

高純度溶液から作る2軸配向の高特性超電導薄膜

Biaxial Superconductor Films with Excellent Properties Derived from Highly Purified Coating Solution

荒木 猛司

■ ARAKI Takeshi

液体窒素冷却での使用が可能で、磁場中での最大の臨界電流密度を持つイットリウム (Y) 系超電導体は、実用化がもっとも期待される超電導体である。近年、常圧下で溶液を塗布し2回焼成するだけで高特性が得られる、トリフルオロ酢酸塩を用いる金属有機物たい積 (TFA-MOD : Metal Organic Deposition using TriFluoroAcetates) 法による超電導体の成膜が主流のプロセスとなっているが、高特性を得るために必要な高純度溶液は合成と精製が困難な物質であった。

東芝は、水などの不純物の捕獲機構を解明し利用することにより、不純物量を1/20に低減し、特性を約8倍向上させることに成功した。これにより臨界電流密度は7.7 MA/cm² (77 K (ケルビン), 0 T (テスラ)) となり、フィルタや線材への応用にこのプロセスが注目されるきっかけとなった。

The yttrium (Y)-based superconductor is one of the most attractive oxide superconductors, because it has the largest critical current density (J_c) among them at 77 K, 0 T. Recently, this superconductor has been produced by non-vacuum chemical means. The predominant process employed in this field is metal-organic deposition using trifluoroacetates (TFA-MOD). However, purified coating solution, which is indispensable for the preparation of high- J_c superconductors, is difficult to obtain. Hydrogen bonds between the fluorine and hydrogen atoms disturb the purifying process and increase impurities.

Toshiba proposed and indirectly confirmed an impurity-trapping scheme and utilized it to effectively expel the impurities. Ultimately, the amount of water, which is the most harmful impurity in TFA-MOD, was reduced to one-twentieth, and the resultant coating solution successfully yielded a superconductor with a J_c eight times that of the conventional type. This promising result has stimulated studies on the application of this process to microwave filters, wires, and tapes.

1 まえがき

超電導とは、1911年に金属材料で発見された、冷却すると電気抵抗がゼロになる物理現象である。この金属系超電導体の応用は1960年代に始まり、現在は磁気共鳴イメージング (MRI) やシリコン単結晶引上げ装置用マグネットなどに応用されている。しかし、液体ヘリウム冷却 (4 K) が必要でランニングコストが高いため、特別な用途にだけ使われると考えられてきた。

1986年に液体窒素冷却 (77 K) での使用が可能な酸化物系超電導体が発見されて、実用化への期待が一気に高まり、超電導フィーバと呼ばれるほどの熱狂を巻き起こした。その酸化物系超電導体で重要な特性は、超電導状態となる臨界温度 (T_c) ではなく、磁場中での臨界電流密度 (J_c) であるが、それは、磁場中特性の高い超電導体はコイルへの応用が期待されるためである。酸化物系超電導体の中で最大の磁場中特性を77 Kで示すのはイットリウム (Y) 系超電導体であり、もっとも実用化が望まれる系であった。

Y系超電導体の成膜プロセスは、これまで真空中の物理蒸着法^{(1), (2)}が主であったためコストや再現性に難があり、汎用製品が実現しなかった。しかし近年、常圧下で溶液を塗布

して2回焼成だけで原子レベルの配向が得られるという、驚異的なプロセスが主流となっている。その手法は、トリフルオロ酢酸塩を用いる金属有機物たい積 (TFA-MOD : Metal Organic Deposition using TriFluoroAcetates) 法⁽³⁾⁻⁽⁵⁾である。ここでは、その手法と、高 J_c の超電導体の成膜について述べる。

2 TFA-MOD法の歴史

TFA-MOD法はMOD法⁽⁶⁾の一種であり、図1に示す工程で超電導体を得る手法である。メタノール溶液からスピコート法やディップコート法などによりゲル膜を成膜し、2度の常圧熱処理により原子レベルで配向した組織を持つ超電導薄膜を得る。ここで1度目の熱処理 (仮焼成) でY系超電導体に有害な有機物を除去し⁽⁷⁾、2度目の熱処理 (本焼成) でY系超電導体組織を形成する⁽⁸⁾。

TFA-MOD法がMOD法と異なる最大の特徴は、仮焼成膜中の微結晶が本焼成後の組織に致命的な影響を及ぼさない⁽⁹⁾ことである。通常のMOD法では、仮焼成膜中のナノ微結晶が本焼成時にランダム配向の原因となり、 J_c を著しく低下させる。そのため、得られた超電導体の J_c は0.01~0.2 MA/cm² (77 K, 0 T) 程度であった。実用化のめどは最低で $J_c=1$ MA/cm²

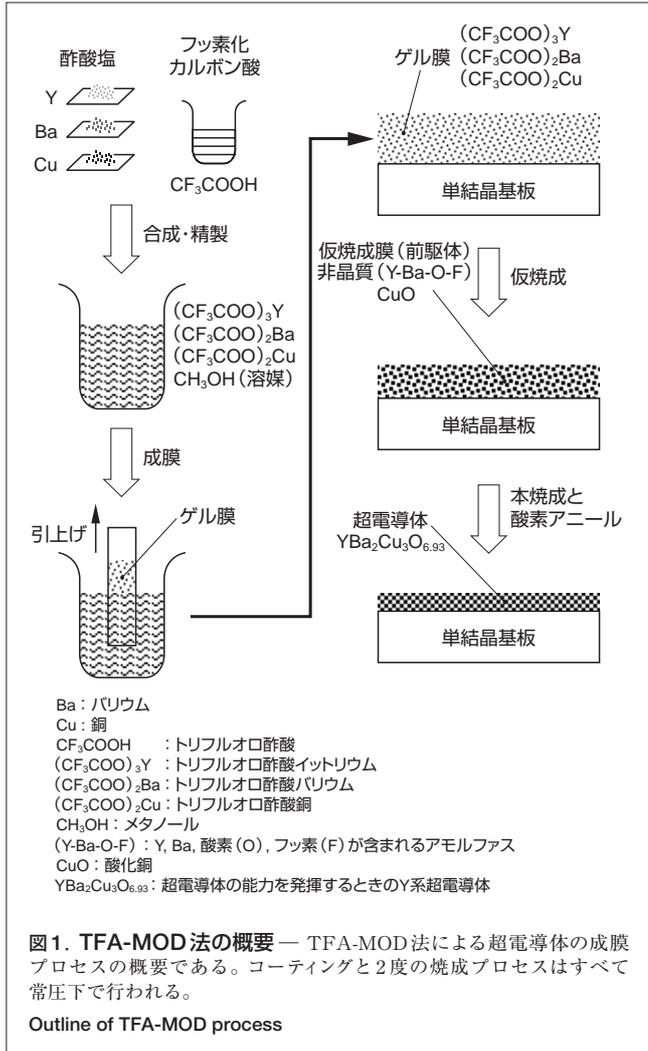
3 TFA-MOD法での高特性実現

この手法で高特性の超電導体の成膜に必要なのは、高純度のトリフルオロ酢酸塩である。この物質は、電気陰性度がもっとも強いフッ素による水素結合のため精製が困難であった。市販薬品とその純度を表1に示すが、十分な純度の物質は市販されていない。

この精製困難と思われたトリフルオロ酢酸塩がメタノール溶液で高純度化できるようになったのは、精製時の不純物構成に理由があった。このプロセスでの不純物は理論上、水と酢酸だけしかない⁽¹¹⁾が、長時間の精製と沸点の差により水はほとんど残らないと考えられていた。しかし、分析結果では不純物量の約75 mol%は水であり、特別な不純物の捕獲機構の存在が示されていた。その捕獲機構は図2に示すように、トリフルオロ酢酸塩の中心部で、水素結合により水分子が捕獲されるものであった。

表1. 大手化学会社が提供する酢酸塩とトリフルオロ酢酸塩の純度
Purity list of acetates and trifluoroacetates from world's largest vendor

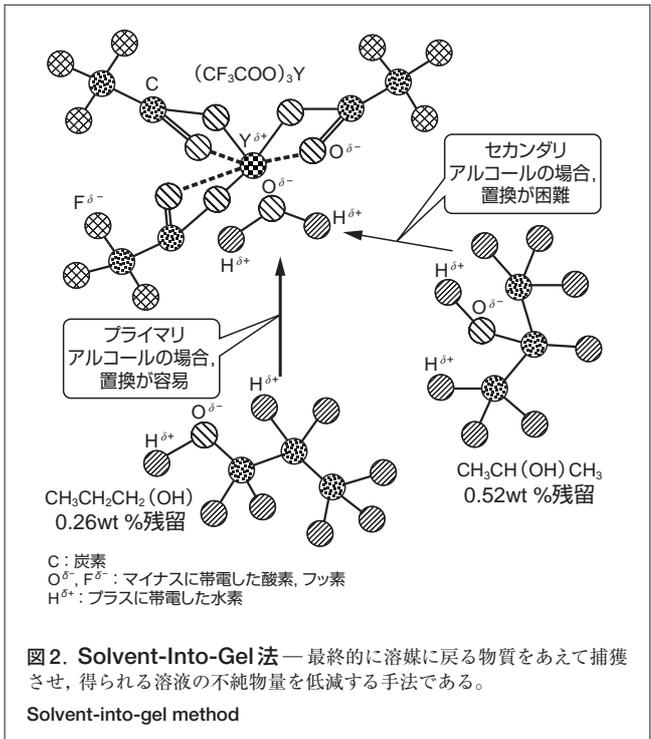
物質名	純度(%)
トリフルオロ酢酸イットリウム	99
トリフルオロ酢酸バリウム	販売せず
トリフルオロ酢酸銅	純度保証なし
酢酸イットリウム	99.999
酢酸バリウム	99.999
酢酸銅	99.99+



(77 K, 0 T)であり、十分な特性を得るには5 MA/cm² (77 K, 0 T)が必要とされてきた。

TFA-MOD法は、米国のA. Guptaらにより1988年に最初に実験が行われた⁽³⁾。しかしこのときは、コーティング溶液の純度が低かったと考えられ、一般のMOD法と同レベルの特性しか得られなかった。その後、MOD法の第一人者であるマサチューセッツ工科大学のM. J. Cima教授らにより、特性は1 MA/cm² (77 K, 0 T)へと飛躍的に改善した⁽⁴⁾が、得られる膜の厚みが最大で0.3 μm程度と薄かったため、大きな注目を集めることはなかった。しかし、1998年に同じグループのJ. A. Smithらが1 μm膜厚で1 MA/cm²のJ_cを実現する⁽¹⁰⁾と、その研究が世界中に広がっていった。

TFA-MOD法は現在、日米の高特性線材プロジェクトとして大きな予算が拠出され、2005年末には、両端子間で70 Aの電流が流せる100 m級の線材が米国のベンチャー企業によりサンプル出荷されるなど、最高の磁場中特性と実用性を兼備するY系超電導体製造プロセスのエースとして認知されている。



4 Solvent-Into-Gel法⁽⁵⁾

図2に示す捕獲機構を検証する分析手段はなかった。酢酸やメタノールなどの類似物質が多数存在する状況下で、しかも近接しているだけの水分子を調べる既存の分析方法では不可能であった。そこで代替手段として、捕獲機構に適した構造の物質である1-プロパノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$)と、そうでない物質2-プロパノール($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)を用い、捕獲水分量の変化を調べた。その結果、水のような構造をとれる1-プロパノールだけは捕獲された水分量を大きく減少させ、不純物量を低減できることがわかった。これは、炭素鎖の端部に水酸基を持つ物質であれば捕獲されやすいことを示していた。

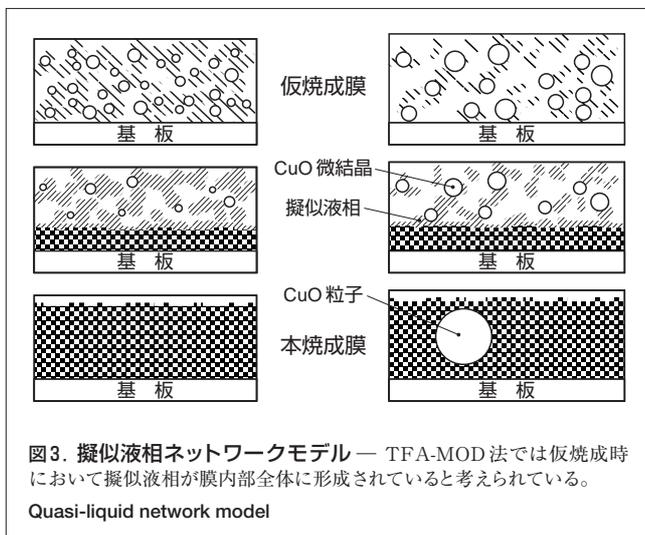
この条件を満たす物質の一つは溶媒であるメタノールであった。メタノールをあえて取り込ませ、不純物である水の量を減らす手法はSolvent-Into-Gel法と呼ばれ、TFA-MOD法に有害な水を1/20にまで減少させることが可能となった。

5 世界最高の特性へ

東芝は、TFA-MOD法の本焼成プロセスにおいては、擬似液相ネットワーク⁽⁸⁾を形成して超電導組織が形成されると考えている。

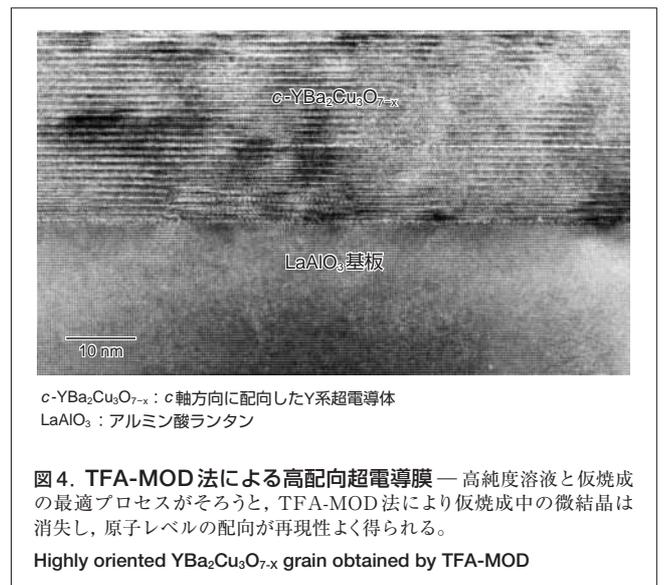
この擬似液相ネットワークモデル(Quasi-liquid network model)の最大の特徴は、図3に示す中間状態である擬似液相が、成長界面だけでなく膜全体に形成されることにある。

このモデルから、トリフルオロ酢酸分解後も温度を保持し続けると、CuOナノ粒子が成長して超電導膜に残ることがわかる。超電導膜内にCu成分が単独で析出する部分が存在すると、他の部分でYやBa成分を中心とした異相が形成されることとなり、結果として超電導膜厚が薄くなって特性が低下する。逆に言うと、最適な仮焼成でCuOナノ微結晶成長



を抑制することにより、最高の特性が得られる。これにより、 7.7 MA/cm^2 (77 K, 0 T)という非常に大きな J_c ^{(8), (12)}が再現性よく得られるようになった。この特性は、他の研究機関で実現されている特性を約50%も上回る結果である。

前述の手法で得られた超電導体の断面の透過電子顕微鏡像を図4に示す。TFA-MOD法での超電導体の成膜は、化学反応を起こさない配向した中間層上であれば、再現性よく原子レベルの配向が得られる。米国で既に100m級の線材が完成している背景には、このような成長プロセスのサポートがあると考えられる。



6 高 T_c 超電導体

当社は更に、TFA-MOD法では有害な炭素が仮焼成時に追い出されることを熱力学的に示した炭素追出し機構(Carbon expulsion scheme)⁽⁷⁾を報告し、擬似液相ネットワークモデル⁽⁸⁾と並んで膜成長機構の解明を行った。その詳細はTFA-MOD法のレビュー⁽⁹⁾で報告している。

その二つの成長機構は、未来の材料である高い T_c の超電導体の成膜を、TFA-MOD法により低コストで可能とする発明を生み出した。ペンタフルオロプロピオン酸塩を用いると、炭素の残留なしに溶液合成時の分解反応が抑制され、高 T_c 超電導体用高純度コーティング溶液が得られた。その結果、高特性のサマリウム系超電導体($\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)やネオジウム系超電導体($\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)が実現⁽¹³⁾した。 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ では T_c が94.0 Kで、 5.1 MA/cm^2 (77 K, 0 T)の J_c が得られ、実用レベルに達している。これらの超電導体は、Y系に比べて T_c が3~6 K程度高く、大電力送電ケーブルにはもちろん、シャープカットな超電導フィルタを実現するときの安定性向上にも応用が期待される重要な技術である。

7 あとがき

高純度トリフルオロ酢酸塩メタノール溶液は、Solvent-Into-Gel法により実現し、有害な水は1/20に低減された。これにより超電導特性は、 J_c が1.0から7.7 MA/cm² (77 K, 0 T)へと飛躍的に増大し、実用化が期待されるレベルに到達した。今後は1回塗布で特性を維持しながら厚膜化を実現し、大電力送信用フィルタ向け超電導薄膜の開発を目指す。

謝 辞

この研究の一部は、(財)国際超電導産業技術センター・超電導工学研究所において、超電導応用基盤技術研究体の研究として、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託により実施したものである。

文 献

- (1) A. Usoskin, et al. "Critical currents in long-length YBCO-coated conductors". *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 2001, p.676 - 679.
- (2) P. M. Mankiewich, et al. "Reproducible technique for fabrication of thin films of high transition temperature superconductors". *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1987, p.1753 - 1755.
- (3) A. Gupta, et al. "Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors". *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1988, p.2077 - 2079.
- (4) P. C. McIntyre, et al. "Effect of growth conditions on the properties and morphology of chemically derived epitaxial thin films of Ba₂YCu₃O_{7-x} on (001) LaAlO₃". *J. Appl. Phys.* **71**, 1992, p.1868 - 1877.
- (5) T. Araki, et al. "Large-area uniform ultrahigh- J_c YBa₂Cu₃O_{7-x} film fabricated by the metalorganic deposition method using trifluoroacetates". *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 2001, p.L21 - L24.
- (6) T. Kumagai, et al. "Effects of Heat Treatment Conditions on the Critical Current Densities of Ba₂YCu₃O_{7-y} Films Prepared by the Dipping-Pyrolysis Process". *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1990, p.L940 - L942.
- (7) T. Araki, et al. "Carbon Expelling Scheme and Required Conditions for Obtaining High- J_c YBa₂Cu₃O_{7-x} Film by Metalorganic Deposition Using Trifluoroacetates". *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* **13**, 2003, p. 2803 - 2808.
- (8) T. Araki, et al. "Growth model and the effect of CuO nanocrystallites on the properties of chemically derived epitaxial thin films of YBa₂Cu₃O_{7-x}". *J. Appl. Phys.* **92**, 2002, p.3318 - 3325.
- (9) T. Araki ; I. Hirabayashi. "Review of a chemical approach to YBa₂Cu₃O_{7-x}-coated superconductors-metalorganic deposition using trifluoroacetates". *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 2003, p.R71 - R94.
- (10) J. A. Smith, et al. "High Critical Current Density Thick MOD-Derived YBCO Films". *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* **9**, 1999, p.1531 - 1534.
- (11) T. Araki. "Purified Coating Solution and Growth Scheme of the YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconductors in Metal Organic Deposition Using Trifluoroacetates". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 2004, p.1051 - 1061.
- (12) T. Araki, et al. "High critical current density scheme of YBa₂Cu₃O_{7-x} films by metalorganic deposition using trifluoroacetates". *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 2002, p.913 - 916.
- (13) T. Araki ; I. Hirabayashi. "High-Critical-Temperature Sm- and Nd-Based Superconductors Produced by Metal Organic Deposition Using Trifluoroacetates and Pentafluoropropionates". *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 2005, p.L1138 - L1140.



荒木 猛司 ARAKI Takeshi, D.Eng.

研究開発センター 先端機能材料ラボラトリー研究主務，
工博。溶液から作る2軸配向超電導成膜の研究・開発に従事。
日本化学会，応用物理学会，日本セラミックス協会会員。
Advanced Functional Materials Lab.