

学位論文題名

高周波マグネトロンスパッタ法による

YBa₂Cu₃O_{7-δ} 薄膜の作製と結晶性に関する研究

学位論文内容の要旨

超伝導体薄膜を利用したエレクトロニクス・デバイスは、半導体薄膜を用いた場合に比べ高速動作、低消費電力等の点で大きな効果が期待されるため、その実用化を目指し、多くの研究がなされてきた。しかし、従来の超伝導体薄膜の超伝導転移温度は約20 K以下と低いことから、これを用いたデバイスの動作は極低温の液体ヘリウムによる冷却のもとで行われる。そのため冷却システムの複雑化、高価格化につながる。さらに超伝導体の薄膜化、薄膜の微細加工等からなるデバイス化プロセスに関する技術的課題も加わり、超伝導集積化デバイスは研究用には開発されているが、実用には至っていない。ところが1987年、液体ヘリウム温度より73 Kも高い液体窒素温度以上で超伝導が出現する銅酸化物系超伝導体が発見された。これを契機として、従来の液体ヘリウム冷却に代わり、液体窒素冷却で動作する超伝導デバイスの実現が大きく期待されるようになった。

本研究で扱うYBa₂Cu₃O_{7-δ}は、銅酸化物系超伝導体の中でも液体窒素温度で動作する超伝導デバイスに最も適した材料の一つであると期待されている。その薄膜化についての研究は超伝導性の向上とともに結晶性の改善といった観点から精力的に進められている。ヘテロ接合超伝導デバイス作製においては、超伝導体薄膜の他に絶縁体薄膜等を複数積層する。デバイス特性を均一に保ちながら集積化を図るには、超伝導体薄膜や絶縁体薄膜の各層をただ単に積み重ねるだけでは不十分で、これら各層をエピタキシャル成長させる技術が必要不可欠である。その上、YBa₂Cu₃O_{7-δ}を中心とする銅酸化物系超伝導体における超伝導電子対波の空間的な広がりであるコヒーレンス長はCuO₂面に垂直なc軸方向では5 Å程度で、CuO₂面内では30 Å程度と強い異方性を示す。そのため、コヒーレンス長程度以下の厚さの絶縁体薄膜を挟むジョセフソン・デバイスを実現させるにはa軸配向薄膜を利用することが必要となる。しかし、a軸配向YBa₂Cu₃O_{7-δ}薄膜を用いたジョセフソン・デバイスの作製において、その第1段階である結晶特性や界面特性に優れたa軸配向薄膜の作製に対する指針が明らかになっていないため、a軸配向薄膜利用のジョセフソン・デバイスの試作例がほとんどないのが現状である。

本研究は、銅酸化物系超伝導体薄膜作製プロセスとして最も工業的に受け入れ易く、半導体プロセスで実績がある高周波マグネトロンスパッタ法を用いて、YBa₂Cu₃O_{7-δ}のエピタキシャルa軸配向薄膜の作製条件を確立することを目的として行われた。まず、従来から用いられている励起周波数13.56 MHzとは異なる94.92 MHzマグネトロンスパッタ装置を開発した。これを用いて

YBa₂Cu₃O_{7-δ}のa軸配向薄膜のエピタキシャル成長について、結晶学的な観点から詳細に検討した。その結果、a軸配向YBa₂Cu₃O_{7-δ}薄膜を用いたヘテロ接合デバイスの積層作製上極めて重要な要素である結晶の完全性、表面平滑性および基板界面での格子整合性に優れた面内配向エピタキシャルa軸配向薄膜の作製条件を得ることができた。さらに、結晶性と超伝導特性の相関を明らかにし、高い結晶性を持つエピタキシャルa軸配向薄膜の超伝導性向上に対して、指針を与えることができた。

本論文は六つの章から構成されている。

まず、第1章の序論では、本研究で扱うYBa₂Cu₃O_{7-δ}を中心とした銅酸化物系超伝導体発見の意義とその基本特性について述べた後、超伝導体薄膜、特にa軸配向YBa₂Cu₃O_{7-δ}薄膜の重要性について、研究の現状を整理しながら説明した。さらに、基板表面に平行な面内においても結晶方位を一方向に揃えた面内配向エピタキシャルa軸配向薄膜の必要性を強調し、これを実現するための結晶性改善に重点を置いた本研究の目的について述べた。

第2章では、実験方法について述べた。従来の13.56MHzに代え、励起周波数94.92MHzを採用したマグネトロンスパッタ装置(95MHzマグネトロンスパッタ装置)開発とこの装置を用いたYBa₂Cu₃O_{7-δ}薄膜の作製手順について説明した。さらに、得られた薄膜の結晶性の評価方法として用いたX線回折法、ラザフォード後方散乱-イオンチャネリング測定、透過電子顕微鏡観察、反射高速電子回折法などについて述べた。

第3章では、高周波マグネトロンスパッタ法におけるYBa₂Cu₃O_{7-δ}薄膜生成に対する励起周波数の効果について述べた。新開発した95MHzマグネトロンスパッタ装置で得られたエピタキシャルYBa₂Cu₃O_{7-δ}薄膜は、結晶性の他、組成や膜厚の均一性、ターゲット組成と薄膜組成のずれ、表面モフォロジーが、従来の励起周波数13.56MHzを用いた場合に比べ、大きく改善されていることを見出した。さらに、高励起周波数による薄膜の結晶性向上のメカニズムを明らかにした。

第4章では、95MHzマグネトロンスパッタ装置で作製したYBa₂Cu₃O_{7-δ}薄膜の結晶成長を、成長温度および単結晶基板の種類を変えることで調べた。その結果、薄膜の配向成長を(103)配向、a軸配向、c軸配向と制御できることを明らかにした。また、ヘテロ接合デバイスの実現上、必要不可欠な高い結晶性を持つa軸配向薄膜のエピタキシャル成長はSrTiO₃(100)およびNdGaO₃(110)単結晶基板上で得られることを明らかにした。特にNdGaO₃(110)基板上では、エピタキシャルa軸配向薄膜が基板面内においても優先配向成長することを明らかにした。さらに、この優先配向成長のメカニズムについて、YBa₂Cu₃O_{7-δ}とNdGaO₃の格子整合性の観点から考察した。その結果、結晶の完全性、表面平滑性および基板界面での格子整合性に優れた面内配向エピタキシャルa軸配向薄膜の作製指針を確立することができた。

第5章では、自己バイアス電圧を変え作製したエピタキシャルa軸配向薄膜の特性について述べた。その結果、自己バイアス電圧、成膜速度は薄膜の結晶性および超伝導性と互いに深く関係していることを明らかにした。さらに、エピタキシャルa軸配向薄膜の結晶性と超伝導性の相互関係を明示し、それを説明するモデルを提案した。これらにより、結晶性および超伝導性ともに優れたエピタキシャルa軸配向薄膜の作製指針を明らかにすることができた。

最後の第6章では、本研究で得られた結果をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 阿 部 寛
副 査 教 授 山 科 俊 郎
副 査 教 授 栗 城 真 也
副 査 教 授 山 谷 和 彦

学 位 論 文 題 名

高周波マグネトロンスパッタ法による

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製と結晶性に関する研究

従来型の超伝導体を薄膜化したデバイスは、超伝導転移温度が低いために液体He温度における動作が必要であり、特殊な用途においてのみその実用化が行われてきた。1987年に高い転移温度を有する新しい酸化物超伝導体が発見され、以来液体窒素温度以上で動作する超伝導薄膜デバイスが注目をあつめることとなった。本研究は、この可能性に対する基礎的な実験研究の成果をまとめたものである。

著者は、研究の対象とする材料を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)としているが、これはその基礎的な物性がよく研究されている材料であり、適切な判断であると思われる。一般的に新しい酸化物超伝導体のコヒーレンス長は、従来の超伝導体と比較して非常に短いという特徴を持つ。しかし、著者はYBCO系において、そのコヒーレント長に大きな異方性が存在することに注目した。実際、 CuO_2 面に垂直なc軸では5Å程度のコヒーレンス長が、 CuO_2 面内では30Å程度に達する。従って、このa軸配向の薄膜が製作出来れば超伝導特性に優れたジョセフソンデバイスが実現する可能性が極めて高い事になる。

一番基礎的な問題点である、格子不整や粒界の少ない超伝導薄膜を実現する具体的な方法が依然として明確でないという現状から、著者はまず基本的な薄膜作製の技術的な改善を目指して実験的な研究を開始している。従来の高周波マグネトロンスパッタ法では、13.56MHzの周波数が使用されているが、著者は94.92MHzという非常に高い周波数の装置を開発し、安定した低い自己バイアス電圧とターゲットから放出される酸素による再スパッタによる膜の劣化を減少させる事に成功している。この方法によって作製された薄膜は、x線回折、ラザフォード

後方散乱法、透過電子顕微鏡による観察、反射高速電子線回折等により詳細に検討が行われ、薄膜の結晶性の向上が顕著である事を確認している。

著者は、次にこの薄膜の配向性の制御の可能性について実験的な追及を行い、先に述べたa軸配向膜を得る為の条件を明かにしている。主要な物理条件は、成長温度と基板結晶の種類、及びその結晶方位である。

SrTiO₃結晶の(100)面 及びNdGa₃O₇ (110)面においてa軸配向薄膜が成長し、且つNdGa₃O₇の場合には面内での優先配向が得られる事を明かにしている。

又、著者は、自己バイアス電圧と生膜速度の相互関係を明かにし、エピタクシャル成長したa軸薄膜における結晶性と超伝導性の相関について議論し、これを説明する為のモデルを提案している。最後に以上の成果を基にした超伝導薄膜作製の為の基本指針を具体的にまとめ挙げている。

以上を要約するに、著者は新しい薄膜作製法の技術開発を行って、酸化物超伝導体薄膜デバイスの基礎を確立したもので、今後の電子デバイスの進展に有用な多くの新知見を得たもので、材料工学、超伝導薄膜工学に対して貢献するところが大きい。

本論文は、北海道大学博士（工学）の学位を授与されるに十分な内容であると認められる。