

# 福岡工業大学 学術機関リポジトリ

## 超伝導膜形成スプレー過程の考察

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 福岡工業大学 公開日: 2021-02-09 キーワード: spraying, superconducting film, nitrates, substrate temperature, compositional ratio, solubility, precipitation 作成者: 野田, 稔 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11478/00001629">http://hdl.handle.net/11478/00001629</a>

# 超伝導膜形成スプレー過程の考察

野 田 稔 (電子工学科)

## A Consideration for the spraying process in forming of a superconducting film

Minoru NODA (Department of Electronics)

### Abstract

Spraying aqua-solution of mixed Y-, Ba-, Cu-nitrates onto a YSZ substrate is a well known method for forming a superconducting thick film. In this paper, we will clear the reasons for adopting spray-method instead of usual dip-coating, and discuss about the appropriate range of the substrate temperature  $T_s$  during spraying, and the temperature necessary for evaporating crystal water in nitrates by means of an observation of the behavior of a nitrate pellet under increasing heat power. Also, we discuss the reason why the compositional ratio of Y, Ba and Cu metals deviates from 1 : 2 : 3 for very high spraying temperature  $T_s$ . Low solubility of Ba nitratu causes its precipitation and dropping out from flying particles under strong heat radiation from the substrate.

Key words : *spraying, superconducting film, nitrates, substrate temperature, compositional ratio, solubility, precipitation*

### 1. はじめに

超伝導厚膜を液相法でつくると、多成分系の原料が溶液中で分子レベル・原子レベルの混合をするので、均質性の向上や希望組成の得易さ等の特徴が生まれる。

Y系超伝導体の場合、原料溶液には、ふつう溶解度が一番大きい硝酸塩の水溶液が用いられる。この水溶液を基板上にスプレーして膜を形成する方法では、Y (イットリウム), Ba (バリウム), Cu (銅) の硝酸塩として、それぞれ  $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  が出発原料となる。Y と Cu の硝酸塩は結晶水を含む水和物 (含水塩) である。

本研究の前報告<sup>1)</sup>において、スプレー膜形成と熱分解過程において、通常使用される温度条件の範囲から

高温側にはずれると、膜の超伝導特性が低下する傾向が見られていた。その理由を考察する段階で、種々の不明な点を明らかにする必要性がでてきた。

単純な液相法の代わりに複雑なスプレー法を用いる理由は何か、また、スプレーを行う場合、基板温度  $T_s$  の適正な範囲があるか、硝酸塩の結晶水を蒸発乾固する温度は何度か、更にまた、スプレー後に行うプレヒータリングの温度はどう選択すべきか、などの種々の疑問を踏まえ、本稿では次の諸点を中心に考察をおこなう。

(1) 簡単な液相法として、浸漬被覆法 (Dip Coating) や滴下被覆法 (Drop Coating) がある。原料溶液に基板を浸して引き上げた後、あるいは基板に溶液を滴下した後、基板上に堆積した液を乾燥させる方法である。本研究では、硝酸塩水溶液について浸漬被覆法を試み、その問題点を明らかにして、スプレー法の利点を検討する。

- (2) スプレー形成膜中の硝酸塩の結晶水を除去して膜を乾燥固化するために必要な加熱温度を知るために、硝酸塩ペレットを加熱し、その反応変化を調査した結果を述べる。
- (3) 前報<sup>1)</sup>にて、スプレー粒子が当たる YSZ 基板の温度  $T_s$  を  $400^\circ\text{C}$  以上にすると、 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}$  組成が理想値  $1:2:3$  から大きくずれて超伝導特性が劣化することを報告した。組成ずれが起きる原因を原料溶液中の硝酸塩溶解度の差に求めて議論する。

## 2. 浸漬被覆法の問題点

YBC 硝酸塩混合溶液を使って浸漬被覆法で膜を作る場合の問題点を実験的に調べた。

- (1) 面を磨いた YSZ 基板を、5%硝酸塩混合溶液に浸して引き上げた。すると、基板上の溶液は一樣に広がるどころか、表面張力による収縮で1ヶ所に固まろうとした。即ち、溶液は基板との濡れが非常に悪い。
- (2) 表面に残った液をドライヤーで乾かした(最大  $70^\circ\text{C}$ )ところ、残滓物に濃淡の斑ができた。

(1)に関し、YSZ 基板上にエタノールを滴下すると一樣に濡れるので、硝酸塩混合溶液中にエタノールを混合させれば、濡れ性が良くなることが予想される。しかし、硝酸バリウム塩はエタノールに全く溶けないので、エタノールを入れるほど、硝酸バリウムが溶けにくくなる傾向がある。結局、濡れ性の点から硝酸塩混合溶液は浸漬法に向かないことがわかった。

(2)の点に関しては、基板表面上の残滓物に斑が生じたのは、硝酸塩の溶解度の差に基づく「偏析」現象によるものと思われる。 $\text{Y}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Cu}$  の硝酸塩のうち、最も溶解度が低いのは硝酸バリウムである。暖めると、まず液体表面の温度が上がり、溶媒である水が蒸発して少なくなるから、溶解度の一番低い硝酸バリウムが析出しやすくなる。表面張力で基板上に盛り上がった液の塊が周囲から蒸発乾燥してゆくに連れ、硝酸バリウムが沈殿する。最後まで残った液部分は硝酸バリウムが少なく、他の硝酸塩が多いため、成分割合が不均一な沈殿分布が形成されると考えられる。

溶解度を飽和溶液中における溶媒100gに対する溶質の最大量(グラム数)で表すと、硝酸バリウム  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  の溶解度は  $20^\circ\text{C}$  で  $9.2\text{g}$  であり、1モル =  $233.3264\text{g}$  を水に全部溶かすには、 $233.3264/9.2 \times 100 = 2536\text{g}$  の水が必要となるほどの難溶性を示す。

一方、硝酸銅  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  は結晶水を除いた無水塩の場合の溶解度が  $25^\circ\text{C}$  で  $60\text{g}$  もあり、非常に水に溶けやすい。また、硝酸イットリウム  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  の溶解度は不明だが、硝酸銅と同様に良く水に溶け、何ら問題はない。溶解度が非常に低い難溶性の硝酸バリウムは、アルコールにも全く溶けず、扱い難い物質である。<sup>2)</sup>

文献<sup>3)</sup>によれば、蒸発乾固法により多成分系溶液から溶質を析出させる方法では、溶液の濃縮または凝固過程において析出する塩の溶解度の違いにより偏析が起こり、化学的均一性が損なわれやすい。もし基板上の液膜が一樣で表面加熱により厚み方向にのみ偏析が起こるならば、面内の組成不均一は避けられるが、濡れにくい液ではこれも満たされない。

## 3. スプレー法の利点

スプレー法は、原料の混合溶液をスプレー(噴霧)して、霧化した細かい液滴を高温基板上に吹き付け、液滴が基板に着地した瞬間、溶媒の蒸発が起こって、溶質(原料粉)のみを基板上に残す方法である。浸漬法に比べ次の長所が指摘できるので、<sup>3)</sup> スプレー法は浸漬法より優れるといえる。

- (1) 霧化により、塩の溶解度の違いにもとづく偏析が起こる領域を微小化できる。
- (2) 微小液滴なら、高温加熱により一瞬にして溶媒すべてを蒸発させる。
- (3) そこで、基板温度を高温に保ち、基板面に一樣に霧化微小液滴粒子を当てたとき、衝突直後の瞬時の溶媒蒸発によって、液滴内の多成分溶質(原料)すべてが液滴径の範囲に析出するので、偏析範囲は小さく、基板上面内の不均一組成が非常に少なくなる。従って、スプレー時の基板温度  $T_s$  は、
  - ① 基板に到着した霧化粒子の溶媒を一瞬にして蒸発せしめること、を第一目的として、高い値に設定する必要があり、常に  $100^\circ\text{C}$  を十分超える値に保たねばならない。特に、冷たい霧化粒子が基板に当たると  $T_s$  は下がるので、定常時の  $T_s$  は  $200^\circ\text{C}$  以上必要となる。さらに、1回のスプレー時間を短くし、基板温度が回復するまで待機しないといけない。基板温度  $T_s$  は、さらに次の事項を考慮して決定することが望ましい。
  - ② 析出した溶質の中の結晶水を蒸発させて乾燥固化すること。
  - ③ 析出物を基板に接着させること。

#### 4. 硝酸塩混合粉末ペレットの昇温変形と結晶水除去

前節の末尾の記載事項②に関して、基板到着後に溶媒が蒸発し、残された硝酸塩溶質が加熱されて生じる過程を調べるために、硝酸塩の混合ペレットを使った模擬実験を行い、加熱による形態変化を観察した。

Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 割合で混ぜた青色の硝酸塩混合粉末に、最大5トンの加圧整形を施した。その際に結晶水とみられる青い液体が流れでてきた。ペレットは2cm直径、2mm厚み、重さ1.2gで、鮮やかな青地の中にところどころ白っぽい斑模様がみえる外観をもつ。

ペレットを耐火レンガ台上に置き、表面にドライヤーで熱風を吹きつけて、表面温度をレーザー放射温度計で観測しながら、ペレットの形態変化を観察し記録した。

70℃でペレット表面の一部が少し盛り上がり出し、100℃で盛り上がり部分が緑色に変化してきた。150℃になると、緑の隆起部分が増加し、一部の隆起先端は焦げ茶色に変わりだした。さらに温度を上げていくと、焦げ色の隆起部分が急速に広がっていき、185~195℃付近で温度が停滞し、青色領域でぶくぶくと泡立ちが出始めた。これは結晶水の沸騰蒸発が始まったものと思われる。

200℃では、焦げ色の隆起が2/3を占め、まだ青

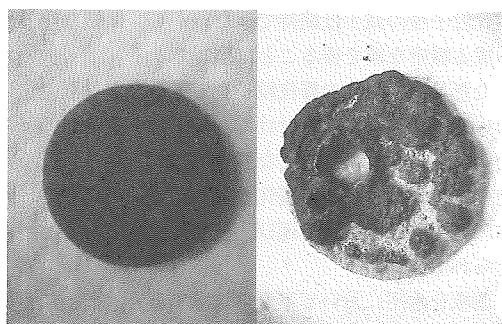


図1 左図はYBC硝酸塩混合粉末をプレスしたペレット写真。青色で湿り気がある。右図はペレットに熱風を吹きかけて、表面温度250℃にしたときの模様。暗い部分は黒褐色に焦げて盛り上がった領域で、中央左の丸い穴は焦げが内部ガスにより破裂してできたもの。下方部分のやや明るい領域は青緑色でぶつぶつとガスが沸騰し、濡れている。

い平坦領域ではぶくぶくと泡立ちが続き、硝酸系の臭気を感じられた。250℃になると、焦げ茶色の隆起部分が8割を超え、隆起の一部が風船の破裂のように突然破れて穴があいた。中は空洞で、青い下地が見えた。隆起していない青い平坦領域は少なくなって、そこではまだぶくぶくと泡立ち、臭気を発していた。その写真を図1に示す。

300℃になると、穴以外の部分は焦げ隆起に包まれた。穴部分の青い下地の中にも新たな焦げ色の隆起が発生して広がり出した。わずかにじゅくじゅくと泡立ちは残っている。

350℃では穴の中の青地がかなり消え、もう泡立ちも沸騰も見えない。400℃では青地が無くなって、凸凹のビスケットのようになった。450℃まで熱したが、ペレットの状況は400℃とあまり変わらなかった。

冷やして土台の耐火レンガ板にこびりついたペレットをこさいで取り出したところ、ポロッと欠けるほど、カリカリになっていた。耐火レンガ面は黒っぽい焦げの跡が残った。

以上より、結晶水の除去はほぼ300℃で完了すると考えられる。スプレー霧化粒子が基板上に着地して、溶媒が蒸発した後の昇温過程でも、粒子径程度の局所的空間にはこのような形態変化現象が起きていると予想される。

#### 5. プレヒーティング温度について

プレヒーティングの目的は、熱分解により硝酸塩を酸化物に転化することである。硝酸塩の種類によって、プレヒーティング温度  $T_p$  は異なってくる。文献<sup>4)</sup>によれば、昇温時の重量減少を各硝酸塩について観測した結果が次のように報告されている。

- ①  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  : 100℃付近より減少開始し、300℃でほぼ完了 (-65%減)、
- ②  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  : 100℃付近より減少開始し、600℃でほぼ完了 (-60%減)、
- ③  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  : 600℃付近より減少開始し、800℃でほぼ完了 (-40%減)。

重量減少が完了したところで各塩の脱硝化が済み、酸化物へ転化したとみることができよう。その温度は、300℃、600℃、800℃であるから、YBC混合物の完全な脱硝化は800℃以上の高温で達成されることになる。

YBC 混合硝酸塩粉末を550℃まで熱分解させた後の

粉末を XRD で調べると、確かに、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ は残っているが、他の二つの硝酸塩は見当たらず、硝酸銅は酸化銅  $\text{CuO}$  に転化している。<sup>5)</sup> 一方、硝酸イットリウムや酸化イットリウム  $\text{Y}_2\text{O}_3$  は結晶としては観測されないで、この温度では他の物質と化合してアモルファスになっている可能性が指摘されている。<sup>6)</sup>

## 6. スプレー基板温度 $T_s$ の高温化による利点と問題点

前節までの議論により、スプレー基板温度  $T_s$  を  $300^\circ\text{C}$  に選ぶと、霧化粒子の溶媒の瞬時蒸発と、溶質中の結晶水の蒸発、および硝酸銅の脱硝化と酸化物への転化が期待できることがわかった。

更に、 $T_s$  を  $300^\circ\text{C}$  以上に高めると、高温ほど基板上の膜が薄く緻密になる結果が得られる。<sup>1,4)</sup> 文献<sup>4)</sup> では  $600^\circ\text{C}$  以上で  $1\ \mu\text{m}$  未満の極めて微細な粒子からなる薄膜が得られており、スパッタ法に匹敵する緻密さである。そのような薄膜では、結晶の  $c$  軸が基板面に垂直に配向しやすいので、臨界電流密度の向上が期待できる。

また、 $T_s$  が高い程、プレヒーティングの役割を兼ねるので、製膜作業の効率性が上がる。特に、プレヒーティング温度  $T_p$  の最高値  $800^\circ\text{C}$  を  $T_s$  に選ぶと、すべての硝酸塩の熱分解がスプレー時に達成できるというメリットが出てくる。

しかし、 $T_s$  を高めると、新たな問題点が出てくる。それは、基板温度が高いほど、膜中の  $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}$  の組成がずれてきて、高温ほど  $\text{Cu}$  が多く  $\text{Ba}$  が少ない傾向が実験的に観測される。<sup>1,4)</sup> その理由を、次節で検討する。

## 7. 基板温度 $T_s$ の高温化による膜組成の変化の原因

基板温度が高くなると、飛来した霧化粒子が輻射熱を受けて、基板到達前に溶媒の蒸発が進行して霧化粒子径は小さくなるため、基板に到達した粒子群は極めて緻密な膜を形成することとなる。

しかし、飛行中における溶媒の蒸発で霧化粒子体積が小さくなるとともに、硝酸バリウムが析出し、霧化粒子から分離すると予想される。単独飛行となった硝酸バリウム塩は軽いために、基板直前に暖められた空気の対流や、基板から蒸発した蒸気分子と衝突して散乱されて、基板に到達しにくくなる。

一方、霧化粒子の方は硝酸バリウムの成分が少なく

なっているが、液滴の重さで衝突空気分子をはねのけ基板に達する。液滴の中には溶解度の高い硝酸銅塩が多量残っている。したがって、基板上に形成される膜の成分はバリウムが極端に少なく、銅が多い結果が生じることになる。

従って、スプレー時の高温基板の周囲では輻射熱が高いこと、また活発な空気対流や蒸発分子が存在することが原因で、基板上に到達した粒子群の化学的組成のずれは避けたい。どうしても高温基板にする場合は、原料溶液の出発組成を仕上がり値から大きくずらし、特にバリウム塩を多量に入れておく必要がある。しかし、基板温度と組成のずれの関係は、飛来する霧化粒子の運動量にも依存するので、簡単ではない。

## 8. 議 論

スプレー法では、霧化粒子にすることで偏析領域を微小化したわけなので、その粒子が基板面に到着するまでは蒸発による偏析が生じないこと、また到着直後に一気に溶媒蒸発を起こして、全成分の析出溶質が基板上の同一個所に沈着することが理想的である。

基板温度は、到達霧化粒子の蒸発のためには高いほど良いが、輻射があまり強くないようにしないとイケない。このことと、結晶水の除去乾燥、硝酸銅の熱分解などの効果を考慮すれば、基板温度を  $300^\circ\text{C}$  程度に設定することが、最も適当な条件と考えられる。

この温度であれば、霧化粒子の運動量を大きくとると、飛行途中での蒸発は少なくなるだろう。従って、霧化粒子径の減少は期待できないから、微細な粒子から成る緻密な膜を得ることは困難である。

ただし、出発点の霧化粒子をできるかぎり微粒化し、早い速度で基板に吹き付けて、粒子の運動量が低下しないようにすれば、緻密な膜が得られるかもしれない。その微粒化には超音波霧化が適し、高速のキャリアガスに霧化粒子を乗せて運び、基板面に当てることが考えられる。

基板を水平において下から加熱すると、面上に上昇気流が起きるので、上から降りてくる軽い液滴の運動を妨げやすくなる。よって、基板面を横か下向きにして、上昇気流をスプレー軌道から逃がすように工夫することがよいであろう。基板加熱自身もスプレー面とは反対側から熱すれば、基板前面の余分な輻射熱が防げる。

なお、スプレー直後に、 $300^\circ\text{C}$  以上の熱風を送って、

乾燥固化を早め、基板との接着を支援するとよいであろう。また、この加熱を800℃まで上昇させれば、硝酸塩熱分解のプレヒーティング過程も一緒に完了できることになる。

163.

## 9. ま と め

本研究の考察で得られた事項を以下にまとめる。

- (1) 硝酸塩水溶液はYSZ基板に濡れにくいので、浸漬法や滴下法による膜形成は難しい。
- (2) スプレー法では、霧化粒子にすることで偏析領域を微小化したわけなので、その粒子が基板面に到着するまでは蒸発による偏析が生じないこと、また到着直後に一気に溶媒蒸発を起こして、全成分の析出溶質が基板上の同一個所に沈着することを目指さないといけない。
- (3) このため、基板温度は到達霧化粒子の蒸発のために高くとるが、高すぎると放射が強くなって、飛来粒子の溶媒を蒸発させ、溶解度の低い硝酸バリウムの析出分離を引きおこす。このことが、高温基板へのスプレーが緻密な膜を形成するにもかかわらず、化学組成の大きな狂いを生じた原因と考えられる。
- (4) 混合硝酸塩粉末の結晶水は約300℃までの加熱で蒸発し、乾燥固化する。また、約300℃までに硝酸銅の熱分解が終了する。
- (5) 以上より、スプレー時の基板温度は300℃程度に保つのが、最適な条件である。
- (6) 膜の緻密性向上をねらうならば、超音波霧化による粒子の微細化と、高速キャリアガスによる基板への吹き付けが一方法と考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) 野田稔：福岡工業大学研究論集，第33巻，第1号，pp. 1-6，2000.
- 2) 岩波理化学辞典，第3版，岩波書店
- 3) 樋熊，江川：酸化物超伝導体の化学，笹木・北沢編，講談社サイエンティフィク (1989)，19編 pp. 88-92.
- 4) G. B. Blanchet and C. R. Fincher Jr : Supercond. Sci. Technol. 4 (1991) p.69.
- 4) 野田稔：福岡工業大学研究論集，第31巻，第2号，pp. 361-369，1999
- 6) A. Gupta et al. : Appl. Phys. Lett. 52 [2] (1988) p.L