

世界最大級(30cm×10cm)の超電導膜を作製

低コストな溶液プロセスで、臨界電流密度100万A/cm²以上を実現

産総研物質プロセス研究部門では、世界最大級(30cm×10cm)のエピタキシャル成長した高温超電導体(YBa₂Cu₃O₇)膜を、CeO₂中間層を介したサファイア基板の上に作製することに成功した。製膜法は原料溶液を「塗って・焼いて」超電導膜を作るものであり、気相プロセスと比べてはるかに低コストでかつ量産化が可能である。この大面積膜は液体窒素温度での臨界電流密度が面平均100万A/cm²以上という高い特性を示した。大面積超電導膜は、超電導から常電導への瞬間的転移を利用した限流器、マイクロ波領域での低損失性を利用した携帯電話基地局用フィルタ等各種応用機器・デバイスへの応用が期待されている。

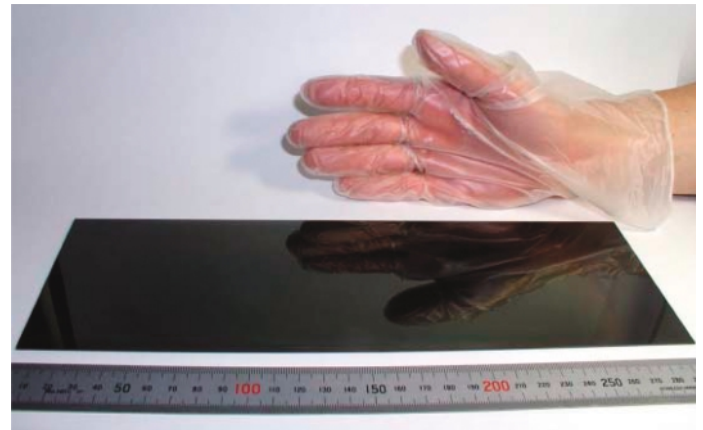


写真1 30cm×10cm超電導膜

抵抗ゼロで電流を流せる超電導体

高温超電導体(YBa₂Cu₃O₇)は、液体窒素温度に冷やすことで超電導状態となり電気抵抗がゼロとなる物質である。例えば、これを送電線に加工すると送電途中での電気抵抗によるロスを無くすることができ、冷却に必要なエネルギーを考慮しても銅線と比べて送電損失が約半分で済むと試算されている。

送電線材だけではなく、超電導体を薄膜(フィルム)状に加工することで様々な応用機器・デバイスが実現する。その1つが携帯電話基地局用マイクロ波通信フィルタである。超電導体薄膜のマイクロ波領域での低損失性を利用することで、現行誘電体フィルタと比べてはるかに高分解能かつ高感度の通信フィルタが作製でき、限られた周波数帯域を有効利用することができる。

電力システムの安定化に寄与する限流器

もう1つの応用先が限流器である。限流器とは、送電線や配電線に対する落雷や倒木などの事故によって発生する大きな電流を瞬時に抑制し、事故電流の遮断を容易にする新しいタイプの電力機器である。今後、電力系統間の連系や分散電源の導入が増加していくと、事故電流の急激な増大が予想されることから、このような機器の実現が望まれている(図1)。

現在、多くの方式の限流器開発が進められているが、中でも超電導膜に過大な電流が流れると超電導膜が超電導

(Super)状態から常電導(Normal)状態へと瞬時に転移する現象を利用して事故電流を抑制するSN転移抵抗型限流器は、低損失、小型化が望めるため、多くの期待が寄せられている。但し、電力用のSN転移抵抗型限流器を作製するためには、低コストかつ高臨界電流密度を有する大面積(幅広かつ長尺)の超電導膜が必要であり、このような超電導膜作製法の確立が強く求められている。

困難な大面積超電導膜作製

限流器に関する研究開発を行っている「経済産業省・NSS交流超電導電力機器基盤技術研究開発」(交流基盤研究)の基本計画では、大面積膜の目標サイズとして30cm×10cmサイズというチャレンジングな目標が設定されている。現在、超電導膜作製に関してはパルスレーザー蒸着法等の気相プロセスを主流として世界的に激しい開発競争が行われているが、気相プロセスは高コストでかつ量産化が困難という問題点がある。特に、大面積超電導膜を作製するためには、強力レーザー光源や特殊な移動製膜機構が必要となる。

これまでの超電導膜の最大サイズは、国内においては、直径7.5cmの円盤状、および10cm×3cmの矩形が住友電気工業(株)等から報告されている。また世界においては、ドイツ・ミュンヘン工科大学- THEVA社のグループが、直径20cmの円盤状(但し、中心部に非製膜部分が存在)あるいは20cm×10cmの矩形を作製しており、後者が矩形膜の最大サイズであった。

図1 限流器の動作状況と適用例

(Super-GM 「交流基盤研究」説明資料より)

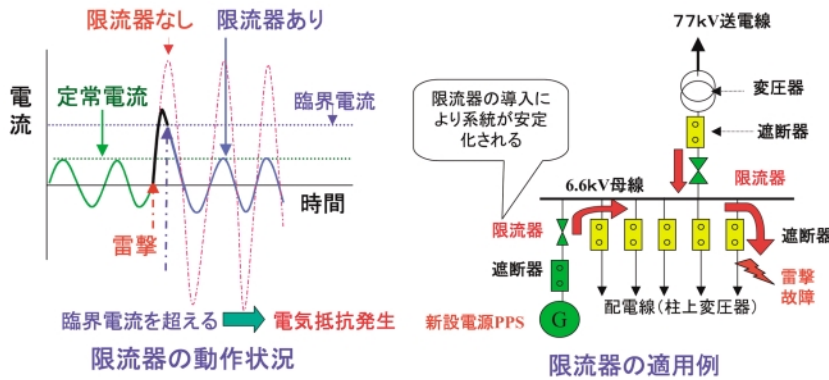
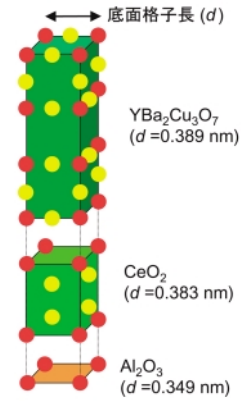


図2 超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{CeO}_2$ 中間層/サファイア(Al_2O_3)基板の結晶格子模式図

CeO_2 中間層を導入することで格子ずれを緩和して、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のヘテロエピタキシャル成長が実現する。



塗って焼いて作る超電導膜

物質プロセス研究部門では、交流基盤研究において塗布熱分解法を用いた大面積超電導膜作製の研究開発を行ってきた。塗布熱分解法とは、超電導体構成元素(イットリウム(Y),バリウム(Ba),銅(Cu))を含む金属有機酸塩を有機溶媒に溶解し、この溶液を基板に塗布した後、これを加熱処理することで有機成分を燃焼除去して超電導体を形成する方法(「塗って・焼いて」作る方法)であり、産総研が製法基本特許を有している。この方法は、気相プロセスと比べてはるかに低コストな(超電導膜の作製コストが10分の1以下)方法であり、大面積化が容易・量産化も可能であることから、大面積膜の作製と高い超電導特性の実現が期待されていた。

今回、世界最大級の超電導膜作製が塗布熱分解法で作製可能となったのは、30cm×10cmサイズに対応した製膜装置を導入し、塗布熱分解法に適した平滑なセリア(CeO_2)中間層が真空蒸着法により大面積にわたって均一に作れるようになったことと、その上への塗布熱分解法による超電導膜作製の熱処理条件の最適化に成功したためである(図2、3)。

製膜第1工程— CeO_2 中間層

基板は30cm×10cm×0.1cmサイズのサファイア($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)単結晶を用いた。限流器応用超電導膜用の基板材料としては、熱伝導度や耐熱衝撃性が高く大面積化が可能なサファイアが最適と考えられている。しかしサファイアは超電導体($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)と化学反応を起こすうえ、結晶構造が異なり、格子不整合性が大きい(ミスマッチ:約10%)ため、直接 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ をエピタキシャル成長させるのは困難である。そこで $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ とサファイアの中間の格子定数を持つ CeO_2 を中間層(バッファ層)として形成し、両者の格子不整合を緩和すると同時に化学反応を抑制する。ここではサファイア基板上に真空蒸着法にて CeO_2 中間層を40nm形成する。その際、温度分布の均一性を向上させるためにシールドを工夫し、RF(ラジオ波)アンテナにより酸素をプラズマ化する。 CeO_2 中間層は写真2に示すようにナノメートルレベルで平坦な表面を有しており、このことが中間層上への $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のエピタキシャル成長を可能とする。

製膜第2工程—超電導膜

次に、 CeO_2 中間層つきサファイア基板上に上述の塗布熱

図3 大面積超電導膜の工程模式図

第1工程にて CeO_2 中間層を真空蒸着法で形成し、第2工程で中間層上に超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を塗布熱分解法で形成する。

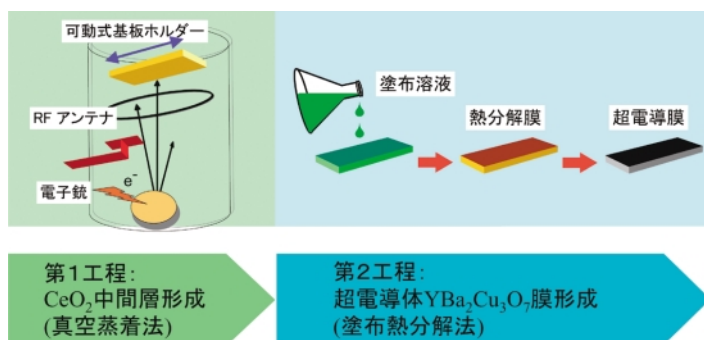


写真2 CeO_2 中間層の表面AFM像

CeO_2 配向結晶粒がナノメートルレベルで平坦な表面を形成している。

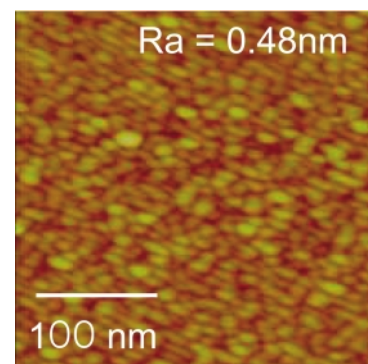
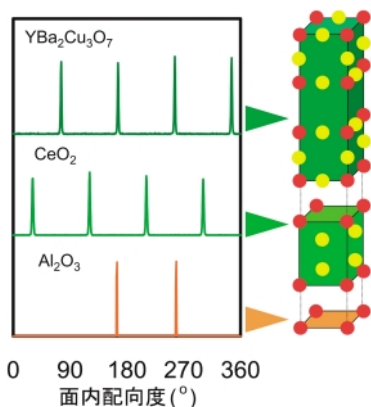


図4 超電導膜のX線回折図と面内配向関係

鋭いピーク形状は超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ および CeO_2 中間層の結晶配向のゆらぎが極めて小さいことを示し、良好なエピタキシャル膜であることがわかる。



分解法によって超電導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) を 250 nm 積層する。塗布熱分解法における出発原料は超電導体構成金属の有機化合物 (アセチルアセトナト) である。原料溶液を基板上に塗布した後、大型管状炉にて空气中 500℃ での仮焼成、酸素分圧を精密に制御した雰囲気下 (酸素分圧を 10 Pa → 10⁵ Pa へ 2 段階に切り替える) 約 750℃ での本焼成を行い、エピタキシャル成長した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を形成する。

高い臨界電流密度—基本計画目標を達成

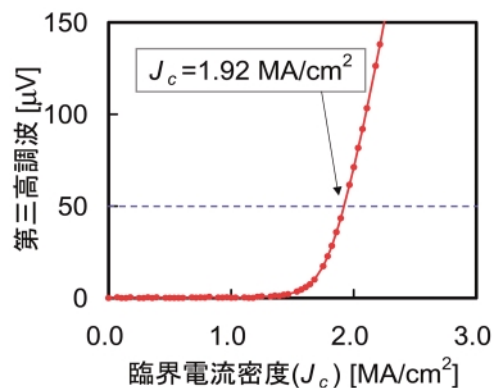
作製された超電導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) 膜は粒配向の揃ったエピタキシャル成長膜であることを X 線回折で確認した (図 4)。また、液体窒素温度 (-196℃) での臨界電流密度 (J_c) が最高 190 万 A/cm²、面平均でも 100 万 A/cm² 以上という非常に高い特性を有することが誘導電流法によって示された (図 5)。ここで J_c とは、単位断面積 (1 cm²) 当たりの超電導体に抵抗ゼロで流すことのできる最大の電流値のことをいう。この値が高いほど抵抗ゼロで大電流を流せることになるため、超電導膜にとって実用上、最も重要な特性であり、交流基盤研究においては 100 万 A/cm² が J_c の目標に設定されている。ここで誘導電流法とは、大面積超電導

写真3 12cm×1cmサイズ超電導膜を組み込んだ4直列限流モジュール

(株) 東芝および Super-GM が研究開発中

図5 超電導膜の超電導特性 (誘導法臨界電流密度 (J_c))

最高で 190 万 A/cm²、面平均でも 100 万 A/cm² 以上という高い J_c を示した。この特性は交流基盤研究の基本計画目標をクリアするものである。



膜に交流磁界を印加して、それによって誘導される電圧の第 3 高調波成分から J_c を非破壊的に測定する方法である。

すなわち、今回作製した大面積超電導膜のサイズ (30 cm × 10 cm) は世界最大級であり、その超電導特性は交流基盤研究の基本計画目標をクリアして、SN 転移抵抗型限流器設計上の要求仕様を満たすものとなっている。

今後の展開—限流器実現へ

現在、超電導発電関連機器・材料技術研究組合 (Super-GM) において、大面積超電導膜を用いた限流器作製の技術開発が進められている。写真 3 は、(株) 東芝および Super-GM が研究開発中の限流素子に、産総研が塗布熱分解法で作製した 12 cm × 1 cm サイズ超電導膜を組み込んだ 4 直列限流モジュールである。このモジュールを用いた通電試験により、通電法でも 100 万 A/cm² 以上の高 J_c を確認した。ここで通電法とは、超電導膜に電流及び電圧端子を取り付け、直流電流を通電したときの電流—電圧特性から J_c を測定する方法である。今後、限流モジュールを用いた限流動作の実証試験を行う予定である。

低コストな大面積超電導製膜技術の確立は、SN 転移抵抗型限流器のスケールアップ (高電圧、高電流化) と低コスト化に大きく貢献する。従って、今回の成果は限流器実現に向けた大きなステップであると考えている。

●本研究は NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構) の交流超電導電力機器基盤技術研究開発の下で実施された。なお、限流モジュールは (株) 東芝 研究開発センターおよび超電導発電関連機器・材料技術研究組合 (Super-GM) により作製された。

● 問い合わせ

独立行政法人 産業技術総合研究所 物質プロセス研究部門
無機固体化学グループ 眞部 高明
E-mail : manabe.t@aist.go.jp
〒 305-8565
茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5