

厚膜超電導体の高電流密度化

Studies on High Current Density Thick Film Superconductors

高温超電導体はその発見から2年が経過し、理論解明および応用研究が着実に進められている。日立化成工業株式会社は高温超電導体の応用の一例として、Y-Ba-Cu-O系超電導体の厚膜印刷法について検討した。熱膨張係数の近いことおよび特性低下の小さいことから、基板材料にイットリア安定化ジルコニア基板を選択した。また、熔融した銀が超電導体のab面(CuO₂面に平行な面)を選択的に成長させることを見いだした。この銀を基板上に中間層として形成し、その上に超電導体層を印刷して焼き付けることによって、77 K、ゼロ磁場で臨界電流密度2,100 A/cm²を得た。

栞島秀次* Hideji Kuwajima
山名章三* Shōzō Yamana
芦沢寅之助* Toranosuke Ashizawa
小杉哲夫* Tetsuo Kosugi

1 緒言

La系超電導体の発見¹⁾によって、酸化物超電導体の臨界温度は30 K台を超え、引き続き見いだされたYBCO(Y系超電導体)²⁾によって90 K台に、さらにBSCCO(Bi系超電導体)³⁾およびTBCCO(Tl系超電導体)⁴⁾によって100 Kを超えた。これらの酸化物系超電導体は、その臨界温度が従来見いだされている金属系超電導体よりも高いことから、高温超電導体とも呼ばれている。

これら高温超電導体の77 K、ゼロ磁場での臨界電流密度 J_c は、薄膜単結晶では10⁶ A/cm²を超えているが⁵⁾、通常の焼結体では数百アンペア毎平方センチメートルであり、熔融凝固法⁶⁾、銀シース線材などで10⁴ A/cm²⁷⁾⁻⁹⁾を超えるものがいくつか報告され始めている。

高温超電導体には、金属系超電導体と異なるいくつかの特徴がある^{10),11)}。YBCOでの J_c の異方性⁵⁾もその一例である。結晶のab面に流れる J_c は、c軸方向に流れる J_c の100倍以上である⁵⁾。

日立化成工業株式会社ではこの J_c の異方性を生かして厚膜超電導体の高 J_c 化を図った。すなわち、熔融した銀がYBCOのab面を選択的に粒成長させる作用を見だし、また銀がYBCOと基板との反応抑制にも効果のあることを活用して、厚膜超電導体の77 K、ゼロ磁場での J_c : 2,100 A/cm²を得た。本稿ではこれらの開発経過について述べる。

2 厚膜状超電導体の動向

厚さ数十ないし数百マイクロメートルの超電導体を形成する手段として、(1)厚膜印刷法、(2)ドクターブレード法、(3)拡

散法¹²⁾、(4)溶射法¹³⁾、(5)プラズマスプレー法¹⁴⁾などが検討されている。これら技術のうち、1,000 A/cm²より高い J_c (77 K、ゼロ磁場)を現在得ているものは、上記のうち(1)、(2)および(3)の方法である。

厚膜印刷法は、基板の上に超電導ペーストをスクリーン印刷によってパターン形成し、これを酸素気流中で焼き付ける方法である。基板上に超電導回路を形成できることから、実装基板^{15),16)}の配線、直流のSQUID¹⁷⁾および磁気シールド材料¹⁸⁾などへの応用を目指した研究が数多く進められている。これらのうち、もっとも高い J_c は松島¹⁵⁾らによるAg₂Oの粉末を混合したYBCOペーストを用いる方法で、1,300 A/cm²(77 K)である。日立化成工業株式会社では、YSZ(イットリア安定化ジルコニア焼結体)基板を用い、銀の選択的な粒成長促進作用および基板との反応抑制効果を活用することによって、先に述べた J_c を得ている。現在厚膜印刷法ではYBCOと並行してBSCCO¹⁹⁾、TBCCOの研究が開始されている。

ドクターブレード法によって作製されたグリーンシートは、可とう性を持つ幅500~1,000 mm、長さ数百メートルのシートであり、スリット加工によって長尺のテープ状に、またパンチング加工によって所望の形状に加工でき、これを酸素雰囲気中で焼成することで超電導体にすることができると中間材料として有用なものである。多くの研究機関で研究されており²⁰⁾、77 Kの J_c としてYBCOでは日立化成工業株式会社の1,850 A/cm²^{21),22)}が、またBSCCOでは戸叶らの2,050 A/cm²^{17),18)}がこれまでに報告されている。

拡散法は太刀川らが報告している方法¹²⁾でY₂BaCuO₅上に

* 日立化成工業株式会社茨城研究所

Ba₃Cu₅O₈を形成し、これに熱処理を施してYBCOを生成させるものである。ゼロ抵抗になる臨界温度 T_c が91.5 K, 77 Kの J_c 1,900 A/cm²を得ている。

3 厚膜印刷法の概要

日立化成工業株式会社で検討した銀を中間層に用いた厚膜印刷法の工程を図1に示す。基板上に銀ペーストであらかじめ回路パターンを形成し、これを焼き付けて中間層とする。この銀層の上に超電導ペーストの回路パターンを重ねて厚膜印刷したのち、焼き付けて厚膜超電導体とした。なおYBCOペーストは、YBCO粉末にエチルセルロースおよびテルピネオールを加え、3本ロールで均一に混合して作製した。焼付けは酸素気流中、920~1,080℃で10分~5時間行った。

4 超電導特性の評価法

厚膜超電導体について、超電導体への転移開始温度 T_c^n 、ゼロ抵抗温度 T_c^0 および J_c の算出に必要な臨界電流値 I_c は四端子法で測定した。また超電導体粉末については、交流インダクタンス法で T_c^n を測定した。なお、 J_c は抵抗発生に伴う電圧降下が長さ10 mm当たり1μVになる I_c と断面積から算出した。

5 厚膜印刷法による高 J_c 化条件の検討

(1) 基板材料の検討

厚膜印刷法は基板材料の上にペーストを印刷し焼き付ける方法である。したがって、基板との反応による特性低下や熱膨張率の差によるクラックの発生などが予想される。そこでまず基板材料を検討した。基板材料の選定に当たって考慮した項目は、(1)熱膨張率の整合性、(2)YBCOへの基板材料の混

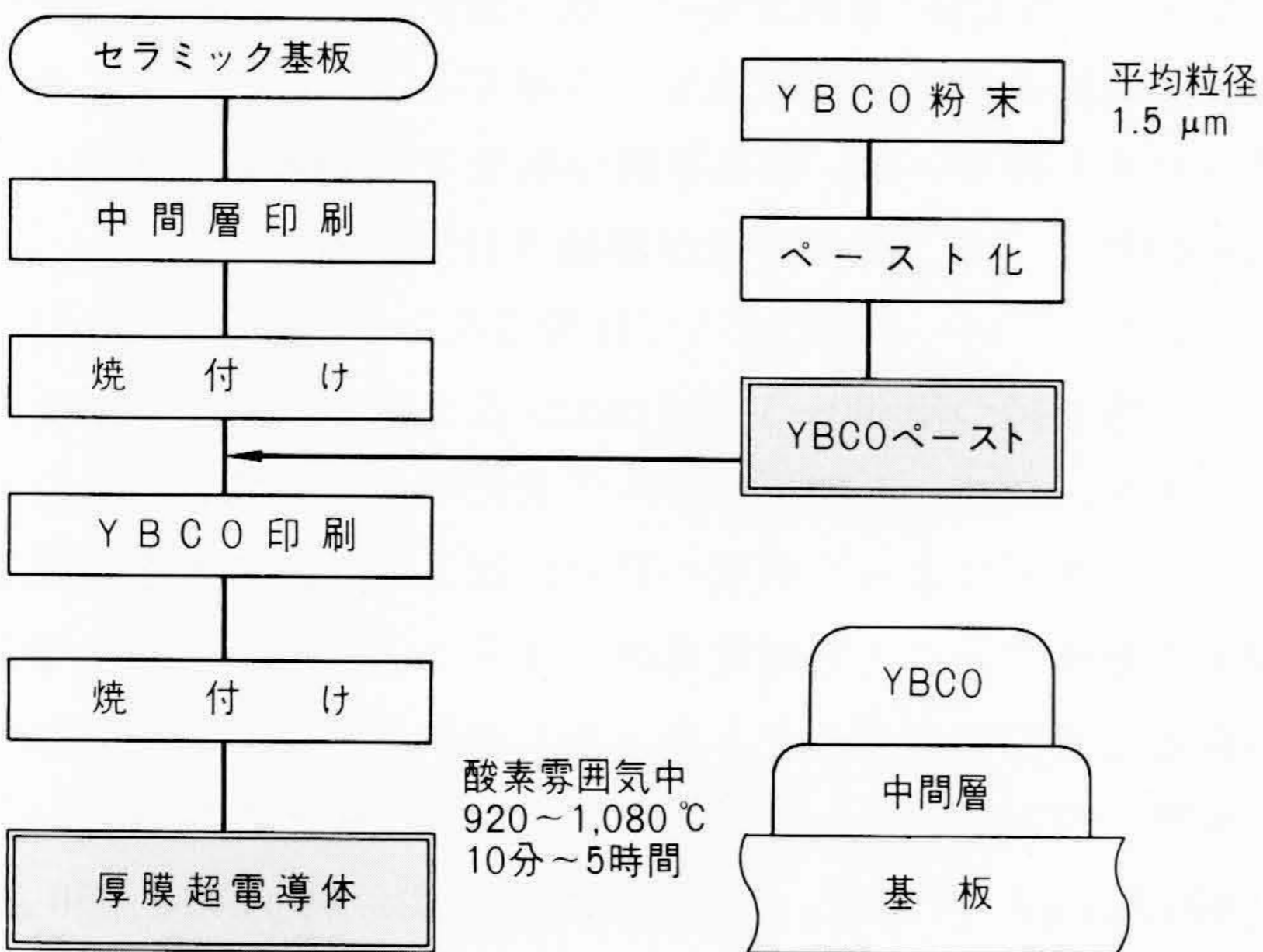
入に伴う超電導特性の低下である。YBCOは500~700℃で斜方晶↔正方晶の相転移を起こし単位格子の体積が約1%変化する。図2に示すようにこの転移に伴って熱膨張率が不規則に変化することから、YBCO焼結体と基板材料の熱膨張率を完全に一致させることはできない。各種セラミック基板について熱膨張率を測定しYBCOとともに同図に示した。この結果、熱膨張率がYBCOに近い材料は、MgO多結晶基板とYSZ基板であることがわかった。

また、不純物として混入した際の特性低下が小さい基板材料は、YSZ基板およびSiO₂基板^{25),26)}である。熱膨張率の近いことおよび混入に伴う特性低下の小さいことから、厚膜超電導体の基板材料としてYSZ基板を選択した。

(2) 中間層(銀)の活用による高 J_c 化

予備検討において、YSZ基板上に直接YBCOを形成したところ、YBCO中のBaがYSZ基板の表面層で反応し(深さ約10μm)組成比が化学量論的な適正量からずれるため、絶縁体である211(Y₂BaCuO₅)やCuOを生成することがわかった²⁶⁾。この対策として、YSZ基板上にYBCOとの反応を防止する目的で中間層を設けることを検討した。白金、パラジウム、金および銀について検討した結果、銀がもっとも良好な結果を示した。中間層として形成した銀の被膜の効果を、960℃5時間焼付けの試料について、結晶構造はX線回折法で、臨界温度は四端子法でそれぞれ測定し、図3および図4にそれぞれ示す。図中試料Aは中間層なしであり、試料Bは中間層(銀)を形成したものである。

図3に示したX線回折図形において、中間層(銀)を形成していない試料Aでは211やCuOが見られるが、試料Bにはこれらは見られずYBCOの単相とみなせた。この結果から中間層(銀)上に厚膜超電導体を形成すると基板との反応が抑制でき211やCuOなどの異相の生成を抑制できることがわかった。



注：略語説明 YBCO (YBa₂Cu₃O_{7-δ} 超電導体)

図1 厚膜超電導体の製造工程 YSZ(イットリア安定化ジルコニア)基板上にあらかじめ形成した中間層(銀)の上に、YBCOペーストをスクリーン印刷した後、酸素雰囲気中において焼き付けて厚膜超電導体を形成する。

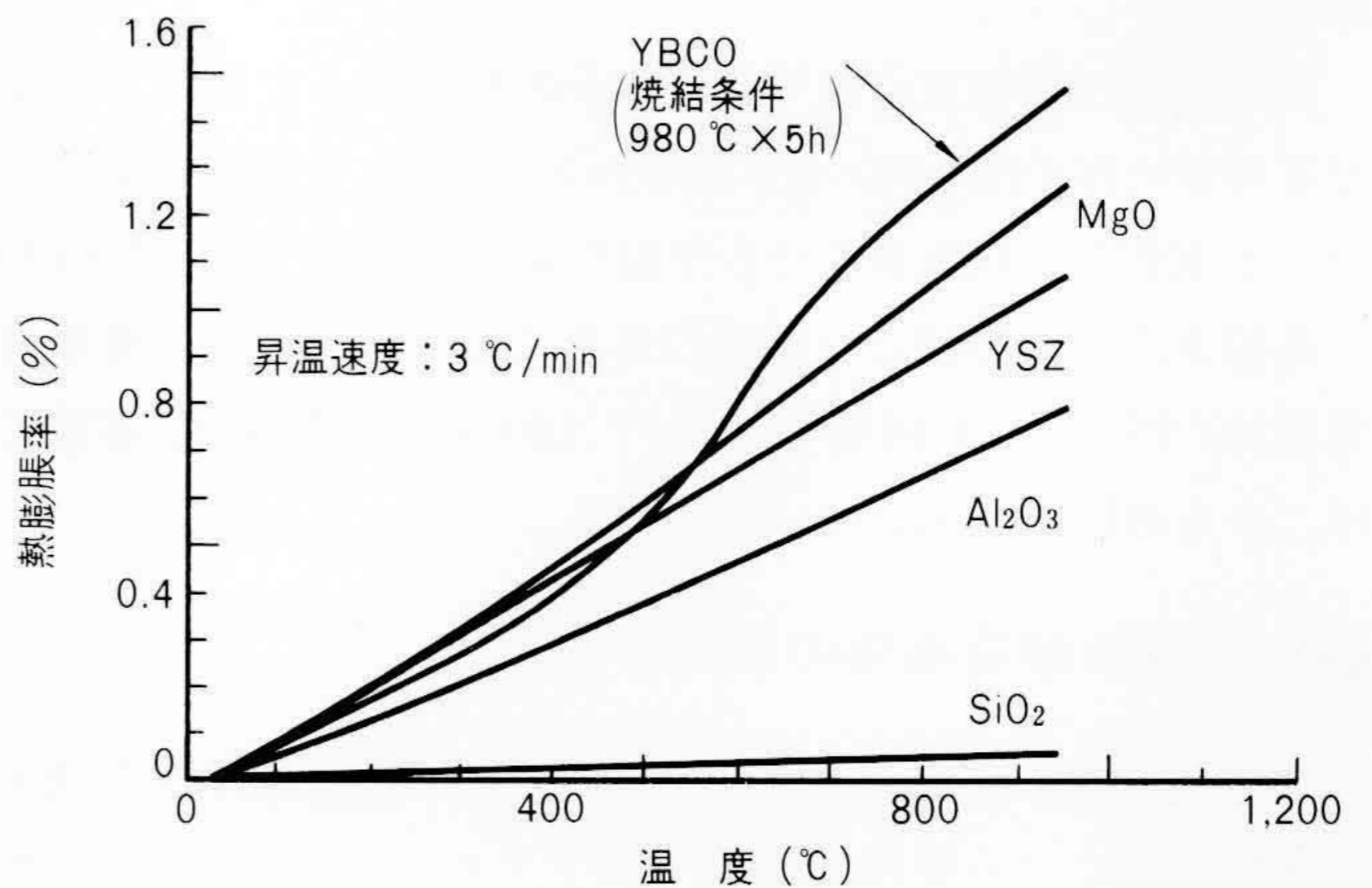


図2 YBCOおよび各種基板材料の熱膨張率 YBCOは500~700℃で斜方晶↔正方晶の相転移に伴う約1%の単位格子の体積変化を起こす。このため、熱膨張率曲線に変曲点を持つ。

試料A (YSZ基板上にYBCOを直接形成)
 試料B [中間層(銀)を介してYSZ基板上にYBCOを形成]
 211 (Y₂BaCuO₅)

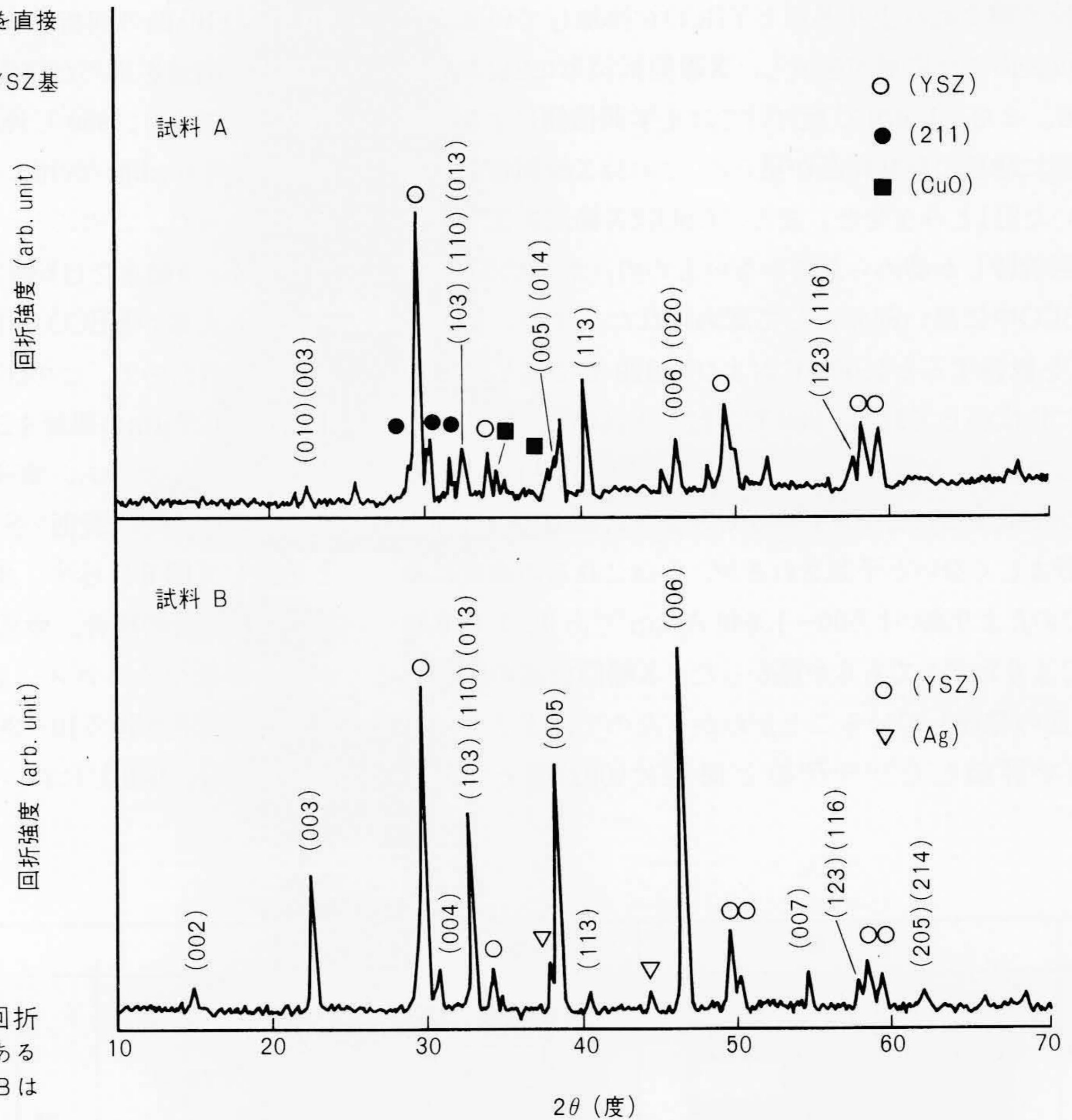
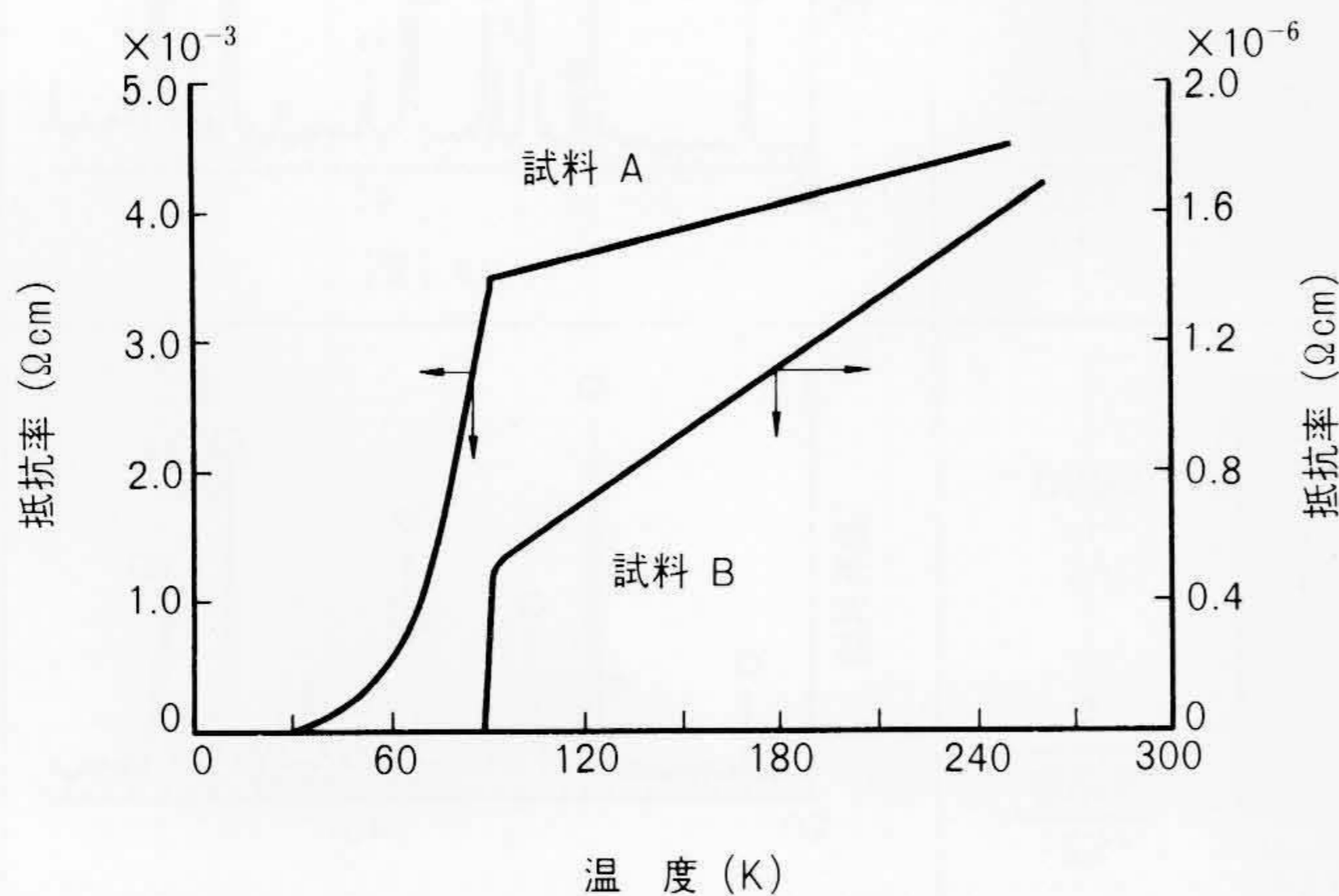


図3 厚膜超電導体のX線回折図形 試料Aには、絶縁体である211やCuOが見られるが、試料BはYBCOの単相とみなせる。

また、図4に示した抵抗率と温度の関係から資料A, Bとも T_c^{90} は93 Kで両者に差はみられなかった。 T_c^0 は試料Aの場合31 Kと極端に低い試料Bでは90 Kであり、バルク焼結体並みの値を示した。また、超電導体に転移する際の抵抗率を比較



注：試料 A (YSZ基板上にYBCOを直接形成)
 試料 B [中間層(銀)を介してYSZ基板上にYBCOを形成]

図4 厚膜超電導体の温度と抵抗率の関係 試料A, Bともに T_c^{90} は93 Kであり、差は見られない。試料Aの T_c^0 は31 Kと極端に低い試料Bでは90 Kでありバルク並みである。

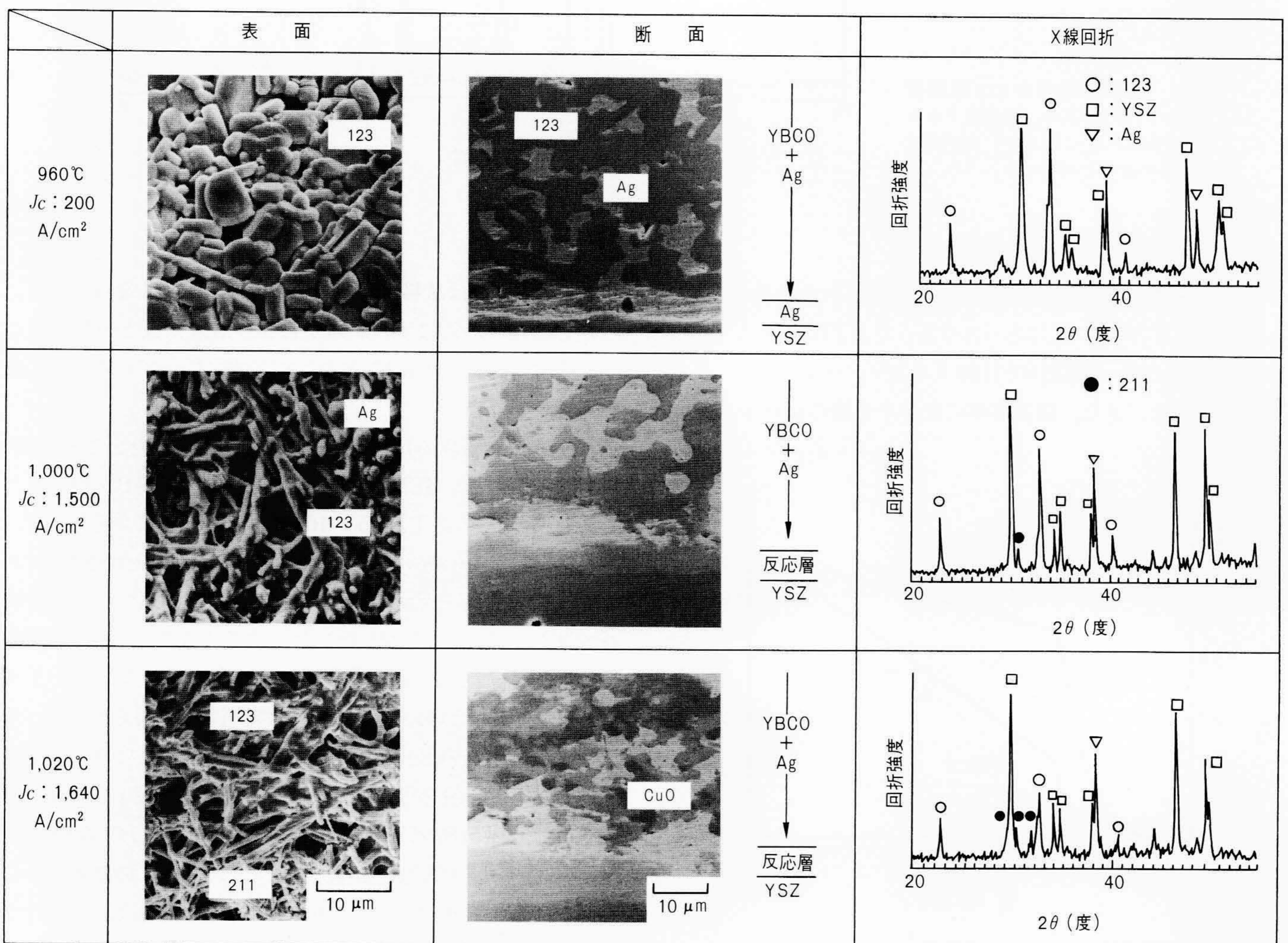
すると、試料Aは試料Bに比べて3桁(けた)高くなっていた。これらの違いが何によるかわからないが、基板との反応によって生成した211やCuOなどの異相が悪影響しているものと推定している。

77 K, ゼロ磁場の J_c を試料Bについて測定したところ、200 A/cm²であった。SEM(走査電子顕微鏡)で試料Bを観察したところ、YBCOの粒子は、5~10 μmに粒成長しているだけで、ドクターブレード法の J_c : 1,850 A/cm² (77 K, ゼロ磁場)であった試料の数十~百マイクロメートル^{21), 22)}に比べると、粒成長の進んでいないことがわかった。粒子の大きさと J_c との関係について日立化成工業株式会社では検討していないが、ドクターブレード法との比較から本実験で高い J_c が得られなかった理由として焼結の進んでいないことが予想されたので焼付け温度を高めた実験を行った。1,000 °Cおよび1,020 °Cで5時間焼き付けた試料Bの77 K, ゼロ磁場の J_c , 表面および断面のSEM写真, およびX線回折図形をまとめて960 °Cの結果とともに図5に示す。焼付け温度960 °CにおいてAg層は一部溶けてYBCOの粒子間にぬれ上り始めているが、基板の表面にも残っており、両者の反応を防止しているため211, CuOなどの異相も生成せず、またYSZ基板表面にも反応層はみられない。焼付け温度1,000 °Cおよび1,020 °Cにおいては、銀は溶融して

YBCOの粒子間にぬれ上り基板とYBCOが接触している。このため基板表面に反応層が生成し、X線回折図形に211の回折線が表れる。また、1,020℃焼付けでは光学顕微鏡による観察で試料表面に緑色の針状結晶が見られ、これはX線回折法で観測されていた211とみなせた。また、CuOはX線回折法ではこん跡量の回折線しか認められていないものの、断面のSEM写真ではYBCO中に黒い部分として認められた。また、表面のSEM写真を観察すると1,000℃および1,020℃ではYBCO粒子が棒状に粒成長しており、960℃の粒子とは明らかに異なる様相を示している。YSZ基板表面の反応層生成や211, CuOなどの異相が生成することから1,000℃および1,020℃5時間の焼付けは好ましくないと予想されるが、 J_c はこれらの温度において960℃の J_c より高い1,500~1,640 A/cm²であり、1,020℃は1,000℃よりわずかであるが高かった。X線回折法の強度比から(001)面の発達していることがわかったので、ドクターブレード法で評価した^{21),22),27)}と同様に(002)面と(103),

(013), (110)面の回折線の強度比から(001)面の配向性の尺度である配向値を求めた結果、1,000℃および1,020℃焼付けでは20~28であり、960℃焼付けの10に比べて大きく超電導電流の流れやすいab面(001面)が基板表面に平行に発達していることがわかった。このことから棒状粒子の長軸は少なくともc軸ではなく、a軸またはb軸と推定できた。

溶融した銀がYBCOを(001)面に選択的に粒成長させていると推定されたので、この作用を検討するモデル実験を進めた。平均粒径0.7μmの銀粉を20wt%YBCO粉末に添加し、これを均一に混合したのち、直径30mmのペレットに成形し温度を変えて焼成した。表面のSEM写真を、銀粉を添加しない試料と比較して図6に示す。焼成時間は5時間である。銀粉を添加しない試料の場合、焼成温度940℃および980℃では粒成長が進まず数マイクロメートルにとどまっている。1,000℃で急激に粒成長が進み10~30μmになる。一方、銀粉を添加した試料の場合、940℃において粒成長が起り始めており、粒子



注：123 (YBa₂Cu₃O_{7-δ}), 211 [Y₂BaCuO₅(絶縁体)]

図5 中間層(銀)を用いた厚膜超電導体のSEM(走査電子顕微鏡)写真およびX線回折図形 細い針状結晶は211であり、棒状粒子はYBCOである。断面でYSZ基板の表層部分は反応層である。白っぽい部分はAg, 灰色部分はYBCOであり1,020℃焼付けの灰色部分中の黒い部分はCuOである。

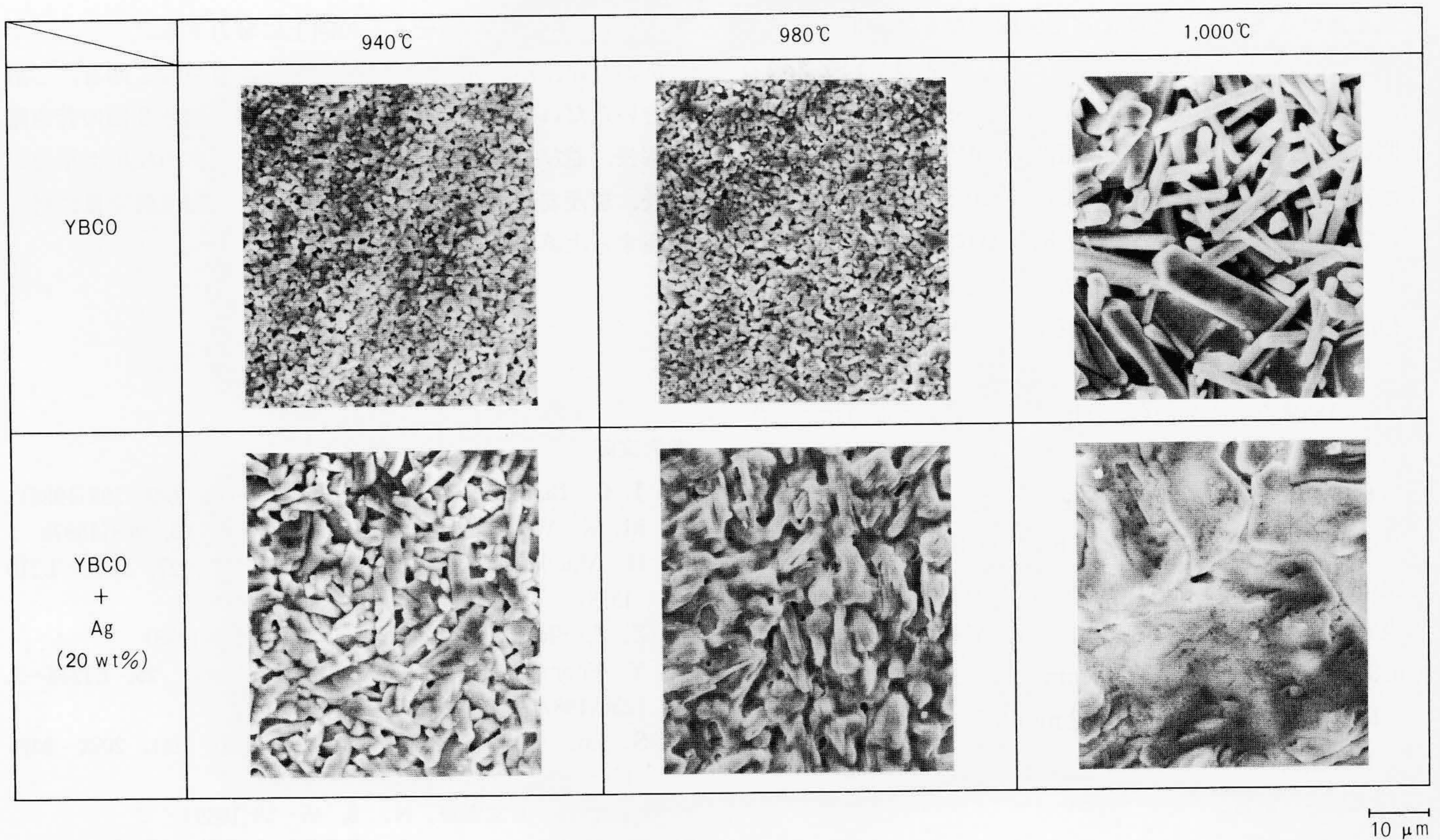


図6 銀粉を添加したYBCO焼結体のSEM写真 銀粉を添加することによってYBCOの粒成長は促進され、銀の融点(961.9℃)以上でその効果は顕著になる。

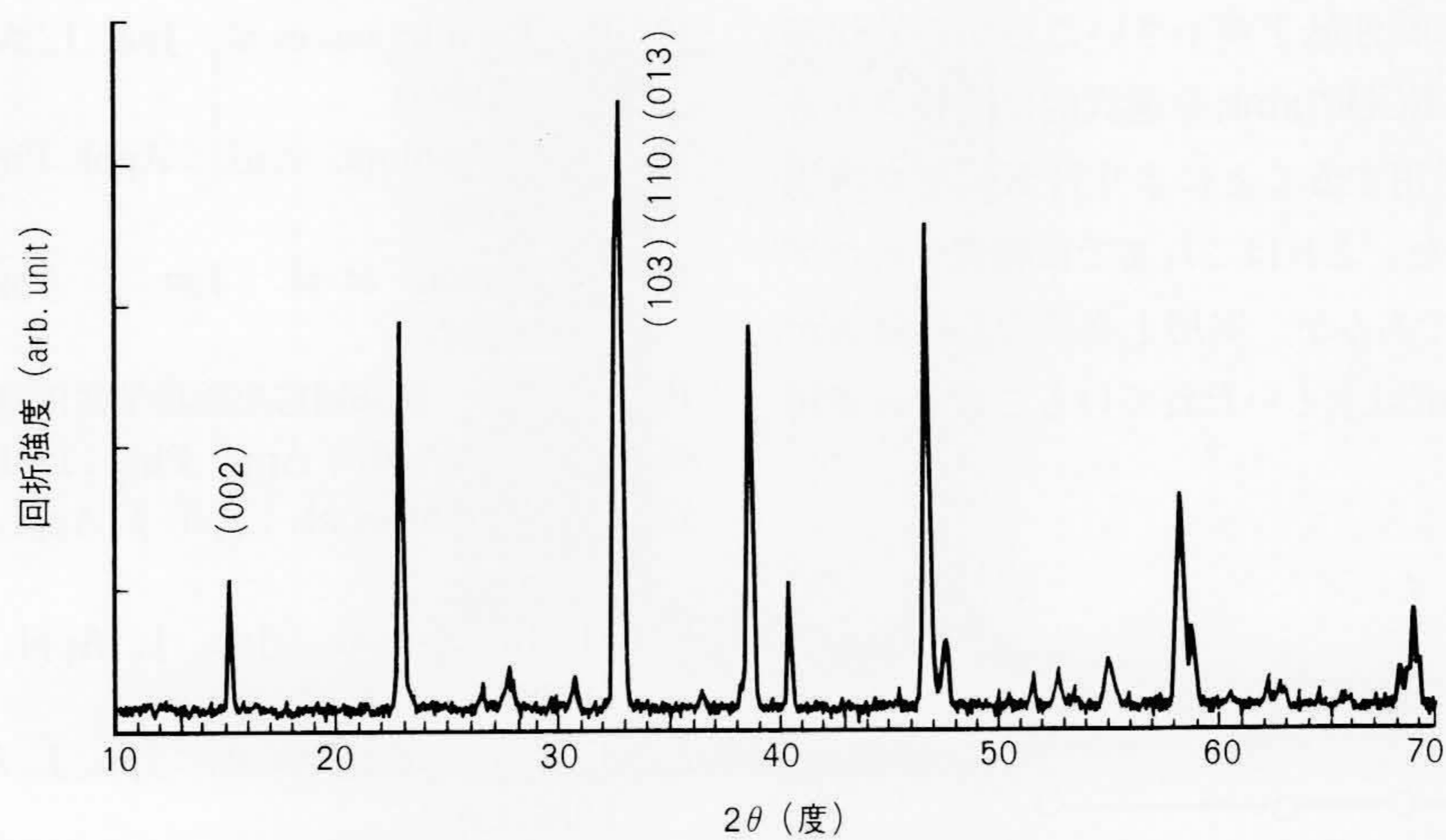


図7 Ag添加焼結体のX線回折図形 980℃で焼成した試料では、ab面が粒成長し配向値は20であった。

は5~20 μmに成長する。980℃では10~30 μmに、そして1,000℃では粒子の表面が溶融したように見えており、粒子は50~100 μmにまで著しく成長している。これらのことから銀粉を添加することによってYBCOは940℃から粒成長を始め、銀の融点(961.9℃)を超えるとさらに促進されることを確認した。粒成長している試料の配向値を、X線回折法で評価したところ20~30であった。X線回折図形の一例を図7に示す。この

ことから、銀は溶融することによってYBCOのab面を成長させることが確認できた。

J_c : 1,640 A/cm²の試料のX線回折図形を見ると、高 J_c 化されているものの、211などの異相も若干生成していることがわかる。そこで、さらに J_c を向上させる方策として、211などの異相の生成抑制方法について検討した。先に述べたように211などの異相は、YBCOがYSZ基板と反応し組成が化学量論的

な適正量からずれることによって生成したものと推定している。そこで異相の生成を抑制するため、YBCOとYSZ基板の反応の抑制を試みた。具体的には焼付け時間をこれまでの5時間から10分に短縮し、焼付け温度を1,045℃～1,080℃まで変えて検討した。この結果、1,065℃、10分の焼付け条件で作製した試料の J_c がもっとも高く77 K、ゼロ磁場で2,100 A/cm²であった。この試料をX線回折法で評価した結果、211などの異相はみられず、またSEMによる観察で棒状に粒成長していることが確認された。

以上の結果をもとに厚膜印刷法で作製した超電導体を、配線板の用途に使用することを想定し、厚膜超電導体の線幅と J_c の関係を検討した。結果を図8に示す。線幅0.5～3 mmまで J_c は変化せず2,100 A/cm²(77 K、ゼロ磁場)であった。 J_c が線幅によらず一定であることから厚膜超電導体は均一であると推定される。配線板で求められる回路幅は、今回検討した幅0.5 mmよりも狭い0.2～0.3 mmである。今後高 J_c 化を目指した研究を進めるとともに、0.2 mmのラインアンドスペースの形成技術についても検討し、配線板としての用途に結び付ける考えである。

6 結 言

高温超電導体の実用化を目指してYBCOの厚膜印刷法を検討した。基板材料は熱膨脹率がYBCOと近く、またYBCOに不純物として混入した際の特性低下が小さいことからYSZ基板とした。溶融した銀がYBCOのab面を選択的に成長させる作用を見だし、これを活用することにより77 K、ゼロ磁場での J_c : 2,100 A/cm²を得た。これはこれまでに報告されたデータではもっとも高いものであるが、実用上必要な J_c は磁場が印加された状態で10⁴ A/cm²以上といわれていることから実用

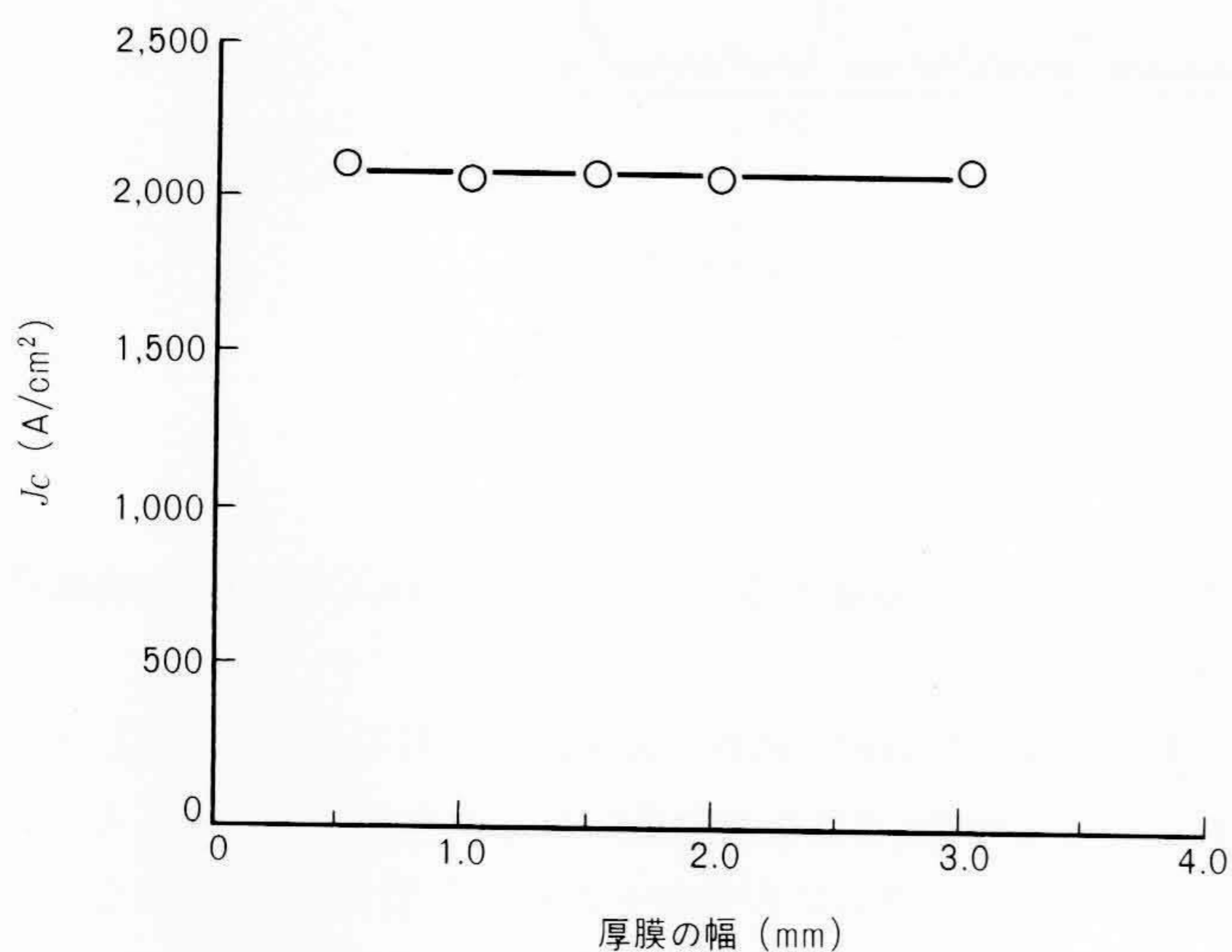


図8 厚膜超電導体の幅と J_c の関係 幅0.5～3 mmで77 Kにおける J_c は2,100 A/cm²で一定である。

化に向けてさらにいっそう J_c の向上に努力する。

終わりに、本研究を進めるに当たって有益なご助言、ご討論をいただいた株式会社日立製作所中央研究所2部の菅沼庸雄部長、並びに同社日立研究所超電導センタの松田臣平センタ長、加茂友一主任研究員および相原勝蔵主任研究員に対し深謝する次第である。

参考文献

- 1) J. G. Bednorz, et al.: Z. Phys., **B64**, 189～193(1986)
- 2) M. K. Wu, et al.: Phys. Rev. Lett., **58**, 908(1987)
- 3) H. Maeda, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L209～L210(1988)
- 4) Z. Z. Sheng, et al.: Nature, **332**, 55(1988)
- 5) Y. Enomoto, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1248～L1250(1987)
- 6) S. Jin, et al.: Appl. Phys. Lett. **52**, (24), 2074～2076(1988)
- 7) 清藤, 外: 日立電線, No. **8**, 45～50(1989)
- 8) T. Matsumoto, et al.: ISTEC, ISTEC Workshop on Super Conductivity, 111～114(1989)
- 9) K. Sato, et al.: ibid, 119～122(1989)
- 10) 北沢, 外: 応用物理, **57**, 1644～1665(1988)
- 11) 北沢: 未踏科学技術, No. **3**, 3～14(1989)
- 12) K. Tachikawa, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L1501～L1503(1988)
- 13) K. Terashima, et al.: Appl. Phys. Lett. **52**, (15), 1274～1276(1988)
- 14) M. Kawai, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1740～L1742(1987)
- 15) 松島, 外: 第36回応用物理学関係連合講演会, 4P-E3(1989-4)
- 16) I. Shin, et al.: Appl. Phys. Lett., **52**(9), 748～750(1988)
- 17) A. Z. Lin, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L1204～L1205(1988)
- 18) M. Itoh, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L420～L422(1988)
- 19) T. Hashimoto, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L384～L386(1988)
- 20) M. Ishi, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L1420～L1421(1988)
- 21) H. Kuwajima, et al.: Materials Research Society 1988 Fall Meeting F5. 146(Nov. 1988)
- 22) H. Kuwajima, et al.: Submitted to J. Mater. Res.
- 23) 戸叶, 外: 日中酸化物高温超電導シンポジウム予稿集, 141～146(1989-4)
- 24) E. Yanagisawa, et al.: Submitted to Appl. Phys. Lett.
- 25) 桑島, 外: 新技術開発事業団監修, 高温超電導データブック, 55～59, 1988, 丸善
- 26) S. Yamana, et al.: Submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 27) S. Yamana, et al.: K. Kitazawa and T. Ishiguro, Advances in Superconductivity, 305～308, 1988, Springer-Verlag Tokyo