

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 462**

51 Int. Cl.:

**H01L 39/24** (2006.01)

**C23C 14/58** (2006.01)

**C04B 35/45** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2010 E 10845311 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2532013**

54 Título: **Método para la formación de un hilo cerámico**

30 Prioridad:

**03.08.2010 KR 20100074924**

**05.02.2010 KR 20100011151**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**22.04.2016**

73 Titular/es:

**SUNAM CO. LTD. (100.0%)**  
**103 Seongeunri, Wongokmyeon, Anseong**  
**Gyeonggi, KR**

72 Inventor/es:

**MOON, SEUNG-HYUN;**  
**LEE, HUN-JU;**  
**YOO, SANG-IM y**  
**HA, HONG-SOO**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

**ES 2 567 462 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método para la formación de un hilo cerámico

**Campo técnico**

5 [0001] La presente exposición del presente documento se refiere a un método para la formación de un hilo cerámico.

**Antecedentes de la técnica**

10 [0002] Un superconductor pierde toda su resistencia por debajo de la temperatura crítica y una gran cantidad de una corriente eléctrica puede pasar a través del superconductor sin pérdida. Recientemente, se ha estudiado un hilo superconductor de alta temperatura de segunda generación (Conductor recubierto) que incluye una capa superconductora sobre un sustrato de metal o sobre una capa intermedia fina que incluye una estructura con textura alineada de manera biaxial. En comparación con un metal conductor, el hilo superconductor de alta temperatura de segunda generación puede transmitir mucha más corriente eléctrica por unidad de superficie de su sección transversal. El hilo superconductor de alta temperatura de segunda generación se puede utilizar en un cable de transmisión y distribución de potencia superconductor con baja pérdida de potencia, una imagen por resonancia magnética (IRM), un tren de levitación magnética, un buque de propulsión superconductor, etc.

15 [0003] WO 2005/001947A, US 2006/040829A y US 2003/127051A describen el tratamiento térmico de una película precursora cerámica depositada sobre un sustrato de hilo en cámaras de presión y temperatura controladas para licuar la película y a continuación formar una película cerámica epitaxial.

20 [0004] EP 1 990 809A describe un hilo superconductor que comprende un sustrato de hilo; una capa intermedia sobre el sustrato de hilo; y una capa superconductora sobre la capa intermedia, que incluye uno de entre tierras raras, bario y cobre, que comprende: una primera parte adyacente a la capa intermedia, que tiene una fase superconductora; y una segunda parte sobre la primera parte, que tiene al menos una fase que tiene una estructura cristalina que es diferente a la estructura cristalina de la primera parte.

[0005] La invención consiste en el método de la reivindicación independiente 1.

25 **Efectos ventajosos de la invención**

[0006] De conformidad con la presente exposición, se puede formar rápidamente un hilo cerámico de una capa cerámica gruesa.

**Breve descripción de los dibujos**

[0007]

30 La FIG. 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método para la formación de un hilo cerámico;  
 La FIG. 2 es un diagrama de fase que ilustra un YBCO (del inglés *yttrium barium copper oxide*);  
 La FIG. 3 es una vista transversal que ilustra un hilo cerámico;  
 La FIG. 4 es un diagrama de fase que ilustra un método para la formación de YBCO de conformidad con un ejemplo de modo de realización del concepto inventivo;  
 35 La FIG. 5 es un diagrama de fase que ilustra un método para la formación de YBCO de conformidad con otro ejemplo de modo de realización del concepto inventivo;  
 La FIG. 6 es un diagrama de bloques que ilustra un aparato de formación de un hilo cerámico;  
 La FIG. 7 es una vista transversal que ilustra una unidad de deposición de película del aparato de formación de un hilo cerámico;  
 40 La FIG. 8 es una vista en planta que ilustra un aparato de carrete;  
 La FIG. 9 es una vista transversal que ilustra una unidad de tratamiento térmico de un aparato de formación de un hilo cerámico;  
 Las FIGS. 10 a 13 son gráficos que ilustran las propiedades eléctricas y físicas de un hilo cerámico formado por un método.

45 [0008] En el concepto inventivo, un representante de materiales cerámicos puede ser superconductor. No obstante, el material cerámico no está limitado al superconductor. En los siguientes ejemplos, se describirá un superconductor como un ejemplo de material cerámico. La presente exposición describe YBCO y SmBCO como

ejemplos de superconductores. En los ejemplos del concepto inventivo, aunque el YBCO y el SmBCO se han descrito como ejemplos de la película cerámica, el concepto inventivo no está limitado a la película cerámica de YBCO y a la película cerámica de SmBCO. El superconductor puede comprender  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  donde  $0 \leq x \leq 0,5$ . La tierra rara (Re, por sus siglas en inglés) puede incluir itrio (Y), elementos de la serie de los lantánidos, o una combinación de los mismos. Los elementos de la serie de los lantánidos incluyen lantano (La), neodimio (Nd), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), lutecio (Lu), etc.

**[0009]** La FIG. 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método para la formación de un hilo cerámico. La FIG. 2 es un diagrama de fase que ilustra un YBCO (del inglés *yttrium barium copper oxide*). Se describirá brevemente un método para la formación de un hilo cerámico con referencia a las FIGS. 1 y 2.

**[0010]** En una primera etapa (S 10), se forma una película precursora cerámica sobre un sustrato de hilo. Cabe entender que la película precursora cerámica puede estar en un estado amorfo que no está cristalizado. El sustrato de hilo puede ser un sustrato de material de base con una estructura con textura alineada de manera biaxial. El sustrato de material de base puede incluir un sustrato de metal con una estructura con textura, un único sustrato cristalino o una capa intermedia de óxido que incluye una estructura con textura proporcionada sobre un sustrato de metal. El sustrato de metal o el único sustrato cristalino pueden incluir un metal de red cúbica, tal como el níquel (Ni), aleación de níquel (Ni-W, Ni-Cr, Ni-Cr-W, etc.), plata (Ag), aleaciones de plata, compuestos de níquel-plata que se laminan en caliente. La capa intermedia de óxido se forma sobre Ni, aleación de Ni o acero inoxidable. La capa intermedia de óxido puede incluir una intercapa cerámica, MgO,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  o  $\text{SrTiO}_3$ , etc. La capa intermedia evita una reacción del sustrato de material de base y un material cerámico sobre el sustrato de material de base y transfiere propiedades cristalinas de la estructura con textura alineada de manera biaxial.

**[0011]** La película precursora cerámica se puede formar mediante diferentes métodos. Por ejemplo, la película precursora cerámica se puede formar mediante un método de coevaporación, un método de ablación láser, un método de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), un método de deposición metalorgánica (MOD, por sus siglas en inglés), o un método sol-gel.

**[0012]** En un ejemplo, la película precursora cerámica se puede formar mediante el método de coevaporación. Para depositar la película precursora cerámica, el método de coevaporación puede incluir el suministro de vapor de metal que se genera mediante la irradiación de haz de electrones en crisoles que contienen al menos uno de entre tierras raras, cobre (Cu) y bario (Ba). Las tierras raras pueden incluir itrio (Y), elementos de la serie de los lantánidos, o una combinación de los mismos. Los elementos de la serie de los lantánidos incluyen lantano (La), neodimio (Nd), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), lutecio (Lu), etc.

**[0013]** En otro ejemplo, la película precursora cerámica se puede formar mediante el método MOD. Por ejemplo, una solución precursora de metal se prepara disolviendo tierra rara-acetato, bario-acetato y cobre-acetato en un disolvente, evaporando y destilando la solución disuelta y refluendo el vapor destilado. La solución precursora de metal se deposita sobre el sustrato de hilo.

**[0014]** En relación con la FIG. 2, cabe entender que el REBCO, que es la película precursora cerámica formada mediante la primera etapa (S 10), se descompone en  $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$  (en lo sucesivo, denominado '211',  $\text{REBa}_3\text{Cu}_2\text{O}_6$  (en lo sucesivo, denominado '132' y  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  (en lo sucesivo, denominado '012'. El '012' se encuentra en un estado sólido a una temperatura baja. Es decir, durante un proceso de descomposición del REBCO, aparece un '012' sólido. El '012' es líquido en las zonas sombreadas. En una zona gris, el REBCO es termodinámicamente estable.

**[0015]** En una segunda etapa (S 20), el sustrato de hilo sobre el que se deposita la película precursora cerámica se trata mediante calentamiento. Se controlan una presión parcial de oxígeno y/o una temperatura de tratamiento térmico de manera que el '012' de los componentes de descomposición del REBCO está en estado líquido (S 21). El '211' y el '132' se disuelven en el '012' (hace referencia a un área A que se muestra en la FIG. 2). Controlando la presión parcial de oxígeno y/o la temperatura de tratamiento térmico, se forma una capa de REBCO epitaxial estable a partir del '012' líquido en el límite I (S 22). Más en concreto, se forman núcleos a partir del '211' y el '132' disueltos en el '012' líquido sobre el sustrato de hilo de manera que la capa de REBCO crece de manera epitaxial (hace referencia a un área B que se muestra en la FIG. 2)

**[0016]** En relación con la FIG. 3, se forma una capa intermedia 11 sobre el sustrato de hilo 10. La capa de REBCO 12 se forma sobre la capa intermedia 11. La capa de REBCO 12 puede incluir una primera parte 13 adyacente a la capa intermedia y una segunda parte 14 en la primera parte 13. La primera parte 13 puede tener una fase superconductora. La segunda parte 14 puede tener una fase diferente a la fase superconductora. Por ejemplo, en la primera parte 13, una relación de la tierra rara, el bario y el cobre es aproximadamente 1: 2: 3. En la segunda parte 14, una relación de la tierra rara, el bario y el cobre es diferente de la primera parte 13. Mientras que el REBCO crece de manera epitaxial a partir del '211' y el '132' disueltos en el '012' líquido en una parte inferior de la capa de REBCO 12, el precursor cerámico permanece en una parte superior de la capa de REBCO.

Por lo tanto, una superficie superior de la capa de REBCO final puede ser la segunda parte 14 y puede incluir un óxido no estequiométrico que es un rastro del precursor cerámico. La segunda parte 14 puede incluir al menos una fase que tiene una estructura cristalina diferente a la de la primera parte 13. La primera parte 13 puede incluir además granos de  $RE_2O_3$ .

5 **[0017]** En el método para la formación del REBCO como se describe anteriormente, la película precursora cerámica se puede formar de manera que una relación de la tierra rara, el bario y el cobre sea aproximadamente 1: x: 3 ( $0 < x < 2$ ). Por ejemplo, la película precursora cerámica se puede formar de manera que una relación de la tierra rara, el bario y el cobre sea aproximadamente 1: 1,5: 3. Puesto que el precursor de REBCO cuya relación de la tierra rara, el bario y el cobre es aproximadamente 1: 2: 3 se descompone en general en el aire, el precursor de REBCO que incluye la relación de aproximadamente 1: 2: 3 es inestable. A diferencia del precursor de REBCO que incluye la relación de aproximadamente 1: 2: 3, el precursor de REBCO cuya relación de la tierra rara, el bario y el cobre es aproximadamente 1: 1,5: 3 es estable en el aire. Por lo tanto, aunque la película precursora de REBCO que tiene la relación de aproximadamente 1: 2: 3 debe estar al vacío antes del proceso de tratamiento térmico de la película precursora de REBCO, la película precursora de REBCO que tiene la relación de aproximadamente 1: 1,5: 3 se puede exponer al aire antes del proceso de tratamiento térmico de la película precursora de REBCO. La película precursora de REBCO que tiene la relación de aproximadamente 1: x: 3 ( $1 < x < 2$ ) puede convertirse en una película superconductora de REBCO que incluye la primera parte 13 cuya relación de la tierra rara, el bario y el cobre es aproximadamente 1: 2: 3 y una segunda parte 14 cuya relación de la tierra rara, el bario y el cobre es diferente a la primera parte 13 mediante el proceso de tratamiento térmico como se describe anteriormente. Cuando la película precursora de REBCO que tiene la relación de aproximadamente 1: x: 3 ( $1 < x < 2$ ) se convierte en la película superconductora de REBCO, la segunda parte 14 puede incluir el '012' sólido. El '211' y 'el 132' se pueden consumir durante el crecimiento epitaxial de la primera parte 13.

25 **[0018]** En el diagrama de fase de YBCO de la FIG. 2 se describirá con detalle un método para la formación del hilo cerámico con referencia a ejemplos de diferentes vías de tratamiento térmico. Las FIGS. 4 y 5 son diagramas de fase de YBCO e ilustran métodos para la formación de hilos cerámicos de conformidad con ejemplos de modos de realización del concepto inventivo.

**[0019]** Se describirán métodos para la formación de hilos cerámicos con referencia a las FIGS. 1 y 4.

30 **[0020]** En una primera etapa (S 10), como se describe anteriormente, se forma una película precursora cerámica sobre el sustrato de hilo. La película precursora cerámica formada en la primera etapa S10 incluye REBCO que se descompone en  $RE_2BaCuO_5$  (en lo sucesivo, denominado '211',  $REBa_3Cu_2O_6$  (en lo sucesivo, denominado '132') y  $BaCu_2O_2$  (en lo sucesivo, denominado '012'). El '012' se encuentra en estado sólido a una temperatura baja. Es decir, durante un proceso de descomposición del REBCO, aparece un '012' sólido.

35 **[0021]** En una segunda etapa (S 20), el sustrato de hilo sobre el que se deposita la película precursora cerámica se trata mediante calentamiento. El proceso de tratamiento térmico del sustrato de hilo se puede llevar a cabo de conformidad con una vía 1 del diagrama de fase que se muestra en la FIG. 4. El proceso de tratamiento térmico de conformidad con la vía 1 se puede llevar a cabo bajo una presión parcial de oxígeno relativamente baja. Por ejemplo, el proceso de tratamiento térmico se puede llevar a cabo a la presión parcial de oxígeno de aproximadamente  $1 \times 10^{-5}$  Torr a  $1 \times 10^{-4}$  Torr. Una temperatura del proceso de tratamiento térmico puede aumentar desde una temperatura ambiente hasta aproximadamente 800 °C.

45 **[0022]** Se controlan una presión parcial de oxígeno y una temperatura de tratamiento térmico de conformidad con una vía 2 del diagrama de fase que se muestra en la FIG. 4 de manera que el '012' de los componentes de descomposición del REBCO esté en estado líquido (S 21). Por ejemplo, la presión parcial de oxígeno se puede aumentar a aproximadamente  $1 \times 10^{-2}$  Torr a aproximadamente  $3 \times 10^{-1}$  Torr. La temperatura del proceso de tratamiento térmico puede ser superior a 800 °C. En este momento, el REBCO puede incluir el '211' y el '132' disueltos en el '012' líquido.

50 **[0023]** Puesto que la presión parcial de oxígeno y/o la temperatura de tratamiento térmico se controlan a lo largo de una vía 3 del diagrama de fase que se muestra en la FIG. 4, que cruza el límite I, se puede formar una película de REBCO epitaxial estable a partir del '012' líquido (S 22). Por ejemplo, la presión parcial de oxígeno puede estar en un intervalo de aproximadamente  $5 \times 10^{-2}$  Torr a aproximadamente  $3 \times 10^{-1}$  Torr. La temperatura del tratamiento térmico se puede disminuir a aproximadamente 800 °C o menos, por ejemplo, a temperatura ambiente. Más en concreto, se generan núcleos a partir del '211' y el '132' disueltos en el '012' líquido sobre el sustrato de hilo de manera que la capa de REBCO crezca de manera epitaxial.

55 **[0024]** La FIG. 5 es un diagrama de fase que ilustra un YBCO formado por un método de conformidad con otro ejemplo de modo de realización del concepto inventivo.

**[0025]** Se describirán métodos para la formación de hilos cerámicos con referencia a las FIGS. 1 y 5.

- 5 **[0026]** En una primera etapa (S 10), de la misma manera que en el ejemplo descrito anteriormente, se forma una película precursora cerámica sobre un sustrato de hilo. En una segunda etapa (S 20), el sustrato de hilo sobre el que se forma la película precursora cerámica se trata mediante calentamiento. El proceso de tratamiento térmico se puede llevar a cabo de conformidad con las vías del diagrama de fase que se muestra en la FIG. 5. Por ejemplo, el proceso de tratamiento térmico de conformidad con una vía 1 se puede llevar a cabo bajo una presión parcial de oxígeno de aproximadamente  $5 \times 10^{-2}$  Torr a aproximadamente  $3 \times 10^{-1}$  Torr por la cual 133 Pa es igual a 1 Torr.
- 10 **[0027]** La temperatura de tratamiento térmico se puede aumentar desde una temperatura ambiente hasta aproximadamente 800 °C o más. La presión parcial de oxígeno y/o la temperatura de tratamiento térmico se controlan de conformidad con la vía 1 de manera que el '012' pueda estar en un estado líquido. En este momento, el REBCO puede incluir el '211' y el '132' disueltos en el '012' líquido (S21).
- 15 **[0028]** Puesto que la presión parcial de oxígeno y/o la temperatura de tratamiento térmico se controlan de conformidad con una vía 2 del diagrama de fase que se muestra en la FIG. 5, que cruza el límite I, se puede formar una capa de REBCO estable (S 22). Por ejemplo, la presión parcial de oxígeno puede estar en un intervalo de aproximadamente  $5 \times 10^{-2}$  Torr a aproximadamente  $3 \times 10^{-1}$  Torr. La temperatura del tratamiento térmico se puede disminuir a aproximadamente 800 °C o menos, por ejemplo, a temperatura ambiente. Más en concreto, se generan núcleos a partir del '211' y el '132' disueltos en el '012' líquido sobre el sustrato de hilo para que la capa de REBCO crezca de manera epitaxial.
- 20 **[0029]** Los procesos de crecimiento de la capa de REBCO descrita anteriormente son similares a una epitaxia en fase líquida (LPE, por sus siglas en inglés). Puesto que las FIGS. 2, 4 y 5 son diagramas de fase de YBCO, la presión parcial de oxígeno y la temperatura de tratamiento térmico pueden variar de conformidad con las tierras raras.
- [0030]** Se describirá un sistema para la formación de un hilo cerámico con referencia a las FIGS. 6 a 9.
- 25 **[0031]** La FIG. 6 es un diagrama de bloques que ilustra un aparato de formación de un hilo cerámico. En relación con la FIG. 6, un aparato de formación de un hilo cerámico incluye una unidad de deposición de película 100, una unidad de tratamiento térmico 200 y una unidad de suministro/recogida de hilo 300. La unidad de deposición de película 100 forma una película precursora cerámica sobre un sustrato de hilo. La unidad de tratamiento térmico 200 trata térmicamente el sustrato de hilo sobre el que se forma la película precursora cerámica. Se puede proporcionar además un tubo de vacío 20 entre la unidad de deposición de película 100, la unidad de tratamiento térmico 200 y la unidad de suministro/recogida de hilo 300. El tubo de vacío 20 mantiene un vacío y el sustrato de hilo 10 pasa a través del tubo de vacío 20.
- 30 **[0032]** La FIG. 7 es una vista transversal que ilustra la unidad de deposición de película 100 del aparato de formación de un hilo cerámico. En relación con las FIGS. 6 y 7, la unidad de deposición de película 100 incluye una cámara de procesamiento 110, un aparato de carrito 120 y un miembro de deposición 130. Por ejemplo, la cámara de procesamiento 110 proporciona un espacio en el que se realiza un proceso de deposición para la formación de la película precursora cerámica sobre el sustrato de hilo 10. La cámara de procesamiento 110 incluye una primera pared lateral 111 y una segunda pared lateral 112 una enfrente de la otra. La primera pared lateral 111 cuenta con una parte de entrada 113 que está conectada a la unidad de suministro/recogida de hilo 300. La segunda pared lateral 112 cuenta con una parte de salida 114 que está conectada a la unidad de tratamiento térmico 200. El sustrato de hilo 10 se transporta desde la unidad de suministro/recogida de hilo 300 para entrar en la cámara de procesamiento 110 a través de la parte de entrada 113. A continuación, el sustrato de hilo 10 sale de la cámara de procesamiento 110 a través de la parte de salida 114 para entrar en la unidad de tratamiento térmico 200.
- 35 **[0033]** El miembro de deposición 130 se puede proporcionar bajo el dispositivo de carrito 120. El miembro de deposición 130 proporciona vapor del material cerámico a una superficie del sustrato de hilo 10. En un ejemplo de modo de realización, el miembro de deposición 130 puede proporcionar la película precursora cerámica sobre el sustrato de hilo 10, utilizando el método de coevaporación. El miembro de deposición 130 puede incluir fuentes de vapor de metal 131, 132 y 133 que proporcionan vapor de metal bajo el sustrato de hilo 10 utilizando haz de electrones. Las fuentes de vapor de metal pueden incluir fuentes para la tierra rara, el bario y el cobre.
- 40 **[0034]** La FIG. 8 es una vista en planta de un aparato de carrito. En relación con las FIGS. 7 y 8, el dispositivo de carrito incluye un primer miembro de carrito 121 y un segundo miembro de carrito 122. El primer y el segundo miembro de carrito 121 y 122 uno enfrente del otro están separados entre sí. El miembro de deposición 130 está dispuesto bajo el sustrato de hilo que está dispuesto entre el primer y el segundo miembro de carrito 121 y 122. El primer y el segundo miembro de carrito 121 y 122 giran de manera múltiple el sustrato de hilo 10 en un área en la que se deposita la película precursora cerámica. Por ejemplo, el sustrato de hilo 10 se desplaza entre el primer y el segundo miembro de carrito 121 y 122 y es girado por el primer y el segundo miembro de carrito 121 y 122. El primer miembro de carrito 121 es adyacente a la primera pared lateral 111 de la cámara de procesamiento 110 y el segundo miembro de carrito 122 es adyacente a la segunda pared lateral 112 de la cámara de procesamiento 110. Una estructura del primer miembro de carrito 121 puede ser sustancialmente

igual a la del segundo miembro de carrete 122. El primer y el segundo miembro de carrete 121 y 122 pueden extenderse en una dirección que atraviesa la dirección de desplazamiento del sustrato de hilo 10.

5 **[0035]** Tanto el primer como el segundo miembro de carrete 121 y 122 pueden incluir carretes dispuestos a lo largo de la dirección de extensión del primer y el segundo miembro de carrete 121 y 122 y combinados entre sí. El sustrato de hilo 10 es girado por cada uno de los carretes. Cada uno de los carretes puede funcionar de manera independiente y se enrolla por fricción con el sustrato de hilo 10. Cuando se observa en planta, el segundo miembro de carrete 122 puede estar ligeramente desplazado con respecto al primer miembro de carrete 121 de manera que el sustrato de hilo 10 sea girado de manera múltiple por el primer y el segundo miembro de carrete 121 y 122. El sustrato de hilo 10 se desplaza entre el primer y el segundo miembro de carrete 121 y 122 a lo largo de la dirección de extensión del primer y el segundo miembro de carrete 121 y 122.

10 **[0036]** La FIG. 9 es una vista transversal que ilustra la unidad de tratamiento térmico 200 del aparato de formación del hilo cerámico. En relación con la FIG. 9, la unidad de tratamiento térmico 200 puede incluir un primer recipiente 210, un segundo recipiente 220 y un tercer recipiente 230 que son adyacentes entre sí, de manera secuencial. El sustrato de hilo 10 puede pasar sucesivamente el primer recipiente 210, el segundo recipiente 220 y el tercer recipiente 230. El primer recipiente 210 y el tercer recipiente 230 están separados entre sí. Una parte central del segundo recipiente 220 se puede colocar de manera que corresponda a la zona de separación del primer y el tercer recipiente 210 y 230. El segundo recipiente 220 puede rodear una parte del primer recipiente 210 y una parte del tercer recipiente 230. El primer recipiente 210, el segundo recipiente 220 y el tercer recipiente 230 pueden incluir un tubo sustancialmente cilíndrico que se forma utilizando cuarzo. El primer recipiente 210 puede estar conectado a la parte de salida 114 de la unidad de deposición de película 100. El primer recipiente 210 puede incluir una primera parte de entrada 211 y una primera parte de salida 212 para pasar el sustrato de hilo 10, que se forman respectivamente en ambos extremos del primer recipiente 210, y el tercer recipiente 230 puede incluir una segunda parte de entrada 231 y una segunda parte de salida 232 para pasar el sustrato de hilo 10, que se forman respectivamente en ambos extremos del tercer recipiente 230. El sustrato de hilo 10 entra en el primer recipiente 210 a través de la primera parte de entrada 211 del primer recipiente 210 y sale del primer recipiente 210 a través de la primera parte de salida 212 del primer recipiente 210. A continuación, después de que el sustrato de hilo 10 pase a través de la parte central del segundo recipiente 220, el sustrato de hilo 100 entra en el tercer recipiente 230 a través de la segunda parte de entrada 231 y sale del tercer recipiente 230 a través de la segunda parte de salida 232.

15 **[0037]** El primer, el segundo y el tercer recipiente 210, 220 y 230 pueden incluir respectivamente puertos de bombeo 214, 224 y 234. Por lo tanto, el primer, el segundo y el tercer recipiente 210, 220 y 230 pueden mantener de manera independiente un vacío. Puesto que el oxígeno se proporciona a través de líneas de suministro de oxígeno 215, 225 y 235, la presión parcial de oxígeno del primer recipiente 210, la presión parcial de oxígeno del segundo recipiente 220 y la presión parcial de oxígeno del tercer recipiente 230 se pueden controlar de manera independiente. Por ejemplo, la presión parcial de oxígeno del primer recipiente 210 puede ser inferior a la presión parcial de oxígeno del tercer recipiente 230 y la presión parcial de oxígeno del segundo recipiente 220 puede estar entre la presión parcial de oxígeno del primer recipiente 210 y la presión parcial de oxígeno del tercer recipiente 230. En el segundo recipiente 220, conforme se avanza de una primera parte adyacente al primer recipiente 210 a una segunda parte adyacente al tercer recipiente 230, la presión parcial de oxígeno puede aumentar.

20 **[0038]** El primer recipiente 210, el segundo recipiente 220 y el tercer recipiente 230 pueden proporcionarse en un horno que rodea el primer recipiente 210, el segundo recipiente 220 y el tercer recipiente 230. La zona de separación del primer recipiente 210 y el tercer recipiente 230 se puede colocar de manera que corresponda a una parte central del horno. Por consiguiente, una temperatura en la parte central del segundo recipiente 220 puede ser superior a las temperaturas en el primer y el tercer recipiente 210 y 230. La temperatura en el primer recipiente 210 y la temperatura del tercer recipiente 230 pueden disminuir conforme se aleja de la parte central del segundo recipiente 220.

25 **[0039]** El proceso de tratamiento térmico que se ilustra en la FIG. 4 se describirá con la unidad de tratamiento térmico 200 ilustrada en la FIG. 9. Mientras que el sustrato de hilo 10 pasa a través del primer recipiente 210 de la unidad de tratamiento térmico 200, se puede llevar a cabo el proceso de tratamiento a lo largo de la vía 1. El primer recipiente 210 puede tener una presión parcial de oxígeno relativamente baja. Por ejemplo, la presión parcial de oxígeno del primer recipiente 210 puede estar en un intervalo de aproximadamente  $1 \times 10^{-5}$  Torr a aproximadamente  $1 \times 10^{-4}$  Torr. Conforme se avanza de la primera parte de entrada 211 a la primera parte de salida 212, la temperatura en el primer recipiente 210 puede aumentar. Por ejemplo, en la primera parte de salida 212, la temperatura en el primer recipiente 210 puede ser de aproximadamente 800 °C. Mientras que el sustrato de hilo 10 pasa a través del segundo recipiente 220 de la unidad de tratamiento térmico 200, se puede llevar a cabo el proceso de tratamiento a lo largo de la vía 2. Por ejemplo, la presión parcial de oxígeno del segundo recipiente 220 puede estar en un intervalo de aproximadamente  $1 \times 10^{-2}$  Torr a aproximadamente  $3 \times 10^{-1}$  Torr. En el segundo recipiente 220, conforme se avanza de una primera parte adyacente al primer recipiente 210 a una segunda parte adyacente al tercer recipiente 230, la presión parcial de oxígeno puede aumentar. La temperatura en la parte central del segundo recipiente 220 puede ser igual o superior a aproximadamente 800 °C. Mientras

que el sustrato de hilo 10 pasa a través de la segunda parte del segundo recipiente 220 y el tercer recipiente 230 de la unidad de tratamiento térmico 200, se puede llevar a cabo el proceso de tratamiento a lo largo de la vía 3. Por ejemplo, la presión parcial de oxígeno del tercer recipiente 230 puede estar en un intervalo de aproximadamente  $5 \times 10^{-2}$  Torr a aproximadamente  $3 \times 10^{-1}$  Torr. En el tercer recipiente 230, conforme se avanza de la segunda parte de entrada 221 a la segunda parte de salida 222, la temperatura puede disminuir. La temperatura en la segunda parte de entrada 221 puede ser de aproximadamente 800 °C.

**[0040]** El proceso de tratamiento térmico ilustrado en la FIG. 5 se describirá con la unidad de tratamiento térmico 200 ilustrada en la FIG. 9. El primer, el segundo y el tercer recipiente 210, 220 y 230 están construidos para mantener el vacío no de manera independiente, sino dependiente. En un ejemplo, el primer, el segundo y el tercer recipiente 210, 220 y 230 pueden mantener el vacío utilizando un único puerto de bombeo. En otro ejemplo, el primer, el segundo y el tercer recipiente 210, 220 y 230 se pueden construir como un único recipiente cilíndrico.

**[0041]** Mientras que el sustrato de hilo 10 se desplaza de la parte de entrada de la unidad de tratamiento térmico 200 a la parte central de la unidad de tratamiento térmico 200, se puede llevar a cabo el proceso de tratamiento a lo largo de la vía 1. Mientras que el sustrato de hilo 10 se desplaza de la parte central de la unidad de tratamiento térmico 200 a la parte de salida de la unidad de tratamiento térmico 200 de la unidad de tratamiento térmico 200, se puede llevar a cabo el proceso de tratamiento a lo largo de la vía 2. Por ejemplo, la presión parcial de oxígeno de la unidad de tratamiento térmico 200 puede estar en un intervalo de aproximadamente  $1 \times 10^{-2}$  Torr a aproximadamente  $2 \times 10^{-1}$  Torr. La temperatura en la parte central de la unidad de tratamiento térmico 200 puede ser igual o superior a aproximadamente 800 °C. En la unidad de tratamiento térmico 200, conforme se avanza de la parte central a la parte de entrada y de la parte central a la parte de salida, la temperatura puede disminuir.

**[0042]** En el ejemplo descrito anteriormente, aunque la unidad de deposición de película 100, la unidad de tratamiento térmico 200 y la unidad de suministro/recogida de hilo 300 se construyen como una sola para que el sustrato de hilo se transporte sucesivamente, el concepto inventivo no está limitado al ejemplo de modo de realización. Por ejemplo, la unidad de suministro/recogida de hilo se puede proporcionar a cada una de la unidad de deposición de película 100 y la unidad de tratamiento térmico 200. Se proporciona un carrete enrollado por el sustrato de hilo 10 a la unidad de suministro/recogida de hilo de la unidad de deposición de película 100. La unidad de deposición de película 100 forma la película precursora cerámica sobre el sustrato de hilo 10. La unidad de deposición de película 100 puede tener una estructura que es diferente a la del ejemplo de modo de realización descrito anteriormente. Por ejemplo, la unidad de deposición de película 100 puede ser para deposición metalorgánica (MOD). El carrete enrollado por el sustrato de hilo sobre el que se forma la película precursora cerámica está separado de la unidad de deposición de película 100. El sustrato de hilo 10 sobre el que se forma la película precursora cerámica se puede proporcionar a la unidad de tratamiento térmico 200. A continuación, el sustrato de hilo sobre el que se forma la película precursora cerámica se calienta.

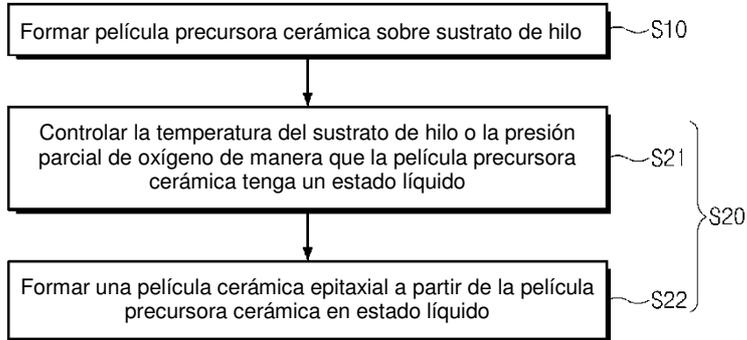
**[0043]** Las FIGS. 10 a 13 ilustran propiedades eléctricas y estructurales de los hilos cerámicos formados por los métodos. Por ejemplo, el hilo cerámico puede ser  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  y puede tener un grosor de aproximadamente  $1,5 \mu\text{m}$ .

**[0044]** La FIG. 10 muestra que una temperatura crítica  $T_c$  del hilo cerámico de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  formado fue 94,5 K (-178,6 °C). La FIG. 11 ilustra las propiedades eléctricas del hilo cerámico de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  formado de conformidad con el concepto inventivo. El hilo cerámico medido tiene una estructura en la que Ag cubre el  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ . Una corriente crítica  $T_c$  del hilo cerámico medido fue de aproximadamente 410 A y una densidad de la corriente crítica del hilo cerámico medido fue de aproximadamente  $2,27 \text{ MA/cm}^2$ . Las FIGS. 12 y 13 ilustran las propiedades cristalinas del hilo cerámico de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . En relación con las FIGS. 12 y 13, las propiedades cristalinas del hilo cerámico de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  fueron excelentes.

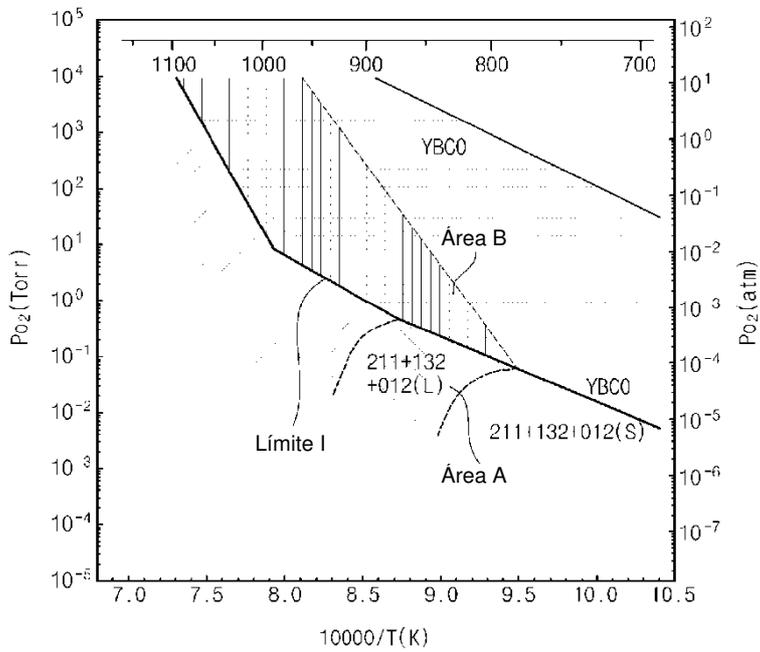
**REIVINDICACIONES**

1. Un método para la formación de un hilo cerámico, que comprende:
  - depositar una película precursora cerámica sobre un sustrato de hilo: y
  - tratar térmicamente el sustrato de hilo sobre el que se deposita la película precursora cerámica, que comprende:
    - aumentar la temperatura del sustrato de hilo y aumentar la presión parcial de oxígeno de una cámara de procesamiento en la que se proporciona el sustrato de hilo, de manera que la película precursora cerámica se encuentre en un estado líquido; y
    - a continuación disminuir la temperatura del sustrato de hilo para formar una película cerámica epitaxial a partir de la película precursora cerámica líquida sobre el sustrato de hilo.
2. Método de la reivindicación 1, en el que el depósito de la película precursora cerámica y el tratamiento térmico del sustrato de hilo se llevan a cabo respectivamente en espacios separados uno del otro.
3. Método de la reivindicación 1, en el que la cámara de procesamiento comprende un primer recipiente, un segundo recipiente y un tercer recipiente, que son adyacentes en el orden indicado, siendo el tratamiento térmico del sustrato de hilo realizado de manera secuencial en el primer recipiente, el segundo recipiente y el tercer recipiente que pasan de manera continua el sustrato de hilo.
4. Método de la reivindicación 3, en el que la presión parcial de oxígeno en el primer recipiente es inferior a la presión parcial de oxígeno en el tercer recipiente y la presión parcial de oxígeno en el segundo recipiente es superior a la presión parcial de oxígeno en el primer recipiente e inferior a la presión parcial en el tercer recipiente.
5. Método de la reivindicación 4, en el que la presión parcial de oxígeno en el segundo recipiente aumenta conforme avanza de una primera parte adyacente al primer recipiente a una segunda parte del segundo recipiente adyacente al tercer recipiente.
6. Método de la reivindicación 3, en el que la temperatura en el segundo recipiente es superior a la temperatura en el primer recipiente y a la temperatura en el tercer recipiente.
7. Método de la reivindicación 6, en el que la temperatura en el primer recipiente y la temperatura en el tercer recipiente disminuyen en función de la distancia desde el segundo recipiente.
8. Método de la reivindicación 3, en el que la temperatura en el segundo recipiente es de aproximadamente 800 °C y la presión parcial de oxígeno en el segundo recipiente varía en un intervalo de 1,33 Pa (0,01 Torr) a 40 Pa (0,3 Torr).
9. Método de la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico del sustrato de hilo se lleva a cabo en la cámara de procesamiento que pasa de manera continua el sustrato de hilo, y la temperatura en el recipiente disminuye en función de la distancia desde una parte central del recipiente.
10. Método de la reivindicación 1, en el que el depósito de la película precursora cerámica comprende proporcionar uno de entre tierras raras, bario y cobre.
11. Método de la reivindicación 10, en el que la película precursora cerámica comprende  $RE_2BaCuO_5$ ,  $REBa_3Cu_2O_6$  y  $BaCu_2O_2$  que están descompuestos, y el control de una temperatura del sustrato de hilo y/o de una presión parcial de oxígeno del sustrato de hilo comprende un control de tal manera que el  $BaCu_2O_2$  se encuentre en un estado líquido.
12. Método de la reivindicación 1, en el que la película precursora cerámica está formada mediante un método de coevaporación o un método de deposición metalorgánica.

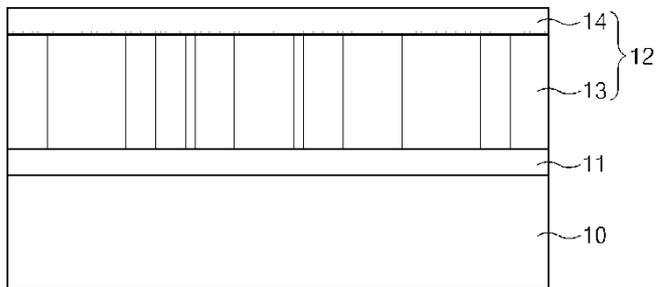
[Fig. 1]



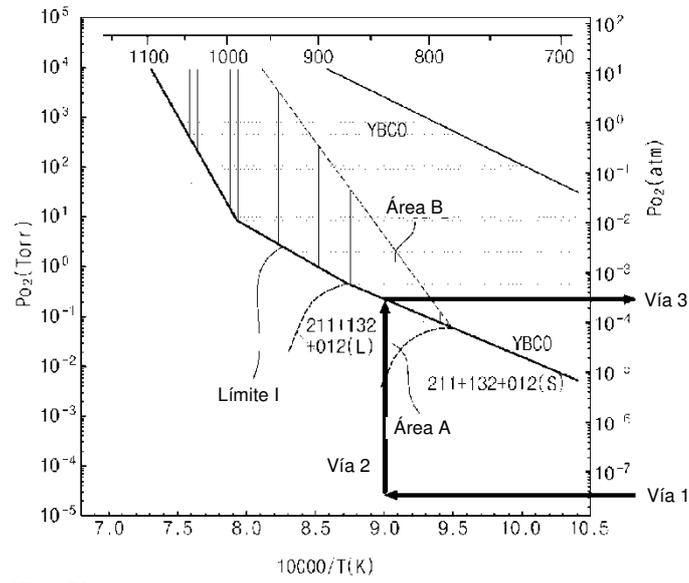
[Fig. 2]



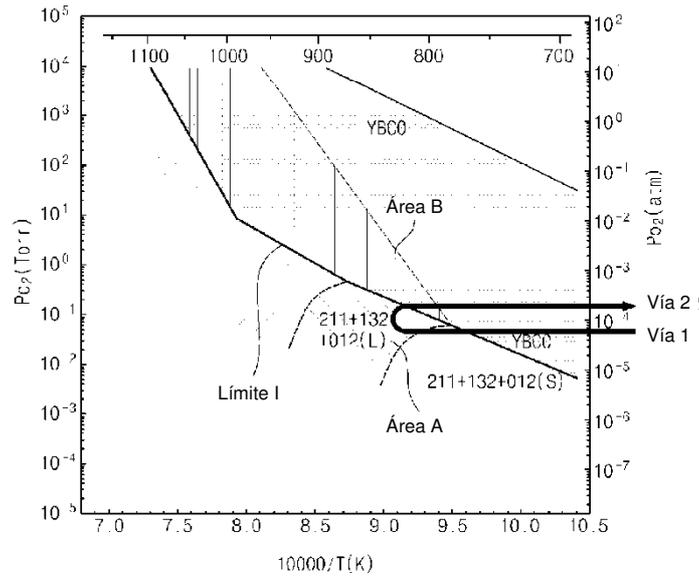
[Fig. 3]



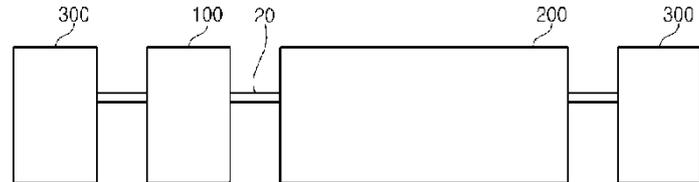
[Fig. 4]



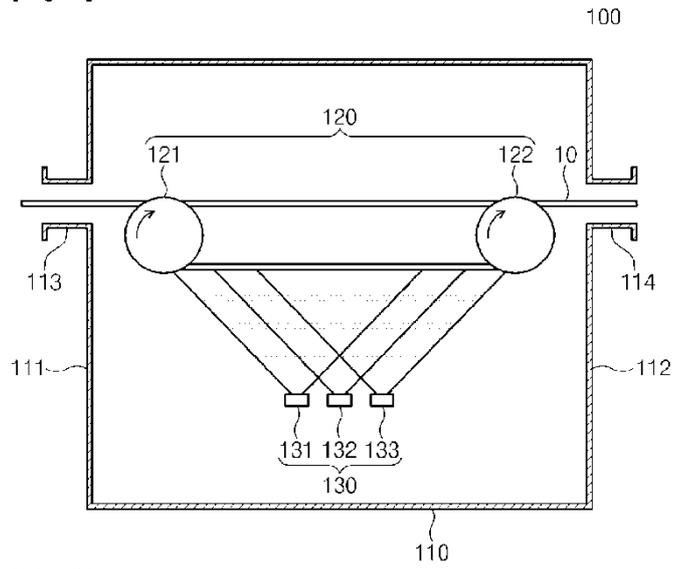
[Fig. 5]



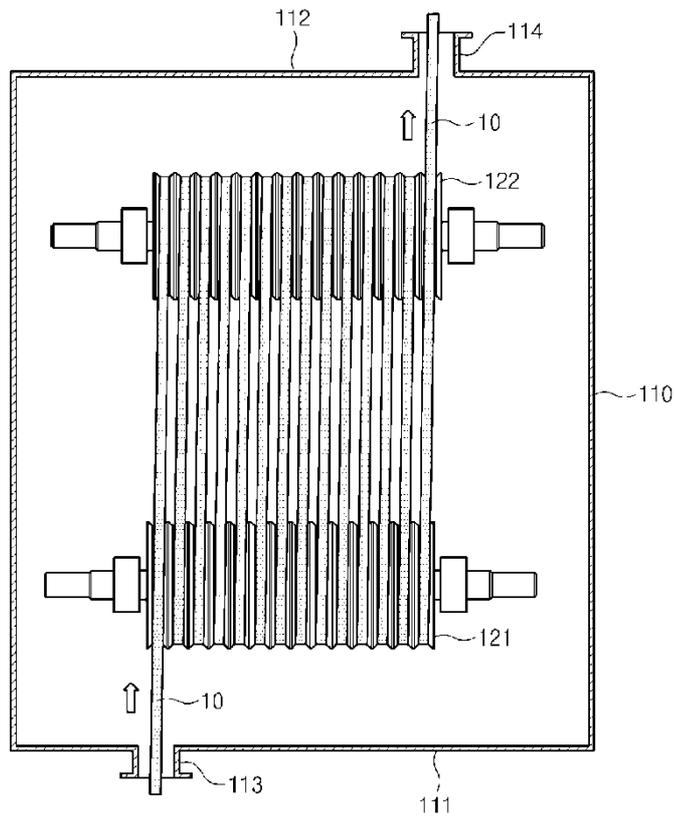
[Fig. 6]



[Fig. 7]

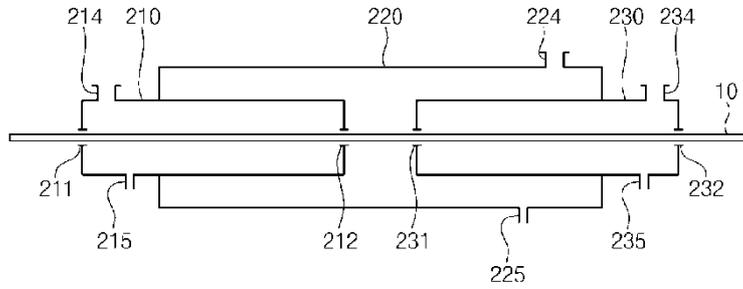


[Fig. 8]

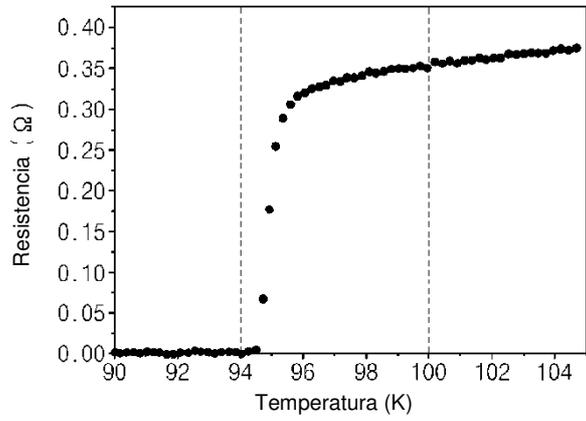


[Fig. 9]

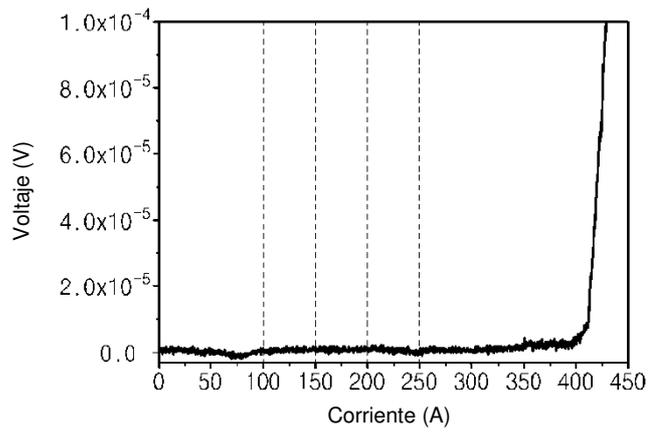
200



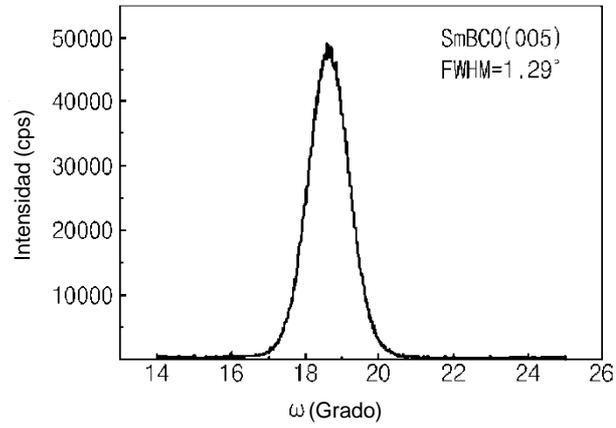
[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]



[Fig. 13]

