

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-49891

(P2010-49891A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 B 13/00	(2006.01)	H O 1 B 13/00	5 6 5 D	5 G 3 2 1
H O 1 B 12/06	(2006.01)	H O 1 B 12/06	Z A A	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2008-212082 (P2008-212082) (22) 出願日 平成20年8月20日 (2008.8.20) (出願人による申告) 平成19年度 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「超電導応用基盤技術研究開発」に関する委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	(71) 出願人 000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 (71) 出願人 391004481 財団法人国際超電導産業技術研究センター 東京都江東区東雲一丁目10番13号 (74) 代理人 100078813 弁理士 上代 哲司 (74) 代理人 100094477 弁理士 神野 直美 (72) 発明者 本田 元気 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】基板からの結晶成長を進行させることを可能とし、その結果、高Jcの厚膜化ができ、再現良く高Ic値を得ることができる酸化物超電導薄膜の製造方法を提供する。

【解決手段】超電導線材の製造に用いる酸化物超電導薄膜を、フッ素を含まない金属有機化合物を原料とし、塗布熱分解法により製造する方法であって、結晶化熱処理のための本焼熱処理の前に、本焼熱処理を施す薄膜に含まれる炭酸塩を分解する中間熱処理を行う。前記中間熱処理は、二酸化炭素濃度が10ppm以下の雰囲気中で行う。前記金属有機化合物は、βジケトン錯体を含む金属有機化合物である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

超電導線材の製造に用いる酸化物超電導薄膜を、フッ素を含まない金属有機化合物を原料とし、塗布熱分解法により製造する酸化物超電導薄膜の製造方法であって、結晶化熱処理のための本焼熱処理の前に、前記本焼熱処理を施す薄膜に含まれる炭酸塩を分解する中間熱処理を行うことを特徴とする酸化物超電導薄膜の製造方法。

【請求項 2】

前記中間熱処理は、二酸化炭素濃度が 10 ppm 以下の雰囲気中で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の酸化物超電導薄膜の製造方法。

【請求項 3】

前記金属有機化合物は、βジケトン錯体を含む金属有機化合物であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の酸化物超電導薄膜の製造方法。

【請求項 4】

前記中間熱処理は、620～750 の温度範囲で行う熱処理であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の酸化物超電導薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物超電導薄膜の製造方法に関し、詳しくは、超電導線材の製造に用いる臨界電流値の高い酸化物超電導薄膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化物超電導薄膜を用いた超電導線材の一層の普及のため、臨界電流密度 J_c や臨界電流値 I_c をより高めた酸化物超電導薄膜の製造の研究が行われている。

【0003】

酸化物超電導体の製造方法の 1 つに、塗布熱分解法 (Metal Organic Deposition、略称: MOD 法) と言われる方法がある。この方法は、金属有機化合物溶液を基板に塗布した後、金属有機化合物を例えば 500 付近で仮焼して熱分解させ、得られた熱分解物 (MOD 仮焼膜) をさらに高温 (例えば 800 付近) で熱処理 (本焼) することにより結晶化を行って超電導体とするものであり、主に真空中で製造される気相法 (蒸着法、スパッタ法、パルスレーザ蒸着法等) に比較して製造設備が簡単で済み、また大面積や複雑な形状への対応が容易である等の特徴を有している。

【0004】

しかし、結晶化の際、超電導体の結晶配向性が揃っていなければ、超電導電流はスムーズに流れず、臨界電流密度 J_c (以下、単に、「 J_c 」とも言う) や臨界電流値 I_c ($I_c = J_c \times \text{膜厚} \times \text{幅}$) (以下、単に、「 I_c 」とも言う) は低くなる。このため、結晶は配向基板の配向性を受け継ぐエピタキシャル成長をさせる必要があり、基板から膜表面へ向けて結晶成長を進める必要がある。

【0005】

上記塗布熱分解法としては、原料としてフッ素を含む有機酸塩を用いる TFA-MOD 法 (Metal Organic Deposition using TriFluoroAcetates) とフッ素を含まない金属有機化合物を用いるフッ素フリー MOD 法とがある。

【0006】

TFA-MOD 法を用いると、面内配向性に優れた酸化物超電導薄膜を得ることができ、特許文献 1 には TFA-MOD 法を用いた厚膜超電導体の製造方法が提案されている。しかし、TFA-MOD 法では、仮焼時、フッ化物、具体的には例えば BaF_2 が生成され、この BaF_2 が本焼時に分解して危険なフッ化水素ガスを発生する。そのため、フッ化水素ガスを処理する装置、設備が必要となる (非特許文献 1、同 2)。

【0007】

10

20

30

40

50

これに対して、フッ素フリーMOD法は、フッ化水素のような危険なガスを発生することがないため、環境に優しく、また処理設備が不要であるという利点を有している。しかし、フッ素フリーMOD法では、仮焼時、アルカリ土類金属の炭酸塩、具体的には例えば BaCO_3 が生成されて、仮焼膜に含まれている。この BaCO_3 が、本焼過程で分解しなければ超電導体の結晶化が起こらない。従来の熱処理方法では、本焼過程において BaCO_3 を熱分解させていたが、結晶の配向が乱れたりすることがあった。これは、分解の際に生じる CO_2 ガスによって膜中に空隙が生じて基板からの結晶成長を阻害したり、膜中の至る所で BaCO_3 が分解し、その部分から結晶の成長が始まってしまったためと考えられる。このため、膜厚を一定以上にするとJcが急激に低下してIcが急激に低下したり、また高Jcを得やすい膜厚において、その特性を再現良く得ることができなかった。

10

【0008】

フッ素フリーMOD法による酸化物超電導薄膜を作製する方法の例が非特許文献1に記載されている。また、非特許文献2には、エキシマレーザの照射により塗布膜中に含まれる原料を均一に分解し、均一な結晶成長を起こさせる方法が示されている。

【特許文献1】特開2007-165153号公報

【非特許文献1】熊谷俊弥、他2名著「塗布熱分解法による超伝導膜の作製」、表面技術、社団法人表面技術協会、1991年、Vol. 42、No. 5、P500～507

【非特許文献2】「レーザ光照射を併用した超電導薄膜製造」、産総研 TODAY、独立行政法人産業技術総合研究所、2006年、Vol. 6-11、P12～15

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、非特許文献1に示された方法は、熱処理過程において発生した CO_2 の追い出しが不十分なため、フッ素フリーで高Jcの厚膜化ができず、高いIcを得ることができないという問題がある。

【0010】

また、非特許文献2に示された方法は、高価なレーザ装置が必要となり、コストアップにつながるという問題がある。また、この方法では、 $6\text{MA}/\text{cm}^2$ 級のJcが得られるものの、膜厚が $0.1\mu\text{m}$ と薄く、高いIcを得ることができない。

30

【0011】

そこで、本発明は、超電導線材の製造に用いる酸化物超電導薄膜を、フッ素を含まない金属有機化合物を用いて塗布熱分解法により製造する方法において、仮焼膜中に含まれる BaCO_3 を効率よく分解して、基板からの結晶成長を進行させることを可能とし、その結果、高Jc（例えば $1\text{MA}/\text{cm}^2$ 以上）の厚膜化ができ、再現良く高Ic値を得ることができる酸化物超電導薄膜の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意研究の結果、結晶化熱処理のための本焼の熱処理（以下、「本焼熱処理」と言う）の前に、予め炭酸塩を分解する中間熱処理を行うことにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

以下、各請求項の発明について説明する。

【0013】

請求項1に記載の発明は、

超電導線材の製造に用いる酸化物超電導薄膜を、フッ素を含まない金属有機化合物を原料とし、塗布熱分解法により製造する酸化物超電導薄膜の製造方法であって、結晶化熱処理のための本焼熱処理の前に、前記本焼熱処理を施す薄膜に含まれる炭酸塩を分解する中間熱処理を行うことを特徴とする酸化物超電導薄膜の製造方法である。

【0014】

本請求項の発明においては、本焼熱処理の前に、本焼熱処理を施す薄膜に含まれる炭酸

50

塩を分解する中間熱処理を行って、基板からの結晶成長を阻害する要因を取り除いているため、本焼熱処理においては、基板からの結晶成長が行われた結果、配向性の向上した酸化物超電導薄膜を得ることができる。即ち、高 J_c (例えば 1 MA/cm^2 以上) の厚膜の MOD 本焼膜を製造することができ、再現性良く高 I_c 値を有する酸化物超電導薄膜を得ることができる。そして、得られた酸化物超電導薄膜は、超電導線材の製造に好適に用いることができる。

【0015】

請求項 2 に記載の発明は、

前記中間熱処理は、二酸化炭素濃度が 10 ppm 以下の雰囲気中で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の酸化物超電導薄膜の製造方法である。

10

【0016】

本発明者は、中間熱処理において炭酸塩の分解を進行し易くするためには、雰囲気中の二酸化炭素濃度が大きく影響することを見出した。そして、二酸化炭素濃度と炭酸塩の分解との関係を調査した結果、二酸化炭素濃度が 10 ppm 以下であると炭酸塩の分解が進行し易くなり、より安定した高 I_c の酸化物超電導薄膜を得ることができることが分かった。

【0017】

請求項 3 に記載の発明は、

前記金属有機化合物は、 β ジケトン錯体を含む金属有機化合物であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の酸化物超電導薄膜の製造方法である。

20

【0018】

金属有機化合物が、 β ジケトン錯体を含む物質であることにより中間熱処理の効果が発揮される。

【0019】

請求項 4 に記載の発明は、

前記中間熱処理は、 $620 \sim 750$ の温度範囲で行う熱処理であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の酸化物超電導薄膜の製造方法である。

【0020】

中間熱処理の温度が、 $620 \sim 750$ であるとより確実な炭酸塩の分解がなされる。

【発明の効果】

30

【0021】

本発明によれば、基板からの結晶成長が行われた結果、配向性の向上した再現性の良い高 I_c 値の酸化物超電導薄膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明をその最良の実施の形態に基づいて説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。本発明と同一および均等の範囲内において、以下の実施の形態に対して種々の変更を加えることが可能である。

【0023】

本発明は、上記したように、フッ素を含まない金属有機化合物を原料とし、結晶化熱処理のための本焼熱処理の前に、本焼熱処理を施す薄膜に含まれる炭酸塩を分解する中間熱処理を行うことを特徴としている。

40

【0024】

(原料について)

フッ素を含まない金属有機化合物としては、カルボキシル基を有する金属塩(ナフテン酸塩、オクチル酸塩、ネオデカン酸塩、イソノナン酸塩等)、アミノ基を有するアミン類金属塩、アミノ基およびカルボキシル基からなるアミノ酸金属塩、硝酸塩、金属アルコキシド、アセチルアセトナート等が用いられる。これらの内、アセチルアセトナート等の β ジケトン錯体が好ましい。

【0025】

50

そして、上記金属有機化合物における金属としては、イットリウム (Y)、バリウム (Ba)、銅 (Cu)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、ホルミウム (Ho)、イッテルビウム (Yb) 等を挙げることができる。

【 0 0 2 6 】

そして、有機 Ba 化合物および有機 Cu 化合物と、それ以外の金属有機化合物とを組み合わせ、各金属元素が所定のモル比となるよう溶媒に溶かすことにより、本発明における MOD 溶液が調整され、最終的に酸化物超電導薄膜を得ることができる。例えば、有機 Y 化合物と組み合わせた場合には YBCO 薄膜が得られ、有機 Ho 化合物と組み合わせた場合には HoBCO 薄膜が得られる。

10

【 0 0 2 7 】

(中間熱処理について)

中間熱処理は、仮焼過程において生成された炭酸塩を分解処理する工程であり、結晶化を防ぐために本焼過程における温度より低い温度で行う必要がある。

【 0 0 2 8 】

そこで、予め炭酸塩の分解と温度との関係について以下のように検討した。

図 5 は、立木昌、藤田敏三編「高温超電導の科学」(裳華房、2001 年発行) の 387 ページに示された「アルカリ土類塩の炭酸基の解離曲線」より本発明に係る BaCO₃ の解離曲線を抜き出して作成した図である。図 5 より例えば、雰囲気温度 700 では、CO₂ 濃度が 1.6 ppm 以下の雰囲気であると BaCO₃ が分解して BaO になる

20

【 0 0 2 9 】

次に、上記を参照して、以下の実験を行った。

最初に、基板上に膜厚 1.65 μm の BaCO₃ 膜を有する試験体 a および基板上に膜厚 0.30 μm の YBCO 膜を有する試験体 b を作成した。次いで、試験体 a、b の各々を図 6 および図 7 の横軸に示す各温度まで昇温して 10 分間保持し、その後室温まで炉冷した。なお、この時の CO₂ 濃度はどちらも 1 ppm 以下とした。そして、試験体 a における BaCO₃ (1 1 1) の XRD によるピーク強度、および試験体 b における YBCO (0 0 6) の XRD によるピーク強度を測定した。測定結果をそれぞれ図 6 および図 7 に示す。

30

【 0 0 3 0 】

図 6 に示すように、BaCO₃ (1 1 1) のピーク強度は、620 程度から徐々に低下し、温度上昇と共に低下が大きくなり、700 で 0 となっている。これは、620 程度から徐々に BaCO₃ の分解が始まり、温度上昇と共に分解量が増加し、700 で全ての BaCO₃ の分解が終了することを示している。

【 0 0 3 1 】

また、図 7 に示すように、YBCO (0 0 6) のピーク強度は、750 を超えると急激に強くなっている。これは、750 を超えると YBCO の結晶成長速度が急激に大きくなることを示している。

【 0 0 3 2 】

40

以上を参考に中間熱処理の条件を検討した。具体的には中間熱処理は、BaCO₃ の分解が始まる温度以上で超電導体の結晶化が進まない温度以下の温度範囲、即ち 620 ~ 750 の温度範囲で行うことが好ましい。処理時間としては 10 分以上が好ましいが、処理温度や膜厚に依存する。例えば膜厚が 0.3 μm で中間熱処理の温度を 680 とした場合は 10 分程度でよいが、この条件に限定されるものではない。

【 0 0 3 3 】

また、処理雰囲気としては、アルゴン / 酸素混合ガス、または窒素 / 酸素混合ガス雰囲気が好ましく、その際の酸素濃度としては 100 ppm 程度が好ましく、また CO₂ 濃度としては図 5 より 10 ppm 以下であることが好ましい。このような雰囲気とすることにより、炭酸塩の分解が進行し易くなる。

50

【0034】

(本焼熱処理について)

本焼熱処理における最高温度としては、800 以下であることが好ましいが、特に限定されるものではなく、金属の種類等により適切な温度に決定される。

【0035】

(基板について)

本発明における基板としては、最上層を構成する結晶が2軸配向していることが好ましい。2軸配向している基板の上に超電導層が形成されて配向性のよい結晶が成長する。最上層としては、例えば、 CeO_2 層を挙げることができ、基板として例えば $\text{CeO}_2 / \text{YSZ} / \text{CeO}_2 / \text{Ni}$ 合金の基板を挙げることができる。

10

【0036】

以下に、実施例および比較例について説明する。

(実施例1および比較例1)

本実施例および比較例は、基板上にY123で示されるYBCO薄膜(Y-Ba-Cu-Oよりなる酸化物超電導薄膜であって、Y:Ba:Cuのモル比が1:2:3である酸化物超電導薄膜)を製造した例である。

【0037】

基板として、 $\text{CeO}_2 / \text{YSZ} / \text{CeO}_2 / \text{Ni}$ 合金の基板を用い、この基板上に、Y、Ba、Cuの各アセチルアセトナート錯体を、Y:Ba:Cuのモル比が1:2:3となるように調整して溶媒(メタノールと1-ブタノールの混合溶媒)に溶解した原料溶液を塗布し、大気雰囲気の下で20 /分の昇温速度で500 まで昇温して、2時間保持後炉冷し仮焼熱処理を施した。このとき、膜厚は1回の処理当たり約0.15 μm 増加した。この塗布・仮焼の工程を複数回繰り返すことにより規定の膜厚を得た。

20

【0038】

次いで、以下に示す中間熱処理および本焼熱処理を施した。これらの熱処理は1試料につき各1回だけ行った。熱処理パターンの例を図8に示す。

【0039】

まず、アルゴン/酸素混合ガス(酸素濃度:100ppm、 CO_2 濃度:1ppm以下)雰囲気の下、表1の実施例1-1、1-2、1-3に示す温度、時間で加熱、保持して中間熱処理を施した。

30

【0040】

中間熱処理の後、アルゴン/酸素混合ガス(酸素濃度:100ppm、 CO_2 濃度:1ppm以下)雰囲気の下、表1に示す熱処理温度、時間の加熱で本焼熱処理を施し結晶化させ、その後酸素濃度100%雰囲気中で炉冷を行い、表1の実施例1-1、1-2、1-3に示す膜厚のY123薄膜を得た。

【0041】

次に比較例として、中間熱処理を行わない以外は、実施例1-1と同一の条件で比較例1-1のY123薄膜を得た。また、中間熱処理を行わない以外は、実施例1-2と同一の条件で比較例1-2のY123薄膜を得た。

【0042】

各実施例および比較例で得られた各Y123薄膜におけるJcおよびIcを温度77K、自己磁場下で測定した。また、XRDによるY123(006)ピーク強度を測定して、本焼膜における結晶のc軸配向性の状況を確認した。

40

測定結果を表1に合わせて示す。そしてIcと膜厚との関係を図1に、またY123(006)ピーク強度と膜厚との関係を図2に示す。

【0043】

【表 1】

		実施例 1			比較例 1	
		1-1	1-2	1-3	1-1	1-2
本焼後の膜厚 (μm)		0.3	0.6	1.2	0.3	0.6
中間熱処理	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	680	680	680	なし	なし
	時間 (分)	10	180	180		
本焼熱処理	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	770	770	770	770	770
	時間 (分)	90	90	90	90	90
臨界電流密度 J_c (MA/cm^2)		2.5	1.9	1.1	2.4	0.5
臨界電流 I_c (A)		75	114	132	72	27
Y123 (006) ピーク強度 (cps)		8000	17000	20000	7600	4000

【0044】

表 1 および図 1、図 2 より以下のことが分かる。

即ち、膜厚が $0.3\mu\text{m}$ (実施例 1-1 および比較例 1-1) の場合、実施例 1-1 の I_c は 75 (A) であるのに対し、比較例 1-1 の I_c は 72 (A) と殆ど差がなく、膜厚が薄い場合には中間熱処理による効果は殆ど発揮されていない。これは、膜厚が薄い場合、中間熱処理を施さずに本焼熱処理を行っても加熱の早い段階で BaCO_3 が十分に分解されて、配向性の乱れの少ない結晶化が進むため中間熱処理の有無による相違が小さくなったものと推測される。

【0045】

これに対し、膜厚が $0.6\mu\text{m}$ (実施例 1-2 および比較例 1-2) の場合、実施例 1-2 の I_c が 114 (A) と実施例 1-1 よりも上昇しているのに対し、比較例 1-2 の I_c は 27 (A) と比較例 1-1 よりも低下している。また、膜厚が $1.2\mu\text{m}$ (実施例 1-3) の場合、 I_c は 132 (A) と実施例 1-2 よりもさらに上昇している。

【0046】

これは、膜厚が厚い場合、予め中間熱処理を施して本焼熱処理を行うと BaCO_3 は十分に分解され、基板からの結晶成長が進むため I_c が上昇したものと推測される。

【0047】

このことは、表 1 の実施例および比較例における Y123 (006) ピーク強度と膜厚との関係を図示した図 2 から容易に理解することができる。即ち、ピーク強度は結晶の c 軸配向性を示す一つの指標であり、ピーク強度の上昇は c 軸配向した結晶の量に比例する。図 2 に示されるように、実施例 1-2 のピーク強度は比較例 1-2 のピーク強度よりも強い。これらは同一膜厚であり、ピーク強度が強いということは c 軸配向性が向上したことを示している。また、本実施例においては膜厚が増すにつれてピーク強度が上昇している。即ち、実施例 1-2 のピーク強度は実施例 1-1 よりも高く、そして実施例 1-3 のピーク強度は実施例 1-2 よりもさらに高く、膜厚を厚くしても基板からの結晶成長が進み、c 軸配向した結晶の量が増加していることが明確に分かる。

【0048】

一方、中間熱処理を施さずに本焼熱処理を行うと BaCO_3 の分解が不十分となり、配

向性の乱れた結晶化が進んで I_c が低下したものと推測される。

【 0 0 4 9 】

(実施例 2 および比較例 2)

本実施例および比較例は、基板上に H o 1 2 3 で示される H o B C O 薄膜 (H o - B a - C u - O よりなる酸化物超電導薄膜であって、H o : B a : C u のモル比が 1 : 2 : 3 である酸化物超電導薄膜) を製造した例である。

【 0 0 5 0 】

実施例 1 および比較例 1 における Y を H o に替え、中間熱処理および本焼熱処理の条件を表 2 に示す条件とした以外は、実施例 1 および比較例 1 と同様にして表 2 の実施例 2 - 1 ~ 2 - 3 および比較例 2 - 1、2 - 2 に示す膜厚の H o 1 2 3 薄膜を得、実施例 1 と同様の測定を行った。

測定結果を表 2 に合わせて示す。そして I_c と膜厚との関係を図 3 に、また H o 1 2 3 (0 0 6) ピーク強度と膜厚との関係を図 4 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 2】

		実施例 2			比較例 2	
		2 - 1	2 - 2	2 - 3	2 - 1	2 - 2
本焼後の膜厚 (μm)		0 . 3	0 . 6	1 . 2	0 . 3	0 . 6
中間熱処理	温度 ($^{\circ}C$)	6 8 0	6 8 0	6 8 0	なし	なし
	時間 (分)	1 0	1 8 0	1 8 0		
本焼熱処理	温度 ($^{\circ}C$)	7 8 0	7 8 0	7 8 0	7 8 0	7 8 0
	時間 (分)	9 0	9 0	9 0	9 0	9 0
臨界電流密度 J_c (MA / cm^2)		2 . 1	1 . 8	1 . 0	2 . 0	0 . 1
臨界電流 I_c (A)		6 3	1 0 8	1 2 0	6 0	4
H o 1 2 3 (0 0 6) ピーク強度 (c p s)		8 5 0 0	1 6 5 0 0	2 1 8 0 0	8 0 0 0	3 5 0 0

【 0 0 5 2 】

表 2、図 3、4 に示す通り、本実施例においても実施例 1 の場合と同様の傾向が確認でき、H o B C O 薄膜においても中間熱処理を施すことによる効果が分かる。

【 0 0 5 3 】

即ち、膜厚が 0 . 3 μm (実施例 2 - 1 および比較例 2 - 1) の場合、実施例 2 - 1 の I_c は 6 3 (A) であるのに対し、比較例 2 - 1 の I_c は 6 0 (A) と、実施例 1 と同様に I_c は殆ど差がなく、厚さが薄い場合には中間熱処理による効果は殆ど発揮されていない。これに対し、膜厚が 0 . 6 μm (実施例 2 - 2 および比較例 2 - 2) の場合、実施例 2 - 2 の I_c が 1 0 8 (A) と実施例 2 - 1 よりも上昇しているのに対し、比較例 2 - 2 の I_c は 4 (A) と比較例 2 - 1 よりも低下している。また、膜厚が 1 . 2 μm (実施例 2 - 3) の場合、 I_c は 1 2 0 (A) と実施例 2 - 2 よりもさらに上昇している。

【 0 0 5 4 】

以上のように、本発明においては、本焼熱処理の前に予め中間熱処理を施すことにより

、基板からの結晶成長を進めることができるため、結晶配向性が向上し、その結果、厚膜であっても再現性良く高い I_c 値を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】実施例1における臨界電流値 I_c と膜厚との関係を示す図である。

【図2】実施例1における $Y123(006)$ ピーク強度と膜厚との関係を示す図である。

【図3】実施例2における臨界電流値 I_c と膜厚との関係を示す図である。

【図4】実施例2における $Ho123(006)$ ピーク強度と膜厚との関係を示す図である。

【図5】 $BaCO_3$ の解離曲線を示す図である。

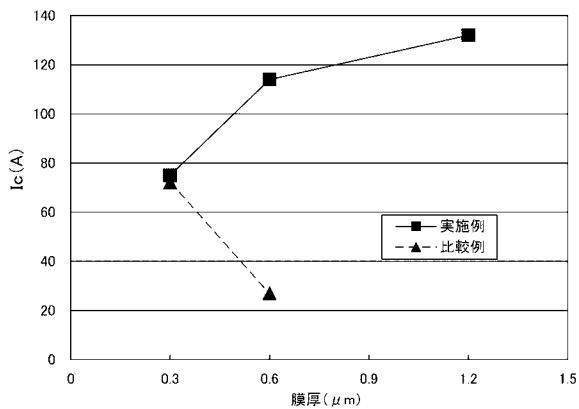
【図6】 $BaCO_3$ の分解と温度との関係を説明する図である。

【図7】 $YBCO$ の結晶成長と温度との関係を説明する図である。

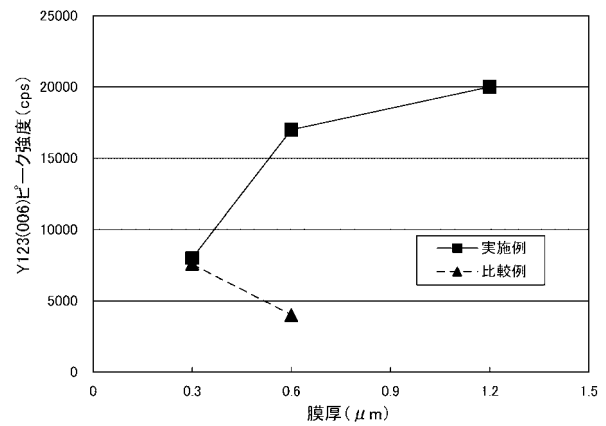
【図8】中間熱処理および本焼熱処理のパターンを説明する図である。

10

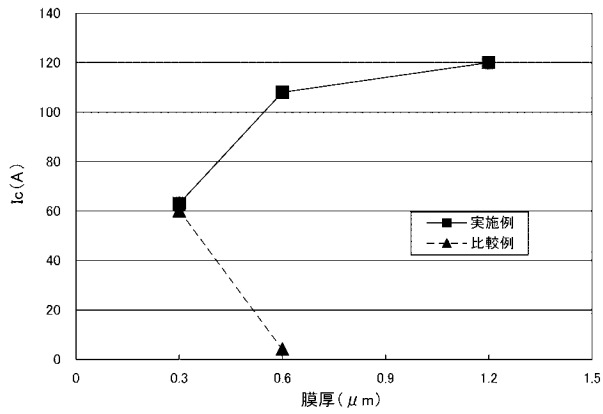
【図1】



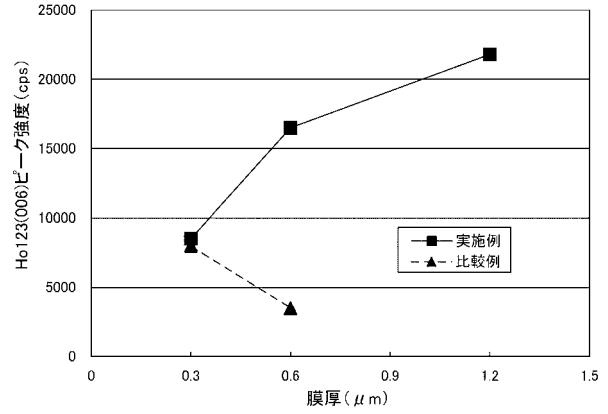
【図2】



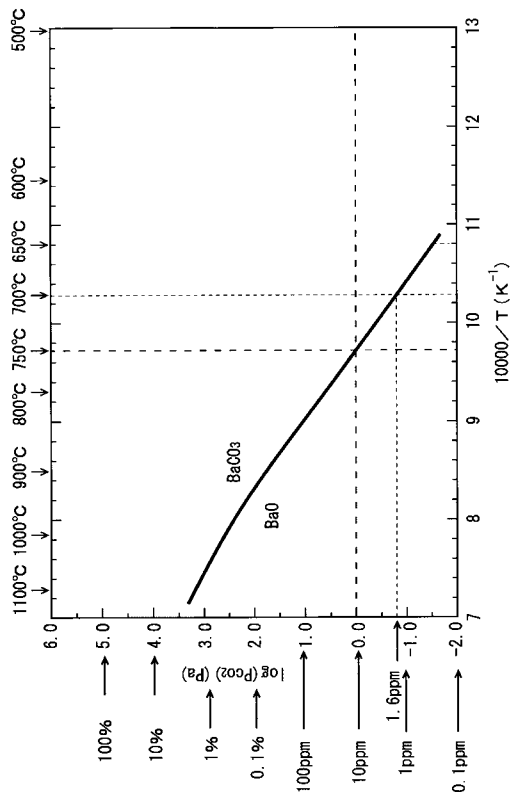
【図 3】



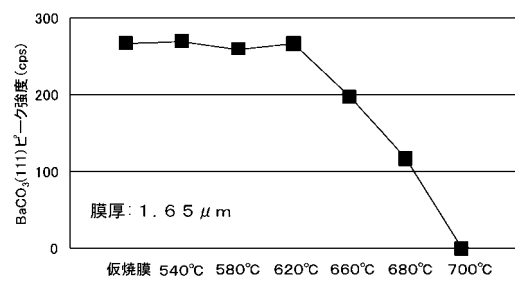
【図 4】



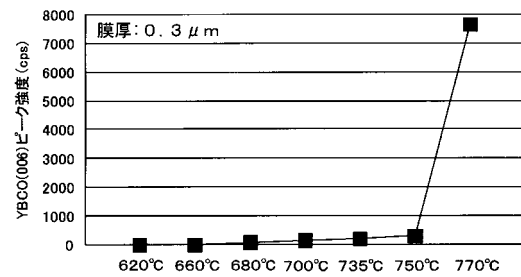
【図 5】



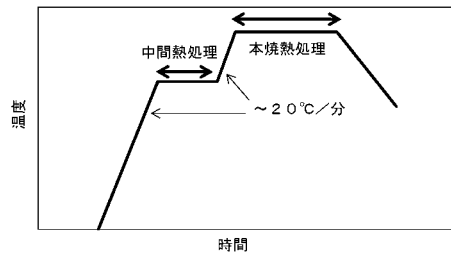
【図 6】



【図 7】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 種子田 賢宏

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 加藤 武志

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

Fターム(参考) 5G321 AA04 BA01 CA24 DB22 DB46 DB47