

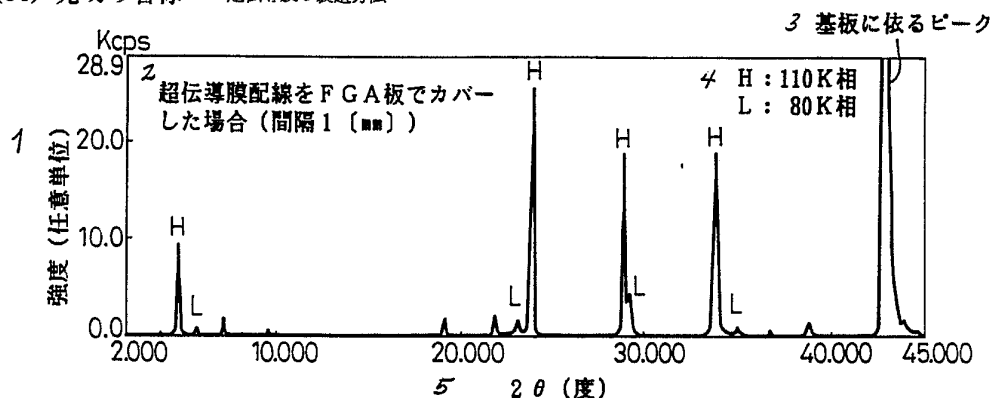


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|                                                                                                                                                                                                                                          |  |         |                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|---------|---------------------------------------|
| (51) 国際特許分類 5<br>H01L 21/88, 39/24, H01B 13/00<br>H01B 13/14, C01G 29/00, 3/00                                                                                                                                                           |  | A1      | (11) 国際公開番号<br>WO 92/07381            |
|                                                                                                                                                                                                                                          |  |         | (43) 国際公開日<br>1992年4月30日 (30.04.1992) |
| (21) 国際出願番号<br>PCT/JP91/01422                                                                                                                                                                                                            |  | 添付公開書類  |                                       |
| (22) 国際出願日<br>1991年10月17日 (17. 10. 91)                                                                                                                                                                                                   |  | 国際調査報告書 |                                       |
| (30) 優先権データ<br>特願平 2/276506 1990年10月17日 (17. 10. 90) JP<br>特願平 3/51882 1991年3月18日 (18. 03. 91) JP<br>特願平 3/51883 1991年3月18日 (18. 03. 91) JP                                                                                              |  |         |                                       |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>富士通株式会社 (FUJITSU LIMITED) [JP/JP]<br>〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 Kanagawa, (JP)                                                                                                                             |  |         |                                       |
| (72) 発明者; および<br>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)<br>田中厚志 (TANAKA, Atsushi) [JP/JP]<br>山中一典 (YAMANAKA, Kazunori) [JP/JP]<br>亀原伸男 (KAMEHARA, Nobuo) [JP/JP]<br>丹羽絏一 (NIWA, Koichi) [JP/JP]<br>〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地<br>富士通株式会社内 Kanagawa, (JP) |  |         |                                       |
| (74) 代理人<br>弁理士 青木 朗, 外 (AOKI, Akira et al.)<br>〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル<br>青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)                                                                                                                                   |  |         |                                       |
| (81) 指定国<br>DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), US.                                                                                                                                                                                         |  |         |                                       |

## (54) Title : METHOD OF PREPARING SUPERCONDUCTING FILM

## (54) 発明の名称 超伝導膜の製造方法



- 1 ... intensity (arbitrary unit)
- 2 ... When a superconducting film wiring is covered with an FGA plate (gap 1mm).
- 3 ... Peak due to the substrate
- 4 ... H: 110K phase  
L: 80K phase
- 5 ... 2θ (degrees)

## (57) Abstract

If the width of a superconducting oxide film wiring becomes narrow, components of the film vaporize vigorously at the time of baking. This prevents formation of a desired single crystal phase and affects characteristics of the superconducting oxide film wiring greatly. This problem can be solved if the component is suppressed from vaporizing during the baking. For instance, a plate and a substrate are faced on the opposite sides of a wiring pattern composed of a superconducting material, the plate being made of a material that does not chemically affect the ultraconducting film wiring, and a pattern of a material containing a vaporizable component is arbitrarily formed thereon. A narrow pattern is sandwiched by broad patterns. The baking atmosphere is changed or the concentration of the vaporizable component in the pattern is changed depending upon the width of the pattern.

(57) 要約

酸化物超伝導膜配線は線幅が狭くなると、焼成時における成分の蒸発が激しくなり、所望の結晶相が単一で生成できなくなり、酸化物超伝導膜配線の特性低下が大きくなるので、焼成中この蒸発成分の蒸発を抑制することによって、この問題を解決する。例えば、基板と超伝導生成材料膜配線パターンを介して対向させて板を配置し、この板を超伝導膜配線に化学的影響を与えない材料で構成し、任意にその上に蒸発成分を含む材料のパターンを形成する。線幅の狭いパターンを線幅の広いパターンで挟む。線幅に応じて焼成雰囲気を変えたり、パターン中の蒸発成分の濃度を変える。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパブリケーション第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

|    |           |    |             |                 |        |
|----|-----------|----|-------------|-----------------|--------|
| AT | オーストリア    | ES | スペイン        | ML              | マリ     |
| AU | オーストラリア   | FI | フィンランド      | MN              | モンゴル   |
| BB | バルバドス     | FR | フランス        | MR              | モーリタニア |
| BE | ベルギー      | GA | ガボン         | MW              | マラウイ   |
| BF | ブルキナ・ファソ  | GI | ギニア         | NL              | オランダ   |
| BG | ブルガリア     | GB | イギリス        | NO              | ノルウェー  |
| BJ | ベナン       | GR | ギリシャ        | PL              | ポーランド  |
| BR | ブラジル      | HU | ハンガリー       | RO              | ルーマニア  |
| CA | カナダ       | IT | イタリア        | SD              | スーダン   |
| CF | 中央アフリカ共和国 | JP | 日本          | SE              | スウェーデン |
| CG | コンゴ       | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | SN              | セネガル   |
| CH | スイス       | KR | 大韓民国        | SU <sup>+</sup> | ソビエト連邦 |
| CI | コート・ジボアール | LI | リヒテンシュタイン   | TD              | チャード   |
| CM | カメルーン     | LK | スリランカ       | TG              | トーゴ    |
| CS | チェコスロバキア  | LU | ルクセンブルグ     | US              | 米国     |
| DE | ドイツ       | MC | モナコ         |                 |        |
| DK | デンマーク     | MG | マダガスカル      |                 |        |

<sup>+</sup> SUの指定はロシア連邦の指定としての効力を有する。しかし、その指定が旧ソビエト連邦のロシア連邦以外の他の国で効力を有するかは不明である。

## 明 細 書

## 超伝導膜の製造方法

## 〔技術分野〕

本発明は超伝導膜、より詳しく述べると、鉛を含むビスマス系ペロブスカイト型超伝導材料の膜の製造方法に係わる。

現在、超伝導膜配線として実用可能な状態にあるものの一つとしてBi系超伝導膜配線を挙げることができる。

このBi系超伝導膜配線としては、超伝導転移温度、即ち、臨界温度 $T_c$ が10 Kで常伝導相から超伝導相に移る10 K相のもの、臨界温度 $T_c$ が80 Kである80 K相のもの、臨界温度 $T_c$ が110 Kである110 K相のものが実現可能であるが、110 K相のものの作成は大変に困難であるとされている。

しかしながら、超伝導の分野において、超伝導転移温度が高いことは、冷却装置が簡易化され、機器全体が小型化できるなど、冷却の面で計り知れない恩恵をもたらすので、Bi系超伝導配線においても、是非、110 K相のものを容易に実現できるようにしなければならない。

## 〔背景技術〕

一般に、Bi系超伝導膜を製造するには、スパッタリング法や真空蒸着法などを適用して基板上に材料膜を堆積し、その後熱処理を施して超伝導膜を合成することが行われていて、

そのパターンニングには、通常、超伝導材料膜を堆積させる際にマスクを使用するか、或いは堆積後にエッチングするか、のいずれかの手段を採る。

ところで、110 K相のBi系超伝導膜を得るには、極めて厳密な温度の制御が必要であり、その組成にPbを添加せずに110 K相の単相を得ることは非常に難しいとされている。しかしながら、本発明者らが既に報告したように（要すれば“Appl.; Phys. Lett. 54”, pp1362-1364, 1989参照）、Pbは焼成中に蒸発が激しいために幅の広いパターンであってもPbが不足してしまい、110 K相のBi系超伝導膜を得ることは容易ではない。

そこで、本発明者らは、バルクなどに比較してかなり高濃度のPbを添加することで110 K相の単一相を持つBi系超伝導膜を得ることに成功した（要すれば“Appl.; Phys. Lett. 55”, pp1252-1254, 1989 参照）。

一般に、Bi系超伝導膜は、単位胞内に含まれるCu-O平面の数の違いに応じて臨界温度 $T_c$ を異にする超伝導相が存在している。現在のところ、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ なる式において、 $n=1$ に対する $T_c=10\text{ K}$ の相、 $n=2$ に対する $T_c=80\text{ K}$ の相、 $n=3$ に対する $T_c=110\text{ K}$ の相の3つが知られている。

実用上からは、臨界温度 $T_c$ が最も高い110 K相の超伝導膜の合成を期待したいところであるが、前記のように、幅が広いパターンであっても、焼成中にPbが激しく蒸発して不足する状態になってしまう。そこで、多めのPbを添加す

る技術が開発されたわけであるが、幅の狭いパターンでは Pb の蒸発は一層激しく、110 K 相の生成割合が低減することを見出した。そこで、幅の狭いパターンにさらに多くの Pb を添加すると、超伝導材料膜は焼成中に部分溶解して 110 K 相を生成するのであるが、その部分熔融する温度が Pb の組成割合と密接に関連していて、Pb が多い場合には 840 °C 程度の低温で熔融してしまい、かつ、その熔融が激しくなると、組成が場所によって変化し易くなり、その結果、低温相が出来たり粒径の小さい結晶が生成し易くなって不均一な組織になって、臨界電流密度  $J_c$  や臨界温度  $T_c$  が低下してしまい、結局うまく行かないことが見出された。

そこで、本発明の目的は、Pb を含有する Bi 系超伝導材料の幅の狭いパターンからなる膜を焼成する際、極めて簡単な技法を用いることによって、焼成初期の過程で Pb など蒸発し易い成分の多量の蒸発を抑制するとともに組織が不均一になることを防止し、従って 110 K 相のほぼ単一相が得られるようにすることにある。

#### 〔発明の開示〕

本発明は、上記目的を達成するために、基板上に、焼成して超伝導材料を生成する材料の膜配線パターンを形成する工程と、該超伝導生成材料膜配線パターンを焼成し、その際超伝導材料の蒸発し易い成分（以下「易蒸発成分」と称する）の蒸発を抑制又は補償する工程とを含む、超伝導膜の製造方法を提供する。

「超伝導生成材料」は焼成されて超伝導材料となる材料を意味し、超伝導材料それ自身を含む概念である。

超伝導材料の易蒸発成分の蒸発を抑制又は補償する具体的な手段としては、例えば、第1に、基板と超伝導生成材料膜配線パターンを介して対向させて板を配置し、この板を超伝導膜配線に化学的影響を与えない材料で構成する。

第2に、上記板の表面に、易蒸発成分を含む材料（以下「易蒸発成分含有材料」と称する）の膜を、好ましくは超伝導生成材料膜配線パターンと対応するパターンに形成する。

第3に、基板上の超伝導生成材料膜配線パターンに沿ってその両側に超伝導生成材料膜配線パターンより広い幅で易蒸発成分含有材料の膜パターンを形成する。

第4に、超伝導生成材料膜配線パターンを焼成する焼成炉内に易蒸発成分含有材料を配置する。

第5に、超伝導生成材料膜配線パターンを焼成する焼成炉内に易蒸発成分の蒸気を供給する。

第6に、超伝導生成材料膜配線パターンの幅の広い配線部分と幅の狭い配線部分とを区分し、その幅の広い配線部分と幅の狭い配線部分とを別個の焼成雰囲気にする。

第7に、超伝導生成材料膜配線パターンの幅の広い配線部分と幅の狭い配線部分とで易蒸発成分の濃度を変え、幅の狭い配線部分において幅の広い配線部分より易蒸発成分の濃度を高くする。

好ましい態様において、超伝導材料はBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系ペロブスカイト型超伝導材料であり、易蒸発成分がPbである。

このとき、超伝導生成材料はBi:Pb:Sr:Ca:Cu=(1.9 ~ 2.1):  
(1.2~2.2):2:(1.9 ~ 2.2):(3 ~ 3.5)、より好ましくは(1.9  
~ 2.1):(1.5 ~ 1.8):2:(1.9 ~ 2.2):(3 ~ 3.5)のモル比でBi,  
Pb, Sr, Ca, Cu を含むBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系材料である。

こうして生成されるBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系ペロブスカイト型  
超伝導材料の一般的組成は $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_4\text{Cu}_3\text{O}_z$   
( $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z$ )で表される。

本発明は、特に、配線幅が1 mm以下、さらには0.5mm 以  
下、さらには0.3 mm以下の場合に効果が大きい。また、本  
発明は薄膜、厚膜 両方に適用できるが、特に薄膜の場合に  
より効果が大きい。

〔図面の簡単な説明〕

図1はBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系ペロブスカイト型超伝導材料の  
焼成温度プロファイルを示し、

図2 Aおよび図2 Bは図1のO a b Bで焼成した試料のX  
線回折パターンを示し、

図3は図1の温度プロファイルで焼成した材料（グラント  
プレーン層および信号層）の焼成過程における成分の組成変  
化を示し、

図4はPbO-CaO擬2元系平衡状態図であり、

図5 A - 5 Cは実施例1で作成した実施例および比較例の  
試料のX線回折パターンを示し、

図6は実施例1の試料の電気抵抗率の温度変化を示し、

図7は実施例2で使用した焼成炉の断面図であり、

図 8 は実施例 2 の試料の電気抵抗率の温度変化を示し、  
図 9 は実施例 4 で作成した試料の配線パターンを示し、  
図 10A および図 10B は実施例 4 で作成した試料の X 線回折  
パターンを示し、

図 11 は実施例 4 の試料の電気抵抗率の温度変化を示し、  
図 12 は実施例 5 で使用した焼成炉の断面図であり、  
図 13 は実施例 5 の試料の X 線回折パターンを示し、  
図 14A および 14B は実施例 6 で使用した焼成炉の断面図お  
よびその基板保持部の拡大図であり、

図 15A および 15B は実施例 6 で作成した試料の X 線回折パ  
ターンを示し、

図 16 は実施例 6 の試料の電気抵抗率の温度変化を示し、  
図 17A および 17B は実施例 7 の試料の X 線回折パターン、  
を示し、

図 18 は実施例 7 の試料の電気抵抗率の温度変化を示し、そ  
して

図 19 は実施例 7 の比較例の試料の X 線回折パターンを示す。

#### 〔発明を実施するための最良の形態〕

厚膜法でも薄膜法でも 100 K 以上の臨界温度を有する酸化物超伝導膜を作成することができるが、線幅が約 1.0 mm 以下になると 110 K 相を単一相として生成することが困難となり、80 K 相が混在するようになり、臨界温度が急激に低下する。そして、液体窒素温度（77 K）でも超伝導状態を示さなくなることがある。線幅の低下と共に 110 K 相を単

一相として生成することが困難になる理由について、本発明者らは、超伝導体を構成する成分のうち特に蒸気圧の高い成分の蒸発によると考えている。

すなわち、本発明者らが実用化研究を進めているBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系については、蒸気圧が高く、また特性に著しい影響を及ぼす成分はPbOであって、温度と蒸気圧の関係を示すと表1のようになる。

表 1

| 温度(℃)    | 蒸気圧(Torr)          |
|----------|--------------------|
| 約 680    | $1 \times 10^{-2}$ |
| 約 750    | $1 \times 10^{-1}$ |
| 約 930    | $1 \times 10^0$    |
| 約1100    | $1 \times 10^1$    |
| 1470(沸点) | 760(1気圧)           |

焼成により結晶化して超伝導相とする温度は850℃前後であることから、PbOの蒸気圧は高く、この過程で蒸発が容易に起こるのである。

特に、問題となっている幅の狭いパターンで110K相を単一相として生成させることが難しくなる理由については、線幅が狭くなるに従って自己を含め周囲からの蒸発によるPbOの分圧が低いため、成分の蒸発が抑制されないこと、単位体積当たりの露出面積が大きくなり、従ってPbOの蒸発量が大きいためと考えた。

そこで、本発明では、焼成時に特にPbOの蒸発を抑制又は補償することによって、狭い線幅でも110K相をほぼ単一

相として生成し、高い臨界温度を持つ酸化物超伝導膜を製造する。

易蒸発成分の蒸発を抑制する第1の手法は、配線部付近の焼成雰囲気を経空間的に局限する方法である。具体的には、超伝導生成材料膜配線パターンを形成した基板と対向させて、超伝導膜に対して化学的な影響を与えない物質、例えば $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$ 、サファイア、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ （安定化、部分安定化しているものを含む）、 $\text{LaGaO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、石英ガラスなどの板（基板）を配置する。このとき配線基板の配線パターンと対向板（対向基板）との間隔は狭い方が好ましく、一般に1mm以下、好ましくは0.5mm程度にすべきである。

第2に、この対向基板に易蒸発成分含有材料のパターンを設けてもよい。これによって、対向基板によって限定された空間における超伝導配線パターンから易蒸発成分の蒸気圧がより高く保たれて、超伝導生成材料膜配線パターンからの易蒸発成分の蒸発がより抑制される。また、このパターンを形成した対向基板を加熱して、超伝導配線パターンを形成すべき基板側の温度と同等かそれよりも高い温度にすると、対向基板からの易蒸発成分の蒸発が促進される効果がある。この場合も、配線基板と対向板のパターン間の間隔はできるだけ狭い方が好ましく、1mm以下、より好ましくは0.5mm程度がよい。

対向基板に形成する易蒸発成分含有材料のパターンは、対向基板上の一面に形成されてもよいが、好ましい態様におい

ては、焼成される超伝導配線パターンと対応する形状にする。これは、基板の超伝導配線パターン以外の部分に余分な蒸発成分が付着しない方が、多層化する場合などに好ましいからである。また炉内にその蒸発成分が蓄積して炉内雰囲気をコントロールできなくする恐れがあるからである。この意味で、対向基板に堆積物がなく、易蒸発成分含有材料のパターンを有していない上記第1の態様は好ましいものである。

対向基板にパターンを形成する易蒸発成分含有材料は、超伝導配線材料と同一成分さらには同一組成の材料であることができる。例えば、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体に対して、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O材料を用いる。Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体において、易蒸発成分はBi, Pb, Cuなどであるが、特にPbは蒸発し易く、またPbは110K相の生成に重要な役割を果たす。

なお、厚さ20  $\mu$ m以上の厚い膜では印刷した超伝導生成材料膜配線パターンを焼成する場合、PbOの蒸発が盛んに起こらない程度に焼成予定温度よりも高い温度に短時間保ってから予定温度へ戻して焼成すると、結晶粒成長が促進されて、結晶粒界に隙間が少なく、緻密な膜が得られる効果がある。

第3の手段は、基板上に超伝導生成材料膜配線パターンを形成する場合、その配線パターンに沿ってその両側に、その配線パターンよりも線幅の広い、易蒸発成分含有材料のパターンを形成することである。具体的には、超伝導配線パターンの線幅が1mm以下、特に0.5mm以下の場合に110K相の形成が難しくなるが、そうした狭い超伝導生成材料膜配線パ

ターンの両側に、1 mm以下、より好ましくは0.5mm 以下の間隔をおいて、易蒸発成分含有材料のパターンを超伝導生成材料膜配線パターンよりも広い線幅、一般に1 mm以上、例えば2 mm以上、さらには3 mm以上の線幅で形成する。

易蒸発成分含有材料のパターンは、超伝導生成材料膜配線パターンと同一基板に形成することから、超伝導生成材料膜配線パターンと同一組成として一度で製膜、パターニングすることが好ましい。この場合には、焼成して得られるパターンはいずれも超伝導膜であるので、超伝導配線パターンを工夫して、線幅が狭いパターン（例えば、信号配線）の両側に線幅が広いパターン（例えば、グランド線）を配置するようにし、従って狭い配線パターンの両側の広い配線パターンを最終製品に残して使用してもよい。しかし、超伝導配線の用途は高電子移動度トランジスタ（HEMT）やジョセフソン素子を用いる回路などであるので、高周波信号を送信する場合に線路に近接して余分なパターンがあると、その余分なパターンが接地と同じ働きをして信号品質を低下させるので、このような余分なパターンは除去しておくべきである。その除去は、ウエットエッチング法（塩酸、リン酸水溶液等）、ドライエッチング法（反応性イオンエッチング等）によることができる。

第4の手段は、焼成炉内に、易蒸発成分の蒸気を供給すること、また易蒸発成分含有材料を（ペレット等として）配置して、焼成雰囲気中に当該蒸気を供給することである。

第5の手段は、超伝導配線パターンの幅の広い配線部分と

幅の狭い配線部分とを区分し、幅の広い配線部分と幅の狭い配線部分とを別個の焼成雰囲気にする事からなる。幅の広い配線層と幅の狭い配線層とをそれぞれ別個の雰囲気中に保持して焼成するので、焼成中に各配線層組成中の高蒸気圧成分の蒸発量を実質的に等しくするように各焼成雰囲気を設定することができ、それによって焼成後の各配線層の組成を一致させ、全ての配線層で同時に所期の超伝導特性を得ることができる。

たとえば、同一焼成室内で、幅の広い配線部分と幅の狭い配線部分を仕切り部材により相互に隔離して異なる焼成雰囲気にする事ができる。特に、一主面に幅の広い配線部分を形成し、他方の主面に前記幅の狭い配線部分を形成した基板とし、焼成室内を2つの領域に仕切る部材に設けた貫通孔にその基板を保持して、基板の両面の各々が仕切りの両側の2領域にそれぞれ露出し且つ貫通孔が基板で密閉されるようにしてその焼成室の2領域を別個の雰囲気にとすると便利である。

第6の手段は、超伝導配線パターンの幅の広い配線部分と幅の狭い配線部分とで易蒸発成分の濃度を変えて、狭い配線部分でその濃度を高くする。すなわち、線幅に応じて、あるいは蒸発のし易さに応じて蒸発成分の濃度を予め調節するのである。この場合、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体であれば、焼成すべき配線パターンのいずれにおいても0.6～1.0の範囲のPb/Biのモル比は好ましい。

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導配線パターン中のPb濃度が焼成中に配線幅に応じてどのように変化するか、またその時の生

成相を確認する実験を行った。

R F マグネトロンスパッタリングにより MgO 単結晶基板上に Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 層の堆積を行い、これを焼成して  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  酸化物超伝導配線を形成した。堆積組成を  $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1.0 : 0.9 : 1.0 : 1.0 : 1.7$  とし、 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$  の全面のグランドプレーン層および線幅  $1\text{mm}$  の信号層を堆積させ、図 1 に示した温度プロファイルで焼成を行った。同図中、O d D が実際の焼成に用いる温度プロファイルであり、室温から  $805^\circ\text{C}$  まで昇温して 20 分保持し、その後更に  $855^\circ\text{C}$  まで昇温して 1 時間保持した後、室温まで降温する。O a A、O b B、O c C はそれぞれ途中で焼成を中断した場合の温度プロファイル示す。焼成は大気中で行った。焼成後の膜の X 線回折測定と組成分析を行った。

図 2 A および図 2 B に、プロファイル O a b B で焼成した試料の X 線回折パターンを示す。同図中、L、L L、および P はそれぞれ  $80\text{K}$  相、 $10\text{K}$  相、および  $\text{Ca}_2\text{PbO}_x$  のピークを示す。図 2 A の  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$  のグランドプレーン層試料では  $\text{Ca}_2\text{PbO}_x$  の強いピークが認められるのに対し、図 2 B の  $1\text{mm}$  線幅の信号層試料では  $\text{Ca}_2\text{PbO}_x$  のピークは非常に弱いことが分かる。

図 3 にグランドプレーン層および信号層の試料について焼成の各段階での組成分析を行った結果を示す。いずれも Sr の濃度を基準 ( $= 1$ ) として各成分の相対濃度をプロットしてある。Bi, Cu, Ca の濃度は堆積されたままの状態から焼成の各段階を通してほぼ一定しているが、Pb の濃度は焼成過程の

進行に伴って減少していることが分かる。特に、図 2 A および図 2 B に対応する温度プロファイル O a b B の試料では、幅の広いグランドプレーン層 (10mm×10mm) に比べて、幅の狭い信号層 (線幅 1 mm) で Pb 濃度がより急激に減少していることが分かる (■●▲ : 信号層、□○△ : グランドプレーン層)。

図 4 は  $PbO-CaO$  擬 2 元系平衡状態図であり、両者の濃度比が  $PbO : CaO = 1 : 2$  より  $PbO$  が多い場合には 815 °C で部分的に溶融することがわかる。これから、より複雑な Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系においても同等の温度又はそれ以下で少なくとも部分的には溶融が起きることが予測される。したがって、図 1 に示した実際の焼成温度プロファイル O a b c d D で 805 °C から 855 °C に昇温する過程および 855 °C での保持中に、焼成中の膜内に  $PbO$  が多く残留していると溶融が起きることはほぼ確実である。

#### 実施例 1

高周波マグネトロン・スパッタリングで、線状のパターンを持つメタル・マスクで覆った MgO 単結晶基板上に超伝導生成材料の堆積を行って、線幅 0.5mm (500  $\mu$ m)、厚さ 0.8  $\mu$ m の下記組成を持つ超伝導生成材料膜パターンを形成した。

$$Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 1.0 : 0.8 : 1.0 : 1.0 : 1.6$$

次に、この超伝導生成材料膜を形成した基板を、大気中、850 °C で 1 時間焼成して、Bi 系ペロブスカイト型超伝導膜を作成した。

この焼成に当たって、実施例 1 として、(a) MgO 基板を

F G A (fine grain alumina) 板で覆い、M g O 基板と F G A 板との間の距離を約 1 mm にすると共に、比較例として、(b) 同じ F G A 板を M g O 基板との間の距離を約 5 mm にした状態および(c) F G A 板を用いない状態でも焼成した。

こうして作成した試料(a), (b), (c) について求めた X 線回折パターンをそれぞれ図 5 A, 図 5 B, 図 5 C に示す。これらの図において、H は 1 1 0 K 相、L は 8 0 K 相を示す。

図 5 A から、試料(a) の X 線回折パターンのピークは殆ど H であり、1 1 0 K 相からのものであることが明らかであり、図 5 B および図 5 C から、試料(b), (c) の X 線回折パターンのピークは殆ど L であり、8 0 K 相からのものであることが明らかである。

図 6 は、試料(a) を作成したのと同じ条件で焼成して得た幅 0.5mm の超伝導膜配線における電気抵抗の温度変化を示すグラフである。図 6 では、横軸に温度、縦軸に電気抵抗値を示している。

図 6 から、臨界温度は 9 7 K であって、幅が 1 mm 以上の幅広のパターンを持つ超伝導膜配線の場合とほとんど同等の値を示すことが認められる。

なお、液体窒素温度における臨界電流密度は  $2 \times 10^3$  A / cm<sup>2</sup> で、十分に大きかった。

#### 実施例 1 (厚膜の例)

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> および CuO の原料粉末を用意し、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu のモル比が 0.7 : 0.3 : 1 : 1 : 1.8 になるように混合し、その混合粉末を 845 °C で 150 時間焼成して

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超伝導体を作成した。

この酸化物超伝導体を乳鉢で粗粉碎した後、ボールミルで整粒した。そして、この粉末にテルピネオールを粘性調製剤として加え、アセトンを経剤として混練した後、乾燥させてアセトンを除き、ベンゼンを混合し、乾燥させて粘度調整を行って超伝導ペーストを作成した。

このペーストを用い、15mm角で厚さが0.5mm のマグネシア単結晶基板を複数枚用意し、この上に線幅が0.5mm で長さが10mmの線路パターンをスクリーン印刷して乾燥した。

次いで、図7に示す如き焼成炉を用意した。すなわち、石英ガラス製のフレーム7にヒータ5, 6を背後に備えたアルミナ板8, 9を装着した後、マグネシア製スペーサ10を用いてセラミック板8, 9上に同図に示す如く基板2, 4を対向させて配置した。基板2は超伝導配線形成用の基板であり、基板4は超伝導配線からのPbOの蒸発を抑制するためのパターンを有する基板である。こうして、配線パターン1と対向パターン3との間隔を0.5mm に保った。

図7に示した焼成炉に、線幅が0.5mm、厚さが30 $\mu$ m, 長さが10mmの導体線路を印刷したマグネシア基板を2枚装着し、0.5mm の間隔をおいて対向させ、上部を配線パターンとした。

そして、大気中で、ヒータ5, 6に通電し、両者を860 $^{\circ}$ Cで10分間加熱した後、上部の基板2の温度を840 $^{\circ}$ Cに下げ、一方下部の基板4を温度850 $^{\circ}$ Cにした状態で6時間焼成した。

得られた上部基板2の導体線路(超伝導相)について抵抗率の温度依存性を測定した。結果を図8に示す。臨界温度は

約98Kである。

比較のために、上記と同様に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および $\text{CuO}$ の原料粉末を用意し、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ のモル比が0.7 : 0.3 : 1 : 1 : 1.8 になるように混合し、その混合粉末を845℃で150時間焼成してBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超伝導体を作成した。

この酸化物超伝導体を乳鉢で粗粉碎した後、ボールミルで整粒した。そして、この粉末にテルピネオールを粘性調製剤として加え、アセトンを経済剤として混練した後、乾燥させてアセトンを除き、ベンゼンを混合し、乾燥させて粘度調整を行って超伝導ペーストを作成した。

このペーストを用い、マグネシア単結晶基板上に線幅が1mmの線路パターンをスクリーン印刷して乾燥した。この印刷し乾燥した基板を大気中で、860℃、10min加熱した後、245℃に下げ、6h焼成した。この試料の線路パターンについて測定した抵抗率の温度依存性も図8に合わせて示す。本発明の効果が明らかである。

### 実施例3（厚膜の例）

実施例2の操作を繰り返したが、この例では、マグネシア単結晶基板上に線幅が0.5mmで長さが10mmの線路パターンを形成したものと共に、10mm角のパターンをスクリーン印刷したものを作成し、焼成炉の上部には線幅が0.5mm、厚さが30 $\mu\text{m}$ 、長さが10mmの線路パターンを印刷したマグネシア基板を、下部には10mm角、厚さ30 $\mu\text{m}$ のベタパターンを印刷したマグ

ネシア基板を装着した。

実施例 2 と同じに焼成した後、得られた導体線路パターン（超伝導相）について抵抗率の温度依存性を測定した。

結果を図 8 に示す。臨界温度は約 100 K である。

#### 実施例 4

図 9 に示す如く、メタルマスクを用いる高周波マグネトロンスパッタリングにより、マグネシア単結晶基板 13 上に組成比が  $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu} = 1.0 : 0.8 : 1.0 : 1.0 : 1.6$  で、厚さが  $1 \mu\text{m}$  の酸化物薄膜を形成した後、線幅が  $0.5 \text{ mm}$  ( $500 \mu\text{m}$ ) と  $1 \text{ mm}$  の線路 14 を挟んで間隔  $0.5 \text{ mm}$  ( $500 \mu\text{m}$ ) で両側に線幅が  $3 \text{ mm}$  のパターン 15, 16 を形成した。

この基板を大気中  $855^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成して超伝導相とした。

得られた線幅が  $0.5 \text{ mm}$  と  $1 \text{ mm}$  の線路について測定した X 線回折パターンをそれぞれ図 10 A, 図 10 B に示す。ここでも、H は  $110 \text{ K}$  相、L は  $80 \text{ K}$  相を示している。

これらの図より、X 線回折のピークは殆ど  $110 \text{ K}$  相からのものである。

図 11 は線幅が  $1 \text{ mm}$  の線路について抵抗率の温度依存性を測定した結果であるが、臨界温度は  $107 \text{ K}$  であり、線幅の広い線路の場合と全く同等の値である。

また、液体窒素温度における臨界電流密度は  $4 \times 10^3 \text{ A/cm}$  と十分に大きかった。

なお、線幅が  $0.5 \text{ mm}$  で、両側にパターン 15, 16 を形成しない線路の場合の結果は実施例 1 において比較例として示した

如くであり、図 5 C に示す如く、大部分が 80 K 相であり、また抵抗率の温度依存性を測定すると、110 K 付近で急激な減少が見られるものの抵抗が 0 になる温度は 78 K と極めて低く、さらに液体窒素温度では僅かの電流で超伝導状態が壊れてしまった。

#### 実施例 5

この例では図 12 に示した管状炉を用いて焼成した。図において、21 は管状焼成室、22 は送気管、23 は排気管、24 は第一ヒータ、25 は第二ヒータ、26 は第三ヒータ、27 は Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ペレット、28 は超伝導生成材料膜配線パターン 29 を形成した基板をそれぞれ示している。この管状炉は、通常、三ゾーンの管状炉と呼ばれていて、三組のヒータ（第一ヒータ 24、第二ヒータ 25、第三ヒータ 26）によってそれぞれ独立に温度を制御できる三つのゾーンを有している。

この焼成炉において、実施例 1 で作成したと同じ超伝導生成材料膜パターン 29（線幅 0.5mm (500  $\mu$ m)）を有するマグネシア単結晶基板 28 を装着した。

送気管 22 から管状焼成室 21 に  $O_2 + N_2$  混合ガスを 5 リットル／分の流量で送入し、基板 28 の温度が焼成時に 850  $^{\circ}$ C になるように設定し、第一ヒータ 24 に対応する第一ゾーンに Bi-Pb-Sr-Ca-Cu が 1 : 1 : 1 : 1 : 1.5 のモル比で含まれている直径 30mm、高さ 2mm の酸化物ペレット 27 を配置してその温度を 800  $^{\circ}$ C に設定した。

この設定条件で、基板 28 の周囲における PbO の蒸気圧を約  $10^{-5}$  Torr まで高めることができた。

この条件で焼成することによって、得られた試料の X 線回折パターンを示す図 13 に見られるように、狭い線幅でも 1 1 0 K 相が大部分の超伝導配線を形成することができた。

#### 実施例 6

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O を R F マグネトロンスパッタリングして、10mm×10mm のグランドプレーン層を Mg O 基板の 1 主面上に膜厚 1  $\mu$  m 堆積した。次に、Mg O 基板の反対側の主面にメタルマスクをかけて同様に堆積を行い、幅 0.5mm (500  $\mu$  m) の信号層を膜厚 1  $\mu$  m 堆積した。

堆積はいずれも基板温度 350  $^{\circ}$ C で行い、堆積組成を Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 1.0 : 0.6 : 1.0 : 1.0 : 1.6 とした。

次に、この堆積層の焼成を行った。焼成に用いた管状炉を図 14A に、その基板保持部を図 14B にそれぞれ示す。

管状炉 31 は石英ガラス製で、焼成室内部が石英ガラス製の仕切り板 32 で上下の 2 領域 (M、N) に仕切られており、仕切り板 32 のほぼ中央部に基板 33 を保持するようになっている。基板保持部は仕切り板 32 にその厚さを貫通する開口であり、この開口の縁はフランジを持つリング状のアルミナ製基板受け 37 として作られている。基板 33 の外縁を基板受け 37 のフランジに載せて保持すると共に基板外縁とフランジとが密接して開口を閉塞し上下 2 領域 (M、N) を相互に隔離するようになっている。管状炉 31 の左端のガス流入口 34 から焼成雰囲気用のガスを導入し、右端のガス流出口 35 から排気する。上部領域 M の基板 33 保持位置より上流側に Bi:Pb:Sr:Ca:Cu =

1.0 : 1.0 : 1.0 : 1.0 : 1.5 の Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O のペレット 36 を配置して、流入口 34 からの雰囲気ガス流に適量の PbO を供給した。

MgO 基板 33 を、その信号層堆積面を上、グラウンドプレーン層堆積面を下にして、管状炉 31 内の仕切り板 32 の基板保持部に保持した。N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> 混合ガス（流量比 N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=4:1、合計流量 5 リットル/分）をガス流入口 34 から供給した。図 1 に示した焼成温度プロファイル O a b c d D（805 °C×20 分+805 °C×1 時間）で焼成を行った。

焼成後、基板 33 を管状炉 31 から取り出し、X 線回折を行った結果を図 15A、15B に示す。同図中、H、L はそれぞれ 110 K 相、80 K 相のピークを示す。この結果から、焼成後の膜は、グラウンドプレーン層（図 15A）および信号層（図 15B）のいずれも実質的に 110 K 相単相から成ることが分かる。

得られた各配線層について温度に対する電気抵抗の変化を測定した結果を図 16 に示す。グラウンドプレーン層（a）、信号層（b）共に全く同等の臨界温度  $T_c = 100\text{ K}$  を示した。また、液体窒素温度における臨界電流密度は両配線層共に  $4 \times 10^3\text{ A/cm}^2$  であり、実用に十分な値が得られた。

#### 実施例 7

RF マグネトロンスパッタリングにより、10mm×10mm のグラウンドプレーン層を MgO 基板上に堆積した。次に、上記 MgO 基板の反対面にメタルマスクをかけて同様に堆積を行い、幅 0.5mm (500 μm) の信号層を堆積した。

堆積はいずれも基板温度350℃で行い、堆積組成をグランドプレーン層についてはBi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.0 : 0.6 : 1.0 : 1.0 : 1.6 とし、信号層についてはBi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.0 : 0.8 : 1.0 : 1.0 : 1.6 とし、グランドプレーン層よりも信号層の方でPb濃度を高くした。

次に、堆積層の焼成を行った。焼成は通常の石英製管状炉内で行い、焼成雰囲気としてN<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>混合ガス（流量比 N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=4 : 1、合計流量 5リットル/分）を用い、図1に示した焼成温度プロファイルO a b c d D（805℃×20分+855℃×1時間）で焼成を行った。

焼成後、基板を管状炉から取り出し、X線回折を行った結果を図17A, 図17Bに示す。同図中、Hは110K相からの回折ピークを示す。この結果から、焼成後の膜は、グランドプレーン層（図17A）および信号層（図17B）のいずれも実質的に110K相単相から成ることが分かる。

得られた各配線層について温度に対する電気抵抗の変化を測定した結果を図18に示す。グランドプレーン層（a）、信号層（b）共に全く同等の臨界温度 $T_c = 100\text{ K}$ を示した。また、液体窒素温度における臨界電流密度は両配線層共に $1 \times 10^4\text{ A/cm}^2$ であり、実用に十分な値が得られた。

比較のため、グランドプレーン層、信号層ともに堆積組成をBi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.0 : 0.8 : 1.0 : 1.0 : 1.6 とし、他の条件は実施例と同様にして配線を形成した。得られた配線層のX線回折を行った。その結果をグランドプレーン層について図19に示す。同図中、H、L、LLはそれぞれ110K

相、80 K相、10 K相からの回折ピークである。グランドプレーン層の堆積時Pb濃度が過剰であったため、110 K相の他に80 K相および10 K相が混在した状態になっていることが分かる。

〔産業上の利用分野〕

本発明の方法によれば線幅が狭くなっても臨界温度の高い酸化物超伝導配線、特に110 K相に富むBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超伝導配線を形成することができ、液体窒素温度で使用される高温超伝導配線として高速トランジスタ、ジョセフソン素子等において有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 基板上に、焼成して酸化物超伝導材料を生成する材料の膜配線パターンを形成する工程と、

該超伝導生成材料膜配線パターンを焼成し、その際超伝導材料の蒸発し易い成分の蒸発を抑制又は補償する手段を講ずる工程とを含む、酸化物超伝導膜配線の製造方法。

2. 前記超伝導材料がBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系ペロブスカイト型超伝導材料であり、前記易蒸発成分がPbである請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記超伝導膜配線の幅が1 mm以下である請求の範囲第1項記載の方法。

4. 前記蒸発抑制補償手段が、前記基板と前記超伝導生成材料膜配線パターンを介して対向させて板を配置し、該板が超伝導膜配線に化学的影響を与えない材料からなる請求の範囲第1項記載の方法。

5. 前記板が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、サファイア、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ （安定化及び部分安定化したものを含む）、 $\text{LaGaO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 又は石英ガラスである請求の範囲第4項記載の方法。

6. 前記板の表面に前記易蒸発成分を含む材料の膜が形成されている請求の範囲第4項記載の方法。

7. 前記易蒸発成分含有材料の膜が前記超伝導生成材料膜配線パターンに対応するパターンで形成されている請求の範囲第6項記載の方法。

8. 前記易蒸発成分含有材料の膜を前記超伝導生成材料膜配線パターンの温度と同等またはそれより高い温度に保持して焼成する請求の範囲第6項記載の方法。

9. 前記超伝導材料がBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系ペロブスカイト型超伝導材料であり、前記易蒸発成分がPbである請求の範囲第6項記載の方法。

10. 前記易蒸発成分含有材料がBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系材料である請求の範囲第9項記載の方法。

11. 前記超伝導生成材料膜配線パターンと前記板との間隔が1 mm以下である請求の範囲第4項記載の方法。

12. 前記超伝導生成材料膜配線パターンと前記板との間隔が0.5 mm以下である請求の範囲第11項記載の方法。

13. 前記超伝導生成材料膜配線パターンと前記易蒸発成分含有材料の膜との間隔が1 mm以下である請求の範囲第6項記載の方法。

14. 前記超伝導生成材料膜配線パターンと前記易蒸発成分含有材料の膜との間隔が0.5 mm以下である請求の範囲第13項記載の方法。

15. 前記超伝導膜配線の幅が1 mm以下である請求の範囲第4項記載の方法。

16. 前記超伝導膜配線の幅が0.3 mm以下である請求の範囲第15項記載の方法。

17. 前記蒸発抑制補償手段が、前記基板上の前記超伝導生成材料膜配線パターンに沿ってその両側に前記超伝導生成材料膜配線パターンより広い幅の前記易蒸発成分を含む材料の

膜パターンを形成することからなる請求の範囲第1項記載の方法。

18. 前記超伝導材料がBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系ペロブスカイト型超伝導材料であり、前記易蒸発成分がPbである請求の範囲第17項記載の方法。

19. 前記易蒸発成分含有材料の膜パターンも前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導材料で形成されている請求の範囲第18項記載の方法。

20. 前記超伝導生成材料膜配線パターンが信号配線層であり、前記易蒸発成分含有材料の膜パターンがグランドプレーン層である請求の範囲第17項記載の方法。

21. 前記易蒸発成分含有材料の膜パターンを前記焼成後に除去する請求の範囲第17項記載の方法。

22. 前記超伝導生成材料膜配線パターンと前記易蒸発成分含有材料の膜パターンとの間隔が1 mm以下である請求の範囲第17項記載の方法。

23. 前記超伝導生成材料膜配線パターンと前記易蒸発成分含有材料の膜パターンとの間隔が0.5 mm以下である請求の範囲第22項記載の方法。

24. 前記超伝導膜配線の幅が1 mm以下である請求の範囲第17項記載の方法。

25. 前記超伝導膜配線の幅が0.3 mm以下である請求の範囲第17項記載の方法。

26. 前記蒸発抑制補償手段が、前記超伝導生成材料膜配線パターンを焼成する焼成炉内に前記易蒸発成分を含む材料を

配置することからなる請求の範囲第1項記載の方法。

27. 前記易蒸発成分含有材料がペレット状である請求の範囲第26項記載の方法。

28. 前記超伝導材料がBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系ペロブスカイト型超伝導材料であり、前記易蒸発成分がPbである請求の範囲第27項記載の方法。

29. 前記蒸発抑制補償手段が、前記超伝導生成材料膜配線パターンを焼成する焼成炉内に前記易蒸発成分の蒸気を供給することからなる請求の範囲第1項記載の方法。

30. 前記超伝導材料がBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系ペロブスカイト型超伝導材料であり、前記易蒸発成分がPbである請求の範囲第29項記載の方法。

31. 前記蒸発抑制補償手段が、前記超伝導生成材料膜配線パターンの幅の広い配線部分と幅の狭い配線部分とを区分し、前記幅の広い配線部分と幅の狭い配線部分とを別個の焼成雰囲気にするることからなる請求の範囲第1項記載の方法。

32. 前記幅の狭い配線部分の焼成雰囲気が前記幅の広い配線部分の焼成雰囲気と比べて前記易蒸発成分の蒸気圧が高い請求の範囲第31項記載の方法。

33. 前記超伝導材料がBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系ペロブスカイト型超伝導材料であり、前記易蒸発成分がPbである請求の範囲第31項記載の方法。

34. 前記蒸発抑制補償手段が、前記超伝導生成材料膜配線パターンの幅の広い配線部分と幅の狭い配線部分とで前記易蒸発成分の濃度を変え、前記幅の狭い配線部分において前記

幅の広い配線部分より前記易蒸発成分の濃度を高くする請求の範囲第1項記載の方法。

35. 前記超伝導材料がBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系ペロブスカイト型超伝導材料であり、前記易蒸発成分がPbである請求の範囲第34項記載の方法。

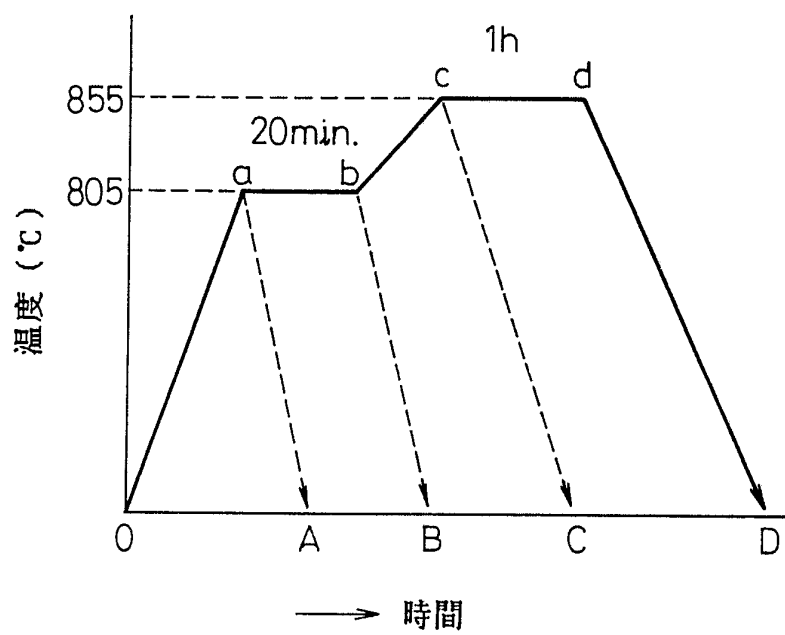
36. 前記Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導生成材料膜配線パターン中のBiに対するPbの濃度のモル比が0.6～1.1である請求の範囲第35項記載の方法。

37. 前記超伝導生成材料がBi:Pb:Sr:Ca:Cu=(1.9～2.1):(1.2～2.2):2:(1.9～2.2):(3～3.5)のモル比でBi, Pb, Sr, Ca, Cuを含むBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系材料である請求の範囲第2項記載の方法。

38. 前記超伝導生成材料がBi:Pb:Sr:Ca:Cu=(1.9～2.1):(1.5～1.8):2:(1.9～2.2):(3～3.5)のモル比でBi, Pb, Sr, Ca, Cuを含むBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系材料である請求の範囲第37項記載の方法。

$\frac{1}{15}$ 

Fig.1



$\frac{2}{15}$ 

Fig. 2A

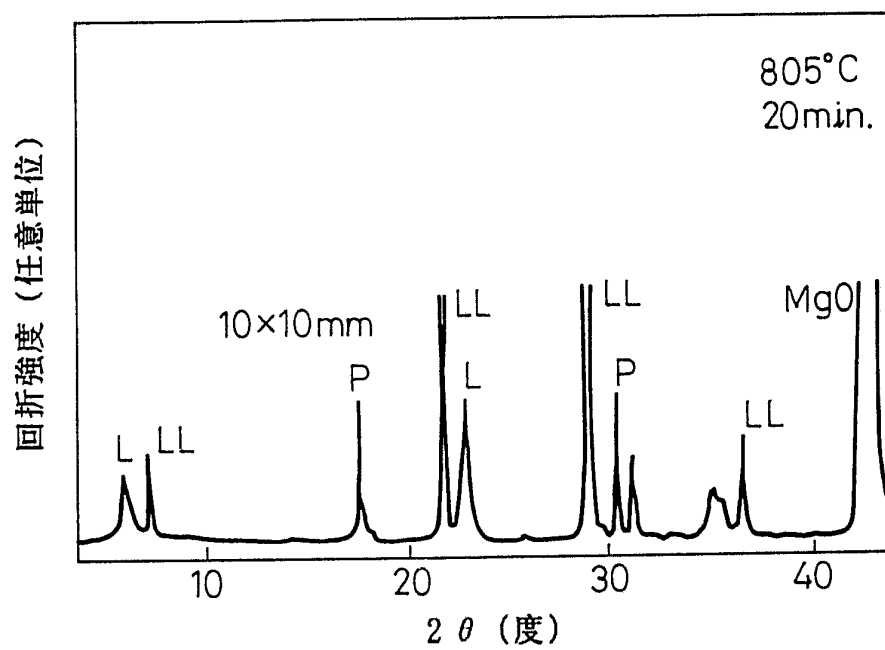
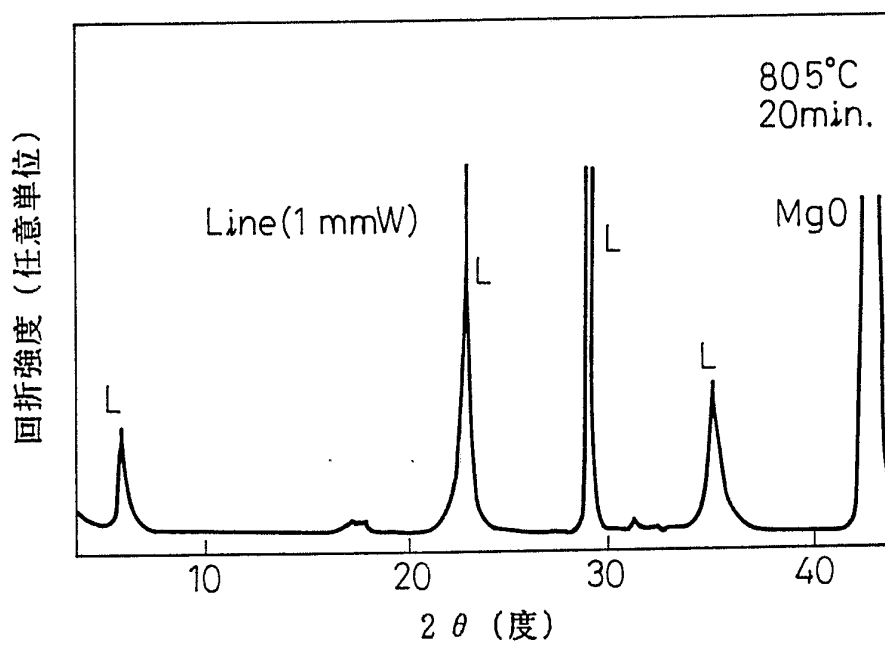


Fig. 2B



3/15

Fig. 3

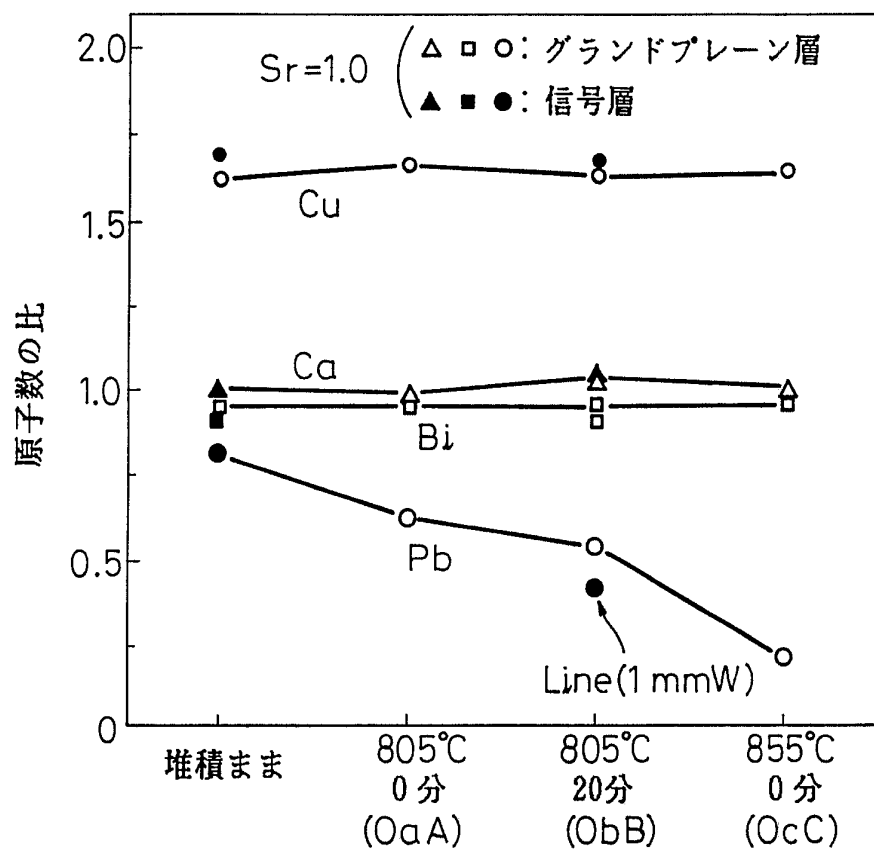
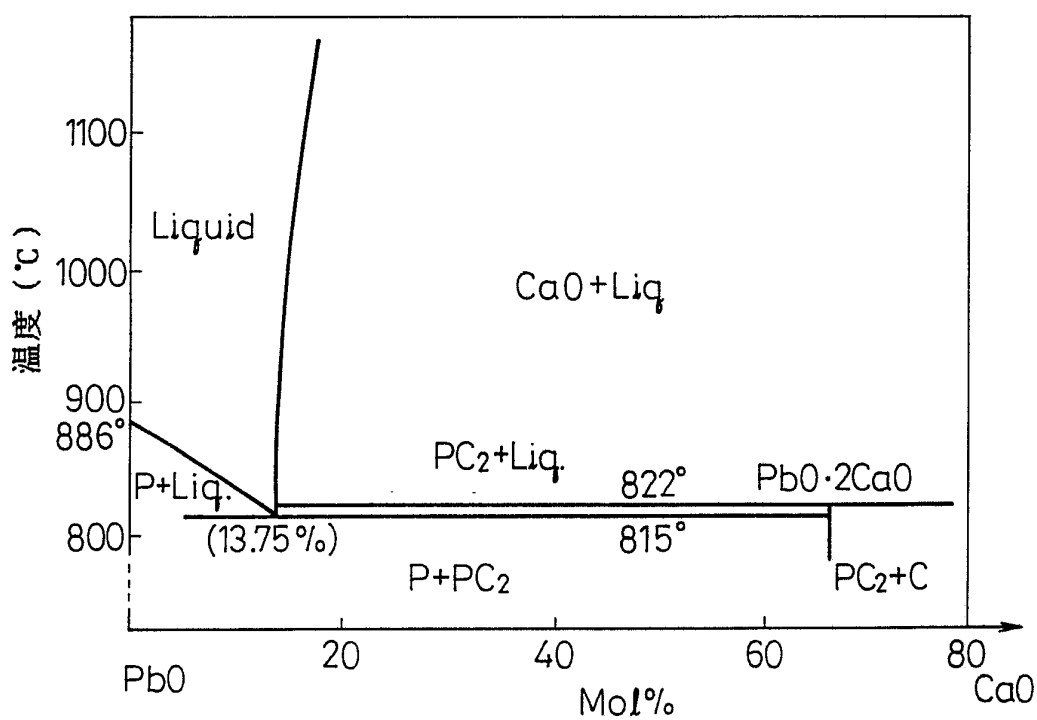


Fig. 4



4/15

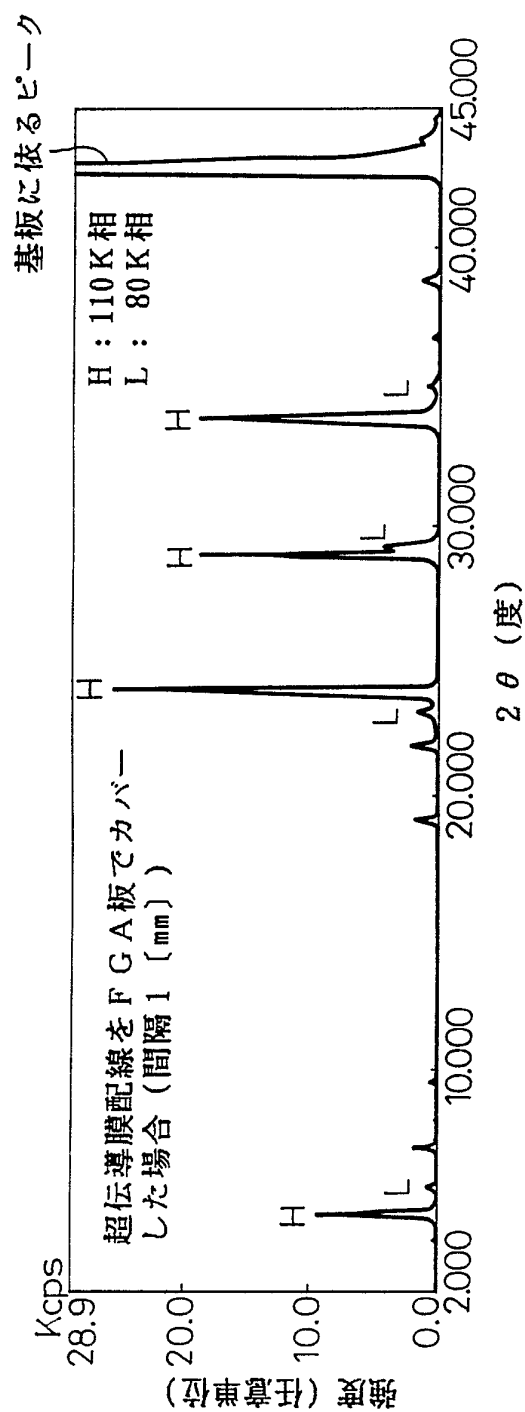


Fig. 5A

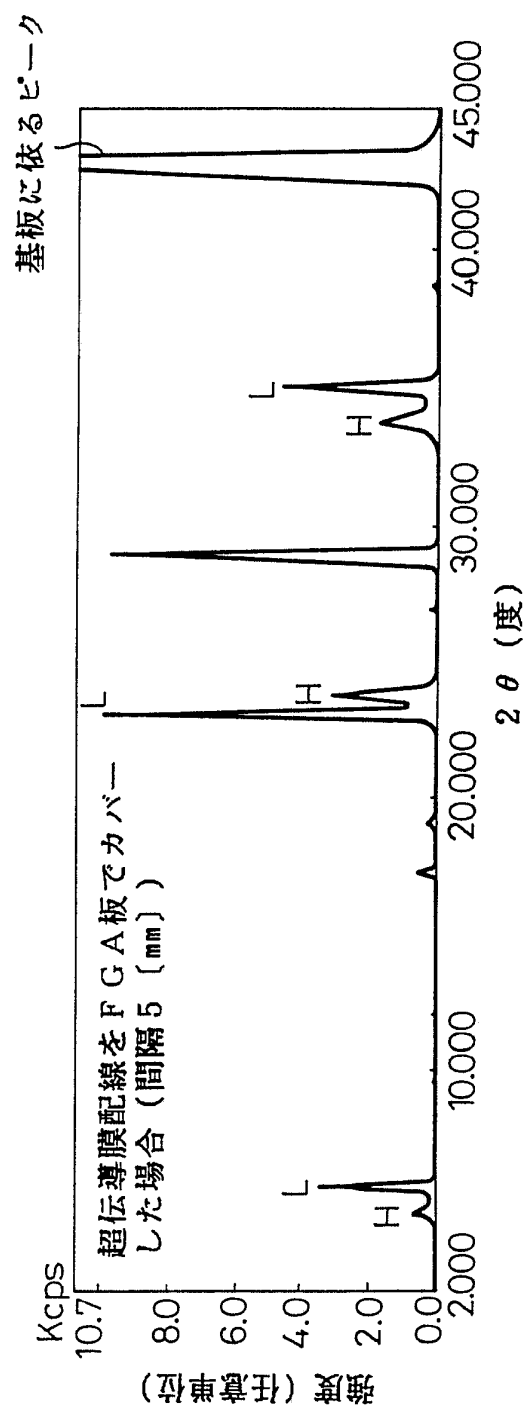
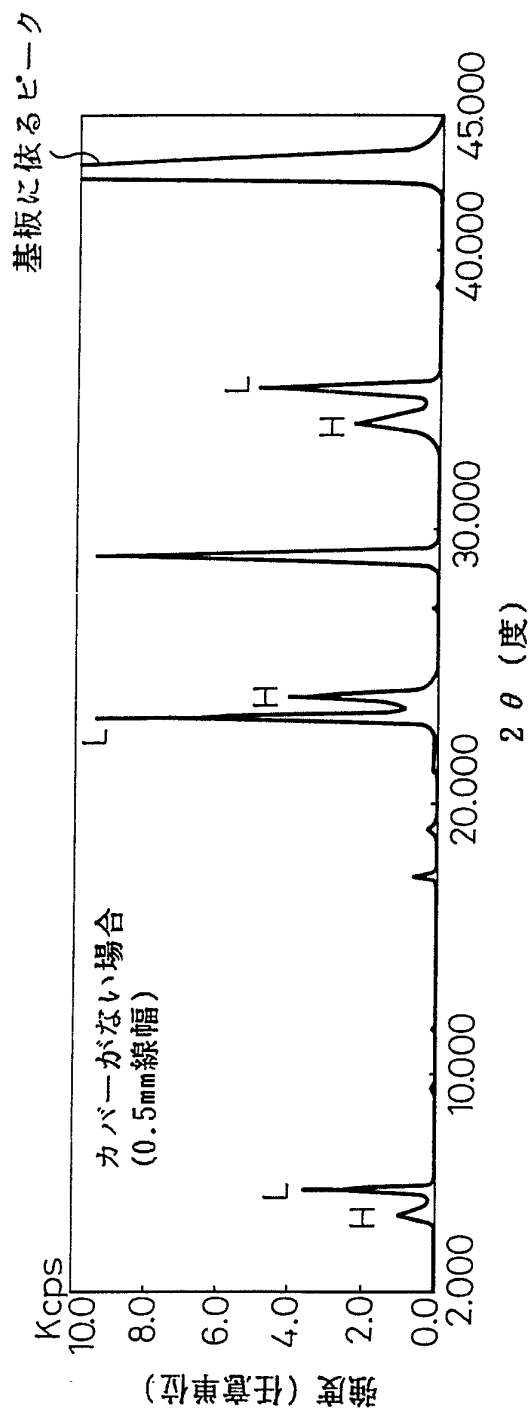


Fig. 5B

Fig. 5C



6/15

Fig. 6

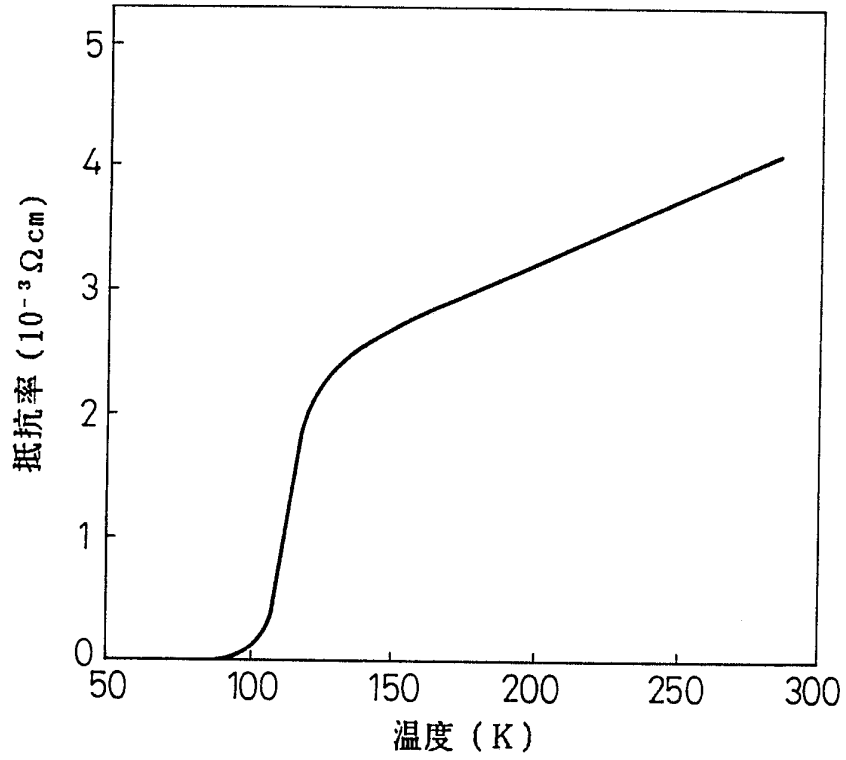
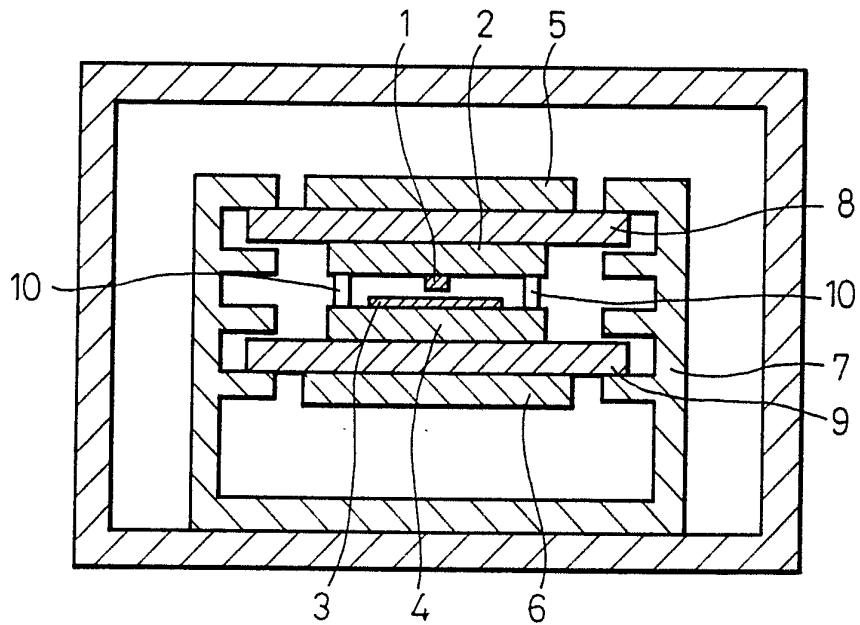


Fig. 7



7/15

Fig.8

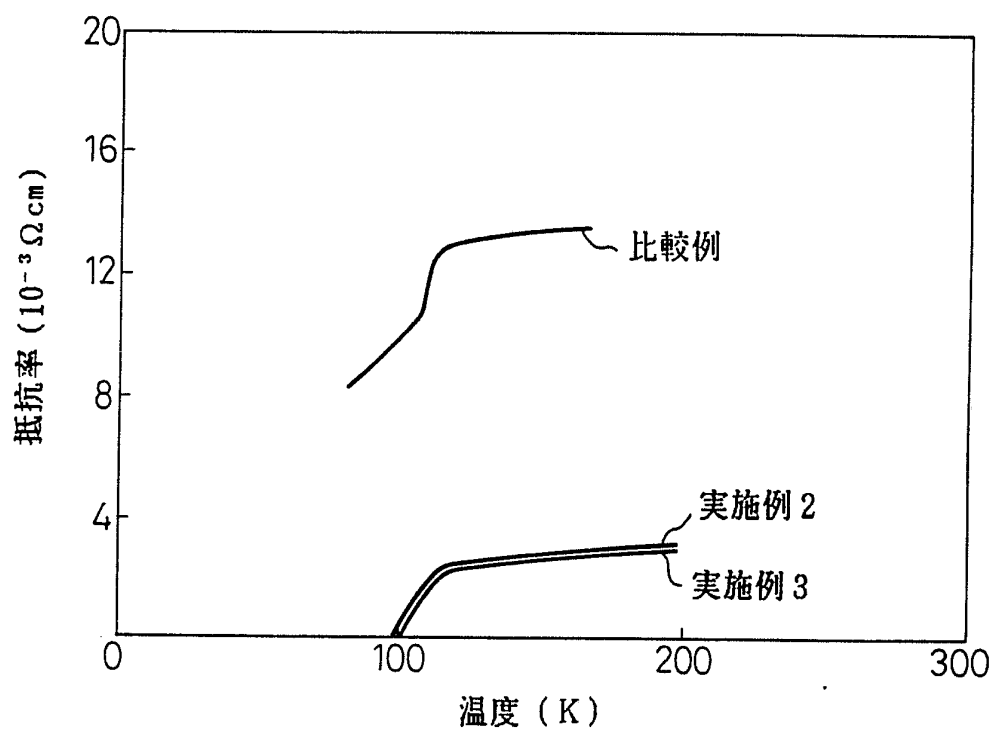
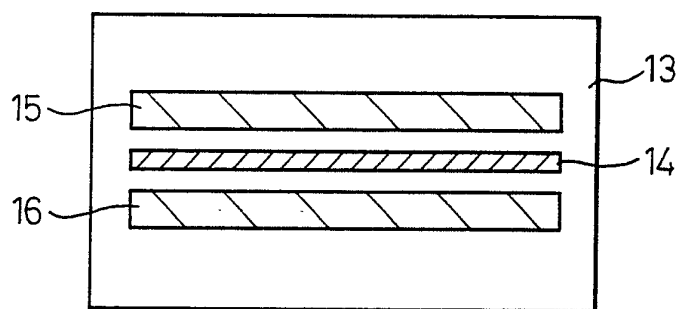


Fig.9



8/  
15

Fig.10A

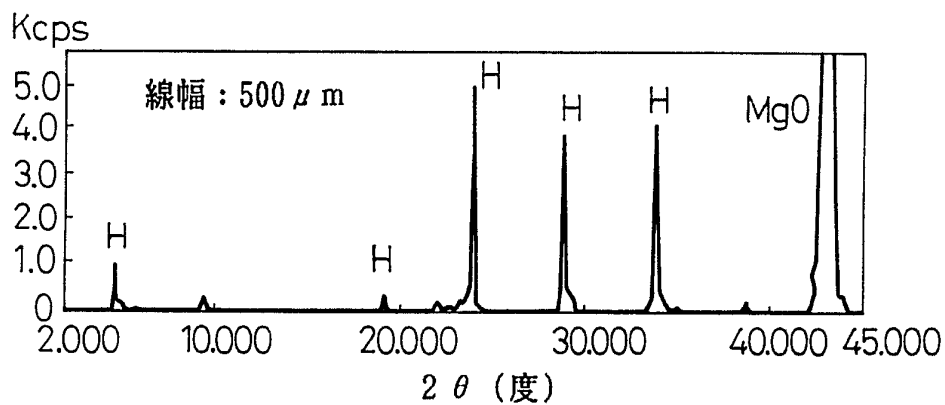


Fig.10B

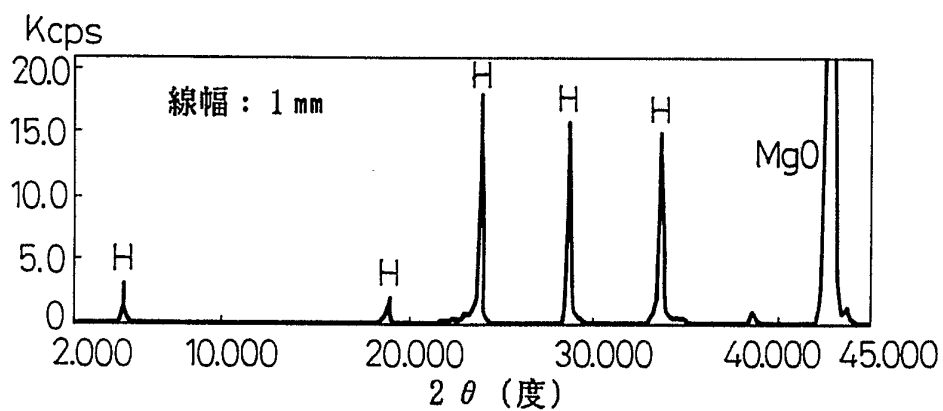


Fig.11

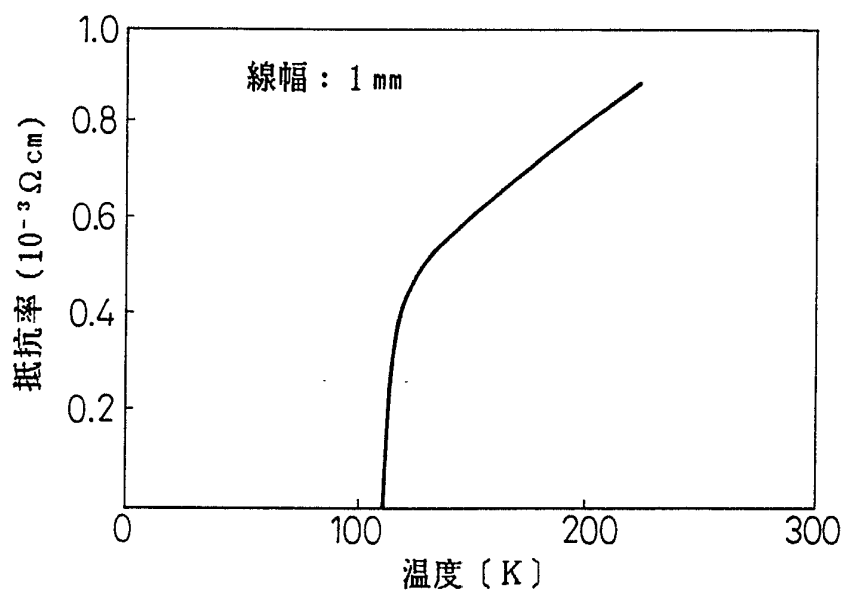


Fig.12

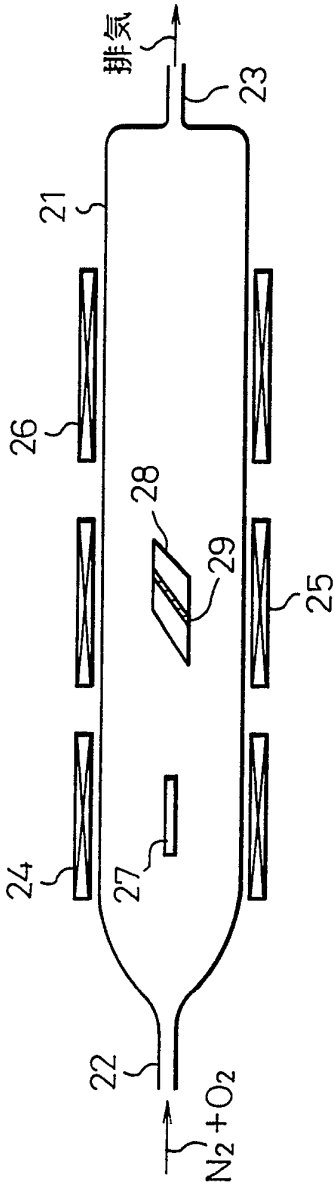
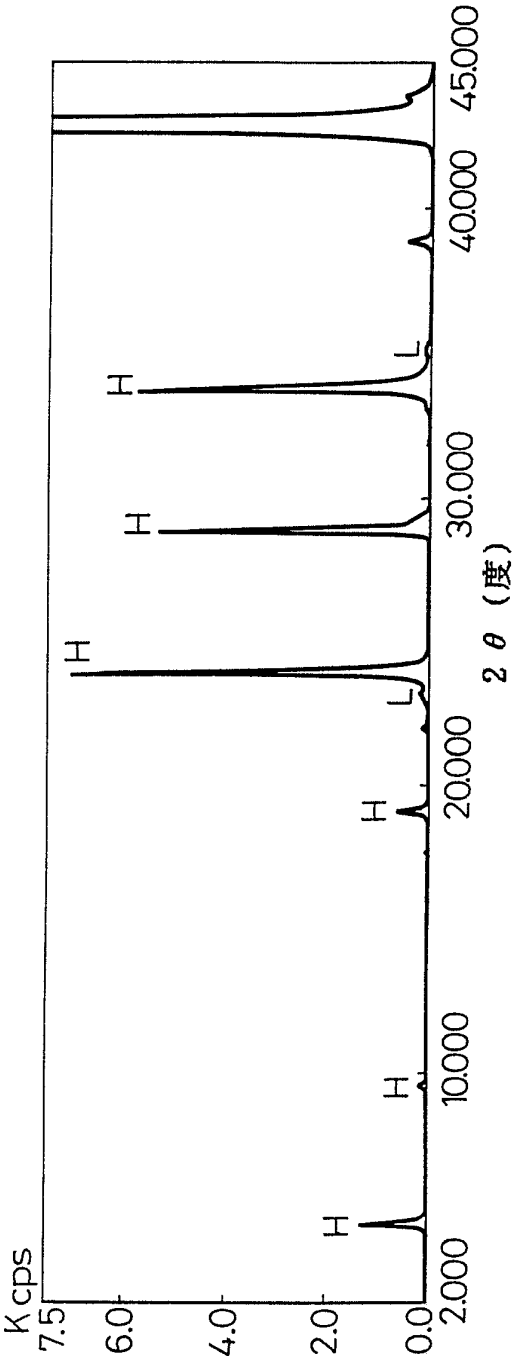


Fig.13



10/15

Fig.14A

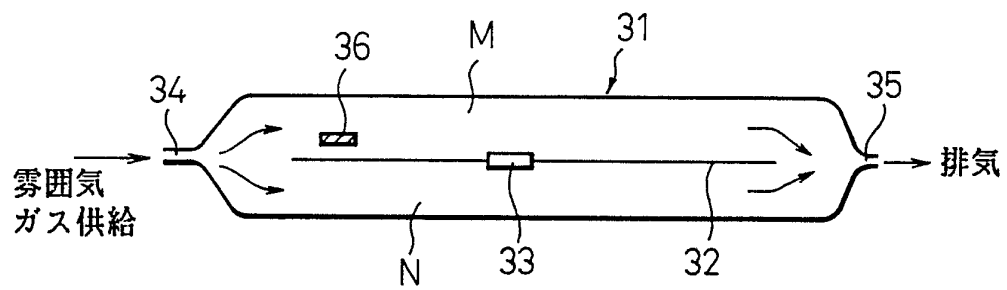
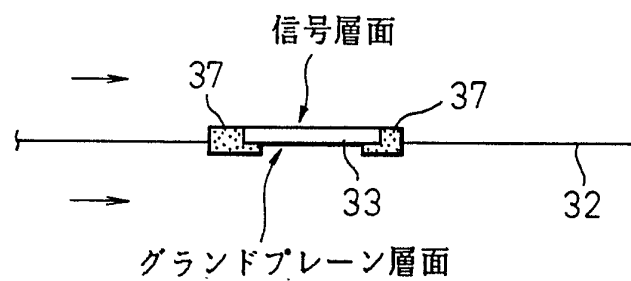


Fig.14B



11/15

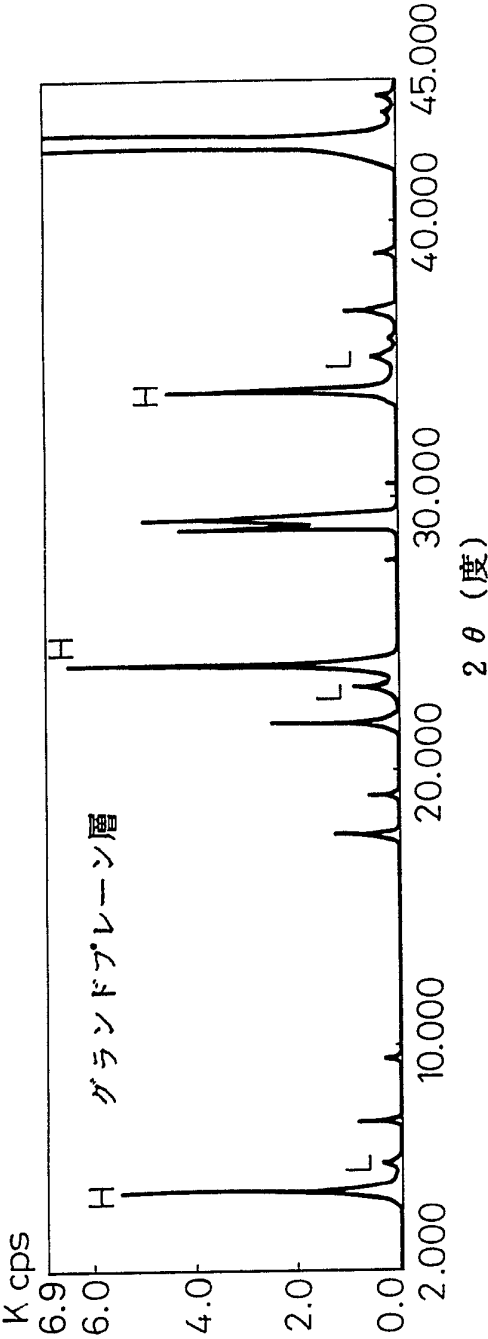


Fig.15A

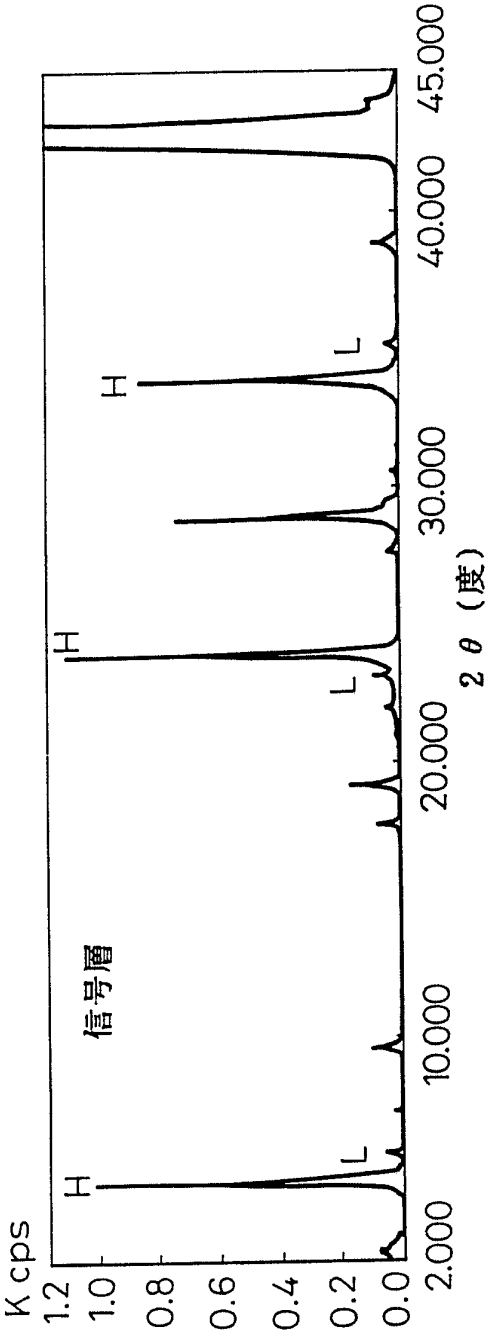
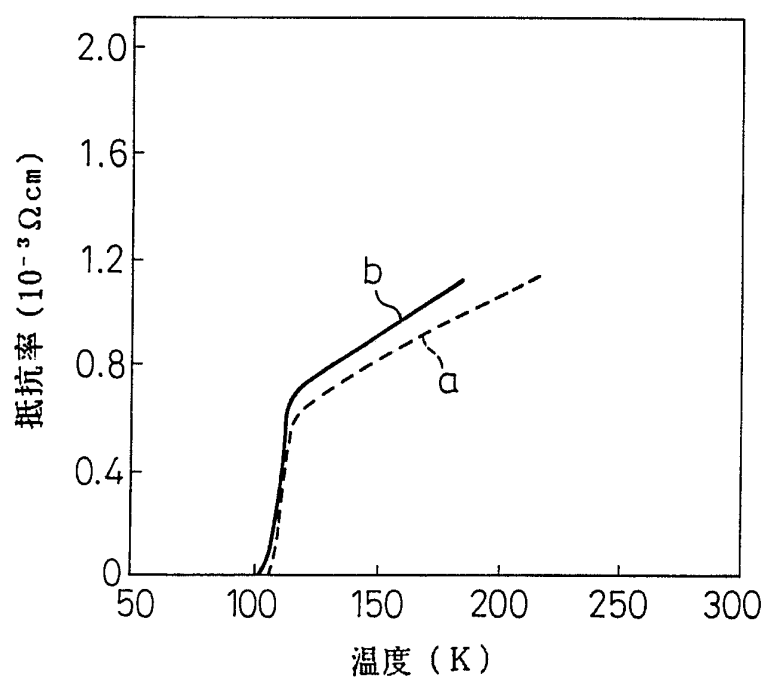


Fig.15B

$\frac{12}{15}$ 

Fig.16



13/15

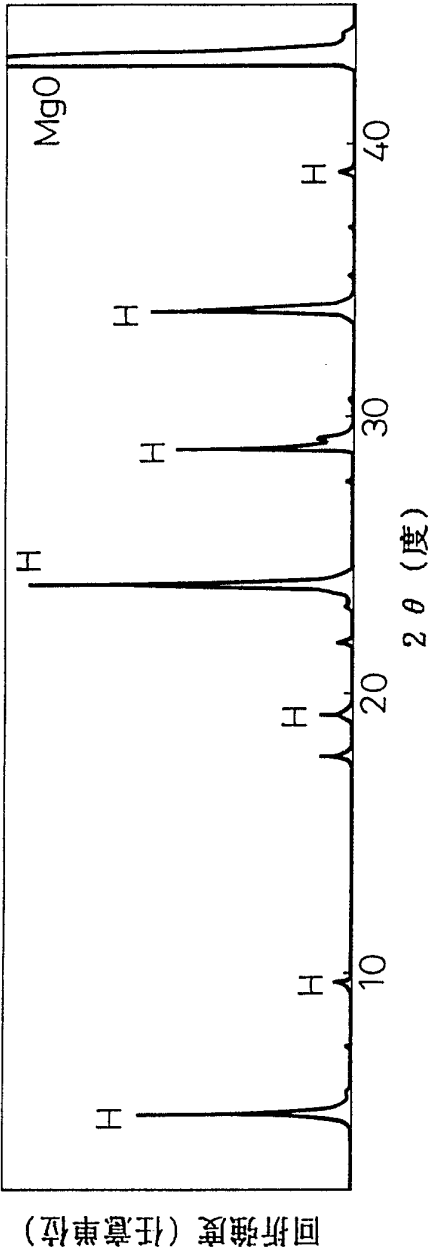


Fig.17A

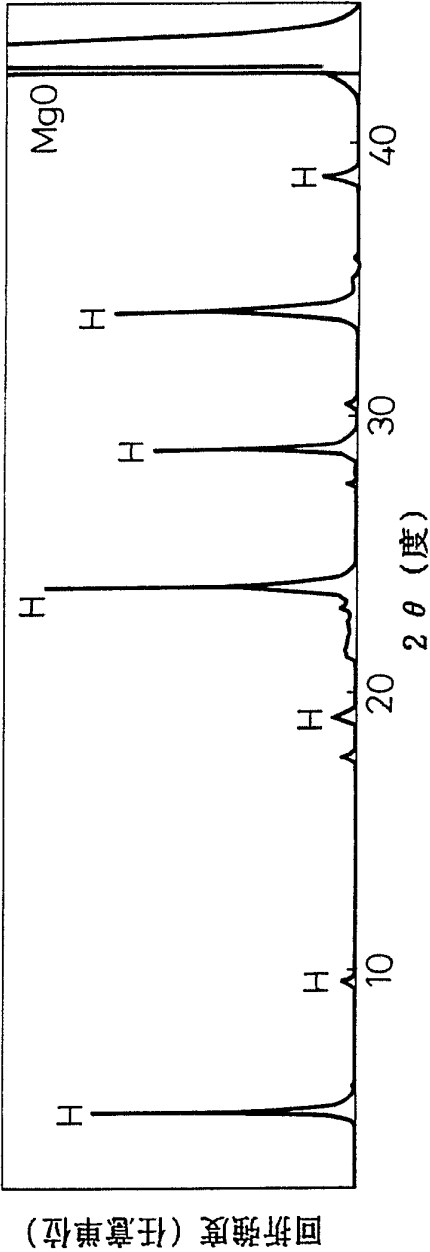


Fig.17B

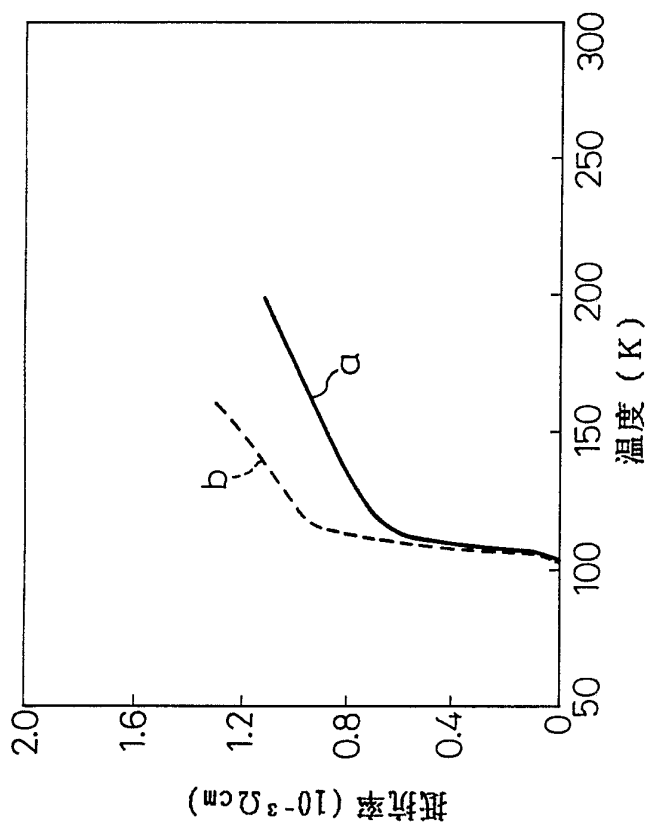


Fig.18

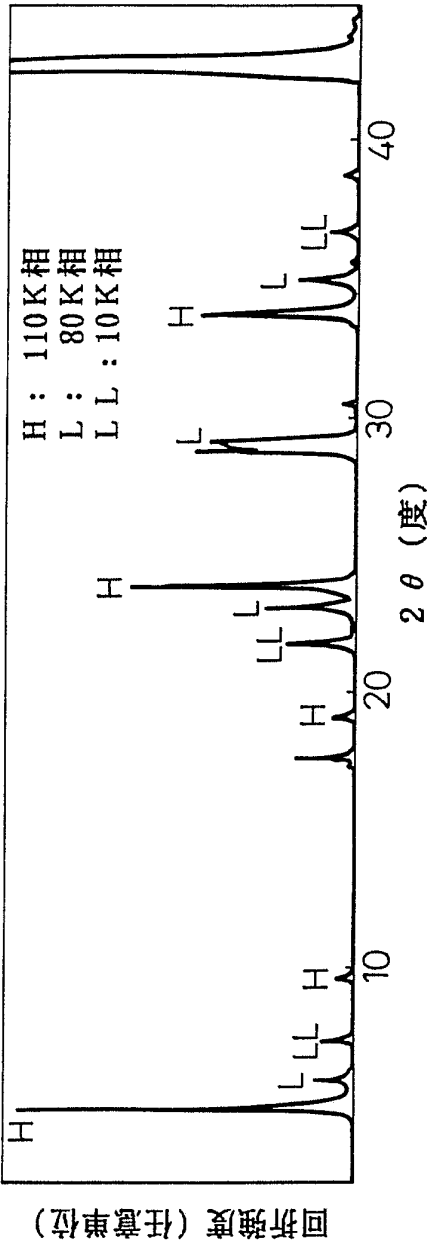


Fig.19

$$\frac{15}{15}$$

## 参照番号の一覧表

- 1 ……配線パターン
- 2, 4 ……基板
- 5, 6 ……ヒータ
- 7 ……フレーム
- 8, 9 ……アルミナ板
- 11 ……スペーサ
- 14 ……狭幅の配線パターン(線路)
- 15, 16 ……広幅パターン
- 21 ……管状焼成炉
- 22 ……送気管
- 23 ……排気管
- 24 ……第一ヒータ
- 25 ……第二ヒータ
- 26 ……第三ヒータ
- 27 ……ペレット
- 28 ……基板
- 29 ……配線パターン

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01422

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                |                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC<br>Int. Cl <sup>5</sup> H01L21/88, 39/24, H01B13/00, 13/14, C01G29/00, 3/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                |                                                     |
| <b>II. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                |                                                     |
| Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                |                                                     |
| Classification System                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Classification Symbols                                                                                         |                                                     |
| IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | H01L21/88, 39/24                                                                                               |                                                     |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation<br>to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                |                                                     |
| Jitsuyo Shinan Koho                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 1926 - 1989                                                                                                    |                                                     |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1971 - 1989                                                                                                    |                                                     |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                |                                                     |
| Category *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup> | Relevant to Claim No. <sup>13</sup>                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP, A, 02-170311 (Hitachi, Ltd.),<br>July 2, 1990 (02. 07. 90),<br>(Family: none)                              | 1, 2, 26-30,<br>37-38                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP, A, 01-282105 (Fujitsu Ltd.),<br>November 14, 1989 (14. 11. 89),<br>(Family: none)                          | 1, 2, 26-30,<br>37-38                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP, A, 02-175613 (Sumitomo Cement<br>Co., Ltd.),<br>July 6, 1990 (06. 07. 90),<br>(Family: none)               | 1, 2, 26-30,<br>37-38                               |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div> |                                                                                                                |                                                     |
| <b>IV. CERTIFICATION</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                |                                                     |
| Date of the Actual Completion of the International Search                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                | Date of Mailing of this International Search Report |
| November 19, 1991 (19. 11. 91)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                | December 9, 1991 (09. 12. 91)                       |
| International Searching Authority                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                | Signature of Authorized Officer                     |
| Japanese Patent Office                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                |                                                     |

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 91/01422

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                          |                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| I. 発明の属する分野の分類                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                          |                       |
| 国際特許分類 (IPC)      Int. Cl. <sup>8</sup><br>H01L21/88, 39/24,    H01B13/00, 13/14,<br>C01G29/00, 3/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                          |                       |
| II. 国際調査を行った分野                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                          |                       |
| 調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                          |                       |
| 分 類 体 系                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 分 類 記 号                                                                  |                       |
| IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | H01L21/88, 39/24                                                         |                       |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                          |                       |
| 日本国実用新案公報      1926-1989年<br>日本国公開実用新案公報      1971-1989年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                          |                       |
| III. 関連する技術に関する文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                          |                       |
| 引用文献の<br>カテゴリー ※                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 引用文献名    及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                     | 請求の範囲の番号              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP, A, 02-170311 (株式会社    日立製作所),<br>2. 7月. 1990 (02. 07. 90), (ファミリーなし) | 1, 2, 26-30,<br>37-38 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP, A, 01-282105 (富士通株式会社),<br>14. 11月. 1989 (14. 11. 89),<br>(ファミリーなし)  | 1, 2, 26-30,<br>37-38 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP, A, 02-175613 (住友セメント株式会社),<br>6. 7月. 1990 (06. 07. 90), (ファミリーなし)    | 1, 2, 26-30,<br>37-38 |
| <p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p> |                                                                          |                       |
| IV. 認 証                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                          |                       |
| 国際調査を完了した日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 国際調査報告の発送日                                                               |                       |
| 19. 11. 91                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 09.12.91                                                                 |                       |
| 国際調査機関                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 権限のある職員                                                                  | 4 M 6 8 1 0           |
| 日本国特許庁 (ISA/JP)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 特許庁審査官    入 交 孝 雄                                                        | ®                     |