



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월29일

(11) 등록번호 10-1680756

(24) 등록일자 2016년11월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 12/06 (2006.01) *B32B 15/01* (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) *C22C 9/00* (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
H01L 39/24 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7030690
- (22) 출원일자(국제) 2010년07월08일
 심사청구일자 2015년03월02일
- (85) 번역문제출일자 2011년12월22일
- (65) 공개번호 10-2012-0038410
- (43) 공개일자 2012년04월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/004460
- (87) 국제공개번호 WO 2011/007527
 국제공개일자 2011년01월20일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2009-169531 2009년07월17일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 US20080261072 A1
 JP2010118246 A
 JP2008266686 A
 JP2006127847 A

- (73) 특허권자
도요 고한 가부시키가이샤
 일본국 도쿄도 치요다구 윤방쵸 2-12
스미토모덴키고교가부시키가이샤
 일본 오사카후 오사카시 쥬오쿠 기타하마 4쵸메
 5반33고
- (72) 발명자
오카야마 히로나오
 일본국 야마구치켄 쿠다마츠시 히가시토요이 129
 6반지 1 도요 고한 가부시키가이샤 기쥬츠 켄큐쇼
 나이
구로카와 테페이
 일본국 야마구치켄 쿠다마츠시 히가시토요이 129
 6반지 1 도요 고한 가부시키가이샤 기쥬츠 켄큐쇼
 나이
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 오주칠

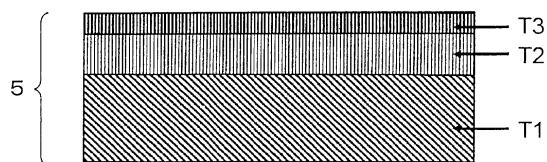
(54) 발명의 명칭 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판의 제조 방법

(57) 요 약

(과제) 구리를 고도로 배향시켜, 표면에 흠이나 흠이 생성되는 것을 방지하는 것이 가능한 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판의 제조 방법 및 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판을 제공한다.

(해결 수단) 압하율 90% 이상으로 압연 가공된 동박(銅箔)을 결정 배향 온도 미만으로 유지한 상태로 동박의 표면을 스퍼터 에칭하여 표면의 흡착물을 제거하는 공정과, 비(非)자성의 금속판의 표면을 스퍼터 에칭하여 표면의 흡착물을 제거하는 공정과, 상기 동박과 상기 금속판을 압연 롤에 의해 300MPa~1500MPa의 가압으로 접합하는 공정과, 상기 접합한 적층체를 구리의 결정 배향 온도 이상의 온도로 가열하여 상기 구리를 결정 배향시키는 공정과, 상기 적층체의 구리측 표면 상에 보호층을 코팅하는 공정을 갖는다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

난부 코우지

일본국 야마구치켄 쿠다마츠시 히가시토요이 1296
반지 1 도요 고한 가부시키가이샤 기쥬츠 켄큐쇼
나이

이소베 요시히코

일본국 야마구치켄 쿠다마츠시 히가시토요이 1296
반지 1 도요 고한 가부시키가이샤 기쥬츠 켄큐쇼
나이

고시로 타카시

일본국 야마구치켄 쿠다마츠시 히가시토요이 1296
반지 1 도요 고한 가부시키가이샤 기쥬츠 켄큐쇼
나이

가네코 아키라

일본국 야마구치켄 쿠다마츠시 히가시토요이 1302
반지 도요 고한 가부시키가이샤 쿠다마츠 코우죠우
나이

오타 하지메

일본국 오사카후 오사카시 코노하나쿠 시마야 1쵸
메 1반 3고 스미토모 덴키 고교 가부시키가이샤 오
사카세이사쿠쇼나이

오키 코타로

일본국 오사카후 오사카시 코노하나쿠 시마야 1쵸
메 1반 3고 스미토모 덴키 고교 가부시키가이샤 오
사카세이사쿠쇼나이

야마구치 타카시

일본국 오사카후 오사카시 코노하나쿠 시마야 1쵸
메 1반 3고 스미토모 덴키 고교 가부시키가이샤 오
사카세이사쿠쇼나이

오마츠 카즈야

일본국 오사카후 오사카시 코노하나쿠 시마야 1쵸
메 1반 3고 스미토모 덴키 고교 가부시키가이샤 오
사카세이사쿠쇼나이

명세서

청구범위

청구항 1

압하율 90% 이상으로 압연 가공된 동박(銅箔)을 결정 배향 온도 미만으로 유지한 상태로 동박의 표면을 스퍼터에 칭하여 표면의 흡착물을 제거하는 공정과,

비(非)자성의 금속판의 표면을 스퍼터에 칭하여 표면의 흡착물을 제거하는 공정과,

상기 동박과 상기 금속판을 압연 롤에 의해 300MPa~1500MPa의 가압으로 접합하는 공정과,

상기 접합한 적층체를 구리의 결정 배향 온도 이상의 온도로 가열하여 상기 구리를 결정 배향시키는 공정과,

상기 적층체의 구리측 표면 상에 보호층을 코팅하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 동박의 스퍼터 칭은, 150°C 미만의 온도에서 실시하는 것을 특징으로 하는 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 비자성의 금속판의 스퍼터 칭하는 공정은, 동박의 결정 배향 온도 미만으로 유지한 상태로 기판의 표면을 스퍼터에 칭하여 표면의 흡착물을 제거하는 것을 특징으로 하는 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판의 제조 방법.

청구항 4

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판의 제조 방법 및 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

우수한 고온 산화물 초전도 선재를 얻기 위해서는, 금속 기판 상에 결정 배향성이 높은 중간층(CeO_2 나 지르코니아 첨가 산화 이트륨(YSZ))과 초전도막(RE123막:RE:Y, Gd, Ho 등)을 형성할 필요가 있다.

[0003]

이들 산화물막의 성막 방법에는, 종래, 이온·어시스트·빔 성막법(IBAD법)이나, 미리 결정 배향시킨 금속 기판 상에 산화물을 성막해 가는 RABITS법이 알려져 있다.

[0004]

성막 속도 등, 장래의 생산 효율을 생각한 경우, RABITS법에 의해 제조하는 산화물 초전도 선재는 유리하지만, 초전도 특성을 향상시키려면 금속 기판을 고도로 결정 배향시켜 두는 것이 중요하다.

[0005]

이러한 금속 기판으로서는, 스테인레스 기판에 구리를 적층하여 구리를 고도로 결정 배향시키고, 그 위에 니켈의 중간층을 적층하는 기판이 개시되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

[0006]

또한, 이러한 금속 기판의 제조 방법으로서, 고압하된 구리를 가열 처리하여 고도로 결정 배향시켜, 이것을 스테인레스 기판에 냉간 압연에 의해 적층하고, 그 위에 니켈층을 적층하는 기술이 개시되어 있다(예를 들면, 특

허문헌 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2006-127847호
 (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2008-266686호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그러나, 특허문헌 1에 개시된 제조 방법은, 스테인레스 기판에 적층된 구리의 배향성이 충분하지 않아, 표면에 흠이나 흠이 생성될 우려가 있다는 문제가 있다.
- [0009] 또한, 특허문헌 2에 개시된 제조 방법은, 구리를 결정 배향시키고 나서 냉간 압연에 의해 스테인레스 기판에 적층하는 수단을 채용하고 있으며, 결정 배향한 구리를 압연하게 되기 때문에, 이 압연에 의해 구리의 배향 저하나 구리의 표면에 흠이나 흠이 생기는 경우가 있다. 이 때문에, 그 위에 적층하는 니켈층, 초전도층 등의 배향이 저하되어 버려, 초전도체의 특성이 저하될 우려가 있다는 문제가 있다.
- [0010] 본 발명은, 이러한 과제를 해결하고, 구리를 고도로 배향시켜, 표면에 흠이나 흠이 생성되는 것을 방지하는 것이 가능한 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 구리의 압하 상태의 변화를 적게 하여 구리를 기판에 적층할 수 있고, 그 후의 가열 처리에 의해 압하된 구리를 배향시킬 때에 구리를 고도로 배향시킬 수 있는, 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 가압 조건을 제어함으로써 기판에 요구되는 밀착력을 구리의 고배향과 동시에 실현할 수 있는, 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] (1) 본 발명의 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판의 제조 방법은,
- [0014] 압하율 90% 이상으로 압연 가공된 동박(銅箔)을 결정 배향 온도 미만으로 유지한 상태로 동박의 표면을 스퍼터에 칭하여 표면의 흡착물을 제거하는 공정과, 비(非)자성의 금속판의 표면을 스퍼터에 칭하여 표면의 흡착물을 제거하는 공정과,
- [0015] 상기 동박과 상기 금속판을 압연 롤에 의해 300MPa~1500MPa의 가압으로 접합하는 공정과,
- [0016] 상기 접합한 적층체를 구리의 결정 배향 온도 이상의 온도로 가열하여 상기 구리를 결정 배향시키는 공정과,
- [0017] 상기 적층체의 구리측 표면 상에 보호층을 코팅하는 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0018] (2) 본 발명의 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판의 제조 방법은, 상기 (1)에 있어서, 상기 동박의 스퍼터에 칭은, 150°C 미만의 온도로 실시하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] (3) 본 발명의 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판의 제조 방법은, 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 비자성의 금속판의 스퍼터에 칭하는 공정은, 동박의 결정 배향 온도 미만으로 유지한 상태로 기판의 표면을 스퍼터에 칭하여 표면의 흡착물을 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] (4) 본 발명의 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판은,
- [0021] 비자성의 금속판과,
- [0022] 상기 금속판 상에 구리층을 갖고,
- [0023] 추가로 상기 구리층의 상층에 보호층을 갖는 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판으로서,

- [0024] 상기 보호층의 C축 결정 배향률이 99% 이상이고,
- [0025] 그리고, 상기 구리층과 상기 금속판의 밀착 강도가 180° 필 강도(peel strength)로 0.1N/cm 이상인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 의하면, 구리를 기판에 적층한 후에 가열 처리를 하여 구리의 결정 배향을 행하기 때문에, 종래 기술에 비해, 구리를 고도로 배향시켜, 표면에 흠이나 흠이 생성되는 것을 방지하는 것이 가능해진다.
- [0027] 또한, 구리의 결정 배향 온도 미만으로 동박 및 비자성 금속판의 표면을 스퍼터 에칭함으로써, 동박을 재결정시키는 일 없이 에칭 전의 동박과 동(同)정도의 결정 상태를 유지한 채 흡착물을 제거할 수 있고, 그리고 압하 조건을 제어함으로써 동박의 결정 상태를 에칭 전의 동박과 동정도로 유지한 채 충분한 밀착력을 확보하는 것이 가능해진다. 이와 같이 접합 조건을 제어함으로써, 적층 후도 에칭 전의 동박과 같은 정도의 결정 상태를 유지할 수 있기 때문에, 그 후의 가열 처리에 의해 구리를 고도로 결정 배향시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판(5A)의 구성을 나타내는 개략 단면도이다. 도 2는 본 발명의 제조 방법의 참고 형태인 산화물 초전도 선재(10A)의 구성을 나타내는 개략 단면도이다. 도 3은 본 발명의 제조 방법의 참고 형태인 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판(5B)의 구성을 나타내는 개략 단면도로, 비자성 금속판(T1)의 양면에 표면 활성화 접합으로 동박(T2)을 붙여, 열처리 후, 양면에 Ni의 보호층(T3)을 코팅한 형태를 나타낸다. 도 4는 본 발명의 제조 방법의 참고 형태인 산화물 초전도 선재(10B)의 구성을 나타내는 개략 단면도이다. 도 5는 본 발명에서 사용되는 표면 활성화 접합 장치의 개략도를 나타낸다. 도 6은 본 발명의 제조 방법에서 이용한, 200ppm Ag 첨가 압연 동박(200) 면의, 결정 배향률과 열처리 유지 시간과의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0030] 본 발명의 실시 형태의 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판의 제조 방법에 있어서는, 압하율 90% 이상으로 압연 가공된 동박을 결정 배향 온도 미만으로 유지한 상태로 동박의 표면을 스퍼터 에칭하여 표면의 흡착물을 제거하고,
- [0031] 비자성의 금속판의 표면을 스퍼터 에칭하여 표면의 흡착물을 제거하며,
- [0032] 동박과 금속판을 압연 롤에 의해 300MPa~1500MPa의 가압으로 접합하고, 접합한 적층체를 구리의 결정 배향 온도 이상의 온도로 가열하여 구리를 결정 배향시켜, 적층체의 구리측 표면 상에 보호층을 코팅한다.
- [0033] 도 1은, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판(5A)의 구성을 나타내는 개략 단면도이다.
- [0034] 도 1에 나타내는 바와 같이, 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판(5A)은, 금속 기판이 되는 비자성 금속판(T1), 비자성 금속판(T1) 상에 적층된 동박(T2)(구리층), 동박(T2)의 위에 코팅된 Ni층(보호층)(T3)으로 이루어진다.
- [0035] <비자성 금속판>
- [0036] 비자성 금속판(T1)으로서는, 동박의 보강판의 역할을 위해 이용되며, 산화물 초전도 선재가 사용되는 77K아래에서 비자성(반강자성체 또는 상자성체)의 동박보다 고강도인 것을 들 수 있다.
- [0037] 또한, 비자성 금속판(T1)은, 최대한 연화된 상태, 소위 소둔재(0재)가 바람직하다.
- [0038] 이 이유는, 접합 상대인 동박이 고압하율로 냉간 압연되어 경화된 것을 사용하기 때문에, 전술한 접합 계면의

접촉 면적을 최대한 저압하에서 확보시켜, 압연 후의 흡을 저감시키기 위해서이다.

[0039] 비자성 금속판(T1)의 구체예로서, 예를 들면 SUS316L 등의 스테인레스 강판의 소둔재 등을 들 수 있으며, 예를 들면, 그 두께를 0.05mm 이상 0.2mm 이하인 것으로 하는 것이 바람직하다.

[0040] 0.05mm 이상으로 하는 이유는 비자성 금속판(T1)의 강도의 확보이고, 0.2mm 이하로 하는 이유는 초전도재를 가공할 때의 가공성 확보를 위해서이다.

[0041] <동박>

[0042] 동박(T2)은, 압하율 90% 이상으로 냉간 압연된 구리 또는 구리 합금(본 명세서에 있어서는 양자를 아울러 동박이라고 하는 경우가 있음)으로 이루어지는, 소위 풀하드재(full hard material)를 이용하는 것이 바람직하다.

[0043] 압하율 90% 이상으로 하는 이유는, 압하율 90% 미만의 동박은, 후에 행하는 열처리에 있어서 Cu가 배향되지 않을 우려가 있기 때문이다.

[0044] 또한, 동박(T2)의 두께는, 강도면이나 가공성의 점에서, 두께 7μm 이상 50μm 이하인 것이 바람직하다.

[0045] 또한, 동박의 조성은, Cu 기지(基地) 중에, Ag, Sn, Zn, Zr, O, N 등의 첨가 원소를 토텔로 100ppm 이상, 1% 이하 첨가한 것인 것이 바람직하다.

[0046] 이들 원소를 100ppm 이상 첨가함으로써, Cu를 고용 강화함과 함께, 결정 배향성이 순구리에 비해 향상되어, 동일한 압하율로, 보다 높은 2축 배향성을 얻을 수 있다. 그러나, 이들 첨가 원소의 토텔 첨가량이 1%를 초과하면, Cu 기지 중에 산화물 등이 형성되어, 표면 청정성에 악영향을 미친다. 또한, 결정 배향성이 나빠지는 경우도 있다.

[0047] 또한, 상기 첨가 원소 중에서도, Ag 첨가의 효과는 결정 배향성의 향상에 특히 효과가 있어, Ag 첨가량을 200ppm~300ppm로 하는 것이 바람직하다.

[0048] <보호층>

[0049] 본 실시 형태의 제조 방법에 의해 제조되는 금속 적층 기판은, 산화물 초전도 선재용으로서, 후의 공정에서 CeO₂나 YSZ 등의 산화물 중간층이 600°C 이상의 고온 산화 분위기 중에서 성막된다. 그 때문에, 직접 구리 표면 상에 상기 산화물 중간층을 코팅하는 것은, 구리의 표면 산화가 기인으로 밀착성을 균일하게 확보하는 것이 곤란해지는 경우가 있어, 상기 열처리 후에 동박 표면 상에 Ni층을 코팅하는 것이 바람직하다.

[0050] 상기 Ni층의 코팅의 방법은, 동박의 고도의 2축 결정 배향성을 잇도록, 에피택셜 성장하는 방법이면 뛰든지 좋지만, 생산성을 고려하면, 전해 Ni 도금법이 바람직하다.

[0051] 전해 Ni 도금은, 통상의 와트욕, 염화물욕이나 술파민산욕 등의 무광택 도금 및 반광택 도금이면 어느 욕을 이용하여 실시해도 좋다.

[0052] Ni가 강자성체이기 때문에, Ni 도금층의 두께는 최대한 얇은 편이 좋고, 후의 산화물 중간층을 성막할 때, 하지(base)의 금속 확산을 방지할 필요가 있어, 1μm~3μm로 하는 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서 Ni막에는 Ni 합금막도 포함된다.

[0053] <제조 방법>

[0054] 도 1에 나타내는 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판(5A)은, 비자성 금속판(T1)과 동박(T2)을 세정 후, 압연 롤로 접합하여 적층한다.

[0055] 세정 방법은, 건식, 습식, 습식·건식 병용, 어느 방법으로 행해도 좋다.

[0056] 건식의 경우, 진공 중에서의 불활성 가스(Ar, Ne 등)에 의한 스퍼터, 이온 범에 의한 에칭 등의 처리를 실행하는 것이 바람직하다.

[0057] 습식의 경우, 일반의 황산 산세, 알칼리 세정액 등에 담근(dip) 후, 전해에 의한 탈지 처리 후, 세면, 건조하도록 한다.

[0058] 또한, 금속판과 동박과의 접합 처리의 생산성을 생각하면, 도 5에 나타내는 바와 같은 진공 클래드 연속 장치(D1)로, 압연 롤에 의한 압하 전에 연속적으로 건식 에칭을 행하여, 표면의 흡착층이나 산화막층을 제거하는 방법이 바람직하게 채용된다.

- [0059] 도 5에 나타내는 바와 같이, 비자성의 금속판(L1) 및 동박(L2)을, 폭 150mm~600mm의 장착 코일로서 준비하여, 표면 활성화 접합 장치(D1)의 리코일러부(S1, S2)의 각각에 설치한다. 리코일러부(S1, S2)로부터 반송된 비자성의 금속판(L1) 및 동박(L2)은, 연속적으로 표면 활성화 처리 공정으로 반송되어, 거기에서 접합되는 2개의 면을 미리 활성화 처리한 후, 냉간 압접한다.
- [0060] 표면 활성화 처리 공정에서는, 접합면을 갖는 비자성의 금속판(L1)과 동박(L2)을 각각 어스 접지한 한쪽의 전극 A(S3)로 하고, 절연 지지된 다른 전극 B(S4)와의 사이에 1~50MHz의 교류를 인가하여 글로 방전을 발생시키고, 그리고 글로 방전에 의해 발생한 플라즈마 중에 노출되는 전극의 면적이 전극 B의 면적의 1/3 이하로 스퍼터 에칭 처리함으로써 행해진다. 불활성 가스로서는, 아르곤, 네온, 크세논, 크립톤 등이나, 이들을 적어도 1종류 포함하는 혼합 기체를 적용할 수 있다.
- [0061] 스퍼터 에칭 처리에서는, 비자성의 금속판(L1) 및 동박(L2)이 접합되는 면을 불활성 가스에 의해 스퍼터함으로써, 표면 흡착층 및 표면 산화막을 제거하여, 접합되는 면을 활성화시킨다. 이 스퍼터 에칭 처리 중은, 전극 A(S3)가 냉각 룰의 형태를 취하고 있어, 각 반송 재료의 온도 상승을 막고 있다.
- [0062] 그 후, 연속적으로 압접 를 공정(S5)으로 반송하여, 활성화된 면끼리를 압접한다. 압접하의 분위기는, O₂ 가스 등 존재하면, 반송 중, 활성화 처리된 면이 재산화되어 밀착에 영향을 미친다. 상기 압접 공정을 거쳐 밀착시킨 적층체는, 권취 공정(S6)까지 반송되어, 거기에서 권취된다.
- [0063] 또한, 상기 비자성의 금속판 표면의 스퍼터 에칭 공정에 있어서, 접합면의 흡착물은 완전히 제거되지만, 표면 산화층은 완전히 제거할 필요는 없다. 표면 전체에 산화층이 잔류되어 있어도, 접합 공정에서 압하율을 높여, 접합면에서의 마찰에 의해 소지(素地)를 노출시킴으로써, 금속판과 동박과의 접합성을 확보할 수 있기 때문이다.
- [0064] 또한, 건식 에칭으로 산화층을 완전히 제거하려고 하면, 고(高)플라즈마 출력, 또는 장시간의 에칭이 필요해져, 재료 온도가 상승되어 버린다. 동박의 재결정 개시 온도는 150°C 부근이기 때문에, 스퍼터 에칭 처리 중에 있어서, 동박 온도가 150°C 이상으로 상승하면 동박의 재결정이 일어나, 동박은 접합 전에 결정 배향되어 버리게 된다. 결정 배향된 동박을 압연하면, 동박에 변형이 도입되어, 동박의 2축 결정 배향성이 열화된다. 이 경우, 압연으로 도입된 변형이 경미하기 때문에, 후의 열처리를 행해도 고도로 결정 배향시킬 수는 없다.
- [0065] 이러한 이유에서, 스퍼터 에칭 공정에서는, 동박의 온도를 150°C 미만으로 유지할 필요가 있다. 바람직하게는, 상온~100°C 이하로 유지한다.
- [0066] 또한, 비자성의 금속판을 스퍼터 에칭하는 처리에 있어서도, 고플라즈마 출력으로 처리하거나, 시간을 들여 금속판 온도를 150°C 이상으로 하거나 하면, 진공 조건에 따라서는 금속판이 가열되고, 압연시의 동박과의 접촉으로 동박 온도가 상승하여, 압연과 동시에 동박의 재결정이 일어나, 2축 결정 배향성이 열화될 우려가 있다.
- [0067] 이 때문에, 비자성의 금속판의 스퍼터 에칭 공정에 있어서도, 금속판의 온도를 150°C 미만으로 유지하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 상온~100°C로 유지하는 것이 좋다. 이때의 진공도는, 표면으로의 재흡착물을 방지하기 위해 높은 것이 바람직하지만, 10⁻⁵Pa 이상 10⁻²Pa 이하이면 좋다.
- [0068] 또한, 비자성의 금속판 표면이나 동박 표면으로의 산소의 재흡착에 의해 양자 간의 접합성이 저하되기 때문에, 비산화 분위기 중, 예를 들면 Ar 등의 불활성 가스 분위기 중에서 가압 접합을 행하는 것도 바람직하다.
- [0069] 압연 룰에 의한 가압은, 접합 계면의 밀착 면적의 확보 및, 일부 표면 산화막층을 압하시의 접합 계면에서 일어나는 마찰에 의해 박리시켜, 소지를 노출시키기 위해 행하며, 300MPa 이상 가하는 것이 바람직하다.
- [0070] 스퍼터 에칭에 의해 흡착물층을 제거하고, 300MPa 이상의 가압에 의해, 접합의 밀착 강도는 180° 펠 강도로 0.1N/cm 이상을 얻을 수 있다.
- [0071] 특히, 금속판은 강도 보강재이며, 접합하는 동박도 풀하드로 되어 있어, 양재료 모두 단단하다. 그 때문에 600MPa 이상 1.5GPa 이하에서의 가압이 바람직하다.
- [0072] 가압은 이 이상 가해도 좋고, 압하율로 30%까지는 후의 열처리 후에 결정 배향성이 열화되지 않는 것은 확인되어 있다.
- [0073] 그러나, 이 이상의 가공을 가하면, 동박 표면에 크랙이 발생함과 함께 압연, 열처리 후의 동박의 결정 배향성이 나빠진다.

- [0074] 압연 룰에 의한 동박과 비자성의 금속판을 접합 공정 후, 동박을 결정 배향시키기 위해, 적층체를 열처리하고, 동박(T2)을 2축 결정 배향시킨 후, 동박(T2)축 표면에, 보호층(T3)을 형성시킨다. 열처리 온도는, 동박과 비자성의 금속판 간의 밀착이 충분히 취해져 있으면 150°C 이상의 온도에서 행하면 좋다.
- [0075] 본 실시 형태에서는, 비자성의 금속판으로서 스테인레스 강판의 소둔재를 이용한 경우, 열처리에서 강도는 거의 변화하지 않는다.
- [0076] 또한, 소둔을 행하지 않는 압연재를 이용한 경우라도, 600°C 이상의 고온에 있어서도 열처리 시간이 1분~10분 정도에서는 큰 강도 저하는 없고, 강도 보강재로서의 역할을 충분히 완수한다.
- [0077] 실시예 1
- [0078] 이하, 실시예에 의해, 본 발명의 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판의 제조 방법을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0079] 표 1은, 폭 200mm로 두께 18 μ m의 Ag \ominus 200ppm 첨가된 고압하 동박 및 100 μ m 두께의 SUS316L(소둔재)를, 도 5와 같은 표면 활성화 접합 장치를 이용하여, 통판 시켰을 때의 Ar 스퍼터 에칭 시간과 그 후의 접합 공정에서의 압연 룰로의 가압과 접합한 재료의 밀착 강도(180° 퀘 강도)와의 관계를 나타내고 있다.
- [0080] 스퍼터 에칭은, 0.1Pa 하에서, 플라즈마 출력을 200W로 하여, 통판 속도를 변화시켜 접합면으로의 스퍼터 조사 시간을 변화시켰다.
- [0081] 또한 압연 룰로의 가압을 100MPa~1500MPa로 변화시켜 접합을 행했다. 또한, 구리가 스퍼터 에칭 중, 온도가 상승하여, 결정 구조가 변화하지 않았는지를 확인하기 위해, 접합 후의 샘플은, X선 회절에 의한 $\Theta/2\Theta$ 측정에 의해, (200)면의 C축 결정 배향을 측정했다.
- [0082] 여기에서는 접합 후, (200)면 결정 배향률 30%까지를 결정 배향(재결정) 발생이 없도록 하여, 그 이상의 경우를 (200)면 결정 배향이 발생했다고 판단했다.

표 1

실험예	스퍼터 에칭 시간 (초)	에칭 후의 Cu 결정 배향 (재결정)	가압 (MPa)	밀착 강도 (N/cm)	비 고
비교 실험예 1-1	0	없음	1500	0	스퍼터 에칭 없음
비교 실험예 1-2	2	없음	300	0	흡착물 제거 불충분
비교 실험예 1-3	2	없음	600	0	
비교 실험예 1-4	2	없음	1500	0	
비교 실험예 1-5	20	없음	100	0	
실험예 1-1	20	없음	300	0.1	흡착물 완전 제거. 단 산화층은 잔류
실험예 1-2	20	없음	600	0.5	
실험예 1-3	20	없음	1200	3.0	
비교 실험예 1-5	40	발생	600	1.0	(200) 결정 배향 (재결정) 발생
비교 실험예 1-6	60	발생	600	5.0	
비교 실험예 1-7	300	발생	300	20	흡착물 산화층 완전 제거. 단 스퍼터 에칭 중, 동박에 (200) 결정 배향 발생

[0083]

[0084] 여기에서, 접합 후의 샘플을, X선 회절에 의한 $\Theta/2\Theta$ 측정에 의해, (200) 면의 C축 결정 배향을 측정한 이유를, 도 6을 이용하여 설명한다.

[0085]

도 6은, 200ppm Ag 첨가의 압연 동박 (200) 면의, 결정 배향률과 열처리 유지 시간과의 관계를 나타내고 있다.

[0086]

열처리 후, 결정 배향률은, X선 회절 장치로 $\Theta/2\Theta$ 측정을 행하고, (200) 면의 C축 배향에 대해서 측정을 행했다.

[0087]

C축 배향은, (111) 면, (200) 면, (220) 면 및 (311) 면의 X선 회절 강도의 토텔($\Sigma I(hkl)$ 로 나타냄)인 (200) 면의 X선 회절 강도($I(200)$ 로 나타냄)의 비율을 나타내고, (200) 면 결정 배향률= $I(200)/\Sigma I \times 100\%$ 로 나타난다.

[0088]

본 실시예에서 이용하는 동박에서는, 열처리가 없는 압연 가공 상태에서는, (200) 면은 20%~30% 정도이다.

[0089]

도 6으로부터, 150°C보다 낮은 열처리에 있어서, 1분 정도의 유지에서는 결정 배향에 변화는 없는 것을 알 수 있다.

[0090]

그러나, 그 이상 유지한 경우, 특히 150°C 이상의 온도에서는, 구리의 재결정은 급속히 진행되어, (200) 면이 급격하게 증가해 간다.

[0091]

이 점에서, 이하와 같이 말할 수 있다.

[0092]

즉, 본 발명에 있어서의 제조 방법에 있어서, 동박과 금속 기판의 접합을, 접합 전, 스퍼터 에칭을 행하는 경우, 고출력으로 처리 시간이 길어지면, 플라즈마로 동박 온도가 상승하여, 동박이 재결정을 일으켜, 접합 전에 결정 배향되어 버릴 우려가 있다.

- [0093] 그 경우, 압접 공정의 둘 압연으로 동박에 변형이 도입되어 결정 배향이 열화되어 버린다. 일단 고압하에서 가공한 동박이 재결정에 의해 고결정 배향 상태가 얻어져도, 그 후에 변형이 도입되어, 배향이 열화되면, 열처리 등에 의해 결정 배향을 회복시키려고 해도 어렵다.
- [0094] 따라서, 스퍼터 에칭에 있어서는, 적어도 150°C 미만으로 유지되어, 최대한 단시간으로 처리하는 것이 필요하다.
- [0095] 다음으로, Ni층 코팅 전의 Cu/SUS316L 적층 금속 기판의 특성 결과를 비교예와 함께 나타낸다.
- [0096] 표 1로부터 다음과 같은 것을 알 수 있다. 즉, 스퍼터 에칭을 거치지 않는 경우(0초)나, 또는 2초로 단시간으로 흡착물이 완전히 제거되어 있지 않은 경우는, 가압을 1500MPa까지 올려도 밀착되지 않는다(밀착 강도=0). 이 결과를, 비교 실험에 1~4에 나타낸다.
- [0097] 또한, 에칭 시간을 연장하여(20초), 산화막은 잔류되기는 하지만, 흡착물을 완전히 제거한 상태로 한 경우, 압연 둘에 의한 가압이 100MPa로 낮은 경우에 있어서도 밀착 강도는 거의 없다(밀착 강도=0).
- [0098] 이 결과를, 비교 실험에 5에 나타낸다.
- [0099] 가압을 300MPa 이상으로 하면, 동박과 스테인레스 강판은, 밀착 강도는 낮기는 하지만(밀착 강도=0.1~3.0) 밀착되어, 가압력을 증가시킴과 함께 밀착 강도도 상승한다. 이 결과를, 실험에 1~3에 나타낸다.
- [0100] 또한, 비교 실험에 6~7과 같이 스퍼터 에칭 시간을 60초, 300초로 길게 하여, 흡착물 및 표면 산화물층을 제거해 가면, 밀착 강도는 높아져 가기는 하지만, 스퍼터 에칭 중에 구리가 재결정을 일으켜, 결정 배향이 일어나 버린다.
- [0101] 상기와 같은 상황에서 클래드(clad) 압접되면, 동박에 변형이 재도입되어, 일단 갖추어진 결정 배향성이 열화되어 버린다.
- [0102] 여기에서, 본 실험에 사용한 동박 및 스테인레스 강판의 산화 피막 두께는, 접합 전, Auger 전자 현미경에 의해 두께 측정하여, 각각 5nm, 10nm였다.
- [0103] RF 출력 200W에서의 Ar 스퍼터 속도는, Si의 스퍼터를 표준 측정하여, 스퍼터링률에 의해 구리 및 스테인레스의 스퍼터 속도를 구했다.
- [0104] 예를 들면, 스테인레스 표면의 산화막을 완전히 제거하려면, 본 접합 장치 중의 스퍼터 장치에서는 RF 출력 200W에서 5분이었다.
- [0105] 표 1의 비교란에 기재된 표면 상태는, 이러한 점에서 스퍼터 에칭 후의 표면 상태가 상정된다.
- [0106] 이러한 스퍼터 기술에 대해서, 장치의 취급, 막의 측정, 평가법 등에 대해서 이하의 문헌을 참고로 했다.
- [0107] 참고 문헌 : 스퍼터법에 의한 박막 작성 기술(장치 취급·막의 측정·평가와 각종 응용의 실제) P. 29, 발행소 : 경영 개발 센터 출판(1985년)
- [0108] 실시예 2
- [0109] 표 2는, 실시예 1에서 나타낸 Cu/SUS316L 적층 기판을 비산화 분위기 중에서 150°C~950°C에서, 5분~4시간 유지 후의 동박측의 (200) 면결정 배향도, 그리고 열처리 후, 동박 표면측에 1μm 두께의 Ni 도금을 행했을 때의 보호층(Ni층)의 (200) 면결정 배향도 및 C축 결정 배향률을 비교 실험예와 함께 나타내고 있다.
- [0110] Ni 도금은, 일반의 와트욕을 사용하고, 전류 밀도를 4A/dm², 욕 온도를 60°C, pH3으로 행했다. 또한, 결정 배향도는, X선 회절 장치를 이용하여, Cu(111) 및 Ni(111)의 극점도를 측정하여, α = 35° 으로 나타나는 4개 피크의 반값폭 △Φ(°)을 측정했다.

표 2

실험예	재료	열처리 온도(°C)	시간(분)	C u 의 $\Delta \Phi$ (°)	N i 의 $\Delta \Phi$ (°)	비고
비교 실험예 2-1	실시예 1의 실험예 1-2 샘플을 사용 스퍼터 시간 20초 가압 600MPa	100	5	불측정	불측정	보호층(Ni층)의 결정 배향이 없기 때문에 측정하지 않음
비교 실험예 2-2		150	5	불측정	불측정	보호층(Ni층)의 C축 결정 배향률이 80% 이하가 되어 측정하지 않음
실험예 2-1		150	30	6. 5	6. 6	보호층(Ni층)의 C축 결정 배향률 99% 이상
실험예 2-2		150	240	5. 0	5. 1	보호층(Ni층)의 C축 결정 배향률 99% 이상
실험예 2-3		750	5	5. 7	5. 7	보호층(Ni층)의 C축 결정 배향률 99% 이상
실험예 2-4		850	5	5. 6	5. 6	보호층(Ni층)의 C축 결정 배향률 99% 이상
실험예 2-5		950	5	5. 3	5. 3	보호층(Ni층)의 C축 결정 배향률 99% 이상
비교 실험예 2-3	실시예 1의 비교 실험예 1-5 샘플을 사용 스퍼터 시간 120초 가압 300MPa	150	240	6. 8	7. 0	
비교 실험예 2-4		750	5	6. 7	7. 4	보호층(Ni층)의 C축 결정 배향률 80% 이하
비교 실험예 2-5		850	5	불측정	불측정	보호층(Ni층)의 C축 결정 배향률 60% 이하이기 때문에 불측정

[0111]

표 2의 결과로부터 다음과 같은 것을 알 수 있다.

[0113]

즉, 실시예 1에서 나타낸 양호한 조건(스퍼터 시간 20초, 가압 600MPa)으로 제작한 Cu/SUS316L 적층 금속판을 100°C에서 1분간 열처리해도 구리는 재결정되지 않기 때문에, 2축 결정 배향은 일어나지 않지만, 150°C에서는 30분 이상, 그 이상의 온도에서는 더욱 단시간의 유지로 $\Delta \Phi$ 는 6° 이하가 된다.

[0114]

특히, 150°C로 저온으로 열처리하는 경우는, 유지 시간을 장시간하면 $\Delta \Phi$ 는 저하, 즉 2축 결정 배향성이 향상된다.

[0115]

또한, 고온 단시간으로 열처리하는 경우에서는, 온도의 상승과 함께 $\Delta \Phi$ 는 저하되어, 2축 결정 배향성이 향상되어 간다.

[0116]

비교예로서, 실시예 1에서 나타낸 비교 실험예 1-5(스퍼터 시간 120초, 가압 300MPa)의 금속 적층 기판을 열처리했을 때의 구리의 $\Delta \Phi$ 도 나타낸다.

[0117]

이 샘플은, 접합 전에 한 번 결정 배향을 일으키고, 그 후 접합 공정에서 300MPa의 가압이 이루어지고 있기 때문에, 변형이 도입되어 있다.

[0118]

그 때문에, 열처리 후에 있어서도 2축 결정 배향성이 열화되어 있어, $\Delta \Phi$ 는 6° 이상의 값을 나타내고 있다.

[0119]

또한, 이 샘플을 850°C로 비교적 고온으로 열처리하면, 변형 도입이 원인으로 2차 재결정이 발생하여, 결정 배향성이 크게 무너져 버린다.

[0120]

<본 발명의 참고 형태>

[0121]

이하에, 본 발명의 제조 방법을 이용하여 제조한 참고 형태를 나타낸다.

[0122]

도 2는, 도 1의 산화물 초전도 선재용 금속 적층(5A) 상에, 중간층(T4), 산화물 초전도체층(T5), 보호막

(T6)을, 순차 적층한 산화물 초전도 선재(10A)의 구성을 나타내는 개략 단면도이다.

[0123] 산화물 초전도 선재(10A)는, 보호층(T3) 상에, CeO₂, YSZ, SrTiO₃, MgO 등의 중간층을 스퍼터법 등 이용하여 예피택셜 성막하고, Y123계 박막 등의 초전도체층을 레이저 어블레이션법(laser ablation) 등에 의해 성막하고, 이 초전도체층의 위에 추가로 보호막으로서 Ag, Cu 등을 적층함으로써 제조된다.

[0124] 도 3은, 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판이며, 비자성 금속판(T1)의 양면에 표면 활성화 접합으로 동박(T2)을 붙이고, 열처리 후, 양면에 Ni층의 보호층(T3)을 부여시켜 형성한 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판(5B)의 구성을 나타내는 개략 단면도이다.

[0125] 도 4는, 도 3의 산화물 초전도 선재용 금속 적층 기판을 이용한 산화물 초전도 선재(10B)의 구성을 나타내는 개략 단면도이다.

산업상 이용가능성

[0126] 본 발명에 의하면, 구리를 기판에 적층한 후에 가열 처리를 하여 구리의 결정 배향을 행하기 때문에, 종래 기술에 비해, 구리를 고도로 배향시켜, 표면에 흄이나 흄이 생성되는 것을 방지하는 것이 가능하고, 구리의 결정 개시 온도 미만의 온도로 유지하여 구리를 스퍼터 예칭함으로써 구리의 압하 상태의 변화를 종래 기술보다도, 적게 하여 구리를 기판에 적층할 수 있고, 그 후의 가열 처리에 의해 압하된 구리를 배향시킬 때에 종래 기술에 비해 구리를 고도로 배향시킬 수 있다. 또한, 구리의 결정 개시 온도 미만의 온도로 유지하여 구리를 스퍼터 예칭하기 때문에 구리 표면에 산화층이 잔류될 가능성이 높고, 종래 기술이면 구리와 기판과의 밀착이 저하되기 쉽지만, 본 발명에서는 가압 조건을 제어함으로써 기판에 요구되는 밀착력을 구리의 고배향과 동시에 실현할 수 있어, 산업상의 이용 가능성이 매우 높다.

부호의 설명

T1, L1 : 비자성 금속판

T2, L2 : 동박

T3 : 보호층(Ni층)

T4 : 중간층

T5 : 산화물 초전도체층

T6 : 보호막

D1 : 표면 활성화 접합 장치

S1, S2 : 리코일러부

S3 : 전극 A

S4 : 전극 B

S5 : 압접 롤 공정

S6 : 권축 공정

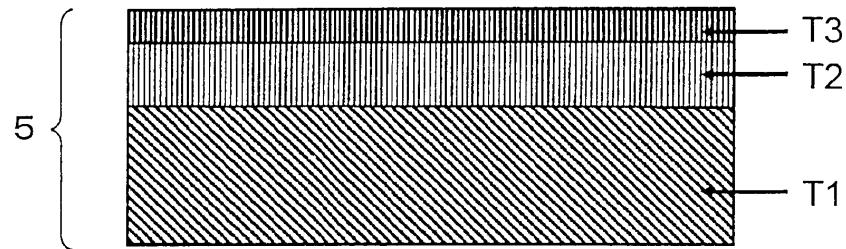
5A : 금속 적층 기판

5B : 금속 적층판

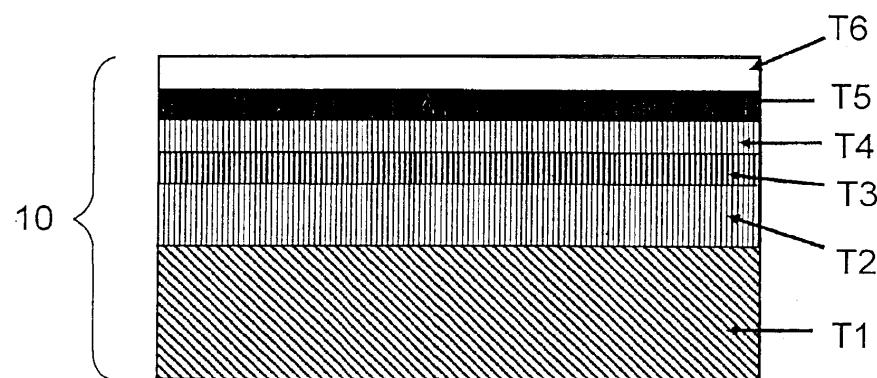
10A, 10B : 산화물 초전도 선재

도면

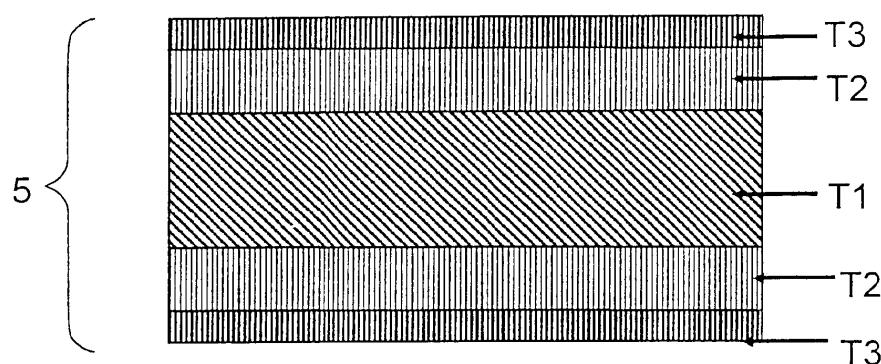
도면1



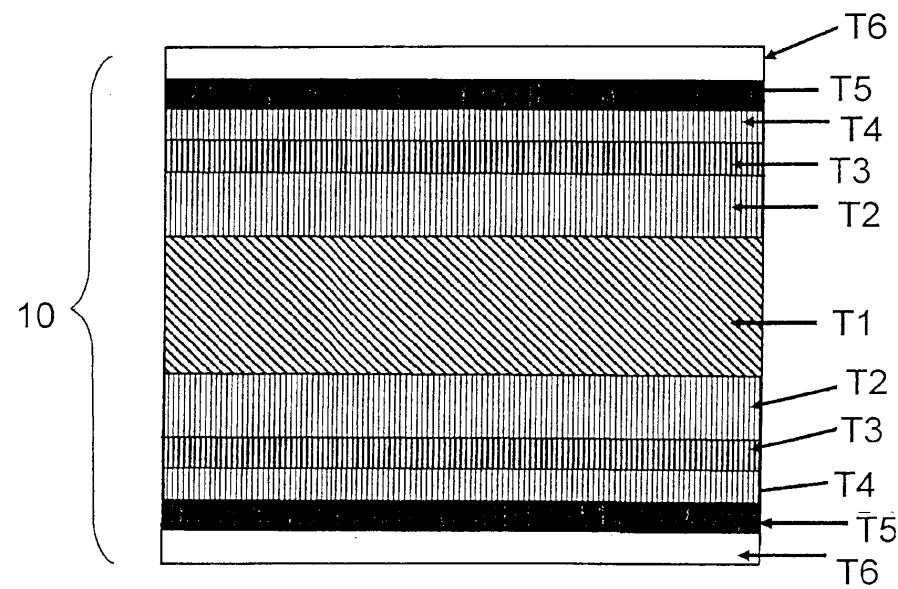
도면2



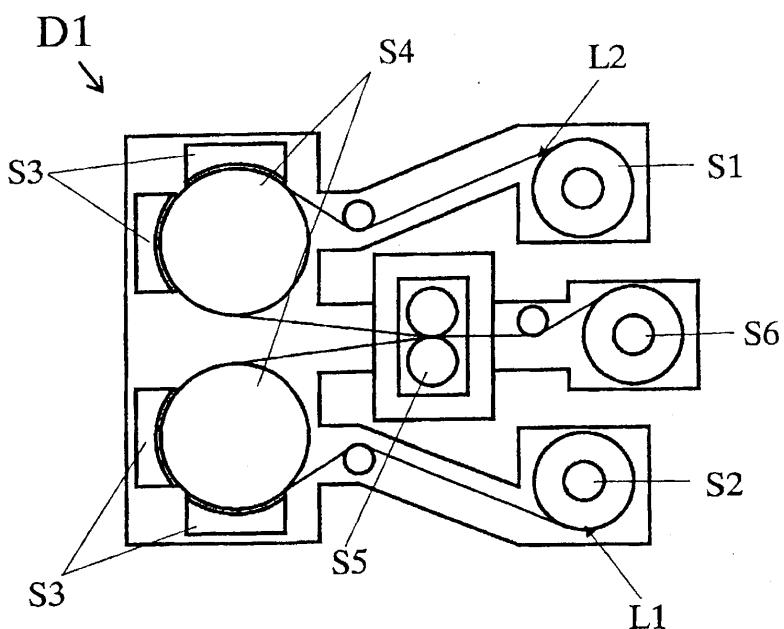
도면3



도면4



도면5



도면6

