

高品質 Y 系酸化物超電導単結晶の作製に関する研究

学位論文内容の要旨

近年コンピュータの演算処理能力向上の要求は高まる一方である。しかしながら半導体デバイスの演算能力を今後飛躍的に向上させることは非常に困難である。更に処理速度向上に伴い増大する発熱量は膨大で、既に大型コンピュータにおいては冷却設備なども含め深刻な事態に直面している。

本研究は、将来の電子デバイスに求められる超低消費電力性能や超高速演算性能を満足させる現実的には唯一の候補と考えられる超電導材料を用いたデバイスに対し、超電導デバイス回路作製のために不可欠である超電導ウエハの高品質化や大面積化を実現するプロセス開発を目的とする。

本研究の第 1 章「序論」においては、このような背景をまとめ、酸化物超電導材料(Y123)を改良型トップシーディング法により約 7mm 角のバルク単結晶を育成する技術を紹介した。更にこの方法の問題点や課題を整理し、デバイス基板に供せられるに十分な面積と良質な結晶性を有する結晶育成法の指針を述べた。

第 2 章「成長速度制御」においては、数値計算による軸対称モデルと実験結果を基に熱対流解析を行い、無次元化による定常解析を行った。自然対流と強制対流の合流点位置を制御することで育成結晶界面温度の急激な上昇を抑えることができることを明らかにした。また育成による結晶径の増大にともなう育成環境の変化の影響が大きいことが示唆され、特に結晶が大型化した際に界面温度上昇を抑え、安定した結晶育成を行う最も簡便で効果的な方法として大型るつぼの使用が効果的であることを明らかにした。

第 3 章「成長速度制御」においては、育成結晶の安定成長を目的として界面温度に対する各引き上げのパラメータに対する動特性解析を行い、適切な制御システムのパラメータ設計を行った。更に引き上げ結晶制御時の逆システムの困難さを明らかにして、これを回避するための方法として多元系からの結晶成長における希薄溶質挙動に注目し、集中定数系近似を用いた実時間仮想結晶系を構築した。このモデルを用いることで種々の観測不能量を推定しながら過飽和度制御を適用し、実際の結晶と比較検証を行う技術を確立した。

第 4 章「ファセット形状制御」においては、回転する角結晶が周りの流れ場に与える影響を数値計算により明らかにし、高速回転(120rpm)においては時間平均すると均一に近い圧力分布が結晶界面近傍に実現されていること、逆に低速回転(30rpm)においては定常的に圧力分布が結晶界面近傍に生じていることを明らかにした。また、この定常的な過飽和度分布によりベルグ効果と同様な仕組みで流れに向かう過飽和度の高い部分で成長速度が増大し、マクロファセット形状が生成する可能性のあることを指摘した。さらにメソスコピックなサイズの検証を行うために近年金属系のデンドライト計算などで応用が盛んな phase-filed 法をファセット結晶用に改良し、新たに開発した陰解法を改良した手法を適用した。また計算のスケールを変更した際に無次元温度にスケールリング則が成立しないことを指摘し、スケール変換に対しモデルが正しい計算結果となるようなスケールリング則を導出した。更に解の絶対安定条件や界面エネルギーの異方性関数を新たに提

案することでファセット、ノンファセットの成長形状のシミュレーションを過飽和度の変更のみで実現することを明らかにした。これにより実験で得られた成長形状を定性的に再現することが出来る有効な検証手法を開発することができた。さらに付着成長における過飽和度と成長速度の線形な関係が、低過飽和条件でファセット性が現れると同時に直線関係から外れ、成長速度が低下して2次元核成長やラセン成長において記述される成長速度の関係となることを示した。これにより実際のY123引き上げ法に適用可能な予測計算を開発できる可能性を示した。これらの知見から結晶回転数とファセット形状の安定性に一定の制限を導出し、実際の育成においても結晶回転数の下限を設定することでファセット成長形状の安定化を実現した。

第5章「大型結晶、大面積LPE結晶の作製」においては、高酸素雰囲気下での育成により約30mmサイズの世界最大の単結晶育成に成功した。また液層エピタキシャル法(LPE法)を用い直径約2インチのY123基板作製に成功した。結晶性を比較した結果、高酸素雰囲気下で育成した引き上げ単結晶は精々10mm程度のグレインの集合体であり、LPE膜は平均数百マイクロメートル程度のスパイラル粒の集合体であった。また、引き上げ結晶とLPE膜の成長速度の差から、過冷度ではなく育成環境の熱履歴に依存した過飽和度にこれらの結晶成長速度が依存していることや、結晶着液直後の数秒の間、溶質供給が豊富で成長速度も大きい初期トランジェント領域が存在する可能性を有することを数値計算により明らかにした。

第6章「高品質単結晶の育成」においては、種結晶を改良することで、結晶性の大幅な改良を行った。更に結晶引き上げ方位を最適化することで従来の結晶の結晶性のレベルを遥かに超えた極めて高品質な結晶の育成に成功した。また結晶面による成長速度の異方性をユニットセル形状及び、表面エネルギーの異方性を仮定した2次元核生成モデルを用いて考察を行い、結晶面により2次元核生成の臨界原子数に大きな差があり、ある面の2次元核生成頻度だけが極端に低下する臨界過飽和度以下の環境においてはその面の成長がほぼ停止するものの、別の面の成長は持続するという実験結果を定性的に検証できる計算結果が得られた。

第7章「超電導特性の評価」においては、前章までに得られた知見に基づき作製された基板の超電導特性である超電導転移温度や臨界電流密度、磁化曲線などを測定し、デバイス応用に向けた超電導ウエハの基礎特性を明らかにした。

最後に以上をまとめると著者は、数値計算などを組み合わせることにより安定した結晶成長形状を実現するためには結晶回転数に上限と下限を設定する必要があることを明らかにし、高酸素雰囲気下において世界最大の単結晶育成に成功した。また、結晶引き上げ方向を変更することにより従来の結晶性を遥かに凌駕する極めて高品質でラセン転移のない結晶を育成した。さらにphase-fieldモデルを用いて育成結晶の2次元核成長に基づくファセット成長形状予測計算を新たに開発し、これらにより結晶性向上と大型化を共に満足させた電子デバイス応用の基礎となるY系超電導単結晶の育成に成功した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 工 藤 昌 行
副 査 教 授 石 井 邦 宜
副 査 教 授 大 貫 惣 明
副 査 助 教 授 大 笹 憲 一

学 位 論 文 題 名

高品質 Y 系酸化物超電導単結晶の作製に関する研究

ペロブスカイト型の結晶構造を有する酸化物超伝導体は、超伝導臨界温度が 77 K を越えることから、多岐にわたる工業分野への応用が期待されている。特に大型コンピュータにおける超伝導 SFQ 素子の基板開発には有用な材料である。これまでイットリウム (Y) 系、ビスマス系、テレル系、さらには水銀系などの酸化物超伝導体が報告されている。この中でもっとも検討されているのが Y 系酸化物超伝導体であるが、引き上げ単結晶の基板作製のためには、界面温度の変動および過飽和度の低下による結晶成長の不安定性、歩留まり向上のための成長速度の増加、結晶性の向上などの問題を解決する必要がある。本研究は、それらの問題を解決し、超電導デバイス回路作製のために不可欠である超電導ウエハの高品質化や大面積化を実現するプロセス開発を目標にしている。

本論文は、全 8 章で構成されている。

第 1 章は、序論であり、超伝導材料の工業的分野への展開と、超伝導材料における臨界温度の高温化の発展をまとめている。さらにデバイス基盤としての実用化に向けては、高品質化と大型化が必要となるため、その実現化に向けての問題点や課題を整理し、本研究の目的である十分な面積と良質な結晶性を有する結晶育成法の研究指針を述べている。

第 2 章は、るつぼ内での結晶育成を軸対象モデルとして、数値計算による熱対流解析を行っている。その結果、自然対流と強制対流の合流点位置を制御することで、結晶の界面温度の急激な上昇を抑え、安定な成長となることを明らかにした。また大型の単結晶作製には界面温度の上昇を抑えて安定した結晶育成を行うことが必要であり、最も効果的な方法は大型るつぼの使用であることを示した。

第 3 章では、界面温度の引き上げの各パラメーターに対する動特性解析を行い、単結晶引き上げの適切な制御システムのパラメーター設計を行った。また多元系での結晶成長に伴う溶質の希薄化が問題となることから、実時間仮想結晶系を構築して溶質の過飽和度制御を適用した。その結果、過飽和度の経時変化の推定と制御を行うことで、結晶の安定的な長時間育成を可能とした。

第 4 章では、回転する角型結晶周りの溶液熱対流を数値計算し、回転速度による圧力分布挙動を解析することで回転によるファセット界面のマクロステップの形成に与える影響を明らかにした。この界面形状の形成を検証するために、陰解法による phase-field 法をファセット結晶用に改良して解析した。これにより実験で得られた成長形状を定性的に再現することが出来る有効な検証手法を開発した。さらに付着成長における過飽和度と成長速度の非線形な関係が、低過飽和条件でファセット性が現れると同時に直線関係から外れ、成長速度が低下して 2 次元核成長速度やラセン成長速度の関係となることを示した。これにより結晶回転数と結晶のファセット形状の安定性に一定の制限を導出した。

第 5 章は、高酸素雰囲気下での育成により約 30mm サイズの世界最大の単結晶育成に成功した。また

液層エピタキシャル法 (LPE 法) を用い直径約 2 インチの Y123 基板の作製にも成功した。結晶性を比較した結果、高酸素雰囲気下で育成した引き上げ単結晶は約 10mm 程度のグレインの集合体であり、LPE 膜は平均数百ミクロン径程度のスパイラル粒の集合体であった。またそれらの成長速度の差から、結晶成長速度は過冷度ではなく育成環境の熱履歴に依存していることや、結晶着液直後に成長速度が大きい初期トランジェント領域の存在する可能性を数値計算により明らかにした。

第 6 章は、種結晶を改良することで、結晶性の大幅な改良を行った。さらに結晶引き上げ方位を最適化することでこれまでの結晶性レベルを遥かに超えた極めて高品質な結晶の育成に成功した。また結晶面による成長速度の異方性をユニットセル形状及び、表面エネルギーの異方性を仮定した 2 次元核生成モデルを用いて解析した。その結果、2 次元核生成頻度だけが極端に低下する臨界過飽和度以下の環境においてはある面の成長はほぼ停止するが、別の面の成長は持続するという実験結果を定性的に検証できる計算結果を得た。

第 7 章は、前章までに得られた知見に基づき作製された基板の超電導特性である超電導転移温度や臨界電流密度、磁化曲線などを測定し、デバイス応用に向けた超電導ウエハの基礎特性を明らかにした。その結果、作製された基板の臨界温度は 92 K と良好な値を示し、77K で測定された磁化曲線や臨界電流密度の結果から、LPE 基板に共通して存在する刃状転位、ラセン転位、双晶結晶はいずれも弱いピン止め点であり、積層欠陥のみが強いピン止め点となることを示した。

第 8 章は、総括であり、本研究の纏めと今後の展望が述べられている。

これを要するに、著者は、数値計算と実験とを組み合わせることにより、大型の単結晶成長を実現するための条件を明確にし、実用化に向けて高品質で世界最大の高温超伝導体の単結晶育成に成功したもので、凝固工学の進展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。