IBAD-PLD 法による長尺 YBCO 線材の開発 —IBAD 法を用いた $Gd_2Zr_2O_7$ 二軸配向長尺基板の作製—

宮田 成紀¹ 渡部 智則¹ 室賀 岳海¹ 岩井 博幸¹ 山田 穰¹
塩原 融² 加藤 丈晴³ 平山 司³

¹財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所名古屋高温超電導線材開発センター

²財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所線材研究開発部

³財団法人日本ファインセラミックスセンター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 9 (2004), pp. 723-729
Special Issue on Superconducting Materials Science and Technology
© 2004 The Japan Institute of Metals

Development of Long YBCO Coated Conductor by IBAD-PLD Method —Fabrication of Biaxially-Textured Long $Gd_2Zr_2O_7$ Tape by IBAD Method—

Seiki Miyata¹, Tomonori Watanabe¹, Takemi Muroga¹, Hiroyuki Iwai¹, Yutaka Yamada¹,
Yuh Shiohara², Takeharu Kato³ and Tsukasa Hirayama³

¹Nagoya Coated Conductor Center, ISTECS-Superconductivity Research Laboratory, Nagoya 456-8587

²Division of Superconducting Tape and Wire, ISTECS-Superconductivity Research Laboratory, Tokyo 135-0062

³Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587

We developed biaxially textured $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO) templates by ion-beam assisted deposition (IBAD) for $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ high temperature superconducting wires. Since “assisting” ions bombard the surface of a film concurrently during deposition, the growth mechanism becomes rather more complicated than the ordinary sputtering method with a single ion beam. Based on the result of investigations about a correlation between the conditions of ion beams and the properties of films, we successfully fabricated a 105 m long IBAD-GZO tape with full width at half maximum of 15 degrees in X-ray ϕ -scan measurement.

(Received March 26, 2004; Accepted July 13, 2004)

Keywords: ion-beam assisted deposition, ion-beam assisted deposition (IBAD), $Gd_2Zr_2O_7$, biaxial texture, YBCO, coated conductor

1. は じ め に

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO, Y 系) 高温超電導線材の開発に必要な二軸配向基板の作製方法として、イオンビームアシスト蒸着 (Ion Beam Assisted Deposition; IBAD) 法は現在のところ最も実績のある方法として知られている。成膜速度に課題があるものの IBAD 基板を用いた Y 系線材は、実用線材にとって重要な長さおよび臨界電流値 (77 K, 自己磁界) という 2 つの特性において、100 m/38 A (株式会社フジクラ; IBAD- $Gd_2Zr_2O_7$)¹⁾, 18 m/111 A (SuperPower; IBAD-MgO)²⁾, 10 m/223 A (ゲッチング大; IBAD-yttria stabilized zirconia (YSZ))³⁾ など、非常に高い特性を示すことが認められている。我々のグループにおいても 100 m 超級の長尺線材の作製を目指し、フジクラとの共同開発により新規導入した IBAD 成膜装置を用いて精力的に開発を進めている。本稿では、新規 IBAD 装置における成膜条件の最適化と長尺化プロセスの検討、そして最終的に 105 m 長の IBAD 基板の作製に成功したので、その開発過程について報告を行う。また、上述のような線材特性としての目覚ましい成果に関わ

らず、いまだ明らかになっていない IBAD 法による結晶粒の配向機構について議論する。

IBAD 法における結晶粒の配向機構について、それが Y 系超電導線材の基板作製に応用された当初は、チャネリング効果起源による再スパッタリング機構が候補としてあげられていた⁴⁻⁶⁾。再スパッタリングとは基板上に一度膜を形成した原子がアシストイオンによって再度膜外へはじき飛ばされることをいい、イオンエッチングともいう。照射イオンのチャネリング現象によってスパッタリングレートに結晶方位依存性が生じ、非チャネリング方位に向いた結晶粒はより激しくスパッタリングされて成長が阻害される。一方、チャネリング方位に向いているためスパッタされずに先んじた結晶粒が、斜影効果 (シャドウイング効果) による相乗効果も相まって、さらにチャネリング方位に向いた結晶粒同士でも成長速度に差を付けながら最もスパッタリングされにくい方位関係にある結晶粒が優先的に成長していく。それによって特定方位の結晶粒が支配的となり、二軸配向性が達成されるとするものである。しかし、照射イオン (アシストイオン) のもつエネルギー領域では標的原子の散乱断面積が大きすぎるという見方や、チャネリング方位を満たしていない方向からのイオ

ンの照射に対しても二軸配向構造が達成されるという実験事実などからチャネリング起源には懐疑的な見方も多い⁹⁻¹²⁾。また異なる結晶軸に沿ってイオンを照射した場合の再スパッタレートの違いを実際に検証した実験でも有意な差は認められなかったことが報告され^{9,10)}、数値計算による結果においてもスパッタリングレートの違いによって優先方位をもった配向構造を作り出すことは現実的な時間内には不可能であると結論づけられている¹³⁾。これらのことからチャネリング現象に基礎を置いた再スパッタリング機構に代わって、ダメージ機構⁷⁻¹²⁾が提唱されている。これは、高速なアシストイオンがもたらす衝撃によって原子が平衡位置から弾き出され、莫大な熱エネルギーの助けもあって膜中の原子が再配列(rearrangement)することをいう。アシストイオンの同時入射を伴った IBAD 成膜においては、Ensinger⁷⁾ が B1 構造をもった窒化物の法線配向軸についてダメージ機構を唱えたが、その主張は純金属表面への同時照射を伴わない単純なイオン照射効果に関する van Wyk と Smith⁸⁾ の主張と同様、チャネリング現象を基礎に置いたものである。しかし上述のように少なくとも Y 系超電導線材の開発における YSZ あるいは GZO 中間層に対しての IBAD 法による二軸配向膜に関しては、チャネリング方位を満たしていないアシスト入射方向に対しても二軸配向構造が達成されるため、チャネリング現象の寄与は否定されることから^{9,10)}、チャネリング現象に基礎を置かないダメージ機構が現在最も説得力をもつものと考えられている。

我々は現在、このチャネリング現象に基礎を置かないダメージ機構に立脚した配向メカニズムの解明と、その考察の過程で得られた知見を反映させながら二軸配向基板の作製プロセスの開発を進めている。

2. 実験方法

今回報告する実験は全て超電導工学研究所名古屋高温超電導線材開発センターに導入された、フジクラとの共同開発による二元イオンソース型のイオンビームアシスト蒸着 (IBAD) 装置を用いて行われた。装置は 6 cm×66 cm の矩形出射部をもつ 2 基の RF プラズマ型イオンソースを備え、大型ターゲットを使用することによって確保される 600 mm×80 mm の成膜領域を複数回通過させる機構を採用して、テープ基板上への高効率な成膜を実現している。また搬送速度 40 m/h まで対応した reel-to-reel システムの適用により長尺化に対応したものである。基板には、テープ状 10 mm 幅の Ni 基合金 (100 μm 厚) およびステンレ鋼 (80 μm 厚) を

用いた。今回、条件の最適化と配向機構の解明に関する実験は基板を静止させた状態で成膜を行い、その最適化された条件を用いて reel-to-reel システムによる長尺 IBAD 基板の作製を行った。静止基板上への成膜に用いられた条件は Table 1 の通りである。中間層物質として、パイロクロア型酸化物である Gd₂Zr₂O₇ の焼結体ターゲットを用いた。しかし、成膜の結果得られる IBAD 膜は厳密にはパイロクロア構造をとっていない。この構造は本来蛍石構造に類する構造で、蛍石構造にはない特有のカチオンおよびアニオン(酸素)のオーダーリングを有しているが、IBAD 成膜で得られた膜ではこれら二つのオーダーリングは失われ、さらに多くの酸素欠損も生じていると考えられている。ここでは便宜上 Gd₂Zr₂O₇ と表記するが、上述のように正確にはパイロクロア構造ではないことをこたわっておく。しかしオーダーリングが失われているだけで X 線回折による θ -2 θ 測定などでは蛍石構造と同じパターンを生じ、立方晶であることは変わらない。

3. 結果および考察

3.1 IBAD-GZO 膜の静止基板上における条件最適化と配向機構

3.1.1 IBAD-GZO 膜の面内配向性

Y 系超電導線材用途の IBAD 基板にとって重要な特性はいくつかあるが、その中でも特に重要なものが結晶粒同士の面内配向性である。YBCO は本質的には高い輸送電流特性をもつが、粒界における結晶の方位関係に敏感で、粒界を挟んで大きく結晶方位がずれている場合には、粒界における超電導状態の結合性が大きく低下してしまう¹⁴⁾。そのような粒界における弱結合部分が障害となって大きな輸送電流に耐えることができず、面内配向性をもたない多結晶性 YBCO 薄膜の臨界電流密度は極めて低い値に抑えられてしまう。結局全ての結晶方位を揃えなければいけないわけであるが、YBCO 層に直接このような二軸配向構造を持たせることは技術的に困難なため、まず下地として二軸配向性基板を作製し、その上に YBCO をエピタキシャル成長させることによ

Fig. 1 Configuration of Gd₂Zr₂O₇ crystals deposited by IBAD.

Table 1 Deposition conditions used for the optimization.

Sputtering ion voltage	1000–1500 V
Sputtering ion current	300–900 mA
Assisting ion voltage	150–250 V
Assisting ion current	100–700 mA
Assisting ion bombardment angle	55°
Substrate temperature	156–265°C
Gas flow rate	Ar : 57–68 sccm/O ₂ : 0–80 sccm
Chamber pressure	6–9 × 10 ⁻² Pa

って二軸配向性を達成させるという方法を用いる。GZO を用いた IBAD 基板では、通常、Fig. 1 のような結晶方位関係を持っている。GZO 結晶の $\langle 100 \rangle$ 軸が基板法線方向に向き、 $\langle 111 \rangle$ 軸がアシストビーム方向に固定される。この結晶方位関係を示す典型的な θ - 2θ 測定結果と極図形測定結果も Fig. 1 に併せて示している。YBCO はこの GZO 結晶の (100) 面上に ab 面が載るかたち、つまり基板に対して c 軸を垂直に向けて成長し、 a および b 軸は GZO 結晶の $\langle 110 \rangle$ 方向に沿う。ところが GZO を用いた IBAD 成膜において、このような理想的な幾何学的配置がいつでも得られる訳ではない。Fig. 2 は、アシストビーム電流を変化させた場合に測定された、 (400) 面の X 線反射強度および (222) 面の極図形測定によって得られた面内配向度(ϕ 方向スキャンによって得られる (222) ピークの半値全幅、 $\Delta\phi$)の値を示している。図に示されているように、膜表面へ照射するアシストイオンビームの電流値を変化させたとき、面内配向はある特定の領域でしか観測されない(ただしこの場合、スパッタソースの条件が最適化されていないため配向度 $\Delta\phi$ は比較的大きな値となっている。後に示すように最適化された後では、およそ $1\mu\text{m}$ で 10° の配向度が得られるようになっている)。このとき X 線回折による θ - 2θ 測定で得られた (400) 反射強度を見ると、図のように一旦増加したのち減少していることがわかる。低電流領域の強度の増加は結晶化の過程、高電流領域の減少はスパッタリング(イオンエッチング)の結果であると考えられている¹⁵⁾。結晶化の過程とは、室温から精々 200°C という比較的低い基板温度のため、アシストビームが無い状況では膜成長表面に到達した粒子が十分なモビリティを得ることが出来ず、したがってアモルファス状あるいは極微結晶粒となる傾向にあるが、アシストビームを照射すると基板温度が上昇し、粒子のモビリティが高まって結晶化が促進されるということである。一方、エッチングの過程とは、ターゲットから供給される物質質量に比べアシストイオンの照射量が大きいため成膜速度が減じられて、非常に薄い膜しか得られない状態であることを意味する。実際、最も良い配向度が得られる最適条件においてもアシストビームの無い場合と比べ

ておよそ半分の膜厚しか得られず、いかにエッチングの効果が激しいかわかる。イオンエッチングによる物質粒子の弾き出しが起こっているということは、膜内で照射イオンによる連鎖的衝突(カスケード衝突)が起こっているということを示しており、IBAD 法によって得られる膜は大きなダメージを伴っていることは容易に想像できる。配向機構を考察する上でこの影響を無視することはできないだろう。また図を見ると、面内配向が現れた領域と比較的大きな散乱強度が得られた領域は一致している。配向機構は未解明であるが、技術的な見地からはこの 2 つの効果、つまり結晶化とエッチングの両者のバランスを取ることによって適度な成膜速度を実現することが面内配向を得るために重要であることがわかる。

3.1.2 IBAD-GZO 膜の法線配向軸

A. 法線配向軸の傾斜現象

上述のように、最も典型的には IBAD-GZO 膜の $\langle 100 \rangle$ 軸は基板法線方向に向き、 $\langle 111 \rangle$ 軸が 55° 方向から入射してくるアシストイオンに固定される。これまで高い特性が示されているのもこの方位関係が満足されている場合である。しかしアシストイオンビームの電流値に依存して、この結晶方位関係が変化する様子が観測された。アシストイオン電流の値を弱めていった場合、 $\langle 100 \rangle$ 軸がアシストビーム方向へ傾斜し始め、 (110) 面内(アシストビームおよび基板法線を含む平面内)で結晶が回転する。X 線回折による θ - 2θ 測定から評価された $\langle 100 \rangle$ 軸の基板法線方向からのずれをアシストイオン電流に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。 $\langle 100 \rangle$ 軸の傾斜角はイオンビーム電流の低下と共に増大していき、最終的にアシストビームをゼロにした場合には結晶の $\langle 111 \rangle$ 軸が法線配向軸として現れる。つまり今回の実験領域において、 $\langle 100 \rangle$ 法線配向はアシストビームによって本来 $\langle 111 \rangle$ 配向であった結晶が回転されて実現したものである。このように基板の存在を無視したような連続的な結晶軸の回転は、この方法における成長機構が多分に非平衡的な要素を含んでいることを示唆している。

また、このような結晶方位の連続的な変化は、チャネリング現象が IBAD 法における二軸配向構造の形成に関係していないことを示す証拠でもある。アシストイオンの入射方向

Fig. 2 Dependence of (400) intensity and $\Delta\phi$ on an assisting ion beam current.

Fig. 3 Tilting of the $\langle 100 \rangle$ axis with respect to an out-of-plane direction.

は基板法線に対し 55° で一定であるにもかかわらず結晶方位が変化していることから、明らかにチャネリングの条件を満たしていない。それにもかかわらず、二軸配向構造は保持されている。

B. 法線配向軸の淘汰

つぎに配向構造の進展過程についての考察を実験結果をもとに行う。イオンソースの最適条件近傍ではアシストイオン電流を $I_{as} = 500$ mA 以上とすると法線配向軸は $\langle 100 \rangle$ に固定される。ここでイオンソースの最適条件とは、スパッタソースに対して 1200 V, 700 mA, アシストソースに対して 200 V, 500 mA である。この条件における成膜レートは約 0.1 nm/s であり、およそ 3 時間の成膜で $1\ \mu\text{m}$ の膜厚と 10° 前後の面内配向度を得られる。Fig. 1 に示したのは、この最適条件のもと 3 時間成膜で得られた試料を用いて、散乱ベクトルが基板に垂直な方向に向けられて測定された X 線回折による θ - 2θ 測定の結果である。 $(h00)$ 反射のみが見られ、基板法線方向に $\langle 100 \rangle$ 配向が達成されていることがわかる。また (400) 散乱のロッギングカーブ測定から法線軸の傾斜が生じていないことも確認されている。この条件のもとで、IBAD-GZO 膜の膜厚に対する配向性の発展過程について議論する。IBAD 法により 2 時間成膜した後、アシストビームを切った通常のスパッタ蒸着により 1 時間、合計 3 時間の成膜を行った。このときの膜厚は、下地である IBAD 層、その上のスパッタ層ともおよそ $0.6\ \mu\text{m}$ である。X 線回折による評価結果 (Fig. 4(a)) を見ると、通常の IBAD 成膜の結果 (Fig. 1(a)) と同様の $\langle 100 \rangle$ 配向構造が得られているのがわかる。Fig. 5 に TEM 写真を示すが、アシストビームが無い状況でも、下地である IBAD 膜の柱状構造を引き継いでいることがわかる。またこのとき、極点図測定により面内配向も確認されている。ところが下地となる IBAD 膜の成膜時間を短めて IBAD 成膜 1 時間、スパッタ成膜 2 時間とす

ると、Fig. 4(b) に示されるように (222) 反射を示す散乱ピークが観測された。膜厚はそれぞれ IBAD 層がおよそ $0.3\ \mu\text{m}$ 、スパッタ層がおよそ $1.1\ \mu\text{m}$ である。Fig. 5 にも示されているように、スパッタ蒸着膜は下地となる IBAD 膜の構造を引き継ぐ傾向にあるため、この結果も下地である IBAD 膜の表面の構造を引き継いでいると考えられる。したがって、成膜時間を短くした結果法線配向軸の淘汰が完了する前に IBAD 成膜が打ち切られたため、膜表面に $\langle 111 \rangle$ 配向をもった結晶粒が残ったと考えられる。つまり $300\ \text{nm}$ の膜厚では、法線配向軸の淘汰が完了していないということである。これらの結果から次のことが判明した。

- 1) 一旦二軸配向が達成されれば、アシストビームが無くても配向構造は維持される。
- 2) しかし早い段階でアシストビームが切られてしまう

Fig. 5 TEM micrograph observed with the sample of homoepitaxial deposition of sputtering-GZO-covered IBAD-GZO film.

Fig. 4 θ - 2θ profiles of (a) a 1 hour sputtering deposition after a 2 hours IBAD deposition and (b) a 2 hours sputtering deposition after a 1 hour IBAD deposition.

と、法線配向軸の淘汰が中断され $\langle 100 \rangle$ 以外の法線配向粒が生き残る。

3) 法線配向軸の淘汰を完了させるには、今回の成膜条件においては少なくとも 300 nm 以上の膜厚が必要である。ではなぜアシストビームが必要なのか。以下に示す実験から、法線配向軸の淘汰におけるアシストビームの役割を検討する。Fig. 6 の(a)および(b)は、それぞれ $\langle 100 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ を法線方向の優先配向軸としてもつ GZO 膜に対して、アシストビームを単独で照射した場合の X 線測定における(400)散乱プロファイルの変化を示している。照射の前後において、 $\langle 100 \rangle$ 配向膜に目立った変化は認められないが、 $\langle 111 \rangle$ 配向膜は大きくその強度を下げている。これは $\langle 111 \rangle$ 配向膜のみ、アシストビームの衝撃によりダメージを受けていることを示している。しかも注目すべき点は、この散乱強度の減少がスパッタによる膜厚の減少に起因するものではないということである。Fig. 7 に示すように、これは同時に観測される金属基板からの散乱強度がほとんど変化していないことから判断できる。金属基板から得られる散乱強度は、X 線が IBAD 膜中を透過しなければならないため、IBAD 膜の膜厚が厚くなれば減少し、薄くなれば増大する。しかし基板からの回折強度には、 $\langle 111 \rangle$ 膜に見られるような数十%の強度の減少を説明できるだけの変化は認められなかった。従って IBAD 膜の膜厚にほとんど変化はなく、GZO の(400)反射強

度が減少したことは、膜が $\langle 111 \rangle$ 配向を失ったか、あるいは結晶そのものが破壊されてしまったことが原因であると考えられる。

以上、法線配向の配向機構について議論してきた。従来、法線配向と面内配向の起源は分離され、あるいは分離できるものとして議論されてきた傾向がある。それは、一つには法線配向軸が常に基板に垂直方向に向いていたことにあるのかもしれない。それが、法線配向は非常に固く安定した印象を与え、まず法線配向ありきという前提に導く結果になり、面内配向はその前提が満足された上での付加的要素として議論されてきた印象がある。しかし今回のように二軸配向性を維持しつつ、あたかも基板の存在を無視したかのような結晶の振る舞いは、法線配向と面内配向の成立を切り離しては議論できないことを強く示唆しているように思われる。本稿ではおもに法線方向の配向機構に関して考察を行ったが、今後上述のような描像を意識しながら、面内配向も含めた二軸配向機構の起源について探っていく。

3.2 長尺プロセスの開発状況

これまで、静止基板上で種々の条件により成膜を行い、その成膜条件の最適化と配向機構に関する考察を行ってきた。しかし我々の研究の第一の目的は応用へ向けた長尺線材の開発にあり、IBAD 法による二軸配向機構の解明も最終的には長尺プロセスへ反映させることを目標としている。現時点においては残念ながら配向機構の完全な解明には到っていないが、ここではそれら静止基板上における実験および考察で得られた知見をもとにして行った、長尺化へ向けてのプロセス開発について報告する。

3.2.1 長尺化—100 m 級 IBAD 基板の作製—

上述のように、IBAD 法による二軸配向構造は複雑な機構により成立しており、その全てが明らかになった訳ではないが、特に面内配向度に注目して、実験的に求められた最適条件およびその配向度(X 線による ϕ スキャン測定の半値幅 $\Delta\phi$)をそれぞれ Table 2 および Fig. 8 に示す。Fig. 8 は、最適条件近傍における配向度 $\Delta\phi$ のアシストビーム電流依存性のグラフである。この結果は 3 時間の成膜時間によりおよそ 1 μm の膜厚が得られたものである。この条件を金属テープ基板の搬送を伴った長尺成膜に適用し、1.0–1.2 m/h のテープ搬送速度で 15–60 m の長尺 IBAD 基板を作製した。ところが、作製したこれら長尺の面内配向度が長さ、言い換えれば成膜の経過時間とともに次第に悪化していくことが見出された。配向度の劣化は、15–60 m の長尺テープ基材の両端において 5–9°に達していた(Table 3)。その原因につ

Fig. 6 Effect of assisting ion beam irradiation.

Fig. 7 X-ray diffraction intensity from substrate. No detectable change was observed before or after irradiation.

Table 2 Deposition conditions optimized with fixed substrates.

Sputtering ion voltage	1200 V
Sputtering ion current	700 mA
Assisting ion voltage	200 V
Assisting ion current	500 mA
Assisting Ion bombardment angle	55°
Substrate temperature	165°C
Gas flow rate	Ar : 59.5 sccm / O ₂ : 8.0 sccm
Chamber pressure	6×10^{-2} Pa

いて、基板ホルダーやターゲットにおける温度上昇，イオンビームにおけるビームの発散角やイオン中性化の割合などの変化などが考えられるが、現在のところまだ特定されていない。しかし、時間と共に劣化していることから一回における成膜の継続時間を短縮し、複数回に分割することによって技術的には解決できると考えた。ただし、線材に繋ぎ目をつくることは好ましくないため、より大きな搬送速度で複数回の成膜を行うことによって解決を試みた。例えば 1 m/h の搬送速度で一回成膜により作製する場合に比べて、2 m/h の搬送速度で成膜を 2 回行うことにより、それぞれの成膜にお

ける継続時間を半分にすることができる。複数回成膜の結果を Table 4 に示す。これは、20 m/h の搬送速度で 20 回の成膜を行ったものである。20 m/h という比較的速い搬送速度は、後に述べる 100 m 超級の長尺成膜を見据えて設定した。一回成膜で 5°以上あった両端における配向度の劣化は抑えられ、1 m ごとの配向度のばらつきも 0.9°以下(標準偏差 1.7%)に抑えられていることがわかる。全体の平均値は $\Delta\phi = 14.7^\circ$ であった。この方法を適用し、最終的に 15°以下の均一な配向度をもった 105 m 長の長尺 IBAD-GZO 基板の作製に成功した(Fig. 9)。両端における配向度の差もやはり 0.9°以内に抑えられている。YBCO が成膜される際の基板としての配向度は、引き続き行われる PLD-CeO₂ 成膜により、

Fig. 8 $\Delta\phi$ values around the optimized condition.

Table 3 Results of long IBAD tape fabrications. Degradation of $\Delta\phi$ with time was observed.

Length (m)	Tape speed (m/h)	Initial $\Delta\phi$ (deg.)	Final $\Delta\phi$ (deg.)	Degradation (deg.)
15	1.2	19.6	24.2	4.5
20	1.2	19.4	24.4	5.0
50	1.2	18.3	27.1	8.8
55	1	13.9	18.8	4.9
60	1	13.8	23.0	9.1

Table 4 Results of 14 m IBAD tape with multiple coatings. Degradation on both ends of the tape was suppressed and deviation of each position was less than 0.9°.

Position	0 m	1 m	2 m	3 m	4 m	5 m	6 m	7 m	8 m
$\Delta\phi(^{\circ})$	14.6	14.3	14.6	14.4	14.4	14.7	14.8	14.8	14.8
9 m	10 m	11 m	12 m	13 m	14 m	Max.	Min.	Avr.	Std. Dev.
14.5	14.8	14.4	14.9	14.9	15.2	15.2	14.3	14.7	1.7%

Fig. 9 A 105 m long IBAD tape. $\Delta\phi$ values are 14.1 and 15.0° on both ends of the tape.

Fig. 10 $\Delta\phi$ versus deposition time in IBAD.

$\Delta\phi \sim 5^\circ$ と十分高特性が期待できる値が得られている¹⁷⁾.

3.2.2 高速化への取り組み

最後に作製プロセスの高速化の試みについて報告する。IBAD 成膜では、アシストビームの同時照射によって膜表面から物質原子が弾き出されるため、成膜速度が元来のものからさらに低下することになる。アシストビームが無い場合、つまり通常のスパッタ蒸着で成膜を行った場合には 0.15 nm/s ある成膜速度が、アシストビームの同時照射により 0.086 nm/s まで低下してしまう。IBAD 膜の配向度は膜厚とともに徐々に進展していくため、配向度を上げるためには膜厚を厚くすることが必要となり、上記のような低い成膜速度は特に将来的な産業化段階に発展させていく過程で問題となる。この点を改善するため、以下のようにパルスレーザー蒸着(PLD)による CeO_2 層成膜の併用を前提としたプロセス全体の高速化を試みた¹⁷⁾。室賀ら¹⁶⁾によって報告されているように、PLD- CeO_2 層は IBAD 基板上で非常に高速な配向性の進展を示す。GZO の場合、配向性の進展を指数関数

$$\Delta\phi(t) = \{\Delta\phi(0) - \Delta\phi(\infty)\} \exp(-t/\tau) + \Delta\phi(\infty)$$

で近似したときの時定数 τ は、60 min 前後の大きな値になるが (Fig. 10), PLD- CeO_2 ではおよそ 1 min 程度と、数十倍の速さで進展する¹⁶⁾。この高速な配向進展性を利用し、PLD- CeO_2 による割合を増やすことによって、IBAD 成膜の負担を軽減させ、プロセス全体の高速化を計った。まず静止基板上において、IBAD-GZO および PLD- CeO_2 の膜厚への寄与の割合を系統的に変化させて、その到達配向度を調べる予備的な実験を行った後、長尺プロセスにより実証実験を行った。その結果プロセス全体の速度を下げることなく IBAD 成膜は 2.0 m/h まで改善可能であることがわかった。このとき IBAD 層の配向度は $23.0\text{--}24.1^\circ$ 、PLD- CeO_2 成膜後に得られた配向基板としての最終的な配向度は 55 m 長で $\Delta\phi \sim 9^\circ$ であった¹⁷⁾。

4. ま と め

新規導入の IBAD 装置の立ち上げと条件の最適化を行い、静止基板上において 0.086 nm/s の比較的速い成膜速度を維持しつつ、およそ 1 μm の膜厚で約 10° の配向度を達成することができた。その結果を長尺プロセスに適用し、生産速度 1 m/h で 15° 以下の均一な配向度を持った 105 m 長の IBAD 基板の作製に成功した。また配向機構についての議論において、面内配向を得るためには物質質量とアシスト照射量の相対的な量的関係に留意しながら、適度な成膜速度に制御することが必要であり、アシストイオンは法線配向軸を $\langle 111 \rangle$ から Y 系超電導基板にとって理想的な $\langle 100 \rangle$ に交代させる役割をもつことがわかった。また法線配向軸に傾斜がない場合でも、成膜の初期段階に存在するいくつかの結晶軸のなかで $\langle 100 \rangle$ 軸が優先的に生き残るためにはアシストビームが不可欠であり、その淘汰は再スパッタリングではなく、結晶がダメージを受けることにより生じていることが明らかになった。

本研究は、超電導応用基盤技術研究開発業務の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により実施したものである。

文 献

- 1) Y. Iijima, K. Kakimoto, Y. Sutoh, S. Ajimura and T. Saitoh: *Physica C*, to be published.
- 2) V. Selvamanickam, H.-G. Lee, Y. Li, X. Xiong, Y. Qiao, Y.-Y. Xie, J. Reeves, A. Knoll, T. Salagaj and K. Lenseth: *Proceedings of MRS Fall Meeting 2003*, Boston, 2003.
- 3) A. Usoskin, H. C. Freyhardt, A. Issaev and J. Knoke: *Proceedings of MRS Fall Meeting 2003*, Boston, 2003.
- 4) Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno and O. Kohno: *Physica C* **185-189** (1991) 1959-1960.
- 5) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 769.
- 6) R. P. Reade, P. Berdahl, R. E. Russo and S. M. Grrison: *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 2231.
- 7) W. Ensinger: *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B* **106** (1995) 142-146.
- 8) G. N. Van Wyk and H. J. Smith: *Nucl. Instr. and Meth.* **170** (1980) 433-439.
- 9) K. G. Ressler, N. Sonnenberg and M. J. Cima: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 1432.
- 10) K. G. Ressler, N. Sonnenberg and M. J. Cima: *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 2637.
- 11) Y. Iijima, M. Hosaka, N. Tanabe, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno and K. Takeda: *J. Mater. Res.* **12** (1997) 2913.
- 12) Y. Iijima and K. Matsumoto: *Supercond. Sci. Technol.* **13** (2000) 68-81.
- 13) L. Dong and D. J. Srolovitz: *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 584.
- 14) D. Dimos, P. Chaudari, J. Mannhart and F. K. LeGoues: *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 219.
- 15) T. G. Truchan, M. P. Chudzik, B. L. Fisher, R. A. Erck, K. C. Goretta, and U. Balachandran: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** (2001) 3485.
- 16) T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, H. Iwai, A. Ibi, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, T. Kato and T. Hirayama: *J. Japan Inst. Metals* **68** (2004) 712-717.
- 17) T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, H. Iwai, A. Ibi, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, T. Kato and T. Hirayama: in preparation for publication.