

プラズマフラッシュ蒸発法の開発

高 村 禪

①

プラズマフラッシュ蒸発法の開発

指導教官 吉田 豊信 教授

1994 年 12 月 20 日

高村 禅

東京大学大学院 学生番号 27167

目次

1 序論	9
1.1 緒言	9
1.1.1 はじめに	9
1.1.2 プロセス開発 2 極化	10
1.1.3 熱プラズマ成膜プロセス	11
1.1.4 プラズマフラッシュ蒸発法	11
1.1.5 クラスター成膜	13
1.1.6 高密度フリーラジカル環境	14
1.1.7 プラズマフラッシュ蒸発法によるその他の研究状況	14
1.1.8 本研究の目的	14
2 プロセスのモデリング	16
2.1 プラズマの流れ計算	16
2.1.1 この節の目的	16
2.1.2 プラズマの流れ計算法	16
2.1.3 モデリングにおける仮定	18
2.1.4 支配方程式	18
2.1.5 減圧酸素のトーチ内流れ計算	19
2.2 境界層中のクラスターの核生成・成長計算	21
2.2.1 熱プラズマ流れ中の微粒子の成長	21
2.2.2 均一核生成・成長計算法	21
2.2.3 Fe 微粒子の核生成・成長計算	21
2.3 原子状酸素量の反応動力学的計算	26
2.3.1 誘導結合式高密度プラズマ中のフリーラジカルのふるまい	26
2.3.2 酸素系における熱平衡組成	26
2.3.3 高密度プラズマ中の気相種の反応動力学的計算法	27
2.3.4 構成方程式	27
2.3.5 主な酸素系の解離・再結合反応	27

2.3.6	プラズマフラッシュ蒸発法における原子状酸素濃度の計算	28
2.4	本章のまとめ	31
3	基板に到達する成膜粒子の特性評価	32
3.1	ミクロトレンチ法によるクラスターサイズ測定	32
3.1.1	クラスターサイズの意味するもの	32
3.1.2	低真空領域におけるサイズ測定とこれまでの方法	32
3.1.3	MMC 法によるサイズ測定	33
3.1.4	ミクロトレンチ法	37
3.1.5	A/B 比の解析的評価	39
3.1.6	A/B 比のモンテカルロシミュレーションによる評価	40
3.1.7	トレンチ内膜厚の減衰比によるクラスターサイズの導出	40
3.1.8	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ クラスターサイズ測定	42
3.2	原子状酸素 flux の測定	47
3.2.1	高密度プラズマ中のフリーラジカルの測定法	47
3.2.2	QCM を利用したフリーラジカル測定法	47
3.2.3	プラズマフラッシュ蒸発法における原子状酸素 flux の測定	49
3.3	本章のまとめ	54
4	酸化物超伝導体への応用	55
4.1	序	55
4.2	装置開発	56
4.2.1	パウダーフィーダーの改良	56
4.2.2	原料供給系の改良	58
4.2.3	基板温度制御	58
4.3	高 J_c 実用薄膜の堆積	62
4.3.1	プラズマフラッシュ蒸発法による高配向性実用酸化物超伝導膜の堆積	62
4.3.2	MgO 基板上への堆積	62
4.3.3	SrTiO_3 基板上への堆積	63
4.3.4	多結晶 Y 安定化ジルコニア基板上への堆積	67
4.3.5	金属基板上への堆積	67
4.3.6	まとめ	73
4.4	大面積堆積	76
4.4.1	大面積成膜プロセス	76
4.4.2	Y 安定化ジルコニア基板上への大面積堆積	76
4.4.3	Si 基板上への堆積	78
4.4.4	大面積堆積のまとめ	81

4.5	無双晶膜の堆積	81
4.5.1	高 flux ラジカル環境による組織制御の可能性	81
4.5.2	無双晶膜の堆積	81
4.5.3	アニールによる双晶の導入	83
4.5.4	TEM による評価と考察	83
4.6	単結晶膜の堆積	85
4.6.1	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜の面内配向制御	85
4.6.2	MgO 単結晶 off 基板上への堆積	88
4.6.3	SrTiO_3 単結晶 off 基板上への堆積	93
4.6.4	まとめ	94
4.7	クラスター成膜による高速堆積	95
4.7.1	クラスター成膜の意義と可能性	95
4.7.2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ クラスター flux の発生と制御	95
4.7.3	SrTiO_3 基板上への $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ クラスターの堆積	96
4.7.4	クラスターサイズ及び付着確率の原料供給速度および基板トーチ間距離依存性	96
4.7.5	堆積膜表面の原料供給速度、基板温度、基板トーチ間距離依存性	97
4.7.6	結晶性及び膜配向性の原料供給速度、基板温度、基板トーチ間距離依存性	101
4.7.7	超伝導電気的特性の原料供給速度、基板温度、基板トーチ間距離依存性	102
4.7.8	クラスター成膜による新しい膜成長モデル	105
4.7.9	STM によるクラスター成長膜表面の観察	110
4.7.10	新成長機構によるクラスター成膜の可能性	112
4.8	本章のまとめ	113
5	総括	114
A	参考文献	115
B	謝辞	124

目 次

1.1	Guiding principle of this research for the development of thermal plasma process.	12
1.2	Schematic diagram of Plasma Flash Evaporation.	12
2.1	The temperature distribution of rf plasma. Power = 15kW, pressure = 200 Torr, swirl velocity = 5 m/s.	20
2.2	The stream line of rf plasma. Power = 15 kW, pressure = 200 Torr, swirl velocity = 5 m/s.	20
2.3	Cluster size distribution and it's growth in plasma flame at a quench rate = 3×10^6	22
2.4	Cluster size distribution and it's growth in plasma flame at a quench rate = 3×10^5	23
2.5	Cluster size distribution and it's growth in plasma flame at a quench rate = 3×10^4	23
2.6	Calculated evolution of the peak size of Fe cluster during quench at various quench rates.	24
2.7	Calculated evolution of the peak size of Fe cluster during quench at various feeding rates.	24
2.8	The total surface energy of Fe cluster during quench at various quench rates.	25
2.9	The total surface energy of Fe cluster during quench at various feeding rates.	25
2.10	Equilibrium contents of oxygen system at various temperatures.	26
2.11	Calculated atomic oxygen concentrations in boundary layer at various flame velocities.	30
2.12	Calculated atomic oxygen concentrations in boundary layer at various pressures.	30
3.1	Schematic illustrations of Microcavity and Macrocavity.	34

3.2	Normalized film thickness profile of YBCO deposited in the macro-cavity at various feeding rate.	35
3.3	The dependence of the composition on diffusion distance. $R_s = 30$ mg/min and $R_s = 300$ mg/min.	36
3.4	Schematic illustration of micro trench method.	37
3.5	Schematic of cluster deposition inside micro trench.	38
3.6	The ratio (A/B) of volumes deposited in trench (A) and on surface (B).	39
3.7	Estimation of A/B as a function of film thickness and sticking probability by Monte Carlo simulation.	41
3.8	Calculated film thickness profile in the trench at various h	41
3.9	Estimation of cluster size from h and η	42
3.10	SEM image of YBCO film deposited in the micro trench.	43
3.11	Estimation of sticking probability of cluster of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ deposition. ($T_s = 530^\circ C$).	44
3.12	Estimation of h from film thickness profile in micro trench. ($L_t = 310$ mm, $T_s = 530^\circ C$).	45
3.13	Sticking probability of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ cluster at various powder feeding rates.	46
3.14	Cluster size of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ cluster at various powder feeding rates.	46
3.15	Change in mass of the silver as a function of atomic oxygen beam exposure time. The line indicates the initial slope (ECR plasma).	48
3.16	Schematic diagram of atomic oxygen sensor using a silver-coated quartz-crystal microbalance (QCM).	50
3.17	Photographs of dispersion type plasma flame under the conditions of shutter speed of (a) 1/1000sec (b) 1/60sec.	50
3.18	Dependence of atomic oxygen flux on the length between torch and substrate.	52
3.19	Dependence of atomic oxygen flux on the RF-power.	52
3.20	Comparison of atomic oxygen flux generated by major atomic oxygen sources.	53
4.1	Schematic diagram of powder feeder.	56
4.2	The rotation speed of powder supplying groove v.s. the powder feeding rate with the sieving unit.	57
4.3	The powder particle size distribution at the each part of powder feeder.	59
4.4	The rotation speed of powder supplying groove v.s. the powder feeding rate without the sieving unit.	60

4.5	Schematic of the water cooled substrate temperature control system.	60
4.6	Schematic of multi-temperature water cooled substrate holder.	61
4.7	The XRD patterns and SEM images of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on MgO (100) at various substrate temperatures.	63
4.8	The substrate temperature effect on the preferred orientation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on MgO (100).	64
4.9	The XRD patterns and SEM images of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on MgO (100) at various deposition rates.	65
4.10	The X-ray pole figure of (205) peak of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film deposited on MgO (100).	66
4.11	The XRD patterns and SEM images of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on $\text{SrTiO}_3(100)$ at various substrate temperatures.	67
4.12	The XRD patterns and SEM images of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on $\text{SrTiO}_3(100)$ at various deposition rates.	68
4.13	The substrate temperature effect on the c-axis lattice length of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on $\text{SrTiO}_3(100)$	69
4.14	The substrate temperature effect on T_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on $\text{SrTiO}_3(100)$	70
4.15	The X-ray pole figure of (205) peak of YBCO film deposited on $\text{SrTiO}_3(100)$	71
4.16	The XRD pattern of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film deposited on a poly-YSZ substrate.	71
4.17	The temperature effect on the resistivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film deposited on poly-YSZ substrate.	72
4.18	The XRD pattern of YSZ film on Hastelloy substrates.	74
4.19	The XRD patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on YSZ/Hastelloy substrates.	75
4.20	The YSZ powder bed for large-area deposition.	77
4.21	A photograph during YBCO large-area deposition on YSZ substrate.	79
4.22	Large area $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film deposited on a 5 cm \times 5 cm YSZ substrate.	79
4.23	Large area $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film deposited on Si wafer substrate of 4 inch diameter.	80
4.24	Phase diagram of YBCO described as a function of oxygen partial pressure and temperature.	82
4.25	Twin in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film prepared by sintering.	82
4.26	The XRD pattern of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film which was observed by TEM.	83

4.27	The temperature effect on the resistivity of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film which was observed by TEM.	84
4.28	The temperature profile for film annealing.	84
4.29	Bright-field TEM image of as-grown YBCO film deposited by Plasma Flash Evaporation.	86
4.30	Bright-field TEM image of annealed YBCO film.	86
4.31	The TED pattern of as-grown YBCO film.	87
4.32	The X-ray pole figure of YBCO (203) and (023) peak of a film on the vicinally polished (3°) MgO (100) substrate.	89
4.33	XRD pattern (2θ - θ scan) of YBCO film deposited on vicinally polished (3°) MgO (100).	90
4.34	The X-ray pole figure of YBCO (203) peak ($2\theta = 53.490^\circ$) of a film on the vicinally polished (3°) MgO (100) substrate.	91
4.35	The X-ray pole figure of YBCO (023) peak ($2\theta = 52.760^\circ$) of a film on the vicinally polished (3°) MgO (100) substrate.	92
4.36	The X-ray pole figure of YBCO (205) and (025) peak of a film on the vicinally polished (10.3°) SrTiO_3 (100) substrate.	94
4.37	Surface SEM images of YBCO films deposited at $Lts = 360$ mm. . . .	98
4.38	Surface SEM images of YBCO films deposited at $Lts = 310$ mm. . . .	99
4.39	Surface SEM images of YBCO films deposited at $Lts = 270$ mm. . . .	100
4.40	XRD YBCO (005) peak intensity map of films deposited at $Lts = 360$ mm.	101
4.41	XRD YBCO (005) peak intensity map of films deposited at $Lts = 310$ mm.	102
4.42	XRD YBCO (005) peak intensity map of films deposited at $Lts = 270$ mm.	103
4.43	The feeding rate effect on T_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited at $Lts = 360$ mm.	103
4.44	The feeding rate effect on T_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited at $Lts = 310$ mm.	104
4.45	The feeding rate effect on T_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited at $Lts = 270$ mm.	104
4.46	Classical nucleation and growth model from atom.	107
4.47	Adhesive growth model from clusters.	108
4.48	The STM image of YBCO film deposited at 270 mm, 60 mg/min, 640°C	110

4.49	The STM image of YBCO film deposited at 270 mm, 60 mg/min, 610 °C.	111
4.50	The STM detailed image of YBCO film deposited at 270 mm, 60 mg/min, 610 °C.	111

Chapter 1

序論

1.1 緒言

1.1.1 はじめに

プラズマフラッシュ蒸発法は1987年に当吉田研究室において、酸化物超伝導体膜堆積用に開発されたものであり、本研究ではその一般化をめざす。本研究は物質を個々の原子まで完全にバラバラにしてから合成する利点とその応用例をあげるものであり、本論文では、特にクラスター成膜という一面を議論する。本法の目標は、高度な人工構造をもつ材料のマスプロダクト応用向け実用プロセス開発であり、本論文は、そのための基礎の確立と可能性の示唆を目的とする。

本アイデアは、応用例として、

1. 酸化物超伝導体のような、配向性などの組織制御が重要で、かつ線材、シート材など volume を必要とするもの。
2. 多元系の高融点材料。耐熱、耐食、耐摩耗性皮膜や超硬合金等。
3. 原料に蒸気圧の非常に違うものが含まれている物質 (例 GaAs, TiN, 窒化物磁石)。

などの、薄膜・厚膜の高速堆積・大面積堆積、合成、気相からの単結晶の簡便・安価な成長に通じるものであり、学問的内容として、

1. 平衡・非平衡物質の超高速エピタキシャル成膜技術
2. 高度な構造・組織の新しい制御技術
3. 多元系 (bulk) 材の、成長条件における原料の状態を問わない汎用合成技術

4. クラスターからの新成長機構

を含む。本論文中では、

1. 高周波熱プラズマ中の成膜の制御
2. 高密度原子状酸素 flux の測定
3. 低真空でのクラスターサイズ測定
4. 高温酸化物超伝導体薄膜の高速大面積堆積と組織制御

を議論する。

1.1.2 プロセス開発 2 極化

近年のプロセス開発は 2 極化の方向に進んでいると思われる。すなわち、一つは傾斜機能材料、複合材料などに代表される bulk 材向けプロセスであり、もう一つは、STM、MBE、人工格子、超 LSI 半導体製造に代表される表面の微細加工・薄膜化プロセスである。前者では、熔融凝固、急冷、熱処理などに代表される固相反応、液相反応などの反応が支配し、反応中心が、基本的には 3 次元の全ての場所で起こるため反応容器を大きくすることで、簡単に単位時間当たりの volume 処理能力を高めることが出来る。これより構造材、電線など、その volume が機能比例するような応用、量の多いことが重要である応用、これをマスマプロダクトと呼ぶことにすれば、簡単にこれに応用できるという特徴がある。一方後者は、高度な構造制御が可能であり、メゾスコピック系に代表される特種な機能の発現する代償として、反応中心は、主に 2 次元膜状であるため、volume 当たりの処理速度は極めて遅い。したがって、この応用は、volume あたりの付加価値の非常に高いもの、または効用が面積に比例するような特種なコーティング材などに限られている。この 2 極の中間領域を目指したプロセスの研究、さらには、この両極の長所を生かした、すなわち 2 次元プロセスの高度な構造制御と、3 次元プロセスの大量処理技術を合わせ持った、プロセスがもし存在すれば、それは複雑な機能を構造材のようなマスマプロダクトに組み込む可能性を意味し、材料プロセスの進化の一つの方向をしめす確かに画期的なものであるに違いない。

一部のプロセスがこのような方向を目指して、発展しつつあるように思える。例えば、一方向性凝固による単結晶の作製、傾斜機能材料の凝固/堆積プロセスなどである。これらのプロセスは、いずれも 3 次元材料の構造を 2 次元界面で制御し、その界面を物質の成長にともなって移動することにより最終的な 3 次元の構造を制御しようというプロセスに分類できる。この場合 2 次元界面の移動速度が生産能力を決定し、また構造制御能力は、温度勾配などの不均質界面の急峻さによる。

2次元界面の移動速度は、物質の成長速度と、原料の輸送速度によって律速される。固液界面でおきる凝固反応では、これは十分マスのプロダクトに応用できる速度をもつ。しかし、これは必要な全ての元素が最終目標物質に変態する直前まで液体で輸送される場合に限る。多元系の物質の場合これは必ずしも満たされない、酸素や窒素など気体元素が原料に含まれる場合や、固相反応や、固体拡散が必要になる場合があるからである。この様な場合、実用的生産速度を得るために、あらかじめ各原子を分散させたり、熔融状態より急冷凝固後アニールする、または粉末冶金のような手段を用いれば、速度の問題は解決出来るかも知れないが、2次元界面の移動を用いた構造制御が不可能となる。

2次元界面による高度な構造制御をもつ成膜プロセスを高速化して、この3次元材料のプロセスとして使えないかという案は当然出てくる。プラズマ溶射法は一つの解である。プラズマ溶射法を用いたSOFCの堆積では、傾斜機能材の界面構造制御により複雑な特性が必要とされる電極材料を作り込む試みが行なわれている。しかし、プラズマ溶射法は、基本的には、液体の凝固プロセスであり、凝固プロセスと同様な問題点をもっている。

より汎用的であり、高度な制御性と生産性を合わせ持つプロセスが望まれている。

1.1.3 熱プラズマ成膜プロセス

誘導結合型熱プラズマは、そのエネルギー密度から、高速大量処理が実現できる一つの条件を満たしていると考えられる。これまでの堆積プロセスを縦軸を機能レベル横軸を堆積速度にとったグラフ内にプロットすると Figure 1.1 のようになる。図中矢印で示されたように、高機能膜を高速堆積することは、誘導結合式熱プラズマ堆積プロセスの発展の方向を示しており、本研究はこの流れの一部である。

1.1.4 プラズマフラッシュ蒸発法

原理

本研究に用いるプラズマフラッシュ蒸発法は、高エネルギー密度/高粒子密度をもち、高熱伝導度より粒子加熱性に富み、また豊富なラジカル種の存在などから、高速プロセッシングまたは高度な組織制御のための新合成法を期待させる熱プラズマを用いた新しい成膜法であり、その原理は、組成制御された粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の多元粉体原料を高周波熱プラズマ中に導入し、瞬時に蒸発/反応させ、温度制御された基板上に堆積させるものである (Figure 1.2 装置図)、本法は、蒸発源として熱プラズマを用いた、フラッシュ蒸発法と位置づけられる。フラッシュ蒸発法とは、本来、III-V 族半導体のような蒸気圧が非常に異なる故に、組成ずれを起こしやすい物質の薄膜化プロセスとして開発されたものであり、真空中で、固体原料粉を熱し

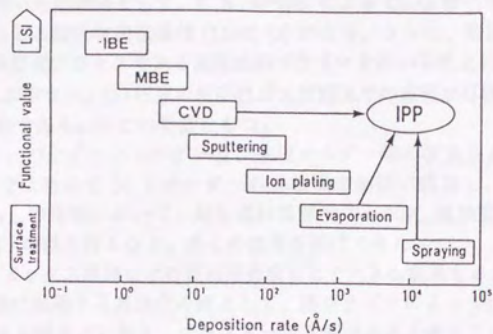


Figure 1.1: Guiding principle of this research for the development of thermal plasma process.

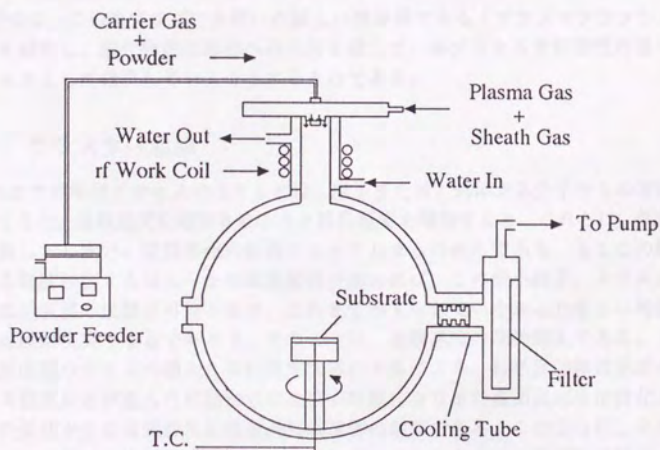


Figure 1.2: Schematic diagram of Plasma Flash Evaporation.

たヒータ上に落下し、瞬時に蒸発させ、堆積させるものであり、(1) 組成制御された反応性高温蒸気が容易に得られる。(2) 原料は安価で入手しやすい固体粉末である。(3) CVD 法とは異なり副生成物を生じない。などの利点を持っている。フラッシュ蒸発法を用いた応用例として、E. K. Müller による GaAs 膜 (1964) [1]、O. N. Srivastava 等による酸化物超伝導体 (1989) [2] がある。さらに、蒸発源として無電極かつ高温・高密度プロセスである高周波熱プラズマを用いることにより、さらに、(4) 不純物混入が少ない。(5) 任意の反応性ガス雰囲気での成膜が可能。(6) 高速・大面積堆積が可能である。などの特徴をもつ。

これまでに、パウダーフィーダー及び基板ホルダー等の改良によって、熱プラズマプロセスでは初めて 10℃ オーダーの基板温度制御に成功し、酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の堆積において、超伝導転移温度 $T_c=90\text{K}$ 、臨界電流密度 $J_c=10^6\text{ A/cm}^2(77\text{K}, 0\text{T})$ の膜を得るなど、多くの成果を挙げてきた。

本法やセラミックス厚膜などの超高速合成などで大きな成果をおさめている熱プラズマ CVD 法に共通する高速化の鍵として、熱プラズマによって作り出される非平衡種やラジカル種などに加え、クラスターが重要であると考えているが、直接確認はされていない。また、これらの濃度やフラックスを支配しているのは、明らかに基板近傍に形成される厚さ数 mm 程度の境界層である。従って境界層の構造及び役割の詳細を決定することは、非平衡種やラジカル種、クラスターの成長、クラスターからの成膜反応の研究に必要不可欠と考えられる。

本研究は、この熱プラズマを用いた新しい蒸着法である「プラズマフラッシュ蒸発法」を開発し、酸化物超伝導体への応用を通して、本プロセスを制御性の良い汎用プロセスとして確立していくとするものである。

1.1.5 クラスター成膜

これまでの堆積プロセスのほとんどは、原子または、気体ガス分子からの堆積に限られてきた。堆積速度を増加させようと原料濃度を増加すると、これらは、気相中で粒成長してしまい、膜質劣化の原因となってしまったからである。もしこの粒成長をある程度許容するなんらかの成膜要因が加われれば、この微小粒子、クラスターからの高品質膜の成膜が可能となり、これまで考えられていなかった新しい特徴をもった成膜が現実となるであろう。その一つは、堆積速度の劇的向上である。すなわち、反応種のサイズの増大と原料濃度限界の上昇による、輸送反応律速過程の改善、ある程度反応が進んだ状態からの堆積が可能になりまた表面反応を活性化させる効果の気体からなる表面反応律速過程の改善の両面である。このように、クラスターからの成膜は、堆積速度の劇的向上、クラスターからの新堆積機構の検証、クラスター堆積による膜構造/組織制御、実用応用範囲の拡大という面において大きな可能性をもっていると考えられる。

1.1.6 高密度フリーラジカル環境

本法では、熱プラズマが生み出す、非常に反応性の高い高密度フリーラジカル環境にも注目し、これらがクラスターの反応を活性化すると考える。

1.1.7 プラズマフラッシュ蒸発法によるその他の研究状況

本プラズマフラッシュ蒸発法は、本研究室の他にもその高速堆積性、大面積堆積性、高純度堆積性を評価され、研究が行なわれている。以下にその例をあげる。まず、酸化物超伝導関連では、Superconducting Research Laboratory の S.Yuhya, K.Kikuchi, Y.Shiohara 等は本法を用いて、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を MgO に堆積し $J_c = 7 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (0T, 77K) の膜を得、また磁場中での J_c を評価している [3]。また同研究所の J. Tsujino, N. Tatsumi, Y. Shiohara 等は YSZ(100) 面上 [4]、多結晶 YSZ 上 [5]、 SrTiO_3 (100) 面上 [6] に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を堆積して特性を評価している。さらに、同研究所の H. Yakabe, A. Kume, J. G. Wen, M. Kosuge, Y.Shiohara, N.Koshizuka, S. Tanaka は同法をもちいて新しい酸化物超伝導体の探索に高酸素ラジカル密度を持つ本法を積極的に利用していくつかの成果を出している [7], [8]。他には同法で、K.Komori 等が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の堆積を行なっている [9]。酸化物超伝導体応用では、ドイツの SIMENS においても応用研究がなされている。また酸化物超伝導体以外では、ハードコーティング材、固体電解質型燃料電池のインターコネクターなどが本法によって試作されている。

1.1.8 本研究の目的

本研究では、プラズマフラッシュ蒸発法をさらに発展させる上で、成膜を支配していると考えられる境界層中の特にクラスター及びラジカル種の挙動に注目し、モデリング及び実測によってこの量と特性を明らかにし、また操作可能な実験パラメータにより制御することを第1の目的とする。

その上で、実際の成膜を行ない、高密度ラジカルの効果、クラスター成膜の効果を確認し、クラスター成膜理論の発展に有益な知見を得ることを第2の目的とし、更にはその理論を発展させ、モデリングと実験値の対応から理論を検証するとともに熱プラズマプロセスによる超高速成膜/成膜温度の低温化/エビタキシャル成長の可能性を検討・実証し、熱プラズマ成膜プロセスの基礎を発展することを目的とする。

第1章では諸言として本法の意義をまとめ、本研究の背景を説明する。第2章では数値計算によるモデリングによって本法を解析する。特にクラスターからの成膜反応を仮定した場合最も重要であるクラスターのサイズ、及び本法の第2の大きな特徴である高密度フリーラジカル flux の量をモデリングによって見積もる。第3章

Chapter 2

プロセスのモデリング

熱プラズマを用いた気相及びクラスターからの成膜プロセスでは、成膜種の種類及び濃度は、ほとんど基板直上の境界層によって支配されていると考えられる。しかしこの領域では多くの輸送現象と反応が集中し、成膜種の種類、大きさ、濃度の予測は単純ではない。ここでは、まずプラズマの流れ計算によって基板近傍の速度場・温度場を見積もり、これを用いてクラスターの成長過程、およびラジカル種の反応のモデリングを行い、境界層内部の推察と本プロセスの概要を知るための一助とする。

2.1 プラズマの流れ計算

2.1.1 この節の目的

本節では、減圧 Ar-O 熱プラズマのトーチ内及びチャンバー内の流れの計算をおこない、原子状酸素、クラスター成膜のモデリングの基礎となる温度場、速度場、濃度場を見積もることを目的とする。

2.1.2 プラズマの流れ計算法

Ar プラズマの物性値は、Devote, Bose, Miller, 他数多くの人により導出され、実験値とも比較的一致するデータが得られているこれらの物性値を用い、これまで数多くの数値解析によるモデリングが行なわれていき、プラズマ診断で測定出来ない領域を補う意味においても威力を発揮してきた。特に高周波誘導結合式熱プラズマでは、トーチ内部で特殊な温度、流れ場の存在を明らかにし、プラズマの不安定要因の究明からプロセス制御に有効なトーチの設計に至るまで、流れ数値計算の果たした役割は大きい。現在、電子計算機の高速化により、トーチ内の温度、流れ場の解析が容易となり、温度場、濃度場のみつもと、導入粒子の軌跡、温度履歴

の追跡、粒子サイズの影響、粒子-プラズマ相互作用、プラズマフレーム中の核生成と成長など、プロセスの基礎反応の解析までが行なわれるようになっていく。

初期の段階のプラズマの数値計算は、Ar プラズマにおいて Eckert によってなされている。これは、温度の半径方向分布を一次元的に解析しているにすぎず、ガスの流れを考慮していない単純なものであった。Miller & Ayen はモデルを2次元に拡張し、1次元電磁場の方程式を解くことにより温度分布を求めたが、流れは自らが仮定したものであり、磁場の強さもコイルがある領域では一定で、あとは0とした。彼らの欠点を補い、中心部の渦流の存在を明らかにしたのが、Boulosである。彼は、変数を変数に Enthalpy, Vorticity, Stream function の3個として計算を進める Gosman 等の手法を取り入れ、温度のみならず流れの分布も求めた。しかし Boulos の手法にも、電磁場の境界条件が Eckert の実測値と異なるという欠点を残していた。Yoshida 等はそれを指摘し、磁場の条件として、中心軸では傾き $dH_z/dr = 0$ すなわち $E_\theta = 0$ を設定し、Eckert の実測値とほぼ一致した結果を導いた。電磁場の方程式を解く手法は、1次元について1984, 1985, 1987年に Mostaghimi 等、及び1990年に Zhao 等によって得られた。その後、Mostaghimi(1989), Chen(1989), McKelliget(1987) 等によって2次元に拡大された。彼らが用いた、過渡-流れ関数法は、交差微分により2つの運動方程式より圧力を消去し、過渡の輸送方程式を解く方法である。流れ計算においてもっとも困難な圧力を求める必要がなく、連続の式及び2つの運動方程式を解く代わりに、流れ関数と過渡を得るために2つの方程式を解けば良い。しかし、この方法にはいくつかの欠点があった。壁での過渡の値を規定するのは難しく、しばしば収束解を得るためのトラブルの原因となる。また、圧力は完全に消去されているが、圧力はしばしば我々が求める最終結果であり、時として密度や他の物性値を計算するための中間結果でもある。その場合、圧力を過渡から導き出すと、せっかく得られた計算上の節約を相殺してしまう。とりわけ、3次元では流れ関数が存在しないために簡単に3次元に拡張できないという欠点がある。最近では、より複雑な系への拡張の容易さから、圧力と速度ベクトルを直接扱う方法をとる場合が多くなってきた。後者に分類される S.V. Patankar により開発された SIMPLER アルゴリズムを用いて、Mostaghimi 等は高周波プラズマを解析し、Gosman(RF FLAM) 等の手法と比較すると計算速度が短縮され、更にガス条件での収束範囲が拡大したと報告している。Mostaghimi 等は、更に減圧下での電子温度と heavy particle の温度とのずれを考慮にいたした Two-Temperature model、磁場の2次元モデル、乱流モデルを高周波熱プラズマに導入し、複雑な熱プラズマの挙動の解明に大きく貢献した。プラズマ中の粒子加熱に関しては Yoshida 等が報告したトーチ内に粒子を導入した時の粒子の加熱履歴に関する計算を先駆として、粒子内は均一な温度であると仮定したモデルが Boulos(1978), Proulx(1985, 1987), Wei(1988, 1989) 等によって、粒子内の温度勾配を考慮した計算が Yoshida(1977), Bourdin(1983) になされている。プラズマプロセス応用において、高粘性で高温であるプラズマ流体内に、

低温の反応ガスまたは粒子を導入する際に、トーチ内部の磁気圧効果により発生する逆流の存在のためにプラズマガス流の健全性が崩れ非常に不安定なプラズマとなる問題がある。これを解決するために、いくつかの新しいトーチを開発し、モデル化により健全性を確認するという試みが行なわれている。第一には、不安定領域に新しい火種を重畳させようというもので、Yoshida等の開発したDC-RF ハイブリッドプラズマや、Uesugi, Yoshida等の開発したRF-RF タンデムプラズマ等があげられる。第二には、トーチ形状、ガス導入法を工夫しようというもので、Takeuchi等は、シースガスに回転方向成分を与え遠心力によって逆流をトーチ中心部より遠ざけることによりコイル上部軸上より反応物の軸方向導入が可能になることを数値計算により指摘した。Mckelliget等はコイル形状を変えることにより、プラズマガスへのエネルギー供給効率を高めるという報告をしている。ハイブリッドプラズマのモデル化に関しては大気圧に関してはYoshida等が、減圧に関してはMurakami等が行なっている。 $k-\epsilon$ モデルを用いて乱流を考慮した高周波熱プラズマのモデリングは、Chen(1988), E-Hage(1989)等により発展された。乱流は、高出力のトーチで問題になるものである。

我々の用いているプラズマは、減圧下の酸素プラズマで、回転速度が非常に高く不安定なものである。当初トーチ内部とチャンパー内の同時計算を試みたが、酸素の再結合に起因する急峻な温度場のため、特にトーチ内部でArプラズマに比べてはるかに大量のメッシュと小さい時間刻幅を必要とすることが解った。このため、チャンパーとトーチを同時に計算するのではなくまずトーチ内部のみを計算しこれを境界条件としてチャンパー及び基板近傍の温度場速度場を求める方針である。

2.1.3 モデリングにおける仮定

本論文でのプラズマの流れ計算では、次の仮定に基づいて計算している。

- 温度、流れ、濃度場は、軸対称であり、2次元で記述できる。
- 2次元の電磁場を考慮するが変位電流は無視する。
- プラズマは、局所平衡が成り立ち、また光学的に薄い。

本論文では、連続の式、質量、運動量、エネルギー、質量保存式を単純化されたMaxwell方程式とともに連立させてとくことに基づいている。

2.1.4 支配方程式

- ベクトルポテンシャルの扱い A_θ をベクトルポテンシャルとすると、

$$A_\theta = A_R + A_I$$

$$\frac{\partial^2 A_R}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \left(r \frac{\partial A_R}{\partial r} \right) - \frac{A_R}{r^2} + \mu_0 \sigma \omega A_I = 0$$

$$\frac{\partial^2 A_I}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \left(r \frac{\partial A_I}{\partial r} \right) - \frac{A_I}{r^2} + \mu_0 \sigma \omega A_I = 0$$

電磁場とベクトルポテンシャルの関係は、

$$E_\theta = -i\omega A_\theta$$

$$\mu_0 H_z = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r A_\theta)$$

$$\mu_0 H_r = -\frac{\partial}{\partial z} (r A_\theta)$$

Lorentz 力と Joule 熱は次のように計算される。

$$F_r = \frac{1}{2} \mu_0 \sigma \text{Real}[E_\theta H_z^*]$$

$$F_z = \frac{1}{2} \mu_0 \sigma \text{Real}[E_\theta H_r^*]$$

$$P = \frac{1}{2} \sigma [E_\theta E_\theta^*]$$

ここで A_r と A_θ は、ベクトルポテンシャルの実数部と虚数部であり、 i は虚数単位、 μ_0 は真空の透磁率、 σ は電気伝導度、 $\omega = 2\pi f$ で、 f は電源の周波数である。

- 連続の式

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u) = 0$$

- 運動量保存

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial r} + u \frac{\partial u}{\partial z} \right) = 2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_e \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu_e \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right] - \frac{\partial p}{\partial z} + F_z$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial r} + u \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu_e \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right] + 2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_e \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\rho \omega^2}{r} - \frac{2 \mu_e v}{r^2} - \frac{\partial p}{\partial r} + F_r$$

$$\rho \left(\frac{\partial w}{\partial r} + u \frac{\partial w}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_e \frac{\partial w}{\partial z} \right) + 2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_e \frac{\partial w}{\partial r} \right) - \frac{w}{r} \left(\rho v + \frac{\mu_e}{r} + \frac{\partial \mu_e}{\partial r} \right) - \frac{\partial p}{\partial z} + F_z$$

2.1.5 減圧酸素のトーチ内流れ計算

減圧酸素プラズマのトーチ内の流れ計算を試みた。本研究で主に用いている分散型プラズマは流入ガス回転速度を 100 m/s まで高めたもので、非常に不安定なものであり、 $k-\epsilon$ モデルを用いて乱流を扱う方法では扱えない非定常流れに属することがわかった。今回は定常流れとしてガス回転速度 5m/s までの解を得たので示す。(Figure 2.1 ,Figure 2.2)。

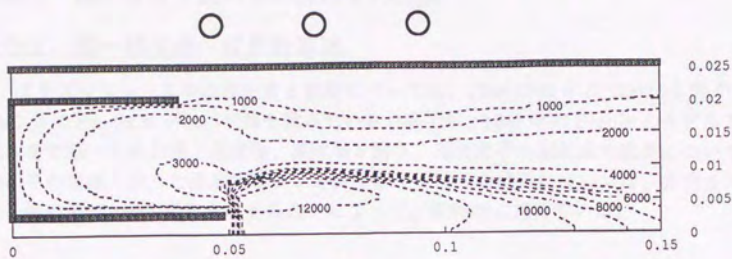


Figure 2.1: The temperature distribution of rf plasma. Power = 15kW, pressure = 200 Torr, swirl velocity = 5 m/s.

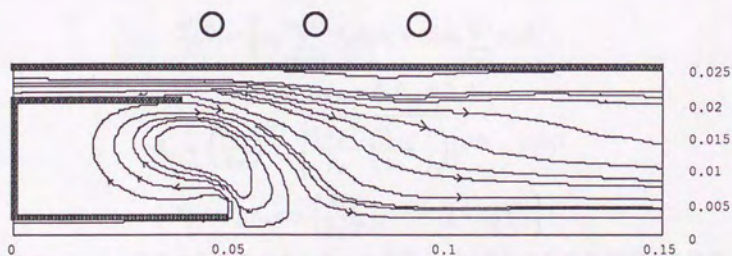


Figure 2.2: The stream line of rf plasma. Power = 15 kW, pressure = 200 Torr, swirl velocity = 5 m/s.

2.2 境界層中のクラスターの核生成・成長計算

2.2.1 熱プラズマ流れ中の微粒子の成長

2.2.2 均一核生成・成長計算法

プラズマフレーム中の核生成と成長については、1988, 1989年に Girshick 等が、1991年に Proulx 等が数値的解を試みている [10]–[19]。1991年の Proulx のモデルでは、まず第一に流れ場、温度場、濃度場を解き、超微粒子の核生成と成長については、その流線に沿った温度プロファイルで解く。粒子の成長については、自由ガス分子中の Brownian 凝集を考えることによって、統計的に求めている。

2.2.3 Fe 微粒子の核生成・成長計算

境界層での成膜種核生成/成長の、計算機シミュレーションによるモデリングを行い、実験結果と照らし合わせるによりクラスター核生成/成長の基礎を確立する。モデリングは S.L.Girshick 等 [9] に倣い、プラズマ中でのクラスター同士の合体、クラスターの蒸発を考慮に入れた、反応速度方程式を数値積分することにより、クラスターのサイズ分布を求める。用いる式は次のとおりである。

$$\begin{aligned}\frac{D\hat{n}_1}{Dt} &= -\rho_g \hat{n}_1 \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{1j} \hat{n}_j + \sum_{j=2}^{\infty} (1 + \delta_{2j}) E_j \hat{n}_j \\ \frac{D\hat{n}_k}{Dt} &= \frac{1}{2} \rho_g \sum_{j+j=k} \beta_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j - \rho_g \hat{n}_k \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{jk} \hat{n}_j \\ &\quad + E_{k+1} \hat{n}_{k+1} - E_k \hat{n}_k, k \geq 2 \\ \beta_{ij} &= \left(\frac{3\nu_1}{4\pi}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{6k_B T}{\rho_p} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j}\right)} (i^{1/3} + j^{1/3})^2 \\ E_j &= \beta_{1j} n_s \exp \left\{ \frac{A_1 \sigma}{k_B T} [j^{2/3} - (j-1)^{2/3}] \right\}\end{aligned}$$

ここで、 \hat{n}_i は i 原子からなるクラスターの濃度、 n_s は飽和蒸気圧に相当する濃度、 ρ_g はガス密度、 ρ_p はクラスター密度、 σ はクラスター表面張力、 A_1 はモノマー表面積、 ν_1 はモノマー体積である。

Fe 単元系において、クラスターの核生成成長計算を行なった。これまでの同様の計算は、冷却速度、 3×10^4 K/sec 程度のもについてなされていたが、これはプラズマフレームが自然に流れ、緩やかに冷却する時の実験結果に相当するもので、我々の成膜実験のように流れが基板に垂直に当たり強制冷却されるような条件のものではなかった。Figure 2.3, Figure 2.4, Figure 2.5 に結果をしめす。冷却速度

$3 \times 10^6 \text{K/sec}$ では、基板位置に相当する 1000K で、クラスターサイズは、1 原子の直径を 1 としたとき、10 以下であることがわかる。急冷中のピークサイズの変化を Figure 2.6, Figure 2.7 に示す。また Figure 2.8, Figure 2.9 は急冷過程における、全クラスターの表面エネルギーの総和を温度に対してプロットしたものであり、時間の経過は右から左である。冷却速度 $3 \times 10^6 \text{K/sec}$ では、基板到達時に相当する 1000K で、Fe の結合エネルギーの約半分に相当するエネルギーが未結合のまま残っていることになり、これが基板に到達したあとの成膜反応を活性化し、高速堆積に寄与する可能性があると考えられている。

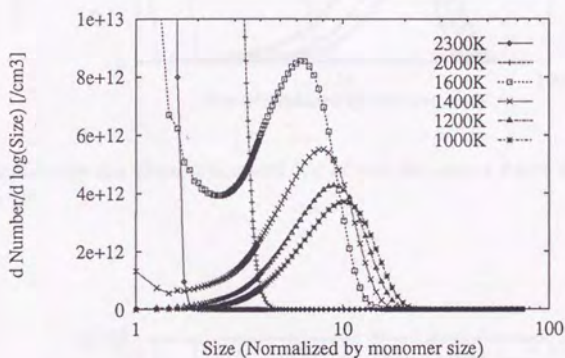


Figure 2.3: Cluster size distribution and its growth in plasma flame at a quench rate = 3×10^6 .

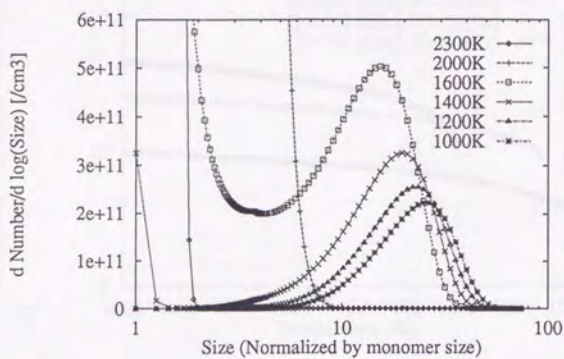


Figure 2.4: Cluster size distribution and its growth in plasma flame at a quench rate = 3×10^5 .

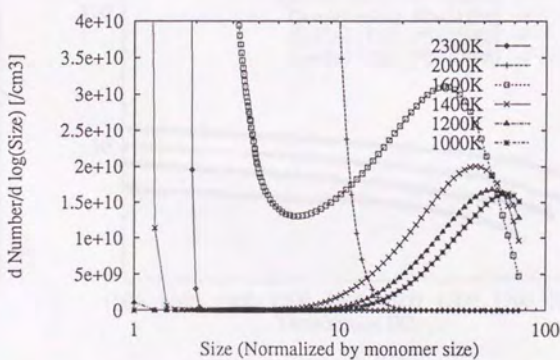


Figure 2.5: Cluster size distribution and its growth in plasma flame at a quench rate = 3×10^4 .

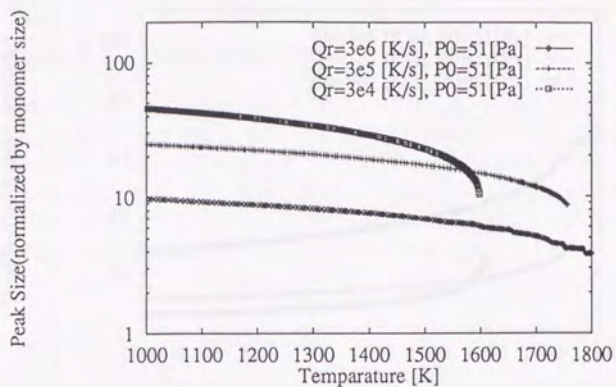


Figure 2.6: Calculated evolution of the peak size of Fe cluster during quench at various quench rates.

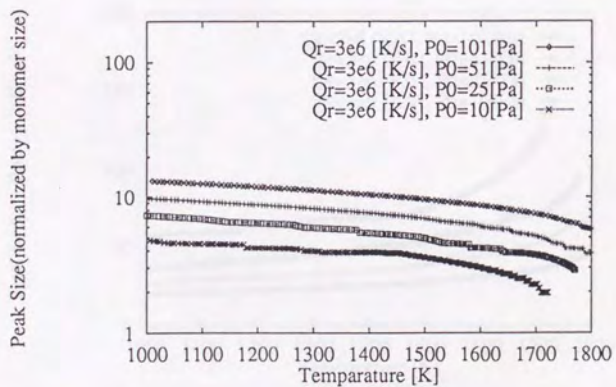


Figure 2.7: Calculated evolution of the peak size of Fe cluster during quench at various feeding rates.

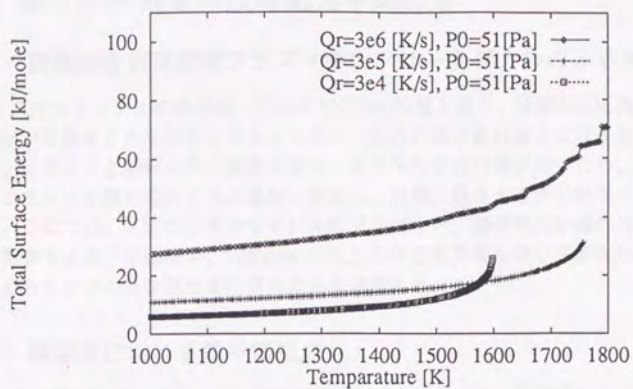


Figure 2.8: The total surface energy of Fe cluster during quench at various quench rates.

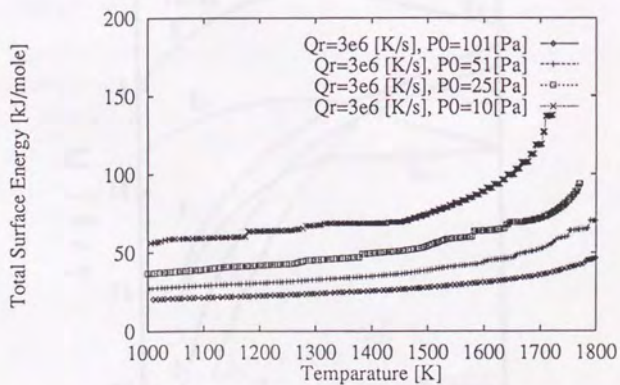


Figure 2.9: The total surface energy of Fe cluster during quench at various feeding rates.

2.3 原子状酸素量の反応動学的計算

2.3.1 誘導結合式高密度プラズマ中のフリーラジカルふるまい

プラズマフラッシュ蒸発法は、圧力が200Torr程度と高く、任意の反応性雰囲気での堆積が可能なことを特徴とする。しかし、圧力が高ければ確かに粒子密度は大きい、プラズマと基板の間の距離が長く、また平均自由行程が短いため、実際どれほどのラジカル種が冷却された基板に到達し、成膜に関与するかは簡単な問題ではない。ここでは、反応動学的なモデル計算を行ない、酸化物超伝導体の特性に大きく影響する原子状酸素が、200Torrの圧力の中で境界層を抜けて基板に到達するにはどのくらいの急冷速度が必要なのかを見積もる。

2.3.2 酸素系における熱平衡組成

反応動学的計算に先立って、酸素の平衡組成を計算する。酸素系における平衡定数の値は、十分そろっており質量作用の法則を用いて簡単に平衡組成を計算することが出来る。連立非線形方程式の解法にはBrent法を用い、東大大型計算機センターのFortran計算ライブラリーにあるcodeを使用した。結果をFigure 2.10に示す。

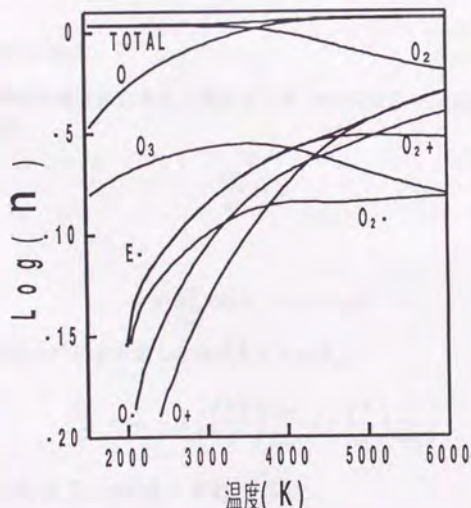


Figure 2.10: Equilibrium contents of oxygen system at various temperatures.

基板近傍の境界層直上のプラズマの温度は分光によると約 4000K と見積もられ、ここでは、大部分の酸素は原子状に解離していると考えられる。一方基板表面では 1000K まで冷却されるものとすれば、この温度での平衡組成では原子状酸素量は 10^{-8} atm とほとんど存在しない。もし存在するとすれば、境界層での反応が支配的である。また、オゾン量は 4000K では少ないが、1000K では O とほぼ同レベルになり、動的計算の結果によってはオゾンが支配的になることも考えられる。

2.3.3 高密度プラズマ中の気相種の反応動力学的計算法

$dx/dt = f(x, t)$ の形の常微分方程式をとく手法には、Runge-Kutta 法等が有名であるが、変数が多く、各微係数間の差が大きく、また同じ微係数でも時によって値が 10 桁以上も変動し、その予測が困難である気相反応の場合は、時間ステップの自動調整と後退差分を組み合わせた手法が有効である。ここでは、数値計算は、次の時間ステップの値をそれまでの値から補間多項式を用いて外挿値で予測し、また補間多項式から差分方程式を作って解を求め、得られた解と予測した値から、次の時間ステップを制御する Winslow の方法に [20]、気相反応の数値計算に適するように更に改良（緩和パラメータの導入。予測誤差の許容値を小さくする）を加えて計算した。

2.3.4 構成方程式

反応動力学の数値計算の構成方程式は文献 [91] にならい、反応速度方程式の最も基礎的な形式、

$$\frac{dy_i}{dt} = \omega_i$$

ただし

$$\omega_i = \sum_{j=k}^J k_j (\nu'_{ji} - \nu_{ji}) \prod_{l=1}^I y_l^{\nu_{jl}}$$

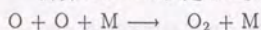
に、堆積膨張の効果を考慮した次式をもちいる。

$$\frac{dy_i}{dt} = \omega_i - y_i \left\{ \left(\frac{kT}{P} \right) \sum_{i=1}^I \omega_i + \left(\frac{1}{T} \right) \frac{dT}{dt} \right\}$$

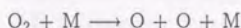
2.3.5 主な酸素系の解離・再結合反応

計算において、O, O₂, O₃ の存在とその間の結合解離反応を考慮した。

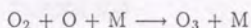
計算において仮定した反応式とその速度定数を以下にまとめる。



$$k_1 = 1.3 \times 10^{-24} T^{-2.5} \quad (\text{cm}^6 \text{molecule}^{-2} \text{sec}^{-1})$$



$$k_2 = 1.6 T^{-2.5} \exp(-59380/T) \quad (\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{sec}^{-1})$$



$$k_3 = 4.8 \times 10^{-35} \exp(500/T) \quad (\text{cm}^6 \text{molecule}^{-2} \text{sec}^{-1})$$

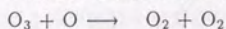


$$k_4 = 4.13 \times 10^{-10} \exp(-11430/T) \quad (\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{sec}^{-1})$$

2.3.6 プラズマフラッシュ蒸発法における原子状酸素濃度の計算

上式中の反応速度定数の値は、 $M=\text{O}_2(k_1, k_2, k_3), M=\text{Ar}(k_4)$ の値であり、これらは本来非反応衝突粒子 M の種類別に定義されるものである。

粒子 M の種類の違いによる、 $\log(k)$ のずれは最大 1 にも達する。しかし、 $\log(k)$ の測定値自体のばらつきもこの程度存在するので、ここでは M は粒子種を問わないとして [M] には全粒子濃度を用いた。またオゾンに関する 1000K 以上のデータ及び、酸素の 2000K 以下のデータは信頼される測定データが無いので外挿値を用いることにした。文献 [93] によると外挿による誤差は、オゾンにおいて $\text{factor}=3(1000\text{K})$ 、酸素において $\text{factor}=5$ 程度である。また、オゾンには反応



及びその逆反応



が存在するが、該当する温度での信頼できるデータはなく、またオゾン及び [O] の濃度を考慮した場合、せいぜい k_4 の定数が $\text{factor}=2$ 変わる程度だと思われるので、これも無視した。

計算条件

ガス温度は境界層直上で 4000K、基板表面上で 1000K、冷却は位置にたいして直線的であると仮定する。また、反応速度式中に含まれる M は、前節でも述べたが、ここでは M は粒子種を問わないとし、 $[M]$ には全粒子濃度を用いる。境界層の厚みは目測により、1mm 程度と判断される。このときのガス流速は、図では境界層に到達前で約 10m/sec であるが、対応する実験が分散型プラズマであること及び、境界層中の減速を考慮して、5.0m/sec, 0.5m/sec, 0.05m/sec の 3 種について計算で結果を比べた。

冷却速度依存

Figure 2.11 にそれを示す。ガス流速が一桁上昇又は境界層厚みが一桁薄くなると原子状酸素量の基板到達量はほぼ、一桁上昇していることがわかる。また、オゾン濃度も原子状酸素濃度も、平衡組成では温度が下がるに従って下がるが、動的計算結果ではオゾンは逆に上昇している。これは平衡組成よりも過剰な O 原子によって $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ の反応がすすみ、また O_3 の生成、消滅反応は O 原子のそれに比べ遅く、非平衡性が強くあらわれ、分解よりも温度下降による生成の方が上回っているからと考えられる(実際温度下降が終わった領域では O_3 濃度はゆるやかに下降を始める)。計算結果は体積当りの濃度なので、これを基板面に到達する flux に換算するには、垂直速度成分 v_z を乗じなくてはならない。 v_z として単純に流速を用いると、flux 量は $10^{16} \sim 10^{20}$ atoms/sec \cdot cm 2 と計算される。

圧力依存

次に、“大気圧に近い反応性雰囲気”における“高い圧力”が非平衡種の量にどのように影響するか調べる目的で原子状酸素濃度の圧力依存性を調べた。原子状酸素濃度は、圧力の他にも、境界層厚さ、ガス流速によって変化し、これらの条件はお互いに関係しているため、実際に圧力のみを独立に変化可能かどうかという問題は残るが、ここでは境界層厚み 1mm、流速 0.5m/sec の条件を一定とした場合について、全圧依存性を計算した。結果は Figure 2.12 のようになり、圧力の増加に従い、全粒子数は増えるが、原子状酸素の量はむしろ減少している。これは、平均自由行程の減少による非平衡種の短寿命化が起きていると考えられる。ただし、この結果は大気圧付近で境界層厚と流速を固定した場合の計算結果であり、圧力変化に伴う境界層厚みの変化等は考慮してない。

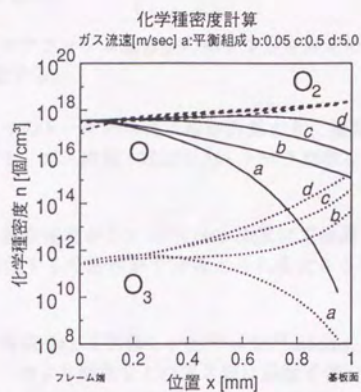


Figure 2.11: Calculated atomic oxygen concentrations in boundary layer at various flame velocities.

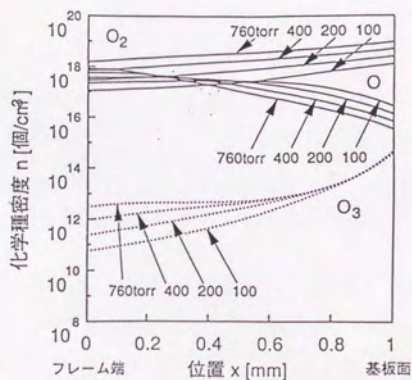


Figure 2.12: Calculated atomic oxygen concentrations in boundary layer at various pressures.

2.4 本章のまとめ

本章では、プラズマフラッシュ蒸発法のポテンシャルをモデリングによって解析した。主な結果を列記する。

1. 減圧酸素プラズマのトーチ内の流れ場が計算でき、境界層における急冷速度・原料濃度場などを、ガス流量・電源出力・トーチ形状などより計算する準備が整った。
2. 境界層における急冷速度が $3 \times 10^6 \text{ K/sec}$ 程度にて金属 Fe などの固体原子は、成膜反応を活性化する可能性が十分考えられる大きさで基板に到達すると予想された。
3. 基板到達原子状酸素 flux を計算し、 $10^{16} \sim 10^{20} \text{ atoms/sec} \cdot \text{cm}^2$ が実現できると予想された。これより酸素などのガス種は高粒子密度にも関わらずある程度の非平衡度を保ったまま基板に到達することが予想された。

Chapter 3

基板に到達する成膜粒子の特性評価

3.1 ミクロトレンチ法によるクラスターサイズ測定

本法においてある条件下では、クラスターから高品質膜が堆積し、超高速堆積・低温堆積などの可能性があるとしている。しかしクラスター成膜の優位性を議論する前に、まずそのクラスターのサイズが我々が考えているようなサイズかどうか、それ以前に本法において実際に膜が出来る条件で気相中でクラスターが生成しているか、しているならどのような条件範囲かを確かめる必要がある。本節では、これらを確かめることを目的とする。

3.1.1 クラスターサイズの意味するもの

クラスターの状態を表す量としては、組成、エネルギー状態（平衡状態ならばその温度）、電荷、不対電子の有無など、様々であるが、なかでもクラスターサイズは、サイズ効果の目安、拡散距離、表面エネルギー、核の臨界サイズ、エネルギー、質量、反応性と直接関係する最も基本的な量と考えられる。本論文ではクラスターのあるサイズをもった原子の集まりとして扱うことにする。

3.1.2 低真空領域におけるサイズ測定とこれまでの方法

分子・クラスターサイズの測定法として、QCM、TOF-MASS、Mie 散乱、フロンホーファー散乱、レイリー散乱などが挙げられる。

しかし、本プロセスで用いるためには、低真空度、粒子サイズの変化が大きい、粒子密度が小さい、反応性が高い、密度、サイズが境界層で大きく変化するなどで用いることができない。そこで、以下のようなクラスターサイズ測定法を開発して用いた。

Si ウエハー上に加工された、幅約 $1\mu\text{m}$ のトレンチ上に堆積した膜プロファイルは、超 LSI 技術の発展のためによく研究されており [21]–[28]、これを利用して反応種のサイズを求める手法は Kim 等により AlN 等において報告されている [29][30][31]。これらの手法は全て、ある種の閉じられた空間 (キャビティー) 内に反応種を拡散させ、それによって生じる膜プロファイルが拡散係数と付着確率のバランスによって決まり、気体中の相互拡散係数がそのサイズに依存することに基いている。すなわち、膜プロファイルは反応気相種の 1 次元拡散 (拡散係数 D で表される) と、気相種が壁に吸収されていく速度 (反応係数 k で表される) によって、次の関係によってきまる。ここで C は気相種のガス中の濃度、 l は位置座標である。

$$D \frac{d^2 C}{dl^2} = kC$$

ここで k は付着確率 η によって

$$k = \frac{\eta v_T}{4 - 2\eta}$$

置き換えられるとしている。 v_t は、気体ガス分子の平均速度

$$v_t = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M_B}}$$

である。拡散が粘性流領域で起こるならば、付着確率 D とガス分子のサイズ d_B の間には、次の気体中の相互拡散式が成り立つ。

$$D = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k_B^3}{\pi^3}} \left(\frac{1}{2M_A} + \frac{1}{2M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{T^{3/2}}{P \left(\frac{d_a + d_b}{2} \right)^2}$$

以上により、膜プロファイルと付着確率が求まれば、クラスターサイズを導出することができる。また、付着確率 η は、トレンチ内のクヌーセン拡散流より独立に求めることができる。この際必要となる条件はトレンチの幅 W がクラスターの平均自由行程 λ より十分小さいことである。

Kim 等は付着確率をもとめるのにサイズ $1\mu\text{m}$ のトレンチを用い、一方、拡散係数を求めるには、 $\lambda \ll W$ の粘性流を仮定できる大きなキャビティが必要であるため長さ 50cm の円筒管内の強制拡散より拡散係数を求めている。

我々はこれをプラズマ中の成膜反応に応用できるように大きなキャビティーを 1cm 程度まで縮小して用いる Macro Micro Cavity 法 (MMC 法) を用い、クラスターサイズ計測を試みた。

3.1.3 MMC 法によるサイズ測定

MMC 法は本来マイクロトレンチとマクロトレンチを組み合わせて用いる手法で、表面反応と気相反応を分離し、 $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ から SiC_x への反応過程を特定するため

に Hong 等によって開発されたものであるが、我々は、粘性流域と分子流域との両方の膜プロファイルを得るためにこれを用いる。詳細は、Figure 3.1 のように、Si 基板上にパターンニングした幅、深さ共に $1\mu\text{m}$ 程度の溝をマイクロキャビティーとし、この Si 基板とカバーとの間に形成される 0.1mm 程度の間隙をマクロキャビティーとする。これを開口部がプラズマの流れに平行になるように設置する。ここで次を仮定する。以下特に言及しない場合、クラスターとは、基板到達時のものを指し、

MMC(Macro - Micro Cavity) method

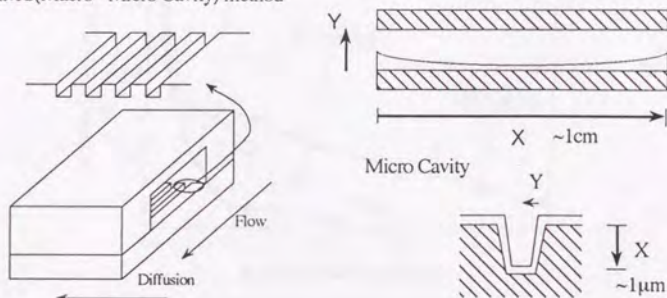


Figure 3.1: Schematic illustrations of Microcavity and Macrocavity.

成膜反応に関与するものだけを指すものとする。

1. クラスターはマクロキャビティーに入り込むまでの間に十分成長しており、クラスターの数・大きさは、キャビティー内では変化しないものとする。
2. クラスターサイズ分布は、ピークを一つのみもつ素直な分布で、一つの代表値で十分その性質を表せるものとする。
3. 多元系においても、主要なクラスターは1種類のみとする。
4. マクロキャビティー内のクラスターが他の粒子と衝突し向きを変えるための平均自由行程は、マクロキャビティーの大きさに比べて十分小さく、従って、クラスターの運動はマクロキャビティー内のガス拡散によって支配される。

開口部より入り込んだクラスターはキャビティー内を拡散し、内壁に堆積するが、マイクロキャビティー内の分布より付着確率が、マクロキャビティー内の分布よりクラスターの拡散係数が得られる。さらに拡散係数から、クラスターサイズが見積もられる。

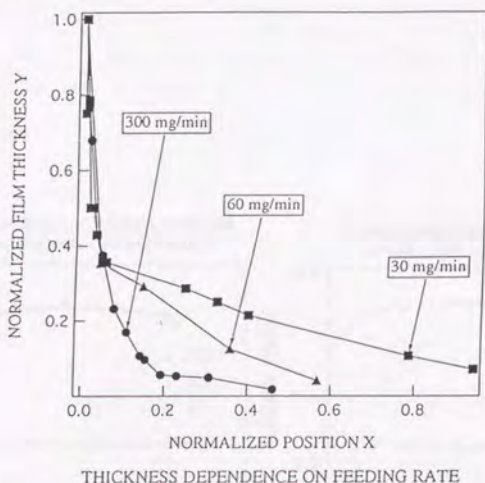


Figure 3.2: Normalized film thickness profile of YBCO deposited in the macrocavity at various feeding rate.

本法を用いて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜の堆積種のクラスターサイズを求めることを試みた際の Figure 3.2 にマクロキャビティー内の膜厚の分布例を、Figure 3.3 にマクロキャビティー内の組成分析の結果を示す。原料供給速度を変えると膜厚分布に差ができることより、原料がクラスター化しており、原料供給速度によりことなった大きさをとることが示唆される。また、マクロキャビティー内の膜には、拡散距離に対して組成の変化がみられなかった。これは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系に関しては、クラスターは1種類の組成を持っていることを示すものである。

しかし、マイクロキャビティー内の分布からは自己無撞着な結果は得られなかった。これはクラスターがマクロキャビティー内を拡散中に凝集しサイズ変化を起こすことを防げないこと、さらにマクロキャビティーが境界層の厚みに対して小さくないため実際に膜に到着する時のクラスターサイズを必ずしも反映していないためと考えられる。

これらは、全てマクロキャビティーのサイズが大きいに起因する。これを改善するために、マクロキャビティを用いず、マイクロキャビティのみからクラスター

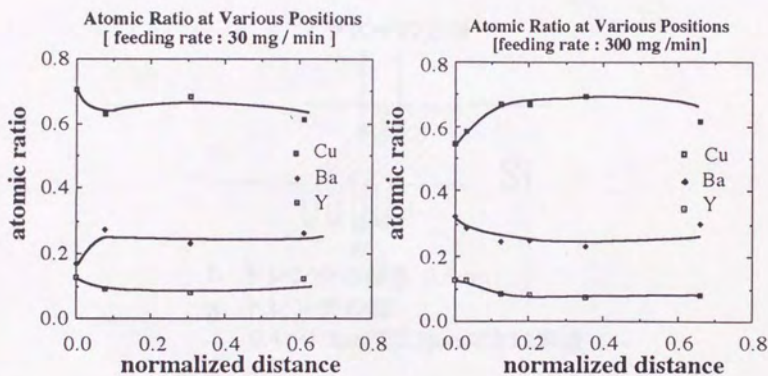


Figure 3.3: The dependence of the composition on diffusion distance. $R_s = 30$ mg/min and $R_s = 300$ mg/min.

サイズを求める手法を新たに開発した。

3.1.4 ミクロトレンチ法

本法による膜堆積において基板の代わりに、トレンチが刻まれた Si 基板を設置し堆積を行なう (Figure 3.4)。トレンチに堆積された膜プロファイルよりクラスターサイズと付着確率がもとまる。成膜種を支配する境界層を基板がおかれた時と全く同様に保てるため、完全に堆積条件のクラスターサイズと付着確率の測定が可能である。

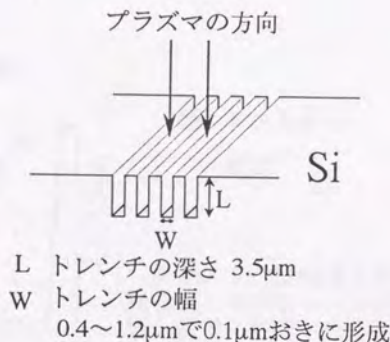


Figure 3.4: Schematic illustration of micro trench method.

以下原理を説明する。Figure 3.5 で示すように、クラスターはガス分子との衝突くり返ししながらトレンチ内を拡散し内壁に付着するものとする。

粘性流のガス拡散をさせるキャビティーとして、幅 $1\mu\text{m}$ 程度、深さは膜プロファイルが底に達しないに十分長いトレンチを用いる。新たな仮定として、(1) クラスターがクラスターに衝突するまでの平均自由行程 λ_{cc} はクラスターの濃度が低いため非常に長く $\lambda_{cc} = \text{数 mm} \gg W$ で実質上この衝突を考慮する必要がないが、トレンチ内には 200Torr の O_2 が同時に存在し、クラスターが O_2 と衝突する頻度は非常に高く、例えばサイズ 7nm のクラスターに対して平均自由行程 $\lambda_{co} \approx 1 \times 10^{-10}\text{m}$ である。このため、トレンチ内でも相互拡散の式がなり立ちトレンチをマクロキャビティー

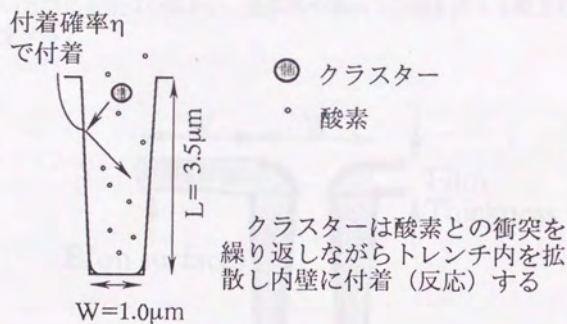


Figure 3.5: Schematic of cluster deposition inside micro trench.

として利用して良い。(2) (1) の場合トレンチ内ではクヌーセン拡散を仮定できないので、他の方法で η を求める必要がある。ここではトレンチ外の膜厚を用いる。

このようにトレンチ外の膜厚が付着確率に対する情報を持っていることに注目すると、トレンチ付近の情報のみからクラスターサイズを求めることができる。(2) について次節で詳しく説明する。

3.1.5 A/B 比の解析的評価

Figure 3.6 はトレンチに堆積した膜プロファイルの模式図である。ここでトレンチ外の膜厚 B は η にほぼ比例するがトレンチ内では壁との衝突の機会が表面より多いことから衝突の堆積物の総量 A は η にさほどよらないと思われる。このことから A/B より η を推定できると考えた。トレンチ内で壁に衝突する粒子はその場所での粒子の flux に比例し、衝突したもののうち η が付着し残り $(1-\eta)$ はトレンチの浅い方向と深い方向に半数づつ向かい、壁以外の場所で方向を変える粒子の数は無視できると仮定する。

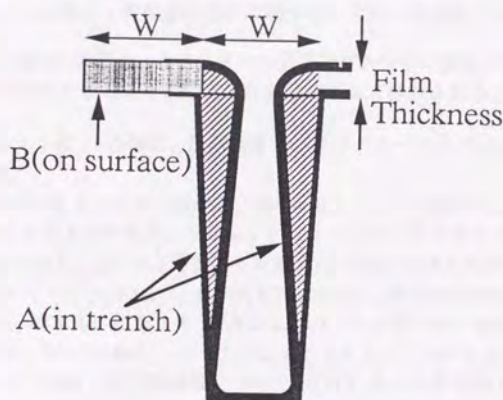


Figure 3.6: The ratio (A/B) of volumes deposited in trench (A) and on surface (B).

トレンチ底まで達する粒子はわずかである場合、 A/B はトレンチの形が変わらない堆積初期の場合解析的に η だけの関数

$$A/B = \frac{2}{\eta + \sqrt{\eta}} \quad (1)$$

となる。実際には、トレンチ内の他の粒子との衝突による散乱を考慮する必要がある。また膜厚が厚くなった時のトレンチ入口の狭まりの影響を考慮する必要がある。モンテカルロシミュレーションの結果と比較することから η を見積もることにする。

3.1.6 A/B 比のモンテカルロシミュレーションによる評価

A/B 比を入口の狭まりに対して求めるために、粒子の軌跡を追跡するモンテカルロシミュレーションを行なった。このシミュレーションで用いた仮定は次の通りである。

1. クラスターはトレンチ内ではガス分子とのみ衝突し、クラスター間の衝突は考えない。
2. ランダムな方向から飛来したクラスターは、定められた平均自由行程となるように分布した距離飛行し、ガス分子又は壁と衝突する。
3. 壁と衝突した場合、付着確率 η で壁に付着する。
4. 付着しなかった場合、衝突前の方向に関係ない方向に再蒸発する。
5. ガス分子と衝突した場合、クラスターの質量とガス分子の質量できまる定められた最大反射角となるように分布した角度に従って散乱される。

シミュレーションは、 η の他に、堆積膜厚 B 、クラスターサイズ d_c をパラメータとして行なった。

Figure 3.7 中のラインはその結果を、各 $\eta = 0.3 \sim 1.0$ における A/B の値を B に対してプロットしたものである。シミュレーションにおけるクラスターサイズは、 $d_c = 7\text{\AA}$ を仮定してある。 $d_c = 70\text{\AA}$ も計算したが A/B の値にはほとんど変化はなかった。クラスターサイズは (a) $d_c = 1$ (b) $d_c = 10$ (YBa₂Cu₃O_{7-x} の 1 cell の体積の球の直径 7\AA を単位とする) である。これより A/B は d_c にほとんど寄らず、堆積膜厚に対して単調に減少する。図中は▲は、 $\eta = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0$ について式 (1) をプロットしたもので、この値は、各付着確率について A/B を $B \rightarrow 0$ に外挿したものと良く一致する。

3.1.7 トレンチ内膜厚の減衰比によるクラスターサイズの導出

拡散を仮定することにより、トレンチ内の膜厚 t の分布は深さ x に対し L をトレンチの深さとする、

$$t(x) = T_0 \frac{e^{h(x/L)} + e^{-h(x/L)}}{e^h + e^{-h}}$$

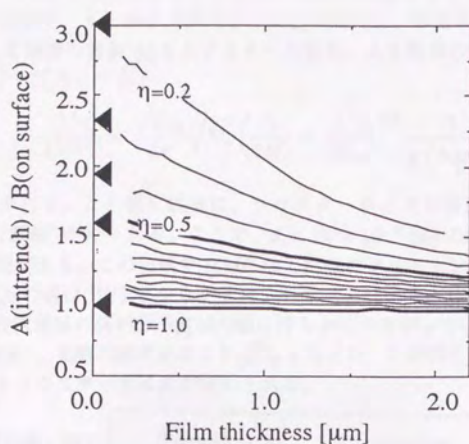


Figure 3.7: Estimation of A/B as a function of film thickness and sticking probability by Monte Carlo simulation.

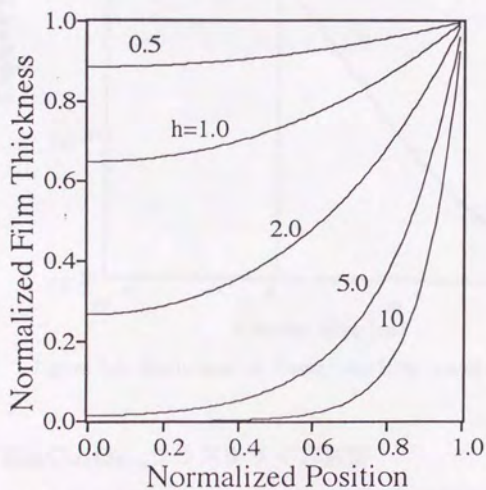


Figure 3.8: Calculated film thickness profile in the trench at various h .

となり、シーレ数 h で表される。この式を膜厚の関数としてプロットしたものを Figure 3.8 に示す。 h とクラスターサイズ d_c の間には、 W をトレンチの幅、 T を基板温度、 M_o を酸素の質量 M_c をクラスターの質量、 d_o を酸素の衝突断面積に等しい円の直径、 P を圧力とすると

$$\frac{L^2\eta}{h^2WT} = \frac{\sqrt{2}k_B}{3\pi} \sqrt{M_c} \left(\frac{1}{2M_o} + \frac{1}{2M_c} \right)^{1/2} \frac{1}{P \left(\frac{d_o+d_c}{2} \right)^2}$$

の関係が導かれる。この値を縦軸に、クラスターサイズを横軸にプロットすると Figure 3.9 (細線) が得られる。ここで、 $d_c < 10 \times 10^{-9}$ [m] の時は、粘性流を仮定するのは無理がある。この領域で MMC 法と同様にクヌーセン流 (分子流) を仮定すれば、 $\frac{L^2\eta}{h^2WT}$ の値は W/T となりクラスターサイズによらない。そこで、この中間領域では粘性流領域の値が分子流域の値に滑らかにつながっていくと考える (Figure 3.9 中、太破線)。実際の膜厚分布より $\frac{L^2\eta}{h^2WT}$ をもとめ、この図を縦軸から横軸にたどることによりクラスターサイズが求められる。

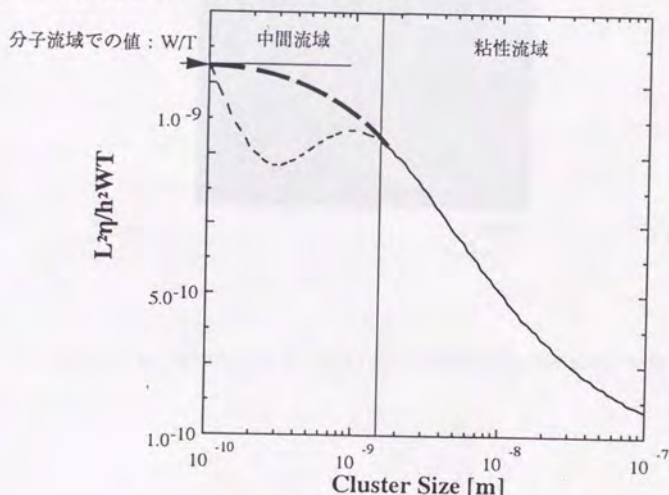


Figure 3.9: Estimation of cluster size from h and η .

3.1.8 YBa₂Cu₃O_{7-x} クラスタサイズ測定

マイクロトレンチ法により YBa₂Cu₃O_{7-x} 成膜条件での基板到達時のクラスターサイズ及びその付着確率を評価した。トレンチが刻まれた Si 基板の温度は、Si と

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の拡散を防ぎ、またトレンチ内のプロファイルに結晶の異方性の影響がでるのを避けるために、基板温度を出来るだけ低く 530°C に設定した。Figure 3.10 に堆積した代表的トレンチ断面図のSEM写真をのせる。これらより A/B を求め、シミュレーションの結果と比較し、付着確率を求めた (Figure 3.11)。一方トレンチ内部の膜プロファイルを Figure 3.8 にフィッティングすることにより h を求め (Figure 3.12)、Figure 3.9 よりクラスターサイズを求めた。Figure 3.13 に付着確率、Figure 3.14 にクラスターサイズの原料供給速度、基板トーチ間距離依存性を示す。この値は本法で測定した場合得られる値であり、実際の分布を代表しているというよりも参考値として考えることにする。

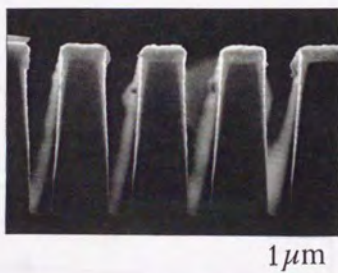


Figure 3.10: SEM image of YBCO film deposited in the micro trench.

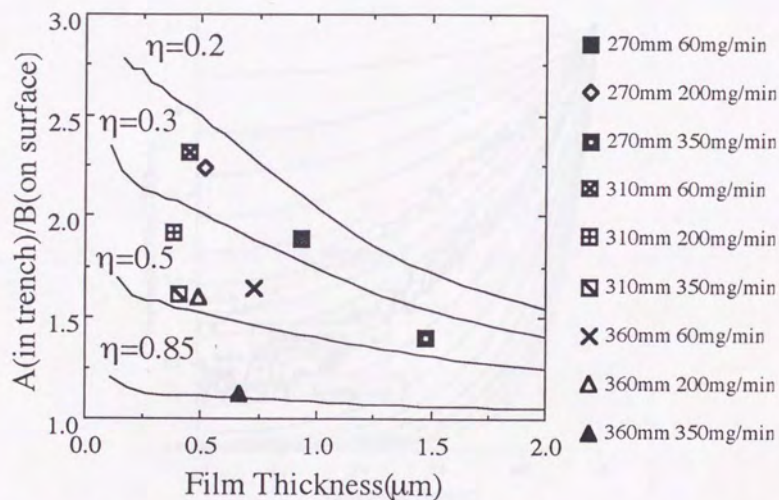


Figure 3.11: Estimation of sticking probability of cluster of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ deposition. ($T_s = 530^\circ\text{C}$).

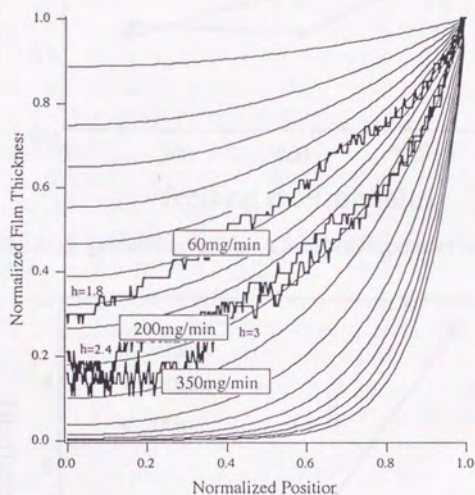


Figure 3.12: Estimation of h from film thickness profile in micro trench. ($L_t = 310$ mm, $T_s = 530$ °C).

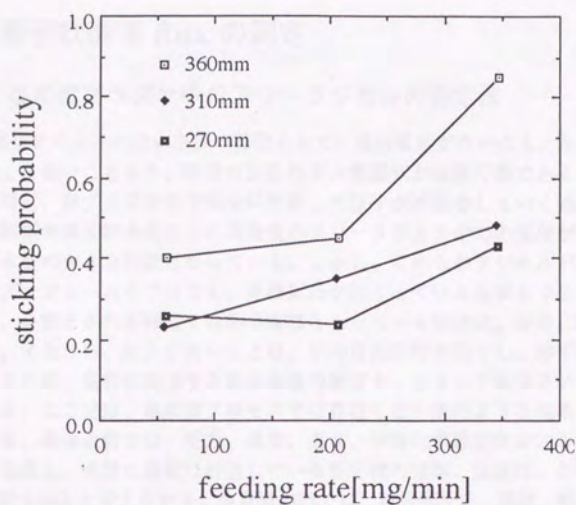


Figure 3.13: Sticking probability of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ cluster at various powder feeding rates.

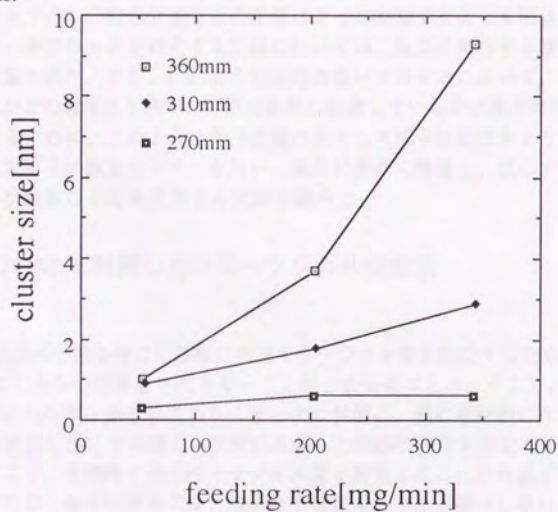


Figure 3.14: Cluster size of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ cluster at various powder feeding rates.

3.2 原子状酸素 flux の測定

3.2.1 高密度プラズマ中のフリーラジカルの測定法

他の真空プロセスにない本法の特徴として、露出電極がないこと、及び作動圧力が 200 Torr と高いことより、任意の反応性ガス雰囲気が使用可能であることが挙げられる。特に、熱プラズマ中で完全に解離した原子が再結合していく過程で存在する原子状酸素や原子状水素などの高密度のフリーラジカル中での堆積が可能であることは、本法の大きな特徴となっている。しかし、これらのラジカルが、プラズマ及びプラズマフレーム中ではなく、堆積反応が起こっている基板上で必要とされる場合など、必要とされる時点では非平衡種となっている場合は、寿命に注意する必要がある。すなわち、圧力が高いことは、平均自由行程を短くし、非平衡種の寿命を短くするため、基板に到達する非平衡種の密度を、かえって減少させてしまう可能性がある。ここでは、高真空プロセスでは存在しない次のような現象を考慮する必要がある。基板近傍では、圧力、温度、流れ、平衡化学種密度が大きく変化する境界層が発達し、実際に基板に到達している反応種の種類、濃度は、この境界層によって支配されると考えられる。境界層内部では、再結合反応、温度、粒子密度、熱伝達係数、粘度等が互いに関係して変化し、温度勾配の激しい本プロセスのような環境ではこの変化を正確に予測することは難しい。また本プロセスでは、この境界層は 1 mm 程度であり、発光分光などの手法によって実測することも困難である。しかしながら、本プロセスを確立する立場においては、反応に関与する種の形を調べることは重要であり、また、このような圧力の高いプロセスにおいて、境界層の中で非平衡種がどの程度生き残り、実際に基板に到達しているかは最大の興味である。これを調べるために、このような非平衡種の例として原子状酸素をとりあげ、QCM を利用した原子状酸素センサーを用い、実際に基板に到達し、反応する非平衡種である原子状酸素の flux を実測する実験を試みた。

3.2.2 QCM を利用したフリーラジカル測定法

原理

実際の成膜時と同条件にて基板に到達するラジカル量を測定するためには、厚さ 1mm 程度でしかない境界層を乱さないことが必要条件である。そこで、ここでは、基板と同形状の平膜を基板の代わりに流れ中に設置し、膜に選択的にラジカル種が反応する効果 [32] [33] を利用し、実際に反応した気相種の量を測定する手法をとった。これにより、成膜時と同条件でラジカル量を測定することが可能である。具体的に今回測定した原子状酸素では、酸素分子は銀をほとんど酸化しないが、オゾンや原子状酸素では銀は急速に反応し、酸化銀ができる [32]。銀をプラズマフレーム

中に設置することによって境界層を抜けてきた原子状酸素（又はオゾン）のみを選択的にトラップしその量を測れば、実際に基板に到達する量を知ることが出来る。水晶発振器の発振周波数が、水晶の表面につく微量の質量によって変化することを利用した膜厚計、Quartz Crystal Microbalance(QCM) を利用すれば、数 ng/cm^2 のオーダーの重量変化を測定することが出来、酸化銀 1 原子層の重量変化を十分検出し得る。

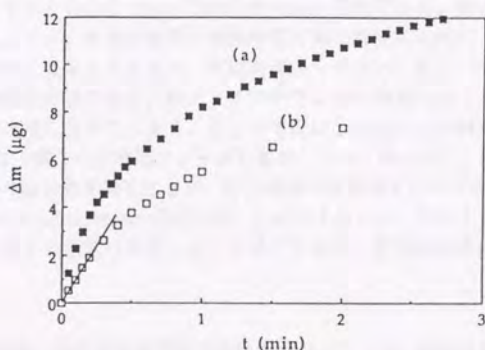


Figure 3.15: Change in mass of the silver as a function of atomic oxygen beam exposure time. The line indicates the initial slope (ECR plasma).

ECR プラズマへの応用例

これまでに、20mTorr 程度の圧力で発生させた ECR プラズマにおいて、このような手法で膜に到達する原子状酸素の量を評価した実験例がある [34] ~ [37]。ここで簡単にその手法を紹介する。QCM 上に銀膜を付けその原子状酸素による重量変化を in situ で測定する。銀表面でトラップされた酸素原子は、銀基板内部へ拡散していく。その拡散速度は銀内部の酸素濃度の増加に伴い次第に減少していくが、表面の反応及び拡散速度が、銀原子の到達速度より大きい間は重量変化は時間にたいして直線的となり、逆に拡散速度が律速するようになると、変化は平方根的となる。前者の傾き（以下 initial slope とする）より、銀原子の到達速度を見積もることが出来る (Figure 3.15)。V. Matijasevic 等はこの手法により 20mTorr の ECR プラズマ

における原子状酸素 flux を 10^{15} atoms/cm²·sec と見積もり、膜に到達する全酸素量の 10% 程度が原子状であるとしている [34]。実際には、到達しても反応せずに逃げていく原子酸素もあるであろうから、この方法はかなり under estimate であるといえる。しかしながら、かりにすべての酸素が原子状であったとしても誤差は 1 桁以内である。

本法への応用

ここで、この手法を熱プラズマに応用するために修正した部分について述べる。まず、熱プラズマでは原子状酸素量は ECR にくらべて 4 桁も圧力が高く、同様に flux も高いとすると initial slope の時間は 1msec 程度になる。従って、測定には高速性が要求されるが、水晶振動数の測定精度は測定時間に比例し、1 サンプル当りの測定時間が短くなることにより、有効桁が得られない。もう一つの問題は、水晶の振動数の温度依存性である。熱プラズマ中で in situ 測定をおこなえば、プラズマの熱の影響を直接に受けてしまう。そこで今回は、in situ での測定は断念し、高速シャッターにより銀を一定時間フレームに露出したあとに取り出し、温度湿度管理された場所で水晶の振動数を測ることで、露出前後の重量差を求めることにした (Figure 3.16)。これでは initial slope は求めることができないが、少なくとも実際反応している分よりは原子状酸素は到達しているはずであり、最低値は求められる。

測定条件

酸素の銀内部への拡散律速領域を使いたくないことと、温度変化による酸化の反応速度のばらつきを避けるためには、露出時間をできるだけ短くする必要がある。一方短過ぎると、シャッターの厚み分のプラズマの流れが確定しないうちに測定が終わってしまい、実際の堆積条件とはかけ離れてしまう。また、特に分散型プラズマの場合は時間に対してプラズマ自体かなり変動しており、露出時間がその変動の周期よりも短いとその影響を直接受けてしまい、測定値のばらつきの原因となってしまう。分散型プラズマを 1/1000sec のシャッタ速度で撮影した写真 (Figure 3.17 (a)) では、プラズマはかなり不均一にみえるが、1/60sec のシャッタースピードで撮ったフレームの写真 (Figure 3.17 (b)) では発光のゆれが見えないことから、露出時間は 18msec 程度で十分と考えられる。試行錯誤の結果 10msec を用いた。シャッター速度は、非接触式の光センサによって測定前と測定後に測り、8msec から 10msec の範囲内にあることを確認した。

3.2.3 プラズマフラッシュ蒸発法における原子状酸素 flux の測定

主な測定結果を Table 3.1 に示す。

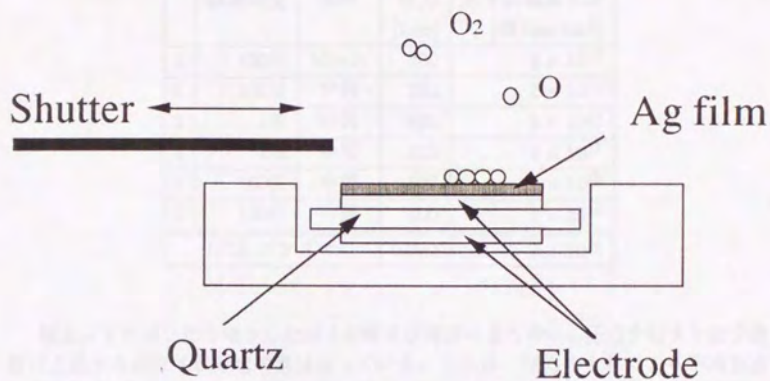


Figure 3.16: Schematic diagram of atomic oxygen sensor using a silver-coated quartz-crystal microbalance (QCM).

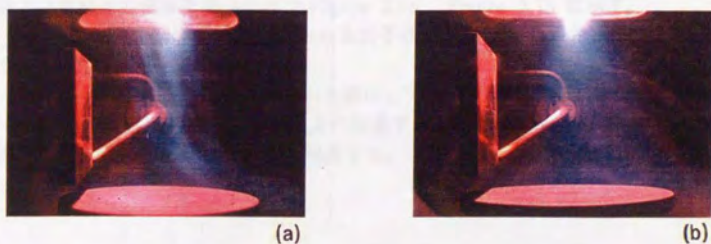


Figure 3.17: Photographs of dispersion type plasma flame under the conditions of shutter speed of (a)1/1000sec (b)1/60sec.

Table 3.1: Atomic oxygen flux in various plasma flame.

	酸素濃度	flow	圧力 [torr]	原子状酸素 flux [個/sec·cm ²]
1	100%	ビーム	200	5×10^{18}
2	100%	分散	200	2×10^{18}
3	1%	中間	200	2×10^{16}
4	2%	中間	200	1×10^{17}
5	100%	中間	107	5×10^{18}
6	100%	中間	400	1×10^{18}
ECR プラズマ			0.002	2×10^{15}

酸素／アルゴン比を増やしたほうが原子状酸素の量も多い。圧力を増すと粒子密度は上昇するが原子状酸素の量は減っている。これは、圧力の上昇により平均自由行程が短くなって寿命が短くなった効果よりも、単にプラズマフレームが短くなって、酸素センサーの位置まで届かなくなった効果が大きいと思われる。ビーム型と分散型では、ビーム型の方が、flux が大きかった。酸素 100% の 200Torr の分散型プラズマにおいて、原子状酸素 flux の値、 2×10^{18} atoms/cm²·sec ビームタイプでは 5×10^{18} atoms/cm²·sec の値を得た。この値は ECR プラズマ [34] と比較して 3 桁程高い。またこの値は、2 章モデリングで得た値の垂直速度成分 $V_z=50$ cm/sec のものとはほぼ対応している。仮に境界層内部の温度分布が基板と完全に平衡であると仮定すると、境界層内の z 方向の速度成分はこの程度であると見積もることができる。また、Table 4.11 で示される代表的超伝導堆積条件にて、原子状酸素量の位置および電源出力依存を調べたので Figure 3.18、Figure 3.19 に示す。

最後に、他の超伝導堆積に用いられる原子状酸素ソース [38] [39] [40] との比較を Figure 3.20 にまとめる。

この 1×10^{19} atoms/cm²·sec という値は、プラズマガスとしてトーチに導入する 40 SLM の酸素ガスのうち QCM 上に到達する酸素の少なくとも 7% が基板上に到達し実際に銀膜と反応したことに相当する。

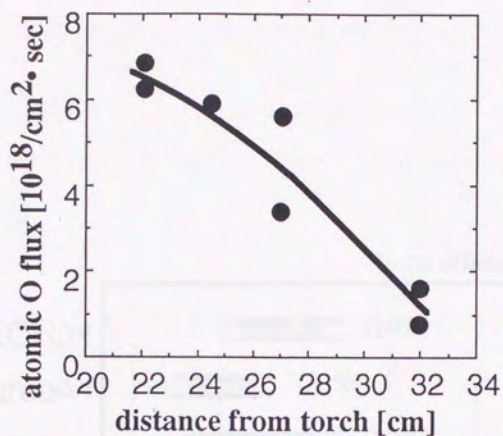


Figure 3.18: Dependence of atomic oxygen flux on the length between torch and substrate.

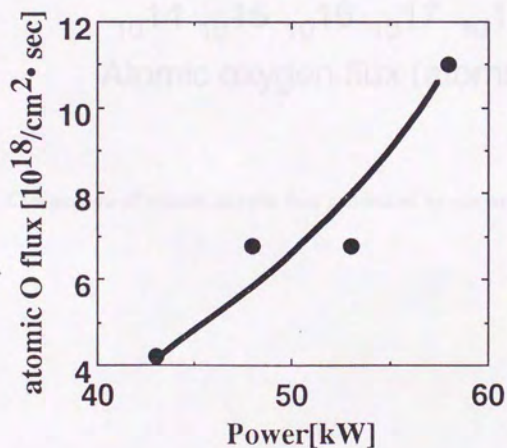


Figure 3.19: Dependence of atomic oxygen flux on the RF-power.

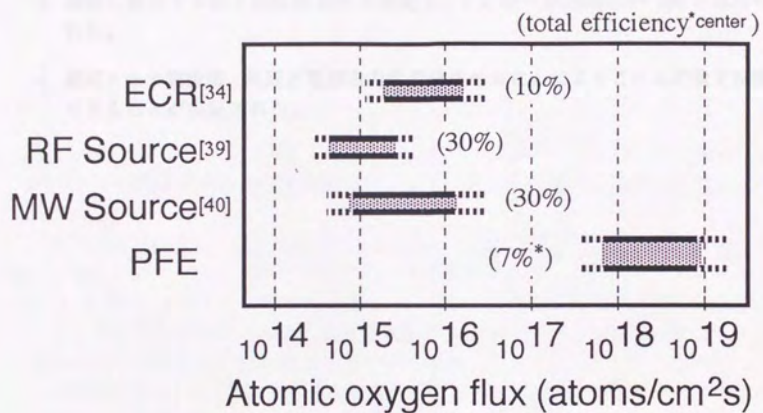


Figure 3.20: Comparison of atomic oxygen flux generated by major atomic oxygen sources.

3.3 本章のまとめ

酸化物超伝導堆積条件を例にし、実際に成膜種の特・量を評価した。主な結果を列記する。

1. サイズ計測のためにマイクロレンチ法を開発した。
2. 同法を用いて基板に到達する成膜種のサイズを測定し、 $0.6 \sim 10 \text{ nm}$ と見積もられた。
3. 基板に到達する原子状酸素 flux を測定し、 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^2 \cdot \text{sec}$ と求められた。
4. 基板トーチ間距離、高周波電源出力を変化させることによりこれらの量を制御できることが実証された。

Chapter 4

酸化物超伝導体への応用

4.1 序

この章では、プラズマフラッシュ蒸発法をもちいて実際に膜堆積をおこない、能力の実証を目的とする。具体的な応用例としては酸化物超伝導体薄膜の堆積を対象とした。

酸化物超伝導体は多方面の応用が考えられ、その薄膜化は工業的に重要であると共に、多元系の材料で、原料にガス元素である酸素を含み、三重ペロブスカイトという複雑な結晶構造を結晶化させるために精密な温度制御が必要であるという性質をもち、特に酸素ラジカルに敏感な材料 [41]–[52] であるという本法のポテンシャルを確かめるためには最適な材料であると考ええる。

本論文では、この材料に本方法を応用するにあたり、次の3つの異なった方向からのアプローチを試みた。まず第1はプロセスとしての制御性の向上と、膜の品質の向上を目指す方向であり、超伝導臨界電流 (J_c) が高く、結晶性の高い膜を堆積することを目標とした。また基板温度、原料供給速度等のプロセスパラメータをどこまで精密制御できるかを確認し、同時に本法のような特殊な堆積条件で堆積された膜を評価する。さらに実用的な面として、同法における堆積面積の大面积化と安価な金属基板上への堆積の実際をさぐる実験も行なった。第2は本法独自の特徴を積極的に生かしていく方向であり、とくに高密度ラジカル環境化での堆積の特異性の実証として、無双晶薄膜の堆積を行なった。第3はクラスター成膜の利点を確認するため高速成膜の限界に挑戦する方向である。この章は以上の3つの方向に対応して、はじめに節に必要な装置の改良、第1の方向性に対応して第4.3.6節でセラミック単結晶、多結晶、金属基板への低速堆積と配向性制御、第4.4.4節で大面积基板への堆積、第2の方向性に対応して第4.5.4節で無双晶薄膜の堆積、第4.6.4節で単結晶膜の堆積、第3の方向性に対応して第4.7.10節でクラスターからの高速堆積についてそれぞれ述べる。

4.2 装置開発

実験に先立ち、powder feeding rate の定常性と、基板温度の安定性を改良する必要があった。

4.2.1 パウダーフィーダーの改良

原料粉を埋めこんだ溝を定速回転させ、端から順に定常供給する供給器、原料粉を細い隙間から高い圧力をかけて吹き出させることによって2次粒子を強力に分散する分散器、分散された粉を遠心力と粘性による力のバランスで分級し、微粒子のみを供給する（分級器）からなる。分級器は、はねの回転により、さらなる粉の分

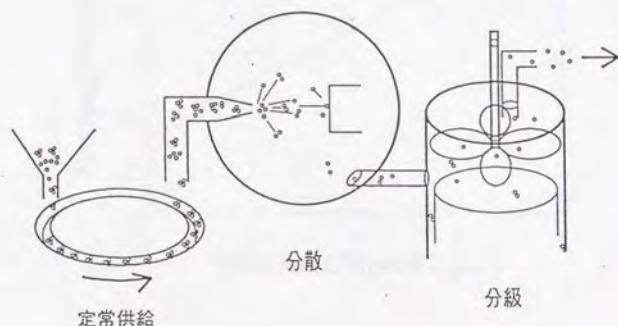


Figure 4.1: Schematic diagram of powder feeder.

散の役割と、供給原料粉を pool することによる原料供給の平滑化の役割も果たしている (Figure 4.1)。

また、Figure 4.2 は分級器出口での供給量を、供給器の溝の回転数に対してプロットしたものであるが、溝の回転数によって供給量が再現よく変化できているのが確認される。

また Figure 4.3 はそれぞれ、供給前原料、分散器出口、分級器出口での粉の粒度分布であるが、供給前原料に存在する、 $70\ \mu\text{m}$ 程度の2次粒子が分級器出口では完全に取り除かれ、一次粒子のみが供給されている。この改良したパウダーフィー

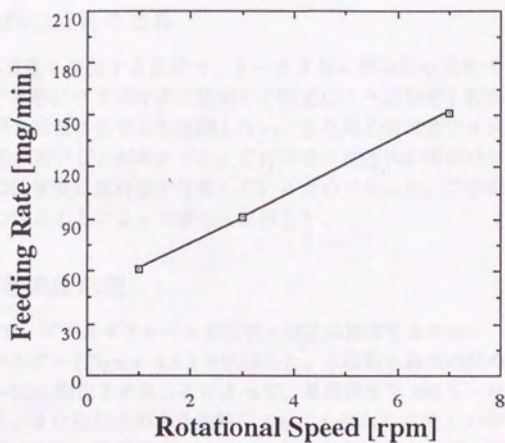


Figure 4.2: The rotation speed of powder supplying groove v.s. the powder feeding rate with the sieving unit.

ダーにより、完全に分散した一次粒子のみを、 $10\sim 50\text{mg/min}$ の低速で定常供給することが可能となった。

さらに高速に供給する必要がある場合は、分級器を外して、分散器出口の粉をすべて供給することも可能である。このときの供給量を供給器の溝の回転数に対してプロットしたものが Figure 4.4 である。これより我々が原料に用いている共沈法で作成された仮焼粉では分散器にて、ほぼ $1/10$ にカットされていることがわかる。これより Figure 4.3 分散器出口程度の流度分布で良ければ、 $10\sim 1000\text{mg/min}$ の供給が可能となった。

4.2.2 原料供給系の改良

原料の蒸発量を監視する目的で、トーチ下部に簡易的な発光モニターを作成した。ここで、実際にプラズマ中に供給して発光により蒸発量を観察してみると、発光強度が原料供給量に必ずしも比例しない、また同じ供給量でも実験によって発光強度の再現性が悪いことがわかった。これは特に高速供給時にパウダーフィーダーとトーチ間の配管壁に原料粉が付着しているためであった。この現象は配管の要所に振動子をつけることによって著しく改善した。

4.2.3 基板温度制御

基板温度を、プラズマフレームの状態と独立に制御するために、水冷の機構を内蔵した基板ホルダー (Figure 4.5) を試作した。水冷部と基板の間のステンレス材の厚さを $1\text{cm}\sim 8\text{cm}$ 変化させることによって、基板温度を $200\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 変化させることが出来る。また冷却水の水量調節によっても基板の温度を $\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度変化させることが可能である。基板温度のモニターは、基板ホルダー内、基板直下 1mm に埋めこんだ熱電対によりおこなう。放射温度計等を用いて基板の温度を直接測る方法も考えられるが、プラズマの迷光や、熱、堆積中のガスによって採光部が曇ること等を考えると再現性や信頼性に劣る。今回は実験の再現性を重視し、この方法は採用しなかった。

基板温度と基板ホルダー内に埋めこまれた熱電対の間には温度差が生じる。この論文の中では特に明記しない限り基板温度といえは、基板ホルダー温度を差すこととする。

また、一回の実験でいくつかの基板温度を一度に実験することができるよう、基板ホルダーを設計した (Figure 4.6)。この方法では、ホルダー内の水の流れを厳密に制限することが重要である。この基板ホルダー内部に堰を設けることにて、基板温度の時間安定性は著しく改善した。

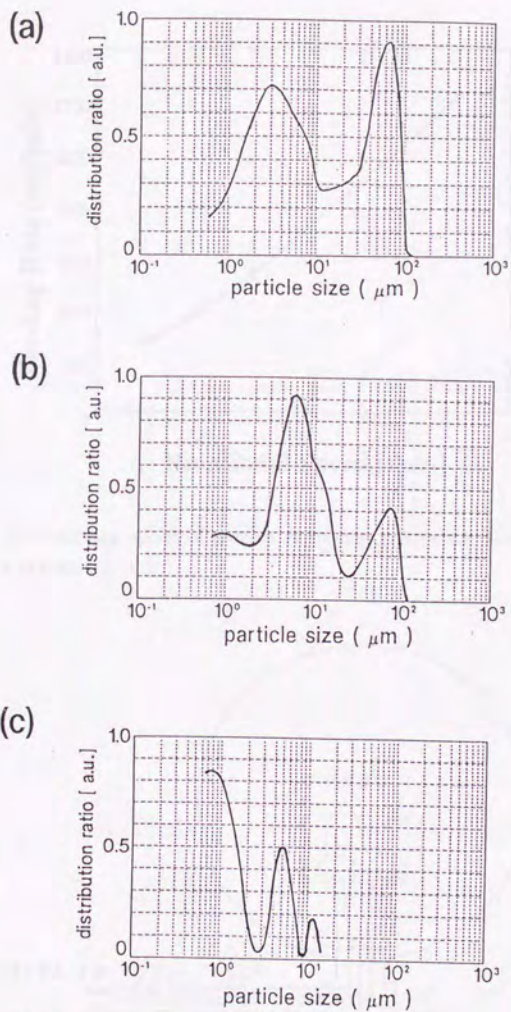


Figure 4.3: The powder particle size distribution at the each part of powder feeder.

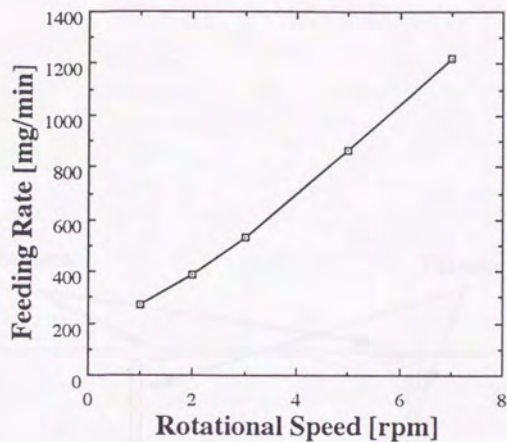


Figure 4.4: The rotation speed of powder supplying groove v.s. the powder feeding rate without the sieving unit.

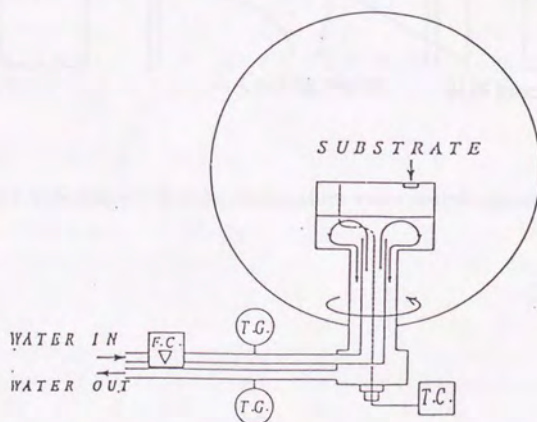


Figure 4.5: Schematic of the water cooled substrate temperature control system.

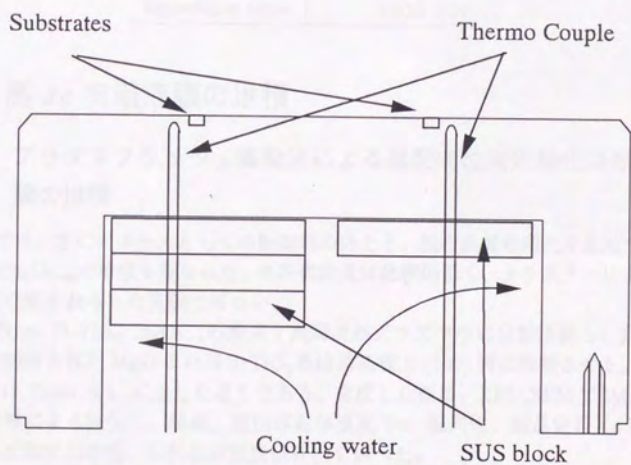


Figure 4.6: Schematic of multi-temperature water cooled substrate holder.

Table 4.1: The deposition conditions

Rf Power	50 kW
Pressure	200 Torr
Substrate temp.	600~750 °C
O ₂ gas	45 l/min
Ar gas	2.5 l/min
Powder feed rate	20 ~ 60 mg/min
Deposition time	1~10 min

4.3 高 Jc 実用薄膜の堆積

4.3.1 プラズマフラッシュ蒸発法による高配向性実用酸化物超伝導膜の堆積

本節では、主にプロセスとしての制御性の向上と、膜の品質の向上を目指す方向で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の堆積を行なった。原料供給量は比較的低く、クラスターによる成膜、高速成膜をねらった実験ではない。

粒径数 μm の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の粉末を高周波熱プラズマ中に分散供給し、蒸発させ、温度制御された MgO または SrTiO_3 単結晶基板上 (100) 面に堆積させる。主な実験条件は Table 4.1 に示した通りである。合成した膜は、XRD, SEM, TEM, 電気抵抗測定等により評価し、組織、超伝導転移温度 T_c 、配向性、結晶定数 (c 軸長) などの基板温度依存性、原料供給速度依存性を調べた。

4.3.2 MgO 基板上への堆積

基板位置、高周波入力、ガス条件を一定にして、冷却水量調節のみで基板温度を $600^\circ\text{C} \rightarrow 710^\circ\text{C}$ の範囲で 10°C 刻みに変化させ堆積を行ったところ、 MgO について、a 軸 \rightarrow c 軸の配向性の変化が見られた (Figure 4.7)。Figure 4.8 は配向性の基板温度依存性をまとめたものである。配向性を表す指標値として、c 軸配向、a 軸配向、ab 軸配向の強さを、それぞれ基板に平行な方向の (006)、(200)、(110) 面の XRD パターン強度の総和に対する各々の割合という値をもって評価することにした。これより、 MgO (100) 基板上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜の配向は、基板温度に非常に敏感に変わることが判った。この変化は、スパッタリングのような他のプロセスで作成された膜 [55] と比べて、ほぼ同じ傾向にあるといえるが、多少複雑になっており、本法の特色が出ているともいえる。また、同時にこの実験事実から、熱プラズマ中の成

膜という高い熱 flux 中で基板温度が約 10 °C のオーダーで精密に制御されていることが確認できた。

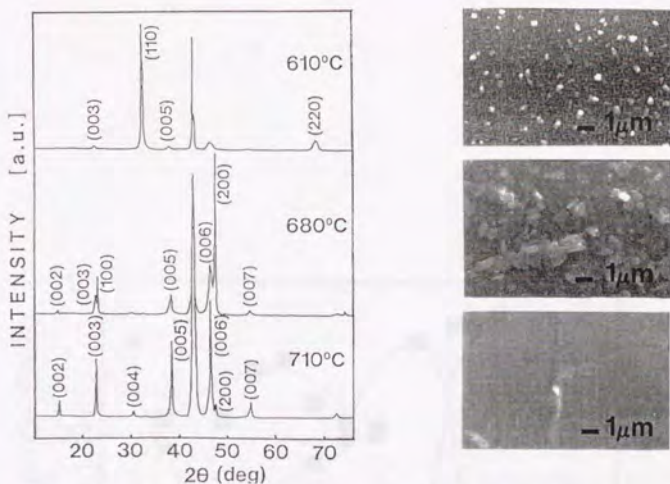


Figure 4.7: The XRD patterns and SEM images of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on MgO (100) at various substrate temperatures.

次に 680 °C で原料供給量を 80 → 20mg/min まで変化させたところ、 MgO ではやはり a 軸 → c 軸の配向性変化がみられた (Figure 4.9)。

また、Figure 4.10 は、4 軸 X 線回折装置によって測定された、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (205) 面の極点図である。これより、膜は c 軸のみならず面内でも基板結晶軸と平行に配向しており、エピタキシャル成長していることが確認できた。

4.3.3 SrTiO_3 基板上への堆積

SrTiO_3 では配向の変化は認められなかった (Figure 4.11)。as-grown 膜の c 軸長 (Figure 4.13)、 T_c は温度に依存し (Figure 4.14)、この条件で堆積したものでは 680 °C で堆積したものが最も T_c が高かった。

堆積速度依存性については、この程度の原料供給速度では、きわだった変化は見られなかった (Figure 4.12)。

また、Figure 4.15 は、4 軸 X 線回折装置によって測定された、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (205) 面による面内配向パターンである。これより、膜は c 軸のみならず面内でも基板結

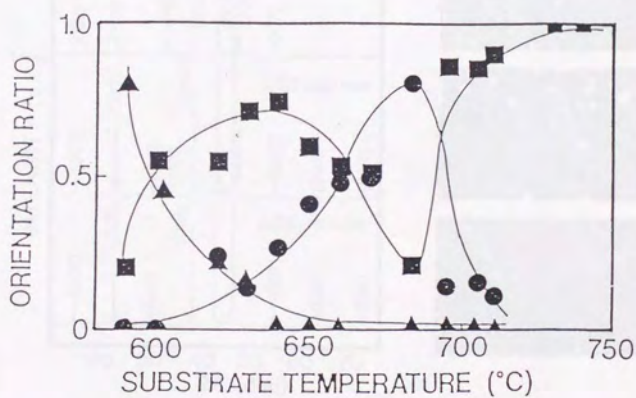


Figure 4.8: The substrate temperature effect on the preferred orientation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on MgO (100).

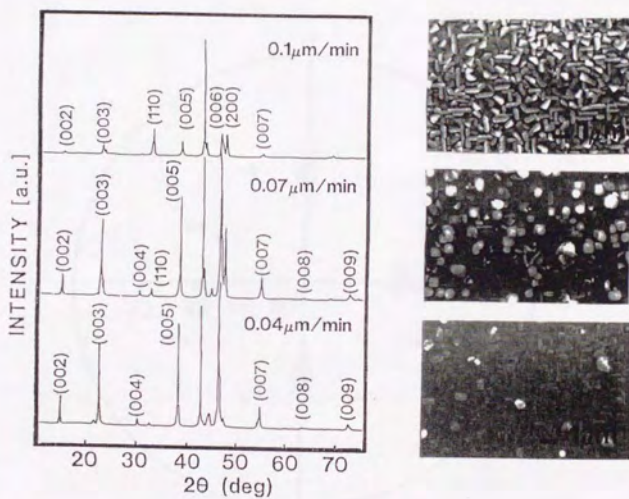


Figure 4.9: The XRD patterns and SEM images of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on MgO (100) at various deposition rates.

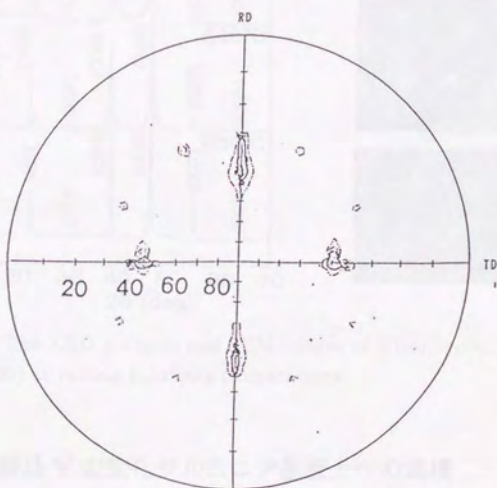


Figure 4.10: The X-ray pole figure of (205) peak of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film deposited on MgO (100).

晶軸と平行に配向しており、 SrTiO_3 基板上でもエピタキシャル成長していることが確認できた。

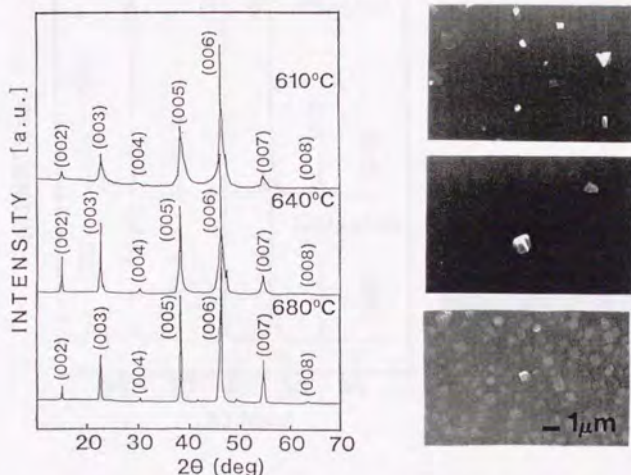


Figure 4.11: The XRD patterns and SEM images of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on $\text{SrTiO}_3(100)$ at various substrate temperatures.

4.3.4 多結晶 Y 安定化ジルコニア基板上への堆積

実用化に近付けるため、より安価な焼結セラミック基板上に堆積を試みた。基板は、表面研磨 8 mol % Y 安定化ジルコニアの多結晶焼結基板を用いた。実験条件は、Table 4.2 のとおりであり、 SrTiO_3 の堆積条件とほとんど変わらない。得られた膜は、XRD にて c 軸配向した非常に鋭いピークが得られ (Figure 4.16)、低温電気抵抗測定では、 $T_c = 90 \text{ K}$ の、超伝導転移幅 $\Delta T < 2$ の膜が得られていることがわかった (Figure 4.17)。

4.3.5 金属基板上への堆積

酸化物超伝導体のテープ材、シート材実用化には、金属基板上への堆積が重要である。ここで問題となるのは、酸化物超伝導体堆積時の金属の酸化、酸化物超伝導体内部への金属の拡散である。これを防ぐために、YSZなどをバッファ層とす

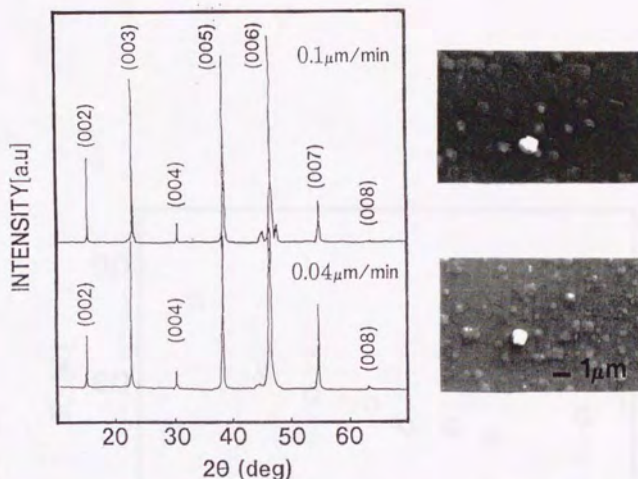


Figure 4.12: The XRD patterns and SEM images of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on $\text{SrTiO}_3(100)$ at various deposition rates.

Table 4.2: The deposition conditions for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film on poly-YSZ substrates.

Rf Power	51 kW
Pressure	200 Torr
Substrate temp.	763 °C
O ₂ gas	47 l/min
Ar gas	2.5 l/min
Powder feed rate	300 mg/min
Deposition time	5 min

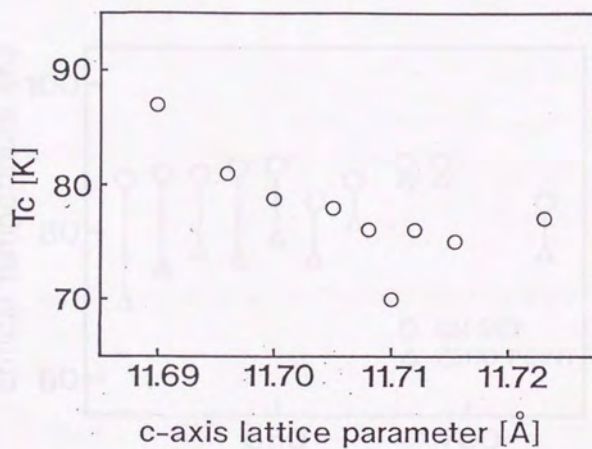


Figure 4.13: The substrate temperature effect on the c-axis lattice length of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on $\text{SrTiO}_3(100)$.

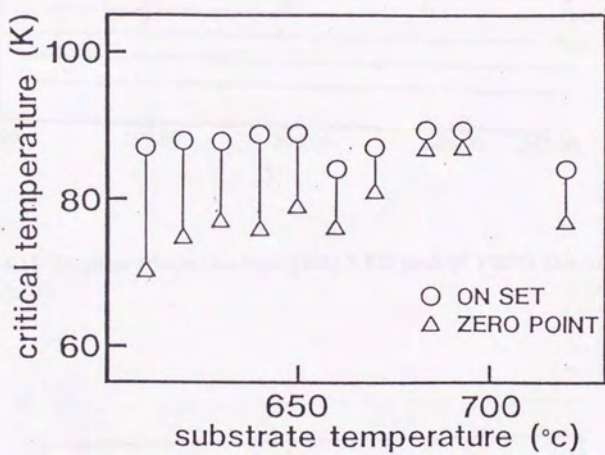


Figure 4.14: The substrate temperature effect on T_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on $\text{SrTiO}_3(100)$.

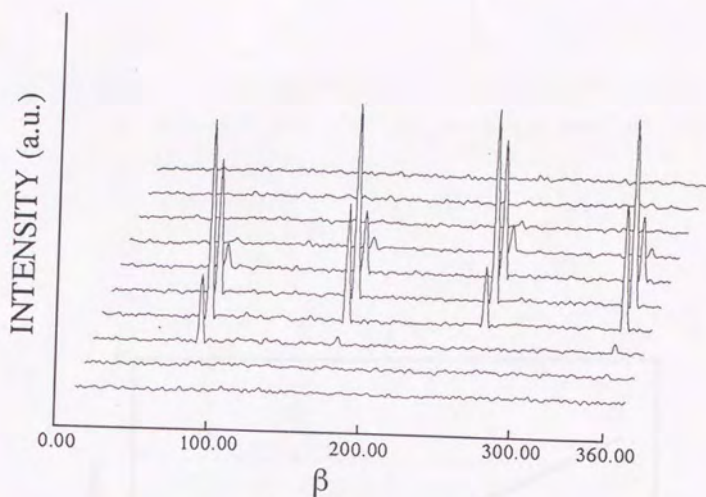


Figure 4.15: In-plane orientation from (205) XRD peak of YBCO film deposited on $\text{SrTiO}_3(100)$.

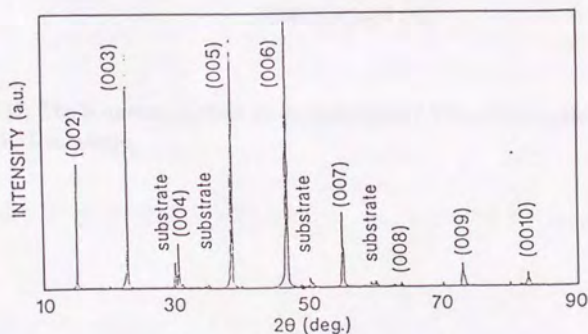


Figure 4.16: The XRD pattern of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film deposited on a poly-YSZ substrate.

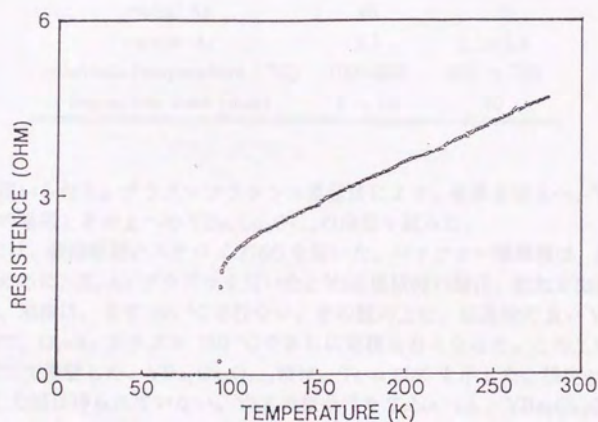


Figure 4.17: The temperature effect on the resistivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film deposited on poly-YSZ substrate.

Table 4.3: The deposition conditions for YSZ film on Hastelloy substrates.

	YSZ(first)	YSZ(second)
rf input power(kW)	58	50
Gas pressure (Torr)	200	200
Plasma Gases (SLM)		
tangential H ₂	15	
tangential O ₂		47
tangential Ar	25	
radial Ar	40	
carrier Ar	2.1	2.1~2.5
substrate temperature (°C)	100~900	650 ~ 730
deposition time (min)	5 ~ 10	10

る方法が用いられる。プラズマフラッシュ蒸発法により、金属基板上へ、YSZ バッファー層の堆積とその上への YBa₂Cu₃O_{7-x} の堆積を試みた。

基板には、表面研磨ハステロイ 276C を用いた。バッファー層堆積は、基板の酸化を防ぐために、H₂-Ar プラズマを用いた。YSZ 堆積時の酸化、拡散を出来るだけ防ぐため、堆積は、まず 350 °C で行ない、その膜の上に、結晶性の良い YSZ 膜を得る目的で、O₂-Ar プラズマ 750 °C でさらに堆積をおこなった。この上に基板温度 680 °C にて堆積した、YBa₂Cu₃O_{7-x} 膜は、T_c = 80K を示した。現在のところ、c 軸配向した膜は得られていない。YSZ 堆積条件を Table 4.3、YBa₂Cu₃O_{7-x} 堆積条件を Table 4.4 にまとめる。ハステロイ基板上に堆積した YSZ 膜の XRD パターンを Figure 4.18 に、YSZ/ハステロイ基板上に堆積した YBa₂Cu₃O_{7-x} 膜の XRD パターンを、Figure 4.19 に、示す。

表面研磨 poly-YSZ 基板上では、c 軸配向した T_c=90K の膜が得られているので、金属基板上への堆積の課題は如何にして表面の滑らかな、YSZ バッファー層を得るにかかっている。もし、イオンビーム法 [63] などにより堆積した面内配向した YSZ 基板上に堆積すれば、特性の良い YBa₂Cu₃O_{7-x} 膜が得られると思われる。

4.3.6 まとめ

単結晶基板及び金属基板、多結晶基板への堆積結果を Table 4.5 にまとめる。

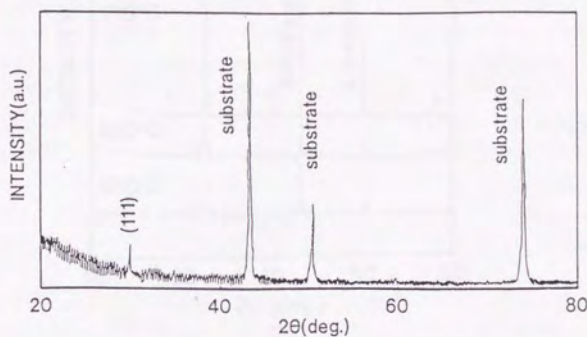


Figure 4.18: The XRD pattern of YSZ film on Hastelloy substrates.

Table 4.4: The deposition conditions for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film on YSZ/Hastelloy substrates.

YBCO on YSZ/Hastelloy	
rf input power(kW)	50
Gas pressure (Torr)	200
Plasma Gases (SLM)	
tangential O_2	47
carrier Ar	2.1~2.5
substrate temperature (°C)	650 ~ 730
deposition time (min)	10

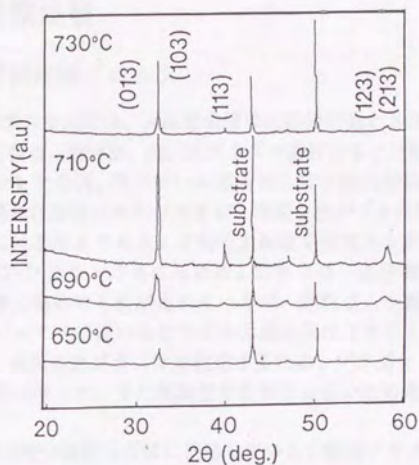


Figure 4.19: The XRD patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited on YSZ/Hastelloy substrates.

Table 4.5: Typical properties of YBCO films deposited by Plasma Flash Evaporation.

Substrate Depo. Temp. [°C]	MgO 700	SrTiO ₃ 690	YSZ/Hastelloy 700	poly-YSZ 690
Tc [K]	90	92	80	90
Jc [A/cm ²] (77K, 0T)	4×10^4	3×10^5		
Depo. Rate [μm/min]	0.2	0.04	0.1	0.1
Depo. Area [cm ²] (composition error < 5%)	80	80	80	80
Orientation (600°C–700°C)	ab–c–a–c-axis	c-axis –c-axis	random	c-axis

4.4 大面積堆積

4.4.1 大面積成膜プロセス

現状の薄膜プロセスでは、大面積堆積は比較的困難とされる。大気中で走査による大面積化が可能な、塗付法、大気圧プラズマ溶射法などは除外して考えると、レーザーアブレーション [57]、電子ビーム蒸着法、分子線蒸着法などは制御性がよく実験の規模の成膜には非常に有利であるが、均質な膜ができる堆積面積は $1 \sim 2 \text{cm}^2$ であり、工業化には不向きである。比較的大面積を得意とする方法には、スパッタリング、熱分解 CVD 法などがあげられる。これらは、直径数十センチ程度の膜が堆積可能で、実際工業的にも利用されているが、原料ガスを調整する一般的手法がないことや、スパッタ率の違いなどから多元系応用は不得手とする。プラズマフラッシュ蒸発法は、高周波熱プラズマを利用するため、プラズマトーチ径 ($4 \sim 8 \text{cm}$) 程度の面積は容易に得られ、また高真空を必要としないため走査による大面積化も容易である。

さらに今回の酸化物超伝導体を使用している分散型プラズマでは、プラズマガス導入時の回転方向成分を 100m/s と非常に大きくし、プラズマを意図的に不安定にすることにより、直径約 20cm の大面積堆積が実現できた。同時に、基板上的 heat flux を減少させ、基板温度制御性が激的に向上した。

大面積酸化物超伝導体の応用は、シート材、テープ材、磁気シールド材などである。これらは、面積を考えると走査による大面積化は必須であり、大気圧または低真空の連続プロセスが適当であり、スパッタリングや熱分解 CVD は向かない。走査の効率のためには、本来の堆積面積が広いプロセスが有利なのは言及するまでもない。[57]。また、その他の応用例として小型アンテナがある。これは、超伝導体は電気抵抗がないため、 Q 値の非常に高い回路が設計できる。これを利用して、超小型アンテナに用いる応用例が各方面 [56] で研究されている。これには、数センチ～十数センチの面積の、ただし高品質の膜が必要である。

今回、走査なしにて、本来の堆積面積が直径十センチ程度の膜を目標にして、酸化物超伝導体の大面積堆積を試みたので以下に述べる。

4.4.2 Y 安定化ジルコニア基板上への大面積堆積

工業的に用いられる大面積堆積の例として、Y 安定化ジルコニア焼結基板上への堆積を行なった。酸化物超伝導体の分散型プラズマによる堆積では、1989 年に、直径 7cm の範囲に 9 つの基板を分布して設置し堆積した実験により、組成差 5% 以内の膜が均一にできることは、すでに確認済みである。ここでの主な問題は、プラズマによる急加熱による大面積基板の割れである。これを避けるために、

1. 基板をプラズマから遠ざけておき、徐々に近づける

2. 高周波の出力を徐々に増加する

3. ガス速度の回転方向成分を増やしてプラズマをより分散させておき、徐々に絞ってゆく

などの方法を試行したが、いずれもうまくいかなかった。これは、heat flux が徐々に強くなる効果よりも、プラズマパラメータを変化させる途中で発生する不安定な状態で、基板上の heat flux に偏りができ、その結果生じる温度分布と熱応力によって基板が割れるものと思われる。実験には 8 mol % の YSZ 基板を用いたので、変態による割れではないと思われる。成功したのは、基板と基板ホルダーの間に、粉末ジルコニアによるベッドを敷き (Figure 4.20)、最適なプラズマ条件で発生させた均質なプラズマに一気にさらして加熱した場合であった。粉末ジルコニアは熱伝導率

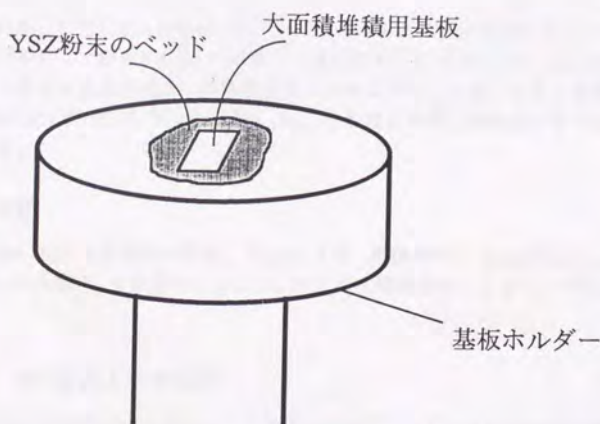


Figure 4.20: The YSZ powder bed for large-area deposition.

が小さく、白色で放射熱を乱反射するため、ホルダーに直においた場合に比べ相当の断熱材を挿入したことになると思われる。ベッドにより基板と基板ホルダーの熱接触のムラがなくなり、基板内部にわたって均一な温度で加熱が進むことで、基板の割れが防げたと考えられる。以下に実験の詳細を述べる。

実験条件

5 cm×5 cm、厚さ 0.5 mm の表面研磨された 8mol% Y 安定化ジルコニア焼結多結晶基板の上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を堆積した。基板は、水冷されたステンレス基板ホル

Table 4.6: The deposition conditions for YBCO large-area deposition on YSZ substrate.

Rf Power	51 kW
Pressure	210 Torr
Substrate temp.	860 °C
Tangential O ₂ gas	47 l/min
Carrier Ar gas	2.5 l/min
Powder feed rate	300 mg/min
Pre-heat time	6 min
Deposition time	10 min

ダー上にさらに SUS304 製基板ホルダーを重ねたものの上に粒径 0.3 μ m の 8mol% Y 安定化ジルコニア粉を 0.5mm の厚さに一様に敷き、その上におく。基板中心はトーチ軸上にある。基板温度は、放射温度計にてモニターした値である。使用した原料粉は 共沈法で作成した $Y_{1.3}Ba_{2.2}Cu_{3.2}O_{7-x}$ 仮焼粉である。実験条件を Table 4.6 にまとめる。

結果と考察

Figure 4.21 は堆積中の写真、Figure 4.22 堆積された $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 膜の写真である。この膜は、c 軸配向しており、77K にて超伝導体となることが確認された。

4.4.3 Si 基板上への堆積

さらに大面積堆積のデモンストレーションとして、4 inch Si 単結晶基板 (100) 面上に、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 膜を堆積した。実験条件は基板温度を低くする目的で、圧力を高くしたのと、高周波出力を下げたのを除けばほぼ、前節の YSZ 基板上堆積と同じである。堆積中の基板温度は、放射温度計で測定した値で中心部で 750 °C、端で 680 °C、両者の中間の位置では 680 °C であった。同様に実験条件を Table 4.7 にまとめる。

また、作成された膜の写真を Figure 4.23 に示す。



Figure 4.21: A photograph during YBCO large-area deposition on YSZ substrate.

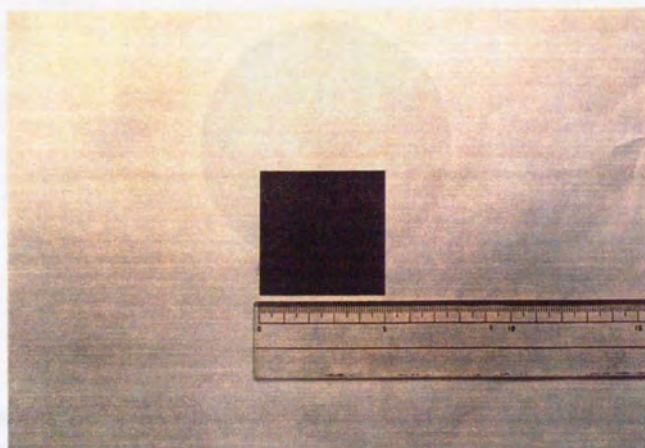


Figure 4.22: Large area YBa₂Cu₃O_{7-x} film deposited on a 5 cm x 5 cm YSZ substrate.

Table 4.7: The deposition conditions for YBCO large-deposition on poly-YSZ substrate.

Rf Power	47 kW
Pressure	220 Torr
Substrate temp.	750 ~ 680 °C
Tangential O ₂ gas	47 l/min
Carrier Ar gas	2.4 l/min
Powder feed rate	300 mg/min
Pre-heat time	6 min
Deposition time	9 min

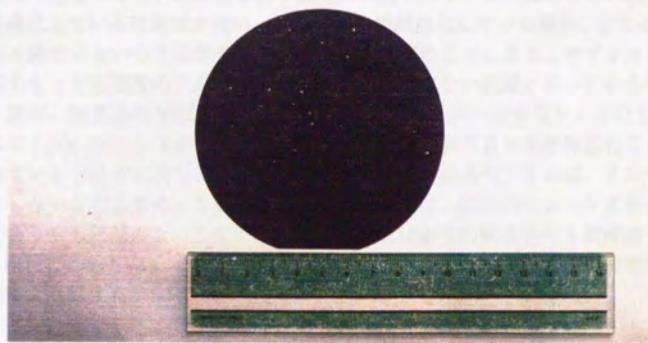


Figure 4.23: Large area $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film deposited on Si wafer substrate of 4 inch diameter.

4.4.4 大面積堆積のまとめ

本法では、以前より大面積堆積の可能性について議論されてきたが、今回実際に行なうにあたって、熱衝撃による基板の割れの問題が浮上した。これを避けるためのひとつの方向性も見い出された。結果として、直径 10cm 程度の大きさまでは、走査せずに堆積が可能であると考えられる。

4.5 無双晶膜の堆積

4.5.1 高 flux ラジカル環境による組織制御の可能性

Figure 4.24 は、YBCO 系酸化物超伝導体の状態図 [96] であるが、温度が低く酸素分圧が高いと、より酸素欠損の低い斜方晶相が安定に、逆の場合は、酸素欠損の高い正方晶が安定になることがわかる。酸素欠損量と超伝導臨界温度には強い相関 [58] があり、 $T_c=90\text{K}$ を示す相は大気圧下では 450°C 以下でのみ安定で酸素欠損が少ない斜方晶の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ である。しかしこの相を 450°C 以下の温度で直接結晶化することは現在不可能で、一般には 850°C 程度の高温で正方晶を一度結晶化させ、酸化性雰囲気中の低温でアニール又は徐冷することで斜方晶に相変態させている。しかし本プロセスは、堆積中の、特に原子状酸素濃度が非常に高いことにより、斜方晶が直接結晶化している可能性がある。as-grown 膜を堆積直後、 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ という速度で急冷しても、超伝導を示す斜方晶が得られている事実からも、斜方晶が直接結晶化している可能性が強い。斜方晶が直接結晶化している場合、正方晶・斜方晶転移を経っていないので通常のプロセスでは、必ず生じてしまう、サブミクロン程度の幅をもった高密度の双晶 (Figure 4.25) が入ってない組織となっているはずである。現在、無双晶の YBCO は、単結晶を応力下でアニールするといった方法で、得られて ([59] [60]) いるが、薄膜はまだであり、また斜方晶を直接結晶化ことは試みられている [62] が成功した例はない。斜方晶が直接結晶化できれば、アニールを必要としないなど工業的にも有利であり、また双晶は、磁束のピンニングサイトの候補でありもし双晶のない良質の薄膜が得られれば物性的観点からも興味深い。そこで、本法で作成した as-grown 膜に関して双晶の有無を観察し、この可能性について論じることとする。

4.5.2 無双晶膜の堆積

TEM 観察に先立ち、同膜が本当に斜方晶であるか確認するため、X 線回折と電気抵抗測定をおこなった。X 線パターン (Figure 4.26) からは c 軸配向した YBCO 超伝導膜が堆積していることがわかり、電気抵抗測定 (Figure 4.27) からは超伝導

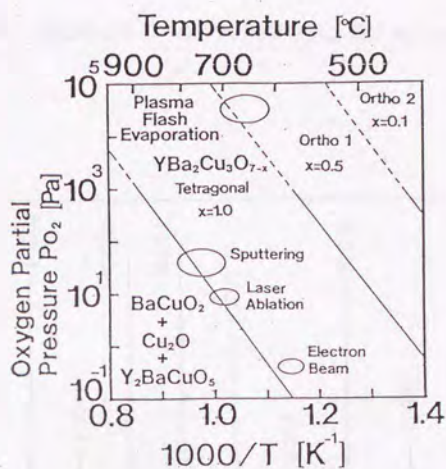


Figure 4.24: Phase diagram of YBCO described as a function of oxygen partial pressure and temperature.

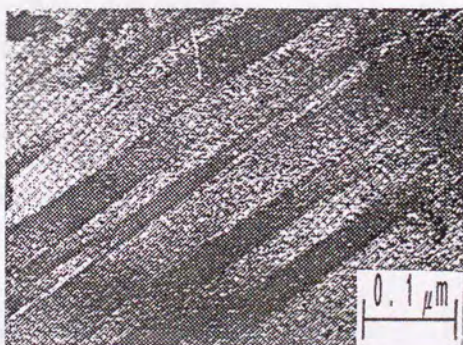


Figure 4.25: Twin in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film prepared by sintering.

臨界温度 $T_c=90\text{K}$ 、超伝導転移巾 $=4\text{K}$ の、均質な斜方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ が出来ていることが確認できる。

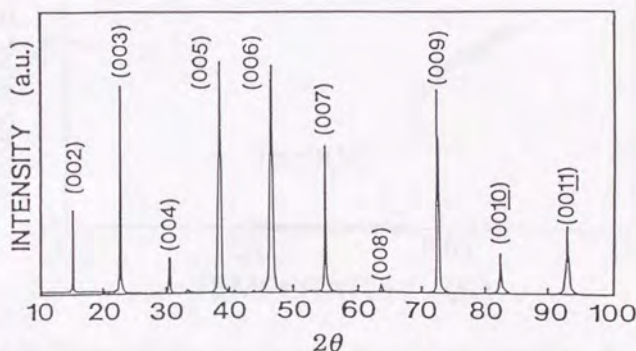


Figure 4.26: The XRD pattern of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film which was observed by TEM.

4.5.3 アニールによる双晶の導入

本法で作成した、as-grown 膜を 2 分し、一方は直接（以降 as-grown 膜）、他方は比較のため 850°C でアニールし一度正方晶化させ、次に 450°C の斜方晶領域でアニールすることによって、正方晶-斜方晶変態をおこさせ、意図的に双晶を導入させてから（以降アニール膜）、それぞれ TEM により組織観察し 2 つの間の双晶や結晶欠陥の差異を観察した。アニール時の温度プロファイルを図 4.28 に示す。TEM 観察のための試料化には、熱や応力による変質を避けるために、ピンセットではぎ落とした粉末状の膜を、マイクログリッド貼りつけメッシュにのせる方法を採用した。

4.5.4 TEM による評価と考察

Figure 4.29 が as-grown 膜、Figure 4.30 がアニール膜の TEM 写真（明視野）である。アニール膜では、ほぼ平行な 2 つの面を境にして白黒白とコントラストが

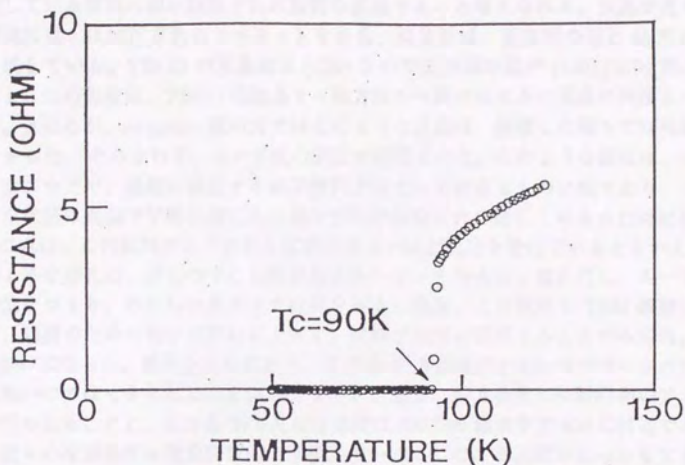


Figure 4.27: The temperature effect on the resistivity of the YBa₂Cu₃O_{7-x} film which was observed by TEM.

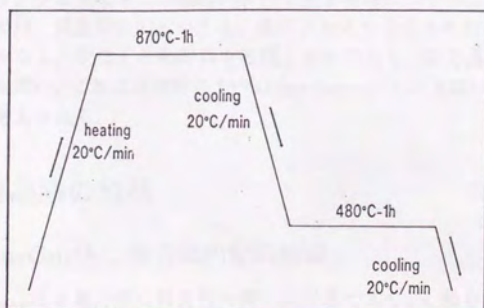


Figure 4.28: The temperature profile for film annealing.

逆転している帯状の相が観察され典型的な双晶であると考えられる。双晶が見られる結晶粒は、ほぼ正方形のファセットをもち、双晶面は、正方形の辺と45度の角度を成している。YBCOの双晶面は(110)なので正方形の辺が(100),(010)面だとすると、この角度は、YBCOの結晶をc軸方向から眺めたときの双晶の角度と一致する。ところが、as-grown膜の方ではこのような双晶は、観察した限りでは発見できなかった。そのかわり、ループ状の転位が観察された。このような転位は、セラミックスなどで、過剰に存在する原子空孔が集まって出来るものに似ており、このような状態は高温で平衡状態にある原子空孔が急冷されて閉じこめられた時に出来る。これは、この試料が原子空孔を拡散出来ないほど急冷を受けているともいえる。このような空孔は、ほんのすこし外からエネルギーを与えると動きだし、ループ状の転位をつくり、それらは集まって粒界を作る。実際、この試料をTEM観察した時は、観測のための電子線照射によって、試料が急速に変形することがみられ、撮影の妨げになった。原子空孔の拡散と、正方晶-斜方晶変態がどっちが早いかのデータは無いのははっきりしたことはいえないが、通常、斜方晶化には数時間のアニールが行われることと、正方晶-斜方晶転移温度は200Torr酸素中で500℃付近であるが、我々の冷却過程は指数関数的で堆積温度→500℃の冷却速度がもっとも大きいことを考えると、このような、急冷を受けた試料でもTc=90Kの斜方晶超伝導相が得られることは、結晶成長時に既に斜方晶が出来ている可能性が高いといえる。(001)方位から入射した電子線による電子線回折写真がFigure 4.31である。この写真の、a軸とb軸の長さは約2%のずれがあり、完全なYBa₂Cu₃O_{7-x}の斜方晶におけるa軸とb軸の長さの比に一致する。電子顕微鏡撮影のための電子線照射によって試料が高温になると、酸素が抜けて正方晶化することが危惧されるが、この写真より撮影の間は斜方晶が保たれていたことがわかる。また、もし双晶が入っていたならば、(110)面に対応するスポットがスプリットするはずであるが、それはみられないことから、少なくともこの回折パターンをとる時につかつた制限視野しほり0.4μmの範囲では、双晶がないといえる。本プロセスで合成されたTc=90Kの超伝導膜は双晶が少なく、少なくとも特異な組織となっており、斜方晶が直接結晶化している可能性が高い。これは堆積時の10¹⁸atoms/sec.cm²という高い原子状酸素 flux によるものと考えられる。

4.6 単結晶膜の堆積

4.6.1 YBa₂Cu₃O_{7-x}膜の面内配向制御

YBa₂Cu₃O_{7-x}はc軸方向に異方性の高い斜方晶であり、c軸を描えた膜の作成は、比較的簡単にできる。実際4.3.4節では、よく研磨された多結晶YSZ基板上にc軸配向したYBa₂Cu₃O_{7-x}が堆積することを示した。しかし多結晶基板上では面内

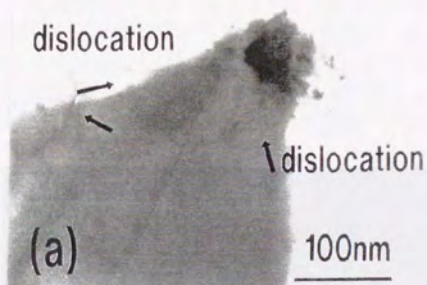


Figure 4.29: Bright-field TEM image of as-grown YBCO film deposited by Plasma Flash Evaporation.

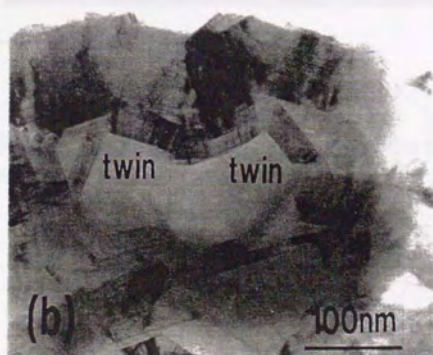


Figure 4.30: Bright-field TEM image of annealed YBCO film.

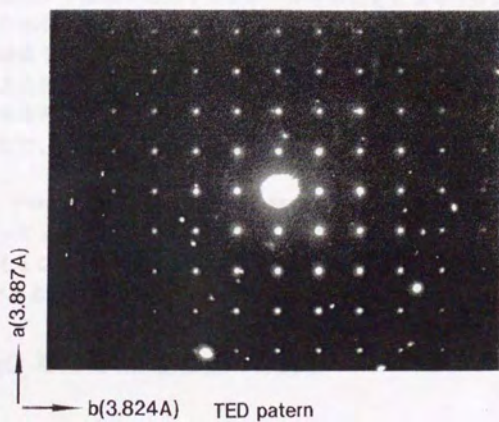


Figure 4.31: The TED pattern of as-grown YBCO film.

に配向させるための作用はない。Y.Iijima [63] 等は、ハステロイ基板上に YSZ を堆積する際に Ar-O_2 イオンビームを基板に対して 45° 傾いた方向から入射することにより、YSZ を面内配向させ、その上に a 軸または b 軸が面内配向した膜を得ている。しかし、本節で述べるのは、このように多結晶基板上に a 軸または b 軸を揃えることではない。たとえ単結晶基板上にエピタキシャル成長させた場合でも、a 軸と b 軸の差はともわずかなため、通常はこれらが半々に混ざった膜、または bulk しか出来ない（今後このような結晶を 4 回対称結晶と記述する）。さらに、本法以外の成膜法、焼結法、一方向凝固法では、前節で述べた双晶が結晶成長のあとに入ってしまうため a 軸と b 軸を分離して揃えることは原理的に困難である。Deba L [59] 等は、単結晶成長後、1 結晶を応力下でアニールすることにより a, b 軸がそれぞれ同じ方向を向いた twin-free の結晶を得ている（以下 2 回対称結晶と記述する）。この他は、2 回対称結晶を得ている例はない。とくに薄膜は皆無である。しかし、本法では、正方晶斜方晶変態を経由せずに斜方晶を直接成膜できるためこのような 2 回対称膜を作成出来る可能性がある。薄膜における twin や、a 軸、b 軸異方性は、将来 device 応用などで、問題になるものとおもわれ本研究は将来的に意味が大きいと思われる。

前節では、一つの結晶粒内に双晶がない膜が作成可能なことを示したが、複数の結晶粒間に渡って a 軸と b 軸の向きを揃える作用はない。もし c 軸と垂直な 1 方向に異方性を与えることができれば、a 軸と b 軸がそれぞれ揃った斜方晶膜（以下単結晶膜）が作成できる可能性がある。本節では、傾斜研磨基板を用いてこれを試みた。

4.6.2 MgO 単結晶 off 基板上への堆積

方法

(100) 面に対して 3° 傾斜した方向に研磨された面をもつ MgO 基板上に、堆積された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜は、MgO の結晶面ではなく、研磨された面（以下疑似面）に対して配向するという報告例 [64] があり、これを利用すれば基板に平行な 2 軸間に異方性を与えることができ、単結晶膜の作成が可能になるのではと考えた。

条件

主な堆積条件は、Table 4.8 の通りである。

結果と考察

Figure 4.32 は 3° off された MgO 基板上に堆積した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜の方向からとった $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}(203), (023)$ 面の極点図である。この図は、 $2\theta = 53.00^\circ$ で、受光スリットを広くとって、(203)、(023) 両面のピークが検出できるようにしてあ

Table 4.8: The deposition conditions for YBCO film on vicinally polished (3°) MgO (100) substrate.

Rf Power	52 kW
Pressure	200 Torr
Substrate temp.	763°C
O ₂ gas	47 l/min
Ar gas	2.3 l/min
Powder feed rate	230 mg/min
Deposition time	10 min

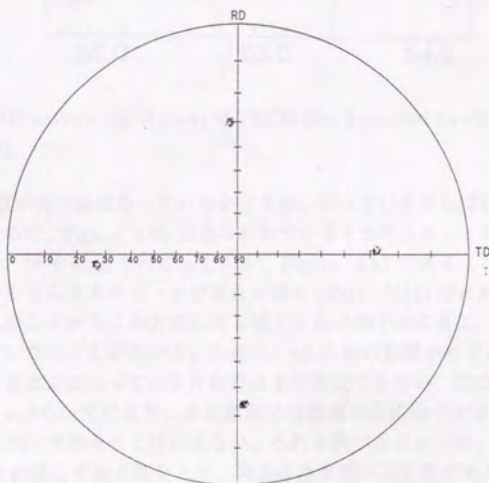


Figure 4.32: The X-ray pole figure of YBCO (203) and (023) peak of a film on the vicinally polished (3°) MgO (100) substrate.

る。図中中央が基板に垂直な方向である。これより、本法で作成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜も、基板 MgO 本来の結晶ではなく、疑似面に対して配向していることがわかった。

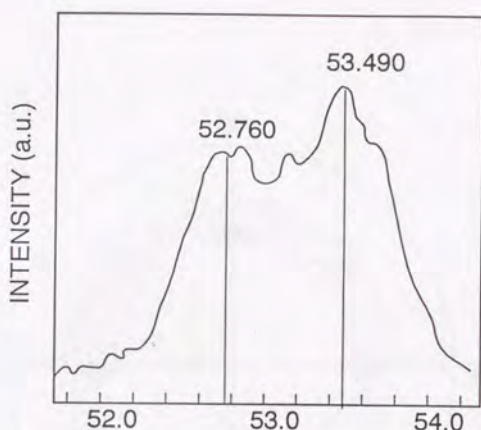


Figure 4.33: XRD pattern (2θ - θ scan) of YBCO film deposited on vicinally polished (3°) MgO (100).

つぎに、本膜が斜方晶になっているかどうか、なっているならば格子定数はいくつかを調べるために、Figure 4.32 にあらわれている4つのスポットのうちの1点に α, β を設定して、 2θ - θ scan を行なったのが、Figure 4.33 である。これより、格子定数の違う面からなる2本のピークが現れており (203)、(023) 面に対応していると考えられる。このことからこの方向には a 軸と b 軸の両方が存在し、完全な2回対称膜は得られていないことがわかる。ただし、off 基板の影響がわずかに残り、 a 軸または b 軸の存在比が変わっている可能性はまだ否定できない。(203)、(023) のピークの強度比は、 α, β の角度により、また厳密には基板の形状因子があるので Figure 4.33 の比より単純に求めることは出来ない。これを調べるためには、(203)、(023) のそれぞれに 2θ を設定して極点図をとり、両者の差を調べる必要がある。

Figure 4.33 を参考に (203) 面が検出されるように $2\theta = 53.490^\circ$ に設定して測定した極点図を Figure 4.34、同様に (023) 面が検出されるように $2\theta = 52.760^\circ$ に設定して測定した極点図を Figure 4.35 に示す。この測定時には、受光スリットを絞ってある。両者の間に顕著な差は見られず、今回作成した条件では、2回対称膜を作成するにあたり基板を off にしたことによる影響があったとはいえない。

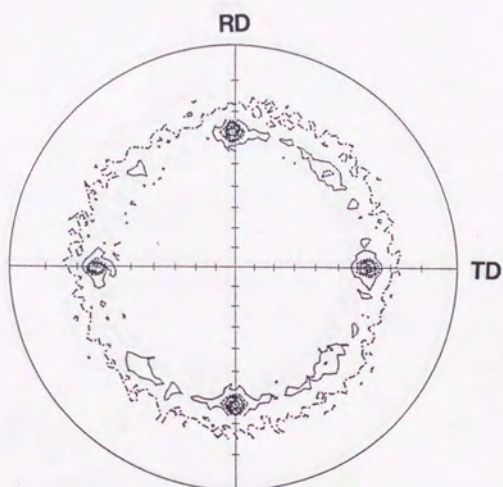


Figure 4.34: The X-ray pole figure of YBCO (203) peak ($2\theta = 53.490^\circ$) of a film on the vicinally polished (3°) MgO (100) substrate.

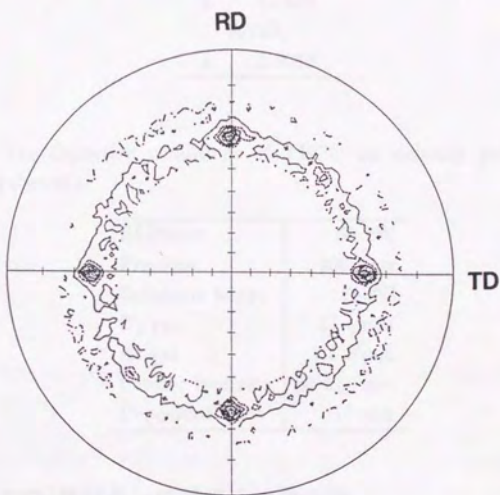


Figure 4.35: The X-ray pole figure of YBCO (023) peak ($2\theta = 52.760^\circ$) of a film on the vicinally polished (3°) MgO (100) substrate.

Table 4.9: Lattice constant

axis	length[A]
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	
a	3.8214
b	3.8877
c	11.693
SrTiO ₃	
a	3.9050

Table 4.10: The deposition conditions of YBCO on vicinally polished (10.3 °) SrTiO₃(100) substrate.

Rf Power	50 kW
Pressure	200 Torr
Substrate temp.	780°C
O ₂ gas	47 l/min
Ar gas	2.5 l/min
Powder feed rate	20 mg/min
Deposition time	10 min

4.6.3 SrTiO₃単結晶 off 基板上への堆積

方法

SrTiO₃はYBa₂Cu₃O_{7-x}との格子の整合性がよい基板として知られている。そこで、単に異方性をつける以上の意味を傾ける角度に持たせることにした。YBa₂Cu₃O_{7-x}のa軸、とb軸は、格子定数に室温で約1%の差がある (Table 4.9)。

$$\tan \theta = 1\%$$

なる角度 $\theta = 10.3^\circ$ 、(100) 面より傾けて研磨した基板上に、YBa₂Cu₃O_{7-x}を堆積し、a軸とb軸の配向に差があるかどうかを4軸X線回折装置を用いて調べた。

条件

主な堆積条件は、Table 4.10 の通りである。

結果と考察

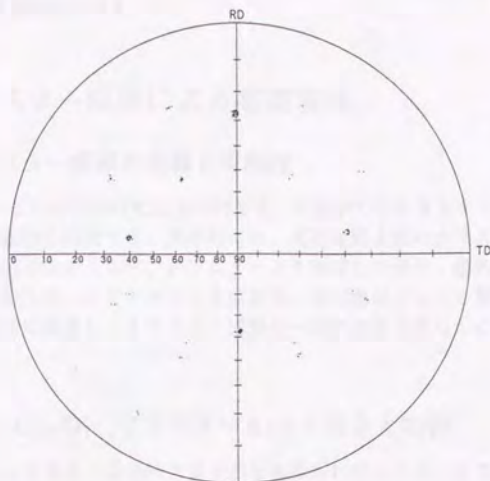


Figure 4.36: The X-ray pole figure of YBCO (205) and (025) peak of a film on the vicinally polished (10.3°) $\text{SrTiO}_3(100)$ substrate.

Figure 4.36 に堆積した膜の $2\theta = 62.740$ で調べた XRD の極点図である。受光スリットを広くとって、(205)、(025) 両面のピークが検出できるようにしてある。図中中央が基板に垂直な方向である。これより、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は $\text{MgO}(100)$ 3 度 off 基板の時とは異なり、疑似面ではなく SrTiO_3 のもとの結晶面に対して配向していることがわかった。

4.6.4 まとめ

今回の実験範囲では 2 回対称の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜を得ることが出来なかったが、 $\text{MgO}(100)$ 3 度 off 基板では、疑似面に配向するなどの結果が得られた。今後、より広い条件範囲での実験により 2 回対称の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜が得られる可能性は否定できない。方針としては、つぎのようなものが考えられる。

- 傾斜角度の最適化。
- 堆積温度の低温化、高原子状態酸素濃度下での堆積などにより、より斜方晶に近い膜、異方性の強い膜を堆積する。

- 後述するクラスター成膜により、より遠距離、広い領域での格子整合性をもとに、2 回対称配向させる。

4.7 クラスター成膜による高速堆積

4.7.1 クラスター成膜の意義と可能性

この節では、これまでの研究成果を踏まえ、気相中でのクラスター形成を積極的に利用し、高速堆積に挑戦する。具体的には、高速堆積上限のクラスターサイズ依存性、基板温度依存性をしらべ、クラスターより堆積した場合、膜の表面モルホロジ、結晶構造、配向性、エピタキシャル成長性、超伝導体としての電気的特性に及ぼす影響を系統的に調査し、クラスター成膜の一般的性質を明らかにすることを目的とする。

4.7.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ クラスター flux の発生と制御

第2章 Fe のクラスター形成モデリングでも得られたように、クラスターサイズは、原料濃度、原料ガス急冷速度に依存する。堆積種のクラスターサイズと原料 flux を独立に制御する方法としてここでは、原料供給量と基板-トーチ間距離を変化させることで制御する。原料供給量を増加すると、原料 flux とクラスターサイズの両方が増加する。一方基板トーチ間距離を減少させることにより、基板近傍にできる境界層が薄くなり、原料ガス急冷速度が増加する。これにより、クラスターサイズが減少する。そこでこの両パラメータを変化させることにより、クラスターサイズと原料 flux を独立に可変出来る。ただし現在のところクラスターサイズ測定の精度が問題として残っているのでこれを直接のパラメータとすることはさけ、実際の実験では、基板トーチ間距離と原料供給速度をパラメータとして一切を評価し、同時にクラスターサイズを測定してクラスターサイズとの関係を議論することにする。なお、基板トーチ間距離を変化させることにより、熱 flux、原子状酸素 flux も変化する。熱 flux の変化は、基板温度のみが本質的であると考え、基板温度が一定となるように基板冷却を調節する他は、熱 flux の違いに対しては考慮しない。また原子状酸素 flux の変化は、第3章の結果によると本実験条件の範囲ではたかだか Factor = 3 程度であり、また Tc や斜方晶の直接成膜を考えないことにすれば、原料供給量に比べると原子状酸素は過剰に到達していることから、原子状酸素 flux の変化はここでは無視して構わないとする。

Table 4.11: クラスター成膜実験における主な堆積条件

Rf Power	50 kW
Pressure	200 Torr
Substrate temp.	530 ~ 690 °C
O ₂ gas	47 l/min
Ar gas	2.4 l/min
Powder feed rate	60 ~ 1230 mg/min
Deposition time	0.25 ~ 10 min

4.7.3 SrTiO₃基板上への YBa₂Cu₃O_{7-x} クラスターの堆積

プラズマフラッシュ蒸発法を用いて YBa₂Cu₃O_{7-x} 膜を堆積する。原料は YBa₂Cu₃O_{7-x} の組成に調合された粒径数 μm の共沈法仮焼粉を用いる。基板は SrTiO₃ 単結晶の表面研磨 (100) 面を用いる。主な実験条件は、Table 4.11 にまとめる。基板温度は、ホルダー内に埋め込まれた熱電対によって測定したものであり、実際の基板表面温度とは異なっている可能性がある。装置上では、今回特に原料供給速度が重要なので、蒸発量を発光モニターにより常に監視し、再現性を向上させた。また、パウダーフィーダは、原料供給速度 60 ~ 150 mg/min では分級器を用い、それ以上の供給量では分級器を用いてない。そのため、後者では粒の粗い粉が供給されていることに注意する。また表面モルホロジーは堆積膜厚によってかなり影響されるため、本節における膜厚はできるだけ同じになるように調節されている。具体的には、堆積時間と原料供給速度の積が 350mg となるように設定された。このときの膜厚はほぼ 0.5 μm となる。また基板トーチ間距離が長くなると同じ原料供給速度でも基板に到達する原料 flux は少なくなることが予想されるが、今回の実験では実測したところこの変動は 10% 程度であり無視した。

4.7.4 クラスターサイズ及び付着確率の原料供給速度および基板トーチ間距離依存性

堆積に先立ち、ミクロトレンチ法による基板到達時のクラスターサイズ及びその付着確率を評価した。付着確率は、基板の表面状態、基板温度に大きく依存すると考えられるので、SrTiO₃ 基板上に堆積した場合と直接比較することは出来ない。一方クラスターサイズは気相中の境界層の状態によって決まり、境界層の温度勾配、原料の沸点などを考えると、クラスターサイズにおよぼす基板温度の 500 °C ~ 700 °C における変化はほとんどないと考えられる。これより前章で測定した値をそのまま用いることができる。

4.7.5 堆積膜表面の原料供給速度、基板温度、基板トーチ間距離依存性

実際に SrTiO_3 表面に堆積した膜の SEM による表面観察の結果を示す。

基板トーチ間距離 360mm での堆積結果

この領域における膜の大部分は直径約 200nm の粉の堆積であり、気相中で成長した粉がそのまま降り積もったか、降り積もった粒子が基板上で成長したような形状をしている。エピタキシャル成長や、c 軸配向は期待できない。

基板トーチ間距離 310mm での堆積結果

平坦なマトリックスの上に析出物が形成されたような構造をしている。原料供給量 350 mg/min までマトリックスの存在が確認できる。原料供給量 500 mg/min 以上では、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ 程度の直径の粒子の堆積のような膜形状になっている。もしこの粒子が気相中のみでこの大きさまで成長したと考えると、より基板トーチ間の長い 360 mm ではさらに大きな粒の堆積になると考えられるがそうはなっていない。従ってこの粒子は基板上で成長、あるいは再結合したものと考えられる (360mm では、大きい粒子は堆積せず流れてしまっていると考えたと堆積粒子の大きさは説明できるが 360mm で十分な厚さの膜が出来ていることが説明できなくなる)。析出物様のもののうち丸いものは、プラズマ中で完全に蒸発できなかった、大粒径の原料粉が基板におちてしまったものと考えられ、球状のものは溶融したものが固まってから基板に付着したもの、偏平したものは溶けたまま基板に到達して基板上で広がったものと考えられる。これらは、原料供給系の問題で、特に高供給量側で分給器を使用していないことに起因し本質的なものではない。

基板トーチ間距離 270mm での堆積結果

基板トーチ間距離 270mm のものでは、マトリックスが確認できる領域があきらかに、高供給量側に広がっており、350 mg/min 610 °C, 830 mg/min, 680 °C の膜までマトリックスが確認できる。60-150 mg/min, 610 °C のマトリックスは特筆すべく平坦であり、マトリックスのなかに結晶粒のようなものは確認できない。60 mg/min, 630-680 °C のマトリックスは、これまでのものと特に変わった構造をしている。これ以外のマトリックスが、マトリックスが見えない又は曲線で構成される不規則な形をしているのに対し、これらのマトリックスは、結晶粒界がはっきりわかり、角ばった結晶粒からなり、その方位も基板の結晶軸と 90 度又は 45 度に交わる規則的なものである。また、500 mg/min, 680 °C 近辺のものは、マトリックスお

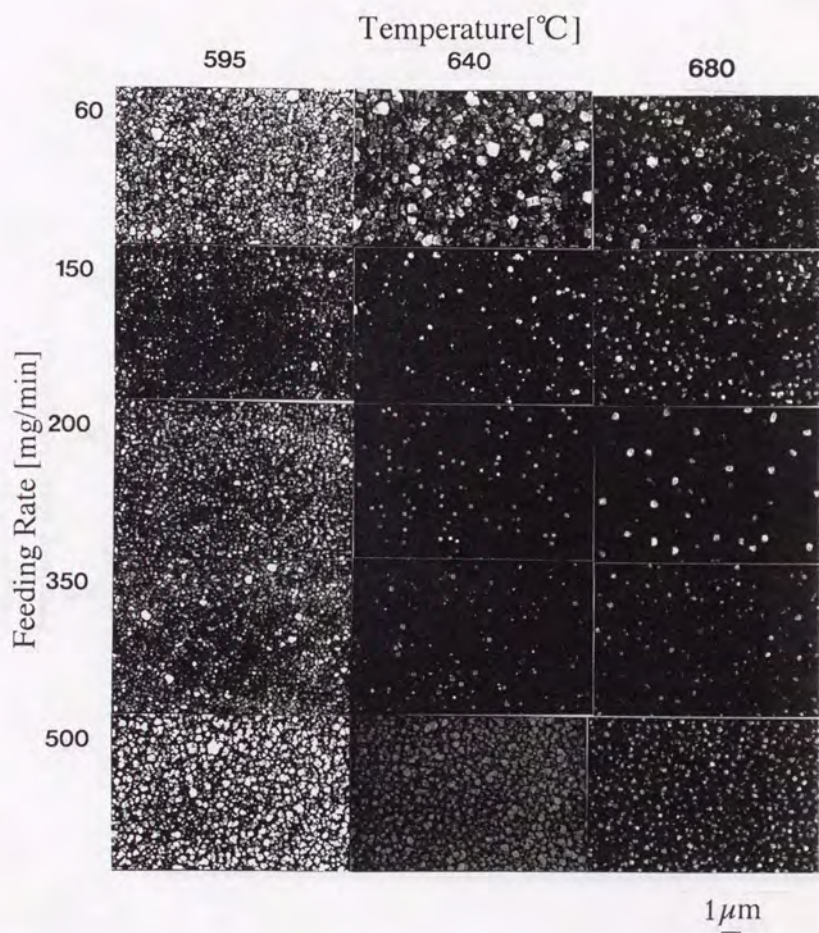


Figure 4.37: Surface SEM images of YBCO films deposited at $Lts = 360$ mm.

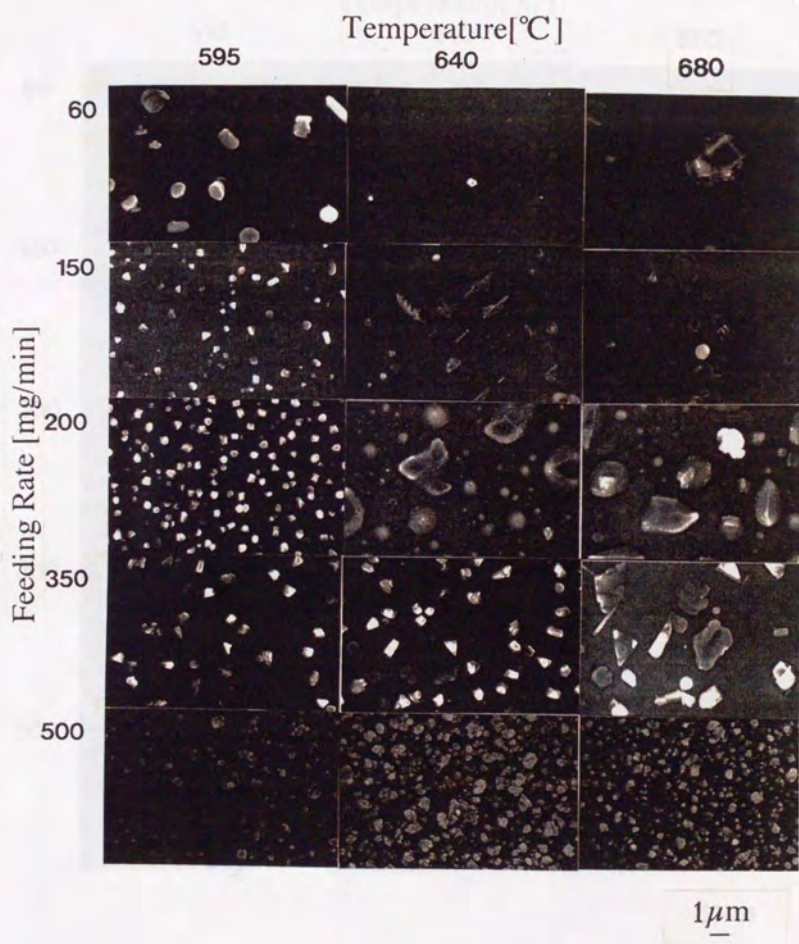


Figure 4.38: Surface SEM images of YBCO films deposited at $Lts = 310$ mm.

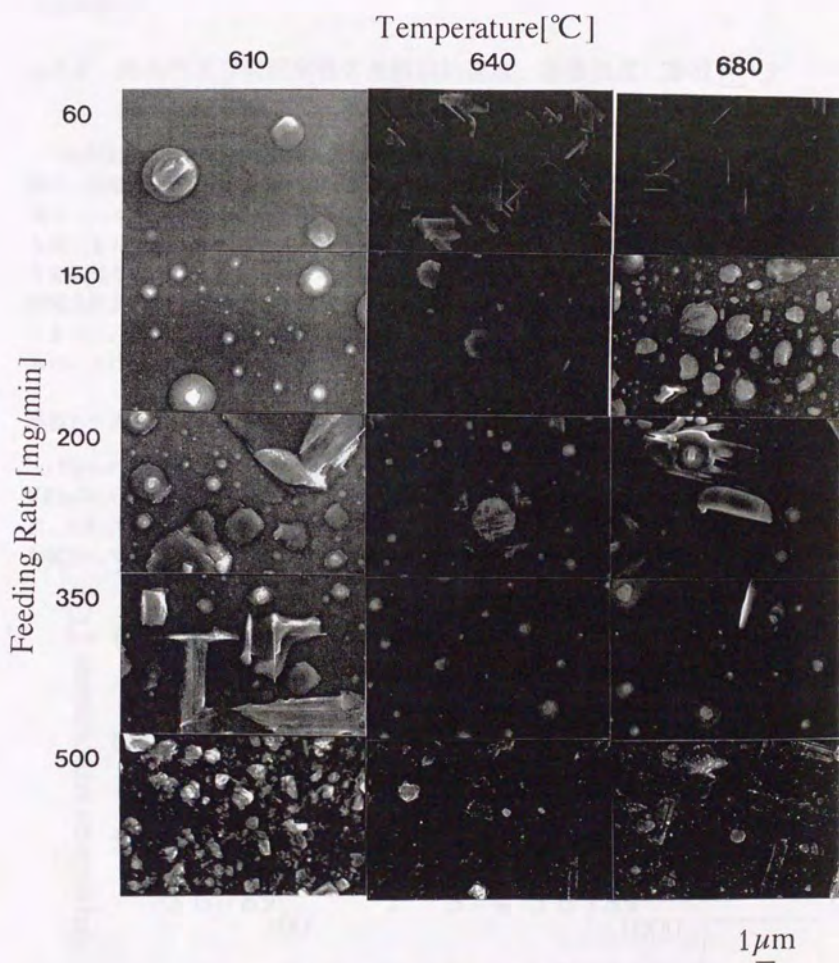


Figure 4.39: Surface SEM images of YBCO films deposited at $Lts = 270$ mm.

よび析出物が砂糖菓子のように細かな粉でデコレートされたような組織を持っており興味深い。

4.7.6 結晶性及び膜配向性の原料供給速度、基板温度、基板トーチ間距離依存性

結晶性配向性を評価するために、基板面に垂直方向のXRDをとった。ほとんどの膜がc軸配向していることがわかった。結晶性を評価するために $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (005)面のピーク強度をもちいる。観測されたピークのうち(005)は基板と重ならない最も強いものである。本節では、膜厚を一定にしているためピーク強度の絶対値により結晶性を評価することが出来る。本法によって得られた最も結晶性の良い膜はほぼ完全結晶の膜に近いピーク強度をもつと考えられ、これは本測定では約100kcpsにあたる。図中○はピーク強度10kcps以上を示したものの、△は1kcps以上を示したものの、×はそれ以下を表す。

基板トーチ間距離 360mm での堆積結果

Figure 4.40 は基板トーチ間距離 360mm でのXRD(005)ピーク強度で評価した、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の結晶性である。この基板位置では基板温度 680 °C以上にてわずかに、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の結晶化が見られたのみである。結晶化したものは、ほとんどc軸配向していた。×のものは、無配向の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ すら得られなかった。

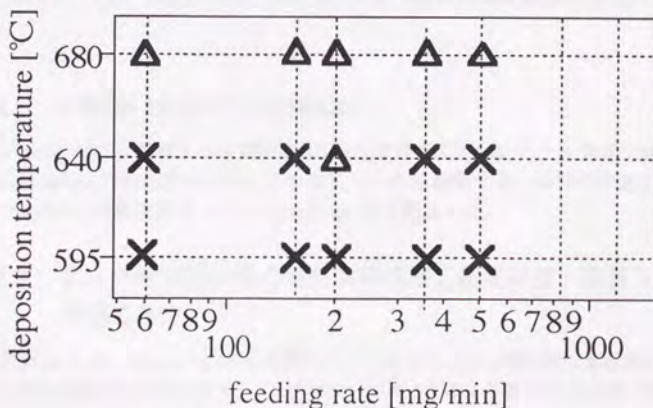


Figure 4.40: XRD YBCO (005) peak intensity map of films deposited at Lts = 360 mm.

基板トーチ間距離 310mm での堆積結果

Figure 4.41 は基板トーチ間距離 310mm での XRD(005) ピーク強度で評価した、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の結晶性である。この基板トーチ間距離では原料供給速度 350 mg/min 以下のものまで、結晶化が見られた。この距離での原料供給速度上限は 350mg/min であると考えられる。このときの成膜速度は、 $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ に相当する。

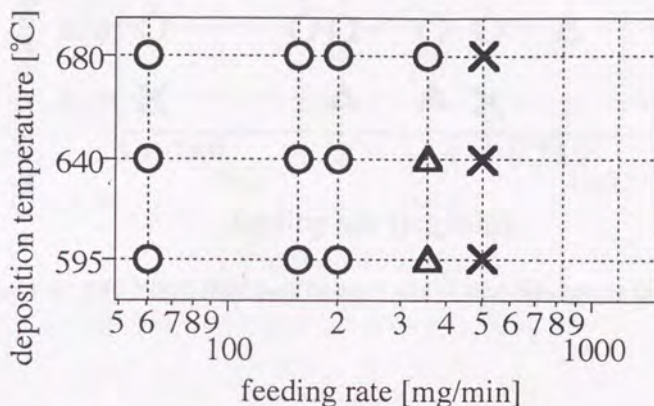


Figure 4.41: XRD YBCO (005) peak intensity map of films deposited at $L_{ts} = 310$ mm.

基板トーチ間距離 270mm での堆積結果

Figure 4.42 に基板トーチ間距離 310mm での XRD(005) ピーク強度で評価した、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の結晶性を示す。この基板トーチ間距離では、原料供給速度上限は、830 mg/min、成膜速度にして $2.3 \mu\text{m}/\text{min}$ まで向上した。

4.7.7 超伝導電気的特性の原料供給速度、基板温度、基板トーチ間距離依存性

Figure 4.43 - Figure 4.45 に堆積された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 膜の超伝導転移温度 (T_c) の原料供給速度依存性を示す。XRD パターンや SEM より原料供給速度が低いほど表面の平な、結晶性のよい膜が出来ているにも関わらず T_c は良くない。むしろ Δ 以上の結晶性の良い膜であれば、一見表面のあれた膜ほど T_c が良い傾向があるとみえる。これは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ では、 T_c は酸素欠損の量に強い関係があり、最終的

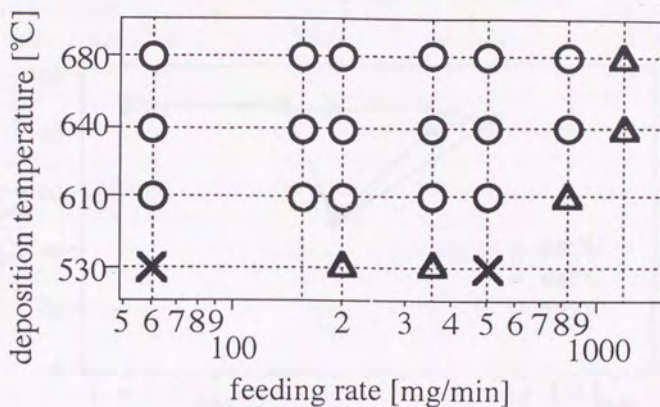


Figure 4.42: XRD YBCO (005) peak intensity map of films deposited at $Lts = 270$ mm.

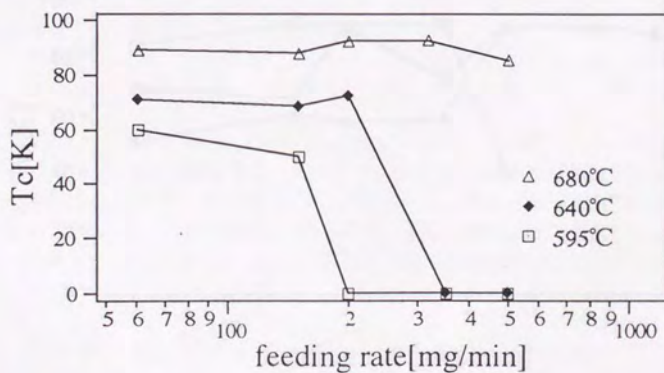


Figure 4.43: The feeding rate effect on T_c of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films deposited at $Lts = 360$ mm .

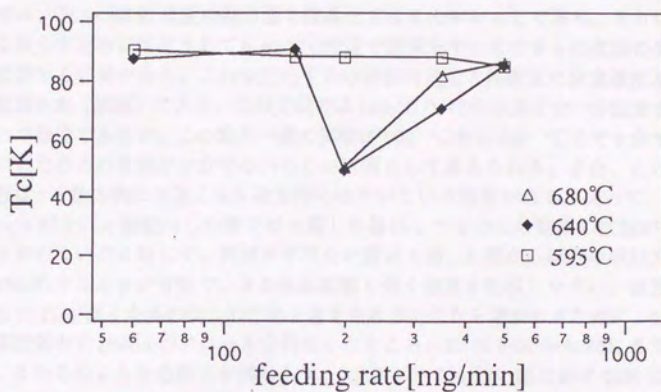


Figure 4.44: The feeding rate effect on T_c of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films deposited at $L_{ts} = 310$ mm.

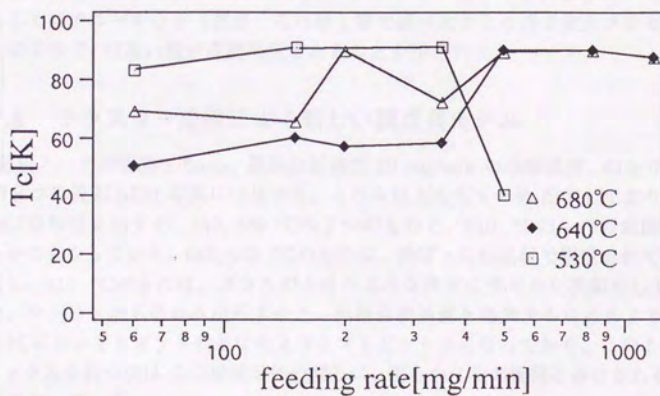


Figure 4.45: The feeding rate effect on T_c of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films deposited at $L_{ts} = 270$ mm.

酸素欠損の量は成膜時ではなく成膜後の基板冷却時に依存するからである。本プラズマフラッシュ蒸発法が原子状酸素 flux が高いとはいえ、600 °C 付近の成膜基板温度では、 $T_c = 60\text{ K}$ 程度の斜方晶を結晶化させるのがやっとなであり、さらに酸素欠損を減らすためにはどうしても 400 °C 付近で酸素をすわらせてさらに欠損の少ない相へ変態する必要がある。これを左右するのは徐冷速度と雰囲気酸素濃度及び必要な拡散距離（膜厚）である。他の文献では 100 °C/h の冷却速度で十分酸素を吸わせるのが普通であるが。この節の一連の実験は 600 °C から 300 °C まで 3 分で冷却しているためこの変態が十分でないことが原因として考えられる。また、この酸素の拡散は、c 軸方向には遅く a, b 軸方向には早いという性質がある。従って、pore や groove がない c 軸配向した膜では c 面しか露出してないため酸素の拡散が遅く T_c が上がらないのに対して、表面が平でない膜は a 面、b 面から拡散の早い方向に酸素が拡散することが可能で、また拡散距離も短く酸素を吸収しやすい。表面のあれた膜で T_c が高くなるのはこのためと考えられる。これを確かめるために、450 °C 酸素雰囲気中で 10min のアニールを行なったところ、 T_c は 64K から 85K まで向上した。またこのような急冷にも関わらず、XRD ピークが強い膜は必ず 60K 以上の膜が出来ていることより、堆積時にも $T_c = 60\text{ K}$ の斜方晶が出来ているとする前節の結果と対応する。

今回の実験結果よりクラスターより高速成膜された膜においても、非常にきれいな超伝導転移が観察された。これは、不純物、組成ずれの少ない膜が出来ていることを意味している。よって c 軸配向した XRD の強い膜ができれば、450 °C での徐冷もしくはアニールなど（注意：これは 1 章で述べたところの 3 次元プロセスである）により T_c の高い膜が成膜可能であることが示された。

4.7.8 クラスター成膜による新しい膜成長モデル

基板トーチ間距離 270mm、原料供給速度 60 mg/min の基板温度、610, 640, 680 °C の 3 つの表面 SEM 写真に注目する。これらはどちらも c 軸配向しており、良好な超伝導特性を示すが、640, 680 °C の 2 つのものと、610 °C のものの表面構造は明らかに異なっている。640, 680 °C のものは、角ばった結晶粒で構成されているのに対し、610 °C のものは、ガラスがとけたような非常に滑らかな表面をしている。また、マトリックスにのみ注目すると、原料供給速度を増加することにより、640, 680 °C においてもガラスのとけたようなマトリックスになっており、このようなマトリックスを持つ膜はこの堆積条件の回りに、明らかに粉の堆積とみなされるまで、広く広がっている。

640, 680 °C の膜に見られるような角ばったマトリックスの組織は、スパッタリング、熱 CVD 法などにより堆積された c 軸配向した比較的厚い膜によく見られる構造であり、MgO 基板表面に堆積された c 軸配向膜表面にも見られる一般的なもの

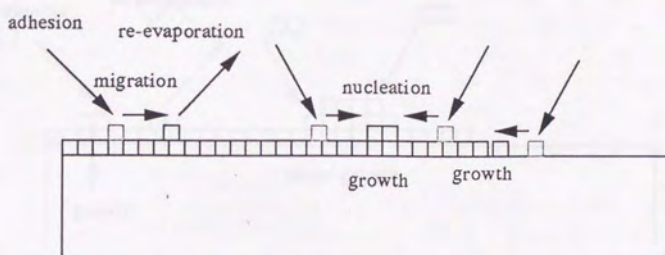
である。その起源は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 酸化物超伝導体は、a, b 軸方向への結晶成長速度が c 軸方向に比べて 20 倍ほど早く、基板上で核生成した結晶が、それぞれ平らな直方体として成長はじめ、平面を埋め、成長界面がお互いに衝突したときにできた粒界の形状をひきずっているものと説明されている。これは、界面が衝突した時に整合せず、シャドウになるため益々顕著になっていくかどうかは、固相拡散、表面拡散と成膜速度のバランス、堆積粒子の付着係数などによってきまるものである。よって、基板温度が高く、堆積速度が遅いほどこの粒界は目立たなくなるものと考えられるが今回の結果はその逆である。

これは、何らかの異なる堆積過程によるものではないかと考え、次のような古典的核生成モデルにならう堆積機構を考えた。第 1 は従来の成膜モデルであり Figure 4.46 に示されるように、基板表面に吸着した原子は熱的に基板表面を拡散しているうちに、再蒸発するか、ステップなどの成長サイトに吸収されるか、他の表面拡散中の原子と出会い緩く結合したエンブリオを形成するかである。このエンブリオが小さい場合は原子は再びはなればなれになり、再度表面を拡散していく内に上記のいずれかとなる。エンブリオが基板温度できまるある臨界サイズを超えると、そのエンブリオは核として存続する方が安定となり新たな成長サイトとなって成長が進む。すなわち核生成-成長モデルである。この場合十分な表面拡散によって結晶成長が可能であり、またあらたに核生成した核とマトリックスとの整合性によってエピタキシャルな成長が維持できる。このような成長は、2 次元核形成過程が律速過程となり、「沿面成長」(lateral growth) と呼ばれる。

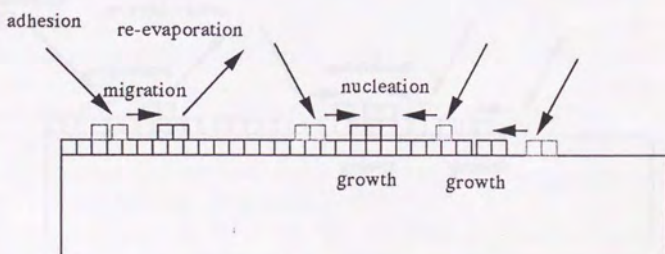
ここで成膜種が原子ではなくクラスターであつたらどうだろうか。クラスターはある程度の大きさをもつため表面に吸着した時点で表面核生成の臨界サイズを超えている可能性がある (Figure 4.47)。そのため吸着したクラスターは即膜にとり込まれることになる。これは「付着成長」(adhesive growth) と呼ばれる。adhesive growth の場合特定の成長サイトによってのみ成長することによる結晶成長機構は働かないため、(イオンクラスタービーム蒸着のような他のエネルギーによる表面拡散の増進を考えない限り) アモルファスまたは極端に小さい結晶粒の堆積になり膜質は劣化すると考えられていた。

ここで基板温度を上げたらどうなるだろうか。一般的傾向として、融点の 0.8 倍の温度で膜の再結晶、焼結が可能になる。lateral growth の場合表面拡散と固相拡散が増進され結晶の質は非常に良いものとなるだろうが、表面核生成の臨界サイズが非常に大きくなり、再蒸発が活発になるため成長速度は極めて遅くなると思われる。

adhesive growth の場合でも、ある程度のクラスターの大きさまでなら、固相拡散により良質な膜の結晶化が可能になるものと思われる。この場合、表面の特定の成長サイトでなく至るところで成長が可能であるため、成長した膜には lateral growth でみられたような粒同士の成長界面の衝突による粒界は存在しないであらう。

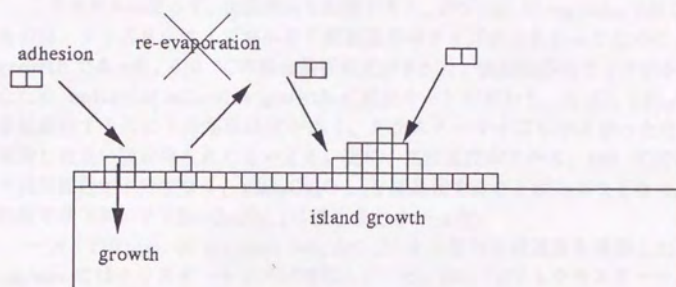


low substrate temperature - from atom

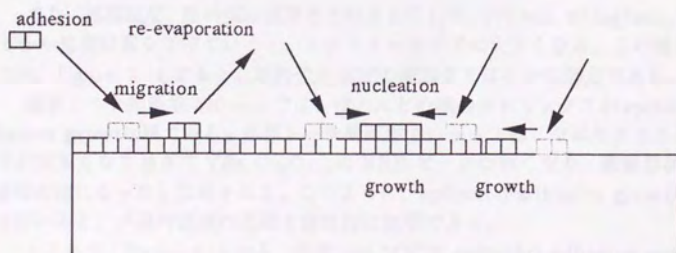


high substrate temperature - from atom

Figure 4.46: Classical nucleation and growth model from atom.



low substrate temperature - from cluster



high substrate temperature - from cluster

Figure 4.47: Adhesive growth model from clusters.

う。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は約1237K(964 °C)で123相と211相及び液相に分解する[45]。この1237 * 0.8 = 990 K(717 °C)なので、本節の実験条件でもこのようなことが起こっていることは十分考えられる。すなわち、成膜種のクラスター化により、付着確立が上昇し、基板温度の高温化により、adhesive growthにおいても、エピタキシャル成長の可能性があるということである。このような成長のことを epitaxial adhesive growth と呼ぶことにする。

このモデルに従って、実験結果を説明すると、270 mm, 60 mg/min, 640, 680 °Cのもの、クラスターサイズが小さく表面臨界核サイズが大きかったために、lateral growthであった。610 °Cの場合基板温度がさがり、表面臨界核サイズが小さくなったため、epitaxial adhesive growth に成長モードが変わり、ただし $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を結晶化するのに十分基板温度が高く、クラスターサイズも小さかったため、c 軸配向した良い膜が得られたといえる。更に、基板温度が下がり、540 °Cでは、もはや固相拡散が十分でなく、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を結晶化することが出来なくなったためこの膜では XRD で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は検出されなかった。

一方、270 mm, 60 mg/min, 640, 680 °Cから原料供給速度を増加した場合 150 mg/min ではクラスターサイズが増加したため、680 °Cでもクラスターサイズが表面臨界核サイズを越え、epitaxial adhesive growth するようになったと考えられる。680 °Cでは約 830 mg/min の原料供給速度まで XRD の c 軸ピーク強度がはっきりと出ており、1230 mg/min にてはじめて落ちている。これは、クラスターサイズが大きくなり過ぎて、十分に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ を結晶化することが出来なくなったためであろうと考えられる。

また、基板温度、原料供給速度をそのままにして、270 mm, 60 mg/min, 640, 680 °Cから基板位置を下げていくと、クラスターサイズは大きくなる。この増大のしかたは、Figure 3.14 よると、原料供給速度の増加よりはるかに強力である。

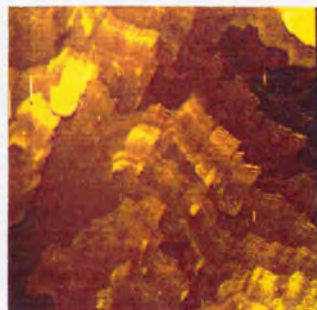
基板トーチ間距離 310 mm では、ほとんどの膜のマトリックスが epitaxial adhesive growth 様である。基板トーチ間距離 360 mm では、やはりクラスターサイズが大きくなり過ぎて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の XRD ピークは弱くなり、表面形状は粉の堆積のようになったと説明される。このように、epitaxial adhesive growth モデルを用いると、一連の表面の形態を定性的に説明できる。

ところで、Figure 3.14 から、温度 680 °Cにて epitaxial adhesive growth し、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ が c 軸配向するクラスターの直径の上限をもとめると、基板トーチ間距離 270 mm では少なくとも 0.6nm 以上であり、基板トーチ間距離 310 mm では約 3nm、基板トーチ間距離 360 mm では 1nm 以下であるという結果が得られ、ほぼ 2nm 程度と見なすことができるがばらつきもある。このばらつきは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ が結晶化し、c 軸配向するかどうかは基板温度とクラスターサイズのみから決まるという仮定に反する。これは他に考慮しなくてはいけないものの存在を示唆する。これについては、第 4.7.10節で詳しく述べるがクラスターの温度の影響等と考えら

れる。

4.7.9 STM によるクラスター成長膜表面の観察

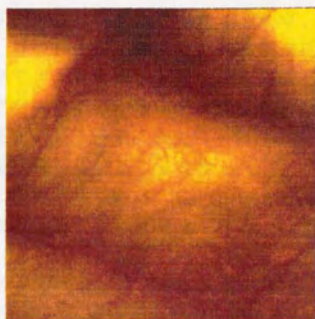
もし、前節の仮定が正しいとすれば、lateral growth している膜の表面は非常に平坦であり、成長サイトである step があるはずである。一方 epitaxial adhesive growth している膜の表面は、そのような step は観察されないか、(もしクラスターが固まりとなって表面を拡散するとすれば) 観察されても非常に高密度であると考えられる。これを確かめる目的で、STM により、膜表面を観察した。Figure 4.48 は 270 mm, 60 mg/min, 640 °C の堆積膜、Figure 4.49 は 270 mm, 60 mg/min, 610 °C の堆積膜の表面の STM 像である。 lateral growth したと考えられる、



200nm

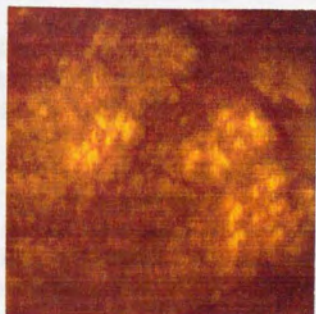
Figure 4.48: The STM image of YBCO film deposited at 270 mm, 60 mg/min, 640 °C.

前者表面は非常に平坦で、STEP がみられ、STEP の高さは、1.2 nm 程度であり $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 軸長 1.17 nm にほぼ対応する。後者表面は前者程平ではなく、SEM では見られなかった高さ 50nm 程度のうねりが見られた。後者の一部の拡大図が Figure 4.50 であり、後者表面は幅 5nm 程度の固まりで点描したような組織となっていることがわかった。これはこの膜が、epitaxial adhesive growth で堆積したことに対応する。



200nm

Figure 4.49: The STM image of YBCO film deposited at 270 mm, 60 mg/min, 610 °C.



40nm

Figure 4.50: The STM detailed image of YBCO film deposited at 270 mm, 60 mg/min, 610 °C.

4.7.10 新成長機構によるクラスター成膜の可能性

lateral growth では、良質な膜が出来るかどうかは、表面の拡散速度と堆積速度のバランスで出来る。堆積速度が上回ると、十分表面拡散できず、核生成密度があがり、粒界の多い膜ができ、また島状成長がおきるなど膜の質が劣化する。またこのような膜は、均質でないところからエピタキシャルな方位関係を持たない2次核生成をおこし膜厚の増加と共に急激に表面の平坦性を失っていく。(酸化物超伝導体では、膜厚の増加、堆積速度の増加にしたがって、c 軸配向膜から a 軸配向膜へ変化するのはこのように説明されていた。[65][66]) epitaxial adhesive growth では、このような表面拡散が必要でない可能性がある。堆積速度の上限は大幅に向上することが考えられる。

また、成長に核生成が必要でないならば、膜厚の増加に伴い膜質が劣化する原因の一つである2次核生成も発生しないため無限に膜厚を厚くできる可能性も生じる。epitaxial adhesive growth は2次核生成の連続であると考えられるので、こう述べるためには、epitaxial adhesive growth では lateral growth にくらべ、2次核生成のときエピタキシャルな関係をより維持する機構が説明できないといけない。ここで、ひとつ挙げられるのは、表面臨界核の大きさである。クラスターからの成長では、基板温度を上げられるのでより大きい表面臨界核でも epitaxial adhesive growth 成長可能である。D. Walton [67] によると、エピタキシャル成長の条件は、表面臨界核の大きさがエピタキシャルな関係を表現できるほど大きくなったときとしている。すなわち例えば fcc 結晶において表面臨界核サイズが(111)面なら3個、(100)面なら4個を越えたとき、エピタキシャルが起こるとしている。これは、必要最小限の核の大きさであるが、これを越えれば越えるほどより安定なエピタキシャルがおこるのは容易に想像できる。すなわち、表面臨界核が大きければ大きいほど大きな面積で元の結晶と接するので、より元の結晶の情報に従った方位に向くと考えられる。臨界核より小さな表面エンブリオは消滅してしまう方向にある。クラスター成膜の可能性の一端として基板温度を上げることにより、より質の良い結晶を無限に厚く超高速堆積出来る可能性が示唆された。

基板温度を上げた場合、クラスター成膜が溶射法や一方向性凝固法に勝っている点として、液相線に隣接していない物質も界面移動によって結晶を制御しながら高速に堆積できるという点を強調したい。

adhesive growth にて、良質な膜の堆積が可能となるためには、adhesive growth する温度領域が、良質な膜を結晶化する温度領域と重なっている必要がある。

このためには、クラスターが表面に付着した後、正しく結晶に取り込まれるまで十分に柔軟に再配列する必要がある。ここでは、固相拡散がその中心と仮定して基板温度の効果のみを示したが、これを増強する効果として他の可能性を指摘したい。一つは、Spontaneous Alloying で、cluster size が小さいと、固相拡散速度が数桁上昇するというものである [68], [69], [70], [71]。また疑似溶融の可能性も示唆

されている。クラスターは bulk に比べて、個々の原子の結び付きが弱く動きやすいのは間違いないだろう。第2章 Fe 粒子の気相中の核生成成長計算でのべた、過剰な表面エネルギーが driving force となる可能性もある。また、フリーラジカルのアシストも忘れてはならない。エネルギーの高いラジカルにさらされているクラスターは、表面を活性化されており、焼結作用を促進するというものである。もっと現実的な話としてクラスターの温度がある。我々が扱っている領域では、クラスターが膜に到達するまでには非常に頻繁に酸素等のガス分子と衝突し、基板と同じ温度まで冷やされようとするが、少なくとも基板より高い温度で基板に到達するのは間違いなく、液体のような流動性を持っている可能性は否定できない。

以上のような効果は今回示唆することは出来なかったが、これらの効果が非常に強いものであった場合、基板温度の低温化にクラスター成膜が寄与する可能性 [72], [73], [74] も否定できない。

4.8 本章のまとめ

本法を用いて酸化物超伝導体を堆積し、堆積膜の特性、及び本プロセスの性能を評価した。主な結果を列記する。

1. MgO, SrTiO₃単結晶基板に堆積した場合、スパッタリング法、熱分解 CVD 法、レーザーアブレーション法等で得られた膜と同様、エピタキシャル成長した高品質な膜が堆積できた。
2. 金属基板上に YSZ のバッファー層、及び YBa₂Cu₃O_{7-x}を堆積が可能であることが実証できた。
3. 高原子状酸素 flux 環境下で直接斜方晶 YBa₂Cu₃O_{7-x}を堆積していることを示唆する無双晶の膜が得られた。
4. 直径約 10cm の大面積堆積が可能であることを実証した。
5. クラスターからの新しい高速堆積モデルを提案した。
6. epitaxial adhesive growth によるクラスターからの堆積により、高速・高品質堆積が可能であることを実証した。

Chapter 5

総括

- 熱プラズマを用いた成膜プロセスにおける、基板温度、原料濃度、ラジカル濃度、クラスターサイズ等をモデル化により予測し、計測し、制御する1方法を確立した。
- Fe単元系を例にして、気相中のクラスターの核生成成長計算を行ない、境界層での急冷速度 $3 \times 10^6 \text{ K/sec}$ では、基板に到達するFeクラスターサイズは10[1原子の直径を1とする]以下であることがわかった。また、この時の全クラスターの表面エネルギーの総和は、基板到達時でFeの結合エネルギーの約半分に相当し、これが基板に到達したあとの成膜反応を活性化し高速堆積に寄与するに十分である可能性が示唆された。
- 本法のような粒子密度の高いプロセスで寿命の短いフリーラジカルが急冷によってどの程度基板上の反応に寄与できるかを見積もるため、基板に到達する原子状酸素量を反応動学的計算によって求めた。計算結果によれば $10^{16} \sim 10^{20} \text{ atoms/sec} \cdot \text{cm}^2$ の原子状酸素 flux が実現できると予想された。
- 境界層で発生した非常に反応性・凝集性の高い基板到達時のクラスターのサイズを測定できる1方法を開発した。同法により、酸化物超伝導体成膜時のクラスターサイズは、0.6~10nmと求められた。
- 基板に到達する原子状酸素 flux を測定し、酸化物超伝導成膜条件で、 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^2 \cdot \text{sec}$ と求められた。
- 酸化物超伝導体の堆積に応用し、直径10cmの大面积均一堆積、堆積速度 $2.2 \mu\text{m/min}$ 高速堆積、高原子状酸素 flux による無双晶膜合成が可能であることを示した。
- epitaxial adhesive growth によるクラスターからの堆積が多元系薄膜の高速堆積に有効であることの一端を示した。

Appendix A

参考文献

- [1] K. H. Hellum, J. L. Hansen, and C. M. Peterson, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1155 (1979).
- [2] K. H. Hellum, J. L. Hansen, C. M. Peterson, and Y. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1155 (1979).
- [3] K. H. Hellum, J. Hansen, and C. M. Peterson, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1155 (1979).
- [4] K. H. Hellum, C. M. Peterson, and Y. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1155 (1979).
- [5] K. H. Hellum, J. Hansen, and C. M. Peterson, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1155 (1979).
- [6] K. H. Hellum, J. Hansen, and C. M. Peterson, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1155 (1979).
- [7] K. H. Hellum, J. Hansen, and C. M. Peterson, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1155 (1979).
- [8] K. H. Hellum, J. Hansen, and C. M. Peterson, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1155 (1979).
- [9] K. H. Hellum, J. Hansen, and C. M. Peterson, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1155 (1979).
- [10] K. H. Hellum, J. Hansen, and C. M. Peterson, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1155 (1979).

Bibliography

- [1] E. K. Müller; J. Appl. Phys. **35** (1964) 580
- [2] K. K. Verma, R. S. Tiwari and O. N. Srivastava; Solid State Communications, **72** (1989) 449
- [3] S. Yuhya, K.Kikuchi and Y.Siohara, K.Terashima and T. Yoshida; J. Mater. Res. **7** (1992) 2673
- [4] N. Tatsumi, J. Tsujino, and Y. Shiohara; Proceeding of ISS (1994) in press
- [5] J. Tsujino, N.Tatsumi and Y. Shiohara; J. Mater. Res. **9** (1994) 1089
- [6] N. Tatsumi, J. Tsujino, and Y. Shiohara; Proceeding of M²S-HTSC IV, 5-9 July (1994) in press
- [7] H. Yakabe, J. G. Wen, A. Kume, Y. Shiohara, N. Koshizuka, S. Tanaka; Physica C **231** (1994) 330
- [8] H. Yakabe, A. Kume, J. G. Wen, M. Kosuge, Y. Shiohara, and N. Koshizuka; Physica C **232** (1994) 371
- [9] K.Komori, W.Fukunaga, M.Fukutomi, Y.Tanaka, S.sasano, H.Maeda, and N.Hosokawa; Phase Transit. (UK), vol.B42, no.1-2, p.117-122 (1993)
- [10] H. Michael Ellerby and Howard Reiss; J. Chem. Phys. **97** (1992) 5766.
- [11] Steven L. Girshick; J. Chem. Phys. **94** (1991) 826
- [12] Steven L. Girshick and Chia-Pin Chiu; J. Chem. Phys. **93** (1990) 1273

- [13] S. L. Girshick, C. -P. Chiu, and P. H. McMurry; *Aerosol Sci. Technol.* **13** (1990) 465
- [14] N. P. Rao and P. H. McMurry; *Aerosol Sci. Technol.* **11** (1989) 120
- [15] C. F. Wilcox and S. H. Bauer; *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 8302
- [16] H. Reiss, A. Tabazadeh, and J. Talbot; *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 1266
- [17] Steven L. Girshick; *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 826
- [18] Pierre Ploulx and Jean François Bilodeau; *Plasma Chem. Plasma Process.* **11** (1991) 371
- [19] T. Chierchie; *J. Electroanal. Chem.* **269** (1989) 205
- [20] A. M. Winslow; *J. Phys. Chem.* **81** (1977) 2409.
- [21] Jean C. Rey, Lie-Yea Cheng, James P. McVittie, and Krishna C. Saraswat; *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** (1991) 1083
- [22] T. Smy, R. N. Tait, S. K. Dew, and M. J. Brett; *Proc. 2nd Int'l Symp. on ISSP '93 Tokyo* (1993) 141
- [23] Julian J. Hsieh; *J. Vac. Sci. Technol.* **A11** (1993) 78
- [24] Vivek K. Singh and Eric S. G. Shaqfeh; *J. Vac. Sci. Technol.* **A11** (1993) 557
- [25] I. A. Blech and H. A. Vander Plas; *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 3489
- [26] Lie-Yea Cheng, James P. McVittie, and Krishna C. Saraswat; *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2147
- [27] Paul E. Riley, Vivek D. Kulkarni, and Egil D. Castel; *J. Vac. Sci. Technol.* **B7** (1989) 229
- [28] William G. Oldham, Sharad Narayan Nandgaonkar, Andrew R. Neureuther, and Michael O'Toole; *IEEE Trans. Electron Devices*, **26** (1979) 717
- [29] H. J. Kim, Y. Egashira, and H. Komiyama; *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2521

- [30] H. J. Kim, Y. Egashira, and H. Komiyama; *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **17** (1991) 1175
- [31] H. J. Kim, Y. Egashira, and H. Komiyama; *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **18** (1992) 622
- [32] W.R. Henderson, and H. I. Schiff; *Planet. Space Sci.* **18** (1970) 1527
- [33] R Clampitt and P E Hanley *Supercond. Sci. Technol.* **1** (1988) 5
- [34] V. Matijasevic, E. L. Garwin, and R. H. Hammond; *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1990) 1747
- [35] K. Yamamoto, B.M.Lairson, C.B.Eom, R.H.Hammond, *Appl. Phys. Lett.* **57** (18), 29 October 1990
- [36] K.Yamamoto, B.M.Lairson and J.C.Bravman, T.H.Geballe *J.Appl.Phys.* **69** (10). 15 May (1991) 7189
- [37] N. Missert, R.Hammond, J.E. Mooij et al, *IEEE Transactions on magnetics*, vol. 25, No.2 March (1989) 2418
- [38] 東野 靖; *応用物理* **61** (1992) 510
- [39] Jean-Pierre Locquet and Erich Mächler; *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 3100
- [40] L. S. Yu-Jahnes, W. T. Brogan, Alfredo C. Anderson M. J. Cima; *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 4149
- [41] J. Hudner and M. 'uOstling, H. Ohlsén and L. Stolt, P. Nordblad and M. Ottosson, J. -C. Villegier and H. Moriceau, F. Weiss and O. Thomas; *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 3096
- [42] A. Sawa, H. Obara, and S. Kosaka; *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 649
- [43] T. Hashimoto, H. Koinuma, and K. Kishio; *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 1685
- [44] D. J. Kubinski, D. W. Hoffman, R. E. Soltis, and E. M. Logothetis; *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 1860

- [45] T. B. Lindemer, F. A. Washburn, C. S. MacDougall, R. Feenstra, and O. B. Cavin; *Physica C* **178** (1991) 93
- [46] T. Siegrist, D. A. Mixon, E. Coleman, and T. H. Tiefel; *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2489
- [47] R. K. Williams, K. B. Alexander, J. Brynestad, T. J. Henson, D. M. Kroeger, T. B. Lindemer, G. C. Marsh, and J. O. Scarbrough; *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 6934
- [48] R. K. Williams, K. B. Alexander, J. Brynestad, T. J. Henson, D. M. Kroeger, T. B. Lindemer, G. C. Marsh, J. O. Scarbrough, and E. D. Specht; *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 906
- [49] J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, B. Bucher, and E. Jilek; *Physica C* **160** (1989) 449
- [50] J. Karpinski, E. Kaldis, and S. Rusiecki; *J. Less-Common Met.* **150** (1989) 207
- [51] K. Kanematsu; *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L906
- [52] T. Aida, A. Tsukamoto, K. Imagawa, T. Fukazawa, S. Saito, K. Shindo, K. Takagi, and K. Miyauchi; *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L635
- [53] Y. Hirokawa, Master Thesis (1993) Univ. Tokyo
- [54] Y. Takamura, Master Thesis (1992) Univ. Tokyo
- [55] T. Arikawa, H. Itozaki, K. Harada, K. Higaki, S. Tanaka and S. Yazu; *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 2199
- [56] Z. Wang, J. S. Leigh Jr, S. Wicklund, and A Stein; *Supercond. Sci. Technol.* **1** (1988) 24.
- [57] J. A. Greer; *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 1821.
- [58] M. Ohkubo, T. Kachi, T. Hioki and J. Kawamoto; *Appl. Phys. Lett.* **55** (9), (1989) 899

- [59] Debta L. Kaiser, Frank W. Gayle et al, J.Mater.Res., vol. 4, No. 4, jul/Aug (1989) 745
- [60] L. J. Swartzendruber, D. L. Kaiser, F.W.Gale et al, Appl. Phys. Lett. 58 (14), 8 April (1991) 1566
- [61] O.Wada, T. Odaka, M.Wakata, J.Appl.Phys. 68 (10), 1990 pp.5283
- [62] H.Teshima, H. Simada, M. Imafuku, and Kouki Tanaka Physica C 206 (1993) 103
- [63] Y.Iijima, N. Tanabe, O.Kohno, and Y.Ikeno; Appl.Phys.Lett. 60(6) (1992) 769
- [64] M. Kamei, H. Takahashi, S. Fujino, and T. Morishita; Physica C 199 (1992) 425.
- [65] Rustum Roy, Ruyan Guo, A. S. Bhalla, and L. E. Cross; J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 269
- [66] Constantin G. Tretiatchenko; Physica C 199 (1992) 7
- [67] D. Walton; J. Chem. Phys. 37 (1962) 2182
- [68] H. Yasuda and H. Mori; Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 3747
- [69] H. Yasuda, H. Mori, M. Komatsu, and K. Takeda; J. Appl. Phys. 73 (1993) 1100
- [70] H. Mori, H. Yasuda, and T. Kamino; Phil. Mag. Lett. 69 (1994) 279
- [71] H. Mori, M. Komatsu, K. Takeda, and H. Fujita; Phil. Mag. Lett. 63 (1991) 173
- [72] N. Kaneko, T. Kawasaki, T. Motoi, and K. Yamamoto; Physica C 221 (1994) 243
- [73] S. Witanachchi, S. Patel, H. S. Kwok, and D. T. Shaw; Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 578

- [74] N. Kaneko, K. Yamamoto, and T. Tsukamoto; Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1050
- [75] Yuzuru Takamura, Yuichi Hirokawa, Hisashi Komaki, Kazuo Terashima and Toyonobu Yoshida, Physica C 190 (1991) 122-123
- [76] 高橋 清; 分子線エビタキシー技術 (工業調査会, 1984)
- [77] 鯉沼秀臣; セラミックス, 25, 1142 (1990)
- [78] D.D.Berkley, B.R.johnson, N.Anand, K.M.Beauchamp, L.E.Conroy, A.M.Goldman, J.Maps, K.Y-J.Chang; Appl.phys.Lett., 53, 1973 (1988)
- [79] K.Watanabe, H. Yamane, H.Kurosawa, T.Hirai, N.Kobayashi, H.Iwasaki, K.Noto and Y.Muto; Appl.Phys.Lett., 54, 575 (1989)
- [80] R.L.Sandstrom, W.J.Gallagher and T.R.Dinger; Appl. Phys.Lett., 53, 444(1988)
- [81] N. Terada, H. Ihara, M. Jo, M. Hirabayashi, Y. Kimura, K. Matsutani, K.Hirata, E. Ohno, R. Sugise; Jpn.J.Appl.Phys., 27, L639 (1988)
- [82] H.C.Li, G.Linken, F.Ratzel, R.Smithey, J.Greek; Appl.Phys.Lett., 52, 1098 (1988)
- [83] X.D.Wu, R.E.Muenchausen, S. Foltyn, R.C.Estler, R.C.Dye, A.R. Garcia, and N.S.Nogar; Appl. Phys. Lett. 57 (5), 30 July 1990
- [84] 川合知二; 日本金属学会会報, 29, (9), 733 (1990)
- [85] T.Kobayashi, T.Takahashi, M.Tonouchi, Y.Fujiwara and S.Kita; Jpn.J.Appl.Phys., 26, L1381 (1987)
- [86] 藤田崇; 反応性プラズマ蒸発法による Y-Ba-Cu-O 系膜の高速堆積, 東京大学 金属工学科卒業論文 (1988)
- [87] 赤木達也; プラズマ・フラッシュ蒸発法による酸化物超伝導膜の堆積, 東京大学 金属工学科卒業論文 (1990)
- [88] 小牧 久; 高周波誘導熱プラズマ成膜装置の開発, 小牧氏私信 (1991)

- [89] Wataru Fukagawa, Kazunori Komori, Masao Fukutomi, Yoshiaki Tanaka, Thosihisa Asano, Hiroshi Maeda and Naokichi Hosokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.30, No.6, (1991) pp.1216 - 1217
- [90] JANAF thermochemical tables, 1974 Supplement, *J. Physic. Chem. Ref. Data*, 3 311 (1974).
- [91] 田中賢逸; マイクロ波プラズマジェットによるダイヤモンド生成過程の in-situ 測定, 東京大学金属工学科修士論文 (1991)
- [92] 小関敏彦; プラズマフレーム中での蒸発及び凝縮過程に関する研究, 東京大学金属工学科修士論文 (1983)
- [93] D L Baulch, Drysdale, J Duxbury and S Grant; *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions* volume 3, Butterworths 1976
- [94] X.D.Wu et al, *Appl.Phys.Lett.* 54 (2) 1989 179
- [95] Kousei Kamigaki, Hikaru Terauchi, Takahito Terashima, Kenji Iijima, Kazuoki Ymamoto, Kazuto Hirata, and Yoshichika Bando. *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) pp. L1899-L1901
- [96] R.H.Hammond and R. Bormann, *Physica C* 162-164 (1989) 703-704
- [97] Kazuo Terashima, Minoru Kondoh, Yuzuru Takamura, Hisashi Komaki and Toyonobu Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* 59 (6), 5 August (1991) 644
- [98] Kazuo Terashima, Keisuke Eguchi, Toyonobu Yoshida and Kazuo Akashi *Appl. Phys. Lett.* 52 (15), 11 April (1988) 1274
- [99] Yuzuru Takamura, Hisashi Komaki, Kazuo Terashima and Toyonobu Yoshida, *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem.* Vol. 3, (1990) 145
- [100] Yuichi Hirokawa, Yuzuru Takamura, Hisashi Komaki, Kazuo Terashima and Toyonobu Yoshida, *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem.* Vol. 4, (1991)
- [101] Yuichi Hirokawa, Yuzuru Takamura, Hisashi Komaki, Kazuo Terashima and Toyonobu Yoshida, *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem.* Vol. 4, (1991)

- [102] Kazuo Terashima, Tatsuya Akagi, Hisashi Komaki, and Toyonobu Yoshida,
J.Appl. Phys. 71 (7),1 April (1992)

Appendix B

References

1. T. Akagi, K. Terashima, H. Komaki, and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **71**, 1 (1992).
2. T. Akagi, K. Terashima, H. Komaki, and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **71**, 1 (1992).
3. T. Akagi, K. Terashima, H. Komaki, and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **71**, 1 (1992).
4. T. Akagi, K. Terashima, H. Komaki, and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **71**, 1 (1992).
5. T. Akagi, K. Terashima, H. Komaki, and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **71**, 1 (1992).
6. T. Akagi, K. Terashima, H. Komaki, and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **71**, 1 (1992).
7. T. Akagi, K. Terashima, H. Komaki, and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **71**, 1 (1992).
8. T. Akagi, K. Terashima, H. Komaki, and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **71**, 1 (1992).
9. T. Akagi, K. Terashima, H. Komaki, and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **71**, 1 (1992).
10. T. Akagi, K. Terashima, H. Komaki, and T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **71**, 1 (1992).

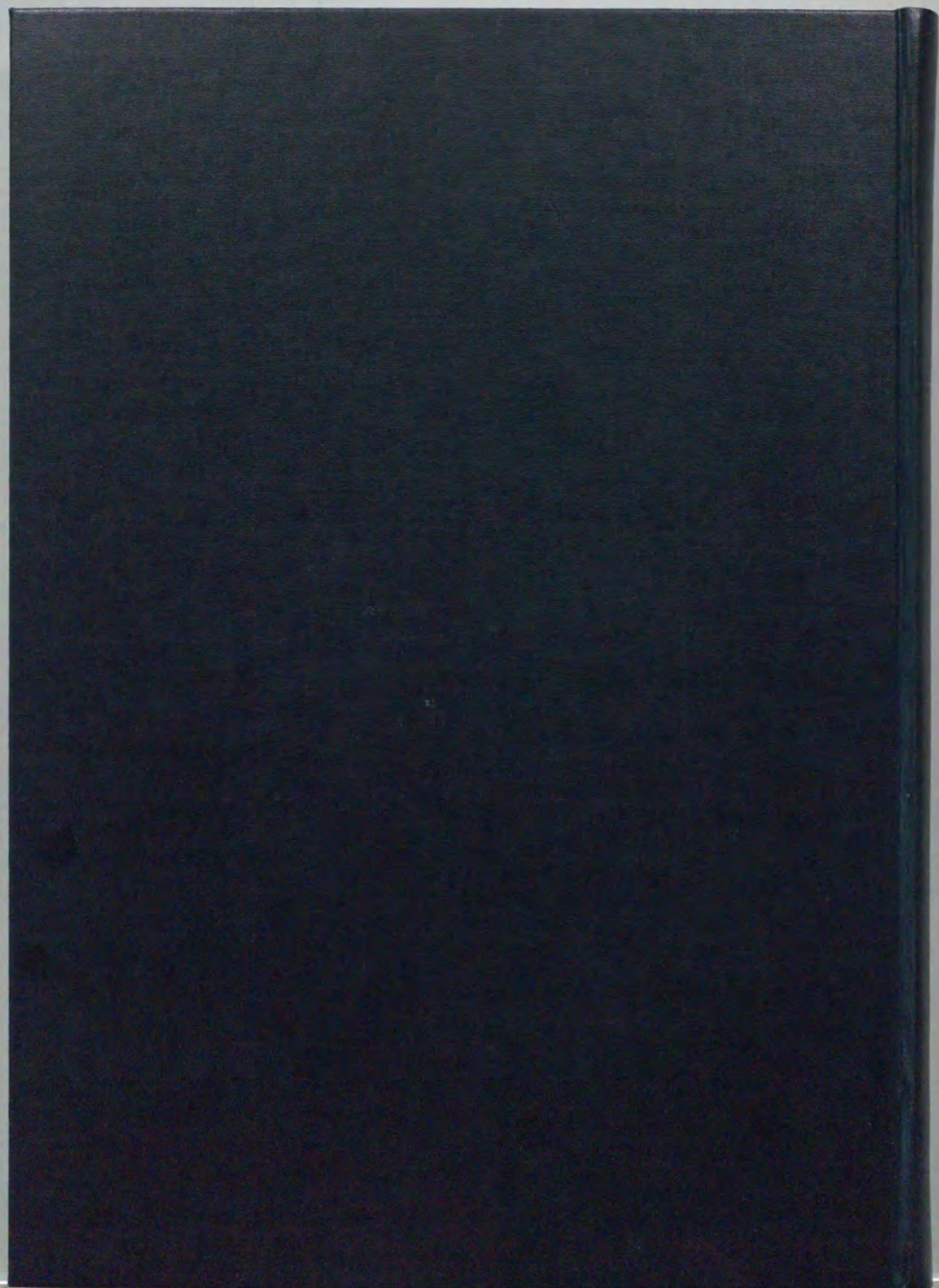
Appendix B

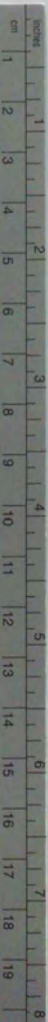
謝辞

この研究は、1990年4月から1994年12月にかけて、吉田豊信教授、寺嶋和夫助教授の御指導のもとで行なわれました。ミクロトレンチ法及びそのシミュレーションでは東京大学工学部化学工学科小宮山宏先生に、プラズマの流れ計算では、カナダ Sherbrooke 大学 M.I.Boulos, P.Proulx 先生に大変お世話になりました。また、四軸 X 線回折装置の実験では、株式会社リガク藤縄剛様、株式会社マックスサイエンス岩井哲様、二見幸保様に非常にお世話になりました。共同実験者の方々、工作・分析を担当して下さいた方々、金銭的・精神的に私を支えて下さった多くの方々に心より感謝致します。

1994年12月20日

高村 禅





Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

