

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年2月11日(11.02.2016)

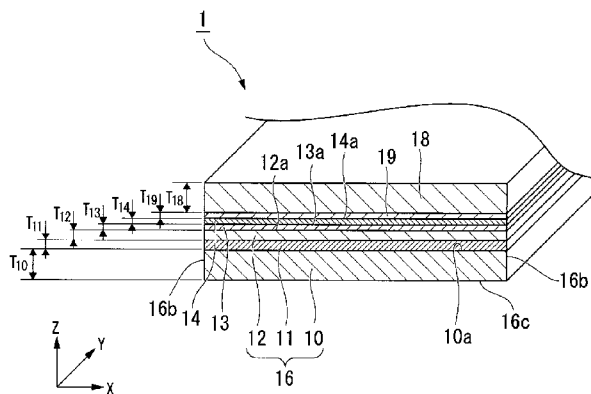


(10) 国際公開番号
WO 2016/021343 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 12/06 (2006.01) H01F 6/06 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069117
 - (22) 国際出願日: 2015年7月2日(02.07.2015)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2014-159685 2014年8月5日(05.08.2014) JP
 - (71) 出願人: 株式会社フジクラ (FUJIKURA LTD.)
[JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場 1丁目5番
1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 栗原 駿 (KURIHARA Chihaya); 〒2858550
千葉県佐倉市六崎 1 4 4 0 番地 株式会社フジ
クラ 佐倉事業所内 Chiba (JP).
 - (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒
1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE, SUPERCONDUCTING DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE

(54) 発明の名称: 酸化物超電導線材、超電導機器及び酸化物超電導線材の製造方法



(57) Abstract: This oxide superconducting wire is provided with: a laminate that is obtained by laminating a tape-like base, an intermediate layer and an oxide superconducting layer; a first protective layer that is formed of Ag or an Ag alloy and is laminated on a main surface of the oxide superconducting layer of the laminate; a second protective layer that is formed of Cu or a Cu alloy and is formed on a main surface of the first protective layer by performing film formation one or more times so that the second protective layer has a thickness of from 0.3 μm to 10 μm (inclusive); and a stabilization layer that is bonded to a main surface of the second protective layer with a solder layer being interposed therebetween. The second protective layer is formed to have a thickness of 2.1 μm or less by each film formation.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/021343 A1



酸化物超電導線材が、テープ状の基材、中間層、及び酸化物超電導層が積層されて形成される積層体と、Ag又はAg合金で形成され、前記積層体の前記酸化物超電導層の主面に積層される第1保護層と、Cu又はCu合金で形成され、前記第1保護層の主面に1回以上の成膜により積層され、その厚みが0.3 μm 以上10 μm 以下である第2保護層と、半田層を介して前記第2保護層の主面に接合される安定化層と、を備える。前記第2保護層は、1回の成膜につき2.1 μm 以下の厚みとなるように形成される。

明 細 書

発明の名称：

酸化物超電導線材、超電導機器及び酸化物超電導線材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物超電導線材、超電導機器及び酸化物超電導線材の製造方法に関する。

本願は、2014年8月5日に、日本に出願された特願2014-159685号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] RE123系の酸化物超電導体は、 $RE_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (RE: Y、Gdなどの希土類元素) で表記される組成で形成され、液体窒素温度(77K)よりも高い臨界温度を有する。これらの酸化物超電導体を、超電導マグネットや変圧器、限流器、モータ等の各種超電導機器へ応用するための研究が各所でなされている。

[0003] 酸化物超電導体を各種超電導機器に使用するためには、酸化物超電導体を線材に加工して、電力供給用の導体あるいは磁気コイル等の酸化物超電導線材として用いるのが一般的である。具体的には、酸化物超電導層の表面にAg層が設けられた酸化物超電導テープと安定化材テープ(安定化層)とを、半田を介して接合した酸化物超電導線材が知られている。酸化物超電導層の表面にAg層を設けることで、酸化物超電導層を保護するとともに酸化物超電導層が水分により劣化することを抑制できる。

[0004] しかしながら、Ag層に半田を接合すると、Ag層と半田との界面において合金層が形成され電氣的安定性が低下する。またAgは合金化すると脆化して強度が劣化するためAg層から安定化層が剥離するという問題があった。

そこで、特許文献1では、Ag層の上に、Cu等の合金からなるメッキ層を設け、Ag層と半田との接触を制限することでAgの脆化を抑制していた

。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2013-218915号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載の技術においては、Ag層の上に設けられるメッキ層は、メッキにより形成される。そのため、メッキ層の厚さは20 μ m程度と非常に厚くなる。従って材料のコストが高くなる。また、Ag層にピンホールが発生する場合があります、このような場合にメッキ処理を行うとAg層の下の酸化物超電導層にメッキ液が接触し、超電導特性が低下する虞があった。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであって、Agの脆化による安定化層の剥離を抑制しつつ、コスト及び超電導特性に優れた酸化物超電導線材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため、本発明の第1態様に係る酸化物超電導線材は、テープ状の基材、中間層、及び酸化物超電導層が積層されて形成される積層体と、Ag又はAg合金で形成され、前記積層体の前記酸化物超電導層の主面に積層される第1保護層と、Cu又はCu合金で形成され、前記第1保護層の主面に1回以上の成膜により積層され、その厚みが0.3 μ m以上10 μ m以下である第2保護層と、半田層を介して前記第2保護層の主面に接合される安定化層と、を備える。また、前記第2保護層は、1回の成膜につき2.1 μ m以下の厚みとなるように形成される。

これにより、Ag又はAg合金からなる第1保護層と半田層との間に第2保護層が形成される。これにより、Ag又はAg合金は、半田と接触することがなく半田がAgと合金化して脆化されることを抑制できる。したがって、酸化物超電導線材から安定化層が剥離することを防ぐことができる。

また、Cu又はCu合金で形成される第2保護層が0.3 μ m以上、10 μ m以下であることで、酸化物超電導線材の横断面における第2保護層の膜厚を薄くしてコストの低減を図りつつ、Cuの脆化による、安定化層の剥離を防ぐことができる。

AgのみならずCuも半田との合金化によって、脆化が起こる。本発明者らの鋭意検討によって、Cuと半田の合金化によって、脆化が起こるのは、Cuが0.3 μ m未満の場合であることが分かった。そこで、Cu又はCu合金で形成される第2保護層を0.3 μ m以上であることで、Cuの合金化による安定化層の剥離を防ぐことができる。

このような厚みの第2保護層は、Cu又はCu合金をスパッタ法により成膜することで得られる。スパッタ法において一回の成膜工程でCu又はCu合金を2.1 μ mを超えて成膜しようとする、酸化物超電導層から酸素が抜け出し結晶構造がくずれて超電導特性の劣化が起こる虞がある。上記態様では1回の成膜工程により形成される第2保護層の厚みが2.1 μ m以下であるため、酸化物超電導線材の特性を劣化させるおそれが少ない。

[0009] 前記酸化物超電導層が、線材全体の厚さ方向の中立面を含むように形成されていてもよい。

これにより、酸化物超電導層に酸化物超電導線材の中立面を配し、曲げに対して酸化物超電導層に加わる負荷を最小とすることができる。

[0010] 前記酸化物超電導線材が、前記積層体の前記基材の裏面に積層され、Cu又はCu合金で形成される裏面層をさらに備え、前記安定化層が、前記積層体の主面から両側の側面を回り込み裏面に達して配置され、前記裏面層に半田層を介して接合されていてもよい。

これにより、積層体の裏面に半田との密着性に優れたCu又はCu合金からなる裏面層を形成することで、半田層を介し裏面側に安定化層を接合できる。したがって、上記態様に係る酸化物超電導線材は、安定化層を積層体の横断面外周に密着させて酸化物超電導線材の気密性を高めることができる。

[0011] 前記安定化層が、Ni-Cr合金、Ni合金、ステンレス鋼、及び黄銅の

うち、何れか1種で形成されてもよい。

これにより、電気抵抗値が比較的高い金属を安定化層として使用することで、酸化物超電導線材の室温での電気抵抗を高めることができる。したがって、クエンチが起こり常電導状態に移した時に発生する過電流を瞬時に抑制する効果が高く、超電導限流器用として好適な酸化物超電導線材を供給できる。

[0012] 前記第2保護層は、2.1 μm 以下の厚みであってもよい。

これにより、スパッタ法による1回のみ成膜で第2保護層を形成できるため、さらなるコストの低減を図りつつ、Cuの脆化による、安定化層の剥離を防ぐことができる。

[0013] 本発明の第2態様に係る超電導機器は、上記の酸化物超電導線材を有する。

これにより、高い信頼性を有する超電導機器を提供することが可能となる。

[0014] 本発明の第3態様に係る酸化物超電導線材の製造方法は、テープ状の基材に中間層と酸化物超電導層を形成した積層体を用意し、前記積層体の前記酸化物超電導層の主面に、スパッタ法によりAg又はAg合金からなる第1保護層を成膜し、前記第1保護層の主面に、スパッタ法によりCu又はCu合金で形成され、厚みが0.3 μm 以上、2.1 μm 以下の第2保護層を成膜し、前記第2保護層の主面に半田層を介して金属テープを接合することにより安定化層を形成し、前記第2保護層を成膜する際に、1回以上成膜し、1回の成膜あたり2.1 μm 以下の厚さの前記第2保護層を形成する。

これにより、Ag又はAg合金を半田と接触させることがない酸化物超電導線材を形成できる。これにより安定化層が剥離しにくい酸化物超電導線材を提供できる。

また、Cu又はCu合金をスパッタ法により成膜することで2.1 μm 以下の薄い第2保護層を形成できる。第2保護層の膜厚が2.1 μm 以下であることで、一回の成膜工程を行うのみで酸化物超電導線材の特性を劣化させ

るおそれが少ない。

[0015] 上記第3態様において、前記安定化層を形成する前に、前記積層体の前記基材の裏面に、スパッタ法によりCu又はCu合金で形成される裏面層を成膜し、前記安定化層を形成する際に、前記金属テープを前記積層体の主面から両側の側面を経由して裏面に回り込ませて配置させ、半田層を介して前記金属テープを前記裏面層に接合してもよい。

これにより、積層体の裏面に半田との密着性に優れたCu又はCu合金からなる裏面層を形成することで、安定化層を積層体の横断面外周に密着させ気密性を高めた酸化物超電導線材を製造できる。その結果、酸化物超電導層に水分が浸入することを防止し、超電導特性が劣化することを抑制できる。

発明の効果

[0016] 上記態様に係る酸化物超電導線材は、Ag又はAg合金からなる第1保護層と、半田層との間に第2保護層が形成される。したがって、Ag又はAg合金は、半田と接触することがなく半田がAgと合金化して脆化されることを抑制できる。したがって、酸化物超電導線材から安定化層が剥離することを防ぐことができる。

また、Cu又はCu合金で形成される第2保護層が0.3 μ m以上、2.1 μ m以下であることで、酸化物超電導線材の横断面における第2保護層の膜厚を薄くしてコストを抑えるとともに、Cuの脆化による、安定化層の剥離を防ぐことができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の第1実施形態に係る酸化物超電導線材を模式的に示す断面傾視図である。

[図2]本発明の第2実施形態に係る酸化物超電導線材を模式的に示す断面傾視図である。

[図3A]超電導コイルの一例を示し、超電導コイルの積層体を示す斜視図である。

[図3B]超電導コイルの一例を示し、超電導コイル単体を示す斜視図である。

[図4]超電導限流器の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態に係る酸化物超電導線材について図面に基づいて説明する。なお、以下の説明で用いる図面は、特徴をわかりやすくするために、便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。また、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0019] <第1実施形態>

図1に第1実施形態の酸化物超電導線材1の横断面の模式図を示す。本実施形態に係る酸化物超電導線材1は、積層体16と、第1保護層13と、第2保護層14と、安定化層18とを備えている。積層体16は、テープ状の基材10に中間層11と酸化物超電導層12とが積層されて形成される。第1保護層13は、積層体16の酸化物超電導層12の主面12aに積層される。第2保護層14は、第1保護層13の主面13aに積層される。安定化層18は、第2保護層14の主面14aに半田層19を介して接合される。

なお、図1において、線材の幅方向をX方向、長手方向をY方向、厚み方向をZ方向とする。

[0020] 基材10は、ハステロイ（米国ヘインズ社製商品名）に代表されるニッケル合金やステンレス鋼、ニッケル合金に集合組織を導入した配向Ni-W合金が適用される。

基材10の厚み T_{10} は、目的に応じて適宜調整すれば良く、 $10\sim 500\mu\text{m}$ の範囲としてもよい。

[0021] 中間層11は、基材10上に形成される。中間層11は、一例として、基材側から順に拡散防止層とベッド層と配向層とキャップ層との積層構造としてもよいが、拡散防止層とベッド層との一方あるいは両方を略して構成しても良い。

中間層11の厚み T_{11} は、 $0.01\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 程度であってもよい。

拡散防止層は、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、GZO ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) 等から構

成され、例えば厚み10～400nmに形成される。

ベッド層は、界面反応性を低減し、その上に形成される膜の配向性を得るため層である。ベッド層を形成する材料としては、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 CeO_2 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Ho_2O_3 、 La_2O_3 等があり、その厚みは例えば10～100nmである。

配向層は、その上のキャップ層の結晶配向性を制御するために2軸配向する物質から形成される。配向層を形成する材質としては、 $Gd_2Zr_2O_7$ 、 MgO 、 $ZrO_2-Y_2O_3$ (YSZ)、 $SrTiO_3$ 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Zr_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Nd_2O_3 等の金属酸化物を例示することができる。この配向層はIBAD (Ion-Beam-Assisted Deposition) 法で形成することが好ましい。

キャップ層は、上述の配向層の表面に成膜されて結晶粒が面内方向に自己配向し得る材料で形成され、具体的には、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Gd_2O_3 、 ZrO_2 、YSZ、 Ho_2O_3 、 Nd_2O_3 、 $LaMnO_3$ 等で形成される。キャップ層の膜厚は50～5000nmの範囲に形成できる。

[0022] 酸化物超電導層12を形成する材料は酸化物超電導体として公知の材料で良く、具体的には、RE-123系と呼ばれる $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (REは希土類元素であるSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種又は2種以上を表す) を例示できる。この酸化物超電導層12として、Y123 ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) 又はGd123 ($GdBa_2Cu_3O_{7-x}$) などを例示できる。

酸化物超電導層12の厚み T_{12} は、0.5～5 μ m程度であって、均一な厚みであることが好ましい。

[0023] 積層体16は、上述の基材10、中間層11、及び酸化物超電導層12によって構成されている。

[0024] 第1保護層13は、酸化物超電導層12の主面12aに形成されるAg又はAg合金で形成される層である。第1保護層13は、主面12aのみなら

ず、積層体 16 の側面 16 b 及び裏面 16 c にも形成されていてもよい。

[0025] 第 1 保護層 13 は、酸化物超電導層 12 を保護する。また、事故時に発生する過電流をバイパスする。加えて、酸化物超電導層 12 と酸化物超電導層 12 よりも上面に設けられる層との間で起こる化学反応を抑制し、一方の層の元素の一部が他方の層側に侵入して組成がくずれることによる超電導特性の低下を防ぐことなどができる。第 1 保護層 13 は、常温下でスパッタ法等の成膜法により形成できる。

[0026] 第 1 保護層 13 の酸化物超電導層 12 上における厚み T_{13} は、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。厚み T_{13} が $2 \mu\text{m}$ 以下であることで第 1 保護層 13 に使用する Ag の量を抑制してコストの低減を図ることができる。また、厚み T_{13} が $1 \mu\text{m}$ 以上であることで、酸素アニール時の熱処理によって Ag が凝集しても、第 1 保護層 13 にピンホールが発生することを抑制できる。第 1 保護層 13 にピンホールが生じると、酸化物超電導層 12 が露出し、露出部分が第 1 保護層 13 によって保護されずに、超電導特性が劣化する虞がある。 T_{13} が $1 \mu\text{m}$ 以上であることで、酸化物超電導層 12 を確実に保護することができる。

[0027] 第 2 保護層 14 は、第 1 保護層 13 の主面 13 a に形成される Cu 又は Cu 合金で形成される層である。第 2 保護層 14 は、主面 13 a のみならず、積層体 16 の側面 16 b 及び裏面 16 c にも形成されていてもよい。

第 2 保護層 14 は、第 1 保護層 13 と共に酸化物超電導層 12 を保護し、事故時に発生する過電流をバイパスする。さらに、半田層 19 を構成する金属（例えば Sn）が第 1 保護層 13 に拡散することを抑制する。これにより、第 1 保護層 13 の構成元素である Ag と半田層を構成する金属（例えば Sn）とが合金化することを抑止する。

また、第 1 保護層 13 にピンホールが形成されていた場合であっても、第 2 保護層 14 を形成することで、このピンホールを覆い、酸化物超電導層 12 を確実に保護することができる。

[0028] 第 2 保護層 14 のうち、第 1 保護層 13 の主面 13 a 上に形成される部分

の厚み T_{14} は、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、厚み T_{14} は、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上、 $2.1\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

厚み T_{14} が $10\ \mu\text{m}$ 以下であることで、酸化物超電導線材1は、その横断面における第2保護層14を構成する材料(Cu又はCu合金)の使用量を抑制し、コスト低減を図ることができる。

[0029] 第2保護層14は、Cu又はCu合金を後段で説明するスパッタ法により成膜することで得られる。スパッタ法による一回の成膜工程で $2.1\ \mu\text{m}$ を超える厚みの第2保護層14を成膜すると、酸化物超電導層12の劣化が起こる虞がある。したがって、一回に成膜する第2保護層14の厚みは、 $2.1\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。つまり、成膜を複数回行う場合も、一回の成膜につき $2.1\ \mu\text{m}$ 以下の厚みの第2保護層14を形成することが好ましい。成膜回数を抑えて成膜コストを抑制するために、第2保護層14の最終的な厚み T_{14} も、 $2.1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、成膜を複数回行い、第2保護層14の厚み T_{14} が $2.1\ \mu\text{m}$ を超える厚みである場合には、半田と第2保護層14のCuとの合金化に起因する安定化層18の剥離をより確実に防止できる。

[0030] また、第2保護層14が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることで、Cuの合金化による安定化層18の剥離を防ぐことができる。Cu又はCu合金で形成される第2保護層14上に半田層19を形成すると、第2保護層14に半田層19を構成する金属(例えばSn)が第2保護層14に拡散する。これにより、第2保護層14の構成元素であるCuと半田層を構成する金属(例えばSn)とが合金化して第2保護層14の脆化が起こる。この脆化が第2保護層14の全厚みに達すると、第1保護層13と第2保護層14との境界部を起点として安定化層18が剥離しやすくなる。半田を構成する金属のCu又はCu合金への拡散は、 $0.3\ \mu\text{m}$ 未満であるため、第2保護層14が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることで、Cuの合金化による安定化層18の剥離を防ぐことができる。

[0031] 第2保護層14は、常温下でスパッタ法等の成膜法により形成できる。ス

パッタ法による第2保護層14の成膜の一例について以下に説明する。

まず、Cu又はCu合金で形成されるターゲットと第1保護層13が形成された積層体16を、内部を真空状態に減圧しArガスを導入した処理容器内に配置する。このとき、第1保護層13をターゲット方向に向けて配置する。次に前記ターゲットに電圧を印加し放電させることでArガスをイオン化してプラズマを生成する。プラズマ中に生成されたArのイオンが、前記ターゲットをスパッタしてターゲットからCu（又はCu合金）のスパッタ粒子がはじき出され、当該スパッタ粒子が第1保護層13上に堆積することで第2保護層14が成膜される。

[0032] スパッタ法による成膜において、スパッタ粒子（Cu粒子）が被成膜体（第1保護層13）に衝突すると衝突時の運動エネルギーが熱エネルギーに変換され、被成膜体が温度上昇する。この熱が酸化物超電導層12に伝わり酸化物超電導層12が温度上昇すると、酸化物超電導層12中の酸素が抜け出し結晶構造がくずれ超電導特性の劣化が起こる虞がある。

被成膜体の温度上昇は、一回に成膜する第2保護層14の膜厚（成膜レート）と相関関係を有している。酸化物超電導層12の超電導特性の劣化を抑制するためには、一回あたりに成膜する第2保護層14の膜厚が $2.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、スパッタ法による第2保護層14の成膜における被成膜体の温度上昇により、第1保護層13のAgが再結晶化することがある。Agは、再結晶化により凝集して、ピンホールを形成する。第2保護層14の成膜を一回に膜厚 $2.1\mu\text{m}$ 以下とする場合には温度上昇を抑制しAgの再結晶化を防ぐことができる。

[0033] 半田層19は、第2保護層14と金属テープで形成される安定化層18との間に配置されて、これらを接合している。

半田層19は、金属テープの一面に形成されたSnメッキとして形成できる。Snメッキが施された金属テープを第2保護層14上に配置して熱を加えることで、Snメッキを溶融、固化させて、金属テープと第2保護層14

を接合できる。

半田層 19 の厚み T_{19} は、 $2\ \mu\text{m}$ 程度とされる。

[0034] 半田層 19 に用いる半田は、特に限定されず、従来公知の半田を使用可能である。例えば、Sn、Sn-Ag 系合金、Sn-Bi 系合金、Sn-Cu 系合金、Sn-Zn 系合金などの Sn を主成分とする合金で形成される鉛フリー半田、Pb-Sn 系合金半田、共晶半田、低温半田などが挙げられ、これらの半田を一種又は二種以上組み合わせて使用することができる。これらの中でも、融点が 300°C 以下の半田を用いることが好ましい。これにより、 300°C 以下の温度で金属テープと第 2 保護層 14 とを半田付けすることが可能となる。これにより、半田付けの熱によって酸化物超電導層 12 の特性が劣化することを抑止できる。

[0035] 安定化層 18 は、半田層 19 を介して第 2 保護層 14 上に接合された金属テープで形成される。

安定化層 18 を構成する金属テープの材料としては、良導電性を有すればよく、特に限定されない。金属テープの材料としては例えば、銅、真鍮（黄銅、Cu-Zn 合金）、Cu-Ni 合金等の銅合金、Ni 合金、ステンレス鋼等の比較的安価な材質を用いることが好まし。金属テープの材料としては、高い導電性を有し比較的安価であることから特に銅製が好ましい。

酸化物超電導線材 1 において安定化層 18 は、事故時に発生する過電流を転流するバイパスとなる。

また、酸化物超電導線材 1 を超電導限流器に使用する場合において、安定化層 18 は、クエンチが起こり常電導状態に移した時に発生する過電流を瞬時に抑制するために用いられる。この場合、安定化層 18 は、Ni-Cr 合金、Ni 合金、ステンレス鋼、及び真鍮からなる群のうち、何れか 1 種からなる高抵抗金属を用いる事が好ましい。特に、Ni 合金としては、インコネル（登録商標）やハステロイ（登録商標）を使用することができる。

安定化層 18 の厚み T_{18} は、適宜調整可能であるが、例えば $10\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。金属テープの厚みが薄すぎると加工

工程で破れが生じる虞がある。また、安定化層 18 の厚み T_{18} を厚くしすぎると、線材の屈曲性が損なわれる上に、酸化物超電導線材 1 は、その横断面における安定化層 18 の占有率が大きくなり、線材全体の臨界電流密度 J_c (オーバーオール J_c) は小さくなってしまう。

[0036] なお、本実施形態においては、金属テープを半田層 19 を介し第 2 保護層 14 上にのみ接合して安定化層 18 を形成する例について説明したが、安定化層 18 の構成はこれに限られない。

例えば、金属テープを横断面略 C 字型に成型し、積層体 16 の裏面 16c 側まで覆うように半田を介して接合しても良い。また、線材の外周に半田を介し金属テープを螺旋巻きにするなどしても良い。以上のように、線材の周面を覆う安定化層を形成することで、酸化物超電導層に水分を浸入させない気密な構造を実現でき、超電導特性の劣化を抑制できる。

[0037] 以上のように構成される本実施形態に係る酸化物超電導線材 1 において、酸化物超電導層 12 が、線材全体の厚さ方向の中立面を含むように形成されていることが好ましい。

各層の剛性が略同一であると仮定する場合には、酸化物超電導層 12 を線材全体の厚さの半分となる位置を含むように形成することが好ましい。より具体的には、各層の厚みを、次のような関係を満たすように構成することが好ましい。

第 1 保護層 13 の厚み T_{13} 、第 2 保護層 14 の厚み T_{14} 、半田層 19 の厚み T_{19} 、及び安定化層 18 の厚み T_{18} の和と、基材 10 の厚み T_{10} 、及び中間層 11 の厚み T_{11} の和と、の差が、酸化物超電導層 12 の厚み T_{12} より小さいことが好ましい。

即ち、以下の式を満たすことが好ましい。

[0038] [数 1]

$$|(T_{13} + T_{14} + T_{18} + T_{19}) - (T_{10} + T_{11})| < T_{12}$$

[0039] この関係を満たす場合に、酸化物超電導層 12 は、酸化物超電導線材 1 の厚さ中央に配置され、酸化物超電導線材 1 を板厚方向に曲げたときの中立面

が酸化物超電導層の内部に構成される。したがって、酸化物超電導線材 1 を湾曲させた場合に、各層に加わる曲げ応力のうち、酸化物超電導層に加わる曲げ応力が最小となる。したがって、酸化物超電導層 1 2 に加わる負荷を軽減し超電導特性の劣化を抑制できる。

なお、第 1 保護層 1 3 の厚み T_{13} 、第 2 保護層 1 4 の厚み T_{14} 、半田層 1 9 の厚み T_{19} 、及び安定化層 1 8 の厚み T_{18} の和と、基材 1 0 の厚み T_{10} 、及び中間層 1 1 の厚み T_{11} の和と、の差が、酸化物超電導層 1 2 の厚み T_{12} の半分未満、すなわち上記数 1 の右辺が $T_{12}/2$ であればさらに好ましい。

[0040] <第 2 実施形態>

図 2 に第 2 実施形態の酸化物超電導線材 2 の横断面の模式図を示す。第 2 実施形態の酸化物超電導線材 2 は、第 1 実施形態の酸化物超電導線材 1 と比較して、安定化層 2 8 で積層体 1 6 の横断面外周を覆っている構成を備えた点で異なる。

なお、上述の第 1 実施形態と同一態様の構成要素については、同一符号を付し、その説明を省略する。また、図 2 においても図 1 と同様、線材の幅方向を X 方向、長手方向を Y 方向、厚み方向を Z 方向とする。

[0041] 酸化物超電導線材 2 は、テープ状の基材 1 0 に中間層 1 1 と酸化物超電導層 1 2 とが積層された積層体 1 6 を有している。積層体 1 6 の酸化物超電導層 1 2 の主面 1 2 a には、第 1 保護層 1 3 が積層されている。さらに、第 1 保護層 1 3 の主面 1 3 a には、第 2 保護層 2 4 が形成されている。また、積層体 1 6 の基材 1 0 側の裏面 1 6 c には、裏面層 2 6 が積層され、積層体 1 6 の側面 1 6 b には側面層 2 5 が積層されている。したがって、積層体 1 6 は、第 2 保護層 2 4、側面層 2 5 及び裏面層 2 6 によって、外周（横断面外周）が覆われている。さらに、第 2 保護層 2 4、側面層 2 5 及び裏面層 2 6 には、半田層 2 9 を介して安定化層 2 8 が接合されている。

[0042] 第 2 保護層 2 4 は、第 1 保護層 1 3 の主面 1 3 a に形成される Cu 又は Cu 合金で形成される層である。第 2 保護層 2 4 は、側面層 2 5、裏面層 2 6 と一体的に形成されている。すなわち、側面層 2 5 及び裏面層 2 6 の材質は

第2保護層24の材質と同一である。

第2保護層24は、第1保護層13と共に酸化物超電導層12を保護し、事故時に発生する過電流をバイパスする。さらに、半田層29を構成する金属（例えばSn）が第1保護層13に拡散し合金化することを抑制する。

また、第1保護層13にピンホールが形成されていた場合であっても、第2保護層24を形成することで、このピンホールを覆い、半田が酸化物超電導層12に接触することを防ぐことができる。

[0043] 第2保護層24の厚みは、0.3 μm 以上10 μm 以下であることが好ましく、0.3 μm 以上2.1 μm 以下であることがより好ましい。

第2保護層24の厚みが10 μm 以下であることで、第2保護層24を構成する材料（Cu又はCu合金）の使用量を抑制し、コスト低減を図ることができる。

また第2保護層24は、常温下でスパッタ法等の成膜法により形成できる。1回に成膜する第2保護層24の厚みが2.1 μm 以下であることで、成膜時に発生する熱を低減させ酸化物超電導層12中の酸素が脱離することを抑制できる。また、第2保護層24の成膜時に第1保護層13のAgが再結晶化することを防ぐことができる。

第2保護層24の厚みが0.3 μm 以上であることで、Cuの合金化による安定化層28の剥離を防ぐことができる。

[0044] 裏面層26は、積層体16の基材10側の裏面16cに形成されるCu又はCu合金で形成される層である。

裏面層26は、側面層25及び安定化層28を介して第2保護層24と電氣的に接続されている。

また、裏面層26は、半田層29を介して積層体16の裏面16cに配置される安定化層28の裏面部28cと接合される。裏面層26は、Cu又はCu合金からなるため、半田と密着性が高い。したがって、安定化層28の裏面部28cと容易に接合される。

[0045] 一例としてCuで形成される裏面層26の形成方法を説明する。Cuで形

成される裏面層 26 は、第 2 保護層 24 と同様にスパッタ法により形成することができる。裏面層 26 の成膜は、Cu ターゲットを積層体 16 の基材 10 側（裏面 16c 側）に配置し、Cu ターゲットに電圧を印加し放電させることで Cu のスパッタ粒子を積層体 16 の裏面 16c に堆積させ行うことができる。

[0046] 裏面層 26 の厚みは、0.3 μm 以上 2.1 μm 以下であることが好ましい。

膜厚が 2.1 μm を超える裏面層 26 をスパッタ法による一回の成膜工程で形成しようとする、成膜時の熱が酸化物超電導層 12 に伝わり酸化物超電導層 12 中の酸素が脱離する虞がある。また、裏面層 26 の厚みが 0.3 μm 以上であることで、Cu の合金化による安定化層 28 の剥離を防ぐことができる。

[0047] なお、裏面層 26 の成膜工程を複数回に分けて行う場合は、一回の成膜工程における膜厚を 2.1 μm 以下とすることで、その厚みが 2.1 μm を超える裏面層 26 を形成しても良い。この場合には、成膜工程のコストを加味して裏面層 26 の厚みが 10 μm 以下の範囲であることが好ましい。裏面層 26 は、半田層 29 を介して C 字形に積層体 16 を覆う安定化層 28 の横断面の端部と接合される。このため、裏面層 26 と安定化層 28 との半田接合は、安定化層 28 の剥離の起点となりやすい。裏面層 26 の厚みが 2.1 μm を超える膜厚であることで半田と Cu との合金化による脆化に起因する剥離をより確実に防止できる。

[0048] 側面層 25 は、積層体 16 の基材 10 側の側面 16b に形成される Cu 又は Cu 合金で形成される層である。側面層 25 は、第 2 保護層 24 及び裏面層 26 と一体的に形成されている。

側面層 25 は、第 2 保護層 24 と裏面層 26 とをスパッタ法により成膜する際に同時に成膜される。スパッタ法による第 2 保護層 24 の成膜において、スパッタ粒子（Cu 粒子）は、積層体 16 の側面 16b に回り込み Cu 粒子が積層される。同様に、スパッタ法による裏面層 26 の成膜においても積

層体 16 の裏面 16 c に Cu 粒子が積層される。これは、スパッタ粒子が処理容器中の不活性ガス（例えば Ar）に衝突して運動方向を変えることによる。

このように形成されることで、側面層 25、第 2 保護層 24、裏面層 26 は、一体となって積層体 16 の横断面を囲む。

[0049] 安定化層 28 は、第 2 保護層 24、側面層 25、並びに裏面層 26 に沿って、横断面略 C 字形に配置される金属テープで形成される。安定化層 28 は、積層体 16 の主面から両側の側面 16 b、16 b を回り込み裏面 16 c に達して配置されている。また、安定化層 28 は、半田層 29 を介して第 2 保護層 24、側面層 25、並びに裏面層 26 に接合されている。

安定化層 28 は、銅、真鍮（黄銅、Cu-Zn 合金）、Cu-Ni 合金等の銅合金、Ni 合金、ステンレス鋼等で形成され、事故時に発生する過電流を転流するバイパスとなる。また、安定化層 28 は、酸化物超電導線材 2 を超電導限流器に使用する場合において、クエンチが起こり常電導状態に移した時に発生する過電流を瞬時に抑制するために用いられる。

[0050] 安定化層 28 は、メッキなどによる半田層 29 を設けた金属テープの面上に、積層体 16 を配置し周面を横断面略 C 字型をなすように包み込んで折り曲げ加工し、半田層 29 を加熱溶融させてロールにより加圧することにより形成できる。なお、積層体 16 は、第 1 保護層 13、第 2 保護層 24、並びに裏面層 26 が積層されて形成される。

安定化層 28 は、積層体 16 の酸化物超電導層 12 側に配置される主面部 28 a と、積層体 16 の側面 16 b 側に配置される側面部 28 b と、積層体 16 の裏面 16 c 側に配置される裏面部 28 c とを有している。安定化層 28 の主面部 28 a は、半田層 29 を介し第 2 保護層 24 に接合されている。同様に安定化層 28 の側面部 28 b は半田層 29 を介して側面層 25 に接合され、安定化層 28 の裏面部 28 c は半田層 29 を介して裏面層 26 に接合されている。

[0051] 第 2 実施形態に係る酸化物超電導線材 2 は、安定化層 28 が Cu 又は Cu

合金で形成される第2保護層24を介して半田に接合されている。これにより、Ag又はAg合金で形成される第1保護層13は、半田と接触することがなく半田がAgと合金化して脆化されることを抑制でき、安定化層28の剥離を防ぐことができる。

[0052] また、一般的に基材10の材料として好適とされているNi基合金（例えばハステロイ）は、半田との密着性が低い材料として知られており、基材10に半田層29を介して安定化層28を接合することは困難であった。

本実施形態に係る酸化物超電導線材2は、積層体16の横断面外周（特に裏面16c）が、半田と密着性の良いCu又はCu合金で形成される層（第2保護層24、側面層25、裏面層26）で覆われている。したがって、安定化層28は、半田層29を介し積層体16の横断面外周に密着し酸化物超電導線材2の気密性を高めることができる。これにより、酸化物超電導層12に水分が浸入することを防止し、超電導特性が劣化することを抑制できる。

[0053] なお、安定化層28を構成する金属材料として、Ni基合金（例えばハステロイ）等の半田との密着性が低い材料を用いる場合には、予め安定化層28の表面に半田との密着性を高める表面処理などを行っておくことが好ましい。

[0054] 第2実施形態に係る酸化物超電導線材2は、積層体16の2つの側面16bに、それぞれ側面層25が形成され、半田層29を介し安定化層28の側面部28bが接合されている。しかしながら、側面層25を有しておらず、安定化層28が積層体16の側面16bと接合されていない場合であっても、積層体16の裏面16cが安定化層28の裏面部28cと接合されていればよい。この場合は、安定化層28の裏面部28cが、半田層29を介して積層体16の裏面16cに成膜された裏面層26と気密に接合されるため、水分が酸化物超電導層12に到達することを抑制できる。

[0055] 以上に説明した酸化物超電導線材1（又は酸化物超電導線材2）は、様々な超電導機器に使用可能である。酸化物超電導線材1を備えた超電導機器の

例として、超電導コイル積層体 100 及び超電導コイル 101 について図 3 A、3 B を基に説明する。

図 3 B に示す超電導コイル 101 は、酸化物超電導線材 1（又は酸化物超電導線材 2）を巻回して形成することができる。また、図 3 A に示す超電導コイル積層体 100 は、超電導コイル 101 を複数個積層し、それぞれの超電導コイル 101 同士を接続することにより形成することができる。

超電導コイル 101 及び超電導コイル積層体 100 は、酸化物超電導線材 1（又は酸化物超電導線材 2）に電流を流すことで強力な磁力を発生することができる。

[0056]（超電導限流器）

図 4 に本発明の実施形態に係る超電導限流器 99 を示す。

超電導限流器 99 において、超電導限流器用モジュール 90 は、酸化物超電導線材 1（又は酸化物超電導線材 2）が巻胴に複数層に渡って巻回されて構成される。さらに、超電導限流器用モジュール 90 は、液体窒素 98 が充填された液体窒素容器 95 に格納されている。さらに液体窒素容器 95 は、外部との熱を遮断する真空容器 96 の内部に格納されている。

液体窒素容器 95 は、上部に、液体窒素充填部 91 と冷凍機 93 とを有する。また、冷凍機 93 の下方には、熱アンカー 92 と熱板 97 とが設けられている。

また、超電導限流器 99 は、超電導限流器用モジュール 90 に外部電源（図示略）を接続するための電流リード部 94 を有する。

なお、酸化物超電導線材 1（又は酸化物超電導線材 2）を超電導限流器 99 の超電導限流器用モジュール 90 に使用する場合、酸化物超電導線材 1（又は酸化物超電導線材 2）の安定化層 18（又は安定化層 28）は、Ni-Cr 合金、Ni 合金、ステンレス鋼、及び真鍮からなる群のうち、何れか 1 種で形成されることが好ましい。これにより、クエンチが起こり常電導状態に転移した時に発生する過電流を瞬時に抑制することができる。

[0057] 酸化物超電導線材 1（又は酸化物超電導線材 2）を超電導機器に用いるこ

とで、高い信頼性を有する超電導機器を実現することが可能となる。

なお、ここで超電導機器は、図3A、3Bを基に説明した超電導コイル101及び超電導コイル積層体100、及び図4を基に説明した超電導限流器99以外に、酸化物超電導線材1（又は酸化物超電導線材2）を有すれば特に限定されない。超電導機器として、例えば、超電導ケーブル、超電導モータ、超電導変圧器、超電導電力貯蔵装置などを例示できる。

実施例

[0058] 以下、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

<試験1>

試験1として、図1に示す構造を有する酸化物超電導線材について評価を行った。

<試料の作製>

まず、ハステロイC-276（米国ヘインズ社商品名）からなる幅10mm、厚み0.075mm、長さ1000mmのテープ状の基材の表面を平均粒径3 μ mのアルミナを使用し研磨した。次に、前記基材の表面をアセトンにより脱脂、洗浄した。

この基材の主面上にスパッタ法によりAl₂O₃（拡散防止層；膜厚100nm）を成膜し、その上に、イオンビームスパッタ法によりY₂O₃（ベッド層；膜厚30nm）を成膜した。

次いで、このベッド層上に、イオンビームアシスト蒸着法（IBAD法）によりMgO（金属酸化物層；膜厚5～10nm）を形成し、その上にパルスレーザー蒸着法（PLD法）により500nm厚のCeO₂（キャップ層）を成膜した。次いでCeO₂層上にPLD法により2.0 μ m厚のGdBa₂Cu₃O_{7-x}（酸化物超電導層）を形成した。

このように作製した試料Aを試験1の以下のサンプル作製で共通して使用する。

[0059] （サンプルNo. 1、No. 2）

上述した試料Aに対し、スパッタ法により酸化物超電導層上にAgで形成される第1保護層を形成した。

次に、この試料に対して酸素アニールを行った。

次に、片面2 μ m厚のSnメッキが施されたCuで形成され、幅10mm、厚み0.075mm、長さ1000mmの金属テープを用意した。この金属テープと前記試料とを、Snメッキと第1保護層とが対向するように重ね合わせて280 $^{\circ}$ Cに加熱した炉を通過させた。これにより、Snを熔融させ半田層を形成し、金属テープと第1保護層とを接合した。

以上の手順を経て、サンプルNo. 1、No. 2の酸化物超電導線材を得た。第1保護層の厚みについては、後段の表1にまとめて記載する。

[0060] (サンプルNo. 3~No. 9)

上述した試料Aに対し、スパッタ法により酸化物超電導層上にAgで形成される第1保護層を形成した。

次に、この試料に対して酸素アニールを行った。

次に、この試料に対し、スパッタ法により第1保護層上にCuで形成される第2保護層を形成した。なお、このスパッタ法による成膜において、第1保護層は、一回の成膜工程で形成されている（第1保護層は複数回の成膜工程により形成されていない）。

次に、片面2 μ mのSnメッキが施されたCuで形成され、幅10mm、厚み0.075mm、長さ1000mmの金属テープを用意した。この金属テープと前記試料とを、Snメッキと第2保護層とが対向するように重ね合わせて280 $^{\circ}$ Cに加熱した炉を通過させた。これにより、Snを熔融させ半田層を形成し、金属テープと第2保護層とを接合した。

以上の手順を経て、下段の表1に示すサンプルNo. 3~No. 9の酸化物超電導線材を得た。第1保護層、第2保護層の厚みについては、後段の表1にまとめて記載する。

[0061] 以上に説明したサンプルNo. 1~No. 9の酸化物超電導線材において、酸素アニールの温度と時間とは、保護層の膜厚に応じて変更した。

保護層の膜厚を2 μm にする場合は、500°Cで10時間の酸素アニールを行い、26時間の炉冷却後に取り出した。保護層の膜厚を1 μm にする場合（サンプルNo. 2、No. 5）は、300°Cで15時間の酸素アニールを行い、20時間の炉冷却後に取り出した。

[0062] <評価>

（臨界電流特性）

サンプルNo. 1～No. 9の酸化物超電導線材をそれぞれ3本用意し、四端子法を用いてこれらの臨界電流値（ I_c ）を測定した。それぞれ3本の酸化物超電導線材の I_c の平均値を表1に示す。

[0063] （剥離強度）

サンプルNo. 1～No. 9の酸化物超電導線材に対し、金属テープの剥離強度を測定した。

測定は、スタッドプル剥離試験により金属テープが剥離する強度を測定した。剥離強度の測定は、金属テープの表面に直径2.7 mmのスタッドピンの先端部をエポキシ樹脂で接着固定（ピン先端部の接着面積5.72 mm²）した。そして、このスタッドピンを線材の成膜面に対して垂直方向に引っ張り、応力が低下するまでの最大の引張荷重を剥離応力（剥離強度）として行った。

スタッドプル剥離試験は、各サンプルについて10カ所の測定を行った。測定値の平均値を表1に示す。

なお、剥離強度の測定は、応力が30 MPaとなるまで行った。以下の表1において「>30」は、30 MPaの応力が加わった時に剥離が生じなかったことを意味し、剥離強度が30 MPa以上であることを示している。

[0064]

[表 1]

| サンプル No. | | 各層 | | 評価 | |
|-------------|-----|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------|
| | | 第1 保護層 の膜厚 [μm] | 第2 保護層 の膜厚 [μm] | 臨界電流 値 [A] | 剥離強度 平均 [MPa] |
| 1 | 比較例 | 2.0 | 無 | 596 | 17.3 |
| 2 | 比較例 | 1.0 | 無 | 599 | 4.6 |
| 3 | 比較例 | 2.0 | 2.2 | 571 | >30 |
| 4 | 比較例 | 2.0 | 0.2 | 598 | 25.1 |
| 5 | 実施例 | 1.0 | 1.0 | 597 | >30 |
| 6 | 実施例 | 2.0 | 0.5 | 599 | >30 |
| 7 | 実施例 | 2.0 | 1.0 | 598 | >30 |
| 8 | 実施例 | 2.0 | 2.1 | 596 | >30 |
| 9 | 実施例 | 2.0 | 0.3 | 596 | >30 |

[0065] 表 1 に示す結果のうち、臨界電流値 I_c を参照すると、サンプル No. 3 の酸化物超電導線材の臨界電流値が比較的低くなっている。サンプル No. 3 の酸化物超電導線材は、一回のスパッタ法による成膜工程で、 $2.2 \mu\text{m}$ の厚みの第 2 保護層を形成している。このため、酸化物超電導層に熱が加わり、超電導特性の劣化が生じたと考えられる。

これに対して、そのほかのサンプルでは、超電導特性の劣化は見られない。

[0066] 表 1 に示す結果のうち、剥離強度を参照すると、サンプル No. 1、No. 2、No. 4 の酸化物超電導層は、剥離強度が比較的低くなっている。

これらのうち、サンプル No. 1、No. 2 の酸化物超電導線材は、第 2 保護層を有していない。これらのサンプルの剥離後の剥離面を観察したところ、剥離面は第 1 保護層と安定化層との間となっていた。このことから、第 1 保護層の Ag と半田層の Sn とが合金化して脆化が発生し、剥離強度が低下したと考えられる。

[0067] また、サンプルNo. 4の酸化物超電導線材は、第2保護層を有しているが、第2保護層の膜厚は0.2 μm である。このサンプルの剥離後の剥離面を観察したところ、剥離面は第2保護層と安定化層との間となっていた。このことから、第2保護層のCuと半田層のSnが合金化して脆化が発生し、剥離強度が低下したと考えられる。即ち、第2保護層を0.3 μm 未満の場合に第2保護層は脆化やすいことが確認された。

[0068] サンプルNo. 3、No. 5～No. 9は、安定化層と第1、第2保護層との間の剥離強度は、30MPa以上の値となっており、剥離強度が比較的高い。このことから、第1、第2保護層の脆化が生じておらず、安定化層の剥離を防ぐことができていると確認された。即ち、Agで形成される第1保護層上にさらに0.3 μm 以上の膜厚を有する第2保護層を形成することで、安定化層の剥離強度を向上できることが確認された。

[0069] <試験2>

試験2として、図2に示す構造を有する酸化物超電導線材について評価を行った。

<試料の作製>

まず、試験1で使用した試料Aを用意する。試験2の以下のサンプル作製で、試料Aを共通して使用する。

[0070] (サンプルNo. 10)

上述した試料Aに対し、スパッタ法により酸化物超電導層上に厚み2 μm のAgを形成した。

次いで、500℃で10時間の酸素アニール処理を行い、26時間の炉冷却後に取り出した。

次いで、この試料をレーザー光線で切断して2分割して5mm幅の線材を得た。

次いで、この線材の2 μm 厚のAg層上に、さらにスパッタ法によりAgを厚み6 μm 成膜し、合計8 μm の第1保護層を形成した。

次いで、この線材の基材側の裏面にスパッタ法によりAgで形成される厚

み $1\ \mu\text{m}$ の裏面層を成膜して、再度 500°C で 10 時間の酸素アニール処理を行い、 26 時間の炉冷却後に取り出した。

次いで、 $5\ \mu\text{m}$ 厚の Sn メッキ（融点 230°C 、半田層）が施された金属テープを用意し、線材の外周を包み込むように略 C 字形に折り曲げて 280°C に加熱して通過させて、線材の外周に金属テープからなる安定化層を形成した。

以上の手順を経て、サンプル No. 10 の酸化物超電導線材を得た。各層の材質、厚みなどは、後段の表 2 にまとめて記載する。

[0071] （サンプル No. 11 ~ No. 13 ）

上述した試料 A に対し、スパッタ法により酸化物超電導層上に Ag で形成される厚み $2\ \mu\text{m}$ の第 1 保護層を形成した。

次いで、 300°C で 15 時間の酸素アニール処理を行い、 20 時間の炉冷却後に取り出した。

次いで、この試料をレーザー光線で切断して 2 分割して $5\ \text{mm}$ 幅の線材を得た。

次いで、この線材の第 1 保護層の主面に、スパッタ法により Cu で形成される厚み $1\ \mu\text{m}$ の第 2 保護層を成膜した。

次いで、この線材の基材側の裏面に、スパッタ法により Cu からなる厚み $1\ \mu\text{m}$ の裏面層を成膜した。

次いで、 $5\ \mu\text{m}$ 厚の Sn メッキ（融点 230°C 、半田層）が施された金属テープを用意し、線材の外周を包み込むように略 C 字形に折り曲げて 280°C に加熱した通過させて、線材の外周に金属テープで形成される安定化層を形成した。

以上の手順を経て、サンプル No. 11 ~ No. 13 の酸化物超電導線材を得た。各層の材質、厚みなどは、後段の表 2 にまとめて記載する。

[0072] <評価>

（室温抵抗）

サンプル No. 10 ~ No. 13 の酸化物超電導線材の室温（ 25°C ）に

おける電気抵抗（室温抵抗）を四端子法により測定した。室温において酸化物超電導層は、超電導特性を示さないため、室温抵抗は、主に第1保護層、第2保護層、裏面層、安定化層等の合成抵抗となる。

試験結果を表3にまとめて記載する。

[0073] サンプルNo. 10、No. 11の酸化物超電導線材に対し、金属テープ（安定化層）の剥離強度を、試験1と同様のスタッドプル剥離試験により行った。

測定は、酸化物超電導線材の表面側（酸化物超電導層が配置されている側）と、裏面側（基材が配置されている側）と、をそれぞれ行った。

試験結果を表3にまとめて記載する。

[0074] [表2]

| サンプル No. | | 酸化物超電導線材 | | | | | | | | |
|-------------|-----|----------|-------------------------|-------|-------------------------|-----|-------------------------|-------------|--|-------------------------|
| | | 第1保護層 | | 第2保護層 | | 裏面層 | | 安定化層(金属テープ) | | |
| | | 材料 | 厚さ (μm) | 材料 | 厚さ (μm) | 材料 | 厚さ (μm) | 材料 | 熱伝導率 ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) | 厚さ (μm) |
| 10 | 比較例 | Ag | 8 | | | Ag | 1 | Cu | 398 | 20 |
| 11 | 実施例 | Ag | 2 | Cu | 1 | Cu | 1 | Cu | 398 | 20 |
| 12 | 実施例 | Ag | 2 | Cu | 1 | Cu | 1 | Ni-Cr | 13.4 | 20 |
| 13 | 実施例 | Ag | 2 | Cu | 1 | Cu | 1 | 黄銅 | 121 | 20 |

[0075] [表3]

| サンプル No. | | 評価 | | | | |
|-------------|-----|---------------------------------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| | | 室温抵抗 ($\text{m}\Omega/\text{m}$) | 表面側剥離強度 | | 裏面側剥離強度 | |
| | | | 平均 (MPa) | 標準偏差 (MPa) | 平均 (MPa) | 標準偏差 (MPa) |
| 10 | 比較例 | 115.9 | 34.6 | 4.2 | 29.4 | 2.5 |
| 11 | 実施例 | 116.9 | 57.9 | 4.4 | 58.7 | 1.9 |
| 12 | 実施例 | 117.6 | | | | |
| 13 | 実施例 | 117.2 | | | | |

[0076] サンプルNo. 10及びNo. 11の酸化物超電導線材の厚さ及び室温抵抗を比較する。

表面側、裏面側共に剥離強度がサンプルNo. 11が高くなっている。このことから第2保護層を設けることで、剥離強度を高めることができること

が確認された。

また、サンプルNo. 10の酸化物超電導線材は、表面側に8 μ m厚の第1保護層(Ag)が形成されている。一方、サンプルNo. 11の酸化物超電導線材は、表面側に2 μ m厚の第1保護層(Ag)と1 μ m厚の第2保護層(Cu)とが形成され、これらの合計の厚さが3 μ mであった。第2保護層を設けることで、酸化物超電導線材を薄く形成することができる。また、第1保護層と第2保護層とは、室温時に電流経路となるため、これらの厚みを薄くすることで、室温抵抗を高めることができ、超電導限流器用の酸化物超電導線材に好適に用いることができる。

[0077] さらに、サンプルNo. 11とサンプルNo. 12及びNo. 13とを比較すると、安定化層を構成する材料として、Ni-Cr合金、又は黄銅を用いることで、さらに室温抵抗を高めることが確認できた。

[0078] また、表2に示すように、Ni-Cr合金及び黄銅(真鍮)は、Cuと比較して熱伝導率が低い。

酸化物超電導線材を超電導限流器に使用する場合において、安定化層の熱伝導率を低くすることで、局所的な発熱が超電導限流器全体に広がることを抑制できる。したがって、超電導特性が破壊された領域が広がりにくくすることができる。

Ni-Cr合金又は黄銅(真鍮)からなる安定化層で酸化物超電導線材の周囲を覆うことで、超電導限流器用の酸化物超電導線材に好適に用いることができる。

[0079] 以上に、本発明の実施形態を説明したが、実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。また、本発明は実施形態によって限定されない。

符号の説明

[0080] 1、2…酸化物超電導線材、10…基材、11…中間層、12…酸化物超電導層、12a、13a、14a…主面、13…第1保護層、14、24…第

2 保護層、16…積層体、16b…側面、16c…裏面、18、28…安定化層、19、29…半田層、25…側面層、26…裏面層、99…超電導限流器、100…超電導コイル積層体、101…超電導コイル

請求の範囲

- [請求項1] テープ状の基材、中間層、及び酸化物超電導層が積層されて形成される積層体と、
- A g 又は A g 合金で形成され、前記積層体の前記酸化物超電導層の主面に積層される第1保護層と、
- C u 又は C u 合金で形成され、前記第1保護層の主面に1回以上の成膜により積層され、その厚みが0.3 μ m以上10 μ m以下である第2保護層と、
- 半田層を介して前記第2保護層の主面に接合される安定化層と、を備え、
- 前記第2保護層は、1回の成膜につき2.1 μ m以下の厚みとなるように形成される酸化物超電導線材。
- [請求項2] 前記酸化物超電導層が、前記酸化物超電導線材全体の厚さ方向の中立面を含むように形成されている請求項1に記載の酸化物超電導線材。
- [請求項3] 前記積層体の前記基材の裏面に積層され、C u 又は C u 合金で形成される裏面層をさらに備え、
- 前記安定化層が、前記積層体の主面から両側の側面を回り込み裏面に達して配置され、前記裏面層に半田層を介して接合されている請求項1に記載の酸化物超電導線材。
- [請求項4] 前記安定化層が、N i - C r 合金、N i 合金、ステンレス鋼、及び黄銅のうち、何れか1種で形成される請求項1～3の何れか一項に記載の酸化物超電導線材。
- [請求項5] 前記第2保護層は、2.1 μ m以下の厚みである請求項1～4の何れか一項に記載の酸化物超電導線材。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか一項に記載の酸化物超電導線材を有する超電導機器。
- [請求項7] テープ状の基材に中間層と酸化物超電導層を形成した積層体を用意

し、

前記積層体の前記酸化物超電導層の主面に、スパッタ法により A g 又は A g 合金からなる第 1 保護層を成膜し、

前記第 1 保護層の主面に、スパッタ法により C u 又は C u 合金で形成され、厚みが 0. 3 μ m 以上、2. 1 μ m 以下の第 2 保護層を成膜し、

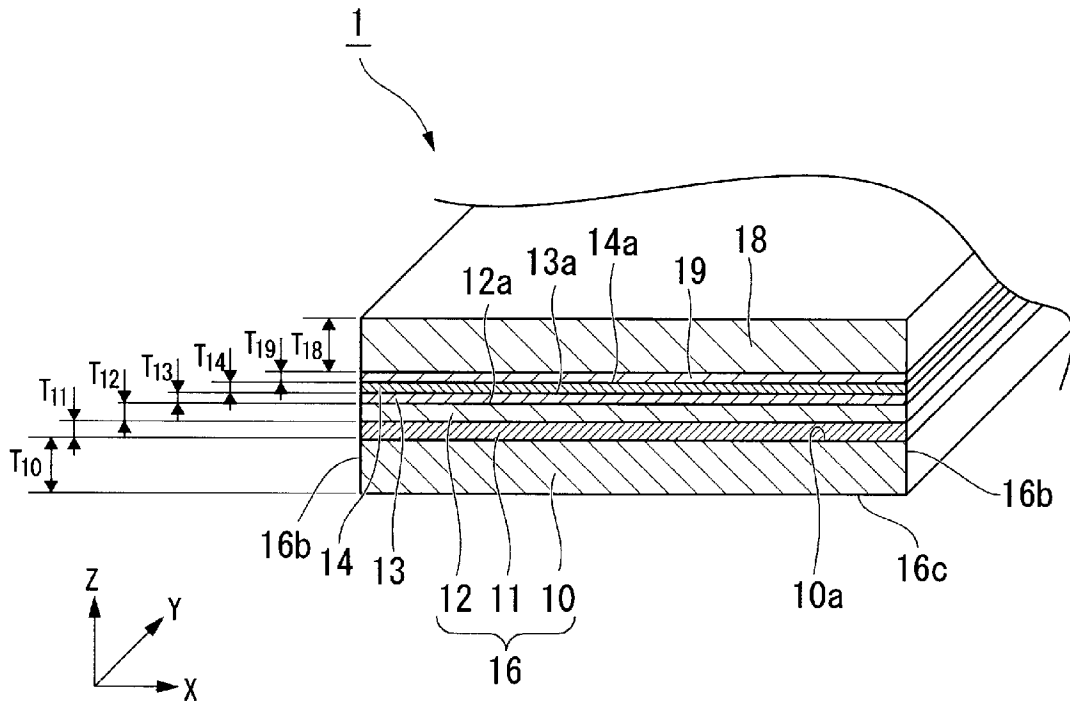
前記第 2 保護層の主面に半田層を介して金属テープを接合することにより安定化層を形成し、前記第 2 保護層を成膜する際に、1 回以上成膜し、1 回の成膜あたり 2. 1 μ m 以下の厚さの前記第 2 保護層を形成する酸化物超電導線材の製造方法。

[請求項 8]

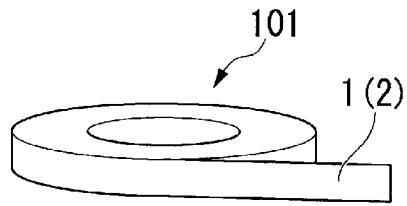
前記安定化層を形成する前に、前記積層体の前記基材の裏面に、スパッタ法により C u 又は C u 合金で形成される裏面層を成膜し、

前記安定化層を形成する際に、前記金属テープを前記積層体の主面から両側の側面を経由して裏面に回り込ませて配置させ、半田層を介して前記金属テープを前記裏面層に接合する請求項 7 に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

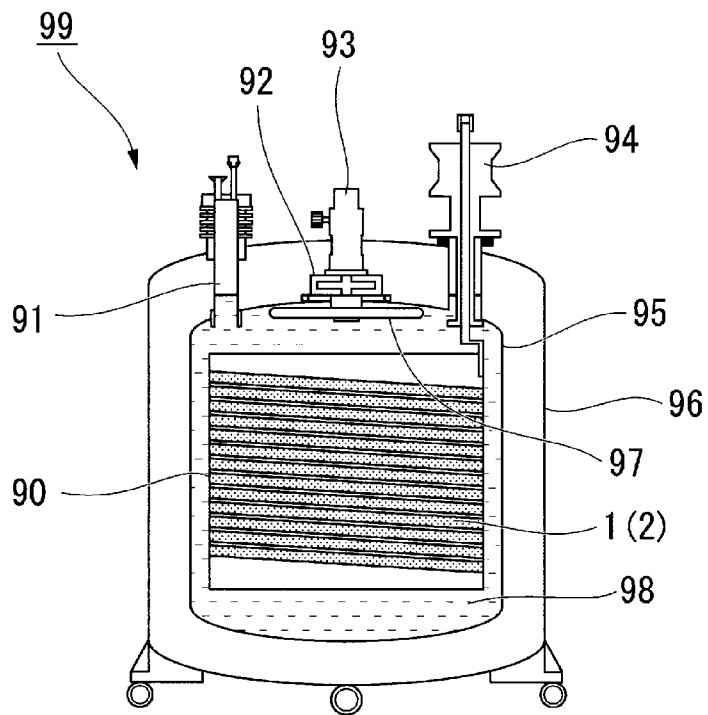
[図1]



[図3B]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069117

| <p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01B12/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01F6/06(2006.01)i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p> | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|---|---|-----------------------------------|------------------|---|------------------|-----------------------------------|--|-----|
| <p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>H01B12/06, H01B13/00, H01F6/06</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1922-1996</i></td> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1996-2015</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2015</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2015</i></td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> | | | <i>Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1922-1996</i> | <i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i> | <i>1996-2015</i> | <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1971-2015</i> | <i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1994-2015</i> | |
| <i>Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1922-1996</i> | <i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i> | <i>1996-2015</i> | | | | | | | | |
| <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1971-2015</i> | <i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1994-2015</i> | | | | | | | | |
| <p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2013-30317 A (Fujikura Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), paragraphs [0016] to [0031]; fig. 2 (Family: none)</td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2013-232297 A (Fujikura Ltd.), 14 November 2013 (14.11.2013), paragraphs [0016] to [0026]; fig. 1 (Family: none)</td> <td align="center">1-8</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | A | JP 2013-30317 A (Fujikura Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), paragraphs [0016] to [0031]; fig. 2 (Family: none) | 1-8 | A | JP 2013-232297 A (Fujikura Ltd.), 14 November 2013 (14.11.2013), paragraphs [0016] to [0026]; fig. 1 (Family: none) | 1-8 |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | |
| A | JP 2013-30317 A (Fujikura Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), paragraphs [0016] to [0031]; fig. 2 (Family: none) | 1-8 | | | | | | | | | |
| A | JP 2013-232297 A (Fujikura Ltd.), 14 November 2013 (14.11.2013), paragraphs [0016] to [0026]; fig. 1 (Family: none) | 1-8 | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> | | | | | | | | | | | |
| <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; border:none;"> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table> | | | <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | | | | | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | | | | | | | | | |
| <p>Date of the actual completion of the international search 06 August 2015 (06.08.15)</p> | | <p>Date of mailing of the international search report 18 August 2015 (18.08.15)</p> | | | | | | | | | |
| <p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p> | | <p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p> | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069117

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP 2013-503422 A (Siemens AG.), 31 January 2013 (31.01.2013), paragraphs [0031] to [0036]; fig. 1, 2 & US 2012/0181062 A1 & WO 2011/023670 A1 & EP 2471115 A1 & DE 102009038920 A1 & CA 2772158 A & CN 102484198 A & KR 10-2012-0056257 A & RU 2012111340 A & ES 2536998 T3 | 1-8 |

| | | |
|---|--|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01B12/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01F6/06(2006.01)i | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01B12/06, H01B13/00, H01F6/06 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 2013-30317 A (株式会社フジクラ) 2013.02.07, 段落 [0016] - [0031]、第2図 (ファミリーなし) | 1-8 |
| A | JP 2013-232297 A (株式会社フジクラ) 2013.11.14, 段落 [0016] - [0026]、第1図 (ファミリーなし) | 1-8 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 06.08.2015 | 国際調査報告の発送日 18.08.2015 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 北嶋 賢二 電話番号 03-3581-1101 内線 3586 | 5N 3792 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 2013-503422 A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト) 2013.01.31, 段落 [0031] - [0036]、第1、2図 & US 2012/0181062 A1 & WO 2011/023670 A1 & EP 2471115 A1 & DE 102009038920 A1 & CA 2772158 A & CN 102484198 A & KR 10-2012-0056257 A & RU 2012111340 A & ES 2536998 T3 | 1-8 |