプロセス条件等の安定性と均一性の確保が課題となる。温度の均一性、レーザ発振、原料供給、搬送システムなどすべてのシステムの安定性、成膜領域の拡大などを RTR システムに実装した中型装置を用いて実証する。

2.1.2-2 YAG レーザ PLD 法による希少金属利用率向上技術開発

イットリウム系複合材料は、これまで多くの研究開発グループにおいて気体レーザであるエキシマレーザを用いて作製する報告が行われている。エキシマレーザは強力なエネルギーのレーザ光を発振出来る反面、高価な希ガスや有毒なハロゲンガスを使用するため、ランニングコストが高く、ハロゲンガスの除外装置など付帯設備が必要である。一方、YAG レーザは、Nd:YAG 結晶($Y_3Al_5O_{12}$ の Y を一部 Nd に置換)をフラッシュランプなど強力な光源で励起させることで発振される固体レーザである。特徴として電力以外のユーティリティを必要とせず、かつ付帯設備も不要で、装置自体もコンパクトであることが挙げられる。これまでは、レーザエネルギーの時間的な安定性に問題があり、イットリウム系複合材料の作製プロセスとして採用されていなかったが、近年のレーザ技術の進展に伴ってエネルギー安定性が向上し、イットリウム系複合材料の作製プロセスに耐え得るまでに改善されてきている。また、レーザ光の空間的均一性に関しても YAG レーザは上述のエキシマレーザに比べて優れた特徴を有している。エキシマレーザは共振器内にある放電電極部分での乱反射によって指向性の悪いレーザ光が混ざり、原料ターゲットに集光した際にエネルギー密度の弱いサテライトが生じる。加えて、エキシマレーザは共振器内で、ほとんど往復／増幅しないでそのまま励起光が射出されるため、ビームの発散角も大きくなり、集光点、特に長手方向に弱いエネルギー部分が生じてしまうという問題点がある。一方、YAG レーザはフラッシュランプで YAG 結晶を励起の後、共振を繰り返して発振するため、レーザ光の指向性が高く、空間的に均一なレーザ光が得られる。この空間的な均一性は、原料ターゲットから離脱する蒸着子が形成するプルーム内の組成、エネルギー等の均一性につながる。これにより、広い面積での均一蒸着が可能となり、本テーマの目的である高い原材料収率が期待できる。

YAG レーザ光のエネルギーはエキシマレーザに比べるとやや弱いですが、名古屋大学（吉田准教授）における本提案にむけた予備検討の結果、MgO 単結晶基板上に YAG レーザ PLD 法を用いて作製したイットリウム系超電導薄膜は、 $T_c \sim 90$ K、 $J_c \sim 1.5$ MA/cm²(@77K, 自己磁場)を示

すことを確認している。また、高い臨界電流を得るために、膜厚 $2\mu\text{m}$ 程度のイットリウム系超電導体の厚膜を作製した結果、 100 A/cm 幅(@ 77K , 自己磁場)の臨界電流を示した。材料微細組織の観点からも、臨界電流を阻害する a 軸配向結晶粒が混在しにくいという結果を得ている。

さらに、YAG レーザ PLD 法で必要とするユーティリティは電力だけであるため、ランニングコストの低減が期待できる。また、エキシマレーザの場合、定期的に励起ガスの交換を行う必要があり、滞留時間が生じる。しかし、固体レーザである YAG レーザ PLD 法では連続運転が可能である。これによって年間製造量（スループット）の向上も期待できる。また、レーザの励起源である Nd:YAG 結晶は材料強度が高く、熱衝撃耐性に優れるため、結晶にとって理想的な使用環境下では定期的な交換の必要は無い。従って、メンテナンスコストも安価であり、装置寿命も長い。

上記の通り、製造速度、品質の観点においても、YAG レーザのエネルギー均一性がアドバンテージをもたらすことが予想される。例えば、イットリウム系複合材料を作製する際に、原料ターゲット上に集光されるレーザ光にエネルギーが弱い部分が含まれる場合、その部位からの蒸発量は低下するため、製造速度の低下と薄膜組成のずれが懸念される。しかし、YAG レーザは空間的エネルギーの均一性が高いため、原料ターゲットからの蒸発量が多く、製造速度の向上が期待できる。それと同時に、蒸発種の組成ずれが少ないため、蒸着された試料における組成分布も均一であることが期待される。

同程度のエネルギーを出力し、かつ紫外線領域の波長を持つ YAG レーザとエキシマレーザを比較した場合、エネルギーの均一性から、蒸発量（製造速度）は YAG レーザの方が速いことが予想される。しかし、現状で市販されている YAG レーザ機器の最大レーザエネルギーは、エキシマレーザの最大エネルギーよりも低いため、その分だけ蒸発量が低くなる課題が顕在化する可能性がある。この課題に対し、本提案では、以下の手法により解決を図る。i)インプルーム法の採用による成膜速度の向上、ii) 2 倍波 YAG レーザの使用によるレーザエネルギーの向上に関する検討を行う。インプルーム法の採用に関して、PLD 法において蒸発種はレーザが照射された箇所を頂点とした円錐状に飛散する。そのため、原料ターゲットと基材の距離が遠いほど堆積速度が遅くなる。従って、出来るだけこの距離を短くしたインプルーム法を採用することで製造速度の向上を行う。ここで、距離を短くすることで組成ずれやプラズマからのダメージによる特性の低下が懸念されるため、原料ターゲット組成の最適化や雰囲気圧力などの製造条件の最適化に関して検討する。次に、2 倍波 YAG レーザの使用に関して、現在 PLD 法では紫外線領域の波長を持つレーザが使用されており、YAG レーザの場合も基本波(1064 nm)を非線形光学結晶に通して得られる 4 倍波(266 nm)を用いて予備検討を行ってきた。YAG レーザでは 2 倍波(532 nm)を出力することも可能であり、2 倍波は 4 倍波の約 2 倍のエネルギーで出力可能である。そのため、2 倍波 YAG レーザを用いることで、市販機器においてエキシマレーザに比べて YAG レーザのエネルギーが低いという問題点を克服できると期待される。そこで、2 倍波を使用したイットリウム系複合材料作製に関する検討も研究項目として行う。

さらに、長尺のイットリウム系複合材料作製時には、レーザの長時間安定性、原料ターゲッ

トの組成安定性や線材搬送速度が超電導特性や材料微細組織に与える影響など、基礎検討とは違った考慮すべき点が生じることが予想される。そこで、実際にイットリウム系複合材料の連続作製を行い、問題点を抽出すると共に、その解決を図る。

2.1.3 イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発

イットリウム系複合材料では、km 級長尺化が進み、量産化が可能になれば、その応用として考えられるモータ、発電機などの回転機から求められる仕様を有した複合材料の提供が可能となる。イットリウム系複合材料は磁場中の I_c 特性がビスマス系複合材料と比べると格段に優れ、モータ、発電機などの回転機に応用すると、鉄心を使うことなく、永久磁石並びに鉄の飽和磁化を超える高磁場を発生でき、すなわち、大容量化を図りながら軽量・コンパクト化が可能で大きなメリットが生じる。

しかしながら、イットリウム系複合材料を用いた回転機の試作例は、これまで非常に少ない。代表的なものは、平成 15 年度から平成 19 年度まで NEDO 事業として実施された「超電導応用基盤技術開発（第 II 期）」で行われた船用応用を目指した超電導モータに関連した開発である。このプロジェクトでは、平成 17 年度から平成 19 年度にかけて、単長数十 m のイットリウム系複合材料を用いて超電導モータの開発が 2 つ行われた。ひとつは、ISTEC と JM&G 及び九州大学（岩熊准教授）によるもので、ラジアルギャップ型超電導同期モータの原理検証試験が行われた。最初に 15 kW 級超電導固定界磁型モータを開発し、巻線製作性やガス冷却方式の基礎技術を開発した。その後、7.5 kW 級超電導回転界磁型モータを開発し、無鉄心の回転界磁方式やレーストラック形状イットリウム系超電導界磁巻線などの原理検証を行った。もうひとつは、ISTEC、住友電工、IHI、福井大学（杉本教授）によるもので、アキシアルギャップ型モータの試作・検証である。ここでは、当時ビスマス系複合材料を用いて実績のあったフラックスコレクターと呼ばれる鉄芯を用いたアキシアルギャップ型モータをイットリウム系複合材料に置き換えてその効果を検証している。結果として、まずイットリウム系複合材料が適用可能であることを確認し、出力に対するモータ容積の関係で、イットリウム系複合材料を用いた方が優れていることがわかったとしている。

また、こうした回転体を冷却する方法として有力なサーモサイフォン冷却方式を並行して検討し、液体窒素を用いた 140 rpm での回転冷却の原理検証を ISTEC 及び大陽日酸が行なった。これらは低速で使う船用モータをターゲットとしたもので、そのため回転数がサーモサイフォン式冷却では 140 rpm、また、回転界磁型モータでは 360 rpm と低速回転であった。また、米国においては Reliance Electric と Rockwell Automation 社による 5.6 kW 小型機として、イットリウム系複合材料を界磁巻線に用いた超電導モータを 2005 年に米国エネルギー省による Superconductivity Partnership Initiative (SPI) 計画でデモ機を試作、開発した。線材は、SuperPower 社の 1.2 cm 幅のイットリウム系複合材料で、単長約 5.9 m の複合材料で界磁巻線 4 個を製作している。すなわち、これまでのイットリウム系複合材料を用いた回転機（モータ、発電機）の開発は、単長が短く、また、量産化途上であったため大容量化されておらず、日米とも 10 kW 級に限られていた。

従来、超電導化して効率、経済性の点でメリットがでる回転機の容量は MW 級と言われていた。特性改善が進み磁場中臨界電流密度の高いイットリウム系複合材料を用いれば、数百 kW 級から採算が取れ、事業性が出てくる可能性がある。また、前述の概要のように希土類元素削減効果の大きい輸送用（大型自動車、列車用）同期モータ、風力発電用発電機としての可能性が出てくると、数百 kW 級回転機でもイットリウム系複合材料による実用化の可能性が高くなる。

希土類元素使用量の大きな産業用回転機の例としては、大型輸送用として、JR 東日本の新幹線用モータ（335 kW）や 24 人乗り大型高速エレベータ用モータ（168 kW）などがあり、大量に永久磁石を使っている。また、風力発電では欧州の Teramagnetica 社により 2 トンの永久磁石を使った MW 機が開発されつつある。すなわち、今回の 500 kW 級機の検討により、イットリウム系複合材料の適用が可能となれば、いずれの場合も永久磁石構成元素である希土類元素使用量低減効果が大きい。風力発電機の場合には、上述の回転数が 10-20 rpm 程度と低く、産業用の約 1/100 であるが、界磁巻線の数（極数）を増やす、あるいは増速機をつけることで同様な界磁巻線により十分 MW 級に適用できる[H18 (財)国際超電導産業技術センターによる超電導技術を利用した風力用発電機の実用化可能性調査, p.89]。

このため、本提案では超電導のメリットと希土類元素使用量低減効果の大きな領域として、500 kW 以上の産業用回転機（モータ、発電機）を目標として設定し、新しいイットリウム系複合材料の特性を基に概念設計を行うこととした。また、産業用回転機としては 1000 rpm 級の回転数が要求されるので、1000 rpm を代表値として目標にした。

しかしながら、500 kW 級・1000 rpm の仕様は、前記国内外の過去の開発例から比べると、容量、回転数とも 1 桁以上のスケールアップであり、出力を有効に得るための界磁巻線形状の検討や高速回転に耐える構造、また、コンパクト化が容易な超電導のための冷却技術が必要である。

本提案では、NEDO 事業として実施された「超電導応用基盤技術開発（第 II 期）」で行われたイットリウム系複合材料に関する高特性化技術や機器要素技術の成果を活用して、上記 500 kW 級の回転機の概念設計とともに、回転機の主要部分である界磁巻線と冷却システムに関しては、軽量化、コンパクト化が可能な方法の要素検討を行う。すなわち、傘型界磁巻線とサーモサイフォン式冷却の 2 つの要素試験による実測の性能評価を行い、上述の概念設計の基礎データを得る。これらの開発によりイットリウム系複合材料による大容量高速回転機作製のための開発に対する課題と指針を得る。

また、本提案項目に関しては、最終ユーザを含めた調査・検討委員会を設け、超電導による大型回転機（モータ、発電機）に関して市場調査、世界の現状技術開発動向および本提案の主な開発項目に関する検討を行い、本大型高速回転機的设计検討、要素技術開発に活用する。

2.1.3-1 回転機適正構造の概念設計

平成 15 年度から平成 19 年度まで NEDO 事業として実施された「超電導応用基盤技術開発（第 II 期）」で行われた 7.5 kW 級イットリウム系複合材料による回転機開発での知見を基に、

希土類元素使用量低減効果が大きく期待できる大型回転機として 500 kW 級-1000 rpm 級産業用回転機を想定し、主要要素技術である界磁巻線を中心に概念設計を行う。

特に、イットリウム系複合材料に特有な超電導特性、高出力を得るための界磁巻線形状、発生磁界などの電磁気的特性、最大負荷応力などの機械的特性、電磁気的特性（通電、損失）などに起因する熱的特性、さらに、それらの解析結果を用いて、今後の産業用超電導回転機の開発課題を明確にし、開発指針を明らかにする。冷却に関しては、従来のガス循環冷却や過去のサーモサイフォン式冷却による知見を用いて概念設計を検討する。

まず、設計に必要なイットリウム系複合材料に特有な超電導特性を評価、検討する。同期回転機の回転子に格納される界磁巻線には、界磁巻線自身が発生する一定磁界に加えて、電機子が発生する交流変動磁界が重畳されて印加される。その結果、界磁巻線およびこれを構成するイットリウム系複合材料には、印加方向、磁界強度が常に変化する回転交流磁界が印加される。イットリウム系複合材料には、通電特性の異方性、損失特性の異方性があり、このため、回転機の高効率、コンパクト化には、イットリウム系複合材料の通電電磁気・損失特性などの異方性を把握し、回転子に格納する界磁巻線の最適な構造、配置を明らかにしなければならない。よって、まず、高性能複合材料の電磁気特性（通電、損失特性）の温度、磁界、磁界印加角度、周波数依存性を明らかにし、回転機の概念設計に必要なデータを得る。

つぎに、回転機的设计・評価のため、イットリウム系複合材料に特有な電磁気的特性、熱的特性と機械的特性を考慮した解析要素技術を開発する。従来、電磁気特性、熱特性と機械特性を相互に関連させた連成解析はほとんど行われていない。イットリウム系複合材料は薄膜積層型のテーブ形状をしており、磁場、応力、温度により、通電特性が大きく変化し、特に磁場の印可方向に対する特性分布などの異方性が大きく、界磁巻線の特性に影響する。一方、回転機の性能・効率は、回転子の運動、電源リプルなどに起因する回転機内の磁場の時間・空間高調波にも影響を受ける。また、回転機で発生する電磁力（トルク）は、空心界磁型の超電導回転機ではイットリウム系複合材料の巻線部自体が大きな応力を受け、超電導特性が劣化する可能性がある。よって、回転機内の詳細な電磁場分布、電磁力分布を明らかにしなければならない。そこで、本提案では、磁場、応力、損失による熱が複合的に影響する環境下での線材に加わる電磁場分布、電磁力を評価し、回転機の概念設計に必要なイットリウム系複合材料の材料特性を考慮した電磁場・電磁力連成解析シミュレータを開発する。

また、本提案では、50 K 以下の運転温度領域を想定しており、界磁巻線の伝導冷却を検討する必要がある。界磁巻線の通電時には、損失による発熱が生じ、その際、過渡的な発熱・温度分布が生じ、超電導特性に影響を与える。また、温度・磁場強度・磁場角度によって巻線の通電・損失特性が大きく変化するので、過渡的な発熱・温度分布を実験的に正確に測定・評価するのは困難である。さらに、界磁巻線および線材の電磁力支持構造、電気絶縁などは熱伝導・冷却と相互に影響しあうため、回転機的设计に際しては、これらも含めた検討をしなければならない。よって、本提案では、有限要素法に基づく計算機シミュレータを開発し、伝導冷却を想定した界磁巻線の通電・伝熱特性解析技術を開発し、回転機の概念設計に必要なシミュレーションを行う。

以上の要素技術を結集することにより 500 kW 級回転機をターゲットとし、界磁巻線および回転機の形状やコンパクト性（希土類元素使用量低減）を主眼とした、概念設計を進める。ここでは、イットリウム系複合材料の電磁氣的・熱的・機械的各種特性、電機子-界磁巻線の有効鎖交磁束、トルク、損失などに基づいた解析を行う。加えて、ここで提案される界磁コイル、モータ構造において従来のガス循環冷却等の知見に基づく仮定の下にコイルからの発生熱流束の評価も行い、上記の概念設計結果と併せて、イットリウム系複合材料による大型超電導回転機開発の課題を明確にし、今後の開発指針を明らかにする。

2.1.3-2 界磁巻線および冷却要素技術開発

回転機の大容量化においては、界磁巻線と電機子との間の磁場（電機子-界磁巻線鎖交磁束）を有効に使って駆動させ、高出力を効率良く得ることが必要であり、ひいては、小型化、軽量化にも有効である。その結果、希土類元素使用量低減効果が大きく、超電導化のメリットの出る産業用大容量回転機が可能となる。本提案では、この効果が大きな 500 kW 級回転機を想定しているが、そのためには、電機子-界磁巻線鎖交磁束を高めて出力増大がコンパクトな形状でできる傘型界磁巻線が必要であり、ここではその要素試験として傘型モデルコイル巻線を試作し、コイルの巻線技術、成型性、励磁特性、熱的特性を把握し、大容量機への課題（特に、界磁巻線形状と有効鎖交磁束と出力の関係）を検討し、今後の開発指針を得る。

本傘型界磁巻線は、レーストラック形状で巻線厚みを軸方向に当初薄くし、次第に、外周部を外側に大きくしていく形状の異形コイル巻線である。これにより、界磁巻線部が全体として回転子形状に整合させ電機子コイルとのギャップ間隔を狭くすることなどにより、出力発生に有効な電機子との間の磁束密度を高めることができ高出力化が可能となる。傘型界磁巻線の試作においては、まず、(1)における概念設計の知見を反映しつつハステロイ™線材による傘型ダミーコイル巻線を作製し、巻線としての冷却特性を把握する。これらの成果に基づいて、イットリウム系複合材料 200 m を用いてコイル巻線を行い、冷却、励磁試験を通して性能を確認する。これらの開発を通して、大容量回転機においてはコンパクトかつ高効率の無鉄心化を実現するための傘型界磁コイルの巻線技術を開発するとともに、その有効性を確認する。

高速で回転するモータ、発電機等の回転機の冷却方法は、前述「超電導応用基盤技術開発（第 II 期）」で液体窒素（77K）による原理検証試験が行われたように、コンパクト化が見込めるサーモサイフォン式冷却が有望である。このため、本提案では、500 kW 級への大容量化も考慮して、50 K 以下へ冷却できる可能性が高い液体 Ne（沸点 27 K）等を用いた冷却システムに必要な要素技術の見極めを行う。50K 以下での低温動作により、イットリウム系複合材料の高臨界電流化が見込め、大容量化への見通しもつく。他方、Ne に関しては、高速回転下での蒸発、凝集液化に関する熱的データが少なく、サーモサイフォン方式の設計ができる状況にはない。そのため、本提案では、液体 Ne などの冷媒を用いて熱伝達シミュレーションを行うとともにサーモサイフォン式模擬冷却試験装置の試作を行い、回転数に対する熱伝達特性などの冷却基礎特性の評価を行うことにより、大容量高速回転機に対応可能なサーモサイフォン式冷却の開発に対する課題抽出と解決の指針を示す。

2.2 研究開発の実施体制

担当原課を経済産業省研究開発課とし、NEDO の公募により産業用超電導線材・機器技術研究組合、国立大学法人東北大学、国立大学法人名古屋大学、国立大学法人九州大学、学校法人早稲田大学を委託者として、本事業（プロジェクト）「希少金属代替材料開発プロジェクト」研究開発項目⑨-2「Nd-Fe-B 系磁石を代替する新規永久磁石及びイットリウム系複合材料の開発（超軽量高性能モータ等向けイットリウム系複合材料の開発）」を進めた。

本プロジェクトにおいて、NEDO は実施者として、委託先である産業用超電導線材・機器技術研究組合、国立大学法人東北大学、国立大学法人名古屋大学、国立大学法人九州大学、学校法人早稲田大学と連携して研究体を組織し、その進捗状況を管理することによりプロジェクト全体の研究管理を行った。

また、NEDO は研究体を統括するために、和泉輝郎 産業用超電導線材・機器技術研究組合 特別研究員をテーマリーダー（TL）とし、TL との間で密接な連携をとりながらプロジェクトの舵取りを行った。具体的な研究体組織および研究開発項目の分担は図 2.2.1-1 の通りである。

本プロジェクトにおいては、TL を中心として、研究機関、大学の参加を求め、集中管理型のプロジェクト推進を図った。この中で、産業用超電導線材・機器技術研究組合は本プロジェクト研究体の中核として、全項目の研究開発を担った。特に、「超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発」では開発主体として超長尺線材開発に取り組み、「イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発」では複数の大学との連携を取りまとめ、開発推進に中心的な役割を果たした。

委託先である、東北大学では、同大学のオリジナルプロセスであるレーザ CVD 法に関する知見を活かして、「イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発」の中のレーザ CVD 法による希少金属利用率向上技術開発を担当し、特に基礎的なプロセス技術開発を行った。ここでは、同法による連続プロセス開発を担当した産業用超電導線材・機器技術研究組合と密接に連携し、開発を推進した。同様に、名古屋大学では、同大学が以前より取り組んでいた YAG レーザ PLD 法に関する知見を活かして、「イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発」の中の YAG レーザ PLD 法による希少金属利用率向上技術開発を担当し、材料収率向上技術開発を行った。ここでは、産業用超電導線材・機器技術研究組合が微細組織、特性評価を担当し開発を進めた。九州大学では、同大学の強みである、電磁氣的評価、解析技術を核として複数のテーマに携わった。まず、「超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発」では、超長尺線材の高速特性分布評価技術の開発を行い、プロセス開発への貢献を図った。また、「イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発」では、回転機の適正構造決定に必要な交流損失評価などでプロジェクト推進に貢献した。早稲田大学では、これまでの熱的解析技術を基に「イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発」におけるシミュレータ開発に貢献した。

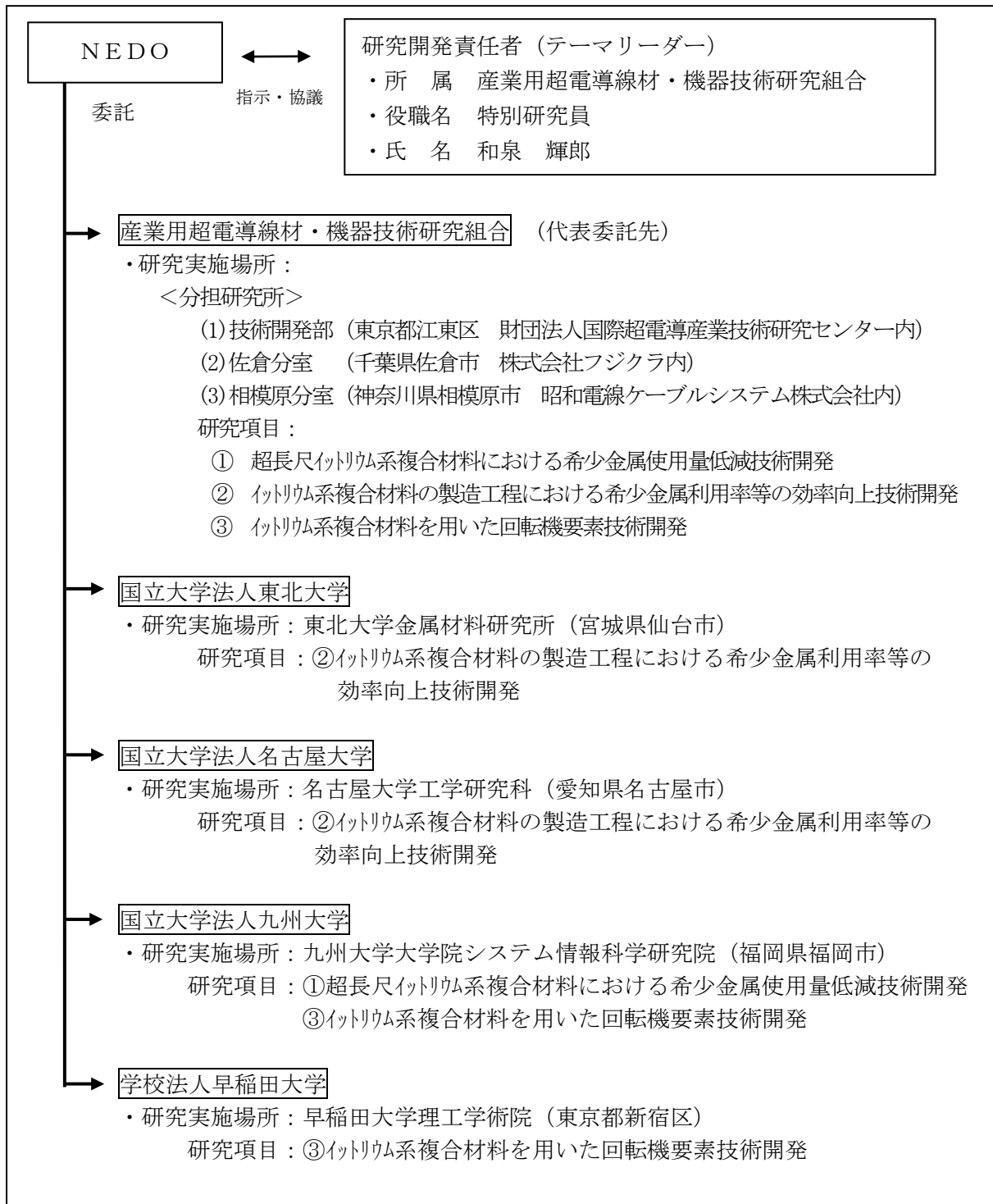


図 2.2.1-1 「希少金属代替材料開発プロジェクト」Nd-Fe-B 系磁石を代替する新規永久磁石及びイットリウム系複合材料の開発（超軽量高性能モータ等向けイットリウム系複合材料の開発）の実施体制

2.3 研究の運営管理

本事業推進のため「リットリウム系複合材料を用いた超電導回転機開発委員会」及び「連絡会議」を設立し、機動的、効率的な研究を推進した。

2.3.1 連絡会議

本事業において、効率的に研究開発を推進するために、各研究項目内及び各研究項目間の実務者レベルで連絡会議を開催し、技術的な報告及び連携のための情報交換を、テーマリーダーが主催者となり実施した。また、連絡会議は各項目に関する進捗管理等を含めたマネジメントの役割も担い、円滑な研究開発を推進する。

具体的には平成 21 年度から平成 23 年度のプロジェクト実施期間に 4 回の連絡会議を以下の内容において開催し、各研究開発テーマの進捗状況の報告に対する議論を行うとともに、タイムスケジュールを明確化することで開発目標の達成に向けた効率的なプロジェクトの運営を行った。

表 2.3.1-1 連絡会議構成員

所属・役職	氏名	特記事項
産業用超電導線材・機器技術研究組合 特別研究員	和泉 輝郎	プロジェクトリーダー (テーマリーダー)
国立大学法人 東北大学金属材料研究所 教授	後藤 孝	プロジェクトリーダー
国立大学法人 名古屋大学 准教授	吉田 隆	プロジェクトリーダー
国立大学法人 九州大学 准教授	岩熊 成卓	プロジェクトリーダー
学校法人 早稲田大学 教授	石山 敦	プロジェクトリーダー
国立大学法人 九州大学 教授	木須 隆暢	
産業用超電導線材・機器技術研究組合 佐倉分室長	齊藤 隆	
産業用超電導線材・機器技術研究組合 相模原分室長	青木 伸夫	
産業用超電導線材・機器技術研究組合 特別研究員	山田 穰	
産業用超電導線材・機器技術研究組合 専務理事	塩原 融	
産業用超電導線材・機器技術研究組合 技術開発部	定方 伸行	事務局

表 2.3.1-2 連絡会議開催実績

	開催日	主な議題
第 1 回	平成 22 年 4 月 21 日	プロジェクト目標の確認、各テーマ研究開発計画、導入設備計画と年度計画、他
第 2 回	平成 22 年 10 月 18 日、20 日	各テーマの進捗状況、設備導入状況報告、今後のスケジュール、等
第 3 回	平成 23 年 1 月 13 日、14 日	各テーマの進捗状況、設備導入状況報告、今後のスケジュール、等
第 4 回	平成 23 年 3 月 7 日	各テーマの進捗状況、設備導入状況報告、今後のスケジュール、報告書作成指針、等

2.3.2 超電導回転機開発委員会

最終ユーザを含めた調査・検討委員会として「超電導回転機開発委員会」を設け、大型回転機（モータ、発電機）に関する技術開発動向および Dy の削減を目的とする本プロジェクトの開発項目に関する検討を行い、リットリウム系複合材料を適用した本大型高速回転機的设计検討、要素技術開発、さらには実用化への課題抽出を実施し、実用化シナリオを明確にした。

表 2.3.2-1 超電導回転機開発委員会委員構成

	氏名	所属・役職
委員長	仁田 旦三	明星大学 理工学部 電気電子システム工学科 教授
委員	山崎 克巳	千葉工業大学 工学部 電気電子情報工学科 教授
	植田 浩史	大阪大学 核物理研究センター 特任助教
	牧 直樹	東京海洋大学 海洋工学部 博士研究員
	河島 裕	三菱重工業（株）原動機事業本部 高砂製作所 水・エネルギー部 開発グループ 主席技師
	柳本 俊之	川崎重工業（株）技術研究所 機械システム研究部 部長
	井岡 茂	（株）東芝 電力システム社 礫子エンジニアリングセンター 原子力開発設計部 先端システム担当部長
	長谷 吉二	富士電機システムズ（株）鈴鹿製作所 設計部 回転機グループ 担当部長
	今野 雅行	富士電機システムズ（株）エネルギーソリューション本部 グリーンエネルギーソリューション事業部 グリーンエネルギーソリューション統括部 原子力技術部 電気制御グループ マネージャー
	鈴木 佳明	大陽日酸（株）つくば事業所 超低温技術部 部長
	岩熊 成卓	九州大学 大学院システム情報科学研究院 准教授
	齊藤 隆	産業用超電導線材・機器技術研究組合 佐倉分室長
	青木 伸夫	産業用超電導線材・機器技術研究組合 相模原分室長
	和泉 輝郎	産業用超電導線材・機器技術研究組合 特別研究員
山田 穰	産業用超電導線材・機器技術研究組合 特別研究員	
オブザーバー	石山 敦士	早稲田大学 理工学術院 教授
	木須 隆暢	九州大学 大学院システム情報科学研究院 教授
	大熊 武	（財）国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 電力機器研究開発部長
	塩原 融	産業用超電導線材・機器技術研究組合 専務理事
事務局	定方 伸行	産業用超電導線材・機器技術研究組合 技術開発部長代理

表 2.3.2-2 超電導回転機開発委員会開催実績

	開催日	主な議題
第1回	平成22年12月16日	応用分野別常電導回転機・超電導回転機の現状と課題、Y系複合材料開発、超電導回転機開発の現状と計画、Y系複合材料適用の課題とメリット、まとめ及び第2回委員会、報告書案について
第2回	平成23年2月22日	応用分野別常電導回転機・超電導回転機の現状と課題、リチウム系複合材料の適用検討、総合討論、まとめ及び報告書について

2.4 開発スケジュールおよび開発予算

2.4.1 契約延長前の開発スケジュール

(平成21年3月17日～平成23年3月20日)

研究開発項目①「超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発」

事業項目	平成21年度～平成22年度				
	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q
(1)エキシマレーザ [®] PLD 法による複合材料作製 [®] プロセス開発					→
(2)TFA-MOD 法による複合材料作製 [®] プロセス開発					→

研究開発項目②「イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発」

事業項目	平成21年度～平成22年度				
	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q
(1)レーザ [®] CVD法による希少金属利用率向上技術開発					→
(2)YAGレーザ [®] PLD法による希少金属利用率向上技術開発					→

研究開発項目③「イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発」

事業項目	平成21年度～平成22年度				
	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q
(1)回転機適正構造の概念設計					→
(2)界磁巻線および冷却要素技術開発					→

研究開発項目④ 委員会・連絡会議の設置

事業項目	平成21年度～平成22年度				
	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q
(1)連絡会議					→
(2)イットリウム系複合材料を用いた超電導回転機開発委員会					→

2.4.2 東日本大震災による契約延長後の開発スケジュール
 (平成21年3月17日～平成23年5月31日)

研究開発項目①「超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発」

事業項目	平成21年度～平成23年度					
	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q	<u>1Q</u>
(1)エキシマレーザーPLD法による複合材料作製プロセス開発	→					
(2)TFA-MOD法による複合材料作製プロセス開発	→					

研究開発項目②「イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発」

事業項目	平成21年度～平成23年度					
	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q	<u>1Q</u>
(1)レーザーCVD法による希少金属利用率向上技術開発	→					
(2)YAGレーザーPLD法による希少金属利用率向上技術開発	→					

研究開発項目③「イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発」

事業項目	平成21年度～平成23年度					
	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q	<u>1Q</u>
(1)回転機適正構造の概念設計	→					
(2)界磁巻線および冷却要素技術開発	→					

研究開発項目④ 委員会・連絡会議の設置

事業項目	平成21年度～平成23年度					
	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q	<u>1Q</u>
(1)連絡会議	→					
(2)イットリウム系複合材料を用いた超電導回転機開発委員会	→					

2.4.3 開発予算

	H21	H22	H23	合計
① 超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発	0.2	2,300	0	2,300
② イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発	0	431	0	431
③ イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発	0	259	5.8	265
合 計	0.2	2,990	5.8	2,996

百万円

2.5 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

イットリウム系複合材料は、本事業終了後に本プロジェクト成果の展開として超長尺及び高効率複合材料の安定製造、量産化技術開発を経て、早々に実用化に向かうものと考えられる。また、これを用いた超電導回転機に関しては、本プロジェクトで構築した適正概念と要素技術成果を統合し、実際に超電導回転機の試作、実証を行っていくことになる。これらの超電導回転機の実用化は、置き換え対象である希土類永久磁石回転機に用いられる Dy や Nd などの希土類物質の使用量の削減に大きく貢献することになる。さらに、上記の超長尺線材は汎用性が高く、波及効果として電力機器、分析医療機器等の多くの超電導機器への展開が可能であり、導入可能な機器および電力系統から適宜、実用化導入を進めることになる。

2.5.1 実用化につなげる戦略

(1) 一般への普及啓発活動

研究開発成果および超電導技術の普及・啓蒙活動は、一般への新しい技術として超電導技術を理解して頂くことは新技術の実用化には重要である。その戦略の一環として、日本経済新聞社が毎年東京ビッグサイトで開催しているエコプロダクツ展に出展し、希少金属削減に貢献できること等の展示を行った。ここでは、研究組合が主体となり本プロジェクト参画している大学とともにパネル展示を実施した。本展示は、ISTEC ブースに近接して出展し、他の超電導関連技術と連携し相乗効果による総合的普及啓蒙を図った。エコプロダクツ 2010 の来場者は 18 万人を超し、来場者へのアンケート調査でも、10 代の来場者の増加が目立ち、より広範な来場者に超電導技術を PR できたと考えられる。また、アンケート調査では、超電導への期待は高く、産業、エネルギー分野への期待が高いのが特徴的であった。

(2) 超電導産業における国際協調・連携

日米欧及びニュージーランドは毎年持ち回りで国際超電導産業サミットを開催している。国際超電導産業サミットは、超電導技術の産業化、商業化といった目標に向けて、関係の企業、研究機関等の経営幹部、マネージャー等が一同に会して討議を行う国際フォーラムである。尚、海外の国際超電導産業サミット加盟の団体は、組合の構成員である ISTEC を始め、CCAS: The Coalition for the Commercial Application of Superconductors(米国)、CONNECTUS: The Consortium of European Companies determined To Use Superconductivity(欧州)、NZHTSIA - New Zealand High Temperature Superconductor Industry Association(NZ)であり、2011 年には、韓国が新規加盟することになっている。国際超電導産業サミットの使命は、世界各地で産学官の国際協調や情報交換を促進することにより、超電導分野の研究計画を活発化し、超電導体を利用した製品の開発や実用化を早めることにある。2010 年度は 10 月にイタリア（第 19 回会合）で開催された。国際超電導産業サミットにおいては、超電導技術の実用化に向けた各国の動向についての意見交換が行われるほか、実用化に向けた課題やこれに対する取り組みに

ついて議論を深めている。このような議論の中で、第 19 回会合では、本プロジェクトの計画、進捗を紹介し、世界の産業界へ日本におけるイットリウム系複合材料の開発レベルとともにこれを用いた超電導回転機への先進的な概念をアピールすることができた。国際超電導産業サミットで得られた情報や議論は、今後の企業の実用化に向けた取り組みの中で有効に活用されるものと期待しており、このような観点から国内企業等には国際超電導産業サミットへの参加を呼び掛け、これまで経営幹部、マネージャー等の積極的参加を得ているところである。また、国際超電導産業サミットの結果は発表資料集の配布や新聞報道等を通じ、関係企業も含めた関係者に広く周知を図っている。

また、希少金属使用量低減に対する海外との連携に関しては、平成 23 年 10 月 4-5 日に開催されることになっている ”EU-Japan-US Workshop on Critical Materials R&D” と題した希少金属に関する研究開発をテーマとしたワークショップに参加し、日本の状況を紹介することなどを通して協調・連携を行うことになっている。ここでは、日米欧の行政担当者とともに各国の主なる研究者が一堂に介し、世界的な問題としてこのテーマが議論される。注目すべきは、このテーマの中に希少金属代替材料として高温超電導回転機が挙げられていることである。

(3) 研究開発成果の実用化に向けた対応

本プロジェクトの成果を所期の目的である、希少金属使用量削減に向けて実用化につなげるために、超電導回転機開発委員会を開催し、ユーザーへのアピール、連携を行った。本委員会は、イットリウム系複合材料、回転機応用の現状を調べ、イットリウム系超電導回転機としてのメリットや今後の課題と進むべき方向性を議論することにより、将来の開発に資することを目的とした委員会ではあるが、委員として大学関係の有識者のみならず、超電導回転機のユーザーとなる各分野のメーカーの方々にも就任してもらったことにより、上記議論が同時に実用化に向けた情報提供でありアピール活動ともなっていた。

具体的には、回転機の調査検討項目として、「船用回転機」、「風力用回転機」、「産業用電動機」を選び、これらの典型的な例に対して、イットリウム系複合材料による検討を行い、従来の常電導回転機、PM 式回転機に対するメリット、RM (レアメタル) 削減量、効率、CO₂ 排出量などの効果を調べた。また、イットリウム系複合材料では大幅に低コスト化が進められているため、複合材料のコストと機器の経済的成立性も調べた。結果として、船用、産業用、風力発電機の大型回転機にイットリウム系を適用した際のメリットを調べた。これらの検討を通して対象としたいずれの応用分野においても、従来 PM 式回転機に比べ、RM 量を大幅に削減できること、効率が向上 (例: 船用産業用で 2-3%、風力では 5%向上) することがわかった。また、コスト的には少容量機ほど厳しく、500kW 産業用では数倍の初期コストがかかるが、逆に低価格のために、ランニングコストを含めた全体コストは 10 年程度で超電導機が安くなることがわかった。これらの検討を通して広い分野への適用性を確認することができたと共に、ユーザー側の要求仕様の引き上げとともに有効性のアピールを行い、実用化への関係構築を図ることができた。

2.5.2 実用化につなげる知財マネジメント

プロジェクトの NEDO からの受託者である産業用超電導線材・機器技術研究組合、東北大学、名古屋大学、九州大学、早稲田大学は、NEDO との業務委託契約に基づき、委託業務の成果に係る産業財産権等に関して、原則として NEDO に対して産業技術力強化法第 19 条の適用を申請することとしている。

プロジェクト実施にあたり、提案時に実施機関の保有する特許のリストアップを行った。このことにより、本プロジェクトの実施にあたり各担当機関が有効な特許を既に保有しており、テーマ遂行に支障がないことを確認している。いっぽう、実用化に近い位置付けとなる超長尺イットリウム系複合材料の開発を目的としているため、プロジェクト成果に結び付くノウハウの流出防止に配慮し、学会や論文投稿による技術開発成果や、展示会展展などの普及啓発活動を進めた。具体的には、実施機関が論文投稿や学会発表を行う際は、プロジェクト代表委託先である産業用超電導線材・機器技術研究組合に所定の書類を提出し、研究組合が一括して管理することとした。このことにより、ノウハウ流出防止を図った。なお、産業用超電導線材・機器技術研究組合では、組合員に対して本プロジェクトにより得られる産業財産権について、試験研究を通して得られた発明、考案その他の工業所有権、開発コード等のプログラム、研究報告書、図面等の著作物、実験データ、技術的知識に係るノウハウ、試作物等一切の成果について、「事実、資料及び情報並びに組合の運営及び事業に関して知り得た他の組合員に関する事実、資料及び情報の一切を秘密として保持し、事前に理事長又は当該他の組合員の書面による同意を得ることなく第三者に開示漏洩してはならない」と定めている。また、「試験研究の内容及びその成果を第三者に発表又は報告する場合は、事前に理事長の書面による承認を得るもの」とし、産業財産権については、「組合員各自が分担する試験研究によって得られた発明、考案等を特許等工業所有権、著作権として出願又は登録することができる」、「組合員間の共同出願の場合は、その持分等は当事者間で協議する」、「権利化したものの組合員以外の者（第三者）への譲渡やライセンス（通常実施権の設定）を可能とする」、「組合員間については、原則としてライセンス（通常実施権設定）するものとし、実施料については無償乃至少なくとも第三者より優遇する」、「組合員は権利化したものを放棄する場合、あらかじめ他の組合員に連絡し、連絡を受けた組合員は、その権利の譲渡を申し出ることが出来る」等を定めている。

このように、本プロジェクトで得られた成果に係る知的財産権等産業財産権の実施に関し、自己実施並びに第三者の通常実施が遅滞なく行うことが可能な体制を構築して、プロジェクトの研究開発成果の実用化に向けたマネジメントを行っている。

3. 情勢変化への対応

平成 23 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災により、研究開発実施場所のうち東北大学（宮城県仙台市）、産業用超電導線材・機器技術研究組合（東京都江東区、千葉県佐倉市、神奈川県相模原市）が震度 6 強から震度 5 強の猛烈な揺れに襲われ、その後も強い余震が頻発した。本震発生時、各機関においては目標達成に向けた成膜試験を行っていた。例えば、研究組合の佐倉分室及び相模原分室では、1km 長複合材料の連続成膜試験中であり、東北大学、研究組合技術開発部ではレーザ CVD 法による成膜試験中であり、成膜中の試料は評価困難な状況であった。さらに、研究組合技術開発部からの外注により最終評価を行っていたサーモサイフォン式冷却要素技術開発では、冷却能力評価中に被災し、装置の一部が破損した。いずれも、本プロジェクトにおける最終段階での試験であった。本震災では、研究開発設備およびユーティリティに損壊被害が生じ、加えて震災直後から実施された東京電力管内の計画停電により連続運転設備の長時間稼働が不可能になるなどの障害があり、被害状況把握及び復旧には 1 ヶ月以上の期間を要することとなった。このような状況のため、NEDO と委託先における協議の結果、プロジェクト期間を約 2 ヶ月延長し、委託期間終了日を平成 23 年 3 月 20 日から平成 23 年 5 月 31 日に変更することとした。ここでは、特に比較的多くの予算を必要とする 1km 長試験においては、再度の試験に関して新たな予算措置が困難であることから、「1km 長複合材料を作製し、平均 I_c が 200A/cm 幅以上 (@77 K, 自己磁場) であることを実証する。」との超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発での具体的な目標値に関して、1km 長のパッチ試験において代用することでこれを証明することとした。

また、希少金属を取り巻く情勢の変化としては、平成 23 年 7 月の新聞報道において、東京大学のグループが太平洋のハワイやタヒチ周辺の海底の泥に希土類物質が含まれていることを発見したとの報道がなされた。この泥からは、陸における通常の希土類物質含有材料に含まれる放射線が殆ど含まれていないだけでなく 800 倍の濃度で希土類物質が含有されているとのことから、これまで、中国に産出を独占されている同物質の供給源としての期待が謳われた。しかしながら、一方で課題として、深海底に広範囲に分布する泥を採取してレアアースを取り出す作業に高いコストが必要であることとともに公海の海底資源は国連海洋法条約で保護されていることから一国が自由に採掘できないことなどが挙げられ、現状における希少金属の供給リスク状況をすぐに解消できる即効性を期待することはできない。従って、依然として希土類物質をはじめとする希少金属の使用量を削減する技術開発に対する必要性は高い状況は続いている。

世界的にも、希少金属対策に関する機運が高まっており、例えば、平成 23 年 10 月 4-5 日には "EU-Japan-US Workshop on Critical Materials R&D" と題した希少金属に関する研究開発をテーマとしたワークショップが開催されることになっている。ここでは、日米欧の行政に携わる方々とともに各国の主なる研究者が一堂に介し、世界的な問題としてこのテーマが議論される。注目すべきは、このテーマの中に希少金属代替材料として高温超電導回転機が挙げられていることである。つまり、本プロジェクトのテーマが世界的な関心の対象となっていることを意味している。

4. 中間評価結果への対応

本研究項目では中間評価は実施されていない。

5. 評価に関する事項

NEDOは、国の定める技術評価に係わる指針及びNEDOが定める技術評価実施要領に基づき、技術的及び実用化の観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、外部有識者による研究開発の事後評価を平成23年度に実施する。

Ⅲ 研究開発成果について

III. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

1.1 開発成果概要

1.1.1 超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発（研究組合、九州大学）

1.1.1-1 エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発（研究組合）

本研究開発項目では、長尺線材実績（500 m 長・ $I_c \geq 300$ A/cm 幅（@77 K, 自己磁場））のあるエキシマレーザを用いた PLD 法及び TFA-MOD 法を選択し、超長尺複合材料で高特性を実現するための作製プロセス技術開発を行った。

エキシマレーザを用いた PLD 法における開発では、作製する複合材料の長さが長くなるにしたがって特性の低下が生じる課題を解決する必要がある。そのために、ホットウォール型成膜システムを選定することで高速移動に対応し、さらに複数の原料ターゲットをチャンバー内で交換可能なシステム及び大口径のリールに対して一定の張力を付与するトルク制御システムを導入した PLD 装置を設計、製作及びその装置の線材作製機能の検証を実施した。本プロジェクトの基本計画に記述されている線材性能評価基準に沿った 1050m の長さを有するイットリウム系複合材料の I_c の平均値は 533.9A であった。また、イットリウム系複合材料の長手方向の I_c 分布測定の結果から、10m 長以上で I_c が 300A/cm 幅（@77K、自己磁場）以上という特性も十分満たすことから、「300 A/cm 幅（@77 K, 自己磁場）の特性を有し、1 km を超える超長尺線材作製を見通す」という目標を達成したことが確認された。

1.1.1-2 TFA-MOD 法による複合材料作製プロセス開発（研究組合、九州大学）

TFA-MOD 法における開発では、バッチ式焼成の場合、主として電気炉の大型化において、炉内容積を倍の大きさにするために巻き枠構造と強度設計、反応ガスを材料表面に均一に吹き付けるため及び発生した HF ガスを速やかに炉外へ排出するためのガス制御設計、大型電気炉全体を均一に加熱するためのヒータ設計、反応条件の適正化等の課題がある。これらの課題に対し、機械強度評価、伝熱・流体シミュレーション等を駆使し、大型 MOD 焼成装置を設計、製作及びその装置の線材作製機能の検証を実施した。当該装置を導入後に、装置の基本動作（加熱時温度分布評価、駆動系の動作評価等）を確認し、成膜条件の検討を行った結果、1000m パッチ線材において平均 I_c で 300A/cm 幅（@77K, 自己磁場）を達成し、ガス系統及び熱処理温度に問題ないことが確認された。また、10m 長線材において 300A/cm 幅（@77K, 自己磁場）を実現した。以上の結果より、300A/cm 幅（@77K、自己磁場）の特性を有し、1km を超える超長尺イットリウム系複合材料を作製できることが見通せた。

また、超長尺複合材料プロセス開発に必要な、1)評価が律速とならないような評価速度と、2)特性劣化部を mm 以下のサイズを検出できる検出分解能とを両立させた上で、全長に亘って特性

評価・欠陥検出を行うために、磁気顕微法を用いた特性及び局所欠陥の評価技術開発を行い、小型装置を用いた原理検証を行うとともに、長尺複合材料評価装置を開発した。

1.1.2 イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発

1.1.2-1 レーザ CVD 法による希少金属利用率向上技術開発（東北大学、研究組合）

レーザー CVD 法を用いた酸化物セラミックス材料の高速成膜技術を、イットリウム系複合材料における希少金属の利用率向上を目的とした技術開発へ応用した。まず、複合材料作製に適した液体原料を用いるレーザー CVD 装置の開発を行った。特に、原料輸送システムとして無脈動液体搬送ポンプを用いて液体原料を加熱容器へ搬送し気化させ、反応炉内へ搬送する手法を開発した。同装置を用いて、適正成膜条件の検討を行ない以下の結果を得た。IBAD 基材($20 \times 25 \text{ mm}^2$) への成膜試験において、成膜温度を 586°C から 643°C へ上昇させると、イットリウム原材料収率は 25.5 から 42.1% へと上昇し、 685°C では 43.6% に達した。基板温度 649°C 、炉内圧力 600 Pa にて、IBAD 基材($20 \times 25 \text{ mm}^2$) 上に合成した膜は、ほぼ *c* 軸配向 YBCO 膜であった。そのときの収率は 45.7% であった。加えて、レーザー CVD 法の連続成膜プロセスの開発を行った。ここでは上記の知見を踏まえて長時間安定原料供給が期待できる液体原料を用いる供給系を導入すると共に、複数レーンでの反応を目指したレーザー光学系および広範囲の加熱システムを設計し、Reel-to-Reel 式成膜装置を製作導入した。同装置を用いて、組成、温度等の成膜基本条件の検討を行い、IBAD 基材上で 2 MA/cm^2 以上の J_c 特性を実現した。以上の結果より、「超電導層の連続形成プロセスにおいて原材料収率 40% 以上を見通す」という目標を達成したことが確認された。

1.1.2-2 YAG レーザ PLD 法による希少金属利用率向上技術開発（名古屋大学）

YAG レーザはレーザー光の指向性が高く、空間的に均一なレーザー光が得られるため、原料ターゲットから離脱する蒸着子が形成するプルーフ内の組成、エネルギー等の均一性を実現出来る。これにより、広い面積での均一蒸着が可能となり、高い原材料収率が原理的に期待できる。

基礎検討として、現有の 4 倍波 YAG レーザおよびイットリウム系複合材料膜作製用 YAG-PLD 装置を用いて $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の短尺金属基材上でインプルーフ法に関する検討を行った。ターゲット-基材間距離を 40 mm から 20 mm まで短縮し、酸素分圧を 40 Pa から 200 Pa まで上昇させた結果、収率は 8% から 19% まで上昇した。次に、複合材料テープ作製用真空装置およびレーザー制御付リール駆動機構(YAG レーザ)を導入し、基礎検討結果のマルチターン/マルチパス法への拡張について検討を行った。ターゲット-基材(金属テープ)間距離が 35 mm、酸素分圧 40 Pa で、シングルターンの場合に収率 15% の収率条件で 3 ターン化した結果、酸素分圧に対して収率は単調に増加し、 $p\text{O}_2 = 80 \text{ Pa}$ で 39.1%、 $p\text{O}_2 = 160 \text{ Pa}$ では 56.1% の収率が得られた。 $p\text{O}_2 = 80 \text{ Pa}$ 条件で成膜した試料で $T_c = 88.2 \text{ K}$ 、 $J_c = 1.4 \text{ MA/cm}^2 @ 77 \text{ K}$ が得られた。以上の結果より、「超電導層の連続形成プロセスにおいて原料収率 40% 以上を見通す」という目標を達成したことが確認された。

1.1.3 イットリウム系複合材料を用いた回転機要素技術開発（九州大学、早稲田大学、研究組合）

1.1.3-1 回転機適正構造の概念設計（九州大学、早稲田大学、研究組合）

500 kW -1000 rpm 級を含めた産業用回転機を対象とし、希少金属(RM)使用量低減を主眼にイットリウム系複合材料を用いた概念設計を行なった。

まず、界磁巻線コイルの設計検討のための磁場、温度、応力の 3 要素を連成させた解析シミュレータを開発した。基本的な傘型形状コイルに関して、イットリウム(Y)系複合材料の通電特性と伝導冷却条件下での Y 系コイルの成立性を評価した。液体 Ne サーモサイフォン冷却(27K 以上)で軽量化のため鉄心を使わない(2T 以上)、複合材料の使用量もできるだけ少なくする条件下で検討し、その結果、動作温度 40K、発生磁場 2T の Y 系回転機用傘型形状界磁コイルが可能であることがわかった。次に、最新の量産化イットリウム系複合材料の I_c の温度、磁界、磁界印加角度依存性を実測により把握し、これに基づいて、さらに詳細に界磁巻線の形状、配置とギャップ磁界強度などから、回転機の最終出力特性である回転機出力、効率、トルク特性について検討した。その結果、界磁巻線形状としては、レーストラック型（平面図形状）の菱形傘型、鞍型傘型形状（断面形状）が最適であることを明らかにした。これらの超電導界磁巻線の解析検討に基づき、常電導機と比べ、Y 系回転機のメリットを具体的に検討した。その結果、500 kW 機では、従来の常電導機に比べて、体格は同程度であるものの、高効率化、軽量化が可能であり、RM 使用量も従来永久磁石常電導回転機の 1/130 と大幅に低減できることを明らかにした。以上の検討を通して、目標である「概念設計によりイットリウム複合材料による大型回転機の優位性を見通す」に対して、RM 使用量など Y 系回転機のメリットを具体的に提示できた。

1.1.3-2 界磁巻線および冷却要素技術開発（九州大学、研究組合）

Y 系回転機開発のために、上記設計を具体化する界磁巻線、冷却システムの製作性に関する技術開発を行った。界磁巻線技術開発では、イットリウム系複合材料の電氣的、機械的特性の異方性を考慮し、上記設計で検討した回転機の性能を最大限引き出す傘型形状のモデルコイル（平傘型、菱形傘型、鞍型コイル）を試作し、冷凍機冷却等により 40~77K で励磁試験を行った。その結果、いずれのコイルも線材の特性を劣化させることなく、設計通りの所定の磁場を発生させることができた。これにより、傘型界磁巻線工程等における加工劣化を抑制し、巻線状態での特性で複合材料 I_c の 70%以上を得ることを実証することができた。

冷却要素技術開発では、回転機の冷却に適した液体 Ne（沸点 27K）によるサーモサイフォン式冷却を選定し、そのための回転冷却装置、液体 Ne 供給装置からなる冷却試験装置を作製し、試験を行った。超電導回転子を模擬した回転体を数百~1000rpm で回転させ、中心部シャフトに液体 Ne を流入させて、回転子への伝導冷却特性および液体 Ne-回転シャフト SUS 界面での熱伝達特性を調べた。その結果、400~1400rpm の回転数の範囲で模擬回転体を 30K 程度まで安定的に冷却することができた。また、設計に必要な液体 Ne-回転シャフト SUS 界面の熱伝達係数とし

て、 $1330 \pm 260(1070 \sim 1590) \text{W/m}^2/\text{K}$ を実験的に確認し、Ne を用いたサーモサイフォン式冷却装置において回転機の冷却設計を可能にすることができた。

1.1.4 委員会・連絡会議の設置

1.1.4-1 イットリウム系複合材料を用いた超電導回転機開発委員会

本事業を推進するにあたり、イットリウム系複合材料を用いた回転機の実用化を目指して開発を効率良く進めるために、仁田教授（明星大学）を委員長に迎え、各分野のユーザ、メーカーおよび学識経験者を含めた委員会を設置し、実用化のためのニーズおよび課題検討を行った。具体的には、平成 22 年 12 月と平成 23 年 2 月に委員会を開催し、既存の常電導及び超電導回転機における現状と課題、イットリウム系複合材料開発の状況と見込み、イットリウム系複合材料の回転機への適用性等の内容について議論し、イットリウム系複合材料を用いた回転機の有効性等について纏めた。

1.1.4-2 連絡会議の設置

本事業において、効率的に研究開発を推進するために、各研究項目内及び各研究項目間の実務者レベルで必要に応じて連絡会議を開催し、技術的な報告及び連携のための情報交換を実施した。また、ここでは各項目に関する進捗管理等を含めたマネージメントの役割も担い、円滑な研究開発を推進した。具体的には 4 回に亘る連絡会議を実施し、プロジェクトの効率的な推進に努めた。

2. 研究開発項目毎の成果

2.1 超長尺イットリウム系複合材料における希少金属使用量低減技術開発（研究組合、九州大学）

2.2.1 エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発（研究組合）

2.2.1-1 エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発

①背景および目的

産業用超電導線材・機器技術研究組合(以下、研究組合と略す)が研究開発を実施したイットリウム系複合材料作製プロセスは、高強度の HastelloyTM 基材上に研究組合の組合員である株式会社フジクラ(以下「フジクラ」と略す)が世界で初めて開発した IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法により形成した 2 軸配向した酸化物薄膜上にエキシマレーザ PLD 法により超電導層を形成する積層薄膜として作製される [1-2], [7]。フジクラでは平成 15 年度から平成 19 年度にかけて実施された NEDO プロジェクト「超電導応用基盤技術研究開発(第Ⅱ期)」において 500m 長で 300A/cm 幅(@77K、自己磁場)の I_c 特性を有するイットリウム系複合材料の開発に成功し、「イットリウム系超電導電力機器技術開発」(平成 20 年度～平成 24 年度)では、200m 長で 200A/cm 幅(@77K、自己磁場)のイットリウム系複合材料を機器開発に提供している。

イットリウム系複合材料を用いて永久磁石モータの代表的な大型モータ規模である 500kW 級モータを実現する場合、粗設計による見積もりではあるが、300A/cm 幅(@77K、自己磁場)の臨界電流(I_c)を有し、かつ少なくとも単長 1km 程度の長さが要求される。このような高い特性を有するイットリウム系複合材料を得るためには高い結晶粒配向度を有する超電導層を長尺で形成することが必要であることから、新しいエキシマレーザ PLD 装置の開発が不可欠である。

エキシマレーザ PLD 法は数多く存在する薄膜作製プロセスのうち、物理堆積法(PVD)に分類される。PLD とは Pulsed Laser Deposition の略称であり、その薄膜堆積プロセスの概略図を図 2.1.1-1 に示す[3-5]。

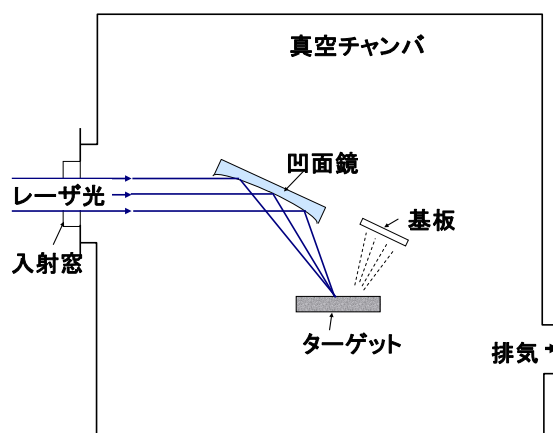


図 2.1.1 - 1 PLD 法概略図

ターゲットと呼ばれる薄膜材料とほぼ同じ組成の焼結体に照射されたパルスレーザーのエネルギーによりターゲットから材料が気化(レーザーアブレーション)される。レーザーにより気化された材料がターゲットに対向して設置された基材に到達し、薄膜を形成する。イットリウム系複合材料では、予め結晶粒方位の2軸が配向(2軸配向)した酸化物積層膜を形成した基材を用いるため、基材上で薄膜はエピタキシャル成長することができる。そのために高い2軸配向度を有するイットリウム系複合材料薄膜を得ることが可能である。

エキシマレーザー PLD 法ではレーザー光源として高出力のエキシマレーザーを採用することで、高いエネルギー密度のレーザー光をターゲット上の任意の箇所に照射することが可能であることから、下記のように理想的な特長を有している[3-5]。

1. チャンバ外部から導入するレーザー光によりターゲットを気化させるため、レーザーのメンテナンスが容易であり、チャンバ内部も清浄雰囲気でも薄膜を蒸着できる。
2. チャンバ外部から導入するレーザー光を加熱源としてターゲットを気化させるため、真空の管理が容易である。
3. ガス雰囲気下での薄膜堆積が可能である。
4. 高エネルギー密度のため、高融点の物質も気化できる。
5. レーザー加熱による拡散などの影響が小さい。
6. 蒸着速度が速い。

エキシマレーザー PLD 法は上記 1.および 2.の特長から、長尺線材作製による長時間成膜の間、チャンバ内を清浄でかつ安定した真空度を保つことが容易である。また、3.の特長から酸素雰囲気下で成膜が可能となり、酸化物であるイットリウム系複合材料の成膜条件の最適化のための選択肢を広くできる。4.および 5.の特長からターゲットとして用いる材料に受ける制限が小さくできる。6.は産業化のために有利である。以上の利点を生かして、線材作製用に開発されたのが図 2.1.1-2 に示したマルチターン PLD 線材作製装置である[6]。

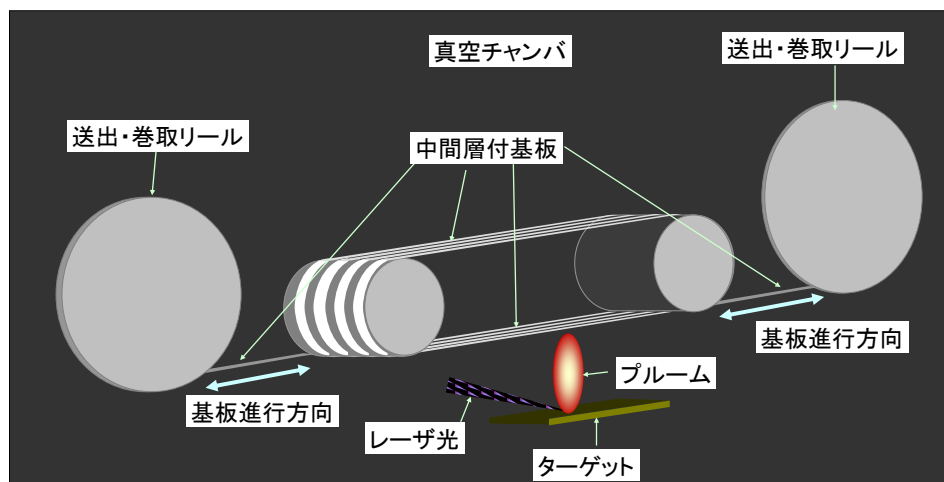


図 2.1.1-2 マルチターン PLD 装置概略図

この装置では真空チャンバ内に送付リールと巻取リールを配置した Reel to Reel (RTR)方式により、線材作製が可能となっている。また、成膜エリアを複数回通過させることで線材作製速度向上が図られている。本方法はレーザーパワーの増大やレーザー照射周波数の増大による成膜速度の向上方法と比較して、薄膜表面の平坦性が高く膜質がよく、ターゲットが受けるダメージが小さいなど高性能かつ長尺の線材成膜に向いている利点がある[6]。

図 2.1.1-3 は図 2.1.1-2 に示した装置の機構を有する装置の外観写真である。フジクラではこの装置を用いて平成 19 年度に 504m長の線材を作製し、 I_c 測定を実施した。測定の基準として、線材全長の $I-V$ 特性を測定し、電圧が $1\mu\text{V}/\text{cm}$ ($50.4\text{mV}/504\text{m}$)となった時の電流値を I_c とした。その結果、当該線材の I_c 値は $349.6\text{A}/\text{cm}$ 幅 (77K, 自己磁場)であり、超電導線材の性能評価の指標である、 I_c と線材長(L)の積である $I_c \times L$ 値において当時の世界記録を達成した[8]。



図 2.1.1-3 エキシマレーザー PLD 装置(マルチターン方式)

PLD 法で作製した超電導層厚 $2.5\mu\text{m}$ のイットリウム系複合材料の I_c-B-T 特性を図 2.1.1-4 に示す。

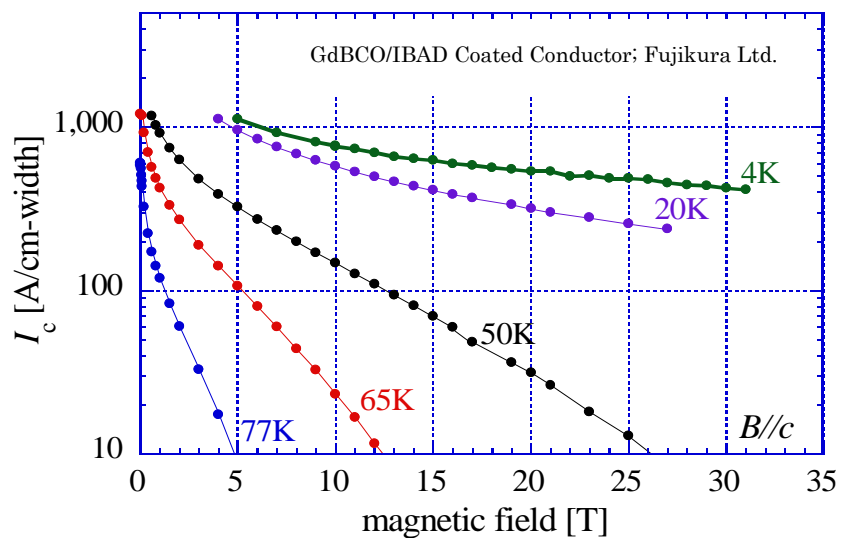


図 2.1.1-4 イットリウム系複合材料 (超電導層膜厚 $2.5\mu\text{m}$) の I_c-B-T 特性 ($B//c$)

このイットリウム系複合材料は人工ピンを導入していないにもかかわらず、600A/cm 幅(@77K, 自己磁場) 程度の I_c を有している。液体窒素温度以下の 50 K, 5 T においては I_c が 300 A/cm 幅であり、20 K, 5 T においては I_c が 1000 A/cm 幅であり、さらに 4 K では 31 T という強磁場下においても 400 A 程度の高い I_c を有している。

以上に示してきたようにエキシマレーザ PLD 法により作製されたイットリウム系複合材料はこれまでの開発により長尺で高 I_c を実現できる可能性があり、かつ磁場中においても高い特性を示すことから、希少金属、特に Dy を使った永久磁石の代替材料として期待される。

② 開発目標

エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発では本プロジェクト終了時点において、1km以上の超長尺イットリウム系複合材料の作製技術を見通すことを目標としているが、本方式では作製する複合材料が長くなるにしたがって特性の低下が生じてしまう課題を解決する必要がある。そのため、長尺線材作製を可能とするための装置のスケールアップに対応した装置の改良が必要である。これら課題を以下の3つに分類整理して開発を進めた。

(1)長尺高速搬送技術、(2)高温加熱技術改良、(3)蒸着源連続供給技術

(1)長尺搬送技術についてはRTR方式により1kmを超える長さのイットリウム系複合材料を均一な状態で作製するために、大口径のリールに単層巻きが可能で、さらに一定の張力で線材を保持し、高速搬送可能なようにトルク等を適正に維持するなどの機構を開発する。また、(2)高温加熱技術の改良においては良質なイットリウム系複合材料を作製するために、常にイットリウム系複合材料からなる膜表面温度を所定の温度に維持する必要がある。これまでの技術では500m長を作製するための条件はほぼ把握できるところまで技術が見通せているため、この技術を改良し、より長時間にわたって温度管理ができるように加熱用ヒータ構造の改良や、雰囲気中の酸素分圧が微粒子との反応等により長時間において変化することのないように酸素ガスの供給と排気の状態を制御する技術等を開発し、安定して長時間の蒸着が可能な技術を開発する。さらに蒸着源となるイットリウム系複合材料ターゲットを長時間にわたる使用においてターゲット状態が変化して均質な蒸着ができなくなることを防ぐようなレーザの照射方法を見いだす。また、(3)蒸着源連続供給技術では、長時間の蒸着が可能なように複数のターゲットを使用できるようにターゲット保持機構を開発する。

これらの開発を実施し、超長尺イットリウム系複合材料開発において最も重要なマクロ均一成膜技術を1km長複合材料作製にて検証する。ここでは、1km長中間層基材上において上記の各要素技術を統合してイットリウム系複合材料を形成し、平均 I_c で 200A/cm 幅以上(@77K, 自己磁場) を実証する。また、同手法における高特性複合材料の成膜能力確認を目的として、結晶粒高配向中間層基材を用いて10m長以上の複合材料において I_c が 300A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) 以上を実証する。

③ 開発課題とアプローチ

課題として掲げた3つ技術開発項目について、ホットウォール型エキシマレーザ PLD 装置を基本として、開発目標に対応した新しいエキシマレーザ PLD 装置を設計した。

ホットウォール型 PLD 装置とはエキシマレーザ PLD 装置の成膜部分を均熱に保つことを目的として開発した超電導薄膜の作製方法である。今回開発したホットウォール型 PLD 装置の概略図を図 2.1.1-5(a)に示し、フジクラが所有するホットウォール型エキシマレーザ PLD 装置の外観写真を図 2.1.1-5(b)に示す[7]。

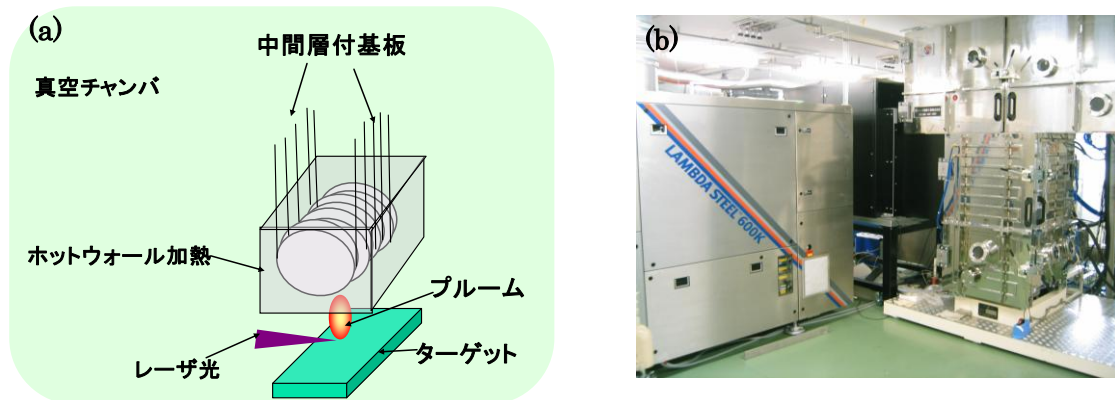


図 2.1.1-5 .ホットウォール型 PLD 装置; (a)概略図、(b)装置写真

ホットウォール型エキシマレーザ PLD 装置では成膜エリアがヒータで囲まれていることが特徴である。そのため、レーザにより気化されたイットリウム系複合材料は基材表面でヒータからの熱で常に一定温度に保たれた状態で結晶が成長することができ、より均質で高品質の薄膜を得ることができることから、技術課題(2)の高温加熱技術を改良に対応することが期待される。技術課題(1)の長尺高速搬送技術については、最大毎時 200mの線速にも追従できるように、補助駆動ロールを導入して、線材にかかる張力と線材の送り出し・巻き取り速度を一定に保ち、成膜時の基材の状態を定常な状態に保つことが期待される。技術課題(3)の蒸着源連続供給技術については、真空を保ったまま、ターゲットの交換を可能にすることにより、成膜雰囲気や温度や圧力などを保ったまま安定して長時間の蒸着が可能となることが期待される。以上に挙げた3つのアプローチを盛り込んだ装置を設計、製作した。以後は本プロジェクトで開発した新しいホットウォール型エキシマレーザ PLD 装置を高磁界長尺イットリウム系複合材料作製装置複合装置と記述する。高磁界長尺イットリウム系複合材料作製装置に搭載された新しい技術を表 2.1.1-1 にまとめた。

表 2.1.1-1 .高磁界長尺イットリウム系複合材料作製装置に導入した新技術

開発課題	課題へのアプローチ
長尺高速搬送技術	補助駆動ロールを導入し、張力と線材速度を制御
高温加熱技術改良	ホットウォール加熱による成膜面加熱
蒸着源連続供給技術	真空度を維持した状態でのターゲット交換機構の導入

④ 成果

④-1 高磁界長尺イットリウム系複合材料作製装置による 1 km 超級イットリウム系複合材料

(1) 中間層付き基材

イットリウム系複合材料は図 2.1.1-6 に示すように金属基材上に形成した複数層のセラミックス薄膜からなる積層構造であるが、超電導特性を有するのは $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE: 希土類金属) 層であることから、300A/cm 幅(@77K、自己磁場)の I_c を有する線材を得るためには高い臨界電流密度を有する超電導層を形成することが重要となる。

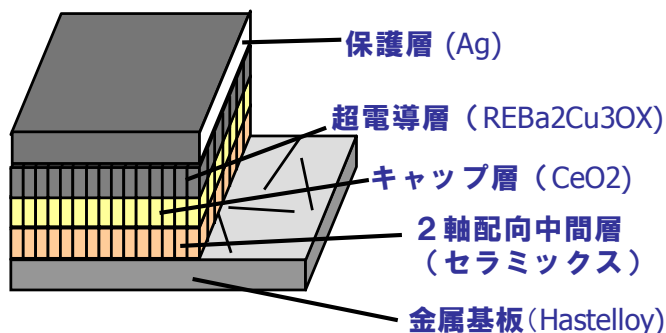


図 2.1.1-6 イットリウム系複合材料構造図

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は異方性が高いことから、薄膜を形成する結晶粒子の同一方位の結晶軸のなす角度が小さいほどその臨界電流密度が向上することが知られている[9]。そのため、下地となる基材にも高い結晶粒配向度が求められる。産業用超電導線材・機器技術研究組合の組合員であるフジクラが開発した Ion Beam Assisted Deposition (IBAD) 法は、高い結晶粒配向度を有する基材の製造方法であり、結晶粒無配向の金属基材上に 2 軸配向したセラミックスの中間層を形成することが特徴である。図 2.1.1-7 に IBAD 装置の概略図を示す。

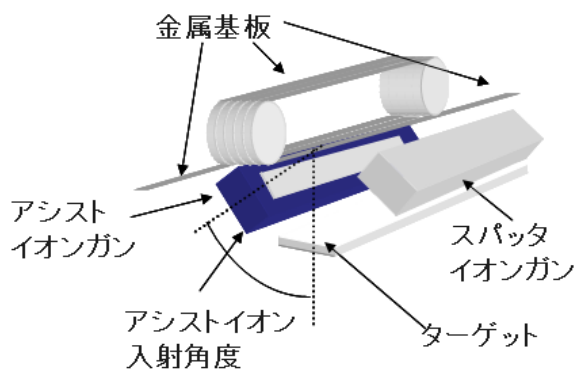


図 2.1.1-7 IBAD 装置概略図

IBAD 装置内には、ターゲットにイオンを照射して薄膜の原料をスパッタするイオン(スパッタイオン)ガンと、薄膜表面に対して特定の角度から薄膜に向けてイオン(アシストイオン)を照射するガンの 2 種類のイオンガンが装備されている。スパッタイオンガン、アシストイオンガンと

も Ar イオンを照射している。ターゲットに用いるセラミックスの結晶構造に応じてアシストイオンの基材への入射角度を最適化 (GZO:55°、MgO:45°) させることにより、2 軸配向した中間層を得る。IBAD 層の成膜には高強度のハステロイTMテープの上に予めベッド層と呼ばれるアモルファスもしくは微結晶からなるセラミックス薄膜が形成された基材が用いられる。IBAD 層の成膜前に基材は装置内に装備された送りリールに巻かれていて、成膜時に基材は順次、図 2.1.1-7 に示した成膜装置内を経由して、巻取りリールに巻き取られる。このことから連続的に、長尺の線材作製が可能となっている。

IBAD 層の上にはさらにキャップ層と呼ばれる層を形成する。超電導層はこのキャップ層上に形成されるため、キャップ層の結晶粒配向が良いことが重要となる。配向の良否は X 線の ϕ スキャンの半値幅 ($\Delta\phi$) で評価される。

超電導層以外の各層は、超電導層と比較して膜厚が薄く、ターゲットの消費が少ないことから、長尺基材製造中のターゲット交換が不要である。また超電導層と比較して、許容される製造温度範囲が広いことから、超長尺化のために必要な技術は超長尺線材成膜における線材搬送中のテンションコントロールのみである。そのため、高磁界長尺イットリウム系複合材料作製装置において開発するテンションコントロールを既存技術に展開することにより、超長尺高磁界長尺イットリウム系複合材料用の基材製造は可能であるといえる。以上の理由により、高磁界長尺イットリウム系複合材料作製装置による 1 km 超長尺複合材料作製検討用基材として 1000m 以上の長さを有する基材を準備することの重要性は低いと判断されることから、350m と 700m の 2 本の基材をつなぎ合わせて 1050m 長の基材を準備した。

使用した基材の ϕ スキャン測定結果を図 2.1.1-8 に示す。

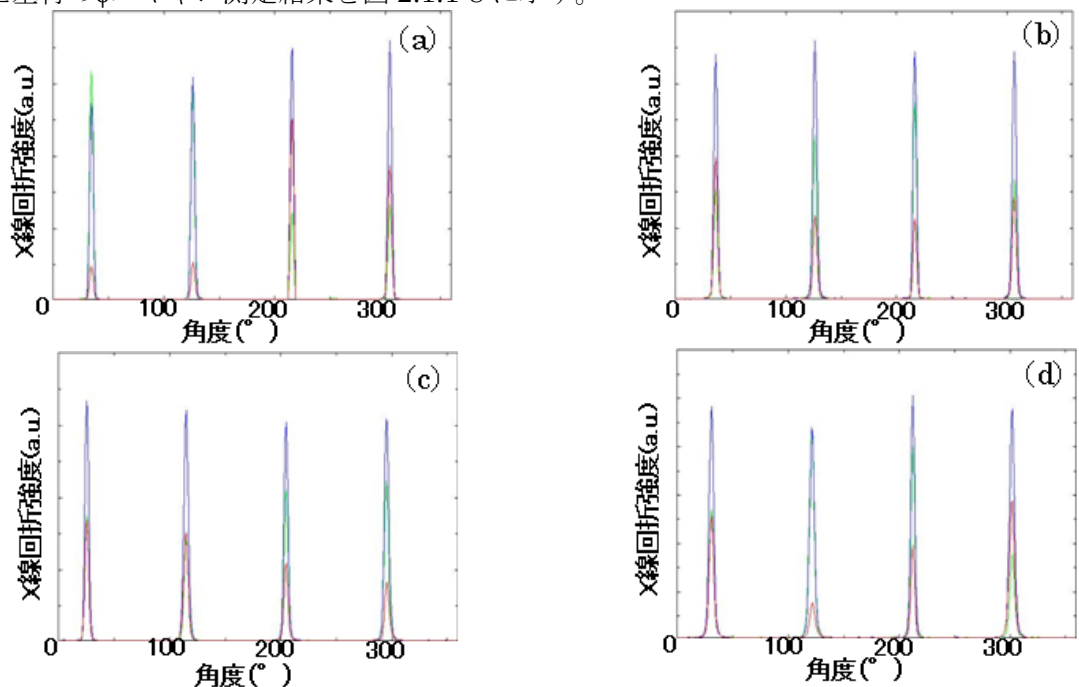


図 2.1.1-8 キャップ層の ϕ スキャン結果

- (a) 350m 基材の S 端、(b) 350m 基材の E 端、
(c) 700m 基材の S 端、(d) 700m 基材の E 端

図 2.1.1-8(a)、(b) が 350m 基材の S 端と E 端の ϕ スキャンの結果であり、図 2.1.1-8(c)、(d) は 700m 基材の S 端と E 端の ϕ スキャン結果である。X 線回折強度のピークはキャップ層である CeO_2 の $\langle 220 \rangle$ 面からの反射に相当している。ピークが 4 箇所現れるのは $\langle 220 \rangle$ 面が 4 回対称性を有していることに由来している。

図 2.1.1-8 の(a)から(d)にそれぞれ示した 4 つのピークの半値幅の平均値から求めた $\Delta\phi$ と線材長手方向の位置関係は図 2.1.1-9 に示すとおりである。

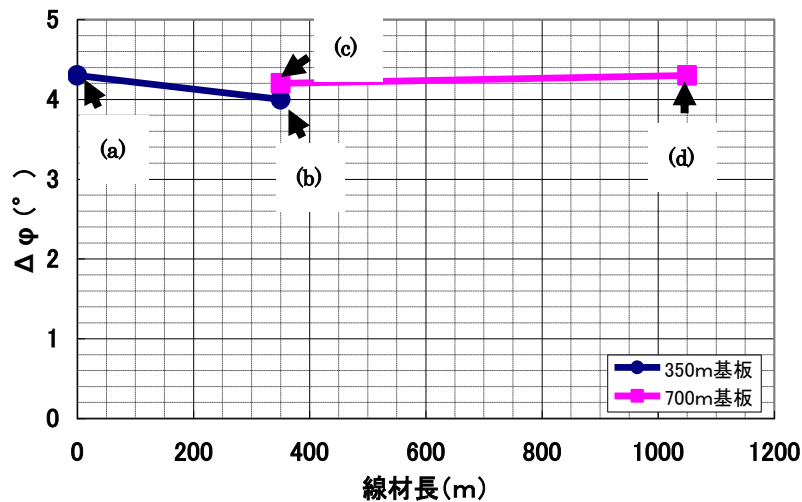


図 2.1.1-9 キャップ層付 1050m 基材の $\Delta\phi$ の長手方向分布

$\Delta\phi$ は $4.0 \sim 4.3^\circ$ であり、品質の高いキャップ層が形成されていることが確認できたことから、本キャップ層付基材をイットリウム系複合材料成膜実験に使用した。

(2) 超長尺イットリウム系複合材料の作製

本プロジェクトで開発した高磁界長尺イットリウム系複合材料作製装置を図 2.1.1-10 に示す。

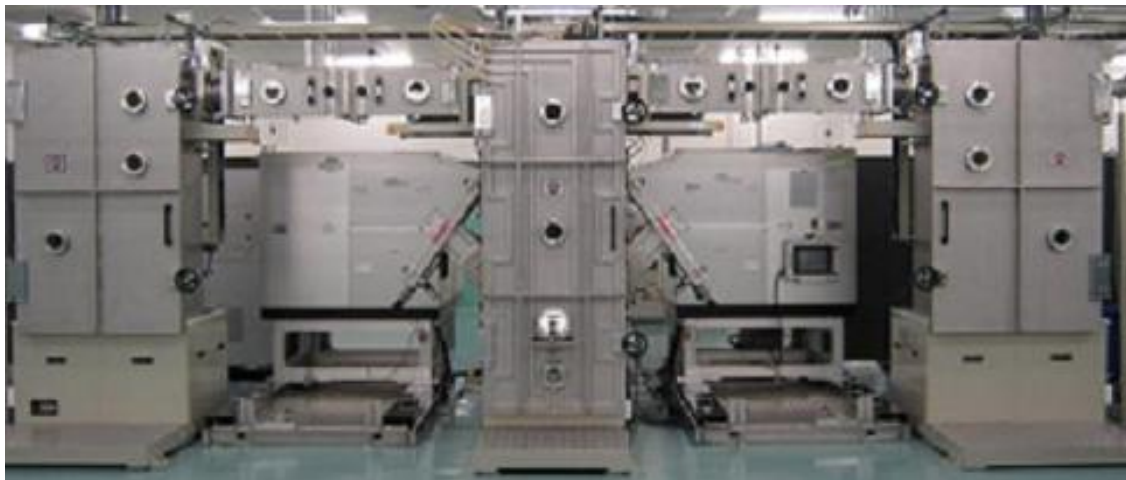


図 2.1.1-10 高磁界長尺イットリウム系複合材料作製装置

写真中央部分が成膜チャンバであり、その両側に送出・巻取リール用チャンバを配置した。張力と線材速度を制御するために設けた補助駆動ロールと成膜面加熱を可能にするホットウォール加熱機構、真空度を維持した状態でターゲット交換が可能な蒸着源連続供給装置は写真中央部の成膜チャンバ内に配置した。

④-2 超長尺イットリウム系複合材料の特性評価

(1) 磁化法による測定結果

図 2.1.1-10 に示したキャップ層付の 1050m長の基材上に形成したイットリウム系複合材料の特性は液体窒素温度における I_c により評価した。 I_c 測定方法は、一定の外部磁場中におけるイットリウム系複合材料の幅方向の磁化分布を測定し、ビーンモデルにより近似的に I_c を求める方法(磁化法)と、線材を 200mごとにサンプリングして 4 端子法による FV 測定により I_c を求める方法(通電法)の 2 つの方法によって実施した。

磁化法により測定した I_c の長手方向分布を図 2.1.1-11 に示す。約 1mm 間隔で測定した。測定時にはイットリウム系複合材料に垂直に 40mT の外部磁界を印加した。

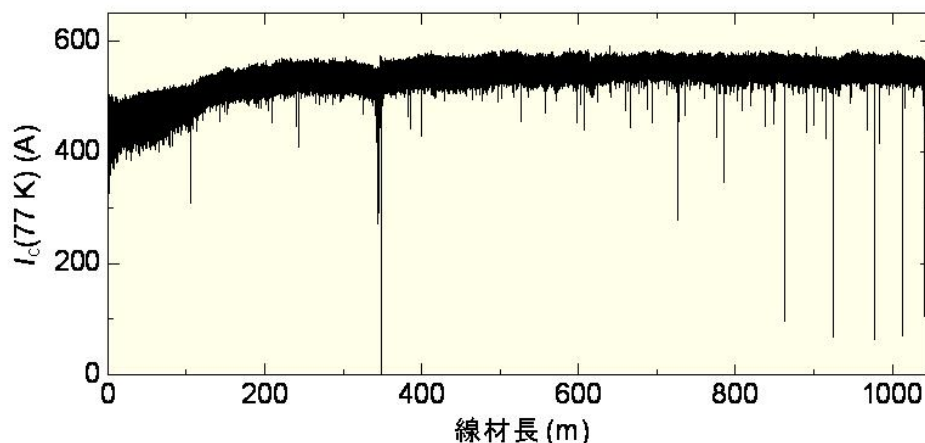


図 2.1.1-11 磁化法により測定したイットリウム系複合材料の I_c の長手方向分布

350m付近に存在する I_c の大きな低下は 2 つの基材の接続点にあたるものであり、成膜による問題ではないものと考えられる。また、その他に I_c の局所的な低下が数か所観察されたが、本測定により得られた全測定点($n= 1,032,963$)の I_c の平均値は 533.9A であった。目標値である 1000m以上の長さを有し、かつ I_c の平均値が 200A/cm 幅以上という目標性能を満足している。

また、図 2.1.1-11 から 10m 以上にわたって 300A 以上の I_c を有することも明らかであることから、磁化法による測定においては目標性能を満足することを確認した。

850mから 1000m付近に I_c の局所的な低下が 5 箇所観察されたが、このような局所的な I_c の低下は数 100m長クラスのイットリウム系複合材料でも観察されており、原因が特定されていることから、今後作製条件のさらなる検討や環境の整理を進めることで改善すること可能なものと推

察される。

(2) 通電法による I_c 測定結果

通電法測定装置の概略図を図 2.1.1-12 に示す。70cm の間隔で配置された電圧端子につながれたナノボルトメータによりイットリウム系複合材料の電圧を測定しながら、電流を 0A から徐々に大きくしていき、電圧が $1\mu\text{V}/\text{cm}$ ($70\mu\text{V}/70\text{cm}$) に達した時点の電流値を I_c とした。 I_c 測定後に線材を 200m 送り出してから、再び測定を実施するということを繰り返して、イットリウム系複合材料を 200m 間隔で 1km 全長に亘って I_c 測定を実施した。

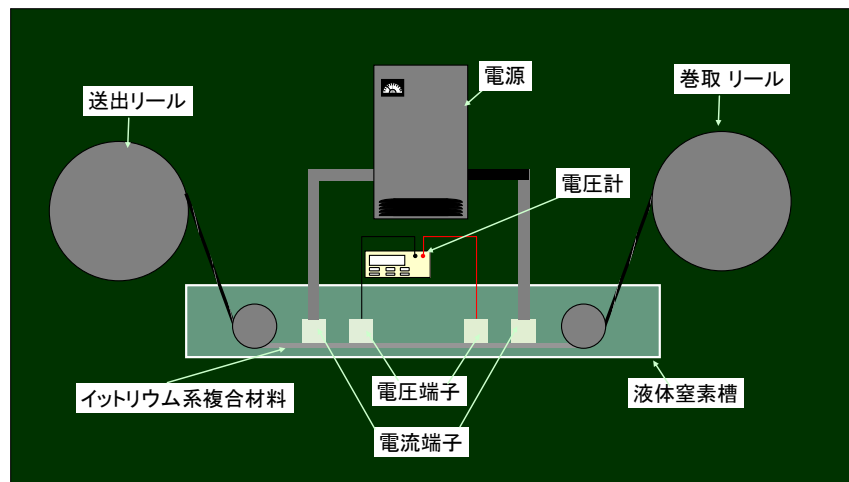


図 2.1.1-12 I_c 測定装置の概略図

本方法により測定したイットリウム系複合材料の長手方向の I_c 分布を図 2.1.1-13 に示す。

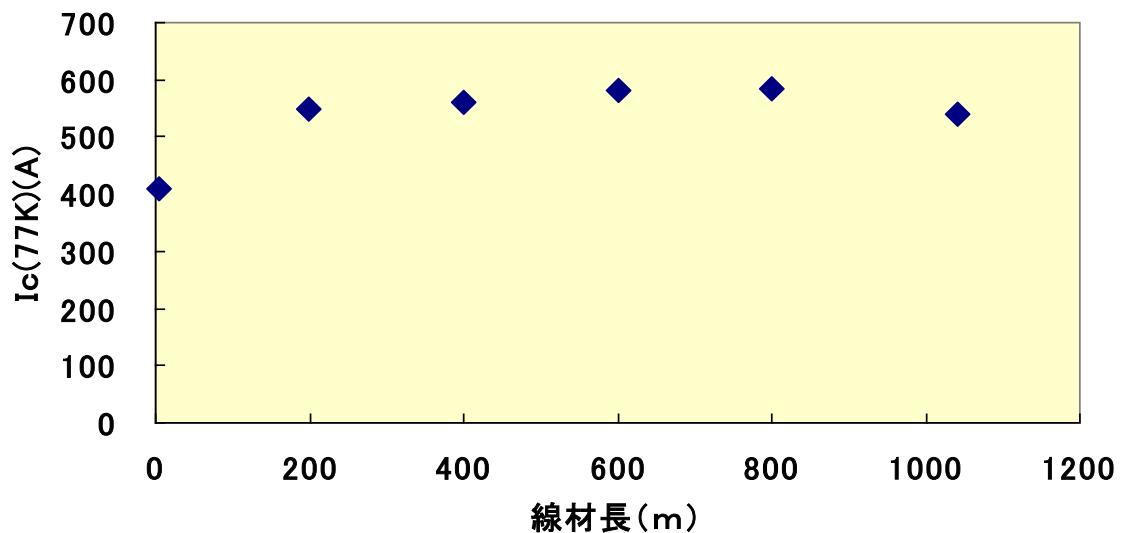


図 2.1.1-13 通電法により測定したイットリウム系複合材料の I_c の長手方向分布
(200m 間隔で 70cm ごとにサンプリング)

I_c の長手方向分布は磁化法による計算値とよく一致していることから、磁化法により求めた I_c の平均値は通電においても適用できると考えられる。このことから、本イットリウム系複合材料は、目標値である 1000m 以上の長さを有し、かつ I_c が 200A/cm 幅以上の特性を満足しており、10m 以上にわたって 300A 以上の I_c を有することも明らかであり、通電による測定においても目標性能を満足する超長尺イットリウム系複合材料を実現したことが確認された。

2.1.1-2 エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発のまとめ

- ・超長尺イットリウム系複合材料作製を目的として、ホットウォール型エキシマレーザ PLD 装置を改良した高磁界長尺イットリウム系複合材料作製装置を開発した。

- ・1050m の長さを有するイットリウム系複合材料の I_c の平均値は 533.9A であった。また、イットリウム系複合材料の長手方向の I_c 分布測定の結果から、10m 長以上で I_c が 300A/cm 幅(@77K, 自己磁場) 以上という特性も十分満たすことから、目標である「1km 長で平均 I_c で 200A/cm 幅以上 (@77K, 自己磁場)」および、「10m 長以上にわたって I_c が 300A/cm 幅 (@77K, 自己磁場) 以上」という性能をすべて達成した。

- ・目標に対する達成度 >100 %

- ・今後の課題、展望

磁化法による I_c 分布測定においては 800m 付近から 1000m 付近に I_c の局所的な低下が数か所観察された。今後の課題としては、これらの局所的な低下の改善による高品質化が重要となる。

イットリウム系複合材料における I_c のこのような局所的な低下は数 100m 長クラスのイットリウム系複合材料でも観察されており、原因が特定されていることから、今後の作製条件のさらなる検討や環境の整理を進めることで改善することが可能である。

エキシマレーザ PLD 法による複合材料作製プロセス開発において開発を進めた高磁界長尺イットリウム系複合材料作製装置は、最終目標である、永久磁石モータの代表的な大型モータ規模である 500kW 級モータを実現するために必要とされる 300A/cm 幅(@77K, 自己磁場)の I_c を有し、かつ少なくとも単長 1km 程度のイットリウム系複合材料作製を実現するための能力を十分に有していることが確認され、実用化に向けた展望を示すことができた。

参考文献

- [1] Y. Iijima *et al*, Appl. Phys. Lett. Vol 60, p.769 (1992)
- [2] S. Hanyu *et al* : Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 014017
- [3] 日本学術振興会薄膜第 131 委員会編 : 薄膜ハンドブック、オーム社、 p.127
- [4] 真下正夫、吉田政次編 : 薄膜工学ハンドブック、講談社サイエンティフィック、 p.3
- [5] 応用物理学会薄膜表面物理分科会編 : 薄膜作製ハンドブック、共立出版、 p.216
- [6] 衣斐頭他 : 低温工学 40(2005)pp.585-590
- [7] K. Kakimoto *et al* : Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 014016
- [8] Kutami H *et al* :2009 Physica C 469 1290
- [9] 塩原融 : 低温工学 39 (2004) pp.511-516

2.1.2 TFA-MOD 法による複合材料作製プロセス開発（研究組合、九州大学）

2.1.2-1 TFA-MOD 法による複合材料作製プロセス開発（研究組合）

① 背景及び目的

産業用超電導線材・機器技術研究組合（以下「研究組合」と略す）が研究開発を実施した TFA-MOD（三弗化酢酸塩による有機酸塩堆積）法とは、有機溶媒中に三弗化酢酸塩、ナフテン酸塩、オクチル酸塩という有機金属塩（イットリウム系複合材料を構成する元素）を溶解した原料溶液を中間層付の金属基板上に塗布、乾燥・仮焼する工程を繰り返して一定の膜厚を有する仮焼膜を形成し、その後に結晶化するための本焼熱処理を施して複合材料薄膜を形成する手法である。

研究組合の一員である昭和電線ケーブルシステム株式会社（以下「昭和電線」と略す）は、平成11年より新エネルギー・産業技術開発機構（NEDO）が実施した「超電導応用基盤技術研究開発（第Ⅰ期）」に参画し、国際超電導産業技術研究センター（ISTEC）と共同でTFA-MOD法によるイットリウム系複合材料の開発を行った。続く平成 15年からの「超電導応用基盤技術研究開発（第Ⅱ期）」においても、イットリウム系複合材料の長尺作製を目的としてバッチ式大型本焼炉の開発を行い、長さ 500m、1cm幅で 310A (@77K, 自己磁場) の特性を有するイットリウム系複合材料の作製に成功し、目標を達成した。バッチ式熱処理の特長は、作製する複合材料を電気炉に設置して一括の熱処理を行うため、比較的短時間で複合材料を作製することが可能であり、工業生産性に優れている事を特徴とする。

昭和電線は平成 20 年よりNEDOが実施する「イットリウム系超電導電力機器技術開発」に参画し、プロジェクトの開発テーマである「高電圧絶縁・低誘電損失ケーブル化技術」と「超電導変圧器技術」で使用するイットリウム系複合材料の供給を担当し、単長 30～200 mで125～150A (5mm幅) の通電が可能なイットリウム系複合材料を平成21年度末までの2年間で約 8km供給し、安定製造技術の検証を行っている。

これまでの研究により高特性を有する長尺イットリウム系複合材料をTFA-MOD法により作製する技術が開発され、性能は機器開発に適用されるレベルに到達した。しかしながら、超軽量高性能モータ実現には、高性能で1kmを越える超長尺イットリウム系複合材料が必要であり、これらの技術開発が急務であると考えられる。更に、米国では1km級のイットリウム系複合材料開発が進んでいる現状を考慮すると、国際競争力の観点からも超長尺化技術の確立が急務であると考えられる。

昭和電線は TFA-MOD 法により500m、310Aを作製したノウハウを保有しており、シミュレーションの技術開発も行っている。1kmのイットリウム系複合材料開発を目指すには反応 HF ガスの流れの問題、炉構造の問題等多くの問題が予想されるが蓄積されたノウハウとシミュレーション技術を駆使することで開発の目標である 1km、300A/cm幅（77K,自己磁場）を見通すことの達成を図った。

② 課題とアプローチ

TFA-MOD法を用いたイットリウム系複合材料の超長尺化に当たり、製造方式としてバッチ式本焼方法とRTR (Reel-to-Reel) 式本焼方法がある。バッチ式本焼方法は高速製造に適しているが、炉の大きさに制限され製造可能長さに限界がある。今後、単長の長い複合材料の要求が高まる可能性があり、本プロジェクトにおいては製造長さに制約の少ないRTR式本焼方法も検討を進める。

バッチ式焼成の場合、長尺化に必要な開発課題は、電気炉の大型化に係わるものである。バッチ式熱処理では熱処理する複合材料を全て電気炉の中に格納する必要があるが、1km以上の複合材料熱処理を可能とするには、現状の炉内容積を倍の大きさにする必要が生じる。しかし、この電気炉の大型化には種々の技術的課題が存在する。本研究においては、この技術課題を解決し、1km以上の複合材料作製を可能とする超長尺対応バッチ式熱処理プロセスの技術開発を目指した。

TFA-MOD法においては、イットリウム系複合材料の結晶化反応過程において H_2O を消費し、HFガスが発生する。このガスの出入りは、低温反応と配向組織形成に貢献するが、成膜速度向上にはHFガスが速やかに排出されなければならない。炉外に排出されることなく仮焼膜表面近傍に滞留し、高HF濃度化するようなことになると、今度は逆に $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO)の結晶化を妨げる方向に作用するためである。これら基礎的な反応プロセスの知見を基に、バッチ式熱処理炉で反応ガスの導入、排出機構等種々の工夫をこれまでの開発を通し行ってきた。炉の内部構造は、円筒状の炉心管の内部に複合材料を巻き付けるドラムが同軸配置されており、その表面はパンチング加工されている。複合材料はドラムの表面に螺旋状に巻き付けられ、外周部より膜表面に水蒸気を含む反応ガスを吹き付ける配置となっている。仮焼膜中で発生したHFガスはドラム表面にパンチング加工された細孔を介してドラム内部に配置された排気管から炉の外へポンプで排気される。

超長尺対応バッチ式熱処理炉の開発に際して従来の熱処理炉と比べて大きく技術革新すべき点は、イットリウム系複合材料を炉内に設置するための巻き枠構造と強度設計、反応ガスを材料表面に均一に吹き付けるためのガス導入システム設計、反応によって発生したHFガスを速やかに炉外へ排出させるための排気系設計、大型電気炉全体を均一に加熱するためのヒーター設計、反応条件の適正化である。

まず、巻き枠構造と強度設計についてであるが、500m長複合材料用の巻き枠構造は直径1m、長さ3m程度の Hasteloy™ 円筒を片端で支持をする構造を採用しており、巻きつけた複合材料が反応ガスに均一にさらされるように Hasteloy™ 円筒は一定速度で回転している。1kmの複合材料を熱処理すると仮定するとドラムの重量は450kgとなり、回転軸にかかる応力は160MPaとなる。Hasteloy™ の室温での強度は900MPa程度であるが、この巻き枠は熱処理中800°C近い高温に曝されるため、ラプチャー強度は130MPaまで低下する。したがって、現状の構造では使用中に支持軸に過大な応力がかかり、大きなたわみを引き起こすだけでなく、稼動を続けると応力が集中することにより支持軸が破損する恐れがある。この危険性を回避するためには、巻き枠に適した材質の選定と厚さ設計、補強構造の設計、回転軸の強度設計と巻

き棒との取り合い方法の検討、回転方法の検討等の課題がある。これらの課題に対し、昭和電線は各種金属材料の物性データを保有し、これを用いた強度計算、加熱状態でのたわみや応力集中箇所のシミュレーション技術を持っていることから、これを使ってさまざまな巻き棒構造を想定して数値計算を行い、妥当性を検証しながら適性構造を決定することができる。

ガス導入システムと排気系設計はこのプロセスで最も重要な課題である。500m用電気炉では巻き棒の外周上に4箇所ガス導入ノズルを取り付け、ノズルに一定間隔であけた孔からガスを吹き付ける構造を採用した。また、排気系は巻き棒の中心部に設置して真空ポンプとつなぐことで、巻き棒を通過して外周部から中央に向かうガスの流れを実現した。しかし、この構造を現状の2倍以上の容積をもつ巻き棒で行うとガス流は直進性を失い、炉内の空間で滞留することがシミュレーションで明らかである。本研究では超大型の電気炉の炉内空間に効率よく均一なガス流を形成させる方法についてシミュレーションを用いて検討する。特に、ガスの導入管径、ガス分岐方法、ノズル径、ノズル間隔、ノズル数、ガスの導入管と巻き棒との距離、ガス流速、巻き棒の回転数、巻き棒のガス透過穴の大きさ・数・間隔、排気管と巻き棒との距離、排気管に開けるガス透過穴の大きさ・数・間隔などのファクターを変え、反応に適したガス流を形成させるための適正構造を算出する。これを炉設計に反映させて炉の製造を行うだけでなく、反応条件の適正化を行う際にもシミュレーションを用いて効率のよい条件最適化の検討を行う。

ヒーター設計に関しては、研究組合では昭和電線が有するビスマス系複合材料用に大型熱処理炉を設計、作製した知見を有効に使うことができる。大容積を均一に加熱・冷却するためのヒーター材質、ヒーター構造・密度、温度制御機構等の適正化技術に関してはこれまでの実績から算出が可能であるが、ビスマス系複合材料の際には考慮する必要のなかったガス流を確保した上での炉内温度の均一化に関しては、これまで経験のない技術であり、シミュレーションを利用して設計の適正化を図る必要がある。また、本研究ではビスマス系複合材料の熱処理に比べて高速昇温が必要であり、冷却速度も反応上適正な条件とする必要があることから、ヒーター設計時には考慮すべきである。

反応条件の適正化は全長に渡って均一で高い特性を得るために必要である。適正化条件としては、昇温速度、反応温度、水蒸気分圧と水蒸気導入温度、反応時の炉内圧力、反応ガス中の酸素濃度、反応時間、冷却速度等である。これらの条件は、シミュレーションの結果及びこれまでの実績値を元にそれぞれの条件を少しずつ変化させて適正化することが不可欠であり、多くの実験が必要となってくる。

一方、RTR式本焼方式の場合製造速度は遅いが、原理的に長尺複合材料の製造が可能という特徴があり、本プロジェクトにおいて同時に検討を進める。

③成果

③-1 巻棒構造と強度設計

巻き棒構造についてであるが、巻き棒の金属材料として、これまで導入してきたバッチ式炉と同様、ハステロイTM_C-275を採用した。ハステロイTM_C-275は、RE系複合材料の金属基板に

用いられており、熱処理中に、イットリウム系複合材料及び巻き枠が膨張・収縮を起こすため、複合材料及び巻き枠の線膨張係数を合わせる必要があり、その結果、膨張収縮による応力集中を避けることが可能となる。そのような理由から、巻き枠材料をハステロイTMC-275とした。

1,000m 超級の複合材料を処理するにあたり、巻き枠の大型化が必須となり、巻き枠支持方法が課題となる。そこで、これまで採用してきた片持ち支持が可能か否か、応力シミュレーションを用いて検討を行った。図2.1.2-1及び表2.1.2-1に応力シミュレーション結果を示す。

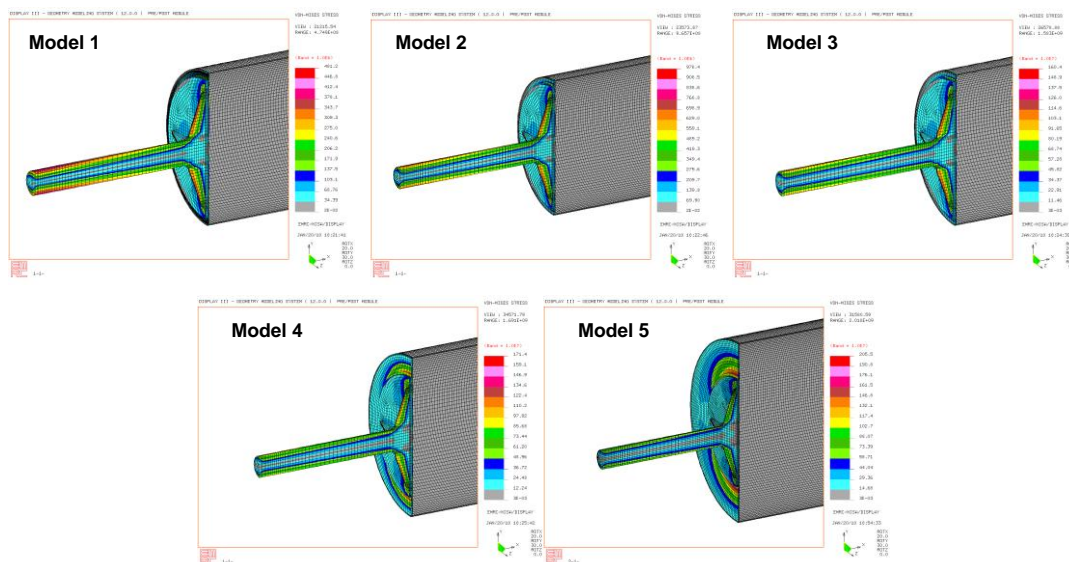


図2.1.2-1 応力シミュレーション結果

表2.1.2-1 巻き枠サイズの応力比較

	Model1	Model2	Model3	Model4	Model5
線材幅 (mm)	5	5	5	5	5
ピッチ (mm)	10	10	10	10	10
線材長 (m)	1000	1500	2000	2000	2000
ドラム径 (m)	1	1	1	1.2	1.5
ドラム長 (m)	3.5	5.3	7	5.8	4.7
最大応力 (MPa)	48	98	160	171	206

* シミュレーションの結果より最大応力は巻き枠の根元に集中

応力シミュレーション結果より、巻き枠の支持を片持ちにした場合、最大応力は巻き枠の根元に集中することが確認された。高温に曝される巻き枠自体に応力集中がないことから、これまでに蓄積された炉設計ノウハウを用いるため、巻き枠は、片持ち支持で設計することとした。

本シミュレーション結果を基に機械設計を行うにあたり、適正な昇温及び冷却速度を実現可能な炉芯管サイズを検討し、巻き枠サイズを割り出したところ、最大径 1,300mm、長さ

4,000mmとなった。本サイズは、5mm幅の複合材料が設計上 1,500m 処理可能なサイズとなる。また、巻き枠を支持するシャフトは、加工性を考慮し耐熱ステンレス(SUS310S)とした。また、本焼温度の高温化に備えてシャフトを水冷構造とした。

図2.1.2-2 に強度計算モデル及び式(1)～(6)に計算式を示す。シャフトは水冷構造であるため、500℃における物性値を用いて計算を実施した。

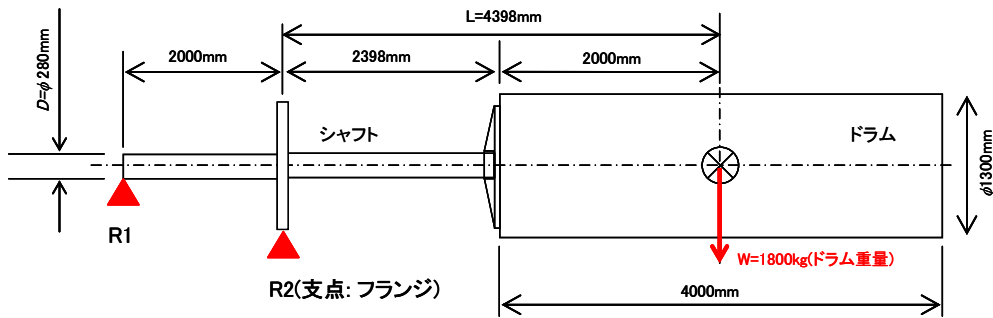


図 2.1.2-2 強度計算モデル

支点でのモーメント(R2)

$$M = 1800\text{kg} \times 439.8\text{cm} = 79.2 \times 10^4 \text{kg} \cdot \text{cm} \quad (\text{式 1})$$

最大たわみ量

* SUS310S のヤング率(500℃) $E = 16,100\text{kg}/\text{mm}^2$

$$\delta = ML^2/6EI = \frac{79.2 \times 10^4 \times 439.8^2}{6 \times 16.1 \times 10^5 \times 30172} = \frac{1.53 \times 10^{11}}{2.91 \times 10^{11}} = 0.53\text{cm} \quad (\text{式 2})$$

断面 2 次モーメント

$$I = \pi D^4/64 = \frac{3.14 \times 28^4}{64} = 30,172\text{cm}^4 \quad (\text{式 3})$$

(1) 巻き枠先端部のたわみ量

$$\frac{4000 + 2,398}{2000 + 2,398} \times 0.53 = 0.77\text{cm} \quad (\text{式 4})$$

(2) 応力計算

$$Z = \pi D^3/32 = (3.14 \times 28^3)/32 = 2155.1 \text{cm}^3 \quad (\text{式 5})$$

$$\delta = M/Z = 79.2 \times 10^4 / 2155.1 = 370 \text{kg}/\text{cm}^2 \quad (\text{式 6})$$

以上の計算結果より巻き枠先端のたわみは 7.7mm、応力は 36MPa となり、SUS310S の 500℃における 0.2%耐力 (143MPa) を下回ることから、巻き枠の片持ち支持は可能となることが確認された。

上述の応力計算等を基に 1,000m 超級本焼炉の設計及び製作を行い、応力シミュレーションを用いて、各温度における実機の巻き枠のたわみ量を確認した。

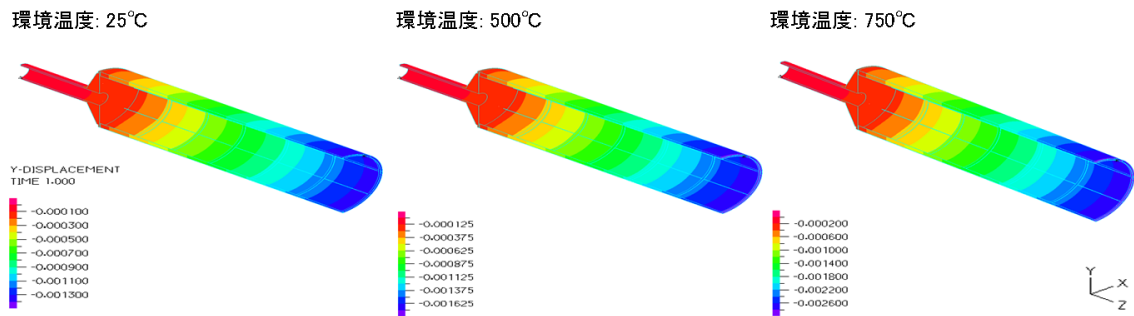


図 2.1.2-3 巻き枠のたわみ量計算モデル

表 2.1.2-2 巻き枠のたわみ量計算結果

環境温度 (°C)	ドラムの厚さ (mm)	シャフト長 (m)	ヤング率 (kg/mm ²)	解析結果 最大たわみ (mm)	実測値 (mm)
25			20,400	2.57	3
500	1.6	2.4	16,100	3.27	—
750			9,874	5.21	—

室温(25℃)でのドラム先端部のたわみ量は 3mm であり、シミュレーション結果とほぼ一致していることから、本焼時(750℃)におけるドラム先端のたわみは 5mm 程度であると考えられる。したがって、今回導入した 1,000m 超級バッチ炉は設計通りの強度でできていることが確認でき、この炉を使用するの運転は問題ないことが確認された。

③-2 ガス導入システムと排気系設計

(1) シミュレーションの方法 (有限体積法の説明)

(1)-1 解析ソフト及び方法

解析では有限体積法を用いた汎用熱流体解析ソフトウェアである FLUENT (ANSYS-Release12.1、ANSYS 社)を使用した。メッシュ作成は GAMBIT(ANSYS 社)を使用した。有限体積法はコントロールボリュームと呼ばれる要素で解析領域を分割し、微分方程式をコントロールボリュームで積分してガウスの発散定理を適用する。

積分形式の保存方程式に基づいている為、衝撃波の様な不連続面で微分が困難な場所でも物理的に矛盾のない解が得られる事や、計算領域の形状に制約がほとんどない事などから流体解析では最も多く利用されている方法である。超長尺大型炉の構造及び各部の名称を図 2.1.2-4 に示す。

(1)-2 解析領域： 超長尺大型炉の概略図を下図に示す。

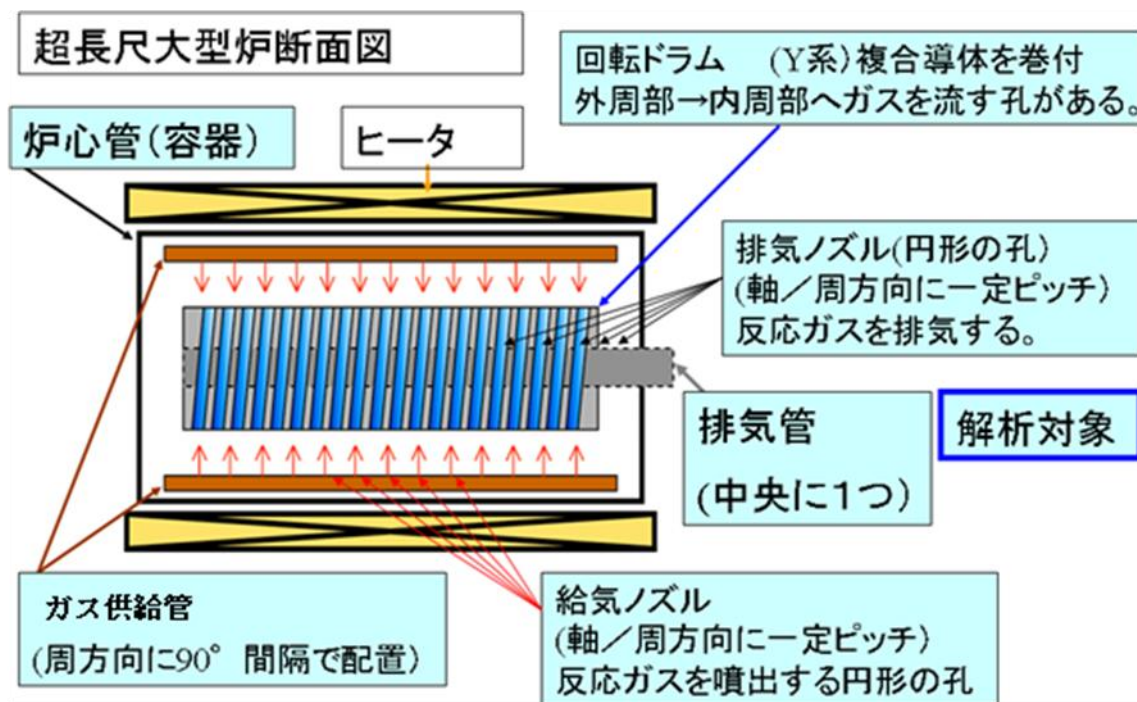


図 2.1.2-4 超長尺大型炉の概略図。

対称性を考慮して出来るだけ小さな領域で解析を実施した。
作成したメッシュの例を図 2.1.2-5 に示す。

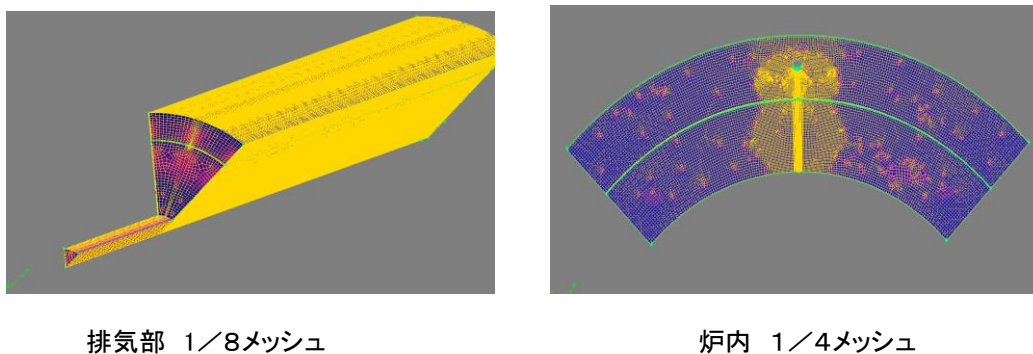


図 2.1.2-5 解析に使用したメッシュの概要

(1)-3 解析条件

解析で使用した標準条件と想定条件は以下の値を採用した

- ・標準条件 圧力 50torr、 流量 500L/Min、 温度 750°C (固定)、
- ・想定条件 圧力 50 ~ 200 torr 、 流量 100 ~ 500 L/Min

(2) ガス供給管形状

(2)-1 実験方法

反応ガスを供給する為に炉内周方向に4つのガス供給管を配置する。ガス供給管の管直径、ノズル直径及びノズルピッチを決定する為に3次元の流れ解析を実施した。

- ・ガス供給管の直径については大きくすれば管内の圧力損失が減少し、ノズルからの噴流速度の均一性が向上するが、空間的な配置上大きすぎることも好ましくない。
- ・ノズル直径については目詰まりのリスク低減等を考慮すると大きい方が望ましいが、一方、噴流の速度や圧力損失を考えるとあまり大きすぎるのも問題がある。
- ・ノズルピッチについても噴流の均一性等を考慮すると適度の間隔が必要である。

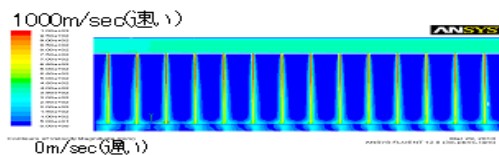
以上の状況を考慮しながら500m炉での実績をベースにして検討した。

(2)-2 結果

標準条件でのガスの流速コンター図及び流速グラフを図2.1.2-6に示す。

ノズル口から一様にガスが出ている事が確認できる。

・流速コンター図 (拡大)



・ノズル口からの流速分布グラフ

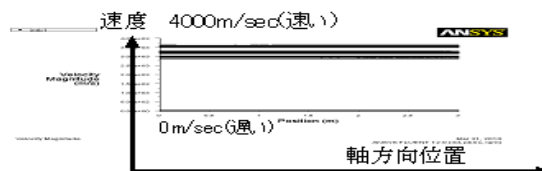


図 2.1.2-6 ガス供給管周辺の流速コンター図

本手法を用いて

ガス管内径 10~40mm、

ノズル径 0.3~1.0mm φ、

ノズルピッチ 10~30mm

の範囲で種々の条件を考慮して検討した結果、

ガス管内径= 20mm φ、ノズル径=0.5mm φ、ノズルピッチ=15mm に決定した。

(3) ガス供給管と複合材料 (ドラム表面) との距離

(3)-1 実験方法

ガス供給管のノズルから反応ガスが噴流となって複合材料に吹き付けられる。ガス供給管とイットリウム系複合材料の距離が遠いと反応ガスが複合材料に達する前に運動量を失い、反応ガスが複合材料に供給されなくなる。またガス供給管と複合材料が近すぎると、噴流が拡散せず、流れが小さなスポットに集中し、複合材料全体に行き渡らない。ガス供給管と複合材料の距離を変えてガス流速を計算した。

(3)- 2 結果

解析結果の一例を図 2.1.2-7 に示す。間隔 80mm 以上になると噴出ガスの運動量が途中で失われ、複合材料に達する際には均一な流れが損なわれる可能性があることがわかった。

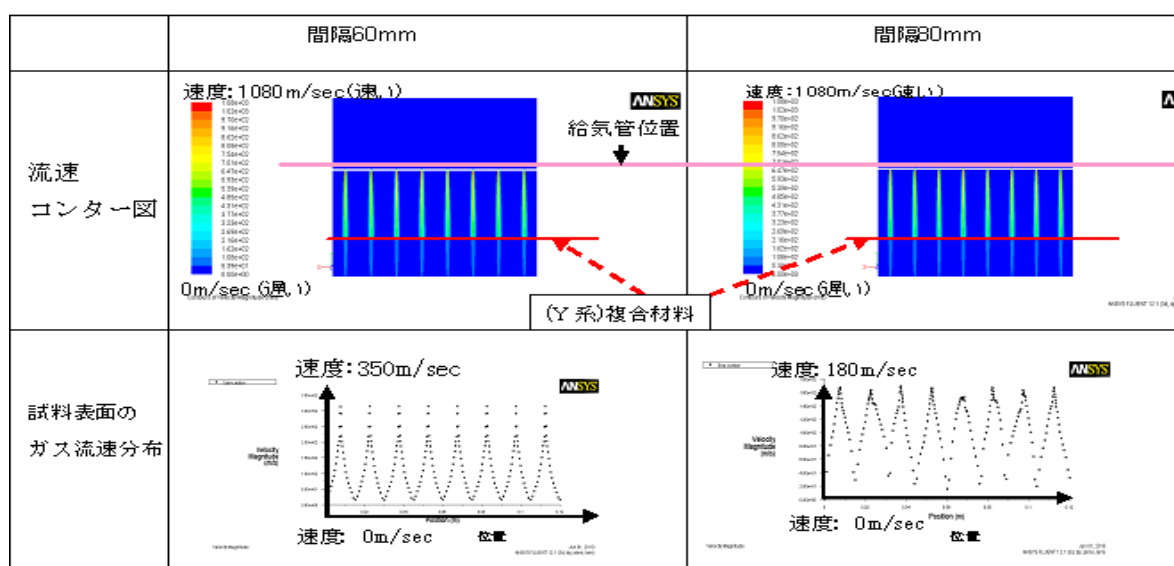


図 2.1.2-7 ガス供給管－複合資料近傍の流速コンター図

本手法を用いて 40～150mm の範囲で検討した結果、間隔は 60mm に決定した。

(4) ドラム開口率と HF ガスの流れ

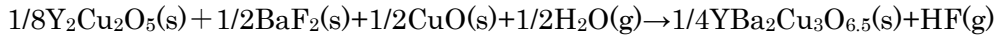
(4)-1 実験方法

・ ドラム開口率

供給管からの反応ガスは複合材料に達して一部が化学反応し、HF ガスを発生しながらドラムに開けられた開口部を通して炉の中央部に移動し、排出管から排出される。この様にドラムの開口部はドラム外周部のガスが炉の中央部に移動する流路であると同時に、炉の中央部の相対的に HF リッチなガスが外周部に還流する流路でもある事が解析の結果判明した。ドラム開口率が大きいと炉内のガス流が活発になるが、HF ガスが逆流することにもなり必ずしも好ましくない側面がある。最終的には反応生成ガスである HF 濃度が複合材料の存在するドラム外周部で低いことが望ましい条件である。ドラムの開口率を変えてガスの流れを計算した。

・ HF ガスの流れ

供給管から供給される水は複合材料と接触する事で反応し、その結果、HF ガスが発生する。



フィルム表面反応は“野本モデル”を使用して評価した。

(4)-2 結果

シミュレーションの結果を図 2.1.2-8 に示す。

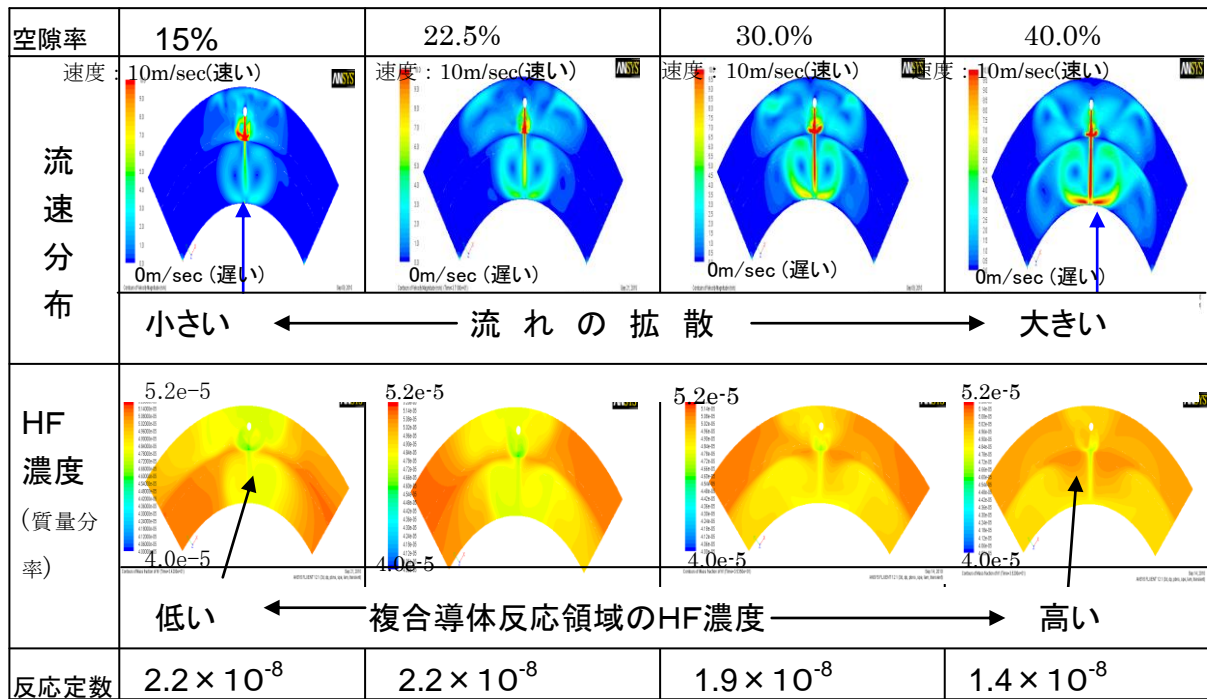


図 2.1.2-8 ドラムの開口率による流速及び HF 濃度分布の違い

ドラムの開口率が大きい場合にノズル直下では効率的に外周部のガスが排出されるが、排気ノズルで排出しきれないガスが還流して外周部の HF ガスの濃度が高くなる傾向が見られる。開口率が小さい場合は外周部の HF ガスの濃度は低くなり、相対的に良好な結果が得られる。ドラムの総合的な開口率はドラムに巻き付けるイットリウム系複合材料の巻付率によっても変化するが、1000mをドラムに巻きつけた場合には、開口率は初期の 67%に減少する。これらの条件を加味して開口率 15~40%の範囲で検討した結果、最終的にイットリウム系複合材料を貼り付けない状態での開口率を 22.5%とした。

(5) ガス排気管と複合材料（ドラム表面）との距離

(5)-1 実験方法

反応ガスが複合材料に吹き付けられた後に反応生成物である HF ガスが発生する。この HF は超電導層の生成を阻害するので速やかに排出されることが望ましい。反応ガスは複合材料が巻きつけられたドラムを通った後、排気管に設けられた排気ノズルから排出される。複合材料

(ドラム表面)と排気管の間隔が長すぎると炉内での滞留が大きくなる。ドラム表面と排気管の間隔が短すぎると排気ノズルで排気しきれないガスが複合材料に跳ね返るので適切な間隔が存在する。ガス排気管と複合材料との距離、すなわち、排気管の外径を 1100mm φ、1000mm φ、900mm φ と変えてガスの流れを計算した。

(5)-2 結果：ガス排気管径を変えた場合のガス流速のコンター図と流線図を以下に示す。

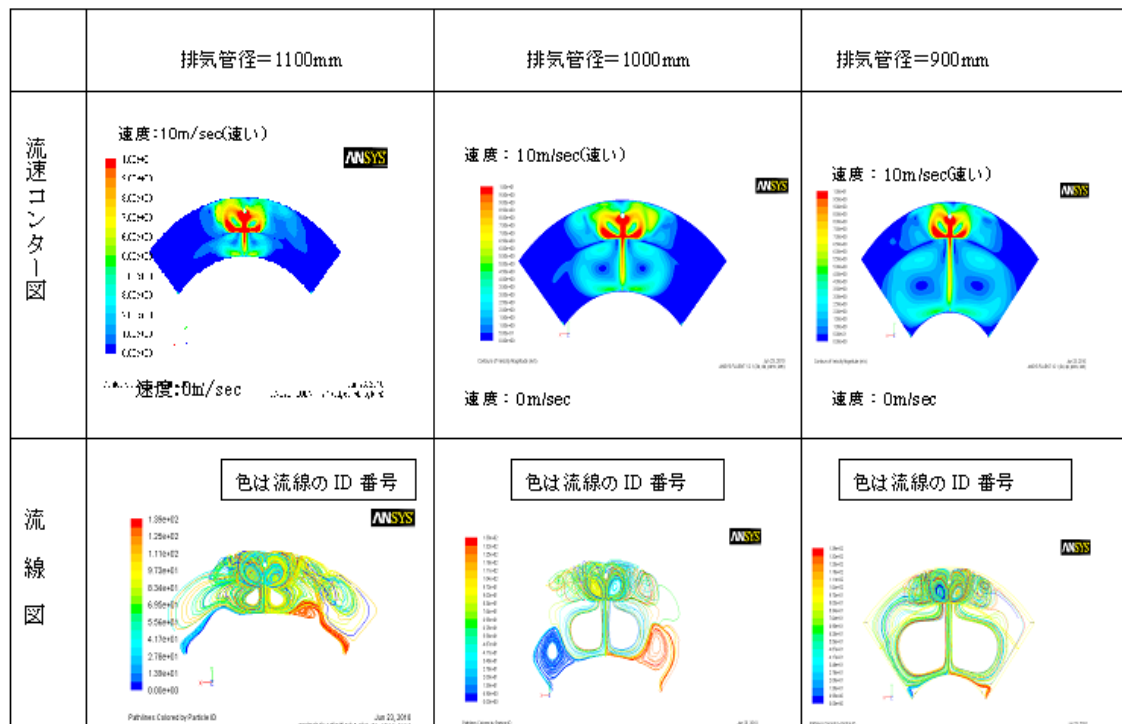


図 2.1.2-9 ガス排気管による流れの変化

900mm φ、1100mm φ とともに複合材料の近傍に HF ガスが滞留する傾向が確認される。もっともガス滞留の少ない 1000mm φ を採用することにした。

(6) 排気管の形状

(6)-1 実験方法

炉の内周側のガスは排気管に周方向、径方向に設けられた排気ノズルを通して均等に排出されることが望ましい。排気の流れが均等でないと複合材料の特性にばらつきが発生する可能性がある。排気ノズルの径が大きすぎるとガスが一部のノズルに集中して流れる事になる。排気管の径、排気ノズルの径及び排気ノズルのピッチを決定する為に、これらの値を変化させて排気部の流れを計算した。

(6)-2 結果

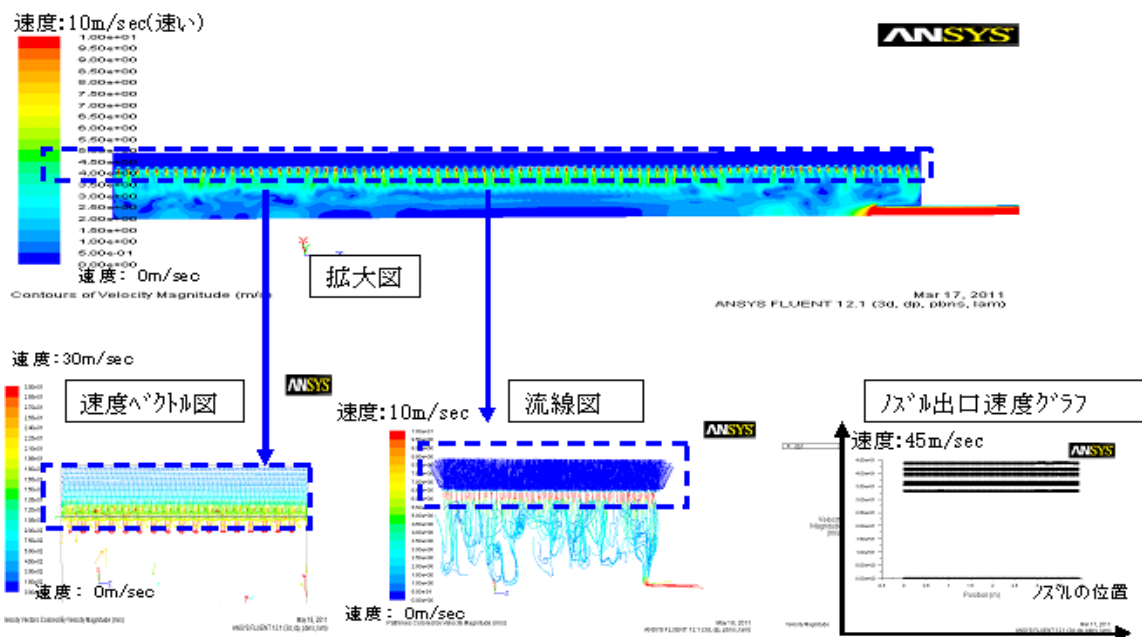


図 2.1.2-10 排気管部のコンター図

本手法を用いて、排気管径 900～1000mm φ、排気ノズル径=3～10mm φ、排気ノズルピッチ 15～60mm 間隔の範囲で、排気量を変化させてガスの流れを検討した結果、排気管径=1000mm φ、排気ノズル径=5mm φ、排気ノズルピッチ 45mm 間隔で周方向に 45° 間隔で 8 箇所ノズルを設けた場合に、ガスが均一に排出される事を確認した。

(7) 炉心管と供給管との距離 (炉心管と複合材料との距離)

(7)-1 実験方法

炉心管と複合材料間 (ドラム表面) の領域は、供給管からの反応ガスが複合材料と反応して発生する HF ガスが混合して存在する領域である。特に炉心管と供給管の間の領域は空間的なデッドスペースである。反応して発生した HF ガスが速やかに排出される事が理想である。炉心管と供給管の距離を変化させた場合の流れの状況を確認する。

(7)-2 結果

炉心管と供給管との距離が長すぎる場合は、炉心管と複合材料間の領域の流れが全周上に拡大する。一方、炉心管と供給管との距離が短くなるにつれて複合材料と排気管の間の領域に速やかに排出される事が確認できる。この結果反応生成ガスである HF ガスが相対的に容易に中心部に排出される事が予想される。

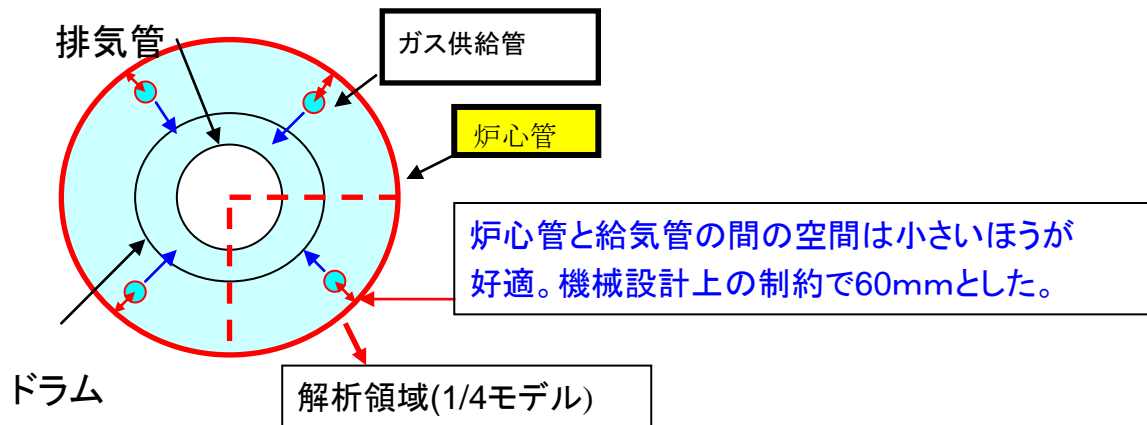


図 2.1.2-11 炉心管径の影響の解析モデル

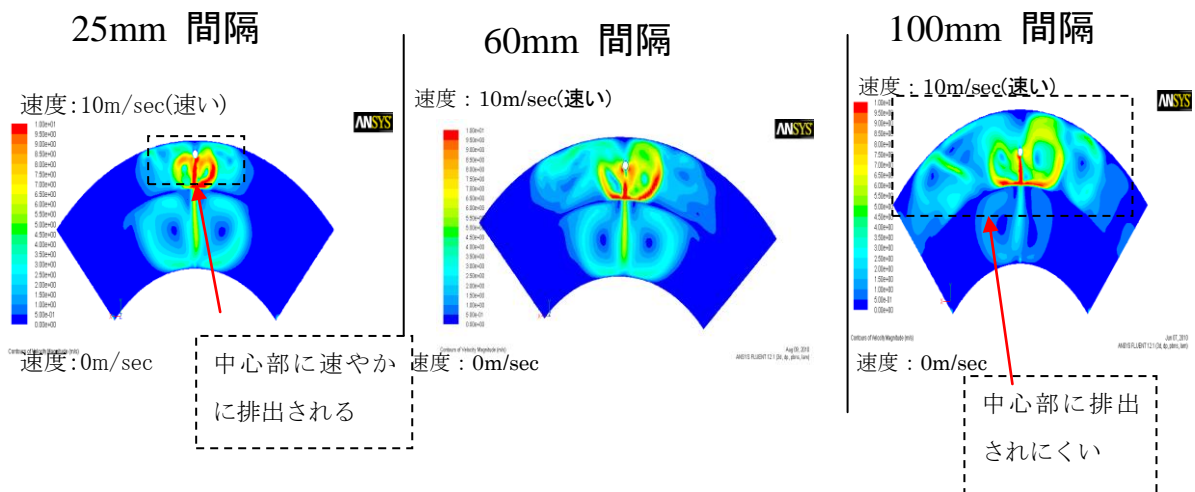


図 2.1.2-12 炉心管径と速度コンター図

解析では 25～100mm 間隔で検討した。炉心管と供給管との距離は短い方が良いが実際には構造や配置等の問題があり、過度に短くする事は出来ない。この様な制約から実際の距離は 60mm とした。

③-3 炉内温度分布

昭和電線が「超電導応用基盤技術研究開発（第Ⅱ期）」において TFA-MOD 法を用いた線材開発を行なってきた中で、これまでに、200m 級、500m 級の長尺複合材料を本焼するために、バッチ式炉を導入した。各々の本焼装置の炉内温度分布は $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 以内に抑えられており、同程度の温度分布を持った炉であれば、長尺複合材料の本焼が可能であることが実績として分かっている。そこで、本プロジェクトにおいて導入した 1,000m 超級の炉においても炉内温度分布 $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 以内を目標に、温度制御分割数等を最適化した設計を行った。

設計の結果、ヒータは 26 分割とし、制御を 13 ゾーンとした。図 2.1.2-13 の炉内模式図にヒータ配置を示す。

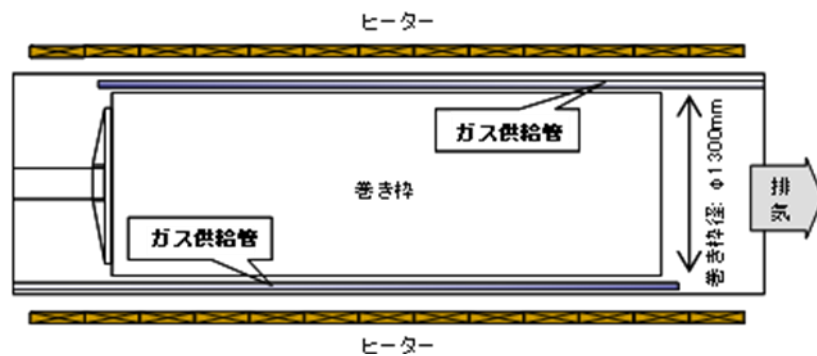


図 2.1.2-13 1,000m 超級バッチ炉炉内模式図

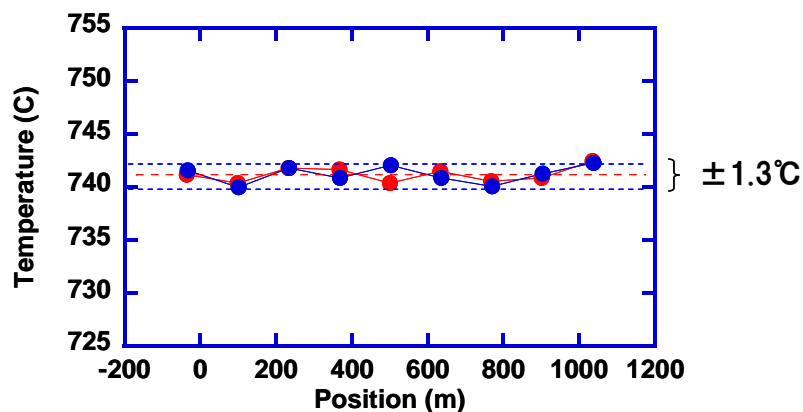


図 2.1.2-14 1000m 超級バッチ炉の炉内温度分布

*図中●は炉上側●は炉下側を示す。

K 熱電対を巻き枠上下表面に設置し、炉内圧力 50 torr、ガス流量 500 L/min、水蒸気分圧 1.7vol%の条件下においてホールド時の炉内温度分布測定を実施した。炉内設定温度は 740℃とした。測温結果を図 2.1.2-14 に示す。図中の横軸「Position」は、複合材料 1,000m を巻き枠に巻いた時の位置を示している。

図から判るように、各位置における巻き枠表面の温度分布は±1.3℃に抑えられていることが判る。この結果より、本焼成時の炉内温度は設計通りの分布が得られたことが判った。これにより、長尺複合材料本焼時には必須である炉内温度分布について目標が達成された。

③-4 炉内酸化処理

実験方法

バッチ式本焼炉は、ガス導入管、ガス排気管、炉芯管、巻き枠等の各パーツにハステロイ™等の耐熱金属を用いている。そのため、炉運転当初は、雰囲気ガスに含まれる酸素と反応し、酸化皮膜を形成する。併せて、各パーツを構成する元素のうち、Mo は各パーツ表面で酸化皮膜を形成し、安定するまで表面に移動する。一部の酸化皮膜は剥がれて本焼時巻き枠に

接触している複合材料の表面に付着し、絶縁膜を形成するため、安定化銀層と複合材料との間に入り込む形となり、複合材料に電流を流し込むことが出来なくなる現象が起こる。したがって、前述の2点の問題を解決するため、長時間炉内の酸化処理を必要とする。

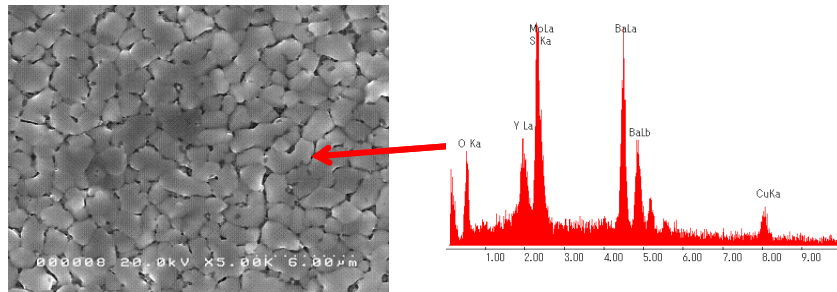
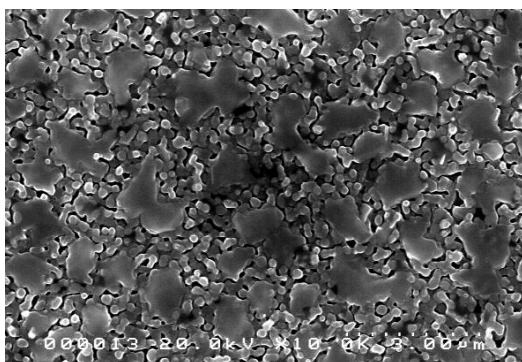


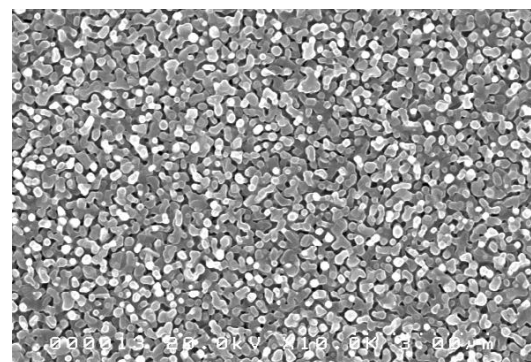
図 2.1.2-15 運転初期の複合材料表面写真(SEM)及び元素分析(EDX)結果

図 2.1.2-15 に運転初期の複合材料表面写真(SEM)及び元素分析(EDX)結果を示す。図から判るように、Mo 元素を含有した結晶粒が複合材料表面に一様に付着していることが判る。

更に、熱処理を実施し、線材表面の経過観察を実施した。図 2.1.2-16 に 100 時間及び 200 時間後における複合材料表面写真を示す。また、図 2.1.2-17 に酸化処理後の巻き枠表面写真を示す。



(1) 酸化処理時間 100 時間



(2) 酸化処理時間 200 時間

図 2.1.2-16 各酸化処理時間における複合材料表面写真(SEM)



図 2.1.2-17 酸化処理後の巻き枠表面

図 2.1.2-16 から、100 時間熱処理試料では比較的大径の Mo 元素を含有した結晶粒が減少し、200 時間熱処理を実施することにより、Mo 元素を含有した結晶粒の付着は無くなっている。これにより、各パーツの表面が酸化皮膜で覆われ、安定したことが示唆される。併せて、図 2.1.2-17 に示した酸化処理後の巻き枠表面写真からも、巻き枠表面が酸化皮膜で覆われたことが判る。

③-5 本焼試験

試験試料には、Hastelloy™ C-275/MgO-IBAD/CeO₂-PLD/YBCO-MOD(Cu-Oct) を用いた。ダミーテープによる本焼試験においては、ホールド時間及び酸素濃度について最適化を行った。ダミーテープによる本焼試験結果を図 2.1.2-18 に示す。

実験は、ホールド時間を 3 時間とし、酸素濃度を 2,000、3,000ppm として実施した。本焼温度及び水蒸気分圧については、小型炉で事前に最適化した結果(本焼温度 730℃、水蒸気分圧 1.7vol%)を用いている。また、ガス流量は総量で 500L/min とした。図から判るように、ホールド時間 3 時間、酸素分圧 3,000ppm において、殆どの位置で $I_c = 300\text{A/cm}$ 幅を得ることが確認された。しかしながら、均一性については改善が必要であり、ガス流速増加等の本焼条件の最適化が今後の課題である。

本焼条件の最適化は継続中ではあるが、ダミーテープによる本焼試験の結果、1,000m 超級バッチ炉での本焼が可能と判断されることから、10m 長連続複合材料を用いた本焼試験を実施した。本焼条件についてはその後も試作を繰り返し、最終的に本焼温度 740℃、ホールド時間 7 時間、酸素分圧 2,000ppm、水蒸気分圧 1.7vol% を用いた。図 2.1.2-19 に 10m 長連続複合材料の臨界電流分布を示す。測定は RTR 式連続 I_c 測定装置を用い実施した。図に示すように 10m 長にわたり 300A/cm 幅(@77K、自己磁場)以上の I_c が得られた。最小値は 306A/cm 幅(@77K、自己磁場)、最大値は 335A/cm 幅(@77K、自己磁場)、平均値は 326A/cm 幅(@77K、自己磁場)であり、End-to-End で 308A/cm 幅(@77K、自己磁場)であった。

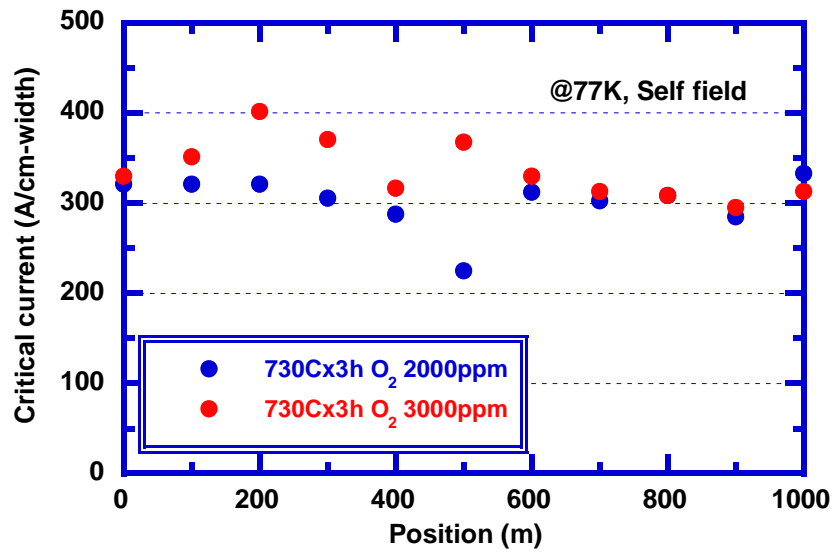


図 2.1.2-18 ダミーテープによる 1,000m 級線材の臨界電流分布

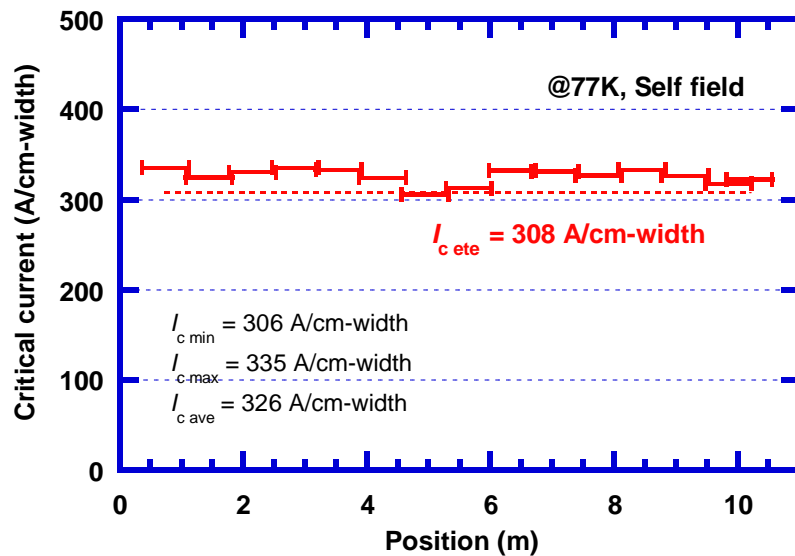


図 2.1.2-19 10m 長連続複合材料の臨界電流分布

③-6 RTR 式本焼検討

上述したバッチ式本焼プロセスは、炉の大きさにより処理可能な複合材料長さが限定される。また、焼成時間の短縮が進んだ場合にも、炉の昇温・降温によりプロセス時間が規定されるため、長尺化の手段の一つとして RTR 式の本焼炉を設計・製作・検討した。

(1) アプローチ

バッチ式焼成炉とほぼ同等の焼成速度が得られることと、十分高い特性が得られること、

今後の技術開発により必要な焼成時間が短縮されることへの対応も可能なように、必要なゾーン数を求め、炉長、ガス流量、圧力、線速など、各種仕様を計算した。仕様に従い、装置を製造し、本焼実験に用いてプロセスの妥当性を検証した。

(2) 結果

線材の焼成速度として、バッチ式と遜色ない 20m/h を多条で達成することを想定し、一本あたりの実線速を 5m/h、必要な焼成時間を、研究組合の一員である ISTEK の RTR 焼成条件から 1 時間とし、炉長を 5m とした。1 時間で焼成が終わる焼成条件を実現するため、ガス流量、ガスの吹き出し／排出の穴径およびピッチを求め、仕様を決定した。主な仕様を下記に示す。

- ・加熱温度 常用 500～800℃ 最高 900℃
- ・温度分布 800℃ ±5℃
- ・炉芯管 100W x 80H x 5392Lmm (ハステロイ™ +SUS310S)
- ・雰囲気ガス N₂+O₂ (1%)、0～50L/min (10 台)
- ・複合材料長さ 1000m 以上
- ・テープ搬送速度 1～20m/h

仕様にに基づき作製された RTR 本焼炉の外観写真を図 2.1.2-20 に示す。



図 2.1.2-20 RTR式本焼炉外観

装置の炉内温度分布測定結果を図 2.1.2-21 に示す。炉内 2700mmL の範囲で±4.5℃を達成しており、仕様を満たしていることを確認した。

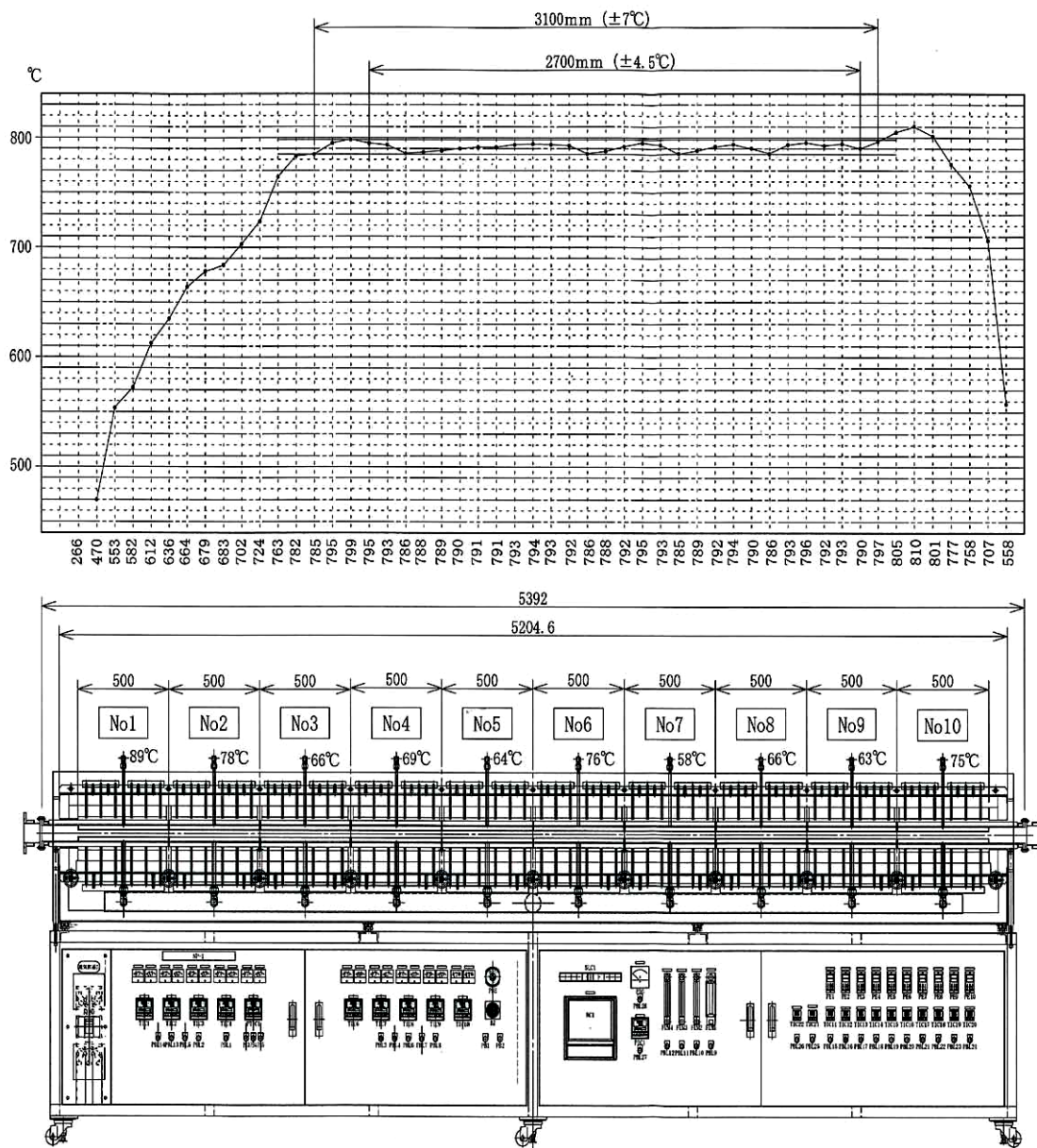


図 2.1.2-21 RTR式本焼炉 炉内温度分布

RTR式本焼炉に別途製作した短尺サンプルを挿入し熱処理した。熱処理条件は以下に示す通りである。

- ・温度 T_{max} 790°C
- ・テープ送り速度 3m/h
- ・圧力 50Torr
- ・ガス流量 200L/min (N₂:200L/min O₂: 1L/min)
- ・露点 60°C

焼成したサンプルの XRD 測定結果を図 2.1.2-22 に示す。強い強度でc軸配向した YBCO のピークが検出されており、試料の殆どはエピタキシャル成長した YBCO であることが確認された。検出された BaF₂、a 軸配向相のピーク強度は弱いため、適正な焼成条件に近いと言える。今後、適正な条件で本焼することにより 300A/cm 幅@77K、自己磁場が達成できると考えられる。

長尺化の見通しとしては、装置が小さく、条件の均一化、保持が容易であるため、リーズナブルなプロセス時間内に焼成が終わるための、製造速度の向上が課題となる。今回の結果では 3m/h での実験で焼成が不十分という結果であったが、ガス流量、全圧、露点温度などの最適化により線速の向上が可能である。ガス流量の最大が 50L/min×10ゾーン=500L/min で、今回はそのうち半分にも満たない 200L/min の使用であるなど、装置能力としてはまだ余裕を持っているため、必要な焼成速度と特性を両立する適正な焼成条件の確立は十分可能であると考えられる。

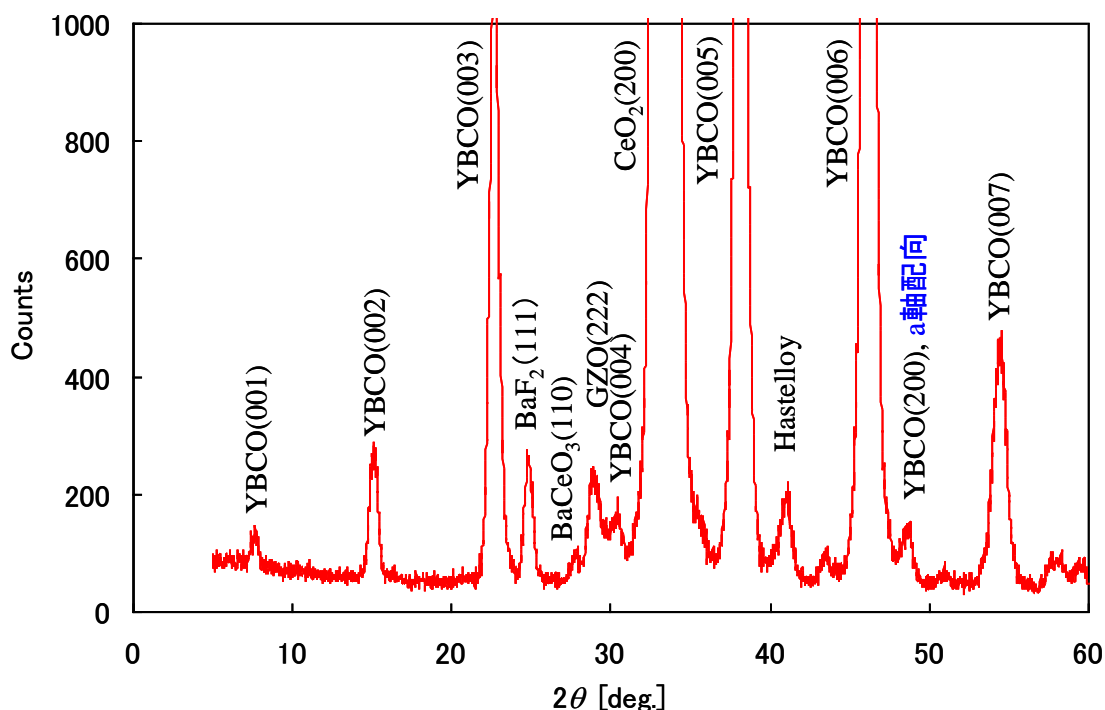


図 2.1.2-22 XRD 測定結果

設計仕様を満足する温度分布、ガス流量を得ることができ、短尺での焼成試験の結果、主にc軸配向超電導層が生成していることを確認できた。今後、本焼条件を適正にすることにより、300A/cm 幅以上 (@77K, 自己磁場) を達成することが可能であると判断でき、且つ、装置能力と今回の結果を併せ、長尺化の見通し (1000m 平均で 200A/cm 幅以上 (@77K, 自己磁場)) を得た。

③-7 臨界電流分布測定装置の開発

九州大学で開発される特性及び局所欠陥評価を行う技術を適用した装置を導入し、この技術も含めて種々の評価を行い、作製プロセス開発を促進する。

(1) アプローチ

九州大学で開発する技術（2.1.2-2 項で詳述）を適用した装置を相模原分室・通電特性評価装置内部に設置し、長尺複合材料全長にわたる特性評価・欠陥検出を行う。

(2) 結果

今回導入した九州大学で開発した技術を適用した装置の主要諸元を以下に示す。また、装置外観を図 2.1.2-23 に示す。

- ・ 解像度
長手方向評価速度と幅方向評価速度と測定周波数により可変
典型例：長手方向評価速度が 36 m/h、
幅方向評価速度が 10 回/秒、
測定周波数が 10000 回/秒の際に
長手方向解像度が 1 mm、
幅方向解像度が 40 μm
- ・ 長手方向評価速度 ~36 m/h
- ・ 幅方向評価速度 ~10 回/秒
- ・ 測定周波数 ~10000 回/秒

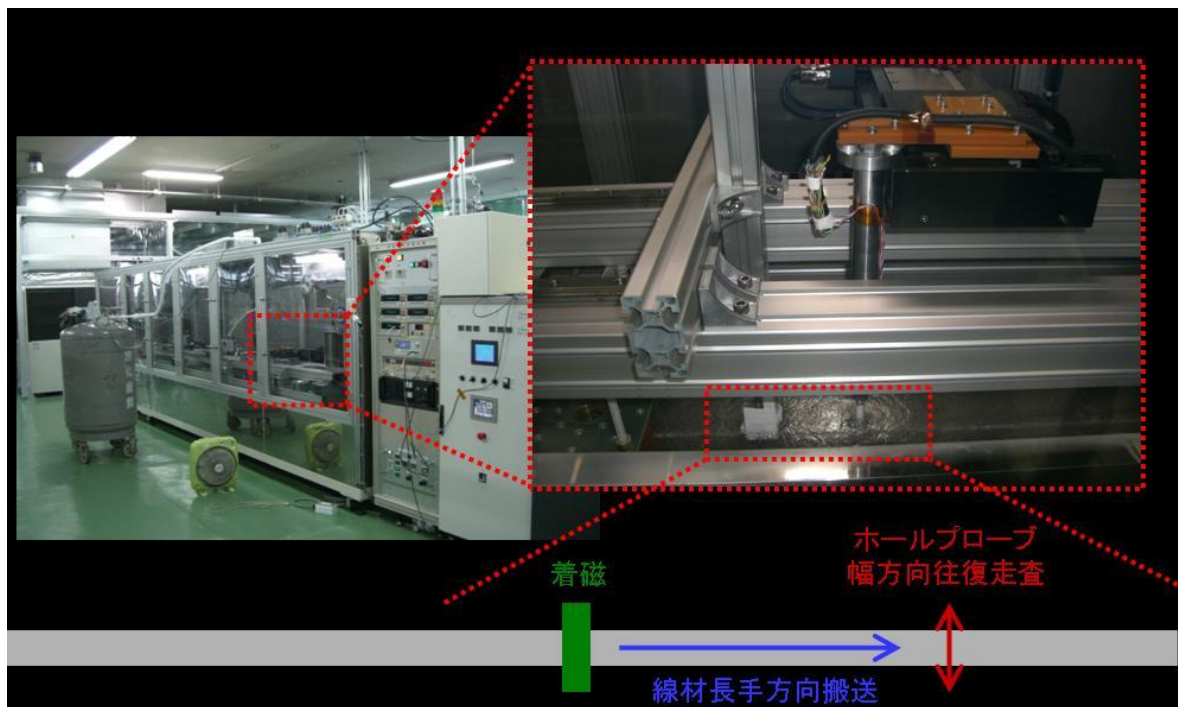


図 2.1.2-23 臨界電流分布測定装置

複合材料開発初期の段階において本装置を用い作製試料の長さ方向、幅方向の特性分布を調査した。その結果を図 2.1.2-24(a)に示す。線幅は 5mm で色の分布は特性の分布を示す。同図において明らかなように、本試料においては全体的に臨界電流密度が低く、比較的大きな分布があることが分かった。分布の状態から仮焼膜を形成する時点で不均一と本焼プロセスでのガス不均一に起因していると推定できたことより、膜厚を一定にするために溶液を塗布仮焼する時点での作製条件を変更（具体的にはライン速度を 10m/h から 8m/h に低減させる等）を施すことに加えて、本焼熱処理における水蒸気ガスの供給条件(圧力、流量等)の検討を施した。これらの検討の結果得られた複合材料を本装置で調査した結果を図 2.1.2-24(b)に示す。開発初期の段階で得られた結果に対し均一で且つ高い電流密度の得られていることが分かる。

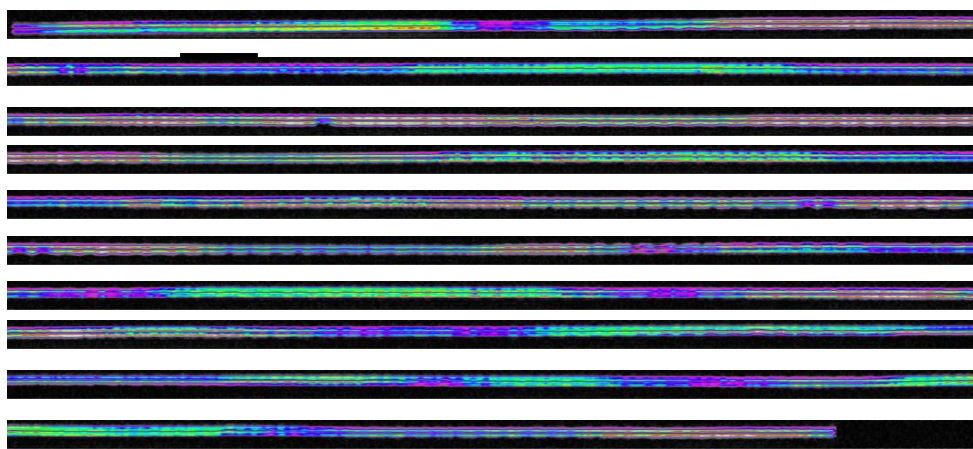


図 2.1.2-24(a) 開発初期に作製した複合材料中の臨界電流密度分布



図 2.1.2-24(b) プロセス条件適正化後の複合材料中の臨界電流密度分布

次に、上記プロセス条件適正化の知見を反映させて相模原分室で作製した 10m 長の TFA-MOD 複合材料の評価を行った。測定条件は測定速度 16 m/h、測定周波数 2000 回/sec、空間分解能幅方向 40 μ m、長手方向 2.2 mm で実施し、図 2.1.2-25 に示す結果を得た。同図より全域に亘って均一な臨界電流密度特性が得られていることがわかる。本複合材料は End-to-End 特性で 300 A/cm 幅以上の臨界電流特性を示しており、開発目標を達成しており、本評価技術が目標達成に貢献した。

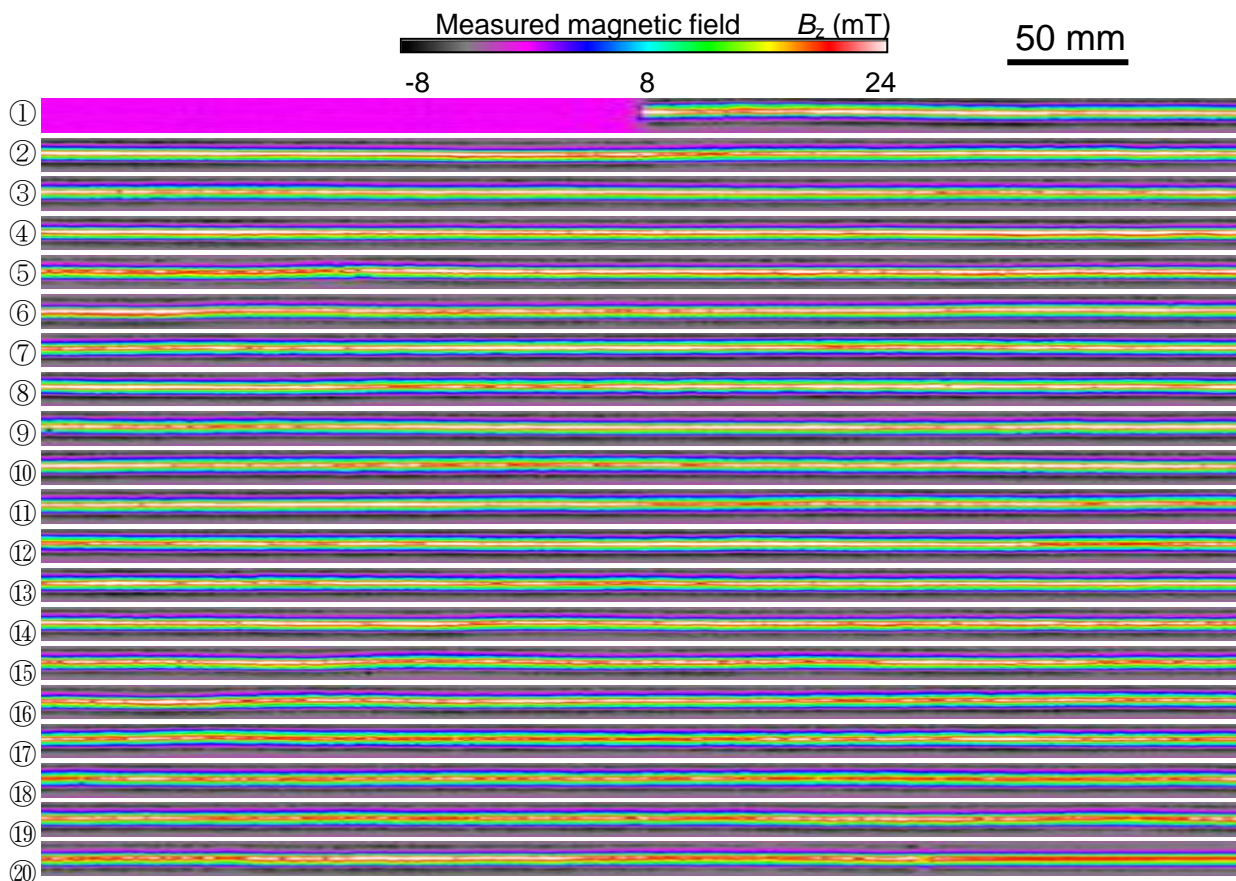


図 2.1.2-25 臨界電流分布測定装置測定結果（10m長試料）

以上により、複合材料から得られる情報を解析することで、原因の究明と対策の検討が可能となり、複合材料作製プロセスに即座にフィードバックでき、更に、対策の実施と効果の相互関係も容易に確認可能となり、作製プロセスの開発が促進された。

2.1.2-2 長尺複合材料の評価技術（九州大学）

①背景及び目的

超長尺複合材料プロセス開発においては、全長に亘る特性評価・欠陥検出が必須となるが、評価が律速とならないような評価速度と、特性劣化部を mm 以下のサイズで検出できる検出分解能とを両立させる必要がある。そこで、これらの条件を満足し得る評価技術として、磁気顕微法を用いた特性及び局所欠陥の評価技術開発を行い、小型装置を用いた原理検証と基礎データの収集により要素技術を開発するとともに、長尺複合材料評価装置を開発する。開発された評価装置により得られる結果を複合材料作製プロセスにフィードバックすることにより、作製プロセス開発を促進することを目的とする。

②課題とアプローチ

ホール素子を用いた磁気顕微法によれば、対象とする複合材料内の電流分布を可視化することができる。特に、同材料に十分に高い磁界を印加した際、あるいはその後に磁界を除去した際には、臨界電流密度分布が得られる[1]。また、典型的な分解能としては 100 ミクロン程度が見込まれる[1]。すなわち、磁気顕微法は、複合材料の特性を非破壊かつ定量的に把握する手法として有効であり、欠陥検出に必要となる空間分解能も満足する。

一方、本手法の評価速度は、a)ホール素子の走査速度、b)雑音除去に必要な測定データの平均回数、c)測定データの保存時間によって制限されている。例えば、現状のシステムでは、空間分解能を複合材料の長手方向に 1 mm とした場合、0.18 m/h 程度の評価速度となる。これは、超長尺複合材料の作製速度に比較して 2 桁程度も遅く、また 1 km 長の評価に半年程度も要する評価速度である。従って、同材料の全長に亘る特性評価・欠陥検出のためには、評価速度の飛躍的な（少なくとも 2 桁程度の）向上が必須となる。

そこで、上記の課題を解決すべく、以下のアプローチにより、磁気顕微法の飛躍的な評価速度の向上に挑戦した。

- a) ホール素子の走査速度の飛躍的向上（高速・高推力リニアサーボモータステージの適用）
- b) 雑音除去方式の変更（交流バイアス信号のロックインアンプによる取得）
- c) 測定データ量の低減（項目 2）による低雑音信号の直接記録）

③成果

③-1 長尺複合材料対応評価技術の開発[2]

(1) 実験方法

まず、項目 a)を解決するため、図 2.1.2-26 に示すようなホール素子の走査方式を考案し、走査機構に高速・高推力リニアサーボモータステージを導入した。本ステージは、複合材料の幅方向に関して 1 秒間に 10 回以上も往復可能な仕様となっている。この状態でステージあるいは複合材料を長手方向に連続的に相対移動させることで、長尺複合材料に対して複合材料面内の磁界分布を取得することができる。

また、項目 b) 、c)を解決するために、磁界分布の計測には、交流バイアスしたホール素子の出力電圧を、ロックインアンプを通じて最低限のサンプリング周波数で取得するという方式を採用した。その効果を図 2.1.2-27 に示す。直流バイアスされたホール素子の信号をそのままサンプリングした場合には、同図左上に示すように、かなりの雑音を含んだ信号となる。従来は、その信号に対して 1000 個のデータを使用して移動平均を行うことにより雑音を低減し、同図右上に示すような信号を得ていた。すなわち、有効なデータ量の 1000 倍のデータ量を扱う必要があった。一方、本研究のように評価速度の飛躍的な向上を想定した場合には、信号のサンプリングとそのデータの処理・保存が間に合わなくなる恐れがある。ちなみに、雑音の低減を諦めて有効なデータ量だけサンプリングした結果を同図左下に示す。磁界分布から臨界電流密度分布の変換に耐え得る信号とは言い難い。そこで、ホール素子のバイアスを交流に変更し、ロックインアンプを使用することで、雑音の低減に取り組んだ。その結果を、同図右下に示す。必要なデータ量だけサンプリングしたにも関わらず、従来評価と同等の品質の信号を取得できていることがわかる。すなわち、扱うデータ量を 1/1000 に低減することができ、単位時間当たりに処理可能なデータ量が同じ場合には、少なくとも 1000 倍程度の評価速度までは雑音とデータ処理が評価速度の律速にならないことを意味している。

以上のように、ホール素子の走査方式と磁界信号の取得方式を開発してシステムを構築し、複合材料の面内磁界分布の取得、および臨界電流密度分布の高速評価を行った。また、同システムを搭載可能な複合材料搬送機構を図 2.1.2-28 に示すように製作し、超長尺複合材料の非破壊・高速・高分解能評価システムとした。

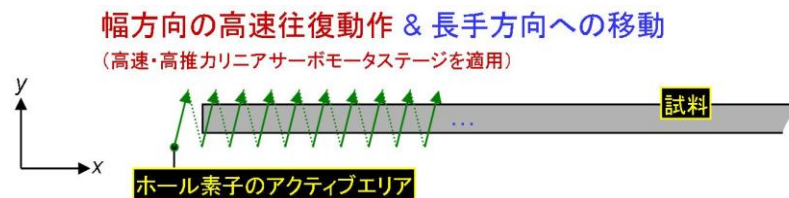


図 2.1.2-26 ホール素子の高速走査方式の説明図

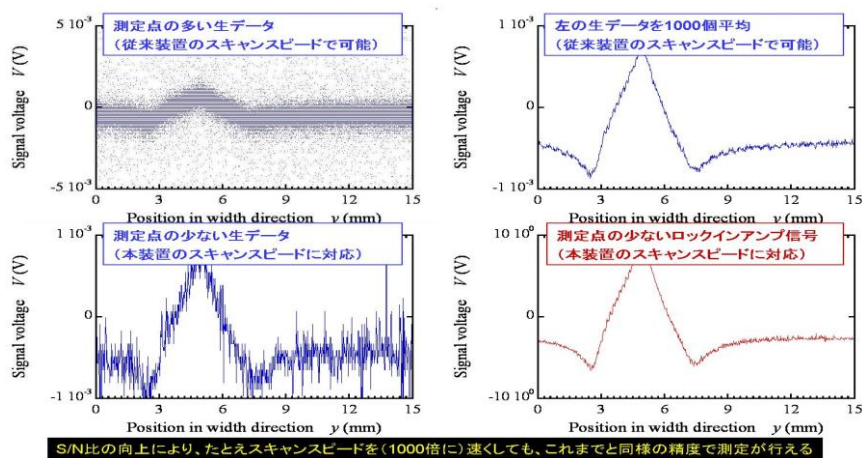


図 2.1.2-27 ロックインアンプを使用した雑音低減方式の効果



図 2.1.2-28 リール式複合材料搬送機構の写真

(2) 結果・考察

5 mm 幅の GdBCO 複合材料を測定対象として得られた結果を図 2.1.2-29 に示す。同図には、液体窒素中で十分な磁界を捕捉させた際に得られた測定磁界 (B_z) 分布と、対応するシート電流密度 (J) 分布を示している。電流は、複合材料の下半分では右方向に、上半分では左方向に流れており、これによって磁界を複合材料内に捕捉すると共に、その絶対値は電流の向きの入れ替わる領域付近を除いては臨界電流密度 (J_c) に対応する。なお、本結果は、複合材料の幅方向に 40 μm 、長手方向に 100 μm の空間分解能でプロットしたものである。本複合材料では、ほぼ均一な特性が得られているものの、全体的には上半分の臨界電流密度がやや高く、また矢印で示すような欠陥が複合材料の幅方向端部に点在している様子がわかる。このような情報は、他の評価手法では定量的に得ることが困難である一方、モータ等の機器設計には、信頼性や交流損失の定量予測の観点から反映させるべき情報となる。以上のように、今回開発したシステムにおいても、従来システムと同等品質の局所特性の評価が長い複合材料に対しても可能となることがわかった。ここで重要なことは、その評価速度である。従来システムの評価速度は、同等の空間分解能では 0.018 m/h であったが、既述の技術開発を通じて開発した今回のシステムでは、その 200 倍にも及ぶ 3.6 m/h の評価速度の達成に成功した。

さらに、上記よりは少し複合材料長手方向の空間分解能を粗く設定し、複合材料の幅方向に 40 μm 、長手方向に 1000 μm の測定分解能で得られた結果を図 2.1.2-30 に示す。同図と図 2.1.2-28 を比較すると、このような測定分解能で得られた結果であっても、不均一性の概観や

欠陥の位置などに関して、ほぼ同等の情報が得られていることがわかる。なお、このときの評価速度は 36 m/h であり、長尺複合材料の評価に十分適用可能な評価速度である。以上により、長尺複合材料プロセス開発において評価が律速とならないような評価速度で特性劣化部を mm 以下のサイズで検出可能なシステムを開発するという当初の目標を十分に達成する成果が得られたと結論付けられる。

最終的には、上記で開発に成功した評価機構を 1 km 長に対応するリール式複合材料搬送機構（図 2.1.2-28）に搭載することで、超長尺複合材料の非破壊・高速・高分解能評価システムとした。

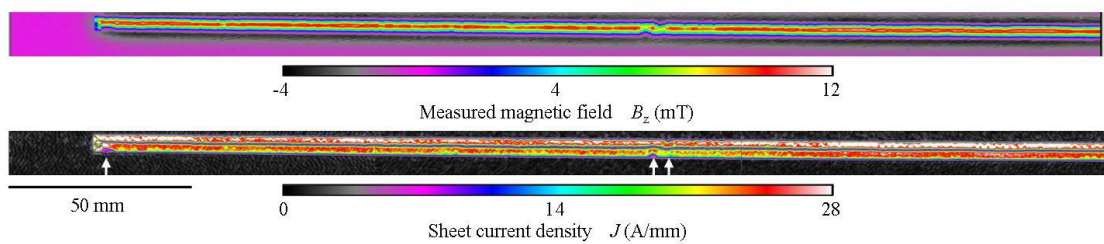


図 2.1.2-29 高解像度測定（幅方向に 40 μm 、長手方向に 100 μm の空間分解能）で得られた測定磁界 (B_z) 分布とシート電流密度 (J) 分布

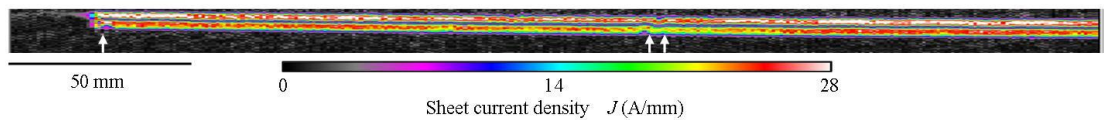


図 2.1.2-30 高速測定（36 m/h の評価速度）で得られたシート電流密度 (J) 分布

2.1.2-3 TFA-MOD 法による複合材料作製プロセス開発のまとめ

- ・シミュレーションに基づき設計した超長尺バッチ式本焼炉は 730°Cで運転可能であることが実証され、超長尺複合材料を作製できる装置であることを証明できた。
- ・超長尺バッチ式本焼炉において、シミュレーションに基づき設計したガス導入システムと排気系に関し、実証試験の結果 1000mの平均で 300A/cm 幅以上 (@77K, 自己磁場)、10m 以上で 300A/cm 幅以上 (@77K, 自己磁場) を達成でき、ガス系統及び熱処理温度に問題ないことが実証され、今回の目標値である 1000m 平均で 200A/cm 幅以上、10m で 300A/cm 幅以上 (@77K, 自己磁場) を達成した。
- ・長尺化の手段の一つとして RTR 方式の本焼炉を設計・製作・検討した。設計仕様を満足する温度分布、ガス流量を得ることができ、短尺試験の結果、BaF₂ の生成が抑えられ、c軸配向超電導層が生成していることを確認できた。この結果、RTR 方式本焼炉は設計が適正に行われ、超長尺複合材料を作製可能な設備であることを実証でき、超長尺目標である 1000m 平均で 200A/cm 幅以上 (@77K, 自己磁場)、10m 以上で 300A/cm 幅以上 (@77K, 自己磁場) を達成することができた。
- ・ホール素子の高速走査方式とデータの低雑音取得方式の開発により、従来と同等の空間分解能(複合材料の幅方向に 40μm、長手方向に 100μm) で、従来システムの 200 倍の評価速度を達成した。
- ・前項の空間分解能で得られる情報と同等の情報が得られる条件で、長尺複合材料への適用が十分に可能となる 36 m/h という評価速度を達成した。
- ・目標に対する達成度 100%
- ・今後の課題、展望
 - ・バッチ式本焼炉

現状の問題点としては以下の点が考えられる。図 2.1.2-18 に示されるとおり、超電導特性が 300~400A の範囲で分布している。超長尺でコイルとして使用する場合は特性の最も低い値がコイル特性を規定するため、1000m 長にわたり出来る限りばらつきの少ないことが好ましい。このばらつきの原因は炉内部の雰囲気ガス流量の分布が最も大きな原因であることが経験的に分かっており、今後、ガス流量をベースにし、温度、酸素濃度、水蒸気分圧等、微調を施すことで改善できると考えている。
 - ・RTR 式本焼炉

バッチ式本焼炉は設備的に製造長さに限界があり、RTR 式本焼炉でそれ以上の長さをカバーするのが目的である。今回、パッチ試験で長尺の特性を見通すことが出来たが、RTR 式本焼では長尺特性の均一性を期待できると考えており、今後も性能向上試験を実施する中で長手方向の特性均一性も調査していく。

・長尺複合材料の評価技術

多チャンネルホール素子の適用による空間分解能あるいは評価速度の更なる向上や、磁界印加方法の工夫による J_c の磁界依存性の評価、電流輸送特性の形を記述する n 値の評価など、超長尺複合材料の機器応用に向けた標準的かつ汎用的な非破壊評価システムとしての展開が見込まれる。

参考文献

- [1] K. Higashikawa et al.: Physica C (2011) in press (presented at ISS2010).
- [2] K. Higashikawa et al.: Abstracts of CSJ Conference, Vol. 84 (2011) p.36.

2.2 イットリウム系複合材料の製造工程における希少金属利用率等の効率向上技術開発 (東北大学、名古屋大学、研究組合)

2.2.1 レーザ CVD 法による希少金属利用率向上技術開発 (東北大学、研究組合)

2.2.1-1 静止基板型レーザ CVD 法による希少金属利用率等の効率向上技術開発 (東北大学)

① 背景及び目的

本研究開発項目では、レーザ CVD (Laser Chemical Vapor Deposition: LCVD) 法を用いた酸化物セラミックス材料の高速成膜技術を、イットリウム系複合材料における希少金属の利用率向上を目的とした技術開発へ応用する。レーザ CVD のイットリウム系複合材料成膜への適用可能性を実証しつつ、原材料収率向上を中心に置いた最適条件の検討を行うことにより 40% 以上の高収率を見通す技術開発を目的とする。

CVD は、気相からの晶出反応により基板をコーティングする手法である。成膜温度や炉内圧力などの成膜条件を変化させることで、コーティングの微細構造や結晶粒配向制御が可能である。気相の拡散によって、複雑な形状の基板であっても均一に被覆することができるため、工業分野で実用コーティング法として幅広く使用されている。CVD プロセスでは、原料ガスにエネルギーを与えることで、基板上で晶出反応を促す。熱エネルギーを利用した熱 CVD が広く使用されているが、一般的に基板を高温に保持する必要がある。一方、原料ガスをマイクロ波や電場・磁場などを用いてプラズマ化し、CVD 成膜反応を促進させることができるが、プラズマによる膜のダメージや非晶質化が問題となったり、プラズマを維持するために高い濃度の原料を供給できず高速成膜が難しかったりする。

東北大学では耐酸化コーティングの高速合成技術として、CVD プロセスにレーザを導入したレーザ CVD を提唱し、研究開発を行ってきた。これまでも CVD プロセスへのレーザ導入が試みられているが、いずれもパルスレーザビームを局所的に集光するなど、基板の局部加熱や原料ガスの選択的光化学反応に用いている。これらの方法では、従来熱 CVD 法と差別化できるほどの優位性が認められていない。東北大学が開発したレーザ CVD 法は、高強度の連続発振レーザビームをレンズで拡げて原料ガスおよび基板へ照射する方法であり、従来法と全く異なるレーザ励起 CVD である。これまでに、イットリア(Y_2O_3) [1]、アルミナ (Al_2O_3) [2]、シリカガラス (SiO_2) [3] などのセラミックス膜を、従来最大数 1000 倍以上もの成膜速度で高速合成できることを報告してきた。一方、成膜プロセスの低温化は、基材の性能低下を抑制し、成膜効率を向上させるために必要不可欠である。レーザ CVD 法を用いることで、 $\alpha-Al_2O_3$ 膜を従来法と比較して約 350 K 程度の低温かつ最大 100 倍高速に合成できた。[4,5] これは、本提案者らが開発したレーザ CVD 法においては、気相中において原料ガスがレーザ照射によって局所的に高温・非熱平衡下で励起されて強く活性化されるため、成膜反応が低温であっても著しい高速成膜が可能になるからである。これらの高速化および低温化技術を両立することで、高効率コーティングプロセス技術開発の達成が期待される。

イットリウム系複合材料の製造においては、現時点では PLD (Pulsed Laser Deposition) 法が最も実績を有するが、その原材料利用率 (収率) は 30%程度とされている。従って、本研究項目においては 40%以上の収率を達成することを目標とし、レーザ CVD のイットリウム系複合材料成膜への適用可能性の実証および収率向上のための成膜条件の最適化を行い、40%以上の高収率を見通す技術開発を目的とする。

② 課題とアプローチ

イットリウム系複合材料における希少金属の利用率向上プロセスに対するレーザ CVD の適用可能性の実証しつつ目標を達成するためには、出発原料の選定と原料の高効率かつ安定供給手法が課題となる。従来のレーザ CVD においては、主に有機金属化合物 (Metal-Organic compound precursor; MO 原料) の固体原料を出発原料として用いてきた。しかし、固体原料を用いた一般的な手法では、研究室における成膜技術の研究開発には好適だが、長時間の成膜を想定した産業用連続プロセスにおいては、固体原料の経時変化による原料ガスの供給量やガス中の各組成の変化によって、得られる膜の生成相や微細構造を不均一になることが問題となる。一方、液体原料は、変質などの経時劣化が起こりにくい上に、一定量・一定組成の原料を連続的かつ安定に供給することが可能である。このような、液体原料を用いた原料供給手法は、例えば化学溶液法など、国内外の連続製造プロセスにおいて使用実績があり、産業化を念頭においた量産体制の確立のためには欠かせない技術である。このように、原料の安定供給課題については、液体原料を原料として用いることで解決する。

そこで、本研究開発項目では、まず液体原料供給機構を備えたレーザ CVD 装置の技術開発を行う。液体原料を用いたレーザ CVD の研究例はまだないが、CVD 法は気相からの化学的晶出反応であるため、原料が液体であっても原料を効率的に気化させ基板上に搬送させることが出来れば、固体原料を用いた場合と同等の成膜過程が起こるものと推察される。液体原料としては、膜の構成金属元素の化合物液体を用いる方法もあるが、多くの場合は塩化物であり、CVD プロセスの副生成物として塩化水素ガスなど腐食性ガスが発生する問題がある。塩化物以外の炭化水素化合物では、揮発性が高すぎたり、不活性雰囲気では扱わなければならないと、化合物液体は取り扱いに難がある場合が多い。そこで、粉末状の有機金属化合物を、比較的蒸気圧の高い有機系溶媒と混合し、液体状原料として用いる。粉末状の有機金属化合物の取り扱いに関しては、固体原料として用いてきた使用実績が豊富であることから、これまで蓄積してきたレーザ CVD に関する各要素技術を、液体原料供給機構を備えたレーザ CVD 装置開発に転換する際に、円滑に移行できるものと期待される。液体原料を用いた場合、固体原料を気化させた場合に比べて、気相中に含まれる炭化水素化合物成分が多くなることが懸念される。しかし、レーザ CVD ではレーザ照射により反応場が活性化されているため大きな影響はないことが見込める。液体原料の効率的な気化方法については、レーザ CVD 用途に向けた新たな要素技術開発が必要となるが、本研究グループには、これまで液体原料を用いたプラズマ CVD プロセスの研究実績があるため、それらを活用することが出来る。このように、液体原料を用いたレーザ CVD においても、液体原料を効率的に気化・搬送することが出来れば、基本的に

は固体原料を用いたレーザ CVD と同等以上の高効率成膜反応が達成されることが期待される。

③ 成果

③-1 液体原料供給機構を備えたレーザ CVD 装置の開発

図 2.2.1-1 に、本研究開発項目で開発したレーザ CVD 装置の概略図を示す。本 CVD 装置は、縦型のコールドウォール型 CVD 炉を基本とする。一般的に、CVD は反応炉の加熱方法や構成によって幾つかの種類に大別される。ホットウォール型 CVD では、基板を含めた反応炉全体を加熱するが、コールドウォール型 CVD では、炉壁は加熱せず基板あるいは基板ステージを加熱する。ホットウォール型 CVD では、大面積コーティングが可能となるが、反応ガスが基板に到達する前に気相中で核生成を起して粉体を生成しやすいため、一般に成膜速度が低い。また、CVD 炉の配置により、原料ガスを基板と平行に導入する横型 CVD と原料ガスを上方から基板に向けて導入する縦型 CVD がある。縦型 CVD では、横型 CVD のように基板を複数設置するのが難しいが、未反応の原料ガスを基板付近に効率よく導入することができる。つまり、縦型のコールドウォール型 CVD では、高速かつ高効率の成膜が達成されやすい。

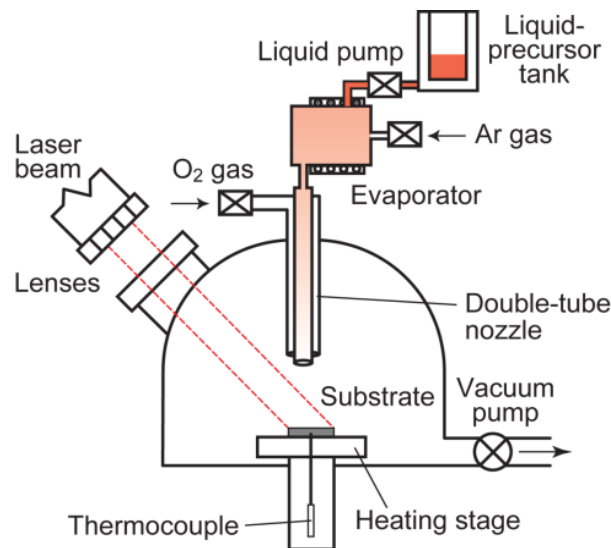


図 2.2.1-1 本研究開発項目で開発した液体原料供給機構を備えたレーザ CVD 装置の概略図。

液体原料は、無脈動液体搬送ポンプを用いて加熱容器へ搬送して気化させる。液体原料の供給・気化方法には、バブリング法、超音波法、直接気化法などが挙げられる。バブリング法は、加熱した液体中にガスを送り込んでバブリングし、液体を気化させる方法であり、装置は簡便となる。しかし、液体のバブリング気化過程においては、気液界面で蒸発が起こるが、バブルの量や大きさを一定にすることは極めて難しいため、気化量を一定に制御し、安定的に原料ガスを供給することは難しい。超音波法は、比較的高出力の超音波振動子を用いて溶液をミスト化する。超音波振動子を用いて生成した微小液滴はドライミストと呼ばれ、原料ガス供給管の内壁を濡らすことなくキャリアガスを用いて CVD 炉内へ搬送することが出来る。しかし、液

相から膜を形成するためには、気相から膜を形成するよりも多くのエネルギーが必要になり、効率向上の面で不利になることが想定される。一方、直接気化法は、液体原料を加熱した容器に直接接触させ、瞬間的に気化させる方法である。装置は簡便であり、液体供給量を精緻に制御することで、一定の気化量が得られ、原理的には多くの原料を気化させることも出来る。そこで、本研究開発項目では、直接気化法を採用した。

液体原料加熱容器内で気化させた原料ガスは、Ar キャリアガスを用いて CVD 炉内へ搬送され、二重ノズル間の出口で O₂ ガスと混合される。原料ガス供給管内で原料が晶出したり、凝集・凝着・付着したりするのを防ぐために、いずれの原料ガス供給管もリボンヒータを用いて加熱保持される。Ar キャリアガスおよび O₂ ガスの流量は、流量計を用いて制御する。CVD 炉内は、ロータリポンプを用いて 10 Pa 以下まで排気される。基板は、加熱機構を備えたステージの上に設置する。レーザーには、連続発振モードの Nd:YAG レーザ（基本波長 1064 nm；最大出力 200 W）を用いる。レーザービームは、石英窓を通して CVD 炉内に導入され、レンズで拡げて基板全体に照射される。

③-2 静止基板型レーザー CVD 装置を用いたイットリウム系複合材料の成膜

(1) 実験方法

イットリウム系複合材料の成膜には、本研究開発項目で開発したレーザー CVD 装置を用いた。液体原料の溶媒には、安定化テトラヒドロフラン (THF: tetrahydrofuran) を用い、所望の mol 比で秤量した Y, Ba および Cu の有機金属化合物錯体 Y(dpm)₃、Ba(dpm)₂/Ba(tmod)₂、Cu(dpm)₂ (dpm: dipivaloylmethanato, tmod: 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-octanedionato) 粉末を混合し、THF 溶媒中に入れ、マグネットスターラーを用いて攪拌して出発原料とした。基材には、(100) 配向 CeO₂ 中間層を備えた IBAD 線材を用いた。収率は、イットリウム原料利用率とし、成膜前後の基材の重量変化から求めた。合成した膜の結晶相は XRD (Rigaku RAD-2C) を用いて同定した。

(2) 結果

開発したレーザー CVD 装置を用いて、イットリウム系複合材料成膜への適用可能性および収率向上を目的とした最適成膜条件の検討を行った。まず、成膜条件がイットリウム系複合材料の生成相に与える影響について調べた。イットリウム濃度 0.034 mol/l、Y:Ba:Cu 組成比 1:1.9:2.7 とした液体原料を調製し、液体原料供給レート 0.3 ml/min で加熱容器内へ供給・気化させ、炉内圧力 800 Pa、レーザー出力 139 W で IBAD 線材基材(10 × 10 mm²) へ成膜した場合、YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO; Y123) および YBa₃Cu₂O₅ (Y132) の混相膜となった (図 2.2.1-2)。レーザー出力 101 W では、わずかに第二相の生成が認められるが、ほぼ c 軸配向 YBCO 単相膜が得られた (図 2.2.1-3)。

次に、イットリウム系複合材料成膜における収率向上を中心に置いた最適条件を調べた。イットリウム濃度 0.06 mol/l、Y:Ba:Cu 組成比 1:1.9:2.7 とした液体原料を調製し、0.8 ml/min で加熱容器内へ供給・気化させ、炉内圧力 600 Pa、成膜温度 517-696°C(790-969 K)で IBAD 線

材基材 ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) へ成膜した場合、成膜温度の上昇とともに、イットリウム収率は 9.0 から 18.8 へと増大した (図 2.2.1-4 白丸)。イットリウム濃度 0.06 mol/l 、炉内圧力 600 Pa で合成した場合の収率は、32.1%であった。IBAD 線材基板 ($20 \times 25 \text{ mm}^2$) へ成膜した場合は、成膜温度を 586°C (859K) から 643°C (916K) へ上昇させると、イットリウム収率は 25.5 から 42.1%へと上昇し、 685°C (958K) では 43.6%に達した (図 2.2.1-4 黒丸)。基材温度 649°C (922 K)、炉内圧力 600 Pa にて、IBAD 線材基材 ($20 \times 25 \text{ mm}^2$) 上に合成した膜は、第二相を含むものの c 軸配向した YBCO 膜であった。そのときの収率は 45.7%であった。

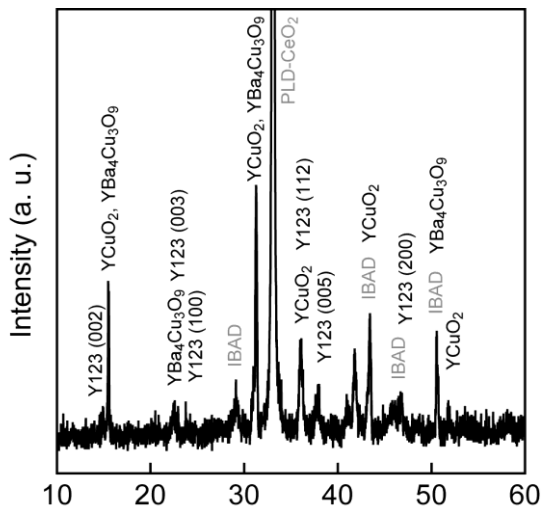


図 2.2.1-2 レーザ出力 139 W で合成した YBCO 膜の XRD 図形.

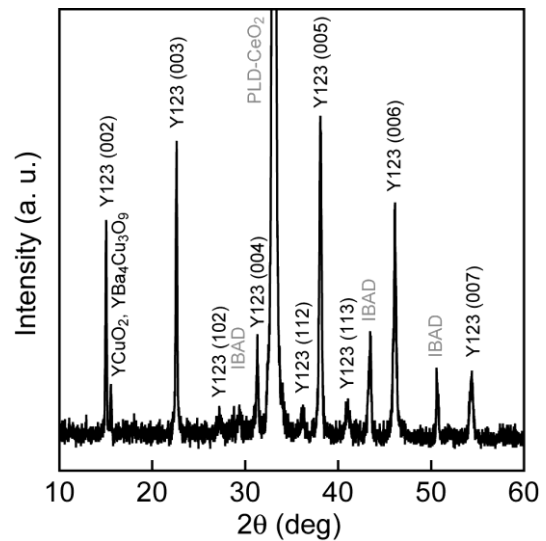


図 2.2.1-3 レーザ出力 101W で合成した YBCO 膜の XRD 図形.

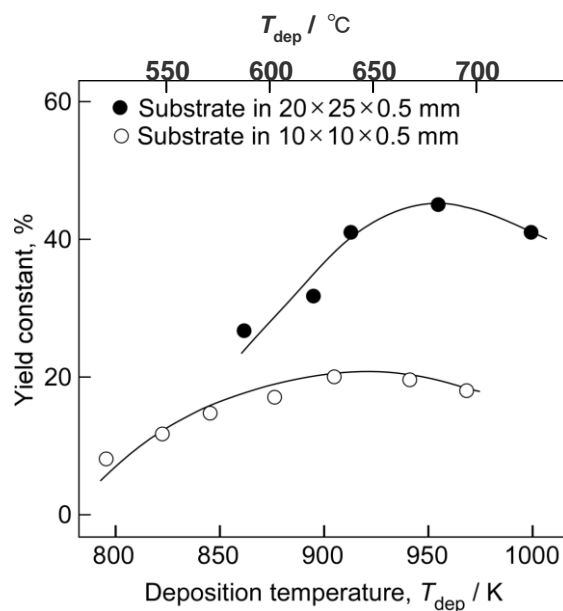


図 2.2.1-4 レーザ CVD を用いた YBCO 膜合成における基板温度と収率の関係.

(3) 考察

本研究開発項目では、レーザー CVD 法を用いた酸化物セラミックス材料の高速成膜技術を、イットリウム系複合材料成膜への適用可能性を実証しつつ、原材料収率向上を中心に置いた最適条件の検討を行うことにより 40%以上の高収率を見通すための研究開発を行った。

まず、研究開発項目 2.2.1③-1「液体原料供給機構を備えたレーザー CVD 装置の開発」においては、これまで主に固体原料を用いてきたレーザー CVD 法において、液体原料供給機構を備えたレーザー CVD 装置の開発を行い、開発したレーザー CVD 装置がイットリウム系複合材料の成膜に適用可能であることを実証した。これは、CVD プロセスは気相からの化学析出反応を利用して成膜するため、原料に液体を用いた場合であっても、原料を効率的に気化させて、基板上に搬送することが出来れば、化学析出反応が起こり、レーザー CVD プロセスにおける高効率成膜が達成されたためであると推察される。

研究開発項目 2.2.1③-2「静止基板型レーザー CVD 装置を用いたイットリウム系複合材料の成膜」においては、開発したレーザー CVD 装置を用いて、イットリウム系複合材料における原料利用効率向上を目的とした最適成膜条件の検討を行った。基材温度 649°C (922 K)、炉内圧力 600 Pa にて、IBAD 線材基材 (20×25 mm²) 上に合成した膜は、ほぼ *c* 軸配向した YBCO 膜であり、そのときのイットリウム収率は 45.7%を達成した。比較のため、固体原料を用いたレーザー CVD によりイットリウム系複合材料を合成した場合、イットリウム収率は 9%前後であった。これは、液体原料を用いて原料ガスを多量かつ安定的に供給することで、液体原料を用いたレーザー CVD プロセスにおいて高い原料利用効率が達成できたものと推察される。

本研究開発項目で得られた結果は、目標とするイットリウム系複合材料における収率 40%を達成するものである。今後、高い原料利用効率とともに、高い結晶粒配向性および優れた超電導電流特性を示すイットリウム系複合材料成膜の合成を両立するため成膜条件の最適化をさらに進めることで、本項目開発手法のイットリウム系複合材料における希少金属の利用率向上への寄与はより一層大きいものとなる。

2.2.1-2 Reel-to-Reel レーザ CVD 法による希少金属利用率等の効率向上技術開発 (研究組合)

①背景及び目的

イットリウム系複合材料の開発に関しては近年著しい進展がみられ、とくに日米を中心に産業レベルの連続成膜プロセス開発における激しい競争が繰り広げられている。そのような状況のなかで研究組合においてはイットリウム系複合材料の製造工程のみならず、長尺試料の評価法や工方法に関しても多くのノウハウが保持され、イットリウム系複合材料の連続成膜プロセスに関しては世界でも最高レベルの技術力を有する。これまで超電導臨界電流特性の向上と長尺化を中心にして開発が進められてきたが、そのなかで培われた技術力を用いて、原料利用率向上が期待できるレーザ CVD プロセスの連続成膜技術の確立に取り組むことが重要である。研究組合においては、レーザ CVD 法のイットリウム系複合材料プロセスへの適用を行うと同時に、とくに産業化を念頭においた移動基材上における連続成膜の実証を目指し、Reel-to-Reel (RTR) 機構を備えた中規模レーザ CVD 装置の開発を行った。最終的には、静止成膜技術開発において得られた知見に基づき、移動基材上への連続成膜においても一定の超電導特性を確保しながら、原料利用率収率 40%以上の高収率プロセスへの見通しを立てることを目標とした。

②課題とアプローチ

レーザ CVD 法のイットリウム系複合材料プロセスへの適用可能性の検討、安定性向上を目指した溶液原料の適用など、同手法の原理的・基礎的技術開発要素については東北大学グループと連携しつつ開発を進めた。研究組合においてはとくに移動基材上への連続成膜に関係した装置設計と技術開発を行った。

回転機などへの応用に必要な複合材料線材の作製には長尺基材上への連続成膜技術の開発が必要であるが、そのためには装置仕様におけるすべての要素に関する大容量化とともに、基材の通過する全領域の成膜プロセス条件制御が必要となる。今回設計を行う装置は基本となる熱分解タイプの CVD 装置にレーザ照射機能を付加したものとなり、さらに安定性向上のために採用した溶液原料の供給装置 (原料気化器) を追加し、将来的な産業プロセスとしての有効性を実証するための長尺移動基材上への連続成膜を可能とするテープ状基材搬送機構 (Reel-to-Reel 機構) を備えている。制御すべきパラメータは多く、またそれらは互いに独立ではなく関連し合っており、さらにはイットリウム系複合材料への適用という意味では未知の要素が含まれることになる。したがって大容量化に関しては、第一に目標達成のための (プロトタイプとしての) 仮想的規模を明確に設定することが肝要となる。具体的には線材作製プロセスとして重要な製造速度に直接結びつく体積速度 ($[m^3/sec]$) は一点における成膜速度 ($[m/sec]$ あるいは $[\mu m/h]$) と成膜面積 ($[m^2]$) の積で表されるが、成膜面積は装置規模によってスケールされ比較的容易にまた連続的に増大させることが可能であるため、その拡大化については今回必ずしも収率 40%を達成する場合に付随する不可欠な要素にはあたらない。その一方で成膜速度は原料利用効率に直接結びつくパラメータであるため不可欠な要素として今回開発する装置に関しては高い性能が要求されることになる。これに、将来的なスケールアップに関して必須でしかも開発的要素の高いマルチ

ターン化を含めると最小限の成膜面積が決定され、原料供給能力、レーザーエネルギーなどが導かれ、さらに RTR システムに要求される搬送速度範囲なども決定されることになる。

一方、連続成膜技術に関しては温度・雰囲気・移動速度などの時間的・空間的安定性と成膜領域の制限機能が必要となる。静止状態の基材上へ成膜する場合には、固定された基材直上にあたる特定の小領域でのみ最適な成膜条件を実現させることになるが、移動基材への成膜では通過する全領域の条件を制御する必要がある。またレーザーの照射領域は特定の面積に限られる一方、原料物質はチャンバー内に平衡濃度として広く存在するため、レーザー照射が行われず適正な温度範囲が保たれていない領域における成膜は制限されなければならない。とくにイットリウム系複合材料プロセスにおいては 2 軸配向構造を達成させるためエピタキシャル成長が鍵となることから、基材が成膜領域に侵入して成膜が開始される際の原子レベルにおける最初期層の成長条件の制御が非常に重要となる。したがって許容できる範囲のみを選択的に抽出し、不適格な最外部における基材上への堆積を回避する仕組みが必要となる。PLD 法など他の RTR 機構を備えた蒸着装置に関する多くの経験と得られた知見を参照しながら、レーザー照射、原料分布、制限領域のバランスを小規模面積から始め、マルチターン機構の導入も含めて計画的に大面積化していく方法で検討を行った。

③成果

③-1 RTR 式基板搬送機構を備えた中規模 LCVD 成膜装置の開発

(1) 実験方法

連続成膜を目的に RTR 機構を備えた中規模 LCVD 装置を以下のような仕様で設計し、作製した。装置の有効性を確認するために以下のような条件を用いてイットリウム系複合材料の作製実験を行った。有機金属化合物 (Metal-Organic compound; MO 化合物) 原料 $Y(dpm)_3$ 、 $Ba(dpm)_2$ 、 $Cu(dpm)_2$ (dpm : dipivaloylmethanato あるいは 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato ; $C_{11}H_{19}O_2$)、テトラヒドロフラン (THF : tetrahydrofuran ; C_4H_8O) 溶媒、原料組成 1.0 : 2.0 : 3.0、原料濃度 $Y=0.03\text{mol/L}$ 、原料供給量 0.2 - 0.4g/min、原料気化温度 280°C、レーザーパワー 100 - 400W ($\phi 60 - 80\text{mm}$)、ヒーター制御温度 400 - 1000°C、搬送速度 1.2m/h において、IBAD 基材上への YBCO 複合材料成膜実験を行った。

表 2.2.1-1 装置仕様

レーザータイプ	連続発振半導体レーザー
波長	1025 nm (± 10 nm)
レーザーパワー	2 kW (max)
原料	単一 (カクテル) 溶液原料
原料供給量	2.0 g/min (max)
ヒータ温度	950°C
均熱領域	5cm x 10cm
基材搬送速度	0.1 - 50 m/h

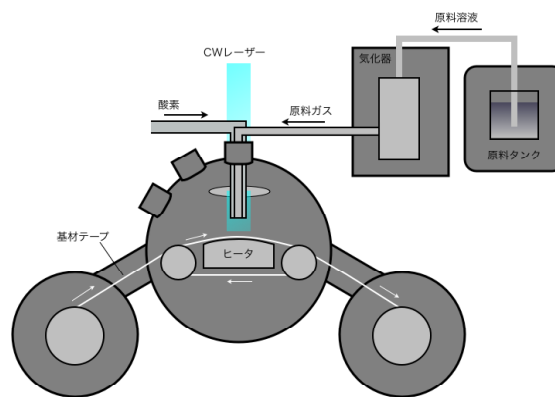


図 2.2.1-5 RTR-LCVD 装置外観および概念図

(2) 結果

RTR テープ状基材搬送システムを備えた LCVD 成膜装置の設計・製作を行い、移動基材上への複合材料膜の連続成膜に成功し $J_c = 1.4 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ ($I_c = 43 \text{ A/cm}$ 幅、膜厚 $0.31 \mu\text{m}$ 、1 レーン、収率(Y)=9.5%) の特性が得られた。主な条件は気化温度 280°C 、経路温度 285°C 、ヒーター設定温度 900°C 、レーザーパワー200W、レーザースポット径約 80mm、プロセス圧 0.67kPa 、ノズル径 3/8 インチなどである。その後さらに条件の最適化を行うことにより $J_c = 3.2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ ($I_c = 49\text{A}$ 、膜厚 $0.15 \mu\text{m}^*$) などの特性が得られた。(気化温度 260°C 、経路温度 280°C 、ヒーター設定温度 700°C 、レーザーパワー250W、レーザースポット径約 60mm、プロセス圧 0.40kPa 、ノズル径 1/2 インチ。) また、複数回成膜を行うことにより厚膜試料の作製を行い、膜厚 $1.1 \mu\text{m}$ の試料において $I_c = 147 \text{ A/cm}$ 幅 ($J_c = 1.2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$) の特性が得られた。ここで、 I_c の値はすべて 1cm 幅試料に対する実測値である。

* ICP 分析からの換算膜厚 (その他の膜厚値は SEM あるいは TEM による断面観察より)

表 2.2.1-2 RTR-LCVD 装置を用いた YBCO 薄膜の成膜条件

原料組成	1.0 : 2.0 : 3.0
モル濃度 (total)	0.18 mol/L
原料供給量	0.2 g/min
溶媒流量	1.0 g/min
気化温度	280℃
経路加熱	285℃
ノズル距離	51mm
ヒータ設定温度	600 - 1000℃
レーザーパワー	200 W
スポット径	約 80mm
プロセス圧	0.67kPa
搬送速度	1.2m/h

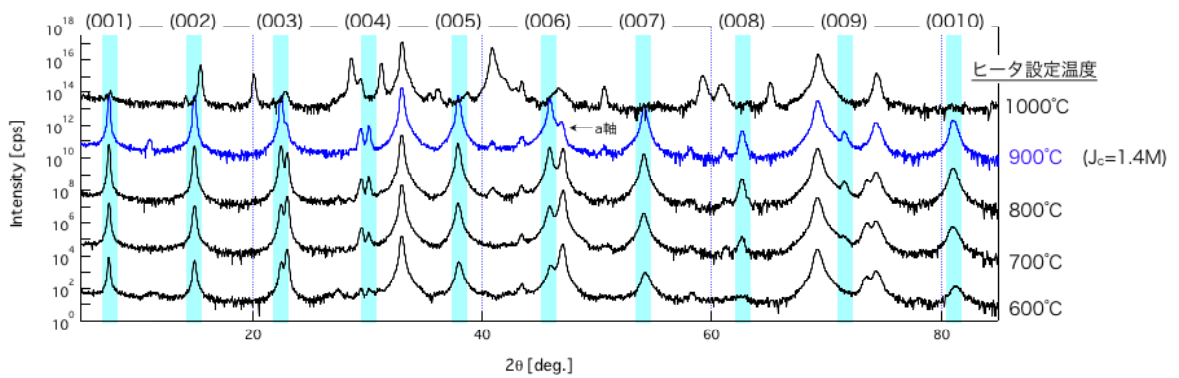


図 2.2.1-6 設定温度を変化させた場合の X 線回折結果。 $P_L=200W$

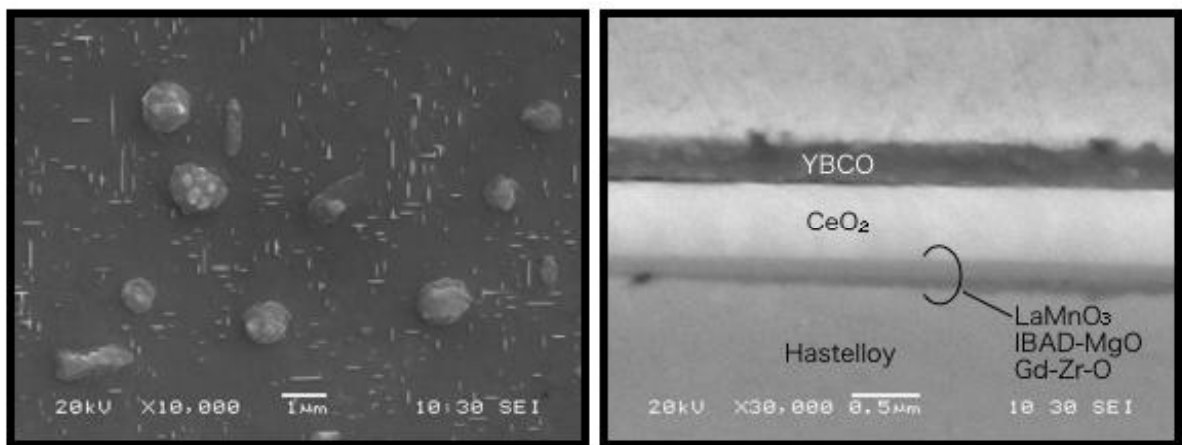


図 2.2.1-7 $J_c = 1.4MA/cm^2$ の特性が得られた LCVD=YBCO 試料 (設定温度 900℃、 $P_L = 200W$) の表面および断面 SEM 観察結果

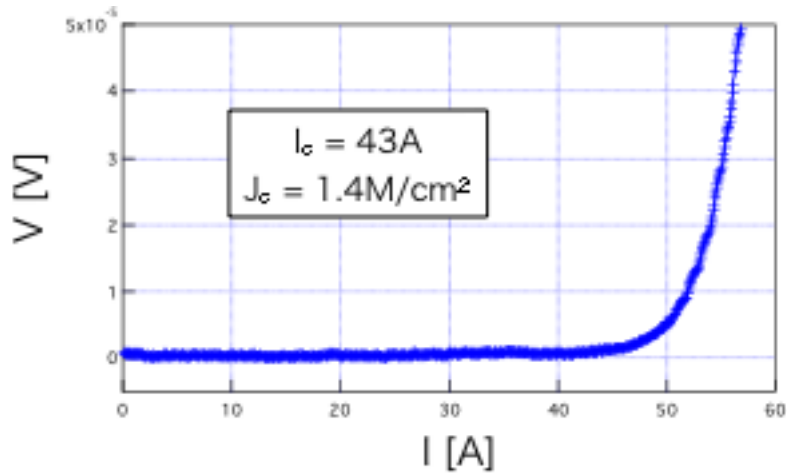


図 2.2.1-8 4 端子法による臨界電流値測定結果。(閾値=1 μ V/cm)

(3) 考察

連続成膜が可能な RTR システムを備えた LCVD 装置を開発した。東北大後藤グループが開発した赤外領域レーザを用いた RTR-LCVD 装置という意味では世界で唯一の装置である。委託業務開始後、およそ半年で設計および製作を完了し、装置稼働後約 1 ヶ月で搬送速度 1.2m/h の移動基材上において 1MA/cm²の臨界電流密度値を有するイットリウム系複合材料の作製に成功した。さらに条件検討を行うことによって、 J_c としては 3MA/cm²以上、 I_c としては 100 A/cm 幅以上の臨界電流特性を達成した。以上はすべてマルチターンを用いない(シングルレーンのみによる)成膜結果であり、原材料収率はいずれも 10%以下であった。以下に、1MA/cm²以上の高い超電導特性を維持しつつ、収率の向上を試みた。

③-2 移動基材上への連続成膜における高収率化プロセス開発

(1) 実験方法

MO 錯体原料 Y(dpm)₃、Ba(dpm)₂、Cu(dpm)₂、テトラヒドロフラン溶媒、原料組成 1.0 : 2.0 : 3.0、原料濃度 Y=0.03mol/L、原料供給量 0.2 - 0.4g/min、原料気化温度 280°C、レーザパワー 250W(φ 60mm)、ヒーター制御温度 700°C、搬送速度 1.2m/h において、IBAD 基材上への YBCO 超電導層成膜を行った。

原材料収率の向上を目指し、マルチターンの利用、成膜領域の拡大とそれに対応した条件の最適化などを行った。マルチターンにより最大 3 レーン、および成膜領域の制限カバーにより 3cm、5cm に制限した場合、さらに制限無しの場合においても収率を比較した。

(2) 結果

成膜領域を 3cm に制限して成膜を行った場合、3 レーンそれぞれにおいて得られた収率は 3.0、8.8、5.0% であり、合計 16.8% であった。前項 2.2.1③-1 における単レーンの結果では 10% を超

えなかったが、マルチターン化によりおよそ 2 倍程度まで収率を改善することができた。またこのとき I_c 値はそれぞれ第 1、第 2、第 3 レーンに対して 41、72、47 A/cm 幅であった。これらの値は J_c 値としては 2.1、1.3、1.5 MA/cm² となりすべてのレーンで 1 MA/cm² を上回った値であった。このとき成膜された YBCO 層の結晶性の目安となる XRD(005) 反射強度はそれぞれ 25223、58345、27323 cps であった。原料利用率を向上させるため成膜領域を 5cm に拡大した場合には XRD 強度は中央レーンで 45348 cps と高い値が得られたが、収率は 3 レーン合計で 17.9% と大幅な改善は見られなかった。成膜領域の制限を取り除き成膜領域を装置仕様の最大限にまで広げた場合には 27.1% (6.2+11.5+9.4%) の収率を得た。この場合 XRD 反射強度はおよそ 1500 cps 程度に減少し (中央レーン) 結晶性は低下したが、四端子直流法による測定で超電導電流の通電は確認された ($I_c=5$ A/cm 幅)。

(3) 考察

超電導特性としては実用可能なレベルを達成しているが、短尺静止成膜の結果に比較すると収率はまだ十分とは言えない。その原因として、Y, Ba, Cu-dpm 原料以外の周辺物質濃度の高さが挙げられる。チャンバー内に導入されるガス状物質のうち、原料濃度はわずか 0.1% (モル濃度) 以下となっている。反応物質である酸素ガスは膜形成に不可欠であるが、気化プロセスに必要なキャリアガスとしてのアルゴン、溶媒としてのテトラヒドロフラン、さらに気化器の安定動作 (閉塞の防止) のために原料溶液以上の純テトラヒドロフラン液を追加せざるを得ない仕様となっている。気体物質における化学ポテンシャルはその分圧に等しいため、チャンバー圧を一定に保った場合、反応に関係しない周辺物質量の増加は原料物質 (反応物質) の分圧の低下を招き、反応を進行させるための駆動力である化学ポテンシャルを目減りさせることになる。さらに、周辺物質の増加により YBCO 相以外の第二相の出現や、a 軸配向粒の増大なども確認されている。実際アルゴンガスを減量することにより収率が上昇する傾向が認められているが、気化器の安定性は著しく低下し最終的には閉塞につながることも判明している。

2.2.1-3 レーザ CVD 法による希少金属利用率向上技術開発のまとめ

- ・液体原料供給機構を備えたレーザ CVD 装置の開発を行った。
- ・Y 系複合材料成膜への適用可能性および収率向上を目的とした成膜条件の最適化を図った。
- ・IBAD 線材基板上に *c* 軸配向 YBCO 膜を合成、Y 収率は最大 45.7% を達成した。
- ・RTR 機構を備えた連続成膜用レーザ CVD 装置を設計、開発した。
- ・移動基板上において $J_c > 3\text{M}/\text{cm}^2$ 、 $I_c > 100\text{A}$ の高い超電導特性を達成し、イットリウム系複合材料の連続作製法としての LCVD 法の有効性を証明した。

・達成度 100%

・今後の課題、展望: 高収率と高配向性および優れた電気伝導特性を両立したイットリウム系複合材料を合成するための成膜条件の最適化と液体原料供給機構の改善 (恒温化、大容量化)

参考文献

- [1] Thermal barrier coatings deposited by laser CVD. [Surf. Coat. Technol., 198, (2005), 367-371] T. Goto
- [2] Texture and orientation characteristics of α -Al₂O₃ films prepared by laser chemical vapor deposition using Nd:YAG laser. [Journal of Alloys and Compounds, 489(2), (2010), 469-474] A. Ito, H. Kadokura, T. Kimura, T. Goto
- [3] High-speed Deposition of Dense, Dendritic and Porous SiO₂ Films by Nd:YAG Laser Chemical Vapor Deposition. [Materials Science and Engineering: B, 166, (2010), 225-229] J. Endo, A. Ito, T. Kimura, T. Goto
- [4] Moderate temperature and high-speed synthesis of α -Al₂O₃ films by laser chemical vapor deposition using Nd:YAG laser. [Surface and Coatings Technology, 204(14), (2010), 2302-2306] H. Kadokura, A. Ito, T. Kimura, T. Goto
- [5] Low temperature deposition of α -Al₂O₃ films by laser chemical vapor deposition using a diode laser. [Applied Surface Science, 256(12), (2010), 3906-3911] Y. Yu, A. Ito, R. Tu, T. Goto

2.2.2 YAG レーザーPLD 法による希少金属利用率向上技術開発 (名古屋大学、研究組合)

2.2.2-1 YAG レーザーPLD 法による希少金属利用率向上技術開発 (名古屋大学)

①背景及び目的

これまで、多くの研究開発グループがイットリウム系複合材料の作製にパルスレーザー着 (PLD)法を用いて来た。PLD 法は、真空容器内に置かれた焼結体の固体原料 (ターゲット) に強力な紫外線レーザーを照射することでターゲットを分解・蒸発させ、基材上に薄膜を成長させる手法である。本手法の特徴として、真空容器中の圧力や基材温度が最適化されていれば、ターゲットと薄膜の組成がほぼ同じになる点が挙げられる。このため、PLD 法はイットリウム系超電導材料のように多元素からなる物質の薄膜化に適している。現在、PLD 法におけるレーザー源の主流は、気体媒質レーザーであるエキシマレーザーであり、多くの研究開発グループからエキシマレーザーを用いた PLD 法によるイットリウム系複合材料に関する報告がされている。これは、エキシマレーザーが強力なエネルギーの紫外線レーザー光を発振出来るためである。しかし、エキシマレーザーは強力なエネルギーのレーザー光を発振出来る反面、高価な希ガスや有毒なハロゲンガスを使用するため、ランニングコストが高く、ハロゲンガスの除害装置など付帯設備が必要である。

一方、YAG レーザーは、Nd:YAG 結晶($Y_3Al_5O_{12}$ の Y を一部 Nd に置換)をフラッシュランプなど強力な光源で励起させることで発振される固体媒質レーザーである。特徴として電力以外のユーティリティを必要とせず、かつ付帯設備も不要で、装置自体もコンパクトであることが挙げられる。さらに、エキシマレーザーに比べてレーザー装置自身のコストや維持・ランニングコストが安価である。また、非線形光学結晶を通すことで紫外線レーザーを得ることも可能である。しかし、これまではレーザーエネルギーの時間的な安定性に問題があり、イットリウム系複合材料の作製プロセスとして採用されていなかった。近年、レーザー技術の進展 (良質な非線形光学結晶の開発、周辺電子部品の信頼性向上など) に伴ってエネルギー安定性が向上し、イットリウム系複合材料の作製プロセスに耐え得るまでに改善されてきている。YAG レーザー光のエネルギーはエキシマレーザーに比べるとやや弱い、名古屋大学におけるこれまでの予備検討の結果、MgO や SrTiO₃ 単結晶基板上に YAG レーザー PLD 法を用いて作製したイットリウム系超電導薄膜は、超電導転移温度 $T_c \sim 90$ K、臨界電流密度 $J_c > 1$ MA/cm²(@77 K, 自己磁場)と、エキシマレーザー PLD 法で作製したイットリウム系超電導薄膜と遜色ないことを確認している[1-3]。また、より高い臨界電流 I_c を得るために、膜厚 2 μ m 程度のイットリウム系超電導体の厚膜を作製した結果、190 A/cm 幅 (@77 K, 自己磁場)以上の I_c を得た[4]。従って、超電導特性の観点からは従来のエキシマレーザー PLD 法と YAG レーザー PLD 法に大きな差は無いことが明らかになっている。

YAG レーザー PLD 法で必要とするユーティリティは電力だけであるため、ランニングコストの低減が期待できる。また、エキシマレーザーの場合、定期的に励起ガスの交換を行う必要があり、滞留時間が生じる。しかし、固体レーザーである YAG レーザー PLD 法では連続運転が可能で

ある。これによって年間製造量（スループット）の向上も期待できる。また、レーザの励起源である Nd:YAG 結晶は材料強度が高く、熱衝撃耐性に優れるため、結晶にとって理想的な使用環境下では定期的な交換の必要は無い。従って、メンテナンスコストも安価であり、装置寿命も長いことが期待される。また、ターゲット上に集光されるレーザ光にエネルギーが弱い部分が含まれる場合、その部位からの蒸発量は低下するため、製造速度の低下と膜組成のずれが懸念される。しかし、YAG レーザは空間的エネルギーの均一性が高いため、原料ターゲットからの蒸発量が多く、製造速度の向上が期待できる。それと同時に、蒸発種の組成ずれが少ないため、蒸着された試料における組成分布も均一であることが期待される。つまり、同程度のエネルギーを出力し、かつ紫外線領域の波長を持つ YAG レーザとエキシマレーザを比較した場合、組成が均一な領域は YAG レーザの方が広いと、有効な成膜領域が広がり収率が向上することが期待される。よって、YAG レーザ PLD 法は高収率なイットリウム系複合材料の作製プロセスとなることが期待できる。

以上から、本課題では、YAG レーザ PLD 法による高原材料収率イットリウム系複合材料作製プロセスの実証を目的とした。この目的に対する目標値として、静止基板上において原料収率 40%以上を実証し、また連続形成プロセスにおける原料収率 40%以上の高収率技術の確立を見通すため、静止成膜結果から予想される成膜量が、移動系試料において再現できることを確認する。

②課題とアプローチ

より高い原料収率を得るために、ターゲットから蒸発した成分ができる限り多く基材上に蒸着される必要がある。そこで、インプルーム法を採用し、収率の向上を行う。PLD 法では、強力なレーザの照射によってターゲット構成元素が励起・発光しながら、ろうそくの炎状のプラズマを形成する。この炎状プラズマはプルームと呼ばれている。従来はプルームの先端付近に基材が配置されているが、このプルームの中に基材が入った状態で堆積を行う手法をインプルーム法と呼ぶ。このインプルーム法を採用した根拠は次の通りである。PLD 法において蒸発種はレーザが照射された箇所を頂点として円錐状に飛散するため、ターゲットと基材の距離が遠いほど飛散する領域（円錐の底面積）が増加し、単位面積当たりの堆積速度が遅くなる。また、飛散面積が基材幅よりも広くなると、その分収率が低下する。従って、出来るだけターゲットと基材間の距離(d_{t-s})を短くしたインプルーム法を採用することで収率の向上が期待できる。ただし、インプルーム法の課題として、 d_{t-s} が短いことに起因したターゲットへのレーザ入射角度の制限、基材上の位置による組成のばらつき、組成のばらつきに伴った有効成膜面積の縮小等が挙げられる。上述の通り、YAG レーザ PLD 法は均一なレーザエネルギー分布のために、有効な成膜領域が広がる可能性があるため、エキシマレーザ PLD+インプルーム法よりも YAG レーザ+インプルーム法の方がより広い面積で成膜が出来る分、収率が向上することが期待される。以上より、本検討で行った収率向上のための具体的なアプローチは次の通りである。収率向上のための具体的なアプローチは次の通りである。

インプルーム法による収率向上の基礎検討として、紫外線領域の波長 266 nm を持つ 4 倍波

YAG レーザを用いて 10 mm×10 mm の短尺基板上にイットリウム系超電導薄膜材料を蒸着し、 d_{rs} 、成膜時の酸素分圧に対する超電導特性の変化について検討を行い、インブルーム法による収率、超電導特性の向上に対する指針を得る。次に、マルチターン YAG レーザ PLD 装置を導入し、蒸着面積の増加と基礎検討で得られた知見を用いて静止系で収率 40%以上を実証する。

現在市販されている YAG レーザ機器の最大レーザエネルギーは、エキシマレーザの最大エネルギーよりも低いため、その分だけ蒸発量が低くなる課題が顕在化する可能性がある。この課題に対するアプローチとして、2 倍波 YAG レーザの使用によるレーザエネルギーの向上に関する検討を行う。YAG レーザは、基本波(1064 nm)を非線形光学結晶に通して得られる 2 倍波(532 nm)をさらに非線形光学結晶に通して 4 倍波(266 nm)を得ている。波長変換の効率は波長が短くなるほど悪化するため、4 倍波のエネルギーは基本波の 15~20%まで低下する。一方、2 倍波は基本波の 60~65%と、4 倍波の 3 倍以上のレーザエネルギーを出力可能である。そのため、2 倍波 YAG レーザを用いて良質なイットリウム系超電導膜が作製可能となれば、市販機器においてエキシマレーザに比べて YAG レーザのエネルギーが低いという問題点を克服できると期待される。

③成果

③-1 短尺基材上における YAG レーザ PLD 法の収率向上に関する基礎検討

(1)実験方法

短尺用 YAG レーザ PLD 装置を用いて、様々なターゲット・基材間距離(d_{rs})及び酸素分圧(p_{O_2})条件下で 10 mm×10 mm 短尺基材上にイットリウム系超電導膜を蒸着し、収率と超電導特性を評価した。それ以外の条件は一定とし、波長 266 nm の 4 倍波レーザを用いて、レーザエネルギー密度は 2.0 J/cm²、レーザ繰り返し周波数は 2 Hz そしてヒータ温度は 920°C とした。短尺基材としては、IBAD 法によって MgO 配向中間層を蒸着した IBAD-MgO 短尺基材を用いた。この IBAD-MgO 短尺基材の構造は表面から、CeO₂/LaMnO₃/IBAD-MgO/Gd₂Zr₂O₇/ハステロイである。イットリウム系超電導膜は CeO₂ 上に蒸着する。

収率は、蒸着前後における基材の重量変化(ΔM_{sub})とターゲットの重量変化(ΔM_{target})を測定し、 $100 \times \Delta M_{sub} / \Delta M_{target}$ [%]として見積もった。なお、重量の測定には電子天秤(精度 0.001 mg)を用いたが、 ΔM_{sub} は 0.1 mg オーダーであり、 ΔM_{target} は 1 mg オーダーであるため、重量測定精度は十分である。また、短尺基材はヒータ上に治具を用いて機械的に固定しているため、搬送時の摩擦などによる重量変化を考慮する必要はない。

臨界温度 T_c は直流四端子法を用いて、試料温度に対する電気抵抗率の変化から評価した。 J_c は同様に直流四端子法を用いて、77 K における電流値に対する発生電圧を測定し、電界基準 10 μ V/cm となる電流値から求めた。通常、1 μ V/cm が電界基準として用いられているが、本検討では短尺試料であるため電圧端子間距離が短いという制約上、十分な電圧分解能を得るために 10 μ V/cm を電界基準値として採用した。磁場を印加しない環境下での測定であるため、電流に対する電圧の立ち上がりは急峻であり (n 値~25)、1 μ V/cm と 10 μ V/cm で大きな差はない。

イットリウム系超電導膜の組成は、走査型電子顕微鏡に付随しているエネルギー分散型 X 線分光装置(SEM-EDX)を用いて評価した。

(2)結果

図 2.2.2-1 にレーザ条件（レーザエネルギー、繰り返し周波数、スポット面積等）を一定とした場合の d_{T-S} および pO_2 に対する収率、 T_c および J_c を示す。図 2.2.2-1(a) から、 d_{T-S} を 40 mm から 20 mm まで短縮したところ収率は単調増加し、8%から 12%まで向上した。次に、酸素分圧を 40 Pa から 200 Pa まで上昇させた結果、収率はさらに向上し 19%まで上昇したが、200 Pa 以上では収率は減少した（図 2.2.2-1(c)）。しかし、超電導特性は収率が上昇するにつれて低下し、収率 19%では、 $T_c = 80$ K、 $J_c = 0.2$ MA/cm² (@77 K、自己磁場)であった（図 2.2.2-1(b)、(d)）。膜の組成を評価したところ、イットリウム系超電導体の化学量論比に対して Y が少ない、Y-deficient な組成であった（表 2.2.2-1 上段参照）。つまり、高い J_c が得られる最適組成からずれているために超電導特性が低かったと考えられる。膜組成を最適組成にするために、ターゲット組成を調整した結果、表 2.2.2-1 下段のように膜組成が改善され、 $T_c = 88$ K、 $J_c = 1.8$ MA/cm² (@77 K、自己磁場)が得られた。

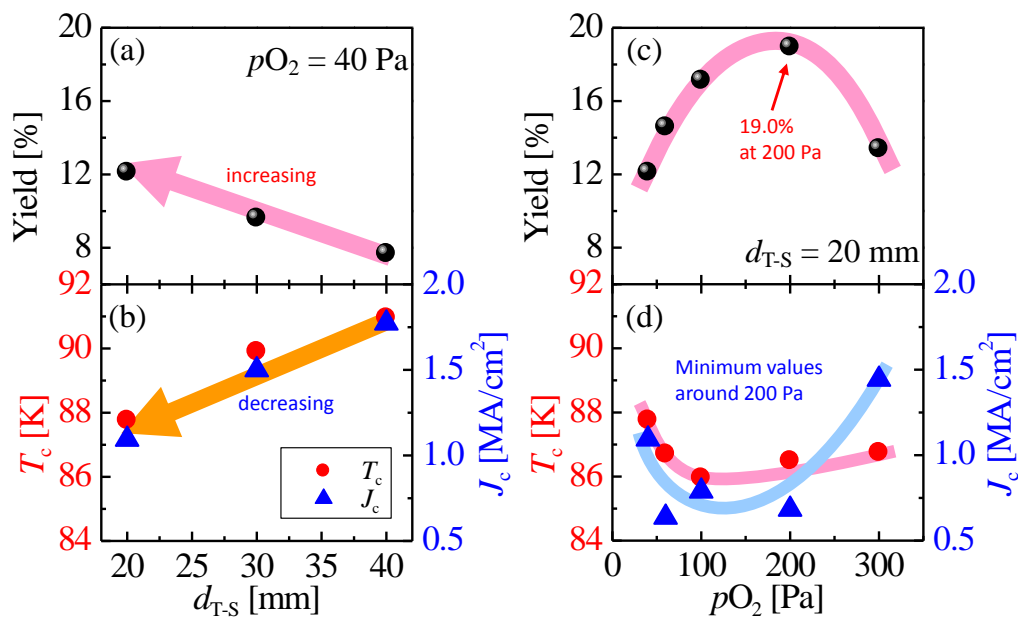


図 2.2.2-1. 10×10mm² 基板上における成膜条件に対するイットリウム系複合材料薄膜の収率および超電導特性。ターゲット-基板間距離(d_{T-S})に対する (a)収率、(b)超電導特性。酸素分圧(pO_2)に対する (c)収率、(d)超電導特性。

表 2.2.2-1 ターゲット組成に対する膜組成と超電導特性

ターゲット組成	膜組成	T_c 、 J_c
Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3	1 : 2.2 : 2.8	$T_c = 80.0$ K $J_c = 0.2$ MA/cm ² (@77 K, 自己磁場)
1 : 1.8 : 2.9	1 : 1.9 : 2.7	$T_c = 88.2$ K $J_c = 1.8$ MA/cm ² (@77 K, 自己磁場)

(3)考察

レーザーによって蒸発したターゲット構成元素はレーザー照射箇所を頂点とした円錐状に広がる。そのため、 d_{rs} が短くなるほど円錐の底面積が減少し、単位面積当たりの堆積量が増加した結果、収率が向上したと考えられる。また、 pO_2 が増加すると蒸発種が雰囲気圧力によって圧縮されるため、 d_{rs} の短縮と同様に円錐底面積を収縮させ、収率が向上したと考えられる。しかし、過剰に高い pO_2 は蒸発種の運動を阻害するために、蒸発種が基材まで到達できず、堆積量が低下する。従って、 pO_2 に対して収率は上に凸の傾向を示し、最適値が存在したと考えられる。

超電導特性は収率の向上に伴って低下したが、これはイットリウム系超電導膜の組成が最適組成からずれたためである。膜が最適組成になるようにターゲット組成を調整することで、高い収率を維持しながら十分な超電導特性を示すイットリウム系超電導膜の作製が可能である。

以上から、収率を向上させるためには、 d_{rs} を短くし、 pO_2 を適度に増加させることが有効であることがわかった。また、ターゲット組成の調整で超電導特性の低下も抑制できることも明らかになった。

③-2 マルチターン YAG レーザ PLD 装置の導入による収率向上

(1)実験方法

収率を向上させるためには、蒸着面積を広くすることが有効である。そこで、幅 10 mm の線材を平行に 3 レーン搬送可能なマルチターン YAG レーザ PLD 装置を導入し(図 2.2.2-2)、収率向上に関する検討を行った。

3 レーンにハステロイ™テープを設置し、酸素分圧 pO_2 に対する収率を評価した。この際、テープは静止させた状態で、ターゲット-基板間距離は 35 mm、波長 266 nm の 4 倍波レーザーを用いて、レーザーエネルギー密度は 2.0 J/cm²、レーザー繰り返し周波数は 2 Hz そしてヒータ温度は 920°C とした。図 2.2.2-3 にイットリウム系複合材料膜蒸着後のチャンバー内の様子を示す。3 レーンの金属テープ上に同心円状に黒いイットリウム系超電導膜が蒸着されていることがわかる。

マルチターンの場合、テープ設置時などの引き回しによってテープが摩耗するなど、測定し難い重量変化を伴う。そのため、短尺試料のように蒸着前後の重量変化測定から正確な収率を求めることは困難である。そこで、誘導結合プラズマ分光分析(ICP)法を用いて膜厚を測定し、体積を求めることで蒸着した重量を求め収率を測定した。収率測定の詳細は次の通りである。それぞれのレーンから 10mm×10mm 程度の大きさで 3 試料ずつ、合計 9 試料を切り出し、ICP 法で膜厚を測定した。測定した 9 点の膜厚をガウス関数 $\exp[-a \cdot x^2]$ を用いてフィッティングすることで試料全体にわたる膜厚分布を見積もり、さらにテープ全体に蒸着された膜の体積を計算した。その体積から重量(M_{tape})を計算し、ターゲット重量の変化分(ΔM_{target})から、 $100 \times M_{tape} / \Delta M_{target}$ [%]によって収率を求めた。

超電導特性は、同条件で IBAD-MgO 線材上に蒸着したイットリウム系超電導膜に対して測定を行った。測定の詳細は 2.2.2③-1(1)と同様である。

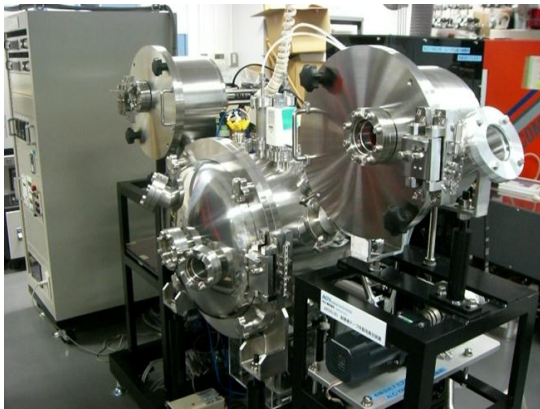


図 2.2.2-2 マルチターン YAG レーザ PLD 装置の外観。

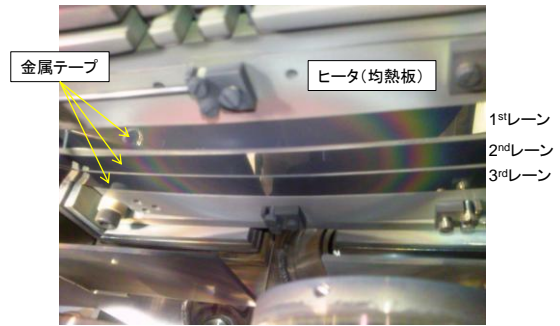


図 2.2.2-3 金属テープ上にイットリウム系超電導薄膜を蒸着した後のマルチターン YAG レーザ PLD 装置内部。3 レーンの金属テープ上に同心円状の模様が見られる。

(2)結果

図 2.2.2-4 に、膜厚分布の典型例として $pO_2 = 80 \text{ Pa}$ で成膜した際のイットリウム系複合材料膜の膜厚分布を示している。プルームの中心軸は 2nd レーンの 0 mm 付近にある。プロット点が ICP の実測データであり、曲線は実測データをガウス関数でフィッティングした結果である。図より、どのレーンもプルームの中心に近い 0 mm 付近で膜厚が最大値を示した。また、2nd レーンが最も膜厚が厚かった。同様の測定を $pO_2 = 40 \sim 160 \text{ Pa}$ の範囲で行い、収率を求めた。図 2.2.2-5 に、 pO_2 に対する収率を示す。酸素分圧に対して収率は単調に増加し、 $pO_2 = 80 \text{ Pa}$ で 39.1% 、 $pO_2 = 160 \text{ Pa}$ では 56.1% の収率が得られた。本課題で目標に設定した収率 40% は、 pO_2 が 80 Pa 以上で実現できることがわかった。次に、酸素分圧に対する超電導特性の評価を行った。図 2.2.2-6 に、 pO_2 に対する T_c と J_c を示す。図から、 pO_2 の増加に伴って超電導特性が単調に低下した。

また、テープを移動させながらイットリウム系超電導膜を蒸着する移動系試料についても膜厚の分布を測定した。図 2.2.2-7 にテープ上の位置に対する膜厚分布の測定結果を示す。静止系のデータから予想した膜厚分布は点線で示している。静止系測定時に比べて、テープに対するプルーム位置などの最適化を行ったため、予想膜厚分布よりも実測値の方が厚いが、傾向は同じである。従って、移動系においても 40% 以上の収率が見込まれる。また、本検討では $d_{t-s} = 35 \text{ mm}$ で固定して成膜を行ったが、さらに短い d_{t-s} としたインプルーム法によって、静止系、移動系共に収率はさらに向上すると考えられる。

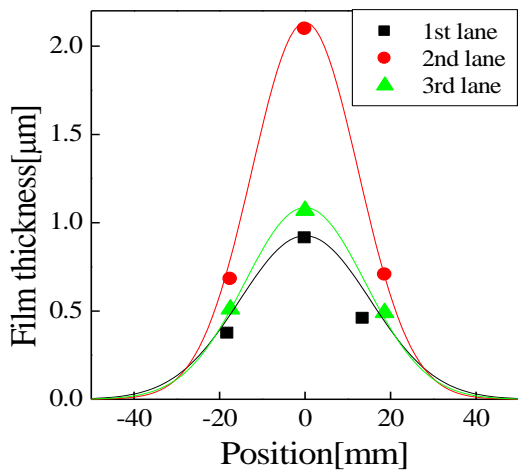


図 2.2.2-4 酸素分圧 80 Pa で成膜したイットリウム系超電導膜の膜厚分布。

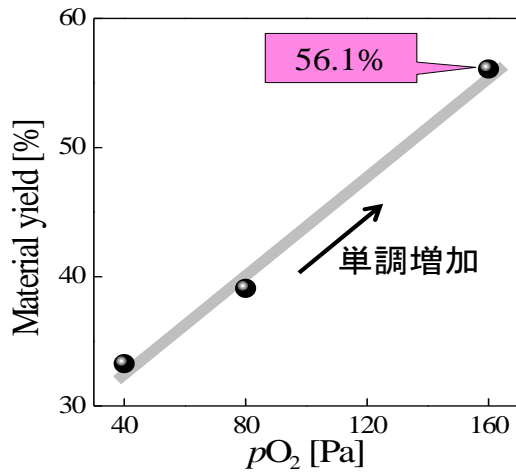


図 2.2.2-5 酸素分圧に対するイットリウム系超電導膜の収率。

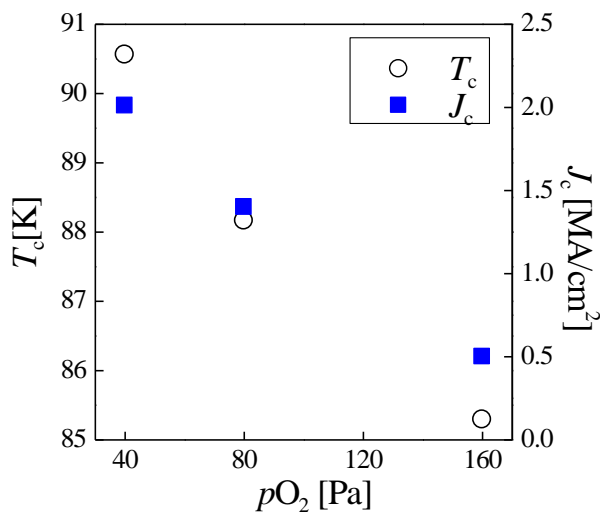


図 2.2.2-6 酸素分圧に対するイットリウム系超電導膜の超電導特性。 J_c は 77 K で測定した。

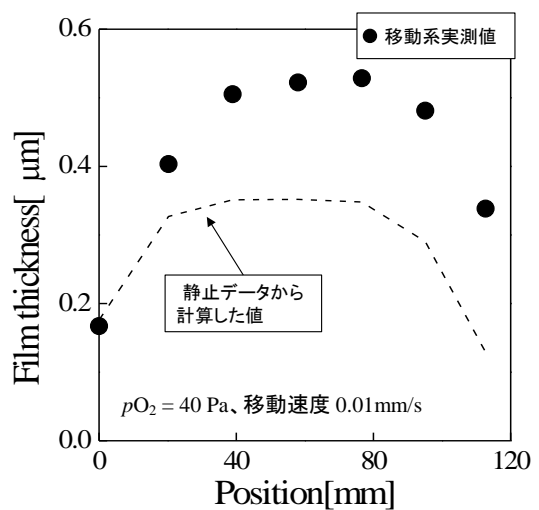


図 2.2.2-7 移動系試料の膜厚分布。 $pO_2 = 40$ Pa、移動速度 0.01 mm/s である。

(3) 考察

酸素分圧に対する収率の傾向は短尺基材上の結果と同じであることから、さらに高い pO_2 で収率は最大値を示すと考えられる。しかし、超電導特性は収率増加に伴って低下している。収率 40% を目指す場合、 $pO_2 = 80$ Pa 強で十分であり、図 2.2.2-6 から、 $T_c = 88.2$ K、 $J_c = 1.4$ MA/cm²(@77 K、自己磁場)と十分な超電導特性が得られている。さらに高い収率かつ高い超電導特性を得るためには、短尺基材上の結果と同様に、ターゲットの組成を最適化することで実現できると考えられる。

③-3 2倍波 YAG レーザ PLD 法によるイットリウム系超電導薄膜の作製

(1)実験方法

短尺用 YAG レーザ PLD 装置において、2倍波 YAG レーザを用いることでイットリウム系複合材料膜を作製した。成膜時のレーザーエネルギー密度は 2.0 J/cm^2 、レーザー繰り返し周波数は 2 Hz 、ヒータ温度は 920°C そして酸素分圧は 40 Pa とした。基材としては、 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ にカットした IBAD-MgO 短尺基材を用いた。

イットリウム系超電導膜の複合材料膜は X 線回折(XRD)法を用いて評価した。また、表面形状は走査型電子顕微鏡(SEM)、組成は SEM-EDX で評価した。超電導特性の測定方法は、2.2.2③-1(1)と同様である。

(2)結果

図 2.2.2-6 に 2 倍波 YAG レーザ PLD 法で作製したイットリウム系超電導膜の XRD パターンを示す。図から、IBAD-MgO 短尺基材上でイットリウム系超電導膜が c 軸配向しており、かつ基材表面に平行な面内においても結晶軸方位が整列していることがわかった。この試料の超電導特性を測定した結果、 $T_c=89.0 \text{ K}$ 、 $J_c=1.4 \text{ MA/cm}^2$ (@77 K、自己磁場)を示した。つまり、2倍波 YAG レーザを用いても 2 軸配向し、かつ十分な超電導特性を持ったイットリウム系超電導薄膜の作製が可能であることがわかった。

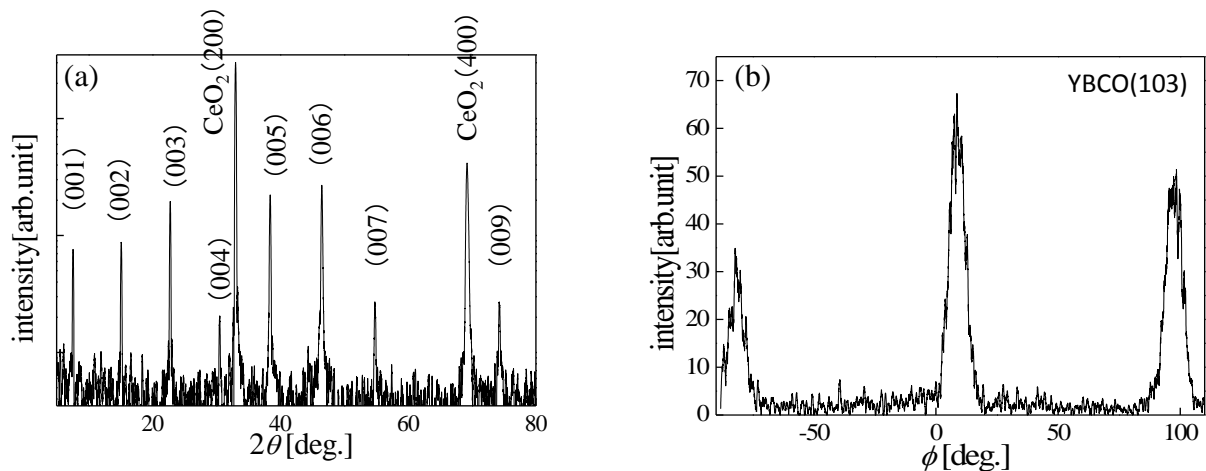


図 2.2.2-8 2 倍波 YAG レーザを用いた PLD 法で作製したイットリウム系超電導膜の X 線回折パターン。(a) 2θ スキャン、(b) ϕ スキャン。

しかし、この試料の組成比は $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2.45 : 4.70$ と、Ba と Cu が過剰であった。成膜後のターゲット表面の組成は、 $\text{Y} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 1.65 : 2.28$ であり、化学量論比に対して Ba と Cu が欠損している。また、図 2.2.2-7 に試料表面の SEM 像を示す。数ミクロン程度の大きさの液滴状異物が多数見られた。以上から、2倍波 YAG レーザによってターゲット表面が熔融し、生じた Ba-Cu-O 液相が蒸発あるいは飛散し、基材上に付着したと考えられる。これらの付着物の組成は様々であるが、概して Ba や Cu が化学量論比に比してリッチな組成であった。

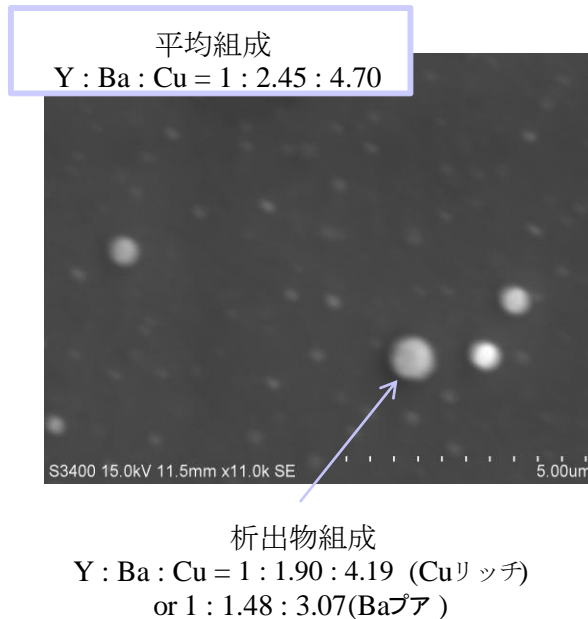


図 2.2.2-7 2倍波 YAG レーザ PLD 法で作製したイットリウム系超電導膜の表面 SEM 像。

(3) 考察

2倍波 YAG レーザ PLD 法を用いても結晶粒が2軸配向し、かつ十分な超電導特性を持ったイットリウム系超電導膜の作製が可能であるが、ターゲット表面の融解に起因すると思われる付着物が試料表面に多く見られた。高い臨界電流を目指して厚膜を作製する場合、これらの付着物の上ではイットリウム系超電導膜が成長し難いと予想される。従って、厚膜の表面近傍ではランダムな結晶が成長し、超電導電流を輸送しないデッドレイヤーが形成されると予想される。また、2倍波 YAG レーザ照射後のターゲット表面組成は Ba と Cu が不足しているため、製造時間が長時間にわたるイットリウム系複合材料の作製においては、ターゲット組成のずれが品質に悪影響を及ぼす恐れがある。

現段階では、2倍波 YAG レーザ PLD 法はイットリウム系複合材料作製プロセスとして適していないと考えられるが、ターゲット組成の変更でこれらのデメリットを解消できる可能性はある。

2.2.2-2 YAG レーザーPLD 法による複合材料の組織評価 (研究組合)

① 背景及び目的

名古屋大学において検討・開発される YAG レーザ PLD 法を用いて作製されたイットリウム系複合材料の実応用においては、長尺化が不可欠であり、そのためには、成膜時間の長時間化、安定化が重要となる。固体レーザーである YAG レーザ PLD 法では発振に伴う消耗品がなく連続運転が可能であるため、エキシマレーザーとは異なり長尺化に際して一回の成膜時間の制約が無く、単純にプロセスを長時間化することで長尺線材作製が可能になる点で、長尺化しやすいプロセスだと言える。一方で、長時間にわたって良好な成膜条件を維持するという安定化においては、レーザーエネルギーの時間的な安定性に依存しており、近年のレーザー技術進展により着実に改善されてきている。

本質的に長尺化しやすいプロセスである YAG レーザ PLD 法の実用化にあたっては、まずは短尺での組成分布や膜厚分布の均一性確保による収率および特性の向上が重要となるため、本開発課題においては、まず名古屋大学において作製された短尺試料の評価を行い、長尺化を含むプロセス開発について検討することを目的とした。

②課題とアプローチ

実用可能なイットリウム系複合材料の作製には、高原材料収率かつ高特性を有する条件で長尺複合材料を作製する必要がある。名古屋大学においては、インプルーム法を採用し、マルチターンプロセスとの併用により収率向上を図ると共に、最適成膜条件の探索を行い、特性向上に努めた。これらの試料評価においては、微細組織の観察、特に膜厚方向の情報が非常に有用であり、成膜された YBCO 層内部の異物の同定や厚みなどを詳細に検討しなければならない。

本研究テーマにおいては、作製された線材評価とその情報フィードバックによるプロセス開発促進のため、研究組合に導入された装置を用いて線材の微細組織分布、特に膜厚方向の断面情報などを評価し、成膜時の結晶成長機構を考察する。

③成果

③-1 短尺基板上における YAG レーザ PLD 法の微細組織観察

(1)実験方法

マルチターン YAG レーザ PLD 装置を用いて、複数のイットリウム系複合材料の位置 (レーン) において、静止状態で同時に成膜された複合材料の断面を観察した。基板は IBAD 法によって MgO 配向中間層を蒸着した IBAD-MgO 短尺基材を用いた。この IBAD-MgO 短尺基材の構造は表面から、CeO₂/LaMnO₃/IBAD-MgO/YSZ/ハステロイ™である。イットリウム系複合材料膜は CeO₂ 上に蒸着した。成膜条件は、酸素分圧 40Pa、テープ表面温度 720℃、ターゲット-基材間距離 35mm であり、収率は約 33%であった。得られた試料から、プルーム中心部を通るレーンの中心部、隣のレーンの中心部の 2 カ所を取り出し、幅方向に切断して断面の組織

観察を行った。試料はイオンビーム切断により、線材の中央部分約 1mm の領域を切断加工し、高分解能 SEM と EDS マッピングにより断面の組織観察、組成評価を行った。

(2)結果

図 2.2.2-8 に成膜中心レーン及び隣接レーンで成膜された試料の断面 SEM 写真を示す。成膜中心レーンで成膜された試料(a)は厚みが約 $0.85\mu\text{m}$ 、隣接レーンで成膜された試料(b)は厚みが約 $0.49\mu\text{m}$ であった。また、中心レーンは均一な組織であったのに対し、隣接レーンでは黒い粒子が多く分散偏在しており、これらの粒子は EDS マッピングの結果から、Cu を多く含んでいることが示唆された。ICP による名古屋大学での評価結果と比較すると、膜厚の分布においては、本観察結果と ICP による質量平均の測定結果との間に大きな違いは見られなかった。しかしながら、組成分布、均一性に関しては、ICP 測定では成膜位置、レーンによる違いは明確には検出されなかったが、断面組織観察においては、中心部はかなり均一性が高く、ほぼ YBCO 単相で構成されているが、隣接レーンでは、YBCO 層中に、主に CuO と考えられる異相粒子が数多く存在しているということが明らかになった。

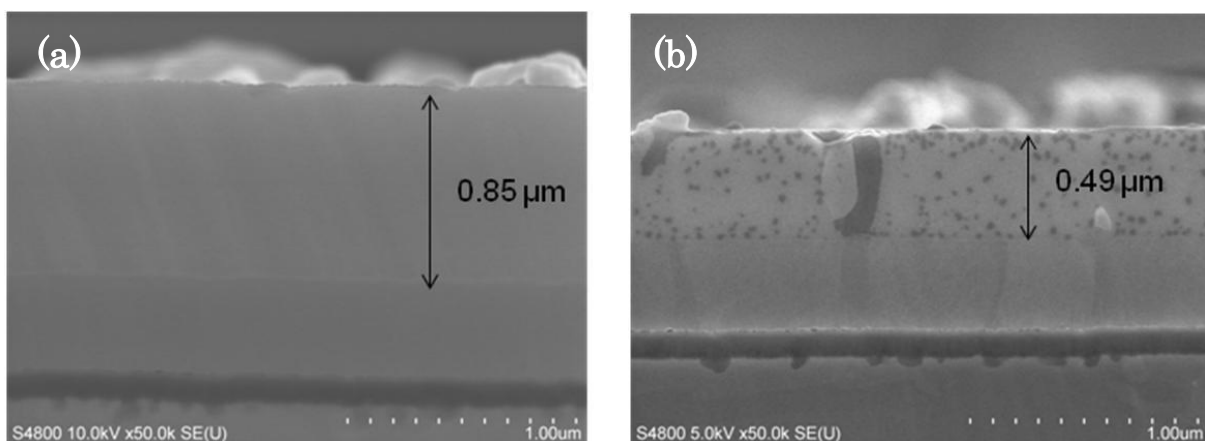


図 2.2.2-8 マルチターン YAG レーザ PLD 法により成膜されたイットリウム系複合材料の断面組織：(a)中心レーン、(b)隣接レーン

(3)考察

レーザーによって蒸発したターゲット構成元素はレーザー照射箇所を頂点とした円錐状に広がる。円錐内部はほぼ均一に各元素が飛散すると考えられるが、得られた試料内部は膜厚、組成とも均一ではなく、分布が存在している。これは、実際には飛散が不均一なのか、それとも温度などの成膜条件の不均一に起因する、付着／離脱の不均一に起因するものかの 2通りが考えられる。前者の場合は、均一であるが故に成膜エリアを非常に広く取ることができ、高い収率が期待できるという YAG レーザ PLD 法の利点が一つ失われることにも繋がる。後者の場合、主に成膜エリアの温度不均一により飛んできた原子／クラスターの付着／離脱挙動が場所によって異なり、組成偏析を生み出していると考えられる。

これらの抑制には、まずは成膜条件の均一化を行った上で、マルチプルーム法の採用など、

エキシマレーザー PLD 法の知見も活用していく必要がある。

2.2.2-3 YAG レーザー PLD 法による希少金属利用率向上技術開発のまとめ

- ・ 10 mm×10 mm 短尺基材上イットリウム系複合材料膜に関する基礎検討から、ターゲット・基材間距離の短縮と酸素分圧の最適化で収率が向上することが明らかとなった。本検討では、ターゲット・基板間距離 20 mm、酸素分圧 200 Pa において最高で 19%の収率を得ることが出来た。
- ・ 収率の増加に対して超電導特性は単調に低下したが、ターゲット組成の最適化で、高い収率を維持しながら $T_c = 88.2$ K、 $J_c = 1.8$ MA/cm²(@77 K、自己磁場)を得ることが出来た。
- ・ 蒸着面積を増加させ収率をさらに向上させるために、マルチターン YAG レーザ PLD 装置を導入し、酸素分圧の最適化(160 Pa)によって、56.1%の収率を得た。
- ・ マルチターン YAG レーザ PLD 装置において収率 40%の条件 (酸素分圧 80 Pa) では、 $T_c = 88.2$ K、 $J_c = 1.4$ MA/cm²(@77 K、自己磁場)が得られた。
- ・ 静止系の膜厚分布から予想した膜厚分布と移動系で実測した膜厚分布は同じ傾向であったことから、移動系においても 40%以上の収率を見込むことが出来た。
- ・ IBAD 基材上にイットリウム系超電導膜を静止状態にて複数位置で成膜し、断面の微細組織観察を高分解能 SEM、EDS マッピングを用いて実施した。中心レーンでは、YBCO ほぼ単相の均一な微細組織が観察され、膜厚は 0.85 μ m であったのに対し、隣接レーンでは、YBCO 結晶中に多数の高 Cu 濃度の粒子が存在し、その膜厚も 0.49 μ m であった。また、組織・組成に関しても成膜位置による違いが見られた。
- ・ 2 倍波 YAG レーザ PLD 法を用いてイットリウム系超電導膜を作製した結果、2 軸配向し、 $T_c = 89.0$ K、 $J_c = 1.4$ MA/cm²(@77 K、自己磁場)を示した。しかし、Ba と Cu が過剰な膜組成であった。
- ・ 達成度 >100%

参考文献

- [1] Y. Ichino, Y. Yoshida, T. Yoshimura, I. Ono, Y. Takai, M. Yoshizumi, T. Izumi and Y.

- Shiohara: IEEE Trans. Appl. Supercond. 21 (2011) 2949.
- [2] Y. Ichino, Y. Yoshida, T. Yoshimura, Y. Takai, M. Yoshizumi, T. Izumi and Y. Shiohara: Physica C 470 (2010) S1003.
- [3] T. Yoshimura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, R. Kita, K. Suzuki and T. Takeuchi: to be published in Physica C [DOI: 10.1016/j.physc.2011.05.096].
- [4] Y. Ichino, Y. Yoshida, T. Yoshimura, Y. Takai, M. Yoshizumi, T. Izumi and Y. Shiohara: Physica C 470 (2010) 1234-1237.