

大学の研究・動向

薄膜成長技術を基盤とした次世代エネルギー材料の開発 - 超伝導線材・薄膜電池・パワーデバイスへの応用 -

エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻
エネルギー材料学講座 エネルギー応用基礎学分野
教授 土 井 俊 哉
准教授 池之上 卓 己

1. はじめに

現代社会における持続可能な発展には、エネルギーの効率的な利用と管理が不可欠です。電力損失の大幅な削減を可能にする超伝導技術、IoT 社会の基盤となる小型・高性能蓄電技術、そして電力変換効率を飛躍的に向上させるパワーデバイス技術は、いずれも次世代エネルギーシステムの中核を担う重要な技術分野です。

超伝導技術においては、液体ヘリウム冷却が必要な従来材料に代わり、液体窒素や液体水素といったより実用的な冷媒で動作する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ や MgB_2 などの超伝導体の開発が進んでいます。一方、IoT 社会の実現には膨大な数のセンサデバイスへの電源供給が課題となっており、フレキシブル基板上に直接形成可能な薄膜リチウムイオン電池技術が注目されています。さらに、電気自動車や再生可能エネルギーシステムの普及には、実用化段階にある SiC や GaN を超える性能を持つワイドバンドギャップ半導体を用いたパワーデバイスの実用化に期待が集まっています。

本稿では、これらの先端材料技術について、我々が開発してきた薄膜成長技術と材料加工技術を融合したアプローチによる研究成果を紹介します。

2. 超伝導線材技術の開発 - MgB_2 と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導体の実用化への取り組み

超伝導体は冷却により電気抵抗がゼロとなる画期的な材料です。この特性により、強力で安定な磁場を発生することが可能となり、核磁気共鳴画像装置 (MRI)、リニア中央新幹線、核磁気共鳴装置 (NMR)、粒子加速器、核融合炉など幅広い分野へ応用されています。しかし、超伝導状態を実現するためには物質を極低温まで冷却する必要があり、現在実製品で使用されている電線の多くは Nb-Ti 合金と銅を複合化したもので、液体ヘリウムを使って 4.2 K に冷却して使用しなければなりません。ヘリウムは資源量が限られており、近年価格が高騰するのみならず、入手そのものが困難な状況になりつつあるため、次世代の超伝導線材の開発が急がれています。

2.1 液体水素冷却で利用可能な二硼化マグネシウム超伝導線材の開発

次世代超伝導線材の有力候補として二硼化マグネシウム (MgB_2) が注目されています。 MgB_2 は超伝導臨界温度が 39 K と高いため、これから社会に普及することが期待される液体水素での冷却運転が可能であり、また軽量であることから MRI や磁気浮上列車への応用が期待されています。主にパウダーインチューブ (PIT) 法と呼ばれる手法での線材化が進められ、MRI を試作できるレベルの長さの線材が市販されるようになってきました。しかし、液体水素で冷却できる温度での性能 (抵抗 0 で流せる電流の限界の電流密度: 臨界電流密度 J_c) が低いという問題が解決されていません。

我々は Cu、Al 合金、ステンレスなどの汎用金属テープ上にナノ結晶を連続的に形成する技術を開発し、液体水素冷却で MRI を動作させることができる高い J_c を有する MgB_2 超伝導線材が作製できることを示しました [1, 2]。図 1 に、ジュラルミンテープ上に作製した MgB_2 厚膜の電子線回折像と透過型電子顕微鏡写真を示します。c 軸がテープ面に垂直方向に揃った直径 10–30 nm の柱状結晶が綺麗に成長している様子が分かります。超伝導線材でマグネットを作製した時、発生した磁場が量子化されて超伝導線材中に侵入し、ローレンツ力によって動かされることでエネルギーの逸散が生じて電気抵抗が発生します。我々の MgB_2 超伝導線材ではナノ結晶の粒界 3 重点（3 重線）が、非常に強く量子化磁束線をピン止めするため、従来の MgB_2 超伝導線材より 1 桁以上も高い J_c が実現できました。現在は 1 km 程度の実用線材を製造するためのプロセス研究に取り組んでいます。

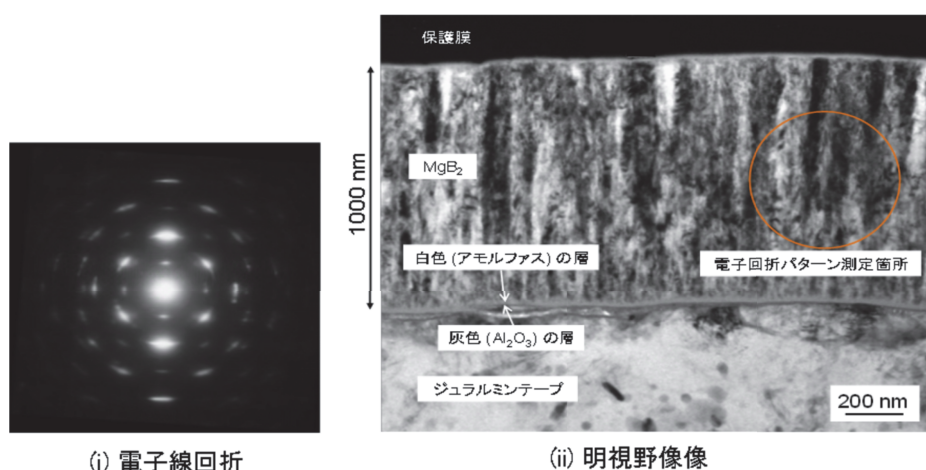


図 1 ジュラルミンテープ上に作製した MgB_2 厚膜の電子線回折像と透過型電子顕微鏡写真

2.2 導電性酸化物バッファ層を用いた $YBa_2Cu_3O_7$ 高温超伝導線材の開発

超伝導体の中でも、高温超伝導体は、どこでも入手可能で安価な液体窒素による冷却のみで電気抵抗ゼロの状態を実現できます。従来は冷却コストの問題で実用化が困難であった電気機器に対しても、高温超伝導体を用いた電線（高温超伝導線材）を実用化できれば、応用が広がることが確実視されています。また、核融合発電装置のプラズマ閉じ込め用マグネットに使用することで小型化・低コスト化が実現できるほか、世界各地の砂漠に太陽光発電装置を設置し、それらを高温超伝導線材で構築した全地球的送配電網に組み込むことで、地球上の全てのエネルギーをまかなうことができるといった試算（GENESIS 計画：Global Energy Network Equipped with Solar cells and International Superconductor grids [3]）もあります。

我々は半導体製造分野で発展してきた薄膜成長技術（エピタキシャル成長技術）と材料加工技術を融合することで、安価で工業生産に適した結晶方位制御技術の開発を行っており、高温超伝導体の結晶方位を数 km の長さにわたって単結晶のように揃える（3 軸結晶配向）技術の開発に成功しています [4]。具体的には、圧延と加熱によって 3 軸結晶配向させた銅テープを作製し、その表面にバッファ層を数層

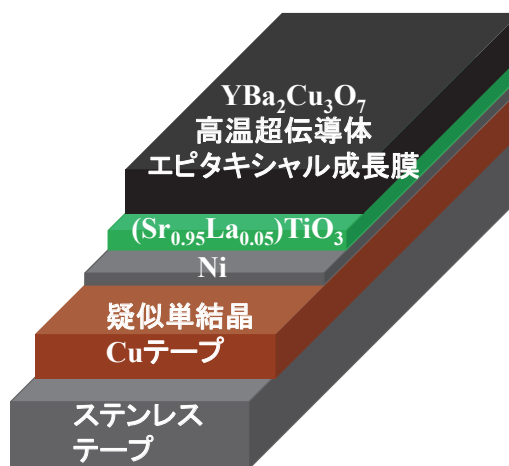


図 2 開発中の高温超伝導線材の概略構造

エピタキシャル成長させ、最後に高温超伝導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) をエピタキシャル成長させた高温超伝導線材の開発に成功しました。このようにして単結晶的に結晶方位を揃えた高温超伝導層において、電気抵抗ゼロで流れる電流の電流密度は液体窒素中 (77 K) で $30,000 \text{ A/mm}^2$ 以上に達しています。最近では、高性能を維持しながら劇的な低コスト化を達成するために、貴金属である Ag を使用しない新規構造 (図 2) の開発に成功し [5]、現在、実用化に向けた開発に取り組んでいます。

3. 薄膜型全固体リチウムイオン電池の室温作製技術の開発

自動運転や工場の完全自動化のためには膨大な数の IoT センサをネットワークに接続して情報のやり取りをする必要がありますが、その際にはデータのやり取りと同時に IoT センサへの電源供給も必要です。有線でデータ通信や電源供給を行う場合、配線数、配線距離が膨大になるため現実的ではありません。データのやり取りは IoT センサとネットワーク間の無線通信によって解決することができます。しかし、IoT センサは様々な場所に設置される必要があるため、給電装置 (送信機) と IoT センサ (受信側) の間に障害物が存在する可能性が高く、膨大な数の IoT センサ全てに無線で給電を行うことは困難です。そこで、使用環境に応じて、太陽光発電、熱電発電、振動発電などのエネルギーハーベスティング技術を用いることになると考えられますが、それらは常時発電しているわけではなく、また発電時の電圧、出力も一定ではないため、蓄電デバイスとの組み合わせが必要となります。

IoT センサの普及には小型化と低価格化が必須の要件であり、そのためには多様な基板上にセンサ素子、通信素子、メモリ、プロセッサ、発電素子、蓄電素子を混載することが望ましいのですが、蓄電素子に関する研究は少ない状況です。そこで、我々はポリマーなどのフレキシブルな基材や Si ウエハー上に薄膜 Li イオン電池の作製を目指しています。ポリマーや Si 上に Li イオン電池を作製するためには低温で結晶化した Li イオン電池材料薄膜を形成する技術が必要になりますが、我々はイオンビームアシストパルスレーザー蒸着法により、室温で結晶化した LiCoO_2 正極薄膜の作製に成功しました [6]。

図 3 に、ガラス基板上に室温 (加熱無し) でイオンビームを照射しながらパルスレーザー蒸着 (PLD) 法で作製した LiCoO_2 正極薄膜の X 線 (104) 極点図を示します。(α, β) = (55, 90)、(55, 210)、(55, 330) の位置に回折強度の強い反射が観測されています。このことから、室温で成膜したにもかかわらず結晶化した LiCoO_2 薄膜が作製できたことが確認できました。また、イオンビーム照射方向 // LiCoO_2 結晶の [01-4] 方向、かつ基板法線 // LiCoO_2 結晶の [012] 方向、の関係を満たすように全ての LiCoO_2 結晶の向きが単結晶のように揃っていることが分かりました。

図 4 に、正極を室温で成膜した LiCoO_2 薄膜、負極を Li 金属箔、セパレータに不織布、電解液に LiPF_6 をエチレンカーボネート系有機溶媒に溶解した液体を使用して作製した試験電池の充放電曲線を示します。サイクルを重ねるにしたがって充放電容量が急激に低下しているものの、電池として動作することが確認できました。この結果は、ポリマーなどの低コスト可撓性シート上や Si ウエハー上に Li イオン電池

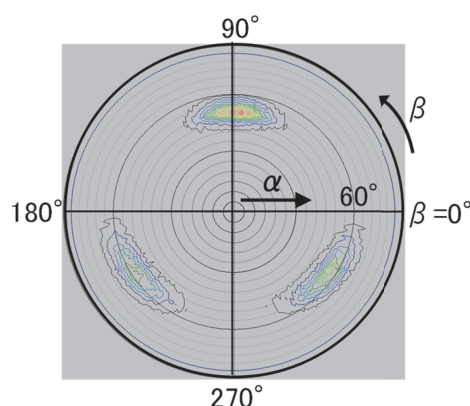


図 3 LiCoO_2 の (104) 極点図

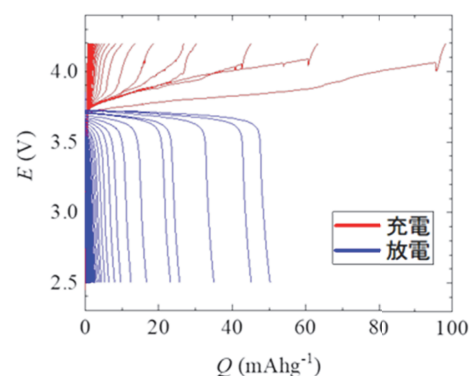


図 4 LiCoO_2 薄膜を正極にして作製した試験電池の充放電測定結果

を作製することが可能であることを意味し、今後、幅広い応用展開が期待できると考えています。

4. ミスト CVD 法を用いたワイドバンドギャップ酸化物半導体の結晶成長とパワーデバイス応用

ワイドバンドギャップ半導体は、高耐圧・高周波・高耐熱・短波長を実現できることから注目を集めています。炭化ケイ素 (SiC、3.3 eV) や窒化ガリウム (GaN、3.4 eV) に代表されるワイドバンドギャップ半導体は、従来の Si と比較して高温での動作安定性や高耐圧性を実現し、スイッチング損失の低減と高周波動作を可能にしました。これにより電力変換効率の向上と装置の小型化が達成され、電気自動車のインバータや再生可能エネルギー用パワーコンディショナなどで実用化が進んでいます。また、光デバイスとしてはワイドバンドギャップなほど短波長であるため、ウイルス殺菌に有用な深紫外線 LED などへ応用されています。

より大きなバンドギャップを有する半導体であれば、より高い絶縁破壊電界強度が達成され、超高压デバイスや低損失デバイスの実現が期待されます。その代表的なワイドバンドギャップ酸化物半導体の一つが酸化ガリウム (Ga_2O_3 、4.8-5.2 eV) です。 β - Ga_2O_3 は熔融法による大口径単結晶基板の製造が可能という利点を持つ一方、p 型化が困難であるという課題があります。

また、さらにバンドギャップを大きくする手法として、GaN と窒化アルミニウム (AlN 、6.0 eV) の混晶である AlGaN や Ga_2O_3 と酸化アルミニウム (Al_2O_3) の混晶である $(\text{Al,Ga})_2\text{O}_3$ が研究されていますが、組成の変化とともに格子定数が変化することで、格子歪み・応力の問題や結晶成長の難しさなどの課題があります。

このような課題に対し、我々は NiO-MgO-ZnO 三元系混晶半導体に着目しました。この系は約 3-8 eV の範囲でバンドギャップを制御しながら格子定数がほとんど変化しないという特長を持ちます。これにより高品質な結晶成長が期待でき、基板となる MgO と完全に格子整合したままバンドギャップを制御できます。さらに、酸化物半導体の中では希少な p 型伝導性を NiO が示すことも大きな特長です。この NiO-MgO-ZnO 三元系混晶半導体の成長手法として、ミスト CVD 法を採用しました。ミスト CVD 法は装置が簡易で大気圧で成長可能であるだけでなく、高品質な結晶成長が可能です。

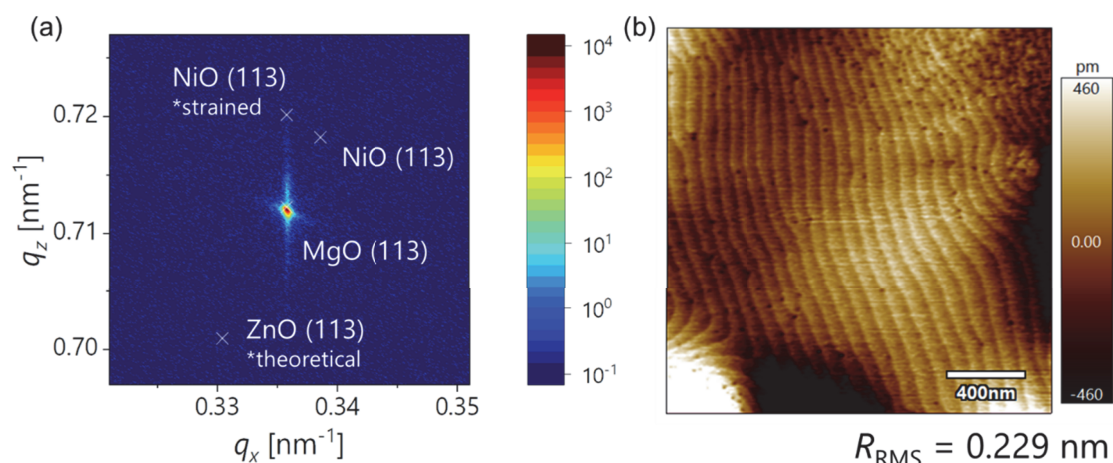


図5 ミスト CVD 法で成長した NiO-MgO-ZnO 薄膜の (a) 逆格子マップと (b) AFM 像

まず、 NiO-MgO-ZnO 系の組成と格子定数の関係を明らかにしました [7]。NiO と ZnO の組成が 67:33 のとき MgO 組成に依らず、MgO 基板と格子整合することがわかりました。MgO 基板上にミスト CVD 法で成長させた NiO-MgO-ZnO 薄膜の逆格子マップと AFM 像を図 5 に示します。逆格子マップ

から、MgO 基板と NiO-MgO-ZnO 薄膜の格子定数が完全に一致していることがわかります。AFM 像からは NiO-MgO-ZnO 薄膜の単原子ステップが観察され、高品質なエピタキシャル成長を示唆しています。今後は、キャリア濃度制御などを行い、デバイス応用を検討していきます。

5. おわりに

簡単ではありますが、エネルギー応用基礎学分野の研究概要を紹介させていただきました。これからも、薄膜成長技術を中心として先端材料の研究開発を進めていきます。今後とも、皆様のご指導、ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

参考文献

- [1] T. Kusunoki, H. Yamamoto, M. Kodama, H. Kotaki, H. Tanaka, G. Nishijima, S. Horii, T. Doi, IEEE-TAS **27** (2017) 6200204.
- [2] S. Horii, A. Ichinose, T. Iwanaka, T. Kusunoki, T. Doi, APEX **11** (2018) 093102.
- [3] Yukinori Kuwano, Prog. Photovolt. Res. Appl. **8** (2000) 53-60.
- [4] 土井俊哉、堀井滋、“金属系および高温超電導線材の高性能化”, 応用物理, 第 85 巻, 2015, pp.419-422.
- [5] T. Doi, T. Morimura, S. Horii, A. Ichinose, APEX **12** (2019) 023010.
- [6] I. Kawayama, K. Ohta, M. Kitta, R. Kataoka, T. Doi, J. Electrochem. Soc. **171** (2024) 090529.
- [7] S. Iida, T. Ikenoue, M. Miyake, T. Hirato, J. Alloys Compd. **15** (2025) 179272.