

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10388

(P2004-10388A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

C O 1 G 1/00

C O 1 B 35/04

F I

C O 1 G 1/00

C O 1 B 35/04

Z A A S

C

テーマコード (参考)

4 G O 4 7

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-163737 (P2002-163737)

(22) 出願日 平成14年6月5日(2002.6.5)

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所

千葉県柏市末広町14番1号

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫

(74) 代理人 100076691

弁理士 増井 忠次

(74) 代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74) 代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

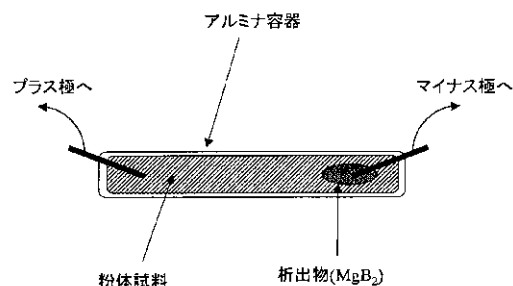
(54) 【発明の名称】 超伝導ホウ素化合物MgB₂薄膜の電気化学的合成法

(57) 【要約】

【課題】従来の蒸着法では高真空を実現する真空ポンプ系および高温加熱系が必要であり、また、MgとBの同時蒸着法以外の手法では、薄膜作成までに2段階のプロセスを行う手間が掛かる。

【解決手段】塩化マグネシウム(MgCl₂)、塩化ナトリウム(NaCl)、塩化カリウム(KCl)、ホウ酸マグネシウム(MgB₂O₄)、及びホウ素(B)を混合して粉体試料を得、酸化アルミニウム(アルミナ)製の箱型反応容器に粉体試料を入れ、その両端にプラス及びマイナスの電極を設置し、反応容器を石英管内に入れ、アルゴンガス雰囲気下で電極を電源に接続して粉体試料を電気炉によって加熱し、その後放置して乾燥し、乾燥した粉体試料を電気炉によって加熱して熔融し、その熔融体に直流電圧を印加し、ミリアンペアから数十ミリアンペア程度の電流が流れることを確認後、静置して室温に戻すことにより、マイナス極に付着した黒色のMgB₂を得る。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、ホウ酸マグネシウム及びホウ素の混合物に対し、600℃において、電気化学的手法により超伝導ホウ素化合物 MgB_2 の超伝導薄膜を作製する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

2001年初頭発見された、超伝導転移温度39Kを示すホウ素化合物 MgB_2 は、その高い転移温度や安価な原料費用などから、デバイスなどへの応用が期待されている。しかしながら、構成元素Mgの高い蒸気圧のため、本系の合成には困難が伴う。

【0002】

本発明は、本物質の実用化に不可欠な薄膜作成方法に関するものである。塩化マグネシウム・塩化ナトリウム・塩化カリウム・ホウ酸マグネシウム・ホウ素からなる混合物から、600℃において、電気化学的手法により、超伝導転移温度約39K以下にマイスナー効果（超伝導体の基本的性質であり、超伝導転移温度以下で磁化がマイナス符号を示す）を示すホウ素化合物 MgB_2 の超伝導薄膜を作製することが特徴である。

【0003】

【従来の技術】

MgB_2 を素子化するのに必要な薄膜作成技術に関しては、合成済みの MgB_2 を真空中で酸化物基板などの上に1000度近辺の温度で蒸着・反応させる方法、MgとBを同様の基板温度で同時蒸着する方法、また、Bを蒸着させた酸化物基板などをMg雰囲気下1000度近辺の温度で加熱する方法が知られている。これらを行う装置には、蒸着法では高真空を実現する真空ポンプ系および高温加熱系が必要である。また、MgとBの同時蒸着法以外の手法では、薄膜作成までに2段階のプロセスを行う手間が掛かる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術における真空ポンプ系・高温加熱系には一般に数十万円程度以上の費用が掛かる。そこで、本発明では、真空ポンプを用いない600℃での電気化学反応により、一段階のプロセスで MgB_2 薄膜合成を行う手法を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、アルゴンガスの不活性雰囲気下の600℃において、塩化マグネシウム・塩化ナトリウム・塩化カリウム・ホウ酸マグネシウム・ホウ素からなる混合溶液から、電気化学的手法によって超伝導ホウ素化合物 MgB_2 超伝導薄膜を作製する。

【0006】

即ち、本発明は、次の工程で行われる。

(1) 塩化マグネシウム ($MgCl_2$)、塩化ナトリウム ($NaCl$)、塩化カリウム (KCl)、ホウ酸マグネシウム (MgB_2O_4)、及びホウ素 (B) を混合して粉体試料を得、

(2) 酸化アルミニウム (アルミナ) 製の箱型反応容器に粉体試料を入れ、その両端にプラス及びマイナスの電極を設置し、

(3) 反応容器を石英管内に入れ、アルゴンガス雰囲気下で電極を電源に接続して粉体試料を電気炉によって加熱し、その後放置して乾燥し、

(4) 乾燥した粉体試料を電気炉によって加熱して溶融し、

(5) その溶融体に直流電圧を印加し、ミリアンペアから数十ミリアンペア程度の電流が流れることを確認後、静置して室温に戻すことにより、マイナス極に付着した黒色の MgB_2 を得る。

【0007】

10

20

30

40

50

【発明の実施の形態】

市販の粉末試薬である、塩化マグネシウム (MgCl_2)、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl)、ホウ酸マグネシウム (MgB_2O_4)、及びホウ素 (B) をモル比 10 : (10 - x) : x : 2 : 2 で総量 2 g 秤量し混合する。塩化カリウムの量 (x) は 3 から 7 の間である。以下、これを粉体試料と呼ぶ。

【0008】

図 1 に示されるように、長さ 100 mm、幅 10 mm、高さ 10 mm、厚み 1 mm 程度の酸化アルミニウム (アルミナ) 製の箱型反応容器に粉体試料を入れ、長手方向の両端に直径 1 mm 程度のカーボン棒を設置する。それぞれの棒に直径 0.3 mm 程度の金線を圧着する。粉体試料および反応容器を直径 40 mm 程度の石英管内に入れ、アルゴンガス雰囲気下になるようにする。この石英管を電気炉に挿入する。直流電源を用意し、2 本の金線のうち、片方をマイナス極に、もう片方をプラス極に接続する。なお、マイナス極に接続されるカーボン棒は直径 1 mm 程度のプラチナ線或いは数 mm 角厚さ 1 mm 程度のカーボン (グラフアイト) 板でも良い。アルゴンガスを 1 リットル毎分程度流しながら、粉体試料を 400 °C 以下に加熱し、1 時間放置して粉体試料を乾燥させる。その後、粉体試料を 400 °C 以上まで加熱すると粉体試料は融けて融体となる。本反応温度は好ましくは 400 - 800 °C、より好ましくは 400 - 700 °C、もっとも好ましくは 400 - 600 °C である。

【0009】

2 本の金線に 5 V 直流電圧を印加し、ミリアンペアから数十ミリアンペア程度の電流が流れることが確認できたら、そのまま 30 分以下程度の時間静置する。この後、粉体試料を室温に戻し、大気中に取り出す。マイナス極側のカーボン棒に付着した黒色の MgB_2 が得られる。カーボン棒が、上記カーボン板であると図 3 に示されるように薄膜状の MgB_2 が得られる。

【0010】

なお、本反応は次のとおりである。

プラス極 : $\text{Mg}^{2+} + 2\text{B}^{3+} + 8\text{e} \rightarrow \text{MgB}_2$ (e は電子)

マイナス極 : $4\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{O}_2 + 8\text{e}$

これら 2 式を足して : $\text{MgB}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MgB}_2 + 2\text{O}_2$

その他の物質である塩化マグネシウム・塩化ナトリウム・塩化カリウム・ホウ素については融点を下げて反応を促進させる触媒作用があると考えられる。

【0011】

【実施例】

塩化マグネシウム (MgCl_2)・塩化ナトリウム (NaCl)・塩化カリウム (KCl)・ホウ酸マグネシウム (MgB_2O_4) およびホウ素 (B) をモル比 10 : 5 : 5 : 2 : 2 で総量 2 g 秤量し、上記に従って得られた試料 (A) の磁化率の温度依存性を図 2 に示す。縦軸が磁化率、横軸が温度である。測定磁場は 20 エルステッドである。低温約 39 K 付近で MgB_2 の超伝導に起因する磁化率の屈曲点が見られる。さらに低温では磁化率の符号が負となり、これは MgB_2 の超伝導に伴うマイスナー効果である。

【0012】

ホウ素を加えず、他の試薬のモル比は上述の通りで合成した試料 (B) においてもマイスナー効果は見られるが、磁化率の絶対値は小さい。これは、ホウ素添加によって、試料中の超伝導 MgB_2 の体積分率が上昇したことを意味する。

【0013】

即ち、図中 A は、塩化マグネシウム (MgCl_2)・塩化ナトリウム (NaCl)・塩化カリウム (KCl)・ホウ酸マグネシウム (MgB_2O_4) およびホウ素 (B) をモル比 10 : 5 : 5 : 2 : 2 で総量 2 g 秤量し、上記に従って得られた試料の磁化率 (電磁単位 / 1 グラム) の温度依存性である。縦軸が磁化率、横軸が温度である。

【0014】

10

20

30

40

50

図中Bは塩化マグネシウム (MgCl_2)・塩化ナトリウム (NaCl)・塩化カリウム (KCl) 及びホウ酸マグネシウム (MgB_2O_4) をモル比 10 : 5 : 5 : 2 で総量 2 g 秤量して同様に合成した試料の帯磁率である。

【0015】

【発明の効果】

塩化マグネシウム・塩化ナトリウム・塩化カリウム・ホウ酸マグネシウム・ホウ素を使用した電気化学的手法により、超伝導を示す金属的 MgB_2 の超伝導薄膜を作製可能となる。アルゴン雰囲気中での反応により、真空ポンプ系を使用する必要がなくなり、合成に必要な費用が低減される。また、原材料から薄膜作成まで一段階での合成が行えることも費用低減の要因となる。

10

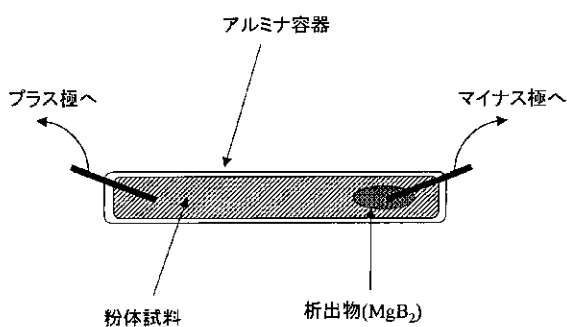
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法により塊状の MgB_2 が電極上に形成されることを示す図である。

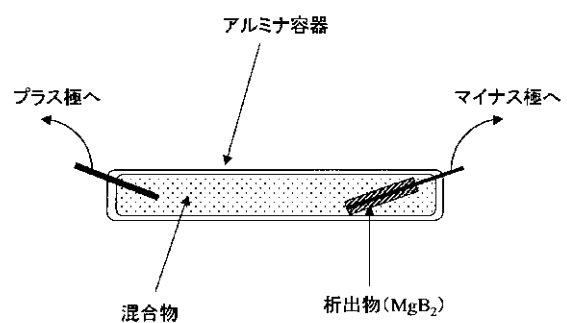
【図2】 本発明で得られた生成試料とホウ素を含まない生成試料の磁化率を示す図である。

【図3】 本発明の方法により薄膜状の MgB_2 がカーボン電極板上に形成されることを示す図である。

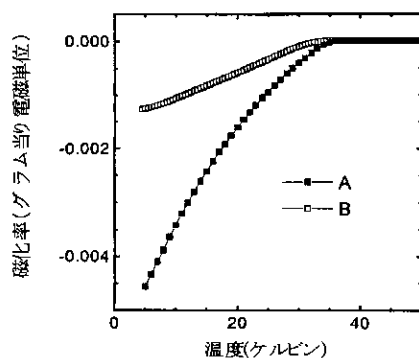
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100092015

弁理士 桜井 周矩

(72)発明者 吉井 賢資

兵庫県佐用郡三日月町光都1丁目1番1号 日本原子力研究所 関西研究所内

(72)発明者 水木 純一郎

兵庫県佐用郡三日月町光都1丁目1番1号 日本原子力研究所 関西研究所内

(72)発明者 阿部 英樹

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 北澤 英明

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 4G047 JA03 JC16 KD08