



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102473486 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 201080028023. 3

代理人 李帆

(22) 申请日 2010. 07. 08

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01B 13/00 (2006. 01)

2009-169531 2009. 07. 17 JP

B23K 20/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C01G 1/00 (2006. 01)

2011. 12. 23

C22F 1/08 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C23F 4/00 (2006. 01)

PCT/JP2010/004460 2010. 07. 08

C22C 9/00 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

C22C 9/02 (2006. 01)

W02011/007527 JA 2011. 01. 20

C22C 9/04 (2006. 01)

(73) 专利权人 东洋钢板株式会社

C22F 1/00 (2006. 01)

地址 日本东京

H01B 12/06 (2006. 01)

专利权人 住友电气工业株式会社

(56) 对比文件

(72) 发明人 冈山浩直 黑川哲平 南部光司

US 2008/0261072 A1, 2008. 10. 23, 说明书第4-34段.

矶部刚彦 神代贵史 金子彰

US 6226858 B1, 2001. 05. 08, 全文.

太田肇 大木康太郎 山口高史

JP 2006-127847 A, 2006. 05. 18, 全文.

大松一也

审查员 赵致民

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

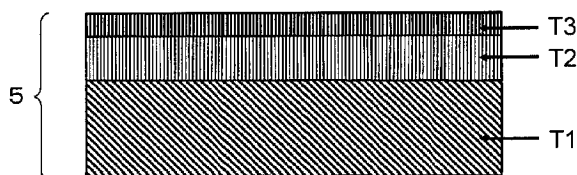
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

氧化物超导线材用金属叠层基板的制造方法及氧化物超导线材用金属叠层基板

(57) 摘要

本发明提供一种可以使铜高度取向并防止在表面产生瑕疵或沟的氧化物超导线材用金属叠层基板的制造方法及氧化物超导线材用金属叠层基板。该方法具有:在将以90%以上的压下率轧制加工的铜箔保持低于结晶取向温度的状态下,对铜箔的表面进行溅射蚀刻,除去表面的吸附物的工序;对非磁性金属板的表面进行溅射蚀刻,除去表面的吸附物的工序;将上述铜箔和上述金属板利用轧辊以300MPa~1500MPa的加压进行接合的工序;将上述接合了的叠层体加热至铜的结晶取向温度以上的温度,使所述铜进行结晶取向的工序;在上述叠层体的铜侧表面上涂敷保护层的工序。



1. 一种氧化物超导线材用金属叠层基板的制造方法,其特征在于,具有以下工序:

在将以 90%以上的压下率轧制加工的铜箔保持在低于结晶取向温度的状态下,对铜箔的表面进行溅射蚀刻,除去表面的吸附物的工序;

对非磁性金属板的表面进行溅射蚀刻,除去表面的吸附物的工序;

将所述铜箔与所述金属板利用轧辊以 300MPa ~ 1500MPa 的加压进行接合的工序;

将所述接合的叠层体加热至铜的结晶取向温度以上的温度,使所述铜进行结晶取向的工序;

在所述叠层体的铜侧表面涂敷保护层的工序。

2. 权利要求 1 所述的氧化物超导线材用金属叠层基板的制造方法,其特征在于,所述铜箔的溅射蚀刻在低于 150℃的温度下实施。

3. 权利要求 1 或 2 所述的氧化物超导线材用金属叠层基板的制造方法,其特征在于,对所述非磁性金属板进行溅射蚀刻的工序在保持低于铜箔的结晶取向温度的状态下,对基板的表面进行溅射蚀刻,除去表面的吸附物。

氧化物超导线材用金属叠层基板的制造方法及氧化物超导线材用金属叠层基板

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化物超导线材用金属叠层基板的制造方法及氧化物超导线材用金属叠层基板。

背景技术

[0002] 为了得到优异的高温氧化物超导线材,需要在金属基板上形成结晶取向性高的中间层(CeO_2 或氧化锆添加氧化钇(YSZ))和超导膜(RE123膜:RE:Y、Gd、Ho等)。

[0003] 对于这些氧化物膜的成膜方法,目前已知有离子束辅助成膜法(IBAD法)、和在预先使结晶取向的金属基板上形成氧化物膜的RABITS法。

[0004] 在考虑成膜速度等将来的生产效率的情况下,利用RABITS法制造的氧化物超导线材是有利的,但为了使超导特性提高,使金属基板高度结晶取向是重要的。

[0005] 作为这样的金属基板公开了在不锈钢基板上层叠铜使铜高度结晶取向,在其之上层叠镍中间层的基板(例如参照专利文献1)。

[0006] 另外,作为这样的金属基板的制造方法,公开了对压下高的铜进行加热处理使其高度结晶取向,并通过冷轧将其在不锈钢基板上进行层叠,在其之上层叠镍层的技术(例如,参照专利文献2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:特开2006-127847号公报

[0010] 专利文献2:特开2008-266686号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 但是,专利文献1公开的制造方法存在层叠于不锈钢基板上的铜的取向性不充分,可能在表面上产生瑕疵或沟的问题。

[0013] 另外,专利文献2公开的制造方法采用使铜结晶取向后通过冷轧层叠于不锈钢基板上的手段,由于对结晶取向后的铜进行轧制,因此,由于该轧制,有时铜的取向降低或铜的表面形成瑕疵或沟。因此,存在使得在其上层叠的镍层、超导层等的取向降低,可能使超导体的特性降低的问题。

[0014] 本发明为了解决这样的问题,其目的在于,提供一种可使铜高度地取向来防止表面上产生瑕疵或沟的氧化物超导线材用金属叠层基板及其制造方法。

[0015] 另外,本发明的其它目的在于,提供一种能够减少铜的压下状态的变化而将铜叠层于基板上,通过之后的加热处理能够使被压下的铜取向时使铜高度地取向的氧化物超导线材用金属叠层基板及其制造方法。

[0016] 此外,本发明的其它目的在于,提供一种能够通过控制加压条件而同时实现对基

板要求的附着力和铜的高取向的氧化物超导线材用金属叠层基板及其制造方法。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] (1) 本发明的氧化物超导线材用金属叠层基板的制造方法的特征在于,其具有以下工序:在将以 90% 以上的压下率轧制加工的铜箔保持在低于结晶取向温度的状态下,对铜箔的表面进行溅射蚀刻,除去表面的吸附物的工序;对非磁性金属板的表面进行溅射蚀刻,除去表面的吸附物的工序;将所述铜箔与所述金属板利用轧辊以 300MPa ~ 1500MPa 的加压进行接合的工序;将所述接合的叠层体加热至铜的结晶取向温度以上的温度,使所述铜结晶取向的工序;在所述叠层体的铜侧表面涂敷保护层的工序。

[0019] (2) 如上述 (1) 所述的氧化物超导线材用金属叠层基板的制造方法,其特征在于,所述铜箔的溅射蚀刻在低于 150℃ 的温度下实施。

[0020] (3) 如上述 (1) 或 (2) 所述的氧化物超导线材用金属叠层基板的制造方法,其特征在于,对所述非磁性金属板进行溅射蚀刻的工序在保持低于铜箔的结晶取向温度的状态下,对基板的表面进行溅射蚀刻,除去表面的吸附物。

[0021] (4) 本发明的氧化物超导线材用金属叠层基板具有非磁性金属板,在所述金属板上具有铜层,进一步在所述铜层的上层具有保护层,其特征在于,所述保护层的 C 轴结晶取向率为 99% 以上,且所述铜层和所述金属板的附着强度以 180° 剥离强度计为 0.1N/cm 以上。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明,将铜层叠于基板后进行加热处理而进行铜的结晶取向,因此,与现有技术相比,能够使铜高度地取向,防止在表面产生瑕疵或沟。

[0024] 另外,通过在低于铜的结晶取向温度的温度下对铜箔及非磁性金属板的表面进行溅射蚀刻,可以在使铜箔不再结晶而保持与蚀刻前的铜箔同等程度的结晶状态的情况下除去吸附物,且通过控制压下条件可在将铜箔的结晶状态保持与蚀刻前的铜箔同等程度的情况下确保充分的附着力。通过这样控制接合条件,可以在层叠后也保持与蚀刻前的铜箔同等程度的结晶状态,所以,可以通过之后的加热处理使铜高度结晶取向。

附图说明

[0025] 图 1 是表示根据本发明制造方法得到的氧化物超导线材用金属叠层基板 5A 的构成的概略剖面图;

[0026] 图 2 是表示本发明制造方法的参考方式,即氧化物超导线材 10A 的构成的概略剖面图;

[0027] 图 3 是表示本发明制造方法的参考方式,即氧化物超导线材用金属叠层板 5B 的构成的概略剖面图,表示在非磁性金属板 T1 的两面通过表面活化接合粘贴铜箔 T2,在热处理后,在两面涂敷了 Ni 保护层 T3 的方式;

[0028] 图 4 是表示本发明制造方法的参考方式,即氧化物超导线材 10B 的构成的概略剖面图;

[0029] 图 5 是表示本发明中使用的表面活化接合装置的概略图;

[0030] 图 6 是表示本发明制造方法中使用的、添加 200ppm 的 Ag 的轧制铜箔 (200) 面的结晶取向率和热处理保持时间之间的关系图。

具体实施方式

[0031] 本发明实施方式的氧化物超导线材用金属叠层基板的制造方法中,在将以 90% 以上的压下率轧制加工而成的铜箔保持在低于结晶取向温度的状态下对铜箔表面进行溅射蚀刻,除去表面的吸附物,对非磁性金属板的表面进行溅射蚀刻,除去表面的吸附物,将铜箔和金属板利用轧辊以 300MPa ~ 1500MPa 的加压进行接合,并将接合的叠层体加热至铜的结晶取向温度以上的温度使铜结晶取向,在叠层体的铜侧表面上涂敷保护层。

[0032] 图 1 是表示根据本发明的制造方法得到的氧化物超导线材用金属叠层基板 5A 的构成的概略剖面图。

[0033] 如图 1 所示,氧化物超导线材用金属叠层基板 5A 由成为金属基板的非磁性金属板 T1、层叠于非磁性金属板 T1 上的铜箔 T2(铜层)、涂敷于铜箔 T2 上的 Ni 层(保护层)T3 形成。

[0034] < 非磁性金属板 >

[0035] 作为非磁性金属板 T1,其用于起到铜箔的增强板的作用,可以列举氧化物超导线材使用的在 77K 下比非磁性(反铁磁性体或顺磁性体)的铜箔更高强度的金属板。

[0036] 另外,非磁性金属板 T1 优选为尽可能软化的状态、即退火材料(O 材)。

[0037] 其理由是由于作为接合对象的铜箔使用以高的压下率冷轧硬化的铜箔,因此尽可能以低的压下率确保上述接合界面的接触面积,降低轧制后的挠曲。

[0038] 作为非磁性金属板 T1 的具体例子,可以列举例如 SUS316L 等不锈钢钢板的退火材料等,优选例如使其厚度为 0.05mm 以上且 0.2mm 以下。

[0039] 设为 0.05mm 以上的理由是为了确保非磁性金属板 T1 的强度,设为 0.2mm 以下的理由是为了确保在加工超导材料时的加工性。

[0040] < 铜箔 >

[0041] 铜箔 T2 优选使用以 90% 以上的压下率冷轧的铜或铜合金(本说明书中有时将两者一并称作铜箔)形成的、所谓的全硬淬火材料。

[0042] 将压下率设为 90% 以上的理由是因为压下率小于 90% 的铜箔有可能在之后进行的热处理中 Cu 不取向。

[0043] 另外,铜箔 T2 的厚度从强度方面或加工性方面出发,优选厚度为 7 μ m 以上且 50 μ m 以下。

[0044] 此外,铜箔的组成优选在 Cu 基体中将 Ag、Sn、Zn、Zr、O、N 等添加元素合计添加 100ppm 以上、1% 以下。

[0045] 通过添加 100ppm 以上的这些元素,在固溶强化 Cu 的同时,结晶取向性相比纯铜提高,以相同压下率可以得到更高的 2 轴取向性。但是,若这些添加元素的合计添加量超过 1%,则在 Cu 基体中形成氧化物等,对表面清洁性带来不良影响。另外,也存在结晶取向性变差的情况。

[0046] 而且,即使在上述添加元素中,添加 Ag 的效果对结晶取向性的提高也特别有效,优选将 Ag 的添加量设为 200ppm ~ 300ppm。

[0047] < 保护层 >

[0048] 根据本实施方式的制造方法制造的金属叠层基板用于氧化物超导线材,在之后的

工序中在 600℃ 以上的高温氧化气氛中进行 CeO_2 或 YSZ 等氧化物中间层的成膜。因此,对于直接在铜表面上涂敷上述氧化物中间层而言,有时由于铜表面氧化而难以均匀地确保附着性,优选在上述热处理后在铜箔表面上涂敷 Ni 层。

[0049] 上述 Ni 层的涂敷方法只要为以继承铜箔的高度的 2 轴结晶取向性的方式进行外延成长的方法什么方法都可以,但考虑到生产率,优选电解镀镍法。

[0050] 电解镀镍浴只要是通常的瓦特浴、氯化物浴或氨基磺酸浴等无光泽镀敷及半光泽镀敷,则可以使用任何浴实施。

[0051] 因为 Ni 是铁磁性体,所以 Ni 镀层的厚度尽量越薄越好,在进行之后的氧化物中间层的成膜时,需要防止基体的金属扩散,优选设为 $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 。另外,本说明书中 Ni 膜也包括 Ni 合金膜。

[0052] < 制造方法 >

[0053] 对于图 1 所示的氧化物超导线材用金属叠层基板 5A 而言,在清洗非磁性金属板 T1 和铜箔 T2 后由轧辊接合进行层叠。

[0054] 清洗方法可以以干式、湿式、湿式·干式并用中的任一种方法进行。

[0055] 在干式的情况下,优选实施在真空中的利用惰性气体 (Ar、Ne 等) 进行的溅射、利用离子束进行的蚀刻等处理。

[0056] 在湿式的情况下,在通常的硫酸酸洗液、碱性清洗液等中浸渍后,在利用电解的脱脂处理后进行水洗、干燥。

[0057] 此外,若考虑金属板和铜箔的接合处理的生产率,则优选采用通过图 5 所示的真空覆盖连续装置 D1 在利用轧辊进行的压下前连续地进行干式蚀刻,除去表面的吸附层和氧化膜层的方法。

[0058] 如图 5 所示,作为宽度 150mm ~ 600mm 的长条卷材,准备非磁性金属板 L1 及铜箔 L2,并分别设置于表面活化接合装置 D1 的卷取部 S1、S2。将从卷取部 S1、S2 输送的非磁性金属板 L1 及铜箔 L2 连续向表面活化处理工序输送,在将于此处接合的两个面进行予活化处理后,进行冷压接。

[0059] 表面活化处理工序按如下进行:将具有接合面的非磁性金属板 L1 和铜箔 L2 分别作为地线接地的一方的电极 A(S3),在与绝缘支持的另外电极 B(S4) 之间施加 1 ~ 50MHz 的交流电,产生辉光放电,且在辉光放电产生的等离子体中露出的电极的面积为电极 B 的面积 $\frac{1}{3}$ 以下的情况下进行溅射蚀刻处理。作为惰性气体,可以适用氩气、氦气、氙气、氟气等、或含有这些中的至少一种的混合气体。

[0060] 溅射蚀刻处理中,通过将非磁性金属板 L1 及铜箔 L2 接合的面利用惰性气体进行溅射,除去表面吸附层及表面氧化膜,使接合的面活化。该溅射蚀刻处理中,电极 A(S3) 采用冷却辊的形式,防止各输送材料的温度上升。

[0061] 之后,连续输送至压接滚轧工序 (S5),对活化的面彼此进行压接。压接下的气氛若存在 O_2 等,则在输送中将活化处理的面再次氧化,对附着带来影响。通过上述压接工序附着的叠层体被输送至卷取工序 (S6)。在此处进行卷取。

[0062] 此外,在上述非磁性金属板表面的溅射蚀刻工序中,完全除去接合面的吸附物,但表面氧化层不需要完全除去。因为即使在表面整体残留氧化层,通过在接合工序提高压速率利用接合面的摩擦使基底露出,由此也可以确保金属板和铜箔的接合性。

[0063] 另外,若要通过干式蚀刻完全除去氧化层,则需要高的等离子体输出功率、或长时间的蚀刻,结果使材料温度上升。由于铜箔的再结晶开始温度为 150℃ 附近,因此,在溅射蚀刻处理中,当铜箔温度上升至 150℃ 以上时,引起铜箔的再结晶,结果使铜箔在接合前进行结晶取向。当轧制已结晶取向的铜箔时,向铜箔中导入应变,铜箔的 2 轴结晶取向性劣化。该情况下,因为由轧制导入的应变轻微,所以即使进行之后的热处理也不能使其高度地结晶取向。

[0064] 根据这样的理由,在溅射蚀刻工序中需要保持铜箔的温度低于 150℃。优选保持为常温~100℃ 以下。

[0065] 另外,即使在对非磁性金属板进行溅射蚀刻的处理中,当通过高的等离子体输出功率进行处理、或花费时间使金属板温度升至 150℃ 以上时,在真空条件下金属板被加热,通过轧制时与铜箔的接触使铜箔温度上升,在轧制的同时,引起铜箔的再结晶,2 轴结晶取向性可能劣化。

[0066] 因此,即使在非磁性金属板的溅射蚀刻工序中,也期望将金属板的温度保持在低于 150℃。优选可以保持在常温~100℃。此时的真空度为了防止向表面的再吸附物而优选设置为高值,但只要为 10^{-5} Pa 以上且 10^{-2} Pa 以下即可。

[0067] 另外,由于氧向非磁性金属板表面和铜箔表面的再吸附,使两者间的接合性降低,因此,还优选在非氧化气氛中,例如在 Ar 等惰性气体气氛中进行加压接合。

[0068] 为了确保接合界面的附着面积、以及将一部分表面氧化膜层通过压下时在接合界面引起的摩擦而剥离从而使基底露出,进行利用轧辊进行的加压,其优选施加 300MPa 以上。

[0069] 通过溅射蚀刻除去吸附物层,通过 300MPa 以上的加压,接合的附着强度以 180° 剥离强度计可以得到 0.1N/cm 以上。

[0070] 特别是,金属板为强度增强材料,粘合的铜箔也形成全硬淬火材料,两材料均硬。因此,优选进行 600MPa 以上 1.5GPa 以下的加压。

[0071] 加压也可以施加上述压力以上的压力,确认至 30% 的压下率在后热处理后结晶取向性未劣化。

[0072] 但是,当施加在这以上的加工时,在铜箔表面产生裂纹,同时轧制、热处理后的铜箔的结晶取向性变差。

[0073] 因为在利用轧辊进行的铜箔和非磁性金属板的接合工序后使铜箔进行结晶取向,所以,对叠层体进行热处理,使铜箔 T2 进行 2 轴结晶取向后,在铜箔 T2 侧表面形成保护层 T3。若充分获得铜箔和非磁性金属板之间的附着,则对于热处理温度来说,只要以 150℃ 以上的温度进行即可。

[0074] 本实施方式中,在作为非磁性金属板使用不锈钢钢板的退火材料的情况下,在热处理中强度基本不变化。

[0075] 另外,即使在使用未进行退火的轧制材的情况下,即使在 600℃ 以上的高温下,热处理时间为 1 分~10 分左右时也不出现大的强度降低,充分实现作为强度增强材料的作用。

[0076] 实施例 1

[0077] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明的氧化物超导线材用金属叠层基板的制

造方法。

[0078] 表 1 表示在使用图 5 这样的表面活化接合装置使宽度 200mm、厚度 18 μm 、添加了 200ppmAg 的压下高的铜箔及 100 μm 厚的 SUS316L (退火材料) 通过时的 Ar 溅射蚀刻时间、在此之后的接合工序中的通过轧辊加压与接合的材料附着强度 (180° 剥离强度) 之间的关系。

[0079] 溅射蚀刻在 0.1Pa 下将等离子体输出功率设为 200W, 使板通过速度变化且使向接合面的溅射照射时间变化。

[0080] 另外, 使通过轧辊的加压变化为 100MPa ~ 1500MPa 进行接合。另外, 铜在溅射蚀刻中温度上升, 为了确认结晶结构是否发生了变化, 通过利用 X 射线衍射的 $\theta/2\theta$ 测定对接合后的试样测定了 (200) 面的 C 轴结晶取向。

[0081] 在此, 将接合后 (200) 面结晶取向率为 30% 以下的判断为不发生结晶取向 (再结晶), 将在此以上的情况判断为发生了 (200) 面结晶取向。

[0082] [表 1]

[0083]

实验例	溅射蚀刻时间 (秒)	蚀刻后的 Cu 结晶取向 (再结晶)	加压 (MPa)	附着强度 (N/cm)	备注
比较实验例 1-1	0	无	1500	0	无溅射蚀刻
比较实验例 1-2	2	无	300	0	吸附物除去不充分
比较实验例 1-3	2	无	600	0	
比较实验例 1-4	2	无	1500	0	
比较实验例 1-1	20	无	100	0	吸附物完全除去。 但残留氧化层
实验例 1-1	20	无	300	0.1	
实验例 1-2	20	无	600	0.5	
实验例 1-3	20	无	1200	3.0	
比较实验例 1-5	40	发生	600	1.0	发生 (200) 结晶取向 (再结晶)
比较实验例 1-6	60	发生	600	5.0	
比较实验例 1-7	300	发生	300	20	吸附物氧化层完全除去。但在溅射蚀刻中, 在铜箔中产生 (200) 结晶取向

[0084] 在此, 使用图 6 说明通过 X 射线衍射的 $\theta/2\theta$ 测定对接合后的试样测定 (200) 面的 C 轴结晶取向的理由。

[0085] 图 6 表示添加了 200ppm 的 Ag 的轧制铜箔 (200) 面的结晶取向率和热处理保持时间的关系。

[0086] 热处理后, 对结晶取向率通过 X 射线衍射装置进行 $\theta/2\theta$ 测定, 对 (200) 面的 C 轴取向进行了测定。

[0087] C 轴取向表示 (111) 面、(200) 面、(220) 面及 (311) 面的 X 射线衍射强度的合计 (表示为 $\Sigma I(hk1)$) 的 (200) 面的 X 射线衍射强度 (表示为 $I(200)$) 的比例, 用 (200) 面结晶取向率 = $I(200) / \Sigma I \times 100(\%)$ 表示。

[0088] 在本实施例中所使用的铜箔在未热处理的轧制加工状态下, (200) 面为 20% ~ 30% 左右。

[0089] 通过图 6 可知,在低于 150℃的热处理中,保持 1 分钟左右在结晶取向上无变化。

[0090] 但是,在此以上保持的情况下,特别是在 150℃以上的温度下,铜的再结晶急速进行,(200)面急剧增加。

[0091] 由此可知如下。

[0092] 即,本发明的制造方法中,对于铜箔和金属基板的接合,若在接合前进行溅射蚀刻的情况下以高输出功率延长处理时间,则由于等离子体使铜箔温度上升,铜箔引起再结晶,结果可能在接合前进行结晶取向。

[0093] 该情况下,在压接工序的轧辊轧制中,向铜箔导入应变,结果使结晶取向劣化。即使一旦以高的压下进行加工的铜箔因再结晶而获得高结晶取向状态,之后导入应变,取向劣化时,也难以通过热处理等使结晶取向恢复。

[0094] 因此,在溅射蚀刻中,需要至少保持低于 150℃,以尽量短的时间进行处理。

[0095] 下面,与比较例一起示出 Ni 层涂敷前的 Cu/SUS316L 叠层金属基板的特性结果。

[0096] 从表 1 可知如下。即,在未进行溅射蚀刻的情况下(0 秒)、或以 2 秒的短时间不能完全除去吸附物的情况下,即使将加压提高至 1500MPa 也不能附着(附着强度=0)。该结果示于比较实验例 1~4。

[0097] 另外,延长蚀刻时间(20 秒),虽然氧化膜残留,但在设置为完全除去了吸附物的状态的情况下,在利用轧辊进行的加压低至 100MPa 的情况下,附着强度也基本没有(附着强度=0)。

[0098] 该结果示于比较实验例 5。

[0099] 若使加压为 300MPa 以上,则虽然附着强度低(附着强度=0.1~3.0),但铜箔和不锈钢钢板附着,在增加加压力的同时,附着强度也上升。该结果示于实验例 1~3。

[0100] 另外,若如比较实验例 6~7 那样,将溅射蚀刻时间延长为 60 秒、300 秒,除去吸附物及表面氧化物层,则虽然附着强度提高,但在溅射蚀刻中铜引起再结晶,结果引起结晶取向。

[0101] 若以上述这样的状况进行覆盖压接,则向铜箔再次导入应变,结果暂时一致的结晶取向性劣化。

[0102] 在此,本实验中使用的铜箔及不锈钢钢板的氧化皮膜厚度在接合前通过俄歇(Auger)电子显微镜进行厚度测定,分别为 5nm、10nm。

[0103] 对 RF 输出功率为 200W 的 Ar 溅射速度而言,对 Si 的溅射进行标准测定,通过溅射率求得铜及不锈钢的溅射速度。

[0104] 例如,为了完全除去不锈钢表面的氧化膜,本接合装置中的溅射装置在 RF 输出功率为 200W 的情况下为 5 分钟。

[0105] 对于表 1 的备注栏记载的表面状态,根据这样的基础设想溅射蚀刻后的表面状态。

[0106] 关于这样的溅射技术,对于装置的处理、膜的测定、评价方法等参考了以下文献。

[0107] 参考文献:利用溅射法的薄膜制作技术(装置的操作・膜的测定・评价和各种应用的实际)(スパッタ法による薄膜作成技術(装置の取り扱い・膜の測定・評価と各種応用の実際))P. 29

[0108] 发行所:经营开发中心(経営開発センター)出版(1985 年)

[0109] 实施例 2

[0110] 表 2 与比较实验例一起表示了将实施例 1 所示的 Cu/SUS316L 叠层基板在非氧化气氛中以 150℃～950℃保持 5 分钟～4 小时后的铜箔侧的 (200) 面结晶取向度、以及热处理后在铜箔表面侧实施了 1 μm 厚的镀镍时的保护层 (Ni 层) 的 (200) 面结晶取向度及 C 轴结晶取向率。

[0111] 镀镍使用通常的瓦特浴,在电流密度设为 4A/dm²、浴温度设为 60℃、pH 为 3 的条件下进行。另外,结晶取向度使用 X 射线衍射装置,测定 Cu(111) 及 Ni(111) 的极点图,测定在 $\alpha = 35^\circ$ 显现的四个峰的半值宽 $\Delta\Phi(^{\circ})$ 。

[0112] [表 2]

[0113]

实验例	材料	热处理温度 (℃)	时间 (分钟)	Cu 的 $\Delta\Phi$ ($^{\circ}$)	Ni 的 $\Delta\Phi$ ($^{\circ}$)	备注
比较实验例 2-1	使用实施例 1 的实验例 1-2 试样 溅射时间 20 秒 加压 600MPa	100	5	不测定	不测定	由于保护层(Ni 层)的结晶 不取向, 所以不测定
比较实验例 2-2		150	5	不测定	不测定	保护层(Ni 层)的 C 轴结晶 取向率为 80%以下, 不测 定
实验例 2-1		150	30	6.5	6.6	保护层(Ni 层)的 C 轴结晶 取向率为 99%以上
实验例 2-2		150	240	5.0	5.1	保护层(Ni 层)的 C 轴结晶 取向率为 99%以上
实验例 2-3		750	5	5.7	5.7	保护层(Ni 层)的 C 轴结晶 取向率为 99%以上
实验例 2-4		850	5	5.6	5.6	保护层(Ni 层)的 C 轴结晶 取向率为 99%以上
实验例 2-5		950	5	5.3	5.3	保护层(Ni 层)的 C 轴结晶 取向率为 99%以上
比较实验例 2-3	使用实施例 1 的比较实 验例 1-5 试 样 溅射时间 120 秒 加压 300MPa	150	240	6.8	7.0	
比较实验例 2-4		750	5	6.7	7.4	保护层(Ni 层)的 C 轴结晶 取向率为 80%以下
比较实验例 2-5		850	5	不测定	不测定	保护层(Ni 层)的 C 轴结晶 取向率为 60%以下, 所以 不测定

[0114] 从表 2 的结果可知如下。

[0115] 即,即使将以实施例 1 所示的良好的条件(溅射时间 20 秒、加压 600MPa)制作的 Cu/SUS 316L 叠层金属板以 100℃进行 1 分钟热处理,铜也不再结晶,因此,不产生 2 轴结晶取向,但在 150℃保持 30 分以上,在此以上的温度保持更短时间, $\Delta\Phi$ 成为 6° 以下。

[0116] 特别是,在以 150℃的低温进行热处理的情况下,若保持时间为长时间,则 $\Delta\Phi$ 降低,即 2 轴结晶取向性提高。

[0117] 另外,在以高温短时间进行热处理的情况下,在温度上升的同时, $\Delta\Phi$ 降低,2 轴结晶取向性提高。

[0118] 作为比较例,还示出了对实施例 1 所示的比较实验例 1-5(溅射时间 120 秒、加压 300MPa)的金属叠层基板进行热处理时的铜的 $\Delta\Phi$ 。

[0119] 该试样在接合前引起一次结晶取向,在之后接合工序中进行 300MPa 的加压,因此导入了应变。

[0120] 因此,即使在热处理后 2 轴结晶取向性也劣化, $\Delta\Phi$ 显示 6° 以上的值。

[0121] 另外,若将该试样以较高的 850°C 的高温进行热处理,则因应变导入的原因产生两次再结晶,结晶取向性大幅崩溃。

[0122] < 本发明的参考方式 >

[0123] 下面表示使用本发明的制造方法制造的参考方式。

[0124] 图 2 是表示在图 1 的氧化物超导线材用金属叠层基板 5A 上将中间层 T4、氧化物超导体层 T5、保护膜 T6 依次层叠而成的氧化物超导线材 10A 的构成的概略剖面图。

[0125] 氧化物超导线材 10A 按如下制造:在保护层 T3 上使用溅射法等外延成膜 CeO_2 、YSZ、 SrTiO_3 、 MgO 等中间层,将 Y123 系薄膜等超导体层用激光烧蚀法等成膜,在该超导体层上进一步层叠 Ag、Cu 等作为保护膜。

[0126] 图 3 是表示氧化物超导线材用金属叠层板,即,在非磁性金属板 T1 的两面通过表面活化接合粘贴铜箔 T2,热处理后在两面赋予镍层的保护层 T 3 而形成的氧化物超导线材用金属叠层板 5B 的构成的概略剖面图。

[0127] 图 4 是表示使用了图 3 的氧化物超导线材用金属叠层板的氧化物超导线材 10B 的构成的概略剖面图。

[0128] 产业上的可利用性

[0129] 根据本发明,在将铜层叠于基板上后进行加热处理进行铜的结晶取向,因此,相比现有技术,可使铜高度取向,防止在表面产生瑕疵或沟,通过保持在低于铜的结晶开始温度的温度对铜进行溅射蚀刻,相比现有技术可减少铜的压下状态的变化而将铜层叠于基板,在通过之后的加热处理使压下的铜取向时,相比现有技术可以使铜高度取向。而且,由于保持在低于铜的结晶开始温度的温度对铜进行溅射蚀刻,因此,在铜表面残留氧化层的可能性高,如果是现有技术,则铜和基板的附着容易降低,但在本发明中,通过控制加压条件可以同时实现对基板所要求的附着力和铜的高取向,产业上的可利用性极高。

[0130] 符号说明

[0131] T1、L1 非磁性金属板

[0132] T2、L2 铜箔

[0133] T 3 保护层(镍层)

[0134] T4 中间层

[0135] T5 氧化物超导体层

[0136] T6 保护膜

[0137] D1 表面活化接合装置

[0138] S1、S2 卷取部

[0139] S3 电极 A

[0140] S4 电极 B

[0141] S5 压接滚轧工序

- [0142] S6 卷取工序
- [0143] 5A 金属叠层基板
- [0144] 5B 金属叠层板
- [0145] 10A、10B 氧化物超导线材

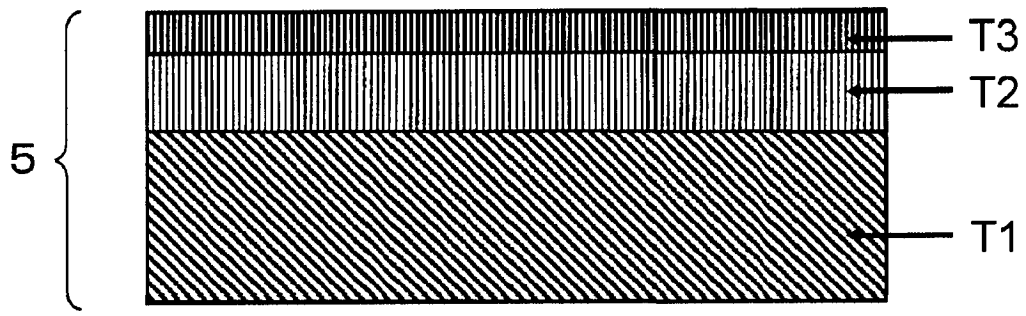


图 1

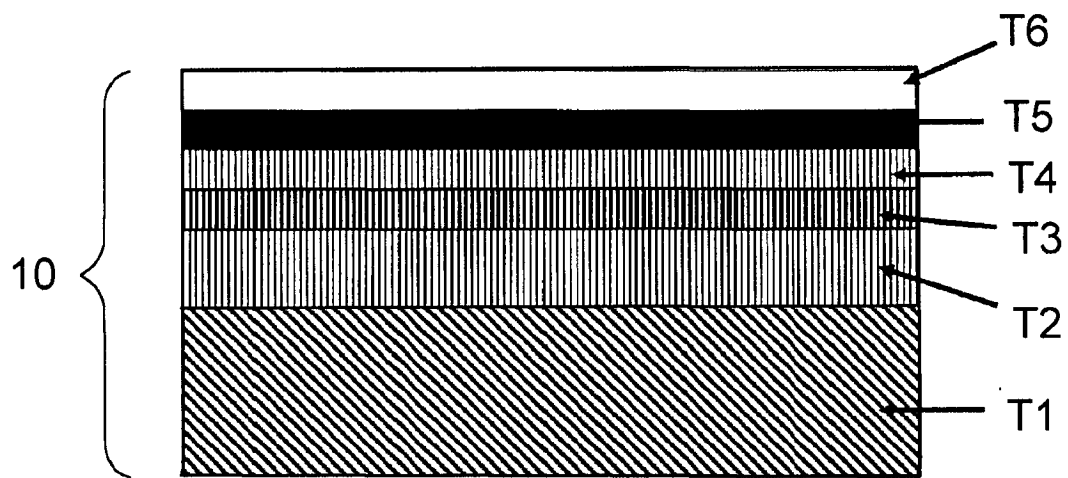


图 2

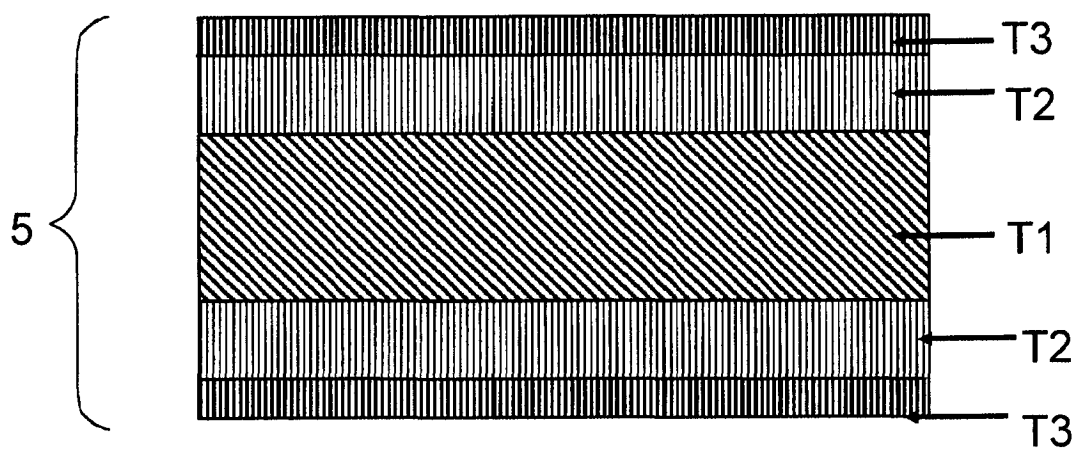


图 3

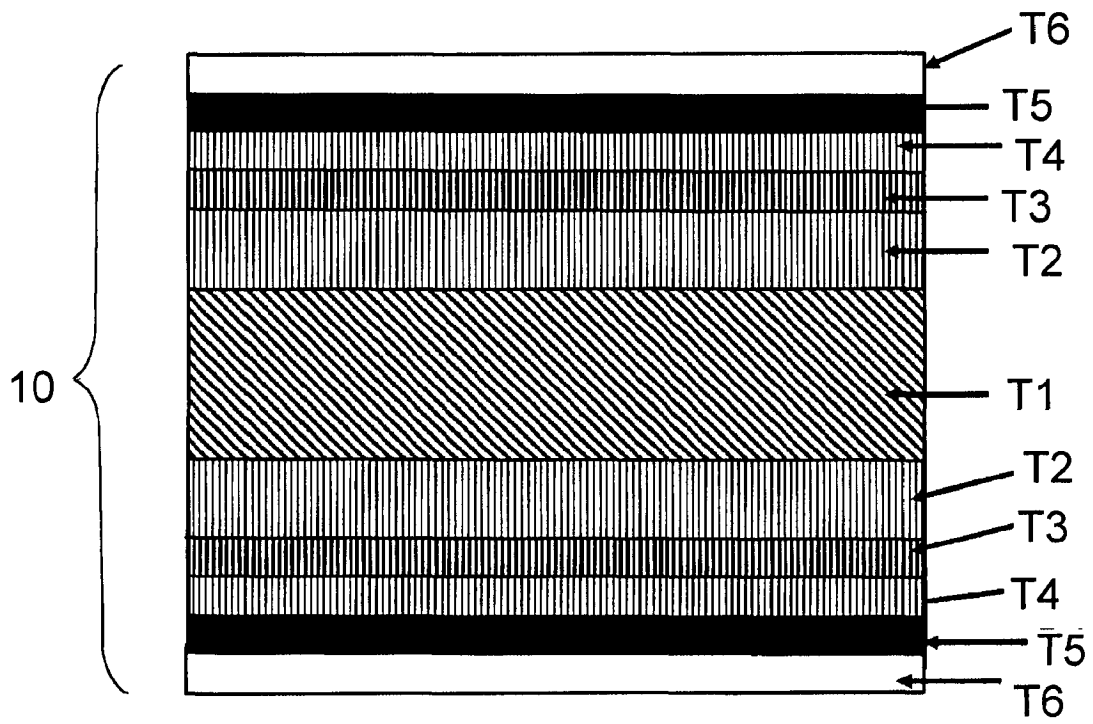


图 4

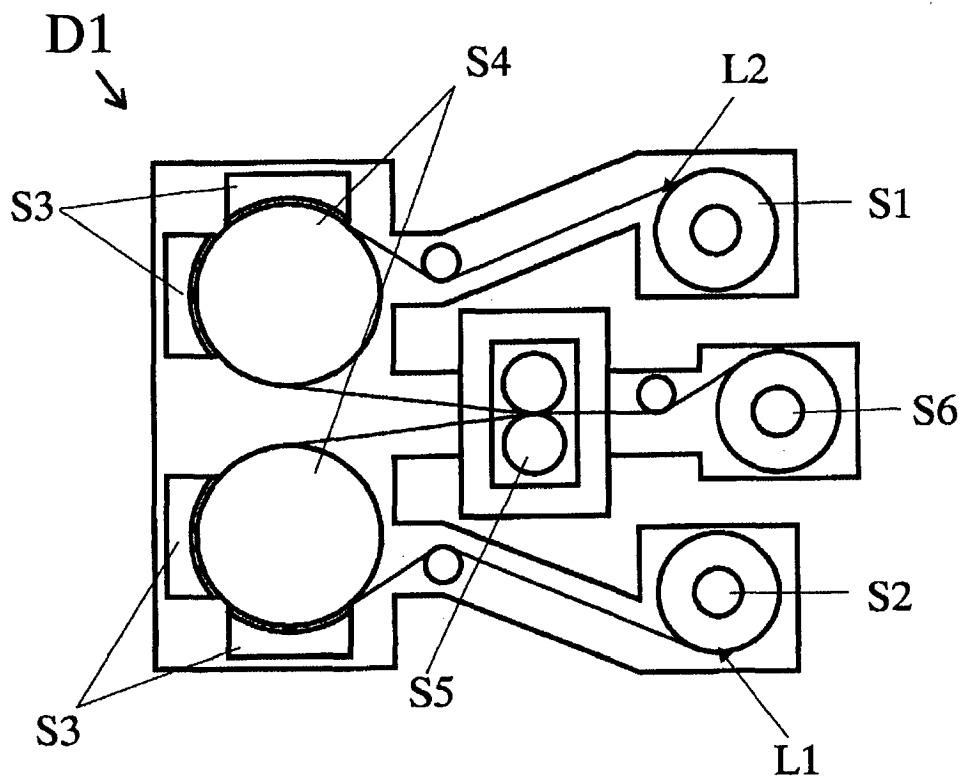


图 5

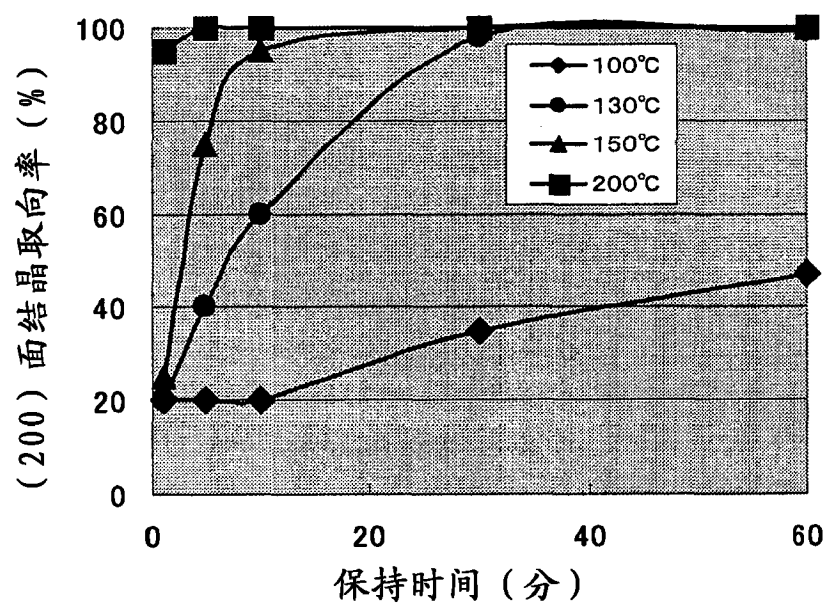


图 6