

低抵抗接合のための RE 系高温超伝導線材の直接 拡散接合プロセスの最適化

筑本知子, 加藤誠士郎*

Optimization of Direct Diffusion Bonding Process for RE-based High-Temperature Superconducting Tape Aiming at Low Resistance Joint

Noriko Chikumoto, and Seishirou Kato*

Low resistivity joint technique for high-temperature superconducting tapes is one of the most indispensable techniques for practical applications. In the present study, we propose solid phase joining technique to make direct joint using Cu-stabilizing layers of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (REBCO, RE: rare earth elements) tapes, as an alternative to conventional solder joining technique. The important points for direct joining of metals like copper are to remove the oxide layer on the metal surface and to make the joint surface adhere to each other. Therefore, we optimized the chemical process for removing surface oxide layer and pressurizing process. Finally, we have succeeded in joining REBCO tape with this technique with measured resistivity at liquid nitrogen temperature being as low as about $50\text{--}80\text{ n}\Omega\text{cm}^2$.

Keywords : High-temperature superconductors, superconducting cable, REBCO, joint, joint resistance

1. はじめに

高温超伝導体 (HTS) は超伝導臨界温度 (T_c) が液体窒素温度以上であることから, 送電ケーブル, モーター, MRI, NMR, 医療用加速器その他のさまざまな産業応用が期待されている. しかしながら, 現在製造されている HTS 線材の製造長は概ね $1\text{km}^{1-4)}$ のため, これらの応用機器の実用化のためには, HTS 線材同士の接合が必要不可欠であり, これまで主に鉛はんだでの接合が行われてきた. しかし, 国際的な鉛規制の影響によって, 例えばデバイス実装技術等の世界では既に脱鉛はんだが主流となっており, HTS においても, 接合特性に優れ, かつ, 上記機器の組み立て・布設現場で適用可能な短時間でかつ簡便に接合できる鉛はんだ接合に代わる接合技術の確立が求められている.

そこで, 本研究では HTS 線材のうち高磁場特性が優れていて様々な応用が期待されている $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE:希土類元素) 系線材 (以降 RE 系線材) についての接続方法の検討を行うことにした. 図 1 に示すように, RE 系線材は, 高強度の Hastelloy テープの上にバッファ層等を介して超伝導層である $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (以降 RE123) がレーザー蒸着等で成膜されており, 外側は保護と安定化のための銅安定化層により包ま

* 大学院学生

れている。RE123 の結晶構造を図 2 に示すが、RE123 は CuO_2 面(ab 面)を電気伝導面とする層状構造を有するため、 ab 面がテープ長手方向に二軸配向するように成膜されている。従って、 CuO_2 面が繋がるような突き合わせ接合が理想的ではあるが、図 1 のような薄膜構造のため、図 3 のようにテープ状の線材の超伝導層側の面が接合面になるように重ね合わせて銅安定化層同士をはんだで接合する方法がとられている。そこで本研究では、はんだを使用せず銅安定化層同士を直接接合する方法として、拡散接合法に着目した。

銅などの金属の拡散接合は一般に数百℃以上の高温で加熱及び加圧することにより行われている。ここでもう一つ重要なポイントは、RE123 が酸素不定比性を有することである⁵⁾。図 2 に示す結晶構造は組成式 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ において $y = 7$ の時の構造であるが、酸素分圧や RE の種類にもよるが概ね 200℃以上の高温において CuO 面の酸素が抜け始めそれと共に電気伝導性及び T_c が大きく低下することが知られている。従って、200℃以上の高温プロセスを伴う場合は長時間の追加酸素アニール処理による超伝導性の回復が必要となるため、本研究の目的である機器の組み立て・布設現場で適用可能な短時間でかつ簡便な接合プロセスという観点から实际的ではない。従って、加熱温度の上限を 200℃にするための低温プロセスの開発が必要である。

さて、金属接合の原理に立ち返ると高温は必ずしも必要条件ではない。須賀⁶⁾は、接合表面をイオン衝撃などの物理的手法やラジカル等の化学的手法により十分に清浄化・活性化することができれば、固体表面の高いエネルギーを利用して、接触のみにより同種・異種材料の接合が常温でも可能と報告している。そこで、本研究では、表面の清浄化・活性化の手法としてカルボン酸による表面処理の効果について検討した。具体的には接合界面抵抗に及ぼす表面処理に用いるカルボン酸の温度、浸漬時間、種類、また接合形成時の熱処理時の圧力等のプロセス条件の影響について調べ、接合抵抗低減化と再現性向上のための条件最適化を行った。

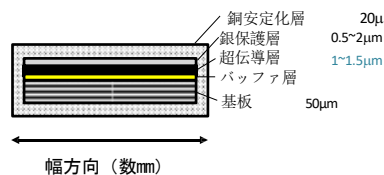


図 1 RE 系線材の構造模式図

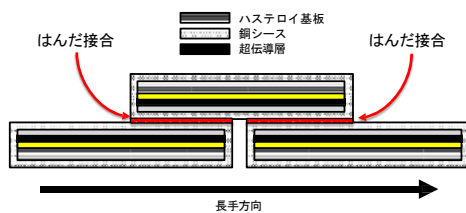


図 3 RE 系線材のはんだ接合模式図

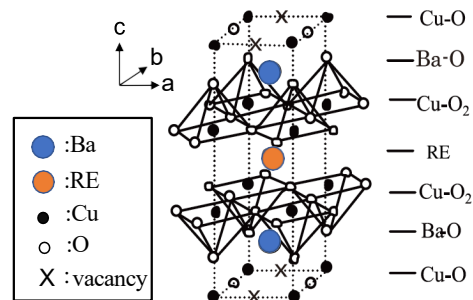


図 2 RE123 の結晶構造

2. 実験方法

2.1. 供試材

本研究ではまず銅テープ (NILACO 製, Purity 99.9 %, 5 mm 幅、0.1 mm 厚) を用いてプロセス条件をある程度最適化した後、RE=Gd の Gd 系線材 (Super Ox Japan 社製) を用いての条件検討を行った。Gd 系線材の仕様を表 1 に示す。銅テープ及び Gd 系線材のいずれも 4 cm~10 cm 長に切り出したものを供試材

として用い, 2本の供試材を2cm長で重ね合わせて継手接合を行った.

表1 本研究で用いた Gd 系線材の仕様

Tape Width	4 mm
Tape thickness	0.11 mm
Architecture	Cu stabilizing layer (20 μm) Ag layer (2 μm) GdBCO layer ($\sim 0.7 \mu\text{m}$) Hastelloy substrate (50 μm)
I_c (77K) (A)	140 A class

2.2. 接合プロセス

接合手順について①表面清浄化・活性化処理, ②熱処理の二つのプロセスに分けて次に記述する.

①表面清浄化・活性化処理

まず接合部表面を平滑にするためラッピングフィルム (住友スリーエム製, 3 μm (#4000)) で研磨を行った後に, 接合部分をカルボン酸溶液に所定時間浸漬して, 表面の酸化物層を除去・活性化を行った. 本研究ではカルボン酸として, 人体に無害で環境に優しいためという観点から, 酒石酸 ((CH(OH)COOH)₂) とクエン酸 (C(OH)(CH₂COOH)₂COOH) の2種類を選択した. それぞれの溶液の濃度は 0.1 mol/L で一定とし, 溶液温度は 25 ~ 75 $^{\circ}\text{C}$, 供試材の浸漬時間は 10 分とした.

②熱処理

表面清浄化・活性化処理した部分を重ね合わせ, 図4に示すように金属製のジグに固定し, 上下から所定の圧力で加圧した状態で 200 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して拡散接合をおこなった. 加圧・加熱はホットプレス (As One H300-01) 又は管状炉を用いて行い, 管状炉の場合には上下の金属製のジグをボルトで固定し, その際の締付けトルク値により圧力調整を行った.

2.3. 接合抵抗測定

接合抵抗測定は図5に示すように接合部を挟んで電圧端子を取り付け, 四端子法で室温または液体窒素中で行った.

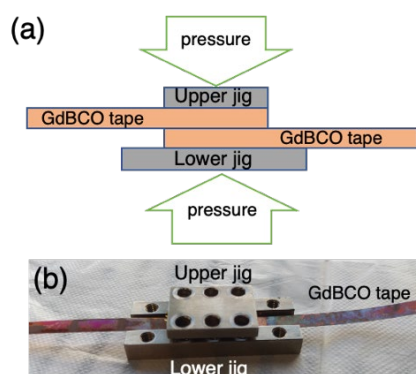


図4 加熱・加圧プロセスの概略

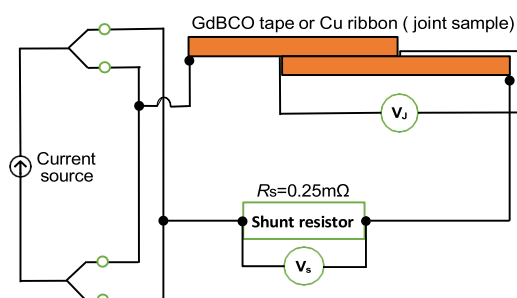


図5 接合抵抗測定回路

3. 結果と考察

3.1. 銅テープを用いた接合条件最適化

図 6 は室温接合抵抗に対する表面清浄化・活性化処理に用いるカルボン酸の種類と溶液温度の影響をまとめたものである。接合は大気中でホットプレスを用いて行い、接合圧力は 30 MPa, 加熱条件は 200 °C, 10 分間とした。溶液温度に関わらずクエン酸の方が低い抵抗値を示し、また溶液温度が 50 °C の時にもっとも低い接合抵抗値を示した。別途実施した接合圧力、加熱時間の最適化実験も合わせ、①表面清浄化・活性化処理は 50 °C のクエン酸に 10 分間浸漬、②加熱処理は 200 °C, 30–40 MPa で 10 分以上加熱、を基準となる接合条件と定めた。

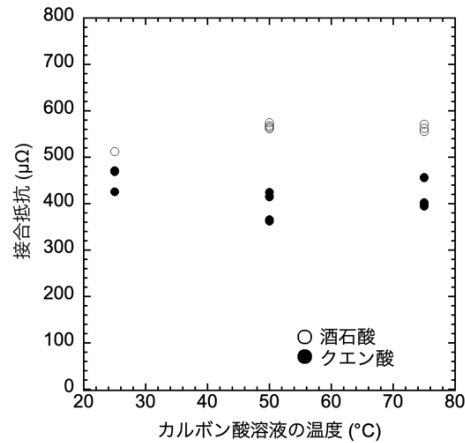


図 6 銅テープの接合抵抗に対する表面清浄化・活性化処理に用いるカルボン酸の種類と溶液温度の影響

3.2. Gd 系線材の接合

前節で定めた条件を基準に加熱時の雰囲気等を変化させた時の Gd 系線材の接合抵抗への影響を調べた。接合した Gd 系線材の外観写真を図 7(a)に示すが、外観上は非常に良く接合されていることが分かる。また図 7 (b) は接合中央部の断面 SEM 観察結果である。高倍率での写真においては、所々空隙があるが、結合している部分については CuO 等の酸化物は観察されず、Cu 同士の接合が形成されていることが確認できた。

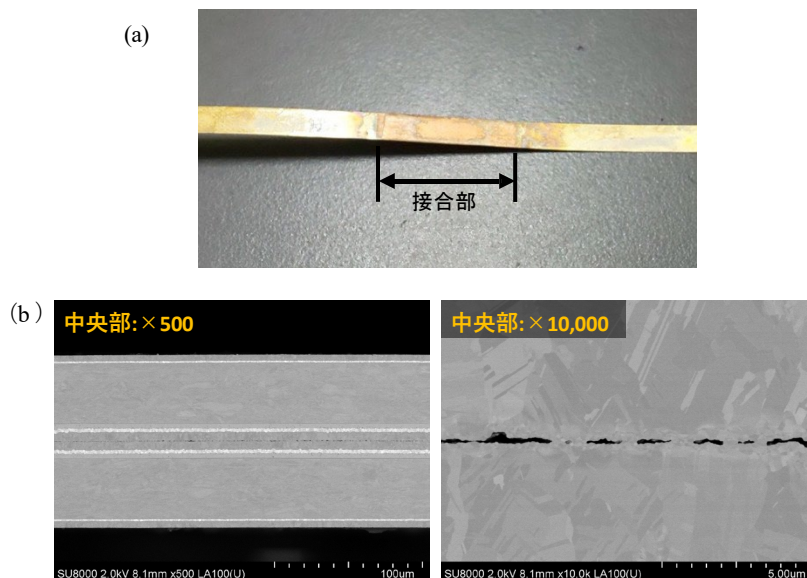


図 7 接合した Gd 系線材の外観写真(a), 及び断面 SEM 写真(b)

図 8 は接合時の雰囲気、締め付けトルク値を変えた時の、液体窒素温度における接合界面抵抗の違いを示す。窒素気流中、また締め付けトルク値が 125 cNm の時に一番低い抵抗値 $60\text{--}90\text{ n}\Omega\text{ cm}^2$ を示した。この値ははんだ接合時の抵抗とほぼ同じ値である。SEM 観察結果より、接合部に空隙がまだ残っていることから、表面研磨等の最適化により平滑性を向上できれば、今後接合界面抵抗のさらなる低減化が見込まれる。

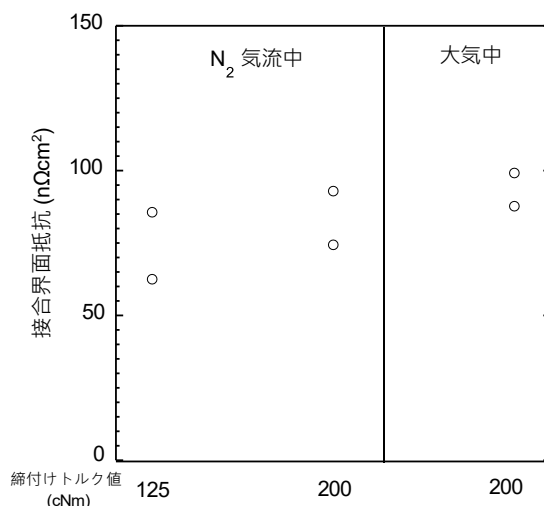


図 8 Gd 系線材の接合界面抵抗に対する接合時の雰囲気および締め付けトルク値の影響

謝辞

本研究は中部大学先端研究センター 2022 年度プロジェクト 4 の援助を受け遂行されたものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) Y. Iijima *et al.*, "Development for Mass Production of Homogeneous RE123 Coated Conductors by Hot-Wall PLD Process on IBAD Template Technique," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 25, no. 3, pp. 1-4, June 2015, Art no. 6604104.
- 2) A. Usoskin *et al.*, "Long-length YBCO coated conductors for ultra- high field applications: gaining engineering current density via pulsed laser deposition/alternating beam-assisted deposition route", *Supercond. Sci. Technol.* **32** (2019), 094005.
- 3) D.W. Hazelton, "Magnet conductor development at SuperPower" . [Online]. Available: https://www.superpower-inc.com/img/uploads/uploads_897b3df1.pdf, Accessed on: Feb. 1, 2023.
- 4) T. Kagiya *et al.*, "Recent Progress in High Performance Ag-Sheathed Bi2223 Wire (DI-BSCCO®)", *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **18**, 152001, 2011.
- 5) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa, 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** L1228, 1987.
- 6) 須賀 唯知, "ものづくりのための接合技術-第 3 世代の接合技術", 精密工学会誌, 79 巻 8 号 p. 705-709, 2013.