

塗布熱分解法による超電導膜の合成

— 限流器等への研究展開 —

真部 高明*、相馬 貢、山口 巖、松井 浩明、土屋 哲男、熊谷 俊弥

酸化物超電導体を薄膜や長尺テープ状に加工できれば電力分野やマイクロ波デバイス等への応用が図れるが、これら超電導体は脆く難加工性であるため、まず超電導薄膜製造技術の確立が重要である。この論文では、事故電流抑制に有望な限流器応用を目的として、塗布熱分解法 (MOD) により高品質な大面積超電導膜の合成技術を開発した際に、製品ニーズに対応する目標を達成するために採用したシナリオや要素技術等を紹介する。塗布熱分解法は、原料溶液を基板に塗って焼成するだけという低コストで簡便な金属酸化物の成膜技術である。

キーワード: 塗布熱分解法、超電導体、薄膜、限流器、マイクロ波デバイス、線材

Preparation of superconducting films by metal organic deposition

– Research and development towards a fault current limiter and other electric devices –

Takaaki MANABE*, Mitsugu SOHMA, Iwao YAMAGUCHI, Hiroaki MATSUI,
Tetsuo TSUCHIYA and Toshiya KUMAGAI

For the application of oxide superconductors to power-electric and microwave devices, it is necessary to form oxide superconductors into films and tapes. Since oxide superconductors are fragile and processing resistant, establishing a thin film processing technology for oxide superconductors is important. In this article, we describe our approach to developing such technology with an example that involves the processing of high quality large-size superconducting thin films by metal organic deposition (MOD) for the realization of a fault current limiter. MOD is a simple and low-cost processing technology for metal oxide thin films, which are prepared by dipping a substrate in a coating solution and firing the substrate.

Keywords: Metal organic deposition, superconductor, thin films, fault current limiter, microwave devices, coated conductor

1 研究の背景

1.1 酸化物高温超電導体と限流器への応用

1986年に発見された酸化物高温超電導体は、その後ペロブスカイト類縁化合物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (以下 YBCO という) の発見で臨界温度 (電気抵抗ゼロの超電導状態となる温度: T_c) が 90 K に向上したため、高価な液体ヘリウム (沸点 4 K) にかわって安価な液体窒素 (沸点 77 K) を冷却剤として使えることから実用への期待が高まった。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まで済むと試算された^[1]。

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さまざまな応用機器・デバイスが実現す

る。その一つに SN 転移抵抗型 (薄膜抵抗型) 限流器がある。2章で述べるように、限流器とは送電線や配電線に対する落雷や倒木等の事故によって発生する大きな過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 (図 1)^{[1][2]}。薄膜抵抗型限流器 (図 2) は、信頼性が高く高電圧・大電流化が可能のため、低コスト超電導膜を用いることによって分散電源多量連系に向けた開発が期待されている。

1.2 塗布熱分解法

著者らは高温超電導体の発見以前から塗布熱分解法 (MOD: Metal organic deposition) によるセラミックス薄膜作製プロセスの開発を行ってきた。塗布熱分解法は構成元素を含む金属有機化合物を有機溶媒に溶解し、この溶液を基板に塗布した後に加熱処理することで有機成分を

産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第 5
Advanced Manufacturing Research Institute, AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan * E-mail: manabe.t@aist.go.jp

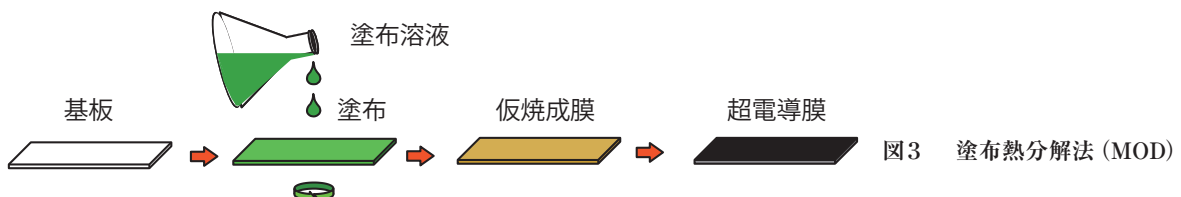
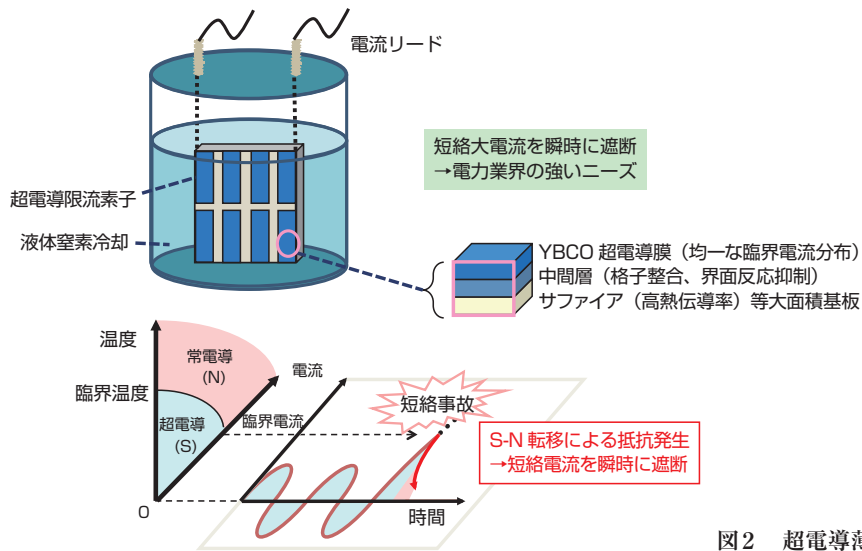
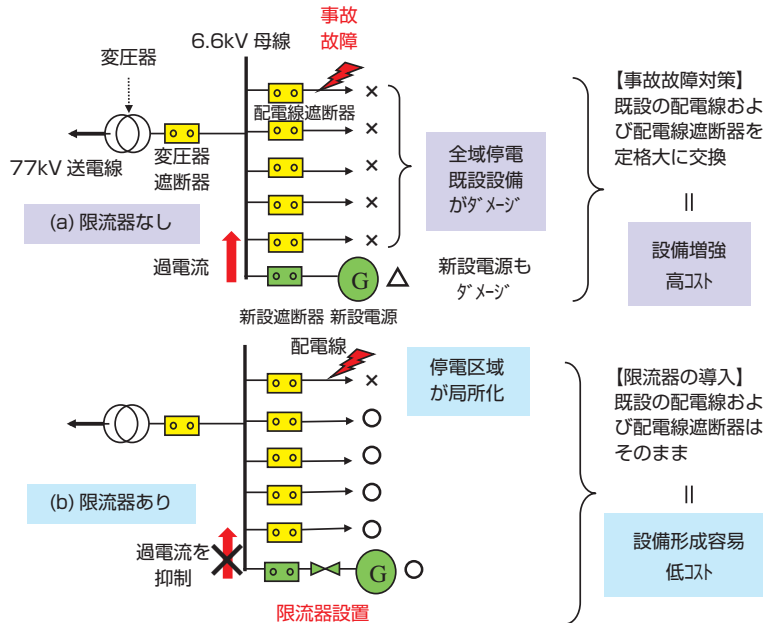
Original manuscript received June 6, 2014, Revisions received July 25, 2014, Accepted August 11, 2014

燃焼除去して金属酸化物膜を形成する方法（“塗って・焼いて” 作る方法）である（図3）^{[3][4]}。

塗布熱分解法は「塗って焼く」だけという単純な工程から成り、高真空や高電圧を発生させる大規模な装置を使わないため、①膜の化学組成を正確にコントロールしやすい、②プロセス温度が比較的低温である、③さまざまな形状の大面积基板上や長尺テープ等にも応用できる、④完全燃焼時に排出されるのは水蒸気と二酸化炭素であり、トリフル

オロ酢酸塩を原料とした塗布熱分解法（TFA-MOD）^[5] のようにフッ化水素等の有害物質を排出しないので環境負荷が低い、という特長をもつ。

この論文では、電源多様化技術開発委託費「交流超電導電力機器基板技術研究開発」^[1] 等において、限流器応用を目的として、塗布熱分解法により高品質な大面积超電導膜の合成技術を開発した際に、製品ニーズに対応する目標を達成するために採用したアプローチや手法等を紹介する。



2 事故電流抑制装置（限流器）の必要性和薄膜抵抗型限流器における超電導薄膜の要求仕様

超電導薄膜の応用先の一つとして薄膜抵抗型限流器があることを前章で述べた。電力自由化や逼迫時の対応のため、自家用電源の余剰電力等の分散電源を電力会社の配電線に接続して運用する系統連系が進められている。分散電源が連系されるとたとえば図1(a)に示すような短絡事故の際、電力系統に瞬間的に大きな過電流（事故電流・故障電流）が流れ、全域停電や分散電源発電機のダメージ、電力機器が破損といった事故等が起りやすくなる。このような事故故障を防ぐには既設の配電線および配電線遮断器を定格大のものに交換するなど高コストの設備増強が必要となる。これに対し、図1(b)に示すように限流器を導入すれば既設の配電線遮断器および配電線がそのまま使えて設備形成が容易であるため、その実現が望まれている^[1]。ここで限流器（限流遮断装置）とは過電流が回路中に流れることを抑制し、事故電流からエネルギーネットワーク（配電系・基幹系）等のシステムを守る機器である。

現在、薄膜抵抗型や整流器型等の受動（自律動作）型限流器、および半導体スイッチ型やアーク駆動型等の能動型限流器の開発が進められている。薄膜抵抗型限流器（図2）は受動型限流器の一種であり、超電導薄膜に過大な電流が流れると超電導薄膜が超電導（Super）状態から常電導（Normal）状態へと瞬時に転移して大きな抵抗が発生する（SN転移、クエンチともいう）現象を利用して事故電流を抑制する^[6]。この方式は可動部分がないため、能動型限流器と比較して信頼性が高い。超電導膜の直並列化によって高電圧・大電流化が可能であるため、低コスト超電導膜を用いることによって分散電源多量連系に向けた開発が期待されている。

薄膜抵抗型限流器用の超電導膜に求められている性能は以下のようである。

- ①臨界電流（超電導状態で流せる電流）が大きいこと
→臨界電流密度（ J_c ：以下では77 Kで1 cm²あたり流せる臨界電流をいう）が高く、幅が広いこと
- ②常電導状態に転移したときに高抵抗となり、高電圧を発生させること
→薄膜で電流方向に長いこと

このように、超電導膜の幅と長さはそれぞれ電流と電圧に関係し、また使用する超電導膜の枚数が多くなると直並列化の工程数や接続抵抗による損失が増大するため、高 J_c で大面積の超電導膜が必要である。電源多様化技術開発委託費「交流超電導電力機器基板技術研究開発」における開発目標は以下であった^[7]。

- ・高い臨界電流密度（ $J_c > 100$ 万A/cm²）

- ・大面積（10 cm×30 cm）

ここで超電導膜の J_c 値は、薄膜の微細組織に強く依存しており、高 J_c を達成するためにはYBCOの粒子配向が3次元的に揃った単結晶的膜であることが必要である。そのため、YBCOと格子整合性のよい（格子定数の差が小さい）単結晶を基板とし、その上にYBCOをエピタキシャル成長させ、単結晶的な超電導膜を作製する必要がある。後述するように限流器用の超電導膜の基板には耐熱衝撃性および熱伝導率の観点からサファイア（アルミナ単結晶）基板が有望視されており、市販サファイアの最大サイズがこの10 cm×30 cmであった。なおサファイアはYBCOとの格子不整合性が大きく（ミスマッチ：約10%）高温でYBCOと反応するため、両者の間に適切な中間層を形成することが必要である。また臨界電流を大きくするために超電導膜は厚いことが望ましいが、YBCOの熱膨張率（ $13 \times 10^{-6}/K$ ）はサファイアの熱膨張率（ $5 \sim 7 \times 10^{-6}/K$ ）の約2倍であり^{[8][9]}、YBCO膜厚が約300 nm（臨界膜厚）を越えると成膜温度（700-800℃）から冷却の際に熱応力によってマイクロクラックが生じてしまうため、サファイア上で得られる膜厚は300 nm以下となる。

3 塗布熱分解法と従来の大面積成膜技術との比較および目標実現のためのシナリオ

2章から明らかなように、薄膜抵抗型限流器の開発には高 J_c で大面積の超電導膜の合成技術の確立が必要である。一方で著者らは、YBCOの発見直後から塗布熱分解法を用いたYBCO薄膜作製プロセスの研究に取り組んできた。本章ではまず、塗布熱分解法と従来の大面積成膜技術との比較を行った後に、限流器応用を目的とした大面積超電導膜を塗布熱分解法により合成する際に、2章で抽出された製品ニーズから要求される目標を達成するための研究開発のシナリオを説明する。

3.1 塗布熱分解法と他の大面積成膜技術との比較^{[3][4]}

図3に示す塗布熱分解法と従来の金属酸化物の大面積成膜技術とを比較すると以下ようになる。

1) 従来技術の内容

- ①気相法（蒸着法、PLD法、スパッタ法、化学蒸着法）：成分原子（分子）を気体状態までバラバラにして基板に堆積させる方法であり、緻密で良質のエピタキシャル膜を作製しやすい。
- ②液相法（スラリーコート法、ゾル・ゲル法）：目的物質の粉体を溶媒に分散させたスラリーや金属アルコキッドを重縮合させたゾルを基板に塗布・乾燥後焼成しセラミックス膜を得る方法。

2) 従来技術の問題点

①気相法は気相発生工程と基板上への堆積工程の制御を同時に行う必要があるため組成の制御や大面積化が困難な上、高真空や高電圧等の発生のため高価な設備や大電力を必要とし、高コスト、高エネルギー負荷になりやすい。

②液相法は粉体やゾルを乾燥させたゲルが焼結するため多結晶的な無配向膜となり性能が低い。

すなわち気相法は高 J_c のエピタキシャル膜が得られるが、高コストで大面積では不均一になりやすい。従来、気相法で作製されたYBCO膜の最大サイズは、共蒸着法で20 cm径（中心に非蒸着部あり）^[10]および10 cm×20 cm（一方向基板移動）^[11]；PLD法で7 cm×20 cm^[12]；スパッタ法で7 cm径^[13]であった。一方液相法では、低コストで均一な大面積膜は得られるが、多結晶的な無配向膜で J_c は低いという問題がある。

3.2 目標達成のためのシナリオ

そこでこの研究では2章で抽出された製品ニーズから要求される目標を達成するために次の二段階に分けたシナリオで研究開発を進めることとした。

I. YBCO薄膜作製の実証と高 J_c 達成

II. 高 J_c の大面積YBCO膜の成膜

ここで塗布熱分解法による超電導膜合成の研究を時系列的に述べると、当初はIだけが開発の目標であった。YBCO超電導体発見の直後から溶液法による超電導成膜技術においても国際的に熾烈な開発競争が行われたが、著者らは他の研究機関に先んじてYBCO膜のゼロ抵抗を実証し、特許を出願することができた。一方、YBCO超電導体発見の直後から薄膜応用ではジョセフソン素子等が、厚膜応用では超電導線材、コイル、マグネット等への展開が語られていたが、いずれの応用においてもまずは高 J_c （ > 100 万 A/cm²）を実現することが求められていた。この時点における研究シナリオを図示すると、図4となる。

焼成温度が高いとYBCO膜は基板との界面で化学反応を起こすため、界面反応を抑制するために低温プロセスを開発し、さらにこの低温化によって使えるようになった格子整合基板を用いてYBCO膜の配向性向上を試みたところ、溶液法であるにもかかわらず予想外にエピタキシャル

膜ができ、高 J_c が得られた。この概略については次章で述べる。

このようにIのシナリオでエピタキシャルYBCO膜が作製できることが明らかになってきた頃に、電力の自由化や分散電源の多量連系の話がもちあがり、分散電源多量連系の際に電力機器の耐力仕様増強を低コストで行う上で超電導薄膜限流器が有望視されたため、Iで得られた「エピタキシャルYBCO成膜および高 J_c 化」をコア技術としてIIのシナリオが設定された。しかしながら一挙に高 J_c の大面積YBCO膜を作製するには多くの困難が予想されたため、以下のII-1、II-2の目標達成のための研究開発を同時進行させ、最終的に2章で抽出された製品ニーズから要求される目標II-3を達成するというようにした。

II-1 格子整合基板上へのYBCO成膜の大面積化

II-2 サファイア（格子不整合）基板上への中間層/超電導膜多層成膜

II-3 超電導体/中間層/サファイア積層大面積膜作製

このシナリオを図5に示し、5章で概略を述べる。また表1に超電導膜作製シナリオI、IIにおける目標達成のための要素技術とその概要を示し、各目標達成に主要な役割を果たした要素技術を枠で囲んだ。

4 YBCO薄膜作製の実証と高 J_c 達成

本章では図4に示すシナリオIにより高 J_c 化を達成するまでの概略を述べる。

4.1 溶液調製と酸素中熱処理によるYBCO成膜の実証

表1に示すように、目標I-1の達成には塗布溶液の原料・溶媒探索、熱処理条件探索および低反応性基板の選択が主な開発要素であった。

一般に、電気陰性度の異なる金属の有機化合物は溶解度が異なることが多く、多成分系では均一溶液を調製することは困難である。この研究では出発原料として特徴ある構造の（側鎖を有したり配位子として作用したりする）有機化合物を採用するとともに溶媒の種類（炭化水素、アルコール、酸、ケトン、アルデヒド、エステル、窒素化合物）および鎖長を変えて溶媒探索試験を行った結果、Y、Ba、Cu

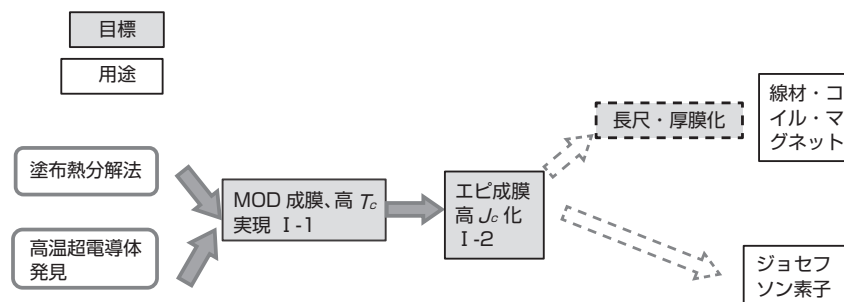


図4 塗布熱分解法による高 J_c 超電導膜作製のシナリオI

表1 超電導膜作製シナリオI、IIにおける目標達成のための要素技術

目標	基板・種類・サイズ	中間層	溶液	塗布	仮焼成	本焼成	用途
I-1: MOD成膜、高 T_c 実現	低反応性基板選択・YSZ・12 mm Φ 、25x25 mm 2	—	原料・溶媒探索	ディップ	熱分解	酸素中熱処理条件探索	
I-2: 高 J_c 化	格子整合単結晶・STO・5x10 mm 2	—	溶液チューニング	スピコート	熱分解	低酸素低温 T_c 化開発	(ジョセフソン素子)
II-1: 先行的な大面積積化	大面積格子整合単結晶・STO、LAO・2 cm Φ 、5 cm Φ		溶液チューニング	スピコート	熱分解	低酸素低温 T_c 化(赤外線急加熱)	
II-2: 多層 T_c の検討	格子不整合単結晶・GFAI 2 ・2x2 cm 2	CeO $_2$ 蒸着	溶液チューニング	スピコート	熱分解	低酸素低温 T_c 化(管状炉)	
II-3: 大面積積層化	大面積格子不整合単結晶・GFAI 2 ・1x12 cm 2 、3x21 cm 2 、10x30 cm 2	大面積CeO $_2$ 蒸着	溶液チューニング	大面積スピコート	熱分解	低酸素低温 T_c 化(大面積管状炉)	限流器
II-4: 低 R_s 化、パターンング	低誘電率基板・LAO,LSAT・GFAI 2 着・2x2 cm 2 、5 cm Φ	[CeO $_2$ 蒸着]	溶液チューニング	スピコート	光照射・熱分解(光MOD)	低酸素低温 T_c 化	マイクロ波フィルタ
II-5: 長尺・厚膜化、高 J_c 化	配向性金属・Ni-W等・1 cm幅	CeO $_2$ 蒸着	厚塗り溶液、ピン止めの導入	ディップ他	光照射・熱分解(光MOD)?	低酸素低温 T_c 化	線材

を高濃度かつ均一に溶解した塗布溶液を作製することができた。この溶液を基板上に塗布して大気中 500 °C で熱分解させ、Y $_2$ O $_3$ -BaCO $_3$ -CuO からなる仮焼成膜を形成したのち、焼結体と同様の酸素中 950 °C での本焼成・固相反応により YBCO 成膜実証に成功し^{[14][15]}、溶液および製法の基本特許を取得した。しかしながら焼成温度が高いため、ペロブスカイト構造をもつチタン酸ストロンチウム(SrTiO $_3$ 、ミスマッチ：約 1 %) 等の格子整合単結晶基板は仮焼成膜中の BaCO $_3$ と反応したため YBCO 膜が得られなかった。そこで反応性の低いイットリア安定化ジルコニア焼結体を基板とすることによって初めて $T_c=90$ K が得られたが膜は多結晶的であり、液体窒素温度 (77 K) における J_c は低かった (~ 1000 A/cm 2)^[16]。

4.2 低温プロセス開発と高 J_c の達成

目標 I-2 の達成には低酸素圧を利用した低温プロセスの開発が最も重要であった。

酸化物高温超電導体は酸素が欠損すると超電導性が失われるため従来は酸素中での焼成がなされていた。著者らは岸尾らの研究にヒントを得て^[17]、YBCO のような遷移金属を含む機能性酸化物は、原子価制御が重要であり、酸素分圧 (pO_2) と温度 (T) を制御して熱処理する必要があると考えた。そこで塗布溶液を熱分解 (= 仮焼成) して得られた粉末について pO_2 を変化させた熱分析を行い、生成物を X 線回折した結果、低酸素圧を用いることにより YBCO の生成温度が 100 °C 以上低下することが明らかとなった^[18]。

最高温度が 700 °C 台での熱処理であれば YBCO と SrTiO $_3$ 等の格子整合単結晶基板との反応は十分抑制され

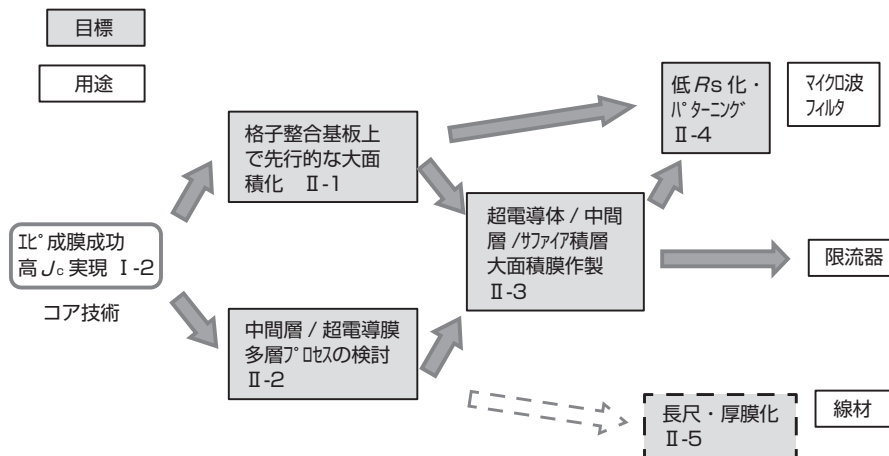


図5 限流器用の大面積超電導膜作製のシナリオII

るため、SrTiO₃ 基板上へのYBCO成膜を行った。この際、製品膜厚の均一性と再現性を向上させるため、スピンドーターを導入して溶液を塗布し^[19]、大気中500℃で仮焼成した。

次に仮焼成膜を本焼成する際の酸素分圧および昇温速度を最適化することによって熱処理最高温度を従来比約200℃低温化すること（低温プロセスの開発）に成功した。この様子を酸素分圧（ p_{O_2} ）の対数と温度の逆数（ $1/T$ ）とを両軸としてYBCOおよび酸化銅（Cu₂O-CuO）の安定領域を示したエリンガム図上で模式的に表わすと図6のようになる（配向性については次章で述べる）^[20]。ここで従来の酸素中熱処理が経路I-1、低温プロセスが経路I-2に相当する。経路I-2では低酸素圧を用いるため、本焼成時に酸素がより少ない非超電導体のYBa₂Cu₃O₆が生成するが、本焼成後に酸素1atmに切り替え、冷却時に酸素を結晶内に取り込ませることで、超電導体であるYBa₂Cu₃O₇に転換することができる。さらに当時としては驚くべきことに経路I-2で作製されたYBCO膜は、溶液から出発したにもかかわらず基板に対してエピタキシャル成長しており、77Kにおける J_c として気相法YBCO膜に匹敵する100万A(=1MA)/cm²以上が得られ目標I-2を達成した^{[21][22]}。

5 高 J_c の大面积YBCO膜の成膜

本章ではシナリオI-2の「エピ成膜成功、高 J_c 実現」をコア技術として、図5に示すシナリオIIにより高 J_c 大面积膜を実現するまでの概略を述べる。

4章でSrTiO₃基板上に作製されたYBCO膜は5mm×10mmといった小サイズであった。基板と膜との反応性や格子不整合のため、限流器用として望ましい大面积サファイア（単結晶アルミナ）基板上への成膜を一挙に達成することは困難であったが、一方で早く大面积YBCO膜の性能を試したいという強い要望があったので、図5のようにII-1格子整合基板上で先行的にYBCO膜の大面积化を示しつつII-2サファイア上への中間層の作製とYBCO成膜のチューニングを同時進行させ、その後II-3超電導体/中間層/サファイア積層膜の大面积化を図ることにした。

5.1 格子整合基板上への成膜の大面积化

目標II-1の達成には低温プロセスで最適昇温速度の選択が主要な課題であった。

格子整合基板の面積を大きくしていくと同じ熱処理条件でも小さい基板のときと比べて J_c が低くなりやすかった。初めはこの原因がわからなかったが、図6のエリンガム図を参考にとすると、気相法の場合と同様に、YBCOやCuOの熱分解温度付近で高 J_c のc軸配向（超電導電流の流れやすい配向）になりやすい領域と、それより酸素分圧が高

い領域や低温側で低 J_c のa軸配向（超電導電流の流れにくい配向）になりやすい領域があることがわかった^{[23][24]}。このことを利用して気相法ではc軸配向領域で成膜してc軸配向膜を得ている^[25]。これに対して塗布熱分解法では、一旦堆積した仮焼成膜を本焼成するため、昇温速度が小さい通常の電気炉中の熱処理ではa軸配向領域を通過する際に、基板の面積が大きくなると局所的にa軸粒子の結晶成長が進んでしまい、a軸配向が混在するようになると考察された。

そこで急加熱が可能な赤外線加熱式熱処理炉を導入して、昇温速度および均一加熱条件を調べた結果、a軸配向の生じやすい低温域を急加熱によって速やかに通過させることによって、a軸配向成長が抑制されc軸配向膜が得られるようになった。直径5cmの格子整合LaAlO₃(LAO、ミスマッチ：約2%)基板に作製した厚さ700nmのYBCO膜は、非常に緻密で平滑であり、誘導法で測定した J_c も非常に高かった(>2MA/cm²)^{[26][27]}。また急加熱であってもYBCOとLAOは格子整合であり、熱膨張率も近い(YBCO:13×10⁻⁶/K、LAO:12.6×10⁻⁶/K^[9])ため、クラックは生じなかった。このように格子整合LAO基板の上では高 J_c のYBCO厚膜を得ることができる。しかしながらLAO基板は作製される最大サイズが約5cm径であり、大面积化に対応できない。また耐熱衝撃性および熱伝導率が低く、クエンチ時の発熱を液体窒素で冷却した際に熱応力で基板が破損しやすいため、限流器応用には不適と考えられる。

5.2 サファイア（格子不整合）基板上への中間層成膜

限流器応用超電導膜用の基板材料としては、熱伝導率や耐熱衝撃性が高く、大面积化が可能なサファイア（単結

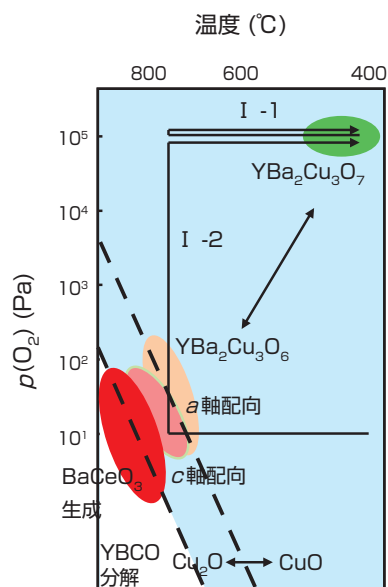


図6 エリンガム図におけるYBCO膜の配向および反応

晶アルミナ) が最適である。しかし、サファイアは YBCO 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 YBCO をエピタキシャル成長させるのは困難である。そこで気相法^{[10]、[13]}と同様にして、中間層 (バッファ層) として CeO_2 (ミスマッチ: 約 1 %) を用い、格子不整合性を緩和するとともに化学反応を抑制することを試みた。

サファイア基板上に成膜条件 (温度、成膜速度、酸素圧、プラズマ化条件) を変化させて真空蒸着法にて CeO_2 中間層を形成したところ、RF (ラジオ波) アンテナにより酸素をプラズマ化し、蒸着温度を高くすることで、 CeO_2 の配向を望ましい (100) 配向にすることができ、ナノメートルレベルで平坦な表面を有する CeO_2 中間層が得られることがわかった^{[28]、[29]}。

中間層成膜と並行して中間層上への塗布熱分解法による YBCO 成膜とのチューニングを図った。熱処理条件は、格子整合基板のときとおよそ同じであるが、中間層に CeO_2 を用いると、YBCO との反応による BaCeO_3 生成が問題となってくる。すなわち BaCeO_3 が生成すると膜中の Ba の量が少なくなるため金属組成比が 1:2:3 からずれるだけでなく、YBCO の結晶性も低下して超電導特性が著しく劣化してしまう。そこで CeO_2 中間層を用いた場合の YBCO 膜の生成条件を調べた結果、図 6 のように高温あるいは酸素分圧が低いと BaCeO_3 が生成しやすいことがわかった。また CeO_2 中間層上への YBCO 成膜条件を最適化するうちに、 CeO_2 は YBCO との格子ミスマッチは小さいが、結晶構造が YBCO と異なる蛍石型構造であるため CeO_2 上での YBCO 結晶成長速度は比較的小さくなり、格子整合基板のような赤外線加熱炉を用いた急加熱は必要なく、管状炉加熱で十分であることが明らかとなった。中間層成膜法と熱処理方法のチューニングの結果、 CeO_2 中間層を 40 nm とし、最高熱処理温度約 750 °C で高 J_c の YBCO 成膜に成功した (目標 II -2 の達成)^{[30]、[31]}。

5.3 超電導体/中間層/サファイア積層膜の面積化

ついで中間層成膜およびその上への超電導多層成膜の面積化を図った。ここで問題となったのは両者の成膜時における膜厚および熱処理温度・雰囲気の一貫性である。

まず中間層成膜ではこれらの一貫性を向上させるために蒸着源を 2 機とするとともに、ヒーターおよびシールドを工夫して蒸着温度の低下を防ぎ、RF (ラジオ波) アンテナにより酸素をプラズマ活性化した。RF のパワーを上げ、蒸着温度を高く保つことで、面積にわたって均一なナノメートルレベルで平坦な表面を有する面積 CeO_2 膜が得られた^{[28]、[29]}。

一方面積 YBCO 成膜では、大型基板に対応するスピー

ンコーターを導入し、塗布膜厚が均一となるように粘度や蒸発速度をチューニングした溶液を塗布した。つぎに仮焼成工程では大型のマッフル炉あるいは管状炉を用いて昇温速度および雰囲気制御することで全面均一な仮焼成膜を作製した。さらに 5.2 の結果より、本焼成工程では赤外線加熱炉を用いた急加熱は必要ないことが明らかとなったため、温度均一性の高い大型管状炉を用いて精密な温度・雰囲気制御を行うことで 10 cm × 30 cm というような大面積サファイア基板上に高特性の YBCO 膜を作製することに成功した (図 7)。すなわち、誘導法による平均 $J_c = 2.6 \text{ MA/cm}^2$ であり、測定点の大部分で平均 J_c の $\pm 20 \%$ 以内という均一性が得られ、プロジェクトの目標値を達成した (II -3)^{[31]、[33]}。

6 その後の展開

塗布熱分解法 (MOD) による大面積超電導膜の合成技術の開発について前章まで述べてきた。本章ではその後

(1) 外部機関 (企業、大学、電中研) との共同研究および産総研内研究 (エネルギー技術研究部門と共同) で、この研究で開発した超電導膜を提供して限流素子を作製し、その直並列化によりプロトタイプ限流器を試作して限流試験を行った結果、および (2) マイクロ波デバイスおよび線材への応用を目指した取り組みについて述べる。詳しくは引用論文を参考にいただきたい。

6.1 限流器の試作試験

素子用の超電導膜はスループット・均一性が高い 3 cm × 21 cm の CeO_2 /サファイア基板上へ成膜し、その上にクエンチ後の発生電圧を高くできる高抵抗の金銀合金の分流層を設ける構造^[34]とした。

①共同研究: モックアップ装置 (図 8)

2 並列素子を 6 直列接続した 6.6 kV 級単相限流器ユニットで 11.3 kA のピーク電流が 4.5 kA に限流された。この結果に基づいて 6.6 kV 級三相限流器の概念設計を行った^[35]。

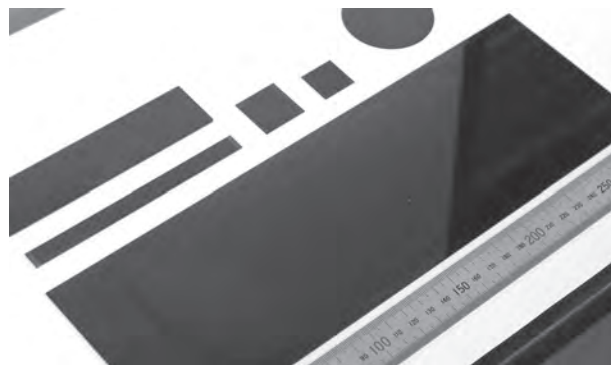


図 7 各種形状の基板上に作製された大面積 YBCO 膜

②産総研内研究：

産総研が開発した無誘導分流抵抗を用いた500 V/200 A単相限流器ユニットで3.5 kAのピーク電流が770 Aに
限流された^[36]。

また、分散電源用限流器に用いる大面積超電導膜のコス
トも試算され、実用化目標コストを将来的に下回ることが
示されている^[37]。

これらの成果をもとに、大面積超電導膜の作製プロセス
の企業への技術移転を進めている。

6.2 マイクロ波デバイスおよび線材への応用

①移動体通信基地局用マイクロ波フィルター

高温超電導体はマイクロ波領域において金属よりも表面
抵抗が低いと、超電導膜を加工したフィルターを移動体
通信基地局システムに組み込むことにより、通信品質向上
により、通話エリアの拡大や電磁波の影響の低減が図られ
る^{[38][39]}。ここで超電導成膜に求められる目標（Ⅱ-4）は、
大面積（5 cm 径）低誘電率基板への両面成膜、低い表面
抵抗およびパターンニングである。著者らはこの分野への応
用に関して以下のような成果を得た。

- a. 2 cm×2 cm LaAlO₃ 基板上へのマイクロ波フィルターの
作製とフィルター特性の実証^[40]
- b. 5 cm 径 LaAlO₃ 基板上への YBCO 成膜と低表面抵抗の
達成^[41]
- c. 5 cm 径 CeO₂/サファイア基板への YBCO 両面成膜と低表
面抵抗の達成^[42]
- d. 塗布光照射法による YBCO 成膜と同時パターンニングの可
能性^[43]

②線材応用

YBCO 超電導線材の製造は化学気相法（CVD）や、
トリフルオロ酢酸塩を原料とした塗布熱分解法（TFA-
MOD）によりこれまでに長尺化や厚膜化がなされてきた。
一方、この研究で紹介した塗布熱分解法は、原料に有害

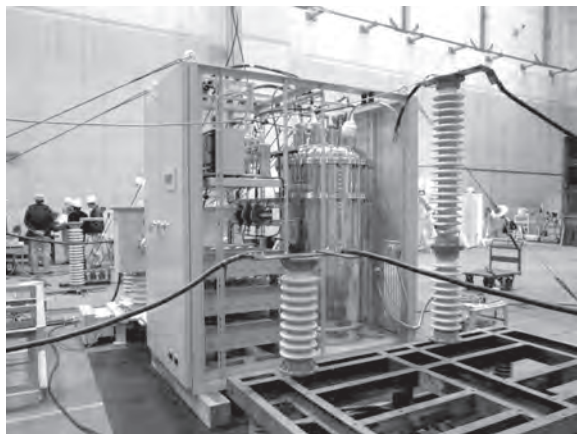


図8 6.6 kV 級単相試作限流器

なフッ素を含まないことからフッ素フリー（FF-）MOD とも
よばれ、低コストで低環境負荷な線材作製方法となること
が期待される。著者らは長尺化が可能な配向金属基板上
への高臨界電流（ I_c ）膜（すなわち高 J_c かつ厚膜）の開発
を目標（Ⅱ-5）として研究を遂行し、現在までに以下の成
果が得られている。

- a. 厚塗り溶液の開発：1回の塗布焼成で0.8 μmを達成^[44]
- b. 本焼成繰り返しで厚膜：4 μmのエピタキシャル膜を作製
- c. ピン止めの導入による高 I_c （>200 A/cm）達成：FF-
MOD膜として最高^[45]

7 まとめ

この論文では限流器応用を目的として、塗布熱分解法
により高品質な大面積超電導膜の合成技術を開発した際
に、製品ニーズに対応する目標を達成するために採用した
以下の二つのシナリオと要素技術を紹介した。

- I. YBCO 薄膜作製の実証と高 J_c 達成
- II. 高 J_c の大面積 YBCO 膜の成膜

すなわち I では溶液化学に基づいた均一溶液の調製と固
体物理化学に基礎をおく低酸素を用いた低温プロセスの開
発が主要であり、溶液から出発したにもかかわらず基板に
対してエピタキシャル成長した高 J_c 膜が得られた。

一方 II では、Ⅱ-1 格子整合基板上で先行的に YBCO 膜
の大面積化を示しつつ、Ⅱ-2 格子不整合のサファイア上へ
の中間層の作製と YBCO 成膜のチューニングを同時進行
させ、その後Ⅱ-3 超電導体 / 中間層 / サファイア積層膜
の大面積化を図るというアプローチをとった。このアプ
ローチを開発計画にしたがって遂行するうえで、グループ内
に気相成膜を専門とする研究者と液相成膜を専門とする研
究者がいて両者の連携・フィードバックがうまくいったこと、
および適切な時期に大型基板に対応した作製装置および
評価装置を導入できたことが大きな役割を果たした。

これらのアプローチはマイクロ波デバイスおよび線材へ
の応用へも活かされている。

謝辞

限流試験写真をご提供いただいた古河電気工業株式会
社パワー&システム研究所ならびに超電導実用限流器の研
究開発共同研究委員会の皆さまに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構：「交
流超電導電力機器基盤技術研究開発」事業原簿，I-2-I-6
(2005).
<http://www.nedo.go.jp/content/100091370.pdf>
- [2] 大熊武，岩田良浩：超電導限流器，電気学会誌，117 (4)，

- 222-226 (1997).
- [3] 水田 進, 熊谷俊弥, 真部高明: 塗布熱分解法による超伝導膜の合成, *日本化学会誌*, 1997 (1), 11-23 (1997).
- [4] 山口 巖, 真部高明, 熊谷俊弥, 水田 進: 塗布熱分解法によるエピタキシャル酸化物膜の作製, *日本応用磁気学会誌*, 24 (8), 1173-1180 (2000).
- [5] 荒木猛司, 山際勝也, 平林泉: トリフルオロ酢酸塩(TFA)を用いるMetalorganic deposition (MOD)法によるYBCO成膜とプロセス条件, *低温工学*, 35 (11), 516-522 (2000).
- [6] K. Ueda, K. Yasuda, K. Inoue, A. Kikuchi and K. Iwadate: R&D of HTS power cable and fault current limiter in Super-ACE project, *Physica C*, 392-396, 1171-1179 (2003).
- [7] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 「交流超電導電力機器基盤技術研究開発」 事業原簿, 基本計画-I (2005).
<http://www.nedo.go.jp/content/100091370.pdf>
- [8] G. Kästner, D. Hesse, M. Lorenz, R. Scholz, N.D. Zakharov and P. Kopperschmidt: Microcracks observed in epitaxial thin films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 150 (1), 381-394 (1995).
- [9] 川崎雅司: 高温超伝導デバイス用薄膜技術, *低温工学*, 31 (11), 563-571 (1996).
- [10] H. Kinder, P. Berberich, W. Prusseit, S. Rieder-Zecha, R. Semerad and B. Utz: YBCO film deposition on very large areas up to $20 \times 20 \text{ cm}^2$, *Physica C*, 282-287 (1), 107-110 (1997).
- [11] C. Hoffmann, A. Lümke, U. Schmatz, M. Bauer, R. Metzger, P. Berberich and H. Kinder: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ deposition of large moving plates for continuous processing, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 13 (2), 2879-2881 (2003).
- [12] B. Schey, W. Biegel, M. Kuhn and B. Stritzker: Large area pulsed laser deposition of YBCO thin films, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 9 (2), 2359-2362 (1999).
- [13] J. Geerk, F. Ratzel, H. Rietschel, G. Linker, R. Heidinger and R. Schwab: Simultaneous double-sided deposition of HTS films on 3-inch wafers by ICM-sputtering, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 9 (2), 1543-1546 (1999).
- [14] T. Kumagai, H. Yokota, K. Kawaguchi, W. Kondo and S. Mizuta: Preparation of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) thin films by the dipping-pyrolysis process using organic acid salts, *Chem. Lett.*, 1987 (8), 1645-1646 (1987).
- [15] 真部高明, 横田洋, 熊谷俊弥, 近藤和吉, 水田 進: 金属ラウリン酸塩の塗布熱分解による $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導薄膜の合成, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 98 (2), 220-224 (1990).
- [16] T. Kumagai, W. Kondo, H. Yokota, H. Minamiue and S. Mizuta: Preparation of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films by the dipping-pyrolysis process using metal acetylacetonates, *Chem. Lett.*, 1988 (3), 551-552 (1988).
- [17] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki: Determination of oxygen nonstoichiometry in a high- T_c superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 (7), L1228-L1230 (1987).
- [18] T. Kumagai, T. Manabe, W. Kondo, H. Minamiue and S. Mizuta: Effects of heat treatment conditions on the critical current densities of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ films prepared by the dipping-pyrolysis process, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, L940-L942 (1990).
- [19] T. Manabe, W. Kondo, S. Mizuta and T. Kumagai: Preparation of high- J_c $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ films on $\text{SrTiO}_3(100)$ substrates by the dipping-pyrolysis process at 750°C , *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (9B), L1641-L1643 (1991).
- [20] T. Manabe, K. Arai, W. Kondo, S. Mizuta and T. Kumagai: Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ films on SrTiO_3 and MgO by the dipping-pyrolysis process under low- $p(\text{O}_2)$ heat treatment, *J. Mater. Res.*, 7 (9), 2337-2342 (1992).
- [21] T. Kumagai, T. Manabe, W. Kondo, S. Mizuta and K. Arai: Preparation of high J_c $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ -Ag composite films on $\text{SrTiO}_3(100)$ substrates by the dipping-pyrolysis process, *Appl. Phys. Lett.*, 61 (8), 988-990 (1992).
- [22] T. Kumagai, H. Yamasaki, K. Endo, T. Manabe, H. Niino, T. Tsunoda, W. Kondo and S. Mizuta: Critical current densities at 77K in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ -Ag films prepared by dipping-pyrolysis process, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (11A), L1602-L1605 (1993).
- [23] T. Manabe, W. Kondo, S. Mizuta and T. Kumagai: Crystallization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ films on $\text{SrTiO}_3(100)$ by postannealing of precursors prepared by dipping-pyrolysis process, *J. Mater. Res.*, 9 (4), 858-865 (1994).
- [24] T. Manabe, I. Yamaguchi, W. Kondo, S. Mizuta and T. Kumagai: Processing of superconducting films and tapes by dipping-pyrolysis process, in K. Yamafuji and T. Morishita (eds.), *Advances in Superconductivity VIII/2*, Springer, 589-594 (1994).
- [25] M. Mukaida and S. Miyazawa: Nature of preferred orientation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 4521-4528 (1993).
- [26] T. Manabe, W. Kondo, I. Yamaguchi, M. Sohma, T. Tsuchiya, K. Tsukada, S. Mizuta and T. Kumagai: Critical current density and microwave surface resistance of 5-cm-diameter YBCO films on LaAlO_3 substrates prepared by MOD using an infrared image furnace, *Physica C*, 417, 98-102 (2005).
- [27] T. Manabe, M. Sohma, I. Yamaguchi, K. Tsukada, W. Kondo, K. Kamiya, T. Tsuchiya, S. Mizuta and T. Kumagai: Surface resistances of 5-cm-diameter YBCO films prepared by MOD for microwave applications, *Physica C*, 445-448, 823-827 (2006).
- [28] M. Sohma, I. Yamaguchi, K. Tsukada, W. Kondo, S. Mizuta, T. Manabe and T. Kumagai: Cerium oxide (CeO_2) buffer layers for preparation of high- J_c YBCO films on large-area sapphire substrates ($30 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$) by coating pyrolysis, *Physica C*, 412-414, 1326-1330 (2004).
- [29] M. Sohma, I. Yamaguchi, K. Tsukada, W. Kondo, K. Kamiya, S. Mizuta, T. Manabe and T. Kumagai: Preparation of CeO_2 buffer layers for large-area MOD-YBCO films ($10 \times 30 \text{ cm}^2$) with high- J_c , *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 15 (2), 2699-2702 (2005).
- [30] T. Manabe, M. Sohma, I. Yamaguchi, W. Kondo, K. Tsukada, S. Mizuta and T. Kumagai: 2-D large-size YBCO films on sapphire for FCL prepared by coating-pyrolysis process, *Physica C*, 392-396, 937-940 (2003).
- [31] T. Manabe, M. Sohma, I. Yamaguchi, W. Kondo, K. Tsukada, K. Kamiya, S. Mizuta and T. Kumagai: Distribution of inductive J_c in two-dimensional large-size YBCO films prepared by fluorine-free MOD on CeO_2 -buffered sapphire, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 15 (2), 2923-2926 (2005).
- [32] T. Manabe, M. Sohma, I. Yamaguchi, W. Kondo, K. Tsukada, S. Mizuta and T. Kumagai: Preparation of high- J_c large-size YBCO films ($30 \times 10 \text{ cm}^2$) by coating-pyrolysis process on CeO_2 -buffered sapphire, *Physica C*, 412-414, 896-899 (2004).
- [33] 長村光造, 松本要: 実用高温超伝導線材の開発現状と展望, *応用物理*, 73 (1), 3-13 (2004).
- [34] H. Yamasaki, M. Furuse and Y. Nakagawa: High-power-density fault-current limiting devices using superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films and high-resistivity alloy shunt layers, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4427-4429 (2004).
- [35] T. Nitta, T. Matsumura, J. Baba, M.D. Ainslie, S. Torii, H.

- Kado, T. Kumagai and M. Shibuya: Tests for conceptual design of 6.6 kV class superconducting fault current limiter with YBCO thin film elements, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 19 (3), 1964-1967 (2009).
- [36] H. Yamasaki, K. Arai, K. Kaiho, Y. Nakagawa, M. Sohma, W. Kondo, I. Yamaguchi, H. Matsui, T. Kumagai, N. Natori and N. Higuchi: 500 V/200 A fault current limiter modules made of large-area MOD-YBa₂Cu₃O₇ thin films with high-resistivity Au-Ag alloy shunt layers, *Supercond. Sci. Tech.*, 22 (12), 125007 (2009).
- [37] 山崎 裕文, 新井 和昭, 古瀬 充穂, 中川 愛彦, 海保勝之, 熊谷 俊弥, 渋谷正豊, 仁田 旦三: 超電導薄膜限流器とテープ巻線型限流器の導体コスト比較, *低温工学*, 41 (9), 397-404 (2006).
- [38] 瀬恒謙太郎, 榎原晃: 高温超伝導体の移動体通信への応用—基地局用マイクロ波フィルター—, *応用物理*, 66 (4), 351-355 (1997).
- [39] 榎原伸義, 超伝導フィルターの小型化検討, *応用物理*, 72 (1), 21-26 (2003).
- [40] T. Kumagai, T. Manabe, I. Yamaguchi, S. Nakamura, W. Kondo, S. Mizuta, F. Imai, K. Murayama, A. Shimokobe and Y-M. Kang: Preparation of YBCO films by CP-process for HTS microwave filters, in T. Yamashita and K. Tanabe (eds.), *Advances in Superconductivity XII*, Springer, 927-929 (2000).
- [41] T. Kumagai, T. Manabe, W. Kondo, K. Murayama, T. Hashimoto, Y. Kobayashi, I. Yamaguchi, M. Sohma, T. Tsuchiya, K. Tsukada and S. Mizuta: Characterization of 50-mm-diameter Y123 films prepared by a coating-pyrolysis process using an infrared image furnace, *Physica C*, 378-381, 1236-1240 (2002).
- [42] M. Sohma, K. Kamiya, K. Tsukada, I. Yamaguchi, W. Kondo, S. Mizuta, T. Manabe and T. Kumagai, Fabrication of double-sided YBa₂Cu₃O₇ films on CeO₂-buffered sapphire substrates by MOD process, *IEICE Trans. Electron.*, E89-C (2), 182-185 (2006).
- [43] M. Sohma, T. Tsuchiya, K. Tsukada, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, K. Koyanagi, T. Ebisawa and H. Ohtsu: Preparation of epitaxial YBCO films by a novel excimer-laser-assisted MOD, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 17 (2), 3612-3615 (2007).
- [44] I. Yamaguchi, W. Kondo, T. Hikata, K. Kamiya, H. Matsui, M. Sohma, K. Tsukada, Y. Nakagawa, T. Kumagai and T. Manabe: Preparation of Y123 thick films by fluorine-free MOD using a novel solution, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 21 (3), 2775 -2778 (2011).
- [45] H. Matsui, H. Ogiso, H. Yamasaki, T. Kumagai, M. Sohma, I. Yamaguchi and T. Manabe: 4-fold enhancement in the critical current density of YBa₂Cu₃O₇ films by practical ion irradiation, *Appl. Phys. Lett.*, 101 (23), 232601 (2012).

執筆者略歴

真部 高明 (まなべ たかあき)

1988年東京大学工学部合成化学科卒業。同年工業技術院化学技術研究所入所、2009年産業技術総合研究所先進プロセス研究部門機能薄膜プロセス研究グループ長。2014年コンプライアンス推進本部総括企画主幹(先進製造プロセス研究部門兼務)。市村学術賞貢献賞、日本セラミックス協会進歩賞等受賞。世界最大級大面積超電導膜の合成と限流器への応用等に取り組み、この論文では主としてシナリオIIを担当した。



相馬 貢 (そうま みつぐ)

1989年北海道大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了。同年工業技術院化学技術研究所入所。1996年磁性薄膜研究により博士(工学)取得。2001年産業技術総合研究所物質プロセス研究部門主任研究員。2014年先進プロセス研究部門機能薄膜プロセス研究グループ長。この論文では超電導膜に適した高品質中間層の気相合成、塗布光照射法による高特性薄膜の超電導フィルター応用等に取り組んだ。



山口 巖 (やまぐち いわお)

1994年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。同年工業技術院物質工学工業技術研究所入所。同所無機材料部、産業技術総合研究所物質プロセス研究部門を経て、現在先進製造プロセス研究部門主任研究員。2009年京都大学大学院工学研究科博士(工学)取得。この論文では超電導体や各種酸化物のエピタキシャル薄膜の合成と評価、厚膜作製プロセスと超電導テープ線材への応用等に取り組んだ。



松井 浩明 (まつい ひろあき)

2006年東北大学理学研究科博士課程修了。同研究科助教を経て、2008年産業技術総合研究所入所。現在先進製造プロセス研究部門主任研究員。博士(理学)。この論文では塗布光照射法による高特性超電導膜合成、ナノ構造制御による高臨界電流密度発現機構の解明等に取り組んだ。



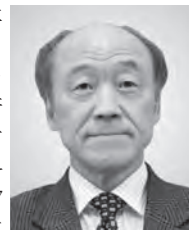
土屋 哲男 (つちや てつお)

1998年東京理科大学大学院理工学研究科博士課程修了。工業技術院物質工学工業技術研究所COE特別研究員を経て2000年産業技術総合研究所入所、2010年先進製造プロセス研究部門フレキシブル化学研究グループ長、工学博士。1999年光MODによる機能性薄膜の結晶成長を着想、以来、金属有機化合物の光分解による金属酸化物の低温多結晶成長、エピタキシャル成長、ナノ粒子光反応法によるフレキシブル薄膜法を開発。この論文では塗布光照射法による超電導体の作製プロセスの開発等に取り組んだ。



熊谷 俊弥 (くまがい としや)

1974年早稲田大学理工学部応用化学科卒業。1975年工業技術院東京工業試験所入所、2001年産業技術総合研究所研究グループ長を経て2009年先進製造プロセス研究部門副研究部門長、現在招聘研究員。博士(工学)。市村学術賞貢献賞等受賞。エネルギー関連材料を中心とした無機材料科学研究に従事。1987年世界で初めて本法によるY系超電導膜合成に成功し、合成・応用に関する研究開発を主導した。この論文では主としてシナリオIを担当した。



査読者との議論

議論1 全般

質問・コメント(赤穂 博司:未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合)

この論文は、酸化物高温超電導体の電力応用として、限流器を一つの大きなターゲットとして焦点を絞り、その開発に向けて、シナリオを構築するとともに要素技術の選択と組み合わせが示されており、シンセシオロジーの論文として価値があると思われます。

質問・コメント（小林 哲彦：産業技術総合研究所）

この論文は、限流器への応用に向けた大面積超電導膜の作成に関する論文であり、掲載を推薦します。

議論2 限流器の説明

質問・コメント（赤穂 博司）

この論文においては、酸化物高温超電導体の電力応用として、限流器の開発を目的としています。このため、はじめに分野外の読者にも限流器をイメージとして理解できるボンチ絵を示すことが重要と思われます。論文中では、限流器の構造や原理が図示され、また、2章においても文章では記述されていますが、電力システム全体の中で、限流器の役割と重要性を表すボンチ絵を示すことにより、より理解が進むように思われます。また、図8で示した試作限流器を含む装置写真との対応も、より明確になるかと思われます。

さらに、1章において、「多くの方式の限流器開発が進められている」との記述がありますが、他の方式についても少し具体的例を挙げていただくことにより、より明確になるかと思われます。

回答（熊谷 俊弥）

図1として電力系統中で限流器の役割を示すボンチ絵を追加し、図2の上部に図8で示した装置写真と対応がつくような「クライオスタット中で冷却された限流器」を示すボンチ絵を挿入しました。

2章において、受動型および能動型限流器を2、3例示しました。

議論3 シナリオIとシナリオIIの関連

質問・コメント（赤穂 博司）

限流器の開発に向けては、本来シナリオIとシナリオIIとは、連続的に関連すると理解していますが、図4と図5に分けて記述することにより、シナリオIとIIの関連性が不明確になっているように感じました。MOD成膜による高 T_c 化と高 J_c 化に成功し、それをコア技術として、大面積化や積層大面積化へと研究開発を進めていくことで限流器の開発を飛躍的に展開しているのがこの論文のシナリオと主旨かと思っています。さらに、低 R_s 化・パターンニングにより、マイクロデバイス応用へ発展し、また、将来的には、長尺・厚膜化により、線材応用に展開できるとのシナリオでしょうか。限流器開発を中心として、シナリオを提示し、マイクロデバイス応用や線材応用をその他の展開として記述するシナリオは如何でしょうか？

回答（熊谷 俊弥、真部 高明）

この論文全体のシナリオと主旨についてはご指摘のとおりです。しかしながら時系列的に述べますと、シナリオI設定の段階（高温超電導体の発見当時）では限流器という出口は明確になっておらず、各種電力機器応用は「夢」であり、その実現のために「高 J_c 化」を必須目標として研究開発を進めたのが実状です。その後高 J_c 化を達成し、限流器を含む各種デバイスが具体的なターゲットとして明確になった段階でそれぞれの製品ニーズに対応する目標とそれを達成するシナ

リオを設定して研究開発を進めました。この論文では限流器応用を中心としていますが、マイクロ波デバイスへの応用はある程度同時進行させてきた経緯があります。これらをふまえて、シナリオIとシナリオIIと分けて図示して記述しています。なお、図5でI-2の「エビ成膜成功、高 J_c 実現」がシナリオIIにおけるコア技術であることを明示しました。

議論4 塗布熱分解法の特長

質問・コメント（小林 哲彦）

塗布熱分解法の特長の一つとして、「④焼成時に排出されるのは水蒸気と二酸化炭素であるので環境負荷が低い」と記述されていますが、条件によればVOCや不完全燃焼ガスの発生もあるのではないのでしょうか？

回答（真部 高明）

ご指摘のように、不完全燃焼時にはVOC等のガスも発生します。また、この項目は気相法に対する塗布熱分解法の特長ではなく、トリフルオロ酢酸塩を原料とする塗布熱分解法（TFA-MOD）に対してこの論文で用いたフッ素フリー原料を用いた同法（FF-MOD）の特長を記述したものです。読者にもこれらがわかるように④を追記修正しました。

議論5 赤外線急加熱プロセス

質問・コメント（赤穂 博司）

技術的な質問です。5章に記述されていますように、 a 軸配向成長を抑制し、 c 軸配向膜を得るため、赤外線加熱式による急加熱プロセスを開発されていますが、基板と膜との熱膨張係数の差により、膜にクラックが生じないのでしょうか？ご教示いただければ幸いです。

回答（真部 高明）

LAO上の厚さ700 nmのYBCO膜は急加熱であってもクラックは生じませんでした。それは格子整合でかつ熱膨張率も近いためであることを記載しました。

なお、熱膨張率差が大きいサファイア上の膜は、成膜後の冷却時にマイクロクラックが入りやすく、YBCOの膜厚が300 nm以下と制限されることを2章に追記しています。

議論6 薄膜の大面積化と低温プロセス

質問・コメント（小林 哲彦）

薄膜の大面積化のため、「膜と基板との界面反応を減らし、配向性を向上させることによって J_c を上げるために低温プロセスを開発した」とありますが、専門外の読者には、「膜と基板との界面反応を減らし」の意味が分かりにくいと感じますので、補足説明が必要です。

回答（真部 高明）

ご指摘の点を含め、前原稿は記述が整理されていませんでしたので、焼成温度が高いとYBCO膜は基板との界面で化学反応を起こす→界面反応を抑制するために低温プロセスを開発→この低温化によって格子整合基板を用いることが可能に→格子整合基板を用いてYBCO膜の配向性向上を試みた」と記述を改めました。