

解 説 (4)

高温超電導厚膜形成技術と応用への展望

那 須 弘 行

三重大学工学部分子素材工学科 ㊟514 津市上浜町 1515

(1991 年 5 月 15 日 受理)

Preparation Techniques of High- T_c Superconducting Thick Films and Their Promising Applications in the Near Future

Hiroyuki NASU

Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu 514

(Received May 15, 1991)

高温超電導体の発見は、工学、理学のさまざまな分野に大きな波紋を投げかけた。高温超電導厚膜形成技術も従来の厚膜作成技術のノウハウを生かしながら、発見直後にすでに開発が始まった。現在はそのノウハウを生かしながら、さらに応用へと進んでいる段階である。この解説では、この高温超電導厚膜作成技術の現状をまとめてみる。

1. 結 言

高温超電導体の厚膜化は高温超電導がバルク体で確認された直後から、いち早く始められた。まず試みられたのは、機能性コーティング厚膜作製に幅広く用いられているスクリーン印刷法であった¹⁾。その後、先を争うかのようにスプレーパイロリシス法、有機酸塩熱分解法、ゾル-ゲル法、プラズマ溶射法、ドクターブレード法などの在来の技術を応用した、高温超電導厚膜の作製成功の報が続いた。当時はその作製法自体に重きがおかれた時期であったといえよう。これらの作製法をスパッタリング法や CVD 法、MBE 法、レーザーアブレーション法などの薄膜作成に用いられた方法と比較すると、後者が真空を用いる気相法が中心であるのに比較して、前者が融解を含めた液状を経由しており、より“ケミカル”な手法といえるし、真空装置が不要で基板の形状に厳しい制限がなく低コスト大量生産に向いていると思われる。しかし、その反面欠点としては厚膜形成後に熱処理が必要なため、基板との反応や揮発成分の蒸発による表面の平滑さへのダメージなどを考慮に入れなければならない。

さて、Y-Ba-Cu-O 系 (以下 Y 系)、Bi-Sr-Cu-O 系 (以下 Bi 系) そして Tl-Ba-Ca-Cu-O 系 (以下 Tl 系) と

超電導転移温度のトップデータがバルク体でつぎつぎと塗り替えられている間は、厚膜研究者達もいかにそれらを厚膜化するかにほとんどの精力を集中してきた。しかし、Bi 系や Tl 系を超える T_c をもつ広く認知される物質の開発が足踏み状態になるに従って、そのプロセスの細かい検討や実用化に向けての各種応用の研究が行われはじめている。この解説では、厚膜作製技術とその応用への研究の現状をまとめてみたい。

2. 各厚膜作製技術の概略

ここでまず各厚膜作製技術の特徴をまとめてみよう。スクリーン印刷法とドクタープレート法は共に、いったん粉末原料を焼結させて、超電導体を作成した後、粉碎して有機溶媒と混合したペーストを基板上に塗布する方法で、どちらかという、前者は表面積の大きい基板に、後者は、長尺の基板への応用に適している。塗布後、超電導膜を得るためには、有機成分を除去して超電導相関の結合を形成するために、仮焼、焼結過程が必要である。ペーストの粘性にもよるが、1回で、塗布される膜厚は 10 μm 程度で、ペースト中に粉末を含むため、1 μm 以下の膜の作成は粉末作成法を変えない限りは困難である。逆にさらに厚くするには、塗布回数を増やせばよい。

有機酸塩熱分解法とゾルーゲル法は、金属のナフテン酸塩などの有機酸塩または金属アルコキシドや金属のキレート化合物などの液体状、または粉末状の原料を出発原料として、まず、これらを均一溶液にする。この溶液は初めから粘性のかかなり大きい場合から、酢酸塩のように初めは水溶液とほとんど変わらない場合までであるが、時間が経過して、溶媒の蒸発や加水分解、重合が進むに従って粘稠な液体となる。この時点で、基板上に塗布するかファイバーに引くことができる。長所としては均一な溶液を出発原料としているため、原理的には膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄膜を作り出すことや粘稠な液体状態から容易にファイバーが引ける。一方、短所としては超電導相を作るために仮焼や焼結過程が必要なことと、それに伴って溶媒や水、そして出発原料に含まれる有機部分が多量に燃焼して失われるために、ファイバーでは脆さ、膜では表面の平滑さを損なう点が挙げられる。

スプレーパイロリシス法は硝酸塩などの金属無機酸塩水溶液を霧状に加熱して基板につけ酸化物を得る方法である。仮に基板が 850°C 以上に加熱してあれば、その後の仮焼、焼結プロセスを省略できるが、均質な膜を得るためには少なくともいったん、水溶液の状態、基板につくことが好ましいので、通常基板についた膜を、その後、高温で、仮焼、焼結を行う。この手法の長所はやはり溶液を用いるため $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄膜も生成可能であることと、さきに有機酸塩熱分解法やゾルーゲル法と比較して、揮発成分が少ないために、より容易に超電導膜が得られる利点がある。しかし、粘性が低いのでファイバーは引くことができず、また、厚くしづらい点も挙げられる。この手法はまた、微粉末を得るために有利であり、超電導微粉末を得る手法としても利用されている。

さて以上挙げた溶媒に溶解させる過程を含む手法と若干異なるのがプラズマ溶射法および熔融冷却法による厚膜の作製技術である。両者とも通常は、酸化物粉末を原料として前者は Ar と O_2 のプラズマで一時熔融状態にした原料を基板に吹き付けて冷却固化する手法であり、後者は基板上に混合粉末をおき、高温で熔融状態にする。このとき融液は、表面張力により基板に保持される。それを冷却し厚膜にする。二つの手法とも冷却の段階で、ある温度で長時間保持することにより超電導相を析出させるか、または一段冷却した後、融点より低い温度に再昇温し、超電導膜を得る。いったん熔融状態を経るこれらの手法は、基板の組成や結晶面を注意深く選び冷却温度を制御すれば、液相エピタキシャル成長も可能と考えられるが、今のところひげ状の単結晶が得られているのみで、単結晶膜は得られていない。そのためには炉内の温度分布を精密に制御する必要があると思われる。

ともかくこの熔融状態を経由する方法では、 $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の厚膜が得られるが、逆に薄膜化することが難しい。

3. 厚膜作成技術の最近の展開

高温超電導、厚膜技術を以上のように概観したが、最近の研究はこのような技術をいかに磁気シールドや超電導リボン、超電導配線などに応用するかに集中している。ここでは、著者のグループが主に研究を行っている有機酸塩熱分解法とゾルーゲル法を中心に最近の動向をまとめてみよう。焼結体で発見された高温超電導体を厚膜にするためには、基板との反応や低融点物質の蒸発などが超電導特性に大きく影響を与えることを忘れてはならない。図1～3に有機酸塩熱分解法によって $\text{MgO}(100)$ 基板上に作成された Bi 系厚膜の作成条件を変えた場合の温度依存性を示す^{2,3)}。図1, 2は金属オクチル酸塩を用いて焼成条件を変えて作成したものである。図よりわずかに 3°C 程度の熱処理温度の相違で、得られる超電導転移温度が著しく変化することがわかる。これらのうちの3つの試料のX線回折パターンを図4に示す。図4の(a), (b)のパターンに対しては Bi 系高 T_c 相 ($T_c \approx 110\text{ K}$) によるピークを帰属させているが、(c)に対し

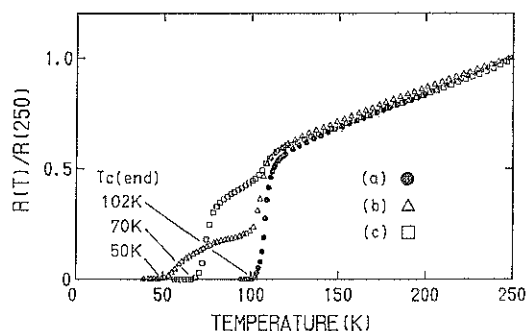


図1 有機酸塩熱分解法で得られた Bi 系厚膜の抵抗の温度依存性熱処理条件。(a) 837°C , 150 h (b) 839°C , 115 h (c) 842°C , 85 h。

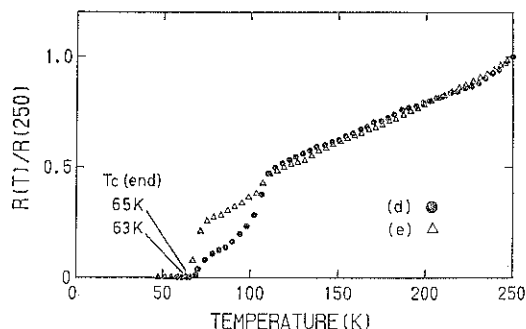


図2 有機酸塩熱分解法で得られた Bi 系厚膜の抵抗の温度依存性熱処理条件。(d) 833°C , 150 h (e) 830°C , 150 h。

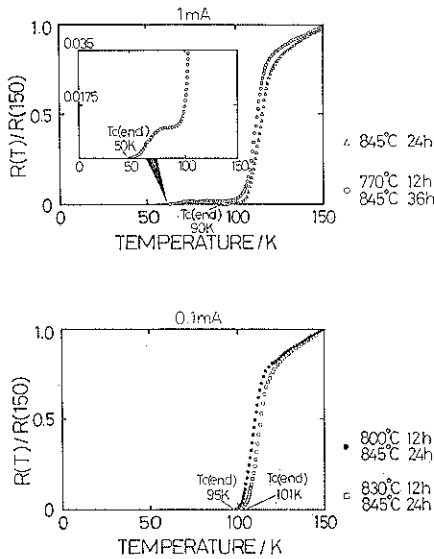


図 3 有機酸塩熱分解法で得られた Bi 系厚膜の抵抗の温度依存性の熱処理条件の影響 (2 段階焼成)。

ては Bi 系低 T_c 相 ($T_c \approx 75$ K) に帰属させている。この図から、3 °C の熱処理温度の相違が得られる結晶相やその存在比に大きな影響を与えていることがわかる。837 °C の熱処理では、主な生成結晶相は高 T_c 相であるのに、5 °C 高い 842 °C での熱処理では、高 T_c 相によるピークはまったく見られず低温相のみである。厚膜の場合は揮発成分の蒸発、低融点成分の蒸発や基板との反応などのため、この例のように高い T_c を得るには、焼成条件をかなり厳密に制限する必要がある。したがって温度制御だけでは高 T_c 相を高体積分率で得るのは至難のわざだといえることができる。もちろん、これらの焼結の際おこる現象を人為的にコントロールすることもある程度はできる。図 1, 2 の厚膜を作製した原料の金属存在比は Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 4 : 1 : 4 : 5 : 7 であったがこれを 0.91 : 0.17 : 0.96 : 1 : 1.5 とし鉛の量を増加させてより高 T_c 相が得られやすい条件にしても Pb などの蒸発のため、低 T_c 相しかできない。そこでこの蒸発を抑えるため、図 5 のように同組成のバルク体を塗布膜の上にのせて焼成する。その効果を X 線回折パターンで観察した結果を図 6 に示す。バルク体をのせなかったものでは得られたパターンは低 T_c 相のみであったが、バルクをのせると高 T_c 相の体積分率が著しく増加することがわかる。さらに焼成条件を調節した結果を図 7 に示すが、845 °C 24 時間の熱処理では、X 線的にはほぼ単相の高 T_c 相が得られる。このように Pb を中心とした蒸発を制御すれば厚膜でも高体積分率の高 T_c 相が得られ

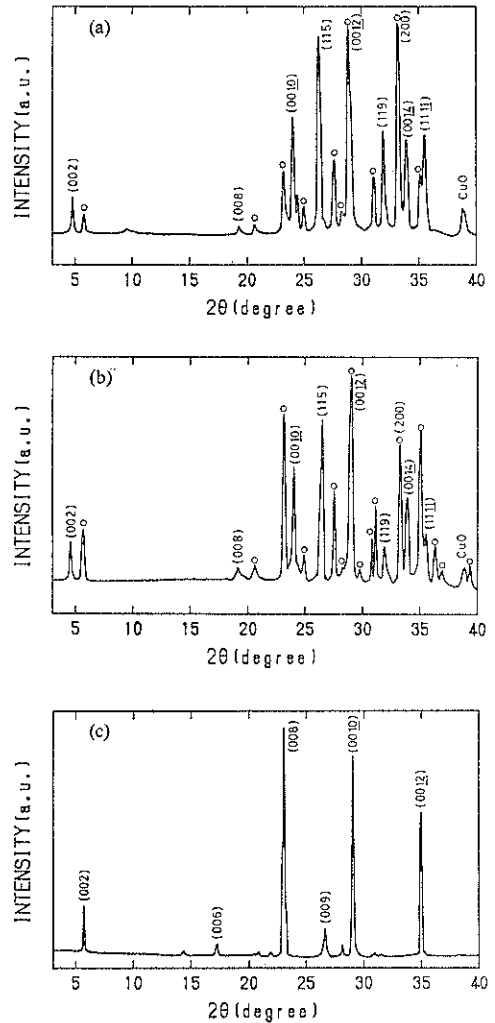


図 4 有機酸塩熱分解法で得られた Bi 系厚膜の X 線回折図の熱処理条件。(a) 837 °C, 150 h (b) 839 °C, 115 h (c) 842 °C, 85 h。

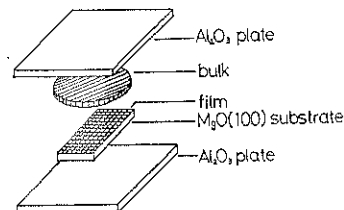


図 5 厚膜熱処理時のセットアップ。

る。この膜の抵抗の温度依存性は図 3 に示されている。超電導転移の終了する温度 $T_c(\text{end})$ でみると、X 線的にはほぼ単相の高 T_c 相の厚膜でも二段階処理をしたほうがより高い $T_c(\text{end})$ を示すし、その一段階目の焼成温度も $T_c(\text{end})$ を決定する要因の一つである。条件を

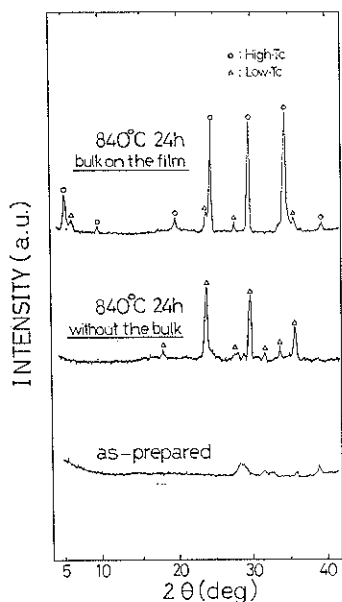


図 6 上にバルク材を載せて熱処理をした場合の効果 (X線回折図)。上: バルク材を載せた場合, 中: バルク材なしの場合, 下: 熱処理前。

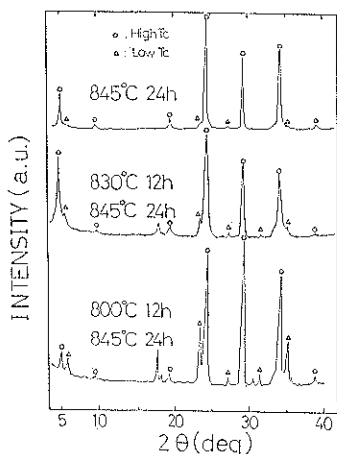


図 7 バルク材を載せて熱処理した場合の熱処理条件の与える影響 (X線回折図)。上: 845°C, 24 h, 中: 830°C で 12 h の後 845°C で 24 h, 下: 800°C で 12 h の後 845°C で 24 h。

かなり適切にすれば $T_c(\text{end})$ が 100 K を超える膜を得ることができる。現在この手法で得られている最高の $T_c(\text{end})=108$ K をもつ厚膜試料の抵抗の温度特性を図 8 に示す。原料組成はさらに Pb の量を増加させた Bi: Pb: Sr: Ca: Cu=0.768: 0.432: 1: 1.7 組成であり, やはり同組成のバルク体を上にのせて焼結している。厚膜作製に関する論文の X 線回折パターン図では通常 Y

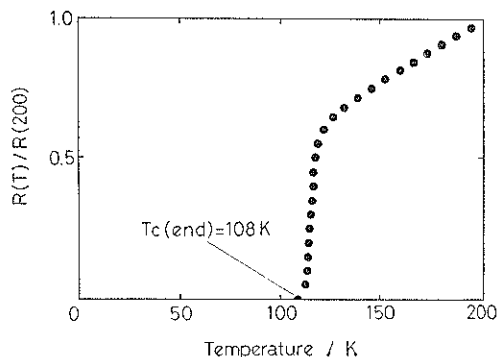


図 8 Pb 量を増加した出発原料を用いた有機酸塩熱分解法で得られた Bi 系厚膜の抵抗の温度依存性。

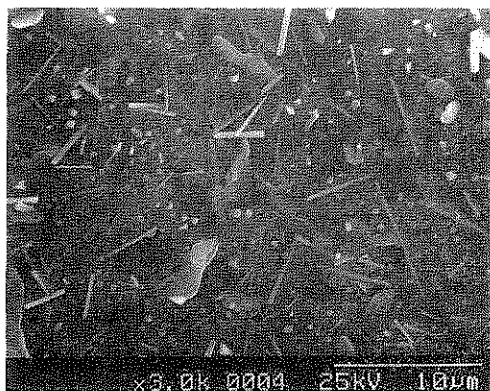
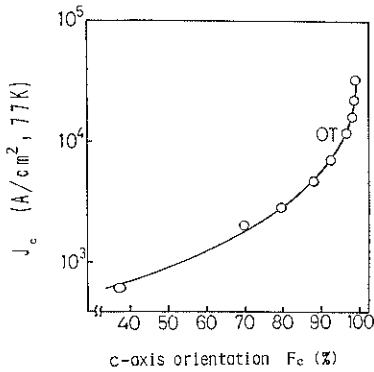


図 9 図 8 の測定に用いた厚膜の SEM 像。

系, Bi 系とも結晶の (00n) 面のピーク強度が他の面より格段に強い。図 9 に有機酸熱分解法で得られたフィルムの表面の SEM 写真を示す。不純物の粒子の下の超電導結晶相が薄片状でそれが重なっているように見える。つまり得られた厚膜は c 軸を基板に対して垂直に配向させた結晶相が重なり合っていると考えることができる。

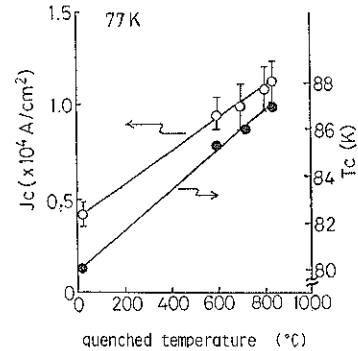
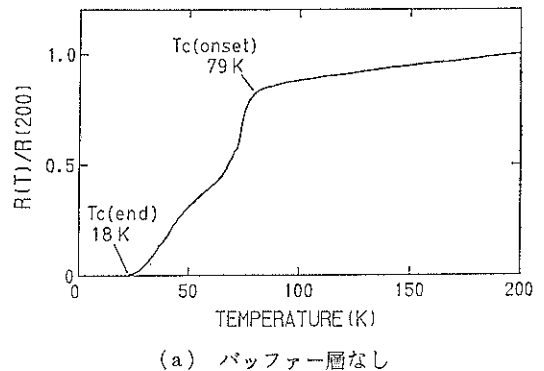
さて以上有機酸塩熱分解法でその基礎研究の進展をたどってきたが, 他の厚膜作製技術の基礎研究でも着実な進歩が行われている。たとえばスクリーン印刷法ではペーストに混入する超電導粉末を噴霧分解法で作製し数百 μm の Bi 系厚膜で $T_c(\text{end})=105$ K が得られている⁴⁾。一方, 硝酸塩原料を用いたゾルゲル法では, Bi 系低 T_c 相膜で 0.5 μm 厚で 77 K での臨界電流値 8000 A/ cm^2 以上が得られている⁵⁾。一般にこれらの技術は成膜後に熱処理過程を含むため, 基板との反応を考慮しなければならない。事実ゾルゲル法により成膜した Y 系膜で $T_c(\text{end})$ が 80 K 付近になるのは, 膜厚が 4 μm 以上の場合だという報告もある⁶⁾。また, Y 系に関しては CaSiO_3 基板が適するという結果も得られている⁷⁾。一方, 焼成雰囲気も超電導特性に酸素の欠陥量を通して

図 10 c 軸配向率と臨界電流の関係。

影響があることも調べられた⁸⁾。

以上のように Bi 系や Y 系の各作製技術の基礎研究の進展により、各焼結バルク体に近い $T_c(\text{end})$ をもつ厚膜が得られるようになってきた。そして現在問題となってきたのは、 J_c の向上と、基板を MgO のような格子整合性の良いものから、超電導特性をあまり犠牲にせずに、より実用的な金属やシリコンなどに塗布できるかという点である。 J_c は当初 100 A/cm^2 以下であったが、最近では 10^3 A/cm^2 を超えるものもできている。特にドクターブレード法をベースにして酸化物超電導体と Ag との薄層を多層に緻密に複合化させるジェリーロール法では 77 K の J_c が $\sim 10^4 \text{ A/cm}^2$ 、 I_c が 10^2 A オーダーのものが得られている⁹⁾。 J_c の向上のためには一般に結晶の配向性の向上やピン止めとなる欠陥や異相の導入が必要とされている。図 10 に宇野が示した 0T における c 軸結晶配向率と J_c の関係を示す¹⁰⁾。図より c 軸の配向性が高まると、 J_c が 77 K で実用レベルといわれている $10^4 \sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ に達することがわかる。長谷川らは有機酸塩熱分解法に部分熔融プロセスを導入することにより、Ag テープ上に Bi 系低 T_c 相の配向性の優れた膜を得ている¹¹⁾。このプロセスは融点以上でいったん部分熔融した後、ある温度まで徐冷し、その後急冷している。この徐冷から急冷に変える温度と J_c 、 $T_c(\text{end})$ の関係を示したのが図 11 である。図より急冷に変える温度を高くすれば 77 K で $J_c > 10^4 \text{ A/cm}^2$ の膜 (100 μm 厚) が得られることがわかる。以上のように Ag 上では J_c の十分高い厚膜は得られている。それでは Ag 以外の金属やシリコン上ではどうかという結論からいえばバッファ層、たとえば ZrO_2 層がなければ難しい¹²⁾。

図 12 の (a) にステンレス上にバッファ層なしで、Bi 系を成膜した場合と、(b) に ZrO_2 をバッファ層に用いた場合を示す。 $T_c(\text{end})$ はバッファ層の存在によって明らかに上昇する。また表面の滑らかさからいっても

図 11 クエンチ温度と T_c 、 J_c の関係。

(a) バッファ層なし

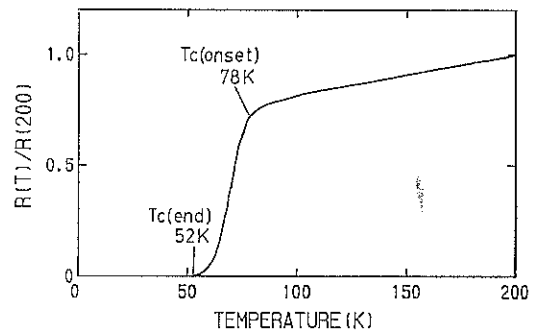
(b) ZrO_2 バッファ層あり

図 12 ステンレス板上に有機酸塩熱分解法を用いて作成した Bi 系厚膜の抵抗の温度依存性。

バッファ層が必要である。EPMA や X 線回折の実験結果からこれには基板との反応よりは結晶相のできやすさが関係していることがわかった¹²⁾。

4. 応用への展望

厚膜技術は基礎研究からも J_c の向上や Ag 基板を用いた研究からも応用へかなり展望が開かれてきた段階である。特に早い時期での応用が期待されるのが磁気シールドの分野である。磁気シールドの分野での厚膜のライ

バルはバルク材であるが、バルクは重く、また、 J_c もあまり高くない。したがって軽量の基板（基材）に塗布した高温超電導体のほうが有利であるといえる。3. で述べたように厚膜の J_c は $10^4 \sim 10^5$ A/cm² に達しており、また、らせん形などの複雑な形状に富むものでも J_c が 77 K, 0T で 2×10^4 A/cm² のものがディップコート法で得られている¹³⁾。実際の磁気シールド特性の評価も始められており、ドクターブレード法で得られた Bi 系厚膜をロール状に成形し、焼成することにより外部磁束密度 34 gauss まで完全に外部磁束をシールドすることが確認された¹⁴⁾。これは Y 系や Bi 系のシリンダー状のバルク試料による磁気シールド効果に匹敵するか、または優るものである。したがって、厚膜の応用分野としてはかなり期待をもたせるものといえる。そのほかには超電導配線、超電導アンテナ、各種センサーなどが考えられる。これらは薄膜作成技術との競合になる。その場合、厚膜作製技術の成膜容易性が長所となるが厚膜が実際に利用されるためには成膜後の熱処理をできるだけ省いたり、配向性を十分にあげる必要がありそのためには微粒子のガスデポジションなどの新手法を利用した¹⁵⁾今後のブレイクスルーが必要であると思われる。

文 献

- 1) H. Koinuma, T. Hashimoto, M. Kawasaki and K. Fueki: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L399 (1987).
- 2) H. Nasu, T. Kato, S. Makida, T. Imura and Y. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2317 (1988).
- 3) H. Nasu, H. Nonogawa, A. Nozue and K. Kamiya: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L450 (1990).
- 4) 峠 登, 辰巳砂昌弘, 南 努, 奥山喜久夫, 稲田吉一, 向坂保雄: 日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1990) p. 438.
- 5) 土谷敏雄, 清 忠師, 岡野太一: 同上 (1990) p. 432.
- 6) 奥原明代, 高田善典, 平岡 誠, 加藤 寛: 同上 (1990) p. 429.
- 7) 石原達巳, 渡辺康晴, 佐藤 啓, 滝田裕作: 同上 (1990) p. 433.
- 8) 小川義光, 細矢一仁, 山本数英, 吉澤秀二: 第38回応用物理学関係連合講演会 (1991) I-110.
- 9) 志賀章二, 宇野直樹: セラミックス **25**, 1150 (1990).
- 10) N. Uno: Proceedings of 2nd ISS, Tsukuba (1989) 341.
- 11) 長谷川隆代, 仲本隆男, 北村 祐, 小林公樹: 第38回応用物理学関係連合講演会 (1991) I-93.
- 12) H. Nasu, A. Miyamoto, Y. Osaka, T. Shiono and T. Nakamoto: J. Ceram. Soc. Jpn. **97**, 1015 (1989).
- 13) 加瀬準一郎, 戸叶一正, 熊倉浩明, 前田 弘: 第38回応用物理学関係連合講演会 (1991) I-91.
- 14) 塚本恵三, 石井 守, 下嶋浩正, 山岸千丈, 高田雅介: 同上 (1991) I-192.
- 15) 岡村 修, 村上裕彦, 西野順也, 八重樫誠司, 塩野 融, 田中昭二: 同上 (1991) I-139.