

第V章 酸化物薄膜の成膜技術に関する研究

大分県産業科学技術センター

(発表者) 秋本 恭喜

小幡 睦憲

池田 哲

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，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 $1.3 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下である．Fig.2 にカソードの外観を示す．

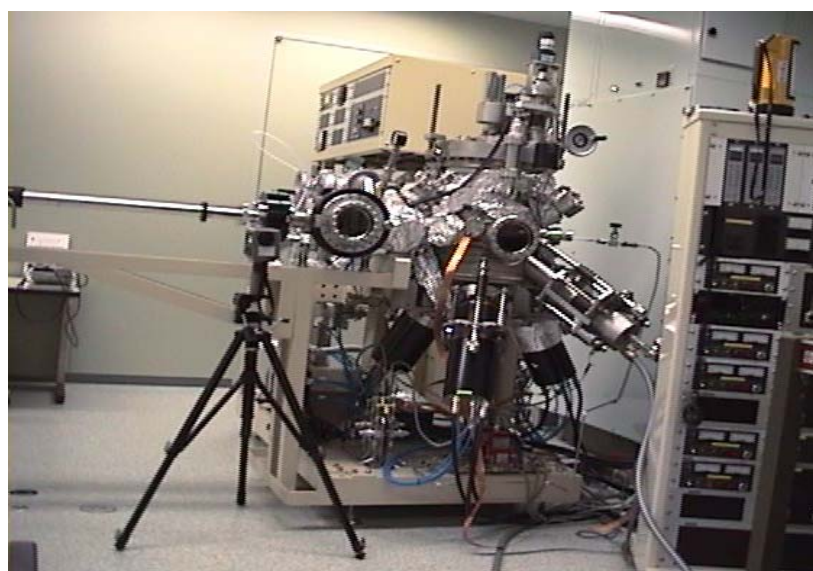


Fig.1 成膜装置外観

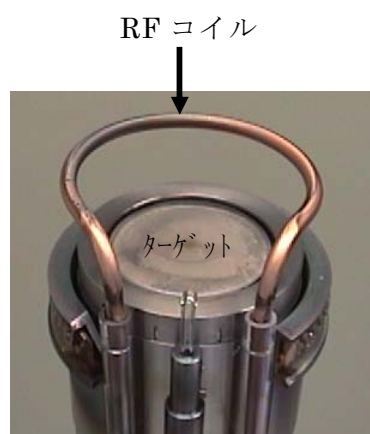


Fig.2 カソード外観

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，酸化制御に取り組み膜質等への影響について以下の実験を行う．Fig.3 に概略図を示す．

ここで酸化制御の実験項目は、

①酸素ラジカル源付加による成膜.

酸素ラジカル（電氣的に中性で，化学的に活性なラジカル原子（ビーム）を発生させ基板へ供給する．

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．

以上，酸化の促進を狙った成膜の二点について検討した．

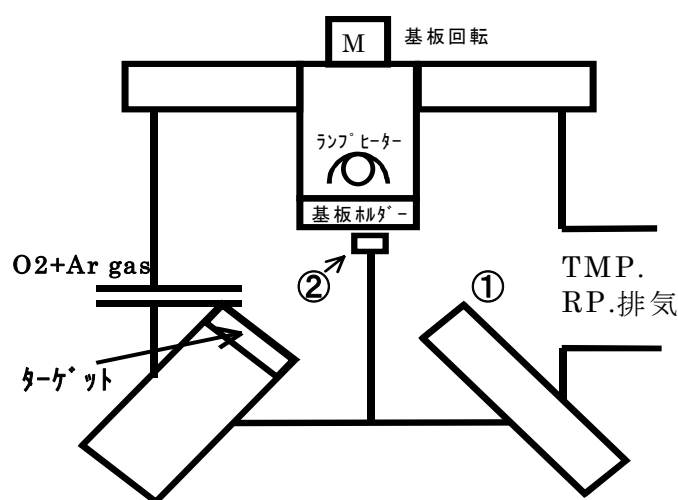


Fig.3 酸化制御について

2.3 成膜対象及び成膜方法について

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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ （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 $\text{SrTiO}_3(100)$ 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	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 焼結体 (2inch ϕ)
基 板	$\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶基板 (10mm $\square$)
基板温度	550～620 $^{\circ}\text{C}$ (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	$\text{Ar}:\text{O}_2 = 3:1$
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 酸素ラジカル源について

本実験で使用したULVAC製小型ヘリコンラジカル源の仕様及び外観写真を Fig.4 に示す．この装置は，高周波と磁場とのカップリングによるプラズマ励起方式を採用しており従来のRF放電よりも高密度化を図っている．Table 2 にヘリコンラジカル源の仕様を示す．

項 目	仕 様
周波数	13.56 MHz
最大電力	200 W
最大ビーム径	20 mm
放電室材質	Alumina または PbN

Table 2 ヘリコンラジカル源の仕様

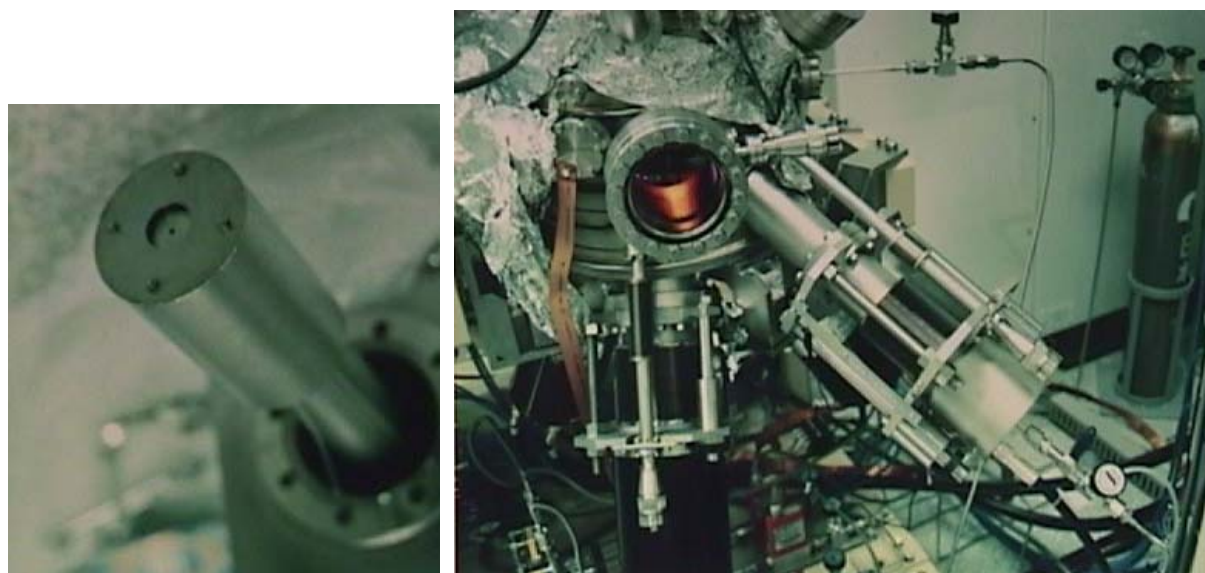


Fig.4 ヘリコンラジカル源の外観

2.5 薄膜の評価方法について

Table 3 はここで用いたYBCO薄膜の評価方法を示す．

評価項目	評価方法
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

Table 3 YBCO薄膜の評価

3. 実験結果及び考察

3.1.1 ターゲットRF電力と臨界温度特性の関係

Fig.5はターゲットRF電力を50～80Wで成膜したときの臨界温度特性をプロットしたものである。ターゲットRF電力50Wでの成膜データは、平成8年度実験⁽¹⁾のものをを用いており、このとき最も良い特性の膜の臨界温度特性は、オンセットが85K、ゼロ抵抗温度が74Kであった。

Fig.5から臨界温度のオンセット及びゼロ抵抗温度は、ターゲット電力50～80Wの間で電力増加に比例して、それぞれ5K～10K程度特性が向上する傾向がみられ、電力密度を高めた方が良い膜が得られることがわかった。

これは、ターゲット組成そのものの塊としてスパッタされるよりもよりエネルギーをもってバラバラの分子状態で基板へスパッタされた方が組成として良いものが得られていると推定される。

なお、80Wを越えるRF電力での放電では、ターゲットの割れ及び異常放電を生じるため長時間の安定な放電は維持できなかった。

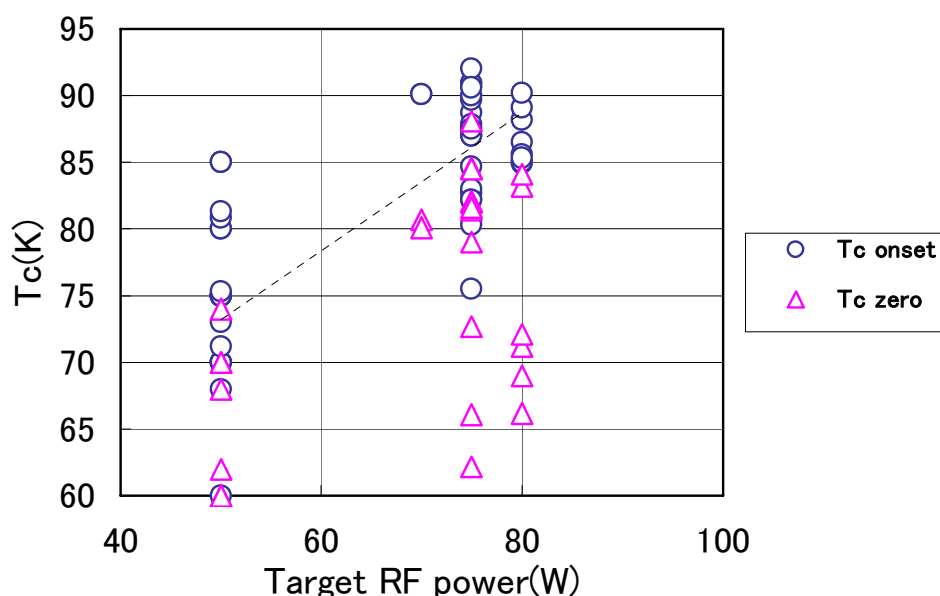


Fig.5 ターゲットRF電力と臨界温度特性の関係

Fig.6は予備実験中最も特性の良かったサンプル No.84の臨界温度測定結果⁽²⁾を示す。オンセット $T_{c\ on} \approx 91K$ 、ゼロ抵抗温度 $T_{c\ zero} \approx 88K$ が得られた。

このときの成膜条件は、基板-ターゲット間距離 150mm、圧力 14Pa、成膜時間 1680min、ターゲット電力 75W、コイル電力 0Wである。

Fig.7は、同サンプルのX線回折パターンを示す。X線回折パターン上YBCOの(001)～(007)の各面の回折ピークがはっきりと現れ、基板以外に他の面指数を示す回折ピークが存在しないことから、完全なc軸配向膜(c軸が基板に垂直に配向)であり、良い配向性の膜が得られていることがわかる。

また、YBCO(005)面の回折ピークの角度から算出したc軸の長さは1.168nm。この試料の膜厚は、120nmであった。

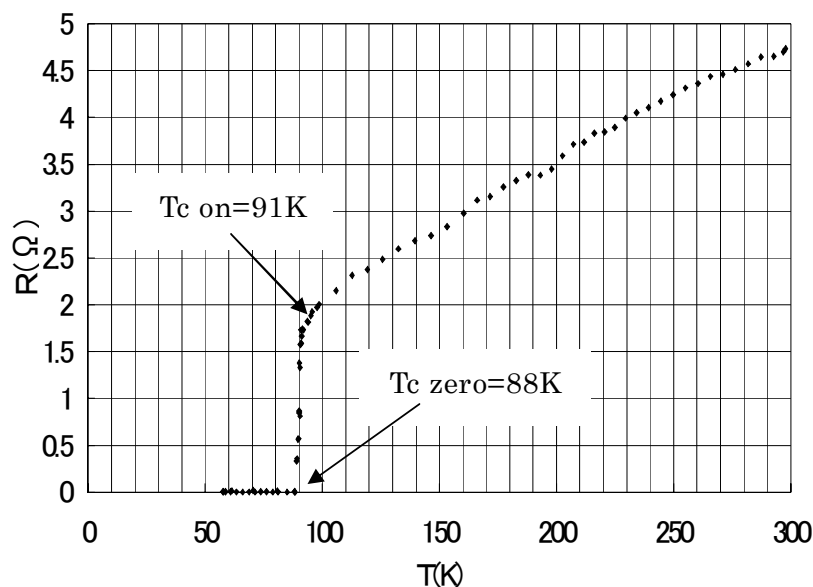


Fig.6 臨界温度特性 (サンプル 84)

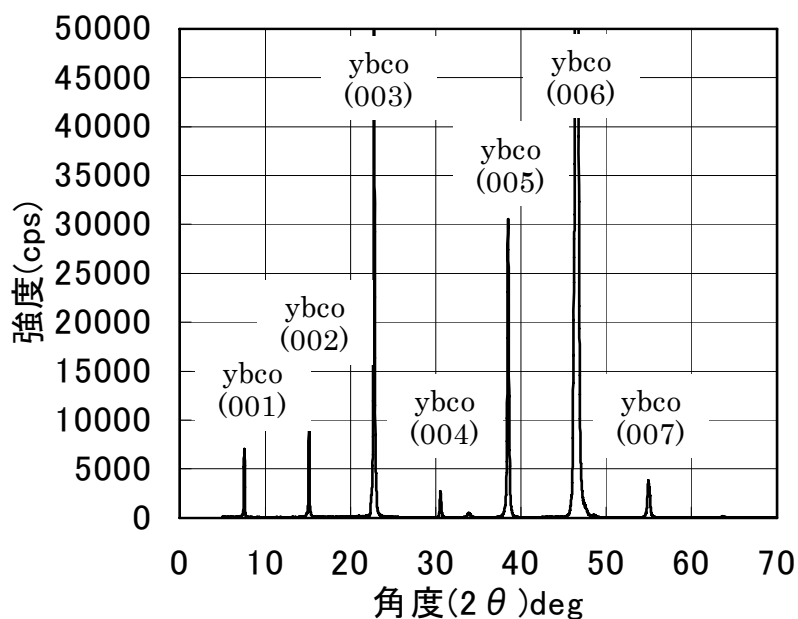


Fig.7 X線回折特性 (サンプル 84)

3.1.2 コイル電力と臨界温度特性の関係

Fig.8 はターゲットRF電力を 75W 一定としヘリコンスパッタの特徴であるコイルへのRF電力を変化させたときの膜の臨界温度($T_{c\ on}$)をプロットしたものである。

なお成膜後熱処理をしていない as-depo 膜である。

ここで T-S150mm では安定して 90K 程度の特性が得られている。また、T-S100mm の場合 480min 成膜のものをプロットしており 1680min 成膜を行うと表面の抵抗値が絶縁性となり超伝導を示さなくなる。

このため、T-S100mm ではターゲットと基板間距離がやや近すぎて長時間のスパッタの間に、負イオン等の影響で組成ずれを起こしていると推定される。

なお、成膜レートは、T-S150mm で1分間に 0.06nm, T-S100mm で約 3 倍の 0.3nm 程度と非常に低い値となっている。

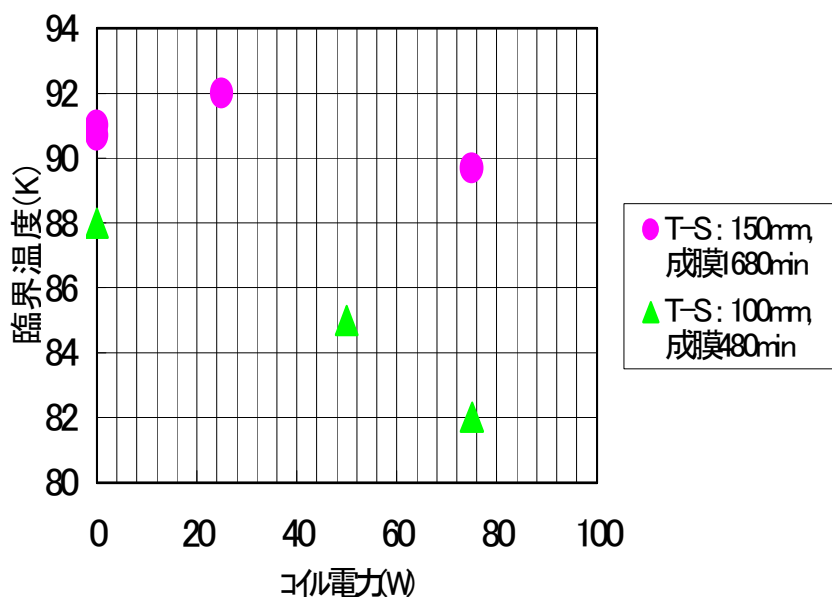


Fig.8 コイル電力と臨界温度特性の関係

3.2 酸素ラジカルの照射と臨界温度特性の関係

Fig.9 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.10 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.11 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。

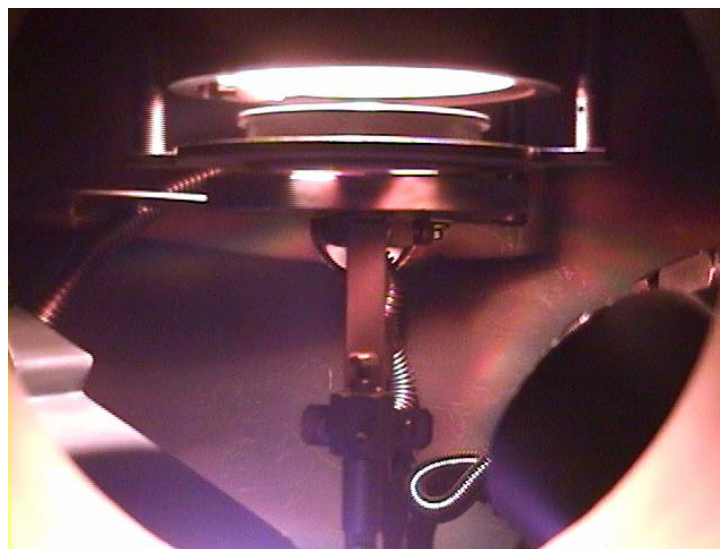


Fig.9 ラジカル源及び酸素導入部設置の状況

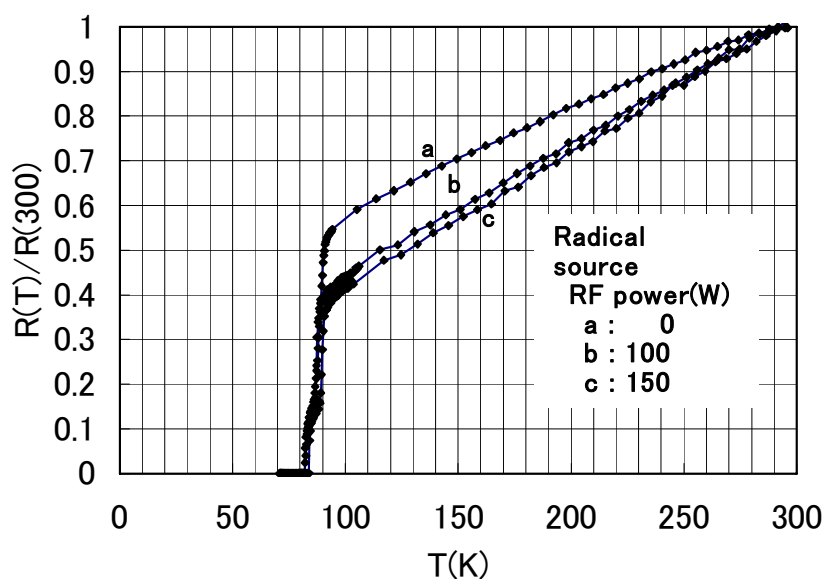


Fig.10 酸素ラジカル照射と臨界温度特性の関係

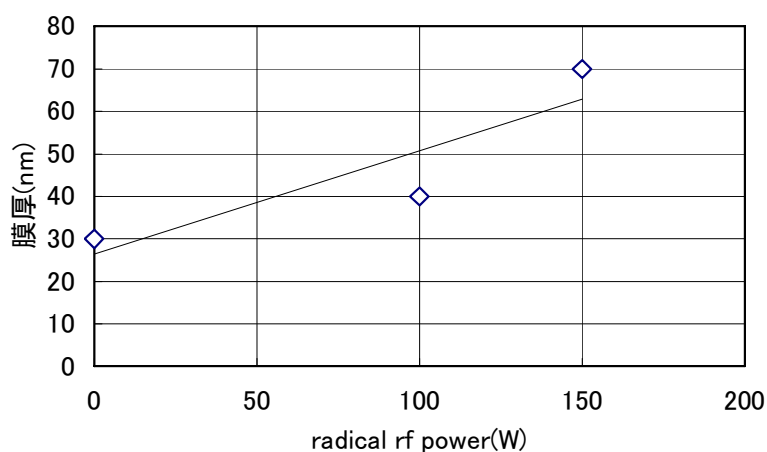


Fig.11 酸素ラジカル照射と膜厚との関係

3.3 表面形状の評価

ここでは、酸素ラジカル照射による表面形状の評価について、コンタクトAFMにより計測を行った。Table 4 はここで用いた走査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
スキャナー 1	面内 20 μm , 垂直 2 μm
スキャナー 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 mm Φ $\times$ 5 mm

Table 4 走査プローブ顕微鏡について

Fig.12～Fig.20 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それぞれ示す。

(1)ラジカル源供給 R F 電力 0W の場合

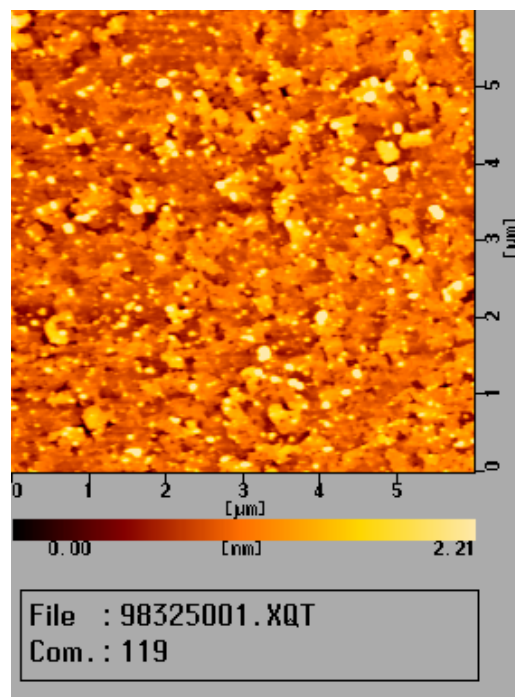


Fig.12 Topview ラジカル 0W

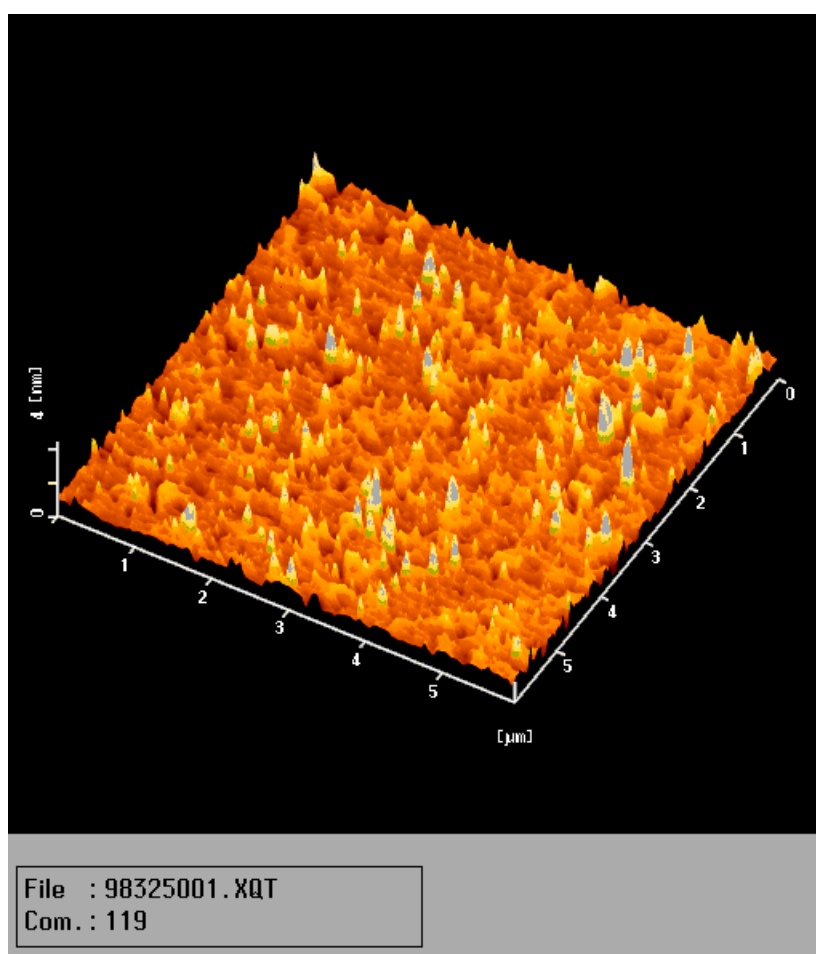


Fig.13 3D グラフィクス表示 ラジカル 0W

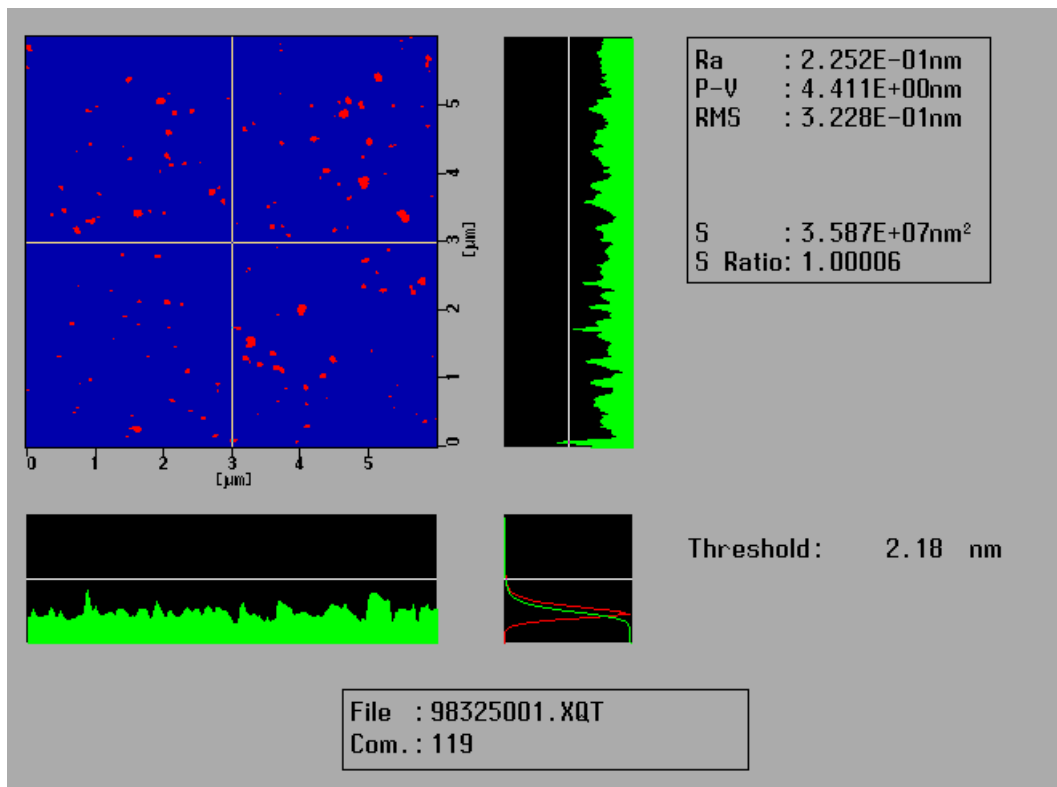


Fig.14 Cross Section 表示ラジカル 0W

(2)ラジカル源供給 R F 電力 100W の場合

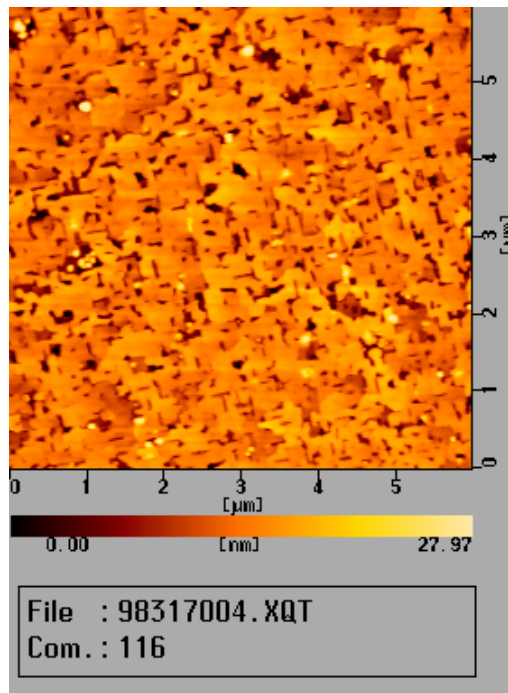


Fig.15 Topview ラジカル 100W

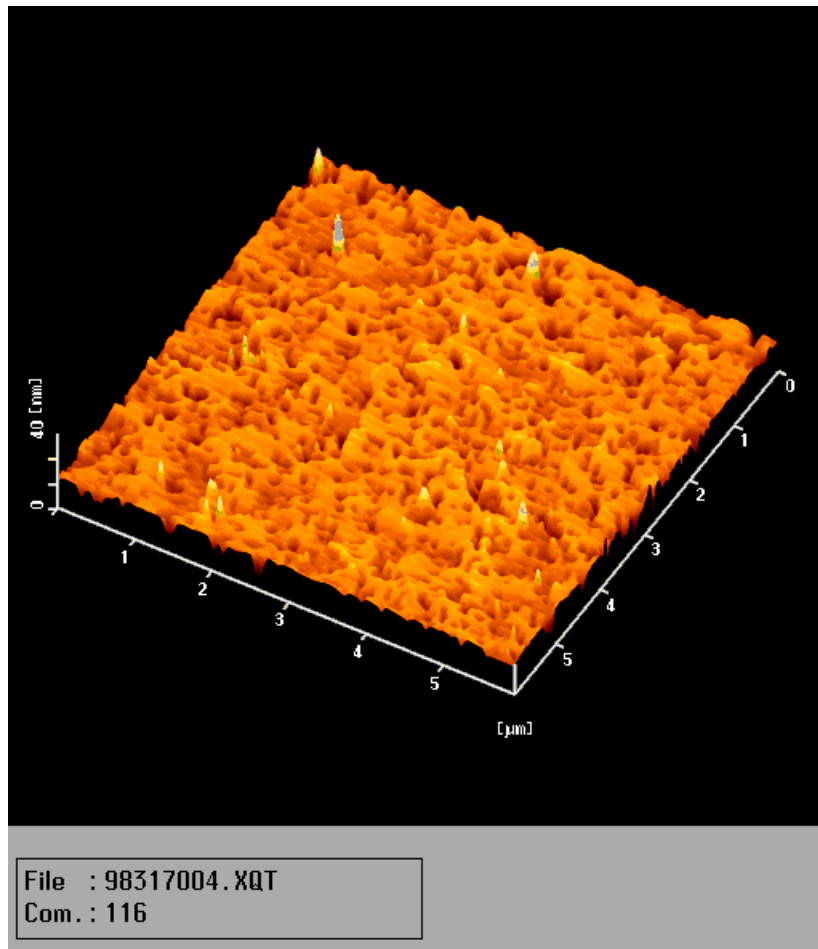


Fig.16 3Dグラフィックス表示 ラジカル 100W

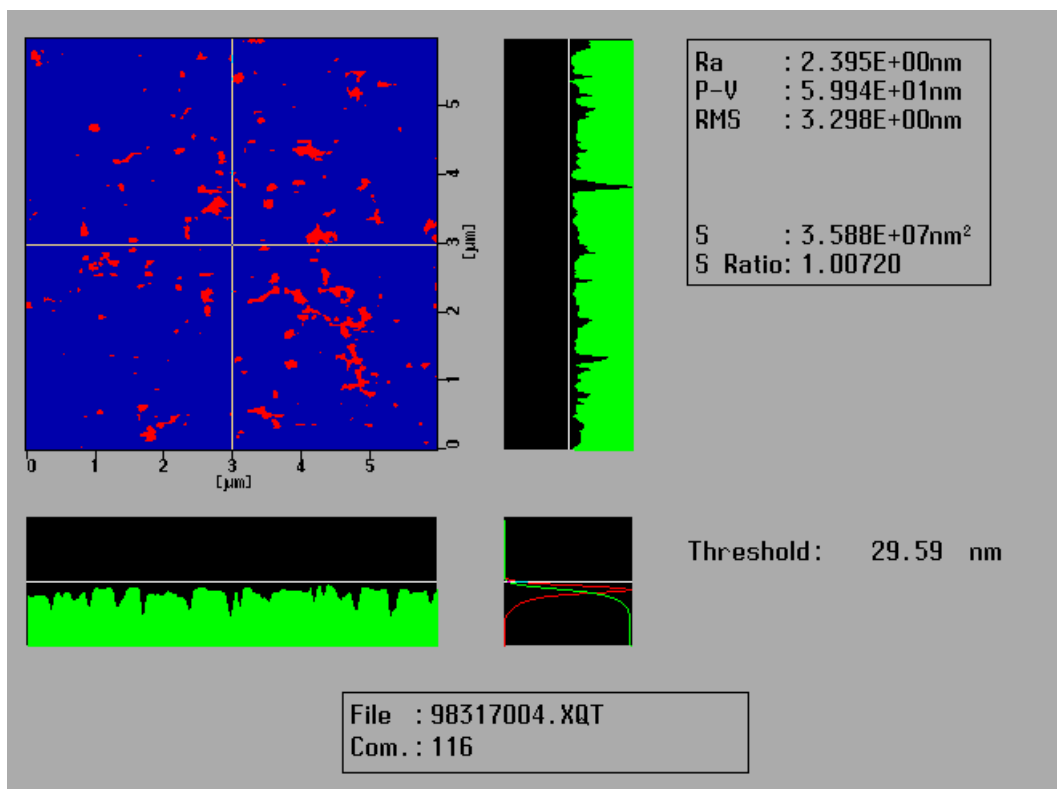


Fig.17 Cross Section 表示ラジカル 100W

(3)ラジカル源供給 R F 電力 150Wの場合

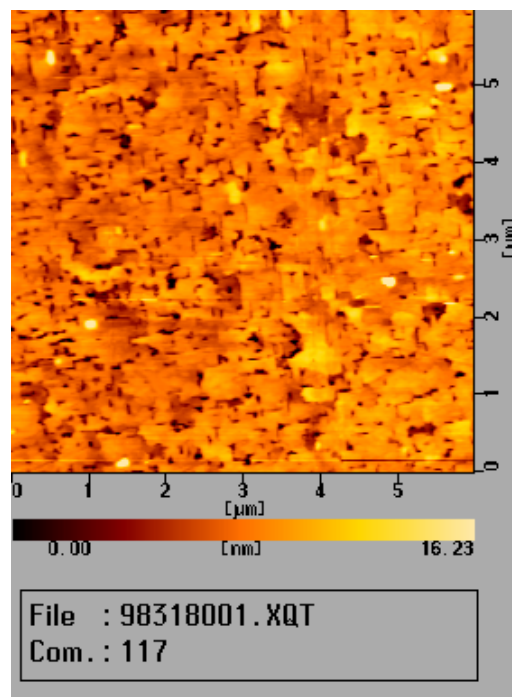


Fig.18 Topview ラジカル 150W

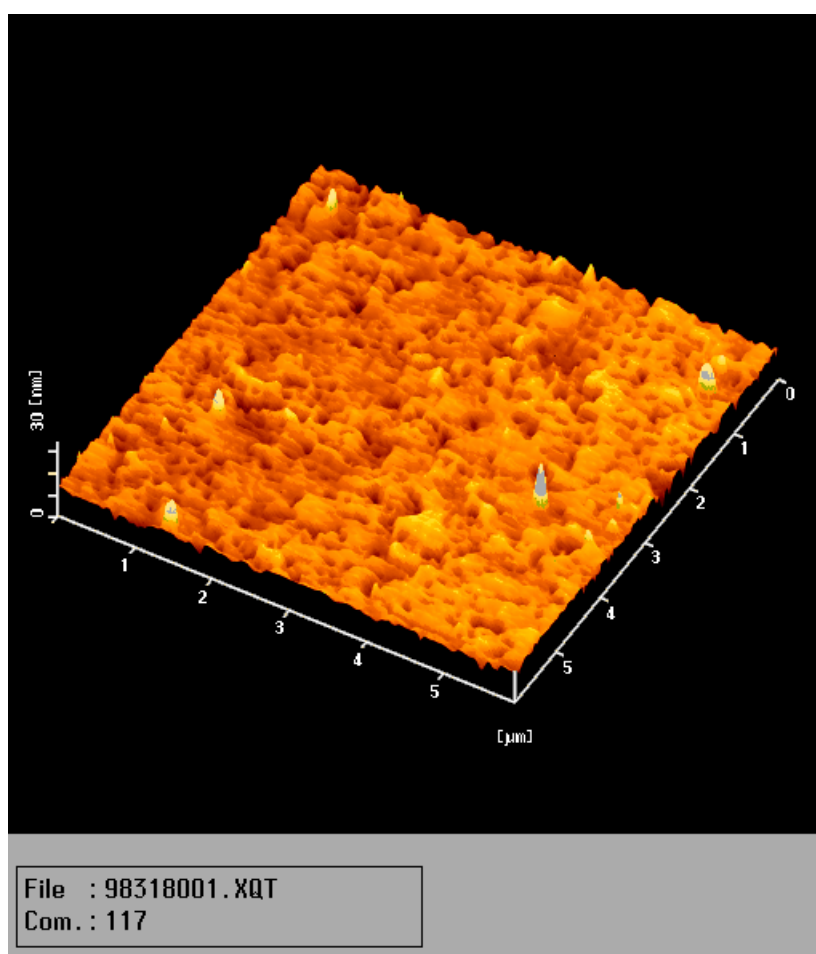


Fig. 19 3D グラフィックス表示 ラジカル 150W

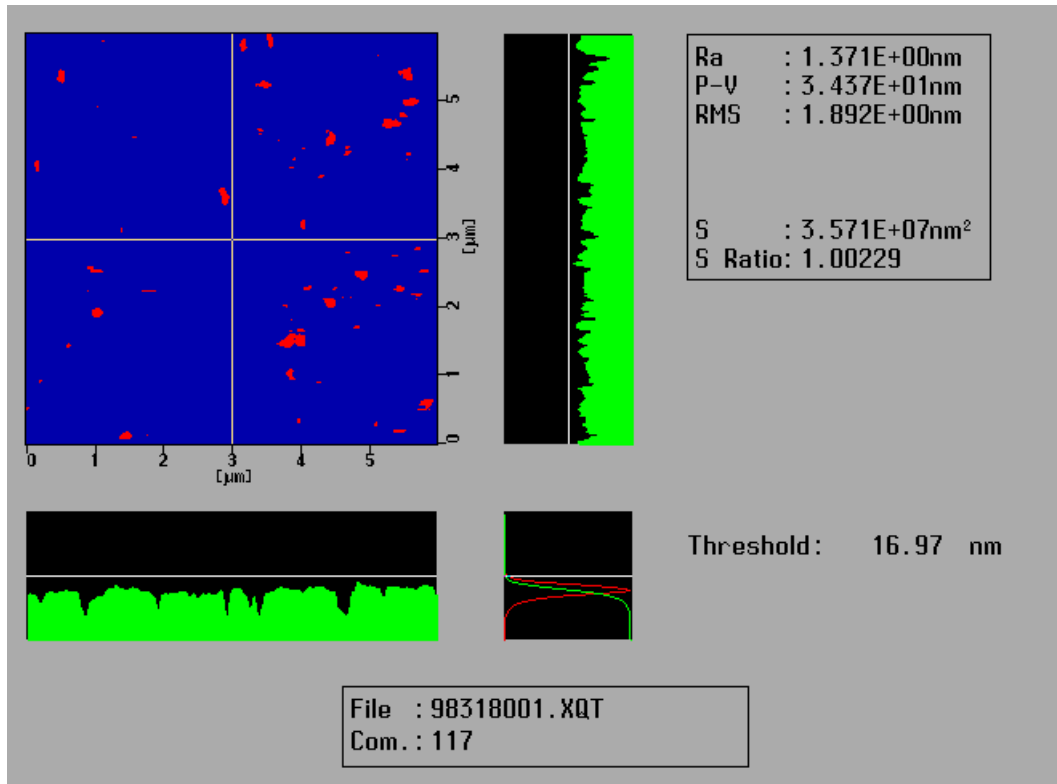


Fig.20 Cross Section 表示ラジカル 150W

ここで、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 グラフィクス表示、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面粗さを示す。

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。

4. おわりに

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

- 1) $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上に c 軸配向性の良い膜が得られた。
- 2) as-depo にて臨界温度特性オンセット $T_{c\text{ on}} \approx 91\text{K}$ 、ゼロ抵抗温度 $T_{c\text{ zero}} \approx 88\text{K}$ の膜及びその成膜条件を得た。
- 3) 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。

以上、酸化物薄膜 (YBCO 薄膜) の成膜に対して有意な実験データが得られた。

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の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。

ここで、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がっていきたい。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、適切なご指導を頂きました工業技術院物質工学工業技術研究所複合材料部 尾形 幹夫氏、九州大学大学院システム情報科学研究科、円福 啓二氏に深く感謝の意を表します。

また、共同研究機関の栃木県工業技術センター、山梨県工業技術センター、山口県工業技術センターの皆様方に厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- (1)秋本恭喜・小幡睦憲・池田哲:"Y B a₂ C u₃ O_x 薄膜の作製", 大分県産業科学技術センター研究報告, 平成 8 年度, pp56-58
- (2)秋本恭喜・小幡睦憲・池田哲:"ヘリコンスパッタによる Y B a₂ C u₃ O_x 薄膜の作製", 第 50 回電気関係学会九州支部連合大会, 1997 年 10 月