

【隔月連載記事】

イットリウム系超電導線材の開発の道のり (その3)

～ 日米開発競争の幕開け 1992年-1998年 ～

株式会社フジクラ
超電導プロジェクト室
グループ長 飯島康裕

IBAD 法線材は単結晶薄膜の機能とフレキシブルな線材の機能を併せ持つ、過去にない新しい構造を実現していた。原理的にはこれで長尺高性能線材の可能性が出来たわけであったが、当時この方法で本当に実用化するのか、道のりが見えていたかと言えば否と言わざるを得なかった。正直なところ、珍奇な方法で面白いサンプルが出来たようだ、というのが一般的な受け止めであったと思う。それでも 2 軸配向テープという構造を作りさえすれば RE-123 系高性能線材の可能性があるとわかったというインパクトは大きく、このままでは駄目でも、より良い実用線材を考案するチャンスであると、当時線材プロセスに携わっていた多くの研究者を惹きつけることになった¹⁾。

1993 年から 94 年にかけて、IBAD 法に似た方法として、住友電工より ISD 法 (Inclined-Substrate-Deposition)、並びに金材技研 (現 NIMS) より MBS 法 (Modified-Bias-Sputtering) が相次いで提案された。また、東芝及び日立からは Ag テープ基板の圧延再結晶集合組織を用いて、中間層を使わずに 2 軸配向 HTSC 線材を実現する試みが提案された。いずれも当時の IBAD 法中間層膜の欠点であった成膜速度が遅くコスト高な点を改善しようとしたものであるが、配向制御の点では IBAD が優れており、得られる超電導特性についてはいずれも $J_c \sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ 程度に留まっていた。IBAD も含めて、これらは当時の電力会社との共同研究や NEDO の Super-GM プロジェクトの線材開発研究のなかで行われたものであるが、こうした日本の研究者の動きは米国を刺激することになる。

米国においては LBL や MIT 等がしばらく初歩的な IBAD 法膜成長の検証試験を実施していたが、やがてロス・アラモス国立研が組織的に IBAD 法の開発に乗り出してきた。これがその後今日に至るまで続く RE123 線材の、日米のトップデータ競争の始まりである。1994 年、彼等は我々よりも早く IBAD 法によって金属基板上における $J_c > 10^6 \text{ A/cm}^2$ を達成し、“スーパーテープを発明”等と大々的にマスコミにアナウンスした。日経や朝日の科学欄などでも“米国で新製法 IBAD 法発明”、などと記事が踊っていたが当方の成果のことは全く触れられていなかった。彼らが参入したお陰で IBAD 法が認知されずに消えてしまうことはなくなったと確信したが、マスコミに出る過程で事実が作られていくことが現実にあることを知った。その後、当方も $J_c > 10^6 \text{ A/cm}^2$ を達成するが、1996 年春の MRS 会議から招待状が届き、超電導シンポジウムで“IBAD”と名打ったセッションの冒頭に講演をすることになった。相前後して ISTEK 出向経験のある Dr.J.O.Willis から日本語で大変丁寧なコンタクトがあり、会議後ロス・アラモスに招待され和解の演出となった。以来当地の研究者達とは IBAD 法線材開発の同志として良きライバル関係となった。

一方、1995 年にスタンフォード大の Hammond らが、数 nm 程度の極く薄い領域で鋭く 2 軸配向する MgO を用いた新しい IBAD 中間層膜を報告した。これは YSZ による IBAD 中間層の成膜速度が遅くコスト高であった点を抜本的に改良するものであった。YSZ 等の蛍石系酸化物材料の IBAD による 2 軸配向成長は、膜成長中にイオン衝撃によって選択成長が進むメカニズムに特徴がある。基板表面直上に堆積する際はランダムで無配向に近いが、イオン衝撃を伴う成長につれて基板に垂直に $\langle 100 \rangle$ 軸が、イオン進行方向に $\langle 111 \rangle$ 軸が徐々に選択されていく。このため、十分な配

向を得るのに数 100 nm の膜厚を必要とした。

これに対して MgO の場合は結晶が基板表面に堆積を始めた時から鋭く垂直に<100>軸が配向し、このときイオン衝撃方向が<110>軸になるように、面内結晶軸の選択が急速に進む。IBAD 法の実用化にあたっては後者の開発が望ましいことは明らかであった。しかしながら、金属基板と MgO の間に特定のアモルファス層が必要であるほか、MgO 膜を 30 nm 以上に厚くすると配向が崩れてしまうため、中間層として機能させるために複数の酸化物膜を最適配置する必要があるなど、YSZ と違って試料作りのハードルはかなり高く、良質な超電導膜を形成するに至るのに数年の検討期間を要することになる。

続いて、米オークリッジ国立研から新たに $J_c > 10^6$ A/cm² を達成した製法として、Ni 配向基板を用いた有望な方法 “RABITS (Rolling-Assisted-Bitextured-Substrate)”法 が発表される。同種の方法として日本で既に試されていた Ag 配向基板を用いる方法に比べると若干の時間を要したものの、Ni 表面上の酸化や膜剥離を防ぐノウハウの確立に成功した結果、適当な酸化物薄膜を中間層としてエビ成長させることによって、銀や IBAD よりも低コストで、超電導膜との界面整合性に優れる基板を構成することに成功した。

しかしながら、基板金属の集合組織を用いる RABITS 法の場合、結晶粒界の影響が中間層を超えて超電導層に反映され、ゼロ抵抗通電可能な断面積を小さくする可能性に加え、鋭い集合組織を形成可能なのは比較的塑性変形し易い単体金属が多いという問題があった。即ち、基板の強度が低いために、高温酸素雰囲気中で張力に晒される超電導層の成膜時に膜面に歪みを与える可能性があり、このことが線材性能向上の足枷となり続けたものと思われる。この問題が徐々に明らかになるにつれて、RABITS 法基板の機械強度を増すために W や Cr 等を添加した合金にする、或いはステンレス等の高強度基板とのクラッド構造にする、等の工夫がされるようになり今日に至っている。

アメリカから提案されたこの RABITS 法と MgO-IBAD 中間層は、高特性が得られ、かつ製造コストが比較的低いことから線材構成の本命構造としてやがて各地で採用されていくことになるが、しばらくの間は上述したような欠点を克服するのに時間を要した。当時これらの基板上に成膜する超電導層を連続的に長尺合成する技術が未完成であり、超電導層長尺化技術が十分に進歩するまでの間、基板に起因する問題を切り分けるために元祖 IBAD である信頼性の高い YSZ 系列中間層が礎の役目を果たすことになる。

ここで超電導層成膜に目を向けて見る。初稿に記したように、RE123 薄膜合成にあたってはいくつかのハードルがあり、金属基板の使用を許す温度である 700 °C 前後での成膜が可能で、その間十分高い酸素雰囲気を維持し得て、長時間にわたって一定の条件で決まった組成比の多元の蒸着粒子を堆積し続けること、これらのいずれが欠けても線材開発に適したプロセスにはならなかった。これを単純な熱蒸着法やスパッタで実現するのは至難の業であった。気相法として有力な手法として生き残ったのは、米国で Y123 膜に最初に適用されたエキシマレーザを用いた Pulsed-Laser-Deposition(PLD)法と、東北大の平井教授等が先駆的に手掛けた Y,Ba,Cu の MO 原料を用いる Chemical-Vapor-Deposition (CVD)であった。PLD についてはとくに組成の制御性に優れること、高酸素雰囲気が可能なこと、比較的蒸発レートが早いことが決め手となった。CVD については、重金属の MO 原料が常温で固体のため、組成を保った状態での気化、搬送、堆積が当初は困難であったが、有機溶媒に定組成比で溶かし込んで気化させる方法により解決した。これらの 2 プロセスは当初日本で m 長の長尺線材化が進み、これを米国が追随し、やがて J_c 値、 I_c 値、長さ、等、線材の性能を現す指標において抜きつ抜かれつのシーソーゲームがはじまる。

さらに、超電導層の成膜方法においても、真空装置を要する気相法に変わる低コスト製法がこの時期に米国で誕生する。開発の黎明期にアモルファス状に堆積させた酸化物組成の薄膜を 900 °C のポストアニールによって超電導膜に結晶化させる方法があったことを記したが、その後 BaF₂ を蒸発源として用いてアモルファス膜を形成し、これを水蒸気雰囲気下で加水分解反応させて 700 °C 前

後で超電導体を結晶成長させる方法がオークリッジ、及びブルックヘブン等で開発されつつあった。この温度領域であれば、IBAD や RABiTS 等の線材用基板上への成膜も充分可能であった。この方法はさらに MIT の Cima らによって、トリフルオロ酢酸塩を用いた塗布熱分解法 (TFA-MOD 法) へと発展し、最終的に真空装置を用いずに金属基板上に超電導膜を成長させ得る画期的製法となる。当時はまだフッ酸ガス処理を伴う長尺均一生成条件を得るのが困難で、しばらく短尺基礎検討に留まっていたが、本方法はやがて気相法に続いて有力長尺線材プロセスに発展していく。

このように、Y 系線材開発は 2 軸配向薄膜線材という過去に例のない開発として日本からスタートしたものであったが、その動きは米国を大いに刺激し、同じゴールに向けて有力な低コストプロセスが次々と提案されるに至った。ついには米国エネルギー省が動き、ロスアラモス、オークリッジの 2 つの国立研究所を中心に、それぞれ有力な線材構成方法である IBAD 陣営と RABiTS 陣営に分かれ、Y 系線材をモノにするために国をあげての本格的な開発体制が形成されていったのである。

参考文献:

- 1) Y. Iijima and K. Matsumoto: Supercond. Sci. & Tech, 13 [1], 68 (2000)

[超電導 Web21 トップページ](#)