日立製作所の超電導技術の展望

Research and Development of Superconducting Technologies by Hitachi, Ltd.

1911年に超電導現象が初めて観測されて以来、超電導メカニズムの理論的解明とともに実用化のために応用技術の開発が続けられた。応用装置の性能は、超電導材料の特性に基本的に依存する。そのため、Nb・TiやNb₃Snなど高磁場中で高電流密度のとれる線材が開発されてきた。超電導マグネットの応用としては、MHD(Magnetohydrodynamic:電磁流体)発電、加速器、核融合実験装置、磁気浮上式鉄道、MRI(Magnetic Resonance Imaging:核磁気共鳴断層撮影)装置などが開発中あるいは商品化のフェーズにある。超電導のエレクトロニクスへの応用では、ジョセフソンプロセッサや超電導トランジスタが開発中である。1986年に発見された高温超電導体は、現在まだ基礎研究フェーズであるが、薄膜化および線材化プロセスの開発が進められている。本稿は、日立製作所の超電導技術の開発経過と将来展望についてまとめたものである。

松田臣平* Shimpei Matsuda 多田直文** Naofumi Tada 斎藤龍生*** Ryûsei Saitô 川辺 潮**** Ushio Kawabe

1 緒言

20世紀の初頭は、自然科学の分野で革命的な理論や新現象 の発見が相次いだ時期である。量子力学,統計力学,相対性 理論などで代表される近代物理学の萌(ほう)芽期に当たる。 超電導現象はそのような雰囲気の中で, ヘリウムの液化に初 めて成功したオランダのKamerlingh-Onnesのグループによっ て1911年に観測された1)。超電導の歴史で代表的なイベントを 図1にまとめて示す。絶対温度零近辺で電気抵抗が消失する ことは、金属の伝導理論から予測されていたが、Hgの抵抗は 温度を低下させていくと4K(絶対温度)付近で急激に非線形 的に低下して消失した。超電導現象の理論的説明は,量子力 学,ボーズ統計力学の確立まで待たなければならなかった。 1934年には超電導の本質である完全反磁性, すなわちマイス ナー効果が発見されている。磁場中に置かれた超電導体の内 部からは、磁束が排除される現象である。超電導体の臨界温 度 T_c に、同位元素効果があることがわかり、1957年にBCS (Bardeen-Cooper-Schriefer)理論が提出されて、超電導の全 容がようやく解明された2)。高速スイッチング素子の基礎とな るジョセフソン効果の発見は1962年である。日立製作所の超 電導研究はこのころに、Nb-Zr-Ti三元合金の材料研究から開 始された。

超電導の応用としては,電力損失が少なく,高電流密度が とれるという特長を利用した,高磁場発生用マグネットが最 初のターゲットになった。第二種超電導体の理論,超電導フ

超電導の歴史

1911年 超電導現象の発見 (Kamerlingh-Onnes)

1924年 ボーズ凝縮の理論

1933年 マイスナー効果:完全反磁性

1950年 超電導体の同位元素効果 ギンツブルグ-ランダウ理論

Nb₃Sn(18 K)

1957年 第二種超電導体理論

BCS理論:電子-フォノン相互作用

Nb₃Sn超電導磁石

1962年 ジョセフソン効果の発見

Nb-Ti線材

1980年 有機超電導体の発見

超電導3端子素子

18 T超電導磁石

1986年 高温超電導体の発見

注:略語説明 BCS理論(Bardeen-Cooper-Schriefer理論)

図 | 超電導の歴史 超電導の歴史を示す。

^{*} 日立製作所日立研究所 理学博士 ** 日立製作所日立研究所 **** 日立製作所日立工場 ***** 日立製作所中央研究所 理学博士

ィラメントを銅の中に埋め込む安定化技術の開発などによって、超電導マグネットが試作され始めたのは1960年ごろからである。線材としてはNb・Ti合金、Nb $_3$ Sn金属間化合物などが開発され、現在も実用に供されている。超電導マグネットは、MHD(Magnetohydrodynamic:電磁流体)発電、磁気浮上式鉄道、加速器、核融合装置などの実験に使用されてきたが、民生用として初めてMRI(Magnetic Resonance Imaging:核磁気共鳴断層撮影)装置に商用化されたのは1980年代である。

超電導現象の発見以来,より高い臨界温度を持つ物質の探索が続けられてきた。超電導材料の臨界温度の推移を図2に示す。現用されているNb・ $\mathrm{Ti}(T_c=9\,\mathrm{K})$,Nb $_3\mathrm{Sn}(T_c=18\,\mathrm{K})$ は,いずれも1950年代半ばに発見されており,さらに1973年には金属系超電導体としてもっとも高い $T_c(23\,\mathrm{K})$ を持つNb $_3$ Geが発見された。日立製作所では,Nb $_3$ Ge薄膜を作製し液体水素温度 $(22\,\mathrm{K})$ で超電導になることを実証した。1986年には,酸化物系超電導体として画期的な臨界温度を持つLa-Ba-Cu-O $(T_c=30\,\mathrm{K})$ が発見され,高温超電導体の研究が全世界的に広まった 30 。1987年から1988年にかけて,臨界温度は90 Kからさらに120 Kまで上昇し,ついに液体窒素温度 $(77\,\mathrm{K})$ を超えた。この発見は,これまでへりウム冷却で可能であった超電導機器が,窒素冷却で可能であることを示し,超電導の応用が飛躍的に拡大すると期待されている。

2 超電導材料と線材

超電導材料およびマグネットの開発経過を図3に示す。今 世紀の前半までにかなりの超電導物質が発見されたが、線材 としての実用化, すなわちマグネットとして高磁界を発生さ せる技術の開発には相当長期間を要している。超電導材料に 限らず一般の材料が実用化されるためには, 各種性質やコス トなど適度なバランスが肝要である。臨界温度や臨界磁界が 高くても, 臨界電流密度が小さかったり, コイル巻線が可能な 長尺の線材化が困難であったり,機械的にもろかったり,ある いはコストが高い材料は、それらの欠点を改善する手法を見 いださない限り実用化は困難である。同図で1960年代後半か ら超電導マグネットの発生磁界が急激に上昇しているのは, マグネット技術すなわち超電導状態で高磁界を時間的,空間 的に安定に発生できる技術の開発によるものである。その後、 高臨界磁界材料の発見と極細多心線化技術の進歩によって発 生磁界が上昇し、近年の再上昇は超流動冷却技術*1)によるも のである。

日立製作所での超電導線材の材料および形状から見た開発

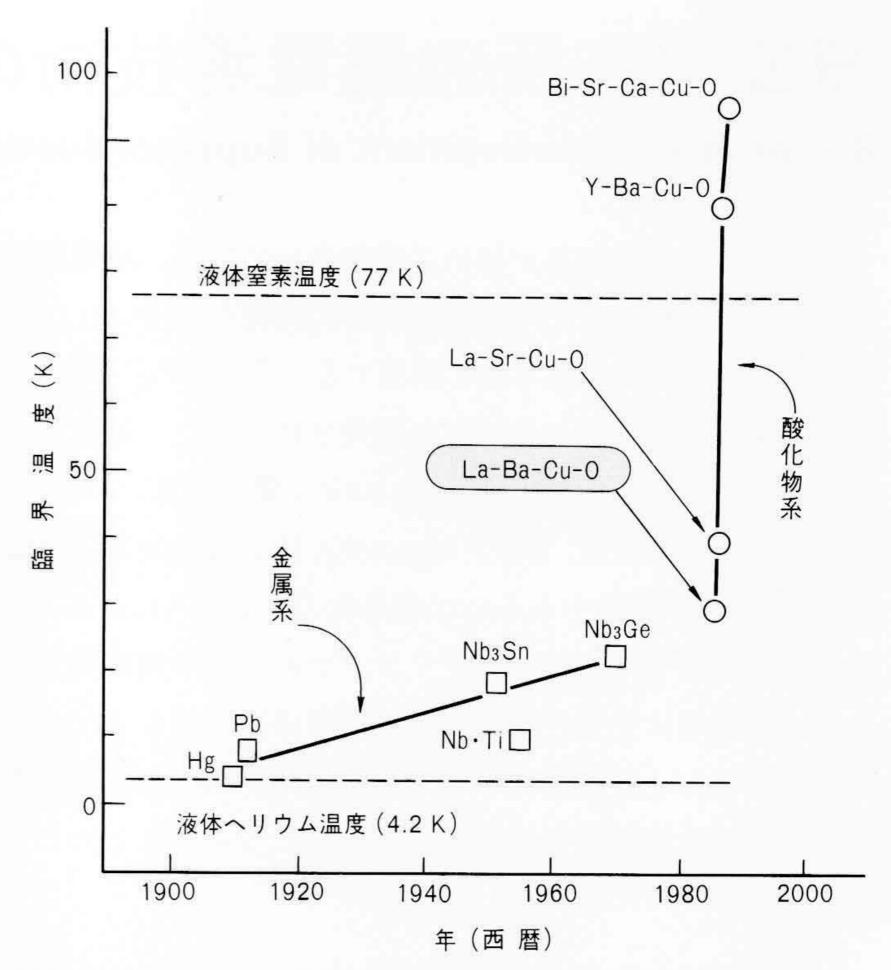


図 2 超電導材料の臨界温度の推移 超電導現象の発見は、1911年 水銀で 4 Kで観測された。高温超電導体の発見は、1986年である。

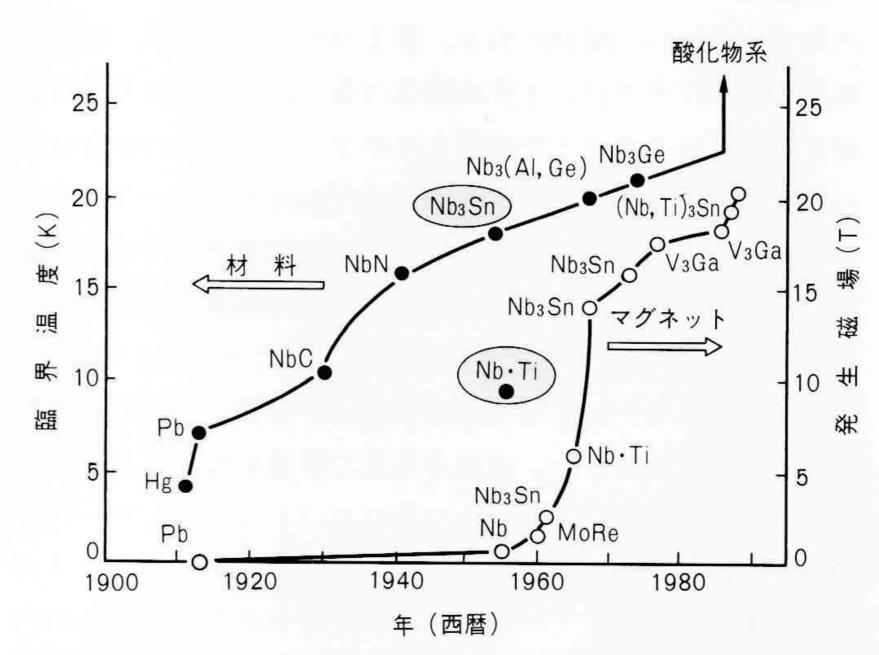


図3 超電導材料の開発経過 今世紀の前半までにかなりの超電導物質が発見されたが、線材としての実用化、すなわち超電導マグネットによる高磁界発生には相当の年月を要した。

経過を図4に示す。当初はNb-25Zr、Nb-40Zr-10TiなどNb・Zr系合金線をCuめっき、横圧延埋込法によって、研究用あるいはMHD発電機用に用いたが、超電導線と安定化材との界面抵抗に起因する不安定性を避けることができなかった。次いで、Cu管の中に超電導素材を入れて複合加工する金属結合法(Metallurgical Bond)が開発されるに従って、界面抵抗も大幅に改善された。そして本方法をより有効にしたのは、Nb・Zr系合金よりも加工性が良く、臨界磁界の高いNb-62.5Ti-2.5ZrやNb-62.7TiなどNb・Ti系合金の開発によるものであ

^{※1)} 超流動冷却技術:マグネットの動作温度を1.8 K付近とし、 材料の臨界磁界、臨界電流密度の上昇を利用する。

図4 日立製作所での超電 導線材の開発経過 超電 導線材は、用途に応じて材質、 寸法、形状など多様化され、 使い分けられる。合金組成は、 すべて原子パーセントで表示 した。

る。その後、加工技術の進歩とともに安定化複合極細多心線材へと推移し、現在の多くの応用に幅広く用いられるようになってきた。一方、臨界温度、臨界磁界の高い Nb_3 Sn材料は、当初Nb/Sn/Nbのクラッド法でテープ状線材の開発が行われたが、ブロンズ法*2)の発明 4 によって Nb_3 Snや V_3 Gaについても極細多心線化が可能となった。その後、拡散障壁を持つ安定化線材や高臨界磁界の $(Nb, Ti)_3$ Sn材料へのブロンズ法の適用へと展開し、現在の高磁界マグネットや核融合装置用に実用化されるようになってきた。

次に、超電導線のフィラメント寸法は、加工性との関連もあるが電磁気的安定性や交流損失に関係する重要な因子である。当初は ϕ 0.25 mmを標準としていたが、電流や磁界の変化でフラックスジャンプに起因する不安定性が生じ大きな問題であった。1970年ごろ、本質的安定化理論に基づき ϕ 0.05 mm以下の極細多心線が開発され、電磁気的に安定な超電導マグネットが作られるようになった。その後、超電導マグネットのニーズも従来の直流だけでなく、低速パルス、商用周波へと励磁形態が拡大されるに従って、超電導フィラメントも数ミクロンからサブミクロンのものまで開発されている。核融合用など大電流容量の超電導線材は、高強度と高安定性を保持させるため、門形安定化銅や高純度Al安定化材との併用、Cable in Conduit形の強制冷却方式の導体へと展開している。

超電導線材は、本特集の別論文で述べているように、用途に応じて材質、寸法、形状など多様化しているが、金属系超電導線材の今後の展開としては、Nb₃Al系で代表される20 T級高磁界線材と低交流損失の大容量交流線材の開発と思われる。

図 超電導マグネットおよび応用機器

実用電気機器の超電導化は過去,将来を通じ基本的には以

下の観点から進められている。すなわち,

- (1) 高磁界の長時間発生
- (2) 要求磁界の合理的形成
- (3) 機器の軽量化
- (4) 省エネルギー, 効率向上
- (5) 経済性の追求

などである。これらはいずれも超電導体が低損失で電流を通すことができ、また、その結果として高電流密度の電気巻線が可能となる性質を利用したものである。この恩恵を即享受するのが磁界形成を目的としたマグネット、およびこれをコンポーネントとする装置である。現在までに至る超電導装置の開発状況を図5に示す。

技術開発の指標としては、高磁界発生では物性研究用マグネット規模で金属間化合物系線材を1.8 K領域まで冷却し、20 Tを臨む状態にある。一方、大型化では核融合装置、加速器用機器などの分野で磁気蓄積エネルギー値がGJ(10°J)に達するものが実現している。さらに、高電流密度化では加速器用マグネットを中心に5T、500 A/mm²級の実績が出ている。低熱損失、軽量化は磁気浮上、医用MRIなどのマグネットで極限の追求が行われている。ニーズ側からの要請は今後とも願望も含めて一段と高度化していくことが予測される。

一方、超電導機器設計の拘束条件となるのが超電導体の基本特性と、これを境として生じる常電導転移現象である。比較的小規模の装置が主として超電導体の特性で制限されるのに対し、大規模な装置ではさらに常電導転移の防止と、万一発生した場合のフェイルセーフ、および巨大な電磁力に対する構造強度に関する条件を満たすための配慮がなされなければならない。超電導システムは、こうした意味で現在でも極限技術の一つであり、応用開発もこの点を十分承知した上で超電導化のメリットの大きいものから着手していくことになる。超電導化が適当と考えられる分野と装置を図6に示す。

これらの応用分野を見ると、初期の段階では主として専門

^{※2)} ブロンズ法:複合加工と選択拡散の組み合わせ

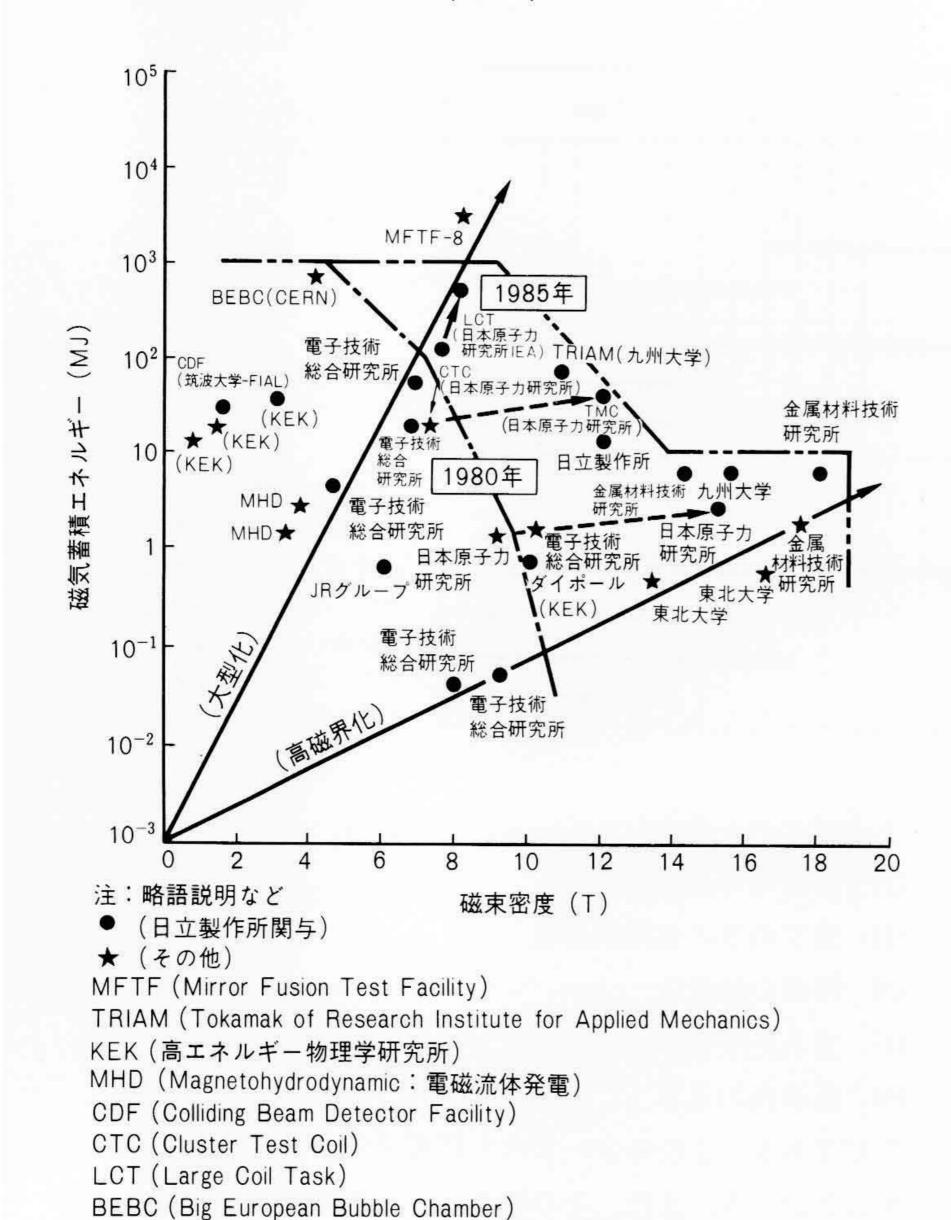
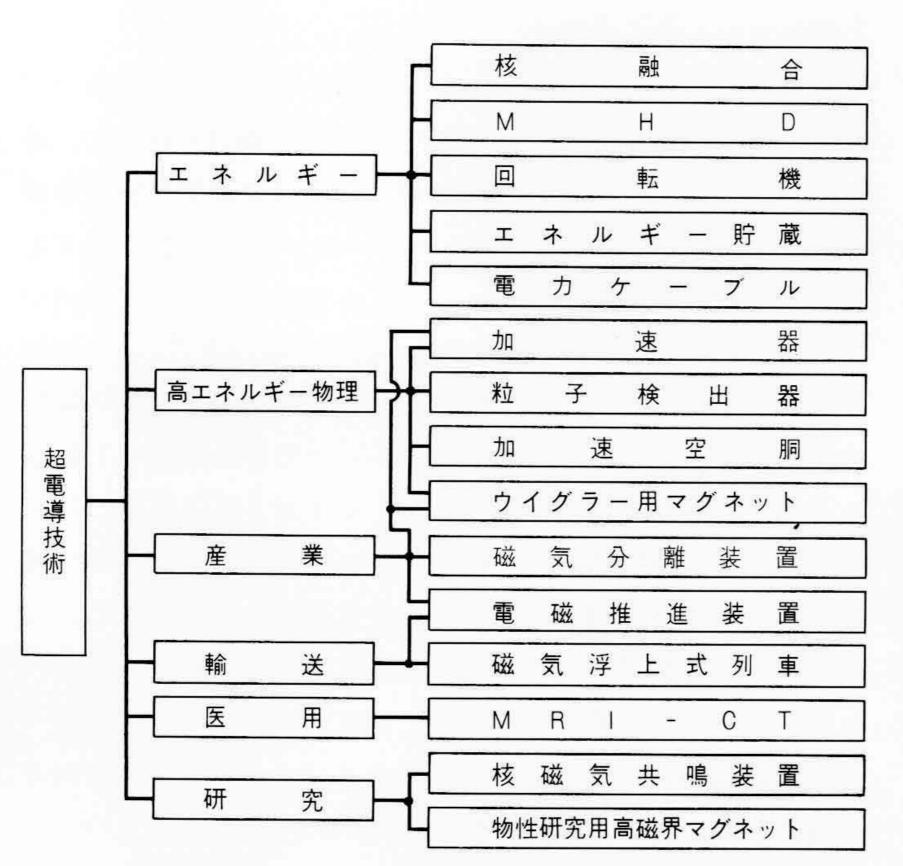


図5 超電導マグネットの開発状況 本図では、磁界強度として磁束密度を、装置規模として磁気蓄積エネルギーを指標として表示している。



注:略語説明 MRI (Magnetic Resonance Imaging) CT (Computed Tomography)

図6 超電導化が期待される応用分野および装置 本図は磁界発生関連の応用を主体とした分野および装置を対象としている。いずれの装置でも直流励磁,変化磁界下使用,パルス励磁,交流励磁などの用途があり,今後実用化開発が鋭意進められる。

家の需要であった超電導機器が、最近では一般利用の分野にも大幅に進出する状況となっている。超電導技術は材料、コイル装置、冷却装置などでその性能を向上するため幾段もの進歩をなし遂げてきている。しかし、超電導が目的ではなく、手段の一つと見なされる段階を迎えるからには性能の向上はもとより、操作性、信頼性、安全性などユーザーの立場に立ってバランスのとれたシステムの見直し、構築が今後いっそう重要になると思われる。日立製作所が最近製作した超電導応用機器の一例を図7に示す。

4 超電導エレクトロニクス素子

超電導エレクトロニクスの研究は、10年先、15年先のコンピュータを支える要素技術としての展望に立ち、1979年に超高速スイッチング素子の開発に着手した。日立製作所は、通商産業省工業技術院の大型プロジェクト「科学技術用高速計算システム」の一環として、ジョセフソン接合素子の研究開発の委託を受け、特に高集積論理素子の開発を中心に進めてきた。超電導電極材料として鉛合金からNbに切り替えてから、集積化技術は長足の進歩をとげ、5 mm角のチップ中に約3万個のジョセフソン接合を集積化でき、複雑な論理回路が試作できるようになった。

ジョセフソン論理素子の研究では、信頼性の高いNb系材料を用いて高集積化し、超高速の4ビット×4ビットのジョセフソン並列演算器、およびゲート遅延時間10 psのジョセフソン論理ゲートアレーの試作に成功した。1988年からは、小規模のプロセッサをターゲットとした高度化研究に移行し、図8に示す4ビットのジョセフソン高速プロセッサを試作した50。このコンピュータチップは、8種類の基本的な命令セットを持った4ビットの算術論理演算ユニットと書き換え可能な高速メモリを備えている。この5 mm角のチップは、現在の大形コンピュータの5 倍以上の処理スピードに相当する250 MIPS (Million Instructions Per Second)の性能を持っている。

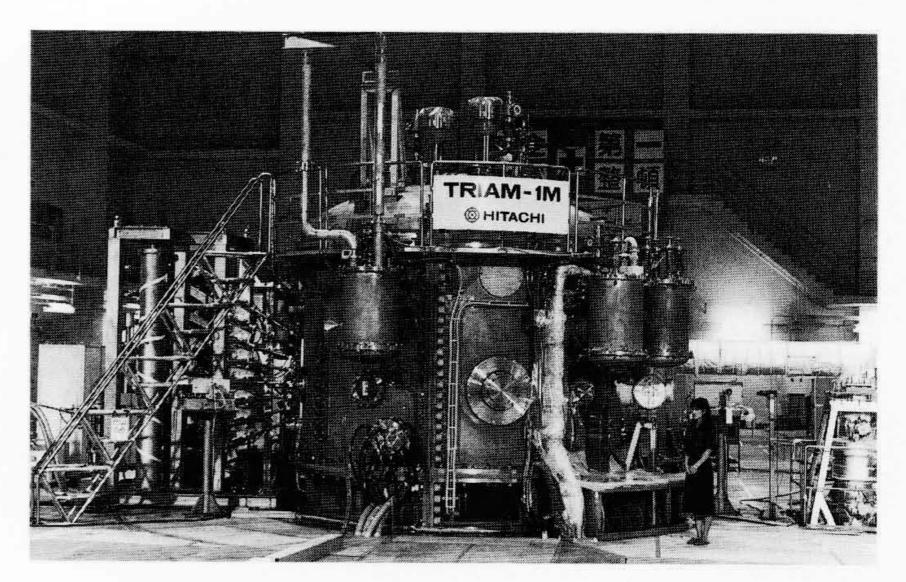
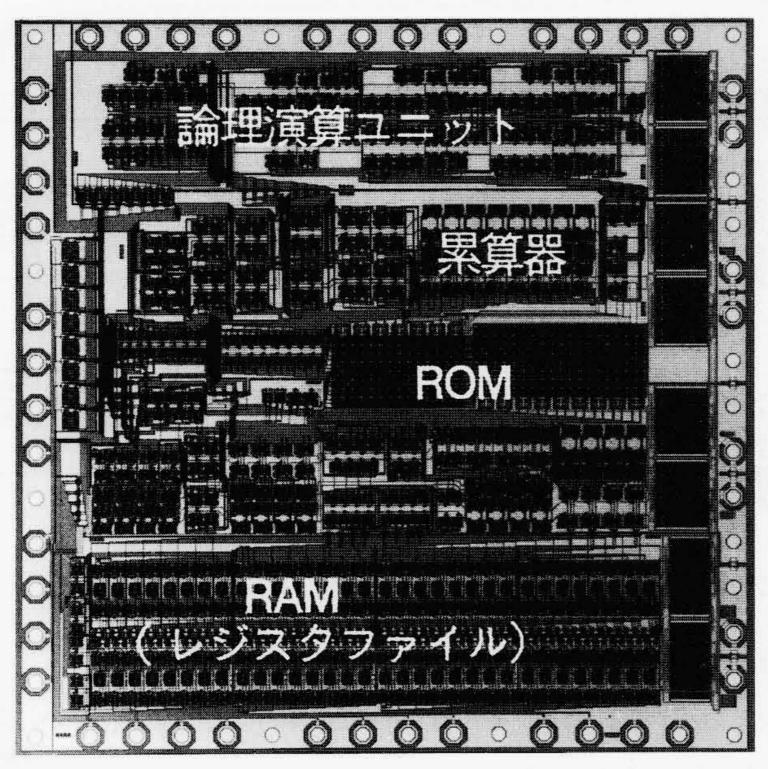


図7 超電導核融合装置(九州大学納めTRIAM-IM) Nb₃Sn超電 導体をトロイダルコイルに使用したトカマク型核融合実験装置を示す。 大半径0.8 mで中心トロイダル磁場は8 Tに達する。



試作ジョ 試作ジョセフソン コンピュータ チップの外観 セフソン コンピュータ チップの外観を示す。

量子磁束パラメトロンは、東京大学の後藤によって提案さ れた超電導素子で一対のジョセフソン接合素子と超電導イン ダクタンスで構成される⁶⁾。この量子磁束パラメトロンは20 dB 以上の高利得, 1nWという低消費電力, 1psという高速動作 を実現できると期待されている。また、図9に示すように、 チップ搭載モジュールをトランプカードのように積層するだ けで、超電導磁気結合によって無配線実装が可能である。1984 年に日立製作所は理化学研究所と共同で、1.8 GHzの高速分 周動作, 否定および多数決論理, メモリセルの書込み・読出 しなどの原理動作の実験に成功した6)。現在は、「量子磁束情 報」後藤プロジェクトに発展し、新技術開発事業団の創造科 学技術推進事業の一つとして新たな展開がなされている。

超電導トランジスタは、英国サセックス大学のT.D.Clark の学位論文の中に提案されているが、日立製作所では1982年 に基礎研究を開始した。超電導ソース・ドレーン電極と半導 体シリコンとの結合した構造によってトランジスタを実現し, 超電導近接効果で半導体中に誘発した超電導の対ポテンシャ ルが電界によって制御できることを実証したり。超電導トラン ジスタは,極低温に冷却する必要があるが,低消費電力で動 作するので高速のコンピュータ素子として期待されている。 最近では、同一平面上に三電極を持つMOS (Metal Oxide Semiconductor)形のゲート長0.1 μmの超電導トランジスタの 動作にも成功している。

高温超電導体 5

臨界温度が30 Kを超えるいわゆる高温超電導体は、1986年 IBM社チューリヒ研究所のBednorzとMüllerによって, La-Ba-Cu-O系で発見された3)。最初の論文は、高温超電導体の可 能性を示しただけにとどまったが、東京大学グループが電気

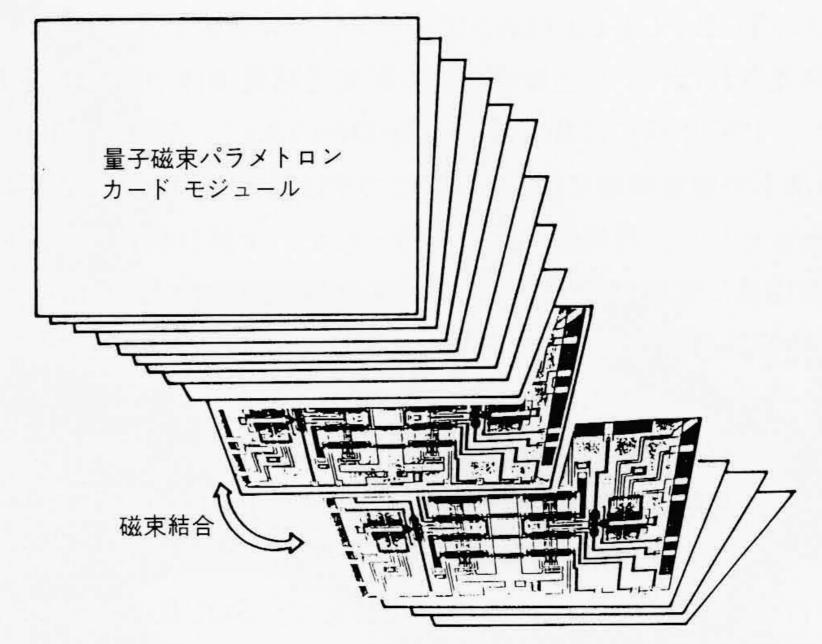


図 9 量子磁束パラメトロン カード モジュールの立体実装模型 量子磁束パラメトロン カード モジュールの立体実装模型を示す。

抵抗零と完全反磁性を実証して、30 Kクラスの超電導体であ ることが確定した。日立製作所でも直ちに追試がなされ、La-Ba-Cu-O系超電導体の合成に成功した。銅酸化物を中心とし て、より高い臨界温度を持つ新超電導体が相次いで発見され たが、その経緯を図10に示す。La-Ba-Cu-Oで、BaをSrで置 換したLa-Sr-Cu-Oは40 K, LaをYで置換したY-Ba-Cu-Oは 90 Kクラスの超電導となり、初めて液体窒素温度を超える超 電導体が現出した8)。Y-Ba-Cu-Oは、組成式Y₁Ba₂Cu₃O₇で表 される3層のペロブスカイト構造である。Y₁Ba₂Cu₃O₇でYの 位置を同じ希土類のSm, Eu, Erなどで置換してもすべて90 K クラスの超電導体になり、結晶構造依存性のきわめて高い超 電導体であることがわかっている。1988年初めには、105 Kク ラスのBi-Sr-Ca-Cu-O系が金属材料技術研究所⁹⁾, 120 Kクラ

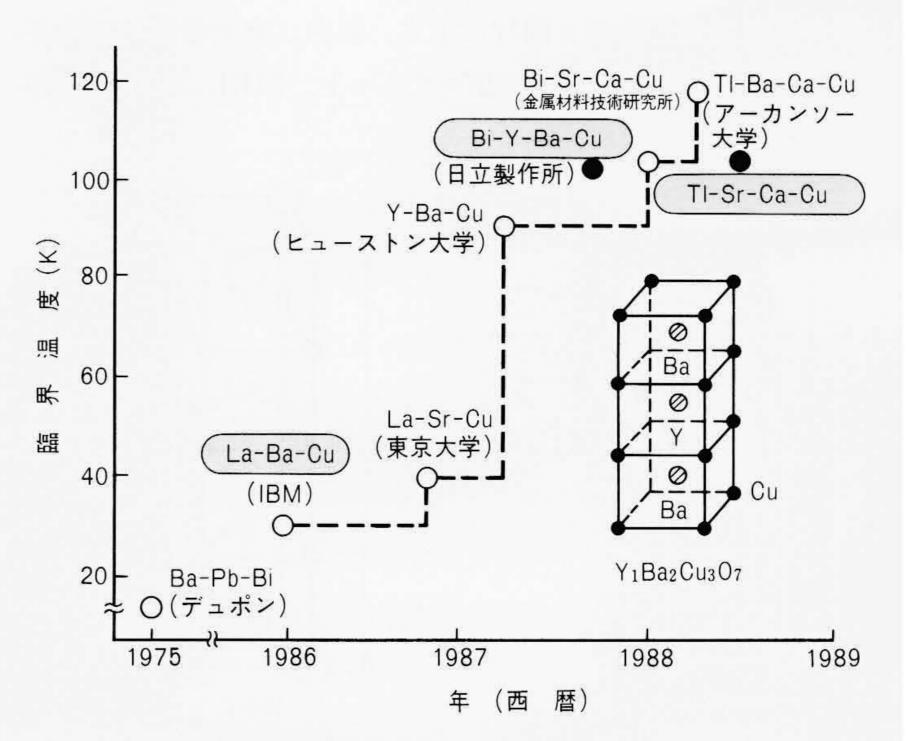


図10 高温超電導体の開発経緯 高温超電導体は,酸化銅が基本 になっているペロブスカイトと称する結晶構造を持っている。90 K クラ スのY₁Ba₂Cu₃O₇は3層のペロブスカイトである。

スのTl-Ba-Ca-Cu-O系がT-カンソー大学グループによって発見された 10)。日立製作所でも新高温超電導体の開発に注力し、1987年秋にはBi-Y-Ba-Cu-O系のスパッタ薄膜で100~130 Kの超電導性を観測した。この系は熱力学的に準安定相にあるらしく、再現性に難点があったが、金属材料技術研究所のBi系に先駆けたものであった。1988年夏には、Tl-Sr-Ca-Cu-O系の新超電導体を発見し、211に示す結晶構造を決定した 11 。

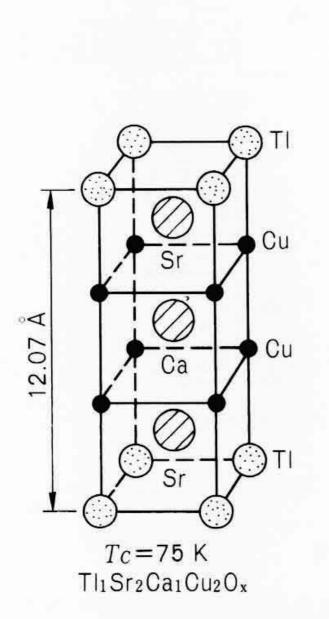
高温超電導体のエレクトロニクス応用のため、薄膜化プロセスの開発にも精力的に取り組んでいる。 $Er_1Ba_2Cu_3O_7$ をスパッタ法で約 $1 \mu m$ の薄膜を形成し、臨界電流密度 10^4 A/mm² (77 K) を得ている。薄膜の応用として、SQUID (Superconducting Quantum Interference Device:超電導量子干渉素子) を $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ を用いて試作し、液体窒素中での作動を確認した 120 。

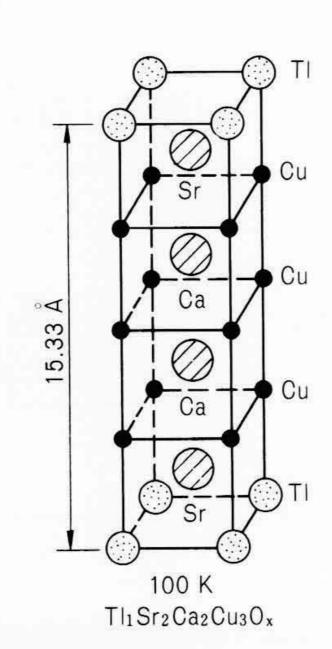
高温超電導体のマグネット応用のため、各種の線材化プロセスを開発中である。銀シース付きテープ状線材を線引き-圧延法で試作し、Y系では33 A/mm²、Tl系では100 A/mm²(77 K, 零磁場)の臨界電流密度を得ている。しかし、現在のところ磁場に弱く、1 Tの磁場が存在すると電流は $\frac{1}{10}$ 以下に低下する。

高温超電導体の出現は画期的であり、一種の産業革命として将来に夢を与えるものである。現在、磁界下での電流密度向上が切に望まれる段階であり、通電体としての採用が実現するには種々の点で今しばらく地道な開発のための時間が必要と考えられる。

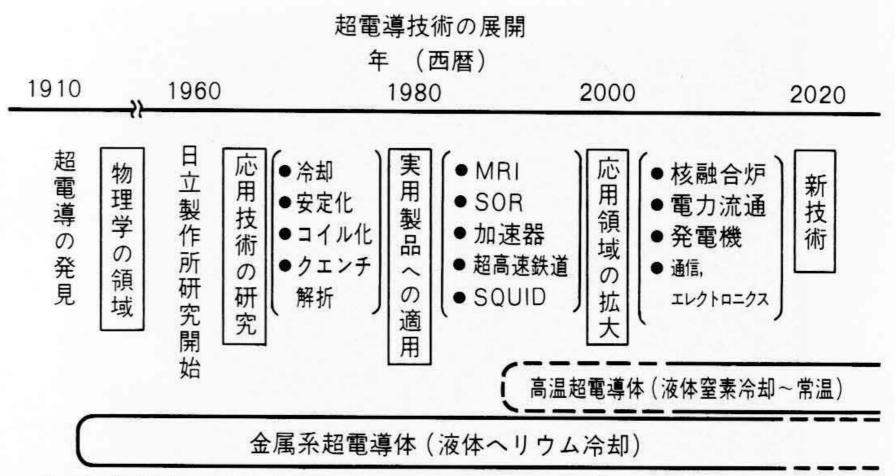
6 結 言

超電導は21世紀へ向けての技術である。超電導現象が今世紀初頭に発見されて以来80年が経過しようとしているが、現在ようやく実用製品が出現し始めたところである。超電導技術の開発経過と展望を図12に示す。現在、実用製品に適用されているのは、高磁場発生用マグネット、MRI、SQUIDであ





図II TI-Sr-Ca-Cu-O系超電導体の結晶構造 低 T_c 相は3層のペロブスカイト,高 T_c 相は4層のペロブスカイト構造である。



E:略語説明 SOR (Synchrotron Orbital Radiation)
SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

図12 超電導技術の展望 超電導技術の展望を示す。

るが、近い将来、磁気浮上式鉄道、SOR(Synchrotron Orbital Radiation)などへも適用が予想されている。競合技術が存在する場合には、結局経済性(コスト)が実用化のポイントとなるが、高温超電導体の出現は、将来の応用分野の拡大に夢を広げるものである。

参考文献

- 1) H. Kamerlingh Onnes: Electrical Resistance of Pure Metals at Liquid Helium Temperatures, Electrician, 67 (1911), 657
- 2) J. Bardeen, et al.: Theory of Superconductivity, Phys. Rev. 108(1957), 1175
- 3) J.G. Bednorz, et al.: Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, Z. Phys. B64(1986), 189
- 4) M. Suenaga, et al.: Superconducting Properties of Multifilamentary Nb₃Sn by a New Process, Appl. Phys. Lett. **20**(1972), 443
- Y. Hatano, et al.: A 4×4 bit Multiplier and a 3 bit Counter in Josephson Threshold Logic, ISSCC Dig. Tech. (1985), 186
- 6) Y. Harada, et al.: Basic Operations of the Quantum Flux Parametron, IEEE Trans. Mag. MAG-23(1987), 3801
- 7) T. Nishino, et al.: Three-Terminal Superconducting Device using a Si Single-Crystal Film, IEEE Electron Devices Lett. 6(1985), 297
- 8) M.K. Wu, et al.: Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure, Phys. Rev. Lett. 58(1987), 908
- 9) H. Maeda, et al.: A New High-T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988), L209
- 10) Z.Z. Sheng, et al.: Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O System, Nature, 332(1988), 138
- 11) S. Matsuda, et al.: Superconductivity of Tl-Sr-Ca-Cu-O System in Relation to Tl-Ba-Ca-Cu-O and Bi-Sr-Ca-Cu-O Systems, Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988), 2062
- 12) N. Nakane, et al.: DC-SQUID with High-Critical-Temperature Oxide-Superconductor Film, Jpn. J. Appl. Phys. **26**(1987), L1925