酸素ラジカルビーム照射による超伝導薄膜成長に
及ぼす効果*小室 修二**・パトリック・オキーフ**・田 昭治****
森川 滝太郎***・青柳 克信**

(受付1990年12月3日, 掲載決定1991年2月2日)

Superconducting Thin Film Preparation in the Presence
of an Oxygen Radical BeamShuji KOMURO**, Patrick O'KEEFFE**, Shoji DEN, ****
Takitaro MORIKAWA*** and Yoshinobu AOYAGI**

**(The Institute of Physical and Chemical Research, Wako, Saitama)

*** (Toyo University, Kawagoe Saitama)

**** (Irie Koken Co., Ltd., Kawagoe, Saitama)

(Received December 3, 1990, Accepted February 2, 1991)

1. はじめに

近年, 電子サイクロトロン共鳴 (ECR) を利用したプラズマ発生装置が数多く製作されている. ECR プラズマは無電極放電で発生できることから, 寿命が長いこと, 低ガス圧で放電が持続できること, プラズマ密度が高いなど多くの利点を持っている. 従って, 反応性の強いガス(酸素, 塩素など)のプラズマ発生に有利である. 我々は ECR キャビティが小型で, UHV チャンバー中に挿入できるラジカルビームガンを開発し, その応用の一例として酸化物超伝導薄膜の作成を試みた. その結果, 酸素ラジカルが高品質の酸化物薄膜作成に有効であることが明らかになったので報告する.

2. 小型ラジカルビームガンの開発

今回開発した酸素ラジカルガンの構造を Fig. 1 に示す. 周波数2.45 GHz, 最大供給電力300 W のマイクロ波は, 同軸ケーブルによりコネクタ端子から供給され

る. また, 反射波からマグネトロンを保護するために単向管, 入射電力および反射電力をモニターするためのパワーメータ, 負荷と同調をとるためのスタブチューナが取り付けられている. 外部から供給されたマイクロ波は, アンテナを通り放電キャビティに送られる. キャビティは直径10 mm, 長さ25 mm と小型である. ECR 放電を起こすために, 875 Gauss のリング状のマグネットがキャビティに内蔵されている. 放電による発熱を防ぐために, キャビティは水冷される. キャビティに送られた酸素ガスは, ECR 放電によりプラズマ

Fig. 1 Cross section of compact radical gun

* 1990年10月25日 第31回真空に関する連合講演会で講演 (25Bp-2)

** 理化学研究所 (和光市広沢2-1)

*** 東洋大学工学部 (川越市鯉井中野台2100)

**** 入江工研 (川越市下赤坂大野原740-5)

Fig. 2 Optical emission spectra of the ECR oxygen plasma

化され、その酸素プラズマは真空チャンバーとキャビティ内の圧力差により、直径6 mmのオリフィスを通し真空チャンバー内にビーム状に放出される。入力電力100 W では酸素プラズマを $10^{-5} \sim 0.1$ Torr のチャンバー圧力において安定に発生することができる。

酸素プラズマ中に含まれる活性種は、発光分光測定法により測定された。波長500 nm～800 nm において観測された酸素プラズマの発光分析結果を Fig. 2 に示す。測定条件は酸素圧力 1×10^{-3} Torr、キャビティへの酸素ガス流量1.7 sccm である。Fig. 2 のスペクトルから分かるように、酸素の活性種はプラズマ中には酸素分子イオン (O_2^+ ; 波長525.6, 559.8, 597.3 nm など) と酸素ラジカル (O^* ; 615.8, 645.6, 777.4 nm など) として存在していることが分かる。負荷との同調が不完全な場合、 O^* の発光強度は急激に減少する。Fig. 3 に O^* (波長777.4 nm) と O_2^+ (559.8 nm) の発光ピーク強度の酸素圧力依存性を示す。 O^* と O_2^+ の発光ピーク強度は圧力の増加と共にわずかに減少する。これら活性種の定量測定は発光分光測定結果から見積することは困難であるが、少なくとも $10^{-4} \sim 0.1$ Torr の圧力範囲では酸素ラジカルと酸素分子イオンの活性種の存在は確認される。Fig. 4 にラングミュア探針法により測定した電子密度 Ne と電子温度 Te の酸素圧力依存性を示す。プラズマパラメータの測定は、ラジカルガンのヘッド部より25 mm 離れた位置で行った。酸素圧力 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ Torr では図に示すように Ne は酸素圧力と共に増加するが、Te は逆に減少する。 10^{-2} Torr では、 $Ne = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、 $Te = 5 \text{ eV}$ であり、典型的な ECR による酸素プラズマが生成されている。

3. 酸素ラジカルガンの応用…酸化物超伝導薄膜の作成

前述した酸素ラジカルガンを用いた応用例として、酸化物超伝導薄膜作成を行った。レーザーアブレーション

Fig. 3 Emission intensity dependence on oxygen pressure of oxygen radical (O^*) and oxygen ion (O_2^+)

Fig. 4 Oxygen pressure dependence of electron density (Ne) and electron temperature (Te)

法による薄膜作成装置の概略図を Fig. 5 に示す。真空チャンバーの到達真空度は、 8×10^{-10} Torr である。レーザーは KrF (波長248 nm, 1 パルスあたりの強度約 1 J/cm^2) エキシマレーザー、ターゲットは化学量論組成比の $YBa_2Cu_3O_x$ を、また基板は MgO(100)を用いた。ターゲットと基板は対向して配置され、その間隔は約 5 cm である。成膜条件は酸素ガス圧力 1.2×10^{-2} Torr、酸素ガス流量1.1 sccm、基板温度 $T_s = 640^\circ\text{C}$ である。 T_s は成膜中一定とし、成膜後室温まで 4°C/min の冷却率で徐冷し、ポストアニールは行わなかった。成膜された超伝導薄膜の抵抗率の温度依存性を四端子法により測定した。ここで、超伝導薄膜作成時における酸素分子イオンと酸素ラジカルの効果を知るために、成膜中および冷却中に亘ってレーザーブルーム中および基板に照射する酸素プラズマの照射方向に垂直に磁場を印加して成膜を行った。酸素プラズマ中に含まれる荷電粒子は進行方向および磁場方向に垂直なローレンツ力を受けることによって進行方向が曲げられ、照射プラズマ中から除かれることになる。したがって、簡易的にレーザーブルームおよび基板に照射されるプラズマ中のラジカル・イオンの含有比 (O^*/O_2^+) は印加磁場により制御される。発光

Fig. 5 Schematic diagram of laser ablation method for superconducting thin film preparation using oxygen radical gun

分光測定の結果では、印加磁場が0 Gauss から50 Gauss まで変化させると、Fig. 3 に示した O^* と O_2^+ の発光強度比は約2倍増加することから、印加磁場によりプラズマは相対的にラジカルリッチ状態になると考えられる。また、比較のために ECR 放電を行わず、酸素ガスをそのまま照射して得られた薄膜の特性も測定した。これらの結果をまとめて Fig. 6 に示す。ECR 放電を行わない場合 (Fig. 6 中“ O_2 ”で示す) では、抵抗率は半導体的であり超伝導特性を示さない。しかし、ECR 放電により生成した酸素プラズマを照射する (Fig. 6 中“ECR”で示す) と、抵抗率は金属的特性を示すとともに超伝導特性も現れる。これは明かにプラズマ中の酸素活性種が、酸化物超伝導薄膜作成に効果的な酸化反応を促進することに起因すると思われる¹⁾。また、前述した方法で磁場を印加することによってラジカルガンからのプラズマをラジカルリッチ状態で照射した方が超伝導遷移温度 $T_c=57$ K から70 K と13 K だけ T_c が上昇することが観測された。この結果は、酸素ラジカルの方が酸素分子イオンよりも膜中に取り込まれ易く、また表面での吸着係数が大きくより活性であると考えられる。さらに膜表面への活性粒子の衝撃による照射損傷を考えた場合、ラジカル照射はイオンに較べはるかに軽減できる。以上の結果をまとめると、酸化物薄膜作成には酸化反応を促進するため酸素活性種が必要であるが、その中でも酸素イオンよりも、酸素ラジカルがより効果的であると

Fig. 6 Temperature dependence of resistivity of superconducting thin films prepared at $T_s=640^\circ\text{C}$

考えられる。

4. ま と め

ECR 放電型で小型のプラズマ源として酸素ラジカルガンを開発した。このプラズマ特性は酸素圧力 10^{-2} Torr で電子温度 $T_e=5$ eV、電子密度 $N_e=1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であり、プラズマ発光分光測定からプラズマ中には、酸素分子イオン、酸素ラジカルの活性種が含まれていることを確認した。この酸素ラジカルガンを Y 系酸化物超伝導薄膜の作成に適用した結果、ECR 放電なしの酸素ガス照射では超伝導特性は発現しないが、ECR 放電による酸素プラズマを照射した場合には超伝導特性が発現することから、プラズマ中の酸素活性種が酸化物超伝導薄膜を作成するのに必要であることを明らかにした。さらに、酸素活性種の内、酸素イオンよりも酸素ラジカルの方が超伝導遷移温度に上昇が見られることから、酸素ラジカルは酸化物超伝導薄膜作成に効果的であることを明らかにした。

【文 献】

- 1) パトリック・オキーフ, パトリック・キーティング, 田 昭治, 小室修二, 森川滝太郎, 青柳克信, 酸素ラジカルビーム照射の超伝導薄膜作成及ぼす効果, 第51回応用物理学会学術講演会予稿集第1分冊, p 107, 1990.