

## 酸化物薄膜の成膜技術に関する研究(第2報)

—高性能性複合薄膜の作製とその評価に関する研究—

秋本恭喜・小幡睦憲・池田 哲  
機械電子部

### The study about the deposition technique of the oxide thin film (Part 2)

—The study about making of the high functional compound thin film and its evaluation—

Yasuki AKIMOTO・Mutsunori OBATA・Tetsu IKEDA  
Mechanics & Electronics Division

#### 要旨

ヘリコンスパッタ装置を用い、酸素ラジカルの照射及び基板近傍への酸素導入を検討し、STiO<sub>3</sub>基板へYBaCuO薄膜の作製・評価を行い、as-depoでの臨界温度特性としてオンセットTc on≒91 K、ゼロ抵抗温度Tc zero≒88 Kのc軸配向性の良い膜及びその成膜条件を得た<sup>(1)</sup>。また、酸素ラジカル照射により、照射電力の増加に比例して膜の臨界温度特性が向上(成膜速度が向上)することを確認した。

#### 1. はじめに

酸化物、とくにペロブスカイト系酸化物は超伝導性、高・強誘電性、強磁性など、これからのエレクトロニクスデバイス応用において、重要な物質に位置づけられている。良好な酸化物薄膜の作製を行うには、「効率的な酸化」が1つのカギを握っており、酸化を促進・制御できることが重要となっている。

ここでは、酸化の制御に取り組むことにより、膜質及び、成膜速度の向上へ向けた成膜技術の確立を目標とし実験を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 成膜装置について

本実験では、成膜装置にヘリコンスパッタを使用した。Fig.1に実験装置の外観を示す。ヘリコンスパッタ装置は、カソードにRFコイルによる放電維持形式を採用し

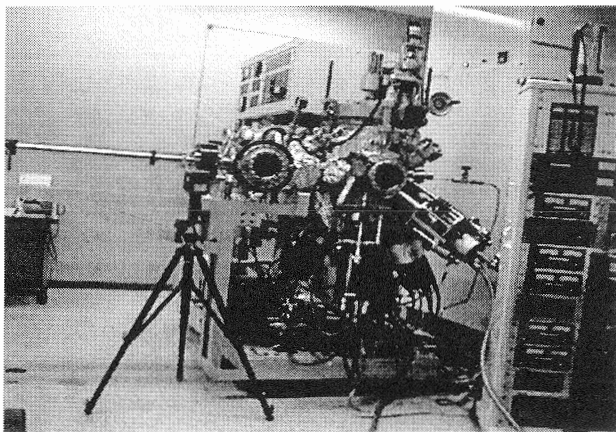


Fig.1 成膜装置外観

ており、カソード近傍のみでの放電の局在化が可能で、従来の平行平板タイプの形式と比較し基板の関与が少ないため、より低プラズマダメージ化が図れると期待されている。本スパッタ装置は準備室を備え、成膜室の到達真空度は、ターボ分子ポンプを用いて $1.3 \times 10^{-6}$ Pa以下である。

##### 2.2 酸化制御について

より効率的な酸化技術を確立するため、成膜時の酸素抜けに着目し、酸化制御に取り組む膜質等への影響について以下の実験を行う。Fig.2に概略図を示す。

ここで酸化制御の実験項目は、

- ①酸素ラジカル源(酸素ラジカルを基板への供給)の付加による成膜。
- ②基板近傍にチャンバー圧よりも局所的に酸素圧の高い酸素導入部を設け、ターゲット及び基板双方へ成膜に必要な酸素の迅速な供給及び酸素抜けをリカバーする酸化の促進を狙った成膜の二点である。

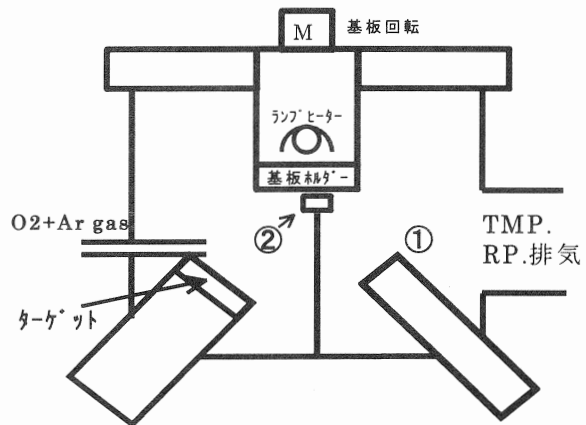


Fig.2 酸化制御について

### 2.3 成膜方法及び条件

ターゲットは、ペロブスカイト系酸化物のなかでは成膜が難しいとされているイットリウムを含む酸化物 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (以下YBCOとする) 焼結体を用いた。

成膜対象のYBCO薄膜は、液体窒素温度以上で超伝導を示す高温超伝導体であり、デバイス分野で実用化に向け広範な研究が行われている。しかし、膜の特性として酸素が抜けて特性が劣化し易いこと、また大気中の水蒸気等との結合により特性が劣化するという化学的不安定性を兼ね備えている。

基板は、10mm 角、0.5mm 厚の片面鏡面研磨 $SrTiO_3(100)$ 単結晶基板を用いた。

成膜方法は、基板温度を設定温度まで昇温後、プリスパッタを15min、そして所定時間のスパッタを行った。成膜後は、約27Kpaの純酸素ガスを導入し、基板の自然冷却を行った。成膜条件をTable 1に示す。

Table 1 成膜条件

ターゲット	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> 焼結体 (2inch φ)
基板	SrTiO <sub>3</sub> (100) 単結晶基板 (10mm □)
基板温度	550~620℃ (コントローラ設定値)
ターゲット-基板間距離(T-S)	100, 150 mm
基板回転	9 rpm
スパッタガス	Ar:O <sub>2</sub> = 3:1
全 圧	14 Pa
R F 電力	ターゲット 70~80 W
	コイル 0~150 W
成膜時間	480, 1680 min

### 2.4 薄膜の評価

成膜したYBCO薄膜の評価方法をTable 2に示す。

Table 2 YBCO薄膜の評価

室温抵抗値	デジタルマルチメータ
臨界温度	4端子測定法+10K 冷凍機
結晶配向性	X線回折
表面状態	走査型プローブ顕微鏡
膜厚	段差計

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 表面形状の評価

酸素ラジカル照射による表面形状の評価については、コンタクトAFMにより計測を行った。Table 3は、計測に用いた走査型プローブ顕微鏡の仕様を示す。

項目	仕様
測定モード	(コンタクト, ノンコンタクト)AFM, STM
スキャナ-1	面内 20 μm, 垂直 2 μm
スキャナ-2	面内 150 μm, 垂直 5 μm
分解能	面内 0.2nm, 垂直 0.01nm
試料サイズ	最大 35 mmΦ × 5 mm

Table 3 走査プローブ顕微鏡について

Fig. 3~Fig. 11にラジカル源供給RF電力0W, 100W, 150W各試料の表面形状についての計測結果を各々示す。

(1)ラジカル源供給RF電力0Wの場合

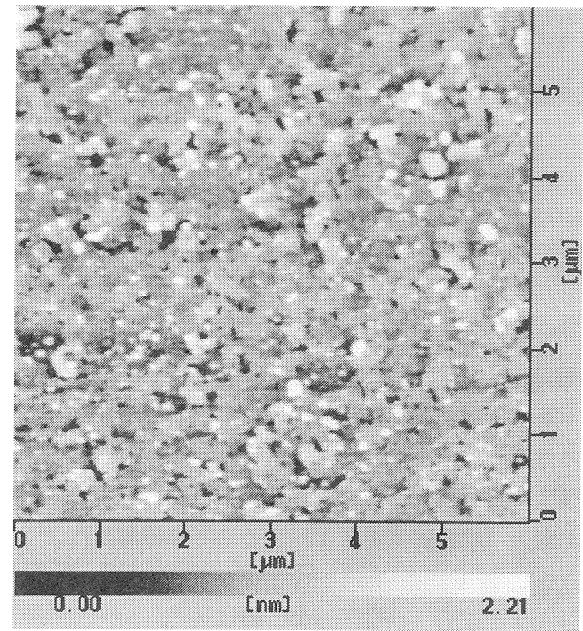


Fig. 3 Topview ラジカル 0W

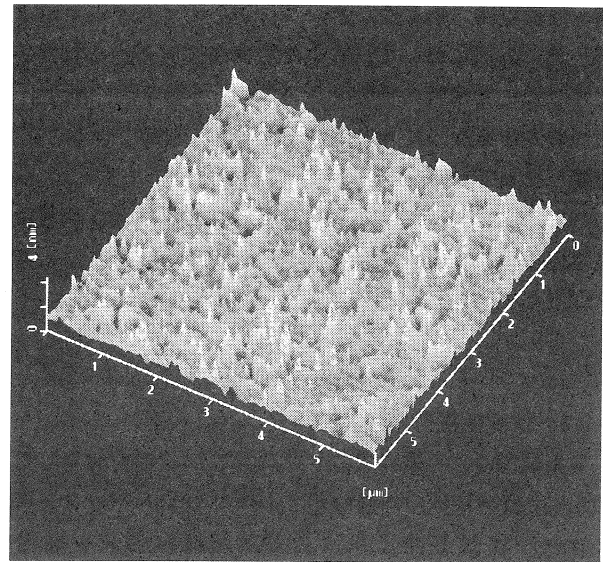


Fig. 4 3Dグラフィックス表示 ラジカル 0W

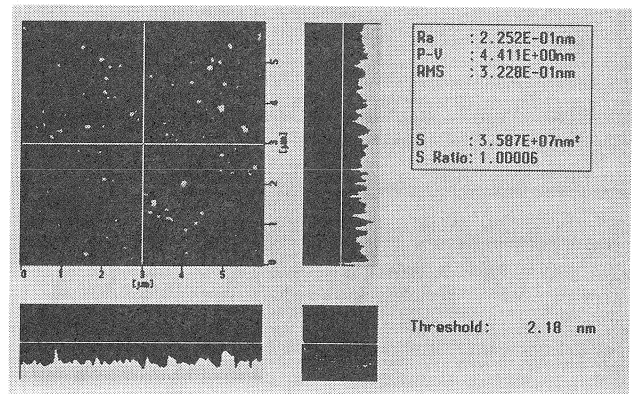


Fig. 5 Cross Section 表示ラジカル 0W

(2) ラジカル源供給 R F 電力100Wの場合

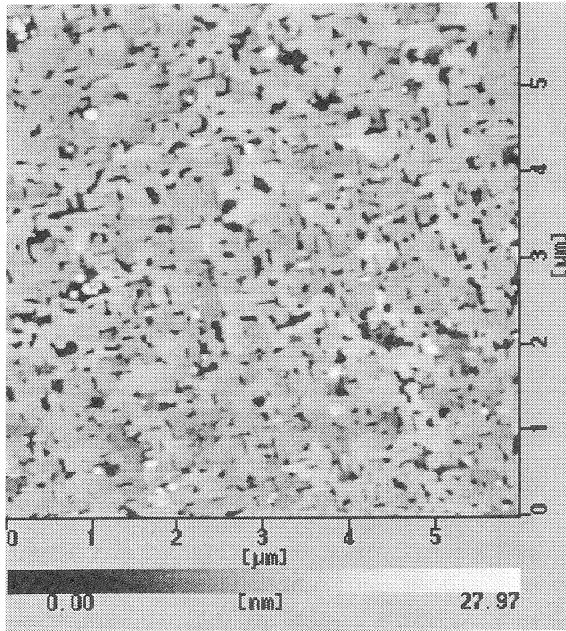


Fig. 6 Topview ラジカル 100W

(3) ラジカル源供給 R F 電力150Wの場合

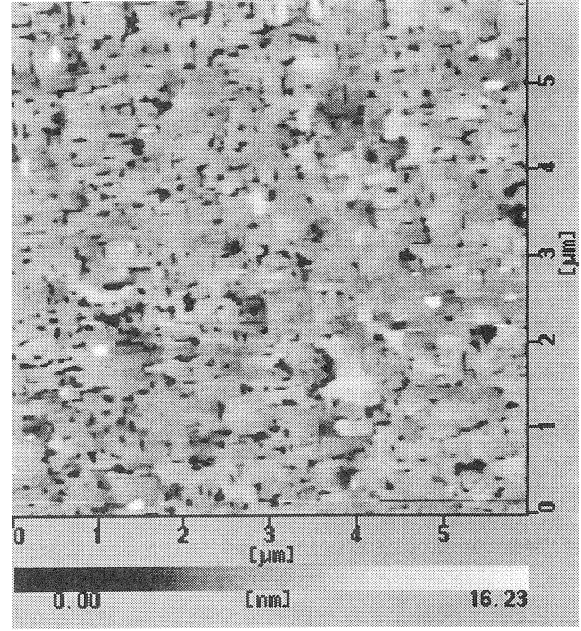


Fig. 9 Topview ラジカル 150W

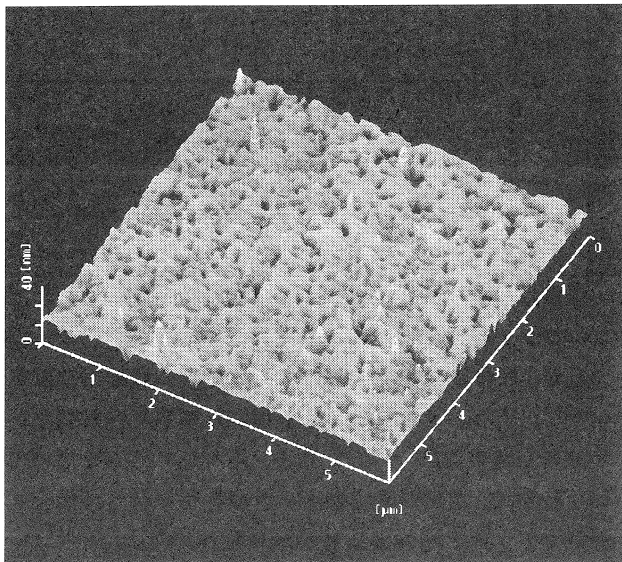


Fig. 7 3Dグラフィックス表示 ラジカル 100W

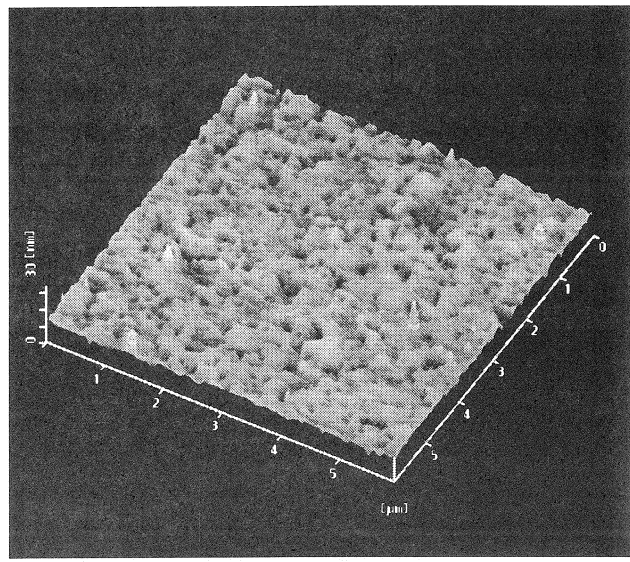


Fig. 10 3Dグラフィックス表示 ラジカル 150W

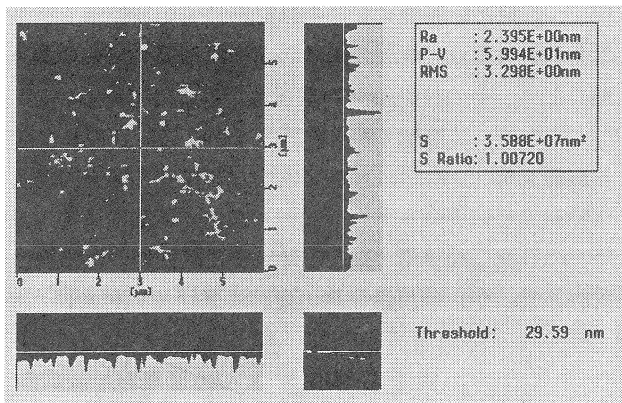


Fig. 8 Cross Section 表示ラジカル 100W

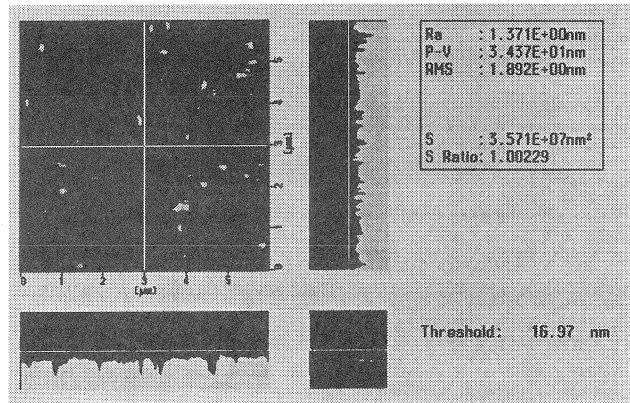


Fig. 11 Cross Section 表示ラジカル 150W

Fig. 3, 6, 9 の Topview は表面形状計測イメージデータのトップビューを示し、このデータを三次元表示にしたものが 3D グラフ表示、また Cross Section はイメージデータを解析したもので、断面図 (X, Y, Z) 及び表面粗さ (三次元粗さ) パラメータを示す。特に Ra は、表面粗さ (三次元粗さ) についてのパラメータの一つで平均粗さを示す。

各データの平均面粗さを比較するとラジカル源供給 RF 電力 0W の場合が最も良い値を示した。また、ラジカル供給電力増加により成膜した膜の表面が粗くなることも示されている。膜の平坦性向上については今後の課題として検討したい。

### 3.2 酸素ラジカルの照射と臨界温度特性の関係

Fig. 12 にラジカル源及び酸素導入部設置の状況について示す。

Fig. 13 に酸素ラジカル照射時の臨界温度特性変化をプロットした。酸素ラジカル照射については、ラジカル源供給 RF 電力をパラメータにとり 0~150W まで変化させたとき、照射電力の増加に比例して膜の臨界温度特性が 2K 程度向上することがわかった。

Fig. 14 は、同サンプルについて酸素ラジカル照射と膜厚との関係をプロットしたもので、照射電力の増加に比例して成膜速度が向上していることがわかる。膜の臨界温度特性の向上には、この膜厚が寄与していると考えられる。

これらのことから、ラジカル照射により成膜中の酸化反応の促進に有効であることを確認した。

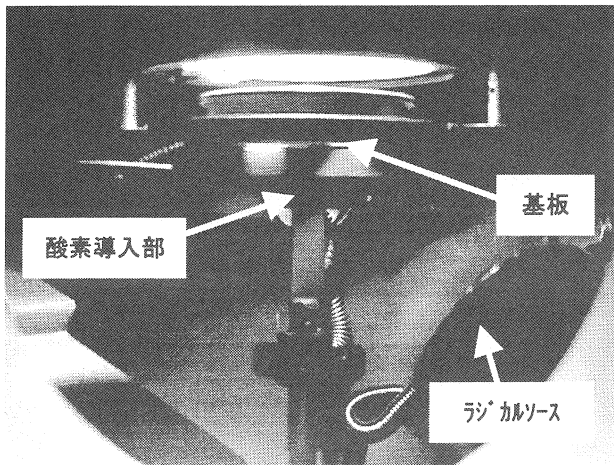


Fig. 12 ラジカル源及び酸素導入部設置の状況

## 4. むすび

今回のヘリコンスパッタ装置を用いた YBCO 薄膜の成膜実験により酸素ラジカル照射により、照射電力の増加に比例して膜の臨界温度特性が向上 (成膜速度が向上) することを確認、酸化物薄膜 (YBCO 薄膜) の成膜に対して有意な実験データを得た。

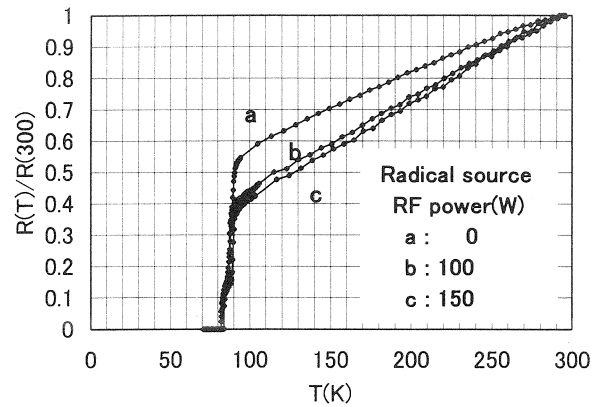


Fig. 13 酸素ラジカル照射と臨界温度特性の関係

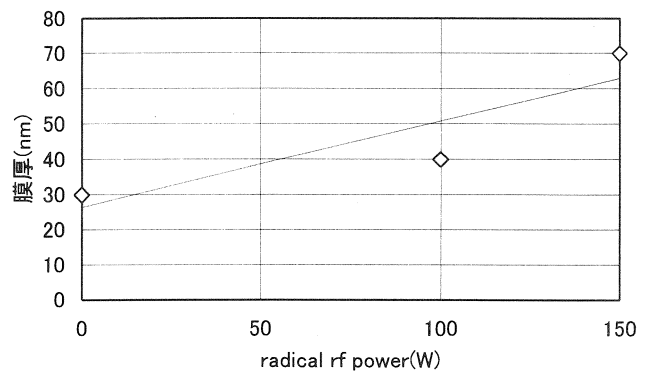


Fig. 14 酸素ラジカル照射と膜厚との関係

今後は、得られた成膜条件及びその膜をベースとして、センサデバイス化へ向け取り組む予定である。

近年、液体窒素温度で動作する酸化物高温超伝導磁気センサ (HTc-SQUID) を用いた高感度の磁気センサの開発が進められ、マルチチャンネルシステムを用いて微弱な時間的、空間的磁場強度の計測を行い材料評価や医療分野での生体の機能診断等が試みられている。

一方、発電所や工場などの設備の保全・劣化診断技術の中で、対象物を破壊せずに金属材料の劣化や損傷を検査する非破壊検査は、事故の未然防止や設備等余寿命の適正管理のため、その技術開発の重要性が高まっている。

このため、非接触・無侵襲計測であり格段に優れた磁場分解能を有し、冷却装置が簡素化でき保守も容易である酸化物高温超伝導磁気センサについて、非破壊検査等工業分野での計測応用技術 (強磁性材料や導電材料の欠陥検出や材料評価ほか) の用途開発の研究に繋げていきたい。

## 文献

- (1) 秋本恭喜・小幡睦憲・池田哲: 大分県産業科学技術センター研究報告, 平成9年度, pp6-8