



学位請求論文

235

酸化物高温超伝導体薄膜の  
作成と評価に関する研究

指導教官 菅野 卓雄 教授

東京大学大学院 工学系研究科 電子工学専攻

87113 畝川 康夫

# 目次

## 第1章 序論

1.1	本研究の背景	1
1.2	酸化物高温超伝導体の基礎物性	2
1.2.1	結晶構造	2
1.2.2	電子構造	8
1.2.3	超伝導メカニズム	8
1.3	本研究の目的	10
1.4	本論文の構成	12

## 第2章 酸化物高温超伝導体薄膜の評価手法

2.1	はじめに	13
2.2	薄膜の表面モフォロジー	13
2.3	薄膜組成の定性・定量分析	14
2.4	薄膜の結晶性および配向性	19
2.5	薄膜の電気的特性	20

2.5.1	電気抵抗の温度依存性 .....	20
2.5.2	帯磁率の温度依存性 .....	24
2.6	第2章のまとめ .....	26
第3章 狭ギャップスパッタリング法によるY-Ba-Cu-O薄膜の作成 (I)		
3.1	はじめに .....	28
3.2	成膜方法 .....	28
3.3	超伝導特性のスパッタ条件依存性 .....	33
3.4	超伝導特性のアニール条件依存性 .....	49
3.5	超伝導特性のスパッタ時間依存性 .....	52
3.6	超伝導特性の基板依存性 .....	64
3.7	超伝導遷移幅のパラメータ依存性 .....	64
3.8	第3章のまとめ .....	68
第4章 狭ギャップスパッタリング法によるY-Ba-Cu-O薄膜の作成 (II)		
4.1	はじめに .....	69
4.2	off axisスパッタリング法による超伝導特性の改善 .....	69
4.3	成膜中の基板加熱によるas-depo超伝導薄膜の作成 .....	70

4.4	R T A 法による結晶化	74
4.5	プラズマ陽極酸化法による薄膜中の酸素欠損量制御	91
4.6	金属基板上への超伝導薄膜の作成	100
4.7	電子プローブマイクロアナライザによる Y B C O 薄膜の状態分析	102
4.8	第4章のまとめ	107
第5章 有機金属気相堆積法による B i - S r - C a - C u - O 薄膜の作成		
5.1	はじめに	108
5.2	有機金属原料の選定	109
5.3	装置構成の検討	111
5.4	B S C C O 薄膜の組成制御	114
5.5	第5章のまとめ	121
第6章 結論		
		128
謝辞		
		131
参考文献		
		132
本研究に関する公表文献および研究発表		
		134

# 第1章 序論

## 1.1 本研究の背景

酸化物超伝導体の研究の歴史は古く、ペロブスカイト型酸化物  $SrTiO_3$  における 1 K 以下での超伝導の発見にまで遡る。1975 年には、Dupont の Sleight により、同じくペロブスカイト構造を有する超伝導体  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  (BPBO) が発見され<sup>1)</sup>、キャリア密度が低い物質であったにも関わらず、約 13 K と当時としては比較的高い超伝導転移温度  $T_c$  を示した。しかし、既に A15 型構造を有する金属間化合物である  $Nb_3Ge$  で 23.2 K の  $T_c$  が得られていたため<sup>2)</sup>、酸化物超伝導体に向けられた興味は、主として物性面からのものであった。超伝導を記述する BCS 理論によると<sup>3)</sup>、高  $T_c$  であるためには、

- (1) フォノンの振動数  $\omega_D$  が高いこと、
- (2) フェルミ面での状態密度  $N(0)$  が大きいこと、
- (3) 電子-フォノン相互作用  $V$  が大きいこと、

が必要であり、キャリア密度が低いことは  $T_c$  を下げる要因の一つであるとされる。したがって、BPBO のようにフェルミ面での状態密度が低い酸化物で  $T_c$  が 10 K を越えることは、金属と比較して非常に強い電子-フォノン相互作用の存在を示唆していると考えられ、金属イオンと周囲の配位酸素イオンとの強い共有結合に原因が求められた。また、質量の軽い酸素イオンが関与した振動数の大きいフォノン、いわゆるブリッジングモードも高  $T_c$  に有利に働いていると考えられた<sup>4)</sup>。

このような状況の下で 1986 年に突如として出現したのが、IBM zürich 研究所の Bednorz と Müller によって報告された  $La-Ba-Cu-O$  系であり<sup>5)</sup>、30 K 付近からの超伝導の可能性を示していた。その後、東京大学の田中らにより超伝導相の同定が行われ、これが  $K_2NiF_4$  構造を有する  $[La_{1-x}Ba_x]_2CuO_4$  であることが突き止められ<sup>6)</sup>、 $Nb_3Ge$  の  $T_c$  を上回る 30 K 以上での超伝導が確認された。これを契機として、酸化物高温超伝導体の研究は飛躍的に拡大し、かつてない規模で進行することとなった。

次に行われたのが、 $[La_{1-x}Ba_x]_2CuO_4$  を出発物質とした、構成元素を

それと同族の元素で置換する方法による新しい酸化物超伝導体の探索である。その結果、Baを他のアルカリ土類金属で置換した $[La_{1-x}Sr_x]_2CuO_4$ 、 $[La_{1-x}Ca_x]_2CuO_4$ でも同様に高い $T_c$ を示すことが発見された<sup>7)</sup>。

一方、Houston大学のChuらは、Laを同族のYで置換することで、 $T_c$ が90 Kを越える超伝導体Y-Ba-Cu-O系を合成することに成功した<sup>8)</sup>。ここに、初めて液体窒素温度を越える超伝導体が誕生した。

高 $T_c$ 化へ向けての努力はさらに続けられ、金属材料技術研究所の前田らは、青山学院大学の秋光らとCaen大学のMichelらが独立に見出したBi-Sr-Cu-O系を出発物質として探索を続け、Bi-Sr-Ca-Cu-O系が110 K級の $T_c$ を持つことを発見した<sup>9)</sup>。この物質系は、従来の酸化物超伝導体と比較して希土類元素を含まないことも特色である。

さらに、Arkansas大学のHermannらにより、現時点で最高の125 K級の $T_c$ を持つTl-Ba-Ca-Cu-O系が発見されるに到り<sup>10)</sup>、超伝導開始温度 $T_{onset}$ では140 K、零抵抗温度 $T_{0d}$ では125 Kにまで達するようになった。

こうして超伝導転移温度が77 Kを大幅に越えたことにより、液体ヘリウムに比べて安価な液体窒素での超伝導現象の利用が可能となったことから、酸化物高温超伝導体に対する期待は大いに高まり、実用化を目指した応用研究と超伝導メカニズムの解明を目指した基礎研究とが並列して行われる状況が出現した。

## 1.2 酸化物高温超伝導体の基礎物性

本節では、酸化物高温超伝導体の基礎物性として、結晶構造とこれと密接に関連した物質的特徴、電子構造、および超伝導メカニズムについて概観し、薄膜作成において検討すべき問題点を明らかにする。

### 1.2.1 結晶構造

現在までに発見された酸化物高温超伝導体はすべて、ペロブスカイト構造を基本としている。ペロブスカイト構造は化学式 $ABO_3$ で表現され、図1-1に示すようにA、B2種類の金属元素と酸素原子とから構成される。B原子を取り囲む6個の酸素原子により酸素八面体が形成され、酸素八面体はその頂点酸素を共有

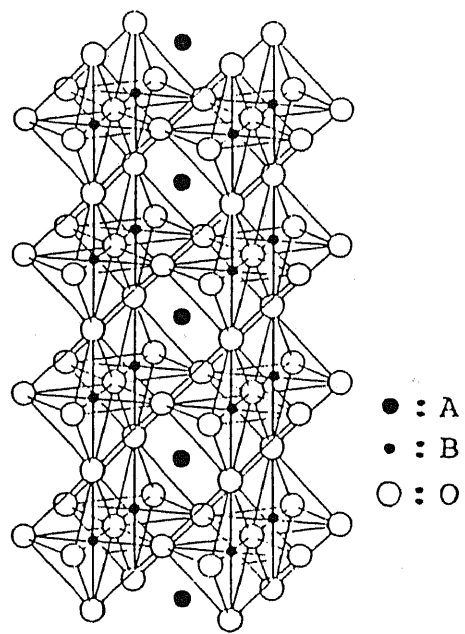


図 1 - 1 ペロブスカイト構造

する形で三次元配列する。A原子はその中の8個の酸素八面体で囲まれた空間に位置する。したがって、このような構造を安定に組むためには、B原子は比較的小さなイオン半径を、A原子は大きなイオン半径を、それぞれ持つものが望ましい。B原子として適しているのは、Tiから始まりCuに至る3d遷移金属であり、A原子としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素が適している。ペロブスカイト構造を持つ物質の物性は、主としてB原子と酸素原子との結合により決定されており、A原子の役割は、主として構造の安定化にあると言える。

図1-2に、40K級の超伝導体である(a)  $[La_{1-x}Sr_x]_2CuO_4$  (LSCO)、90K級の超伝導体である(b)  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (YBCO)、さらに110K級の超伝導体である(c、d、e)  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  (BSCCO)の結晶構造をそれぞれ示した。このように高 $T_c$ を示す物質は、すべて $CuO_2$ 二次元面を構成要素として含む層状構造を有している。これらの構造は、CuをB位置とするペロブスカイト構造に、1) 外から他の原子が入り込むか、2) 酸素が抜け落ちることによって形成される。

上記のような結晶構造と密接に関連して、酸化物高温超伝導体には次のような物質的特徴が現れる。

- (1) 多くの構造が酸素欠損の導入によって成立していることから理解されるように、結晶から酸素が出入りしやすい。結晶中の酸素量の変化は超伝導特性に大きな影響を与える。
- (2) 層状構造に起因する大きな異方性が、電気的・磁気的特性に現れる。  
 $CuO_2$ 二次元面に平行な方向(a b面方向)には電流は流れやすいが、垂直な方向(c軸方向)には流れにくい。
- (3) A位置は様々な元素による置換が可能であり、原子価の異なる元素での置換により、キャリア密度を変化させることができる。すなわち、半導体のようにキャリアドーピングを行うことができ、超伝導特性などの電気的特性の制御が可能である。
- (4) B位置のCuは酸素原子を挟んで隣接しているので、金属原子間の距離が通常の金属の場合に比べて2倍程度大きくなっている。そのため、キャリア密度が通常の金属よりも1桁以上小さく( $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )なっている。



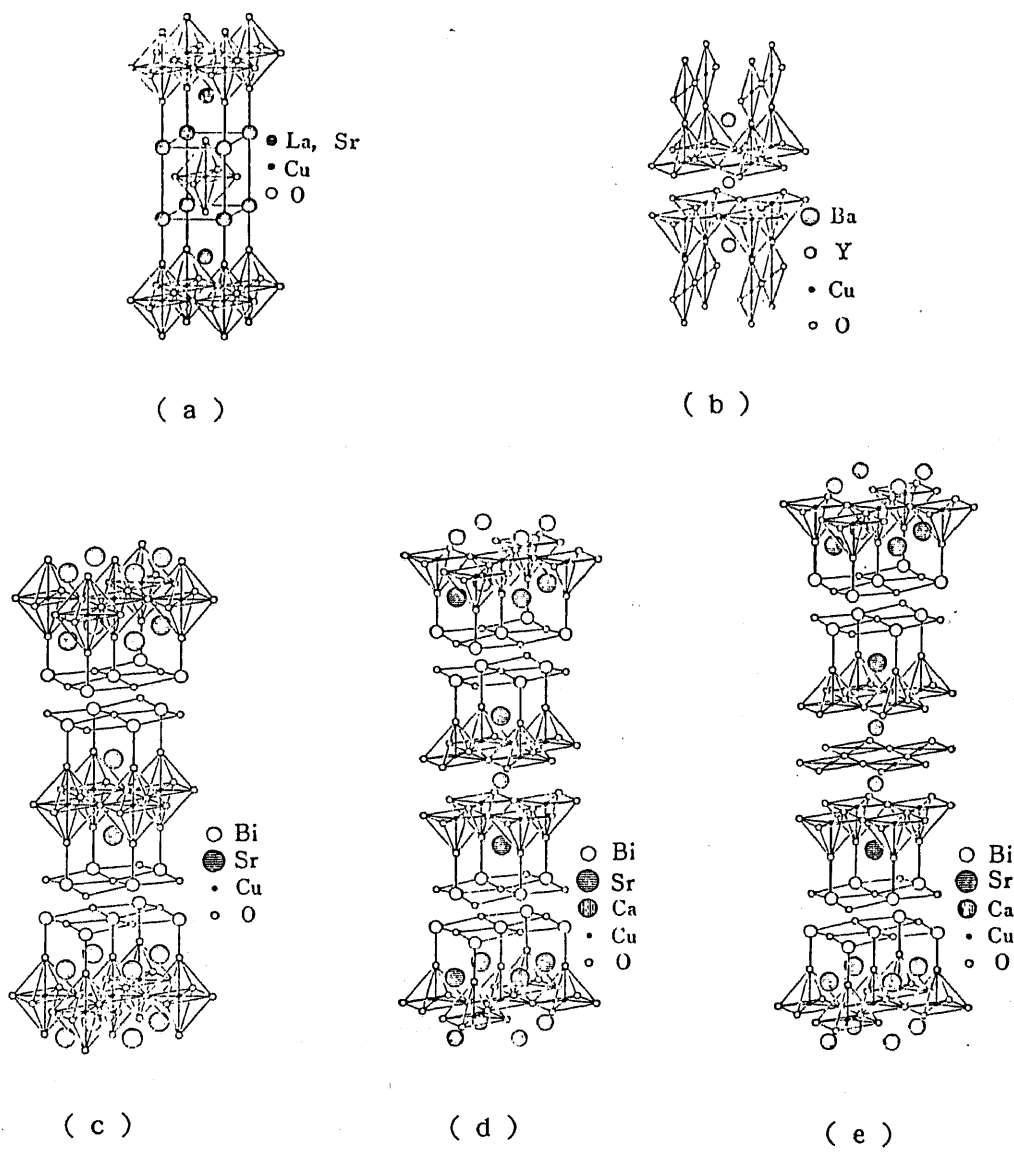
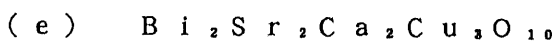
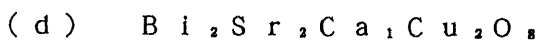
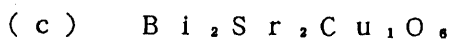
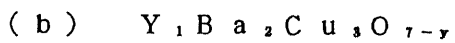
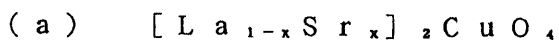


図 1 - 2 酸化物高温超伝導体の結晶構造



る。

(5) 2種類以上のA原子で構成されているため、化合物半導体におけるような anti-site defect が起こる。また、通常の金属に比べキャリア密度が小さいため、半導体のように結晶表面や双晶界面が活性で、絶縁部分を形成したり、結晶内部とは著しく異なった性質を持ちやすい。

(3)を除くこれらの特徴は、酸化物高温超伝導体の実用化に向けての大きな困難を予想させるものである。すなわち、磁束侵入長さ $\lambda$ は、

$$\lambda = \left( \frac{m^*}{\mu_0 n_s e^{*2}} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

$m^*$ : クーパー対の有効質量

$e^*$ : クーパー対の実効電荷

で表されるため、キャリア密度 $n_s$ が低いことは $\lambda$ が長いことを意味し、YBCOでは約100nmである。また、0Kにおける超伝導ギャップエネルギー $\Delta(0)$ は、

$$2\Delta(0) = 3.52 k_B T_c \quad (1.2)$$

の関係にあるため、 $T_c$ の上昇とともに大きくなり、酸化物高温超伝導体を用いて作製されたジョセフソン素子は、ジョセフソン効果に基づく純粋な遷移時間 $\tau_0$ が、

$$\tau_0 = \frac{\Phi_0}{2\pi} \cdot \frac{1}{2\Delta} \quad (1.3)$$

$\Phi_0$ : 磁束量子 ( $= 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ )

で与えられるため、より高速なスイッチング動作が可能となる。特に、ジョセフソンコンピュータの実現において問題されるジョセフソンメモリのビットラインの駆動時間は、 $n$ 個のセルを駆動する場合、

$$n \frac{\Phi_0}{2\pi} = n \tau_0 \quad (1.4)$$

で表されることから、メモリの高速動作にとって大きな $\Delta$ は魅力的である。しかし、

$$\xi = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta} \quad (1.5)$$

$v_F$ : フェルミ速度

で表されるコヒーレンス長 $\xi$ は、キャリア密度が低いことと相俟って非常に短く、YBCOではab面内で3.1nm、c軸で0.51nmである。さらに、コヒーレンス長がこのように短いことは、上部臨界磁場 $H_{c1}$ の向上には有利であるが、臨界電流密度 $J_c$ を規定する要因の一つであるピンングエネルギー $E_p$ は、

$$E_p = \frac{1}{2} \xi^3 N(0) \Delta^2 \quad (1.6)$$

に従って小さくなるため、 $J_c$ の上限が抑えられてしまう。

ここで、本研究で取り扱った酸化物高温超伝導体であるYBCOとBSCCOについて、やや詳しく述べておく。

YBCO ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ) (図1-2(b))は、ペロブスカイト構造のA位置にYとBaが、B位置にCuが配列した構造を有し、YとBaがc軸方向にBa-Y-Baの順に規則配列することで3倍周期の単位胞を持つ<sup>11)</sup>。さらに、ペロブスカイト構造を特徴づけるCuO<sub>8</sub>面体の酸素のうち、Yを含むc/2面上の酸素はすべて欠落している。また、底面上の酸素は、a軸上の( $\frac{1}{2}$ , 0, 0)位置を選択的に占有するが、部分的に欠損している。この酸素欠損量xは、温度の上昇とともに、また酸素分圧の減少とともに増大し、 $x = 0.35$ で結晶構造は斜方晶から正方晶へと相転移する。この相転移に伴う格子歪は、低温側でa軸とb軸が互いに入れ換わった双晶構造をとることで緩和される<sup>12)</sup>。超伝導転移温度も酸素欠損量に大きく依存し、 $0 \leq x \leq 0.3$ では90K級の高T<sub>c</sub>超伝導相(ortho I)を、 $0.3 \leq x \leq 0.65$ では50K級の低T<sub>c</sub>超伝導相(ortho II)をそれぞれとり、さらに $x \geq 0.65$ では半導体相となり、超伝導性を消失する<sup>13)</sup>。

BSCCO ( $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ) (図1-2(c, d, e))は、ペロブスカイト構造のA位置にSrとCaが、B位置にCuが配列したペロブスカイト層と、Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層とが交互に積層した基本構造を持つ<sup>14)</sup>。CuO<sub>2</sub>面の枚数をnとしたとき、n=1の7K相、n=2の80K相、n=3の110K相の3種類の化合物が存在する。これら3つの相の構造は互いに類似しており、ごくわずかな生成エネルギーの差しかないため、混在してしまう。またn=4または5の化合物も他相との混在が見い出されており、intergrowth構造と呼ばれる<sup>15)</sup>。また、BSCCOには、Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層の原子密度がb軸方向に周期的に粗密を繰り返す、著しい変調構造が特徴的に見られる<sup>16)</sup>。変調周期はa軸長の4.8倍であ

り、格子周期の厳密な整数倍とはならない非整合構造となっている。この原因は B i 位置の一部が S r または C a で置換されているか、空格子点になっているためと考えられており、C u O<sub>2</sub> 2次元面へのホール供給源となっている。

### 1.2.2 電子構造

電気伝導経路は、L S C O (図 1-2 (a)) への不純物添加効果から、C u O<sub>2</sub> 2次元面であることが明らかにされるとともに<sup>17)</sup>、電気伝導の強い異方性が観測された<sup>18)</sup>。したがって、C u O<sub>2</sub>面を挟み込むブロック層はC u O<sub>2</sub>面へのキャリア注入の役割を担っており、L S C OではL a位置をS rで置換することにより正孔の注入が行われる。

L S C Oの母体のL a<sub>2</sub>C u O<sub>4</sub>は、強い電子相関に基づくギャップ(ハバードギャップと呼ばれる)を持ったモット絶縁体であり、反強磁性体的なスピン秩序を持つ。ここに正孔を注入していくと半導体的となり、注入量の増大とともにスピン秩序の破壊と電子相関の低下が生じ、ハバードギャップが消失して典型金属となる。超伝導はこの遷移領域で起きている(図 1-3)<sup>19)</sup>。

またB S C C Oにおいて、S T M/S T S (scanning microscope/spectroscopy)を用いたフェルミエネルギー近傍の状態密度の解析が行われ<sup>20)</sup>、超伝導はC u O<sub>2</sub>面で生じていることが明らかにされた。したがって、C u O<sub>2</sub>面に隣接する層は超伝導近接効果により弱い超伝導性を有しているだけであると考えられる。

### 1.2.3 超伝導メカニズム

従来、超伝導現象はB C S理論<sup>21)</sup>により極めてうまく記述されてきた。この理論の要点は、第1に電子がクーパー対と呼ばれる対を形成することによって、あたかもボーズ凝縮したボゾンのように振る舞うということ、第2にその対形成を電子-フォノン相互作用に基づく電子間引力に求めることである。

第1の点については、酸化物高温超伝導体を用いたジョセフソン接合にマイクロ波を印加したとき、I-V特性上に見られるシャピロステップのステップ幅 $\Delta V$ が

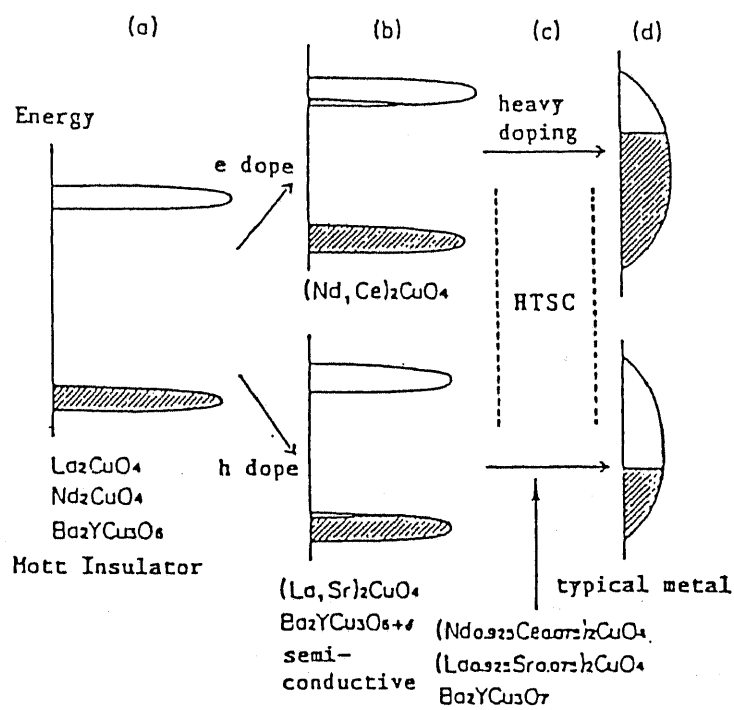


図 1 - 3 酸化物高温超伝導体の電子構造

$$\Delta V = \frac{\hbar \omega}{2e} \quad (1.7)$$

という関係式を満たすこと、さらに dc-SQUID の  $I-\Phi$  特性から求められた磁束量子  $\Phi_0$  が  $h/2e$  に等しいことから、酸化物高温超伝導体でもクーパー対類似の概念は有効である。

第2の点については成立しないことが、ほぼ確実である。BCS理論によれば<sup>20)</sup>、超伝導転移温度  $T_c$  は

$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda - \mu}\right) \quad (1.8)$$

$$\lambda = N(0)V \quad (1.9)$$

で与えられる。ここで、 $\omega_D$  はデバイ振動数、 $N(0)$  はフェルミ面での状態密度、 $V$  はフォノン引力のエネルギー、 $\mu$  はクーロン斥力のパラメータである。式(1.8)によれば、 $V$  が大きくなれば  $T_c$  はデバイ温度程度まで大きくなり得るように思われるが、 $\lambda$  を大きくしていくと電子状態や格子振動にも影響が及ぶため、 $T_c$  は 30~40 K が上限とされてきた。したがって、エキシトンやプラズモンによる電荷揺らぎなどフォノン機構に基づかない引力相互作用が考えられている<sup>21)</sup>。

また、BCS理論には従わないとするモデルも様々、提案されている。これは酸化物高温超伝導体をフェルミ液体の延長としてではなく、反強磁性絶縁体の延長として捉えるものである。その1つであるRVB (resonating valence bond) 理論は、スピン1重項対状態からの励起であるスピノンと、正孔の注入によりスピノンが消滅することで生じたホロンと呼ばれる空孔を考える。ホロンの移動に伴い、電荷の移動が起きるが、ホロンはスピンを持たないためにボーズ粒子であり、低温ではボーズ凝縮を起こし超伝導状態になるというモデルである<sup>22)</sup>。

しかし、どのモデルが妥当であるかについては、現在も議論の的になっている。

### 1.3 本研究の目的

本研究は、酸化物高温超伝導体の半導体集積回路への応用の可能性を検討することを目的としている。半導体集積回路への応用としてまず考えられるのは、近年微細化の一途をたどり、その高抵抗化が問題となりつつあるポリシリコンゲー

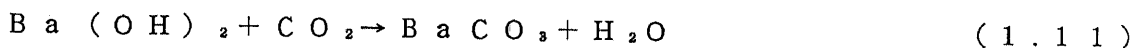
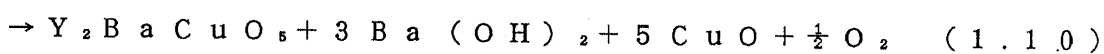
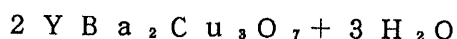
トおよび A 1 配線を超伝導体に置き換えることである。超伝導体を用いることで、直流からギャップ周波数（ $\sim 1 \text{ THz}$ ）に至るまでほぼ無損失な完全導体として振る舞う、理想的なストリップ線路を形成することが可能であり、高速パルスの無歪伝送が実現できる。さらに、超伝導グランドプレーンを用いることにより配線間のクロストークを低減することもできる。また、ジョセフソン素子などの超高速・低消費電力デバイスと CMOS などの高利得で入出力分離の良い半導体デバイスとのハイブリッド化により、それぞれの特長を生かした高性能化の追求も考えられる。そのためには、まず高品質な薄膜作成プロセスを確立することが必要であり、酸化物高温超伝導体である YBCO と BSCCO の薄膜作成とその評価に関する研究を行った。

酸化物高温超伝導体薄膜の作成に当たっての問題点としては、次のようなことが挙げられる。

(1) YBCO では、組成に固溶領域が存在しないことから、化学量論組成からのずれはすべて第二相となって結晶粒表面に析出する。また、BSCCO では、80 K 相が安定な組成であるため、110 K 相の化学量論組成からのずれにより容易に 80 K 相が生成される。したがって、高品質な薄膜作成のためには、組成を化学量論比にいかにして近付けるかが問題となる。

(2) 酸素欠損量の減少に伴って、常伝導領域での電気的特性が半導体的なものから金属的なものへと移行し、超伝導特性も大幅に変化する<sup>23)</sup>。このため、酸素欠損量の制御が非常に重要である。

(3) YBCO は、空気中の水分などに触れると、



にしたがって容易に分解し、 $\text{BaCO}_3$  を生成することにより超伝導特性が大幅に劣化する<sup>24)</sup>ので、化学的安定性の向上に対する検討が必要である。

(4) 半導体集積回路への応用を考える場合には、従来の半導体プロセスとの両立が可能であることが必要であり、特に、低温での成膜が要求される。

また、金属基板を含む種々の基板上への成膜も必要とされる。

本論文では、これらの問題点のなかで (1)、(2)、(4) について検討し

た結果を報告する。

#### 1.4 本論文の構成

本論文は6章から構成される。

第2章では、本研究で用いた酸化物高温超伝導体薄膜の評価手法について述べる。走査型電子顕微鏡、誘導結合型プラズマ発光分光分析、エネルギー分散型／波長分散型電子プローブマイクロアナライザ、粉末X線回折、電気抵抗および交流帯磁率の温度依存性および電流－電圧特性の測定などの分析・評価手法を酸化物高温超伝導体薄膜に適用する場合に考慮すべき点を中心に述べる。

第3章では、狭ギャップスパッタリング法による酸化物高温超伝導体薄膜の作成を提案し、この方法によるYBCO薄膜の作成と、その超伝導特性の成膜パラメータ依存性について検討した結果を述べる。

第4章では、半導体集積回路への応用を指向したプロセス、すなわち、off-axisスパッタリング法による超伝導特性の改善、成膜中の基板加熱によるas-depo超伝導薄膜の作成、RTA法による結晶化、プラズマ陽極酸化法による薄膜中の酸素量欠損制御、金属基板上への超伝導薄膜の作成などについて検討した結果を述べる

第5章では、有機金属気相堆積法によるBSCCO薄膜の作成について、有機金属原料の選択および装置構成の検討について述べた後、薄膜の組成制御の試みとその問題点について述べる。

第6章で本論文を総括する。



## 第2章 酸化物高温超伝導体薄膜の評価手法

### 2.1 はじめに

酸化物高温超伝導体薄膜の作成において、まず必要とされるのはその評価手法の確立である。第3章以降で述べるスパッタリング法または有機金属気相堆積法により成膜したYBCO薄膜とBSCCO薄膜は、表面および断面のモフォロジーの観察を走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) により、組成の定性・定量分析を誘導結合型プラズマ (inductively coupled plasma: ICP) 発光分光分析、エネルギー分散型/波長分散型電子プローブマイクロアナライザ (electron probe X-ray micro analyzer: EPMA) により、結晶性および配向性の評価は粉末X線回折法 (powder X-ray diffraction) により、それぞれ行った。また電気的特性は、電気抵抗および交流帯磁率の温度依存性と電流-電圧特性により評価した。本章では、これらの分析・評価手法の概略と、酸化物高温超伝導体薄膜への適用において考慮した点について述べる。

### 2.2 薄膜の表面モフォロジー

薄膜の表面および断面のモフォロジーの観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) によった。2次電子像 (SE像) は、試料から発生する50 eV以下の低エネルギー電子により構成される像であり、反射電子の寄与も一部含まれる。一般に、反射電子像 (BSE像) は、SE像に比較して空間分解能が良くないので、反射電子の混入は分解能の点からは好ましくない。しかし、2次電子は発生量と検出量がほぼ比例するのに対して、反射電子は検出器側を向いた傾斜面やエッジからの検出量が相対的に増加するため、凹凸のある試料に対しては、像に適当な影を与えて立体感を表現するのに重要な役割を果たしている。したがって、特に、試料表面の凹凸を観察したい場合には、BSE像を用いればよい。また、吸収電子像 (AE像) は、試料組成を反映した像となる。

観察に用いる試料は、断面形状を観察するため劈開した後、カーボンドライトまたは銀ペーストを劈開面を残して額縁状に塗布し、試料表面と試料台 (A1

製)との導電経路を確保すると同時に、劈開面が試料台の中心となるように固定し、断面の観察も高分解能で行えるように配慮した。また、試料が絶縁性である場合は、試料台に固定した後、Auを約10nmスパッタコーティングして、試料表面に導電性を持たせた。

SE像の観察は、高分解能を得るために、加速電圧25kV、試料電流0.1nAの条件の下で行った。また、BSE像、SC像は、加速電圧を25kV、試料電流をそれぞれ5nA、10nAとして観察を行った。一例として、図2-1に狭ギャップスパッタリング法により成膜したYBCO薄膜の(a)SEM像、(b)BSE像、(c)AE像を示す。BSE像では、分解能はSE像に劣るが、試料の凹凸を反映した像が得られている。また、SC像は、試料電流による像であるため、表面に析出した絶縁性の不純物や粒界が暗く観察されるなど、SE像とは異なった視点からの情報が得られる。

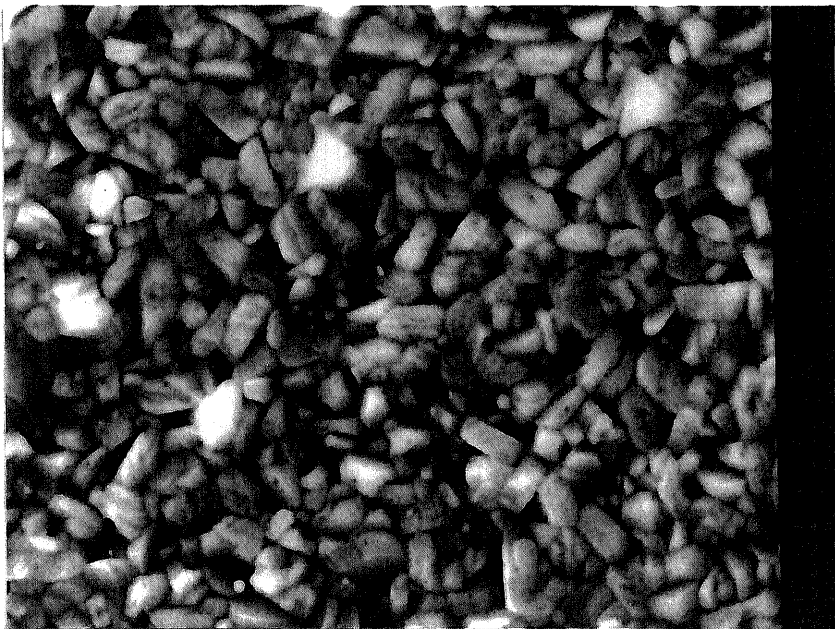
### 2.3 薄膜組成の定性・定量分析

薄膜組成の定性・定量分析は、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)および電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)によった。

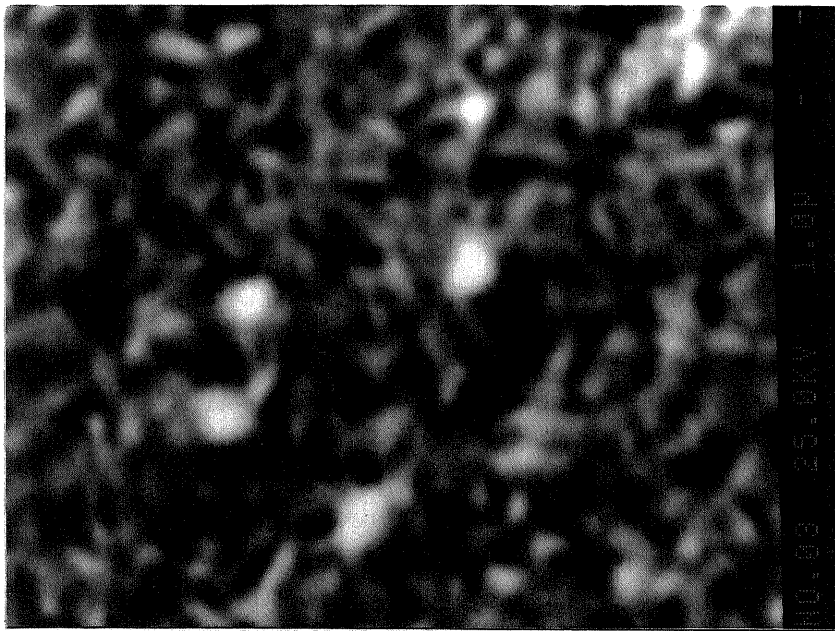
ICPは、高周波誘導によって励起されたプラズマであり、通常、周波数数〜数10MHz、高周波電力1〜2kWのアルゴンプラズマが使用される。試料溶液がアルゴンとともにプラズマ中に噴出されると、溶媒が気化すると同時に、試料物質が解離して励起、発光する。このプラズマ発光を分光し、各元素に対応するスペクトル線強度を測定する方法である。ICPには次のような特長がある。

- (1) ほとんどの元素(H、N、F、Cl、Br以外の元素)についてppm〜ppbの高感度分析が可能である。
- (2) 多元素(最大数10元素)の高速・同時定量ができる。
- (3) 高精度(検出限界の10倍の濃度で3〜5%)である。
- (4) 検量線の直線範囲が4〜5桁と広い。
- (5) 共存物質の影響が少ない。

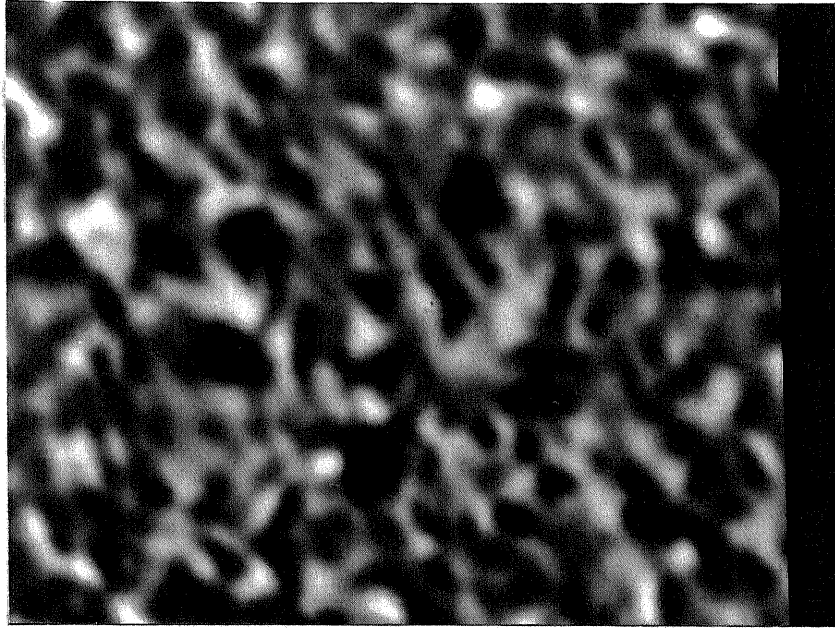
しかし、溶液試料を用いて分析を行うため、薄膜試料の場合、全体的な組成を分析したい場合には最適であるが、局所的な分析は不可能であることと破壊分析であることに問題がある。また、試料溶液の酸濃度が増大するにしたがってスベ



( a )



( b )



( c )

図 2 - 1 YBCO 薄膜の ( a ) 2 次電子像、( b ) 反射電子像、( c ) 吸収電子像の比較

クトル線強度が減少し、その傾向は特に硫酸、燐酸において顕著であることにも注意が必要である。YBCO薄膜の分析に当たってはこの点に考慮し、0.1Nの塩酸を溶媒として用い、分析を行った。

E P M A は、試料への電子ビーム照射によって発生した特性 X 線を分光し、各元素に対応するスペクトル線強度を測定する方法である。X 線の分光方法によって、分光結晶と比例計数管 / シンチレーション計数管を用いる波長分散型 W D X と、S i ( L i ) 半導体検出器と多重波高分析器 ( M C A : multi channel pulse height analyzer ) を用いるエネルギー分散型 E D X の 2 つの種類があり、それぞれ次のような特徴を持っている。

- ( 1 ) 試料電流が小さいときの E D X の感度は W D X の 5 ~ 5 0 倍と優れているため、単純な組成の元素または超軽元素マトリックス中の金属元素、または電子ビーム照射に対して不安定なために試料電流を増やせない試料中の元素については、W D X より感度が良い。
- ( 2 ) W D X では試料電流の比例して感度が増加していくのに対して、E D X では検出器の不感時間と検出器出力のパルス整形にともなう時定数による時間分解能の低下により逆に下がってしまい ( パイルアップ現象 ) 、エネルギー分解能と時間分解能のトレードオフが生じる。
- ( 3 ) 複合組成中の微量元素の分析を行う場合、E D X ではエネルギー分解能や入出力の直線性を決めるのは全カウント数であるのに対して、分析に用いられるのは微量元素に対応するわずかなカウント数であるため、検出限界濃度は微量元素であるほど高くなり、W D X よりも感度が下がってしまう。W D X では濃度にかかわらず、ほぼ一定の検出限界濃度が得られる。
- ( 4 ) 検出器レベルでのエネルギー分解能は E D X の方が優れているが、定性分析を行うために必要な分解能には不足している。このため、波形分離を分光結晶で行う W D X に対して、E D X ではこれをコンピュータ処理に頼ることになるが、ピークの重なり、サムピークやエスケープピークの存在などにより困難である場合が多く、ピーク分離能では E D X は W D X に大幅に劣っている。
- ( 5 ) この他、E D X の長所として、定性分析の分析が高速である、焦点深度

が深い、多元素同時分析が可能である、などが挙げられる。

また、EPMAの特長は、

- (1) SE像を利用した面、線、点での定性・定量分析、特性X線のピークプロファイルによる状態分析など、多様な分析モードがある、
  - (2) Be以上の原子量を持つ元素について、主成分±1%の精度で定量することが可能である、
  - (3) 非破壊分析である、
- などである。

本研究では、EPMAを主に薄膜組成の定量分析の強力な手段として用いた。EPMAによる定量分析は、次のような測定原理に基づいて行われる。未知試料および標準試料中のある元素の濃度をそれぞれ、 $C_{unk}$ 、 $C_{std}$ であるとすると、同一の分析条件の下で得られた特性X線の強度 $I_{unk}$ 、 $I_{std}$ との間には基本的に、

$$\frac{C_{unk}}{C_{std}} = \frac{I_{unk}}{I_{std}} \quad (2.1)$$

という比例関係が成立する。しかし、実際にはこの比例関係は様々な要因でくずれており、正確には、

$$\frac{C_{unk}}{C_{std}} = \frac{I_{unk}}{I_{std}} f(ZAF) f(\text{other}) \quad (2.2)$$

で表される。ここで、 $f(ZAF)$ とは、

- Z : 原子番号効果 (atomic number effect) ----- 入射電子のX線発生への寄与の割合
- A : 吸収効果 (absorption effect) ----- 試料によるX線吸収の割合
- F : 蛍光励起効果 (fluorescence effect) ----- 試料内で発生した他のX線による励起の割合

によるものであり、 $f(\text{other})$ とは、試料の表面形状、密度効果(ポーラス性)、析出効果、分析不能な元素の存在などによるものである。ここで、(2.2)式を書き直し、

$$\begin{aligned} C_{unk} &= \frac{I_{unk}}{I_{std}} C_{std} f(ZAF) f(\text{other}) \\ &= k G_z G_A G_F f(\text{other}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

としたとき、 $k$  を 1 次測定値という。本研究では ZAF 法による定量分析を用いているが、これは  $f(\text{other})$  を 1 と見なし、 $k$  の値をもとに  $G_z$ 、 $G_A$ 、 $G_F$  の補正因子を理論計算して、 $C_{unk}$  を求めるものである。

測定原理からもわかるように、EPMA による定量分析では標準試料が必要である。標準試料は、未知試料と同じ元素を含む、組成が既知の化合物であり、長期間安定であることが望ましい。しかし、YBCO、BSCCO とともに、既知組成の均質で安定な試料を作成することは困難である。そこで、YBCO の場合は Y、 $BaF_2$ 、Cu を、BSCCO の場合は Bi、 $SrF_2$ 、 $CaF_2$ 、Cu を、それぞれ標準試料として用いた。Y は希土類元素であるが比較的安定で酸化しにくく、また Y の酸化物は安定であるがポラスであることから、Y 単体を用いることにした。また、 $BaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $CaF_2$  は絶縁体であるため、すべての標準試料に対してカーボンを約 10 nm、抵抗加熱により蒸着し、電子ビームによるチャージアップを防止した。

本研究で用いた EPMA は、2 チャンネルの X 線分光系を備え、各チャンネルに 2 個、計 4 個の分光結晶（重元素用に LiF (Lithium fluoride) と PET (Pentaerythritol)、軽元素用に RAP (Rubidium acid patharate)、超軽元素用に PbST (Lead stearate) ) を有している。

定量分析に用いる特性 X 線は、

- (1) ピーク強度と  $S/\sqrt{N}$  比が大きい、
- (2) 他元素のピークから離れている、
- (3) 補正計算に必要な定数の精度が高い、  
(一般に、K 線、L 線、M 線の順で精度が高い)
- (4) 1 つの分光結晶で同時分析を行うときは、微量元素、重要元素を優先させる、

などを考慮し、以下のものを選択した。すなわち、YBCO については、Y は  $L\alpha$  線 (6.4488 Å)、Ba は  $L\alpha$  線 (2.7759 Å)、Cu は  $K\alpha$  線 (1.5416 Å) とし、BSCCO については、Bi は  $M\alpha$  線 (5.1180 Å)、Sr は  $L\alpha$  線 (6.8628 Å)、Ca は  $K\alpha$  線 (3.3571 Å)、Cu は  $K\alpha$  線 (1.5416 Å) とした。

分析は、定量的の場合、加速電圧 20 kV、試料電流 0.1  $\mu$ A、定性の場合、加

速電圧 15 kV、試料電流 0.1  $\mu$ A とし、ビーム径はいずれも 100  $\mu$ m として平均化を図った。ただし、試料電流は一般に試料によって異なるので、分析条件を一定にするために、YBCO の場合は標準試料の Y で、BSCCO の場合は標準試料の Bi で設定を行った。

#### 2.4 薄膜の結晶性および配向性

薄膜の結晶性および配向性は、粉末 X 線回折法により評価した。

用いた粉末 X 線回折装置の構成は、以下のものである。特性 X 線は、Cu を対陰極とする X 線管に、40 kV、20 mA の電圧、電流を印加して発生させた。特性 X 線は、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  の二重線その他、 $K\beta_1$  線も発生するため、 $K\beta_1$  線は、受光スリットの前に Ni フィルタを挿入して除去した。X 線管から放射された X 線束は、入射 X 線の垂直方向の発散を制限するソーラーズリット (soller slit) を通過した後、試料上の X 線照射幅を決める発散スリット (divergence slit: DS) に入る。試料により散乱された X 線は回折角測定の分解能を決定する受光スリット (receiving slit: RS)、回折 X 線の垂直方向の発散を制限するソーラーズリット、散乱スリット (scatter slit: SS) を順に通過して、シンチレーションカウンタにより計数される。DS、RS、SS は試料の大きさ、必要とする分解能などを考慮して、それぞれ  $\frac{1}{2}^\circ$ 、0.15 mm、 $\frac{1}{2}^\circ$  とした。

試料は、アルミニウム製の試料台にコンポジットを用いて固定した。

測定結果の解析に当たっては、まず回折角を知る必要がある。YBCO の場合は、その結晶系と格子定数が既知であるため、計算により求めることができる。

YBCO は斜方晶系に属するため、その面間隔  $d$  は、

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

で求められる。ここで、 $h$ 、 $k$ 、 $l$  は面指数、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  は格子定数である。 $d$  を次式に代入して、回折角  $2\theta$  を得る。

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.5)$$

ただし、多結晶試料では反射の次数  $n$  は分からないので、 $n = 1$  として計算する。

また、試料中の不純物は、それが既知の物質である場合は、ASTM カードなどのデータブックにより検索して同定を行うが、検索できない場合は、不純物の

単相を合成し、その X 線回折パターンを参照して行うことになる。本研究では、 $Y_2BaCuO_5$  および  $BaCuO_4$  の同定に、粉末試料の合成を行って得られた X 線回折パターン (図 3-2) を用いた。

## 2.5 薄膜の電気的特性

一般に、超伝導状態の確認には、完全導電性および完全反磁性 (マイスナー効果) の観測が要請される。本研究では、完全導電性の確認は、電気抵抗の温度依存性の測定または電流-電圧特性の測定により、完全反磁性の確認は、交流帯磁率の温度依存性の測定により、それぞれ行った。

### 2.5.1 電気抵抗の温度依存性

電気抵抗の温度依存性の測定から、超伝導転移温度  $T_c$  が求められ、完全導電性が確認される。 $T_c$  は、抵抗値が常伝導状態での抵抗値の  $\frac{1}{2}$  を示す温度で定義するのが一般的であるが、酸化物高温超伝導体のように超伝導転移が幅を持つ場合には、超伝導転移が始まる温度  $T_{c, on}$ 、電気抵抗が零になる温度  $T_{c, off}$ 、および  $T_{c, on}$  での抵抗値の  $\frac{1}{2}$  になる温度  $T_{c, mid}$  を用いる方が望ましい。また、抵抗値が常伝導状態の値の 90% から 10% まで変化する温度幅を超伝導転移幅  $\Delta T$  として定義し、その鋭さを試料品質の目安とした。

酸化物高温超伝導体では、室温以下の抵抗はほぼ温度に比例して減少する。しかし、電気伝導が準 2 次元的事であること、およびコヒーレンス長  $\xi$  が短いことに起因する超伝導揺らぎに基づく効果により、 $T_c$  よりかなり高い温度から抵抗が少しずつ勾配を増して減少を始めることが多い。このため、抵抗値は  $T_{c, on}$  直上でゆっくりと変化し、 $T_{c, on}$  を正確に定義することは困難である。本論文では、 $T_{c, on}$  直上と直下の外挿直線の交点で定義した。

また、 $T_{c, off}$  については、見かけ上零抵抗に近い領域でも、特に磁場下では熱励起型の有限抵抗がかなり低温まで裾を引くと言われている<sup>25)</sup>。零磁場下でも、電流値が大きくなると自己磁場が作用し、磁束クリープにより零抵抗を観測することはできない。したがって、 $T_{c, off}$  も正確に定義することは困難であり、測定装置の分解能との関係で決定される値と考えるべきである。 $T_{c, off}$  としては、抵抗率が  $1 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$  以下になる温度で定義した。



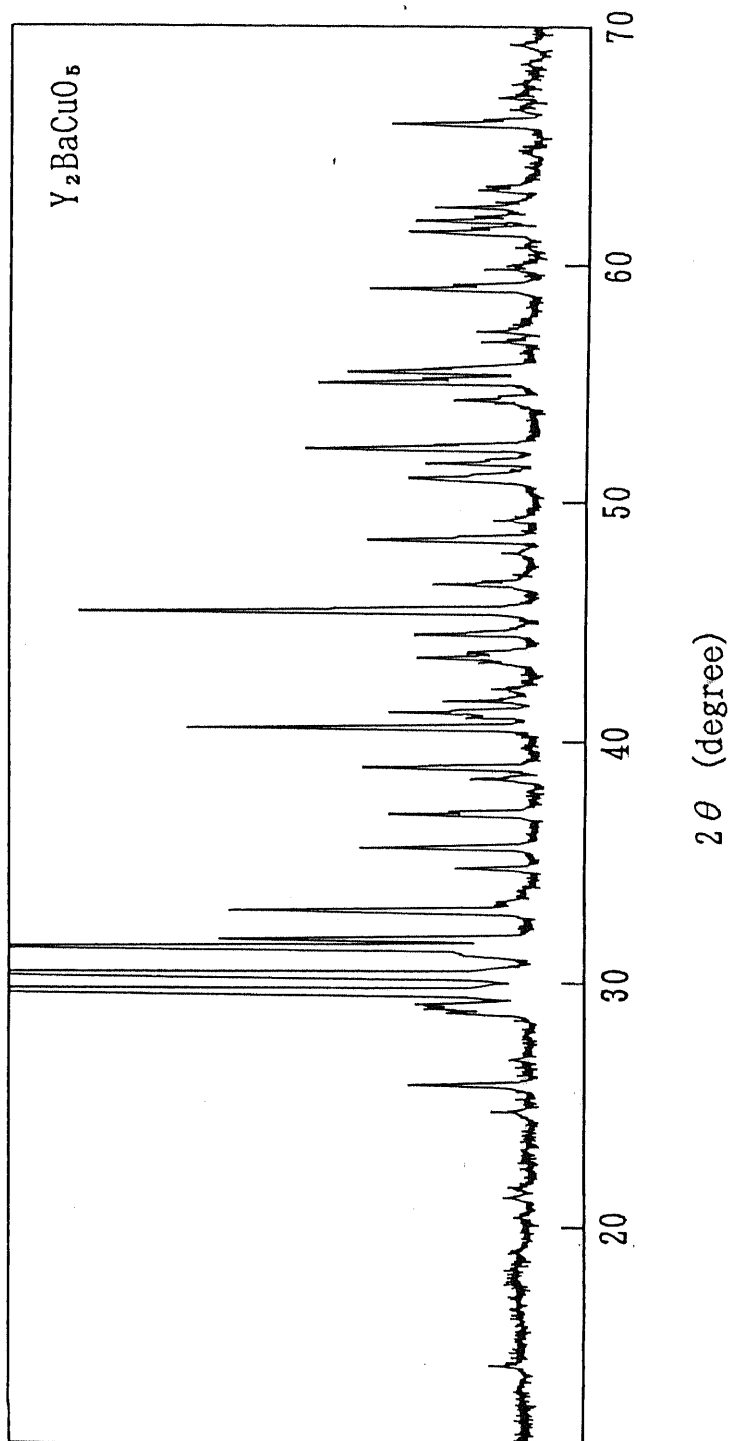


図 2 - 2 ( a ) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> の X 線回折パターン

X-ray intensity (arb. unit)

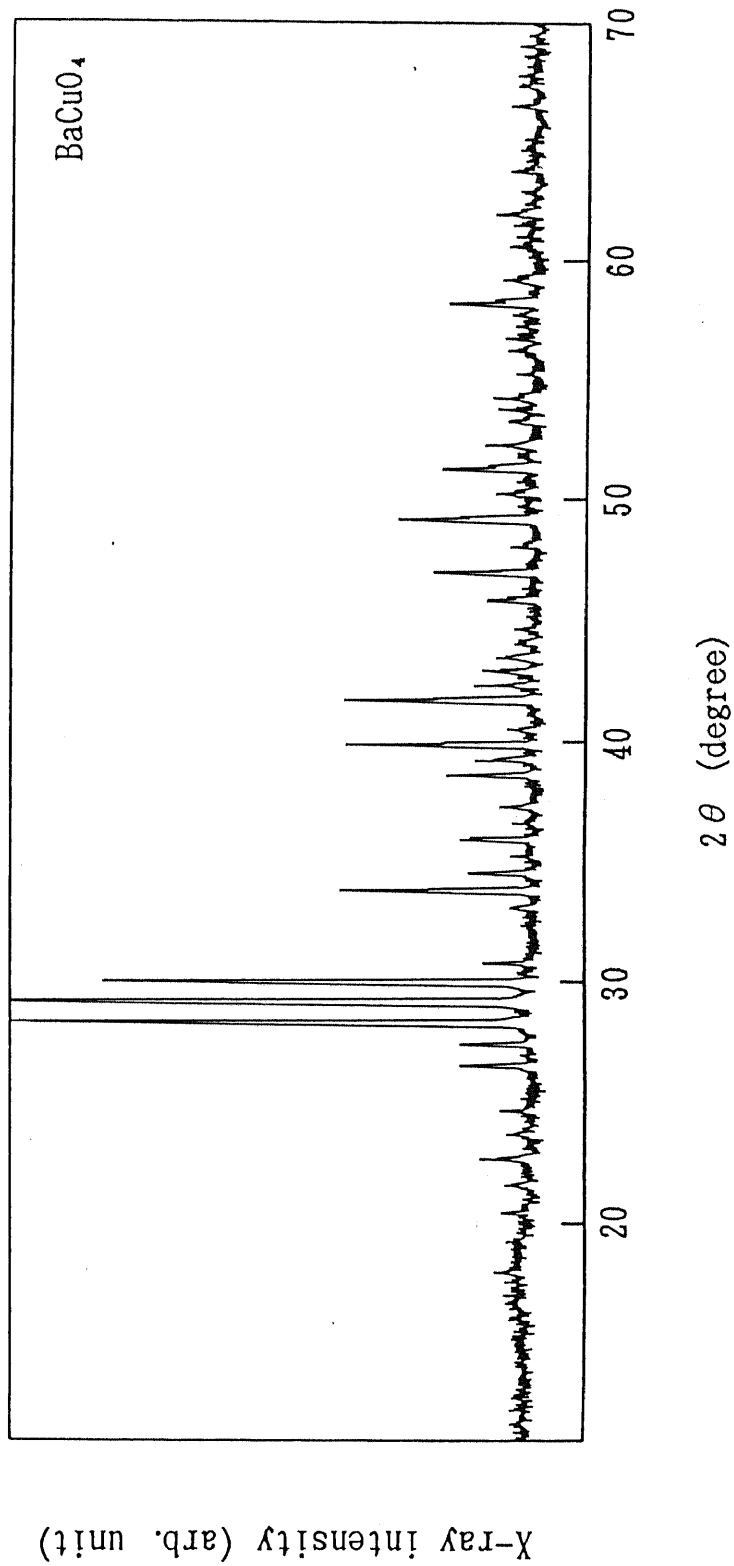


図 2 - 2 ( b ) BaCuO<sub>4</sub> の X 線回折パターン

電気抵抗および電流-電圧特性の測定は直流4端子法によった。電極は、電流分布が均一になるよう考慮して、4本の矩形パターン（電極幅：1 mm、電極間隔：0.3 mm）を平行に配置したメタルマスクを用い、抵抗加熱によりAu蒸着を行って形成した。ボンディングは、ホルマル線をIn粒によりAu電極に圧着して行った。

本研究では、電気的特性の測定にA、B2台のシステムを用いた。

測定システムAは、クライオスタット、圧縮機ユニット、ロータリポンプ、定電流源、電圧計、温度コントローラで構成された、直流4端子法による抵抗-温度特性測定用の基本システムであり、室温から10 Kまでの自動測定が可能である。試料室は真空に引かれているため、試料は熱電対との温度差が小さくなるように真空グリースを薄く均一に塗布して、コールドヘッドに取り付けた。

試料の抵抗値は以下のような手順で求めるのが一般的である。電流方向を反転して流し、生じた電圧の差から抵抗値を求めるという操作を数回繰り返して平均をとり、測定値とする。ただし、電流は測定時のみ流す。しかし、この方法では試料の零抵抗温度 $T_{0,0}$ の判断が難しい。これは、試料に電流を流すことで常伝導状態にある部分から発生するジュール熱により、試料の温度が変動してしまうため、試料が冷媒に完全に浸されている場合には生じない問題であるが、測定システムAでは試料をコールドヘッドに接触させているだけであり、発生した熱の拡散にある程度の時間遅れを伴うからである。この問題を解決するために、測定された抵抗の平均値 $R$ を求める計算式として次式を考案した。

$$R = \frac{(V_{1^+} - V_{1^-}) + (V_{2^+} - V_{1^-}) + (V_{2^+} - V_{2^-}) + (V_{3^+} - V_{2^-})}{4 \times 2 \times I}$$

$$= \frac{V_{1^+} - 2V_{1^-} + 2V_{2^+} - 2V_{2^-} + V_{3^+}}{8I} \quad (2.6)$$

このときのモニタ温度 $T$ は、

$$T = \frac{T_{1^+} + 2T_{1^-} + 2T_{2^+} + 2T_{2^-} + T_{3^+}}{8} \quad (2.7)$$

で求める。ただし、

$I$  : 測定電流

$V_{i^+}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) :  $i$  回目に正電圧が生じる向きに電流を流した時に発

生じた電圧

$V_{i^{-}}$  ( $i = 1, 2$ ) :  $i$  回目に負電圧が生じる向きに電流を流した時に発生した電圧

$T_{i^{+}}$  :  $V_{i^{+}}$  を測定した時の温度

$T_{i^{-}}$  :  $V_{i^{-}}$  を測定した時の温度

である。この計算式の採用により、図 2-3 に示すように試料の温度ドリフトによる効果が低減され、零抵抗状態の確認が容易になった。

測定システム B では、測定システム A の構成に加え、スキャナ、ロックインアンプ、臨界電流用電源を備え、室温から 12 K までの電気抵抗、交流帯磁率、臨界電流密度の温度依存性の測定が、それぞれ可能となっている。試料は、電気抵抗で 8 個、交流帯磁率で 7 個がスキャナにより同時測定できる。また、試料室には熱交換用の He を導入して、試料温度の均一化とドリフトの低減を図っている。

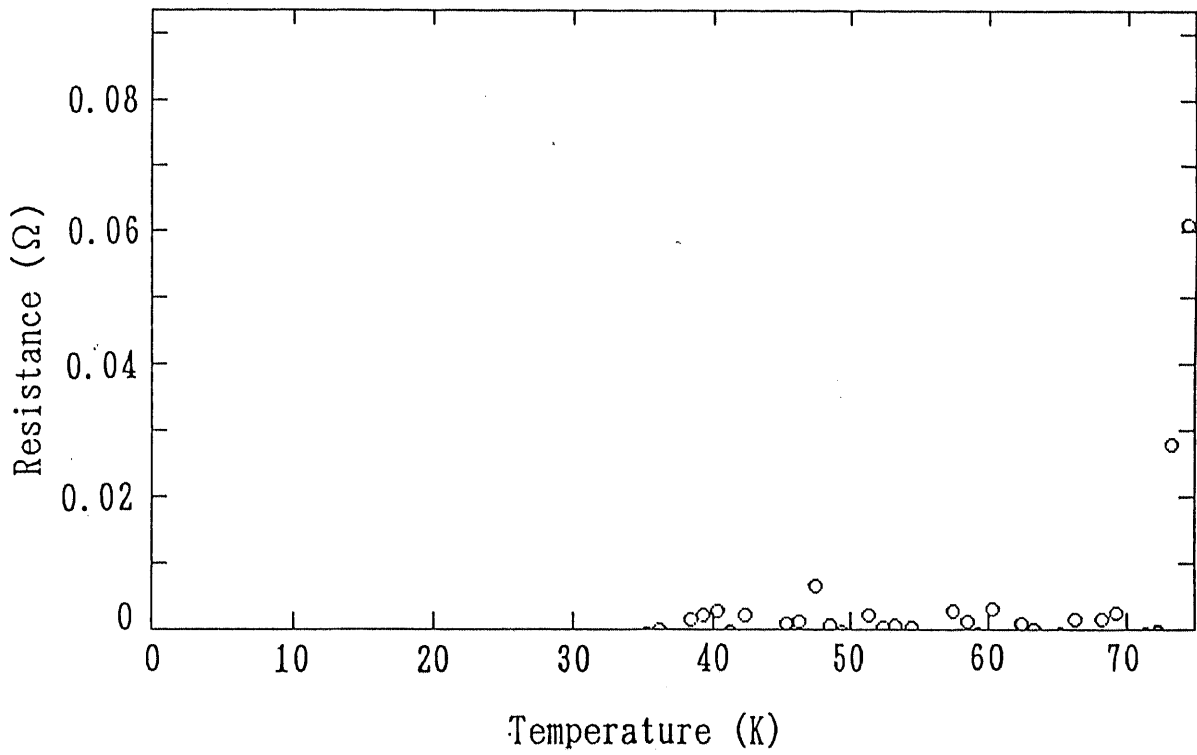
抵抗-温度特性の測定は、電流 1 mA (電流密度で  $\sim 20 \text{ A/cm}^2$ )、冷却速度 2 K/min の下で行った。

電流-電圧特性は、試料を液体窒素または液体ヘリウムに浸し、低周波発振器により電流を流すことにより生じた電圧をオシロスコープの差動 Y 入力に、電流モニタ用の抵抗 (100  $\Omega$ ) の両端に生じた電圧を差動 X 入力に、それぞれ接続して測定した。

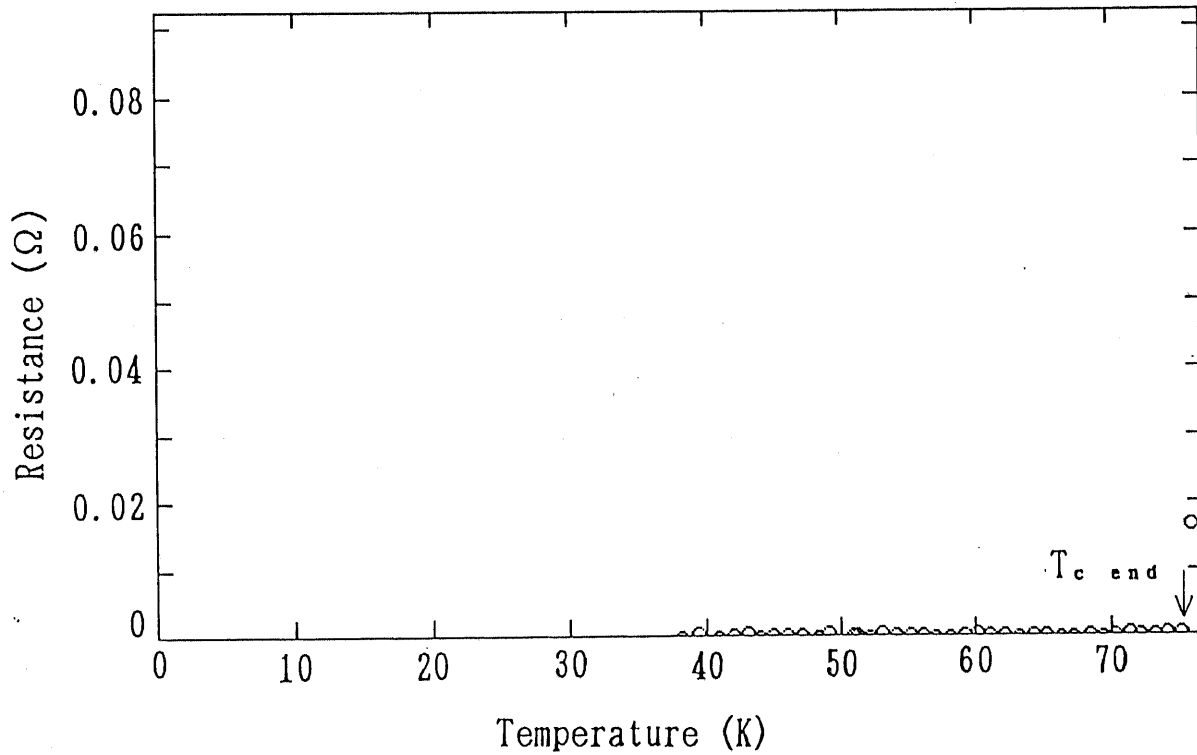
## 2.5.2 帯磁率の温度依存性

電気抵抗の測定では、試料の不均質や高抵抗の電極によって見かけ上、試料の電気抵抗が零となるような、零抵抗の誤認の可能性があるため、試料の超伝導性を実証するためには、完全導電性とともにも完全反磁性 (マイスナー効果) の確認が必要である。本研究では、交流帯磁率の温度依存性の測定により、完全反磁性の確認を行った。

交流帯磁率の測定原理は以下のようである。2 層にコイルを巻いた相互誘導コイルボビン内に試料を置く。各層のコイルは A スパンと B スパンに分かれており、1 層目 (1 次コイル) は互いに逆向きに、2 層目 (2 次コイル) は同じ向きに巻かれている。試料が常伝導状態にあるときは、1 次コイルの A スパンと B スパンとで発生する磁束は互いに打ち消し合い、2 次コイルには誘導起電力を生じない



( a ) 改良前



( b ) 改良後

図 2 - 3 抵抗 - 温度特性測定プログラムの改良結果

が、超伝導状態になると、この平衡がくずれて、2次コイルに誘導起電力が生じる。これをロックインアンプにより検出し、複素帯磁率  $\chi (= \chi' - j\chi'')$  の実部と虚部を得る。実部  $\chi'$  は、超伝導転移に伴う反磁性帯磁率、いわゆるマイスナー効果を表している。これに対して、虚部  $\chi''$  は、交流損失に対応する部分であり、 $T_c$  近傍に見られる  $\chi''$  のピークは、 $H_{c1}$  が交流磁場より小さい温度範囲で磁化曲線が閉ループを形成するために発生するエネルギー損失を表しており、損失ピークを与える温度に  $T_c$  を持つ超伝導相が多いことを示している。したがって、 $\chi''$  の半値全幅で試料の均質性を評価することができる。

交流帯磁率による  $T_{0.01}$  は、 $\chi'$  が高温側のベースラインからはずれる温度で定義した。試料が多結晶である場合には、 $T_c$  直下では粒界の臨界電流密度  $J_c$  が低いため、結晶粒内だけに反磁性電流が流れる。このため、 $T_{0.01}$  は印加磁場が結晶粒の臨界磁場  $H_{c1}$  以下になる温度で与えられ、 $-\chi'$  は緩やかに立ち上がる。さらに温度が下がると、粒界での  $J_c$  が急激に増加するため、粒界にも反磁性電流が流れるようになり、 $-\chi'$  は急速に増加し、飽和する。ここで、 $\chi'$  の飽和値は空孔を含む試料全体による反磁性帯磁率であることに注意が必要である。また、試料が単結晶である場合でも、電気抵抗と同様に、超伝導揺らぎに基づく効果による  $T_{0.01}$  付近での緩やかな変化が認められており<sup>26)</sup>、交流帯磁率による  $T_{0.01}$  も厳密に定義することは困難である。

交流帯磁率-温度特性の測定は、1次コイルへの交流印加電圧 313 Hz、5 mV し、冷却速度 2 K/min の下で行った。

## 2.6 第2章のまとめ

第2章では、次章以降で述べる方法により作成した YBCO および BSCCO 薄膜を評価する手法について述べた。

まず、表面モフォロジーの観察は、通常、2次電子像により行われるが、反射電子像、吸収電子像を用いることにより、試料表面の凹凸や組成に関する情報を得ることができることを示した。

1.3 節で述べたように、YBCO および BSCCO 薄膜の作成においては、化学量論組成を実現することが重要であるが、そのためには、精密な組成の定量分析が必要となる。そこで、誘導結合型プラズマ発光分光分析と電子ビームマイク

ロアナライザによる組成の定性・定量分析について概説した後、本研究で確立した分析方法およびその条件を述べた。

次に、粉末X線回折によるYBCOおよびBSCCO薄膜の配向性および結晶性の評価方法について述べた。

最後に、本研究では、超伝導性の確認を抵抗-温度特性、交流帯磁率-温度特性、電流-電圧特性の測定により行っているが、これらの測定結果を解釈する場合に注意すべき点をまとめた。また、低温下での抵抗測定で問題となる試料の温度ドリフトによる効果を低減する方法を提案した。

## 第3章 狭ギャップスパッタリング法によるY-Ba-Cu-O薄膜の作成 (I)

### 3.1 はじめに

本章では、多元系薄膜の組成制御を目的とした狭ギャップスパッタリング法を提案し、Y-Ba-Cu-O (YBCO) 薄膜の作成へ適用した結果について述べる。また、この方法により作成されたYBCO薄膜について、抵抗-温度特性、交流帯磁率-温度特性、電流-電圧特性により電気的特性を、誘導結合型プラズマ発光分析および電子プローブX線マイクロアナライザにより組成の定性・定量分析を、粉末X線回折により結晶性および配向性を、さらに走査型電子顕微鏡により表面モフォロジーを、それぞれ評価し、超伝導特性のプロセスパラメータ依存性を明らかにした。

### 3.2 成膜方法

YBCOのような複合酸化物薄膜の成膜方法は、半導体などの他の材料ほど進んでいない。その理由は、真空中で酸素欠損を生じやすいため、化学量論組成が得られず、結晶構造が不完全になってしまうことによる。さらに、基板材料に選択の余地が少ないことも、酸化物薄膜の作成を困難なものにしている。

酸化物薄膜の作成プロセスは、大きく3種類に分けられる。すなわち、

- (1) 低基板温度で化学量論組成のアモルファス薄膜を作成後、セラミックスと同様の方法により、結晶化と薄膜中の酸素濃度の調整を行う、
- (2) 結晶化温度以上で化学量論組成の結晶性薄膜を作成後、セラミックスと同様な方法により、薄膜中の酸素濃度の調整を行う、
- (3) 結晶化温度以上で化学量論組成の結晶性薄膜を作成するとともに、薄膜の形成時に薄膜中の酸素濃度の調整も同時に行う、

であり、本章では、(1)のプロセスによるYBCO薄膜の作成を検討した。まず、成膜方法として、

- (1) 組成制御が容易であり、薄膜組成を化学量論比に一致させることが可能であること、



(2) 酸素欠損量を低減するため、成膜中の酸素分圧を高めることができること、

(3) 従来の半導体集積回路プロセスとの適合性があること、

などを考慮し、RFスパッタリング法を選択した。また、スパッタリング条件として、特にターゲット-基板間距離に注目し、これによる組成制御の可能性を検討することを主な目的とした。

装置構成には以下のような改良を加えた。本研究で用いたRFスパッタリング装置は、図3-1に示すように、ターゲットが上方に、サセプタ(110mmφ)が下方に配置された、いわゆるスパッタダウン方式をとっており、ターゲット-基板間距離を5mmにまで設定できるようになっている。この距離は、通常の装置に比較して十分に短いものである。このための改良の方法には、

(1) 高周波入力電力の整合回路を高容量領域に対応できるものとする、

(2) ターゲット-基板間の容量を低減させる、

の2通りが考えられるが、本研究では後者の方法を採用し、サセプタ電極をメッシュ状にすることでターゲット電極との容量を低減することに成功した。電極材料としては、逆スパッタリングによる薄膜中への不純物の混入の可能性を考慮し、YBCOの構成元素の1つであるCuを用いた。

ターゲットには、 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 、 $Y_1Ba_{2.5}Cu_{4.5}O_x$ 、 $Y_1Ba_{2.5}Cu_4O_x$ の3種類の組成の焼結ターゲット(100mmφ)を用いた。

基板は、

(1) YBCOと結晶構造が似ており、格子定数がほぼ一致していること、

(2) YBCOと熱膨張係数が比較的一致していること、

(3) 融点が十分に高く、成膜温度またはアニール温度でYBCOとの化学反応が起きないこと、

などを考慮して決定する必要があり、 $SrTiO_3$ (100)および $MgO$ (100)の単結晶基板(10×10×0.5mm<sup>3</sup>)が最適であると判断した。超伝導相である斜方晶YBCOの格子定数は、 $a = 0.3883$ nm、 $b = 0.3822$ nm、 $c/3 = 0.3897$ nmである。一方、立方晶に属するペロブスカイト構造を持つ $SrTiO_3$ は、格子定数が0.3905nmであるため、格子不整合はa軸およびc軸の1/3で、それぞれ0.6%、0.2%とほぼ整合

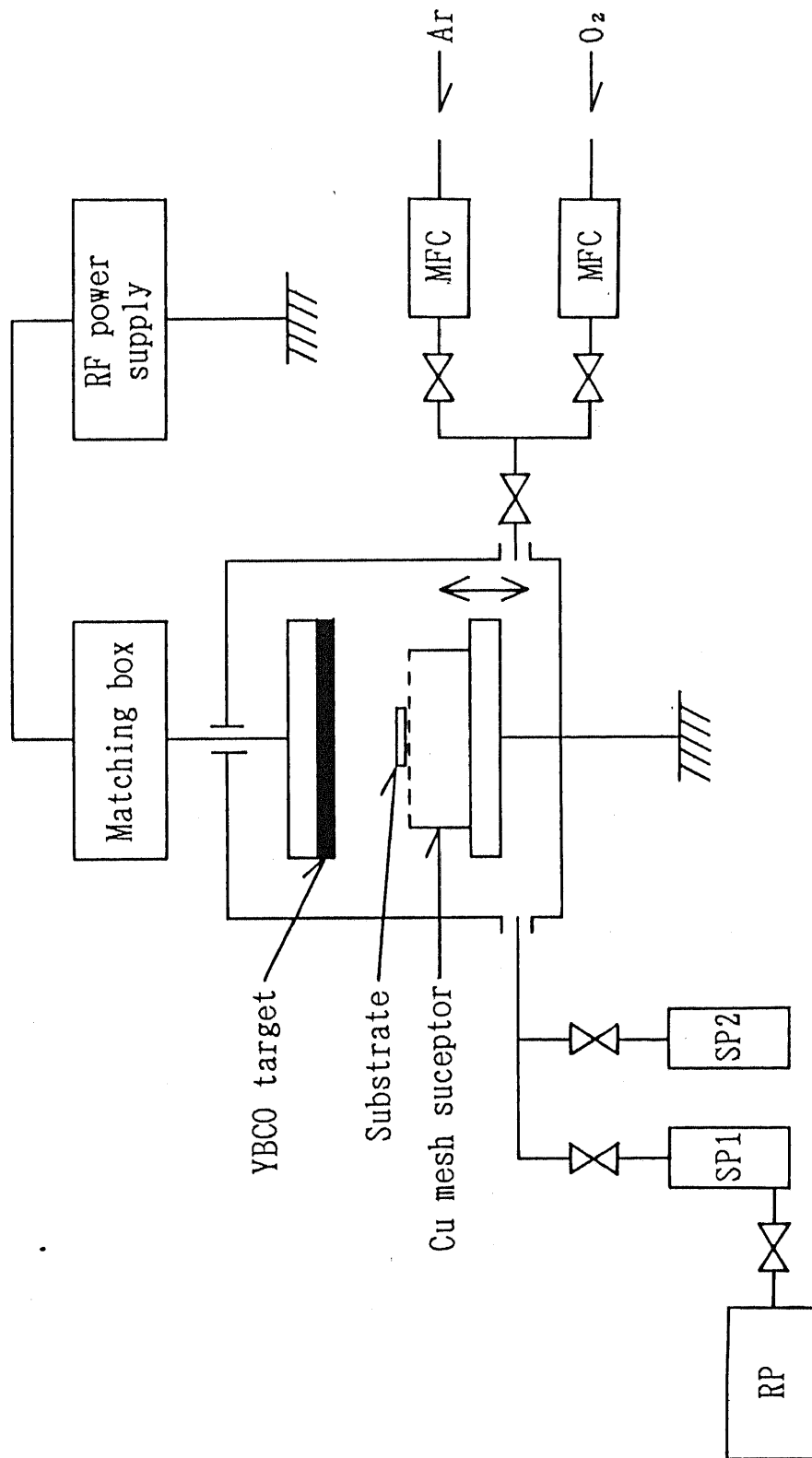


図 3 - 1 狭ギャップスパッタリング装置の構成

しており、最も大きいb軸でも2.2%である。また、立方晶に属するNaCl構造を持つMgOは、格子定数が0.4208nmであり、格子不整合はa軸、およびc軸の1/3で、それぞれ8.4%、8.0%とやや大きく、b軸の10.1%が最大である。また、線膨張係数はYBCOの $16.9 \times 10^{-6} / K$ に対して、SrTiO<sub>3</sub>では $11.1 \times 10^{-6} / K$ 、MgOでは $13.0 \times 10^{-6} / K$ であり、比較的一致している。さらに、YBCOはアルカリ土類元素を含み、塩基性の強い酸化物であるため、周期律表で右に位置するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>よりも、同じアルカリ土類元素を含むSrTiO<sub>3</sub>やMgOの方が化学的に安定であると考えられる。

SrTiO<sub>3</sub>、MgOの格子定数と線膨張係数から、格子定数の温度依存性を計算すると、MgOでは格子不整合が緩和されることはないが、SrTiO<sub>3</sub>では約550℃でYBCOのb軸と、約720℃でc軸の1/3と格子定数が一致することがわかる。したがって、MgOではすべての温度領域で、SrTiO<sub>3</sub>では550℃より低温側で、YBCO薄膜に引張応力(tensile stress)が働くことになる。この引張応力によりYBCOのc軸長が伸びることは、超伝導転移温度T<sub>c</sub>の低下につながるため、問題となる可能性もある。

また、半導体集積回路への応用を考えた場合、Si基板上への成膜が望まれるが、Siは格子不整合が39%以上と大きく、また線膨張係数も $2.4 \times 10^{-6} / K$ と小さいため、膜中にクラックが発生し、超伝導相の形成が阻害される。

基板は、トリクロロエチレン、アセトン、エタノールで各5分間、超音波洗浄を行った後、窒素ガスでブロー乾燥させて用いた。有機洗浄後の超純水での洗浄は、MgOが水と反応し、Mg(OH)<sub>2</sub>、MgCO<sub>3</sub>などの表面変成層を形成するため行わなかった。

スパッタリング時の雰囲気ガスとしてはArとO<sub>2</sub>の混合ガスを用い、その混合比率は2台のマスフローコントローラ(MFC)により任意に設定できるようにした。

YBCO薄膜の成膜は、このスパッタリング装置により、高周波入力電力、ターゲット-基板間距離、全ガス圧、酸素分圧をパラメータとして行った(表3-1)。成膜中は、基板温度の制御は行っていないが、3時間のスパッタリングに

---

• Target composition .....	$Y_1Ba_2Cu_3O_x$ $Y_1Ba_{2.5}Cu_{4.5}O_x$
• Substrate material .....	SrTiO <sub>3</sub> (100), MgO(100)
• Target-Substrate distance .....	8~50mm
• Back ground pressure .....	~0.2mTorr
• Sputtering gas .....	Ar+O <sub>2</sub> (0~50%)
• Total gas pressure .....	50mTorr
• Total gas flow rate .....	10.0~20.0sccm
• RF power .....	50W, 100W
• Substrate temperature .....	RT~100°C
• Deposition rate .....	17nm/min
• Sputtering time .....	180min

---

表 3 - 1 スパッタリング条件

より 200 °C 程度までの温度上昇がみられた。堆積レートは 5 ~ 10 nm/min である。得られた薄膜 (as-depo 膜) は、粉末 X 線回折および SEM による観察から、アモルファス状態または粒径 100 nm 程度の微結晶が集合した状態 (図 3-2) にあり、ターゲット-基板間距離が短くなるにともなって、アモルファスから微結晶状態へと移行することがわかった。

次に、結晶化と薄膜中への酸素供給を目的として常圧酸素雰囲気中での高温アニールを行った。アニールは、アルミナ製のボートに YBCO 薄膜を乗せて抵抗加熱炉内に設置し、100 cc/min の O<sub>2</sub> ガスを流しながら、炉内温度を PID コントローラによりプログラム制御することで行った。温度は白金-白金ロジウム熱電対によりモニタした。温度プロファイルとしては、

- (1) 700 ~ 940 °C の最高温度まで加熱した後、徐冷を行う。
- (2) 最高温度まで加熱した後、徐冷し、さらに 500 °C 程度の温度で数時間保持してから徐冷を行う。

の 2 通り行なった。後者のプロファイルは、YBCO の酸素吸収が 500 °C 付近で最大になることから<sup>27)</sup>、酸素欠損量の制御を目的としたものである。基本的には、10 °C/min で昇温し、一定の最高温度に保持した後、2 °C/min で降温した。

### 3.3 超伝導特性のスパッタリング条件依存性

まず、Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  の組成のターゲットを用いて行った実験について述べる。50 W と 100 W の 2 通りの高周波入力電力に対して、ターゲット-基板間距離と Ar + O<sub>2</sub> (10%) 混合ガスの圧力をパラメータとしてスパッタリングを行い、as-depo 膜について組成分析を行った。

図 3-3 にその結果を示す。一般に、スパッタ膜の組成は、各元素のスパッタリング率および薄膜表面への付着率の違いにより、ターゲット組成とは一致しないが、得られた薄膜の組成は、ターゲット-基板間距離に強く依存し、これの減少に伴い、ターゲット組成にかなり近付くことがわかった。このことはターゲット-基板間距離が 15 mm 以下 (狭ギャップ) の領域において顕著であり、Ba/Y 比は 2 を越えるまで、Cu/Y 比は 2.5 程度まで改善された。この結果は、YBCO のような多元素系の薄膜の組成を化学量論比に正確に一致させることは

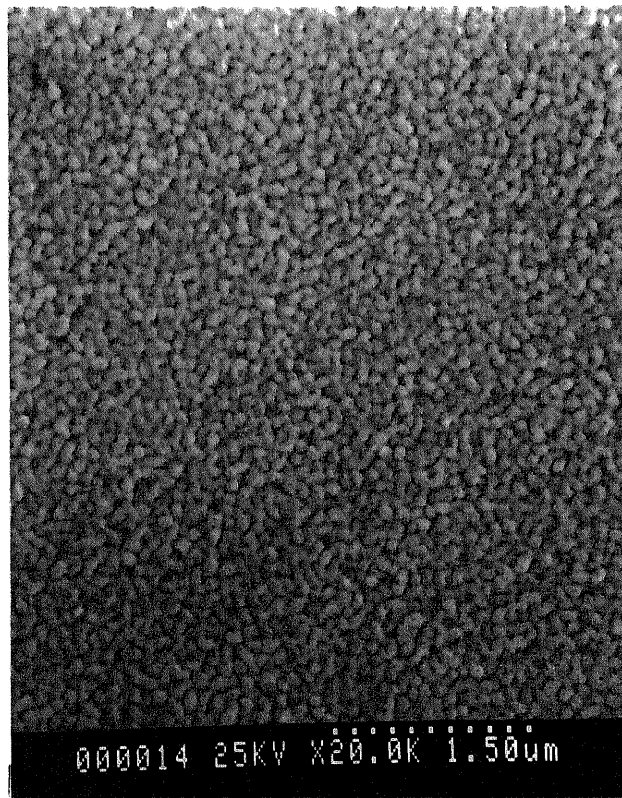


図 3 - 2 as-depo Y B C O 薄膜の S E M 写真

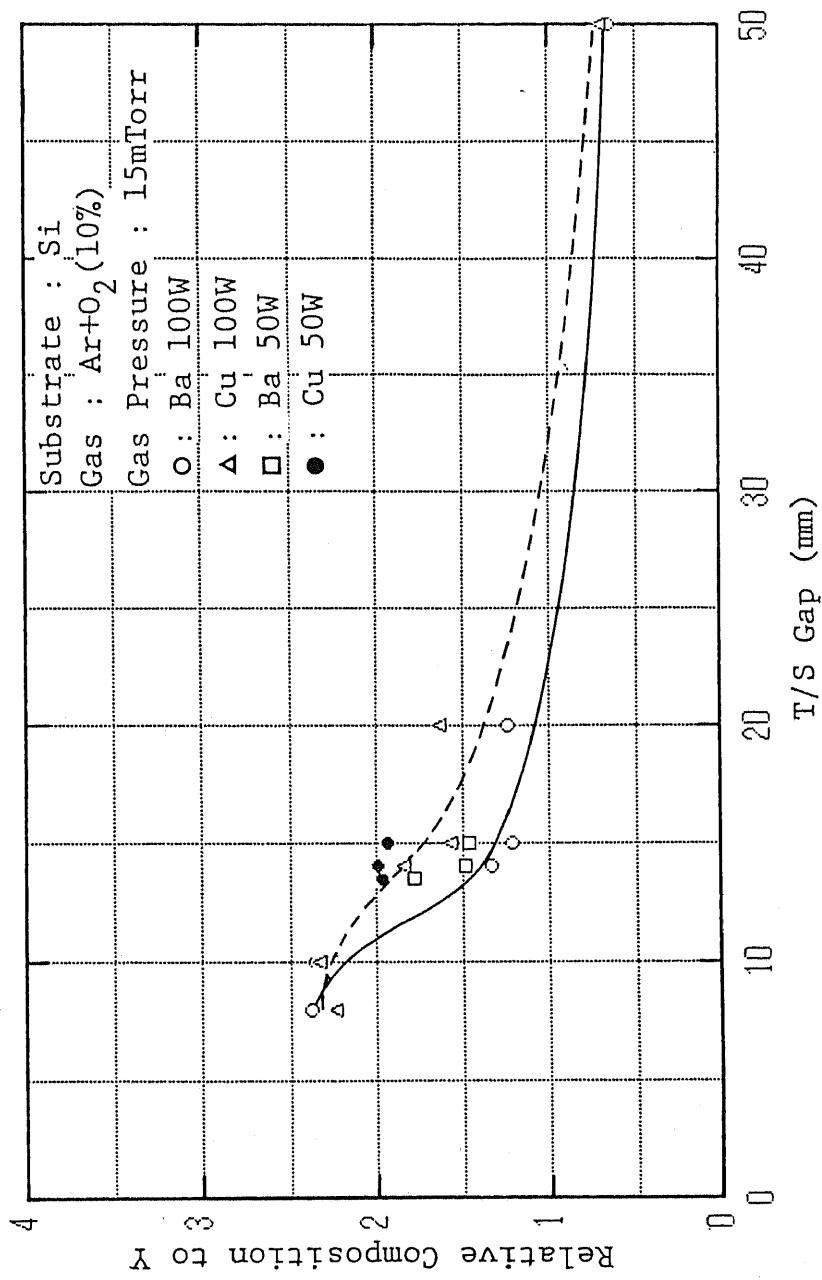


図 3-3 as-depo YBCO 薄膜の組成のターゲット-基板間距離 (d) 依存性

困難であることを考えると重要である。

図3-4には、薄膜組成のガス圧依存性を示す。ガス圧依存性は弱い、ブロードなピークを持っていることがわかる。

図3-5は以上の結果をまとめ、ガス圧(P)とターゲット-基板間距離(d)との積(P・d積)を変数にとって、薄膜組成を示したものである。

これらの結果を踏まえ、高周波入力電力100W、ターゲット-基板間距離8mm、ガス圧50mTorrでスパッタリングを行った後、最高温度940℃で徐冷後500℃で3時間保持する酸素アニールを行ったところ、図3-6に示すように、 $T_{0.1}$ が84K、 $T_{0.5}$ が79K、77Kでの臨界電流密度 $J_c$ が $6.9 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$ の超伝導薄膜を得ることに成功した。図3-7は、77Kでの電流-電圧特性を示したものであるが、抵抗状態へ転移する付近を詳細に見ると、途中、低い抵抗状態を経た後、急峻に高抵抗状態へ移行していることがわかる。これは、酸化物高温超伝導体内の磁束の挙動が、ピン止め力が弱いことを反映して、磁束クリープや磁束フローによるものが顕著であることを示している<sup>28)</sup>。

しかし、この超伝導薄膜の $T_c$ の再現性は、あまり良くはなかった。この原因は、薄膜が完全に化学量論組成になっていない多結晶膜であるため、電流経路が高 $T_c$ の結晶粒で形成される確率が低いためと考えられる。

次に、薄膜中の高 $T_c$ 相の割合を上げるために、BaとCuをそれぞれ25%と50%ずつ補償した組成のターゲット $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_{2x}\text{Cu}_{4-2x}\text{O}_x$ を用いて行った実験について示す。スパッタリング時の高周波入力電力およびガス圧はそれぞれ100W、50mTorrに固定した。

図3-8には、as-depo膜についてEPMAで組成分析を行った結果を、図3-9には、同一試料についてSEMで膜厚を測定した結果をターゲット-基板間距離の関数として示す。ターゲット-基板間距離が10mmでほぼ化学量論組成が得られている。また、ターゲット-基板間距離の減少に伴い、膜厚の増加見られ、スパッタされた粒子が受ける散乱の減少が示唆される。このことは、スパッタ時における各元素(Y、Ba、Cu)の基板へ実効的な入射フラックス(薄膜中の各元素の占有率と膜厚の積)が図3-10に示すように、ターゲット-基板間距



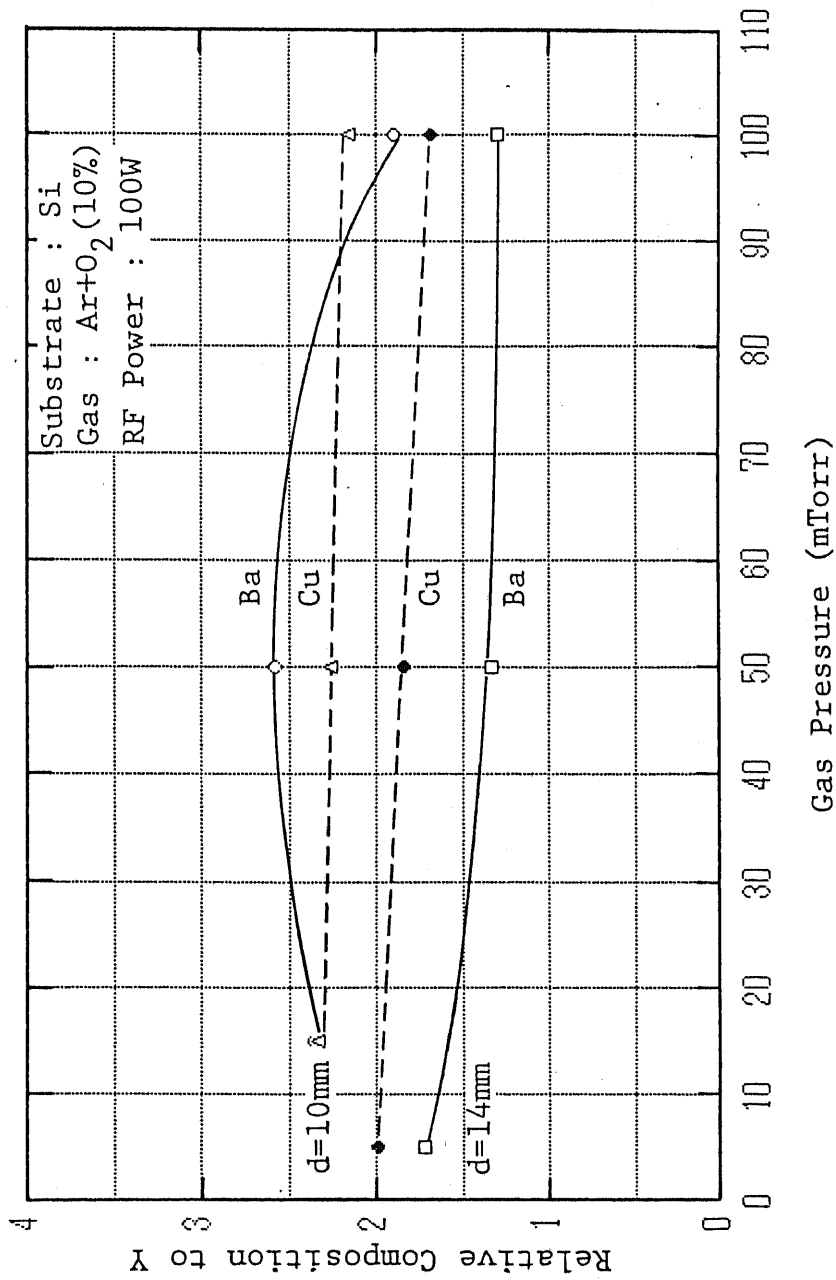


図 3 - 4 as-depo Y B C O 薄膜の組成のガス圧 ( P ) 依存性

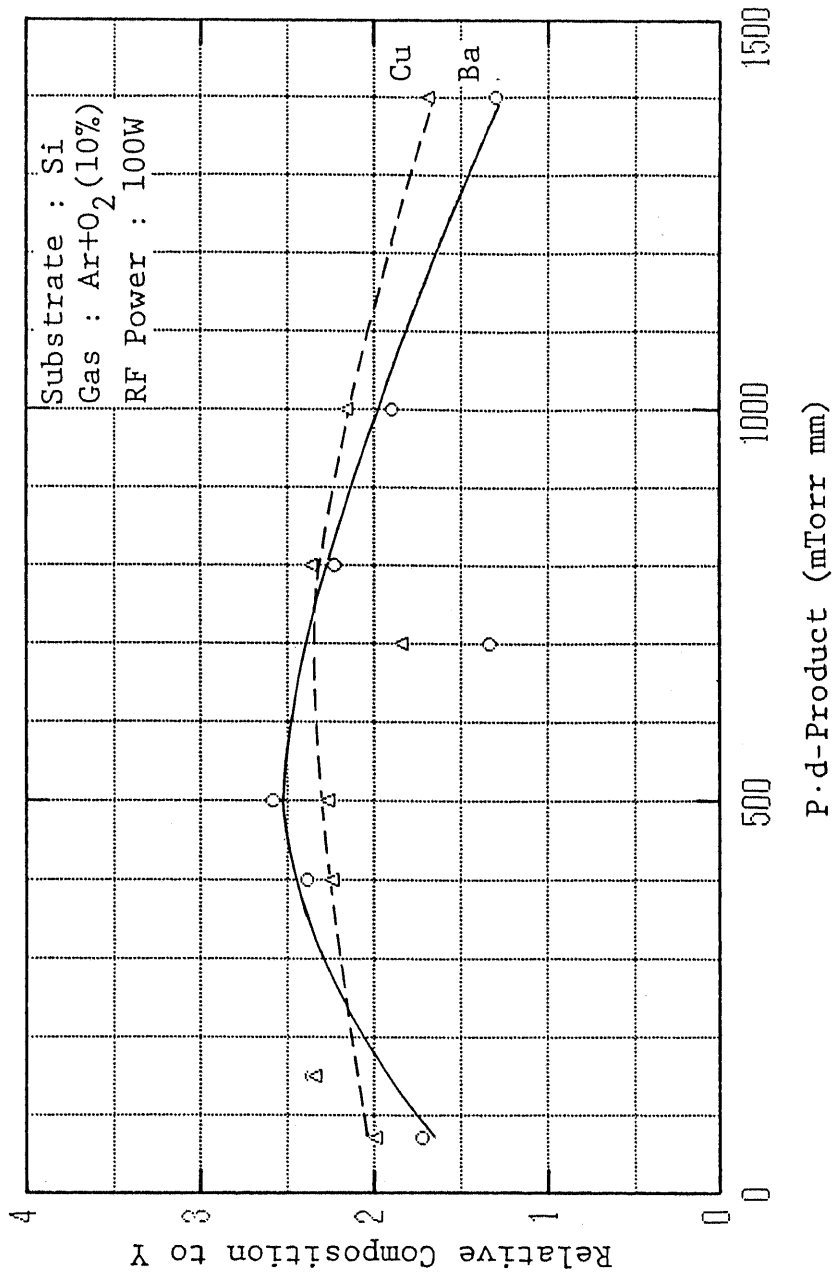


図 3 - 5 as-depo Y B C O 薄膜の P · d 積依存性

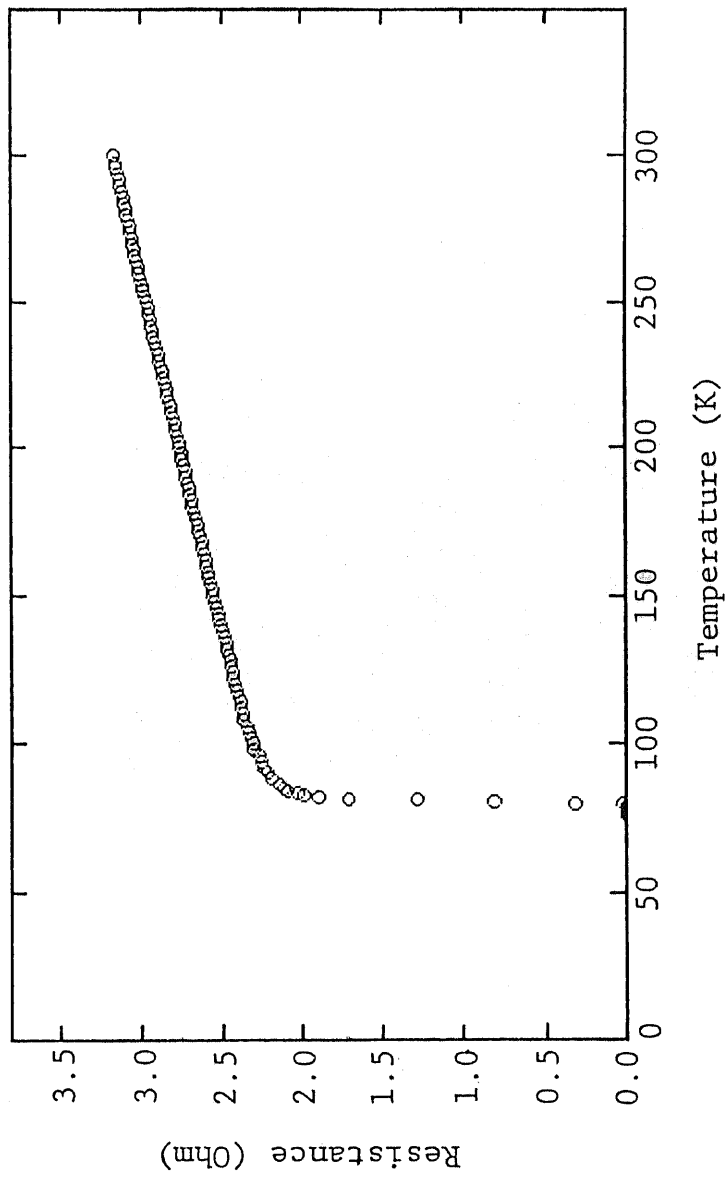


図 3 - 6 Y B C O 薄膜の抵抗 - 温度特性

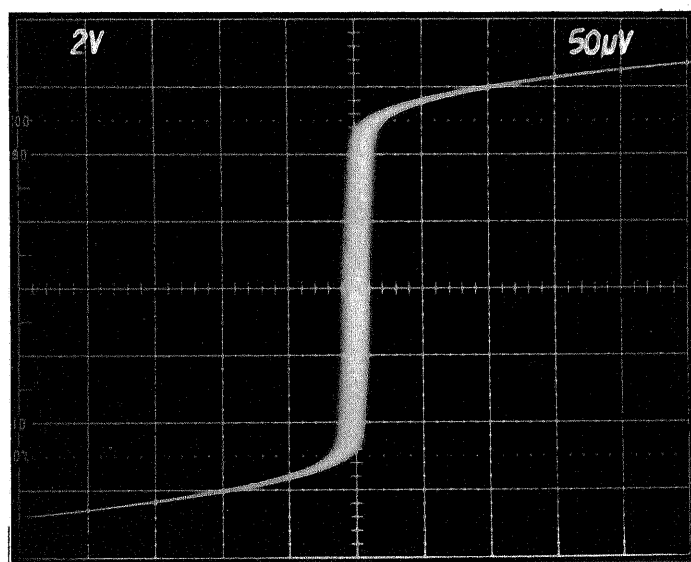


図 3 - 7 Y B C O 薄膜の電流 - 電圧特性 ( 7 7 K )

Horizontal:  $50 \mu V$

Vertical : 20mA

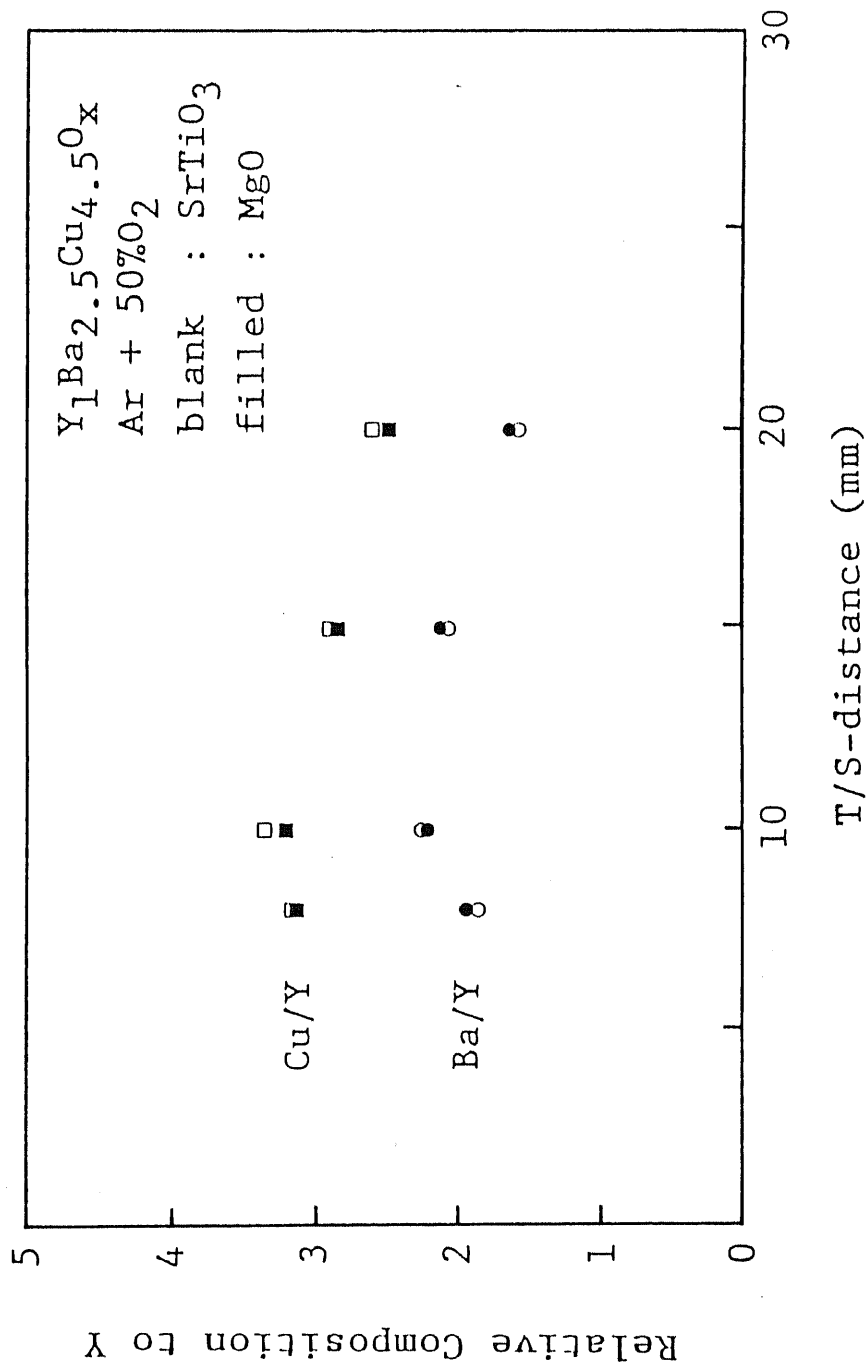


図 3 - 8 as-depo Y B C O 薄膜の組成のターゲット - 基板間距離依存性

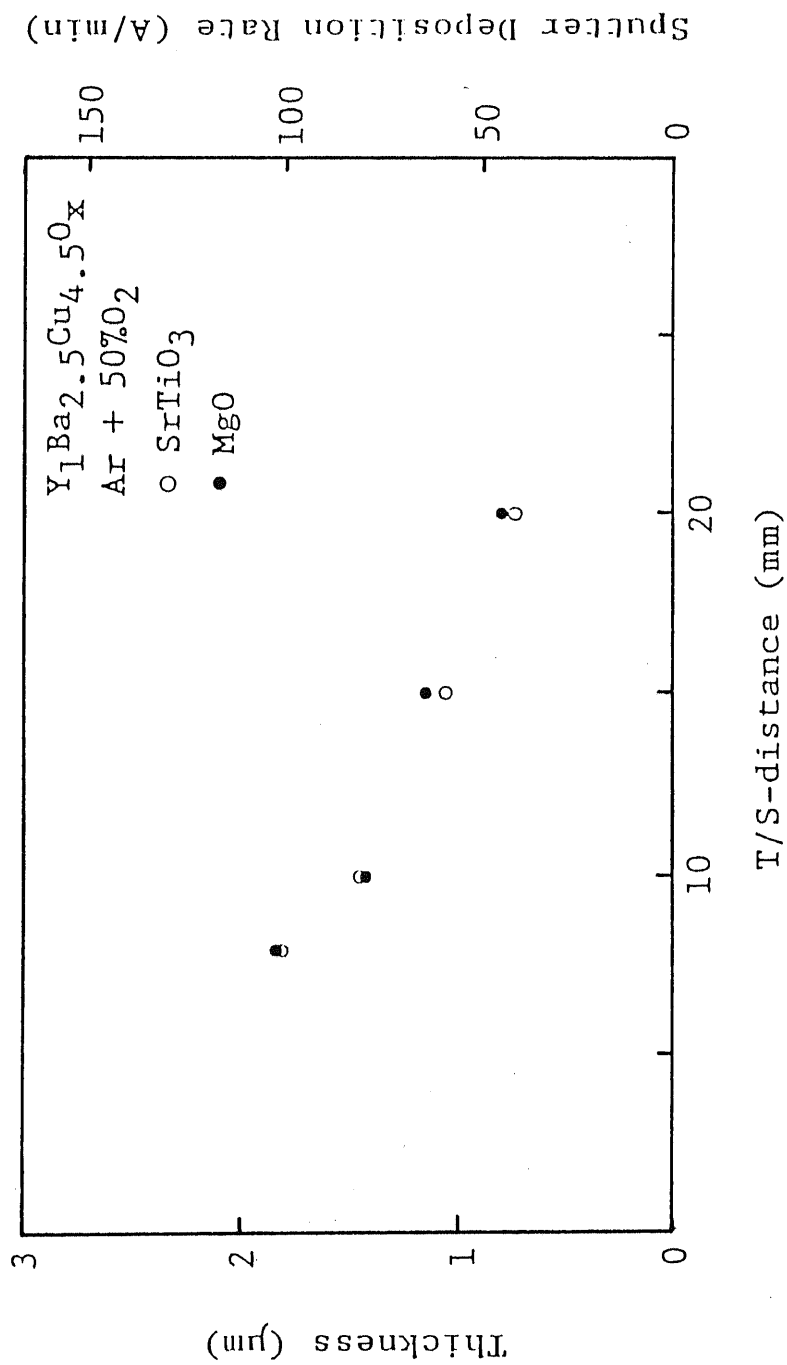


図 3 - 9 as-depo Y B C O 薄膜の膜厚のターゲット - 基板間距離依存性

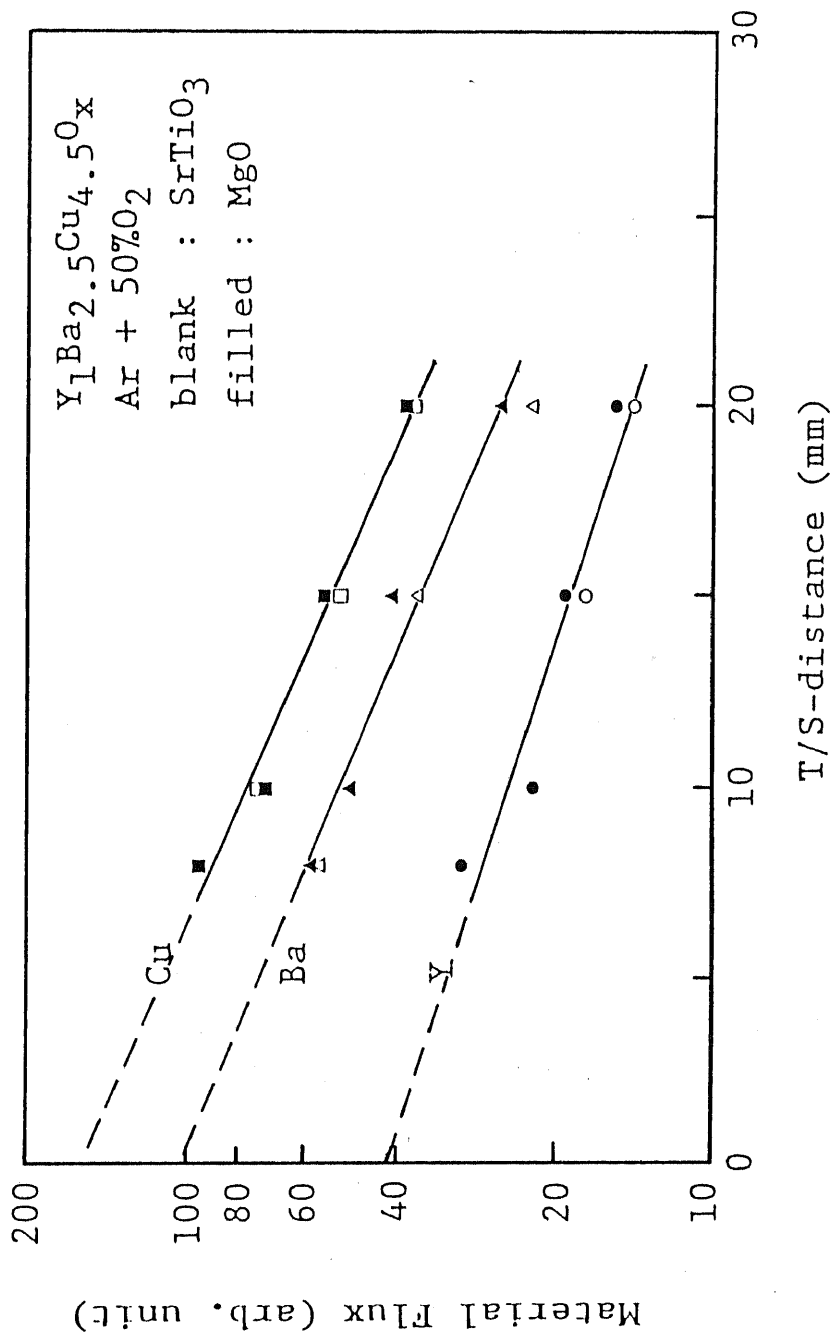


図 3-10 各元素 (Y、Ba、Cu) の基板への実効的な入射フラックスのターゲット-基板間距離依存性

離の減少とともに指数関数的に増加しており、また、ターゲット-基板間距離を零に外挿したときの入射フラックス比が、 $Y : Ba : Cu = 1 : 2.51 : 4.07$ であり、ターゲット組成比 $Y : Ba : Cu = 1 : 2.5 : 4.5$ にほぼ等しいことから裏付けられる。

以上の結果から、図3-5の $P \cdot d$ 積のターゲット-基板間距離依存性は、定性的には以下のような説明が可能である。 $P \cdot d$ 積はターゲット-基板間に存在する雰囲気ガスの分子数に比例する量であるため、 $P \cdot d$ 積の増加とともにスパッタされた粒子に対する散乱が増大し、基板への実効的な入射フラックスが減少する。したがって、各元素に対して散乱の効果が異なることが、薄膜組成とターゲット組成とのずれを生じさせる原因の1つであり、これは $P \cdot d$ 積の減少にもなって改善される。さらに $P \cdot d$ 積が減少すると、 $Ar^+$ イオンの減少によってスパッタされる粒子数が減るため、やはり基板への実効的な入射フラックスが減少し、スパッタリング率の違いが顕著となり、薄膜組成のターゲット組成からのずれが大きくなる。

スパッタリング法では、YBCOのような酸化物のスパッタリングにおいて、雰囲気ガスに $O_2$ を混合した反応性スパッタリングを行うことで、酸素欠損量をできるだけ少なくすることが可能である。そこで、スパッタリング時における酸素分圧の最適値を求めるため、諸特性の酸素分圧依存性を調べた。 $Ar$ ガスの流量は $10 \text{ sccm}$ に固定したままで、 $O_2$ ガスの流量を $0 \sim 10 \text{ sccm}$ まで変化させてスパッタを行った。その結果を図3-11、図3-12に示す。図3-11はas-depo膜の組成を酸素分圧の関数として表したものである。図3-12には同一試料の膜厚を酸素分圧の関数として示した。酸素分圧の上昇とともにスパッタリングレートが低下している。これは、 $O^-$ イオンの増加による逆スパッタリングの増大も考えられるが、主にターゲット面における化合物の形成が関与しているとされる<sup>29)</sup>。

また、最高温度 $900^\circ\text{C}$ でアニール後の超伝導特性( $T_{onset}$ 、 $T_{end}$ )は、図3-13に示すように、 $SrTiO_3$ 基板、 $MgO$ 基板ともに、酸素分圧の影響をほとんど受けなかった。これは、スパッタリング時における酸素の取り込みは、その後の高温アニールにおける酸素の取り込みと比較して無視できる程度のもの



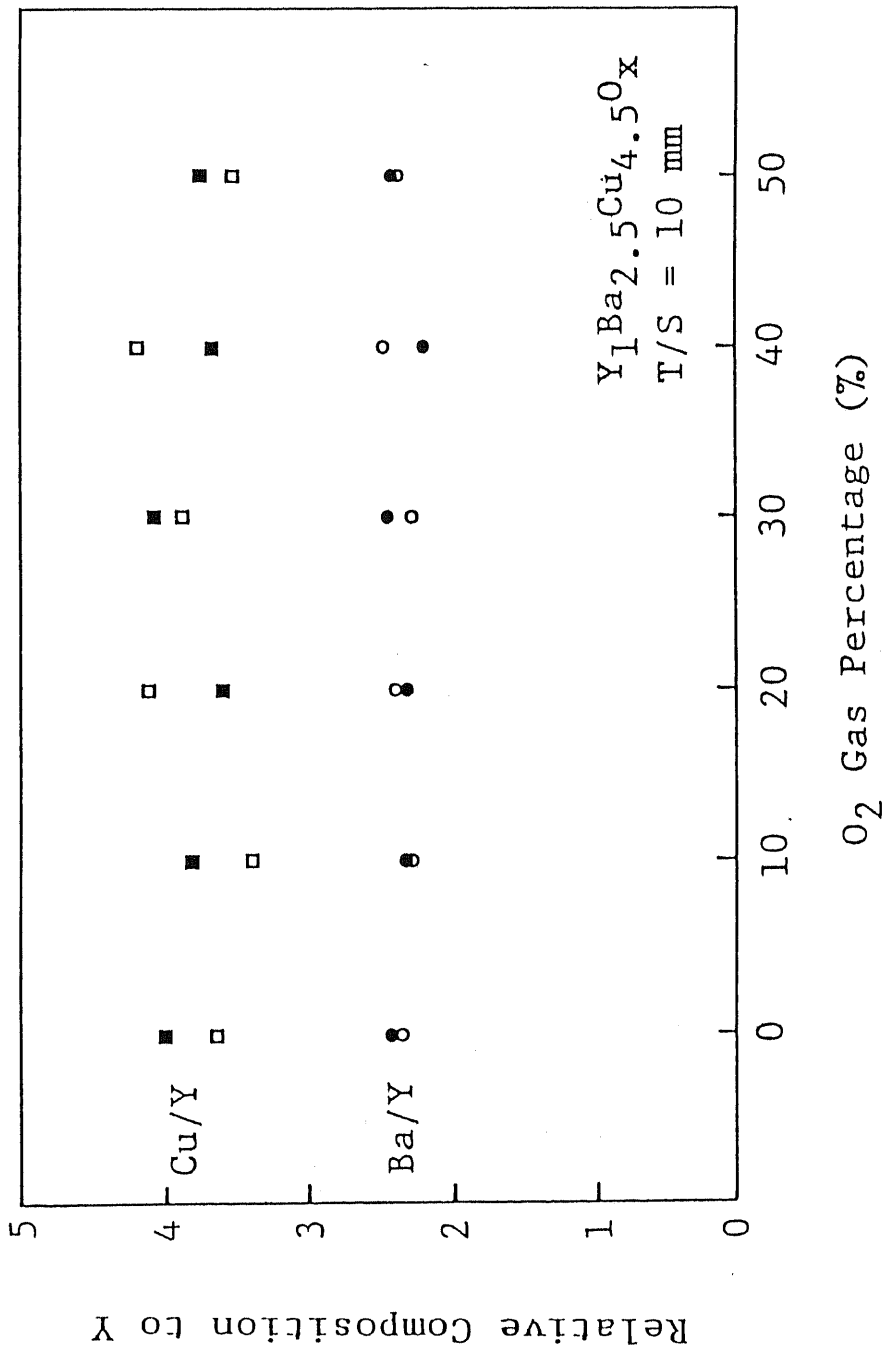


図 3 - 1 1 as-depo Y B C O 薄膜の組成の酸素分圧依存性

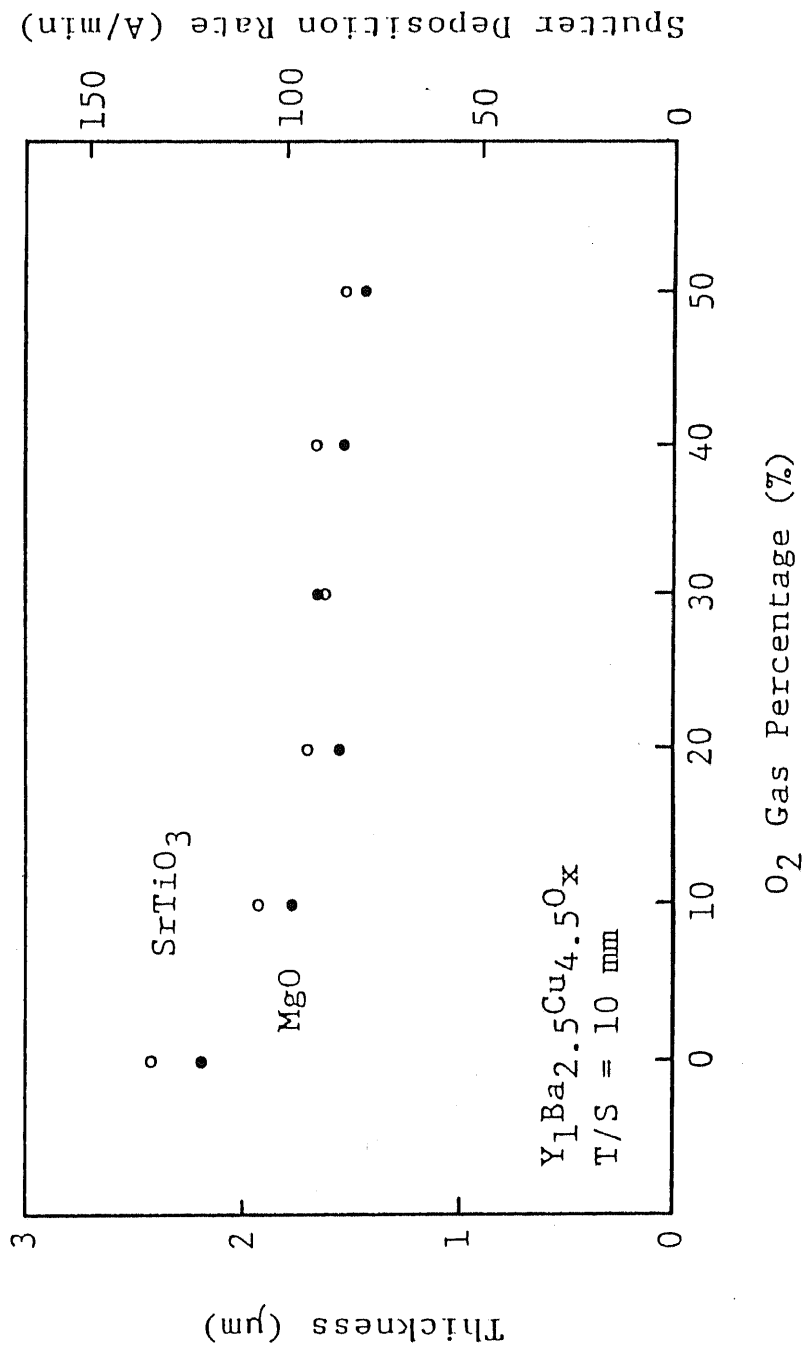


図 3 - 1 2 as-depo Y B C O 薄膜の膜厚の酸素分圧依存性

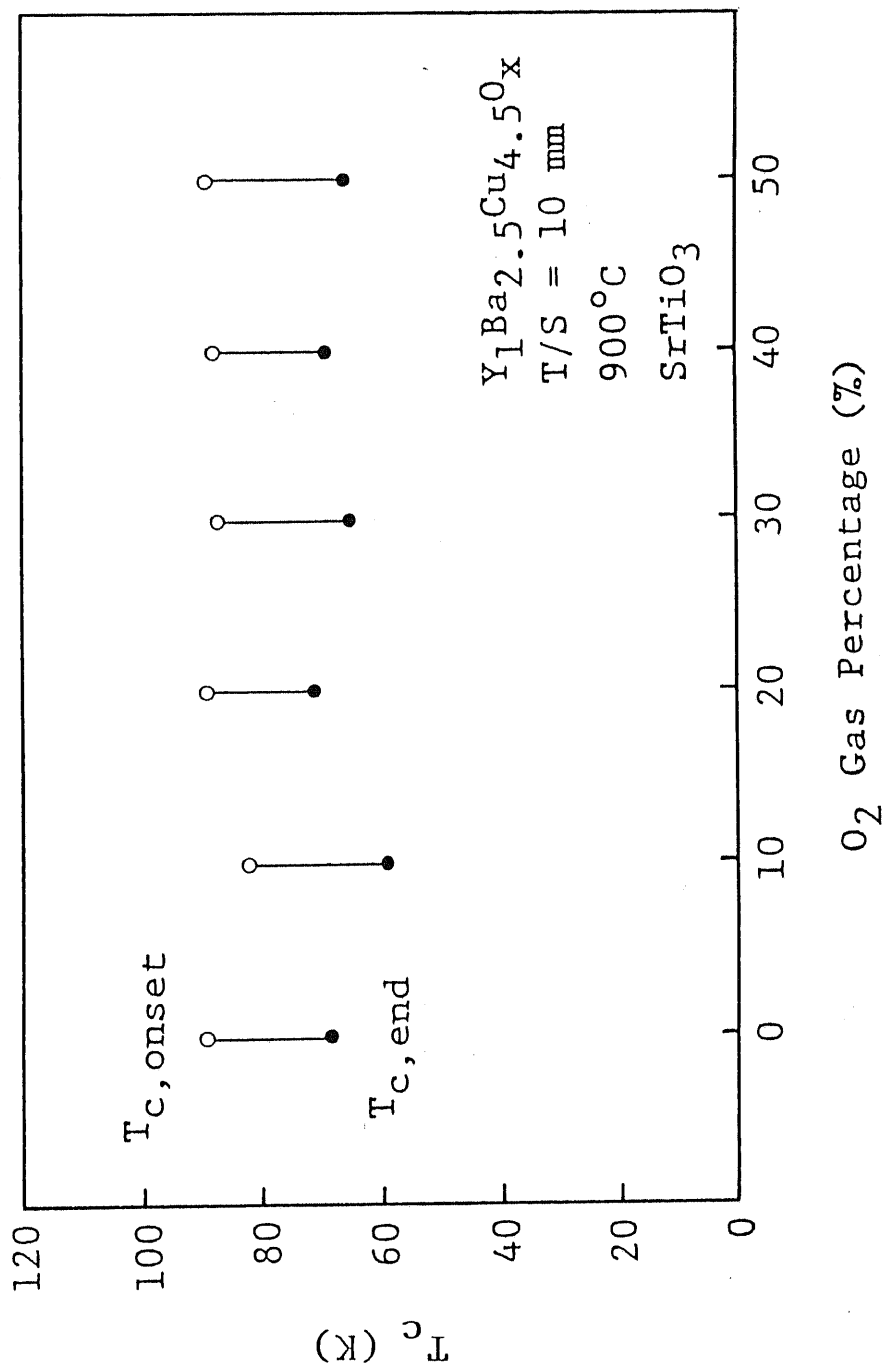


図 3 - 1 3 YBCO 薄膜の超伝導特性の酸素分圧依存性  
 (a) SrTiO<sub>3</sub> 基板

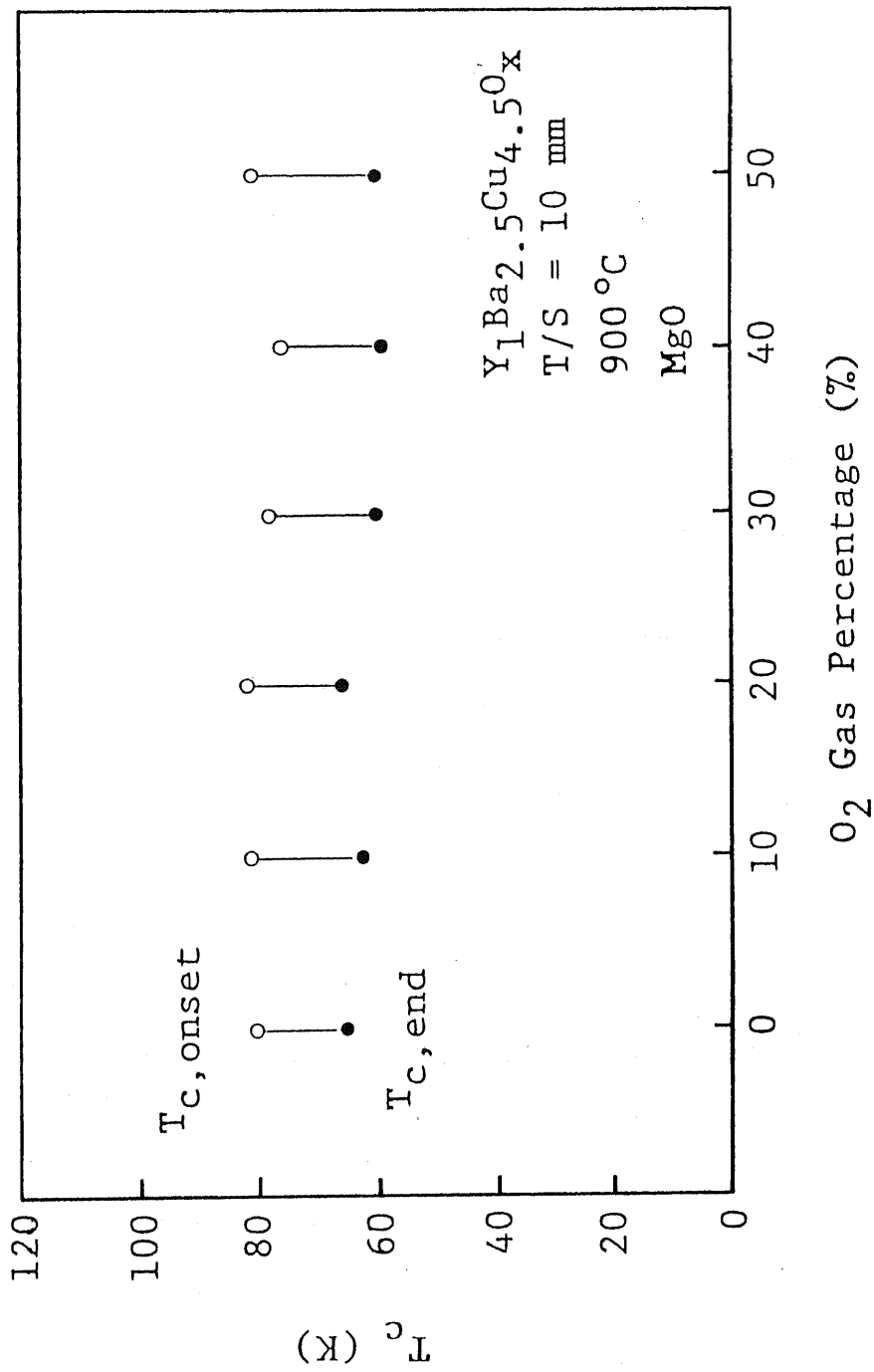


図 3 - 1 3 Y B C O 薄膜の超伝導特性の酸素分圧依存性  
 ( b ) M g O 基板

であるためと考えられる。

以上のような検討の結果、 $Y_{1.5}Ba_{2.5}Cu_{4.5}O_x$ の組成のターゲットを使用することにより高 $T_c$ 相の割合が増加し、高周波入力電力100W、ターゲット-基板間距離10mm、ガス圧50mTorrでスパッタした後、最高温度940℃、1時間の酸素アニールを行うことで、 $T_c$ が70Kを越える薄膜を再現性良く得られるようになった。

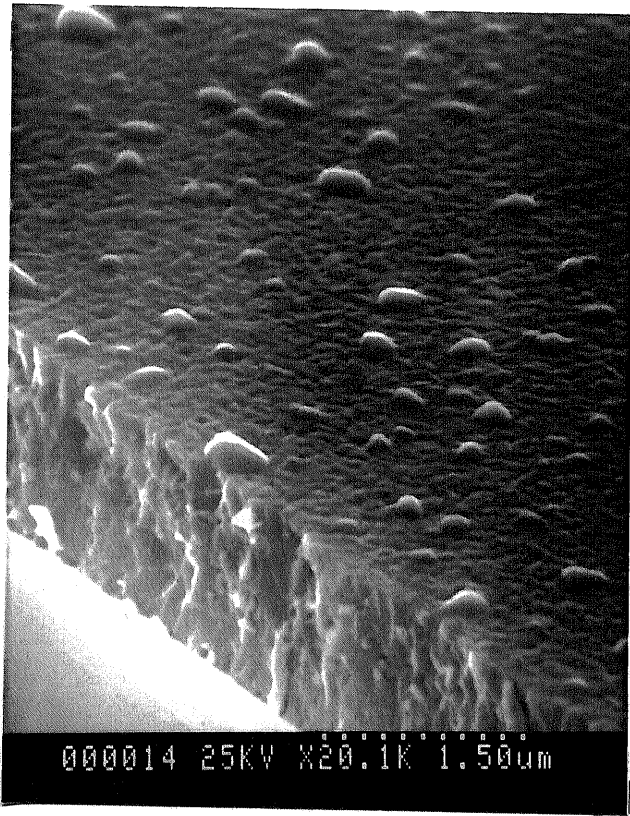
### 3.4 超伝導特性のアニール条件依存性

as-depo薄膜は超伝導性を示さず、その後の高温アニールによって超伝導性を生じる。したがって、最適なアニール条件を見出すことは非常に重要である。そこで、昇温レート、降温レート、最高温度とその保持時間などを変化して、その超伝導性に対する影響を検討した。その結果、昇温レート、降温レートともにあまりに急激なものでなければ超伝導特性に与える影響には有意差は認められず、以後の実験では、それぞれ10℃/min、2℃/minに固定した。

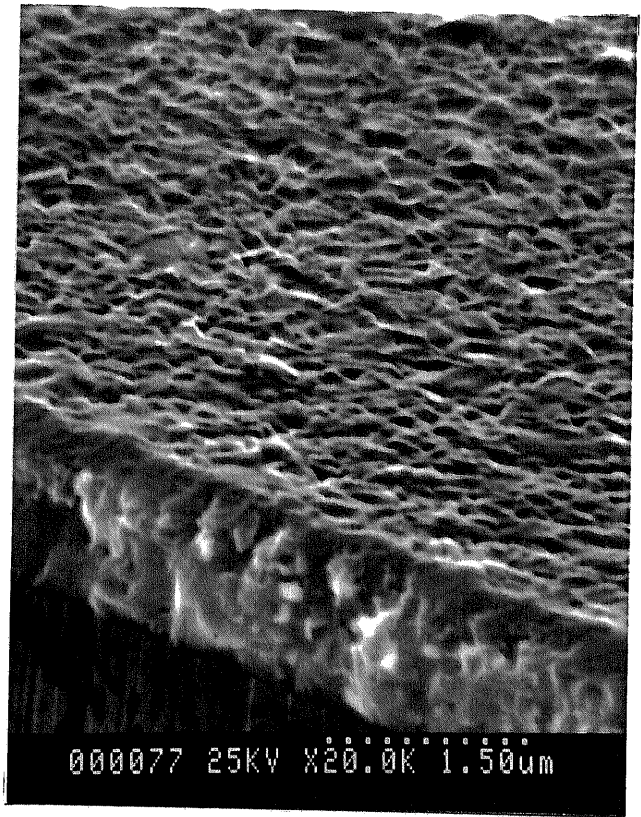
これに対して、最高温度では薄膜の特性が大きく変化し、特に最高温度の上昇に伴って、薄膜組成の変化が生じるとともに、結晶性、配向性の向上が見られた。また、急激な結晶粒の成長が見られ、表面の平坦性が失われる。図3-14に最高温度800℃(3時間)、850℃(1時間)、900℃(1時間)、940℃(1時間)のアニールをそれぞれ行った試料のSEM写真を示す。最高温度800℃(a)の場合にはほとんど結晶化が進んでいないが、850℃(b)になると、平板状の結晶粒が成長を始める。さらに、最高温度を上げて900℃(c)にすると、平板状の結晶粒の密度が増大する。940℃(d)の場合には、結晶粒の粗大化が急激に進行しており、結晶粒の大きさも数 $\mu$ mに達している。

図3-15には、MgO基板上にターゲット-基板間距離10mmでAr+O<sub>2</sub>(20%)の雰囲気ガスでスパッタを行い、最高温度940℃で1時間、アニールした試料のX線回折パターンを示す。c軸に強く配向した薄膜が得られていることがわかる。導電性はc軸に垂直な面(ab面)で高いため、デバイス応用にあたっては、ab面内方向に電流を流すような構成を用いる必要がある。

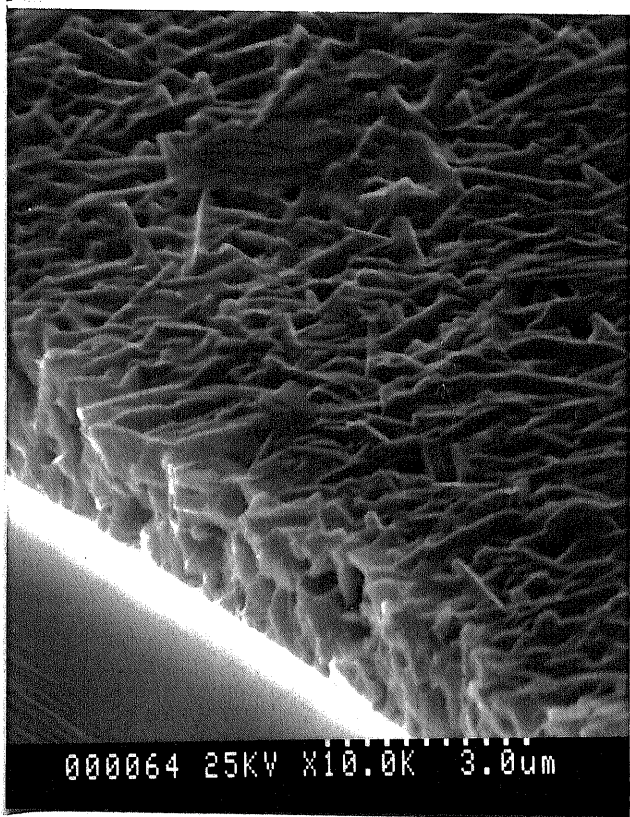
最高温度をさらに上げた940℃~980℃の範囲では、表面モフォロジーに



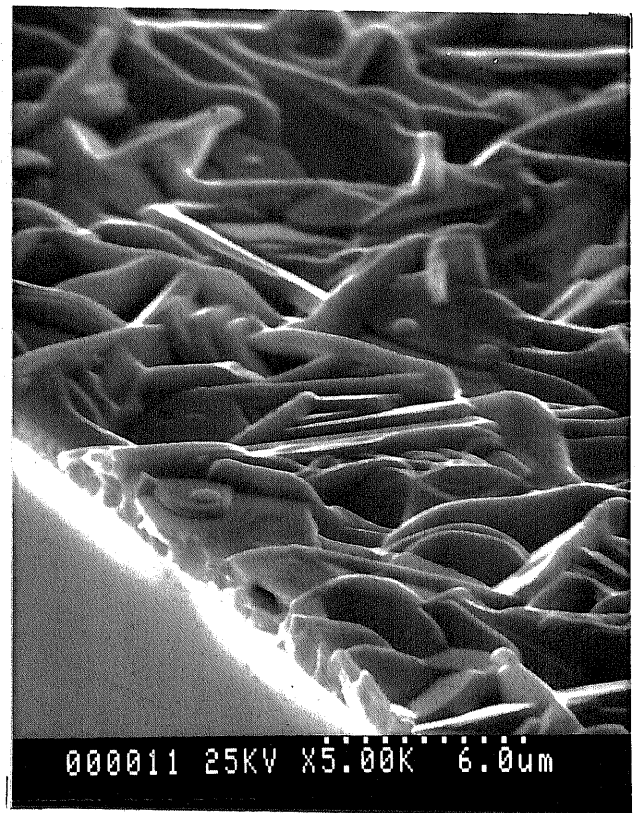
( a ) 8 0 0 ° C



( b ) 8 5 0 ° C



( c ) 9 0 0 ° C



( d ) 9 4 0 ° C

図 3 - 1 4 アニール温度による Y B C O 薄膜の表面モフォロジーの変化

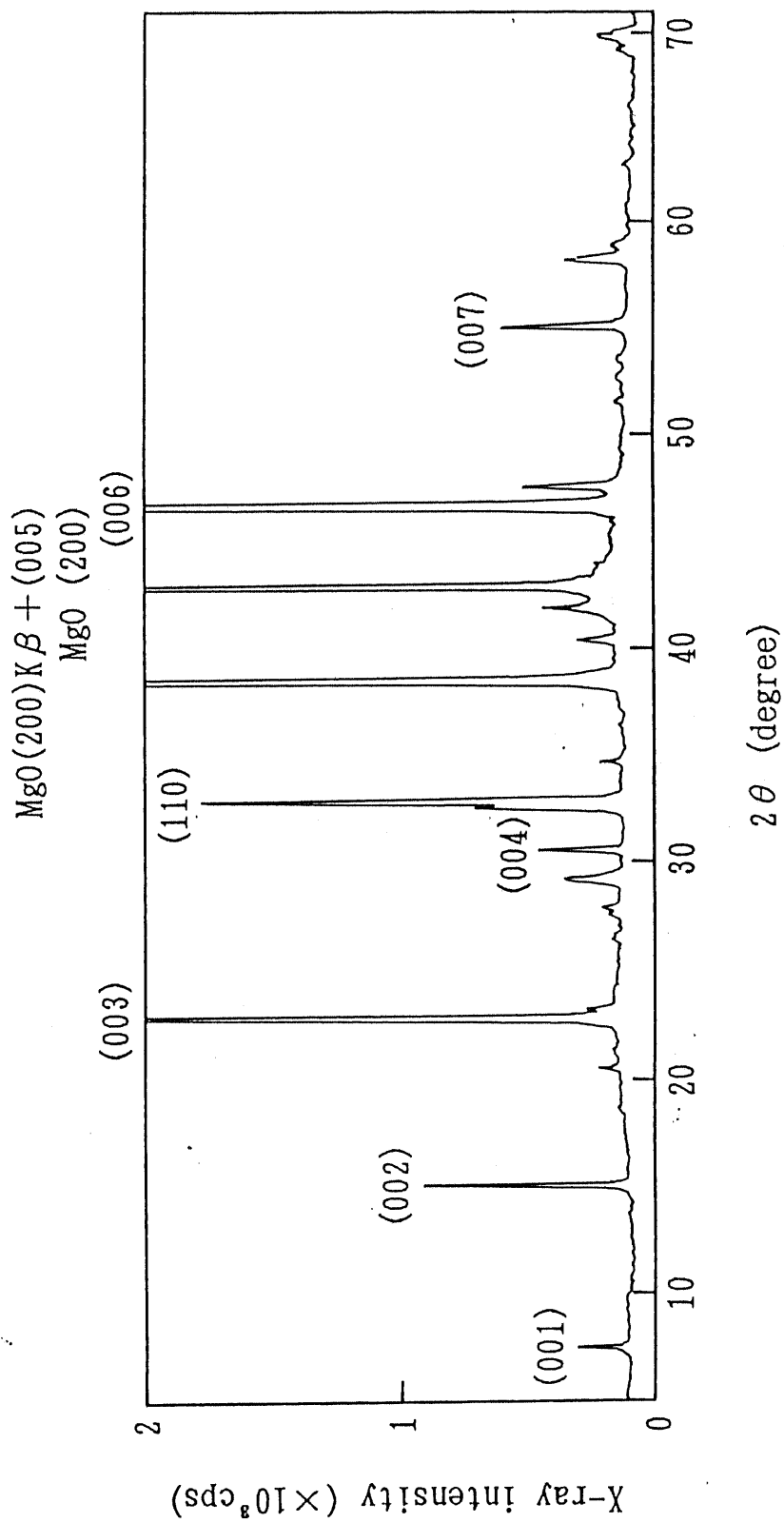


図 3-15 YBCO 薄膜の X 線回折パターン

顕著な変化が生じた。980℃、60分のアニールでは図3-16に示すように、表面の平坦化と結晶粒の良好な接触が見られ、 $T_{c, on}$ は77.4 Kであるが、超伝導遷移幅は1.7 Kと非常にシャープな超伝導転移を実現することができた(図3-17)。これは、結晶粒界の弱さに起因する粒界接合の $J_c$ が向上したことによると考えられる。

また、低温長時間のアニールを行うことで核発生とその成長速度を抑え、表面の平坦な薄膜の作成することを目的とし、最高温度700℃で5時間アニールを行った。X線回折パターンからは、わずかにc軸配向した結晶の成長が認められた。また、図3-18に抵抗-温度特性を示すように、 $T_{c, on}$ は観測されたが、 $T_{c, off}$ は10 K以下であり、高 $T_c$ の薄膜を得ることができなかった。超伝導特性の向上にはさらに長時間のアニールが必要である。

最高温度まで加熱した後、徐冷中に500℃程度の温度で数時間保持する2段階降温も試みたが、行わなかった試料との特性の有意差は認められなかった。これは、降温レートが $\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$ とゆっくりとしたものであったため、冷却時に十分な酸素が膜中に取り込まれたためと考えられる。

### 3.5 超伝導特性のスパッタリング時間依存性

これまで述べてきたYBCO薄膜は、膜厚が約1  $\mu\text{m}$ であったが、さらに薄膜化を進めるため、超伝導特性のスパッタリング時間依存性を調べた。図3-19に $T_{c, on}$ のスパッタリング時間依存性を示す。膜厚が300 nm以下になると $T_{c, on}$ が急激に低下していることがわかる。これは、図3-20に示した薄膜組成のスパッタリング時間依存性から、選択スパッタリングまたは基板温度の変化に基づく、薄膜組成の変化によると考えられる。選択スパッタリングは次のような機構に基づくとされている。すなわち、スパッタ初期にはスパッタリング率の大きい元素が選択的にスパッタリングされるために、ある時定数でターゲット表面の組成が変化し、厚さ100 nm程度の表面変質層(altered surface layer)が形成されて、定常状態に至るというものである。PattersonとShirnは、A、B 2種の原子からなる2元合金ターゲットにおける、表面の組成変化の時定数 $\tau$ として、



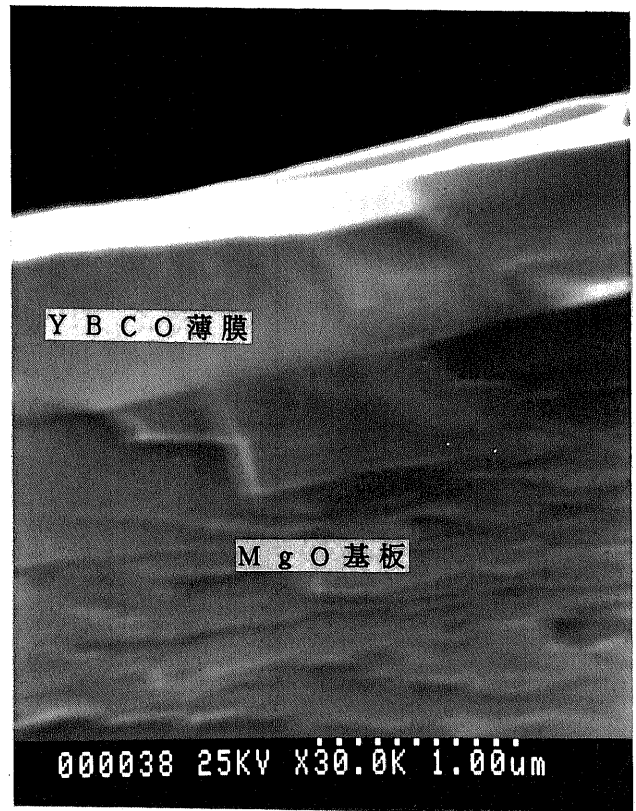
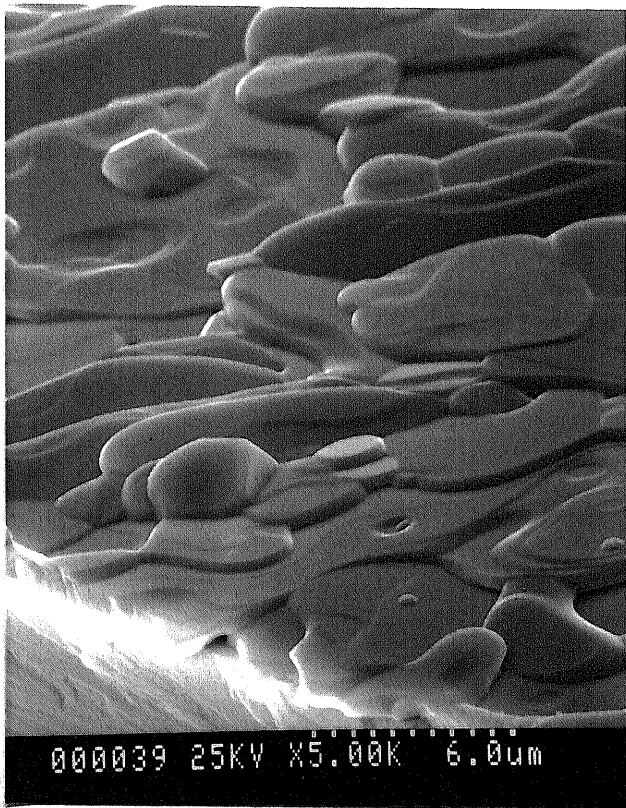


図 3 - 1 6 Y B C O 薄膜の S E M 写真

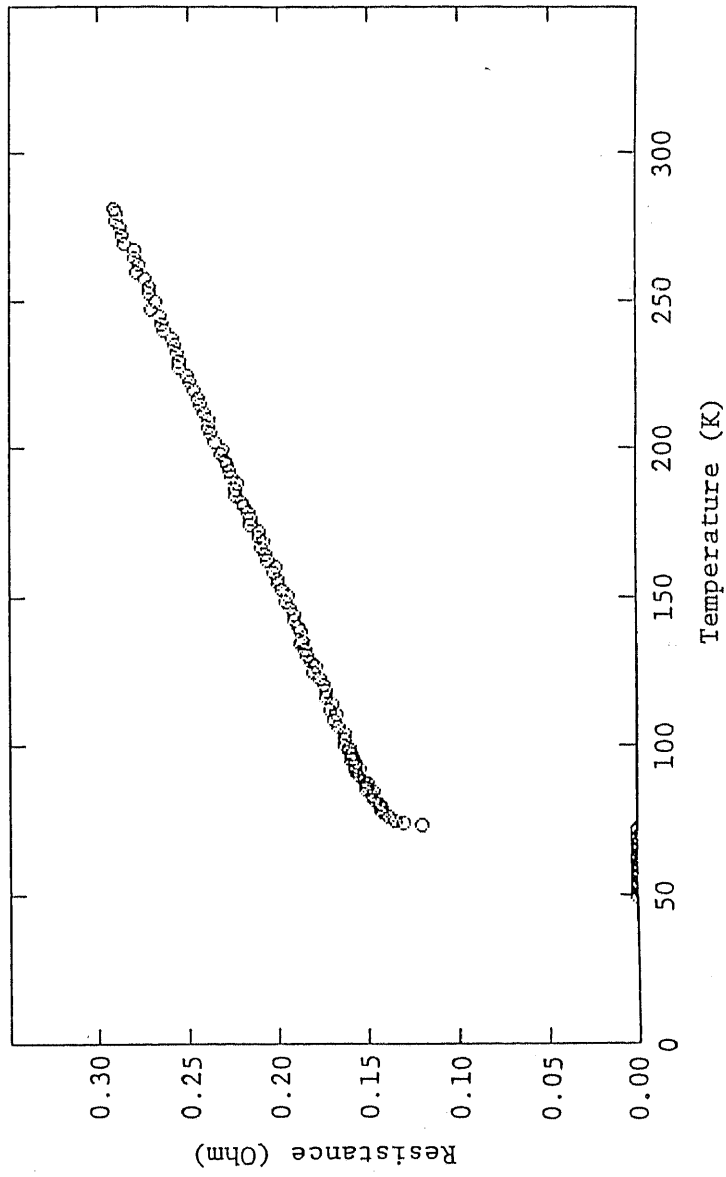


図 3 - 1 7 Y B C O 薄膜の抵抗 - 温度特性

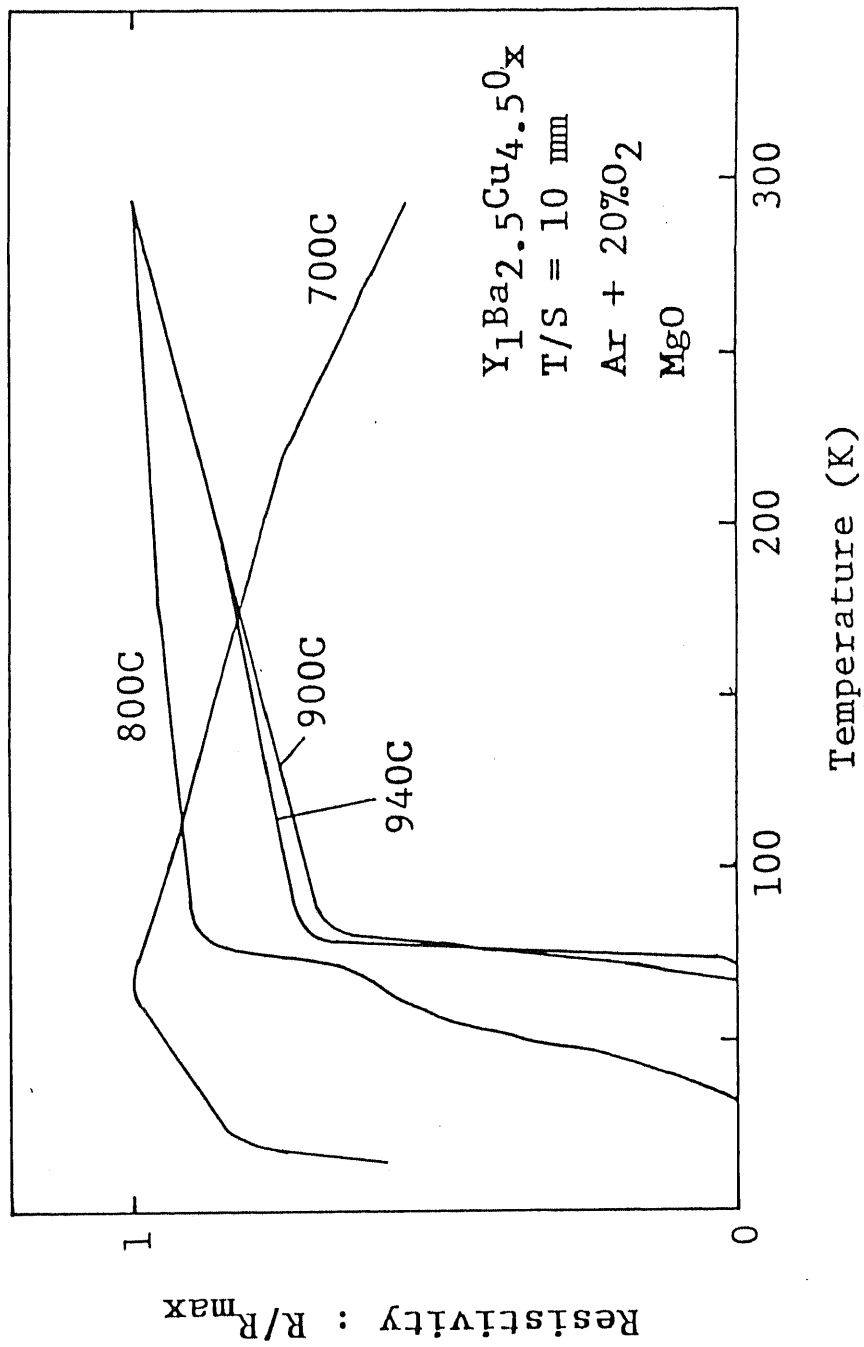


図3-18 アニール温度によるYBCO薄膜の抵抗-温度特性の変化

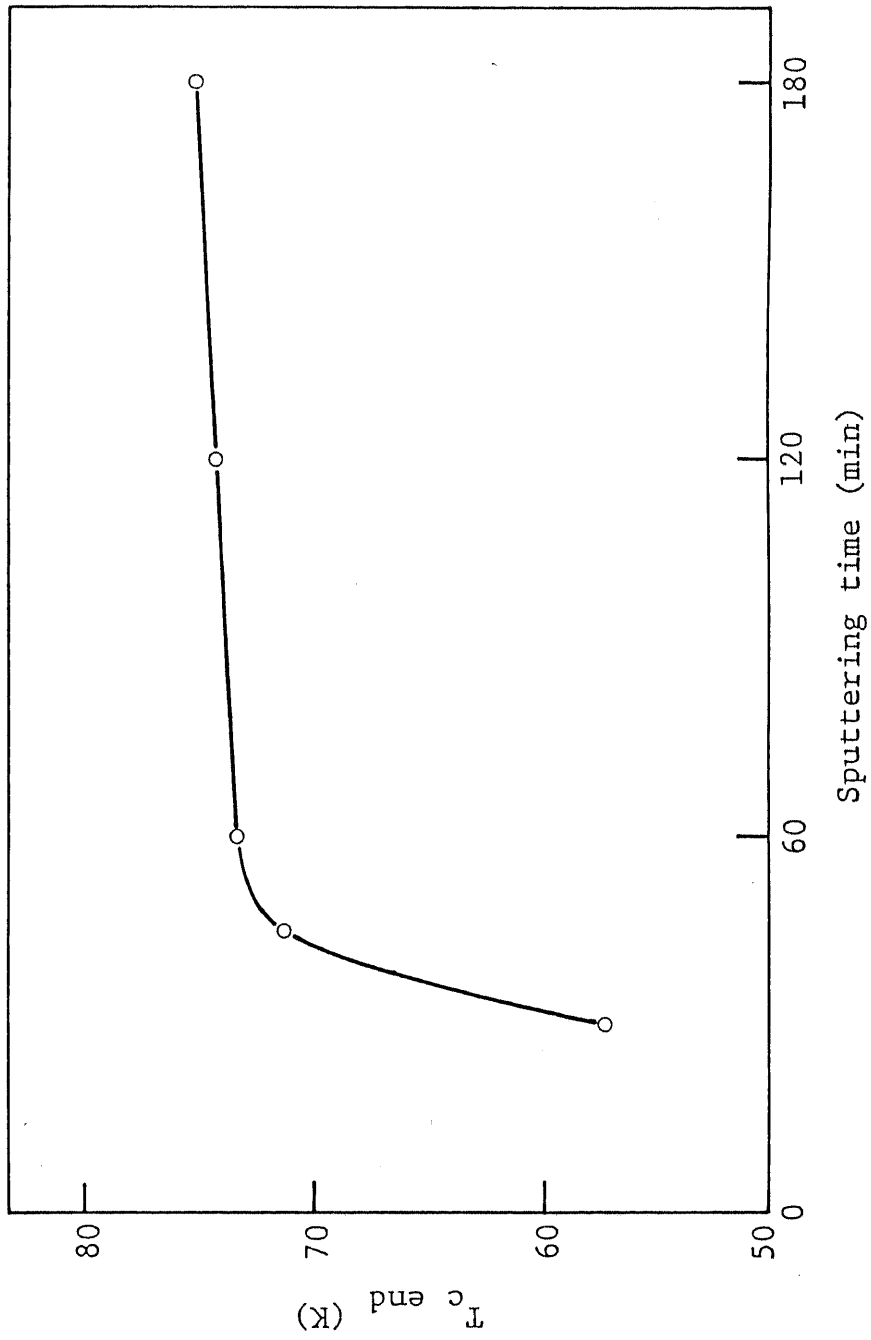


図3-19 YBCO薄膜の零抵抗温度 $T_{c\text{ end}}$ のスパッタリング時間依存性

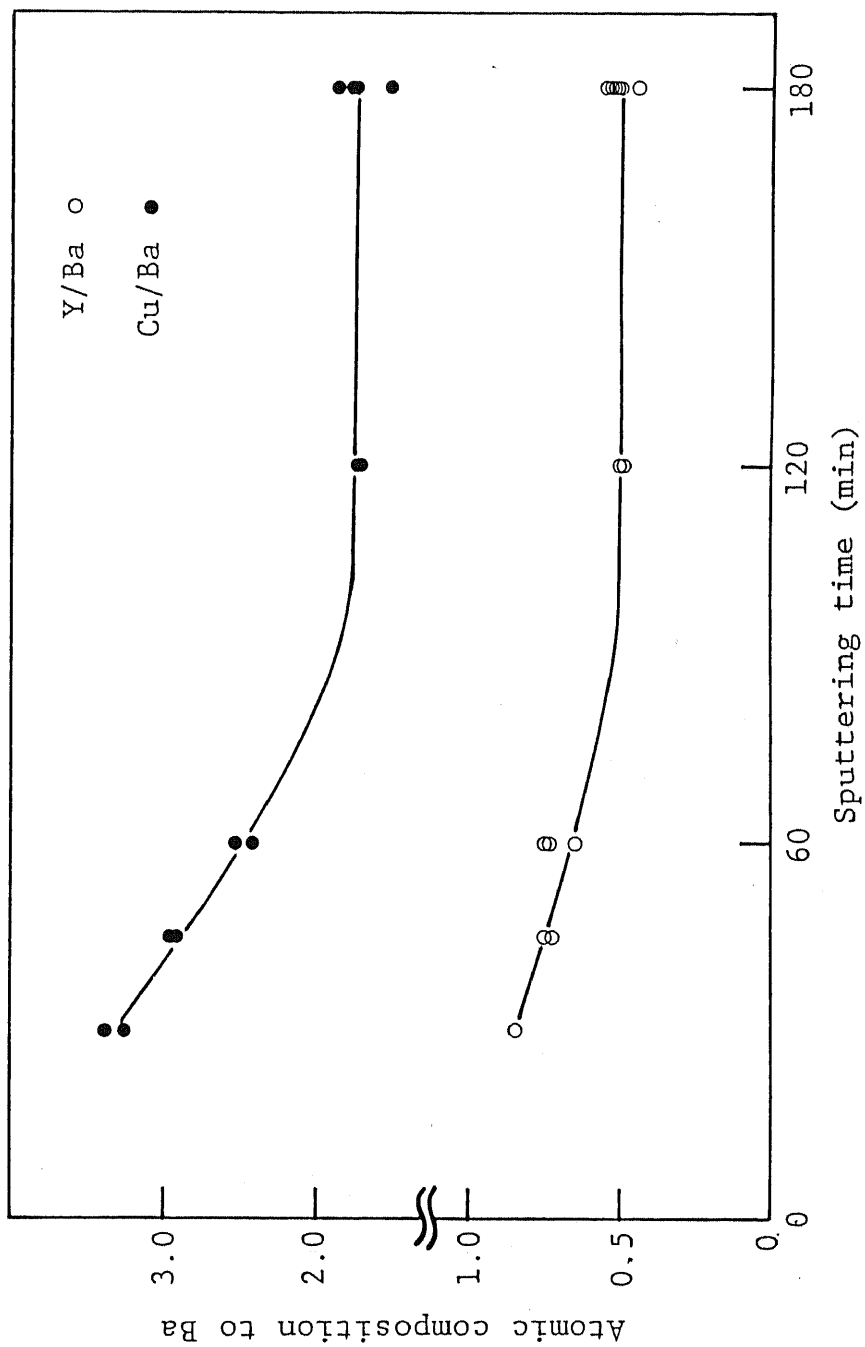


図 3 - 2 0 as-depo Y B C O 薄膜の組成のスパッタリング時間依存性

$$\tau = \left( \frac{A_0 S_B + B_0 S_A}{N_0^2} F \right)^{-1} \quad (3.1)$$

$$N_0 = A_0 + B_0 \quad (3.2)$$

$A_0$ 、 $B_0$  : スパッタリング前の A、B の表面原子密度

$S_A$ 、 $S_B$  : A、B のスパッタリング率

$F$  : ターゲットのイオン数密度

を与えている<sup>30)</sup>。しかし、この時定数を計算すると、一般には数 sec と短く、図 3-20 のような時間依存性を説明できるものではない。一方、基板温度の変化を測定したところ、図 3-21 に示すような時間依存性が得られた。ここで、基板温度とは、基板サセプタ温度であって、基板表面の温度とは異なる。基板温度は緩やかに変化し、定常値に達するまでに 120 分程度を要していることがわかる。これは図 3-20 において、スパッタリング時間に依存しない一定の薄膜組成が 120 分以上で得られていることと一致している。したがって、基板へのイオンまたは電子衝撃にともなう基板温度の変化により、スパッタ原子の基板への付着率が変化することが、図 3-20 のような薄膜組成のスパッタリング時間依存性を与えていると言える。

また、図 3-20 からは、Ba、Y、Cu の順で基板への付着率が大きいこともわかり、軽元素の方が基板から脱離しやすいと言える。

この結果をもとにスパッタリング条件の検討を重ね、940°C、1 時間の酸素雰囲気中アニールを行うことで、図 3-22 に示すように、数  $\mu\text{m}$  程度の結晶粒が良好に接触し、比較的平坦な面を有する膜厚 200 nm の超伝導薄膜を得ることに成功した。膜表面の平坦化は、膜厚の減少に伴って核発生が基板界面付近で起こるようになり、結晶粒の成長が基板の面方位に大きく影響されるようになったためと思われる。しかし、結晶化による体積減少、または基板からの引張応力に起因すると考えられる空孔も多数存在した。図 3-23 に抵抗-温度特性を示す。 $T_{0.01}$  は 80.2 K であり、超伝導遷移幅は 1.9 K と非常にシャープである。また、図 3-24 に示した交流帯磁率-温度特性からは、 $-\chi'$  と  $\chi''$  の値が急峻に変化しており、 $\chi''$  の半値幅も 2.5 K と狭いことから、超伝導相は均質であり、ほぼ単一の相で形成されていることがわかる。

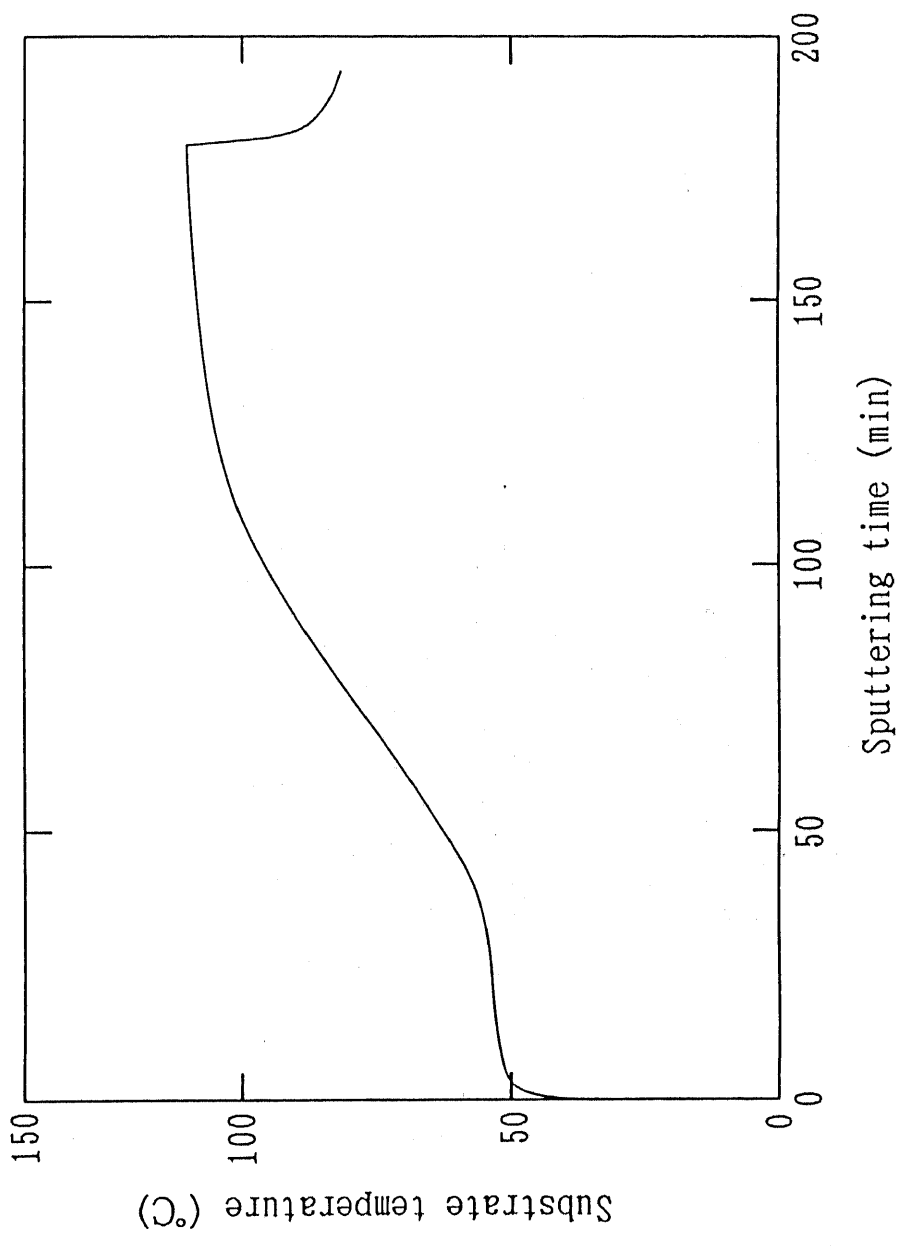


図 3 - 2 1 基板温度のスパッタリング時間依存性

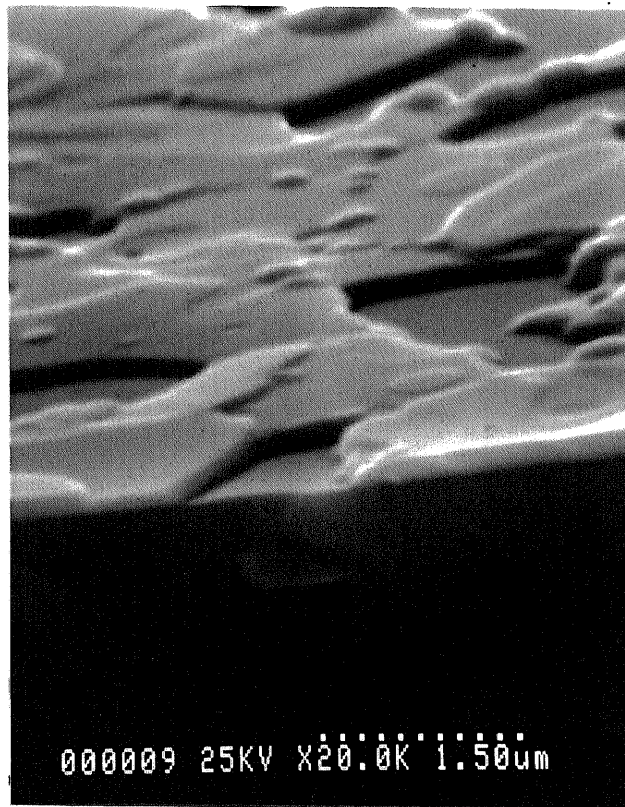


図 3 - 2 2 Y B C O 薄膜の S E M 写真



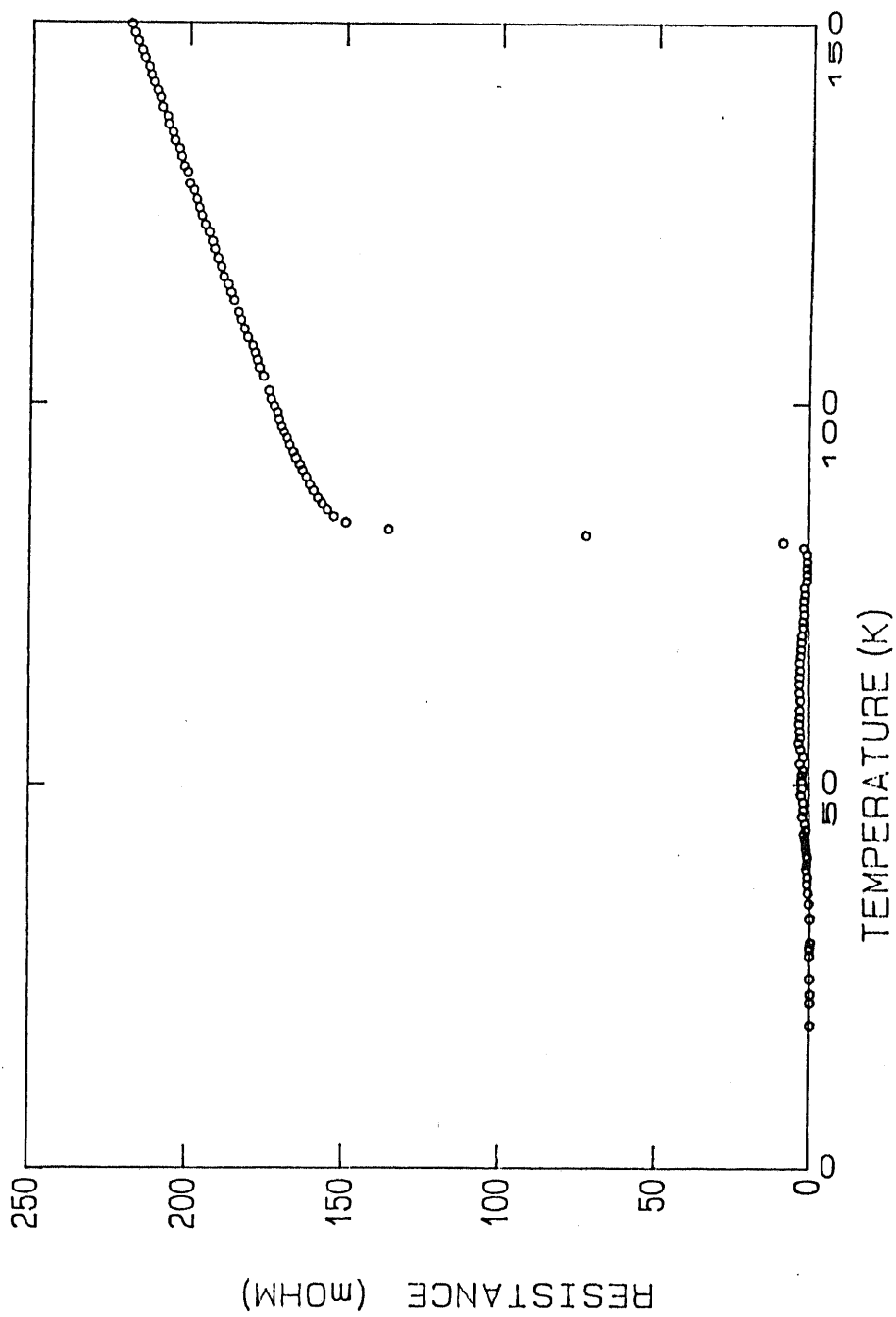


図 3 - 2 3 Y B C O 薄 膜 の 抵 抗 - 温 度 特 性

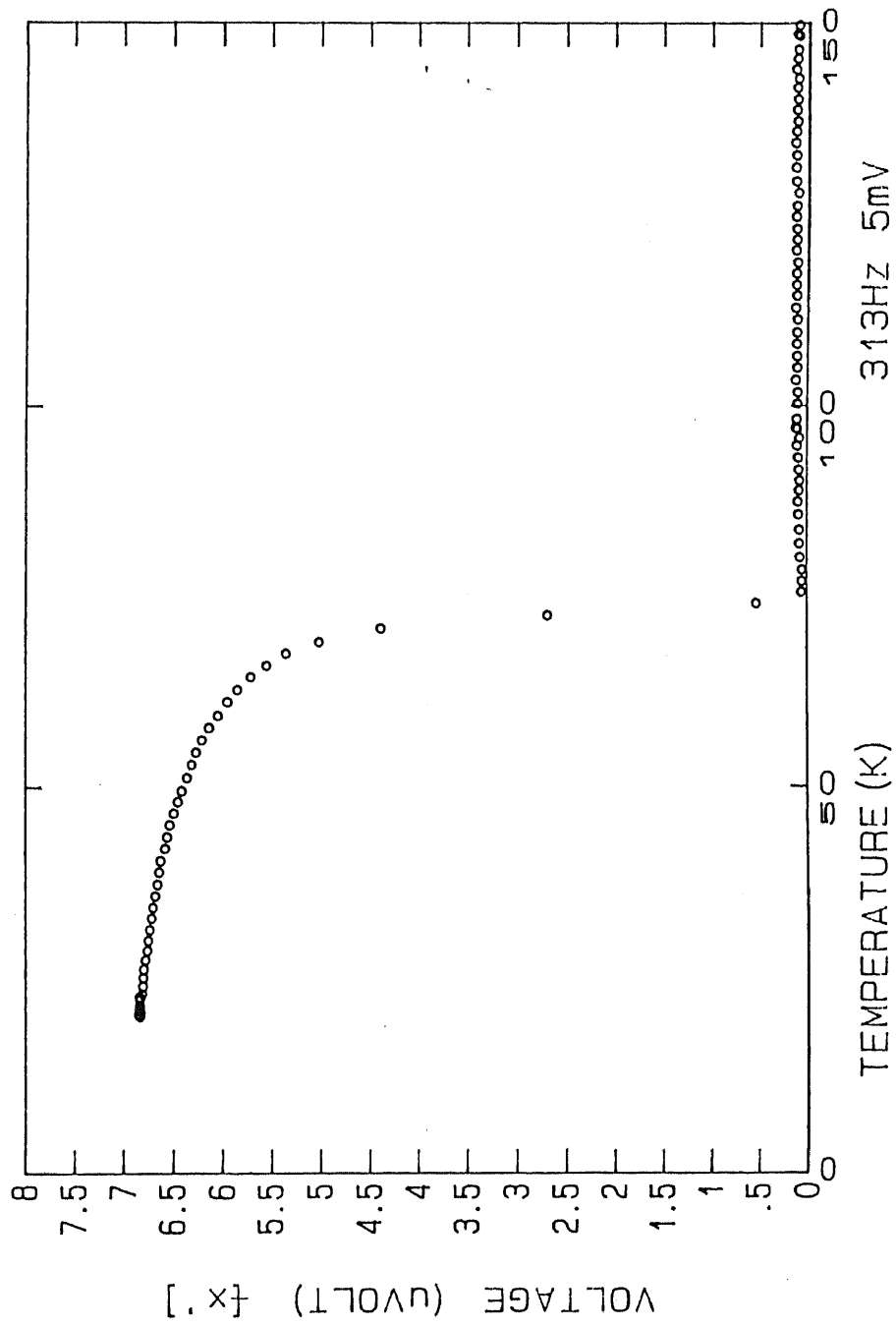


図3-24 YBCO薄膜の交流帯磁率-温度特性  
(a) 実部 -  $\chi'$

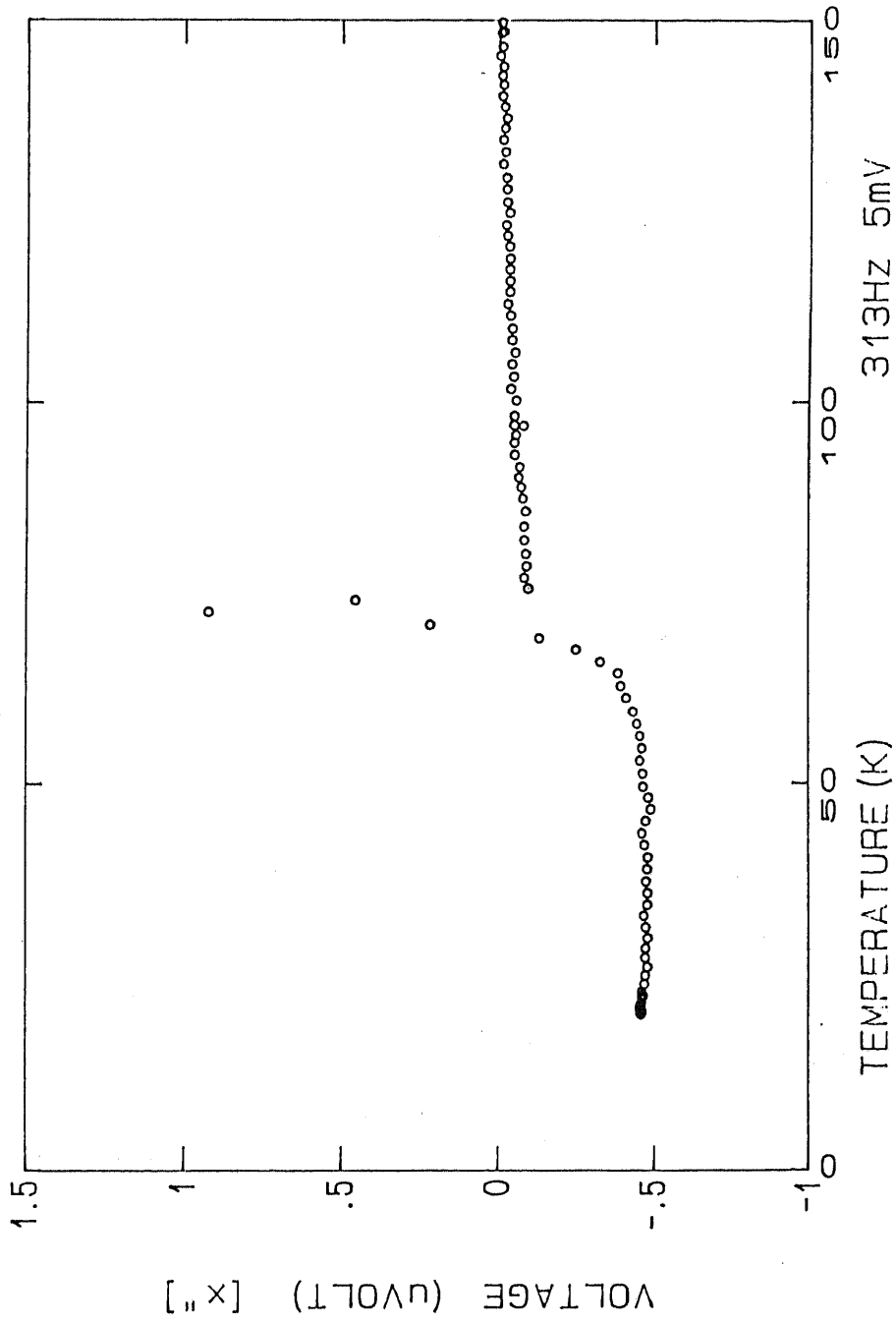


図 3 - 2 4 Y B C O 薄膜の交流帯磁率 - 温度特性  
( b ) 虚部  $\chi$

### 3.6 超伝導特性の基板依存性

YBCO薄膜の超伝導特性は、基板依存性があることがわかった。図3-25は、高温アニールの前後における組成変動の様子を示したものである。アニール温度800℃では、組成変動はほとんど認められないが、900℃まで上げると、基板材料による差が現れてくる。SrTiO<sub>3</sub>基板を用いた場合は、MgO基板の場合と比較して、YBCO薄膜の組成変動が大きく、またスパッタリング時の酸素分圧に対しても薄膜組成のばらつきが大きい。この原因の1つとして、YBCOと基板との反応が考えられる。YBCO厚膜と各種基板材料との反応により形成される中間生成層を分析した結果によれば<sup>31)</sup>、MgO基板では基板中へのわずかなCuの拡散が見られるだけであるが、SrTiO<sub>3</sub>基板ではTiとBaの化合物からなる非常に薄い中間生成層が形成されていると言われている。したがって、中間生成層の形成により組成変動が生じている可能性は十分にあり、特に、薄膜ではこの効果が顕著に現われるため、超伝導特性が劣化したものと考えられる。

以上の結果から、YBCOに対する基板材料としてはMgOが適していると言える。

### 3.7 超伝導遷移幅のパラメータ依存性

超伝導特性の評価パラメータとして、 $T_{0.9}$ と $T_{0.1}$ 以外に、 $T_{0.3}$ での抵抗値の90%と10%を示す温度の差で遷移幅を定義することができる。図3-26は抵抗-温度特性を測定した試料について、遷移幅を $T_{0.3}$ での抵抗値と300Kでの抵抗値の比 $R(T_{0.3})/R(300K)$ の関数として示したものである。この図から遷移幅と抵抗比には強い相関があることがわかる。遷移幅0Kに対応する抵抗比は約0.3であり、これは常伝導領域の抵抗-温度曲線を絶対零度まで外挿したときに原点を通る場合にほぼ相当する。この依存性の原因として、YBCO薄膜に存在する常伝導相における磁束クリープが考えられる。薄膜中の超伝導相の割合が増加すると、常伝導状態での抵抗の温度依存性が金属的となり、逆に、半導体相や析出不純物などの常伝導相の割合が増加すると半導体的となることから、抵抗比 $R(T_{0.3})/R(300K)$ は薄膜の全体積に占める常伝導相の割合を反映したパラメータとなる。薄膜が超伝導状態に移ると、これらの常伝導相はピン止めセンタとして働く。この常伝導相の大きさを

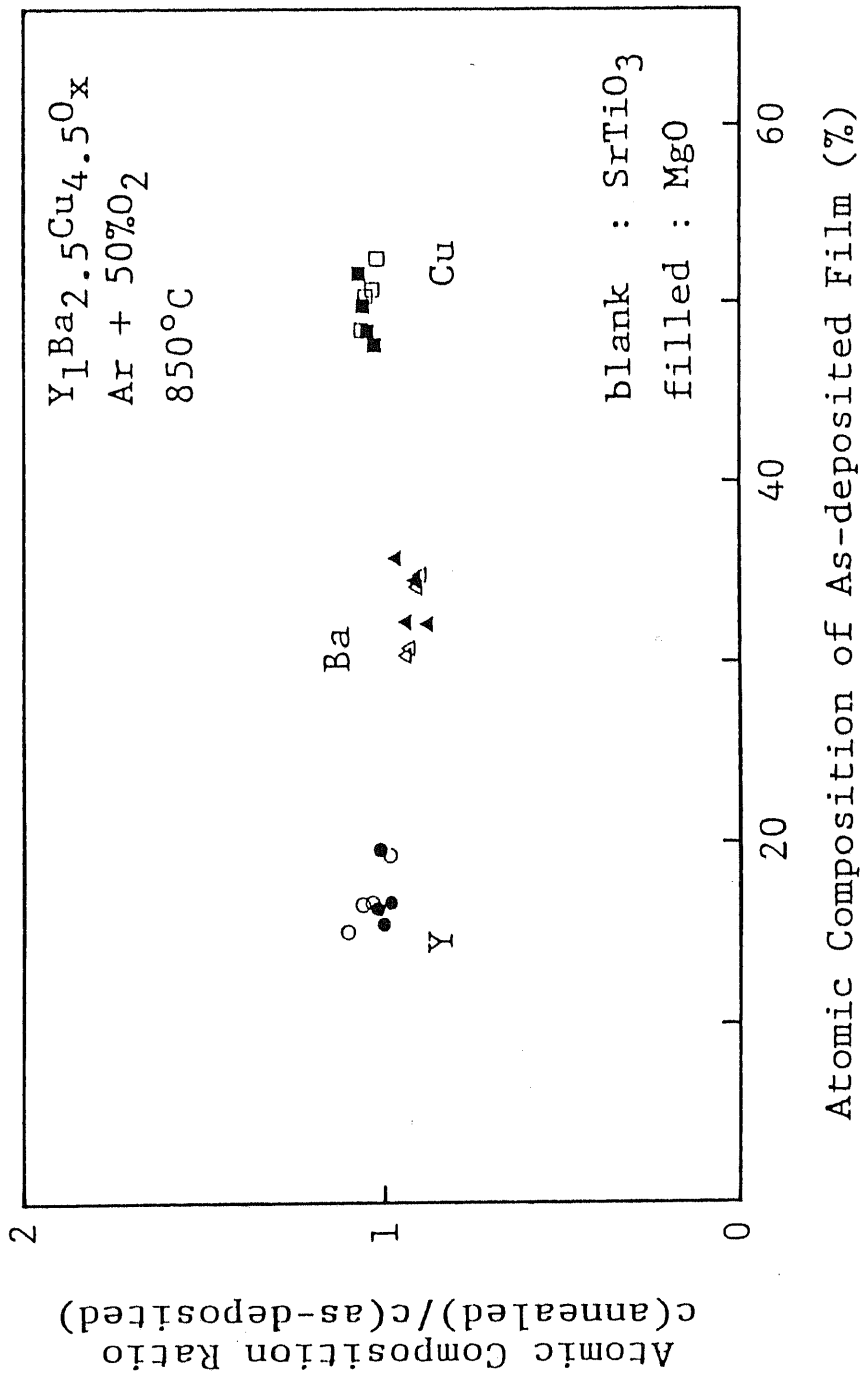


図 3 - 2 5 酸素アニール前後における Y B C O 薄膜の組成の変化  
( a ) 8 5 0 ° C

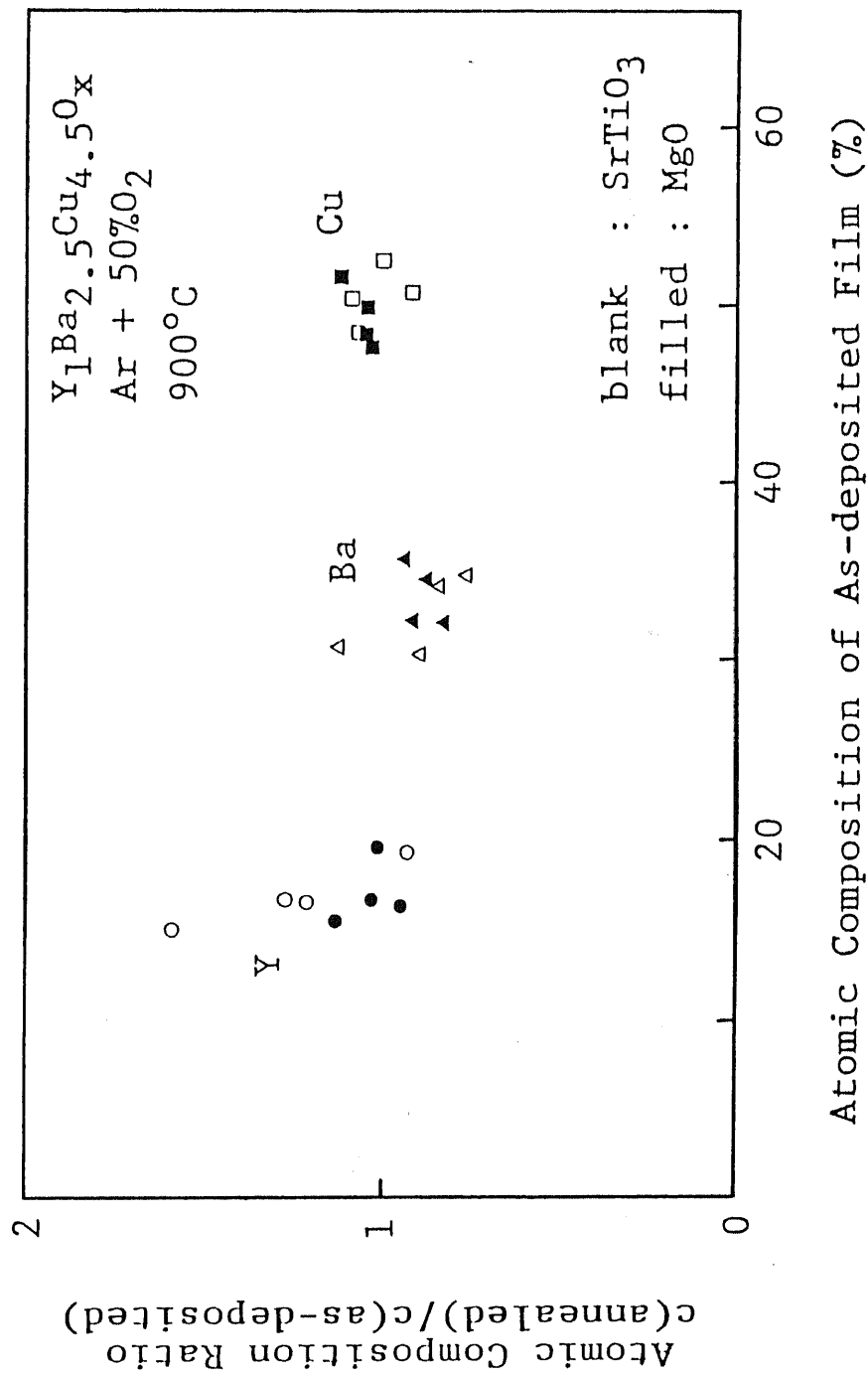


図 3 - 2 5 酸素アニールの前後における YBCO 薄膜の組成の変化  
(b) 900°C

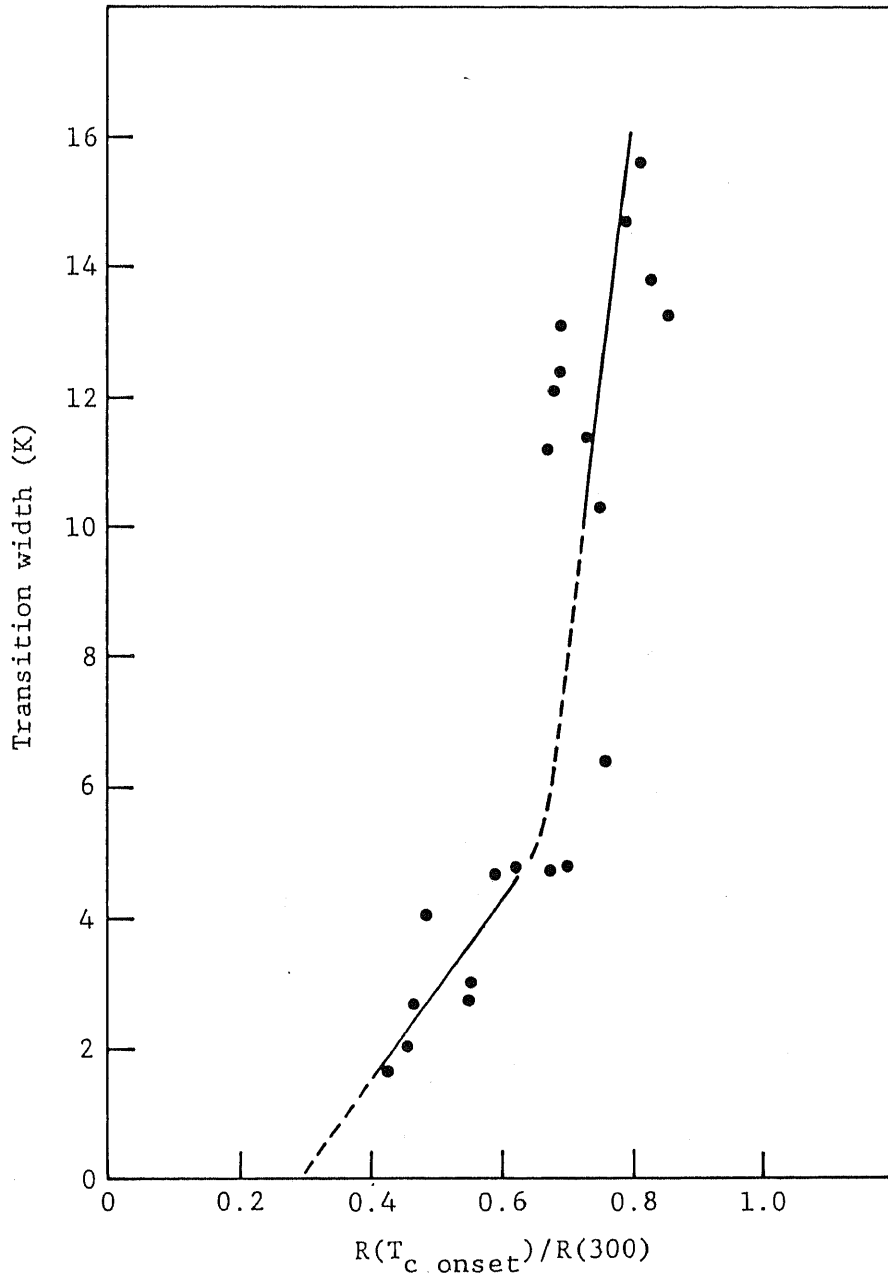


図 3 - 2 6 超伝導遷移幅の抵抗比  $R(T_{c, \text{onset}})/R(300\text{K})$  依存性

dとしたとき、磁束には、

$$F_p = \frac{U_p}{2\xi} \quad (3.3)$$

$$U_p = \frac{B_c^2}{2\mu_0} \pi \xi d \quad (3.4)$$

で与えられるピン止め力  $F_p$  が作用する。ただし、 $U_p$  はピンポテンシャル、 $B_c$  は臨界磁束密度、 $\xi$  はコヒーレンス長である。磁束は、有限温度では熱揺らぎのためにピン止めセンタからはずれ、磁束クリープが生じる。その確率  $\nu$  は、

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

で与えられる。ここで、 $E$  は  $U_p$  からローレンツ力による仕事  $J B$  を差し引いた活性化エネルギーである。酸化物高温超伝導体では、 $\xi$  が非常に短いためにピン止め力  $F_p$  が弱く、さらに  $T_c$  付近では熱エネルギー  $k_B T$  が大きいので、磁束クリープの生じる確率が増大する。このため、薄膜中に常伝導相が存在する割合が増加すると、超伝導遷移幅がよりブロードになるものと考えられる。

### 3.8 第3章のまとめ

第3章では、RFスパッタリング法によりYBCO薄膜を堆積し、結晶化と薄膜中への酸素供給を目的とした高温酸素アニールを行って、超伝導薄膜を作成するプロセスを確立した。また、薄膜の超伝導特性および表面モフォロジーに与えるプロセスパラメータの影響について調べた。その結果、ターゲット-基板間の距離を短くした狭ギャップスパッタリング法を採用することで、薄膜組成を制御可能であることを示した。狭ギャップ領域では、ターゲット-基板間距離の減少に伴う、薄膜組成のターゲット組成への漸近が見られたが、これはスパッタされた粒子の受ける散乱の減少が支配していることを明らかにした。



## 第4章 狭ギャップスパッタリング法によるY-Ba-Cu-O薄膜の作成(II)

### 4.1 はじめに

第3章では、狭ギャップスパッタリング法によるYBCO薄膜の形成後、酸素雰囲気中での高温アニールを行うことにより、結晶化と酸素欠損量の制御を行い、超伝導薄膜を作成する方法について述べた。しかし、酸化物高温超伝導体を半導体集積回路へ応用することを考えた場合、すなわち、微細化に伴う高抵抗化が問題となりつつあるポリシリコンゲートやAl配線の酸化物高温超伝導体での置換、ジョセフソン素子などの超伝導デバイスと半導体デバイスとのハイブリッドデバイスの実現などを考えた場合、その成膜プロセスは、従来の半導体プロセスと両立できる必要がある。したがって、成膜プロセスの最高温度はできるだけ低く、またその時間も短い方が望ましい。

こうした点から、本章では、超伝導特性向上のための狭ギャップスパッタリング法の改良と、従来のファーネスアニールに代わるRTA (rapid thermal annealing) 法による結晶化プロセスの確立、プラズマ陽極酸化による酸素欠損量の制御、金属基板上への超伝導薄膜の作成について検討した結果を述べる。

### 4.2 off axisスパッタリング法による超伝導特性の改善効果

YBCO薄膜の作成においては、酸素を反応性ガスとする反応性スパッタリング (reactive sputtering) を用いる。しかし、反応性スパッタリングは、非常に複雑な過程であり、その過程でどのような原子、分子、イオンが生じているのかは明らかになっていない。O<sub>2</sub>プラズマ中では、酸素分子と電子の衝突により、



などの反応が生じており、これにより発生したO<sup>+</sup>、O<sub>2</sub><sup>+</sup>がターゲットに衝突すると考えられている。これらの反応は、電子のエネルギーが大きい場合に生じるが、小さい場合には、Lozier過程と呼ばれる<sup>32)</sup>、<sup>33)</sup>



という反応の方が、正イオン生成反応より衝突断面積が大きくなる。また、確率は小さいながら、



という反応も生じる。

従来のスパッタリング法 (on axis sputtering) では、基板はターゲットに対向して置かれているため、このようにして発生した  $\text{O}^-$ 、 $\text{O}_2^-$  などの負イオンや電子が加速されて基板に到達することで、その衝撃にさらされ、基板温度が上昇する。3.5節で示したように、基板温度の上昇はスパッタ原子の付着率を下げ、組成変動の要因となる。これらのイオン/電子衝撃 (ion/electron bombardment) の影響は、基板をプラズマ領域から離し、ターゲットに対して垂直に置いた off axis 位置でスパッタリングを行うことにより、低減することができると考えられる。

こうした考えから、off axis 位置でのスパッタリング (off axis sputtering) を行い、スパッタ時のイオン/電子衝撃が超伝導特性に与える影響を調べた。off-axis 位置への基板の固定は、図 4-1 に示すようなジグを作製して行った。したがって、基板電位はアース電位に固定されている。

off-axis 位置でのスパッタリングでは、on-axis 位置と比較すると堆積レート的大幅な低下が見られた。このため、高周波入力電力を 150 W、スパッタ時間を 4 時間とし、ガス圧を 15 ~ 100 m Torr で変化させて成膜を行った。

このようにして作成された YBCO 薄膜について、超伝導転移幅  $\Delta T$  の  $T_{c, on-axis}$  依存性および抵抗比  $R(T_{c, on-axis}) / R(300 \text{ K})$  依存性を on-axis 位置での結果と比較して、それぞれ図 4-2、図 4-3 に示した。off axis 位置に基板を置くことにより、 $T_{c, on-axis}$  が上昇するとともに、超伝導遷移幅もシャープになっており、超伝導特性が大きく改善されていることがわかる。これは、off-axis 位置に基板を置くことで、基板への負イオンや電子の衝撃が減少し、逆スパッタリングおよび基板温度の上昇に基づく組成変動が抑えられたためと考えられる。

#### 4.3 成膜中の基板加熱による as-depo 超伝導薄膜の作成

スパッタリング中に基板を加熱することにより、as-depo で超伝導性を示す薄膜の作成を試みた。このため、700 °C まで加熱可能な基板ヒータを製作し、実験

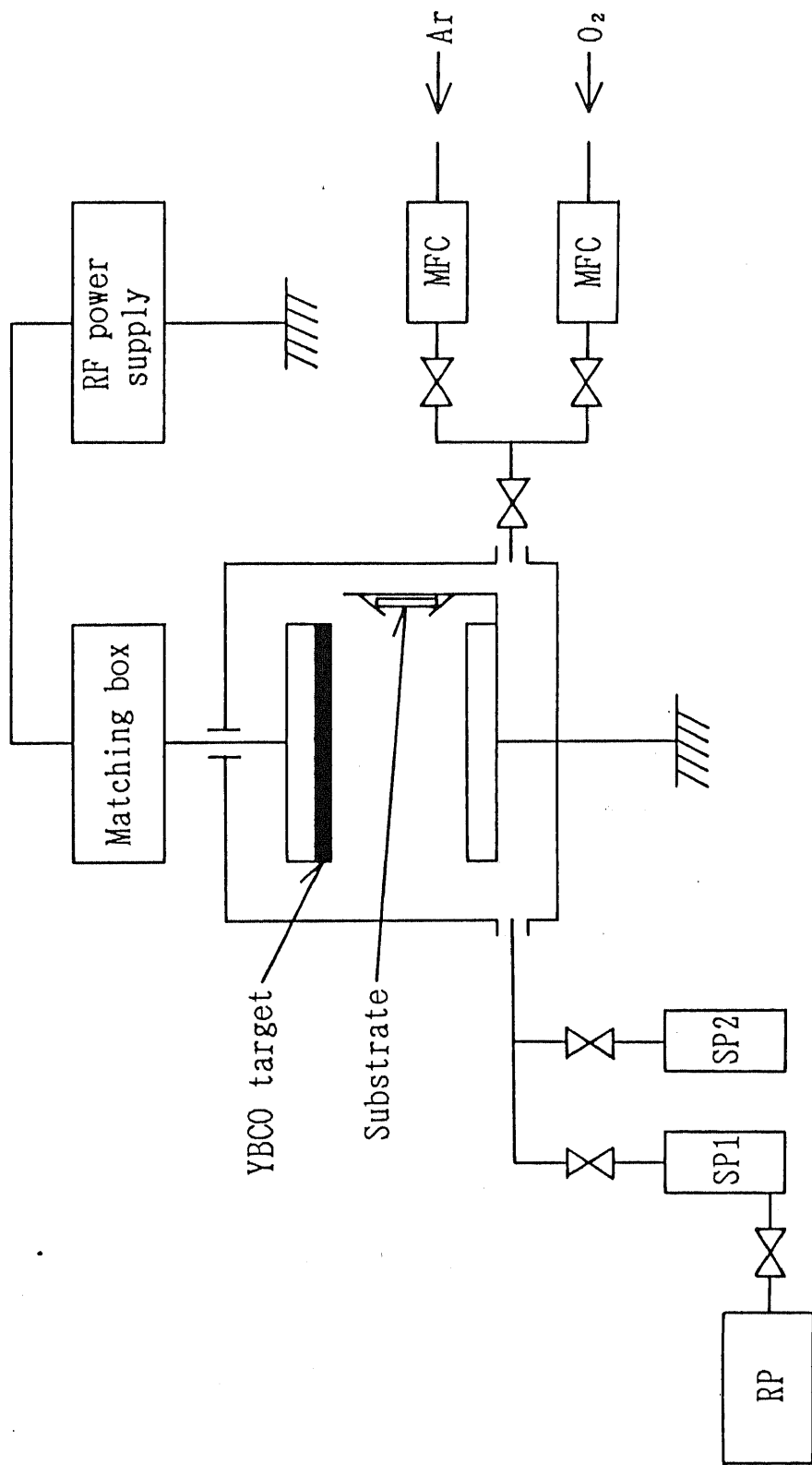


図 4 - 1 off-axisスパッタリング装置の構成

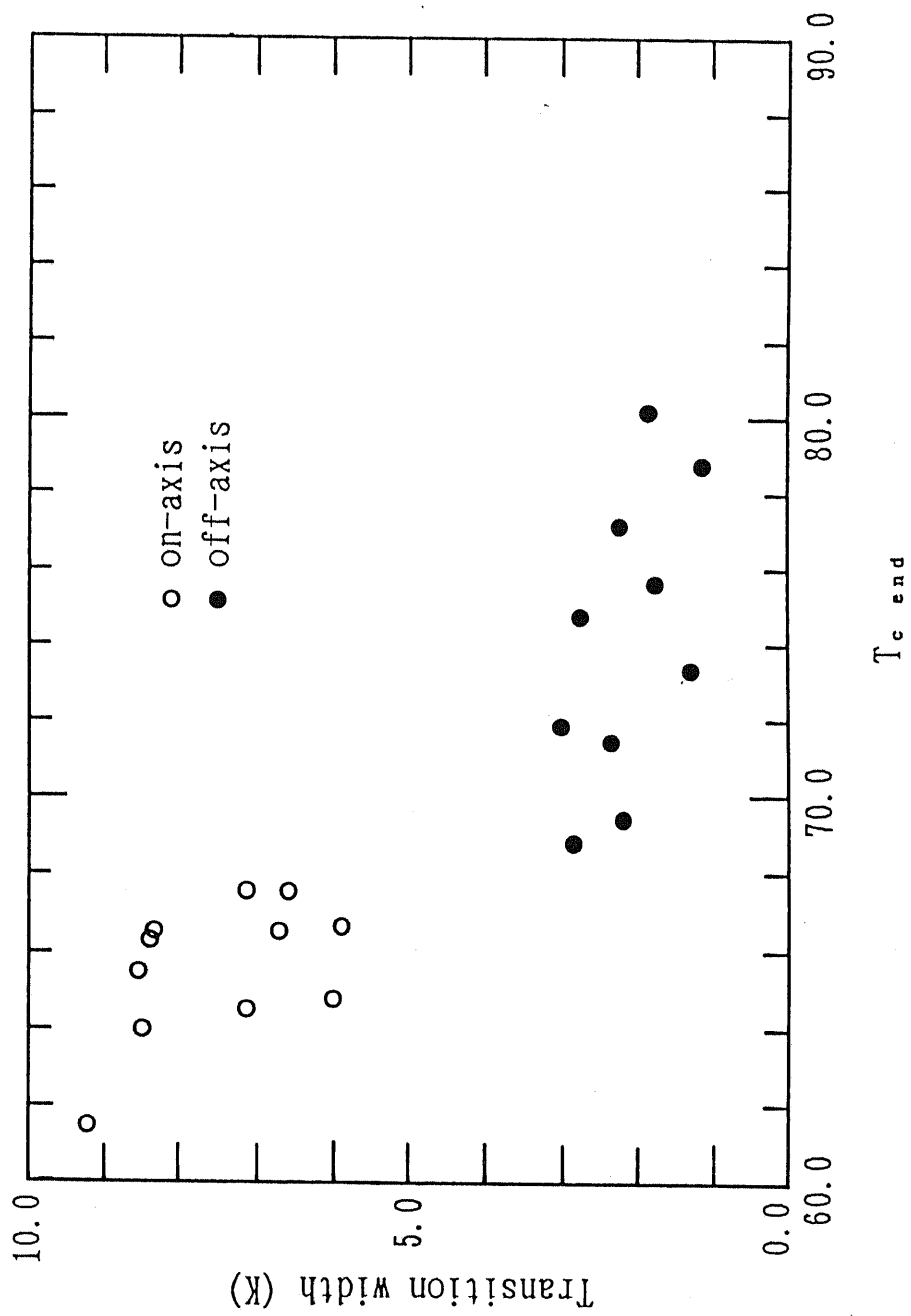


図 4 - 2 YBCO 薄膜の超伝導遷移幅の  $T_{c\_end}$  依存性

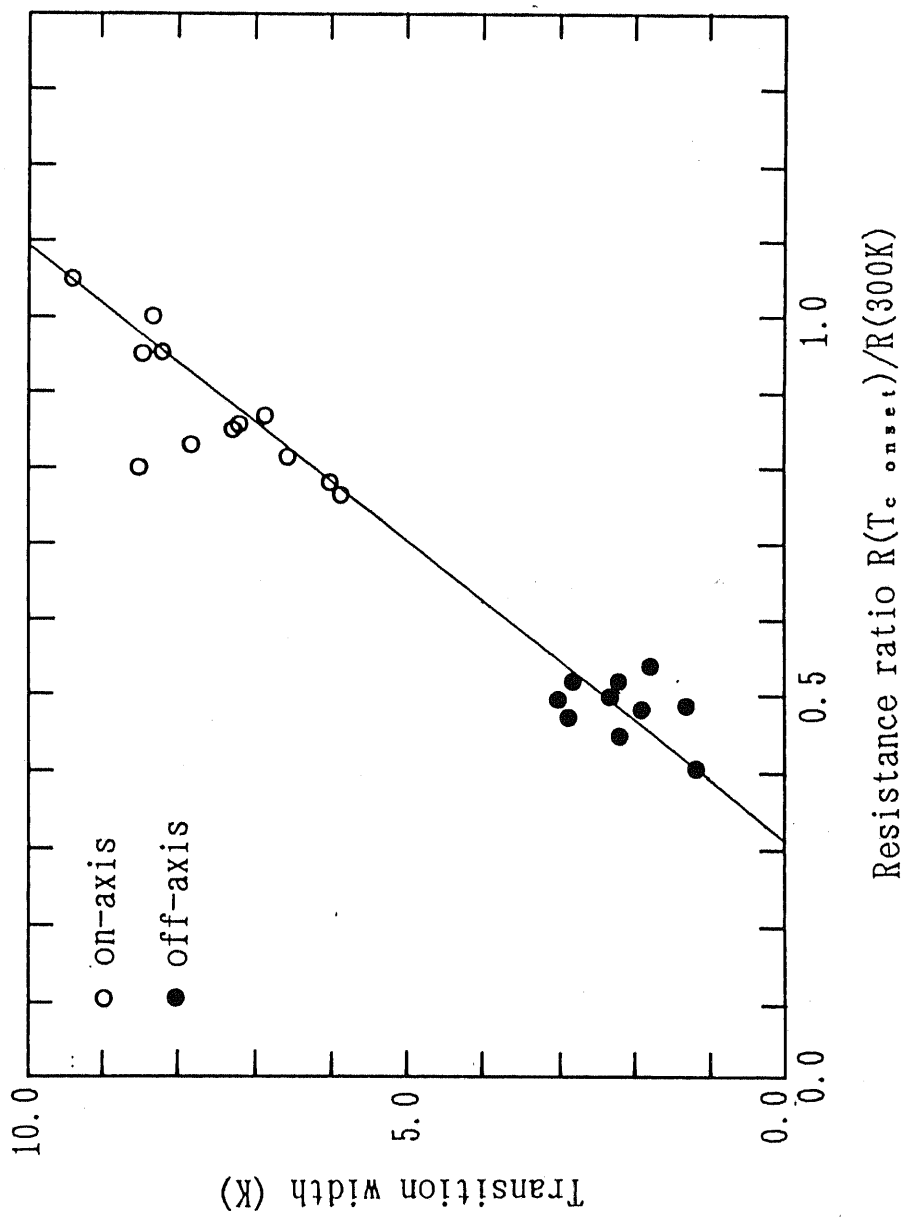


図 4 - 3 YBCO 薄膜の超伝導遷移幅の抵抗比  $R(T_{c \text{ onset}})/R(300K)$  依存性

を行った。室温での最適なスパッタリング条件により、基板温度700℃で3時間のスパッタリングを行った後、酸素雰囲気中で1時間保持した。その後はヒータを切って自然冷却させた。その結果、図4-4に示すように、抵抗-温度特性は半導体的ではあるものが、80K付近で超伝導転移を示す薄膜が得ることができた。薄膜表面のSEM観察から、表面には粒径0.3μm程度の結晶粒の成長が確認された。また、堆積レートが、基板加熱を行わなかった場合に比較して20%程度低下したことから、スパッタされた粒子の基板への付着確率が基板温度の上昇により大きく変化し、薄膜組成のずれを生じさせたものと考えられる。

しかし、装置構成上の問題点からこれ以上の実験継続が不可能となり、組成の最適化等による特性の向上までには至らなかった。

#### 4.4 R T A 法による結晶化

高温プロセスを最小限に抑え、半導体プロセスとの適合性を考慮した薄膜作成プロセスとして、基板加熱を行わない狭ギャップスパッタリングによる成膜、その後のR T A (Rapid Thermal Annealing) 法による結晶化を組み合わせたプロセスの確立を試みた。本節では、R T A 法によるY B C O 薄膜の結晶化における最適なプロセスパラメータの選択および作成された超伝導薄膜の特性について述べる。

R T A 法は、短チャネル電界効果トランジスタの作成プロセスにおいて、ソース・ドレインのイオン注入後の活性化アニールに用いられている方法であり、高温短時間のアニールにより、イオンの最分布を極力抑えることを目的としている。

本研究でアニールに用いた赤外線イメージ炉は、タングステン-ハロゲンランプ(2kW×6)を有し、これから放射された1.15μmにピーク値を持つ近赤外線は、0.8~50μmの波長域にわたり90%の高反射率を維持する放物線型反射ミラーにより中央に集光される。

一般に、金属は短波長の光を反射せず、一定波長以上のエネルギーの小さな光は全反射する。この全反射は伝導キャリアの集団振動運動の励起(プラズモン)によって起こり、全反射の開始点はプラズマ振動数 $\omega_p$ と呼ばれる。 $\omega_p$ は、キャリア濃度が高くなりキャリア間の相互作用が強まるほど、また有効質量 $m^*$ が小さいほど上昇し、

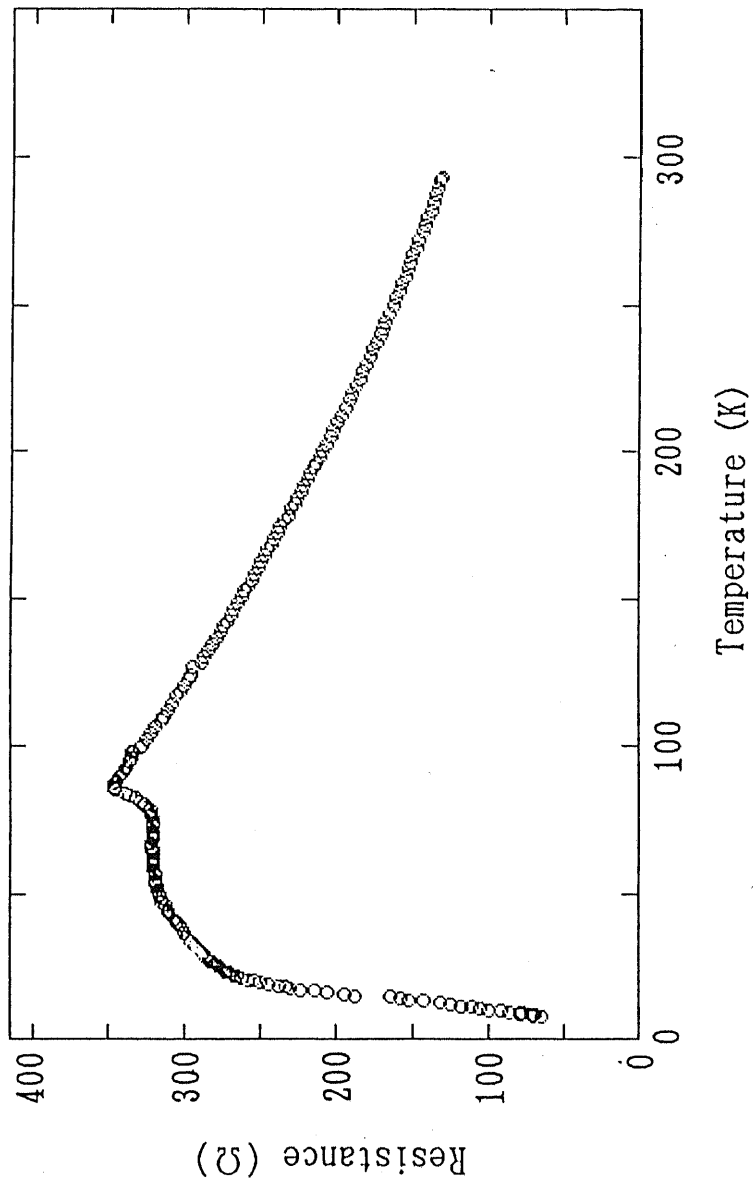


図 4 - 4 基板加熱により作成された Y B C O 薄膜の抵抗 - 温度特性

$$\omega_p = \frac{4 \pi n e^2}{m^*} \quad (4.6)$$

と表される。通常の金属の $\omega_p$ は近紫外にあるため、可視光より長波長の光を全反射し、金属光沢を呈する。これに対して、酸化物高温超伝導体の $\omega_p$ は $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の近赤外にあるため、可視光は反射されず、黒色を呈する。このことは、酸化物高温超伝導体中のキャリア密度 $n$ が、金属に比較して約1桁低い $10^{21} \text{cm}^{-3}$ であることとも符合している。

したがって、赤外線イメージ炉から放射される近赤外線スペクトルは、酸化物高温超伝導体の吸収端付近にピークを持っているため、YBCO薄膜は熱伝導によらず直接加熱され、高速な昇温および降温が可能となる。また、基板材料であるMgOは近赤外では透明であるため、基板温度を上昇させることなくYBCO薄膜のみを加熱することも可能であり、高温での基板材料との反応の抑制も期待される。また、RTA法は非平衡プロセスであるため、BSCCOの110K相のような不安定な超伝導相の形成にも応用できる可能性を持っている。

狭ギャップスパッタリング法により作成したYBCO薄膜は、石英製の支持台上に乗せ、赤外線イメージ炉内に設置した。基板温度は、試料表面(YBCO薄膜側)にクロメル-アルメル熱電対を直接接触させて測定した。アニールの最高温度は $940 \sim 1000^\circ\text{C}$ とし、その保持時間は2分に固定した。アニールの温度プロファイルの一例を図4-5に示す。昇温速度は最高 $300^\circ\text{C}/\text{sec}$ であり、降温は炉冷によるが、その速度は最高 $200^\circ\text{C}/\text{sec}$ である。

RTA法により作成されたYBCO薄膜の交流帯磁率による $T_c$ のアニール温度依存性を図4-6に示す。アニール温度 $960^\circ\text{C}$ 付近に最適値が存在することがわかる。図4-7、図4-8には、 $960^\circ\text{C}$ でアニールを行ったYBCO薄膜の抵抗-温度特性および交流帯磁率-温度特性をそれぞれ示す。抵抗は、やや半導体的な振る舞いを示しているが、 $59.4 \text{K}$ で零抵抗となった。この温度は、交流帯磁率の実部により求めた値とほぼ一致しており、また、虚部ピークを与える温度から、薄膜は低 $T_c$ 相から構成されていることがわかる。RTA法では、冷却速度が非常に速いために、薄膜中への酸素供給が律速され、低 $T_c$ 相の形成しか行われなかったと考えられる。

図4-9は、 $960^\circ\text{C}$ でアニールを行ったYBCO薄膜の表面および断面のモ



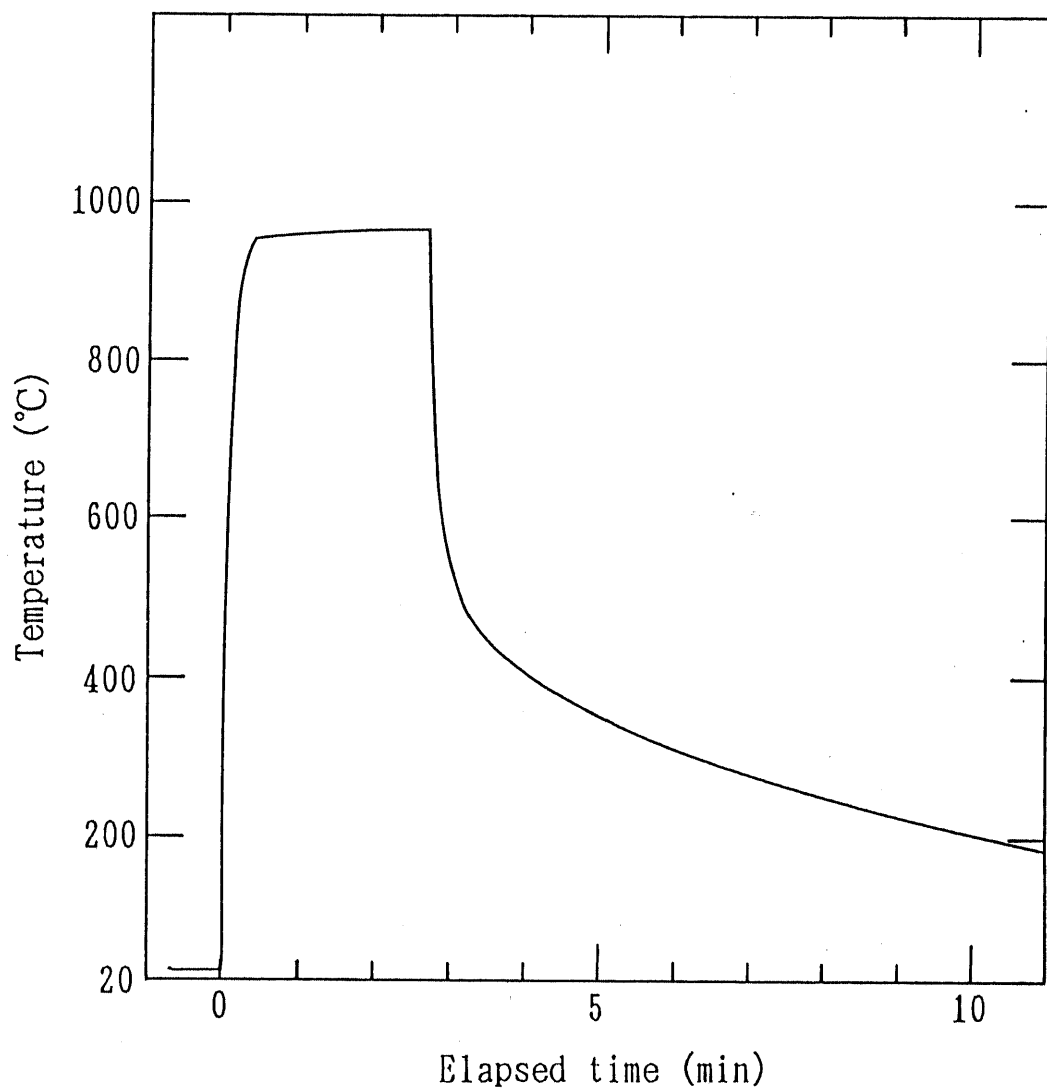


図 4 - 5 R T A 法によるアニールの温度プロファイル

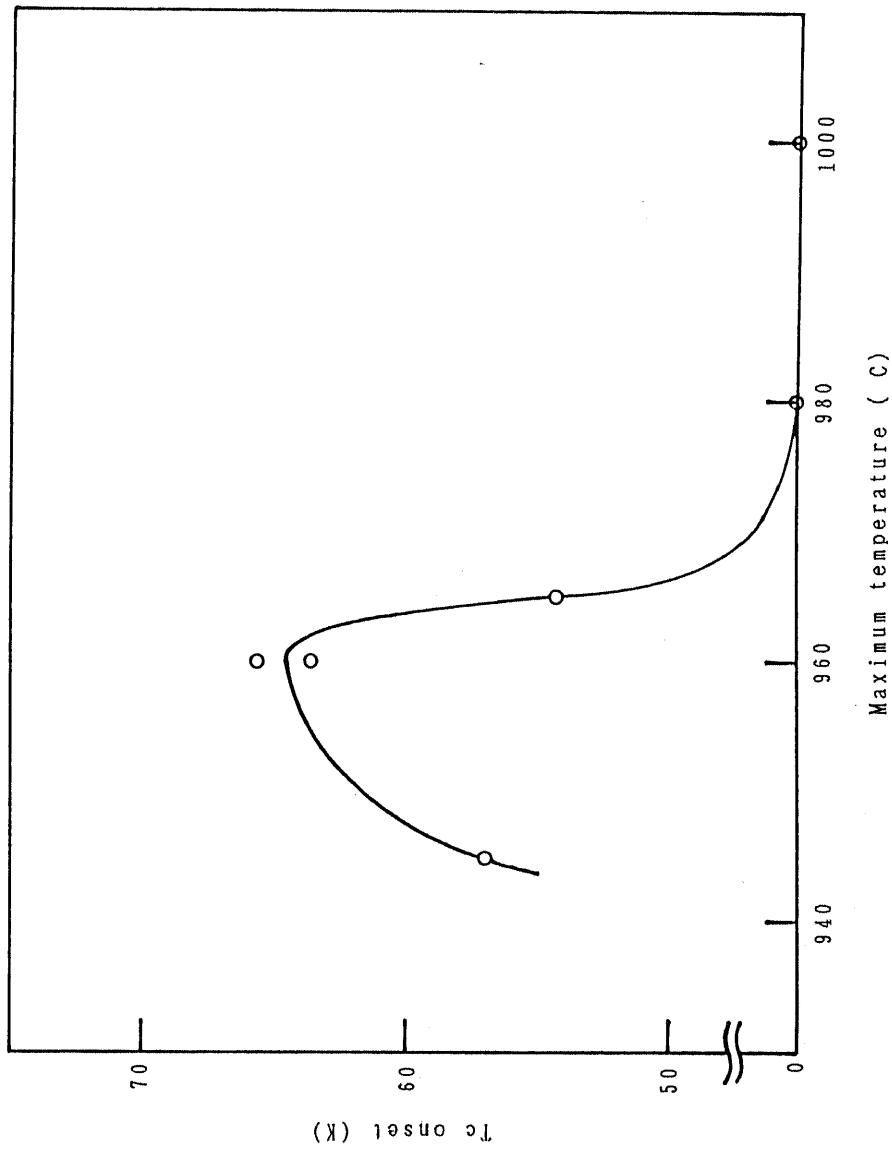


図 4-6 YBCO 薄膜の零抵抗温度  $T_c$  のアニール温度依存性

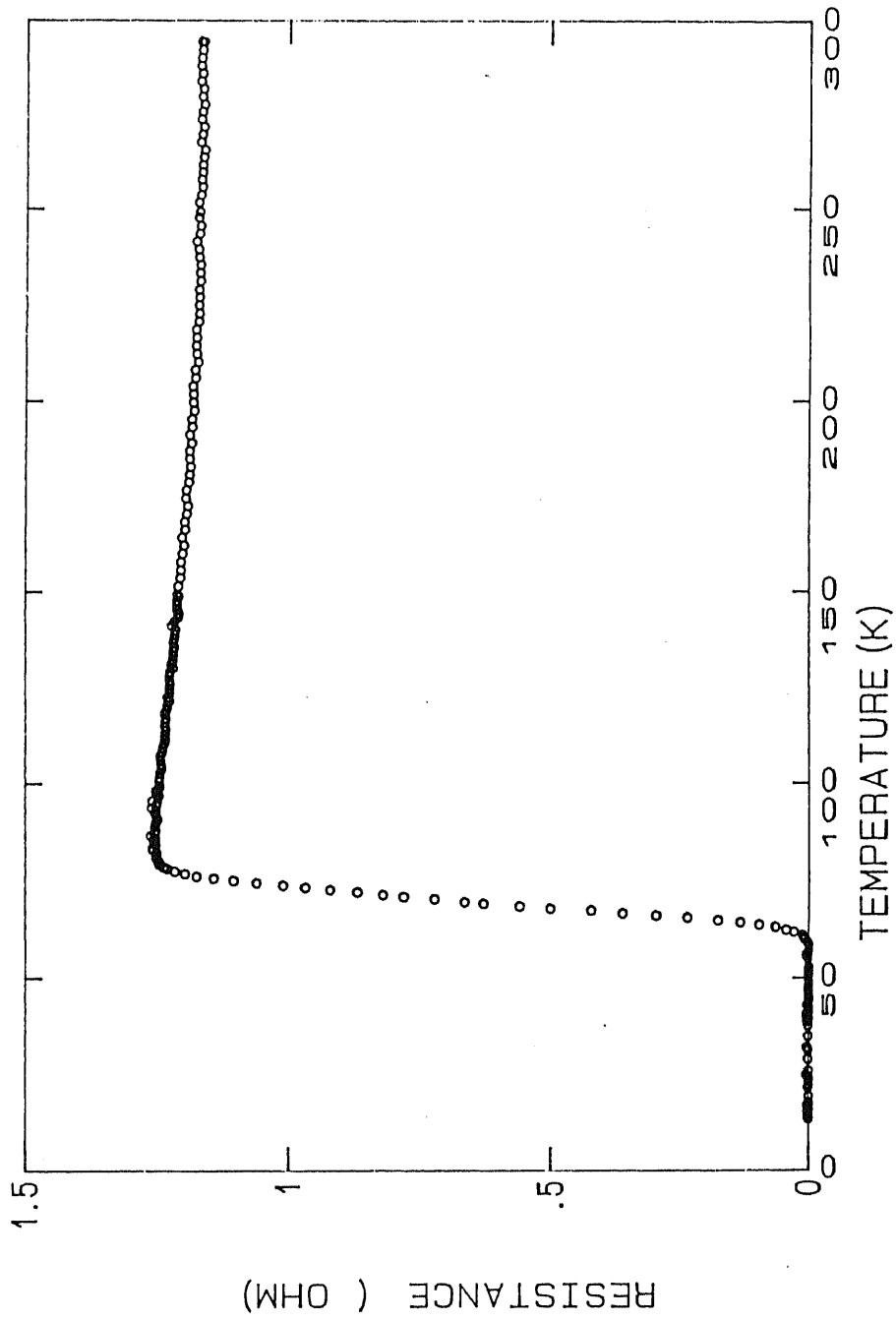


図 4-7 R T A 法により作成された Y B C O 薄膜の抵抗 - 温度特性

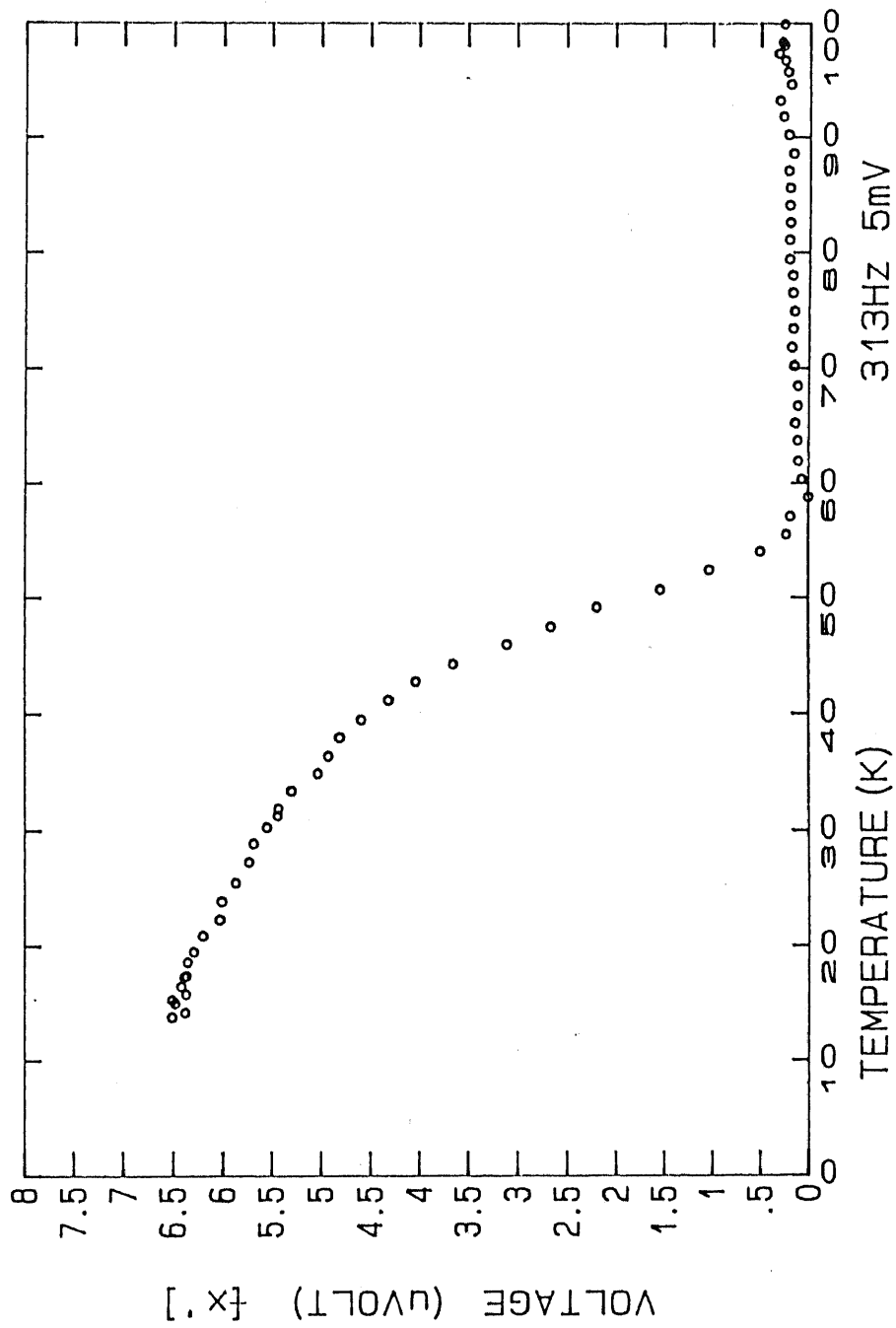


図4-8 R T A 法により作成された Y B C O 薄膜の交流帯磁率 - 温度特性  
( a ) 実部 - x ,

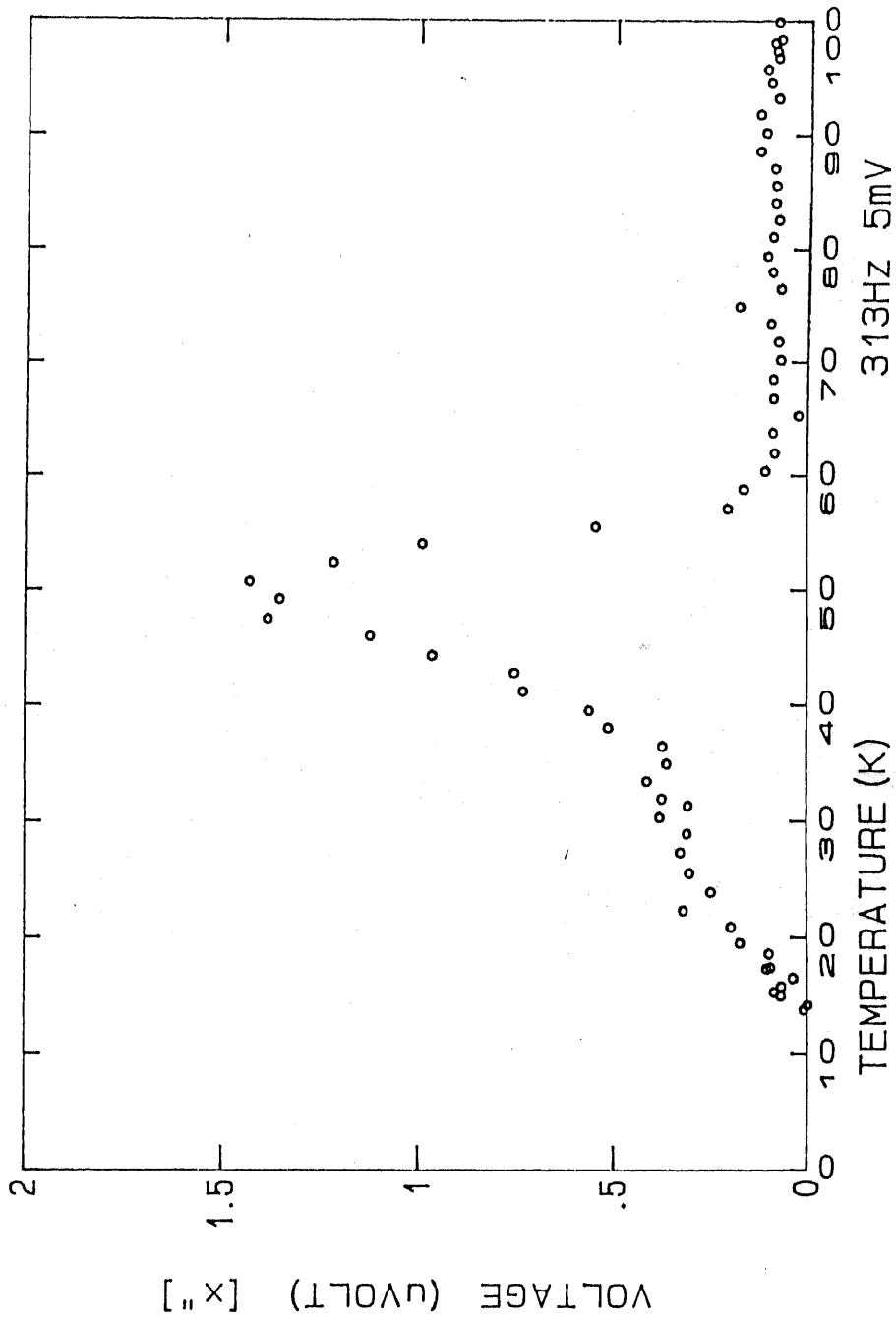


図4-8 R T A 法により作成された Y B C O 薄膜の交流帯磁率 - 温度特性  
( b ) 虚部  $x$

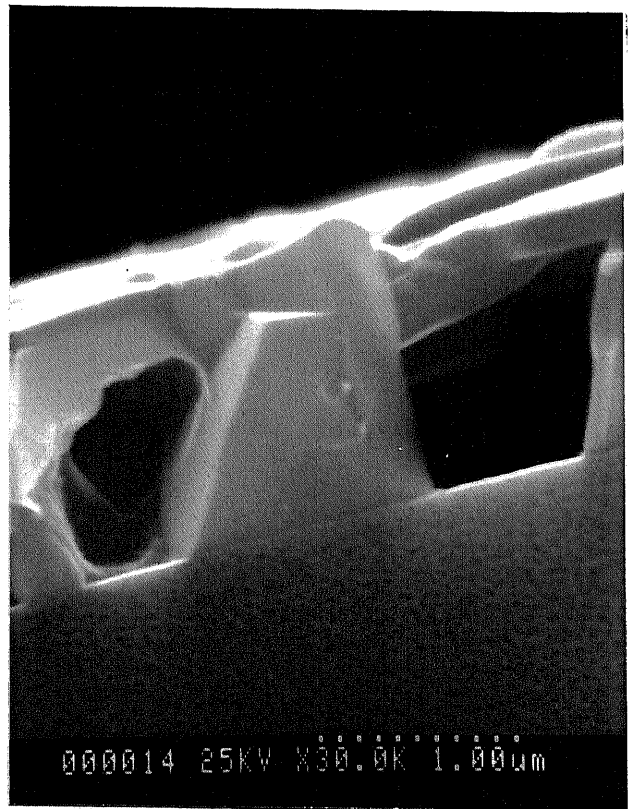
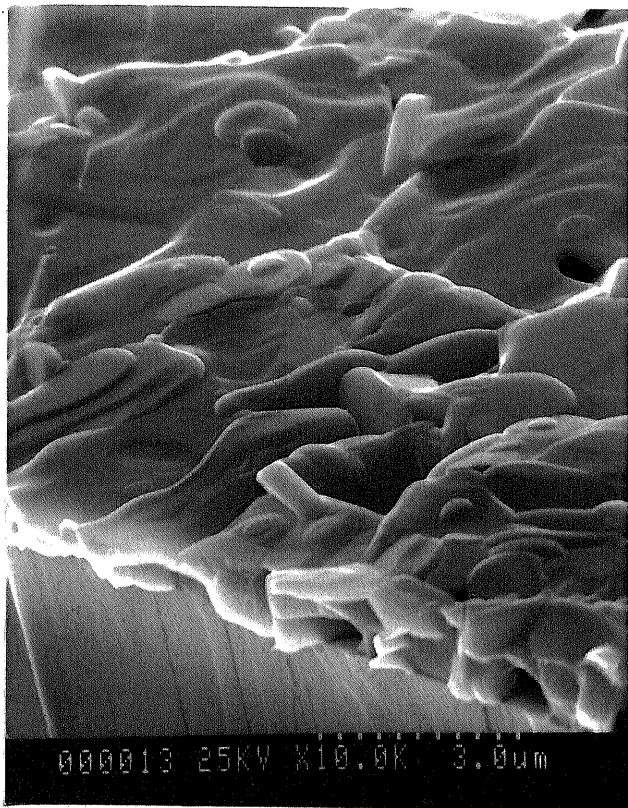
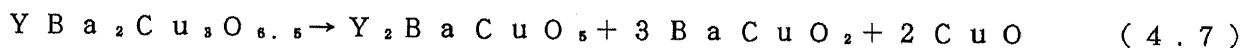


図 4 - 9 R T A 法 により 作成 され た Y B C O 薄 膜 の S E M 写 真

フォロジエのSEM写真であるが、数 $\mu\text{m}$ 径の平板状の結晶粒の成長が見られ、それらが積層した構造になっている。また、基板との界面は良好であり、界面反応は認められない。

図4-10は、(a) 945 $^{\circ}\text{C}$ 、(b) 960 $^{\circ}\text{C}$ 、(c) 980 $^{\circ}\text{C}$ 、(d) 1000 $^{\circ}\text{C}$ で、それぞれアニールを行ったYBCO薄膜のX線回折パターンである。アニール温度が945 $^{\circ}\text{C}$ から960 $^{\circ}\text{C}$ へ上昇するに伴って、MgO基板上にc軸配向した低 $T_c$ 超伝導相の成長が促進されていることがわかる。しかし、アニール温度が980 $^{\circ}\text{C}$ になると、低 $T_c$ 超伝導相以外に、 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ の半導体相とCuOのピークが観測されるようになり、1000 $^{\circ}\text{C}$ でのアニールでは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ のピークは完全に消失する。また、960 $^{\circ}\text{C}$ から1000 $^{\circ}\text{C}$ へアニール温度が上昇するにしたがって、 $2\theta = 24^{\circ}$ 付近に見られる連続X線によるMgOのブロードな回折ピークの強度が増加しており、薄膜の結晶性が低下していることを示唆している。これらのことから、980 $^{\circ}\text{C}$ 以上では、YBCOに次のような分解反応が生じていると考えられる。



また、図4-11に示した薄膜組成の分析結果は、アニール温度の上昇に伴って分解反応が生じ、その生成物が蒸発していると考えれば説明がつく。

次に、RTA法を用いることにより、YBCOとSiとの反応を最小限に抑えることができるのではないかと考え、Si基板上への超伝導薄膜の作成を試みた。しかし、BaがSi基板中に拡散し、超伝導性を得ることはできなかった。この拡散を抑えるためには、YBCOとSi基板の間にバッファ層を形成することが考えられる。バッファ層は、YBCOと反応しないことはもちろんであるが、格子定数および熱膨張係数もYBCOと類似したものを採用する必要がある。本研究では、YBCOの基板材料の一つである $\text{ZrO}_2$ を採用した。 $\text{ZrO}_2$ バッファ層の膜厚は $\sim 100\text{nm}$ とし、電子ビーム蒸着により堆積を行った。RTA法による温度プロファイルの検討を重ね、940 $^{\circ}\text{C}$ -15秒、500 $^{\circ}\text{C}$ -5分の酸素雰囲気中アニールを行うことで、図4-12に示すような $T_c$ が $\sim 10\text{K}$ の超伝導薄膜を、Si基板上に作成することが可能となった。 $T_c$ が低い原因は、 $\text{ZrO}_2$ 膜の堆積を室温で行ったために、多結晶薄膜(図4-13)となっており、

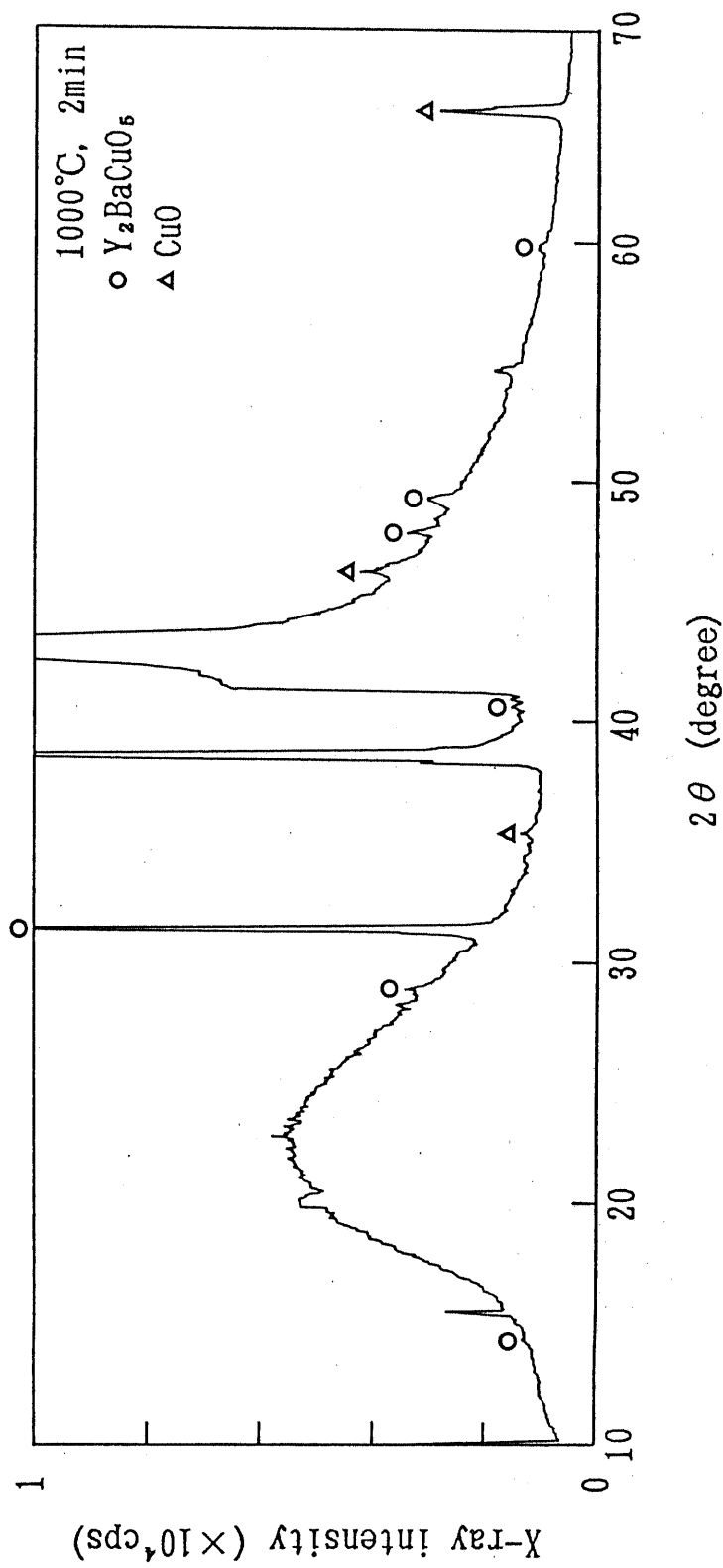


図4-10 R T A 法により作成された Y B C O 薄膜の X 線回折パターン  
 ( a ) 1 0 0 0 ° C



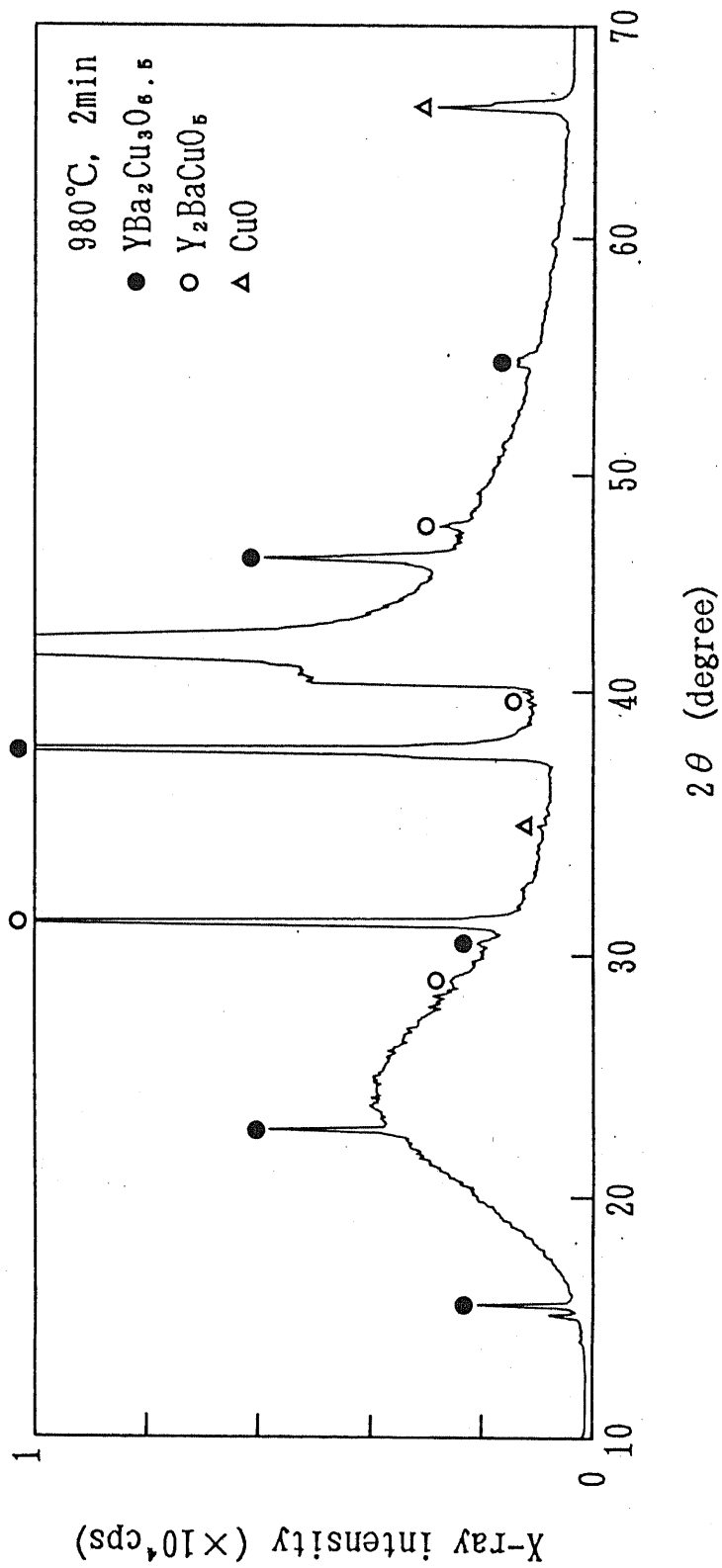


図 4-10 R T A 法により作成された Y B C O 薄膜の X 線回折パターン  
(b) 980°C

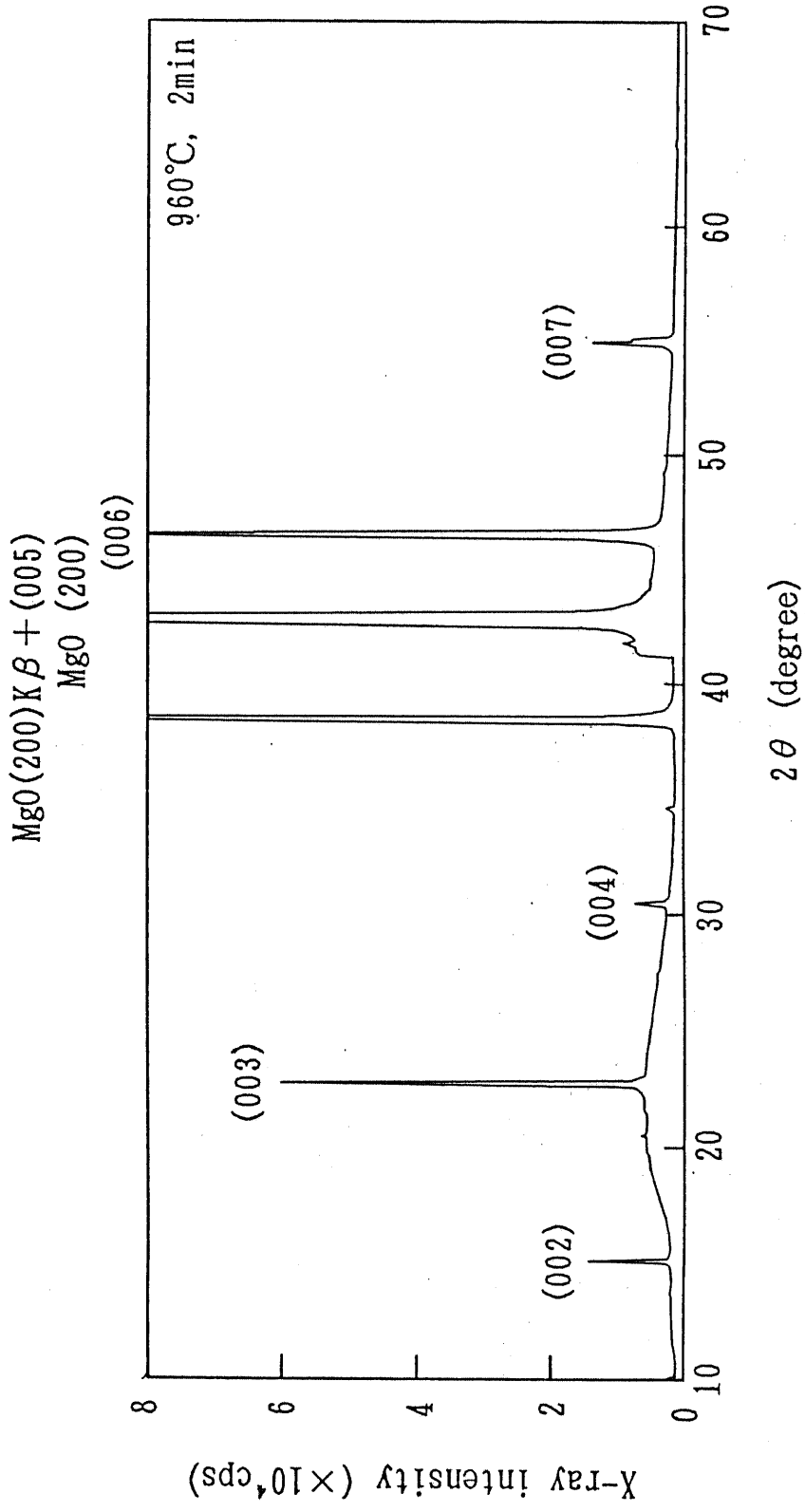


図4-10 RTA法により作成されたYBCO薄膜のX線回折パターン  
(c) 960°C

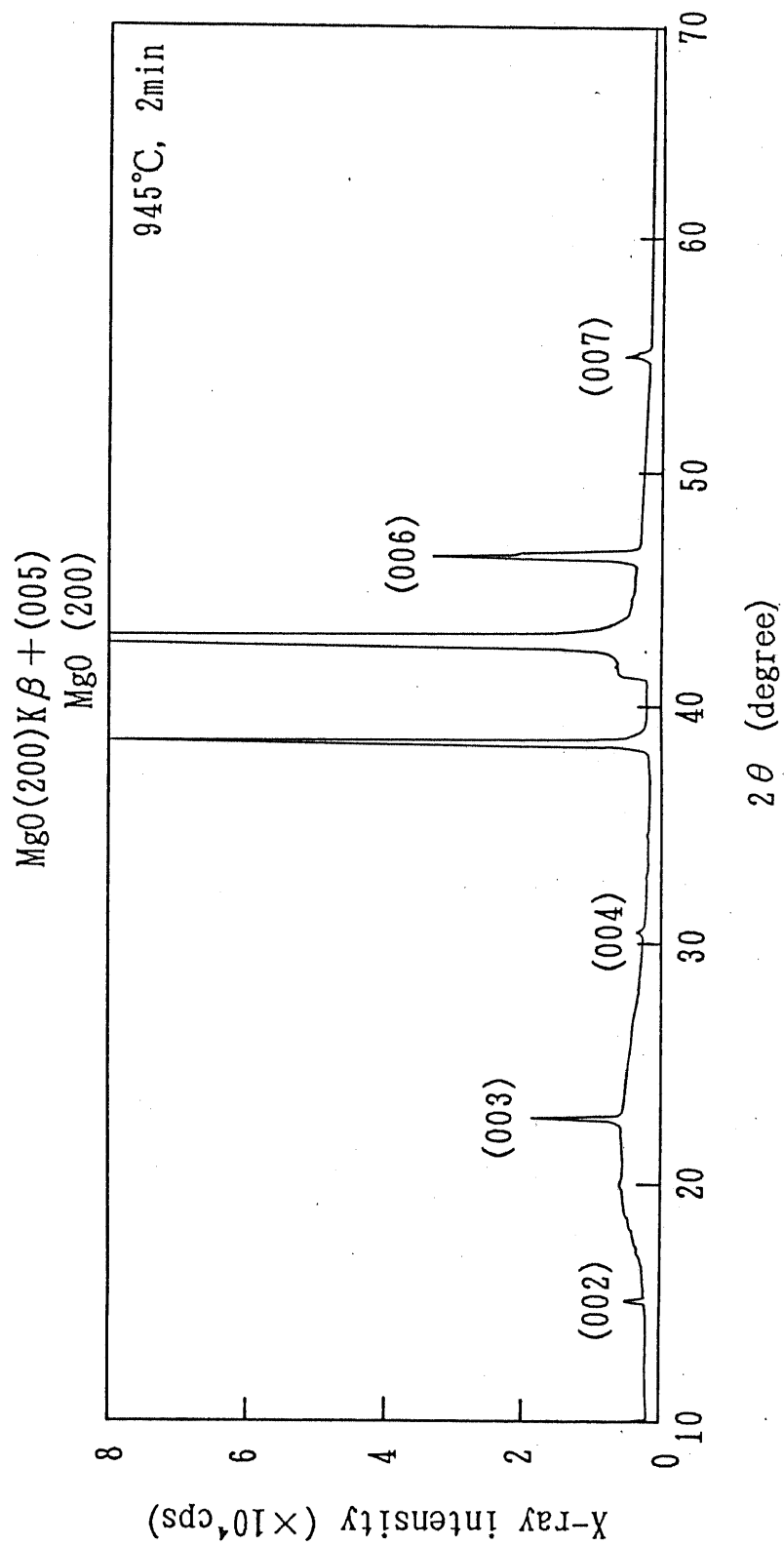


図 4 - 1 0 R T A 法により作成された Y B C O 薄膜の X 線回折パターン  
(d) 9 4 5 ° C

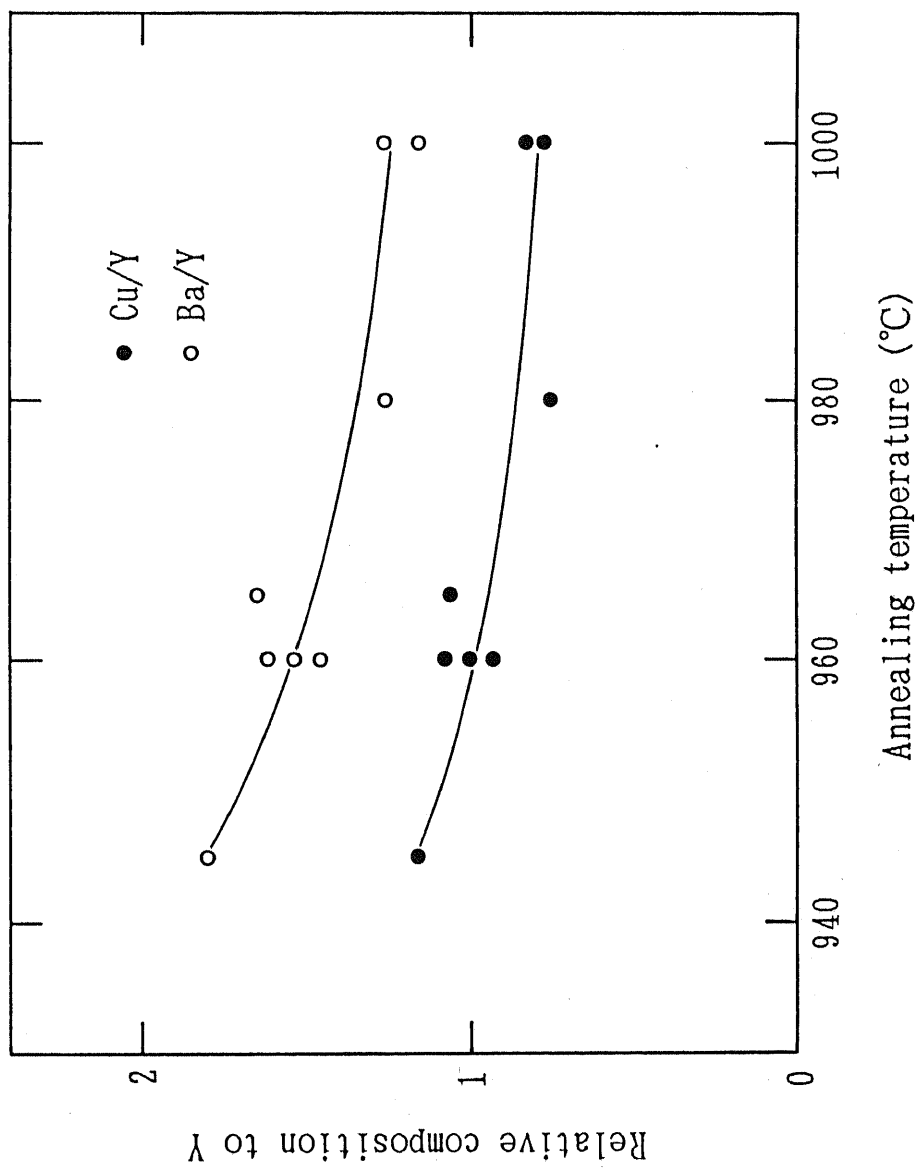


図 4-1-1 YBCO 薄膜の組成のアニール温度依存性

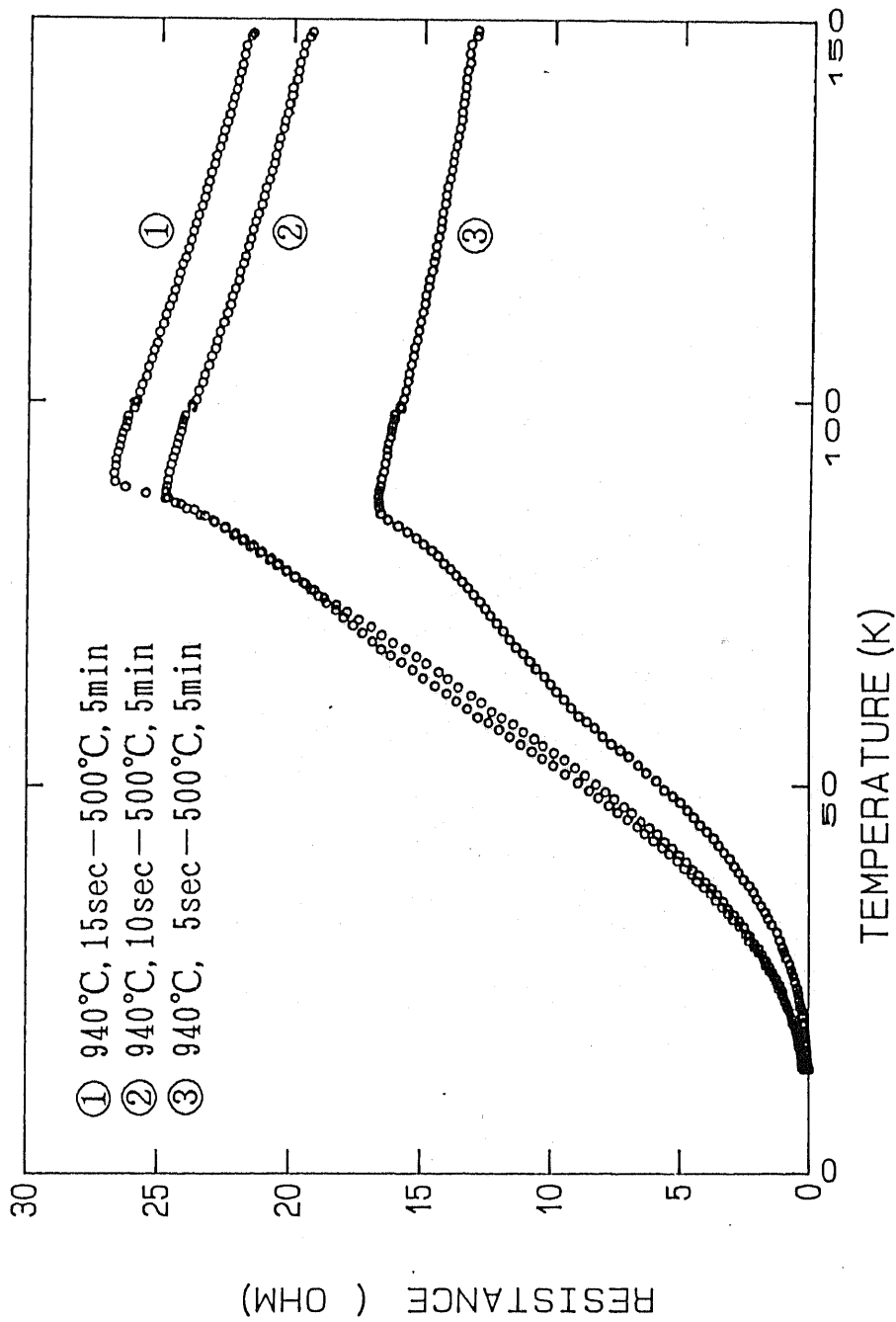


図 4-12 Si / ZrO<sub>2</sub> 基板に作成された YBCO 薄膜の抵抗 - 温度特性

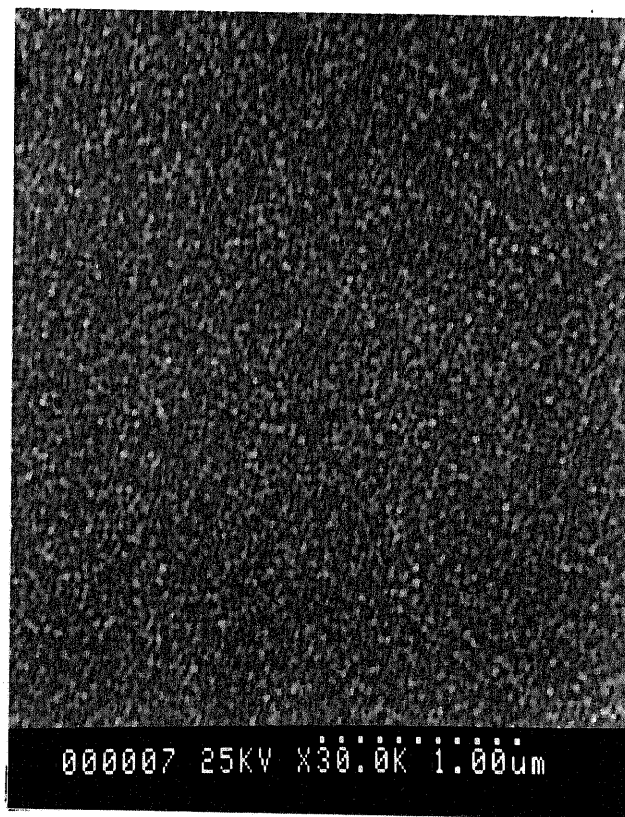


図 4 - 1 3 電子ビーム蒸着法により堆積した  
Z r O<sub>2</sub> 薄膜の S E M 写真

Si 基板との反応を完全には抑制することができなかつたためと思われる。

#### 4.5 プラズマ陽極酸化法による酸素欠損量制御

酸化物高温超伝導体の特性は、結晶中の酸素欠損量によって大きく左右される。この酸素ストイキオメトリは、結晶内銅原子の価数とも密接に関連しており、化学結合を介して電気的特性に反映されてくる。YBCO に代表される  $Ln_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-x}$  ( $Ln$ : ランタノイド) においては、Cu に 1 次元チェーンの形で結合する酸素原子が、約 500 °C 以上では、酸素分圧が 1 気圧以上のもとでさえ、放出されるために、薄膜の堆積後に長時間の徐冷をしながら酸化を完成させる方法がとられる。したがって、4.4 節で述べた RTA 法により作成された YBCO 薄膜では、高温短時間のアニールであるために降温時の酸素吸収が不十分であり、低 T<sub>c</sub> 相の形成しか見られなかつた。さらに、真空装置を用いたプロセスでは、その途上で薄膜表面から酸素が離脱するために、薄膜の超伝導特性が劣化することが指摘されている。そこで、酸化物高温超伝導体の高効率での酸化、およびプロセス後の表面から酸化による特性の回復・安定化を行う方法の確立が望まれる。この方法に対して要請されることは以下のようである。

- (1) 低温プロセスであること、
- (2) ドライプロセスであること、
- (3) 短時間プロセスであること、
- (4) 表面の結晶性に及ぼす影響が小さいこと。

そこで、本研究では低温酸化プロセスとして、プラズマ陽極酸化法を取り上げ、薄膜中の酸素欠損量の制御を目的として、その効果を調べた。プラズマ陽極酸化法では、薄膜に電界を印加するため、薄膜中に酸素イオンを高速に供給することができ、低温、短時間での十分な酸素欠損量の制御が可能であることが考えられる。

実験に用いたプラズマ陽極酸化装置を図 4-14 に示す。本装置は、誘導結合型の高周波プラズマを用いており、発振周波数は 420 kHz である。カソードには Si のインゴットを用いており、試料がアノードとなる。MgO 基板は絶縁体であるため、アノード電極から引き出した Pt 線を YBCO 薄膜の表面に接触

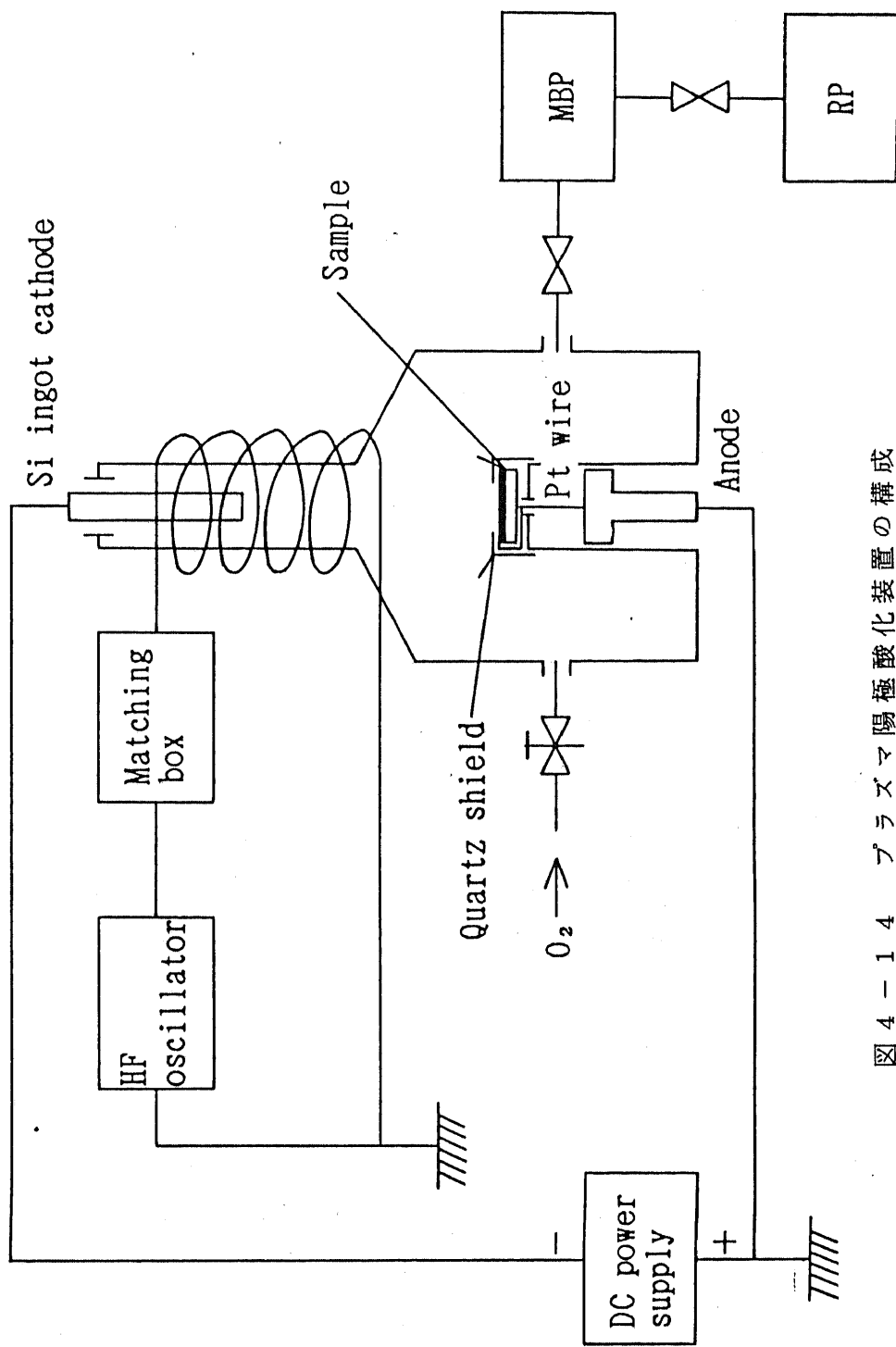


図 4-1-4 プラズマ陽極酸化装置の構成



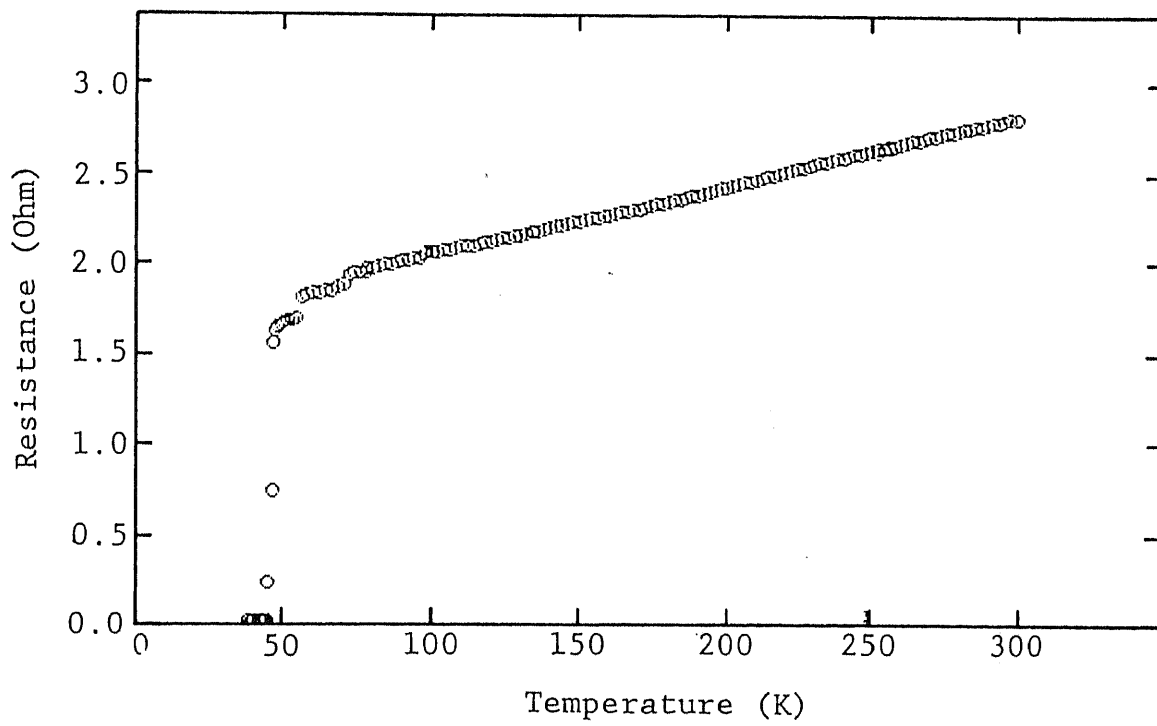
させ、接触部を石英ガラスで覆って電流のリークを防いだ。

ガス圧  $0.1 \text{ Torr}$  の酸素プラズマ中に、酸素アニール処理により超伝導性を示すが  $T_c$  の低い YBCO 薄膜を置き、カソード-アノード間に  $200 \text{ V}$  の直流バイアス電圧を印加して、 $0.7 \text{ mA}$  の酸素イオン電流を6時間流した。この処理により、図4-15に示すように、 $T_{c, \text{max}}$  で  $34 \text{ K}$ 、 $T_{c, \text{onset}}$  で  $7 \text{ K}$  の改善が見られた。 $T_{c, \text{onset}}$  の上昇幅が小さいのは、薄膜中に酸素が均一に取り込まれておらず、電流経路中に低  $T_c$  相が残存しているためと考えられる。また、超伝導転移温度の上昇にも関わらず、常伝導抵抗が約6倍に上昇していることから、部分的には超伝導相が破壊されていることが示唆される。これは、用いた酸素プラズマが、 $420 \text{ kHz}$  の高周波電界により励起されたプラズマであったため、イオンの運動が高周波電界に追従可能であり、酸素イオンの平均エネルギーが大きいためと考えられる。したがって、イオン衝撃による損傷が、電界効果による酸素イオンの導入と同時に生じていることを示している。

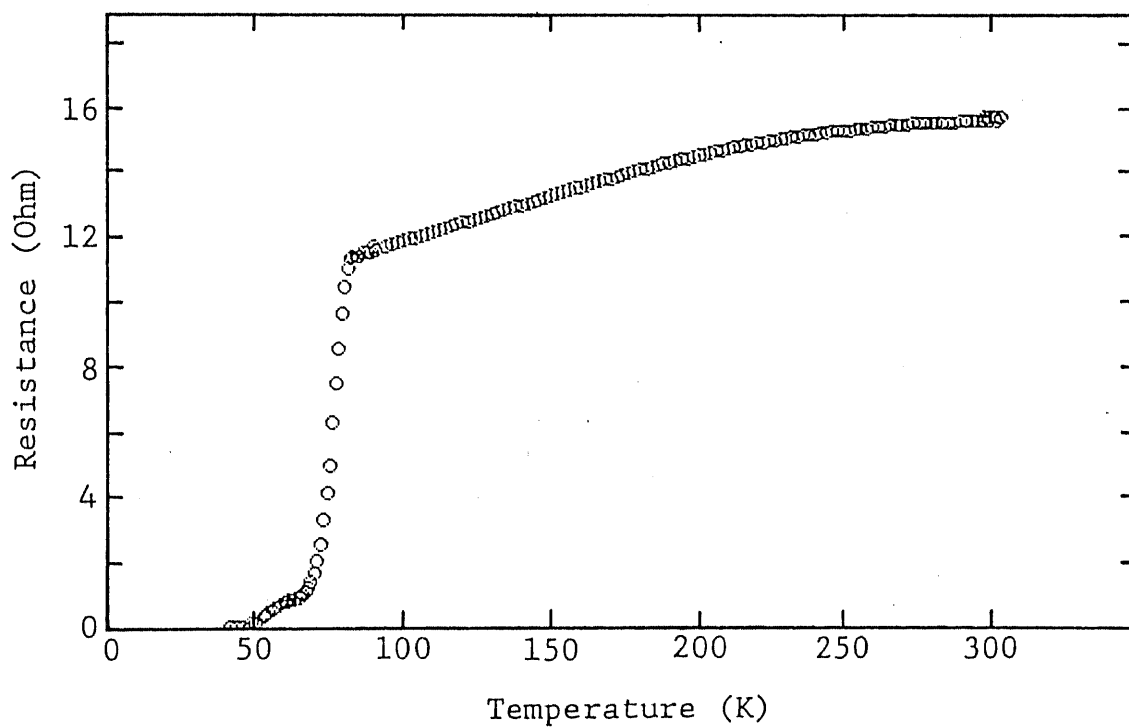
4.4節で述べたRTA法により作成されたYBCO薄膜は、低  $T_c$  相により構成されたものであったが、これにプラズマ陽極酸化による酸素欠損量制御を行い、高  $T_c$  相を作成することを試みた。表4-1にその実験条件を示す。

プラズマ陽極酸化を行った薄膜は、バイアス電流値、および酸化時間に関わらず、交流帯磁率-温度特性の測定によると、その超伝導性を消失した。これが、導入された酸素イオンが正しい格子位置を占有していないために生じた可能性もあるため、酸素雰囲気中、 $940 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 3.5$  分でのPOA (Post Oxidation Annealing) 処理を行った。その結果、超伝導性は回復したが、 $T_{c, \text{onset}}$  は最大で約  $10 \text{ K}$  低下した。

図4-16、図4-17に、(a) RTA法により結晶化を行った試料、(b)、(a) にプラズマ陽極酸化を行った試料、(c) (b) のPOAを行った試料の表面SEM写真およびX線回折パターンをそれぞれ示した。プラズマ陽極酸化を行った試料には、結晶粒表面に多数の析出物が認められる。また、X線回折パターンには、 $2\theta = 38.6^\circ$  に  $\text{CuO} (111)$  による回折ピークが現れており、さらに  $2\theta = 24^\circ$  付近の連続X線による  $\text{MgO}$  のブロードな回折ピークの強度が増加していることがわかる。したがって、プラズマ陽極酸化に伴う超伝導性の消失は、結晶粒表面への  $\text{CuO}$  の析出による組成ずれと、酸素イオン衝撃による



( a ) 処理前



( b ) 処理後

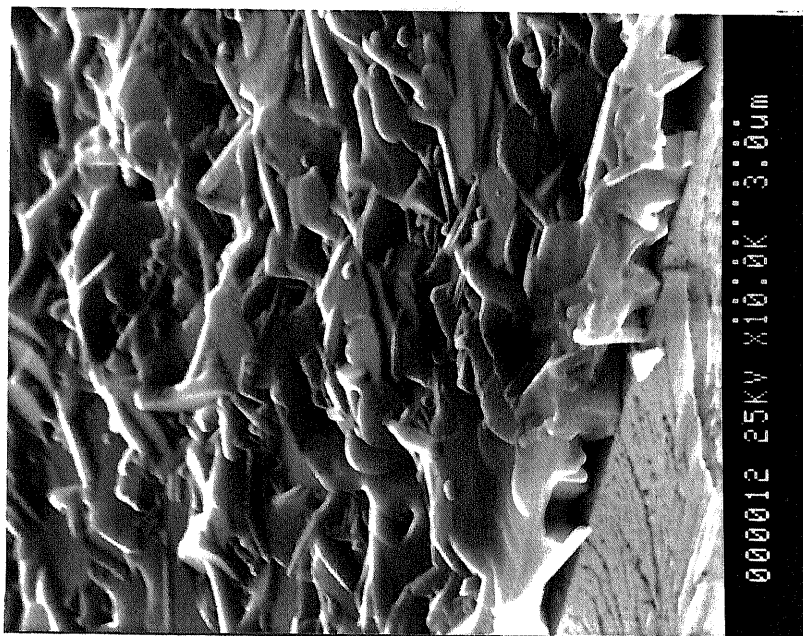
図 4 - 1 5 Y B C O 薄膜に対するプラズマ陽極酸化の効果

---

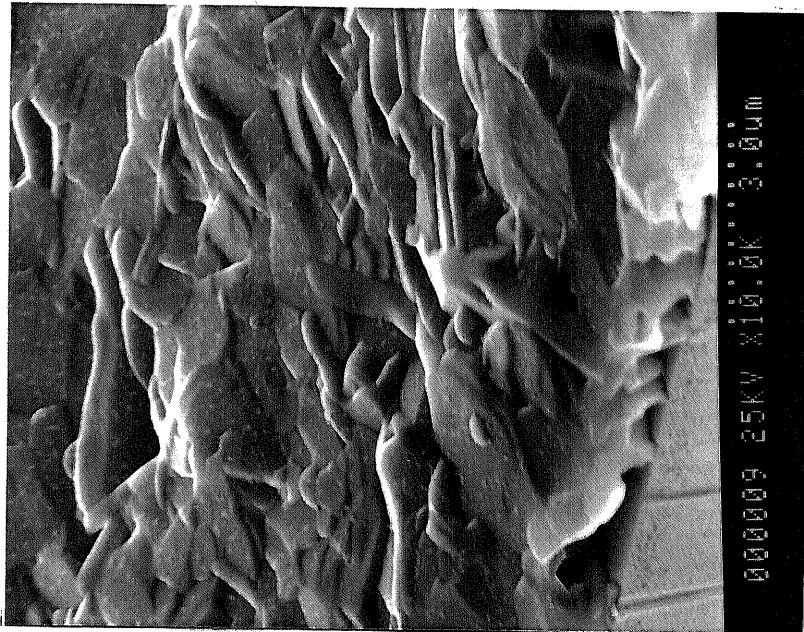
• Anode Voltage	.....	4.9kV
• Anode Current	.....	1.85mA
• Grid Current	.....	102mA
• Oxidation Gas	.....	O <sub>2</sub>
• Gas Pressure	.....	0.1Torr
• D.C. Current	.....	7~80mA (const.)
• Oxidation time	.....	5~20min

---

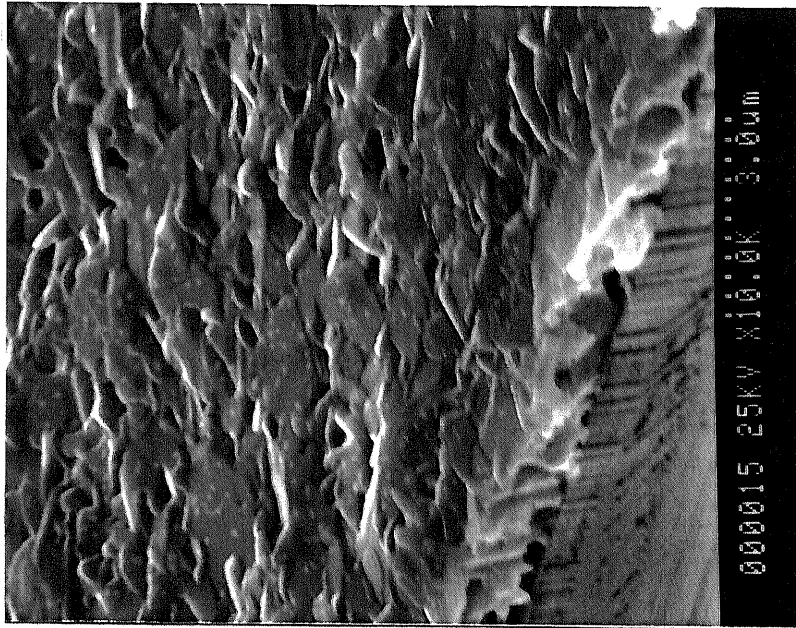
表 4 - 1      プラズマ陽極酸化条件



(a) R T A 処理後



(b) プラズマ陽極酸化処理後



(c) P O A 処理後

図 4 - 1 6 Y B C O 薄膜の S E M 写真

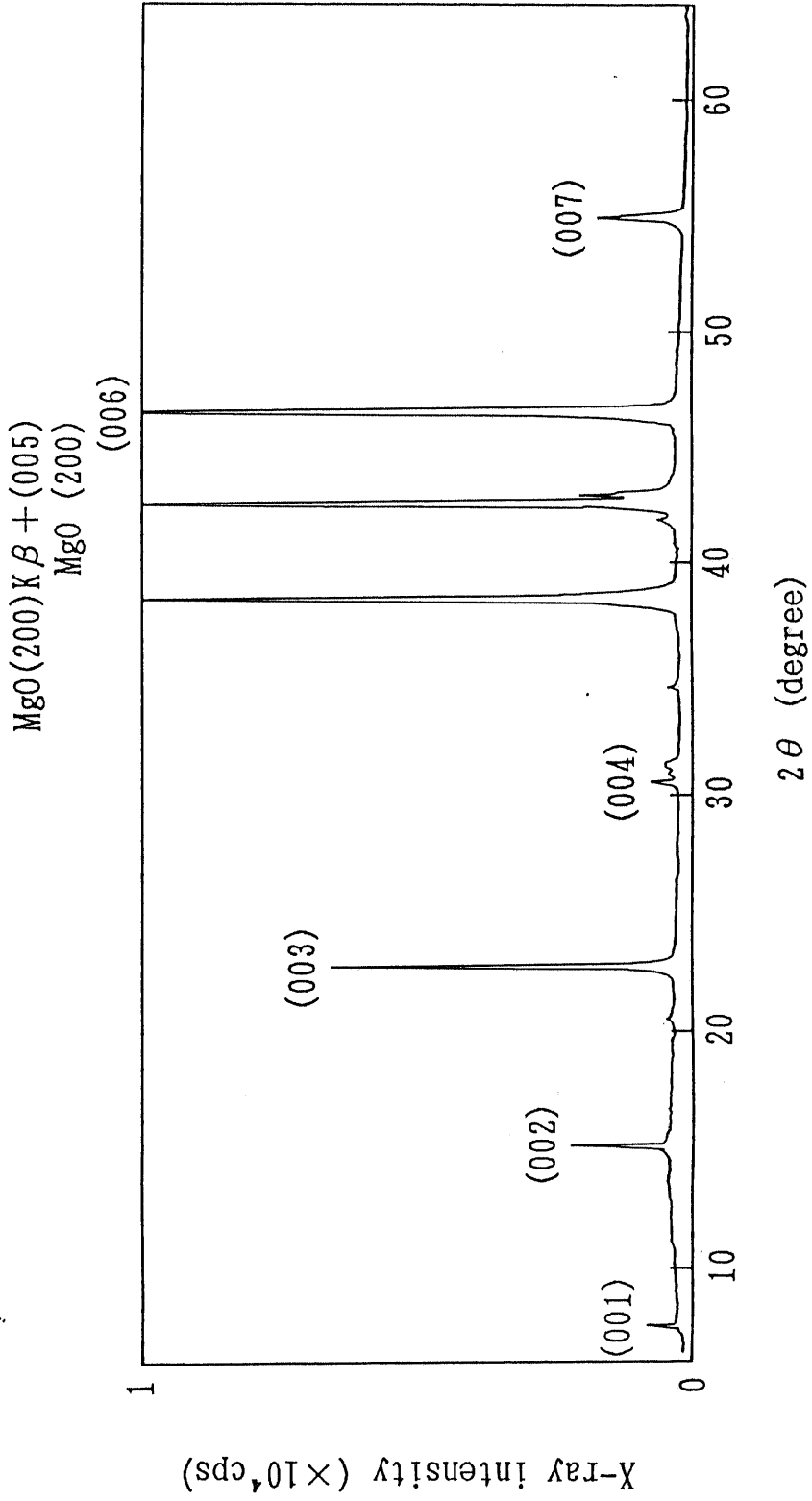


図 4 - 1 7 YBCO 薄膜の X 線回折パターン  
 ( a ) R T A 処理後

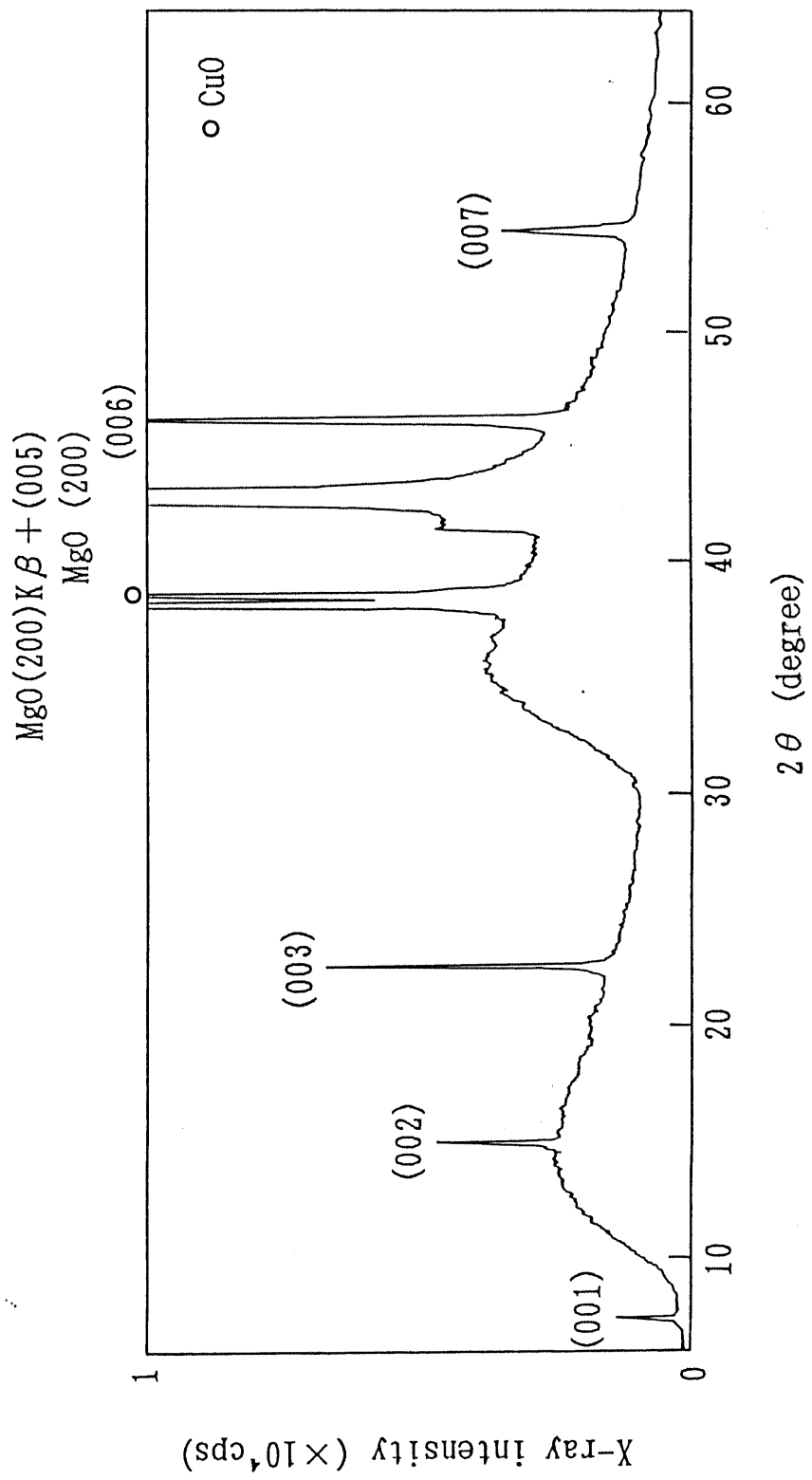


図 4-17 YBCO 薄膜の X 線回折パターン  
(b) プラズマ陽極酸化処理後

MgO(200)Kβ + (005)  
MgO (200)  
(006)

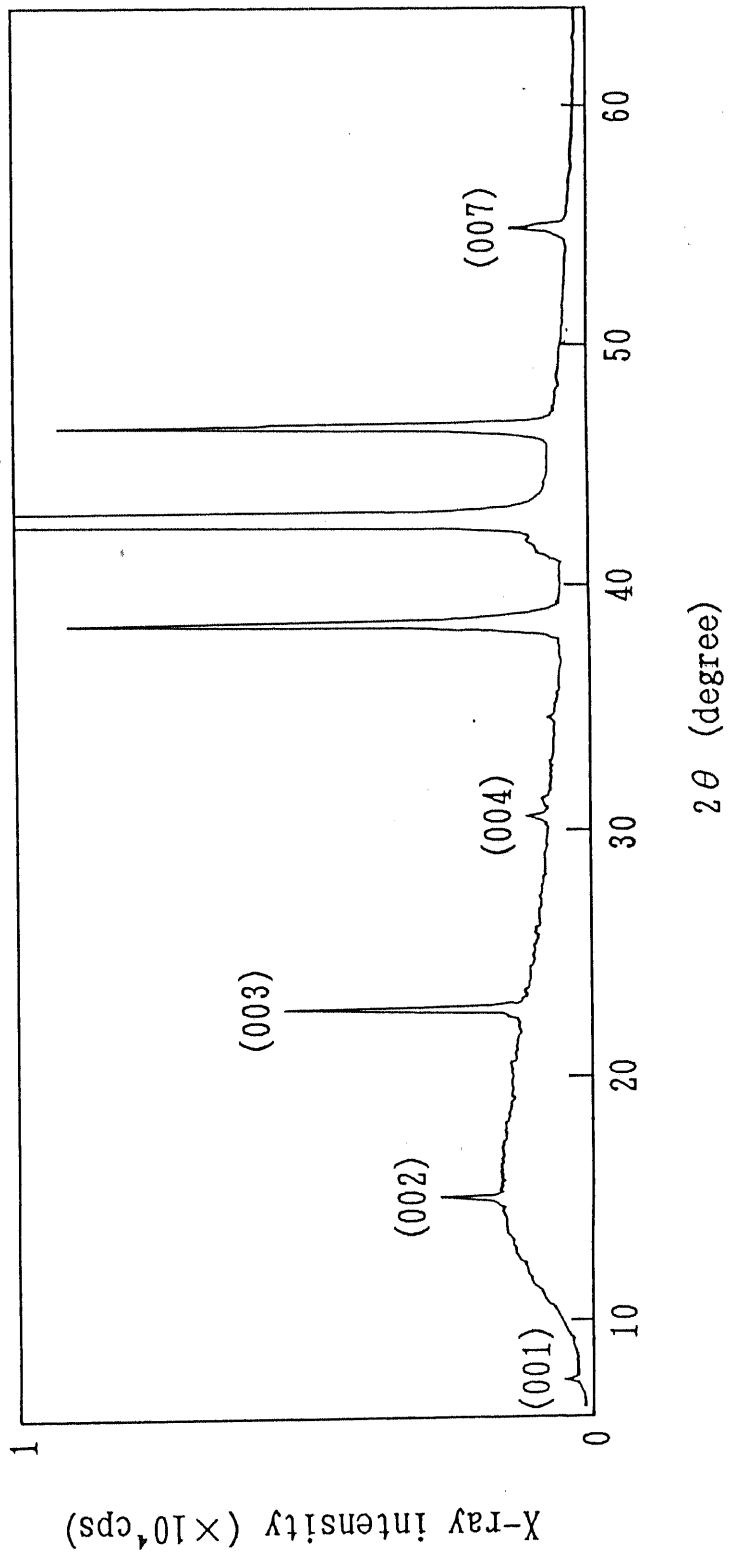


図 4-17 YBCO 薄膜の X 線回折パターン  
(c) POA 処理後

結晶性の低下に起因するものであると考えられる。この結果は、図4-14に示した実験結果と矛盾するようと思われるが、これは次のような理由によると思われる。RTA法により作成されたYBCO薄膜は、測定を非破壊で行うことができ、同一の試料でRTA、プラズマ陽極酸化、POAの各処理を行った効果を調べることができるため、交流帯磁率-温度特性の測定により、その超伝導性の評価を行っている。しかし、プラズマ陽極酸化を行うことにより超伝導相の占める体積比が小さくなった場合、バックグラウンドに埋もれてしまい、超伝導相の確認ができなくなる可能性がある。しかし、抵抗-温度特性の測定では、超伝導相で連続した電流経路が1つでも形成されていると、超伝導薄膜として観測され得る。したがって、最初に述べた結果に対しても、同様の結論を適用することができると思われる。

#### 4.6 金属基板上への超伝導薄膜の作成

半導体集積回路への応用を考えると、Si基板上へ超伝導薄膜を作成することが必要になってくる。しかし、4.5節でも検討したように、Si基板上へ直接、成膜することは困難であり、何らかのバッファ層を介在させて、成膜を行うことになる。このバッファ層として金属を用いることができれば、超伝導配線などへの応用の可能性が開けてくるものと思われる。したがって、金属基板上へのYBCO薄膜の作成を検討することは、有意義なことと思われる。

基板材料としては、YBCOとの反応性が低いと思われるAuおよびAgを選択し、MgO基板上に抵抗加熱蒸着により、AuまたはAgを約100nm堆積したものを基板として用いた。その後、スパッタリング法により、YBCO薄膜を約1 $\mu$ m成膜し、940 $^{\circ}$ C、1時間の酸素雰囲気中アニールを行った。図4-18に、各基板上に成膜した超伝導薄膜の抵抗-温度特性を示す。Au基板では、常伝導状態での抵抗変化が半導体的となり、 $T_{0.01}$ には変化は認められなかったが、 $T_{0.001}$ は6.5K上昇した。また、Ag基板では、 $T_{0.001}$ での抵抗が約30%に減少し、 $T_{0.001}$ も8K上昇した。

これらの現象は、結晶粒界に拡散したAu/Agにより生じた、超伝導近接効果による粒界特性の改善と、YBCOとの相互作用による超伝導性の低下として理解される。



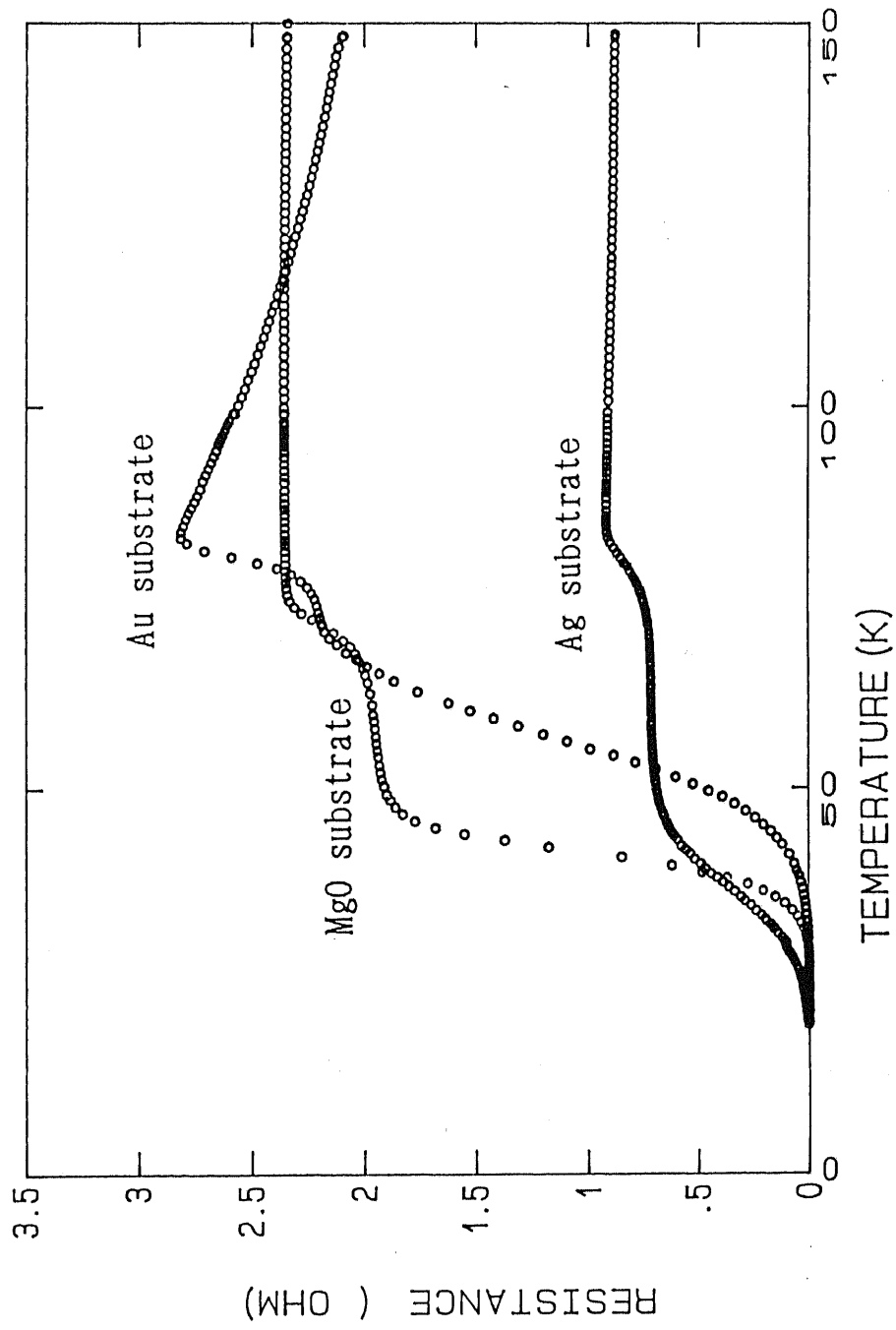


図4-18 金属基板上に作成されたYBCO薄膜の抵抗-温度特性

超伝導体 (S) と常伝導金属 (N) が接触すると、S 側から N 側へと超伝導電子対の浸透が生じるとともに、N 側から S 側へと準粒子の浸透を生じる。その結果、S 内では、界面からコヒーレンス長  $\xi_N$  程度の範囲で対波動関数の振幅が減少し、N 内では、界面から  $\xi_N$  程度の範囲で急激に減衰する対波動関数の振幅が生じる。これが超伝導近接効果である。 $\xi_N$  を常伝導金属のコヒーレンス長といい、

$$\xi_N = \left( \frac{\hbar D}{2 \pi k_B T} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

$$= \left( \frac{\hbar v_{Fn} l_n}{6 \pi k_B T} \right)^{1/2} \quad (4.9)$$

で与えられる。ただし、 $D$  は常伝導金属中の電子の拡散係数、 $v_{Fn}$ 、 $l_n$  はそれぞれ、常伝導金属中でのフェルミ速度、電子の平均自由行程である。 $Au$ 、 $Ag$  のフェルミ速度はそれぞれ、 $1.40 \times 10^8 \text{ cm/s}$ 、 $1.39 \times 10^8 \text{ cm/s}$  である。一方、電子の平均自由行程は、Drude の緩和時間  $\tau$  を用いて、

$$\tau = v_{Fn} l_n \quad (4.10)$$

と表すことができる。 $77 \text{ K}$  での  $Au$ 、 $Ag$  の緩和時間  $1.2 \times 10^{-14} \text{ s}$ 、 $2.0 \times 10^{-14} \text{ s}$  を用いて計算を行うと、 $77 \text{ K}$  でのコヒーレンス長  $\xi_N$  は、 $Au$  で約  $35 \text{ nm}$ 、 $Ag$  で約  $45 \text{ nm}$  となる。

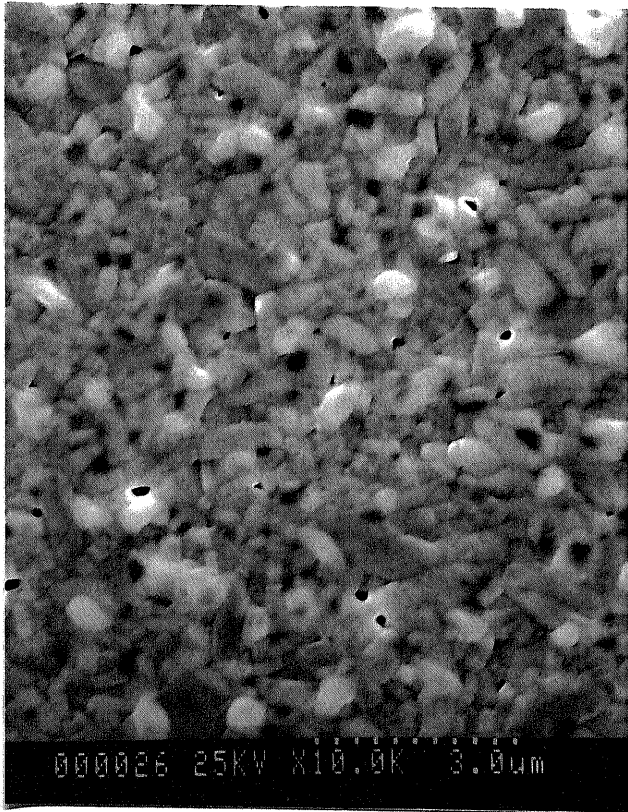
したがって、 $T_c$  の上昇が、近接効果による粒界での臨界電流密度  $J_c$  の向上にあるとすれば、 $Au$  よりも  $Ag$  の方がその効果は大きいはずであり、実験結果もこれを支持している。また、常伝導抵抗の変化から、粒界に拡散した  $Au$  は  $YBCO$  と反応し結晶粒表面が半導体的になったが、 $Ag$  では反応がほとんど生じていないことがわかる。

図 4-19 に、 $Au$  および  $Ag$  基板上に作成された  $YBCO$  薄膜の表面 SEM 写真を示す。 $Au$  基板では、 $Au$  が結晶粒界へ拡散している様子が見られる。一方、 $Ag$  基板では、 $YBCO$  のマトリックス上への針状結晶の成長が特徴的に見られ、 $10$  数  $\mu\text{m}$  にもおよぶ巨大な柱状結晶も存在した。

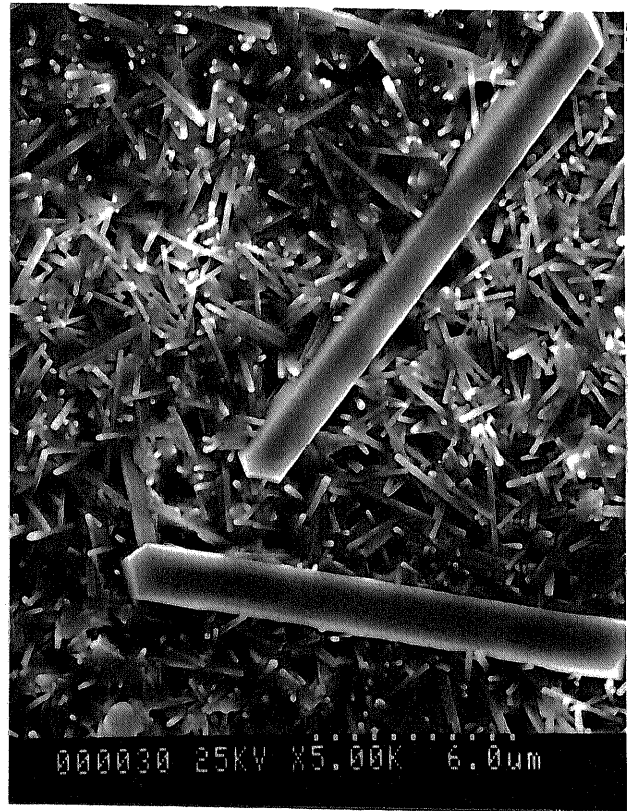
#### 4.7 電子プローブマイクロアナライザによる $YBCO$ 薄膜

##### における $Cu$ の結合状態の解析

一般に、電子のエネルギー準位は、原子間の結合状態により変化するが、特に、



(a) Au基板



(b) Ag基板

図4-19 金属基板上に作成されたYBCO薄膜のSEM写真

最外殻電子のエネルギー準位（価電子帯）は顕著に変化し、多くの準位に分離したり、幅の広いバンドを形成したりする。したがって、最外殻電子の関与した X 線（軟 X 線）スペクトルには、結合状態に関する情報が含まれている。この軟 X 線は、最外殻電子が比較的浅い内殻準位の正孔へと遷移することで発生するが、浅い内殻準位はそのエネルギー的な広がり狭いため、価電子帯の状態がスペクトルに反映する。また、軟 X 線はエネルギーが比較的小さいので、精度良く測定を行うことが可能である。これらのことから、軟 X 線スペクトルによる状態分析が可能となる。しかし、現時点では、スペクトルの理論的解釈の困難さにより、状態分析手法として広く行われてはいない。そこで、本研究では、X 線エネルギー分解能に優れた波長分散型電子プローブマイクロアナライザを用いることにより、YBCO 薄膜中の Cu の結合状態の分析への適用を試みた。

状態分析に用いたのは、

- ① 940 °C、1 時間の酸素アニール、
- ② ①に 500 °C、0.5 時間の窒素アニール、
- ③ ①に 500 °C、1 時間の窒素アニール、
- ④ ①に 500 °C、2 時間の窒素アニール、
- ⑤ ①に 500 °C、3 時間の窒素アニール、

をそれぞれ行った試料である。Cu の特性 X 線として、 $L\alpha$  線と、 $L\beta$  線を選択し、その強度比  $L\beta / L\alpha$  と窒素アニール時間との関係を求めた。図 4-20 にその結果を示す。 $L\beta / L\alpha$  の値は、窒素アニールとともにわずかながら減少していることがわかる。

図 4-21 には、窒素アニールに伴う YBCO 薄膜の常温での抵抗率の変化を示した。窒素アニール時間にはほぼ比例した常伝導抵抗の増加が観測された。また、交流帯磁率-温度特性の測定によると、YBCO 薄膜は 0.5 時間の窒素アニールにより、その超伝導性を失うことがわかった。

また、Cu の価数の異なる CuO (Cu は +2 価) および CuO<sub>2</sub> (Cu は +1 価) では、 $L\beta / L\alpha$  の値が、それぞれ 0.25 および 0.16 であった。

これらの実験結果から、窒素アニールに伴う酸素欠損量の増大による Cu の価数の減少が、 $L\beta / L\alpha$  の値に反映されているものと考えられる。

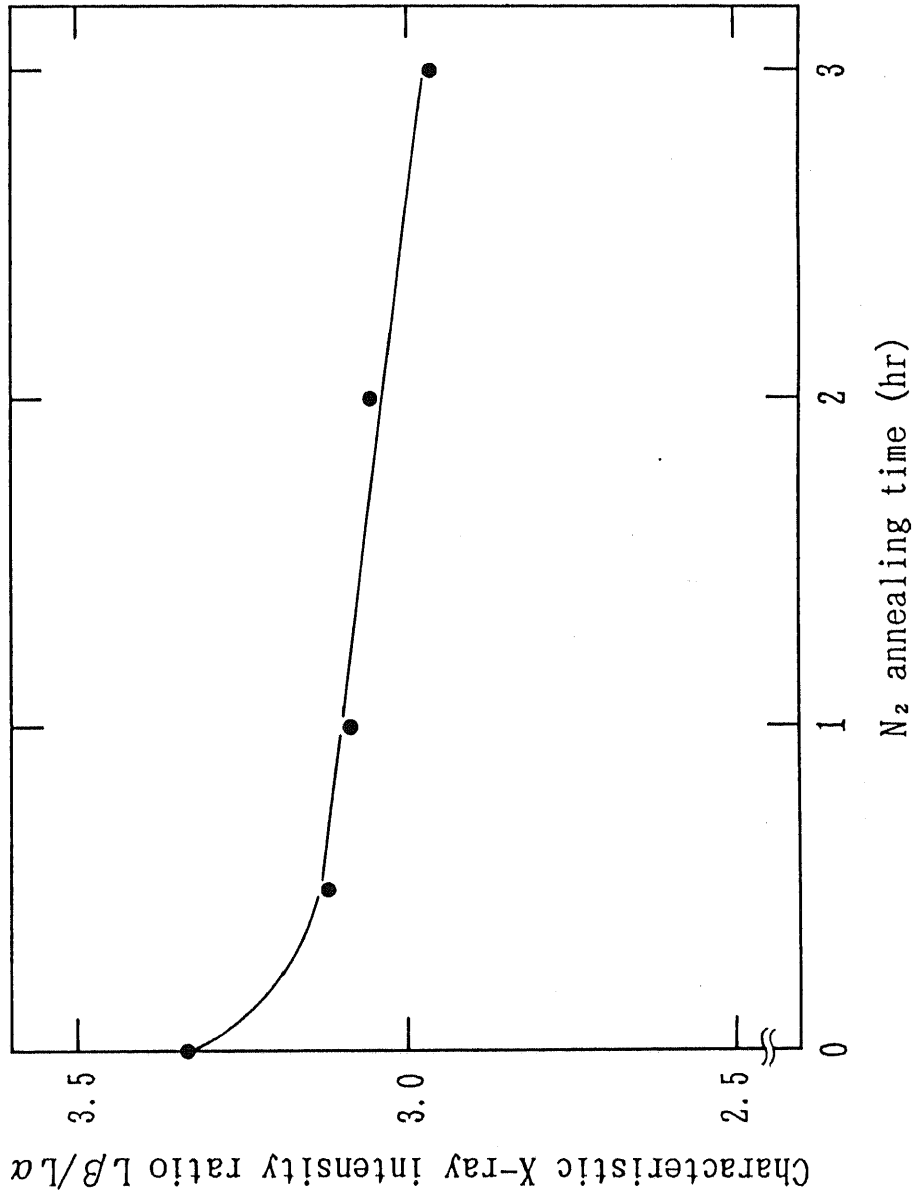


図 4 - 2 0 Y B C O 薄膜中の C u の 特 性 X 線 の 強 度 比  $L\beta/L\alpha$  の 窒 素 ア ニ ー ル 時 間 依 存 性

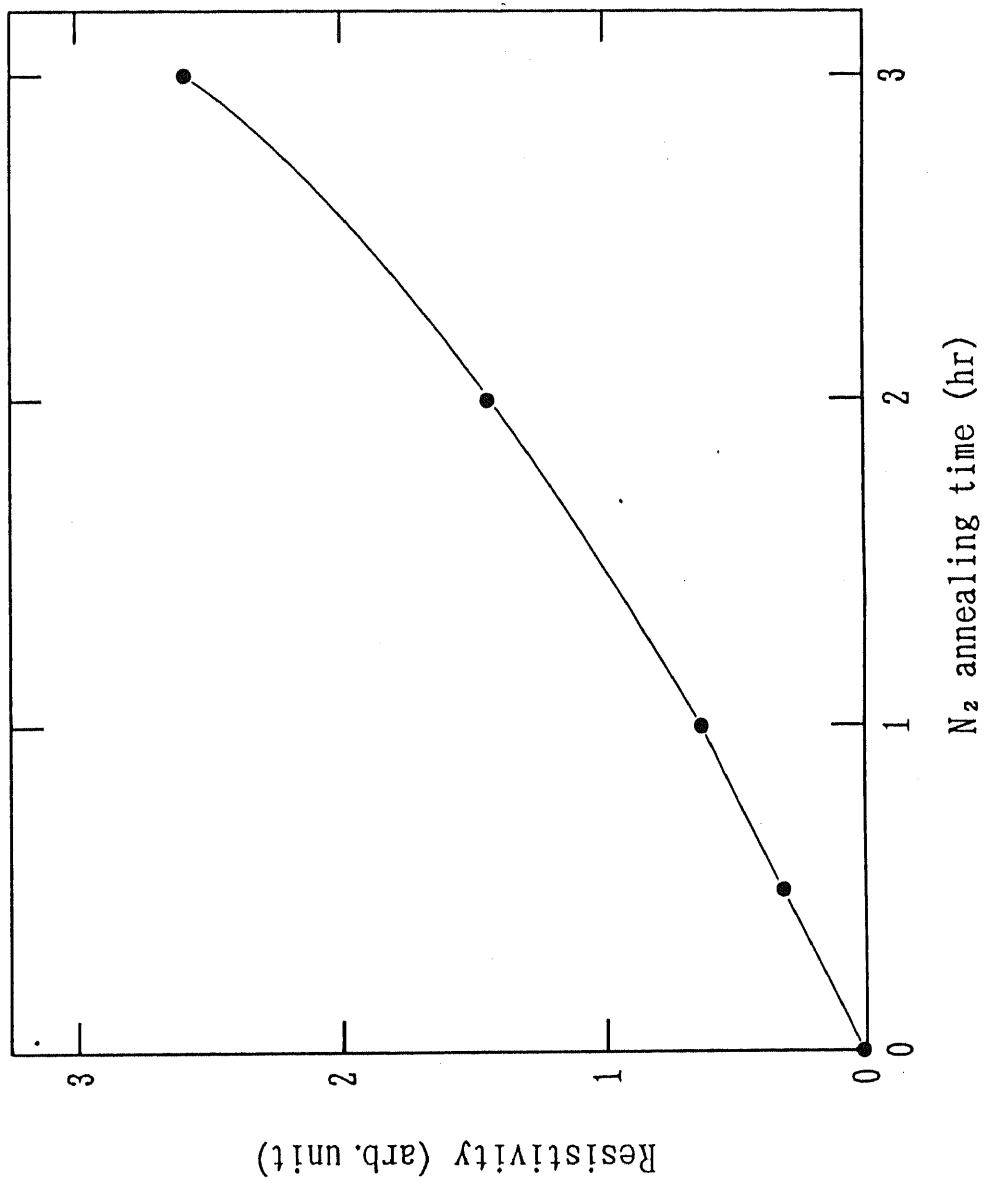


図4-21 YBCO薄膜の抵抗率の窒素アニール時間依存性

#### 4.8 第4章のまとめ

第4章では、酸化物高温超伝導体の半導体集積回路への応用を指向した薄膜作成プロセスの検討を行った。

まず、off-axis位置でスパッタリングを行うことにより、基板への負イオンや電子の衝撃が減少し、逆スパッタリングおよび基板温度の上昇に基づく組成変動が抑えられ、超伝導特性が大幅に向上することを示した。

次に、従来のファーネスアニールに代わるRTA (rapid thermal annealing) 法による結晶化プロセスを確立し、960℃、2分の酸素雰囲気中アニールにより、MgO基板上にc軸配向した低T<sub>c</sub>超伝導相を作成することに成功した。

プラズマ陽極酸化による酸素欠損量の制御可能性についても検討し、電界印加による酸素イオン導入の効果も確認されたが、薄膜表面へのCuOの析出と酸素イオン衝撃による結晶性の低下が支配的に起こり、その効果は小さいことを示した。

また、AuおよびAg基板上へのYBCO薄膜の作成を行い、近接効果による超伝導特性の改善が見られた。

最後に、電子プローブマイクロアナライザによるYBCO薄膜中のCuの結合状態の分析を行い、Cuの価数が $L\beta/L\alpha$ の値に反映されていることを示した。

## 第5章 有機金属気相堆積法によるBi-Sr-Ca-Cu-O薄膜の作成

### 5.1 はじめに

スパッタリング法による超伝導薄膜作成プロセスでは、超伝導性を得るために成膜後に酸素雰囲気中での900℃程度の高温アニールを必要とした。このプロセス最高温度は、成膜中に基板加熱を行うことで550～750℃までは下げることができ、in-situで超伝導薄膜も作成可能である。しかし、将来におけるデバイス応用を考えた場合、スパッタリング法では多元系における精密な組成制御や高い酸素分圧下での成膜が困難であるなど、問題も多い。

これに対して、CVD (chemical vapor deposition) 法は、スパッタリング法を始めとするPVD (physical vapor deposition) 法に比べて、以下のような優れた特長を有している。

- (1) CVD原料は、一般に高い化学エネルギー状態にあるため、低温成膜の可能性が高い。
- (2) 多元系薄膜の作成において、組成制御が容易である。
- (3) 多層膜の作成において、原子層オーダーの急峻な界面を実現することも可能である。
- (4) PVD法に比べて高い圧力下での成膜が行えるため、高濃度の酸素雰囲気中での酸化膜作成を行うこともできる。
- (5) 適切な基板とCVD原料との組み合わせによっては、選択的な成長の可能性もある。
- (5) 高速成膜が可能である。
- (6) 装置の大型化が容易であり、大面積の薄膜作成にも対応できる。

したがって、高品質の超伝導薄膜の作成プロセスとしてのCVD法には大きな期待が持たれる。BSCCOはYBCOに比べて超伝導転移温度が110Kと高く、液体窒素温度での使用を考えた場合、動作マージンを大きく設計できる。このため、CVD法による薄膜作成プロセスの検討に当たってはBSCCOを選択した。





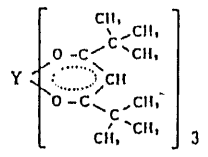
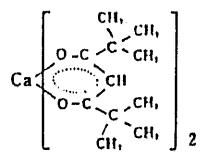
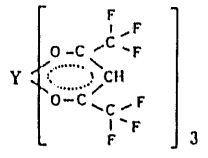
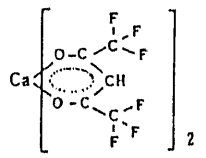
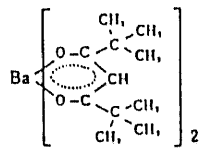
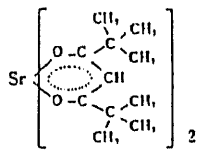
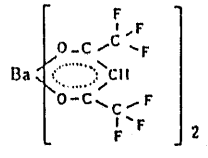
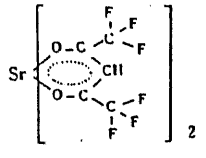
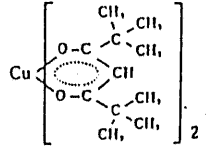
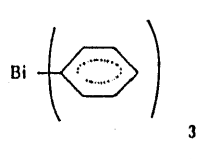
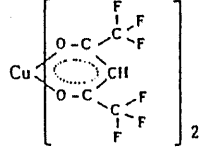
ガスソース材料		構造式	ガスソース材料		構造式
tris(dipivaloylmethanato) yttrium (III)	Y(DPM) <sub>3</sub>		bis(dipivaloylmethanato) calcium (II)	Ca(DPM) <sub>2</sub>	
tris(hexafluoroacetylacetonato) yttrium (III)	Y(HFA) <sub>3</sub>		bis(hexafluoroacetylacetonato) calcium (II)	Ca(HFA) <sub>2</sub>	
bis(dipivaloylmethanato) barium	Ba(DPM) <sub>2</sub>		bis(dipivaloylmethanato) strontium	Sr(DPM) <sub>2</sub>	
bis(hexafluoroacetylacetonato) barium	Ba(HFA) <sub>2</sub>		bis(hexafluoroacetylacetonato) strontium	Sr(HFA) <sub>2</sub>	
bis(dipivaloylmethanato) copper (II)	Cu(DPM) <sub>2</sub>		triphenyl bismuth	Ph <sub>3</sub> Bi	
bis(hexafluoroacetylacetonato) copper (II)	Cu(HFA) <sub>2</sub>				

図 5 - 1 酸化物高温超伝導体用の有機金属原料

なく、その性質はよくわかっていない。このため、まず選択した各原料について熱分析を行い、その気化特性を調べた。熱分析法は、温度を定速で昇温／降温させながら試料の物性を連続的に測定する方法であり、その代表的なものとして、試料を一定速度で加熱しながらその重量変化を連続的に測定する熱重量法 (TG : thermogravimetry) と、定速での昇温／降温下で試料と基準物質との熱挙動の差によって生じる温度差を時間または温度に対して測定する示差熱分析 (DTA : differential thermal analysis) がある。TG 曲線の測定結果を図 5 - 2 に示す。Bi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、Ca (DPM)<sub>2</sub>、Cu (DPM)<sub>2</sub>では、温度上昇に伴い、それぞれ 150 °C、200 °C、100 °C 付近からの蒸発による急激な質量減少が見られ、ほぼ完全に気化した。しかし、Sr (DPM)<sub>2</sub>では、100 °C 付近に不純物として含まれた水または有機溶剤などの蒸発によるものと思われる質量減少が見られ、250 °C 付近からの蒸発による急激な質量減少によっても完全には気化せず、かなりの未蒸発分を含んでいる。

### 5.3 装置構成の検討

作製した MOCVD 装置の概要を図 5 - 3 に示す。

Bi (ph)<sub>3</sub>、Sr (DPM)<sub>2</sub>、Ca (DPM)<sub>2</sub>、Cu (DPM)<sub>2</sub>の各有機金属原料はステンレス製のバブラに充填されている。これらの原料はすべて固体であるため、マントルヒータによりバブラを加熱し、気化させる。各バブラにはマスフローコントローラにより流量制御された高純度 Ar ガスをキャリアガスとして流し、独立に原料ガスを反応管へ供給する。

キャリアガスおよび原料ガスの供給ラインはヒータにより加熱され、高温に保持されている。キャリアガスの加熱は、原料の安定した蒸発を目的として行った。また、原料ガスの供給ラインの温度は、バブラの加熱温度よりも高く設定し、さらに断熱にも細心の注意を払って、原料の再凝固による損失および配管の閉塞を防いだ。ステンレス製の配管は、熱伝導を改善するために Al 箔で覆った上に、石英リボンヒータを巻いて加熱を行い、さらにアルミガラステープ、ガラスウールの積層によって断熱を行った。

反応炉は、横型抵抗加熱炉を用いたホットウォール型であり、1ゾーン構成として、原料ガスの分解、酸化剤との混合を局所的に行わせることにより利用効率

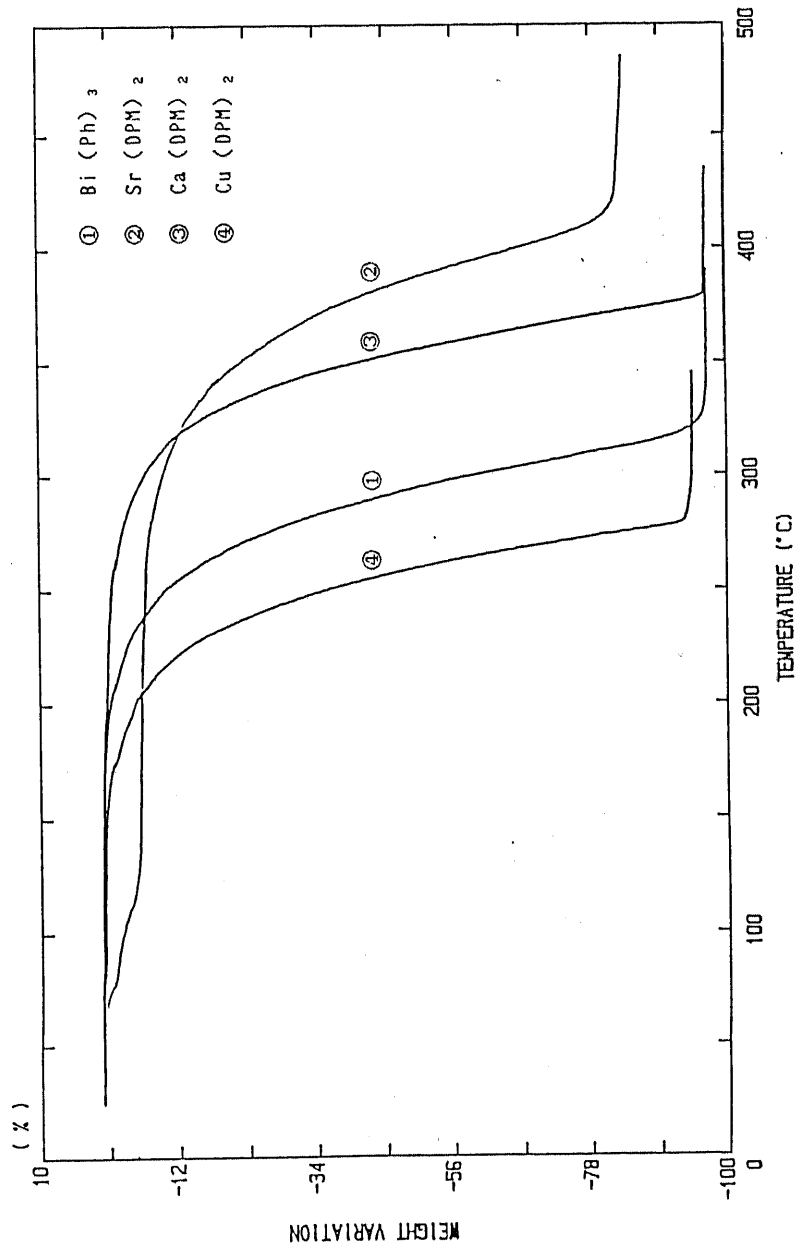


図 5 - 2 有機金属原料の熱分析結果

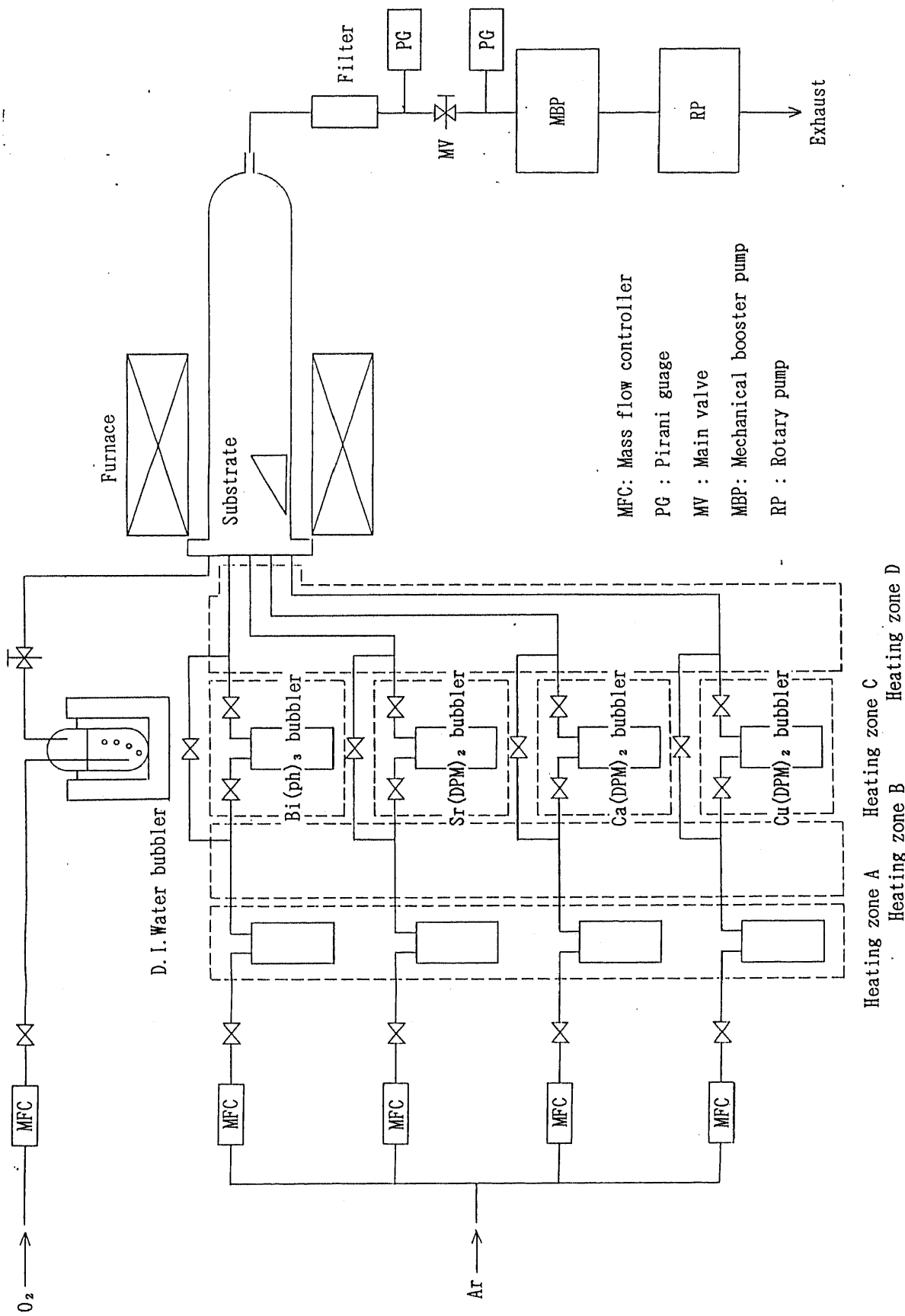


図 5 - 3 M O C V D 装置の構成

を高め、基板上での反応が供給律速とならないようにした。各原料ガスは石英反応管に導入されると分解し、これらとは独立に酸化剤として導入された高純度  $O_2$  ガスと反応して、石英製ポート上に置かれた  $MgO$  基板上へ堆積する。また、酸化を促進するために、純水を  $O_2$  ガスでバブリングして、反応管へ  $H_2O$  を導入することも行った。純水バブラは、恒温槽により温度制御を行うとともに、突沸を防ぐために反応炉との間に設けた圧力調整バルブにより、バブラ内の圧力を調整した。

排気系は、メカニカルブースターポンプと油回転ポンプにより構成され、到達真空度は  $\sim 10^{-3}$  Torr である。成膜は、 $1 \sim 10$  Torr の減圧雰囲気で行い、原料ガスの流速を高め、分子の平均自由行程を大きくすることで、膜厚の均一性を図るとともに、原料バブラでの蒸発を安定化させた。

MOCVD 法では石英反応管の形状、特に原料ガスの導入方法と、石英ポートの形状が成膜条件として大きく影響するため、それぞれ、数種類の形状について検討を行い、最終的な仕様を決定した。

#### 5.4 BSCCO 薄膜の組成制御

BSCCO 薄膜の成膜におけるパラメータには、バブラ温度、キャリアガス流量、 $O_2$  ガス流量、キャリアガス配管温度、原料ガス配管温度、反応炉温度プロフィール、基板温度、ガス圧など非常に多く、これらをすべて最適化することは困難である。そこで、本研究では、特にバブラ温度と基板温度を制御パラメータとした成膜を行い、BSCCO の 80 K 相 ( $Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2$ ) の作成を試みた。

基板は、 $MgO(100)$  ( $5 \times 10 \text{ mm}^2$ ) の単結晶基板を、トリクロロエチレン、アセトン、エタノール、超純水で各 5 分間、超音波洗浄を行った後、窒素ガスによりブロー乾燥させて用いた。また、 $HCl : H_2O_2 = 90 : 10$  の混合液による表面処理も行った。いずれの場合も、基板は同時に 5 枚チャージし、 $800 \sim 900^\circ\text{C}$  で加熱してから成膜を行った。

成膜は、次のような手順で行った。

- (1)  $\sim 10^{-3}$  Torr まで系全体の真空引きを行う。
- (2) 反応管、原料ガス配管を所定の温度まで加熱する。

- (3) Ar ガスを流しながらバブラとキャリアガス配管の昇温を行う。このとき、反応管には原料ガスが供給されており、基板上への堆積の影響を等しくするため、昇温時間は70分と固定した。
- (4) O<sub>2</sub>ガスを流し、圧力を2 Torr に調整して、成膜を開始する。
- (5) 1～3時間の成膜を行った後、O<sub>2</sub>ガスを止め、成膜を終了する。
- (6) 反応炉を切り、Arガスを流しながら、バブラの降温を行う。

まず、酸化剤としてO<sub>2</sub>ガスを用いて作成されたBSCCO薄膜の一例を以下に示す。表5-1に示した成膜条件により作成された薄膜は、常温で導電性を示したが、抵抗の温度依存性は半導体的であり、超伝導相の形成は認められなかった。EPMAにより組成分析を行った結果、Bi : Sr : Ca : Cu = 0.88 : 6.61 : 37.4 : 55.1であり、非常にCa、Cuリッチな薄膜であった。また、薄膜表面のSEM観察(図5-4)から、微結晶から成るポーラスな薄膜であり、結晶化があまり進行しておらず、酸化が十分に生じていないことが示唆された。

そこで、酸化反応の促進を図るために、温度制御された純水をO<sub>2</sub>ガスでバブラリングすることで、反応管にH<sub>2</sub>Oを導入することを試みた。バブラ温度と基板温度をパラメータとして成膜を行い、EPMAによる組成分析結果をバブラ温度にフィードバックさせながら実験を進めた。しかし、1つの元素のバブラ温度を変化させると、薄膜組成はマトリクス的に変化し、単純なバブラ温度の関数とはならないことがわかった。この原因の1つに、各元素(Bi、Sr、Ca、Cu)の反応管内での流れ方向の分布が異なっていることが挙げられる。図5-5に薄膜組成(重量%)の基板位置依存性の一例を、対応する基板温度とともに示す。この依存性は、バブラ温度を変化させることで容易に変化し、薄膜組成の制御を困難にしている。

検討を重ねた結果、表5-2に示した成膜条件により、基板温度800℃でBi : Sr : Ca : Cu = 2.00 : 1.75 : 1.09 : 2.33の組成の薄膜が作成できることをつきとめ、80K相の化学量論組成からのずれを、約20%以下に抑えることができた。SEM観察によると、図5-6(a)に示すような平板状のBSCCOマトリクス上に不純物の析出した構造であることがわかった。また、この薄膜のX線回折パターン(図5-7(a))には、MgO基板上にc

---

• Gas source	-----	Bi: Bi(ph) <sub>3</sub> Sr: Sr(DPM) <sub>2</sub> Ca: Ca(DPM) <sub>2</sub> Cu: Cu(DPM) <sub>2</sub>
• Bubbler temperature	-----	Bi: 110°C Sr: 295°C Ca: 250°C Cu: 130°C
• Carrier gas	-----	Ar
• Carrier gas flow rate	-----	50sccm 150sccm 150sccm 50sccm
• Carrier gas line temperature	-----	A: 80°C B: 80°C
• Source gas line temperature	-----	C: 320°C D: 325°C
• Oxygen gas flow rate	-----	50sccm
• Substrate temperature	-----	940~965°C
• Total pressure	-----	2Torr
• Deposition time	-----	60min

---

表 5 - 1 B S C C O 薄膜の成膜条件 ( I )



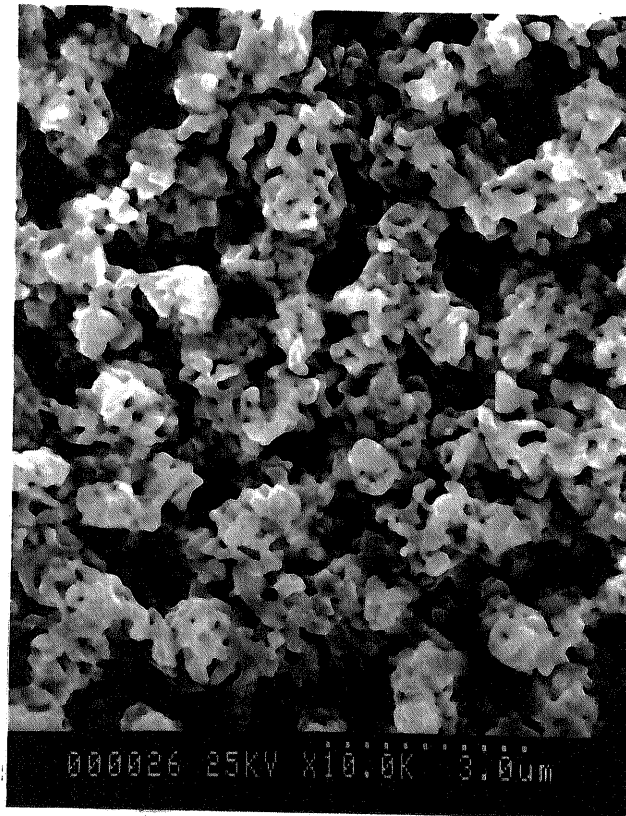
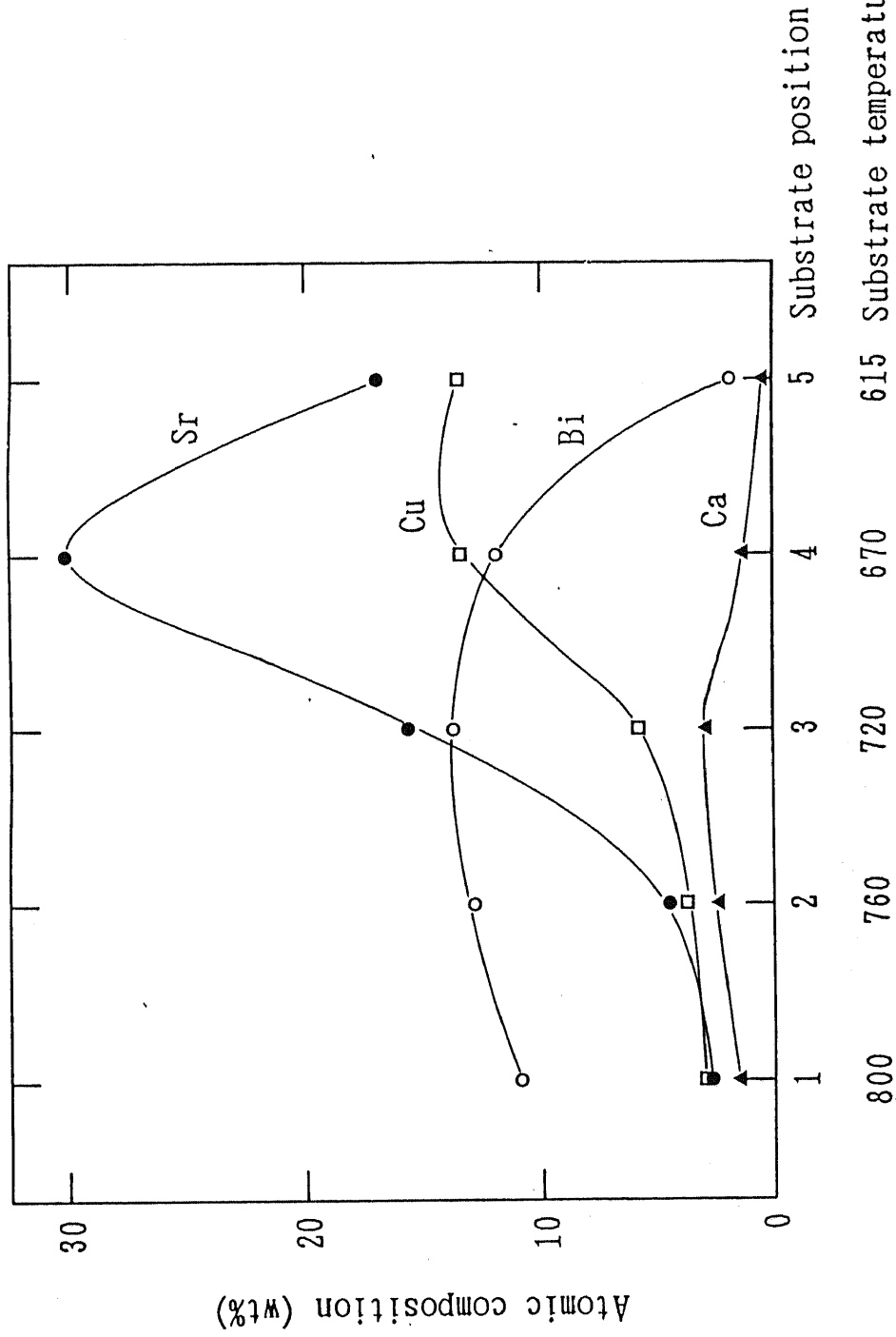


図 5 - 4 MOCVD 法により作成された  
BSCCO 薄膜の SEM 写真



← Gas flow direction

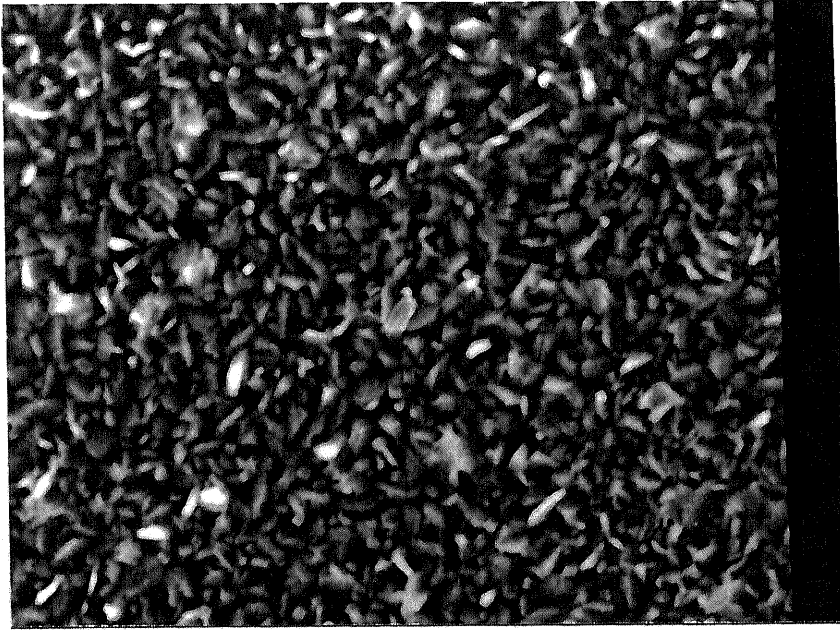
図 5 - 5 薄膜組成の基板位置 (基板温度) 依存性

---

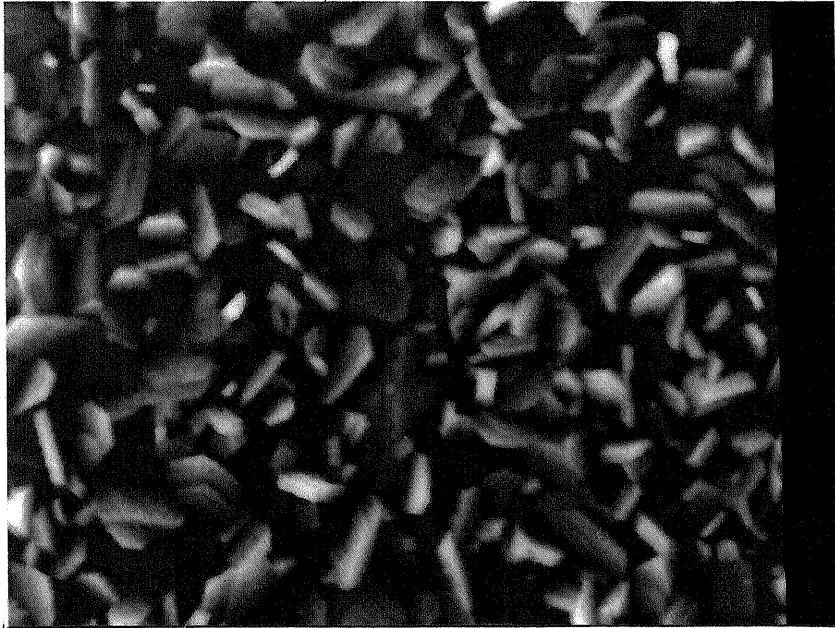
• Gas source -----	Bi: Bi(ph) <sub>3</sub> Sr: Sr(DPM) <sub>2</sub> Ca: Ca(DPM) <sub>2</sub> Cu: Cu(DPM) <sub>2</sub>
• Bubbler temperature -----	Bi: 110°C Sr: 260°C Ca: 240°C Cu: 130°C
• Carrier gas -----	Ar
• Carrier gas flow rate -----	100sccm 100sccm 100sccm 100sccm
• Carrier gas line temperature -----	A: 100°C B: 100°C
• Source gas line temperature -----	C Bi: 140°C Sr: 290°C Ca: 290°C Cu: 140°C D Bi: 140°C Sr: 290°C Ca: 290°C Cu: 160°C
• Oxygen gas flow rate -----	100sccm
• D. I. Water bubbler temperature -----	60°C
• Substrate temperature -----	800°C
• Total pressure -----	2Torr
• Deposition time -----	180min

---

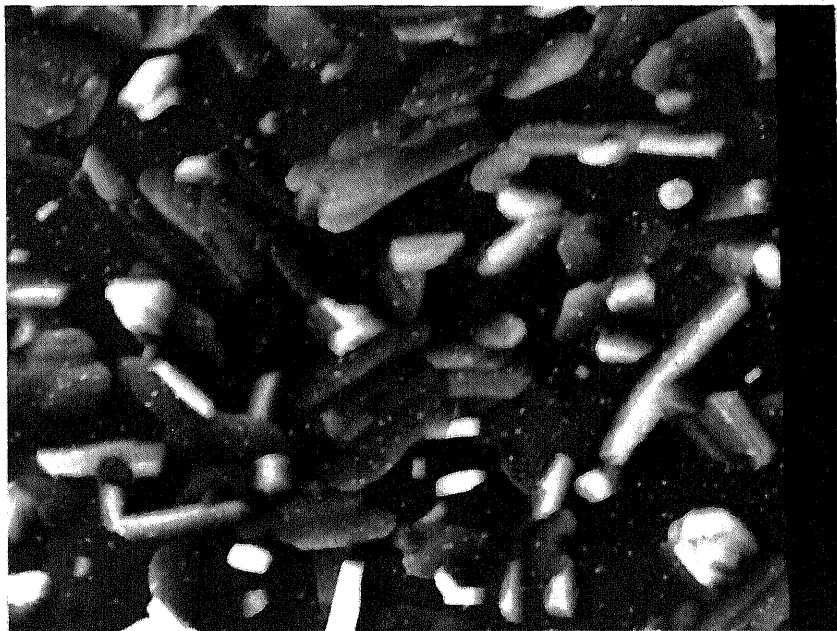
表 5 - 2 B S C C O 薄膜の成膜条件 ( II )



(c) 基板温度 720°C



(b) 基板温度 760°C



(a) 基板温度 800°C

図 5-6 MOCVD法により作成されたBSCCO薄膜のSEM写真

軸配向した8 K相 (c軸長: 2.46 nm) とCuO (111) からの回折ピークが強く観測された。さらに、この薄膜の抵抗の温度依存性は金属的に変化した、15 K以上では $T_{0.1}$ は観測されなかった。以上の結果から、図5-6で見られた平板上の結晶はBSCCOの8 K相であり、CuOが不純物として析出しているものと同定した。薄膜組成が、80 K相のほぼ化学量論比にあるにも関わらず、8 K相の成長しか見られなかった原因として、CVD法におけるBSCCOの結晶成長にCuOがフラックス的に作用していることが考えられる。図5-7 (b)、(c)には、基板温度 (b) 760 °C、および (c) 720 °Cで成膜を行ったBSCCO薄膜のX線回折パターンを示した。CuOの成長に伴い、8 K相が成長していく様子が見られ、80 K相の成長には、Cuリッチな組成が必要であると思われる。

最後に、図5-3に示した装置に、以下の3点の改良を加えたMOCVD装置を作製し、YBCO薄膜の成膜の検討を行った。

- (1) バブラー反応炉間のコンダクタンスを向上させ、原料の蒸発をさらに安定化させる、
- (2) 原料ガスの供給ラインの温度分布を少なくし、原料ガスの輸送効率をさらに上げるために、バブラー反応炉間をできるだけ短く構成する。
- (3) バブラー反応炉間にバイパスバルブを設けることで、バブラの昇温・降温時の原料ガスの排気系を確保し、排気側と反応炉側とのバルブの切り換えにより、原料ガスの急峻なオン・オフを実現する。

表5-3に示した条件により成膜を行い、Y : Ba : Cu = 1.00 : 2.01 : 6.25の、かなりCuリッチな組成の薄膜を得た。常温での抵抗は高い値を示したため、900 °C、1時間の酸素雰囲気中アニールを行った。その結果、図5-8に示すように、 $T_{0.1}$ が79.4 K、 $T_{0.01}$ が32.5 Kの超伝導薄膜を作成することに成功した。

## 5.5 第5章のまとめ

第5章では、MOCVD法によるBSCCO薄膜の作成について検討を行った。まず有機金属原料としてBi (ph)<sub>3</sub>、Sr (DPM)<sub>2</sub>、Ca (DPM)<sub>2</sub>、Cu (DPM)<sub>2</sub>を選定した。これらの物質については、飽和蒸気圧や熱分解時の

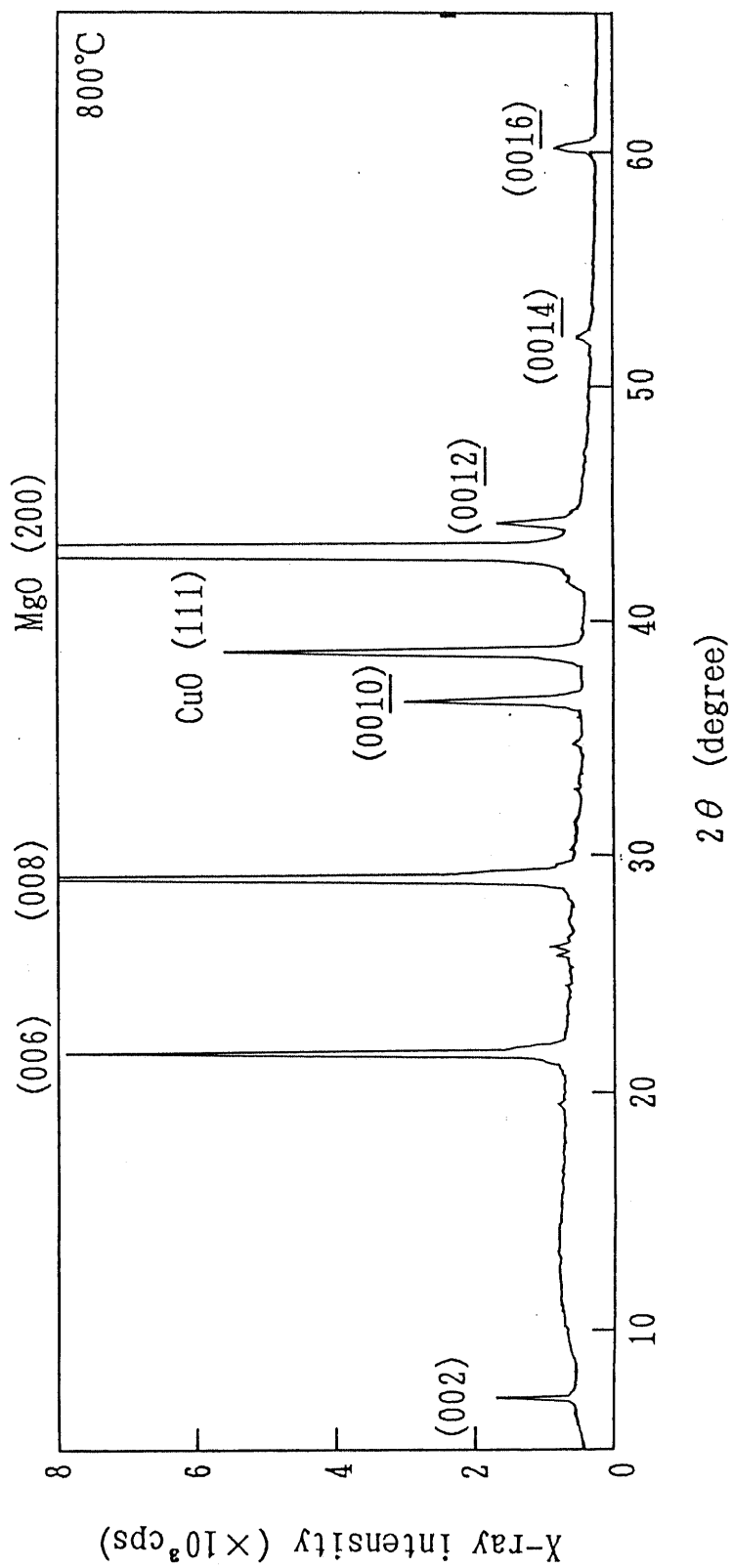


図 5 - 7 MOCVD法により作成されたBSCCO薄膜のX線回折パターン  
 (a) 基板温度800°C

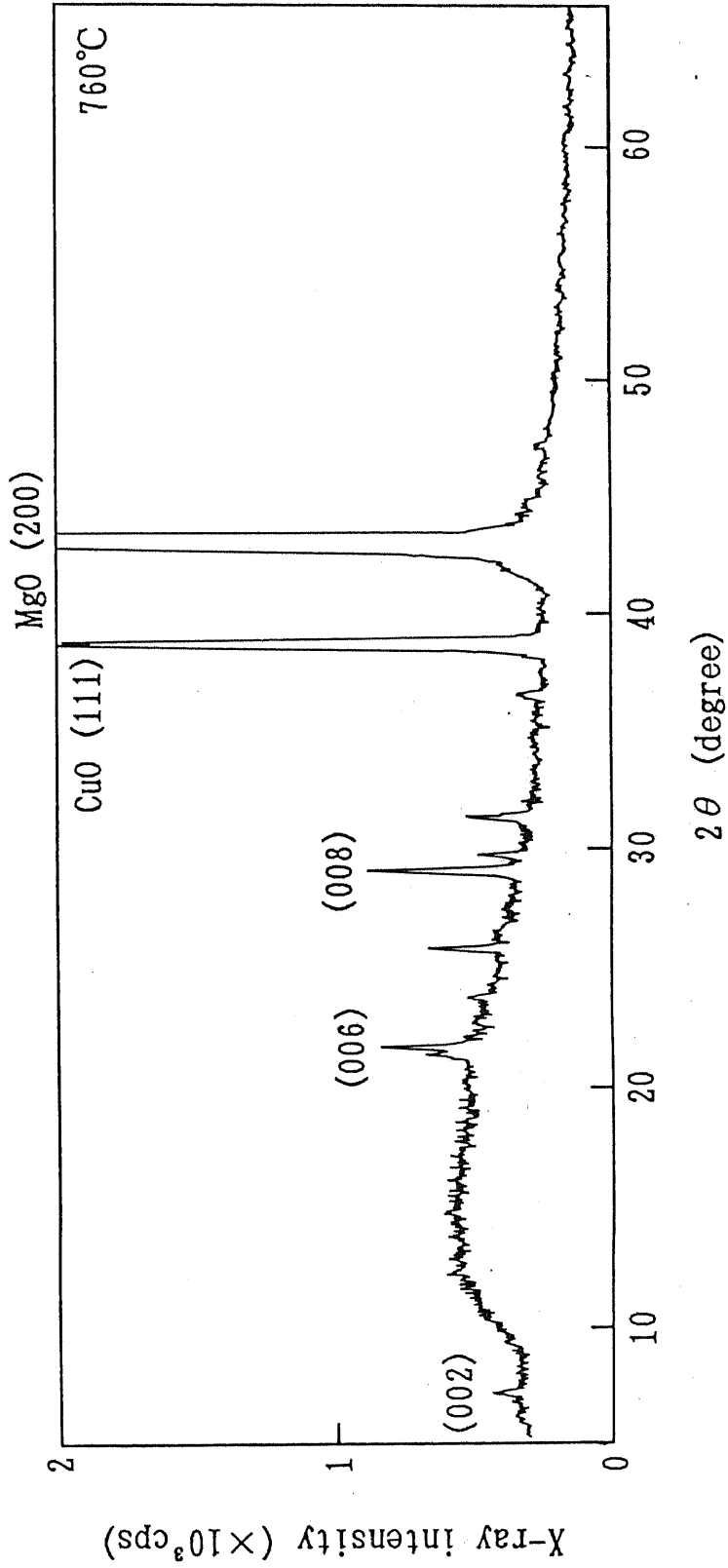


図5-7 MOCVD法により作成されたBSCCO薄膜のX線回折パターン  
 (b) 基板温度760°C

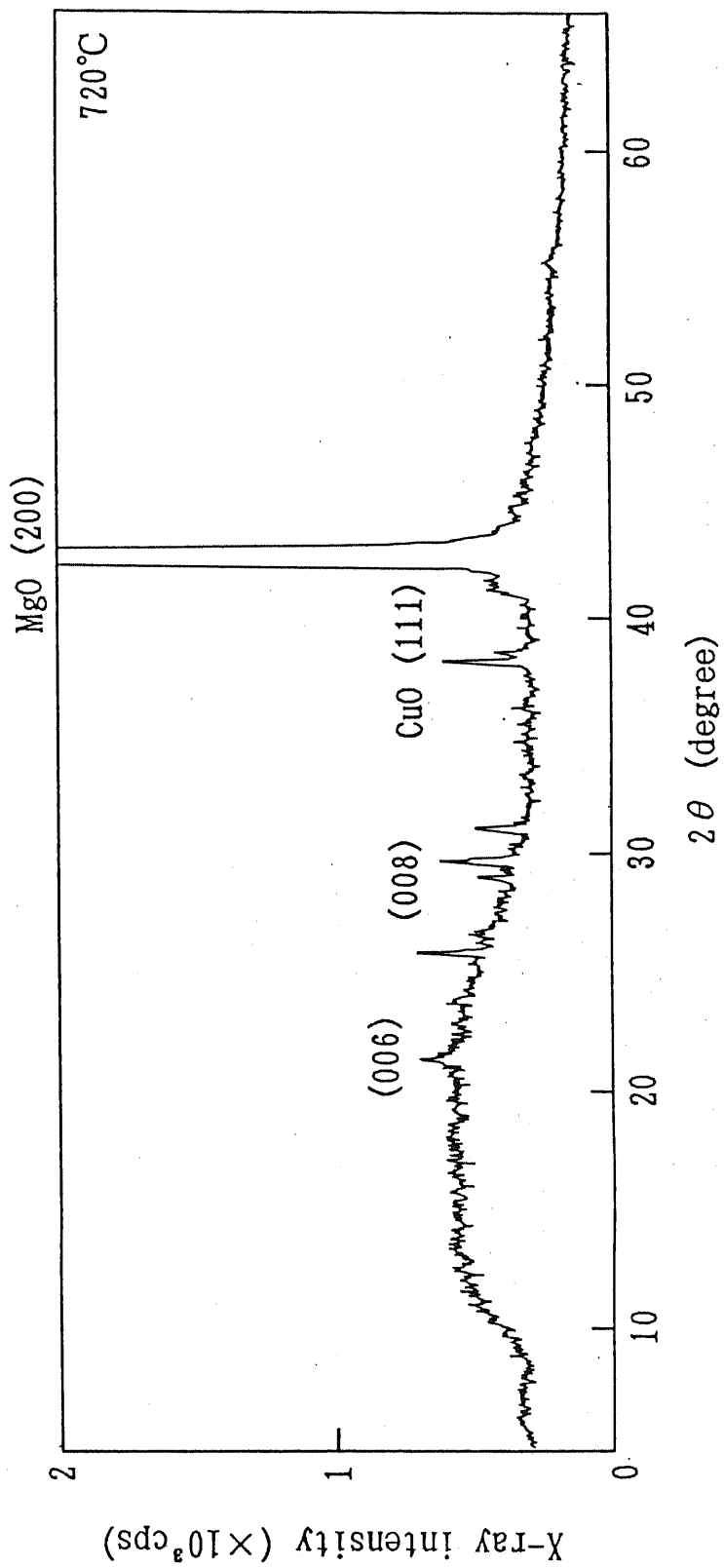


図5-7 MOCVD法により作成されたBSCCO薄膜のX線回折パターン  
(c) 基板温度720°C



---

• Gas source	-----	Y : Y(DPM) <sub>3</sub> Ba: Sr(DPM) <sub>2</sub> Cu: Cu(DPM) <sub>2</sub>
• Bubbler temperature	-----	Y : 115°C Ba: 270°C Cu: 115°C
• Carrier gas	-----	Ar
• Carrier gas flow rate	-----	100sccm 100sccm 100sccm
• Carrier gas line temperature	-----	A: 120°C B: 150°C
• Source gas line temperature	-----	C Y : 200°C Ba: 300°C Cu: 200°C D Y : 330°C Ba: 350°C Cu: 330°C
• Oxygen gas flow rate	-----	300sccm
• Substrate temperature	-----	700°C
• Total pressure	-----	2Torr
• Deposition time	-----	60min
• Cooling atmosphere	-----	O <sub>2</sub> , 3Torr

---

表 5 - 3 Y B C O 薄膜の成膜条件

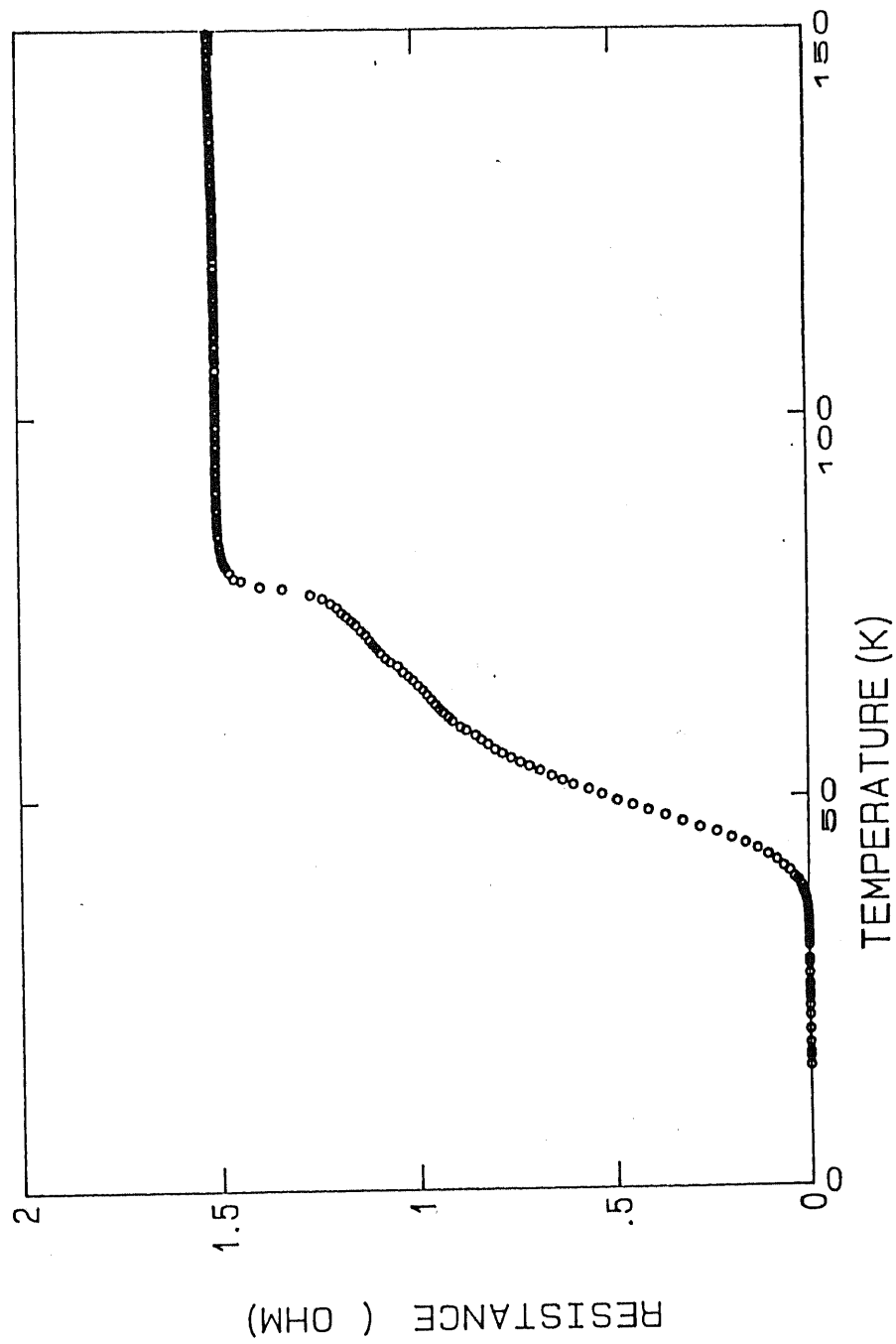


図5-8 MOCVD法により作成されたYBCO薄膜の抵抗-温度特性

挙動などのデータが少ないため、その気化特性を熱重量分析により調べた。

次に、作製したMOCVD装置の構成について、特に配慮した点を中心に述べた。

このMOCVD装置により、バブラ温度と基板温度をパラメータとして成膜を行い、さらに、酸化促進剤として、純水を $O_2$ ガスでバブリングして、反応管へ $H_2O$ を導入することを行った結果、80 K相の化学量論組成からのずれが約20%以下のBSCCO薄膜の成膜に成功した。しかし、X線回折パターンからは、MgO基板上にc軸配向した8 K相とCuOからの回折ピークが強く観測された。また、基板温度の上昇とともに、CuOの成長に伴った8 K相の成長が見られ、CVD法におけるBSCCOの結晶成長にCuOがフラックス的に作用している可能性を指摘した。

さらに、BSCCO薄膜での検討を生かしたMOCVD装置を作製し、YBCO薄膜の成膜を行った。その結果、成膜後900℃、1時間の酸素雰囲気中アニールにより、 $T_c$ が79.4 K、 $T_{c2}$ が32.5 Kの超伝導薄膜を作成することに成功した。

## 第6章 結論

1986年のBednorzとMullerによる、 $\text{La-Ba-Cu-O}$ 系の発見に始まる酸化物高温超伝導体の研究は、液体窒素温度を越える超伝導転移温度 $T_c$ を有する $\text{Y-Ba-Cu-O}$  ( $\text{YBCO}$ )系、 $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  ( $\text{BSCCO}$ )系、 $\text{Tl-Ba-Ca-Cu-O}$ 系の出現により、その実用化を目指した応用研究に大きな期待が寄せられるようになった。本研究は、酸化物高温超伝導体の半導体集積回路への応用の可能性を検討することを目的とし、高品質な $\text{YBCO}$ および $\text{BSCCO}$ の超伝導薄膜を作成するためのプロセスと作成された薄膜の評価に関する研究を行ったものである。

まず、薄膜の分析・評価手法についての検討を行い、①走査型電子顕微鏡による表面モフォロジーの観察、②誘導結合型プラズマ発光分光分析および電子プローブマイクロアナライザによる組成の定性・定量分析、③粉末X線回折による結晶性と配向性の評価、④抵抗-温度特性、交流帯磁率-温度特性、電流-電圧特性による電気的特性の評価を確立した。

$\text{YBCO}$ は、成膜を高周波スパッタリング法により行い、結晶化と酸素欠損量の制御を目的とした酸素アニールにより、70 K以上の $T_c$ を持った超伝導薄膜を再現性良く得られるプロセス(狭ギャップスパッタリング法)を確立した。この方法は、ターゲット-基板間距離が通常の装置と比較して十分に短い領域でスパッタリングを行うものである。一般に、化合物のスパッタリングでは、薄膜組成はターゲット組成からのずれを生じるが、狭ギャップスパッタリング法を用いることにより、ターゲット-基板間距離の減少に伴い、薄膜組成が大幅に改善され、ターゲット組成に漸近することを示した。さらに、この現象がスパッタされた粒子が受ける散乱の減少によるものであることを示した。

表面モフォロジーのアニール温度による変化を調べ、98.0°C、60分のアニールにより、表面が比較的平坦で、結晶粒が良好に接触した薄膜(膜厚約1  $\mu\text{m}$ )

が得られることを見いだした。この薄膜の零抵抗温度  $T_{0}$  は 77.4 K であり、超伝導遷移幅が 1.7 K と非常にシャープな超伝導転移を示した。

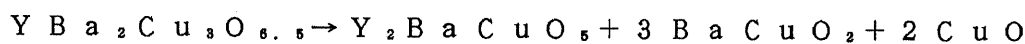
薄膜化を進めると、薄膜組成がスパッタリング時間に依存して変化するため、膜厚が 300 nm 以下になると、 $T_{0}$  が急激に低下することがわかった。この薄膜組成のスパッタリング時間依存性が、選択スパッタリングの機構によるものではなく、基板温度のスパッタリング時間依存性にあることを明らかにした。この結果をもとに、スパッタリング条件の検討を行い、数  $\mu$ m 程度の結晶粒が良好に接触し、比較的平坦な表面を有する膜厚 200 nm の超伝導薄膜を作成することに成功した。 $T_{0}$  は 80.2 K であり、超伝導遷移幅も 1.9 K と非常にシャープで、ほぼ単一の超伝導相から形成された均質な薄膜である。

超伝導特性の基板依存性の検討から、YBCO に対する基板材料としては、MgO が最適であることを示した。

超伝導遷移幅と、300 K と超伝導開始温度  $T_{onset}$  での抵抗比の間に相関があることを示し、これが酸化物高温超伝導体におけるピン止め力の弱さによるものであることを指摘した。

次に、基板をターゲットに対して垂直 (off-axis 位置) に保持して、スパッタリングを行うことで、イオンや電子の衝撃による基板温度の上昇と逆スパッタリングによる組成変動が抑えられ、超伝導特性が大幅に改善されることを示した。

高温プロセスを最小限に抑えることで、集積回路への応用を指向したプロセスとして、赤外線イメージ炉を用いた RTA (rapid thermal annealing) による結晶化プロセスを確立した。960 °C、2 分のアニールにより、MgO 基板上に c 軸配向した YBCO の低  $T_c$  相を結晶化させることに成功した。980 °C 以上のアニールを行うと、



で表される分解反応が生じ、生成物の蒸発が見られた。

また、膜厚 100 nm の  $ZrO_2$  膜をバッファ層として用い、940 °C、5 秒 - 500 °C、5 分のアニールを行うことで、Si 基板上にも超伝導膜 ( $T_c \sim 10$  K) を成膜できることを示した。

YBCO 薄膜中の酸素量は、その超伝導特性と密接に関係していることから、

酸素欠損量の制御をプラズマ陽極酸化法により試みた。酸化に伴う超伝導特性の改善もわずかに観測されたが、結晶粒表面へのCuOの析出による組成ずれと、酸素イオン衝撃による結晶性の低下が支配的であり、全体として超伝導特性は大幅に劣化した。

金属基板上への成膜を検討し、AuまたはAgを基板に用いることで、超伝導特性を大きく劣化させることなく、超伝導薄膜を作成できることを示した。

$T_{onset}$ は、超伝導近接効果による6~8Kの上昇が観測された。

電子プローブマイクロアナライザによる状態分析をYBCO薄膜に適用し、Cuの結合状態(価数)が、Cuの特性X線の強度比 $L\beta/L\alpha$ に反映していることを示した。また、YBCO薄膜の抵抗率が、窒素アニール時間にほぼ比例して増加することから、この方法により酸素欠損量を増加させる方向への制御が可能である。

BSCCOについては、多元系における精密な組成制御や高酸素分圧下での成膜などに特長を持つ、有機金属気相堆積(MOCVD)法による成膜を検討した。Bi(Ph)<sub>3</sub>、Sr(DPM)<sub>2</sub>、Ca(DPM)<sub>2</sub>、Cu(DPM)<sub>2</sub>を有機金属原料として用いた、ホットウォール型MOCVD装置による減圧下での成膜を行い、成膜条件の探索を行った。純水をO<sub>2</sub>ガスでバブリングし、酸化を促進させることで、80K相の化学量論組成からのずれが約20%以下のBSCCO薄膜を成膜できた。しかし、X線回折パターンとSEM観察からは、MgO基板上にc軸配向した平板状の8K相とCuOの生成が確認された。BSCCOの結晶成長において、CuOがフラックス的に作用していることが考えられる。

また、同様な方法によりYBCO薄膜の作成も試み、成膜後、900℃、60分の酸素アニールを行うことで、 $T_{onset}$ が79.4K、 $T_{end}$ が32.5Kの超伝導薄膜を作成することに成功した。

## 謝 辞

本研究をまとめるにあたり、懇切丁寧に御指導頂き、終始暖かい目で見守って下さった菅野卓雄教授に深く感謝致します。また、日頃から適切な御助言と励ましを頂いた岡部洋一教授、浅田邦博助教授に心から感謝致します。

大韓民国・電子通信研究所 ( E T R I ) の兪炯濬氏は、研究員として過ごされた約1年の期間、共同研究者として公私共にお世話になりました。また、修士課程1年の杉浦政幸氏、西川剛志氏、卒論生の網隆明氏、鈴木啓之氏、菅沼伸一氏、武山泰久氏、濱田基嗣氏には、同じ超伝導グループとして実験・測定を手伝って頂きました。この場を借りて深く感謝致します。

走査型電子顕微鏡は東京大学工学部総合試験所電子顕微鏡室の安達充宏助手に、エネルギー分散型電子プローブ・マイクロアナライザは同じく選鉱第2試験室の大塚滋助手に、粉末X線回折は同じく強力X線実験室の小野勝男助手にそれぞれ大変お世話になりました。皆様の御指導と御協力に感謝致します。

さらに、終始暖かい励ましと御助言を頂いた新井夫差子助手、北川学技官、鈴木伸一技官を始めとする菅野・岡部・浅田研究室の皆様にも心から感謝致します。

## 参考文献

- 1) A.W.Sleight, J.L.Gillson and P.E.Bierstedt, Solid State Commun., 17, 27 (1975).
- 2) J.R.Gavaler, Appl.Phys.Lett., 23, 480 (1973).
- 3) J.Bardeen, L.N.Cooper and J.R.Schrieffer, Phy.Rev., 108, 1175 (1975).
- 4) 内田慎一、田島節子、北沢宏一、田中昭二、固体物理、20、955、(1985).
- 5) J.G.Bednorz and K.A.Müller, Z.Phys., B64, 189 (1986).
- 6) H.Takagi, S.Uchida, K.Kitazawa and S.Tanaka, Jpn.J.Appl.Phys., 26, L123 (1987).
- 7) K.Kishio, K.Kitazawa, S.Kanbe, I.Yasuda, N.Sugii, H.Takagi, S.Uchida, K.Fueki and S.Tanaka, Chem.Lett., 429 (1987).
- 8) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, Phys.Rev.Lett., 58, 908 (1987).
- 9) H.Maeda, Y.Tanaka, F.Fukutomi and T.Asano, Jpn.J.Appl.Phys., 27, L209 (1988).
- 10) R.M.Hazen, L.W.Finger, R.J.Angel, C.T.Prewit, N.L.Ross, C.G.Hadidiacos, P.J.Heaney, D.R.Veblen, Z.Z.Sheng, A.Elali and A.M.Hermann, Phys.Rev.Lett., 60, 1657 (1988).
- 11) I.Izumi, H.Asano, T.Ishigaki, E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, N.Watanabe and T.Nishikawa, Jpn.J.Appl.Phys., 26, L649 (1987).
- 12) Y.Syono, M.Kikuchi, K.Oh-ishi, K.Hiraga, H.Arai, Y.Matsui, N.Kobayashi, T.Sasaoka and Y.Muto, Jpn.J.Appl.Phys., 26, L498 (1987).
- 13) E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, M.Ishii, T.Tanaka and K.Kato, Jpn.J.Appl.Phys., 26, L1156 (1987).
- 14) T.Kajitani, K.Kusaba, M.Kikuchi, N.Kobayashi, Y.Syono, T.B.Williams, and M.Hirabayashi, Jpn.J.Appl.Phys., 27, L587 (1988).
- 15) Y.Matsui, H.Maeda, Y.Tanaka and S.Horiuchi, Jpn.J.Appl.Phys., 27, L372 (1988).



- 16) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, E. Takayama-Muromachi, S. Takekawa and S. Horiuchi, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L827 (1988).
- 17) T. Hasegawa, K. Kishio, M. Aoki, N. Ooba, K. Kitazawa, K. Fueki, S. Uchida, and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L337 (1987).
- 18) G. W. Crabtree, J. Z. Liu, A. Umezawa, W. K. Kwok, C. H. Sowers, S. K. Malik, B. W. Veal, D. J. Lam, M. B. Brodsky and J. W. Downey, Phys. Rev., B36, 4021 (1987).
- 19) 岸尾光二, 長谷川哲也, 北沢宏一, 応用物理, 59, 554 (1990).
- 20) T. Hasegawa and K. Kitazawa, Jpn. J. Appl. Phys., 29, L434 (1990).
- 21) M. Tachiki and S. Takahashi, Phys. Rev., B38, 218 (1988).
- 22) P. W. Anderson, Science, 235, 1196 (1987).
- 23) H. Takagi et al., Proc. Yamada Conf. on Superconductivity, Sendai, Aug. 31-Sept. 3 (1987).
- 24) R. L. Barns and R. A. Laudise, Phys. Lett., 51, 1373 (1987).
- 25) T. T. M. Palstra, B. Batlogg, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett., 61, 1662 (1988).
- 26) U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort and J. Z. Liu, Phys. Rev. Lett., 62, 1908 (1989).
- 27) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1228 (1987).
- 28) E. W. Collings, Applied Superconductivity, Metallurgy, and Physics of Titanium Alloys, Vol. 1, 629 (Plenum Press, New York and London, 1985).
- 29) J. Heller, Thin Solid Films, 17, 163 (1973).
- 30) W. L. Patterson and A. Shirn, J. Vac. Sci. Technol., 4, 343 (1967).
- 31) S. Fuchino, K. Agatsuma, T. Ohara, K. Kaiho, H. Tateishi, T. IEE Japan, Vol. 110-A, No. 7, 409 (1990).
- 32) W. W. Lozier, Phys. Rev., 46, 268 (1934).
- 33) S. Y. Wu and N. F. Formigori, J. Appl. Phys., 39, 5613 (1968).

## 本研究に関する公表文献

- [ 1 ] 畝川康夫、兪 炯濬、網 隆明、菅野卓雄、『狭ギャップ・スパッタリングを用いたBa-Y-Cu-O酸化物超伝導薄膜の作製』、電学論 C、Vol.109、No.11、pp.769-776、1989年

## 本研究に関する研究発表

- [ 1 ] 網 隆明、畝川康夫、菅野卓雄、『狭ギャップスパッタリングによるY-Ba-Cu-O系酸化物超伝導体薄膜の作成』、信学技報、SCE88-1、pp.1-5、1988年
- [ 2 ] 畝川康夫、菅野卓雄、『Narrow Gap SputteringによるY-Ba-Cu-O系酸化物超伝導体薄膜の作製』、高温超伝導エレクトロニクス第1回研究発表会、1988年7月26日
- [ 3 ] 菅野卓雄、畝川康夫、兪 炯濬、網 隆明、『高温超伝導材料の集積回路への応用（Ⅰ）』、高温超伝導エレクトロニクス第2回研究発表会、pp.22-27、1989年1月13日
- [ 4 ] 畝川康夫、兪 炯濬、菅野卓雄、『狭ギャップ・スパッタリング法によるBYCO薄膜の作製』、第36回春季応物、3p-E-15、1989年
- [ 5 ] 菅野卓雄、畝川康夫、菅沼伸一、武山泰久、『高温超伝導材料の集積回路への応用（Ⅱ）』、重点領域研究「新超伝導工学」成果発表会、A03-4、pp.89-92、1990年1月23日
- [ 6 ] 畝川康夫、菅沼伸一、武山泰久、菅野卓雄、『狭ギャップ・スパッタリング法によるBYCO薄膜の作製（Ⅱ）』、第37回春季応物、29a-V-1、1990年
- [ 7 ] 菅野卓雄、畝川康夫、杉浦政幸、西川剛志、『高温超伝導材料の集積回路への応用（Ⅲ）』、重点領域研究「新超伝導工学」成果発表会、p.11、1990年8月23日

[ 8 ] 杉浦政幸、西川剛志、畝川康夫、菅野卓雄、『狭ギャップ・スパッタリング法によるBYCO薄膜の作製(Ⅲ)』、第37回秋季応物、27p-PB-6、  
1990年