

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 857**

51 Int. Cl.:

H01L 39/24 (2006.01)

C30B 25/18 (2006.01)

B32B 15/04 (2006.01)

B32B 15/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2013 E 13764121 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2829641**

54 Título: **Sustrato de alineamiento para formar una película epitaxial y procedimiento para producir el mismo**

30 Prioridad:

22.03.2012 JP 2012064918

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

29.09.2016

73 Titular/es:

**TANAKA KIKINZOKU KOGYO KABUSHIKI
KAISHA (100.0%)
7-3, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-6422, JP**

72 Inventor/es:

**KASHIMA, NAOJI;
WATANABE, TOMONORI;
NAGAYA, SHIGEO;
SHIMA, KUNIHIRO y
KUBOTA, SHUICHI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 584 857 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

Sustrato de alineamiento para formar una película epitaxial y procedimiento para producir el mismo

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un sustrato texturizado para formar y hacer crecer una película epitaxial de un material superconductor de óxido o similar y, más específicamente, a un sustrato texturizado para formar una película epitaxial que presenta una buena orientación de cristales y una buena adhesión.

Descripción de la técnica relacionada

15 Materiales que presentan una estructura cristalina epitaxial con una orientación de cristales, tales como una película superconductora de óxido y una película de células solares, se usan en varios campos debido a propiedades específicas de los mismos. Ejemplos de estos materiales incluyen materiales superconductores de óxido que forman conductores superconductivos y blindajes superconductivos para su uso en varios tipos de equipos eléctricos. Los materiales que cuentan con una estructura cristalina epitaxial presentan generalmente una baja maleabilidad, y el material a granel que se obtiene de los mismos tienen desventajas en cuanto a los costes en algunos casos. Por consiguiente, para usar el material normalmente se forma una película delgada a partir del material sobre un sustrato predeterminado.

25 Para permitir que un cristal que presenta una estructura texturizada crezca de manera epitaxial, es necesario que un sustrato para la formación de la película epitaxial tenga una superficie con una estructura texturizada. Ejemplos del sustrato incluyen un sustrato texturizado formado por cobre como un componente principal encontrado por los presentes inventores (documento de patente 1). El sustrato de cobre para el crecimiento de la película epitaxial aprovecha la facilidad de controlar la orientación de los cristales de cobre, que presentan una textura cúbica de $\{100\}\langle 001 \rangle$ con un ángulo de desviación $\Delta\phi$ del eje de los cristales que satisface la expresión: $\Delta\phi \leq 6^\circ$. Aunque el cobre que no incluye ningún elemento de aleación tiene una resistencia insuficiente, el problema se ha solucionado revistiendo el sustrato con una capa metálica (material de base) hecho de acero inoxidable o similar.

35 Los presentes inventores realizaron varias modificaciones en el sustrato texturizado para mejorar la calidad de la película epitaxial que se formará sobre el mismo. Por ejemplo, en una modificación dada a conocer realizada en el sustrato texturizado que presenta una capa de cobre, una película delgada de níquel en una cantidad apropiada se lamina sobre la superficie de cobre para mejorar adicionalmente la orientación de los cristales (documento de patente 2).

Documentos de la técnica anterior

40

Documentos de patente

Documento de patente 1

Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2008-266686

45 Documento de patente 2

Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2009-046734

50 En el pasado, la idoneidad de un ejemplo de modificación de un sustrato para la formación de una película epitaxial se determinaba normalmente en función de la calidad de la orientación de los cristales del propio sustrato. Puesto que las características de una película epitaxial que va a formarse sobre un sustrato dependen en gran medida de las características del sustrato, el uso del criterio es válido. Sin embargo, incluso con el uso de un sustrato que presenta una orientación de cristales modificada lo máximo posible para formar una película epitaxial, la orientación de los cristales se colapsa o la película epitaxial producida no tiene una adhesión suficiente en algunos casos reales. Por lo tanto, establecer las condiciones para la formación de la película ha sido complicado.

55

El problema real de la idoneidad de la formación de una película epitaxial también se refiere a un cambio estructural reciente del material con el uso de una película epitaxial. Por ejemplo, para formar materiales superconductores convencionales con el uso de un sustrato texturizado, el material superconductor no se forma directamente como una película sobre un sustrato. En cambio, se forma una capa intermedia entre el material superconductor y el sustrato en muchos casos. La capa intermedia incluye normalmente una pluralidad de capas, tal como una capa de germinación para mitigar la discrepancia entre la constante reticular del metal constituyente del sustrato y la constante reticular del material superconductor, y una capa protectora para impedir que se difuminen elementos del material superconductor en el sustrato. Recientemente se ha propuesto la simplificación de la capa intermedia, en particular la eliminación de la capa de germinación, para reducir las horas-persona del proceso de fabricación y mejorar las características. La simplificación de la capa intermedia supone un desafío para la formación de una película superconductora de alta calidad.

65

Resumen de la invención

Problema a solucionar mediante la invención

5 La presente invención proporciona un sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial, que presenta una buena orientación de cristales y que permite la formación de una película epitaxial de alta calidad sobre la superficie del sustrato, y un procedimiento de fabricación del mismo.

Medios para resolver el problema

10 La presente invención, que soluciona el problema, proporciona un sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial, que incluye una capa metálica texturizada al menos un lado. La capa metálica texturizada incluye una capa de cobre que presenta una textura cúbica y una capa de níquel formada sobre la capa de cobre y que presenta un grosor de entre 100 y 20000 nm. La capa de níquel presenta una capa de óxido de níquel formada sobre una superficie de la misma, que tiene un grosor de entre 1 y 30 nm, y que incluye un óxido de níquel. La capa de níquel incluye además una región que contiene paladio hecha de níquel con paladio en la superficie de contacto con la capa de óxido de níquel.

20 La presente invención se refiere a un sustrato texturizado que permite mejorar un sustrato texturizado convencional dado a conocer por los presentes inventores (documento de patente 2), que presenta propiedades de crecimiento y una adhesión mejoradas de una película epitaxial con el uso eficaz de la buena orientación de los cristales del sustrato texturizado convencional. Más específicamente, el sustrato texturizado convencional dado a conocer por los presentes inventores incluye una capa de níquel de mejora de orientación de cristales que mejora adicionalmente la orientación de los cristales de un sustrato de cobre que presenta una buena orientación de cristales. Una pequeña cantidad añadida de paladio al níquel también ofrece una buena lisura de superficie de un sustrato. Los presentes inventores han confirmado que una capa ultradelgada de óxido de níquel puede formarse oxidando el sustrato texturizado que presenta una orientación de cristales y una lisura adecuadas en condiciones de oxidación predeterminadas. Los presentes inventores han observado que la capa ultradelgada de óxido de níquel mejora las propiedades de crecimiento y la adhesión de una película epitaxial. Tras otras investigaciones basadas en estos descubrimientos, la presente invención se ha concebido especificando claramente las condiciones apropiadas para la capa de óxido de níquel.

30 A continuación se describe en detalle la presente invención. Como una precondition, la presente invención puede aplicarse a un sustrato texturizado que incluye una capa de cobre con una textura cúbica. Como se ha descrito anteriormente, esto se debe a que el cobre es el elemento que mejor ajusta la orientación de los cristales. Puesto que la orientación cristalográfica de la capa de cobre tiene una estructura cúbica centrada en las caras, la capa de cobre tiene una textura cúbica de $\{100\}\langle 001\rangle$. Obviamente, es preferible que la capa de cobre tenga una buena orientación de cristales. Preferiblemente, la orientación de los cristales tiene un ángulo de desviación $\Delta\phi$ de 6° o menos.

40 La capa de níquel formada sobre la capa de cobre actúa como una capa para mejorar la orientación de los cristales de la superficie de la capa de cobre. Se usa níquel como la capa de mejora de orientación de cristales desde los puntos de vista de la estructura cristalina y de la constante reticular del sustrato de cobre subyacente, y tiene una eficacia particular a la hora de mejorar la orientación de los cristales. El grosor de la capa de níquel puede estar comprendido entre 100 y 20000 nm. Un grosor superior a este intervalo provoca una desviación en la orientación del crecimiento de una película epitaxial que se formará posteriormente. Un grosor inferior a 100 nm no tiene ningún efecto a la hora de mejorar la orientación de los cristales. Más preferiblemente, el grosor de la capa de níquel puede estar comprendido entre 500 y 10000 nm.

50 La capa de óxido de níquel formada sobre la capa de níquel mejora las propiedades de crecimiento y la adhesión de una película epitaxial, como se ha descrito anteriormente. La capa de óxido de níquel debe tener un grosor extremadamente delgado, comprendido entre 1 y 30 nm. Esto se debe a que un grosor superior a 30 nm tiene efectos negativos en las propiedades de crecimiento de una película epitaxial. El grosor de la capa de óxido de níquel tiene que ser de al menos 1 nm, preferiblemente de 5 nm o más.

55 Una capa de óxido de níquel que tiene preferiblemente un grosor comprendido dentro del intervalo tiene una buena lisura de superficie. Aunque no se conoce la razón del efecto positivo que tiene la formación de la capa de óxido de níquel en la mejora de las propiedades de crecimiento y la adhesión de una película epitaxial, los presentes inventores creen que la capa de óxido de níquel formada sobre una capa de níquel lisa tiene una superficie lisa, lo que influye en la formación de una película epitaxial. Más específicamente, con respecto a la lisura de superficie de la capa de óxido de níquel, la rugosidad de superficie (rugosidad de superficie de línea central (Ra)) es de preferiblemente 10 nm o menos.

65 La capa de níquel, es decir, la capa de mejora de orientación de cristales, incluye una región que contiene paladio hecha de níquel con paladio en la superficie de contacto con la capa de óxido de níquel. La región que contiene paladio se forma debido a la difusión del paladio añadido en la capa de níquel durante la formación de la capa de

níquel. Aunque la adición de paladio a la capa de níquel se lleva a cabo para mejorar la lisura de la superficie de la capa de níquel, la capa de óxido de níquel en un estado favorable no puede formarse a partir de una capa de níquel a la que no se ha añadido paladio. Por consiguiente, la región que contiene paladio de la capa de níquel es un componente esencial de la presente invención.

5 La región que contiene paladio está hecha de una fase de aleación de paladio y níquel, cuya composición en la región no es necesariamente fija y permite un cambio de gradiente en la concentración de paladio. En un aspecto preferido de la región que contiene paladio, la región tiene una profundidad desde la superficie de la capa de níquel de entre 50 y 200 nm y un promedio de concentración de paladio de entre el 1% y el 25% en masa, siendo el resto de níquel. Una cantidad excesiva de paladio añadido para producir una profundidad de la región que contiene paladio superior a 200 nm crea el problema de que se reduce la lisura de la superficie de la capa de níquel. La profundidad y la composición de la región que contiene paladio pueden modificarse dependiendo de la cantidad de paladio añadido y del tratamiento térmico para la formación de la capa de níquel, lo que se describe posteriormente.

15 El sustrato texturizado de la presente invención permite mejorar la orientación de los cristales de una capa de cobre y asegurar las propiedades de crecimiento y la adhesión de una película epitaxial gracias a la presencia de la capa de óxido de níquel y de la capa de níquel que presenta la región que contiene paladio, como se ha descrito anteriormente. Como resultado del efecto de la capa de níquel para mejorar la orientación de los cristales, el grado de orientación ($\Delta\phi$) de la superficie de capa de cobre se mejora en el intervalo de $0,1^\circ$ a $3,0^\circ$.

20 El sustrato texturizado para el crecimiento de la película epitaxial de la presente invención puede estar hecho de una única capa que incluye solamente una capa metálica texturizada. La capa de cobre puede adherirse a un material de refuerzo, es decir, un material de base. El material de base que se usará en el sustrato texturizado puede incluir preferiblemente acero inoxidable o una aleación de níquel (por ejemplo, una aleación Hastelloy, una aleación Inconel, una aleación Incoloy y una aleación Monel). El grosor y la forma del sustrato texturizado no están limitados de manera específica, e incluyen una forma de placa, una forma de lámina y una forma de cinta, dependiendo de la aplicación. Además, una capa de cobre puede unirse a cada lado del material de base, sobre el cual puede formarse una capa de níquel y una capa de óxido de níquel.

30 A continuación se describe el procedimiento para fabricar el sustrato texturizado para la formación de una capa epitaxial de la presente invención. El procedimiento para fabricar el sustrato texturizado de la presente invención incluye las etapas de: formar una capa de níquel sobre la superficie de una capa de cobre que presenta una textura cúbica mediante crecimiento epitaxial; añadir paladio a la superficie de la capa de níquel hasta un grosor de película equivalente comprendido entre 1 y 20 nm; calentar a 400°C o más en una atmósfera no oxidante para un primer tratamiento térmico; y calentar adicionalmente a 400°C o más en una atmósfera al vacío que presenta una presión parcial de oxígeno de entre 10^{-21} y 1 Pa para un segundo tratamiento térmico.

40 En el procedimiento de fabricación, una capa de cobre que presenta una textura cúbica puede fabricarse mediante un procedimiento convencional, y la textura cúbica puede producirse de manera apropiada mediante un tratamiento térmico para su procesamiento. Preferiblemente, la capa de níquel se forma mediante crecimiento epitaxial para conservar o mejorar la orientación de los cristales de la capa de cobre. El procedimiento para fabricar una película epitaxial no está limitado de manera específica. La película epitaxial puede fabricarse mediante cualquiera de varios procesos para fabricar una película delgada, tales como deposición de vapor por láser pulsado (PLD), deposición química de vapor (CVD), salpicadura, deposición de vapor al vacío, recubrimiento iónico, deposición de vapor mediante haz de iones, recubrimiento giratorio, epitaxia por haces moleculares (MBE) y recubrimiento. En particular se prefiere el recubrimiento.

50 Como se ha descrito anteriormente, se añade paladio a la capa de níquel para alisar la capa de níquel y además para alisar la capa de óxido de níquel que va a formarse posteriormente. La acción de añadir paladio puede explicarse de la siguiente manera en base a la investigación de los presentes inventores. La superficie de capa de níquel que presenta irregularidades formadas por el crecimiento epitaxial tiene una alta energía de superficie, y está inclinada para alisarse y estabilizarse cuando se aplica energía mediante tratamiento térmico o similar. La adición de una pequeña cantidad de paladio crea una denominada acción catalítica, que facilita el alisamiento en combinación con el tratamiento térmico.

55 La cantidad de paladio añadido es pequeña, fijándose a un grosor de película equivalente de entre 1 y 20 nm. El "grosor de película equivalente" se calcula a partir del área de superficie de la capa de níquel (área proyectada sin tener en cuenta las irregularidades) y de la cantidad (peso) y la densidad de paladio que va a añadirse. Se utiliza este criterio, ya que se necesita una cantidad extremadamente pequeña de paladio añadido. La cantidad para cubrir totalmente la superficie de la capa de níquel que presenta irregularidades puede generar una sobreabundancia. La cantidad añadida se fija entre 1 y 20 nm, ya que una cantidad inferior a 1 nm no tiene ningún efecto, mientras que una cantidad superior a 20 nm daña considerablemente la lisura de la superficie de la capa de níquel.

65 El procedimiento para añadir paladio no está limitado de manera específica, siempre y cuando una pequeña cantidad de metal que presenta un grosor de película equivalente de entre 1 y 20 nm pueda añadirse de manera controlada. El procedimiento preferido es cualquiera de varios procesos para fabricar una película delgada, tales

como PLD, CVD, salpicadura, deposición de vapor al vacío, recubrimiento iónico, deposición de vapor mediante haz de iones, recubrimiento giratorio, MBE y recubrimiento. En particular se prefiere el recubrimiento.

Tras la adición de paladio, la superficie de capa de níquel se alisa por medio de un tratamiento térmico (primer tratamiento térmico). El tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de 400°C o más en una atmósfera no oxidante. A una temperatura inferior a 400°C, la migración de átomos para alisar la superficie se ralentiza. El límite superior de la temperatura para el tratamiento térmico es preferiblemente de 1050°C. Una temperatura mayor que el límite puede hacer que se ablande o se funda la capa de cobre en algunos casos. Preferiblemente, la duración del tratamiento térmico es de 10 minutos a 2 horas. Esto se debe a que un tratamiento térmico con una duración inferior a 10 minutos no provoca una migración suficiente de átomos para alisar la superficie, y un tratamiento térmico con una duración superior a 2 horas no tiene ningún efecto adicional. La razón de usar una atmósfera no oxidante para el tratamiento térmico es que el tratamiento térmico en una atmósfera oxidante en esta fase formará una capa de óxido de níquel inapropiada. Ejemplos de la atmósfera para el primer tratamiento térmico incluyen una atmósfera reductora, tal como gas de hidrógeno, gas mezclado de monóxido de carbono y dióxido de carbono, y gas de argón e hidrógeno.

El primer tratamiento térmico permite alisar la superficie de la capa de níquel, distribuir el paladio añadido en la capa de níquel y formar en la superficie una región que contiene paladio. En ese estado se lleva a cabo un tratamiento térmico (segundo tratamiento térmico) para que pueda formarse una capa de óxido de níquel lisa.

Puesto que la capa de óxido de níquel debe tener un grosor extremadamente delgado de entre 1 y 30 nm, es necesario especificar las condiciones del tratamiento térmico para controlar el grosor. Como una condición para el segundo tratamiento térmico, el tratamiento térmico tiene que llevarse a cabo al vacío, más específicamente en una atmósfera al vacío que presenta una presión parcial de oxígeno de entre 10^{-21} y 1 Pa. La temperatura del tratamiento térmico se fija a 400°C o más. El límite superior del tratamiento térmico es preferiblemente de 1050°C, ya que un tratamiento térmico en las condiciones de un entorno más oxidante que la temperatura provoca un crecimiento excesivo de una capa de óxido. Preferiblemente, la duración del tratamiento térmico se fija entre 1 minuto y 30 minutos.

Cada una de las etapas descritas anteriormente se lleva a cabo para fabricar un sustrato texturizado. Se supone que el sustrato texturizado de la presente invención se usará en un estado en que la capa de cobre está unida a un material de refuerzo. En la fabricación de un sustrato texturizado que presenta un material de refuerzo, el momento de unir el material de refuerzo no está limitado de manera específica siempre y cuando se complete el proceso de texturización de la capa de cobre. Dicho momento puede ser antes o después de la formación de la capa de níquel, y puede ser tras la adición de paladio a la capa de níquel y tras el primer y el segundo tratamiento térmico.

Preferiblemente, el procedimiento para unir un material de refuerzo a un sustrato se lleva a cabo mediante una unión por activación de superficies. La unión por activación de superficies incluye: someter a un ataque químico en seco a la superficie de unión de un elemento que va a adherirse para eliminar los óxidos y adsorbatos de la superficie de unión para la exposición y activación de una superficie metálica de base; y unir las superficies justo después del ataque químico en seco. La unión mediante el procedimiento se basa en la fuerza atómica entre átomos de metal (moléculas) que no tienen impurezas, tales como óxidos en la superficie. Como procedimiento específico de ataque químico en seco para la activación de superficies puede usarse el ataque químico por haz de iones o de argón, el ataque químico por haz de átomos de argón o el ataque químico por plasma. Se necesita una atmósfera no oxidante para llevar a cabo el ataque químico en seco. Preferiblemente, el ataque químico en seco se lleva a cabo en condiciones de alto vacío.

La unión por activación de superficies permite la unión sin aplicar presión. Incluso la mera superposición de los materiales a unir puede lograr la unión. No obstante, puede aplicarse presión para ajustar la posición de ambos materiales o para aumentar la fuerza de la unión. La presión aplicada es lo suficientemente baja como para no deformar el material, estando comprendida preferiblemente entre 0,01 y 300 MPa. La unión por activación de superficies permite la unión a temperatura normal. Por lo tanto, no es necesario calentar la atmósfera de procesamiento durante la unión. Se prefiere además una atmósfera no oxidante para la unión.

El sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial de la presente invención descrito anteriormente es adecuado para formar una película epitaxial sobre el mismo, y se utiliza de manera adecuada, por ejemplo, como un sustrato para un material superconductor. El material superconductor incluye una capa de material superconductor formada sobre la capa metálica texturizada del sustrato texturizado de la presente invención, y presenta normalmente una capa intermedia entre el sustrato y la capa de material superconductor. La capa intermedia actúa como una capa reguladora que tiene en cuenta la diferencia de la constante reticular entre un material superconductor (por ejemplo, YBCO) y el metal que forma el sustrato, y actúa como una capa protectora para bloquear la difusión de elementos metálicos presentes en el sustrato. Ejemplos de la constitución de una capa intermedia incluyen una estructura de tres capas que presenta una capa de germinación, una capa protectora y una capa de revestimiento, y una estructura de dos capas que excluye la capa de germinación de la estructura de tres capas. Cada una de las capas intermedias incluye uno cualquiera de entre óxidos, carburos y nitruros, y presenta un grosor comprendido, preferiblemente, entre 10 y 1000 nm.

Ejemplos específicos del material constituyente de la capa intermedia incluyen óxidos tales como óxido de cerio y óxido de circonio, óxidos compuestos tales como LaMnO_3 , LaZrO_3 y GdZrO_3 , y nitruros tales como TiN . Para tales óxidos y óxidos compuestos se prefieren óxidos y óxidos compuestos que presentan una estructura de perovskita o una estructura de fluorita. En particular se prefiere una capa de germinación formada por un óxido de elemento de tierras raras o por un óxido compuesto que incluye un elemento de tierras raras, una capa protectora formada por un óxido que incluye óxido de circonio, y una capa de revestimiento formada por un óxido de elemento de tierras raras o por un óxido compuesto que incluye un elemento de tierras raras.

El procedimiento para fabricar cada uno de los óxidos para formar una capa intermedia sobre un sustrato puede ser PLD, CVD, salpicadura, recubrimiento iónico, deposición de vapor mediante haz de iones, recubrimiento giratorio, MBE y deposición orgánica de metal (MOD). Una capa de material superconductor puede formarse mediante el mismo procedimiento. Una capa de estabilización puede formarse mediante un procedimiento de formación de película tal como salpicadura y deposición de vapor y, como alternativa, uniendo una capa de cobre en forma de lámina a una capa de plata formada de antemano mediante cualquiera de los procedimientos con material de soldadura fuerte.

Ejemplos preferidos del material superconductor de óxido para formar una capa de material superconductor incluyen materiales superconductores basados en RE, $\text{RE-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (RE representa uno o más elementos de tierras raras) en particular, más específicamente YBCO, SmBCO, GdBCO e $\text{Y}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{BCO}$. La capa de material superconductor puede formarse solamente con el material superconductor y, como alternativa, un óxido diferente del material superconductor puede añadirse para una fijación artificial para mejorar las características superconductoras. El grosor de la capa de material superconductor es preferiblemente de 100 nm o más.

Efectos ventajosos de la invención

Como se ha descrito anteriormente, el sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial de la presente invención tiene una buena orientación de cristales y permite que una película epitaxial que tiene una buena orientación de cristales y una buena adhesión se forme sobre el sustrato. Pueden fijarse condiciones menos estrictas para el crecimiento de la película epitaxial en comparación con las convencionales. La presente invención proporciona un sustrato adecuado para fabricar varios materiales y dispositivos a los que aplicar las características de una película epitaxial, tales como materiales superconductores y células solares.

Descripción detallada de formas de realización preferidas

A continuación se describe el mejor modo de forma de realización de la presente invención.

(Primera forma de realización)

Una placa de cobre en forma de cinta con un grosor de placa de 1000 μm se preparó y laminó en frío a temperatura ambiente mediante un tren de laminado con una relación de reducción del 95% para producir un material de cinta de 50 μm . Después del laminado, la placa de cobre se trató térmicamente para producir una estructura cristalina texturizada, es decir, una textura cúbica de $\{100\}\langle 001 \rangle$. El tratamiento térmico se llevó a cabo a una temperatura de 750°C durante 2 horas en una atmósfera de gas de nitrógeno al 95% y de gas de hidrógeno al 5%.

Una capa de níquel, es decir, una capa de mejora de orientación de cristales, se formó mediante recubrimiento sobre la placa de cobre que se sometió al anterior procesamiento de texturización. Durante el recubrimiento de níquel, el sustrato se desengrasó con ácido, se desengrasó de manera electrolítica y después se recubrió de manera electrolítica con un baño de recubrimiento de níquel (baño de Watts). Las condiciones del recubrimiento se fijaron a una temperatura de 40°C y a una densidad de corriente de 1 A/dm^2 . La duración del recubrimiento se ajustó para obtener un grosor de recubrimiento de níquel de 1000 nm. Durante la formación, mediante recubrimiento, de la capa de níquel de mejora de orientación de cristales, las condiciones se fijaron a una densidad de corriente comprendida entre 1 y 5 A/dm^2 y a una temperatura de baño comprendida entre 40 y 60°C.

Como material de refuerzo, una placa de acero inoxidable (SUS 304) en forma de cinta con un grosor de 100 μm se unió a la placa de cobre recubierta con níquel. Durante la unión de la placa de acero inoxidable, la superficie del sustrato de cobre y la superficie de la placa de acero inoxidable a unir se activaron con haces atómicos rápidos (argón) procedentes de un dispositivo de unión por activación de superficies, y ambas se unieron mediante un tren de laminado. Las condiciones para la unión por activación de superficies fueron las siguientes:

- Grado de vacío: 10^{-5} Pa
- (en una cámara de vacío; en una atmósfera de gas de argón en una cámara de ataque químico).
- Tensión aplicada: 2 kV
- Duración del ataque químico: 5 min
- Presión aplicada durante la unión: 2 MPa

Después se añadió paladio a la superficie de la capa de níquel. El paladio se añadió mediante recubrimiento. En el recubrimiento con paladio se usó una solución de recubrimiento con paladio disponible comercialmente, y la duración del recubrimiento se ajustó para obtener un grosor de película equivalente de 10 nm como cantidad añadida, a una temperatura de baño de entre 30 y 50°C y a una densidad de corriente de entre 1 y 3 A/dm². Tras la adición de paladio, se llevó a cabo un tratamiento térmico a 700°C durante una hora en una atmósfera no oxidante (gas mezclado de nitrógeno e hidrógeno).

El tratamiento térmico se llevó a cabo al vacío para formar una capa de óxido de níquel. Durante el tratamiento térmico, el calentamiento se realizó a 500°C durante 20 minutos al vacío con una presión parcial de oxígeno de 10⁻⁴ Pa.

(Ejemplo comparativo)

En la primera forma de realización se fabricó un sustrato texturizado sin añadir paladio tras la formación de una capa de níquel y sin los dos tipos subsiguientes de tratamiento térmico.

Se midieron la rugosidad de superficie y el grado de orientación ($\Delta\phi$) de la superficie de sustrato (superficie de capa de óxido de níquel) del sustrato texturizado fabricado mediante las etapas descritas anteriormente. La rugosidad de superficie y $\Delta\phi$ se midieron a través de una observación con un microscopio de fuerza atómica (AFM) y mediante un análisis de difracción de rayos x (exploración ϕ). Los valores de una placa de cobre antes de la formación de la capa de níquel también se midieron para realizar la comparación. La sección transversal del sustrato se sometió a un análisis EDX para confirmar la presencia de una región con paladio en la capa de óxido de níquel y en la capa de níquel, y para medir el grosor de la capa de óxido de níquel, la profundidad y la concentración media de paladio de la región que contiene paladio. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Constitución del sustrato texturizado			Propiedades físicas		
	Sustrato	Capa de Ni		Capa de NiO	$\Delta\phi$	Rugosidad de superficie
		Grosor total	Región que contiene Pd			
Primera forma de realización	Cu/SUS	1000 nm	Pd de 180 nm: 20% en masa	10 nm	4,57°	5 nm
Ejemplo comparativo		1000 nm	-	-	4,51°	30 nm
Ejemplo de referencia 1		-	-	-	5,17°	20 nm

Como se muestra en la Tabla 1, la formación de la capa de níquel como una capa de mejora de orientación de cristales permitió mejorar la orientación de los cristales de la superficie de la placa de cobre. Sin embargo, debido a la formación de la capa de níquel, la rugosidad de la superficie aumenta ligeramente. Por el contrario, se ha observado que en la primera forma de realización con la adición de paladio a la capa de níquel y un tratamiento térmico de dos etapas, la orientación de los cristales fue buena y la rugosidad de superficie se redujo para obtener una superficie lisa.

Después se formaron una capa intermedia y una capa de material superconductor sobre el sustrato texturizado fabricado en la primera forma de realización y en el ejemplo comparativo para formar un alambre laminado superconductor en forma de cinta. La constitución del alambre laminado superconductor fabricado en la presente forma de realización es la siguiente. La capa intermedia y la capa de material superconductor se formaron mediante PLD.

[Tabla 2]

Constitución		Material	Grosor de la película
Sustrato		SUS/Cu	-
Capa intermedia	Capa protectora	YSZ	100 nm
	Capa de revestimiento	CeO ₂	400 nm
Película superconductora		YBCO	1000 nm
Capa de estabilización		Ag	20 μ m

Para confirmar el efecto de la capa de óxido de níquel en la forma de realización, se evaluaron las propiedades (densidad de corriente crítica) de cada alambre laminado superconductor. En la evaluación también se midieron

5 alambres laminados que presentaban un sustrato sin paladio añadido y sin la formación de una capa de óxido de níquel (ejemplo comparativo). Antes de la formación de la película superconductora se acopló una cinta de celofán disponible comercialmente a la capa intermedia y después de retiró para llevar a cabo un test de despegado para evaluar la adhesión de la capa intermedia. La adhesión se evaluó como "O" cuando la capa intermedia no estaba acoplada a la cinta de celofán, como "Δ" cuando estaba parcialmente acoplada y como "x" cuando estaba totalmente acoplada. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 3]

	Capa metálica texturizada	Evaluación de la adhesión	Densidad de corriente crítica (77 K)
Primera forma de realización	Cu/Ni(Pd)/NiO	O	1,5 MA/cm ²
Ejemplo comparativo	Cu/Ni	Δ	0 A/cm ²

10 Como se muestra en la Tabla 3, el sustrato texturizado de la presente forma de realización permitió una buena adhesión de la capa intermedia y de la película superconductora formada sobre el sustrato sin causar ningún problema en las características superconductoras. Por el contrario, el sustrato del ejemplo comparativo sin la
15 formación de una capa de óxido de níquel tenía una capa superconductora que no ofrecía las características, aunque la adhesión de la capa intermedia no era muy mala. Por consiguiente, el sustrato texturizado no puede evaluarse del todo solamente en función de la orientación de los cristales.

(Segunda forma de realización)

20 Se fabricó un sustrato texturizado para diferentes cantidades de paladio añadido a una capa de níquel. Las etapas de fabricación principales y el grosor de la capa de níquel son los mismos que los de la primera forma de realización. La cantidad de paladio añadido varió conforme a los cambios de las condiciones del recubrimiento con paladio. Las condiciones del primer tratamiento térmico (formación de una región que contiene paladio) de los ejemplos 1 a 4 y del ejemplo de referencia 2 fueron las mismas que las de la primera forma de realización, y la duración del
25 tratamiento térmico pasó a ser de 30 minutos en el ejemplo 5. Todas las condiciones del segundo tratamiento térmico (formación de una capa de óxido de níquel) fueron las mismas que las de la primera forma de realización.

30 Se midió la profundidad de la región que contiene paladio y la rugosidad de superficie de la superficie de sustrato de los diversos sustratos texturizados fabricados. La capa intermedia y la capa de material superconductor se formaron de la misma manera que la descrita anteriormente para formar un alambre laminado superconductor en forma de cinta. Se evaluaron las propiedades (densidad de corriente crítica) de cada alambre laminado superconductor y la adhesión de la capa intermedia. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 4]

	Sustrato texturizado					Resultado de evaluación	
	Capa de Ni	Cantidad de Pd añadido	Región que contiene Pd	Grosor de la capa de NiO	Rugosidad de superficie	Evaluación de la adhesión	Densidad de corriente crítica (77 K)
Ejemplo 1	1000 nm	1 nm	140 nm	30 nm	5 nm	O	0,8 MA/cm ²
Ejemplo 2		5 nm	160 nm	25 nm	2 nm	O	1,0 MA/cm ²
Ejemplo 3 (primera forma de realización)		10 nm	180 nm	10 nm	5 nm	O	1,5 MA/cm ²
Ejemplo 4		20 nm	200 nm	5 nm	8 nm	O	1,2 MA/cm ²
Ejemplo 5		5 nm	50 nm	26 nm	3 nm	O	1,0 MA/cm ²
Ejemplo de referencia 2	1000 nm	50 nm	240 nm	50 nm	30 nm	Δ	0 A/cm ²
Ejemplo comparativo		-	-	-	30 nm	Δ	0 A/cm ²

40 Debe observarse que en la Tabla 4, la profundidad de la región que contiene paladio y el grosor de la capa de óxido de níquel varían según la cantidad de paladio añadido a la capa de níquel, y se confirmó que el grosor adecuado de la capa de óxido de níquel en los Ejemplos permitió que la capa intermedia y la película superconductora tuvieran una buena adhesión y buenas características superconductoras. Sin embargo, se considera que una cantidad de paladio añadido superior al intervalo apropiado produce efectos negativos en las características superconductoras.

Aplicabilidad industrial

5 Como se ha descrito anteriormente, aunque el sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial de la presente invención garantiza la orientación de los cristales, debe prestarse atención a la calidad de la película epitaxial formada sobre el sustrato. La presente invención proporciona un sustrato adecuado para la fabricación de varios materiales y dispositivos, tales como materiales superconductores y células solares, que necesitan la aplicación de una película epitaxial y de un sustrato útil para la formación de una película delgada de óxido.

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial que comprende una capa metálica texturizada al menos en un lado,
 5 en el que la capa metálica texturizada comprende una capa de cobre que presenta una textura cúbica y una capa de níquel que tiene un grosor de entre 100 y 20000 nm formada sobre la capa de cobre;
 la capa de níquel presenta una capa de óxido de níquel formada sobre una superficie de la misma, que tiene un grosor de entre 1 y 30 nm, y que comprende un óxido de níquel, caracterizado porque
 10 la capa de níquel comprende además una región que contiene paladio hecha de níquel que contiene paladio en una superficie de contacto con la capa de óxido de níquel.
2. El sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial según la reivindicación 1, en el que la rugosidad de superficie de la superficie de óxido de níquel es de 10 nm o menos.
- 15 3. El sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial según la reivindicación 1 o 2, en el que la región que contiene paladio tiene una profundidad de entre 50 y 200 nm y un promedio de entre el 1% y el 25% en masa de paladio, siendo el resto de níquel.
4. El sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de cobre tiene una textura cúbica de $\{100\}\langle 001 \rangle$ con un ángulo de desviación $\Delta\phi$ del eje de los cristales en una superficie de la misma que satisface la expresión: $\Delta\phi \leq 6^\circ$.
- 20 5. El sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la capa de cobre incluye un material de refuerzo para reforzar la capa.
- 25 6. Un material superconductor que comprende al menos una capa intermedia y una capa de material superconductor de un material superconductor de óxido que están formadas sobre la capa metálica texturizada del sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5.
- 30 7. El material superconductor según la reivindicación 6, en el que la capa intermedia tiene al menos una capa protectora y una capa de revestimiento, donde la capa protectora está hecha de un óxido que contiene óxido de circonio, y la capa de revestimiento está hecha de un óxido de elemento de tierras raras o de un óxido compuesto que incluye un elemento de tierras raras.
- 35 8. El material superconductor según la reivindicación 6 o 7, en el que la capa de material superconductor está hecha de un material superconductor basado en RE.
9. Un procedimiento para fabricar el sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial, estando definido dicho sustrato texturizado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:
 40 formar una capa de níquel mediante crecimiento epitaxial sobre una superficie de una capa de cobre que presenta una textura cúbica;
 añadir paladio a una superficie de la capa de níquel hasta un grosor de película equivalente de entre 1 y 20
 45 nm;
 llevar a cabo un primer tratamiento térmico calentando hasta a una temperatura de 400°C o más en una atmósfera no oxidante; y
 llevar a cabo además un segundo tratamiento térmico calentando hasta 400°C o más en una atmósfera al vacío que tiene una presión parcial de oxígeno de entre 10^{-21} y 1 Pa.
- 50 10. El procedimiento para fabricar el sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial según la reivindicación 9, donde el procedimiento lleva a cabo la etapa de formar una capa de níquel sobre una superficie de una capa de cobre mediante recubrimiento.
- 55 11. El procedimiento para fabricar el sustrato texturizado para la formación de una película epitaxial según la reivindicación 9 o 10, donde el procedimiento lleva a cabo la etapa de añadir paladio a una superficie de la capa de níquel mediante recubrimiento.