メッキ法による酸化物高温超伝導体上への 電極形成*

今尾 浩也**・楨原 昇**・布藤 渉***
岸田 悟***・徳高 平蔵***

(受付1990年11月29日, 掲載決定1991年2月2日)

The Formation of Electrodes on High-Tc Oxide Superconductors by Electroplating Method

Hiroya IMAO**, Noboru MAKIHARA**, Wataru FUTO***,
Satoru KISHIDA*** and Heizo TOKUTAKA***

** (Matsue College of Technology, Nishiikuma, Matsue)

*** (Faculty of Engineering, Tottori Univ., Koyama, Tottori)

(Received November 29, 1990, Accepted February 2, 1991)

1. はじめに

酸化物超伝導体の応用は大きく分けて、ジョセフソン効果を利用したエレクトロニクスの分野と、線材として利用するエネルギーの分野がある。これらのうちエネルギー分野への応用を考えると、超伝導体に大電流を流すことが基本的な条件となる。このような大電流を超伝導体に流すとき、超伝導体上への電極の形成が問題となってくる。

従来、超伝導材料の測定用電極としては、銀ペースト、金属蒸着、超音波半田などが用いられてきた。しかし、これらの電極では、例えば銀ペーストや金属蒸着においては、大電流での測定が困難であり、あるいは電極形成のための設備が大がかりになることなどの難点がある。将来の超伝導材料用電極として、大電流が流すことができ、かつ容易に大面積の電極形成ができる方法の開発が必要であると考えられる。

このような観点から、我々は超伝導体の表面に電気メッキにより銅電極を形成する方法を考案した。この電極

を用いて超伝導特性の測定を行い、従来の銀ペースト等と比較しても良好な電極の形成が可能であることを確認した。また、これらの試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察およびX線光電子分光 (XPS) 測定を行い、表面形態、および銅と超伝導体の界面の組成や構成元素の化学結合状態を調べた。

2. 電気メッキによる電極の形成

Cuを酸化物超伝導体の表面に電気メッキして電極の形成を行った。Fig. 1に電気メッキ法の概念図を示す。

電気メッキ法の銅メッキ浴としては、硫酸銅、ホウフッ化銅、ピロリン酸銅、シアン化銅等がある。今回は、他のメッキ浴と比べて常温でのメッキ速度が非常に大きいという利点からホウフッ化銅メッキ浴 ($\text{Cu} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HBF}_4 + \text{H}_2\text{O}$) を利用した。

陽極には高純度銅線を用い、陰極には試料を取り付ける。300 [mA] のメッキ電流を流すと、試料の表面に薄いCuのメッキ層が形成される。メッキ層として、半田づけが容易に行える程度の厚さを付着させる。試料の形状にもよるが、30 [sec] 程度、電流を流すと、見かけ上表面が銅色に覆われ、60 [sec] 程度で半田づけに必要なメッキ層 (20 [μm] ~) が得られた。

* 平成2年10月25日 第31回日本真空協会真空に関する連合講演会で講演 (25Aa-9)

** 松江工業高等専門学校 (〒690 松江市西生馬町14-4)

*** 鳥取大学工学部 (〒680 鳥取市湖山町南4-101)

Fig. 1 The copper electroplating method used in this work.

3. 超伝導特性の測定

超伝導体の表面に銅をメッキすることにより超伝導特性の測定端子を容易に形成することができる。メッキされた面には普通の半田づけが可能で、このため、比較的太い線でも超伝導体と良好なコンタクトを得ることができる。これにより従来の銀ペーストでは不可能に近かった大電流を流すことも可能になると考えられる。

今回、超伝導特性として最も基本的な超伝導転移温度の測定と、メッキにより初めて可能となる臨界電流の測定を行った。これらの測定はいずれも一般的な4端子抵抗法による。

超伝導転移温度の測定に用いた試料は、Bi : Sr : Ca : Cu の組成比が1 : 1 : 1 : 2の原材料を使用して、通常の固体焼成法により作製したものである。試料は直径18 [mm]、厚さ2 [mm]の円盤状で、電流端子にあたる試料の両端の部分にCuメッキにより電極を形成して、室温から30 [K]までの温度範囲における抵抗-温度特性を測定した。この測定結果をFig. 2に示す。

この試料は112 [K]付近で超伝導転移が始まり、67 [K]で零抵抗になった。Bi-Sr-Ca-Cu-O (Bi系) 超伝導体では110 [K]程度の高温超伝導相と75 [K]程度の低温超伝導相が知られている¹⁾。この試料においてもこの二つの超伝導相が混在し、低温超伝導相が主な化合物となっている。試料表面にメッキ法により形成した電極を用いて、試料の超伝導転移温度の測定が可能であることが明らかになった。

臨界電流の測定は超伝導体が常電導状態に移った時点でのジュール発熱による試料の破壊の起こる可能性を考慮して測定しなければならない。特にリード線との接

Fig. 2 The resistance-temperature (R-T) characteristic of a Cu plated Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor.

Fig. 3 The current-voltage (I-V) characteristic of a Cu plated Y-Ba-Cu-O superconductor.

統部分は試料固有の電気抵抗の他に接触抵抗も含まれるため、確実なコンタクトをとる必要がある。このような観点から比較的太いリード線の半田付けが可能な本メッキ法は臨界電流の測定に有効なものとなる。

この電極を用いて、77 [K]における電流-電圧特性の測定を行った。結果をFig. 3に示す。この試料は焼成法により作製したY-Ba-Cu-O超伝導セラミックスで、円盤形状のものを幅6.5 [mm]、厚さ0.5 [mm]の短冊形状に割ったものを測定に使用した。電流の増加により超伝導状態から徐々に常伝導状態に移っていくのが分かる。常伝導への転移点として、端子間距離1 [cm]あたり2 [μV]の電圧発生点とすれば、この試料では473 [mA]の臨界電流が得られる。この値を試料の断面積で割ることにより換算した臨界電流密度は、14.6 [A/cm²]である。

4. 表面・界面分析

メッキ面と超伝導体との表面・界面の形態および組成を明らかにするため、Bi系の超伝導体に60 [sec]メッキした試料のSEM観察およびXPS測定を行った。

Fig. 4に試料の(a)メッキ表面と(b)破断面のSEM写

Fig. 4 The SEM images of a Cu plated Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor.

真を示す。メッキすることにより、超伝導体の表面は目視では光沢のある銅色である。しかし、Fig. 4(a)に示されるように超伝導体表面には粒状のCuが付着しており、その隙間から下地の超伝導体が観察される。

このようにCuがかなり隙間を持って付着していることはFig. 4(b)に示される破断面においても観測される。また、超伝導体とCuメッキ層との界面には、明らかにCuともセラミックスとも違う10~20 [μm]の厚さの変質層が存在する。

Fig. 5は表面を Ar^+ で150 [sec] エッチングした試料のXPSフルスペクトルを示している。このXPSスペクトルにおいて、メッキ材料のCuおよび構成元素であるBi, Sr, Ca, Cu, Oのピークに加えて、600~700 [eV] 付近にF (フッ素) によるスペクトルが観測された。これは、メッキの過程において試料表面に付着したことにより生じたものと思われる。

Fig. 6(a)にBi-4f ($7/2$, $5/2$) のXPSスペクトルを示す。メッキをしていないセラミックスではBiのXPSピーク位置は低エネルギーから高エネルギー側に、 Ar^+ スパッタエッチングとともにシフトする²⁾が、この試料では逆に高エネルギーから低エネルギー側に向かってシフトしている。さらに、エッチング時間の増大に伴い、157 [eV] 付近に新たなXPSピークが観測された。これらのことはメッキにより、超伝導体表面に別の化合物が形成されたことを示唆している。

Cu-2p ($3/2$) のXPSスペクトルをFig. 6(b)に示す。このスペクトルでは945 [eV] 前後にサテライトピークが観測される。このサテライトは2価のCuの存在を示しており、メッキにより表面に付着したCuも2価であることが推察される。このスペクトルにおいてもBi-4f

Fig. 5 The XPS full spectrum from the surface of a Cu plated Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor.

Fig. 6 The XPS spectra of Bi-4f and Cu-2p from a Cu plated Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor. (a) and (b) are the spectra of Bi-4f and Cu-2p, respectively. The insert time shows the Ar^+ -sputter etching time.

と同様にエッチングによりピーク位置が高エネルギーから低エネルギー側に向かってシフトする傾向がある。図には示していないが、Sr, Ca など他の構成元素の XPS スペクトルにおいても Ar^+ エッチングに対する同様の傾向が観測される。これらの結果より、SEM 観察で認められた超伝導体と Cu メッキ層との界面に存在している層は、メッキによって形成された F を含むメッキ法固有の変質層であると考えられる。

5. ま と め

超伝導体の表面に Cu を電気メッキすることにより超伝導特性測定用電極を形成した。この方法によって、測定リードを普通の半田付けにより、容易に良好なコンタクトをとることが可能となった。これにより超伝導特性の測定を簡便に行うことができ、特に比較的太い線をつける必要のある臨界電流の測定には有効な方法であると

考えられる。

Cu を電気メッキした試料の表面・界面分析を行ったところ Cu は超伝導体の表面にかなり空隙をもって粒状に付着していることが分かった。また、超伝導体と Cu メッキ層との界面には、いずれとも異なるメッキ法固有の表面変質層が形成されており、これには F が含まれていることが推察される。この界面層が、臨界電流のより大きな試料における超伝導特性測定に与える影響について、今後検討していきたい。

〔文 献〕

- 1) H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys., 27, (1988), L209.
- 2) S. Kishida, H. Tokutaka, F. Toda, H. Fujimoto, W. Futo, K. Nishimori and N. Ishihara: Jpn. J. Appl. Phys., 29, (1990), L438.