

琉球大学学術リポジトリ

RFマグネトロンスパッタリング法によるYBaCuO超伝導薄膜の作製

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2010-01-05 キーワード (Ja): キーワード (En): high-T _c superconducting film, YBaCuO thin film, RF magnetron, sputtering, film composition, fluorescent X-ray 作成者: 渡久地, 実, 比嘉, 晃, 島袋, 敏行 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/14448

RFマグネトロンスパッタリング法による YBaCuO 超伝導薄膜の作製

渡久地 實* 比嘉 晃** 島袋 敏行***

Preparation of YBaCuO Thin Films by RF Magnetron Sputtering

Minoru TOGUCHI* Akira HIGA** Toshiyuki SHIMABUKURO***

Abstract

High T_c superconducting YBaCuO thin film have been prepared on MgO (100) substrate by RF magnetron sputtering using single target under sputtering gas pressures ranging from 5 mTorr to 1 Torr. Critical temperature T_{c00} of the films on the substrates positioned right above target center decreased with increasing sputtering gas pressure, while that of the films on substrates positioned right above erosion area decreased at pressure below 50 mTorr. The composition ratios Ba/Y and Cu/Y of films were increased with increasing sputtering gas pressure. This tendency was remarkable at position right above erosion area.

Key Words : high-T_c superconducting film, YBaCuO thin film, RF magnetron sputtering, film composition, fluorescent X-ray

1. まえがき

近年、高温超伝導体が発見され¹⁾、様々な分野において活発な研究が行われているが、特に、エレクトロニクス分野では、高温超伝導体の薄膜化技術は必要不可欠のものであり、電子デバイス応用においては再現性のとれた高品質薄膜の作製技術の確立が急務となっている。これまで高温超伝導体の薄膜化は様々な方法で試みられており、YBaCuO超伝導体においては、スパッタリング法²⁾⁴⁾、反応性蒸着法⁵⁾、CVD法⁶⁾等により高品質の薄膜が作製可能であることが報告されている。

スパッタリング法は、装置の構成が簡単で安価であ

ることから、広く用いられている薄膜化技術の一つであり、また、再現性に優れ、積層膜を形成することが容易であることから電子デバイスの作製技術として有効な手段であるといえる。

スパッタリング法を用いた高温超伝導薄膜の作製における問題点として、スパッタリング原子や負イオン等の高エネルギー粒子の薄膜成長表面への衝撃がある。これまで発見された高温超伝導体は、多元素系で、層状のペロフスカイト構造を持った膜組成の複雑な物質であって、高エネルギー粒子の薄膜表面への衝撃は、膜組成のずれを生じさせるという報告もある⁷⁾⁸⁾。特に、超伝導特性を左右する酸素は、脱離しやすいため欠損が生じやすく、良好な特性をもった高温超伝導薄

受付：1992年5月11日

本研究の内容の一部は第39回応用物理学関係連合講演会（1992年）で発表済

*工学部 電気工学科 Dept. of Electrical Engineering, Fac. of Eng.

**工学部 電子・情報工学科 Dept. of Electrical and Information Eng., Fac. of Eng.

***大学院工学研究科 電気・情報工学専攻 Graduate Student, Electrical and Information Eng.

膜を得ることが難しい。したがって、スパッタリング法による酸化物高温超伝導薄膜形成において重要な点は、いかに高エネルギー粒子の薄膜表面への衝撃を低減させるかにあるといえる。その方法として、スパッタガスによる散乱の効果を利用した高圧中でのスパッタリングや基板位置をターゲット上方よりずらしたりすることなどが試みられている⁹⁾¹⁰⁾。本研究では、反応性RFマグネトロンスパッタリング法を用いてYBaCuO超伝導膜を作製し、高エネルギー粒子の衝撃の低減化において重要な要因となる、スパッタガスの圧力および基板位置と超伝導特性の関係を調べ、いくつかの知見を得たので報告する。

2. 実験装置および実験手順

Fig. 1, 2にそれぞれスパッタ装置の全体の構成および真空槽内の詳細図を示す。真空槽内には、陽極と陰極が対向して設置されており、陰極にはYBa₂Cu₃O_x (純度99.9%)の焼結体がターゲットとしてポン

ディングされている。また、陰極内部には永久磁石が設置されており、これによって放電電子が陰極上の磁力線の周りを螺旋回転運動することでこの飛跡が長くなり、ガス分子との衝突による電離が促進されるため、低ガス圧でもスパッタ効率を上げることができる。また、放電電子はターゲット付近に拘束されるため、基板上に堆積する薄膜への衝撃を抑制する効果もある。スパッタリング中は、荷電粒子の衝撃により陰極の温度が上昇するため陰極内部に冷却水を流している。基板は、基板ホルダーに取り付けこれを陽極部分に固定する。取り付けた基板ホルダーの上部にはランプヒーターが設置されており、これにより基板温度を最高800℃まで温度制御ができるようになっている。

スパッタガスである酸素ガスとアルゴンガスは、マスフローコントローラにより0.01SCCMの精度で流量制御し真空槽内に導入する。YBaCuO超伝導体は、酸素含有量によってその超伝導特性が大きく変化することが知られており、酸化が十分に行なわれるほど臨界温度が高くなるなど良好な特性を示すことが知られ

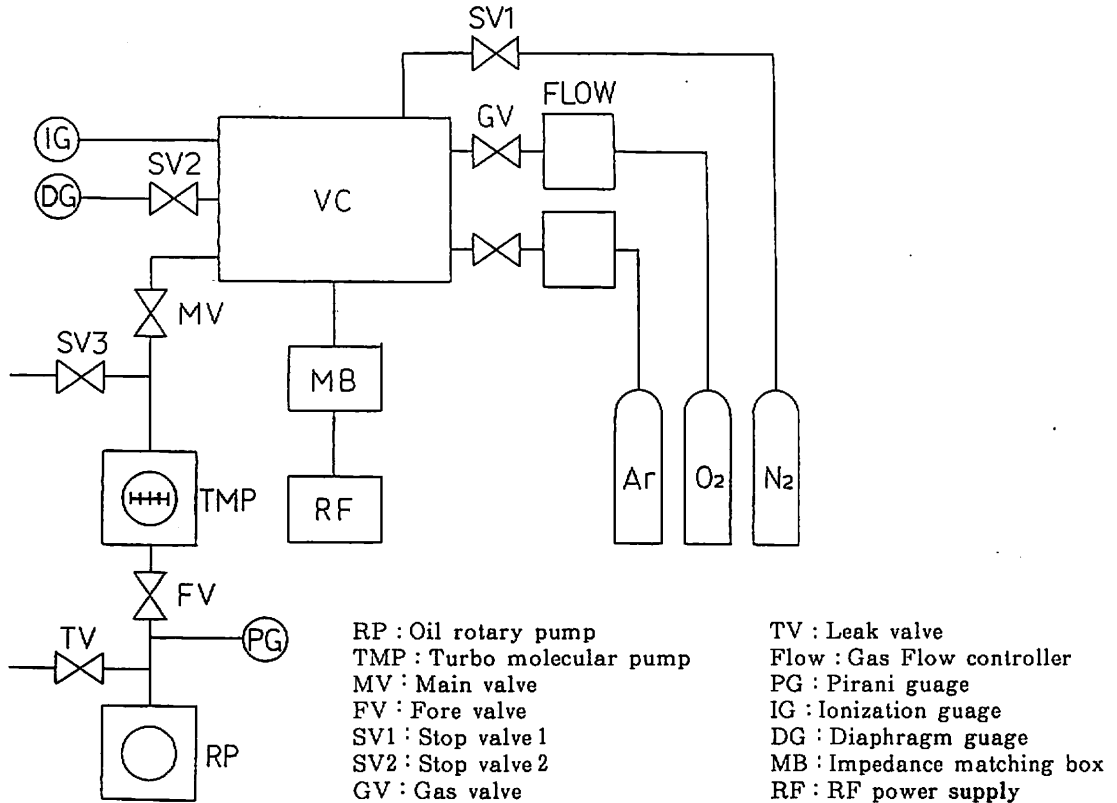


Fig. 1 Experimental set-up.

ていることから、特に、酸素ガスにおいては、基板付近に吹き付けるように真空槽内に導入している。真空槽内の排気は、ターボ分子ポンプおよび油回転ポンプを用い、到達真空度は 10^{-8} Torrである。槽内の真空

度の測定は、低真空領域 (~ 1 Torr) では、ダイヤフラム真空計を使用し、高真空領域 ($10^{-4} \sim 10^{-8}$ Torr) では電離真空計を使用した。

次に、スパッタ蒸着の手順について説明する。

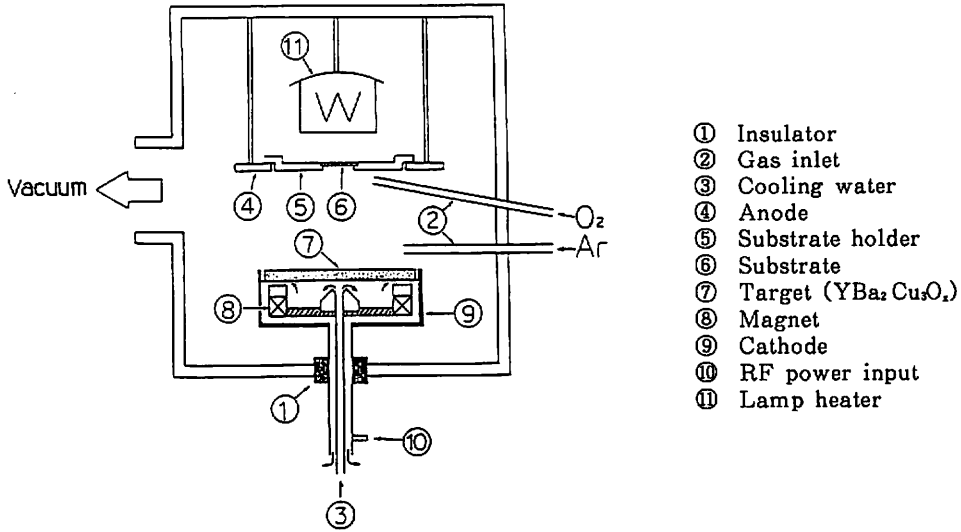


Fig. 2 Details of vacuum chamber.

Table 1. Sputtering condition.

Target	YBa ₂ Cu ₃ O _x
Sputtering gas	Ar+50%O ₂
Total pressure	5 mTorr- 1 Torr
RF power	150W
Substrate	MgO (100)
Substrate temperature	750°C
Target-substrate spacing	50mm

主なスパッタ条件をTable 1に示す。まず、使用する基板はMgO (100) 面とし、基板表面の油脂分等の汚れを取除くため、純水、アセトン、トリクロロエチレン、アセトン、純水の順に各20分間超音波洗浄を行った。この洗浄工程を行った後、基板を基板ホルダーに取り付ける直前にさらに基板をジエチルエーテルに付け、そのエーテルの乾き方によって基板の表面の汚

れの有無を判別し、乾き方にむらがあったり、基板表面が曇っていたりしていないものを清浄基板として使用した。

次に基板を基板ホルダーに取り付け、陽極部の基板ホルダー取り付け位置に固定した。この時のターゲットと基板の位置関係をFig.3に示す。基板はターゲットの中心より50mm上方の位置(基板位置(A))とその

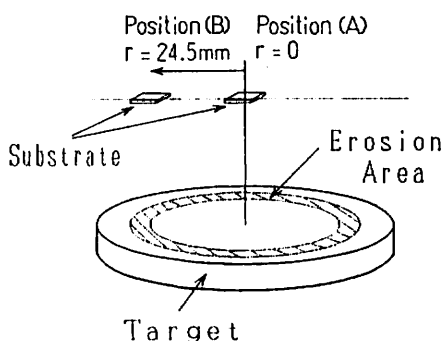


Fig. 3 The arrangement of the target and substrates.

位置よりターゲットに平行に24.5mm離れた位置（基板位置（B））とし、今回の一連の実験ではターゲット-基板間距離は50mm一定とした。基板取り付け後、真空槽内を $3 \sim 5 \times 10^{-7}$ Torr程度まで排気し、次に、真空槽内にアルゴンガスを導入し、プリスパッタを行なう。これはターゲットと基板間にシャッターを挿入した状態でスパッタを行なうもので、これによって、ターゲット表面の吸着物はイオンによりたたき出され、ターゲット表面は清浄化される。プリスパッタ後、酸素ガスも導入し、真空槽と真空ポンプ間の主バルブの開閉度を調節することによりガス圧を所定の値（0.01～1Torr）となるように調整する。次に、ランプヒータを点燈し、基板温度を750℃となるように設定する。基板温度が750℃に達した時点でシャッターを移動させ、周波数13.56MHzの高周波電源を用いて陽極-陰極間に電圧を印加して放電を発生させスパッタ蒸着を行った。なお、放電中の陽極-陰極間のインピーダンスと高周波電源の出力インピーダンス（約50Ω）は大きく異なるため、電源と放電電極間にはインピーダンスマッチングボックスを挿入し、電力を効率よく投入できるようにしている。

スパッタ蒸着後は、アルゴンガスのみ導入を停止し、主バルブを調節して酸素雰囲気中（1Torr）で基板温度800℃にて試料薄膜のアニーリング処理を行なう。アニーリング処理後は、真空槽内が室温程度になるまで自然冷却した後、酸素ガスを排気した。基板の取り出しは、真空槽内部の汚染を防ぐため、乾燥した窒素ガスを導入して大気圧にもどし、次に真空槽を開け、素早く試料基板を基板ホルダーから取り外しデシケータに保存した。

作製条件と膜堆積速度との関係を調べるため、作製

したYBaCuO薄膜の堆積量の測定を行った。これは、蒸着前の基板の質量をあらかじめマイクロ天秤により測定しておき、蒸着後に膜の堆積した基板の質量を再び測定し、その差から膜の質量を求めるという方法で行なった。

高温超伝導体は多元系系であり、その組成比が変わると超伝導特性は大きく変化する。特にYBaCuO超伝導体はその傾向が著しいため、作製したYBaCuO薄膜の組成を知ることは非常に重要である。今回作製した薄膜の組成分析は、波長分散型蛍光X線装置を用いて非破壊的に測定した。

作製したYBaCuO薄膜の転移温度や常伝導状態での抵抗率等を調べるため、抵抗の温度依存性の測定を行った。その手順は、まず、真空蒸着法を用いて膜表面に金電極を形成し、その試料をクライオスタット内に取り付ける。抵抗の測定は四端子法を用い、Fig.4に示すように金線をリード線としてインジウムで圧着して配線をほどこした。そして、試料を冷却して抵抗を測定した。なお、温度、抵抗の測定およびデータの処理は、パーソナルコンピュータにより自動化を行っている。

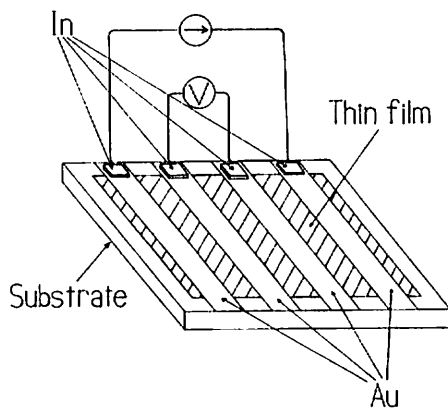


Fig.4 The arrangement of electrodes for resistivity measurement.

3. 結果および考察

3.1 ガス圧と膜堆積速度

Fig.5は、ガス圧と膜堆積速度の関係を示したもので、基板位置（A）については、ややばらつきがみられるもののガス圧が低くなるほど膜堆積速度が増加する傾向がある。これは、ガス圧が低くなるほど、ターゲットよりスパッタされた粒子のスパッタガス分子に

よる散乱の確率が減少し、基板に到達する割合が増えるためと考えられる。基板位置 (B) の場合は、0.1~1 Torr付近までは基板位置 (A) の場合と同様な傾向を示しているが、それ以下のガス圧になると膜堆積速度は減少する傾向を示している。これは、ガス圧が低いと、電子や負イオン等の荷電粒子も散乱される確率

が減少するため、高エネルギー粒子の基板への衝撃も大きくなり、基板に堆積した膜をスパッタリングする再スパッタが起こるためと考えられる。基板位置 (A) についてはこのような傾向がみられないが、これは、基板位置 (A) が荷電粒子からの影響を受けにくい位置にあるためと考えられる。

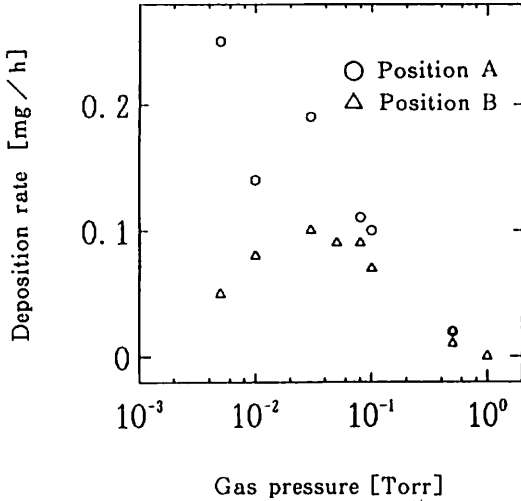


Fig. 5 Gas pressure dependence of deposition rate.
 (○) Substrate position A and
 (△) Substrate position B.

3.2 ガス圧と転移温度

Fig.6,7は、基板位置 (A), (B) において各ガス圧で作製したYBaCuO薄膜の抵抗の温度依存性を示したものである。基板位置 (A) の場合においては、ガス圧が、100mTorr, 50mTorr, 10mTorrとガス圧が低くなるにしたがい超伝導転移が急峻になり、超伝導開始温度 T_{c0} が上昇し、特性が向上しているのがわかる。基板位置 (B) の場合は、この傾向とは異なり、ガス圧が1Torr, 100mTorr, 50mTorr, とガス圧が低くなるにしたがって T_{c0} は高くなるが、さらに低いガス圧10mTorrでは、低下する傾向を示している。これらの測定結果より、それぞれの基板位置における、ガス圧と T_{c0} との関係をFig.8,9に示す。Fig.8の基板位置 (A) の場合はガス圧が低くなるにつれて T_{c0} は上昇し、10mTorrでは80K台となっている。一方、Fig.9の基板位置 (B) の場合は、ガス圧が低くなるにつれて一旦 T_{c0} は上昇し、50mTorrで80K台になっているが、さらにガス圧が低くなると逆に低下し、

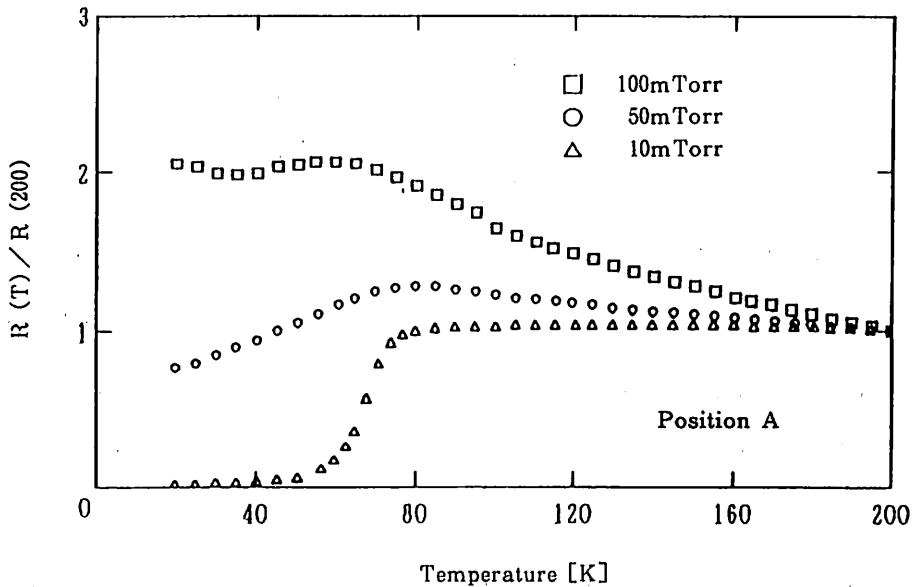


Fig. 6 Temperature dependence of resistance of films on substrates at position A.

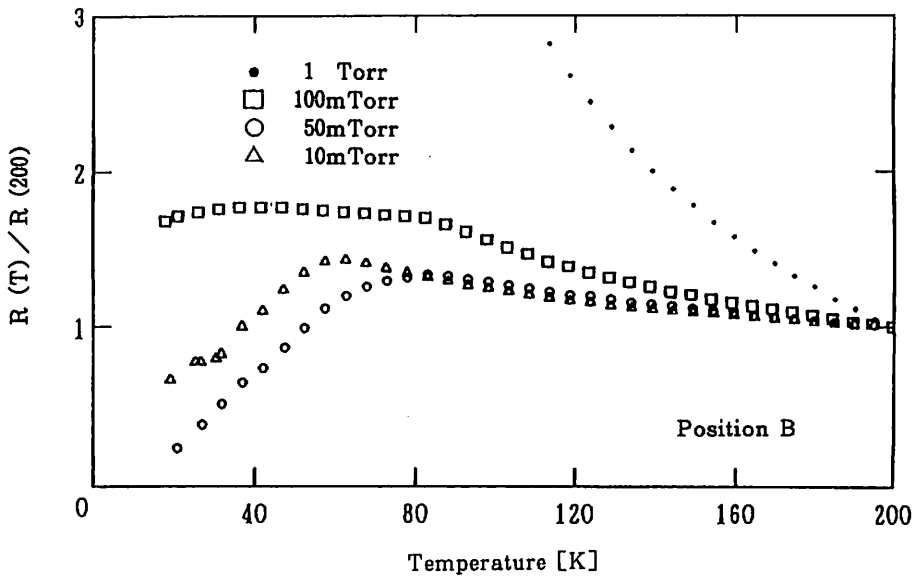


Fig. 7 Temperature dependence of resistance of films on Substrates at position B.

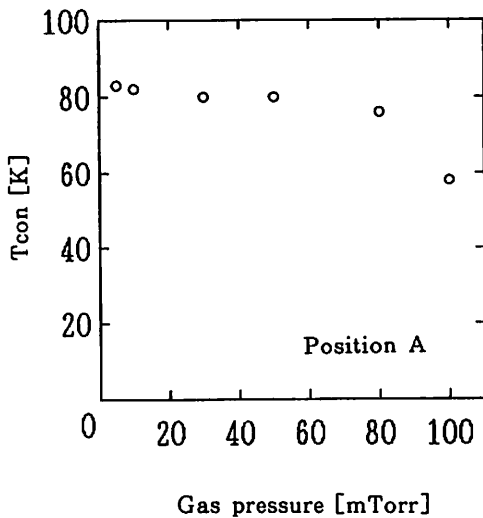


Fig. 8 Gas pressure dependence of critical temperature T_{con} of films on substrates at position A.

10mTorrでは60Kとなっている。いずれの基板位置においてもガス圧の増加に伴い T_{con} が低下するのは、ガス圧が高くなると、スパッタ粒子はガス分子と散乱の確率が増えるため、基板に到達する時点でスパッタ粒子のもつ運動エネルギーが減少し、基板上でのマイ

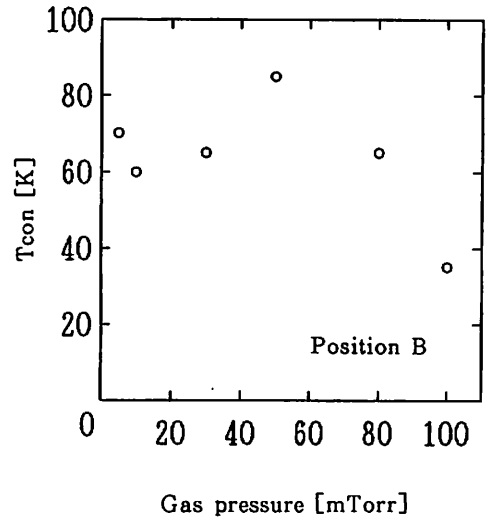


Fig. 9 Gas pressure dependence of critical temperature T_{con} of films on substrates at position B.

グレーションが十分に行われず、その結果、膜の結晶性が悪くなるためではないかと考えられる。また、基板位置 (B) において、50mTorr以下で特性が劣化する原因としては、Fig.3に示すように、基板位置 (B) が、陰極内部に設置されたマグネットの効果によって

できた高密度のプラズマ空間であるエロージョン領域の真上に位置するため、この領域より発生する負イオンや2次電子の衝撃を受けやすいと考えられることと、また、これらの荷電粒子は、ガス圧が低くなるとガス分子との散乱が減り、基板への衝突が多くなるため、低いガス圧ほど荷電粒子の基板への衝撃が大きくなり膜質が劣化するためと考えられる。

3.3 ガス圧と膜組成

Fig. 10 (a), (b), Fig.11 (a), (b) は、それぞ

れ基板位置 (A), (B) で作製したYBaCuO膜の蛍光X線分析の測定結果より、膜の組成とガス圧の関係を示したものである。縦軸は、YのK α 線の蛍光X線強度を基準とし、それぞれBaのLa線, CuのK α 線のX線強度との比をとったもので、ほぼ膜の組成比に対応するものである。この図からわかるように、基板位置 (A) で作製した膜は10mTorr~100mTorrの範囲では、Baには大きな変化はみられず、Cuはガス圧の増加に伴わずかに大きくなっている。一方、基板位置 (B) の場合は、ガス圧が高くなるほどBa, Cuが多く

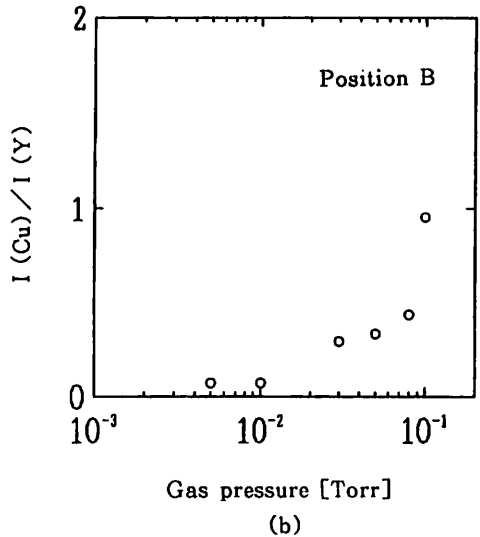
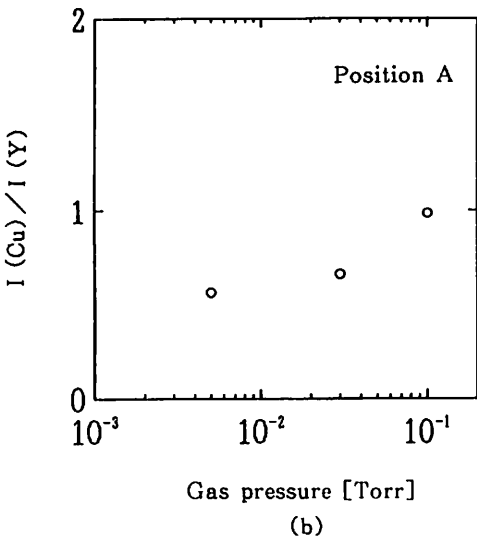
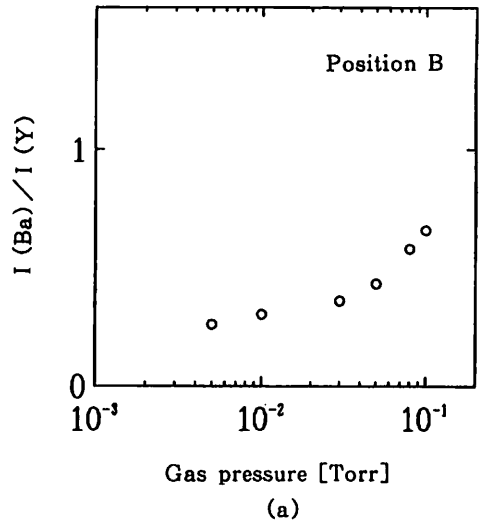
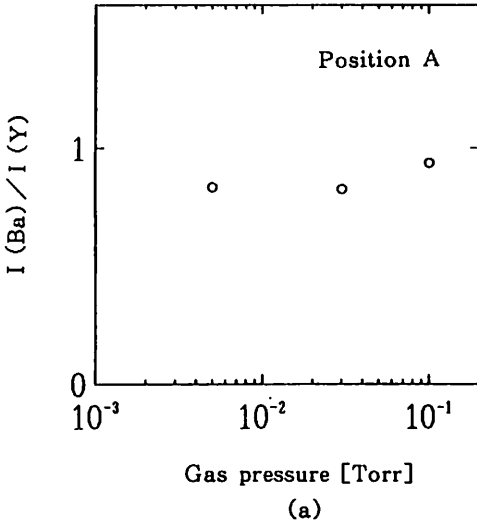


Fig. 10 Gas pressure dependence of fluorescent X-ray intensity ratios of films on substrates at position A.
(a) $I(\text{Ba}) / I(\text{Y})$ and
(b) $I(\text{Cu}) / I(\text{Y})$.

Fig. 11 Gas pressure dependence of fluorescent X-ray intensity ratios of films on substrates at position B.
(a) $I(\text{Ba}) / I(\text{Y})$ and
(b) $I(\text{Cu}) / I(\text{Y})$.

なっており、基板位置 (A) に比べこの傾向が顕著にみられ、基板位置 (B) ではガス圧の変化により膜の組成が大きく変化するのがわかる。スパッタリング法によるYBaCuO薄膜の作製においては、荷電粒子の基板への衝撃がYBaCuO薄膜の組成に影響を与えることが報告されており⁷⁾⁸⁾、このことと基板位置 (B) の場合において、ガス圧の違いによる膜の組成の変化が大きいかを考えると、基板位置 (B) は基板位置 (A) に比べて荷電粒子によるダメージを受けやすいと考えられ、これは3.1, 3.2で述べたことと一致する。

4. まとめ

RFマグネトロンスパッタリング法によって作製したYBaCuO薄膜の超伝導特性のガス圧および基板位置依存性について調べ、以下の結果を得た。

- (1) 高いガス圧ではYBaCuO薄膜の超伝導特性が劣化する傾向を示した。これは、ガス圧が高くなるとスパッタ粒子の基板上的マイグレーションが不十分になるためと考えられる。
- (2) 低いガス圧では荷電粒子等の衝撃により、YBaCuO薄膜の組成が変化する。これは、基板位置により違いがみられ、エロージョン領域の真上の位置は、特にその影響が大きいと考えられる。

以上述べたように、RFマグネトロンスパッタリング法を用いてYBaCuO薄膜を作製した場合、ガス圧、基板位置の違いによって薄膜の超伝導特性が大きく変化する。これは、放電中に発生する荷電粒子等の高エネルギー粒子の基板への衝撃によって薄膜がダメージを受けるためと考えられるが、特に、マグネトロンスパッタでは、マグネロン効果によって高密度のプラズマ空間が局在するため、基板の取り付け位置は十分検討する必要があると考えられる。これらの粒子等による衝撃を緩和するためには、ガス分子との散乱効果を利用した高圧スパッタが良いと考えられる。しかし、この場合にはスパッタ粒子も同様に散乱されるため、膜堆積速度が低下することやスパッタ粒子の基板上的マイグレーションが十分行なわれなくなるなどの問題が考えられる。今後は、これらの点を考慮し、良好

な超伝導特性の得られる最適作製条件を求めていく必要がある。

謝 辞

蛍光X線分析について御教示、御協力いただいた理学部化学科大森保助教授に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. B64 (1986) 89.
- 2) M. K. Wu, T. R. Ashburn, C. J. Torng, R. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu : Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908.
- 3) O. Michikami, M. Asahi and H. Asano : Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L91.
- 4) T. Akikawa, H. Itozaki, K. Harada, K. Higaki, S. Tanaka and S. Yazu : Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2199.
- 5) T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando and H. Mazaki : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L91.
- 6) S. Oda, H. Zama, T. Ohtsuka, K. Sugimura and T. Hattori : Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L427.
- 7) N. Terada, H. Ihara, M. Jo, M. Hirobayashi, Y. Kimura, K. Matsutani, K. Hirata, E. Ono, R. Sugie and F. Kawashima : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L639.
- 8) K. Takechi, T. Shiota, T. Hatou, M. Inoue, Y. Takai, H. Hayakawa and K. Ohbayashi : Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1988) L434.
- 9) H. C. Li, G. Linker, F. Ratzel, R. Smithey and J. Greek : Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1098.
- 10) R. L. Sandstrom, W. J. Gallagher and T. R. Dinger : Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 444.