研 究

RF-スパッタ法によって作製した Y-Ba-Cu-O 系薄膜の結晶化

大阪大学産業科学研究所 森山 斉昭, 吉川 信一, 高橋 昌男
延谷 宏治, 金丸 文一

Nariaki Moriyama, Shinichi Kikkawa, Masao Takahashi, Koji Nobugai and Fumikazu Kanamaru :
Crystallization of Y-Ba-Cu-O Thin Film Prepared by RF-Sputtering.

Micro structures and electrical properties were investigated on thin films crystallized from amorphous Y-Ba-Cu-O film prepared by rf-sputtering. Effects of fluorine or CuO addition to the amorphous film were also studied on these properties. An elevation of crystallization temperature enhanced both platy YBCO crystal growth and its orthorhombic c-axis preferred orientation in the crystallized film on MgO substrate. Sputtering power was more important on the film / SrTiO₃. No preferred orientation was observed on the film prepared at 100 W power. Larger rf-power and fluorine addition to sputter target elevated substrate temperature (Ts). Epitaxially preferred oriented films were obtained at Ts ≥ 350°C. Amorphous films containing fluorine or excess CuO gave c-axis preferred orientations at annealing temperature of 50°C lower than that of Y-Ba-Cu-O film. CuO added film showed the best result on superconducting transition (Tc zero ≥ 70 K) in the present investigations.

(Received May 26, 1989)

1. 緒言

酸化物超伝導体は電子ビーム蒸着法、スパッタ法およびCVD法などによって薄膜化が試みられている¹⁾²⁾。我々は従来スパッタ法によって作製した非晶質膜の結晶化に興味を持ち、 β -アルミナ³⁾やバリウムフェライト⁴⁾などの薄膜を作成してきた。非晶質状態は組織選択の中が広く、異種元素を均一に添加できるという特徴に加えて、結晶化条件を変えることによって微細組織を制御することも可能である。YBa₂Cu₃O₇結晶へのフッ素置換についてはOvshinskyらがTc ~ 150 Kの超伝導性を観測したと報告している⁵⁾。しかしながらその実験結果は再現性に乏しく、いまだフッ素の役割は明かでない。フッ化物と同様に単結晶生成のフラックスとしての働きが期待されるCuOの添加も興味深い。

本研究ではrf-スパッタ法によってY-Ba-Cu-O系およびこれにFまたはCuO添加した非晶質薄膜を作成して酸素気流中にて結晶化させた膜について、配向度と微構造、および臨界温度Tcに与える熱処理条件および基板の種類の影響を調べた。

2. 実験方法

Y-Ba-Cu-O系非晶質膜の作成には高周波スパッタ装置 (ULVAC社製SBR-1104) を用いた。Y₂O₃ (99.9%, 日本イットリウム社製)、BaCO₃ (99.99%, SAKAI CHEMICAL Ind. 製)、CuO (99.99%, 高純度化学社製) を原料としたYBa_{3.45}Cu_{3.50}O₇焼結ターゲット (φ80×5mm) を作成した。フッ素添加用ターゲットは、YF₃ (99.99%, 日本イットリウム社製)、BaF₂ (99.9%, フルウチ化学製) およびCuOを上記の主ターゲットと陽イオン組成比が同じになるよう秤量混合後、φ10×1mmの錠剤に成形して焼結した。CuO添加用ターゲットは、CuOをφ5×0.5mmの錠剤にして焼結した。これら添加用錠剤を主ターゲット上に対称的に配置した複合ターゲットを用いてスパッタリングを行なってフッ素およびCuOを添加した非晶質膜を、石英ガラス、MgO単結晶、SrTiO₃単結晶、YSZ焼結体の4種類の基板上に得た。なお

スパッタガスは $\text{Ar}/\text{O}_2=1$ 、ガス圧は 1.8Pa とし、析出速度は $0.35\sim 0.55\mu\text{m/h}$ であった。得られた非晶質膜を酸素気流中にて、室温から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、所定の温度で2時間保持後、炉内放冷して結晶化させた。

得られたY-Ba-Cu-O系膜の化学組成をICP発光分析すると表1に示すようにややBaが多いもののほぼ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ であった。粉末X線回折法により生成相の同定および結晶配向度の評価を行なった。光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により薄膜の表面組織を観察した。更に分析電子顕微鏡(日立製HU-12SE)、並びにマイクロオージェ電子分光装置(VG社製Micro Lab Mark III)により、薄膜の局所領域での組成や異相の存在などの微細構造を解析した。超伝導の臨界温度と抵抗率は直流4端子法によって測定した。

3. 実験結果と考察

3-1. 無添加膜の性質に及ぼす基板の種類及び熱処理の効果

MgO基板上に堆積させた膜厚約 $0.8\mu\text{m}$ の非晶質膜を酸素気流中にて $920\sim 1020^\circ\text{C}$ の温度 T_a で熱処理した。図1のXRD図に示すように $T_a < 950^\circ\text{C}$ ではYBCO相が結晶化しているものの顕著な優先配向は見られなかった。 $T_a \geq 950^\circ\text{C}$ の温度範囲ではYBCO相の001回折線の相対強度が強くなり、 1000°C 以上では001回折線のみがみられYBCOの斜方晶相がC軸優先配向していた。膜の表面組織をSEM観察すると $T_a < 950^\circ\text{C}$ では粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の小さな粒からなるが、 $T_a \geq 950^\circ\text{C}$ から顕著に粒成長がみられた。YBCOは 1020°C 以上の結晶化膜では短冊状の結晶形態であるが、 $T_a=1020^\circ\text{C}$ では粒径約 $10\mu\text{m}$ の板状粒子のみからなる薄膜が得られた。これらの薄膜について抵抗率の温度依存性を調べると、 T_a が高くなり粒成長して高配向化するに連れて薄膜の抵抗率並びに常伝導状態での半導性が少なくなり、 T_c zeroも上昇した。 $T_a=1020^\circ\text{C}$ では金属的な温度変化を示し、 T_c onset= 83K 、 T_c zero= 65°C であった。さらに $T_a=1040^\circ\text{C}$ まで上げて10分間保持して炉冷した薄膜は、一度溶融したためか前述のように板状YBCOの緻密な組織の中に所々樹脂状晶や針状晶が観察されかなり不均質であった。しかし

Table 1. Compositional analysis by ICP.

Substrate	Film composition		
	Y/Y	Ba/Y	Cu/Y
SiO_2	1	2.048 ± 0.018	2.945 ± 0.045
MgO	1	2.631 ± 0.023	3.257 ± 0.049
SrTiO_3	1	2.408 ± 0.021	3.160 ± 0.048
YSZ	1	2.331 ± 0.021	3.134 ± 0.047
6h * - SiO_2	1	2.160 ± 0.019	2.867 ± 0.043
10h * - SiO_2	1	2.254 ± 0.020	2.829 ± 0.043

* 2hrs sputter deposition for other samples.

Fig. 1. XRD of YBCO thin film annealed at various temperatures.
($T_a = 920\sim 1020^\circ\text{C}$)

常伝導状態での金属的傾向は大きく、かつ超伝導転移もかなりシャープで $T_c \text{ onset}=82\text{K}$, $T_c \text{ zero}=76\text{K}$ であった。超伝導相自体は非常に緻密な組織を持っているが、 T_c がまだ低いのはやはり粒界には第2相が存在し伝導的に weak link の状態が実現しているためと考えられる。

MgO 基板上では薄膜の配向性や微細組織が Ta に強く依存するのにに対し、 SrTiO_3 基板上では結晶化後の配向性などがスパッタ時の印加パワーとスパッタ加熱された基板温度 T_s に強く依存した。まず SrTiO_3 (100) 基板上に rf パワー 100W、 $T_s=260^\circ\text{C}$ で堆積させた薄膜を $T_a=900^\circ\text{C}$ で熱処理すると YBCO 相の配向は認められず、未知の反応相が少量みられた。 $T_a=1050^\circ\text{C}$ とすると MgO 基板上と同様 C 軸配向性はみられたが、 SrTiO_3 と薄膜との反応が激しく未知反応相がかなり生成した。次に rf 入力パワー 200W、 $T_s=360^\circ\text{C}$ で堆積させた薄膜を基板との反応が著しくない $T_a=900^\circ\text{C}$ で熱処理した。 SrTiO_3 (100) 上では YBCO 相の $\langle 100 \rangle$ 軸が、(110) 上には YBCO の $\langle 110 \rangle$ 軸がそれぞれ垂直に優先配向して結晶化した。膜表面を SEM 観察すると、図 2 のような方形の組織が SrTiO_3 (100) および (110) 両面上でもみられた。堆積膜と SrTiO_3 基板とは 900°C の熱処理でも界面付近で反応する。このため膜厚が $1.2\mu\text{m}$ 以下の薄膜では超伝導性は悪く $T_c \text{ zero}$, onset とともに低下した。膜厚 $2\mu\text{m}$ の時には基板との反応の影響を受けない部分が多くなるため、 $T_c \text{ onset}\approx 88\text{K}$, $T_c \text{ zero}=78\text{K}$ 程度まで向上した。

なお石英ガラスを基板とすると 700°C からすでにケイ酸バリウムが生成し YBCO 相はできなかった。また YSZ 基板では $T_a=850^\circ\text{C}$ までは YBCO 単一相が得られたが、 880°C 以上では緑色の Y_2BaCuO_5 が生成した。

3-2. 結晶化に及ぼすフッ素添加の効果

MgO 基板上に析出させた Y-Ba-Cu-O-F 非晶質膜を酸素気流中で加熱すると、 700°C では YBCO 相が BaF_2 と共存して結晶化したが、 800°C 以上で 2 時間加熱すると BaF_2 の生成はみられなかった。フッ素の添加によって YBCO 板状晶の粒成長及び優先配向が促進され、フッ素無添加の場合 1020°C に加熱して得られるのと同程度に著しく C 軸配向した YBCO 相がすでに 920°C で得られた。5 分間の加熱でも YBCO 相が BaF_2 とともに結晶化した。加熱時間が長くなるにつれて BaF_2 が減少し、YBCO 相の C 軸優先配向が著しくなった。各温度で 2 時間加熱処理した試料中に含まれるフッ素と酸素の割合を EPMA で調べたところ、加熱温度の上昇とともにフッ素量は減少し、 800°C 以上ではフッ素は検出されなかった。 μAES により $T_a=920^\circ\text{C}$ のフッ素添加薄膜の局所的な組成分析を行なうと、図 3 に示すように測定点によっては $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 組成とは異なるスペクトルが得られた。図 3 中 1 の部分は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ のバルクとほぼ一致するスペクトルであるが、2 では多分 BaCO_3 が生成していると思われ Ba リッチ、3 では Cu リッチになっていた。超伝導転移温度 $T_c \text{ onset}$ はフッ素を添加しない場合とほぼ同じ $80\sim 84\text{K}$ であったが、上記のような場所による不均質性を反映してか電気抵抗は直ちに零とならず、 $T_c \text{ zero}$ は最高でも 56K であった。

次にフッ素圧力下にて Y-Ba-Cu-O-F 非晶質膜の結晶化を検討するため、MgO 基板上の非晶質膜を FeF_3

Fig. 2. SEM photograph of YBCO thin film/ SrTiO_3 (rf power = 200 W).

と分離して石英管に封入し、700℃で30分間加熱後水中で急冷した。反応によって非晶質膜の黒褐色はかなり色あせ、XRDでは MgF_2 が観察されYBCO相はみられなかった。その試料を酸素気流中920℃で2時間加熱して初めてYBCO相が検出された。

SrTiO₃基板状にフッ素添加用ターゲットを用いてスパッタ堆積させた後、Ta=880~900℃で熱処理したYBCO膜の優先配向について、無添加の場合と合わせて表2にまとめた。フッ素添加用ターゲットを用いると無添加の場合に比べて、スパッタ加熱されて上昇する基板温度が40~60℃高い。SrTiO₃(100)上でのYBCO層の配向性に関する従来の研究により、一般にTsが低い時には<100>配向、Tsの上昇とともに<100>+<001>配向から更に<001>配向のみになることが知られている⁶⁾⁷⁾。本研究では非晶質膜を結晶化させているにもかかわらず、従来のas-depositionで結晶化している場合と同様の傾向がみられた事は大変興味深い。さらに同じTs=360℃でありながら無添加の場合には<100>配向であるのに対しフッ素添加の場合には<001>配向と<100>配向が共存している点にも興味もたれる。

Fig. 3. Scanning electron micrograph and micro auger spectrum of F added YBa₂Cu₃O_y film/MgO (Ta=920℃).

Table 2. Preferred orientations YBCO thin film/SrTiO₃(100) in relations to kinds of target and substrate temperatures Ts heated by rf sputter (Ta=880~900℃).

rf power	Normal target	Fluorine added target
100 W	Ts=260℃	Ts=300℃
	no orientation	YBCO<100>/SrTiO ₃ <100>
150 W		Ts=360℃
		YBCO<001>, <100>/SrTiO ₃ <100>
200 W	Ts=360℃	Ts=420℃
	YBCO<100>/SrTiO ₃ <100>	YBCO<001>/SrTiO ₃ <100>

3-3. 結晶化に及ぼすCuO添加の効果

無添加ターゲット上にCuO錠剤を面積比約9%になるように対称的に配置した。その組成はY:Ba:Cu=1:3.45:4.28であり、薄膜中ではCuが2.0%過剰であった。MgO基板上に堆積したCuO過剰な非晶質膜をTa=920℃で熱処理した薄膜をXRDで観察すると、C軸配向したYBCO層と、BaCuO₂及びCuOの生

成が認められた。またSEM観察では粒径数 μm の粒が多くみられ、同じ温度で熱処理した無添加膜では粒径 $1\mu\text{m}$ 以下で均質であったのに比べ著しく粒成長していた。この粒成長及び優先配向の様子はフッ素添加の場合とよく似ており、 920°C の熱処理時に部分的に液相が生成したためと思われる。この結果は $\text{Y}_{0.5}\text{-Ba}_{1.5}\text{-CuO}$ 三元系において $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ よりもCuOが多い組成域で液相が生成するという報告と対応している。 BaCuO_2 やCuOが析出しているにもかかわらず、超伝導臨界温度 $T_{\text{c onset}}=80\sim 85\text{K}$ 、 $T_{\text{c zero}}=70\sim 73\text{K}$ と本研究中で最もシャープに超伝導状態になった。AEMによりCuO添加薄膜の微細構造を観察したところ、図4のように BaCuO_2 とCuOの異相がYBCO相の粒界ではなく、独立した粒子として存在していた。図4の写真にみられる黒色粒子は BaCuO_2 に対応するスペクトルを示し、またCuOに対応するスペクトルを与える独立した粒子も見られた。このように BaCuO_2 やCuOはYBCOの粒界相としてではなくYBCO相とは独立して存在しており伝導性にはあまり影響せず、CuO添加により粒成長が促進されてYBCOの結晶粒同士の結合状態が改善されたために比較的良好な伝導特性を示したと考えられる。

Fig. 4. TEM photograph of CuO added YBCO thin film/MgO ($T_{\text{a}}=920^\circ\text{C}$).

4. まとめ

MgO基板上ではYBCO薄膜は熱処理温度が上がるとともにその板状晶が成長してC軸配向した。 SrTiO_3 基板上での配向性は、熱処理温度よりもスパッタして非晶質膜を析出させた時の印加パワーに依存し、基板温度 $T_{\text{s}} \geq 350^\circ\text{C}$ でエピタキシャルに優先配向した薄膜が得られた。フッ素またはCuOを添加した非晶質膜をMgO基板上で結晶化させると、無添加の場合に比べて 50°C 以上低い 920°C の熱処理温度でもC軸配向膜が得られた。なおCuO添加膜では不純物相がYBCO相と独立して存在しているためか $T_{\text{c zero}}$ が 70K 以上と本研究中では最もきれいな超伝導への転移がみられた。

5. 参考文献

- 1) Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Moriwaki : Jpn. J. Appl. Phys., **26**, (1987), L1248.
- 2) S. Tanaka and H. Itozaki : Jpn. J. Appl. Phys., **27**, (1988), L622.
- 3) 延谷, 金丸 : 日本化学会誌, (1987), 2242.
- 4) F. Kanamaru, K. Oda, T. Yoshio and K. Takahashi : Mat. Res. Bull., **15**, (1980), 525.
- 5) S. R. Ovshinsky, R. T. Young, D. D. Allred, G. DeMaggio and G. A. Van der Leeden, Phys. Rev. Lett., **58**, (1987), 2579.
- 6) J. Fujita, T. Yoshitake, A. Kamijo, T. Satoh and H. Igarashi, J. Appl. Phys., **64**, (1988), 1292.
- 7) G. Linker, X. X. Xi, O. Meyer, Q. Li and J. Geerk, Solid St. Commun., **69**, (1989), 249.
- 8) R. S. Roth, K. L. Davis, J. R. Dennis, Adv. Ceram. Mat., **2**, (1987), 303.