プラズマ CVD による酸化物超伝導膜の低温成長**

(株)日立製作所 中央研究所 杉井 信之, 兼堀 恵一

Nobuyuki Sugii and Keiichi Kanehori: Low-Temperature Growth of Oxide Superconducting Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (CVD).

Plasma-enhanced CVD is one of the promising methods for low-temperature growth of oxide superconducting films which is required for the electronic applications. This review reports recent studies on low-temperature growth of oxide superconducting films by plasma-enhanced CVD. Y-Ba-Cu-O films can be grown at a temperature as low as 515°C by microwave plasma-enhanced CVD using β -diketonate organometallic complexes as metal sources. Bi-Sr-Ca-Cu-O films can be grown at around 610°C by rf plasma-enhanced CVD using metal halide sources. Optical emission spectroscopy in the growth chamber reveals that the CVD reaction mechanism can be changed by exciting organometallic complexes.

(Received December 26, 1990)

I はじめに

酸化物超伝導体の発見以来、様々な方法で、薄膜化が試みられてきた。CVD (化学気相成長) 法は、大面積への成膜が容易である、超高真空プロセスでない、膜の被覆性が優れているなどの特徴があるため、早くから研究が行われてきた。特に山根らとBerryらがY系超伝導膜の形成に成功し^{1,2)}、この膜が強磁場下で高い J_c (臨界電流密度) を示すことが報告されて以来³⁾、CVD が注目を集めてきている。一方、酸化物超伝導体を電子デバイスに应用する場合、超伝導体と他の物質との接合形成が必要になる。この際に、接合界面での反応層形成を防止するために、低温での膜成長が重要な技術課題となっている。膜成長過程でプラズマのエネルギーを利用する、プラズマCVDは、従来から電子材料のプロセス技術として広く用いられており、低温での膜成長が可能という特徴を持っている。このため、プラズマCVDが酸化物超伝導膜の低温形成手法の候補として期待されている。昨年、著者らのグループは、マイクロ波プラズマ励起CVDにより、Y系超伝導膜を515°Cで作製できることを見だし、プラズマCVDが超伝導膜の低温形成法として有望であることを示した⁴⁾。

本稿では、プラズマCVDによる超伝導膜の低温形成法について紹介し、さらに作製された膜の特性や、分光法によるプラズマの評価についても紹介する。

II CVD に用いる原料

酸化物超伝導膜のCVDには、室温で気体の原料は見いだされていないため、固体の原料を気化させて用いる必要がある。現在、主に2種類の原料系が用いられている。一つは β -ジケトン系の有機金属錯体であり、もう一つは

CuI, SrI₂ 等の金属ハロゲン化物である。特に β -ジケトン系の一種である、THD錯体*は、100~250°C程度で気化させることが可能なため、CVD原料として最も多く用いられている。これは、Fig. 1に示すように2つのカルボニル基をもつ配位子が中心金属と配位結合した錯体である。

Fig. 1 Structural diagram of the THD complexes of metals.

Y系超伝導膜の原料にはこのTHD錯体が主に用いられている。金属ハロゲン化物は、用いられた例があるが⁵⁾、Ba原料の気化温度が950°Cという高温のため、低温での膜形成は難しいものと思われる。Bi系超伝導膜の原料には、 β -ジケトン系と金属ハロゲン化物の両方が用いられている。 β -ジケトン系のSr, Ca, Cu原料と組み合わせるBi原料のみは、Bi(ph)₃ (トリフェニルビスマス) が多く用いられている。

* THD; 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadione,

慣用名のDPM (dipivaloylmethane) も用いられる。

** 粉体粉末冶金協会平成2年度秋季大会特別講演

金属原料のキャリアガスには、Ar, He, N₂ 等の原料と反応を起こさないガスが用いられている。また、金属原料の分解や膜の酸化に必要な酸素源には O₂ や N₂O が用いられている。CVD 原料については、平井らによる総説⁶⁾に詳しく述べられている。

III プラズマ CVD 装置

超伝導膜のプラズマ CVD では、原料の分解や膜成長を促進させるために、原料の導入口や基板付近でプラズマを発生する機構を備えた反応装置を用いる。著者が用いている、マイクロ波プラズマを利用した CVD 装置の構成図を Fig. 2 に示す⁴⁾。この装置では、マグネトロンで発生したマイクロ波を導波管を通じて放電管に印加することによりプラズマを発生する。原料ガスはチャンバー内に設けたノズルから基板にむけて吹き付けている。

プラズマ CVD でのプラズマ印加法としては、他に RF を用いる方法がある。RF プラズマ CVD では、平行平板電極に高周波を印加し、プラズマを基板付近で発生させる容量結合型のプラズマ CVD 装置^{7,8,9)}や、反応管の周囲にコイルを設置した誘導結合型のプラズマ CVD 装置¹⁰⁾が用いられている。いずれの方法においても、プラズマと基板の位置関係および原料ガスの導入方法は、膜成長機構と深くかかわっており、膜の性質に与える影響が大きいいため、各研究機関で様々な形状の装置が用いられている。

Fig. 2 Schematic diagram of the microwave plasma-enhanced CVD apparatus⁴⁾.

IV Y系プラズマ CVD 膜の特性

はじめに、熱 CVD により作製された Y 系超伝導膜の特性について簡単に触れる。異なる基板温度で成長した膜の抵抗率の温度依存性を Fig. 3 に示す^{11,12,13)}。熱 CVD では、600 °C 以上で超伝導膜が得られている。T_c(R=0) が 90 K 近い良好な超伝導特性を示す膜は、基板温度 800 °C 以上で得られている。基板温度を低下すると、超伝導特性は悪化している。このように熱 CVD では、膜成長温度

Fig. 3 Temperature dependence of resistivity for films grown by thermal CVD under various substrate temperature^{11,12,13)}.

の低温化は困難であった。

プラズマ CVD の検討は、Bai らにより最初に報告された⁷⁾。金属原料に THD 錯体を用い、13.56 MHz の RF プラズマを用いた CVD である。YSZ (イットリア安定化ジルコニア) 基板上に 300 ~ 500 °C で薄膜を形成した。しかし、この薄膜は非晶質であり、880 °C で熱処理を行うことにより T_c(R=0)=78.5 K の超伝導膜が得られると報告しているが、*in-situ* で超伝導膜は得られていない。

著者らは、マイクロ波プラズマ CVD により *in-situ* で超伝導膜の低温形成を試みた⁴⁾。マイクロ波投入電力を変えて SrTiO₃ 基板上に 515 °C で作製した膜の X 線回折パターンを Fig. 4 に示す。投入電力が 0 W、すなわち、プラズマ励起をせずに作製した膜では YBCO は生成しないが、プラズマ励起により YBCO が生成し、投入電力 200 W では、ほぼ単一相の YBCO 膜が得られた。この 200 W で作製した膜、および同一の条件で基板温度を 580 °C として作製した膜の抵抗率の温度依存性を Fig. 5 に示す。どちらの膜も超伝導性を示し、T_c(R=0) は基板温度 515 °C、580 °C の順に、60 K、85 K であった。さらに、

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of films grown by plasma-enhanced CVD at 515 °C under various microwave power⁴⁾.

Fig. 5 Temperature dependence of resistivity for films grown by plasma-enhanced CVD⁴⁷.

580 °Cで作製した膜は、77 Kで 1×10^5 A/cm² の J_c を示した。

Zhaoらもマイクロ波プラズマCVDにより超伝導膜の低温形成を行なっている。彼らは、活性酸素の供給が可能な N_2O を酸化ガスに用い、YSZ基板上に 570 °C で $T_c(R=0)=72$ Kの膜を得ている¹⁴⁾。

このように、Y系超伝導膜のプラズマCVDでは、成長温度を500 °C付近まで、低温化可能になっている。この温度は、他の物理蒸着法で達成された水準¹⁵⁾に近いものである。

V Bi系プラズマCVD膜の特性

Bi系超伝導膜についても、プラズマCVDが検討されている^{8,9,10,16)}。 β -ジケトン錯体と $Bi(ph)_3$ を原料に用いたプラズマCVDでは、吉本らがRFならびにマイクロ波のプラズマCVDを用いて、Bi系超伝導体の各構成元素の酸化物膜の低温形成を試みている⁸⁾。いずれの方法でも Bi_2O_3 , CuO の膜が350 °Cで形成されている。超伝導膜は各構成元素の膜を積層し、850 °Cで熱処理することにより得られている¹⁶⁾。また、小林らはRFプラズマCVDにより、650 °CでBi系の2212相が形成できることを報告した¹⁰⁾。プラズマを印加しない場合、X線回折から結晶相は存在しないが、プラズマを印加すると、c軸が配向した2212相が得られている。なお、超伝導特性については報告されていない。

井原らは、金属ハロゲン化物を用いたRFプラズマCVDにより、基板温度 600~700 °Cで超伝導膜を作製した⁹⁾。この方法による膜、および熱CVDで 825 °Cで作製した膜¹⁷⁾の抵抗率の温度依存性を Fig. 6 に示す。プラズマCVDにより 670 °Cで作製した膜の $T_c(R=0)$ は 70 Kを示し、熱CVDにより 825 °Cで作製した膜とほぼ同等の特性が得られている。

Fig. 6 Temperature dependence of resistance for films grown by plasma-enhanced CVD⁹⁾ (a, b) and thermal CVD¹⁷⁾ (c) using metal-halide sources. The curves are normalized to the resistance at 300 K.

Growth temperature; a: 610 °C, b: 670 °C, c: 825 °C

このように、Bi系超伝導膜のプラズマCVDにおいても成長温度を 600 °C付近まで低温化することに成功している。しかしY系に比べると、現状では成長温度がまだ高い。この原因は、Bi系のCVDの研究が、Y系に比べ遅れて始まっていることや、Bi系酸化物超伝導体の単一相を得ることがバルク材料でも困難であること、などによると考えられ、今後、成膜法の最適化により、低温化はさらに進められると思われる。

VI 分光法によるプラズマの評価

プラズマCVDの膜成長機構に関する知見を得るためにプラズマの発光分光分析による研究も行なわれている^{18,19)}。

著者らは、マイクロ波プラズマCVDでの膜成長時に気相の発光分光分析を行った¹⁸⁾。Fig. 7 に発光スペクトルを示す。導入した原料ガスは、Y, Ba, Cu のTHD錯体である。キャリアガスに用いたArの発光(Ar I)の外に、316 nmに有機金属錯体の励起に起因する発光を観測した。また、この発光強度が増大するのに対応して、成長した膜の結晶性が向上することから、有機金属錯体の励起によりYBCOの結晶化が促進されることを明らかにした。

播磨らは、グロー放電により発生したプラズマ中にTHD錯体の蒸気を導入し、気相での原料の分解状態について調べている¹⁹⁾。その結果、金属原子およびイオンの発光が観測されている。このことからプラズマ中で有機金属錯体が分解されることがわかる。

このように、発光分光分析の結果は、装置構造に依存すると考えられる相違はあるものの、どちらの結果も、プラズマによりCVDの反応機構が変化し得ることを示すも

Fig. 7 Optical emission spectrum observed in the growth chamber¹⁸⁾.

のとなっている。さらに、これらの結果からプラズマの状態を制御して原料の活性化を最適化することにより、膜質の向上が期待できることを示唆するものと考えられる。

Ⅶ おわりに

電子材料のプロセス技術として利用されている、プラズマ CVD が、酸化物超伝導体の膜成長にも応用可能であることが明らかになってきた。今後、成長温度の低温化をさらに進め、高品質な膜を得るためには、膜成長機構の解明や、原料の活性化の制御法の開発などが、重要な研究課題になるものと考えられる。

また、酸化物超伝導体の CVD 原料として用いられるようになった、 β -ジケトン錯体は、酸化物超伝導膜に限らず、誘電体や固体電解質等の酸化物の膜成長にも応用される可能性を持っている。実際に、THD 錯体を用いたプラズマ CVD により、燃料電池用の固体電解質の候補である YSZ の膜が作られている²⁰⁾。このように広範な材料に応用する可能性を持ったプラズマ CVD が、今後、酸化物超伝導材料の膜成長法として確立されてゆくことが期待される。

文 献

- 1) H. Yamane, H. Kurosawa and T. Hirai: Chem. Lett., 1988 (1988), 939.
- 2) A. D. Berry, D. K. Gaskill, R. T. Holm, E. J. Cukauskas, R. Kaplan and R. J. Henry: Appl. Phys. Lett., 52 (1988), 1743.
- 3) K. Watanabe, H. Yamane, H. Kurasawa, T. Hirai, N. Kobayashi, H. Iwasaki, K. Noto and Y. Muto: Appl. Phys. Lett., 54 (1989), 575.
- 4) K. Kanehori, N. Sugii and K. Miyauchi: Proc. Mat. Res. Soc., 169 (1990), 585.
- 5) M. Ottosson, T. Andersson, J. O. Carlsson, A. Harsta, U. Jansson, P. Norling, K. Niskanen

- and P. Nordblad: Appl. Phys. Lett., 54 (1989), 2476.
- 6) 平井、山根：応用物理, 59 (1990), 134.
- 7) G. R. Bai, W. Tao, R. Wang, L. M. Xie, K. Zhang and J. Huang: Appl. Phys. Lett., 55 (1989), 194.
- 8) M. Yoshimoto, T. Hashimoto, T. Kosaka, K. Fukuda, S. Okazaki, M. Kogoma, T. Asakawa, M. Kawasaki and H. Koinuma: Proc. 6th. Symp. on Plasma Chemistry, (Kyoto, Japan, 1989), 364.
- 9) M. Ihara, T. Kimura, H. Yamawaki and H. Nakao: Abstracts of the 2nd. ISTEK Workshop on Superconductivity, (Kagoshima, Japan, 1990), 96.
- 10) K. Kobayashi, S. Ichikawa and G. Okada: Chem. Lett., 1989 (1989), 1415.
- 11) H. Yamane, H. Masumoto, T. Hirai, H. Iwasaki, K. Watanabe, N. Kobayashi, H. Kurosawa and Y. Muto: Appl. Phys. Lett., 53 (1988), 1548.
- 12) H. Abe, T. Tsuruoka and T. Nakamori: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1473.
- 13) N. Sugii, K. Kanehori and K. Miyauchi: Solid State Ionics: 40/41 (1990), 819.
- 14) J. Zhao, D. W. Noh, C. Chern, Y. Q. Li, P. Norris, B. Gallois and B. Kear: Appl. Phys. Lett., 56 (1990), 2342.
- 15) S. Witanachchi, H. S. Kwok, W. X. Wang and D. T. Shaw: Appl. Phys. Lett., 53 (1988), 234.
- T. Aida, A. Tsukamoto, K. Imagawa, T. Fukazawa, S. Saito, K. Shindo, K. Takagi and K. Miyauchi Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989), L635.
- 16) T. Hashimoto, T. Kosaka, Y. Yoshida and H. Koinuma: Mol. Cryst. liq. Cryst., 184 (1990), 207.
- 17) M. Ihara, T. Kimura, H. Yamawaki and O. Ueda: Extended Abstracts of 6th International Workshop on Future Electron Devices (FED HiTcSc-ED 2nd Workshop, Hokkaido, Japan, 1989), 135.
- 18) N. Sugii, K. Imagawa, S. Saito and K. Kanehori: Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991), in the press.
- 19) H. Harima, H. Ohnishi, K. Hanaoka, K. Tachibana, M. Kobayashi and S. Hoshinouchi: Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990), 1932.
- 20) H. Uyama, N. Oka, I. Ono and O. Matsumoto: Denki Kagaku, 58 (1990), 564.