

(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
2011年1月20日(20.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/007527 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
B23K 20/04 (2006.01) C22C 9/02 (2006.01)
C01G 1/00 (2006.01) C22C 9/04 (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C23F 4/00 (2006.01) H01B 12/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/004460
- (22) 国際出願日: 2010年7月8日(08.07.2010)
- (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 2009-169531 2009年7月17日(17.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町2番地1-2 Tokyo (JP). 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪府中央区北浜四丁目5番3号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡山浩直 (OKAYAMA, Hironao) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 黒川哲平 (KUROKAWA, Teppei) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下

松市東豊井1296番地の1東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 南部光司 (NANBU, Kouji) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 磯部剛彦 (ISOBE, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 神代貴史 (KOSHIRO, Takashi) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 金子彰 (KANEKO, Akira) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井1302番地東洋鋼板株式会社下松工場内 Yamaguchi (JP). 太田肇 (OTA, Hajime) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 大木康太郎 (OHKI, Kotaro) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 山口高史 (YAMAGUCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 大松一也 (OHMATSU, Kazuya) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).

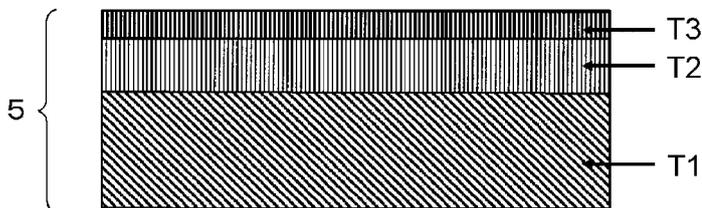
(74) 代理人: 特許業務法人太田特許事務所 (OHTA PATENT OFFICE); 〒1510053 東京都渋谷区代々木2丁目23番1号 ニューステイトメナービル356号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METAL LAMINATED SUBSTRATE FOR USE AS AN OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE MATERIAL, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法及び酸化物超電導線材用金属積層基板

[図1]



(57) Abstract: Provided are a metal laminated substrate for use as an oxide superconducting wire material, and a manufacturing method therefor, whereby copper is oriented to a high degree and formation of surface scratches and grooves can be prevented. The provided manufacturing method comprises: a step in which the surface of copper foil which has been rolled to a rolling reduction of at least 90% is spatter-etched, with the temperature held below a crystal orientation temperature, and then surface adsorbates are removed; a step in which the surface of a nonmagnetic metal sheet is spatter-etched and surface adsorbates are removed; a step in which the copper foil and the metal sheet are bonded by the application of 300 to 1500 MPa of pressure from a mill roll; a step in which the bonded laminate is heated to at least the crystal orientation temperature of copper and the copper is crystal-oriented; and a step in which the copper surface of the laminate is coated with a protective layer.

(57) 要約: 【課題】銅を高度に配向させ、表面に傷や溝が生成するのを防止することが可能な酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法及び酸化物超電導線材用金属積層基板を提供する。 【解決手段】

[続葉有]



WO 2011/007527 A1



(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, RO, RS, RU, 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.

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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(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,

圧下率 90% 以上で圧延加工された銅箔を結晶配向温度未満に保った状態で銅箔の表面をスパッタエッチングして表面の吸着物を除去する工程と、非磁性の金属板の表面をスパッタエッチングして表面の吸着物を除去する工程と、前記銅箔と前記金属板とを圧延ロールにより 300MPa ~ 1500MPa の加圧で接合する工程と、前記接合した積層体を銅の結晶配向温度以上の温度に加熱して前記銅を結晶配向させる工程と、前記積層体の銅側表面上に保護層をコーティングする工程と、を有する。

明 細 書

発明の名称：

酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法及び酸化物超電導線材用金属積層基板

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法及び酸化物超電導線材用金属積層基板に関する。

背景技術

[0002] 優れた高温酸化物超電導線材を得るためには、金属基板上に結晶配向性の高い中間層（ CeO_2 やジルコニア添加酸化イットリウム（YSZ））と超電導膜（RE123膜：RE：Y、Gd、Hoなど）を形成する必要がある。

これらの酸化物膜の成膜方法には、従来、イオン・アシスト・ビーム成膜法（IBAD法）や、予め結晶配向させた金属基板上に酸化物を成膜しているRABITS法が知られている。

[0003] 成膜速度など、将来の生産効率を考えた場合、RABITS法により製造する酸化物超電導線材は有利であるが、超電導特性を向上させるには金属基板を高度に結晶配向させておくことが重要である。

[0004] このような金属基板としては、ステンレス基板に銅を積層して銅を高度に結晶配向させ、その上にニッケルの中間層を積層する基板が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] また、このような金属基板の製造方法として、高圧下された銅を加熱処理して高度に結晶配向させ、これをステンレス基板に冷間圧延により積層し、その上にニッケル層を積層する技術が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-127847号公報

特許文献2：特開2008-266686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、特許文献1に開示の製造方法は、ステンレス基板に積層された銅の配向性が十分でなく、表面に傷や溝が生成するおそれがあるという問題がある。

また、特許文献2に開示の製造方法は、銅を結晶配向させてから冷間圧延によりステンレス基板に積層する手段を採用しており、結晶配向した銅を圧延することになるので、この圧延により銅の配向の低下や銅の表面に傷や溝ができる場合がある。このため、その上に積層するニッケル層、超伝導層等の配向が低下してしまい、超伝導体の特性が低下するおそれがあるという問題がある。

[0008] 本発明は、このような課題を解決し、銅を高度に配向させ、表面に傷や溝が生成するのを防止することが可能な酸化物超電導線材用金属積層基板及びその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明の他の目的は、銅の圧下状態の変化を少なくして銅を基板に積層でき、その後の加熱処理により圧下された銅を配向させるときに銅を高度に配向させることができる、酸化物超電導線材用金属積層基板及びその製造方法を提供することである。

さらに、本発明の他の目的は、加圧条件を制御することで基板に求められる密着力を銅の高配向と同時に実現できる、酸化物超電導線材用金属積層基板及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] (1) 本発明の酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法は、
圧下率90%以上で圧延加工された銅箔を結晶配向温度未満に保った状態で銅箔の表面をスパッタエッチングして表面の吸着物を除去する工程と、
非磁性の金属板の表面をスパッタエッチングして表面の吸着物を除去する工程と、

前記銅箔と前記金属板とを圧延ロールにより300MPa～1500MPaの加圧で接合する工程と、
前記接合した積層体を銅の結晶配向温度以上の温度に加熱して前記銅を結晶配向させる工程と、
前記積層体の銅側表面上に保護層をコーティングする工程と、を有することを特徴とする。

(2) 本発明の酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法は、前記(1)において、前記銅箔のスputタエッチングは、150℃未満の温度で実施することを特徴とする。

(3) 本発明の酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法は、前記(1)又は(2)において、前記非磁性の金属板のスputタエッチングする工程は、銅箔の結晶配向温度未満に保った状態で基板の表面をスputタエッチングして表面の吸着物を除去することを特徴とする。

(4) 本発明の酸化物超電導線材用金属積層基板は、
非磁性の金属板と、
前記金属板上に銅層を有し、
さらに前記銅層の上層に保護層を有する酸化物超電導線材用金属積層基板であって、
前記保護層のC軸結晶配向率が99%以上であり、
かつ、前記銅層と前記金属板の密着強度が180°ピール強度で0.1N/cm以上であることを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、銅を基板に積層した後に加熱処理をして銅の結晶配向を行うので、従来技術に比べて、銅を高度に配向させ、表面に傷や溝が生成するのを防止することが可能となる。

さらに、銅の結晶配向温度未満で銅箔及び非磁性金属板の表面をスputタエッチングすることにより、銅箔を再結晶させることなくエッチング前の銅箔と同程度の結晶状態を保ったまま吸着物を除去することができ、且つ圧下

条件を制御することにより銅箔の結晶状態をエッチング前の銅箔と同程度に保持したまま十分な密着力を確保することが可能となる。このように接合条件を制御することにより、積層後もエッチング前の銅箔と同程度の結晶状態を保持することができるため、その後の加熱処理により銅を高度に結晶配向させることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の製造方法で得られる酸化物超電導線材用金属積層基板5Aの構成を示す概略断面図である。

[図2]本発明の製造方法の参考形態である酸化物超電導線材10Aの構成を示す概略断面図である。

[図3]本発明の製造方法の参考形態である酸化物超電導線材用金属積層板5Bの構成を示す概略断面図であり、非磁性金属板T1の両面に表面活性化接合にて銅箔T2を貼り、熱処理後、両面にNiの保護層T3をコーティングした形態を示す。

[図4]本発明の製造方法の参考形態である酸化物超電導線材10Bの構成を示す概略断面図である。

[図5]本発明で使用される表面活性化接合装置の概略図を示す。

[図6]本発明の製造方法で用いた、200ppmA_g添加圧延銅箔(200)面の、結晶配向率と熱処理保持時間との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施形態の酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法においては、圧下率90%以上で圧延加工された銅箔を結晶配向温度未満に保った状態で銅箔の表面をスパッタエッチングして表面の吸着物を除去し、非磁性の金属板の表面をスパッタエッチングして表面の吸着物を除去し、銅箔と金属板とを圧延ロールにより300MPa~1500MPaの加圧で接合し、接合した積層体を銅の結晶配向温度以上の温度に加熱して銅を結晶配向させ、積層体の銅側表面上に保護層をコーティングする。

[0013] 図1は、本発明の製造方法で得られる酸化物超電導線材用金属積層基板5

Aの構成を示す概略断面図である。

図1に示すように、酸化物超電導線材用金属積層基板5Aは、金属基板となる非磁性金属板T1、非磁性金属板T1の上に積層された銅箔T2（銅層）、銅箔T2の上にコーティングしたNi層（保護層）T3からなる。

[0014] <非磁性金属板>

非磁性金属板T1としては、銅箔の補強板の役割のために用いられ、酸化物超電導線材が使用される77K下で非磁性（反強磁性体または常磁性体）の銅箔より高強度のものが挙げられる。

また、非磁性金属板T1は、極力軟化した状態、いわゆる焼鈍材（O材）が好ましい。

この理由は、接合相手である銅箔が高圧下率で冷間圧延され硬化したものを使用するため、上述した接合界面の接触面積を極力低圧下で確保させ、圧延後の反りを低減させるためである。

非磁性金属板T1の具体例として、例えばSUS316Lなどのステンレス鋼板の焼鈍材などが挙げられ、例えば、その厚みを0.05mm以上0.2mm以下のものとするのが好ましい。

0.05mm以上とする理由は非磁性金属板T1の強度の確保であり、0.2mm以下とする理由は超伝導材を加工するときの加工性確保のためである。

[0015] <銅箔>

銅箔T2は、圧下率90%以上で冷間圧延された銅若しくは銅合金（本明細書においては両者を併せて銅箔という場合がある）からなる、いわゆるフルハード材を用いるのが好ましい。

圧下率90%以上とする理由は、圧下率90%未満の銅箔は、後に行う熱処理においてCuが配向しないおそれがあるからである。

また、銅箔T2の厚みは、強度面や加工性の点から、厚み7μm以上50μm以下のものが好ましい。

[0016] なお、銅箔の組成は、Cu基地中に、Ag、Sn、Zn、Zr、O、Nな

どの添加元素をトータルで100ppm以上、1%以下添加したものであることが好ましい。

これらの元素を100ppm以上添加することで、Cuを固溶強化するとともに、結晶配向性が純銅に比べ向上し、同じ圧下率で、より高い2軸配向性を得ることができる。しかしながら、これらの添加元素のトータル添加量が1%を超えると、Cu基地中に酸化物などが形成され、表面清浄性に悪影響を及ぼす。また、結晶配向性が悪くなる場合もある。

さらに、上記添加元素の中でも、Ag添加の効果は結晶配向性の向上に特に効果があり、Ag添加量を200ppm~300ppmとすることが好ましい。

[0017] <保護層>

本実施形態の製造方法によって製造される金属積層基板は、酸化物超電導線材用であり、後の工程にてCeO₂やYSZなどの酸化物中間層が600℃以上の高温酸化雰囲気中で成膜される。そのため、直接銅表面上に上記酸化物中間層をコーティングすることは、銅の表面酸化が起因で密着性を均一に確保することが困難となる場合があり、上記熱処理後に銅箔表面上にNi層をコーティングすることが好ましい。

[0018] 上記Ni層のコーティングの方法は、銅箔の高度な2軸結晶配向性を引き継ぐよう、エピタキシャル成長する方法であれば何でもよいが、生産性を考慮すると、電解Niメッキ法が好ましい。

電解Niメッキ浴は、通常のワット浴、塩化物浴やスルファミン酸浴などの無光沢メッキおよび半光沢メッキであれば何れの浴を用いて実施してもよい。

[0019] Niが強磁性体であるため、Niメッキ層の厚みは極力薄いほうがよく、後の酸化物中間層を成膜する際、下地の金属拡散を防止する必要があるため、1μm~3μmとすることが好ましい。なお、本明細書においてはNi膜にはNi合金膜も含まれる。

[0020] <製造方法>

図 1 に示す酸化物超電導線材用金属積層基板 5 A は、非磁性金属板 T 1 と銅箔 T 2 とを洗浄後、圧延ロールで接合して積層する。

洗浄方法は、乾式、湿式、湿式・乾式併用、いずれの方法で行っても良い。

乾式の場合、真空中での不活性ガス（Ar、Ne など）によるスパッタ、イオンビームによるエッチングなどの処理を実行することが好ましい。

湿式の場合、一般の硫酸酸洗、アルカリ洗浄液などへのディップした後、電解による脱脂処理後、水洗、乾燥するようにする。

なお、金属板と銅箔との接合処理の生産性を考えると、図 5 に示すような真空クラッド連続装置 D 1 で、圧延ロールによる圧下前に連続的に乾式エッチングを行い、表面の吸着層や酸化膜層を除去する方法が好ましく採用される。

[0021] 図 5 に示すように、非磁性の金属板 L 1 および銅箔 L 2 を、幅 150 mm ~ 600 mm の長尺コイルとして用意し、表面活性化接合装置 D 1 のリコイラ一部 S 1、S 2 のそれぞれに設置する。リコイラ一部 S 1、S 2 から搬送された非磁性の金属板 L 1 および銅箔 L 2 は、連続的に表面活性化処理工程へ搬送され、そこで接合する 2 つの面を予め活性化処理した後、冷間圧接する。

[0022] 表面活性化処理工程では、接合面を有する非磁性の金属板 L 1 と銅箔 L 2 をそれぞれアース接地した一方の電極 A（S 3）とし、絶縁支持された他の電極 B（S 4）との間に 1 ~ 50 MHz の交流を印加してグロー放電を発生させ、且つグロー放電によって生じたプラズマ中に露出される電極の面積が電極 B の面積の 1 / 3 以下でスパッタエッチング処理することで行われる。不活性ガスとしては、アルゴン、ネオン、キセノン、クリプトンなどや、これらを少なくとも 1 種類含む混合気体を適用することができる。

[0023] スパッタエッチング処理では、非磁性の金属板 L 1 および銅箔 L 2 の接合する面を不活性ガスによりスパッタすることにより、表面吸着層および表面酸化膜を除去し、接合する面を活性化させる。このスパッタエッチング処理

中は、電極 A (S3) が冷却ロールの形をとっており、各搬送材料の温度上昇を防いでいる。

[0024] その後、連続的に圧接ロール工程 (S5) に搬送し、活性化された面同士を圧接する。圧接下の雰囲気は、 O_2 ガスなど存在すると、搬送中、活性化処理された面が再酸化され密着に影響を及ぼす。上記圧接工程を通して密着させた積層体は、巻き取り工程 (S6) まで搬送され、そこで巻き取られる。

[0025] なお、上記非磁性の金属板表面のスパッタエッチング工程において、接合面の吸着物は完全に除去するが、表面酸化層は完全に除去する必要はない。表面全体に酸化層が残留していても、接合工程で圧下率を上げ、接合面での摩擦により素地を露出させることで、金属板と銅箔との接合性を確保することができるからである。

[0026] また、乾式エッチングで酸化層を完全に除去しようとする、高プラズマ出力、または長時間のエッチングが必要となり、材料温度が上昇してしまう。銅箔の再結晶開始温度は 150°C 付近であるので、スパッタエッチング処理中において、銅箔温度が 150°C 以上に上昇すると銅箔の再結晶が起こり、銅箔は接合前に結晶配向してしまうこととなる。結晶配向した銅箔を圧延すると、銅箔に歪が導入され、銅箔の 2 軸結晶配向性が劣化する。この場合、圧延で導入された歪が軽微なため、後の熱処理を行っても高度に結晶配向させることはできない。

このような理由から、スパッタエッチング工程では、銅箔の温度を 150°C 未満に保持する必要がある。好ましくは、常温 $\sim 100^\circ\text{C}$ 以下に保持する。

[0027] また、非磁性の金属板をスパッタエッチングする処理においても、高プラズマ出力で処理したり、時間をかけ金属板温度を 150°C 以上にしたりすると、真空条件によっては金属板が加熱され、圧延時の銅箔との接触で銅箔温度が上昇し、圧延と同時に銅箔の再結晶が起こり、2 軸結晶配向性が劣化するおそれがある。

このため、非磁性の金属板のスパッタエッチング工程においても、金属板

の温度を150°C未満に保つことが望ましい。好ましくは常温～100°Cに保つことがよい。この時の真空度は、表面への再吸着物を防止するため高い方が好ましいが、 10^{-5} Pa以上 10^{-2} Pa以下であればよい。

[0028] また、非磁性の金属板表面や銅箔表面への酸素の再吸着によって両者間の接合性が低下するので、非酸化雰囲気中、例えばArなどの不活性ガス雰囲気中で加圧接合を行うことも好ましい。

[0029] 圧延ロールによる加圧は、接合界面の密着面積の確保、および一部表面酸化膜層を圧下時の接合界面で起こる摩擦により剥離させ、素地を露出させるために行い、300 MPa以上加えることが好ましい。

スパッタエッチングにより吸着物層を除去し、300 MPa以上の加圧により、接合の密着強度は180°ピール強度で0.1 N/cm以上を得ることができる。

特に、金属板は強度補強材であり、貼り合わせる銅箔もフルハードとなっており、両材料とも硬い。そのため600 MPa以上1.5 GPa以下での加圧が好ましい。

加圧はこれ以上かけてもよく、圧下率で30%までは後の熱処理後に結晶配向性が劣化しないことは確認している。

しかしながら、これ以上の加工を加えると、銅箔表面にクラックが発生するとともに圧延、熱処理後の銅箔の結晶配向性が悪くなる。

[0030] 圧延ロールによる銅箔と非磁性の金属板を接合工程後、銅箔を結晶配向させるため、積層体を熱処理し、銅箔T2を2軸結晶配向させた後、銅箔T2側表面に、保護層T3を形成させる。熱処理温度は、銅箔と非磁性の金属板間の密着が十分に取れていれば150°C以上の温度で行えばよい。

本実施形態では、非磁性の金属板としてステンレス鋼板の焼鈍材を用いた場合、熱処理で強度はほとんど変化しない。

また、焼鈍を行わない圧延材を用いた場合でも、600°C以上の高温においても熱処理時間が1分～10分程度では大きな強度低下はなく、強度補強材としての役割を十分果たす。

実施例 1

[0031] 以下、実施例によって、本発明の酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法をさらに詳細に説明する。

表 1 は、幅 200 mm で厚み 18 μm の Ag が 200 ppm 添加された高圧下銅箔および 100 μm 厚の SUS 316 L (焼鈍材) を、図 5 のような表面活性化接合装置を用い、通板させたときの Ar スパッタエッチング時間とその後の接合工程での圧延ロールでの加圧と接合した材料の密着強度 (180° ピール強度) との関係を示している。

スパッタエッチングは、0.1 Pa 下で、プラズマ出力を 200 W とし、通板速度を変化させ接合面へのスパッタ照射時間を変化させた。

また圧延ロールでの加圧を 100 MPa ~ 1500 MPa と変化させて接合を行った。また、銅がスパッタエッチング中、温度上昇し、結晶構造が変化しなかったかを確認するため、接合後のサンプルは、X 線回折による $\theta / 2\theta$ 測定により、(200) 面の C 軸結晶配向を測定した。

ここでは接合後、(200) 面結晶配向率 30% までを結晶配向 (再結晶) 発生なしとし、それ以上の場合を (200) 面結晶配向が発生したと判断した。

[0032]

[表1]

実験例	スパッタ エッチング 時間 (秒)	エッチング 後の Cu結晶配向 (再結晶)	加圧 (MPa)	密着強度 (N/cm)	備考
比較実験例 1-1	0	なし	1500	0	スパッタエッチングなし
比較実験例 1-2	2	なし	300	0	吸着物除去不十分
比較実験例 1-3	2	なし	600	0	
比較実験例 1-4	2	なし	1500	0	
比較実験例 1-1	20	なし	100	0	
実験例 1-1	20	なし	300	0.1	吸着物完全除去。 但し酸化層は残留
実験例 1-2	20	なし	600	0.5	
実験例 1-3	20	なし	1200	3.0	
比較実験例 1-5	40	発生	600	1.0	
比較実験例 1-6	60	発生	600	5.0	(200)結晶配向 (再結晶)発生
比較実験例 1-7	300	発生	300	20	

[0033] ここで、接合後のサンプルを、X線回折による $\theta/2\theta$ 測定により、(200)面のC軸結晶配向を測定した理由を、図6を用いて説明する。

図6は、200ppmAg添加の圧延銅箔(200)面の、結晶配向率と熱処理保持時間との関係を示している。

熱処理後、結晶配向率は、X線回折装置にて $\theta/2\theta$ 測定を行い、(200)面のC軸配向について測定を行った。

C軸配向は、(111)面、(200)面、(220)面および(311)面のX線回折強度のトータル($\sum I(hkl)$ と表す)の(200)面のX線回折強度($I(200)$ と表す)の割合を示し、(200)面結晶配向率= $I(200)/\sum I \times 100(\%)$ で表される。

本実施例で用いる銅箔では、熱処理なしの圧延加工状態では、(200)面は20%~30%程度である。

図6より、150℃より低い熱処理において、1分程度保持では結晶配向に変化はないことが分かる。

しかしながら、それ以上保持した場合、特に150℃以上の温度では、銅の再結晶は急速に進行し、(200)面が急激に増加していく。

[0034] このことから、以下のことが言える。

すなわち、本発明における製造方法において、銅箔と金属基板の接合を、接合前、スパッタエッチングを行う場合、高出力で処理時間が長くなると、プラズマで銅箔温度が上昇し、銅箔が再結晶を起こし、接合前に結晶配向してしまうおそれがある。

その場合、圧接工程のロール圧延で銅箔に歪みが導入され結晶配向が劣化してしまう。一旦高圧下で加工した銅箔が再結晶によって高結晶配向状態が得られても、その後に歪が導入され、配向が劣化すると、熱処理などにより結晶配向を回復させようとしても難しい。

よって、スパッタエッチングにおいては、少なくとも150℃未満に保持され、極力短時間で処理することが必要となる。

[0035] 次に、Ni層コーティング前のCu/SUS316L積層金属基板の特性結果を比較例とともに示す。

表1から次のようなことがわかる。すなわち、スパッタエッチングをかけ

ない場合（0秒）や、また2秒と短時間で吸着物が完全に除去できていない場合は、加圧を1500MPaまで上げてても密着しない（密着強度=0）。この結果を、比較実験例1～4に示す。

[0036] また、エッチング時間を延ばし（20秒）、酸化膜は残留するものの、吸着物を完全に除去した状態にした場合、圧延ロールによる加圧が100MPaと低い場合においても密着強度はほとんどない（密着強度=0）。この結果を、比較実験例5に示す。

[0037] 加圧を300MPa以上にすると、銅箔とステンレス鋼板とは、密着強度は低いものの（密着強度=0.1～3.0）密着し、加圧力を増加させるとともに密着強度も上昇する。この結果を、実験例1～3に示す。

[0038] また、比較実験例6～7のようにスパッタエッチング時間を60秒、300秒と長くし、吸着物及び表面酸化物層を除去していくと、密着強度は高くなっていくものの、スパッタエッチング中に銅が再結晶を起こし、結晶配向が起こってしまう。

[0039] 上記のような状況でクラッド圧接されると、銅箔に歪みが再導入され、一旦揃った結晶配向性が劣化してしまう。

[0040] ここで、本実験に使用した銅箔及びステンレス鋼板の酸化皮膜厚みは、接合前、Auger電子顕微鏡により厚み測定し、それぞれ5nm、10nmであった。

RF出力200WでのArスパッタ速度は、Siのスパッタを標準測定し、スパッタリング率により銅及びステンレスのスパッタ速度を求めた。

例えば、ステンレス表面の酸化膜を完全に除去するには、本接合装置中のスパッタ装置ではRF出力200Wで5分であった。

表1の備考欄に記載の表面状態は、このようなことからスパッタエッチング後の表面状態が想定される。

このようなスパッタ技術について、装置の取扱い、膜の測定、評価法などについて以下の文献を参考にした。

参考文献：スパッタ法による薄膜作成技術（装置の取扱い・膜の測定・評価

と各種応用の実際) P. 29、

発行所：経営開発センター出版(1985年)

実施例 2

[0041] 表2は、実施例1で示したCu/SUS316L積層基板を非酸化雰囲気中で150°C~950°Cで、5分~4時間保持後の銅箔側の(200)面結晶配向度、ならびに熱処理後、銅箔表面側に1μm厚のNiメッキを施したときの保護層(Ni層)の(200)面結晶配向度およびC軸結晶配向率を比較実験例とともに示している。

Niメッキは、一般のワット浴を使用し、電流密度を4A/dm²、浴温度を60°C、pH3で行った。また、結晶配向度は、X線回折装置を用い、Cu(111)およびNi(111)の極点図を測定し、 $\alpha = 35^\circ$ に現れる4本ピークの半値幅 $\Delta\Phi$ (°)を測定した。

[0042]

[表2]

実験例	材料	熱処理 温度 (°C)	時間 (分)	Cuの $\Delta\Phi$ (°)	Niの $\Delta\Phi$ (°)	備考
比較実験例 2-1	実施例1の 実験例	100	5	不測定	不測定	保護層 (Ni層) の 結晶配向なしのため 測定せず
比較実験例 2-2	1-2サンプルを 使用 スパッタ時間	150	5	不測定	不測定	保護層 (Ni層) の C軸結晶配向率 が80%以下となり 測定せず
実験例 2-1	20秒 加圧600MPa	150	30	6.5	6.6	保護層 (Ni層) の C軸結晶配向率 99%以上
実験例 2-2		150	240	5.0	5.1	保護層 (Ni層) の C軸結晶配向率 99%以上
実験例 2-3		750	5	5.7	5.7	保護層 (Ni層) の C軸結晶配向率 99%以上
実験例 2-4		850	5	5.6	5.6	保護層 (Ni層) の C軸結晶配向率 99%以上
実験例 2-5		950	5	5.3	5.3	保護層 (Ni層) の C軸結晶配向率 99%以上
比較実験例 2-3	実施例1の 比較実験例	150	240	6.8	7.0	
比較実験例 2-4	1-5 サンプルを 使用	750	5	6.7	7.4	保護層 (Ni層) の C軸結晶配向率 80%以下
比較実験例 2-5	スパッタ時間 120秒 加圧300MPa	850	5	不測定	不測定	保護層 (Ni層) の C軸結晶配向率 60%以下のため 不測定

[0043] 表2の結果からつぎのようなことが分かる。

すなわち、実施例1で示した良好な条件（スパッタ時間20秒、加圧600MPa）で作製したCu/SUS316L積層金属板を100°Cで1分間熱処理しても銅は再結晶しないため、2軸結晶配向は起こらないが、150°Cでは30分以上、それ以上の温度ではさらに短時間の保持で $\Delta\Phi$ は6°以下となる。

特に、150°Cと低温で熱処理する場合は、保持時間を長時間すると $\Delta\Phi$ は低下、つまり2軸結晶配向性は向上する。

また、高温短時間で熱処理する場合は、温度の上昇とともに $\Delta\Phi$ は低下

し、2軸結晶配向性が向上していく。

[0044] 比較例として、実施例1で示した比較実験例1-5（スパッタ時間120秒、加圧300MPa）の金属積層基板を熱処理したときの銅の $\Delta\phi$ も示す。

このサンプルは、接合前に一度結晶配向を起こし、その後接合工程で300MPaの加圧がなされているため、歪が導入されている。

そのため、熱処理後においても2軸結晶配向性は劣化しており、 $\Delta\phi$ は6°以上の値を示している。

また、このサンプルを850°Cと比較的高温で熱処理すると、歪導入が原因で2次再結晶が発生し、結晶配向性が大きく崩れてしまう。

<本発明の参考形態>

[0045] 以下に、本発明の製造方法を用いて製造した参考形態を示す。

図2は、図1の酸化物超電導線材用金属積層基板5A上に、中間層T4、酸化物超電導層T5、保護膜T6を、順次積層した酸化物超電導線材10Aの構成を示す概略断面図である。

酸化物超電導線材10Aは、保護層T3上に、 CeO_2 、YSZ、 $SrTiO_3$ 、 MgO などの中間層をスパッタ法などを用いてエピタキシャル成膜し、Y123系薄膜などの超電導層をレーザーアブレーション法などにより成膜し、この超電導層の上にさらに保護膜としてAg、Cuなどを積層することにより製造される。

[0046] 図3は、酸化物超電導線材用金属積層板であり、非磁性金属板T1の両面に表面活性化接合にて銅箔T2を貼り、熱処理後、両面にNi層の保護層T3を付与させて形成した酸化物超電導線材用金属積層板5Bの構成を示す概略断面図である。

[0047] 図4は、図3の酸化物超電導線材用金属積層板を用いた酸化物超電導線材10Bの構成を示す概略断面図である。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明によれば、銅を基板に積層した後に加熱処理をして銅の結晶配向を

行うので、従来技術に比べて、銅を高度に配向させ、表面に傷や溝が生成するのを防止することが可能であり、銅の結晶開始温度未満の温度に保って銅をスパッタエッチングすることで銅の圧下状態の変化を従来技術よりも、少なくして銅を基板に積層でき、その後の加熱処理により圧下された銅を配向させるときに従来技術に比べて銅を高度に配向させることができる。さらに、銅の結晶開始温度未満の温度に保って銅をスパッタエッチングするので銅表面に酸化層が残留する可能性が高く、従来技術であれば銅と基板との密着が低下しやすいが、本発明では加圧条件を制御することで基板に求められる密着力を銅の高配向と同時に実現でき、産業上の利用可能性が極めて高い。

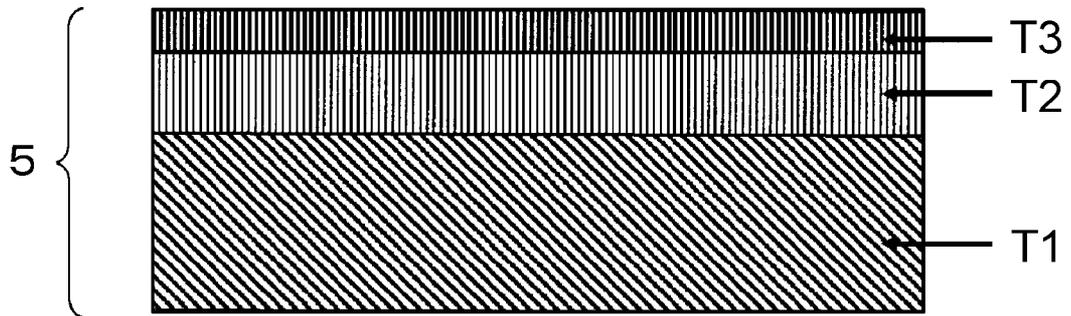
符号の説明

- [0049] T 1、L 1 非磁性金属板、
T 2、L 2 銅箔、
T 3 保護層（Ni層）、
T 4 中間層、
T 5 酸化物超電導体層、
T 6 保護膜、
D 1 表面活性化接合装置、
S 1、S 2 リコイラー部、
S 3 電極A、
S 4 電極B、
S 5 圧接ロール工程、
S 6 巻き取り工程、
5 A 金属積層基板、
5 B 金属積層板、
1 0 A、1 0 B 酸化物超電導線材

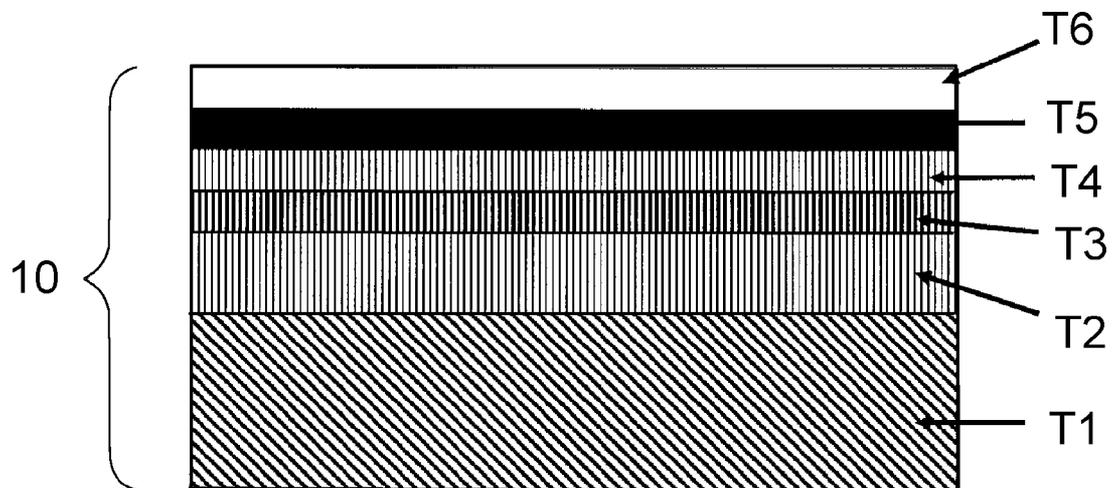
請求の範囲

- [請求項1] 圧下率90%以上で圧延加工された銅箔を結晶配向温度未満に保った状態で銅箔の表面をスパッタエッチングして表面の吸着物を除去する工程と、
非磁性の金属板の表面をスパッタエッチングして表面の吸着物を除去する工程と、
前記銅箔と前記金属板とを圧延ロールにより300MPa～1500MPaの加圧で接合する工程と、
前記接合した積層体を銅の結晶配向温度以上の温度に加熱して前記銅を結晶配向させる工程と、
前記積層体の銅側表面上に保護層をコーティングする工程と、を有することを特徴とする酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法。
- [請求項2] 前記銅箔のスパッタエッチングは、150℃未満の温度で実施することを特徴とする請求項1に記載の酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法。
- [請求項3] 前記非磁性の金属板のスパッタエッチングする工程は、銅箔の結晶配向温度未満に保った状態で基板の表面をスパッタエッチングして表面の吸着物を除去することを特徴とする請求項1又は2に記載の酸化物超電導線材用金属積層基板の製造方法。
- [請求項4] 非磁性の金属板と、
前記金属板上に銅層を有し、
さらに前記銅層の上層に保護層を有する酸化物超電導線材用金属積層基板であって、
前記保護層のC軸結晶配向率が99%以上であり、
かつ、前記銅層と前記金属板の密着強度が180°ピール強度で0.1N/cm以上であることを特徴とする酸化物超電導線材用金属積層基板。

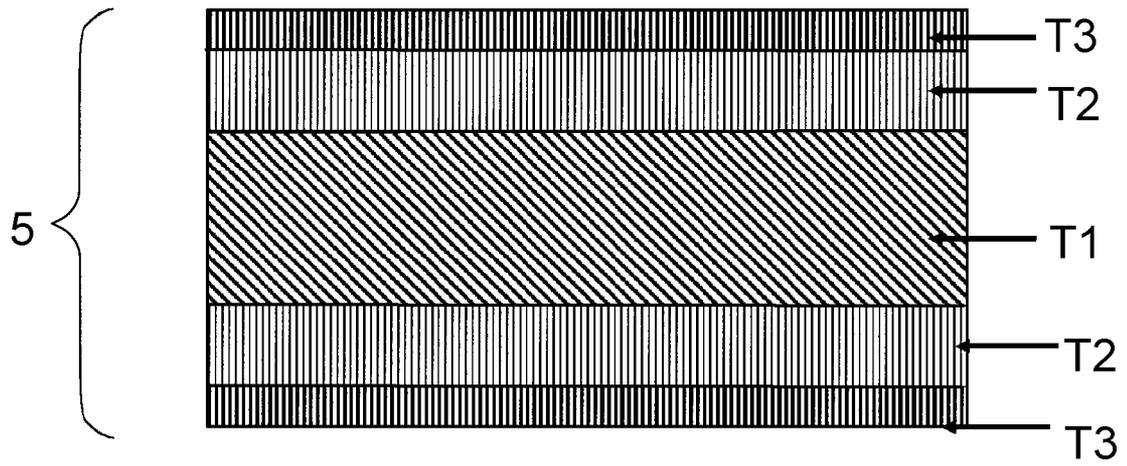
[図1]



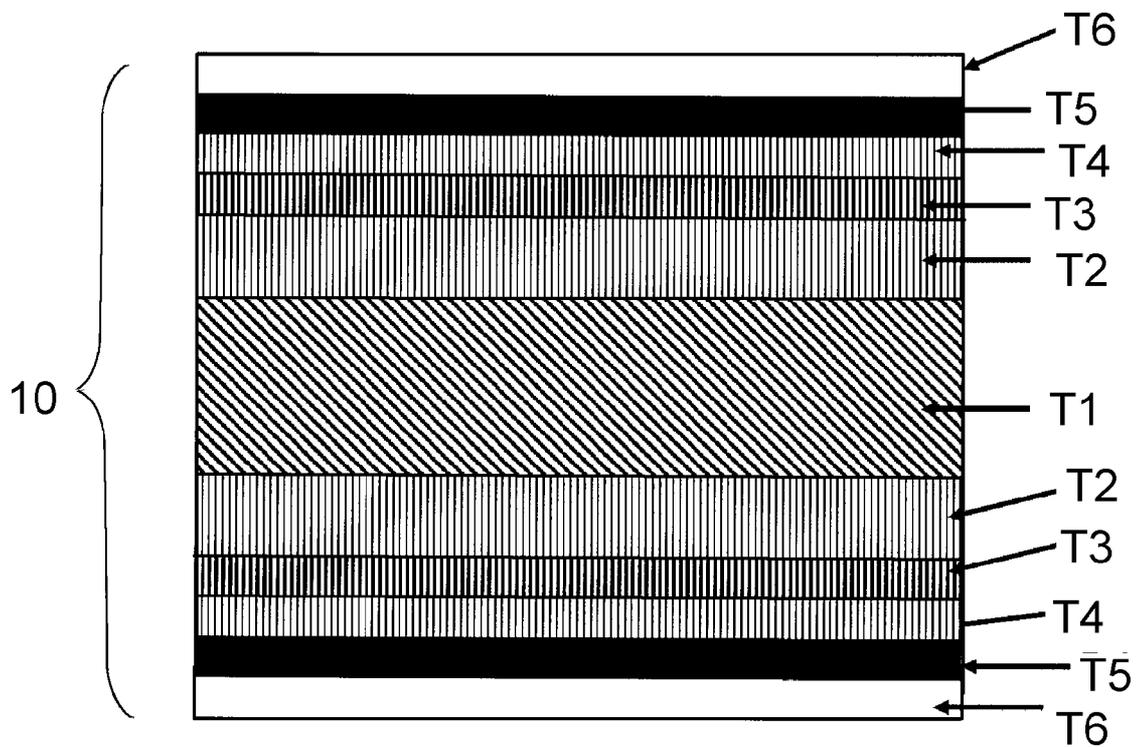
[図2]



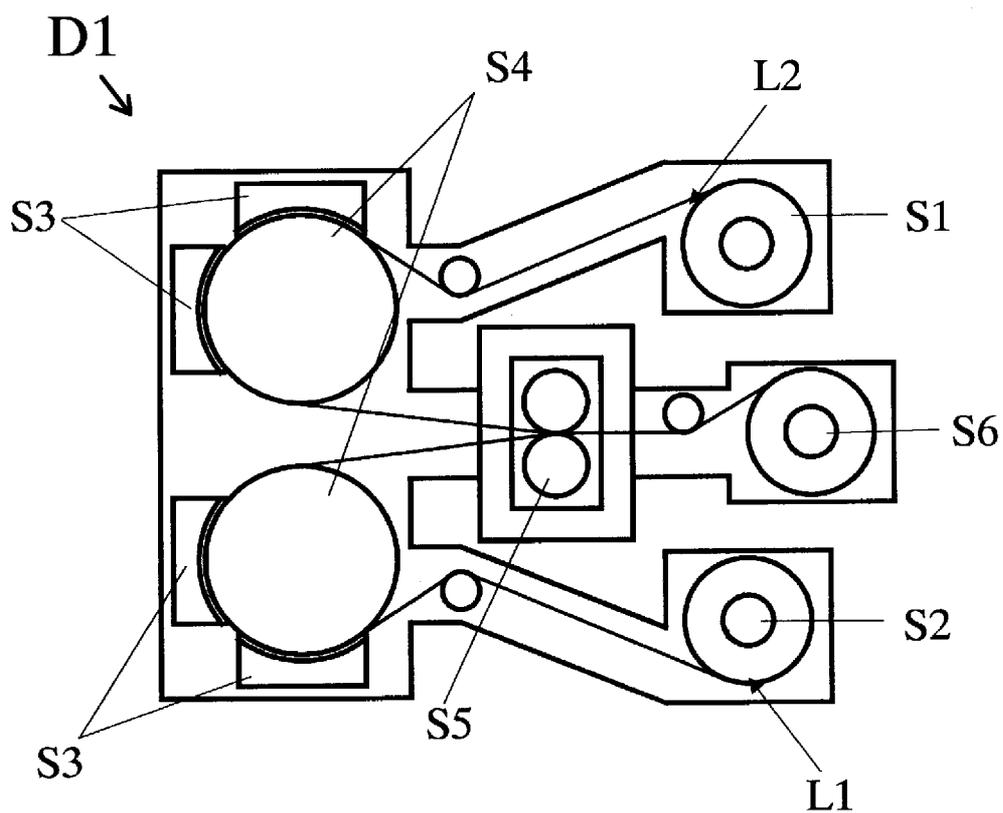
[図3]



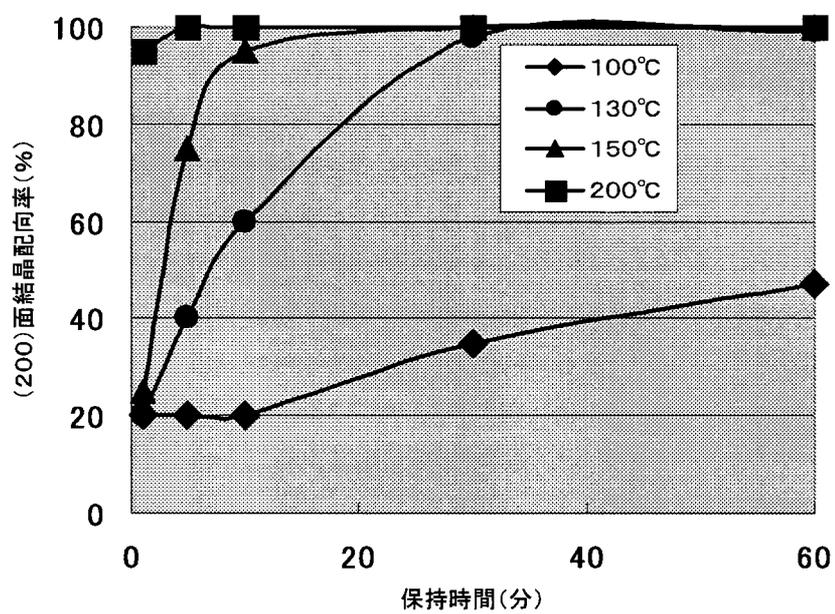
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B13/00(2006.01)i, B23K20/04(2006.01)i, C01G1/00(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C23F4/00(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)n, C22C9/02(2006.01)n, C22C9/04(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n, H01B12/06(2006.01)n
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)

H01B13/00, B23K20/04, C01G1/00, C22F1/08, C23F4/00, C22C9/00, C22C9/02, C22C9/04, C22F1/00, H01B12/06

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 A	JP 11-003620 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 06 January 1999 (06.01.1999), claims & US 6226858 B1 & EP 884787 A2 & EP 884787 A3 & DE 69841032 A	4 1-3
Y A	JP 2008-266686 A (Chubu Electric Power Co., Inc.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims & US 2008/0261072 A1 & EP 1982830 A2	4 1-3

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
06 October, 2010 (06.10.10)

Date of mailing of the international search report
19 October, 2010 (19.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-127847 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), claims (Family: none)	4 1-3
P, Y	JP 2010-118246 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 27 May 2010 (27.05.2010), claims & WO 2010/055651 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B13/00(2006.01)i, B23K20/04(2006.01)i, C01G1/00(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C23F4/00(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)n, C22C9/02(2006.01)n, C22C9/04(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n, H01B12/06(2006.01)n

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 (IPC))

Int.Cl. H01B13/00, B23K20/04, C01G1/00, C22F1/08, C23F4/00, C22C9/00, C22C9/02, C22C9/04, C22F1/00, H01B12/06

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
Y A	JP 11-003620 A (古河電気工業株式会社) 1999.01.06, 特許請求の 範囲 & US 6226858 B1 & EP 884787 A2 & EP 884787 A3 & DE 69841032 A	4 1-3
Y A	JP 2008-266686 A (中部電力株式会社) 2008.11.06, 特許請求の範 囲 & US 2008/0261072 A1 & EP 1982830 A2	4 1-3
Y A	JP 2006-127847 A (住友電気工業株式会社) 2006.05.18, 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	4 1-3

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06.10.2010	国際調査報告の発送日 19.10.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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

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
P Y	JP 2010-118246 A (東洋鋼板株式会社) 2010.05.27, 特許請求の範囲 & WO 2010/055651 A1	1 - 4