

【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 Hastelloy 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。<sup>1)</sup>

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 SrTiO<sub>3</sub> 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くだ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  $\phi$  軸を数度回転させてはロッピングカーブをとる、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<sup>2</sup> 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。<sup>2)</sup>

IBAD-YSZ を最初に発表したのは 1991 年の M<sub>2</sub>S 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。<sup>3)</sup> 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。<sup>4)</sup> 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](#)