高周波およびマイクロ波プラズマ励起 MOCVD 法 による YBaCuO 超電導薄膜の作製

正 員 藤 島 友 之 (熊本大)

准 員 吉 本 安 志 (熊本大)

正 員 蛭 原 健 治 (熊本大)

Preparation of YBaCuO Superconducting Thin Films by rf and Microwave Plasma-Enhanced MOCVD

Tomoyuki Fujishima, Member, Yasushi Yoshimoto, Associate, Kenji Ebihara, Member
(Kumamoto University)

Plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition (PE-MOCVD) method is developed for preparation of YBaCuO superconducting thin films. The discharge plasmas generated by using rf and microwaves are used to enhance decomposition of source materials of $Y(dpm)_3$, $Ba(dpm)_2$ and $Cu(dpm)_2$. The films are deposited under the conditions; total pressures of 0.6~5 Torr, O_2 contents of 0~30% and substrate temperatures of 500~650°C. Most of as-grown films prepared by the two techniques were porous and consisted of crystalline grains. After annealing at high temperatures, the films had c -axis orientations perpendicular to the substrate surface. The post-annealed films deposited by rf PE-MOCVD showed superconducting transition with zero-resistivity temperatures of 85~89 K. The excitation temperatures estimated from the spectral line intensity ratios showed weak dependence on process conditions of the PE-MOCVD. However, numbers and intensities of plasma emission spectral lines depended on the oxygen partial pressures and the plasma production technique such as rf and microwave discharge. The results indicate that the as-grown YBaCuO films prepared by the microwave PE-MOCVD method have smooth surface and superconducting property with c -axis orientations.

キーワード: PE-MOCVD, 酸化物超電導薄膜, YBaCuO, 高周波, マイクロ波, プラズマ

1. ま え が き

臨界温度 (T_c) が液体窒素温度の 77 K を超える YBaCuO 系酸化物超電導体が発見され, 更に臨界温度が 100 K を超える BiSrCaCuO 系, TlBaCaCuO 系の酸化物超電導体が報告されるに至り, 液体窒素温度で動作する超電導素子の実現の可能性が高くなった。このため, エレクトロニクス分野への超電導素子の応用が注目され, 酸化物高温超電導体を高品質な薄膜に加工する技術の開発が要求されている。

現在, 薄膜化技術としては, プラズマスパッタリ

ング法, レーザアブレーション法, 電子ビーム蒸着法や有機金属化学気相堆積 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition; MOCVD) 法が盛んに研究されている。これらの方法では, 堆積中に基板を 700~800°C という高温に維持するか, 成膜後に高温加熱処理 (ポストアニール) することが必要なため, 半導体上へ超電導薄膜を形成する際に半導体の特性劣化や超電導層への半導体元素の内部拡散が予想される。そこでプロセスの低温化が求められている。超電導薄膜を低温において形成する技術としてプラズマ励起有機金属化学気相堆積 (Plasma-enhanced MOCVD:

PE-MOCVD) 法が最近注目されている。この PE-MOCVD 法は、低温プラズマ中の電子のエネルギーにより原料ガスを分解するために、通常の熱分解法より低温での薄膜作製が可能であり、より低いプロセス温度での高品位な薄膜堆積の可能性を有している⁽¹⁾。また、大面積で、均質な薄膜を高い堆積速度で形成できると同時に、低圧 CVD 法がもつ操作性、量産性という特長も有している。

Bai らは、容量結合型高周波放電を用いた PE-MOCVD 法により、ポストアニール後、零抵抗臨界温度 $T_{c\text{ zero}}$ (以下、 T_{c0} と略記) が 78.5 K の YBaCuO 超電導薄膜を作製した⁽²⁾。Zhao らは、マイクロ波放電を用いた PE-MOCVD 装置を開発し、基板温度 570°C で酸化ガスとして N_2O を用いることにより $T_{c0} = 72$ K の Y 系超電導薄膜 (as-grown: ポストアニール処理なし) の作製⁽³⁾、基板温度 740°C における $T_{c0} = 85$ K の as-grown 薄膜作製⁽⁴⁾を行っている。更に、基板温度 660~680°C、1 気圧酸素雰囲気で、480°C のポストアニールにより $T_{c0} = 89$ K の YBaCuO 薄膜の作製にも成功している⁽⁵⁾。

著者らは、高周波プラズマおよびマイクロ波プラズマ励起 MOCVD 法を開発し、YBaCuO 超電導薄膜を作製してきた^{(6)~(10)}。容量結合型高周波放電は、アモルファスシリコン作製など広範囲なプラズマを利用した材料作製プロセスに採用されており、プラズマ特性や表面堆積反応などの基礎も明らかにされつつある。

この方式による超電導薄膜作製においては、基板はプラズマシースでおおわれており、高エネルギー粒子が膜表面に衝突し、堆積膜の組成を変化させるという問題が生ずる⁽¹¹⁾が、他方、基板表面層のみの加熱効果があるために、低温プロセスへの可能性もある。また、プラズマ源としてマイクロ波放電を用いる PE-MOCVD 法は、プラズマ中の高エネルギーイオンなどによる堆積膜への損傷を低減しながら有機金属原料の分解を促進でき、システムの構成も簡単である。この方法はプラズマ生成の原理上、プラズマは空間的に均質であるために、堆積した薄膜の成分組成や膜厚は比較的均一である。

そこで本論文においては、容量結合型高周波放電およびマイクロ波放電を用いた PE-MOCVD 法により YBaCuO 薄膜の作製を行い、堆積薄膜の特性とプロセス中のプラズマ特性の評価を行うことによって、両方式で堆積した薄膜の特性に現れる特異性や原料ガスのプラズマによる分解過程の解明を試みた。

2. 実験方法

<2・1> 高周波プラズマ励起 MOCVD 法 図 1 は容量結合型高周波 PE-MOCVD 装置の概略を示している。高周波発振器 (13.56 MHz, 1 kW) からの高周波電力は、整合回路、同軸ケーブルを経てチャンバ内の平行平板電極に供給され、高周波プラズマを発生させる。有機金属原料 [Y(dpm)₃, Ba(dpm)₂, Cu(dpm)₂; (dpm=dipivaloylmethanate, C₁₁H₁₉O₂)]

図 1 高周波 PE-MOCVD 装置
Fig. 1. An rf PE-MOCVD system.

表 1 高周波 PE-MOCVD 法による YBaCuO 薄膜堆積条件

Table 1. Deposition conditions for an rf PE-MOCVD.

Frequency	13.56 MHz		
rf Power	100 W		
Ambient Gas (Pressure)	Ar+O ₂ 0.4~3 Torr		
O ₂ Partial Pressure (O ₂ ratio)	0~500 mTorr 0~30 %		
Carrier Gas (Flow rate)	Ar, He (10~40 sccm : Y) (20~40 sccm : Ba) (10~40 sccm : Cu)		
Total Pressure	0.6~4 Torr		
Substrate	MgO(1 0 0), SrTiO ₃ (1 0 0)		
Substrate Temperature	500~650°C		
Deposition Time	45~60 min		
Metalorganic Materials	Y(dpm) ₃	Ba(dpm) ₂	Cu(dpm) ₂
Vaporized Temperature	120~220°C	210~300°C	120~200°C
Post-annealing	1 atm air, 800~890°C 10~30 min		

を三つの気化器（ステンレス鋼管，直径 7 mm，長さ 10 cm）に個別に封入し，それぞれ 120～220°C，210～300°C，120～200°C に加熱して気化させる。気化器内部で気化した原料は，Ar もしくは He キャリヤガスとともにチャンバ内の平行平板電極間に導入される。キャリヤガス流量は，それぞれ 10～40 sccm (sccm = standard cubic centimeter per minute)，20～40 sccm，10～40 sccm に設定し，反応チャンバ内の全圧力は 0.6～4 Torr (1 Torr = 133 Pa) に調整した。電極間に導入された原料は高周波プラズマによって分解され，電極上に設置した基板上に YBaCuO 薄膜を堆積する。基板としては MgO(100) と SrTiO₃(100) を使用し，基板温度を 500～650°C に加熱した。高周波 PE-MOCVD 法による YBaCuO 薄膜の堆積条件を表 1 に示す。本方法で作製した薄膜の膜厚は，1～6 μm であった。

〈2・2〉 マイクロ波プラズマ励起 MOCVD 法

図 2 にマイクロ波 PE-MOCVD 装置の概略を示す。マイクロ波発振器 (2.45 GHz，1.2 kW) からの電力は，方形導波管内を伝搬して導波管に垂直に挿入された石英放電管 (内径 46 mm，長さ 25 cm) に供給される。石英放電管内には，その上部より Ar または Ar/O₂ 混合ガスを導入しプラズマを発生させる。有機金属原料の気化やチャンバへの導入は，〈2・1〉節と同様である。原料ガスはダウンフロー型のマイクロ波プラズマにより分解され，薄膜を基板上に堆積する。堆積中の全圧力は，0.6～5 Torr の範囲であり，基板は，薄膜堆積中，温度を 500～650°C に維持した。マイクロ波 PE-MOCVD 法による YBaCuO 薄膜の堆積条件を表 2 に示す。この方法により堆積した薄膜は，0.5～5 μm の膜厚を有していた。

〈2・3〉 アニール 本実験で作製した as-grown 薄膜のほとんどは結晶成長が不十分であった。そこで，多くのサンプルに対して超電導相の結晶成長を促進させるために，堆積後，ポストアニーリングを行った。ポストアニールは，電気炉を用いて大気圧雰囲気中でサンプルを 800～880°C に加熱し，その温度を 10～30 min 保持した後，徐冷もしくは 2°C/min の割合で 450°C まで冷却し，450°C を 2 時間維持した後，徐冷するという条件で行った。また，Ar プラズマによるマイクロ波 PE-MOCVD 法では，膜堆積直後に O₂ 雰囲気中で *in-situ* アニールも試みた。

〈2・4〉 放電特性および堆積薄膜の評価 プラズマからの放射光のスペクトルを解析し，プラズマ内の元素 (Y，Ba，Cu，O，H) の励起温度や励起，電離状態を知ることができる。本研究では，YBaCuO 薄

図 2 マイクロ波 PE-MOCVD 装置
Fig. 2. A microwave PE-MOCVD system.

表 2 マイクロ波 PE-MOCVD 法による
YBaCuO 薄膜堆積条件

Table 2. Deposition conditions for
a microwave PE-MOCVD.

Frequency	2.45 GHz		
Microwave Power	100～400 W		
Ambient Gas (Pressure)	Ar + O ₂ 0.4～4 Torr		
O ₂ Partial Pressure (O ₂ ratio)	0～500 mTorr 0～30 %		
Carrier Gas (Flow rate)	Ar (10～40 sccm : Y) (10～40 sccm : Ba) (10～40 sccm : Cu)		
Total Pressure	0.6～5 Torr		
Substrate	MgO(100)		
Substrate Temperature	500～650°C		
Deposition Time	20～45 min		
Metalorganic Materials	Y(dpm) ₄	Ba(dpm) ₂	Cu(dpm) ₂
Vaporized Temperature	120～ 190°C	210～ 270°C	120～ 200°C
<i>in-situ</i> Annealing	1 atm O ₂ , naturally cooling		
Post-Annealing	1 atm air, 800～880°C 10～30 min		

膜作製中の高周波プラズマおよびマイクロ波プラズマからの放射光を 0.25 m 分光器 (ニコン，P-250) を用いて 300～700 nm の波長範囲で発光分光分析を行った。観測したスペクトル光強度は，光電子増倍管 (浜松ホトニクス，R-446) により電気信号に変換され，増幅，AD 変換された後，コンピュータに転送，

処理した。

堆積した YBaCuO 薄膜の特性評価のため、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面状態の観察、X 線回折による c 軸配向性の評価および c 軸長の算出、X 線マイクロアナライザ (EPMA) による組成比の分析、更に直流四端子法による抵抗温度特性の測定を行った。

3. 実験結果および検討

〈3・1〉 SEM 観察 PE-MOCVD 法により作製した as-grown 薄膜の表面は、焦げ茶色あるいは灰色であった。図 3 は、高周波 PE-MOCVD 法で堆積させた膜表面の代表的な SEM 写真である。このサンプルは、全圧力 0.91 Torr (O_2 分圧: 0.15 Torr)、高周波電力 100 W、基板温度 600°C の条件で作製した。堆積薄膜の表面は、粒径 0.2~0.5 μm の粒子からなり、

図 3 高周波 PE-MOCVD 法で作製した as-grown 膜の SEM 写真 (MgO 基板)
Fig. 3. SEM micrograph of the as-grown film by the rf PE-MOCVD.

図 4 マイクロ波 PE-MOCVD 法で作製した as-grown 薄膜の SEM 写真 (MgO 基板)
Fig. 4. SEM micrograph of the as-grown film by the microwave PE-MOCVD.

凹凸が多く粗い状態であった。SEM 観察では結晶性を示す粒子は表面上には見られなかった。しかし、X 線回折パターンに、結晶による弱いピーク信号が観測され(後出, 図 6(a)), 堆積膜は、結晶成長は不十分であるが、その膜中に結晶を含んでいることが明らかとなった。

マイクロ波 PE-MOCVD 法により作製した as-grown 膜の表面状態を図 4 に示す。この薄膜の作製条件は、全圧力 1.0 Torr (O_2 分圧: 0.2 Torr)、マイクロ波電力 100 W、基板温度 620°C である。表面を形成する粒子の粒径は 0.4~1 μm ほどと、高周波を用いて作製した膜表面の粒子より大きくなり、比較的平滑な表面となっている。この薄膜の X 線回折(後出, 図 6(b))は、膜中に微結晶を含んでいることを示している。

図 3 と図 4 の比較により、高周波 PE-MOCVD 法で成膜する場合には、堆積した膜がプロセスプラズマにさらされ、プラズマ中のイオンにより堆積膜表面の再スパッタが生じたために、表面が粗くなったものと考えられる。平滑な表面をもった薄膜を as-grown で作製するためには、マイクロ波 PE-MOCVD 法のほうが有利であることがわかった。

両方式によって作製した薄膜に 800~880°C、10~30 min のアニールを行った結果、一辺が 1 μm ほどの方形の結晶が表面上に散在していることが観察された。ポストアニールにより、堆積膜の表面状態が改質され、また結晶化が促進された。図 4 に示した薄膜を 865°C で 20 分間ポストアニールした後の表面の SEM 写真を図 5 に示す。棒状結晶 (幅 0.5~1 μm , 長さ 2~6 μm) と平板状結晶 (1 辺: 3~5 μm) が散

図 5 マイクロ波 PE-MOCVD 法で作製後アニールを施した薄膜の SEM 写真
Fig. 5. SEM micrograph of the post-annealed film by the microwave PE-MOCVD.

にしていることがわかった。この薄膜では結晶が孤立しているため、超電導転移は確認できなかった。

〈3・2〉 X線回折 図6に高周波PE-MOCVD法とマイクロ波PE-MOCVD法により作製したas-grown膜のX線回折パターンをそれぞれ(a), (b)図に示す。これらは図3および図4にSEM写真を示した薄膜に対するものである。高周波PE-MOCVD法で作製した薄膜では、(005)のほかに(112)や(200)面からの回折ピークが観測され、薄膜中に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の微結晶が存在するが、配向性はないことがわかった。一方、マイクロ波PE-MOCVD法で作製した薄膜では、(003), (005), (006), (007)面からの回折ピークが得られ、膜中の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 微結晶は、*c*軸が基板に垂直に配向していることが明らかとなった。高周波PE-MOCVD法では、基板および堆積膜がプロセスプラズマに触れているためにイオン衝撃などの影響を受け、特定の配向性(00*n*など)のみを有する薄膜の成長が妨げられるが、マイクロ波PE-MOCVD法では、プラズマ生成部と堆積部が分離しているために、配向性の良い薄膜が得られることが明らかとなった。

図6 高周波およびマイクロ波PE-MOCVD法により作製したas-grown YBaCuO膜のX線回折パターン

Fig. 6. X-ray diffraction patterns for as-grown YBaCuO films by rf and microwave PE-MOCVD.

ポストアニールを施した薄膜のX線回折パターンを図7に示す。(a), (b)図は、図6に示した薄膜をそれぞれ、大気中において880°C, 10 min, および865°C, 20 minでアニール処理した後の回折パターンである。高周波PE-MOCVD法で作製した薄膜では、結晶成長は促進されているが、結晶の配向性がなく、多結晶膜であることを示している。マイクロ波PE-MOCVD法による膜ではポストアニール後には図5のような結晶性を示し、そのX線回折は図7(b)に示すように(002)~(007)のピークが観測され、結晶成長が進み、*c*軸配向性が促進されていることがわかる。as-grown膜にわずかに存在する多結晶性の微粒子を核(nucleation center)として、アニール処理によって結晶成長が進むために、高周波PE-MOCVD法では*c*軸配向性を得ることができなかった。一方、マイクロ波PE-MOCVD法では、as-grown状態で既に*c*軸配向した微結晶が存在すること、基板表面および堆積薄膜はプラズマには直接さらされず、プラズマによる損傷を受けていないことなどにより、ポストアニールによって高度に*c*軸配向した膜が得られたものと考えられる。

図7 高周波およびマイクロ波PE-MOCVD法により作製したポストアニールYBaCuO膜のX線回折パターン

Fig. 7. X-ray diffraction patterns for post-annealed YBaCuO films by rf and microwave PE-MOCVD.

表3 X線回折ピークの 2θ 値より算出した
YBaCuO 薄膜の c 軸長 (Å)

Table 3. c -axis length of the YBaCuO films by PE-MOCVD.

Plane of Crystal	as-grown		annealed	
	rf	m. w.	rf	m. w.
(005)	11.615	11.725	11.730	11.675
(006)	—	11.724	11.724	11.676
(007)	—	11.711	—	11.676

The c -axis length

Orthorhombic cell (YBa₂Cu₃O_{6.85}) : 11.669 Å,

Tetragonal cell (YBa₂Cu₃O₆) : 11.738 Å.

YBa₂Cu₃O_{7-x} は、作製時の基板温度、雰囲気や冷却速度の変化により結晶中への酸素の取込み量が変化し、酸素欠損量 x の値が変化する⁽¹²⁾。この x に依存して、結晶の格子定数が変化し特性が変わる⁽¹³⁾。 x が0.5より小さくなるとYBa₂Cu₃O_{7-x}は、正方晶 (Tetragonal) 構造から斜方晶 (Orthorhombic) 構造へと変化し、超電導特性を示すようになる。 x の値は T_{c0} にも影響を与え、 x が0~0.2付近では T_{c0} は90 K程度、 $0.3 < x < 0.5$ では T_{c0} は60 K程度になる⁽¹³⁾。格子定数を調べることで、結晶の構造、酸素欠損量などの情報を得ることができる。

表3に本実験で得られたサンプルのX線回折ピークの 2θ 値から算出した c 軸長を示す。高周波PE-MOCVD法により作製したas-grown膜は、 c 軸長が11.615Åと斜方晶系のものよりもかなり短いが、マイクロ波PE-MOCVD法で作製したas-grown膜の c 軸長は、平均として11.720Åであり、正方晶系の結晶の c 軸長 (11.738Å) に近い長さとなっている。これより、マイクロ波PE-MOCVD法によって、as-grown (基板温度620°C) で正方晶系のYBa₂Cu₃O_{7-x}の結晶が得られることが明らかとなった。

ポストアニールを施した薄膜の c 軸長は、高周波PE-MOCVD法で作製した薄膜では、880°C、10 minのポストアニールを施すことにより、 c 軸長が伸びて11.730Åになり、正方晶系のYBa₂Cu₃O₆の c 軸長 (11.738Å) とほぼ等しくなった。マイクロ波PE-MOCVD法で作製した薄膜では、ポストアニール (865°C、20 min) によって、 c 軸長は11.676Åとなり、斜方晶系のYBa₂Cu₃O_{6.85}の c 軸長 (11.669Å) とほぼ等しい値に改善された。

〈3・3〉 組成分析 図8に高周波PE-MOCVD法 (a)、マイクロ波PE-MOCVD法 [(b)Ar/O₂プラズマ、(c)Arプラズマ] により作製したas-grown

図8 as-grown 堆積膜組成のプロセス依存性
Fig. 8. Dependence of deposition processes on composition ratios of as-grown films.

薄膜中のYに対するBaおよびCuの組成比を示す。図8(a)は、図3で示したas-grown膜の堆積条件付近 (全圧力: 0.8~1.2 Torr, O₂分圧: 0.15~0.3 Torr, 高周波電力100 W, 基板温度500~600°C) において作製した膜の組成分析結果である。マイクロ波PE-MOCVD法におけるAr/O₂プラズマを用いた成膜では、マイクロ波電力を100~400 Wに変化させ、他の条件は図5と同じ、全圧力1.0 Torr (O₂分圧: 0.2 Torr), 基板温度620°Cの条件で成膜した[図8(b)]。Arプラズマのみを用いた成膜では、全圧力0.6~0.8 Torr (O₂分圧: 0 Torr) で、他の条件はAr/O₂プラズマを用いたマイクロ波PE-MOCVD法と同一の条件で成膜した[図8(c)]。酸化器内に封入した有機金属原料中に含まれるY対Ba対Cuの比は、(a), (b), (c)に対して、それぞれ1:2.6:1.5~3, 1:6:3, 1:2.6~3:1.5~2.3であった。

いずれの方法においても、Ba原料を化学量論比より多く酸化器内に封入しているにもかかわらず、膜中のBa元素が不足する傾向がある。特にマイクロ波PE-MOCVD法でAr/O₂プラズマにより作製した薄膜では、Ba元素の含有率が極めて低くなっている。これは、プラズマ中に存在する活性な酸素とBaが反応して、安定なBaOなどの酸化物が気相で生成され、気相状態で失われ、膜中に取り込まれなかったためと思われる。Arプラズマを用いたマイクロ波PE-MOCVD法により作製した薄膜では、Cu元素の含有率のばらつきが大きいものの、Baの組成比は比較的改善されている。堆積時の雰囲気中に酸素が存在しないため、Baの酸化物の生成を抑えてBa(dpm)₂の分

解を促進することができ、堆積薄膜の組成比が改善されたと考えられる。しかし、この方法で作製した膜は、酸素が十分にに取り込まれないために、超電導特性を示さなかった。

〈3・4〉 抵抗温度特性 両方式で作製した as-grown 膜は、一般に高抵抗であり、77.3 K まで冷却しても半導体的性質を示すか、温度に依存せず一定の抵抗を示すものがほとんどであった。また、Ar プラズマを用いてマイクロ波 PE-MOCVD 法で作製した薄膜は、冷却に伴って抵抗率が低下する金属的性質を示した。図 9(a) に Ar を用いたマイクロ波 PE-MOCVD 法により、全圧力 0.85 Torr, マイクロ波電力 400 W, 基板温度 650°C で作製した薄膜の抵抗率温度特性を示す。作製した as-grown 膜は、液体窒素温度以上で抵抗率の超電導遷移を示さなかった。そこで、〈2・3〉節で述べたようにポストアニールを行い、薄膜の超電導特性を調べた。

(a) as-grown 膜, (b) post-annealed 膜

図 9 PE-MOCVD 法により作製した YBaCuO 膜の抵抗温度特性
Fig. 9. Temperature-resistivity properties of YBaCuO films by the PE-MOCVD.

図 9(b) にポストアニールを施した薄膜の抵抗温度特性を示す。この薄膜は、高周波 PE-MOCVD 法を用いて〈3・1〉節に述べた条件で作製し、880°C, 大気中でポストアニールを行った。直流四端子法による測定は、零磁界において電流 0.1 mA を流して行った。冷却に伴い抵抗率が徐々に低下する金属的性質を示し、95 K 付近で急激に抵抗率が低下し、89 K で抵抗が零となった。臨界電流密度は、 10^4 A/cm^2 (77.3 K, 0 T) 程度であった。マイクロ波 PE-MOCVD で作製しポストアニールを行った薄膜では、液体窒素温度以上で $T_{c \text{ onset}}$ のみが観測された。高周波 PE-MOCVD 法で作製しアニールを行った膜では、結晶の配向性はないが組成ずれが少ないので超電導結晶の存在割合が多く、測定電流に対して十分な超電導電流路が形成されるために T_{c0} が測定できたと考えられる。一方、マイクロ波 PE-MOCVD 法で作製しアニールした膜は、結晶性は改善され、 c 軸配向性を示し、斜方晶系の結晶とほぼ同じ c 軸長を有している。しかし、マイクロ波 PE-MOCVD 法で作製したアニール膜では、〈3・3〉節で述べた Ba 組成の大きなずれが原因で、わずかな超電導電流路しか形成できず、臨界電流密度以上の測定電流 (0.1 mA) がその電流路を流れるために、77 K 以上において T_{c0} は観測されなかったと考えられる。

図 10 は、本実験で得られた薄膜の臨界温度 T_c ($T_{c \text{ onset}}$, $T_{c \text{ zero}}$) の組成比依存性を示したものである。サンプルは高周波およびマイクロ波 PE-MOCVD 法により、表 1, 表 2 に示す条件の下で作製されたものである。比較のため他の研究者による PE-MOCVD 法⁽¹⁴⁾ や熱 MOCVD 法⁽¹⁵⁾ の結果も図示した。

本実験の結果では、Ba/Y=0.91, Cu/Y=2.64 に

図 10 臨界温度の組成比依存性
Fig. 10. Dependence of composition ratios on critical temperatures.

おいて高品位の超電導薄膜が得られている。薄膜の組成比がこれらの値から外れると、次第に臨界温度が低下した。図中の Zhao らの実験⁽¹⁴⁾は、全圧力 4 Torr (N_2O 分圧: 1 Torr) の条件でマイクロ波 PE-MOCVD 法で行われた。彼らの報告では、Ba/Y が 1.6~1.7 で、Cu/Y が 3~5 の組成比において高い T_c をもつ薄膜が得られている。Yamane らの結果⁽¹⁵⁾は、熱 MOCVD 法を用いて低い酸素分圧 (0.036 Torr, 全圧力 10 Torr) で得られたものである。薄膜作製条件は異なっているが、Ba に関する組成比 Ba/Y は、化学量論比の 2 より小さい値において T_c は高い値となることが、本実験でも明らかとなった。Cu の組成比 Cu/Y に関しては、2~3 の範囲で高い T_c をもつ薄膜が得られ、Cu/Y が 4 では T_c は低い値となった。

〈3.5〉 発光分光分析 図 11 に高周波 PE-MOCVD 法[(a)図]、マイクロ波 PE-MOCVD 法[(b)図]、およびスパッタリング法[(c)図]において観測した発光スペクトルを示す。プラズマの生成は、

図 11 YBaCuO 膜作製時のプロセスプラズマからの放射スペクトル

Fig. 11. Emission spectra from YBaCuO processing plasmas.

(a)図が全圧力 0.8 Torr (O_2 分圧 150 mTorr), 高周波電力 100 W, (b)図が全圧力 0.8 Torr (O_2 分圧 60 mTorr), マイクロ波電力 400 W, (c)図が全圧力 20 mTorr (O_2 分圧 2 mTorr), 直流電力 60 W の条件で行った。プラズマ発光スペクトルの観測は、図 1, 図 2 に示す位置で行った。スパッタリング法で観測されるスペクトルと比較して、PE-MOCVD 法で観測される発光スペクトルは、短波長側に裾を引く、幅のあるスペクトルが多いことがわかる。この線幅を有するスペクトルは、BaO や CH といった分子の回転、振動に基づくものである。これより PE-MOCVD 法の成膜時のプラズマには、原料から分解された分子種や酸化生成物が含まれることが明らかとなった。

それぞれのプロセスプラズマにおいて観測された Y, Ba, Cu の原子線、イオン線の強度測定から、相対強度比法を用いて励起温度を算出した⁽⁶⁾。励起温度は、Y 原子のスペクトルを用いた場合が約 2,000 K, Y イオンと Ba 原子のスペクトルを用いた場合が約 5,000 K, そして Ba イオンと Cu 原子のスペクトルを用いた場合が 6,000~10,000 K であった。励起温度に関しては、高周波とマイクロ波の放電方式による差はほとんど認められなかった。しかし、電子エネルギー分布は励起周波数によって変化する⁽¹⁶⁾といわれており、高周波 (13.56 MHz) とマイクロ波 (2.45 GHz) の相違が、発光スペクトルの波長などへ影響を与えると考えられる。また、マイクロ波 PE-MOCVD 法の励起温度は、導波管直下の原料分解部におけるプラズマに対するものであり、薄膜堆積は、更に下方 (導波管下部より 13 cm) のプラズマ発光が弱く、励起粒子が少ない場所で行われるため、高エネルギー粒子による堆積膜へのスパッタや損傷が低減されていると考えられる。

高周波 PE-MOCVD 法およびマイクロ波 PE-MOCVD 法で同定された発光スペクトルの波長を表 4 に示す。Ar/ O_2 プラズマを用いた PE-MOCVD 法からの発光種は、全体的に発光スペクトル数が少ないが、YO や CuO の発光スペクトル数は比較的多かった。Ar プラズマを用いることにより、Y と Ba からの発光スペクトル数が増加しており、Ar プラズマ中で原料の分解が盛んになっていることがわかる。

Ar/ O_2 プラズマを用いた高周波 PE-MOCVD 法およびマイクロ波 PE-MOCVD 法を比較すると、同定された発光スペクトル数はほぼ同じである。しかし、両方式に共通に観測された発光スペクトル波長は数本だけであり、図 11(a), (b) からわかるように、発光スペクトル分布が異なっていることがわかる。こ

表4 プロセスプラズマにおいて同定された発光スペクトルの波長

Table 4. Identified spectra in YBaCuO processing plasmas.

Wavelength of Observed Emission Spectra (nm)			
	rf PE-MOCVD	Microwave PE-MOCVD	
	Ar/O ₂ Plasmas	Ar/O ₂ Plasmas	Ar Plasmas
YI	423.6, 546.6	423.6	407.7, 410.2, 412.8, 552.8, 643.5, 668.8
YII	371.0, 520.4, 549.7	371.0, 395.0, 435.9, 554.5	371.0, 377.4, 398.3, 430.9, 488.4
YO	598.8, 611.5, 631.6	481.7, 585.9, 631.6	481.7, 613.2
BaI	472.6, 669.4	393.6	393.6, 553.5, 667.5
BaII			389.2, 455.4, 493.4
BaO	496.5		649.3
CuI	330.8, 333.8, 402.3, 450.9, 552.0, 674.1	319.4, 324.8, 327.4, 521.8, 612.7, 674.1	306.3, 314.7, 324.8, 451.0, 674.1
CuII			
CuO	451.8, 463.6, 472.1, 491.7, 527.9	453.2, 583.3, 605.9, 616.2, 654.7	472.1, 654.7

れは、発光スペクトルの波長は発光種の電子励起準位に依存しているため、高周波およびマイクロ波の放電方式によってプラズマ中の電子エネルギー分布が相違し⁽¹⁶⁾、各発光種の励起状態が異なっていることを示している。

4. む す び

高周波 PE-MOCVD 法、マイクロ波 PE-MOCVD 法の両方式により YBaCuO 薄膜を作製し、堆積薄膜の特性とプロセス中のプラズマ特性について評価を行った。その結果をまとめると以下のとおりになる。

(1) 両方式により作製した as-grown 薄膜は、ともに結晶成長が不十分であったが、マイクロ波 PE-MOCVD 法のほうが表面が平滑な薄膜を作製できた。

(2) 高周波 PE-MOCVD 法で作製した as-grown 膜は結晶の配向性がなく、マイクロ波 PE-MOCVD 法で堆積させた as-grown 膜は、*c* 軸配向していた。ポストアニール後の薄膜中の結晶の配向性は as-grown 膜での配向性の影響を大きく受け、マイクロ波 PE-MOCVD 法で作製した膜は、高度に *c* 軸配向していた。

(3) 高周波 PE-MOCVD 法により作製した as-grown 薄膜の組成比は、比較的化学量論比に近いことがわかった。マイクロ波 PE-MOCVD 法による as-grown 膜の Cu 組成比が大きくばらついたが、Ar プラズマで成膜することにより原料の分解が促進されて、Ba の組成比が改善できた。

(4) ポストアニール処理を行うことにより、高周波 PE-MOCVD 法で作製した薄膜は、89 K において抵抗率零を示した。

(5) プロセスプラズマ中の励起温度は、約 2,000~10,000 K の広い範囲にあるが、放電方式や雰囲気ガスによりプラズマ中の電子エネルギー分布が異なるために、プロセスプラズマからの発光スペクトル分布が異なり、検出されるスペクトル線の波長や数が変化した。

以上より、高周波 PE-MOCVD 法では、堆積薄膜の構成元素の組成比は比較的良いが、膜中の結晶の配向性がないことが示された。マイクロ波 PE-MOCVD 法では、堆積膜の Ba 成分が不足しているが、平滑な表面を有する *c* 軸配向した YBa₂Cu₃O_{7-x} 薄膜が作製できることが示された。各方式で作製した as-grown 膜の有する配向性や組成ずれが、ポストアニール処理の段階で強調されることがわかった。

最後に、本実験を実行するにあたり御指導いただいた本学 池上知顯助教授ならびに山形幸彦助手に感謝いたします。また、化学的な御助言をいただきました(株)同仁化学研究所の志賀匡宣氏に謝意を表します。修士論文研究として本実験の一部に従事された本学院生 須賀和巳君〔現、(株)キャノン〕と油布浩二君〔現、(株)三菱電機〕に感謝します。更に、本研究は文部省重点領域研究「新超伝導工学」の一部として行い、また高柳記念電子科学財団よりの助成を受けた。

(平成 4 年 11 月 9 日受付、同 5 年 4 月 2 日再受付)

文 献

- (1) P. E. Norris & G. W. Orlando: "In-situ thin films by MOCVD", Superconductor Industry, Spring, 14 (1990)
- (2) G. R. Bai, W. Tao, R. Wang, L. M. Xie, X. K. Zhang, J. Huang, C. T. Qian, W. K. Zhou, C. Q. Ye, J. G. Ren, Y. Q. Li, W. M. Luo & J. B. Chen: "Preparation of Y-Ba-Cu-O high T_c superconducting thin films by plasma-assisted organometallic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 194 (1989)
- (3) J. Zhao, D. W. Noh, C. Chern, Y. Q. Li, P. Norris, B. Gallois & B. Kear: "Low-temperature *in situ* formation of High-quality Y-Ba-Cu-O high T_c superconducting thin films by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition", *ibid.*, **56**, 2342 (1990)
- (4) J. Zhao, Y. Q. Li, C. S. Chern, P. Norris, B. Gallois, B. Kear & B. W. Wessels: "Superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films on silver substrates by *in situ* plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition", *ibid.*, **58**, 89 (1991)
- (5) Y. Q. Li, J. Zhao, C. S. Chern, E. E. Lemoine, B. Gallois, P. Norris & B. Kear: "Oxygen incorporation in highly c-axis oriented YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films deposited by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition", *ibid.*, **58**, 2300 (1991)
- (6) K. Ebihara, S. Kanazawa, T. Ikegami & M. Shiga: "Spectroscopic study of plasma enhanced organometallic chemical vapor deposition for superconducting thin film formation", *J. Appl. Phys.*, **68**, 1151 (1990)
- (7) K. Ebihara, T. Ikegami, T. Fujishima & M. Shiga: "RF plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition for high temperature YBaCuO superconducting films", *Proc. 10th Int. Symposium on Plasma Chemistry*, **3**, 2.4-8 p.1 (1991)
- (8) K. Ebihara, T. Ikegami, T. Fujishima & Y. Yamagata: "Effect of plasma on YBaCuO film properties prepared by metalorganic chemical vapor deposition", *Proc. 4th Japanese Symposium on Plasma Chemistry*, **4**, 151 (1991)
- (9) K. Ebihara, Y. Yamagata, T. Ikegami, D. Kojiyo, T. Fujishima, K. Yufu, T. Matsumoto, S. Maeda, M. Akazaki & T. Matsumoto: "Comparative study on plasma process for high T_c superconducting thin film preparation", *Proc. 4th Asian Conference on Electrical Discharge*, Pusan, **80** (1991)
- (10) T. Fujishima, K. Yufu, Y. Yamagata, T. Ikegami & K. Ebihara: "Microwave plasma enhanced MOCVD for preparation of YBaCuO thin films", *Proc. 4th Asian Conference on Electrical Discharge*, Pusan, 209 (1991)
- (11) N. Terada, H. Ihara, M. Jo, M. Hirabayashi, Y. Kimura, K. Matsutani, K. Hirata, E. Ohno, R. Sugise & F. Kawashima: "Sputter synthesis of Ba₂YCusO₇ as-deposited superconducting thin films from stoichiometric target mechanism of compositional deviation and its control", *Jpn J. Appl. Phys.*, **27**, L 639 (1988)
- (12) E. Takayama-Muromachi, K. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka & K. Kato: "High T_c Superconductor YBa₂Cu₃O₇-Oxygen Content vs T_c Relation-", *Jpn J. Appl. Phys.*, **26**, L 1156 (1987)
- (13) R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak & D. Werder: "Single-phase 60-K bulk super-

conductor in annealed Ba₂YCusO_{7- δ} ($0.3 < \delta < 0.4$) with correlated oxygen vacancies in the Cu-Ochains", *Phys. Rev.*, **B36**, 5719 (1987)

- (14) J. Zhao, C. S. Chern, Y. Q. Li, P. Norris, B. Gallois, B. Kear, X. D. Wu & R. E. Muenchausen: "Compositional effects on plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2839 (1991)
- (15) H. Yamane, M. Hasei, H. Kurosawa & T. Hirai: "Low-temperature deposition of Y-Ba-Cu-O superconducting films by thermal chemical vapor deposition", *Jpn J. Appl. Phys.*, **30**, L 1003 (1991)
- (16) R. Claude, M. Moisan, M. R. Wertheimer & Z. Zakrzewski: "Comparison of microwave and lower-frequency discharges for plasma polymerization", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **7**, 451 (1987)

藤島友之(正員)

昭和41年6月15日生。平成3年3月

熊本大学大学院工学研究科修士課程電気工学専攻修了。同年4月同大学大学院自然科学研究科博士課程生産科学専攻進学、現在に至る。応用物理学会会員。

吉本安志(准員)

昭和43年4月20日生。平成3年3月熊本大学工学部電気情報工学科卒業。同年4月同大学大学院工学研究科電気情報工学専攻進学、現在に至る。

蛭原健治(正員)

昭和16年10月27日生。42年3月九州大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月大阪市立大学助手。44年4月山口大学講師。50年4月熊本大学工学部電気工学科助教授、59年12月同教授、現在に至る。高温酸化物超電導薄膜作製プロセスの開発と超電導体の応用、放電プラズマプロセスの研究などに従事。工学博士。日本物理学会、応用物理学会、電子情報通信学会、MRS学会会員。