

研究成果報告書

研 究 題 目		超電導線材の低コスト製造のための新規作成プロセスの適用試験	実 施 年 度
			27 年度
代 表 研 究 者	所 属	島根大学大学院総合理工学研究科物理・材料科学領域	
	氏 名	山 田 容 士	印

1. 研究の目的・背景

高温超電導線材の基本構造は、テープ状金属基材を骨格としその表面に Y123 超電導層が形成される。従来の Y123 層の形成手法はプロセス温度が高いため、基材上に直接 Y123 層を形成すると、金属原子の拡散や化学反応により超電導特性が劣化してしまう。これを防ぐために、この両者の間に多数の中間層を挿入しなければならず、冗長な多層構造となっていた。それぞれの中間層に要求される最適な成膜手法と装置の高度な組み合わせが実用化を阻んでおり、超電導線材を大量・高速・安価に製造できる単純構造線材（図 1）の製造技術が強く望まれている。

本研究で取り上げたのは、製造コストを大きく低減させる新規な超電導線材の製造プロセス（図 2）に関するものである。我々は、高速成膜と厚膜形成が可能な膜作製手法である液相エピタキシャル（LPE）法に注目し、超電導膜形成プロセスの研究を行っている。その成果として、Y123 結晶を 500℃台という低温で営巣成長させることを可能とした。この作製温度は、従来のどの結晶膜作製法と比べても最も低いレベルの低温であり、高速・ラージスケール性において優れており、コストパフォーマンスにおいて他の作製法を凌駕する可能性を有している。熔融 KOH を用いたこの手法についての特許を出願している（特願 2014-092661）。

さらに、プロセス温度の低温により基材からの原子拡散と反応を抑制できれば、安価な基材の使用と少枚数の中間層の挿入であっても、十分な超電導特性を実現でき、それによるシンプルな線材構造が期待できる。そこで本研究では、KOH フラックス法の電導体線材製造へ適用可能性を調べることを目的として、熔融 KOH に対する各種金属基材の耐性の評価、KOH に適当な中間層材料の検討、基板上への超電導相の成膜とその特性評価を行った。

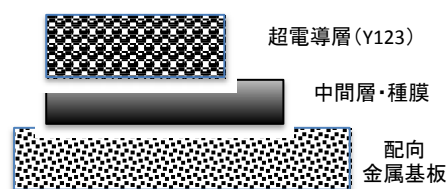


図 1 目標とする線材構造

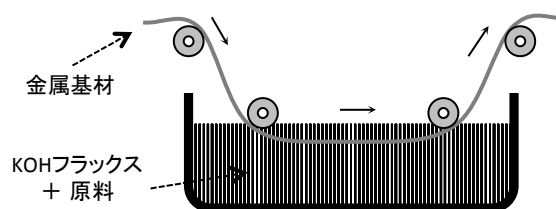


図 2 本手法による線材製造のイメージ

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

本試験研究で予定した基板の耐食性，中間層材料の選定とシード層としての効果について，当初の期待通りの結果を得たのでまずそれについて説明し，金属材料上への超電導層の成膜について可能性を述べる。

・ 金属基材の耐食性

KOH フラックス法の超電導線材形成技術への適用において、熔融 KOH と金属基材との反応性をまず試験した。文献調査によりニッケル(Ni)、および、Ni 基合金の耐食性が高いと分かったので、Ni 含有量の多い合金を中心に表 1 に示す材料を選定した。それら材料の 15mm×5mm×0.2mm の試験片を用意し、大気中で 550℃の熔融 KOH に 30 分間浸漬させ、それによる表面の変化を観察した。このとき、熔融 KOH 中に Y₂O₃, BaCO₃, CuO を含ませることで、実際の結晶成膜時の溶液の状況を模擬した。試験片と熔融 KOH 溶液との反応、および、表面の色の変化を表 1 にまとめる。

Ag は色も含めて KOH との反応が全く認められなかった。Ni を含有する金属では、傾向として Ni 含有量が多い材料の反応性が低いことが分かった。Ni 基合金は高い反応を有し、KOH フラックス法へ適合性が高いと判断できる。また、Fe 基合金においては、赤色の反応生成物が見られるものの、Ni 含有量やその他成分の組成によっては、本手法への適応可能性を有していると考えられる。

以上のことより、適切な金属材料を選ぶことで、金属テープ状基材は KOH フラックス法に使用可能であるとの知見を得た。

・ 中間層材料の選定とシード層としての効果

中間層材料の候補物質を決定するための参考情報を得るために、酸化物単結晶基板上への KOH フラックス法による超電導結晶の成長実験を行なった。Y124 超電導結晶膜を形成する際に、NdGaO₃ 単結晶基板を使用すると、基板表面を一様に覆う良好な超電導膜が得られた。SrTiO₃ 単結晶基板では、フラックス温度が低いときのみ超電導膜の形成が見られ、温度が高いと基板そのものの融解が見られた。さらに、LaAlO₃ 単結晶基板では、どの温度においても基板表面上に超電導膜の形成が見られなかったが、基板そのものも全く浸食されなかった。これらの知見から、中間層材料として有効であるのは、Ga 系、Ti 系のペロブスカイト系酸化物であると考え、SrTiO₃ と LaGaO₃ について中間層、シード層としての効果の検証試験を行った。

試験方法は次の通りである。まず、超電導層が全く堆積しない LaAlO₃ 基板上に、スパッタリング法を用いて SrTiO₃、あるいは、LaGaO₃ を成

表 1 耐食試験後の表面の変化

材料	表面変化
Ag	変化なし
Ni	薄い灰色
Inconel (Ni-16Cr-8Fe)	濃い灰色
Monel (Ni-30Cu)	赤み
Inver (Fe-36Ni)	濃い赤み
SUS316 (Fe-18Cr-12Ni-2.5Mo)	赤い反応物
SUS304 (Fe-18Ni-8Cr)	赤い反応物

膜した。これら中間層厚みは 100 nm とした。中間層付き基板を、Gd124 超電導体形成用の溶融 KOH 溶液に浸漬させ、これら中間層上への超電導相の形成状態を調べた。成膜温度は 550, 600, 700℃とした。Gd124 相を超電導相として選んだ理由は、Y124 相よりも低温で合成可能であることと得られた 124 相の超電導転移温度が比較的高い (80 K) であることによる。

LaGaO₃ 中間層上では、すべての温度で基板全面を覆う超電導膜を得た。形成された Ga124 超電導結晶膜は c-軸配向しており面内配向もそろっていることを XRD 測定により確認した。一方、SrTiO₃ 中間層上では、表面の一部で LaAlO₃ 基板が露出していた。

以上のことより、基板表面の超電導層の被覆の程度、結晶方位の面内配向性の両面において、Ga 系ペロブスカイト結晶の中間層は、KOH フラックス法におけるシード層として非常に有望な材料であることが明らかとなった。

- 超電導特性

良好な被覆膜が得られた LaGaO₃ 中間層基板上的 Gd124 超電導膜の電気抵抗の温度変化を図 1 に示す。調べた 3 つの成膜温度のすべてで輸送電流によるゼロ抵抗を確認した。特に 550℃の成膜時の超電導転移温度は約 80 K であり、Gd124 で達成できる最高の転移温度である。このことより、基板上に形成した薄膜上であっても超電導特性の劣化の無い良質の超電導結晶膜が得られることが分かった。ただし、高温の成膜では転移温度が低下している。その理由はまだ解明されていないが、仮に中間層との反応であったとしても、成膜温度の低温化により解決可能であり、中間層材料を最適化することでさらに確実に超伝導膜の形成が可能となると考えられる。

- 金属基材上への超電導層の形成

今回の試験研究により、金属基板は KOH フラックスに対する耐性を有することが確認できた。また、適切な中間層を形成すると、下地基板の性質を覆い隠して長で押送を堆積できることも確認した。その際、中間層はシード層として面内方位のそろった超電導膜を形成させる機能を持たせることができた。これらを組み合わせれば、原理的には金属基材上にただ 1 層の中間層を堆積させる最も単純な構造で、溶融 KOH 法により超電導線材の製造が可能であるとの指導原理が実証できたと考えられる。計画で研究期間内に行なうこととしていた金属基板上への超電導膜の形成は実験として行なうことはできなかったが、当初のもくろみ通り、その実現可能性を強く示唆する結果を得られたことは、本研究を遂行したことによる大きな成果・進展であると考えている。

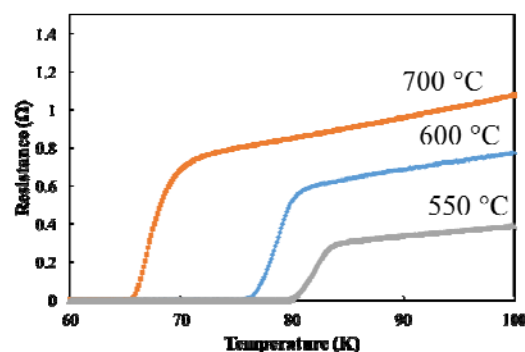


図 1 中間層上に形成された Gd124 超電導膜の抵抗の温度変化

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

本研究は、超伝導線材の構造を簡便化すると同時にコストパフォーマンスに優れた革新的製造法を実現することを目的に行った試験研究である。援助いただいた額はこの試験研究を遂行するに十分な額であったが、申請時の計画よりも減額されたものであったので、費目に応じて使用額を縮小、あるいは、不使用として対応した。

まず、設備備品費であるが、本研究の計画である KOH フラックス法による結晶成長法をテープ線材形成に適用するため、雰囲気制御可能な電気炉の導入を計画し、真空ポンプ、マスフローコントローラー、圧力モニター、制御用 PC の購入を予定していた。実際に使用では経費を節約するために、ガス流量と圧力の PC による制御に代えて、排気用の真空ポンプと酸素濃度のモニター、および、シーケンサーの導入を行なった。プロセス制御パラメータは減ることとなったが、計画して試料体の作製は問題なくできる設備とした。

また、消耗品では計画通り基材、原料、寒剤・ガス類を購入したが全体的に抑制的に使用した。とくに、金属基材への適用試験まで研究が進捗しなかったため、その分の使用額は計画時よりも少なくなった。助成された金額を超えたので印刷費、謝金は本経費での使用はなかったものの、情報収集は重要であるため旅費はほぼ計画通りの額を使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究の成果として、本来超電導結晶が成長しない基板であっても、中間シード層を一層だけ形成することで基材をおおう超電導膜を形成でき、さらに良好な転移温度を示した。また、2種類のシード層の比較により、シード層材料の違いで超電導層の被覆率の違いが見られ、最適なシード相材料では KOH フラックスと基材の接触を断ち切っていることが分かった。成膜温度の低下による超伝導特性の向上も見られた。つまり、中間層の材料選定や成膜温度などの中間シード層技術の最適化により、KOH フラックスによる基材の浸食を引き起こさないプロセスが可能であることが示された。

KOH フラックスに対する金属基材そのものの耐食性試験により、Ni 基合金、Fe 基合金の高耐食性が確認できた。したがって、超電導層の基板となる合金基材もこの手法に適用可能であることが判明した。金属基材上への超電導層の形成自体は、この研究期間内に実施できなかったものの、計画時のそれ以外の目標項目はすべて実施でき、すべて実用化に向けて肯定的な結果を与えた。

基材の耐性、中間シード層の効果が確認されたことで、KOH フラックス法を用いた簡便でコスト有利な金属基材超伝導線材の製造は、金属基材上への中間シード層の形成に関わる技術を開発することで達成されと考えられる。その中には金属基材上へのシード層の配向化技術が含まれるが、従来の超伝導線材で開発された圧延集合組織化技術を用いればよい。以上のことから、KOH フラックス法による超伝導線材の低コスト製造のための新規作成プロセスの実現に向けた取り組みをさらに追求する十分な価値があると考えられる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学術論文発表

- Low Temperature Fabrication of REBa₂Cu₃O_y Epitaxial Films on SrTiO₃ (100) Substrate Prepared by Molten Hydroxide Method in 1-atm Air, S. Funaki, Y. Yamada, Y. Miyachi, R. Okunishi, Physics Procedia 65 (2015): 125-128
- Fabrication of c-axis Oriented Epitaxial EuBa₂Cu₃O_{7-δ} and EuBa₂Cu₄O₈ Films on SrTiO₃ (100) Substrate by Molten Hydroxide Method at 450° C, Y. Miyachi, S. Funaki, Y. Yamada, Physics Procedia 65 (2015): 129-132
- Low temperature fabrication of Nd₁₂₃ epitaxial films by KOH flux method in ambient pressure, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi, IEEE Transactions on Applied Superconductivity 26 (2015), 7201404
- Low temperature liquid phase epitaxy of YBa₂Cu₃O_y films by the molten KOH method, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2015), 04EJ13

学会発表

- KOH フラックス法による高 T_c ストロニウム添加 Y124 膜の作製と評価、宮地 優悟、舩木 修平、奥西 亮太、山田 容士、2015 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
- KOH フラックス法による REBa₂Cu₃O_y の RE/Ba 置換 の改善に向けた合成条件の検討、奥西 亮太、舩木 修平、山本 諒太郎、宮地 優悟、山田 容士、2015 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
- MOD 種膜を用いた熔融水酸化物法 YBCO 膜の作製、児島 康大、舩木 修平、山田 容士、2015 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
- DC スパッタで作製した Y123 種膜を用いた熔融水酸化物法による Y124 膜の作製、添田 圭佑、児島 康大、奥西 亮太、宮地 優悟、舩木 修平、山田 容士、2015 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
- Process potential of KOH flux method for very low temperature growth of REBa₂Cu₃O_{7-δ} crystal and film, Yasuji Yamada, Shuhei Funaki, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi, The 12th European Conference on Applied Superconductivity
- Low temperature fabrication of high-T_c REBa₂Cu₃O_y films by oxygen partial pressure controlled KOH flux method, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Ryota Okunishi and Yugo Miyachi, The 12th European Conference on Applied Superconductivity
- Control of RE/Ba substitution by oxygen partial pressure for REBa₂Cu₃O_y phase using the molten KOH, Ryota Okunishi, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Yugo Miyachi, The 12th European Conference on Applied Superconductivity
- Effects of strontium substitution in YBa₂Cu₄O₈ films by the KOH flux method, Yugo Miyachi, Shuhei Funaki, Ryota Okunishi, Yasuji Yamada, The 12th European Conference on Applied Superconductivity
- 低温 LPE 法で成膜した REBa₂Cu₃O_y 膜の作製雰囲気制御による高特性化、舩木 修平、奥西 亮太、宮地 優悟、山田 容士、平成 27 年電気学会基礎・材料・共通部門大会
- Low temperature liquid phase epitaxy of YBa₂Cu₃O_y films by the molten KOH method, Shuhei Funaki, Yasuji Yamada, Ryota Okunishi, Yugo Miyachi, International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) 2015
- KOH フラックス法を用いた NdBa₂Cu₃O_y 膜の作製条件と Nd/Ba 置換の関係、舩木 修平、奥西 亮太、宮地 優悟、山田 容士、第 63 回応用物理学会春期学術講演会
- 種膜を用いた KOH フラックス法によるクラックフリー YCa₁₂₄ 膜の作製、添田 圭佑、児島 康大、奥西 亮太、宮地 優悟、舩木 修平、山田 容士、第 63 回応用物理学会春期学術講演会