

# CVD法による酸化物超電導線材の高速・長尺合成

中部電力株式会社 鹿島直二・長屋重夫  
材料技術研究所 尾鍋和憲\*1・大日向洋一\*1・斎藤 隆\*2

## Rapid Formation of Long Oxide Superconducting Tapes by Chemical Vapor Deposition Technique

N. Kashima, S. Nagaya, K. Onabe, Y. Ohhinata & T. Saitoh

化学気相蒸着 (CVD) 法を用いて酸化物超電導線材の高速・長尺合成を実現するために、CVD原料を連続的に供給可能な気化システムと、 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  (YBCO) 膜の多段積層合成が可能な6段リアクタを装備した6段CVD装置を開発した。CVD原料の濃度と供給速度について条件の最適化をはかることで、無配向圧延Agテープ基材上に10m/hの速度で高品質なYBCO膜を合成することに成功した。また、この条件で12h連続CVD運転を行うことにより、全長にわたり $6.1 \times 10^8 A/m^2$  (77K, 0T) の臨界電流密度 ( $J_c$ ) を有する100m級YBCOテープ線材の開発に成功した。

The six-stage CVD system, which equips an original vaporizer for a long time injection of CVD source and a six-stage reactor for a multi-formation of YBCO layers, was developed to realize rapid formation of the long oxide superconducting tapes by using CVD technique. YBCO films were prepared successfully on roll milled non-textured Ag substrates at a high tape-moving speed of 10m/h by optimizing the conditions of concentration and injection rate of CVD source, and a 100m-long YBCO tape with  $J_c$  of  $6.1 \times 10^8 A/m^2$  (77K, 0T) through the total length was also prepared successfully by operating CVD system continuously for 12 hours under this condition.

### 1. ま え が き

YBCO超電導材料は、安価で取り扱いの容易な液体窒素を冷却冷媒として利用でき、その臨界電流密度 ( $J_c$ ) の磁場依存性がBSCCO材料に比べて優れていることから、次世代超電導線材の位置づけでその線材化研究が進められている。YBCO材料のテープ線材化に関しては、日、米、欧を中心として、PLD法、CVD法などの気相プロセスあるいはMOD法などの液相プロセスでの開発が活発に行われており、特に、YBCO膜の基板面内配向制御を可能とするIBAD基材<sup>1)</sup>の開発とその高特性化にともない、最近では $10^{10} A/m^2$  (77K, 0T) 以上の高い $J_c$ 値が報告されるようになった<sup>2), 7)</sup>。しかしながら、これらのテープ線材の作製速度は~4m/h程度、長さは~30m程度にとどまり、今後、応用を進めるうえでは、線材の作製速度と長さに関する技術開発が課題となっている。

CVD法は、高速での膜形成が可能であること、スケールアップにともなうコストが安価であること、基材に対する制約が小さく、様々な基板材料への適応が可能であることなどの特徴を有しており、工業スケールでの超電

導線材の製造に有利なプロセスと言える。われわれは、1987年よりCVD法によるYBCOテープ線材開発を実施し、原料や基材の探索、装置開発、短尺基材での高特性化などについて研究を進め、これまでに $5.9 \times 10^9 A/m^2$  (77K, 0T) の高特性な試料を作製することに成功し、また長尺化に関しては、1999年までに3段CVD装置を開発して、10m級YBCOテープ線材を3m/hの速度で作製することに成功している<sup>8)</sup>。そこで今回は、3段CVD装置の性能とスケールをアップするとともに、YBCO膜の多段積層合成技術を確立することで、実用レベルの線材作製速度 (~10m/h) による100m級YBCOテープ線材の開発を行った。

### 2. 実 験 方 法

本研究を実施するにあたり、CVD原料を連続的に供給可能な気化システムと、YBCO膜の多段積層合成が可能な6段リアクタを装備した6段CVD装置を開発した。CVD原料は、 $Y(thd)_3$ 、 $Ba(thd)_2$ 、 $Cu(thd)_2$ の混合粉末をTHFとDMEの混合有機溶媒に溶解したものを用いており、液体用ポンプと供給器により気化器内部へ連続的に定量供給することが可能である (図1)。この液体原料は気化器内部でガス化し気体原料としてリアクタに輸送されるが、この気化ユニットを6段リアクタに対し3台接続

\*1 金属材料開発部

\*2 金属材料開発部長

し、液体原料のモル濃度と供給速度を最適化することで線材の作製速度向上を検討した。また6段リアクタは、基材巻取り方向に沿って6つの反応室を直列配置した構造を有しており、YBCO膜を6段積層合成することで、線材作製速度の相対的向上をはかることが可能である(図2)。なお、線材作製速度に対し最適なCVD条件が異なる傾向が得られたため、本研究では、3~10m/hの速度について合成温度や酸素分圧などのCVD合成条件を最適化した。

作製した試料について、X線回折分析装置(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、高周波プラズマ発光分光分析装置(ICP)により結晶性、表面組織、膜組成の評価を行った。また、臨界電流(Ic)値は直流4端子法により77K、ゼロ磁場(0T)の条件下で測定し、Icの定義は1μV/cmおよび0.01μV/cmとした。

### 3. YBCOテープ線材の高速・長尺合成

#### 3.1 YBCOテープ線材の高速合成

YBCOテープ線材の作製速度を向上するためには、CVD原料の供給量を増やす必要がある。すなわち、YBCO膜の厚さは作製速度に反比例して減少するため、例えば3倍の作製速度でこれまでと同等の厚さを維持するためには原料供給量も3倍にする必要があるといえる。原料供給量を増やす手段としては、液体原料の高濃度化と供給速度増加をあげることができるため、はじめにこれらについて検討した。

図3は、原料供給速度と線材作製速度を一定とし、原料

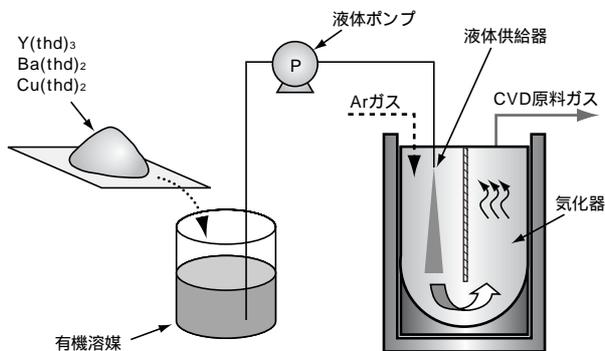


図1 気化システムの概略図  
Schematic diagram of vaporization system

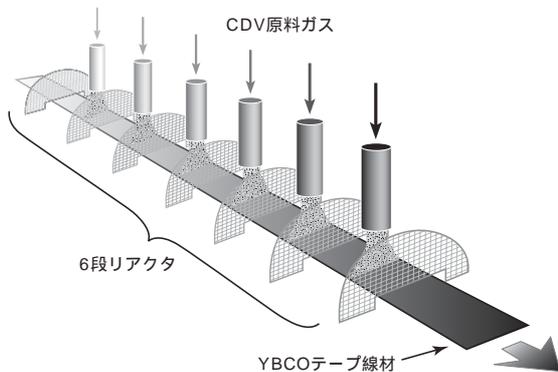


図2 6段リアクタの概念図  
Concept of six-stage reactor

溶液濃度に対するYBCO膜の厚さの関係を調査した結果である。この結果から、溶液濃度に対しYBCO厚さは直線的に増加するものの、溶液濃度が15wt%の場合にはY(thd)<sub>3</sub>, Ba(thd)<sub>2</sub>, Cu(thd)<sub>2</sub>の混合粉末が有機溶媒に対し過飽和となることが確認された。したがって、長時間安定して使用できる適正な原料溶液濃度は10~11wt%程度とすることが必要である。次に、供給速度増加について検討を行った。本装置では、前述の液体原料を気化器内部でガス化し気体原料としてリアクタに輸送する。したがって、供給速度を増加させるためには、液体原料を連続的に供給・気化できるシステム開発が必須であり、そのシステム性能により合成速度が制限される。図4および図5に、液体原料を液滴状脈流供給させた旧気化システムと、ミスト状連続供給させた新気化システムについて、気化器部分の構造模式図および気化性能の比較結果を示す。図5から、供給速度に対するYBCO厚さの増加割合は新気化システムの方が大きくなっており、効率的な原料気化を実現できていることがわかる。図6は、新気化システムと6段リアクタを装備した6段CVD装置について、線材作製速度に対するYBCO厚さの関係を調査した結果であるが、10m/hの作製速度においても、これまでと同等のYBCO厚さ(0.3~0.4μm)が維持できており、本装置は、きわめて高速でYBCOテープ線材を作製することが可能であることが明らかとなった。

次に、この6段CVD装置を用いて作製したYBCO膜の特性評価を行った。図7は、無配向圧延Agテープを基材として、3, 5および10m/hの速度で作製した短尺テープ試料(長さ10cm)について、YBCO厚さに対しIc値をプロットした結果である。この図から、線材作製速度=3~10m/h(YBCO厚さ=1.1~0.4μm)の範囲でYBCOテープ線材のIc値は直線的に増加し、YBCO膜の断面積で割った値(Jc値)がほぼ一定の値(7.0×10<sup>8</sup>A/m<sup>2</sup>)を示すことがわかる。このJc値は、これまで3段CVD装置で得られたJc値と同等以上であり、6段CVD装置により高品質なYBCO膜を高速で合成できることが明らかとなった。

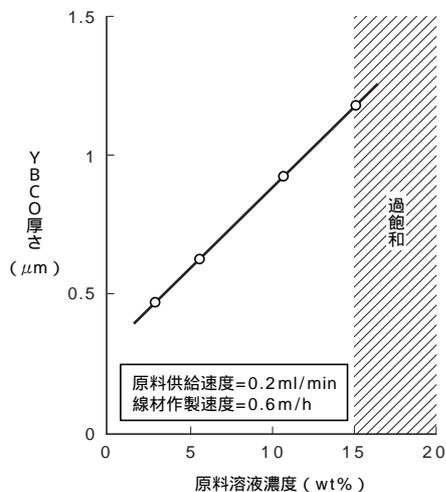


図3 原料溶液濃度とYBCO厚さの関係  
Relationship between concentration of liquid source and thickness of YBCO

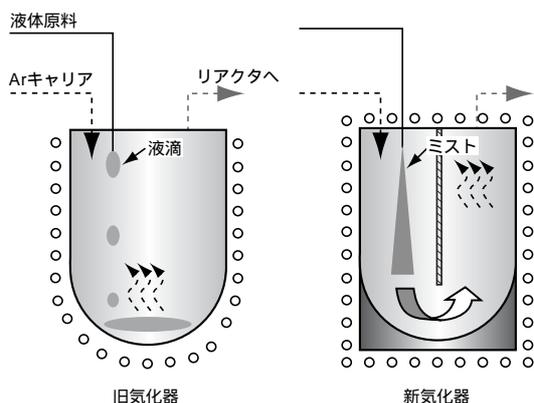


図4 新旧気化器の構造模式図  
Schematic diagram of old and new vaporizer

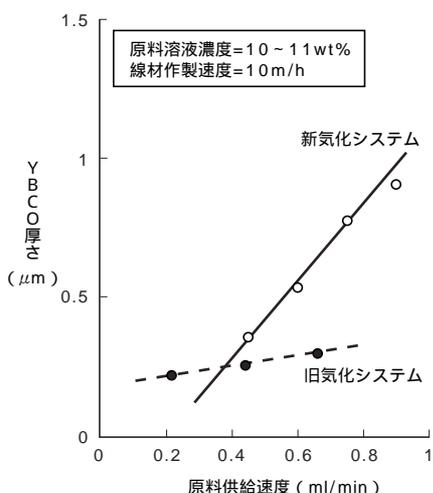


図5 原料供給速度とYBCO厚さの関係  
Relationship between injection rate of liquid source and thickness of YBCO

### 3.2 長尺YBCOテープ線材の作製と評価

前項では、6段CVD装置を用いたYBCOテープ線材の高速合成を検討し、3~10m/hの線材作製速度で高特異な短尺テープ試料(長さ10cm)を作製できることを示した。そこで次に、この条件で長時間連続CVD運転を行うことにより、長尺YBCOテープ線材の作製を検討した。今回作製した50m級および100m級YBCOテープ線材の作製条件を表1に示す。

#### 3.2.1 50m級YBCOテープ線材

図8は、5m/hの速度で12h連続CVD運転することにより作製した50m級YBCOテープ線材について、長手にわたるYBCO厚さと膜組成比の変化を調査した結果である。この結果から、YBCO厚さと膜組成比はほぼ一定の値を維持しており、12hにわたり安定した原料気化を実現できていることがわかる。また、結晶性の変化についてXRD分析で評価した結果を図9に示す。(006)ピークの半価幅はYBCO膜のc軸配向性を、(020)ピークと(006)ピークの強度比  $\{(020)/(006) \times 100\}$  はYBCO膜中におけるb軸粒の存在割合をそれぞれ示すが、長手に対して後者が増加傾向を示すことが明らかとなった。異相成分であるb軸粒は、主に合成温度が適正でない場合に析出しやすいこ

表1 長尺YBCOテープ線材のCVD条件  
CVD conditions of long YBCO tapes

基 材	10 <sup>W</sup> × 0.2 <sup>T</sup> mm (無配向圧延Agテープ)
線材作製速度	5~10m/h
合成温度	830~840
原料溶液濃度	10~11wt%
原料供給速度	0.45ml/min
反応圧力	2.0Torr
酸素分圧	0.45~0.50Torr

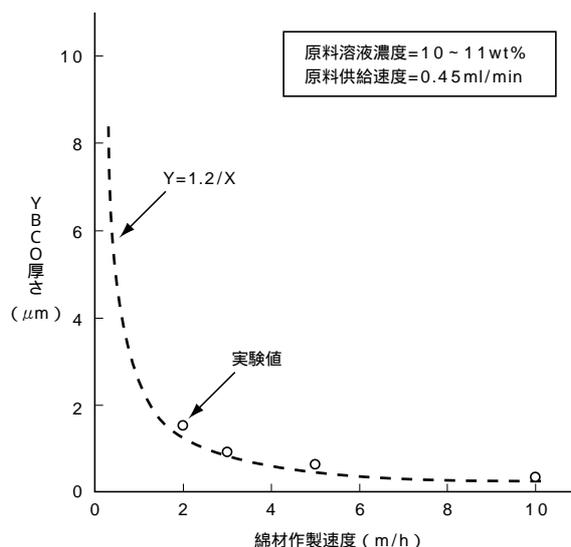


図6 線材作製速度とYBCO厚さの関係  
Relationship between tape-moving speeds of YBCO tapes and thickness of YBCO

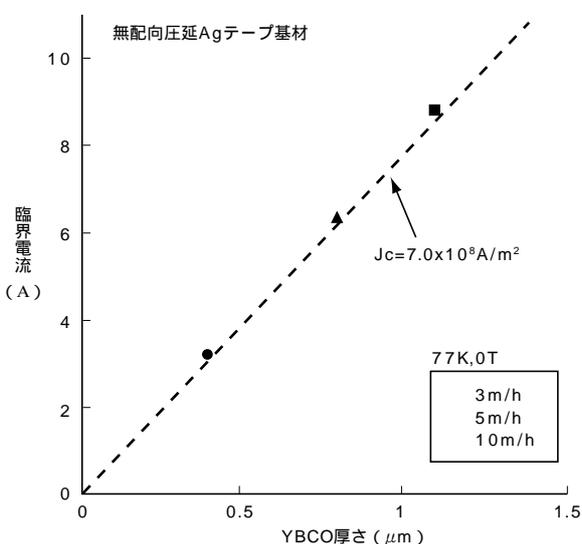


図7 YBCO厚さと臨界電流値の関係  
Relationship between thickness of YBCO and critical current

とがわかっており、長時間CVD運転に関しては合成温度の時間安定性確保に課題が残っていると考えられる。

いっぽう、図10はJc値とN値の長手にわたる分布を評価した結果である。5m間隔で測定したJc値は、全長にわたり  $5 \times 10^8 \text{ A/m}^2$  (77K, 0T) 前後の均一な値が得られたが、N値は2~29の範囲で広ばらつきを示した。特にN値の

小さかった15~20m位置におけるJc分布を再度詳細に測定した結果から(図10中の挿入図), 17~17.1m位置にきわめてJc値の低い領域が含まれることが明らかとなった. この領域の長さ(0.1m)は, CVD運転時間に換算すると1~2分程度のきわめて短い時間に相当する. したがって, このような低特性領域が含まれる原因としては, 原料供給や合成温度などの合成条件が瞬間的に変化した可能性のほかに, Ag基材の表面処理や測定時のハンドリングなど人的要因によるものが考えられる.

3.2.2 100m級YBCOテープ線材

以上の結果をふまえて, 10m/hの速度で12h連続CVD運転することにより, 100m級YBCOテープ線材の作製を試みた. 図11に, 今回作製した100m級YBCOテープ線材の

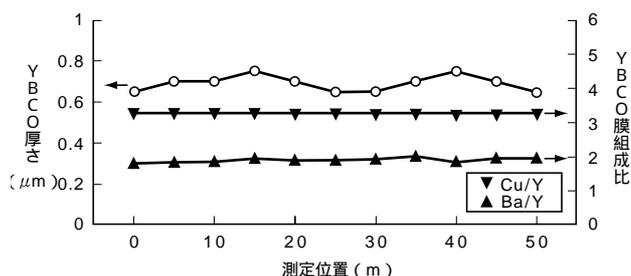


図8 50m級YBCOテープ線材のYBCO厚さと膜組成比の変化  
Variation of thickness and composition of 50m-long YBCO tape

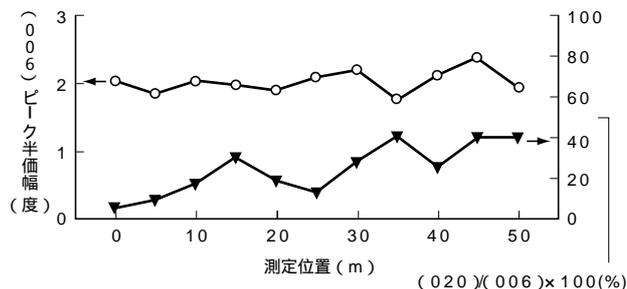


図9 50m級YBCOテープ線材の結晶性の変化  
Variation of crystallinity of 50m-long YBCO tape

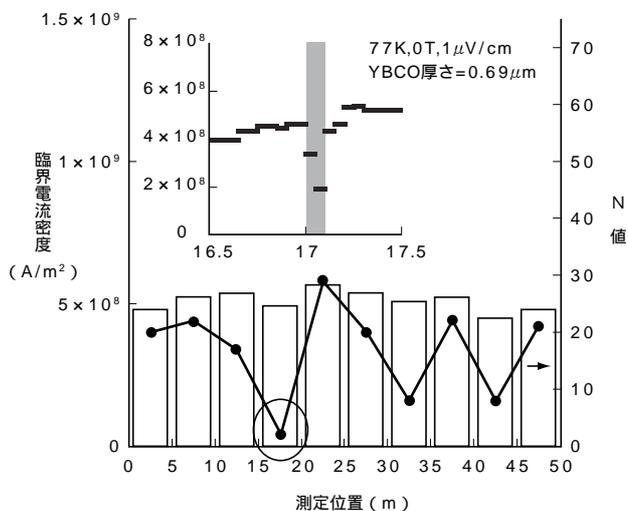


図10 50m級YBCOテープ線材のJc値とN値の長手分布  
Distribution of Jc and N value of 50m-long YBCO tape

外観を示す. また, 100m全長でのI-V特性とJc値の長手にわたる分布を測定した結果を図12および図13に示す. 本テープ線材の100m全長におけるJc値(77K, 0T)は,  $6.1 \times 10^8 \text{ A/m}^2$  ( $1 \mu\text{V/cm}$ 定義) および  $3.0 \times 10^8 \text{ A/m}^2$  ( $0.01 \mu\text{V/cm}$ 定義) であり, N値は6~8であった. また, 5m間隔で測定したJc値は, 全長にわたり  $4.5 \sim 7.5 \times 10^8 \text{ A/m}^2$  ( $1 \mu\text{V/cm}$ 定義) の範囲に分布しており, 比較的均一な特性が維持されていることが明らかとなった.

4. むすび

YBCOテープ線材を開発するうえで重要な課題であった線材の作製速度と長さに関して, 装置性能とスケールのアップを検討し, YBCO膜の多段積層合成技術を確立することで, 実用レベルの線材作製速度(~10m/h)で100m級YBCOテープ線材を開発することに成功した. 今回作製した100m級線材は, 全長にわたり  $6.1 \times 10^8 \text{ A/m}^2$  (77K, 0T) のJc値を有しており, 無配向圧延Agテープを基材とした結果としては比較的高い特性を有していた. この結果は, 気相プロセスを用いた実用YBCOテープ線



図11 100m級YBCOテープ線材の外観  
Photograph of 100m-long YBCO tape

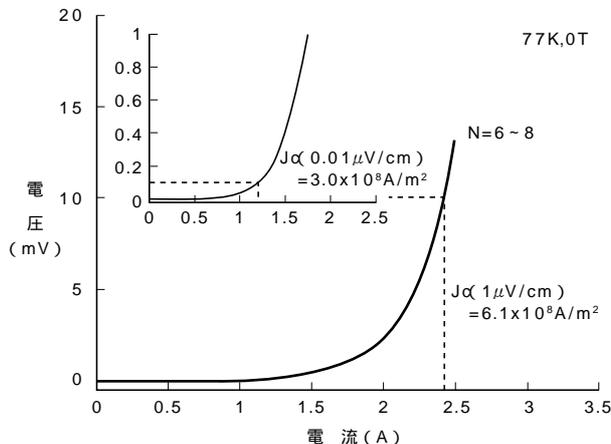


図12 100m級YBCOテープ線材のI-V特性  
I-V property of 100m-long YBCO tape

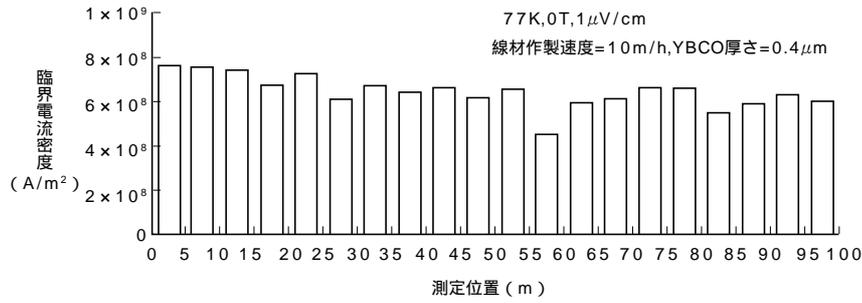


図13 100m級YBCOテープ線材のJc値の長手分布  
Distribution of Jc value of 100m-long YBCO tape

材開発の可能性を示したものであり，多段CVD技術の高いポテンシャルも検証できたと考えている．今後は，基材高性能化などにより線材特性を1桁あげることと，長手にわたる特性の均一性に関して，装置性能や人的要因の面で課題を抽出し，対策を施すことが重要である．

### 参 考 文 献

- 1) Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno and O. Kohno: Appl. Phys. Lett. 60 ( 1992 ) 769
- 2) H. Yoshino, M. Yamazaki and T. D. Thanh: Physica C 378-381 ( 2002 ) 917
- 3) Y. Iijima, K. Kakimoto and T. Saitoh: to be published in IEEE Trans. Appl. Supercond. ( ASC2002 )
- 4) V. Selvamanickam, Y. Li, J. Reeves, Y. Qiao, H. Lee and K. Lenseth: to be published in IEEE Trans. Appl. Supercond. ( ASC2002 )
- 5) M.W. Rupich: to be published in IEEE Trans. Appl. Supercond. ( ASC2002 )
- 6) A. Usoskin, H.C. Freyhardt, A. Issaev, J. Dzick, J. Knoke, M.P. Oomen and H.-W. Neumueller: to be published in IEEE Trans. Appl Supercond. ( ASC2002 )
- 7) T. Izumi, T. Honjo, Y. Tokunaga, H. Fuji, Y. Nakamura, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, R. Teranishi and M. Yoshimura: to be published in IEEE Trans. Appl. Supercond. ( ASC2002 )
- 8) K. Onabe, H. Akata, K. Higashiyama, S. Nagaya and T. Saitoh: IEEE Trans. Appl. Supercond. ( ASC2000 ) , Vol.11, No.1, part III, 3150 ( 2001 )