

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 2 月 7 日 (07.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/015941 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/JP2007/064594
- (22) 国際出願日: 2007 年 7 月 25 日 (25.07.2007)
- (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2006-211343 2006 年 8 月 2 日 (02.08.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 古河電気工業株式会社 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP). 財団法人 国際超電導産業技術研究センター (INTERNATIONAL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY CENTER, THE JURIDICAL FOUNDATION) [JP/JP]; 〒1050004

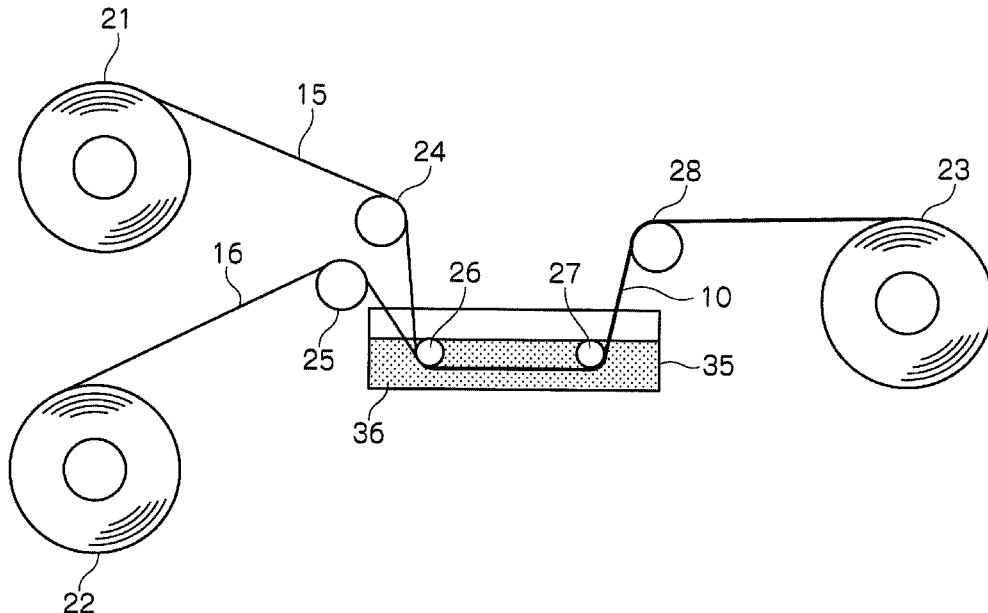
東京都港区新橋 5 - 3 4 - 3 栄進開発ビル 6 階
Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 八木 正史 (YAGI, Masashi) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 平田 平雄 (HIRATA, Hirao) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 向山 晋一 (MUKOYAMA, Shinichi) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 塩原 融 (SHIOHARA, Yuh) [JP/JP]; 〒1350062 東京都江東区東雲 1 - 1 0 - 1 3 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 松下 亮 (MATSUSHITA, Makoto); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜 2 - 5 - 1 9 アプリ新横浜ビル 5 階 Kanagawa (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE SUPERCONDUCTING WIRE ROD, METHOD FOR MANUFACTURING COMPOSITE SUPERCONDUCTING WIRE ROD, AND SUPERCONDUCTING CABLE

(54) 発明の名称: 複合化超電導線材、複合化超電導線材の製造方法及び超電導ケーブル



(57) Abstract: A thin film superconducting wire rod (16) and a conductive tape (15) are immersed in a solder bath (35) containing a solder, which includes Sn (tin) and Bi (bismuth), to bond the thin film superconducting wire rod (16) and the conductive tape (15), and a composite superconducting wire rod (10) is formed.

(57) 要約: Sn (錫) 系合金及び Bi (ビスマス) を含有する半田を含む半田槽 35 に、薄膜超電導線材 16 と導電テープ 15 とを浸漬させることにより、薄膜超電導線材 16 と導電テープ 15 とを貼り合わせて、複合化超電導線材 10 を形成する。

WO 2008/015941 A1



BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

複合化超電導線材、複合化超電導線材の製造方法及び超電導ケーブル

技術分野

[0001] 本発明は、導電テープと超電導線材を複合した複合化超電導線材と、複合化超電導線材の製造方法、及び該複合化超電導線材を用いた超電導ケーブルに関する。

背景技術

[0002] 高温超電導ケーブルの線材として、Bi系銀シース線材と薄膜超電導線材が知られている。また、薄膜超電導線材として、代表的なY系超電導線材(以下、Y系線材と呼ぶ)が知られている。Bi系銀シース線材は、外部磁界が印加されると、臨界電流密度が急激に低下するという問題点があった。一方、Y系線材は、外部磁界に対して強く、強磁界内でも高い電流密度を維持することができるため、超電導ケーブル等の交流電力機器への応用が期待されている。

[0003] 上記Y系線材を電力機器へ安定して使用するためには、事故時の過電流にも耐える構造とする必要がある。そのため、超電導層の上に安定化層として銀層を形成し、その銀層上に導電テープを複合させて事故電流を分担させる必要があった。

[0004] 導電テープと薄膜超電導線材とを複合させる方法として、特許文献1では、2つの導電テープの間に超電導テープを挟み、溶融半田槽の中を、圧力を制御して加えながら通すことにより、積層テープを形成した、超電導磁石及び超電導スイッチに用いるのに適した超電導テープの加工装置及び加工方法が提案されている。

特許文献1:特開平6-203671号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述したように、Y系線材には、安定化層として通常は、銀等がスパッタリングされているが、その厚みは、数ミクロンから数10ミクロンである。その為、半田付けをする際に、熱をかけすぎると、銀である安定化層が半田に侵食され、超電導層が露出され、超電導の特性が低下してしまうという問題点があった。

[0006] また、安定化層が半田に侵食されることにより、十分な接着強度が得られずに、剥離してしまう現象が生じてしまうという問題点があった。また、環境上の問題として鉛の使用規制があり、近い将来鉛入り半田を使用できなくなるという問題点もあった。

[0007] そこで、本発明は、以上のような問題点を解決するためになされたもので、鉛(Pb)フリーの半田を使用した半田槽に、薄膜超電導線材と導電テープを浸漬させることにより、薄膜超電導線材と導電テープを貼り合わせて形成することが可能な複合化超電導線材、複合化超電導線材の製造方法及び超電導ケーブル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] 発明者は上述した従来の問題点について鋭意研究を重ねた。その結果、Sn(錫)系合金にBi(ビスマス)を含んだ半田を使用し、160～200℃に浸漬温度を設定した半田槽に、薄膜超電導線材と導電テープとを浸漬させることにより、薄膜超電導線材と導電テープとを貼り合わせて形成した、複合化超電導線材を安定して作製できることが判明した。

[0009] 本発明の第1の態様にかかる複合化超電導線材は、基板と、超電導層と、安定化層とをこの順に含む薄膜超電導線材と、前記安定化層上に少なくともSnとBiを含む鉛フリーの半田を介して形成された導電テープ材とを有する複合化超電導線材である。

なお、基板の種類によっては基板上に中間層を形成した後に超電導層を形成する必要があるが、中間層の働きとしては基板と超電導層が相互拡散して超電導薄膜の組成が化学量論組成からずれるのを防ぐために設けられるため、必ずしも形成する必要がある訳ではない。また、本発明における鉛フリーの半田とは、2元系では、Sn-Bi半田であり、3元系以上では、Pbを含まない金属、SnおよびBiからなる合金半田のことである。

[0010] 本発明の第2の態様にかかる複合化超電導線材は、本発明の第1の態様にかかる複合化超電導線材において、前記半田は、前記Biの含有量が55～60重量%であることを特徴とする。

[0011] 本発明の第3の態様にかかる複合化超電導線材は、本発明の第2の態様にかかる

複合化超電導線材において、前記半田は、Agを0.5～1重量%含有していることを特徴とする。

[0012] 本発明の第1の態様にかかる複合化超電導線材の製造方法は、基板と、超電導層と、安定化層とをこの順に含む薄膜超電導線材を準備する工程と、前記薄膜超電導線材と導電テープとを隣接させる工程と、前記薄膜超電導線材と前記導電テープとが隣接している、前記薄膜超電導線材と前記導電テープとからなる隣接領域の少なくとも一部を、半田槽中の溶融した半田に浸漬させて、前記薄膜超電導線材と前記導電テープとを貼り合わせて、半田によって接着形成させた複合化超電導線材を形成する工程と、前記複合化超電導線材を、前記半田槽の外に搬送する搬送工程とを備え、前記半田は、少なくともSnとBiからなる鉛フリーの半田であることを特徴とする。

[0013] 本発明の第2の態様にかかる複合化超電導線材の製造方法は、本発明の第1の態様にかかる複合化超電導線材の製造方法において、前記半田に前記隣接領域の少なくとも一部を浸漬させる際の浸漬温度は、160～200℃であり、前記半田に前記隣接領域の少なくとも一部を浸漬させる時間である浸漬時間と前記浸漬温度との関係は、

$$\text{浸漬温度} \geq -10 / 3 \times \text{浸漬時間} + 210 \quad (3\text{sec} \leq \text{浸漬時間} \leq 15\text{sec})$$

$$\text{浸漬温度} \leq -4 / 3 \times \text{浸漬時間} + 280 \quad (60\text{sec} \leq \text{浸漬時間} \leq 90\text{sec})$$

であることを特徴とする。

[0014] 本発明の第3の態様にかかる複合化超電導線材の製造方法は、本発明の第1または2の態様にかかる複合化超電導線材の製造方法において、前記半田は、前記Biの含有量が55～60%であることを特徴とする。

[0015] 本発明の第4の態様にかかる複合化超電導線材の製造方法は、本発明の第3の態様にかかる複合化超電導線材の製造方法において、前記半田は、Agを0.5～1重量%含有していることを特徴とする。

[0016] 本発明の第1の態様にかかる超電導ケーブルは、円筒形状物と、前記複合化超電導線材と、前記複合化超電導線材の外周に配置された電気絶縁層と、前記電気絶縁層の外側に配置された保護層と、前記保護層の外側に配置された断熱管とを有し

ていることを特徴とする。

発明の効果

- [0017] 本発明によれば、安定化層を半田に侵食されことなく、安定した複合化超電導線材を作製することが可能である。即ち、品質の良い複合化超電導線材を作製することが可能である。また、鉛フリーの半田を使用することにより環境的に安全な生産工程及び製品を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]本発明の実施形態に係る複合化超電導線材の断面斜視図である。
[図2]本発明の実施形態に係る複合化超電導線材の製造方法を説明するための概念図である。
[図3]本発明の実施形態に係る超電導ケーブルの斜視図である。
[図4]本発明の他の実施形態に係る超電導ケーブルの斜視図である。
[図5]本発明の半田の浸漬温度と浸漬時間からなる最適領域を示すグラフである。

符号の説明

- [0019] 10 複合化超電導線材
 11 基板
 12 中間層
 13 超電導層
 14 安定化層(銀)
 15 導電テープ
 16 薄膜超電導線材
 21、22 供給スプール
 23 巻き取りスプール
 24、25、28 遊動滑車
 26、27 滑車
 35 半田槽
 40 超電導ケーブル
 41 円筒形状物(フォーマ)

42 電気絶縁層

43 保護層

44 内管

45 断熱材

46 外管

47 超電導シールド層

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明の一実施態様を、図面を参照しながら説明する。なお、以下に説明する実施態様は説明のためのものであり、本発明の範囲を制限するものではない。従って、当業者であればこれらの各要素もしくは全要素をこれらと均等なもので置換した実施態様を採用することが可能であるが、これらの実施態様も本発明の範囲に含まれる。

[0021] 図1は、本実施形態に係る複合化超電導線材の断面斜視図である。図1に示すように、薄膜超電導線材16は、基板11の上に中間層12が形成され、中間層12の上に超電導層13が形成され、超電導層13の上に安定化層(銀)14が形成されている。

[0022] 複合化超電導線材10は、薄膜超電導線材16の安定化層(銀)14と導電テープ15とが半田接着されて形成されている。図1では、図示しないが、安定化層14と導電テープ15の間には、鉛フリーの半田からなる半田層が存在しており、導電テープ15はこの半田層を介して薄膜超電導線材16の安定化層(銀)14上に接着形成されている。

[0023] 図2は、本発明の実施形態に係る複合化超電導線材の製造方法を説明するための概念図である。図2に示すように、供給スプール21から供給された導電テープ15は、遊動滑車24を経由して滑車26に送られ、更に滑車26を経由して、滑車27に送られる。

[0024] また、供給スプール22から供給された薄膜超電導線材16は、遊動滑車25を経由して滑車26に送られ、更に滑車26を経由して、滑車27に送られる。このとき、滑車26と滑車27との間において、薄膜超電導線材16と導電テープ15とは、隣接するように同速度で送られる。ここで、滑車26と滑車27との間の薄膜超電導線材16と導電テープ15とが隣接した領域を隣接領域と呼ぶ。

- [0025] 本装置では、隣接領域が、溶融した半田36に浸かるように半田槽35が設置されている。溶融した半田36に、隣接領域を浸漬させて、薄膜超電導線材16と導電テープ15とを貼り合わせて、接着させた複合化超電導線材10は、遊動滑車28を経由して、巻き取りスプール23に巻き取られる。なお、このときの浸漬している隣接領域の長手距離を浸漬距離とする。
- [0026] また、溶融した半田36に、隣接領域が浸かっている時間(以下、浸漬時間と呼ぶ)は、供給スプール21、22の供給回転速度、及び巻き取りスプール23の巻き取り回転速度と、浸漬距離を制御することにより調整する。
- [0027] ここで、半田槽35の浸漬温度を160～200℃に設定する。また、半田36として、少なくともSnとBiからなる鉛フリーの半田を使用する。
- [0028] 上述した方法により、安定化層14が銀からなり、スパッタリング等で厚さが5～10 μ mであっても、安定化層14が半田36によって侵食されないため、超電導層13も露出せず、よって、超電導特性の低下を伴わずに、安定した複合化超電導線材10を作製することができる。即ち、品質の良い複合化超電導線材10を作製することができる。また、鉛フリーの半田36を使用することにより環境的に好ましい生産工程及び製品を提供できる。
- [0029] 図3は、本発明の実施形態に係る超電導ケーブルの斜視図である。超電導ケーブル40は、金属製(例えば銅製)の円筒形状物41(フォーマ)の周りに超電導線材10をらせん状に巻き付けて、その上に電気絶縁層42(材質は紙若しくは半合成紙)、次いで保護層43(例えば、導電性の紙あるいは銅の編組線からなる)から形成されるケーブルコアを可撓性のある金属製(例えば、ステンレス製またはアルミニウム製)二重断熱管、即ち、内管44と外管46及び内管44と外管46の間に配置された断熱材45からなる二重断熱管の中に収納されている。
- [0030] 図4は、本発明の他の実施形態に係る超電導ケーブルの斜視図である。図4に示す超電導ケーブルの構造は、金属製(例えば銅製)の円筒形状物41の周りに超電導線材10がらせん状に巻き付けられ、その上に電気絶縁層42(材質は紙若しくは半合成紙)、次いで超電導シールド層47、その上に保護層43(例えば、導電性の紙あるいは銅の編組線からなる)が形成されたケーブルコアが可撓性のある金属製(例え

ば、ステンレス製またはアルミニウム製)二重断熱管の中に配置された構造である。二重断熱管は内管44と外管46及び内管44と外管46の間に配置された断熱材45からなる。また、二重断熱管の外側に更に防食層を設けてもよい。ここで、超電導シールド層47をなす導体は特に限定はされないが、好ましくは超電導線材10と同様の超電導線材を用いることが望ましい。図3では超電導シールド層を有していないが、図4と同様に超電導シールド層47を有していることが望ましい。超電導シールド層47を有することにより、漏れ磁界が非常に小さい超電導ケーブル40を形成することができる。

[0031] 次に、本発明の好適な実施例を説明する。

実施例 1

[0032] Sn系合金にBiを58%含んだSn-58Bi(液相線温度139℃)を半田36として使用し、図2に示すように、導電テープ15と薄膜超電導線材16を複合化した。具体的には、供給スプール21から供給された導電テープ15は、遊動滑車24を經由して滑車26に送られ、更に滑車26を經由して、滑車27に送られた。また、供給スプール22から供給された薄膜超電導線材16は、遊動滑車25を經由して滑車26に送られ、更に滑車26を經由して、滑車27に送られた。このとき導電テープ15および薄膜超電導線材16は同速度で送った。また、滑車26と滑車27との間の薄膜超電導線材16と導電テープ15とが隣接した隣接領域が、熔融した半田36に浸かるように半田槽35を設置した。半田槽35内の熔融した半田36に、薄膜超電導線材16と導電テープ15の隣接領域を浸漬させて、薄膜超電導線材16と導電テープ15とを半田36を介して貼り合わせて、複合化超電導線材10を形成した。その後、複合化超電導線材10を、遊動滑車28を經由して、巻き取りスプール23に巻き取った。このときの薄膜超電導線材16、導電テープ15および複合化超電導線材10の張力設定は、トルク管理によって行っており、供給スプール21と巻き取りスプール23の巻き取り径が変化しても、薄膜超電導線材16、導電テープ15および複合化超電導線材10が弛まない程度に設定している。

また、ここで用いた薄膜超電導線材16は、図1に示すように、基板11(ハステロイ)の上に中間層12(CeO₂)が形成され、中間層12の上に超電導層13(YBCO)が形

成され、超電導層13の上に安定化層(銀)14が形成されている。なお、用いた薄膜超電導線材16の幅は10mmであり、各層の厚さは、基板11が100 μ m、中間層12が1 μ m、超電導層13が1 μ m、安定化層14が10 μ mであった。また、導電テープ15は厚さ100 μ mの無酸素銅からなるテープを用いた。

以上の条件下において、半田槽35の浸漬温度が200℃、160℃のときの浸漬時間を1～100秒に変化させたときの臨界電流(I_c)、半田接着状態および外観を調べた。その結果を表1に示す。なお、本実施例においては、導電テープ15および薄膜超電導線材16の浸漬距離を250mmに設定し、供給速度を変化させて導電テープ15および薄膜超電導線材16の浸漬時間を設定した。また、半田浸漬を行う前の薄膜超電導線材16のI_cは全て100Aであった。

[0033] [表1]

浸漬温度	浸漬時間(sec)	1	3	15	45	60	75	90	100
200℃	I _c (A)オリジナル	100	100	100	100	100	100	100	100
	I _c (A)複合後	100	100	100	100	100	98	90	85
	劣化率	0	0	0	0	0	2%	10%	15%
	半田接着状態	×	○	○	○	○	○	○	○
	外観	×	○	○	○	○	○	○	×
160℃	I _c (A)オリジナル	100	100	100	100	100	100	100	100
	I _c (A)複合後	100	100	100	100	100	100	100	98
	劣化率	0	0	0	0	0	0	0	2%
	半田接着状態	×	×	○	○	○	○	○	○
	外観	×	×	○	○	○	○	○	○

[0034] 半田槽35における薄膜超電導線材16と導電テープ15の浸漬温度が200℃と160℃のときに、浸漬時間を1～100秒に変化させたときの各浸漬時間における複合化超電導線材10のI_cの測定を行った。その結果、浸漬温度が200℃のときには、75秒以上の浸漬時間の場合には、I_cは半田浸漬を行う前の薄膜超電導線材16のI_cよりも低い値となった。半田浸漬を行う前の薄膜超電導線材16のI_cを基準としたときの複合化超電導線材10のI_cの劣化率は、浸漬温度が75秒では2%、90秒では10%、100秒では15%となり、浸漬時間が75秒を超えて長くなるほど劣化率は大きくなった。同様に浸漬温度が160℃のときには、浸漬時間が100秒以上となったときに、半田

浸漬を行う前の薄膜超電導線材16の I_c を基準としたときの複合化超電導線材10の I_c の劣化率は、2%となり、表1には示さないが、浸漬時間が100秒を超えて長くなるほど劣化率は大きくなった。

[0035] また、半田槽35における薄膜超電導線材16と導電テープ15の浸漬温度が200℃と160℃のときに、浸漬時間を1～100秒に変化させたときの薄膜超電導線材16と導電テープ15の半田接着状態と複合化超電導線材10の外観に関しても調べた。半田接着状態は、接着している導電テープを剥がす事によって評価した。表2中の半田接着状態が×と表示されている状態は接着状態が不均一であり、接着部がまだら状態になっているか、半田が接着面に適正に塗布されていない状態であり、○と表示されている状態は剥がした面の半田の塗布状態が一樣であるという状態である。その結果、浸漬温度が200℃のときには、浸漬時間を1秒として薄膜超電導線材16と導電テープ15を浸漬した場合は、半田密着性は悪く、浸漬時間が3秒以上で密着性が最適となった。同様に浸漬温度が160℃のときには、浸漬時間が3秒以下となったときに、薄膜超電導線材16と導電テープ15を浸漬した場合は、半田密着性は悪く、浸漬時間が15秒以上で密着性が最適となった。

[0036] 更に、複合化超電導線材10の外観に関しては、目視によって判断をしており、表2中の×と表示されている状態は導電テープの表面が平滑でなく、光沢がない状態であり、○と表示されている状態は表面が平滑で光沢がある状態である。半田接着状態と同様に、浸漬温度が200℃のときには、浸漬時間を1秒として薄膜超電導線材16と導電テープ15を浸漬した場合は、外観は悪く、浸漬時間が3秒以上で良好な外観となった。また、浸漬時間を100秒としたときは、安定化層14の端部が剥がれてしまい、超電導層13が露出してしまった。浸漬温度が160℃のときには、浸漬時間が3秒以下となったときに、薄膜超電導線材16と導電テープ15を浸漬した場合は、外観は悪く、浸漬時間が15秒以上で良好な外観となった。

以上のように、浸漬温度が200℃の場合には、3～60秒の時間範囲において、超電導の特性(臨界電流)低下も見られず、安定した半田接着状態と外観を有した複合化超電導線材10を得ることができ、浸漬温度が160℃の場合には、15～90秒の時間範囲において、超電導の特性(臨界電流)低下も見られず、安定した半田接着

状態と外観を有した複合化超電導線材10を得ることができた。

- [0037] なお、ここでの I_c 値は、出来上がった複合化超電導線材10から10cm長の試験片を切り出し、液体窒素中において直流四端子法によって評価を行った。このときの I_c の定義は、 $1\mu\text{V}/\text{cm}$ とした。また、ここでの浸漬温度は熱伝対を用いて測定を行った半田槽35内の半田36の温度である。

実施例 2

- [0038] 次に、半田槽35の浸漬温度を $155\sim 210^\circ\text{C}$ と変化させたときの臨界電流(I_c)、半田接着状態および外観を調べた。本実施例では、Sn系合金にBiを58%含んだSn-58Bi(液相線温度 139°C)を半田36として使用し、図2に示すように、導電テープ15と薄膜超電導線材16を複合化した。なお、複合化の方法、複合化の条件、薄膜超電導線材16および導電テープ15の構成に関しては、実施例1と同様である。この結果を表2に示す。また、本実施例においては、導電テープ15および薄膜超電導線材16の供給速度を $1\text{m}/\text{min}$ 、浸漬距離を250mmに設定し、浸漬時間を15秒とした。半田浸漬を行う前の薄膜超電導線材16の I_c は全て100Aであった。

- [0039] [表2]

浸漬温度 ($^\circ\text{C}$)	155	160	165	180	195	200	205	210
$I_c(\text{A})$	100	100	100	100	100	100	98	90
I_c 劣化率	0	0	0	0	0	0	2%	10%
半田接着状態	×	○	○	○	○	○	○	○
外観	×	○	○	○	○	○	○	×

- [0040] 半田槽35における薄膜超電導線材16と導電テープ15の浸漬温度を $155\sim 210^\circ\text{C}$ と変化させ、各浸漬温度における複合化超電導線材10の I_c の測定を行った。その結果、 205°C および 210°C の 200°C を超えた浸漬温度の場合には、 I_c は半田浸漬を行う前の薄膜超電導線材16の I_c よりも低い値となった。半田浸漬を行う前の薄膜超電導線材16の I_c を基準としたときの複合化超電導線材10の I_c の劣化率は、 205°C では2%、 210°C では10%となり、浸漬温度が 200°C を超えて高くなるほど劣化率は大きくなった。また、半田槽35における薄膜超電導線材16と導電テープ15の浸漬

温度を155～210℃と変化させたときの薄膜超電導線材16と導電テープ15の半田接着状態と複合化超電導線材10の外観に関しても調べた。半田接着状態の確認方法は実施例1と同様であり、表2中の×および○と表示されている状態に関しても実施例1と同様の状態を示す。表2のように、160℃よりも低い温度である155℃において薄膜超電導線材16と導電テープ15を浸漬した場合は、半田密着性は悪く、浸漬温度が195～200℃で密着性が最適となった。また、複合化超電導線材10の外観の確認方法に関しても、実施例1と同様であり、表2中の×および○と表示されている状態に関しても実施例1と同様の状態を示す。複合化超電導線材10の外観は、表2に示すように160℃よりも低い温度である155℃において薄膜超電導線材16と導電テープ15を浸漬した場合は、複合化超電導線材10の外観は悪く、浸漬温度が160℃以上で良好な外観となった。また、浸漬温度を210℃以上としたときは、安定化層14の端部が剥がれてしまい、超電導層13が露出してしまった。

以上のように、浸漬時間を15秒としたとき、160～200℃の温度範囲において、超電導の特性(臨界電流)低下も見られず、安定した半田接着状態と外観を有した複合化超電導線材10を得ることができた。また、浸漬時間を60秒とした場合にも、表2と同様の結果が得られた。

[0041] 実施例1および実施例2の結果より、本発明の半田36の最適領域を図5に示すように浸漬温度と浸漬時間の関係として表した。図5の縦軸は半田槽35の浸漬温度であり、横軸は導電テープ15および薄膜超電導線材16の浸漬時間である。浸漬時間が3～15秒の場合、実施例1より、半田接着状態および外観に関して浸漬温度が160℃の場合と200℃の場合で適正な浸漬時間が異なっていた。そこで、浸漬温度200℃の場合の浸漬時間3秒と浸漬温度160℃の場合の浸漬時間15秒の2点より最適領域の概算を行うため、1次関数を用いて半田36の最適領域を仮定した。このときの1次関数は(浸漬温度＝ $-10/3 \times$ 浸漬時間+210)となった。このときの1次関数をAとすると、図5の破線Aとなり、浸漬時間3～15秒での最適領域は(浸漬温度 $\geq -10/3 \times$ 浸漬時間+210)と仮定できる。また、同様に浸漬温度200℃の場合の浸漬時間60秒と浸漬温度160℃の場合の浸漬時間90秒の2点より1次関数を用いて半田36の最適領域を仮定したところ、このときの1次関数は(浸漬温度＝ $-4/3$

×浸漬時間+280)となった。このときの1次関数をBとすると、図5の一点鎖線Bとなり、浸漬時間60～90秒での最適領域は(浸漬温度 $\leq -4/3 \times$ 浸漬時間+280)と仮定できる。

実施例 3

[0042] 上述の最適領域の仮定に基づき、浸漬温度が180℃の場合の浸漬時間を1～100秒に変化させたときの臨界電流(I_c)、半田接着状態および外観を調べた。本実施例では、Sn系合金にBiを58%含んだSn-58Bi(液相線温度139℃)を半田36として使用し、図2に示すように、導電テープ15と薄膜超電導線材16を複合化した。なお、複合化の方法、複合化の条件、薄膜超電導線材16および導電テープ15の構成に関しては、実施例1と同様である。この結果を表3に示す。なお、本実施例においては、導電テープ15および薄膜超電導線材16の浸漬距離を250mmに設定し、供給速度を変化させて導電テープ15および薄膜超電導線材16の浸漬時間を設定した。また、半田浸漬を行う前の薄膜超電導線材16のI_cは全て100Aであった。

[0043] [表3]

浸漬時間 (sec)	1	3	5	9	15	60	75	80	90
I _c (A)オリジナル	100	100	100	100	100	100	100	100	100
I _c (A)複合後	100	100	100	100	100	100	100	98	95
劣化率	0	0	0	0	0	0	0	2%	5%
半田接着状態	×	×	×	○	○	○	○	○	○
外観	×	×	×	○	○	○	○	○	○

[0044] 半田槽35における薄膜超電導線材16と導電テープ15の浸漬温度が180℃のときに、浸漬時間を1～100秒に変化させたときの各浸漬時間における複合化超電導線材10のI_cの測定を行った。その結果、90秒以上の浸漬時間の場合には、I_cは半田浸漬を行う前の薄膜超電導線材16のI_cよりも低い値となり、浸漬時間が75秒までが超電導特性が良好となった。半田浸漬を行う前の薄膜超電導線材16のI_cを基準としたときの複合化超電導線材10のI_cの劣化率は、浸漬温度が90秒では2%、100秒では10%となり、浸漬時間が90秒を超えて長くなるほど劣化率は大きくなった。更に

、半田槽35における薄膜超電導線材16と導電テープ15の浸漬温度が200℃と160℃のときに、浸漬時間を1～100秒に変化させたときの薄膜超電導線材16と導電テープ15の半田接着状態と複合化超電導線材10の外観に関しても調べた。半田接着状態の確認方法は実施例1と同様であり、表3中の×および○と表示されている状態に関しても実施例1と同様の状態を示す。表3に示すように、浸漬時間を1、3秒として薄膜超電導線材16と導電テープ15を浸漬した場合は、半田密着性は悪く、浸漬時間が9秒以上で密着性が最適となった。同様に浸漬温度が160℃のときには、浸漬時間が3秒以下となったときに、薄膜超電導線材16と導電テープ15を浸漬した場合は、半田密着性は悪く、浸漬時間が15秒以上で密着性が最適となった。また、複合化超電導線材10の外観の確認方法に関しても、実施例1と同様であり、表3中の×および○と表示されている状態に関しても実施例1と同様の状態を示す。複合化超電導線材10の外観は、表3に示すように浸漬時間が1秒、3秒の場合において、薄膜超電導線材16と導電テープ15を浸漬した場合は、複合化超電導線材10の外観は悪く、浸漬時間が9秒以上で良好な外観となった。

- [0045] 実施例3の結果より、図5に示した本発明の半田36の最適領域に関して、浸漬時間3～15秒では(浸漬温度 $\geq -10/3 \times$ 浸漬時間+210)が最適領域となり、浸漬時間60～90秒では(浸漬温度 $\leq -4/3 \times$ 浸漬時間+280)が最適領域であることが言える。また、浸漬時間15～60秒に関しては、実施例2で確認したように、浸漬温度160～200℃の範囲が適正領域となる。

実施例 4

- [0046] 次に、表4に示すように組成の異なるSnとBiとの半田合金、とSn、Bi、及びAgからなる半田合金を半田36として使用したときの、薄膜超電導線材16と導電テープ15の半田接着状態、複合化超電導線材10の臨界電流(I_c)、外観、曲げ試験の調査を行った。このときの結果を表4に示す。このときの半田槽35の浸漬温度は160℃とした。なお、複合化の方法、複合化の条件、薄膜超電導線材16および導電テープ15の構成に関しては、実施例1と同様である。なお、本実施例においては、導電テープ15および薄膜超電導線材16の供給速度を1m/min、浸漬距離を250mmに設定し、浸漬時間を15秒とした。

[0047] [表4]

半田組成 (wt%)	液相線温 度 (°C)	半田接着 状態	臨界電流I _c (A)	外観	曲げ性
Sn-40Bi	180	—	—	—	—
Sn-50Bi	160	×	100	×	×
Sn-55Bi	149	○	100	○	○
Sn-58Bi	139	○	100	○	○
Sn-60Bi	150	○	100	○	○
Sn-65Bi	165	—	—	—	—
Sn-57Bi-0.5Ag	139	○	100	○	◎
Sn-57Bi-1Ag	139	○	100	○	◎
Sn-56Bi-2Ag	139	○	100	○	×

[0048] 薄膜超電導線材16と導電テープ15の半田接着状態、複合化超電導線材10のI_c、外観および曲げ性に関して調べた。半田接着状態、I_cおよび外観については、実施例1と同一方法によって調べており、表2中の×および○と表示されている状態に関しても実施例1と同様の状態を示す。また、曲げ性の確認に関しては、長さ10mmの複合化超電導線材10を直径20mmの円柱の円周方向へ超電導層13を外向きにした状態で巻きつけ、その後複合化超電導線材10を真っすぐな状態に戻し、次に超電導層13を内向きにした状態で再度複合化線材10を円柱に巻きつけ、その後複合化超電導線材10を真っすぐな状態に戻す、というサイクルを1回として、繰り返し複合化超電導線材10の曲げを行った。表4中の×と表示されている状態はこのときの曲げ回数が5回未滿で導電テープ15と薄膜超電導線材16間が剥離した状態であり、○と表示されている状態は曲げ回数が10回以上でも導電テープ15と薄膜超電導線材16間が剥離なしという状態、◎と表示されている状態は曲げ回数が50回以上でも導電テープ15と薄膜超電導線材16間が剥離なしという状態である。表4のように、半田槽35における半田36の組成でSnとBiとの半田合金からなる鉛フリーの半田の場合の半田組成を変化させたところ、Sn-55Bi, Sn-58Bi, Sn-60Biの組成からなる半田を用いて薄膜超電導線材16と導電テープ15を浸漬した場合は、I_cの劣化なしに、半田接着状態、外観および曲げ性ともに良好であった。しかし、Sn-50Bi

に関しては、 I_c は劣化しなかったが、半田接着状態、外観および曲げ性ともに不良となった。また、Sn-40BiおよびSn-65Biに関しては、液相線温度が浸漬温度の160°Cよりも高いため、実施不可であった。

[0049] また、SnとBiとの半田合金からなる半田の場合と同様に、半田槽35における半田36の組成でSn、Bi、及びAgからなる半田合金の場合の半田組成を表4のように変化させたところ、Sn-57Bi-0.5AgおよびSn-57Bi-1Agの組成からなる半田を用いて薄膜超電導線材16と導電テープ15を浸漬した場合は、 I_c の劣化なしに、半田接着状態、外観および曲げ性ともに良好であった。しかし、Sn-57Bi-2Agに関しては、 I_c は劣化せず、半田接着状態および外観も良好であったが、曲げ性に関しては不良となった。なお、実施例2においては、Sn、Bi、及びAgからなる半田合金の組成に関しては、Agが0.5~1wt%であるときに、Biは57wt%のみを記載しているが、Biの組成割合に関しては、55~60wt%の範囲内であればよく、Snに関しては、BiとAgの総重量割合によって変動する。

[0050] 以上のことから、半田36として、Biの含有量が55~60%である、少なくともSnとBiからなる鉛フリーの半田を使用することにより、超電導特性(臨界電流)の低下も見られない、安定した半田接着状態と外観を有した複合化超電導線材10を得ることができた。更に半田36に0.5~1%の銀(Ag)を添加することによって、繰り返し曲げしても、(塑性変形の度合いが小さな)機械的特性が向上した複合化超電導線材10を得ることができた。

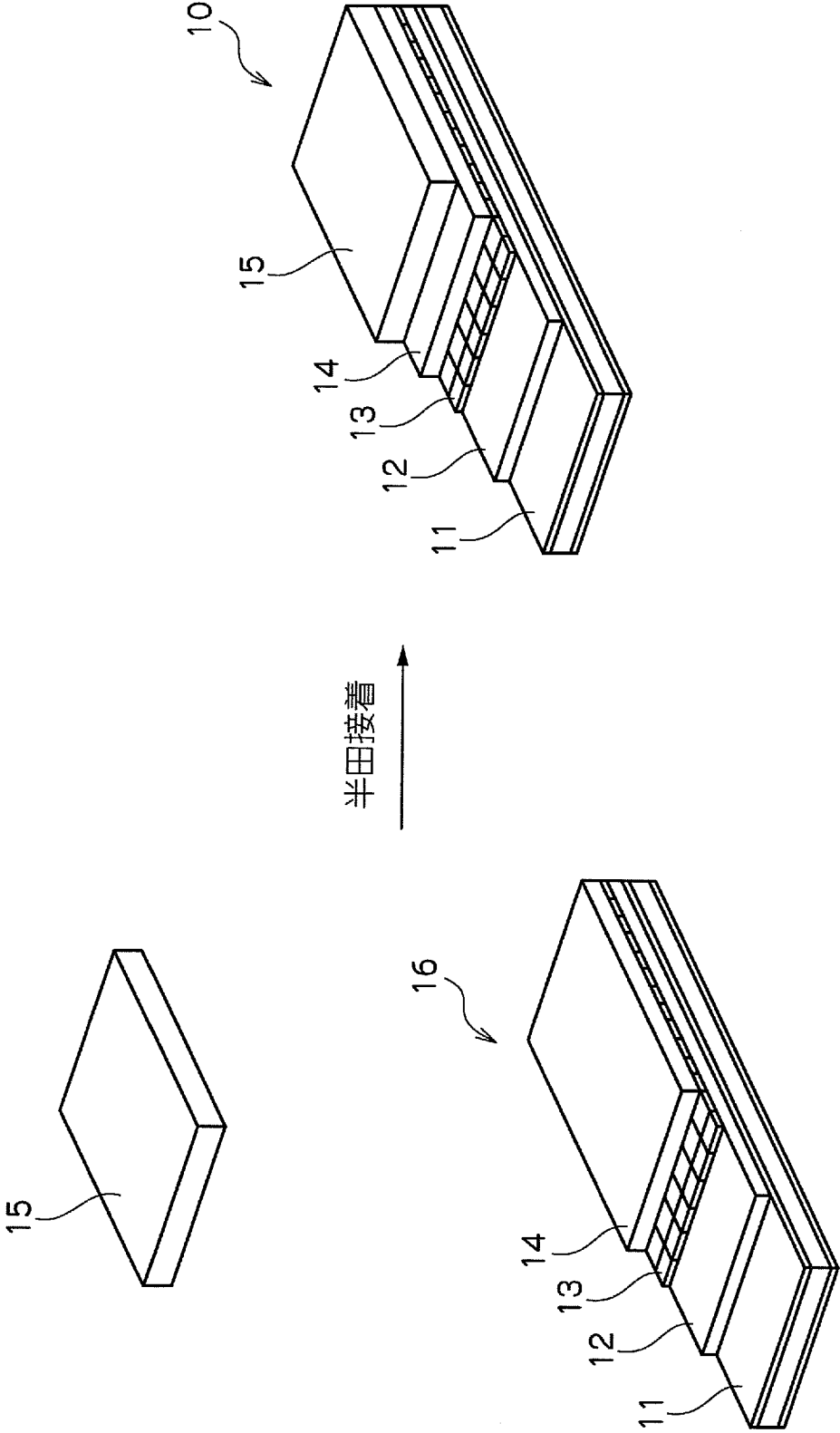
[0051] 本実施例の薄膜超電導線材は、超電導層がYBCOであるY系としたが、これに限られることなく、Y、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1種類または2種類以上の元素からなるRE系薄膜超電導線材に関しても適用可能である。また、導電テープに関しても、無酸素銅(JIS C1020)、タフピッチ銅(JIS C1110)等のほぼ純銅からなる材料の他、CuにCr、Sn、Zn、Si、Mgなどを1%未満添加した銅合金やアルミ等を用いてもよい。なお、銅合金を利用した場合は、電気伝導が純銅に比べて80%と低くなるが、機械特性が良く、引張り破断応力の強度が1.2~2倍程度となる。

請求の範囲

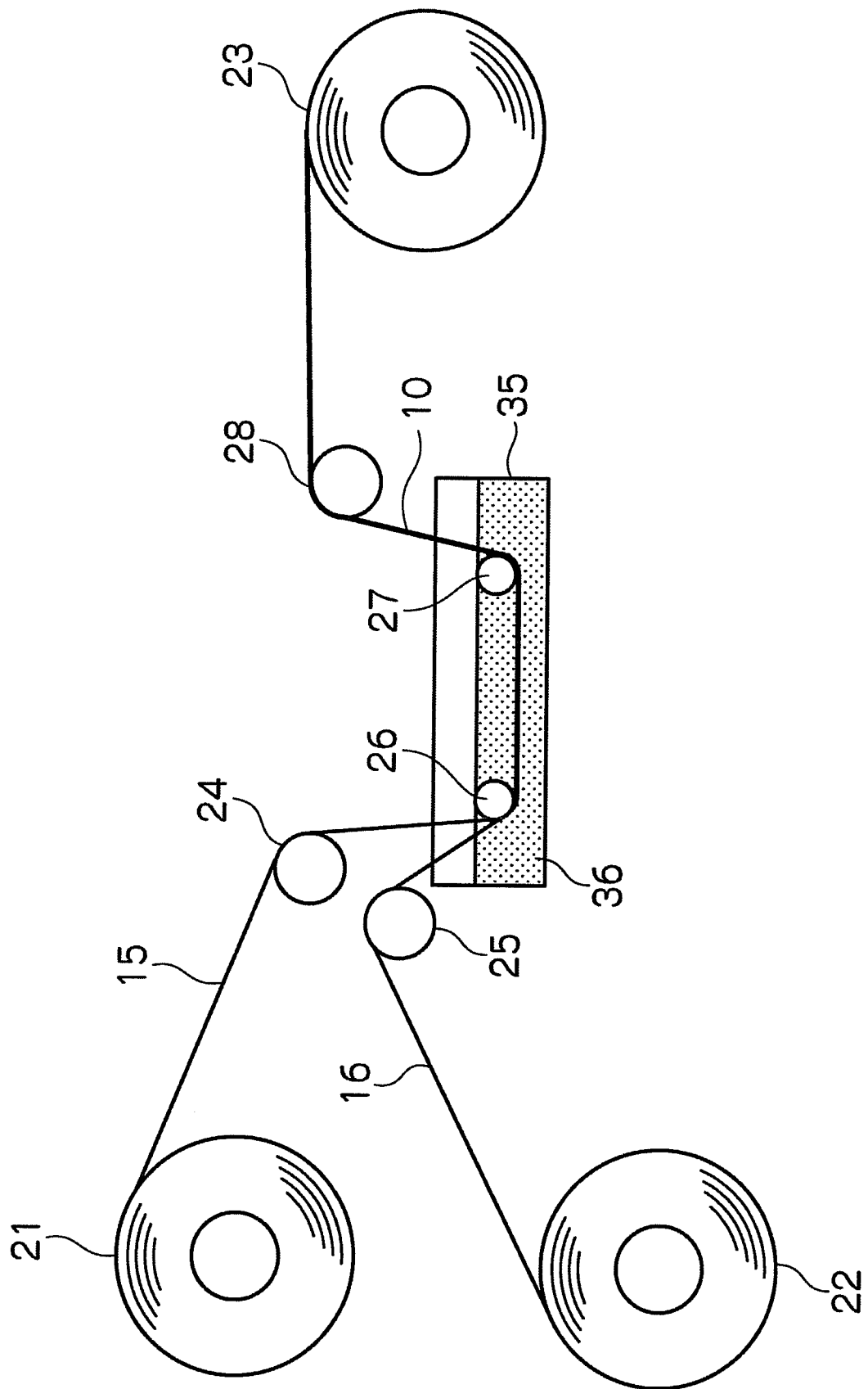
- [1] 基板と、超電導層と、安定化層とをこの順に含む薄膜超電導線材と、
前記安定化層上に少なくともSnとBiを含む鉛フリーの半田を介して形成された導電テープ材と
を有する複合化超電導線材。
- [2] 前記半田は、前記Biの含有率が55～60重量%であることを特徴とする請求項1に記載の複合化超電導線材。
- [3] 前記半田は、Agを0.5～1重量%含有していることを特徴とする請求項2に記載の複合化超電導線材。
- [4] 基板と、超電導層と、安定化層とをこの順に含む薄膜超電導線材を準備する工程と、
、
前記薄膜超電導線材と導電テープとを隣接させる工程と、
前記薄膜超電導線材と前記導電テープとが隣接している、前記薄膜超電導線材と前記導電テープとからなる隣接領域の少なくとも一部を、半田槽中の溶融した半田に浸漬させて、前記薄膜超電導線材と前記導電テープとを貼り合わせて、半田によって接着形成させた複合化超電導線材を形成する工程と、
前記複合化超電導線材を、前記半田槽の外に搬送する搬送工程と
を備え、
前記半田は、少なくともSnとBiからなる鉛フリーの半田であることを特徴とする複合化超電導線材の製造方法。
- [5] 前記半田に前記隣接領域の少なくとも一部を浸漬させる際の浸漬温度は、160～200℃であり、前記半田に前記隣接領域の少なくとも一部を浸漬させる時間である浸漬時間と前記浸漬温度との関係は、
$$\text{浸漬温度} \geq -10/3 \times \text{浸漬時間} + 210 \quad (3\text{sec} \leq \text{浸漬時間} \leq 15\text{sec})$$
$$\text{浸漬温度} \leq -4/3 \times \text{浸漬時間} + 280 \quad (60\text{sec} \leq \text{浸漬時間} \leq 90\text{sec})$$
であることを特徴とする請求項4に記載の複合化超電導線材の製造方法。
- [6] 前記半田は、前記Biの含有率が55～60重量%であることを特徴とする請求項4又は5に記載の複合化超電導線材の製造方法。

- [7] 前記半田は、Agを0.5～1重量%含有していることを特徴とする請求項6に記載の複合化超電導線材の製造方法。
- [8] 円筒形状物と、
前記円筒形状物の外周に配置された請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の前記複合化超電導線材と、
前記複合化超電導線材の外周に配置された電気絶縁層と、
前記電気絶縁層の外側に配置された保護層と、
前記保護層の外側に配置された断熱管と
を有している超電導ケーブル。

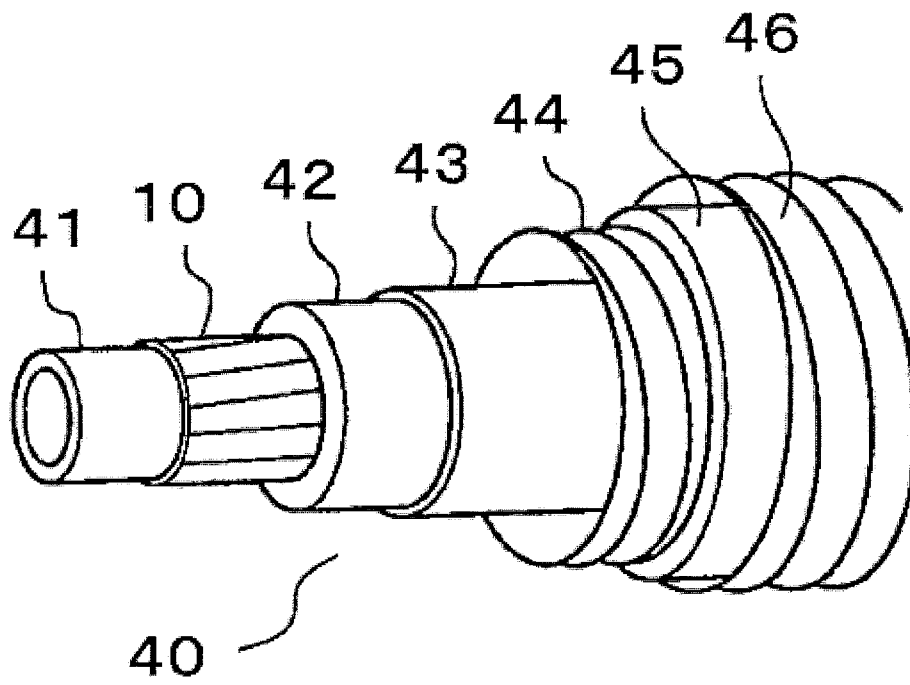
[図1]



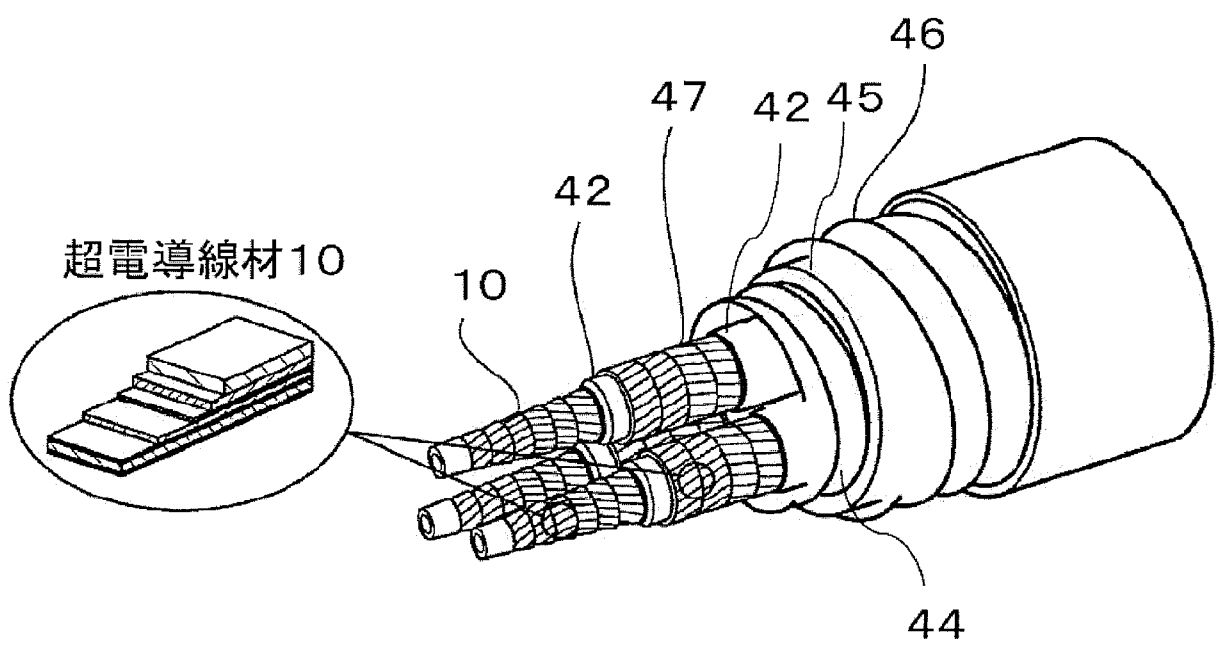
[図2]



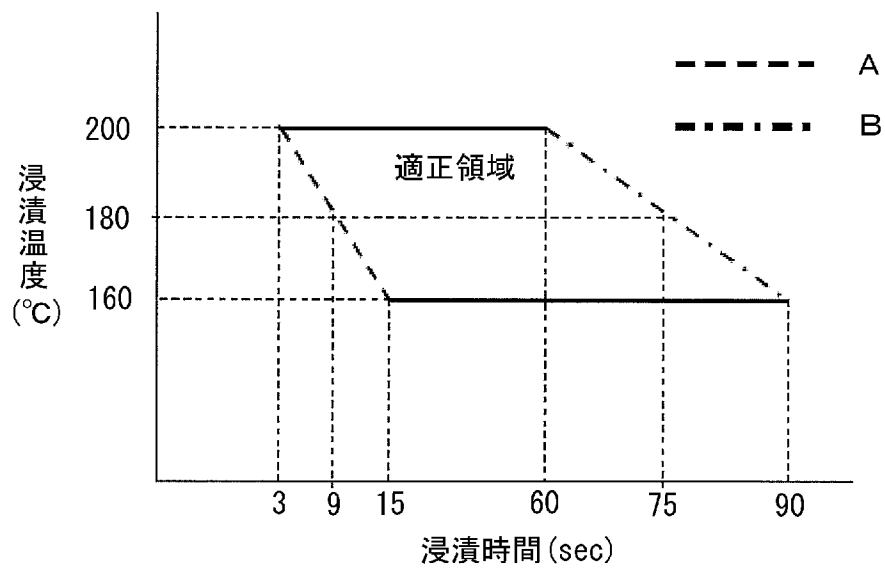
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B12/06(2006.01) i, H01B13/00(2006.01) i, H01F6/06(2006.01) i

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, H01B13/00, H01F6/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
Y	JP 07-073758 A (Fujikura Ltd.), 17 March, 1995 (17.03.95), Claim 2; Par. Nos. [0029], [0030], [0032] (Family: none)	1-8
Y	JP 07-335051 A (Engineering Research Association for Super conductive Generation Equipment and Materials), 22 December, 1995 (22.12.95), Claims (Family: none)	1-8
Y	JP 04-106809 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 08 April, 1992 (08.04.92), Claims (Family: none)	1-8



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
19 October, 2007 (19.10.07)

Date of mailing of the international search report
30 October, 2007 (30.10.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064594

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-025891 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 January, 2001 (30.01.01), Claims; Par. No. [0003] (Family: none)	1-8
Y	JP 06-203671 A (General Electric Co.), 22 July, 1994 (22.07.94), Claims & US 5299728 A & US 5299728 A & GB 2271950 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） 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（I P C）） 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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号
Y	JP 07-073758 A（株式会社フジクラ）1995.03.17, 請求項2、第0029段落、第0030段落、第0032段落（ファミリーなし）		1-8
Y	JP 07-335051 A（超電導発電関連機器・材料技術研究組合）1995.12.22, 特許請求の範囲（ファミリーなし）		1-8
Y	JP 04-106809 A（古河電気工業株式会社）1992.04.08, 特許請求の範囲（ファミリーなし）		1-8
☒ 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 19.10.2007		国際調査報告の発送日 30.10.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / 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） 米田 健志 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 8924

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-025891 A (松下電器産業株式会社) 2001.01.30, 特許請求の範囲、第0003段落 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 06-203671 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 1994.07.22, 特許請求の範囲 & US 5299728 A & US 5299728 A & GB 2271950 A	1-8