



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102473488 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201080031249. 9

H01B 12/06(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 15

H01F 6/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

2009-163513 2009. 07. 10 JP

(56) 对比文件

JP 2006127847 A, 2006. 05. 18,

JP 2007188756 A, 2007. 07. 26,

JP 2007165153 A, 2007. 06. 28,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 10

审查员 白燕

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/060102 2010. 06. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/004684 JA 2011. 01. 13

(73) 专利权人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府

专利权人 东洋钢板株式会社

(72) 发明人 太田肇 小西昌也 山口高史

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 杨海荣 穆德骏

(51) Int. Cl.

H01B 13/00(2006. 01)

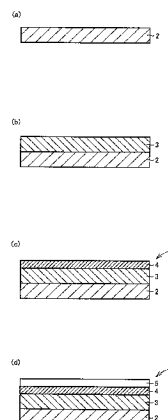
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

制造衬底和超导线材的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制造衬底的方法,所述方法包括如下步骤:准备基材的步骤,所述基材具有通过镀敷而形成在铜层(2)上的镍层(3);在800℃-1000℃下对所述镍层(3)进行热处理的步骤;以及在对所述镍层(3)进行热处理的步骤之后,在所述镍层(3)上外延生长中间层(4)的步骤。根据本发明,可提供使得可改善镍层(3)表面的取向和平坦性的衬底以及制造所述衬底的方法。



1. 一种制造衬底 (1) 的方法,所述方法包括:

准备基材的步骤,所述基材具有通过镀敷而形成在铜层 (2) 上的厚度 $1-10\mu\text{m}$ 的镍层 (3),其中所述铜层 (2) 的 Cu 原子是取向的,且所述镍层 (3) 的 Ni 原子是取向的,

在 $800^{\circ}\text{C}-1000^{\circ}\text{C}$ 下对所述镍层 (3) 进行热处理的步骤,其中所述热处理是在减压下、在含氢的气体的气氛下进行的,并且在 Cu 扩散至镍层 (3) 表面之前停止热处理,以及

在对所述镍层 (3) 进行热处理的步骤之后,在所述镍层 (3) 上外延生长中间层 (4) 的步骤。

2. 根据权利要求 1 所述的制造衬底 (1) 的方法,其中在还原气氛下实施对所述镍层 (3) 进行热处理的步骤。

3. 一种制造超导线材 (6) 的方法,所述方法包括:

准备基材的步骤,所述基材具有通过镀敷而形成在铜层 (2) 上的厚度 $1-10\mu\text{m}$ 的镍层 (3),其中所述铜层 (2) 的 Cu 原子是取向的,且所述镍层 (3) 的 Ni 原子是取向的,

在 $800^{\circ}\text{C}-1000^{\circ}\text{C}$ 下对所述镍层 (3) 进行热处理的步骤,其中所述热处理是在减压下、在含氢的气体的气氛下进行的,并且在 Cu 扩散至镍层 (3) 表面之前停止热处理,

在对所述镍层 (3) 进行热处理的步骤之后,在所述镍层 (3) 上外延生长中间层 (4) 的步骤,以及

在所述中间层 (4) 上形成超导层 (5) 的步骤。

制造衬底和超导线材的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制造衬底的方法和制造超导线材的方法。

背景技术

[0002] 自从发现了高温超导体以来,考虑到对电力设备如电缆、磁铁、限流装置等的应用,积极地进行了高温超导线材的开发。高温超导线材大致分为两种类型,即铋型护套线材和 RE123 型薄膜线材(RE = 稀土元素)。

[0003] 作为薄膜超导线材的通常结构,在金属衬底上形成陶瓷的薄膜中间层,且在其上形成超导层。为了发挥薄膜超导线材的优异超导性能,必须以三维方式布置超导层的晶体取向。为此,必须为上述薄膜中间层制造具有高取向的薄膜。

[0004] 日本特开 2005-1935 号公报(专利文献 1)公开了一种方法,所述方法包括如下步骤:除去位于取向金属衬底表面上的氧化层,并在保持取向金属衬底的双轴取向的同时外延生长薄膜如中间层和超导层。

[0005] 引用列表

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本特开 2005-1935 号公报

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 如专利文献 1 中那样,在中间层直接形成在取向金属衬底上的情况下,存在不能充分防止取向金属衬底的氧化的问题。

[0010] 考虑到这个问题,通常采用在金属衬底上形成镀镍层以防止金属衬底氧化的方法。

[0011] 然而,在这种情况下,存在金属衬底上形成的镀镍层的表面处取向差的问题。而且,在镀镍层的表面存在凹坑等,从而导致平坦性差的问题。

[0012] 本发明的目的是提供可改善镀镍层的表面处的取向和平坦性的制造衬底的方法以及制造超导线材的方法。

[0013] 解决问题的手段

[0014] 本发明涉及一种制造衬底的方法,所述方法包括:准备基材的步骤,所述基材具有通过镀敷而形成在铜层上的镍层;在 800℃-1000℃下对所述镍层进行热处理的步骤;以及在对所述镍层进行热处理的步骤之后,在所述镍层上外延生长中间层的步骤。通过根据本发明制造衬底的方法在 800℃-1000℃下对镍层进行热处理,可得到在镍层的表面具有改善的取向和平坦性的衬底。此外,可以抑制在热处理期间源自铜层的铜原子扩散直至镍层表面。

[0015] 在根据本发明的制造衬底的方法中,优选在还原气氛下实施所述对镍层进行热处理的步骤。通过在还原气氛下实施所述对镍层进行热处理的步骤,可除去在镍层表面形成

的氧化膜。

[0016] 在根据本发明的制造衬底的方法中,优选在减压下在含氢的气体的气氛下实施所述对镍层进行热处理的步骤。通过在减压下在含氢的气体的气氛下实施所述对镍层进行热处理的步骤,可更有效地除去在镍层表面形成的氧化膜。

[0017] 本发明涉及制造超导线材的方法,所述方法包括:准备基材的步骤,所述基材具有通过镀敷而形成在铜层上的镍层;在 800℃-1000℃下对所述镍层进行热处理的步骤;在对所述镍层进行热处理的步骤之后,在所述镍层上外延生长中间层的步骤;以及在所述中间层上形成超导层的步骤。通过根据本发明的制造超导线材的方法在 800℃-1000℃下对所述镍层进行热处理,由于得到了具有改善的镍层表面的取向和平坦性的衬底,所以可得到具有改善的超导层的取向和平坦性的超导线材。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明,可得到具有改善的镍层表面的取向和平坦性的衬底以及具有改善的超导层的取向和平坦性的超导线材。

附图说明

[0020] 图 1 是描述根据本发明实施方式的制造衬底和超导线材的方法的示意性截面图。

具体实施方式

[0021] 在下文中将基于附图描述本发明的实施方式。在附图中,对相同或相当的元件分配相同的附图标记,并且不再重复其描述。

[0022] 图 1 是描述根据本发明实施方式的制造衬底 1 的方法的示意性截面图。参考图 1,根据本发明实施方式的制造衬底 1 的方法包括:准备基材的步骤,所述基材如图 1(b) 中所示通过镀敷而在图 1(a) 中所示的 Cu 层 2 上形成有 Ni 层 3;在 800℃-1000℃下对所述 Ni 层 3 进行热处理的步骤;以及如图 1(c) 中所示,在对所述 Ni 层 3 进行热处理的步骤之后,在所述 Ni 层 3 上外延生长中间层 4 的步骤。

[0023] <准备基材的步骤>

[0024] 如图 1(b) 中所示,首先准备具有通过镀敷而形成在 Cu 层 2 上的 Ni 层 3 的基材。

[0025] Cu 层 2 适合于取向的衬底,因为 Cu 原子是双轴取向的。“双轴取向”不仅包括完全的双轴取向,而且包括其中晶轴的偏移角小于或等于 25° 的情况。而且,取向方向优选对应于其中 <100> 轴在垂直于衬底面的方向上且 <010> 轴在衬底的长度方向上的情况。

[0026] 还可以将 Cu 层 2 堆叠在另一种金属或合金上。例如,可以将 Cu 层 2 设置在作为高强度材料的不锈钢(在下文中,也称作 SUS)上。

[0027] Cu 层 2 可以为比较长的带状。

[0028] 通过镀敷而在 Cu 层 2 上形成 Ni 层 3。镀敷的方法包括电镀、无电镀等。特别地,从具有良好效率的连续处理的观点来看,优选电镀。在中间层 4 的形成期间, Ni 层 3 用于防止氧化。在 Cu 层 2 发生取向的情况下,形成在其上的 Ni 层 3 也发生取向。

[0029] Ni 层 3 的厚度优选为 1-10 μm,更优选为 1-3 μm。在厚度大于或等于 1 μm 的情况下,即使在后文所述 Ni 层 3 的热处理中施加约 800℃-1000℃的热,也可以抑制 Cu 原子朝 Ni 层表面的扩散。因此,可有效地显示不易被氧化并具有与中间层 4 良好匹配的晶格的 Ni

层 3 的功能。Ni 层 3 的厚度优选不超过 $10\ \mu\text{m}$, 因为超过 $10\ \mu\text{m}$ 会大大扰乱 Ni 层 3 的外延生长的取向。

[0030] < 热处理的步骤 >

[0031] 随后, 对 Ni 层 3 进行热处理。通过该步骤, 改善了 Ni 层 3 的取向和平坦性。

[0032] 优选在还原气氛下实施对 Ni 层 3 进行热处理的步骤。在还原气氛下的热处理是指在足以去除在取向金属衬底的表面形成的氧化层的还原气氛下进行热处理。还原气氛是指例如在减压下存在的还原气体如 氢 (H_2) 气。减压是低于大气压的水平, 例如优选 $1\text{--}10\text{Pa}$ 。在热处理期间, 气氛中 H_2 气的摩尔% 越高, 则还原性能越高, 因此是优选的。在将例如作为还原气体的 H_2 气与 Ar 气一起使用的情况下, H_2 气的摩尔% 优选大于或等于 1, 更优选大于或等于 3。

[0033] 对 Ni 层 3 的热处理温度优选为 $800^\circ\text{C}\text{--}1000^\circ\text{C}$ 。低于 800°C 的热处理温度不足以改善 Ni 层 3 的取向和平坦性。如果温度超过 1000°C , 则 Ni 和 Cu 将发生扩散而完全合金化, 从而导致 Cu 扩散至 Ni 层表面。由于 Cu 易于被氧化, 因此不能改善 Ni 层 3 表面的取向和平坦性。

[0034] 对 Ni 层 3 的热处理时间优选但不特别限于 15 分钟以上。如果热处理时间小于 15 分钟, 则不能充分改善 Ni 层 3 的取向和平坦性。

[0035] < 外延生长步骤 >

[0036] 如图 1(c) 中所示, 在进行了热处理的 Ni 层 3 上外延生长中间层 4 以得到衬底 1。对于中间层 4, 采用具有烧绿石、萤石、岩盐或钙钛矿类型的晶体结构的具有至少一种金属元素的金属氧化物。具体而言, 可以列举稀土元素氧化物如 CeO_2 、YSZ (氧化钇稳定的氧化锆)、BZO (BaZrO_3)、STO (SrTiO_3)、 Al_2O_3 、 YAlO_3 、 MgO 、Ln-M-O 基化合物 (Ln 是一种或多种镧系元素, M 是选自 Sr、Zr 和 Ga 的一种或多种元素, 且 O 是氧)。这种氧化物用于减轻作为取向金属衬底的 Cu 层 2 与在中间层 4 上形成的超导层 5 之间的晶体常数和晶体取向的差异, 并且防止金属原子从 Cu 层 2 向超导层流出。作为中间层 4 的薄膜氧化物的形成方法没有特别限制, 只要不损害本发明的目的即可。可优选采用溅射法、EBD (电子束沉积) 法、PLD (脉冲激光沉积) 法、热沉积法等。

[0037] 例如, 通过在热处理之后, 在具有在垂直于衬底面的方向上的 $\langle 100 \rangle$ 轴以及在衬底的长度方向上的 $\langle 010 \rangle$ 轴的双轴取向的 Ni 层 3 上外延生长作为中间层 4 的 CeO_2 薄膜, 形成了具有垂直于衬底面取向的 $\langle 100 \rangle$ 轴以及在衬底的长度方向上取向的 $\langle 011 \rangle$ 轴的 CeO_2 薄膜。由此, 可以得到具有高双轴取向的 CeO_2 薄膜。

[0038] < 超导层的形成 >

[0039] 在得到的衬底 1 的中间层 4 上形成超导层 5 的情况下, 由于中间层 4 的取向和平坦性良好, 因此可得到高双轴取向的超导层 5。

[0040] 超导层 5 为比较长的带状。超导层 5 由 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (y 是 6-8, 更优选基本为 7; RE 表示稀土元素如 Y (钇)、或 Gd (钆)、Sm (钐)、Ho (铈)) 表示的超导体等。优选地, 例如, 超导层 5 由 GdBCO 形成。GdBCO 以 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (y 是 6-8, 更优选基本为 7) 表示。作为超导层 5 的氧化物薄膜的形成方法不受特别限制, 只要不损害本发明的目的即可。优选地, 可采用 PLD 法、MOD (金属有机沉积) 法、MOCVD (金属有机化学气相沉积) 法等。

[0041] 此外, 为了保护超导层 5, 根据需要可以在超导层 5 上形成保护层 (未示出)。保

护层不受特别限制,只要其具有高导电性即可。优选地,可采用 Ag、Au、Pt、Al 或其合金。形成保护层的方法优选包括但不特别地限于溅射法、EBD 法、PLD 法、热沉积法、MOD 法、MOCVD 法、镀敷法等。

[0042] 实施例

[0043] (实施例 1-4)

[0044] 首先,准备 SUS 基材上具有 $18\mu\text{m}$ 厚的 Cu 层的基材。对包含 Cu 层的基材进行电解镀 Ni 以形成具有表 1 中所示的厚度的 Ni 层。

[0045] 随后,在压力为 8.1Pa 的气氛下,在表 1 中所示的热处理温度下使用 H_2 气和 Ar 气的混合气体作为还原气体(组成:3 摩尔%的 H_2 气;97 摩尔%的 Ar 气)对上述 Ni 层进行 16 分钟的热处理。之后立即在压力为 5.2Pa 的气氛下且在 700°C 的衬底温度下使用 H_2 气和 Ar 气的混合气体作为还原气体(组成:3 摩尔%的 H_2 气;97 摩尔%的 Ar 气)进行溅射,从而在镍层上形成厚度为 $0.15\mu\text{m}$ 的 CeO_2 薄膜以作为第一中间层。在 CeO_2 薄膜上,将 YSZ 薄膜形成为 $0.25\mu\text{m}$ 的厚度以作为用于防止元素扩散的第二中间层。此外,作为第三中间层,将 CeO_2 薄膜形成为 $0.05\mu\text{m}$ 的厚度以与超导膜晶格匹配。

[0046] 随后,通过 PLD 法在由上述三个层形成的中间层上形成 GdBCO 膜以作为超导层。

[0047] (比较例 1-2)

[0048] 以与上述实施例 1-4 类似的方式形成了构成中间层的三个层和超导层,条件是未对 Ni 层进行热处理。

[0049] (比较例 3-4)

[0050] 以与上述实施例 1-4 类似的方式形成了构成中间层的三个层和超导层。

[0051] (测量方法)

[0052] 对于得到的衬底,测量了作为第一中间层的 CeO_2 薄膜的双轴取向、表面粗糙度(Ra)以及 Ni-Cu 扩散。此外,对于得到的超导线材测量了临界电流值 I_c 。

[0053] 关于作为第一中间层的 CeO_2 薄膜的双轴取向,测试了源自 CeO_2 薄膜的(200)面和(111)面的 X 射线衍射峰值强度($I(200)$ 和 $I(111)$)。通过($I(200)/I(200)+I(111)$)的数值对 CeO_2 薄膜的双轴取向进行评价。该数值越大表示作为第一中间层的 CeO_2 薄膜的双轴取向越高,是优选的。源自(200)面的 X 射线衍射峰值强度表示其中 $\langle 100 \rangle$ 轴在垂直于衬底面的方向上且 $\langle 011 \rangle$ 轴在衬底面的长度方向上双轴取向的晶体量。源自(111)面的 X 射线衍射峰值强度表示 $\langle 111 \rangle$ 轴在垂直于衬底面的方向上单轴取向的晶体量。

[0054] 表面粗糙度(Ra)是指由如下 JIS B 0601 定义的算术平均粗糙度 Ra。从粗糙度曲线在其平均线方向仅提取基准长度。将从该提取部分的平均线至测量曲线的距离(偏差的绝对值)进行合计并对其进行平均而定义为表面粗糙度。使用原子力显微镜(AFM)测量了 $10\mu\text{m}$ 见方范围内的表面粗糙度 Ra。

[0055] 关于 Ni-Cu 扩散:通过 XRD 测量了(A)铜层的(200)面(Cu(200)面)的 $2\theta(^{\circ})$;和(B)Ni 层的(200)面(Ni(200)面)的 $2\theta(^{\circ})$,并通过(B)-(A)的数值对其进行评价。该数值越小表示越是进行了 Ni 和 Cu 层的合金化。0 的数值表示发生完全合金化。

[0056] 对于临界电流值 I_c ,在 77K 的温度下在其自磁场中进行测量,作为产生 10^{-6}V/cm 的电场时的通电电流值。

[0057] 将结果示于表 1 中。

[0058]

表 1

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
热处理温度	未处理	未处理	>1000℃	>1000℃	850℃-900℃	850℃-900℃	900℃-950℃	900℃-950℃
Ni 层厚度	1μm	2.4μm	1μm	2.4μm	1μm	2.4μm	1μm	2.4μm
CeO ₂ 薄膜的双轴取向 (I (200)/I (200)+I (111))×100)	0%	0%	0%	0%	80%	40%	90%	90%
表面粗糙度 (Ra)	30nm	30nm	-	-	10nm	13nm	8nm	8nm
Ni-Cu 扩散	(A)Cu(200)的 2θ	50.4°	50.7°	50.7°	50.4°	50.4°	50.7°	50.4°
	(B)Ni(200)的 2θ	51.8°	50.7°	50.7°	51.1°	51.6°	50.9°	51.6°
	(B)-(A)	1.4°	0°	0°	0.7°	1.2°	0.2°	1.2°
临界电流值(Ic)	0A/cm	0A/cm	0A/cm	0A/cm	200A/cm	100A/cm	250A/cm	250A/cm

[0059] （测量结果）

[0060] 实施例 1-4 对应于具有在 850℃ -950℃范围内的温度下进行了热处理的 Ni 层的

衬底。与不具有进行了热处理的 Ni 层的比较例 1 和 2 相比,可以改善作为第一中间层的 CeO_2 薄膜的双轴取向。Ni 层越厚,为了改善作为第一中间层的 CeO_2 薄膜的双轴取向,要求热处理温度越高。而且,与不具有进行了热处理的 Ni 层的比较例 1 和 2 相比,可以降低表面粗糙度,从而导致改善的表面平坦性。Cu 和 Ni 仅部分合金化,且 Cu 未扩散至 Ni 层的表面。

[0061] 在比较例 3 和 4 中,由于在超过 1000°C 的温度下对 Ni 层进行热处理,所以将 Cu 和 Ni 完全合金化。Cu 扩散至 Ni 层的表面。因此,难以充分改善作为第一中间层的 CeO_2 薄膜的双轴取向。

[0062] 应理解,本文公开的实施方式和实施例仅是例示性和非限制性的。本发明的范围不由以上说明限制,而是由附属权利要求书的项限制,且旨在与权利要求书的项等价的范围和含义内的所有修改。

[0063] 附图标记

[0064] 1 衬底 ;2Cu 层 ;3Ni 层 ;4 中间层 ;5 超导层 ;6 超导线材。

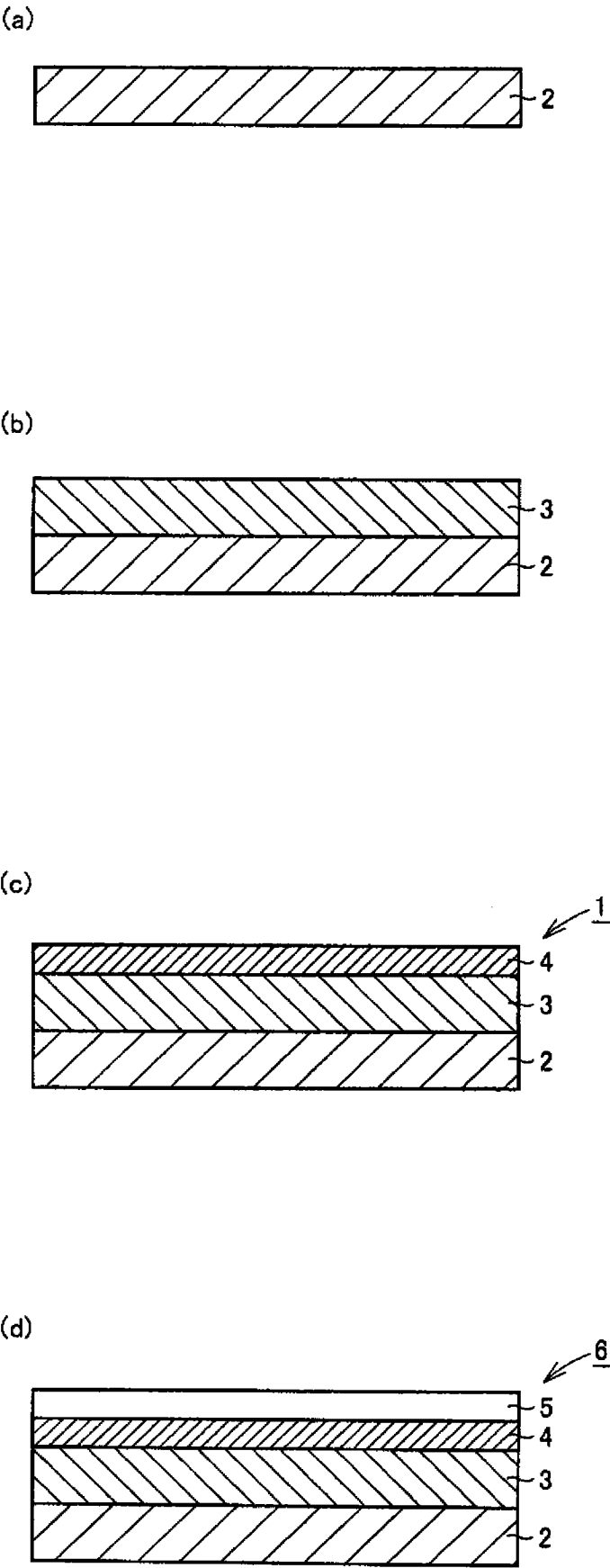


图 1