

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289074

研究課題名(和文) MEMS技術を用いた超小型超電導磁気エネルギー貯蔵素子

研究課題名(英文) Compact superconducting magnetic energy storage device fabricated using process technologies of microelectromechanical systems

研究代表者

元廣 友美 (Motohiro, Tomoyoshi)

名古屋大学・未来社会創造機構・教授

研究者番号：20394421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：従来の巨大な超電導磁気エネルギー貯蔵装置(SMES)を小型化し、超電導薄膜でできた螺旋状コイルの埋め込まれたSiウェハの積層体でSMESを作る新しい方法を提案した。この方法はSMESの大量生産にも適する。エネルギー貯蔵容量が蓄電池に匹敵し、Siの機械的強度で、発生する電磁応力に耐えることが理論的に予測できたので、この方法によりSMESの実現が可能と判断した。複数回の試作を経て、4インチSiウェハに設けた螺旋状トレンチ内に形成した螺旋状NbN超電導薄膜コイルで、設計通りのエネルギー貯蔵量が確認できたので、この新しいSMESの作り方を実証できた。これにより、新たなSMESの応用展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：A novel concept was proposed to scale down gigantic conventional systems for superconducting magnetic energy storage (SMES) into stacks of Si wafers with engraved spiral coils of superconducting thin films. The concept also suited to mass production of SMES. The concept was backed up by pilot estimations for energy storage capacity and mechanical strength to endure electromagnetic stress. The estimated storable energy density was comparable to that of rechargeable batteries and the mechanical strength of Si wafer endures the estimated electromagnetic stress imposed on it. These results support the feasibility of the concept. The experimental proof of concept was successfully performed through several repeated test fabrications. In one of these, the theoretically estimated value of the energy storage was reproduced in a spiral superconducting NbN coil in a spiral trench formed on a 4-inch Si wafer. The results shall open up doors for wider array of applications of SMES.

研究分野：応用物理

キーワード：超電導磁気エネルギー貯蔵(SMES) MEMS 螺旋コイル 超電導薄膜・シリコンウェハ 銅めっき
極低温冷凍機 化学機械研磨(CMP)

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの利用の必要性が急速に高まり、実際に大規模風力発電施設やメガソーラー施設の建設が、個人住宅の屋根への太陽電池の設置とともに急速に進み、これらの出力変動を平準化するために、相応した規模の電力バッファの整備が喫緊の課題となってきた。その主役は、ナトリウム硫黄電池や、Li イオン電池のような蓄電池である。しかし、充放電が繰り返されると化学反応を伴うイオンの出入りにより、電極材料の結晶構造やその高次構造の劣化が起こりやすいため、再生可能エネルギー源用の電力バッファとしては、長期で安定的に使用できるかどうか懸念があった。

超電導磁気エネルギー貯蔵：SMES (superconducting magnetic energy storage) は、電力貯蔵の別の選択肢である。超電導転移温度以下では、超電導線は電気抵抗を持たないので、SMES 内部で超電導状態下、超電導コイルの両端が短絡されると、超電導コイルには、永久に電流が流れ続ける。この永久電流は、コイル内外の空間に静磁界を発生し、電力が空間に磁気エネルギーの形で蓄えられる。このように SMES による電力貯蔵は、純粋な物理的プロセスに依り、化学反応を全く伴わない。この点で、SMES は、充放電が頻繁に繰り返される用途での長期間安定稼働には有望である。

しかし、この磁界は、コイルを流れる電流に電磁力を及ぼし、動径方向にコイルを広げようとする。この力による破壊防止のため、特殊な補強構造が必要となる。また漏洩磁界の遮蔽や、超電導線と銅線を撚り合せた複合ケーブルをコイルに巻くときの曲げ半径の下限、極低温冷凍機が必要なことから、SMES は従来、例えば蓄電容量 5.6 kWh (20 MJ) なら直径 5 m、高さ 5 m と大きな体格となり、一品生産の重電機器として大規模工場の瞬時電圧低下防止用等、用途は限られていた。

2. 研究の目的

SMES を小型化・ユニット化し、大量生産できるものにする。このユニットを、必要な台数組み合わせ、需要規模にフレキシブルに対応できる、低コストの SMES を世の中に普及させる。このため、革新的な SMES の製造方法を提案し、その可能性を、理論と実験の両面で実証する。

3. 研究の方法

半導体産業とともに成熟した Si 微細加工技術、MEMS (microelectromechanical system) 加工技術を用い、Si ウェハに反応性イオンエッチング法により螺旋状の溝を形成、この中にスパッタ法、溶液析出法、めっき法等により超電導薄膜を形成し、曲げ半径の小さい超電導コイルを堆積させる。溝内に形成するため、上記電磁力は溝壁の Si の材料力学強度によって対抗する。さらに貫通超電導電極に

よって Si ウェハを上下に結合して、蓄電容量を増やす。図 1 に示すように厚さ 0.5 mm の 4 インチ Si ウェハなら、600 枚スタックし、直径 10cm、高さ 30cm のスタックを 1 ユニットとする。このユニットを発生磁場方向が上下に反転するように市松模様に配置することで、磁力線の閉回路を形成して漏洩磁場を抑制する。冷凍機も含め、1kWh、30kg、50 リットル程度の Li イオン電池の数分の一から

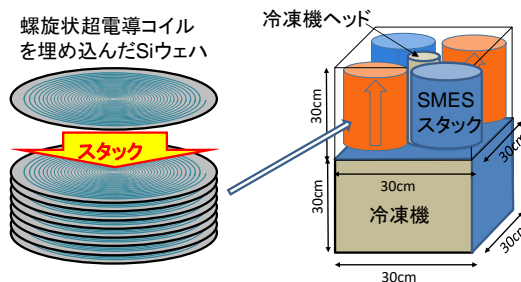


図 1. Si ウェハ積層による SMES の構想

同等程度の体積貯蔵エネルギー密度をもつ、コンパクトな電力貯蔵装置を実現する。

4. 研究成果

(1) 性能予測

表 1 に特定の螺旋溝設計を想定して計算した予測性能を示す。超電導薄膜として NbN 薄

表 1. 特定の螺旋溝設計で計算した予測性能

	NbNの場合	YBCOの場合
使用温度	<16 K	>23 K
貯蔵電力密度 (1unit)	10.2 Wh/ℓ	3.3 kWh/ℓ
貯蔵電力密度 (4unit+冷凍機)	1.8 Wh/ℓ	583 Wh/ℓ
従来手段の貯蔵電力密度	従来SMES 0.88 Wh/ℓ	Liイオン2次電池 520 Wh/ℓ
貯蔵電力容量 (4unit+冷凍機)	97.2 Wh	31.5 kWh
中心部発生磁場	20 T	360 T
中心部電磁応力	0.11GPa	34.5 GPa

膜を想定すると、16K 以下まで冷却が必要ではあるが、我々が実測によって得た臨界電流密度 1100 A/mm² 用いて計算したところ、図 1 の 0.3 m×0.3 m×0.6 m の体格に対し、表 1 の左列に示すように、1.8 Wh/リットルの貯蔵電力密度が算出された。これは、前記の直径 5 m、高さ 5 m、蓄電容量 5.6 kWh の従来型 SMES の電力貯蔵密度 0.88 Wh/リットルの 2 倍以上となっている。発生磁場はウェハの中心で急速に高くなり、磁束密度は 20 T に達する。この値は、前記の従来 SMES の上限値と等しい。本提案の SMES は、コンパクトながら極めて高い局所磁場を発生させる

ことができることが判る。この中心付近の電磁応力は、0.11 GPa に達するが、Si の材料力学耐力は 4 GPa であるため、十分に耐える値となっている。

一方、表 1 の右列は、銅酸化物高温超電導薄膜 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の場合を想定した計算結果である。臨界電流密度は、文献値より NbN の 18 倍が想定できるので、貯蔵電力密度は、583 Wh/リットルと算出される。この値は、実験室レベルで達成している Li イオン 2 次電池の 520 Wh/リットルより高い。しかし、中心部電磁応力は、34.5 GPa に達するので、Si の材料力学耐力の 4 GPa を遙かに超えており、Si が破壊してしまう。このままでは 583 Wh/リットルは実現できないことが判った。螺旋形状の設計で、多少の改良はできると思われるが、臨界電流密度よりかなり電流密度を抑制して使う必要がある。

(2) 実験実証

図 2 に試作した螺旋状溝内の薄膜の堆積状況を示す。溝ピッチは 15 ミクロンであり、溝幅 7 ミクロン、溝深さ 5 ミクロンである。NbN 超電導薄膜を反応性スパッタ法により堆積した。溝の壁面は、スパッタ粒子が斜めに入射するため、襞状の組織となっている。NbN 薄膜を成膜した後、Cu めっきで残りの溝を埋め、特別に調整された研磨剤を含むスラリーを用いて、化学機械研磨 (CMP: Chemical Mechanical Polishing) で表面の堆積膜を除去した。NbN 超電導薄膜に密接して形成された銅めっき膜は、NbN 超電導薄膜に生じた温度揺らぎを均一化する役割を担う。これは、超電導電流が大きくなり、臨界電流密度に近づいたとき、ちょっとした温度変動で超電導状態が破れることを防ぐために非常に重要である。銅めっき層のもう一つの役割は、万一、NbN 超電導薄膜の超電導状態が破れたとき、流れていた超電導電流が、急激に高抵抗になった NbN 層から、銅めっき層にバイパスすることで、ジュール熱による素子の破壊を防ぐことである。これらの二つの重要な役割のため銅めっき層は NbN 超電導薄膜に密着していることが重要となる。これを実現するために、NbN 超電導薄膜表面にまず NiP のシーディング層を形成する。しかし、Ni

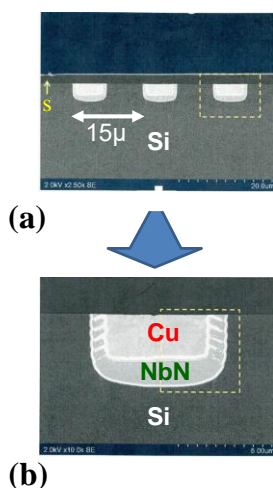


図 2. CMP 後の、トレンチが NbN スパッタ膜と銅めっき膜で埋められた Si ウェハの断面 SEM 像。表面層 S は観察用に試料を劈開するときの保護膜

の強磁性が、隣接する NbN の超電導状態に悪影響を及ぼさないように、NiP シーディング層はできるだけ薄くする必要がある。そこで、原子層堆積法 (atomic layer deposition : ALD) 法の高い付き回り性を利用して、薄い Ti バッファ層を NbN 薄膜の上に敷き、その後 NiP シーディング層をつけ、NbN 薄膜と NiP シーディング層の隣接を防いで直接の磁気的影響(交換相互作用)を防いだ。4 インチ Si ウェハの内径 50 mm、外径 86 mm のドーナツ状の領域に、1200 ターン、全長 256m の図 2 に断面を示したような超電導線路が形成された。インダクタンスは 139 mH となる。図 3 (a)に加工後のウェハ

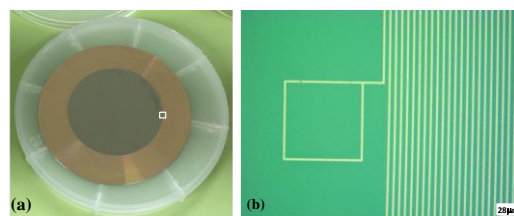


図 3. 試作した螺旋状超電導コイル。(a) 全体像 (測定装置のサイズ制限のため、外縁部は削り落としてある)。(b) (a)の白四角部分の拡大。正方形はウェハ接合用の電極部。

の外観を示す。(b)にその部分拡大像を示す。図 4 に超電導コイルの特性評価のための実験装置を示す。コイルにより発生する磁界を測

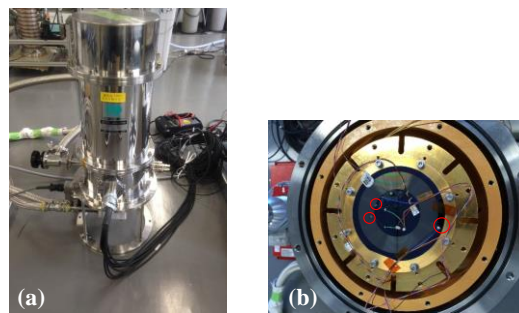


図 4. (a) 超電導コイル特性評価に用いた 4K (5W) 極低温冷凍機 (本科研費で導入)。(b) 極低温試料台に設置した Si ウェハコイルと、プローブ電線との結線状況。

定するホール素子は、極低温真空容器内のウェハ中心直上位置に設置した。図 5 に測定結果の一例を示す。図 5 (a) (b) は、比較のために螺旋状溝を形成せず、Si ウェハ表面にリフトオフ法で、NbN 薄膜の螺旋状パターンを形成した平面コイルの測定結果である。抵抗-温度特性の結果から超電導転移温度 T_c は、13.5K であった。8K において、おそらく銀ペーストコンタクト部の接触抵抗とインダクタンスの影響で、電圧の増加に伴い電流が増加するが、12.5V まで達すると、電流は急激に減少しており、ジュール熱か、臨界電流密度の影響で超電導状態から常電導状態への転移が起こったものと思われる。3.9K では、この転移がもっと大きな電流値

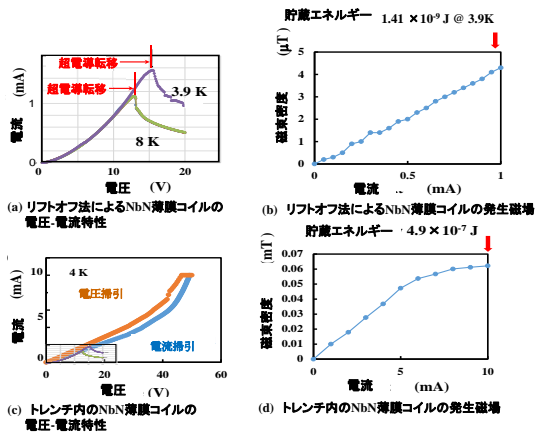


図 5. (a) リフトオフ法により Si ウェハ上に形成された螺旋状 NbN 薄膜超電導コイルの電流-電圧特性測定結果、(b) リフトオフ法により Si ウェハ上に形成された螺旋状 NbN 薄膜超電導コイルの磁場-電流特性測定結果、(c) Si ウェハに穿たれた螺旋状トレンチ内に形成され、さらに銅めっきで裏打ちされた NbN 薄膜超電導コイルの電流-電圧特性測定結果、挿入図は比較のため (a) の結果を重ね合わせて示したもの。(d) Si ウェハに穿たれた螺旋状トレンチ内に形成され、さらに銅めっきで裏打ちされた NbN 薄膜超電導コイルの磁場-電流特性測定結果。

で起きていることは、この考察を裏付けている。このとき、図 5(b) に示すように、磁場の測定値は、電流とともに増加し、転移直前で磁気エネルギー貯蔵量で 1.41×10^{-9} J に達している。一方、トレンチ内に形成した超電導螺旋状コイルの場合を図 5(c) および (d) に示す。巻き数 1200 回中、中央部約 300 ターン分が欠陥がなく、測定ができた。内側および外側は、いくつかの断線部分が見つかった。この場合は、図 5(a) (b) のリフトオフコイルと異なり、Cu めっき層が NbN 超電導薄膜に密着しており、おそらくこれが功を奏して局所的な温度上昇を抑えたためか、図 5(c) に示されるように電圧 50V、電流値 10mA まで 転移は観測されなかった。図 6(d) の磁場測定値にも裏打ちされるように転移直前での磁気エネルギー貯蔵量で 4.9×10^{-7} J に達している。

図 5(c) (d) の試料では、Cu めっき層と NbN 超電導薄膜の密着性の低下を恐れ、NiP シーディング層を用い、さらにこの Ni の磁性が NbN 薄膜の超電導状態に影響を及ぼさぬよう、NiP シーディング層と NbN 薄膜の間に ALD 法で Ti バッファ層を挟んだ。そこで、2 回目の試作では、NiP のシーディング層を用いず、したがって ALD 法による Ti バッファ層も挿入しない試料を作成した。結果としては、1 回目の試作と比べ、恐れていた著しい密着性の低下は見られなかった。しかし、この試作でも断線により、全体で 1200 ターンの螺旋状コイルのうち、中

央付近の約 400 ターン分のみが測定できた。図 6 に電気抵抗値の温度依存性の測定結果を示す。

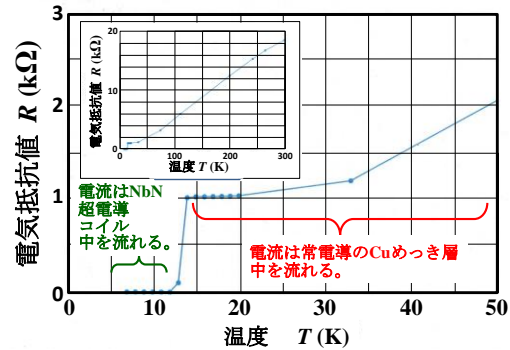


図 6. NbN 超電導薄膜と銅めっき層との間に NiP シーディング層と ALD 法による Ti バッファ層を挿入しなかった二次試作で、Si ウェハに穿たれた螺旋状トレンチ内に形成した NbN 超電導コイルの 50 K から 0 K (挿入図は 300 K から 0 K) までの間の電気抵抗値の温度依存性測定結果

300 K から 14 K までの間は、電気抵抗値は温度とともに低下する金属的な変化となり、電流が銅めっき層を流れていることを示している。14 K 以下になると電気抵抗値は急速にゼロに向かい、電流が超電導状態となった NbN コイル中を流れていることを示している。

図 7 に 13 K から 3.6 K までの異なる温度における電流-電圧特性の測定結果を示

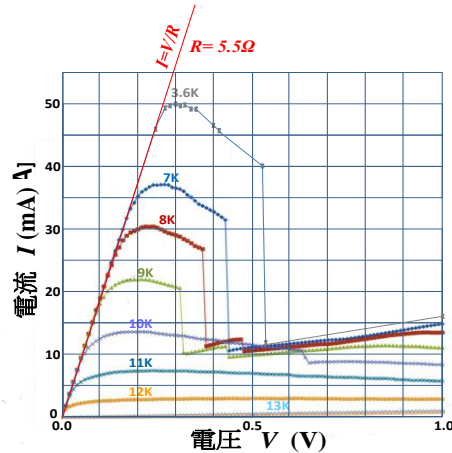


図 7. 図 6 に電気抵抗-温度特性測定結果を示したのと同じ二次試作の螺旋状トレンチ内 NbN 超電導コイルの 13 K から 3.6 K までの異なる温度における電流-電圧特性測定結果。コイル自体は超電導状態のため電気抵抗

はゼロに近いが、プローブ電線とコイルの電氣的コンタクトを銀ペーストでとっているため、電流-電圧特性は、電圧が低い間、この接触抵抗分とみられる 5.5Ω に相当するオーミックな直線関係のみが観測される。電圧が高くなると、臨界電流密度を超えるため、この直線関係から徐々に離れ始める。さらに電圧が増加すると、電流-電圧特性はピークを示してから下降に転じる。さらに電圧が増

加すると、電流が不連続に低下する現象がみられる。温度 8 K や 9 K では、この現象が 2 回起こっている。これらの不連続な電流低下は、超電導状況が壊れ、コイルを貫く磁束が一定量の単位で、コイルから突然、抜けたことを示している。図 7 で、3.6 K における電流-電圧特性を抜き出して再掲したものを図 8 (a) に示す。図 8 (b) は、極低温真空容器内

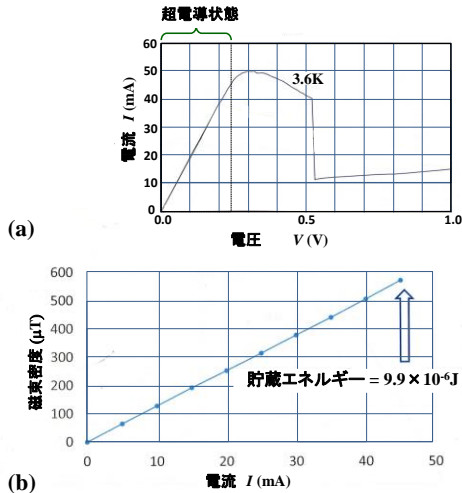


図 8. (a) 二次試作による試料の 3.6K における I-V 特性 (図 7 の再掲) (b) 図 4 に示した極低温冷凍機の真空容器内、試料 Si ウェハ中心部直上に設置したホール素子により測定された発生磁場の電流依存性。

で、Si ウェハ中心部直上に設置したホール素子により測定した磁束密度の電流依存性である。臨界電流のところで貯蔵エネルギーは、 $9.9 \times 10^{-6} \text{ J}$ となり、図 5(c), (d) に示した一次試作の場合の 20 倍になっている。しかし、図 2 に示されている現状の NbN 断面積と臨界電流密度 1100 A/mm^2 から算定すると、貯蔵エネルギー $9.9 \times 10^{-6} \text{ J}$ というのはほぼ理論的な上限値に達していることがわかる。図 5(c), (d) に示された一次試作コイルは、理論的な上限値の 13.5% にしか達していなかったことが分かる。トレンチ内に堆積している NbN 薄膜の断面積は、トレンチ断面積よりはるかに小さいので、NbN 膜をもっと厚くすれば貯蔵エネルギーはもっと大きくなる。図 9 に、この章で報告した 3 種類の試料の貯蔵エネルギー測定値を示す。

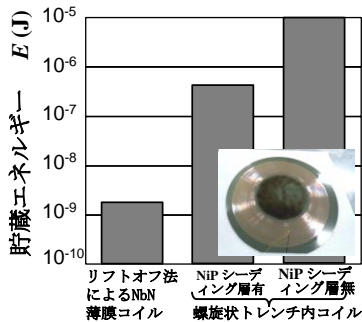


図 9. 一次試作、二次試作の 4 インチ Si ウェハ上に穿った螺旋状コイルと、比較用のリフトオフプロセスによる螺旋状 NbN 薄膜超電導コイルの貯蔵エネルギー測定結果のまとめ。挿入図は二次試作試料の写真。

本報告の範囲では 4 インチ Si ウェハ上に完璧な 1200 回ターンのトレンチ内螺旋状 NbN 超伝導コイル作成には成功していない。幾つかの原因が考えられる。螺旋状トレンチを Si ウェハの片側だけに穿ったことや、NbN スパッタ膜の膜厚や膜応力の不均一性により、Si ウェハに変形が生じ、CMP 工程での不均一な研磨が起き、超電導コイルの全長 256m のどこかに断線を引き起こしたかもしれない。また、斜め蒸着の状態でトレンチ壁に成長した NbN スパッタ膜の内部構造に起因する不連続性や、トレンチ内銅めっき層中に取り残された空隙、NbN スパッタ膜と銅めっき膜の不完全な密着性が、超電導コイル、特にその周縁部に不完全性や欠陥をもたらした可能性もあり、今後さらなる研究が必要となる。しかし、図 9 の結果から、提案した SMES の構想・コンセプトのうち、ウェハ 1 枚の超電導コイル (ウェハコイル) については、実験的に実証されたと考える。積層接合時の上下のウェハコイルの電極部の断面模式図を図 10 (a)-(c) に示す。図 3 (b) に示した一辺

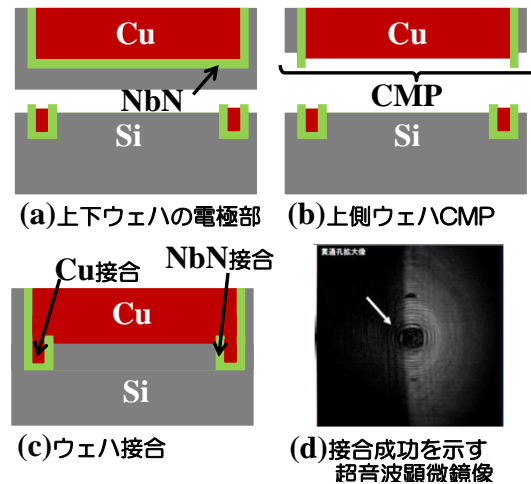


図 10. 電極部における上下ウェハコイルの接合手順 (a)-(c) と、接合成功を示す超音波顕微鏡像の例

200 μm の正方形の電極部において、上側のウェハに、図 10 (b) のように NbN が最も突出し、次いで Cu, Si の順となるように CMP をかける。同様に加工した下部ウェハコイルとのウェハ接合により、NbN 電極も Cu 電極も図 10 (c) のように接合される。図 10 (d) に接合に成功した例の電極付近の超音波顕微鏡像を示す。本研究では、このプロセスを完成するまでには至らなかった。

貯蔵電力密度 500 Wh/リットルの達成には、超電導材料を NbN から $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ に、転換する必要がある。しかし、トレンチ壁 Si と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の反応抑制のためのバッファ層、トレンチ内での $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の配向成長、銅めっき前処理、CMP 用スラリーの探索など、新たな課題が残る。また、表 1 で示したように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の臨界電流密度では、発生する電磁応力に Si が耐えられないことがわかった。工学的な妥協点を見出す螺旋トレンチ

の詳細な設計が必要である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

N. Sugimoto, N. Iguchi, Y. Kusano, T. Fukano, T. Hioki, A. Ichiki, T. Bessho, T. Motohiro, “Compact SMES with a superconducting film in a spiral groove on a Si wafer formed by MEMS technology with possible high-energy storage volume density comparable to that of rechargeable batteries”, Supercond. Sci. & Technol., **30**(2017) 015014(11pages), 査読有, DOI:10.1088/0953-2048/30/1/015014

[学会発表] (計5件)

(1)T. Motohiro, “Fabrication of a Traversable Thick NbN Film Superconducting Coil of 42 m in Length in a Spiral Three-Storied Trench Engraved in a Si Wafer of 76.2 mm in Diameter Formed By MEMS Technology for a Compact Electric Power Storage as a Magnetic Field with High Energy Storage Volume Density”, The 1st Seminar on JSPS Core-to Core Program (B. Asia-Africa Science Platforms) “Establishment of Research Hub for Compact Mobility in ASEAN Region”, Mar. 6th, 2017, Hanoi Univ. of Sci. Technol., Hanoi, Vietnam

(2)Y. Ichiki, Y. Suzuki, N. Iguchi, T. Hioki, A. Ichiki and T. Motohiro, “Stress control of NbN film on the Si wafer for SMES”, 同上

(3)N. Iguchi, Y. Suzuki, K. Adachi, T. Hioki, A. Ichiki, T. Motohiro, N. Sugimoto, C-H. Hsu, R. Sato, S. Kumagai, M. Sasaki, J-H. Noh, Y. Sakurahara, K. Okabe, O. Takai, H. Honma, H. Watanabe, H. Sakoda, H. Sasagawa, H. Doy, S. Zhou, T. Nozaki, H. Hori, S. Nishikawa, “Compact SMES with a Superconducting Film in a Spiral Trench on a Si-Wafer Formed by MEMS Technology with Possible High Energy Storage Volume-Density Comparable to Those of Rechargeable Batteries”, 1st Asian Int’l Cryogenic Mater. Conf.-50th Anniv. Conf. of Cryogenics and Superconductivity Soc. Jpn. Nov. 7th-10th, 2016, Kanazawa-Kagekiza, Kanazawa, Japan.

(4)N. Sugimoto, N. Iguchi, Y. Kusano, T. Hioki, A. Ichiki, T. Bessho, T. Motohiro, “Compact SMES with a Superconducting Film in a Spiral Groove on a Si-Wafer Formed by MEMS Technol. With Possible Energy Storage Volume-Density Surpassing that of Li-ion Batteries

(I)”, The 28th Int’l Symp. on Superconductivity, Nov. 16th-18th, Tower Hall Funabori, Funabori, Tokyo, Japan.

(5)N. Iguchi, N. Sugimoto, Y. Kusano, T. Hioki, A. Ichiki, T. Bessho, T. Motohiro, “Compact SMES with a Superconducting Film in a Spiral Groove on a Si-Wafer Formed by MEMS Technol. With Possible Energy Storage Volume-Density Surpassing that of Li-ion Batteries (II)”, 同上

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

(1)名称: 超伝導コイル
発明者: 元廣友美、別所毅、杉本憲昭
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2017-073869
出願年月日: 2017年04月04日
国内外の別: 国内

(2)名称: 超電導エネルギー貯蔵装置
発明者: 杉本憲昭、深野達雄、元廣友美
権利者: ㈱豊田中央研究所
種類: 特許
番号: 特願 2015-198866
出願年月日: 2015年10月06日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://cd.engg.nagoya-u.ac.jp/dict/2015/01/post-102.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

元廣 友美 (Motohiro Tomoyoshi)
名古屋大学・未来社会創造機構・教授
研究者番号: 20394421

(2)研究分担者

杉本 憲昭 (Sugimoto Noriaki)
㈱豊田中央研究所・環境・エネルギー2部・
エネルギー変換材料研究室・研究員
研究者番号: 60394714

(3)連携研究者

梶野 勉 (Kajino Tsutomu)
㈱豊田中央研究所・研究推進部・部長
研究者番号: 10394636

(4)連携研究者

竹田 康彦 (Takeda Yasuhiko)
㈱豊田中央研究所・環境・エネルギー2部・
エネルギー変換材料研究室・室長
研究者番号: 10394660