(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年2 月15 日 (15.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/018027 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 3/00 (2006.01) *H01B 12/06* (2006.01)
C01G 1/00 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314501

(22) 国際出願日: 2006 年7 月21 日 (21.07.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-231758 2005 年8 月10 日 (10.08.2005) JP
特願2006-185934 2006 年7 月5 日 (05.07.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

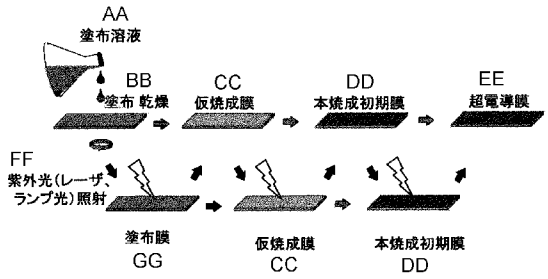
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 相馬 貢 (SOHMA, Mitsugu) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１ 中央第５ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 土屋 哲男 (TSUCHIYA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１ 中央第５ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 熊谷 俊弥 (KUMAGAI, Toshiya) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１ 中央第５ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN,

[続葉有]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING SUPERCONDUCTING MATERIAL

(54) **発明の名称:** 超電導材料の製造方法



AA COATING SOLUTION
BB APPLICATION/DRYING
CC CALCINATION FILM
DD FIRING INITIAL FILM
EE SUPERCONDUCTING FILM
FF ULTRAVIOLET LIGHT (LASER, LAMP LIGHT) IRRADIATION
GG COATING FILM

(57) **Abstract:** Disclosed is a method for producing a superconducting material wherein thermal decomposition of a metal organic compound and thermal formation of a superconducting substance are well performed effectively. Specifically disclosed is a method for producing a superconducting material wherein an epitaxially grown superconducting coating material is produced through a step (1) wherein an organic compound solution of a metal whose oxide forms a superconducting substance is applied onto a supporting body and dried thereon, a calcination step (2) wherein the organic component in the organic compound of the metal is thermally decomposed, and a firing step (3) for conversion into a superconducting substance. This method for producing a superconducting material is characterized in that the coating film is irradiated with ultraviolet light (laser or lamp light) during the step (2) and the step (3) or before the step (2).

(57) 要約: 【課題】 金属有機化合物の熱分解および超電導物質の熱処理形成を行うに際して、効率よく、性能が高い超電導性材料の製造方法を提供する。【解決手段】 酸化物が超電導物質を形成する金属の有機化合物溶液を支持体上に塗布し、乾燥させる工程(1)、金

[続葉有]

WO 2007/018027 A1

HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), **ユーラシア** (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), **ヨーロッパ** (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

属の有機化合物中の有機成分を熱分解させる仮焼成工程(2)、超電導物質への変換を行う本焼成工程(3)を経てエピタキシャル成長させた超電導コーティング材料を製造するに際し、工程(2)および工程(3)と並行してあるいは工程(2)の前に、紫外光（レーザ、ランプ光）を照射することを特徴とする超電導材料の製造方法。

明 細 書

超電導材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電力輸送、電力機器、情報機器材料分野で用いる、超電導物質の製造方法、より詳しくは超電導物質をコーティングした超電導材料膜(限流器、マイクロ波フィルタ、テープ材料、線材)の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、超電導物質を構成する金属元素を含む有機化合物溶液を基板に塗って乾燥後、(2)有機成分の分解工程(仮焼成)、(3)超電導物質の形成工程(本焼成)は全て熱エネルギーにより行われていた(特許文献1参照)。

[0003] また、金属酸化物(超電導を示さない)を作製するにあたり、金属有機酸塩ないし有機金属化合物M_mR_n(ただしM=Si、Ge、Sn、Pbの4b族元素、Cr、Mo、Wの6a族元素、Mn、Tc、Reの7a族元素:R=CH_3、C_2H_5、C_3H_7、C_4H_9などのアルキル基、あるいはCH_3COO^-、$C_2H_5COO^-$、$C_3H_7COO^-$、$C_4H_9COO^-$などのカルボキシル基、あるいはCOのカルボニル基:m、nは整数)を可溶性溶媒に溶かし、あるいは液体のものはそのまま、当該溶液を基板上に分散塗布した後、酸素雰囲気下でエキシマレーザを照射することを特徴とする、エキシマレーザによる金属酸化物および金属酸化物薄膜の製造方法は知られている(特許文献2)。

[0004] さらに、従来塗布熱分解法として知られているような高温下で熱処理することなく、基板上に金属酸化物(超電導を示さない)を製造する方法であり、金属有機化合物(金属有機酸塩、金属アセチルアセトナト、炭素数6以上の有機基を有する金属アルコキシド)を溶媒に溶解させて溶液状とし、これを基板に塗布した後に、乾燥させ、波長400nm以下のレーザ光を照射することにより基板上に金属酸化物を形成することを特徴とする金属酸化物の製造方法が知られている(特許文献3)。

ここでは、金属有機化合物を溶媒に溶解させて溶液状とし、これを基板に塗布した後に、乾燥させ、波長400nm以下のレーザ光、例えば、ArF、KrF、XeCl、XeF、F_2から選ばれるエキシマレーザを用いて照射することにより基板上に金属酸化物を形

成することを特徴とする金属酸化物の製造方法が記載され、波長400nm以下のレーザ光の照射を、複数段階で行い、最初の段階の照射は金属有機化合物を完全に分解させるに至らない程度の弱い照射で行い、次に酸化物にまで変化させることができる強い照射を行うことも記載されている。また、金属有機化合物が異なる金属からなる2種以上の化合物であり、得られる金属酸化物が異なる金属からなる複合金属酸化物であって、金属有機酸塩の金属が、鉄、インジウム、錫、ジルコニウム、コバルト、鉄、ニッケル、鉛から成る群から選ばれるものであることも知られている。

[0005] またさらに、La、MnおよびCa、SrもしくはBaの各酸化物の原料成分を含む前駆体塗布液を被塗布物の表面に塗布して成膜した後、被塗布物表面に形成された薄膜を結晶化させて、組成式$(La_{1-x}M_x)MnO_{3-\delta}$(M:Ca, Sr、Ba、0.09≦x≦0.50)で表わされるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物膜(超電導を示さない)を形成する複合酸化物膜の製造方法において、前記前駆体塗布液を被塗布物の表面に塗布して成膜した後、被塗布物表面に形成された薄膜に対し波長が360nm以下である光を照射して薄膜を結晶化させることを特徴とする複合酸化物膜の製造方法が知られている(特許文献4参照)。

ここでは、被塗布物の表面に形成された薄膜に対して光を照射する光源が、ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザ、XeClエキシマレーザ、XeFエキシマレーザ、YAGレーザの3倍波光またはYAGレーザの4倍波光が用いられ、被塗布物の表面に塗布される前駆体塗布液が、Laのアルカノールアミン配位化合物と、Mnのカルボン酸塩と、Mの金属またはアルコキシドとを、炭素数が1～4である一級アルコール中で混合させ反応させて調製することが記載されている。

[0006] 特許文献1:特公平07－106905号公報

特許文献2:特許2759125号明細書

特許文献3:特開2001－31417号公報

特許文献4:特開2000-256862号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来の超電導性材料の製造方法においては、金属有機化合物の熱分解および超

電導物質の熱処理形成を行う場合、多くの時間を要し、配向性の制御が困難であり、実用支持体との反応が起こるため均一性が低下していた。本発明は、金属有機化合物の熱分解および超電導物質の熱処理形成を行うに際して、効率よく、性能が高い超電導性材料の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために本発明は超電導性材料の製造において、塗布熱分解法における熱処理過程の一部を紫外光(レーザ、ランプ光)照射で置き換える。すなわち、図1に示すように、金属有機化合物の溶液を支持体上に塗布及び乾燥工程(1)、有機成分の熱分解仮焼成工程(2)、超電導物質への変換を行う本焼成工程(3)をへて超電導膜コーティング材料を製造する際に、工程(2)および工程(3)と並行してあるいは工程(2)の前に、紫外光(レーザ、ランプ光)を照射することを特徴とする超電導材料の製造方法である。

これにより、超電導性材料の低温・高速製膜(熱処理時間の大幅な短縮)が可能になるとともに、マスクの使用や紫外光の照射位置を精密に制御することにより、マイクロ波フィルタや限流器等の素子に必要なパターニングを製膜と同時に行うことができる。

[0009] すなわち、本発明は、酸化物が超電導物質を形成する金属の有機化合物溶液を支持体上に塗布し、乾燥させる工程(1)、金属の有機化合物中の有機成分を熱分解させる仮焼成工程(2)、超電導物質への変換を行う本焼成工程(3)を経てエピタキシャル成長させることにより超電導コーティング材料を製造するに際し、工程(2)および工程(3)と並行してあるいは工程(2)の前に、紫外光(レーザ、ランプ光)を照射することを特徴とする超電導材料の製造方法である。

また、本発明では、酸化物が超電導物質を形成する金属として、RE(REはYおよび希土類元素)，およびAE(AEはアルカリ土類金属)それぞれから選ばれる1種以上およびCuを用いることが出来る。

さらに本発明は、支持体として、ランタンアルミネート($LaAlO_3$)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化ランタンストロンチウムタンタルアルミニウム($(La_xSr_{1-x})(Al_xTa_{1-x})O_3$)、ネオジムガレート($NdGaO_3$)あるいはイットリウムアルミネート($YAlO_3$)から選ばれる1

種の単結晶基板、または、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、イットリア安定化ジルコニア((Zr, Y)O_2, YSZ)、ランタンアルミネート($LaAlO_3$)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化ランタンストロンチウムタンタルアルミニウム($(La_xSr_{1-x})(Al_xTa_{1-x})O_3$)、ネオジムガレート($NdGaO_3$)、イットリウムアルミネート($YAlO_3$)あるいは酸化マグネシウム(MgO)から選ばれる1種の単結晶に酸化セリウム(CeO_2)中間層を形成(蒸着、スパッタ、パルスレーザ蒸着、塗布熱分解法、塗布光分解法、ゾルゲル法など)した基板、または、Al_2O_3焼結体、YSZ焼結体あるいは金属テープから選ばれる1種に、配向性YSZまたは酸化ガドリニウムジルコニウム($Gd_2Zr_2O_7$)、および/又はCeO_2または$REMnO_3$中間層を形成(蒸着、スパッタ、パルスレーザ蒸着、塗布熱分解法、塗布光分解法、ゾルゲル法など)した基板から選ばれる1種等を用いることが出来る。

また、本発明では、金属有機化合物が、β－ジケトナト、アルコキシド、ハロゲンを含む有機酸塩から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

さらに本発明では、紫外光としてレーザ及び又はランプ光を用いることができる。

発明の効果

[0010] 本発明の超電導材料の製造方法は、製造効率が良く、大量生産に適し、しかも超電導特性が優れた超電導性材料を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明による超電導膜の製造プロセス概略図

[図2]本発明の塗布乾燥工程後における焼成プロセス温度のプロファイル例

[図3]塗布乾燥工程後におけるレーザ照射膜の赤外分光分析結果図

[図4]塗布乾燥工程後におけるレーザ照射工程および焼成プロセス温度のプロファイル図

[図5]本焼成初期におけるレーザ照射工程および焼成プロセス温度のプロファイル図

[図6]塗布乾燥工程後および本焼成中におけるレーザ照射工程および焼成プロセス温度のプロファイル図

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明の典型的な例を図1に示す。超電導物質を形成する金属の有機化合物溶液を支持体上に塗布し、乾燥工程、仮焼成工程、本焼成工程の各工程で、紫外光(

レーザ、ランプ光)を照射することを特徴とする超電導材料の製造方法である。なお、図1には、乾燥工程、仮焼成工程、本焼成初期工程の各工程の後において、紫外光(レーザ、ランプ光)を照射しているが、目的に応じて、所定の工程途中や各工程の前後を選ぶことが出来る。

また、金属の有機化合物溶液を基板にスピンコートし、溶媒除去のため恒温槽中130℃で乾燥後、レーザチャンバ内の試料ホルダーに試料を装着し、室温でレーザ照射することもできる。

本発明の焼成プロセスは、乾燥工程、仮焼成工程、本焼成初期工程の各段階に大別され、場合により種々各工程の条件は異なるが、典型的な一例としての温度プロファイルを図2に示す。

[0013] 金属有機化合物を塗布し乾燥させた膜および本焼成初期膜のそれぞれに対してレーザ照射し、さらにこれらレーザ照射膜に対して適切な熱処理を施すことにより例えば$YBa_2Cu_3O_7$(YBCO)膜を作製した場合について述べると次の効果が確認された。

1. YBCOを生成する金属有機化合物の溶液を支持体上に塗布乾燥させる工程(1)後、金属の有機化合物中の有機成分を熱分解させる仮焼成工程(2)の前段階において、紫外光(レーザ、ランプ光)を照射することにより、低温で有機成分の分解が促進されることが判明した。

2. 金属有機化合物の溶液を支持体上に塗布し、乾燥させる工程(1)、金属の有機成分を熱分解させる仮焼成工程(2)後、超電導物質を形成させる本焼成工程(3)を短時間行った後、または、本焼成工程(3)中に紫外光(レーザ、ランプ光)を照射することにより、前述の照射しない場合と比較して必要な熱処理温度を低下させることが出来ることが判明した。

[0014] 従来の塗布熱分解法では、YBCO原料金属有機化合物の熱分解反応に要する時間が長いことが知られているが、本発明の超電導材料の製造方法は、熱分解反応プロセス時間の短縮化ができることを確認した。

エキシマレーザによるYBCO原料溶液塗布膜の分解反応の経時変化をフーリエ変換赤外分光法より測定した。

その結果を図3に示す。照射前に顕著だった3000cm^{-1}付近のC-H振動の吸収ピークおよび1600cm^{-1}付近のカルボン酸イオンによる吸収ピークがKrFエキシマレーザによる20mJ/cm^2, 1Hz, 1800パルスの照射により消失しており、レーザ照射が金属有機化合物の分解に有効であることがわかった。

[0015] 本発明の具体例を示し、さらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

本発明の実施例で使用した基板は、

(KC1)市販の酸化アルミニウム(Al_2O_3)単結晶(サファイア)R面基板に酸化セリウム(CeO_2)中間層を形成した基板

(KC2)市販のイットリア安定化ジルコニア($(Zr,Y)O_2$, YSZ)(100)にCeO_2中間層を形成した基板

(KC3)市販のランタンアルミネート($LaAlO_3$)(100)基板にCeO_2中間層を形成した基板

(KC4)市販のチタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)(100)基板にCeO_2中間層を形成した基板

(KC5)市販の酸化ランタンストロンチウムタンタルアルミニウム($(La_xSr_{1-x})(Al_xTa_{1-x})O_3$)(100)基板に$CeO_2$中間層を形成した基板

(KC6)市販のネオジムガレート($NdGaO_3$)(110) 基板にCeO_2中間層を形成した基板。

(KC7)市販のイットリウムアルミネート($YAlO_3$)(110) 基板にCeO_2中間層を形成した基板

(KC8)市販の酸化マグネシウム(MgO)(100) 基板にCeO_2中間層を形成した基板

(KC9)市販の酸化アルミニウム焼結体テープに配向性YSZおよびCeO_2中間層を形成した基板

(K1)市販の$LaAlO_3$(100)基板

(K2)市販の$SrTiO_3$(100)基板

(K3)市販の$(La_xSr_{1-x})(Al_xTa_{1-x})O_3$(100)基板

(K4)市販の$NdGaO_3$(110)基板

(K5)市販の$YAlO_3$(110)基板

であり、原料溶液は、

(Y1)モル比1:2:3のY,Ba,Cuのアセチルアセトナトをピリジンとプロピオン酸の混合液に溶解し、真空エバポレータを用いて約80℃で溶媒の大部分を除去した後メタノールに再溶解した溶液

(YC1)Y1でモル比1:2:3のY,Ba,Cuのアセチルアセトナトの代わりにモル比0.95:0.05:2:3のY,Ca,Ba,Cuのアセチルアセトナトとして調製した溶液

(Y2)Y,Ba,Cuのナフテン酸塩のトルエン溶液をモル比1:2:3で混合した溶液

(Y3)Y,Ba,Cuの2－エチルヘキサン酸塩のトルエン溶液をモル比1:2:3で混合した溶液

(Y4)Y1でプロピオン酸の代わりにトリフルオロ酢酸として調製した溶液

(Y5)Y,Ba,Cuのトリフルオロ酢酸塩のメタノール溶液をモル比1:2:3で混合した溶液

(D1)Y1でY－アセチルアセトナトの代わりにDy－アセチルアセトナトとして調製した溶液

(E1)Y1でY－アセチルアセトナトの代わりにEr－アセチルアセトナトとして調製した溶液

である。

紫外光照射は

(H1)KrFエキシマレーザ

(H2)XeClエキシマレーザ

(H3)ArFエキシマレーザ

(H4)Xeエキシマランプ

(H5)KrClエキシマランプ

を用いた。

実施例 1

[0016] 塗布溶液Y1を基板KC1に4000rpm; 10秒間でスピンコートし、溶媒除去のため恒温槽中130℃で乾燥後、室温でH1のレーザ照射(室温; 大気中; フルエンス:20mJ/cm^2; 1Hz; 1800パルス)する。次に、このレーザ照射した試料を、あらかじめ500℃に保

ったマッフル炉中に挿入し、30分間この温度に保って取り出す。ついで石英製管状炉中で以下の条件で本焼成を行う。まず、酸素分圧を100ppm に調整したアルゴンと酸素の混合ガス流中で昇温速度毎分約16℃で770℃まで加熱し、この温度に90分間保ち、ガスを純酸素に切り換えてさらに30分間保った後、徐冷する。これらの工程における温度プロファイルを図4に示す。このようにして作製した膜厚約100nmの$YBa_2Cu_3O_7$(YBCO)膜について誘導法による臨界電流密度Jc=1MA/cm^2が得られた。

比較例1

[0017] 実施例1においてレーザ照射を行わない他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜について誘導法によるJcは測定限界(0.1MA/cm^2)以下であった。

実施例 2

[0018] 実施例1において塗布溶液をYC1にした他は同様にして作製した膜厚約100nmの$Y_{0.95}Ca_{0.05}Ba_2Cu_3O_7$膜についてJc=1MA/$cm^2$が得られた。

実施例 3

[0019] 実施例1において塗布溶液をY2にし、本焼成を740℃で行った他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜について誘導法による臨界温度Tc=80Kが得られた。

実施例 4

[0020] 実施例3において塗布溶液をY3にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてTc=80K が得られた。

実施例 5

[0021] 実施例3において塗布溶液をY4にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=0.5MA/cm^2が得られた。

実施例 6

[0022] 実施例3において塗布溶液をY5にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=0.5MA/cm^2が得られた。

実施例 7

[0023] 実施例1において塗布溶液をD1にした他は同様にして作製した膜厚約100nmの$DyB_2Cu_3O_7$膜についてJc=1MA/cm^2が得られた。

実施例 8

[0024] 実施例1において塗布溶液をE1にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのErBa$_2$Cu$_3$O$_7$膜についてJc=0.8MA/cm^{2}が得られた。

実施例 9

[0025] 実施例1において基板をKC2にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=2MA/cm^{2}が得られた。

実施例 10

[0026] 実施例1において基板をKC3にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1.8MA/cm^{2}が得られた。

実施例 11

[0027] 実施例1において基板をKC4にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1.6MA/cm^{2}が得られた。

実施例 12

[0028] 実施例1において基板をKC5にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1.2MA/cm^{2}が得られた。

実施例 13

[0029] 実施例1において基板をKC6にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=2MA/cm^{2}が得られた。

実施例 14

[0030] 実施例1において基板をKC7にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1.4MA/cm^{2}が得られた。

実施例 15

[0031] 実施例1において基板をKC8にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1MA/cm^{2}が得られた。

実施例 16

[0032] 実施例1において基板をKC9にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてTc=78Kが得られた。

実施例 17

[0033] 実施例1において基板をK1にし、本焼成の際の昇温速度を毎分約50℃とした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1.5MA/cm^2が得られた。

実施例 18

[0034] 実施例17において基板をK2にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1.6MA/cm^2が得られた。

実施例 19

[0035] 実施例17において基板をK3にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1.3MA/cm^2が得られた。

実施例 20

[0036] 実施例17において基板をK4にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜について面内配向したa軸配向エピタキシャル膜が得られた。

実施例 21

[0037] 実施例17において基板をK5にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜について面内配向したa軸配向エピタキシャル膜が得られた。

実施例 22

[0038] 実施例1において光照射をH2(室温; 大気中; フルエンス:40mJ/cm^2; 1Hz; 1800パルス)にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=0.5MA/cm^2が得られた。

実施例 23

[0039] 実施例1において光照射をH3(室温; 大気中; フルエンス:20 mJ/cm^2;1Hz; 1800パルス)にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=0.5MA/cm^2が得られた。

実施例 24

[0040] 実施例1において光照射をH4(室温; 大気中; 120分間)にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1MA/cm^2が得られた。

比較例2

[0041] 実施例24において光照射を行わない他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜について誘導法によるJcは測定限界(0.1MA/cm^2)以下であった。

実施例 25

[0042] 実施例24において基板をKC3にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1.8MA/cm^{2}が得られた。

実施例 26

[0043] 実施例1において光照射をH5(室温; 大気中; 30分間)にした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1MA/cm^{2}が得られた。

実施例 27

[0044] 塗布溶液Y1を基板K1に4000rpm; 10秒間でスピンコートし、溶媒除去のため恒温槽中130℃で乾燥後、マッフル炉中で昇温速度毎分約20℃で500℃まで加熱し、この温度に60分間保った後、徐冷する。この仮焼成試料について酸素分圧を100ppm に調整したアルゴンと酸素の混合ガス流中で昇温速度毎分約50℃で740℃まで加熱し10分間保った後、室温まで冷却する。この膜試料をレーザチャンバ内の試料ホルダーに装着し、室温でH1のレーザ照射(大気中; KrF; 40mJ/cm^2; 1Hz; 600パルス)した後、再び酸素分圧を100ppm に調整したアルゴンと酸素の混合ガス流中で昇温速度毎分約16℃で740℃まで加熱し、この温度に60分間保ち、ガスを純酸素に切り換えてさらに30分間保った後、徐冷する。これらの工程における温度プロファイルを図5に示す。このようにして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1.5MA/cm^{2}が得られた。

比較例3

[0045] 実施例26においてレーザ照射を行わない他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜について誘導法によるJcは測定限界(0.1MA/cm^2)以下であった。

実施例 28

[0046] 実施例26において基板をKC1とし、本焼成の昇温速度を毎分約16℃、レーザ照射条件をフルエンス:20mJ/cm^2; 1Hz; 300パルスとした他は同様にして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1MA/cm^{2}が得られた。

実施例 29

[0047] 塗布溶液Y1を基板KC1に4000rpm; 10秒間でスピンコートし、溶媒除去のため恒温槽中130℃で乾燥後、マッフル炉中で昇温速度毎分約20℃で500℃まで加熱し、この温度に30分間保った後、徐冷する。この仮焼成試料をレーザチャンバ内の試料ホルダーに装着し、酸素分圧を100ppm に調整したアルゴンと酸素の混合ガス流中で昇温速度毎分約50℃で740℃まで加熱しH1のレーザ照射(大気中; フルエンス: 40 mJ/cm^2; 1Hz; 600パルス)した後、ガスを純酸素に切り換えて30分間保った後、徐冷する。このようにして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1.5MA/cm^2が得られた。

実施例 30

[0048] 塗布溶液Y1を基板KC1に4000rpm; 10秒間でスピンコートし、溶媒除去のため恒温槽中130℃で乾燥後、室温でH1のレーザ照射(室温; 大気中; フルエンス: 20mJ/cm^2; 1Hz; 1800パルス)する。次に、このレーザ照射した試料を、あらかじめ500℃に保ったマッフル炉中に挿入し、30分間この温度に保って取り出し、レーザチャンバ内の試料ホルダーに装着し、酸素分圧を100ppm に調整したアルゴンと酸素の混合ガス流中で昇温速度毎分約50℃で700℃まで加熱しH1のレーザ照射(大気中; フルエンス: 40mJ/cm^2; 1Hz; 600パルス)した後、ガスを純酸素に切り換えて30分間保った後、徐冷する。これらの工程における温度プロファイルを図6に示す。このようにして作製した膜厚約100nmのYBCO膜についてJc=1MA/cm^2が得られた。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明の超電導材料の製造方法は、製造効率が良く、大量生産に適し、しかも超電導特性が優れた超電導性材料を得ることができるので、超電導材料の実用化にとって重要な技術的意味を有するものであり、産業上の利用可能性が高いものである。

請求の範囲

[1] 酸化物が超電導物質を形成する金属の有機化合物溶液を支持体上に塗布し、乾燥させる工程(1)、金属の有機化合物中の有機成分を熱分解させる仮焼成工程(2)、超電導物質への変換を行う本焼成工程(3)を経てエピタキシャル成長させた超電導コーティング材料を製造するに際し、工程(2)および工程(3)と並行してあるいは工程(2)の前に、紫外光(レーザ、ランプ光)を照射することを特徴とする超電導材料の製造方法。

[2] 酸化物が超電導物質を形成する金属が、RE(REはYおよび希土類元素)、およびAE(AEはアルカリ土類金属)それぞれから選ばれる1種以上およびCuである請求項1に記載した超電導性材料の製造方法。

[3] 支持体が、ランタンアルミネート($LaAlO_3$)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化ランタンストロンチウムタンタルアルミニウム($(La_xSr_{1-x})(Al_xTa_{1-x})O_3$)、ネオジムガレート($NdGaO_3$)あるいはイットリウムアルミネート($YAlO_3$)から選ばれる1種の単結晶基板である請求項1又は請求項2に記載した超電導性材料の製造方法。

[4] 支持体が、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、イットリア安定化ジルコニア($(Zr,Y)O_2$, YSZ)、ランタンアルミネート($LaAlO_3$)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$)、酸化ランタンストロンチウムタンタルアルミニウム($(La_xSr_{1-x})(Al_xTa_{1-x})O_3$)、ネオジムガレート($NdGaO_3$)、イットリウムアルミネート($YAlO_3$)あるいは酸化マグネシウム(MgO)から選ばれる1種の単結晶に、酸化セリウム(CeO_2)中間層を形成(蒸着、スパッタ、パルスレーザ蒸着、塗布熱分解法、塗布光分解法、ゾルゲル法)した基板である請求項1又は請求項2に記載した超電導性材料の製造方法。

[5] 支持体が、Al_2O_3焼結体、YSZ焼結体あるいは金属テープから選ばれる1種に配向性YSZまたは酸化ガドリニウムジルコニウム($Gd_2Zr_2O_7$)、および/又は配向性CeO_2または$REMnO_3$中間層を形成(蒸着、スパッタ、パルスレーザ蒸着、塗布熱分解法、塗布光分解法、ゾルゲル法)した基板である請求項1又は請求項2に記載した超電導性材料の製造方法。

[6] 金属の有機化合物が、β－ジケトナト、アルコキシド、ハロゲンを含む有機酸塩から選ばれる1種以上である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載した超電導性材

料の製造方法。

[7] 紫外光がレーザ及び又はランプ光である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載した超電導性材料の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2006年12月26日（26．12．2006）国際事務局受理]

[1] （補正後）

酸化物が超電導物質を形成する金属の有機化合物であって、当該有機化合物が、アセチルアセトナトのピリジンおよびプロピオン酸またはトリフルオロ酢酸との錯体、2－エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩から選ばれる1種以上である有機化合物の溶液を支持体上に塗布し、乾燥させる工程(1)、金属の有機化合物中の有機成分を熱分解させる仮焼成工程(2)、超電導物質への変換を行う本焼成工程(3)を経てエピタキシャル成長させた超電導コーティング材料を製造するに際し、工程(2)および工程(3)と並行してあるいは工程(2)の前に、紫外光（レーザ、ランプ光）を照射することを特徴とする超電導材料の製造方法。

[2] 酸化物が超電導物質を形成する金属が、RE（REはYおよび希土類元素）、およびAE（AEはアルカリ土類金属）それぞれから選ばれる1種以上およびCuである請求項1に記載した超電導性材料の製造方法。

[3] 支持体が、ランタンアルミネート（$LaAlO_3$）、チタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）、酸化ランタンストロンチウムタンタルアルミニウム（$(La_xSr_{1-x})(Al_xTa_{1-x})O_3$）、ネオジムガレート（$NdGaO_3$）あるいはイットリウムアルミネート（$YAlO_3$）から選ばれる1種の単結晶基板である請求項1又は請求項2に記載した超電導性材料の製造方法。

[4] 支持体が、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、イットリア安定化ジルコニア（$(Zr,Y)O_2$, YSZ）、ランタンアルミネート（$LaAlO_3$）、チタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）、酸化ランタンストロンチウムタンタルアルミニウム（$(La_xSr_{1-x})(Al_xTa_{1-x})O_3$）、ネオジムガレート（$NdGaO_3$）、イットリウムアルミネート（$YAlO_3$）あるいは酸化マグネシウム（MgO）から選ばれる1種の単結晶に、酸化セリウム（CeO_2）中間層を形成（蒸着、スパッタ、パルスレーザ蒸着、塗布熱分解法、塗布光分解法、ゾルゲル法）した基板である請求項1又は請求項2に記載した超電導性材料の製造方法。

[5] 支持体が、Al_2O_3焼結体、YSZ焼結体あるいは金属テープから選ばれる1種に配向性YSZまたは酸化ガドリニウムジルコニウム($Gd_2Zr_2O_7$)、および/又は配向性CeO_2または$REMnO_3$中間層を形成(蒸着、スパッタ、パルスレーザ蒸着、塗布熱分解法、塗布光分解法、ゾルゲル法)した基板である請求項1又は請求項2に記載した超電導性材料の製造方法。

[6] (削除)

[7] 紫外光がレーザ及び又はランプ光である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載した超電導性材料の製造方法。

条約19条(1)に基づく説明書

１．文献１（JP64-35806A）を回避するため、クレーム１を補正した。

有機化合物を、「アセチルアセトナトのピリジンおよびプロピオン酸またはトリフルオロ酢酸との錯体、２－エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩から選ばれる１種以上」と限定した。

（補正の根拠）

出願当初明細書の[００１５]には、Ｙ，Ｂａ，Ｃｕのアセチルアセトナトをピリジンとプロピオン酸の混合液に溶解することが記載され、さらに、プロピオン酸に代えて、トリフルオロ酢酸を用いること、ナフテン酸塩、２－エチルヘキサン酸塩が用いられることも記載されているところである。

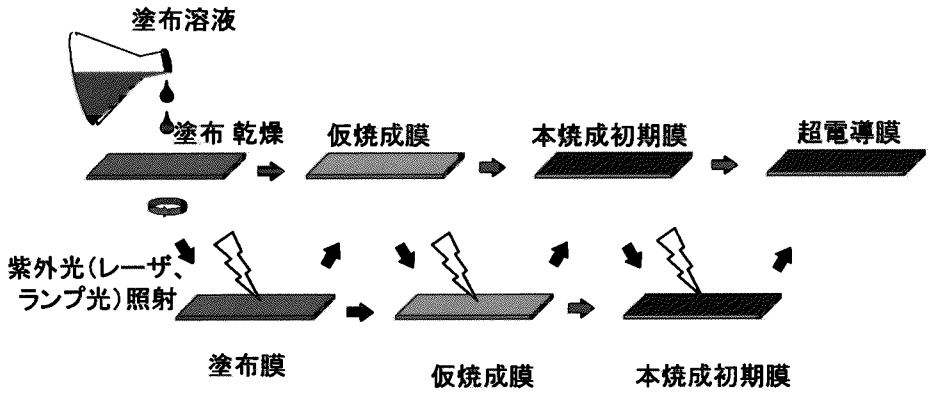
（文献１との差異）

また、文献１（JP64-35806A）で用いられている原料は、金属硝酸塩およびアルコキシドであり、本件発明において限定した化合物は、硝酸塩と置換しないことが知られている。

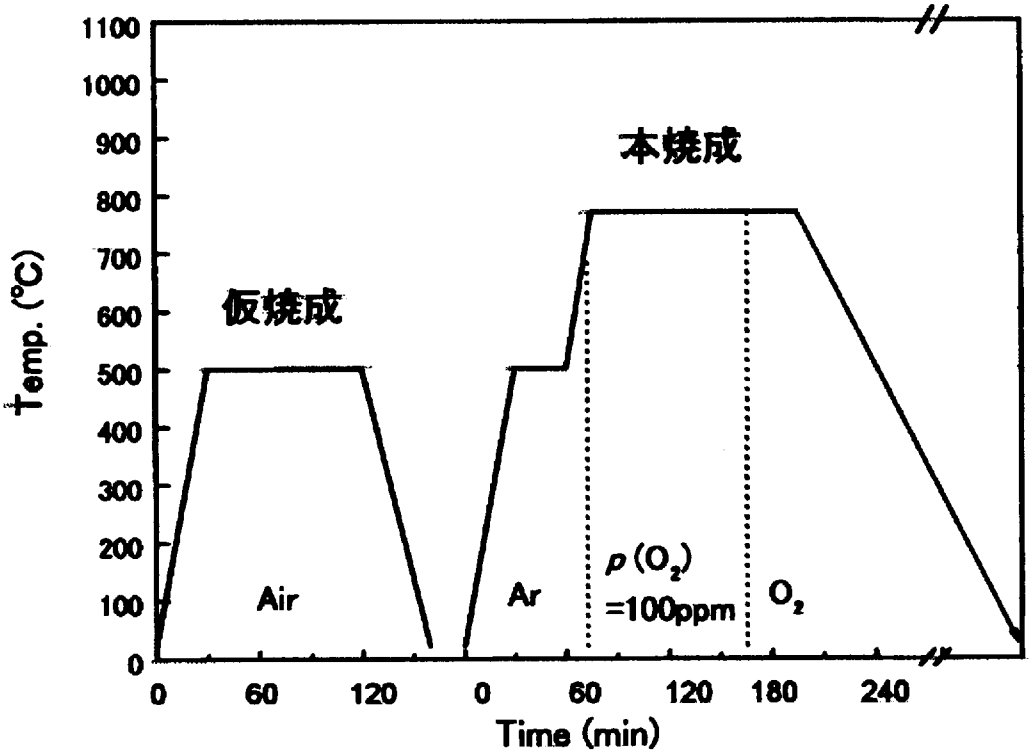
２．請求項６を削除した。

文献１（JP64-35806A）で用いられているアルコキシドを含む表現があるからである。

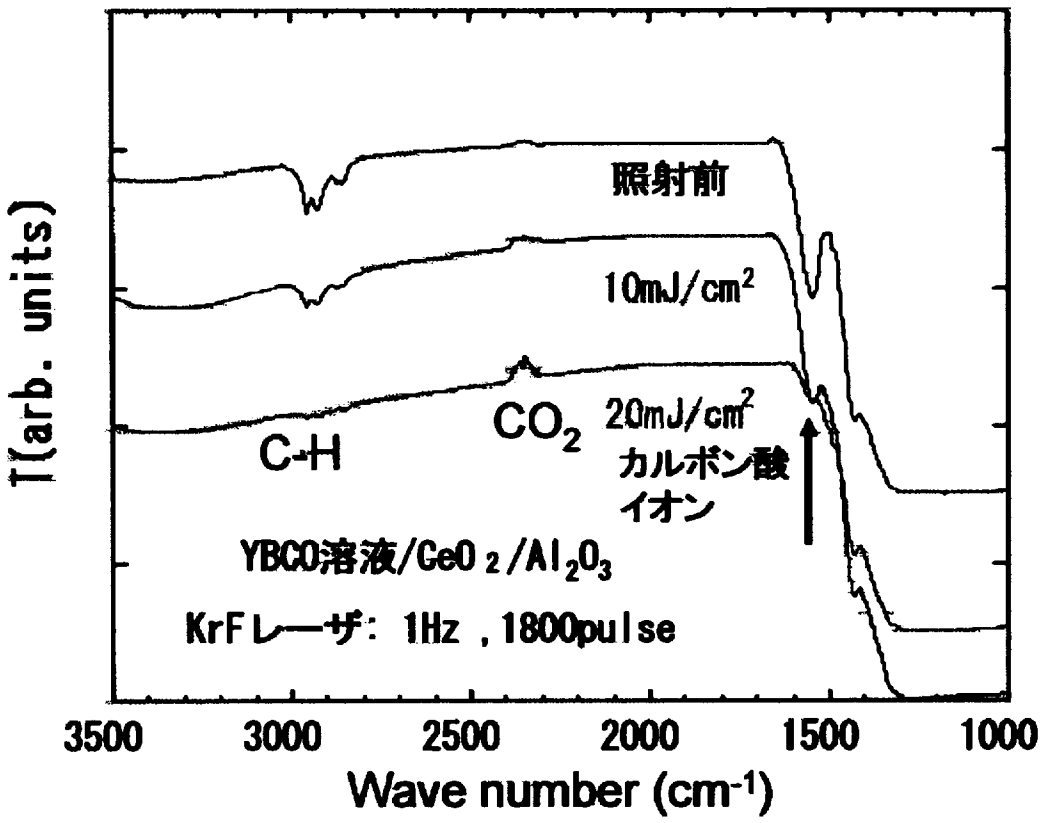
[図1]


塗布溶液
塗布 乾燥
仮焼成膜
本焼成初期膜
超電導膜
紫外光(レーザ、ランプ光)照射
塗布膜
仮焼成膜
本焼成初期膜

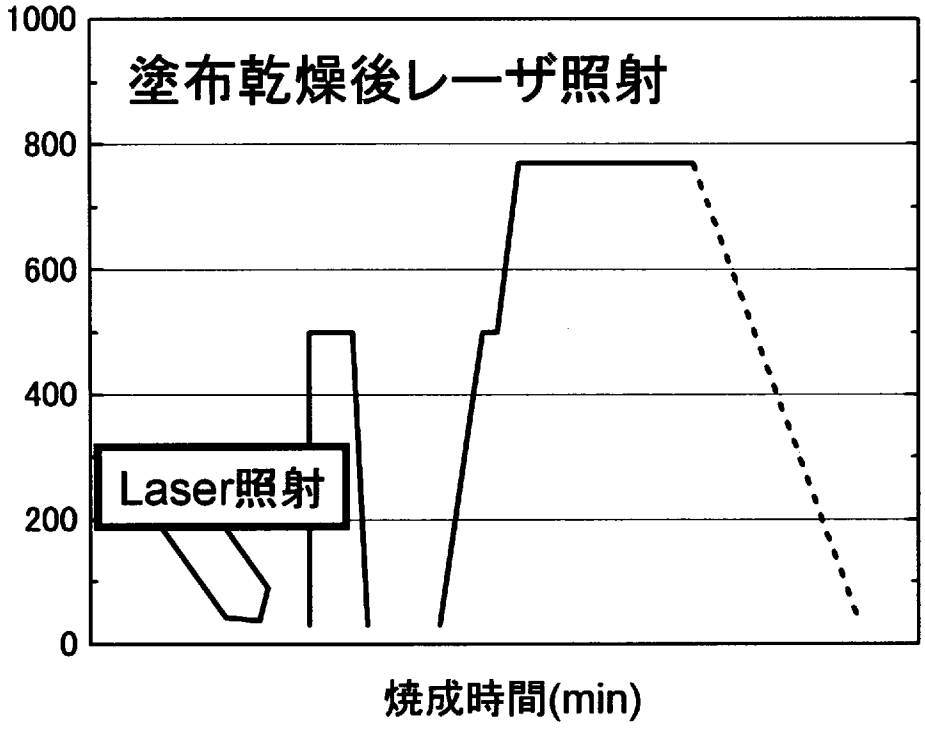
[図2]


1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Temp. (°C)
本焼成
仮焼成
Air
Ar
p(O2)
=100ppm
O2
0
60
120
0
60
120
180
240
Time (min)

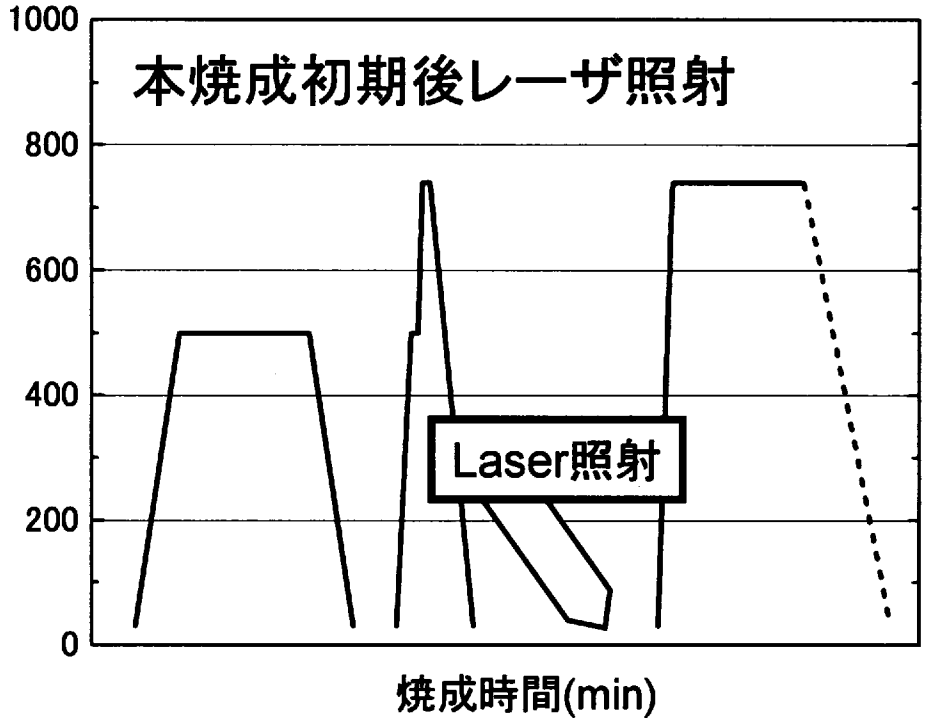
[図3]


T(arb. units)
照射前
10mJ/cm2
20mJ/cm2
C-H
CO2
カルボン酸
イオン
YBCO溶液/CeO2/Al2O3
KrFレーザ: 1Hz , 1800pulse
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wave number (cm-1)

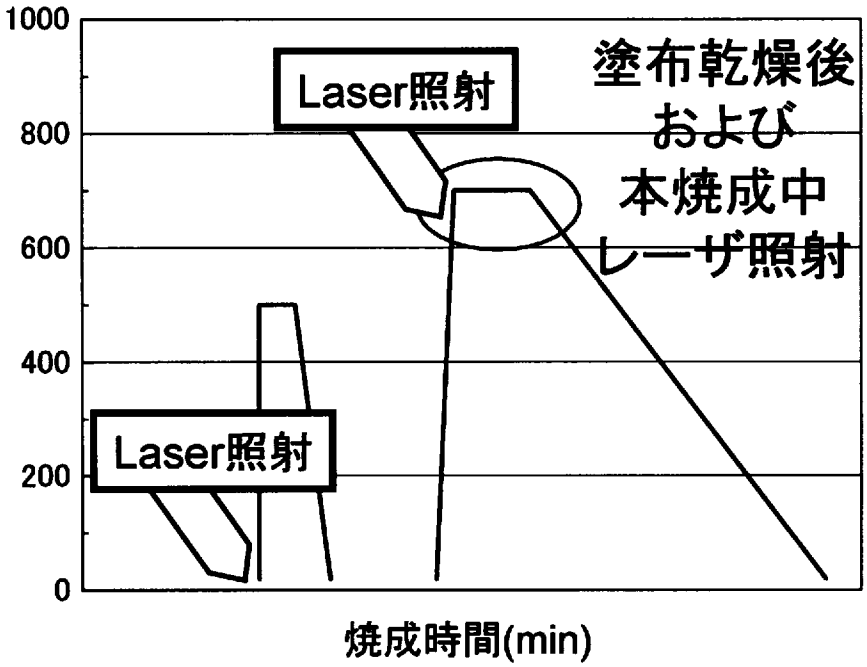
[図4]


1000
800
600
400
200
0
塗布乾燥後レーザ照射
Laser照射
焼成時間(min)

[図5]


1000
800
600
400
200
0
本焼成初期後レーザ照射
Laser照射
焼成時間(min)

[図6]


1000
800
600
400
200
0
Laser照射
塗布乾燥後
および
本焼成中
レーザ照射
Laser照射
焼成時間(min)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/314501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G3/00(2006.01)i, *C01G1/00*(2006.01)i, *H01B12/06*(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G3/00, C01G1/00, H01B12/06, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 64-35806 A (Hitachi, Ltd.), 06 February, 1989 (06.02.89), Claims; examples; page 2, lower right column, line 19 to page 3, lower right column (Family: none)	1-7
A	JP 1-197305 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 09 August, 1989 (09.08.89), Claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 64-87780 A (Mitsubishi Metal Corp.), 31 March, 1989 (31.03.89), Claims; examples (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 19 October, 2006 (19.10.06)	Date of mailing of the international search report 31 October, 2006 (31.10.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/314501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-216420 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 05 August, 1994 (05.08.94), Claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 9-42685 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 February, 1997 (14.02.97), Examples; Par. No. [0043] (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１４５０１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G3/00(2006.01)i, C01G1/00(2006.01)i, H01B12/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G3/00, C01G1/00, H01B12/06, H01B13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	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	関連する請求の範囲の番号
X	JP 64-35806 A（株式会社日立製作所）1989.02.06, 特許請求の範囲, 実施例, 第2頁右下欄第19行-第3頁右下欄（ファミリーなし）	1-7
A	JP 1-197305 A（株式会社村田製作所）1989.08.09, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-7
A	JP 64-87780 A（三菱金属株式会社）1989.03.31, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「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

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「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）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「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

「Ｔ」国際出願日又は優先日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

「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

「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

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１９．１０．２００６	３１．１０．２００６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　９３４３
大工原　大二
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 6-216420 A（株式会社半導体エネルギー研究所）1994.08.05，特許請求の範囲,実施例（ファミリーなし）	1-7
A	JP 9-42685 A（松下電器産業株式会社）1997.02.14，実施例,【0043】（ファミリーなし）	1-7