



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115572928 A

(43) 申请公布日 2023.01.06

(21) 申请号 202211175335.8 *C30B 1/02* (2006.01)

(22) 申请日 2016.10.21 *C30B 29/02* (2006.01)

(30) 优先权数据 *B32B 15/01* (2006.01)
2015-209074 2015.10.23 JP *B32B 15/18* (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01)

(62) 分案原申请数据 *B32B 37/00* (2006.01)
201680060793.3 2016.10.21 *B32B 38/00* (2006.01)
B32B 37/10 (2006.01)

(71) 申请人 东洋钢板株式会社
地址 日本东京都
申请人 住友电气工业株式会社

(72) 发明人 黑川哲平 桥本裕介 冈山浩直

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262
专利代理师 蔡利芳 郑霞

(51) Int. Cl.
C22F 1/08 (2006.01)

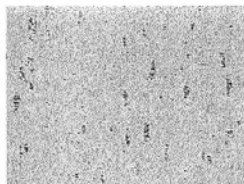
权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称
外延生长用基板及其制造方法

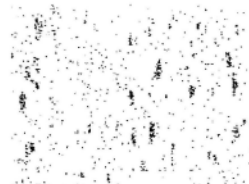
(57) 摘要

本申请涉及外延生长用基板及其制造方法。提供一种不会形成异常部a3且具有更高度的双轴结晶取向性的外延生长用基板及其制造方法。该制造方法包括：将金属基材及具有fcc轧制织构的铜层通过表面活性化接合进行层叠的工序；对铜层实施机械研磨的工序；以及进行铜层的取向化热处理的工序，其特征在于，将基于XRD测定的层叠前的铜层及层叠后的铜层的(200)面的比例分别设为 $I_{0_{Cu}}$ 、 $I_{0_{CLAD}}$ ，将层叠前的铜层及层叠后的铜层的(220)面的比例分别设为 $I_{2_{Cu}}$ 、 $I_{2_{CLAD}}$ 时， $I_{0_{Cu}} < 20\%$ ， $I_{2_{Cu}} = 70 \sim 90\%$ ，并且进行层叠以使 $I_{0_{CLAD}} < 20\%$ ， $I_{2_{CLAD}} = 70 \sim 90\%$ 及 $I_{0_{CLAD}} - I_{0_{Cu}} < 13\%$ 。

(a)



(b)



1. 一种外延生长用基板, 其中,

对金属基材及铜层进行层叠, 在铜层的表面, 具有存在于距表面为 $3\mu\text{m}$ 以内的(200)面以外的结晶方位的晶粒占据的面积低于 1.5% , AFM测定的每单位长度 $60\mu\text{m}$ 的沿着与轧制方向相同方向的表面粗糙度为 $Ra1 < 10\text{nm}$ 。

2. 一种外延生长用基板, 其中,

对金属基材及铜层进行层叠, 在铜层的表面, AFM测定的每单位长度 $60\mu\text{m}$ 的沿着与轧制方向相同方向的表面粗糙度为 $Ra1 < 10\text{nm}$, 对铜层进一步层叠由镍或镍合金构成的保护层, 在保护层的表面, 具有(200)面以外的结晶方位的晶粒占据的比例低于 2.0% 。

3. 根据权利要求1或2所述的外延生长用基板, 其中,

在所述铜层的表面, AFM测定的每单位长度 $60\mu\text{m}$ 的沿着与轧制方向成直角的方向的表面粗糙度为 $Ra2 < 30\text{nm}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的外延生长用基板, 其中,

在所述铜层的表面, AFM测定的每单位面积 $60 \times 60\mu\text{m}^2$ 的表面粗糙度为 $Rz_{jis} < 220\text{nm}$ 。

外延生长用基板及其制造方法

[0001] 本申请是申请日为2016年10月21日,申请号为201680060793.3,发明名称为“外延生长用基板及其制造方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及外延生长用基板及其制造方法。

背景技术

[0003] 超导线材通过如下方法进行制造,在金属基板上层叠由氧化铈(CeO_2)、添加了氧化锆的氧化钇(YSZ)、氧化钇(Y_2O_3)等氧化物层及缓冲层等构成的单层或多层的中间层,且在其上进一步层叠超导层(RE123膜等,RE:Y,Gd,Ho,Sm,Dy等)。

[0004] 作为用于得到结晶取向的超导层的技术,已知有通过使用利用轧制·再结晶组织制作的双轴结晶取向的金属基板,使中间层、超导层和结晶取向进行转移而成膜的方法(RABiTS法等)。为了提高Y系超导线材的特性值,需要将金属基板设为高度的双轴结晶取向,当存在特定的结晶方位以外的结晶方位时,对超导特性造成不良影响。

[0005] 作为对表层的金属层进行高度取向的金属基板(外延生长用基板)的制造方法,已知有(专利文献1)所记载的方法。(专利文献1)中公开有一种氧化物超导线材用金属层叠基板的制造方法,具有:在将以压下率90%以上轧制加工的铜箔保持成低于结晶取向温度的状态下,溅射蚀刻铜箔的表面,除去表面的吸附物的工序;溅射蚀刻非磁性的金属板的表面,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在300MPa~1500MPa的加压下接合的工序;将上述接合后的层叠体加热至铜的结晶取向温度以上的温度,并使上述铜进行结晶取向的工序;以及在上述层叠体的铜侧表面上涂布保护层的工序。在该制造方法中可知,在使铜层(铜箔)接合的阶段进行再结晶的情况下,由于之后的取向化热处理而不能进行铜层整体的结晶取向,XRD测定的C轴取向率((200)面的比例)大幅降低至90%以下。

[0006] 但是,可知外延生长用基板中,为了良好地维持层叠于其上的中间层及超导层的结晶取向性,优选进行表面粗糙度的控制。(专利文献2)中记载有也可以在使非磁性金属板和铜层接合之后,进行用于降低铜层的表面粗糙度Ra的处理的内容,作为其具体的方法,公开有轧辊的压下、或抛光研磨、电解研磨、电解研磨颗粒研磨等方法。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利第5723773号公报

[0010] 专利文献2:国际公开第2014/054351号(段落0036)

发明概要

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 本发明人等进行了研究开发,结果可知,在根据现有技术进行铜层的接合及取向

化热处理的外延生长用基板中,尽管XRD测定的C轴取向率为99%以上,在最表层均出现未向(200)面取向的取向异常部(以下,称为“异常部”)。本发明人等调查了原因,结果可知,该异常部仅存在于铜层的最表层,且通过经由机械研磨的工序而出现。具体地说明该新的见解。此外,在此,“机械研磨”(Mechanical polishing)是指通过研磨材料、研磨砥石、砂布等的物理性的力擦亮表面的物理研磨或化学机械研磨,例如包含辊研磨、砂磨机研磨、手研磨、抛光研磨等的干式或湿式的机械研磨。

[0013] 为了高度地结晶取向接合的铜层,取向化热处理前的铜层具有fcc轧制结构(即,(220)面取向)且同时导入较大的加工形变,和使上述铜层通过热处理进行再结晶,由此,向(200)面取向的两个工艺是必须的。暂时加热而向(200)面进行再结晶的铜的晶粒中,通过轧制而导入的加工形变消失。

[0014] 现有技术中,在热处理后的铜层存在未向(200)面取向的部分的情况下,如(专利文献1)所示,在XRD测定中C轴取向率降低。但是,对于本申请发明人等发现的异常部,尽管铜层表面的异常部的面积比例超过2%,在铜层的XRD测定中,C轴取向率成为99%。此外,如果是正常的(200)面,则成为粒径 $30\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 程度的晶粒,但在该异常部中,成为粒径较小的粒的集合体,据此可知,未向(200)面取向,即取向异常。该异常部如图1所示,存在于铜层的最表层(距铜层的表面为 $3\mu\text{m}$ 以内)(图1(b)),存在于该异常部的下部的铜向(200)面正常取向。

[0015] 另外,对于将铜层和金属基板在相同条件下接合的层叠材料,比较在接合后未实施机械研磨而进行热处理的样品A和在接合后实施机械研磨且之后进行热处理的样品B,结果,在样品A上未发现异常部,仅在样品B上观察到异常部。即可知,在仅经由接合工序的情况下未出现异常部,但由于之后的机械研磨,出现异常部。根据这些结果,本发明人等如下推测。即,如图2所示,首先,在接合金属基材10和铜层20时,局部形成再结晶的部位a1(图2(a)),接着,仅在该再结晶的部位a1的最表层,由于利用研磨轮30的机械研磨而导入加工形变a2(图2(b))。由于机械研磨而导入的加工形变a2为切削形变,形变的导入方式与铜层制造时的由于高压下轧制而导入的形变也不同,并且不是由于高压下轧制而导入的较大的加工形变,因此,由于之后的热处理未向(200)面进行取向,最终成为异常部a3(图2(c))。

[0016] 另外,接合前的铜层中也包含(200)面,但该(200)面中,与周围的(220)面一样为由于高压下轧制而导入较大的加工形变的状态,因此,不会受到由于之后的机械研磨而导入的加工形变的影响。因此,在进行热处理时不会阻碍得到高度的(200)结晶取向。

[0017] 因此,鉴于重新得到的上述见解,本发明的目的在于,提供一种不会形成异常部a3且具有更高度的双轴结晶取向性的外延生长用基板及其制造方法。

[0018] 用于解决课题的方案

[0019] 本发明人等为了解决所述课题进行了锐意研究,结果发现,将层叠前的铜层的(200)面的比例设为 $I0_{\text{Cu}}$ 时,使用 $I0_{\text{Cu}} < 20\%$ 的铜层,且将层叠前后的(200)面的比例的增长率设为低于13%,并将层叠后的铜层的(200)面的比例 $I0_{\text{CLAD}}$ 设为低于20%,由此,能够抑制热处理后的异常部的出现,并完成本发明。即,本发明的宗旨如下。

[0020] 此外,本说明书中,外延生长用基板是指,在金属基材上层叠了双轴结晶取向的铜层、或铜层及保护层的基板。因此,外延生长用基板是除了为了在其上形成中间层及超导层而制造超导线材料使用的超导线材用基板以外,还包含用于成膜Si等太阳光发电层

的基板及用于成膜半导体层的半导体用基板等的概念。

[0021] (1) 一种外延生长用基板的制造方法,包括:将金属基材及具有fcc轧制织构的铜层通过表面活性化接合进行层叠的工序;对铜层实施机械研磨的工序;以及进行铜层的取向化热处理的工序,其中,

[0022] 将基于XRD测定的层叠前的铜层及层叠后的铜层的(200)面的比例分别设为 $I_{0_{Cu}}$ 、 $I_{0_{CLAD}}$,将层叠前的铜层及层叠后的铜层的(220)面的比例分别设为 $I_{2_{Cu}}$ 、 $I_{2_{CLAD}}$ 时, $I_{0_{Cu}} < 20\%$, $I_{2_{Cu}} = 70 \sim 90\%$,并且进行层叠以使 $I_{0_{CLAD}} < 20\%$, $I_{2_{CLAD}} = 70 \sim 90\%$ 及 $I_{0_{CLAD}} - I_{0_{Cu}} < 13\%$ 。

[0023] (2) 如所述(1)所记载的外延生长用基板的制造方法,其中,在进行取向化热处理之后的铜层的表面,具有存在于距表面为 $3\mu\text{m}$ 以内的(200)面以外的结晶方位的晶粒占据的面积低于 1.5% 。

[0024] (3) 如所述(1)或(2)所记载的外延生长用基板的制造方法,其中,机械研磨的厚度方向的切削量为 $2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。

[0025] (4) 如所述(1)~(3)中任一项所记载的外延生长用基板的制造方法,其中,实施机械研磨的工序包括抛光研磨。

[0026] (5) 如所述(1)~(4)中任一项所记载的外延生长用基板的制造方法,其中,通过表面活性化接合进行层叠的工序通过将金属基材及铜层利用轧辊接合而进行,通过辊式抛光研磨向与轧制方向相同的方向实施研磨之后,利用镜面辊实施压下率 $0 \sim 1\%$ 的轻轧制,由此进行实施机械研磨的工序,在实施了机械研磨之后的铜层中,AFM测定的每单位长度 $60\mu\text{m}$ 的沿着与轧制方向相同方向的表面粗糙度为 $Ra1 < 10\text{nm}$,沿着与轧制方向成直角方向的表面粗糙度为 $Ra2 < 30\text{nm}$ 。

[0027] 此外,在此,“向与轧制方向相同的方向实施研磨”是指,将研磨时的由金属基材及铜层构成的层叠材料的输送方向设为与轧制方向相同的方向。用于研磨的辊的旋转方向也可以设为相对于层叠材料的输送方向的相同方向,或为了增大切削量而设为相反方向。

[0028] (6) 一种外延生长用基板,其中,对金属基材及铜层进行层叠,在铜层的表面,具有存在于距表面为 $3\mu\text{m}$ 以内的(200)面以外的结晶方位的晶粒占据的面积低于 1.5% 。

[0029] (7) 一种外延生长用基板,其中,对金属基材及铜层进行层叠,对铜层进一步层叠由镍或镍合金构成的保护层,在保护层的表面,具有(200)面以外的结晶方位的晶粒占据的比例低于 2.0% 。

[0030] 本说明书包含成为本申请的优先权的基础的日本国专利申请号2015-209074号的公开内容。

[0031] 发明效果

[0032] 根据本发明,能够得到抑制热处理后的异常部的出现,且铜层或设置于铜层上的镍等的保护层高度地双轴结晶取向的外延生长用基板。通过利用该外延生长用基板,能够制造具有优异的特性的超导电线材。

[0033] 附图简要说明

[0034] 图1的(a)是通过现有技术制作的外延生长用基板中的异常部的由聚焦离子束(FIB)产生的扫描离子显微镜(SIM)图像,(b)是异常部的截面的由FIB产生的SIM图像;

[0035] 图2是用于说明异常部的形成过程的示意图;

- [0036] 图3是用于说明将金属基材和铜层通过表面活性化接合进行层叠的工序的图；
- [0037] 图4是包含具有(200)面以外的结晶方位的晶粒的铜层表面的光学显微镜图像；
- [0038] 图5是表示伴随机械研磨的铜层的表面粗糙度的变化的图表；
- [0039] 图6是表示伴随机械研磨的铜层的表面粗糙度的变化的图表；
- [0040] 图7是实施例5的外延生长用基板中的保护层表面的光学显微镜图像；
- [0041] 图8是比较例3的外延生长用基板中的保护层表面的光学显微镜图像。

具体实施方式

[0042] 以下,详细地说明本发明。

[0043] 本发明的外延生长用基板的制造方法包含:将金属基材及具有fcc轧制结构的铜层通过表面活性化接合进行层叠的工序;对铜层实施机械研磨的工序;以及进行铜层的取向化热处理的工序。

[0044] 作为金属基材,在超导线材用的情况下,可使用非磁性的金属板。此外,铜层也可以仅层叠于非磁性的金属板的单面,或也可以层叠于金属板的两面。本发明中,“非磁性”是指,在77K以上不是铁磁性体,即居里点或尼尔点存在于77K以下,在77K以上的温度成为顺磁性体或反磁性体的状态。作为非磁性的金属板,镍合金或奥氏体系不锈钢板具有作为强度优异的加强材料的作用,故优选使用。

[0045] 一般而言,奥氏体系不锈钢在常温下为非磁性的状态,即金属组织为100%奥氏体(γ)相,但在作为铁磁性体的马氏体(α')相变点(M_s 点)位于77K以上的情况下,在液体氮温度下可能发现作为铁磁性体的 α' 相。因此,作为在液体氮温度(77K)下使用的外延生长用基板的金属基材,优选使用 M_s 点设计成77K以下的金属基材。

[0046] 作为使用的 γ 系不锈钢板,从具有 M_s 点比77K充分低地设计的稳定的 γ 相,且普遍普及,并能够较廉价地得到的观点来看,优选使用SUS316或SUS316L、SUS310或SUS305等板材。这些金属板的厚度如果通常为20 μm 以上,则能够应用,当考虑到超导线材的薄壁化及强度时,优选为50 μm 以上100 μm 以下,但不限定于该范围。

[0047] 与金属基材层叠的铜层具有fcc轧制结构,优选最终轧制后的压下率为90%以上,进一步优选以95%以上且低于99%的压下率进行冷轧(冷間压延),且该冷轧后不实施用于再结晶的热处理,保持有通过冷轧发展的轧制结构。当压下率低于90%时,后面进行的取向化热处理中,铜可能不进行取向。

[0048] 铜层中,为了提高后面的热处理的双轴结晶取向性,也可以含有1%以下程度的微量的元素。作为这种添加元素,可举出选自Ag、Sn、Zn、Zr、O及N等的一种以上的元素。这些添加元素和铜形成固溶体,但当添加量超过1%时,固溶体以外的氧化物等杂质增加,可能对结晶取向性造成不良影响。

[0049] 作为这种铜层,优选使用铜箔。铜箔普遍能够得到,例如具有JX日矿日石金属(株式会社)制的高轧制铜箔(HA箔)及SHCopper Products(株式会社)制的高轧制铜箔(HX箔)等。

[0050] 铜层的厚度为了确保铜层本身的强度,并且使后面加工超导线材时的加工性良好,通常设为7 μm ~70 μm ,优选设为15 μm ~70 μm 的范围。

[0051] 将金属基材及具有fcc轧制结构的铜层通过表面活性化接合进行层叠的工序中,

如图3所示,将金属基材1及铜层2准备为例如宽度150mm~600mm的长条线圈,利用溅射蚀刻装置3对金属基材1及铜层2各自的表面实施溅射蚀刻处理,由此,使除去表面吸附层及表面氧化膜并接合的两个面进行活性化,然后,将活性化的两个面彼此进行冷焊(冷間压接),由此,将金属基材1和保持轧制织构的状态的铜层2进行接合。

[0052] 表面活性化处理通过如下溅射蚀刻处理而进行,将具有接合面的金属基材1和铜层2分别设为地线接地的一方的电极,在与被绝缘支持的另一电极之间施加交流电压而产生辉光放电,通过辉光放电产生的等离子体中露出金属基材1及铜层2的表面。作为能够应用的惰性气体,可举出氩气、氦气、氙气、氪气等或含有这些气体中的至少一种的混合气体。溅射蚀刻处理中,地线接地的电极采取冷却辊4的形式,防止各输送材料的温度上升。

[0053] 而且,本发明中,为了抑制层叠前的铜层2的再结晶,适当调整表面活性化处理的条件。即,将基于XRD测定的层叠前的铜层及层叠后的铜层的(200)面的比例分别设为 $I_{0_{Cu}}$ 、 $I_{0_{CLAD}}$,将层叠前的铜层及层叠后的铜层的(220)面的比例分别设为 $I_{2_{Cu}}$ 、 $I_{2_{CLAD}}$ 时, $I_{0_{Cu}} < 20\%$, $I_{2_{Cu}} = 70 \sim 90\%$,并且调整表面活性化处理中的蚀刻时间、输出等,以使 $I_{0_{CLAD}} < 20\%$, $I_{2_{CLAD}} = 70 \sim 90\%$ 及 $I_{0_{CLAD}} - I_{0_{Cu}} < 13\%$ 。 $I_{0_{CLAD}} - I_{0_{Cu}}$ 的值优选为6%以下,特别是设为5%以下,由此,能够更有效地抑制异常部的出现。调整蚀刻时间、输出等时的具体的条件根据对铜层施加的张力等、与其它条件的平衡不同而各异,没有特别限定,但总计的蚀刻时间为15秒~60秒,产生辉光放电时的输出在例如将产生装置设置两个的情况下,将各自的输出设为50W~150W,优选适宜地设定从70W~130W的范围。

[0054] 另外,由于铜层2中的微小的形状不匀,在冷却辊4上,有时引起铜层2局部稍微脱离的现象,该现象在铜层的厚度薄至70 μ m以下时容易引起,特别是在铜层为17 μ m以下时容易引起。当引起这种现象时,铜层2中的从冷却辊4脱离的部分未冷却而被加热,该部位引起再结晶,故不优选。因此优选, $I_{0_{Cu}} < 20\%$, $I_{2_{Cu}} = 70 \sim 90\%$,并且控制输送的铜层2的张力并使铜层2和冷却辊4均匀地接触,以使 $I_{0_{CLAD}} < 20\%$, $I_{2_{CLAD}} = 70 \sim 90\%$ 及 $I_{0_{CLAD}} - I_{0_{Cu}} < 13\%$ 。如上所述, $I_{0_{CLAD}} - I_{0_{Cu}}$ 优选为6%以下,更优选为5%以下。作为张力的具体的条件,也根据上述的蚀刻时间、输出等的条件不同而各异,例如优选以30N/mm²~70N/mm²的张力输送铜层2。

[0055] 此外,上述溅射蚀刻处理中,虽然接合面的吸附物完全除去,但表面氧化层不需要完全除去。这是由于,即使在表面整体残留氧化层,在冷焊过程中,通过在接合面的摩擦而使基底露出,由此,能够确保金属基材与铜层的接合性。

[0056] 当要通过溅射蚀刻处理完全除去氧化层时,需要高的等离子输出或长时间的蚀刻,有时材料的温度上升。溅射蚀刻处理中,铜层的温度上升至铜的再结晶开始温度以上时,引起铜的再结晶,铜层在接合前进行结晶取向。当轧制结晶取向的铜层时,铜层中导入形变,铜层的双轴结晶取向性劣化。由于这种原因,溅射蚀刻处理中,需要将铜层2的温度保持成低于铜的再结晶开始温度。具体而言,将铜层的温度保持成低于150 $^{\circ}$ C。优选保持成100 $^{\circ}$ C以下,并在轧制织构的状态下保持铜层的金属组织。

[0057] 另外,金属基材1的溅射蚀刻处理中,也优选将金属基材1的温度保持成低于铜层2的再结晶开始温度。具体而言,以铜层2的温度低于150 $^{\circ}$ C的方式,控制金属基材1的溅射蚀刻处理的条件。优选以铜层2的温度保持成常温~100 $^{\circ}$ C的方式,进行金属基材1的温度控制。

[0058] 这样将金属基材1及铜层2的表面进行活性化处理之后,如图3所示,将两者在真空中利用轧辊5进行接合。此时的真空度为了防止向表面的再吸附物而优选较高的一方,但只要为 $10^{-5}\text{Pa}\sim 10^{-2}\text{Pa}$ 的范围的真空度即可。另外,由于氧向金属基材1或铜层2的表面的再吸附,两者间的密接强度降低,因此,也优选在非氧化氛围中、例如在Ar等的惰性气体氛围中利用轧辊5进行接合。

[0059] 利用轧辊5的加压是为了确保接合界面的密接面积、及通过在压下时的接合界面引起的摩擦局部剥离表面氧化层,使基底露出而进行,优选施加300MPa以上,特别是金属基材1及铜层2均为较硬的材料,因此,优选为600MPa~1.5GPa下的加压。确认到,即使压力为其以上也良好,在后面的热处理后,结晶取向性不会劣化直到以压下率计为30%,但优选以成为低于5%的压下率的方式进行加压。当施加以压下率计超过30%那样的压力时,在铜层2的表面上产生裂纹,并且轧制、热处理后的铜层2的结晶取向性变差,故不优选。

[0060] 为了良好地维持在通过表面活性化接合使金属基材及铜层进行层叠之后,层叠于其上的保护层,或通过外延生长而层叠于其上的中间层及超导电化合物层的结晶取向性,对铜层实施机械研磨,降低铜层的表面粗糙度。机械研磨的生产率优异,能够得到充分的表面粗糙度。

[0061] 如图3所示,在以卷对卷生产金属基材和铜层的层叠材料的情况下,层叠材料的长边方向成为与轧制方向相同的方向。铜层的轧制中,相对于轧制方向成直角时,容易产生轧制的裂纹缺陷,为了除去该裂纹缺陷,优选将通过机械研磨的向厚度方向的切削量设为 $2\mu\text{m}$ 以上。另外,超导线材中,特别是长边方向的表面粗糙度变大时,阻碍超导电流,因此,超导电特性显著降低。因此,优先减小沿着长边方向(与轧制方向相同的方向)的表面粗糙度 Ra_1 。为了 Ra_1 的平坦化,优选将向厚度方向的切削量设为 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0062] 为了减小轧制方向的表面粗糙度 Ra_1 ,作为机械研磨,进行抛光研磨是特别有效的。用于抛光研磨的研磨颗粒的种类能够适宜选择,特别是使用了由SiC构成的研磨颗粒的抛光研磨之后,实施使用了 Al_2O_3 的研磨颗粒的抛光研磨,由此,能够将AFM测定的每单位长度 $60\mu\text{m}$ 的 Ra_1 减小至低于 $10\mu\text{m}$ 。该抛光研磨工序也可以设为例如多级等并进行多次。

[0063] 若是仅上述抛光研磨,则沿着相对于轧制方向成直角的方向的表面粗糙度 Ra_2 难以变小,而且,伴随称为抛光筋的研磨的痕迹,由此,也有时 Ra_2 反而变大。 Ra_2 的增大不如 Ra_1 那样,但可能导致超导电特性的降低。另外,即使 Ra_1 较小,若 Ra_2 较大或 Rz_{jis} (十点平均粗糙度。是指,从粗糙度曲线在其平均线的方向上仅提取基准长度,计算从该提取部分的平均线在纵倍率的方向上测定的、从最高的峰到第五个峰的标高(Y_p)的绝对值的平均值、和从最低的谷底到第五个谷底的标高(Y_v)的绝对值的平均值的和,并将该值以微米(μm)表示的值。)较大,则在保护层形成时使用了电解Ni电镀的情况下,Ni的结晶从铜层的凸部优先析出,表面粗糙度可能稍微变差。因此,优选通过辊式抛光研磨按照与轧制方向相同的方向实施研磨后,利用镜面辊实施压下率0~1%的轻轧制。可知通过实施轻轧制,能够充分减小 Ra_2 及 Rz_{jis} 。特别是通过将轻轧制反复进行两次以上,能够将每单位长度 $60\mu\text{m}$ 的 Ra_2 设为低于 15nm ,将每单位面积 $60\times 60\mu\text{m}^2$ 的 Rz_{jis} 设为低于 200nm 。另外,此时,每单位面积 $60\times 60\mu\text{m}^2$ 的表面粗糙度 Ra 低于 20nm ,优选低于 15nm 。此外,本发明中的表面粗糙度均是指根据JIS B0601:2001测定的值。

[0064] 为了良好地维持结晶取向性,在实施了机械研磨之后的铜层,通过使用AFM装置的

截面功能而得到的每单位长度 $60\mu\text{m}$ 的表面粗糙度 Ra_1 及 Ra_2 、每单位面积 $60\times 60\mu\text{m}^2$ 的 Rz_{jis} 的值优选为 $Ra_1<10\text{nm}$, $Ra_2<30\text{nm}$, $Rz_{jis}<220\text{nm}$,更优选为 $Ra_1<7\text{nm}$, $Ra_2<20\text{nm}$, $Rz_{jis}<200\text{nm}$,进一步优选为 $Ra_1<6\text{nm}$, $Ra_2<13\text{nm}$, $Rz_{jis}<170\text{nm}$ 。

[0065] 如果可降低铜层的表面粗糙度,则除了抛光研磨或抛光研磨及镜面辊的轻轧制以外,也可以根据需要使用其它研磨方法,例如能够举出电解研磨、电解研磨颗粒研磨等。电解研磨不会导入加工形变,因此,也能够取向化热处理的工序之后进行。

[0066] 接着,通过对实施了机械研磨的金属基材及铜层的层叠材料,进行铜层的取向化热处理,能够得到将铜层进行结晶取向的外延生长用基板。取向化热处理以例如 150°C 以上的温度进行。热处理时间根据温度不同而不同,例如如果为 400°C ,则也可以保持1小时~10小时,如果为 700°C 以上的高温,则也可以保持数秒~5分钟程度。当将热处理温度设为过高温时,铜层容易引起2次再结晶,结晶取向性变差,因此,在 150°C 以上 1000°C 以下进行。在后面的形成中间层及超导电层的工序中考虑到基板放置在 600°C ~ 900°C 的高温氛围中的情况下,优选进行 600°C ~ 900°C 下的热处理。进一步优选,阶段性地,在低温下的热处理(第一热处理)之后,进行高温下的热处理(第二热处理),由此,能够进一步提高铜层及之后形成的保护层的结晶取向性。具体而言,特别优选在 200°C ~ 400°C 下的热处理之后,进行 800°C ~ 900°C 的热处理。更优选在 250°C ~ 325°C 下的热处理之后,进行 850°C ~ 900°C 的热处理。第一热处理中的热处理时间能够设为5分钟~240分钟程度。另外,第二热处理中的热处理时间根据其它条件不同而不同,但优选设为较短的时间,具体而言,优选将均热时间设为低于10分钟,特别是设为1分钟~5分钟。这里所说的均热时间是指,在温度达到预定的温度的炉内保持铜层的时间。在将均热时间设为10分钟以上的情况下,可能铜层的表面粗糙度稍微劣化,或产生2次再结晶或过度的再排列,其结果,可能导致设置于铜层上的保护层的表面粗糙度的劣化。

[0067] 由此得到的外延生长用基板中,能够将具有存在于距铜层表面为 $3\mu\text{m}$ 以内的(200)面以外的结晶方位的晶粒占据的面积设为低于1.5%,能够得到更高度的结晶取向性。在此,具有(200)面以外的结晶方位的晶粒中,像在SIM图像中可观察的那样,个体晶粒尺寸为数 μm ,明显比具有(200)面的结晶方位的晶粒小,但如图4所示,数 μm 的较细的晶粒构成集合体(宽度: $20\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$,长度: 50 ~ $150\mu\text{m}$),因此,能够通过光学显微镜的观察进行判别。就具有(200)面以外的结晶方位的晶粒占据的面积而言,对 1.5mm^2 的任意选择的10个视野进行光学显微镜观察,并设为对各个视野算出的面积率的平均值。算出面积率时,将图4的(a)所示的光学显微镜图像如(b)所示进行二值化处理而进行。

[0068] 另外,在进行双轴结晶取向的铜层上,通过电镀能够形成由镍或镍合金构成的保护层。在保护层上,由于铜层的结晶取向性被转移,由此,层叠金属基材及铜层,进一步对铜层层叠由镍或镍合金构成的保护层,在保护层的表面上,可以得到具有(200)面以外的结晶方位的晶粒占据的比例低于2.0%的外延生长用基板。含有镍的保护层的抗氧化性比铜层优异,另外,通过存在保护层,在其上形成 CeO_2 等的中间层时,能够防止生成铜的氧化膜而结晶取向性瓦解。作为镍合金的含有元素,优选降低磁性的元素,作为例子,可举出Cu、Sn、W、Cr等的元素。另外,如果为不会对结晶取向性造成不良影响的范围,则也可以含有杂质。此外,通过电镀形成由镍或镍合金构成的保护层后,表面中微小的凹陷变得显著。与之相对,未向(200)面取向的异常部中,较小的晶粒凝聚,因此,能够通过光学显微镜观察与上述

的凹陷进行区分。但是,在将光学显微镜图像进行二值化处理的情况下,成为黑点的凹陷也作为与异常部同样黑的部分进行加算,算出的外观上的异常部的面积率增加。实际上,在不具有异常部的铜层上实施镍或镍合金电镀的情况下,进行二值化处理时的黑的部分的面积率成为0.5~1%,在出现了异常部的铜层上实施镍或镍合金电镀的情况下,算出的异常部的面积率也比电镀前的铜层中的测定值增加。但是,确认到通过保护层的形成,异常部其本身的面积率没有极端地增加,因此,本发明中,通过光学显微镜观察,如果通过二值化处理得到的、保护层的表面中的具有(200)面以外的结晶方位的晶粒占据的比例低于2.0%,则能够判断为得到高度的结晶取向性。

[0069] 若由镍或镍合金构成的保护层的厚度过薄,则在其上层叠中间层、超导电化合物层时,Cu扩散至保护层表面,由此,表面可能氧化,且若过厚,则保护层的结晶取向性瓦解,电镀形变也增大,因此,考虑这些而进行适当设定。具体而言,优选为1 μ m以上5 μ m以下。

[0070] 电镀处理能够适当采用保护层的电镀形变变小那样的条件进行。在此,电镀形变是指,在对金属板等的基底实施电镀处理的情况下,在电镀皮膜内产生的形变的程度。例如,在形成由镍构成的层作为保护层的情况下,作为电镀浴能够使用目前已知的瓦特浴及氨基磺酸浴进行。特别是氨基磺酸浴容易减小保护层的电镀形变,故优选使用。电镀浴组成的优选的范围如下所示,但不限于此。

[0071] (瓦特浴)

[0072] 硫酸镍 200~300g/l

[0073] 氯化镍 30~60g/l

[0074] 硼酸 30~40g/l

[0075] pH 4~5

[0076] 浴温 40~60 $^{\circ}$ C

[0077] (氨基磺酸浴)

[0078] 氨基磺酸镍 200~600g/l

[0079] 氯化镍 0~15g/l

[0080] 硼酸 30~40g/l

[0081] 添加剂 适量

[0082] pH 3.5~4.5

[0083] 浴温 40~70 $^{\circ}$ C

[0084] 进行电镀处理时的电流密度没有特别限定,考虑与电镀处理所需要的时间的平衡而适当设定。具体而言,例如,在形成2 μ m以上的电镀皮膜作为保护层的情况下,低电流密度时,电镀处理所需要的时间变长,为了确保该时间,有时线速度变慢,生产率降低,或电镀的控制变得困难,因此,优选通常将电流密度设为10A/dm²以上。另外,电流密度的上限根据电镀浴的种类不同而不同,没有特别限定,但优选如果为例如瓦特浴,则设为25A/dm²以下,如果为氨基磺酸浴,则设为35A/dm²以下。一般而言,电流密度超过35A/dm²时,有时通过所谓电镀烧焦(めつき焼け)得不到良好的结晶取向。另外,大多电镀后的保护层的表面粗糙度相对于电镀前的铜层的表面粗糙度变大,但保护层的结晶取向可能瓦解,因此,保护层形成后不能进行研磨。因此,优选通过电镀条件的控制,每单位面积60 \times 60 μ m²的表面粗糙度Ra(Ni)成为25nm以下,更优选设为20nm以下。

[0085] 形成的保护层有时由于电镀条件等而在表面产生微坑(マイクロピット)。在该情况下,能够根据需要,在电镀后进一步进行热处理的平均化,使表面平滑。此时的热处理温度优选设为例如700~1000℃。

[0086] 通过在以上那样的外延生长用基板的保护层上,根据现有的方法依次层叠中间层及超导层,能够制造超导线材。具体而言,在通过电镀形成的保护层上,将CeO₂、YSZ、SrTiO₃、MgO、Y₂O₃等中间层使用溅射法等方法进行外延成膜,在其上进一步将Y123系等超导层通过激光烧蚀法等进行成膜,由此,能够得到超导线材。也可以根据需要,在超导层上进一步设置由Ag、Cu等构成的保护膜。

[0087] 实施例

[0088] 以下,基于实施例及比较例更详细地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0089] (实施例1~4及比较例1~2)

[0090] 首先,作为金属基材使用SUS316L(厚度100μm),将对其以高压下率(压下率96~99%)冷轧的铜箔(厚度如表1所示)通过表面活性化接合法在0.05~1Pa的Ar氛围中进行溅射蚀刻处理后,以0.1~1%的压下率进行冷焊,制作层叠材料。就溅射蚀刻处理而言,在实施例中将输出100W的装置设置两个,在比较例中,将输出160W的装置设置两个而进行。处理时间总计均设为30秒。

[0091] 对于层叠前后的铜箔,通过XRD测定求得(200)面的比例及(220)面的比例。将其结果在表1中表示。

[0092] 接着,进行接合的铜层的机械研磨。具体而言,沿着轧制方向通过SiC研磨颗粒进行辊式抛光研磨之后,通过Al₂O₃研磨颗粒进行辊式抛光研磨。接着,通过镜面辊将压下率0~1%的轻轧制反复进行合计3次。对于实施例1的层叠材料,在机械研磨的各工序之后,使用AFM装置(Digital Instruments制Nano ScopeIIIaD3000),测定每单位长度60μm的表面粗糙度Ra1、Ra2、Rzjis1、Rzjis2、以及每单位面积60×60μm²的Ra及Rzjis。将其结果在图5及图6中表示。图5及图6中,“asclad”是指实施机械研磨之前的层叠材料的状态,“1pass”~“3pass”是指第1次~第3次的镜面辊的轻轧制。

[0093] 接着,进行各实施例及比较例中的铜层的取向化热处理。就热处理而言,作为第一工序,实施温度:250~300℃、均热时间:5分钟的热处理后,作为第二工序,实施温度:850~875℃、均热时间:5分钟的热处理。此外,热处理均利用连续热处理炉实施。

[0094] 实施取向化热处理之后,通过光学显微镜观察图像的二值化处理,算出在铜层的表面上具有存在于距表面为3μm以内的(200)面以外的结晶方位的晶粒占据的部位(异常部)的有无及面积率。将其结果在表1中表示。此外,用于异常部的确认的显微镜图像的视野尺寸为宽度1.4mm×长度1.06mm=1.5mm²。此外,热处理后的铜层的C轴取向率在实施例1~4及比较例1~2中均为99%以上。

[0095] [表1]

	层叠前		层叠后		I _{0CLAD} -I _{0Cu}	热处理后 异常部的有无	层叠前的 铜箔的厚度	异常部的面积
	I _{0Cu} (%)	I _{2Cu} (%)	I _{0CLAD} (%)	I _{2CLAD} (%)				
[0096] 实施例 1	7.0	88.5	7.1	88.3	0.1	无	17μm	
实施例 2	7.0	88.5	11.4	83.1	4.4	无	17μm	
实施例 3	7.0	88.5	18.1	77.7	11.1	稍微具有	17μm	面积率低于1.5%
实施例 4	15.8	76.0	14.6	77.6	-0.8	无	48μm	
比较例 1	7.0	88.5	39.7	57.2	32.7	有	17μm	面积率为2%以上
比较例 2	9	86.5	25.7	68.4	16.7	有	17μm	面积率为1.7%

[0097] 如表1所示,通过以 $I_{0Cu} < 20\%$, $I_{2Cu} = 70 \sim 90\%$,且成为 $I_{0CLAD} < 20\%$, $I_{2CLAD} = 70 \sim 90\%$ 及 $I_{0CLAD} - I_{0Cu} < 13\%$ 的方式控制层叠前后的铜层的(200)面的比例及(220)面的比例,能够抑制取向化热处理后的铜层的异常部的出现。另外,如图5及图6所示,通过组合使用抛光研磨和镜面辊的轻轧制,能够有效地降低铜层的表面粗糙度。

[0098] (实施例5及比较例3)

[0099] 接着,在通过实施例1得到的不具有异常部的外延生长用基板和通过比较例1得到的具有异常部的外延生长用基板上,分别实施镍电镀形成保护层。将由此得到的基板分别作为实施例5及比较例3。然后,对实施例5及比较例3的外延生长用基板进行保护层表面的光学显微镜观察。将其结果在图7及图8中表示。各个图中,(a)表示光学显微镜图像,(b)表示将其进行二值化处理的图像。就经由二值化处理算出的保护层表面中的具有(200)面以外的结晶方位的晶粒占据的比例而言,实施例5为0.9%,比较例3为3%,表示本申请发明的外延生长用基板中得到高度的结晶取向性。测定保护层表面的表面粗糙度,结果,实施例5的每单位面积 $60 \times 60 \mu m^2$ 的表面粗糙度Ra(Ni)为19.5nm,比较例3的表面粗糙度Ra(Ni)为23nm。

[0100] (参考例)

[0101] 对镜面辊的轻轧制中的压下率的影响进行调查。

[0102] 首先,将作为金属基材的SUS和铜层进行活性化接合,制作SUS/Cu层叠材料。接着,将铜层表面进行抛光研磨,将铜层表面的表面粗糙度降低至 $Ra1 = 25nm$, $Ra2 = 27nm$ (与实施例相同,使用AFM装置进行测定的 $10 \mu m^2$ 的值)。接着,改变压下率进行镜面辊的轻轧制,实施取向化热处理($250^\circ C \times 1$ 小时)后,测定铜层的结晶取向度 $\Delta\phi$ 。压下率根据轻轧制前后的整体的板厚度算出。将其结果在表2中表示。

[0103] [表2]

	层叠材料的板厚度 (mm)	压下率 (%)	结晶取向度 $\Delta\phi$
[0104]	0.116	- (没有轻轧制)	4.72
[0105]	0.116	0	4.56
	0.113	2.6	5.72

[0106] 当压下率成为2.6%时,能够将表面粗糙度降低至 $Ra1 = 15$, $Ra2 = 16$,但如表2所示,结晶取向度稍微劣化。认为压下率超过2%时,对铜层导入轧制的形变,在结晶取向时造

成不良影响。因此,压下率优选设为2%以下,更优选设为1.5%以下,特别优选设为1%以下。此外,表2中,压下率0%的材料,轧制机的设定压下量为 $-0.15\mu\text{m}$,不是未压下,但轧制前后的层叠材料中,以 μm 级未观测到差,作为基于板厚度的计算值,成为0%。

[0107] 符号说明

[0108] 1 金属基材

[0109] 2 铜层

[0110] 3 溅射蚀刻装置

[0111] 4 冷却辊

[0112] 5 轧辊

[0113] 10 金属基材

[0114] 20 铜层

[0115] 21 向(200)面取向的铜层

[0116] 30 研磨轮

[0117] a1 再结晶的部位

[0118] a2 加工形变

[0119] a3 异常部

[0120] 本说明书中引用的所有的刊行物、专利及专利申请通过直接引用而并入本说明书中。

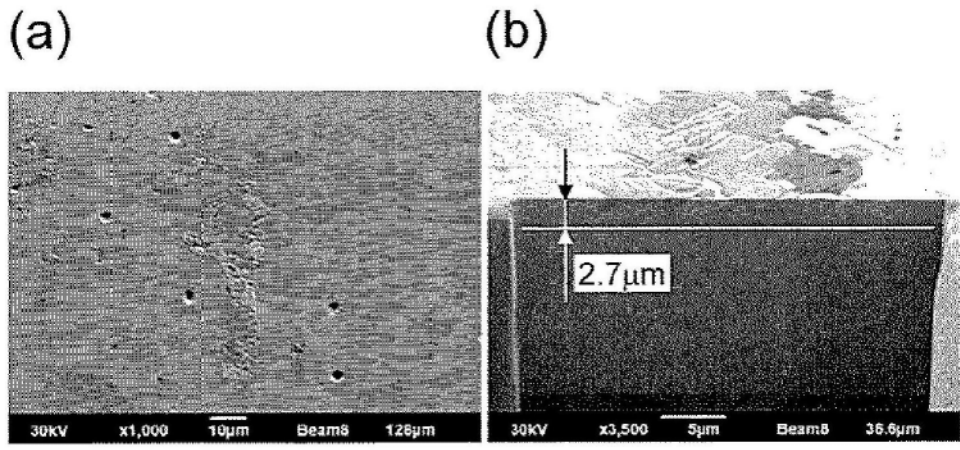


图1

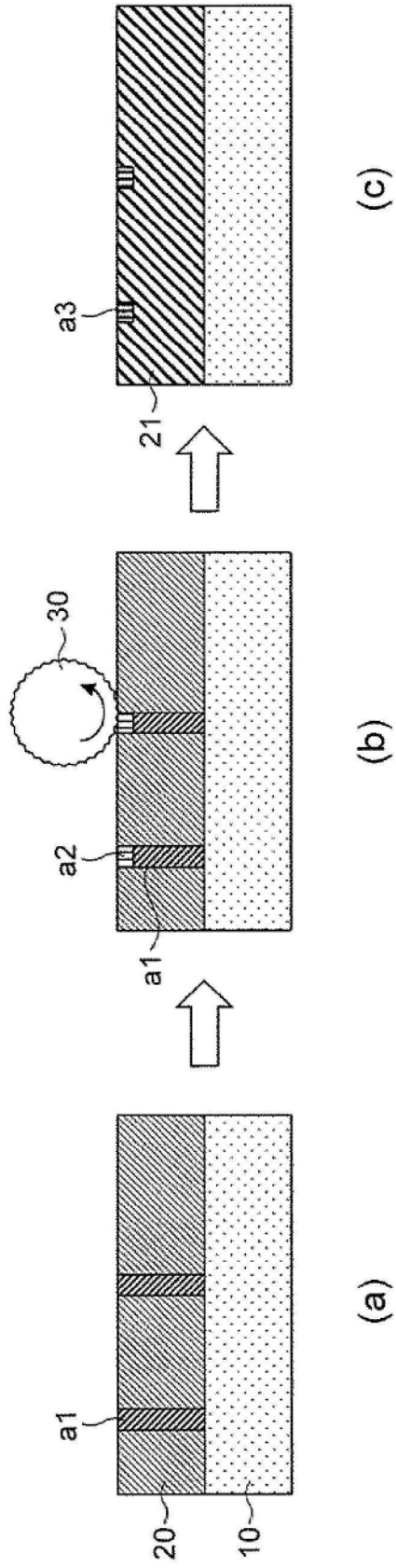


图2

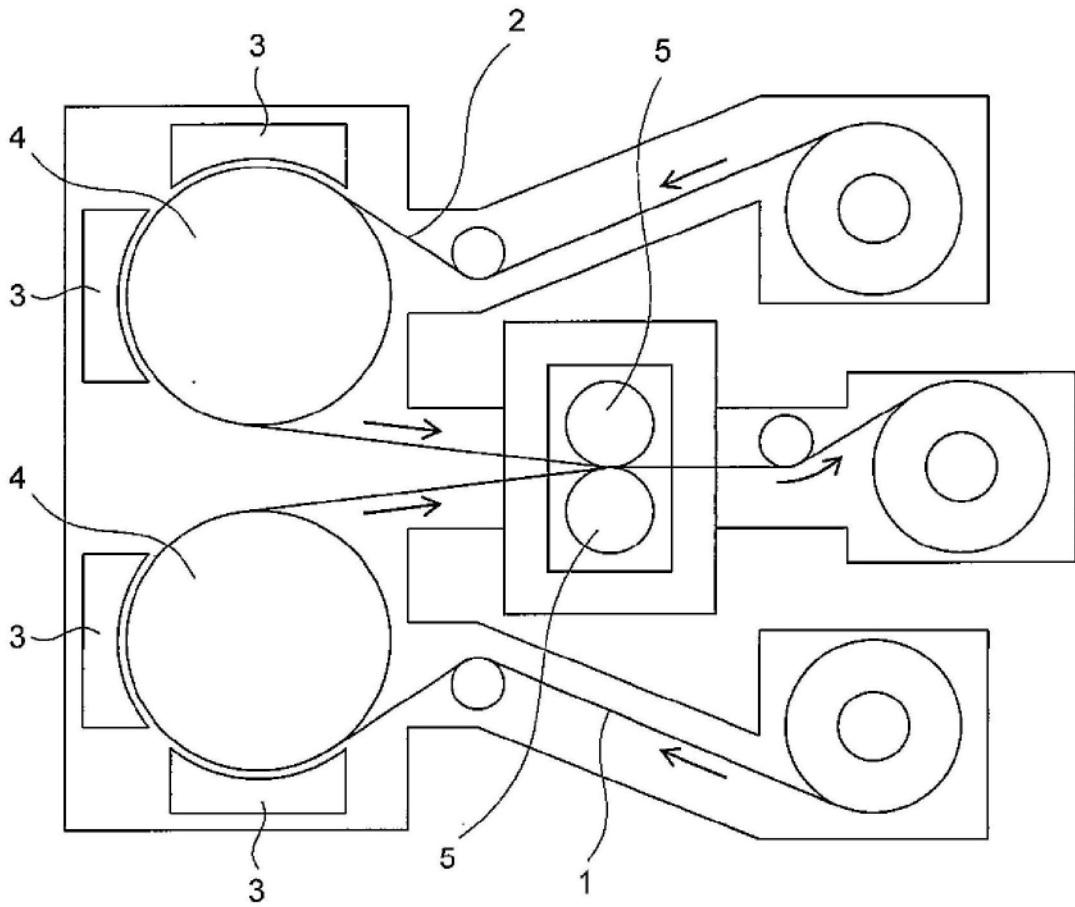


图3

(a)

(b)

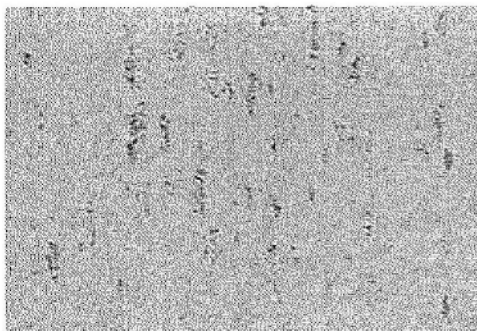


图4

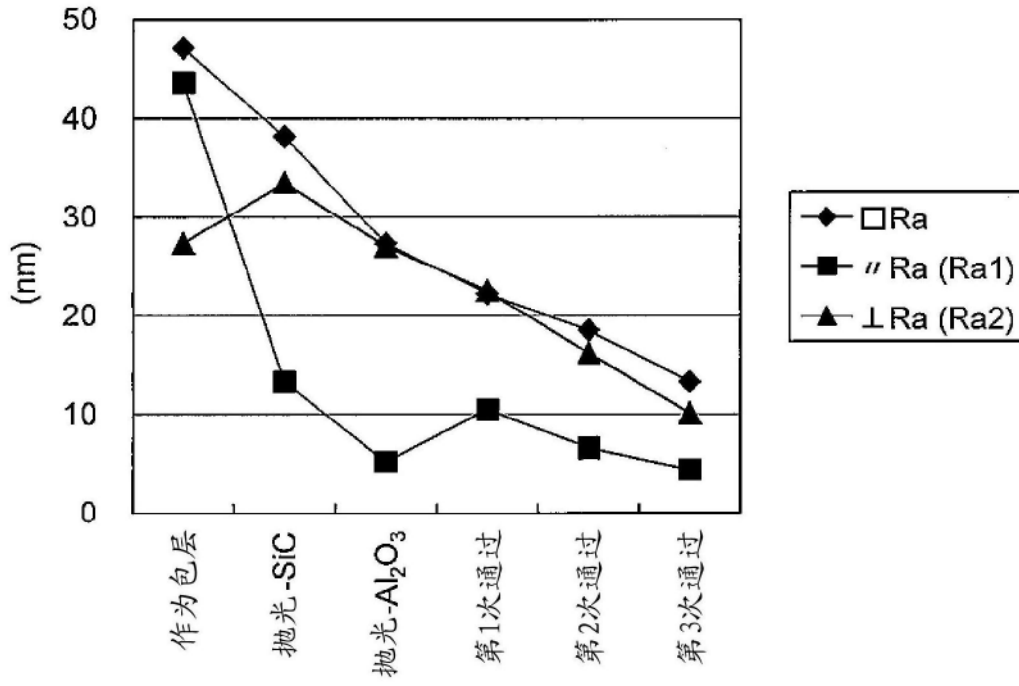


图5

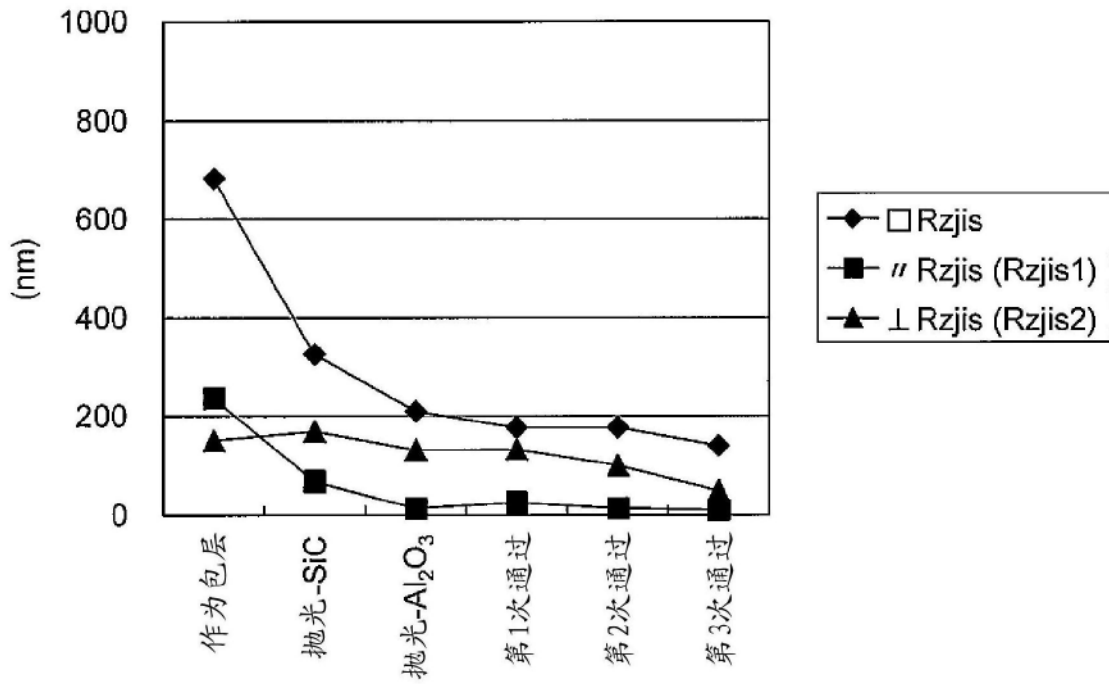
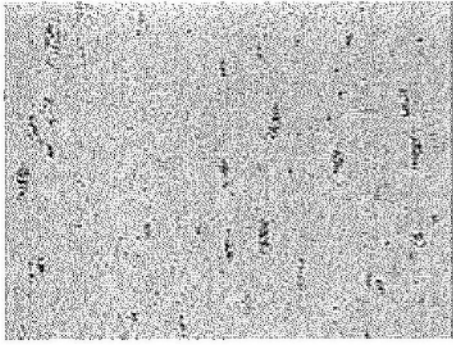


图6

(a)

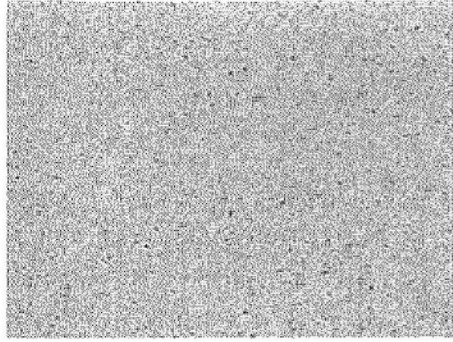


(b)



图7

(a)



(b)



图8