

【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1)

～ 黎明期の暗中模索 1987年-1990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

銅酸化物高温超電導体が発見されて間もなく四半世紀、長い開発期間を経た Y 系超電導線材も漸く市販線材として世に出るようになった。実用線材として広範に使用頂くには未だ時間を要するものの、線材単体の性能としては Bi 系を凌駕するものが完成しつつあり、長さ、使い勝手、信頼性、コストといった面においてもいずれは競争力ある商品として育っていくものと確信している。この 20 年間に成された仕事は膨大であり、その全てを拙稿にて網羅するのは不可能であるが、黎明期から現在に至るまで一貫してこの線材の開発に従事した古株として、ある程度全体を俯瞰出来ることは確かであるので、本稿の執筆をお引き受けさせていただいた。この線材が何故かくも長期間の開発期間を要しているのか、なるだけ開発現場から見た実像が伝わるように記述したいと思う。

1986 年から 1987 年にかけて、東大田中研の Bednorz 論文の追試、次いで Paul Chu 博士が液体窒素温度を超える超電導体を見つけたというニュースは国内外の産業界に大きな衝撃を与え、取り分け線材メーカーにとっては企業の生死を分けかねない焦眉の緊急課題をもたらした。一時期は 70 年代の光ファイバーの開発開始時と同じような状況となり、毎週の実験結果を報告する会議にまで役員が出席して議論が関わされる状況が続いた。やがて室温への情熱は徐々に落ち着いて行き、誰が最初にこの新物質で実用的な J_c がとれる線材を作るのかという問題に関心が移っていくが、まだ Bi 系材料が発見される以前であり、線材開発の対象として先ず焦点が当てられたのが Y 系であった。

脆いセラミックスであるから先ずは線材の構造を保つ金属マトリックスが必須である。当時唯一 Y 系材料との相互熱拡散が問題を起こさないことが確認できた金属は銀であったため、銀パイプに Y 系超電導体の焼結体粉を封入し伸線と熱処理を繰り返す方法 (Oxide-Powder-In-Tube (OPIT) 法) が開発され、比較的簡単に高い T_c を持つ線材サンプルが作成されていた。しかしながら J_c についてはいずれも極めて低く実用には程遠かった。単結晶試料においてはかなり大きな J_c が得られていること、線材試料には結晶粒界の弱結合に起因する特徴的な振る舞いが見られること等から、多結晶粒界が障害となっていることは明らかであったが、これはコヒーレンス長が極めて短いために生じる本質的な問題であって、そう簡単には解決出来ない課題であった。

銅酸化物系の線材化にあたって結晶配向制御が重要となる可能性は早い段階から指摘されていた。即ち、全ての系において 2 次元的な強い異方的超電導状態が銅酸素平面内に限定されて発現していることから、少なくとも a-b 平面が線材全体にわたって平行に並んだ構造でなければ超電導状態が連続し得ない、a-b 平面が不連続となっている隣接結晶粒の界面は弱結合となり易いであろうことが推察された。OPIT 法は後に Bi 系超電導体において適用され大きな成功を納めるが、これは機械的応力で Bi 系結晶が強く c 軸配向成長する条件が見出されたことによるところが大きい。Y 系の結晶は成長速度の異方性が Bi 系よりも小さく、残念ながらそのような条件が見出されることはなかった。

一方、結晶粒界のない単結晶試料、とくに単結晶基板上にエピタキシャル成長した Y 系薄膜においては、 10^6 A/cm^2 以上の比較的高い J_c 値が早くから報告され、磁界中においても良好な特性が報告されるようになる。線材メーカーにおいても材料基礎研究として気相プロセスが研究されていた

が、バルクによる線材化が困難となるにつれ、いやおうなく線材化を担うプロセスとして検討されるようになる。所謂コーテッドコンダクターの開発の始まりである。過去に CVD によって Nb₃Sn テープが作成されたこともあり、必ずしも非現実的ではないようにも思えたが、以下のように次々と壁にぶつかることになる。

最初にぶつかった壁は、高品質な超電導薄膜自体がなかなか再現よく作成できなかったことである。元素によって蒸気圧やスパッタ能率が異なるため、3 元酸化物の組成をきちんと合わせて成膜するのが大変難しく、 T_c 、 J_c ともに大きくバラついてしまう。薄膜作成については線材メーカーよりも半導体技術に長じた大手電機や国立研究所等のほうが得意であり、当時盛んであった LSI 向け誘電体薄膜の研究者の方等が超電導の分野に出張って高品質な膜を作成され学会で有益なデータを提供されていた。これらの薄膜作成の仕事の多くは本来超電導エレクトロニクスを目指して行われたものであったが、この過程で従来の真空技術では困難な、高酸素雰囲気中で稼動するいくつかの Y 系薄膜作製に向けたプロセスが開発され、今日の Y 系線材技術の礎となっている。

次にぶつかった壁は、膜成長に高温を要するため、フレキシブルなテープ基板として安心して使える材料がほとんどなかったことである。極初期の薄膜作成法は、SrTiO₃ 等の単結晶基板上にスパッタリング等により常温で Y 系材料組成のアモルファス膜を作成した後、酸素気流中で高温焼成し、固相エピタキシーによって単結晶ライクな薄膜を作成するというものであった。この焼成温度は 900 °C 前後と高温で、線材プロセスを考慮する上で大きな障害となった。テープ線材の基板として各種の金属板を購入したものの、いずれもこの温度では超電導体と簡単に反応を起こして使い物にならない。僅かに可能性があるものとして、アルミナ等を薄肉成型した多結晶のセラミックステープと、ジェットエンジンのタービンブレードに使われる耐熱合金に熱拡散反応を防止する酸化物中間層を介する方法が候補に残った。この時、耐熱性、耐酸化性に加え熱膨張係数が超電導体のそれに近い合金として選択されたのが、今日も使われているハステロイ C276 である。これらの基板上においても、充分高い T_c が得られるようになったのはプロセス温度が 700 °C 前後に下げられるようになってからである。この温度低減には 2 つのアプローチがあった。即ち、①膜成長中に基板を加熱して気相から結晶成長させる方法、及び②アモルファス膜の熱処理の際にフッ化物の加水分解反応等によっていくらか低温で固相成長させる方法、である。その後 ①は今日の reel-to-reel の PLD 法、MO-CVD 法等に発展し、②は TFA-MOD 法に発展する。これら薄膜プロセス開発の詳細については別途記述することとしたい。

そして、次にぶつかった壁が結晶配向制御であった。700 °C 前後の温度で気相結晶成長が再現よく可能になってくると、上記の耐熱中間層が充分機能し、配向性のないハステロイ板上においても強く c 軸が垂直配向した Y 系超電導体薄膜を比較的簡単に成膜することが可能となった。OPIT 法では実現しなかった構造が気相成長によって Y 系でも合成できたわけで、日本の線材メーカー以外にも金材技研の福富氏やニューヨーク州立大の Shaw 教授など、この構造で線材化に期待をかけるグループが当時いくつか活動していた¹⁾。この時期の“Y 系線材”サンプルはどうか 2-3A 程度の I_c がとれるようにはなっていた。しかしながら単結晶基板上の薄膜に比べると 2 桁以上も低い特性に留まっており、依然として実用にはほど遠かった。

そしてこの原因について明確な説明を与える論文が Physical Review 誌に掲載される²⁾。即ちバイクリスタル基板を用いて人為的に作製された c 軸配向 Y 系膜中の [001] チルト粒界において、僅か数度の傾角において J_c が大きく低下しジョセフソン・ジャンクションになるという結果である。これは線材においても事実上単結晶のように全長にわたって全ての結晶軸を揃える必要があることを意味していた。果たしてそのような構造でフレキシブルな線材を構成し得るのか？良質薄膜の作製だけでも大変な苦労を経た状況で出現したこの高いハードルは、関係者の気を遠くさせるものがあった。既に後から発見された Bi 系材料においては前述の OPIT 法がうまく機能しており、線材特性と長さの向上が報告され始めている。Bi 系は磁束ピン特性においては確かに Y 系より劣るけれど

も、少なくとも線材にはなる。ピン特性の改善であれば金属系に倣って既存技術の延長で工夫の余地は充分あると思われ、高温超電導線開発の中心は Bi 系に移っていった。

こうして 1990 年を過ぎる頃には Y 系は薄膜エレクトロニクス応用か、引き上げ法単結晶によるバルク応用向けだという認識が一般に広がり、線材開発の研究を継続する展望は見えにくくなっていった。しかしながら、線材開発の現場においては、Y 系薄膜の高特性を簡単に諦め切れず、むしろ何等かの方法でこれまでにない全く新しい構造の線材を創り出せるチャンスなのではないかと模索を続けた人々も少なからずいた。今回はこの状況を最初に打開する結果を出した IBAD 法発見の経緯について記述致す。

参考文献：

- 1) D.T.Shaw, MRS Bulletin, XVII 8, 33(1992)
- 2) D. Dimos, P. Chaudhari, and J. Mannhart: Phys. Rev. B 41, 4038 (1990)

[超電導 Web21 トップページ](#)

【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2)
～ IBAD 法の発見 1990年-1992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

今日製造されている Y 系線材はいずれも 2 軸配向構造 (Biaxially Textured Structure : 単結晶のように全ての結晶軸が一樣に配向した構造) を有するテープ状薄膜積層体で構成されている。その構成法には大きく 2 種のアプローチがあり、①機械的・熱的強度が十分な金属テープ上に人工的な異方的結晶成長によって配向組織を導入する方法、②冶金学的に配向組織を導入し易い金属を用いて基板を構成する方法、に分けられる。後から振り返ってみれば、既存の材料技術の延長で探索可能と思える②が先に開発されるのが素直な道のりであるが、実際には逆の展開となり、既存技術から導きにくい①の範疇に入る IBAD 法 (Ion-Beam-Assisted deposition) が先に開発されることになった。

1 軸配向構造の Y 系線材では原理的に高特性が望めないことが明らかになった 1990 年頃の時点で、単結晶のように全軸配向した構造をどのように長尺で実現するべきか、Y 系で線材を目指していたグループは一樣に頭を抱えることになったが、線材として求められるフレキシビリティを考えると結晶引き上げ法等の熔融バルクからのアプローチは考えにくく、薄膜コーティングの範疇で何が出来るか、様々なアイデアが試されることになった。

当時を思い返して見ると、Y 系酸化物薄膜をコーティングするだけでかなりのハードルがあり、使える基板が根本的に限られていた。上記②に示した方法に使われる圧延・再結晶集合組織を構成し易い純 Ni 等の金属基板については、機械的・熱的に弱いほか、表面酸化に対する弱さを克服するノウハウが多く、基板として使えることが明らかになるのは 90 年代の後半以降、多数の研究者が精力的に Y 系線材の開発に参加するようになってからであって、1990 年頃の当時フレキシブルなテープ基板として成膜実験に耐えるものとしては、酸化物超電導体と直接反応を起こさないセラミックス薄板や銀等の貴金属、及び拡散防止酸化物膜を蒸着したハステロイ等の耐熱合金など、無配向の多結晶基板だけであった。

ではどうしたら無秩序な多結晶テープ上に面内秩序を持つ超電導膜を形成できるだろうか。既存の技術を見回してみると、薄膜を形成してからレーザ光を照射し方向性凝固によって面内配向を実現する方法などが有り得るが、膜の温度を熔融温度以上にする必要のあることから中間層を介しても金属基板上の反応抑制が厳しいと考えられた。また液晶基板等の基礎技術として知られていた“グラフォエピタキシー”と呼ばれる基板表面に機械的に形成した微細段差構造を用いる方法も若干試されたが効果は見出されなかった。¹⁾

それでは膜の成長中に何等かの異方的な物理的作用で選択成長が起きないだろうか、と考えて実験室を見回してみても目に止まったのが、多元イオンビームスパッタ装置であった。この装置はもともと良質な多元系酸化物薄膜作製のために設計されたもので、当時の先端的な真空技術の一つであった。Y, Ba, Cu の金属元素ターゲットを別々にイオンビームを照射して組成を調整し、膜面にも別途イオンアシストを加えて低温での結晶成長を狙うというものであったが、イオンビームを出すために必要な真空の圧力領域が低すぎ、酸素イオンの結合が弱い Y 系薄膜にとっては安定に結晶構造を組むために必要な環境を提供できなかった。このため充分高い臨界温度を得ること自体が大変

に難しく、2年間の苦闘の末超電導膜の研究には向かないと判定され、中間層や保護膜等の成膜のための補助装置として使われていた。そこで、当初の目的とは異なるが、デリケートでない中間層膜の結晶配向制御であればイオンアシストが有効に使えるのではないかと考えたのである。

方向の揃ったイオン衝撃を斜めから当てながら膜を成長させれば面内で秩序が現れるのではないかと、という漠然とした直感を頼りに、超電導膜のヘテロエピ成長の土台に使える面内配向構造を作るために様々な金属や酸化物の薄膜の組合せを試し始めた。単結晶 Y 系薄膜の基板として使われる SrTiO₃ や MgO 等の酸化物材料の薄膜を使って、とにかく特定の結晶軸が強く基板に垂直に立った構造が作ればこの直感を試すことが出来るわけであるが、大半が等法的な材料であるため強い配向膜は簡単に見付からなかった。あまりにも直感に頼った作業だったので、正直何故そのような実験をしているのかを説明するのに苦労した。Bi 系線材の進捗が伝えられる中、決して風当たりは小さくならなかったけれども、傍から見れば遊んでいるとしか思えないような実験を「興味が向くから、面白いから」という一点だけで結局は許して下さった当時の河野室長には深く感謝している。

1990年の末頃のある日、上記装置で安定化ジルコニアの薄膜を室温で作製していたところ、300 eV 以下の低エネルギーのイオン衝撃下で<100>軸が非常に強く垂直配向した構造が得られることを見出した。この材料も等方的なので、イオン衝撃無しでは加熱しても無配向結晶になることが多く、低エネルギーで方位の揃ったイオン衝撃が加わると何故ははっきりと<100>配向するのか大変不思議であった。最初はイオンの入射方向に YSZ の<100>軸が向く現象と考えたが、基板を傾けてイオンの入射方向を変えても垂直軸は鋭く<100>配向のまま動かず、垂直軸配向についてはイオンの向きに依存していないことがわかった。この垂直軸配向のメカニズムについては現在でもはっきりとした説明は出来ていないが、蛍石系構造の酸化物材料に広く見出されている現象である。ここで、もし目論見通り斜めイオン衝撃で面内方向で何か秩序が現れていれば、求めていた目的の薄膜を得た可能性がある。当時は極点測定装置や RHEED など保有していなかったが、この試料の面内結晶軸の情報がどうしても知りたかったので、通常の X 線試料台にセットした薄膜の ϕ 軸を数度回転させてはロッキングカーブをとる、言わば人間ゴニオメーターを実行した。その結果、90度おきに信号が現れるサンプルがあることを見つけた時は大変驚くとともに嬉しかった。この配向中間層をシードとして 3 次元的に配向した超電導膜を合金テープ上に構成する方法で、予想通り臨界電流密度は 10^5 A/cm^2 を大きく越え、Y 系線材の可能性を初めて示すことになった。²⁾

IBAD-YSZ を最初に発表したのは 1991 年の M₂S 国際会議及び ISS 会議であったが、前述の D.T.Shaw 教授を初め、MIT の M.J.Cima 教授、Wisconsin 大の D.C.Larbarestier 教授、Siemens の Dr. H-W Neumueller など、多くの先生方にご評価をいただいた。当時の試料は長さが数 cm にも満たないものであり、あくまで線材の可能性を示しただけであって、面白い、と思って聞いてくれる人がいる一方、何の意味があるのか、と厳しい言葉を頂くことも多かったので、海外の先生方に好意的に評価してもらえたのはとても嬉しく励みになることであった。翌年、若輩の身にとっては大変名誉なことであるが、Chicago で開催された ASC1992 会議にて招待講演をさせていただいた。講演を終えて、自分の仕事が認知され、少なくとも誰かが続きをやってくれる、という安堵感が広がったことが強く印象に残っている。

このように、超電導線材への適用の有効性を示した IBAD 法 YSZ 中間層膜は、全く直感と幸運によって見出されたものであった。今から思えば高温超電導ブームという特殊な環境下でのみ成立する出来事だったのかも知れないが、何か全く新しいものを作り出して見たいという好奇心と、このままでは先行きがないという危機感と、目的の構造だけは合理的に思い描き、その方向に向けてチャンスを見逃さなかったこと等、研究成果を得るために必要な要素がうまくシンクロしていたと言えるかも知れない。未知のものを創造する楽しさと、自分自身によって身を駆り立てられる苦しみ、これらは今でも続いてはいるが、当時ほどそれが凝縮した時期はなかった。

後日談であるが、論文や特許を書く段になって、斜めイオン衝撃によって薄膜に弱い面内秩序が

現れる現象が5年ほど前にガラス基板上の金属 Nb 膜にて報告されていることを知った。³⁾ 本来であれば、実験の前に文献検索を充分やっておくべき情報だったと思うが、同論文の X 線信号はいかにも弱く、もし読んでいたら逆に気が進まなかったかも知れなかった。また、5年ほど後にスタンフォード大学から斜め IBAD による極薄 MgO で高配向膜が報告されるが、MgO は 1990 年当時も散々試していた材料であり、これを見逃したのは残念であった。⁴⁾ これは、MgO 等の岩塩系材料の場合非常に薄い膜でのみ配向する特徴があるため、電子線回折の設備がなかった我々のグループでは極薄い段階で現れる現象を積極的に追いかけることが出来なかった。

今日の主流の IBAD 中間層はこの MgO となっており、YSZ とその系列材料は膜厚を必要とするため製造コストが高くほとんど使われていない。しかしながら、IBAD-YSZ 膜の発見は下火となっていた Y 系線材開発に大きなインパクトを与え、90 年代を通じて同様の線材構造を作るため多数の製法が日米主導で次々と提案されるきっかけを作った。もしあの時情熱に駆られて走っていなければ IBAD という技術は生まれずに終わり、Y 系線材の開発もかなり遅れたものと思う。

参考文献:

- 1) N. Yoshida, M. Kubota, S. Takano, M. Nagata, T. Hara, H. Ishii, T. Yamamoto and K. Maekawa: Physica C 185-189, 1943 (1991)
- 2) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: Appl. Phys. Lett. 60, 769 (1992)
- 3) L. S. Yu, J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, and D. A. Smith: Appl. Phys. Lett. 47, 932 (1985)
- 4) C.P. Wang, K.B. Do, M.R. Beasley, T.H. Geballe, and R.H. Hammond, Appl. Phys. Lett. 71, 2955 (1997).

[超電導 Web21 トップページ](#)

【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 (Inclind-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](#)

【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4）

～ 長尺化の壁と大規模プロジェクト 1998年-2008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

現在製造に供されているイットリウム系超電導線材の製法の多くは 90 年代中葉迄に提案されていたが、これを数 cm のショートサンプルではなく、長さを持った形で検証する作業は大変難航した。当時より PLD、CVD 等の気相合成法による開発が先行していたが、テープ基板を送りながら、僅かな組成のずれや温度変動を防ぎつつ、超電導膜を積層していくのが難しく、数年の歳月を経てようやく 2-3 m 長程度のサンプルが、日本企業と米国の国研にて個別に報告されるに至っていた。中でも大きな壁となったのは、十分な長さで機能する「配向中間層付き基板テープ」を得ること、及び、超電導層成膜時の基板温度制御であった。当時は高温酸素雰囲気で作動する真空機器の設計技術が大変未熟で、設備の安定動作自体に困難があったほか、超電導層の成長に伴って放射率が変動していくため、膜成長面においてテープを移動させつつ、数度以内の最適温度に保ち続けるのは、思いのほか至難であった。このように精緻な条件出しを連続長尺設備に適用していく作業は、その都度設備の修正をしながら手探りでスケールアップする形になるため、継続的な設備投資と膨大な時間をかけた検証作業がどうしても必要であった。既に高温超電導発見から 10 年近くを経ており、こうした息の長い開発を民間主導で実施するのはとうてい不可能となっていた。

この状況を打開するため、ほぼ同時期に日米で大規模な国家プロジェクトが生まれ、各機関でバラバラに進められていた開発を束ね、効率的に国費を投じ開発を加速することになった。米国ではエネルギー省傘下の有力な国立研究所が集結し、日本では経産省・NEDO の下で ISTE C を中心に線材・重電メーカーが集結した。弊社も 1999 年から ISTE C からの再委託開発機関として NEDO の「超電導応用基盤技術開発」プロジェクトに参加し、それまでとは桁違いの国費補助を受けて本線材の長尺化開発に取り組むことになった。本プロジェクトは、早期に成果を出し得るプロセスを選定して集中投資を行うと同時に、長期的に低コストを目指せるとされる製法も、複数平行して進めるという 2 段階の構成となっており、弊社提案の IBAD 法中間層/PLD 法超電導層、住友電工提案の ISD 法中間層/PLD 法超電導層の 2 種が、先ず 50 m 以上の長さを達成する「先行開発線材」として選定された。

1999 年の時点で長さの律速になっていたのは配向中間層基板であった。当時の気相法による超電導層の連続製造技術そのものは、数 10 m 長であれば決して不可能ではない、と期待される状況になっていたが、このような長さの中間層付き基板が存在していなかったのである。配向中間層基板は、Y 系線材開発の根幹をなす技術であり、多数の製法が提案されていたが、米国が主導する RABiTS 法や MgO-IBAD 中間層のように低コストとされる基板は、未だ超電導層を安定成膜し得る信頼性が得られず、何れもショートサンプルに留まり進捗は遅疑としていた。一方、日本のプロジェクトにおいては、高コストではあっても十分な信頼性のある YSZ 系材料を用いた IBAD、及び ISD 法による配向中間層基板の長尺化に挑戦した。これについては批判もあると思うが、当時は超電導層の成膜技術自体を進歩させる必要があり、少なくとも信頼性ある基板を使って修行を積み上げる時期が必要だという判断は正しかったものと思う。

こうして同プロジェクトにおいて弊社が担当し設計製作したのが、66 cm 長の誘導放電式矩形イ

オンソースを用いた連続 IBAD 中間層製造装置である。当時用いられていた YSZ による IBAD 中間層は、成膜初期は無配向の微結晶膜であり、成長に伴って徐々に配向結晶が選択的に加算されていく特徴があり、高特性が得られる数度以内の面内分散角に留めるまでには 1 μm 前後の厚さを必要とした。これをイオン衝撃下で、成長速度の遅い IBAD にて作製するためには数時間を要した。このため 1 m/h 程度の線速を得るには数 100 cm^2 以上の面積にわたってテープを這わせて同時に蒸着する必要があり、かつ 100 時間程度の連続運転が必要であった。IBAD 法発見当時に市販されていたイオンソースは、タングステンフィラメントによる熱電子を用いた小型丸型の DC 放電式が主流であって、酸素雰囲気中の動作時間はせいぜい数時間が限度であり、このような設備の設計はとても不可能であった。ところが、これについては時が味方をした。当時進みつつあった大型液晶ディスプレイプロセスにおいて、液晶の配向のためにガラス表面に微細な凹凸をつける“rubbing”工程に、矩形のイオンビームを使う構想があり、そのための試作一号イオンソースが丁度完成したタイミングだったのである。ほぼ要求通りのスペックのイオンソースが市販で得られたため、比較的順調に設備の設計製作とサンプル試作が進み、材料についても YSZ に換わってより配向性に優れる $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が見つかり、これを用いることによって 100 m 長程度の配向中間層付き基板が安定して得られるようになった。これを用いて、2002 年から 2004 年にかけて、50-100 m 長で 100 A クラスの線材を、世界に先駆けて作製することが出来、 l_c と長さの積が 10^4Am を超えるに至った。この結果は当時の米国側のプロジェクト目標値そのものであり、先行して日本が達成してしまったことで再度米国を刺激することになる。

「超電導応用基盤技術開発」プロジェクトは 2003 年度から第 II 期の 5 年計画に入り、300 A 以上の l_c で、500 m 以上の長さの線材 (l_c と長さの積が $1.5 \times 10^5 \text{Am}$) を達成することが目標として掲げられた。これは現在では極く当たり前に製造出来る線材スペックであるが、当時は一桁以上のスケールアップであり、本当に達成できるのかどうか、大変挑戦的な値に思えたものである。IBAD 工程については 500 m 長中間層の安定製造のため、世界最大の矩形イオンソース (110 cm x 15 cm) が特注で設計され、これを用いた大型設備は、約 2 年間の調整作業を経て 500 m 長中間層の安定製造に至った。しかし、この時期の開発の焦点は寧ろ超電導層のスケールアップであった。当時最も安定した条件出しが出来る製法は PLD 法であったが、この方法は、ターゲット上にレーザー光を集光した位置でスポット的に高速蒸発するため、過度にパワーを上げると過飽和度が限界を超えて、成膜条件が狭くなって線速が制限される問題があった。この問題を解決するべく、パルスレーザーのビームをミラー等で高速スキャンする方法が、この時期にいくつかの真空機器メーカーにて開発された。このビームのスキャン技術そのものは半導体微細加工技術の一環として開発されていたものであったが、これを PLD 技術に取り入れることにより、比較的大きな面積で一定の過飽和度を保って蒸着することが可能となり、PLD の生産性は飛躍的に向上することになった。この技術を用いて $l_c > 200 \text{A}$ で 200 m を超える線材が、2005 年に ISTE C から、 $l_c > 300 \text{A}$ で 500 m を超える線材が、2008 年にフジクラから報告されるに至った。

一方、2000 年代前半は米国側が注力している「低コスト」タイプの製法が飛躍的に進展した時期でもあった。米国では日本の動きに対抗して 2000 年頃から国費投入を前倒し加速することとなり、IBAD 法については、ロスアラモス国立研から IGC スーパーパワー社に技術移管され、同社が進める CVD 法による超電導層成膜技術に大きな助成が入れられることになった。また RABiTS 法上の塗布法 (TFA 法) 超電導層を進めていた AMSC 社についても大きな資金が投入されていった。しばらくは日本の GZO-IBAD/PLD 法の後塵を拝する状況が続くが、2005 年頃から IBAD-MgO 方式を構成する積層構造がほぼ確立し、また RABiTS 方式の基板についても、添加元素の工夫等で機械的信頼性が向上するに至り、100 m を超える長さの基板が安定して作れるようになっていく。こうなるとプロセス線速が早いメリットは大きい。MgO 方式の IBAD 法については 2007 年頃に 1 km 長の基板が作製され、2008 年には 1 km 級の線材が CVD 法超電導層の積層で報告されるに至った。

以上、今世紀初頭の約 10 年間にわたる日米の精力的な国家プロジェクト投資により、僅か数 m に留まっていた Y 系超電導線材が、一気に長さの壁を突破して、数 100 m 長の高特性線材の作製に至った過程について述べた。多数の製法が提案された中で、どの製法の組み合わせが正解なのかを見通すのは至難であり、途中で消えていったプロセスも少なくなかったが、多数の方式の開発が同時進行したことによって Y 系線材プロセス全体への理解が進み、結果的に開発が加速された面はあったと思う。次回は、事業化へ向けてのコストダウン開発と、更なる高性能化、均一高品質化へ向かう現在の Y 系線材開発の状況について記述したい。

[超電導 Web21 トップページ](#)

【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5)

～ コストダウンの壁と事業化への挑戦 2008年-2011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

90年代後半に米国において Y 系線材が超電導技術開発の中心に位置づけられた際、決め手となったのは銀を多用する Bi 系よりも原料コストが小さく原理的に将来低価格が見込める点であったと言われている。もちろん、Y 系がより高い温度で磁界中高性能が見込める点は応用上注目される特長ではあるが、高温超電導の応用展開にあたって障害になっているのはむしろ価格だという認識があった。その後立ち上がった日米の大規模プロジェクトによって長尺化の壁が乗り越えられたが、その段階でもなお Y 系線材は歩留まりが悪く、加工コストが非常に大きく、明らかに割高であった。しかしながら、各種の低コスト化技術が進展するとともに、ここ数年の線材性能並びに歩留まり改善技術が大幅に進み、ごく最近ようやく Bi 系を猛追する段階に進んできた。

前述したように、プロセス低コスト化研究については米国の進捗が早く、低コストの配向基板として RABiTS 基板並びに MgO-IBAD 法中間層基板が相次いで開発されていったが、量産 IBAD 設備の技術蓄積については寧ろ日本側が先行していたため、後者については比較的早くキャッチアップすることが出来た。弊社においては 2005 年頃から MgO 方式の取り組みを始め、2008 年度には大型 IBAD 設備を用いて 1000 m 級の間層を 1000 m/h の速度で試作することに成功し、現在では全面的に切り替えられている。RABiTS 法についても、米国で進んだ添加元素方式ではなく、配向金属テープをステンレス等とクラッドさせる方法によって高強度の基板を構成する手法が最近になって鹿児島大学、住友電工等で開発された。これらの技術により、超電導層を成膜する土台となる配向基板テープについては、極めて低コストで大規模に量産出来る体制が日米でほぼ出来上がっている。

超電導層の成膜方法についても、原理的に最も低コストとされる TFA-MOD 法 (低温焼成可能な塗布熱分解法) が米国で先に開発され、現在では AMSC 社により同方式による線材が大規模生産されるに至っており、近年米国の他、欧州や中国、韓国の電力ケーブルプロジェクト向け線材として採用されつつある模様である。同法は国内においても ISTEK と昭和電線により量産性に優れるバッチ熱処理方式が開発されている。他方、気相プロセスである PLD 法や CVD 法についても、近年の改良開発によってランニングコスト、及び製造歩留まりが大きく改善した。こちらも量産投資については米国 Super-Power 社の CVD 法が先行し、2008 年にニューヨーク州アルバニーの電力ケーブルプラントの一部に、初の Y 系導体として採用された。PLD 法についてはエキシマレーザー発振器の性能向上及び加熱チャンバーの改良等によって近年著しく生産性が向上した結果、同法による線材の市販が 2009 年にフジクラから開始されている。

このように、Y 系線材はほぼ同じ構造でありながら複数の異なる方法で製造されており、この点は一貫して 1 種の製法で作製されている Bi 系と好対照をなしている。この 10 年で明らかに不利なプロセスは淘汰され、かなり整理されているものの、依然として異なる製法が並存し続けているのは、コストダウンに向けてのコンセプトに違いがあったためである。即ち、①原理的に最も低価格なプロセスを選択し、性能と歩留まりの向上に挑戦する考え方、②性能と歩留まりが確認できるプロセスを選択し、コストダウンを並行して進める考え方、の 2 種である。前者の立場の代表例が、

気相プロセスを避けて RABiTS 基板上に TFA-MOD 法を採用したグループ (米 AMSC、独 Zenergy 等) である。後者の代表例は IBAD 法基板上において PLD 法、CVD 法超電導層を採用したグループ (米 SuperPower、フジクラ、独 Bruker 等) である。中間的な立場として、IBAD 法基板上に TFA-MOD 法、多元熱蒸着法 (レーザー発振器も MO 原料も用いない低コスト真空プロセスとされる) による超電導層を採用したグループ (昭和電線、韓国 SuNAM 等) もある。市販が開始された頃の Y 系線材はどの製法を用いてもロット間で長手方向の均一性を維持するのが難しく、歩留まりが低いので高価とせざるを得なかった。この点の改善がなければ原理的なコストダウンは絵に描いた餅になってしまうので、一筋縄ではいかなかったのである。筆者は上記②のコンセプトで開発を続けてきた立場であり、全てのプロセスについて十分な記述は不可能なため、以下は PLD 法の性能向上と歩留まり改善について述べる。

PLD 法は多元系酸化物膜の形成に最適な製法として、早くから Y 系線材プロセスとして採用されたものであるが、前述したようにビームスキャン技術によって大面積成膜が可能となつてからは原料収率が 50 % を超え、製造線速も大幅に向上した。さらに最近の技術進展として、歩留まりと均一性向上、厚膜線材の実現に寄与した Hot-Wall 式加熱成膜チャンバーの成功が挙げられる。この加熱方法は 2000 年頃に独ゲッチンゲン大学から提案された High-Rate-PLD と称する方法にヒントを得たものである。基板の温度の安定性を極限まで追及するために、彼らはドラム状のホルダーに一定長の線材を巻きつけ、密閉された加熱空間において回転するドラムを安定加熱しつつ、同空間内に置かれた超電導ターゲットに僅かな隙間を通してレーザー光を照射し成膜する方法を採用していた。この方法は一定の長さの線材しか作れないのが欠点であったが、均一な厚膜を成膜出来たことから一時期最も性能の良い線材を報告していた。ここで使われていたドラムホルダーをフリーロールに変え、成膜空間を出来るだけ密閉した上で、長尺の線材を連続的に生産可能にしたものが Hot-wall 式加熱チャンバーである。本方式により、10 mm 幅線材として初めて 1 kA を超える I_c を達成 (77 K, 0 T) したほか、ロット間でほとんど変動なく均一性の高い線材を安定して作製可能となり、歩留まりが大幅に向上した。この結果工業的なイメージでの生産体制が可能となつて、将来コストの見積もりが行えるようになった。また線材性能の目安である $I_c \times L$ において 800 m 級で 500 A を超え 46 万 Am (77 K, 0T) を超える世界記録を達成することが出来た。2 年前に達成された 15 万 Am クラスについては、現在では市販可能なレベルに到達しつつある。

さらに PLD 法にとって追い風となつたのは、エキシマレーザー発振器がこの 10 数年で長足の進歩を遂げたことが挙げられる。これには液晶ディスプレイ (LCD) 業界において、大面積ガラス基板上のポリシリコン膜のアニール工程に PLD 向けと同種のエキシマレーザーが使われていることが大きく影響している。巨額市場の要請があると技術は急速に進歩するもので、同じような初期投資コストで、より高性能でありながら維持管理コストが年を追うごとに低減していった。現在では従来考えられない価格で大型の液晶テレビが売られるようになったが、これには上記レーザーの高性能化・維持コスト低減も寄与しているものと思われる。

これらの結果、米国で先行した化学的方法に比べてやや遅れたものの、PLD 法についても量産投資を検討し得る段階に到達しつつある。2011 年現在の販売価格はいずれの方法でも概ね 20-30 円/Am 程度に到達しており、窒素温度自己磁界の性能比において Bi 系線材の約 2 倍程度となっている模様である。今後も価格の低減は進行する見込みで、PLD 法の場合で 2015 年断面にて 5-6 円/Am 程度に到達するものと期待されている。また需要次第であるが、将来においては 2-3 円/Am 程度に到達する可能性もあり、各社それぞれの方法で努力を続けているものと思われる。

以上、事業化へ向けてようやく Bi 系と同じ土俵に立ちつつある Y 系線材の現状について述べた。Bi 系との価格競争が今後どのようになっていくかは双方の努力次第であるが、一方 Y 系には Bi 系には難しい新しい市場開拓という使命もある。次回は、液体窒素温度付近までの磁界中の高性能化

を目指した人工ピン技術、高強度を要請される強磁場応用、細幅線、スクライプ線の開発による低損失化等、Y系ならではの技術進展について述べる。

[超電導 Web21 トップページ](#)

【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6)

～ 使える線材を目指して ～

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

近年、Y系線材の市販が開始されていくらかの時間が経過し、実際に各種のコイルやケーブル等の試作が進みつつある。高温超電導応用の先輩であるBi系線材が開拓してきた各種の応用を追い駆ける形で、より高性能に、より安く目的を達成出来る可能性がないか、精力的に検討が進められている。Y系線材にはいくつかの特徴があるが、何がメリットに繋がるのかは各用途によって微妙に異なっており、線材に要求される仕様も様々である。Bi系に比べるとプロセスの自由度があるため、適用されるアプリケーション機器の設計指針が定まってしまうまでの間、線材設計側へのフィードバックが進められるものと思われる。

Y系線材の最も判り易いメリットは、回転機界磁コイル等に代表される静磁場発生コイルが、より小型の設計で、より高温での運転が期待出来る点である。Y系線材の静磁場コイル巻線については、2004年頃からNEDO「超電導応用基盤技術開発プロジェクト」内で試作が開始された。2008年頃に線材の市販が開始されて以降は多数の研究機関で巻線ノウハウの集積が精力的に進められ、既に内外で数T級の高性能なコイルが報告され始めている。線材の性能は過去20年の開発の過程で大きく向上してきたが、従来寄与してきたのは主に超電導体の結晶配向性と均質性の向上であり、どちらかと言うと膜中欠陥を除く方向で性能向上が進んできた。この方向での性能向上もしばらく進むと思われるが、最近においては更に人工的に欠陥を導入することによってピンニング特性の向上を図ることも可能になってきており、とくに高い温度領域においてその効果が顕著となる傾向がある。従来液体窒素温度付近における磁場発生応用はY系線材でも困難とされてきたが、少なくともサブクール窒素温度においては遠からず検討可能になるものと思われる。

Y系線材には材料そのものの特性に起因するメリット以外に、線材の構造上生じるメリットがいくつか存在する。これらはそれを狙って開発したというよりも、Y123超電導体における結晶粒界で生じる敏感な弱結合の克服のために開発した材料プロセス上の要請から必然的に得られた構造である。まずは銀を多用する必要がないことから価格の低減が可能となることが挙げられるが、基板材料として高強度の金属を使うことが可能となるため (IBAD法の場合)、強い電磁力に晒される強磁界応用においてその特徴を行かせる可能性がある。IBAD法では基板選定の自由度が大きく、理想の金属基板としてNi基耐熱合金が使われた。これはそもそもY123薄膜を気相成長させる際に、高温高酸素雰囲気にて基板が晒されるためであった。NMRやSMES等、10Tを超える磁界応用においては線材の強度自体が律速となってコイルの大きさが決まってしまうので、取り立てて補強せずに数100MPaの引張強度を持つ線材は大きなポテンシャルがある。現在既に20Tを超える磁界下において機能するコイルの試作がJSTのS-イノベプロジェクト等で進められている。

一方、これまでに最も多く生産されたのは米国、韓国等の国家プロジェクト向け電力ケーブル用線材であり、主にAMSC社のRABITS法線材が適用されている。導体の厚さが薄く J_c が高い構造であるY系線材を用いて円筒状にケーブルを構成する場合、モノリシックモデルによる大きな交流損低減の可能性があるとされているが、現実には理想的な配置、電流密度分布にするのは難しく直接その効果は現れ難いと言われている。NEDO「交流超電導電力機器応用プロジェクト」において

は、線材の線幅を細く加工する等の工夫によってこの問題を改善しロス低減の試みが行われており、これを用いて 27.5 kV 級大容量ケーブルの試作が検討されている。他に Bi 系にない要素としては、安定化金属層の厚さを自由に調整出来るために、過電流通電時の発生抵抗を制御出来ることで、これによってケーブルに限流機能を持たせることが可能であるとされている。

さらに、積極的に高抵抗を発生し得る線材として、抵抗型限流器向けの Y 系線材が開発されている。安定化層として使用する銀の厚さを最小限にして、熱的安定を保つために Ni 等の高抵抗金属を積層した構造のものである。抵抗型限流器は常電導遷移に伴う線材の熱暴走（クエンチ）を非線形抵抗として積極的に活用するものであるが、復帰能力を得るために液体窒素浸漬冷却である必要があり、低抵抗金属が多量に含む構造では長大な線材を要してコストが過大となることから、現状では Y 系線材以外にほぼ選択肢がない。Y 系線材を用いた限流器のプロトタイプは NEDO「超電導応用基盤技術開発プロジェクト」で 6.6 kV 級が製作された後、米国 DOE の国家プロジェクトにおいて 138 kV 級の大容量機がいくつか試作されている。

窒素温度領域で検討されている応用としてはさらに変圧器がある。これは平角線材の垂直方向に大きな変動磁界が発生することから非常に大きな交流損失が生じる特徴がある。Y 系は構造的に電氣的に独立した微細フィラメント加工が可能であることから、原理的には Bi 系に比べて大きな損失低減の期待があり、5 mm 幅の線材に 10 本程度のフィラメント加工の検証が ISTEK において進みつつあり、小規模のコイルで実際に損失低減が確認されている。また、Y 系線材をコの字型の周期構造にカッティングして、数 cm おきに転移を施して均流化巻き線が可能ないように工夫した“ROEBEL”構造等も徐々に試されつつある。これらの交流損失低減目的の細幅線材の成果も Y 系線材ならではのものであり、充分比熱の高い温度領域で交流損失低減の可能性を示す先駆的な試みであって、成功すれば変圧器のみならず交流損に悩まされている多くの超電導応用機器にとって朗報となるはずである。

このように、Y 系線材については、超電導特性自体の高性能化とともに、薄い平角形状の制約下ではあるが、線材の構造上の自由度があることから、従来困難であった応用開拓が多数進められており、非常に大きな裾野を持つに至っている。勿論これだけ多種の線材が全て完成域近傍にあるわけではなく、難度の高い交流ロス対策線材等については、十分な長さで量産に至るには相当の時間を要すると思われる。現在はまずオーソドックスな静磁場応用/ケーブル応用線材について、トップデータの更新のみならず、高品質な量産体制を確立するべく各社の努力が続けられている。

今後この線材が工業製品として認知されていくためには、商品としての信頼性の確立が必要となっていく。Y 系の場合、線材を構成している主要な金属が主に Ni 系合金等であるため、曲げや引っ張りに対する限界強さについては銀をマトリクスとする Bi 系線材よりも明らかに大きい。しかしながら、Bi 系のようにマトリクス中に細い多芯フィラメントを分散させた構造ではなく、基板テープから酸化層を経て安定化金属まで、異種の材料を積層コーティングした構造であるため、線材内部の機械的応力の挙動に注意が必要とされている。従来金属系線材においては、合金である NbTi はもとより、脆いとされる Nb₃Sn 等においても、Wind&React 等の手法により高い信頼性を持つコイル化技術が確立されてきた。このような手段が使えない銅酸化物系材料を用いた線材の宿命として、Y 系線材の場合も独特の機械的な脆弱性を考慮した巻線を行う必要がある。しかしながら、これも原理的に不可能と言った類の問題ではなく、既にある程度の大きさのコイルが線材の劣化なく作成可能なことが報告されつつあり、遠からず信頼性ある技術として確立していくものと考えられる。

以上、20 年以上に涉って開発に携わった Y 系線材について、その黎明期から実用化手前の現在に至るまで開発現場の立場から概観させて戴いた。Y 系線材に関する研究開発は大変間口が広く、拙稿ではとてもカバー出来ない多くの重要な仕事がある点については、改めてご容赦いただきたい。Y 系線材の基本的なコンセプトは、八方塞りの状況で引き出した IBAD 法によって世に認知された

ものであるが、当初の技術は大変初歩的なもので、線材として認知していただくにはほど遠いものであった。線材製造技術として確立されるためには粘り強い継続的な努力が必要で、研究現場の努力のみならず、大規模な国家プロジェクトの推進、日米の競争と協調、LCD 業界におけるイオンソースやエキシマレーザ技術の進展等、様々な力添えに助けられてここまで進んできた。長い年月をかけ、性能、長さ、コストの壁を徐々に乗り越え、現在漸く信頼性の壁に手をかけつつある。金属系線材で確立されている完成度に近づくにはなお時間を要するけれども、今後起こりえるヘリウム資源の枯渇等も含め、高温超電導が必要とされる社会的背景は決して小さくなく、本線材が産業として独り立ちする日が来ることを期待して止まない。

最後に、株式会社フジクラ、国際超電導産業技術研究センターをはじめ、各大学の先生方、各真空機器・材料メーカーを含め、経済産業省のご指導の下、長期に渉る本線材の開発を支えて下さった関係諸氏の皆様、更にライバルとしてご鞭撻頂いた米国を始めとする海外各研究機関の皆様にこの場を借りて御礼申し上げます。

[超電導 Web21 トップページ](#)