

【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 次元の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、 $10^6 \text{ A/cm}^2$  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 Nb<sub>3</sub>Sn 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 元化合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、高酸素雰囲気稼働するいくつかの 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、SrTiO<sub>3</sub> 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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。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勞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](#)