

(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
2012年8月23日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/111678 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 12/06 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C01G 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053435
- (22) 国際出願日: 2012年2月14日(14.02.2012)
- (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 2011-029845 2011年2月15日(15.02.2011) 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(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 福島 弘之(FUKUSHIMA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 早瀬 裕子(HAYASE, Yuko) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 奥野 良和(OKUNO, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒

1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 小嶋 映二(KOJIMA, Eiji) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 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, 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, IS, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: SUPER-CONDUCTING WIRE AND METHOD FOR PRODUCING SUPER-CONDUCTING WIRE

(54) 発明の名称: 超電導線材及び超電導線材の製造方法

[図2]

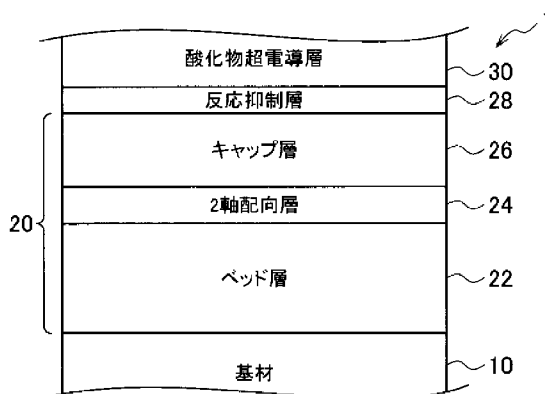


Fig. 2
10 Substrate
22 Bed layer
24 Biaxially oriented layer
26 Cap layer
28 Reaction-controlling layer
30 Oxide superconductor layer

(57) Abstract: Impurities are reduced at the oxide super-conducting layer or the interface between the oxide super-conducting layer and middle layer. A super-conducting wire (1) comprises a substrate (10); a middle layer (20) formed on the substrate (10); a reaction-controlling layer (28), which is formed on the middle layer (20) and comprises primarily polycrystalline $\text{Sr-LaFeO}_{4+\delta 1}$ or $\text{CaLaFeO}_{4+\delta 2}$, wherein $\delta 1$ and $\delta 2$ are the nonstoichiometric amount of oxygen; and an oxide superconducting layer (30), which is formed on the reaction-controlling layer (28) and comprises primarily oxide superconductor.

(57) 要約: 酸化物超電導層や酸化物超電導層と中間層との界面における不純物を少なくする。超電導線材1の構成を、基材(10)と、当該基材(10)上に形成された中間層(20)と、当該中間層(20)上に形成され、多結晶体の $\text{SrLaFeO}_{4+\delta 1}$ 又は $\text{CaLaFeO}_{4+\delta 2}$ を主に含有し、 $\delta 1$ 及び $\delta 2$ は酸素不定比量である反応抑制層(28)と、反応抑制層(28)上に形成され、酸化物超電導体を主に含有した酸化物超電導層(30)と、を備えるようにした。



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー 添付公開書類:

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：超電導線材及び超電導線材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、超電導ケーブルや超電導マグネット等に用いられる超電導線材及び超電導線材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、基材上に酸化物超電導体を成膜して、超電導線材を製造する試みが数多く提案されている。

[0003] なかでも、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の組成式で表される酸化物超電導体（RE＝希土類元素、123系又はRE系超電導体とも呼ばれる）を用い、テープ状の金属基材上に成膜して可撓性をもたせた超電導線材は、高い電流特性が得られることから、現在、盛んに研究開発が進められている超電導線材のひとつであり、この線材を用いた電力機器等に関する試作品が、多数、作製される段階にまで達している。

[0004] ところで、酸化物超電導体の結晶自体は、結晶軸のa軸方向とb軸方向には電気を流し易いが、c軸方向には電気を流しにくいという電氣的異方性を有している。したがって、基材上に酸化物超電導体を形成する場合には、電気を流す方向にa軸あるいはb軸を配向させ、c軸をその他の方向に配向させる必要がある。

[0005] しかしながら、基材自体は非結晶もしくは多結晶体であり、その結晶構造も酸化物超電導体と大きく異なるために、基材上に上記のような結晶配向性の良好な酸化物超電導体を形成することは困難である。また、基材と酸化物超電導体との間には熱膨張率及び格子定数の差があるため、超電導臨界温度までの冷却過程で、酸化物超電導体に歪みが生じたり、酸化物超電導体が基材から剥離したりする等の問題もある。

[0006] そこで、上記のような問題を解決するために、まず金属基材上に、MgO等の材料を、例えばイオンビームアシスト法（IBAD法：Ion Beam Assist

ed Deposition) で成膜し、かつMgO等の上に、高いc軸配向性及びa軸面内配向性（2軸配向性）を有した配向層（中間層）を形成し、この配向層の上に酸化物超電導体を形成することが行われている。

[0007] そして、特許文献1では、配向層上に、2軸配向性をさらに向上させるため、CeO₂又はPrO₂などからなるキャップ層を形成した後、Baを含有するRE系超電導体からなる酸化物超電導層を形成する技術が開示されている。

[0008] また、特許文献2では、K₂MnF₄構造の単結晶を基板に用いて、良質なエピタキシャル単結晶酸化物超電導薄膜を得る技術が記載されている。しかし、超電導線材のように比較的長さがあり（長尺線も含む）フレキシブル性を持たせる必要がある場合には、基材として単結晶を用いることは困難である。

特許文献1：特開2010-103021号公報

特許文献2：特開平03-069596号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1では、酸化物超電導層の直下にCeO₂又はPrO₂などからなるキャップ層が配置されるため、酸化物超電導層の形成時や超電導線材の熱処理工程時などにおいて、キャップ層を構成するCeO₂又はPrO₂などに含まれる希土類元素と酸化物超電導層に含まれるBaとが反応してしまう。この結果、酸化物超電導層や酸化物超電導層と中間層（キャップ層）との界面にBaCeO₃やBaPrO₃などの不純物が生成され、臨界電流などの超電導特性に悪影響を与えている。このように、酸化物超電導層直下の中間層（キャップ層）と酸化物超電導層の反応によって不純物が生じた場合には、酸化物超電導層の超電導特性に悪影響を与えてしまう。つまり、酸化物超電導層直下の層を、不純物が抑制されるように最適化する必要がある。

[0010] 本発明は上記事実に鑑みてなされたものであり、酸化物超電導層や酸化物

超電導層と中間層との界面において不純物の少ない超電導線材及び超電導線材の製造方法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

[0011] 本発明の上記課題は下記的手段によって解決された。

<1>基材と、前記基材上に形成された中間層と、前記中間層上に形成され、多結晶体の $\text{SrLaFeO}_{4+\delta 1}$ 又は $\text{CaLaFeO}_{4+\delta 2}$ を主に含有し、前記 $\delta 1$ 及び $\delta 2$ は酸素不定比量である反応抑制層と、前記反応抑制層上に形成され、酸化物超電導体を主に含有した酸化物超電導層と、を備える超電導線材。

[0012] <2>前記中間層はBaと反応する希土類元素を含み、前記酸化物超電導層はBaを含んでいる、<1>に記載の超電導線材。

[0013] <3>前記中間層の最表層は、 CeO_2 及び PrO_2 から選ばれる少なくとも1つを主に含有するキャップ層である、<2>に記載の超電導線材。

[0014] <4>前記酸化物超電導体は、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta 2}$ であって、前記REは単一の希土類元素又は複数の希土類元素であり、前記 $\delta 2$ は酸素不定比量である、<2>又は<3>に記載の超電導線材。

[0015] <5>前記反応抑制層の厚みは、20nm以上140nm以下である、<1>～<4>の何れか1つに記載の超電導線材。

[0016] <6>前記反応抑制層は、前記キャップ層よりも厚みが小さい、<3>～<5>の何れか1つに記載の超電導線材。

[0017] <7>前記 $\text{SrLaFeO}_{4+\delta 1}$ 及び、前記 $\text{CaLaFeO}_{4+\delta 2}$ の結晶格子は、立方晶又は斜方晶である、<1>～<6>の何れか1つに記載の超電導線材。

[0018] <8>金属基材上に、中間層を形成する工程と、前記中間層上に、多結晶体の $\text{SrLaFeO}_{4+\delta 1}$ 又は $\text{CaLaFeO}_{4+\delta 2}$ を主に含有し、前記 $\delta 1$ 及び $\delta 2$ は酸素不定比量である反応抑制層を形成する工程と、前記反応抑制層上に、酸化物超電導体を主に含有した酸化物超電導層を形成する工程と、を有する超電導線材の製造方法。

[0019] <9>前記中間層はBaと反応する希土類元素を含み、前記酸化物超電導層はBaを含む、<8>に記載の超電導線材の製造方法。

[0020] <10>前記中間層の最表層は、CeO₂及びPrO₂から選ばれる少なくとも1つを主に含有するキャップ層である、<9>に記載の超電導線材の製造方法。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、酸化物超電導層や酸化物超電導層と中間層との界面において不純物の少ない超電導線材及び超電導線材の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の実施形態に係る超電導線材の積層構造を示す図である。

[図2]図1に示す超電導線材の積層構造における断面詳細図である。

[図3A]従来の超電導線材の製造工程及び積層構造を示す図である。

[図3B]図3Aの後に続く、従来の超電導線材の製造工程及び積層構造を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下、添付の図面を参照しながら、本発明の実施形態に係る超電導線材及び超電導線材の製造方法について具体的に説明する。なお、図中、同一又は対応する機能を有する部材（構成要素）には同じ符号を付して適宜説明を省略する。

[0024] （超電導線材の構成及びその製造方法）

図1は、本発明の実施形態に係る超電導線材の積層構造を示す図である。

図1に示すように、超電導線材1は、テープ状の基材10上に中間層20、反応抑制層28、酸化物超電導層30、保護層40が順に形成された積層構造を有している。

[0025] 基材10は、低磁性の無配向金属基材や無配向セラミックス基材を用いる。基材10の形状は、上述のテープ状だけでなく、板材、線材、条体等の種々の形状のものをを用いることができる。金属基材の材料としては、例えば、

強度及び耐熱性に優れた、Cu、Ni、Ti、Mo、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Ag等の金属又はこれらの合金を用いることができる。特に好ましいのは、耐食性及び耐熱性の点で優れているステンレス、ハステロイ（登録商標）、その他のニッケル系合金である。また、これら各種金属材料上に各種セラミックスを配してもよい。また、セラミックス基材の材料としては、例えば、MgO、SrTiO₃、又はイットリウム安定化ジルコニア等を用いることができる。

[0026] 中間層20は、酸化物超電導層30において高い面内配向性を実現するために金属基材10上に形成される層である。なお、具体的な層構成については、後述する。

[0027] 反応抑制層28は、多結晶体であるSrLaFeO_{4+δ1}又はCaLaFeO_{4+δ2}を主に含有し、酸化物超電導層30と中間層20との界面において不純物生成を抑制するための層である。なお、ここでδ1及びδ2は酸素不定比量である。

[0028] 酸化物超電導層30は、中間層20上に形成された反応抑制層28上に形成され、酸化物超電導体を主に含有している。この酸化物超電導体としては、特に限定されることはないが、Baを含んだ酸化物超電導体を用いることが有り、例えばREBa₂Cu₃O_{7-δ}、(La_{1-x}Ba_x)₂CuO_{4-δ}、Ba(Pb, Bi)O₃又はTl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}（nは2以上の整数である）等の組成式で表される結晶材料を用いることができる。また、銅酸化物超電導体は、これら結晶材料を組み合わせる構成することもできる。

なお、上記「主に含有」とは、酸化物超電導層30中の酸化物超電導体の割合が80質量%以上であることをいう。

[0029] なお、上記REBa₂Cu₃O_{7-δ}中のREは、Y、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、YbやLuなどの単一の希土類元素又は複数の希土類元素であり、これらの中でもBaサイトと置換が起きない、超電導転移温度T_cが高い等の理由でYであることが好ましい。また、δは、酸素不定比量であり、例えば0以上1以下であり、超電導転移温度が高いという観

点から0に近いほど好ましい。ここで、REをPrとした $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ だけは、現在、超電導現象が確認されていないが、将来酸素不定比量 δ を制御するなどして超電導現象が確認できた場合には、本発明の実施形態に係わる酸化物超電導体に $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ も含むものとする。

また、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 以外の結晶材料の δ も酸素不定比量を表し、例えば0以上1以下である。

[0030] 酸化物超電導層30の膜厚は、特に限定されないが、例えば100nm以上6000nm以下である。

[0031] 酸化物超電導層30の形成（成膜）方法としては、例えばTFA-MOD法、PLD法、CVD法、MOCVD法、又はスパッタ法などが挙げられる。これら成膜方法の中でも、高真空を必要としない、大面積、複雑な形状の基材10にも成膜可能、量産性に優れているという理由からMOCVD法を用いることが好ましい。MOCVD法を用いる場合の成膜条件は、酸化物超電導層30の構成材料や膜厚等によって適宜設定されるが、例えば、線材搬送速度：80m/h以上500m/h以下、成膜温度：800℃～900℃（ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の場合）とされる。また、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ や（ $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x$ ） $_2\text{CuO}_{4-\delta}$ の成膜時には、酸素不定比量 δ を小さくして超電導特性を高めるという観点から、酸素ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

[0032] 以上のような酸化物超電導層30の上面には、例えばスパッタ法により銀からなる保護層40が成膜されている。また、保護層40を成膜して超電導線材1を製造した後、超電導線材1に熱処理を施してもよい。

[0033] （超電導線材の詳細構成及びその製造方法）

図2は、図1に示す超電導線材1の積層構造における断面詳細図である。

図2に示すように、超電導線材1の中間層20は、ベッド層22と、2軸配向層24と、キャップ層26と、を備えて構成されている。

[0034] ベッド層22は、基材10上に形成され、基材10の構成元素が拡散するのを防止するための層である。ベッド層22の構成材料としては、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ （ $-1 < \delta < 1$ 、以下GZOを称す）、 YAlO_3 （イットリウムアル

ミネート)、 YSZ (イットリア安定化ジルコニア)、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Cr_2O_3 、 $REZrO$ 及び RE_2O_3 等を用いることができる。ここで、 RE は、単一の希土類元素又は複数の希土類元素を表す。なお、ベッド層22は、拡散防止機能とともに例えば2軸配向性を向上させるなど他の機能を有していてもよい。なお、2軸配向性を向上させる機能を持たせるためには、 GZO をベッド層22の構成材料として用いることが好ましい。

[0035] ベッド層22の膜厚は、特に限定されないが、例えば20nm以上200nm以下である。

[0036] ベッド層22の形成(成膜)方法としては、例えば、アルゴン雰囲気中でRFスパッタ法により成膜する方法が挙げられる。

RFスパッタ法では、プラズマ放電で発生した不活性ガスイオン(例えば Ar^+)を蒸着源(GZO 等)に衝突させ、はじき出された蒸着粒子を成膜面に堆積させて成膜する。このときの成膜条件は、ベッド層22の構成材料や膜厚等によって適宜設定されるが、例えば、RFスパッタ出力:100W以上500W以下、線材搬送速度:10m/h以上100m/h以下、成膜温度:20℃以上500℃以下とされる。

なお、ベッド層22の成膜には、イオン発生器(イオン銃)で発生させたイオンを蒸着源に衝突させるイオンビームスパッタ法を利用することもできる。また、ベッド層22は、 Y_2O_3 層と Al_2O_3 層との組み合わせ等の多層構造とすることもできる。

[0037] 2軸配向層24は、ベッド層22上に形成され、酸化物超電導層30の結晶を一定の方向に配向させるための層である。2軸配向層24の構成材料としては、 NbO や MgO 等の多結晶材料が挙げられる。また、ベッド層22と同様の材料、例えば GZO を用いることもできる。

[0038] 2軸配向層24の膜厚は、特に限定されないが、例えば1nm以上20nm以下である。

[0039] 2軸配向層24の形成(成膜)方法としては、例えばアルゴン、酸素、又

はアルゴンと酸素の混合ガス雰囲気中で I B A D 法により成膜する方法が挙げられる。I B A D 法では、アシストイオンビームを成膜面に対して斜め方向から照射しながら、R F スパッタ（又はイオンビームスパッタ）により蒸着源（M g O 等）からはじき出された蒸着粒子を成膜面に堆積させて成膜する。このときの成膜条件は、2 軸配向層 2 4 の構成材料や膜厚等によって適宜設定されるが、例えば、アシストイオンビーム電圧：8 0 0 V 以上 1 5 0 0 V 以下、アシストイオンビーム電流：8 0 以上 3 5 0 m A 以下、アシストイオンビーム加速電圧：2 0 0 V、R F スパッタ出力：8 0 0 W 以上 1 5 0 0 W 以下、線材搬送速度：4 0 m / h 以上 5 0 0 m / h 以下、成膜温度：5 °C 以上 3 5 0 °C 以下とされる。

[0040] なお、2 軸配向層 2 4 の成膜には、蒸着源を例えば M g として、アルゴンと酸素の混合ガス雰囲気中でスパッタすることにより、はじき出された M g と酸素を反応させて M g O を成膜させる反応性スパッタを利用することもできる。また、2 軸配向層 2 4 は、エピタキシャル法により成膜した層と I B A D により成膜した層とからなる複合層であってもよい。

[0041] キャップ層 2 6 は、2 軸配向層 2 4 上に形成され、2 軸配向層 2 4 を保護するとともに酸化物超電導層 3 0 との格子整合性を高めるための層である。例えば、B a と反応する希土類元素を含み、かつ自己配向性を有する蛍石型結晶構造体で構成されている。この蛍石型結晶構造体は、例えば C e O₂ 及び P r O₂ から選ばれる少なくとも 1 つである。また、キャップ層 2 6 は蛍石型結晶構造体を主に備えている場合でも、他に不純物を含有していてもよい。

[0042] キャップ層 2 6 の膜厚は、特に限定されないが、十分な配向性を得るには 5 0 n m 以上が好ましく、3 0 0 n m 以上であればさらに好ましい。ただし、6 0 0 n m を超えると成膜時間が増大するので、6 0 0 n m 以下とすることが好ましい。

[0043] このキャップ層 2 6 の形成（成膜）方法としては、P L D 法や R F スパッタ法による成膜が挙げられる。R F スパッタ法による成膜条件は、キャップ層 2 6 の構成材料や膜厚等によって適宜設定されるが、例えば、R F スパ

タ出力：200W以上1000W以下、線材搬送速度：2m/h以上50m/h以下、成膜温度：450℃以上800℃以下とされる。

[0044] 以上のような中間層20において、中間層20の最表層となるキャップ層26上には、本発明の実施形態に係る反応抑制層28が設けられている。

反応抑制層28は、キャップ層26と酸化物超電導層30との間に形成され、中間層20の特にキャップ層26と酸化物超電導層30との反応を抑制するための層である。例えば、反応抑制層28は、キャップ層26を構成する蛍石型結晶構造体に含まれる希土類元素と酸化物超電導層30に含まれるBaとの反応を抑制するための層である。なお、「抑制」とは、酸化物超電導層30とキャップ層26の間に反応抑制層28が形成されていない場合に比べ、Baとの反応が抑制されていれば良く、Baとの反応が完全に防止されていなくても良い。

[0045] 反応抑制層28は、 $\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ 又は $\text{CaLaFeO}_{4+\delta_2}$ を主に含有していればよい。なお、 $\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ の δ_1 及び $\text{CaLaFeO}_{4+\delta_2}$ の δ_2 は酸素不定比量であり、例えば0以上1以下である。また、上記「主に含有」とは、反応抑制層28中の $\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ 又は $\text{CaLaFeO}_{4+\delta_2}$ の割合が80質量%以上であることをいう。上記反応を確実に抑制するという観点から、反応抑制層28が $\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ 又は $\text{CaLaFeO}_{4+\delta_2}$ からなる、すなわち反応抑制層28中の $\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ の割合が100質量%又は、 $\text{CaLaFeO}_{4+\delta_2}$ の割合が100質量%であることが好ましい。

$\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ と $\text{CaLaFeO}_{4+\delta_2}$ の結晶構造は、立方晶、斜方晶又は菱面体晶を取り得るが、上層（酸化物超電導層30）の配向率を向上させるという観点から、特に酸化物超電導層30を形成する際には、立方晶の構造であることが好ましい。

[0046] 反応抑制層28の厚みは、特に限定されないが、キャップ層26を構成する蛍石型結晶構造体に含まれる希土類元素と酸化物超電導層30に含まれるBaとの反応を効果的に抑制するという観点から20nm以上であることが

好ましい。また、反応抑制層 28 の表面荒れを抑制するという観点から 100 nm 以下であることが好ましい。また、反応抑制層 28 は、キャップ層 26 と同様、配向性が高くなっているが、キャップ層 26 の配向性を酸化物超電導層 30 に確実に継承させるため、反応抑制層 28 の厚みはキャップ層 26 よりも小さいことが好ましい。

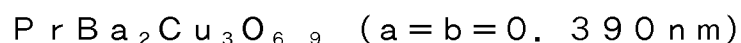
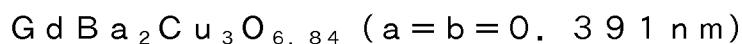
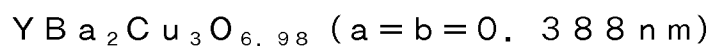
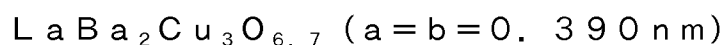
[0047] 反応抑制層 28 中の Ba と反応し得る希土類元素の量は、少ないほどよく、反応抑制層 28 中の当該希土類元素の含有率が例えば 10% 以下であることが好ましく、5% 以下であることがより好ましく、1% 以下であることがさらに好ましい。

上述した量の範囲内であれば、仮にキャップ層 26 を構成する蛍石型結晶構造体に含まれる希土類元素が反応抑制層 28 中に入り込んだ場合でも、反応抑制層 28 中の希土類元素と酸化物超電導層 30 と反応することを抑制することができる。

また、キャップ層 26 を構成する蛍石型結晶構造体に含まれる希土類元素の拡散（反応抑制層 28 中の通過）を抑制するという観点から、反応抑制層 28 の空隙率は低いほどよく、好ましくは 5% 以下、より好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.1% 以下、さらにより好ましくは 0.01% 以下である。

[0048] ここで、酸化物超電導層 30 に含まれる Ba と、反応抑制層 28 に含まれる Sr、Ca と、が置き換わった場合には、反応抑制層 28 中には、 $BaLaFeO_{4+\delta 3}$ が存在することになる。ここで、 $\delta 3$ は酸素不定比量である。この $BaLaFeO_{4+\delta 3}$ は格子定数が約 0.391 nm である。

[0049] ここで、酸化物超電導層 30 の材料組成別の a, b 軸の格子定数値の例としては次の通りである。



$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ ($a=0.391\text{ nm}$, $b=0.391\text{ nm}$)

$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$ ($a=0.382\text{ nm}$, $b=0.389\text{ nm}$)

$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$ ($a=0.381\text{ nm}$, $b=0.388\text{ nm}$)

$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ ($a=0.382\text{ nm}$, $b=0.388\text{ nm}$)

$\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($a=0.381\text{ nm}$, $b=0.388\text{ nm}$)

$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($a=0.382\text{ nm}$, $b=0.388\text{ nm}$)

$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($a=0.382\text{ nm}$, $b=0.389\text{ nm}$)

$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($a=0.382\text{ nm}$, $b=0.389\text{ nm}$)

$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($a=0.384\text{ nm}$, $b=0.390\text{ nm}$)

$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($a=0.384\text{ nm}$, $b=0.390\text{ nm}$)

$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($a=0.385\text{ nm}$, $b=0.391\text{ nm}$)

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($a=0.386\text{ nm}$, $b=0.392\text{ nm}$)

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($a=0.386\text{ nm}$, $b=0.393\text{ nm}$)

$\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($a=0.389\text{ nm}$, $b=0.394\text{ nm}$)

[0050] 以下の通り、酸化物超電導層 30 の a , b 軸の格子定数は $0.38 \sim 0.$

39 nm 程度であることから、反応抑制層 28 と酸化物超電導層 30 の界面に $\text{BaLaFeO}_{4+\delta 3}$ が形成されたとしても、酸化物超電導層 30 の格子定数と非常に近いために、 a 軸粒などの異方位結晶の生成を抑制可能である。

[0051] 反応抑制層 28 の形成（成膜）方法としては、PLD 法やスパッタ法による成膜が挙げられる。スパッタ法による成膜条件は、反応抑制層 28 の構成材料や膜厚等によって適宜設定されるが、例えば、スパッタ出力： 100 W 以上 200 W 以下、線材搬送速度： 18 m/h 以上 180 m/h 以下、成膜温度： 600°C 以上 900°C 以下、成膜雰囲気： 0.1 Pa 以上 1.0 Pa 以下の Ar ガス雰囲気とされる。また、ターゲットは、上述した反応抑制層 28 の構成材料である。

[0052] (効果)

本実施形態では、以上のように、酸化物超電導層 30 とキャップ層 26 の間には、反応抑制層 28 が形成されているため、例えばキャップ層 26 を構

成する蛍石型結晶構造体に含まれる希土類元素が拡散し難く、当該希土類元素と酸化物超電導層に含まれるBaとの反応が抑制される。したがって、酸化物超電導層30や酸化物超電導層30とキャップ層26との界面においてBaCeO₃やBaPrO₃などの不純物は、皆無であるか、又は反応抑制層28がない場合に比べて少ない。

[0053] ここで、仮に反応抑制層28がない場合、酸化物超電導層30に含まれるBaとの反応は、超電導線材1の製造後における熱処理工程時や高温保管時にも起こり得るが、特に図3A及び図3Bに示すように、成膜温度を高めるために基材10を加熱することが必要な酸化物超電導層30の形成時において起こる。なお、図中の100が、キャップ層26を構成する蛍石型結晶構造体に含まれる希土類元素と酸化物超電導層に含まれるBaとが反応して生成された不純物を示す。

[0054] しかしながら、本実施形態では、酸化物超電導層30を形成する下地をキャップ層26とするのではなく反応抑制層28とするため、酸化物超電導層30の形成時においても上記反応を抑制可能となる。

[0055] (変形例)

なお、本発明を特定の実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内にて他の種々の実施形態が可能であることは当業者にとって明らかであり、例えば上述の複数の実施形態は、適宜、組み合わせられて実施可能である。また、以下の変形例を、適宜、組み合わせてもよい。

[0056] また、2軸配向層24とキャップ層26との間に、キャップ層26の格子整合性を向上させるため、LaMnO_{3+δ} (LMOと称す) 及びSrTiO_{3+δ} (STOと称す) から選ばれる少なくとも1つを含有する格子整合層を設けるようにしてもよい。

[0057] また、上述したYBa₂Cu₃O_{7-δ}などの酸素不定比量δは、0以上である場合(正の値を示す場合)を説明したが、負の値を示してもよい。

[0058] また、基材10は配向金属基材を用い、基材10上に、CeO₂又はPrO

$\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{CeO}_2$ 又は PrO_2 からなる中間層20が形成されていてもよい。このときの基材10は、AgやNi又はそれらの合金で形成されていることが望ましいが、面内配向金属基材であればよい。また、中間層20は前述した構造に限られず、金属基材10と酸化物超電導層30の拡散反応を抑制し、酸化物超電導層30の配向性の制御ができる構造であればよい。

また、キャップ層26と、反応抑制層28との間に他の層を追加することもできる。

[0059] また、反応抑制層28を SrLaFeO_4 と CaLaFeO_4 を用いて複数層とすることも可能である。この場合、層数は少ないことが好ましいため、2層とする場合には、キャップ層26上には CaLaFeO_4 を形成し、その上に SrLaFeO_4 を形成することが好ましい。これは、キャップ層26が CeO_2 の場合には、 CaLaFeO_4 の方が CeO_2 の格子定数に近く、 SrLaFeO_4 の方が酸化物超電導層30の格子定数に近いことからである。これにより、キャップ層26から酸化物超電導層30までの格子整合が良好となり、かつ、キャップ層26と酸化物超電導層30の界面に不純物 BaCeO_3 の生成が生じ難くなる。

[0060] なお、日本出願2011-029845の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記載された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

実施例

[0061] 以下に、本発明に係る超電導線材及び超電導線材の製造方法について、実施例により説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

[0062] 表1に実施例及び比較例を示す。

[0063]

[表1]

		構造	反応抑制層 膜厚 (nm)	BaCeO ₃	Ra	Ic
実施例	1-1	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	10	△	○	○
	1-2	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	20	○	○	◎
	1-3	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	50	○	○	◎
	1-4	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	80	○	○	◎
	1-5	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	100	○	○	◎
	1-6	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	140	○	○	◎
	1-7	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	180	○	△	○
	2	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-MgO/GZO/基板	60	○	○	◎
	3-1	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /LMO/IBAD-MgO/GZO/基板	10	△	○	○
	3-2	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /LMO/IBAD-MgO/GZO/基板	20	○	○	◎
	3-3	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /LMO/IBAD-MgO/GZO/基板	50	○	○	◎
	3-4	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /LMO/IBAD-MgO/GZO/基板	80	○	○	◎
	3-5	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /LMO/IBAD-MgO/GZO/基板	100	○	○	◎
	3-6	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /LMO/IBAD-MgO/GZO/基板	140	○	○	◎
	3-7	YBCO/SrLaFeO ₄ /CeO ₂ /LMO/IBAD-MgO/GZO/基板	180	○	△	○
	4-1	YBCO/CaLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	10	△	○	○
	4-2	YBCO/CaLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	20	○	○	◎
	4-3	YBCO/CaLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	50	○	○	◎
	4-4	YBCO/CaLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	80	○	○	◎
	4-5	YBCO/CaLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	100	○	○	◎
	4-6	YBCO/CaLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	140	○	○	◎
	4-7	YBCO/CaLaFeO ₄ /CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	180	○	△	○
比較例	1	YBCO/CeO ₂ /IBAD-GZO/基板	-	×	○	△
	2	YBCO/CeO ₂ /IBAD-MgO/GZO/基板	-	×	○	△
	3	YBCO/CeO ₂ /LMO/IBAD-MgO/GZO/基板	-	×	○	△

[0064] (実施例 1-1～実施例 1-7)

実施例 1-1～実施例 1-7 では、それぞれ基材 10 としてのハステロイ金属基材を IBAD 装置に導入し、 1×10^{-3} Pa まで真空引きした。そして、GZO を蒸着源として、IBAD 法により GZO からなる 2 軸配向層 24 を、室温において、線材搬送速度 3 m/h、膜厚 800 nm で成膜した。なお、この 2 軸配向層 24 を IBAD-GZO と称する場合もある。また、実施例 1 では、ベッド層 22 を省略している。

[0065] 次に、2 軸配向層 24 を成膜した基材 10 をスパッタ装置に導入し、 1×10^{-3} Pa まで真空引きした。そして、CeO₂ を蒸着源として、RF スパッタ法により CeO₂ からなるキャップ層 26 を、膜厚 500 nm で成膜した。

具体的に、RF スパッタ法による CeO₂ 膜の蒸着は、温度約 700℃、約

0.3 PaのArと酸素の混合ガス雰囲気で、スパッタ出力約800W、線材搬送速度7m/h以下の条件で行った。

[0066] 次に、キャップ層26を成膜した基材10をRFスパッタ装置に導入し、 1×10^{-3} Paまで真空引きした。そして、多結晶体の $\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ を蒸着源として、RFスパッタ法により立方晶で多結晶体の $\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ からなる反応抑制層28を、種々の膜厚で成膜した。

具体的に、RFスパッタ法による $\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ 膜の蒸着は、温度約900℃、約0.5 PaのArガス雰囲気で、スパッタ出力約200W、線材搬送速度10m/h以上360m/h以下の条件で行った。また、膜厚は、それぞれ10、20、50、80、100、140、180nmとした。

[0067] 最後に、反応抑制層28を成膜した基材10をMOCVD装置に導入し、 $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ （以下、YBCOと称す）を蒸着源として、MOCVD法によりYBCOからなる酸化物超電導層30を、膜厚1000nmで成膜した。

具体的に、MOCVD法によるYBCO膜の蒸着は、温度約800℃、 O_2 ガス雰囲気中において線材搬送速度10～500m/h以下の条件で行った。

[0068] 以上の製造工程を経て、本発明の実施例1-1～1-7に係る超電導線材を作製した。

[0069] （実施例2）

基材10としてのハステロイ金属基材をイオンビームスパッタ成膜装置に導入し、 1×10^{-3} Paまで真空引きした。そして、GZOを蒸着源として、イオンビームスパッタ法によりGZOからなるベッド層22を、室温において、膜厚100nm、線材搬送速度30m/hで成膜した。

[0070] 次に、ベッド層22を成膜した基材10をIBAD装置に導入し、 1×10^{-4} Paまで真空引きした。そして、MgOを蒸着源として、IBAD法によりMgOからなる2軸配向層24を、室温において、膜厚5nm、線材搬送速度80m/hで成膜した。

[0071] そして、実施例 1 と同様の方法で、2 軸配向層 2 4 上に、キャップ層 2 6、反応抑制層 2 8、酸化物超電導層 3 0 を順に成膜した。ただし、反応抑制層 2 8 の膜厚は、6 0 n m とした。

[0072] 以上の製造工程を経て、本発明の実施例 2 に係る超電導線材を作製した。

[0073] (実施例 3 - 1 ~ 実施例 3 - 7)

基材 1 0 としてのハステロイ金属基材をイオンビームスパッタ成膜装置に導入し、 1×10^{-3} P a まで真空引きした。そして、G Z O を蒸着源として、イオンビームスパッタ法により G Z O からなるベッド層 2 2 を、室温において、膜厚 1 0 0 n m、線材搬送速度 3 0 m / h で成膜した。

[0074] 次に、ベッド層 2 2 を成膜した基材 1 0 を I B A D 装置に導入し、 1×10^{-4} P a まで真空引きした。そして、M g O を蒸着源として、I B A D 法により M g O からなる 2 軸配向層 2 4 を、室温において、膜厚 5 n m、線材搬送速度 8 0 m / h で成膜した。

[0075] 次に、2 軸配向層 2 4 を成膜した基材 1 0 を R F スパッタ装置に導入し、 1×10^{-3} P a まで真空引きした。そして、S r L a F e O_{4+ δ 1} を蒸着源として、次に成膜するキャップ層 2 6 の格子整合性を向上させるため R F スパッタ法により S r L a F e O_{4+ δ 1} からなる格子整合層を膜厚 3 0 n m で成膜した。

具体的に、R F スパッタ法による S r L a F e O_{4+ δ 1} 膜の蒸着は、温度約 9 0 0 °C、約 0. 5 P a の A r ガス雰囲気、スパッタ出力約 2 0 0 W、線材搬送速度 6 0 m / h の条件で行った。

[0076] そして、実施例 1 と同様の方法で、格子整合層上に、キャップ層 2 6、反応抑制層 2 8、酸化物超電導層 3 0 を順に成膜した。ただし、反応抑制層 2 8 の膜厚は、実施例 3 - 1 ~ 実施例 3 - 7 において種々変更し、具体的にはそれぞれ 5、1 0、3 0、6 0、8 0、1 0 0、1 8 0 n m とした。

[0077] 以上の製造工程を経て、本発明の実施例 3 - 1 ~ 3 - 7 に係る超電導線材を作製した。

[0078] (実施例 4 - 1 ~ 実施例 4 - 7)

実施例4-1～実施例4-7では、それぞれ基材10としてのハステロイ金属基材をIBAD装置に導入し、 1×10^{-3} Paまで真空引きした。そして、GZOを蒸着源として、IBAD法によりGZOからなる2軸配向層24を、室温において、線材搬送速度80 m/h、膜厚5 nmで成膜した。なお、この2軸配向層24をIBAD-GZOと称する場合もある。また、実施例4-1～実施例4-7では、ベッド層22を省略している。

[0079] 次に、2軸配向層24を成膜した基材10をスパッタ装置に導入し、 1×10^{-3} Paまで真空引きした。そして、 CeO_2 を蒸着源として、RFスパッタ法により CeO_2 からなるキャップ層26を、膜厚500 nmで成膜した。

具体的に、RFスパッタ法による CeO_2 膜の蒸着は、温度約700℃、約0.3 PaのArと酸素の混合ガス雰囲気で、スパッタ出力約800 W、線材搬送速度7 m/h以下の条件で行った。

[0080] 次に、キャップ層26を成膜した基材10をRFスパッタ装置に導入し、 1×10^{-3} Paまで真空引きした。そして、 $\text{CaLaFeO}_{4+\delta 2}$ を蒸着源として、RFスパッタ法により立方晶の $\text{CaLaFeO}_{4+\delta 2}$ からなる反応抑制層28を、種々の膜厚で成膜した。

具体的に、RFスパッタ法による $\text{CaLaFeO}_{4+\delta 2}$ 膜の蒸着は、温度約900℃、約0.5 PaのArガス雰囲気で、スパッタ出力約200 W、線材搬送速度10 m/h以上360 m/h以下の条件で行った。また、膜厚は、それぞれ5、10、30、60、80、100、180 nmとした。

[0081] 最後に、反応抑制層28を成膜した基材10をMOCVD装置に導入し、 $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ （以下、YBCOと称す）を蒸着源として、MOCVD法によりYBCOからなる酸化物超電導層30を、膜厚1000 nmで成膜した。

具体的に、MOCVD法によるYBCO膜の蒸着は、温度約800℃、 O_2 ガス雰囲気中において線材搬送速度10～500 m/h以下の条件で行った。

[0082] 以上の製造工程を経て、本発明の実施例4-1～4-7に係る超電導線材

を作製した。

[0083] (比較例 1 ～ 比較例 3)

実施例 1 の超電導線材の構成において、反応抑制層 28 がない超電導線材を比較例 1 として作製した。

実施例 2 の超電導線材の構成において、反応抑制層 28 がない超電導線材を比較例 2 として作製した。

実施例 3 の超電導線材の構成において、反応抑制層 28 がない超電導線材を比較例 3 として作製した。

[0084] (評価方法及び評価結果)

以下、実施例 1-1 ～ 1-7、実施例 2、実施例 3-1 ～ 3-7、実施例 4-1 ～ 4-7 及び比較例 1 ～ 3 で作製した超電導線材の評価方法及び評価結果について記載する。

[0085] (1) X線回折測定

各実施例及び比較例に係わる超電導線材の酸化物超電導層 30 について、リガク製 X 線回折装置 R I N T - U l t i m a III を用いて X 線回折測定を行った。

[0086] 具体的には、上記 X 線回折装置にて Cu K α 線を用い、管電圧 40 kV、管電流 40 mA、スキャンスピード 2.0 deg/min、受光スリット 0.15 mm、スキャン範囲 $2\theta: 5^\circ \sim 135^\circ$ の条件の下で測定を行って、各超電導線材の X 線回折パターンを得た。

[0087] この測定の結果、各超電導層 30 は、YBCO 相からなる酸化物超電導体で構成されていることが分かった。

[0088] また、不純物 BaCeO₃ の析出（発生）結果については、上記表 1 に示す。なお、表 1 では、各 X 線回折パターンにおいて BaCeO₃ のピークが全く視認できない場合を“○”、BaCeO₃ のピーク強度が 100 cps 未満である場合を“△”、BaCeO₃ のピーク強度が 100 cps 以上である場合を“×”とした。

[0089] 表 1 に示す結果から、反応抑制層 28 を有する実施例 1-1 ～ 1-7、2

、3-1～3-7、4-1～4-7に係る超電導線材では、反応抑制層28がない比較例1～3に比べて、不純物BaCeO₃の発生が抑制されていることを確認した。また、実施例1-1～1-7、2、3-1～3-7の中でも、不純物BaCeO₃の生成を無くすることができるという点で、反応抑制層28の膜厚が20nm以上の実施例1-2～1-7、2、3-2～3-7、4-2～4-7の超電導線材が好ましいことを確認した。

[0090] (2) 表面粗さ測定－

各実施例及び比較例に係わる超電導線材について、原子間力顕微鏡（AFM、Nanosurf AG社製 Mobile S）による各反応抑制層28のAFM像を用いて反応抑制層28の表面粗さRaを測定した。なお、表面粗さRaは、各反応抑制層28のAFM像12.3μm四方の算術平均粗さである。また、この測定は、各反応抑制層28上に酸化物超電導層30を成膜する前に行っている。

[0091] この測定結果を上記表1に示す。なお、表1では、Raが5nm未満である場合を“○”、Raが5nm以上である場合を“△”とした。

[0092] 表1に示す結果から、反応抑制層28の膜厚が、140nm以下であれば、反応抑制層28の表面粗さRaが低いことを確認した。

[0093] (3) 通電特性

通電特性は、得られた酸化物超電導線材（線幅10mm）の臨界電流I_cを測定することにより評価した。臨界電流I_cは、酸化物超電導線材を液体窒素に浸漬した状態で四端子法を用いて測定した。電圧端子は1cm、電界基準は1μV/cmとした。

[0094] この測定結果を上記表1に示す。なお、表1では、臨界電流I_cが250A以上の場合を“◎”、臨界電流I_cが180A以上250A未満の場合を“○”、臨界電流I_cが180A未満の場合を“△”で示している。

[0095] 表1に示す結果から、反応抑制層28を有する実施例1-1～1-7、2、3-1～3-7、4-1～4-7に係る超電導線材では、反応抑制層28がない比較例1～3に比べて、臨界電流I_cが向上していることを確認した。

。これは、不純物 BaCeO_3 の生成が抑制されたためと考えられる。また、実施例 1-1～1-7、2、3-1～3-7、4-1～4-7 の中でも、不純物 BaCeO_3 の生成がない実施例 1-2～1-7、2、3-2～3-7、4-2～4-7 の超電導線材は、不純物 BaCeO_3 の生成がある実施例 1-1 の超電導線材に比べて、臨界電流 I_c が向上していることを確認した。

[0096] 本実施例において、反応抑制層 28 の格子定数は SrLaFeO_4 の場合には 0.388 nm 、 CaLaFeO_4 の場合には 0.387 nm であり、酸化物超電導層 30 の格子定数は $0.38\sim 0.39\text{ nm}$ 程度である。 CeO_2 からなるキャップ層 26 は格子定数が 0.541 nm で、上下各層に対して結晶格子は 45° 回転した配置となり、上下層の格子定数に対応する格子間距離は約 0.38 nm （格子の面对角距離の半分）となる。そのため、キャップ層 26 と酸化物超電導層 30 の間に形成された反応抑制層 28 は、下層となるキャップ層 26 と格子整合がとれ、更に、上層となる酸化物超電導層 30 の格子定数にも近いために、上層となる酸化物超電導層 30 において、良好に結晶配向することができたと考えられる。

一方、比較例において酸化物超電導層 30 とキャップ層 26 の間に生成した BaCeO_3 の格子定数は、約 0.44 nm であるため、酸化物超電導層 30 においては、 BaCeO_3 の上に堆積する酸化物超電導が結晶配向せず、 I_c が低下したと考えられる。また、酸化物超電導層 30 となるべき部分に生成された BaCeO_3 の部分では、超電導電流が流れないため、比較例における超電導線の I_c が低下してしまったと考えられる。

また、実施例 1-1、実施例 3-1 と実施例 4-1 の場合には BaCeO_3 が生じているが、その生成量が少ないために酸化物超電導層 30 における電流パス減少の影響が小さく、 I_c を大きく低下させることはなかった。

[0097] なお、上記実施例の他に、 YBCO の組成を $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の代わりに、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ としても、上記同様の結果となった。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の代わりに、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ （ RE ： Y 及び Pr を除く）としても、上記同様の結果となった。

また、2軸配向層24をIBAD-GZOの単一層とする代わりに、IBAD-GZOとIBAD-YNbOの2層としても、上記と同様の結果となった。

[0098] また、キャップ層26の構成材料をCeO₂の代わりに、PrO₂にしても、上記同様の結果となった。

これは、PrO₂の格子定数は0.539nm（上下層の格子定数に対応する格子間距離は約0.38nm）であり、CeO₂と同様に、上層となる酸化物超電導層30において、良好に結晶配向することができたと考えられる。一方、CeO₂の代わりにPrO₂とした以外は上記比較例と同様の構成としたところ、酸化物超電導層30とキャップ層26の間にBaPrO₃が生成し、I_cが低下していることを確認した。これは、BaPrO₃の格子定数が約0.43nmであるため、上記比較例と同様に、酸化物超電導層30においては、電流パスが減少してしまい、I_cが低下してしまった。

符号の説明

- [0099] 10 基材
20 中間層
26 キャップ層
28 反応抑制層
30 酸化物超電導層

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、
前記基材上に形成された中間層と、
前記中間層上に形成され、多結晶体の $\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ 又は $\text{CaLaFeO}_{4+\delta_2}$ を主に含有し、前記 δ_1 及び δ_2 は酸素不定比量である反応抑制層と、
前記反応抑制層上に形成され、酸化物超電導体を主に含有した酸化物超電導層と、
を備える超電導線材。
- [請求項2] 前記中間層は Ba と反応する希土類元素を含み、前記酸化物超電導層は Ba を含んでいる、
請求項 1 に記載の超電導線材。
- [請求項3] 前記中間層の最表層は、 CeO_2 及び PrO_2 から選ばれる少なくとも 1 つを主に含有するキャップ層である、
請求項 2 に記載の超電導線材。
- [請求項4] 前記酸化物超電導体は、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta_2}$ であって、前記 R は単一の希土類元素又は複数の希土類元素であり、前記 δ_2 は酸素不定比量である、
請求項 2 又は請求項 3 に記載の超電導線材。
- [請求項5] 前記反応抑制層の厚みは、20 nm 以上 140 nm 以下である、
請求項 1 ～請求項 4 の何れか 1 項に記載の超電導線材。
- [請求項6] 前記反応抑制層は、前記キャップ層よりも厚みが小さい、
請求項 3 ～請求項 5 の何れか 1 項に記載の超電導線材。
- [請求項7] 前記 $\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ 及び、前記 $\text{CaLaFeO}_{4+\delta_2}$ の結晶格子は、立方晶又は斜方晶である、
請求項 1 ～請求項 6 の何れか 1 項に記載の超電導線材。
- [請求項8] 金属基材上に、中間層を形成する工程と、
前記中間層上に、多結晶体の $\text{SrLaFeO}_{4+\delta_1}$ 又は $\text{CaLaFeO}_{4+\delta_2}$ を主に含有し、前記 δ_1 及び δ_2 は酸素不定比量である反応抑制層と、
前記反応抑制層上に形成され、酸化物超電導体を主に含有した酸化物超電導層と、
を備える超電導線材。

$O_{4+\delta 2}$ を主に含有し、前記 $\delta 1$ 及び $\delta 2$ は酸素不定比量である反応抑制層を形成する工程と、

前記反応抑制層上に、酸化物超電導体を主に含有した酸化物超電導層を形成する工程と、

を有する超電導線材の製造方法。

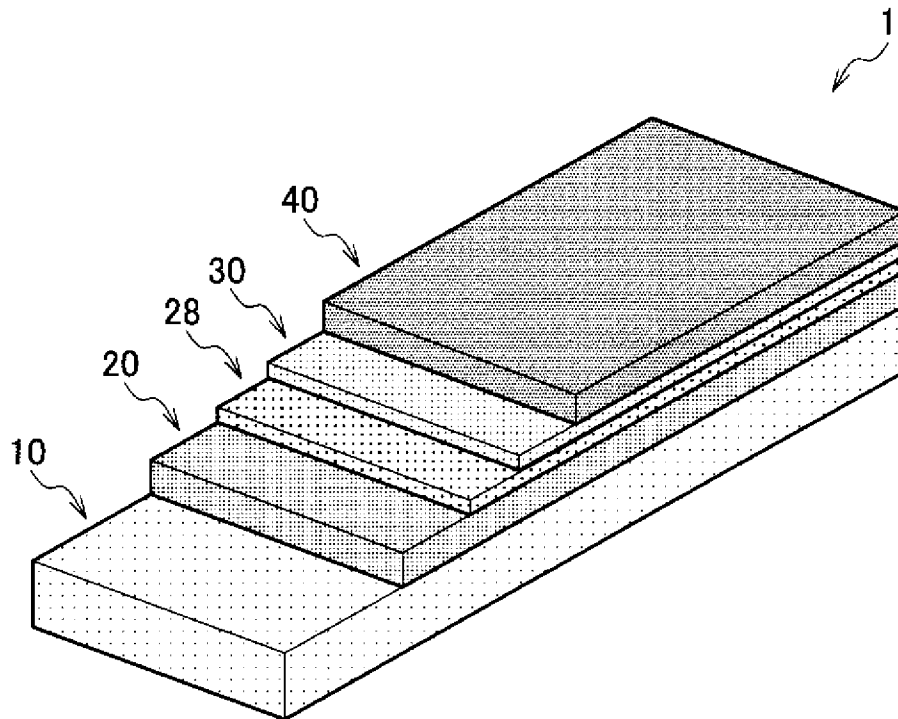
[請求項9] 前記中間層はBaと反応する希土類元素を含み、前記酸化物超電導層はBaを含む、

請求項8に記載の超電導線材の製造方法。

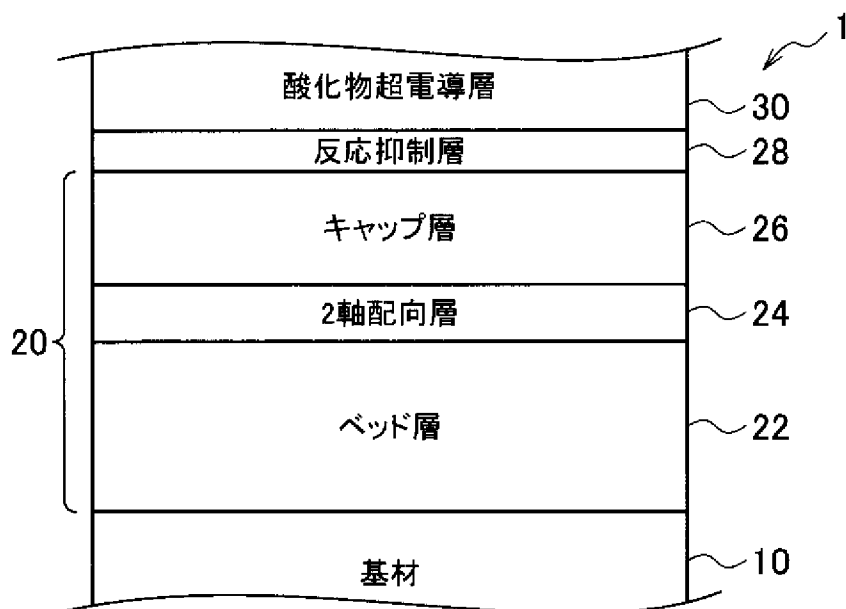
[請求項10] 前記中間層の最表層は、 CeO_2 及び PrO_2 から選ばれる少なくとも1つを主に含有するキャップ層である、

請求項9に記載の超電導線材の製造方法。

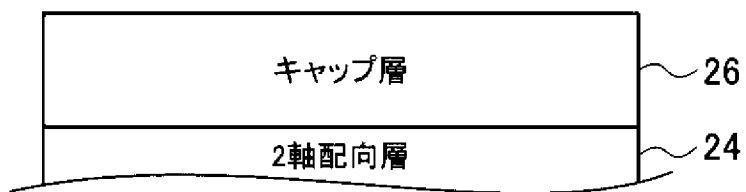
[図1]



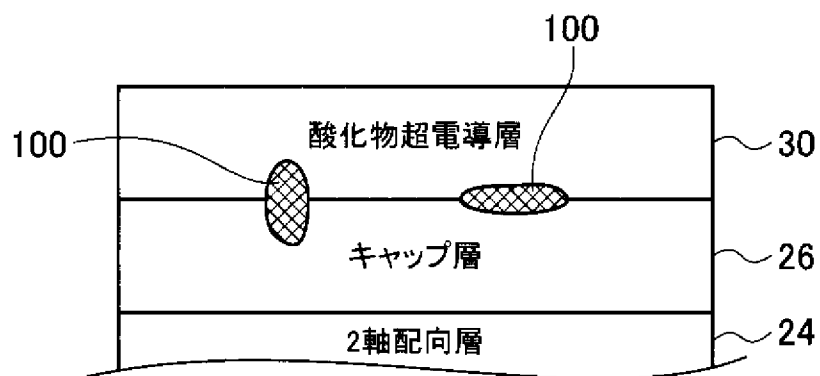
[図2]



[図3A]



[図3B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B12/06(2006.01)i, C01G1/00(2006.01)i, H01B13/00(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, C01G1/00, H01B13/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2003-323822 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 14 November 2003 (14.11.2003), entire text; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-10
A	JP 2011-9106 A (Fujikura Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), entire text; fig. 1 to 8 (Family: none)	1-10

☒ 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
05 March, 2012 (05.03.12)

Date of mailing of the international search report
13 March, 2012 (13.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053435

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 2007-311194 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 29 November 2007 (29.11.2007), entire text; fig. 1 to 5 & US 2009/0260851 A1 & EP 2031605 A1 & WO 2007/135831 A1 & CA 2651418 A & NO 20085229 A & KR 10-2009-0009984 A & CN 101449340 A & RU 2395860 C & AU 2007252692 A & MX 2008013921 A	1-10
A	JP 11-86647 A (Fujikura Ltd.), 30 March 1999 (30.03.1999), entire text; fig. 1 to 12 (Family: none)	1-10

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, C01G1/00(2006.01)i, H01B13/00(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, C01G1/00, H01B13/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2003-323822 A (住友電気工業株式会社) 2003.11.14, 全文, 第 1-5 図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2011-9106 A (株式会社フジクラ) 2011.01.13, 全文, 第 1-8 図 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

0 5 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 3 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

長谷山 健

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 1 7 1

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 請求項の番号
A	JP 2007-311194 A (住友電気工業株式会社) 2007.11.29, 全文, 第 1-5 図 & US 2009/0260851 A1 & EP 2031605 A1 & WO 2007/135831 A1 & CA 2651418 A & NO 20085229 A & KR 10-2009-0009984 A & CN 101449340 A & RU 2395860 C & AU 2007252692 A & MX 2008013921 A	1-10
A	JP 11-86647 A (株式会社フジクラ) 1999.03.30, 全文, 第 1-12 図 (ファミリーなし)	1-10