

放電プラズマ・レーザを用いた高品位機能性薄膜作製プロセスに関する研究

蛭原 健治
熊本大学工学部
電気情報工学科 教授

1. まえがき

マイクロエレクトロニクスデバイスの高性能化、集積化の基礎技術として高品位薄膜作製、異種薄膜のヘテロ接合及び微細加工技術が益々重要になってきている。多くの薄膜作製プロセスの中でも、放電プラズマを用いる方法や紫外線レーザを用いる方法が、高品位薄膜を高速に堆積でき、しかも多層膜構造デバイス作製にも利用できるため幅広く現在まで利用されてきており、将来とも薄膜作製の重要プロセスとして発展していくと期待される。

本研究においては、プラズマ励起有機金属気相堆積 (Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition : PEMOCVD)法とエキシマレーザアブレーション (Excimer Laser Ablation) 法による薄膜作製プロセス開発及び酸化物高温超伝導体などの機能性薄膜の高品位化のための研究を行った。

PEMOCVD 法は、放電によって生ずるイオン、電子などにより原材料気体を分解し、基板上に薄膜を作製する方法である。低い加熱温度においても高品位の薄膜が高速に作製できる特長を有する。しかし、酸化物高温超伝導体などの複雑な材料になると、膜中の元素の組成比、酸素の取込み量、結晶成長などを支配するのは主にプラズマの状態であり、最適な放電条件を探索することが重要な課題である。

レーザアブレーション法は、高出力で安定動作が可能なエキシマレーザなどが出現するようになって飛躍的に進展して来たプロセスであり、強力なレーザ光により、原料ターゲットを瞬時に気化して、プラズマ化し、薄膜を作製する方法である。ターゲットの組成比に近い高品位薄膜の作製が可能である。レーザによるターゲット材料のアブレーション、プラズマ化及び気相反応、膜堆積に至る動的過程の解明が高品位膜析出のために要求されている。上述の様な課題を解決するための研究を現在まで行っている。

2. プロセス装置開発と最適プロセス条件の探索

2. 1 プラズマ励起MOCVD法⁽¹⁾⁽²⁾

筆者らは有機金属化合物 $Y(dpm)_3$, $Ba(dpm)_2$, $Cu(dpm)_2$ ($dpm = dipivaloylmethanate, C_{11}H_{19}O_2$) の加熱ガス化原料を減圧された容器に導き、放電によってプラズマ化し、MgO基板上にYBCO膜を作製する方法を種々試みた。プラズマ化には高周波放電やマイクロ波放電を用いる方式を開発した。最終的に良質の薄膜が再現性良く得られるようになったマイクロ波プラズマ励起MOCVD装置を図1に示す。マイクロ波発振器 (2.45GHz, 1.2kW) からの電力は方形導波管内を伝搬して、導波管に垂直に挿入された石英放電管に供給される。石英管内には、その上部よりArまたはAr/O₂混合ガスを導入し、プラズマを発生させる。原料ガスはダウンフロー型のマイクロ波プラズマにより分解され、薄膜を基板上に堆積する。堆積中の全圧力は、0.6 ~ 5Torrの範囲であり、基板は、薄膜堆積中、温度を500~650℃に維持した。パルス的にガス化原料を導入する事により、組成制御が容易になり、高品位薄膜が得られるようになった。このようにして得られたas-grown膜は、結晶化が不十分であり、超伝導相の結晶成長を促進させるために、大気圧雰囲気中で800~880℃の条件でポストアニールを行った。

プラズマからの放射光のスペクトルを解析し、プラズマ内の元素 (Y, Ba, Cu, O, H) の励起温度や励起、電離状態を知ることが出来た。図2に高周波プラズマ励起MOCVD法、マイクロ波励起MOCVD法、プラズマスパッタ法において観測した発光スペクトルを示す。原料材料の元素成分Y, Ba, Cu, Hの原子線、イオン線、酸化物YO, CuO, BaOのスペクトルが

同定された。これらの発光スペクトルの強度は、析出される薄膜の組成比に密接に関連しており、膜中の元素比Ba/Y,Cu/Yとスペクトル強度比との相関を見出す実験を試みたが、定量的な相関は現在のところ得られていない。

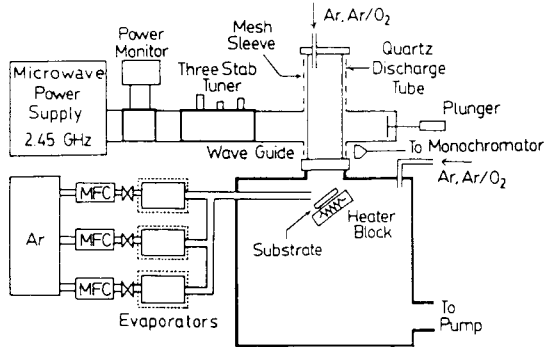


図1 マイクロ波PEMOCVD装置

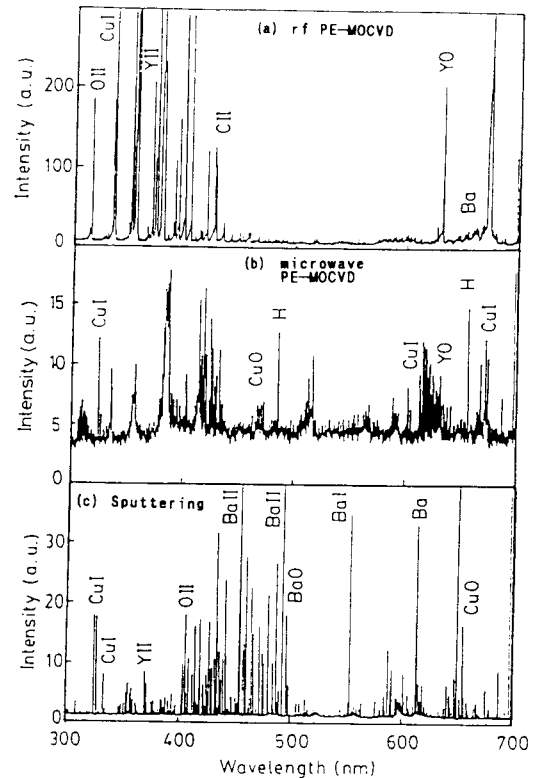


図2 YBCO膜作製時のプロセスプラズマの発光スペクトル

2. 2 エキシマレーザアブレーション法による薄膜作製法⁽³⁾⁻⁽⁶⁾

図3は開発したKrFエキシマレーザアブレーション装置である。使用したレーザはLambda Physik Excimerレーザ(LPX 305icc, 波長=248 nm, パルス幅= 25ns, 最大出力=1200 mJ)であり、容器内に置かれた焼結バルクターゲット $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ に照射した。レーザ光はミラーにより反射させ、 $f = 500\text{mm}$ の溶融石英レンズにより集光し、ターゲットに入射角 45° で照射した。雰囲気ガスとして純酸素および酸素/アルゴン混合ガスを用いた。薄膜作製の基板(MgO)をターゲットに対向する位置に40~80 mm離して配置し、基板は赤外線ランプで650~720°Cに加熱した。薄膜作製の代表的な条件は、レーザエネルギー密度 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 、雰囲気圧力200mTorr、レーザ繰返し周波数10Hzであり、堆積時間は約30分である。

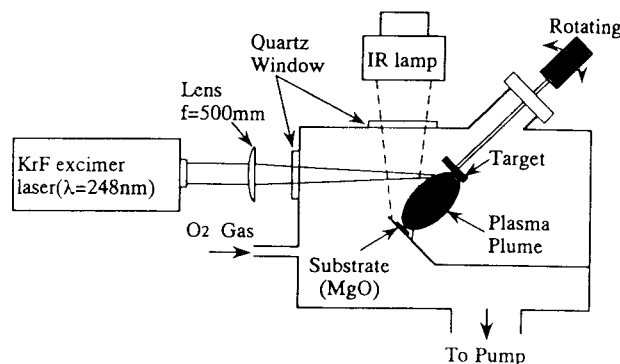


図3 エキシマレーザアブレーション装置の概略図

2. 3 最適プロセス条件

YBCO薄膜の物性特性を評価することにより最適なプロセス条件を調べた。四端子法による抵抗率-温度特性の計測により、零抵抗臨界温度 T_c (zero)、臨界電流密度 J_c を求めた。走査型電子顕微鏡(SEM)により表面状態を観測し、結晶成長の様子、グレインサイズなどを明らかにし、また電子線マイクロアナリシス(Electron Probe Microanalysis、EPMA)による膜の組成分析、さらにX線回折による結晶配向性観測を行った。これらの結果をもとにYBCO薄膜作製の最適プロセス条件を明かにした。

3. プラズマ・レーザアブレーションプロセスによるYBCO超伝導薄膜の特性

3. 1 プラズマ励起MOCVD法による薄膜特性

図4は高周波放電方式で作製された膜の抵抗率-温度特性である。放電条件を変化することで薄膜の特性が大幅に変化することが分かる。サンプルAは高周波電力100W、圧力0.35Torr、基板温度600℃、堆積時間45分で作製したものである。他のサンプルは、圧力、基板温度、放電電力を変化した時の結果である。臨界温度 T_c は90K程度になっている。しかし、結晶の不完全性や不純物混入によると思われる残留抵抗が観測される。図5の(a)はこのAサンプルのX線回折測定の結果である。この高周波による膜は、c軸配向を示す(005)、(006)の他に(112)、(113)、(210)などの回折ピークが生じており、多結晶膜であることが分かる。基板や堆積した薄膜が直接プラズマに触れているために、イオン衝撃などを受けて特定の配向すなはちc軸配向(00n)のみを有する膜成長が妨げられている。そのために、図1に示す構造のマイクロ波プラズマMOCVD装置を開発し、薄膜作製を行った。この装置ではプラズマ発生室と反応室が別々になっているためにイオン衝撃による効果を減少できる。その結果が(b)図である。(002)、(003)、(004)、(005)、(006)、(007)の配向のみが観測され、高度にc軸配向した膜が得られた。これらの膜の臨界電流密度は約10000A/cm²であった。膜中の組成比は、Ba元素の組成が放電形式に強く依存し、放電プラズマによるYBCO膜作製においてはCu成分が過剰になり、Ba成分が不足する傾向が明かになった。

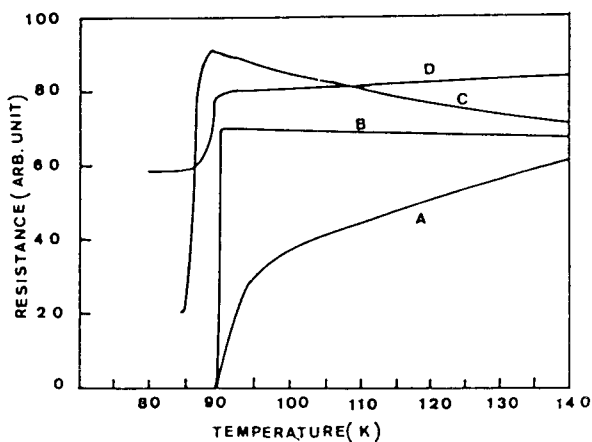


図4 プラズマ励起MOCVDによるYBCO膜の抵抗-温度特性

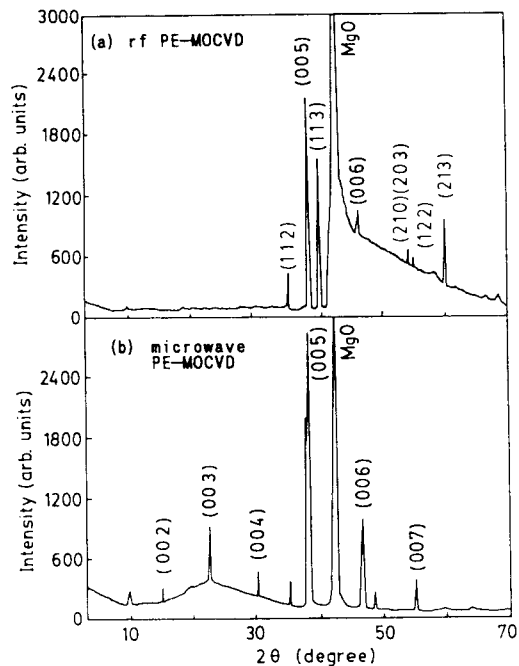


図5 PEMOCVD膜のX線回折信号

3. 2 レーザアブレーション法によるYBCO薄膜特性

図6は代表的な抵抗率-温度特性である。この薄膜は、圧力200mTorr、基板温度710℃、KrFエキシマレーザエネルギー密度 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 、ターゲット-基板間の距離は8cmで析出した。オンセット臨界温度は91.5K、 $T_c(\text{zero})$ は88.5Kである。このサンプルの臨界電流密度は、 $90000\text{A}/\text{cm}^2$ であった。レーザアブレーションで生成された薄膜は再現性良く、またプラズマ励起CVD法より高品位の超伝導特性を示した。このサンプルのX線回折信号は(00n)の強い回折ピークをしめしており、基板表面に垂直にc軸が配向していることが明らかとなった。EPMA測定の結果この薄膜の元素の組成割合はY:Ba:Cu=1:2:3となり化学量論比に等しくなっていた。その後の研究により $T_c(\text{zero})$ が92K、臨界電流密度が $5 \times 10^5\text{A}/\text{cm}^2$ を得ることができた。酸化物高温超伝導薄膜の特性が向上し、電子デバイスとして利用できる段階に近づいたので、デバイス応用を目的とした開発を行った。

4. 酸化物高温超伝導薄膜を用いたパワーデバイスの作製技術開発

酸化物高温超伝導薄膜は、ジョセフソン素子、SQUID、マイクロ波検出器などの電子デバイスの素材として注目されているが、他方電力デバイスとしての応用も、低損失、高速応答、大電流制御などの特長の可能性から盛んに研究がなされている。本研究においてパワーデバイス作製を目的として以下のような研究を行った。

4. 1 金属基板上への酸化物高温超伝導薄膜作製^{(3),(7)}

酸化物高温超伝導体を電力分野に応用する場合、金属基板上に薄膜を作製することが、フレックシビリティや熱拡散などの点から要求されている。しかし、金属基板に直接超伝導薄膜を堆積すると、金属原子が超伝導体中に拡散するために、超伝導特性は劣化する。したがって、拡散防止膜としてのバッファ層を設ける必要がある。ここでは、ハステロイ(hastelloy C-276)金属基板の上にYSZ(yttria-stabilized zirconium)、 CeO_2 、TiNをバッファ層として採用することを試みた。これらのバッファ層の作製にはエキシマレーザアブレーション法を用いた。図7はYBCO/YSZ/Hastelloyのヘテロ構造をした素子の抵抗率-温度特性である。バッファ層としてYSZを用いた場合には、 $T_c(\text{zero})$ は87.5Kになり、臨界電流密度は $1100\text{A}/\text{cm}^2$ であった。YSZ、YBCOのプロセス条件を最適化して、臨界温度と臨界電流密度を向上することが課題である。

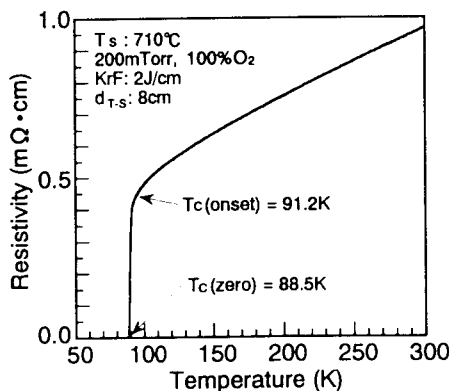


図6 レーザアブレーション法による薄膜の抵抗率-温度特性

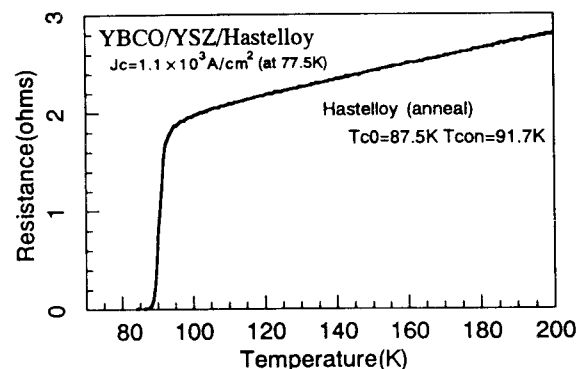


図7 YBCO/YSZ/Hastelloy 薄膜の抵抗率-温度特性

4. 2 酸化物超伝導体の電流周波数依存性^{(8),(9)}

酸化物高温超伝導体は臨界電流密度以上の電流を流すと超伝導状態から常伝導状態へ遷移（クエンチ）する。この電流による限流効果はパワーエレクトロニクス分野でその応用が興味を持たれている。本研究では電流周波数がクエンチ現象に与える影響について調べた。立ち上がりの異なるランプ電流を3. 2項で作製したYBCO薄膜に供給し、臨界電流密度の周波数依存性を調べた。図8はその結果である。電流立ち上がりが増加すると J_c は急激に減少することが分かる。これは、YBCO薄膜が超伝導体—常伝導体—超伝導体ジョセフソン接合となっており、臨界電流の周波数効果は、常伝導体層の電子移動に支配されることが明らかになった。

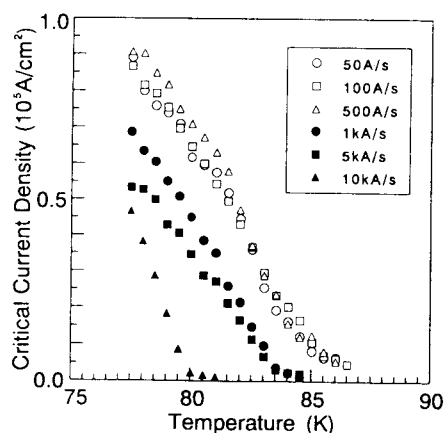


図8 臨界電流密度の電流周波数依存性

4. 3 強誘電体を用いた三端子型超伝導デバイス作製⁽¹⁰⁾

酸化物高温超伝導薄膜を採用したFET型の三端子デバイスの絶縁層に強誘電体材料PZTを用いた。レーザーアブレーション法によりPZT/YBCO/MgOの構造の素子を作製した。YBCO薄膜上に良質の強誘電体層を作製することができ、超伝導デバイスの可能性が示された。

5. おわりに

放電プラズマやエキシマレーザを用いて主に酸化物高温超伝導薄膜の作製を行い、プロセス開発と同時に高品位薄膜を得るための最適条件について研究を行った。その結果、YBCO膜についてはデバイスに利用できるレベルの性能の薄膜が作製できるようになり、ヘテロ接合、FET型三端子デバイス作製へと研究は進展した。放電プラズマプロセスやレーザーアブレーションプロセスは、電子デバイスの高機能化、高集積化のためには必要不可欠な工学技術であり、将来的な材料開発においてその重要性が益々増大している。

最後に、本研究の遂行に多大のご支援をいただいた、(財)高柳記念電子科学技術振興財団および財団の関係者の皆様に深く感謝いたします。

また、日頃ご指導いただいている福岡工業大学学長 赤崎正則 教授、本研究にご協力いただいている池上知顯、山形幸彦 両助教授に謝意を表します。

参考文献

- (1)藤島友之、吉本安志、蛭原健治:"高周波およびマイクロ波プラズマ励起MOCVD法によるYBaCuO超電導薄膜の作製",電気学会論文誌、113-A巻、7号、pp. 540-549 (1993)
- (2)K.Ebihara, T.Fujishima, T.Ikegami, M.Shiga, K.Harada: "Controlled superconducting transition of YBaCuO thin films prepared by plasma-enhanced MOCVD",IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol.3, No.1, March, pp.976-978(1993)
- (3)T.Fujishima, Y.Yamagata, T.Ikegami, K.Ebihara:"YSZ plasma plume property by KrF excimer laser ablation and preparation of YSZ buffer layers for YBaCuO superconducting films", Proceedings of International Symposium on Plasma Chemistry (Loughborough,1993), Vol.4,pp.1644-1649(1993)
- (4)K.Ebihara, Y.Yamagata, T.Ikegami:"Plasma plume dynamics and YBaCuO superconducting thin film preparation in excimer laser ablation process",Proceedings of International Symposium on Plasma Chemistry(Loughborough,1993), Vol.4,pp.1615-1619(1993)
- (5)Y.Yamagata, H.Masunaga, T.Ikegami, K.Ebihara:"Effect of ambient gas on properties of YBaCuO superconducting thin film prepared by KrF Excimer laser ablation", Proceedings of the 6th International Symposium on Superconductivity(Hirosima, Japan,1993),pp.889-892,1993
- (6)Y.Yamagata, C.S.Choi, T.Fujishima, T.Ikegami, K.Ebihara, Y.Suda:"Orientation control of YBaCuO film on flexible metallic substrates with buffer layers using pulsed laser deposition", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol.5,No.2,June,pp.1932-1935,1995
- (7)T.Ikegami, K.Shingai, Y.Yamagata, K.Ebihara:"Large current and low voltage switching devices using HTS thin film", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol.5,No.2,June,pp.246-249 1995
- (8)K.Shingai, T.Kasahara, T.Ikegami, K.Ebihara, B.Y.Tong:" Frequency characteristics of critical current density for YBaCuO thin films",Proceedings of the 7th International Symposium on Superconductivity, Kitakyushu,pp.987-990 1995
- (9)蛭原健治、新貝和史、池上知顯、山形幸彦:" $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超電導薄膜の抵抗と臨界電流密度の周波数依存性",電気学会論文誌、115-A巻、3号、pp.132-137(1995)
- (10)K.Ebihara, H.Kurogi, Y.Yamagata, T.Ikegami, B.Y.Tong : "Optical emission study of the laser plasma plume produced during Y-B-C-O superconducting and Pb-Zr-Ti-O ferroelectric film preparation", Proceedings of 12th International Symposium on Plasma Chemistry,Minneapolis,Vol.4,pp.2083-2188,1995