ECR プラズマを併用したスパッタリング法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の 作製と超伝導特性

Superconducting Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Films Prepared
by ECR Plasma-Assisted Sputtering

藤井隆満・古庄賢治・小柳 剛・諸藤康治・松原覚衛・阿武俊彦*・藤井一宏*

山口大学工学部, 宇部市常磐台 2557 (〒755)

*宇部興産(株)宇部研究所, 宇部市大字小串 1978-5 (〒755)

T. Fujii, K. Furusho, T. Koyanagi, K. Morofuji, K. Matsubara, T. Anno* and K. Fujii*

Faculty of Engng., Yamaguchi Univ., 2557 Tokiwadai, Ube 755

*Ube Lab., Ube Ind. Ltd., 1978-5 Kogushi, Ube 755

Using ECR plasma assisted-sputtering, epitaxial growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films with *c*-axis orientation were accomplished on a (100) SrTiO_3 substrate. The $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films prepared by the ECR plasma-assisted sputtering exhibited a shorter lattice constant *c* and a higher *T_c* than those prepared by magnetron sputtering only. To investigate the relationship between the superconducting properties of the films and the plasma species in the ECR plasma, measurements of an optical emission spectroscopy during deposition were made. The superconducting properties of the films were closely related to the activated particles of oxygen in the ECR plasma.

Key words: ECR plasma-assisted sputtering, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films, optical emission spectroscopy analysis

1. はじめに

近年, ECR プラズマが薄膜形成やエッチングなどに用いられ, 注目を集めている^{1), 2)}. この ECR プラズマの特長として, 高イオン化率, 低ガス圧下での放電が可能, 熱フィラメントを用いないため反応性ガスに対しても安定した放電が可能であるなどが挙げられる. そのため, 従来の熱力学反応や他のプラズマ法に比べて, より低基板温度での薄膜作製や新素材の開発の可能性がある. 一方, 反応性スパッタ法による薄膜形成において, ターゲットからスパッタされた金属原子と反応性ガスの反応は重要な役割を果たしている. この反応性ガスのイオン源として ECR プラズマを用い, スパッタ法と併用することにより, 酸化物, 窒化物, 炭化物などの薄膜形成において, より低温で, より反応性の高い製膜が期待できる.

筆者らは, これまでマグネトロンスパッタ装置と

ECR プラズマ源とを組み合わせた新しい装置を開発し, 酸化物超伝導薄膜作製の基礎実験として, 酸化銅薄膜を作製した³⁾. この結果から, マグネトロンスパッタ法のみで製膜するよりも, ECR 酸素プラズマを併用した方が, より酸化の進んだ製膜が可能で, ECR 酸素プラズマのマイクロ波パワーを変化させることにより, 酸素プラズマ中の活性種の量を変化させ, 酸化銅薄膜の酸化の制御が可能であることがわかった.

本研究では, 結晶中に含まれる酸素濃度によって敏感に超伝導特性が変化する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜を ECR プラズマを併用したスパッタ法により作製し⁴⁾, その超伝導特性を調べた. また, 製膜中に発光分光分析法によるプラズマ診断を行って, ECR 酸素プラズマ中の活性種と得られた薄膜の超伝導特性との関連について検討した.

2. 実験方法

2.1 実験装置

Fig. 1 に装置の概略図を示す. マグネトロンスパッタ装置のターゲットと対向した位置に ECR プラズマ源を配置し, 基板はプラズマの直接の影響を避けるためにターゲット下方に設置した. スパッタリングガスである Ar ガスはターゲット近傍に導入し, 反応性ガスである O_2 ガスは ECR プラズマ生成室内に直接導入した. 酸素プラズマは, マグネロンにより 2.45 GHz のマイクロ波を 10 cmφ の円形導波管に導入し, 外部コイルにより ECR 条件を満たす 875 Gauss の磁界を印加することで発生させた. この ECR 酸素プラズマは, 外部コイルによる発散磁場により, ターゲットおよび基板方向に照射されている.

スパッタはターゲットに負の直流電圧を印加し, ター

Fig. 1 Schematic diagram of ECR plasma-assisted sputtering system.

Fig. 2 Views of the plasma for (a) only the magnetron sputtering. (b) ECR plasma-assisted sputtering.

ゲット裏側と側方の永久磁石で発生するターゲットに平行な磁界で、 γ 電子を閉じ込めることによるマグネトロンモードで行われた。さらに、ECR プラズマ源の外部コイルとターゲット裏側の磁石によりカusp磁場が形成され、ターゲット近傍の磁界が圧着されるため、ターゲット表面ではより強い放電が起こり、高速な膜形成を可能としている。一方、ターゲット表面で生成したプラズマは ECR プラズマ源の外部コイルとターゲット側方の磁石によるミラー磁場により収束され、基板への直接の影響は緩和されている。

Fig. 2 はターゲット付近の放電のようすを示す写真である。マグネトロンスパッタのみによる放電では、Fig. 2(a) に示すようなリング状の放電が観測されたが、ECR

Table 1 Sputtering conditions

Target	Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3
Sputtering Gas	Ar + 50% O ₂
Gas Pressure	1 ~ 100 mTorr
Sputtering Power	60 W
ECR Power (Pm)	0 ~ 340 W
Substrate	SrTiO ₃ (100)
Substrate Temperature	690 ~ 750 °C

プラズマを併用すると Fig. 2(b) に示すように、カusp磁場によってターゲット表面で強い放電が起こった。また、ターゲット表面で生成したプラズマがミラー磁場によって収束されるため、基板付近にはプラズマがない状態であった。

2.2 実験方法

薄膜の作製は Table 1 に示すように、ターゲットに Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 の焼結体を用い、スパッタ電力 60 W と一定とし、全ガス圧を 1 ~ 100 mTorr、マイクロ波パワーを 0 ~ 340 W と変化させて、SrTiO₃ (100) 基板に行った。

ECR 酸素プラズマが膜形成にどのような影響を及ぼすかを調べるために、製膜中に 300 ~ 900 nm での発光分光分析を行った^{5)~7)}。また、得られた超伝導薄膜は X 線回折測定により結晶性を、抵抗 - 温度特性により超伝導特性を評価した。

3. 実験結果

3.1 ECR 酸素プラズマの発光分光分析

Ar + 50% O₂ のガスを導入し、全ガス圧 10 mTorr、スパッタ電力 60 W の条件下で、ECR プラズマを併用しない場合と、ECR プラズマのマイクロ波パワーを 340 W とした場合の基板付近のプラズマの発光スペクトルをそれぞれ Fig. 3(a), (b) に示す。いずれの場合においても、プラズマ中には反応性ガスである酸素の O*, O₂⁺ などの活性種や、スパッタガスである Ar の Ar*, Ar⁺ などの活性種が存在していることがわかった。しかし、ECR プラズマを併用した場合は、O*, O₂⁺ の発光強度が増加し、さらに Ar*, Ar⁺ の発光強度も増加している。Ar の発光強度が増加するのは、ECR プラズマ中の高いエネルギーをもつ電子によって Ar の励起が促進されたものと考えられる。

製膜中の酸素の活性種の量の ECR プラズマ源のマイクロ波パワー依存性を、超伝導薄膜の酸化に大きく関与していると思われる O*(3p⁵P - 3s⁵S⁰) の 777 nm の発光ピークと O₂⁺(b⁴Πg⁻ - a⁴Πu) の 559 nm のピークに着目して、その発光強度より調べた。Fig. 4 はそれらの発光

Fig. 3 Optical emission spectrum from (a) only the magnetron sputtering. (b) ECR plasma-assisted sputtering.

Fig. 4 Microwave power dependences of the emission intensities from O_2^+ (559 nm) ions, and O^* (777 nm) radicals.

Fig. 5 Typical X-ray diffraction pattern of a $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ film.

ピークのマイクロ波パワー依存性である。図に示すように、マイクロ波パワーを増加させることにより、プラズマ中の O^* と O_2^+ の量が増加している。この結果から、マイクロ波パワーの増加に伴うプラズマ中の活性種の量の増加により、薄膜の酸化を促進させる可能性があることがわかった。

3.2 超伝導薄膜の特性

Fig. 5 は全ガス圧 50 mTorr、マイクロ波パワーを 340 W で作製した薄膜の典型的な X 線回折パターンである。この図に示すように、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の (00 *l*) 面からの回折ピークのみが見られ、*c* 軸に強く配向した薄膜が得られた。

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ は結晶中の酸素濃度によって結晶の *c* 軸の長さが変化し、それに伴って超伝導特性が大きく変

化する⁸⁾。Fig. 6 に基板温度 750°C と一定として、ECR プラズマを併用した場合としない場合とで作製した薄膜における X 線回折パターンから求めた *c* 軸長の全ガス圧依存性を示す。いずれの場合でも全ガス圧を上げることにより *c* 軸長が短くなっているが、マグネトロンスパッタのみで製膜したものでは、全ガス圧を 100 mTorr においても *c* 軸長は 11.74 Å 程度しか短くならず、単結晶での値 11.69 Å よりも長い⁹⁾。これは薄膜中に酸素がまだあまり取り込まれていないためと考えられる。しかし、ECR プラズマを併用し製膜することにより、全ガス圧が 50 mTorr でも *c* 軸長は 11.71 Å とより短くなり、結晶中の酸素濃度が単結晶に近づいている。これは、ECR プラズマを併用することにより、製膜中の酸素の活性種の量を増加させ、薄膜中により多くの酸素を取り込ませることができたためと考えられる。このこ

Fig. 6 Dependences of the lattice constants c of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films on the total gas pressure with and without using the ECR plasma source.

とから、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は超伝導薄膜の作製に ECR プラズマは効果的であることがわかった。

Fig. 7 は基板温度 690°C 、全ガス圧 75 mTorr として、ECR プラズマを併用した場合としない場合とで作製した薄膜の抵抗-温度特性である。マグネトロンスパッタのみで製膜した薄膜は零抵抗温度 $T_{\text{cend}}=71\text{ K}$ であったのに対し、ECR プラズマを併用して製膜することにより、抵抗の温度特性がより金属的になり、 $T_{\text{cend}}=77\text{ K}$ と 6 K 上昇した。これより ECR プラズマを併用することにより、薄膜中により多くの酸素が取り込まれ、超伝導特性が改善されることがわかった。なお、零抵抗温度が低いのは、超伝導薄膜の組成の最適化がまだなされていないためであると考えられる。

4. 結 論

ECR プラズマとマグネトロンスパッタ法を組み合わせた新しい製膜プロセスを開発し、このプロセスにより $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超伝導薄膜を作製した。得られた主たる結果を次に示す。

1) ECR プラズマを併用したマグネトロンスパッタ装置において、ECR 酸素プラズマ源のマイクロ波パワーを変化させることにより、製膜中の活性種の量が変化する。

2) ECR プラズマを併用して作製した、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の c 軸長は、併用しない場合に比べて短くなり、酸化がより促進された。

Fig. 7 Temperature dependences of the resistance of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films deposited with and without using the ECR plasma source.

3) ECR プラズマを併用することにより、薄膜中により多くの酸素が取り込まれるため、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜の超伝導特性が $T_{\text{cend}}=71\text{ K}$ から $T_{\text{cend}}=77\text{ K}$ に改善された。

文 献

- 1) S. Matsuo and Y. Adachi: *Jpn. Appl. Phys.*, **21**, 4 (1982).
- 2) M. Kitagawa, K. Setsune, Y. Manabe and T. Hirai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2026 (1988).
- 3) T. Fujii, T. Anno, T. Koyanagi, H. Hirai and K. Matsubara: Proc. 13th Symp. on Ion Sources and Ion-Assisted Technology (1990), p. 241.
- 4) T. Fujii, K. Furusho, K. Morofuji, T. Koyanagi, K. Matsubara and T. Anno: Proc. 3rd Int. Symp. on Superconductivity, (Springer Verlag, 1991), (to be published).
- 5) K. Miyake, S. Kimura, T. Warabisako, H. Sunami and T. Tokuyama: *J. Vac. Sci. & Technol.*, **2**, 496 (1984).
- 6) Q. Y. Ying, D. T. Show and H. S. Kwok: *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1762 (1988).
- 7) Y. Manabe and T. Mitsuyui: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 334 (1990).
- 8) M. Ohkubo, T. Kachi, T. Hioki, and J. Kawamoto: *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 899 (1989).
- 9) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. T. Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L649 (1987).

1990 年 12 月 7 日受理, 1991 年 1 月 16 日採録