

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5941636号
(P5941636)

(45) 発行日 平成28年6月29日 (2016. 6. 29)

(24) 登録日 平成28年5月27日 (2016. 5. 27)

(51) Int. Cl.		F I			
C 2 3 C	14/08	(2006. 01)	C 2 3 C	14/08	J
H O 1 B	12/06	(2006. 01)	H O 1 B	12/06	Z A A
H O 1 B	13/00	(2006. 01)	H O 1 B	13/00	5 6 5 D

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-195999 (P2011-195999)	(73) 特許権者	000005186
(22) 出願日	平成23年9月8日 (2011. 9. 8)		株式会社フジクラ
(65) 公開番号	特開2013-57099 (P2013-57099A)		東京都江東区木場1丁目5番1号
(43) 公開日	平成25年3月28日 (2013. 3. 28)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成26年6月6日 (2014. 6. 6)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100126882
			弁理士 五十嵐 光永
		(74) 代理人	100160093
			弁理士 小室 敏雄
		(74) 代理人	100169764
			弁理士 清水 雄一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導導体用基材の製造方法および酸化物超電導導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Y A G レーザ光の第 3 高調波 (波長 3 5 5 n m) を、ターゲット上でのエネルギー密度が $6 \text{ J} / \text{c m}^2$ 以上、前記ターゲット上におけるレーザ光のスポット面積が 1.0 m m^2 以下となるように該ターゲット上に照射して、このターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させ、前記構成粒子を基材の上方に形成された中間層の表面上に堆積させて、該中間層上に C e O_2 のキャップ層を形成することを特徴とする酸化物超電導導体用基材の製造方法。

【請求項 2】

Y A G レーザ光の第 4 高調波 (波長 2 6 6 n m) を、ターゲット上でのエネルギー密度が $6 \text{ J} / \text{c m}^2$ 以上となるように該ターゲット上に照射して、このターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させ、前記構成粒子を基材の上方に形成された中間層の表面上に堆積させて、該中間層上に C e O_2 のキャップ層を形成することを特徴とする酸化物超電導導体用基材の製造方法。

【請求項 3】

前記ターゲット上におけるレーザ光のスポット面積が 1.0 m m^2 以下となるように Y A G レーザ光を該ターゲット上に照射することを特徴とする請求項 2 に記載の酸化物超電導導体用基材の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の酸化物超電導導体用基材の製造方法を用いて形成

10

20

された前記キャップ層上に、酸化物超電導層を形成することを特徴とする酸化物超電導導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物超電導導体用基材の製造方法、酸化物超電導導体用基材および酸化物超電導導体に関する。

【背景技術】

【0002】

RE-123系酸化物超電導体 ($REBa_2Cu_3O_{7-x}$: REはY、Gdなどの希土類元素)は、液体窒素温度(77K)よりも高い臨界温度を有しており、超電導デバイス、超電導変圧器、超電導限流器、超電導モータ又はマグネット等の超電導機器への応用が期待されている。

10

RE-123系酸化物超電導体を導電体として使用するためには、テープ状基材などの長尺基材上に、結晶配向性の良好な酸化物超電導体の薄膜を形成する必要がある。これは、この種の希土類酸化物系超電導体の結晶が、その結晶軸のa軸方向とb軸方向には電気を流しやすいが、c軸方向には電気を流し難いという電氣的異方性を有しており、長尺基材上に酸化物超電導層を形成する場合、電気を流す方向にa軸あるいはb軸を配向させ、c軸をその他の方向に配向させる必要があるためである。

【0003】

20

ところが、一般には、金属テープ自体が多結晶体でその結晶構造も酸化物超電導体と大きく異なるために、金属テープ上に直接、結晶配向性の良好な酸化物超電導体の薄膜を形成することは難しい。

そこで、金属テープ製の基材を用い、その表面にイオンビームアシスト蒸着法(IBAD法)により結晶配向性の良好な中間薄膜を形成し、該中間薄膜の表面に成膜法により酸化物超電導層を形成した構造の酸化物超電導導体が知られている。

【0004】

また、酸化物超電導層の結晶配向性をより高めるために、IBAD法で結晶配向性を整えつつ成膜した中間薄膜の上に、更にCeO₂のキャップ層を成膜し、キャップ層の結晶配向性をIBAD法による中間薄膜より更に高め、このキャップ層を下地として酸化物超電導層を成膜することで、超電導特性の優れた酸化物超電導導体を製造する技術が知られている。

30

【0005】

金属テープ上に中間薄膜が形成された基材上にCeO₂のキャップ層を形成する方法として、パルスレーザ蒸着法(PLD法)がある(特許文献1参照)。

CeO₂のキャップ層の成膜には、照射光としてエキシマレーザが主に使用されている。エキシマレーザを用いたPLD法によりCeO₂のキャップ層を成膜すると、良好な結晶配向性のキャップ層を形成することが可能であり、その上に形成される酸化物超電導層の膜質も良好となり、高い超電導特性が得られやすいことが知られている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第3854551号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、エキシマレーザは、高価な希ガスや有毒なハロゲンガスを使用するため、コスト面及び安全面において不利である。そこで、希ガスやハロゲンガスを使用しない他のレーザ光を用いて、結晶配向性が良好なCeO₂のキャップ層を成膜する技術の開発が望まれる。

50

【0008】

本発明は、このような従来の実情に鑑みてなされたものであり、結晶配向性が良好な CeO_2 のキャップ層を備えた酸化物超電導体用基材を低コストで製造できる製造方法、及びこれを用いて製造された酸化物超電導体用基材並びに酸化物超電導体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、本発明の酸化物超電導体用基材の製造方法は、YAGレーザー光の第3高調波（波長355nm）を、ターゲット上でのエネルギー密度が 6 J/cm^2 以上、前記ターゲット上におけるレーザー光のスポット面積が 1.0 mm^2 以下となるように該ターゲット上に照射して、このターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させ、前記構成粒子を基材の上方に形成された中間層の表面上に堆積させて、該中間層上に CeO_2 のキャップ層を形成することを特徴とする。

10

本発明の酸化物超電導体用基材の製造方法は、設備やランニングコストが高価なエキシマレーザーを用いずに、YAGレーザー光の第3高調波を使用し、ターゲットに照射するYAGレーザー光のエネルギー密度を 6 J/cm^2 以上、YAGレーザー光のスポット面積が 1.0 mm^2 以下に設定することにより、低コストで結晶配向性が良好な CeO_2 層を備える酸化物超電導体用基材を製造することができる。この場合、YAGレーザー光の第3高調波はエキシマレーザーとほぼ同等のパルスエネルギーを有するため、ターゲットの構成粒子が十分に微粒化されるため、結晶配向性の良好な CeO_2 のキャップ層を成膜することができる。

20

【0010】

本発明の酸化物超電導体用基材の製造方法は、YAGレーザー光の第4高調波（波長266nm）を、ターゲット上でのエネルギー密度が 6 J/cm^2 以上となるように該ターゲット上に照射して、このターゲットの構成粒子を叩き出し若しくは蒸発させ、前記構成粒子を基材の上方に形成された中間層の表面上に堆積させて、該中間層上に CeO_2 のキャップ層を形成することを特徴とする。

本発明の酸化物超電導体用基材の製造方法は、設備やランニングコストが高価なエキシマレーザーを用いずに、YAGレーザー光の第4高調波を使用し、ターゲットに照射するYAGレーザー光のエネルギー密度を 6 J/cm^2 以上に設定することにより、低コストで結晶配向性が良好な CeO_2 層を備える酸化物超電導体用基材を製造することができる。

30

【0011】

本発明の酸化物超電導体用基材の製造方法において、前記ターゲット上におけるレーザー光のスポット面積が 1.0 mm^2 以下となるようにYAGレーザー光を該ターゲット上に照射することも好ましい。

この場合、ターゲット表面上におけるスポット面積が 1.0 mm^2 以下となるようにYAGレーザー光を照射することにより、ターゲットに照射されるレーザー光のエネルギー密度の均一性を高め、安定した組成のブルームを発生させることができる。これにより、成膜される CeO_2 のキャップ層の結晶配向性をより向上させることができる。

40

【0012】

本発明の酸化物超電導体用基材の製造方法は、上記本発明の酸化物超電導体用基材の製造方法を用いて形成された前記キャップ層上に、酸化物超電導層を形成することを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、結晶配向性が良好な CeO_2 のキャップ層を備えた酸化物超電導体用基材を低コストで製造できる製造方法、及びこれを用いて製造された酸化物超電導体用基材並びに酸化物超電導体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

50

【図 1】本発明の酸化物超電導導体用基材の製造方法で使用されるレーザ成膜装置の一例を示す構成説明図である。

【図 2】図 1 に示すレーザ成膜装置の要部を示す概略斜視図である。

【図 3】本発明の製造方法により得られる酸化物超電導導体用基材の一例を示す概略斜視図である。

【図 4】図 3 に示す酸化物超電導導体用基材の層構造を詳細に示す構成図である。

【図 5】本発明に係る酸化物超電導導体の層構造を模式的に示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

10

図 1 は本発明の酸化物超電導導体用基材の製造方法で使用されるレーザ蒸着装置の一例を示す構成説明図であり、図 2 は図 1 に示すレーザ蒸着装置の要部を示す概略斜視図である。

また、図 3 は本発明に係る酸化物超電導導体用基材の製造方法により得られる酸化物超電導導体用基材の一例を示す概略斜視図であり、図 4 は図 3 に示す酸化物超電導導体用基材の積層構造の詳細を示す構成図である。

【0017】

図 3 に示す酸化物超電導導体用基材 10 は、テープ状の基材 1 上に中間層 2 が積層されてなる積層体基材 25 の中間層 2 上に、キャップ層 3 が積層されて構成されている。

酸化物超電導導体用基材 10 は、より詳細には図 4 に示す如く、テープ状の基材 1 の上面に拡散防止層 11 とベッド層 12 と配向層 13 とからなる中間層 2 が積層され、その上にキャップ層 3 を積層して構成されているが、図 3 では図示の簡略化のために中間層 2 を 1 層のように描いている。なお、拡散防止層 11 とベッド層 12 は必須ではなく、場合によっては略しても良い。

20

図 3 および図 4 に示す酸化物超電導導体用基材 10 は、図 5 に示す如く、そのキャップ層 3 上に酸化物超電導層 4 と安定化層 5 が順次積層形成されて酸化物超電導導体 30 を構成する。

【0018】

基材 1 は、通常の超電導線材の基材として使用し得るものであれば良く、長尺のプレート状、シート状又はテープ状であることが好ましく、耐熱性の金属からなるものが好ましい。耐熱性の金属の中でも、合金が好ましく、ニッケル合金又は銅合金がより好ましい。中でも、市販品であればハステロイ（商品名、米国ヘインズ社製）が好適であり、モリブデン、クロム、鉄、コバルト等の成分量が異なる、ハステロイ B、C、G、N、W 等のいずれの種類も使用できる。また、基材 1 としてニッケル合金などに集合組織を導入した配向 Ni-W 基板のような配向金属基板を用いてもよい。

30

基材 1 の厚さは、目的に応じて適宜調整すれば良く、通常は、10 ~ 500 μm の範囲とすることができる。

【0019】

拡散防止層 11 は、基材 1 の構成元素拡散を防止する目的で形成されたもので、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、あるいは、GZO ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) 等から構成され、その厚さは例えば 10 ~ 400 nm である。拡散防止層 11 の結晶性は特に問われないので、通常のスputa法等の成膜法により形成すれば良い。

40

【0020】

ベッド層 12 は、耐熱性が高く、界面反応性を低減するためのものであり、その上に配される膜の配向性を得るために用いる。このようなベッド層 12 は、例えば、イットリア (Y_2O_3) などの希土類酸化物であり、組成式 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{Zr}_2\text{O}_3)_{1-x}$ で示されるものが例示できる。より具体的には、 Er_2O_3 、 CeO_2 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Ho_2O_3 、 La_2O_3 等を例示することができる。ベッド層 12 の厚さは例えば 10 ~ 100 nm である。また、ベッド層 12 の結晶性は特に問われないので、通常のスputa法等の成膜法により形成すれば良い。

50

【0021】

配向層13は、単層構造あるいは複層構造のいずれでも良く、その上に積層されるキャップ層14の結晶配向性を制御するために2軸配向する物質から選択される。配向層13の好ましい材質として具体的には、 $Gd_2Zr_2O_7$ 、 MgO 、 $ZrO_2 - Y_2O_3$ (YSZ)、 $SrTiO_3$ 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Zr_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Nd_2O_3 等の金属酸化物を例示することができる。配向層13の厚さは、目的に応じて適宜調整すれば良いが、通常は、 $0.1 \sim 5 \mu m$ である。

この配向層13をIBAD (Ion-Beam-Assisted Deposition、イオンビームアシスト蒸着)法により良好な結晶配向性 (例えば結晶配向度 15° 以下)で成膜するならば、その上に形成するキャップ層3の結晶配向性を良好な値 (例えば結晶配向度 5° 前後)とすることができ、これによりキャップ層3の上に成膜する酸化物超電導層4の結晶配向性を良好なものとする事ができる。

10

例えば、 $Gd_2Zr_2O_7$ 、 MgO 又は $ZrO_2 - Y_2O_3$ (YSZ)からなる配向層13は、IBAD法における結晶配向度を表す指標である (FWHM: 半値全幅)の値を小さくできるため、特に好適である。

【0022】

キャップ層3は CeO_2 からなる。なお、本発明において、 CeO_2 のキャップ層3は、全てが CeO_2 からなる場合に限定されず、 Ce の一部が他の金属原子又は金属イオンで一部置換された $Ce - M - O$ 系酸化物を含んでいてもよい。

CeO_2 のキャップ層3は、上述のように面内結晶軸が配向した配向層13表面に成膜されることによってエピタキシャル成長し、その後、横方向に粒成長して、結晶粒が面内方向に自己配向する。これにより、配向層13よりも更に高い面内配向度を得ることができる。

20

【0023】

CeO_2 層のキャップ層3の膜厚は、 $50 nm$ 以上であればよいが、十分な配向性を得るには $100 nm$ 以上が好ましい。但し、厚すぎると結晶配向性が悪くなるので、 $50 \sim 5000 nm$ の範囲がより好ましく、 $100 \sim 5000 nm$ の範囲がさらに好ましい。

CeO_2 のキャップ層3は、YAGレーザ光によるPLD法 (パルスレーザ蒸着法)で成膜することができる。以下、 CeO_2 のキャップ層3の形成方法について説明する。

【0024】

本発明の酸化物超電導体用基材の製造方法において、 CeO_2 のキャップ層3の形成に使用されるレーザ蒸着装置20は、図1および図2に示すように、レーザ光 (YAGレーザ光) Lによってターゲット27から叩き出され若しくは蒸発した構成粒子の噴流 (ブルーム29)を発生させ、基材1上に中間層2が形成された積層体基材25の中間層2上にブルーム29の構成粒子を堆積させ、この構成粒子による薄膜を積層体基材25の中間層2 (配向層13)上に形成する、レーザ蒸着法による成膜装置である。なお、以下の説明において、ターゲット27の構成粒子の堆積領域35とは、レーザ光Lの照射によりターゲット27から叩き出され若しくは蒸発した構成粒子 (蒸着粒子)の噴流であるブルーム29が形成された領域を意味する。

30

【0025】

図1および図2に示すレーザ蒸着装置20は、テープ状の長尺の積層体基材25を巻回するリールなどの巻回部材を複数個同軸的に配列してなり、離間して対向配置された積層体基材25の移動方向を転向する一対の転向部材群23、24と、転向部材群23の外側に配置された積層体基材25を送り出すための送りリール21と、転向部材群24の外側に配置された積層体基材25を巻き取るための巻取リール22と、転向部材群23、24の巻回により複数列とされた積層体基材25を支持する基材ホルダ26と、基材ホルダ26に内蔵された積層体基材25を加熱するための加熱手段34と、転向部材群23、24間を走行する積層体基材25と対向配置されたターゲット27と、ターゲット27にレーザ光Lを照射するYAGレーザ光発光手段28とを備えて構成されている。転向部材群23、24、送りリール21及び巻取リール22を駆動装置 (図示略)により互いに同期し

40

50

て駆動させることにより、送りリール 2 1 から送り出された長尺の積層体基材 2 5 が転向部材群 2 3、2 4 を周回し、巻取リール 2 2 に巻き取られるようになっている。

【 0 0 2 6 】

長尺の積層体基材 2 5 は、成膜面である中間層 2 (配向層 1 3) 側が外側となるよう一对の転向部材群 2 3、2 4 に巻回されており、これらの転向部材群 2 3、2 4 を周回することにより、ターゲット 2 7 の構成粒子 (蒸着粒子) の堆積領域 3 5 にて複数列レーンを構成するように配置されている。そのため、レーザ蒸着装置 2 0 は、レーザ光 L をターゲット 2 7 の表面に照射し、ターゲット 2 7 から叩き出され若しくは蒸発した構成粒子の噴流 (プルーム 2 9) を、ターゲット 2 7 に対向する領域 (ターゲット 2 7 の構成粒子の堆積領域 3 5) を走行する積層体基材 2 5 の表面 (中間層 2 の配向層 1 3 の表面) に向けて、積層体基材 2 5 上に蒸着粒子を堆積させることができる。また、積層体基材 2 5 が堆積領域 3 5 にて複数列レーンを構成するように配置されていることにより、ターゲット 2 7 からの蒸着粒子を良好な収率で積層体基材 2 5 上に堆積させることができ、ターゲット 2 7 を有効利用することができる。

10

【 0 0 2 7 】

処理容器 3 1 には、真空排気装置 3 2 が接続され、この真空排気装置 3 2 により処理容器 3 1 内を所定の圧力に減圧するようになっている。

積層体基材 2 5、積層体基材 2 5 の移動方向を転向させる転向部材群 2 3、2 4、送りリール 2 1、巻取リール 2 2、ターゲット 2 7 および基材ホルダ 2 6 は、処理容器 3 1 内に收容され、処理容器 3 1 内の圧力が所定の圧力に減圧されている間は、積層体基材 2 5 の長手方向の全体が処理容器 3 1 内の減圧下に置かれるようになっている。

20

【 0 0 2 8 】

ターゲット 2 7 の構成粒子の堆積領域 3 5 を走行する複数の積層体基材 2 5 を支持する基材ホルダ 2 6 内には、加熱手段 3 4 が配されており、この加熱手段 3 4 により基材ホルダ 2 6 の温度を所定の温度に保つことができる。そのため、堆積領域 3 5 を通過中の積層体基材 2 5 は、その成膜面 (中間層 2 側) とは反対側の面 (基材 1 側) から、加熱手段 3 4 および基材ホルダ 2 6 からの放熱により所定の温度に加熱された状態でターゲット 2 7 の構成粒子が堆積し、成膜される。

加熱手段 3 4 としては、熱を放散して基材ホルダ 2 6 および堆積領域 3 5 内の積層体基材 2 5 を加熱することができるものであれば特に限定されず、通電式の加熱ヒーター等が挙げられる。

30

【 0 0 2 9 】

ターゲット 2 7 は、目的とする CeO_2 のキャップ層 3 を形成するためのものであり、目的の組成の多結晶薄膜と同一組成あるいは近似組成のもの等を用いる。ターゲット 2 7 として具体的には、 CeO あるいは Ce を用い、必要に応じて成膜雰囲気中に酸素ガスを供給して成膜すればよい。

【 0 0 3 0 】

YAG レーザ光発光手段 2 8 からは、レーザ光 L として YAG レーザ光の第 3 高調波 (波長 3 5 5 nm)、第 4 高調波 (2 6 6 nm)、第 5 高調波 (2 1 3 nm) のいずれかが射出され、この YAG レーザ光 L がターゲット 2 7 に照射される。

40

YAG レーザ光の基本波 (1 0 6 4 nm) は非線形結晶を用いて、第 2 高調波 (波長 5 3 2 nm)、第 3 高調波 (波長 3 5 5 nm)、第 4 高調波 (波長 2 6 6 nm)、第 5 高調波 (波長 2 1 3 nm) へと波長を変えることができる。本実施形態においては、ターゲット 2 7 に照射するレーザ光 L として、YAG レーザ光の第 3 高調波、第 4 高調波および第 5 高調波のいずれかを用いる構成とした。中でも、結晶配向性の良好な CeO_2 のキャップ層 3 を成膜することができるため、YAG レーザ光の第 3 高調波を使用することが好ましい。

【 0 0 3 1 】

処理容器 3 1 には、YAG レーザ光発光手段 2 8 のレーザ光 L を取り込むための窓 3 3 が設けられている。本実施形態においては、YAG レーザ光発光手段 2 8 は処理容器 3 1

50

の外側に設置されているが、処理容器 31 の内側に配置することも可能である。

また、レーザ光 L は、その照射位置を移動させる手段（図示略）により、レーザ光 L の照射位置をターゲット 27 の表面上で移動可能とされていることが好ましい。このようにレーザ光 L の照射位置をターゲット 27 の表面上で移動可能とすることにより、ターゲット 27 が局部的に削られて、ターゲット 27 の寿命が短くなることを防止することができ、また、ターゲット 27 の表面上でレーザ光 L の照射位置を移動可能とすることにより、ターゲット 27 からのブルーム 29 を複数発生させて、ターゲット 27 の構成粒子の堆積領域 35 を広くすることができる。

【0032】

ターゲット 27 はターゲットホルダ（図示略）により固定され、ターゲット移動機構（図示略）によって、平行な面に沿って移動可能に設けられている。さらに、ターゲット 27 は、ターゲット 27 の中心を軸として回転可能に設けられていることが好ましい。このように、ターゲット 27 を移動可能及び回転可能に設けるならば、長時間の成膜を継続して実施しても、ターゲット 27 の表面がほぼ均一に削られるので、ターゲット 27 表面の形状乱れによってブルーム 29 の大きさが変わる不具合を防止することができ、積層体基材 25 の長手方向に均一な膜厚の CeO_2 のキャップ層 3 を形成することが可能となる。

【0033】

図 1 および図 2 に示す構成のレーザ蒸着装置 20 を用いて積層体基材 25 の上（基材 1 上の中間層 2 の上面）に CeO_2 のキャップ層 3 を成膜するには、ターゲット 27 を所定の位置に設置し、次いで、送りロール 21 に巻回されている長尺の積層体基材 25 を引き出しながら、転向部材群 23、24 に成膜面（中間層 1 2 側）が外側となるように順次巻回し、その後、長尺の積層体基材 25 の先端側を巻取りロール 22 に巻き取り可能に取り付ける。

これにより、一对の転向部材群 23、24 に巻回された長尺の積層体基材 25 が、これらの転向部材群 23、24 を周回し、ターゲット 27 に対向する位置に複数列並んで移動するようになる。その後、真空排気装置 32 を駆動し、少なくとも転向部材群 23、24 間を走行する積層体基材 25 を覆うように設置された処理容器 31 内を減圧する。

【0034】

この際、必要に応じて処理容器 31 内に酸素ガスを導入して容器内を酸素雰囲気としても良く、成膜時の処理容器 31 内の酸素分圧は、例えば $0.6 \sim 100 \text{ Pa}$ の範囲に設定することができる。

次に、ターゲット 27 にレーザ光（YAGレーザ光）L を照射して成膜を開始するよりも前の適当な時に、加熱手段 34 に通電して、基材ホルダ 26 を加熱し、一定温度に保温するとともに、この基材ホルダ 26 に保持されてターゲット 27 の構成粒子の堆積領域（成膜領域）35 を走行する積層体基材 25 を加熱し、一定温度に保温する。成膜時の積層体基材 25 の温度は、例えば $500 \sim 1000$ の範囲に設定することができる。

【0035】

続いて、送りロール 21 から基材 25 を送り出しつつ、YAGレーザ光発光手段 28 からレーザ光（YAGレーザ光）L を発生させ、レーザ光（YAGレーザ光）L をターゲット 27 に照射する。本実施形態においては、ターゲット 27 に照射するレーザ光 L として、YAGレーザ光の第 3 高調波、第 4 高調波および第 5 高調波のいずれかを用いる。中でも、結晶配向性の良好な CeO_2 のキャップ層 3 を成膜することができるため、レーザ光 L として YAGレーザ光の第 3 高調波を使用することが好ましい。

【0036】

YAGレーザ光の基本波および第 2 高調波を用いて CeO_2 のキャップ層を成膜した場合、これらのレーザ光は長波長であるために光量子エネルギーが小さく、レーザ光が直接光のエネルギーとしてターゲット 27 に吸収されてしまう。そのため、結晶格子の分離作用の方が支配的となってしまう、ターゲット 27 から発生する構成粒子の噴流（ブルーム 29）が安定せず、結晶の揃った CeO_2 のキャップ層を成膜することができない。

【 0 0 3 7 】

YAGレーザ光の第3高調波、第4高調波および第5高調波は、基本波および第2高調波よりも波長が短いため、ターゲット27に照射した場合に、ターゲット27の熱的溶融を起こしにくく、ターゲット27の構成粒子の蒸発が優先的に起こるため、レーザ光Lとして好適である。

特に、YAGレーザ光の第3高調波はエキシマレーザとほぼ同等のパルスエネルギーを有するため、ターゲット27の構成粒子が十分に微粒子化されるため、結晶配向性の良好なCeO₂のキャップ層3を成膜することができる。

【 0 0 3 8 】

YAGレーザ光Lのターゲット27の表面への照射は、ターゲット27上におけるYAGレーザ光Lのエネルギー密度が6 J/cm²以上となるようにして行う。ターゲット27に照射するYAGレーザ光Lのエネルギー密度を6 J/cm²以上に設定することにより、成膜されるCeO₂のキャップ層3の結晶配向性が良好となる。ターゲット27に照射するYAGレーザ光Lのエネルギー密度の上限は特に制限されないが、ターゲット27の割れを防止する観点から50 J/cm²を上限とすることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

さらに、YAGレーザはエキシマレーザと比較してビームの集光性が良いため、エキシマレーザよりも十分にビームを絞ることができるという特長がある。そのため、YAGレーザを用いることにより、局所的にターゲット27をアブレーションできるので、ターゲット27の熱的溶融を起こしにくくなり、レーザ光Lのエネルギーを効率的にアブレーション(蒸発)のエネルギーに変換することができる。

【 0 0 4 0 】

YAGレーザ光Lの照射は、ターゲット27表面上におけるYAGレーザ光Lのスポット面積(ターゲット27の表面に照射されるレーザ光Lのビーム面積)が、1.0 mm²以下となるように行うことが好ましい。ターゲット27表面上におけるスポット面積が1.0 mm²以下となるようにYAGレーザ光Lを照射することにより、ターゲット27に照射されるレーザ光Lのエネルギー密度の均一性を高め、安定した組成のブルーム29を発生させることができる。これにより、成膜されるCeO₂のキャップ層3の結晶配向性をより向上させることができる。

なお、ターゲット27表面上におけるYAGレーザ光Lのスポット面積の下限は特に限定されず、使用するYAGレーザ光発光手段28の能力に応じて決定される。

【 0 0 4 1 】

また、YAGレーザのパルス幅は約10 nsであり、エキシマレーザのパルス幅(約20 ns)の約半分であるという特長がある。ターゲットにレーザ光が長時間照射されると、ターゲットの蒸発に加えて、ターゲット27の溶融が起こりやすくなり、ターゲット27の表面が荒れて、ブルーム29の組成や形状が不安定になる傾向がある。そのため、パルス幅の短いYAGレーザを用いることにより、エキシマレーザを用いる場合と比較して、ターゲット27の熱的溶融を起こしにくく、安定した組成および形状のブルーム29を発生させることができるので、結晶配向性の良好なCeO₂のキャップ層3を成膜できる。

【 0 0 4 2 】

YAGレーザ光Lをターゲット27に照射する際、レーザ光Lの照射位置をターゲット27の表面上で移動させる走査を行いながらレーザ光Lをターゲット27に照射することが好ましい。また、ターゲット27は、ターゲット移動機構(図示略)によって、平行な面に沿って移動させることも好ましい。このように、ターゲット27におけるレーザ光Lの照射位置を移動させることにより、ターゲット27の表面全域から順次ブルーム29を発生させてターゲット27の粒子を叩き出し若しくは蒸発させることができ、レーン状に複数配列した積層体基材25の個々に可能な限り均一なCeO₂のキャップ層3を成膜することができる。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

ターゲット27から叩き出され若しくは蒸発した蒸着粒子は、その放射方向の断面積が拡大したブルーム29となり、複数列並んで移動している積層体基材25の表面に蒸着粒子を堆積させることができ、積層体基材25がこれらの転向部材群22、23を周回する間に、堆積領域35を複数回通過することにより CeO_2 のキャップ層3が繰り返し成膜され、必要な厚さに積層される。本実施形態では、長尺の積層体基材25が堆積領域35にて複数列レーンを構成するように配置されていることにより、ターゲット27からの蒸着粒子を良好な収率で積層体基材25上に堆積させることができ、ターゲット27を有効利用することができる。

CeO_2 のキャップ層3の成膜後、得られた酸化物超電導導体用基材10は巻取リール21に巻き取られる。

10

以上の工程により、積層体基材25(テープ基材1上の中層2の上面)に、 CeO_2 のキャップ層3を成膜し、酸化物超電導導体用基材10を製造することができる。

【0044】

YAGレーザは、エキシマレーザに比べて装置が安価であり、また、エキシマレーザのように高価な希ガスや有毒なハロゲンガスを利用しないという利点がある。また、エキシマレーザでは導入ガス用チューブなどの部品を頻りに交換する必要があり、長時間の連続運転が難しいが、結晶を使用した固体レーザであるYAGレーザは長時間の連続使用が可能であり、エキシマレーザと比較してランニングコストを安くできる利点がある。

【0045】

本発明の酸化物超電導導体用基材の製造方法は、設備やランニングコストが高価なエキシマレーザを用いずに、YAGレーザ光の第3高調波、第4高調波、第5高調波のいずれかを使用することにより、低コストで結晶配向性が良好な CeO_2 のキャップ層3を備える酸化物超電導導体用基材10を製造することができる。

20

【0046】

このように、結晶配向性の良好な CeO_2 のキャップ層3を備えた本実施形態の酸化物超電導導体用基材10を用い、このキャップ層3上に酸化物超電導層4を形成すると、酸化物超電導層4も CeO_2 のキャップ層3の配向性に整合するように結晶化する。本実施形態の酸化物超電導導体用基材10のキャップ層3上に形成された酸化物超電導層4は、結晶配向性に乱れが殆どなく、酸化物超電導層4を構成する結晶粒の1つ1つにおいては、基材1の厚さ方向に電気を流しにくいc軸が配向し、基材1の長さ方向にa軸どうしあるいはb軸どうしが配向している。従って得られた酸化物超電導層4は、結晶粒界における量子的結合性に優れ、結晶粒界における超電導特性の劣化が殆どないので、基材1の長さ方向に電気を流し易くなり、十分に高い臨界電流密度が得られる。

30

【0047】

酸化物超電導層4は通常知られている組成の酸化物超電導体からなるものを広く適用することができる。REBa₂Cu₃O_y(RE123系の酸化物超電導体;REはY、Gd、La、Nd、Sm、Er等の希土類元素を表し、6.5<y<7.1を満たす。)なる材質のもの、具体的には、Y123(YBa₂Cu₃O_y)又はGd123(GdBa₂Cu₃O_y)を例示することができる。

酸化物超電導層4は、スパッタ法、真空蒸着法、レーザ蒸着法、電子ビーム蒸着法等の物理的蒸着法;化学気相成長法(CVD法);塗布熱分解法(MOD法)等で積層でき、なかでもレーザ蒸着法が好ましい。

40

酸化物超電導層4の厚みは、0.5~5μm程度であって、均一な厚みであることが好ましい。

酸化物超電導層4の結晶のc軸とa軸とb軸は、 CeO_2 のキャップ層3の結晶に整合するようにエピタキシャル成長して結晶化しており、結晶配向性が優れたものとなる。

【0048】

酸化物超電導層4の上に積層される安定化層5は、酸化物超電導層4の一部領域が常電導状態に遷移しようとした場合に、電流のバイパス路として機能することで、酸化物超電導層4を安定化させて焼損に至らないようにする、主たる構成要素である。

50

安定化層 5 は、導電性が良好な金属からなるものが好ましく、具体的には、銀又は銀合金、銅などからなるものが例示できる。安定化層 5 は 1 層構造でも良いし、2 層以上の積層構造であってもよい。

安定化層 5 は、公知の方法で積層できる。安定化層 5 が 1 層構造の場合は、銀層をメッキやスパッタ法で形成する方法が挙げられる。また、安定化層 5 が 2 層構造の場合は、銀層をメッキやスパッタ法で形成し、その上に銅テープなどを貼り合わせるなどの方法を採用できる。安定化層 5 の厚さは、3 ~ 300 μm の範囲とすることができる。

【0049】

図 5 に示す本実施形態の酸化物超電導導体 30 は、上述した本発明に係る酸化物超電導層導体用基材 10 の結晶配向性の良好な CeO_2 のキャップ層上に酸化物超電導層 4 が形成されていることにより、酸化物超電導層 4 の結晶配向性が良好であり、優れた超電導特性を示すことができる。

10

【0050】

以上、本発明の酸化物超電導導体用基材の製造方法、酸化物超電導導体用基材および酸化物超電導導体の一実施形態について説明したが、上記実施形態において、酸化物超電導導体用基材および酸化物超電導導体の各部、酸化物超電導導体用基材の製造方法およびそれに使用される装置は一例であって、本発明の範囲を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。

例えば、上記実施形態では、積層体基材をターゲットの構成粒子の堆積領域（成膜領域）を複数回通過させて、積層体基材の中間層上に CeO_2 のキャップ層を成膜する例を示したが、本発明はこれに限定されない。積層体基材を成膜領域を 1 回のみ通過させる構成としても良く、積層体基材を成膜領域内を 1 回又は複数回通過させた後、積層体基材の搬送方向を逆にして（送出リールおよび巻取リールの回転方向を逆にして）、積層体基材を成膜領域内に再度通過させて成膜しても良い。

20

【実施例】

【0051】

以下、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0052】

以下の実施例において、厚さ 100 μm 、幅 10 mm、全長 100 m のハステロイ C 276（米国ヘインズ社製商品名）製のテープ状の基材上に、イオンビームアシスト蒸着法（IBAD 法）により厚さ 1 μm の $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ （配向層；中間層）を形成したものを積層体基材として用いた。

30

【0053】

（実施例 1）

図 1 および図 2 に示すレーザ蒸着装置 20 を用い、YAG レーザ光の第 1 ~ 第 5 高調波を使用したパルスレーザ蒸着法（PLD 法）により、積層体基材の $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 層上に厚さ 0.5 μm の CeO_2 のキャップ層を成膜することにより No. 1 ~ No. 5 の酸化物超電導導体用基材を作製した。成膜条件は以下の通りである。

YAG レーザ光の波長変換前のパルスエネルギー：400 mJ、ターゲット： CeO_2 、ターゲット上におけるレーザ光のスポット面積（ビーム面積）：3.0 mm^2 、ターゲット上におけるレーザ光のエネルギー密度：6 J/cm^2 、成膜装置内の酸素分圧：3.0 Pa、積層体基材を加熱する基材ホルダ温度：800、積層体基材の搬送速度：50 m/h。なお、YAG レーザ光のターゲット上でのパルスエネルギーは、波長変換の影響により波長が短くなるにつれて小さくなる。

40

【0054】

作製した No. 1 ~ No. 5 の酸化物超電導導体用基材の CeO_2 のキャップ層について、角度 $45 \pm 2^\circ$ において X 線回折測定を行い、4 つの (220) CeO_2 ピークの半値幅の平均値を求めた。結果を表 1 に示す。なお、の数値が小さいほど、 CeO_2 のキャップ層の結晶配向性が良好であることを示す。

50

【 0 0 5 5 】

【 表 1 】

試料 No.	YAGレーザの波長	パルスエネルギー [mJ]	$\Delta\phi$ [°]
1	1064 nm(基本波)	400	17.3
2	532 nm(第2高調波)	180	14.8
3	355 nm(第3高調波)	60	3.7
4	266 nm(第4高調波)	40	5.6
5	213 nm(第5高調波)	15	6.3

10

【 0 0 5 6 】

表1の結果より、YAGレーザ光の第3高調波、第4高調波、第5高調波のいずれかを用いて成膜を行ったNo. 3～No. 5の試料は、基本波を用いたNo. 1および第2高調波を用いたNo. 2の試料と比較して、 CeO_2 のキャップ層の結晶配向性が良好であった。中でも、YAGレーザ光の第3高調波を用いて成膜したNo. 3の試料は、特に結晶配向性が良好であった。

【 0 0 5 7 】

(実施例2)

図1および図2に示すレーザ蒸着装置20を用い、YAGレーザ光の第3高調波(355nm)を使用したPLD法により、ターゲット上におけるレーザ光のスポット面積(ビーム面積)およびターゲット上におけるレーザ光のエネルギー密度を表2に示す数値に設定して、積層体基材の $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 層上に厚さ0.5 μm の CeO_2 のキャップ層を成膜することによりNo. 6～No. 13の酸化物超電導体用基材を作製した。成膜条件は以下の通りである。

YAGレーザ光のターゲット上におけるパルスエネルギー：60mJ、ターゲット： CeO_2 、成膜装置内の酸素分圧：3.0Pa、積層体基材を加熱する基材ホルダ温度：800、積層体基材の搬送速度：50m/h。

【 0 0 5 8 】

作製したNo. 6～No. 13の酸化物超電導体用基材の CeO_2 のキャップ層について、角度 $45 \pm 2^\circ$ においてX線回折測定を行い、4つの(220) CeO_2 ピークの半値幅の平均値を求めた。結果を表1に示す。

【 0 0 5 9 】

【 表 2 】

試料 No.	レーザ光の スポット面積 [mm ²]	エネルギー密度 [J/cm ²]	$\Delta\phi$ [°]
6	12	0.5	4.8
7	6.0	1	4.2
8	3.0	2	4.1
9	2.0	3	4.0
10	1.0	6	3.7
11	0.60	10	3.5
12	0.30	20	3.3
13	0.12	50	3.2

40

【 0 0 6 0 】

表2の結果より、ターゲット上におけるエネルギー密度が6mJ/cm²以上で、ター

50

ゲット上におけるYAGレーザー光のスポット面積が1.0mm以下であるNo.10~No.13の試料は、No.6~No.9の試料と比較して、CeO₂のキャップ層の結晶配向性が良好であった。

【0061】

(比較例1)

図1および図2に示すレーザー蒸着装置20を用い、エキシマレーザーを使用したPLD法により、ターゲット上におけるレーザー光のスポット面積(ビーム面積)およびターゲット上におけるレーザー光のエネルギー密度を表3に示す数値に設定して、積層体基材のGd₂Zr₂O₇層上に厚さ0.5μmのCeO₂のキャップ層を成膜することによりNo.14~No.21の酸化物超電導体用基材を作製した。成膜条件は以下の通りである。

エキシマレーザーのターゲット上におけるパルスエネルギー:60mJ、ターゲット:CeO₂、成膜装置内の酸素分圧:3.0Pa、積層体基材を加熱する基材ホルダ温度:800、積層体基材の搬送速度:50m/h。なお、エキシマレーザーはYAGレーザーよりもビームに指向性があるためにビームを十分に絞ることができないので、スポット面積を1.2mm²未満に設定することができなかった。そのため、No.18~No.21の試料では、エキシマレーザーのパルスエネルギーを上げることにより、エネルギー密度を調整した。

【0062】

作製したNo.14~No.21の酸化物超電導体用基材のCeO₂のキャップ層について、角度45±2°においてX線回折測定を行い、4つの(220)CeO₂ピークの半値幅の平均値を求めた。結果を表1に示す。

【0063】

【表3】

試料 No.	レーザー光の スポット面積 [mm ²]	エネルギー密度 [J/cm ²]	Δφ[°]
14	12	0.5	4.2
15	6.0	1	4.0
16	3.0	2	3.8
17	2.0	3	3.8
18	1.2	6	3.9
19	1.2	10	3.7
20	1.2	20	3.8
21	1.2	50	3.8

【0064】

表3の結果より、エキシマレーザーを用いた成膜では、パルスエネルギーを上げることにより、ターゲット上のエネルギー密度を上げることができるが、ターゲット上におけるレーザー光のスポット面積を1.2mm²未満にすることができなかった。そのため、YAGレーザーを用いた実施例1のNo.10~No.13の試料と比較すると、レーザー光のスポット面積が大きく、ターゲットから発生するブルームが実施例1のNo.10~No.13の試料と比較すると不安定であるため、結晶配向性が実施例1の試料ほどは向上しなかった。

【産業上の利用可能性】

【0065】

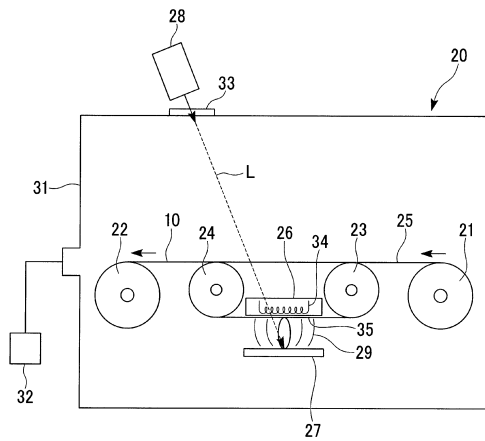
本発明は、超電導デバイスや、変圧器、モーター又はマグネット等の超電導機器等の分野で利用可能である。

【符号の説明】

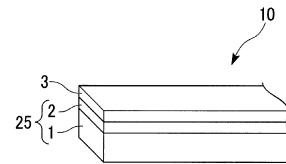
【0066】

10...酸化物超電導導体用基材、1...基材、2...中間層、3...キャップ層、4...酸化物超電導層、5...安定化層、11...拡散防止層、12...ベッド層、13...配向層、20...レーザ蒸着装置、21...送出リール、22...巻取リール、23、24...巻回部材群、25...積層体基材、26...基材ホルダ、27...ターゲット、28...YAGレーザ光発光手段、29...ブルーム、31...処理容器、32...真空排気装置、30...酸化物超電導導体、33...窓、34...加熱手段、35...ターゲットの構成粒子の堆積領域、L...レーザ光(YAGレーザ光)。

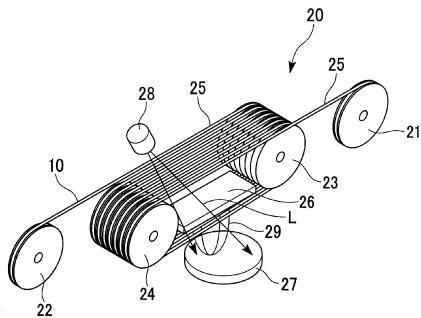
【図1】



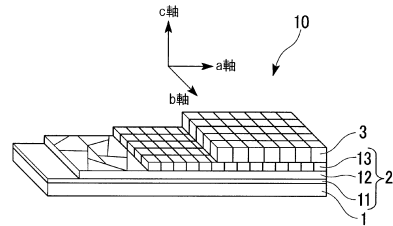
【図3】



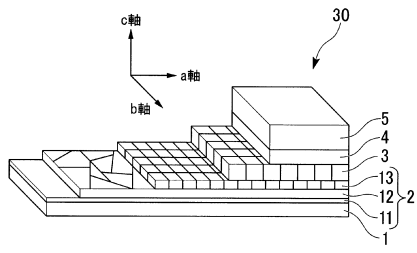
【図2】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 朋

千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内

審査官 塩谷 領大

- (56)参考文献 特開2001-158957(JP,A)
特開2011-060668(JP,A)
特開2005-056591(JP,A)
特表2004-501493(JP,A)
特開2009-283372(JP,A)
国際公開第2008/123441(WO,A1)
特開2004-071359(JP,A)
特開2004-18974(JP,A)
特開2011-96556(JP,A)
特開平6-299339(JP,A)

A. N. Khodan, ZrO₂-CeO₂ and CeO₂-La₂O₃ film growth on oxide substrates and their applications in oxide heterostructures, Journal of Crystal Growth, 2000年, Vol. 209, pp. 828-841

Y. Ichino, Potential of Nd:YAG pulsed laser deposition method for coated conductor production, Physica C, 2010年, Vol. 470, pp. 1234-1237

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58

H01B 12/06

H01B 13/00