

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5014131号
(P5014131)

(45) 発行日 平成24年8月29日 (2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日 (2012.6.15)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 B 13/00 (2006.01) HO 1 B 13/00 5 6 5 D
 CO 1 G 53/00 (2006.01) CO 1 G 53/00 A
 HO 1 B 12/06 (2006.01) HO 1 B 12/06 Z A A

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-524295 (P2007-524295)	(73) 特許権者	507037068
(86) (22) 出願日	平成17年8月5日 (2005.8.5)		ゼナジー・パワー・ゲゼルシャフト・ミト
(65) 公表番号	特表2008-509509 (P2008-509509A)		・ベシュレンクテル・ハフツング
(43) 公表日	平成20年3月27日 (2008.3.27)		ドイツ連邦共和国、53359 ラインバ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/008534		ッハ、ハイゼンベルクストラーセ、16
(87) 国際公開番号	W02006/015819	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開日	平成18年2月16日 (2006.2.16)		弁理士 江崎 光史
審査請求日	平成20年7月16日 (2008.7.16)	(74) 代理人	100111486
(31) 優先権主張番号	102004038030.9		弁理士 鍛冶澤 實
(32) 優先日	平成16年8月5日 (2004.8.5)	(72) 発明者	ベッカー・ミヒアエル
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ連邦共和国、50670 ケルン、
		(72) 発明者	シュローバツハ・ブリギッテ
			ドイツ連邦共和国、01728 パネヴィ
			ッツ、ガルテンストラーセ、6
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高度に組織化されたテープ状高温超電導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- ・ 金属製基材、
- ・ イットリウム安定化酸化ジルコニウム、ガドリニウム - ジルコネート、酸化イットリウム、ランタン - アルミネート、ランタン - ジルコネート、ストロンチウム - チタネート、酸化ニッケル、酸化セリウム、酸化マグネシウム、ランタン - マンガネートまたはストロンチウムルテネートからなる少なくとも一つの緩衝層、及び
- ・ 前記緩衝層の上に存在する 高温超電導体

を含んでなるテープ状 高温超電導体 の製造方法であって、次の段階、すなわち

- a) 少なくとも一つの遊離のヒドロキシル基を有する極性溶剤を含む成膜液の調製、
- b) 金属製基材上での上記成膜液の塗布、
- c) 乾燥、
- d) アニーリング処理による緩衝層の形成、及び
- e) 上記緩衝層の上での 高温超電導体層 の敷設、

を有し、この際、極性溶剤としてプロピオン酸を使用することを特徴とする、上記方法。

【請求項 2】

段階 (e) の前に、段階 (a) から (d) を少なくとも一度繰り返すことを特徴とする、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

少なくとも一つの成膜液が、プロピオン酸中に溶解させたランタン (III) - (2, 4

10

20

)ペンタジオネート及びジルコニウム(IV)-(2,4)ペンタジオネートを含むことを特徴とする、請求項1または2の方法。

【請求項4】

成膜液が、 $La_2Zr_2O_7$ を基準にして0.04M~0.5Mの範囲の濃度を有することを特徴とする、請求項3の方法。

【請求項5】

少なくとも一つの塗布工程が浸漬設備を用いて行われ、そして基材を $0.05\text{ cm/s} \sim 0.5\text{ cm/s}$ の速度で浸漬槽から引き抜くことを特徴とする、請求項1~4のいずれか一つの方法。

【請求項6】

酸化セリウムからなる少なくとも一つの緩衝層の形成の際に、ガドリニウムをドーブした酸化セリウムを形成することを特徴とする、請求項1~5のいずれか一つの方法。

【請求項7】

金属製基材、 $La_2Zr_2O_7$ からなる二つの緩衝層、ガドリニウムをドーブした酸化セリウムからなる一つの緩衝層、及び高温超電導体からなる少なくとも一つの層を有するテープ状高温超電導体の製造方法であって、次の段階、すなわち

a) プロピオン酸中に溶解したランタン(III)-(2,4)ペンタジオネート及びジルコニウム(IV)-(2,4)ペンタジオネートを含む第一の成膜液の調製、

b) 金属製基材上での上記第一の成膜液の塗布、

c) 乾燥、

d) アニール処理による第一の $La_2Zr_2O_7$ 緩衝層の形成、

e) 上記第一の成膜液の再度の塗布、

f) 乾燥、

g) アニール処理による第二の $La_2Zr_2O_7$ 緩衝層の形成、

h) 2-メトキシエタノール中のセリウム(III)アセチルアセトネート及びプロピオン酸中のGd(III)アセチルアセトネートからなる混合物に基づく第二の成膜液の調製、

i) 上記第二の $La_2Zr_2O_7$ 緩衝層上での上記第二の成膜液の塗布、

j) 乾燥、

k) アニール処理による、ガドリニウムをドーブした酸化セリウムからなる第三の緩衝層の形成、

l) 上記段階で形成された緩衝層の上での高温超電導体層の敷設、を有する上記方法。

【請求項8】

上記第二の成膜液の濃度が、 CeO_2/Gd_2O_3 の合計金属含有量を基準にして0.1M~0.4Mであることを特徴とする、請求項7の方法。

【請求項9】

金属製基材が組織化されていることを特徴とする、請求項1~8のいずれか一つの方法。

【請求項10】

成膜液にゲル化剤が加えられていることを特徴とする、請求項1~9のいずれか一つの方法。

【請求項11】

成膜液に湿潤剤が加えられていることを特徴とする、請求項1~10のいずれか一つの方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高度に組織化(textured)されたテープ状高温超電導体の製造方法並びにこの方法の中間及び最終体に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

数種の銅酸化物超電導体は、液状窒素の沸点（77 K）より高い温度において既に超電導を示す。それゆえ、これらの銅酸化物超電導体は、高温超電導体（HTSL）とも称される。しかし、これらの超電導体は機械的特性に劣る。それに伴う問題を解消するための試みの一つがテープ状の導体の開発である。

【 0 0 0 3 】

テープ状導体（テープ-HTSLまたはテープ状HTSL）は、所謂、“薄膜導体（Coated Conductor）”である。これは、特別な方法でテープ状の基材上に敷かれた超導電性機能層を有するものである。機能層としては、例えば、イットリウム・バリウム・銅・酸化物 $YBa_2Cu_3O_x$ （YBCO）を使用することができる。これらのテープ状導体は、一般的に、金属製基材、緩衝層及び超導電性層を有する（図1参照）。その製造方法の経済性は、層の堆積工程によって決定される。

10

【 0 0 0 4 】

薄膜導体の製造上で主な困難点は、超導電性の層が、極めて高度な組織（テクスチャ）、すなわち高度な結晶学的配向を有さなければならないことである。この層の個々の結晶子は、最小の程度でのみ互いに傾斜することができる。さもなくば、超電導の性質が大きく損なわれるからである（非特許文献7）。

【 0 0 0 5 】

このような高度な組織化度を達成するために、二つの異なる製造方法が追求されている。これらの両方法は、超導電性層を堆積する前に、組織化された緩衝層を形成して、これがその組織、すなわち配向を、超電導体の堆積時にそれに転写するという点で共通している。両方法において金属製の基材が使用される。なぜならば、そのようしないと、後に電気工学的な用途において使用する際に必要なテープ状導体の強度が達成できないからである。第一の方法では、組織化されておらず結晶学的に未配向の金属性基材が原材料として使用される。この際、大概の場合に、ハステロイ（商品名）合金が使用される。次いで、この未組織化基材上に、配向した緩衝層を敷く。このような指向性堆積は、物理成膜法、例えば、高真空下でのイオンビームアシスト蒸着（IBAD）及び傾斜基板蒸着法（ISD）によってではしか行うことができない。この方法の重大な欠点は、例えば使用すべき高真空及び低い蒸着率などによって、装置に要する費用が高額となることである。第二の方法では、金属製基材が、特別な変態及び温度処理工程によって既に組織化される（特許文献1、2、3）。それゆえ、基材の組織を、緩衝層にそしてそこから超導電層に転写することができる。この方法の利点は、指向性堆積法を使用しなくともよいことである。この場合は、特に、パルスレーザー蒸着法（PLD）及び熱的共蒸着法（TCE）などの物理的方法の他、化学溶液堆積法（CSD）及び有機金属化学気相成長法（MOCVD）などの化学的方法も使用することができる。上記の物理的方法には、原則的に上記の第一の方法に挙げたものが有効である。この際、物理的方法の堆積率というのは、非指向性堆積の場合の方が明らかに高い。

20

30

【 0 0 0 6 】

設備及び操業コストに関して特に経済的なのは化学的成膜法である。なぜならば、これらは、特に常圧下に、すなわち高真空無しで行うことができ、また非常により大きい堆積率を可能にするからである。それゆえ、物理成膜法とは異なり常圧下で行われるCSD法（化学溶液堆積法）が世界中で多数の開発の中心的存在となっている（非特許文献7）。実験室規模では、CSD法による成膜は、“ディップコーティング”（基材を溶液中に浸漬しそして再びそこから取り出す方法）または“スピンコーティング”として行われる。後者の場合は、数滴の溶液を基材上にのせ、そして基材を回転させることによってこの溶液を基材上に広げる（図2参照）。より長尺化したものを製造するためには、テープ状基材を成膜液中に引き通し、次いでオープン中で乾燥させることができる（非特許文献6）。このような設備を図で表したものが図3である。次いで、より高い温度において反応が行われる。

40

【 0 0 0 7 】

50

薄膜導体のアーキテクチャまたは層の順番は、緩衝層を使用しないと物理的な観点から不可能である。なぜならば、この層は、とりわけ、拡散バリアとして必要だからである。この層は、一方では、最後のアニーリング工程において金属原子が金属製のテープ状基材（例えばニッケル）から超導電体中に拡散して、これを被毒させ、そうして超導電性が損なわれることを防ぐ。また、上記の緩衝層は、他方では、酸素バリアとして機能して、同様に最後のアニーリング工程において、酸素が緩衝層を抜けて金属製のテープ状基材中に拡散できないようにする。酸素が拡散してしまうと、緩衝層と超導電体層との剥離をまねく恐れのある金属酸化物境界層が形成されるであろう。

【 0 0 0 8 】

上記の利点の故に、薄膜導体の製造方法としては、緩衝層及び実際の超導電性層が化学的堆積法によってその上に敷かれる組織化された金属製テープ状基材を使用することが好ましい（特許文献1）。この際、個々の堆積工程の後にそれぞれアニーリング処理を行う。このアニーリングでは、堆積した材料が、その下にある層もしくは基材の組織を引き継ぎつつ結晶化する。この方法は、所謂、“全溶液法（all-solution process）”である。これは、その成膜法に関連して、個々の成分の溶液及び周囲圧下での成膜のみを前提とするものである。

【 0 0 0 9 】

超導電層には、例えばイットリウム - バリウム - 銅 - 酸化物が使用される一方で、緩衝層には様々な化合物が利用できる。根本的な必要条件は、組織化された状態で堆積し得ることおよびその組織が超導電層に転写され得る性質である。単一層の他、多緩衝層系も使用される。典型的に使用される材料は、イットリウム安定化酸化ジルコニウム、ガドリニウム - ジルコネート、酸化イットリウム、ランタン - アルミネート、ランタン - ジルコネート、ストロンチウム - チタネート、酸化ニッケル、酸化セリウム、酸化マグネシウム、ランタン - マンガネート、ストロンチウムルテネート、及びその他多数である（非特許文献1、2、3、4、5及び7）。

【 0 0 1 0 】

少なくとも一つの層が物理的方法、例えばパルスレーザー蒸着法（PLD）によって敷かれたテープ状導体と同様に高い電流密度を示すテープ状導体は、これまでは“全溶液”法では実現できていない。CSD法により薄膜導体を実現することは、組織を超導電体層に転写し得る緩衝層の作製が困難であり、これを決定的な理由として失敗に終わることが幾つかの研究から知られている。このことは、中でも、物理的に堆積した緩衝層の上に高品質の層を与えることが実証された物理的方法による超導電体層の堆積でも、CSD緩衝層の上では超導電体層の低品質の組織しか与えず、それゆえ劣った超導電性を招くことから証明された。その原因としては、組織の転写が不十分であることが挙げられる。

【 0 0 1 1 】

上に記載したCSD緩衝層の不十分な組織転写力の欠点の他、これまで開示されたCSD法による緩衝層の堆積方法は、主として、溶剤としての2-メトキシエタノールに基づく溶液の使用を前提とする（非特許文献1、2、3）。この溶剤は、有毒で胎児及び受胎能に害を与える物質と分類されており、それゆえ、実験室及び工業的な使用にはむしろ適していない。更に、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ （ランタン - イソプロポキシド及びジルコニウム - n - プロポキシド）の製造例のための原料は水分に敏感であり、そのためその溶液の調製は不活性雰囲気下で行わなければならない。

【 0 0 1 2 】

緩衝層を敷くための従来のCSD法の更に別の欠点は、緩衝層の結晶化に必要な温度が高いことである。この温度は、多くの場合に1000を大きく超え（非特許文献4）、それゆえ適当な金属製基材の選択は非常に制限される。更にまた、十分に高い溶融温度または軟化温度を有する基材においてでさえ、1000を超える温度下での拡散速度は、基材から拡散導入された金属原子による高レベルの汚染が緩衝層中に検出できる程に速い。

【非特許文献1】S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, H-Y. Zhai, H.M. Christen, P.M.

10

20

30

40

50

Martin, and A. Goyal, J. Mater. Res., Vol. 17, No. 9, 2002, 2181-2184

【非特許文献2】T.G. Chirayil, M. Paranthaman, D.B. Beach, D.F. Lee, A. Goyal, R.K. Williams, X. Cui, D.M. Kroeger, R. Feenstra, D.T. Verebelyi, D.K. Christen, Physica C 336, 2000, 63-69

【非特許文献3】S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, T. Aytug, B.W. Kang, P.M. Martin, A. Goyal, D.M. Kroeger, D.K. Christen, J. Mater. Res., Vol. 17, No. 6, 2002, 1543-1549

【非特許文献4】E. Celik, Y. Akin, W. Sigmund, Y.S. Hascicek, Mat. Sci. Eng. B 106, 2004, 182-190

【非特許文献5】M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman, S. Sathyamurthy, T. Aytug, S. Kang, D.F. Lee, A. Goyal, E.A. Payzant, and K Salama, Supercond. Sci. Technol. 16, 2003, 1305-1309

【非特許文献6】Mutlu, I.H.; Aslanoglu, Z.; El-Kawni, M.I.; Celik, E.; Okuyucu, H.; Akin, Y.; Sigmund, W. and Hascicek, Y.S., Adv. Cryog. Eng. 48B, 2002, 589-594

【非特許文献7】High Temperature Superconductivity 1 (高温超電導体1): Materials, A.V. Narlikar (Ed.), Springer-Verlag, 2004, 115-167

【特許文献1】ドイツ特許出願公開第101 43 680号明細書； 高度な立方体集合組織を有する金属製テープの製造方法； J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz

【特許文献2】中国特許出願公開第1 117 879号明細書； ニッケルに基づく金属材料及びその製造方法； J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, B. Holzapfel

【特許文献3】ドイツ特許出願公開第1000 05 861号明細書； ニッケルに基づく金属材料及びその製造法； J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, B. Holzapfel

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の課題は、緩衝層の組織転写力が向上されるように、テープ状HTSLの製造のためのCSD法を更に改良することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の目的は、遊離のヒドロキシル基を有する極性溶剤の使用、特に緩衝物質のための溶剤としてのプロピオン酸の使用、及び新規の成膜液に対する堆積条件の適合によって、達成される。その結果、上記課題に対応して、有毒の溶剤の使用の回避及びアニリング温度の低下を同時に果たしながら、高い組織転写力を達成することができた。

【0015】

上記方法及びテープ状HTSLに関しては、特許請求の範囲が参照される。

【0016】

高い組織転写能力という課題を少なくとも満たす新規方法及び成膜システムの開発には、先ず、慣用のCSD成膜法における緩衝層から超電導体層への不十分な組織転写の原因を解明しなければならない。X線回折または電子線回折による緩衝層全体の組織の観察が一般的に行われている(非特許文献4)。これらの測定方法の透過深度、すなわち測定情報が得られる限界の材料深度は、測定すべき層の厚さよりも深い。対応する測定法を使用することによって、それまで堆積された全ての緩衝層において、極点図から計算することができる6~7°(2θ)の範囲の典型的な半値幅の非常に良好な組織値(Texturwerte)が得られた。この度数は、結晶配向を理想の値に分散させるための一つの目安である。CSD法により堆積された緩衝層において測定される値は、物理的に堆積された緩衝層において測定された値に一致する。それゆえ、測定された値に基づけば、同等に良好に組織化されたYBCO層をCSD緩衝層の上に堆積することは原則的には可能であるはずである。しかし、このような堆積は、比較的非常に劣った組織化度及びそれ故に劣った超電導性でしか成功しない。それゆえ、これらの標準的な回折方法は、緩衝層の組織転写力の把

10

20

30

40

50

握には適したものではなかった。

【0017】

組織の転写は、緩衝層の最上の表層によって行わなければならないので、この層をRHEED（反射高速電子線回折）によって検査した。CSDにより作製した従来の緩衝層についてのこの測定の結果は、その内部が非常に良好に組織化されたCSD緩衝層の上に数ナノメートル厚の非晶質表層が存在することを示した。これは、CSDによって堆積した全ての慣用の緩衝システム（例えば $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ （LZO）、 $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、Y-安定化 ZrO_2 （YSZ））において観察することができた。上記の非晶質表層は、品質的に高価値の超電導体層を、慣用の成膜液及びCSD方法により形成された緩衝層の上に堆積することを不可能にする。それゆえ、高い組織転写力を有する緩衝層は、RHEED測定において、最も外側の緩衝層についても、すなわち緩衝層の表面まで高い組織化度を示さなければならない。

10

【0018】

本発明による成膜液及びプロセスパラメータは、従来観察された非晶質表層を形成させず、かつ緩衝層をその表面まで完全に結晶化させる。この知見は、本発明に従い形成された緩衝層のRHEED像から明らかに確認された。それゆえ、本発明の緩衝層は、“全溶液”方法により高価値の薄膜導体を製造すること、または一般的にCSD緩衝層の上に品質的に高価値の超電導体層を堆積することを初めて可能にするものである。

【0019】

遊離のヒドロキシル基を有する極性溶剤を使用することにより、緩衝層の表面に明らかに向上された結晶度を達成することができた。それによって有利なものは、溶剤としてのカルボン酸であり、これらは、更に、金属製基材の表面を簡単に侵食することができ、それによってその場で金属表面を清浄し、そしてまたその面から最適な組織の発達を可能にするという利点も有する。更に、カルボン酸は一般に健康を害するものとは分類されないという利点も有する。この際、この種の溶剤を用いることによる方法の商業的な転換は、必要とされる装置の安全対策がより少なくて済むことから、作業者の安全ばかりでなくプロセスの経済性の両方の観点から、慣用の溶剤を使用した場合と比べて明らかに有利に展開する。

20

【0020】

本発明の方法を使用して形成することができる有利な緩衝システムは、例えば、ジルコネート及び/または希土類金属酸化物からなる。このような緩衝システムの具体的な例は、酸化イットリウム、酸化セリウム、またはガドリニウムをドーブした酸化セリウムである。これらの様々な緩衝システムを組み合わせると多層緩衝システムとすることもできる。

30

【0021】

この際、成膜液を調製するためには、これを加温するか、または還流下に沸騰するように攪拌しながら加熱することが有利であり得る。更に、成膜工程に好影響を与えそして溶液の安定性を高めるために、該成膜液には、様々な添加剤を混合することができる。プロセスの改善のためには、例えば、湿潤剤、すなわち成膜液の表面張力を下げ、そして表面及び縁上に均一な被膜の形成を可能とし、そしてこれと同時に乾燥中の滴形成を抑える剤が使用される。

40

【0022】

また、塗膜の剥がれ、亀裂及び孔の形成を起こすことなく塗膜の均一な乾燥を可能にするゲル剤も使用される。溶液を安定させるためには、中でも、酸化防止剤が使用される。

【0023】

基材への本発明による成膜液の塗布は、様々な方法で行うことができる。該溶液は、ディップコーティング（溶液中に基材を浸漬する方法）、スピンコーティング（回転させた基材上に溶液をコーティングする方法）、スプレーコーティング（基材上に溶液を吹き付けもしくは噴霧する方法）、キャピラリーコーティング（毛細管を介して溶液をコーティングする方法）、インクジェットプリントまたは類似の技術によって塗布することができる。溶液を塗布する際は、場合によっては、例えばフォトレジスト及び塗布後のその除

50

去によって特定の領域を保護するかあるいは使用方法それ自体、例えばインクジェットプリントなどのプリント方法によって緩衝層を構造化することができる。

【0024】

塗布及び乾燥は、一般的に、バッチプロセスでまたは連続的に行うことができる。ここで好ましいものは、操業コストが低いことから、連続的な設備である(図3参照)。このような設備は、テープ状基材を設備中で伸張した状態に保つために、アクティブブレーキまたはパッシブブレーキを備えた巻出し装置を含む。これは、例えば、所謂、ダンサー(所定の牽引力を有するダブル転向ローラ)で達成することができる。テープ状基材は次いで塗布装置に導かれる。この塗布装置は、例えば浸漬浴からなることができる。ガイドローラーの配置を変えることによって、上記浴槽中の成膜液からのテープ状基材の様々な引き抜き角を設定することができる。上記浴槽は、例えば溶剤中への個々の成分の溶解性を高めるために、追加的に加熱することができる。この塗布装置は、本発明に従い、更に上記の方法のうちの一つに従い操業することもできる(スピンコーティングは除く)。塗布後は、乾燥区域(乾燥装置)において塗膜の乾燥が行われる。この区域は、単一の温度下だけでなく、幾つかの異なる温度下にもしくは温度変移下に操業することができる。使用した溶剤の沸点よりも若干低い低温 T_1 と、溶剤の沸点を超える温度 T_2 を用いて少なくとも二段階で乾燥を行うことが有利である。この方法によって、格別一様で、それゆえ亀裂及び孔を生じない乾燥が達成される。乾燥後は、得られたテープ状物を、再び、巻取り装置に巻き取る。その後のアニーリング処理のためには、上記のテープ状物を、平坦な巻き枠(ソレノイド)の形の支持管に巻き取ることが有利である。これは、巻き取り枠を同時に回転運動及び線状運動させることによって行われる。このテープ状物の支持体は、例えば耐熱性のセラミック管またはコーティングした金属管である。上記の各装置、特に塗布装置及び乾燥装置は、有利には、プロセスを、定められた雰囲気下に行え得るように構成される。各装置においては、様々な雰囲気を有利に調整することができる。例えば、成膜浴からの溶剤の過度の気化を避け、それゆえ成膜液の濃縮化を避けるためには、塗布装置中の溶剤の蒸気圧をより高めにすることが有利であり得る。

【0025】

本発明による成膜法によって達成される組織化の他に、続いて行われるアニーリング処理のプロセスパラメータも、該成膜法の産業上の利用可能性及び経済性に非常に重大である。本発明に従い堆積された緩衝層では、慣用の成膜液または溶剤の場合よりもかなり低めの温度において既に結晶化が起こる。清浄された表面は、追加的に、テープ状金属製基材の組織をより速くかつ欠陥がより少なく緩衝層に転写することを可能にするようである。800~900の温度がアニーリング処理のための典型的なプロセス温度として確認された。

【0026】

本発明による成膜法における上記の低いアニーリング温度は、その最後のアニーリング工程も、塗布及び乾燥工程に続いて連続的に行うことができるような連続的成膜設備を構成することを初めて可能にするものである。従来は、このような連続的操業は、その必要な高温の故及びそれによって生ずるテープ状基材の軟化の故に、牽引による設備内でのテープ状物の移動が不可能であるため、行うことができなかった。

【0027】

以下、実施例を記載するが、本発明はこれらの例に限定されない。

【実施例】

【0028】

例1

再現可能な試験において、緩衝層としての $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO)を組織化された金属製テープ上に塗布した。この金属製テープは純粋なニッケルテープである。8%の量までのタングステンを用いて合金化することによって、この例の成膜の結果に影響を及ぼすことなく上記テープの引張り強さを高めることができる。また、他の合金、例えばNi-0.1%Mnも、この例の結果に影響を与えずに使用することができる。比較試験

10

20

30

40

50

において、異なる成膜液を使用した。この際、第一の溶液は従来技術によるものであり、そして第二の溶液は本発明によるものである。

【0029】

両成膜液の基本材料は、ランタン(III) - 及びジルコニウム(IV) - (2, 4)ペンタンジオネート(アセチルアセトネート)(ランタン(III) - (2, 4)ペンタンジオネート, $\text{La}[\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Alfa Aesar社製, 99.9%(REO), 粉末状, 融点: 143 ; ジルコニウム(IV) - (2, 4)ペンタンジオネート, $\text{Zr}[\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]_4$; Strem Chemicals社製, 98%, 結晶性)である。これらの両溶液は、パフファーストイチオメトリ(Pufferstoichiometrie)に従って、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ に基づいて0.1Mの濃度に調節した。より高い濃度またはより低い濃度は、或る程度(0.05~0.4M)は、結果に対する影響無く引き抜き速度を変えることで(下記参照)相殺することができる。金属含有量を正確に調節するために、原料をIPC-OES(誘導結合プラズマ発光分析法)によって特徴付けした。溶液1のための溶剤としては、アセチルアセトン(2, 4-ペンタジオン, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$; Merck社製, 分析用, 99.5%, 融点: -23, 沸点: 140, 引火点: 34)にイソブチルアミン(1-アミノ-2-メチルプロパン, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$: Merck社製, 合成用, >98%, 融点: -85, 沸点: 68, 引火点: -10)を加えて使用し、そして溶液2には、プロピオン酸(プロピオン酸, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, Merck社製, 99%, 融点: -21, 沸点141, 引火点: 50)を使用した。

【0030】

成膜は、浸漬設備を用いて $10 \times 10 \times 0.08 \text{ mm}^3$ の寸法の基材片に行った。この試料は、溶液の表面に対して90°の角度及び 0.2 cm/s の速度で成膜液から引き抜いた。この速度は 0.05 cm/s まで下げることができるが、これより遅い速度は、薄すぎる層厚を導く。また上記速度は 0.5 cm/s まで上げることができるが、これを超えると厚過ぎる層厚を招く。これは後の温度処理工程において亀裂を形成させる傾向がある。

【0031】

空气中60°で5時間乾燥させた後、試料を様々なアニーリング処理に付した。乾燥は、沸騰による気泡の形成を防ぐために溶剤の沸点(メタノール: 64.5°)より下の温度で行った。X線回折図(図4)は、全ての試料において良好な組織を示す。この際、溶液2を用いて作製した試料の組織は、X線回折図においてLZO(222)反射が存在しないこと及び(h00)反射の強度が明らかにより強いことから、より良好なものと評価することができる。特に、緩衝層を結晶化させるのに必要なプロセス温度がかなり低い点に注目すべきである。溶液1では、1100°(1h)の温度が必要であるのに対し、溶液2の場合には、1000°よりも明らかに低い温度、例えば図4によれば、800°または900°の温度で各々2時間、アニーリングを行うことができる。どちらの場合においても、フォーミングガス雰囲気($\text{Ar}/5\% \text{H}_2$)が必要である。この際、このフォーミングガス雰囲気は、一方では金属テープが酸化されず、また他方では酸化物層がなお形成し得るように選択される。

【0032】

層のX線回折図は上記溶液間の違いが僅かであることを既に示しているが、緩衝層の最上面のナノメータ領域の組織を示すRHEED像では明らかな違いを確認することができる。図5は、金属製基材及び緩衝層の極点図並びに各層のRHEED像を示す。

【0033】

予期されるように、極点図は僅かな違いしか示さないが、RHEED像は、溶液1の場合には(従来技術に基づく成膜液)、回折環しか示さない。回折環は、空間中に結晶子が無秩序、無作為に配置していることを示す。すなわち、緩衝層の検査した外側領域に組織が全く形成されていないことを意味している。これに対し、溶液2で堆積した緩衝層のRHEED像は、不連続の反射を示している。これは、緩衝層の表面にまで至る検査領域に

10

20

30

40

50

において、強い組織化が起きていることと同義である。

【0034】

例2

同様に再現可能な方法で、 Y_2O_3 をCSD法により組織化された金属テープ(Ni-5%W)上に塗布した。比較試験において、例1と同様に、種々の成膜液を使用した。溶液1は従来技術に相当し、そして第二の溶液は本発明によるものである。

【0035】

全ての試験において、Y(III)-2,4-ペンタンジオネート(イットリウム(III)アセチルアセトネート, $Y(CH_3COCHCOCH_3)_3 \cdot xH_2O$: Alfa Aesar社製, 99.9%, 粉末状)を原料として使用した。前者の前駆体溶液は、従来技術に従い、溶剤として2-メトキシエタノール($CH_3OCH_2CH_2OH$: Merck社製, 分析用, ACS社製, 99.3%, 融点: -85, 沸点124~125, 引火点: 46)またはアセチルアセトン(2,4-ペンタンジオン, $CH_3COCH_2COCH_3$, Merck社製, 99.5%, 融点: -23, 沸点: 140, 引火点: 34)、メタノール(CH_3OH : Merck社製, 分析用, ACS社製, ISO, 99.8%, 融点: -98, 沸点64.5, 引火点: 11)、及びイソブチルアミン(1-アミノ-2-メチルプロパン, $(CH_3)_2CHCH_2NH_2$: Merck社製, 合成用, >98%, 融点: -85, 沸点: 68, 引火点: -10)(アセチルアセトン中5~20%イソブチルアミン)を使用して調製した。本発明による前駆体溶液の調製時には、上記の溶剤を、45~100%、好ましくは90~100%の割合でプロピオン酸(プロピオン酸, CH_3CH_2COOH : Merck社製, 99%, 融点: -21, 沸点: 141, 引火点: 50)に置き換えた。

【0036】

試験溶液の濃度は、 Y_2O_3 を基準にして0.125Mに調節した。

【0037】

成膜は、浸漬設備を用いて、 $10 \times 10 \times 0.08 \text{ mm}^3$ の寸法の基材片に行った。これらの試料を、表液の表面に対して90の角度及び0.1cm/sの速度で成膜液から引き抜いた。

【0038】

空气中60で1時間乾燥し、次いで90で0.5時間乾燥した後、試料を、Ar/5% H_2 中で1000で1時間アニーリングした。

【0039】

プロピオン酸を用いて形成した層のX線回折図は、従来技術に従い得た Y_2O_3 層と比べて明らかに高い(h00)反射強度をX線回折図に示す。 Y_2O_3 (400)反射の最も高い強度は、溶剤組成物中のプロピオン酸含有率を50%として形成した緩衝層において測定された。試料の良好な組織は、 Y_2O_3 (222)反射が存在しないことから追加的に証明することができる(図6)。

【0040】

プロピオン酸を加えずに形成された層の極点図は面内(in-plane)組織を示す。RHEEDを用いた検査は、これらの層は、表面まで同じ品質で組織化されているのではなく、表面には非晶質もしくは多結晶性の部分がなお存在することを明らかにしている。これに対して、本発明に従い形成した層では、表面に至るまで面内組織が存在している(図7)。

【0041】

例3

再現可能な試験において、本発明に従い、 $La_2Zr_2O_7$ (LZO)を組織化した金属テープ(Ni-5%W)上に緩衝層として塗布した。

【0042】

成膜液の基本材料は、ランタン(III)-及びジルコニウム(IV)-(2,4)ペンタンジオネート(アセチルアセトネート)(ランタン(III)-(2,4)ペンタンジオネート, $La[CH_3COCHCOCH_3]_3 \cdot xH_2O$: Alfa Aesar社製

10

20

30

40

50

、99.9% (REO)、粉末状、融点：143；ジルコニウム(IV)-(2,4)ペンタンジオネート、 $Zr[CH_3COCHCOCH_3]_4$ ：Strem Chemicals社製、98%、結晶性)である。上記溶液は、バッファーストイチオメトリに従い、 $La_2Zr_2O_7$ を基準にして0.1Mの濃度に調節した。金属含有量を正確に調節するために、原料をICP-OES(誘導結合プラズマ発光分析)により特徴付けした。上記溶液の溶剤としては、プロピオン酸(プロピオン酸、 CH_3CH_2COOH ：Merck社製、99%、融点：-21、沸点：141、引火点：50)を使用した。

【0043】

成膜は、連続式成膜設備にて $5 \times 0.1 \text{ mm}^2$ の断面及び50mの長さのテープ状基材に行った。この装置は、巻出し装置、塗布装置、乾燥装置及び巻取り装置から構成される。図8がこれを図示したものである。上記のテープは、この設備中で、10Nの牽引力及び5cm/分の速度で引かれる。この際、牽引力は、これが、使用した金属テープの降伏点よりも小さくなるように選択される。塗布は、溶液表面に対して70の牽引角度で行う。牽引角度は20~90の範囲で変えることができ、この際、角度が小さいほど層厚が厚くなることを意味する。例えば70と5cm/分及び90と5.8cm/分の組み合わせで、同じ層厚を達成することができる。乾燥は二段階で行われる。予備乾燥は、溶剤の沸点(メタノール：65)よりも低い温度において50cmの区間で60の温度で行われ、そして最終的な乾燥は100cmの区間で90の温度で行われる。乾燥終了後、得られたテープ状物を、直径20cm及び長さ100cmの螺旋の形(ソレノイド)のセラミック管(コランダム)に巻き取る。

【0044】

このテープ状物を上記の支持管と一緒にアニール炉に移し、そして900の温度において2時間結晶化する。

【0045】

選出した短い試料についてのRHEED及びX線回折法による検査は、例1において本発明に従い作製された試料の結果に一致する測定結果を与えた。

【0046】

例4

この例では、 $La_2Zr_2O_7$ (LZO)の二つの層と、ガドリニウムをドーブした酸化セリウム(CGO)の層からなる緩衝システムを設けた。

【0047】

上記の最初の二層は、例3に従って、上記の全ての工程を踏んで続けて敷設した。この多重成膜の後、選出した短い試料についてのRHEED及びX線回折法による検査は、例1において本発明に従い作製された試料の結果に一致する測定結果を示した。

【0048】

ガドリニウムでドーブした酸化セリウム用の成膜液は、2-メトキシエタノール中のセリウム(III)アセチルアセトネート(セリウム(IV)メトキシエトキシド、 $Ce(CH_3OCH_2CH_2O)_4 \cdot xH_2O$ ；Alfa Aesar社製；99.9%、及び2-メトキシエタノール、 $CH_3OCH_2CH_2OH$ ；Sigma-Aldrich Chemie社製；99.8%、水不含、沸点124)と、プロピオン酸中のGd(III)アセチルアセトネート(Gd(III)アセチルアセトネート、 $Gd(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$ ；Sigma-Aldrich Chemie社製、99.9%、及びプロピオン酸、 CH_3CH_2COOH ：Merck社製、99%、融点：-21、沸点：141、引火点：50)との混合物に基づく。セリウムに対するガドリニウムの比率は、0.01/1~0.1/1である。溶液濃度は0.2Mに調節した。この成膜液は、例3と同様にして塗布した。結晶化は、1000の温度で1時間行った。

【0049】

極点図及びRHEED測定(図9)は、非常に良好な結晶配向及び表面の高い組織化度を示す。

【0050】

ガドリニウムでドーブした酸化セリウム層の代わりに、純粋な酸化セリウム層を設けることもできる。この場合、その成膜液は、プロピオン酸、2-プロパノール及びアセチルアセトン中に溶解したセリウム(III)-アセテートからなる(Ce(III)-アセテート, $Ce(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$; Sigma-Aldrich Chemie社製, 99.9%、及びプロピオン酸, CH_3CH_2COOH : Merck社製, 99%、融点: -21 、沸点: 141 、引火点: 50 、及び2-プロパノール(イソプロパノール), $(CH_3)_2CHOH$; Sigma-Aldrich Chemie社製, 99.5%、沸点 82 、及びアセチルアセトン, $CH_3COCH_2COCH_3$; Sigma-Aldrich Chemie社製, $>99\%$ 、沸点 140)。これらの溶剤は、5:2:1の比率を有するが、この際、この比率は、プロピオン酸の割合を $>50\%$ として広い範囲で変えることができる。溶液濃度は $0.25M$ に調節した。この成膜液は例3と同様にして塗布した。結晶化は 950 で1時間行った。極点図及びRHEED測定は、上記のガドリニウムでドーブした酸化セリウムの場合と一致する結果を示した。

本願は、請求項1~11のテープ状HTSLの製造方法に関するものであるが、更に別の発明として以下も包含するものである。

1. 少なくとも一つの成膜液において、ジルコニウム化合物、好ましくはジルコニウム(IV)-(2,4)ペンタジオネート及び/またはランタン化合物、好ましくはランタン(III)-(2,4)ペンタジオネート及び/または希土類化合物、後者は好ましくはセリウム(III)アセチルアセトネート及び/またはGd(III)アセチルアセトネート及び/またはイットリウム(III)-(2,4)ペンタジオネートを使用することを特徴とする、請求項1または2の方法。

2. 塗膜のアニーリング処理が、約 $800 \sim 900$ の温度で行われる、請求項1~4または上記1.のいずれか一つの方法。

3. 少なくとも一つの塗布工程が、連続式成膜設備を用いて、約 $20^\circ \sim 90^\circ$ の引き抜き角度及び約 $0.05cm/s \sim 0.15cm/s$ の牽引速度で行われることを特徴とする、請求項1~5及び上記1.及び2.のいずれか一つの方法。

4. 少なくとも一つの成膜液が、メトキシアルコール及び/またはアセチルアセトン及び/またはメタノール及び/またはイソブチルアミンと $24\% \sim 100\%$ の割合のプロピオン酸との混合物中に溶解させたイットリウム(III)-(2,4)ペンタジオネートからなることを特徴とする、請求項1~4及び上記1.及び2.のいずれか一つの方法。

5. 成膜液の濃度が、 Y_2O_3 を基準にして $0.075M \sim 0.2M$ 、好ましくは $0.125M$ であることを特徴とする、上記4.の方法。

6. 塗膜を約 1000 の温度でアニーリングすることを特徴とする、上記4.または5.の方法。

7. アニーリング処理が 1000 未満の温度で行われること、特に第一の二つのアニーリング処理が、約 $800 \sim 900$ の温度で行われること、及び第三のアニーリング処理が約 1000 で行われることを特徴とする、請求項7または8の方法。

8. 金属製基材、 $La_2Zr_2O_7$ からなる二つの緩衝層、二酸化セリウムからなる一つの緩衝層、及びHTSLからなる少なくとも一つの層を有するテープ状HTSLの製造方法であって、次の段階

a) プロピオン酸中に溶解したランタン(III)-(2,4)ペンタジオネート及びジルコニウム(IV)-(2,4)ペンタジオネートを含む、第一の成膜液の調製、

b) 金属製基材上での上記第一の成膜液の塗布、

c) 乾燥、

d) アニーリング処理による第一の $La_2Zr_2O_7$ 緩衝層の形成、

e) 上記第一の成膜液の再度の塗布、

f) 乾燥、

g) アニーリング処理による第二の $La_2Zr_2O_7$ 緩衝層の形成、

h) プロピオン酸、2-プロパノール及びアセチルアセトン中に溶解したセリウム(III)アセテートからなる混合物に基づく第二の成膜液の調製、

- i) 上記第二の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 緩衝層の上での上記第二の成膜液の塗布、
 j) 乾燥、
 k) アニーリング処理による酸化セリウムからなる第三の緩衝層の形成、
 l) 上記緩衝層上でのHTSL層の敷設、
 を有する上記方法。

9. 第二の成膜液の溶剤混合物が、少なくとも50%のプロピオン酸からなることを特徴とする、上記8.の方法。

10. 第二の成膜液の溶剤であるプロピオン酸、2-プロパノール及びアセチルアセトンが、約5:2:1の比率で存在することを特徴とする、上記9.の方法。

11. 成膜液の濃度が、 CeO_2 を基準にして約0.2M~0.3M、好ましくは約0.25Mである、上記8.~10.のいずれか一つの方法。

12. アニーリング処理が、1000未満の温度で行われること、特に第一の二つのアニーリング処理が約800~900の温度で行われること、及び第三のアニーリング処理が好ましくは約950で行われることを特徴とする、上記8.~11.のいずれか一つの方法。

13. 金属製基材がニッケル単独からなるものであることを特徴とする、請求項1~9及び上記1.~12.のいずれか一つの方法。

14. 金属製基材が、強磁性ではなく、好ましくはニッケル-タンゲステン合金からなるものであることを特徴とする、請求項1~9及び上記1.~13.のいずれか一つの方法。

15. 成膜液の乾燥が、少なくとも二つの異なる温度下に行われ、そのうちの初期温度は、それぞれの溶剤の沸点よりも低い温度であり、最終温度はそれぞれの溶剤の沸点を超える温度であることを特徴とする、請求項1~9及び上記1.~14.のいずれか一つの方法。

16. 基材上に塗布する前に、成膜液を加熱することを特徴とする、請求項1~9及び上記1.~15.のいずれか一つの方法。

17. 金属製基材、ジルコネート、好ましくは $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及び/または希土類金属酸化物、好ましくは CeO_2 / Gd_2O_3 及び/または Y_2O_3 からなる少なくとも一つの緩衝層、及びこの緩衝層の上に存在するHTSL層を有するテープ状HTSLであって、上記緩衝層が、HTSL層を敷設する前のRHEED測定において、不連続の反射を示し、回折環のみを示すものではない組織を有することを特徴とする、上記テープ状HTSL。

18. 金属製基材、及び $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、酸化ニッケル、酸化セリウム、ガドリニウムをドーブした酸化セリウム、酸化マグネシウムまたは酸化イットリウムからなる少なくとも一つの緩衝層を有する、テープ状HTSLの製造のための中間体であって、前記緩衝層が、RHEED測定において、不連続の反射を示し、回折環のみを示すものではない組織を有することを特徴とする、上記中間体。

19. 金属製基材、少なくとも一つの緩衝層及びHTSL層を有するテープ状HTSLであって、緩衝層(緩衝層が二つ以上ある場合には最後の緩衝層)が、少なくともHTSL層に対するその境界面において、十分に組織化されていることを特徴とする、上記テープ状HTSL。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】薄膜導体の構造

【図2】ディップコーティング又はスピンコーティングによるCSD塗布法の図解

【図3】CSD法による長尺テープの連続的成膜設備

【図4】結晶性LZO層のX線回折図

【図5】異なる成膜液から形成した、Ni-5%W基材上の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 緩衝層の極点図及びRHEED測定結果

【図6】結晶性 Y_2O_3 層のX線回折図

【図7】異なる成膜液から形成した Y_2O_3 緩衝層のRHEED測定結果

10

20

30

40

50

【図8】CSD法による緩衝層製造用設備の図解

【図9】金属製基材(a)、LZO層(b)、及び前記LZO層の上に敷いたCGO層(c)の極点図； 上記LZO(d)及びCGO表面(e)のRHEED測定

【図1】

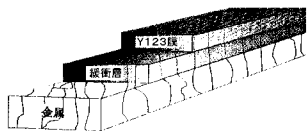


図1：薄膜導体の構造

【図2】

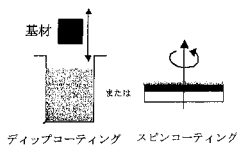


図2：“ディップコーティング”または“スピコーティング”によるCSD塗布法の図解

【図3】

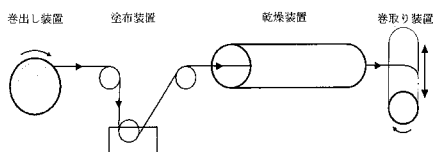


図3：CSD法による長尺テープの連続的成膜設備

【図4】

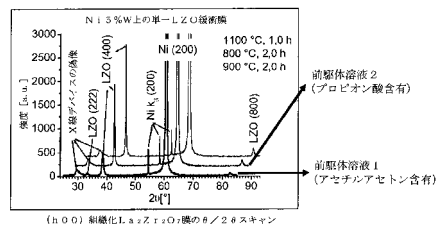


図4：結晶性LZO層のX線回折図

【図5】

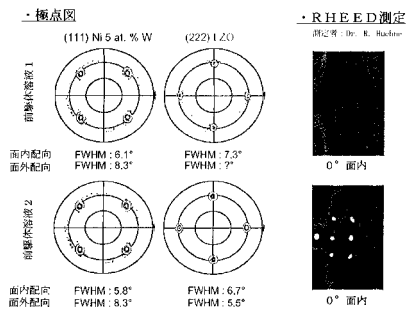


図5：異なる成膜液から形成した、Ni-5%W基材上のLa2ZrO3緩衝層の極点図及びRHEED測定結果

【 図 6 】

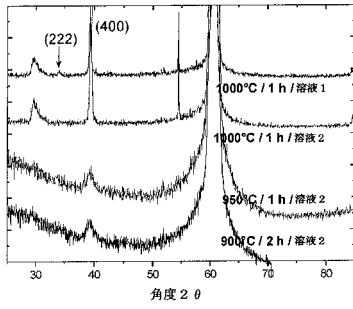


図 6 : 結晶性 Y_2O_3 層の X 線回折図

【 図 7 】

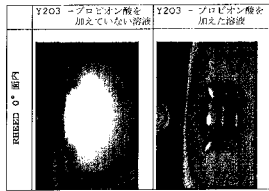


図 7 : 異なる成膜液から形成した Y_2O_3 緩衝層の RHEED 測定結果

【 図 8 】

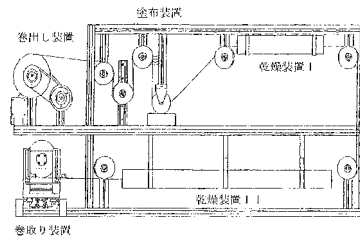


図 8 : CSD 法による緩衝層製造用設備の図解

【 図 9 】

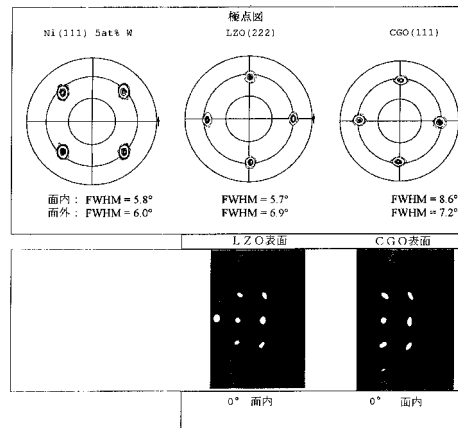


図 9 : 金属製基材 (a)、LZO 層 (b)、及び前記 LZO 層の上に敷いた CGO 層 (c) の極点図; 上記 LZO (d) 及び CGO 表面 (e) の RHEED 測定

フロントページの続き

- (72)発明者 クノート・ケルスティン
ドイツ連邦共和国、0 1 2 7 7 ドレスデン、ローテルムントストラーセ、4
- (72)発明者 シェップ - ニーヴァ・バルバラ
ドイツ連邦共和国、0 1 1 5 9 ドレスデン、アルトフランケナー・ストラーセ、1 1
- (72)発明者 ヒェーネ・ルーベン
ドイツ連邦共和国、0 1 0 9 9 ドレスデン、アンゲリカストラーセ、1 9
- (72)発明者 ファルター・マルティーナ
ドイツ連邦共和国、0 1 4 6 2 コッセパウデ、シュールストラーセ、5

審査官 米田 健志

(56)参考文献 特開2002-150855 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H01B 12/00 ~ 13/00