

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-299506  
(P2000-299506A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000.10.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 L 39/02	Z A A	H 0 1 L 39/02	Z A A B 2 F 0 6 5
G 0 1 B 11/14		G 0 1 B 11/14	Z 4 K 0 2 9
H 0 1 B 13/00	5 6 3	H 0 1 B 13/00	5 6 3 Z 4 M 1 1 4
H 0 1 F 1/00		H 0 1 L 39/12	B 5 E 0 4 0
6/00		C 2 3 C 14/34	Q 5 G 3 2 1

審査請求 有 請求項の数 2 書面 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-142171

(22) 出願日 平成11年4月14日 (1999.4.14)

(71) 出願人 591142116

日野 太郎

神奈川県横浜市港北区篠原西町37番18号

(71) 出願人 599069127

日野 鞠子

神奈川県横浜市港北区篠原西町37番地18号

(72) 発明者 日野 太郎

神奈川県横浜市港北区篠原西町37番地18号

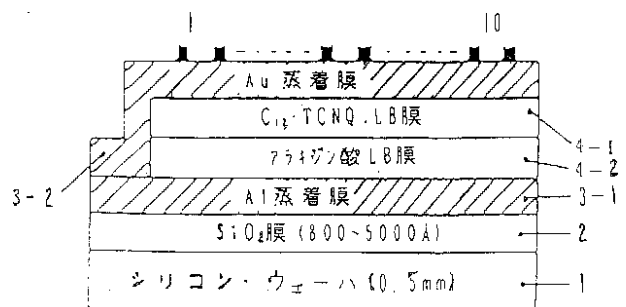
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属超薄膜超伝導体及び磁界による微小変位測定装置

(57) 【要約】

【課題】 誘電体 / 金属または金属状超薄膜 / 誘電体の構造で、超薄膜の膜面方向に超伝導の発生する事を示した。この場合、膜が薄いほど超伝導になる転移温度が上昇するが、本発明では金属または金属状超薄膜を用いてこの転移温度を室温にまで上げる事を課題とした。

【解決手段】 従来超伝導の転移温度は120K程度であったが、本発明では厚さ1マイクロメートル(μm)以下の金属または金属状の超薄膜の超伝導転移温度を室温(23~25、ほぼ300K)まで高めた。電気抵抗の消滅の他にマイスナ-効果の発生を確かめ、室温超伝導を確認した。またマイスナ-効果を測定するために、レーザー変位計による磁界中の微小変位の測定装置を作製した。電気抵抗消滅とマイスナ-効果の発生とは上述の超薄膜が超伝導体になる事を示している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 厚さ 1 ミクロン・メータ以下の金属または金属状超薄膜を誘電体で挟んで膜面方向に高温超伝導を発生する構造

【請求項 2】 請求項 1 記載の構造が超伝導であることを示す磁界中で生じる 10 ミクロン・メータ以下の変位の測定装置

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明の構造は

誘電体 / 金属または金属状超薄膜 / 誘電体

で、厚さ 1 ミクロン・メータ以下の金属または金属状超薄膜の膜面方向に超伝導を生じて、膜が薄いほど超伝導を発生する温度が高くなる。従って本発明は金属または金属状超薄膜の作製分野に係わっている。また磁界による微小変位の測定装置は計測の技術分野に属している。

## 【0002】

【従来の技術】1911年に絶対零度(0K)近辺で超伝導が発見されて以来70年間に色々と研究されたにもかかわらず、超伝導が生じる限界の温度はほぼ20K程度上昇したに過ぎなかった。しかし1986年にセラミック材料でいわゆる高温超伝導が発見されて以来、限界温度は液体窒素温度を越え、ほぼ120Kに上昇した。限界温度の上昇は重要な問題であるが、現在はこの程度の温度に止まっている状態である。

## 【0003】

【新現象の原因】本発明の誘電体 / 金属超薄膜 / 誘電体の構造では、誘電体中に存在するエキシトン(exiton)が金属中の自由電子に作用して電子対(デンシツイ、electron pair)を作り、この電子対が超伝導に寄与していると考えられている<sup>1)</sup>。この作用は極く短距離で働くもので金属膜が薄いほど高温で超伝導になり、数十では室温でも超伝導が生じると考えられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】超伝導となる温度、すなわち $T_c$ の上昇は重要な課題であり、世の研究者が努力しているにもかかわらず、現在 $T_c$ は120Kに止まっている。本発明では $T_c$ を室温まで上昇させようとするもので、 $T_c$ が室温になれば、冷却する事なく超伝導体を利用する事が出来て、技術的、経済的に利する所が多い。また磁界中における10ミクロンメータ以下の微小変位は今まで測定出来なかった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】金属状態の超薄膜を得るためにラングミュア-プロジェクト(Langmuir-Blodgett(LB))膜の有極性と無極性の膜を重ねたLBヘテロ膜を用いた。また金属アルミニウムの超薄膜を製造した。このような金属または金属状超薄膜に依って室温(23~25)における超伝導を实

現した。また最近製造されたレーザー変位計を利用して磁界中における10ミクロンメータ以下の微小変位の測定装置を作製した。

## 【0006】

【発明の実施の形態】LBヘテロ膜をアルミニウムと金の蒸着膜で挟んでこの両金属膜を短絡すると、LBヘテロ膜の中に二次元の深いポテンシャル井戸が発生し、両側の金属からこの井戸に電子が流入してポテンシャル井戸は電気伝導性の金属状となり、膜面方向(二次元方向)に室温超伝導を生じた。またLBヘテロ膜の代わりにアルミニウムの超薄膜を用いてこれをアラキジン酸LB膜とアルミニウムの自然酸化膜で挟むと超薄膜の膜面方向に室温超伝導を発生した。

## 【0007】

【実施例 1】図1はラングミュア・プロジェクト(Langmuir-Blodgett, LB)ヘテロ膜の試料の平面図で、図2は図1の $P_a - P_b$ 面で図1を破断した断面図である。また図2には該LBヘテロ膜の膜面方向の抵抗を測定する4端子測定法も記してある。図2には酸化シリコン( $SiO_2$ )膜(2)を持つシリコン・ウェーハ(1)を基板としてその上に累積されたアルミニウム(A1)蒸着膜(3-1)/LBヘテロ膜(4-1、4-2)/金(Au)蒸着膜(3-2)/金(Au)電極(5)の構造を示す(電極は一応10個ある)。この構造で該A1蒸着膜と該Au蒸着膜とはその端で接触して同電位となっている。これらの両蒸着膜は粒状になっていて膜面方向の抵抗は数~十数kである。アラキジン酸の分子を累積したLB膜4層( $C_{20}$ )と $C_{12} \cdot TCNQ$ 分子を累積したLB膜4層( $TCNQ$ )を重ねたものを該LBヘテロ膜とする。該 $C_{20}$ はY形(LB膜に直角な分子の方向が一層毎に逆になる形)であるが該 $TCNQ$ はZ形(分子の方向が膜の各層で同じ形)である。LB膜の分子は本来分子の両端が親水性と疎水性となっていて非対称であるので永久双極子モーメントを持っているけれども、LB膜が4層であるので該 $C_{20}$ は殆ど分極が無く無極性であり、該 $TCNQ$ は分極して有極性である。 $TCNQ$ の分子の永久双極子モーメントは約13(デバイ、debye)である<sup>2)</sup>。従って $C_{20}$ と $TCNQ$ の該LB膜はそれらの境界面にポテンシャル井戸を生じ<sup>3)</sup>、ここに該A1蒸着膜および該Au蒸着膜から電子が流入して該ポテンシャル井戸は伝導性になり、二次元の金属超薄膜と同じ性質を持つようになる。従って該LBヘテロ膜(4-1、4-2)の構造は、  
誘電体(I) / 金属状超薄膜(M) / 誘電体(I)  
と同等の形のIMIと。図3は図2に示した該4端子測定法によって測った隣接電極間の電流*i*-電圧*v*の特性である。3-4及び4-5電極間では100mAと30mAまで電圧が発しませんが、その他の電極間では電圧の発生が見られた。電圧の発生は微小で*v*-*i*の傾斜から

求められる抵抗は小さく  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  であった。なお隣接電極間の電圧を測る電圧計  $M_1$  (図2) は  $5 \times 10^{13}$  以上の高い内部抵抗を持ち  $1 \times 10^{-2} \mu V$  の精度である。図1と図2に示す本試料の構造では、該  $Al$  蒸着膜及び該  $Au$  蒸着膜の作用は電荷を蓄積するためのものであり、膜面方向の抵抗は高くても良い。試料を調べた結果によると、電流は該  $LB$  ヘテロ膜を通過していることが判明して4)、寸法より計算すると該  $LB$  ヘテロ膜の抵抗率は  $10^{-10} \sim 10^{-11} \cdot cm$  の超低抵抗になる。なお図中に示したように同じ回路で真鍮棒を測定したが、測定された抵抗率は  $7.5 \times 10^{-6} \cdot cm$  で、一般に認められている真鍮の抵抗率の値とほぼ同じであった。なお、これら及びこれから述べる測定は総て室温の  $23 - 24$  で行なわれたものである。図4は該  $LB$  ヘテロ膜が磁界から受ける微小な力を測定する装置の平面図で、図5は図4の  $P_a - P_b$  面で図4を破断した断面図である。図4と図5で示した装置は本発明で初めて考案されたものである。図4の試料(8)とシリコン・ウェーハの基板で作られた反射板(11)を付けたボール紙製の枠(非磁性、図には書かれていない)に試料が収められ、該反射板(11)と試料の該  $LB$  ヘテロ膜(4-1、4-2)の面とは直交している。上述の枠は非磁性の金属で作られた容器(図には示されていない)に絹糸(10cm)又は銅線(10cm)  $0.08mm \cdot$ 、12)によりp点で吊されている。円形の板状の永久磁石(7)がマイクロ・メータ(6)の可動棒の先に固定され、該マイクロ・メータで該永久磁石と該  $LB$  ヘテロ膜の中心までの距離  $x$  を変えて該  $LB$  ヘテロ膜に加はる磁束密度  $B$  を調節するようになっている。上述の枠に対して該磁石と反対側にレーザー変位計(LDM、10)が設置され、該LDMから出されるレーザー光線によって枠と該LDMとの距離  $X$  を測って、上記の枠すなはち該  $LB$  ヘテロ膜の変位  $X$  を測定するようになっている。図4を  $P_a - P_b$  面で破断したものを図5に示す。該反射板(11)の中心から左右に約  $5.0mm$  離れた点  $P_R$  と  $P_L$  に該LDMからレーザー光が照射され、点  $P_R$  と点  $P_L$  で反射されてこの二点の変位が測定された。図6は枠を絹糸で吊した場合の枠の変位  $X$  を時間を追って測定したものである。図示した各測定点は  $2 \times 10^6$  回の測定の平均値を示したもので、一点の平均値を得るのに約  $30$  秒かかる。図4で説明したように該磁石を該マイクロ・メータで移動させて該磁石と該  $LB$  ヘテロ膜との距離  $x$  を  $13mm - 11mm - 9mm - 7mm - 9mm - 11mm - 13mm$  変えて各距離で  $20$  回ほど平均値を測る。また図には各  $x$  の距離での該  $LB$  ヘテロ膜の中心の磁束密度  $B$  も示してある。始めと終わりの  $13mm$  ( $0.85 \times 10^{-2} T$ ) の変位を結んだ直線  $S$  は少々傾いているが、この傾斜は本装置の測定値がドリフトするためと考えられる。図を見ると該  $LB$  ヘテロ膜に印加される磁束密度が大き

くなるにつれて明らかに枠の層大きな変位  $X$  が生じ、試料が磁界から力を受けていることが認められる。しかし点  $P_R$  と点  $P_L$  では変位が正負と反対であり枠が回転している。回転は絹糸の捻れ応力が極めて小さく、該反射板が受ける力が左右均等でないからと考えられる。このように上に記した枠(試料を含む)が磁界から力を受けるのは磁界中におけるこの枠の中の物体の磁化または物体中に生じる磁場の変化による誘起電流が考えられる。厚さ  $1mm$  で試料と同じ大きさのアルミニウム( $Al$ )板を枠の中に収め、銅線で吊して該LDMからのレーザー光線でこの枠の変位を測定したが、枠の変位がみとめられなかった。従って該  $LB$  ヘテロ膜の試料を付けた枠の図6のような変位の結果は該ヘテロ膜が導体となって誘導電流を生じているのではなく、磁化している事を示すと考えられる。図7は該  $LB$  ヘテロ膜( $C_{20}/TCNQ$ )の代わりにアラキジン酸  $LB$  膜( $C_{20}$ )を用いたもので、その構造は試料と同じ該シリコン・ウェーハの基板の上に

$Al/C_{20}(4層)/Au/Au$  電極

を累積し、これを試料と同じように枠に付け絹糸で吊して該枠の変位を測定した結果である。図6と比較して明瞭であるが、この場合は変位が殆ど見られず、この構造では磁界からは力を受けていない。

$Al/TCNQ(4層)/Au/Au$  電極、  $Al/Au/Au$  電極

を該シリコン・ウェーハの基板の上に累積した構造を該枠に付けても、図7の場合と同様にこの枠の変位が全く見られなかった。又該シリコン・ウェーハの基板自体でも磁界による変位は全然見られなかった。上に示した実験事実から、該  $C_{20}LB$  膜又は該  $TCNQ$  の  $LB$  膜、該  $Al$  蒸着膜や該  $Au$  蒸着膜、該  $Au$  電極、該シリコン・ウェーハの基板などには磁化は生じることなく(磁化が生じても本装置では測定が出来ない程小さい)、該  $LB$  ヘテロ膜( $C_{20}/TCNQ$ )だけに磁化が発生することが判る。 $LB$  ヘテロ膜に発生した磁化の正負は図6の結果からは不明である。従って該枠の回転を止めるためにこの枠を絹糸よりも捻れ応力の大きい銅線で吊して変位を測定をした。この場合に懸垂部p点(図4)を工夫してこの懸垂部分全体が  $x$  軸方向に自由に動き得るようになっている。測定の結果を図8に示す。変位は小さくはいるが、点  $P_R$  と点  $P_L$  にレーザー光を照射し  $x = 13mm$  ( $0.85 \times 10^{-2} T$ ) の時の枠の変位である  $S_1$  直線を基準にした  $x = 9mm$  ( $1.4 \times 10^{-2} T$ ) の枠の変位  $S_2$  との差の変位  $X_R$ 、 $X_L$  は共に負である。このことは該  $LB$  ヘテロ膜が磁界から反発力を受けていること、すなわち該  $LB$  ヘテロ膜が反磁性であることを示している。他に該  $LB$  ヘテロ膜を付けた3個の試料について測定したが、同様に反磁性が認められた。もしも該  $LB$  ヘテロ膜の該ポテンシャル井戸が該二次元超伝導膜になっていて、その膜厚  $t$  がロンド

ンの侵入の深さ  $L$  より極めて薄く ( $\ll L$ )、磁束密度  $B$  が該二次元超伝導膜面に平行な場合には、この超伝導膜の反磁化  $m(y)$  は次式で表される<sup>5)</sup>。

$$\text{【数1】 } m(y) = - (B / \mu_0) (1 / 8 L^2) (L^2 - 4y^2)$$

ここで  $y$  は膜の中心に原点を定め膜厚方向に採った座標軸、 $\mu_0$  は真空透磁率で  $\mu_0 = 1.257 \times 10^{-6} \text{ H/m}$  である。該銅線吊り (図4、12) の特性を定めると、磁束密度  $B$  の中で該ヘテロ膜が受ける力を求めることができる。一方、上式を用いると磁束密度  $B$  の中で該二次元超伝導膜受ける力を計算することが出来る。両者はほぼ  $1 \times 10^{-7} \text{ N}$  となり、値が大体一致する。

【0008】

【実施例2】該LBヘテロ膜で深い該ポテンシャル井戸が発生し、この井戸に電子が充満して井戸が金属化していれば、この井戸の代わりに金属膜を用いても同様な結果が得られるものと考えられる。ここに述べる実施例は

- 1 電極 - 2 電極の間、 実測抵抗値 : 0.46 - - - 計算抵抗値 : 0.88
- 2 " 3 " 、 実測抵抗値 : 0.36 - - - 計算抵抗値 : 0.70
- 1 " 3 " 、 実測抵抗値 : 0.82 - - - 計算抵抗値 : 1.58

のようであるが、Alの抵抗率を  $2.7 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  として (理科年表によると、Alの抵抗率は  $0$  で  $2.5 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$ 、 $100$  で  $3.5 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  である) 各電極間の計算抵抗値を示すと上のようになる。この計算抵抗値は図11の括弧の中のもの記入してある。何れの電極間でも実測抵抗値は計算抵抗値の半分程度になっている。厚さ700の超薄膜に凹凸があってその平均値が700になっていて、抵抗が零となる超伝導の部分が該Al超薄膜の面積の30%程度ならば理解出来る結果である。該Al超薄膜を含むの構造を絹糸で吊した枠に付けて図4、図5で示す装置に入れ磁界から受ける力を測定した。その結果は図6の該LBヘテロの場合と同じように該反射板の左右の点PRと点PLでは変位が正負反対で、 $x = 13 \text{ mm}$  ( $0.85 \times 10^{-2} \text{ T}$ ) を基準にして  $x = 7 \text{ mm}$  ( $2.3 \times 10^{-2} \text{ T}$ ) の変位は40~50 (ミクロンメートル、 $\mu\text{m}$ ) あった。該Al超薄膜は磁界から力を受けている。図12は該ヘテロ膜試料の図8の場合と同じように該Al超薄膜の構造を枠に付けてこれを銅線で吊して測定を行なった結果をである。該反射板の点PRと点PLの変位は両者共負となっていて該Al超薄膜が反磁化していることが知られた。図12の結果は図8に示した該LBヘテロ膜の結果とほぼ同じである。該Al超薄膜に超伝導になっている部分が点在していると考えられる (点在していても磁界からは力を受ける。また点在部分の間に常伝導部分が存在すれば電気抵抗が発生する)。

【0009】

【発明の効果】現在まだ実用化されていないセラミックスの高温超伝導でも、超伝導になる温度は液体窒素温度より少し高い120 [k] 程度である。室温 (23~2

C20 (4層) (I) / Al超薄膜 (厚さ700) (M) / Al2O3 (I)

のIMI構造を前の実施例と同じシリコン・ウェーハの基板上に累積したもので、図9にその構造の平面図を示す。この図には該Al超薄膜の膜面方向の抵抗を測る4端子測定法も示してある。Al2O3自然酸化膜 (14) はAl超薄膜 (13) の上に出来たものである。測定は前述の実施例と全く同じである。図10は図9をPa-Pb面で破断した断面図で、該Al超薄膜 (13) からは1、2、及び3の三つの中間電極端子が出され、  
1 電極 - 2 電極の間隔 : 6.3 mm  
2 " 3 " : 5.0 mm  
1 " 3 " : 12.3 mm

である。図11はそれぞれの電極間の電圧  $v$  - 電流  $i$  の特性を示したもので、良い直線性が見られる。この直線の傾斜から求められる実測抵抗値は、

5) で電気抵抗の消滅と反磁性 (マイスナ - 効果) の発生が確認されて、超伝導が生じている事が明らかになった。本発明のこのお室温超伝導の構造は冷却を必要としない超伝導の利用に大いに役立つと考えられる。また超伝導を立証する磁界中の微小変位測定装置も役立つと考えられる。

【00010】

【発明の参考文献】1) ブイ・エル・ギンズブルグ : 現代物理学誌、9巻、355頁、1968年V. L. Ginzburg : Contemp. Phys., vol. 9, (1968) 355

2) 日野太郎、権寧守、姜道烈 : 日本電気学会誌、107巻、9号、407頁、昭和62年

3) 日野太郎 : 日本応用物理学英文誌、30巻L1048頁 1991年T. Hino : Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, (1991) L1048

4) 日野太郎 : 日本応用物理学英文誌、29巻、2792頁、1990年T. Hino : Jpn. J. Appl. Phys., vol. 29, (1990) 2792

5) チャールス、キッテル : 固体物理学入門 (下巻、単行本、15版)、12章超伝導、ジョン、ウイリーとサンズ出版会社、ニュー、ヨーク Charles Kittel : Introduction to Solid State Physics (Book, Fifth Edition), Section 12 Superconductivity, John Wiley & Sons, Inc., New York

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のLBヘテロ膜試料の平面図と抵抗

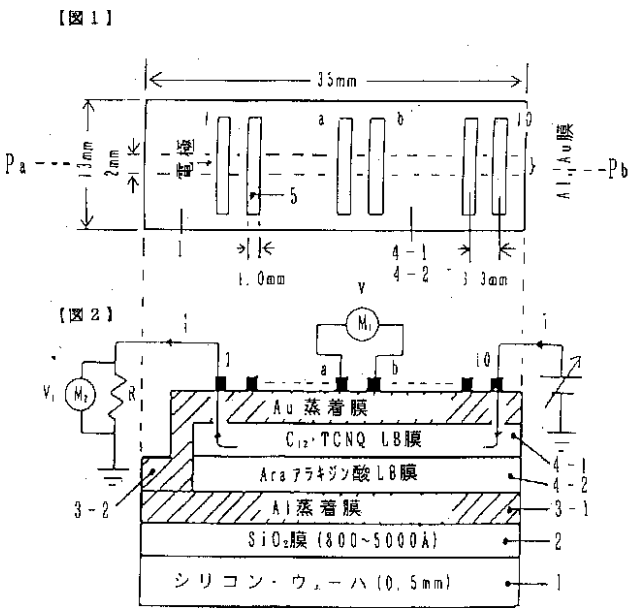
測定回路の図

- 【図2】 図1をPa - Pb面で破断した断面図
- 【図3】 本発明のLBヘテロ膜の電圧 - 電流の特性の図
- 【図4】 本発明の磁界による微小変位の測定装置の側面図
- 【図5】 図4をPa - Pb面で破断した断面図
- 【図6】 絹糸吊しLBヘテロ膜試料の磁束密度による変位を示す図
- 【図7】 絹糸吊し(A1/C20(4L)/Au/Au電極)構造の磁束密度による変位を示す図
- 【図8】 銅線吊しLBヘテロ膜試料の磁束密度による変位を示す図
- 【図9】 A1超薄膜試料の平面図と抵抗測定回路の図

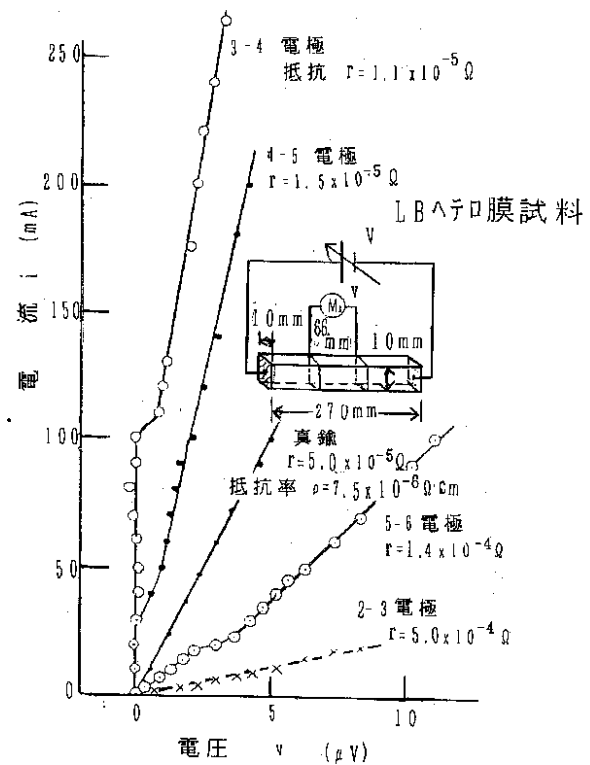
図

- 【図10】 図9をPa - Pbの面で破断した断面図
  - 【図11】 A1超薄膜の電圧 - 電流特性の図
  - 【図12】 銅線吊しA1超薄膜試料の磁束密度による変位を示す図
- 【符号の説明】
- 1 v : 電極間の電圧降下
  - 2 M<sub>1</sub> : 電圧降下vを測る電圧計
  - 3 R : 10 の抵抗
  - 4 V<sub>1</sub> : Rの両端に発生する電圧
  - 5 i : 4端子回路の電流
  - 6 M<sub>2</sub> : 抵抗Rの両端に発生する電圧V<sub>1</sub> = Riを測る電圧計、電流iの測定
  - 7 L : LB膜の単分子膜の層数

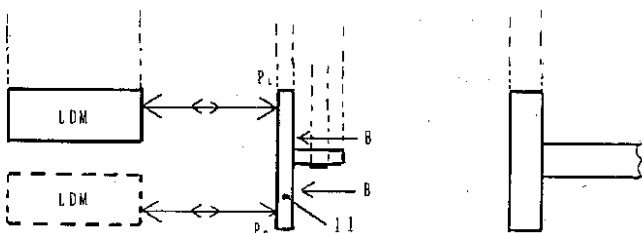
【図1】



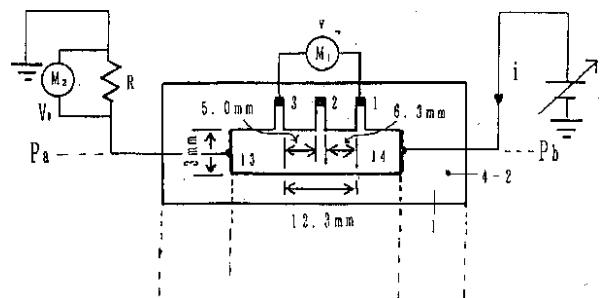
【図3】



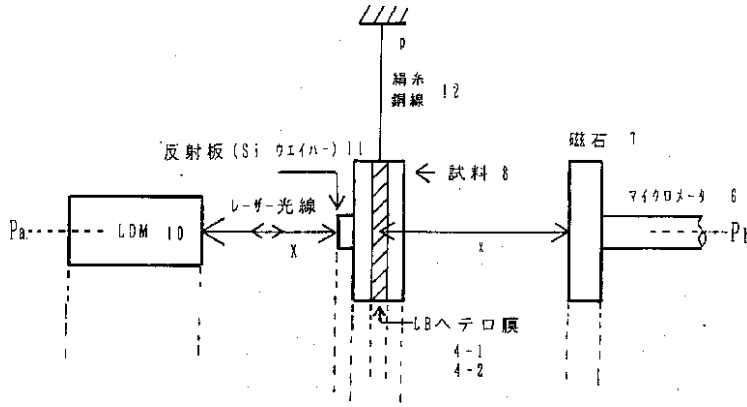
【図5】



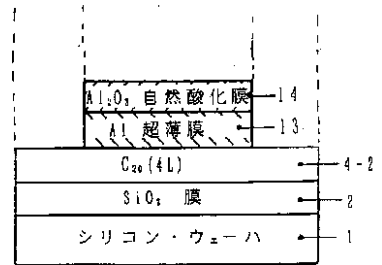
【図9】



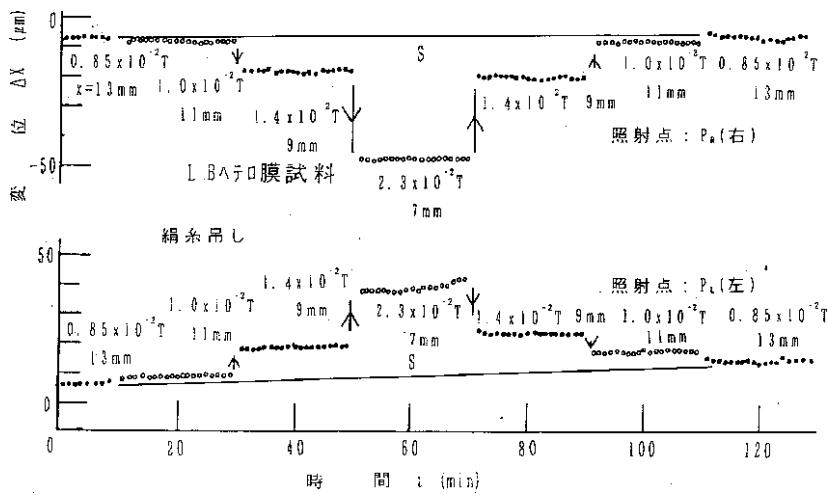
【図4】



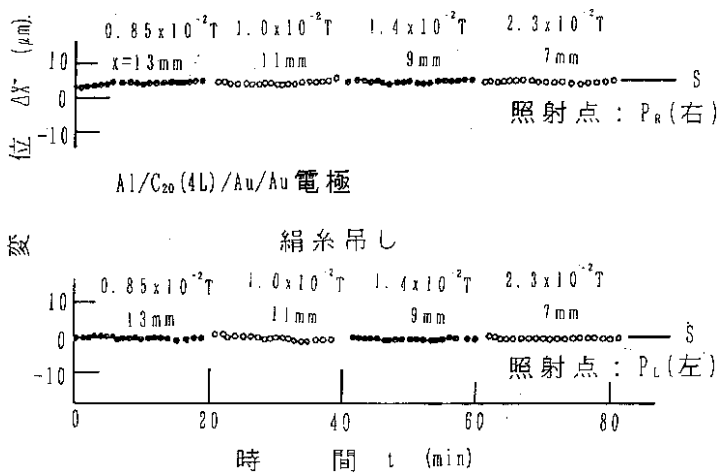
【図10】



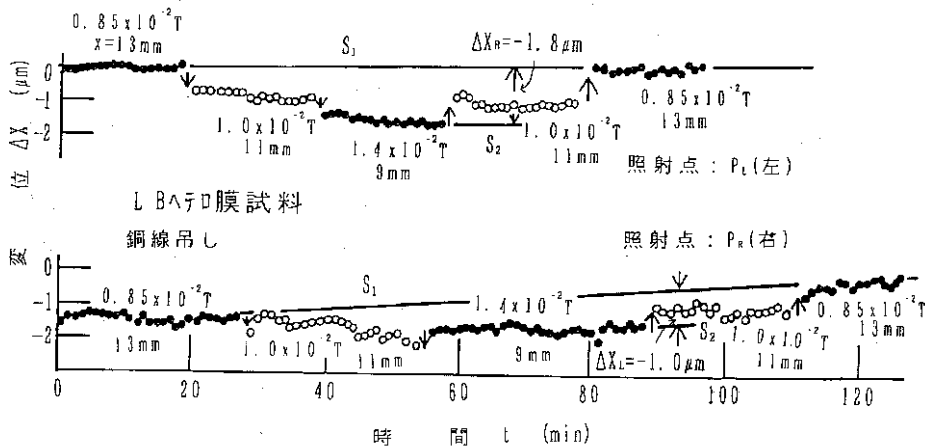
【図6】



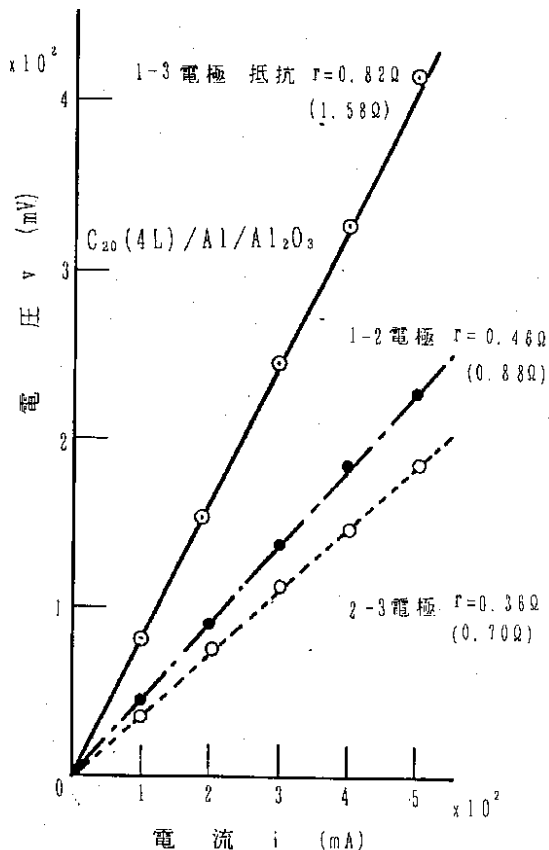
【図7】



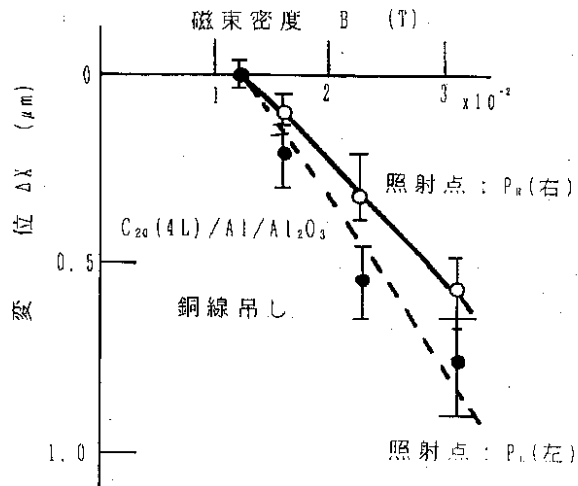
【図8】



【図11】



【図12】



【手続補正書】

【提出日】平成11年7月3日(1999.7.3)

【手続補正1】

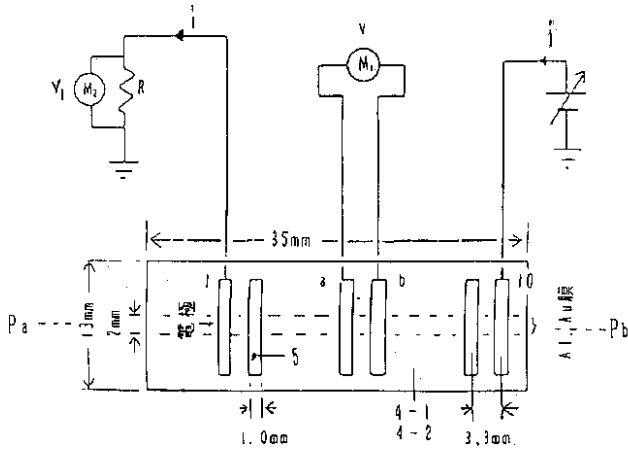
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

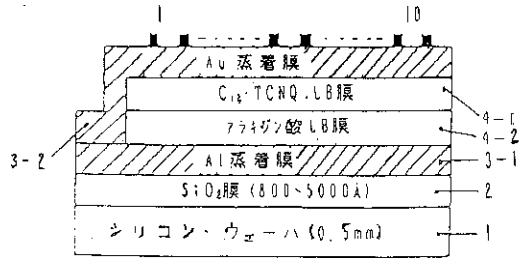
【補正方法】変更

【補正内容】

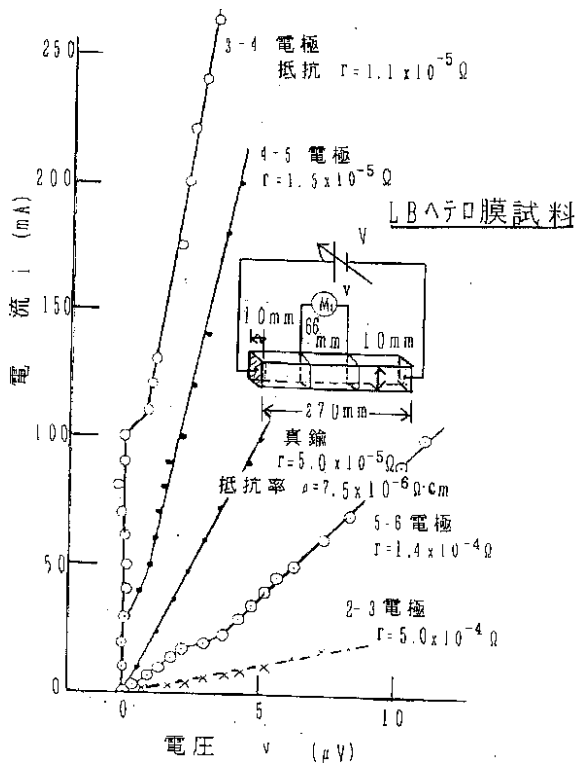
【図1】



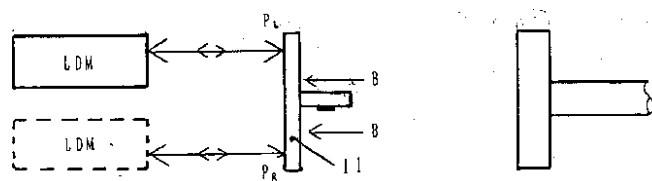
【図2】



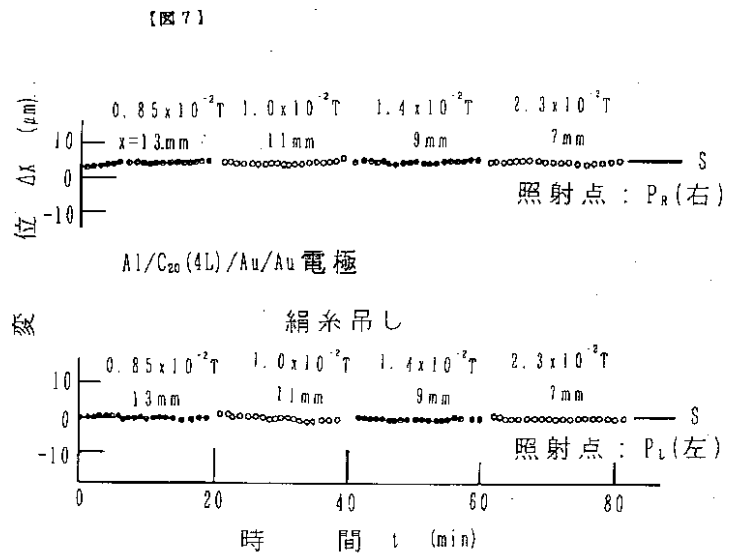
【図3】



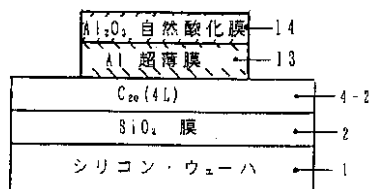
【図5】



【図7】

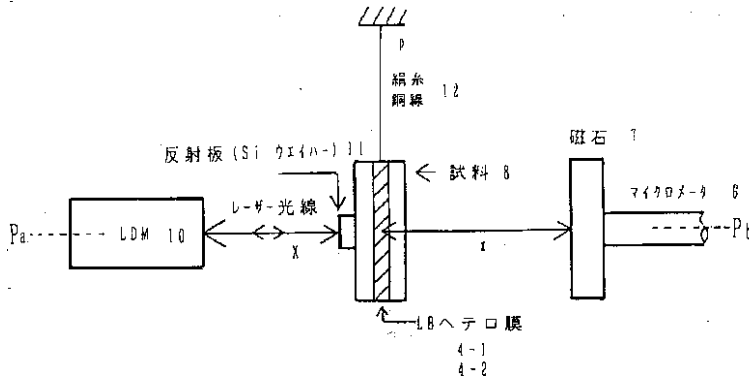


【図10】



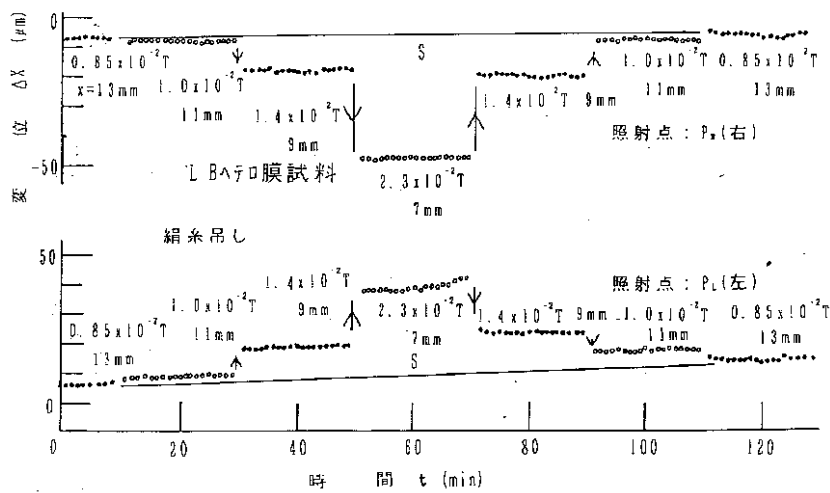


【図4】



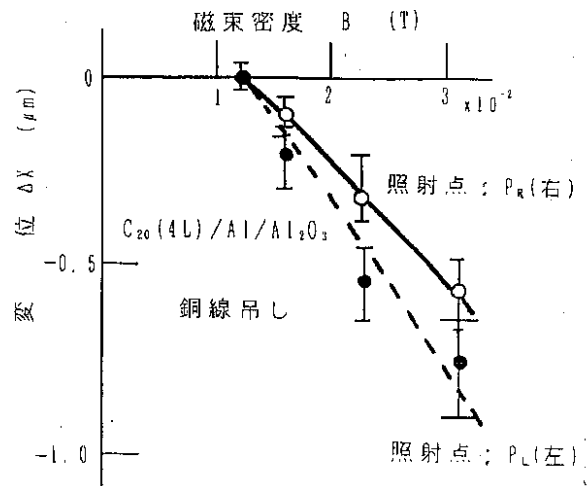
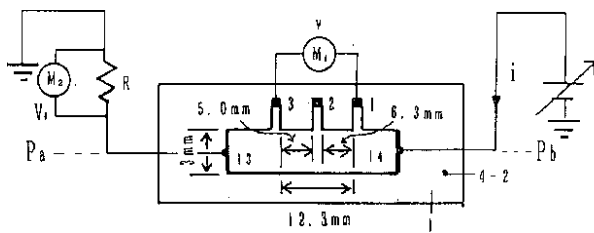
【図6】

【図6】

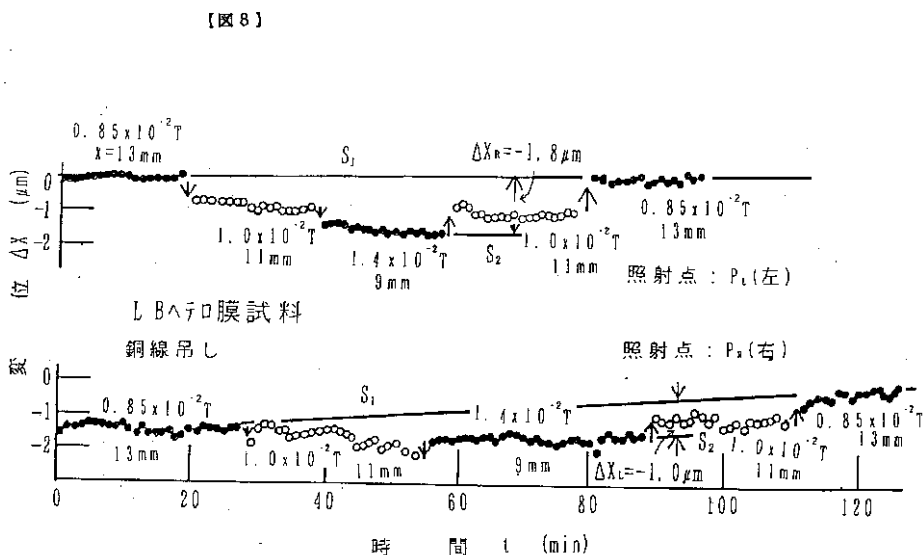


【図9】

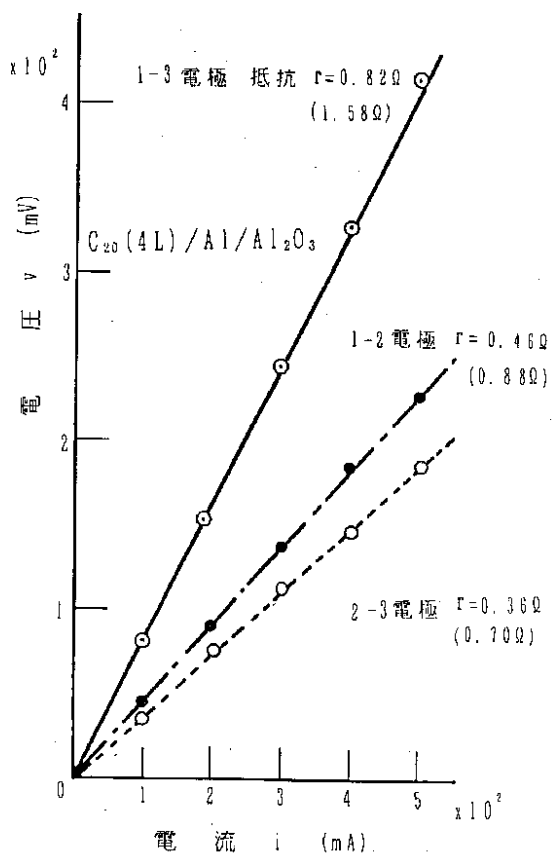
【図12】



【図8】



【図11】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.7	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
H 0 1 L 39/12		H 0 1 F 1/00	Z
// C 2 3 C 14/34		7/22	

Fターム(参考) 2F065 AA06 BB01 CC31 GG04 HH04  
HH13 KK02 PP22 TT02 UU03  
UU04  
4K029 BA03 BB02 BC04 EA01  
4M114 AA18 AA29 AA40  
5E040 AC05 CA20  
5G321 AA98 CA21 CA99