NbN スパッタ薄膜の膜構造と上部臨界磁界

鈴木 光政, 馬場 正浩, 佐藤 道男, 穴山 武

東北大学工学部電気工学科 仙台市荒巻字青葉

(1988年5月23日受理)

Microstructure and Upper Critical Field in Sputter-Deposited NbN Films

Mitsumasa SUZUKI, Masahiro BABA, Michio SATO and Takeshi ANAYAMA

Department of Electrical Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba, Aramaki, Sendai 980

(Received May 23, 1988)

Synopsis :

Superconducting NbN films prepared onto quartz and sapphire substrates by rf sputtering have been investigated on the growth and preferred orientation of grains with B1 structure, and on their upper critical field, H_{c2} . Fine columnar grains of B1 phase with a preferred orientation in the $\langle 111 \rangle$ direction perpendicular to the substrate surface are simply formed on quartz. NbN films deposited on the $(1\bar{1}02)$ plane of sapphire have a 1,500 Å thick initial growth layer on which coarse columnar grains grow rapidly with the same preferred orientation as on quartz. The columnar diameter of B1 grains is somewhat affected by substrate temperature, T_d , and increases with T_d up to 600°C. When the T_d exceeds 600°C, films contain B1 grains growing with a (200) preferred orientation. Higher values of H_{c2} have been obtained for films deposited on quartz and, especially, the perpendicular critical field, $H_{c2\perp}$, appreciably increases with reducing the columnar grain diameter to ~ 150 Å. Depositions at higher gas pressures seem to produce a beneficial effect on the growth of small grains which yield an increase in H_{c2} .

1. 序 論

著者らは、スパッタ法により製作した NbN 薄膜では、高磁界超電導特性が著しく高められる点に着目し、これまで対歪み・対放射線に強い NbN テープ材の製作を検討してきた。前報では¹⁾、高性能な高磁界特性を有する NbN 薄膜の成膜条件を求めるため、石英やサファイアなどの絶縁基板に種々のスパッタ条件の下で製作を行った。これらの試料について基礎超電導特性（超電導臨界温度 T_c 、上部臨界磁界 H_{c2} 、臨界電流密度 J_c ）を測定し、高磁界特性を評価するとともに製作条件と高磁界特性の関係を得た。その中で NbN 薄膜の高磁界特性は、試料の常電導抵抗率 ρ_n と臨界温度 T_c にてある程度予測できることを示した。しかしながら、 ρ_n は実測できる量ではあるが粒界の効果も大きく、膜構造の影響を強く受ける。そのため、NbN スパッタ薄膜の H_{c2} や J_c に影響を与える要素として膜構造や B1 型 NbN 相の成長形態に関

する理解が必要となってくる。

本研究では、前報で示した石英やサファイア基板に製作した NbN スパッタ薄膜について、X線および電子線回折、走査電子顕微鏡により膜構造および B1 相の成長形態の観察を行った。本論文は、その結果を述べるとともに H_{c2} との関係に検討を加えた。

2. 実験方法

NbN スパッタ薄膜の製作方法、および超電導諸特性 (T_c , H_{c2} , J_c) の測定方法は前報ですでに述べたとおりである。製作した NbN 薄膜の膜面および破断面の観察には、走査電子顕微鏡（日立製作所（株）製 S-800 型）（SEM）を使用した。観察を行う前に、膜面および破断面に Pt-Pd を数百 Å スパッタ蒸着し、その後 $\sim 10^{-5}$ Torr 程度の真空中に 2～3 時間放置して、脱ガスをはかった。なお、試料の破断は空気中にて行った。B1 相の同定は、X線回折および反射電子線回折法にて行った。

3. 実験結果と考察

3.1 B1 相結晶粒の成長と膜構造

一般にスパッタ法にて製作された薄膜では、結晶粒が円柱状となって成長し、いわゆる柱状晶構造 (columnar structure) をとることが知られている。柱状晶の大きさや形状、あるいは結晶粒の配向性は放電条件・基板温度・基板 (材質, 表面状態) の影響を受ける。斉藤らは²⁾, 二段レプリカ法を用いた電子顕微鏡による観察から NbN スパッタ薄膜中に柱状晶構造が形成されるのを初めて見いだした。また, Wagner らは³⁾, 透過電子顕微鏡による観察によりステンレス基板に製作した NbN スパッタ薄膜では微細な柱状晶 ($\sim 100 \text{ \AA}$) と空孔 ($\sim 20 \text{ \AA}$) からなることを示した。一方, Gavalier らは⁴⁾, この種の膜構造が NbN スパッタ薄膜で観測される高磁界特性と関係のあることを指摘している。

膜構造の観察に使用した NbN 薄膜は種々のスパッタ条件で製作されたわけであるが, 多くの場合 B1 相結晶粒の (111) 面が基板面に平行に成長するのが, 確認された⁵⁾。Fig. 1 は, 石英基板上に製作された NbN スパッタ薄膜の典型的な X 線回折図形である。この (111) 面配向した特徴的な回折図形は, 600°C 以下の基板温度 T_d で製作された試料で得られる。 600°C 以上の T_d になると (111) 面からの回折線に加えて (200) 面からの回折線が現れ, (111) 面配向がくずれてくる。サファイア基板上に成長した薄膜では, 高膜厚の試料で同様な B1 相結晶粒の (111) 面配向が見られる。しかしながら, 膜厚が $\sim 2,000 \text{ \AA}$ 以下のものでは $13\sim 15 \text{ K}$ の T_c が観測されるにもかかわらず, B1 相の回折線が得られず, X 線回折から B1 相の生成を同定することができなかった。

Fig. 2 および 3 は, NbN スパッタ薄膜の膜面と破

Fig. 1 An X-ray diffraction pattern of a typical NbN film deposited on quartz.

Fig. 2 SEM photographs of a typical film deposited on quartz.

Fig. 3 SEM photographs of a film deposited on the (1102) of sapphire.

断面の代表的な SEM 写真である。Fig. 2 は, 石英基板上に製作されたものであり, 膜面では三角形の微細な結晶粒の集合が見える。破断面からの観察結果と対応させると, B1 相結晶粒は基板面から細い円柱状となって成長することがわかる。柱状晶の直径は T_d の上昇とともに増大し, $T_d = 600^\circ\text{C}$ 程度になると $\sim 500 \text{ \AA}$ に達する。しかしながら, 高 $T_d (> 600^\circ\text{C})$ になると膜表面では三角形を示す結晶粒の集合構造が不明確となる。結晶粒の三角形の表面模様は, X 線回折により示された B1 相の (111) 面配向に基づく

Fig. 4 SEM photographs of films deposited on the (1102) of sapphire under the various sputtering conditions: (a) $T_d=530^\circ\text{C}$, $t=1,700\text{ \AA}$, (b) 530°C , $3,100\text{ \AA}$, (c) 530°C , $6,800\text{ \AA}$ and (d) 690°C , $2,900\text{ \AA}$. Here T_d and t indicate substrate temperature and thickness, respectively.

ものと考えられる。したがって、高 T_d 条件で製作された試料での (200) 面からの回折線の出現と膜表面模様の変化には対応が見られる。おそらく、配向性の乱れ⁶⁾は高 T_d になると固溶する N 原子が増大し⁷⁾, B 1 相が不安定になるためであろう。サファイア基板上 (Fig. 3) では、結晶粒は著しく粗大化し、 $400\sim 1,000\text{ \AA}$ の粒径となる。石英基板の場合と同様に膜表面では、明確な三角形の粒表面が見られ、(111) 面が基板面に平行に配向する。しかしながら、破断面を詳細に見ると、基板に近い部分の $1,000\sim 1,500\text{ \AA}$ の堆積層 (以後初期成長層と呼ぶ) は異なる成長形態をしており、その上に柱状というより円錐状の粒成長が見られる。このような二層からなる膜構造の形成は、サファイア基板上で $\sim 2,000\text{ \AA}$ 以上の厚さに製作した NbN 薄膜の特徴である。この初期成長層の生成状況を検討するため、種々の基板温度で成膜時間を変

えて製作した試料の SEM 観察を行った。Fig. 4 におもに $T_d=530^\circ\text{C}$ および 690°C で製作された試料の結果を示す。 530°C の場合、膜厚が $\sim 1,700\text{ \AA}$ の試料では、幅の狭い ($\sim 100\text{ \AA}$) 針状の結晶粒から成り、その上に三角状の表面形状をもつ結晶粒が点在する (Fig. 4(a))。この針状結晶から成る膜構造がサファイア (1102) 面上に生成する初期成長層のものであると考えられる。厚さが $\sim 2,000\text{ \AA}$ を越えると急激に (111) 面配向した結晶粒が成長し、膜厚の増加とともに異常に粗大化する (Fig. 4(b),(c))。この初期成長層の厚さは、 T_d の影響を受け高 T_d では $2,000\text{ \AA}$ を越える膜厚でも針状結晶から成る構造が見られる (Fig. 4(d))。初期成長層の結晶構造は、先にも述べたように X 線回折からは B 1 相回折線を得ることができず明らかにすることができなかった。この種の膜構造をもつ多くの試料について反射電子線回折により結

Fig. 5 Variation of upper critical field, $H_{c2\perp}$, perpendicular to the film plane with columnar grain diameter.

晶相の存在を調べた結果、試料によって回折斑点の図形は異なるものの、おもな回折斑点はB 1相からのものと判別できた。おそらく、初期成長層ではサファイア (1 $\bar{1}$ 02) 面の影響を強く受け、(111) 面以外の結晶面が配向して成長するためと考えられる。

3.2 結晶粒径 D 、上部臨界磁界 H_{c2} 、常電導抵抗率 ρ_n 相互間の関係

Fig. 5 は、SEM 写真より求めた結晶粒径 D と上部臨界磁界 $H_{c2\perp}$ (膜面に垂直方向) の関係である。石英基板上に成長する結晶粒は、SEM 写真で示したように粒径も小さく、成長方向での粒径変動の少ないきれいな柱状晶である。観測された粒径は、最小のもので150~200 Åである。30 Tに達する $H_{c2\perp}$ は、この最小粒径をもつ試料で得られている。粒径が増大するとともに、 $H_{c2\perp}$ は急激に低下し、 $D\sim 500$ Åの試料で~15 Tとなっている。この値は、Nb線やNbテープに窒素ガスを拡散させて製作したバルク試料で報告されているものに近い⁹⁾。サファイア基板の場合、膜表面で得られる結晶粒径は全般的に大きくなるにもかかわらず、比較的大きな $H_{c2\perp}$ 値が得られる。 $H_{c2\perp}$ の粒径に対する変化は、定性的には石英基板の場合と同様であるが、明確な関係は得られない。これは、SEM 観察の結果から明らかなようにサファイア

Fig. 6 Variation of upper critical field, $H_{c2\parallel}$, parallel to the film plane with columnar grain diameter.

(1 $\bar{1}$ 02) 面で形成される膜構造が針状の結晶粒から成る初期成長層と (111) 面配向して初期成長層の上に生成する粗大結晶粒の二層から成るためと推測される。高 H_{c2} 特性を担う部分は、粒径計測のなされた膜表面側の粗大結晶粒層ではなく、おそらく針状結晶から成る初期成長層であろう。膜厚 2,000~3,000 Åの試料では、初期成長層の上に形成される結晶粒は不規則な配列をしており、高密度な堆積は認められない。そのため粒間の結合は弱く、試料の超電導特性は初期成長層が負っていると考えられる。高膜厚 (> 6,000 Å) になると、これらの結晶粒は粗大化し粒間の電導結合が確立するとともに、膜表面側の粗大結晶粒層の特性が現れると推測される。

粒径に対する $H_{c2\parallel}$ (膜面に平行方向) の関係を Fig. 6 に示す。 $H_{c2\parallel}$ は、同一試料では $H_{c2\perp}$ に比較して小さく0.7~0.8 $H_{c2\perp}$ となる。 $H_{c2\perp}$ の場合と同様に、石英基板の試料では粒径の増加とともに $H_{c2\parallel}$ は減少する傾向が認められる。一方、サファイア基板の試料では比較的大きな $H_{c2\parallel}$ 値が得られるが、明確な相互関係が得られず、複雑な膜構造をもつことがおもな原因であろう。

Fig. 7 は、試料の結晶粒径と常電導抵抗率の関係である。一般に、多結晶試料の ρ_n は各結晶粒内から

Fig. 7 Relation between columnar grain diameter and normal state resistivity.

のものと、結晶粒界での電子散乱に起因するものの和として捉えることができる。NbN スパッタ薄膜は微細な柱状晶構造をとるため ρ_n に対する粒界からの効果が大きいと予測される。Fig. 7 から明らかなように、サファイア基板での高膜厚 (6,000 Å) の試料の場合を除いて、粒径の減少に伴って ρ_n の増大が見られ、定性的には粒界からの寄与が大きいといえる。また、粒径と ρ_n の関係には成膜条件の一つである全ガス圧 P_{Ar+N_2} による効果も認められ、10 m Torr から 15 m Torr に上昇すると粒径の小さなものが生成しやすい傾向がある。これらの試料では比較的高い H_{c2} 値が再現よく得られる。Fig. 8 は前報で述べた H_{c2} と ρ_n の関係の中で、 T_c が 13.5~14.5 K に入る試料 (石英基板) を選びだしプロットしたものである。不均質な第 2 種超電導体の $H_{c2}(0)$ に強い影響を与えると考えられる ρ_n の効果を、改めてこの H_{c2} に対する ρ_n の依存性を基にして検討する⁹⁾。B 1 相 NbN の T_c が、Nb と N の組成比あるいは秩序度で決定されるとすれば、同一の T_c を有する試料の場合結晶粒内の ρ_n は試料間で大きな違いはないと考えられる。Fig. 8 に見られるように、たとえば $P_{Ar+N_2} = 10$ m Torr の条件で製作された試料では T_c が同様にあるにもかかわらず ρ_n は 10^2 から $10^3 \mu\Omega\text{cm}$ と 1 桁の変化をしており、 ρ_n の増大は粒界の増加によるものが支配的と考えられる。したがって、Fig. 5 の粒径と $H_{c2\perp}$ の関係をあわせて考えると、A15 型 Nb_3Sn の場合に見られるような粒内の ρ_n の増加よりもむしろ粒径の低下が高 H_{c2} を引き起こすものと推測され

Fig. 8 $H_{c2\perp}$ and $H_{c2\parallel}$ of some films with T_c of 13.5~14.5 K as a function of normal state resistivity.

る。Saint-James らは¹⁰⁾、平板状の不均質第 2 種超電導体の板面に平行方向での臨界磁界を理論的に予測している。その結果によれば、板厚がコヒーレントレングス ξ よりも小さくなると急激な臨界磁界の増加が起こり、バルクで期待される H_{c2} に対する比は、表面超電導として得られる H_{c3} の H_{c2} に対する比 1.69 ($=H_{c3}/H_{c2}$) をはるかに越え無限大となることを指摘している。本実験で考察した NbN 薄膜の柱状晶径も 150 Å 程度に達し、NbN の ξ ($=40\sim70 \text{ Å}$)¹¹⁾ の数倍程度となることから、Saint-James らの予測した臨界磁界のサイズ効果が十分期待できる。Ashkin らは¹²⁾、NbN スパッタ薄膜の臨界磁界の温度依存性の結果を説明するため、やはりサイズ効果を考慮する必要のあることを報告している。小さな結晶粒の生成しやすい高 P_{Ar+N_2} ($=20\sim26$ m Torr) 条件で製作された試料では、確実に H_{c2} の増加が認められており、とくに $H_{c2\parallel}$ が ~ 25 T と高められるのが興味深い。これらの $H_{c2\perp}$ 値は、 $P_{Ar+N_2} = 10$ m Torr での最高のもと同様 (~ 30 T) であることから柱状晶径は同程度であるが、成長方向で単一の結晶粒とならず微細化していると思われる。このようにして検討してみると NbN スパッタ薄膜の臨界磁界 ($H_{c2\perp}$, $H_{c2\parallel}$) は、い

ずれもバルク試料で得られる H_{c2} と異なるものであり、微細化された結晶粒によって臨界磁界の上昇が実現されていると推察される。

4. 結 論

石英およびサファイア ($1\bar{1}02$) 面基板上に製作した NbN スパッタ薄膜について X 線回折、電子線回折により生成相の同定や配向性の検討、さらに走査電子顕微鏡により膜構造の観察を行い、NbN スパッタ薄膜の示す高 H_{c2} 特性を考察した。その結果、B1 相結晶粒の成長はスパッタガス圧・基板温度・基板材質などの影響を受け、とくに基板材質の効果は著しいことが明らかとなった。石英基板では、微細化された B1 相柱状晶の (111) 面が基板面に平行に成長するのに対し、サファイア基板では針状結晶から成る B1 相の初期成長層 ($\sim 1,500 \text{ \AA}$) が形成され、その上に急激に粗大化した柱状晶が同様な配向をして成長する。いずれの基板においても生成した柱状晶の直径は、基板温度の上昇とともに増大する。高 H_{c2} 特性は、微細な柱状晶の集合構造をもつ石英基板上に製作された試料で多く得られる。とくに $H_{c2\perp}$ の値は、柱状晶径が ξ のオーダーに近づくにつれて増大する。高ガス圧 ($P_{Ar+N_2} = \sim 20 \text{ m Torr}$) 条件下での成膜は、結晶粒の微細化を促進し、 $H_{c2\perp}$ 、 $H_{c2\parallel}$ を上昇させる。

謝 辞

本研究は、文部省科学研究費核融合特別研究 (課題番号 61050042) および一般研究 (課題番号 61550200) の援助の下に行われたものである。試料の走査電子顕微鏡による観察に際し、ご協力をいただいた本学科学計測研究所後藤公美教授ならびに桜井伴明技官に深謝

いたします。また、上部臨界磁界について有益な議論をしていただいた本学工学部基礎工学教室高中健二助教授に、お礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 鈴木光政, 馬場正浩, 佐藤道男, 穴山 武, 渡辺和雄, 能登宏七: 低温工学 **23** (1988) 96
- 2) Y. Saito, T. Anayama, Y. Muto and Y. Onodera: J. Appl. Phys. **43** (1972) 3842
- 3) W. Wagner, D. Ast and J. R. Gavaler: J. Appl. Phys. **45** (1974) 465
- 4) J. R. Gavaler, A. T. Santhanam, A. I. Braginski, M. Ashkin and M. A. Janocko: IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1981) 573
- 5) D. W. Deis, J. R. Gavaler, J. K. Hulm and C. K. Jones: J. Appl. Phys. **40** (1969) 2153
- 6) T. L. Francavilla, S. A. Wolf and E. F. Skelton: IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1981) 569
- 7) T. H. Geballe, B. T. Matthias, J. P. Remick, A. M. Clogston, V. B. Compton, J. P. Maita and H. J. Williams: Physics **2** (1966) 293
- 8) K. Hechler, E. Sauer and H. Witzgall: Z. Phys. **205** (1967) 400
- 9) T. Yamashita, S. Kitahara, Y. Onodera, Y. Goto and T. Aso: J. Appl. Phys. **43** (1972) 4749
- 10) D. Saint-James, G. Sarma and E. J. Thomas: *Type II Superconductivity*, Pergamon, Oxford (1969) 93
- 11) A. I. Braginski: Extended Abstracts of ISEC '87, Tokyo (1987) 63
- 12) M. Ashkin, J. R. Gavaler, J. Gregg and M. Decroux: J. Appl. Phys. **55** (1984) 1044