

Bi 系高温超電導ウイスキーと金属電極間に生じる接触抵抗の改善

米子工業高等専門学校 中村 将大

要旨

省エネルギー材料である Bi 系高温超電導ウイスキーは大きな電流を流せるなど優れた電気的特性を有している。しかしながら、その応用には接触抵抗の小さい良質な金属電極を形成する必要がある。そこで、本研究では高温超電導体に低接触抵抗な電極を簡単に形成できる方法を検討した。特に銀電極を高温超電導体に熱拡散させる条件を最適化し、400℃での加熱処理によって接触抵抗を加熱処理前の 1/5 以下に改善することに成功した。

1. 緒言

超電導体はある温度（超電導転移温度: T_c ）まで冷却すると直流の電気抵抗が 0Ω になる完全導電性という特性があり究極のエネルギー材料として注目されている。特に、完全導電性を最大限に発揮する応用分野として古くから送電技術への実装が期待されており、超電導体の送電線（超電導ケーブル）を使用することで送電時に発生する 5% の損失をゼロにして送電することができる。日本中の送電線を超電導ケーブルに置き換えると年間 106 万トンの CO_2 （東京ドーム 435 個分）を削減することができる。また、超電導ケーブルは少ない面積で大電流を流せるので、省スペース化が可能である（図 1 参照）。

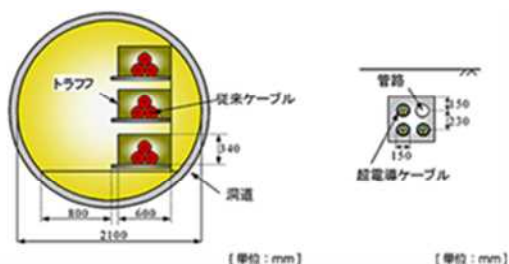


図 1 超電導ケーブルと既存の送電ケーブルとの比較 (700MVA/3cct) ^[1]

本研究では、数ある超電導体の中でも $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{y(n=1-3)}$ 高温超電導体（以後、Bi 系高温超電導体）に着目した。Bi 系高温超電導体は T_c が 80K 以上であり、液体窒素温度（77K）より高いことから実用的な高温超電導体として知られている。Bi 系高温超電導の中でも Bi 系高温超電導体針状結晶（以後、Bi 系ウイスキー）は完全結晶であり、超電導体に流せる最大の電流密度（臨界電流密度： J_c ）が単結晶やセラミックに比べて非常に高いという特徴を持っている。そのため、超電導体の基礎的な検討に適し

ていると言われている。超電導ケーブルを実用化するには回路に接続しなければならないが接続するには必ず金属電極と接合しなければならない。しかしながら、超電導体と金属電極を接合すると接合部に接触抵抗が発生する。そのため、超電導体の最大の特徴である電気抵抗が 0Ω になる特性を生かすことができない。また、接合部に熱が発生するため超電導を保持するための冷却に影響を与えてしまう。

そこで本研究では超電導特性を劣化させない銀を電極として、その接触抵抗を軽減する方法を検討した。具体的には加熱処理により銀電極を高温超電導体中に熱拡散させ接触抵抗の改善を図るため、加熱処理条件の最適化を行った。

2. 実験方法

(1) Bi 系ウイスキーの育成

まず、Bi 系ウイスキーの前駆体（ガラス急冷体）を作製する。原材料の粉末を元素比が $Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 4$ となるように計量し混合する。これを $1200^\circ C$ で 0.5h 加熱して完全に熔融させる。熔融した原材料を表面に Al_2O_3 粉末を散布した鉄板で挟み込み急冷することでガラス急冷体を作製する。この作製方法は ASGQP (Al_2O_3 -Seeded Glassy Quenched Platelets) 法^[2]と呼ばれる。ガラス急冷体を $880\sim 900^\circ C$ の管状炉中で熱処理し Bi 系ウイスキーを育成する。このとき、育成時間は 24~96h、酸素流量は 120ml/min とした。

(2) アニール処理による接触抵抗の低減

接触抵抗とは、2つの導体をお互いに接触させて電流を流した時に、2つの接触部に発生する抵抗のことで、アニール処理を行うことにより熱拡散（混合流体の温度が一樣でないとき、温側に一方の成分が、低温側にほかの成分が集る現象。）が起こり Bi 系ウイスキー に銀の成分が移るため接触抵抗が減少する(図 3)。

Bi系ウィスカーを4端子通電法(図3)、2端子通電法を用いた電流-電圧(I - V)特性測定等を行うため、Bi系ウィスカーを銀蒸着した後、銀ペーストで電極を作製し0~10minでそれぞれ250~550°Cでアニール処理し時間と温度の変化で接触抵抗がどのように変化するか測定した^[3]。接合部や線に銀を使う理由として銅などよりも抵抗が低いためである。

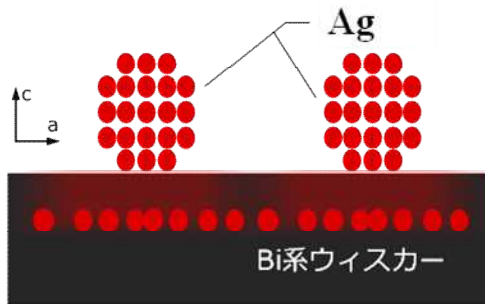


図2 Agによるウィスカーへの熱拡散

(3) 評価方法

1. 電気的特性の測定

Bi系ウィスカーの超電導特性を評価するため、電気抵抗-温度(R - T)特性、および電流-電圧(I - V)特性の測定を行った。

2. 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

Bi系ウィスカーと銀ペーストの表面観察

には走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)を使用した。SEMは試料表面に電子線を照射する。そして、励起された2次電子を検出し、試料の拡大像を得ることができる。

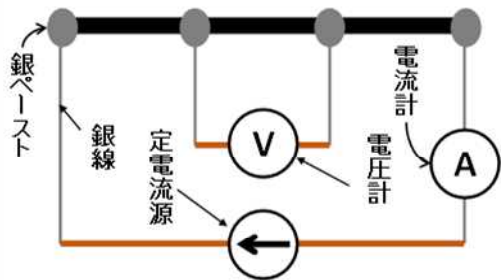


図3 Bi系ウィスカーにおける四端子通電法概略図

3. 実験結果と考察

図4に各アニール温度における抵抗値の時間変化を示す。図より、ほとんどのアニール温度でアニール時間の経過とともに電気抵抗が低減されていることがわかる。特に図5に各アニール温度における抵抗にも示す通り、アニール温度400°C、アニール時間10minにおいては、(13Ω)と最も低い抵抗値を示した。

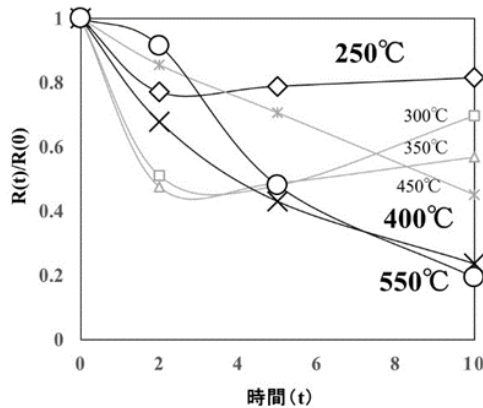


図4 各アニール温度における電気抵抗の時間変化

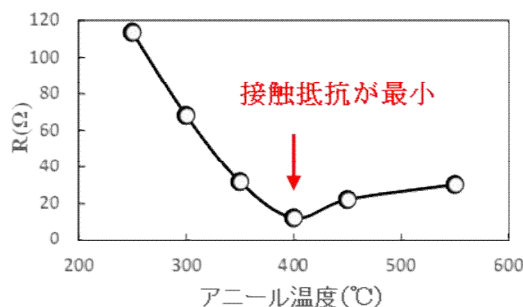


図5 各アニール温度における抵抗(アニール時間:10min)

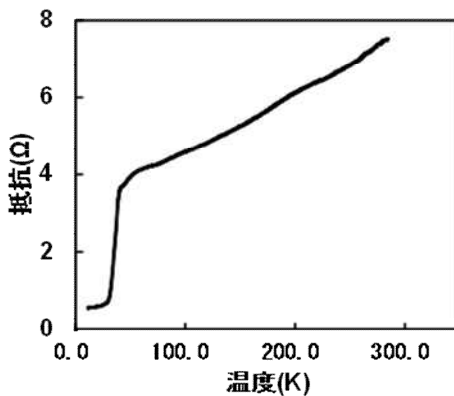


図6 アニール温度250°CにおけるBi系ウィスカーの R - T 特性

しかしながら、250°Cでアニール処理したBi系ウィスカーの抵抗値はほとんど低減されなかった。この原因を調査するため R - T 特性、 I - V 特性測定を行った。図6、図7にそれぞれ250°Cの R - T 特性、 I - V 特性を示す。図6より超電導固有の現象である抵抗の遷移が見られるものの0.6Ωの残留抵抗が生じている。これは、図7において I - V 特性が直線的であることから、Biウィスカーの金属接合部における接触抵抗が原因と考えられる。

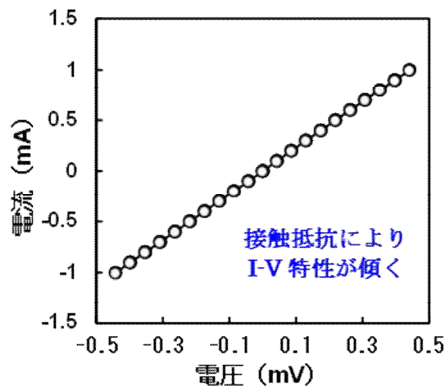


図7 アニール温度 250°Cにおける Bi 系ウィスカーの I - V 特性

次に最も抵抗値の低かったアニール温度 400°C の Bi 系ウィスカーにおいて R - T 特性、 I - V 特性測定を行った(図8、図9)。図8の R - T 特性より、62K で抵抗値は 0Ω 付近まで遷移した。また、図9の I - V 特性では、電圧発生することなく 15mA 程度まで電流を流が流れており、超電導特有の I - V 特性を得ることができた。

図10、図11を比較すると 250°C よりも 400°C の銀ペーストの方が結合している事が確認できた。

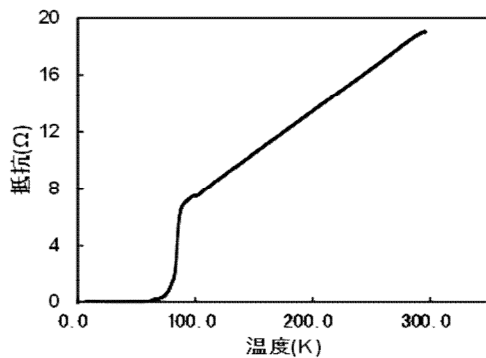


図8 アニール温度 400°Cにおける Bi 系ウィスカーの R - T 特性

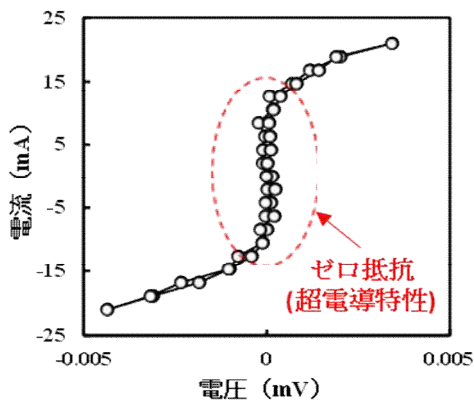


図9 アニール温度 400°Cにおける Bi 系ウィスカーの I - V 特性

一方で、アニール温度 550°C の Bi 系ウィスカーにおいては抵抗の減少率は高いもののアニール後の抵抗値は 400°C のものより高かった。これは、銀ペーストの酸化により通電しにくくなったことが原因と考えられる。

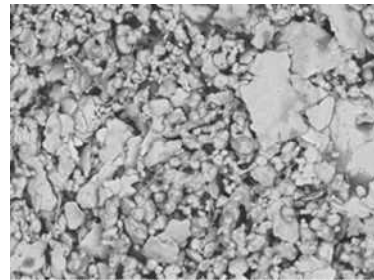


図10 アニール温度 250°Cにおける銀ペーストの SEM 像

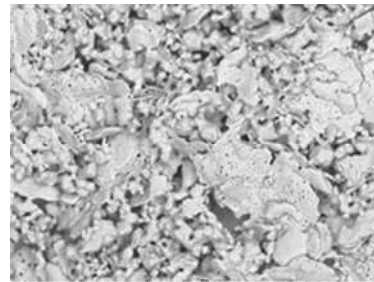


図11 アニール温度 400°Cにおける銀ペーストの SEM 像

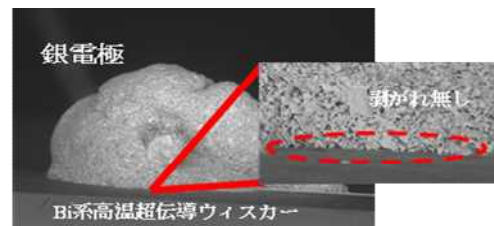


図12 アニール温度 400°Cにおける 銀ペーストと基盤との接合部 SEM 像

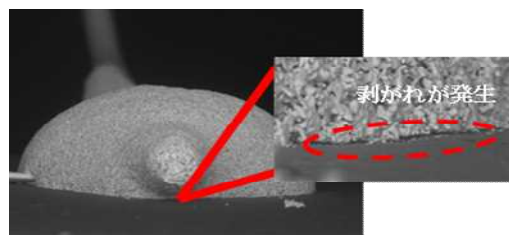


図13 アニール温度 550°Cにおける 銀ペーストと基盤との接合部の SEM 像

また、アニール温度 550°C の Bi 系ウィスカーでは I - V 測定時に基盤からはがれ易かった。そのため SEM で確認することにした。

図12、図13を見ると 550°C では基盤からウィスカーが剥がれていることが確認できた。これも銀ペーストが酸化しもろくなったことが原因だと考えられる。

以上の結果よりアニール温度 400°C、アニール時間 10min の条件が接触抵抗の低減に有効であることが明らかとなった。

4. 結言

超電導ケーブルの実用化を目指し今回は Bi 系ウィスカー-金属接合部の接触抵抗を低減することを目的としてアニール温度、時間を系統的に変化させ、アニール処理を行った。その結果、ほとんどのアニール温度において時間とともに接触抵抗は減少した。また、最適なアニール条件はアニール温度 400°C、アニール時間 10min であることが明らかとなった。これにより接触抵抗を軽減させる一つの方法として、アニール処理が有効であると明言できる。

5. 今後の展望

本研究で超電導ケーブルの社会的実用化に向けた問題の一つである接触抵抗について解決することができたが、これ以外にも超電導ケーブルの実用化には T_c 、 J_c の異方性や作製効率など様々な問題が残されている。今後はこれらの問題を一つ一つ改善するため、Bi 系ウィスカーを用いて基礎検討を重ね、最終的には超電導ケーブルの実用化に従事したい。

文 献

-
1. Web ページ “住友電工 超電導ケーブル”
<http://www.sei.co.jp/super/cable/index.html>
(9/30/15)
 2. H. Uemoto et al., Physica C, **392** (2003) 512.
 3. 藤原幹大 ブリッジマン法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶育成とデバイス形成プロセスに関する基礎研究