

## 酸化物薄膜の成膜技術に関する研究

—高機能性複合薄膜の作製とその評価に関する研究—

秋本恭喜・小幡睦憲・池田 哲  
機械電子部

### The study about the deposition technique of the oxide thin film

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

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

#### 要旨

ヘリコンスパッタ装置を用い、酸素ラジカルの照射及び基板近傍への酸素導入の検討を行い、SrTiO<sub>3</sub>基板へYBaCuO薄膜の作製・評価を行った。実験の結果 as-depo での臨界温度特性としてオンセット T<sub>c on</sub> ≒ 91 K, ゼロ抵抗温度 T<sub>c zero</sub> ≒ 88 K の c 軸配向性の良い膜及びその成膜条件を得た。酸素ラジカル照射については、照射電力の増加に比例して膜の臨界温度特性が向上することを確認した。

#### 1. はじめに

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

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

#### 2. 実験方法

##### 2.1 成膜装置について

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

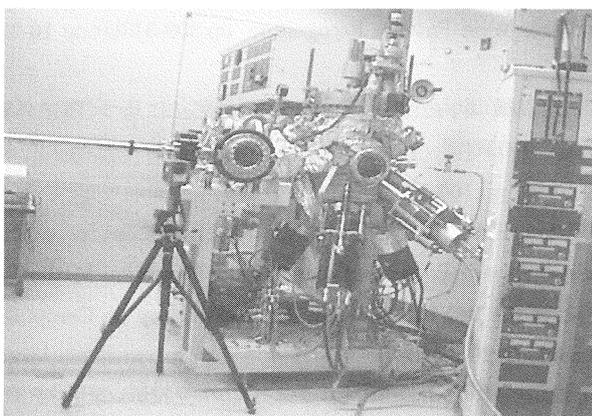


Fig.1 成膜装置外観

ており、カソード近傍のみでの放電の局在化が可能で、従来の平行平板タイプの形式と比較し基板の関与が少ないため、より低プラズマダメージ化が図れると期待されている。本スパッタ装置は準備室を備え、成膜室の到達真空度は、ターボ分子ポンプを用いて  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa 以下である。

##### 2.2 酸化制御について

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

ここで酸化制御の実験項目は、

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

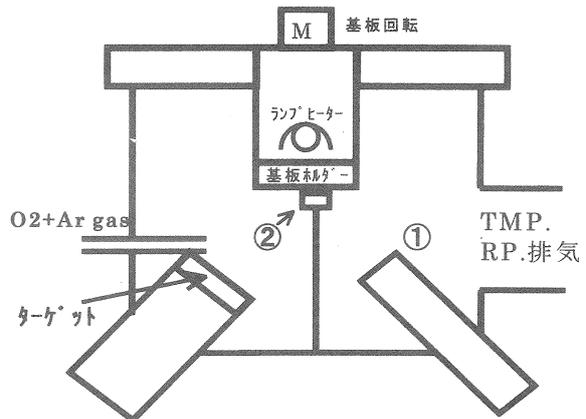


Fig.2 酸化制御について

酸化の促進を狙った成膜の二点である。

### 2.3 成膜方法及び条件

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

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

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

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

Table 1 成膜条件

ターゲット	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 焼結体(2inchφ)
基板	$SrTiO_3(100)$ 単結晶基板(10mm□)
基板温度	550~620℃(コントローラ設定値)
ターゲット-基板間距離(T-S)	100, 150 mm
基板回転	9 rpm
スパッタガス	Ar:O <sub>2</sub> = 3:1
全圧	14 Pa
RF電力	ターゲット 70~80 W
	コイル 0~150 W
成膜時間	480, 1680 min

### 2.4 薄膜の評価

Table 2 はここで用いたYBCO薄膜の評価方法を示す。

Table 2 YBCO薄膜の評価

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

## 3. 実験結果及び考察

ここでは、酸化制御の改造を行う前にヘリコンスパッタ装置の特性を把握するため予備実験での成膜状況及び酸化制御のうち酸素ラジカル照射のデータについて示す。

なお、酸素導入については、現在データ取得・整理中のため稿を改め報告する。

### 3.1.1 ターゲットRF電力と臨界温度特性の関係

Fig. 3 はターゲットRF電力を 50<sup>(1)</sup>~80W で成膜したときの臨界温度特性をプロットしたものである。図から臨界温度のオンセット及びゼロ抵抗温度は、ターゲット電

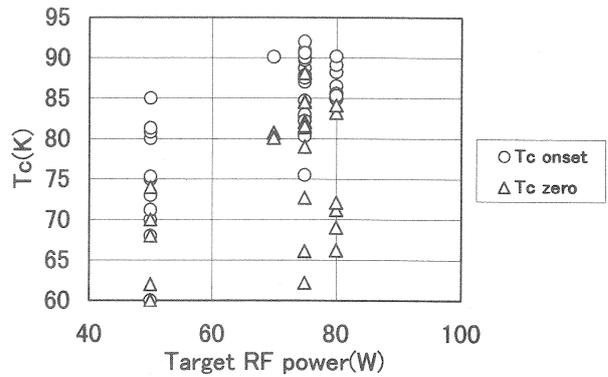


Fig. 3 ターゲットRF電力と臨界温度特性の関係

力 50~80W の間で電力増加に比例して、それぞれ 5K~10K 程度特性が向上する傾向がみられ、電力密度を高めた方が良いことがわかった。これは、ターゲット組成そのものの塊としてスパッタされるよりもよりエネルギーをもらってバラバラの分子状態で基板へスパッタされた方が組成として良いものが得られていると推定される。

なお、80W を越えるRF電力での放電では、ターゲットの割れ及び異常放電のため設定不可であった。

### 3.1.2 コイル電力と臨界温度特性の関係

Fig. 4 はターゲットRF電力を 75W 一定としヘリコンスパッタの特徴であるコイルへのRF電力を変化させたときの膜の臨界温度( $T_{c on}$ )をプロットしたものである。なお成膜後熱処理をしていない as-depo 膜である。

ここで T-S150mm では安定して 90K 程度の特性が得られている。また、T-S100mm の場合 480min 成膜のものをプロットしており 1680min 成膜を行うと表面の抵抗値が絶縁性となり超伝導を示さなくなる。このため、T-S100mm ではターゲットと基板間距離がやや近すぎて負イオン等の影響で組成ずれを起こしていると推定される。なお、成膜レートは、T-S150mm で 1 分間に 0.06nm、T-S100mm で約 3 倍の 0.3nm 程度と非常に低い値となっている。

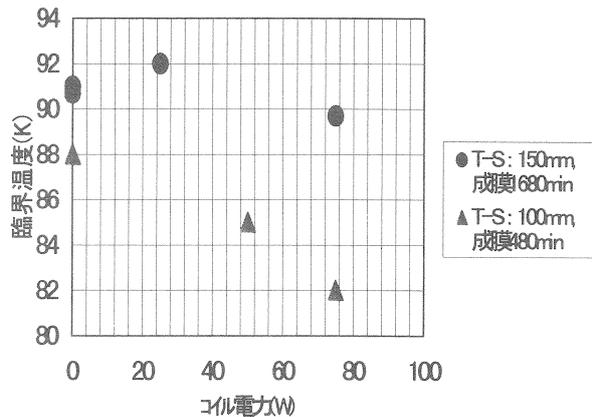


Fig. 4 コイル電力と臨界温度特性の関係

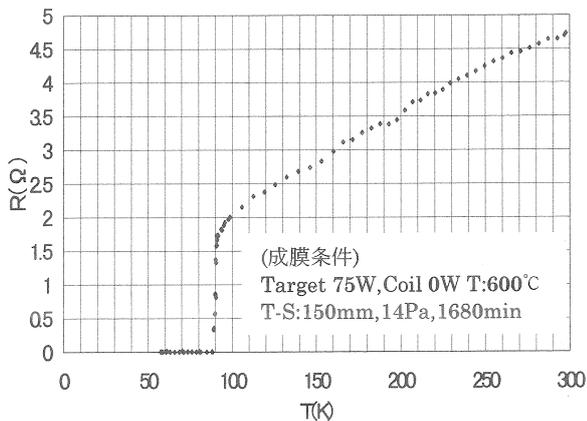


Fig. 5 臨界温度特性 (サンプル 84)

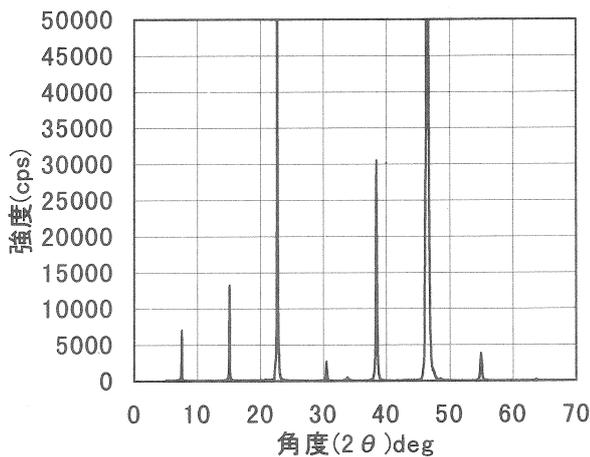


Fig. 6 X線回折特性 (サンプル 84)

### 3.1.3 臨界温度及び回折特性

Fig. 5 は予備実験中最も特性の良かったサンプル No. 84 の臨界温度測定結果を示す。オンセット  $T_{c\ on} \approx 91K$ 、ゼロ抵抗温度  $T_{c\ zero} \approx 88K$  が得られた。

Fig. 6 は、同サンプルのX線回折パターンを示す。X線回折パターン上YBCOの(001)～(007)の各面の回折ピークがはっきりと現れ、基板以外に他の面指数を示す回折ピークが存在しないことから、完全なc軸配向膜(c軸が基板に垂直に配向)であり、良い配向性の膜が得られていることがわかる。また、YBCO(005)面の回折ピークの角度から算出したc軸の長さは1.168nm。この試料の膜厚は、120nmであった。

### 3.2 酸素ラジカルの照射と臨界温度特性の関係

Fig. 7 にラジカル源及び酸素導入部設置の状況について示す。Fig. 8 に酸素ラジカル照射時の臨界温度特性変化をプロットした。酸素ラジカル照射については、ラジカル源供給RF電力をパラメータにとり0～150Wまで変化させたとき、照射電力の増加に比例して膜の臨界温度特性が2K程度向上することがわかり、照射により成膜中の酸化反応の促進に有効であることを確認した。

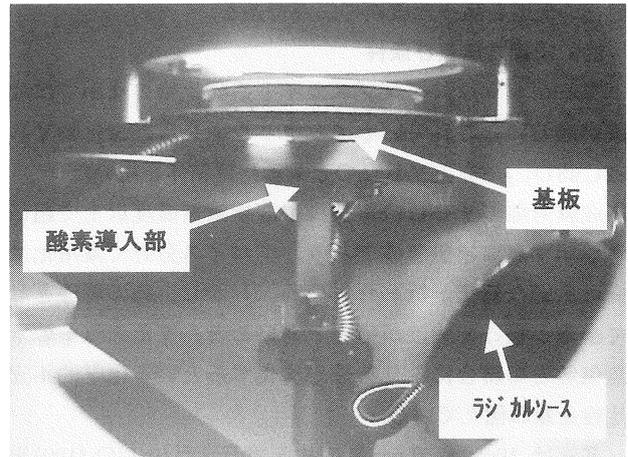


Fig. 7 ラジカル源及び酸素導入部設置の状況

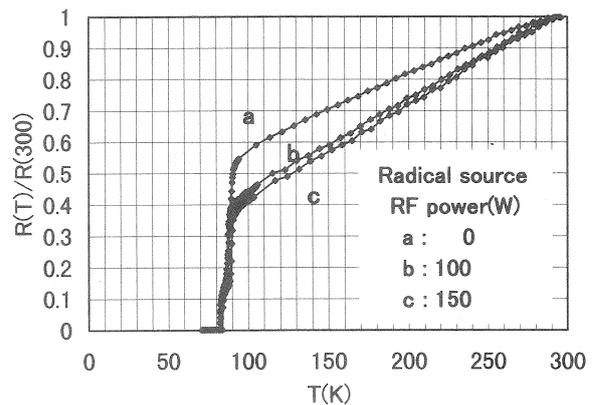


Fig. 8 酸素ラジカル照射と臨界温度特性の関係

## 4. むすび

以上、今回のヘリコンスパッタ装置を用いたYBCO薄膜の成膜実験により

- 1)  $SrTiO_3(100)$  基板上に配向性の良い膜が得られた。
- 2) as-depoでの臨界温度特性がオンセット  $T_{c\ on} \approx 91K$ 、ゼロ抵抗温度  $T_{c\ zero} \approx 88K$  の膜及びその成膜条件を得た。
- 3) 酸素ラジカル照射については、照射電力の増加に比例して膜の臨界温度特性が向上することを確認した。

今後、酸素導入についてのデータ取得を進めるとともに得られた膜を用い、センサデバイス化向け取り組み予定である。

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

なお、本研究は中小企業庁技術開発研究費補助金(広域共同研究)を受け行った。

## 文献

- (1) 秋本恭喜・小幡睦憲・池田哲: 大分県産業科学技術センター研究報告, 平成8年度, pp56-58