

セラミック超電導材料

高田 雅介*・公田 博三**

Ceramic Superconducting Material

Masasuke TAKATA and Hiromitsu KOHTA

Using 1014 laid-open patents filed between July '88 and Dec. '88, we investigated the trend of technical developments in ceramic superconducting materials.

Key words: Ceramic/Superconductor/Patent

1. 開発の現状と最近の話題

日本におけるセラミック超電導材料の開発状況を振り返ってみると、昨1988年は、ビスマス、ストロンチウム、銅より成る新しい超電導体発見のニュースで始まった。金属材料技術研究所の前田らが1月末に、120 Kで抵抗降下のオンセット、75 Kでゼロ抵抗を示すBiSrCaCu₂O_x組成の新しいセラミックを発表したからである。このビスマス系超電導体は、希土類元素を含んでいないことと、100 K以上の臨界温度を有する超電導相が存在するというこのため、IBMのペドノルツとミュラーが初めて高温超電導体を発見した時と同じように、内外の研究者は再び興奮状態になった。また、イットリウム系超電導体も引き続き盛んに研究され、高い臨界電流密度をもつ薄膜および線材の作製において大きな向上があった。

一方、米国で発見されたタリウム系の研究は、ビスマス系やイットリウム系と比較すると、それほど活発ではなかった。それは、タリウムが有毒物質であり、タリウムを使用する場合、適切な予防措置をとる必要があるという理由のためと推測される。

1988年に日本で開かれたセラミック超電導体についての会議、シンポジウム、セミナーの総数は235以上に上り、また非常に多くの論文が学術雑誌に掲載された。例えば、セラミック超電導体について最も早く掲載される学術雑誌であるJapanese Journal of Applied Physicsにおけるセラミック超電導体に関する

論文の総数は380編であった。その材料別の内訳は、イットリウム系が186編、ビスマス系が146編、タリウム系が27編、ランタン系が9編、その他12編となっている。

また、超電導理論を構築する上に非常に重要な実験結果が今年に入ってから東大グループから発表された。それは、電荷担体が電子である新しいセラミック超電導体の発見である。これまでに知られている高温超電導体の電荷担体はすべてホールであったことから、この新発見は学問上極めて重要なものである。新しい超電導体は、Ln_{2-x}Ce_xCuO_y(Ln: Pr, Nd, Sm等の希土類元素)と表わせるCe⁴⁺をドープした化合物であり、結晶構造は頂上に酸素原子を持たないCu-O面から構成されている。臨界温度は約25 Kであり高くないが、この発見は高温超電導体の理論に大きなインパクトを与える、歴史に残るものになると思われる。

次に、過去9年間に公開された超電導に関する特許および実用新案の件数をみると、図1に示すように1988年は飛躍的に伸びた年であり、このように急激な特許件数の増加は他にあまり例をみない。これは、1988年7月からセラミック超電導材料に関する特許が公開され始めたためであり、その先陣争いが、新聞、TV等で報道されたことは記憶に新しい。

今回は、1988年7月から12月の6カ月間に公開された超電導関係特許から抽出したセラミック超電導材料に関するものをベースに、その技術開発動向を調査した。

2. 公開特許からみた開発動向

今回の調査は、東大・田中グループからの最初の公

原稿受付：平成元年6月20日

*長岡技術科学大学電気系

**ダイヤモンド社情報局

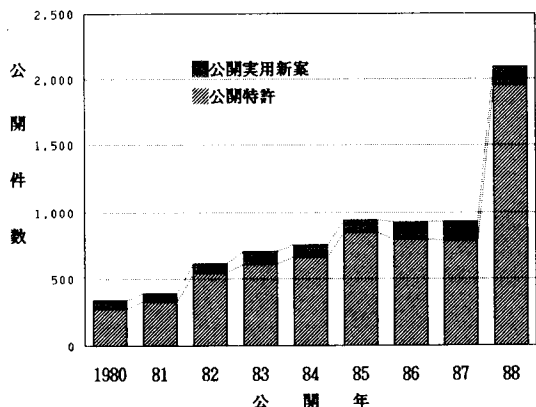


Fig. 1 The number of open patents and utility models related to superconductors.

開がみられた1988年7月以降12月までの公開特許について、PATOLIS バッチ検索システムの国際特許分類 (IPC) における、ファセット分類記号 ZAA (超電導関連技術) にフリーワード「超電導」または「超伝導」を補足して検索を行った。ZAA で検索された公開特許件数は1457件であり、そのうちセラミック超電導材料は990件であった。また、フリーワードで補足したものは99件であり、そのうち24件がセラミック超電導体であった。従って、超電導関連特許の合計は1556件であり、セラミック超電導材料は1014件であった。ファセット分類記号 ZAA による検索結果は超電導関連の94%、セラミック超電導材料の98%をカバーしており、88年7月以降については、この分野の特許情報収集に ZAA が十分使えることが明らかになった。

今回の調査で、公開日が最も早かったのは東大・田中グループ¹⁾の1988年7月20日であるが、出願日は1987年1月17日であり、これは世界で4番目になる。出願の最も早かったのは東大・笛木²⁾の1986年12月22日であるが、公開されたのは1988年10月27日とかなり遅い。これは1986年12月22日に一度出願されたものが後で国内優先権主張のうえ1年後の1987年12月21日に再出願しなおされているからであり、1986年12月22日が優先権主張日となっている。世界で2番目に早く出願された AT & T のもの³⁾は、1988年9月14日に公開されている。セラミック超電導体の最初の発見者である IBM のペドノルツとミュラーのもの⁴⁾は1987年1月23日に再出願され、世界で5番目ということになり、日本では1988年8月8日に公開されている。また1987年1月12日に再出願され、世界で3番目に早かったイットリウム系の発見者であるヒュースト

ン大のチューの特許は国際出願であり、日本では公表特許となるため、今回の調査対象にはまだ入っていない。

図2は主要出願人について、特許出願件数を出願人別・出願月別に推移をみたものである。これを見ると、ほとんどの企業が1987年3月から急に出願が増え、住友電工や半導体エネルギー研究所のように、翌月から減少傾向になる企業と、日立製作所、藤倉電線、松下電器のように翌月まで増加し、その次の月から減少する企業がある。また、NTTのように着実に増え続ける企業、明電舎のように5月だけの出願という企業もある。しかし、国内優先権主張などの関係で、3月出願のものでも公開されていないものもあり、件数推移についてはさらに今後の動向をみて判断する必要があるといえる。

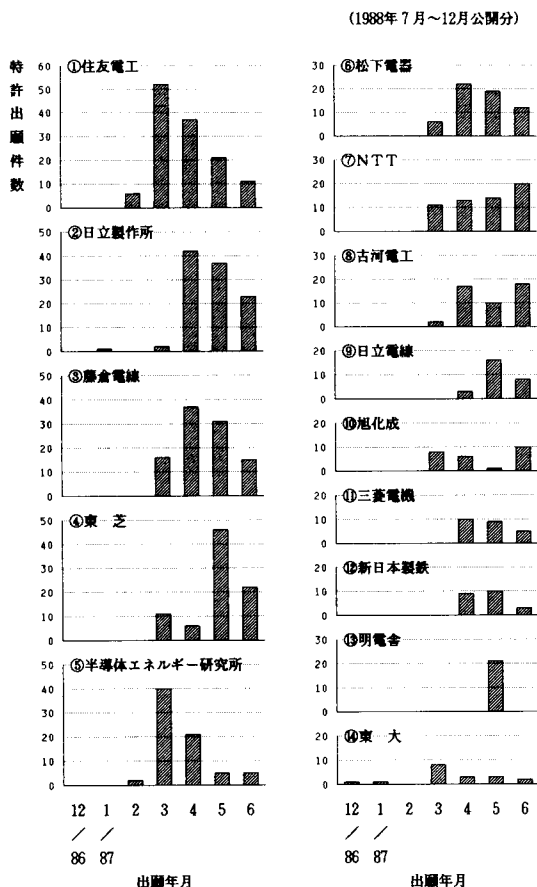


Fig. 2 The number of open patents related to ceramic superconducting materials classified by assignee and applied month. (disclosed in July '88-Dec. '88)

セラミック超電導材料

Table 1 The number of open patents related to ceramic superconducting materials classified by assignee and technology. (disclosed in July '88-Dec. '88)

技術内容 出願人	総公開特許件数		材 料		製 法											応 用																	
	セラミック超電導関連	その他	ラットリウム系	その他の	焼結	単結晶	薄 膜			厚 膜			複 接 合 構 造	コ イ ル	マ グ ネ ッ ト	配 磁 気 シールド	ジョセフソン素子	トランジスタ	光 デ バ イ ス	磁 気 ヘ ッ ド	記 録 材 料	ス イ ッ チ	温 度 セ ン サ	分 別 法	そ の 他								
							ス パ ッ タ 着	C V D	溶 射	そ の 他	塗 布	スクリーン印刷														ドクターブレード	その他	ス	蒸 着	溶 射	そ の 他		
住友電気工業*	127	213	8	13	24	2	32	5	7	3	2	1	1	24	7	7	6	7	6	1	2	1	1	9									
日立製作所*	105	218	15	31	8	1	10	12	4	1	1	2	2	8	7	3	17	9	1	5	2	3	1	4	2	17							
藤倉電線	99	114	7	13	10	2	52	8	1	1	2	2	9	6	7	1	5	2						2	1	4							
東 芝*	86	138	7	34	19	4	27	9	1				5	2	3	4	1	3	1	1	4	5	6	3	2	1							
半導体工学研究所	73	73	4	21	3	17	1	8	2				3	4	1	5		11	5						3	1							
松下電器産業	59	64	5	30	11		2	5	2	1	1	1	3	3	4	1		1	2					4	3	3							
N T T	58	73	3	17	9	2	12	7	4			2	6	3	5	1	2		1							1	9						
古河電気工業	47	55	1	10	10	10	4	2				2	2	8	1	2	1	1								1	2						
日立電線	27	29	10		2	8	1						1		4	1	5		5					1	2	1							
旭化成工業	25	25	8		1	3	2						6				2	1						1									
三菱電機	24	88	6	3	3				1					2		1	1						1	1	1		1	8					
新日本製鉄	22	22	5	1	2	12								6		1																	
明 電 会	21	21	21																														
東京大学	18	18	2	15	6							1																					
T D K	17	20	1	4	3	4			1					2	3	2	1				2												
日本電気	16	26	1	9	3			1				1		1			4	3							1								
工業技術院	14	42	6	1	1	2	3	1				2						3															
三菱油化	13	13	13																														
三洋電機	12	12	1	8	1		5	1	1						1																		
鐘淵化学工業	9	9	1	7	2	1	1										1																
昭和電線電纜	9	25	8		8										3	2																	
富士通	8	19	4		1	1							1	2			5										3						
日本セメント	6	6	1		3	1											1																
日立金属	6	6	5		3	2	1			1				1			1				1												
日新電機	6	6					3	3																									
I B M	6	6	2		1			1		1							1				1						1						
小松製作所	5	5	4	1	2			1						1																			
A T & T	5	5	2		1							1	1	2					2														
川崎製鉄	4	4	4	1						3							1																
沖電気工業	4	4	2												2			1															
高純度化学研究所	4	4	4																														
セイコーエプソン	4	5	1	4				2										3															
日立化成工業	4	5	4							4							4																
東亜燃料工業*	4	4	1		2	1			1	1																							
大阪府	3	4																															
秩父セメント	3	3																										3					
日本鉱業	3	3			3																												
三菱電線	3	5	2	2			2			1																							
科技厅・無機材研	3	3	3																														
キャノン	3	3																										1	1				
小野田セメント	2	2	2		2																												
神戸製鋼所	2	6	1	1	1		1																										
出光興産	2	4				1						1																					
住友金属鉱山	2	3	1	1	1									1													1						
太陽誘電	2	2				1								2																			
電源開発	2	4													2																		
日立マクセル	2	3												1							1												
ヤマハ	2	2				2																											
横河電機	2	6	2							2																							
小 田	2	2																															
その他の	29	124	11	14	1	10	3	1		1			3			2										1	1	1					
合 計	1014	1556	86	334	7	168	14	206	72	24	19	10	6	30	13	12	6	96	18	50	18	33	65	18	9	11	16	14	8	14	6	9	58

注：技術内容は、分類可能なもののみを重複を含め、原則として筆頭出願人でカウント。
 共同出願の筆頭出願人でないため出願人としては表中に現われていないが、出願件数の多い企業として他に旭硝子（工業技術院と4件の共願）、昭和電工（住友金属と2件の共願）がある。
 *を付した企業には他に以下の共同出願がある（住友電気工業：小田と2件、日立製作所：大串と1件、東芝：住友と1件、東亜燃料工業：住友と4件）。
 東京大学の出願には以下の出願人を含めた（東京大学（3件）、田中昭二（1件）、住友金属（12件）、日本のアース（1件：水上忍が発明者）、野呂秀臣（1件））。
 超電導関連公開特許件数とは、セラミック系材料以外も含めた総件数を指す。

次に、技術開発の全体動向を見ることにする。表1は出願人別・技術内容別公開特許件数である。これにより、どのような材料、どのような製法、どのような応用に関して出願があるかがわかる。なお、特許出願には、組成だけしか記載されていないものや、製法だけ、または応用だけというものもあるが、なかにはすべてを記載してあるものもある。従って、この表では一つの出願を重複していくつもの項目に分類してあるので、項目別件数を合計すると特許件数は約1.4倍になる。この表は公開件数の多い順に並べたものである。公開件数が10件以上の出願人は19社であり、その合計件数は863件で全体の約85%を占める。なお、上位10社の合計は706件で全体の69.6%、上位5位では490件、48.3%を占めている。また、上位10社のなかに、住友電工、藤倉電線、古河電工、日立電線の電線メーカーが4社も入っているのがひとつの特徴といえ、4社の公開特許合計すると、300件で、全体の約30%を占める。また、住友電工や日立製作所のように、従来から超電導に関する特許の多い企業は、超電導関連特許出願全体に対するセラミック超電導材料の割合は少ないが、半導体エネルギー研究所、旭化成、新日本製鉄、明電舎のように新規に参入した企業は、100%セラミック超電導材料である。

3. 技術内容別にみた開発動向

3.1 材料

材料別にみると、30~40 K級のランタン系が86件、90 K級のイットリウム系が334件であり、先述したビスマス系、タリウム系などは、まだ公開特許には現われてきていない。ランタン系は $(La, A)_2CuO_4$ 、イットリウム系は $LnA_2Cu_3O_y$ の化学式で表わされるもので、AはBa, Srなどのアルカリ土類元素、Lnは希土類元素であり、いずれもCuを含むのが特徴である。その他の組成としては7件あり、半導体エネルギー研究所は、希土類のかわりにGa, Zr, Nb, Geのいずれかに替えたもの⁵⁾、新日本製鉄は Bi_2O_3 を添加したものの⁶⁾、工業技術院はCuのかわりにFeに替えたもの⁷⁾、小松製作所はOのかわりにF, S, Cl, Se, Teのいずれかに替えたもの⁸⁾、大串はLnのかわりにV, Nb, Ta, Zr, Hfのいずれかに替えたもの⁹⁾などを出願している。しかし、これらのものはすべて超電導特性が劣化するものであることが現在明らかになっている。

3.2 製法

① 焼結法

焼結法に関するものは168件あり、非常に多い。こ

れは、超電導特性が焼結時にセラミックの構造に取り込む酸素量に依存するためであり、酸素含有量が十分になるように雰囲気調節したり¹⁰⁾、多孔性物質の表面に超電導物質を生成させたり¹¹⁾している。また、臨界電流密度を上げるには配向性が重要であり、そのために熔融した超電導材料をパイプ内に充填し、パイプの一端から徐々に冷却させる一方向凝固という手法の出願¹²⁾が住友電工からなされている。また、所望の形状を得ることができる溶融法¹³⁾、原料粉末の成形体にレーザービームまたは電子ビームを照射する方法¹⁴⁾、バインダの選択¹⁵⁾、配向性を向上させ、かつ緻密な超電導体を得るホットプレス法¹⁶⁾、アルコキシド化合物をアルコールに溶解させて均質なものを得ようとするゾルゲル法¹⁷⁾、混合物を爆発に伴う衝撃圧縮により反応させる旭化成の出願¹⁸⁾、焼結時に電流を流すことにより材料中のボイド、結晶粒界の発生を抑制するもの¹⁹⁾、焼結時に磁界を印加することにより臨界電流密度の高い材料を得ようとするもの²⁰⁾、Agを添加することによる臨界電流密度の向上を狙ったもの²¹⁾などがある。また、焼結密度を上げるために、冷間静水圧加圧(CIP)および熱間静水圧加圧(HIP)処理をするもの²²⁾もある。

② 単結晶

単結晶に関する特許を出しているのはわずか6社である。東芝が最も多く、4件の特許がみられる。これらはすべてイットリウム系のエピタキシャルウェーハであり、それぞれ $LiTaO_3$ 結晶基板上²³⁾、 $BaCuO_2$ 結晶基板上²⁴⁾、 $YCuO$ 結晶基板上²⁵⁾に成長させたものである。工業技術院はいずれも La_2CuO_4 単結晶をフローティングゾーン法により得たもの²⁶⁾、NTTは加熱溶融後徐冷という簡単な方法でイットリウム系単結晶²⁷⁾を得ている。藤倉電線は、熱膨張率や格子定数などの物理定数が基板と超電導材料との中間値を示す中間層を介在させることにより、良質のイットリウム系単結晶を得ている²⁸⁾。

③ 線材

線材は206件と非常に多く、全特許の20%を占める。最も多いのが電線メーカーの藤倉電線の52件、住友電工の32件、次いで東芝の27件、NTT、新日本製鉄の各12件、日立製作所、古河電工の各10件が続く。線材は複合構造をとることが多く、後に述べる複合構造の項と関連が深い。また線材は接続方法も重要であり、やはりこれも後で述べる。線材の製法では、金属パイプに超電導材料を充填して伸線加工をするというのが最も一般的である²⁹⁾。この方法では酸素をいかに

して供給するかということが重要であり、例えば、超電導物質を包囲する安定化剤または被覆材として、超電導物質よりも小さい酸素親和力をもつ酸素含有化合物を用いたり³⁰⁾、金属パイプの中に原料粉末と一緒に酸素ガスを封入したり³¹⁾、粉末の充填率を制御³²⁾するなどの方法がとられている。その他に芯線に蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング法などによりコーティングする方法³³⁾がある。この芯線として W, Mo, Pt, Ir などを用いて、芯線に電流を流して発熱体にするによりコーティングした超電導材料の焼結反応を行わせるというものもある³⁴⁾。また、融液をノズルから流し出してファイバ状の線材を得る方法³⁵⁾も多い。興味深いものとして、セラミック超電導材料で中空管を作り、その中だけ冷媒を通すと、内壁の薄い領域だけ臨界温度以下になるために超電導状態になり、その他の部分は絶縁体になるので、多芯化した時に特別な絶縁層を必要としないという出願³⁶⁾がある。また、NTT から光ファイバの外周に超電導体を被着させることにより、情報伝送と大電力エネルギー伝送を同時に行わせるという興味ひかれる特許が出願されている³⁷⁾。

④ 薄膜

薄膜は、製法をきちんと記載してあるものが 131 件、ただ薄膜とだけ記載してあるものを含めると 167 件である。最も多い手法がスパッタリング法³⁸⁾の 72 件であり、次いで熱蒸着法³⁹⁾、電子ビーム蒸着法⁴⁰⁾、真空アーク放電⁴¹⁾などの蒸着法が 24 件、CVD 法⁴²⁾が 19 件、プラズマ溶射⁴³⁾が 10 件ある。その他に、NTT から金属イオンが吸着した有機物質を水面上に展開し、これを基板上に移して熱処理することにより、組成と厚みが均質な超電導薄膜を得る方法が出されている⁴⁴⁾。これらの薄膜に関する出願は、製造法に関するもの以外に、線材、配線、デバイス等に関連するものも多い。薄膜関係（製法が明記されていないため表 1 には分類していないものも含む）を企業別にみると、住友電工、日立製作所の 22 件が最も多く、次いで NTT が 20 件、松下電器が 17 件で、その他に東芝、藤倉電線、半導体エネルギー研究所、古河電工などが続く。また、スパッタリング法は、日立製作所の 12 件が最も多く、東芝が 9 件、藤倉電線と半導体エネルギー研究所が各 8 件である。蒸着法は住友電工が 7 件で最も多く、日立製作所、東芝の各 4 件が続く。CVD 法は住友電工、川崎製鉄の各 3 件が最も多く、半導体エネルギー研究所、古河電工および横河電機の各 2 件がある。また、溶射は日立化成の 4 件が最も多い。

⑤ 厚膜

厚膜は 61 件あり、そのうち塗布法⁴⁵⁾が 30 件、スクリーン印刷⁴⁶⁾が 13 件、ドクターブレード法（別名テープキャスト法）⁴⁷⁾が 12 件である。企業別にみると、東芝と旭化成の各 10 件が最も多く、松下電器の 7 件、NTT の 6 件と続く。塗布法では NTT と旭化成の各 6 件が最も多く、東芝が 5 件である。スクリーン印刷では半導体エネルギー研究所と松下電器が各 3 件の特許を出している。ドクターブレード法では東芝と松下電器が各 3 件で、日本セメント、三菱電機の各 2 件が続く。

⑥ 複合構造

複合構造に関する出願は 96 件で非常に多い。これは、線材、コイル、磁気シールド、配線、デバイス等が複合構造をとるためである。例えば、セラミックは多孔質になりやすい欠点があるが、Pb 等の融液中に浸漬して空孔部に Pb を含浸させて超電導特性を向上させる方法⁴⁸⁾、超電導転移温度の異なる 2 種類以上の超電導物質を含むもので、電気抵抗が階段状になり、高速回路素子や情報処理の分野に有用な超電導材料の製法⁴⁹⁾、透光性をもつ超電導材料と透明な導電体を複合させることにより、透明性と超電導性の両方を示す材料の製法⁵⁰⁾、セラミック超電導材料に、これよりも熱伝導度が高く、比熱が大きく、比抵抗の小さい金属を蒸着させる方法⁵¹⁾などの出願が見られる。

⑦ 接続

接続は線材同士または線材と電流リードに関するものであり、18 件の出願がある。例えば、超電導特性をもつ低融点はんだの Pb、Pb-Sn 等にセラミック超電導物質を混在させた超電導はんだの製法⁵²⁾、セラミック超電導体の端部同士を突き合わせ、セラミック超電導材料からなるスリーブと締め付け部材で締め付ける方法⁵³⁾、ゾルーゲル法により得た接合剤を用いる方法⁵⁴⁾、超電導体と導体を互いに接触させ、超電導転移温度より高い温度で通電することにより発生するジュール熱で加熱接合する方法⁵⁵⁾、基板とセラミック超電導体の間に、熱膨張係数が両者の中間の材料をクッションとして介在させて接合体の耐久性を向上させる方法⁵⁶⁾、超電導体間に、単に同種の超電導粉末を配して焼結する方法⁵⁷⁾などの出願がある。企業別に見るとやはり電線メーカーが圧倒的に多く、住友電工から 7 件、藤倉電線から 6 件の出願がある。

3.3 応用

① コイル

応用は、電力関係とデバイスに分けることができる。

コイルには 50 件の出願があり、線材を用いる場合⁵⁸⁾と薄膜をコイル状に設ける場合がある⁵⁹⁾。企業別に見ると、住友電工、日立製作所、藤倉電線の各 7 件が最も多く、半導体エネルギー研究所と日立電線から各 5 件、東芝、TDK、昭和電線電纜から各 3 件の出願がある。

② マグネット

マグネットは、コイルとほとんど重複しており、住友電工の 6 件が最も多く、その他に日立製作所、NTT、古河電工、昭和電線電纜の顔ぶれが並ぶ。

③ 磁気シールド

磁気シールドは実用化が最も近いものとして期待されており、それだけに、33 件もの出願がみられる。超電導材料のみでシールド材とする場合⁶⁰⁾と超電導材料をマトリックスに分散させる場合⁶¹⁾がある。企業別には日立製作所が 17 件で最も多く、次いで住友電工 (7 件)、旭化成と TDK (各 2 件) である。

④ 配線

配線に超電導体を使うと、電気抵抗がゼロのため、配線が長くなっても高速化が容易であり、従って、配線の微細化は不要となる⁶²⁾。作製法としては、半導体素子表面に超電導薄膜を形成し、配線を形成する部分以外の場所にイオン打ち込みを行って非超電導化する方法⁶³⁾、逆にレーザを照射することにより、配線の部分のみを超電導相に変える方法⁶⁴⁾などがある。65 件の出願を企業別にみると、半導体エネルギー研究所の 11 件、日立製作所の 9 件があり、以下、住友電工 (6 件)、藤倉電線、日立電線、富士通 (各 5 件)、東芝、日本電気、日立化成 (各 4 件) と続いている。

⑤ ジョセフソン素子

ジョセフソン素子に関しては 18 件の出願があり、半導体エネルギー研究所の 5 件を筆頭に、日本電気 (3 件)、藤倉電線、松下電器、AT & T (各 2 件) が続いている。

⑥ トランジスタ

トランジスタは 9 件あるが、そのうち 6 件が東芝からの出願である。超電導材料をソース・ドレイン電極部分に用いる場合⁶⁵⁾とチャンネル層として用いる場合⁶⁶⁾がある。

⑦ 光デバイス

光デバイスに関しては 11 件の出願があり、うち日立製作所が約半数の 5 件を占める。例えば、クーパー対のエネルギーギャップ間の遷移を利用した発光ダイオードまたはレーザ⁶⁷⁾、光検出器⁶⁸⁾がある。光検出器の原理は、まず光がクーパー対に衝突してクーパー対を破壊することによって準粒子を生成し、その分だけ電

流が増加するので、結局、光信号が電気信号に変換されたことになる。次いで半導体エネルギー研究所が 3 件出願しており、例えば、ジョセフソン接合型素子の端面にレーザ共鳴鏡を設けることにより、電圧に依存する波長のレーザ発振を行わせるものである⁶⁹⁾。また、住友電工もレーザ⁷⁰⁾など 2 件の出願をしている。

⑧ 磁気ヘッド

磁気ヘッドに関しては 14 件あり、そのうち松下電器が 4 件、日立製作所が 3 件、東芝と TDK が各 2 件である。磁気ヘッドは、コア、ギャップ、コイルからなる。ギャップ材料としては、従来は SiO₂、ガラスなどの非磁性材料が用いられているが、記録あるいは再生時に磁束の一部がギャップ材を通過してしまうので有効磁束が減少するという欠点がある。ギャップ材として超電導材料を用いればこのような欠点が解消する⁷¹⁾。また、最近、磁気ディスク用の新しいヘッドとして薄膜磁気ヘッドが実用化されているが、このコイル部分に超電導材料を用いる方法⁷²⁾や、ギャップ材に超電導材料を用いる方法⁷³⁾などがある。

⑨ 記録材料

記録材料に関しては 8 件の出願がある。松下電器から 3 件あり、例えば、超電導薄膜の表面にメモリの内容に従ってレジストパターンを形成し、このトラックがヘッド直下を走る時、超電導微小平面が存在する部分は bit “1”、存在しない部分は bit “0” として読み出される超電導メモリが作製できる⁷⁴⁾。

⑩ スイッチ

スイッチでは、日立製作所が 4 件、半導体エネルギー研究所と松下電器が各 3 件出願している。例えば、配線の一部に臨界電流の小さな超電導体を設けることにより、通常使用時には回路に影響を及ぼさず、ノイズやサージ等による異常電圧が入出力端子に印加された時のみ保護回路として働くというものがある⁷⁵⁾。

⑪ 温度センサ

温度センサに関する出願は藤倉電線の 2 件を含め、合計 6 件ある。超電導転移を広い温度幅で起こす材料の電気抵抗を測定することによる抵抗温度計⁷⁶⁾などの出願である。

⑫ 分別法

超電導体のマイスナー効果を利用した超電導粉末の分別法に関する出願は、日立製作所の 2 件など計 9 件ある。

4. 今後の展望

セラミック超電導体の実用化されるためには、強磁

場中でも 10^4A/cm^2 の電流密度を維持しなければならない。今回の調査でも、この方面での特許が多い。しかし、このような高電流密度は、これまでに報告されたセラミック超電導線材およびテープにおいては達成されていない。

高温超電導体の臨界電流密度を制限するものに、2つの重要な要素がある。それは、セラミックの粒界におけるウィークリンクの存在と磁束ピン止めの弱さである。セラミック超電導材料における粒界での微細構造と化学量論組成は、まだあまり明らかにされていないが、粒界の局所構造はバルクのそれとは大きく異なることは確かである。また、セラミック超電導材料の本質的な欠点は、キャリア密度が低く、超電導コヒーレント長が短いことであり、NbTi や Nb_3Sn といった従来の超電導体と比べて非常に短い。そのため、超電導特性は粒界の局所的な不安定性による影響を強く受け、粒界の含有物が電流密度を急激に低下させる原因となる。また、このコヒーレント長の短かさは、磁束ピン止めを弱くし、そのために電流密度を下げることになるが、しかし現在、セラミック超電導材料中に最も効果的なピン止め中心が存在しているかどうかは確認されていない。

このようにみると、セラミック超電導材料の将来は悲観的になりそうだが、焼結技術の進歩により、少しずつ問題は解決されつつある。例えば、今回の特許調査にはまだ現われてきていないが、新日本製鉄は、部分溶融法を用いることにより、1テスラの磁場内で 10^4A/cm^2 の電流密度を有するイットリウム系超電導バルクセラミックの作製に成功している。この試料において、超電導相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (123相) は一方向に配向し、この中にピン止め中心としてふるまうと思われる Y_2BaCuO_x (211相) が微粒子として存在していると主張している。

以上のように、結晶の配向性の改善、効果的なピン止め中心の導入、微細構造の制御による粒界のウィークリンクの減少等の技術が開発されることにより、臨界電流密度の問題も解決できるものと期待される。

参考文献

- 特開昭 250017
 1) 63-176353 252315
 2) 63-260853 259926
 3) 63-222068 276810
 4) 63-190712 34) 63-241818
 5) 63-230561 35) 63-266715

- | | |
|---------------|---------------|
| 310516 | 47) 63-267508 |
| 314723 | 279526 |
| 36) 63-241811 | 294624 |
| 37) 63-250013 | 304523 |
| 274031 | 48) 63-236747 |
| 38) 63-225414 | 49) 63-239149 |
| 225599 | 50) 63-241809 |
| 241824 | 51) 63-245825 |
| 248019 | 52) 63-238993 |
| 274024 | 53) 63-254683 |
| 39) 3-237313 | 54) 63-256574 |
| 245828 | 55) 63-257191 |
| 261627 | 56) 63-259979 |
| 310515 | 57) 63-269468 |
| 40) 63-244528 | 58) 63-245907 |
| 244529 | 59) 63-200506 |
| 244530 | 60) 63-248184 |
| 248018 | 61) 63-248183 |
| 41) 63-261625 | 62) 63-228696 |
| 42) 63-241819 | 63) 63-291436 |
| 271816 | 64) 63-273371 |
| 298917 | 65) 63-239990 |
| 43) 63-257123 | 66) 63-283177 |
| 298914 | 283178 |
| 310951 | 67) 63-263783 |
| 44) 63-262478 | 68) 63-276285 |
| 45) 63-232206 | 69) 63-262881 |
| 239150 | 262882 |
| 248016 | 70) 63-250878 |
| 269419 | 71) 63-293708 |
| 279521 | 72) 63-269312 |
| 46) 63-224270 | 73) 63-259813 |
| 266717 | 74) 63-292437 |
| 279522 | 75) 63-285980 |
| 305535 | 76) 63-265472 |