

低磁性配向金属基板を用いた 薄膜超電導線材の開発

新海 優樹*・永石 竜起・小西 昌也
太田 肇・種子田 賢宏・大松 一也

Development of Superconducting Tape on Textured Low-magnetic-loss Metal substrate —— by Yuki Shingai, Tatsuoki Nagaishi, Masaya Konishi, Hajime Ota, Takahiro Taneda and Kazuya Ohmatsu —— Sumitomo Electric had been using textured Ni-alloy substrates in its development of REBa₂Cu₃O_x (RE123) coated superconducting tapes. Here, RE means Ho and Gd. The Company has successfully fabricated a Ho123 superconducting coated conductor on Ni-alloy tape that is 200m and has an I_c value of 205 A/cm-width. However, Ni-alloy substrates are unsuitable for AC applications because of high magnetic loss of Ni. Moreover, Ni-alloy substrate has low mechanical strength. Therefore, the authors have developed a new textured metal substrate called a clad-type substrate. The clad-type substrates have low magnetization and high mechanical strength. However, I_c of superconducting coated conductors prepared on clad-type substrates was lower than that of superconducting coated conductors prepared on Ni-alloy substrates. The authors conducted focusing on causes of low I_c, and found that it is originated by defects on surface of clad-type substrates in most cases. Based on this finding, the authors smoothed surface of clad-type substrates. As a result, the I_c values of the coated conductors prepared on with smooth surfaces were close to those of the coated conductors prepared on Ni-alloy substrates.

1. 緒 言

REBa₂Cu₃O_x系超電導体 (RE123) は、液体窒素温度 (77.3K) 以上で超電導状態になることが初めて確認された材料である。ここでREはY元素及び希土類元素を示している。現在、RE123超電導体は携帯電話用のバンドパスフィルタやジョセフソン接合を用いた超電導磁束量子干渉計 (SQUID) など様々な形に应用されている⁽¹⁾。我々は、このRE123を用いた線材の開発を行っている。RE123線材はその特性から、コイル、電力輸送ケーブル、限流器等への応用が期待されている。

RE123線材は薄膜線材とも呼ばれ、一般的に金属基板、中間層、超電導層、安定化層からなる多層膜構造となっている。このような多層膜構造を有しているのはRE123の特性に起因する。RE123は結晶粒界同士の接触角で大きく臨界電流 (I_c) が増減する。そこで、高いI_c特性を引き出すには単結晶のように二軸配向させる必要がある。そのため、良好な二軸配向した結晶が得ることのできる薄膜作製技術を用い、長尺金属基板上に薄膜を作製し、線材としている⁽¹⁾。現在、二軸配向したRE123線材を得る方法は、大きく分けて二種類ある。一つは基板で二軸配向を得る方法、もう一つは中間層で二軸配向を得る方法である。我々は前者の基板で二軸配向を得る方法を採用している^{(2)~(4)}。

二軸配向した金属基板は、面心立方格子構造 (FCC) の金属を強圧延し、熱処理を施すことにより得られる。超電導用基板材として用いられているFCC金属としてはニッケル、銅、銀とこれらの金属の合金等があげられる。これら

のうち、現在最も超電導線材用基板材として採用されているのは、ニッケル合金である。我々も基板材料として配向ニッケル合金を用いてきた。しかしながら、配向ニッケル合金は磁化損失が大きいこと、ニッケルの機械強度が弱いことなどの問題点があった。特に磁化損失は交流機器に应用する際に重要な要素となる。そこで、磁化損失を減らすために液体窒素温度での磁性を低減した配向ニッケル合金の開発が進められている。

一方、我々はこれらの短所を持たないクラッドタイプと呼ぶ弱磁性、高強度の配向金属基板を開発し、これら問題の解決を試みた。しかしながら、クラッドタイプ基板を用いた超電導線材の性能は、ニッケル合金基板を用いたそれに比べ、I_c特性において大きく下回っていた。

本論文ではクラッドタイプ基板を改良し、配向ニッケル合金基板を用いた超電導線材並みのI_c特性を持つクラッドタイプ基板の開発に成功したので、それについて報告する。

2. 薄膜線材の構造と作製方法

図1に我々が開発している線材の構造を示す。表1にそれぞれの層の作製方法及び機能、役割を示す。

本研究に用いた配向金属基板は、厚み90μm×幅1cmのニッケル合金基板と厚み100μm×幅1cmのクラッドタイプ基板である。

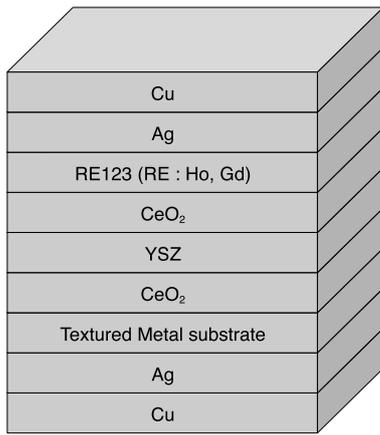
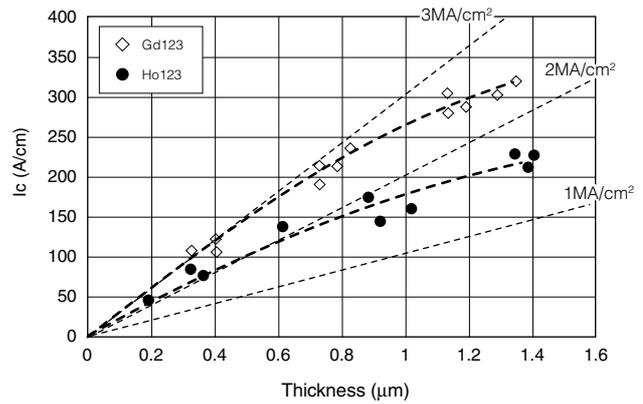


図1 RE123超電導線材の構造



◇はGd123超電導膜のIcを●はHo123超電導膜のIcを示している。

図2 Ho123とGd123のIcの膜厚依存性

表1 各層の作製方法及び機能、役割

材 料	機能、役割	成膜方法
Cu	保護層	めっき
Ag	安定化層	DCスパッタリング
RE123	超電導層	PLD
CeO ₂	格子マッチング層	RFスパッタリング
YSZ	元素拡散防止層	RFスパッタリング
CeO ₂	シード層	RFスパッタリング
ニッケル合金 又は クラッドタイプ	配向金属基板	—

2-1 中間層 図1に示すようなCeO₂/YSZ/CeO₂からなる3層の中間層をRFスパッタリング法により配向金属基板上に作製する。第1層のCeO₂は配向金属基板上に二軸配向したセラミック層を作製するためのシード層、第2層のYSZは基板からの元素が超電導層に拡散し、超電導特性の劣化を引き起こされることを防ぐための拡散防止層、第3層のCeO₂はc軸配向したRE123超電導層を成長させるための中間層と超電導層の格子整合層となっている。

2-2 超電導層 RE123系超電導体としてもっとも一般的に用いられているのはY123であるが、我々はHo123を用いてきた^{(2)~(7)}。これは、Ho123が耐水性、成膜レートの観点からY123より優れているためである⁽²⁾。今回、我々はRE123材料を再検討しHo123の代わりにHo123よりIcが高いGd123を採用した。図2に示すように、同じ膜厚においてGd123のIcの方がHo123のIcより高い。

超電導層は紫外光レーザーを用いたpulsed laser deposition (PLD) 法により作製した。PLD法はターゲット上にパルスレーザーを照射し、原料を昇華してターゲットに対向して配置されている基材上に飛散、堆積させる方法である。

レーザー光源としては波長が248nmのKrFエキシマレーザーを用いた。

2-3 長尺線材開発 長尺線材は中間層や、超電導層を搬送している線材上に前節に示した方法で材料を堆積、成長させることにより作製する。

我々はこの方法により、長さ200mの薄膜超電導線材を作製した。図3に作製した線材の77.3Kにおける長手方向Ic分布を示す。この線材は、基板として配向ニッケル合金基板使用しており、超電導材料はHo123である。また、Icは2mごとに測定している。作製された線材の平均Icは215A/cmであった。図3より、Icの局所劣化がなく、全長にわたり200A/cmのIcを有す良好な線材が作製されたことがわかる。

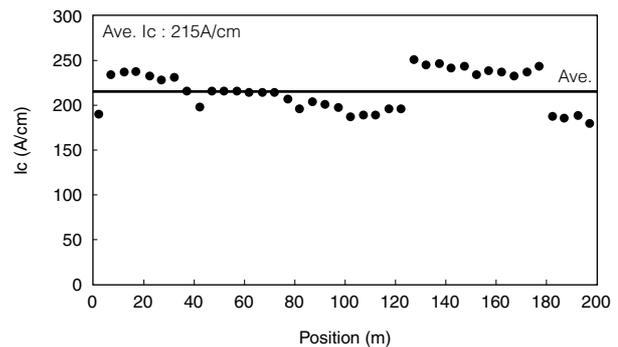


図3 200m級長尺線材のIc分布

3. クラッドタイプ基板の開発

3-1 クラッドタイプ基板の磁化特性と機械強度特性

図4に中間層付きのニッケル合金基板と、同じく中間層付きのクラッドタイプ基板に77.3Kにおいて磁界を基板面

に対して平行に印加した時の磁化曲線を示す。図4から、クラッドタイプ基板はニッケル合金基板に比べ、磁性が低いことが確認できる。また、図4の磁化曲線からニッケル合金基板とクラッドタイプ基板のヒステリシス損を求めた。その結果、ニッケル合金基板のヒステリシス損が $1,300\text{J/m}^3$ (77.3K, $\pm 0.1\text{T}$)であったのに対して、クラッドタイプ基板の方のヒステリシス損は 52J/m^3 (77.3K, $\pm 0.1\text{T}$)とニッケル合金基板の25分の1であった。この結果を受け、クラッドタイプ基板を用いた超電導線材でケーブルを作製し、交流損失を測定した。表2に作製したケーブルの仕様を示す。作製したケーブルは導体層のみであり、長さは1m、 I_c は $1\mu\text{V/cm}$ 基準で $2,750\text{A}@77.3\text{K}$ であった。さらにこのケーブルを液体窒素で77.3Kまで冷却し、1kAの交流電流を流し、その時の交流損失を測定した。その結果、交流損失は 0.17W/m (@1kA, 60Hz)であった。同様のケーブルをニッケル合金基板を用いた、超電導線材で作製した時の交流損失は 2W/m (@1kA, 60Hz)以上であったので、クラッドタイプ基板を用いることにより交流損失低減が実現できた。また、機械特性を評価したところ、 I_c が劣化し始める引張強度がニッケル合金基板線材では約200MPaであったのに対し、クラッドタイプ基板線材では約500MPaであった。ニッケル合金基板とクラッドタイプ基板の特性比較を表3に示す。また、薄膜超電導線材用の

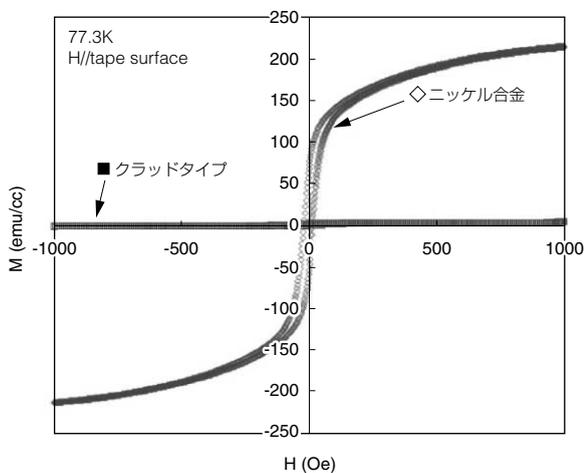


図4 ニッケル合金基板とクラッドタイプ基板の磁化曲線

表2 作製したクラッドタイプ基板製1m級超電導ケーブル導体の仕様

構造	仕様	外径
フォーマ	FRPフォーマ	18mm
HTS導体層	クラッドタイプ基板超電導線材 4層(56本)	21mm
保護層	絶縁紙	

基板として用いられている Hastelloy™についても比較した。クラッドタイプ基板はニッケル合金基板に比べ超電導線材用の基板に適した特性を有しているのがわかる。

表3 基板材料の磁化損失及び、機械強度

基板材料	磁化損失 (J/m ³)	Strength (MPa)
ニッケル合金	1300	200MPa
クラッドタイプ	52	500MPa
Hastelloy™	~0	500~1000MPa

3-2 クラッドタイプ基板を用いた超電導線材の I_c 特性

前節に示したように、クラッドタイプ基板はニッケル合金基板に比べ、優れた特性を持っている。しかしながら、クラッドタイプ基板を用いた超電導線材の I_c はニッケル合金基板のそれと比べ低い。図5にニッケル合金基板とクラッドタイプ基板を用いた超電導線材の I_c を比較した結果を示す。図5より、両基板の超電導層の I_c は膜厚 $2\mu\text{m}$ まで膜厚上昇と共に上昇し、それ以上の膜厚では飽和する傾向にあることがわかる。しかしながら、その値は常にニッケル合金基板を用いた超電導線材の方が高く、クラッドタイプ基板上超電導層の I_c はニッケル合金基板上のそれに比べ約6割弱程度であった。超電導線材では、高い I_c ($>7300\text{A/cm}$) を持つことが重要である。現状のクラッドタイプ基板では、その上に作製された膜の I_c が低いため、ニッケル合金基板の代わりに、配向金属基板として用いることは難しい。そこで、クラッドタイプ基板上の超電導層の I_c が低い原因を調査し、 I_c の向上を図った。

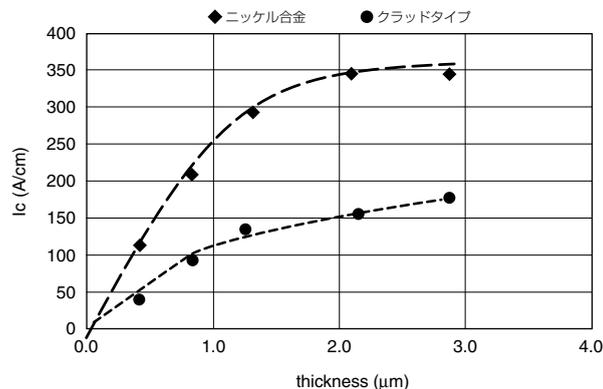


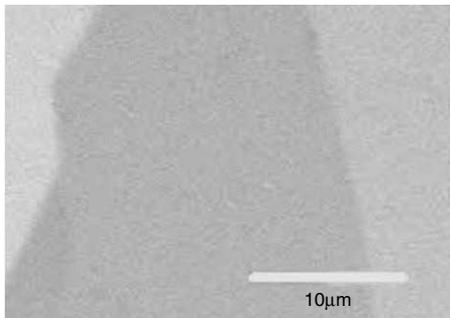
図5 ニッケル合金基板及びクラッドタイプ基板上超電導層の I_c の膜厚依存性

3-3 クラッドタイプ基板上での超電導層のIc劣化

要因 クラッド基板を用いたRE123薄膜超電導線材のIcが低い理由としては、面内配向性、超電導体の組成ずれ、異相の混入等、非常に多くの原因要素が考えられる。しかしながら、今回の場合、中間層、超電導層の成膜方法、条件は同じであり、最も大きな差異は基板となる。そこで、まず、基板の比較を行った。ニッケル合金基板とクラッドタイプ基板の表面粗さRa、面内方向の揺らぎ $\Delta\psi$ 、基板面に対して垂直に配向している結晶軸の割合（配向度）、表面像の比較を行った。Raは原子間力顕微鏡（AFM）により測定し、配向度はX線回折装置（XRD）の $\theta/2\theta$ scanにより、基板材料の（200）からの反射ピーク強度と基板材料の（111）からの反射ピーク強度を観測し、それらの値を式（1）に代入し算出した値である。 $\Delta\psi$ は基板材料の（111）を用いたXRD ψ -scanにより観測された（111）からの反射ピークの半値幅である。

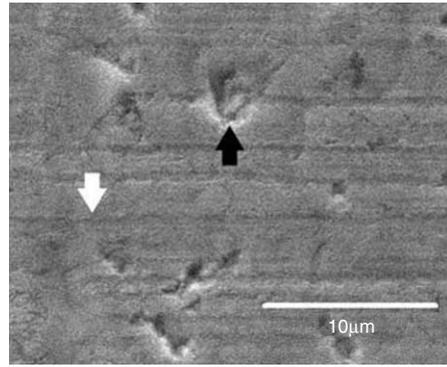
$$\text{Intensity of 200 peak} / (\text{Intensity of 200 peak} + \text{Intensity of 111 peak}) \dots (1)$$

その結果、Ra、表面像において大きな差異が確認された。図6に走査電子顕微鏡（SEM）により観察したニッケル合金基板の表面像を、図7にクラッドタイプ基板の表面像を示す。これらのSEM像は2次電子像である。図6のニッケル合金基板の表面SEM像においては結晶粒によるコントラストが確認できる。一方、図7のクラッドタイプ基板では、ニッケル合金基板のような結晶粒によるコントラストよりも基板表面の凹凸のエッジ効果によるコントラストが観察された。この結果から、ニッケル合金基板の表面に比べクラッドタイプ基板の表面は凹凸が大きいことがわかった。また、図7中の欠陥に注目すると大きく分けて2種類の欠陥があるのがわかる。一つは白い矢印に示されるような線状の欠陥であり、もう一つは黒い矢印に示されるような、穴状の欠陥である。これらの欠陥によりRaが増大していると考えられる。そこで、各中間層成膜後のRaについて調べ



図内の色の違いは結晶粒の方位によるコントラストである。

図6 ニッケル合金基板の表面SEM像



黒い矢印は穴状の欠陥を、白い矢印は図の左右方面に走る線状の欠陥を示している。

図7 クラッドタイプ基板の表面SEM像

た。その結果を図8に示す。図8に示されるように、ニッケル合金基板のRaが基板からcap-CeO₂層まで数nmであるのに比べ、クラッドタイプ基板では基板からcap-CeO₂層成膜後まで50nm以上と一桁高い値を示している。確かに、クラッドタイプ基板上に成膜した超電導膜の表面をSEMにより観察すると、穴状の欠陥が確認された。図9にクラッドタイプ基板上に成膜した超電導膜の表面SEM像を示す。図9中の矢印に示すように、くぼみ状の欠陥部分が超電導層成膜後の線材表面に確認できる。また、図9よりこの穴状の欠陥のサイズを測ると直径が約3 μ mであり、図7中の黒い矢印で示されている欠陥とはほぼ同じ大きさである。このことから、基板の欠陥が超電導層成膜後まで残っていると考えられる。

これらの欠陥はニッケル合金基板上の超電導層表面には確認されていない。このことからこれら欠陥部分が超電導電流の導通を阻害しており、それによりクラッドタイプ基板上でのIcが低下していると考えられる。つまり、この穴状欠陥がクラッド基板上超電導層のIc劣化原因である可能性が高く、この欠陥の数を軽減することによりクラッドタイプ基板上超電導層のIc特性向上が期待できる。

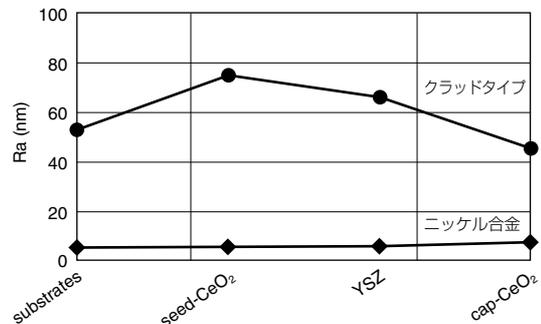


図8 各層成膜後の表面粗さ Ra

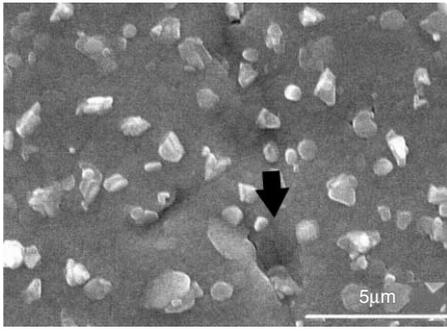


図9 クラッドタイプ基板上的超電導層表面SEM像

3-4 クラッドタイプ基板の表面平滑化 前節で示したように、超電導層の欠陥部は基板の表面の欠陥に対応していると考えられる。そこでクラッドタイプ基板表面平滑化及び欠陥の除去のための表面処理を試みた。

表面処理後の基板表面のSEM像を図10に示す。図7の表面SEM像に比べ、凹凸が少なくなっているのが確認できる。また、Ic劣化の原因であろう穴状の欠陥は確認されない。この処理後基板のRaを測定したところ30nmであり、ニッケル合金の数nmオーダーのRaには及ばないものの、図8の未処理のクラッドタイプ基板のRaと比較すると半減している。これら、SEM像及びRaの結果から、表面の平滑性が改善されたことが確認された。また、処理後の配向度及び $\Delta\phi$ についても調査した。そのところ、配向度は95%前後、 $\Delta\phi$ は5~7°であった。これら値は表面処理の有無によらずほぼ同じ値であった。この結果から、表面処理により基板の結晶性に悪影響を与えることなく、基板表面の平滑性が改善されたことがわかった。

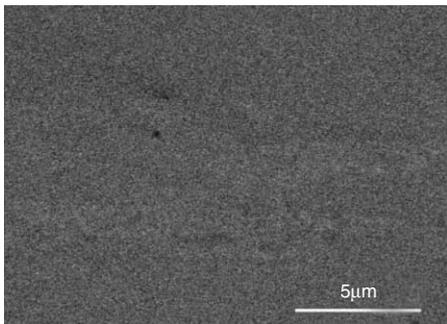


図10 表面処理後のクラッドタイプ基板の表面SEM像

3-5 平滑化表面処理を施したクラッドタイプ基板上での超電導特性 表面処理を行ったクラッドタイプ基板

を用いて超電導線材を作製しそのIcを測定した。その結果を図11に示す。また、図11中に比較のため、表面処理を施していないクラッドタイプ基板上に作製した超電導層のIc、ニッケル合金基板上に作製した超電導層のIcを併せて図中に示す。図11より表面処理を施したクラッドタイプ基板を用いた超電導線材のIcは、未処理のクラッドタイプ基板上超電導線材のIcに比べ大きく向上していることがわかる。最大のIc値は379A/cm@77.3K（膜厚：2μm）であった。

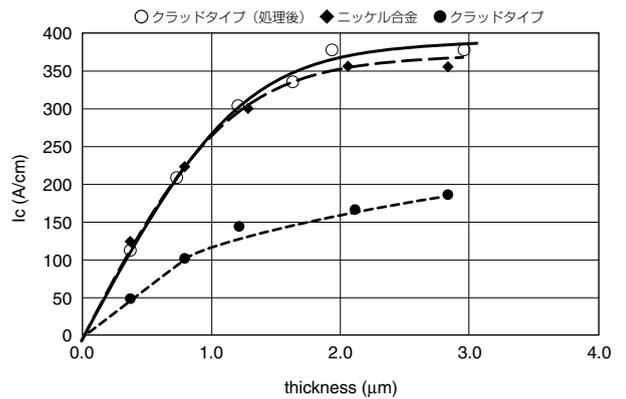


図11 表面処理後のクラッド基板上超電導層のIc膜厚依存性

また、ニッケル合金基板上の超電導層のIcと表面処理を施したクラッドタイプ基板上の超電導層のIcを比較すると、表面処理を施したクラッドタイプ基板上のIc特性はニッケル合金上に作製した超電導のそれと同等の値であった。

これらの結果から、クラッド基板の表面を平滑化することにより、その上に作製した超電導体のIcが改善することが確認された。また、その値はニッケル合金基板を用いた超電導線材のそれと同等の値を示しており、従来使用していたニッケル合金を置き換えることが十分可能な超電導線材用、新規配向金属基板の開発に成功した。

改善されたクラッドタイプ基板上の超電導層のIcは、ニッケル合金のそれと同等の値でありながら、表面粗さRaはニッケル合金基板のそれに比べ数倍大きい。つまり、更にクラッドタイプ基板の表面平滑性を向上し、ニッケル合金並の平滑性を持たせる事により、更に高いIcを持つ線材の開発が期待できる。

4. 結 言

超電導線材用基板として従来から用いている配向ニッケル合金基板を、低磁性かつ高い機械強度を持つ、クラッドタイプ基板に置き換えるために、クラッドタイプ基板上超

電導層のIc特性向上の検討を行った。

クラッドタイプ基板上超電導層のIc劣化の原因を調べるため、ニッケル合金基板とクラッドタイプ基板の比較を行った。その結果、クラッドタイプ基板はニッケル合金基板に比べ表面の凹凸が大きく、2種類の欠陥が確認された。また、それらの欠陥は成膜後の超電導層表面にも確認された。これらの基板の欠陥が、Ic劣化の原因と考えられた。

そこで、クラッドタイプ基板の表面処理を行い基板表面の平滑化を行った。その後、表面処理を行った基板を用いて、超電導線材を作製し、表面処理無しの超電導線材と、ニッケル合金基板を用いた超電導線材のIc特性について比較した。その結果、Ic特性は大きく改善し、目標としていたニッケル合金上の超電導層と同等のIc特性 (>300A/cm @77.3K) を持つクラッドタイプ基板上超電導線材が得られた。

ニッケル合金基板に比べ低磁性、高機械強度であり、なおかつ同等のIc特性を持つ超電導層を作製することができるクラッドタイプ配向金属基板の開発に成功した。

5. 謝 辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて実施したものである。

参 考 文 献

- (1) (社)応用物理学会 超電導分科会、「超電導分科会スクールテキスト 高温超電導体 (下) —材料と応用—」
- (2) 母倉修司 他、「ホルミウム系薄膜高温超電導線材の開発」、SEIテクニカルレビュー、Vol. 165、pp21-27 (September 2004)
- (3) 長谷川勝哉 他「次世代高温超電導線材の開発」、SEIテクニカルレビュー、Vol. 167、pp49-53 (September 2005)
- (4) 上山宗譜 他「ホルミウム系薄膜超電導線材の開発」、SEIテクニカルレビュー、Vol. 169、pp109-112 (July 2006)
- (5) K. Fujino, M. Konishi, K. Muranaka, S. Hahakura, K. Ohmatsu, K. Hayashi, N. Hobara, S. Honjo, and Y. Takahashi, "Development of RE123 coated conductor by ISD method", Physica C, vol.392-396, p.815-820 (2003)
- (6) K. Ohmatsu, K. Muranaka, T. Taneda, K. Fujino, H. Takei, N. Hobara, S. Honjo, and Y. Takahashi : "Development of HoBCO tapes fabricated by ISD process", IEEE Trans. Appl. Supercond., vol.13, no.2, p. 2462-2465, 2003
- (7) S. Hahakura, K. Fujino, M. Konishi, and K. Ohmatsu : "Development of HoBCO coated conductor by PLD method", Physica C, vol.412-414, p.931-936, 2004

執 筆 者

新海 優樹* : 電力・エネルギー研究所
薄膜超電導線グループ 博士 (工学)
PLD法による超電導層作製プロセスの
開発に従事



永石 竜起 : 電力・エネルギー研究所 薄膜超電導線グループ 主席
博士 (工学)
小西 昌也 : 電力・エネルギー研究所 薄膜超電導線グループ 主席
太田 肇 : 電力・エネルギー研究所 薄膜超電導線グループ
種子田賢宏 : 電力・エネルギー研究所 薄膜超電導線グループ 主査
大松 一也 : 電力・エネルギー研究所 薄膜超電導線グループ
グループ長

*主執筆者