研 究

Bi 系高 T_c 超伝導ペーストによる Ag, MgO 基板上への厚膜作製石川 敏章^{☆1}, 坪田 崇^{☆1}, 大橋憲太郎^{☆1}, 高島 進義^{☆2}^{☆1} 金沢工業大学, 〒921 石川県野々市町扇が丘7-1. ^{☆2} 石川県立工業高等学校, 〒920 金沢市本多町2-3-6.Preparation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O High T_c Thick Films on Ag or MgO Substrate with Superconductor PasteToshiaki Ishikawa^{☆1}, Takashi Tsubota^{☆1}, Kentaro Ohhashi^{☆1} and Nobuyoshi Takabatake^{☆2}^{☆1} Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka Nonoichi-machi, Ishikawa 921.^{☆2} Ishikawa Technical High School, 2-3-6 Honda-machi, Kanazawa 920.

Received March 10, 1995

SYNOPSIS

Superconducting thick films ($200 \pm 50 \mu\text{m}$) were prepared by coating method on Ag or polycrystalline MgO substrate. The paste for coating was a mixture of single 2223 phase powder, an organic binder (PSO or polyethyleneglycol) and organic solvents, and it was prepared by calcined powder of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$. In the film from the PSO binder and Ag substrate high T_c and high J_c were obtained for 20h sintering time.

KEY WORDS

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System, Thick Film, Superconductor Psate.

1 結 言

酸化物超伝導体の湿式法による厚膜作製について多くの研究がなされている¹⁾。Bi系超伝導体では臨界温度T_cが107K付近の高温相(2223相)と80K付近の低温相(2212相)とが混在しやすいという問題を抱えている。ここでは、出発原料としてPb添加による2223相単相の粉末試料を用い有機バインダーを加えてペースト状にし、Ag基板及びMgO基板上に塗布して成膜を試みた。その際、焼成温度は845℃と一定にし、焼成時間(20-100h)、圧力(2-5ton・f/cm²)及び加圧回数などの作製条件の違いによる超伝導特性への影響を調べ、X線回折(XRD)による結晶相の相同定と走査型電子顕微鏡(SEM)による組織観察を行い、厚膜とバルク体との比較を行った。

従来の報告^{2, 3)}では、厚膜作製時に用いる有機バインダーの成分の違いや、基板の違いによる超伝導特性についての詳しい説明はなされていない。我々の研究では、有機溶剤及び有機バインダーの成分を変えて超伝導特性に違いが得られたため、バインダーの成分について記述

することは重要だと考えた。

Bi系2223相超伝導体粉末をプロピオン酸や酪酸に溶解させた溶液を出発原料としてMgO単結晶基板に超伝導膜を作製するとほぼ2212相のみが生成されている^{4, 5)}。一方、今回のようなペーストを用いて作製した厚膜では高い2223相割合が得られるものの単相ではなくなる。そのためXRDによって2223相割合を見積もり、臨界温度T_cとの関係、及びXRDによる配向率や嵩密度と臨界電流密度J_cとの関係を明らかにすることは重要と考えた。

2 実験方法

厚膜作製方法をFig. 1に示す。出発原料は戸田工業(株)製のBi系2223相単相粉末試料(配合組成 Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.8:0.4:2:2:3.2)を用い、バインダーを加えペースト状にしてAg基板上に刷毛により塗布して作製した。バインダーは、川崎ら⁶⁾に従って(ユシロ化学製PSO 36.5wt%+テレピン油62.6wt%+オレイン酸 0.09wt%)作製した。ユシロ化学製PSO(ペンタエリスリトールとオ

*:polyethyleneglycol

Fig.1 Flow chart for thick film processing.

レイン酸とのエステル) は一種の界面活性剤でこれを結合剤とし、テレピン油及びオレイン酸は分散剤として用いた。粉末試料10.0gに対してバインダーを3.0g混入し乳鉢で5分間混合しペースト状にした。

ペーストをAg基板上に塗布を行い105°Cで1時間乾燥した。熱分解は2.9°C/分の昇温速度で700°C、焼成は3.5°C/分で昇温し845°Cで行った。また熱分解時には厚膜上に金箔を置き試料のそりを防ぐためおもりをのせた。

Fig.2にバインダー(ユシロ化学製PSO)の熱分析結果が示す様に、熱重量減少が500°Cで終了して有機物の分解が完了したものと考え、ペーストの熱分解温度をそれより200°C高い700°Cとした。焼成条件は845°Cで20-100時間行った。この超伝導厚膜を金型に油圧プレス器で一軸加圧成形し緻密化を行った。

基板やバインダーの違いによる影響を調べるため多結晶MgO基板(三菱マテリアル(株)製, 20×20mm)及びポリエチレングリコール30vol%のエタノール溶液をバインダーとしたものでも同様の方法で厚膜を作製した。

Table 1 Density, thickness, percentage of high T_c phase, preferred orientation, and values of T_c and J_c .

	binder	sub- strate	forming pressure [ton·f/cm ²]	density [g/cm ³]	thick- ness [mm]	high T_c phase [%]	pref.** orient. [%]	T_c [K]	J_c [A/cm ²]
thick film	PSO	Ag	2	3.9	0.20	>95	67	101	86
			3	4.0	0.31	89	67	93	
			4	4.2	0.40	92	72	95	
			5	4.3	0.17	>95	72	97	40
		MgO				82	57	93	9
	poly*	MgO				75	57	93	
bulk			2	4.8	0.25	>95	67	93	84

*:polyethyleneglycol, **:preferred orientation.

Fig.2 Thermal analysis for an organic binder (PSO).

一方バルク体は同一出発粉末を用い2 ton·f/cm², 1 minでペレット(12mmφ, 厚さ約0.2mm)とし、845°C, 20時間で焼成し試料を作製し、厚膜との比較のため用いた。

粉末X線回折装置(マックスサイエンス(株)MXP3, CuK α , 40kV, 20mA)を用いて厚膜の表面走査により相の同定および配向率を見積もった。高温相割合は高温相のH0010回折線と低温相のL115回折線の強度を使用し $I(H0010)/\{I(H0010)+I(L115)\}$ から求めた。配向率は $(P-P_0)/(1-P_0)$ から便宜上求めた。高温相H115とH0010回折線から求めたもの $P_1=I(H0010)/\{I(H0010)+I(H115)\}$ とH115とH0014回折線の強度 $P_2=I(H0014)/\{I(H0014)+I(H115)\}$ から求めたものとの平均値 $(P_1+P_2)/2$ を P とし、無配向粉末の配向率 P_0 を0.57として求めた。

臨界温度 T_c 及び臨界電流密度 J_c の測定方法としては、直流4端子法を用い、端子は銀ペーストで取り付けた。臨界温度測定(厚膜での測定電流は50mA, バルク体では5mA)時に、 $10^{-6}\Omega$ になった時の温度を臨界温度 T_c とし、臨界電流密度は液体窒素温度(77 K, 0T)で電圧端子間に2 μ V/cmの電界値が生じたときの電流密度を臨界電流密度 J_c とした。また、 J_c 測定時は液体窒素からの振動を防ぐため端子をエポキシ系樹脂でカバーした。

3 実験結果

3.1 バインダーをPSOとした時の電気抵抗-温度の測定結果

Table.1にプレス圧(2-5ton·f/cm²)を変化させたときの密度, 厚み, 高温相割合, 配向率 T_c 及び J_c を示す。 J_c についてはPSOを用いてAg基板上に

Fig.3 Resistivity vs Temperature of thick films made under forming pressure (①:2, ②:5ton-f/cm²).

Fig.4 X-ray diffraction patterns of (a) starting powder, (b) bulk, (c) PSO-binder on Ag substrate and (d) polyethyleneglycol-binder on MgO polycrystalline substrate at 845 °C for 20h sintering time.

2,5ton-f/cm², MgO基板上に作製したもの及びバルク体の

みしか測定できなかった。Fig.3はプレス圧を変化させたときの抵抗率-温度曲線を示し, Fig.4はXRD図形を示す。プレス圧が増加すると嵩密度が増加(3.9-4.3g/cm³)し緻密化されMgO基板やバルク体に比べてやや高くなった。

Fig.5 Resistance vs Temperature of ○:bulk, ■:PSO-binder on Ag substrate, ●:PSO-binder on MgO substrate and □:poly-ethyleneglycol-binder on MgO substrate.

Fig.6 Current density vs Electric Field of ●:bulk, ○:Forming pressure of 2 ton-f/cm² on Ag substrate, △:Forming pressure of 5 ton-f/cm² on Ag substrate, ▲:MgO substrate.

3.2 バインダー及び基板の違いによる影響

Fig.5にバルク体とAg及びMgO基板上に作製したときの電気抵抗-温度曲線を示し, Fig. 6に電界値-電流密度曲線を示した。MgO基板上でバインダーをポリエチレング

Fig.7 SEM image of the samples at 845 °C for 20h :

(a) the surface of bulk, (b) the surface of thick film and (c) the cross section on thick film.

リコールとしたときとPSOの時と比較した。MgO基板上に作製した厚膜のTcは93Kとバインダーの違いは見られなかった。臨界電流密度はほぼ等しかったが臨界温度は8Kの差が見られた。これは、XRDに見られるようにバルク体に低温相のL117回折線が析出したため、及びバルク体

の焼成時間が短かったためだと思われる。Ag基板上に作製した厚膜では101Kと高かったが $2\text{ton}\cdot\text{f}/\text{cm}^2$ で加圧したためと考えられる。

厚膜とバルク体のSEM写真をFig.7に示す。SEM写真は走査型電子顕微鏡(トプコン, ABT60, 15kV)を用いた。厚膜の断面写真より膜厚は約 $200\mu\text{m}$ が確認できた。また、表面写真よりバルク体では空隙がほとんど見られなかったが、Ag基板の厚膜では $2\text{ton}\cdot\text{f}/\text{cm}^2$ で加圧を行ったため空隙は少し確認できただけであった。この空隙はバインダーがとんだ跡だと思われる。Ag基板の厚膜はバルク体と同程度の結晶粒が確認された。

4 結 言

1) 刷毛塗りによって塗布した厚膜は、厚みの制御は難しいが厚みを無視すればスクリーン印刷法より容易に作製できる。

2) 厚膜作製は作製時に有機溶剤や有機バインダーを混入するため、バルク体よりも厚膜の特性が悪くなるのが普通であるが、バルク体と比較してTc, Jcが同じような値になった。これは、有機バインダーとして用いたユシロ化学製PSOが、超伝導特性にあまり影響を及ぼさなかったためだと思われる。

5 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、戸田工業(株)製2223相粉末試料を御提供いただいた岡山大学高田潤教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 例えば, 小浦, 根岸: 表面技術, **45**(1994)1179-1183
- 2) 小川, 石谷, 光根, 田崎, 吉澤: 粉体および粉末冶金, **37**(1990)688-691
- 3) 小川, 戸島, 伊藤, 吉澤: 粉体および粉末冶金, **38**(1991)250-254
- 4) 坪田, 石川, 大橋, 高畠: 粉体および粉末冶金, **41**(1994)1524-1527
- 5) 坪田, 石川, 大橋, 高畠: 粉体および粉末冶金, 投稿中
- 6) 川崎, 坊ヶ内, 奥山: J.F.C.C (Japan Fine Ceramics Center) Review, (1990)69-73