

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 11 月 18 日 (18.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/100182 A1(51) 国際特許分類⁷: H01B 12/06, 13/00, H01L 39/02, 39/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006406

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

(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2003-129368 2003 年 5 月 7 日 (07.05.2003) JP
特願2003-129369 2003 年 5 月 7 日 (07.05.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団
法人国際超電導産業技術研究センター (INTERNA-
TIONAL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGYCENTER, THE JURIDICAL FOUNDATION) [JP/JP];
〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 4 番 3 号 栄
進開発ビル 6 階 Tokyo (JP). 昭和電線電纜株式会社
(SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒210-0843 神奈川県 川崎市 川崎区小田栄
2 丁目 1 番 1 号 Kanagawa (JP). 古河電気工業株式会
社 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP];
〒100-8322 東京都 千代田区 丸の内 2 丁目 6 番 1 号
Tokyo (JP).

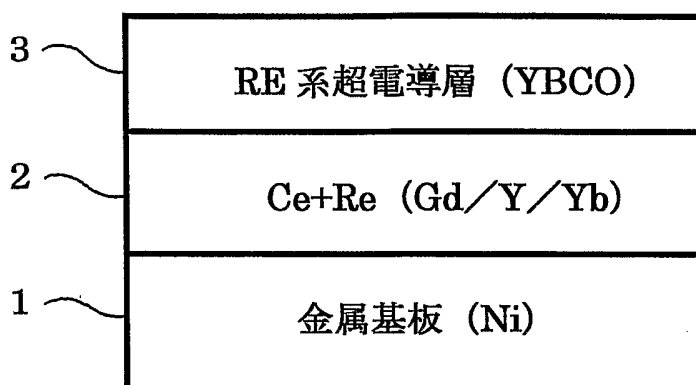
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 保夫 (TAKA-
HASHI, Yasuo) [JP/JP]; 〒210-0843 神奈川県 川崎市
川崎区小田栄 2 丁目 1 番 1 号 昭和電線電纜株式会
社内 Kanagawa (JP). 青木 裕治 (AOKI, Yuji) [JP/JP]; 〒
210-0843 神奈川県 川崎市 川崎区小田栄 2 丁目 1 番
1 号 昭和電線電纜株式会社内 Kanagawa (JP). 長谷川
隆代 (HASEGAWA, Takayo) [JP/JP]; 〒210-0843 神奈川

[続葉有]

(54) Title: RARE EARTH OXIDE SUPERCONDUCTOR AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 希土類系酸化物超電導体及びその製造方法



1...METAL SUBSTRATE (Ni)

3...RE SUPERCONDUCTIVE LAYER (YBCO)

(57) Abstract: RE superconductive layer of high critical current density (Jc) is superimposed on an interlayer formed so as to, while ensuring cracking prevention, excel in crystallinity, such as in-plane orientation degree and direction, and surface smoothness. On an oriented Ni substrate, there are sequentially superimposed an interlayer of cerium oxide loaded with 20 to 60 mol%, in terms of metal content, of one or at least two rare earth elements according to MOD technique and an RE superconductive layer of high Jc according to MOD technique. The above interlayer is formed by mixing a Gd, Y and/or Yb organometallic compound solution with a Ce organometallic compound solution, applying the mixed solution onto an oriented Ni substrate so as to form a coating film and subjecting the coating film to calcination heat

treatment and thereafter firing in an Ar-H₂ atmosphere at 950 to 1150°C under a pressure of 50 to 500 Pa. YBCO superconductive layer is formed on this interlayer according to TFA-MOD technique.(57) 要約: クラックの発生を防止し、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層の上に高い臨界電流密度(Jc)を有するRE系超電導層を形成する。配向性Ni基板の上に、希土類元素の1種または2種以上を金属含有量で20~60mol%を添加したセリウム系酸化物からなる中間層をMOD法により形成し、この酸化物層上にMOD法により高いJcを有するRE系超電導層を形成する。上記の中間層は、Ceの有機金属化合物溶液に、Gd、Y及び/またはYbの各有機金属化合物溶液を混合した混合溶液を配向Ni基板上に塗布して塗膜を形成した後、仮焼熱処理を施し、Ar-H₂の雰囲気中で950~1150°Cの温度で、50~500Paの圧力下で焼成を行うことにより形成する。この中間層の上にTFA-MOD法によりYBCO超電導層を形成する。

WO 2004/100182 A1



県 川崎市 川崎区小田栄 2 丁目 1 番 1 号 昭和電線電
纜株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 守谷 一雄 (MORIYA, Kazuo); 〒103-0023 東
京都 中央区 日本橋本町 3 丁目 1 番 13 号 ロッツ和
興ビル 守谷・渡部内外特許事務所 Tokyo (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, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, 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,
IT, LU, 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).

規則4.17に規定する申立て:

- すべての指定国のための不利にならない開示又は新
規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

- 国際調査報告書
— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する
申立て

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。

明細書

希土類系酸化物超電導体及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、酸化物超電導体及びその製造方法に係り、特に超電導マグネット、超電導ケーブル等の機器への使用に適したテープ状の希土類系酸化物超電導体（RE 系超電導体）及びその製造方法の改良に関する。

10 背景技術

希土類 123 系酸化物超電導体（RE-123 系超電導体）は液体窒素温度における磁場特性が、Bi 系超電導体（Bi—Sr—Ca—Cu—O 系超電導体）に比べて優れているため、実用的な高い臨界電流密度（ J_c ）を高磁場中において実現することが可能であり、この線材の実用化に成功すれば、高温領域での優れた特性に加えて、
15 貴金属である銀を使用しない製法が可能であること及び冷媒に液体窒素を使用できることから冷却効率が数十～数百倍に向上するため、経済的に極めて有利である。この結果、従来経済性の面から適用不可能であった機器に対しても超電導線材を利用することが可能となり、超電導機器の用途及び市場が大幅に拡大することが予測される。

20 RE-123 系超電導体（特に Y-123 系超電導体、Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 のモル比）の結晶系は斜方晶であり、このため、通電特性において材料の特性を発揮させるためには、結晶の CuO 面を揃えるだけでなく、面内の結晶方位をも揃えることが要求される。その理由は、僅かな方位のずれが双晶粒界を発生させ、通電特性を低下させるためである。

25 上記の Y-123 系超電導体の結晶の面内配向性を高め、かつ面内の方位を揃えながら線材化する製法は、薄膜の作製法と規を同一にしている。即ち、テープ状金属基板の上に面内配向度と方位を向上させた中間層を形成し、この中間層の結晶格子をテンプレートとして用いることによって、Y-123 系超電導体の結晶の面内配向度と方位を向上させることができる。

さらに、超電導体の J_c は、中間層の結晶性と表面平滑性に依存しており、下地の状態に応じて敏感にその特性が大きく変化することが判明している。

上記のテープ状金属基板の上に面内配向した中間層を形成した 2 軸配向金属基板の製造技術として、SOE (Surface-Oxidation Epitaxy : 表面酸化エピタキシー)

5 法、ISD (Inclined Substrate Deposition) 法、IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法と RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) 法が知られており、無配向又は配向金属テープ上に面内配向度と方位を向上させた中間層を形成することにより、 10^6 A/cm^2 を超える J_c を有する Y-123 系超電導線材が数多く報告されている。

10 この内、IBAD や RABiTS 法における中間層の形成は、PLD (Pulse Laser Deposition ; パルスレーザー堆積) 法等の気相法による真空プロセスを使用しており、IBAD 法ではハステロイ/YSZ/ Y_2O_3 の組み合わせが、一方、RABiTS 法では Ni/ CeO_2 /YSZ/ CeO_2 等の組み合わせが一般的に 2 軸配向金属基板として用いられており、緻密で平滑な中間層膜を得ることができるという利点を有する

15 (例えば、非特許文献 1 参照。)

上記の中間層の材料については、種々検討が行なわれており、この中でも CeO_2 中間層は YBCO 層 (Y-Ba-Cu-O 系超電導層) との結晶格子の整合性がよく、かつ YBCO 層との反応性が小さいため最も優れた中間層の一つとして知られており、数多くの結果が報告されている。

20 上記のように、金属基板上に YBCO 層を形成する場合、中間層として CeO_2 は優れた性質を有するが、 CeO_2 膜は金属基板との熱膨張の相違等によりクラックが発生し易く厚膜化できないという問題があり、例えば、RABiTS 法では配向性 Ni 基板の表面の中間層内に YSZ (イットリウム安定化ジルコニア) を介在させることが行われており、図 2 に示すように、配向性 Ni 基板 (10) の表面に CeO_2 膜 (11)、

25 YSZ 層 (12) 及び CeO_2 膜 (13) を順次形成し、この上に YBCO 層 (14) を形成する必要があつた。

【非特許文献 1】

A.Goyal et al., Physica C, 357-360 (2001) 903.

発明の開示

本発明は、上記の難点を解決するためになされたもので、クラックの発生を防止し、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層を金属基板上に形成することによって、この中間層上に超電導特性に優れた希土類系
5 酸化物超電導層（RE 系超電導層）を形成した RE 系超電導体を提供することをその目的とする。

本発明の他の目的は、クラックの発生を防止し、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層を金属基板上に所定の圧力及び温度範囲内の焼成により形成することによって、この中間層上に超電導特性に優れた RE
10 系超電導層を形成するようにした RE 系超電導体の製造方法を提供することにある。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の第 1 の態様の RE 系超電導体の一実施例を示す断面図である。

15 図 2 は、RABiTS 法による従来の希土類系酸化物超電導体の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以上の問題を解決するために、本発明の第 1 の態様である RE 系超電導体は、図 1 に示すように、金属基板（1）の表面上に、セリウムに希土類元素 Re（Re
20 は、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La、Er のいずれか 1 種を示す。）から選択されたいずれか 1 種または 2 種以上の元素を金属含有量で 5 ～ 90mol% 添加したセリウム系酸化物からなる中間層（2）を形成し、この中間層上に RE 系超電導層（3）を形成するようにしたものである。

また、以上の問題を解決するために、本発明の第 2 の態様である RE 系超電導
25 体の製造方法は、金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素 Re（Re は、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La、Er のいずれか 1 種を示す。）から選択されたいずれか 1 種または 2 種以上の元素を金属含有量で 5 ～ 90mol% 含有した混合物を液相プロセスにより塗布し、0.1Pa ～ 大気圧未満の減圧下で 900 ～ 1200℃未満の温度範囲で焼成してセリウム系酸化物からなる中間層を形成した

後、この中間層上に RE 系超電導層を形成するようにしたものである。

本発明の RE 系超電導体によれば、金属基板上の中間層を、特定の希土類元素 (Re) を所定量添加したセリウム系酸化物により形成することにより、中間層におけるクラックの発生を防止することができ、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層を金属基板上に形成することができる。その結果、この中間層上に超電導特性に優れた RE 系超電導層を形成することが可能となる。

また、本発明の RE 系超電導体の製造方法によれば、金属基板の表面上に、セリウムに特定の Re から選択されたいずれか 1 種または 2 種以上の元素を所定量含有した混合物を液相プロセスにより塗布し、雰囲気制御下で所定の温度範囲で焼成してセリウム系酸化物からなる中間層を形成するため、中間層におけるクラックの発生を防止することができ、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層を金属基板上に形成することができる。その結果、この中間層上に超電導特性に優れた RE 系超電導層を形成することが可能となる。

本発明の RE 系超電導体及びその製造方法においては、金属基板の表面上に、セリウムに Re を添加した中間層を（雰囲気制御下で）形成し、この中間層上に RE 系超電導層が形成されるが、この中間層には、超電導体と反応性が小さく、結晶格子間隔の差の割合（ミスフィット）が小さいこと、さらに下地の全金属元素の拡散を防ぐ機能が求められる。この観点から中間層に適する結晶構造としては、螢石構造、希土類-C 構造またはパイクロア構造のいずれかの結晶構造が選択される。また、Re の添加または含有により CeO_2 単層で生じていたクラックの発生が抑えられるため、金属基板上の中間層は単層化が可能になる。

以上の場合において、Y-123 系超電導体結晶の a 軸の格子定数 $3.88 \text{ \AA}$ と上記酸化物結晶格子の間のミスフィットは 8% 以下となるが、このミスフィットは組成により変動し、可能であれば 1% 以下であることが望ましい。

以上の第 1 の態様における中間層に添加される Re 量及び第 2 の態様における混合物に含有される Re 量は、金属含有量で 5～90mol%、好ましくは、20～60mol% の範囲内で選択される。

Re 量が少ない場合にはクラック発生の防止効果が小さく、Re 量が多くなると

YBCO 層及び金属基板との反応性が高くなるため、中間層としての効果が小さくなるためである。特に、Re 量が 60mol%を超えると異相が晶出し易くなり、表面の平滑性が失われ易い。

上記の第 1 の態様における中間層の形成方法としては、PLD 法、e-beam 蒸着、
5 スパッタリング等の物理蒸着法、化学気相堆積 (CVD) 等の化学蒸着法、酸化物自己配向化プロセスである IBAD 法、ISD 法等の気相プロセスや MOD (Metal-Organic Deposition ; 有機金属塩塗布熱分解) 法等の液相プロセスを介した種々の成膜法の使用が可能であるが、製造の容易さ及び製造速度の点から MOD 法または PLD 法の使用が好ましい。

10 また、上記の第 2 の態様における中間層の形成方法としては、液相プロセスを介した種々の成膜法の使用が可能であるが、製造の容易さ及び製造速度の点から MOD 法が採用される。

上記の MOD 法は、非真空プロセスで製造する方法として知られており、本発明の場合、中間層を構成する各金属元素を所定のモル比で含むトリフルオロ酢酸
15 塩 (TFA 塩) を始めとするオクチル酸塩、ナフテン酸塩等の Ce 及び Re の金属有機酸塩の混合溶液を基板上に塗布した後、焼成することが行われる。

MOD 法による中間層の焼成は、0.1~大気圧未満 (例えば 800Pa) の減圧下で行なわれ、特に 10~500Pa の圧力範囲で焼成することにより結晶化温度を低下させることができ、1000℃以下の低温で中間層を焼成することが可能となる。この
20 ことは金属テープを基板とする場合、下地金属元素が中間層内部へ拡散する速度を低下させる点で有効である。0.1 Pa 未満の焼成では膜がエピタキシャル成長する前にランダムな結晶化を生じてしまい、中間層の配向性が著しく低下する。さらに、好ましくは 50~500Pa の圧力範囲が採用される。

中間層の焼成温度は 900~1200℃未満の温度範囲で行なわれる。焼成温度が
25 900℃未満では 2 軸配向膜を得ることが困難となり、また 1200℃以上では焼成時に膜が分解し目的の酸化物を得ることが困難になるためである。特に、中間層の焼成温度が 950~1150℃の範囲が好ましい。

金属基板としては、Ni、Ag あるいはこれらの合金等、例えば、Ni-V や Ni-W 合金等からなる 2 軸配向金属テープや無配向の Ni、Ag あるいはこれらの合金

等や SUS、ハステロイ、インコネルなどの耐熱合金からなる金属テープを用いることができる。

中間層を金属基板上に形成する場合、配向金属テープでは上記中間層の形成法として述べた全ての方法の適用が可能であり、基板自体が配向性もたない無配向

- 5 金属テープに対しては、IBAD 法及び ISD 法が適用される。上述のように、中間層を MOD 法または PLD 法により形成する場合には、金属基板として高配向性の金属基板を用いることが好ましい。

- また、Ni または Ni 基合金等からなる金属基板に直接中間層を形成する場合、焼成時の雰囲気は Ar、N₂ ガス中に H₂ を 0.1~10% 加えた還元性雰囲気ガスを使用することが好ましい。H₂ 濃度 0.1% 未満で成膜した場合には、Ni 表面に NiO が生成して中間層膜がエピタキシャル成長することを著しく阻害し、また、10% を超えた場合には、ガスの還元力が強くなり過ぎるため目的とする酸化物が得られなくなるためである。
- 10

- 上述のように、MOD 法で形成した中間層と金属テープとの間に、PLD 法やスパッタ法などの気相プロセスを用いて成膜した 0.2 μm 以下の配向制御及び拡散防止層を設けることもでき、さらに、MOD 法で作製した中間層の上に CAP 層として 0.2 μm 以下の CeO₂、Ce—Re—O 膜を PLD またはスパッタ法で成膜して表面の平滑性を向上させることも有効である。
- 15

- また、MOD 法により中間層膜の前駆体膜を金属基板表面へ塗布する回数は、何等制限されず、所望の膜厚を得るために塗布—仮焼（乾燥）の処理を複数回実施する手法を採用することもできる。
- 20

- 以上のようにして金属基板上に形成した中間層上に、超電導層を形成する方法としては、PLD 法、e-beam 蒸着等の物理蒸着法、CVD 法等の化学蒸着法等の気相プロセスや中間層と同様に MOD 法等の液相プロセスを介した成膜法など様々な方法でその成膜が可能である。
- 25

特に、本発明による中間層は、上記超電導層の形成方法の内、TFA を仮焼した前駆体 (TFA-MOD 法) や e-beam や PLD 法などの F を含有した前駆体 (ex-situ 法) をテープ表面に成膜した後、これを本焼して YBCO 膜を形成する方法に対して非常に有効である。これらのプロセスにおいては、前駆体膜に F を含んでおり、

かつ焼成時に水蒸気を使用するため、仮焼および本焼成時に HF が発生し、従って、中間層の耐酸性が問題となるが、本発明による中間層は Ce ベースの酸化物であるため耐酸性に優れている。

- 本発明における中間層は、クラックの発生を防止することができるため厚膜化が可能であり、上述の RABiTS 法のように YSZ 層を介した多層構造の中間層を形成する必要がなく、セリウム系酸化物層上に RE 系超電導層を直接形成することができる。

以下本発明の実施例及び比較例について説明する。

実施例 1～4

- 10 Ce、Cd、Y 及び Yb の 0.2mol/L の各ナフテン酸溶液を用いて Ce—Gd、Ce—Y、Ce—Yb 及び Ce—Gd—Yb の各混合溶液を作成し、この混合溶液を 10mm×5mm の大きさの{100}<001>配向 Ni 基板上にスピコート法により塗布して塗膜を形成した。このときの回転数は 3,000rpm であった。この塗膜を施した基板に大気中で 200℃×15 分間の仮焼熱処理を施し、さらに、Ar—H₂ (2%) の雰
- 15 囲気中で 1,000℃×1 時間の焼成を施して中間層を形成した。

次いで、上記の中間層の上にトリフルオロ酢酸塩を用いた MOD 法 (TFA—MOD) により YBCO (Y-123) 超電導層を形成した。

- 超電導層は、Y、Ba 及び Cu の各元素を所定の比率で含むトリフルオロ酢酸塩の混合溶液を中間層の上に塗布し、水蒸気を含んだ酸素雰囲気中で 250℃×15 時
- 20 間の仮焼熱処理を施した後、水蒸気を含んだ Ar—O₂ (500～1,000ppm) 酸素雰囲気中で 760～800℃×1～3 時間の焼成を施して形成した。

以上のようにして形成した中間層の面内配向性及びクラック発生の有無、YBCO 成膜後の YBCO 層の配向性及びクラック発生の有無、中間層のピーク強度及び J_c を、各混合溶液の組成比とともに表 1 に示した。

【表 1】

		組成比 (mol%)				中間層		YBCO 成膜後 (TFA-MOD 法)			
		Ce	Gd	Y	Yb	面内配向性	クラックの有無	YBCOの配向性	クラックの有無	中間層のピーク強度 (CPS)	Jc (MA/cm ²)
実 施 例	1	55	45			良好	無	良	無	11000	1.3
	2	70		30		良好	無	良	無	10000	1
	3	60			40	良好	無	良	無	8000	0.9
	4	70	25		5	良好	無	良	無	11500	1.2
比 較 例	1	100				良好	有	良	有	3000	0.05
	2			100		良好	無	無	無	500	0

比較例 1 ～ 2

中間層の原料溶液として、Ce または Y の 0.2mol/L のナフテン酸溶液を用いた他は、実施例 1 と同様の方法により、配向 Ni 基板上に中間層及び超電導層を形成した。結果を同様に表 1 に示した。

5 実施例 5 ～ 8

CeO₂ に Gd、Y または Yb を添加した Ce-Gd-O、Ce-Y-O、Ce-Yb-O の各焼結体をターゲットとして、PLD 法により {100} <001> 配向 Ni 基板上に中間層を成膜した。このときの成膜条件は、波長 248nm の Kr-F エキシマレーザを用い、Ar-H₂ (1～4%) 雰囲気中で基板温度を 500～800℃、成膜時の圧力

10 を 0.1～500mTorr とした。

中間層上の超電導層の形成は、実施例 1 ～ 4 と同様に行なった。

以上のようにして形成した中間層の面内配向性及びクラック発生の有無、YBCO 成膜後の YBCO 層の配向性及びクラック発生の有無、中間層のピーク強度及び J_c を、各焼結体の組成比とともに表 2 に示した。

15

20

25

【表 2】

	組成比 (mol%)				中間層		YBCO 成膜後 (TFA-MOD 法)			
	Ce	Gd	Y	Yb	面内配向性	クラックの有無	YBCO の配向性	クラックの有無	中間層のピーク強度 (CPS)	Jc (MA/cm ²)
実施例	5	55	45		良好	無	良	無	13000	1.7
	6	80	20		良好	無	良	無	10000	1.2
	7	55		45	良好	無	良	無	9500	1
	8	70	30		良好	無	良	無	11500	1.5
比較例	3	100			良好	有	良	有	5000	0.05
	4		100		良好	無	無	無	500	0

比較例 3 ～ 4

CeO₂ または Y 焼結体をターゲットとした他は、実施例 5 ～ 8 と同様の方法により中間層及び超電導層を形成した。

結果を同様に表 2 に示した。

- 5 以上の実施例及び比較例の結果から明らかなように、MOD 法または PLD 法によりセリウム系酸化物層からなる中間層を形成し、この中間層上に MOD 法により RE 系超電導層を形成した RE 系超電導体は、中間層にクラックを発生せず、中間層及び超電導層の配向性に優れるとともに、高い Jc 値を示す。これに対して、
- 10 Ce または Y からなる酸化物層を中間層とした場合には、中間層におけるクラックの発生あるいは超電導層の配向性の低さから、いずれも極めて小さい Jc 値を示す結果となる。

実施例 9 ～ 17

- 0.2mol/L の金属濃度の Ce、Gd、Y 及び Yb の各有機金属化合物溶液を準備して、表 3 に示す金属モル比を有する混合溶液を作成し、この混合溶液を 10mm ×
- 15 5mm の大きさの配向 Ni 基板にスピコーティング法で塗布して塗膜を形成した。

【表 3】

	Ce原料		Gd原料		Y原料		Yb原料	
	有機基	mol%	有機基	金属濃度 mol%	有機基	金属濃度 mol%	有機基	金属濃度 mol%
実施例9	ナフテン酸	50	ナフテン酸	50				
10	オクチル酸	60	ナフテン酸	20	オクチル酸	20		
11	ネオデカン酸	40	ネオデカン酸	30	ネオデカン酸	15	ネオデカン酸	15
12	ナフテン酸	55	ナフテン酸	45				
13	ナフテン酸	20	ナフテン酸	80				
14	オクチル酸	20	オクチル酸	45			オクチル酸	35
15	ナフテン酸	30			ナフテン酸	40	ナフテン酸	30
16	ネオデカン酸	50	ネオデカン酸	25			ネオデカン酸	25
17	オクチル酸	50	オクチル酸	50				
比較例5	ナフテン酸	100						
6			オクチル酸	100				
7					オクチル酸	100		
8	ナフテン酸	50	ナフテン酸	50				
9	オクチル酸	50	ナフテン酸	50				

この時の回転数は 3,000rpm とした。この塗膜付基板に仮焼熱処理を施した後、 Ar-H_2 (2%) の雰囲気中で 900~1150℃の温度範囲内の温度で、10~500Pa の圧力範囲内の圧力で焼成を行い、100~600nm の膜厚の中間層を配向 Ni 基板上の形成した。各実施例の焼成温度、焼成時圧力及び膜厚を表 4 に示す。

【表 4】

	焼成温度 (°C)	焼成時 圧力 (Pa)	膜厚 (nm)	CAP層	中間層		中間層ピーク強度(CPS)		Jc(MA/cm ²)
					配向度 (%)	クラック の有無	作製時	YBCO成膜後	
実施例9	1000	100	200	無	98	無	5500	5200	1.8
10	1050	50	200	無	95	無	5000	4800	1.2
11	950	200	600	有	90	無	5800	5500	1
12	1100	500	300	無	97	無	6500	6300	1.9
13	1050	30	400	有	93	無	4800	4200	0.9
14	1000	10	400	有	90	無	4500	4400	1
15	900	500	500	無	85	無	4800	4150	0.9
16	1150	100	150	無	94	無	5800	5800	1.1
17	1000	80	100	無	99	無	7000	6950	1.1
比較例5a	1000	1.01E+05	100	無	99	有	4000	400	0
5b	1000	100	100	無	97	有	4500	500	0
6	1100	1.01E+05	300	無	92	無	3000	750	0
7	1050	100	200	無	95	無	2500	300	0
8a	800	150	200	無	90	無	2200	800	0
8b	1000	1.01E+05	200	無	96	無	2500	950	0
8c	1000	1.01E+05	200	有	99	無	2500	1100	0.2
9	1200	100	200	無	0	無	200	150	0

表 4 において $1.01\text{E}+0.5\text{Pa}$ は $1.01 \times 10^5\text{Pa}$ 、即ち大気圧を示す。

次いで、上記の中間層の上にトリフルオロ酢酸塩を用いた MOD 法 (TFA-MOD) により YBCO (Y-123) 超電導層を形成した。

超電導層は、Y、Ba 及び Cu の各元素を所定の比率で含むトリフルオロ酢酸塩
5 の混合溶液を中間層の上に塗布し、水蒸気を含んだ酸素雰囲気中で $250^\circ\text{C} \times 15$ 時間の仮焼熱処理を施した後、水蒸気を含んだ $\text{Ar}-\text{O}_2$ ($500 \sim 1,000\text{ppm}$) 酸素雰囲気中で $740 \sim 800^\circ\text{C} \times 1 \sim 3$ 時間の焼成を施して形成した。

尚、上記実施例において CAP 層を中間層上に有するものは、MOD 法で成膜した中間層上に CeO_2 膜 (膜厚 $0.05 \mu\text{m}$) を PLD 法によって形成したものである。

10 以上のようにして製造した Re 系超電導体の中間層の配向度、クラック発生の有無及び中間層のピーク強度並びに J_c の値を表 4 に同時に示した。

以上の実施例の結果から明らかなように、本発明の方法によれば、中間層にクラックの発生は認められず、かつ良好な配向度が得られ、使用した原料の有機酸塩の種類にも依存しない。

15 また、YBCO の成膜による中間層のピーク強度の変化はほとんど認められず、YBCO 層と中間層は化学的に安定であり、反応防止層として適応できることが明らかである。さらに、 J_c 値は全ての条件で高い値を得ることができる。

比較例 5 ～ 9

0.2mol/L の金属濃度の Ce、Gd 及び Y の各有機金属化合物溶液を準備して、
20 表 3 に示すように Ce、Gd 及び Y の各有機金属化合物溶液並びに Ce-Gd 混合溶液を用いて実施例 9 ～ 17 と同様の方法により配向 Ni 基板上に塗膜を形成した。

以後、上記の実施例と同様にして、この塗膜付基板に仮焼熱処理及び焼成を行い、 $100 \sim 300\text{nm}$ の膜厚の中間層を配向 Ni 基板上の形成した。各比較例の焼成温度、焼成時圧力及び膜厚を表 4 に示した。

25 次いで、実施例と同様の方法により、上記の中間層の上に TFA-MOD 法により YBCO (Y-123) 超電導層を形成した。

以上のようにして製造した RE 系超電導体の中間層の配向度、クラック発生の有無及び中間層のピーク強度並びに J_c の値を表 4 に同時に示した。

以上の比較例の結果から明らかなように、 CeO_2 単層 (比較例 5) では、中間層

にクラックが生じ、中間層のピーク強度も YBCO 成膜後に著しく低下することにより、Jc 値を示さない。

また、 Gd_2O_3 単層（比較例 6）または Y_2O_3 単層（比較例 7）では、YBCO 本焼時に中間層と YBCO 仮焼膜が反応し YBCO 膜が成長せず、中間層ピークも大

5 幅に低下することにより、Jc 値を示さない。

さらに、中間層の焼成温度または焼成時の圧力が本発明の範囲から外れると（比較例 5 a、6、8 b 及び 8 c）、中間層が表面まで成長せず YBCO が配向しないため、Jc 値を示さないか極めて小さい値となる。中間層の焼成温度が 1200℃の場合（比較例 9）には、中間層自体が分解して Jc 値を示さない。

10

産業上の利用の可能性

本発明による希土類系酸化物超電導体及びその製造方法は、超電導マグネット、超電導ケーブル等の機器への使用に適したテープ状の希土類系酸化物超電導体に有用である。

15

請求の範囲

1. 金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素 Re (Re は、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La、Er のいずれか 1 種を示す。) から選択されたいずれか 1 種または 2 種以上の元素を金属含有量で 5~90mol% を添加したセリウム系酸化物からなる中間層を形成し、この中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成したことを特徴とする希土類系酸化物超電導体。
2. 中間層中の希土類元素 Re の添加量は、金属含有量で 20~60mol% であることを特徴とする請求項 1 記載の希土類系酸化物超電導体。
- 10 3. 中間層は、MOD 法または PLD 法により形成されたことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の希土類系酸化物超電導体。
4. 金属基板は、2 軸配向性の金属基板であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体。
5. 希土類系酸化物超電導層は、中間層上に直接形成されたことを特徴とする請求項 1 乃至 4 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体。
- 15 6. 金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素 Re (Re は、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La、Er のいずれか 1 種を示す。) から選択されたいずれか 1 種または 2 種以上の元素を金属含有量で 5~90mol% 含有した混合物を液相プロセスにより塗布し、0.1Pa~大気圧未満の減圧下で 900~1200℃未満の温度範囲で焼成してセリウム系酸化物からなる中間層を形成した後、この中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成することを特徴とする希土類系酸化物超電導体の製造方法。
7. 混合物中の希土類元素 Re の含有量は、金属含有量で 20~60mol% であることを特徴とする請求項 6 記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。
- 25 8. 混合物の塗布は、MOD 法により行なわれることを特徴とする請求項 6 または 7 記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。
9. 中間層は、50~500 Pa の圧力範囲の焼成により形成されることを特徴とする請求項 6 乃至 8 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。
10. 中間層は、950~1150℃の温度範囲の焼成により形成されることを特徴とする

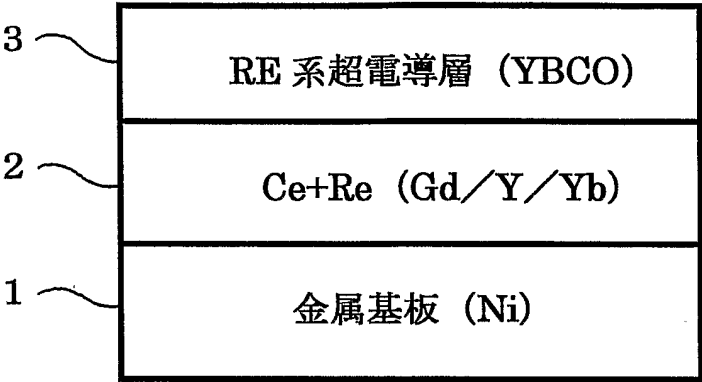
る請求項 6 乃至 9 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

11. 金属基板は、2 軸配向性の金属基板であることを特徴とする請求項 6 乃至 10 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

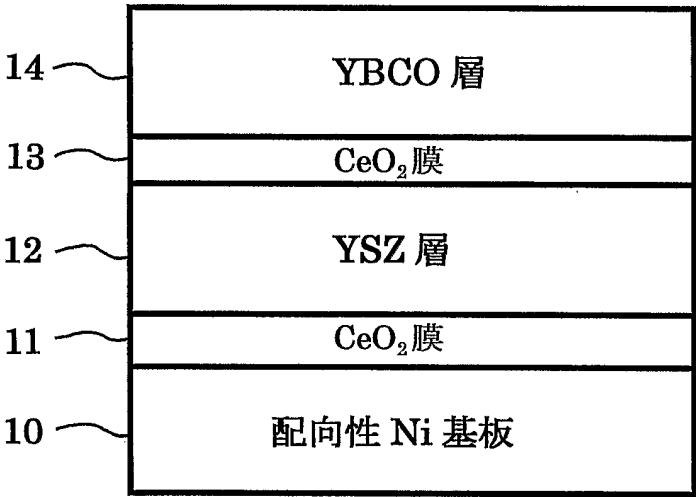
12. 希土類系酸化物超電導層は、中間層上に直接形成されることを特徴とする請求項 6 乃至 11 いずれか 1 項記載の希土類系酸化物超電導体の製造方法。

13. 2 軸配向性の金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素 Re (Re は、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La、Er のいずれか 1 種を示す。) から選択されたいずれか 1 種または 2 種以上の元素を金属含有量で 20~60mol% 含有した混合物を MOD 法により塗布し、Ar、N₂ ガス中に H₂ を 0.1~10% 加えた還元性雰囲気ガス中で、50~500 Pa の圧力範囲及び 950~1150℃ の温度範囲で焼成してセリウム系酸化物からなる中間層を形成した後、この中間層上に希土類系酸化物超電導層を形成することを特徴とする希土類系酸化物超電導体の製造方法。

第 1 図



第 2 図



第 VIII 欄 (v) 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

申立ては実施細則第 215 号に規定する標準文言を使用して作成しなければならない。第 VIII 欄と同欄(i)～(v)の備考の総論部分、及び本頁に特有の事項について第 VIII 欄(v)の備考を参照。この欄を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v)及び 51 の 2.1(a)(v))

本国際出願に関し、
昭和電線電纜株式会社は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。

- | | |
|-------------|--|
| (i) 開示の種類 | (a) 刊行物 |
| (ii) 開示の日付 | (a) 1 1 . 1 1 . 0 2 |
| (iii) 開示の名称 | (a) 15TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON
SUPERCONDUCTIVITY |



この申立ての続葉として「第 VIII 欄(v)の続き」がある

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B12/06, H01B13/00, H01L39/02, H01L39/24

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)

Int.Cl⁷ H01B12/06, H01B13/00, H01L39/02, H01L39/24

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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 Y A	JP 2002-75079 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Claims 1, 5, 10; Par. Nos. [0076], [0086] (Family: none)	1-3, 5 4 6-13
Y A	JP 11-111080 A (International Superconductivity Technology Center), 23 April, 1999 (23.04.99), Par. Nos. [0006], [0007] (Family: none)	4 1-3, 5-13
P, A	JP 2003-323822 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 14 November, 2003 (14.11.03), Par. Nos. [0025], [0026] (Family: none)	1-13

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
27 May, 2004 (27.05.04)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006406

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 2003-34527 A (International Superconductivity Technology Center), 07 February, 2003 (07.02.03), Par. Nos. [0022] to [0025] & WO 2093590 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B12/06, H01B13/00, H01L39/02, H01L39/24

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. Cl⁷ H01B12/06, H01B13/00, H01L39/02, H01L39/24

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 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004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 Y A	JP 2002-75079 A (住友電気工業株式会社), 2002. 03. 15, 請求項 1, 5, 10, 【0076】、【0086】 (ファミリーなし)	1-3, 5 4 6-13
Y A	JP 11-111080 A (財団法人国際超電導産業技術研究センター), 1999. 04. 23, 【0006】、【0007】 (ファミリーなし)	4 1-3, 5-13
P, A	JP 2003-323822 A (住友電気工業株式会社), 2003. 11. 14, 【0025】、【0026】 (ファミリーなし)	1-13

☒ 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

27. 05. 2004

国際調査報告の発送日

15. 6. 2004

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)

木村 孔一

4X

3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2003-34527 A (財団法人国際超電導産業技術研究センター) , 2003.02.07, 【0022】 - 【0025】 & WO 2093590 A1	1-13