

© 1991 ISLJ

解 説

高温超電導酸化物のケミカルプロセッシング (Ⅱ)
—液相プロセスと化学液相プロセス—

塩 原 融*

Chemical Processing of High Temperature Oxide Superconductors (Ⅱ)
—Liquid Phase Process and Chemical Solution Process—

Yuh SHIOHARA

4・3 液相プロセス (溶融凝固法)

溶融凝固法の利点として緻密性の向上, 結晶配向性の制御が比較的容易であり, 超電導体の高臨界電流密度化に有効であることが挙げられる. 最近では前述のピンニングセンサー (ピン止め点) を超電導体結晶相内に微細均一に分散させることが可能となり, 高い臨界電流密度が得られるようになってきた. 酸化物超電導体の溶融 (液相) 状態における物性は, YBCO 系, BSCCO 系で大きく異なり, それぞれに適した作製法 (プロセス) が試みられている. 本項では代表的なプロセスにより得られた YBCO 系及び BSCCO 系酸化物超電導体のプロセ

ス, 組織及び得られている臨界電流密度の現状に関してまとめた.

(1) YBCO 系

YBCO 系酸化物超電導体の合成, 製造に使用されている代表的なプロセスは, (i) 半溶融凝固法 (ii) LGS (Liquid Gas Solidification) 法が挙げられる. YBCO 系酸化物超電導体は, 図 8 の相平衡状態図に示されるように組成比 $Y/Ba/Cu = 1/2/3$ 近傍で Y_2O_3 が高温領域において安定であるため, 完全溶融状態が得られにくい. さらに, 123 超電導相は 211 高温安定相と液相との包晶反応により生成されることが認識されていることから, この包晶反応を積極的に利用することで, 半溶融凝固法が実施されている. LGS 法は基板を溶融金属合金に浸漬し, 基板に付着した溶融金属合金を酸素雰囲気下で高温酸化させることにより, 基板表面上に超電導相を成膜する方法である.

半溶融凝固法

$Y/Ba/Cu$ の組成比が $1/2/3$ 近傍においては, 図 8 に示されるように 211 相と液相の包晶反応を経由して, 123 相超電導相が晶出する. このことから, 211 相が粗大であると, 超電導相がこの 211 相を囲んだ後では固相 (結晶) 内容質拡散が律速過程となるため, 包晶反応が非常に遅くなる. その結果として, 溶融状態から単に凝固させた試料では超電導相が低融点相の $BaCuO_2$ 等で分断された組織となる. これが J_c を低下させる原因となっている. 超電導相結晶粒間の結合を良好にし J_c を向上させる方法として, 温度勾配下一方向凝固法⁴²⁾ あるいは MTG (Melt Textured Growth) 法⁴³⁾ 及び QMG (Quench and Melt Growth)⁴⁴⁾, MPMG (Melting Powdering Melting Growth)⁴⁵⁾ 法が試みられている.

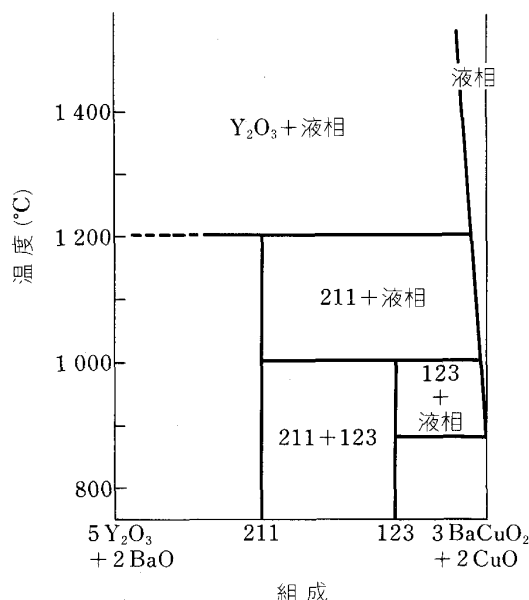


図 8 YBCO 酸化物系の 123 相と 211 相を結ぶ線上の偽 2 元系状態図⁴⁵⁾

平成 2 年 3 月 8 日受付 (Received Mar. 8, 1990) (依頼解説)

* 超電導工学研究所第四研究室長 工博 (Superconductivity Research Laboratory, 1-10-13 Shinonome Koto-ku, Tokyo 135)

Key words : oxide superconductor ; powder processing ; solidification ; sol-gel process ; chemical vapor deposition ; heat treatment ; crystal growth ; critical current ; grain boundary.

一方向凝固法による結果の一例⁴²⁾を紹介する。YBCO 系棒状焼結体を 1050~1200°C に高温保持したのち、一方向凝固させた試料の偏光顕微鏡写真を写真 5 に示す。123 超電導相は幅 10~30 μm 、長さ 100~200 μm で、その結晶粒内部には大きさ 1~3 μm の異相が数 μm 間隔で分散している。この 123 超電導相結晶は J_C の優先方向 (ab 面方向) によく配向した集合組織が得られており、結晶粒界および結晶粒間結合が改善されている。このプロセスでは、焼結体を 211 相と液相共存が安定な 1050~1200°C に保持することにより、211 相を液相内に微細分散させ、その後包晶温度以下 123 超電導相晶出温度領域で方向凝固させているものと考えられる。図 9 に J_C - B 特性の測定結果を示す。77 K, 0 T で、 $8.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の高い J_C が得られている。磁

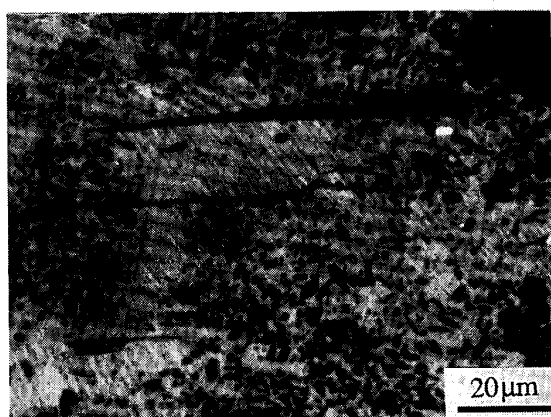


写真 5 一方向凝固法により得られた YBCO 系試料の偏光顕微鏡写真⁴²⁾

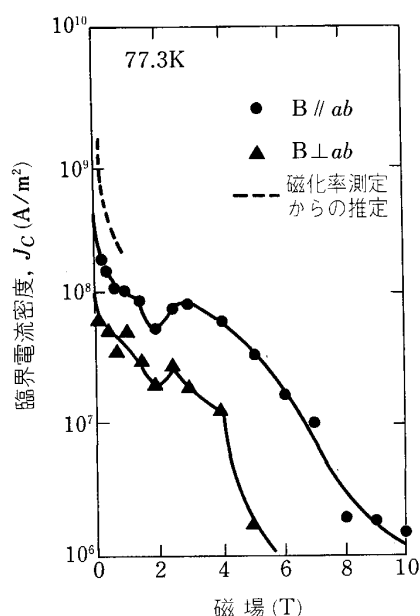


図 9 一方向凝固法により得られた YBCO 系試料の臨界電流密度の磁場依存性⁴²⁾

場を ab 面に平行あるいは垂直に印加した場合には J_C の磁場依存性が異なり、異方性が認められている。

一方、QMG 法においては、 Y_2O_3 と液相の共存安定領域 (1200~1400°C) に白金るつば中で急速加熱し、半溶融状態から銅製ハンマーを使用して急冷する。この時、写真 6 のように Y_2O_3 が球状で微細に分散した組織が得られる。この試料を 211 相と液相の共存安定領域 (~1100°C) に再加熱し、 Y_2O_3 を核とした第一段包晶反応により、写真 7 にみられるようなウィスカー状の微細な 211 相を晶出させる。さらに、この試料を 1 気圧大気雰囲気下で 1~20°C/h の冷却速度で徐冷することにより、第二段包晶反応により 123 超電導相を連続的に成長させる。この時、写真 8 に示すように 123 超電導相の内部に微細に 211 相が分散した試料が得られる。この場合、超電導相内部に不均質部を導入できたことと、超電導相がこの 211 相を取り囲んだ状態であることが

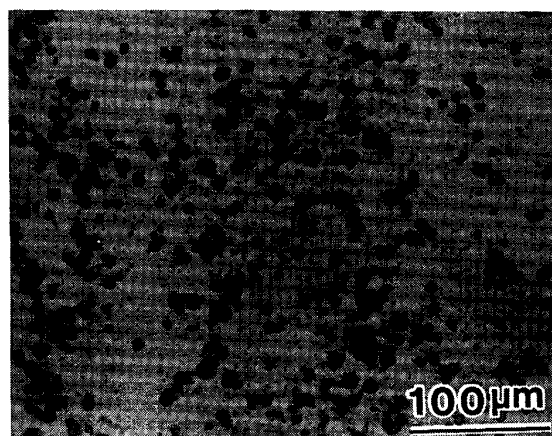
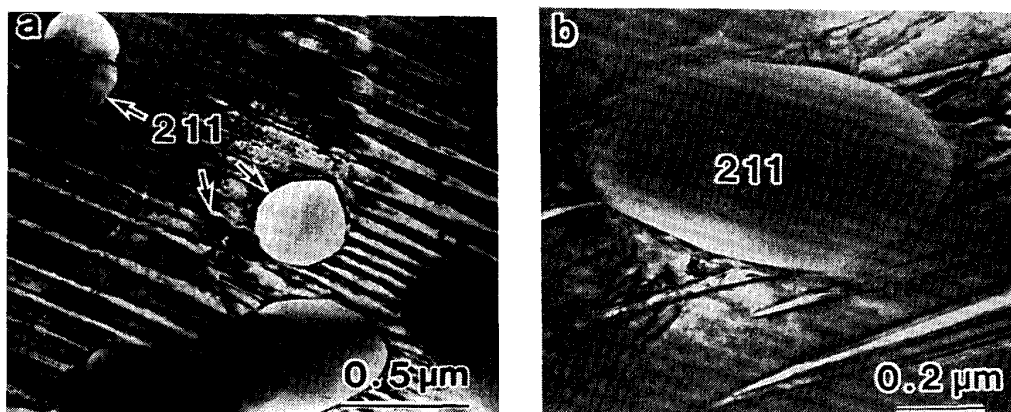


写真 6 Y_2O_3 + 液相共存温度領域から急冷した試料の組織⁴⁵⁾



写真 7 写真 6 の組織を有する試料を 211 相 + 液相共存温度領域へ再加熱急冷した試料の組織⁴⁵⁾

写真 8 123 超電導相の内部に微細に 211 相が分散した組織⁴⁵⁾

ら 211 相は超電導電流のマクロ的な流れを妨げない。ここで前述のピン止めの考えに基づいて、この 211 相が臨界電流密度にどのように寄与するかを見積もると、77 K, 1 T で 5×10^4 A/cm² の J_C が得られる。この時、臨界磁場 H_C 及びコヒーレンス長 ξ は単結晶の値を用い、ピン止めに作用していると考えられる 211 相のサイズを組織観察結果から $2 \mu\text{m}$ として見積もっている。パルス法により実測された 77 K, 1 T における 3×10^4 A/cm² の値とオーダー的によい一致がみられている。ただし、現状では、 Y_2O_3 の分散さらに 211 相の分散が試料全域にわたっていないため比較的不均一性を有する超電導特性を示している。このことを改善するために、Y の一部を H_0 に置換することにより、同様の 211 相がより分散した試料が得られたという報告⁴⁶⁾がある。さらに、QMG 法を改良した MPMG 法では急冷試料を粉碎、混合、プレス成型し、試料全域に Y_2O_3 を機械的に均一に分散させ、その後 QMG 法と同様に半熔融熱処理を施すことにより、77 K, 0 T で J_C が 1.2×10^5 A/cm², 77 K, 1 T で 3.1×10^4 A/cm² の高い臨界電流密度が得られている。さらに、この MPMG 法では成型時に任意な形状に制御が可能で、試料全域にわたって均一な超電導特性が得られている。

このように J_C が高い試料では強いピン止め力により、外部の磁場を取り除いても、磁束が超電導体から逆に抜けられないため、磁束が一部捕捉される。この状態は超電導状態にあるかぎり、すなわち冷却しているかぎり持続し、永久磁石と同様の働きを示している。このようなバルク永久磁石は従来の合金系超電導材料においても考えられていた。しかし、従来の材料ではフラックスジャンプが起り、低い磁場で不安定になり⁴⁷⁾、さらに磁石に大きな力が働き、焼結磁石などでは粉々になり使用に耐えられなかった。ところが、高温酸化物超電導材料は比熱が大きいことから、この不安定化が起こる磁場がかなり高いことが期待され、バルク磁石としての応用の可能性が高まっている。現状は 77 K で 1000

Gs, 4.2 K で約 10 000 Gs の磁力を発生できることが確認されている⁴⁵⁾。

LGS (Liquid Gas Solidification) 法

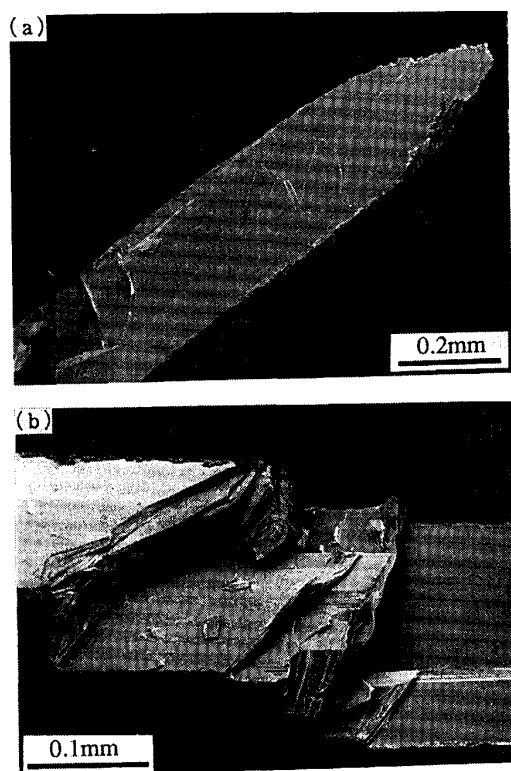
SrTiO_3 (100) 基板を熔融 YbBa_2Cu_3 合金に浸漬し、その後酸素雰囲気下で高温熔融酸化を施すことにより、基板上にエピタキシャル成長した厚さ $3 \mu\text{m}$ の厚膜を得ている⁴⁸⁾。この膜は固体合金の酸化法に比べて高い、77 K, 0 T で 1×10^4 A/cm² の J_C を得ている。さらに、熔融金属合金状態で銀を添加することにより、 J_C を 3×10^4 A/cm² まで向上させている。 $10 \times 10 \times 2 \mu\text{m}$ 程度の板状結晶が、基板に対して c 軸配向してエピタキシャル成長していることがみられた。このように、液体金属を凝固させる前に高温酸化させることにより酸化物超電導厚膜を作製し、高い J_C が得られていることは注目に値する。ここで Y (Yttrium) ではなく Yb (Ytterbium) を使用した主たる理由は、 YBa_2Cu_3 組成の溶融合金では熔融状態で液相 2 相分離が起り、液相内組成偏析が生じるためである。

(2) BSCCO 系

BSCCO 系酸化物超電導体の合成、製造に使用されている代表的なプロセスは、(i) 溶融引きだし法、(ii) 浮遊帯域溶融凝固法、(iii) 融体急冷法が挙げられる。(i) 及び(ii)の方法に関しては、溶融状態からある温度勾配下で超電導相を成長させる方法であり、緻密で比較的配向性の良好な試料が得られている。このため、比較的 J_C の高い値が得られている。(iii)の方法は、酸化物をるつぽ等を使用して溶融した後、融液を急冷凝固し、その後熱処理により酸化物超電導体を合成する手法である。YBCO 系超電導酸化物に比して、BSCCO 系酸化物では容易にアモルファス試料が得られている。

溶融引きだし法

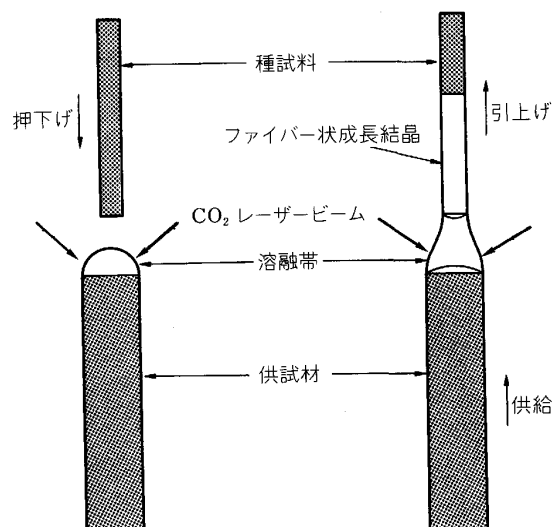
本手法はマイクロチョコラルスキー法とレーザー溶融ベDESTAL法に代表される。マイクロチョコラルスキー法⁴⁹⁾では、供試材として、配合組成が $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の仮焼粉をラバープレス法で直径 1.5 mm の棒状に成型



(a) へき開断面組織 (b) 横断面組織

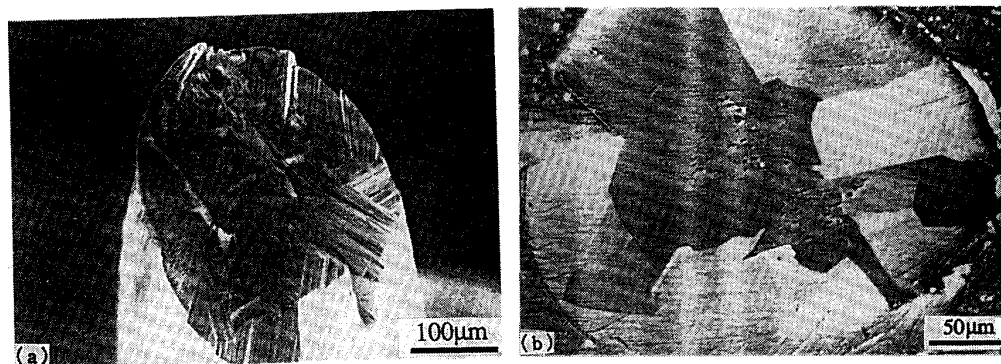
写真9 マイクロチョコラルスキー法により得られた BSCCO 系ファイバーの走査型電子顕微鏡による組織写真⁴⁹⁾

したものを使用している。原料棒の先端を電気炉で予熱処理し、ヒートコイルを使用して熔融する。その後白金線を種として熔融部分からパイプを通じて、結晶化したファイバーを引き上げている。ファイバーの径はパイプ径により制御できる。パイプ径 0.3 mm、成長速度 5 mm/s で作製した後、熱処理を施したファイバーの走査型電子顕微鏡による組織写真を写真9に示す。ファイバーの軸に沿って 1 mm 以上の長さで、へき開性のある板状組織が観察される。この板状組織の平面方位は、低

図10 レーザーペDESTAL法概念図⁵⁰⁾

T_C 相の a/b 面に相当している。このファイバーは軸方向に良く配向した組織が得られており、77 K, 0 T で 3170 A/cm^2 の比較的高い J_C が得られている。

マイクロチョコラルスキー法に類似した手法として、ヒーター加熱ではなく、レーザー光を熱源とするレーザーペDESTAL法⁵⁰⁾が報告されている。本手法においては、熱源として光を使用していることからマイクロチョコラルスキー法に比して、原料棒先端熔融部を小さくすることができ、熔融部を表面張力で保持することが可能なことから、るつぼ、パイプを使用しない (Containerless) ことから不純物の試料中への混入を防止することができる。図10に本手法の概念図を示す。CO₂ レーザービームを絞り込むことにより、非常に小さな熔融部を形成することが可能で、ほぼ単結晶のファイバーの作製に成功している。ファイバーの組成は $\text{Bi}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_{8-z}$ となり、その破断面及び研磨面の走査型電子顕微鏡による組織観察像を写真10に紹介する。端部に星状の第2相が観察される。このファイバー



(a) 走査型電子顕微鏡による破断面の組織 (b) 光学顕微鏡による研磨面の組織

写真10 レーザーペDESTAL法により得られた BSCCO 系ファイバーの断面組織写真⁵⁰⁾

は 68 K ではあるが、 $6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の高い J_C が得られている。この手法を用いた 2223 高 T_C 相 (110 K 相) の作製も報告されているが、As-grown 状態の試料では (Sr, Ca) CuO 相と 2212 低 T_C 相が配向した複合組織を有しており、高 T_C 相は得られていない。しかし、熱処理を施すことにより、これらの相が反応し、2223 相が形成される。この試料における超電導特性は T_C が 106 K、 J_C は 77.3 K、0 T で 1560 A/cm^2 の値を得ている⁵¹⁾。

浮遊帯域溶融凝固法 (Floating Zone 法)

浮遊帯域溶融凝固法による超電導体の作製はハロゲン光⁵²⁾あるいはレーザー光⁵³⁾を熱源とした数多くの報告がなされている。本手法は前述のレーザーベダスタル法と同様に、融体部を表面張力により供試棒及び種結晶棒の間に保持することから、ろつば等からの不純物の混入を防ぐことができる。当初 YBCO 系においてこの浮遊帯域溶融凝固法が試みられたが、図 8 の状態図からも認められるように、固液共存 (半溶融) 温度範囲が広く Y_2O_3 と BaCuO_2 の溶融温度差が大きいので、低融点低粘性の BaCuO_2 が溶融帯から流出し、結晶成長状態で安定定常状態の維持が困難であるため、良好な結果は得られていない。

BSCCO 系において浮遊帯域溶融凝固法により作製された超電導体は比較的高い J_C が得られている。これは、急峻な温度勾配及び低速結晶成長により結晶組織の配向性が向上しているためと考えられる。図 11 に結晶配向度と J_C 値の相関についての定量的な実験結果を示す⁵²⁾。ここでは、配向度を粉末 X 線回折パターンのメインピークである (115) の回折強度に対する (0010) の回折強度比として定義している。配向度の向上にとも

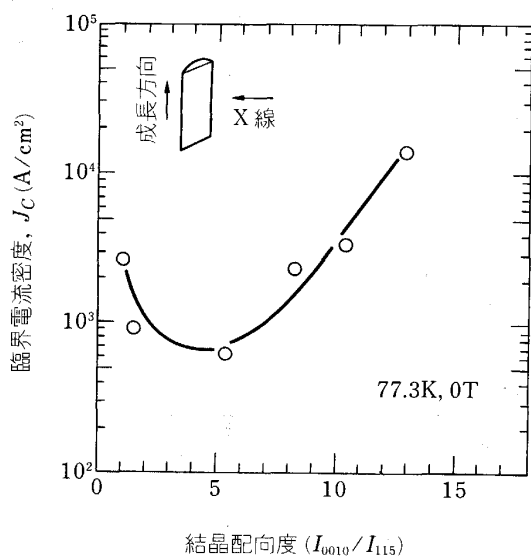


図 11 浮遊帯域溶融凝固法により得られた BSCCO 系試料の臨界電流密度に及ぼす配向度の影響⁵²⁾

ない、 J_C 値が高くなることが認められる。現時点で、77.3 K、0 T において $1.48 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の J_C 値が得られている。

厚膜テープ材作製においても、同様の帯域溶融凝固法⁵⁴⁾が試みられている。前駆体として MgO 単結晶基板上に BSCCO 系酸化物仮焼粉を $1 \times 10 \text{ mm}^2$ の大きさでスクリーン印刷したものを使用している。レーザービームはシリンドリカルレンズを用い、長軸短軸それぞれ 2 mm、0.1 mm に集光している。レーザーの走査方向は集光部の短軸に平行で、0.2、1.0、及び 3.0 cm/h の走査速度で処理を施している。得られた厚膜は平均厚さが約 20 μm で、板状結晶が基板面に対して 25° 以下の角度で成長している。この厚膜の超電導特性は As-grown の状態で T_C が 82 K、 J_C は 77 K で 450 A/cm^2 、60 K で 5400 A/cm^2 である。また、 850°C 、65 h の熱処理を施すことにより、 T_C が 85 K、 J_C は 77 K で 2200 A/cm^2 、60 K で $1.12 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の値が得られている。

融体急冷法

融体急冷法は従来からの粉末焼結法と比較して次のような特徴を有している。(i)作製されたアモルファス試料は高緻密性を有する。(ii)溶融状態からの線引きによ

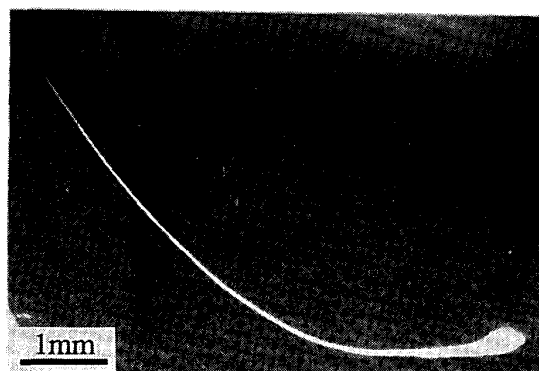


写真 11 ガスジェット法により成型された BSCCO 系アモルファス状態のファイバー⁵⁵⁾



写真 12 BSCCO 系アモルファス状態のファイバーの熱処理後の断面組織⁵⁵⁾

るファイバー化, ならびに単ロール及び双ロール液体急冷法等による厚膜テープ材の作製が容易. (iii) アモルファス体は緻密で均質性が良く, エネルギー的に活性であることから結晶化熱処理過程が従来の固相法に比べて短時間となる.

成型性に関しては, 単ロール等融体急冷法においては現状では薄片が得られているにすぎない. ガスジェット法⁵⁵⁾では, ほぼアモルファス状態で写真 11 に紹介するように長さ 2 cm, 直径 2 μm のファイバーの製造ができています. このファイバーに結晶化熱処理 (855°C, 16 h) を施すと, その断面組織は写真 12 に示されるように $0.2 \times 5 \times 4 \mu\text{m}$ 程度の 2212 相の板状結晶がランダム配向状態で成長したものになる. このため, ガスジェット法においては 77 K で高い J_c は得られていない. しかし, 5 K, 1.8 T の低温では $7 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ の高い J_c が得られている. 融体急冷法による酸化物超電導体の J_c は, 一般的に数十 A/cm^2 程度で非常に低い. この原因はアモルファス試料は緻密ではあるが, 結晶化熱処理後 BSCCO 系超電導体特有の鱗片状結晶がランダム配向で成長するとともに緻密性が失われ, 結晶粒間の結合が悪くなるとともに結晶の ab 面方向に輸送されるという超電導電流の 2 次元特性を満足できないためと考えられる. 今後, 結晶化熱処理過程における結晶化制御技術の開発が待たれる.

ファイバー状結晶の特性について, 興味深い報告がなされている⁵⁶⁾. 組成比が $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_4\text{Pb}_{0.5}\text{O}_x$ の急冷熱処理試料表面にウィスカー状結晶が成長し, そのサイズは $(2\sim 10 \mu\text{m}) \times (10\sim 30 \mu\text{m}) \times (3\sim 15 \text{ mm})$ であり, このウィスカー状結晶の T_c は 70 K の値を得ている. また, Li で Cu サイトを一部置換することにより T_c は 90 K まで改善されることも確認されている⁵⁷⁾. 一般に, 酸化物高温超電導材料は脆く, 曲げ特性が悪いとみられている. しかし, このウィスカー状結晶は特筆すべき特性を有している. 写真 13 に紹介するように, 小

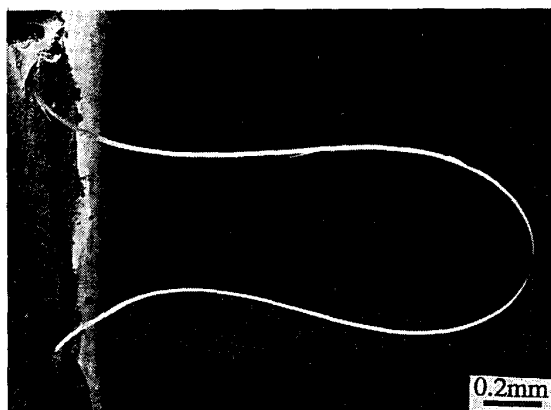
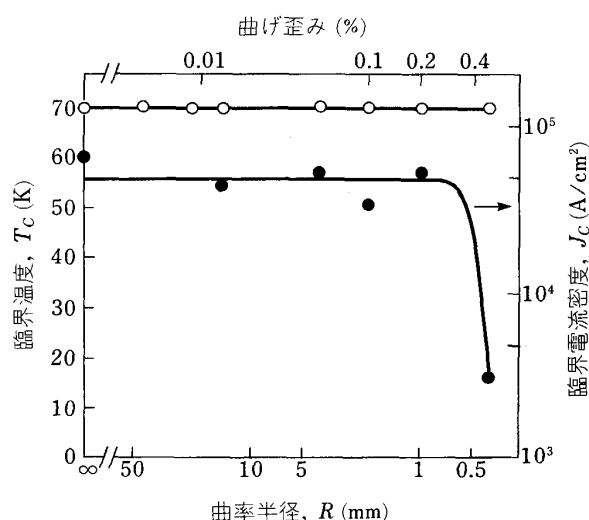


写真 13 屈曲状態の BSCCO 系ウィスカー状結晶⁵⁶⁾

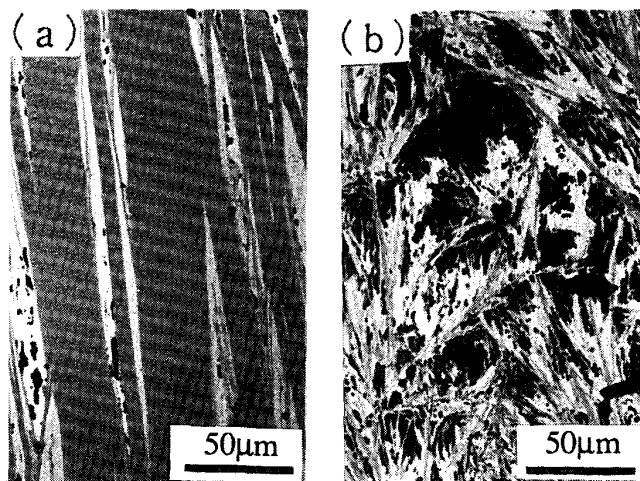


曲げ応力はファイバーの厚さを 4 μm として計算した

図 12 BSCCO 系ウィスカー状結晶の曲率半径に対する臨界温度 (白丸) と臨界電流密度 (黒丸) の依存性⁵⁶⁾

な曲率半径で曲げることができている. さらに, 図 12 に示すように, T_c は曲率半径 0.4 mm まで 70 K で一定であり変化しない. また, J_c についても 63 K, 0 T で曲げない (曲率半径無限大) 状態で $6.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 曲率半径 1 mm で $3.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 曲率半径が 0.4 mm で $3.2 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ の結果が示すように曲率半径が 1 mm 以下になると劣化するが, このように細い試料において, 1 mm の曲率半径以上の曲げに対して超電導特性が劣化しないことは, 今後の線材化への応用においての実現の可能性を示唆しているものと考えられる.

溶融凝固法における超電導酸化物の結晶配向性の制御に関する基礎研究も進展しつつある. 縦型ブリッジマン法を用い, 直径約 5 mm の BSCCO (2212) 系棒状酸化



(a) $G/R = 6.93 \times 10^{10} \text{ sK/m}^2$
(b) $G/R = 1.26 \times 10^{10} \text{ sK/m}^2$

写真 14 結晶配向性と G/R の相関関係⁵⁸⁾

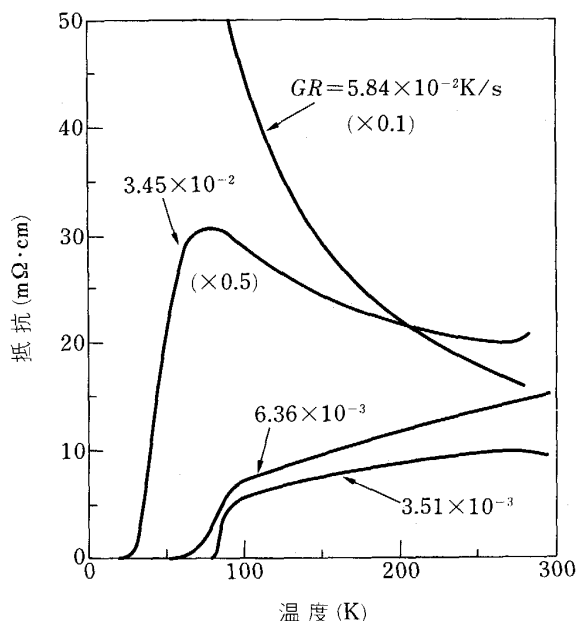


図 13 BSCCO 系方向凝固試料の抵抗/温度特性に及ぼす界面冷却速度 (GR) の影響⁵⁸⁾

物試料を MgO るつば中で溶解し、温度勾配 (G)、成長速度 (引抜き速度) (R) をそれぞれ個別に制御し、成長結晶の配向性との相関を得ている。結晶配向性は写真 14 に示されるように、 G/R 値の増加とともに向上することが報告されている⁵⁸⁾。さらに、図 13 に示されるように超電導特性は GR の積の値 (冷却速度) が低い場合良好であることも認められている。今後、さらに熔融凝固結晶成長モデルの半熔融凝固、包晶反応等を含めた解明が期待される。

4.4 化学液相プロセス⁵⁹⁾

化学液相法による超電導材料の作製は臨界電流密度 (J_c) の値から比較する限り、他の方法に比して遅れている。その原因は均一で微細な試料の作製は可能であるが、加工、焼成、焼結方法がまだ超電導材料の作製条件に適合していない点にあると思われる。しかし、これまで化学液相法に関して数多くの報告があり、均一な試料作り及びその均一性を利用した超電導体の生成過程及び相平衡の研究における貢献は大きい。ここでは YBCO 系超電導材料の作製の観点から化学液相法を分類し、その特徴を明らかにする。

(1) 化学液相法による各種作製方法

化学液相法とは超電導体の各構成金属成分を含有した化合物を溶媒に溶解させた溶液 (前駆体) から出発し、微細で均一な超電導粉末の作製、あるいは加工プロセスと組み合わせ、液体の状態から直接バルク体、ファイバー、及び膜を作製する方法である。

図 14 に化学液相法による超電導体の作製プロセスの流れ図を示す。前駆体の合成、ゲルの作製及び熱処理の三つの単位プロセスで構成されている。なお、高温超電

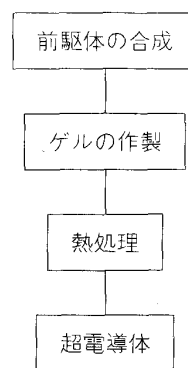


図 14 化学液相法による超電導体の作製プロセスの流れ図⁵⁹⁾

導材料の分野では化学液相法の各用語の統一がとられていない。本解説では各種金属成分を含有する化合物を溶媒に溶解させた溶液を前駆体、この前駆体から作製した固形物をすべてゲルと表現する。溶液の状態から出発する超電導体の作製方法には、(i)蒸発乾固、噴霧熱分解法、(ii)共沈法、(iii)ゾル/ゲル法、(iv)懸濁法、(v)含浸法、(vi)水熱法が考えられる。

一般に超電導材料の作製に対して、化学液相法として試みられているのは(i)蒸発乾固、噴霧熱分解法、(ii)共沈法、(iii)ゾル/ゲル法の三種類の方法がある。蒸発乾固、噴霧熱分解法は単に金属化合物を溶媒に溶解させて前駆体を作製し、その溶媒を蒸発させて粉末あるいは膜等のゲルを得る方法である。共沈法は金属化合物を溶媒に溶解させて得た前駆体に第三物質を溶媒に添加することにより、溶解度を変化させ粉末のゲルを得る方法である。また、ゾル/ゲル法とは金属アルコキシドあるいはその誘導体を原料としてガラスや他のセラミックスで見られるように-酸素-金属-酸素-金属-の結合を骨格に持つゲル体を得、そのゲルを低温焼成して目的の酸化物を得る方法である。ここでゾルとは、通常サブミクロン程度のコロイド次元での粒子が溶媒に分散している系を呼称し、言い換えれば、粒子半径が小さく、表面層のみで構成されているような非晶質粉末の分散系であり、ゲルとはゾルの加水分解、重縮合反応により分散系溶媒が減少し、粒子同士が連続構造を持ったもののことをいう。特に、この方法では重縮合反応の制御により、粉末あるいはバルク体、ファイバー、膜等の任意のゲルを得ることが可能である。

この三方法に共通した特徴は前駆体の高度の均質性である。ゲルの均質性はゲル化過程の相異からゾル/ゲル法が最も高く、共沈法、蒸発乾固法/噴霧熱分解法の順となる。また得られる粉末は微細であり、比表面積が大きく高焼結性を有する。一方、前駆体からのゲル化過程において、さらにゲルの焼成時においての体積収縮率が大きい欠点があり、直接成型した超電導体の性能が比較

的悪化しやすい原因となっている。化学液相法を用いてゲルを、さらに超電導体を作製する場合、最も重要な点は出発物質および溶媒の選択である。酸化超電導材料の場合、三ないし四成分の金属を均一に溶解させることが大きな問題であり、出発物質と溶媒の組合せが限定される。特に、銅の溶解度が一般に低く、銅を溶解させるために複数の溶媒を使用している例も見られる。このことから、前駆体中の金属濃度は銅により制限されている場合が多い。

出発物質及び溶媒の組合せは溶媒に水あるいは酸を使用する水溶液系と、アルコール、トルエン等の有機溶媒を使用する非水溶液系とに分けられ、水溶液系では硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩及び酸化物が用いられ、非水溶液系の場合にはカルボン酸塩、アセチルアセトン塩、及び金属アルコキシドが主として用いられている。この水溶液系、非水溶液系の選択はゲルの分解過程あるいは不純物の残留等に影響を及ぼす。特に、非水溶液系の場合、炭酸塩の生成、残留炭素の問題が生じ、超電導特性を劣化させる原因となる⁶⁰⁾。均質な前駆体から出発して作製された超電導体の均質性が低下する原因は、溶媒を除去する際、各金属化合物の溶解度及び析出速度の違いから偏析が生じること、また、ゲルを分解する際に各金属化合物の分解温度及び分解速度が異なることが挙げられる。これらを防止するために、前駆体を噴霧し偏析の起こる体積を最小にする試み⁶¹⁾、あるいは前駆体の粘度を高くする工夫⁶²⁾がなされている。さらにゲルの熱分解が穏やかに起こる出発物質の選定に注意が払われている。

化学液相法により作製された超電導体で J_c の最高値の現状は YBCO 系で 2020 A/cm^2 であり⁶³⁾、Y ブトキサイド、Ba 金属、Cu 酢酸 + YBCO(123) 仮焼分の出発物質をプロピオン酸、イソプロピルアミン、及びキシレンを溶媒として使用し、 $910\sim 940^\circ\text{C}$ で酸素雰囲気下焼成を施し、ファイバーを作製したものである。なお、このファイバーの T_c は 90 K を得ている。

蒸発乾固、噴霧熱分解法

蒸発乾固、噴霧熱分解法は前駆体の噴霧あるいは基板への塗布により、粉末、薄膜及び厚膜のゲルを作製する方法である。この方法は以下に述べる共沈法及びゾル/ゲル法に比してゲルの均質性では劣るプロセスが簡単であるという利点がある。膜作製の場合、溶媒の蒸発時に塩が偏析したり、ゲルの熱分解時に発泡や割れが生じやすい。このため、前駆体を高温基板上に噴霧したり⁶⁴⁾、前駆体中の金属化合物濃度を低くし、塗布及び熱分解工程を繰り返す方法⁶⁵⁾⁶⁶⁾がとられている。噴霧熱分解法では噴霧熱分解工程と焼成工程とを連結し、噴霧熱分解で生成した微粉末を気流中で焼成工程に輸送し、基板上に成膜する⁶¹⁾などプロセスとして種々の組合せが試みられている。

共沈法

共沈法は固相法及び気相法の出発原料の作製に多く用いられている粉末の一般的な作製方法である。使用する出発物質及び溶媒、共沈剤により炭酸塩法、クエン酸塩法、シュウ酸塩法⁶⁷⁾がある。この手法では微細で均質なゲルが得られるが各塩の溶解度差を利用しているため、組成ずれが起こりやすい欠点がある。また、超電導体を構成する複数の金属のうち一部を共沈法で作製する部分共沈法も報告されている⁶⁸⁾。その他、水溶液中に溶解させた塩をアルコール中に噴霧して微細なゲルを得る方法も報告されている⁶⁹⁾。

ゾル/ゲル法

ゾル/ゲル法は前駆体中での各金属化合物の化学反応を利用してゾルを合成し、そのゾル中の溶媒を除去しゲルを作製する方法である。ゾルの合成方法には各金属化合物間に加水分解、重縮合反応を起こさせる方法と、溶媒分子のキレート配位を利用する方法とがある。理想的には前者が望ましいが超電導材料における複数の金属を均一に重縮合させる方法はまだ確立されていない。このゾル/ゲル法では金属アルコキシドを出発原料に利用する報告が多い。しかし、銅アルコキシドの溶解度が低く前駆体中の金属濃度がその銅アルコキシドにより制限されるため薄く、加水分解、重縮合反応によるゾル化が極めて起こりにくい。このアルコキシドの溶解度を高くするためにエーテル類あるいはアミン類を添加している例が多い。この場合、水の添加により加水分解が生じるとは限らない。むしろ、これらの添加物によるキレート配位により粘性のあるゾルが生成している。このゾルは適当な条件でファイバー、テープあるいは膜への加工が可能である。また、アルコキシドを使用しないで酢酸あるいはクエン酸によるキレート配位の効果を利用して粘性のあるゾルを合成し、ファイバー、テープ及び膜等を作製している例も見られる⁷⁰⁾。いずれの場合も何らかの作用により金属間で連結されているため、単なる蒸発乾固法に比べて作製したゲルの均質性は向上する。

(2)ゾル/ゲル法による YBCO 系超電導体の作製(一例)⁷¹⁾

Y ブトキサイド及び Ba エトキシサイドの金属アルコキシドをそれぞれキシレン及びエタノールに溶解させ、窒素気流中で十分混合したのちエタノールに溶解させた硝酸銅を加え、 60°C 窒素気流中で 24 h 還流した。その後、アルコールを蒸発させ超微粉末のゲルを得た。このゲルを 150°C で真空乾燥し、残留している硝酸を十分に除去した。YBCO(123)超電導体を作製する場合、得られたゲルを 650°C 、 $10^{-1}\sim 10^{-3} \text{ Pa}$ 程度の真空下で 10 h 焼成し、 650°C 酸素気流中、さらに 500°C 酸素気流中で数十時間から数百時間焼鈍し、超電導微粉末を得た。得られた超電導粉末は透過型電子顕微鏡観察(写真 15)から一次粒径が約 $0.05 \mu\text{m}$ 以下の超微粒子であること

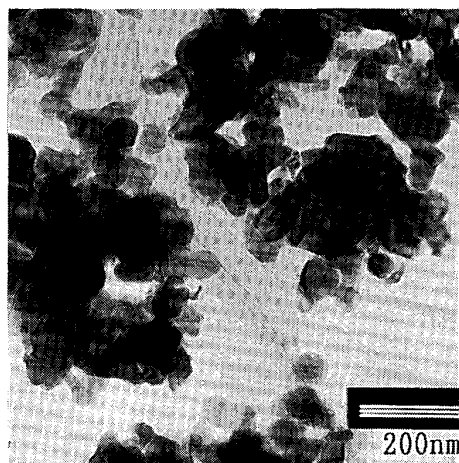


写真 15 ゾル/ゲル法により作製された YBCO 系超電導微粒子 (一次粒径 $0.05\mu\text{m}$) の透過型電子顕微鏡写真⁷¹⁾

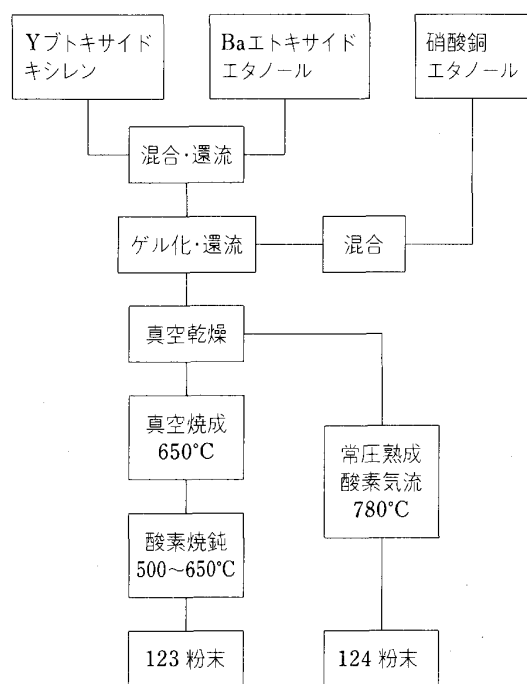


図 15 ゾル/ゲル法による YBCO 系超電導体の作製プロセスの流れ図⁷¹⁾

が認められた。YBCO(124)の超電導体を作製する場合には、酸素気流中でゆっくり昇温し、 780°C で10h焼成して超電導粉末を得た。このゾル/ゲル法プロセス流れ図を図15に示す。この超電導粉末をペレット成型し、磁化率の測定結果から、YBCO(124)粉末は T_c が80Kであり、仮焼粉末の高圧処理を施したものとほぼ同程度のものが得られた。YBCO(123)粉末の場合、 T_c は70Kと低い値が得られた。これは、低温処理のため正方晶から斜方晶への変態が十分に起こらなかったためと考えられる。このような化学液相法による超電導体の作製

は実用化に向けて、 J_c の値を向上させる必要があり、化学液相法による超電導体原料の作製プロセスあるいはファイバーや膜等の直接加工プロセスと J_c との相関を明らかにし、その中での化学液相法の特徴を今後明確にしていく必要がある。

5. お わ り に

本稿で酸化物高温超電導材料のケミカルプロセッシングの観点から研究開発状況の解説を行った。臨界温度(T_c)に関しては、今後の新物質探索研究に期待されるが、現在までに発見されている高温酸化物超電導材料の応用、実用化に対して、最も重要視されている臨界電流密度(J_c)は薄膜、バルク材(ファイバー、テープ、厚膜を含む)とも十分な J_c 値が得られることが認識されつつある。今後、実用用途に応じた各プロセスの開発が期待される。さらに、種々の特性(機械的特性、磁気特性、光特性等を含めて)とプロセスとの相関関係、超電導体の長尺化、再現性、信頼性の確保、結晶成長及び加工技術の基礎理論の解明が待たれる。なお、本稿執筆にあたり超電導工学研究所研究員の村上雅人、藤本浩之、吉田政次、西野順也、村上裕彦、野田保、菅敏昭、杉本常美、小山央二、和泉輝郎各氏の協力を得たものであり、ここに謝意を表します。また、本稿中引用させていただいた図面等の提供をこころよく引き受けていただいた方々に感謝いたします。なお、本執筆にあたり、研究結果の一部は、次世代産業基盤技術研究開発の一環として、財団法人国際超電導産業技術研究センターが新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)から委託を受けて実施したものを含めている。

文 献

- 42) 菊地祐行, 宇野直樹, 松本 要, 田中靖三: 日本金属学会講演概要, 秋期(105回)(1989), p. 777
- 43) S. JIN, T. H. TIEFEL, R. C. SHERWOOD, G. W. KAMMLOTT and S. M. ZAHURAK: Appl. Phys. Lett., **52** (1988), p. 2074
- 44) M. MURAKAMI, M. MORITA and N. KOYAMA: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989), L1125
- 45) H. FUJIMOTO, M. MURAKAMI, S. GOTOH, N. KOSHIZUKA, T. OYAMA, Y. SHIOHARA and S. TANAKA: Advances in Superconductivity-II, Proc. 2nd. Int. Symp. on Superconductivity (1989), p. 285
- 46) 下山淳一, 加瀬準一郎, 近藤新二, 柳沢栄治, 松原俊哉, 森本 剛: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1380
- 47) H. T. COFFEY: Cryogenics, **7** (1968), p. 73
- 48) H. S. CHEN, S. H. LIU, A. R. KORTAN and L. C. KIMERLING: Appl. Phys. Lett., **53** (1988), p. 705
- 49) A. KUROSAKA, M. AOYAGI, H. TOMINAGA, O. FUKUDA and H. OSANAI: Appl. Phys. Lett., **55** (1989), p. 390
- 50) R. S. FEIGELSON, D. GAZIT, D. K. FORK and T. H. GEBALLE: Science, **240** (1988), p. 1642
- 51) 林 和彦, 野々山久夫, 上山宗譜, 永田正之, 一柳 馨: 応用物理学会秋期学術講演会予稿集 (1989), 28-a-M-5
- 52) 林 和彦, 野々山久夫, 永田正之, 一柳 馨: 応用物理学会春期学術講演会予稿集 (1989), 2p-PC-8

- 53) H. D. BRODY, J. S. HAGGERTY, M. J. CIMA, M. C. FLEMINGS, R. L. BARNS, E. M. GYORGY, D. W. JOHNSON, W. W. RHODES, W. A. SUNDER and R. A. LAUDISE: *J. Crystal Growth*, **96** (1989), p. 225
- 54) M. LEVINSON, S. S. P. SHAH and D. Y. WANG: *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989), p. 1683
- 55) S. E. LEBEAU and J. RIGHI: *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989), p. 292
- 56) I. MATUBARA, H. KAGEYAMA, H. TANIGAWA, T. OGURA, H. YAMASHITA and T. KAWAI: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989), L1121
- 57) T. KAWAI: *MRS Fall Meeting, Late News* (1989)
- 58) Y. SHIOHARA, M. NAKAGAWA, T. SUGA, K. ISHIGE, T. OYAMA, T. IZUMI, S. NAGAYA, M. MIYAJIMA, I. HIRABAYASHI and S. TANAKA: *Advances in Superconductivity-II*, *Proc. 2nd. Int. Symp. Superconductivity* (1989), p. 263
- 59) 村上裕彦, 西野順也, 八重樫誠司, 塩原 融: *日本セラミックス協会学術論文誌*, **98** (1990), p. 615
- 60) 増田善男, 健石 剛: *粉体および粉末冶金*, **36** (1989), p. 501
- 61) 山田誠之, 小川隆雄, 三木 健, 立木秀康, 角田範義, 上野見史, 鈴木康司, 小山晋之, 野口精一郎, 山田 守: *粉体および粉末冶金*, **35** (1988), p. 861
- 62) S. L. FURCONE and Y.-M. CHIANG: *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988), p. 2180
- 63) R. ENOMOTO, M. TAMAKI, S. OHNO, M. FUWA and H. TAKEI: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989), p. 1207
- 64) H. NOBUSAWA, K. SHIMIZU, T. ARIMA, K. MATSUMURA, Y. KITANO and T. KAWAI: *Advances in Superconductivity*, *Proc. 1st. Int. Symp. Superconductivity* (1988), p. 335
- 65) Y. L. CHEN, J. V. MANTESE, A. H. HAMDI and A. L. MICHEL: *J. Mater. Res.*, **4** (1989), p. 1064
- 66) M. E. GROSS, M. HONG, S. H. LIOU, P. K. GALLAGHER and J. KWO: *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988), p. 530
- 67) 平林正之: *化学と工業*, **40** (1987), p. 992
- 68) 山本 孝, 上山 守, 岡崎 清, 照井義一, 新原皓一: *日本セラミックス協会学術論文誌*, **96** (1988), p. 383
- 69) J.-H. JEAN: *J. Mater. Sci. Lett.*, **8** (1989), p. 751
- 70) F. UCHIKAWA and J. D. MACKENZIE: *J. Mater. Res.*, **4** (1989), p. 787
- 71) H. MURAKAMI, S. YAEGASHI, J. NISHINO, Y. SHIOHARA and S. TANAKA: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990), L445

高温超電導酸化物のケミカルプロセッシング (I)

— 固相プロセスと気相プロセス — は, 「鉄と鋼」第 76 年第 12 号 (1990 年 12 月号) に掲載しています。目次は以下のとおりです。

1. はじめに
2. 超電導材料の応用
3. 臨界電流密度
4. 酸化物系高温超電導材料の化学的製造プロセス技術
 - 4・1 固相プロセス
 - 4・2 気相プロセス