

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-169062

(P2012-169062A)

(43) 公開日 平成24年9月6日(2012.9.6)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
H O 1 B	13/00	(2006.01)	H O 1 B	13/00	5 6 5 D	4 G O 4 7
H O 1 B	12/06	(2006.01)	H O 1 B	12/06	Z A A	5 G 3 2 1
C O 1 G	1/00	(2006.01)	C O 1 G	1/00	S	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2011-27078 (P2011-27078)
 (22) 出願日 平成23年2月10日 (2011.2.10)

(出願人による申告) 平成22年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「リットリウム系超電導電力機器技術開発」に関する委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000002130
 住友電気工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
 391004481
 公益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
 (74) 代理人 100078813
 弁理士 上代 哲司
 (74) 代理人 100094477
 弁理士 神野 直美
 (72) 発明者 阿比留 健志
 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番1号
 住友電気工業株式会社大阪製作所内

最終頁に続く

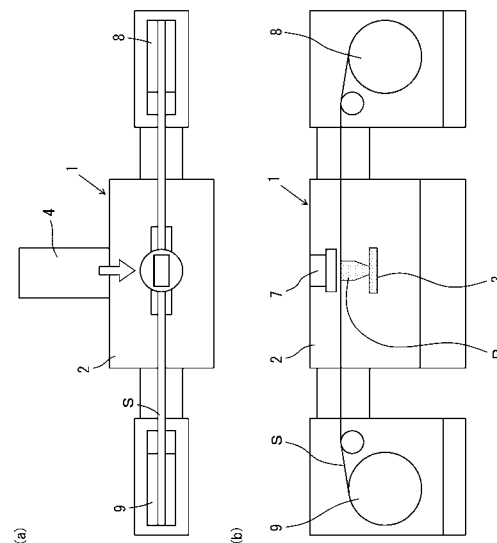
(54) 【発明の名称】 酸化物超電導膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 PVD法を用いて、膜厚の増加に比例して I_c が増加し、所望する高い I_c の酸化物超電導膜を得ることができる酸化物超電導膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上に物理蒸着法を用いて酸化物超電導薄膜を形成することを繰り返して所定の厚みの成膜を行う薄膜成膜工程と、成膜された酸化物超電導薄膜の表面を平滑化する平滑化工程とを繰り返して厚膜の酸化物超電導膜を形成する酸化物超電導膜の製造方法。前記物理蒸着法はパルスレーザー蒸着法である。前記平滑化工程は研磨による平滑化工程である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に物理蒸着法を用いて酸化物超電導薄膜を形成することを繰り返して所定の厚みの成膜を行う薄膜成膜工程と、

成膜された酸化物超電導薄膜の表面を平滑化する平滑化工程とを繰り返して厚膜の酸化物超電導膜を形成することを特徴とする酸化物超電導膜の製造方法。

【請求項 2】

前記物理蒸着法が、パルスレーザ蒸着法であることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化物超電導膜の製造方法。

10

【請求項 3】

前記平滑化工程が、研磨による平滑化工程であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の酸化物超電導膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物超電導薄膜の製造方法に関し、詳しくは、超電導線材の製造に用いられる超電導特性、特に臨界電流値 I_c が優れた酸化物超電導膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、酸化物超電導膜を用いた超電導線材の一層の普及のため、臨界電流値 I_c 等の超電導特性をより高めた酸化物超電導膜の製造の研究が盛んに行われている。

20

【0003】

このような酸化物超電導膜の製造方法として、真空中等の気相中で成膜を行う気相法があるが、特に、パルスレーザ蒸着法 (Pulse Laser Deposition、略称: PLD 法)、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的蒸着法 (PVD 法) は、簡便な成膜方法であり成膜速度が速い等の利点があるため、好ましく用いられている。

【0004】

具体的には、例えば、PLD 法では、真空下で、パルスレーザ光を酸化物超電導材のターゲットに照射してクラスターやイオンなどのプルームを発生させ、YSZ (イットリア安定化ジルコニア) 等の中間層を形成した金属基板などの基板上に、蒸着、堆積させることにより、 $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ (RE: 希土類元素) で示される希土類・バリウム・銅系超電導酸化物 (REBCO) 等の酸化物超電導薄膜を成膜している (特許文献 1)。

30

【0005】

そして、より高い I_c を有する酸化物超電導膜を得るために、酸化物超電導膜の厚膜化が検討されており、一度の成膜により厚膜を形成する方法に比べ、薄膜の成膜を繰り返し積層することにより厚膜化する方法の場合、 I_c が高くなることが知られている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2005 - 38632 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来の PVD 法を用いて、薄膜の積層を行った場合、膜厚の増加に比例して I_c が増加せず、ある膜厚で I_c が飽和し、それ以上の膜厚では I_c が伸びないという問題があった。

【0008】

50

そこで、本発明は、PVD法を用いて、膜厚の増加に比例してIcが増加し、所望する高いIcの酸化物超電導膜を得ることができる酸化物超電導膜の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、従来のPVD法による酸化物超電導膜の作製において、膜厚の増加に対してIcが飽和する原因につき、種々の実験、検討を行った。

【0010】

その結果、PVD法による酸化物超電導膜の成膜の場合、膜厚が増加するにつれて、成膜された酸化物超電導膜の表面状態が荒くなり、即ち、表面粗度が大きくなって、膜表面における結晶性が低下していることが分かった。

10

【0011】

そして、表面粗度の増加は、表面積の増加や放射率の増加を招き、この結果、膜表面の温度が低下して、結晶のc軸配向性が低下していることが分かった。

【0012】

そこで、本発明者は、成膜過程の途中で膜表面を平滑化した場合、結晶性が低下した表面部が除去されると共に、また結晶のc軸配向性の低下が抑制できると考え、実験を行った結果、Icの飽和が抑制され、厚膜化時に高いIcの酸化物超電導膜が得られることが確認でき、本発明を完成するに至った。

【0013】

これを、図2に基づき詳しく説明する。図2は、本発明における膜厚とIcとの間の関係を示す図である。なお、図2において、横軸は膜厚(μm)であり、縦軸はIc(A)である。

20

【0014】

従来の方法のまま、平滑化工程を設けることなく酸化物超電導薄膜の成膜を行った場合、イの点に達するまでは膜厚の増加と比例してIcが増加するものの、その後は、ロ、ハの点に示されるように、膜厚の増加に対してIcの伸びが低下していた。

【0015】

そこで、Icがロに達した時点で成膜を停止し、成膜表面を削り取って膜厚がイの点の膜厚となるように調整し、成膜表面を平滑化する。即ち、成膜表面の状態を、表面の結晶性の低下や結晶のc軸配向性の低下が開始する直前の状態まで戻す。

30

【0016】

その後、成膜を再開すると、イの膜厚の酸化物超電導薄膜の上で、膜厚の増加と比例してIcが増加する成膜が開始される。しかし、前記と同様に、膜厚が二の点に達した後は、膜厚の増加に対して、ホ、ヘの点に示されるように、Icの伸びが低下する。そこで、前記と同様に、成膜を停止し、二の点の膜厚まで平滑化处理を行った後、成膜を再開する。その結果、二の膜厚の酸化物超電導薄膜の上で、膜厚の増加と比例してIcが増加する成膜が開始され、トの点まで膜厚の増加と比例してIcが増加する成膜が行われる。

【0017】

このように、成膜工程と平滑化工程とを繰り返すことにより、膜厚の増加に比例してIcが増加した厚膜の酸化物超電導薄膜を作製することができる。

40

【0018】

本発明は、上記の知見に基づくものであり、請求項1に記載の発明は、
基板上に物理蒸着法を用いて酸化物超電導薄膜を形成することを繰り返して所定の厚みの成膜を行う薄膜成膜工程と、

成膜された酸化物超電導薄膜の表面を平滑化する平滑化工程と
を繰り返して厚膜の酸化物超電導膜を形成することを特徴とする酸化物超電導膜の製造方法である。

【0019】

基板としては、金属基板が好ましく、具体的には、IBAD基板、Ni-W合金基板、

50

SUS等をベース金属としたクラッドタイプの配向金属基板等を挙げることができる。

【0020】

そして、金属基板上には中間層が形成されていることが好ましい。中間層としては、金属基板側から順に、種層（シード層）、拡散防止層（バリア層）、格子整合層（キャップ層）の多層構造で形成されている中間層が好ましい。

【0021】

請求項2に記載の発明は、

前記物理蒸着法が、パルスレーザ蒸着法であることを特徴とする請求項1に記載の酸化物超電導膜の製造方法である。

【0022】

本発明において、物理蒸着法としては、前記したPLD法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等のいずれの方法を用いてもよいが、これらの内でも、PLD法は、特にターゲットと同じ組成比の薄膜を容易に作製できるため好ましい。

【0023】

請求項3に記載の発明は、

前記平滑化工程が、研磨による平滑化工程であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の酸化物超電導膜の製造方法である。

【0024】

平滑手段として、研磨は、極めて簡便な手段であるため、好ましい。具体的な研磨方法としては、機械的な研磨作用と研磨剤の化学的作用とを用いるメカノケミカル研磨が好ましく、研磨剤としては、例えば、酸化物超電導膜と化学的に反応する恐れがないSiO₂粉末などの懸濁液を挙げることができる。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、PVD法を用いて、膜厚の増加に比例してI_cが増加し、所望する高いI_cの酸化物超電導膜を得ることができる酸化物超電導膜の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明に係る酸化物超電導膜の製造方法に使用する成膜装置の概略構成を示す図である。

【図2】本発明に係る酸化物超電導膜の製造方法における酸化物超電導膜の膜厚とI_cの関係を示す図である。

【図3】従来の酸化物超電導膜の製造方法における酸化物超電導薄膜の表面のSEM写真である。

【図4】本発明に係る酸化物超電導膜の製造方法における酸化物超電導膜の研磨状態を示すSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明を実施の形態に基づいて説明する。

【0028】

本実施の形態においては、PLD法を用いて酸化物超電導膜を作製している。

【0029】

1. 成膜装置（PLD装置）

図1は、本発明に係る酸化物超電導膜の製造方法に使用する成膜装置（PLD装置）の概略構成を示す図であり、（a）は平面図、（b）は側面図である。図1において、1は成膜装置、2はチャンバ、3は台に保持されたターゲット、4はエキシマレーザ、7はヒーターである。そして、チャンバ2には、図示しない減圧手段が接続されており、チャンバ2内を所定の圧力に保持することができる。

【0030】

また、成膜装置 1 の両側には、リールに巻かれたテープ状の配向金属基板 S をチャンバ 2 に送出す送出し機 8 と、チャンバ 2 内で表面に酸化物超電導膜が成膜された配向金属基板 S をリールに巻取る巻取り機 9 が備えられており、これらは外気から独立した雰囲気中に保たれている。

【 0 0 3 1 】

2 . 酸化物超電導薄膜の形成

次に、上記の成膜装置を用いた酸化物超電導薄膜の形成につき、説明する。

【 0 0 3 2 】

まず、リールに巻かれたテープ状の配向金属基板 S が送出し機 8 からチャンバ 2 に向けて送出される。

【 0 0 3 3 】

チャンバ 2 内では、エキシマレーザ 4 がパルスレーザ光を発生し、このパルスレーザ光がターゲット 3 に照射されることにより、ターゲット 3 の酸化物超電導膜材料からブルーム P が発生する。

【 0 0 3 4 】

そして、このブルーム P が、送込まれた配向金属基板 S の表面に堆積、成長して酸化物超電導薄膜が形成される。

【 0 0 3 5 】

酸化物超電導薄膜が形成された配向金属基板 S は、その後、巻取り機 9 により巻取られる。

【 0 0 3 6 】

以上の過程を繰り返すことにより、配向金属基板 S 上に厚膜の酸化物超電導薄膜が形成される。

【 0 0 3 7 】

前記した通り、酸化物超電導薄膜の I c は、一定の膜厚を超えると膜厚に比例した伸びを得ることができない。このため、酸化物超電導薄膜の形成が繰り返されて所定の厚みとなった時点で、表面を研磨して、酸化物超電導薄膜の厚みを調整する。なお、この所定の厚みや研磨後の厚みについては、別途、予め実験により設定しておく。

【 0 0 3 8 】

酸化物超電導薄膜の厚みが調整された後、再び、所定の厚みの酸化物超電導薄膜が積層されるまで、上記の成膜を行う。

【 0 0 3 9 】

以下、これを繰り返すことにより、所望する I c の酸化物超電導薄膜を形成することができる。

【実施例】

【 0 0 4 0 】

以下に実施例を用いて、本発明を具体的に説明する。

【 0 0 4 1 】

(実施例)

1 . 配向金属基板の作製

最初に、SUS 基板上に、配向 Ni 層を形成させた総厚 120 μm のクラッド材の上に、スパッタ法を用いて、CeO₂ (厚み 140 nm) / YSZ (厚み 300 nm) / CeO₂ (厚み 70 nm) の順で、3 層からなる中間層を形成し、配向金属基板 (幅 30 mm $\times$ 長さ 10 m) とした。

【 0 0 4 2 】

2 . 酸化物超電導薄膜の形成

(1) 第 1 成膜工程

前記の配向金属基板の上に、以下の成膜条件で 4 回の成膜を行い、総厚 1.4 μm の GdBCO 超電導薄膜を形成した。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

成膜法：P L D 法
 レーザー種類：エキシマレーザー
 周波数：3 0 0 H z
 出力：3 0 0 W
 エネルギー：1 J
 ターゲット：G d B C O
 ヒーター直下温度：1 0 1 0
 チャンバ内雰囲気：O₂ 1 6 P a
 線速：2 4 m / h

【0 0 4 4】

10

なお、成膜4回終了後、成膜表面に数百nm程度の粒子が多く観察された。

【0 0 4 5】

(2) 第1研磨工程

以下の研磨条件で、成膜表面を0.2 μm研磨した。

【0 0 4 6】

研磨機：(株)日本マイクロコーティング社製
 回転数：2 9 0 r p m
 研磨剤：クリアライト(粒径70nmと15nmの2種類のSiO₂粉末の懸濁液)
 線速：5.3 m / h

20

【0 0 4 7】

(3) 第2成膜工程

研磨後のG d B C O超電導薄膜の上に、ヒーター直下温度を1 0 6 0 (温度低下を補うために第1成膜工程よりも高温に設定)としたこと以外は、第1成膜工程と同様にして、2回の成膜を行い、0.7 μmのG d B C O超電導薄膜を積層し、最終的に配向金属基板上に総厚1.9 μmのG d B C O超電導膜が形成された超電導線材を得た。

【0 0 4 8】

(比較例)

途中に研磨工程を設けることなく、第1成膜工程と同様にして、6回の成膜を行い、配向金属基板上に総厚2.1 μmのG d B C O超電導薄膜が形成された超電導線材を得た。

30

【0 0 4 9】

3. 研磨前と研磨後の酸化物超電導膜の観察

第1研磨工程の前後における酸化物超電導膜の表面状態をSEMにより観察した。結果をそれぞれ図3と図4に示す。

【0 0 5 0】

図3、4より、研磨により酸化物超電導膜の表面が平滑化されていることが確認された。

【0 0 5 1】

4. I cの測定

実施例および比較例で得られた各酸化物超電導膜を、77 K、自己磁場下において、I cを測定したところ、実施例の場合には420 (A / cm)であり、比較例の370 (A / cm)に比べて、明らかにI cが伸びていることが確認された。

40

【0 0 5 2】

以上のように、本発明によれば、膜厚の増加に比例してI cが増加し、所望する高いI cの酸化物超電導膜を得ることができる。

【0 0 5 3】

以上、本発明の実施の形態について説明したが、本発明は、上記の実施の形態に限定されるものではない。本発明と同一および均等の範囲内において、上記の実施の形態に対して種々の変更を加えることが可能である。

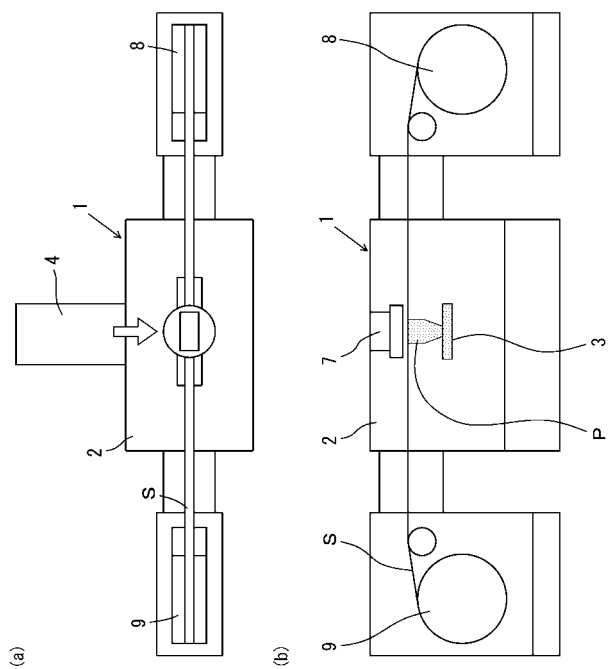
【符号の説明】

50

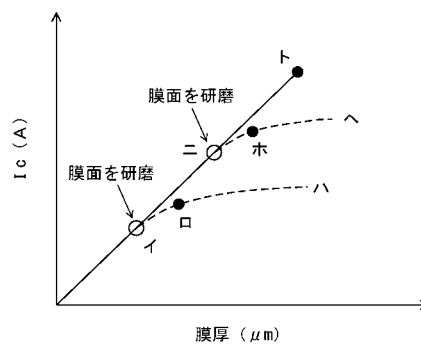
【 0 0 5 4 】

- 1 成膜装置
- 2 チャンバ
- 3 ターゲット
- 4 エキシマレーザ
- 7 ヒーター
- 8 送出し機
- 9 巻取り機
- P プルーム
- S 配向金属基板

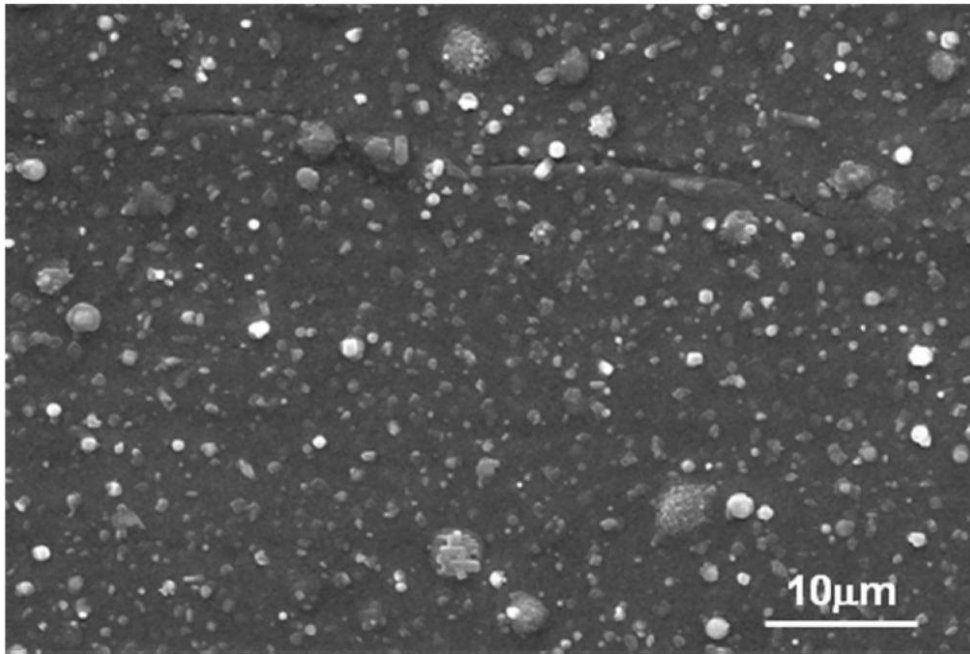
【 図 1 】



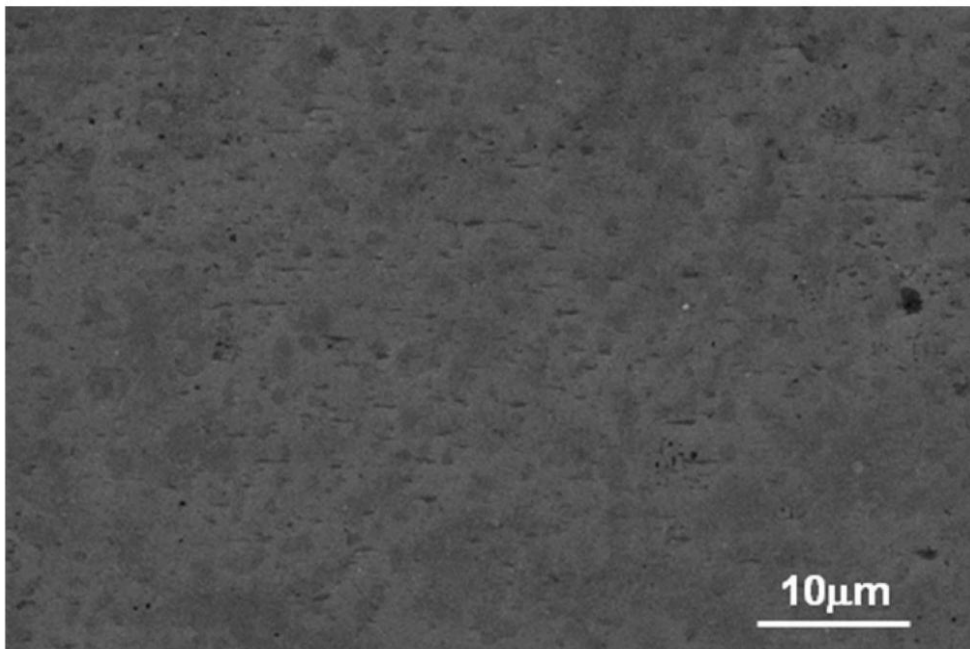
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 大松 一也

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番1号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

Fターム(参考) 4G047 JA05 KE02 LA10

5G321 AA01 AA02 CA04 CA18 CA22 CA24 DB36 DB37 DB39