

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4777749号  
(P4777749)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 B 12/06 (2006.01)	HO 1 B 12/06	Z A A	
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00	5 6 5 D	
HO 1 F 6/06 (2006.01)	HO 1 F 5/08	D	
HO 1 L 39/24 (2006.01)	HO 1 L 39/24	F	

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-334988 (P2005-334988)	(73) 特許権者	000173784
(22) 出願日	平成17年11月18日(2005.11.18)		公益財団法人鉄道総合技術研究所
(65) 公開番号	特開2007-141688 (P2007-141688A)		東京都国分寺市光町二丁目8番地38
(43) 公開日	平成19年6月7日(2007.6.7)	(73) 特許権者	391004481
審査請求日	平成20年9月8日(2008.9.8)		財団法人国際超電導産業技術研究センター
			東京都江東区東雲一丁目10番13号
(出願人による申告) 【国等の委託研究の成果に係る記載事項】 「国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成17年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「超電導応用基盤技術研究開発」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)」		(73) 特許権者	504145342
			国立大学法人九州大学
			福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低交流損失酸化物超電導導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材上に酸化物超電導層または基材上に酸化物超電導層及び安定化層が設けられてなる酸化物超電導導体に対し、前記酸化物超電導体表面に対して斜め方向からレーザーを前記基材の長さ方向に沿って照射して前記酸化物超電導層をその幅方向に複数に分断する細線化溝を前記基材に達するように形成し、前記細線化溝の内側に付着した溶融凝固物を加熱し酸化して高抵抗化することを特徴とする低交流損失酸化物超電導導体の製造方法。

【請求項2】

前記酸化物超電導層に対して前記レーザーを照射するとともに、前記レーザー照射部分に対してパージガスを吹き付け、レーザーによる溶融物を前記パージガスにより部分的に吹き飛ばしつつ前記細線化溝を形成し、前記酸化物超電導層を前記細線化溝を介して分断することを特徴とする請求項1に記載の低交流損失酸化物超電導導体の製造方法。

【請求項3】

前記酸化物超電導体表面に対して斜め方向からレーザーを照射する際、照射角度を超電導体表面の法線に対して0°～45°の範囲とすることを特徴とする請求項1または2に記載の低交流損失酸化物超電導導体の製造方法。

【請求項4】

前記溶融凝固物を酸素含有雰囲気中にて酸化する場合、400～800の範囲で熱処理することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の低交流損失酸化物超電導導体の製造方法。

## 【請求項 5】

前記基材がNi合金からなり、前記酸化した溶融凝固物がNiOを含む酸化物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の低交流損失酸化物超電導導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、交流通電時の損失低減を図った構造の酸化物超電導導体の製造方法に関し、特に基材上に酸化物超電導層を有する形式の酸化物超電導導体について、酸化物超電導層を複数に分割した構造を採用して交流損失の低減を図る技術の改良に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

超電導線は直流通電用途と交流通電用途があり、モータや変圧器などの交流応用機器に超電導線を利用する場合は、第2種超電導体と称されるものを利用するので超電導体への磁束の侵入を一部許すことになり、交流損失が必然的に発生する。この交流損失を低減するための技術として、従来から実用化されている金属系超電導線材あるいは化合物系酸化物超電導線材においては、押出工程や引抜工程あるいは圧延工程において多芯構造として超電導線を細線化し、微細な超電導フィラメントを形成するとともに、多芯化の際に超電導フィラメント間に高抵抗のバリア層などを配置して超電導フィラメント間の高抵抗化を行ってきた。(非特許文献1参照)

20

【非特許文献1】J. Yoo, J. Ko, H. Kim, and H. Chung, "Fabrication Twisted Multifilamentary BSCCO2223 Tapes by Using HighResistive Sheath for AC Application, " IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 9 (2):2163-2166 (June 1999).

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

従来から使用されてきた金属系あるいは化合物系の超電導体に代えて、より臨界温度の高い酸化物超電導体の研究開発が進められており、この開発の一環として本発明者らは、基材上に酸化物超電導層を設けてなる酸化物超電導導体において、モータや変圧器などの交流応用用途の線材開発を進めている。

30

従来の金属系酸化物超電導体は金属加工が可能であり、塑性加工によるマルチフィラメント化が可能であったが、酸化物超電導体はセラミックスの1種であって極めて脆く、塑性加工は望めないで、全く別の手法により細線化を行う必要がある。

従来、基材上に酸化物超電導層を設けてなる酸化物超電導導体に対して細線化を行う手法の一例として、図9に示す如くテープ状の基材100の上面に形成した酸化物超電導層101に対してその上面側からその長さ方向に沿ってレーザー光線を照射し、酸化物超電導層101の長さ方向に沿う分割溝102を酸化物超電導層101の幅方向に複数形成することにより、酸化物超電導層101を複数の分割超電導層103に分断形成することで細線化する方法が知られている。

## 【0004】

40

例えば、超電導体をその幅方向に2分割すると、超電導体に侵入する磁束の移動量が減少することが知られており、これに応じて交流損失が低減することが知られている。

例えば、交流損失の近似式として、以下の(1)式が知られている。

$$W(\text{交流損失}) = \left( \frac{w}{n} \right) \times B_m \times (w/n) \dots (1) \text{式}$$

この近似式において、 $w$  はピンパラメータ、 $J_c = B_m^{-1}$  (Irie-Yamafujiモデル)、 $w = 1.644 \times 10^{-9}$ 、 $n = 0.57$ 、 $B_m$  は磁界振幅を表し、等価中心到達磁界より十分大きい範囲であるとする。また、 $n$  は超電導体の分割数を示している。

即ち、この近似式から、超電導体の分割数に $W$ (交流損失)の値が関係しており、例えば超電導体の分割数を2とすると交流損失は $1/2$ になり、超電導体の分割数を4とすると交流損失は $1/4$ になると言われている。

50

## 【 0 0 0 5 】

このような背景から本発明者らは、図 9 に示す構造の酸化物超電導層 1 0 1 を基材 1 0 0 上に形成して実際に 2 つの分割超電導層 1 0 3 に分断するとともに、この分割構造の酸化物超電導導体の抵抗値を測定することにより、分割構造とした効果を調査する試験を行ってみた。

図 1 0 は、基材上に分割していない状態の酸化物超電導層を形成し、その表面にその幅方向に沿って 4 つの測定端子 ( T 1、T 2、T 3、T 4 ) を定間隔で取り付け、直流 4 端子法にて抵抗測定を行った場合の試験結果を示す。4 つの端子において外側の 2 つの端子 T 1、T 4 は電流測定用の端子に相当し、内側の 2 つの端子 T 2、T 3 は電圧測定用の端子に相当する。

10

図 1 0 のグラフの横軸は上述の構造の酸化物超電導層を冷却した際の温度を示し、縦軸は抵抗値を示すが、8 0 K から 9 0 K の間の温度域にて抵抗値が急激に減少し、超電導状態に遷移したことがわかるとともに、8 0 K 未満の温度域においては抵抗値のプロットがランダムにばらつき、超電導状態に遷移した後のノイズ検出状態を示している。

## 【 0 0 0 6 】

図 1 1 は、酸化物超電導層 1 0 1 に対し、端子 T 2 と端子 T 3 の間の部分において、酸化物超電導層 1 0 1 の長さ方向に沿ってレーザーにより分割溝 1 0 2 を 1 本形成し、酸化物超電導層 1 0 1 を 2 つに分割した試料について、抵抗値の温度依存性を測定した結果を示す。

レーザーにより分割するには、図 1 2 に示すように酸化物超電導体 1 0 5 の上面側からほぼ直角に ( 法線方向に ) レーザを照射し、レーザーが酸化物超電導層を貫通して基材に到達するようにレーザーパワーを設定してから酸化物超電導体をその長さ方向に移動させる方法 ( 導体移動方向の矢印参照 ) とした。

20

図 1 1 の測定結果に示すように 1 本の分割溝 1 0 2 により 2 分割した構造の酸化物超電導層 1 0 1 の温度を低下させてゆくと、8 0 K ~ 9 0 K の間の温度域において抵抗値がそれより高い温度域よりも 1 段低下するものの、抵抗値が低下した後においても低下前の抵抗値と同じオーダーの抵抗値が観測された。即ち、図 1 0 に示すような抵抗値のノイズ検出状態ではなく、低い抵抗値ではあるが、ほぼ一定の抵抗値が 6 0 K ~ 8 0 K の温度範囲において観察された。

## 【 0 0 0 7 】

これは、以下の理由によるものと本発明者は推定している。

図 1 2 に示すように水平に設置した酸化物超電導体 1 0 5 に対して鉛直下向きにレーザー光線 1 0 6 を照射し、酸化物超電導体 1 0 5 の酸化物超電導層を分断した結果、得られた酸化物超電導体 1 0 5 を E P M A にて断面観察した結果の拡大図を図 1 3 に示す。

図 1 3 に示す如くレーザーで酸化物超電導層を溶断した部分において、基材表面側に突出した溶融凝固部分を確認することができた。図 1 3 は基材の長さ方向に沿う縦断面を示し、図 1 3 の白色部分は基材を示し、白色部分から上方に突き出ている溶融凝固部分の左右両側に酸化物超電導層が存在するが、図 1 3 では酸化物超電導層は黒い背景部分に隠されており、レーザー溶断部分に沿って溶融凝固部分が突出形成されている。これは、図 1 2 に示すように酸化物超電導層にレーザーを照射して酸化物超電導層を溶断しようとした場合、酸化物超電導層は厚み 1  $\mu$  m 程度であるが、基材は 1 0 0  $\mu$  m 程度あるので、レーザーは基材を部分的に確実に溶断するので、レーザーにより溶融された基材の一部がドロスとなって除去されずに細線化溝内に残留し、この溶融凝固物が突出形成される状態になるので、分割したはずの左右両側の酸化物超電導層がこの溶融凝固物で橋渡しされた構造となり、この部分が電流パスとなって低抵抗値発生の起源となるものと推定される。

30

40

## 【 0 0 0 8 】

例えば、Ni 合金のハステロイ ( ヘインズ社商品名 ) の基体の上に、 $Gd_2Zr_2O_7$  の組成の下部中間層 ( 略称 : G Z O ) と  $CeO_2$  の上部中間層と  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  の組成の酸化物超電導層 ( 略称 : Y B C O ) を積層してなる構造の酸化物超電導導体を利用した場合に、図 1 3 に示すような溶融凝固物の突起物が生じると、この突起物には Ni が

50

多量に含まれるので、端子T2と端子T3との間には、図14に示す等価回路の如くYBCO-CeO<sub>2</sub>-GZO-ハステロイ基体-GZO-CeO<sub>2</sub>-YBCOのループの抵抗直列回路にNiを主成分とする熔融凝固物の抵抗が並列に挿入された形の回路構成となり、このNiを主成分とする熔融凝固物の抵抗が図11に示される抵抗値を発生させてしまう原因となっているものと推定できる。

従って単に酸化物超電導層をレーザによりスクライビングしようとしても、低交流損失の酸化物超電導体を製造することはできないという課題があった。

また、レーザスクライビングに代えて、カッターを用いて物理的に細線化溝を形成し、酸化物超電導層を分割してフィラメント導体とすることも考えられるが、カッターの切り裂き精度には問題があり、酸化物超電導層のみを切断して基材までも切断しないように、しかも、長尺の酸化物超電導導体の全長にわたり均一な幅の細線化溝を並列形成して横断抵抗値の高いフィラメント導体に分断するのは容易ではない問題がある。また、カッターによる切断は物理的な負荷を伴う作業であるので、基材や酸化物超電導層に物理的なダメージを与えるおそれがあり、超電導特性の劣化につながる問題がある。

#### 【0009】

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、基材上に酸化物超電導層を設けた構造の酸化物超電導導体に対してレーザにより酸化物超電導層を複数のフィラメント導体に分断した構造を採用した場合であっても、分断した個々のフィラメント導体どうしの絶縁性を高めることができ、低交流損失の酸化物超電導体を得ることができる製造方法の提供を目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

本発明は、基材上に酸化物超電導層または基材上に酸化物超電導層及び安定化層が設けられてなる酸化物超電導導体に対し、前記酸化物超電導体表面に対して斜め方向からレーザを前記基材の長さ方向に沿って照射して前記酸化物超電導層をその幅方向に複数に分断する細線化溝を前記基材に達するように形成し、前記細線化溝の内側に付着した熔融凝固物を加熱し酸化して高抵抗化することを特徴とする。

酸化物超電導層の斜め方向からレーザを照射することにより、酸化物超電導層と基材の熔融物を細線化溝から外部へ排出することが容易となる。例えば、レーザを斜め方向から酸化物超電導層に向けて照射すると、レーザの運動エネルギーが酸化物超電導層に対するレーザの入射方向と反対側に反射して向くこととなり、レーザの運動エネルギーが酸化物超電導層に向かって衝突し、そこから反射して逃げる方向に熔融物を移動させるか吹き飛ばすことができるので、細線化溝内への熔融凝固物の残留分を削減できる。

本発明により得られた酸化物超電導導体は、酸化物超電導層が複数に分割されていることにより、印加磁界方向の投影幅が減少し、交流通電時の損失が減少する。これは、超電導層の内部に磁束が侵入し、交流通電時に磁束が動こうとした場合に、酸化物超電導層内での磁束の移動距離が酸化物超電導層を分割していない構造よりも小さくなることに起因する。

本発明により得られた酸化物超電導導体は、細線化溝により酸化物超電導層が複数のフィラメント導体に分割されるので、交流損失の低減を図ることができるとともに、細線化溝に高抵抗酸化物が存在するので、細線化溝を介して分割されたフィラメント導体どうしが仮に高抵抗酸化物を介して橋渡しされた構造となっても隣接するフィラメント導体どうし間の抵抗値が上昇し、超電導状態のフィラメント導体どうしの交流通電時の電気的な結合性を抑制することができ、酸化物超電導導体の全体として低交流損失化できる。

#### 【0015】

本発明は、前記酸化物超電導層に対して前記レーザを照射するとともに、前記レーザ照射部分に対してパージガスを吹き付け、レーザによる熔融物を前記パージガスにより部分的に吹き飛ばしつつ前記細線化溝を形成し、前記酸化物超電導層を分断することを特徴と

10

20

30

40

50

する。

酸化物超電導層の斜め方向からレーザーを照射するとともに、パージガスをレーザー照射部分に吹き付けることにより、酸化物超電導層と基材の溶融物を細線化溝から外部へ吹き飛ばして排出することを確実に行うことができる。これにより、細線化溝内への溶融凝固物の残留分を大幅に削減できる。例えば、レーザーを照射してその運動エネルギーの反力を利用して溶融物を細線化溝から外部に飛ばす作用の力が弱い場合、パージガスを吹き付けて溶融物を吹き飛ばす作用を加えることで効果的に溶融物を細線化溝から除去することができる。

#### 【0016】

本発明は、前記酸化物超電導体として、基材とその基材上に形成された結晶配向制御の中間層とその中間層上に形成された酸化物超電導層とその酸化物超電導層上に形成された導電性金属材料からなる安定化層とを具備したものをを用い、前記細線化溝を前記安定化層から前記基材の上部に達するように形成することを特徴とする。

本発明は、前記酸化物超電導体表面に対して斜め方向からレーザーを照射する際、照射角度を超電導体表面の法線方向から $0^{\circ}$ ～ $45^{\circ}$ の範囲とすることを特徴とする。

この角度でレーザーを照射することにより細線化溝から確実に溶融物を除去することができる。

本発明は、前記溶融凝固物を酸素含有雰囲気中にて酸化する場合、 $400 \sim 800$ の範囲で熱処理することを特徴とする。

この温度範囲で熱処理することにより、溶融凝固物を確実に酸化することができ、高抵抗化できるとともに、酸化物超電導層を損傷させない範囲での加熱酸化ができる。即ち、フィラメント導体を構成する酸化物超電導層は高温に加熱するとその結晶構造が損傷を受け、超電導特性の劣化に繋がるので、酸化物超電導層の結晶構造を阻害しない程度に加熱して溶融凝固物を酸化することが望ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0017】

本発明構造と方法を実施することにより、交流通電時の損失が少なく、超電導特性の良好な酸化物超電導体を得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0018】

以下に本発明について実施の形態に基づいて説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

図1は本発明に係る第1の実施の形態の酸化物超電導体の断面図、図2は同酸化物超電導体の部分拡大断面図、図3は同酸化物超電導体の部分斜視図である。

本実施の形態の酸化物超電導体Aは、耐熱金属製のテープ状の長尺の基体1の上に、この基体1の長さと同程度であって、基体1の幅よりも小さい幅で基体1よりも薄いフィラメント導体2が、基体1の幅方向に沿って複数、所定の間隔で並設され、各フィラメント導体2の間には基体1のほぼ全長にわたり、各フィラメント導体2を分割する細線化溝3が形成されている。

#### 【0019】

本実施の形態において前記フィラメント導体2は、基体1上に形成された配向制御用の下部中間層4と、その上に積層された上部中間層5と、その上に積層された酸化物超電導層6と、その上に積層されたAgなどの良導電性金属材料からなる安定化層7とから構成された4層構造とされている。なお、この実施形態の構造において、基体1上に配向制御用の下部中間層4と、その上に積層された上部中間層5とを備えた積層構造を基材14と称することとする。

前記基体1は、耐熱合金製の金属材料から、例えば、Ni合金のハステロイ(ヘインズ社商品名)から、あるいは、Ni-W合金などからなり、厚さ $50 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ 程度(例えば $100 \mu\text{m}$ )に形成されている。前記ハステロイはNi基の耐熱・耐食性の合金として知られているもので、添加するMo、Cr、Fe、Coなどの成分の違いからハステロ

10

20

30

40

50

イ B、C、X、G などの種類があるが、いずれのハステロイにおいても耐熱性と耐食性に優れているので本発明の基体として使用することができる。前記基体 1 は超電導導体 A を巻線ボビン等に巻回して超電導コイルや超電導磁石を製造する場合のためにそれ自身が可撓性を有する材料からなることが望ましい。

【0020】

前記配向制御用の下部中間層 4 は、基体 1 が金属材料であるのに対してその上にセラミック系材料の酸化物超電導層 6 を配置する構造となることから、金属材料とセラミック系材料の熱膨張係数の緩和、結晶の格子定数の差異を緩和し、更に酸化物超電導層 6 の結晶配向性を制御するなどの目的から、基体 1 上に形成される。この下部中間層 4 は、イオンビームアシスト法などの公知の成膜法を用いて金属材料製の基体 1 上に良好な結晶配向性でもって形成することが望ましい。下部中間層 4 は酸化物超電導層 6 の結晶構造に近い結晶構造を有してその上に酸化物超電導層 6 を成膜する場合の下地層として機能させるために設ける層となる。

この下部中間層 4 として  $Gd_2Zr_2O_7$  なる組成であって、厚さ数分の  $\mu m$  程度ものを適用することができるが、これに限るものではなく、他のセラミック系の材料を用いても良い。

【0021】

前記上部中間層 5 は、その上に直に形成される酸化物超電導層 6 の下地層となり、膜状に形成する酸化物超電導層 6 の結晶配向性に大きな影響を与えるので、先の下部中間層 4 よりも更に結晶配向性の良好なものとすることが好ましい。この上部中間層 5 として  $CeO_2$  なる組成の厚さ数分の  $\mu m$  のものを例示することができるが、これに限るものではない。先ハステロイ基体上に  $Gd_2Zr_2O_7$  なる組成の下部中間層 4 を積層し、その上に  $CeO_2$  なる組成の上部中間層 5 を積層して基材 14 とする構造は、極めて配向性の高い酸化物超電導層 6 の下地層を得られる技術として知られていて、イオンビームアシスト法を用いて下部中間層 4 の結晶配向性として結晶軸の配向度  $10 \sim 20^\circ$  程度の配向性を得ると、その上にパルスレーザー蒸着法を用いて上部中間層 5 の結晶配向性として結晶軸の配向度  $10^\circ$  以下、例えば  $5^\circ$  前後の優れた結晶配向性のものを高速成膜することができ、それに応じてその上に形成される酸化物超電導層 6 も高配向で臨界電流密度の高いものが得られるので好ましい。

本実施の形態において下部中間層 4 と上部中間層 5 の組み合わせ構造の基材 14 を用いたのは、上述の如く  $Gd_2Zr_2O_7$  なる組成の下部中間層 4 の上に  $CeO_2$  なる組成の上部中間層 5 を成膜することにより、 $CeO_2$  なる組成の上部中間層 5 の結晶配向性を特に単結晶並に良好にすることができることによる。しかし、好ましい中間層の組み合わせはこの例の組み合わせに限るものではなく、 $MgO$  層と  $YSZ$  (イットリウム安定化ジルコニア) と  $CeO_2$  の積層構造、 $Y_2O_3$  と  $YSZ$  と  $CeO_2$  の積層構造なども結晶配向制御用の積層構造として知られているので、これらのいずれかを用いても良い。勿論、その他の一般に知られている酸化物超電導層としての配向制御用の下地層を単層構造あるいは複層構造で用いた基材としても良いのは勿論である。

【0022】

前記上部中間層 5 の上には厚さ数  $\mu m$  の酸化物超電導層 6 が積層されている。この酸化物超電導層 6 は成膜時に先の上部中間層 5 の結晶配向性に揃う形でエピタキシャル成長されて成膜されたもので、自身の結晶配向性が良好であり、優れた超電導特性が得られるように形成されている。この酸化物超電導層 6 は通常知られている組成の酸化物超電導体からなるものを広く適用することができる。例えば、希土類酸化物系の超電導体として  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$  系のもの ( $RE$  は  $Y$  を含む希土類元素の 1 種以上からなる) が知られているのでこの系のものを用いることができるが、勿論  $Bi$  系あるいは  $Tl$  系などの他の酸化物系超電導体からなるものを用いても良い。なお、酸化物超電導体を交流用途として利用する場合の通電電流や臨界電流密度などを考慮すると、現在の技術では  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  系のものを適用することが好ましい。

前記安定化層 7 は、酸化物超電導層 6 に通電時に常伝導の芽が生じたり、侵入した磁束

が移動して発熱しようとした場合などに通電パスとなり、常伝導転移を防止する目的で形成するので、電気抵抗の低い良導電性の金属材料層を超電導層 6 に接する形で積層することが好ましい。この観点から、安定化層 7 の構成材料には Ag または Ag 合金を用いることが好ましい。また、その厚さは数 10 μm 程度とすることが好ましい。

#### 【0023】

前記基体 1 上のフィラメント導体 2 は隣接するものが相互に離間して細線化溝 3 を介して形成されているが、この細線化溝 3 は、安定化層 7 と酸化物超電導層 6 と上部中間層 5 と下部中間層 4 を貫通し、基体 1 の上部側まで達して基体 1 の上面に図 2 に示す凹部 1 a を形成する深さに形成されている。また、細線化溝 3 の内部側には溶融凝固物からなる不定形の高抵抗酸化物 8 が細線化溝 3 の底部と内側面を覆うように形成されている。この高抵抗酸化物 8 は、後述するレーザ照射により安定化層 7 と酸化物超電導層 6 と上部中間層 5 と下部中間層 4 と基体 1 の上部を溶断した場合に生成させた溶融物を凝固させた後に酸化させることにより形成されたものである。

この高抵抗酸化物 8 は、基体をハステロイあるいは Ni - W 合金から形成した場合に多量の Ni を含有するので Ni を主体とする合金の溶融凝固酸化物となっている。また、安定化層 7 と酸化物超電導層 6 と上部中間層 5 と下部中間層 4 の各層を構成する元素を一部含有している。ここで基体 1 は 100 μm 程度以上の厚さがあり、その上に形成される上部中間層 5 と下部中間層 4 は厚さ数分の 1 μm 程度、酸化物超電導層 6 は厚さ数 μm 程度、安定化層 7 は数 μm 程度であるので、レーザにより溶断した場合にレーザによる溶融される基体 1 の構成材料が主体となる。

ここで細線化溝 3 は酸化物超電導層 6 を完全に分断していれば良く、その下側の基体 1 まで到達する必然性はないが、後述する如くレーザによる溶断により酸化物超電導層 6 を製造する場合にレーザの出力を微調整しても酸化物超電導層 6 の底面まで正確に溶断することは難しく、仮に溶断不足を生じて細線化溝 3 の底部側に酸化物超電導層 6 を一部残してしまうと、隣接する酸化物超電導層 6 どうしが電氣的に容易に接合してしまうので、レーザ溶断時に基体 1 側にまで到達するように細線化溝 3 を形成することが望ましいことから、細線化溝 3 は基体 1 側にまで到達していることが望ましい。

#### 【0024】

本実施形態の酸化物超電導導体 A は、基体 1 の幅よりも幅狭のフィラメント導体 2 が基体 1 の長さ方向に複数相互に離間して形成されてなり、隣接するフィラメント導体 2 間の細線化溝 3 には高抵抗酸化物 8 が設けられているので、細線化溝 3 を介して左右に隣接するフィラメント導体 2 どうしの間絶縁性が高く、高抵抗化されているので、モータや変圧器などの交流応用機器に本実施形態の酸化物超電導導体 A を適用した場合、フィラメント導体 2 の細線化により交流使用時に発生する交流損失を抑制することができる。また、本実施形態の酸化物超電導導体 A は、複数の細線化溝 3 によって複数のフィラメント導体 2 に分割されているので、先の (1) 式、 $W(\text{交流損失}) = ( \quad / \quad ) \times B m \_ \_ \times ( w / n )$  に沿う分割数 n で分割した場合の本来の効果が十分に発揮され、これによっても交流損失が低減される。

#### 【0025】

図 4 は本発明の第 2 の実施の形態の酸化物超電導導体 B を示すもので、この例の如く基体 1 上の中間層 9 を 1 層構造とした基材 1 4 を作製し、その上に直接酸化物超電導層 6 を積層し、更に安定化層 7 を積層した構造を採用しても良い。

前述の如く中間層 9 を 1 層構造とした場合に、中間層 9 を構成するのは、先に説明した  $Gd_2Zr_2O_7$  層、 $CeO_2$  層、 $MgO$  層、 $YSZ$  層などのいずれを用いても良いが、いずれの層においても結晶配向性を良好に制御したものが望ましい。

#### 【0026】

次に本実施の形態の酸化物超電導導体 A を製造する方法の一例について説明する。

前記構造の酸化物超電導導体 A を製造するには、まず、図 5 に示す如く長尺の基体 1 の上に下部中間層 10、上部中間層 11、酸化物超電導層 12、安定化層 13 を順次成膜して積層体を構成する。

下部中間層 10 を製造するにはイオンビームアシストスパッタ法などの配向制御成膜技術を用いて成膜する。また、これに続けてパルスレーザー蒸着法などの成膜法を用いて上部中間層 11、酸化物超電導層 12 を形成し、その上にメッキ法などの方法により安定化層 13 を形成する。基体 1 上に全ての膜を成膜したならば、膜の最上層に位置する安定化層 13 の斜め上方からレーザー光線を照射して細線化溝を形成する。

図 6 に基体 1 に対してレーザー光線を照射し始めた際の正面状態を示し、図 7 に基体 1 とレーザー光線の照射方向の相対関係を示す。

レーザー光線は図 6 と図 7 に示すように基体 1 に対して上方側からであって、基体 1 を図 7 に示すように側面視した場合に、その斜め上方側から基体 1 の法線 H に対して入射角度で入射し、かつ、基体 1 は水平面に対して角度 上向きとした状態で移動させるものとする。

図 7 ではレーザー光線を照射する方向 R を鉛直下向きとして、基体 1 を角度 だけ若干上向きに走行させた状態を示している。また、照射方向 R に沿って下向きに窒素ガスなどのパージガスをレーザーの照射地点近傍に吹き付ける。このパージガスの吹き付け速度は、例えば 20 L / MIN 程度とすることができる。パージガスとしては Ar ガス、N<sub>2</sub> ガスなどの不活性ガスを用いることが好ましい。

#### 【 0 0 2 7 】

図 7 の如くレーザー照射するとともに、パージガスを吹き付けることにより、基体 1 の長さ方向に沿って細線化溝を形成して安定化層 13、酸化物超電導層 12、上部中間層 11、下部中間層 10 を貫通し、基体 1 の上部に達するようなレーザー強度と基体 1 の移動速度にて加工し、細線化溝を基体 1 の長さ方向全長に形成することで酸化物超電導層 12 を複数のフィラメント導体に分断することができる。

ここで、レーザー強度と酸化物超電導導体の移動強度を調整し、細線化溝が基体 1 の上部にまで確実に到達するような加工を行うことにより、酸化物超電導層 12 を確実に細線化溝を介して分断することができる。ここで酸化物超電導層 12 の底部まで確実に分断すればよいので基体 1 までレーザー光線が到達する必然性はないが、酸化物超電導層 12 の底部をわずかでも残すと、その部分が橋渡しとなって酸化物超電導層 12 を複数のフィラメント導体 2 に分割した効果が薄れるので、レーザー光線を基体 1 の上部側まで到達させることでより確実に酸化物超電導層 12 を分断できる。また、レーザー光線により細分化溝を形成してゆく過程において、酸化物超電導導体を傾斜させて溶融物を細分化溝に沿って流下させて排除する作用と、レーザー光線の運動エネルギーによる移動強制作用と吹き付けるパージガスの吹き飛ばし作用により溶融物（ドロス）を可能な限り排除することはできるが、細線化溝に少しの溶融物（ドロス）が残留する。

#### 【 0 0 2 8 】

この溶融残留物は溶融凝固物になり、そのまま残しておく、Ni を多量に含む導電体であるので、細線化溝内の溶融凝固物を介して隣接するフィラメント導体どうしを橋渡しして導通させてしまう恐れがある。このため本発明では、レーザーによる細線化溝の形成後において、酸化雰囲気中において熱処理を施してこの溶融凝固物を酸化物にする。

酸化雰囲気とは大気中あるいは酸素ガス雰囲気中を意味し、その雰囲気中において 400 ~ 800 の範囲に必要な時間加熱する熱処理とする。この酸化処理により Ni を主体とする溶融凝固物は NiO を主体とする酸化物に酸化されるので、高抵抗化される。具体的に例えば、酸化処理しない場合に比べて 2 桁以上、例えば 100 倍以上高抵抗化することができる。これによって細線化溝内に溶融凝固物が残留した場合であっても、フィラメント導体は超電導電流の通電時に電氣的に分割されている構造に類似するものとなり、交流損失を低減できる。また、溶融凝固物を高抵抗化することにより、酸化物超電導層 12 を複数のフィラメント導体 2 に分割する分割効果を十分に発揮することができ、交流通電時の損失低減をなし得る。ここで、加熱温度の下限を 400 としたのは、純 Ni は室温でも酸化するが、溶融凝固物には他の元素も含まれており、なおかつ、室温を含む低温域での熱酸化では酸化速度が十分ではなくなり、酸化させるために長時間を要するか、あるいは酸化むらなどを生じるおそれがあり、400 よりも低い温度とすると長時間加熱し

10

20

30

40

50



ても酸化が不十分になるおそれがあるためであり、上限を800としたのは、これよりも高い温度で長い時間加熱すると酸化物超電導層を構成する元素(YBaCuOなどの元素)と中間層が界面で反応するおそれがあるためである。

#### 【0029】

ところで、先の実施形態においては、酸化物超電導体を移動方向の前方斜め上方側に移動させつつレーザー光線を照射する方法を採用したが、これは熔融物を重力により後方側に移動させるために好ましい形態である。ただし、この例の如く酸化物超電導体を移動させる必然性がある訳ではなく、基体を水平としてレーザー光線とパーティガスの送風方向を斜め方向としても細線化溝から熔融物を除去することができる。また、レーザー光線を照射する方向は酸化物超電導体の側面から見て基体法線Hに対して0~45°の範囲であることが望ましいが、この範囲に限るものではない。しかし、レーザーは通常、レンズ系で焦点を絞って使用するものであり、傾斜させたレーザービームのスポット径は楕円化するので、エネルギー密度の低下、焦点距離の位置ずれというデメリットを考慮すると、45°を超えると効果が薄れることとなる。

10

更に、図6に示す如く基体1を正面視した場合にレーザービームが垂直下向きになっていることが望ましいが、細線化溝を形成できる範囲であれば正面視レーザービームが傾斜していても良い。この正面視した場合のレーザービームの照射角度範囲としても、先の側面視した場合のレーザー照射の角度、0~45°を参考として設定することが好ましい。

更に、レーザーによる加工は図6に示す如く複数のレーザービームを一度に照射できる構造のものを採用すれば、酸化物超電導体の長さ方向に一度移動させることで複数のフィラメント導体に分割することができ、長尺の酸化物超電導体の場合でも一度の走査で分割操作を実施できる。

20

#### 【0030】

次に、先の実施の形態において、基体1側までレーザーが十分に到達するエネルギー密度範囲では、レーザースポット径の増大によりドロスの低減効果を発揮できる。しかし、レーザースポット径を増大してレーザー照射幅を拡げることは、酸化物超電導層を溶断する幅の増大、レーザービームの周辺直近の酸化物超電導層の特性劣化領域の増大などを引き起こすので、レーザースポット径の増大には限界があると思われる。また、レーザースポット径を小さくし過ぎると、前述の如く酸化物超電導体を斜め上方に移動させてレーザービームとパーティガスの吹きつけによりドロスを吹き飛ばす作用を生じさせたとしても、細線化溝のサイズが小さくなることによる毛管現象によりドロスを細線化溝が吸い上げて溜め込み、結果的にドロスを低減できない可能性を有する。

30

このような背景から、レーザースポット径は20μm以上、あるいは30μm以上の幅が望ましいと考えられる。レーザースポット径の上限は適用する酸化物超電導体が幅広の物である場合は特に制限が無いが、幅数cm程度の導体の場合は分割数なども考慮して100μm程度とすることが望ましい。

#### 【実施例】

#### 【0031】

以下に具体的な実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

40

幅10mm、長さ15mm、厚さ約100μmのハステロイ(ヘインズ社商品名)からなるテープ状の基体を複数用意し、これらの基体上に公知のイオンビームアシストスパッタ法に基づき、厚さ0.7μmのGd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>層を成膜し、更にパルスレーザー蒸着法により厚さ0.3μmのCeO<sub>2</sub>層を積層し、基材を作製した。このCeO<sub>2</sub>層の配向性を調べたところ、配向性の指標となるθ値で5°以下になっていることを確認することができ、極めて高配向性を有するCeO<sub>2</sub>層を形成できていることが判明した。

続いて各基材のCeO<sub>2</sub>層上にパルスレーザー蒸着法により、厚さ2.4μmのYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>の組成の酸化物超電導層を積層し、更にメッキ法によりその上に厚さ20μmのAgの安定化層を形成し酸化物超電導体を得た。

#### 【0032】

50

これらの酸化物超電導導体に対し、図7に示すように酸化物超電導導体を移動方向前方に向いて25°あるいは35°上向きとなるように基体を傾斜させたまま、鉛直下向きにレーザ光線を照射し、アルゴンガスのパージガスを20L/minの吹き付け速度でレーザ照射部分にレーザ照射角度と同じ角度で吹き付け、酸化物超電導導体を6mm/秒の速度で移動させながら基体に到達する幅約20μmの細線化溝を1本形成し、酸化物超電導層を2つのフィラメント導体に分割した。レーザ装置のレーザ周波数は10kHz、レーザエネルギーは4W、レーザスポット径は30μmに設定した。

レーザによる分割後、各酸化物超電導導体を酸素雰囲気中において700℃に10時間加熱するアニール処理を施し、細線化溝内に残留していると思われる熔融凝固物の酸化処理を行った。

10

前記酸化処理前の各試料と前記酸化処理後の各試料に対し、図11を元に先に説明した位置に端子T1、T2、T3、T4を取り付け、酸化処理前後の横断抵抗値を測定した。その結果を図8に示す。図8において、25°と記載した試料と35°と記載した試料がこれらに相当する。

また、比較のために、前記酸化物超電導導体を水平に保持しながら、鉛直下向きにレーザを上述の条件と同じ条件で照射して細線化溝を形成した試料も用意し、この試料についても同様に酸化処理前と酸化処理後の横断抵抗値を測定した。図8において、0°の印の結果と0°の印の結果が比較例に相当する。

【0033】

また、図8に示した試験結果の数値を以下の表に列挙する。

20

「表1」

入射角度(°)	抵抗値(Ω)(熱処理前)	抵抗値(Ω)(熱処理後)
0	0.01>	0.01>
0	0.01>	0.01>
25	0.01>	25
25	0.01>	66
35	0.01>	112
35	0.01>	210

【0034】

図8に示す試験結果から明らかなように、25°と記載した試料と35°と記載した試料は、いずれも熱処理後において横断抵抗値が100倍~1000倍近くまで上昇している。これに対して0°の試料は熱処理前後において横断抵抗値が殆ど変化していない。

30

この試験結果から、本発明方法を実施して得られた本発明構造を採用した酸化物超電導導体はフィラメント導体どうしを高抵抗酸化物により分離できていることが判明した。

また、本発明で得られた高抵抗酸化物は、この実施例では表1に示す25~210のものであり、図8に示す例では10以下で6.2のものが得られたので、5~210あるいはそれ以上の高抵抗のものを意味するものとする。

【0035】

「比較例」

先のレーザによる細線化溝の形成の他に、ウェットエッチング処理を施して熔融凝固物を生成しないようにして細線化溝を形成する方法を実施し、理想的な構造とした場合の抵抗値を測定した。先の実施例で用意した積層構造と同じ積層構造(ハステロイ基体+0.7μm厚のGd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>層+0.3μm厚のCeO<sub>2</sub>層+2.4μm厚のYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>の酸化物超電導層+20μm厚のAg安定化層)であって、長さ3cm、幅1cmの酸化物超電導導体を用いた。

40

この積層構造の酸化物超電導導体に対し、カプトンテープのレジストと過酸化水素水とアンモニアの混合液及び1mol硝酸のエッチング液を用いたウェットエッチング処理にて酸化物超電導層の底部まで達する細線化溝(幅2mm)を形成し、同時のこのエッチング処理により、幅2.5mm、長さ1.5cmの2本の並列短冊状の導体を形成した。2本の並列導体はAgの安定化層とその下の酸化物超電導層とからなり、それらの下部におい

50

ては上部中間層を介して橋渡しされた構造とされている。

前記の並列2本の導体間の横断抵抗を4端子法により測定したところ、約1000（室温）となった。

【0036】

以上の結果から、レーザによる溶融凝固物の酸化物が細線化溝内に完全に存在していない状態になれば、約1000の横断抵抗値となり得るが、レーザにより溶断した場合、前記の試験例ではそこまでは到達しなかった。しかし、基体の材料選択及びレーザスクライピング条件、熱処理条件等の最適化を行えば、上述のエッチングの試験例よりも高抵抗にできる可能性はあると思われる。また、酸化物超電導体は通常導体利用として長尺の状態で使用するので、長尺の酸化物超電導体の全長にわたりエッチング処理を行うと製造工程が極めて煩雑となり、レジスト液やエッチング液の管理、レジストの露光工程の管理、設備費、製造費ともに高騰するものとなるので、エッチング処理を酸化物超電導体に適用するには無理がある。これに対してレーザを利用して細線化溝を形成する形態ならば、どのような長い長尺の酸化物超電導体に対しても酸化物超電導体を移動しながらレーザを照射する処理で適用可能であり、かつ、上述のようなエッチング処理には劣るものの酸化処理前の状態よりは100倍以上高抵抗化できるので、実用上は十分に利用価値の高い方法と構造と考えることができる。

なお、 Hastelloy の抵抗率は室温で  $1.3 \times 10^{-6}$  cm、Ni の抵抗率は室温で  $6.8 \times 10^{-8}$  cm、Cr の抵抗率は室温で  $1.29 \times 10^{-7}$  cm、Mo の抵抗率は室温で  $5.2 \times 10^{-8}$  cm であるのに対し、NiO の抵抗率は室温で  $10^{11}$  cm、 $Cr_2O_3$  の抵抗率は室温で  $10^3$  cm、 $MoO_2$  の抵抗率は室温で  $2 \times 10^{-6}$  cm であるので、本発明に係る酸化処理により高抵抗化できることは、これらの特性値比較からも歴然としており、レーザによる溶断と酸化処理の条件等を更に工夫することにより、前述のエッチング処理した比較例の試料で示された抵抗値よりも更に高抵抗化できる可能性を有している。

【0037】

以下の表2に、本発明方法と従来のレーザ溶断による細線化溝形成の方法とエッチング処理による方法とカッターによる細線化溝の形成方法の比較評価を示す。

「表2」

後加工手法	フィラメント 導体間抵抗値	製造速度	コスト	長尺化対応	物理的 ダメージ
本発明					
従来レーザ	x				
エッチング			x		
カッター				-	x

（- は切断ムラの危険あり）

表2の比較の如く本発明方法は、いずれの手法に比べても優れた方法であると判断できる。

【0038】

「レーザスポット径調整試験」

前記実施例と同じ条件でレーザスポット径のみを変更して酸化物超電導体に細線化溝を形成し、酸化物超電導層を分割し、横断抵抗値を測定する試験を行った。熱処理は700にて10時間、酸素雰囲気中において行うものとした。その結果を図15に示す。

図15に示す結果から、レーザスポット径が10~20μmの範囲では熱処理後においても横断抵抗値が向上しない試料が散見され、レーザスポット径が20μmを越える範囲から横断抵抗値の上昇が見られた。また、レーザスポット径が30μm以上の場合の試料はいずれにおいても高い横断抵抗値を示した。

この試験結果から見ると、前記構造の酸化物超電導体を分割構造とする場合にレーザスポット径は30μm以上が望ましいと判断することができる。

【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 3 9 】

【図 1】図 1 は本発明に係る酸化物超電導導体の第 1 の実施形態を示す断面図。

【図 2】図 2 は同酸化物超電導導体の部分拡大断面図。

【図 3】図 3 は同酸化物超電導導体の部分斜視図。

【図 4】図 4 は本発明に係る酸化物超電導導体の第 2 の実施形態を示す断面図。

【図 5】図 5 は本発明方法を説明するためのもので、基体上に下部中間層と上部中間層と酸化物超電導層と安定化層を積層した状態を示す断面図。

【図 6】図 6 は図 5 に示す積層構造の酸化物超電導導体に対してレーザを照射して細線化溝を形成している状態を示す正面図。

【図 7】図 7 は図 5 に示す積層構造の酸化物超電導導体に対してレーザを照射して細線化溝を形成している状態を示す側面図。

【図 8】図 8 は実施例において得られた構造の熱処理前と熱処理後における横断抵抗値の変化を示す測定図。

【図 9】図 9 は従来の酸化物超電導導体に対して細線化溝を形成し、酸化物超電導層を分断した状態を示す斜視図。

【図 10】図 10 は細線化溝を形成していない従来の酸化物超電導導体において横断抵抗値を測定した結果を示す図。

【図 11】図 11 は細線化溝を形成した従来の酸化物超電導導体において横断抵抗値を測定した結果を示す図。

【図 12】図 12 は従来の酸化物超電導導体に対してレーザを照射して細線化溝を形成している状態の一例を示す図。

【図 13】図 13 は図 12 に示す方法により得られた酸化物超電導導体の一例の断面写真を示す図。

【図 14】図 14 は図 13 に示す構造の酸化物超電導導体の等価回路図。

【図 15】図 15 はレーザスポット径と横断抵抗値の関係を示す図。

## 【符号の説明】

## 【 0 0 4 0 】

- A、B 酸化物超電導導体、
- 1 基体、
- 2 フィラメント導体、
- 3 細線化溝、
- 4、10 下部中間層、
- 5、11 上部中間層、
- 6、12 酸化物超電導層、
- 7、13 安定化層、
- 8 高抵抗酸化物、
- 9 中間層
- 14 基材

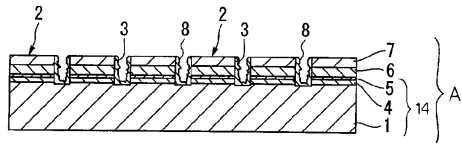
10

20

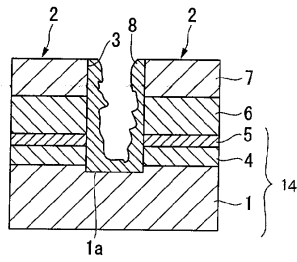
30

40

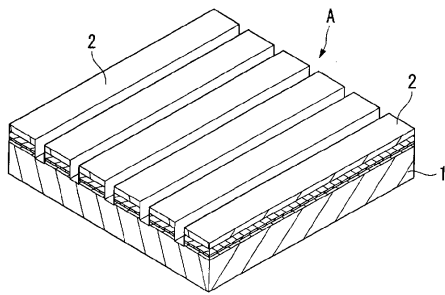
【図1】



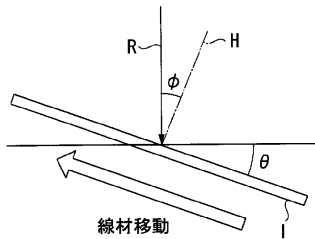
【図2】



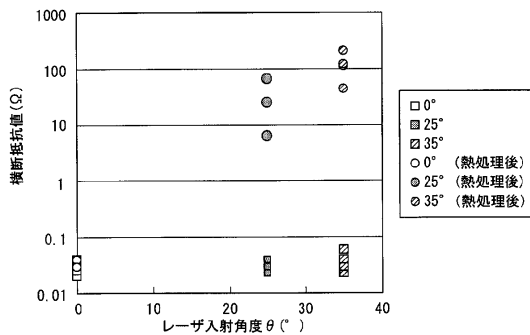
【図3】



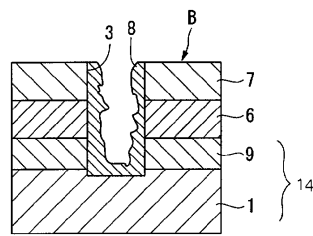
【図7】



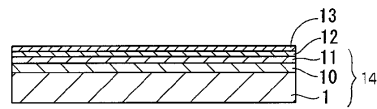
【図8】



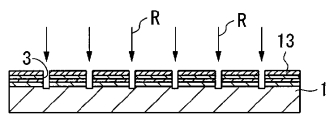
【図4】



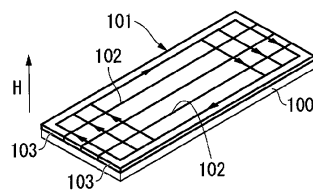
【図5】



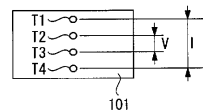
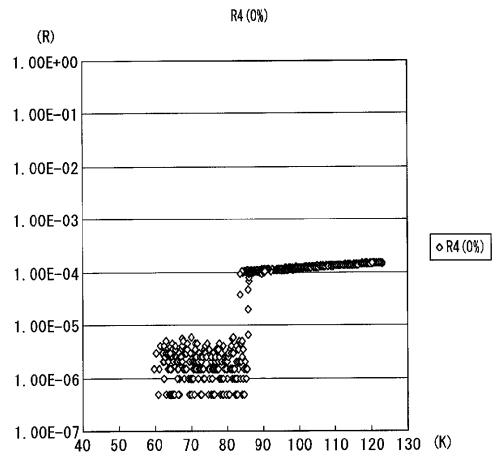
【図6】



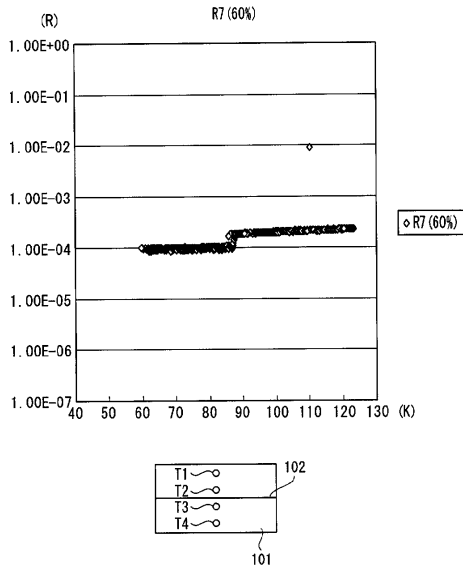
【図9】



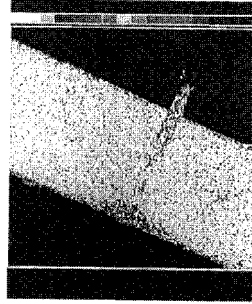
【図10】



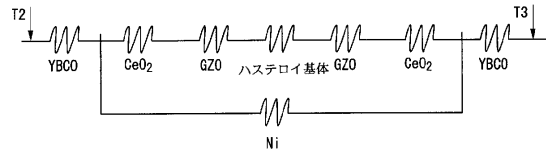
【図 1 1】



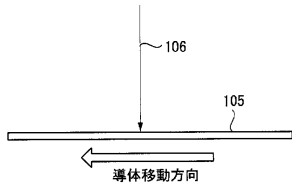
【図 1 3】



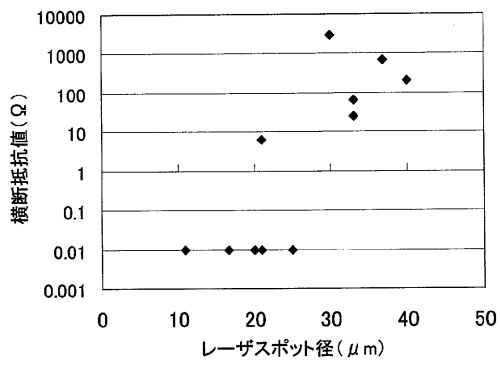
【図 1 4】



【図 1 2】



【図 1 5】



## フロントページの続き

- (72)発明者 鈴木 賢次  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 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
- (72)発明者 星 三郎  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 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
- (72)発明者 松田 潤子  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 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
- (72)発明者 和泉 輝郎  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 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
- (72)発明者 塩原 融  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 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
- (72)発明者 岩熊 成卓  
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

審査官 長谷山 健

- (56)参考文献 国際公開第2005/024963(WO, A1)  
国際公開第2005/008687(WO, A1)  
特開2005-085612(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 12/06  
H01B 13/00  
H01F 6/06  
H01L 39/24