モザイクターゲットをもちいた基板ホルダバイアス RF スパッタ法による Y-Ba-Cu-O 系 In Situ 薄膜の製作と超伝導特性*

小林忠行**・江渡聡**・宇佐美興一**・後藤俊成**

(受付1991年2月28日, 掲載決定1991年5月12日)

The Preparation and Properties of In Situ Grown
Y-Ba-Cu-O Thin Films by RF Magnetron Sputtering with a
DC Biased Substrate Holder using a Mosaic Target

Tadayuki KOBAYASHI, Satoshi ETO,
Kouichi USAMI and Toshinari GOTO

(Department of Communication and Systems Engineering, The University of Electoro-Communications, 1-5-1,
Choufugaoka, Choufu, Tokyo)

(Recieved February 28, 1991, Accepted May 12, 1991)

In situ grown superconducting Y-Ba-Cu-O films were deposited on a MgO substrate by rf sputtering with dc biased substrate holder using a mosaic $\text{YBa}_x\text{Cu}_y\text{O}_z$ target, which was composed of 9 pieces of ceramic of a nominal composition of $x=2, 4, 6$, and $y=3, 5, 7$. The films were deposited at a substrate temperature T_s of 660°C and at various substrate holder voltages V_H . After deposition, the films were immediately cooled in the chamber vented with 400 Torr of oxygen. The dependence of the critical temperature on the substrate position was investigated. The critical temperature higher than 70K was obtained at the substrate position above the target composition of $x=2-6$ and $y=3-5$ for $V_H=-80\text{ V}$ to -120 V . The deposition rate at finite negative holder voltage was higher than that at zero holder voltage. It was shown that the film composition approached to the target composition by the substrate holder negative voltage. The film with short c-lattice parameter showed high T_c , but the shortest one was somewhat longer than the bulk value.

1. はじめに

高温伝導の発見以来¹⁾, そのデバイス応用や高品質の酸化物作製のために Y-Ba-Cu-O 系酸化物 (YBCO) の薄膜化が高周波および直流マグネトロンスパッタリング²⁻⁴⁾やイオンビームスパッタリング法⁵⁾, 電子ビーム蒸着法⁶⁾, レーザー成膜法⁷⁾, OMCVD や通常の CVD^{8,9)}等の種々の方法によりなされている。

高温超伝導酸化物薄膜をデバイスに応用する場合, 信

頼性が高く, 均質な薄膜の作製が望まれる。また高臨界温度を持った薄膜を得るためにはその組成が厳密に制御され, かつ結晶性の良い膜でなくてはならない。スパッタリングの場合, その組成の制御法は殆どが単一ターゲットを用いて, ある条件のもとで成膜した薄膜の組成が所定の組成になるようにターゲットの組成を調整するか¹⁰⁾, または補償用のターゲット材料を加えるかしている。またマルチターゲットを使用して, 同時または積層にスパッタする方法もある^{11,12)}。YBCO 薄膜の組成が $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ になるようにターゲット組成を調整してもスパッタ圧力やスパッタ電力等の作製条件によってその組成が変化してしまうことが知られている¹³⁾。

* 平成2年3月29日第37回応用物理学関係連合講演会および一部平成2年9月27日第51回応用物理学学会学術講演会で発表

** 電気通信大学電子情報学科 (182調布市調布ガ丘1-5-1)

Fig. 1 Schematic diagram of the sputtering system (a) and the arrangement of the substrate and the mosaic target (b).

これらの問題点は高エネルギーの中性粒子や負の荷電粒子が基板を衝撃する事によると考えられている。そのため、基板の配置を工夫するとか、放電空間にグリッド電極を挿入して電界¹⁴⁾印加したり、磁界を印加する等の試みがなされている。電界を印加する方法は簡便な方法であるので、我々は成膜条件による組成ずれの影響をできるだけ少なくするために一つの方法としてモザイク状の単一ターゲットをもちいて、基板ホルダーに直流バイアスを印加する単純な電極構造のRFマグネトロンスパッタ法でYBCO薄膜を製作した。スパッタガス圧を変えてそのバイアス電圧の超伝導臨界温度へ効果について調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 モザイク状ターゲット

Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO の粉末を $Y:Ba:Cu=1:A:B$ のモル比で良く混合し、 $400^\circ C$ で1時間仮焼きし、引き続き $930^\circ C$ で2時間1次焼成した。それを粉碎混合して約15 mm 角にプレスし、 $930^\circ C$ で2次焼成した焼結体を並べてモザイク状ターゲットとした。ターゲットは直径約80 mm で、薄膜の組成は一般にターゲットの組成よりBa, Cu が不足するので、 $A=2, 4, 6$ と $B=3, 5, 7$ の組成のものがFig. 1に示すように配置され、9種類の組成の焼結体で単一ターゲットを構成した。

本スパッタではエロージョン領域は中央部のセラミック(組成比 $Y:Ba:Cu=1:4:5$)の周りのセラミック

Table 1 Sputtering conditions

Input power	120 W
Gas	Ar+80% O_2
Gas pressure	200~500 mTorr
Bias voltage	-150~+150 V
Substrate temperature	~600 $^\circ C$

に生じるので、モザイクターゲットを構成する9種類の組成中、中央部の1種類のセラミックを除いて残りの8種類の組成のセラミックがエロージョン領域に入るように配置した。

2.2 薄膜の作製方法

成膜装置は拡散ポンプと油回転ポンプの排気系を用いた通常の高周波マグネトロンスパッタ装置である。薄膜の作製は基板ホルダーに直流バイアス電圧 V_H をかけてTable 1のスパッタ条件によりへき開したMgO(100)基板に行った。基板はいずれも V_H の印加されたステンレス板と8 mm 角の窓の多数開いた格子状のステンレス板とに挟まれている。基板は大きさ10 (縦) × 10 (横) mm^2 の基板がターゲット上30 mm の位置に対抗して置かれ、基板の位置はFig. 1の内に示した番号で表した。スパッタ後は400 Torrの酸素中で冷却した。薄膜のポストアニールは行っていない。

2.3 薄膜の評価

薄膜の超伝導臨界温度 (T_c) は四端子法で測定し、薄

Fig. 2 Voltage-current characteristics of the substrate holder.

膜の構造および組成はX線回折法 (XRD), 電子プローブマイクロアナライザ (EPMA, EDS) にてそれぞれ行い。膜厚は走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面の観察より求めた。

3. 実験結果および検討

3.1 成膜速度と附着状態

Fig. 2 に rf スパッタ中における基板ホルダの電圧・電流特性を rf 電力とスパッタガス圧をパラメータとして示す。rf 電力の増大およびスパッタガス圧の減少によりホルダ電流は同じホルダ電圧でも増大する。この電圧もスパッタ条件により変化する。なお零ホルダ電流である floating 状態でスパッタ圧力 300 m Torr, rf パワー 120 W の時は約 +20 V の電圧がホルダにかかっている。

成膜速度は 300 m Torr の場合 floating 状態と 0 V では約 4 nm/min でほとんど差がないが、+150 V では 2-3 nm/min であり、-150 V では約 8 nm/min であった。-150 V の場合は他の電圧値に較べて 2 倍以上速い。

零バイアスにおける成膜速度の圧力依存性はスパッタガス圧が 200 m Torr から 300 m Torr にあがると 3 nm/min から 4-5 nm/min に上昇し、400 m Torr では変わら

Fig. 3 Schematic diagrams for the thickness of the film on a MgO substrate (a) and the bombardment by negatively charged particles (b).

ず、500 m Torr では 3-4 nm/min と遅くなっている。負のバイアスに加わるというずれの圧力でも成膜速度は零バイアスに較べ最高値で概ね 2 倍以上上昇していることがわかった。

300 m Torr での 1 枚の基板の膜の附着分布は Fig. 3(a) に示すように、 $V_H = +150$ V のときには膜厚は全般的に薄くその縁部は膜厚の傾斜があってはつきりしないが中央部に厚くつく、-150 V の時にはホルダに近い基板の縁部で厚くつき、その内側で少し薄くなっている。

floating 状態ではホルダに正の電圧がかかるので膜の附着形態は +150 V の場合に似ている。また 0 V で成膜した場合は -150 V の時の膜の附着形態に似ているが膜厚は比較すると薄い。

MgO 基板の比抵抗が非常に高く、900°C でも $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーであることから、基板表面はホルダと同電位になっていない。従って膜の附着形態はホルダ電圧と負の荷電粒子の基板衝撃から Fig. 3(b) に示すように次のように説明できる。基板のまわりのホルダに負 (または正) のバイアス電圧がかかると高エネルギーの負の荷電粒子が基板周辺部から排除され (または基板の周辺部に引き寄せられ) 基板の中央部 (または周辺部) が衝撃を受けると考えられる。

3.2 バイアス電圧の極性と基板位置依存性

スパッタガス圧 300 m Torr, ホルダ電圧 $V_H = +150$

Fig. 4 The dependence of the critical temperature on the substrate position at $V_H = -150$ V, 0 V, floating voltage and $+150$ V.

V, Floating 状態, 0 V, -150 V で作製した薄膜の臨界温度 T_c の基板位置依存性を Fig. 4 に示す. 図中データ点間の間隔は 10 mm であり, 成膜時間は -150 V だけ 1 時間で, 他は 2 時間である. この図からわかるようにいずれのバイアスでも $A=4$, $B=5$ のターゲット中央部近傍上で T_c は高い. バイアス電圧については $V_H = +150$ V で 44.7 K, $V_H = \text{Floating}$ 状態 で 39.3 K, $V_H = 0$ V で 48.8 K の最高 T_c が得られた, 中でも $V_H = -150$ V の時は他のバイアス電圧の時に比べいちばん高い T_c で約 73 K が得られている.

EDS により基板バイアスを $+150$ V, 0 V, -150 V と変えて基板位置 20 から 24 までの相対的な組成の変化を調べたものが Fig. 5 である. この基板位置におけるターゲット組成は $A=2-6$, $B=3-5$ であり, 基板番号が 21 から 24 に行くにしたがって, ターゲットの組成は $B=4$ とする $Y:Ba:Cu=1:6:4$ から $1:2:4$ と変化している. $V_H = 0$ V と $+150$ V では基板位置の変化によるその相対的な組成変化が小さく, かつターゲットの組成変化に対応していない. しかしながら, $V_H = -150$ V の場合はその相対的な変化はターゲットのそれに概ね対応している. このことは負のホルダ電圧が高エネルギーの負のイオンの基板への入射を軽減し, 薄膜の組成をターゲットの組成に対応させることができることを示しているものと考えられる.

Fig. 5 The substrate position dependence of the composition of films at $V_H = -150$ V ($\circ$), 0 V ($\blacksquare$) and $+150$ V ($\triangle$).

3.3 負のバイアス電圧と圧力の効果

前述の実験で基板ホルダバイアスは負のバイアスが効果的であることがわかったので, 以後, 負のバイアスを細かく取って, 薄膜のバイアス電圧依存性について述べる. スパッタガス圧をパラメータとして T_c のバイアス依存性を Fig. 6 に示す. ここでの T_c は電気抵抗が零になる温度である. T_c は基板位置に関係なくその条件で製作した薄膜の中で最も高い温度を示してあり, これら 24 のデータ点の基板位置は 17 点が 21 , 22 であり, 1 点が 29 であり, 残り 6 点が 27 , 28 であった. これらの基板位置におけるターゲットの組成は $A=4$ で $B=3-4$ (3 と 5 の間) であり, 大多数が 21 , 22 の基板位置であるので高 T_c のえられるターゲット組成は $Y:Ba:Cu=1:4:4$ とおけ, 本研究のスパッタ条件における高 T_c 膜の得られる基板位置の変化は小さいと考えられる.

バイアス電圧が零の場合はスパッタガス圧を 200 m Torr から 500 m Torr へと高くすると T_c は 4.2 K 以下から 66.0 K まで上昇する. このことは高圧ガスにより高エネルギー粒子の基板への流入が抑えられていることを示している¹⁵⁾.

バイアス電圧をかけると, 圧力に関係なく $V_H = -60$ V ~ -120 V の間で高い臨界温度が得られ, いずれもバイアス電圧をかけない場合に比べて高い臨界温度を示す. 特に 200 m Torr の場合, 基板バイアスをかけない時は 4.2 K 以上で超伝導を示さないが, -120 V の時は 58.9 K の臨界温度を持ち, バイアス電圧の効果は大きい. $V_H = -150$ V で少し T_c の低下がみられる.

Fig. 7 に 300 , 500 m Torr の各バイアス電圧における

Fig. 6 The bias voltage dependence of the critical temperature of the films sputtered at 200 (○), 300 (△), 400 (□) and 500 m Torr (◇).

EPMA による組成分析の結果を示す。図中○印と□印はそれぞれ300, 500 m Torr の場合であり、◎印は Y:Ba:Cu=1:2:3 の組成を△印はターゲット中心組成の Y:Ba:Cu=1:4:5 を示す。この結果から零バイアスでの薄膜の組成は化学量論的組成 Y:Ba:Cu=1:2:3 やターゲット組成の Y:Ba:Cu=1:4:4 に比べ300 m Torr では Ba が過多で、Cu が不足しており、500 m Torr では Ba が不足し、Cu が過多であった。またバイアス電圧を負の方向に増加させると薄膜の組成は Y:Ba:Cu=1:2:3 に近づいている。500 m Torr の場合、負バイアス電圧の印加により Ba の不足と Cu の過多がおさえられる。またこの図から基板ホルダに適当な負のバイアスをかけることにより本実験条件下では製作される膜の組成をターゲット組成に近づけることができることがわかる。

Fig. 6 と Fig. 7 を対応させてみると、500 m Torr では $V_H = -150$ V のとき薄膜の組成が一番 Y:Ba:Cu=1:2:3 に近いにもかかわらず薄膜の T_c は最も組成のずれた $V_H = 0$ V の T_c よりも低い。このことは $V_H = -150$ V のバイアスにより正イオンの衝撃による薄膜の結晶性の悪さによる T_c の低下が考えられる。また組成と T_c の間には明確な対応がみられないのは $YBa_2Cu_3O_2$ の他に不純物相が存在することによると考えられる。

300 m Torr の場合には薄膜の T_c は必ずしも組成の変化に敏感ではないがバイアス電圧の増加によって T_c の上昇がみられる。

T_c が 80 K 以下であるのは基板バイアスによって化学量論的123の完全な単一組成にはなっていないことと結晶性の悪さにあると考えられる。

Fig. 7 The bias voltage dependence of the composition of the films sputtered at 300 m Torr (○) and 500 m Torr (□).

これらの条件における最高の T_c はスパッタガス圧 500 m Torr, バイアス電圧 -120 V の場合 79.6 K が得られた。その抵抗—温度特性および XRD パターンを Fig. 8 に示す。

3.4 結晶構造と c 軸長

本実験で得られた薄膜のうち超伝導を示す大多数の試料も Fig. 8(b) のような c 軸配向性の強い XRD パターンを示し、また製作条件や基板位置により未知のピークも存在した。基板位置の場合 Ba の少ないターゲット上の薄膜では未知のピークはみられなかった。この XRD パターンの (006) のピークより求めた c 軸長は 1.175 nm である。

XRD パターンより c 軸長を求めるために (006) のピークを調べた。薄膜は高い T_c を持つにも関わらず c 軸長がバルクより長く、また (006) のピークの分離も見られた。Fig. 9 に 300 m Torr で (a) $V_H = -40$ V, (b) $V_H = -120$ V において製作した薄膜の XRD パターンを示す。図中●印は未知のピークである。-120 V では (006) のピークには分離がみられないが、-40 V では (003), (005), (006) のピークに分離がみられた。これらのピークはそれぞれ (010), (014), (020) を含んでいるので、c 軸が伸びてそれらのピークとの分離が考えられる。しかし、(002) のピークについて -40 V と -120 V を比較すると、Fig. 9(b)(d) に示すように後者は比較的鋭い単峰特性を示しているのに対して、前者は半価幅が広く、この場合ピークの分離をわずかながら示している。このことは c 軸長の長さに幅のある結晶が混在して

Fig. 8 The resistance-temperature characteristic (a) and the XRD pattern (b) of the film sputtered at $V_H = -120$ V and 500 m Torr.

いることも示していると考えられる。この -40 Vの薄膜の場合(006)ピークより c 軸長は 1.172 nmと 1.191 nmが得られる。また試料によっては(002)ピークの半価幅は広いが、分離が明確に見られない薄膜もあるので、(006)ピークの分離は c 軸が長いだけか、長い c 軸と短い c 軸が共存しているか、単に結晶性が悪いのか明確ではない。

300, 400, 500 m Torrにおける c 軸長のバイアス依存性をFig. 10に示す。図中直線で結んである2つの c 軸長は(006)ピークの分離が明確な試料について c 軸長として記したものである。また○印, △印はX線ピークの強度の違いを表わし、前者は後者よりピーク強度が強いことを示している。また破線は斜方晶系の c 軸長 1.1676 nmを示している。スパッタガス圧の上昇により c 軸長は全般的に短くなる。300 m Torrでは基板バイアスを増加させると、短い方の c 軸長の変化は小さいが、長い方の c 軸長が相対的に短くなる。特に300 m Torrでは約 1.22 nmから約 1.18 nmに短くなる。400 m Torrでは -40 Vで、500 m Torrでは -80 V以下で、 c 軸長

Fig. 9 The XRD patterns and (002) peak patterns of the films at $V_H = -40$ V (a), (b) and $V_H = -120$ V (c), (d) in 300 m Torr.

Fig. 10 The dependence of c -lattice-parameter on the bias voltage in the films sputtered at 300, 400 and 500 m Torr.

が短くなり、 -120 V以上では少し長くなっている。500 m Torrでは400 m Torrにくらべバイアス電圧の印加による c 軸長の変化は小さい。これらのことから -120 , -150 Vの高い基板バイアスはガス圧が低いところでは高エネルギーの荷電粒子の基板衝撃を下げていて、ガス圧の高いところでは逆に正イオンを加速して結晶性を悪くしている可能性がある。

c 軸長について as grown の薄膜では c 軸長が cava ら¹⁶⁾によるバルク試料の酸素欠損による c 軸長よりも長

くることが知られており、膜の結晶の不完全性との関連が推測されている¹⁷⁻¹⁹⁾。本実験で製作した薄膜はこれらの長いc軸を持った結晶を含む薄膜であると考えられる。

4. ま と め

零バイアスの場合、スパッタガス圧を上昇させることにより T_c 上昇がなされた。さらに負の基板ホルダバイアス電圧によって、ガス圧の効果以上の T_c の上昇はかかれることを実験的に確認し、負の基板ホルダバイアスが荷電粒子に対して有効であることを示した。また単一組成でなかったためか T_c の変化は組成の変化に敏感ではなかったが、バイアス電圧により薄膜の組成がターゲット組成あるいは化学量論的123組成に近づく傾向にあった。

c軸長は低いスパッタガス圧ではバイアス電圧の印加により短くなり、-150 Vの場合をのぞいては超伝導臨界温度も高くなることが実験的に確認された。しかし、高いスパッタガス圧ではc軸長がバイアス電圧を高くすることによりわずかながら長くなる傾向にあるので、高いバイアス電圧は正イオンの衝撃を基板に与えるものと考えられる。

謝 辞

EPMAによる組成分析においてご援助をいただいた山梨大学工学部の斎藤幸典助教授に謝意を表する。またこの研究の一部は文部省科学研究費重点領域研究によるものである。

文 献

- 1) J. E. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys.*, **B64** (1986) 189.
- 2) O. Michikami, M. Asahi and H. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L448.
- 3) K. Takechi, T. Shiota, T. Hatou, M. Inoue, Y. Takaki, H. Hayakawa and K. Ohbayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L434.
- 4) T. Akune and N. Sakamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L2078.
- 5) J. D. Klein, A. Yen, and S. L. Clauson: *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990) 394.
- 6) T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, and K. Hirata: *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 2232.
- 7) S. Witanachchi, H. S. Kwok, X. W. Wang and D. T. Shaw: *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 234.
- 8) T. Tsuruoka, R. Kawasaki, and H. Abe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L1800.
- 9) K. Watanabe, H. Kurosawa, T. Hirai, N. Kobayashi, H. Iwasaki, K. Noto, and Y. Muto: *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 575.
- 10) H. Akoh, F. Shinoki, M. Takahashi, and S. Takada: *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988) 1732.
- 11) T. Aida, T. Fukazawa, K. Takagi and K. Miyauchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) L1489.
- 12) T. Miura, Y. Terashima, M. Sagoi and K. Kubo: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L1260.
- 13) M. Migliuolo, A. K. Stamper, D. W. Greve and T. E. Schlesinger: *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 859.
- 14) Y. Takai, K. Takechi, M. Inoue and H. Hayakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L1644.
- 15) K. Sakuta, M. Iyori, Y. Katayama and T. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L611.
- 16) R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, and D. Werder: *Phys. Rev. B*, **36** (1987) 5719.
- 17) O. Michikami, M. Asahi and H. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L91.
- 18) C. B. Eom, J. Z. Sun, K. Yamamoto, A. F. Marshall, K. E. Luther, T. H. Geballe, and S. S. Laderman: *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989) 595.
- 19) J. A. Kittle, C. W. Nieh, D. S. Lee, and W. L. Johnson: *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990) 2468.