

(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  
2024年5月2日(02.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/090528 A1

(51) 国際特許分類:  
H01B 12/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/038746

(22) 国際出願日: 2023年10月26日(26.10.2023)

(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 2022-172013 2022年10月27日(27.10.2022) 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  
- 5 - 1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中村 直 識 (NAKAMURA Naonori);  
〒2858550 千葉県佐倉市六崎 1 4 4 0 株  
式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP).  
菊竹 亮 (KIKUTAKE Ryo); 〒2858550 千葉県  
佐倉市六崎 1 4 4 0 株式会社フジク  
ラ 佐倉事業所内 Chiba (JP).

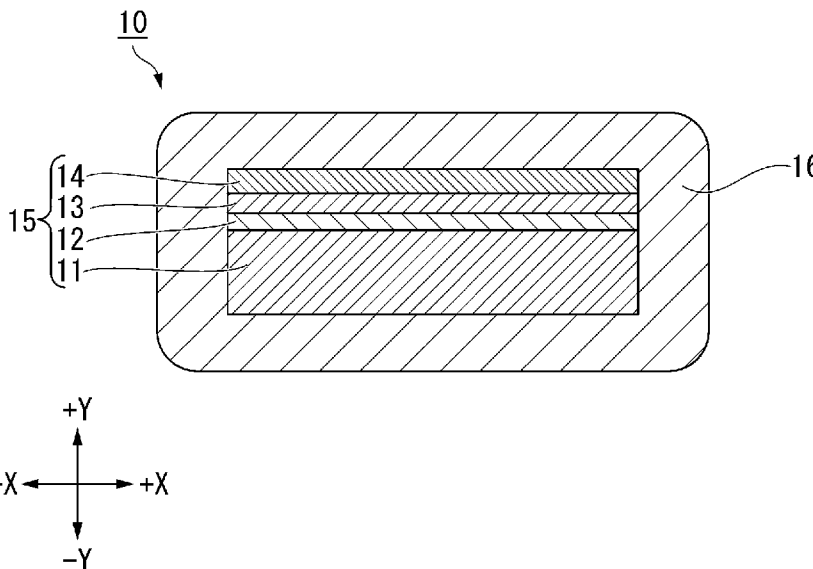
(74) 代理人: 及 川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.);  
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁  
目9番2号 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,  
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,  
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: OXIDE SUPERCONDUCTOR WIRE MATERIAL, SUPERCONDUCTOR COIL, AND SUPERCONDUCTOR

(54) 発明の名称: 酸化物超電導線材、超電導コイルおよび超電導導体



(57) Abstract: This oxide superconductor wire material comprises: a tape-shaped metal substrate formed from a nickel alloy; an intermediate layer layered on the metal substrate; and an oxide superconductor layer layered on the intermediate layer. The average crystal grain size of the metal substrate is 3.08  $\mu\text{m}$  or greater, but no greater than the metal substrate thickness.

(57) 要約: 酸化物超電導線材は、ニッケル合金からなるテープ状の金属基板と、前記金属基板上に積層された中間層と、前記中間層上に積層された酸化物超電導層と、を備え、前記金属基板の平均結晶粒径は、3.08  $\mu\text{m}$  以上であり、かつ、前記金属基板の厚み以下である。

[続葉有]

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, ME, 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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

**発明の名称：** 酸化物超電導線材、超電導コイルおよび超電導導体  
**技術分野**

- [0001] 本発明は、酸化物超電導線材、超電導コイルおよび超電導導体に関する。  
本願は、2022年10月27日に、日本に出願された特願2022-172013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] 特許文献1には、テープ状の金属基板と、金属基板上に積層された中間層と、中間層上に積層された酸化物超電導層と、を備える酸化物超電導線材が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0003] 特許文献1：日本国特開2020-166983号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0004] 従来、酸化物超電導線材に対し長手方向に過剰な引張応力が印加されると、酸化物超電導線材の特性が低下するという問題があった。一般に、酸化物超電導層は、金属製の基板に比べて剛性が高く、伸び変形を生じにくい。そのため、酸化物超電導線材に対し長手方向に沿う過剰な引張応力が印加されると、酸化物超電導層が金属基板の伸び変形に耐えられず、酸化物超電導層にクラックが生じる場合がある。クラックが生じた部分では抵抗が高くなるため、酸化物超電導層の超電導特性が低下するという問題がある。
- [0005] 本発明は、このような事情を考慮してなされ、引張応力が印加されても超電導特性が低下しにくい酸化物超電導線材、超電導コイルおよび超電導導体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

- [0006] 上記課題を解決するために、本発明の態様1に係る酸化物超電導線材は、

ニッケル合金からなるテープ状の金属基板と、前記金属基板上に積層された中間層と、前記中間層上に積層された酸化物超電導層と、を備え、前記金属基板の平均結晶粒径は、 $3.08\mu\text{m}$ 以上であり、かつ、前記金属基板の厚み以下である。

[0007] 本発明の態様1によれば、 $\text{LN}_2$ 中許容歪量が高い、すなわち引張応力が印加されても超電導特性が低下しにくい酸化物超電導線材を実現することができる。

[0008] また、本発明の態様2は、態様1の酸化物超電導線材において、前記金属基板の結晶粒径の標準偏差は、 $2.32\sim 14.66\mu\text{m}$ の範囲内である。

[0009] 本発明の態様2によれば、再結晶化があまり進行していない金属基板を有し、引張耐性の高い酸化物超電導線材を実現することができる。

[0010] また、本発明の態様3は、態様1または態様2の酸化物超電導線材において、前記平均結晶粒径は、前記金属基板の長手方向および厚み方向に沿う断面における結晶粒径の平均値である。

[0011] また、本発明の態様4は、態様1から態様3のいずれか一つの酸化物超電導線材において、前記平均結晶粒径は、反射EBSD法で測定された結晶粒径の平均値である。

また、本発明の態様5に係る超電導コイルは、態様1から態様4のいずれか一つの酸化物超電導線材を巻回して形成されている。

また、本発明の態様6に係る超電導導体では、態様1から態様4のいずれか一つの酸化物超電導線材を複数本用いて集合化している。

## 発明の効果

[0012] 本発明の上記態様によれば、引張応力が印加されても超電導特性が低下しにくい酸化物超電導線材、超電導コイルおよび超電導導体を提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の実施形態に係る酸化物超電導線材を示す断面図である。

[図2]金属基板の平均結晶粒径と $\text{LN}_2$ 中許容歪量との関係を示す図である。

[図3]図1の酸化物超電導線材を用いた超電導コイルの斜視図である。

[図4A]図1の酸化物超電導線材を用いた超電導導体を示す図である。

[図4B]図1の酸化物超電導線材を用いた超電導導体のその他の例を示す図である。

[図4C]図1の酸化物超電導線材を用いた超電導導体のその他の例を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0014] 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。

図1に示すように、本実施形態に係る酸化物超電導線材10は、金属基板11と、中間層12と、酸化物超電導層13と、保護層14と、安定化層16と、を備える。以下、金属基板11、中間層12、酸化物超電導層13、および保護層14をまとめて、「超電導積層体15」と称する場合がある。

[0015] 金属基板11、中間層12、酸化物超電導層13、および保護層14の各々は、テープ状に形成されている。金属基板11、中間層12、酸化物超電導層13、および保護層14は、金属基板11の厚み方向（酸化物超電導線材10の厚み方向）においてこの順に積層されている。安定化層16は、超電導積層体15の外周を被覆している。酸化物超電導線材10はテープ状である。

[0016] （方向定義）

ここで、本実施形態では、XYZ直交座標系を設定して各構成の位置関係を説明する。Z軸方向（不図示）は、酸化物超電導線材10の長手方向に沿う方向である。Y軸方向は、Z軸方向に直交する方向であって、酸化物超電導線材10の厚み方向に沿う方向である。Y軸方向は、超電導積層体15の各層11～14が積層される方向でもある。X軸方向は、Z軸方向およびY軸方向の双方に直交する方向であって、酸化物超電導線材10の幅方向に沿う方向である。本明細書では、X軸方向を幅方向Xと称し、Y軸方向を厚み方向Yと称し、Z軸方向を長手方向Zと称する場合がある。また、厚み方向Yに沿って、金属基板11から酸化物超電導層13に向かう向きを、+Yの

向きまたは上方と称する。+Yの向きとは反対の向きを、-Yの向きまたは下方と称する。幅方向Xに沿う一方の向きを、+Xの向きまたは右方と称する。+Xの向きとは反対の向きを、-Xの向きまたは左方と称する。

[0017] 金属基板11を構成する金属の具体例としては、ハステロイ（登録商標）に代表されるニッケル合金である。金属基板11の厚みは、目的に応じて適宜調整すればよく、例えば10～1000 $\mu$ mの範囲内である。

[0018] 中間層12は、金属基板11上（金属基板11の上面）に積層されている。中間層12の構成は、図1の例に限定されない。例えば、中間層12は、多層構造を有していてもよい。この場合、中間層12は、金属基板11から酸化物超電導層13に向かう方向において順に、拡散防止層、ベッド層、配向層、およびキャップ層等を有していてもよい。これらの層は必ずしも1層ずつ設けられるとは限らず、一部の層を省略する場合や、同種の層を2層以上繰り返し積層する場合もあり得る。中間層12は、金属酸化物であってもよい。配向性に優れた中間層12の上面に酸化物超電導層13を成膜することにより、配向性に優れた酸化物超電導層13を容易に得ることができる。

[0019] 酸化物超電導層13は、中間層12上（中間層12の上面）に積層されている。酸化物超電導層13は、酸化物超電導体から構成される。酸化物超電導層13を構成する酸化物超電導体としては、例えば、一般式 $RE_1Ba_2Cu_3O_y$ （RE123）等で表されるRE-Ba-Cu-O系酸化物超電導体（REBCO系酸化物超電導体）が挙げられる。希土類元素REとしては、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうちの1種または2種以上が挙げられる。RE123の一般式において、yは、 $7-x$ （酸素欠損量x：約0～1程度）である。また、RE：Ba：Cuの比率は1：2：3に限られず、不定比もあり得る。酸化物超電導層13の厚みは、例えば、0.5～5 $\mu$ mの範囲内である。酸化物超電導層13は、PLD（パルスレーザーアブレーション）成膜法等により形成することができる。

[0020] 酸化物超電導層13には、人工的な結晶欠陥として、異種材料による人工

ピンなどが導入されてもよい。酸化物超電導層 13 に人工ピンを導入するために用いられる異種材料としては、例えば、 $\text{BaSnO}_3$  (BSO)、 $\text{BaZrO}_3$  (BZO)、 $\text{BaHfO}_3$  (BHO)、 $\text{BaTiO}_3$  (BTO)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 等の少なくとも1種以上の材料が挙げられる。

[0021] 保護層 14 は、酸化物超電導層 13 上（酸化物超電導層 13 の上面）に積層されている。保護層 14 は、事故時に発生する過電流をバイパスしたり、酸化物超電導層 13 と保護層 14 の上に設けられる層との間で起こる化学反応を抑制したりする等の機能を有する。保護層 14 の材質としては、例えば、銀 (Ag)、銅 (Cu)、金 (Au)、金と銀との合金、その他の銀合金、銅合金、金合金等が挙げられる。保護層 14 の厚みは、例えば  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲内である。保護層 14 は、2 種以上の金属または 2 層以上の金属層から構成されてもよい。保護層 14 は、蒸着法、スパッタ法等により形成することができる。

[0022] 安定化層 16 は、超電導積層体 15 の全周にわたって形成されている。言い換えれば、安定化層 16 は、超電導積層体 15 の上面、下面、および一對の側面の全てを覆っている。なお、本実施形態において「超電導積層体 15 の上面」は保護層 14 の上面に対応し、「超電導積層体 15 の下面」は金属基板 11 の下面に対応し、「超電導積層体 15 の側面」は各層 11～14 の側面に対応する。安定化層 16 は、事故時に発生する過電流をバイパスしたり、酸化物超電導層 13 および保護層 14 を機械的に補強したりする等の機能を有する。安定化層 16 は、例えば、銅 (Cu) めっき層からなる。安定化層 16 の厚みは特に限定されないが、例えば  $1 \sim 300 \mu\text{m}$  の範囲内である。

[0023] 一般に、酸化物超電導層は、金属製の基板に比べて剛性が高く、伸び変形を生じにくい。そのため、酸化物超電導線材に対し長手方向に沿う過剰な引張応力が印加されると、酸化物超電導層が金属基板の伸び変形に耐えられず、酸化物超電導層にクラックが生じる場合がある。クラックが生じた部分で

は抵抗が高くなるため、酸化物超電導層の超電導特性が低下するという問題がある。

[0024] この問題に対し、本願発明者らが鋭意検討した結果、金属基板 11 の平均結晶粒径を適切に設定することにより、引張応力が印加された際における超電導特性の低下を抑制できることが分かった。以下、具体的な実施例を用いて、金属基板 11 の平均結晶粒径の適切な値について説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されない。

### 実施例

[0025] 比較例 1～6、および実施例 1～18 の酸化物超電導線材を作製した。これらの酸化物超電導線材は、厚みが  $30\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \mu\text{m}$ 、または  $75\ \mu\text{m}$  の金属基板 11 を有し、各酸化物超電導線材における金属基板 11 の平均結晶粒径が互いに異なる。酸化物超電導線材 10 の有する金属基板 11 の厚さおよび平均結晶粒径を表 1 に示す。作製した複数の酸化物超電導線材 10 の間において、金属基板 11 の厚さおよび平均結晶粒径以外の条件は以下に列挙する内容で共通している。なお、金属基板 11 の平均結晶粒径の調整は、金属基板 11 を圧延する際の条件（温度、圧延前の基板の結晶粒径等）や中間層 12、酸化物超電導層 13 を成膜する際の条件（温度、時間等）を調整することにより行うことができる。

金属基板 11 の材質：ハステロイ

金属基板 11 の幅：4 mm

酸化物超電導層 13 の材質：EuBCO + BHO

酸化物超電導層 13 の厚み： $2\ \mu\text{m}$

酸化物超電導層 13 の成膜方法：PLD 成膜

保護層 14 の材質：Ag

保護層 14 の厚み： $2\ \mu\text{m}$

保護層 14 の成膜方法：スパッタ成膜

安定化層 16 の材質：Cu

安定化層 16 の厚み： $5\ \mu\text{m}$

安定化層 1 6 の成膜方法：めっき成膜

なお、中間層 1 2 としては一般に用いられるものを採用した。

[0026] 表 1 は、比較例 1 ～ 6、および実施例 1 ～ 1 8 の酸化物超電導線材の各々について、金属基板 1 1 の平均結晶粒径、金属基板 1 1 の結晶粒径の標準偏差、および  $\text{LN}_2$  中許容歪量（詳細は後述）を測定した結果をまとめた表である。表 1 においては、 $\text{LN}_2$  中許容歪量が 0. 4 0 % 以上であった場合に引張耐性を「合格」と判断し、 $\text{LN}_2$  中許容歪量が 0. 4 0 % 未満であった場合に引張耐性を「不合格」と判断している。図 2 は、金属基板 1 1 の平均結晶粒径と、 $\text{LN}_2$  中許容歪量と、の関係を示すグラフである。

[0027] [表1]

| 実施例・<br>比較例 | 基板厚さ<br>[ $\mu\text{m}$ ] | 平均結晶粒径<br>[ $\mu\text{m}$ ] | 結晶粒径<br>標準偏差 | $\text{LN}_2$ 中許容歪量<br>[%] | 引張耐性 |
|-------------|---------------------------|-----------------------------|--------------|----------------------------|------|
| 比較例1        | 50                        | 2. 01                       | 1. 99        | 0. 39                      | 不合格  |
| 比較例2        | 50                        | 2. 42                       | 2. 10        | 0. 38                      | 不合格  |
| 比較例3        | 30                        | 2. 10                       | 2. 03        | 0. 38                      | 不合格  |
| 比較例4        | 30                        | 2. 88                       | 2. 26        | 0. 38                      | 不合格  |
| 比較例5        | 75                        | 1. 98                       | 1. 89        | 0. 39                      | 不合格  |
| 比較例6        | 75                        | 2. 60                       | 2. 18        | 0. 39                      | 不合格  |
| 実施例1        | 50                        | 3. 08                       | 2. 32        | 0. 40                      | 合格   |
| 実施例2        | 50                        | 3. 21                       | 2. 92        | 0. 41                      | 合格   |
| 実施例3        | 50                        | 3. 35                       | 2. 76        | 0. 40                      | 合格   |
| 実施例4        | 50                        | 3. 60                       | 3. 45        | 0. 43                      | 合格   |
| 実施例5        | 50                        | 3. 88                       | 3. 97        | 0. 42                      | 合格   |
| 実施例6        | 50                        | 4. 08                       | 3. 01        | 0. 44                      | 合格   |
| 実施例7        | 50                        | 5. 63                       | 3. 60        | 0. 42                      | 合格   |
| 実施例8        | 50                        | 6. 20                       | 3. 89        | 0. 45                      | 合格   |
| 実施例9        | 50                        | 7. 41                       | 4. 23        | 0. 44                      | 合格   |
| 実施例10       | 50                        | 14. 77                      | 12. 74       | 0. 45                      | 合格   |
| 実施例11       | 50                        | 15. 42                      | 13. 16       | 0. 46                      | 合格   |
| 実施例12       | 50                        | 15. 98                      | 14. 66       | 0. 48                      | 合格   |
| 実施例13       | 30                        | 3. 14                       | 2. 49        | 0. 40                      | 合格   |
| 実施例14       | 30                        | 4. 35                       | 3. 88        | 0. 43                      | 合格   |
| 実施例15       | 30                        | 16. 20                      | 14. 46       | 0. 48                      | 合格   |
| 実施例16       | 75                        | 3. 13                       | 2. 45        | 0. 40                      | 合格   |
| 実施例17       | 75                        | 3. 97                       | 3. 79        | 0. 42                      | 合格   |
| 実施例18       | 75                        | 15. 73                      | 14. 50       | 0. 48                      | 合格   |

[0028]  $LN_2$ 中許容歪量は、引張応力に対する酸化物超電導線材の耐性を示すパラメータである。具体的に、 $LN_2$ 中許容歪量は、酸化物超電導線材としての特性（超電導特性）が維持される歪量のうち最大の歪量として定義される。ここで、歪量とは、酸化物超電導線材の伸び率を表すパラメータであり、酸化物超電導線材の自然長を $L_0$ 、酸化物超電導線材が伸びた状態の長さを $L_1$ として、以下の式で定義される。

$$\text{歪量} [\%] = 100 \times (L_1 - L_0) / L_0$$

なお、超電導特性が維持されているか否かは、酸化物超電導線材が自然長にある時における臨界電流値 $I_{c0}$ と、酸化物超電導線材が伸びた時における臨界電流値 $I_{c1}$ との比（ $I_{c1} / I_{c0}$ ）の値によって判断する。 $I_{c1} / I_{c0}$ の値が0.95以上であれば「特性が維持されている」と判断し、0.95未満であれば「特性が維持されていない」と判断する。

[0029] また、作製した酸化物超電導線材における金属基板11の平均結晶粒径は、反射EBSD（電子線後方散乱回折）法で測定された結晶粒径の平均値として算出した。EBSD法におけるサンプルの観察条件は以下の通りである。

加速電圧：15 kV

照射電流：15 nA

サンプル傾斜角度：70°

サンプル観察点数：任意の1点

間隔：150 nm / step

なお、サンプル観察範囲は、基板厚さ50  $\mu\text{m}$ である比較例1、2および実施例1～12では45×45  $\mu\text{m}$ とし、基板厚さ30  $\mu\text{m}$ である比較例3、4および実施例13～15では25×25  $\mu\text{m}$ とし、基板厚さ75  $\mu\text{m}$ である比較例5、6および実施例16～18では70×70  $\mu\text{m}$ とした。

また、反射EBSD法を用いて結晶粒径を測定する際には、結晶方位角度差が5°以上、且つΣ3双晶境界を粒界としたときに得られた結晶粒の粒径を、結晶粒径とした。また、反射EBSDパターンの結晶方位帰属の信頼性

の低い領域は除外し、信頼性パラメータ  $CI$  (Confidence Index) 値が 0.1 以上の領域を採用した。具体的に、金属基板 11 の結晶粒径の測定にあたっては、機械研磨および  $Ar$  イオンミリングによって金属基板 11 の長手方向および厚み方向に沿う断面試料を作製し、当該断面試料を観察・測定した。結晶粒径の観察には、日本電子熱電界放射型走査電子顕微鏡 (TFE-SEM) JSM-6500F を用いた。また、観察されたそれぞれの結晶粒が視野全体に対して占める面積比率で重みづけした面積平均粒径を平均結晶粒径とした。

[0030] なお、 $LN_2$  中許容歪量が 0.40% 以上であるか否かに応じて引張耐性を「合格」であるか「不合格」であるかを判断した理由は次の通りである。

一般に、超電導コイル等において、酸化物超電導線材には、超電導コイルの電磁気力に起因した引張応力が印加される。酸化物超電導線材には、この電磁気力に起因した引張応力が印加された場合においても、超電導特性を損なわないことが求められる。本願発明者らがコイル化した後において特性の劣化が生じた酸化物超電導線材とコイル化した後においても特性の劣化が生じなかった酸化物超電導線材とを調べた結果、 $LN_2$  中許容歪量 0.40% を境に、特性の劣化が生じるか否かが分かれることが判明した。したがって、本実施形態においては、 $LN_2$  中許容歪量が 0.40% 以上であるか否かに応じて、引張耐性が「合格」であるか「不合格」であるかを判断している。

[0031] 図 2 および表 1 に示すように、金属基板 11 の平均結晶粒径が大きいほど、 $LN_2$  中許容歪量が大きくなっている。そして、金属基板 11 の平均結晶粒径が  $3.08 \mu m$  以上である実施例 1 ~ 18 は引張耐性の判定結果が「合格」となっており、金属基板 11 の平均結晶粒径が  $3.08 \mu m$  未満である比較例 1 ~ 6 は引張耐性の判定結果が「不合格」となっている。また、表 1 に示すように、引張耐性の判定結果が「合格」である実施例 1 ~ 18 は、引張耐性の判定結果が「不合格」である比較例 1 ~ 6 と比較して、金属基板 11 の結晶粒径の標準偏差が大きくなっている。以下、これらの結果について考察する。

[0032] 一般に、金属固体は、平均結晶粒径が小さいほど金属固体全体としての歪量が小さくなり、平均結晶粒径が大きいほど金属固体全体としての歪量が大きくなる。しかし、平均結晶粒径が小さいほど金属固体内における歪量のバラつきが一般に大きくなり、特異的に大きく歪んだ部位が生じやすくなる。逆に、平均結晶粒径が大きいほど金属固体内における歪量のバラつきが一般に小さくなり、特異的に大きく歪んだ部位が生じにくくなる。

[0033] 同様に、平均結晶粒径が小さい金属基板 11 においては、引張応力が加わった時に、金属基板 11 全体としての歪量は小さいが、特異的に大きく歪んだ部位が生じやすいと考えられる。これは、結晶粒径が細粒化する過程において可動転位に溶質元素が固着する部位が現れ、その結果として歪量が小さい部位と大きく歪む部位とが生じるためであると考えられる。そして、この大きく歪んだ部位において酸化物超電導層 13 にクラックが発生し、超電導特性の低下が生じていると考えられる。一方、平均結晶粒径が大きい金属基板 11 においては、引張応力が加わったときに、金属基板 11 全体としての歪量が大きくなるものの、特異的に大きく歪んだ部位が生じにくいと考えられる。したがって、酸化物超電導層 13 にクラックが生じにくく、超電導特性が確保されると考えられる。よって、金属基板 11 の平均結晶粒径が大きいほど引張耐性（ $L N_2$  中許容歪量）が大きくなると結論付けられる。そして、以上の考察から、金属基板 11 の平均結晶粒径が  $16.20 \mu m$ （実施例 15）より大きい場合においても、同様に  $L N_2$  中許容歪量が大きくなると予想される。

[0034] また、中間層 12 または酸化物超電導層 13 を成膜する工程においては、金属基板 11 に高い熱が加えられる。この熱は、金属基板 11 中に含まれる金属の再結晶化を引き起こす。一般に、圧延された金属は再結晶化すると結晶粒径が小さくなるため、 $L N_2$  中許容歪量を大きくする観点からは、再結晶化は進行しないことが望ましい。再結晶化がほぼ進行しきっていると、金属基板 11 中に存在する結晶粒のほとんどが小さい径を有することとなるため、結晶粒径の標準偏差は小さくなる。逆に、再結晶化があまり進行していな

い場合、金属基板 11 中には、小さい径を有する結晶粒と大きい径を有する結晶粒とが混在することとなるため、結晶粒径の標準偏差は大きくなる。したがって、金属基板 11 の結晶粒径の標準偏差が大きいことは、金属基板 11 中に含まれる金属の再結晶化があまり進行していないことを意味する。つまり、比較例 1～6 においては、金属基板 11 の結晶粒径の標準偏差がある程度小さい（ $2.32\mu\text{m}$  未満）ことから、再結晶化はほぼ進行しきっており、平均結晶粒径が小さくなっていると考えられる。一方、実施例 1～18 においては、金属基板 11 の結晶粒径の標準偏差がある程度大きい（ $2.32\mu\text{m}$  以上）ことから、再結晶化はあまり進行しておらず、平均結晶粒径が大きくなっていると考えられる。

[0035] 以上を踏まえて、本実施形態では、ニッケル合金からなるテープ状の金属基板 11 と、金属基板 11 上に積層された中間層 12 と、中間層 12 上に積層された酸化物超電導層 13 と、を備え、金属基板 11 の平均結晶粒径は、 $3.08\mu\text{m}$  以上であり、かつ、前記金属基板の厚み以下である酸化物超電導線材 10 を提案する。なお、金属基板 11 の平均結晶粒径の上限値は、金属基板 11 の平均結晶粒径が金属基板 11 の厚みを超えることはないことに基づいている。

[0036] この構成により、 $\text{LN}_2$  中許容歪量が高い、すなわち引張応力が印加されても超電導特性が低下しにくい酸化物超電導線材を実現することができる。

[0037] また、金属基板 11 の結晶粒径の標準偏差は、 $2.32\sim 14.66\mu\text{m}$  の範囲内である。この構成により、再結晶化があまり進行していない金属基板 11 を有し、引張耐性の高い酸化物超電導線材を実現することができる。

[0038] なお、本発明の技術的範囲は前記実施形態に限定されず、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

[0039] 例えば、酸化物超電導線材 10 は、保護層 14 または安定化層 16 を備えていなくてもよい。

[0040] また、図 3 に示すように、テープ状の酸化物超電導線材 10 を厚さ方向に多数回巻回し、積層することで構成されたパンケーキ型の多層巻きコイル（

超電導コイル１００）を形成してもよい。

例えば、超電導コイル１００は、酸化物超電導線材１０と金属テープとが交互に積層された積層体と、含浸樹脂層とを備える。含浸樹脂層は、積層体に含浸されるとともに、積層体の外表面を覆っている。含浸樹脂層を構成する樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

超電導コイル１００は、例えば、樹脂（エポキシ樹脂等）を塗布した酸化物超電導線材１０と金属テープとを共巻きによりコイル化した後、加熱等により前記樹脂を硬化させる方法により製造することができる。超電導コイル１００の製造方法としては、酸化物超電導線材１０と金属テープとを共巻きによりコイル化した後、このコイルに減圧下で前記樹脂を含浸させ、加熱等により前記樹脂を硬化させる方法をとってもよい。

このような超電導コイル１００は、超電導磁石や超電導モータ等へ採用できる。

[0041] また、図４Ａ～４Ｃに示すように、複数本のテープ状の酸化物超電導線材１０を集合化して構成することで、超電導導体１０１、１０２、１０３を形成してもよい。１本の酸化物超電導線材１０で数十～数百アンペアの電流を流すことは可能であるが、複数本の酸化物超電導線材１０を束ね超電導導体１０１、１０２、１０３とすることでより大きな電流を流すことが可能となる。さらに、超電導導体１０１、１０２、１０３では、容易に巻線加工することができる。

[0042] 超電導導体の一例として、図４Ａに示すように、Ｎ本のテープ状の酸化物超電導線材１０－１～１０－ｎを芯材Ｃの外周に螺旋状に巻き回し、さらにその外周に被覆Ｊを設けたスパイラル型の超電導導体１０１が挙げられる。

超電導導体のその他の一例として、図４Ｂに示すように、複数本の酸化物超電導線材１０を積層し、当該積層体の外周を安定化材Ｓで被覆した積層型の超電導導体１０２が挙げられる。

超電導導体のその他の一例として、図４Ｃに示すように、結束部Ｂで束ねられた複数本の酸化物超電導線材１０を蛇行形状にパターン加工してより合

わせた R O E B E L 型の超電導導体 1 0 3 が挙げられる。

[0043] その他、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、上記した実施形態における構成要素を周知の構成要素に置き換えることは適宜可能であり、また、上記した実施形態や変形例を適宜組み合わせてもよい。

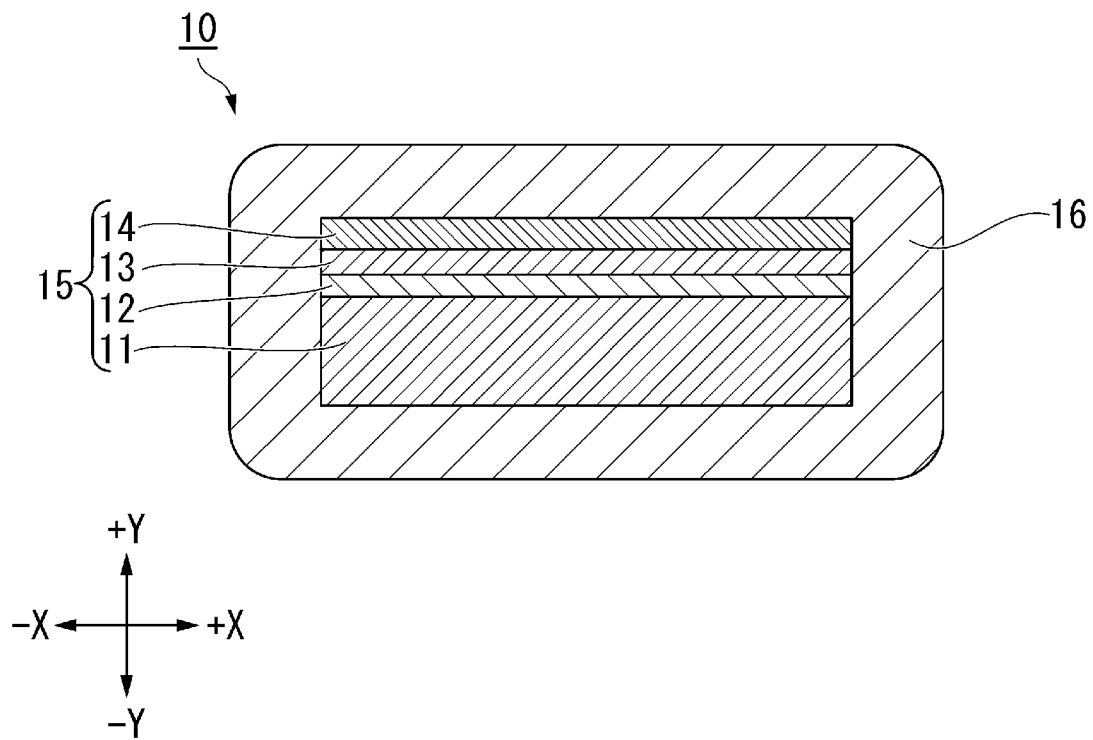
### 符号の説明

[0044] 1 0 …酸化物超電導線材 1 1 …金属基板 1 2 …中間層 1 3 …酸化物超電導層 1 0 0 …超電導コイル 1 0 1、1 0 2、1 0 3 …超電導導体

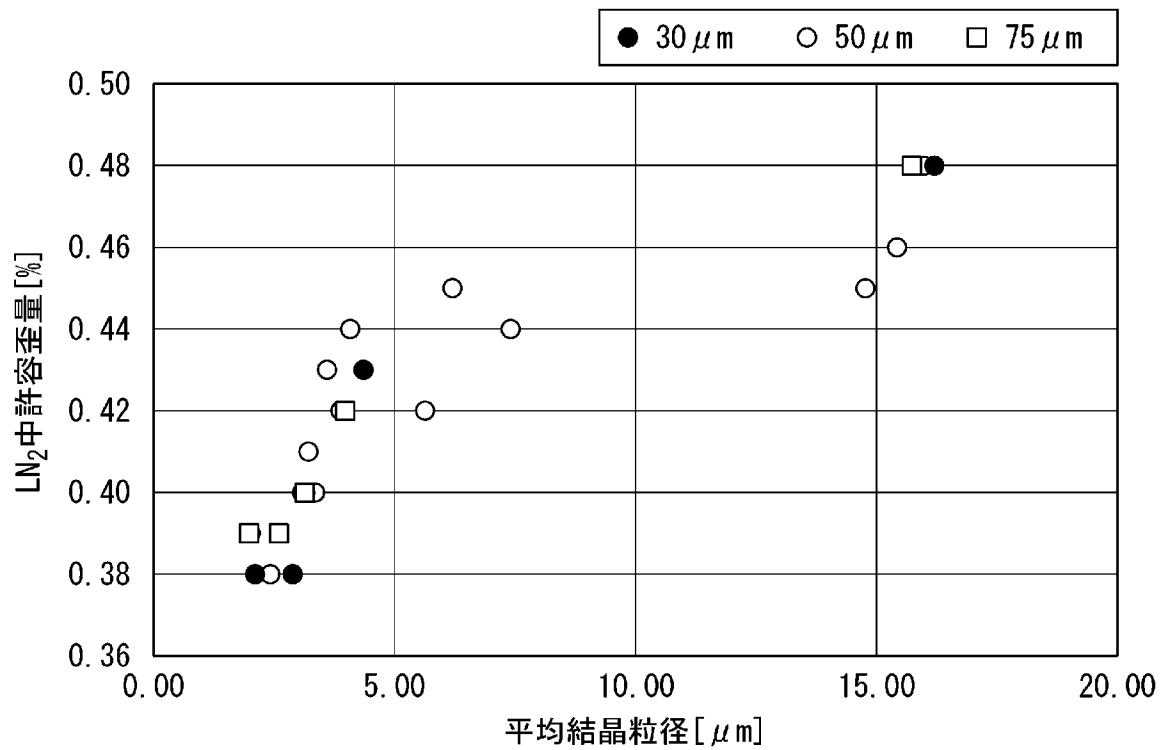
### 請求の範囲

- [請求項1]            ニッケル合金からなるテープ状の金属基板と、  
                         前記金属基板上に積層された中間層と、  
                         前記中間層上に積層された酸化物超電導層と、を備え、  
                         前記金属基板の平均結晶粒径は、 $3.08\mu\text{m}$ 以上であり、かつ、  
前記金属基板の厚み以下である、  
                         酸化物超電導線材。
- [請求項2]            前記金属基板の結晶粒径の標準偏差は、 $2.32\sim 14.66\mu\text{m}$   
の範囲内である、  
                         請求項1に記載の酸化物超電導線材。
- [請求項3]            前記平均結晶粒径は、前記金属基板の長手方向および厚み方向に沿  
う断面における結晶粒径の平均値である、  
                         請求項1または2に記載の酸化物超電導線材。
- [請求項4]            前記平均結晶粒径は、反射EBSD法で測定された結晶粒径の平均  
値である、  
                         請求項1から3のいずれか1項に記載の酸化物超電導線材。
- [請求項5]            請求項1から4のいずれか1項に記載の前記酸化物超電導線材を巻  
回して形成された超電導コイル。
- [請求項6]            請求項1から4のいずれか1項に記載の前記酸化物超電導線材を複  
数本用いて集合化した超電導導体。

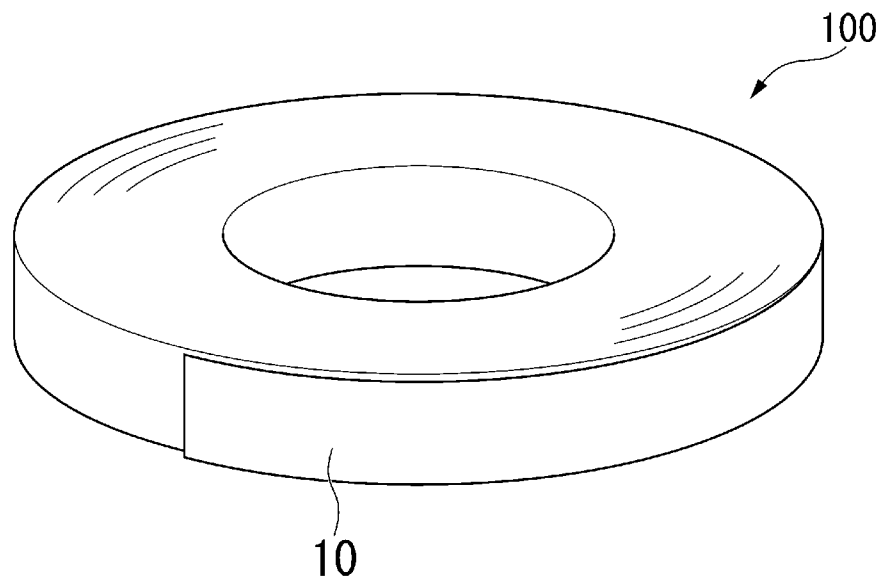
[図1]



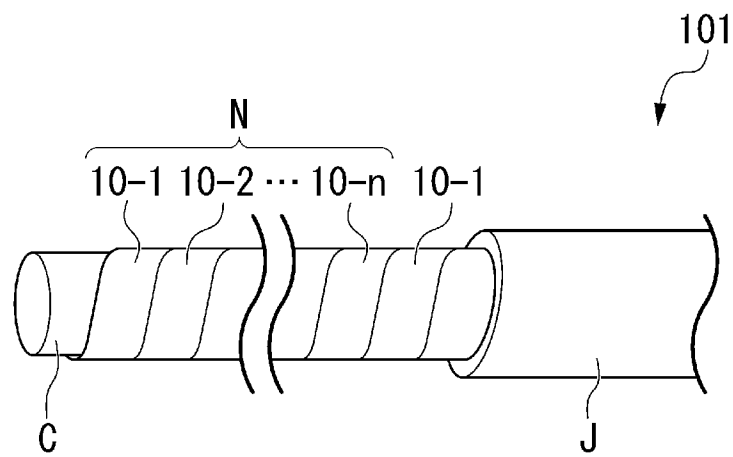
[図2]



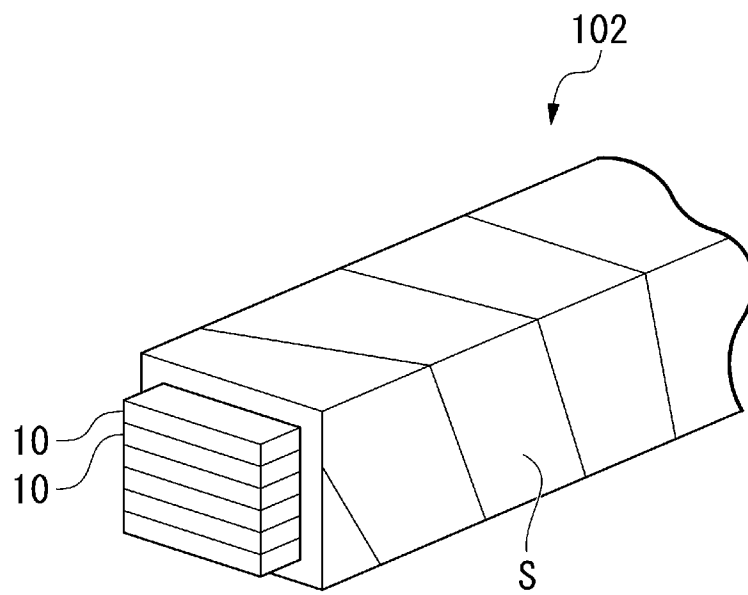
[図3]



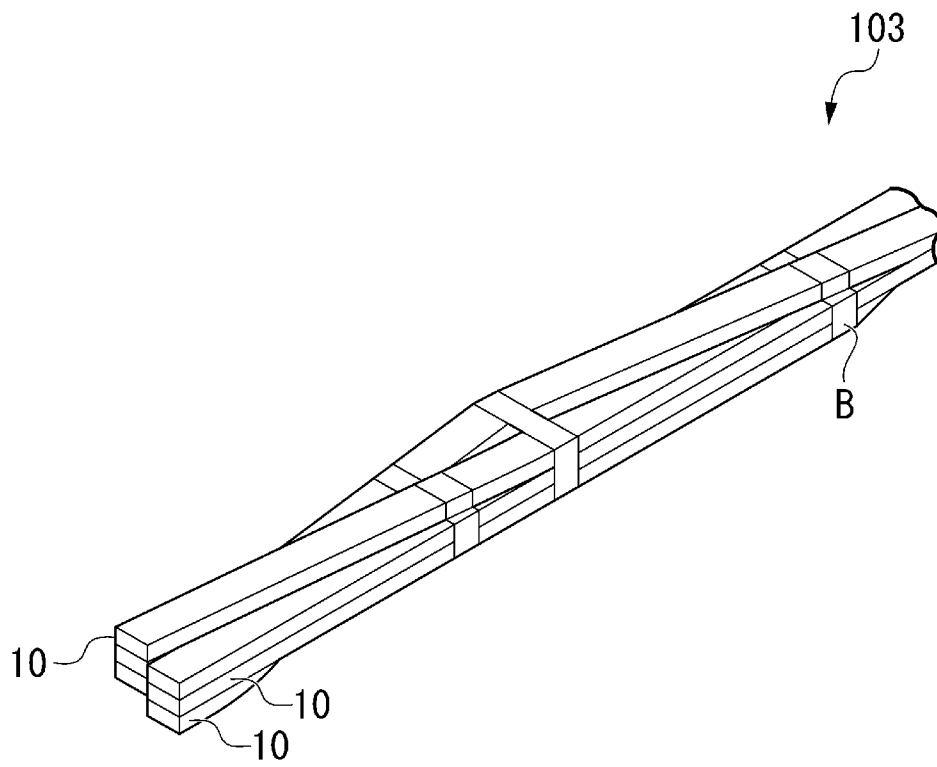
[図4A]



[図4B]



[図4C]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/038746

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01B 12/06**(2006.01)i

FI: H01B12/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B12/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2009-506512 A (LS CABLE LTD.) 12 February 2009 (2009-02-12)<br>paragraphs [0002], [0018]-[0052], fig. 1-13 | 1, 3-4                |
| Y         |                                                                                                               | 5-6                   |
| A         |                                                                                                               | 2                     |
| Y         | JP 9-161557 A (HITACHI LTD) 20 June 1997 (1997-06-20)<br>paragraph [0069], fig. 5-6                           | 5-6                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “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)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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  
 “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  
 “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  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2023

Date of mailing of the international search report

09 January 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.  
**PCT/JP2023/038746**

| Patent document<br>cited in search report |             |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)                                               | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|---|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2009-506512 | A | 12 February 2009                     | US 2008/0274896 A1<br>paragraphs [0002], [0031]-<br>[0061], fig. 1-13 |                                      |
| JP                                        | 9-161557    | A | 20 June 1997                         | (Family: none)                                                        |                                      |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01B 12/06(2006.01)i  
FI: H01B12/06

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））  
H01B12/06

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

1971-2023年

日本国実用新案登録公報

1996-2023年

日本国登録実用新案公報

1994-2023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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2009-506512 A（エルエス ケーブル リミテッド）12.02.2009（2009 - 02 - 12）<br>段落[0002], [0018]-[0052], 図1-13 | 1,3-4          |
| Y               |                                                                                               | 5-6            |
| A               |                                                                                               | 2              |
| Y               | JP 9-161557 A（株式会社日立製作所）20.06.1997（1997 - 06 - 20）<br>段落[0069], 図5-6                          | 5-6            |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ 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の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抵触するものではなく、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

20.12.2023

国際調査報告の発送日

09.01.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)  
〒100-8915  
日本国  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

北嶋 賢二 5G 3792

電話番号 03-3581-1101 内線 3526

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2015年1月）

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/038746

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献                                            | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|--------------------------------------------------------|-----|
| JP   | 2009-506512 | A | 12.02.2009 | US 2008/0274896 A1<br>段落[0002],[0031]-[0061],<br>図1-13 |     |
| JP   | 9-161557    | A | 20.06.1997 | (ファミリーなし)                                              |     |