高周波マグネトロンスパッタ法によるバイアス印加時の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 超伝導薄膜の作製*

圓山 敬史**・原田 寛治**・岸田 悟**
徳高 平蔵**・藤村喜久郎**

(受理1996年11月30日, 掲載決定1997年2月1日)

Preparation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ Thin Films applying the
Bias Voltage to the Substrate by rf Magnetron Sputtering

Takafumi MARUYAMA, Kanji HARADA, Satoru KISHIDA,
Heizo TOKUTAKA and Kikuo FUJIMURA

(Dept. of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering,
Tottori University, 4-101, Minami, Koyama, Tottori 680)

(Received November 30, 1996, Accepted February 1, 1997)

1. はじめに

超伝導体をデバイスへ応用するには, より高品質な超伝導薄膜が必要とされ, その材料の薄膜化に関する研究が様々な形で行われている. これまでの研究で我々は, スパッタガスにHeを添加するとプラズマ中の O^+ や O_2^+ を効率よく生成することができ, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (Bi系) 超伝導薄膜の作製に有効であることを明らかにした^{1,2)}. 特にプラズマ中において観測される O^+ と O_2^+ は高い内部エネルギーを持ち, 非常に強い酸化源となる. 酸化物高温超伝導体においては, 薄膜堆積中に強い酸化源が必要であり, しかも結晶中の酸素量によって電気物性が大きく影響されることが知られている^{3,4)}. 今回, プラズマ中に観測される酸素の活性粒子が成膜時に及ぼす効果を明らかにするため, 基板にバイアスを印加してBi系超伝導薄膜の作製を行った.

2. 実験方法

$\text{He}+\text{O}_2$ ($\text{He}:\text{O}_2=4:1$) ガスを使用した単元のrfマグネトロンスパッタ装置を用いてBi系超伝導薄膜を堆

Table 1 The preparation conditions for BSCCO films

Target composition	Bi:Sr:Ca:Cu=1.9:1.8:1.7:2.5
Substrate	polished MgO(100)
Substrate temperature	700°C
Gas pressure	27 Pa
Substrate bias voltage	-200~+200 V
rf power	150 W
Sputtering time	60 min.

積した. **Table 1**に典型的な薄膜の作製条件を示す. ターゲットにはBi:Sr:Ca:Cu=1.9:1.8:1.7:2.5の混合粉末を24時間, 800°Cで仮焼成したものをを用いた. 基板温度700°Cと全ガス圧27 Paを一定にし, 基板印加バイアスを-200~+200 Vと変化させて成膜を行った. スパッタ後, 酸素ガスをチャンバー内に導入し, 基板温度600°Cで20分間熱処理を行った. 作製した薄膜の電気抵抗測定には直流4端子法, 結晶構造の同定にはX線回折(XRD), 表面形態の観察には走査型電子顕微鏡(SEM), 膜表面の組成分析には電子線プローブ微小部分析法(EPMA)を用いた. また, バイアスを印加して作製した薄膜の構成元素の化学結合状態を明らかにするため, X線光電子分光法(XPS)を用いて調べた.

* 平成8年11月1日 第37回真空に関する連合講演会で講演(1Ba-3)

** 鳥取大学工学部電気電子工学科(〒680 鳥取市湖山町南4-101)

Fig. 1 The critical temperatures of the BSCCO films as a function of the bias voltage applied to the substrate.

Fig. 2 SEM images of the BSCCO films prepared at the bias voltages of (a) 0V, (b) -100 V and (c) -150 V.

XPS 測定は島津 ESCA-750 分光計（線源：MgK α ，分解能：<1.15 eV）を用いて 5×10^{-5} Pa 以下の真空中において行った。

3. 結果と検討

Fig. 1 は基板にバイスを印加して作製した薄膜の超伝導臨界温度 (T_c) と基板印加バイスとの関係を示す。バイス無しで作製した薄膜の T_c (抵抗ゼロ) は 49 K であった。基板に正バイスを印加して作製した薄膜の T_c はバイスなしで作製した薄膜よりも低く、+50 V 以上ではあまり変化は見られなかった。一方、基板に -50 V, -100 V, -150 V の負バイスを印加して作製した薄膜の T_c は、それぞれ 60 K, 76 K, 49 K であった。さらに負バイス電圧を高くすると、 T_c は減少した。EPMA 組成分析の結果から、バイスを印加して作製した薄膜とバイス無しで作製した薄膜では、

Fig. 3 XPS spectra of Cu-2p (3/2) from the surface of BSCCO films prepared at the bias voltages of (a) -100 V and (b) +100 V.

膜組成にほとんど変化は見られなかった。

Fig. 2 は基板にバイスを印加して作製した薄膜の SEM 写真を示す。この図より、バイス無しで作製した薄膜の表面形態は比較的平坦であることがわかった。しかし、基板に印加する負バイスを増加すると、膜表面に非常に多くの析出物が観測された。

以上の結果より、負バイスを印加して作製された薄膜の超伝導特性ならびに表面形態の振る舞いは、 O^+ と O_2^+ による酸化促進とリスパッタ効果（基板を O^+ と O_2^+ がスパッタすること）によるものと考えられる。負バイス -100 V では良質な超伝導性を示す薄膜が得られた。これは負バイス印加により O^+ と O_2^+ が基板に入射し、これらの活性種により薄膜の酸化ならびに結晶化が促進されたことによるものと考えられる。また、-100 V 以上のバイスでは、 O^+ や O_2^+ による薄膜表面のリスパッタ効果により表面形態が悪化し、臨界温度の減少を招いたものと考えられる。

Fig. 3 は -100, 100 V のバイスを基板に印加して作製された薄膜の Cu-2p (3/2) XPS スペクトルである。バイス -100 V で作製した薄膜の主ピーク (933.1 eV) の半値幅は、バイス 100 V で作製した薄膜より広く、主ピークに対するサテライトピーク (939~946 eV) の強度比が増加した。これらのことは、主ピーク成分が Cu^{2+} であることを示している。また図には示していないが、Cu(L₃VV) オージェスペクトルにおいては Cu^{2+} のピークが支配的であり、一方、正バイスで作製した

Fig. 4 XPS spectra of O-1s from the surface of BSCCO films prepared at the bias voltages of (a) -100 V and (b) $+100$ V.

薄膜のオージェスペクトルにおいては、 Cu^+ によるピークが支配的であった。これらのことは成膜時に負バイアスを印加することにより、 Cu^{2+} が支配的である、つまり膜中の Cu の酸化がより促進されていることを示している。

Fig. 4 は $-100, 100$ V のバイアスを基板に印加して作製した薄膜の O-1s XPS スペクトルである。一般に XPS スペクトルにおいては ~ 531 eV 付近に不純物酸素によるピークが現れ、 ~ 529 eV 付近に超伝導相からのピークが現れることが知られている^{5,6)}。この図より、 -100 V で作製された薄膜は 100 V で作製されたものに比べ超伝導相からのピークが不純物酸素によるピークに比べ支配的であることがわかる。これは基板に負バイア

スを印加することで、 O^+ と O_2^+ が基板に入射し、薄膜表面で超伝導相からの酸素が支配的になることを示している。

4. ま と め

$\text{He} + \text{O}_2$ ガスを用いた rf マグネトロンスパッタ法により、薄膜堆積時に基板にバイアスを印加し、Bi 系超伝導薄膜の作製を行った。これらの結果から、基板に負バイアスを印加して作製した薄膜の超伝導性は印加バイアスにより変化し、正バイアスを印加して作製した薄膜ではバイアス無しに比べ臨界温度の減少が見られ、 $+50$ V 以上ではほとんど変化しなかった。また、負バイアス印加では、超伝導薄膜作製における最適なバイアス値が存在することがわかった。XPS 測定結果は、薄膜堆積時において負バイアスを印加することは、膜中への酸素の導入を促進し、試料の化学結合状態を改善することを示した。これらのことから、薄膜堆積時において基板に適当な負バイアスを印加することは、酸化物高温超伝導薄膜の作製に有効であると考えられる。

〔文 献〕

- 1) K. Harada, S. Kishida, T. Matsuoka, T. Maruyama, H. Tokutaka and K. Fujimura: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 3590.
- 2) K. Harada, S. Kishida, T. Matsuoka, T. Maruyama, H. Tokutaka and K. Fujimura: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 4297.
- 3) Y. Idemoto and K. Fueki: Physica C **168** (1990) 167.
- 4) Y. Idemoto, K. Fueki and T. Shinbo: Physica C **166** (1990) 513.
- 5) F. U. Hillebrecht, J. Fraxedas, L. Ley, H. J. Trodahl, J. Zaanen, W. Braun, M. Mast, H. Petersen, M. Schai-ble, L. C. Bourne, P. Pinsukanjana and A. Zettl: Phys. Rev. B **39** (1988) 236.
- 6) C. Nguyen van Huong, C. Hinnen and P. Marcus: Physica C **235-240** (1994) 1025.