

電気めっき法で超伝導 MgB₂ 薄膜の作製に成功

独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）材料研究所（所長：吉原一紘）の阿部英樹 研究員と日本原子力研究所（理事長：村上健一）関西研究所（所長：加藤義章）の吉井賢資 研究員は、簡単な電気めっき法*₁で超伝導材の MgB₂（二ホウ化マグネシウム）薄膜を作製することに成功した。

今回成功した電気めっき法による MgB₂ 薄膜作製技術は、従来の MgB₂ 薄膜作製技術に対して二つの際立った特徴を備えている。第一に、装置の簡単さ、原料の安価さ、さらにプロセスの単純さにより、大面積の MgB₂ 薄膜作製を低コストで行うことができる。第二に、真空蒸着法などの従来法では実行困難な、任意形状の基板表面への均一な MgB₂ 薄膜作製が可能である。以上の特徴を活かすことにより、今回成功した技術は、超伝導 MgB₂ に関する応用研究の一層の進展と新たな産業分野の創出につながるものと期待される。

1．超伝導 MgB₂ の特徴

2001年1月に青山学院大学の秋光 純教授らによって発見された超伝導 MgB₂ は、金属間化合物中最高の超伝導転移温度*₂ 摂氏マイナス234度を示す。これは、従来超伝導マグネット線材などに使用されてきた Nb₃Sn（ニオブ・三・スズ）などのニオブ基超伝導体の超伝導転移温度に比べて20度以上も高い値である。さらに、MgB₂ は強磁場下での臨界電流密度*₃ も極めて高く、加えて、構成元素である Mg と B を鉱物資源として潤沢廉価に得ることができるという、実用的観点から見ても著しい利点を持っている。超伝導マグネット線材への利用、超伝導素子材料への利用など、実用化に向けた精力的な研究が世界規模で行われている。

2．研究の背景と今回の研究成果

ジョセフソン素子*₄ に代表される超伝導素子の作製には、超伝導体薄膜の作製技術が不可欠である。現在までに試みられている MgB₂ 薄膜作製法は、半導体プロセス技術同様の真空蒸着法によるものが主流であるが、真空蒸着法には、超高真空装置、蒸着装置など高価な設備が必要とされる。

一方、今回成功した技術は、塩化物とホウ酸塩の混合溶融塩の電気分解、いわゆる電気めっき法によって MgB₂ 薄膜を合成する方法である。本技術に必要な装置は不活性雰囲気摂氏600度程度まで加熱することのできる電気炉と直流電源のみであり、設備コストは従来法に比べて著しく低い。また、出発原料として大量かつ廉価に入手可能な塩化物とホウ酸塩を使用するため、製膜コストを大幅に低減することができる。例えば、大面積の導電性基板

表面に MgB_2 めっきを施し、磁気シールド*₅ を作製することが可能である。

さらに、今回の技術における最大の特徴は、任意形状の導電体表面への MgB_2 薄膜作製を行うことができるという点である。従来の真空蒸着法では、蒸着源から発生する気体状の試料を基板表面に吹き付けることにより薄膜状試料を作製する。このため、筒状基板の内側の面など、陰になった部分への薄膜作製は極めて困難であった。一方、電気めっき法では、イオン電流が障害物をまわりこんで流れていくことができるので、適当な陽極をデザインすることにより、陰極の形状にはかかわりなく、均一な厚みの薄膜を作製することができる。例えば、袋状になった基板の内面に MgB_2 めっきを施すことにより、空洞共振器*₆ を作成することも可能であると考えられる。例として、筒状に整形したグラファイト陰極の内側の面に作製された MgB_2 薄膜を示す（図参照）。筒状陰極内部に、細いグラファイト陽極を同軸状に挿入し、陰極内面に均一な電流を供給することにより、均一な厚みの MgB_2 薄膜を作製することができた。

3．研究成果の内容

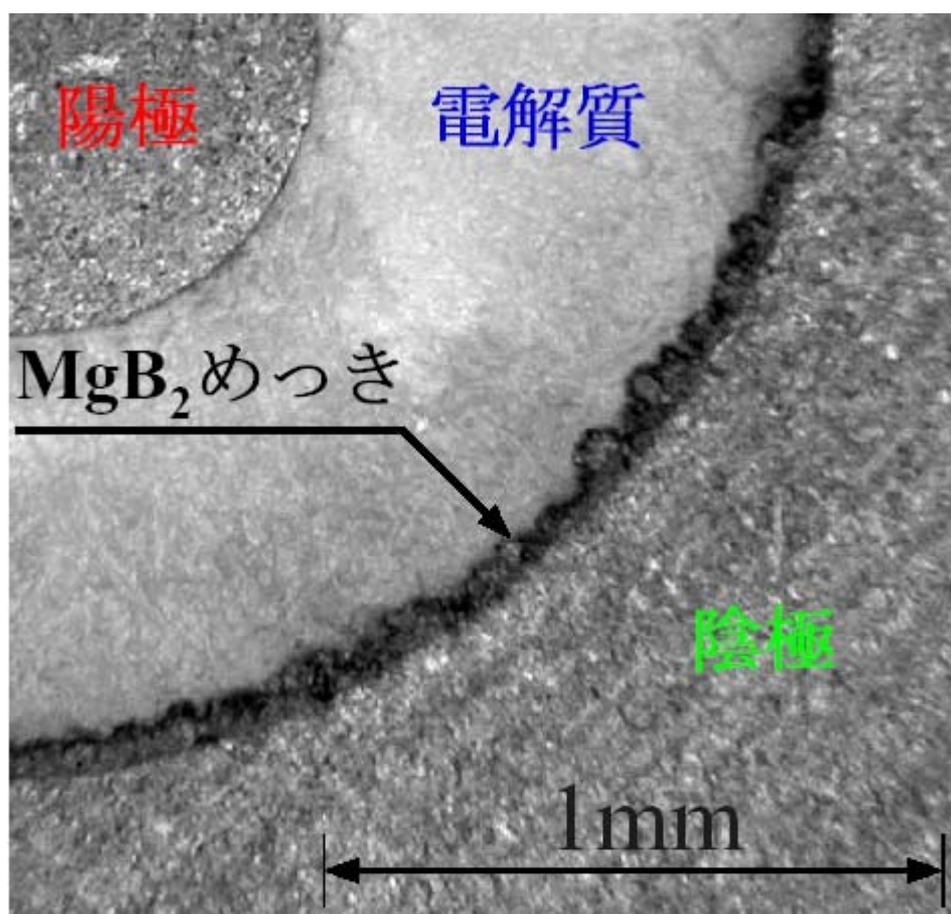
今回成功した MgB_2 薄膜作製技術の内容は以下のとおりである。まず、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム及びホウ酸マグネシウムをモル比で 10 : 5 : 5 : 2 に混合した電解質を調整し、窒素雰囲気下で摂氏 600 度に加熱、溶融する。ここで塩化カリウムと塩化ナトリウムは溶融塩の融点を下げ、 MgB_2 薄膜の導電性を高める効果を持つ。

次に、内径 3mm、外径 5mm の筒状に整形されたグラファイト陰極*₇ 中央に、電氣的絶縁を保ちながら径 1mm のグラファイト陽極*₇ を挿入した同軸状の電極ユニットを作製し、これを混合溶融塩に挿入する。さらに、陰陽両極間に 4V の直流電圧を印加させ、一時間保持する。その後、電極ユニットを混合溶融塩から抜き取り、室温に冷却する。その結果、筒状陰極の内壁に、50 ミクロン程度の厚さの黒色物質薄膜がめっきされる（図中矢印参照）。

上述の試料に対する磁氣的、電氣的測定により、この黒色物質薄膜が超伝導 MgB_2 により構成されていることを確認した。

4．今後の展望

本研究によって示された MgB_2 薄膜作製法は、我が国における産業界の「お家芸」のひとつである電気めっき法を利用している。大掛かりな設備投資を必要とせず、任意形状の導電体表面への薄膜作製を大規模に行うことができる電気めっき法の特徴と、合金超伝導体中最高の超伝導転移温度を持つ超伝導 MgB_2 の特徴を併せることにより、我が国の産業界に新たな分野を創出することができるものと期待される。例えば、グラファイトファイバーへの MgB_2 めっきによる超伝導布の作製など、まったく新規な製品を産みだすことが可能と考えられる。



電気めっき法により作製されたMgB₂薄膜の実体顕微鏡像。
筒状のグラファイト電極ユニットを輪切りにし、その
四分の一部分を拡大したもの。
陽極（図左上の円弧）と陰極（図右下）にはさまれた
白い部分は電解質。電解質と陰極の接線にそって
黒色のMgB₂薄膜がめっきされている。

[用語説明]

- *1 電気めっき法：電気化学反応を利用して、金属など導電性化合物の薄膜を、導電性物質表面に薄膜状に作製する技法。金銀めっき、クロムめっきなどが代表。
- *2 超伝導転移温度：超伝導体の温度を常温から冷却していく際、ある温度で常電導状態、すなわち有限の電気抵抗を示す状態から超伝導状態、すなわち電気抵抗が消滅した状態に転移する。この温度は物質に固有の温度であり、超伝導転移温度と呼ばれる。
- *3 臨界電流密度：超伝導状態にある超伝導体は微弱な電流を通じている間は有限の電気抵抗を示さないが、電流密度を高めていくとある値以上で電気抵抗が発生するようになる。これは電流によって発生した磁場により超伝導が破壊されることによる。この値を臨界電流密度と呼ぶ。実用的な超伝導電線などにおいては、その電線の流しうる電流の上限値を示す重要な指標である。
- *4 ジョセフソン素子：超伝導体をわずかな絶縁膜で隔てることにより起こる量子力学的な干渉効果（ジョセフソン効果）を利用した素子。磁場に対して敏感な特性を利用して、微弱な磁場を捉えることのできる量子干渉磁束計（SQUID）の構成素子として利用される。
- *5 磁気シールド：磁場に対して敏感な装置などを地磁気など外部磁場から保護するための遮蔽板。超伝導体を材料とした場合、超伝導体の持つ完全反磁性（マイスナー効果）により遮蔽力の強いシールドを作製することができる。
- *6 空洞共振器：中空の導電体中で磁場・電場の共振を起こし、電磁場の増幅をおこなう装置。マイクロ波領域の電磁波増幅に用いられる。
- *7 グラファイト陽極・陰極：炭素の常温常圧でのもっとも安定な形態であるグラファイトを用いた電極。グラファイトは導電性が高い上、化学的にも安定であるため、電気めっきの電極として多く用いられる。

問い合わせ先

独立行政法人 物質・材料研究機構

広報・支援室

〒305-0047 茨城県つくば市千現一丁目2番1号

電話：0298-59-2026

研究内容に関すること

独立行政法人 物質・材料研究機構

材料研究所 基礎物性グループ 阿部英樹

電話：0298-59-2732

日本原子力研究所

〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都1-1-1

関西研究所 放射光科学研究センター 構造物性グループ 吉井賢資

電話：0791-58-2637