

# 住友電工における RE 系高温超電導線材の開発

住友電気工業株式会社 パワーシステム研究開発センター 本田 元気

## 1. はじめに

住友電工は低コストフッ素フリー有機金属塗布熱分解 (FF-MOD) 法にて人工ピンを導入した  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (以下 GdBCO と記載) 膜の作製プロセスを確立し、200 A (77 K、自己磁場下) 以上の  $I_c$  (4 mm 幅当たりの臨界電流値、以下同様) を有する 120 m 長の線材作製に成功した。図 1 に  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  系 (RE: 希土類元素、以下 RE 系と記載) 超電導線材の外観写真を示す。本報告では、住友電工での RE 系超電導開発の歴史を振り返りつつ、人工ピンの導入技術の開発により  $I_c$  を飛躍的に向上させることを可能とした 2 つの要素技術について紹介する。

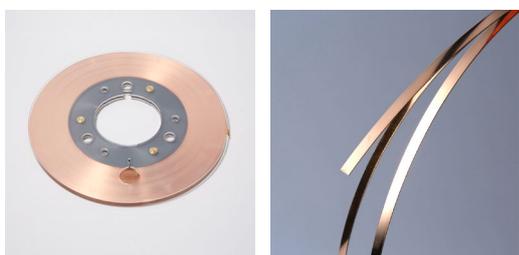


図 1 RE 系超電導線材の外観写真

## 2. 住友電工の RE 系超電導開発

1987 年に YBCO 高温超電導材料が発見され、1988 年にパルスレーザー蒸着 (PLD) 法を用いた薄膜作製が報告<sup>1)</sup>されてほどなく、住友電工でも PLD 法による高温超電導薄膜の開発を始めており、 $\text{SrTiO}_3$  基板上で  $8 \text{ MA/cm}^2$  という高い  $J_c$  を得た<sup>2)</sup>。その後は線材作製のために金属基板上での開発を進め、2012 年には  $I_c$  は 270 A に達し (図 1)、NEDO の「イットリウム系超電導電力機器技術開発」における 66 kV 級三心一括型超電導ケーブルシステムへ 6.9 km の線材を供し、2013 年 2 月に実証試験に成功した。

一方で、MOD 法を用いた薄膜作製も YBCO 発見当初から世界各所で試みられており、1987 年に熊谷らは YSZ 基板上での YBCO 成膜事例を報告している<sup>3)</sup>。MOD 法は、各構成金属の金属有機化合物を溶媒に溶かして作製した溶液を基板上に塗って焼くという簡便な成膜手法であるが、金属有機化合物の熱分解時に難分解性の炭酸バリウムが生成するため、当初得られた YBCO 膜は超電導転移幅が 30 K 程度と広がった。この問題に対し、Gupta らは、原料に TFA (トリフルオロ酢酸) 塩を使用し、中間体として炭酸バリウムを生成させずにフッ化バリウ

ムを生成させる TFA-MOD 法を 1988 年に報告<sup>4)</sup>、超電導転移幅が 2 K 以下という品質の膜を得ている。TFA-MOD 法は、フッ化バリウムの分解による YBCO の生成を水蒸気によって制御するプロセスであり、フッ化バリウムの分解時に強酸性で腐食性の高いフッ化水素ガスが生成する。これに耐えられる設備設計を要することや、除害設備を要することからコスト増が懸念され、これに対してフッ素を含まない MOD 法は FF (フッ素フリー) -MOD 法として開発が進められてきた。

MOD 法は PLD 法などの気相合成法と異なり、原料が安価で薄膜化の際の収率が 100% に近いこと、一般的な電熱炉を熱源とするのみで高価なエネルギー源が不要なこと、さらに非真空プロセスであることから、他薄膜作製法に対して低コストを実現できる可能性がある。住友電工は 2004 年から、究極の低コストプロセスを目指し FF-MOD 法による線材開発をスタートした。基礎となる成膜条件の把握は主にスピコート法による塗布にて単結晶基板上で行い、2004 年には  $\text{CeO}_2$ /サファイア単結晶基板上で  $1 \text{ MA/cm}^2$ 、2008 年には  $\text{CeO}_2$ /YSZ 単結晶基板上で  $6 \text{ MA/cm}^2$  の  $J_c$  を得た<sup>5,6)</sup>。その後、金属基板上での開発を進め、塗布から本焼までの工程を複数回繰り返す手法を開発し、2011 年に厚さ  $4.7 \mu\text{m}$ 、 $I_c$  が 101 A という 100 A を超える MOD 膜の作製に成功した<sup>7)</sup>。この手法は、原料溶液の酸性度が TFA-MOD 法に比べて中性に近いため超電導膜の上に原料溶液を塗布しても超電導膜を溶かさないといい FF-MOD 法のメリットを活かしたものである。

## 3. FF-MOD 膜への人工ピンの導入

従来の FF-MOD 法は平衡反応で結晶成長が進むことから、異相や欠陥の少ない「きれいな」膜ができやすい手法である。一方で、これは磁束ピンが少ないことを意味し、磁場に対して弱い膜であることを意味する。昨今では、MRI や NMR、核融合といった高磁場用途へのニーズが非常に高まっていることから、住友電工では、FF-MOD 膜へのピン導入に取り組み、磁場中の  $I_c$  向上に成功した<sup>8)</sup>。以下開発した技術について解説する。

### 3-1. 多結晶化熱処理導入による配向安定化

配向した中間層上で REBCO (RE: 希土類元素) 超電導膜を安定してエピタキシャル成長さ

せるためには、前述の炭酸バリウムの分解を如何に行うかがポイントとなる。そこで、炭酸バリウムの分解プロセスとエピタキシャル成長のプロセスを分離することを考え、炭酸バリウムの分解プロセスとして「多結晶化熱処理」を導入した。100 ppm 以上の酸素濃度化で仮焼膜を熱処理し XRD で評価すると、680°C 以上で炭酸バリウム由来のピークが減少し始め、REBCO(103)ピークが出現する。これは、炭酸バリウムが分解して REBCO の多結晶が生成したことを意味する。炭酸バリウムを完全に分解させ REBCO 多結晶を生成させる多結晶化熱処理を施した後、例えば GdBCO では 800°C 以上に加熱（本焼）すると、多結晶化していた GdBCO が配向成長する。多結晶化熱処理を施さなかった膜と施した膜で本焼後に十分な配向膜を得られる最適温度範囲を比較すると、前者は 10°C 程度の狭い範囲しか最適範囲がなかったが、後者は 30°C 程度と広い範囲で配向膜を得ることができることを確認した。

### 3-2. BaMO<sub>3</sub> ナノ粒子の開発

ピン材料として一般的に用いられている BaMO<sub>3</sub> (M=Zr, Hf など) を FF-MOD 膜へ導入するため、まずは原料溶液に M の金属有機化合物を添加し、本焼時に BaMO<sub>3</sub> を生成させる手法を検討した。しかし、この手法では BaMO<sub>3</sub> の生成と REBCO 結晶配向を近い温度帯で行うことになり、REBCO を安定して配向させることが困難であった。そこで、BaMO<sub>3</sub> の生成と REBCO 結晶配向化処理を分離することを目的とし、BaMO<sub>3</sub> のナノ粒子導入を試みることにした。BaMO<sub>3</sub> ナノ粒子は、ソルボサーマル法による高温・高圧合成により作製し、合成条件の最適化により 2 nm 程度のサイズのナノ粒子を得ることに成功した。この手法にて作製したナノ粒子を GdBCO 原料溶液に添加し、さらに前項で解説した多結晶化熱処理を導入したプロセスにて熱処理することで、ナノ粒子を導入しつつ GdBCO 配向膜を得ることに成功した。BaHfO<sub>3</sub> を 2.7mol% 添加した GdBCO 膜については、20 K、20 T の環境下での I<sub>c</sub> は 230 A に達した。

### 4. 長尺線材の作製

以上の手法を用いて作製した長尺線材の I<sub>c</sub> 分布を図 2 に示す。原料溶液には BaZrO<sub>3</sub> ナノ粒子を 2.7 mol% 添加した GdBCO 溶液を使用した。基板にはベース材のステンレス基板に銅箔を貼り合わせ表面にニッケルをめっきしたクラッド基板を用い、CeO<sub>2</sub>/YSZ/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 構造の中間層をスパッタ法により積層した。この基板上へダイコート法により原料溶液塗布し、リール to リール法による熱処理を行った。218 A (77 K、

自己磁場下) の平均 I<sub>c</sub> を有し、120 m にわたって均一な I<sub>c</sub> 分布を持つ線材の作製に成功した。今後はさらなる高 I<sub>c</sub> 化、長尺化、低コスト化を進め、量産体制の確立を図っていく。

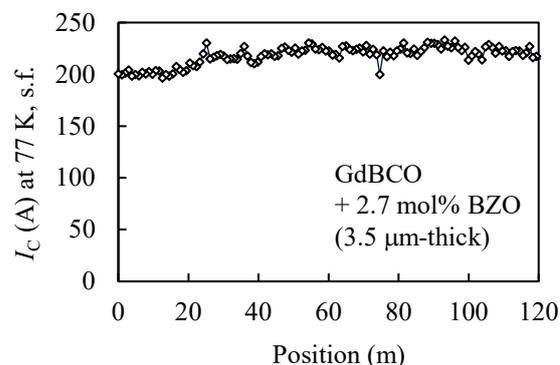


図 2 BaZrO<sub>3</sub> ナノ粒子を 2.7 mol% 添加した GdBCO 線材の I<sub>c</sub> 分布 (77 K、自己磁場下)

### 5. 謝辞

本報告内容の一部は超電導応用基盤技術研究体の研究として、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて実施したものである。BaMO<sub>3</sub> ナノ粒子の開発は、東北大学・蟹江澄志教授との共同研究で実施したものである。

### 6. 参考文献

- 1) Inam et al. : Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 908
- 2) 葭田他 : 住友電気 **137** (1990) 6
- 3) Kumagai et al. : Chem. Lett. **16** (1987) 1645
- 4) Gupta et al. : Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 2077
- 5) 長谷川他 : 2004 年秋季低温工学・超電導学会 予稿集 (2004) 1A-a11
- 6) 本田他 : 2008 年春季低温工学・超電導学会 予稿集 (2008) 2A-a04
- 7) 本田他 : 2011 年春季低温工学・超電導学会 予稿集 (2011) 3D-a03
- 8) T.Yoshihara et al. : IEEE Trans. Appl. Supercond. **33** (2023) 6600205
- 9) 大木、永石 : セラミックス **47** (2012) 280