

MOD 成膜技術の超電導接合への応用

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 大木 康太郎

1. はじめに

低温工学協会関西支部は2023年に創立50周年を迎えるが、創立40周年から10年間に高温超電導体の接合技術は飛躍的な発展を遂げた。10年前は、超電導接合技術は確立しておらず、半田による常伝導接合のみであった。半田による常伝導接合では4mm幅の線材を10mm長接合した場合に $\sim 10^{-8} \Omega$ 程度の抵抗が発生し、マグネットの磁場の緩和時間は数十年となる。数十年の緩和時間は長いようにも思えるが、NMRに必要な“永久電流モード”を実現するには1万年以上が必要となる。接合抵抗を半田接合の抵抗値より3桁も下げることが必要であり、1986年に高温超電導体が発見されてから長らく永久電流運転は不可能というのが常識であった。

2023年現在、この永久電流運転を実現する高温超電導体の超電導接合技術は完成に近づいており、本稿ではこれらの進展について紹介する。

2. 世界初の高温超電導体接合 (Korea 大)

この10年の間に高温超電導体の超電導接合がブームになったが、きっかけは2013年頃にKorea大から報告された世界初の「高温超電導線材の直接接合」であった。Korea大からの報告の概略を以下に記す¹⁾。

接合の前処理として線材の保護層(Ag層)を除去し、高温超電導体である $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (以後、REBCOと略す)層を露出する。2つのREBCO層同士を接着させた状態で 850°C 、1minの熱処理を行い、部分的に熔融することで接合している。この熱処理時にREBCO層の酸素が脱離して非超電導体化するので、リカバー処理として酸素の導入が必要となる。本手法においては、この酸素導入処理が重要なポイントとして説明されている。密閉状態のREBCO層と見なせる接合層へ酸素を供給するのは、酸素拡散係数が小さく、酸素拡散パスも無いため難しい。Korea大では微細レーザ加工を行い $20\mu\text{m}$ のマイクロホールを設けることで酸素導入パスを確保し、 500°C – 350h のアニール処理で超電導接合が実現された。

接合抵抗は、1カ所の接合部を含む閉ループの中心磁場の減衰から推定された。240日間磁場減衰がないという結果から接合抵抗は $10^{-17} \Omega$ 以下と見積もられており、世界で初めてのREBCO線材を用いた永久電流モード実現に関する報告となった。

この報告をきっかけに、理化学研究所や古河電気工業をはじめとした多くの機関から超電導接合に関する研究が盛んに行われた。

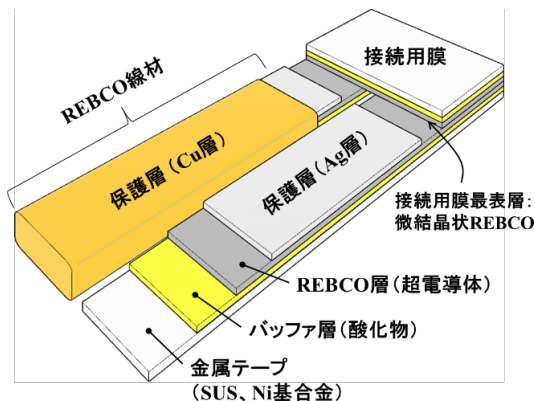


図1 2本の線材の超電導接続例 (概略図)

各社がREBCO線材の超電導接合技術開発を進める中、当社のMOD (Metal Organic Decomposition) 成膜技術を応用することで接合できると考え研究を開始し、独自の超電導接合技術を開発したのでその内容について紹介する。

3. REBCO 超電導接合における課題

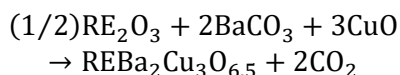
2本のREBCO線材を接続する方法として、前駆体を用意し、それらを結晶成長させることで2つのREBCO層を接合することを考えた。ここでの課題は2つあり、1つ目は前駆体をいかにして形成するか、2つ目は閉じた空間でどうやって結晶成長させるかであった。

当時、我々のREBCO層の成膜方法としてPLD (Pulsed Laser Deposition) 法とMOD法の2つの選択肢があった。PLD法は原料となる焼結体にレーザを照射し、原料を蒸発させて基材である金属テープに蒸着する方法である。 800°C 以上の高温にした状態で原料を逐次供給しながら結晶成長させるのが一般的であり、結晶成長する直前の前駆体を作製することは困難であった。基材温度を下げることで結晶成長を抑制することはできるが、緻密な前駆体は得られない。

他方、MOD法は原料を含む溶液を基材上に塗布し、熱処理を行うことでREBCO層を得る方法である。原料は逐次供給ではなく溶液塗布時に一括で供給され、熱処理で結晶化する点がPLD法と大きく異なる。また、REBCOへの結晶化直前の前駆体も容易に得ることができる。そこで我々はMOD法を選択した。

2つ目の課題である「閉じた空間でどのようにして結晶成長させるか」を解決するには、2つのREBCO層に挟まれた状態の前駆体をREBCOへ結晶化する必要がある。この点は、片方が開放系になっている通常の成膜とは異なるが、これまでに培ってきたMODの厚膜成膜技術を応用できると考えた。

我々が採用しているMOD法によるREBCO生成時の反応は、



である。厚膜を作製する場合は、表層から離れた内部のCO₂をスムーズに排出できずにBaCO₃の分解が不十分となる。先に表層からREBCO結晶の粗大化が始まり、エピタキシャル成長しないため、短時間で高品質のREBCO層をエピタキシャル成長させることは難しかった。そこで、1 atm程度の酸素雰囲気中で分解処理のみを先に行いREBCOの前駆体を形成する。この前駆体はREBCOであるが、微結晶状態であり、追加の熱処理でエピタキシャル成長できる点が重要である。既にREBCOなので、CO₂の排出は無く、厚膜もスムーズにエピタキシャル成長させることができる。

この微結晶状態のREBCO前駆体を用いることで、REBCO線材の超電導接合も実現することができる。接続形態の一例として、2本の線材を橋渡しして接続する例を以下に紹介する。

図1に2本の線材を橋渡しして接続したときの概略図を示す。はじめに、保護層を除去してREBCO層を露出した2本の線材を用意する。REBCO層表面と接合用膜のREBCO層表面を向かい合わせて密着するように配置する。この接合用膜は、上述の微結晶状態のREBCO前駆体を最表層に備えるMOD法で成膜された膜である。なお、超電導の中間体を成長させて形成することからiGS (Intermediate Grown Superconducting) 接合と名付けた²⁾。この状態で機械的に圧力を掛けながら結晶化雰囲気中で熱処理することで、接合用膜を介して2つの線材が接続される。2023年現在、本接合技術を用いて作製された永久電流NMRが実証されるに至った。理化学研究所に設置したNMRマグネット(図2)では、2018年9月から1年以上にわたって永久電流運転が実証された^{3)、4)}。

4. MOD成膜技術の今後の展開

本稿で紹介したように、MODの成膜技術を応用することで従来では不可能であったアプリケーションも創造することが可能になった。将来的には、線材の更なる長尺化だけでなく、量子計算機やデバイス



図2 永久電流運転を実証したNMR (理化学研究所に設置)

応用など未開拓の分野へもチャレンジしたいと考えている。

5. 謝辞

本研究の一部は、JST 未来社会創造事業 (JPMJM17A2) による支援のもとで実施されました。

HTSを用いた永久電流モードNMRについては、理化学研究所、ジャパンスーパーコンダクタテクノロジー(株)、(株)JEOL RESONANCEとの協業のもとで実施されました。本稿では紹介しきれませんでした。接合部の断面観察においてファインセラミックスセンターにご協力頂きました。深く感謝致します。

6. 参考文献

- 1) Y J Park, et al.: "A superconducting joint for GdBa₂Cu₃O_{7-δ}-coated conductors", NPG Asia Mater. **6** (2014) e98
- 2) K. Ohki, et al.: "Fabrication, microstructure and persistent current measurement of an intermediate grown superconducting (iGS) joint between REBCO-coated conductors" Supercond. Sci. Technol. **30** (2017) 115017
- 3) Y. Yanagisawa, et al.: "Development of a persistent-mode NMR magnet with superconducting joints between high-temperature superconductors", Supercond. Sci. Technol. **34** (2021) 115006
- 4) Y. Yanagisawa, et al.: "Review of recent developments in ultra-high field (UHF) NMR magnets in the Asia region", Supercond. Sci. Technol. **35** (2022) 044006