

報告番号	甲第	4065	号
------	----	------	---

MOCVD 法により作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜に関する研究

吉田 隆

名古屋大学図書	
和	1278435

目次

第一章 序論

1.1 酸化物系超伝導体の現状	4
1.2 酸化物系超伝導薄膜作製プロセスの現状	5
1.2.1 薄膜作製プロセスの概観	5
1.2.2 CVD 法の分類と特徴	8
1.3 YBa ₂ Cu ₃ O _{7-y} 系超伝導体の特徴	9
1.4 本研究の目的と背景	10
1.5 本研究の構成	12
参考文献	15

第二章 実験方法

2.1 MO 原料	17
2.1.1 固体原料と液体原料	18
2.1.2 液体原料の特徴	20
2.2 基板	27
2.3 MOCVD 装置	30
2.4 成膜方法	34
2.5 試料評価方法	35
2.5.1 結晶構造解析(X 線回折)	35
2.5.2 組成分析(EDX 分析と ICP 分析)	38
2.5.3 組織観察(SEM 観察と AFM 観察)	38
2.5.4 TEM 観察	39
2.5.5 SIMS 分析	40
2.5.6 RBS 測定	41
2.5.7 直流四端子法による抵抗 - 温度測定	41
2.5.8 臨界電流密度の測定	41
参考文献	43

第三章 フッ素原子を含むMO原料を用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜の作製及び再現性評価

3.1	はじめに	44
3.2	c軸配向したYBCO薄膜の作製	44
3.2.1	成膜条件	44
3.2.2	c軸配向したYBCO薄膜	45
3.2.3	YBCO薄膜の組成変動	49
3.2.4	膜中のフッ素量	54
3.3	臨界温度 T_c	56
3.3.1	基板依存性	56
3.3.2	再現性評価	58
3.4	まとめ	59
	参考文献	60

第四章 フッ素原子を含まないMO原料を用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜の作製及び再現性評価

4.1	はじめに	61
4.2	c軸配向したYBCO薄膜の作製	62
4.2.1	成膜条件	62
4.2.2	YBCO薄膜の組成変動	62
4.3	臨界温度 T_c	66
4.4	YBCO薄膜のMO原料依存性	69
4.5	まとめ	70
	参考文献	71

第五章 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 薄膜の表面観察

5.1	はじめに	72
5.2	フッ素原子を含んだMO原料を用いたYBCO薄膜	72
5.3	異なるMO原料を用いたYBCO薄膜の表面の違い	86
5.4	まとめ	96
	参考文献	99

第六章 YBa₂Cu₃O_{7-y} 薄膜の配向制御

6.1 はじめに	101
6.2 a軸配向した YBCO 薄膜の作製	102
6.2.1 成膜条件	102
6.2.2 MO 原料の違いにおける配向性の相違	103
6.3 各種基板における配向制御	109
6.4 MOCVD 法における配向制御	113
6.5 まとめ	120
参考文献	121

第七章 Block by block 法により作製した YBa₂Cu₃O_{7-y} 薄膜の成長メカニズム

7.1 はじめに	122
7.2 c軸配向した YBCO 薄膜の作製条件	123
7.3 <i>in-situ</i> モニタリング	125
7.4 各種基板における YBCO 薄膜	129
7.4.1 面内配向性	130
7.4.2 表面形態	134
7.5 成長メカニズムに関する考察	136
7.6 <i>in-situ</i> モニタリングによる相転移の観察	142
7.7 まとめ	145
参考文献	147

第八章 結論

8.1 研究成果のまとめ	149
8.2 本論文の工学的意義及び今後の展望	153
参考文献	158

謝辞	159
本研究に関する発表論文	161
本研究に関する国際学会発表	163

1.1 酸化物系超伝導体の現状

一連の酸化物系高温超伝導体の発見は、1986年のJ. G. BednorzとK. A. Mullerにより30K級超伝導体と報告されたLa-Ba-Cu-O系より始まる。^(1.1) この報告は電気抵抗の温度依存性において、35K付近での電気抵抗の急激な減少が見られることを報告したものであった。その後、田中らのグループにおいてLa-Ba-Cu-O系のマイスナー効果の確認がなされ^(1.2)、さらに笛木らのグループではBaサイトをSrで置換したLa-Sr-Cu-O系の $T_c=40\text{K}$ が報告され^(1.3)、酸化物系超伝導材料としての第一歩が始まった。図1-1に超伝導材料の発見年代とその臨界温度 T_c について示す。1986年からの数年間でC. W. ChuらによるY-Ba-Cu-O系^(1.4) (以下YBCO系)やH. MaedaらによるBi-Sr-Ca-Cu-O系^(1.5)、さらにA. M. HermannらによるTl-Ba-Ca-Cu-O系^(1.6)など臨界温度の飛躍的に向上した超伝導材料が発見された。最近ではS. N. Putilinら^(1.7)やA. Shillingら^(1.8)によりHg-Ba-Ca-Cu-O系において $T_c=138\text{K}$ であることが確認された。このような酸化物系超伝導体の T_c の飛躍的な向上の中でも、YBCO系超伝導体の発見は実用面においても非常に価値のあるものであった。それ以前の超伝導体においては、超伝導状態になるためには液体ヘリウム(沸点4.2K)を用いなければならなかった。YBCO系超伝導体の T_c は90K程度であり、コスト面などの点では液体ヘリウムに比べ安価である液体窒素(沸点77K)を用いても超伝導状態にすることができたのである。そのため、液体窒素温度作動のエレクトロニクス機器やエネルギー分野への応用が期待されるようになった。

しかし実用化のためには T_c の向上だけでなく、臨界電流密度 J_c や臨界磁場 H_c の向上も必要不可欠な要因である。 T_c は上記のような飛躍的な新材料探索の結果、液体窒素温度を越える138Kの高い値を記録している。また、 H_c は材料依存性が高いのに対し、プロセス依存性の高い J_c の向上が重要な研究課題として認識されるようになってきた。なかでもBi系超伝導材料は、 Nb_3Sn や Nb_3Al などの金属系超伝導材料で実績のあった線引き-圧延法などを用いた高 J_c 線材が作製できることが報告され、最近では4.2~20Kなどの低温で作動する高磁場発生マグネットなどに用いる線材なども開発されている。^(1.9-11)またYBCO系やTl系においては、単結晶、バルク及び薄膜の面から液体窒素温度作動のエレクトロニクス応用やエネルギー応用の研究が多く為されている。

特に、YBCO系の薄膜研究は単結晶薄膜の作製、薄膜作製の低温化、その場成長膜(アズ

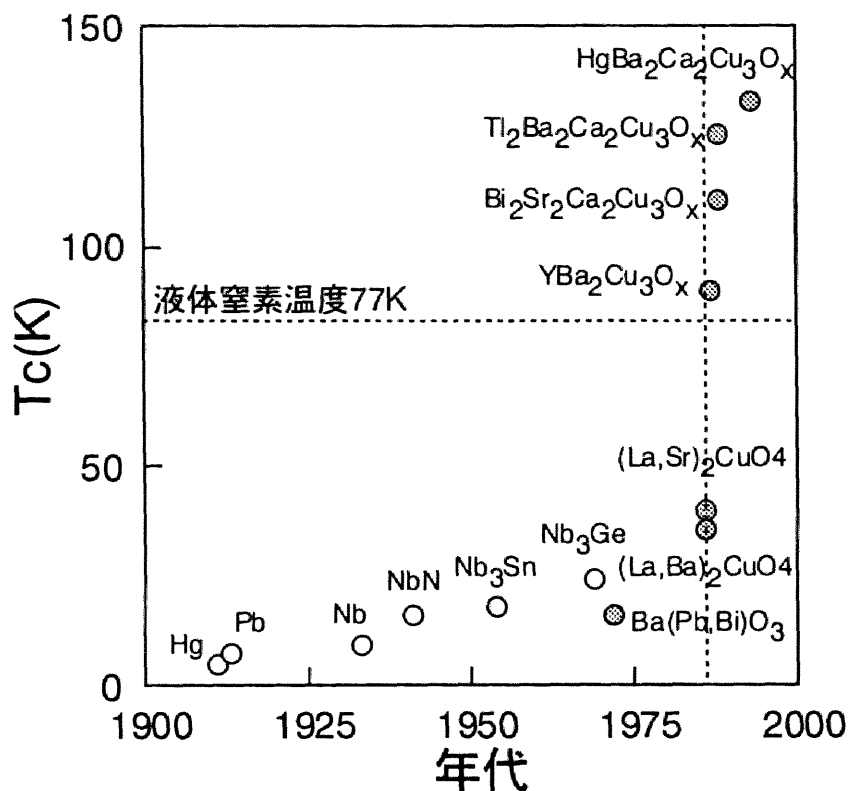


図1-1 超伝導材料の発見年代と臨界温度

デポ膜)の作製といった *in-situ* プロセス技術の開発や原子層制御、超格子構造の作製などの高品質膜の検討と、他の新規材料では見られない発展を遂げてきた。そして超伝導デバイス、とくにジョセフソン接合の基礎技術の検討と進展している。さらに高 J_c を有する酸化物系超伝導薄膜を積層して線材化する検討も成されるようになってきている。

しかし、このような進展の中においても幾つかの大きな課題も生まれてきた。デバイス応用の面では、超伝導体のコヒーレント長が短いために膜表面は原子層レベルで制御しなければならないことが挙げられる。また線材応用では、積層膜を作製する際の超伝導膜と基板の界面や超伝導膜同士の界面の制御が重要である。そのようななか、最近の薄膜の研究開発は高品質化を目指し、薄膜成長過程の制御、そして原子レベルで見た成長過程の議論などを通して、超伝導材料の開発とともに多くの研究開発が行われている。

1.2 酸化物系超伝導薄膜作製プロセスの現状

1.2.1 薄膜作製プロセスの概観

酸化物系超伝導薄膜の検討は、主に物理気相蒸着法(Physical Vapor Deposition)と化学気相

表 1-1 各種酸化物系超伝導薄膜作製プロセス

	成膜方法	原料輸送方法
●PVD (物理気相蒸着法)	レーザ蒸着法 スパッタ法 MBE法 (分子線エピタキシー) 反応性蒸着法	エキシマレーザ光 クラスター蒸着 プラズマ 熱蒸着 電子ビーム蒸着 抵抗加熱
●CVD (化学気相蒸着法)	プラズマCVD法 光CVD法 熱CVD法 MOCVD法 (有機金属化学気相蒸着法)	原料加熱 キャリアガス

蒸着法 (Chemical Vapor Deposition) との二種類に分類される。表 1-1 に今まで研究が為されてきた主な PVD 及び CVD プロセスについてまとめる。一般に、PVD は原料固体と生成物である膜が化学的に等しいのに対し、CVD は高エネルギーを有する揮発性原料を用いている点で基本的に異なる。以下に PVD、CVD プロセスの特徴、課題点などを中心に述べる。

(i) 物理蒸着法(PVD)

酸化物系超伝導体の発見以来、その装置構成の簡便さや組成制御が容易な点で超伝導膜をスパッタ法を用い作製する報告が多く為された。スパッタ法はイオンがターゲットに照射されると、ターゲット表面の構成原子、分子と弾性、非弾性衝突する。その結果、ターゲット表面の原子、分子が蒸発して基板上に沈着し膜を形成する。ターゲットは焼結法で得られるバルク材を用いることができ、またそのバルク材の組成と膜組成が最適条件下ではほぼ同じになり組成制御が容易である長所がある。しかし原理的に膜形成時に高速粒子による膜のダメージは避けられないものであり、デバイス応用などの高品質膜への適用は、更なるスパッタ法の改良が必要であった。

また、PVDはスパッタ法とともに真空蒸着法(熱蒸着法)が研究されている。真空蒸着法は 1×10^{-6} Torr以下の高真空中で材料を加熱蒸発させ、この蒸着粒子を基板上に沈着させて膜を形成させるプロセスである。酸化物系超伝導薄膜においては、その一種である分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy)法をもちいて T. Terashima らが YBCO 膜の超平坦膜を作製した。^(1,12)この膜は、作製する際に1unitごとに成長をRHEED(反射高速電子線回折、Reflection High Energy Electron Diffraction)振動を観察しながら成長させたものである。MBE法以外にも電子ビーム蒸着法などにおいても平坦膜作製プロセスとしての検討が為されている。

さらに最近の超伝導薄膜の研究の主体となっているレーザ蒸着法がある。レーザ蒸着法は、真空槽の外から短波長のエキシマレーザを、パルス的にターゲットに照射して、ターゲットを間接的に蒸発させるため、多成分の化合物における組成ずれが少ないという長所がある。ターゲットの回りには、レーザによりプルームが生成して、このプルーム中をクラスター状態で蒸発物は飛行して基板上に沈着する。酸化物系超伝導膜の場合、YBCO系でも3成分の元素を有するため、組成ずれは大きな課題である。レーザ蒸着法は組成制御、組成再現性においては良好であったため、薄膜研究の中心となってきている。

しかし、デバイス応用の面では更なる高品質膜を得るための完全結晶の生成や表面に生成するパーテクル制御などの課題がある。また線材応用の面ではレーザ装置の大型化などによる大面積、連続成膜への技術的な課題もある。

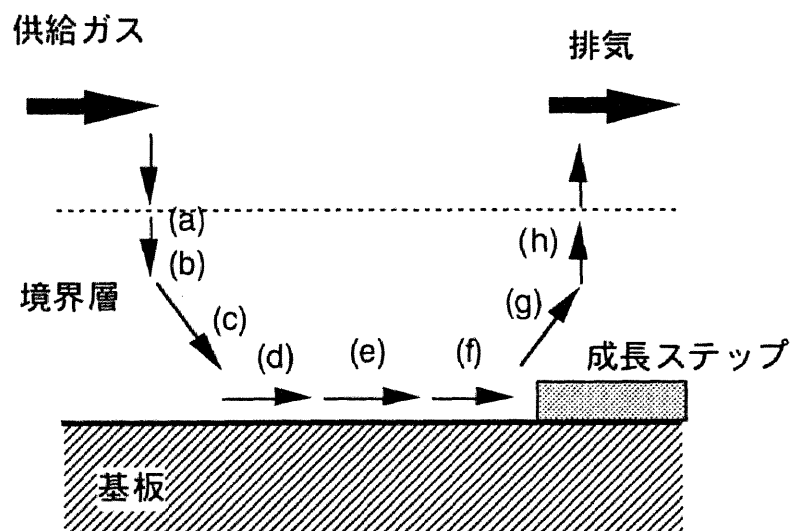
(ii) 化学蒸着法(CVD)

超伝導薄膜の研究は、上記のようなレーザ蒸着法などのPVDプロセスが現在においても多く報告されている。一方、GaAsなどの半導体などで工業的にも実績のあるCVDプロセスによる超伝導薄膜の研究は、A. D. Berryらによる報告^(1,13)をはじめ、酸化物系超伝導体発見からの数年間に多く報告された。CVDプロセスは、薄膜材料のハロゲン化物、硫化物、水素化合物などを高温中で熱分解、酸化、還元、重合あるいは気相化学反応などをさせたのち、金属分子を基板上に沈着させて膜を形成させる。^(1,14)また作製する雰囲気から大気圧CVDと減圧CVDとの大別される。従来、半導体プロセスにおいては大気圧CVDが用いられていたが、酸化物系超伝導薄膜においては減圧CVDが用いられてきた。さらに、より低温化させるために減圧CVDにプラズマ励起を併用させるプラズマCVDが開発された。また成長材料、または基板にレーザ光をあて、材料を分解させたり基板を加熱したりする光CVD法

も開発された。これらの方法はMBEなどとともに半導体の分野で実績を作り、超薄膜などの原子層レベルで膜形成することを可能にした。

1.2.2 CVD 法の分類と特徴

上記のような薄膜材料を高温中で反応させて基板上に成膜するCVDプロセスのうち、特にその材料を有機金属を用いる方法を有機金属化学気相蒸着法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)と言われている。MOCVD法を用いた酸化物系超伝導薄膜の報告の中でも、YBCO系においてH. Yamaneらの $T_c=89\text{K}$ 、 $J_c=2.2 \times 10^6 \text{A/cm}^2(77\text{K}, 0\text{T})$ の高 J_c 膜の報告^(1.15)は、磁場中での J_c の低下が、従来のPVD膜に比べ小さくなったことを明らかにし、酸化物系超伝導体におけるピン止め点について新たな知見を得るにいたった。また、座間らは酸化剤として N_2O ガスを供給し成膜温度の低下を図る方法^(1.16)や、牛田らのエキシマレーザをアシストして成膜する方法^(1.17-18)などが報告された。CVD法は、半導体の研究を継承するように酸化物系超伝導体にも適用されてきている。



- (a) 気相拡散
- (b) 気相反応
- (c) 吸着反応
- (d) 表面反応
- (e) 表面拡散
- (f) 結晶格子への取り込み拡散
- (g) 反応生成物の脱離反応
- (h) 気相拡散

図 1-2 CVD プロセスにおける成長の素過程

PVDは主に真空容器内で金属原子を蒸発させて基板上に成膜するのに対し、CVDは分子状のプリカーサーを用い成膜する。そのため原料は成膜容器外部から供給ガスなどで運ばれ、基板上で分解して膜を構成する。原子状態で成膜されるPVDの場合、基板上に堆積する原子の付着係数は100%であり、堆積する原子は全て膜に結晶として取り込まれる。そのため膜の組成を化学量論組成に合わせるためには、ターゲットの組成や成膜条件を精密に制御する必要がある。一方、分子状態で堆積し、基板上で化学反応により成膜されるCVDの場合は、基板表面の付着係数は基板状態などにより変化する。図1-2にCVDにおける成長の素過程を示す。^(1.19)成長ステップに取り込まれない余剰組成の分子、または原子は再蒸発の過程を経て境界層へ吐き出される。すなわち結晶成長ステップにおいて、化学組成の制御機構があることになる。この特徴を用いた方法に原子層エピタキシー(Atomic Layer Epitaxy)がある。^(1.20-22)この方法によれば原料供給の回数のみで成長膜厚を1 unit cell 単位で制御することが可能であり、特に化合物半導体GaAsなどの分野で研究が進められた。さらに最近は酸化物系超伝導膜においてもALE法が適用できることが報告されている。^(1.23-24)

1.3 YBa₂Cu₃O_{7-y}系超伝導体の特徴

1.1「酸化物系超伝導体の現状」で述べた酸化物系超伝導体の中で、本研究で検討するYBCO系超伝導体について結晶構造を中心に、その材料の特徴について述べる。図1-3に示すようにYBCO系超伝導体は、CaTiO₃などで代表されるペロブスカイト構造を有している。YBCOの結晶構造は、ペロブスカイト構造におけるAサイトにBaとYが入るが、Y:Ba=1:2の比になっているため、規則配列が生じ、Y面とBa面はBa-Ba-Y-Ba-Ba-Yのように積層される。Bサイトは全てCuが占めている。さらにYBCOの場合、酸素の欠損により結晶構造が正方晶(テトラ構造)と斜方晶(オルソ構造)に変化する。Cu-O鎖の酸素が全て抜ける場合はYBa₂Cu₃O₆となり正方晶となる。またCu-O鎖の酸素が一部抜ける場合、酸素の抜け方は規則的でa軸上に一列に並び、a軸とb軸の長さが異なり斜方晶となる。正方晶から斜方晶に相転移する酸素量はO_{7-y}におけるyが0.3付近にあり、それより酸素含有量が大きい場合に斜方晶になる。

YBCOにおいてはY:Ba:Cu=1:2:3で固定されるので、Cuの平均原子価は酸素含有量で決まる。H. TakagiらやR. J. CavaらによりCuの平均原子価とT_cの関係が報告されている。^(1.25-26)その結果によれば、酸素欠損量の少ない材料でT_cが90Kに至ることが明らかにされた。

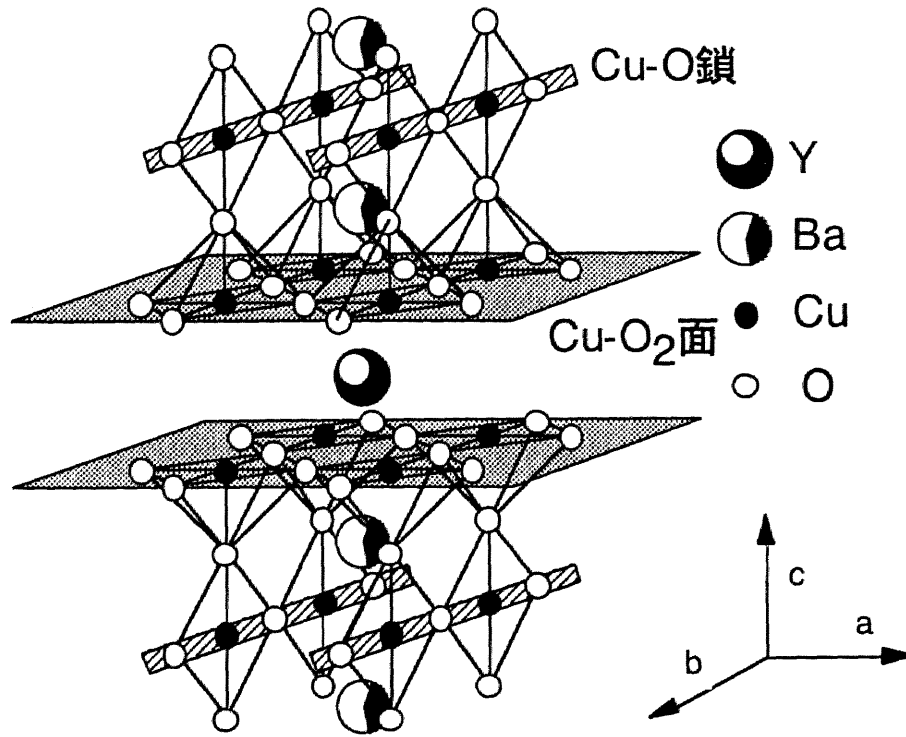


図 1-3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の結晶構造

成膜プロセスにおいては一般的に基板温度は 500°C 以上であり、YBCOは成膜中はテトラ構造を形成する。その後、室温に冷却する際に、酸素を導入することにより、膜に酸素が導入されオルソ構造に相変態する。すなわち超伝導膜を*in-situ*で作製する場合は降温時の酸素制御が高 T_c 化への重要な要因になる。

1.4 本研究の目的と背景

CVD法を用いた酸化物系超伝導膜の*in-situ*作製は、焼結法などのバルク材と同程度の $T_c=90\text{K}$ の特性を得るまでには、他のPVDと同様に時間を要した。CVDの場合は、有機金属(MO)原料の研究開発と成膜条件の検討などのハードルを越える必要がある。特にMO原料の開発は、新規原料であることや原料安定性などからCVD膜の作製における重要課題となった。A.d. Berryら^(1.13)やH. Yamaneら^(1.15)によるCVD法における高 T_c 膜の報告がきっかけとなり、世界中の研究者によるCVD膜の作製が試みられた。CVDにおける最適条件の適正化などの試みの結果、ある程度安定した原料供給が可能となった。その結果、高 T_c 化の点では他のPVDプロセスとほぼ同程度に至った。

その後の研究はデバイス応用と線材応用で若干の相違点はあるものの、以下の項目を中心

に研究は進められた。

- (i) *in-situ*におけるその場観察方法^(1.27-28)
- (ii) デバイス応用のための Layer by Layer 成長の可能性^(1.29-30)
- (iii) 線材応用のための高速成膜技術の確立^(1.31)
- (iv) 結晶配向方向の制御^(1.18)
- (v) MO 原料の開発^(1.32)

CVD法は、その成膜原理から考えPVD法に比べ大面積化や長尺化に適しているプロセスである。しかし、酸化物系超伝導成膜に用いられてきたDPM(dipivaloylmethane)系原料のように固体状態の原料においては、保温時の熱によってMO原料が変化して、蒸気圧の低下などの問題を引き起こしてしまう。そこでMO原料の開発などの課題の解決に力に注がれ、PVD法に比べ成長メカニズム、応用を念頭にいった研究が遅れていた。

本研究においては、従来から用いられてきたDPM系原料のように固体状態の原料の昇華による成膜プロセスに代わり、新たに液体状態で原料を用い蒸発による成膜を行う液体原料^(1.33)を用い、原料安定性を向上することを第一の目的とする。

さらにMOCVD法におけるYBCO系超伝導膜に関する研究の一環として、各種液体MO原料を用いた超伝導膜の作製及び再現性の評価を詳細に検討し、組成再現性を向上させることにより従来報告例の少なかった薄膜成長メカニズムを明らかにすることを目的とする。本論文で検討する具体的な研究課題に関して以下に示す。

- (i) CVD膜作製の点からの固体原料と液体原料
- (ii) 各種液体MO原料を用いた超伝導膜の特性及び再現性の評価
- (iii) 表面形態における薄膜成長メカニズム
- (iv) 液体MO原料における結晶配向制御
- (v) 薄膜成長初期状態における表面形態

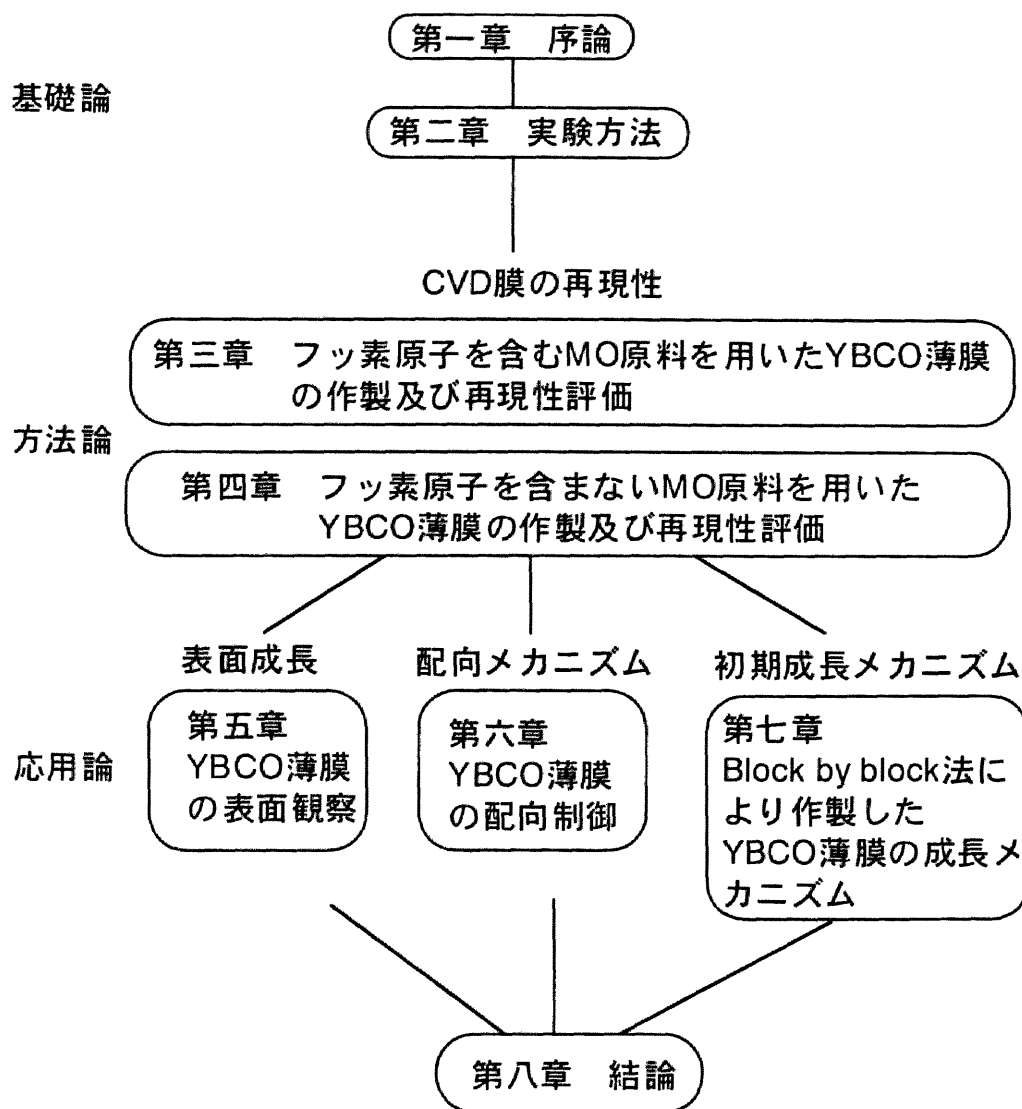


図 1-4 本論文の構成

1.5 本研究の構成

本論文は図 1-4 で示すように八章から構成される。基礎論として第一章「序論」、第二章「実験方法」では本研究を検討するための背景及び課題を述べ、さらに実験評価方法についてまとめる。

第一章「序論」では、本研究の背景、目的及び本論文の構成について述べている。将来の酸化物系超伝導膜による応用製品のための研究課題について検討し、さらに超伝導薄膜プロセスにおける CVD の位置付けを PVD と比較検討する。

第二章「実験方法」では主に MOCVD 法による酸化物系超伝導膜作製の際に用いる MO 原料の種類や超伝導膜の成膜方法、及び膜の評価方法などの一連の実験方法について詳説する。特に、今までの酸化物系超伝導成膜に用いられてきた DPM(dipivaloylmethane)系原料のように固体状態の原料の昇華による成膜プロセスに代わり、新たに液体状態で原料を用い蒸発による成膜を行う液体原料についての安定性、及び蒸発量を中心に MO 原料を考察する。その結果、Y、Ba 及び Cu の各 MO 原料を選択し、具体的な成膜条件、供給方法などについて言及する。さらに、得られた膜の評価方法などについて詳細を述べる。

方法論の第三章「フッ素原子を含む MO 原料を用いた YBCO 薄膜の作製及び再現性評価」と第四章「フッ素原子を含まない MO 原料を用いた YBCO 薄膜の作製及び再現性評価」では、YBCO 薄膜の超伝導特性、膜組成の観点から、液体 MO 原料と再現性について述べている。

第三章「フッ素原子を含む MO 原料を用いた YBCO 薄膜の作製及び再現性評価」では、第二章で考察した液体原料のうちフッ素原子を含む MO 原料を用いた YBCO 膜の作製方法について述べている。フッ素原子は MO 原料の融点の低下に寄与する反面、超伝導膜に残存し超伝導特性の劣下を引き起こす問題点がある。その点について成膜方法で克服し、さらに膜組成や超伝導特性の再現性について従来の DPM 系固体原料と比較検討する。

第四章「フッ素原子を含まない MO 原料を用いた YBCO 薄膜の作製及び再現性評価」では、第三章で考察するフッ素原子を含む MO 原料と比較して、フッ素原子を含まない MO 原料を用いた YBCO 膜の作製方法及び再現性について考察する。

応用論の第五章から第七章までは、第三章及び第四章で得られた YBCO 膜の成長メカニズムについて表面成長、配向制御及び初期成長の観点から考察する。

第五章「YBCO 薄膜の表面観察」では、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、得られた薄膜の表面を観察し、用いた MO 原料と表面形態の関係などについて述べている。その結果、YBCO 膜の表面に、スパイラル構造を有した結晶が成長していることが確認される。スパ

イラル成長と基板温度との関係、用いた MO 原料による違いなどを考察した結果として、CVD プロセスにおける疑似液体層の存在などの成長メカニズムについて言及する。

第六章「YBCO 膜の配向制御」では、YBCO 膜の結晶方向を一軸に制御する配向制御について述べている。YBCO 膜では基板との整合性などにより、一般的に c 軸配向膜について研究が成されている。しかし、超伝導物性面において結晶構造に起因した異方性が存在し、例えばコヒーレント長は、 c 軸方向に対し a, b 面方向の約 8 倍の長さを有している。そのため、超伝導デバイスなどの応用を検討するための超伝導薄膜においては a 軸配向膜が必要不可欠である。しかし MOCVD 法では、DPM 系の固体原料ではエキシマレーザなどのレーザ光のアシストを行わなければ a 軸配向膜を得ることができない。本章においては、MO 原料と a 軸配向膜の成長メカニズムについて述べるとともに、各種基板を用いて b 軸配向膜などの配向制御を行うことを試みている。

第七章「Block by block 法により作製した YBCO 膜の成長メカニズム」では、YBCO 膜を 1unit 単位で成長させる Block by block 法を用いて成膜し、得られた膜の配向性及び表面形態から YBCO 膜の初期成長について考察し述べている。はじめに Block by block 法による膜厚の異なる c 軸配向 YBCO 膜の作製条件を把握する。さらに、得られた膜の AFM 観察によるスパイラル形態及び極点図形測定法による面内配向性より基板種類により初期成長が異なることを確認する。

第八章「結論」には本論文で得られた成果をまとめて示す。主要な成果として、(1)液体原料を用いた YBCO 膜の成膜技術の確立及び実証、及び(2)CVD プロセスにおける酸化物系超伝導膜の成長機構の把握などが挙げられる。さらに本論文の工学的意義を述べるとともに、今後の展開として、光学測定による CVD プロセスと疑似液体層の存在、液体原料を用いることにより可能となる高速成膜による線材応用、両面成膜による高周波応用などの可能性などについて述べている。

参考文献

- (1.1)J. G. Bednorz and K. A. Muller : Z. Phys. B **64** (1986) p189
- (1.2)S. Uchida, T. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) p1
- (1.3)K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, T. Kitazawa and K. Fueki : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) p1228
- (1.4)M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu : Phys. Rev. Lett. **58** (1987) p908
- (1.5)H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) p209
- (1.6)R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewit, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. Elali and A. M. Hermann : Phys. Rev. Lett., Vol. **60** (1988) p1657
- (1.7)S. N. Putilin *et al.* : Nature **362** (1993) p226
- (1.8)A. Schilling *et al.*:Nature **363** (1993)p56
- (1.9)J. Kase, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderick, N. Inoue, T. Morimoto and H. Maeda : Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) p981
- (1.10)M. Okada, K. Tanaka, K. Fukushima, J. Sato, H. Kumakura, T. Kiyoshi, K. Inoue and K. Togano : Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996)p63
- (1.11)K. Sato, K. Ohkura, K. Hayashi, M. Ueyama, J. Fujikami and T. kato : Pysica B **216**(1996)p258
- (1.12)T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki and H. Terauchi : Phys. Rev. Lett. **65** (1990) p2684
- (1.13)A. D. Berry, D. K. Gaskill, R. T. Holm, E. J. Cuhaskas, R. Kaplan and R. L. Honry :Appl. Phys. Lett. **52** (1988) p1743
- (1.14)和佐清孝、早川茂共著「薄膜化技術」共立出版
- (1.15)H. Yamane, T. Hirai, K. Watanabe, N. Kobayashi, Y. Muto, M. Hasei and H. Kurosawa : J. Appl. Phys. **69** (1991) p798
- (1.16)H. Zama, T. Miyake, T. Hattori and S. Oda : Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992)p3839
- (1.17)T. Uchida, H. Higa, K. Higashiyama, I. Hirabayashi and S. Tanaka :Appl. Phys. Lett. **59** (1991) p860
- (1.18)T. Uchida, H. Higa, K. Higashiyama, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) p608

- (1.19)化学工学編集「CVDハンドブック」朝倉書店
- (1.20)T. Suntola and J. Antson : Finland Patent No.52359 (1974)
- (1.21)J. Nishizawa, H. Abe and T. Kurabayashi : J. Electrochem. Soc **132** (1985) p1197
- (1.22)S. M. Bedair, M. A. Tischler, T. Kastuyama and N-A. El-Masry : Appl. Phys. Lett. **47** (1985) p51
- (1.23)S. Oda, H. Zama, K. Fujii, K. Sakai and Y. Chen : Thin Solid Films **225** (1993) p284
- (1.24)A. Koukitu, N. Takahashi and H. Seki : 応用物理 **63** (1994) p682
- (1.25)H. Takagi, S. Uchida, H. Iwabuchi, H. Eisaki, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki and S. Tanaka : Physica B **148** (1987) p14813
- (1.26)R. J. Cava, B. Rutalogg, C. H. Chen, E. A. Rietmann, S. M. Zahurak and D. Weeder : Phys. Rev. B **36** (1987) p5719
- (1.27)K. Higashiyama, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) p835
- (1.28)K. Sakai, H. Zama and S. Oda : Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993)p683
- (1.29)M. Matsubara, T. Morishita and I. Hirabayashi : Appl. Phys. Lett. **64**(1994)p1808
- (1.30)K. Fujii, H. Zama and S. Oda : Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992)p787
- (1.31)K. Onabe, S. Nagaya, T. Shinosono, Y. Iijima, N. Sadakata and T. Saitoh : *Advances in Superconductivity VIII* p671(Springer, Tokyo 1996)
- (1.32)例えば小田俊理:日本結晶学会誌 **22** (1995)p39
- (1.33)B. C. Richards, S. L. Cook, D. L. Pinch and G. W. Andrews, J. de Physique IV C5-407 (1995)

第二章 実験方法

2.1 MO 原料

前章で述べたように、MOCVD法における酸化物系超伝導膜の研究において、MO原料の安定性の検討は重要な検討課題である。ここではMO原料の安定性を示差熱天秤(DTA-TG) TAS200 を用い評価検討する。

図2-1にDTA-TGの装置の原理図⁽²¹⁾を示す。DTA-TGとは試料ホルダーにのせた試料が電気炉中で加熱され、分解、酸化反応などのような化学反応によって変化する重量変化(TG)や熱変化(DTA)を同時に測定する方法である。TGは、試料の化学反応で生じた重量変化を試料系を支えている天秤ビームの傾きなどから間接的に測定するものである。またDTAは、試料が化学反応により起こす熱変化を、試料と基準物質との温度差の形で検出する。図2-1のように試料と基準物質を熱的に均一な電気炉の中に置き、一定の速度で加熱、冷却する。試料と基準物質との温度差は熱電対で検出され、図2-1(a)のような昇温曲線を作製し、さらに温度差から(b)示差熱曲線が求められる。この図から比熱や潜熱の変化(B-C-D, D-E-F)や燃焼による発熱(G-H-I)が観察される。

本研究においてはMO原料を融点、蒸発量の点から評価する。基準物質として Al_2O_3

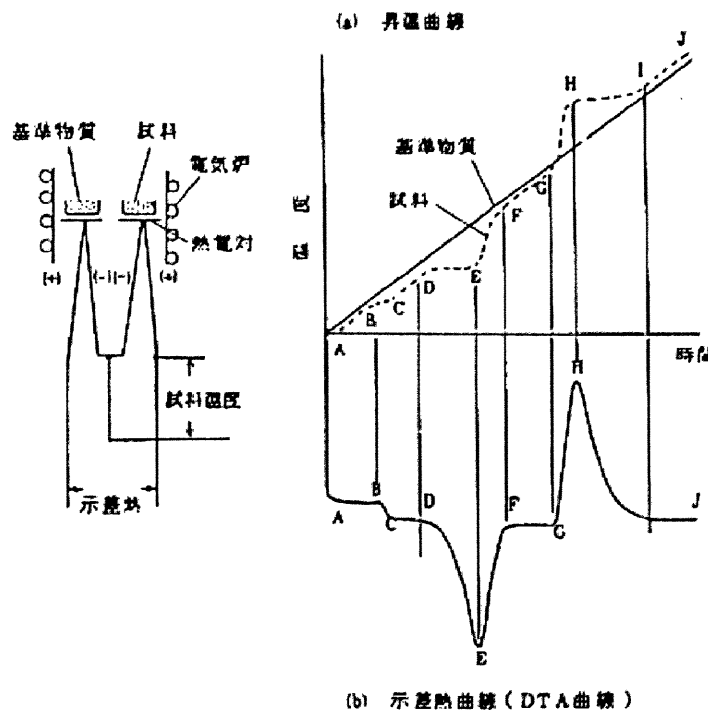
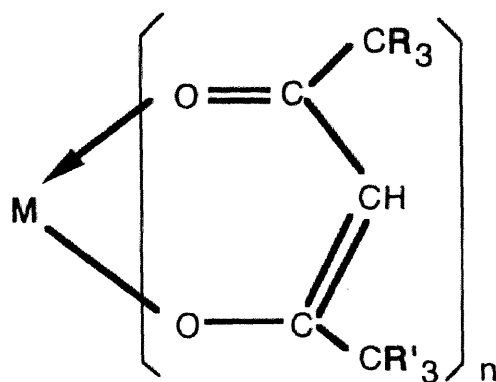


図2-1 DTA-TG装置の原理図

(10mg)、試料物質は各MO原料(10mg)を用い、昇温、降温速度は5°C/min. で測定した。またCVDと同じ雰囲気にするため、全ての測定をAr気流中で行った。蒸発量の測定においては、それぞれの温度において1時間保持し、試料の重量変化からMO原料の蒸発量を求めた。

2.1.1 固体原料と液体原料

従来、半導体、特にII-VI、III-V族化合物半導体では、常温において液体である有機金属($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ など)が用いられていた。しかし、Y、Ba及びCuでは、アルキル化合物が重合などの反応を起こし、十分な蒸発量を得ることができない。Y、Ba及びCuの金属において様々なリガンドが合成された結果、図2-2のようなDPM系、THA系、HFA系のリガンドをもった有機金属の合成が行われるようになった。図2-2において、MはY、



M=Y, Ba, Cu など

R,R' = -CH₃ : Dipivaloylmethane
⇒DPM系

R = -F : Trifluoroacetylacetone
R' = -H ⇒TFA系

R,R' = -F : Hexafluoroacetylacetone
⇒HFA系

図2-2 MO原料の構造式の一例

表 2-1 MO 原料の経緯

世代	主な原料	特徴
第一世代	(DPM)系 (HFA)系	隣接するプリカーサ同士が重合して分子量の大きいオリゴマーを形成する 蒸気圧の低下、原料輸送不可能
第二世代	(DPM)フェナントリン (HFA)テトラグライム 高純度(DPM)	アダクツを配位させて立体障害によりオリゴマー形成の抑制 使用中に結晶粒成長により原料表面積が低下により供給量の変化
第三世代	液体原料	液体状態

Ba 及び Cu などの金属、R 及び R' は CH₃、F などのアルキル残基を示す。R、R' が CH₃ の場合はジピバロイルメタン(**D**ipivaloyl**m**ethane)、また F の場合はヘキサフルオロアセチルアセトン(**H**exafluoro**a**cetyl**a**cetone)、さらに、R が CH₃、R' は F の場合はトリフルオロアセチルアセトン(**T**ifluoro**a**cethyl**a**cetone)と呼ばれている。一般的に錯体の気化性の高さは HFA>THA>DPM の順である。^(2,2-4)しかし、Y や Cu に比べ Ba などのアルカリ土類元素の金属錯体の研究はあまり多くなかった。Ba の MO 原料の開発は遅れ、さらに、できた金属錯体も融点以下の温度で分解してしまっていた。^(2,5)その後の MO 原料の開発経過について、表 2-1 に示す。第一世代の原料は図 2-2 で示した DPM、TFA、HFA 系の金属錯体であったが、隣接するプリカーサ同士が重合反応して、分子量の大きなオリゴマーを形成してしまった。そのため、原料を蒸気量の確保できる 100℃ 以上に保持すると、経過時間に伴い蒸気圧が低下してしまい、最後には原料輸送が困難となってしまっていた。そこで第二世代では、第一世代で検討された DPM や HFA のリガンドを合成した金属錯体に、弱い結合力でアダクツを配位させた原料の合成や、MO 原料の高純度化が検討された。第一世代の原料に比べれば、原料輸送が不可能になるような問題は解決した。しかし、固体状態で保温されている原料の結晶粒成長により、キャリアガスに接している原料表面積の低下による供給量の低下が課題として持ち上がった。そのため、固体状態の原料では成膜条件、特に原料温度、キャリアガス流量を時間に伴い増加させて膜組成を制御していた。例えば K. Higashiyama らは DPM 系の固体原料を用いた時の組成の再現性を報告している。^(2,6)この際の Ba 量の組成変動が大きいため、再現性実験では毎回の組成を確認して、Ba 原料のキャリア流量を最適値に修正してい

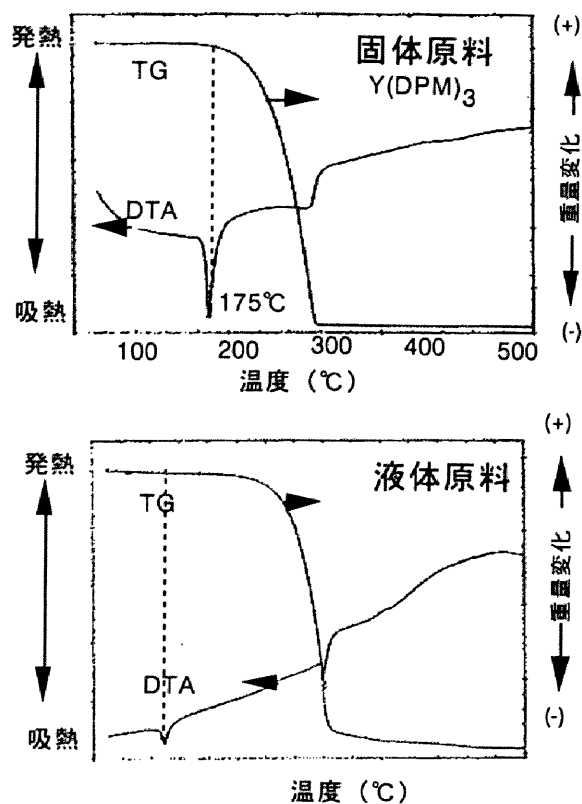


図 2-3 固体原料と液体原料の DTA-TG の違い

る。MOCVD 法による酸化物系超伝導膜の研究においては、「液体状態」の MO 原料が適しているのではないかと提案されていた。^(2,7)液体状態の MO 原料であれば、第二世代の MO 原料のような原料表面積の変化は無く、一定の供給量が確保できる。また、成膜速度も従来の固体原料に比べ大きく稼ぐことができ、CVD 法における厚膜化の点でも優位になる。

2.1.2 液体原料の特徴

(i) 液体原料の定義

上記のような経緯で、液体 MO 原料を用いた酸化物系超伝導膜の研究のための、液体原料の探索を始めた。図 2-3 に固体原料の液体原料の DTA-TG を示し、液体原料の探索のための指針を検討する。横軸は温度であり、重量(TG)の変化は右軸、示差熱(DTA)は左軸で示されている。なお、図 2-3 では固体原料として、Y(DPM)₃ を一例として示している。固体原料では昇温時に 175°C 付近で DTA で吸熱側に鋭いピークが観察され、それに伴い重量は急激に減少してゼロになる。150 ~ 200°C における各温度で保持して、その後室温まで急冷する実験

表 2-2 本研究で検討した各種 MO 原料

Y原料	<ul style="list-style-type: none"> ・ Y(DPM) ・ Y(DPM)₃ 4tBuPyNO (2.8)
Ba原料	<ul style="list-style-type: none"> ・ Y(TM0D) ・ Ba(DPM)₂ ・ Ba(DPM)₂(phen)₂ ・ Ba(TDFND)tetraglyme (2.8) ・ Ba(TM0D) ・ Ba(DPM)₂2tetraen (2.9)
Cu原料	<ul style="list-style-type: none"> ・ Cu(DPM)₂ ・ Cu(TDFND)₂ (2.8) ・ Cu(TMHPD)₂ ・ Cu(EDMOD)₂ ・ Cu(DPM)₂2tetraen

などから、この原料は175℃が融点で、それ以上の温度では液体状態で存在することが確認される。しかし、数週間以上恒温槽内で液体状態で原料を保持するCVD法においては、この固体原料の場合重量変化があまりに急激なため、安定して液体原料として保持できる温度は融点以上数℃程度しかないことが推察される。このため、従来固体原料として用いていたMO原料の保持温度を高くして液体原料として使用することが困難である。

一方、図2-3の液体原料で示したような液体状態で使用可能なMO原料を探索した。このような液体原料の探索する際に、その液体MO原料の満たすべき条件として以下のように項目を仮定した。

(ア) 融点は従来の固体原料と同程度、またはそれより低い。

(イ) 融点より高い温度領域での重量の減少が急激でないこと。液体状態での重量変化が数%程度であること。

液体状態になる温度が固体原料のそれに比べ高いと、MOCVD装置のバルブなどの耐熱温度を越えてしまう。例えば固体原料の中で原料保持温度が比較的高いBa(DPM)₃の場合、通常保持される温度は250℃程度である。装置のバルブなどの耐熱温度は約200℃のものと約250

℃のものがあるが、低いほど装置上のトラブル、コストの面で優位である。そのため、(ア)の融点の低温化が必要である。さらに、液体状態での重量減少が前述した固体原料のような急激なものでないことが要求される。MOCVD装置においては、液体状態でのMO原料の蒸発量は原料保持温度、キャリアガス流量などで制御する。そのためには、原料保持温度で液体状態であり、またその蒸発量が制御可能な、即ち(イ)のような液体状態での重量減少の変化が数%程度の原料を液体原料とし各種MO原料から選択した。

表2-2に本研究でDTA-TGを用い検討した各種MO原料を明記する。上記の(ア),(イ)で示した条件をみだし、図2-3で定義した液体原料のようなDTA-TG曲線を示したものは太字で示してある。これらより液体状態で用いることのできるMO原料は大きく以下の二つの種類に大別することができる。

(A)フッ素原子を含むMO原料

Ba(TDFND)(tetraglyme)、Cu(TDFND)₂

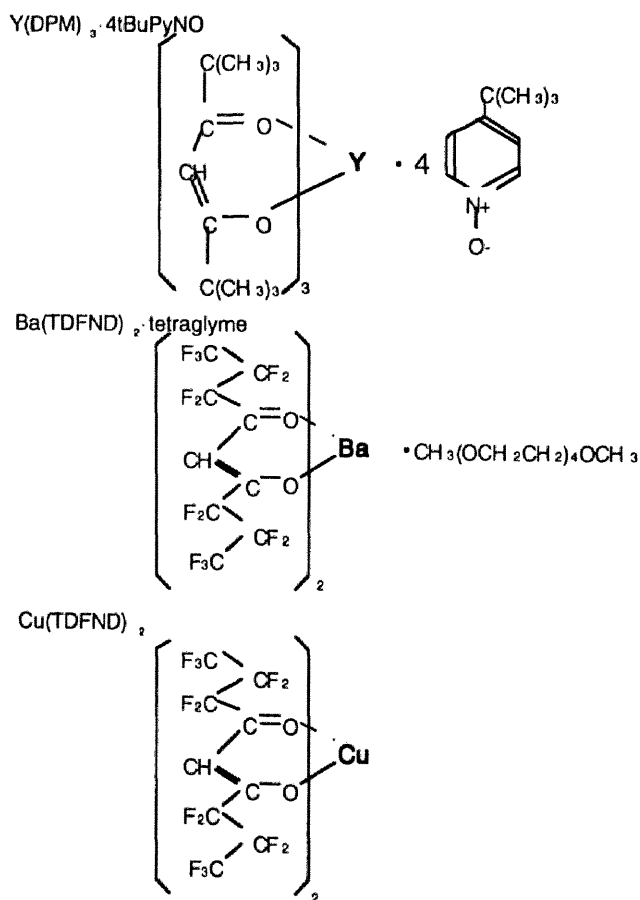


図2-4 フッ素原子を含むMO原料の構造式

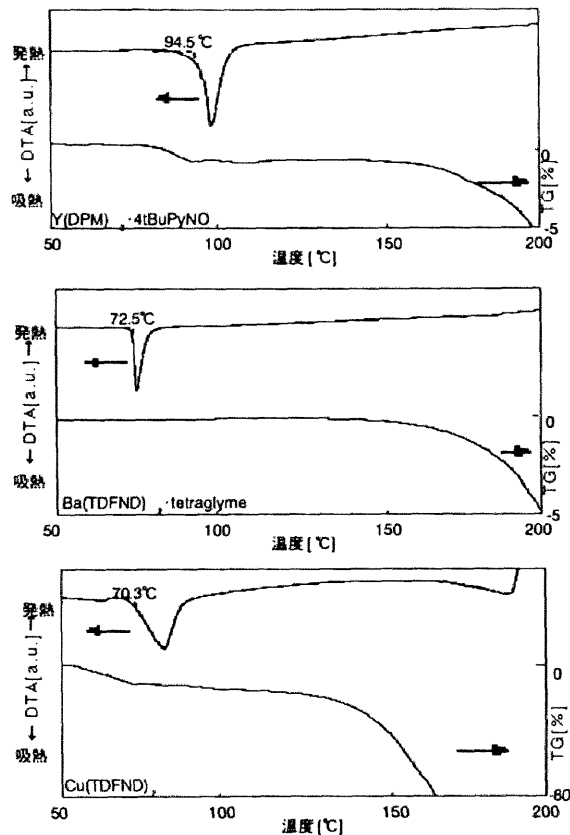


図 2-5 フッ素原子を含む MO 原料の DTA-TG 測定結果

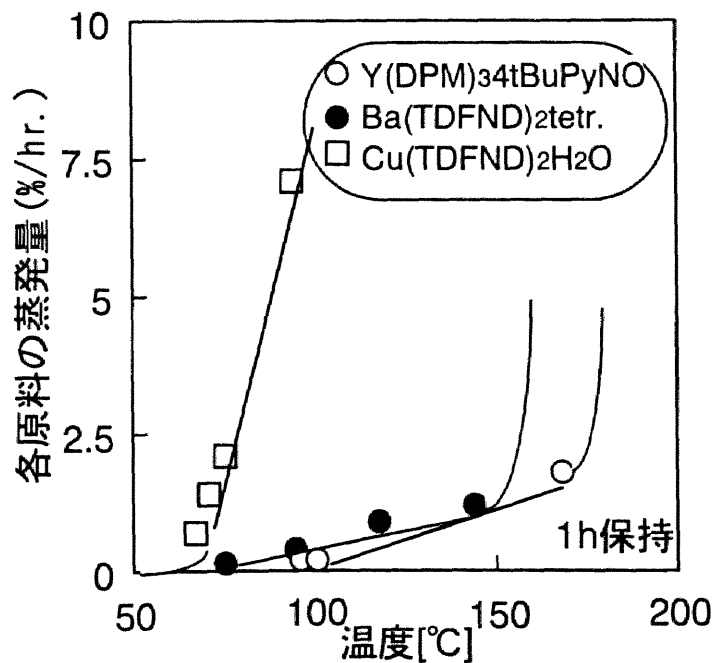


図 2-6 DTA-TG 測定より求めた温度変化における各 MO 原料の蒸発量

(B)フッ素原子を含まない MO 原料

$Y(DPM)_3 4tBuPyNO$ 、 $Ba(DPM)_2 tetraen$ 、 $Cu(TMHPD)_2$ 、 $Cu(DPM)_2 tetraen$

これらの原料のなかでフッ素原子を含む Y-MO 原料が無いため、 $Y(DPM)_3 4tBuPyNO$ を用いた。本論文においてのフッ素原子を含む MO 原料とフッ素原子を含まない MO 原料を原料のコスト、原料の生産性及び原料の親水性などから、それぞれ下記の 3 種類の MO 原料を用いることとした。

(a)フッ素原子を含む MO 原料

$Y(DPM)_3 4tBuPyNO$ 、 $Ba(TDFND) tetraglyme$ 、 $Cu(TDFND)_2$

(b)フッ素原子を含まない MO 原料

$Y(DPM)_3 4tBuPyNO$ 、 $Ba(DPM)_2 tetraen$ 、 $Cu(TMHPD)_2$

(ii) フッ素原子を含む MO 原料

図 2-4 に、「フッ素原子を含む MO 原料」の検討で用いる $Y(DPM)_3 4tBuPyNO$ (yttrium-tris-(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione) 4-t-butylpyridine-N-oxide adduct)、 $Ba(TDFND) tetraglyme$ (barium-bis-(1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,9-tetradecafluorononane-4,6-dione) tetraglyme adduct)、 $Cu(TDFND)_2$ (copper-bis-(1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,9-tetradecafluorononane-4,6-dione)) の 3 種類の MO 原料を示す。Y、Ba 及び Cu の金属に弱い結合力で(DPM)と(TDFND)のリガンドが配位されており、さらに Y と Ba にはそれぞれアダクトを配位させている。また Ba と Cu の原料には構造式内にフッ素(F)が存在していることが分かる。

この 3 種類の原料の成膜条件の予備検討として融点及び蒸発量を把握しておく必要がある。そこで図 2-5 に DTA-TG を用い各原料の昇温時の重量変化、吸熱発熱変化を測定した結果を示す。横軸に試料温度、縦軸左側は吸熱発熱変化及び右側は重量変化を示している。Y-

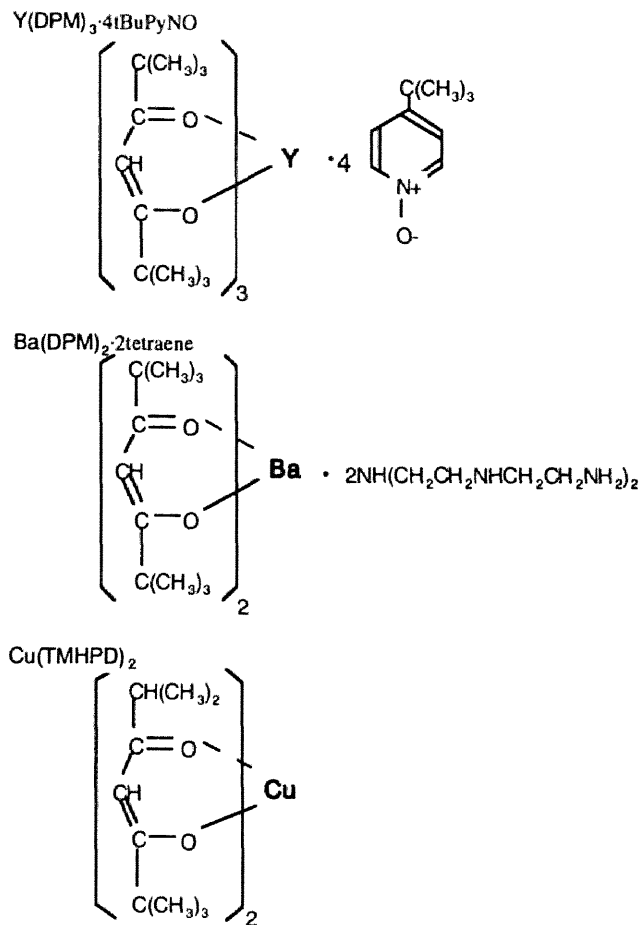


図 2-7 フッ素原子を含まない MO 原料の構造式

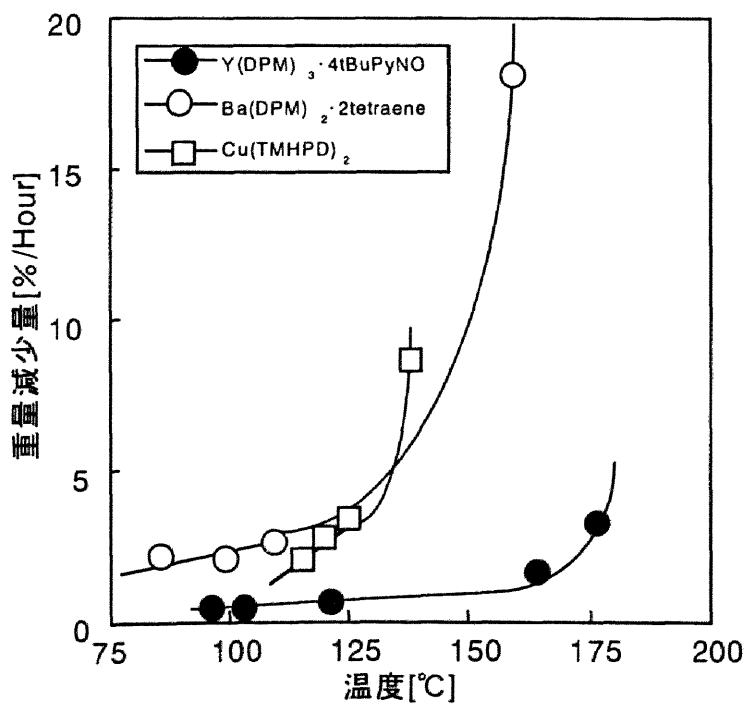


図 2-8 フッ素原子を含まない MO 原料の蒸発量

MO原料は融点94.5℃と確認され、さらに重量は94.5℃から170℃付近まで徐々に減少し、170℃以上の温度では急激に変化することが分かる。Ba-MO原料は融点は72.5℃で、重量はY-MO原料と同じように、融点直後から170℃付近まで徐々に減少して、その後急激に減少する。一方、Cu-MO原料は融点は70.3℃とY-やBa-MO原料に比べ一番低い。また重量は融点直後から変化して、130℃付近までの減少とそれ以上の温度での減少と二段転移をする。以上のDTA-TGの測定から、フッ素原子を含むMO原料は融点が、従来のDPM系などの固体原料に比べ低く、100℃以下で液体状態になることが確認された。従来の固体原料で用いていたCVD装置の原料槽、配管などは、耐熱温度は原料保持温度の250℃程度に設計されている。本研究で用いるフッ素原子を含むMO原料を液体状態として用いる場合には装置上の耐熱温度をさらに低くすることができ、装置コストの低減が計れることが推察される。

図2-5で得られたDTA-TGより、求められた融点より高い温度におけるMO原料の蒸発量の変化を検討する。図2-5で求めた融点より高い温度における温度で1時間保持した時の、各MO原料の蒸発量の変化を図2-6に示す。Y-MO原料及びBa-MO原料は融点以上の広い温度で蒸発量が温度に対して直線的に増加し、さらに温度が高くなるに従い急激に増加することが確認される。一方、Cu-MO原料は融点よりも高い温度では急激に蒸発量が増加していることが分かる。以上の結果より、 $Y(DPM)_34tBuPyNO$ 及びフッ素原子を含む $Ba(TDFND)$ tetraglyme と $Cu(TDFND)_2$ は融点も従来の固体原料に比べ低く、しかも十分な蒸発量が得られることから液体状態でのMO原料として用いることができることが分かった。またCu-MO原料は蒸発量の観点から他のY-MO原料、Ba-MO原料に比べ液体状態で用いる温度制御可能な領域が狭いことが分かった。YBCO膜を作製する際の組成制御に対して、Cu-MO原料の原料温度及びキャリア流量の制御が重要であることが分かった。

(iii) フッ素原子を含まないMO原料

図2-7に $Y(DPM)_34tBuPyNO$ (yttrium-tris-(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione) 4-t-butylpyridine-N-oxide adduct)、 $Ba(DPM)_22tetraen$ (bis-dipivaloylmethanato barium-tetraethylenepentamine adduct) 及び $Cu(TMHPD)_2$ (copper-bis-(2,2,6-trimethylheptane-3,5-dionate)) を示す。これらのMO原料は図2-4に示したMO原料と異なり、フッ素原子が全てのMO原料に構成原子として存在していない。 $Y(DPM)_34tBuPyNO$ と $Cu(TMHPD)_2$ は常温では固体状態で存在しているが、 $Ba(DPM)_22tetraen$ は液体状態で存在している。

図2-8では、(ii)フッ素を含むMO原料で検討した方法同様の蒸発量の検討を行った。各原料の試料温度における蒸発量は、蒸発量が直線的に増加する温度領域と、急激に増加する領域の二段遷移をすることが確認される。Cu(TMHPD)₂の蒸発量も、前節で述べたCu(TDFND)₂ほどの急激な挙動を示していない。これらよりフッ素を含むMO原料、特にCu(TDFND)₂に比べ、フッ素を含まないMO原料においては原料温度、流量の調整範囲が広く、そのため容易に膜組成が制御可能であることが推察される。

2.2 基板

エピタキシャル成長する酸化物系超伝導膜においては、目的にあった基板材料の選択が重要である。基板材料の物性値、例えば格子定数、融点及び比誘電率などとともに、基板と超伝導膜との反応性、格子定数のマッチングが超伝導膜の超伝導特性などに大きく関与する。さらに基板表面状態などは超伝導膜の表面形態やデバイス特性などに影響を与える。そこで基板を以下の二点の観点で選択した。

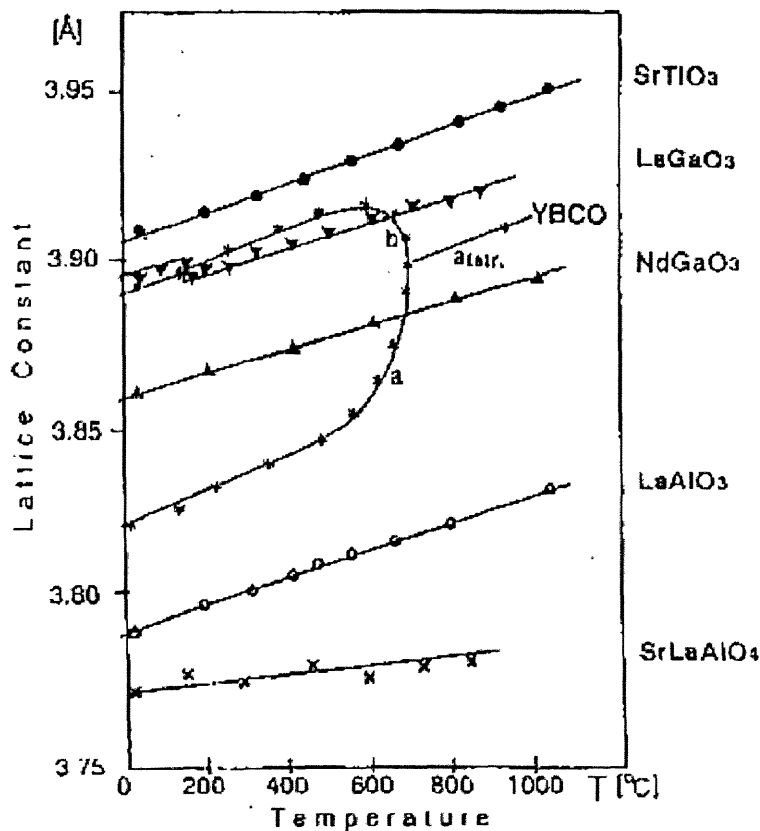


図2-9 各種基板の温度における格子定数の変化^(2.10)

- (i) 格子定数、比誘電率、超伝導膜との反応性などの基板の材料特性
- (ii) 基板表面のラフネス

(i) 基板の材料特性

酸化物系超伝導膜の発見以来、様々な基板材料が検討されてきた。特にSiや Al_2O_3 はコスト的に優位であるため、発見当時は多くの報告例が為された。しかし、超伝導膜の成膜温度が半導体などよりも高温であるため、基板と超伝導膜との化学的な拡散反応が起こり超伝導特性の低下をまねく結果となった。その結果、超伝導膜との反応の観点や格子定数の整合性からMgOや SrTiO_3 などの単結晶基板が主流となってきた。図2-9にJorgensenらが報告した各種基板の温度における格子定数の変化を示す。⁽²⁻¹⁰⁾横軸に温度、縦軸には各種単結晶基板の格子定数を示す。YBCO膜は約600℃以下では正方晶から斜方晶に相転移する。単結晶基板の格子定数は温度に対し直線的に増加するため、全温度領域で超伝導膜との整合性がとれる基板はないことが分かる。 NdGaO_3 などは格子定数の整合性の点からは良好な基板であることが分かる。しかし、実際にはYBCO膜は、成長過程における基板との引っ張り、圧縮応力がかかるため、しばしばクラックが発生する。これらの問題は膜厚依存性などとともに現在研究が為されている。

表2-3には超伝導膜で検討されている各種基板の特性についてまとめる。格子定数は室温での値、相互拡散では基板温度700℃程度のYBCOと基板の反応性について示す。さらにYBCOとの格子ミスフィットではNearly Coincident Site Lattice Model (NCSL)⁽²⁻¹¹⁾を用いて求めた格子整合性を示している。比誘電率は超伝導膜をマイクロ波応用する際に重要な値である。

格子整合性は基板結晶と結晶相との界面エネルギーを最小にするように結晶の優先方位を決めることにより定義される。このような結晶間の界面エネルギーによる結晶の優先方位のモデルとして、R. W. BalluffiらによりCoincident Site Lattice Model (CSL)⁽²⁻¹²⁾が提案された。このモデルは二つの立方晶の結晶における界面エネルギーについて考察したものであった。その後、D. W. HwangらによりYBCO膜とMgO基板との界面エネルギーについてNearly Coincident Site Lattice Model (NCSL)が提案され、斜方晶の超伝導膜と基板との格子整合性を検討できるようになった。

MgO基板は格子定数における超伝導膜とのマッチングは良好ではないが、コスト面やマ

マイクロ波応用の際に重要な要因である比誘電率が低いなどの点から多く用いられる。格子整合性の点からは、SrTiO₃基板とNdGaO₃基板が良好であることが分かる。しかし、SrTiO₃基板は比誘電率が高く、マイクロ波応用には不向きな基板である。イットリア安定化ジルコニア(YSZ)は基板温度700℃以上のYBCO膜成膜時には、超伝導膜へのZrが拡散して超伝導膜の特性低下を引き起こすことが報告されている。^(2.13)また、LaAlO₃基板は比較的比誘電率が低いという理由で、マイクロ波応用に多く用いられる。しかし数インチの大きな単結晶基板作製時に双晶面(ツイン)が混在してしまう。このツインの上に成長した超伝導膜は、結晶粒界を形成し、超伝導特性が低下する問題を引き起こす。以上のように述べてきた単結晶基板は、超伝導膜との反応性、格子整合性の点から一長一短あった。S. Hontsuらは超伝導膜との整合性、特にa軸またはb軸とc軸との整合性に良好な基板を検討した。^(2.14)その結果、YBCO膜と同様のc軸長がa軸またはb軸長の約3倍のLaSrGaO₄(LSGO)の作製を行い、その上にa軸が基板面に垂直に立ったa軸配向の作製に成功した。MOCVD法を用いたa軸配向膜の検討については、以下の第六章の「YBCO薄膜の配向制御」において詳細に述べる。

本研究においては、上記の考察を踏まえ、目的にあった基板を使い分けて検討することとした。

表 2-3 酸化物系超伝導薄膜に用いられる各種基板の特性

基板	格子定数(Å)			相互 拡散	YBCOとの格子 ミスフィット ^(2.11) :σ	比誘電率
	a軸	b軸	c軸			
MgO	4.21	4.21	4.21	○	8.65	10
SrTiO ₃	3.91	3.91	3.91	○	1.03	310
LaAlO ₃	3.80	3.80	4.28	○	2.09	15
NdGaO ₃	3.84	3.89	3.86	○	0.26	25
YSZ	5.14	5.14	5.14	△	12.15	27
LaSrGaO ₄	3.84	3.84	12.68	○	—————	25
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-y}	3.82	3.88	11.68	—	—————	—

(ii)基板表面のラフネス

表面形態やデバイス応用などを目的にした超伝導薄膜の研究においては、成長初期の状態、すなわち基板表面のラフネスが大きな要因となってくる。単結晶基板作製時に機械研磨や化学研磨などを繰り返すことにより、ラフネスは10 Å程度以下の凸凹まで抑制することができる。M. Kawasakiらは原子レベルまでの平坦性を追求して、SrTiO₃基板のHF/NH₄緩衝溶液中でのウェットエッチングを検討した。^(2.15)表面は原子レベルで平坦化され、化学的な酸アルカリ特性を用いて最表面原子層がTiO₂層に規定することができた。しかし、フッ酸処理は安全性、また廃水処理など特別の施設を必要とする。佐藤らはMgO基板の1000℃以上高温中で基板処理を行うことにより、原子レベルではないものの表面の異物や水分、さらには数Å程度以下の凸凹まで抑制することができることを報告した。^(2.16)本研究においては、成膜後の超伝導膜の表面形態などを観察する目的があるため、基板表面のラフネスの平均化を行う必要がある。そこで全ての基板で、100cc/minの酸素気流中で1000℃で一時間の熱処理を行い、基板表面のラフネスを平坦化することとした。

2.3 MOCVD 装置

本研究で用いるMOCVD装置の概要を図2-10に示す。本装置は(i)ガス供給部、(ii)原料加熱部、(iii)成膜部及び(iv)排気部から構成されており、さらにそれぞれが(v)配管部によって接続され、さらに(vi)制御部によって制御されている。以下に各部分について述べる。

(i)ガス供給部

供給ガスとしては、原料を輸送する原料キャリア用及びパージ用のArガス、成膜時の酸素圧を制御する酸化用及び基板降温時の降温酸化用のO₂ガス、さらに成膜時の全圧を制御するバラスト用及び各配管部の開閉を行うバルブのバルブ作動用のN₂ガスの3種類を用いる。

Arガスは、Y、Ba及びCu-MO原料を基板表面まで輸送する原料キャリア用と成膜開始前のパージガス用に用いられており、それぞれマスフローコントローラー(流量コントロー

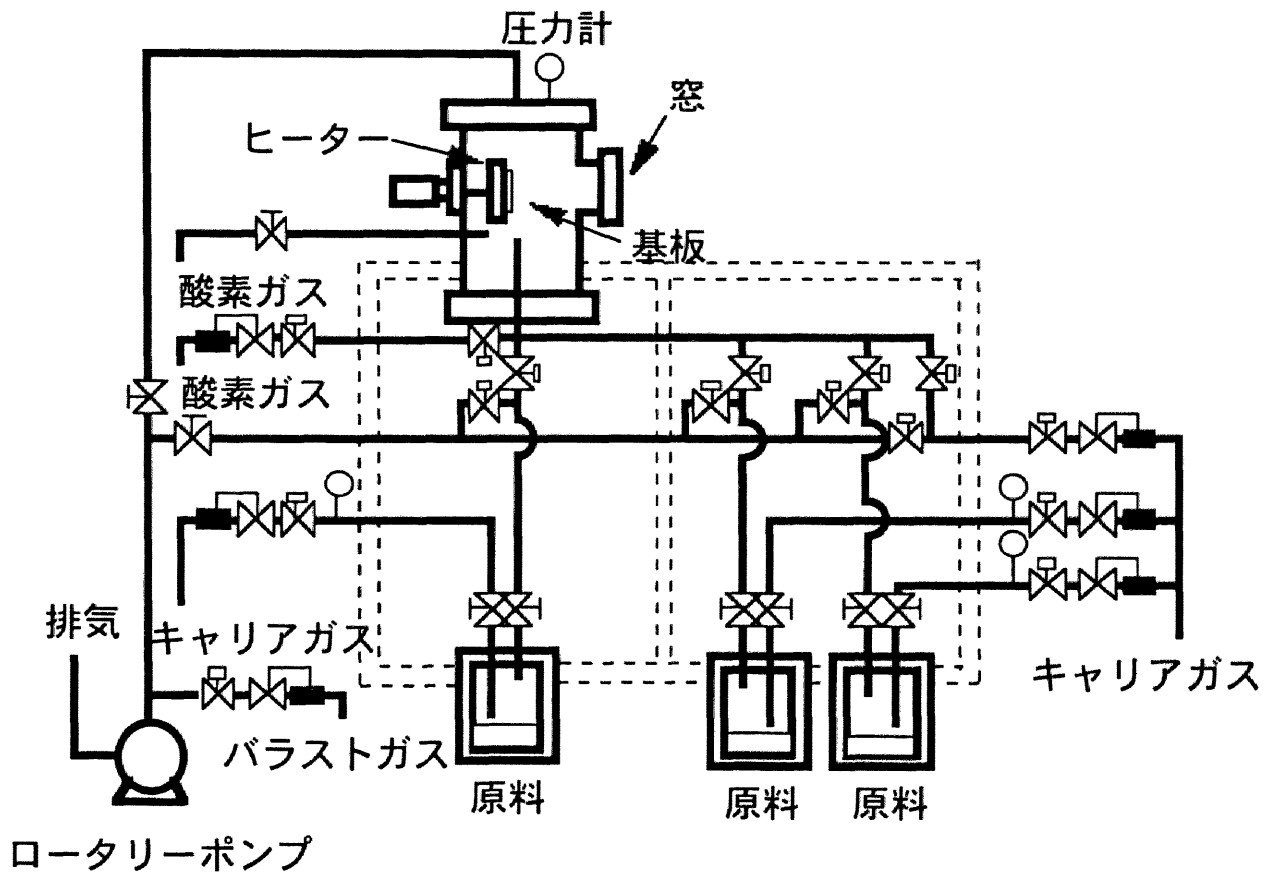


図 2-10 MOCVD 装置の概要

ラー)で流量制御している。原料キャリア用のArガスは、ポンペから圧力制御され装置内部、原料槽に輸送され、さらに原料槽で蒸発してきたMO原料を基板表面まで運ぶ役目をする。MO原料を均一良く膜に成膜するため、バルブ開閉による原料槽の圧力変化の抑制が必要である。成膜開始前、及び成膜終了後には、原料キャリア用のArガスはバルブ開閉により、ベントラインを通してポンプへと分岐され、成膜開始時の原料槽の圧力を一定にしている。また、パージガス用のArガスは成膜開始前、基板温度昇温時での基板表面の洗浄用として用いている。

O₂ガスは、成膜時における酸化用と成膜終了後の降温時における酸化用の二系列の配管によって供給される。超伝導体の場合、結晶相の生成と成膜時の酸素分圧(P_{O_2})に相関関係があり、成膜時の P_{O_2} の制御が重要である。酸素圧力制御の酸化用O₂ガスにより P_{O_2} を制御して、目的相を得ることとする。また、成膜終了後の基板温度降温時における超伝導相の正方晶から斜方晶への相転移も超伝導特性に大きく関与する。そこで成膜終了後の降温酸化用O₂ガスを用いて、膜中に酸素を目的量導入することにより、超伝導特性を得ることとする。

N₂ガスには、成膜時の圧力制御のためのバラスト用とバルブ開閉のためのエアー作動バルブ用とがある。バラスト用はロータリーポンプに導入され、成膜時のリアクター内部の圧力を目的圧力に制御するために用いる。また、エアー作動バルブ用はArガスやO₂ガスの各分岐点に設けられた作動バルブに接続され、バルブの開閉を行うものである。

(ii)原料加熱部

原料加熱部は、各MO原料を封入した原料槽とマントルヒータの二重構造になっている。原料槽の温度は原料槽内部と外壁に設けた熱電対により常時測定され、内部に挿入した熱電対とプログラムコントローラにより温度制御している。また原料槽の内部の圧力を、圧力モニターで測定している。

(iii)成膜部

MOCVD装置はコールドウォール(Cold-wall)型CVD装置とホットウォール(Hot-wall)型CVD装置に大別される。本研究で用いた装置は、Cold-wall型と呼ばれるもので、その内部にセラミックヒータを用いた基板加熱機構を有している。Hot-wall型CVD装置は成膜部が

電気炉型になっており、両面基板や複雑形状の基板、長尺線材に成膜が可能という特徴がある。^(2.13)本研究で用いた Cold-wall 型 CVD 装置は、セラミックヒータ上に置いた基板に一度に片面成膜しかできないが、成膜時の温度制御などが容易にできる利点がある。温度はセラミックヒータに接着して設けた熱電対によりプログラムコントローラを用いて制御されている。

(iv)排気部

排気部は、ロータリーポンプを用いて成膜部、配管部、原料槽を数 Torr の減圧雰囲気中に排気している。ロータリーポンプから排気された排気ガスは、室内用洗浄塔を介して外気に排気されている。

(v)配管部

上記の(i)~(iv)を接続しているのが配管部(sus材)であり、配管部同士はスエジロックコネ

```
10 !"DOUJI KYOUKYUU"  
20 !  
30 REMOTE 709  
40 Clear 709  
50 OUTPUT 709;"RST"  
60 INTEGER I  
70 REAL Temp(20), T(20)  
80 ! O2 purge  
90 OUTPUT 709;"CLOSE 401,403,405,107,406"  
100 WAIT 1200  
110 BEEP 2600,3  
120 PRINTER IS 1  
130 OUTPUT 709;"CONFMEAS TEMPK, 300-318, USE 700"  
140 FOR X=0 TO 18  
150     ENTER 709; Temp(X)  
160     T(X)=INT(Temp(X)*10)/10  
170 NEXT X  
180 PRINT T(0);T(1);T(2);T(3);T(4);T(5);T(6);T(7);T(8);T(9);  
T(10);T(11);T(12);T(13);T(14);T(15);T(16);T(17);T(18)  
190 PRINTER IS 701  
200 PRINT T(0);T(1);T(2);T(3);T(4);T(16);T(17);T(18)  
210 ! Y, Ba, Cu KYOUKYUU KAISHI  
220 OUTPUT 709;"OPEN 401,403, 405, 406"  
230 OUTPUT 709;"CLOSE 400,402, 404, 407"  
240 WAIT 3600  
250 ! Y, Ba, Cu KYOUKYUU OWARI  
260 OUTPUT 709;"OPEN 400,402 404, 407"  
270 OUTPUT 709;"CLOSE 401,403, 405, 406"  
280 WAIT 1  
290 BEEP 2600;10  
300 PRINTER IS 1  
310 PRINT  
320 PRINT "-----END-----"  
330 END
```

図 2-11 MOCVD 装置を使う際の制御プログラムの一例

クタで接続されている。MO原料を輸送しているキャリアガスの配管は、原料槽から成膜部までの間常時200℃以上になるように恒温槽内に設置され、輸送中のMO原料の凝縮固化を抑制している。

(vi)制御部

MOCVD装置のバルブ開閉は、HP3852(ヒュレットパッカー製)を用いパソコン制御でコントロールされている。図2-11にその制御プログラムの一例を示す。プログラムはHP-BASICを用い作製されている。プログラムはエアー作動バルブの開閉及びタイマーを中心に構成されるため、各原子層ごとに成膜する Layer by layer 成長や Block by block 成長を可能にする。本研究では、様々なプログラムを作製することにより、全ての原料を同時に成膜する同時供給法と各原子ブロックごとに成長させる Block by block 法の2種類を用いて検討を進める。

2.4 成膜方法

MOCVD装置を用いCVD膜を成膜する方法は、大きく分けて(i)基板昇温(ii)成膜(iii)基板降温の三行程に分けられる。

(i)基板昇温時は、セラミックヒータに接着した基板を目的温度に昇温する以外に、キャリアガスをベントラインに流し、原料槽内の圧力の安定化を行っている。さらにはパージガスを基板に吹き付け、基板表面の洗浄を行う。

(ii)成膜時には、目的温度になった基板上に流量制御されたMO原料を成膜する。成膜開始時、キャリアガスの行き先はベントラインからリアクターに変わり、同時にパージガスはリアクターからベントラインに変わる。原料の安定供給のためには、その際の原料槽内の圧力に変化がないことが重要である。

(iii)基板降温時は、基板温度を目的降温速度で室温まで降温するとともに、膜中への酸素導入を行う。酸素をリアクターに導入する際には、一時的な基板温度の急激な低下を抑制する必要がある。その基板温度の低下を最小限に抑えるため、酸素導入開始と降温開始の間に時間差を設ける。

以上述べてきた成膜方法は代表的な方法であり、目的によってその詳細は異なり、特殊な方法は以下の各章で述べられている。

2.5 試料評価方法

MOCVD装置を用いて作製した膜には、結晶構造解析、組成分析、組織観察さらに超伝導特性などの評価を行う。結晶構造解析としては、X線回折を用いた θ - 2θ 法やポールフィギア(極点図形)法により測定する。膜組成分析は走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)に付随したエネルギー分散型X線分析法(Energy Dispersive X-ray analysis, EDX)や試料を溶液に溶かし測定する誘導結合プラズマ発光分析法(Inductively Coupled Plasma, ICP)などを用いる。結晶組織や表面形状の観察では、1万倍以下の低倍率ではSEMや原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)を用い、それ以上の高倍率の視野では透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)で観察した。膜内部の組成分布は、二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)及びラザフォードバックスキタリング測定法(Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS)を用いて測定解析される。さらに超伝導特性、特に臨界温度(Critical Temperature, T_c)と臨界電流密度(Critical Temperature, J_c)の測定には、直流四端子法を用いた。以下にその評価方法の詳細について述べる。

2.5.1 結晶構造解析(X線回折)^(2,18)

X線回折を用いた結晶構造解析のうち、本研究では通常 θ - 2θ 法と呼ばれる集中法と面内の配向性を評価する極点図形測定法の二種類の測定法を用いた。

X線回折測定法では、超伝導膜は微細な結晶粒子が集合した多結晶体として扱われる。多結晶体を試料として取り扱うX線回折を粉末法と呼ぶ。集中法、極点図形測定ともに粉末法の原理を用いている。

粉末法の原理はブラッグの式

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots(1)$$

を満足しなければ、X線は回折しないことを用いている。試料中のある結晶粒子で面間隔 d の格子面(h, k, l)が、入射X線に対して(1)式を満足する角 θ だけ傾いていたとすると、入射X線はこの格子面によって回折される。この時回折線の方法は、格子面と角 θ 、入射X線の

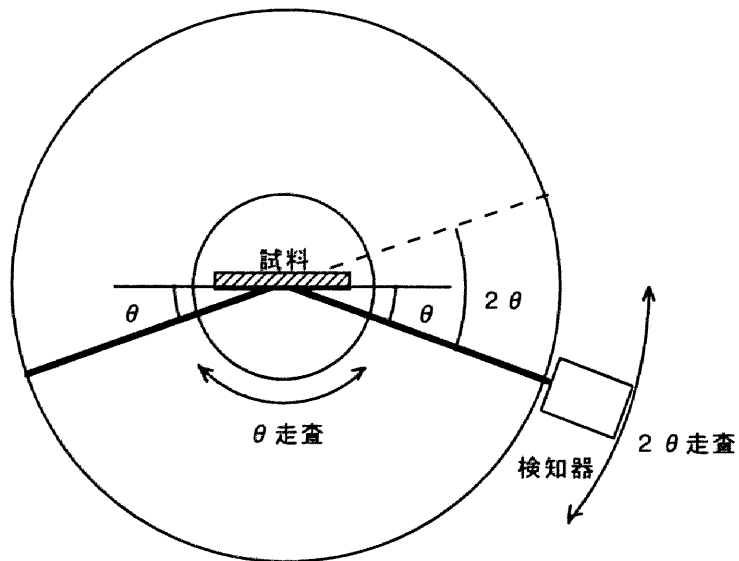


図 2-12 X線回折装置(ゴニオメータ)の概要

延長方向と角 2θ 傾いていることとなる。

さらに粉末法の一つである集中法(θ - 2θ 法)の原理を、X線回折装置のゴニオメータの概要を用いて述べる。図2-12にゴニオメータの動作原理を示す。X線の光路を太線で示し、外円は試料からの回折X線が集中する集中円を示している。この円周上にX線源及び受光スリットを介した検知器を置く。測定開始に伴い、ゴニオメータのX線源が θ 回転すると、検

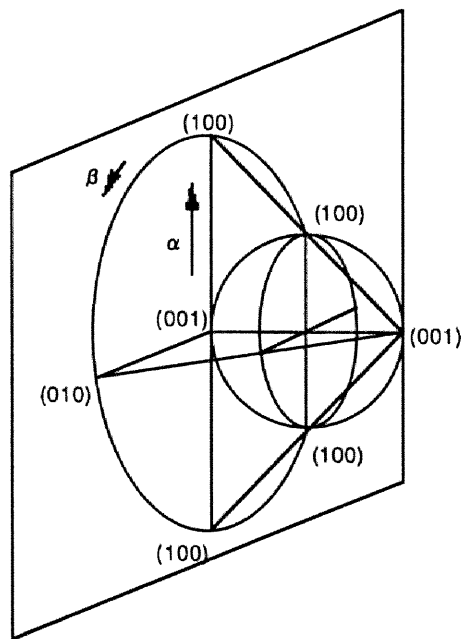


図 2-13 立方晶の{001}極のステレオ投影

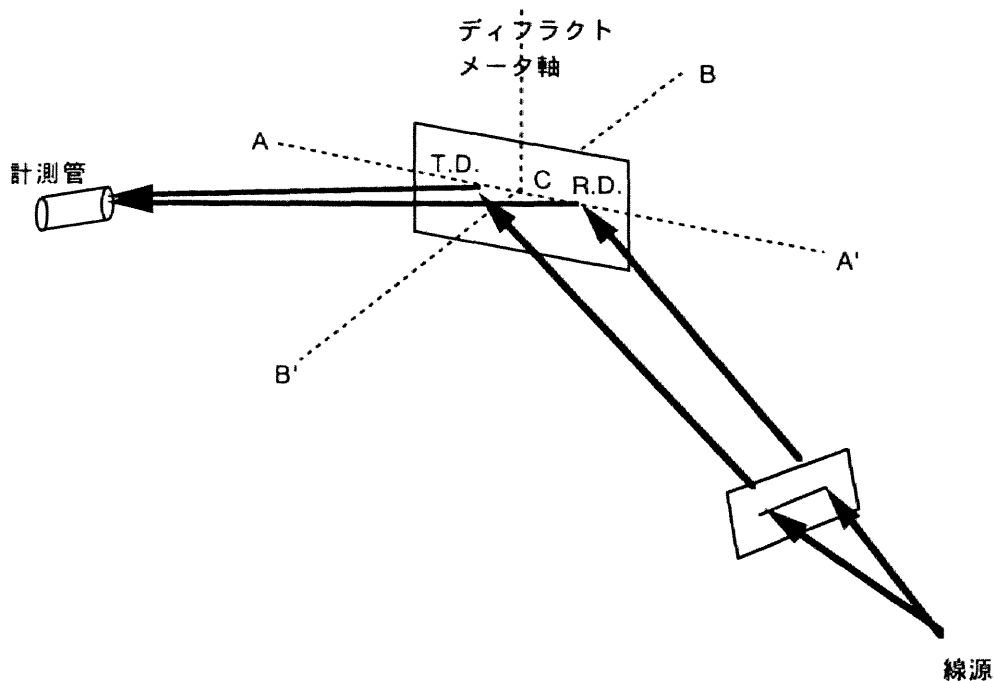


図 2-14 極点図形測定法の原理^(2.17)

知器は 2θ 回転するように動作する。その際、任意の 2θ で集中条件を満足するように考慮される。ゴニオメータの動きから集中法は $\theta-2\theta$ 法とも言われている。集中法を用いて作製した超伝導膜の結晶相(YBCO相、異相など)、基板垂直方向の結晶の配向性(c軸配向、a軸配向など)、格子定数などを評価する。

基板面内の結晶の配向性を検討するために、極点図形測定法が用いられる。結晶を中心とする格子面の法線の交点を極(pole)という。極点図形は特定の格子面の極の分布をステレオ投影したものである。図2-13に立方晶{001}極とステレオ投影の関係を示す。極点図形測定法は、ステレオ投影した図形をゴニオメータを用いて測定して、極の分布を解析するものである。図2-14に極点図形測定法の装置概要を示す。極点図形測定法には、X線を透過させて測定する透過法と反射してきたX線を検出する反射法があるが、超伝導膜の場合は反射法を用いる。本研究では反射法の一種のShulz反射法^(2.19)で測定する。Shulz反射法では、試料は試料面の法線(B-B')を軸として回転し、また水平軸(A-A')の回りに回転する。その際、水平軸A-A'は試料面にあり、ディフラクターメータ軸の回りに回転することにより、入射ビームと反射ビームがともに水平軸と等しい角を為すように設定する。試料のX線の当たる面は、常にX線源、検出器を通る集中円の中心に位置する。本研究では以上のような原理を用いて、YBCO膜や基板の主面、測定面、測定角 2θ などを任意に決めて、主面の面内配向性を求めた。

2.5.2 組成分析(EDX 分析と ICP 分析)

作製した CVD 膜の組成分析として、SEM 装置に付随した EDX 分析と ICP 分析の二通りの方法で行った。

EDX は、電子の入射による試料内の元素の内殻電子が励起状態になり、さらに基底状態に戻る時に放出する特性 X 線を検出して元素の定性分析を行うものである。原理的には特性 X 線の強度比を補正することにより、膜中の元素の定量分析を行うことができる。しかし、超伝導薄膜の場合は、膜厚が 1000 Å 程度と薄く基板の影響を多く受けるため、正確な定量分析が困難である。そこで EDX を定性的な分析方法として用いる。

本研究で検討している超伝導薄膜の組成の定量分析には、ICP 分析を用いる。ICP は誘導方式により形成された安定なアルゴンプラズマであり、この中に試料溶液を霧状にして導入する。プラズマ中で励起された原子、イオンからの発光は元素に特有であり、発光線の波長より原子種を同定し、強度より定量を行う。^(2,20,21)

試料を溶かす溶液には、1 規定(N) の希硝酸溶液を用いる。また、検量線作製の標準溶液は、蒸留水と Y:Ba:Cu=1ppm:2ppm:2ppm の混合硝酸溶液を用いた。本研究では ICP を用いて薄膜の組成比を求めるとともに、溶液に溶けている全元素量から膜厚の測定も行った。

2.5.3 組織観察(SEM 観察と AFM 観察)

作製した膜の表面組織観察においては、一万倍以下の観察には走査型電子顕微鏡(SEM)、1 万倍以上の観察または表面の高低差の測定には原子間力顕微鏡(AFM)を用いる。SEM は「2.5.4 TEM 観察」で述べる透過型電子顕微鏡(TEM)と同じ電子線を用いた分析装置である。図 2-15 に SEM の原理図を示す。電子銃、集束レンズ、走査コイル、対物レンズ、検出器さらに試料を入れる試料室から構成される。TEM と異なる点は結像レンズがないこと、試料室が大きい点である。SEM の原理は、電子銃で発生した電子ビームが、集束レンズと対物レンズによって縮小されて試料面上に電子プローブを形成する。走査コイルの動きにより、電子プローブは試料面上を 2 次元的に移動する。その際検出器を用いて、試料から放出される 2 次電子や反射電子を検出する。検出データは映像増幅器を介して CRT 上に像として映

し出される。本研究で作製したMOCVD膜は、全て一万倍の写真をとるとともに、必要に応じて一万倍以下の低倍率の写真もと取り、基板上の膜、異相、突起物などの表面観察を行った。

一方、AFMは、近接する二つの物体間に存在するファンデルワールス力、静電気力などの原子間力を検出するために探針を表面からわずかな距離まで近づけ、さらに試料表面を走査することにより、表面形状を観察するものである。図2-16にAFMの原理図を示す。^(2,22)AFM装置では表面力を検出するために先端に探針を付けたカンチレバーが用いられる。カンチレバーは試料表面から探針に働く力に応じて曲がる。カンチレバーからの反射光の方向が変化し、この変化が光検出素子を介し、像として観察される。最近では、AFMは装置が簡便であることなどなら、薄膜表面観察装置として多く用いられるようになってきている。さらに200℃ほどまでの高温中での観察、100Kほどまでの低温中での観察、各種雰囲気中での観察などの研究開発が進んでいる。

2.5.4 TEM 観察

TEMは、電子銃、集束レンズ、試料室、結像レンズ、さらに像観察室から構成されている。図2-15で示したSEMの構成図に、さらに下部に結像レンズと観察室を設けた装置である。試料室に入れる試料は薄片であるため、電子は試料を透過し結像レンズを介して観察室

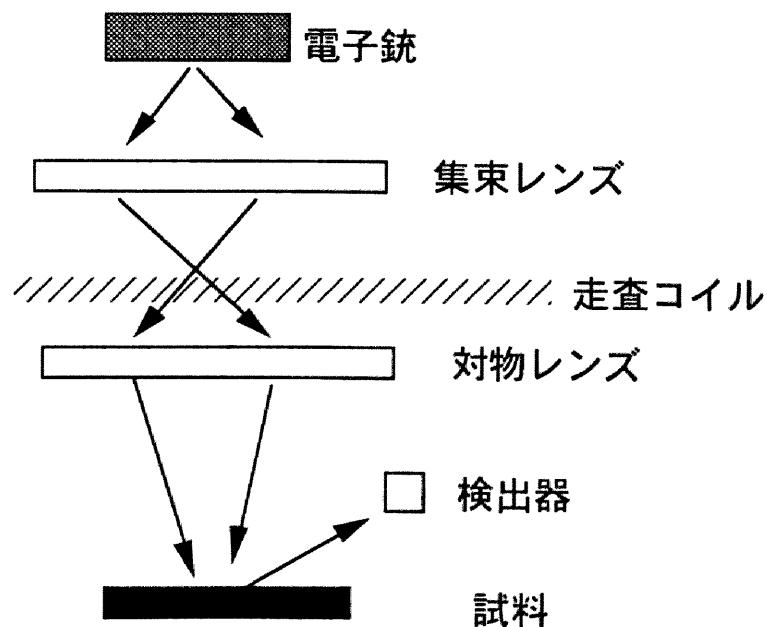


図 2-15 走査型電子顕微鏡の原理

内に設けられた蛍光板上に拡大結像される。また、TEMは像の焦点合わせを変化させることによりTEM像と電子線回折像を同視野で瞬時に変化させることが容易である。電子線回折像は数十万倍以上でしか観察されない微細な粒子、原子の配列などを観測することができ、結晶構造の同定などに役立つ情報を得ることができる。

2.5.5 SIMS 測定^(2.23)

二次イオン質量分析法(SIMS)は、数keVのエネルギーを持つイオンビームを試料表面に照射し、試料から二次的に放出される試料原子または分子による二次イオンを質量分析計にかけて組成分析を行う方法である。さらに、本測定では膜の深さ方向の組成分析を行うため、膜の深さ方向に一次イオンビーム走査によるエッチングを行った。その結果、一次イオンビームによりエッチングされて放出した最表面相の元素を測定し、同時にビームは深さ方向に進行することが可能となる。本研究では深さ方向の組成を測定する装置として、SIMSとともにオージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy, AES)^(2.23-24)を検討した。AESでは感度、定量性の点では非常に優れており、高い分解能を有している。しかし、膜断面厚さ方向(約2000 Å深さ)の組成分布にはその分析速度の点で不相当と考え、SIMSを用いて検討した。

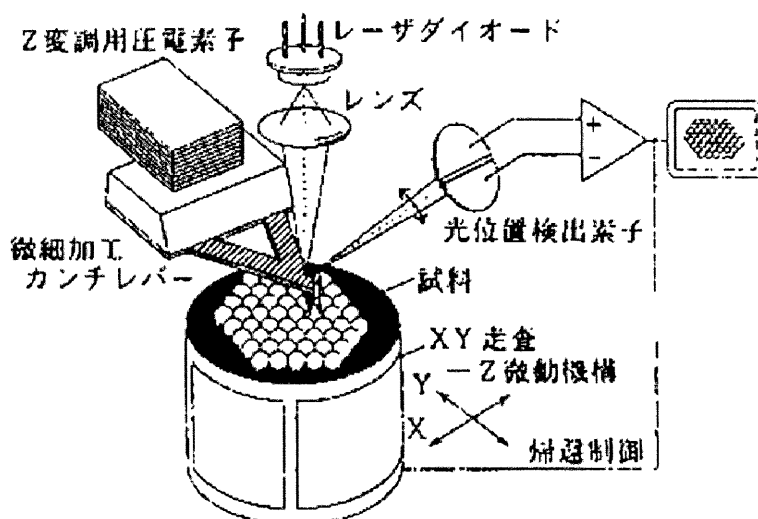


図 2-16 AFM 装置原理図の概要^(2.22)

2.5.6 RBS 測定^(2,22)

表面原子の質量を間接的に測定する方法としてイオン散乱分光がある。RBS測定は、MeV程度の高エネルギーイオンを用いる方法である。原理は、あるエネルギーのイオンを表面に入射して、ある方向に散乱してくるイオンのエネルギーを測定して、その間に散乱に寄与した表面原子の質量に対応したある値だけエネルギー損失を起こしているということを用いている。すなわち、RBS測定は入射粒子を試料に照射し、試料原子との弾性散乱衝突で後方に散乱してくる入射粒子のエネルギーを測定することにより、試料中の原子の分布を測定する方法である。本論文でのRBS測定における入射粒子としては、1.8MeVのヘリウムを用いた。

2.5.7 直流四端子法による抵抗 - 温度測定

超伝導特性を評価するために直流四端子法で抵抗の温度依存性を測定する。直流四端子法とは直流電源を試料の両端の端子に接続して、試料に一定電流を流し、両端端子の内側に設けた二端子の抵抗を測定する方法である。四端子法は二端子法と比較して、電極での接触抵抗の影響を受けにくいなどの利点がある。

試料は2mmX5mm程度の大きさに切り出し、マスクにより端子部(2mmX0.5mm)だけにスパッタ法でAuを成膜して、超伝導膜とリード線の接触抵抗低減、密着性の向上を行う。さらにAu蒸着膜にリード線をAgペーストで固定して、測定試料を準備する。測定試料は治具に取り付け、周りを液体窒素、真空、液体ヘリウムで低温(4.2K)となっている試料室(ヘリウム雰囲気中)に挿入する。液体ヘリウムの自然蒸発に伴い、内部の試料室は徐々に温度が上昇し、その際の試料の抵抗を測定することにより、抵抗の温度依存性を測定した。測定時の電流値は $10^{-4} \sim 10^{-6}$ A程度で、臨界電流よりも低い値に設定した。臨界温度 T_c の定義は、室温から直線的な遷移から急激な抵抗減少の起きる温度を T_{conset} 、抵抗がゼロとなる温度を T_{c_0} とする。

2.5.8 臨界電流密度の測定

臨界電流密度 J_c の測定には、「2.5.6 直流四端子法による抵抗の温度依存性」で述べた直流四端子法を用いる。本研究では、77K、ゼロ磁場中での測定のみを行ったので、液体窒素

中に直接挿入して測定した。電流を0.05Aステップでパルス的に印加して、その際の電圧値を計測する。電圧値の電位差が単位面積(1cm²)、単位端子間距離(1cm)当たり10 μV生ずる際の電流値を臨界電流値 I_c とした。 I_c は電圧端子間距離、ICPより求めた膜厚などから計算して求められる。

参考文献

- (2.1)理学電気(株):示差熱天秤TG-DTA 取り扱い説明書
- (2.2)K. J. Eisentraut *et al.*: J. Inorg. nucl. chem. **29**(1987)p1931
- (2.3)W. R. Wolf *et al.*: Inorg. Chem. **11**(1995)p1995
- (2.4)笛木和雄、北沢宏一編:「酸化物系超伝導体の化学」 p83(講談社)
- (2.5)T. Wasag *et al.*: Ann. Soc. Chim. Polonorum **49**(1975) p885
- (2.6)K. Higashiyama, T. Ushida, H. Higa, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) p1209
- (2.7)例えば小田俊理:日本結晶学会誌 **22**(1995)p39
- (2.8)B. C. Richards, S. L. Cook, D. L. Pinch and G. W. Andrews, J. de Physique IV C5-407 (1995)
- (2.9)例えばT. Kimura, H. Yamauchi, H. Machida, H. Kokubun and M. Yamada : Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) p5119
- (2.10)J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hiltterman, J. D. Grace and Ivan Schuler :Phys. Rev. B **36**(1987)p3608
- (2.11) D. M. Hwang, T. S. Ravi, R. Ramesh, Sin-Wai Chan, C. Y. Chen :Appl. Phys. Lett **57** (1990) p1690
- (2.12)R. W. Balluffi, A. Brokman and A. H. King:Acta Metal **30** (1982)p1453
- (2.13)M. Hasegawa, Y. Yoshida, M. Iwata, Y. Ito, J. Kawashima, Y. Takai and I. Hirabayashi :*Proceeding of the 10th International Symposium Superconductivity*(1997)
- (2.14)S. Hontsu, N. Mukai, J. Ishi, T. Kawai and S. Kawai :Appl. Phys. Lett. **61** (1992)p1134
- (2.15)M. Kawasaki *et al.*:Science **266**(1994)p1540
- (2.16)佐藤元伸、高井吉明:応用物理学会東海支部第八回高温超伝導研究発表会発表概要集
- (2.17)理学電気(株):「X線回折の手引き」改訂第四版
- (2.18)カリテイ:「X線回折要論」(アグネ出版)
- (2.19) L. G. Schulz:J. Appl. Phys. **20**(1949)p1030
- (2.20)不破敬一郎 他:ICP発光分析(南江堂)
- (2.21)長谷川哲也:酸化物系超伝導体の化学 p200(講談社)
- (2.22)権田俊一、多賀康訓、塚田俊久、平野孝:薄膜作製応用ハンドブック(NTS)
- (2.23)小間篤、八木克道、塚田、青野正和:表面物性工学ハンドブック(丸善)
- (2.24)坂部知年、高須新一郎、小川智哉:結晶評価技術ハンドブック(朝倉書店)

3.1 はじめに

本章では、フッ素を含むMO原料を液体状態にして用い(以下液体原料と記す)、基板上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO)薄膜を作製する成膜条件の最適化、固体原料と液体原料を用いた時の組成変動の違い、さらに超伝導特性の再現性の検討結果について述べる。

3.2 c軸配向した YBCO 薄膜の作製

3.2.1 成膜条件

固体原料においてフッ素を含むMO原料を用いて作製したYBCO膜においては、YBCO相とともにBaF相が異相として生成してしまうことが報告されている。I.W. Watsonら^(3.1)やF.H. Garzonら^(3.2)は雰囲気中に水蒸気などを混入してBaF相の生成を抑制している。これは、

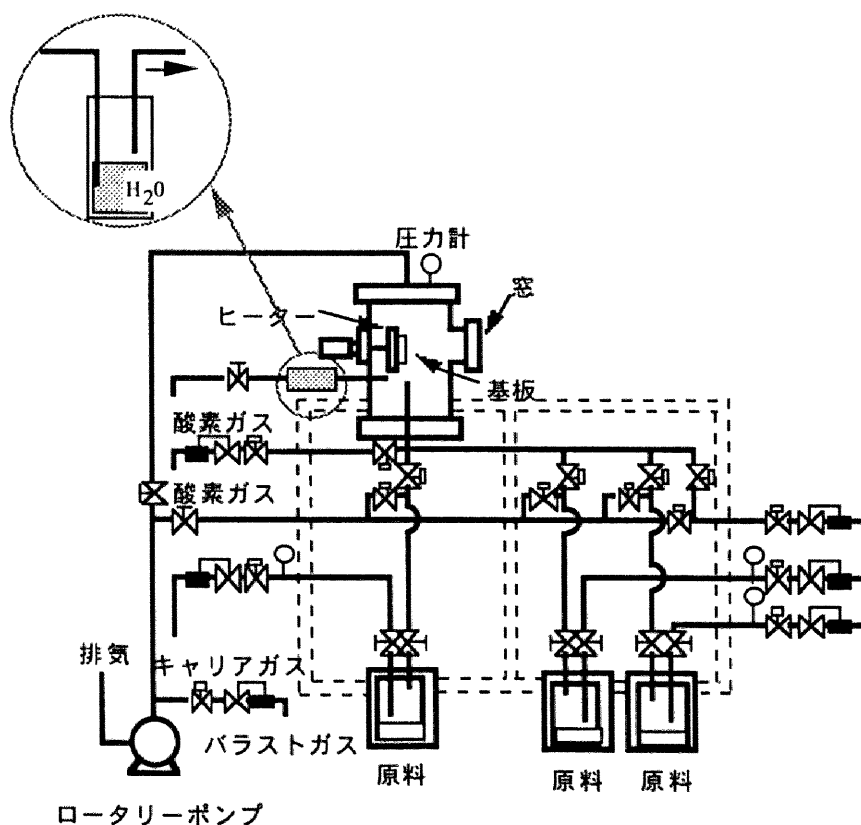
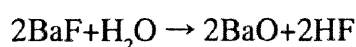


図3-1 H₂Oバブリング装置を接続したMOCVD装置の概要

表 3-1 本章で用いた成膜条件

○基板温度	: 600-850[°C]	
○全圧	: 2.5-20[Torr]	
○キャリアガス	: Arガス	
○O ₂ ガス流量	: 10-30[sccm] with H ₂ O or without H ₂ O	
○成膜時間	: 60,180[分]	
○基板	: MgO(100)、SrTiO ₃ (100)基板(900°C-1h アニール済み)	
○原料流量[sccm]及び温度[°C]		
Y(DPM) ₃ · 4tBuPyNO	4.5-9	118-130
Ba(TDFND) ₂ Tetraglyme	15-30	95-100
Cu(TDFND) ₂ · H ₂ O	1-1.5	71.5-75



の化学反応により、BaFの生成が抑制されるためと推察される。

本研究においてもMO原料中にフッ素を含んでいるため、上記のようなBaFの生成が起きることが十分予想される。そこで、成膜装置としては、図3-1に示すようなMOCVD装置にH₂Oバブリングを接続した場合と接続しない場合について検討した。H₂Oバブリング装置は酸素ガス配管途中に接続され、装置及び配管を常時60°Cに保温して、成膜を行う。

表3-1に本章で用いた成膜条件を示す。上記に述べたバブリングにより導入されたH₂OはO₂ガス中に混入する。そのO₂ガスを10~30sccmの流量で基板に吹き付ける。基板には(100)方位に配向したMgO単結晶基板、SrTiO₃単結晶基板を用いた。また原料温度はそれぞれのMO原料の融点温度よりも高い温度に設定し、液体状態で用いた。

3.2.2 c軸配向したYBCO薄膜

化学量論組成でYBCO結晶構造を有するYBCO薄膜の作製条件を得るため、MO原料中に混在するフッ素による生成相及びH₂Oバブリングの効果について検討する。図3-2はMgO基板、基板温度800°Cにおける、H₂Oバブリングを用いない場合の膜の組成比と得られた結晶相の関係を示す。また図3-3はH₂Oバブリングを用いた場合の膜の組成比と得られた結晶相の関係を示す。膜の組成比はICP分析、また結晶相はX線回折により同定した。図中、下側の軸はBa、左の軸はY、右の軸はCuの組成の割合を示す。例えばYBa₂Cu₃O_{7-y}の際は、Y:Ba:Cu=17%:33%:50%となるため、図3-2、図3-3の矢印の箇所となる。白丸はYBa₂Cu₃O_{7-y}の

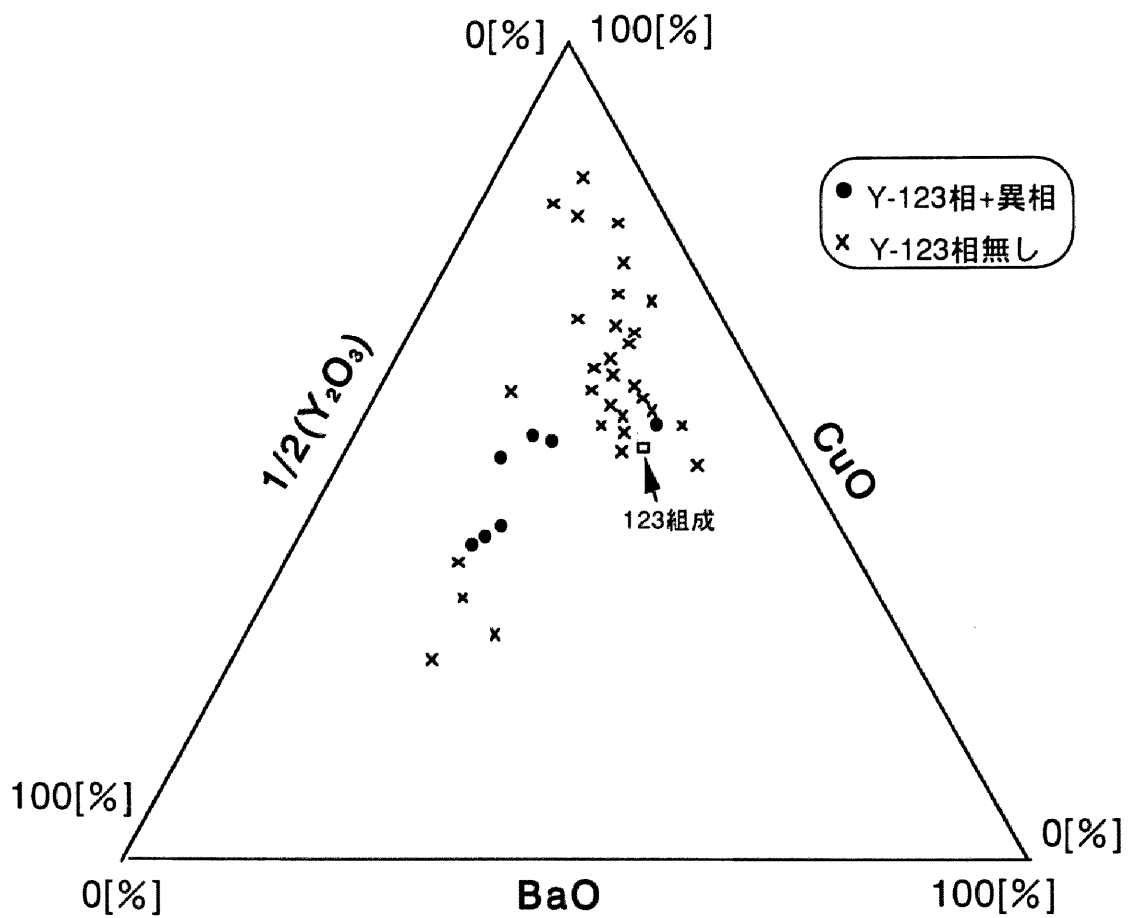


図3-2 H₂O 導入を行わない時の膜組成と生成相の関係

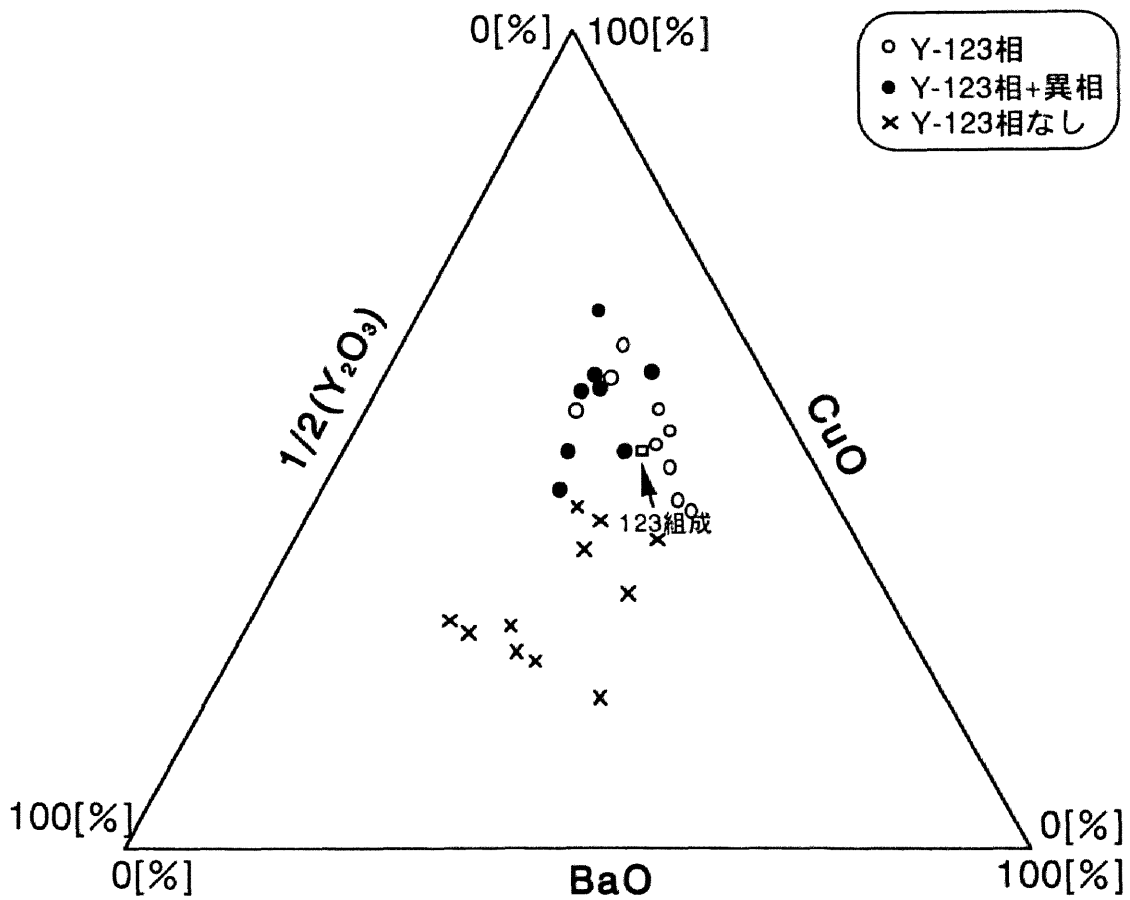


図 3-3 H₂O 導入を行った時の膜組成と生成相の関係

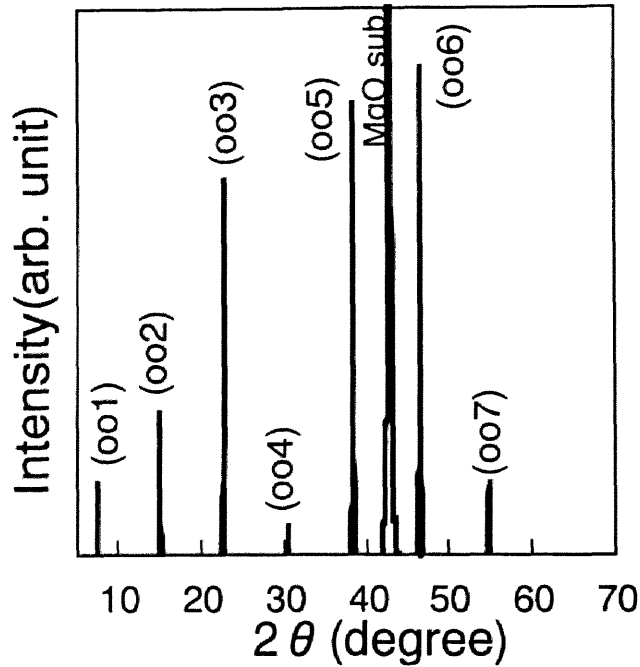


図 3-4 液体原料を用いて作製した YBCO 膜の表面 XRD 回折パターン

単一相(単相、Y-123 相)、黒丸は Y-123 相と BaF などの異相の混在した結晶相さらに×印は Y-123 相が無く異相のみの場合を示す。

H₂Oバブリングを用いない場合は、全体的に Y-123 相のみの膜は得られず、組成比が化学量論組成付近でも BaF などの異相を含んでいることが確認される。これはフッ素を含んだ液

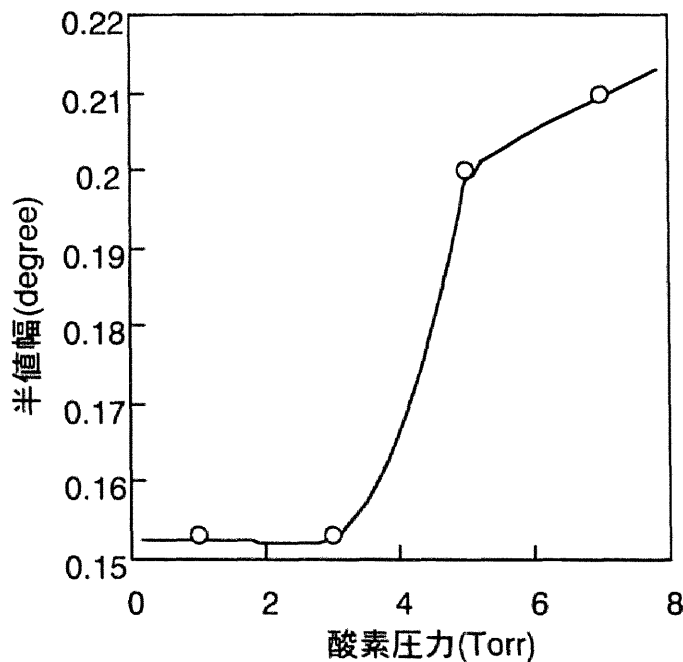
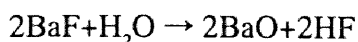


図 3-5 酸素分圧による(002)ピークの反値幅の変化

体原料においても、フッ素を含んだ固体原料と同様に、BaFの生成がY-123相の生成よりも優先的に成長することになる。一方、H₂Oバブリングを用いた場合は、組成比が化学量論組成付近でY-123相のみの膜を得ることができることが分かる。これは



の化学反応により、BaFの生成が抑制されるためと推察される。

図3-4にH₂Oバブリングを用いて得られる、基板温度800℃のYBCO膜のX線回折パターンを示す。MgO(200)のピークとともに、Y-123相の(00*n*)のピークの強いパターンが得られる。これよりMgO単結晶基板上に基板温度800℃で成膜したYBCO膜は*c*軸配向していることが確認される。*c*軸配向とは、図1-3で示したペロブスカイト構造が基板垂直方向に対して延びた構造を有しているものであり、Cu-O鎖やCu-O₂面が基板面に平行に生成したものである。酸化物系超伝導体は、結晶構造から由来する大きな異方性があり、*c*軸方向と*a*/*b*軸方向の超伝導特性、熱膨張係数などの物性値が大きく異なる。本章では、Cu-O₂面やCu-O鎖が基板面に平行に生成する*c*軸配向膜を目的相とする。

さらに図3-4のパターンにおいては、各ピークの半値幅から結晶性を比較することができる。半値幅が狭いと膜の結晶性は高く、広いと膜の結晶性が低いことになる。図3-5に基板温度800℃のときの異なる酸素分圧下で成膜した時の膜の半値幅を示す。酸素分圧が5torr以下になると、急激に半値幅は低くなり、3torr以下で最小値になる。低酸素分圧で成膜した膜のほうが結晶性が高くなることが分かる。本章の以下の成膜実験では、より結晶性の高い膜を得るために酸素分圧1torrで実験を行うことにする。

3.2.3 YBCO 薄膜の組成変動

本節では液体原料を用いる最大の長所である実験回数における組成のばらつきについて検討する。図3-6にK. Higashiyamaらが(DPM)系固体原料で報告したY、Ba及びCuの実験回数における組成の変動の結果を示す^(3.3)。Ba元素とY元素の比(Ba/Y)及びCu元素とBa元素の比(Cu/Ba)はEDX分析の結果を示している。また実験回数におけるBa元素のばらつきが大きすぎるため、図3-6の実験では、各回の実験の膜のEDX結果を検討して、毎回Ba-MO原料の流量を調整している。図3-7はフッ素元素を含んだMO原料を液体状態にして成膜条件を一定にして行った、液体原料によるYBCO膜の組成変動を示す。図中の(Ba/Y)及び(Cu/Y)の組成比はICP分析の結果を示している。図3-6及び3-7において、相対的に固体原料を

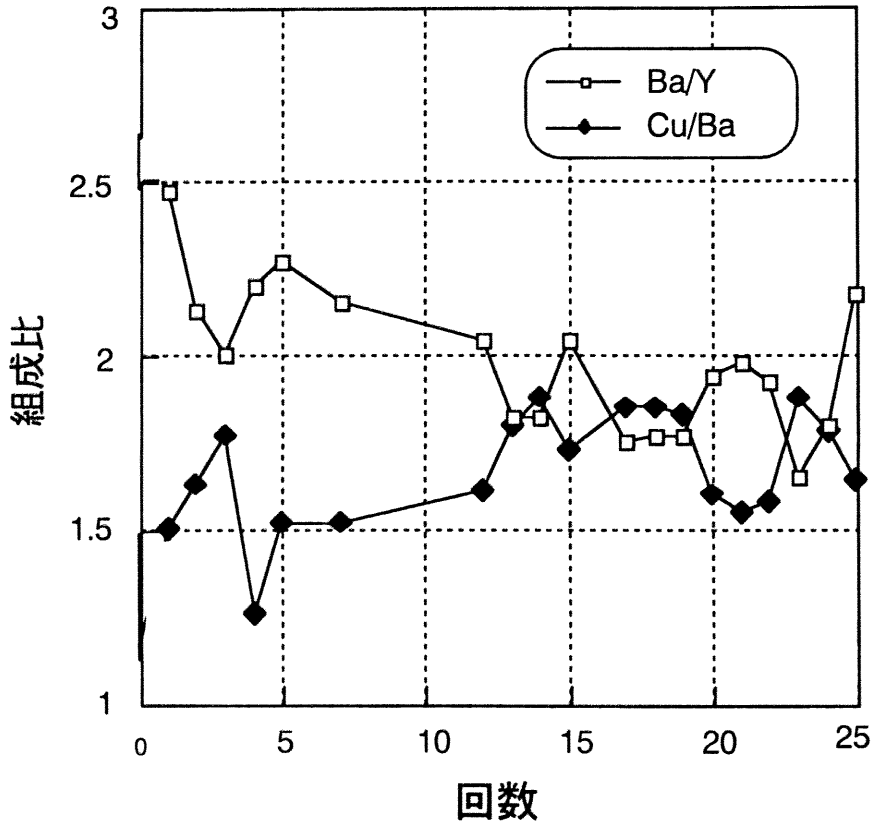


図 3-6 固体原料を用いて成膜した YBCO 薄膜の組成変化

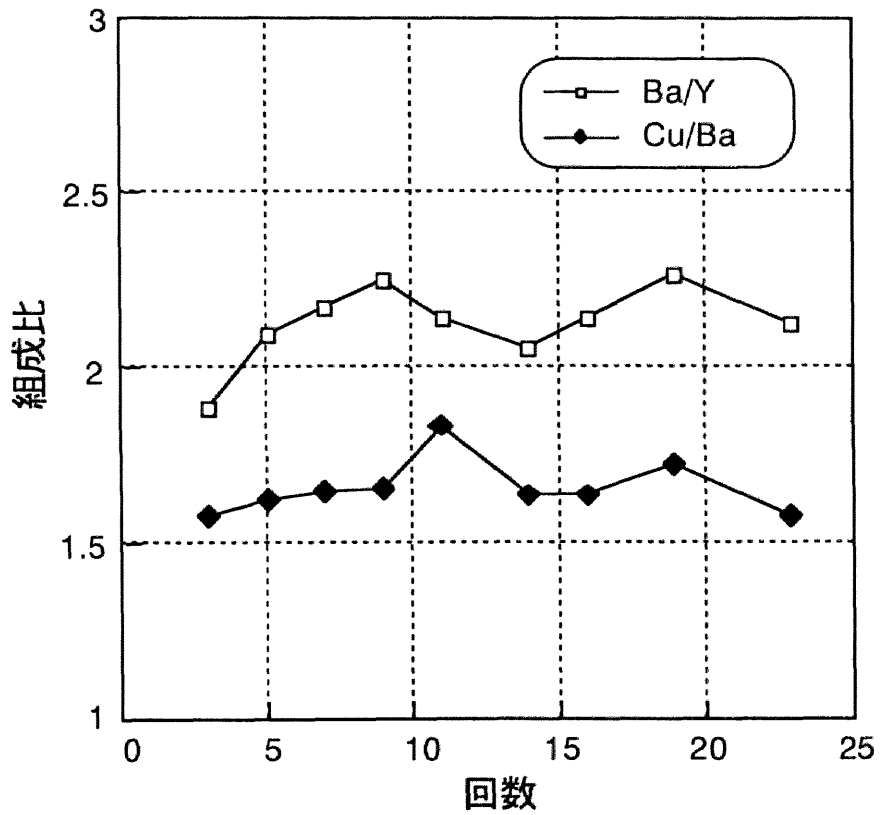


図 3-7 液体原料を用いて成膜した YBCO 薄膜の組成変化

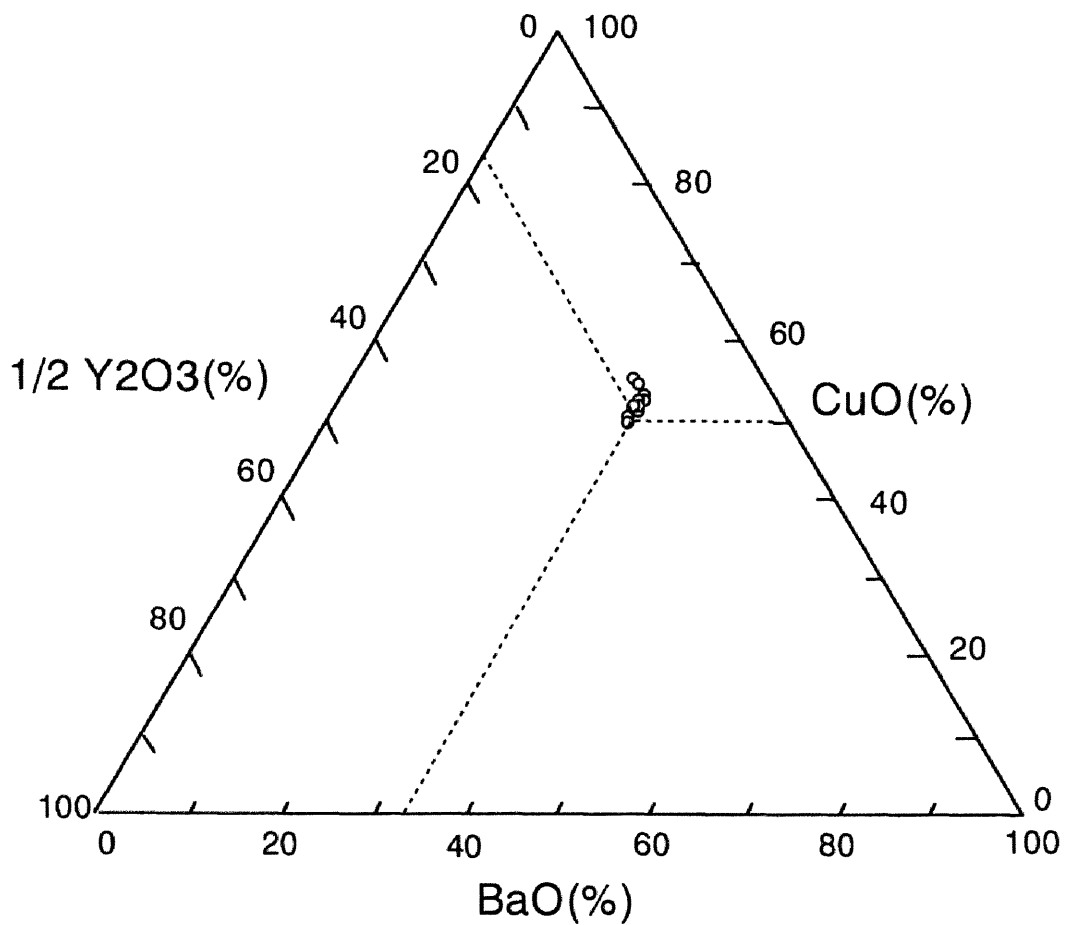


図 3-8 成膜条件を一定にして液体原料を用いて成膜した YBCO 薄膜の組成三角図

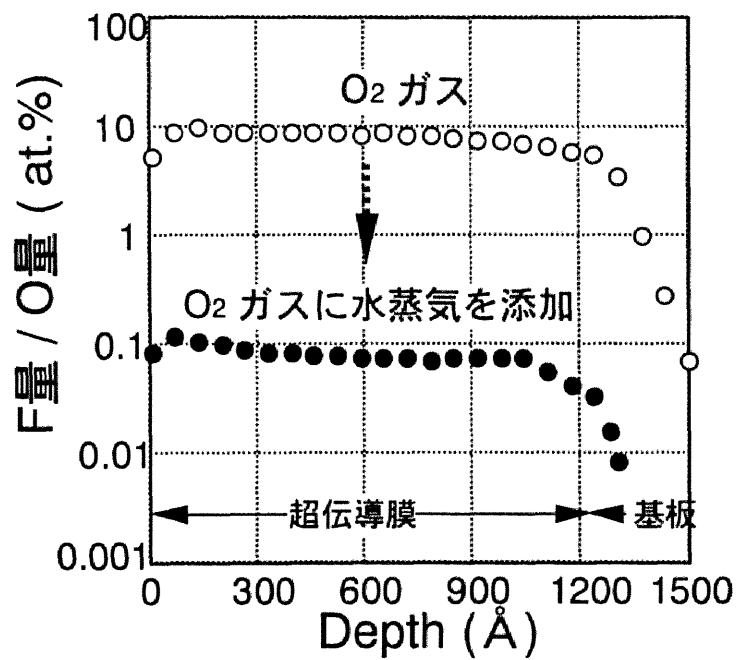


図 3-9 SIMS により測定したフッ素量の測定結果

用いた膜の組成比がばらついており、組成変動が大きいことが分かる。固体原料と液体原料を用いた時の膜の組成変動を以下の標準偏差の式(1)で比較する。

$$\text{標準偏差 } \sigma = \sqrt{\frac{n \sum X^2 - (\sum X)^2}{n^2}} \dots \dots \dots (1)$$

この(1)式において、nは実験回数、xは(Ba/Y)及び(Cu/Ba)の値を代入する。

標準偏差の結果は、固体原料を用いた場合は(Ba/Y)は0.25、(Cu/Ba)は0.21であるのに対し、液体原料を用いた場合は(Ba/Y)は0.15、(Cu/Ba)は0.09である。

図3-8は液体MO原料を用いて、成膜条件を一定にして23回繰り返して成膜した膜の組成三角図を示す。右の軸はCu、左の軸はY、下の軸はBaの組成比の関係を求めたものである。化学量論組成の交点に全ての膜組成比が集中していることが確認される。

以上より液体原料を用いることにより、従来の固体原料に比べ、組成の変動が小さくなることが実証された。

3.2.4 膜中のフッ素量

3.2.2でフッ素原子を含んだMO原料を用いて成膜しているため、H₂Oバブリングによる水蒸気の導入により、BaF相の生成を抑制してY-123構造を得ることができると述べた。YBCO系超伝導体発見当初、各元素の置換とT_cの関係の検討が為された。その中で酸素サイトにイオン半径の近いフッ素原子の置換なども検討された。超伝導膜においてはフッ素の置換はBaFの生成を起こし、超伝導堆積率の低下、電流パスの遮断などの問題が起きる。そこで、H₂Oバブリングによる水蒸気の導入を行い、フッ素原子を含んだMO原料を用いて成膜した膜中の残存フッ素量の把握を行う必要がある。

図3-9に二次イオン質量分析計(SIMS)を用いて測定した、H₂Oバブリングによる水蒸気の導入を行って作製した膜と、水蒸気導入を行わず酸素ガスのみで作製した膜の、深さ方向におけるフッ素量と酸素量の比の関係を示す。図中、白抜きはH₂Oバブリングを行わず酸素のみで成膜した膜、黒印はH₂Oバブリングを行って成膜した膜の残存量を示す。また横軸の深さは基板表面からの深さを示す。SIMS測定に用いた膜の膜厚はICPの結果から1200 Å程度と分析される。酸素のみで成膜した膜は(フッ素量/酸素量)が超伝導層部は10at%程度である。一方、H₂Oバブリングを行って成膜した膜は(フッ素量/酸素量)は0.1at%程度と、酸素

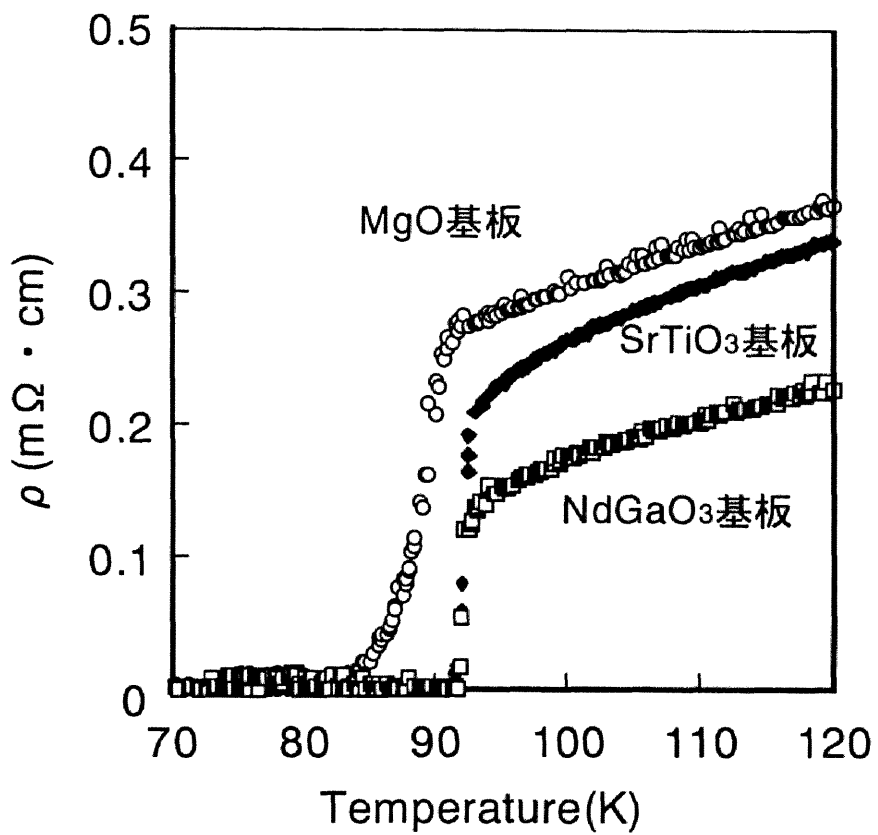


図 3-10 各種基板における YBCO 薄膜の T_c の変化

のみの膜に比べ約1/100までフッ素量が低減されていることが分かる。以上のようにフッ素原子を含むMO原料を用いて成膜を行っても、フッ素量はH₂Oバブリングを併用することにより0.1at%程度まで低減することができることが分かった。

3.3 臨界温度 T_c

本項では各種基板に成膜した膜厚1000 Å程度のYBCO膜の超伝導特性 T_c を評価する。さらに成膜条件を一定にしてMgO及びSrTiO₃基板上に成膜した時の膜の T_c の再現性について検討する。

3.3.1 基板依存性

図3-10にMgO(100)基板、SrTiO₃(100)基板及びNdGaO₃(110)基板上に成膜した膜の直流四端子法による抵抗率の温度依存性を示す。全ての基板上の膜が温度が低下するに従い、金属的な抵抗-温度曲線で遷移し、92K付近で急激な抵抗率の変化がある。その結果、抵抗率がゼロとなる T_{c_0} は、MgO基板上では83K、SrTiO₃基板上とNdGaO₃基板上の膜では90Kであることが確認される。

YBCO系超伝導体のバルク材や物理蒸着法(PVD)の T_c は90Kであるが、固体原料を用いたYBCO系MOCVD膜はMgO基板上では最高値でも85Kと低いことが報告されている。^(3,3)本研究においても、MgO基板上の膜の最高値は他のSrTiO₃基板上やNdGaO₃基板上の膜に比べ83Kと低い。その理由について、

- (1) MgO基板の潮解性
- (2) 基板とYBCO膜の格子整合性
- (3) MO原料依存性

などが推察される。

- (1)MgO基板は、SrTiO₃基板 やNdGaO₃基板に比べ、基板表面が水分に対して潮解性がある

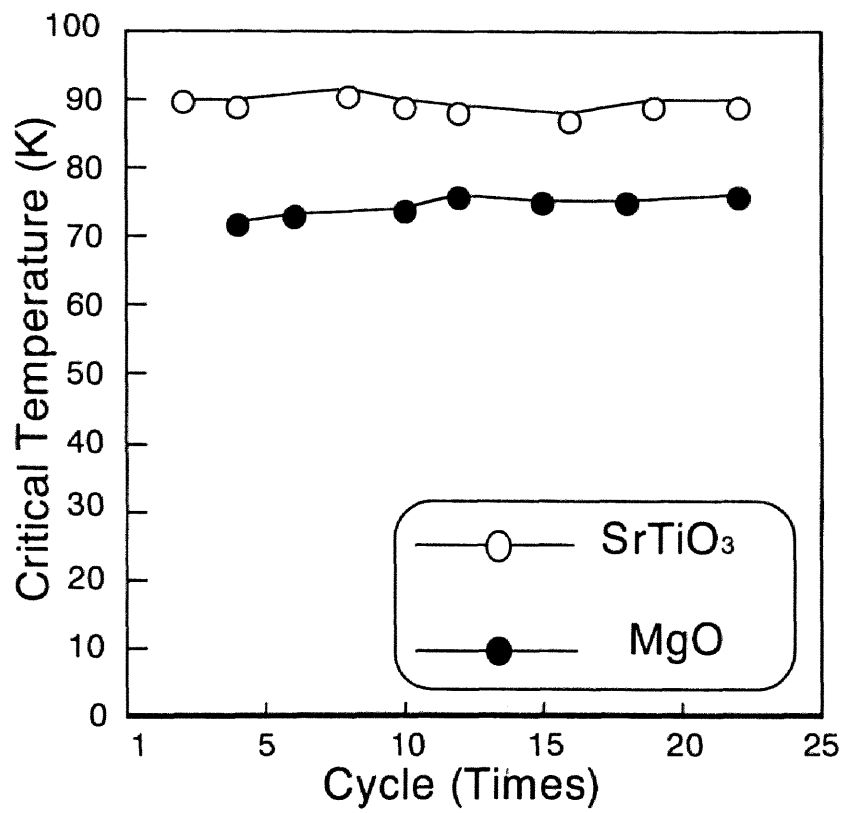


図 3-11 各種基板における T_c の再現性評価の結果

ることが知られている。フッ素原子を含むMO原料の場合、 H_2O バブリングを用い基板表面に水蒸気を吹き付けている。AFM観察から成膜開始前の O_2 導入におけるMgO基板の潮解は確認されない。しかし、MO原料、特にフッ素原子と水蒸気の反応過程における基板への影響の点では、本研究からは推察できない。固体原料を用いた時の膜の T_c などから推察すると、必ずしも水蒸気などにおけるMgO基板の潮解性がMgO基板上の膜の T_c の低い原因とは考えられない。

(2)図2-9で示したYBCO膜と基板の格子整合性の点から考察すると、MgO基板は格子ミスフィットが大きく、 $SrTiO_3$ と $NdGaO_3$ は格子ミスフィットが小さい。膜と基板のミスフィットが大きい場合、膜は格子歪みを蓄積しながらエピタキシャル成長し、膜厚増加に伴い内部緩和、結晶粒界生成、無配向(a/b 軸配向)などにより緩和する。しかし、膜厚300 Å以下の薄膜において T_c と格子歪みの関係は報告されている^(3.4)が、PVDにより作製した膜厚1000 Å程度の膜においては88K^(3.5)と、基板依存性による T_c の低下の報告例は少ない。本章においてのこれ以上の言及はできないので、第七章「Block by block法により作製したYBCO薄膜の成長メカニズム」において、CVD法における膜と基板の格子整合性を、成長速度や膜厚の観点から述べて考察する。

(3)MO原料においては、液体原料と固体原料ともMgO基板上の膜では T_c90K が得られていない。少なくとも現在検討中のMO原料においては、原料依存性はほとんど無いと推察される。

その他に、(4)基板表面での付着性やマイグレーションのような基板依存性などが考えられるが本研究からは推察の域を脱しない。現在、さらなる各種基板、成長条件などの研究データの蓄積により解明を試みている。

3.3.2 再現性評価

3.2.3「YBCO薄膜の組成変動」において、フッ素原子を含む液体原料を用いることにより、従来の固体原料に比べ組成変動を少なくするようにできることを確認した。本節では、液体原料を用いたYBCO膜の超伝導特性の再現性を評価する。

図3-11に、MgO基板及び $SrTiO_3$ 基板上に同一条件で23回連続で成膜したYBCO膜の、直流四端子で測定した T_{c0} の結果を示す。横軸に実験回数を縦軸に T_{c0} を示す。MgO基板上の

膜は T_c 約 70K で均一に、また SrTiO₃ 基板上は約 90K の特性を再現良く得ることができている。一般的に超伝導膜は水蒸気にさらしておく、 T_c の低下を引き起こす。しかし、本研究において MO 原料中のフッ素原子を除去するために行っている水蒸気の導入は、SrTiO₃ 基板上の膜においての T_c 低下のような問題は引き起こしていないことが確認される。

3.4 まとめ

フッ素原子を含む MO 原料を液体状態にして用いて膜厚 1000 Å 程度の YBCO 薄膜を作製して、その最適条件を検討し、さらに組成及び超伝導特性の再現性を評価した。

フッ素原子を膜中に拡散することを抑制するため、MOCVD 装置の O₂ ガス配管に H₂O バブリング装置を設置して、反応部に水蒸気を導入した。H₂O バブリング装置を用いない場合は、膜中の(フッ素量/酸素量)が約 10at% 存在し、組成が化学量論組成であるにも関わらず Y-123 相単一相を得ることができない。H₂O バブリング装置を用いることにより 2BaF+H₂O → 2BaO+2HF の反応により、フッ素を蒸気圧の高い HF として膜中から除去することができ、(フッ素量/酸素量)は約 0.1at% まで低減することを確認した。さらに組成の最適化により c 軸配向 Y-123 相単一膜相を得ることができた。得られた膜の超伝導特性は最高値で MgO (100) 基板、SrTiO₃(100) 基板及び NdGaO₃(110) 基板上において T_c がそれぞれ 83K、92K 及び 92K に達した。

さらに同一条件で再現性を評価した結果、従来報告されている固体原料で作製した膜に比べ、液体原料を用いることにより組成変動を小さくすることができた。その変動を標準偏差で求めた結果、固体原料の値よりも一桁小さくなることが分かった。また、得られた膜の超伝導特性 T_c の再現性は MgO 基板上では約 70K で、SrTiO₃ 基板上では約 90K と、それぞれ均一の良い膜が得られることが確認された。

SrTiO₃ や NdGaO₃ 基板の YBCO 膜と異なり、MgO 基板上では T_c 90K の膜を得るに至らなかった。基板依存性、原料依存性などの面から考察してみたが、最終的な結論を導くことができなかった。今後の大きな課題と考えている。

参考文献

- (3.1)I. M. Watson, M. P. Atwood, D. A. Cardwell and T. J. Cumberbatch : J. Mater. CHEM. 4 (1994)
p1393
- (3.2)F. H. Garzen, J. G. Berry, D. R. Brown, R. J. Sherman and I. D. Raistrick : Appl. Phys. Lett **54**
(1989) p1365
- (3.3)K. Higashiyama, T. Uchida, H. Higa, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **30**
(1991)p1209
- (3.4)例えば座間秀明:東京工業大学 平成五年度 学位論文
- (3.5)例えばL. P.Thivet, M. G. Viry, J. Padiou, A. Perrin, M. Sergent, L. A. de Vaulchier, N. Bontemps
: Physica C **244**(1995)p231

4.1 はじめに

前章ではフッ素原子を含むMO原料を用いたYBa₂Cu₃O_{7-y}(YBCO)薄膜の作製及び再現性評価について述べた。成膜中に水蒸気を混入することにより、異相であるBaF相の生成を抑制し、さらにフッ素量を1/100まで低減することができた。しかし、H₂O添加効果による、超伝導体の組織や超伝導特性に与える効果については、超伝導体発見以来多くの報告が為された。M. F. YanらはYBCOとH₂Oとを接触させた時に、試料の加水分解で異相であるY₂BaCuOx相の生成を確認している。^(4.1)組織的に分解反応が確認されていない場合でも、超伝導結合性の劣化による結晶粒界の超伝導特性の低下などが起こることが報告されている。^(4.2)

前章の結果からは、X線回折からは異相のピークは確認されず、また超伝導特性はSrTiO₃基板やNdGaO₃基板上のYBCO膜でT_c92Kと高い特性を示しており、H₂O添加効果による超伝導性の劣化は確認されない。しかし、MgO基板上の膜においては再現性評価におけるT_cは約70Kと低く、その原因の一つにMO原料の違いが挙げられる。さらにMOCVD膜におけるマイクロ波応用などのデバイス応用を念頭にいれると、H₂Oによる膜の最表面相の劣化、高い表面抵抗などはCVD法による大きな課題になると考えられる。

そこで本章ではBa-MO原料及びCu-MO原料において、フッ素原子を含まないMO原料を用いて、YBa₂Cu₃O_{7-y} 薄膜の作製及び再現性評価について検討する。

表 4-1 本章で用いた成膜条件

○基板温度	: 600-850[°C]	
○全圧	: 2.5-20[Torr]	
○キャリアガス	: Arガス	
○O ₂ ガス流量	: 10-30[sccm]	
○成膜時間	: 60[分]	
○原料流量[sccm]及び温度[°C]		
Y(DPM) ₃ ・4tBuPyNO	4.5-9.0	118-130
Ba(DPM) ₂ ・2tetraene	10-50	150-180
Cu(TMHPD) ₂	0.5-3.0	115-127

4.2 c軸配向した YBCO 薄膜の作製

4.2.1 成膜条件

表 4-1 にフッ素を含まない MO 原料を用いて、c 軸配向 YBCO 膜を作製する条件を示す。MO 原料の原料流量及び原料温度以外は、前章で述べたフッ素原子を含む MO 原料による c 軸配向膜の作製条件を継承する。Ba-MO 原料及び Cu-MO 原料の原料温度は、第二章で述べた DTA-TG による温度と蒸発量の関係より設定した。この成膜条件を用いることにより、組成が化学量論組成付近において、X 線回折パターンの(00l)ピークが強く回折される c 軸単一相を得ることができた。

4.2.2 YBCO 薄膜の組成変動

フッ素を含まない MO 原料を用いて、c 軸配向膜を得る条件を得た。そこで成膜条件を一定にして、15 回連続で YBCO 膜の作製して組成変動を検討する。図 4-1 にフッ素原子を含まない MO 原料を用いて成膜した YBCO 膜の組成変化を示す。横軸に実験回数、縦軸には組成比を示す。化学量論組成比は(Ba/Y)では 2.0、(Cu/Ba)では 1.5 である。実験回数に伴い、(Ba/Y)は 2.0 から 1.8 の間を変動しており、(Cu/Ba)は 1.5 から 1.2 に徐々に減少していることが確認される。

固体原料、フッ素原子を含む液体原料及びフッ素原子を含まない MO 原料を用いて成膜した YBCO 膜の組成変化とその標準偏差について検討する。図 4-2 に(Ba/Y)の各種 MO 原料による組成変動を示す。(Ba/Y)の組成変動においては、固体原料を用いた膜では、毎回組成分析を行い化学量論組成を目的に流量調整をしたにも関わらず、組成変動が大きいことが分かる。フッ素原子を含む MO 原料を用いた膜に比べ、フッ素を含まない MO 原料を用いた膜は、実験回数における組成変動は小さいが、実験を繰り返すに従い(Ba/Y)量が低減していることが確認される。図 4-3 に(Cu/Y)の組成変動を示す。(Cu/Y)の組成変動においては、(Ba/Y)の組成変動の場合と同様、固体原料を用いた膜の組成変動が他の液体原料に比べ大きくなっている。また、フッ素原子を含む MO 原料と含まない MO 原料を比較すると、組成変動は余り大差がないが、後者は実験回数に従い(Cu/Y)量が減少していく傾向にある。

以上述べてきた(Ba/Y)及び(Cu/Y)の組成変動について、実験回数における組成変動を標準

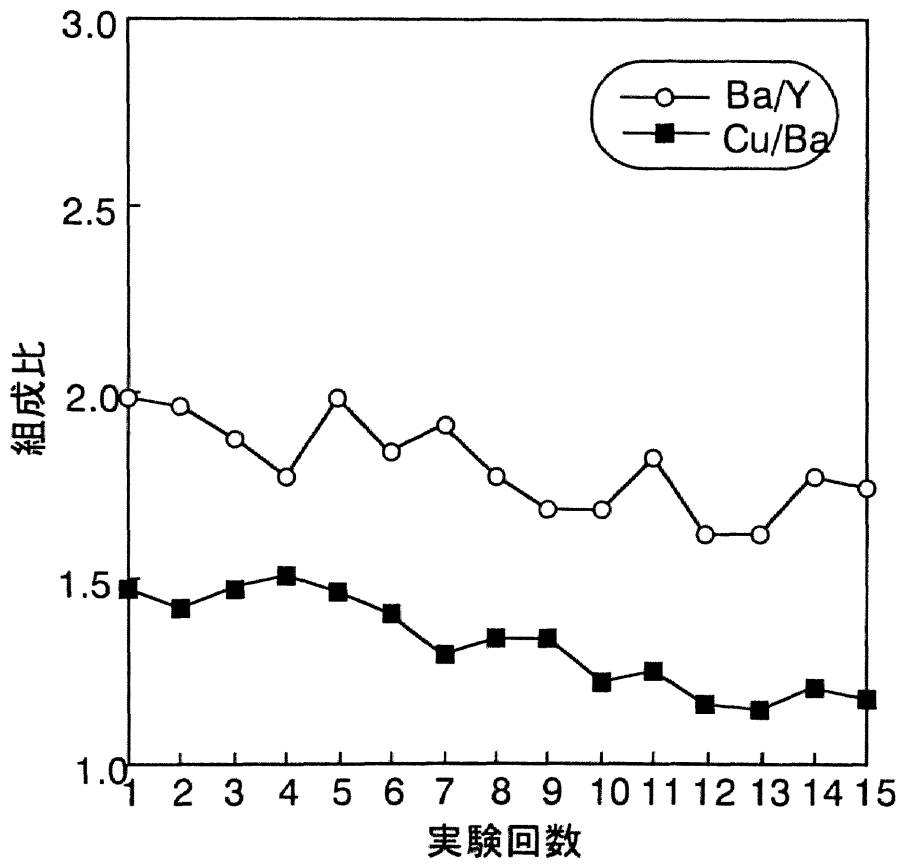


図 4-1 フッ素原子を含まないMO原料を用いて成膜した YBCO 薄膜の組成変化

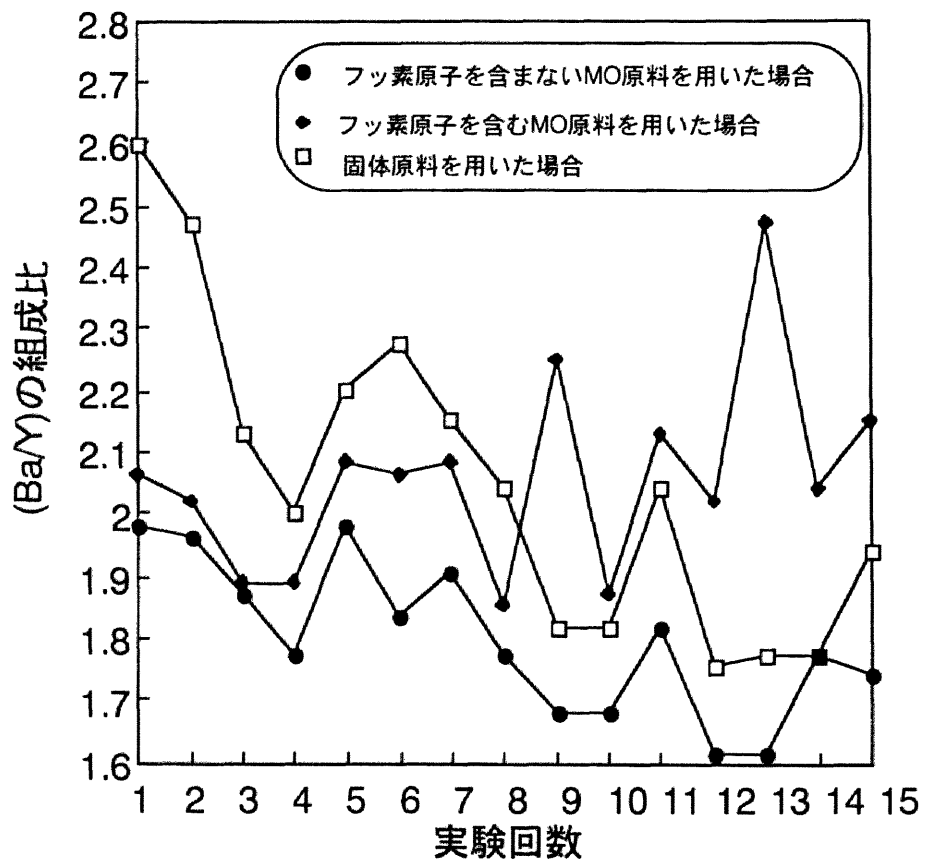


図 4-2 各種 MO 原料を用いて成膜した YBCO 薄膜の (Ba/Y)組成比の変化

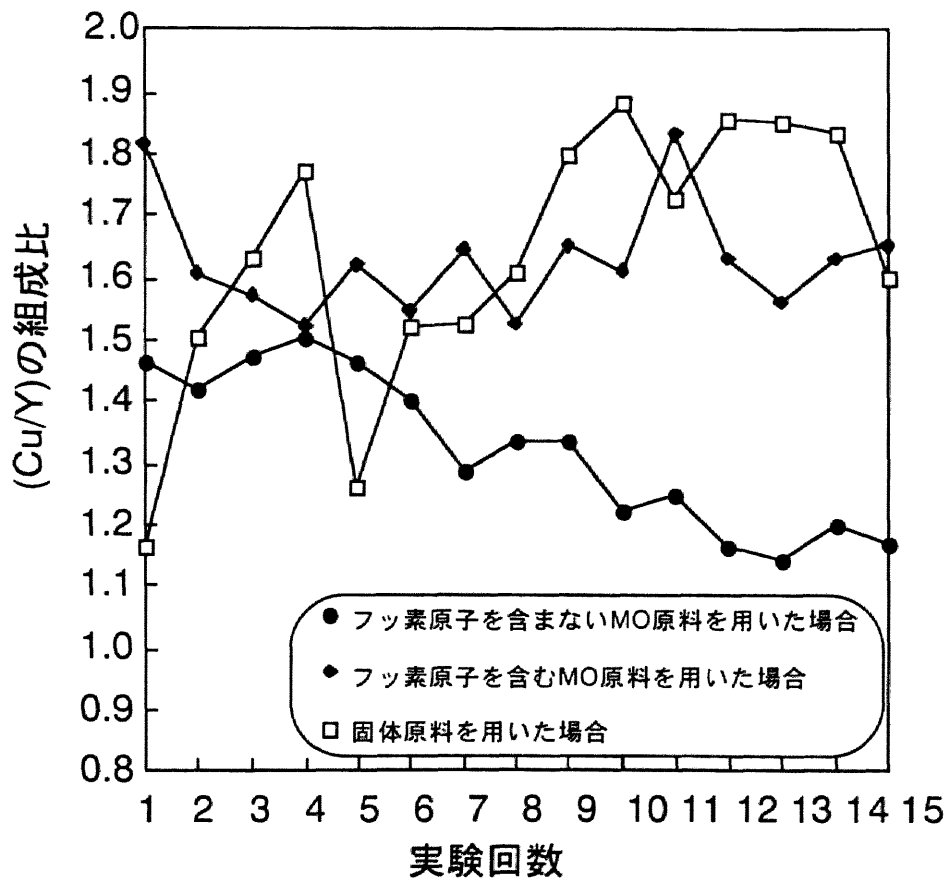


図 4-3 各種 MO 原料を用いて成膜した YBCO 薄膜の (Cu/Y)組成比の変化

偏差で比較する。(Ba/Y)量における、固体原料、フッ素原子を含む原料及びフッ素を含まない原料の標準偏差はそれぞれ $\sigma = 0.25, 0.15, 0.12$ となる。また(Cu/Y)量における各原料における標準偏差はそれぞれ $\sigma = 0.21, 0.09, 0.12$ となる。以上のことから、実験回数における組成変動の面からは、フッ素を含まないMO原料を用いた膜は、フッ素を含むMO原料を用いた場合同様、良好な再現性を得ることができると確認される。しかし、フッ素を含まないMO原料を用いた膜は、実験回数に伴い相対的にBa及びCuがYに比べ成膜されにくくなっていることが推察される。

4.3 臨界温度 T_c

本項では、フッ素を含まないMO原料を用いた膜の臨界温度 T_c を検討するとともに、フッ素を含むMO原料との相違点を考察する。

図4-4にフッ素を含まないMO原料を用いて基板温度 800°C で $\text{MgO}(100)$ 基板及び $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上に成膜した膜厚約 1000 \AA 程度のYBCO膜の抵抗の温度依存性を示す。どちらも温度の低下に伴い抵抗は低くなり、 MgO 基板上では 80K 、 SrTiO_3 基板では 91K で抵抗がゼロとなる。どちらの基板においても、図3-10で示したフッ素を含むMO原料を用いた膜の抵抗温度依存性及び T_{c0} とほぼ同じ特性を示している。これらよりフッ素を含む、含まないに関わらず、 MgO 基板に比べ SrTiO_3 基板上の膜は高い超伝導特性を示し、 90K 級の超伝導膜を作製することができる。

さらに3.3.1「基板依存性」で考察した MgO 基板上のYBCO膜の超伝導特性に関する課題について、フッ素を含まないMO原料を用いた膜も含めて考察する。前章ではMO原料中のフッ素原子、バブリングで発生した水蒸気などが MgO 基板上の膜に超伝導特性の面で影響を与えているのでは無いかと推察した。しかし、本章におけるフッ素原子を含まないMO原料を用いた MgO 基板上の膜の T_c も含めて検討すると、 MgO 基板上のYBCO膜は今回検討した三種類の各種MO原料においては大差ない。すなわち、MO原料中のフッ素原子、バブリングで発生した水蒸気などは MgO 基板上の膜の T_c と相関関係がないこととなる。以上の考察から、格子ミスフィット、基板表面での付着性やマイグレーションなどによる基板依存性が MgO 基板上の膜の T_c に影響を与えていると推察させる。

フッ素原子を含むMO原料とフッ素原子を含まないMO原料を用いた膜における組成再現性、超伝導特性の面ではほぼ同様の特性を得ることが分かった。そこで断面の組成分析、特

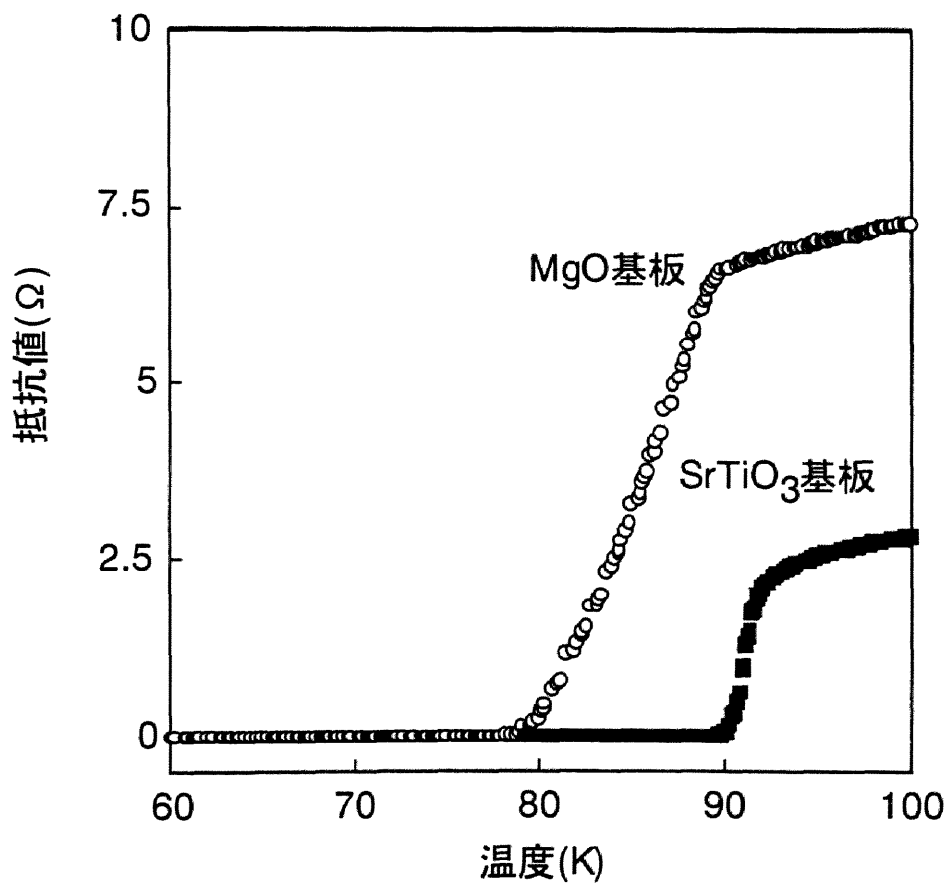


図 4-4 フッ素原子を含む MO 原料を用いて成膜した YBCO 膜の抵抗の温度依存性

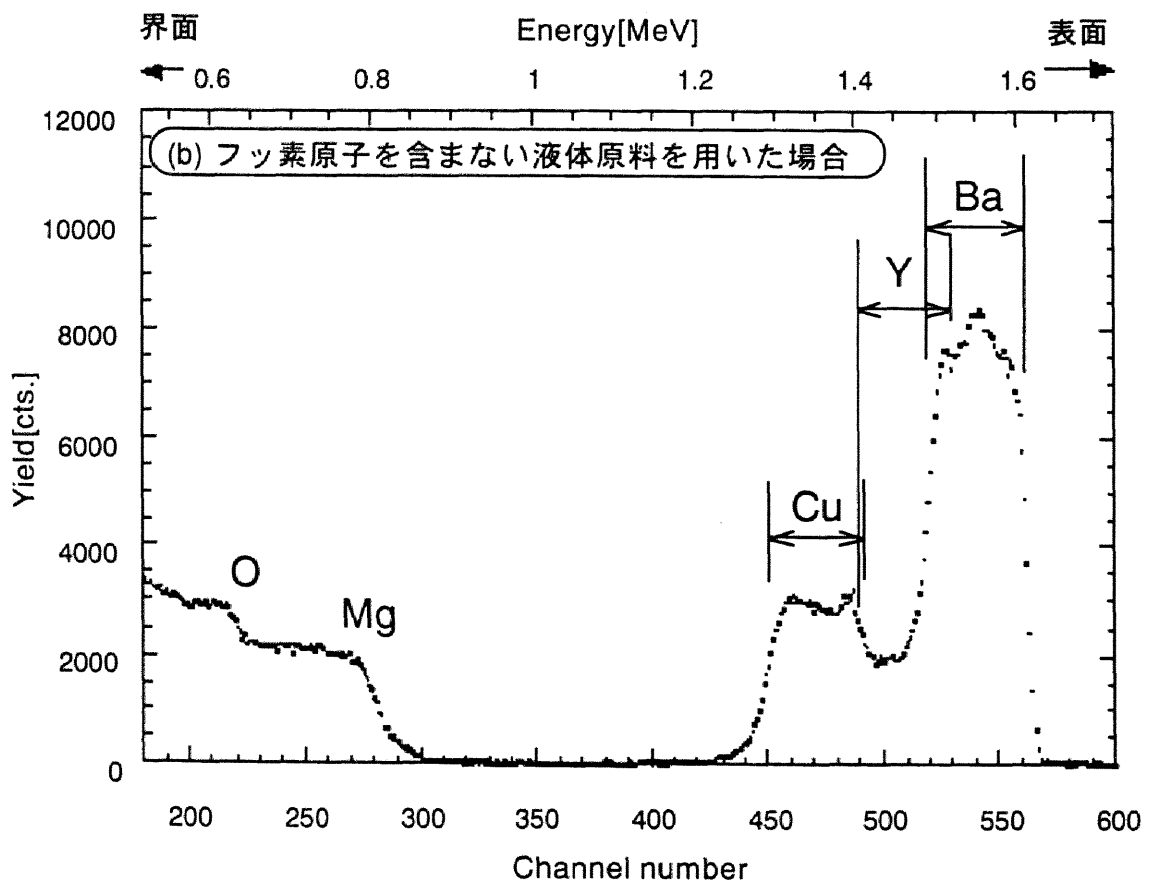
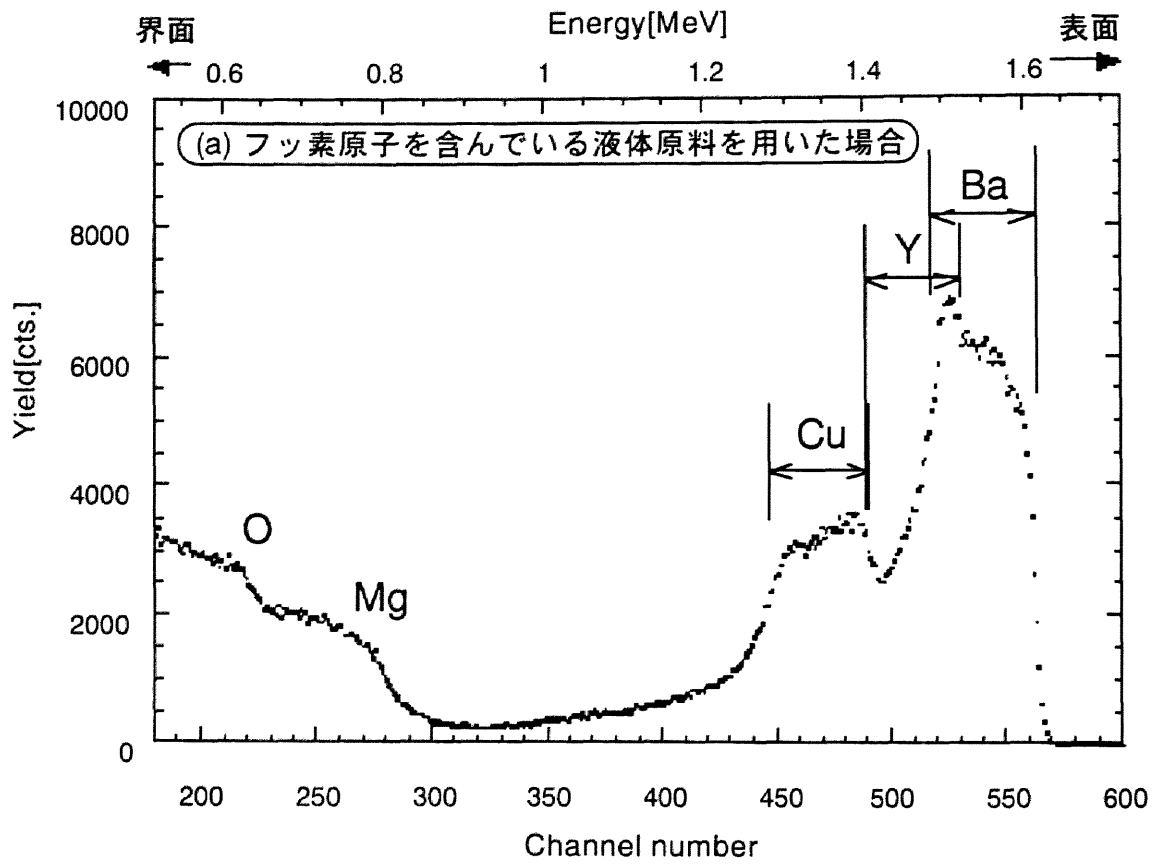


図 4-5 MO原料の異なる膜のRBS測定結果

に基板との界面拡散の面で検討する。図4-5に Rutherford Back Scattering (RBS)測定で分析した MgO 基板上に基板温度 750°C で成膜し膜厚 1200 Å の YBCO 膜の断面分析結果を示す。図 4-5(a)にフッ素原子を含むMO原料を用いた膜、(b)にフッ素原子を含まないMO原料を用いた膜の結果を示す。横軸に散乱 He 原子のエネルギー、縦軸に回折強度を示し、高エネルギー側が膜表面、低エネルギー側は界面方向である。RBS測定においては、膜中で元素によって散乱された He エネルギーからその元素を確認することができる。すなわち 1.3～1.4MeV の領域は Cu、1.4～1.5MeV は Y、1.5～1.6MeV は Ba の存在領域である。両方の膜において、Y 元素、Ba 元素、Cu 元素が化学量論組成程度存在していることが分かる。また、(a)図のみで 1.1～1.3MeV の領域の回折が確認される。これは Y 元素、Ba 元素、Cu 元素のエネルギー領域から Mg 元素エネルギー領域に拡散が進行していることを示している。図 3-9 で検討したフッ素を含む MO 原料を用いた膜において、MgO 基板にフッ素が拡散していることは確認されていない。上記で確認した拡散反応は、成膜中に導入している H₂O が Ba 元素に与える影響で進行していると推察される。以上よりフッ素原子を含む MO 原料を用いた膜に比べ、フッ素原子を含まない MO 原料を用いた膜では拡散反応が抑制されることが分かった。

4.4 YBCO 薄膜の MO 原料依存性

固体 MO 原料、フッ素原子を含む MO 原料及びフッ素原子を含まない MO 原料の各種 MO 原料の構造式、融点及び蒸発量などは第二章「2.1 MO 原料」で既に述べた。本節では、それらの MO 原料を用いた時の得られる YBCO 薄膜の違いを再現性や基板との拡散層などの観点から考察する。

(DPM)系の固体原料を用いた YBCO 膜については、組成の再現性などの点で問題点があることが分かる。一方、液体 MO 原料は組成再現性などの点からは、固体原料に比べ良好な結果を与えることが確認できた。二種類の液体 MO 原料の中でも、フッ素原子を含む MO 原料を用いた膜は、(Ba/Y)組成比や(Cu/Y)組成比の経時変化などが少なく、より再現性に優れている。しかし、フッ素原子を含む MO 原料を用いた場合の、フッ素原子を膜中から除去するための水蒸気の導入は基板と超伝導膜との界面に拡散層を形成することが確認される。一方、フッ素原子を含まない MO 原料を用いた場合は、拡散層の形成は確認されないが、Ba 原料の蒸発量が時間の経過に伴い低下してくる。後述する YBCO 薄膜の表面観察や配向制御においては二種類の液体 MO 原料を用いて考察する。しかし、Block by block 法により作製す

る YBCO 薄膜の成長メカニズムの検討においては、初期成長について検討を行うため、拡散層の生成が確認されなかったフッ素原子を含まないMO原料のみを用いて考察を行うこととする。

4.5 まとめ

フッ素原子を含まない MO 原料を用いた YBCO 膜の作製および組成の再現性評価、さらに RBS 測定によりフッ素原子を含む MO 原料を用いた膜との比較を検討した。

作製条件の最適化を行うことにより、*c*軸配向単相膜を得る条件を把握した。さらに成膜条件を一定にして組成の再現性評価を行った結果、(Ba/Y)比及び(Cu/Y)比ともに実験回数に伴い減少の傾向にあるが、各実験毎における組成変動は小さいことが確認された。

組成変動の標準偏差を求めて、固体原料、フッ素原子を含むMO原料及びフッ素原子を含まないMO原料を比較した。フッ素原子を含むMO原料、フッ素原子を含まない原料は固体原料に比べ標準偏差が小さく、組成変動の面からは液体原料の優位性を確認した。

また、超伝導特性 T_c を測定した結果、MgO 基板上に成膜した膜は $T_c 80\text{K}$ 、SrTiO₃ 基板上に成膜した膜は $T_c 90\text{K}$ の特性を示した。超伝導特性の基板依存性の面から、MO 原料の違いによる影響はない。さらに、RBS測定でフッ素を含むMO原料を用いた膜とフッ素を含まないMO原料を用いた膜の違いについて比較した。フッ素原子を含むMO原料を用いた膜には、基板と膜の間に拡散層があることが確認された。SIMS測定の結果を含めて考察すると、拡散層は成膜中に導入している H₂O により生成した層と推察された。

参考文献

(4.1)M. F. Yan et al :Appl. Phys. Lett **51** (1987) p532

(4.2)T. Nishikawa, M. Satoh, K. Asada and T. Sugano : Jpn. J. Appl. Phys **31** (1992) p1592

5.1 はじめに

デバイス応用などのone unit cell(一単位格子)の制御を可能にするためにも、さらに成膜途中の成長過程を考察するためにも表面成長を理解することは重要な課題である。しかしPVDプロセスに比べ、CVDプロセスにおいては、今まで用いられていた固体原料の供給量の変化や組成制御の面で課題があった。そのためCVDでは、PVDで多く報告されている表面成長過程の報告例が少なかった。

MOCVD法において、液体MO原料を用いたYBa₂Cu₃O_{7-y}薄膜は組成の再現性の面で、固体原料に比べ組成変動が小さくなることを述べてきた。その結果、表面形態を検討するために十分な、化学量論組成の膜を再現良く得る最適条件を把握することができるようになった。

本章では原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、フッ素原子を含むMO原料を用いた膜及びフッ素原子を含まないMO原料を用いた膜の表面成長過程を検討し、MO原料の違いによる表面形態について述べる。

5.2 フッ素原子を含むMO原料を用いたYBCO薄膜

本項では、第三章で述べたフッ素原子を含むMO原料を用いたYBCO薄膜の(i)異なる基板温度における表面AFM観察像と(ii)CVDプロセスにおける結晶表面過程について考察する。

(i) 異なる基板温度における表面観察像

図5-1に、MgO基板上に基板温度(T_s)800°Cで膜厚約1500 Å成膜した膜表面のAFM観察像を示す。EDX分析から同定されるCuOの析出物が存在しているが、表面は平坦な板状の結晶が成長していることが観察される。(DPM)系の固体原料を用いた膜の表面観察結果においても、表面にCuOが多く析出することが報告されており^(5-1,2)、表面の析出物の点では液体原料と固体原料の違いは無い。

図5-2に、図5-1で観察されたような板上のYBCO結晶の高倍率の表面観察像を示す。図5-2(a)には T_s 720°Cで成膜した膜表面像、(b)には T_s 800°Cで成膜した膜表面像を示す。図(a)、(b)ともに、表面の結晶はスパイラル模様が観察され、そのスパイラルが結晶表面にいくつ

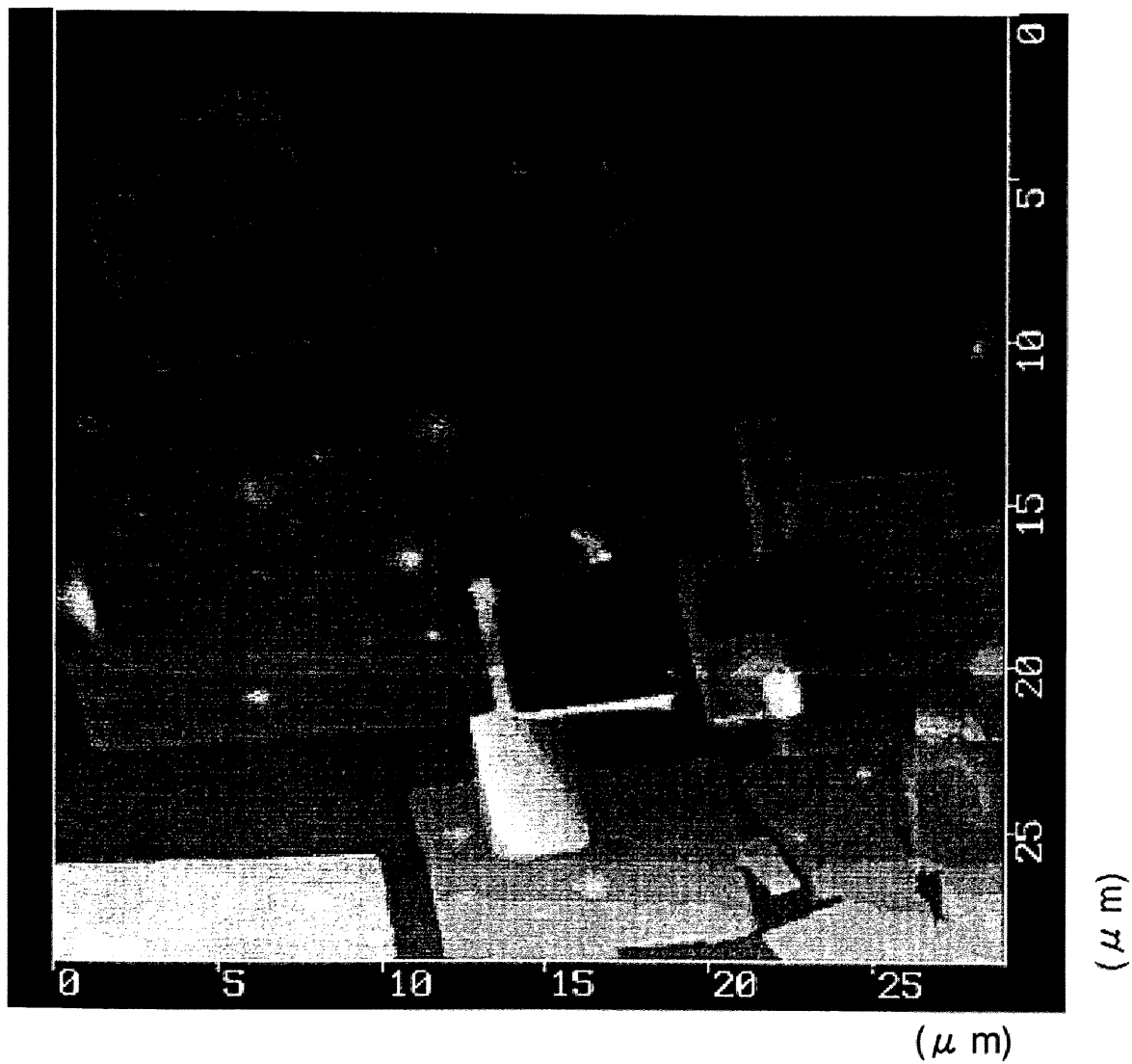


図5-1 フッ素原子を含むMO原料を用いて作製したYBCO膜のAFM観察像

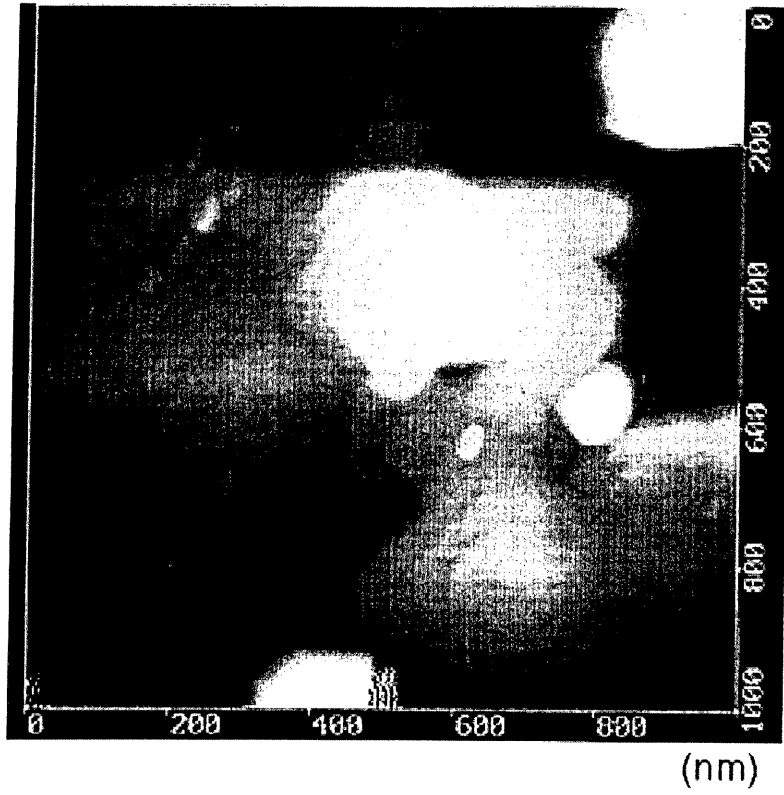
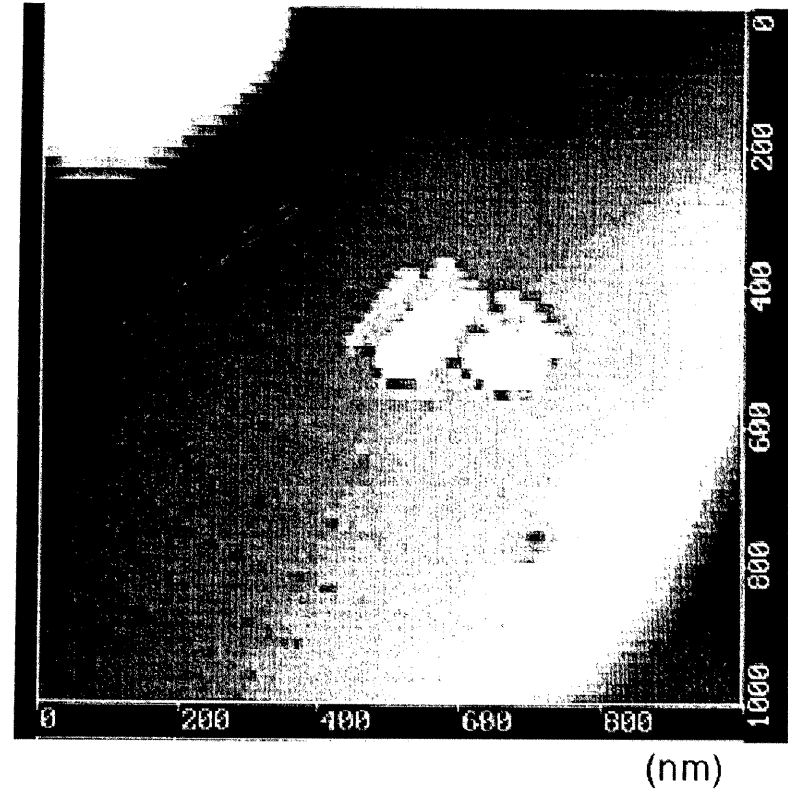
(a) $T_s 720^\circ\text{C}$ (b) $T_s 800^\circ\text{C}$

図 5-2 異なる基板温度で成膜した YBCO 膜の表面 AFM 像

も存在していることが確認される。スパイラル模様は金属結晶はもちろんのこと、イオン結晶、有機分子結晶、さらに高分子単結晶において観察されている。^(5.3-5)酸化物系超伝導体では、M. Hawley ら^(5.6)や C. Gerber ら^(5.7)により PVD プロセスを用いた YBCO 系薄膜のスパイラル模様の報告例がある。図 5-3 においてスパイラル模様の起源について述べる。スパイラル模様は、その模様を構成する一つ一つのステップの前進によって成長していくものである。現在、ステップの成長は図 5-3(a)二次元核生成と(b)らせん転位が供給元と考えられている^(5.8)。二次元核生成の場合は、表面上を二次元気体のように拡散している吸着分子集団の中で形成される二次元核のふちがステップになるものである。さらにらせん転移の場合は、結晶に含まれるらせん転位と呼ばれる線状の欠陥が結晶表面と交差した結果、幾何学にステップが生成されるものである。酸化物系超伝導膜においては、液相エピタキシャル(Liquid Phase Epitaxy; LPE)法のような数 μm 厚さの厚膜においては光学顕微鏡での観察が可能であるが^(5.9)、酸化物系超伝導薄膜でのステップやスパイラル模様は走査トンネル顕微鏡(STM)や AFM での観察例が多く報告されている。

スパイラル模様を構成するステップの階段の高さや、その一段のステップの広さ(テラス幅)を検討することは、MOCVD 膜の結晶成長を考察する上で重要である。図 5-4 に、図 5-2 (b)の AFM 観察像 ($T_s 800^\circ\text{C}$)における実線部の表面高さの測定結果を示す。階段状に形成されたステップの高さは約 12 \AA であり、そのテラス幅が約 900 \AA の広さのスパイラルが形成されていることが確認される。ステップ高さは YBCO 結晶構造の 1 unit cell (11.68 \AA) とほぼ同等の高さで成長していることが分かる。この膜の成長メカニズムは、何層ものステップが成長するバンチング^(5.10-11)ではなく、1 unit cell ごとに成長が進行するモノステップであることが確認される。

液体原料を用いることによる膜組成の安定な制御の利点を生かし、MOCVD 膜の各基板温度における成長メカニズムを検討する。図 5-5 に AFM 観察から求めた各基板温度におけるテラス幅の変化を示す。テラス幅は前述の図 5-4 のようなスパイラル模様の断面プロファイルにおける階段状に形成された 1 unit cell の高さのステップの幅から求めた。図中、テラス幅は作製した数枚の膜から観察されたスパイラル模様から求め、実線でばらつきの範囲を、またその平均値を丸で示す。基板温度が 650°C から 750°C の温度範囲ではテラス幅は約 300 \AA で、ほぼ温度に対し一定の広さである。一方、 750°C から 850°C の温度の範囲では、テラス幅は約 300 \AA から 1200 \AA へと基板温度の上昇とともに急激に広くなる傾向にある。PVD プロセスでは基板温度が 650°C から 750°C の温度範囲のテラス幅の報告は多い。特に MgO 基板

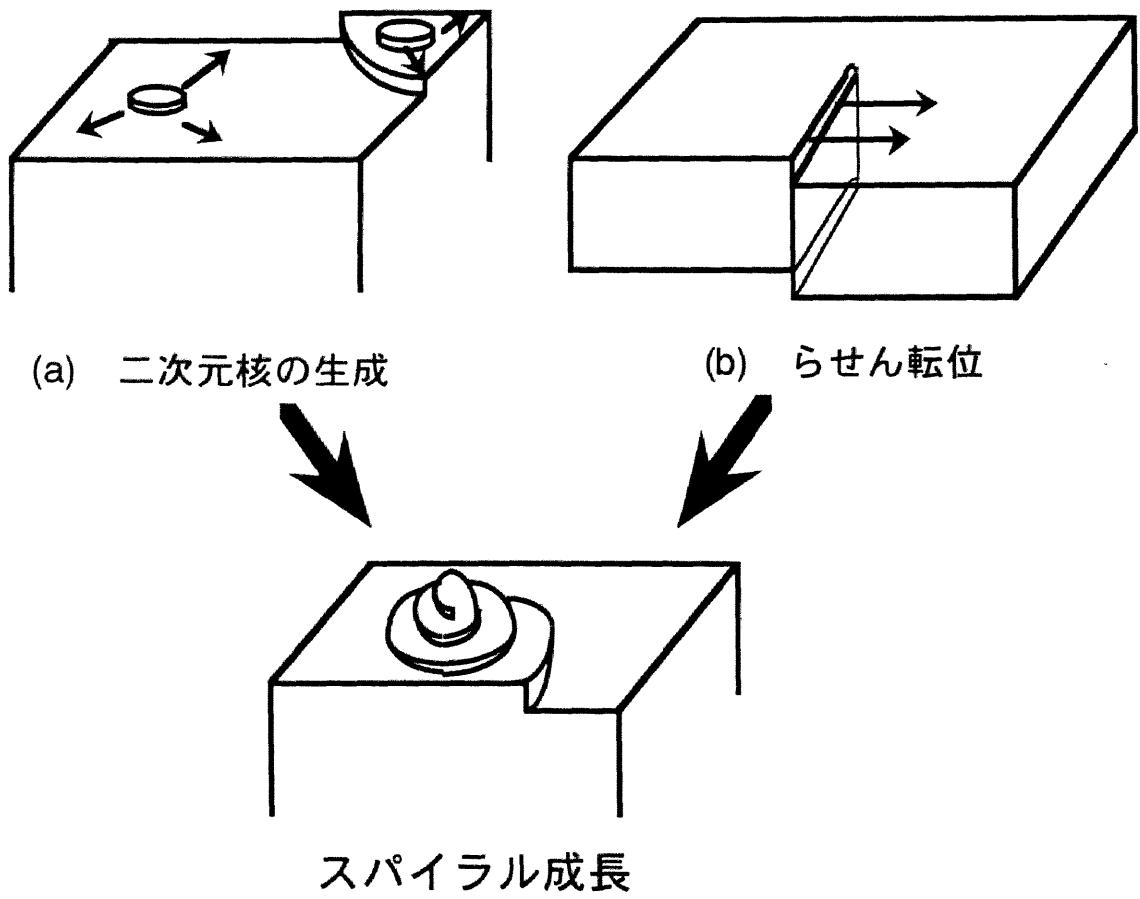


図 5-3 スパイラル成長の成長プロセス

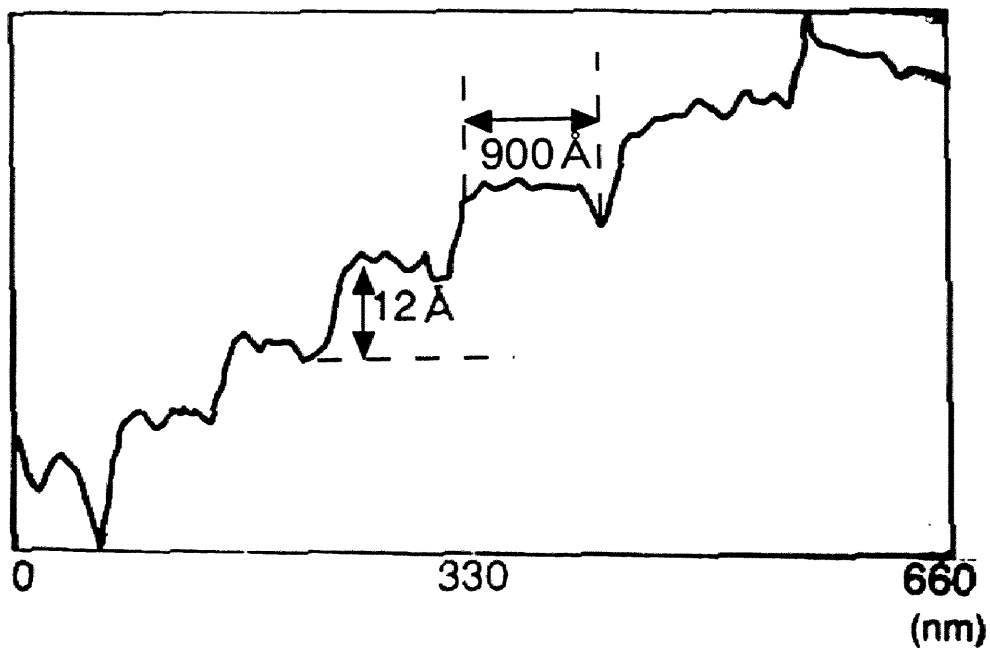


図5-4 $T_s 800^\circ\text{C}$ で成膜したYBCO膜のAFM観察像より求めた表面高さ

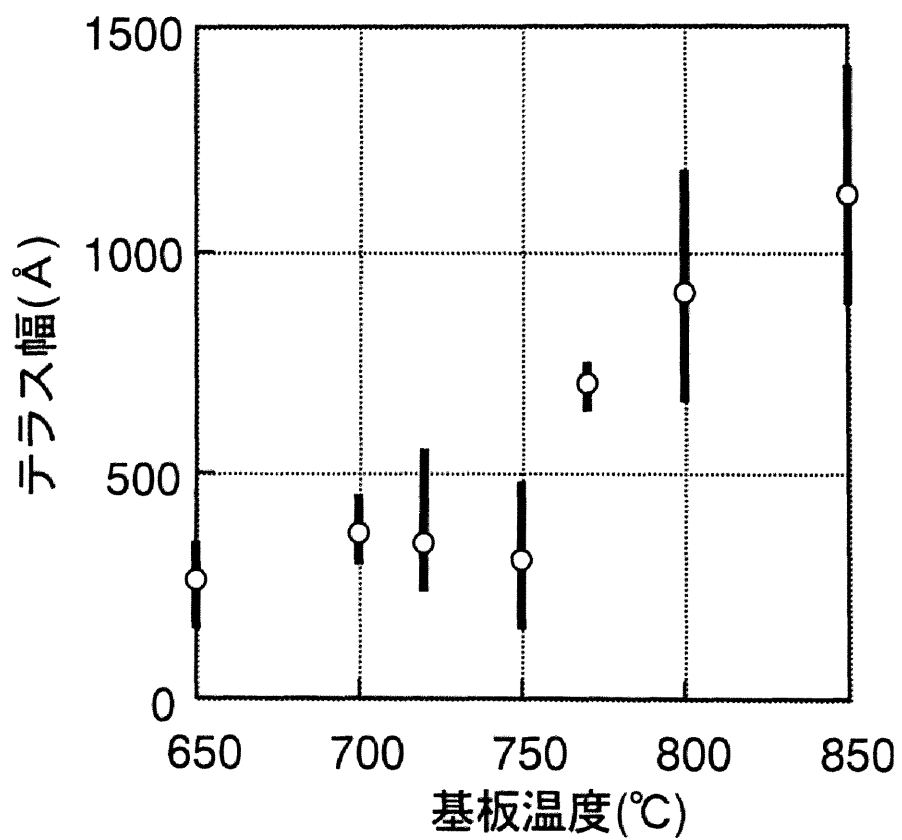


図 5-5 AFM 観察像より求めた基板温度とテラス幅の関係

及びSrTiO₃基板上にレーザ蒸着法で成膜されたYBCO膜については、多くの報告でテラス幅が議論され100~500 Åの範囲に収束している。^(5.6.5.12-14)本結果においても基板温度が750℃以下の温度範囲ではほぼ300 Åと一定値を示しており、PVDプロセスのテラス幅との違いはない。

しかし基板温度が750℃以上の温度においては、1000℃以上の成膜温度で作製するLPE法(10 μ m厚さ)のYBCO膜について5000 Å以上の広さを有するテラス幅が成長することが報告されている^(5.15,16)のみで、気相成長における報告例は少ない。そこで、成膜条件などから750℃付近の温度での成長メカニズムの違いについてさらに考察する。

(ii)CVD プロセスにおける表面成長過程

図5-6に膜組成比が化学量論組成比に近いものを得るために必要なY(○)、Ba(△)及びCu(●)のMO原料の各流量比を基板温度の関数として示す。Ts 700℃の時の、各原料流量を1としてそれぞれの原料流量を規格化したものである。なお、その際の原料温度は一定にしており、成膜実験を連続的に行った。得られた膜の組成は、図3-9に示した組成再現性の範囲内にあり、化学量論組成比に近いものが得られている。Tsの上昇に伴う原料流量比は、Ba及びCuの流量比は温度に対し一定である。しかし、Y-MO原料について言えば、750℃以下の温度では原料流量比は一定であるが、750℃以上では温度上昇に伴いY原料流量比が上昇していることが分かる。

基板温度の上昇に伴うY原料流量比変化について、CVDプロセスの素反応をもとに考察する。図5-7に半導体プロセスなどで確認されてきた、CVDプロセスにおける成長の素反応の概念図を示す。供給ガスによって運ばれてきた分子は気相拡散、気相反応を経て、基板上に吸着反応によって降り積もり、テラス上の吸着分子となる。気相中の分子がテラス上の吸着分子になるまでに吸着反応の最中で結晶表面と弾性衝突して気相に反射される可能性がある。しかし、実際は結晶表面と衝突している時間内に、その運動エネルギーの大部分は熱の形で表面へ与えてしまい、入射分子はいったんは表面に吸着分子として捕まえられる。その後、表面拡散反応を経て、結晶成長ステップの端部のキンクに取り込み拡散する。しかし、このキンクでの成長の際に、反応生成物の脱離反応とともに、飽和分子の脱離反応も起こる。このようなCVDの素反応の一過程であるキンクでの成長においては、YBCO系超伝導膜はAFMのステップ高さなどからone unit cellでの成長が起きていると考えられる。すな

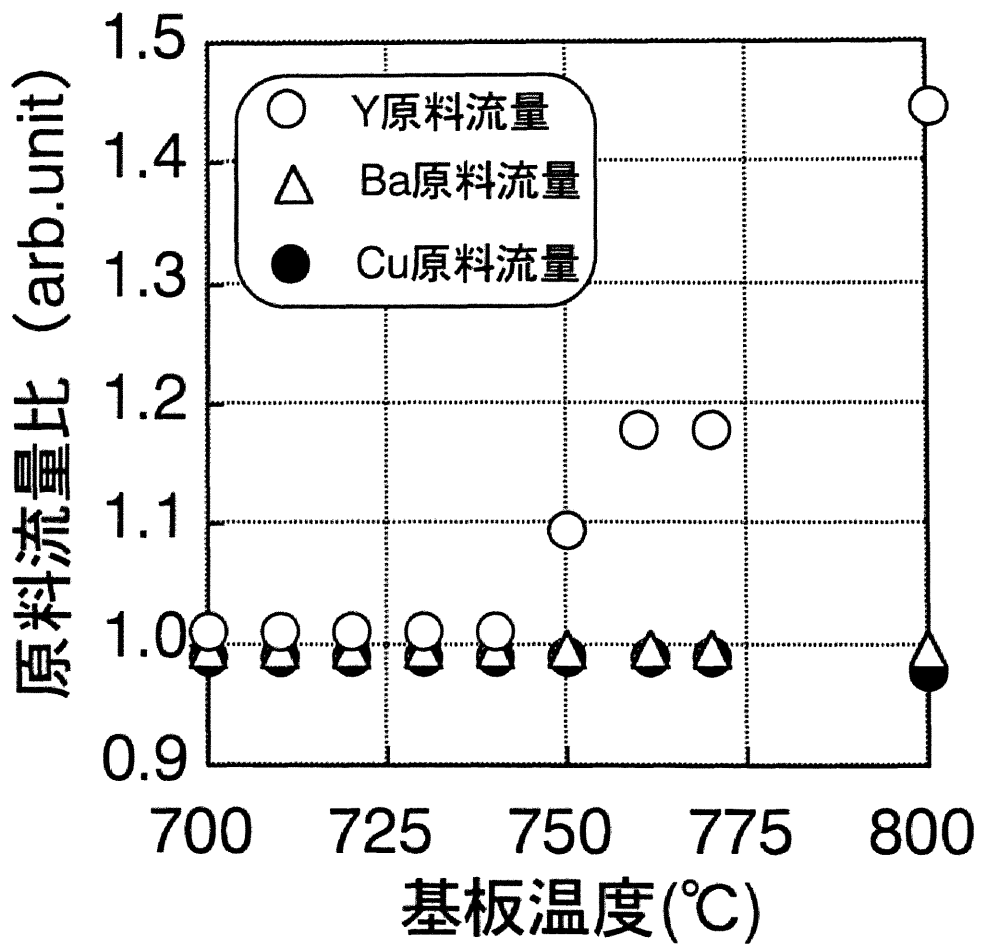
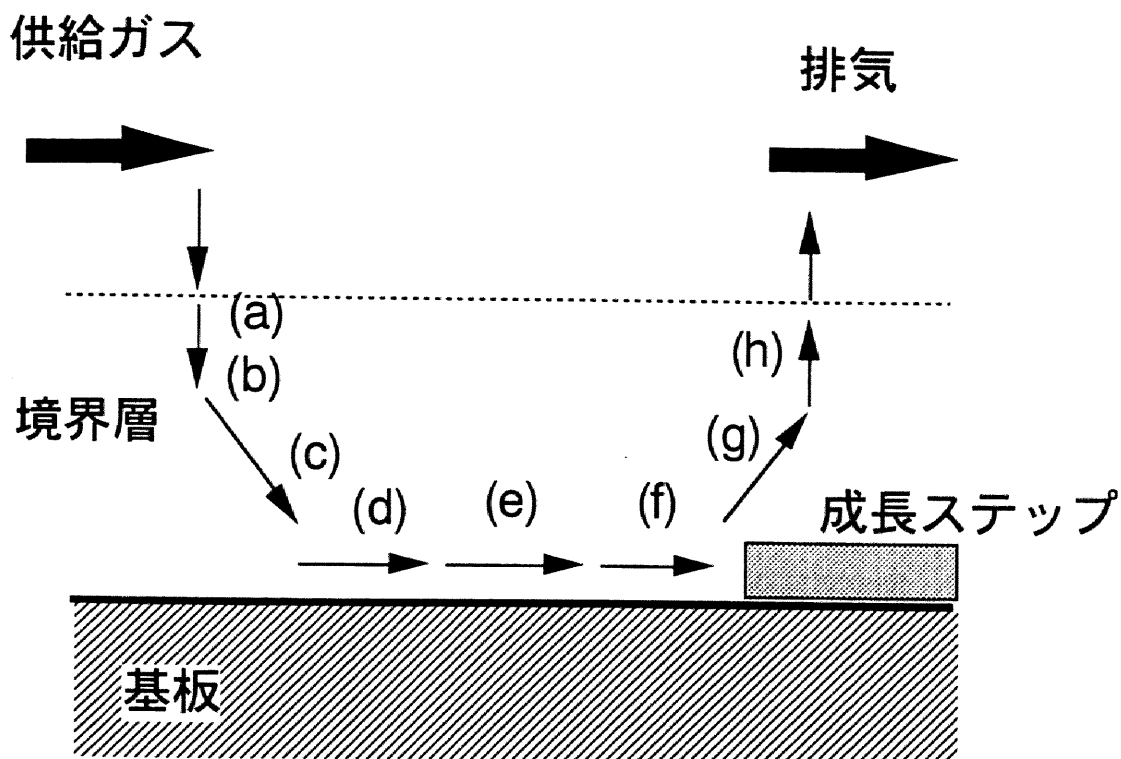


図 5-6 異なる基板温度における各原料の流量比
(700°Cにおける各原料流量比で規格化)



- (a) 気相拡散
- (b) 気相反応
- (c) 吸着反応
- (d) 表面反応
- (e) 表面拡散
- (f) 結晶格子への取り込み拡散
- (g) 反応生成物の脱離反応
- (h) 気相拡散

図 5-7 CVD プロセスにおける成長の素反応

わち、 $T_s 750^\circ\text{C}$ 以下の成長では、ステップの前進にともなう Y、Ba 及び Cu の分子の供給量間の差は無い。しかし、 $T_s 750^\circ\text{C}$ 以上においては、ステップの前進に伴い Y 分子だけを過剰に供給しなければならないことが分かる。

この現象は $T_s 750^\circ\text{C}$ において表面、特に成長に寄与する最表面ステップにおける反応の素過程が変化するために生じると推察できる。そこで図 5-8 に $T_s 750^\circ\text{C}$ 前後での YBCO 膜の表面成長の概念図を示す。 $T_s 750^\circ\text{C}$ 以下においては基板上に成長した YBCO 膜の最表面ステップに Y、Ba 及び Cu の各分子が定常状態で堆積してキンクに取り込まれ、ステップが基板面に平行に前進して表面成長する。この成長は通常の PVD や CVD 成長で考えられている気相成長である。一方 $T_s 750^\circ\text{C}$ 以上になると、図 5-6 に示すように化学量論組成の膜を得るためには、YBCO 膜の最表面ステップに Y 分子だけ過剰量必要となることが実験的に明らかになった。すなわち、最表面層に Y に比べて Ba と Cu が過剰量存在していることが考えられる。状態図などから、Y を含む Y-Ba-Cu に比べ、Ba と Cu のみでは Ba-Cu の低融点材料の生成が起きやすいことが分かる。

図 5-9 に粉末法で仮焼結(空气中 800°C 、10h)した Ba-Cu-O(○)と Ba-Cu-(O/F)(●)の DTA-TG より求めた融点を示す。測定雰囲気は、一気圧下の Ar と O_2 の混合ガスを用い、 O_2 分圧を変化させて行う。横軸に酸素分圧、縦軸は融点を示す。Ba-Cu-O について言えば $P_{\text{O}_2} 270\text{Torr}$ で 920°C ほどの融点を示すが、酸素分圧の低下に伴い融点が下がり、 $P_{\text{O}_2} 0.01\text{Torr}$ では 800°C になっていることが分かる。一方フッ素を混合させた Ba-Cu-(O/F)は Ba-Cu-O 同様の挙動を示すが、さらに融点は低下して $P_{\text{O}_2} 7\text{Torr}$ において 800°C 以下までに低下することが分かった。本研究における成膜条件 P_{O_2} は 6.0Torr である。このように CVD 成膜実験では減圧雰囲気で行っているが、DTA-TG 測定は還元雰囲気ではあるが、常圧雰囲気である。このような雰囲気圧力の違いはあり、低融点材料の Ba-Cu-O やフッ素を含んだ Ba-Cu-(O/F)が 900°C 以上の温度ではなく、 800°C 以下の温度において生成している可能性があるのではないかと推察される。

上記の Ba-Cu-O が 800°C 以下の温度で生成する事実、YBCO 成膜実験において $T_s 750^\circ\text{C}$ 以上では過剰量の Y 量が必要になること、さらに $T_s 750^\circ\text{C}$ 以上でテラス幅の急激な広がりが見られることなどから、 $T_s 750^\circ\text{C}$ 以上においては膜最表面層に極薄い液体層(疑似液体層)が存在していることが推察される。疑似液体層の概念は T. Kuroda や Y. Furukawa により、氷の結晶成長でその存在が確認された。^(5,17-18)疑似液体層を、結晶方向の異方性のない単純立方格子を用い、模式的に図 5-10 に示す。(a)には結晶の(001)格子面に沿って、結晶を切断して

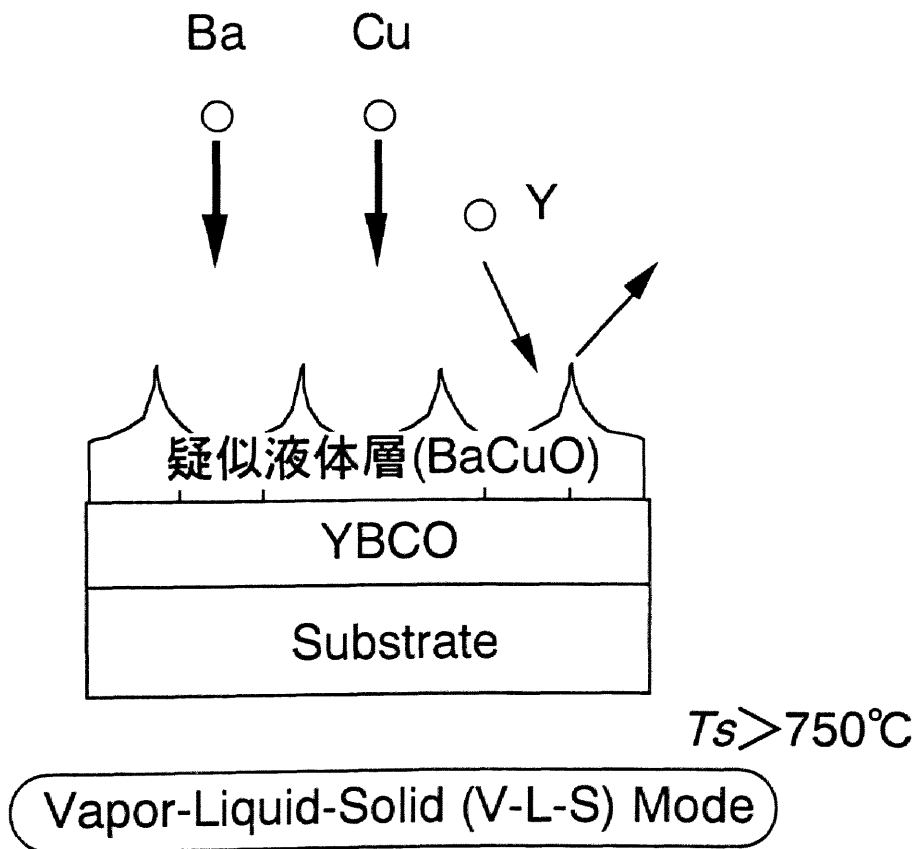
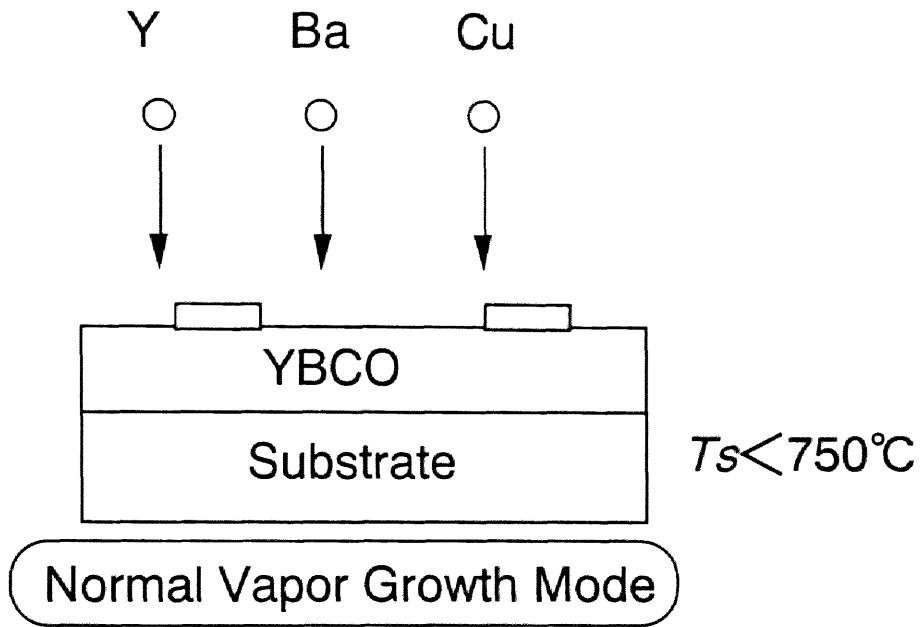


図 5-8 表面観察から考察した疑似液体層モデル

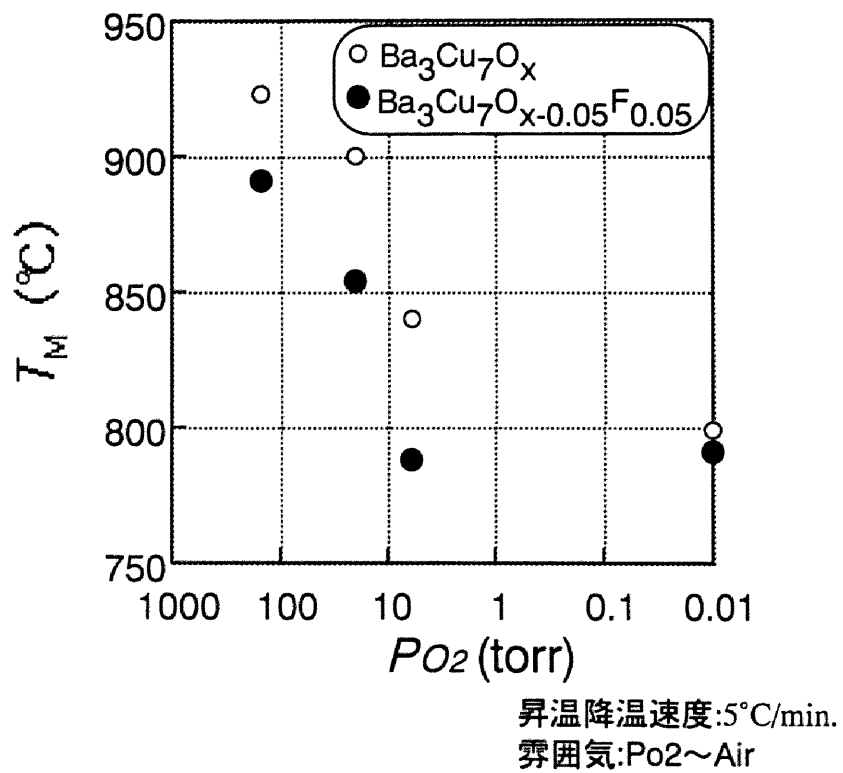


図5-9 DTA-TG より求めた Ba-Cu-O 及び Ba-Cu-(O/F)の融点

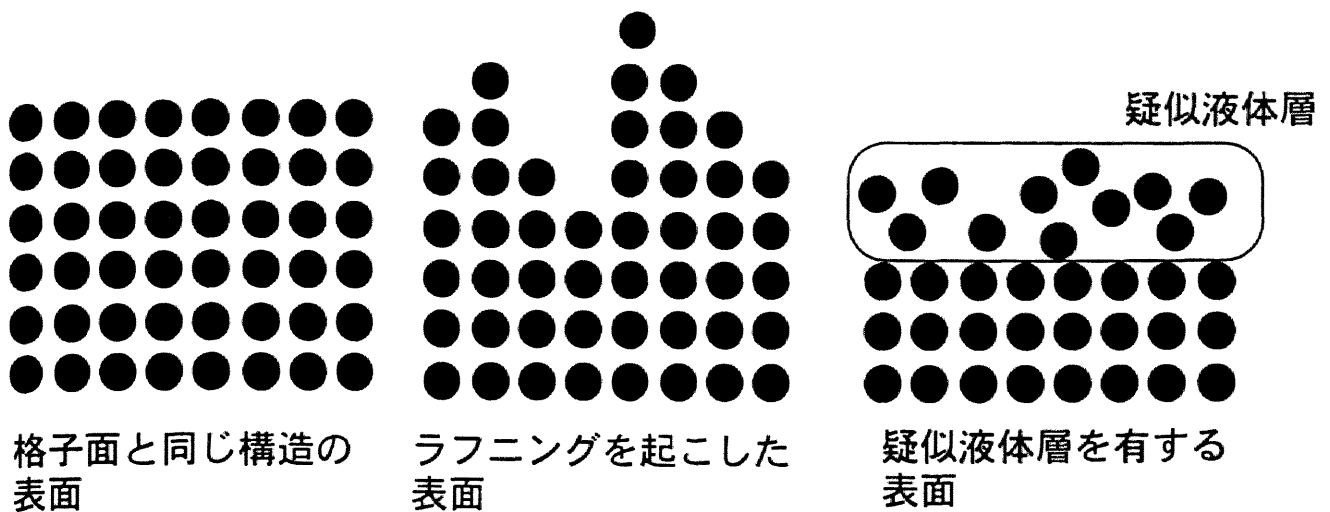


図 5-10 結晶の表面融解の特徴

作った表面を示す。この結晶の温度を上げていくと、転位温度を境にして、原子的スケールで平らな低指数の表面が、(b)のように急激に凹凸にならフニング転移^(5.19)が起きる。一方、融点に近い高温で起こる表面の構造相転移の何層かの原子が格子点を離れて(c)のような表面融解が起きる。この融解層が疑似液体層(Quasi-Liquidlayer)と言われるものである。ラフニング転移では、表面が荒れると、低指数面と高指数面との構造の差が目立たなくなって、表面自由エネルギー密度や成長速度の異方性が無くなる。一方、疑似液体層では、層と結晶の界面が荒れない限り、それらの異方性は維持される。超伝導膜は T_s 750°C以上での結晶成長過程で膜の異方性を維持している点などからも疑似液体層の概念に一致する。

以上述べてきたことから推察して、YBCO 膜の成長は、 T_s 750°C以上では基板上の固相(Solid)のYBCOと気相(Vapor)の各分子とともにBa-Cu-Oと推察される液相(Liquid)の三相が混在した成長が進行している Vapor-Liquid-Solid(VLS)成長^(5.20)と考えられる。

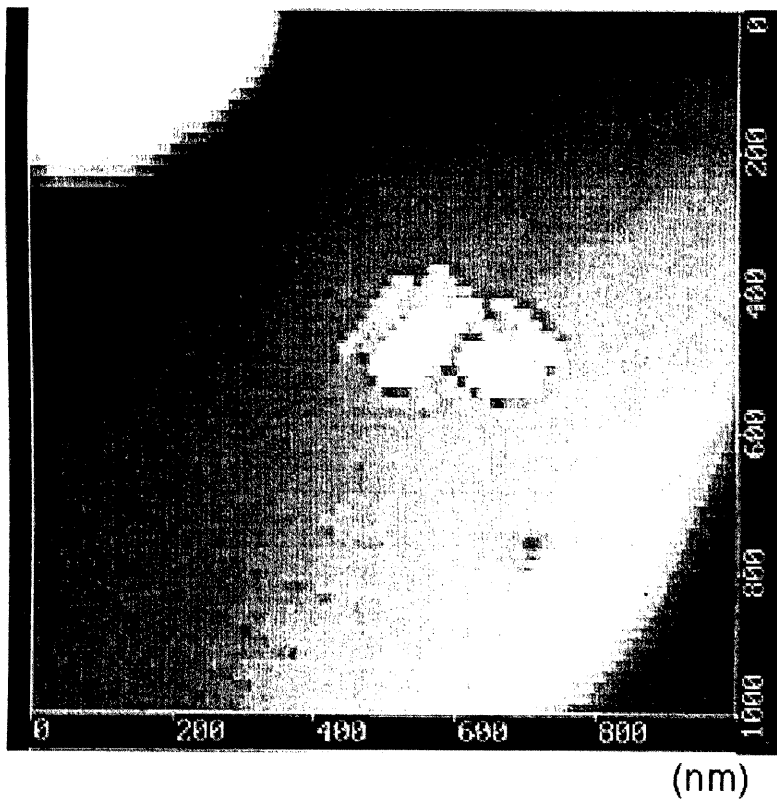
5.3 異なるMO原料を用いたYBCO薄膜の表面の違い

本節では、フッ素原子を含むMO原料とフッ素原子を含まないMO原料の二種類のMO原料を用いて作製したYBCO膜の表面形態の違い、さらにCVD膜の成長過程について検討する。

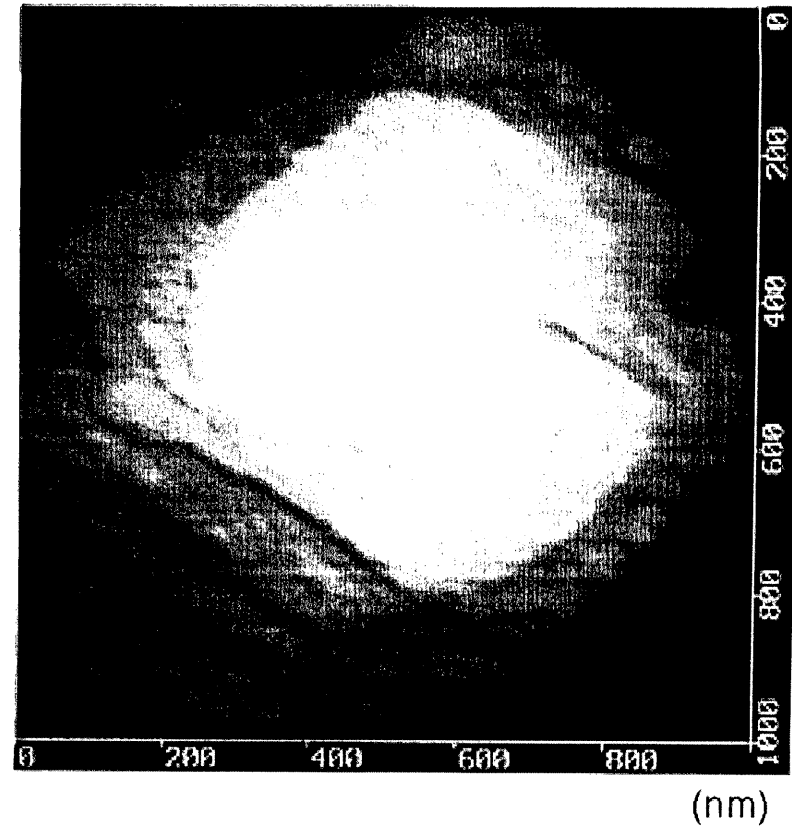
図5-11に異なるMO原料によって作製したYBCO膜のAFM観察像を示す。(a)はフッ素原子を含むMO原料を用いた膜、(b)はフッ素原子を含まないMO原料を用いた膜であり、両者ともに T_s 800°Cで膜厚1500Å程度成膜したものである。どちらの膜表面形態もスパイラルステップが観察されることが確認される。また、そのスパイラルステップの高さは、断面プロファイルから、YBCO膜のone unit cellと同じ高さの12Å程度であることが確認されている。表面形態は、フッ素原子を含むMO原料を用いた膜は円弧を描くような等方的な結晶形態をしている。一方、フッ素原子を含まないMO原料を用いた膜では正方形の角を取ったような異方的なステップが成長していることが観察される。

図5-12に結晶表面に形成されたテラス上の様子を示す。テラスとテラスの間にはステップがあり、さらにステップには結晶相に分子を取り込むキंकが存在している。スパイラル成長が等方的な形になるか、異方的な形になるかは、結晶学的にはステップのキंक密度で決まることが知られている。キंकだけでできているようなステップでは、ラフな固液界面での成長と同じように、ステップが、結晶面内の異方性に支配されずに、あらゆる方向に等しい速度で前進するので、等方性のある円形のスパイラル模様となる。一方、ステップのキंक密度が低い場合は、結晶学的異方性に支配されて、方向によって異なるステップの前進速度で進み、スパイラル模様は異方性を持った形状を有する。ラフな界面の場合、気相で運ばれた成長単位(one unit cell)は、図5-12のA部のような結晶のキंकで六面中三面で結合して強い結合力で結晶に組み込まれる。しかし、スムーズな界面の場合、成長単位は図5-12のB部のような、結晶と一面でしか結びつけないため、再び気相中に帰るか、テラス上をさまようか、などの動きをして、成長には寄与しない。MO原料の違いによるスパイラル模様、YBCO膜の成長過程の違いを考察する上で、界面の状態を把握していくことは重要である。

表面成長に大きく関与する界面の状態は、同じYBCO膜においても、成長温度や過飽和度によって大きく変化する。過飽和度とは結晶成長における駆動力のことである。図5-13において、融液成長の場合の過飽和度と自由エネルギー(free energy)、結晶相の関係を示す。横軸に成長温度、縦軸にGibbs free energyをとり、融液化エネルギーポテンシャル(melt)と結



(a) フッ素原子を含んだ MO 原料



(b) フッ素原子を含まない MO 原料

図5-11 異なるMO原料を用いて成膜した膜のAFM観察像

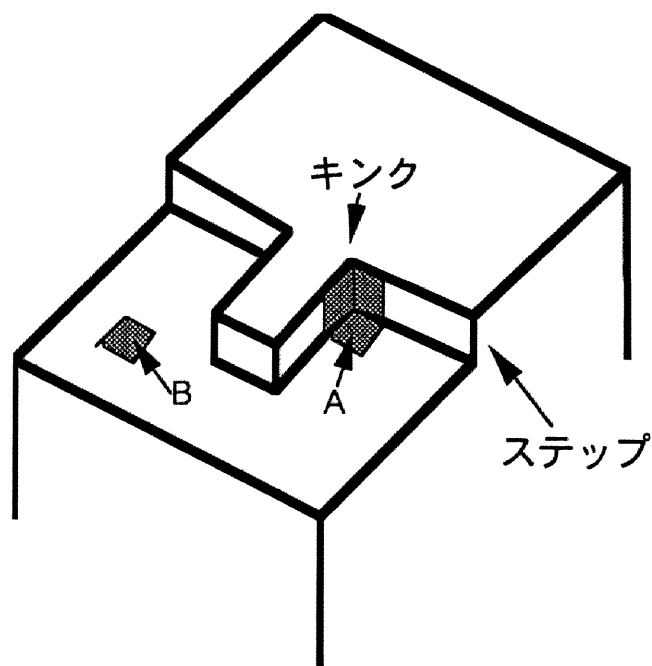


図 5-12 テラス上のキンク及びステップの様子

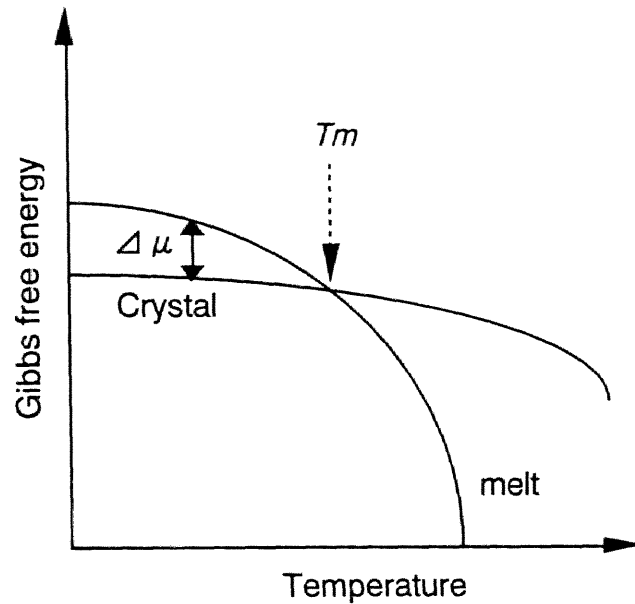


図 5-13 成長温度と結晶相の関係

晶化エネルギーポテンシャル(crystal)の曲線を示す。成長温度が低い場合は、crystal 曲線の方が、melt 曲線よりもエネルギーが低く安定に存在する。一方、成長温度の上昇と共に melt 曲線の自由エネルギーは低下して、融点(T_m)で melt 曲線と crystal 曲線は一致する。その後、melt 曲線の方がエネルギーが低いため、材料は液体状態で安定化する。自由エネルギーは相の体積、構成粒子数に比例する。粒子が相転移を起こして、液体相から結晶相へ、あるいは逆に結晶相から液体相への変化する場合、その変化は化学ポテンシャル μ で論じることができる。結晶相及び液体相の化学ポテンシャルは、それぞれ μ^c 及び μ^l で表わされ、それらの大小関係が融液と結晶の間の相転移の向きを決め、それらの差 $\Delta\mu$ が相転移を起こさせる駆動力の大きさを表す。

融液成長では、上述したような化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ は過冷却度 ΔT とともに大きくなり、

$$\Delta\mu = L \Delta T / T_m$$

の値が有限の値のもとで成長が進行する。但し ΔT は

$$\Delta T = T_m - T$$

で表され、 T_m は融点、 L は融解の潜熱である。また、この場合結晶を取り囲む環境相が結晶と同程度の密度を持った濃厚環境相である。一方、氷の蒸発などのように蒸気相から結晶化する気相成長では、 $\Delta\mu$ の定義が異なる。すなわち、蒸気と結晶の化学ポテンシャルの差

$\Delta\mu$ は、蒸気圧で変化して、

$$\sigma = \frac{P - P_e}{P_e}$$

で表わされる過飽和度 σ と次式のような比例関係にあり

$$\Delta\mu = kT \log_e(1 + \sigma) \doteq kT\sigma \quad (\sigma \ll 1)$$

駆動力は過飽和度の値に伴い変化する。ただし P は実際の蒸気圧、 P_e は平衡蒸気圧である。また、融液成長と異なり、結晶をとりまく環境は稀薄環境相である。

表面成長を考察する中で、成長温度を、基板温度として相対的に比較することができる。しかし、これまでの実験データから、キンク付近での成長が気相成長、または融液成長であるかは、定義することが難しい。さらに前項で述べた述べたVLS成長を考察に加味すれば、さらにその成長過程は複雑になる。そこで本章ではこれまでのデータから、主に過飽和度の定義を本研究で作製した膜の相対的評価において考察する。

表面形状は、等方的や異方的な形状となるが、それは基板温度や過飽和度に大きく依存する。図5-11においても、MO原料の異なる膜表面形状を、等方的、異方的といった二種類の表現方法でしか、言い表せなかった。

Jackson は表面形状の表現を α 値という新しい概念で表現した。^(5.21) α 値は、

$$\alpha = \xi \frac{L}{kT_M}$$

で規定された。この式で、 ξ は界面の方位の係数で、1よりも小さな値、 L は物質の潜熱、 k はボルツマン定数、 T_M は物質の融点である。この α 値に応じてどのような変化がみられるかを示したのが"Jacksonの α "である。その結果、 α 値によってラフな界面($\alpha \leq 2$)と、スムーズな界面($\alpha \geq 3$)の二種類に判別する事ができることを明らかにした。

しかし、Jacksonの α のような融点 T_M で成長する結晶はなく、また融液成長以外の成長では環境相との相互作用エネルギーが無視できない、などの問題点が指摘された。そこでBennemaらによって α 値の定義が一般化された。^(5.22)まず、固相と液相との相互作用を考慮にいれない、単純な気相成長の場合は、

$$\alpha = -\frac{2\Phi_{ss}}{kT_G}$$

で、表すことができる。ただし Φ_{ss} は結晶中の隣接単位相互の間の結合エネルギーを示し、 T_G は成長時の温度を表す。また、固相、液相間の相互作用エネルギー Φ_{sf} や液相中での液相相互間の相互作用エネルギー Φ_{ff} なども取り込んで α 値を定義すると、

$$\alpha = \frac{4\{\Phi_{sf} - (\Phi_{ss} + \Phi_{ff})/2\}}{kT_G}$$

で表せられ、"Jacksonの α "に比べ一般化された α 値が定義された。ここで用いた相互作用

エネルギー ϕ は、結晶相、界面及び環境相の間における一つの分子の付着、脱離に伴うエネルギーの利得、損失を記述したものである。 ϕ_{ss} は物質によって異なり、 α は物質によって違う。結合力の強い物質ほど、 α が大きくなる。一般的には、気相成長と融液成長を比較すると、融液成長では ϕ_{sf} 、 ϕ_{ff} の項からの寄与がきき、 α 値は小さくなる。同じ成長温度では、融液成長の方が α が小さく、ラフな界面をとりやすいこととなる。そこで、温度の項と ϕ_{sf} 、 ϕ_{ff} の項からの寄与が、実際の成長時の α 値をきめることになる。

このような α 値の定義により、結晶成長の研究がコンピューター・シミュレーションを用いて盛んに報告された。^(5.23-24) 基本的には、シミュレーション結果と Jackson の α の結果は同様な傾向を示し、 α 値の増加に伴いラフな界面からスムーズな界面へと変化して、ステップは結晶学的異方性に影響されずにスパイラル模様は円形になることが示された。^(5.23) H. Muller-Krumbhaar らにより報告された α 値とスパイラル模様のシミュレーション結果においては、 $\alpha < 6$ では円形に、 α が大きくなるにつれて外側の円から角張ってきて、 $\alpha > 25$ では四角形の模様になることが示された。^(5.24) この α 値を図5-11に示した(a)フッ素原子を含んだMO原料を用いた膜と(b)フッ素原子を含まない膜の表面形態にフィッティングさせると、(a)は $\alpha \sim 6$ と(b)は $\alpha \sim 15$ といった α 値を求めることができる。

さらに基板温度、MO原料の違いによる表面形態の違いを検討する。図5-14では、フッ素原子を含んだMO原料を用いた膜について、(a)AFM観察像から求めたテラス幅の基板温度依存性、(b) α 値の基板温度依存性を示す。また、図5-15にフッ素原子を含まないMO原料を用いた膜について、(a)AFM観察像から求めたテラス幅の基板温度依存性、(b) α 値の基板温度依存性を示す。どちらの結果においてもテラス幅の基板温度依存性の結果は、 T_s が 750°C 以下の時はテラス幅は約 300 \AA と一定であるが、基板温度が 750°C 以上になると急激なテラス幅の増加が確認される。MO原料の違いにおける基板温度の違いによるテラス幅の変化からは大きな違いは確認されない。一方、MO原料の違いにおける α 値の基板温度依存性の点では、フッ素原子を含むMO原料を用いた膜では、基板温度が 720°C 以下の温度領域では α は20前後の大きな値を示すが、基板温度の上昇に伴い α は小さくなり、 750°C 以上では6前後の値で一定となる。フッ素原子を含まないMO原料を用いた膜では、基板温度が 700°C の時の $\alpha \sim 30$ から 850°C の時の $\alpha \sim 6$ まで徐々に α が小さくなる傾向を示すことが分かる。以上のように、MO原料の違いにより α 値の基板温度依存性の変化は異なることが確認され、膜表面成長過程が異なることが推察される。

今までは表面成長の形態を α 値をもとにして考察してきたが、その考察には、過飽和度の

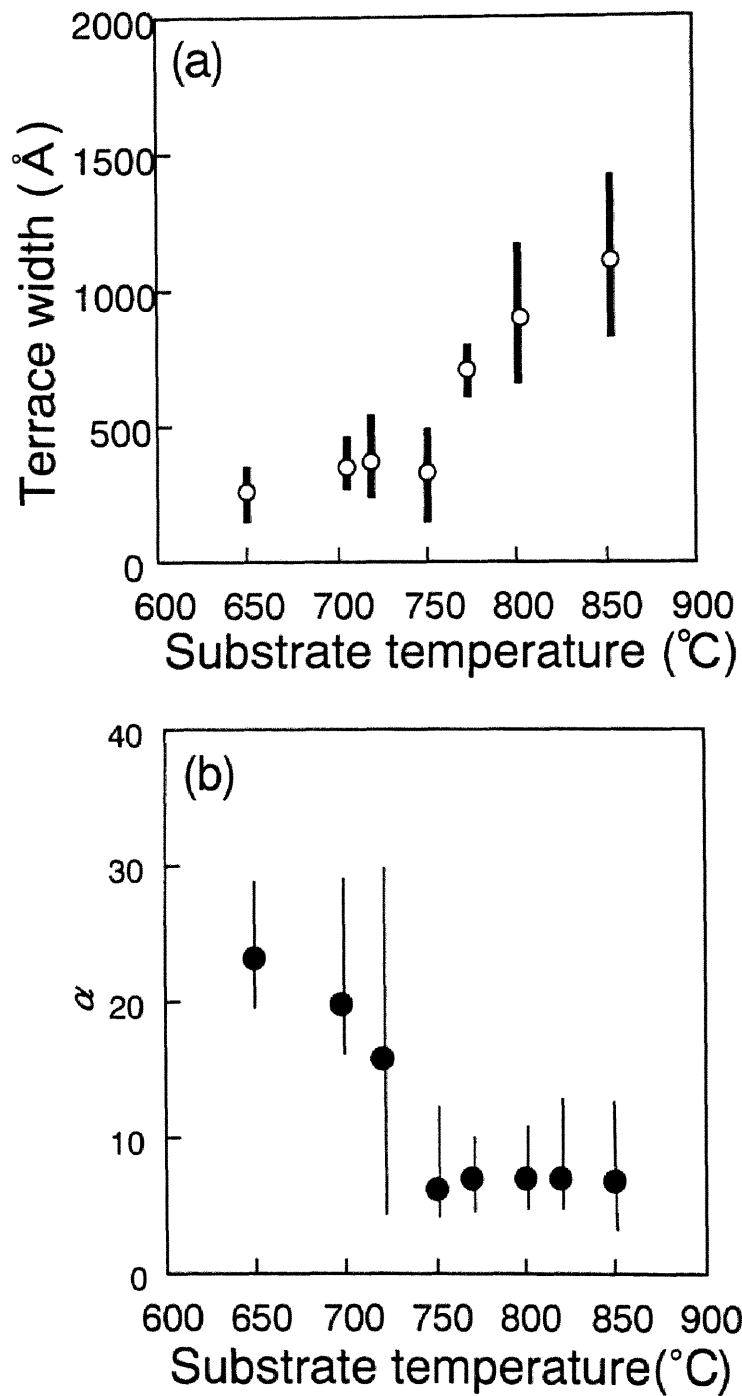


図5-14 フッ素原子を含むMO原料を用い成膜した膜の基板温度におけるテラス幅(a)と表面形態より求めた α 値(b)

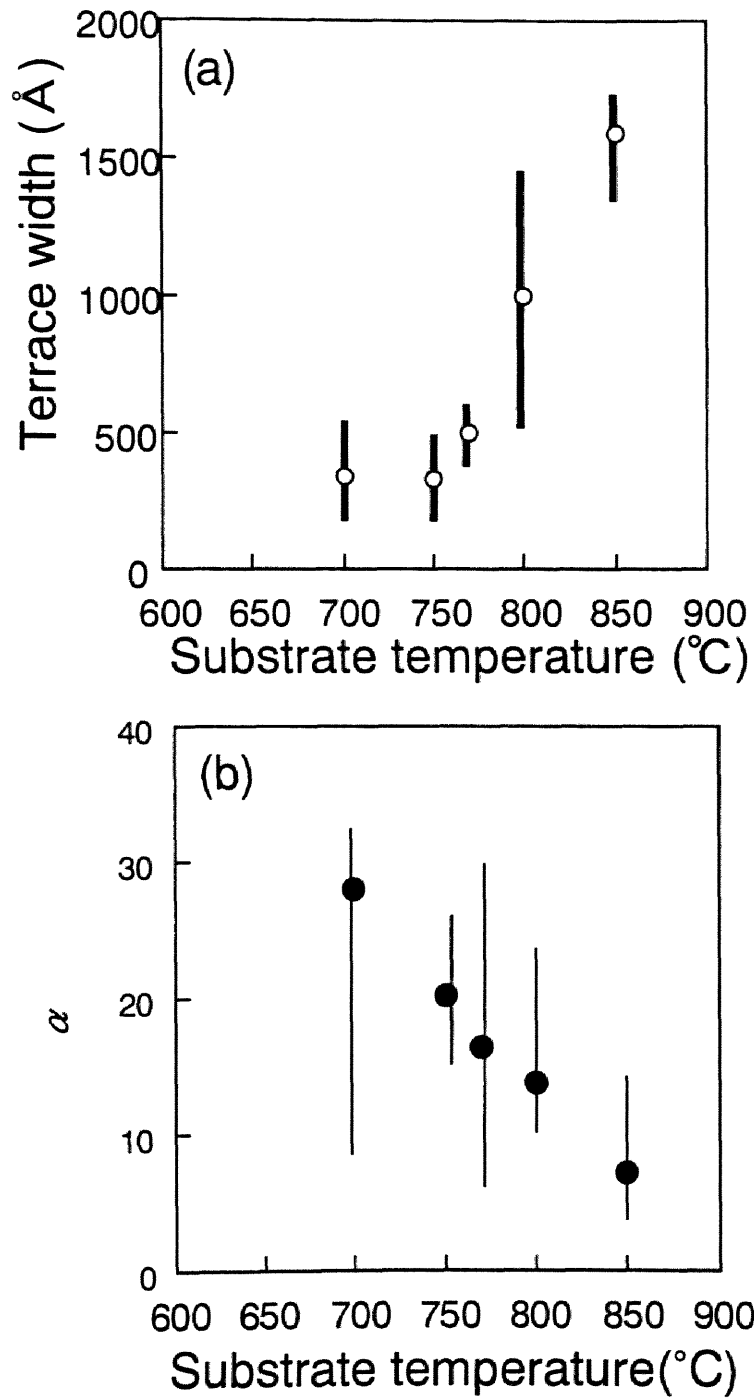


図 5-15 フッ素原子を含まないMO原料を用い成膜した膜の基板温度におけるテラス幅(a)と表面形態より求めた α 値(b)

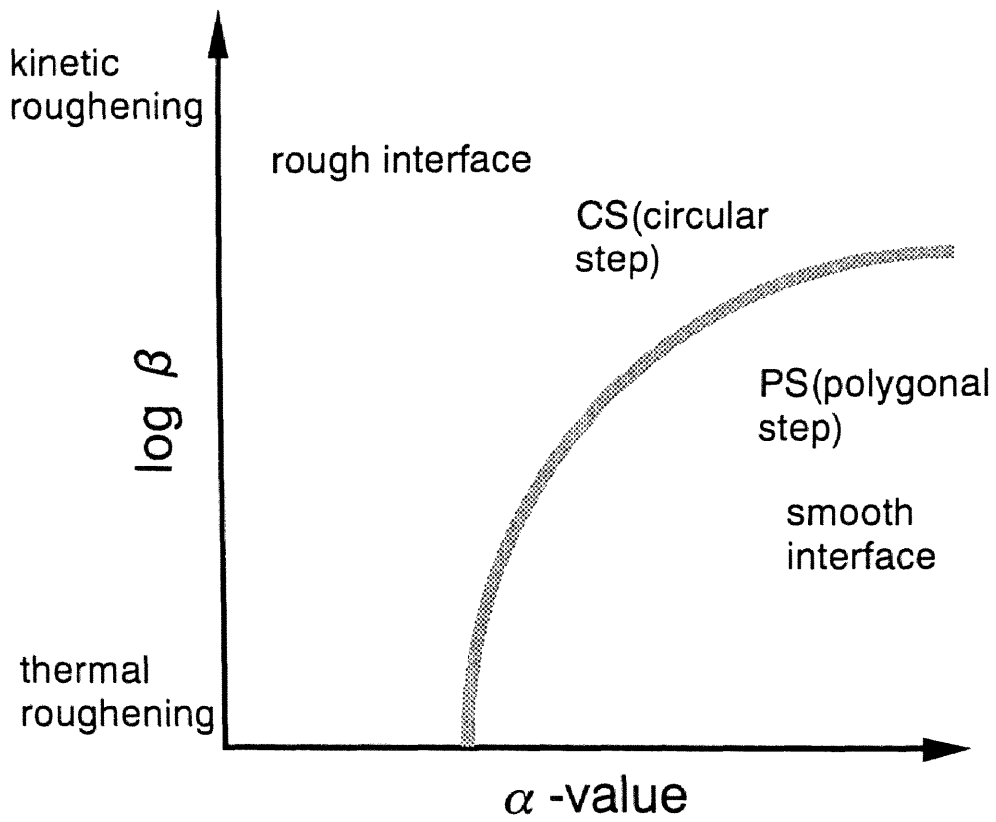


図 5-16 Temkin model の概念図

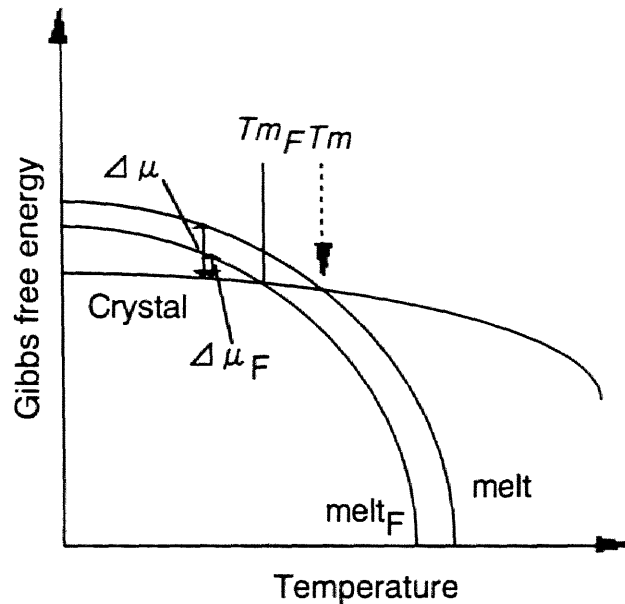


図5-17 フッ素原子の有無による過飽和度の関係

ような、固相液相間の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu/kT$ が含まれていない。Temkinらは図5-16のような表面のラフニング転移と過飽和度、 α 値の関係を示した。^(5.25)横軸に α 値、縦軸に β ($=\Delta\mu/kT$) を示し、ラフな界面(rough interface)とスムーズな界面(smooth interface)をとる境界線(ラフニング転移)を示したものである。この境界線は、 β が大きくなるにつれて、高い α 値側に動くことが分かる。つまり、 α が小さいほど、また β が大きくなるにつれ、固相液相の界面がラフな状態になることを示す。また、 β の増加によりサーマルラフニングからカイネティックラフニングへと成長が変わる。サーマルラフニングは、幾何学的に平らである特異面も、高温になると熱的に揺らぎをおこして起きる"荒れ"である。カイネティックラフニングは、サーマルラフニングを起こすほど高温でないときでも、過飽和度の上昇による二次元核の生成の増加にともない起きる"荒れ"である。^(5.26)

YBCO膜の表面成長過程を考察するため、AFM観察などで得られた知見と、このTemkinのモデルとを相対的に比較していく。 α 値については、図5-14及び図5-15で得られた値を用いて検討することができる。しかし、 β ($=\Delta\mu/kT$) については、前述で述べたように絶対的な評価は難しい。そこで本研究で検討したフッ素原子を含むMO原料を用いた膜とフッ素原子を含まないMO原料を用いた膜の β に関する比較に限定した。基板温度の増加に伴い、それぞれの膜は β 値の小さくなる傾向になることが推察される。次に、成長温度が同じ時

の、それぞれの異なる MO 原料を用いた時の、 β の相対的評価について考察する。図 5-17 に、図 5-13 で示した成長温度と Gibbs の自由エネルギーの関係から推察した、フッ素原子を含む MO 原料を用いた膜と含まない MO 原料を用いた膜の成長温度と Gibbs の自由エネルギーの関係を示す。図中、添字の無い実線や文字はフッ素原子を含まない MO 原料を用いた膜を示す。また添字に F を付けた実線や文字はフッ素原子を含む MO 原料を用いた膜を示す。Y. Yamada らは YBCO 超伝導体に比べフッ素の添加により、YBCO 超伝導体の成長温度が低下することを報告している。^(6,9) それよりフッ素の有無による成長温度と Gibbs の自由エネルギーの関係は、フッ素添加により T_M の低下、さらには融液曲線の低温側への移動が推察される。これより、成長温度が同じ温度の膜においては、表面成長にフッ素の関与がある膜の方が $\Delta\mu$ が小さくなることが分かる。従って MO 原料にフッ素原子を含む膜は、含まない膜に比べ、同じ成長温度において β が小さい側に移行することが推察される。

以上の考察を、前述の Temkin モデルに適用して、MOCVD 膜の表面形態の変化を図 5-18 に示す。図中、○はフッ素原子を含んだ MO 原料を用いて作製した膜表面観察結果、□はフッ素原子を含まない MO 原料を用いて作製した結果である。また、空印は T_G 750°C、パッチ印は T_G 800°C、黒印は T_G 850°C の結果を示す。Temkin モデルにおけるラフニングの境界線と MO 原料における β 値に関する考察から、同じ成長温度 T_G においても図 5-14、15 の用に MO 原料の違いによって α 値が異なる。この図を参照することにより、成長温度の上昇とともにフッ素原子を含んだ MO 原料を用いた膜は、フッ素原子を含まない MO 原料を用いた膜に比べ、サーマルラフニングの影響がより大きくなることが判明する。従って、前者の MO 原料を用いた膜は、後者の MO 原料を用いた膜に比べ、より低い成長温度で、成長形態が変化することが理解できる。

5.4 まとめ

液体 MO 原料を用いて MgO 基板上に約 1000 Å 程度成膜した YBCO 膜の表面を AFM 観察を基に考察し、結晶成長について考察した。特に基板温度の変化における表面の変化、フッ素原子の含む、含まない MO 原料の種類の違いによる表面の変化を検討した。

フッ素原子を含む MO 原料を用いて MgO 基板上に、700°C ~ 850°C の範囲の異なる基板温度で成膜した膜の AFM 観察をした。表面にはスパイラル状の結晶が成長しており、そのスパイラルのテラス高さは、YBCO の結晶の 1 unit cell の高さ一致し、約 12 Å であり、さ

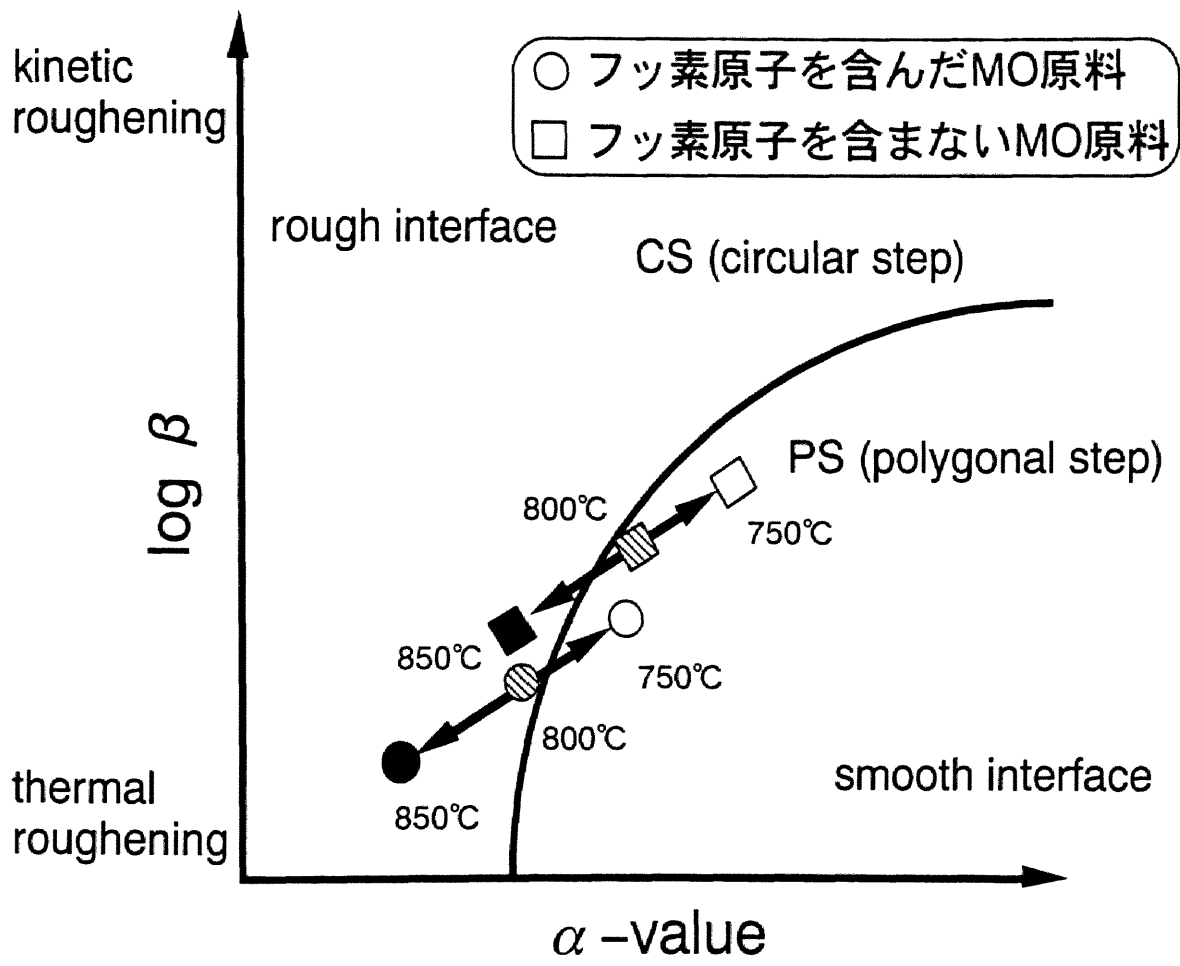


図 5-18 MOCVD 膜の表面形態の変化

らにそのテラス幅は約300~1500 Åの広さにあることが確認された。そのテラス幅と基板温度の相関関係を整理すると、 T_s 750°C以下においてはテラス幅は約300 Åとほぼ一定である。さらに、 T_s 750°C以上になると基板温度に伴いテラス幅は飛躍的に広くなる。一方、化学量論組成になるための、基板温度に伴うMO原料の供給量の変化は、CuとBa-MO原料は基板温度によらず一定である。しかしY-MO原料は T_s 750°Cを境界に供給量が増加し、 T_s 750°C以上においては急激に供給量を必要とする。すなわち、基板温度によりYの付着量が増加することが推察される。基板温度とテラス幅及び原料供給量の関係から、YBCO超伝導膜の生成には、氷の最表面に存在する水などの考察で知られている Vapor-Liquid-Solid 相の存在が関与していると考えた。

フッ素原子を含むMO原料を用いた場合とフッ素原子を含まないMO原料を用いた場合の表面観察を行った結果、基板温度とテラス高さ及びテラス幅の変化における有意差は無い。しかし、基板温度の違いにおいてスパイラル模様の形状に変化がある。その形状を Jackson により定義された α 値を用い規格化し、基板温度との相関関係で検討した。基板温度の上昇に伴い、前者が α 値の小さい等方性をもって円状に成長しているのに対し、後者は α 値の大きい異方性をもって成長している。Temkin らの提唱した過飽和度と α 値の関係における表面成長の概念を基に考察した。その結果、フッ素原子を含んだMO原料を用いた膜は、フッ素原子を含まないMO原料を用いた膜に比べ、サーマルラフニングの影響がより大きくなることが判明し、このことにより異なるMO原料を用いた膜におけるスパイラル模様の形状の変化する成長温度の違いを理解することができた。

参考文献

- (5.1)K. Higashiyama, T. Uchida, H. Higa, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys **30** (1991) p1209
- (5.2)H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, K. Watanabe, H. Iwasaki, N. Kobayashi and Y. Muto : J. Cryst. Growth **98** (1989)p860
- (5.3)W. Dekeyser and S. Amelinckx : *Les Dislocations et la croissance des chistanx (masson, 1955)*
- (5.4)A. R. Verma : *Crystal Growth and Dislocations (Butterworth. 1953)*
- (5.5)B. Honigmann : *Gleichgewichts und Wachstumsformen von Kristallen (Steinlepf Verlag, 1958)*
- (5.6)M. Hawley, I. D. Raistrick, J. G. Berry, R. J. Honlton : Science **251** (1991)p1587
- (5.7)C. Gerber, D. Anselmelti, J. G. Bednorz, J. Mannhart, D.G. Schlom : Nature **350** (1991)p279
- (5.8)黒田登志雄 「結晶は生きている」サイエンス社
- (5.9)例えばY. Yamada, Y. Niiori, Y. Yoshida, I. Hirabayashi and S. Tanaka : J. Cryst. Growth **167** (1996)p566
- (5.10)A. V. Latyshev, A. L. Aseev, B. Krasilnikov and A. I. Stenin : Surf. Sci. **213** (1989)p2254
- (5.11)Y. Homma, R. J. Mcceland and H. Hibino, Jpn. J. Appl. Phys **29**(1990)L2254
- (5.12)D. P. Norton, D. H. Lowndes, X. Y. Zheng, S. Zhu and R. J. Warmack :Phy. Rev. B **44**(1991) p9760
- (5.13)G. Watson, S. A. Holt, R. P. Zhao, A. Katsaros, N. Savvides and S. Myhra : Physic C **243** (1991)p9760
- (5.14)S. J. Pennycook, M. F. Chisholm, D. E. Jesson, R. Feenstra, S. Zhu, X. Y. Zheng and R. J. Loundes : Phys. C **202**(1992)p1
- (5.15)Y. Yamada, M. Nakamura, Y. Shiohara, S. Tanaka :J. Crystal Growth **148**(1995)p241
- (5.16)T. Kitamura, J. G. Wen, Y. Shihara, N. Koshizuka, I. Hirabayashi, S. Tanaka, Y. Sugawara and Y. Ikuhara : J. Crystal Growth **262**(1996)p120
- (5.17)T. Kuroda and R. Lacmann : J. Crystal Growth **56**(1982)p189
- (5.18)古川義純:応用物理 **61**(1992)p776
- (5.19)W. K. Curton, N. Cabrera and F. C. Frank ; Philus. Trans. R. Soc. (London) A **243** (1951) p299
- (5.20)R. S. Wagner and W. C. Ellis : Transactions of the metallurgical society of AIME **233**(1965) p299

- (5.21)K. A. Jackson; *Liquid Metals and Solidification*, Am. Soc. Metals.(1958) p174.
- (5.22)P. Bennema and G.H. Gilmer: *in Crystal Growth, An Introduction, Ed. P. Hartman (North-Holland, Amsterdam,1973) pp.263-327*
- (5.23)G. H. Gilmer and K. A. Jackson ; *Current Topics in Materials Science 2* (1977)
- (5.24)H. Muller-Krumbhaar, T. W. Burkhardt and D. M. Kroll: *J. Cryst. Growth* **38**(1977)p13.
- (5.25)D.E. Temkin: *Crystallization Processes (Consultants Bureau, New York, 1966)*.
- (5.26)佐藤正英、上羽牧夫;日本結晶成長学会 **24**(1997)p147

6.1 はじめに

ジョセフソン接合などのデバイスの設計や、その際の超伝導材料の選択において、コヒーレント長 ξ は重要なパラメータの一つである。従来、コヒーレント長 ξ は、磁場中での抵抗を測定して、上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性より求めていた。しかし酸化物系超伝導体においては、磁場の印加に伴い転移幅が広がり、 T_c の明確な決定が困難となり、問題となっていた。^(6.1)U. Welp ら^(6.2)は直流磁化測定を用いてYBa₂Cu₃O_{7-y}(YBCO)単結晶の層状構造に起因する強い異方性を明確にした。その結果、CuO₂面に平行な方向のコヒーレント長 ξ_{a-b} はYBCO系では約13 Åであるのに対し、CuO₂面に垂直な方向のコヒーレント長 ξ_c は約3 Åと見積もられた。この ξ_c の値は格子定数よりも短いことになる。H. Akoh ら^(6.3)はNb/Au/YBCO接合を作製して、コヒーレント長の異方性に基づくジョセフソン効果の変化について検討した。その結果、 c 軸配向のYBCOではNb/Au/YBCOのジョセフソン電流は確認できなかったが、(110)配向したYBCO膜の接合ではジョセフソン電流が確認された。このような報告から、酸化物系超伝導体を用いたトンネル型ジョセフソン接合素子の作製のためには、酸化物系超伝導体のコヒーレント長の異方性の観点から(100)配向(a 軸配向)、(010)配向(b 軸配向)または(110)配向($a-b$ 面配向)のエピタキシャル膜の作製技術の確立が必要となる。

配向制御した膜の作製技術は、スパッタ法やレーザ蒸着法などのPVDプロセスで多く報告されている。その結果から、結晶方向の制御は基板温度、基板方位、酸素分圧の最適化に

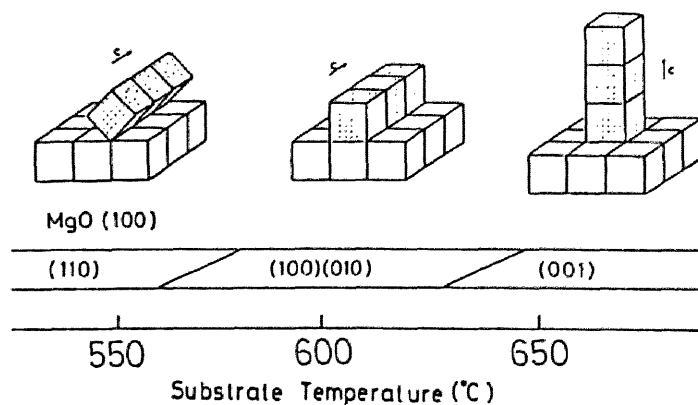


図 6-1 スパッタ法で作製された YBCO 膜における基板温度と配向性の関係^(6.4)

より行うことができる。図6-1にスパッタ法で得られた基板温度と配向性の関係^(6.4)の概念図を示す。基板温度の上昇に伴い *a-b* 面配向から *a* 軸配向または *b* 軸配向、さらに *c* 軸配向へとできやすさは変化する。*a* 軸配向膜では、*a*(*b*)軸方向の成長速度が *c* 軸方向の成長速度に比べ大きいと考えられている。一方、*c* 軸配向膜では、*a-b* 面が作るテラス上の分子のマイグレーションが成長を律速し、基板温度の上昇に伴いその運動が活発化し、*c* 軸方向の成長が優先的になると考えられている。^(6.5)

また、A. Inam ら^(6.6)や S. Mahajam ら^(6.7-8)は新たにセルフテンプレート法を用いて、結晶性も高く、高 *T_c* の膜を得ている。このセルフテンプレート法は、*a* 軸配向した下地膜の上に、本来 *c* 軸配向する高い温度で成膜し、結晶性の高い *a* 軸配向膜を得る方法である。さらに L. Luo ら^(6.9)や L. Troger ら^(6.10)は基板と超伝導膜の間に CeO₂ などのバッファ層を用い、高 *T_c* *a* 軸配向膜を得る条件を報告している。しかし、これらの *a* 軸配向膜は X 線回折からは(100)ピークの強い *a* 軸配向した膜であるが、断面 TEM などから観察して基板界面に *c* 軸配向、または Y、Ba が不規則に配列した cubic 相が生成していることが報告されている。^(6.11)

一方、CVD プロセスでは、(DPM)系の固体 MO 原料を用いて基板温度の低下、さらに酸素分圧の最適化により、(001)面が配向した *c* 軸配向と(100)面が配向した *a* 軸配向の混合相を得ることができることが報告されている。^(6.12-14)しかし、CVD プロセスでは膜表面の X 線回折パターンの結果においても、*a* 軸配向の単一相を得ることはできていない。そこで新たに検討されたのが、レーザー光などの光を成膜中の MO 原料に照射しながら成膜するレーザーアシスト CVD^(6.15)やフォトアシスト CVD^(6.16)である。これらの方法により、X 線回折の結果から単一相の *a* 軸配向膜を得ることができることが報告されている。しかし、(DPM)系の固体 MO 原料を用いたレーザーアシストやフォトアシストによる *a* 軸配向メカニズムの詳細は、未だ検討中でその解明が急がれている。

本章においては、前章まで検討してきた液体 MO 原料による基板温度と配向性、特に格子定数の異なる SrTiO₃、NdGaO₃ 及び LaAlO₃ 基板上での配向性、さらに液体 MO 原料の経時変化と配向性について検討し、CVD プロセスにおける *a* 軸配向メカニズムについて考察した。

6.2 *a* 軸配向した YBCO 薄膜の作製

6.2.1 作製条件

表 6-1 に本章で *a* 軸配向膜及び *b* 軸配向膜の作製に用いた成膜条件を示す。MO 原料の温

表 6-1 本章で用いた成膜条件

○基板温度	: 500-700[°C]	
○全圧	: 1.0-6.0[Torr]	
○キャリアガス	: Arガス	
○O ₂ ガス流量	: 10-30[sccm] with H ₂ O or without H ₂ O	
○基板	: MgO(100), SrTiO ₃ (100), NdGaO ₃ (110), LaAlO ₃ (100)基板	
○成膜時間	: 60[分]	
○原料流量[sccm]及び温度[°C]	フッ素原子を含むMO原料	
	Y(DPM) ₃ · 4tBuPyNO	4.5-9.0 118-130
	Ba(TDFND) ₂ Tetraglyme	15-30 95-100
	Cu(TDFND) ₂	1-1.5 71.5-75
	フッ素原子を含まないMO原料	
	Y(DPM) ₃ · 4tBuPyNO	4.5-9.0 118-130
	Ba(DPM) ₂ · 2tetraene	10-50 150-180
	Cu(TMHPD) ₂	0.5-3.0 115-127

度及び流量は第三章、第四章で作製した *c* 軸配向膜の成膜条件を継承する。また、基板温度は、PVD プロセス同様に、*c* 軸配向膜の得られる条件 *T_s* 700～850°C に比べ低い *T_s* 500～700°C の範囲で成膜を行う。また、成膜には YBCO の *a* 軸長、*b* 軸長に比べ格子定数の大きい MgO 基板、SrTiO₃ 基板、*a* 軸長、*b* 軸長の中間に位置する NdGaO₃ 基板、さらに *a* 軸長、*b* 軸長に比べ短い LaAlO₃ 基板の三種類の単結晶基板を用いた。

6.2.2 MO 原料の違いによる配向性の相違

フッ素原子を含む MO 原料及びフッ素原子を含まない MO 原料の異なる MO 原料を用いて、*c* 軸配向膜の成膜可能な温度領域以下の成膜温度における、膜の配向性について検討した。図 6-2 に MgO 基板の上にフッ素原子を含む MO 原料を用いて成膜した、*T_s* 650°C と *T_s* 800°C の表面 X 線回折結果を示す。*T_s* 800°C においては、(00*l*) ピークの強く *c* 軸配向膜が得られることが分かる。一方、成膜温度が低くなるに従い、(00*l*) ピーク強度は弱まり、*T_s* 650°C においては Y₂O₃、BaO 及び CuO の酸化物相のピークのみが観察される。このような、*c* 軸配

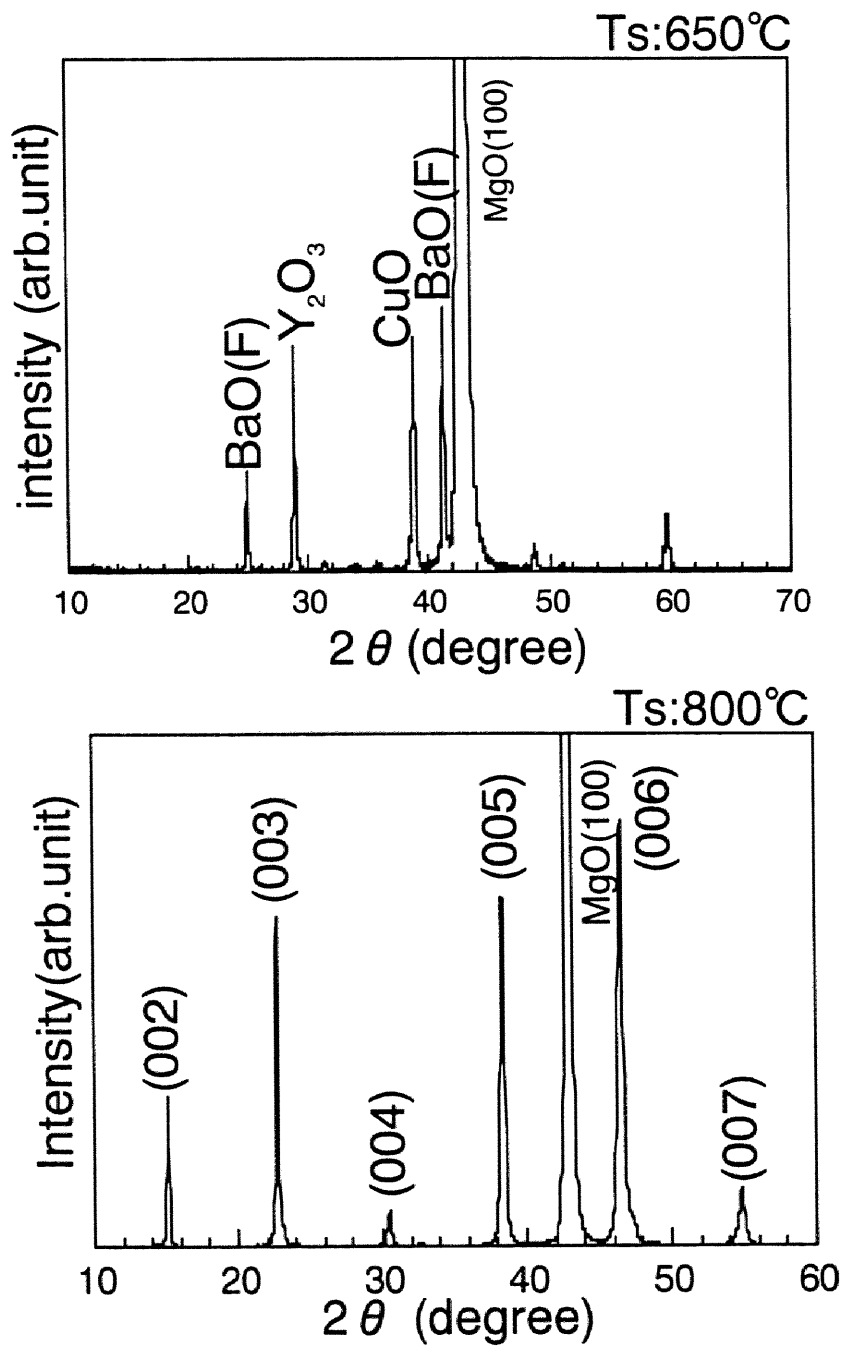


図 6-2 フッ素を含んだMO原料を用いて成膜したYBCO膜のX線回折パターン

向膜から基板温度の低下に伴い酸化物相のみが観察される傾向は、(DPM)系の固体原料を用いた場合においても同様に確認されていた。

また、図6-3にフッ素原子を含まないMO原料を用いてSrTiO₃基板上にTs 700℃で成膜した膜のX線回折結果を示す。(a)図はターゲットにCuを用いたX線パターンを、(b)図はターゲットにCrを用いたX線パターンを示す。(a)図より、(005)及び(007)などの若干の(00*l*)ピークが存在するものの、(100)及び(200)で示される(*h*00)ピークが強く確認される。しかし、この(100)及び(200)ピークは、基板のSrTiO₃(100)及び(200)ピークと2θの角度が近いため、それらのピークの分離が必要である。そこで、(b)図ではCrターゲットを用いた2θが68°～78°の範囲のX線回折パターンを示す。CuKα線の波長が1.542Åであるのに比べ、CrKα線の場合には2.291Åと広くなることから、2θ角度の近いピークの分離に有利と考えた。その結果、2θ=71.8°に確認されるSrTiO₃(200)ピークと2θ=73.5°に確認されるYBCOの(200)ピークが分離される。これより、格子定数がYBCOの*a*軸長及び*b*軸長よりも長いSrTiO₃基板上の膜は*a*軸配向膜であることが確認される。

さらに、基板温度における*a*軸配向膜の生成割合の変化について検討する。生成相の割合の評価方法として、一般的にはSEMなどの表面観察から計算して求める方法が用いられる。しかし、*a*軸配向膜ではSEMなどの表面観察からは*c*軸配向膜との区別がつかない。そこで、相対的変化の度合いとしてX線回折結果から、(200)ピークの回折強度と(005)ピークの回折強度の比を求めた。例えば、図6-3で示されるTs 700℃においては、この回折強度比の値は20程度である。図6-4に各基板温度における(200)と(005)の回折強度比の変化を示す。図中、得られた膜の測定点の範囲を棒線で、平均値を丸印で示す。この結果、Ts 750℃以上においては0.1程度と低い値を示しており、(005)ピークを含む*c*軸配向成分が支配因子であるためと考えられる。一方、Ts 750℃以下では基板温度の低下とともに回折強度比は増加し、*c*軸配向から*a*軸配向が支配的になってくることが確認される。以上のようにPVDプロセス同様に、MOCVD法においても原料の違いにより、基板温度の低下に伴い酸化物相のみが観察されるのではなく、主相が*c*軸配向から*a*軸配向に配向性が変化する成膜条件、MO原料があることが分かった。

図6-5にはM. Mukaidaらが報告したレーザ蒸着法でSrTiO₃基板上に成膜したYBCO膜の各基板温度及び成膜酸素分圧下における配向性、及び本章で検討したCVD膜の配向性を示す。さらにR. H. Hammondらにより報告された状態図における正方晶(tetragonal)と斜方晶(orth.-1)の相転移の境界線を示す。図中、レーザ膜の*c*軸配向膜は○、*a*軸配向膜は●で示

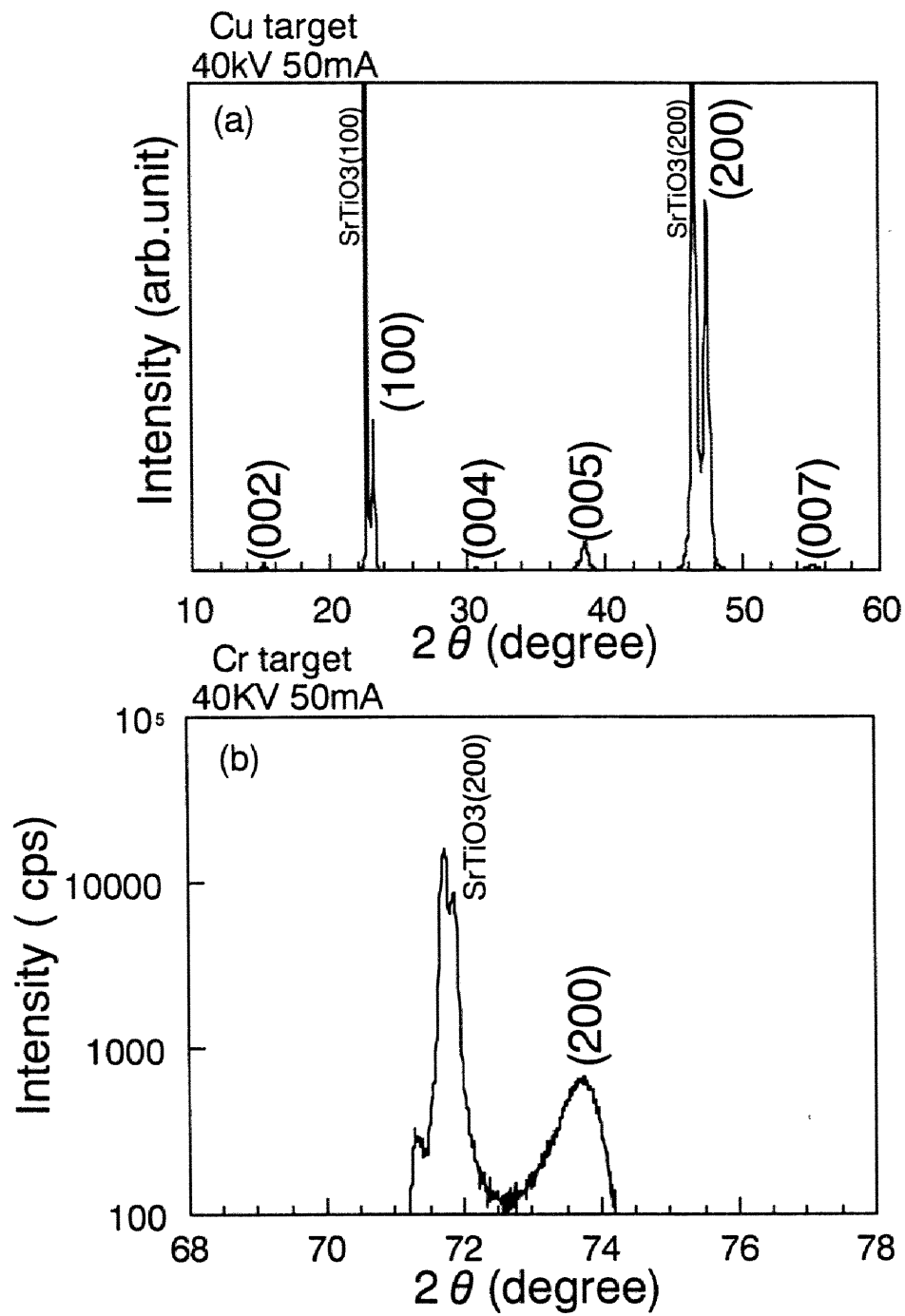


図6-3 フッ素を含まないMO原料を用いてSrTiO₃基板上に成膜したYBCO膜のX線回折パターン

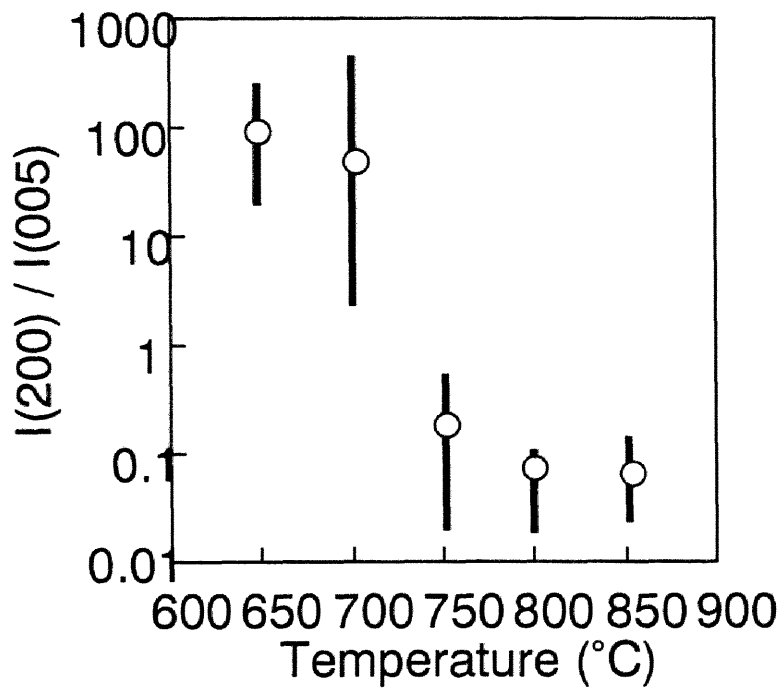


図6-4 SrTiO₃ 基板の上に成膜した膜の基板温度と配向性

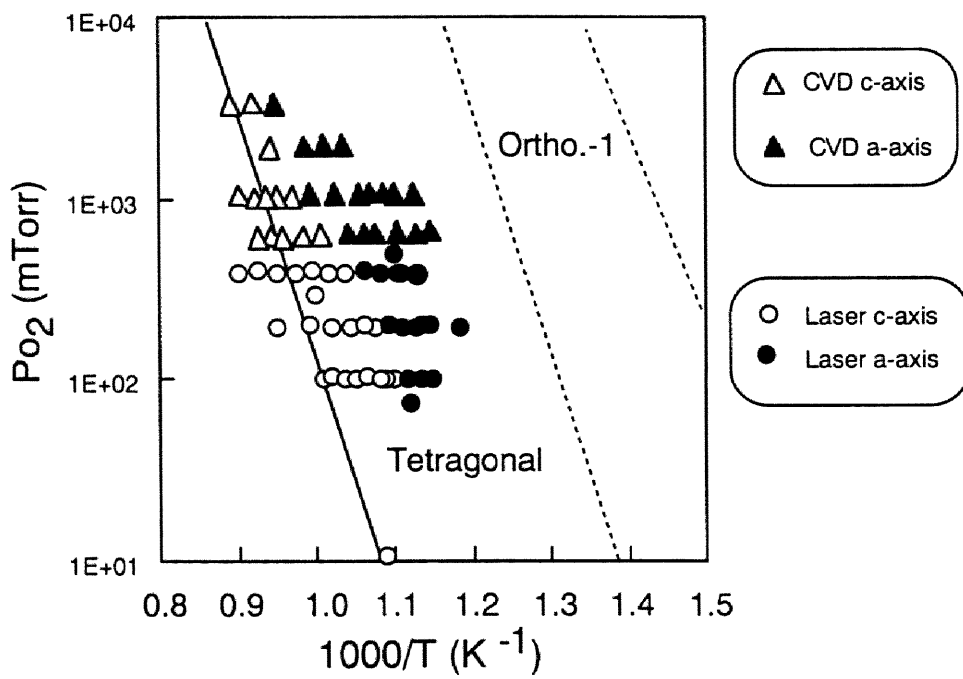


図 6-5 異なる基板温度及び成膜酸素分圧における配向性の違い^(6.17-18)

し、CVD膜のc軸配向膜は△、a軸配向膜は▲で示す。低酸素分圧下におけるレーザ膜に比べ、成膜酸素分圧が高い領域で成膜するCVD膜においては、a軸配向膜とc軸配向膜のできる境界線も高い温度領域に移動していること確認される。成膜方法は異なるものの、a軸配向膜とc軸配向膜のできる境界線は、Hammond状態図の相転移境界線とほぼ平行している。基板温度と酸素分圧の制御により、a軸配向とc軸配向の配向制御が可能であることが分かる。

図6-6に、 T_s 700°CでSrTiO₃(100)基板上に成膜したYBCO薄膜の断面TEM写真を示し、さらに図6-7にA部の拡大写真を示す。図6-6より、SrTiO₃基板上の膜は図中のA部、B部の二種類の相から構成されていることが分かる。主結晶相であるA部は、図6-7の拡大図からもCuが基板面に対して垂直に成長しており、その格子間距離よりa軸またはb軸が基板面に対して垂直に成長したa軸配向またはb軸配向部である。前述の図6-3のX線結果などからA部はa軸配向部と同定できる。また、B部はCuが基板面に対して平行に成長しており、c軸が基板面に垂直に成長したc軸配向膜が存在することが確認される。B部は、基板とA部の間に300 Å程度成長しており、初期成長時に基板から成長したものであると推察される。

以上のように、MOCVD法においてSrTiO₃(100)基板上に、主結晶相がa軸配向である膜を得ることができた。しかし、断面TEM観察の結果、基板界面から300 Å程度のc軸配向部とその上に成長しているa軸配向部の二相が存在することが確認できた。PVDプロセスにおいては、セルフテンプレート法^(6,7-8)やバッファ層^(6,9-10)を設ける方法を用いる場合には、基板界面またはバッファ層界面から直接a軸が成長する。しかし、SrTiO₃(100)基板などに直接成膜する場合は、基板界面とa軸配向部の境界にc軸配向部やcubic層が介在されることが報告されている。^(6,11)これらの比較から、CVDプロセスにおけるa軸配向は、PVDプロセスにおけるものと同じように、c軸成長部上にa軸が成長進行しているものであると推察できる。

6.3 各種基板における配向制御

SrTiO₃(100)基板上のCVD膜においては、酸素分圧、基板温度の制御によりc軸配向とa軸配向の配向制御が可能であることが分かった。そこで、格子定数の観点から配向制御を検討するため、NdGaO₃基板やLaAlO₃基板上の膜の配向性について検討する。

図6-8にJorgensenらにより報告された各種基板及びYBCO体の格子定数の温度依存性に

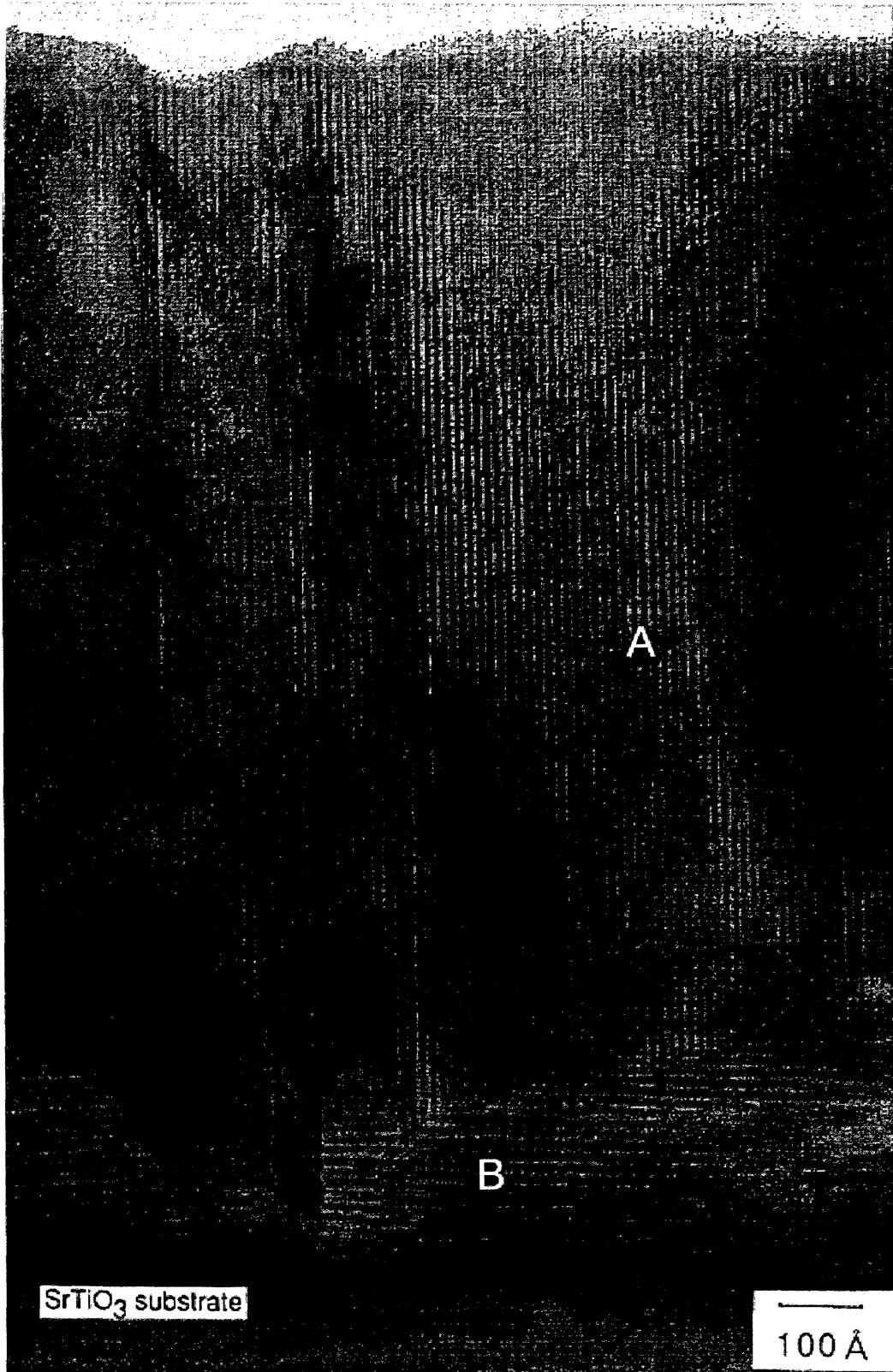


図 6-6 SrTiO₃(100)基板上に成膜した YBCO 膜の断面 TEM 写真

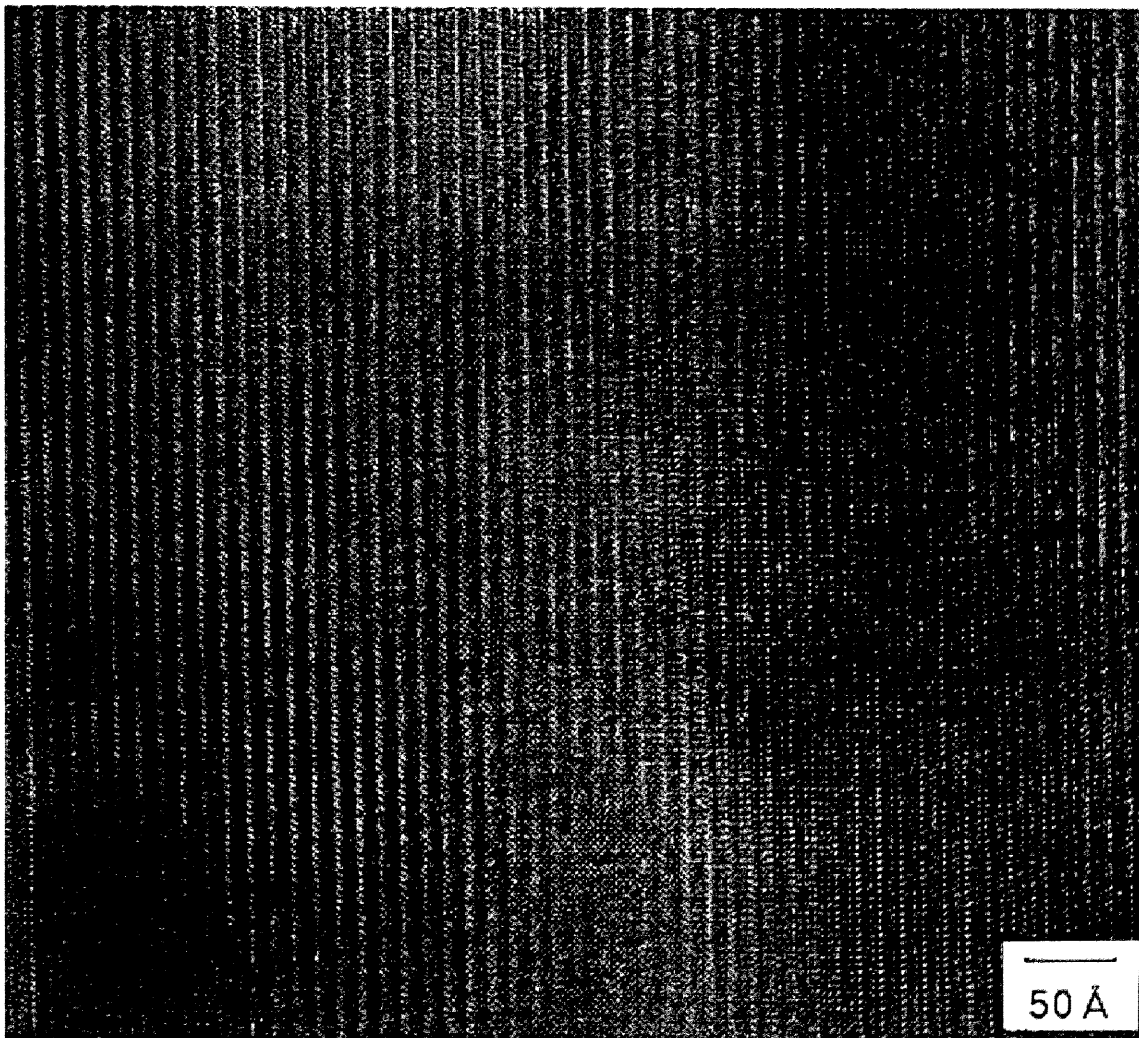


図 6-7 SrTiO₃(100)基板上に成膜した YBCO 膜の断面 TEM 写真

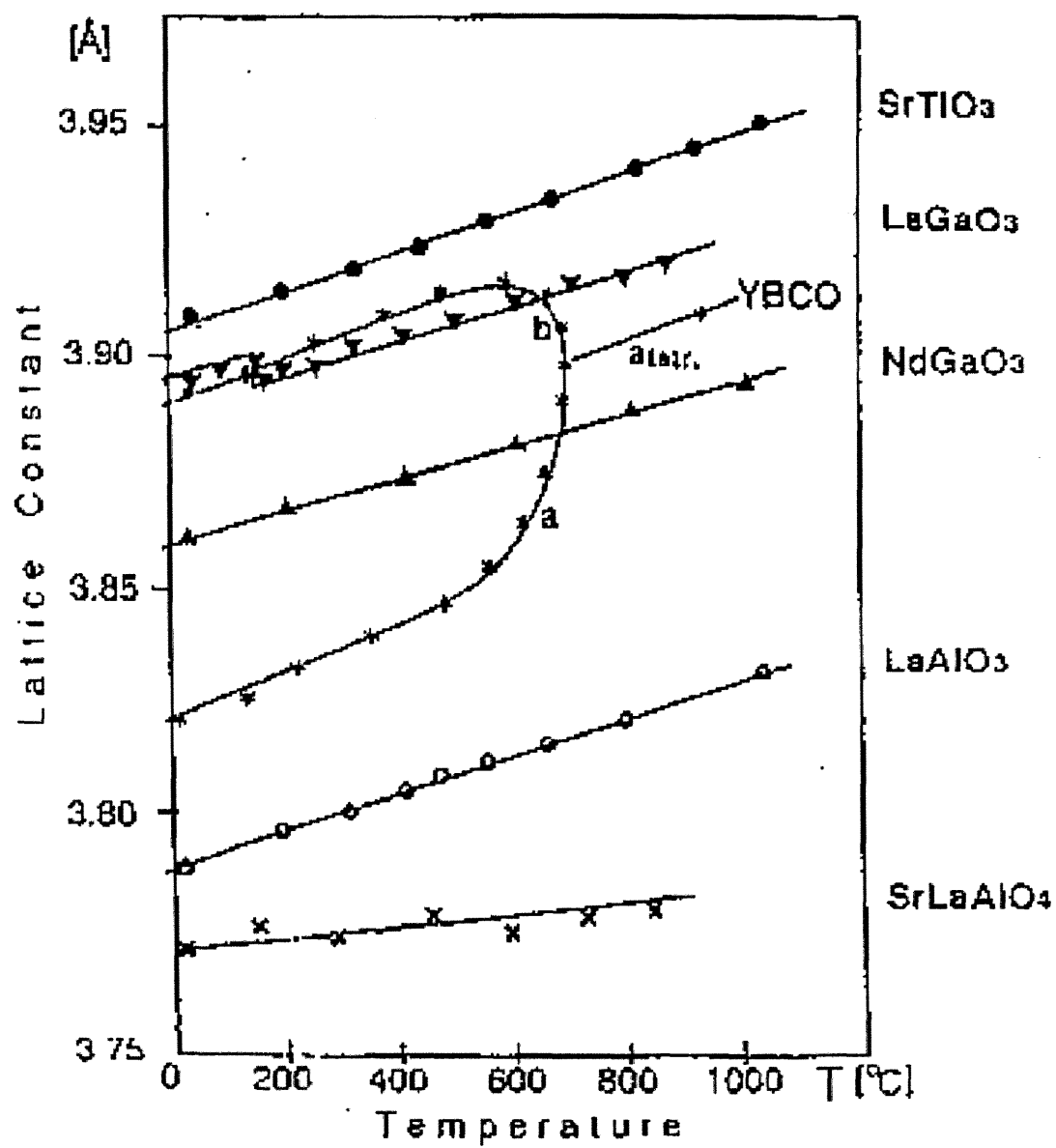


図 6-8 各種基板における温度と格子定数の変化^(6.19)

ついて示す。^(6.19)格子定数が YBCO 体の a 軸長よりも b 軸長に近い SrTiO₃ 基板においては、 a 軸配向膜が生成する。

図 6-9 に NdGaO₃(110) 基板上に T_s 700°C で成膜した膜の X 線回折結果を示す。(a) 図はターゲットに Cu を用いた X 線パターンを、(b) 図はターゲットに Cr を用いた X 線回折パターンを示す。(a) 図においては強く観察される基板の (110) ピーク及び (220) ピークに隠れて、超伝導膜のピークが確認しづらい。しかし、(b) 図では $2\theta = 72.8^\circ$ に確認される NdGaO₃(220) ピークと $2\theta = 73.5^\circ$ に確認される YBCO の (200) ピーク 及び $2\theta = 72.2^\circ$ に確認される (020) ピークが分離される。なお、 $2\theta = 71.5^\circ$ に確認されるピークは試料固定治具から確認されるノイズのピークである。これより、格子定数が YBCO の a 軸長及び b 軸長の間である NdGaO₃ 基板上の膜は、 a 軸及び b 軸配向の混相膜であることが確認される。

図 6-10 に LaAlO₃(100) 基板上に T_s 700°C で成膜した膜の Cu ターゲットを用いた X 線回折結果を示す。強い回折強度で確認できる (010) ピークと (020) ピークが確認され、 b 軸配向膜が優先的に成長している。

SrTiO₃、NdGaO₃ 及び LaAlO₃ 基板上に T_s 700°C で成膜した膜は、それぞれ a 軸配向、 a/b 軸配向及び b 軸配向が主結晶相として成長していることが分かった。図 6-8 で示した基板と YBCO 体の格子定数の関係から考察すると、基板の格子定数と近い軸方向が基板面に沿って成長して、格子定数の離れた軸方向が基板面に垂直に成長している。図 6-6 で示した TEM 観察像においては、基板と a 軸配向層の間には c 軸配向層が存在している。しかし、これらの配向性と基板の依存性から、主結晶相である a 軸配向部、 a/b 軸混相配向部及び b 軸配向部などの配向制御においては基板の格子定数が寄与してしている。すなわち c 軸配向部が基板依存性の影響を受けつつ、約 300 Å の厚さまで成長することになる。一般的に、結晶の配向性において、どのくらいの厚さまで基板依存性が影響するかについては成長速度、基板表面状態などの影響を受けやすい。配向性と基板依存性においては、成長速度の観点からは、第七章「Block by block 法により作製した YBa₂Cu₃O_{7-y} 薄膜の成長メカニズム」で検討し、さらなる考察を行う。

6.4 MOCVD 法における配向制御

(DPM) 系の固体 MO 原料、フッ素原子を含む液体 MO 原料においては、レーザアシスト CVD 法などにおいてのみ a/b 軸配向制御が可能であり、光アシストがなければ c 軸配向膜以

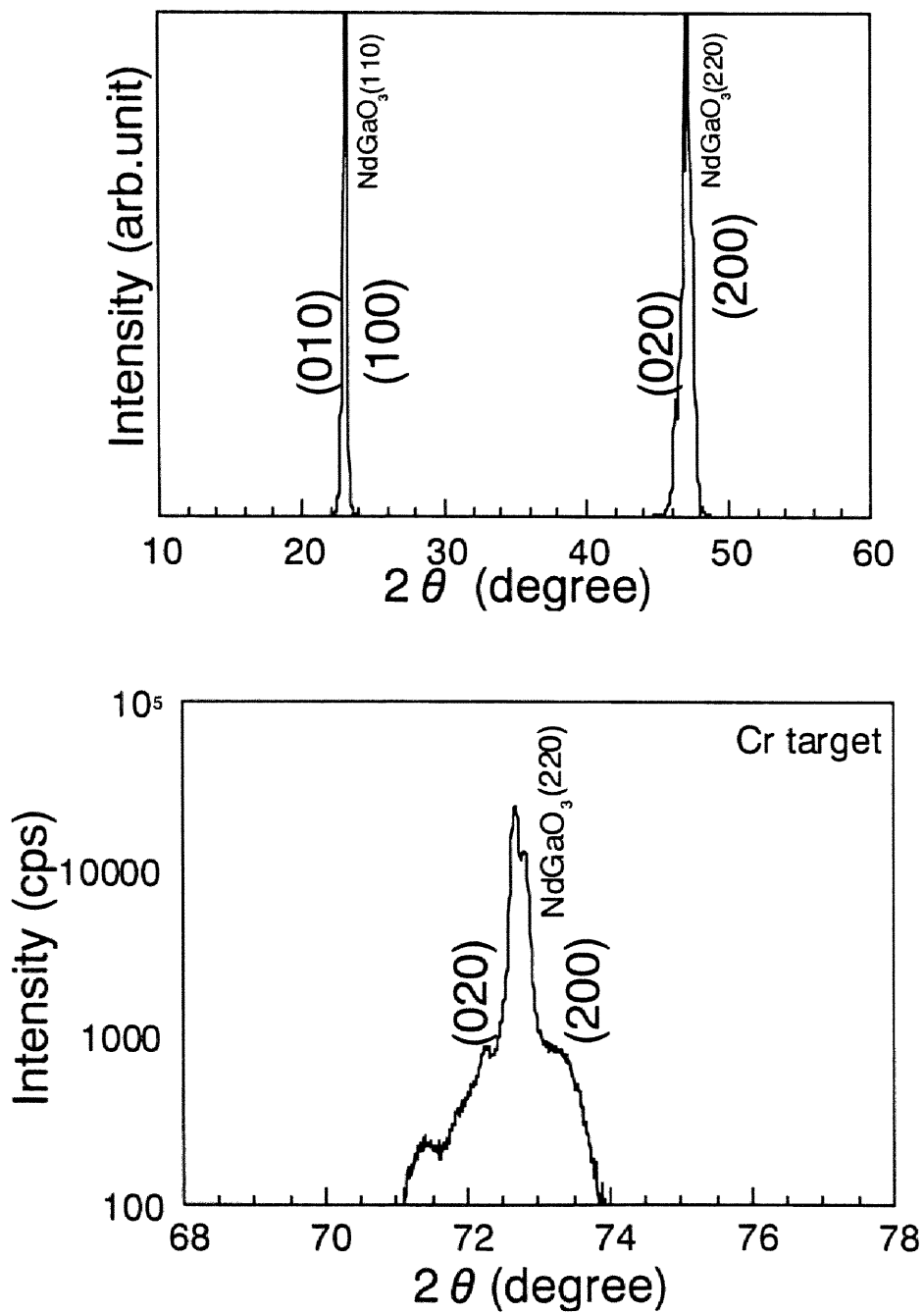


図 6-9 NdGaO₃(110)基板上に成膜した YBCO 膜の X 線回折パターン

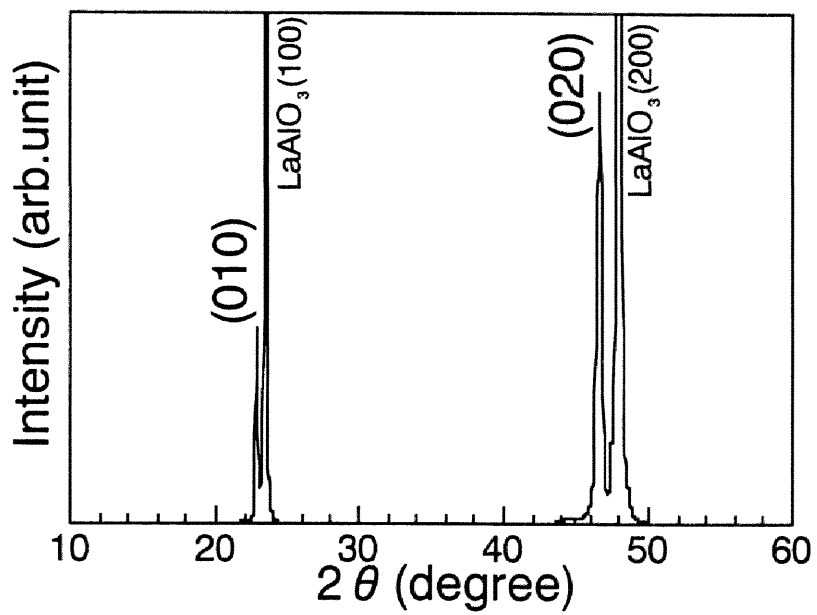


図 6-10 LaAlO₃(100)基板上に成膜した YBCO 膜の X線回折パターン

外の配向制御は不可能であった。しかし、フッ素原子を含まないMO原料においては、光アシストなどを用いなくても基板温度、酸素分圧の制御により *a* 軸配向、*b* 軸配向及び *c* 軸配向の配向制御が可能であることが分かった。MOCVD法においては、PVDプロセスと同じような配向制御や微細組織が観察されているが、MO原料の違いによって配向性が大きく異なる。そこでフッ素原子を含まないMO原料を用いた膜において、そのMO原料と配向性の観点から、MOCVD法における配向制御メカニズムについて考察する。

各MO原料として、Y-MO原料はフッ素原子を含まない $\text{Y}(\text{DPM})_2 \cdot 4\text{tBuNO}$ 、Ba-MO原料としてフッ素原子を含む $\text{Ba}(\text{TDFND})$ 、さらにCu-MO原料として $\text{Cu}(\text{TMHPD})_3$ を用いて T_s 650°Cで成膜した場合にも、図6-3と同様の酸化物相のみのX線回折パターンが確認され、*a* 軸配向膜を得ることはできない。すなわち、配向制御を行うためには、MO原料の面からBa-MO原料が $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot 2\text{tetraene}$ においてのみ可能であることが分かる。 $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot 2\text{tetraene}$ の成膜時の構造を理解することが、MOCVD法における配向制御性を高めることと考えた。

$\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot 2\text{tetraene}$ は、Ba分子に比較的強い結合力でDPMがリガンドとして、さらに弱い結合力でtetraeneがアダクトとして繋がっている。 $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot 2\text{tetraene}$ は原料槽から配管を經由して反応部、さらに基板表面に到達した後、表面をマイブレーションして結晶の端部（キンク）で結晶に取り込まれる。その間に、弱い結合力のアダクトからリガンドの順で外れ、最終的にBa分子として結晶に取り込まれる。リガンドの結合した $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ は(DPM)系固体MO原料として従来から検討されてきているものであり、このMO原料の状態では配向制御は難しい。以上より、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot 2\text{tetraene}$ におけるtetraeneとの結合状態が配向性を支配していると考えられる。 $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot 2\text{tetraen}$ の構造のうち、Nは $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ の構造に含まれておらずtetraeneのみに含まれるものである。図6-11にNの重量から計算で求めた $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot X\text{tetraen}$ のXの関係を示す。この関係を用い、軽元素分析からNを求めることにより $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot X\text{tetraen}$ におけるtetraenの結合状態を推察することができる。

図6-12に、CVD装置のBa原料槽に $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot X\text{tetraen}$ を入れて原料温度150°Cに保温してからの保温時間に伴う、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot X\text{tetraen}$ のXの量の変化を示す。 $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot X\text{tetraen}$ のXの量は軽元素分析法により求めたN量を図6-11の関係図から求めたものである。昇温前は $X=2$ で $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot 2\text{tetraene}$ の状態で存在している。Ba-MO原料を150°Cまで昇温し、10時間保温した結果、アダクトとして結合しているtetraeneは、 $X=1.5$ まで低下している。その後、保温時間によってXの値は $t^{1/3}$ の関係で減少する。すなわち $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot 2\text{tetraene}$ は、実際には一部tetraeneが構造から外れた $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot (2-Y)\text{tetraene}$ の形で原料槽内に存在して

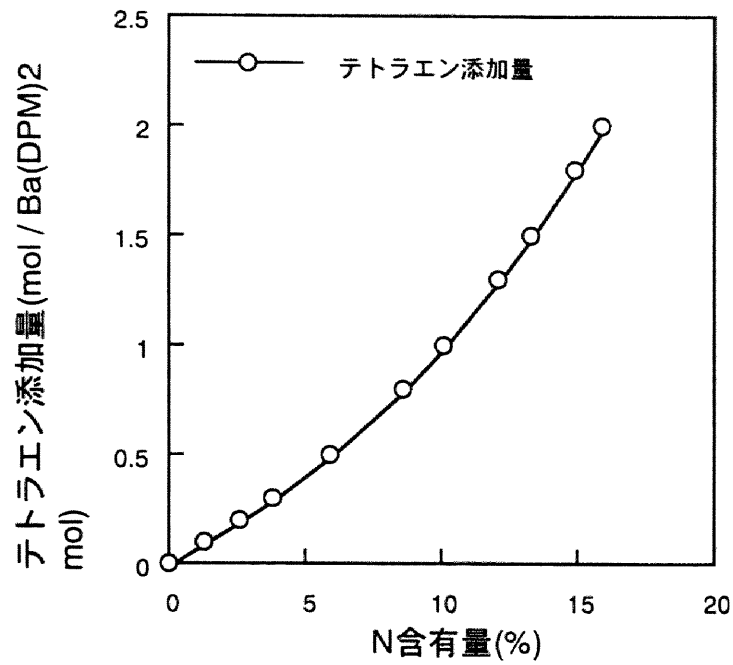


図 6-11 Ba(DPM)₂ · xtetraene における N 含有量と x の関係

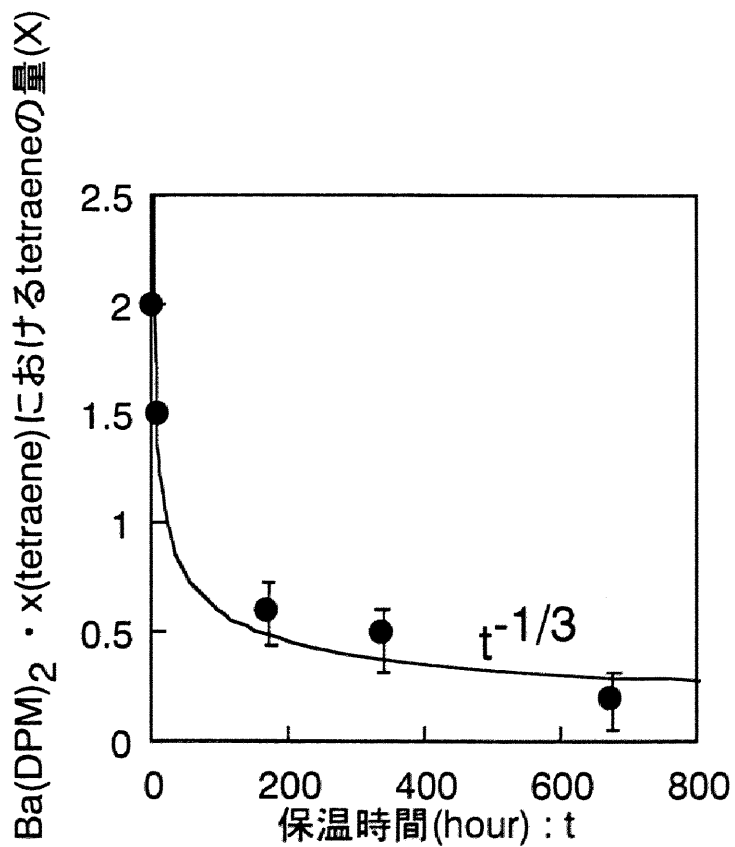


図 6-12 Ba(DPM)₂ · xtetraene の x 値の時間変化

いると考えられる。

以上の結果から、MOCVD法における配向制御にMO原料、特に $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot (2-\text{Y})\text{tetraene}$ の分解反応が大きく関与することが分かった。そこでMOCVD法における配向制御のメカニズムについて検討する。図6-13にCVDプロセスにおけるMO原料の変化と配向メカニズムに関するモデルを示す。(a)図はフッ素原子を含まないMO原料の保温時における分解過程を示し、さらに(b)図はT. Ushidaらにより提案された(DPM)系固体原料を用いたレーザアシストCVD法による a 軸配向メカニズム^(6.15)とフッ素原子を含まないMO原料による a 軸配向メカニズムの比較を示す。 $\text{Y}(\text{DPM})_2 \cdot 4\text{tBuNO}$ において、リガンドよりもアダクトが外れやすい点や前述の $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot (2-\text{Y})\text{tetraen}$ の分解過程から、保温過程に(a)図のような状態でMO原料は存在している可能性がある。(b)図で示した(DPM)系固体原料を用いたレーザアシストCVD法による a 軸配向メカニズムにおいては、紫外レーザによるBa原料の励起によりBa原料の分解過程でBa同士がクラスタを形成する。クラスタ形成により、表面でのマイグレーションが遅くなり、YBCOの結晶構造との成長速度の関係より、 a 軸薄膜の結晶核になると推察している。一方、フッ素原子を含まないMO原料を用いた場合の a 軸配向メカニズムは、MO原料の分解反応から以下のように考察する。

(1) 図6-13(a)のようにY及びBa-MO原料は、一部アダクトが外れた状態で基板あるいはYBCO膜上に堆積する。特にBa-MO原料は $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot (2-\text{Y})\text{tetraen}$ といった不安定状態で存在するため、不安定状態にあるY及び他のBa-MO原料と安定なクラスタを形成する。

(2) YとBaの複合クラスタやBa同士の複合クラスタは、通常の単分子に比べ基板あるいはYBCO膜上ではマイグレーションしにくくなる。そのため、分子の運動と配向性については、同時にY、Ba及びCuの六原子が飛来して、 c 軸長約12 Åの複雑な構造を構成する c 軸配向膜に対し、 a 軸配向膜においては a 軸長約3.8 Åの範囲で、比較的原子が格子位置を見つけやすいことが考えられる。すなわち、クラスタ化により動きが鈍くなり、 c 軸配向膜よりも a 軸配向膜の結晶核ができやすくなる。

(3) a 軸配向膜の結晶核が形成された後、 c 軸方向よりも a 、 b 軸方向の成長が早いため^(6.20)、次第に a 軸配向膜が成長していく。

Ba-MO原料の経時変化に伴い、MOCVD法においても配向制御が可能になった。その配

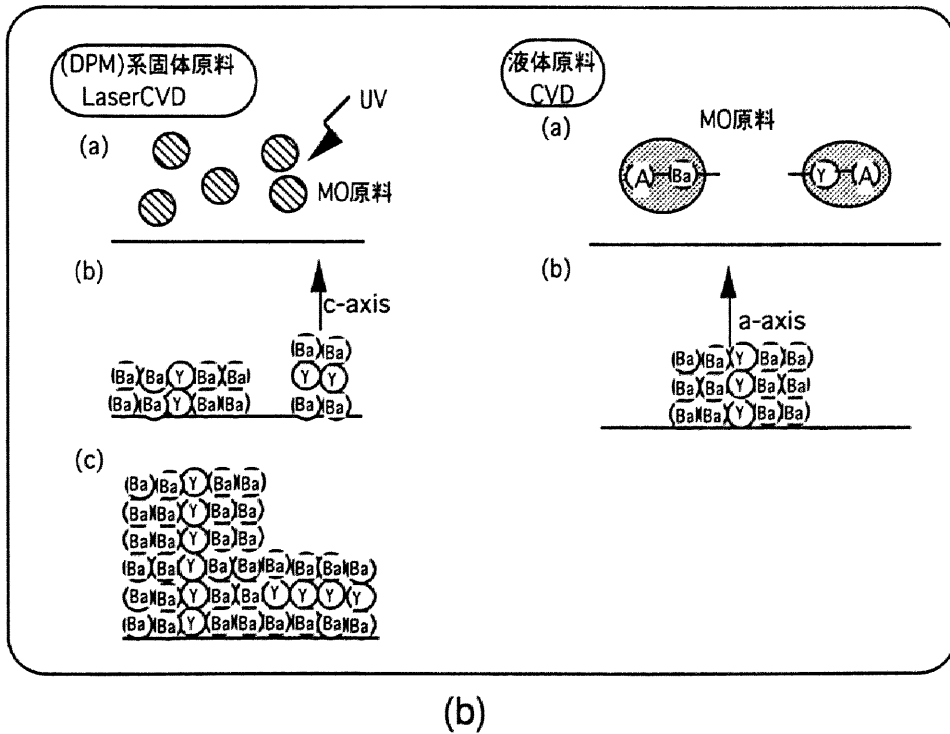
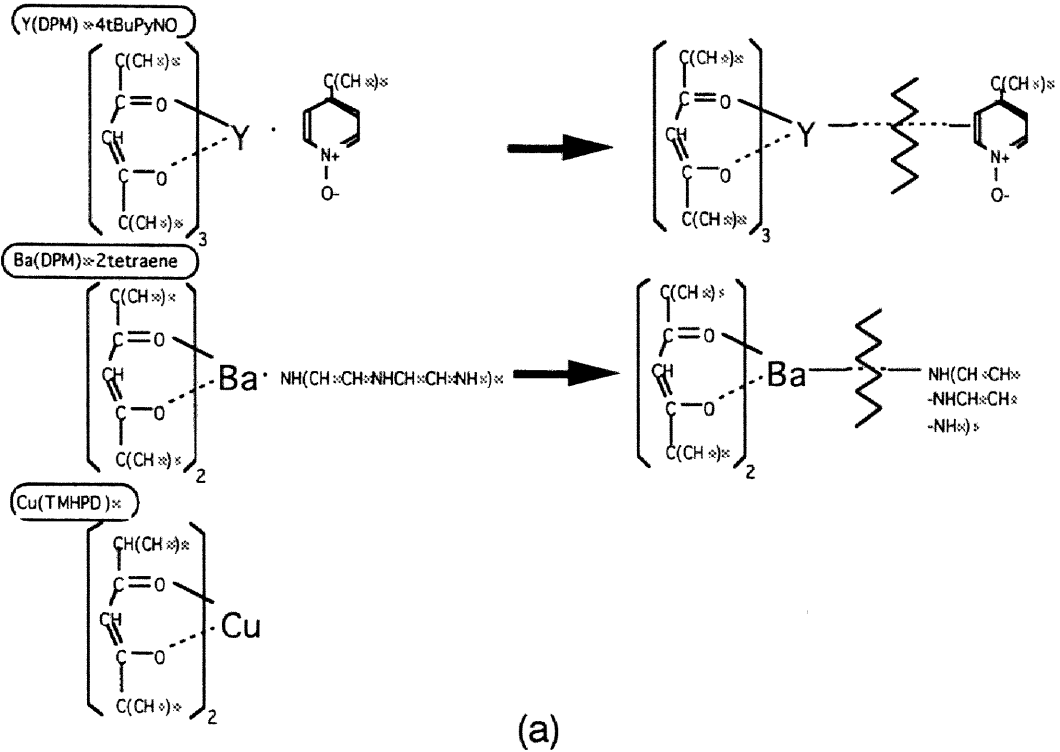


図 6-13 CVD プロセスにおける MO 原料の変化と配向メカニズム

向メカニズムの解釈に、レーザアシスト CVD 法における a 軸配向メカニズムと比較検討して、上記のような MO 原料の変化と配向メカニズムについて考察した。しかし、未だ基板上で MO 原料のリガンドの分解過程、各分子が YBCO 結晶構造を組む過程などは理解されていない。今後、*in-situ* モニタなどの直接的測定、MO 原料の違いなどの間接的測定により検討を深めることにより、詳細が解明されると考えられる。

6.5 まとめ

フッ素原子を含む液体 MO 原料及びフッ素を含まない液体 MO 原料を用いて、YBCO 膜の配向制御について検討を行い、(DPM)系固体原料を用いた場合と比較検討し、MO 原料と配向制御の関係についてモデルを提案した。

フッ素原子を含む液体 MO 原料を用いて、 c 軸配向膜の生成可能温度領域よりも低い基板温度で成膜を行うと、X 線回折パターンからは酸化物相のピークのみが観察される。(DPM)系固体原料を用いて成膜を行った結果同様、 a 軸または b 軸配向膜の生成は確認されなかった。一方、フッ素を含まない液体 MO 原料を用いた場合は、 SrTiO_3 基板上に約 300 \AA の c 軸配向膜を介して a 軸配向膜が生成することを確認した。さらに基板の格子定数の違いにより、 NdGaO_3 基板上には a/b 軸混相配向膜、 LaAlO_3 基板上には b 軸配向膜を得ることができる。また、PVD プロセス同様に、CVD プロセスにおいても基板温度及び成膜酸素分圧により、 c 軸配向と $a(b)$ 軸配向を制御することを確認した。

(DPM)系固体原料を用いた場合にレーザアシスト CVD 法を用いることにより a 軸配向膜を得られることとフッ素原子を含まない MO 原料を用いた場合と比較した。Y、Ba 及び Cu の各 MO 原料において、フッ素原子を含まない Ba-MO 原料($\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot 2\text{tetraene}$)を用いた場合のみ配向制御ができる。 $\text{Ba}(\text{DPM})_2 \cdot 2\text{tetraene}$ の保温時の経時変化などから、原料間での重合反応などによるクラスタを構成すると考えられる。クラスタ化により、基板及び YBCO 膜上での分子を含むクラスタのマイグレーションが遅くなり、 a 軸成長核ができやすくなり、成長速度の面より c 軸配向膜よりも a 軸配向膜が生成しやすくなると考えられる。すなわち、CVD 法における配向制御の要点は、クラスタ状態などの MO 原料の状態が軸方向の成長速度と絡み合っているというモデルを提案した。

参考文献

- (6.1)岸尾光二、長谷川哲也、北沢宏一：応用物理 **59** (1990)p554
- (6.2)U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort and J. Z. Liu : Phys. Rev. Lett. **62** (1989) p1908
- (6.3)H. Akoh, C. Camerlingo and S. Tanaka : Appl. Phys. Lett. **56** (1990) p554
- (6.4)T. Arikawa, H. Itozaki, K. Harada, K. Higaki, S. Tanaka and S. Yazu : Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) p2199
- (6.5)鯉沼秀臣、吉本護：応用物理 **60** (1991) p433
- (6.6)A. Inam, C. T. Rogers, R. Ramesh, K. Remsching, L. Farrow, D. Hart, T. Venkatesan and B. Wilkows : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) p2484
- (6.7)S. Mahajan, W. Ito, Y. Yoshida and T. Morishita : Physica C **213** (1993) p465
- (6.8)S. Mahajan, J. Wen, W. Ito, C. Cho, T. Takenaka, N. Kubota, Y. Yoshida and T. Morishita : Physica C **225** (1994) p353
- (6.9)L. Luo, X. D. Wu, R. C. Dye, R. E. Muenchansen, S. R. Foltym, Y. Coulter, T. Inoue : Appl. Phys. Lett. **59** (1991)p2043
- (6.10)L. Troger, D. K. Fork and J. B. Boyce : J. Appl. Phys. **72** (1992)p4816
- (6.11)J. A. Agostinelli, S. Chen and G. Braunstein : Phys. Rev. **43** (1991) p4521
- (6.12)C. S. Chern, J. Zhao, P. E. Norris, S. M. Garrison, K. Yan, Y. Q. Li, B. M. Gallois and B. H. Kear : Appl. Phys. Lett. **61** (1992) p1983
- (6.13)H. Yamane, M. Hasei, H. Kurosawa and T. Hirai : Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991)p1003
- (6.14)Y. Q. Li, J. Zhao, C. S. Chern, B. Gallois, P. Norris and B. Kear : J. Appl. Phys. **71** (1992) p2472
- (6.15)T. Ushida, H. Higa, K. Higashiyama, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Appl. Phys. Lett. **59** (1991) p860
- (6.16)Q. Zhong, P. C. Chou, Q. L. Li, G. S. Taraldsen and A. Ignatiev : Physica C **246** (1995) 288
- (6.17)M. Mukaida and S. Miyazawa : Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) p4521
- (6.18)R. H. Hammond and R. Bormann : Physica C **162/164** (1983) p703
- (6.19)J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hiltnerman, J. D. Grace and Ivan Schuler : Phys. Rev. B **36**(1987)p3608
- (6.20)M. A. Damento, K. A. Jr. Gshneiduer and R. W. McCallum : Appl. Phys. Lett. **51** (1987) p690

7.1 はじめに

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO)超伝導膜においてレーザ蒸着法^(7.1)、MOCVD法^(7.2)などの各種成膜プロセスを用いて、 $T_c \sim 90\text{K}$ 、 $J_c > 10^6\text{A/cm}^2(77\text{K})$ の特性が得られることが報告された。しかし、薄膜プロセスの応用の一つの超伝導エレクトロニクス、特に積層型ジョセフソントンネル接合素子に用いるためには、未だ課題が残る。この素子は超伝導層-絶縁層-超伝導層の積層構造を有し、絶縁層は欠陥の無い、しかも膜厚は超伝導電子がトンネルできる距離である必要がある。第六章で述べたように超伝導体のコヒーレント長は短く、絶縁層を含めた超伝導積層膜の成膜プロセスには、原子レベルで制御する技術が求められる。

このような応用からの要求に伴い、成膜プロセス、特にスパッタ法においてLayer by layer法の研究^(7.3-5)やBlock by block法の研究^(7.6)が多く為された。このLayer by layer法は蒸発源やスパッタターゲットを多元化して、各層の膜を成膜速度から求めて所定時間ごとに交互にLayer by layerに堆積し、超伝導体の結晶構造に従いながら、元素を積み上げていく方法である。熱力学的には非平衡状態のLayer by layer法に対し、Block by block法は完全に熱力学的に平衡なプロセスである。この方法は、 2BaO 、 Y 、 3CuO の順番にone unit cellごとに元素を供給し、表面に BaCuO_2 や CuO の析出物の生成を抑制する方法である。Bi系超伝導体において、一格子内の原子層配列や層間距離を人工的に設計した原子層エピタキシーの技術が向上し、面間距離を広げることによる T_c の向上などが報告されている。^(7.7)

原子層エピタキシー(Atomic Layer Epitaxy)は、有機金属気相成長法(MOVPE法)を用いたGaAsなどで代表される化合物半導体で、ALE法の成長の自己停止機能により実績のあるプロセスである。^(7.8)従来の成長法が各成長パラメータを精密に制御し、最終的には成長時間により成長膜厚を制御するのに対し、ALE法では原料供給の回数のみで成長膜厚が一原子層を単位として保証されることである。^(7.9)酸化物系超伝導体の自己停止機能においては、反射高速電子線回折(RHEED)などの*in situ*観察が可能な高真空プロセス、特にレーザ分子線エピタキシー法(レーザMBE法)などで検討が進んでいる。^(7.10-11)

MOCVD法を用いた酸化物系超伝導膜においては、Layer by layer成長やBlock by block成長を行うための問題点は、超高真空雰囲気でないために、電子線を用いるRHEEDによるその場観察が困難である、ことである。K. Higashiyamaら^(7.12)とH. Zamaら^(7.13-14)は、MOCVD

におけるYBCO膜の成長過程を光学反射測定を用いることにより、*in-situ*モニタすることが可能であることを報告した。これにより、MOCVD法においてもLayer by layer 成長やBlock by block 成長を行う際のその場観察ができ、PVDプロセス同様の原子、分子レベルの平坦膜の作製が技術上可能と考えられた。その後、K. Fujii ら^(7.15)やM. Matsubara ら^(7.16)により、それぞれ *in-situ* モニタによりその場観察しながら作製した Layer by layer 成長法及び Block by block 成長法による YBCO 膜の報告がなされた。

この二つの Layer by layer 成長法と Block by block 成長法の大きな違いは、前者が単元素を結晶構造の各 layer に合わせて Ba/Cu/Y/Cu/Ba/Cu/..... の順に成膜するのに対し、後者は Ba/Cu,Y,Cu/Ba/Cu..... と一部Blockで成長させるパターンで成膜する点である。この違いは基板温度、酸素分圧などの成膜条件に理由があると考えられ、特に前者は $T_s560^\circ\text{C}$ 、後者は $T_s700^\circ\text{C}$ で行うため、後者は単元素で成膜した場合、反応速度が早く Ba-layer と Cu-layer が拡散反応してしまうと推察される。

このような研究報告を踏まえ、本章では再現性の点で問題のあった(DPM)系固体原料に代わり、再現性で良好な結果が得られたフッ素原子を含まない液体MO原料を用いてBlock by block 成長法により YBCO 膜を作製し、成長速度が同時供給法に比べ遅い Block by block 法における表面成長過程、面内での a/b 軸方向すなわち面内配向性について検討し、膜の成長初期過程について考察する。

7.2 c軸配向した YBCO 膜の作製条件

Block by block 法による c 軸配向 YBCO 膜を作製する際に、まず単元素ごとの作製条件を検討する必要がある。前節で述べたように YBCO の結晶構造の one unit cell を Ba/Cu,Y,Cu/Ba/Cu に分割して、Ba-layer、Cu-Y-Cu Block、Cu-layer をそれぞれ約 2 Å、6 Å 及び 2 Å になるように条件を求めた。図 7-1 に、ガス全圧 6.0 Torr の際の、Ba のみ(○)、Cu と Y(△)及び Cu のみ(□)を MgO 基板上に 20 回成膜した時の成膜一回の時間と ICP 分析より求めた膜厚の関係を示す。Ba のみ、Cu-Y-Cu 及び Cu のみではそれぞれ約 40 Å、120 Å 及び 40 Å になる時間が一回の最適時間になり、この図より約 3 秒、18 秒、12 秒が好適時間となる。しかし、実際は各 layer の上に異なる元素の layer が堆積されることになり、付着計数などの違いから単一元素の結果と積層の場合は異なり、7.3 で述べる *in-situ* モニタなどにより補正した時間を用いて実験を行う。

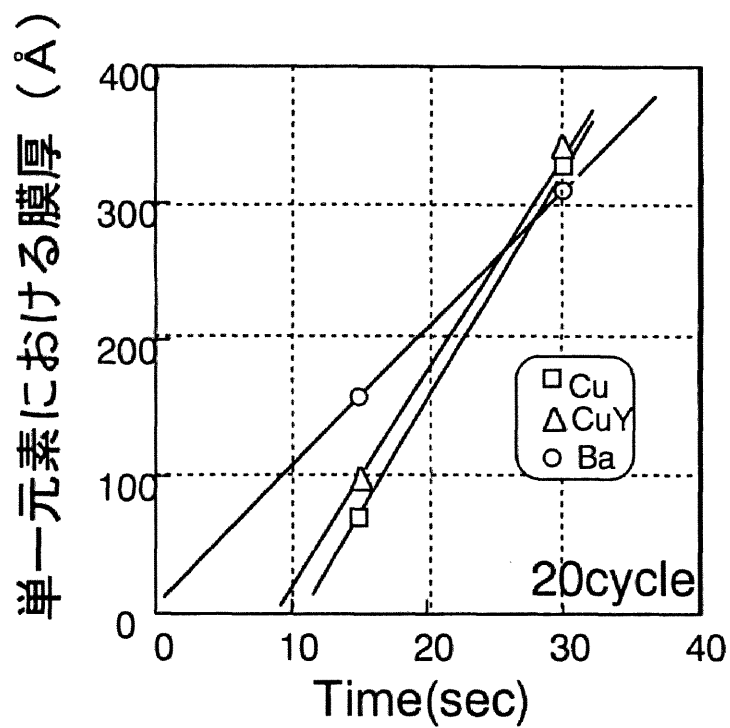


図 7-1 単一元素における成膜条件と膜厚

表 7-1 本章で用いた Block by block 法による YBCO 膜の成膜条件

- 基板温度 : 600-850[°C]
- ガス全圧 : 6.0[Torr]
- 供給ガス : Ar gas
- O₂ ガス流量 : 30[sccm]
- 基板 : MgO, SrTiO₃ single crystal
(pre-anneal 900°C-1h.)
- 原料温度[°C] 及び流量[sccm]

Y(DPM) ₃ ·4tBuPyNO	125	6.0
Ba(DPM) ₂ ·2tetraene	145-160	10.0-20.0
Cu(TMHPD) ₂	118-122	1.0-2.0

○ 成膜サイクル

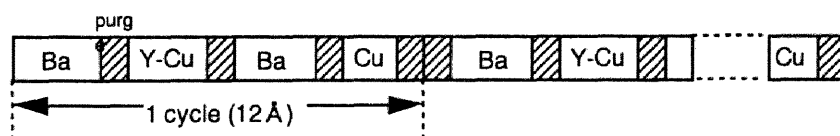


図 7-1 の結果を参考に、Block by block 法により *c* 軸配向 YBCO 膜を作製する。表 7-1 にその際に用いた成膜条件を示す。基板温度などの主な成膜条件は第四章で用いた成膜条件を継承する。Block by block 法の成膜サイクルは各元素の成膜間に Ar ガスのみを基板に吹き付けるパージを 10 秒間行い、1 unit(1 サイクル)ごとに 20 秒間のパージを行った。成膜に用いた基板は MgO(100)及び SrTiO₃(100)基板である。

図 7-2 に、*T*_s 800°Cにおいて MgO 基板上に Block by block 法で得られた YBCO 膜の X 線回折パターンを示す。成膜サイクルは 20 回で、膜厚は ICP 分析の結果約 240 Åである。目的相である(00*l*)のピーク強度の強い *c* 軸配向膜のみが得られていることが分かる。

7.3 *in-situ* モニタリング

レーザ蒸着法や電子ビーム蒸着法などの薄膜成膜プロセスの *in situ* 光学モニタには、前述の RHEED が用いられる。RHEED による *in-situ* 計測は、種々の膜形成方法において極めて有効で、析出した膜の結晶方位や原子層オーダでの平滑性の観察が可能である。しかし、RHEED は電子ビームをプローブとして使用するため、高真空下で測定する必要がある。一般に CVD プロセスの成膜圧力は 0.1 ~ 10Torr と PVD プロセスに比べ高く、RHEED が使用

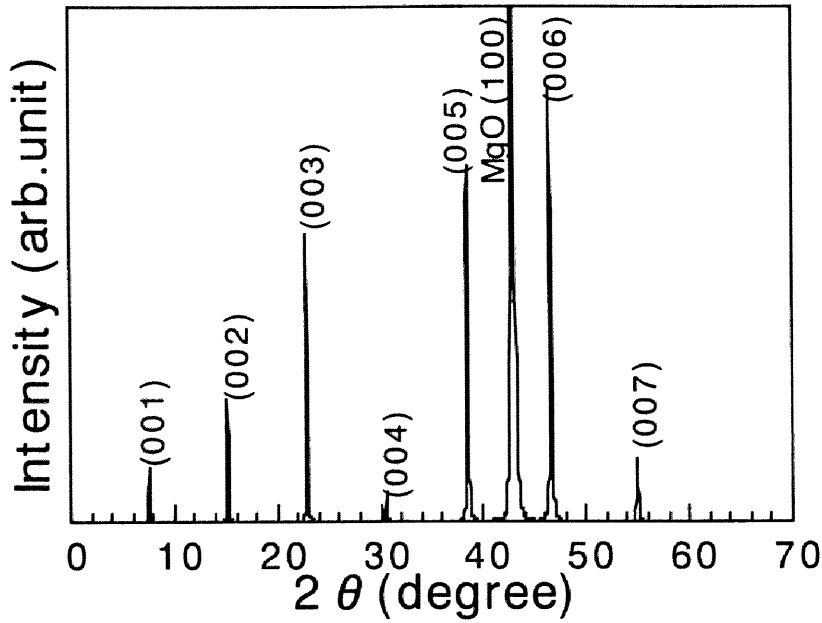


図 7-2 Block by block 法により作製した YBCO 膜の X 線回折パターン

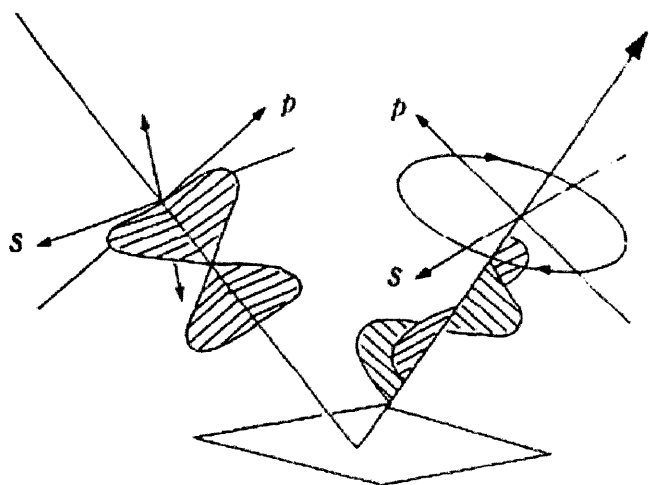
できる圧力ではない。

D. E. Aspnes ら^(7.17)や N. Kobayashi ら^(7.18)は MOCVD 法を用いた GaAs 膜の成長過程を *in-situ* モニタするために、光学反射率を用いる方法が有効であることを報告している。この方法は、成膜中の GaAs 膜に可視レーザーの P 偏光波を、GaAs のブリュースター角で入射し、その反射率をモニターするものである。図 7-3 に光学反射率を用いた *in-situ* モニタリングの原理図を示す。図中に P 偏光波と S 偏光波の違いを概念図を用いて示す。^(7.19)光は、電気ベクトルが入射面に平行な成分で構成される P 成分と、入射面に垂直な成分で構成される S 成分に分けられる。MOCVD 法による GaAs 膜の *in-situ* モニタリングで用いられたのは、そのうちの前者の成分を用いたものである。また、図 7-3 において通常のレーザー光が基板の上に照射された時の光路図とブリュースター角で照射された時の光路図を示す。通常の場合は、基板の上に堆積した膜に波長 λ_1 のレーザー光を入射すると、膜の上面で反射した反射光と膜と基板の界面で反射した反射光の間で、

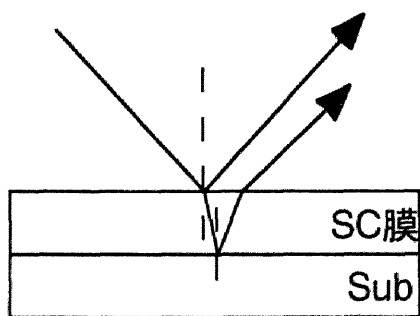
$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_1 \cdot 2\pi d \cdot \cos x \pm \pi}$$

で表せる位相差 δ が生じる。但し n は膜の屈折率、 d は膜厚、 x は膜内でのレーザーの入射角である。一方、図 7-3 右側に

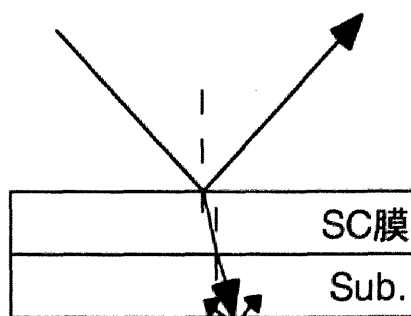
$$\theta_1 = \tan^{-1} \frac{n_2}{n_1}$$



P波とS波の違い



通常のレーザ光の光路図



基板のブリュスター角度でのP波の光路図

図 7-3 MOCVD 法における *in-situ* モニタリングの原理図

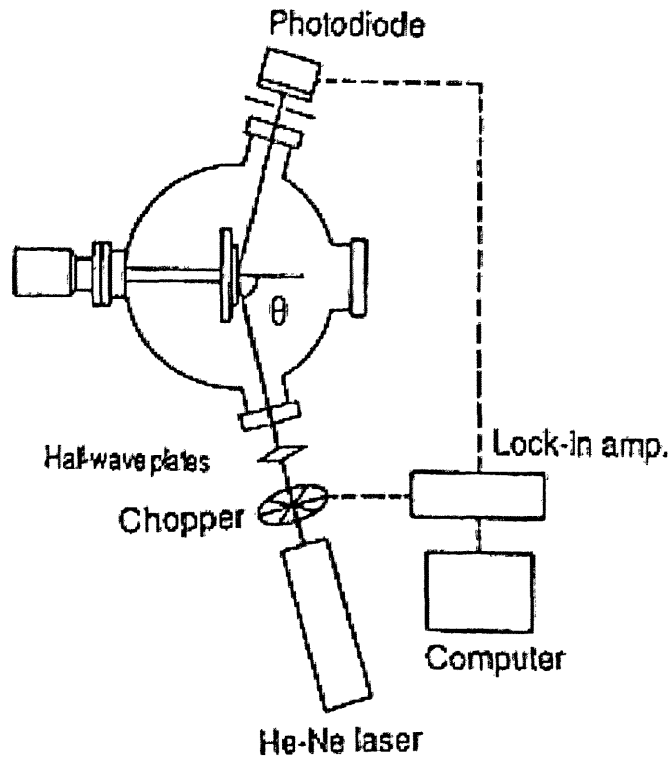


図 7-4 MOCVD 法における *in-situ* モニタリング装置の概要図

で表されるブリュースター角 θ_1 で膜に光を入射した場合の光路を示す。式中 n_1 は基板の、 n_2 は膜の屈折率を示す。この場合には、膜と基板との界面からの反射は無く、検出される反射光は膜上面からの情報のみとなる。このように、GaAs 膜において光の P 偏光波を用いて、膜にブリュースター角で照射することにより、膜の表面状態を観測することができる。酸化物系超伝導膜においても、上記の光学測定を用いて、MOCVD 法における MgO 基板上的 YBCO 膜の *in-situ* モニタができることが報告されている。^(7,12-13,20) その結果、MgO 基板のブリュースター角は計算上約 60° であり、その角度においては MgO 基板からの反射によるバックグランド成分を最小限にして、薄膜からの反射を精度良く観測することができた。また、YBCO 膜の結晶性、超伝導特性と *in-situ* モニタリングにおける反射信号強度を比較した結果、階段状に現れる 1 ステップと原料供給の 1 サイクルの膜堆積時間が一致することより、1 ステップ当たりの堆積量は YBCO のほぼ one unit cell に相当することが確認されている。膜質の良好な膜においてのみ、膜厚の増加に伴い階段状のステップが確認される。しかし、30 サイクル以上においては表面の凹凸(ラフ)が大きくなるため、反射信号の強度の変化が弱まり、階段構造がぼやけてしまうことが報告されている^(7,20)。

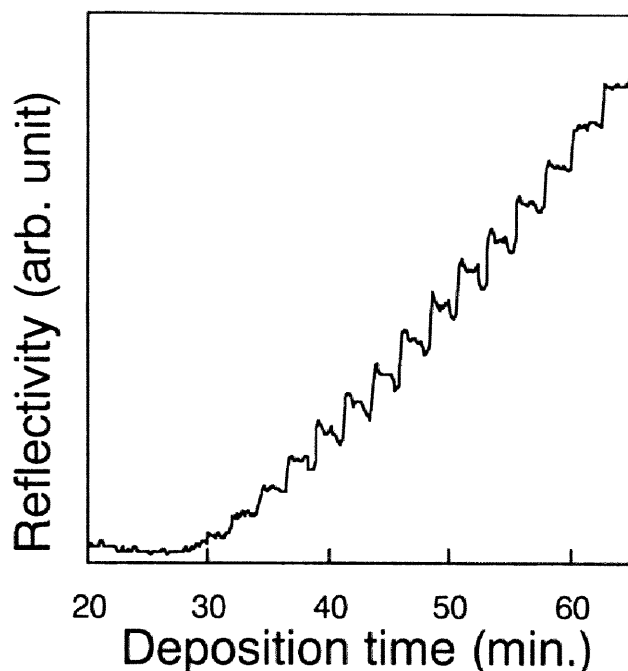


図 7-5 *in-situ* モニタリングにより得られた光学特性

図 7-4 に本章で用いた MOCVD 装置と *in-situ* モニタリング装置の概要図を示す。MOCVD 装置は簡略して、反応部のみを示している。反応部には、基板表面に対して MgO 及び SrTiO₃ のプリースター角を含む角度に設置された入射窓、反射窓の二つの光学窓を有している。入射窓側には波長 632.8nm の He-Ne レーザ源(出力 15mW、レーザビーム径 2mm φ)、1/2 波長板及びチョッパーを設ける。さらに反射窓側には絞りと受光素子を設け、反射光を検出する。反射光検出器により得られた情報は、ロックインアンプとパソコンにより解析される。

図 7-5 に MOCVD 法における *in-situ* モニタリングにより得られた光学特性の一例を示す。成膜時間は基板加熱開始からの経過時間を示しており、20 分の基板温度昇温時間も含んである。そのため図 7-5 は成膜開始からの光学特性パターンのみを示している。反射率の立ち上がりは成長開始時間から約 10 分ほど遅れて始まっている。この間に計算上の成膜される膜厚は約 50 Å である。MgO 基板表面を YBCO の構成原子が 100% 覆いつくすまでの間、原料付着確率は低い、一端 YBCO 膜ができればその堆積速度は一定になっていくことが推察される。このような成膜過程の滞在時間は、他のヘテロエピタキシャル成長においても存在することが報告されている。^(7.20)

7.4 各種基板における YBCO 薄膜

本節では、上記で述べた *in situ* モニタを用いながら、MgO 基板及び SrTiO₃ 基板上に Block by block 法において YBCO 膜を作製して、その面内配向性や表面形態を観察する。

7.4.1 面内配向性

図 7-6 に MgO 基板上に Block by block 法で、(a)膜厚 230 Å、(b)膜厚 750 Å 成膜した YBCO 膜のポールフィギア測定結果を示す。それぞれ *in situ* モニタを併用して 20 サイクル、60 サイクル成膜したもので、膜厚は ICP 測定から求めたものである。MgO(100)基板に対して、主面は(100)面、測定面は(204)面を用いて測定した結果、β 方向に対して 0°、90°、180°、270° 及び 360° の 90° ごとに強いピークが確認され、MgO の基板は面内で揃っていることが確認される。さらに、その状態で YBCO 膜の主面(001)面、測定面(103)面で測定した結果、膜厚 230 Å の場合は、MgO 基板の場合と同様な 0° から 90° ごとに強いピークが確認され、MgO 基板の *a* 軸及び *b* 軸に沿って YBCO の *a* 軸及び *b* 軸が成長している cube on cube であることが分かる。一方、膜厚が 750 Å においては、0° から 90° ごとの強いピークとともに、45°、135°、225°、315° と MgO 基板の *a* 軸、*b* 軸と 45° ずれた結晶が面内に存在していることが確認される。すなわち、cube on cube のグレインとともに 45° ずれたグレインの 2 種類があることになる。また、SrTiO₃ 基板上の YBCO 膜は 60 サイクル、膜厚が約 760 Å までの実験範囲においては、全て基板に対し *a* 軸、*b* 軸が揃った cube on cube の状態で成長している。cube on cube の結晶成長から 45° ずれた結晶が成長してくる膜厚は、成膜条件、特に成膜速度、酸素分圧に影響され、さらに基板と超伝導膜の格子ミスフィットにも依存してくる。格子ミスフィットの面からは、YBCO 膜と MgO 基板においては、第二章「2.2 基板」で述べた NCSL 理論で計算すると、SrTiO₃ 基板に比べ cube on cube とともに 45° ずれたグレインが成長しやすいことが考えられる。

MgO 基板上に Block by block 法により作製した YBCO 膜は、膜厚によって面内での結晶方向が、cube on cube 成長から、cube on cube 成長と 45° ずれた成長の二相混在に変化する。この変化から YBCO 膜は以下の二点の成長が考えられる。

- (i) cube on cube 成長のグレイン上に 45° ずれたグレインが成長する。
- (ii) cube on cube 成長のグレインと 45° ずれたグレインの成長速度が異なり、成長初期は cube on cube 成長、その後 45° ずれたグレイン成長と混在する。

このような推察を基に、図 7-7 に示す断面 TEM 観察、及び図 7-8 に示す電子線回折像で考察

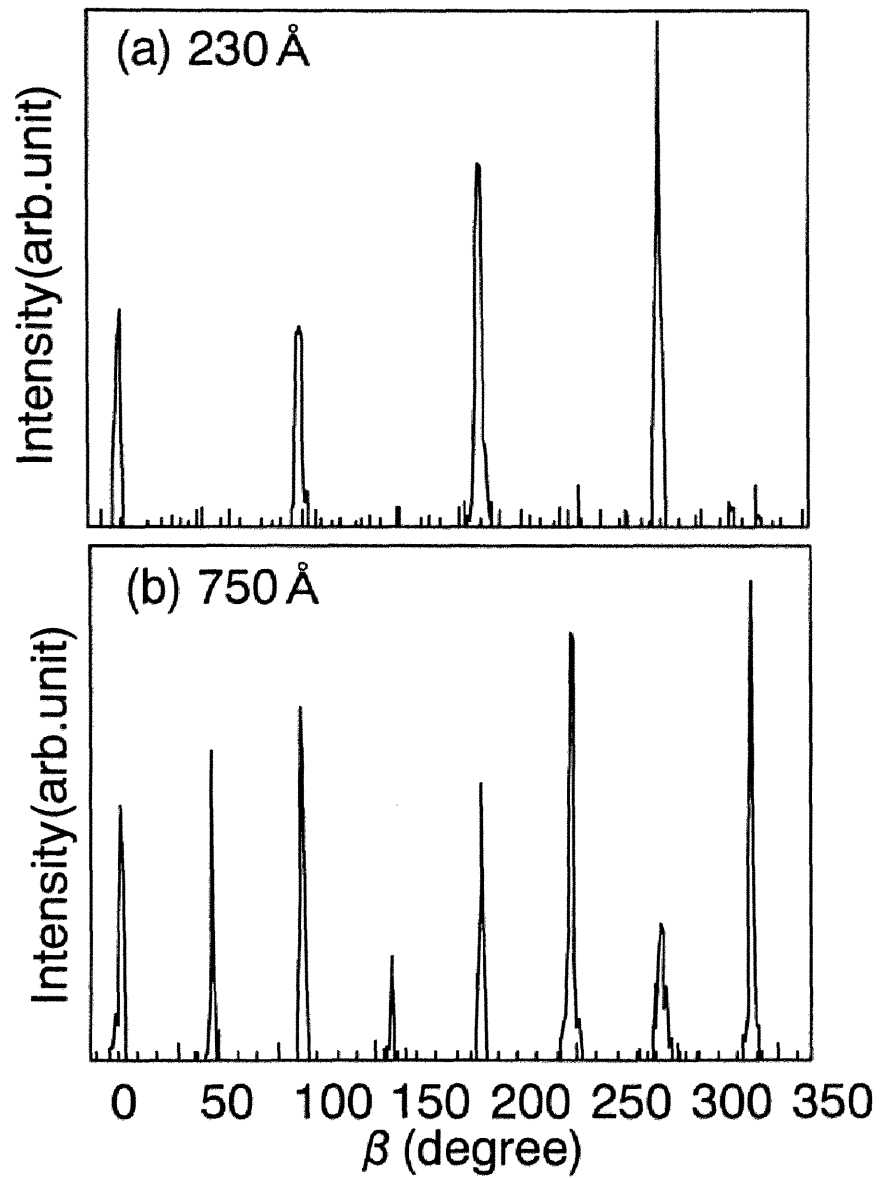


図 7-6 Blockby block 法により MgO 基板の上に成膜した YBCO 膜の膜厚の違いによる面内配向性

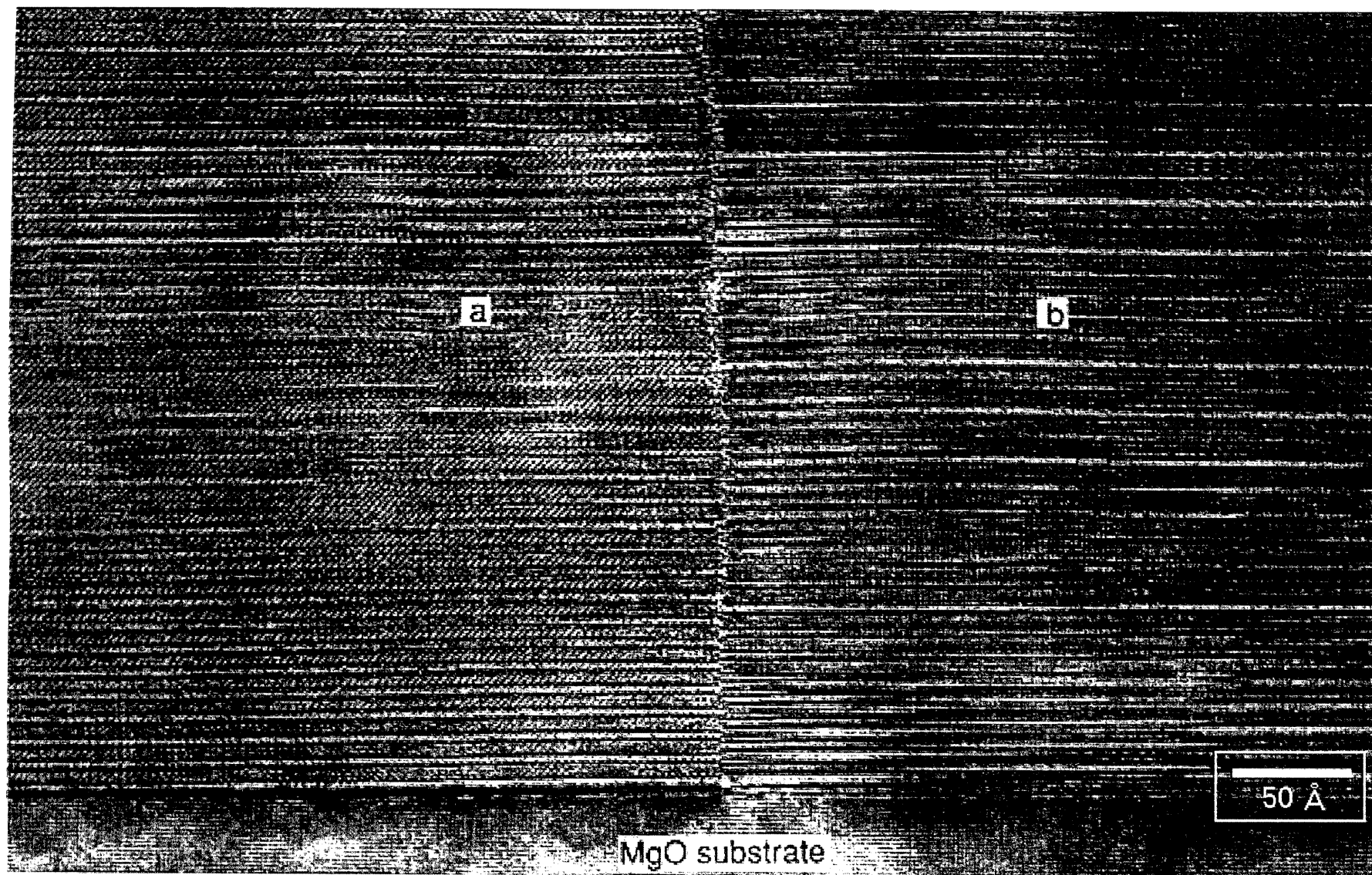


図 7-7 Block by block 法により MgO 基板上に成膜した YBCO 膜の断面 TEM 観察像

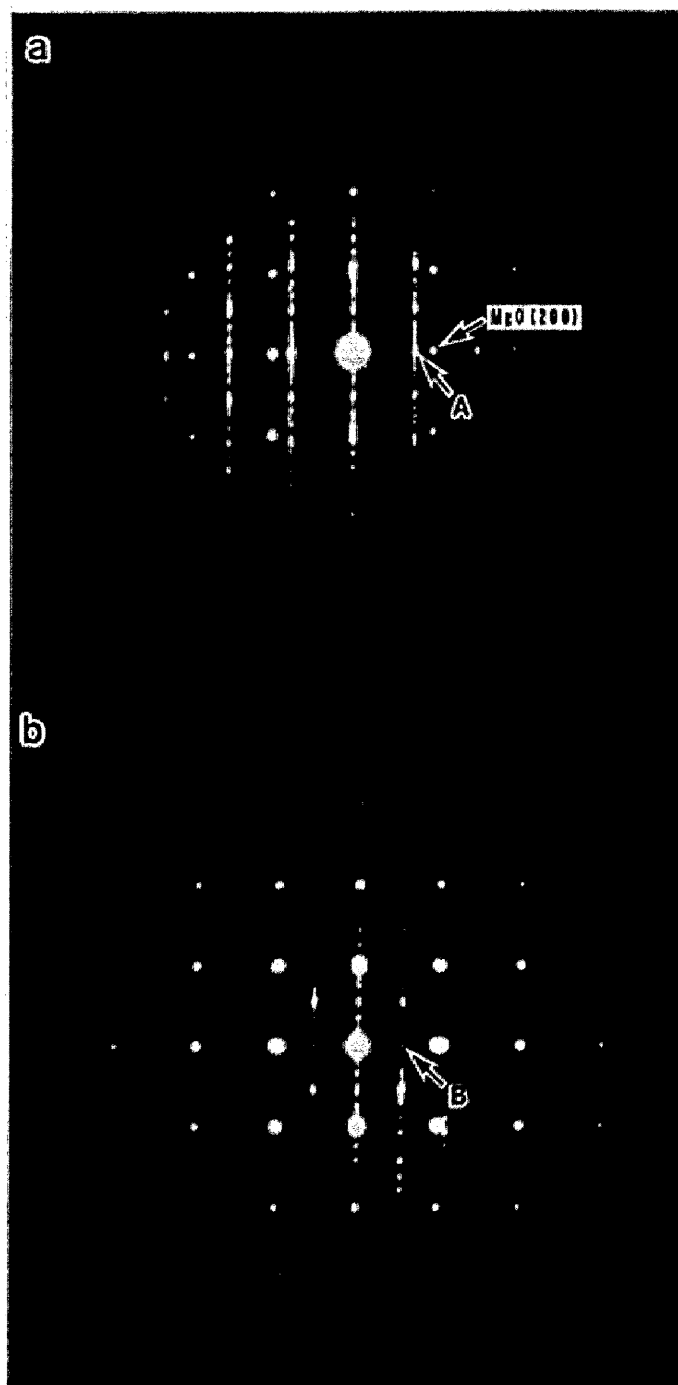


図 7-8 MgO 基板の上に成膜した YBCO 膜の電子線回折像

する。図7-7に、Block by block 法で60サイクルの成膜を行った、MgO 基板上的 YBCO 膜の断面 TEM 観察像を示す。基板の上に成長した YBCO 膜は、a 部及び b 部で示した二つのグレインが存在し、その境界には数 Å の粒界がある。その粒界により、Cu-O 面が a 部、b 部とは連続的に断絶されていることが観察される。さらにその a 部、b 部の面内でのグレインの方向を MgO 基板と比較するため、図7-8に基板と膜の界面での電子線回折像を示す。強く回折しているスポットは、MgO(200)の回折スポットで、一方、弱い回折スポットは YBCO 膜の回折スポットである。MgO(200)の回折スポットから、強いスポット間が結晶単位格子二個分の距離約 8.4 Å である。a 部においては YBCO のスポットは約 6 Å 程度であるのに対し、b 部においては MgO(002)の回折スポットの半分程度、すなわち約 4 Å 程度に回折していることが分かる。以上のことから、a 部と MgO 基板は

$$(001)_{\text{YBCO(a)}} // (001)_{\text{MgO(a)}}$$

$$(110)_{\text{YBCO(a)}} // (100)_{\text{MgO(a)}}$$

$$[110]_{\text{YBCO(a)}} // [010]_{\text{MgO(a)}}$$

の関係が成り立ち、一方 b 部と MgO 基板は、

$$(001)_{\text{YBCO(b)}} // (001)_{\text{MgO(b)}}$$

$$(100)_{\text{YBCO(b)}} // (010)_{\text{MgO(b)}}$$

$$(010)_{\text{YBCO(b)}} // (010)_{\text{MgO(b)}}$$

の関係があることが分かる。

Block by block 法で MgO 基板の上に成膜した YBCO 膜は、ポールフィギア測定結果及び TEM 観察結果などから、膜厚約 700 Å 程度において cube on cube 成長するグレインと 45° ずれたグレインが混在して、その成長はどちらも基板直上から成長していることが確認される。

7.4.2 表面形態

本節では、Block by block 法による MgO 基板上及び SrTiO₃ 基板上に作製した YBCO 膜の表面形態を検討し、第五章及び第六章で検討した同時供給法で得られた膜厚 1000 Å 程度の膜の初期成長過程を考察する。

図7-9に基板温度 800°C で MgO 基板上及び SrTiO₃ 基板上に膜厚約 240 Å 成膜した YBCO 膜の AFM 観察像を示す。MgO 基板上の膜は、フラットな形状をした 2 μm 程の大きさのグレインがコラム状に成長しており、そのグレインは 100 Å 程度の高さを有している。一方、

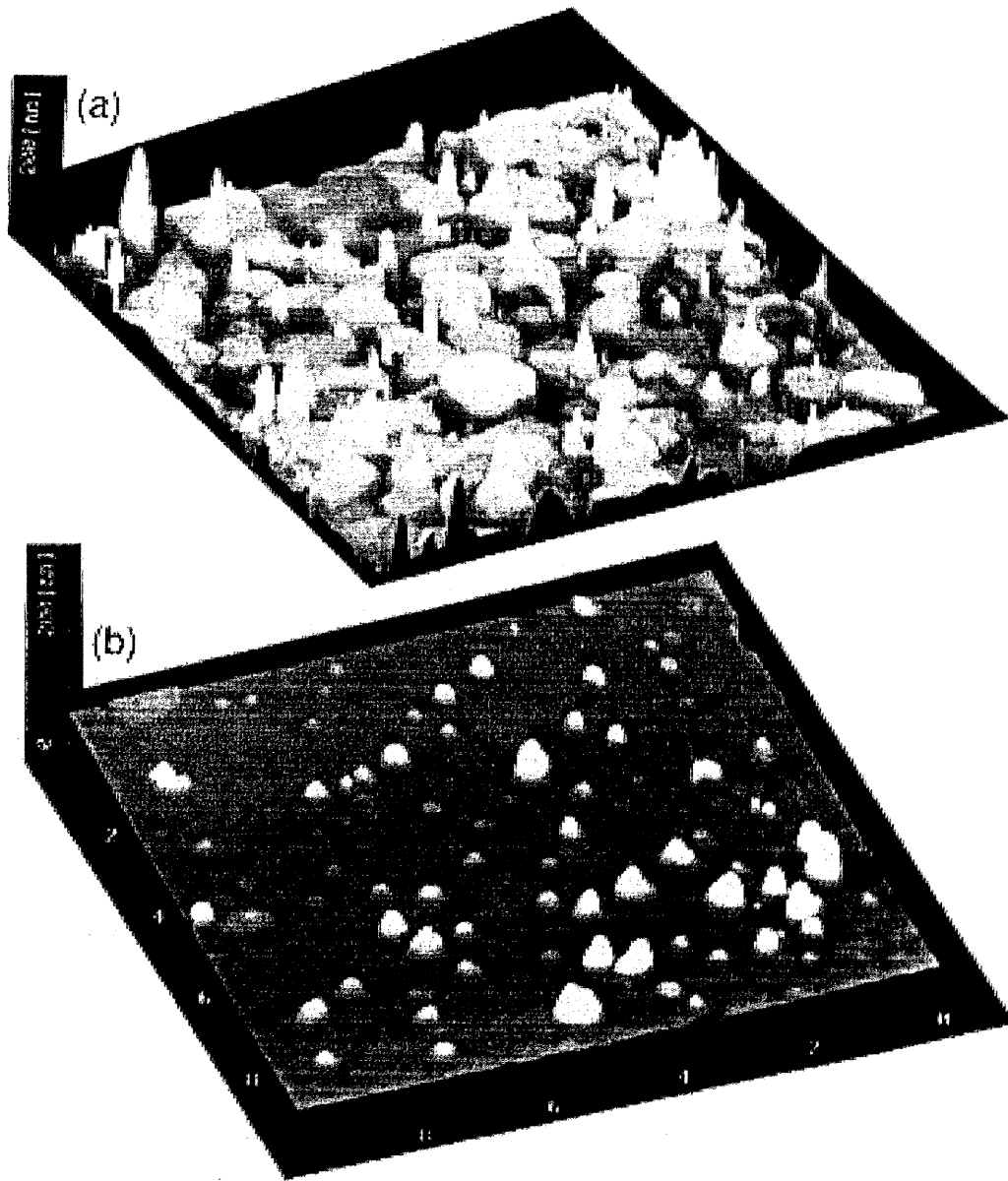


図 7-9 各種基板上に Block by block 法で成膜した YBCO 膜の AFM 観察像; $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} \times 200\text{nm}$
((a):MgO 基板、(b)SrTiO₃ 基板)

SrTiO₃ 基板状の膜は、ドロップ状に成長した凹凸はあるものの、MgO に比べればフラットな膜表面を形成していることが観察される。また、MgO 基板上の膜における一つのグレイン表面のフラットな面では、スパイラル上の結晶が成長している。一方、SrTiO₃ 基板上の膜は全体的にもフラットであり、表面においてはスパイラル成長は観察されなかった。図7-10に Block by block で MgO 基板上に膜厚 240 Å 及び 750 Å 成膜した YBCO 膜の表面 AFM 像を示す。どちらの膜においてもテラス高さ 12 Å のスパイラル模様が確認される。またそのテラス幅はそれぞれ平均 1050 Å と 1250 Å である。同時供給法で MgO 基板上に約 1000 Å 成膜した場合のスパイラル模様は、テラス高さは 12 Å、テラス幅が約 1200 Å である。これらの結果から、CVD 法による YBCO 膜のスパイラル成長、特にテラス高さやテラス幅は、成膜速度や膜厚などに大きく影響されず、一定の基板温度で決まってくるということが分かる。

一方、SrTiO₃ 基板上の膜における表面形態について、Block by block 法で膜厚の異なる YBCO 膜を成膜して検討する。図7-11に、Block by block 法で SrTiO₃ 基板に、膜厚 120 Å (a)、240 Å (b) 及び 380 Å (c) ほど成膜した YBCO 膜の AFM 像を示す。膜厚 120 Å の時は芯状の突起物とともに、空隙が表面に残存する表面形態をしている。その後、膜厚 240 Å において、空隙はほとんど埋まり、全面が一様にカバーリングされたことが観察される。膜厚 380 Å において、非常にフラットな表面形態をしていることが分かる。また、芯状の突起物は、膜厚増加に伴い、密度は減少するものの、大きくなっていく。MgO 基板上の YBCO 膜の表面形態と異なり、SrTiO₃ 基板上の膜においては、全面がカバーリングされてもスパイラル模様などが観察されず、二次元的に結晶が成長しつづけていることが観察される。以上のように、異なる基板上に成膜した YBCO 膜は、面内配向性のみならず、表面形態における初期成長も大きく異なることが確認された。

7.5 成長メカニズムに関する考察

前節までに検討してきた、Block by block 法による MgO 基板及び SrTiO₃ 基板を用いた YBCO 膜の面内配向性及び表面形態の違いから、本節では YBCO 膜の初期成長に関して考察し、成長モデルを提案する。

図7-12に MgO 基板上での膜の初期成長過程におけるモデルを示す。基板上に堆積された Y、Ba 及び Cu 分子は YBCO 結晶構造を組み、幾何学的に配置される(図7-12(1))。その後、基板の *a/b* 面に沿って結晶は cube on cube で成長する。MgO 基板の全面が YBCO で覆われる

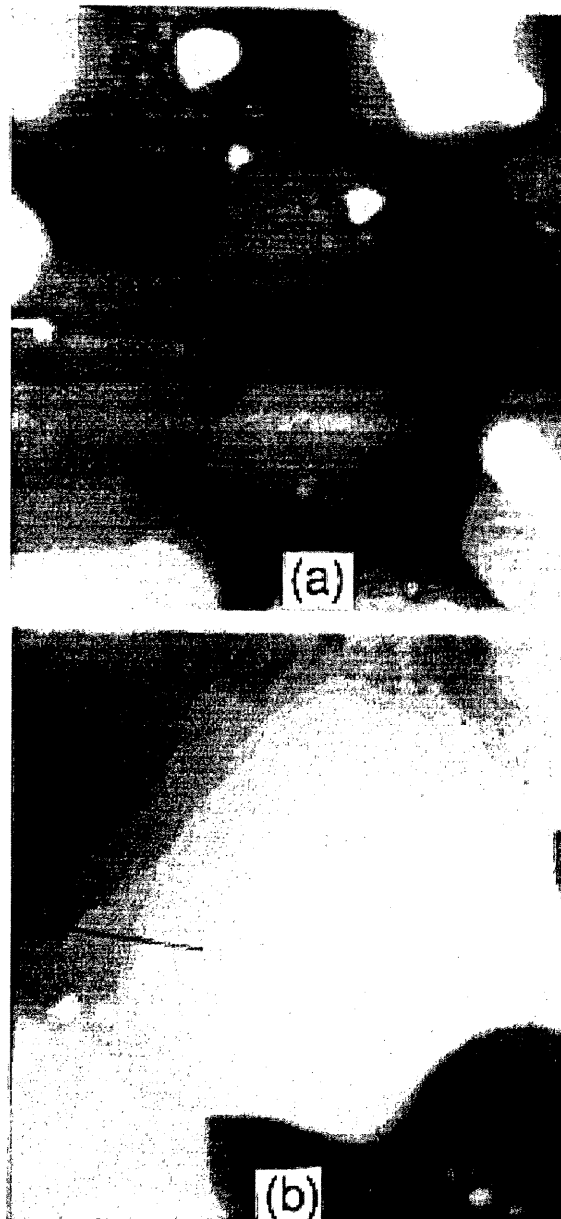


図 7-10 MgO 基板上に成膜した膜厚の異なる YBCO 膜の AFM 観察像
; 1000nm x 1000nm
((a)膜厚 240 Å、(b)膜厚 750 Å)

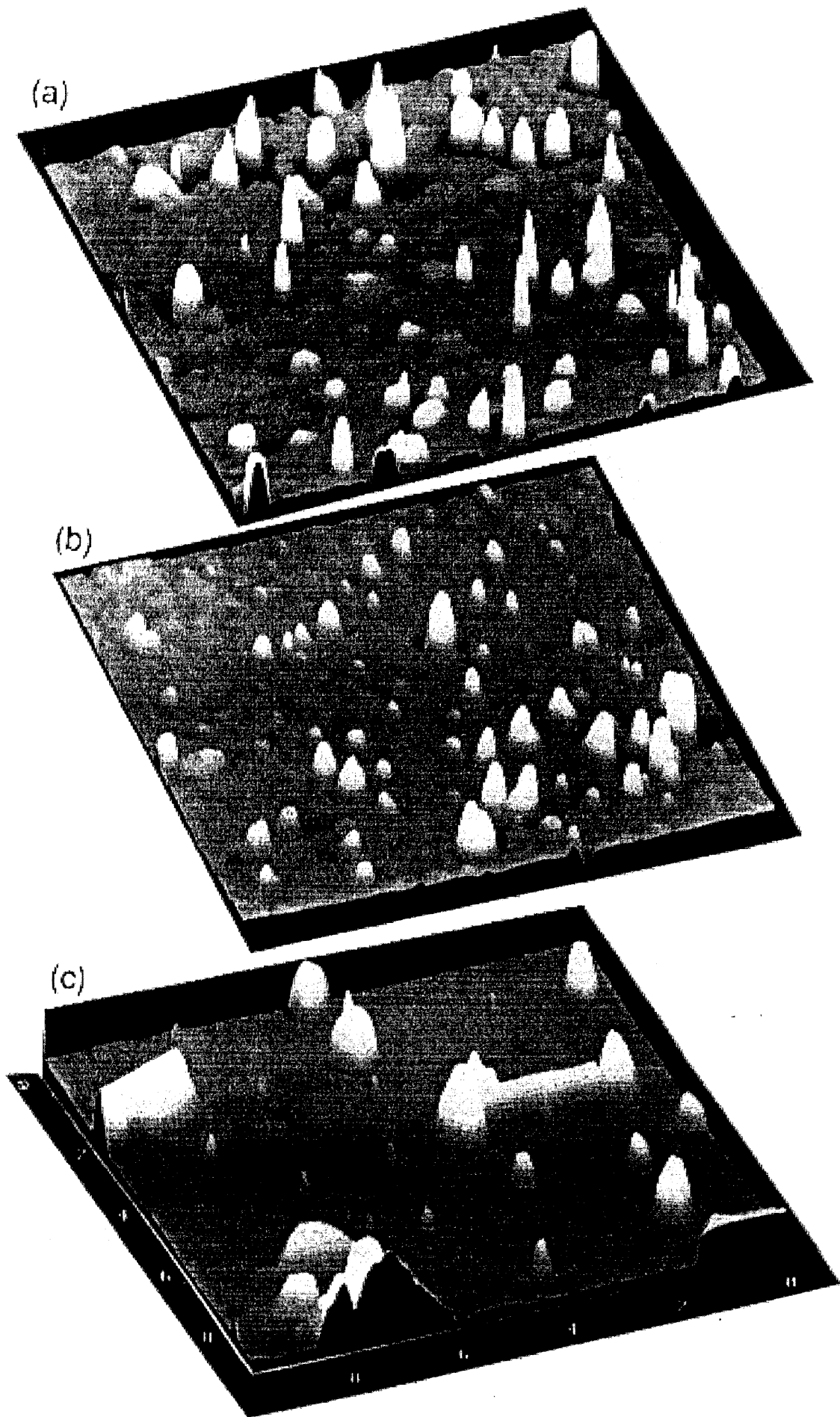


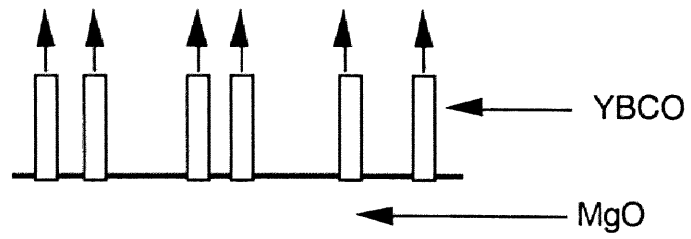
図 7-11 SrTiO₃ 基板の上に成膜した膜厚の異なる YBCO 膜の AFM 観察像

前にスパイラル成長となり、図 7-12(2)のように空隙を残したままスパイラル形態で YBCO 結晶は c 軸方向へと成長は進行する(図 7-9、10)。スパイラル成長でなおかつ cube on cube の方位で成長する結晶とともに、基板の a/b 面と 45° 方位がずれた結晶が、初期成長で空いた基板面から徐々に成長する(図 7-7、8)。その後、cube on cube 成長の結晶と 45° 方位がずれた結晶は、テラス幅、テラス高さを維持しながらスパイラル成長で c 軸方向に成長しつづける。このモデルにおいて、cube on cube 成長の結晶と 45° 方位がずれた結晶の成長速度が異なることが推察される。K. Hiramatsu ら^(7.21)は、MOVPE 法において AlN 上の GaN の成長メカニズムについて考察しており、GaN において初期時に成長するコラム状の結晶と、遅れて成長する台形状の結晶があり、膜厚 2000 Å においては台形状の結晶が支配的に存在することを報告している。酸化物系超伝導体における面内方向の異なる結晶の成長速度において結論をだすためには、更なる検討を有する必要がある。

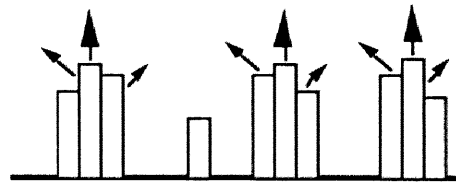
また、SrTiO₃ 基板上的 YBCO 膜の初期成長過程におけるモデルを図 7-13 に示す。基板上で YBCO 結晶構造を組み、幾何学的に配置されるまでの過程は、MgO 基板と同様である。その後、SrTiO₃ 基板の全面が YBCO 膜で覆われるまで結晶は二次元的に成長する。また、SrTiO₃ 基板上的膜においては cube on cube 成長の結晶が支配的で、 45° 方位がずれた結晶は膜約 2000 Å 以下の膜では確認されない。さらに MOCVD 法の同時供給法において膜厚約 5000 Å で cube on cube 成長の結晶が支配的であるとの報告もある。^(7.22) 全面が YBCO 膜で覆われると、表面は一時的にフラットな表面形態をする。しかし、さらに成長が進行するに従い、図 7-13(3)のように膜厚増加に伴う結晶格子の歪みから、スパイラル成長が開始し、成長は島状成長からスパイラル成長へと移行していくと考えられる(図 7-11)。

PVD プロセスを用いた YBCO 膜の初期成長過程に関する検討については、いくつかの報告が為されている。^(7.23-27) MgO 基板上的 YBCO 膜について、RHEED と STM を用いて初期成長過程について考察するとともに^(7.23-25)、X. Y. Zheng ら^(7.26)や S. J. Pennycook ら^(7.27)は MgO 基板上と SrTiO₃ 基板上的膜における初期成長過程を考察している。その結果、ミスフィットの大きな MgO 基板を用いる膜の方が、三次元的に結晶が成長し、一方 SrTiO₃ 基板を用いた膜は二次元的に結晶が成長しており、格子定数のミスフィットと表面での分子のクラスタのマイグレーションに原因があると推察している。さらに、最近、MOCVD 法をもちいて MgO 基板と LaAlO₃ 基板上的 YBCO 膜の表面成長について考察した結果、基板と YBCO の格子定数のミスフィットとテラス幅に相関関係があることなども明らかになってきている。基板依存性における初期成長過程が、PVD と CVD で同じように、基板と YBCO の格子定数のミス

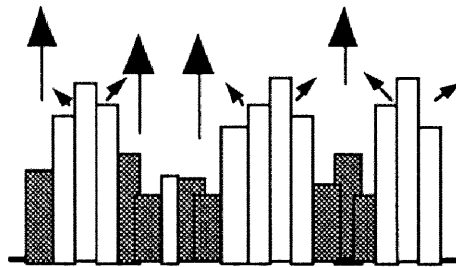
(1) Nucleation



(2) Spiral growth



(3) 45°-rotated grains growth



(4)

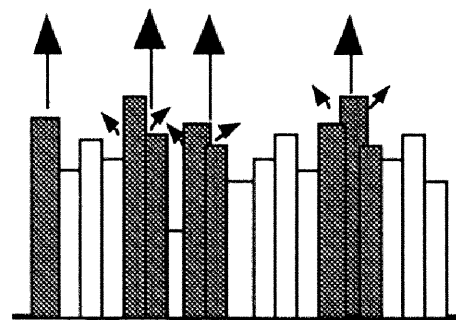
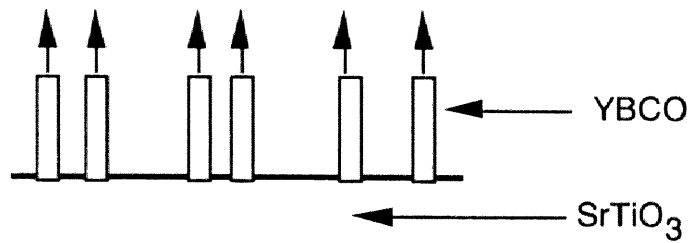
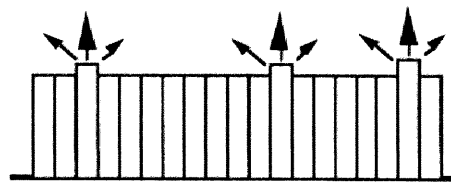


図 7-12 MgO 基板の上に成膜した YBCO 膜の初期成長モデル

(1) Nucleation



(2) Island growth



(3) Spiral growth

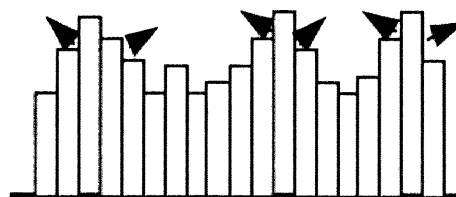


図 7-13 SrTiO₃ 基板の上に成膜した YBCO 膜の初期成長モデル

フィットに影響された結果が得られている。今後、さらに YBCO 膜の成長過程を考察する上で、スパイラル成長の起源、特にキंक付近での YBCO 結晶の成長過程を考察していく必要がある。

7.6 *in-situ* モニタリングによる相転移の観察

Block by block 法を用いた YBCO 膜の成膜過程は、He-Ne レーザを用いて *in-situ* モニタリングを行っている。成膜中の回折ピークの変化については、「7.3 *in-situ* モニタリング」で詳細を述べた。本節では、成膜後の He-Ne レーザの *in-situ* モニタリングによる光学特性の変化について検討した。

図 7-14 に本章で検討した、Block by block 法による YBCO 膜の *in-situ* モニタリングの光学特性(a)、及び成膜後の降温過程における *in-situ* モニタリングにおける光学特性結果(b)を示す。

図 7-14(a)において、20分の基板の昇温時間が経過した後、基板温度は目的温度 800℃に達し、同時に成膜が開始される。その後、随時各 MO 原料が基板に成膜され、one unit cell が成膜される毎に図 7-5 で示したステップが観察される。30 unit cell 程の成膜を繰り返すと、膜表面の凹凸が大きくなり、そのためステップは観察されずらくなる。成膜終了とともに、1.0Torr の酸素分圧で酸素を導入しながら、毎分 10℃で降温する。その際、He-Ne レーザの回折は一時的に急激に上昇した後、徐々に強度が上がっていく挙動を示す。

さらに図 7-14(b)には、降温時の光学特性を、横軸に温度、縦軸に He-Ne レーザの回折強度を拡大して示す。その結果、1atm の酸素分圧の降温時には確認されなかった、図中矢印で示した回折強度の平坦な領域が存在する。この温度領域は約 550℃から 450℃の範囲である。

H. Tagawa ら^(7.28)は、高温 X 線回折法を用いて、酸素分圧の違いにおける斜方晶-正方晶の相転移の開始温度について報告している。その結果、酸素分圧の低下に伴い、相転移温度も低下する傾向があり、1.0Torr では約 530℃付近であることが報告されている。また、N. Kanda ら^(7.29)は、レーザ蒸着法で YBCO 膜を成膜する際に、光学特性を観察した結果について報告している。用いた光学及び光学系は、用いたレーザ波長が 670nm である点を除くと、全て本研究の *in-situ* モニタリング装置と同様である。SrTiO₃ 基板上に酸素分圧 400mTorr、基板温度(T_s)720℃で YBCO 膜を成膜した後の、毎分 9℃での降温過程について検討したものであ

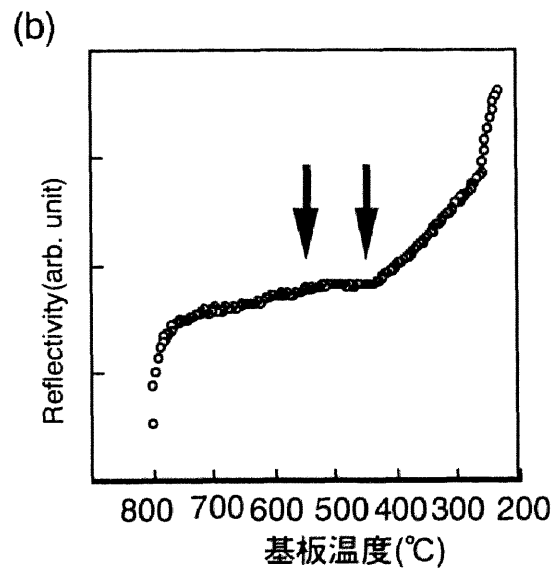
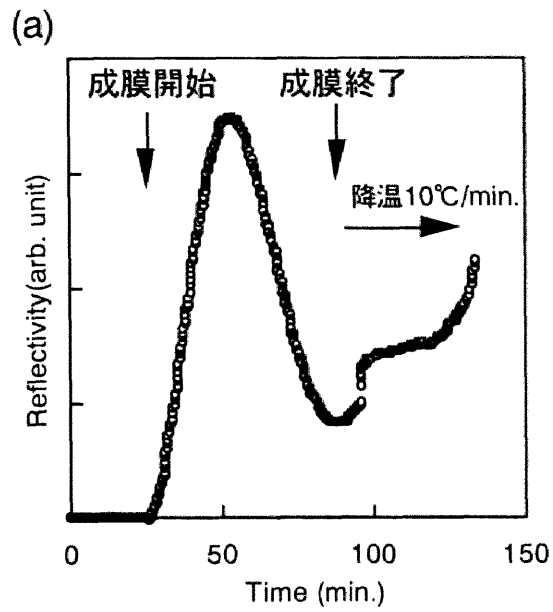


図7-14 Block by block 法でYBCO膜を作製する際の *in-situ* モニタ (a) 及び成膜後の降温過程における *in-situ* モニタ (b) における光学特性

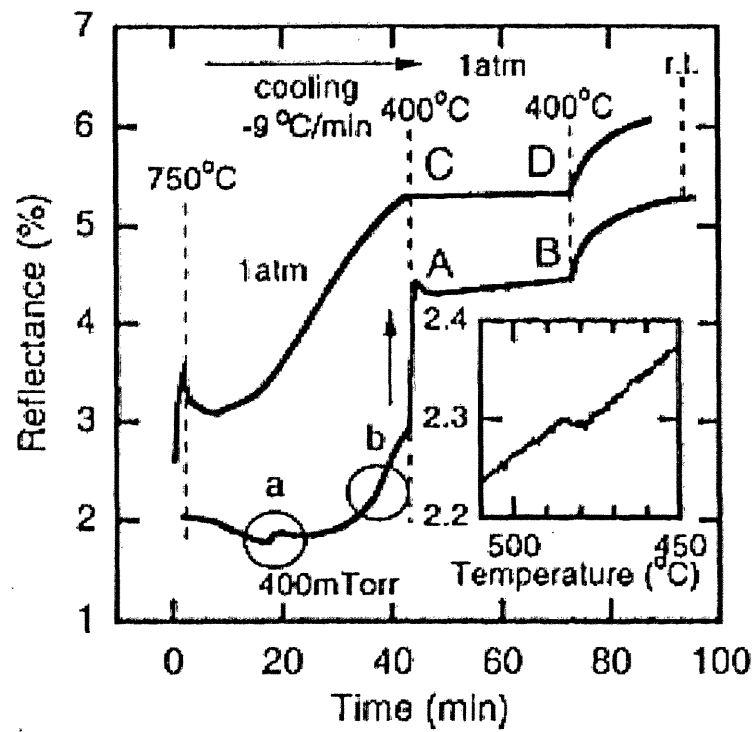


図 7-15 レーザ蒸着法における成膜後の降温過程における in-situ モニタにおける光学特性^(7,29)

る。図7-15に、降温時の酸素分圧(P_{O_2})が1atmの場合と400mTorrの場合における、膜表面の *in-situ* モニタリングにおける光学特性を示す。図中、bで示された光学特性を拡大図で示している。回折パターンは降温に伴い、強度が増加していくが、 T_s 480°C付近で平坦な領域が存在することが確認されている。また、降温時の雰囲気は P_{O_2} 10Torrの場合は、このようなフラットな温度領域は570°C付近に変化することが報告されている。

図7-14の光学特性は、高温X線回折における相転移及びレーザ蒸着法における光学特性などから、YBCO材料の斜方晶-正方晶の相転移と関係があると推察される。しかし、本来表面状態を光学的に観察する *in-situ* モニタリングにおいて、斜方晶-正方晶の相転移の開始温度付近で回折パターンが変化したのか、などの詳細なことは、更なる検討を要すると考えられる。

He-Neレーザなどのレーザ光を用いた *in-situ* モニタリングはRHEEDなどと同じように成膜過程の表面状態を観察できるとともに、RHEEDでは観察できない降温時の構造変化、表面状態などの観察ができる手法であることが分かった。

7.7 まとめ

組成再現性を向上することができる液体MO原料によるBlock by block法を用いて、MgO基板、SrTiO₃基板上にYBCO膜を作製し、その膜の面内配向性及び表面形態を観察した。さらに膜厚の異なるYBCO膜を作製し、その成長メカニズムのモデルを提案した。また、He-Neレーザによる *in-situ* モニタリングを併用して成膜することにより、MOCVD法においてのその場観察を行うことができた。以下にその詳細についてまとめる。

フッ素原子を含まない液体MO原料を用いて、同時供給法と異なり成膜速度を一定にして成長することができ、さらに膜厚の薄い成長初期状態を検討することのできるBlock by block法を用いてYBCO膜を作製した。YBCO膜の作製は、成膜サイクルを結晶構造に準じてBa/Cu,Y,Cu/Ba/Cuの順に成膜する以外は第五章での成膜条件を用いた。その結果、 T_s 800°Cにおいてc軸配向単相膜を得る条件を求めることができた。

MgO基板上に成膜したYBCO膜は、膜厚240 Åの成長初期段階においては基板面のa/b軸に沿って結晶が成長するcube on cubeで成長し、膜厚増加に伴い基板面のa/b軸と45°ずれた結晶が成長してくることが分かった。また、AFMによる表面観察の結果、膜に空隙が存在し、基板が膜に覆われていない膜厚240 Åの成長初期段階において、テラス高さ12 Å、

テラス幅 1050 Å のスパイラル模様が観察される。そのスパイラルのテラス高さ、テラス幅は膜厚が増加してもほぼ一定である。以上のことから、MgO 基板上の膜の成長は、基板上に幾何学的に配置された結晶が、主にスパイラル成長で、さらに面内方位の異なる結晶が同時に進行していくと考えられる。

一方、SrTiO₃ 基板上の膜は、膜厚約 1000 Å 以下の場合膜厚に依らず cube on cube で結晶が成長する。幾何学的に配置された結晶が、島状に基板を覆うように成長し、平坦な膜表面形態になる。膜で基板の全面を覆いつくした後に、スパイラル模様が確認されるような結晶成長過程を経ることが分かる。

さらに、*in-situ* モニタリングを用い、膜表面のその場観察を行った。成膜中は one unit cell 成膜される毎に、反射回折パターンが段階的にステップを形成していく。さらに、成膜後の降温過程において、斜方晶-正方晶の相転移の温度付近で反射回折パターンの挙動が変化している。さらに光学特性と表面形態、結晶格子の相転移の関係を詳細に検討する必要がある。

参考文献

- (7.1)例えば、 B. Ross, L. Schultz and G. Saemann-Ischenko : Phys. Rev. Lett. **64** (1990) p479
- (7.2)例えば、 M. Leskela, H. Molsa and L. Niinisto : Supersond. Sci. Technol. **6** (1993) p627
- (7.3)H. Adachi, S. Kohiki, K. Setsune, T. Mistuya and K. Wasa : Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) p1883
- (7.4)J. Fujita, T. Tatsumi, T. Yoshitake and H. Igarashi : Appl. Phys. Lett. **54** (1989) p2364
- (7.5)H. Koinuma, H. Nagata, A. Takano, M. Kawasaki and M. Yoshimoto : Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) p1887
- (7.6)J. P. Locquet, A. Catana, E. Machler, C. Gerber and J. G. Bednorz : Appl. Phys. Lett. **64** (1994) p372
- (7.7)H. Tabata, O. Murata, T. Kawai and S. Kawai : Appl. Phys. Lett. **56** (1990) p1576
- (7.8)J. Nishizawa, H. Abe and T. Kurobayashi : J. Electrochem. Soc. **132** (1995)p1197
- (7.9)A. Koukitsu, N. Takahashi and H. Seki : 応用物理 **63** (1994) p682
- (7.10)T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. kamigaki and T. Terauchi : Phys. Rev. Lett. **65** (1990) p2684
- (7.11)Z. Liu, T. Hanada, R. Sekine, M. Kawai and H. Koinuma : Appl. Phys. Lett. **64**(1994) p1417
- (7.12)K. Higashiyama, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) p835
- (7.13)H. Zama, K. Sakai and S. Oda : Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) p1243
- (7.14)K. Sakai, H. Zama and S. Oda : Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) p683
- (7.15)K. Fujii, H. Zama and S. Oda : Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) p787
- (7.16)M. Matsubara, T. Morishita and I. Hirabayashi : Appl. Phys. Lett. **64** (1994) p1868
- (7.17)D. E. Aspens, J. P. Harbison and A.A. Stunda : Phys. Rev. Lett. **59** (1987) p1687
- (7.18)N. Kobayashi and Y. Horikoshi : Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) p1880
- (7.19)オプトロニクス社「光・薄膜技術マニュアル」
- (7.20)小田俊理: 固体物理 **28** (1993) p659
- (7.21)K. Hiromatsu, S. Itoh, A. Amono, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiroishi and K. Oki : J. Crystal Growth **115** (1991) p628
- (7.22)Y. Ito, Y. Yoshida, M. Iwata, Y. Takai and I. Hirabayashi : Physica C **288** (1997) p178
- (7.23)T. Frey, C. C. Chi, C. C. Tsui, T. Shaw and F. Bonzo : Phys. Rev. B **49** (1994) p3483
- (7.24)D. P. Norton and D. H. Lownds : Phys. Rev. B **44** (1991) p9760

- (7.25)X. Y. Zheng, D. H. Lownds, S. Zhu, J. D. Budai and R. J. Warmack : Phys. Rev. **45** (1992) p7584
- (7.26)S. J. Pennycook, M. F. Chilholm, D. E. Jesson, R. Feenstra, S. Zhu, X. Y. Zheng and D. J. Lowndes : Physica C **202** (1992) p1
- (7.27)M. Iwata, M. Hasegawa, Y. Ito, Y. Yoshida, I. Hirabayashi and Y. Takai : *Advances in Superconductivity X (Proceedings of the 10th International Symposium on Superconductivity, Gifu, Japan, 1997), abstract p148*
- (7.28)H. Tagawa, J. Mizusaki, K. Kayakawa and K. Hirano : Physica C **190** (1991) p167
- (7.29)N. Kanada, M. Kawasaki, K. Nakano, T. Shiraishi, A. Takano and H. Koinuma : Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) p201

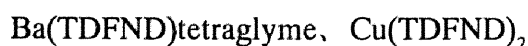
8.1 研究成果のまとめ

MOCVD法を用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO)超伝導薄膜のデバイス応用や線材化応用を目指した基礎検討として、

- ・ MO原料の選定、評価
- ・ CVD装置の改良とその成膜条件
- ・ 膜質評価

の方法で膜の検討を行ってきた。特に新規MO原料の選択及び評価を行い、線材応用、デバイス応用などの超伝導応用に重要な要因であるMO原料の安定性向上を試み、その結果得られた再現性により、今まで報告例の少なかったCVD膜の成長メカニズムについて検討した。

成膜に用いたMO原料は、従来報告されている(DPM)や(HFA)などの固体MO原料に代わり、低融点でしかも融点以上の温度での蒸発量の制御が可能なMO原料を液体状態にして用いる液体MO原料を用いた。DTA-TG装置を用いて、成膜時と同じAr気流中で液体MO原料の融点及び蒸発量の検討をして、成膜実験に用いる液体MO原料を選択した。その結果、フッ素原子を構造内に含むMO原料



と、フッ素原子を構造内に含まないMO原料



とを用いることとした。フッ素原子を含まないMO原料におけるY-MO原料がないため、フッ素原子を含まない $\text{Y}(\text{DPM})_34\text{tBuPyNO}$ を重複して用い、フッ素原子を含む液体MO原料及び含まない液体MO原料として検討を行った。

フッ素原子を含むMO原料においては、成膜時にフッ素原子が膜中に混入してBaFの異相を生成して、YBCO相の生成を抑制してしまう。そこで、反応ガスとともに水蒸気を導入することにより、化学量論組成のY:Ba:Cu=1:2:3でc軸配向YBCO相を生成することができた。その時の超伝導特性 T_c としてはMgO基板上、SrTiO₃基板上及びNdGaO₃基板上において、それぞれ82K、92K及び92Kを得た。さらに膜の組成及び T_c の実験回数による再現性評価

を行った。組成の再現性については、(DPM)系固体原料に比べ飛躍的に向上し、安定した組成制御が可能であることが分かった。また、 T_c の再現性においては、MgO基板上とSrTiO₃基板上の膜について評価し、MgO基板上では75K程度の値が再現良く得られた。一方、SrTiO₃基板上においては90K以上の特性が得られており、超伝導特性の面からも応用を念頭にいった研究を行っていくのに十分な再現性が得られた。

フッ素原子を含まない液体MO原料を用いた場合は、フッ素原子を含むMO原料を用いた場合と異なり、フッ素原子の除去のための水蒸気を反応ガスに混入する必要がない。水蒸気を混入せずに組成制御を行い、化学量論組成に合わせて c 軸配向YBCO相を得ることができ、MgO基板上及びSrTiO₃基板上においてそれぞれ T_c 80K及び91Kの特性を得た。超伝導特性の面からはMO原料の違いによる差はなかった。さらに、フッ素原子を含んだMO原料を用いた場合と同様に再現性の評価を行い、再現性の絶対的評価を標準偏差により比較した。(DPM)系固体原料、フッ素原子を含む液体MO原料さらにフッ素を含まないMO原料の(Ba/Y)量の再現性は、標準偏差 σ で0.25、0.21、0.12で、また(Cu/Y)量は0.21、0.09、0.12となった。フッ素を含まない液体MO原料における組成再現性も、フッ素を含む液体MO原料同様の良好な再現性が得られることが分かる。基板と膜との拡散反応をRBSを用い評価した結果、フッ素原子を含むMO原料を用いた膜においては、成膜中に混入した水蒸気により拡散層が生成しているが、フッ素を含まないMO原料の場合には生成していないことを確認した。ナノメートルでの膜厚制御や基板面のフラット性を要求される応用においては、フッ素原子を含まないMO原料を用いる必要があると考えられる。

従来の固体原料ではその再現性の低さから、連続的に条件を変化させ観察する表面形態の変化についての報告例は少なかった。そこで、再現性が向上し組成制御が容易になった液体MO原料を用いることにより、基板温度とAFMにより観察した表面形態について検討した。 T_s 700℃～850℃の範囲において、液体MO原料を用いたMgO基板上の膜の表面形態はテラス高さ約12 Åと、YBCO結晶構造の c 軸長とほぼ同じ高さを有したスパイラル模様が観察された。さらに、異なる基板温度におけるスパイラル模様のテラス幅の変化は、 T_s 750℃以下には約300 Åと一定であるが、 T_s 750℃以上では基板温度に伴い急激に広くなる。フッ素原子を含むMO原料を用いた場合における、基板温度と原料供給量の関係は、Ba-MO原料やCu-MO原料が温度に依らず一定であるのに対し、Y-MO原料は T_s 750℃以上で供給量が

多くなってくる。基板温度により、Ba分子やCu分子に比べて、Y分子の付着量が変化していると推察された。これらの結果から、CVDプロセスによるYBCO膜の成長には、疑似液体層(Ba-Cu-O)が反応に介在する Vapor-Liquid-Solid メカニズムが寄与していると推察した。また、フッ素原子を含むMO原料を用いた膜と含まないMO原料を用いた膜において、 T_s 800℃のスパイラルの形状が、前者が等方的に成長しているが、後者は異方的に成長しており、さらに基板温度によっても変化してくることが観察された。この形状の違いをJacsonが定義した α 値⁽⁸⁻¹⁾を用い定量化し考察した。Temkinらが提唱している α 値と過飽和度の関係から⁽⁸⁻²⁾、MO原料の違いにおけるスパイラル形状の変化する成長温度の違いを理解することができた。

YBCOは結晶構造に由来するコヒーレント長の異方性があり、そのためデバイス応用のためには a 軸、 b 軸配向膜などの c 軸配向以外の配向膜の配向制御が必要である。固体MO原料においては、レーザー光をアシストしなければ a 軸配向膜を得ることはできなかった。また、フッ素原子を含むMO原料を用いた場合は、 T_s 700℃以下の範囲ではX線回折パターンからは酸化物相のみのピークが確認される。フッ素原子を含まないMO原料を用いてSrTiO₃基板上に膜を作製する際に、 P_{O_2} 1.0Torrでは T_s 750℃以上において c 軸配向膜が得られるが、 T_s 700℃以下では a 軸配向膜が得られ、さらに酸素分圧との制御により c 軸配向膜と a 軸配向膜の配向制御することができることを確認した。また、NdGaO₃基板上やLaAlO₃基板上では、それぞれ a/b 軸混相膜、 b 軸配向膜を得ることができる。格子定数の異なる基板を用いることにより a 軸と b 軸の配向制御もすることが可能であることを明らかにした。CVD法における配向制御に関して、レーザー光をアシストし固体MO原料を用いて成膜した膜とフッ素原子を含まないMO原料を用いた膜の配向制御メカニズムについて考察した。Ba-MO原料の重合などにより、原料がクラスタとして結晶成長に関与するため、 c 軸配向膜に比べ a 軸配向膜が生成しやすくなるというモデルを提案した。

フッ素原子を含まないMO原料を用いて、同時供給法に比べ成長速度の遅いBlock by block法において、MgO基板及びSrTiO₃基板上に c 軸配向膜を作製し、成長初期状態からの膜表面形態及び面内配向性について検討した。MgO基板上の膜においては、基板上に幾何学的に配置された結晶が、基板面の a/b 軸に沿ってcube on cubeで成長し、また膜表面は主にスパイラルを形成しながら成長し、膜厚の増加に伴い面内方位が45°ずれた結晶の成長と移

行していくことが確認された。また、 SrTiO_3 基板上の膜について、結晶成長は cube on cube で成長し、基板面を膜が覆い尽くすまでの成長初期は島状成長の様相で、その後スパイラル成長に変化していくことが確認された。

最後に、本論文は YBCO 系や $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系などの酸化物系超伝導体で用いられていた、(DPM) 系の MO 原料を固体状態で用いる固体 MO 原料の問題点を克服するために、新たに液体状態で用いる液体 MO 原料を用いて、YBCO 膜の作製及び評価について述べたものである。

その結果、上記で述べてきたのような多元素で構成される酸化物系超伝導体の最大課題である組成制御の安定性を得ることができ、さらに報告例の少ない酸化物系超伝導体の、CVD プロセスにおける結晶成長メカニズムについての多くの知見を得ることができた。

8.2 本論文の工学的意義及び今後の展望

以上述べてきたMOCVD法における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導膜に関する研究において、組成制御の安定なMO原料や、酸化物系超伝導膜の成長メカニズムにおける疑似液体層の存在などの知見を得た。本節ではこれらの知見の工学的意義について述べるとともに、今後の展望として成長メカニズムなどの基礎的な面と線材、デバイスなどの応用の面から、残された課題を述べる。

YBCO系超伝導体の特徴である、液体窒素温度以上で超伝導状態になることを用いた応用製品には、液体窒素温度作動のマグネットやジョセフソン接合を用いたデバイスによる超高速コンピューター、マイクロ波用フィルター及び磁気シールド材などが挙げられる。その中でもYBCO系超伝導線材を用いたマグネットやYBCO系超伝導薄膜を用いたデバイス用の素子の開発は、市場規模が大きく、米国や日本の大学、国立や企業の研究機関などで活発に研究開発が為されている。その中で、本研究で検討したMOCVD法は、酸化物系超伝導体が発見された当時から、超伝導薄膜プロセス技術の最有力候補であった。しかし、MO原料の蒸発量などに課題があり、超伝導薄膜作製技術が遅れていた。本研究で検討した液体MO原料は、MO原料の蒸発量、膜組成の再現性、さらに得られた膜の超伝導特性の再現性の面で、従来の固体MO原料を用いていたMOCVD法に変わる新たな技術と考えられる。現在、次のステップである、液体MO原料を用いた超伝導線材の開発とマイクロ波用フィルターのための両面膜の開発を行っており、液体MO原料を用いたMOCVD法による応用製品として工学的に実証している。

また、液体MO原料を用いて検討した表面成長、特にスパイラル成長に関する結果及び考察は、原子スケールで超平坦膜を要求されるデバイス応用の観点から意味があると考えられる。今後作製していかなければならない、デバイス応用のための超平坦膜においては、本研究で得られた知見をもとに、スパイラル成長のような三次元的な凹凸は排除すべきであり、ステップ形成を起こさない基板や成長プロセスを考察していく必要があると考えられる。

さらに、今後の展望としては以下の点が必要であると考えている。超伝導膜の成長メカニズムに関して、本論文ではAFM観察で得られた表面形態及び原料供給量などからBa-Cu-O系の低融点酸化物層が存在していることを確認した。しかし、表面形態の観察は成膜後の室

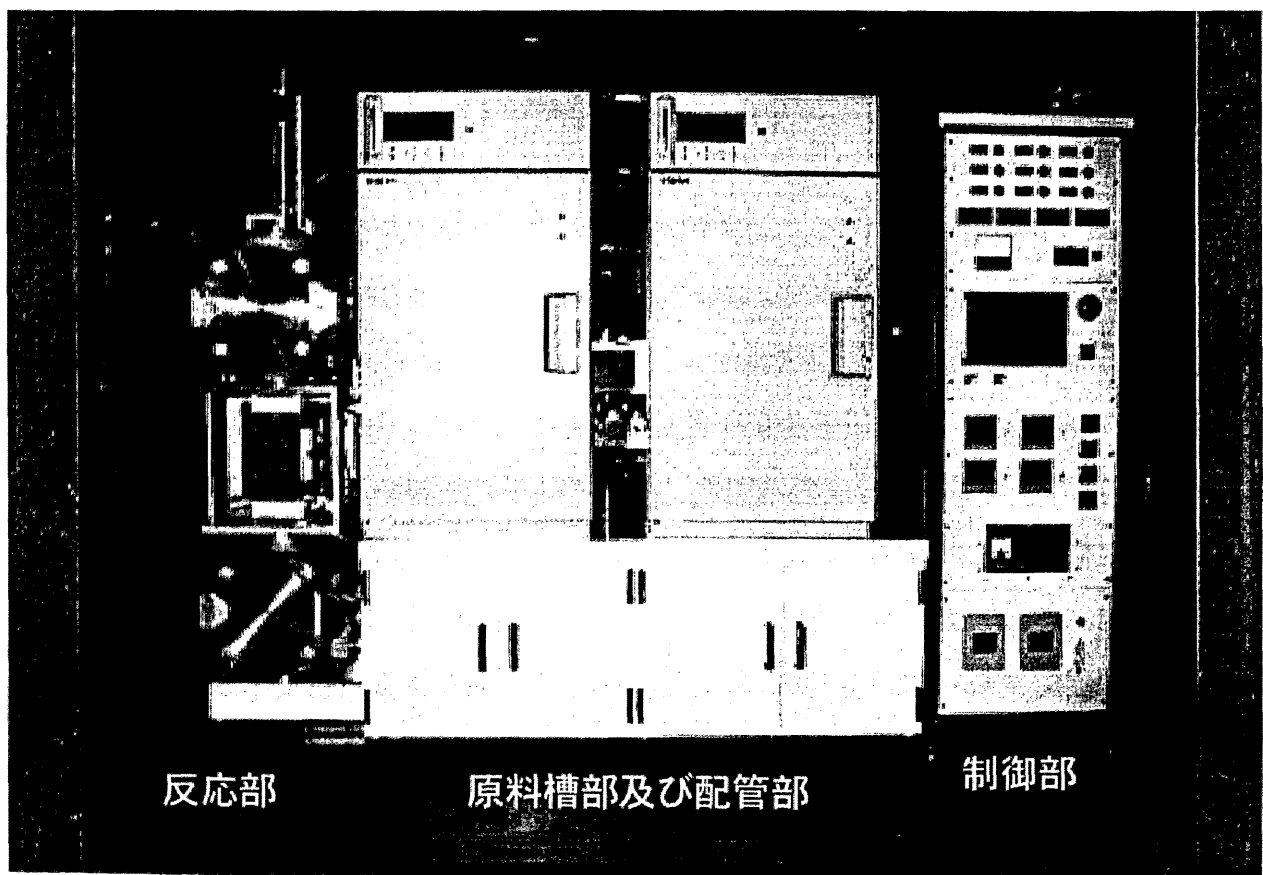


図 8-1 Hot-wall 型 MOCVD 装置の外観図

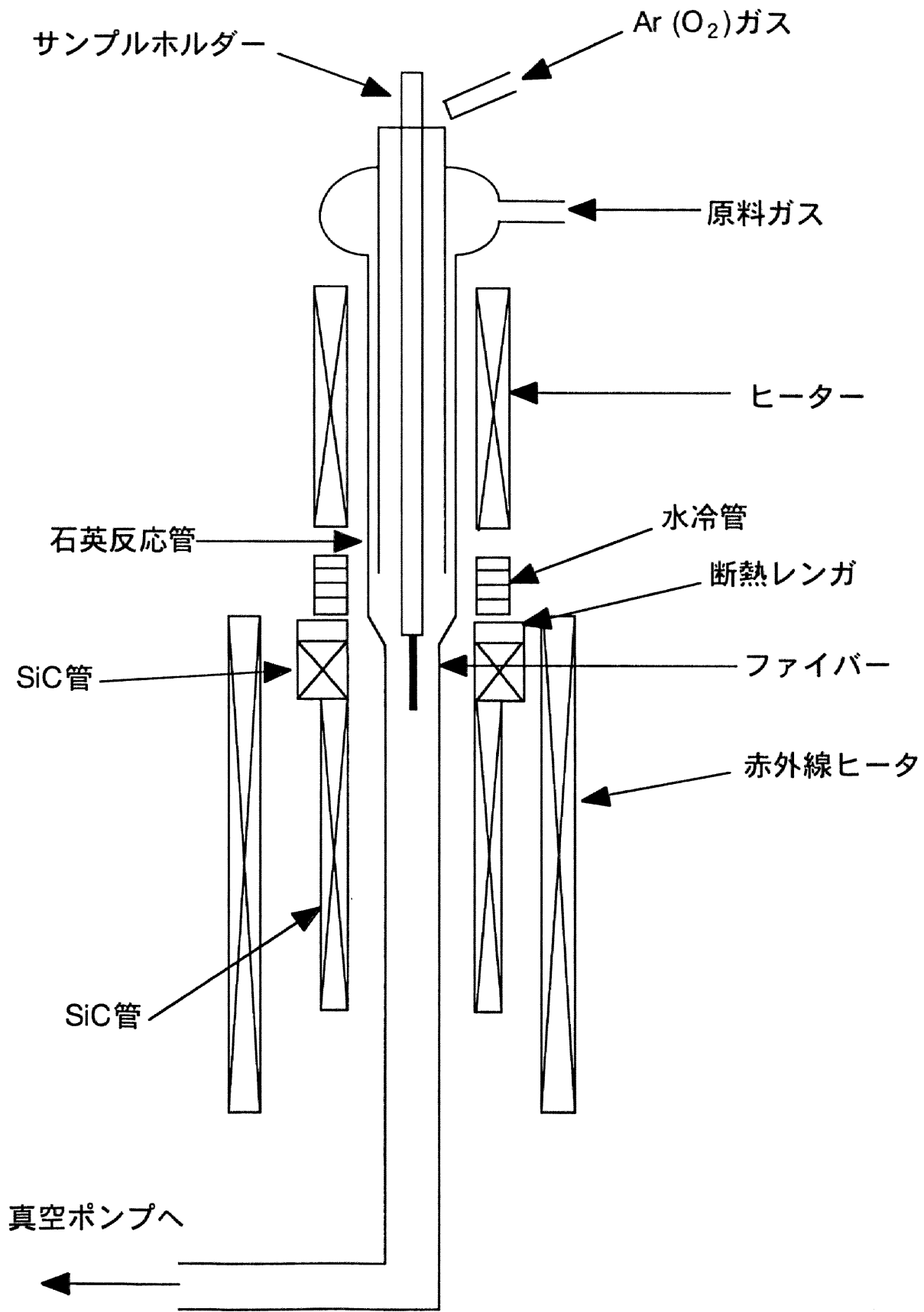


図 8-2 Hot-wall 型 MOCVD 装置の反応部

温での観察であり、*in situ*での測定ではない。本論文の第七章で述べたHe-Neレーザを用いた*in situ*モニタリングでは、基板温度の違いにおける回折パターンの違いはなかった。これは疑似液体層の厚みが薄いためと推察している。疑似液体層の厚さと光学特性の関係を検討するためには、現在の*in situ*モニタリング装置の光の偏りを変える必要がある。すなわち、第七章で述べたHe-Neレーザを用いた*in situ*モニタリングのような光学は、ある限られた条件で成立する直線偏光であり、光の波としての性格から、楕円偏光の軌跡で光は進行する。光のような波においては、振動が進行方向と一致する縦波では、波の性質は進行方向の周りに対称で、ある方向に特別の性質を持たない。しかし、振動が進行方向と垂直の横波では、その方向の周りに一様な性質を持たない。光の波としての性格を積極的に活用して、古川ら^(9,3)は楕円偏光解析法を用いて、氷の結晶表面上の疑似液体層の厚みと光学特性を求めた。疑似液体層の*in situ*モニタリングのためには、現在の光学系の見直しを行い、MOCVD法における楕円偏光分析法などによる*in situ*モニタリングが必要と考え、現在検討を行っている。

また、新規液体MO原料により組成制御の安定性が図られたことにより、CVDプロセスによる応用への道が一步近づいたといえる。超伝導コイル、送電ケーブルなどの超伝導線材においては長尺化が大きな課題であった。すなわち、安定した原料供給と、常圧に可能な限りの成膜プロセス、さらに成膜速度の高速化の課題を抱えている。本論文で述べた液体MO原料によるCVDプロセスによって、これらの課題が原理上克服された。しかし、本論文で述べてきたCVD装置はセラミックヒータを用いており、基板の大きさ(10mmx10mm)のみを加熱するCold-wall型MOCVD装置を用いており線材などの長尺線を加熱、成膜することができない。また、デバイス応用の面においても、例えば両面成膜が必要なマイクロ波用のフィルターなどにおいても、Cold-wall型MOCVD装置では片面成膜しか行えず、問題点として残る。超伝導膜を片面ごとに成膜する方法も考えられるが、両面とも高特性の均一な超伝導特性が得られない。

そこで、図8-1に示すようなHot-wall型MOCVD装置を設計し、制作し、酸化物系超伝導材料の応用化に着手しようと考えた。Hot-wall型MOCVD装置は制御部、原料槽部、配管部及び反応部から構成されている。制御部、原料槽部及び配管部は、液体MO原料に対応した部品を用いている以外は、第二章で述べたCold-wall型MOCVD装置とほぼ同様の構造をしている。また、反応部は図8-2に示したように局所加熱型で設計されており、長尺線や両面成膜に適していることが分かる。図中、ファイバーと示した場所に基板やファイバーなどの基材を設置し、赤外線ヒータにより局所的に加熱する。またサンプルホルダーを移動するこ

とや、線材巻き取り機構を用いることにより、長尺化も可能となっている。このような Hot-wall 型 MOCVD 装置を用い、長尺線や両面成膜への可能性を検討し、CVD プロセスへの実用化に近づきたいと考えている。

このように、酸化物系超伝導体を用いた CVD プロセスにおける基礎的検討及び応用的検討と両面からの課題が未だ残されている。酸化物系超伝導体が発見された時から、数年続いた超伝導フィーバーが落ちつき、それに伴い CVD プロセスを検討するグループが減りだした今、液体 MO 原料を用いた CVD プロセスを最大限に活用して、さらに新たな知見を得ていきたいと考えている。

参考文献

(8-1)K. A. Jackson; *Liquid Metals and Solidification*, Am. Soc. Metals.(1958) p174.

(8-2)D.E. Temkin: *Crystallization Processes (Consultants Bureau, New York, 1966)*.

(8-3)古川義純 : 応用物理 **61** (1992) p776

謝辞

本論文は、著者が1995年から1998年の間の3年半に（財）国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所及び名古屋大学 大学院工学研究科において行った研究成果をまとめたものである。

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、3年間御指導、御助言を賜りました名古屋大学 大学院工学研究科教授 高井吉明博士に深く感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、有益な御助言、御意見を頂きました名古屋大学 大学院工学研究科教授 早川尚夫博士ならびに名古屋大学 大学院工学研究科教授 松村年郎博士に謹んで御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、終始暖かい励ましを頂きました（財）国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所所長 田中昭二博士に感謝いたします。また、3年間の間、終始有益な御指導、御助言を頂きました同研究所 第八研究部部長 平林泉博士に深く感謝いたします。親切な御助言を頂きました同研究所 第四研究部部長 塩原融博士ならびに同研究所 第五研究部部長 森下忠隆博士に感謝いたします。

研究の遂行にあたっては、超電導工学研究所 第八研究部ならびに名古屋大学 工学研究科 超伝導工学講座の多くの方々に御協力、御助言を頂きました。薄膜評価方法を含め有益な御指導を頂きました名古屋大学 大学院工学研究科助教授 松波紀明博士に感謝いたします。また、本研究を始めた当初から、共に研究する機会に恵まれ、多大な御協力を頂きました同研究部 主任研究員 伊藤嘉章氏(現中部電力(株))、同講座 永井尚氏(現(株)三洋電機)に感謝致します。本研究を進めるにあたり多大なる御協力を得ました同研究部 主任研究員 山田容士博士、同研究部 研究員 長谷川真人氏、同講座 熊谷義文氏、同講座 岩田守広氏に感謝致します。また、御助言、励ましの言葉を頂いた超電導工学研究所 主任研究員 松本要博士、主任研究員 座間秀明博士を始めとする研究員の皆様や高木淳氏、堀井滋氏を始めとする学生の皆様には感謝します。

本研究を行う機会を与えて頂きました(株)日立製作所 日立研究所に感謝致します。また、本研究を論文にまとめるにあたり御理解を頂いた日立研究所所長 川上潤三博士、同研究所副所長 向尾昭夫博士、同研究所 エネルギー素子研究部部長 小園裕三博士、同研究部 超電導センタ主任研究員東山和寿博士に感謝致します。

最後に私事にわたることを御容赦願ひ、父吉田洋三、母礼子、弟功のこれまでに感謝

するとともに、家族の深い理解と暖かい励ましにより本論文をまとめることができたことに感謝します。

研 究 業 績

論文題目	公表の方法及び時期	著 者
1. 学会誌等		
1 Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ thin films by metal-organic chemical vapor deposition using liquid sources	Jpn. J. Appl. Phys., Vol.35, pp.L825-L827, (1996)	Y. Ito, Y. Yoshida, I. Hirabayashi, H. Nagai, Y. Takai, 他 1 名
2 Low temperature growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ single crystalline films from fluoride/oxide solvents	J. Crystal Growth, Vol.167, pp.566-569, (1996)	Y. Yamada, Y. Niiori, Y. Yoshida, I. Hirabayashi, S. Tanaka
3 Fabrication of RE (RE=Y, Nd) films on yttrium-stablized zirconia by liquid phase epitaxial method with Ba-Cu-O flux	Jpn. J. Appl. Phys., Vol.35, pp.L1407-L1410, (1996)	Y. Niiori, Y. Yamada, Y. Yoshida, I. Hirabayashi
4 Surface morphology and growth mechanism of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ thin films by metal-organic chemical vapor deposition using liquid sources	Appl. Phys. Lett., Vol. 69, pp.845-847, (1996)	Y. Yoshida, Y. Ito, I. Hirabayashi, H. Nagai, Y. Takai
5 Preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ thin films by hot-wall type MOCVD	Physica C, Vol.282-287, pp.585-586, (1997)	Y. Ito, Y. Yoshida, M. Iwata, Y. Takai, I. Hirabayashi
6 Preparation of a-axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ films by metalorganic chemical vapor deposition using liquid sources	Physica C, Vol.282-287, pp.595-596, (1997)	Y. Yoshida, Y. Ito, H. Nagai, Y. Takai, I. Hirabayashi

研 究 業 績

論文題目	公表の方法及び時期	著 者
7 Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ thin films by metal-organic chemical vapor deposition using liquid-state nonfluorinated sources	Supercond. Sci. Technol., Vol.10, pp213-217, (1997)	H. Nagai, Y. Yoshida, I. Hirabayashi, N. Matsunami, Y. Takai, 他2名
8 Study of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ thin films by metalorganic chemical vapor deposition using liquid sources	Electrochemical Society, Vol.97-25, pp.998-1004, (1997)	Y. Yoshida, Y. Ito, Y. Takai, I. Hirabayashi, S. Tanaka, 他2名
9 Preparation of a-axis oriented $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ films by metalorganic chemical vapor deposition using liquid sources	Jpn. J. Appl. Phys, Vol.36, ppL852-L854, (1997)	Y. Yoshida, Y. Ito, H. Nagai, Y. Takai, I. Hirabayashi
10 Surface morphology of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ films by metalorganic chemical vapor deposition using liquid sources	Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, pp.L1376-1379, (1997)	Y. Yoshida, Y. Ito, H. Nagai, Y. Takai, I. Hirabayashi, 他1名
11 Preparation of double-sided $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ films by hot-wall type MOCVD	Physica C, Vol.288, pp.178-184, (1997)	Y. Ito, Y. Yoshida, M. Iwata, Y. Takai, Izumi Hirabayashi
12 Preparation and surface morphology of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ films by metalorganic chemical vapor deposition block by block deposition using liquid sources	(Physica Cに投稿中)	Y. Yoshida, Y. Ito, H. Nagai, Y. Takai, I. Hirabayashi

研 究 業 績

論文題目	公表の方法及び時期	著 者
II. 国際会議		
1 Properties of Tl-2223 superconducting thick films formed by plasma spraying	Advances in Superconductivity III (Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductivity, Sendai, Japan, 1990), pp.639-641, 1991	Y. Yoshida, T. Kanai, T. Kamo, T. Matsumoto, R. Shiobara
2 Improvement of Jc in plasma sprayed Tl-2223 thick films	The 4th International Symposium on Superconductivity, Tokyo, Japan, abstract p.83, 1991	Y. Yoshida, Y. Saito, T. Kamo, S. Mastuda, M. Ogiwara
3 Improvement of Jc in plasma sprayed Tl-based thick films	The 5th International Symposium on Superconductivity, Kobe, Japan, abstract p.110, 1992	Y. Yoshida, H. Akata, T. Kanai, T. Kamo, S. Matsuda, 他 1 名
4 Preparation of Nd-123 superconducting films by MOCVD	The 1995 International Workshop on Superconductivity co-sponsored by ISTE and MRS, Hawaii, USA, abstract p.403, 1995	Y. Ito, Y. Yoshida, Y. Mizushima, I. Hirabayashi
5 Preparation and surface morphology of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ films by MOCVD using liquid sources	Advances in Superconductivity VIII (Proceedings of the 8th International Symposium on Superconductivity, Hamamatsu, Japan, 1995), pp.961-964, 1996	Y. Yoshida, Y. Ito, H. Nagai, Y. Takai, I. Hirabayashi
6 Reproducibility of composition superconducting properties for $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition using liquid metal-organic sources	Advances in Superconductivity VIII (Proceedings of the 8th International Symposium on Superconductivity, Hamamatsu, Japan, 1995), pp.981-984, 1996	Y. Ito, Y. Yoshida, I. Hirabayashi, H. Nagai, Y. Takai, 他 1 名

研 究 業 績

論文題目	公表の方法及び時期	著 者
7 Low temperature growth of YBCO crystal by liquid epitaxy	The 1996 International Workshop on Superconductivity, Iwate, Japan, abstract p.171, 1996	Y. Yamada, Y. Niiori, Y. Yoshida, I. Hirabayashi, S. Tanaka
8 Growth of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ films by metal organic chemical vapor deposition	The 1996 International Workshop on Superconductivity, Iwate, Japan, abstract p.181, 1996	Y. Yoshida, Y. Ito, H. Nagai, Y. Takai, I. Hirabayashi, 他1名
9 Preparation and surface morphology of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ films by MOCVD block by block deposition using liquid sources	Advances in Superconductivity IX (Proceedings of the 9th International Symposium on Superconductivity, Sapporo, Japan, 1996.), pp.1023-1026, 1997	Y. Yoshida, Y. Ito, H. Nagai, Y. Takai, I. Hirabayashi
10 Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ films by hot-wall type MOCVD using liquid sources	Advances in Superconductivity IX (Proceedings of the 9th International Symposium on Superconductivity, Sapporo, Japan, 1996.), pp.1027-1030, 1997	Y. Ito, S. Taniguchi, Y. Yoshida, I. Hirabayashi, S. Tanaka
11 Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ films by MOCVD using liquid state sources without fluorine	Advances in Superconductivity IX (Proceedings of the 9th International Symposium on Superconductivity, Sapporo, Japan, 1996.), pp.1031-1034, 1997	H. Nagai, N. Matsunami, Y. Yoshida, I. Hirabayashi, Y. Takai, 他2名
12 Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ thin films by hot-wall type MOCVD	The 5th International Conference Materials & Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductors, abstracts p.45, 1997	Y. Ito, Y. Yoshida, M. Iwata, Y. Takai, I. Hirabayashi, 他1名

研 究 業 績

論文題目	公表の方法及び時期	著 者
13 Preparation of a-axis oriented $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ films by metalorganic chemical vapor deposition using liquid sources	The 5th International Conference Materials & Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductors, abstracts p.46, 1997	Y. Yoshida, Y. Ito, H. Nagai, Y. Takai, I. Hirabayashi
14 Preparation of the double-sided $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ thin films by hot-wall type MOCVD	Materials Research Society Symposium Proceedings "Thin Films" , 1997 Spring Meeting, San Francisco, California, USA, abstract p.214, 1997	Y. Ito, S. Taniguchi, Y. Yoshida, I. Hirabayashi, S. Tanaka
15 Study of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ thin films by metalorganic chemical vapor deposition using liquid sources	The 1997 Joint International Meeting Abstract vol.97-2, (The Electrochemical Society and The International Society of Electrochemistry, Paris), p2736, 1997	Y. Yoshida, Y. Ito, Y. Takai, I. Hirabayashi, S. Tanaka, 他 2 名
16 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ and $NdBa_2Cu_3O_{7-y}$ films by metal organic chemical vapor deposition using liquid sources	The 1997 International Workshop on Superconductivity co-sponsored by ISTEK and MRS, Hawaii, USA, abstract p.285, 1997	Y. Yoshida, Y. Ito, H. Nagai, Y. Takai, I. Hirabayashi, 他 1 名
17 Transmission electron microscopy studies of $NdBa_2Cu_3O_{7-y}$ / MgO interface fabricated by MOCVD	Advances in Superconductivity X (Proceedings of the 10th International Symposium on Superconductivity, Gifu, Japan, 1997), 1997, (印刷中)	Y. Sugawara, T. Hirayama, Y. Ikuhara, Y. Yoshida, I. Hirabayashi
18 Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ -coated conductor on single crystalline oxide fiber by hot-wall MOCVD	Advances in Superconductivity X (Proceedings of the 10th International Symposium on Superconductivity, Gifu, Japan, 1997), 1997, (印刷中)	M. Hasegawa, Y. Yoshida, M. Iwata, Y. Takai, I. Hirabayashi, 他 1 名

研 究 業 績

論文題目	公表の方法及び時期	著 者
19 Surface morphology of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ thin films by hot-wall type MOCVD using liquid sources	Advances in Superconductivity X (Proceedings of the 10th International Symposium on Superconductivity, Gifu, Japan, 1997), 1997, (印刷中)	M. Iwata, Y. Yoshida, Y. Ito, I. Hirabayashi, Y. Takai
20 Fabrication and characterization of Nd-123 thin films by MOCVD using liquid sources	Advances in Superconductivity X (Proceedings of the 10th International Symposium on Superconductivity, Gifu, Japan, 1997), 1997, (印刷中)	Y. Kumagai, Y. Yoshida, Y. Ito, I. Hirabayashi, Y. Takai