

解 説 (2)

スパッタプロセスの最近の展開と材料科学研究

和佐 清孝・松嶋 朝明・市川 洋・榎原 晃・広地久美子
足立 秀明・瀬恒謙太郎

松下電器産業(株)中央研究所 570 守口市八雲中町 3-15

(1991年6月24日 受理)

Recent Development of Sputtering Deposition and Materials Science Research

Kiyotaka WASA, Tomoaki MATSUSHIMA, Yo ICHIKAWA, Akira ENOKIHARA,
Kumiko HIROCHI, Hideaki ADACHI and Kentaro SETSUNE

Central Research Laboratories, Matsushita Electric Industrial Co. Ltd.
3-15 Yagumonakamachi Moriguchi 570

(Received June 24, 1991)

スパッタによる薄膜化プロセスにおいて、原子層オーダーでの精密制御の限界についての最近の研究について述べる。本解説では、Bi 層状ペロブスカイト構造の高温超電導体を多元マグネトロンスパッタで layer-by-layer 蒸着すると、1/2 格子ユニット程度 (10~20 Å) までは化学組成・結晶構造の制御が可能であり、また、この layer-by-layer スパッタで、1/2 格子ユニット単位で構成した人工超格子物質が創成されることを示した。この種のスパッタリング法は、人工歪超格子強誘電体や触媒・人工酵素などバイオミメテック材料のような新材料の創成にも有望なプロセスである。

1. はじめに

エレクトロニクス機器・システムの高速・高密度化に伴い、半導体 IC、光 IC、超電導デバイスなどを構成する新しい薄膜材料の研究が進んでいる。この薄膜構成材料で最近特に話題になっている薄膜は、ペロブスカイト構造 (perovskite structure) を特徴とする、複合金属酸化物の半導体 IC 用高誘電率膜¹⁾、薄膜光導波路用非線形光学膜²⁾、ジョセフソン素子用高温超電導膜³⁾であろう。ペロブスカイト材料の薄膜化の歴史は1960年代にさかのぼることができるが⁴⁾、世界的に注目を浴びようになったのは、1986年の Müller, Bednorz による高温超電導物質の発見以降である⁵⁾。

複合金属酸化物の薄膜化には、広範囲の金属の酸化物が比較的容易に組成制御できるというスパッタを中心とした PVD (Physical Vapour Deposition) 法が広く用いられてきた⁶⁾。

しかしながら従来から市販されているスパッタ装置は、単体あるいは簡単な組成の合金あるいは化合物の薄膜の形成には有効であるが、薄膜の化学組成や微細構造

を厳密に制御する必要がある層状ペロブスカイト構造高温超電導物質の薄膜化にはそのまま適用しがたい。これには、高温超電導物質のコヒーレンス長が非常に短く、ジョセフソン素子などの超電導デバイスの形成にはナノメートルオーダーかそれ以下の原子層オーダーで制御した薄膜が必要という事情も絡んでいる⁷⁾。

このような背景から、最近ではスパッタを中心として、PVD プロセスの原子層オーダーでの制御性の極限を究明する研究が盛んになりつつある⁸⁾。本解説では、スパッタを中心とした PVD プロセスの制御性の限界について、筆者らの最近の高温超電導物質の薄膜化研究の一端を述べ、最後に、この種の薄膜化プロセスの材料科学研究のための将来の位置づけについて言及する。

2. 原子層で制御した層状ペロブスカイト超電導体薄膜の形成

原子層オーダーで制御して薄膜を合成する方法は、化合物半導体では原子層エピタキシャル ALE (Atomic Layer Epitaxy) として広く研究され、主として MBE や MOCVD 装置による蒸着と、RHEED による原子オー

ダーでの薄膜成長過程のその場観察技術が確立されている。

ペロブスカイト複合酸化物における原子層オーダーでの薄膜成長制御の研究に関して、かつて筆者らにより、ペロブスカイト構造 $\text{Pb-Ti-O/Pb-La-Ti-O}$ の層状構造からなる人工超格子がスパッタリング法で形成された例がある⁹⁾。しかしエピタキシャル温度が $600\sim 700^\circ\text{C}$ と層間拡散の可能な温度範囲であったため、超格子の積層周期は $100\text{ \AA}$ 以上で、原子オーダーでの制御とはかけはなれた状況であった。

一方、ペロブスカイト構造高温超電導物質の原子層オーダーでの薄膜成長制御の研究は、La, Y系の薄膜化研究がはじめられた1987年代から、組成精密制御とも関連して進められたが簡単には成功しなかった。しかし原子層オーダーでの薄膜成長制御は、単一結晶層の合成、あるいは高温超電導発現機構の研究と関連した構成原子の置換、薄膜効果—近接効果の評価、さらには S/I/S, (Superconductor/Insulator/Superconductor), S/N/S, (Superconductor/Normal conductor/Superconductor) 構造の形成には不可欠であるため、その後もこの研究は各所で進められていた。

通常、原子層オーダーの制御には ALE 法からの類推から MBE あるいは MOCVD 装置が有効と考えられるが、意外にもスパッタリング法により Bi 系の薄膜を原子層オーダーで成長制御できることが筆者らにより明らかにされた¹⁰⁾。Y系においても、スパッタリング法を用いて原子層オーダーの薄膜成長制御の可能性が Poppe や Triscone らによって明らかにされた^{11,12)}。さらに、S/N/S 構造もスパッタリング法で形成され、超電導の物性を議論できるような試料が形成されつつある¹³⁾。このようなスパッタリング法と平行して、MBE およびレーザー蒸着法でも原子層オーダーの薄膜成長制御の可能性が示されるようになってきた^{14,15)}。また、Bando らは、Bunshah の提案したプラズマ活性化蒸着により¹⁶⁾ Y系薄膜の成長初期過程の詳細を明らかにしているなど¹⁷⁾、最近の薄膜形成プロセスの研究に大きな進展がみられる。

2.1 原子層制御の基本プロセス

半導体薄膜では、II-VI, III-V 材料の原子層エピタキシャル成長の可能性が広く知られている。たとえば III-V 族半導体では、Ga および As の単原子層を交互に積層していくもので、結晶は2次元的な結晶成長を特徴とする、いわゆる Frank-van der Merwe 形の成長過程を利用している。

この場合、Ga 層の表面には As が優先的に付着し、単原子層で成長が自己停止するという、“self-limiting”

機構が存在するため、原子層オーダーの制御が実現されやすい¹⁸⁾。この種の薄膜成長は、MBE を用いた薄膜形成において、RHEED の振動からも実験的に確認されている。ここでは、2次元的な結晶成長であり、一定の結晶粒の成長時間あるいは基板への到着粒子が基板表面を移動するための一定時間が必要である。したがって連続的に各原子層を蒸着しないで、各原子層の蒸着の間に一定の待ち時間を置く場合がある¹⁹⁾。

高温超電導物質の構造は Fig. 1 に示すごとく、基本的には層状構造を示しているが、II-VI, III-I 族半導体と異なり、原子層オーダーで制御して薄膜化することは一般に困難である。その理由として、II-VI, III-V 族半導体にみられた“self-limiting 機構”が通常見られないことがあげられる。したがって、高温超電導物質では、蒸着中にもし off-stoichiometry になると、目的以外の化合物が晶出する可能性がある。

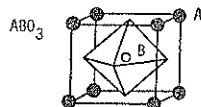
さらに高温超電導物質を制御して薄膜化するためには、化学組成以外に、層状構造ペロブスカイトという特有の結晶構造と、超電導を発現させるためのキャリア濃度の制御が同時に必要とされる。このような諸要件を考慮して、薄膜の形成法は、Table 1 に示すように、プロセス(1), (2), (3)の3種類に分けられるが²⁰⁾、この原子層オーダーの制御には、いわゆる“in-situ deposition (その場蒸着)”であるプロセス(3)が有効である²¹⁾。その理由として、蒸着後熱処理を要するプロセス(1), (2)では、熱処理中に構成原子の層状構造間の相互拡散、intergrowth などが発生し、薄膜に異種構造物質が晶出することが挙げられる。

薄膜構造内での層間拡散の度合は、薄膜の結晶化状況によって変化し、一般に構成層状構造の結晶化が進んでいるほうが層間の拡散も少ない。このような事情もあり、プロセス³⁾では、蒸着中に層状ペロブスカイトの構造を形成する。これには通常、薄膜結晶化温度以上の $500\sim 600^\circ\text{C}$ の温度で薄膜を形成する*。

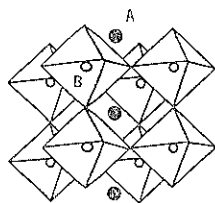
キャリア濃度の制御は、Cu の価電子数の制御と強い相関があり、一般に Y 系や Bi 系の p 型電導の超電導物質では、 Cu^{2+} を酸化することにより、 Cu^{3+} の濃度を変化させホール濃度を制御している。また、Nd 系の n 型

* バルクセラミックスにおいては、非晶質を徐々に温度を上げて焼成するとき、結晶相が出現しはじめる温度を結晶化温度と称している。しかし、薄膜においては、基板温度を徐々に高めて蒸着したとき、結晶相が出現する温度を結晶化温度と称している。前者は固相内での結晶化であるのに対し、後者は気相から固相への凝縮過程であり、現象が異なる。また、蒸着により単結晶基板に一定温度以上で単結晶薄膜をエピタキシャル成長させる場合、この一定温度をエピタキシャル温度と定義している。これらの温度は実験的にはよく似た値が報告されているが、必ずしも一致する必要はない。

Crystal structure of perovskites

(I) ABO_3

- 1) $Ba(Bi_xPb_{1-x})O_3$
- 2) $(Ba_{1-x}K_x)BiO_3$

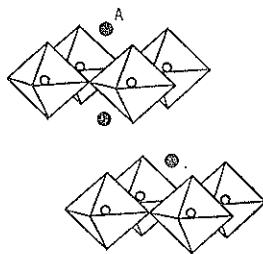


A = Ba, K B = Bi, Pb

$T_c = 13 - 30 \text{ K}$

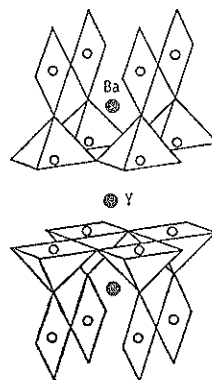
(II) A_2CuO_4 (K_2NiF_4 type)

- 1) $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$
- 2) $(La_{1-x}Na_x)_2CuO_4$



A = La, (Ba, Sr, Ca)

$T_c = 20 - 40 \text{ K}$

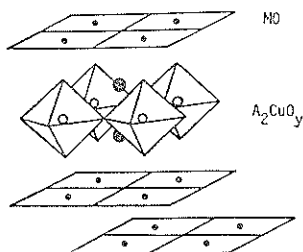
(III) $ABa_2Cu_3O_y$
 $YBa_2Cu_3O_y$ 

A = Y, Lanthanide

$T_c = 90 \text{ K}$

(IV) $(MO)_nA_2CuO_y$

- 1) $Bi_2Sr_2Cu_1O_6$
- 2) $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$



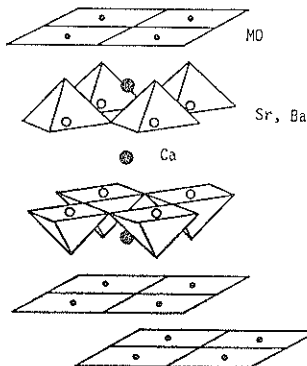
M = Bi, Tl n = 1, 2 A = Sr, Ba

$T_c = 7 - 20 \text{ K}$ (M = Bi)

$= 20 - 80 \text{ K}$ (M = Tl)

(V) $(MO)_nA_2CaCu_2O_y$

- 1) $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$
- 2) $Tl_2Ba_2Ca_1Cu_2O_8$



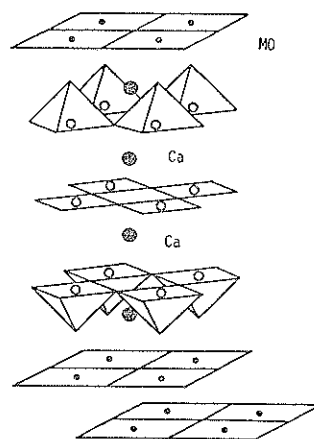
M = Bi, Tl n = 1, 2 A = Sr, Ba

$T_c = 85 \text{ K}$ (Bi = M)

$= 105 \text{ K}$ (Tl = M)

(VI) $(MO)_nA_2Ca_2Cu_3O_y$

- 1) $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$
- 2) $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$



M = Bi, Tl n = 1, 2 A = Sr, Ba

$T_c = 110 \text{ K}$ (M = Bi)

125 K (M = Tl)

Fig. 1 Crystal structure of layered perovskite high- T_c superconductors.

Table 1 Summary of basic thin film processes for high- T_c Bi-system.

Deposition temp. T_s	Postannealing temp. T_{anneal}	Phenomena observed during annealing	Superconducting phase
$T_s \sim T_{cr}$ process (1)	$T_{\text{anneal}} \sim T_{mp}$	melt crystallization segregation oxidization	Low T_c (High T_c mixed phase)
$T_s > T_{cr}$ process (2)	$T_{\text{anneal}} \sim T_{mp}$	melt crystallization segregation oxidization	Low T_c High T_c intergrowth
	$\sim T_{cr}$	crystallization oxidization	single phase*
	$< T_{cr}$	oxidization	single phase*
$T_s > T_{cr}$ process (3)		oxidization and crystallization during deposition	single phase*

*: at stoichiometric composition, T_{mp} : melting point
 T_{cr} : crystallizing temp.

電導の超電導物質では、 Cu^{2+} を還元することにより、 Cu^{1+} の濃度を变化させ、電子濃度を制御している。これらの様相は実験的には光電子分光によって推測される²²⁾。

バルクでは、stoichiometry の組成より、off-stoichiometry の状態のほうがキャリアの導入が容易とされているが、原子層オーダーで制御して薄膜を形成する場合には、stoichiometry の状態でキャリアの導入を行う^{23)**}。具体的なキャリア導入プロセスは、p 型電導の場合は、蒸着中に活性化した酸素プラズマあるいはオゾン成長面に供給する²⁴⁾。

3. 原子層制御の実際

Bi 系の高温超電導物質は、Cu-O 層の層数によって超電導特性が変化する。しかし、通常の PVD 法で薄膜化すると、薄膜の化学組成を制御しても薄膜内部で、Cu-O 層の層数の異なった構造が intergrowth するため、厳密には単一相の構造が実現されない。Cu-O 層の層数を制御し、単一相を実現するためには原子層オーダーで制御する、いわゆる layer-by-layer deposition を用いる。この場合、基板が (100) SrTiO_3 あるいは (100) MgO であると c 軸が基板に垂直な薄膜が形成される。**Fig. 2** に原子層オーダーで制御する layer-by-layer deposition 装置を示す²⁵⁾。**Fig. 2(a)**は、Adachi などの用いた多元 DC マグネトロンスパッタリング装置で

ある。ここでは、Bi-O 層、Sr-Cu-O 層、Ca-Cu-O 層を順次積層する。各層の膜厚はスパッタ時間で制御する。スパッタ時間で原子層オーダーの膜厚が厳密に制御できるかどうか、疑問が残る²⁶⁾。しかし実験的には **Fig. 3** に示すごとく、Ca-Cu-O 層のスパッタ時間により、Cu-O 層の層数の変化と対応した格子定数と結晶構造の制御が可能であることが確認された。

この種の実験は、Fujita らによってイオンビームスパッタでも確認された。これは、**Fig. 2(b)**に示すごとく、Bi-O と Sr-Ca-Cu-O の 2 元ターゲットを交互に原子層オーダーの膜厚でスパッタするもので、RHEED によるその場観察により、ヘテロエピタキシャル成長が、Bi 系高温超電導物質の $1/2$ 格子ユニットの $15 \sim 20 \text{ \AA}$ 程度から始まることが明らかになった²⁷⁾。RHEED による結晶成長過程は、その後各種のイオンビーム蒸着をはじめ、**Fig. 2(c)**, **(d)**の活性化 MBE 蒸着²⁸⁾、レーザー蒸着²⁹⁾などによって詳細に調べられるようになった。**Fig. 4** に結晶成長初期過程の RHEED パターンを示す³⁰⁾。なお RHEED 強度振動の観測から結晶ユニットの成長過程で、原子層すべてが layer-by-layer 成長するのではなく、成長層は電荷中性条件に制約されるともいわれている³¹⁾。これは、Tokura の提唱した高温超電導物質のブロック構造の成長モデル³²⁾とも関連するが、スパッタのようなプラズマプロセスでは、薄膜の成長表面に荷電粒子が存在するとともに、薄膜の非熱平衡的な過程での成長も考慮する必要があるため、詳細は複雑である。

これらの実験で特に共通的な現象は、半導体の ALE

** 薄膜の膜厚が、基板表面の影響の小さくなる程度の厚さ(表面層より1桁程度以上厚い薄膜、 $>300 \text{ \AA}$)では、バルクと同様に考えることができる。

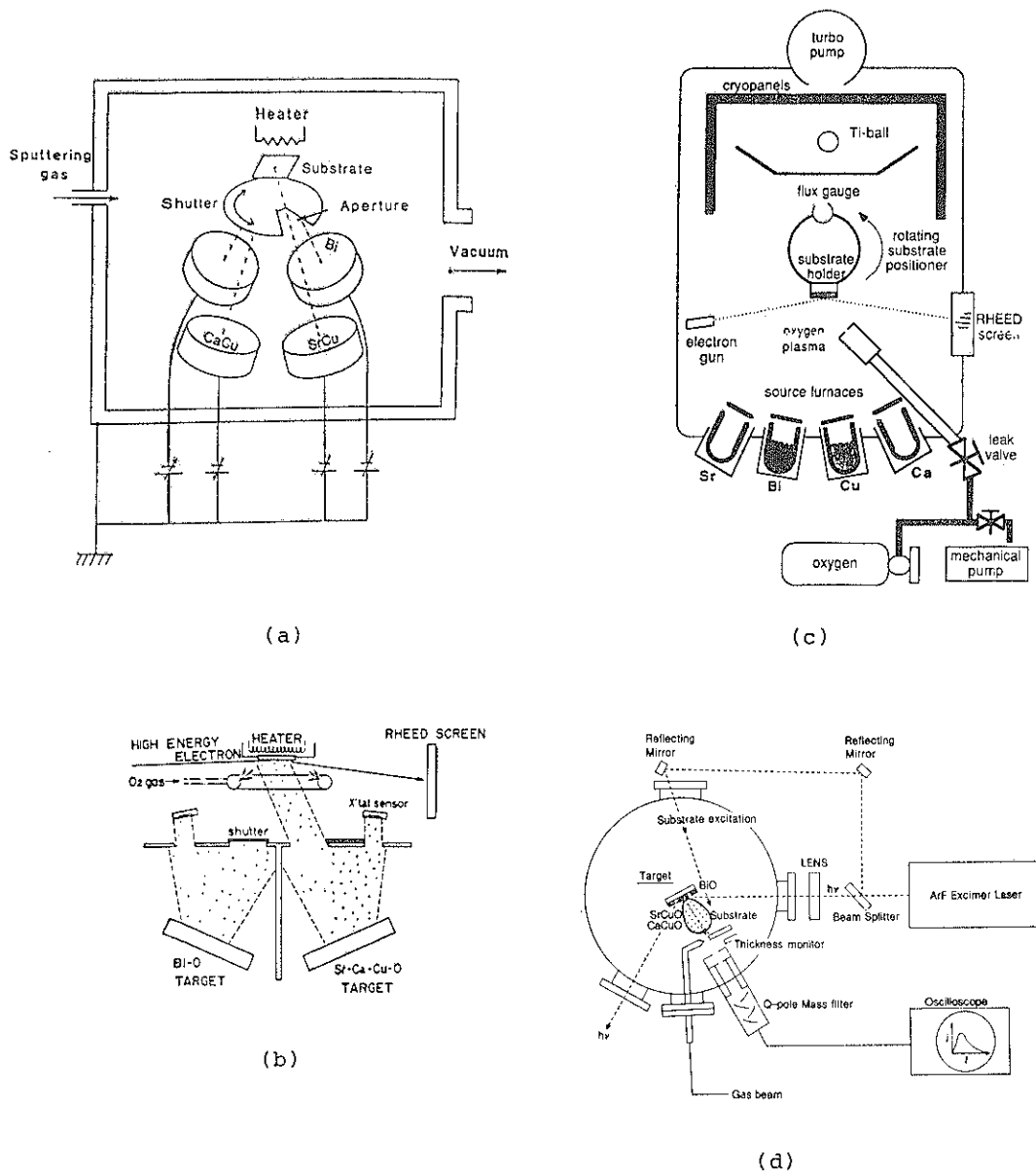


Fig. 2 Layer-by-layer deposition systems; (a) Multi-target magnetron sputtering, (b) Multi-target ion beam sputtering, (c) Molecular beam epitaxy, (d) Laser beam deposition.

に見られた待ち時間の結晶成長への効果である。詳細は明らかではないが、Bi-O 層と Sr-Cu-O との間の待ち時間は、Cu-O 層の層数の制御に重要で、待ち時間の導入により、Cu-O 層数の多い構造の安定化が可能になる³³⁾。

なお、スパッタリングプロセスでは、蒸着粒子のエネルギーが数 eV～数十 eV あり、原子層オーダーで蒸着してもイオンミキシングが起こる可能性がある³⁴⁾。したがって通常のスパッタプロセスでは、蒸着粒子を減速し

ない限り原子層オーダーでの layer-by-layer deposition は無理かもしれない。一方、興味あることに、layer-by-layer deposition で Sr-Cu-O と Ca-Cu-O のスパッタの順序を逆にしても形成された薄膜の構造は変化しない。この事実から、Bi 系の高温超電導物質においては、イオンミキシングが Sr-Cu-Ca-O からなるペロブスカイト構造部で発生しても、結果として安定なペロブスカイト型構造に帰着し、Bi-O 層はこれらペロブス

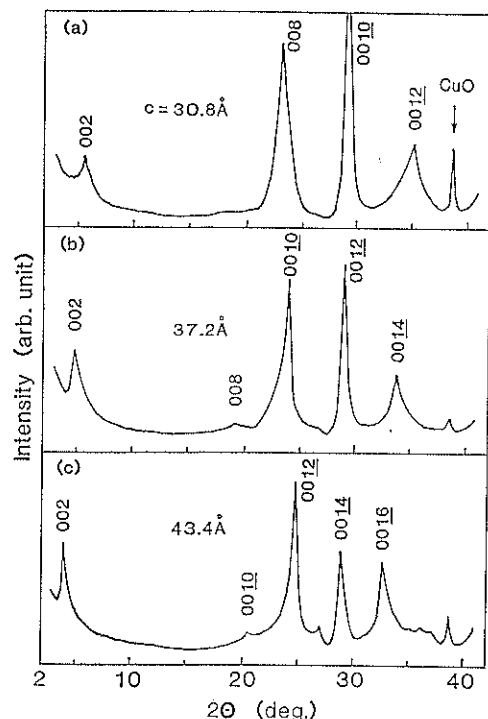


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of as-grown Bi-Sr-Ca-Cu-O films of 300~400 Å thickness on (100) MgO under different time of Ca-Cu-O sputtering at $T_s=640^\circ\text{C}$; (a) 75 sec, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$, (b) 150 sec, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, (c) 220 sec, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$.

カイト構造の c 軸方向の拡散バリアーとして層状構造を安定化させているのではないかという推論が導かれる。したがって、この種の Bi 層状構造物の最小制御膜厚は、 $1/2$ 格子ユニット ($10\sim 20$ Å) 程度であろう。このような視点に立つと Cu-O 層の層数の異なる超電導層を積層した人工層状構造が、スパッタでも形成可能となることが推定され、また、実験的にも可能性が示された。

Layer-by-layer 蒸着による新材料合成は、Kawai らにより、レーザー蒸着によっても試みられている¹⁵⁾。こ

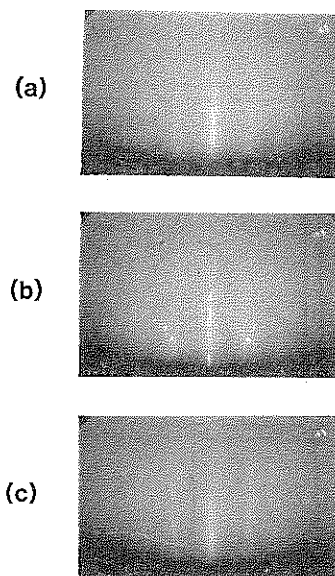


Fig. 4 RHEED patterns for initial stages of film growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O system prepared by layer-by-layer deposition using ion beam sputtering, $T_s=00^\circ\text{C}$; (a) Bi-O on (100) MgO, (b) Sr-Ca-Cu-O on Bi-O/(100) MgO, (c) Bi-O/Sr-Ca-Cu-O/Bi-O/(100) MgO.

こでは、Bi 系高温超電導物質のペロブスカイト構造部の Ca サイトを Ba で組み換えるという、興味ある実験である。しかしこの場合も、スパッタと同様の高エネルギーの蒸着粒子が含まれているため、雰囲気ガス圧を低くすると、イオンミキシングの発生の可能性は無視できないと考えられる³⁵⁾。

なお、この種の層状ペロブスカイト物質の薄膜化では、Table 2 の例に示すように、layer-by-layer 蒸着で Bi_2O_3 を成長させ、 Bi_2O_3 層上に stoichiometric なペロブスカイト構造を組成の厳密制御で形成しようとしても、形成条件によってペロブスカイト構造部に異種の化合物が晶出するため、精密制御のプロセスを複雑にしている²⁰⁾。

Table 2 Chemical reaction during layer-by-layer deposition of high- T_c Bi-system

* initial stage	
$2\text{Bi} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$	(1)
* second stage	
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$	(2)
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	(3)
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$	(4)
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8 + \text{CaCuO}_2$	(5)
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8 + 2\text{CaCuO}_2$	(6)

Table 3 Summaries of layer-by-layer deposition

Materials	Preparation	Structure/Properties	Ref.
PbTiO/PbLaTiO (sapphire)	multitarget sp. $T_s=650^\circ\text{C}$	superlattice wavelength; $100\sim 300\text{ \AA}$	(9)
BiSrCaCuO (MgO)	multitarget sp. $T_s=650^\circ\text{C}$	phase control Cu-O layer; $1\sim 5$	(10)
BiSrCaCuO (ST)	ion beam sp. $T_s=605^\circ\text{C}$, RHEED	phase control Cu-O layer; $2\sim 3$	(27)
YBaCuO/DyBaCuO (MgO)	multitarget sp. $T_s=700^\circ\text{C}$	superlattice wavelength; $24\text{ \AA}$	(12)
Bi(Pb)SrCaCuO (MgO)	laser ablation, ArF $T_s=580^\circ\text{C}$, N_2O	substitution Ca, Sr $\rightarrow$ Ba	(15)
YBaCuO/PrBaCuO (ST, MgO)	multitarget sp. $T_s=700^\circ\text{C}$	superlattice PrBaCuO; insulating interlayers coupling	(36)
BiSrCaCuO/ BiSrCuO/ BiSrCaCuO (MgO)	multitarget sp. $T_s=650^\circ\text{C}$	SNS Josephson Junction S; Bi-2212 ($2000\sim 3000\text{ \AA}$) N; Bi-2201 ($600\text{ \AA}$) Shapiro step at 4.2 K	(37)
BiSrCaCuO (ST, MgO)	reactive ev. in O_3 $T_s=550\sim 600^\circ\text{C}$ RHEED	phase control Cu-O layer; $1\sim 3, 5$	(14)
YBaCuO/PrBaCuO (MgO)	laser ablation, KrF $T_s=670^\circ\text{C}$	superlattice wavelength; $24\text{ \AA}$	(38)
YBaCuO/PrBaCuO (LaAlO ₃)	laser ablation, KrF $T_s=720^\circ\text{C}$, N_2O	superlattice interlayer coupling	(39)
BiSr(Ca, Y)CuO (MgO)	laser ablation, ArF postanneal 840°C	superlattice Ca/Y=1; semiconductor Ca/Y=0.85/0.15; supercon. interlayer coupling	(40)
YBaCuO/PrBaCuO/ YBaCuO (MgO)	laser ablation, KrF $T_s=650\sim 750^\circ\text{C}$	SNS Josephson junction N; PrBCO ($500\text{ \AA}$)	(41)
BiSrCaCuO/BiSrCuO (MgO)	multitarget sp. $T_s=700^\circ\text{C}$	superlattice interlayer coupling	(42)
BiSrCaCuO/BiSrCuO (ST)	reactive ev. in O_3 $T_s=600^\circ\text{C}$	superlattice	(43)

4. 人工超格子薄膜

異なる物質を層上に積層した人工超格子はY系およびBi系高温超電導物質について、原子層オーダーと関連させて試作が進められた。Table 3 にこれらの研究を示す。

Fig. 5 に、Bi系高温超電導物質の人工超格子薄膜形成に用いたスパッタ装置を示す。その装置は、2元RFマグネトロン型で、超電導物質の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSCCO) と半導体の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$ (BSCO) をターゲットにし、基板ホルダーをパルスモーターで駆動することにより、 $1/2$ 格子ユニットの超電導物質と半導体との周期的な積層構造を形成する⁴²⁾。

この場合、超電導層の形成は Table 1 に示した熱処

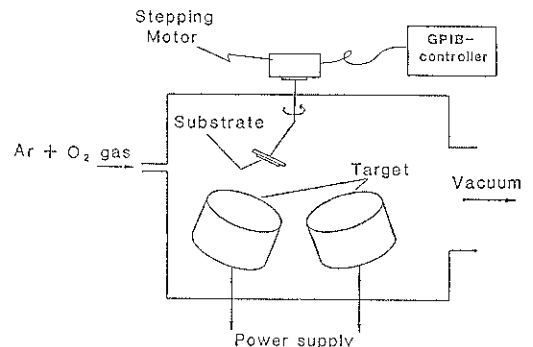


Fig. 5 Schematic diagram of two-target RF magnetron sputtering system.

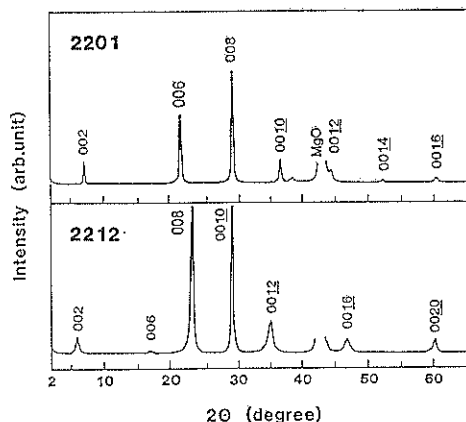


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the single layer films of 1000 Å thickness sputtered on (100) MgO under the sputtering conditions: $T_s \approx 700^\circ\text{C}$, sputtering pressure 40 Pa ($\text{Ar}/\text{O}_2 = 1/1$), deposition rate 10~20 Å/min, (a) Bi-2212 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$) film sputtered from $\text{Bi}_{2.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{1.8}$ target and (b) Bi-2201 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$) film sputtered from $\text{Bi}_{2.3}\text{Sr}_2\text{Cu}_{0.9}$ target.

理の不要なプロセス³⁾を用いるが、スパッタ条件で特に留意するところは、装置の動作が可能な限りスパッタガス圧を高くし、高速スパッタ粒子の基板への流入を減らすことであろう。高ガス圧の効果の詳細は不明であるが、一般に超電導の転移が急峻になり、零抵抗温度が高くなるとともに転移特性の試料間のばらつきが減少する⁴⁾。

このようなスパッタ条件を考慮して形成した薄膜のX線回折像の代表例を **Fig. 6, 7** に示す。Fig. 6(a), (b)はそれぞれ BSCCO ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$) 超電導薄膜と BSCO ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$) 半導体薄膜の特性を、Fig. 7 はこれらの積層構造の特性を示す。Fig. 7 のX線回折パターンから積層構造の周期に一致した人工超格子の形成が確認される。このようなスパッタ法で、どの程度の短い周期まで均質な人工超格子が形成できるのか興味のあるところである。その制約の一つは膜中の構成元素の相互拡散であり、他の制約は表面に存在するナノメートル程度のステップであろう。

相互拡散による異種化合物の晶出の可能性の詳細は明らかではないが、**Fig. 8** に示すように、断面 TEM 像で調べる限り、 $1/2$ 格子ユニットの $10 \sim 20$ Å を単位とする均質な超格子が、この種のスパッタ法でも実現できるようである。

この種の薄膜の超電導特性を評価する場合、もし薄膜の膜厚が基板表面のステップの高さ程度の厚さであれば、ステップの超電導特性への影響は無視できない。こ

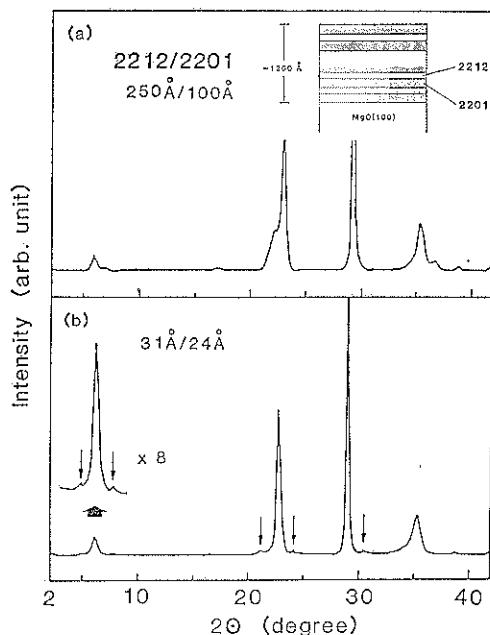


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the multi-layered sputtered superlattice; (a) (250 Å/100 Å) and (b) (31 Å/24 Å). The arrows indicate the satellite peaks.

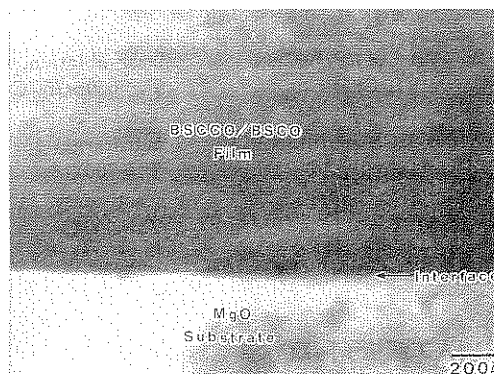


Fig. 8 Cross sectional TEM image of the sputtered superlattice of Bi-2212/2201 system.

のため、超電導特性の評価には、人工超格子の膜厚をステップの高さより十分厚くする必要がある。このようなことを考慮して、人工超格子の超電導特性を評価した結果を **Fig. 9** に示す。

Fig. 9 において、Bi 系人工超格子における超電導特性のブロードニング現象がみられる。このブロードニング現象は、薄膜構造のなんらかの不完全性に起因しているとも考えられるが、Triscone らによる Y 系人工超格子の実験³⁰⁾、最近の Bozovic らによる MBE 法による Bi 系の人工超格子の実験⁴³⁾と対比すると、超電導層と

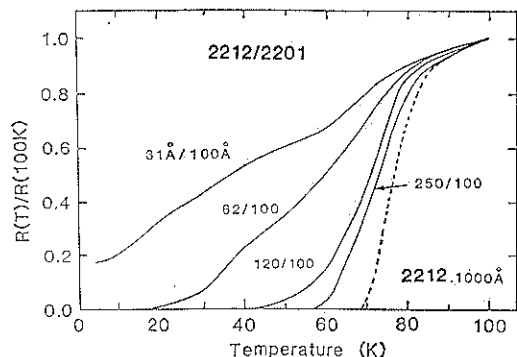


Fig. 9 Temperature dependence of resistivity for the (250 Å/100 Å), (120 Å/100 Å), 62 Å/100 Å), (31 Å/100 Å) sputtered superlattice and the single layer 2212 film.

半導体層との積層による特有の近接効果を示すという見解のほうが妥当ともいえる^{(45)***}。

5. おわりに

高温超電導物質の薄膜化研究を通じ、層状ペロブスカイト構造の PVD プロセスによる形成技術に急速な進展が見られた。原子層オーダーで組成・構造を制御しようとするものである。これら研究は、Si や III-V 半導体の ALE の研究に比べれば、まだ緒についたばかりの段階であろう。しかし、スパッタ、活性化 MBE、レーザー蒸着などの PVD プロセスで、Bi 層状ペロブスカイト構造の 1/2 格子ユニットオーダーまで薄膜の膜厚と構造が制御できることが実験的に示された。

とりわけ表面化学的には汚いと考えられていたグロー放電スパッタによっても、意外にも層間拡散の少ない界面を有する層状ペロブスカイト構造の周期的積層構造が実現できることが実験的に確認された。このような実験事実を裏付けるごとく、スパッタ法により層状ペロブスカイト物質を用いた S/N/S ジョセフソン接合が実現された³⁷⁾。

PVD プロセスについて、将来の材料科学的あるいは表面科学面な立場から見れば、基板表面における蒸着粒子と基板表面原子、あるいは蒸着粒子間の衝突と化学結合など薄膜形成初期過程についてのモデリングと PVD プロセスによる実証が興味ある研究課題であろう。

この場合、原子、分子オーダーでの歪超格子などの人工強誘電体、3次元ナノメーターコンボジット構造を特

徴とする量子効果非線形光学材料など、これからのエレクトロニクスを支える新材料の創成が期待される。また、昨今の地球環境保全対策に不可欠な省エネルギー、有害廃棄物処理技術の一環として、原子・分子オーダーでの薄膜あるいは表面制御技術は高効率の物理的選択吸着性あるいは化学的に活性な人工表面触媒、さらには人工酵素の創成などバイオミメティック (biomimetic, 生体模倣) な分野への展開も期待される。

文 献

- 1) J. F. Scott, R. B. Godfrey, C. A. Araujo, L. D. McMillan, H. B. Meadows and M. Golabi: Proc. 6th Symp. Appl. Ferroelectricity (IEEE, N. Y., 1986) 569.
J. T. Evans and R. Womack: IEEE J. Solid State Circuits **93**, 117 (1988).
- 2) K. Wasa, O. Yamazaki, H. Adachi, T. Kawaguchi and K. Setsune: J. Lightwave Tech. **LT-2**, 710 (1984).
- 3) 和佐清孝, 瀬恒謙太郎: 材料科学 **26**, 72 (1989).
- 4) 早川茂, 和佐清孝: 薄膜化技術 (共立, 1982) p. 54.
- 5) J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. **B 64**, 189 (1986).
- 6) 和佐清孝, 早川茂: スパッタ技術 (共立, 1989) p. 107.
- 7) C. P. Poole, Jr., T. Datta and H. A. Farach: Copper Oxide Superconductors (John Wiley & Sons, N. Y., 1988) p. 30.
- 8) K. Wasa, H. Adachi, Y. Ichikawa, A. Enokihara and K. Setsune: Proc. of Conference on the Sci. and Technol. of Thin Film Superconductors, Denver 1990.
K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Hirochi and K. Setsune: Thin Solid Films, 181 (1989) 199.
- 9) H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa: Proc. of the 6th Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, Kyoto 1987.
- 10) H. Adachi, S. Kohiki, K. Setsune, T. Mitsuyu and K. Wasa: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1883 (1988).
- 11) U. Poppe, P. Prieto, J. Schubert, H. Soltner, K. Urban and C. Buchal: Sol. Stat. Comm. **71**, 569 (1989).
- 12) J. M. Triscone, O. Fischer, O. Brunner, L. Antogazza and A. D. Kent: Phys. Rev. Lett. **64**, 804 (1990).
- 13) K. Mizuno, H. Higashino, K. Setsune and K. Wasa: Appl. Phys. Lett. **56**, 1469 (1990).
- 14) D. G. Schlom, J. N. Eckstein, I. Bozovic, A. F. Marshall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen, K. E. von Dessenneck, J. S. Harris, Jr. and J. C. Brauman: Proc. of 1989 MRS Fall Meeting,

*** Bozovic らは超電導の転移温度の異なる 2 種の層状構造で Bi 系の人工超格子を形成したが、この場合はブロードニング現象は見られなかった。Triscone らは Y 系超電導物質において、超電導層と絶縁体層の層状超格子で超電導特性のブロードニング現象を確認している。

- Boston 1989, M10. 6.
- 15) H. Tabata, T. Kawai, M. Kanai, O. Murata and S. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L823 (1989).
 - 16) R. F. Bushah and A. C. Raghuram: *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 1385 (1972).
 - 17) T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, Y. Bando and T. Takada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L987 (1989).
 - 18) M. V. Pessa, P. Huttunen and M. A. Herman: *J. Appl. Phys.* **54**, 6047 (1983).
 - 19) T. Fukunaga, K. L. I. Kobayashi and H. Nakashima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L510 (1985).
 - 20) K. Wasa, H. Adachi, Y. Ichikawa, T. Matsushima, K. Hirochi, H. Higashino, K. Mizuno and K. Setsune: *Proc. of the International Conference from Modern Superconductivity towards Applications (Grenoble, 1990)* p. 77.
 - 21) K. Wasa, H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Hirochi and K. Setsune: *Sci. and Technol. of Thin Film Superconductors*, R. D. McConnell and S. A. Wolf ed., (1989 Plenum) p. 147.
 - 22) S. Kohiki, K. Hirochi, H. Adachi, K. Setsune and K. Wasa: *Phys. Rev. B*, **38**, 9201 (1988), **39**, 4695 (1988).
 - 23) A. Sumiyama, T. Yoshitoshi, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, M. Mizuno and Y. Oguri: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1542 (1988).
H. Nobumasa, K. Shimizu, Y. Kitano and T. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L846 (1988).
R. J. Cava: 1988 Spring Meeting of the APS, March (American Physical Society, 1988).
C. Politis: MRS 1988 Spring Meeting, Reno, April 6 (1988).
M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1041 (1988).
 - 24) H. Adachi, K. Hirochi, K. Setsune, K. Kitabatake and K. Wasa: *Appl. Phys. Lett.* **51**, 2263 (1989).
 - 25) K. Wasa, H. Adachi, K. Hirochi, Y. Ichikawa and K. Setsune: *Proc. of 1989 MRS Fall Meeting, Boston (1989)* M10. 1.
 - 26) T. H. Geballe: private communication (1988).
 - 27) J. Fujita, T. Tatsumi, T. Yoshitake and H. Igarashi: *Conference on the Sci. and Technol. of Thin Film Superconductors*, Colorado Springs, Colorado (1988).
J. Fujita, T. Tatsumi, T. Yoshitake and H. Igarashi: *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2364 (1989).
 - 28) J. N. Eckstein, D. G. Schlom, E. S. Hellman, K. E. von Dossoneck, Z. J. Chen, C. Webb, F. Turner, J. S. Harris, Jr., M. R. Beasley and T. H. Geballe: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 7**, 319 (1989).
 - C. E. Rice, A. F. J. Levi, R. M. Fleming, P. Marsh, K. W. Baldwin, M. Anzlower, A. E. White, K. T. Short, S. Nakahara and H. L. Stormer: *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1828 (1988).
 - 29) T. Kawai, M. Kanai and S. Kawai: *Conference on the Sci. and Technol. of Thin Film Superconductors*, Colorado Springs, Colorado (1988).
H. Tabata, T. Kawai, M. Kanai, O. Murata and S. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L823 (1989).
 - 30) 市川 洋, 足立秀明, 瀬恒謙太郎, 和佐清孝: 第14回イオン源工学シンポジウム, 東京 (1991) p. 289.
 - 31) 坂東尚周, 寺嶋孝仁: *応用物理* **60**, 474 (1991).
 - 32) Y. Tokura and T. Arima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2388 (1990).
 - 33) K. Setsune, M. Kitabatake, T. Matsushima, Y. Ichikawa, H. Adachi and K. Wasa: *Proc. of SPIE '89, Santa Clara (1989)* 1187-03.
 - 34) M. Kitabatake, P. Fons and J. E. Green: *Proc. of 1989 MRS Fall Meeting, Boston (1989)* A 4. 3.
 - 35) K. L. Saenger: *J. Appl. Phys.* **66**, 4435 (1989).
 - 36) J. M. Triscone, G. Mchael, O. Brunner, L. Antogzza and O. Fischer: *Proc. of 1989 MRS Fall Meeting, Boston (1989)* M11. 6.
 - 37) K. Mizuno, H. Higashino, K. Setsune and K. Wasa: *Proc. of the 2nd International Symposium on Superconductivity, ISS '89, Tsukuba (1989)*.
K. Mizuno, H. Higashino, K. Setsune and K. Wasa: *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1469 (1990).
 - 38) H. D. Lowndes, D. P. Norton, J. D. Budai, S. J. Pennycook, D. K. Christen B. C. Sales and R. Feenstar: *Proc. of 1990 MRS Spring Meeting, San Francisco (1990)* N2. 5.
 - 39) Q. Li, X. X. Xi, X. D. Wu, A. Inam, S. Vadlamannati, W. L. Maclean, T. Venkatesan, R. Ramesh, D. M. Hwang, J. A. Martinez and Nazari: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 3086 (1990).
 - 40) M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai: *Appl. Phys. Lett.* **57**, 198 (1990).
 - 41) C. T. Rogers, A. Inam, M. S. Hegde, B. Dutta, X. D. Wu and T. Venkatesan: *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2032 (1989).
 - 42) T. Matsushima, Y. Ichikawa, H. Adachi, K. Setsune and K. Wasa: *Solid State Commun.* **76**, 1201 (1990).
 - 43) I. Bozovic, J. N. Eckstein, M. E. Klausmeier-Brown and G. Virshup: submitted to *Phys. Rev. Lett.*
 - 44) K. Sakuta, M. Iyori, Y. Katayama and T. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L611 (1990).
 - 45) H. Raffy: private communication (1991).