酸素イオンアシスト蒸着による YBCO 薄膜の T_c 向上化の 成膜条件依存性*

野間 正男**・中曽根正美**

小川 倉一***・四谷 任***・鈴木 義彦***

(受付1992年12月9日, 掲載決定1993年3月6日)

The Dependence on Deposition Conditions related to High T_c of Deposited YBCO Thin Films by
Oxygen ion assisted Deposition.*

Masao NOMA**, Masami NAKASONE**,
Souichi OGAWA***, Tsutomu Yotsuya*** and Yoshihiko SUZUKI***

(Shinko Seiki Co. Ltd., Moriyama-shi, Shiga 524)

(Industrial Technology Research Institute, Osaka Prefecture, Nishiku, Osaka 550)

(Received December 9, 1992, Accepted March 6, 1993)

1. はじめに

一般的に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜の成膜は, 基板温度 650°C 以上の温度で行われている. この薄膜の応用を考えると, この基板温度のため基板材の種類に限られる等, この基板温度が応用の妨げの一つになっている.

我々は, 金属蒸発源による反応性三元同時蒸着法を用い, YBCO 薄膜作製時の基板温度を 600°C 以下に低下させ MgO や SrTiO_3 基板以外の基板にもパフ層なしで成膜することを目的として実験を行い, 基板温度 565°C において YBCO 薄膜が, MgO ($T_c=61\text{ K}$) 基板以外にガラス ($T_c=51\text{ K}$, SUS304 ($T_c=56\text{ K}$) 上にも成膜可能であることを報告している¹⁾.

本研究では, 基板温度 565°C の成膜において, T_c の向上化させるための成膜条件を検討した.

2. 実験方法

Fig. 1 に成膜に使用した装置の内部概略図を示す. 三元の蒸発源の蒸発は一台の電子銃のスキニング制御により行った. 三元の蒸発材は, 純度99.9%以上の金属蒸発源 Y, Ba, Cu を使用した. 成膜前に, 1×10^{-5} Torr 以

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum equipment

* 平成4年10月29日第33回真空に関する連合講演会で講演

** 神港精機(株) (〒524 滋賀県守山市三宅町30番地)

*** 大阪府立産業技術総合研究所 (〒550 大阪市西区江之子島 2-1-53)

Fig. 2 Substrate current as a function of applied RF power.

下まで真空排気後、基板ヒータを用いて基板温度565°Cで50分間基板の予備加熱を行い、その後成膜を開始した。イオン源は蒸発を開始する前に作動させ、その後、電子銃により蒸発源を蒸発させた。成膜中は常時酸素イオン源照射を行った。成膜膜厚は約0.4 μmである。成膜後、酸素処理を基板温度565°C MAXで40分行い、高真空中にて冷却した。

成膜基板は、MgO(100)単結晶基板、コーニング #7059ガラス、SUS304を用いた。この実験の成膜、および酸素処理には、RF 励起マルチキャピラリーイオン源(以後MCイオン源と略す)を用いた。

成膜した薄膜の分析は、組成に関してはICP発光分析、構造解析はX線回折法、電気抵抗の温度依存性については直流4端子法を用いた。

3. 結果と考察

MCイオン源はRF放電によりイオン化させるため、イオン源動作中に基板付近で電圧が生じる。イオン源で生成した荷電粒子はこの電圧のため加速され、エネルギーを持ち基板に入射、衝突するためYBCO薄膜にダメージを与える可能性がある。この荷電粒子の加速、進入を抑制する目的で、Fig. 1に示すように、接地電位を持つSUS製メッシュをイオン源と基板との間に配置した。Fig. 2にイオン源のRFパワーを変化させ以下の条件で基板ホルダーに入射する電流を測定した結果を示す。MCイオン源内に導入する酸素ガス流量を、酸素ガス圧力が 2×10^{-4} Torrでの成膜時と一致する26SCCMに設定し、基板無加熱の条件で測定を行った。この図に示す

Fig. 3 Substrate potential as functions of applied oxygen pressure.

RF power (a) 100 W, (b) 120 W, (c) 140 W, (d) 160 W, (e) 180 W, (f) 200 W

ように、RFパワー変化によって基板に入射する電流値は正負どちらの値もとることがわかる。この基板電流変化の原因は基板付近に生じる電圧に関係すると考えられるため、Fig. 3に示すように、基板無加熱で成膜中に、基板付近に生じる電圧を酸素ガス圧力とRFパワーを変化させて測定したグラフを示す。このグラフから、RFパワー100 Wの曲線の極大値が最大電圧を示していることがわかる。このように、基板付近の電圧を成膜パラメータと考えるとRFパワー140 W以上はこの電圧の変化が少ないため、本研究でのRFパワーの成膜条件は、100, 120, 140 Wで行った。

Table 1に実験条件および組成比、 T_c の分析結果を示す。表中A1シリーズは酸素ガス圧力 4×10^{-4} TorrでRFパワーを変化した実験についての結果を示す。このRFパワーを減少させることで(140 W $\rightarrow$ 100 W)、 T_{c0} は20 K $\rightarrow$ 37 Kに改善されている。

前述A1シリーズの実験より、RFパワーはイオン源の放電が維持できる最低のRFパワーである100 Wにすると T_{c0} が向上する傾向があることより、Table 1のBシリーズでは、RFパワーを100 Wに固定して実験を行った。このBシリーズの実験では、Y, Baの蒸発速度をそれぞれ1.5, 1.6 Å/secと一定にし、Cuの蒸発速度のみを変化させた。B0シリーズの実験ではCuの蒸発速度を0.9~1.2 Å/sec(酸素ガス圧力 3×10^{-4} Torr)の範囲で変化させ、B1シリーズの実験ではCuの蒸発速度を0.9~1.1 Å/sec(酸素ガス圧力 4×10^{-4} Torr)の範囲で

Table 1 Deposited conditions and result of analyzed thin films

No.	O ₂ Pressure 10 ⁻⁴ Torr	RF Pow W	Eva. rate ratio Y : Ba : Cu	Composition ratio Y : Ba : Cu	Tc	
					onset	zero
A0-1	3	140	1.5 : 1.6 : 1.0	1.00 : 2.52 : 4.65	—	—
A0-2	3	120	1.5 : 1.6 : 1.0	1.00 : 1.56 : 5.07	—	—
A0-3	3	100	1.5 : 1.6 : 1.0	1.00 : 1.62 : 3.67	89	72
A1-1	4	140	1.5 : 1.6 : 1.0	1.00 : 2.17 : 4.13	89	20
A1-2	4	120	1.5 : 1.5 : 1.0	1.00 : 1.46 : 3.96	79	30
A1-3	4	100	1.5 : 1.6 : 1.0	1.00 : 1.00 : 3.21	87	37
B0-1	3	100	1.5 : 1.6 : 0.9	1.00 : 0.81 : 4.07	91	64
B0-2	3	100	1.5 : 1.6 : 1.0	1.00 : 1.62 : 3.67	89	72
B0-3	3	100	1.5 : 1.6 : 1.1	1.00 : 1.90 : 4.98	85	66
B0-4	3	100	1.5 : 1.6 : 1.2	1.00 : 1.49 : 4.02	91	65
B1-1	4	100	1.5 : 1.6 : 0.9	1.00 : 1.80 : 2.94	88	41
B1-2	4	100	1.5 : 1.6 : 1.0	1.00 : 1.00 : 3.21	87	37
B1-3	4	100	1.5 : 1.6 : 1.1	1.00 : 2.54 : 5.70	70	—

変化させた。

B0, B1 シリーズでの成膜では, Y, Ba の蒸発速度を一定とし, Cu の蒸発速度のみを変化させているため, 基板付近での蒸気圧は銅のみが変化するはずであるから, 薄膜の組成比は, 銅の組成比のみが増減するはずであるが, Table 1 に示すように, B0, B1 シリーズともに銅組成は単純な変化でなく, 同時に, Ba 組成も変化している。

このことは, 基板上での結晶化反応, スパッタリングや再蒸発による付着確率の低下などの基板上での蒸発粒子と酸素活性種との反応を考慮しなければならないためであると考えられる。

Fig. 4 に B0, B1 シリーズに関して室温での抵抗率を示す。B1 では, 銅蒸発速度の増加に伴い抵抗率も増加している。また, B0 では, 銅蒸発速度 1.0 Å/sec のとき極小をもつ曲線となっている。この 2 本の曲線を比較すると, 銅蒸発速度 0.9~1.1 Å/sec の範囲で B0 の曲線が常に低抵抗率側にくることより, B1 シリーズに比べて, B0 シリーズは薄膜中に導体である YBCO 以外の絶縁体の比率が少ないと考えられる。また, この B0, B1 シリーズの抵抗-温度曲線の室温から T_c オンセットまでの曲線の挙動は, B1 シリーズがすべて半導体的挙動を示し, B0 シリーズが 0.9 Å/sec のときを除いて金属的挙動を示した。この抵抗-温度曲線の挙動と抵抗率より, B1 シリーズでは B0 シリーズよりも半導体的な成分が多くなり抵抗率も大きくなると考えられる。このことより, B1 シリーズの薄膜中には非超導体の比率が高い

Fig. 4 Resistivity as functions of applied Cu evaporation rate.

と考えられる。

B0, B1 シリーズについての MgO 基板上薄膜に関する X 線回折パターン (以下 XRD パターンと略す。) を Fig. 5 に示す。XRD パターンはすべての試料において (110), (103) 面に優先配向面を示すものとなっている。しかし, B1 シリーズの試料についての XRD パターンではすべて, a 軸配向に関するピーク (100), (200) が確認できる。つまり, 酸素ガス圧力によるイオン源の放電の変化によって a 軸に結晶成長させることが可能であることを示す。そして, この YBCO 薄膜は a 軸配向成分

Fig. 5 X-ray diffraction patterns for YBCO thin films on MgO substrate. Cu evaporation rate is (a) 0.9Å/sec, (b) 1.0Å/sec, (c) 1.1Å/sec, (d) 1.2Å/sec.

が確認される試料では超電導特性が劣化する結果が得られた。

また、同様な方法を用いて、MgO 基板と異なる基板 SUS304、コーニング7059 ガラス上にバッファ層を介さずに成膜を行った。この方法で、SUS304 基板では $T_c = 63$ K、7059 ガラス基板では $T_c = 64$ K の薄膜が得られた。

以上の結果より、酸素活性種照射を用いた反応性三元蒸着法による YBCO 薄膜の作製では、イオン源のパラメータである酸素ガス圧力、RF パワーの変化により酸素活性種の種類、量、エネルギーの制御が可能であると

考えられるため、基板上での蒸発粒子と酸素活性種との反応性および反応生成物の結晶性を制御できる可能性があると考えられる。

また、Table 1 に示すように、YBCO 薄膜の組成比からずれた組成比を持つ薄膜で超電導特性を示す理由は以下の2つのことが考えられる。

第1に、成膜中に酸素活性種を照射することで、薄膜表面で三元の蒸発粒子の酸化が促進され部分的に YBCO 超電導体の結晶化が起こることと、反応によって生成された酸化物の付着確率の違いなどの理由で、薄膜中の組成比に不均一な部分が生成するため。

第2に、第1の理由で生じた組成の不均一が基板表面の温度が 565°C と比較的低い温度であるため、薄膜表面で原子の移動が起こりにくいため、この組成の不均一が維持されと考えられるため。

従って、組成ずれが大きくても部分的に存在する超電導体の結合により超電導特性が発現すると考えられるため、Table 1 に示す程度の組成ずれでも超電導特性を示すことが可能であると考えられる。

4. ま と め

基板温度 565°C で、マルチキャピラリーイオン源による酸素活性種照射を用いた反応性三元蒸着法により YBCO 薄膜を作製し以下の結果をえた。

1. 成膜条件中のイオン源パラメータである RF パワー、酸素ガス圧力の最適化により、YBCO 超電導体の a 軸配向成分を少なくする結晶成長を実現すると T_c が向上する。

2. 1. に示す方法でバッファ層を介さず成膜した結果得られた T_c は、MgO 上で 72 K、ガラス上で 64 K、SUS 上で 63 K であった。

【文 献】

- 1) 野間, 中曽根, 小川, 四谷, 鈴木: 真空 35 (1992) 207.