

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3556586号

(P3556586)

(45) 発行日 平成16年8月18日(2004.8.18)

(24) 登録日 平成16年5月21日(2004.5.21)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 3 O B 29/22

C 3 O B 29/22

5 O 1 C

H O 1 B 13/00

H O 1 B 13/00

5 6 5 D

H O 1 L 39/24

H O 1 L 39/24

Z A A B

請求項の数 14 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-269251(P2000-269251)
 (22) 出願日 平成12年9月5日(2000.9.5)
 (65) 公開番号 特開2002-80297(P2002-80297A)
 (43) 公開日 平成14年3月19日(2002.3.19)
 審査請求日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(73) 特許権者 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (73) 特許権者 391004481
 財団法人国際超電導産業技術研究センター
 東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開
 発ビル6階
 (74) 代理人 100077849
 弁理士 須山 佐一
 (72) 発明者 荒木 猛司
 東京都江東区東雲1丁目10番13号 財
 団法人国際超電導産業技術研究センター
 超電導工学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導体の製造方法、酸化物超電導体用原料、および酸化物超電導体用原料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ランタノイド属およびイットリウムから選択した1種類以上の金属元素、バリウム、および銅を含む混合酢酸塩水溶液をトリフルオロ酢酸と混合、反応させて、混合トリフルオロ酢酸金属塩水溶液を作成する混合・反応工程と、

前記混合・反応工程によって作成された混合トリフルオロ酢酸金属塩溶液を減圧下で蒸留して、水分および酢酸成分を削減した第1の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を作成する第1の蒸留工程と、

前記第1の蒸留工程によって作成された前記第1の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩に、アルコールを付加する付加工程と、

前記付加工程によってアルコールが加えられた前記第1の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を減圧下で蒸留して、水分および酢酸成分の合計含有量が2重量%以下の第2の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を作成する第2の蒸留工程と

前記第2の蒸留工程によって作成された第2の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を溶媒に溶解してコーティング溶液を作成する溶解工程と、

前記溶解工程によって作成されたコーティング溶液を基材に塗布し、混合トリフルオロ酢酸金属塩の膜を作成する成膜工程と、

前記成膜工程によって混合トリフルオロ酢酸金属塩の膜が作成された基材を熱処理して超電導体を作成する熱処理工程と

を具備したことを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

10

20

【請求項 2】

前記 1 種類以上の金属が、イットリウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、およびイッテルビウムの少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 3】

前記溶媒が、温度 30 、気圧 1013 hPa において液体の炭化水素化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 2 のいずれか 1 項に記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 4】

前記溶媒が、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、および 2 - プロパノールのいずれかを含むことを特徴とする請求項 3 記載の酸化物超電導体の製造方法。

10

【請求項 5】

前記第 2 の蒸留工程によって作成された前記第 2 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩に含まれる水分および酢酸成分の合計含有量が、0.5 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 6】

前記基材の少なくとも一部の表層が、超電導体との格子不整合が $\pm 7\%$ 以内で、水蒸気及びフッ化水素に対する耐浸食性を有する材料から形成されていることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 7】

前記基材の少なくとも一部の表層が、(100)配向の LaAlO_3 、結晶性セリアの表面層を有する(100)配向のマグネシアまたは(100)配向のイットリア安定化ジルコニアのいずれかから形成されていることを特徴とする請求項 6 記載の酸化物超電導体の製造方法。

20

【請求項 8】

前記熱処理工程が、トリフルオロ酢酸成分を分解して超電導前駆体を作成する前駆体作成工程と、前記前駆体作成工程によって作成された前記超電導前駆体から酸化物超電導体を作成する超電導体作成工程とを含むことを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 9】

前記前駆体作成工程が、加湿された純酸素雰囲気中で熱処理を行う工程を含むことを特徴とする請求項 8 記載の酸化物超電導体の製造方法。

30

【請求項 10】

前記超電導体作成工程が、加湿された酸素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で熱処理を行う工程を含むことを特徴とする請求項 8 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 11】

前記アルコールが、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、および 2 - プロパノールのいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項 12】

40

ランタノイド属の元素およびイットリウム、バリウム、および銅から選択した 1 種類以上の金属元素を含む酢酸塩水溶液をトリフルオロ酢酸と混合、反応させて、トリフルオロ酢酸金属塩溶液を作成する混合・反応工程と、

前記混合・反応工程によって作成された混合トリフルオロ酢酸金属塩溶液を減圧下で蒸留して、水分および酢酸成分を削減した第 1 の精製トリフルオロ酢酸金属塩を作成する第 1 の蒸留工程と、

前記第 1 の蒸留工程によって作成された前記第 1 の精製トリフルオロ酢酸金属塩に、アルコールを付加する付加工程と、

前記付加工程によって前記のアルコールが加えられた前記第 1 の精製トリフルオロ酢酸金属塩を減圧下で蒸留して、水分および酢酸成分の合計含有量が 2 重量%以下の第 2 の精製

50

トリフルオロ酢酸金属塩を作成する第2の蒸留工程と
を具備したことを特徴とする酸化物超電導体用原料の製造方法。

【請求項13】

前記第2の蒸留工程によって作成された前記第2の精製トリフルオロ酢酸金属塩に含まれる水分および酢酸成分の合計含有量が、0.5重量%以下であることを特徴とする請求項12項に記載の酸化物超電導体用原料の製造方法。

【請求項14】

前記アルコールが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、および2-プロパノールのいずれかを含むことを特徴とする請求項12ないし13のいずれか1項に記載の酸化物超電導体用原料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化物超電導体の製造方法、酸化物超電導体用原料、および酸化物超電導体用原料の製造方法に関し、特にトリフルオロ酢酸金属塩を用いた酸化物超電導体の製造方法、酸化物超電導体用原料、および酸化物超電導体用原料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化物超電導体は、超電導コイル、超電導マグネット、核融合炉、磁気浮上列車、加速器、磁気診断装置(Magnetic Resonance Imaging等)、超電導磁気エネルギー蓄積(Superconducting Magnetic Energy Storage)等への応用が期待され、この一部は既に実用化されつつある。

【0003】

酸化物超電導体には、ピスマス系、イットリウム系の超電導体があり、磁場下でも臨界電流密度等の特性の低下が生じにくいことから、イットリウム系超電導体が注目されている。

【0004】

イットリウム系超電導体の製造方法として、パルスレーザ(Pulse Laser)法、液相成長堆積(Liquid Phase Epitaxy)法、電子ビーム(Electron Beam)法等があるが、有機金属堆積(Metal Organic Deposition)法は真空を必要とせず低コストで酸化物超電導を製造可能なことから注目を集めている。そして、有機金属堆積法の中でもフッ素化合物のトリフルオロ酢酸を用いたトリフルオロ酢酸-有機金属堆積(Tri-Fluoroacetic Acid Metal Organic Deposition)法(以下、「TFA-MOD法」という)はその簡便性から将来性が注目されている。

【0005】

TFA-MOD法として、金属酢酸塩と水とを出発原料とする方法がGupta(参考文献:A. Gupta, et al, Appl. Phys. Lett. vol. 52 (No. 24), page 2077 (1988))あるいはMcIntyre、Cima(参考文献:P. C. McIntyre, et al, Appl. Phys. vol. 68 (No. 8), page 4183 (1990))等によって試みられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、金属酢酸塩と水とを出発原料として高い特性を有する酸化物超電導体を製造するのは困難であった。その結果、この方法によって、例えば膜厚0.1 μm 以上で1 MA/cm^2 を越える臨界電流密度を有する超電導体が製造されたとの報告は行われていない。

【0007】

本発明はこのような課題を解決するためになされたもので、金属酢酸塩を出発原料として利用可能で、なおかつ高い特性を有する酸化物超電導体を製造する方法を提供することを

10

20

30

40

50

目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

(1) 上記目的を達成するために、本発明の酸化物超電導体の製造方法は、ランタノイド属およびイットリウムから選択した1種類以上の金属元素、バリウム、および銅を含む混合酢酸塩水溶液をトリフルオロ酢酸と混合、反応させて、混合トリフルオロ酢酸金属塩水溶液を作成する混合・反応工程と、前記混合・反応工程によって作成された混合トリフルオロ酢酸金属塩水溶液から水分および酢酸成分の合計含有量が、2重量%以下である精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を作成する精製工程と、前記精製工程によって作成された混合トリフルオロ酢酸金属塩を溶媒に溶解してコーティング溶液を作成する溶解工程と、前記溶解工程によって作成されたコーティング溶液を基材に塗布し、混合トリフルオロ酢酸金属塩の膜を作成する成膜工程と、前記成膜工程によって混合トリフルオロ酢酸金属塩の膜が作成された基材を熱処理して超電導体を作成する熱処理工程とを具備したことを特徴とする。

10

【0009】

水分および酢酸成分の合計含有量が、2重量%以下である精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を作成することで、優れた特性の酸化物超電導体を作成できる。

【0010】

ここで、前記精製工程が、前記混合・反応工程によって作成された混合トリフルオロ酢酸金属塩溶液を減圧下で蒸留して、水分および酢酸成分を削減した第1の精製トリフルオロ酢酸金属塩を作成する第1の蒸留工程と、前記第1の蒸留工程によって作成された前記第1の精製トリフルオロ酢酸金属塩に、該第1の精製トリフルオロ酢酸金属塩中の水分および酢酸成分と置換しうる置換可能物質を付加する付加工程と、前記付加工程によって前記置換可能物質が加えられた前記第1の精製トリフルオロ酢酸金属塩を減圧下で蒸留して、水分および酢酸成分を削減した第2の精製トリフルオロ酢酸金属塩を作成する第2の蒸留工程とを具備することができる。

20

【0011】

第1の精製トリフルオロ酢酸金属塩中の水分および酢酸成分と置換しうる置換可能物質を付加し、減圧下で蒸留することによって作成される第2の精製トリフルオロ酢酸金属塩は、第1の精製トリフルオロ酢酸金属塩中の水分および酢酸成分の多くが置換可能物質と置換されている。この結果、第2の精製トリフルオロ酢酸金属塩中の水分および酢酸成分の合計含有量は、第1の精製トリフルオロ酢酸金属塩に比べて削減される。この第2の精製トリフルオロ酢酸金属塩を用いることで、優れた特性の超電導体の作成が可能となる。

30

【0012】

(2) 本発明に係る酸化物超電導体用原料は、ランタノイド属の金属およびイットリウムから選択した1種類以上の金属、バリウム、および銅の混合トリフルオロ酢酸金属塩を含む酸化物超電導体製造用原料であって、水分および酢酸成分の合計含有量が、混合トリフルオロ酢酸金属塩の0.5重量%以下であることを特徴とする。

【0013】

この酸化物超電導体用原料は、必要に応じて適当な混合比で混合することにより、Y123系の酸化物超電導体を作成するための原料として用いることができる。そして、この原料には水分および酢酸成分の合計含有量が0.5重量%以下であることから、極めて優れた特性の酸化物超電導体の作成が可能となる。

40

【0014】

(3) 本発明に係る酸化物超電導体用原料の製造方法は、ランタノイド属の金属およびイットリウム、バリウム、および銅から選択した1種類以上の金属を含む酢酸塩水溶液をトリフルオロ酢酸と混合、反応させて、トリフルオロ酢酸金属塩溶液を作成する混合・反応工程と、前記混合・反応工程によって作成された混合トリフルオロ酢酸金属塩溶液を減圧下で蒸留して、水分および酢酸成分を削減した第1の精製トリフルオロ酢酸金属塩を作成する第1の蒸留工程と、前記第1の蒸留工程によって作成された前記第1の精製トリフル

50

オロ酢酸金属塩に、該第1の精製トリフルオロ酢酸金属塩中の水分および酢酸成分と置換しうる置換可能物質を付加する付加工程と、前記付加工程によって前記置換可能物質が加えられた前記第1の精製トリフルオロ酢酸金属塩を減圧下で蒸留して、水分および酢酸成分の合計含有量が2重量%以下の第2の精製トリフルオロ酢酸金属塩を作成する第2の蒸留工程とを具備したことを特徴とする。

【0015】

第1の蒸留工程、および付加工程、第2の蒸留工程によって、水分および酢酸成分の合計含有量が2重量%以下の第2の精製トリフルオロ酢酸金属塩を作成でき、この第2の精製トリフルオロ酢酸金属塩は優れた特性の超電導体を作成するための混合用原料として利用できる。

10

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

（第1の実施形態）

図1は本発明の第1の実施の形態に係る酸化物超電導体の製造方法の工程を示すフロー図である。

図1に示すように本発明に係る酸化物超電導体の製造方法はS11からS19の工程で表されている。

【0017】

（1）ランタノイド属およびイットリウム（Y）から選択した1種類以上の金属元素、バリウム、および銅を含む酢酸塩を水に溶解し、混合酢酸金属塩溶液を作成する（S11）。

20

【0018】

図1では、「ランタノイド属およびイットリウムから選択した1種類以上の金属元素」としてイットリウム（Y）を用いた例を示している。以下のステップS12～S19の工程においても「イットリウム」は、全て「ランタノイド属およびイットリウムから選択した1種類以上の金属元素」の代表例を表すものとする。

【0019】

「ランタノイド属」は、原子番号57のランタンから原子番号71のルテチウムまでの金属元素群をいい、例えばネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ガドリニウム（Gd）、イッテルビウム（Yb）が含まれる。従い、「ランタノイド属の金属およびイットリウムから選択した1種類以上の金属」として、例えばサマリウム（Sm）やサマリウムとイットリウムの混合体が含まれうる。

30

【0020】

これら「1種類以上の金属元素」、バリウム、銅の酢酸塩はそれぞれ金属イオンのモル比で1：2：3になるように混合することが、良好な特性の酸化物超電導体を作成する上で好ましい。これはいわゆるY123系の酸化物超電導体（例えば、 $Ba_2YCu_3O_7$ ）の結晶構造に基づくものである。但し、この比率からの多少のズレは許容されうる。

【0021】

「水」としては例えばイオン交換法等で作成された純水を用いることが、不純物の混入を防ぐ上で好ましい。

40

【0022】

このように例えば、酢酸イットリウム（ $Y(OCOCH_3)_3$ ）、酢酸バリウム（ $Ba(OCOCH_3)_2$ ）、酢酸銅（ $Cu(OCOCH_3)_2$ ）それぞれの水和物の粉末を純水に溶解することで、Y、Ba、Cuのイオンがモル比で約1：2：3の割合で含まれる混合酢酸金属塩の水溶液が作成できる。

【0023】

（2）混合酢酸塩水溶液をトリフルオロ酢酸（ CF_3COOH ）と混合、反応させて、混合トリフルオロ酢酸金属塩水溶液を作成する（S12）。

【0024】

50

溶液を混合した結果、「１種類以上の金属元素」（イットリウム等）、バリウム、銅のイオンがトリフルオロ酢酸と反応して、例えばトリフルオロ酢酸イットリウム（ $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Y}$ ）、トリフルオロ酢酸バリウム（ $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ ）、トリフルオロ酢酸銅（ $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ ）が含まれる混合トリフルオロ酢酸金属塩の溶液が作成される。

【００２５】

このときのトリフルオロ酢酸の混合量は、混合酢酸塩の酢酸基が全てトリフルオロ酢酸基に置き換わるように、混合酢酸塩と反応等モル量（等モル量ずつ反応し、余りの分子が生じない）とするのが好ましい。

【００２６】

（３）混合トリフルオロ酢酸金属塩水溶液を減圧下で蒸留し、第１の精製トリフルオロ酢酸金属塩を作成する（Ｓ１３）。

【００２７】

例えば、ロータリーエバポレータ等を用いて溶液を入れた容器を減圧しながら加熱することで混合トリフルオロ酢酸金属塩溶液から水分および酢酸成分を蒸留する。ここで、溶液を入れた容器を回転させながら蒸留するのが、均質な第１の精製トリフルオロ酢酸金属塩を作成する上で好ましい。

【００２８】

蒸留時には、圧力、及び温度を適宜調整し、突沸を防止しつつ残留する水分および酢酸成分できる限り少なくなるようにする。例えば蒸留初期には圧力を１２０ｈＰａ、温度を４０とし、水分および酢酸成分の減少に伴い徐々に減圧、昇温を行う。このときの蒸留時間は、例えば８時間程度である。

その結果、半透明青色のゲルまたはゾル状の第１の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を得ることができる。この第１の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩中には、蒸発しきれなかった水分と酢酸成分が、合計含有量にして例えば２～８重量％程度含まれる。

【００２９】

（４）第１の精製トリフルオロ酢酸金属塩に、第１の精製トリフルオロ酢酸金属塩中の酢酸成分と置換しうる置換可能物質を付加し、混合トリフルオロ酢酸溶液を作成する（Ｓ１４）。

【００３０】

混合トリフルオロ酢酸金属塩はゾルあるいはゲル状の物質であり、トリフルオロ酢酸イットリウム等のトリフルオロ酢酸金属塩分子が水素結合等で近接して存在し、その隙間に水分子と酢酸分子が物理的または静電的に結合して存在している。これが、水分と酢酸成分を完全に除去することが困難な理由である。

【００３１】

混合トリフルオロ酢酸金属塩から水分と酢酸成分を除去することで、優れた特性の酸化物超電導体を得ることができる。即ち、水分の除去が不十分であると、基材上への混合トリフルオロ酢酸金属塩の成膜が行いにくくなる。また酢酸成分が残留すると、酸化物超電導体の作成時に酸化物超電導体内に炭素が残留するため臨界電流密度が低下しやすくなる。

【００３２】

水分と酢酸成分を除去するために、第１の精製トリフルオロ酢酸金属塩にその中の水分および酢酸成分と置換しうる置換可能物質を付加する。次のステップＳ１５の第２の蒸留工程を実施することにより、この置換可能物質が精製トリフルオロ酢酸金属塩中の水分および酢酸成分と置換し、トリフルオロ酢酸金属塩中の水分および酢酸成分が低減される。

【００３３】

この置換可能物質は、精製トリフルオロ酢酸金属塩中の水分および酢酸成分との置換が可能である他に、トリフルオロ酢酸金属塩と反応しにくく、さらには超電導体の作成時に超電導体内に残留しにくい性質を有する必要がある。その結果、置換可能物質として、常温、常圧（３０、１０１３ｈＰａ）で液体状態の水酸基を有する低級炭化水素化合物、例えばメタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール等を選択することが

10

20

30

40

50

できる。

【0034】

低級アルコールであることを要するのは、炭素数が多い炭化水素化合物では後述のステップS18において超電導前駆体を作成した際に超電導前駆体中に炭素が残留し易くなるからである。超電導前駆体、ひいては超電導体中の炭素の残留は、超電導特性の低下を招く原因となり得る。

【0035】

この置換可能物質を混合トリフルオロ酢酸金属塩中に残留した水分および酢酸成分の合計含有量より十分多く、例えば、残留した水分と酢酸成分の合計重量の50～200倍の置換可能物質を付加し、混合トリフルオロ酢酸塩溶液を作成する。その結果、この混合トリフルオロ酢酸塩溶液中の水分と酢酸成分の合計含有量の重量%は、混合トリフルオロ酢酸塩と比較して1/50～1/200に低下する。

10

【0036】

(5)置換可能物質が加えられた前記第1の精製トリフルオロ酢酸金属塩溶液を減圧下で蒸留して、第2の精製トリフルオロ酢酸金属塩を作成する(S15)。

【0037】

例えば、ロータリーエバポレータ等を用いて溶液を入れた容器を減圧しながら加熱することで混合トリフルオロ酢酸金属塩溶液を蒸留し、水分および酢酸成分を除去する。

【0038】

このときの温度、圧力は、水分および酢酸成分ができるだけ蒸発しやすいように置換可能物質に応じて圧力および温度を適宜制御する。例えば置換可能物質としてメタノールを用いる場合には、蒸留初期に圧力240Pa、温度35とし、水分および酢酸成分の蒸発に伴い、徐々に減圧、昇温を行う。

20

【0039】

置換可能物質として例えばメタノールを用いた場合、その沸点は水や酢酸に比べて低い。このため、混合トリフルオロ酢酸金属塩溶液からはメタノールの方が水分や酢酸成分よりも多く蒸発するが、メタノールの蒸発に伴って水分や酢酸成分の蒸発が起こる。このため、蒸留に伴い、混合トリフルオロ酢酸金属塩溶液中の水分や酢酸成分は減少してゆく。ここで、溶液を入れた容器を回転させながら水分を蒸留させるのが、均質な第2の精製トリフルオロ酢酸金属塩を作成する上で好ましい。

30

【0040】

以上のように、ステップS14、S15の結果として第1の精製混合トリフルオロ酢酸から水分および酢酸成分が除去され、第2の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩が作成される。

【0041】

この第2の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩は、半透明青色のゲルあるいはゾル状の物質であり、互いに結合されたトリフルオロ酢酸金属塩分子の隙間にメタノール等の置換可能物質の分子、さらには水分子および酢酸分子が存在している。

【0042】

しかし、第2の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩では、第1の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩中に含まれていた水分および酢酸成分の多くが置換可能物質と置き換わっているため、水分および酢酸成分の含有量が減少している。例えば、第1の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩中に含まれていた水分および酢酸成分の合計含有量が8重量%だとして、その90%が置換可能物質と置き換われば、第2の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩中の水分および酢酸成分の合計含有量は $8 \times 0.1 = 0.8$ 重量%となる。

40

【0043】

このようにして第2の精製混合トリフルオロ酢酸の水分および酢酸成分の合計含有量を2重量%以下とすることが可能である。その結果、この第2の精製混合トリフルオロ酢酸を用いて良好な特性を有する超電導体の作成が可能となる。

【0044】

50

実際には90%より良い割合で水分、酢酸成分を置換可能物質で置き換えることが可能であり、第2の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩中の水分と酢酸成分の合計含有量を0.5重量%未満とすることが可能となる。

【0045】

(6) 第2の精製混合トリフルオロ酢酸塩を溶媒で希釈し、コーティング溶液を作成する(S16)。

【0046】

溶媒としては、常温、常圧(30、1013hPa)で液体状態の炭化水素化合物、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、および2-プロパノール等の低級炭化水素化合物を用いることができる。低級炭化水素化合物であることを要するのは、炭素数が多い炭化水素化合物では後述のステップS18において超電導前駆体を作成した際に超電導前駆体中に炭素が残留し易くなるからである。超電導前駆体、ひいては超電導体中の炭素の残留は、超電導特性の低下を招く原因となり得る。

【0047】

希釈に際してはコーティング溶液を適切な粘度とすべく希釈の度合いを調整する。基材上に所定の膜厚の混合トリフルオロ酢酸金属塩膜を作成するためである。即ち、膜厚を厚くしたければ粘度を大きく、膜厚を薄くしたければ粘度が低くなるように、溶媒の付加量を調整する。

【0048】

(7) 基材へコーティング溶液を塗布し、混合トリフルオロ酢酸金属塩の膜を形成する(S17)。

【0049】

基材としては、基材の少なくとも一部の表層が、酸化物超電導体との格子不整合が±7%以内で、水蒸気及びフッ化水素に浸食されにくい材料から形成されていることが好ましい。

【0050】

本件の酸化物超電導体では、Y123系の結晶構造が超電導を発現するために必要である。従い、基材上にY123構造の結晶成長を行うために、この結晶構造と格子整合が行われていることが好ましいことになる。

【0051】

また、後述する超電導体の形成工程(ステップS18, S19)で、水蒸気を用い、ステップS19では超電導前駆体の分解の結果としてフッ化水素等のフッ化物が発生することから、基材が水分およびフッ化水素等のフッ化物によって浸食されにくい材料であることが好ましいことになる。

【0052】

この条件を満たす材料の例として、▲1▼(100)配向のLaAlO₃、▲2▼結晶性セリア(CeO₂)の表面層を有する(100)配向のマグネシア(MgO)または、▲3▼結晶性セリアの表面層を有する(100)配向のイットリア安定化ジルコニア(YSZ)が挙げられる。

【0053】

▲2▼、▲3▼の結晶性セリアは、表面の格子方向と45度方向でY123結晶構造との格子の整合が行われる。このように格子整合とは、格子間隔が一致することに限られない。本来の格子の方向にとらわれず、格子間の間隔が一致すれば互いの格子が整合しているといって差し支えない。

【0054】

基材へのコーティング溶液の塗布は、例えば、基材にコーティング溶液を滴下して基材を回転させるスピンコート、コーティング溶液内に基材を浸して引き上げるディップコート等種々の方法を適用することができる。このとき、例えばスピンコートでは基材の回転速度および回転加速時間を調整することで混合トリフルオロ酢酸金属塩の膜の膜厚を制御することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

なお、メタノール等蒸気圧の高い溶媒を用いればスピンコート中に溶媒が蒸発するので、特段の乾燥工程を必要としない。

【 0 0 5 6 】

(8) 混合トリフルオロ酢酸金属塩膜を熱処理し、超電導前駆体を作成する (S 1 8) 。

【 0 0 5 7 】

この熱処理は、混合トリフルオロ酢酸金属塩膜が形成された基材を熱処理炉に設置し、熱処理炉内を加湿酸素雰囲気にした状態で行われる。

【 0 0 5 8 】

図 2 はこの熱処理工程中の時間と温度の関係を表すグラフの 1 例である。

10

▲ 1 ▼ 時刻 0 から t a 1 (熱処理開始から 7 分程度) の間に熱処理炉内の温度は室温から 1 0 0 まで急激に上昇する。このとき熱処理炉内は常圧の乾燥した酸素雰囲気中に置かれる。なお、この後の熱処理工程は全て常圧下で行うことができる。

【 0 0 5 9 】

▲ 2 ▼ 時刻 t a 1 になったとき熱処理炉内の雰囲気は加湿した常圧の純酸素雰囲気に変更になる。そして、時刻 t a 1 から t a 2 の間に (熱処理開始から 1 7 時間程度) 熱処理炉内の温度は 1 0 0 から 2 5 0 に上昇する。

【 0 0 6 0 】

このときの加湿した純酸素雰囲気は、例えば、湿度 4 . 2 ~ 1 2 . 1 % の範囲に設定する。湿度を調整するには所定の温度の水内に雰囲気ガス (酸素ガス) の気泡を通すことで行える。即ち、水中を通過したときの気泡内の飽和蒸気圧によって湿度が決まるのであり、この飽和蒸気圧は温度によって決定される。

20

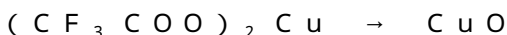
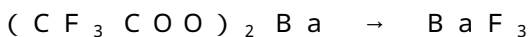
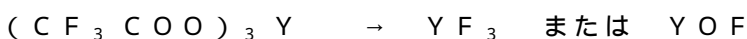
【 0 0 6 1 】

▲ 3 ▼ 時刻 t a 2 から t a 3 の間 (1 時間 4 0 分間程度) に炉内の温度は 2 5 0 から 3 0 0 に、その後時刻 t a 3 から t a 4 の間 (2 0 分間程度) に 4 0 0 まで上昇される。このときも熱処理炉内の雰囲気は加湿した純酸素雰囲気に保たれる。時刻 t a 4 の後、熱処理炉は自然冷却が行われる。このとき雰囲気ガスの流入は停止されるが、雰囲気ガスとして加湿した酸素ガスが滞留している。

【 0 0 6 2 】

以上の熱処理の結果、混合トリフルオロ酢酸金属のトリフルオロ酢酸成分は分解して超電導前駆体が形成される。具体的には、例えば次のような反応が生じる。

30



【 0 0 6 3 】

このときトリフルオロ酢酸成分は気体成分として分解するため、炭素元素の超電導前駆体中への残留はほとんどない。

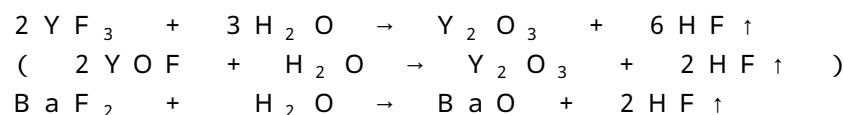
【 0 0 6 4 】

(9) 超電導前駆体に熱処理および酸素アニールを施し、超電導体を作成する (S 1 9)

40

【 0 0 6 5 】

熱処理の際の雰囲気ガスに水蒸気を含ませることで、超電導前駆体 (例えば、Y F₃ または Y O F、B a F₂、C u O) 内のフッ化物は、以下のように水分と反応してフッ化水素を発生し、酸化物になる。



【 0 0 6 6 】

これらの酸化物は直ちに B a₂ Y C u₃ O_{6.5} を形成する。この酸化物 B a₂ Y C u₃ O_{6.5} に対して酸素アニールによる酸素量の調整が行われ、B a₂ Y C u₃ O₇ の Y 1

50

2 3 系酸化物超電導体が生成される。

【 0 0 6 7 】

図 3 はこの熱処理およびアニール工程中の時間と温度の関係を表すグラフの 1 例である。

▲ 1 ▼ 熱処理が開始されると熱処理炉内は室温から昇温される、このとき昇温工程の初期には Ar ガス等の不活性ガス（窒素ガスでも差し支えない、以下も同様）に 1 0 0 0 p p m の酸素ガスを混合してなる乾燥した混合ガスが熱処理炉内に満たされる（時刻 t b 1（熱処理開始から 4 分程度、温度 1 0 0 ）まで）。

【 0 0 6 8 】

ここで、この混合ガスは常圧で差し支えなく、以下の熱処理および酸素アニールもこの点同様である。

なお、ここでの酸素濃度 1 0 0 0 p p m、処理時間 4 分間等は 1 例であり、他の条件で処理することも可能である。この点、以下の熱処理工程等も同様である。

【 0 0 6 9 】

▲ 2 ▼ 時刻 t b 1 に雰囲気ガスが、加湿した不活性ガスと酸素の混同ガス（湿度 4 . 2 ~ 1 2 . 1 %、1 0 0 0 p p m の酸素を混合）に切り替わる。その後時刻 t b 2（熱処理開始から 3 8 分程度）に熱処理炉内の温度は 7 7 5 まで上昇し、さらに時刻 t b 2 ~ t b 3 の間（1 0 分間程度）に 8 0 0 まで上昇し、時刻 t b 3 ~ t b 4 までの間（1 時間程度）一定に保たれる。

雰囲気ガスが加湿されていることにより、超電導前駆体にその分解に用いられる水分が供給されることになる。

【 0 0 7 0 】

▲ 3 ▼ 時刻 t b 4 に雰囲気ガスが再び乾燥した不活性ガスと酸素ガスの混同ガス（1 0 0 0 p p m の酸素を混合、常圧）に切り替えられる。その後、時刻 t b 4 ~ t b 5（1 0 分間程度）まで熱処理炉内は 8 0 0 に保たれ、その後ゆっくり温度を低下して行き時刻 t b 6 のとき（熱処理開始から 3 時間 3 2 分程度）に 5 2 5 となる。

【 0 0 7 1 】

以上の ▲ 1 ▼ ~ ▲ 3 ▼ までは熱処理工程であり、この間に超電導前駆体は水分との反応によってフッ化水素を発生して分解して酸化物となり、これらの酸化物から直ちに $Ba_2YCu_3O_{6.5}$ が形成される。

【 0 0 7 2 】

▲ 4 ▼ 時刻 t b 6 に雰囲気ガスが常圧の乾燥酸素ガスに切り替えられ、酸素アニールの工程が開始される。

【 0 0 7 3 】

時刻 t b 6 から t b 7 の間（2 6 分間程度）は、時刻 t b 5 から t b 6 までの間と同様のペースで温度が低下し、時刻 t b 7 に 4 5 0 になる。

【 0 0 7 4 】

時刻 t b 7 から t b 8 までの間（3 0 分間）、温度は 4 5 0 に保たれ酸素アニールがさらに進行する。時刻 t b 8（熱処理開始から 4 時間 2 8 分程度）で酸素アニールの工程は終了し、熱処理炉は冷却される。なお、この冷却中も乾燥酸素ガス雰囲気が保たれている。

【 0 0 7 5 】

（第 2 の実施形態）

図 4 は本発明の第 2 の実施形態に係る酸化物超電導体の製造方法を示すフロー図である。このフロー図に示すステップ S 2 1 ~ S 2 9 は、それぞれ図 1 のステップ S 1 1 ~ S 1 9 と対応している。

【 0 0 7 6 】

本実施形態においてもイットリウムは「ランタノイド属およびイットリウム（Y）から選択した 1 種類以上の金属元素」を代表するものとして表されている。本実施形態では、S 2 1 で酢酸イットリウム、酢酸バリウム、酢酸銅を別個に水に溶解し 3 種類の酢酸金属塩水溶液 A、B、C を作成している。その後も S 2 2 ~ S 2 5 において、トリフルオロ酢酸

10

20

30

40

50

金属塩 A, B, C、第 1 のトリフルオロ酢酸金属塩 A, B, C、第 2 のトリフルオロ酢酸金属塩 A, B, C がそれぞれ個別に作成されている。そして、S 2 6 において第 2 のトリフルオロ酢酸金属塩 A, B, C を混合しコーティング溶液を作成している。

【0077】

即ち、本実施形態ではイットリウム、バリウム、銅を S 2 1 ~ S 2 5 まで個別に処理し、S 2 6 に至って混合する点が第 1 の実施形態と相違する。

【0078】

このようにトリフルオロ酢酸イットリウム等を別個に精製しておき、コーティング溶液を作成する直前で混合しても酸化物超電導体の作成は可能である。

【0079】

本実施形態はその他の点では、第 1 の実施形態と特に変わることが無いので説明を省略する。

【0080】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。

(実施例 1)

酢酸イットリウム ($Y(O C O C H_3)_3$)、酢酸バリウム ($Ba(O C O C H_3)_2$)、酢酸銅 ($Cu(O C O C H_3)_2$) の水和物の粉末を純水にそれぞれのモル比 1 : 2 : 3 で溶解し (図 1 の S 1 1 に対応、以下同様)、反応等モル量のトリフルオロ酢酸と混合、攪拌を行い Y、Ba、Cu のイオンのモル比が 1 : 2 : 3 の混合トリフルオロ酢酸金属塩溶液を得る (S 1 2)。

【0081】

得られた混合トリフルオロ酢酸金属塩溶液をナス型フラスコに入れ、ロータリーエバポレータで減圧しながら 12 時間蒸留し半透明青色のゲルまたはゾル状の第 1 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を得る (S 1 3)。

【0082】

第 1 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩のゾルまたはゲルを構成する水分と酢酸成分の合計含有量 (第 1 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩に対して 2 ~ 8 重量 % 程度) を第 1 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩の重量を計測することで測定する。そして、重量でこの合計含有量の 100 倍に相当するメタノール (置換可能物質) を加えて、第 1 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を溶解し、混合トリフルオロ酢酸溶液を作成する (S 1 4)。この溶液をロータリーエバポレータ中で減圧下において蒸留を 8 時間行い、半透明青色のゲルまたはゾルからなる第 2 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を得る (S 1 5)。

【0083】

得られた第 2 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を溶媒としてのメタノールに溶解し、金属イオン換算でそれぞれ 1.52 M (mol/l)、2.34 M、2.78 M のコーティング溶液を得た (S 1 6)。

【0084】

それぞれの濃度のコーティング溶液を用い、基材として結晶方位が (100) の LaAlO₃ の単結晶基板上にスピコートにより加速時間 0.4 秒、回転速度 4000 r.p.m.、回転の保持時間 120 秒の条件で塗布、乾燥し成膜を行った (S 1 7)。

【0085】

図 2 に示した温度条件で、4.2 % の加湿雰囲気中で熱処理を行い超電導前駆体を作成した (S 1 8)。

【0086】

その後、図 3 の温度条件でアルゴンに 1000 ppm の酸素を混合した 4.2 % 加湿の混合ガス雰囲気中での熱処理、および乾燥純酸素雰囲気中での酸素アニールを行い超電導体を作成した (S 1 9)。

【0087】

得られた超電導体は、X 線回折 (X-Ray Diffraction) 測定により結晶配向

10

20

30

40

50

の相の同定および優先配向性の分析を行った。また、直流 4 端子法を用いて温度 77 K 磁場 0 T における臨界電流 (I_c) の測定を行い、これを超電導体膜の断面積で除算して臨界電流密度 (J_c) を求めた。超電導体膜の断面積は、誘起結合プラズマ発光 (Induced Coupled Plasma) 分光法により超電導体膜の全量を求め、これを超電導体膜の表面積で除算して算出した。

【0088】

図 5 に X 線回折の測定結果を、図 6 に臨界電流密度の測定結果を示す。ここで、比較例として図 1 のステップ S 14、S 15 を行わないで超電導体を作成したものを用いた。

【0089】

図 5 の横軸は、X 線として Cu K - α 線を用いた場合の回折角 2θ を、縦軸として回折強度 (任意単位) を表したグラフであり、上段が実施例 1 を下段が比較例を示している。実施例 1 でも比較例でもほぼ同様の回折パターンを示しており Y 123 系の超電導体結晶構造が形成されていることが判る。

【0090】

図 6 は横軸がコーティング溶液作成前の第 2 の精製トリフルオロ酢酸金属塩中の水分と酢酸成分の合計含有量を、縦軸が臨界電流密度 (J_c) を表したグラフである。そして、○が実施例 1 を、×が比較例をグラフ上にプロットしたものである。このときの超電導体の膜厚は、全て 0.15 μm に揃えている。

【0091】

比較例は水分と酢酸成分の合計含有量が 3 ~ 6 重量% 程度の範囲なのに対して、実施例 1 では合計含有量が 2 % 未満であり、.5 重量% 未満のものも含まれている。即ち、図 1 のステップ S 14、S 15 を省略した超電導体の製造工程では、水分と酢酸成分の合計含有量が 2 % 未満の精製トリフルオロ酢酸金属塩が作成できていない。

【0092】

臨界電流密度は水分と酢酸成分の合計含有量が小さいほど大きな値を示している。精製トリフルオロ酢酸金属塩中の水分と酢酸成分の合計含有量が 2 % を越える比較例では臨界電流密度が良くても 1×10^6 [A / cm^2] 程度なのに対し、合計含有量が 2 重量% 未満の実施例 1 では 1×10^6 [A / cm^2] を越えている。そして、合計含有量が 0.5 重量% 未満では 2×10^6 [A / cm^2] を越え、 5×10^6 [A / cm^2] に迫る値を示したものもある。

【0093】

以上から、実施例 1 と比較例では結晶構造自体はほとんど変わらないものの、臨界電流密度に相違があり、これは水分と酢酸成分の合計含有量によって決まってくることがわかる。これは、水分と酢酸成分、特に酢酸成分が超電導体を形成したときに結晶構造中の不純物となり、超電導電流を阻害することによるものと考えられる。

【0094】

(実施例 2)

実施例 2 では実施例 1 と同様に出発物質として、酢酸イットリウム、酢酸バリウム、酢酸銅を用いた。そして、ステップ S 11 ~ S 13 は第 1 の実施例と同一の工程とした。

【0095】

その後、ステップ S 14、S 15 において、メタノールに替えエタノールを用いて第 1 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を溶解し、精製を行った。

【0096】

具体的には、ステップ S 14 で第 1 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩中の水分と酢酸成分の合計含有量の 50 ~ 100 倍の重量のエタノールを加え、その溶液をロータリーエバポレータを用いて減圧下で蒸留を 10 時間行い第 2 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を得た (S 15)。蒸留時間が長くなっているのは、エタノールの蒸気圧が、メタノールより低いことに対応している。

【0097】

得られた第 2 の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を第 1 の実施例と同様にメタノールで希

10

20

30

40

50

釈し、金属イオン換算で 1.52 M (mol/l) のコーティング溶液を作成した (S 16)。

【0098】

その後、第1の実施例とほぼ同様の工程で超電導体を作成した (S 17 ~ S 19)。ここで、ステップ S 18 の超電導前駆体の作成における加湿純酸素雰囲気湿度を 12.1% とし、ステップ S 17 で用いる基材および塗布条件、およびステップ S 19 の熱処理・アニール条件は実施例1と同一とした。

【0099】

以上のように作成した超電導体の臨界電流密度を測定したところ、温度 77 K 、磁場 0 T の条件下で 3.5 MA/cm^2 と実施例1同様に良好な超電導特性を示した。

10

【0100】

(実施例3)

実施例3では出発物質として、酢酸サマリウム、酢酸バリウム、酢酸銅の水和物を用い、これを純水に溶解し Sm、Ba、Cu の金属イオンモル比が $1:2:3$ の混合酢酸金属塩水溶液を得た (S 11)。その後の、ステップ S 12 ~ S 13 は第1の実施例と同一の工程とした。

【0101】

その後、ステップ S 14、S 15 において、メタノールに替え 1 - プロパノール、2 - プロパノールをそれぞれ用いて第1の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を溶解し、精製を行った。

20

【0102】

具体的には、第1の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩中の水分と酢酸成分の合計含有量の50倍の1 - プロパノールまたは2 - プロパノールをそれぞれ加え、2種類の混合トリフルオロ酢酸金属塩溶液を作成した (S 14)。その溶液をそれぞれロータリーエバポレータを用いて減圧下で蒸留を12時間行い2種類の第2の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を得た (S 15)。ここで、蒸留時間が長くなっているのは、プロパノールの蒸気圧が、メタノールやエタノールより低いことに対応している。

【0103】

得られた2種類の第2の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を第1の実施例と同様にメタノールで希釈し、金属イオン換算で 1.50 M (mol/l) のコーティング溶液を作成した (S 16)。

30

【0104】

その後、第1の実施例とほぼ同様の工程で超電導体を作成した (S 17 ~ S 19)。ここで、S 17 で用いる基材は、表面にセリア (CeO_2) の結晶層を成長させた (100) 配向のマグネシア (MgO) とし、S 18 の超電導前駆体の作成における加湿純酸素雰囲気湿度を 4.2% 、S 19 の超電導体の作成における雰囲気ガスは湿度を 12.1% とした混合ガス (アルゴンに 1000 ppm の酸素を混合) とし、ステップ S 16 の塗布条件は同一とした。

【0105】

以上のように作成した2種類の超電導体の臨界電流密度を測定したところ、温度 70 K 、磁場 0 T の条件下でそれぞれ 1.50 MA/cm^2 、 1.14 MA/cm^2 の値が得られた。

40

【0106】

(実施例4)

実施例4では出発物質として、実施例1と同様に酢酸イットリウム、酢酸バリウム、酢酸銅の水和物を用い、ステップ S 12 ~ S 13 は第1の実施例とほぼ同一の工程で第1の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を作成した。但し、ステップ S 13 の蒸留時間は14時間と実施例1より幾分長くした。

【0107】

その後、ステップ S 14、S 15 において、第1の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩中の

50

水分と酢酸成分の合計含有量の200倍の重量に相当するメタノールを加えて第1の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を溶解し、精製を行った。このときの蒸留時間は9時間とした。

【0108】

得られた第2の精製混合トリフルオロ酢酸金属塩を第1の実施例と同様にメタノールで希釈し、金属イオン換算で2.34 M (mol/l)のコーティング溶液を作成した(S16)。

【0109】

その後、第1の実施例とほぼ同様の工程で超電導体を作成した(S17~S19)。ここで、S17で用いる基材は、表面にセリア(CeO_2)の結晶層を成長させた(100)配向のイットリア安定化ジルコニア(YSZ)とし、ステップS18の超電導前駆体の作成における加湿純酸素雰囲気(湿度を7.1%、ステップS19の超電導体の作成における加湿混合ガス雰囲気(1000 ppmの酸素ガスを混合したアルゴンガス)の湿度を4.2%とし、ステップS17の塗布条件は実施例1と同一とした。

【0110】

以上のように作成した超電導体の臨界電流密度を測定したところ、温度77 K、磁場0 Tの条件下で3.6 MA/cm²の値が得られ、実施例1とほぼ同様に優れた超電導特性が得られた。

【0111】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、金属酢酸塩を出発原料として利用可能で、なおかつ高い特性を有する酸化物超電導体を製造する方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態に係る酸化物超電導体の製造方法の工程を示すフロー図である。

【図2】混合トリフルオロ酢酸金属塩膜を熱処理して超電導前駆体を作成するときの時間と温度の関係の1例を表すグラフである。

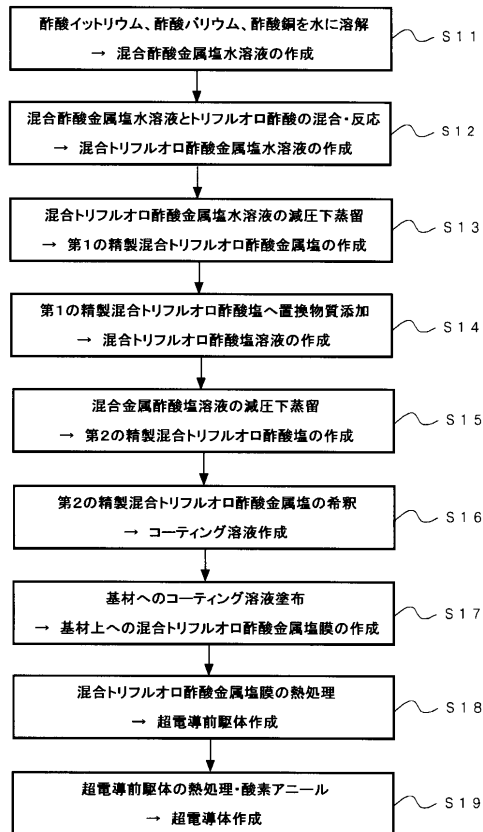
【図3】超電導前駆体を熱処理、酸素アニールして超電導体を作成するときの時間と温度の関係の1例を表すグラフである。

【図4】本発明の第2の実施形態に係る酸化物超電導体の製造方法を示すフロー図である。

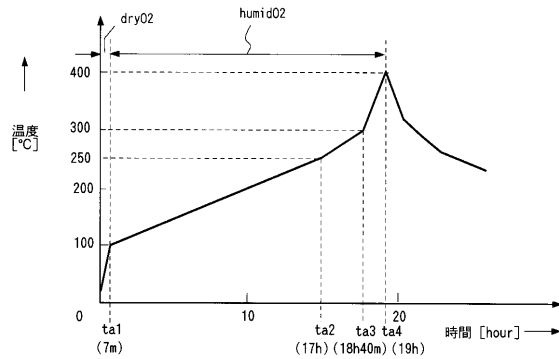
【図5】本発明の実施例におけるX線回折の測定結果を比較例と対比して示すグラフである。

【図6】本発明の実施例における水分と酢酸成分の合計含有量と臨界電流密度の関係を比較例と共に示すグラフである。

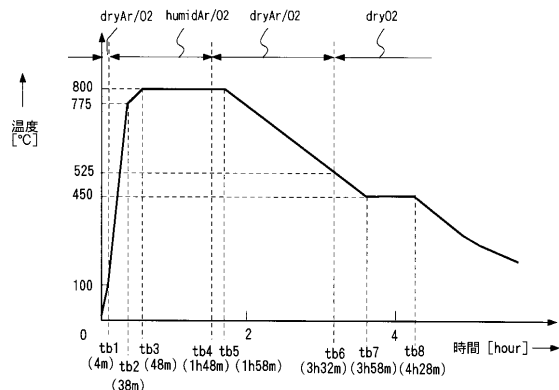
【図 1】



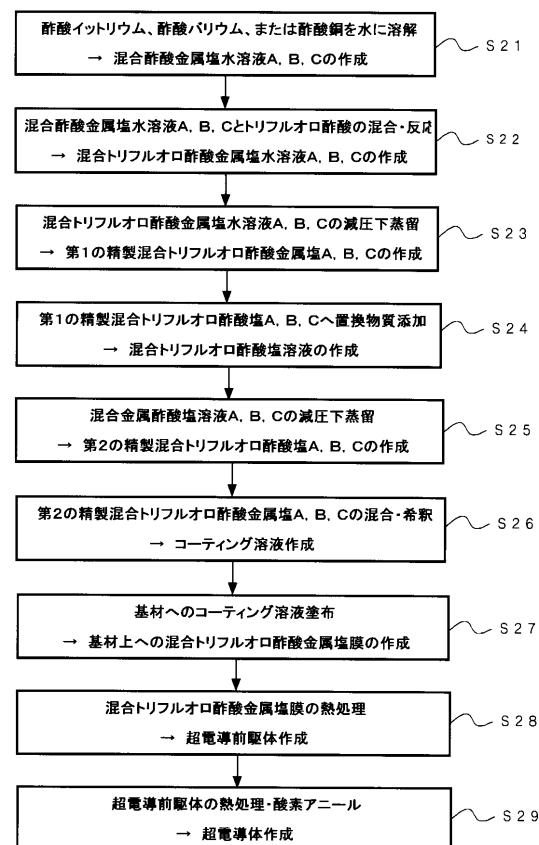
【図 2】



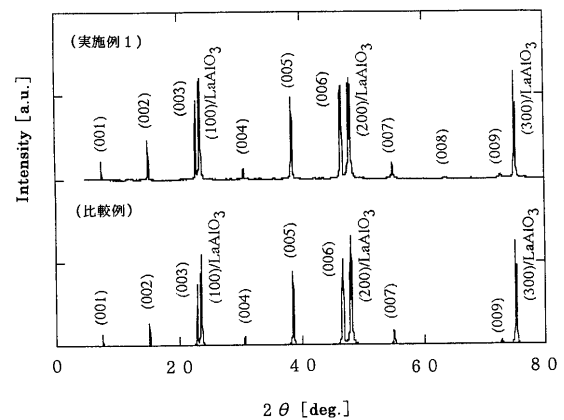
【図 3】



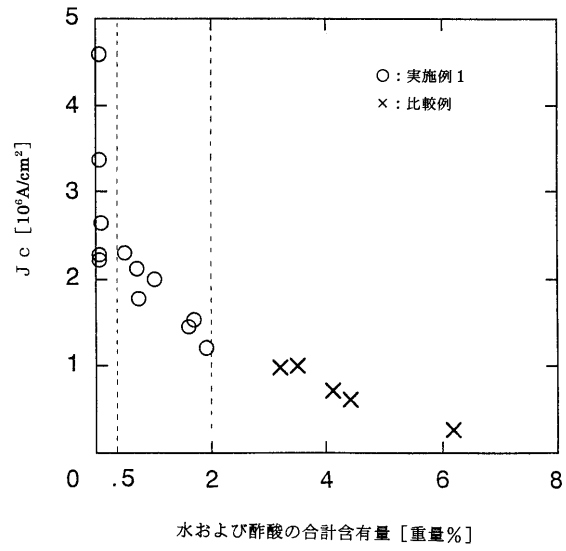
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 山際 勝也

東京都江東区東雲1丁目10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内

(72)発明者 平林 泉

東京都江東区東雲1丁目10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開2002-068900(JP,A)

特開平01-230405(JP,A)

特開平01-320224(JP,A)

特開平05-009022(JP,A)

特開2002-201157(JP,A)

特表2002-505032(JP,A)

J.A. SMITH et al., High Critical Current Density Thick MOD-Derived YBCO Films, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 1999年6月, Vol.9, No.2, pp.1531-1534

Paul C. MCINTYRE et al., Effect of growth conditions on the properties and morphology of chemically derived LaAlO_3 , Journal of Applied Physics, 1992年 2月15日, Vol.71, No.4, pp.1868-1877

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C30B1/00-35/00

H01B13/00

H01L39/24