MOD-TFA 法による Y123 超電導線材作製プロセスの検討*

本庄 哲 吏¹ 富 士 広¹ 中 村 雄 一¹ 和 泉 輝 郎¹ 塩 原 融¹
飯 島 康 裕² 斎 藤 隆² 寺 西 亮³ 吉 村 昌 弘³

¹財団法人 国際超電導産業技術センター超電導工学研究所

²株式会社フジクラ

³東京工業大学応用セラミックス研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 4 (2002), pp. 279–283
Special Issue on Advances in Superconducting Materials
© 2002 The Japan Institute of Metals

Fabrication Processing of Y123 Coated Conductors by MOD-TFA Method

Tetsuji Honjo¹, Hiroshi Fuji¹, Yuichi Nakamura¹, Teruo Izumi¹, Yuh Shiohara¹,
Yasuhiro Iijima², Takashi Saitoh², Ryo Teranishi³ and Masahiro Yoshimura³

¹Superconductivity Research Laboratory, International Superconductivity Technology Center, Tokyo 135-0062

²Fujikura Ltd., Tokyo 135-8512

³Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503

A MOD-TFA process using the multi-coating method was applied to form thicker Y123 films on LaAlO₃ substrates, and the dependence of the low partial pressure of H₂O, $P(\text{H}_2\text{O})$, for Y123 growth was investigated. As a result, it was found that the crystal alignment of thicker Y123 films could be improved by optimizing the $P(\text{H}_2\text{O})$. In particular, for a thicker film, it was found that low $P(\text{H}_2\text{O})$ during the Y123 growth is effective in maintaining epitaxial growth. Consequently, the critical current value for 0.01 m wide (I_c^*) of the triple-coated film was increased from 11 kA/m-width to 28 kA/m-width in comparison with that of the single-coated film. Further, it was confirmed that the high in-plane aligned buffer layers is necessary to obtain a high critical current density (J_c) film on a metal substrate. Subsequently, the heat treatment under the low $P(\text{H}_2\text{O})$ was applied to the CeO₂/IBAD-YSZ/Hastelloy substrates using the multi-coating method. The triple-coating Y123 film with 1 μm thickness on the metal substrate achieves the J_c value of 16 GA/m² at 77.3 K in self fields and the I_c^* performance of 15.3 kA/m-width.

(Received October 22, 2001; Accepted December 14, 2001)

Keywords: YBa₂Cu₃O_y, metal organic deposition, trifluoroacetate, film, coated conductor, ion beam assisted deposition (IBAD)

1. 緒 言

RE 系超電導テープ線材の作製における成膜方法としてトリフルオロ酢酸塩 (TFA) 溶液を原料とした有機酸塩熱分解法 (MOD-TFA 法) は、非真空プロセスで高い J_c が得られることから注目されている^{1,2)}。しかしながら、同法を用いる場合、金属基板と Y-Ba-Cu 前駆体との反応を抑制するために CeO₂ 等の中間層が必要であり、さらに 2 軸配向した Y 系超電導膜を得るために最上層の中間層迄に面内配向を得る必要がある。IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法は、無配向金属テープ上においても良好な面内配向性を有した平滑な YSZ 中間層 (IBAD-YSZ テープ) が得られる成膜法である³⁾。そこで、我々は IBAD-YSZ 層の上に CeO₂ 中間層を成膜した金属テープ上に MOD-TFA 法により YBa₂Cu₃O_y (Y123) 膜を作製し、77 K の自己磁界下における臨界電流密

度 (J_c) として 22 GA/m² という実用レベルの特性を達成している^{4,5)}。しかしながら、作製した Y123 膜の膜厚は 0.2 μm と薄く、幅 1 cm に換算した臨界電流値 (I_c^*) は 33 A である。実用化に向けてさらに臨界電流 (I_c) の向上のため、高い J_c を維持したままで厚膜化することが必要不可欠となる。

現在まで、本プロセスでは J_c 値が膜厚の増加に伴い急激に低下することが報告されており⁶⁾、その要因として厚膜化における Y123 相の配向性の低下が大きな問題となっている。その配向性の低下要因として、膜全体に Y123 相が基板からエピタキシャル成長せず、未反応の前駆体膜中にランダムな核生成が起きることが考えられる。核生成に影響を及ぼす因子として成長時の過飽和度がある。また、本プロセスにおける Y123 相の反応機構について、反応界面に供給された H₂O が BaF₂ と反応し、Y123 と HF が生成する下記の反応式が成立することが透過電子顕微鏡 (TEM) および透過電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法 (TEM-EDS) を用いた分析結果によりすでに明らかとなっている⁷⁾。

* 2001 年 9 月 22 日日本金属学会秋期大会において発表

従って、上記反応式において反応界面の H_2O および HF 分圧を制御することにより成長時の過飽和度を変化させることが可能である事が判る。

そこで、本報では作製パラメーターとして制御しやすいと考えられる導入ガスの H_2O 分圧に着目し、厚膜化における配向性の向上を試みたのでその結果を報告する。

2. 実験方法

基板には、10 mm 角の $\text{LaAlO}_3(100)$ 単結晶基板と金属基板としてハステロイテープ上に IBAD 法で成膜した YSZ テープを長さ 10 mm に切断し、その上にスパッタ法により $0.5 \mu\text{m}$ 厚の CeO_2 中間層を形成した基板を用いた。まず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{-TFA}$ 塩をメタノール溶液に混合し、溶液濃度を 0.25 mol/L に調整した。その溶液を各基板上に 4000 min^{-1} の回転速度にてスピコーティング後、Cima *et al.* によって報告されている 2 段階の熱処理パターン⁸⁾により熱処理を行った。まず、水蒸気を含んだ酸素雰囲気下においてゆっくりとした昇温速度で 673 K 以下で仮焼し、アモルファス前駆体膜を得る。ここで、1 回の塗布で得られる最終膜厚は $0.3 \mu\text{m}$ であり、さらに膜厚を厚くする場合、塗布と仮焼を繰り返すマルチコーティング法により前駆体厚膜を作製した。その後、作製したアモルファス前駆体膜を水蒸気を含んだ低酸素雰囲気下 ($0.1 \text{ vol}\%$) において 25 K/min の速度で 1048 K まで昇温し、 1048 K で所定の時間保持する事により Y123 膜を得た。導入ガスの水蒸気分圧は、 2.1 と $4.2 \text{ vol}\%$ に設定し、反応終了後水蒸気の導入を終了させ、 723 K で 1 時間酸素アニール処理を施した。

作製した試料について X 線回折装置 (XRD)、透過電子顕微鏡 (TEM) および透過電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法 (TEM-EDS) により反応相の同定および配向性の評価と走査電子顕微鏡 (SEM) による組織観察を行った。また、 J_c および I_c は Y123 膜を幅 $100 \mu\text{m}$ 、長さ $500 \mu\text{m}$ にパターンニング加工を施し、直流四端子法により自己磁場中 77 K で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 LaAlO_3 単結晶基板上における厚膜化の検討

Fig. 1 に水蒸気分圧 ($P(\text{H}_2\text{O})$) を 2.1 と $4.2 \text{ vol}\%$ においてそれぞれ結晶化させた膜の J_c の膜厚依存性を示す。高 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下熱処理において、 J_c は膜厚の増加に伴い急激に減少し、 $0.3 \mu\text{m}$ から $0.9 \mu\text{m}$ の膜厚の増加に対して J_c は約 $1/10$ 程度まで低下が見られた。これに対して、低 $P(\text{H}_2\text{O})$ の場合、 J_c は膜厚の増加に伴い増加し、 $0.3 \mu\text{m}$ から $0.9 \mu\text{m}$ の膜厚の増加に対して J_c は約 1.5 倍の向上が見られ、 31 GA/m^2 の高 J_c 値が得られた。また、本値は $0.3 \mu\text{m}$ において得られている 37 GA/m^2 の J_c 値に対する低下が小さく、マルチコーティング法を用いた同プロセスの厚膜化によりさらに高 J_c を維持した厚膜化が可能であることを示唆する結果で

Fig. 1 Thickness dependence of J_c properties in multi-coating films heat treated at $P(\text{H}_2\text{O})$ of 4.2% and 2.1% .

Fig. 2 Thickness dependence of I_{c^*} properties in multi-coating films heat treated at $P(\text{H}_2\text{O})$ of 4.2% and 2.1% .

あると言える。但し、膜厚が薄い場合、高 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下の熱処理において作製した膜の方が J_c は約 2 倍程度高いことより、各膜厚において最適な $P(\text{H}_2\text{O})$ が存在することが判る。さらに、この J_c の測定結果を I_{c^*} 特性に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。高 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下熱処理において、膜厚の増加に対する I_{c^*} の増加は見られず、 $0.6 \mu\text{m}$ から $0.9 \mu\text{m}$ の膜厚の増加に対して急激な低下が見られた。これに対して、低 $P(\text{H}_2\text{O})$ の場合、 I_{c^*} は膜厚の増加に伴い増加し、 $0.6 \mu\text{m}$ から $0.9 \mu\text{m}$ の膜厚の増加に対して I_{c^*} は約 2 倍の向上が見られ、 28 kA/m-width の高 I_{c^*} 値が得られた。

ここで、結晶化熱処理中の水蒸気分圧が特性に及ぼす影響を調べるために SEM による Y123 膜の表面観察を行った。Fig. 3 に膜厚 $0.9 \mu\text{m}$ における高 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下熱処理した膜 (a) と低 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下熱処理した膜 (b) の SEM 写真をそれぞれ示す。この両者の観察結果より、低 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下熱処理の膜表面には見られない針状の a 軸粒が高 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下熱処理した膜に

Fig. 3 SEM photographs of triple-coating films heat treated at $P(\text{H}_2\text{O})$ of (a) 4.2% and (b) 2.1%.

において多数観察された．そこで，この a 軸粒の生成過程を調べるために試料断面の TEM 観察を行った．その写真を Fig. 4(a) に示す．また，基板から成長している Y123 相の配向性を電子回折パターンにより調べた結果を Fig. 4(b)～(d) に示す．Fig. 4(a)において， $\text{LaAlO}_3(100)$ 基板上的 A から C の領域は TEM-EDS の組成分析により Y123 である事が確認された．その中で A の領域における電子回折パターンを Fig. 4(d) に示す．これによると試料表面方向に向けて 3 倍周期の回折スポットが得られており Y123 がエピタキシャル成長していることが判る．一方，Fig. 4(c) に示す A 領域直上の B 領域の回折パターンにおいて，試料表面方向に対して垂直方向に 3 倍周期の回折スポットが見え始めていることから a 軸および c 軸配向粒が混在する領域が存在し，Fig. 4(b) に示す C 領域では完全に a 軸配向粒のみが生成していることが判る．これらの分析結果より，基板近傍約 $0.2\ \mu\text{m}$

Fig. 4 (a) Cross-sectional TEM image and (b)～(d) diffraction patterns of Y123 film on LaAlO_3 .

Fig. 5 Schematic view of nucleation rate (I) as a function of supersaturation (σ) and $P(\text{H}_2\text{O})$.

の厚さ程度まではエピタキシャル成長し、その上に核生成した a 軸粒が成長することにより基板からのエピタキシャル成長を阻害し Jc を低下させる要因となると判断される。この要因に対して、水蒸気分圧に対する Y123 相の生成機構について以下のように考えることができる。

Y123 相の生成反応によって決定される過飽和度 (σ) は、自由エネルギー変化と化学平衡の関係から以下のように求められる。まず、式 (1) における自由エネルギー変化 (ΔG) は、気相を除く全ての相に関して純物質であると仮定しその活量を 1 とすると次のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln [P(\text{HF})^4 / P(\text{H}_2\text{O})^2] \\ &= \Delta G^0 + 4RT \ln K\end{aligned}\quad (2)$$

ここで、 ΔG^0 は標準自由エネルギー変化、 $P(\text{H}_2\text{O})$ は H_2O 分圧、そして $[P(\text{HF}) / P(\text{H}_2\text{O})^{1/2}]$ を K とおく。そして、式 (2) の反応が平衡に到達した場合は $\Delta G = 0$ であるから、

$$\Delta G^0 = -4RT \ln K_e \quad (3)$$

が得られる。ここで、 K_e は式 (1) の平衡定数であり、式 (2) に式 (3) を代入すると、

$$\Delta G = 4RT \ln (K / K_e) = 4RT \ln (\sigma) \quad (4)$$

が得られる。式 (4) における K / K_e が反応の駆動力となり、表面反応により決定される σ となる。また、 σ と核生成頻度 (I) の関係式は次のように表される。

$$I = \alpha \exp (-\beta / \ln \sigma) \quad (5)$$

ここで、 α は環境相の中でクラスターを作らずに単独に存在する分子や原子の密度と臨界核にさらに分子が一個組み込まれる頻度の積、 β は形状因子と界面エネルギー項の積である。Fig. 5 は核生成頻度の過飽和度に対する振る舞いを定性的に示したものである。 σ は $P(\text{HF})$ と $P(\text{H}_2\text{O})$ の分圧比により決定される K に依存する。従って、 $P(\text{H}_2\text{O})$ を上げるということは σ を大きく与える事になり、ある臨界値を超えると I は急激に増加し、Y123 の核生成が前駆体膜中に起こりやすくなる。この現象は $P(\text{H}_2\text{O})$ だけではなく、結晶化時間も併せて考える必要がある。すなわち、 I は単位時間および単位体積あたりに臨界核より大きな安定核が生成される割合であるから高 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下においても比較的薄い膜では結晶化時間が非常に短いため、 I が大きいながらも核生成そして粒成長に必要な時間が与えられず基板からのエピタキシャル成長が支配的となり高 Jc 膜が得られる。一方、厚膜になると同じ

Fig. 6 Jc dependence on $\Delta\phi$ of Y123(103) and that of CeO_2 (111).

成長速度であれば結晶化時間は長くなり、 I の影響が無視できなくなる。従って、厚膜において膜全体がエピタキシャル成長するためには、膜表面近傍において Y123 の核生成に十分な σ を与えられながらも未反応な前駆体として存在しなければならない。低い過飽和度すなわち低 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下では、Fig. 5 に示すように I はほとんど無視できるほど小さく抑えられる事により、前駆体膜中の核生成は起こりにくい。しかしながら、高 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下では I は急激に大きくなりランダムな核生成が前駆体膜中に起こりやすくなりエピタキシャル成長を阻害すると考えられる。そして、この現象は膜厚が厚くなるにつれて結晶化時間が長くなり、さらに顕著に現れることになる。このように、厚膜化における Y123 相の結晶配向性の向上に対して、低 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下における結晶化熱処理が有効であることが判った。

3.2 $\text{CeO}_2/\text{IBAD-YSZ}/\text{Hastelloy}$ 金属基板上における厚膜化の検討

LaAlO_3 単結晶基板上で得られた厚膜化プロセスの知見を基に金属基板上に対する厚膜化の検討を行った。金属基板上の成膜の場合、高い Jc を得るためには Y123 相と中間層間の反応および中間層の結晶配向性が大きな問題となる。まず、 CeO_2/YSZ 単結晶上において Y123 膜を作製した結果、わずかな反応相 (BaCeO_3) が XRD により検出されたが 25 GA/ m^2 の高 Jc 値が得られた。従って、 CeO_2 中間層上においても LaAlO_3 単結晶基板上と同じ熱処理条件が適用できることが確認できた。そこで、 CeO_2 中間層における (111) 面 ϕ スキャンの半値幅 ($\Delta\phi$) に対する Y123 膜の Jc および $\Delta\phi$ の関係を調査した。その結果を Fig. 6 に示す。また、比較のために LaAlO_3 単結晶上を用いた成膜結果も併せてプロットしている。この結果より、用いる基板の種類に依らず CeO_2 中間層の $\Delta\phi$ と Y123 の $\Delta\phi$ と Jc の間には強い相関関係が見られ、用いる CeO_2 中間層の $\Delta\phi$ が 10° 以下でなければ Jc が 10 GA/ m^2 以上が得られないことが判る。従って、本報では

$\Delta\phi$ が 7° の CeO_2 中間層を有した $\text{CeO}_2/\text{IBAD-YSZ}/\text{Hastelloy}$ 基板上に低 $P(\text{H}_2\text{O})$ 下の熱処理条件を適用した。その結果、3 回コーティングを行った $1\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Y123 膜において $16\text{ GA}/\text{m}^2$ の高 J_c 値が得られた。本値は $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Y123 膜に対する劣化は小さいため、膜厚の増加に応じた J_c の向上が認められ J_c^* として $15.3\text{ kA}/\text{m-width}$ の同プロセスにおける世界最高値を達成した。Fig.6 の結果より、 J_c 値は CeO_2 中間層の配向性に大きく影響するためさらに配向性の良い基板を用いることにより単結晶基板上で得られた特性に近づくことが期待される。

4. 結 言

トリフルオロ酢酸塩を原料に用いた有機酸塩熱分解法による Y123 膜の厚膜化の検討を行った。その結果、Y123 相の生成反応における過飽和度を導入ガスの $P(\text{H}_2\text{O})$ を低く制御することにより膜全体の配向性が向上する事が明らかとなった。そして、 LaAlO_3 単結晶上、 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Y123 膜において膜厚の増加による配向性の低下はほとんど無く、 J_c で $31\text{ GA}/\text{m}^2$, J_c^* 値で $28\text{ kA}/\text{m-width}$ の値が得られた。また、単結晶上において有効である同厚膜化プロセスを面内配向した $\text{CeO}_2/\text{IBAD-YSZ}/\text{Hastelloy}$ 金属基板上に適用した結果、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Y123 膜において J_c で $16\text{ GA}/\text{m}^2$, J_c^* 値で $15.3\text{ kA}/$

m-width の世界最高値を達成した。この結果は、線材化に対して同プロセスが有望であることを示唆するものであると言える。

本研究は、超電導応用基盤技術研究体の研究として、新エネルギー産業技術総合開発機構の委託により実施したものである。

文 献

- 1) P. C. McIntyre, M. J. Cima and M. F. Ng: J. Appl. Phys. **68**(1990) 4183-4187.
- 2) M. W. Rupich, Q. Li, S. Annavarapu, C. Thieme, W. Zhang, V. Prunier, M. Paranthaman, A. Goyal, D. F. Lee, E. D. Specht and F. A. List: IEEE Trans. Appl. Supercond. **11**(2001) 2927-2930.
- 3) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohono and Y. Ikeno: Appl. Phys. Lett. **61**(1992) 2231-2233.
- 4) Y. Shiohara and T. Izumi: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **659**(2001) II1.1.1.
- 5) H. Fuji, T. Honjo, Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, R. Teranishi and M. Yoshimura: Proc. of 2001 International Workshop on Superconductivity, Honoruru, Hawaii, Jun. 24-27(2001) 137-139.
- 6) P. C. McIntyre and M. J. Cima: J. Mater. Res. **9**(1994) 2219-2230.
- 7) J. A. Smith, M. J. Cima and N. Sonnenberg: IEEE Trans. Appl. Supercond. **9**(1999) 1531-1534.
- 8) P. C. McIntyre, M. J. Cima, J. A. Smith, R. B. Hallock, M. P. Siegal and J. M. Phillips: J. Appl. Phys. **71**(1992) 1868-1877.