The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	イオンビームスパッタ法による高温超伝導BSCCO膜の生成に関する研究
Author(s)	右田, 真司
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3100645
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

イオンビームスパッタ法による
高温超伝導BSCCO膜の生成に関する研究

1995年

右　田　真　司

イオンビームスパッタ法による
高温超伝導BSCCO膜の生成に関する研究

1995年

右　田　真　司

目次

第１章　研究目的

1-1. 酸化物超伝導体の研究意義 ---------- 1

1-2. 酸化物超伝導研究の現状 ---------- 2

1-3. 本研究の目的 ---------- 4

1-4. 本論文の構成 ---------- 5

第２章　エピタキシャル成長についての考察

2-1. 基板の選択 ---------- 7

2-1-1. 基板選択の要点 ---------- 7

2-1-2. 基板結晶の問題点 ---------- 8

2-2. 成長速度と成長様式の関係 ---------- 10

2-3. 薄膜成長の in-situ観察様式 ---------- 11

2-4. 結言 ---------- 12

第３章　イオンビームスパッタ成膜装置の製作

3-1. スパッタリング現象と機構 ---------- 14

3-2. イオンビームスパッタ法による成膜 ---------- 16

3-3. 冷陰極型サドルフィールド型イオンガンの原理と特徴 ----- 17

3-4. 冷陰極型サドルフィールド型イオンガンの製作 ---------- 20

3-4-1. 冷陰極型サドルフィールド型イオンガンの製作 - 20

3-4-2. スパッタリングパラメータの設定 ---------- 22

3-5. イオンガンの動作特性 ---------- 28

3-5. 結言 ---------- 31

第４章　高濃度オゾンの安定供給装置の開発

4-1. 金属元素の酸化状態の安定領域 ---------- 33

4-1-1. Bi系酸化物超伝導体に関連した状態図 --------- 33

4-1-2. 酸化ガスの種類 ---------- 37

4-1-3. オゾンの採用 ---------- 38
4-2. オゾン濃縮装置の開発 ---------- 41
4-2-1. オゾンの濃縮法について ---------- 41
4-2-2. オゾン濃縮装置の作成 ---------- 42
4-2-3. オゾンの濃縮過程 ---------- 44
4-2-4. 濃縮オゾンの取り出し過程 ---------- 46
4-3. オゾン濃度の分析 ---------- 47
4-4. 高濃度オゾンの自然分解反応の測定 ---------- 54
4-5. 実験後の濃縮オゾンの処理方法 ---------- 59
4-6. 結言 ---------- 60

第５章　同時スパッタ法による成膜
5-1. 同時スパッタ成膜装置の構築 ---------- 64
5-2. 生成膜の結晶構造 ---------- 69
5-3. Bi系酸化物超伝導相の生成領域 ---------- 76
5-4. 電気抵抗特性 ---------- 78
5-5. 結言 ---------- 80

第６章　逐次スパッタ成膜法による成膜
6-1. 逐次スパッタ成膜装置の構築 ---------- 82
6-2. Bi2201の作成 ---------- 83
6-3. Bi2212の作成 ---------- 89
6-4. 考察 ---------- 92
6-5. 結言 ---------- 93

第７章　付着係数の解析
7-1. 付着係数の意義 ---------- 95
7-2. 入射原子数の計測 ---------- 95
7-3. 付着原子数の測定 ---------- 96
7-4. 付着係数の解析と考察 ---------- 97

7-5. 結言 ----------102

第８章　結論 ----------104

謝辞 ----------106

研究業績目録 ----------108

第１章　研究目的

1-1. 酸化物超伝導体の研究意義

今日の物性研究および電子デバイスの分野においては半導体が主流を占めており、情報処理システムや通信システムなどは高度に集積化した半導体デバイスなしでは成り立たない。しかしこの半導体デバイスの集積化技術も物理的な限界に近づいており、微細化、発熱の処理問題、高速化が大きな問題となっている。特に低消費電力化と高速化という２つの大きな問題を同時に克服できる新しい材料とデバイスが期待されている。

超伝導現象を利用したスイッチ素子デバイスはこれらの問題に対応できる有望なものの一つであり、すでにその一部は実用化されている。例えば、ジョセフソン電流と磁界との干渉を利用した、非常に微弱な磁界の検出装置は超伝導量子干渉デバイス（SQUID）として実現されている。さらにジョセフソン素子を用いた電圧標準、電磁波検出そしてスイッチングデバイスといったものが実用化に向けて開発されている。ジョセフソン素子は非常に高周波の電磁波にまで応答するのでスイッチング速度がきわめて速く、原理的にはその速度は不確定性原理による制限しか受けないことや、抵抗がゼロなので配線による遅延が無く信号の伝送速度が速いこと、さらには消費電力が半導体デバイスに比べて 1～2桁小さいことなど多くの利点があり、これらの特徴を備えた超伝導デバイスの実現には大きな期待が寄せられている。

これまでによく知られている金属や合金の超伝導体では、安定な超伝導状態を得るために液体ヘリウム温度まで冷却する必要があり、このことが超伝導デバイスの応用範囲を制約する問題となっていた。ところが酸化物超伝導体の発見と、液体窒素温度を越える温度での超伝導転移が確認されて以来、超伝導現象の応用に対する期待が急速に高まりつつある。液体ヘリウム温度と比較して液体窒素温度は、非常に安価な液体窒素の利用あるいは市販の冷凍機の利用によって安定かつ容易に達成できるので超伝導の応用範囲が広がる。現在、酸化物超伝導体による液体窒素温度以上で動作する超伝導デバイスの開発を目指して、世界中で精力的な研究が行われている。

1-2. 酸化物超伝導研究の現状

酸化物超伝導体が示す液体窒素温度を越える温度での超伝導転移は、金属の超伝導現象を説明したBCS理論[1]では予測できなかったものである。さらにこの新物質における超伝導現象の発現機構を探る様々な研究がなされているものの一貫した実験データが得られず、これらを包括できるような理論は未だ確立されていないのが現状である。

種々の酸化物超伝導体に共通と考えられる構造上および物性上の特徴は次のようにまとめられる。

構造[2]（図１－１参照）

(1)層状ペロブスカイト構造とこれを挟むブロック層によって構成される層状結晶構造をしている。ペロブスカイト構造は CuO_6の八面体が基本であり、八面体の上下の酸素の片方あるいは両方が欠損したような場合もある。隣合う八面体同士は酸素を介した点結合をしており、この２次元的なCu-Oネットワーク（$[CuO_2]^{2-}$網目構造）が酸化物超伝導体の構造の基本である。

(2)層状の積層方向（c軸）が面内方向（a,b軸）に比べて長い結晶構造を有している。面内の格子定数にもわずかな差があり、結晶の対称性は低い。

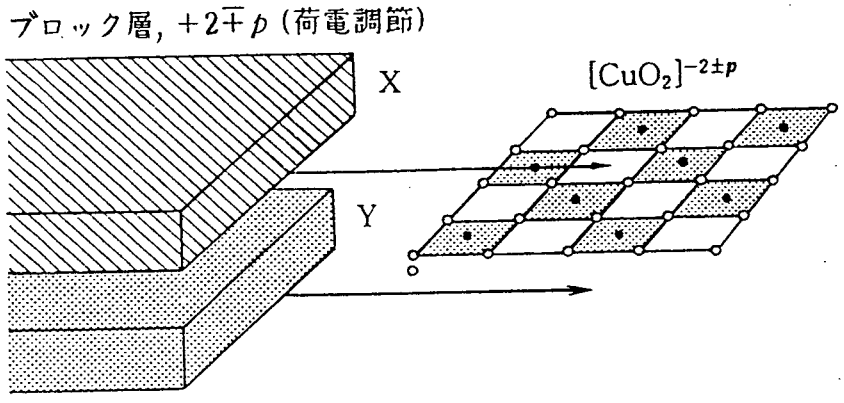
(3)酸素原子およびブロック層を構成する金属元素は不定比性を有しており、このことが結晶の対称性や物性に大きな影響を与える。

物性[3]（図１－２参照）

(1)$[CuO_2]^{2-}$の網目状の２次元構造が超伝導現象の根源であり、これを挟むブロック層からキャリアが供給されることで電気伝導性が現れる。そしてキャリア供給量が適当であったときに超伝導現象が現れる。

(2)酸化物超伝導体の母体は反強磁性絶縁体であり、超伝導現象に磁性が関与していることが推測される。

(3)コヒーレンス長が数nm以下と非常に短く、第II種の超伝導体である。しかも２次元性の強い結晶構造を反映して$[CuO_2]$面内とそれに垂直方向での電気磁気的物性の異方性が強い。



ブロックの概念図.

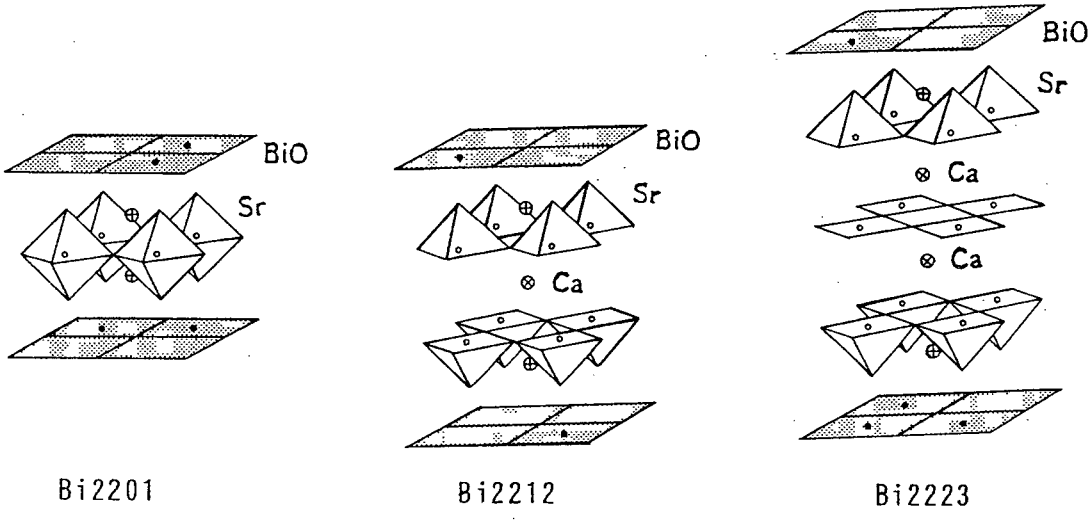


図１－１ ブロック層の概念図とBi系酸化物超伝導体の結晶構造（文献[2]より）.

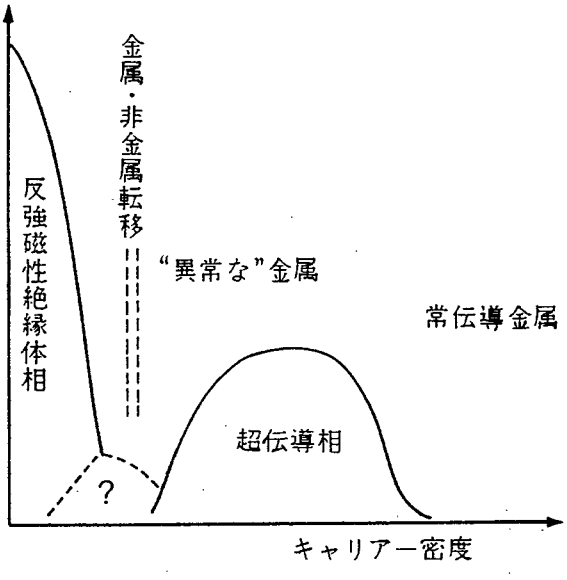


図１－２ 酸化物超伝導体に共通の相図（文献[3]より）.

1-3. 本研究の目的

酸化物超伝導体の物性研究やデバイス応用を考えた場合、高品質な薄膜の作成が最も重要となる。ところが現在の酸化物超伝導薄膜を半導体人工格子膜等と比較すると質的に格段の差があり、実験結果や作成されたデバイスの信頼性に大きな疑問が残る。

結晶の品質向上のためには結晶成長機構の解明と結晶作成技術の確立が切望される。ところが、現状では結晶成長機構に関する基礎的情報が欠如しており、酸化物超伝導薄膜の品質が超伝導転移温度T_cや臨界電流J_cで議論されている段階にある。

本研究では酸化物超伝導薄膜の高品質化を目指すための基礎的研究を行うことを目的とした。酸化物超伝導体の薄膜作成には次に示す点が重要になる。

(1)酸化物超伝導体を構成する複数元素の供給量を精密にコントロールして目的組成に一致させること。

(2)安定かつ充分な酸化環境を作ること。

(3)エピタキシャル成長が行える基板を使用すること。

(4)成膜速度と薄膜の結晶性の問題を解明すること。

(5)複数元素の同時供給あるいは逐次供給といった成膜手法の相違が生成膜の品質に及ぼす影響を解明すること。

(6)酸化物超伝導体の薄膜の結晶成長機構を解明すること。

本研究では上記の問題点に対して次のように取り組んだ。

(1)冷陰極型サドルフィールド型イオンガンを複数製作し、各元素のターゲットを個別にスパッタした。各イオンガンの Ar^+イオン電流をコントロールすることで生成膜の組成を目的組成に合わせた。

(2)希薄オゾンガスの有効性を確認した上で、さらに高濃度のオゾンガスを供給するための濃縮装置を開発した。この装置によって高濃度オゾンの長時間安定供給を実現した。

(3)入手が容易でかつ結晶構造や格子定数が Bi系酸化物超伝導体と類似している結晶基板として、$SrTiO_3$(100)、MgO(100)を使用した。

(4)本研究では低速成膜による高品質化の可能性を調べた。

(5)Bi系酸化物超伝導体の薄膜を作成するにあたり複数元素の同時スパッタ成膜と逐次スパッタ成膜をそれぞれ行い、生成膜の結晶構造を評価した。薄膜作成時の成長表面構造の変化を高速電子線回折（RHEED）で解析した。

(6)目的組成の薄膜を作成した際の、成膜温度や酸化ガス圧力に対する各元素の付着量の変化を調べ、Bi系酸化物超伝導薄膜の結晶成長機構の考察を行った。

こうして研究を行った結果、Bi系酸化物超伝導体の高品質薄膜作成のための重要な知見がいくつか得られたのでそれらについて報告する。

1-4. 本論文の構成

本研究では Bi系酸化物超伝導薄膜の作成装置の構築ならびに生成膜の評価を行った。そして低速成膜が生成薄膜の結晶性に及ぼす影響について考察を行った。本論文はこれらの研究成果をまとめたものである。各章は次のような構成で成り立っている。

第２章では、エピタキシャル薄膜を作成するための条件について考察する。基板選択の要点と現状、成長速度と成膜様式の関係を述べる。そしてin-situで薄膜表面観察が行える高速電子線回折（RHEED）による回折パターンの種類について解説を行う。

第３章では、スパッタリング機構の解説を行い、イオンビームスパッタ法による成膜の利点を示す。冷陰極型サドルフィールド型イオンビーム装置を製作し、スパッタリングパラメータの設定を行う。そしてイオンガンの動作性能について調べた結果を報告する。

第４章では、酸化物超伝導相の生成における酸化ガスの重要性を解説する。酸化力の強いガスとしてオゾンガスを選択し、高濃度オゾン供給装置を開発したことについて報告する。オゾン濃度を分析し、成膜装置への長時間の安定供給を確認する。さらにin-situ濃度分析の試みや自然分解反応の解析結果を報告する。

第５章では、低速の同時スパッタ成膜法によるBi系の酸化物超伝導薄膜の作成結果について述べる。生成膜の結晶構造の評価を行う。そして基板温度および酸化ガス圧力に対する超伝導相の生成領域図を作成する。さらに結晶構造と電気抵抗の温度依存性の関係について考察する。

第６章では、逐次スパッタ成膜法によるBi2201およびBi2212の成膜結果につい

て報告する。低速の逐次成膜における生成膜を評価した。スパッタ時間の最適化の問題、部分反応による異相生成の問題を述べる。そして本研究で見い出したBi原子の再脱離過程を通して、薄膜結晶の品質と成長速度に関する検討を行う。

第７章では、付着係数の意義を解説する。同時スパッタ成膜によって生成した膜における各元素の"実効的な"付着係数を求める。Bi原子の付着係数の温度依存性を酸化ビスマスの液化による蒸発過程と結び付けて解析し、高温超伝導相の結晶生成時における液相を介した成長機構に関する考察を行う。

第８章では本研究を総括し、本研究の結論とする。

参考文献

[1]J.Bardeen, L.N.Cooper, and J.R.Schrieffer, Phys.Rev. 108, 1175(1957).
[2]十倉 好紀、固体物理 第25巻 第10号、618(1990).
[3]家 泰弘、固体物理 第25巻 第10号、637(1990).

第２章　エピタキシャル成長についての考察

成長する薄膜の結晶方位を基板の結晶方位で制御し配向膜を得ることをエピタキシャル成長という。

この章ではエピタキシャル成長を制御するパラメータについて考察する。まず初めに基板を選択する上での要点ならびに酸化物超伝導の分野での現状を述べる。続いて一般的な結晶成長理論における成膜速度が成長様式に及ぼす影響について考察する。最後に薄膜成長表面のin-situ観察技術として高速電子線回折（RHEED）を紹介し、回折パターンと表面構造の関係を示す。

2-1．基板の選択

2-1-1．基板選択の要点

エピタキシャル成長には基板と生成薄膜の間での格子定数の一致、結晶構造の類似といった両者の間の親和性が重要になる。特に酸化物超伝導体でエピタキシャル成長を行う基板には次のような条件が要求される。

(1)酸化物超伝導体は結晶構造の異方性が大きいことを反映してｃ軸方向に成長する薄膜が生成し易く、基板と接触する界面はａｂ面となる。したがって基板の結晶表面の対称性および格子定数は酸化物超伝導体のａｂ面と類似していることが要求される。

(2)結晶の格子定数の一致のみならず、結晶構造の類似性が重要である。酸化物超伝導体の構造は岩塩構造とペロブスカイト構造の積層から成っている。そこでこれらのうちのいずれかと同じ結晶構造を持つ基板を使用することで、生成膜原子の基板表面での安定サイトを決定することが可能となる。

(3)酸化物超伝導体のエピタキシャル薄膜の作成には600～800℃の基板温度が要求される。一方でこの生成膜を用いた研究や開発は極低温で行われる。このことを考えると、基板と薄膜の間には 1000Kの幅広い温度範囲での熱膨張係数の一致が要求される。さらにこの温度範囲での結晶の構造転移が無いことも重要である。これらの条件が満足されない場合には生成膜の剥離、あるいは亀裂が発生し、品質が劣化する。

2-1-2. 基板結晶の問題点

実際の酸化物超伝導薄膜の作成分野において最も良く用いられている基板材料には岩塩構造の MgO、ペロブスカイト構造の $SrTiO_3$がある。これらはいずれも立方晶であり、格子定数はMgOがa=0.4212nm、$SrTiO_3$がa=0.3905nmである。入手の容易さと安価であることから現在これらの基板が最も多く使用されている。

しかしこれらの基板においても結晶性が完全とは言えず、X線回折で単結晶基板を解析した際に現れないはずのピークが観測されることがある。図２－１に(a)MgO(100)基板および(b)$SrTiO_3$(100)基板のX線回折図を示す。

まずMgOはa=0.4212nmの立方晶であるが、MgO中のMgサイトおよびOサイトがそれぞれ体心立方配置をしているので本来(100)ピークは現れない。MgOのメインピークは(200)であり、$2\theta=42.9°$にある。それにも関わらず、(a)図中にはd=0.410nm、d=0.614nmの位置にピークが現れている。これらはa軸長とその1.5倍に対応する。この他にも裾の広い小さなピークが矢印の位置に観察できる。

次に$SrTiO_3$はa=0.3905nmの立方晶であり、(b)図中には大きな(100)ピークが現れている。さらにこれよりも低角側にはd=0.551nmとd=0.756nmの位置にピークが現れており、これらは格子定数の$\sqrt{2}$倍と2倍に対応する[1]。

単結晶基板に現れるこれらのピークの起源については明かになっておらず、基板の結晶性が完全でないことを示している。

この他にも単結晶基板中の転位密度の問題、表面変質層の存在、表面のステップや欠損の問題などが指摘されており、現在の酸化物単結晶の育成技術および研磨技術は半導体材料に比べると未だ不完全である。

基板表面の汚れの除去や不完全性を補うために、成膜装置内での高温アニールや基板材料のホモエピタキシーなどが行われている。さらに格子の不一致や基板表面の荒れを消去して酸化物超伝導の薄膜生成に有利な下地を形成する方法としてバッファ層の積層も行われている。

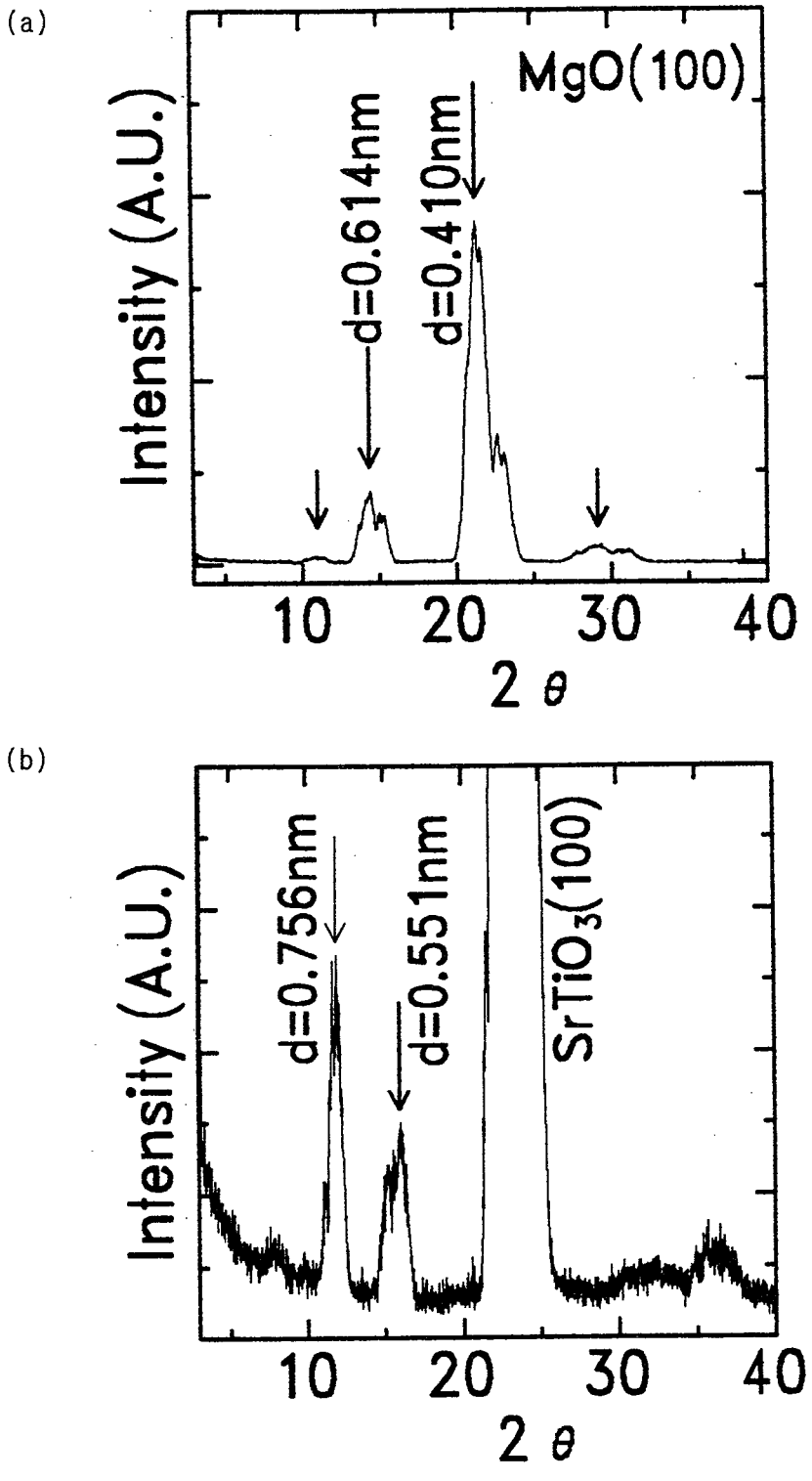


図２－２ 単結晶基板のＸ線回折パターンに現れる特異なピーク

(a)MgO(100)基板、MgOのメインピークは2θ=42.9°にある。

(b)$SrTiO_3$(100)基板.

2-2. 成長速度と成長様式の関係

結晶成長様式を支配する大きなパラメータが２つある。２次元核形成のための待ち時間（waiting time）τ_nと、１つの２次元核が成長して結晶表面を掃引する時間（sweeping time）τ_sである。これらのパラメータの大小関係が薄膜の成長機構を支配することを以下に示す[2,3]。

$\tau_s \ll \tau_n$のとき、１つの２次元核は新しい核が生成するよりも速く成長し、結晶表面を掃引する。このような成長を単一核様式という。現実問題として単一核様式は不可能に近いが、一つの核が成長するサイズが大きいほど粒界の密度は減少し、結晶性が向上する。

一方$\tau_s \gg \tau_n$のときには、結晶表面には高い密度で２次元核が生成していることになる。これらは互いに成長を始めるとすぐに干渉し合うために小さなドメインサイズにしか成長できず、粒界が多数発生する。このような成長を多核様式という。

薄膜作成における律速過程は２次元核形成の待ち時間τ_nである。新しい２次元核が形成されるためには結晶表面に到達した原子同士が動き回っている間に衝突し、凝縮することが必要である。この確率は表面に到達する原子の密度に依存する。すなわち成膜速度がτ_nを支配している。

成膜速度を低く抑えることによって新しい２次元核の生成が抑制され、すでに存在する２次元核の成長が促進されるので、薄膜の品質向上が期待できる。特に酸化物超伝導体のように対称性の低い結晶を成膜するときにはドメイン同士の界面で双晶転位が発生する可能性が高いので、一つのドメインが大きく成長できるように低速で成膜することが要求される。

低速成膜の有効性は、MOCVD法でBi系超伝導酸化物の薄膜を作成したEndoらのグループ[4,5]や反応性共蒸着法でY系酸化物超伝導薄膜を作成したTazohらのグループ[6]によって報告されている。しかし低速成膜の効果についての具体的な研究は未だなされていない。

本研究では、多元系結晶である Bi系酸化物超伝導薄膜の作成において同時スパッタ成膜と逐次スパッタ成膜の低速成長を行う。そして生成膜の結晶構造の評価や組成分析を通して低速成長の及ぼす影響について考察を行う。

2-3. 薄膜成長の in-situ観察

薄膜作成中の表面観察方法に高速電子線回折（RHEED）装置を用いた回折像の解析がある。RHEEDは 5～30keVの電子線を試料表面すれすれに（約2～6°）に入射して、前方のスクリーンに電子線回折パターンを作り出すものである。表面の研究において電子回折による表面のモニターは有効である。回折像の解析と反射スポットの輝度の時間変化の観測によって、表面構造の２次元性や３次元性を観察することが可能である[7,8]。図２－２には結晶表面の乱れ具合とそれに対応した回折パターンを示してある。

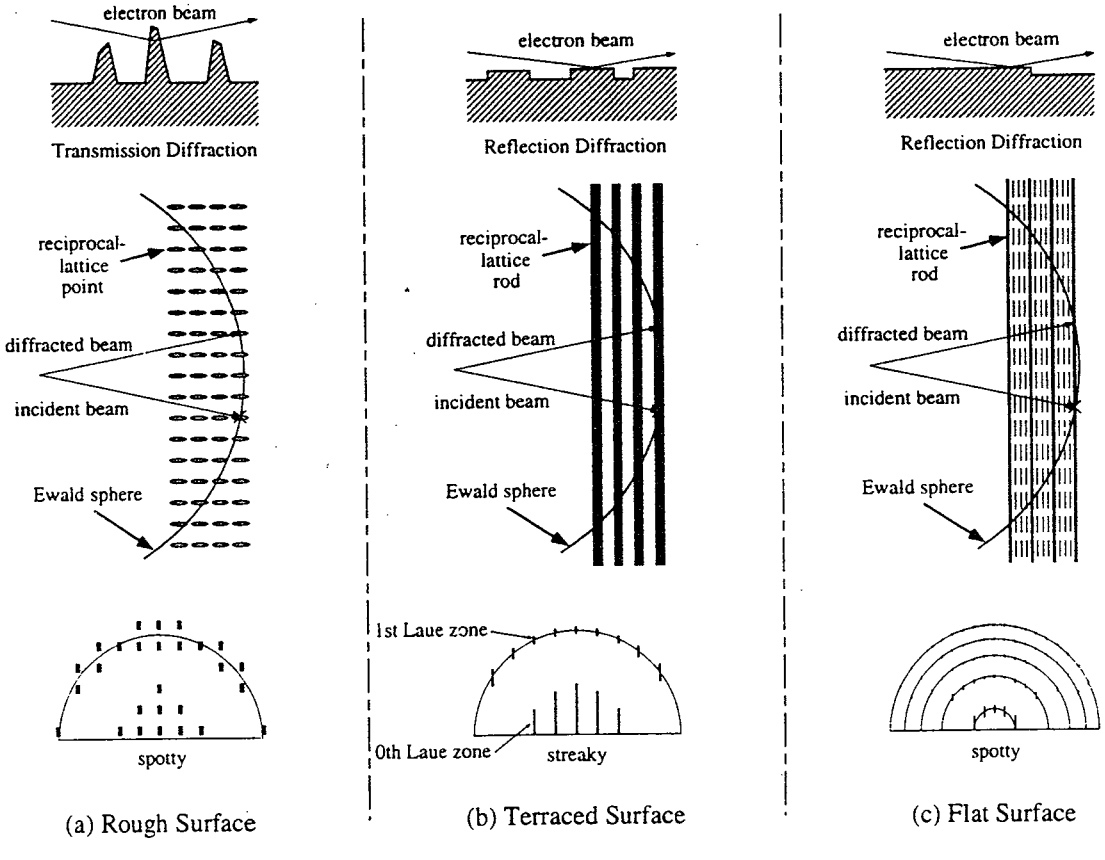


図２－２ 結晶の表面構造とRHEEDパターンについての概念図（文献[9]より）.

酸化物超伝導の薄膜作成においてもRHEEDは表面の２次元性の観察、成膜中の表面形態の時間変化のモニターとして利用されている。現状としては、$SrTiO_3$のホモエピタキシーにおける RHEED振動の観察[10]を初めとして、酸化物超伝導薄膜の成膜時の RHEED振動の観察も行われている。この振動を積極的に制御して、成膜中にアニール時間を導入して表面平坦性の回復を待つ研究[11]や表面拡散を調べる研究[12]が行われている。逐次蒸着法においても供給原子層の違いによる強度の変化が報告されており[13]、その差分を解析する差分RHEED（DRHEED）法[14]も開発された。

本来完全に平坦な表面が形成されると、RHEEDパターンは円弧上に並んだスポットになる（図２－２(c)）。しかし表面の平坦度がそのレベルまで達していないときにはRHEEDパターンはストリークを形成する（図２－２(b)）。現在の酸化物超伝導の表面が到達しているのはこのレベルであり、半導体の研究などと比較すると表面の荒れは大きいことが伺える。さらに基板上に酸化物超伝導薄膜を積層するヘテロエピタキシーにおいてはRHEED振動が次第に消失して３次元的あるいはステップフロー的な成長モードに変化している。このような成長モードの変化の原因は未だ明かではない。

2-4. 結言

酸化物超伝導体のエピタキシャル薄膜を作成するための種々の条件について述べた。基板材料と薄膜との間には格子定数および結晶対称性の一致、熱膨張係数の一致といった原子レベルでの親和性が要求される。いくつかの基板材料が実用化されているが、現在のところ結晶性や表面平坦性等に未だ問題がある。

成膜速度が成長様式に及ぼす影響について考察した。２次元核の形成確率を抑えることで高品質な薄膜を作成することが可能になる。すなわち成膜速度は低速にすることが望ましい。この一般的な結晶成長理論が多元系結晶である酸化物超伝導体にも有効であるかどうかを本研究で調べる。

薄膜の表面をin-situに解析できるRHEED装置について解説した。本研究でもこの装置を用いて薄膜表面の平滑性、あるいは薄膜成長の様子について解析する。

参考文献

[1]K.Sakai, S.Migita, H.Ota, H.Otera, and R.Aoki, IEICE Transactions on Electronics, E76-C, No.8, 1246(1993)

[2]W.J.Burton, N.Cabrera, and F.C.Frank, Phil.Trans.Roy.Soc. A243, 29(1950).

[3]大川 章哉、"結晶成長"(応用物理学選書２、裳華房、1977).

[4]K.Endo, T.Shimizu, H.Tokumoto, H.Yamasaki, S.Okayama, S.Yoshida, K.Kajimura, M.Soutome, and Y.Moriyasu, Proc. of 5th Int. Sympo. on Supercon. (Kobe, Japan, 1992), TFP-42.

[5]K.Endo, T.Shimizu, A.Ando, S.Yoshida, H.Tokumoto, and K.Kajimura, Proc. of 6th Int. Sympo. on Supercon. (Hiroshima, Japan, 1992), TFP-32.

[6]Y.Tazoh and S.Miyazawa, Appl.Phys.Lett.62,408(1993)

[7]一宮 彪彦、表面科学 第10巻、第11号、573(1989).

[8]一宮 彪彦、表面科学 第10巻、第11号、908(1989).

[9]M.Naito and H.Sato, Physica C229, 1(1994).

[10]M.Y.Chern, A.Gupta, B.W.Hussey, and T.M.Shaw, J.Vac.Sci.Technol. A11, 637(1993).

[11]T.Frey, C.C.Chi, C.C.Tsuei, T.Shaw, and F.Bozso, Phys.Rev.B 49, 3483 (1994).

[12]T.Ishibashi, Y.Okada, and M.Kawabe, Jpn.J.Appl.Phys. 33, L763(1994).

[13]D.G.Schlom, A.F.Marchall, J.T.Sizemore, Z.J.Chen, J.N.Eckstein, I.Bozovic, K.E.von Dessonneck, J.S.Harris Jr., and J.C.Bravman, J.Crystal Growth 102, 361(1990).

[14]Y.Sakai, K.Sakai, and P.Boin, Proc. of Applied Supercon. Conf. (Chicago, 1992).

第３章　イオンビームスパッタ成膜装置の製作

スパッタ現象とその機構を解説し、イオンビームスパッタ法による成膜の利点を述べる。そして本研究で用いる冷陰極型サドルフィールド型イオンガンの原理を紹介する。このイオンガンの設計と製作を行い、種々の研究事例に基づいてスパッタリングパラメーターを設定した。イオンガンの動作特性を調べ、本研究の目的に適応することを確認した。

3-1. スパッタリング現象と機構

数十eV以上の運動エネルギーをもつイオンビームをターゲット表面に照射したときにターゲットを構成している原子あるいは分子が表面付近から真空中に放出されるプロセスをスパッタリング（sputtering）という。

スパッタリング現象はターゲット原子が入射イオンの運動量を受け取った結果として生じるものであり、次のような特徴をもつ[1,2]。

(1)スパッタ粒子の飛び出し方向が熱蒸発の場合の余弦則にあてはまらない。

(2)入射イオンの質量とターゲットの構成原子の質量の比でスパッタ量が変化する。

(3)入射イオンの入射角度によってスパッタ量が変化する。

スパッタ現象はターゲットの最表面原子で起きるのではないとされている。現在最も広く受け入れられている衝突カスケード理論[3]を紹介する。図３－１にその説明図を示す[4]。 ターゲット原子が入射イオンから運動量を受け取り、その結果運動エネルギーが結晶格子のもつポテンシャルエネルギーを越えたときにそのターゲット原子は格子位置からはじき出される。これを"knock-on"という。このような knock-on原子が周囲の格子位置原子と衝突することで次々と knock-on原子を発生し、カスケード（cascade）を形成する。この衝突カスケード（knock-on cascade）がターゲット内部から表面に達したとき、表面付近で運動量を受け取った原子の運動エネルギーの飛び出し方向の成分が表面原子の結合エネルギーを越えていればそのターゲット原子は表面から真空中へ飛び出すことができる。図３－２には5keVに加速されたアルゴンイオンAr^+のCu試料への入射に関するモンテカルロシミュレーションの結果を示す[5]。(a)図の左に入射イオンの試料内での軌道、右にknock-onされたCu原子の試料内での軌道を示す。(b)図にはスパッタ現象で試料表面から飛び出すCu原子の軌道を示してある。

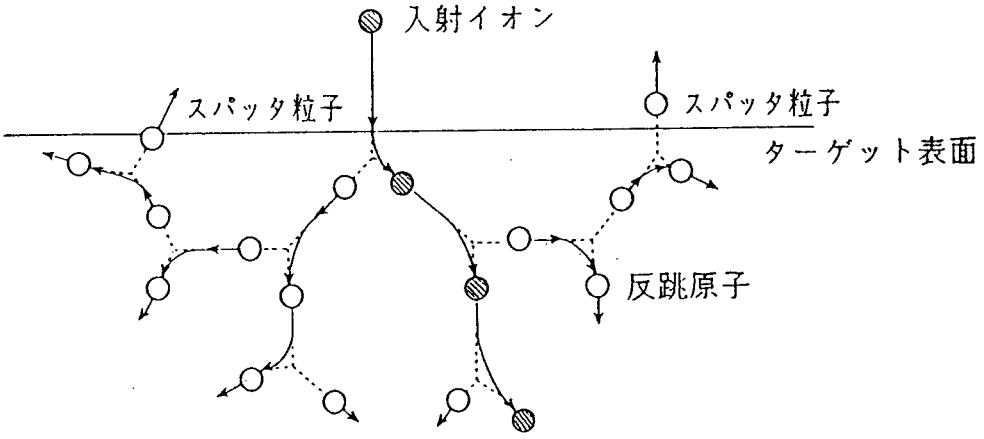


図３－１ 衝突カスケードとスパッタ粒子

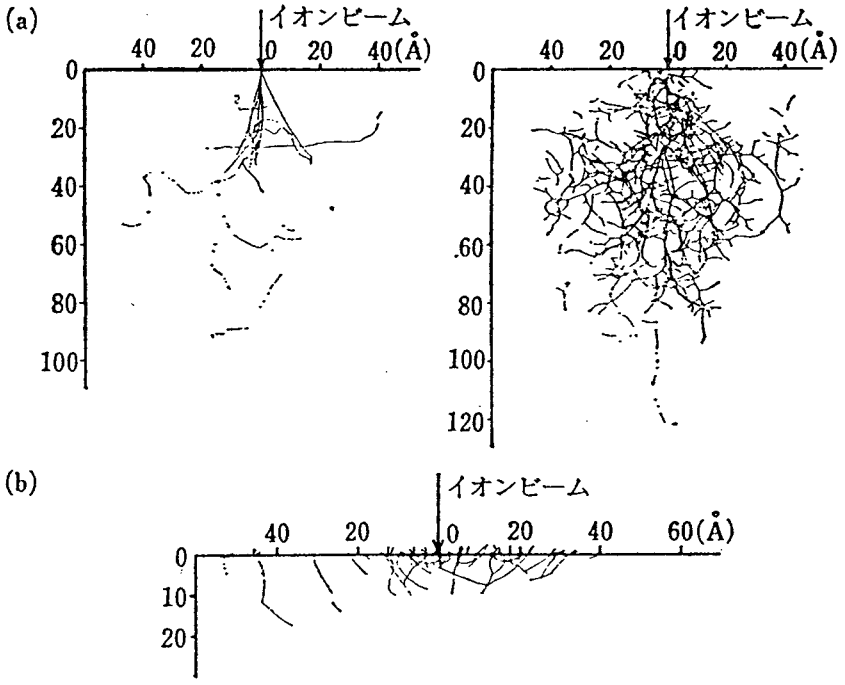


図３－２ (a)イオン衝撃における入射イオンと試料原子の振る舞いに関する
モンテカルロ・シミュレーション（5keV Ar^+→Cu 試料）.
左：入射イオン（5keV Ar^+ イオン）の試料内軌道、右：ノックオンされた試料原子（Cu 原子）の試料内軌道.
(b)5keV Ar^+ イオンによりスパッタされた試料原子の軌道.（文献[5]より）.

入射イオン１個当たりに対してターゲット原子の放出される平均個数をスパッタリング収量（sputtering yield）Yと呼び、通常は 10^{-1}～10atoms/ionの値をとる。Sigmundはイオン衝撃によって形成される衝突カスケードが線形であると仮定して、垂直入射の場合のスパッタリング収量を次式のように得た[3]。

$$Y=0.042\cdot\alpha(M_2/M_1)S_n(E)/U_s. \qquad (3\text{-}1)$$

ここで$\alpha(M_2/M_1)$は試料原子と入射イオンの質量比のみで決まる定数である。U_sは表面結合エネルギーで、試料表面における原子の結合の強さを表す。$S_n(E)$は表面近傍における核阻止断面積（stopping cross section）である。

スパッタリング収量は様々なパラメーターで変化するものである。(3-1)式からわかるように、入射イオンの種類、入射イオンのエネルギー、入射角度、ターゲットの種類やその状態（単結晶、多結晶、単体、化合物など）などでスパッタリング収量は変化する。

3-2. イオンビームスパッタ法による成膜

<u>スパッタ成膜法の特徴</u>

スパッタ成膜法の特徴として次のようなものが挙げられる。

(1)成膜装置の構成が簡単である。

(2)Cu（$T_{m.p.}$=1083℃）のような高融点材料の成膜が実現できる。

(3)溶融るつぼでは試料元素の交換が不可能なのに対して、スパッタ成膜ではターゲットを容易に交換することができる。従って成膜材料の変化に素早く対応できる。

(4)スパッタされた粒子のエネルギーが真空蒸発の原子より大きいので、基板への強力な付着力が期待できる。

一般的なスパッタ成膜法として、直流スパッタ法や高周波（ＲＦ）スパッタ法が挙げられる[4]。これらの成膜法ではターゲットと基板の間の空間でグロー放電を行ってプラズマを生成する。プラズマを生成するために10^{-3}Torr以上のガス圧力が必要であり、そのために清浄環境中での成膜とは言えない。また原子の平均自由行程が 10cm以下であり、ターゲットから基板に到達するまでに数10回の衝突を行う拡散過程となるので原子供給量の制御が不確実になる。しかも通常は単一

の化合物ターゲットを用いた成膜を行うので組成制御や調節が困難である。このように多元系化合物の作成に直流スパッタやＲＦスパッタ成膜法を適用することには難点がある。

そこでこれらの問題に対処できるスパッタ法としてイオンビームスパッタ法を次に紹介する。

イオンビームスパッタ法の特徴

イオンビームスパッタ法[4]は成膜室とは独立にイオンビーム生成室を設けた成膜法である。この方法の特徴は以下のように挙げられる。

(1)差動排気によりターゲットと基板を 10^{-5}～10^{-6}Torrの高真空中に置くことができ、薄膜中へのスパッタガスの混入を少なくできる。

(2)膜形成にプラズマの影響がなく、スパッタリング条件が独立かつ精密に制御できる。

(3)コンパクトなイオンガンを成膜装置内に複数設置することで組成を制御した多元スパッタが実現できる。

超伝導酸化物の薄膜作成においてイオンビームスパッタ法による成膜の報告例がある[6-9]。これらの報告ではKaufman型[10]と呼ばれる熱陰極型のイオンガンを使用してスパッタリングを行っている。このために、(1)酸化ガス雰囲気ではフィラメントの寿命が短くなる、(2)スパッタリングイオン電流値を in-situにモニターできない、といった問題が生じる。これに対して本研究では、スパッタリングを行っているイオン電流を in-situにモニターして基板に供給する原子数を精密に制御することを目標にしている。そこでこの問題に対処できるイオンガンとして、冷陰極型サドルフィールド型イオンガンを選択した。

次節でこのイオンガンの原理と特徴を解説する。

3-3. 冷陰極型サドルフィールド型イオンガンの原理と特徴

静電場中における電子の振動運動

図３－３に示すように２本の平行な導線が真空中に置かれたとき、これらの導線によって作られる平面をｘ－ｚ平面とする。ｘ軸は導線と垂直方向に、ｚ軸は導線と平行にとり、原点を２本の導線の中点にとる。この面の法線方向をｙ軸と

する。導線は無限に長く、端部の効果は無視できるとする。

今ｚ軸方向を無視してｘ－ｙ平面での考察を行う。２本の導線に正の電荷を同量ずつ蓄える。すると原点に鞍点（saddle-point）を持つ電場が形成される。今、この電場中に電子が一つ飛び込んできたとする。電子の電荷は空間の静電場に影響を与えない程度に小さいとすると、この電子は２本の導線の正電荷によるクーロン引力の釣合によって、いずれかの導線に衝突するまでにこの空間内で長時間の振動運動を行うことが可能になる[11]。

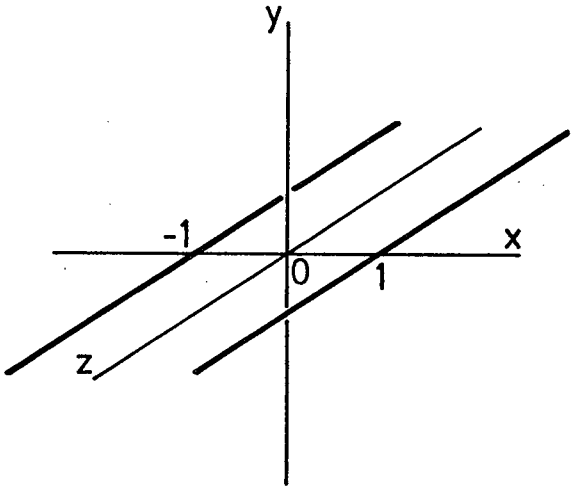
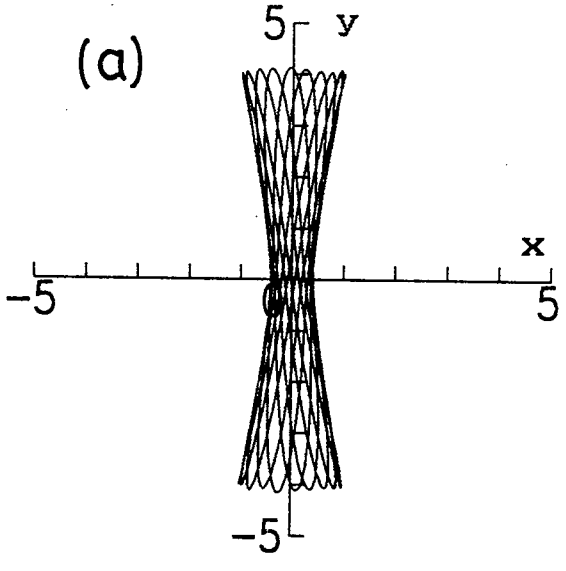


図３－３　ｘ座標の 1と -1を通ってｚ軸方向に平行に置かれた２本の導線.



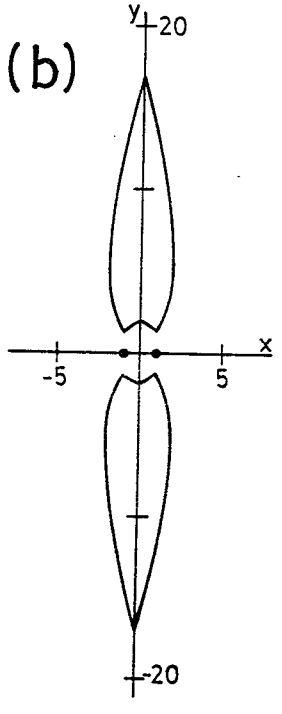


図３－４ (a) 鞍点を持つ静電場における電子の振動軌道のシミュレーション. x-y平面の(1,4)点を始点とする. 正電極の導線は(1,0),(-1,0)を紙面に垂直に走っている.

(b) 安定な振動軌道が実現できる電子の始点の領域.

電子の振動運動をシミュレーションした結果を図３－４(a)に示す。このような振動軌道を得るためには電子の運動の始点を適当な位置に選択しなければならない。そこでｘ－ｙ平面上の様々な位置から電子の運動を開始して安定な振動運動が得られる始点の座標を求めた。その結果を図３－４(b)に示してある。振動軌道を得るための電子の始点は紡錘形の内部に限られる。これより外から運動を開始した電子は安定な振動軌道を描くことができずに不規則な運動を行い、速やかに正電極に吸い込まれる。

イオンガンの動作原理

電子の振動軌道中に希ガス原子が存在すると、電子との衝突によって原子がイオン化される。生成したイオンは電場から力を受け、正電極から遠ざかる方向に加速される。加速されたイオンの飛び出し方向はｙ軸方向に強い分布を持ち、イオンビームを形成することが分かった。こうして線状のイオンビーム発生源が製作された[12,13]。図３－４のような構造ではｚ軸方向すなわち導線と平行方向への電子のドリフト運動が生じるために，振動運動する電子の密度の減少とそれに伴うイオン電流の低下が生じる。そこで電子密度の減少を抑えるために２本の導線の両端を閉じ合わせてループ状の正電極を用いる改良が施された[14,15]。これによってスポット状のイオンビームを生成することが可能になった。

このイオンガンは熱陰極を使用せず、鞍点（saddle-point）を有する電場によって電子の振動運動を行い、イオンビームを生成している。これらの特徴より、「冷陰極型サドルフィールド型イオンガン」と名付けられた。

冷陰極型サドルフィールド型イオンガンの特徴

(1)ｙ軸の正負座標に対して対称な電子軌道が生成する。すなわち同一強度のイオンビームが対称方向に生成する。従ってイオンビームの一方をスパッタリングに使用し、もう一方でイオン電流がモニターできる。

(2)動作ガス圧力は 10^{-5}～10^{-6}Torrと低いので、成膜室を高真空に保つことが可能である。

(3)イオンガンのサイズがコンパクトであり、複数のイオンガンを成膜装置内に設置できる。

(4)磁場を使用しないので、他の分析装置に影響を与えない。

本研究では Bi系酸化物超伝導薄膜の作成を行うことを目的としており、高真空環境における成膜と複数元素の組成制御に重点を置いている。従ってイオンガンの特徴を次のように活かすことができる。

(1)イオン電流モニターによるスパッタ量の in-situ制御。

(2)高真空環境における酸化物薄膜の作成。酸化ガス供給量の独立な制御。

(3)薄膜を構成する各元素の個別スパッタによる多元系の組成制御の実現。

(4)高速電子線回折(RHEED)による成膜中の成長表面同時観察。

3-4. 冷陰極型サドルフィールド型イオンガンの製作

3-4-1. 冷陰極型サドルフィールド型イオンガンの製作

イオンガンの設計図を図３－５に示す。外形は円筒形で直径が42mm、高さが27mmでコンパクトなサイズになっている。図３－６には作成したイオンガンの部品の写真を示す。

加工および組立の要点

カソード、アノードの材料にはSUS304を使用した。旋盤加工によって削りだし、50μm以下の誤差精度で作成した。イオンガンの構造においてカソードとアノードの距離とそれらの面の平行度は特に重要である。カソードとアノードの絶縁部には高さをそろえたアルミナのがいしを用いている。収束したスポット状のイオンビームを取り出すためにはカソードとアノードの中心軸が一致していなければならない。これらの部品を組み立てる際には治具を使用して軸中心を合わせた。

イオンビーム取り出し口は高エネルギーイオンの衝突によって損傷を被り易い。従ってこの部分はカソード本体とは分割して作成し、交換が可能なタイプとした。この部品の材料には軽金属のアルミニウムを使用した。アルミニウムはアルカリに溶け易い。スパッタされたアルミニウムがイオンガン内部に付着した場合にも、アルカリ溶液中にカソードやアノードを浸すことでアルミニウムを除去することができる。さらにアルミニウムは磁性を持たないので、イオンビームで削られた微量のアルミニウムが生成膜に混入したとしても、薄膜の物性への影響は無視できる。このイオンビームの取り出し穴径は 1.5mmとした。

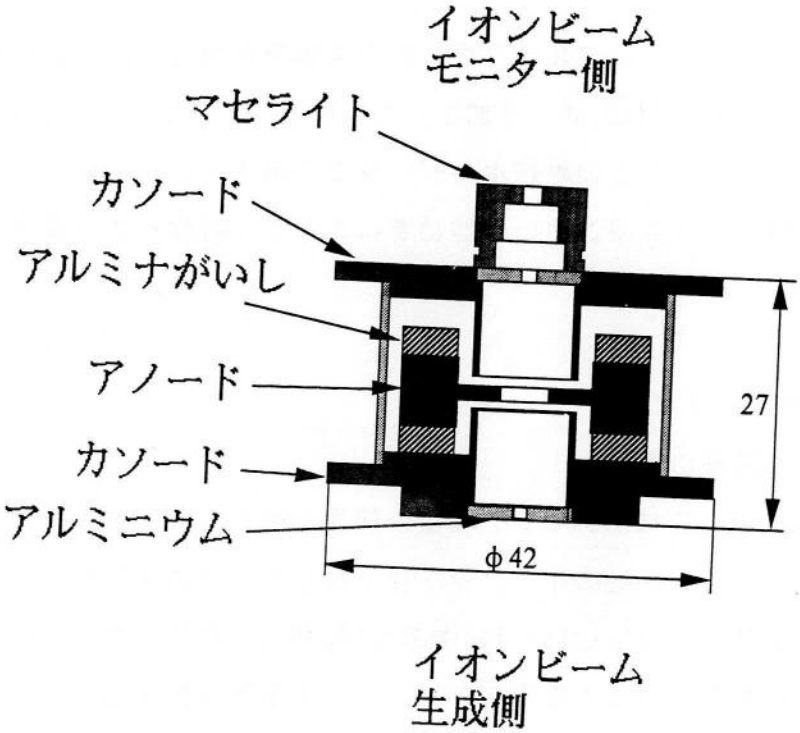


図３－５ イオンガンの設計図.

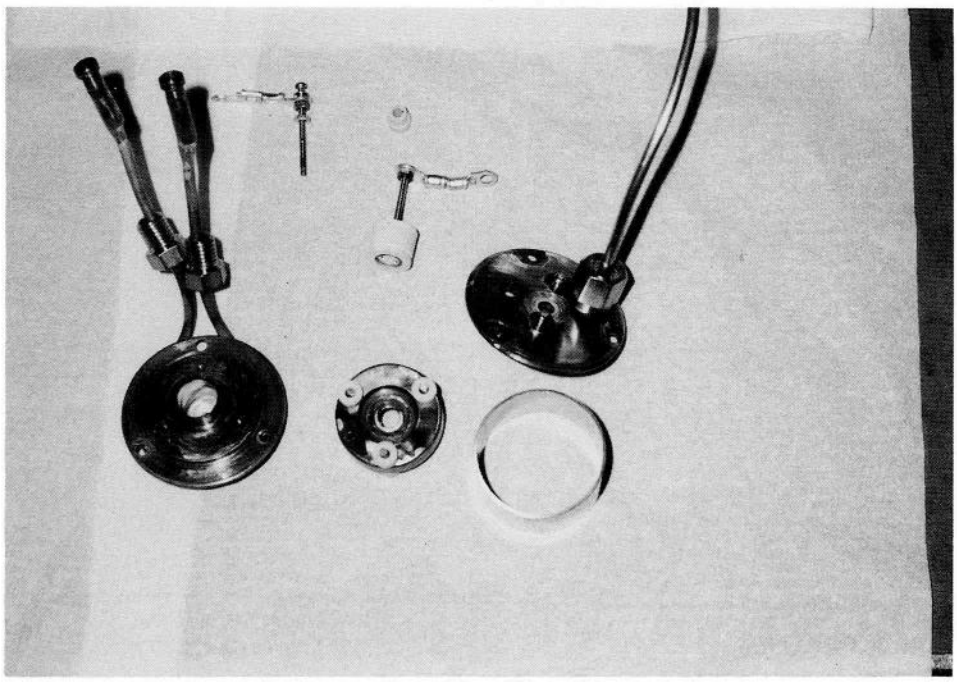


図３－６ イオンガンの部品写真

イオン電流のモニター

イオン電流のモニターにはアルミニウム製の電極を使用した。高温絶縁材料であるマセライト（$KMg_3AlSi_3O_{10}F$）を加工して電極ホルダーを作成し、この内部に電極を取り付けた。さらにこの絶縁ホルダーを２つあるイオンビーム取り出し口の片側に取り付けてイオンガンと一体型にすることで正確なイオン電流モニターを行った。

3-4-2. スパッタリングパラメータの設定

スパッタリングガス種の選択

入射イオンの質量とスパッタリング収量の関係を図３－７に示す[16]。一定エネルギーの各種のイオンをAgのターゲットに入射したときのスパッタリング収量が示されている。このグラフは(3-1)式中の$\alpha(M_2/M_1)$に対応している。スパッタリング収量が原子番号に対して希ガスをピークとする周期性をもって大きくなっている。希ガスの中で Arガスは最も入手が容易である。そこで本研究では Ar^+イオンによるスパッタリングを行うこととした。

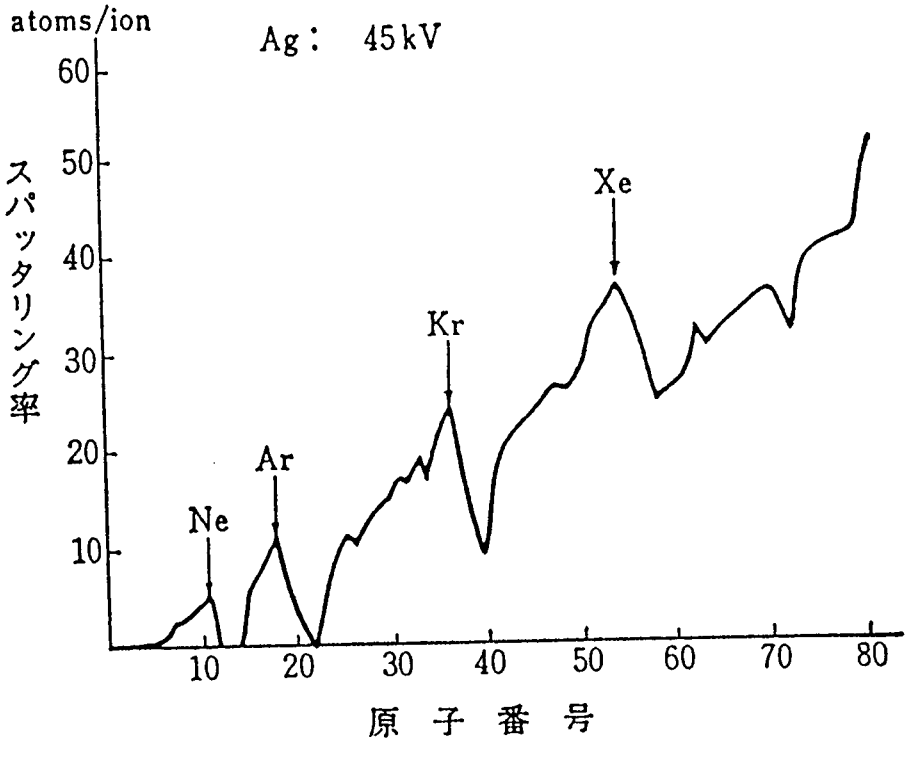


図３－７ 入射イオンの質量とスパッタリング収量の関係（文献[16]より）.

入射イオンのエネルギーの設定

入射イオンのエネルギーに対するスパッタリング収量の関係を図３－８に示す[17]。 CuにAr⁺イオンを入射したときのスパッタリング収量の加速電圧依存性である。この考察は(3-1)式中の$S_n(E)$に対応している。入射イオンのエネルギーが大きいほどに収量も大きくなる。しかしエネルギーがあまりに大きくなり過ぎると衝突カスケードがターゲット内部に移行してしまうので、収量は飽和し、逆に減少していくことがわかる。スパッタリング収量が飽和するイオンエネルギーはターゲットによって異なるが、これまでに得られた実験結果[18]によると、約10～100keVにある。本研究においては、イオンガンの加速電圧を 7kVに設定した。Ar^+イオンの平均エネルギーとしては約6keVとなる。

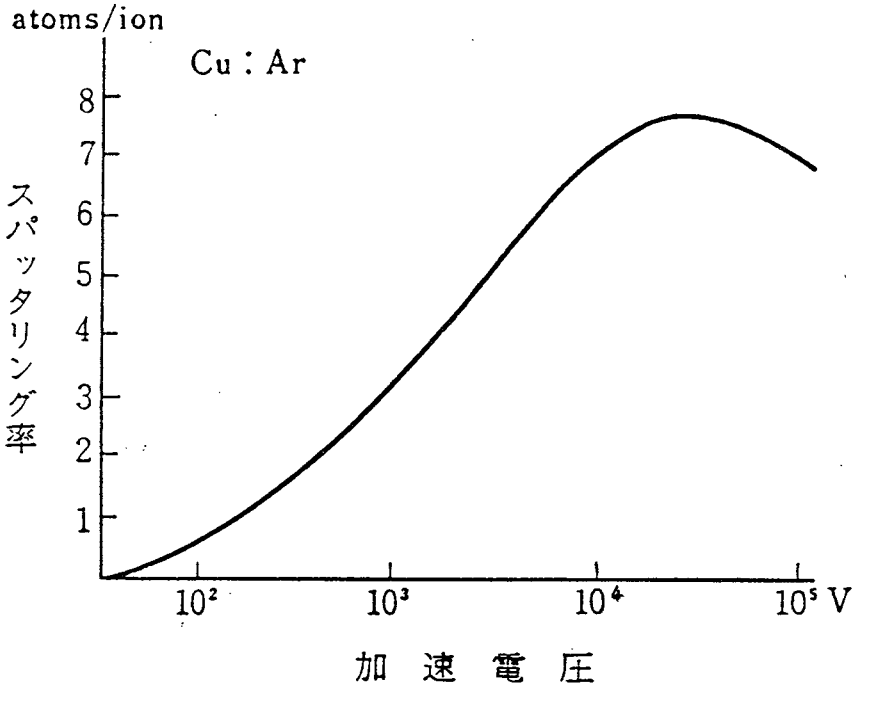


図３－８ Cu試料にAr^+ イオンを入射したときのスパッタリング収量の加速電圧依存性（文献[17]より）.

ターゲットに対するイオンビーム入射角度の設定

入射角度も収量に大きな影響を与えるパラメータである。垂直入射から水平入射へと角度θを付けるに従って、 表面付近でのカスケード過程が増大することになり、スパッタリング収量が増加する。Sigmundの理論[3]によると、

$$Y(\theta)/Y(0) = (\cos\theta)^{-f} \qquad (3\text{-}2)$$

が得られ、指数の fは１に近い数である。図３－９にはいくつかの実験結果と(3-2)式の計算値を示してある[18]。入射角を大きくするに従ってスパッタリング収量が増大していくことが実験的にも確認されている。しかし大きな角度ではスパッタリング収量は飽和し、減少する傾向が見られる。大きな角度では入射イオンの反射が生じるために衝突カスケードが減少するという考えによってこの現象が説明できる。実験ではθ=70～80°で収量が飽和する結果が得られている。

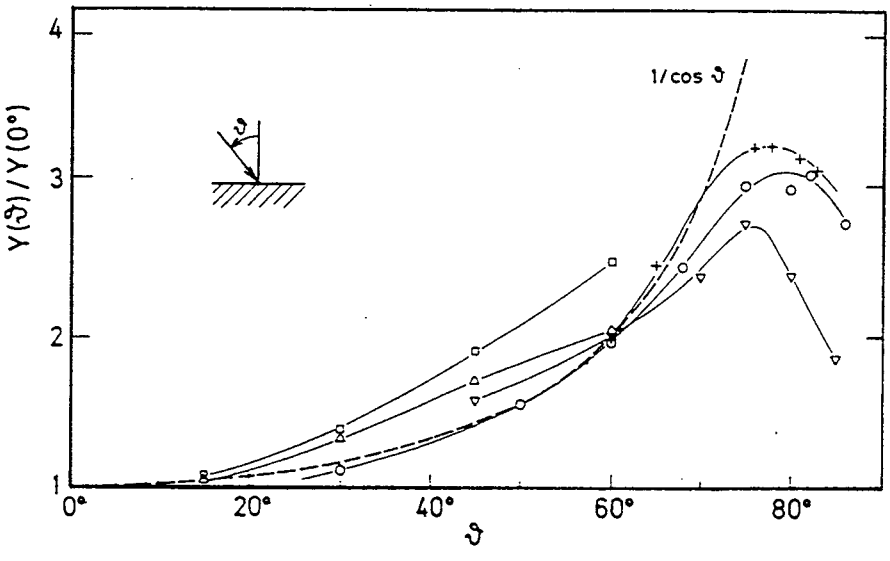


図３－９ イオンビームの入射角とスパッタリング収量の関係（文献[18]より）.

本研究においてもスパッタリング収量を増加させるために入射角を設けた。イオンビームは 1～2mmのスポット径を有するので、大きな入射角度を設けたときにはターゲットがスパッタされる面積が縦長に広がる。このときに入射角度の微妙なズレが生じると、イオンビームの一部がターゲットから外れる恐れがある。この点を考慮した結果、本研究におけるイオンビームの入射角は、イオンガンの動作試験時にはθ=45°、成膜実験時にはθ=60°とした。

<u>スパッタリング収量の予測</u>

(3-1)式によると、スパッタリング収量は表面結合エネルギー U_sの逆数に比例する。図３－１０(a)には400eVの Ar^+イオンビームによって得られた種々の試料

のスパッタリング収量を示し、図３－１０(b)には一連の試料について昇華エネルギーの逆数値を示す[19]。元素の種類に対する傾向が両者で類似していることから、表面結合エネルギー U_sが昇華エネルギーに対応することがわかる。

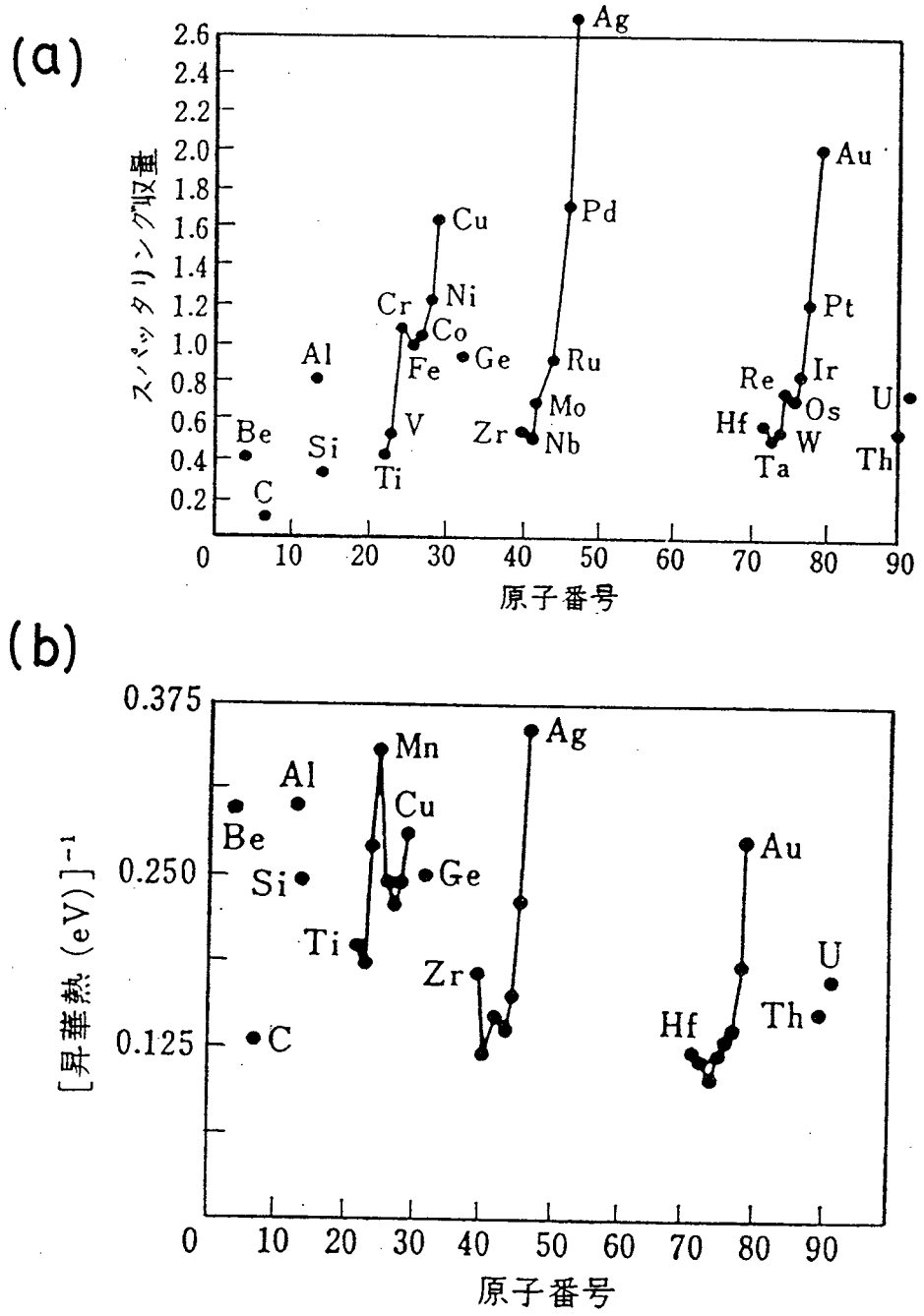


図３－１０ (a)Ar^+イオン（400eV）に対する種々の試料のスパッタリング収量.
(b)種々の試料に対する昇華エネルギーの逆数値（文献[19]より）.

本研究で使用する元素 Bi,Sr,Ca,Cuについて考察する。それぞれの元素の昇華エネルギーを具体的に求めることは困難である。そこで図３－９(a)のスパッタリング収量の原子番号依存性が、「各元素の外殻電子数に対応する」という傾向に注目した。この関係によると、 Biや Cuのスパッタリング収量が大きいのに比べて、アルカリ土類の Srや Caはスパッタリング収量は小さいという予測ができる。これは実際の実験結果と一致する傾向である。

ターゲットの表面状態について

ターゲットの状態によって収量が大きく変化することも重要である。

単結晶ターゲットをスパッタする際には、結晶方位に依存したスパッタリング収量が得られる。しかしスパッタリング成膜を行う際には、ターゲットの配置に無関係な均一なスパッタリング収量が要求される。本研究ではそれぞれの元素の多結晶ターゲットを用いた。

またターゲット表面に酸化物層を形成したときには原子の結合状態が大きく変化し、これに伴ってスパッタリング収量も著しく変化する。この変化は蒸気圧の変化と対応することが指摘されている。本研究で使用しているターゲット元素の中でアルカリ土類の Srと Caは真空中においても残留ガス中の酸素や水分と反応して表面に酸化層を形成する。成膜の際に安定なスパッタリング収量を得るためにはこの酸化層を除去する必要がある。従って成膜実験を行う前に充分な時間の予備スパッタを行い、ターゲットに金属光沢表面が現れていることを確認した。

スパッタリング粒子のエネルギー分布について

スパッタされた中性原子の平均運動エネルギーは真空蒸発の原子よりもはるかに大きい。スパッタで得られる原子のエネルギー分布を図３－１１に示す。単結晶 Cuの(110)表面に Kr^+イオンビームを様々なエネルギーで入射した場合の実験結果である[20]。スパッタされた原子のエネルギーピークは数eVにあり、高エネルギー側に長く裾を引いているのがわかる。真空蒸着原子の場合と比較すると、蒸発源温度が 1500Kのときエネルギー分布のピークは 0.13eVで、平均 0.26eVであり、1eV以上のエネルギーを持つ粒子はほとんどいない。これに対しスパッタリングでは、例えば 900eVでスパッタした場合 90%以上が 1eV以上のエネルギーを

有し、ピークエネルギーは 2.5eV、平均 9.25eVで、50eV以上のエネルギーを持つ粒子もある。平均 9.25eVの蒸発原子を得るためには 5.5x10⁴Kの蒸発源温度が必要と計算される。このように、スパッタされた粒子のエネルギーは真空蒸着の場合よりも１～２桁大きい。

このように大きなエネルギーで放出された中性原子は、10^{-4}Torr以上の高真空中では直進して基板上に入射し、活発な表面拡散（migration）によって膜生成を行う。しかし数10eV以上の高速粒子は逆に、一度付着した原子を knock-onして再放出させる可能性があり問題となる。

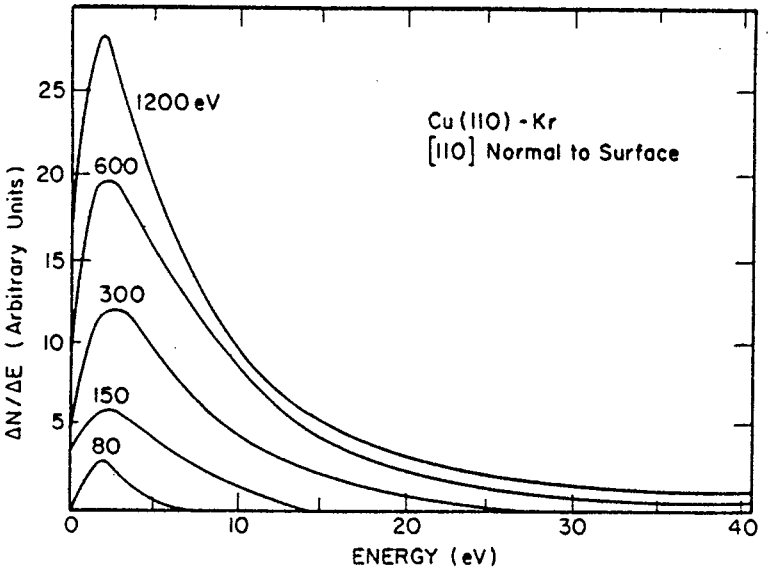


図３－１１ スパッタリング粒子のエネルギー分布（文献[20]より）.

3-4-3. イオンガンの動作特性

作成したイオンガンの動作試験を行った。イオンガンの性能をイオン電流値で評価している。イオンガンへの Arガスの導入量、加速電圧を変化させたときのイオン電流の変化について調べ、さらにイオン電流を制御して Cuターゲットのスパッタを行い、水晶振動子膜厚計へのCuの堆積速度を調べた。なお、これらの動作試験は成膜装置とは異なる真空装置内で行ったものである。

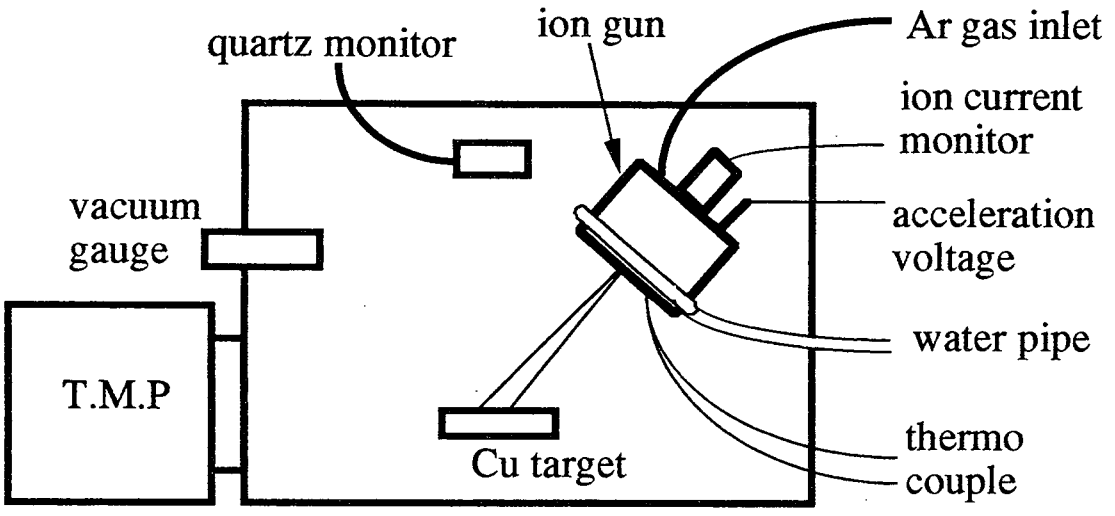


図３－１２ イオンガンの動作実験装置図

イオンビームの出力調節

Ar^+イオンビームの出力調節は次のように行う。まず高圧電源より4kVの電圧を印加した状態でアルゴンガスを導入し、イオンビームを発生させる。その後に電圧を7kV付近まで増加させる。そこでさらにガス流量をバルブで調節してイオン電流を目的値に合わせる。イオン電流の微調節には印加電圧を変化させる方法が容易である。数kVの加速電圧領域ではイオン加速電圧の変化に対するスパッタリング収量の変化は小さいので、電圧の微小変化の影響は無視できる。

イオンガンの水冷効果について

作成したイオンガンのカソードには水冷の銅パイプが銀鑞溶接で取り付けられている。水冷を行わずにイオンガンを作動させたところ、イオンビーム取り出し口周辺の温度は約500℃まで上昇することが分かった。その結果イオンビームの出

力が低下する現象が見られた。これは温度上昇によってカソードとアノードの軸中心や平行度がずれてしまったためか、あるいは熱電子の大量生成による静電場の歪みが原因と考えられる。そこで水冷パイプを使ってカソードを冷却しながらイオンガンを作動させたところ、温度上昇は約50℃までに留まり、長時間にわたるイオンビーム出力の安定性が確保された。

イオン電流の加速電圧依存性

イオンガンへの Arガス導入量は微少であり、ガス流量計による測定は不可能である。そこで真空装置の排気速度が一定であるとして、装置内の真空度をモニターすることで Arガス導入量に代用した。Arガス圧力を一定に保った状態で、加速電圧を変化させたときのイオン電流の変化を図３－１３に示す。イオン電流が生成するための加速電圧にはしきい値があり、最低でも 3kVは必要である。しきい値以上の加速電圧に対して、イオン電流は線形に増加している。

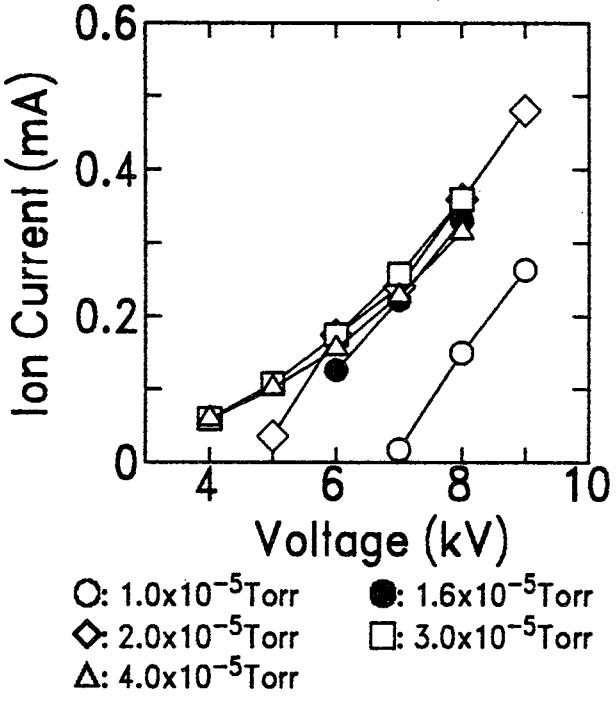


図３－１３ イオン電流の加速電圧依存性

イオン電流のガス圧力依存性

加速電圧を一定に保った状態で Arガス圧力を変化させた場合のイオン電流の変化を図３－１４に示す。加速電圧は 7kVに設定した。ガス圧力の増加に対して、イオン電流が飽和することが分かる。これはイオンガンの内部で生成したイオンや２次電子の電荷によって静電場が歪み、電子の振動運動が妨げられることに因る[21,22]。すなわち過剰なガス供給はイオンビームの生成に悪影響を与えることが分かった。

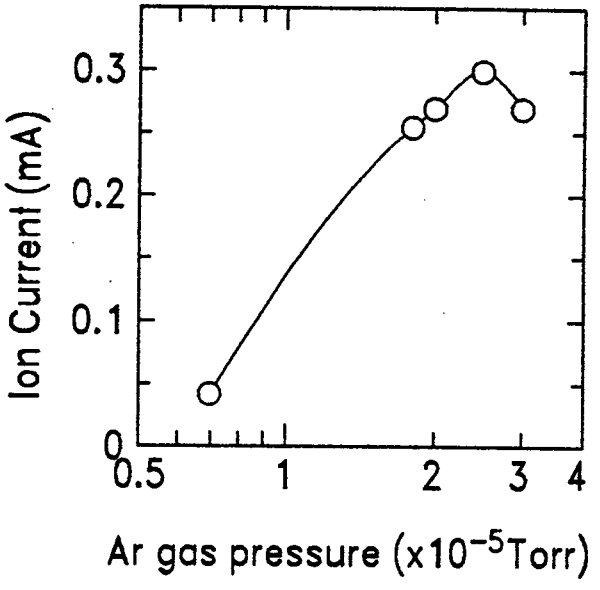


図３－１４ イオン電流のガス圧力依存性

スパッタリングによる成膜速度とイオン電流の関係

作製したイオンガンを用いてCuターゲットをスパッタし、水晶振動子膜厚計へのCuの付着速度を調べた。Cuのターゲットから50mm離れた所にイオンガンを設置した。イオンビームの入射角は45°である。水晶振動子膜厚計はターゲットの法線方向に90mmの所に置いた。イオンガンの加速電圧は5～7kVに設定し、イオンビーム電流もそれに応じて0.1～0.3mAで変化させた。真空装置の真空度は 1～2x10^{-5}Torrであった。モニターしたイオン電流値とCuの堆積速度の関係を図３－１５に示す。比例関係を示していることより、電圧の微小変化や真空装置の真空度とは無関係に、イオン電流による成膜速度の制御が極めて良好であることがわかる。

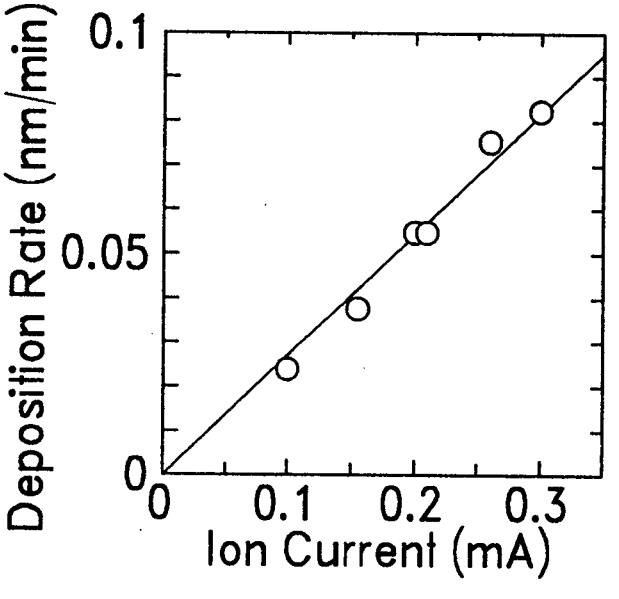


図３－１５ スパッタリング原子の堆積速度とイオン電流の関係

3-5. 結言

イオンビームスパッタ法によるBi系酸化物超伝導薄膜の作成を行うために、冷陰極型サドルフィールド型イオンガンを製作した。このイオンガンは対称方向に同一強度のイオンビームを生成するので、片方をモニターとして使用することでスパッタ成膜の精密な制御を実現できる。さらに磁場を用いないタイプなので、成膜中の電子線回折像に影響を与えない。

研究事例を参考にして、イオンガンでスパッタリングを行うための各種のパラメータを設定した。そしてイオン電流の加速電圧依存性およびガス圧力依存性について調べた。その結果このイオンガンの高真空環境での動作性能が明らかになった。さらにスパッタリング原子の堆積速度とイオン電流の関係を調べたところ両者の間に線形関係が得られたことより、イオン電流によって成膜速度が線形に制御できることが分かった。

参考文献

[1]H.Fetz, Z.Phys 119, 590(1942).

[2]G.K.Wehner, Phys.Rev. 102, 690(1956); ibid. 108, 35(1957); ibid. 112, 1120(1958).

[3]P.Sigmund, Phys.Rev. 184, 383(1969).

[4]吉田貞史、”薄膜”（応用物理工学選書３、培風館、1990）.

[5]合志陽一、前田浩五郎、佐藤公隆、”イオン励起のスペクトロスコピーとその応用”（日本分光学会　測定法シリーズ１４、学会出版センター、1987）.

[6]J.Fujita, T.Tatsumi, T.Yoshitake, and H.Igarashi, Appl.Phys.Lett. 54, 2364(1989).

[7]J.Fujita, T.Yoshitake, H.Igarashi, and T.Satoh, Appl.Phys.Lett. 56, 295(1990).

[8]J.Fujita, T.Yoshitake, T.Satoh, T.Ichihashi, and H.Igarashi, IEEE Transactions on Magnetics 27, 1205(1991).

[9]J.A.Kittl, C.W.Nieh, D.S.Lee, and W.L.Johnson, Appl.Phys.Lett. 56, 2468(1990).

[10]H.R.Kaufman, J.Vac.Sci.Technol. 15, 272(1978).

[11]A.H.McIlraith, J. Vac. Sci. & Technol. 9, 209(1972).

[12]G.J.Ruthton and R.K.Fitch, Vacuum 21, 449(1971).

[13]G.J.Rushton, K.R.O'Shea and R.K.Fitch, J.Phys.D 6 1167(1973).

[14]J.Franks and A.M.Ghander, Vacuum 24, 489(1974).

[15]J.Franks, J.Vac.Sci.Technol. 16, 181(1979).

[16]G.K.Wehner, J.Appl.Phys. 26, 1056(1955).

[17]L.I.Maissel,Physics of Thin Films (Academic Press) 3, 61(1966).

[18]H.H.Andersen and H.L.Bay, "Sputtering by Particle Bombardment I" (Topics in Applied Physics 47, R.Behrish edt., Spring-Verlag, 1981).

[19]N.Laegreid and G.K.Wehner, J.Appl.Phys. 32, 365(1961).

[20]R.V.Stuart and G.K.Wehner, J.Appl.Phys. 35, 1819(1964).

[21]P.J.Harrold and T.A.Delchar, J.Phys.D.22 1275(1989).

[22]X.Godechot, H.Bernardet and C.Lejeune, Rev.Sci.Instrum. 61 2608(1990).

第４章　高濃度オゾンの安定供給装置の開発

4-1．金属元素の酸化状態の安定領域

4-1-1．Bi系酸化物超伝導体に関連した状態図

金属元素の酸化および還元は温度と酸素ガス圧力の２つのパラメータによって支配される。ビスマス系超伝導酸化物の構成元素であるBi,Sr,Ca,Cuについて、酸化状態に関する状態図を図４－１に示す[1-3]。縦軸は酸素ガス圧力の対数で、横軸は絶対温度の逆数でプロットしてある。酸化反応式と共に示してある直線が反応線である。それぞれの反応線上においては反応式に示される２つの酸化還元状態が共存している。反応線に対して酸素ガスの圧力が高く、温度が低い領域（図の右上方）においては高い酸化状態、すなわち反応式の右辺の物質のみが平衡状態として存在する。逆に酸素ガス圧力が低く、温度が高い領域（図の左下方）においては低い酸化状態、すなわち反応式の左辺の物質と酸素が平衡状態として存在する。超伝導酸化物を形成するときに各構成元素に要求される酸化状態は、Bi^{3+}、Sr^{2+}、Ca^{2+}、Cu^{2+}であり、図から分かるようにこのうちで２価の酸化銅状態が最も高い酸化ガス圧力を必要とする。

これらの酸化物で合成される酸化物超伝導体の相安定限界に関する研究報告ではBi系[5,6]、Y系[7-10]いずれにおいても、酸化銅（II）の相安定限界との密接な関係が強調されている。図４－２(a)にはBi2212についての相安定限界が示してある[6]。800℃以上になると限界線に折れ曲がりが生じており、Bi2212が分解溶融（incongruent melting）していることを示唆している。800℃以下の温度領域では酸化銅（II）の安定限界線と平行に並んでいる。一方図３－２(b)のBi2223の安定限界線[6]においては酸化銅（II）の安定限界線と全く一致することが示されている。このように酸化物超伝導体の生成とその相安定性を調べるためには酸化銅（II）の相安定性を議論する必要がある。

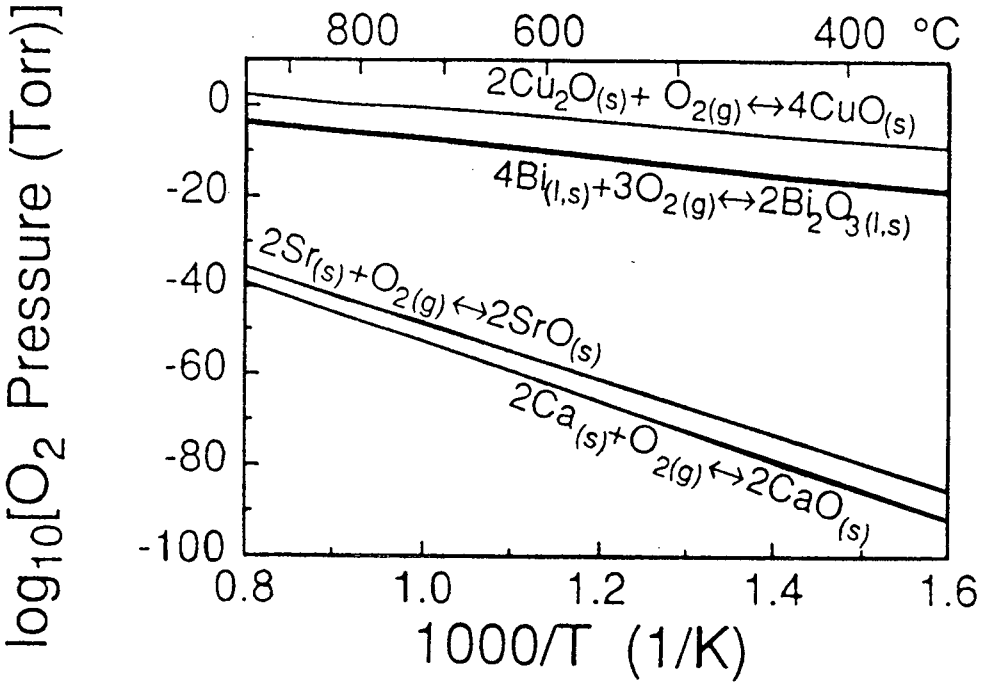


図４－１ 温度の逆数と酸素ガス圧力の関数として表した Bi系酸化物超伝導体の各構成元素の酸化反応の反応線（文献[1-3]より）.

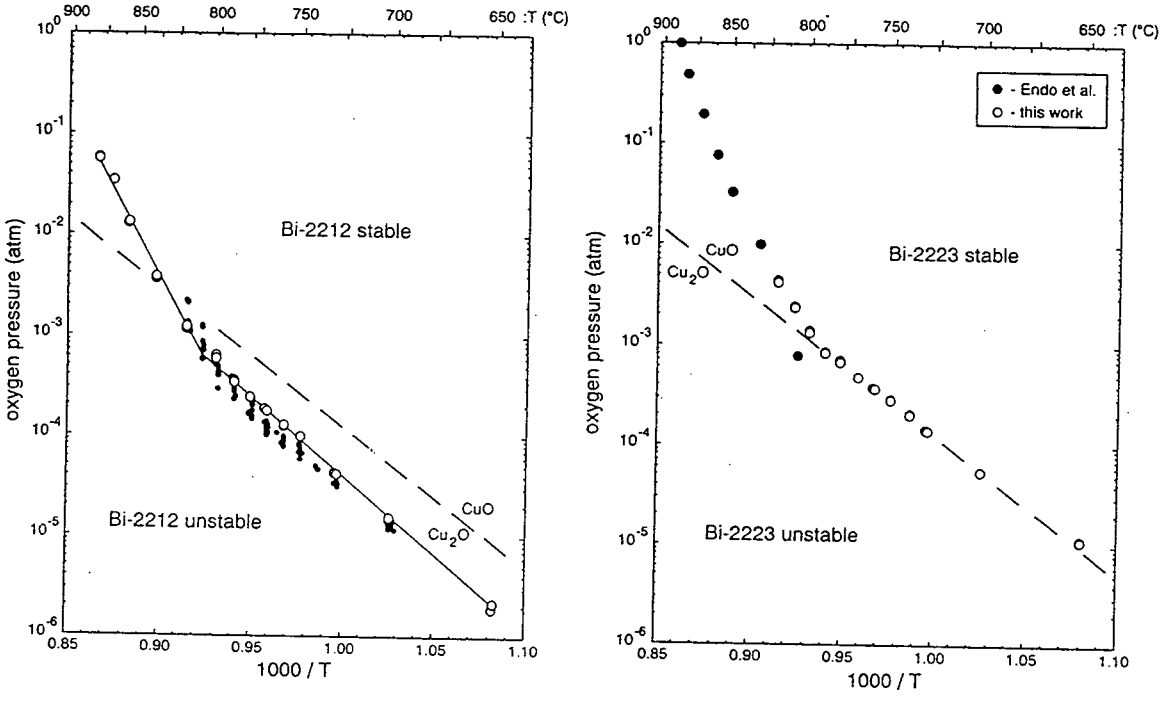


図４－２ Bi2212および Bi2223の相安定限界線と CuO-Cu_2Oの境界線（文献[6]より）.

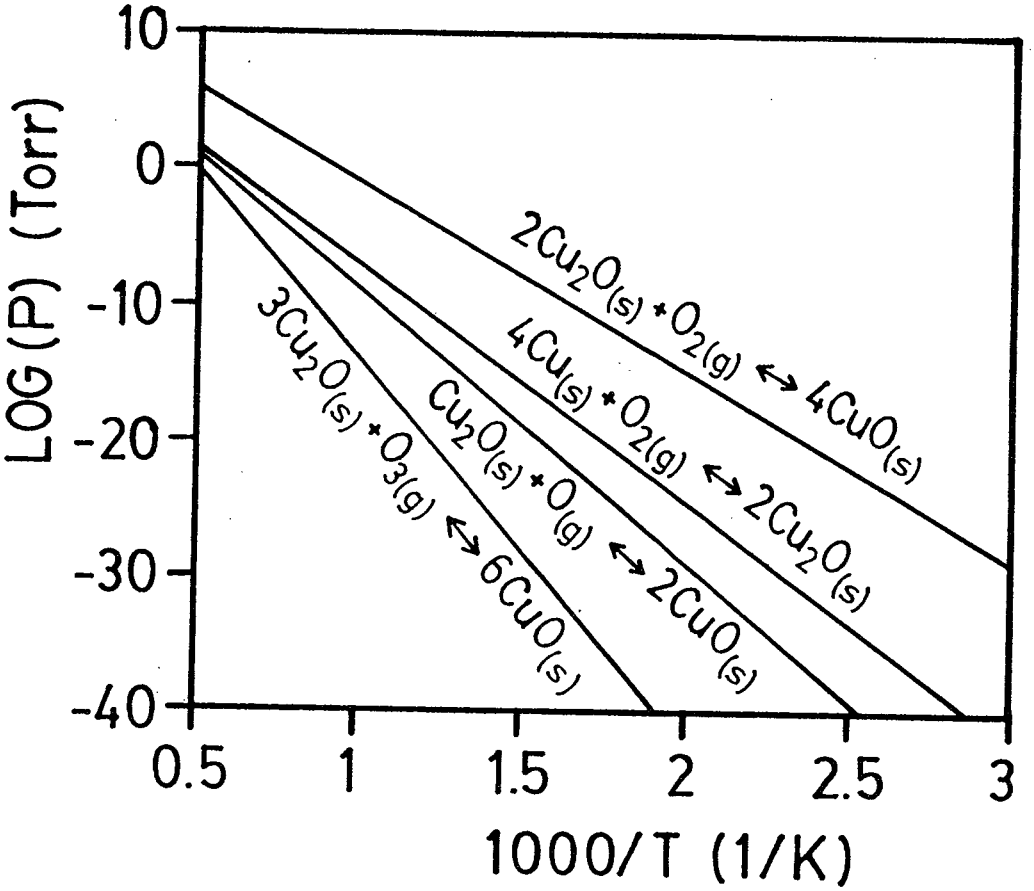


図４－３ 各種の酸化ガスのガス圧力と温度の逆数を関数として表した Cuの酸化反応の反応線（文献[1-4]より）.

ここで重要なことは、これらの状態図は平衡状態における安定相を示しているのであり、実際の作成条件としての安定限界を示しているのではないということである。つまり酸化－還元反応には活性化エネルギーを伴う励起状態を通過する必要があり、反応線の近傍に設定された環境においては充分な反応時間を要することになる。特に反応線の低温低圧状態においては反応の励起エネルギーを越える確率が指数関数的に減少するため、平衡状態に達するには無限の時間がかかることになる。成膜プロセスにおいては金属原子と酸化ガス分子との表面での会合と酸化反応、結晶形成という段階を経る必要があり、有限時間の間での結晶形成を促進するためには酸化反応や結晶形成のための励起エネルギーポテンシャルを容易に飛び越えなければならない。ここでいう結晶形成には原子の表面拡散運動も含んでいる。そのためには成膜環境としては充分に高い温度と充分な酸化ガス圧力が要求され、高い酸化状態の安定領域は平衡状態図に示した領域よりも狭くなることがわかる。そういった意味で平衡状態に関する状態図は酸化物作成の一つの目安程度に考えておく必要がある。そのような動特性をも考慮して改めて実際的な高温超伝導薄膜の作成条件を調べることが本研究の目的の一つである。

酸化ガスの選択には種々のものが考えられる。図４－３には酸化銅（Ｉ）と酸化銅（II）の反応線を酸素ガス、酸素原子そしてオゾンガスに対して示してある[1-4]。成膜環境とこれらの反応線の関係について以下に考察する。

真空装置内での成膜における重要なパラメータに原子の平均自由行程がある。基板に供給する原子数を精密に制御するためにはターゲットと基板間の距離を原子が気体分子と衝突することなしに到達する必要がある。平均自由行程の距離は原子のサイズと真空度から求められる。実際の成膜装置の寸法を考えると、10^{-4} Torr以下の真空圧力に保つ必要があり、逆にこの真空度では約 1mの平均自由行程が確保できる。

一方で酸素ガス圧力を10^{-4}Torrに保ったとき、銅元素を２価まで酸化するためには成膜温度を550℃以下に下げなければならないことが状態図からわかる。しかし固相反応によるバルクの酸化物超伝導体を作る研究からも推測できるように、超伝導構造を形成するためには、原子が拡散できるエネルギーと結晶化するための反応の励起状態を乗り越えるエネルギーが必要である。そのためにはより高い

温度での成膜を行わなければならない。

オゾンは酸化力が強く、酸素の場合に比べて高い酸化状態の安定領域が広がる。成膜に適した温度領域である700～800℃においてもオゾンの圧力は10^{-10}Torr以下で充分だということが図４－３より分かる。

4-1-2. 酸化ガスの種類

このように酸素分子は酸化力が弱く、この不十分な酸化力を補うために反応性の高いガスであるオゾンO_3や酸化窒素NO_2、N_2Oを導入した成膜法やあるいは活性化酸素種である酸素イオンや酸素遊離基（ラジカル）を用いた成膜法が研究されている。これらのガスをノズルなどを通して基板面に向けて放射してやることで、基板付近のガス圧力を高める効果と基板表面での酸化力を増強する効果が期待できる。酸化ガスに関する研究の一端を紹介する。

電子サイクロトン共鳴（ECR）[11-15]やラジオ周波数（RF）プラズマ[16]を用いて活性な酸素種を生成し、薄膜作成を行った研究が多数報告されている。しかしこれらの方法で得られる活性酸素種については、酸素イオンと原子状態酸素の明確な区別が与えられておらず、酸素ガス中における生成分率なども不明瞭である。そのために活性酸素種を用いたことによる酸化力増強の効果を活性種の種類によって分類することは不可能である。これらの中で１価の酸素単原子イオンO^+は酸化ガス種の中で最も反応性が強く、酸化銅（II）の相安定領域も広い[1-4]。最近、酸素イオンO^+のみを質量分離して成膜室に送り込む方法が開発された[17]。Kawaguchiら[18]はこの酸素イオンO^+を使用して$1x10^{-10}$Torr以下という酸素分圧下での高品質な無限層薄膜の作成を報告している。酸素イオンO^+は非常に有効であるが、このイオンの生成と引き出しにはプラズマ分解装置や質量分離装置が必要であり、非常に高価でかつ大型のものとなる。

その他に、反応性の高いガスとして挙げた酸化窒素系（NO_2、N_2O）はこれまでにレーザーアブレーション[19,20]や分子線エピタキシー（MBE）法[21]において成膜に使用された報告例がある。しかし、これらのガスの酸化過程は酸素元素のみの酸化ガスの場合に比べて複雑であること、ガス分子が薄膜中に残留した場合の膜の物性に対する影響が不明瞭な点を考えて本研究では採用しなかった。

4-1-3. オゾンの採用

オゾンは酸素元素のみから構成される反応性の高いガスである。無声放電装置を用いることで酸素から合成することができて、約10mol%までの希薄オゾンガスが容易に得られる。希薄オゾンを用いたBi系超伝導薄膜の作成も報告されているように[22]、酸化力は充分に強力である。

本研究においてはオゾンを酸化ガスとして採用することとした。しかし図４－３の状態図は実際の成膜に対してそのまま適用するわけにはいかない。そこで本研究に用いる成膜装置において酸化条件を改めて確認する実験を行った。希薄オゾンガスはオゾナイザー（住友精密株式会社製；SG-01A）を用いて生成した。オゾナイザーは酸素ガス流量（1～2.5L/min）と放電電流 I（1～3mA）を変化させることで約 0～10mol%までの希薄オゾンを生成する。紫外吸収法を利用したオゾン濃度分析装置（荏原実業株式会社製：EG-2001）を用いて、電流 Iに対して生成する希薄オゾンの濃度を測定した結果を図４－４に示す。この希薄オゾンと通常の酸素ガスにおける酸化力の比較実験を行った。$SrTiO_3$基板をインコネル製のホルダーに取り付けて成膜装置内のヒーターに固定した。基板温度を 700℃に上昇し、イオンビームスパッタ法によって Cuをスパッタ蒸着しながら酸化ガスを供給した。酸化ガスは数mm径のノズルを通して基板面に向けて放射している。成膜装置の真空度はいずれのガスについても$5x10^{-5}$Torrに保った。生成膜の構造をＸ線回折で調べた結果を図４－５に示す。通常の酸素を用いた場合には１価の銅のピークが大きく現れており、さらに酸化されていない金属の銅の小さなピークも見える。一方で 10mol%の希薄オゾンを用いた場合には２価の酸化銅 CuOが生成していることがわかる。希薄オゾンを使用することで同一条件における銅の酸化状態が大きく改善されることが示された。

成膜時の基板温度は作成する超伝導相に応じて700～800℃の範囲で変化させる必要がある。この温度範囲における充分な酸化力の確保のために、さらに濃縮されたオゾンを使用することとした。高濃度のオゾンガスを使用することで成膜時のガス圧力はさらに低くすることが可能となる。次節では高濃度オゾンへの濃縮方法を示す。

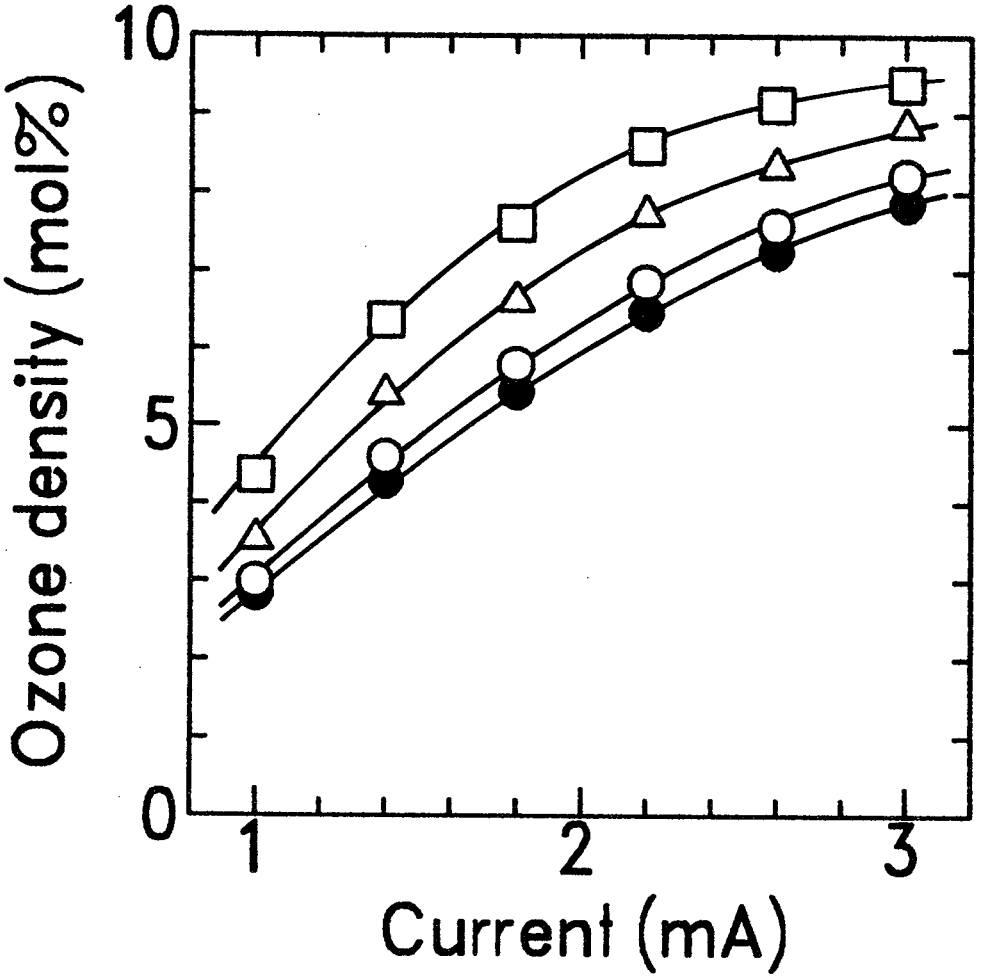
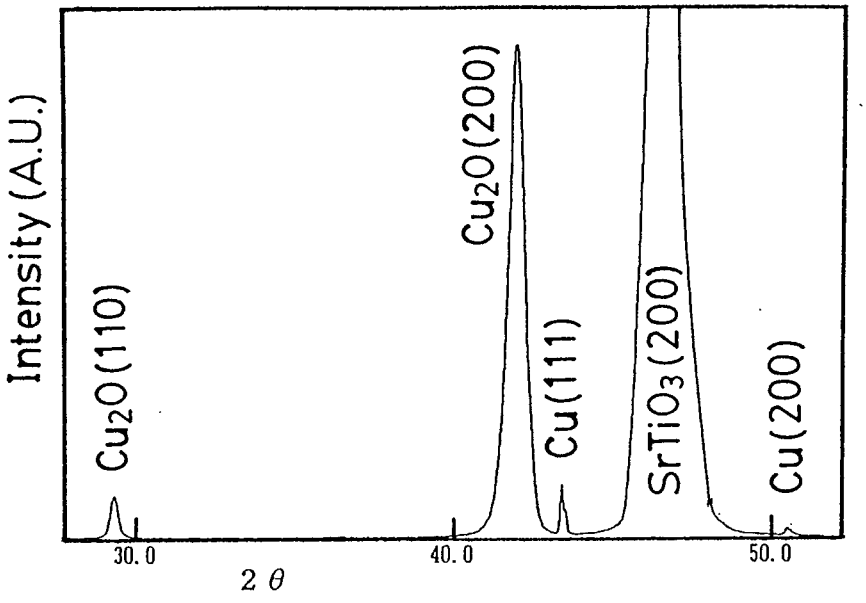


図４－４ オゾナイザー（SG-01A）の希薄オゾン生成特性．

放電電流と酸素流量に対する生成オゾン濃度のグラフ．

□: 1L/min, △: 1.5L/min, ○: 2L/min, ●:2.5L/min.



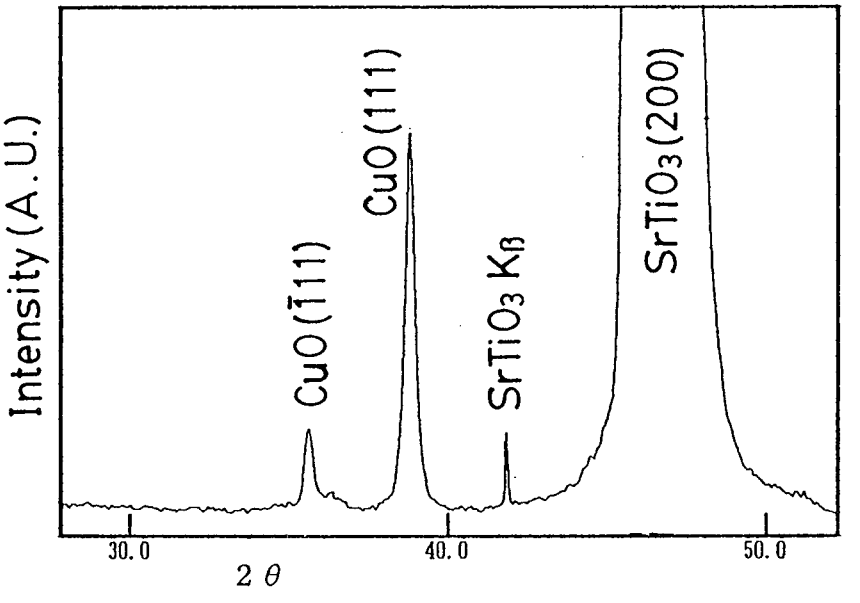


図４－５ 酸素ガス雰囲気ならびに希薄オゾン（10mol%）雰囲気で作成した Cu薄膜のＸ線回折図．基板温度：700℃、膜厚：約700nm．
(a)酸素ガス：5×10^{-5}Torr　(b)希薄オゾンガス：5×10^{-5}Torr

4-2. オゾン濃縮装置の開発

4-2-1. オゾンの濃縮について

酸化物超伝導体の薄膜作成を行う温度範囲での充分な酸化力を確保するために、希薄オゾンの濃縮を試みた。高い濃度のガスを使うことによって、酸化ガスの圧力を小さくすることができるのみならず、高い基板温度での酸化力も確保できる。

オゾンの濃縮方法として一般的に知られているのは液化による蒸留法（液化法）である。オゾンの液化点が162K、酸素の液化点が90Kであることを利用してオゾン／酸素ガス中からオゾンのみを凝縮させることが可能である。この方法で濃縮した高濃度オゾンによって酸化物超伝導薄膜を作成した研究は最初にBerkleyら[23, 24]によって報告され、その後多くの研究グループ[25-29]がこれに続き、濃縮オゾンの有効性を示している。

しかし液化オゾンの取扱いは非常に危険であり、液化オゾンの容器内に触媒となる金属粉が侵入すると急激にオゾン分解反応が発生し、爆発が起きる。さらに機械的な衝撃や振動、光の照射による起爆も報告[30]があり、研究室での取扱いは困難であることが伺える。

これに対して、冷却したシリカゲルにオゾンを選択的に吸着させて濃縮する方法がある[32]。この方法は、シリカゲル粒子中に多数存在する細孔内の吸着点にオゾンがそれぞれ物理的に吸着され、連鎖的な分解反応が起こらず、また吸着エネルギーに相当する束縛を受けているのでオゾン分子は安定に存在しているという特徴がある。

そこでこのシリカゲルへの選択吸着を利用してオゾンの濃縮および取り出し方法を独自に開発した。

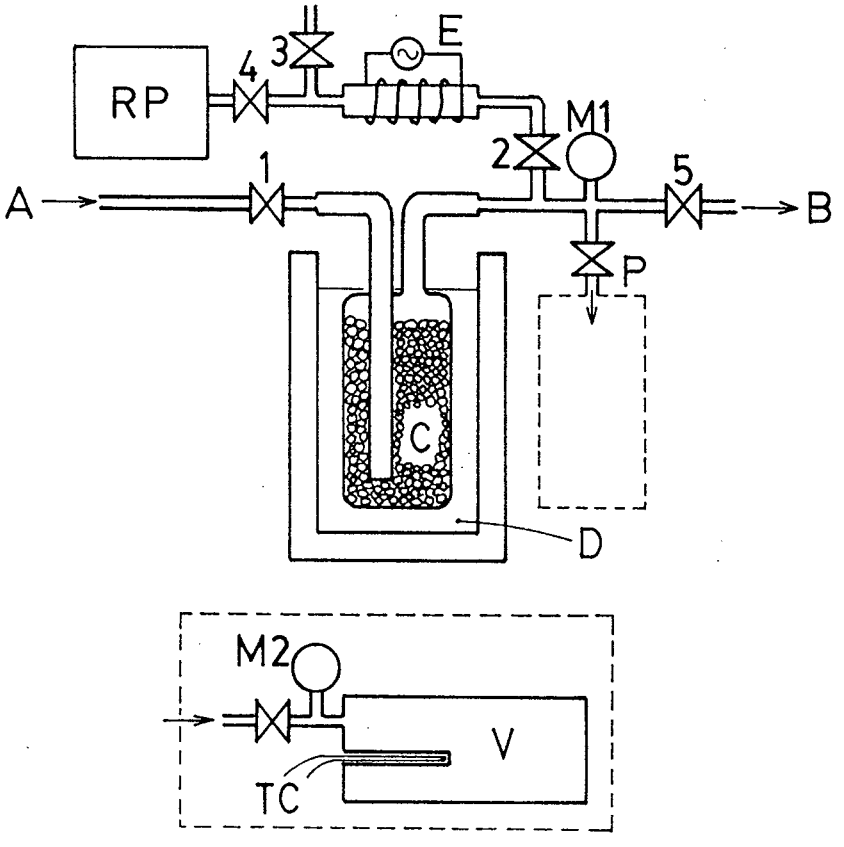
4-2-2．オゾン濃縮装置の作成

オゾン濃縮装置の概略図を図４－６に示す。

オゾンは反応性に富むガスなので装置の材料選択には注意を要する[33,34]。配管は全てステンレスを使用した。継ぎ目はなるべく滑らかに加工し、管の内部のゴミは組立前に窒素ガスの噴射で取り除いた。特に高濃度オゾンガスを成膜装置へ導入する部分は電解研磨したステンレス管を用いた。通常は1/4インチの管を使用し、柔軟性を要求される部分には1/8インチのパイプをコイル状にして使用した。テフロンチューブはオゾンガスに対して不活性であり、柔軟性も有することから使用に適すると思われたが、実際に高真空装置系に使用してみたところ、厚さが1mmのチューブにおいても空気の分子が侵入することが分かった。オゾンの取り出し過程でオゾン濃縮装置とその配管は全て低真空に引かれるので、空気の侵入はオゾン濃度の低下を招く。そのため本研究ではテフロンチューブの使用範囲を限定し、オゾンガスの排気経路にのみ使用した。バルブの潤滑剤にもシリコン系のグリースを使用し、O-リングはテフロンコート済みのものを使用した。

市販のシリカゲル（キシダ化学製）を170g用意した。粉末状のものは真空排気過程で吸い出されてしまい、配管内に詰まる恐れがあるので粒状のものを使用し、これをパイレックスガラス製の容器（約200cc）に入れた。この容器にはガスの入り口と出口が取り付けられており、入り口の管は容器上部からシリカゲルの詰まった底部分まで延びている。出口の管は容器上部に付けられている。

オゾンは1.2ppmですでに人体に有害であること[35]、またロータリーポンプのオイルを酸化して固化させる効果があること[34]に配慮して、ガスの排気系の途中にはオゾン分解ヒーターが取り付けられ、大気中あるいはロータリーポンプへのオゾンガスの流出が防止している。



A: ozonizer gas(8～10mol%O_3)

B: film fabrication chamber

C: silica gel beads

D: dry ice/ethanol mixture(195K)

E: ozone decomposition heater

P: gas sampling port

RP: rotary pump

M1,M2: capacitance manometer(100Torr F.S.)

1～5: valves

V: aluminium vessel

TC: thermo couple

図４－６ 高濃度オゾン供給装置とオゾン濃度分析装置

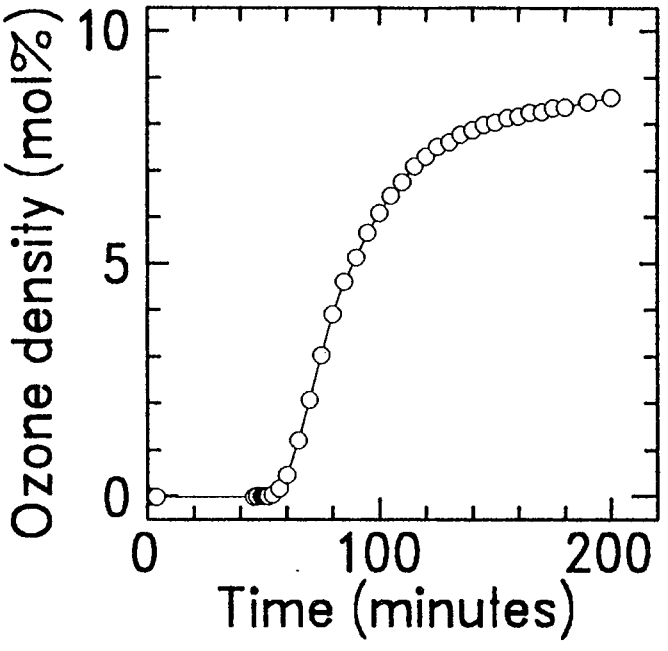


図４－７ オゾンの濃縮過程においてシリカゲル容器出口で検出されるオゾン濃度

4-2-3.オゾンの濃縮過程

シリカゲルには空気のあらゆる成分、水、その他の不純物がすでに吸着していると考えられる。そこでまずこれらの脱離を行うためにシリカゲルの入った容器を酸素ガスで数回置換し、その後にリボンヒーターを巻いて約150℃に加熱しながら真空引きを行い、その状態で２～３時間保った。その後ヒーターを外して容器内は真空に保ったままで室温までゆっくりと冷やした。

オゾンをシリカゲルに吸着させるために、シリカゲルの入った容器を冷媒中に浸して195Kに冷却する。冷媒はドライアイス／エタノールの混合物をデュワーに入れて作成した。図４－６に示されるバルブ1,2,3を開き、Ａから希薄オゾンガスを導入する。希薄オゾンはオゾナイザーにより酸素ガスを無声放電で生成し、約8mol%のオゾンガスを2L/minで送り込んだ。シリカゲルの入ったパイレックスガラス容器をデュワー上方から観察すると、オゾンが吸着したシリカゲルが濃青色に変色しているのが確認できる。

吸着に要する時間はオゾン濃度モニターを用いて決定した。シリカゲルの入った容器とオゾン分解ヒーターの間にこのモニターを取り付けてオゾン濃縮を行うと、濃縮開始時には希薄オゾンガス中のオゾンは全てシリカゲルに吸着するので容器出口でのオゾン濃度はゼロになる。しばらく経つとオゾンの吸着が飽和し始めるので、吸着されなかったオゾンが容器からそのまま放出されてモニターにオゾン濃度が検出される。入り口濃度とほぼ同じ濃度に達したときを濃縮完了とする。図４－７に実験結果を示す。　この実験では 9.5mol%の希薄オゾンガスを1L/minの割合で送り込んでいる。これからわかるように、２時間以上希薄オゾンガスを導入することでオゾン濃縮が完了する。

4-2-4. 濃縮オゾンの取り出し過程

シリカゲルに吸着させたオゾンの取り出し方法には２通りある。一つは温度上昇により脱離させる方法で、もう一つは真空引きして脱離させる方法である。シリカゲルは熱伝導率が小さく、容器およびその内部全体を等温に保つことは困難である。さらに濃縮オゾンの圧力が高い状態のまま温度を室温付近にまで上昇させるとオゾンガスの爆轟反応が起こることが知られており、危険である。一方、真空引きによる脱離法は温度は低く保ったままであること、さらにオゾンガスを低圧で取り出すので操作も容易でかつ安全である。従って真空排気によるオゾンの脱離法でオゾンを取り出すことにした。

オゾンの濃縮が完了するとオゾナイザーからの希薄オゾンの供給を停止してバルブ１を閉じる。バルブ２、３も閉じてからバルブ４を開き、ロータリーポンプを始動した後、バルブ２をゆっくりと開きシリカゲルの入った容器の真空排気を開始する。装置に取り付けてあるブルドン管ゲージとキャパシタンスマノメーター（ULVAC社製；CCM-100）を用いて圧力の変化を読み、10Torrになるようにバルブ２を調節する。10Torrに保持することで常にシリカゲルからのオゾンの脱離が進行し、新しいオゾンが取り出されると同時に滞留しているオゾンは排気される。バルブ５を開き、次々と生成してくるオゾンのうちの一部を成膜装置に導入する。成膜室への供給量の精密調整は成膜室側のニードルバルブで行う。

4-3. オゾン濃度の分析

シリカゲル吸着法によるオゾン濃縮と濃縮されたオゾンの利用は酸化物超伝導薄膜の作成分野においてすでに報告例もある。Schlomらのグループ[1]は Bi系超伝導酸化物薄膜の作成に適用し、良質の配向膜が得られたとの報告をしている。Siegristらのグループ[36]はY系の超伝導酸化物薄膜作成に応用し、超伝導相の生成領域を状態図上で拡大することができると示した。また Wangらのグループ[37]はDy系超伝導酸化物薄膜に応用している。

しかしこれらの研究報告ではオゾン濃度の具体的な言及もなく、その時間安定性も議論されていない。薄膜作成中のオゾン濃度の安定性は成膜条件を一定に保つために重要であり、さらにオゾンの酸化力を酸素の酸化力と区別した研究を行うためにも濃度を詳細に知る必要がある。本研究では濃縮オゾンの濃度の重要性に着目し、その分析を行った。

オゾン濃度分析には一般的にヨード滴定法[38]と光吸収法[39]が用いられている。これらの方法を高濃度オゾンの分析に利用するには難点がある。まずヨード滴定であるが、低圧の高濃度オゾンを捕集ビンに回収して、ヨウ化カリウム溶液に吸収させるプロセスの精度に問題が生じる恐れがあることと、1回の測定に時間を要すること、測定系のサイズが大き過ぎることが原因で採用できない。次に光吸収法であるが、これはオゾンの紫外線吸収を利用した濃度測定法である。オゾン分子は紫外部255nmを中心に強い吸収ピークを持っており、低圧水銀ランプの輝線スペクトル253.7nmの紫外線を吸収する。従って入射光と透過光の強度比から次に示すLambert-Beerの法則に従ってオゾン濃度が求められる。

$$\log(I_0/I_c)=k\cdot c\cdot l, \qquad (4\text{-}1)$$

ここでI_0は入射光強度、I_cはオゾンガス中を透過した光の強度、cはガス中のオゾン濃度、lは光がガス中を通過する距離、kは吸収係数である。

光吸収法では光検出器の感度が重要であり、オゾンの濃度が高くなるにつれて透過光の強度が弱くなると測定誤差が大きくなる。従って市販の装置では希薄オゾン領域にのみ対応している。

この他に水晶振動子膜厚計に蒸着したCuやAgの薄膜を酸化させて重量変化を調

べる方法[40,41]もあるが、検出感度が25%程度と低く、また成膜と同時に測定することは不可能である。

そこで高濃度のオゾンガスの精密な濃度分析に対応できる方法として熱分解法[42-44]に注目し、オゾン濃度測定装置を開発した。濃度測定の方法は以下の通りである。

熱分解法によるオゾン濃度の測定

熱電対とキャパシタンスマノメーター、ストップバルブを取り付けたアルミニウム製の容器（540cc）を用意する。アルミニウムは熱伝導率が大きいのでオゾン分解の加熱過程に対して応答性が良い。またオゾンと反応し易い材料は濃度測定に誤差を与えるが、アルミニウムには安定な酸化物としてアルミナAl_2O_3が存在する。そこで濃度分析に先だってアルミニウム容器の内面を酸化させて、アルミナの保護膜を形成させた。

濃度分析のためにまず容器をロータリーポンプで真空に引き、ガスを採取する。そのときの圧力と容器の温度を初期値とする。そして容器を加熱してガス中のオゾンを分解する。１５０℃で２０分間の加熱を行うことで分解反応は完了した。ガス中のオゾンと酸素のモル分率をx:(1-x)とするとオゾンが分解することで全体のモル数は増加する。

$$xO_3+(1-x)O_2 \rightarrow (1+x/2)O_2 \qquad (0 \leqq x \leqq 1) \qquad (4\text{-}2)$$

従ってオゾンの分解反応の終了後に容器の温度を初期値と同じ温度に下げてやると、気体の状態方程式に従って圧力変化がモル数変化に対応する。この関係より採取ガス中のオゾン濃度C（mol%）は次のように求められる[40,46]。

$$C=2\cdot[(P_1-P_0)/P_0]\cdot 100 \qquad (4\text{-}3)$$

ここでP_0は圧力の初期値、P_1はオゾン分解後の圧力を表す。熱分解法によるオゾン濃度分析は高濃度オゾン領域においては圧力変化が大きくとれるために有効に機能することがわかる。

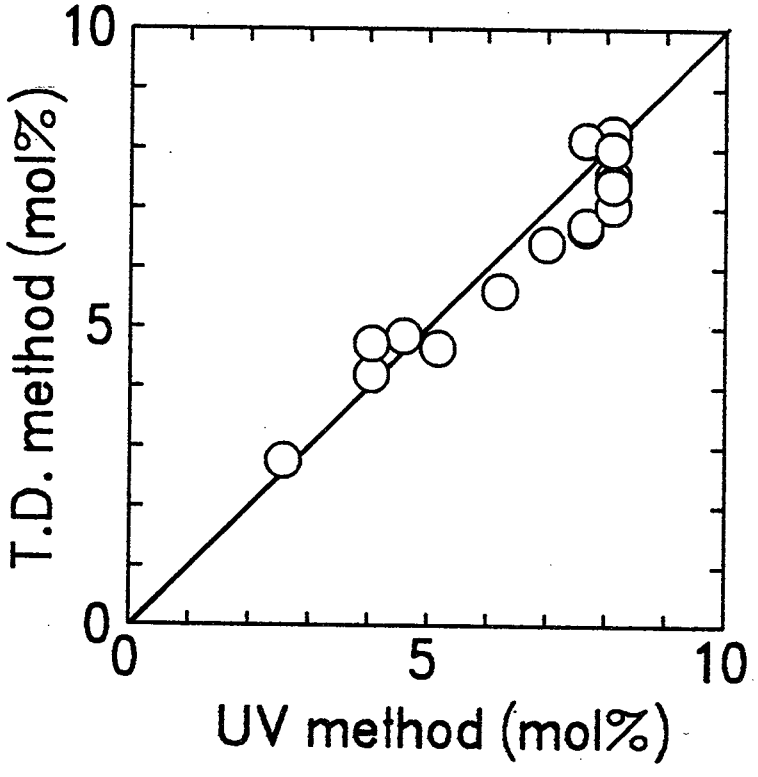


図４－８ 希薄オゾンの分析における紫外吸収法と熱分解法の比較

希薄オゾンガスの分析にこの方法を用いて精度を調べた。オゾナイザーにより生成する希薄オゾンは放電電流値を変化させることでオゾン濃度を変化できる。このオゾン濃度を前述の紫外吸収法で測定した値と熱分解法で測定した値について比較した結果を図４－８に示す。測定に誤差を及ぼす原因には容器の変形による体積変化やマノメーターの読み値のヒステリシスが考えられる。そこで酸素ガスを容器に導入して分析し、これらの原因による誤差が無視できるほどに小さいことを確かめてある。この結果より熱分解法が希薄オゾン領域での濃度分析にも有効であることが示された。

薄膜作成に要する時間は基板温度の降下時間までを含めると４時間以上を要するので、その時間中のオゾン濃度の安定性が要求される。そこで実際の成膜時間中に高濃度オゾンガスの分析を数回行った。ガスは図４－６中のバルブＰから採取した。

実験条件として成膜装置内のオゾンガス圧力は 5×10^{-5}Torrとした。この値は本

研究で薄膜を作成する際の最高のオゾン圧力にあたり、オゾン分子が　$2x10^{19}$ molecule/minの割合でノズルから基板へ供給されている計算になる。数回の薄膜作成実験において測定したオゾン濃度をガス供給時間に対してプロットしたものを図４－９に示す。供給開始時には最高で97mol%のオゾン濃度が得られており、さらに５時間以上にわたって90mol%以上のオゾン濃度が維持されている。こうして成膜時間中のオゾンガス濃度の安定性が確認された。

現在オゾン濃縮装置は２本のシリカゲル容器を並列に装備し、交互にオゾン濃縮と成膜装置へのオゾン供給が可能な体制を取っている。従って半永久的な高濃度オゾン供給を実現している。

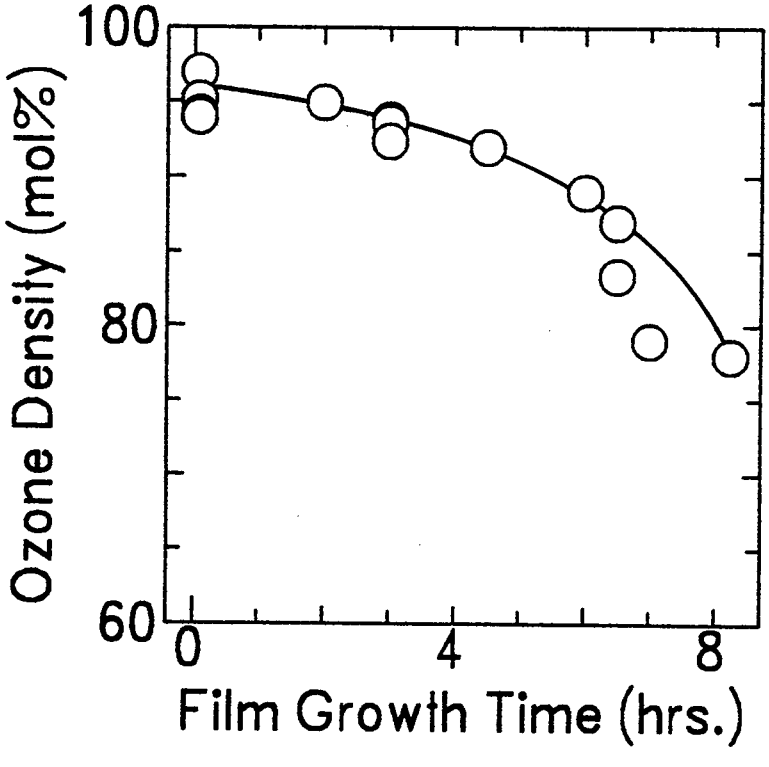


図４－９ 成膜装置に導入している高濃度オゾンガスの濃度分析結果

成膜装置真空度　　$p=5x10^{-5}$Torr、

シリカゲル容器真空度　p=10Torr.

高濃度オゾンを用いた酸化銅薄膜の作成

この高濃度オゾンガスによるCuの酸化膜作成実験の結果を図４－１０に示す。MgO(100)基板上に１時間の成膜を行った結果である。膜厚は約140nmであり、図４－５に示した薄膜の1/5にあたる。基板温度は 825℃に設定した。Ｘ線回折図にはCuOの鋭いピークが現れており、このような高温においても Cuが充分に酸化されて 2価になっていることが分かる。

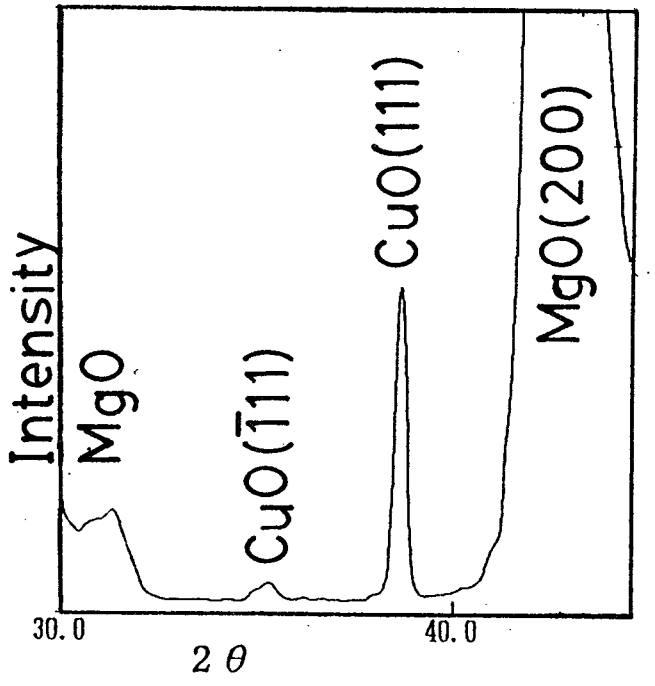


図４－１０ 高濃度オゾン（>90mol%）で成膜したCu薄膜のＸ線回折図．
5×10^{-5}Torr、825℃、膜厚140nm.

四重極質量分析計によるオゾン濃度の in-situ測定

オゾン濃度の最も理想的な測定法は成膜装置内における in-situ測定である。電総研のIchimuraら[26,27]はこの試みとして四重極質量分析計（Q-MASS）を用いたin-situでのオゾン濃度分析を報告している。彼らは液化オゾンを生成し、これを蒸発させて得られる高濃度オゾンガスをQ-MASSを用いて真空装置内で濃度分析を行った。濃度解析はQ-MASSに現れる酸素とオゾンのピーク強度比（$m=I_{32}/I_{48}$）を元にして行う。オゾン濃度の分かっている希薄オゾン（C_0 mol%）から得られる酸素分子とオゾン分子のピーク比 m_1を用いて高濃度オゾンガスにおける酸素とオゾンのピーク比 m_2を解析し、濃度（C mol%）を求めている。計算式は

$$C=[1+(1-C_0)/(C_0\cdot m_1/m_2)]^{-1} \qquad (4\text{-}4)$$

と表される[26]。今回シリカゲル吸着法で生成したオゾンガスを同様の方法で分析した。Q-MASSは ANELVA製の [AQA-100MPX]を使用した。これはIchimuraらが使

用したQ-MASS[AQA-360]と同じ性能の装置である。酸素ガス、希薄オゾンガス、高濃度オゾンガスをそれぞれ成膜装置に導入したときのQ-MASSピークを図４－１１に示す。Ichimuraらの報告と同様に酸素分子が分解して現れるO原子のピーク（M=16）はいずれのガスにおいても同一強度であった。Q-MASSによるオゾン濃度分析を行ったところ希薄オゾン領域では良好な応答性を示したが、高濃度オゾン領域では熱分解法による測定に比べて応答性が劣化した[44]。この原因は Q-MASSのフィラメントからの熱電子によるオゾン分解効果などを無視しているためであり、オゾン濃度が高いときにはQ-MASS測定によるオゾン分解効果が大きくなるためである[44]。成膜時間中の４時間以上にわたってQ-MASSを用いて装置内ガス成分の分析を行った結果を図４－１２に示す。強い酸化雰囲気にさらされているためにフィラメントが劣化し、各ピーク間のバランスが崩れていくのが観察できる。現在の段階では、Q-MASSを用いたオゾン濃度のin-situ測定は定性的な評価に留まっている。

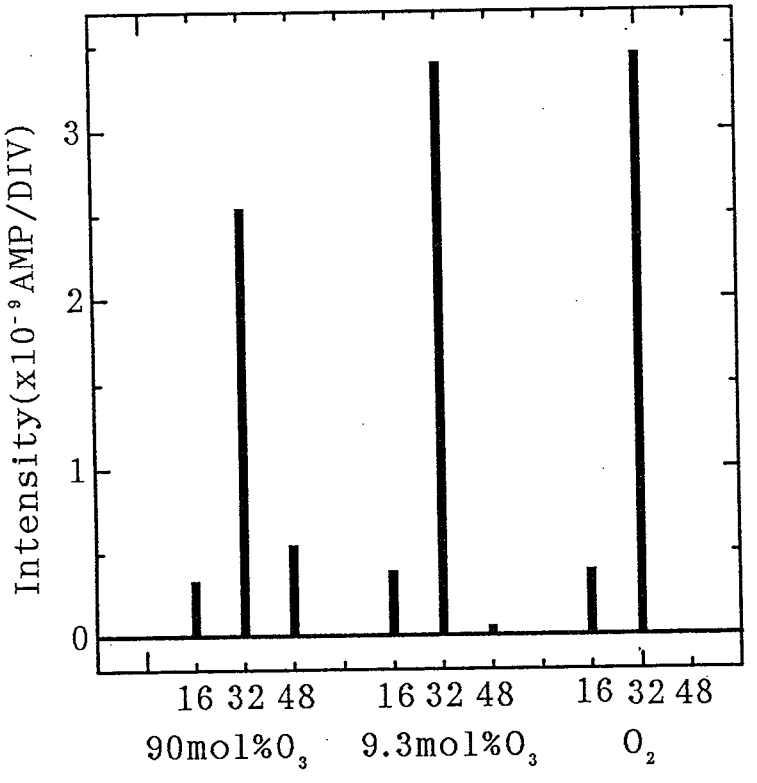


図４－１１ Q-MASSで調べた各ガス成分のピーク強度.

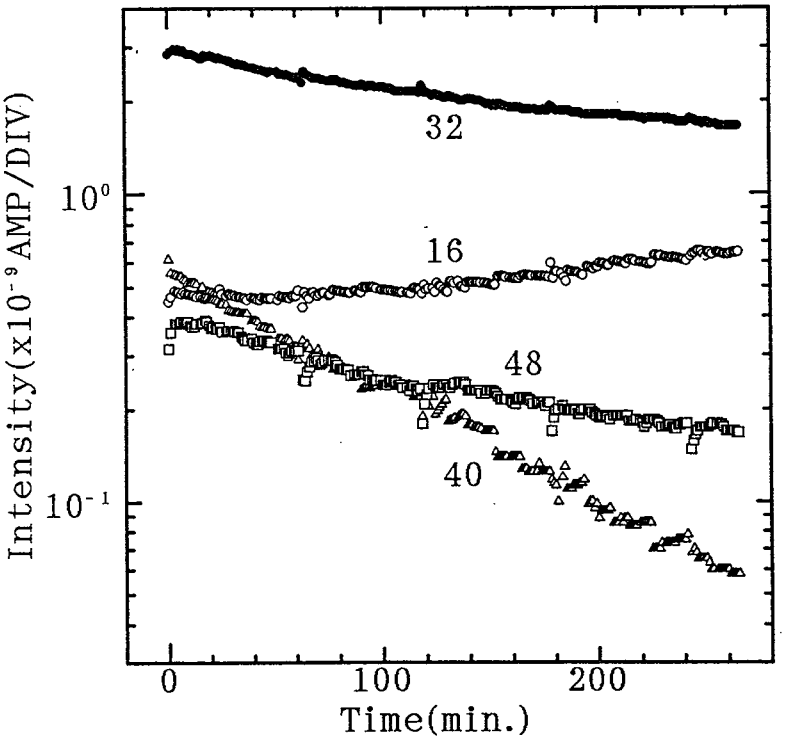


図４－１２ 長時間のガス分析におけるQ-MASSのフィラメントの劣化.

4-4. 高濃度オゾンの自然分解反応の測定

高濃度オゾンを熱分解測定用の容器に採取し、そのまま室温で保持してガス圧の変化を調べた（初期ガス圧 10Torr）。これを元にオゾン濃度の時間変化を求めた。その様子を図４－１３に示す。８時間以上経過するとオゾン濃度は50mol%まで低下することがわかる。しかしオゾン濃縮装置から成膜装置までのガス供給時間においてはこのような自然分解効果は無視できる。

図４－１４より高濃度オゾンガスの反応次数の解析を行った。オゾンの分解過程については次のような反応機構が考えられている[45]。

$$M+O_3 \rightarrow O_2+O+M \qquad \Delta H= -103kJ/mol \qquad (4\text{-}5)$$

$$O+O_3 \rightarrow 2O_2 \qquad \Delta H= +389kJ/mol \qquad (4\text{-}6)$$

この式中のMはオゾンを含めたガス分子を意味する。この式から、オゾンの分解反応の速度式が次のように求められている[46]。

$$d[O_3]/dt=k\cdot[O_3]^2/[O_2] \qquad (4\text{-}7)$$

一般的には、分解反応の速度式は

$$d[O_3]/dt=k\cdot[O_3]^n \qquad (4\text{-}8)$$

と表すことができる。今回測定したオゾンの自然分解反応についてこれらの式を当てはめ、高濃度領域における反応機構を考察した。

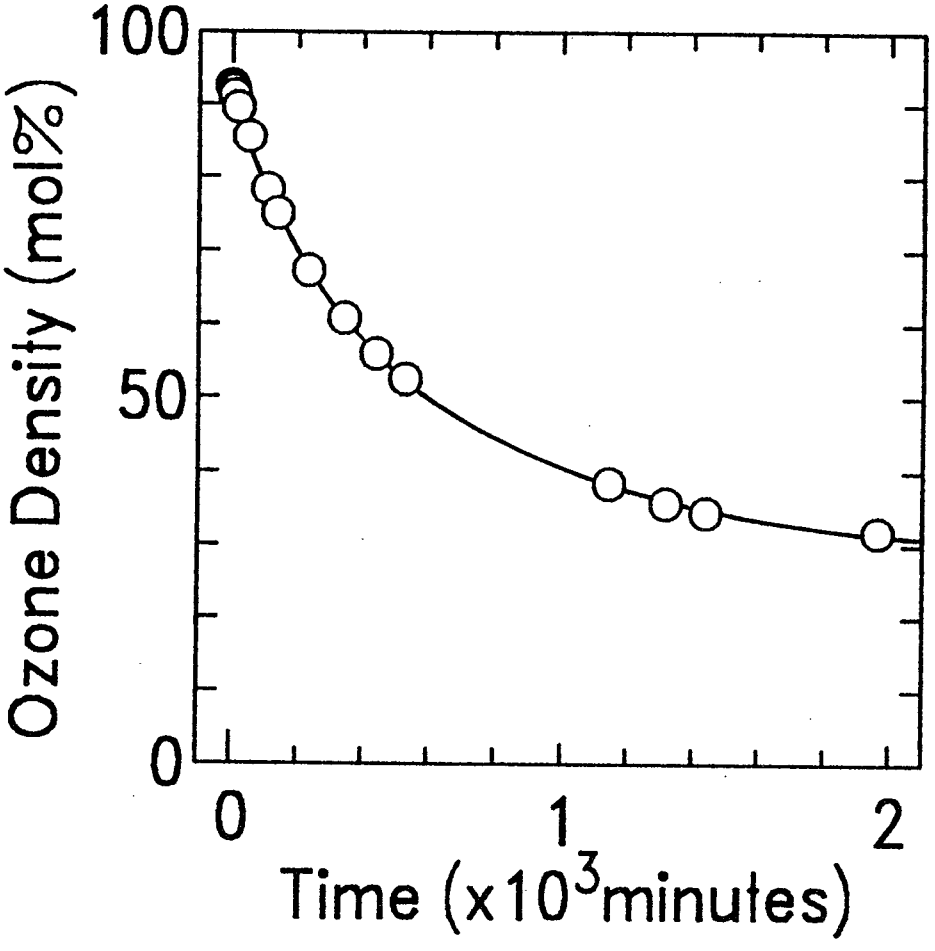


図４－１３ 10Torr、室温に保たれた高濃度オゾンの自然分解反応

(4-7)式、(4-8)式を変数分離して積分すると

$$t \sim -1/C - \ln C \qquad (4\text{-}7)'$$

$$t \sim C^{-n+1} \qquad (n \neq 1) \qquad (4\text{-}8)'$$

が得られる。ここで$[O_3]=C$ $(0 \leqq C \leqq 1)$, $[O_2]=1-C$としている。積分定数および比例定数は省略してある。これらの式に実験で得られたオゾン濃度を代入し、時間との間の直線性を調べた。その結果を図４－１４に示す。

オゾンの自然分解反応を (4-7)式で表した場合には図４－１４(a)に示すように中間濃度領域で線形性が得られるものの、高濃度領域には適用できていない。これに対して (4-8)式を当てはめた場合には図４－１４(b)に示すように高濃度領域から線形性が得られている。反応次数 nを変化させて解析を行ったところ、n=3のときに最も良い直線関係が得られている。しかもこの直線関係は n=2.8から 3.2の間の解析では区別で付けられない程度に保たれている。このことより高濃度オゾンガスの自然分解には従来より知られている (4-7)式よりむしろ３個のオゾン分子が関与した (4-8)式の反応機構が確からしいと考えられる。

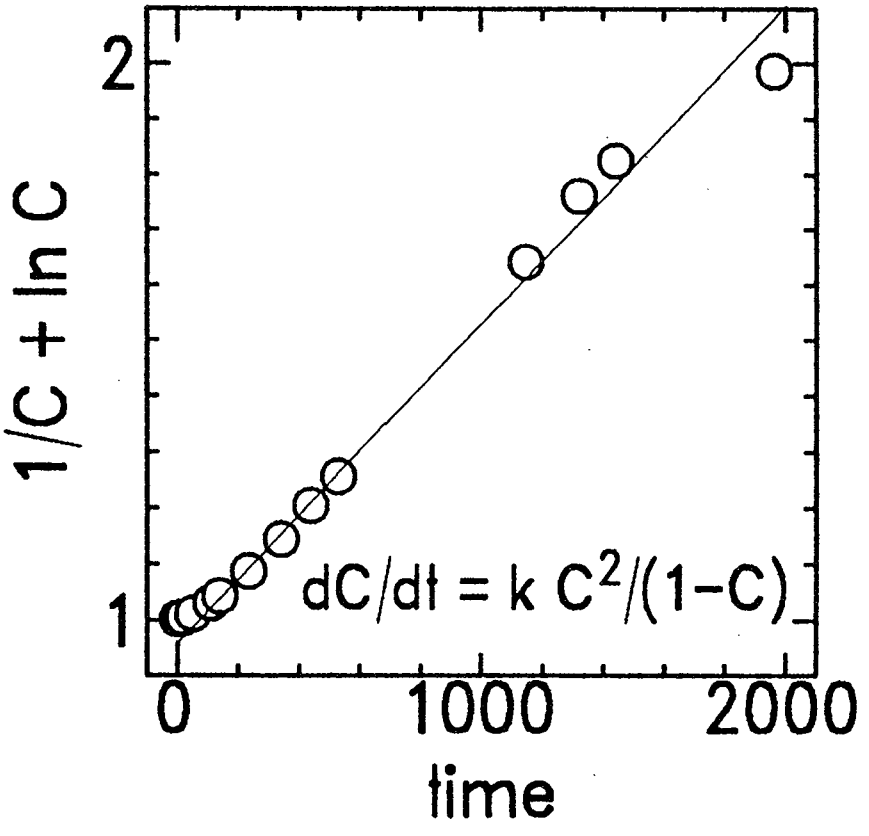


図４－１４(a) -1/C-lnC と時間の関係.

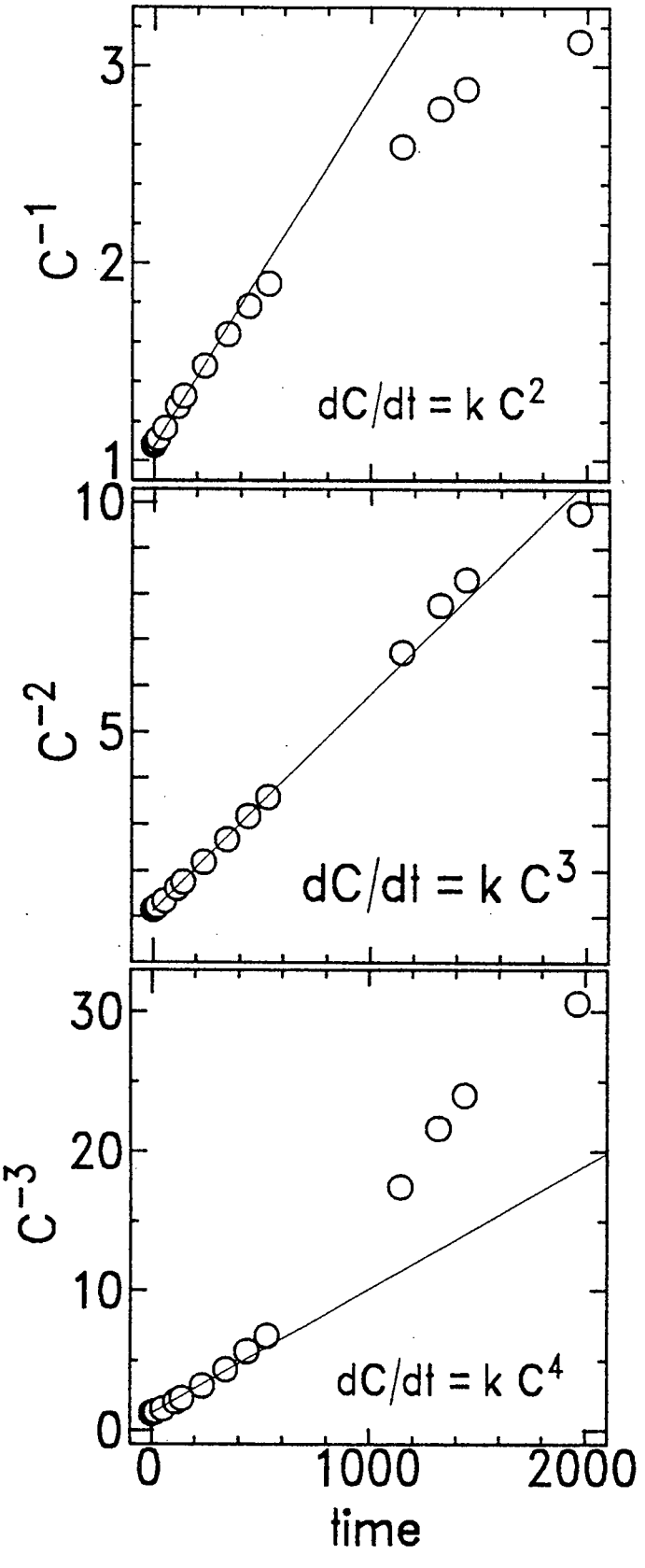
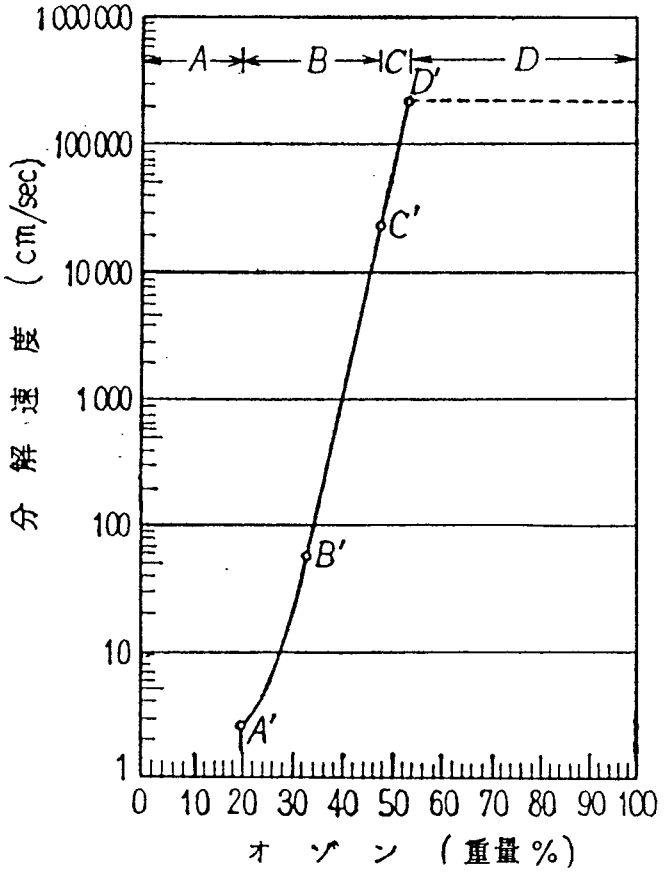


図４－１４(b) C^{-n+1} と時間の関係（n=2,3,4）.

4-5. 実験後の濃縮オゾンの処理方法

シリカゲルに吸着させたオゾンは低温、低圧に保つことで安定に保存できる。冷媒用のドライアイスは１日当たり4kg程度必要であり、連続して実験を行う場合にはシリカゲルの入った容器を冷やしたままにしておく。

実験終了時には濃縮オゾンを廃棄しなければならない。そのためには酸素ガスを容器中に流しながらゆっくりと容器をデュワーから取り出していく。高濃度のオゾンガスを大気圧まで圧縮すると爆発が起きることが知られている（図４－１６）[47]。従って常に酸素ガスを流してやることで容器内のオゾン濃度を低く保つ工夫が必要である。



A：正常分解，　*C*：突　燃
B：自続性分解，*D*：爆　轟

図４－１６ 標準温度圧力におけるオゾン・酸素混合ガスのオゾン濃度と起爆分解速度の関係（文献[47]より）.

4-6. 結言

Bi系酸化物超伝導体の薄膜作成に有効な酸化ガスとしてオゾンガスを選択した。そして希薄オゾンを濃縮して成膜装置に供給する装置を開発した。この装置は195Kに冷却したシリカゲルへのオゾンの選択吸着を利用して濃縮を行い、その後に10Torrに真空排気することで高濃度オゾンガスを生成する。

このガスのオゾン濃度を分析するために熱分解法による分析装置を製作した。高濃度オゾンガスを分析したところ、90mol%以上の高濃度オゾンガスが生成していることが分かった。さらに成膜装置への供給を行ったところ、５時間以上にわたる高濃度安定供給を実現した。

Q-MASSを使用してオゾン濃度を成膜装置内でin-situに分析する方法を試みたが、定量的な評価は不可能であることが分かった。また低圧、室温に保たれた高濃度オゾンガスの分解速度を調べた結果、オゾン濃縮器から成膜装置に導入する時間範囲でのオゾン分解は無視できることを明かにした。

参考文献

[1]D.G.Schlom, A.F.Marchall, J.T.Sizemore, Z.J.Chen, J.N.Eckstein, I.Bozovic, K.E.von Dessonneck, J.S.Harris Jr., and J.C.Bravman, J.Crystal Growth 102, 361(1990).

[2]M.W.Chase,Jr., C.A.Davies, J.R.Downey,Jr., D.J.Frurip, R.A.McDonald, and A.N.Syverud, JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed.(American Chemical Society and American Institute of Physics, 1985).

[3]L.B.Pankratz, Thermodynamic Properties of Elements and Oxides(United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 672, 1982).

[4]D.J.Kubinski, D.W.Hoffman, R.E.Soltis, and E.M.Logothesis, J.Appl.Phys. 71, 1860(1992).

[5]U.Endo, S.Koyama, and T.Kawai, Jpn.J.Appl.Phys. 27, L1476(1988).

[6]L.M.Rubin, T.P.Orlando, J.B.Vander Sande, G.Gorman, R.Savoy, R.Swope, and R.Beyers, Appl.Phys.Lett. 61, 1977(1992).

[7]T.B.Lindemer, F.A.Washburn, C.S.MacDougall, R.Feenstra, and O.B.Cavin, Physica C 178, 93(1991).

[8]R.Bormann and J.Nolting, Appl.Phys.Lett. 54, 2148(1989).

[9]R.Bormann and J.Nolting, Physica C162-164, 81(1989).

[10]R.H.Hammond and R.Bormann, Physica C162-164, 703(1989).

[11]J.Kwo, M.Hong, D.J.Trevor, R.M.Fleming, A.E.White, R.C.Farrow, A.R.Kortan, and K.T.Short, Appl.Phys.Lett. 53, 2683(1988).

[12]T.Aida, A.Tsukamoto, K.Imagawa, T.Fukazawa, S.Saito, K.Shindo, K.Takagi, and K.Miyauchi, Jpn.J.Appl.Phys. 28, L635(1989).

[13]K.Yamamoto, B.M.Lairson, C.B.Eom, R.H.Hammond, J.C.Bravman, and T.H.Geballe, Appl.Phys.Lett. 57, 1936(1990).

[14]A.Tsukamoto, M.Hiratani, and S.Akamatsu, Physica C181, 369(1991).

[15]J.Fujita, T.Yoshitake, T.Satoh, T.Ichihashi, and H.Igarashi, IEEE Trans.Magnetics 27, 1205(1991).

[16]T.Terashima, K.Iijima, K.Yamamoto, Y.Bando, and H.Mazaki,

Jpn.J.Appl.Phys. 27, L91(1988).
[17]R.Kita, T.Hase, R.Itti, M.Sasaki, T.Morishita, and S.Tanaka, Appl.Phys.Lett. 60, 2684(1992).
[18]K.Kawaguchi, G.Pindoria, M.Nishiyama, and T.Morishita, Proc.of 7th Int.Symp.on Superconductivity, Fukuoka, Japan, Nov.8-11, 1994.
[19]M.Kanai, T.Kawai, and S.Kawai, Appl.Phys.Lett. 58, 771(1991).
[20]M.Kanai, T.Kawai, S.Kawai, and H.Tabata, Appl.Phys.Lett. 54, 1802 (1989).
[21]M.Kawai, S.Watanabe, and T.Hanada, J.Cryst.Growth 112, 745(1990).
[22]S.Yokoyama, T.Ishibashi, M.Yamagami, and M.Kawabe, Jpn.J.Appl.Phys. 30, L106(1991).
[23]D.D.Berkley, B.R.Johnson, N.Anand, K.M.Beauchamp, L.E.Conroy, A.M.Goldman, K.Mauersberger, M.L.Mecartney, J.Morton, M.Tuaominen, and Y.-J.Zhang, Appl.Phys.Lett. 53, 1973(1988).
[24]D.D.Berkley, A.M.Goldman, B.R.Johnson, J.Morton, and T.Wang, Rev.Sci. Instrum. 60, 3769(1989).
[25]Y.Nakayamam, H.Ochimizu, A.Maeda, A.Kawazu, K.Uchinokura, and S.Tanaka, Jpn.J.Appl.Phys. 28, L1217(1989).
[26]S.Ichimura, S.Hosokawa, H.Nonaka, and K.Arai, J.Vac.Sci.Technol.A9, 2369(1991).
[27]S.Hosokawa and S.Ichimura, Rev.Sci.Instrum. 62, 1614(1991).
[28]T.Shimizu, H.Nonaka, S.Hosokawa, S.Ichimura, and K.Arai, Physica C185-189, 2003(1991).
[29]S.Sakai, Y.Kasai, and P.Bodin, Jpn.J.Appl.Phys. 31, L399(1992).
[30]M.Horvath, L.Bilitzky, and J.Huttner, "Ozone"(Elsevier, Amsterdam, 1985).
[31]Ozone Chemistry and Technology, H.A.Leedy(Ed.). In "Advances in Chemistry Series" No.21(Proc.Int.Ozone.Conference,Chicago, Nov. 1956) ;American Chemical Society: Washington,DC, 1959.
[32]G.A.Cook, A.D.Kiffer, C.V.Klumpp, A.H.Malik, and L.A.Spence,

in Ref.[31], p.44.

[33]in Ref.[30], p.232.

[34]E.Coleman, T.Siegrist, D.A.Mixon, P.L.Trever, and D.J.Trever, J.Vac. Sci.Technol.A9, 2408(1991).

[35]in Ref.[30], p.58.

[36]T.Siegrist, D.A.Mixon, E.Coleman, and T.H.Tiefel, Appl.Phys.Lett. 60, 2489(1992)

[37]H.S.Wang, D.Eissler, W.Dietsche, A.Fisher, and K.Ploog, Solid State Comm. 84, 695(1992).

[38]in Ref.[30], p.81.

[39]in Ref.[30], p.99.

[40]J.T.Kucera, J.D.Perkins, K.Uwai, J.M.Graybeal, and T.P.Orlando, Rev. Sci.Instrum. 62, 1630(1991).

[41]V.Matijasevic, E.L.Garwin, R.H.Hammond, Rev.Sci.Instrum. 61, 1747 (1990).

[42]in Ref.[30], p.110.

[43]J.Ghaieb, R.S.Bes, and G.Dartigues, Ozone Sci.Eng. 14, 91(1992).

[44]S.Migita, K.Sakai, H.Ota, Z.Mori, H.Otera, R.Aoki, and T.Suenaga, Advances in Superconductivity VI(Springer-Verlag, Tokyo, 1994, T.Fujita and Y.Shiohara ed.), pp.897-900.

[45]in Ref.[30], p.37.

[46]ムーア 基礎物理化学、p.311

[47]Biblography of Ozone Technology, Vol.2 "Physical and Pharmacological Properties" by C.E.Thorp, Amour Research Foundation of Illinois Institute of Technology, Technology Center, Chicago, 16, Illinois. U.S.A. (1955).

第５章　同時スパッタ法による成膜

5-1. 同時スパッタ成膜装置の構築

個別ターゲットによる同時スパッタ成膜法

同時スパッタ成膜法は目的組成の生成膜が得られるように複数の元素を同時にスパッタして基板に供給する方法である。複数元素から成る単一の化合物ターゲットを作成しこれをスパッタして原子を供給する方法もあるが、この方法では１つのターゲットの組成に対して生成膜の組成が一義的に決まってしまう。良質な薄膜の生成条件を探索するためには、様々な環境で作成した最適組成の薄膜を分析する必要がある。そこで本研究では、Bi系酸化物超伝導体の構成元素Bi、Sr、Ca、Cuを個別にスパッタするため４個のイオンガンとターゲットを組み合わせて成膜を行う。そして薄膜作成を行う毎に、生成膜の結晶構造、組成を分析し、その結果から各ターゲットのスパッタ量を調節している。こうして成膜環境の変化に対応した最適組成の薄膜作成を実現した。

さらに基板温度と酸化ガス圧力という成膜環境を制御したときの超伝導相の生成相図を求める。

装置の構成

本研究で構築した同時スパッタ成膜装置の概略図を図５－１に示す。

装置の排気系はターボ分子ポンプ（1000L/min）とロータリーポンプの組み合わせで構成されており、最高到達真空度は1×10^{-8}Torrである。基板の出し入れに対して成膜装置内を清浄な環境に保つために予備チャンバーが取り付けてあり、これを通して外部からの交換を行う。

基板ヒーターの取り付け

酸化物超伝導体の薄膜を作成するためには、強力な酸化ガス雰囲気中で基板を最高で800℃程度まで加熱する必要がある。そのために酸化に強いヒーターとして直径1mmの白金線を使用した。ヒーターに流す電流から生じる磁場によってRHEEDの電子線が歪められないように無誘導巻きにし、これをマセライト製のブロックに取り付けた。マセライトは電気絶縁性で高い熱伝導性を有し、機械的研削加工が可能な材料である。

基板ホルダーの材質

基板を取り付けるホルダーも同様に酸化に強くなければならない。半導体の分野では一般的に使用されている Moのホルダーも、酸化雰囲気では蒸気圧の高いMoO_xを形成してしまい、生成膜に混入してしまう恐れがある。そこでインコネル（Ni-Cr-Fe-Mn）製のホルダーを作成した。基板をこのホルダーに取り付ける際には熱接触の均一性が要求される。ホルダーと基板の間にPt膜を挟み込む方法やInを添加したBi合金などで接着する方法が一般に用いられている。本実験では基板の取扱いを容易にすることを第一に考えて基板サイズの角穴を開けたホルダーを使用し、ヒーターからの輻射熱によって直接に基板を加熱した。マセライトに埋め込んだ熱電対でヒーター温度を測定した。成膜とは別に、テスト用基板の表面にPR熱電対を雲母板で挟んで取り付け、ヒーター温度と基板表面温度の差の較正を行った。

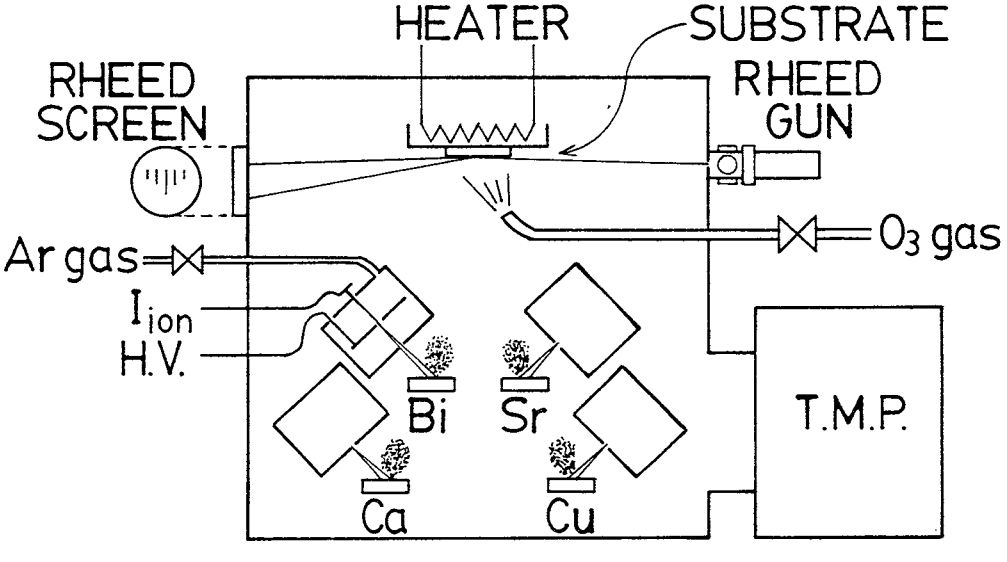


図５－１ 同時スパッタ成膜装置の概略図

イオンガンの設置

４台の冷陰極型サドルフィールド型イオンガンを設置し、それぞれのイオンガンに対してBi,Sr,Ca,Cuの各ターゲットを割り当てた。イオンビーム取り出し口とターゲットの距離はいずれも 30mmとした。各ターゲットのサイズは直径20mm、厚さ5mmとし、いずれも金属ターゲットを用いた。イオンビームのターゲットへの入射角は図３－５を参考にして垂直方向から 60°に設定した。

同時スパッタ成膜を行うためには各ターゲット間のスパッタリング収量の相違を調節する必要がある。しかもBi系酸化物超伝導体の構成元素の中でBi金属は最も融点が低く再蒸発し易いので、生成膜中に不足することが予想される。これらのことを考慮して基板に供給する原子数をコントロールするため、Biと Srのターゲットと基板間距離は70mm、Caは100mm、Cuは170mmと決定した。そのときに水晶振動子膜厚計を基板位置に取り付けて、各元素についての堆積速度 R(nm/min)を調べた。水晶振動子の温度は室温に保ち、酸化ガスを用いない高真空雰囲気で実験を行った。水晶振動子上に金属膜が堆積したときの固有振動数の変化から膜厚を求め、時間で割ることで堆積速度 Rを求めた。各元素の金属状態における原子量M、密度ρを用いて単位時間単位面積当たりの供給原子数 N(atom/min)を次式によって得た。

$$N = R \cdot S \cdot \rho \cdot N_A / M, \qquad (5\text{-}1)$$

ここでSは基板面積であり、本研究では1cm²のものを用いている。N_Aはアボガドロ数（6×10^{23}/mole）である。原子量及び密度はそれぞれ Bi(M=209.0, ρ=9.78g/cm³), Sr(M=87.62, ρ=2.60g/cm³), Ca(M=40.08, ρ=1.55g/cm³), Cu(M=63.55, ρ=8.933g/cm³)とした。密度にはバルク試料の値を用いている。 イオンガンのAr^+イオン電流値に対する基板への各元素の供給原子数（atom/cm²·min）を図５－２に示す。それぞれの元素の供給量がAr^+イオン電流によって線形制御できることが示された。特に Biに関しては他の元素よりもはるかに多い供給原子数まで調節できるように設定してある。

ターゲット表面は成膜装置中に保持されている間にも酸化や表面吸着物によって変質してしまう。特に Sr金属は酸素や水分との化学反応性に富むために表面変

化が激しい。従って成膜時に安定な原子供給速度を確保するためには、成膜直前に充分な予備スパッタを行って、金属光沢のある表面を作ることが重要である。

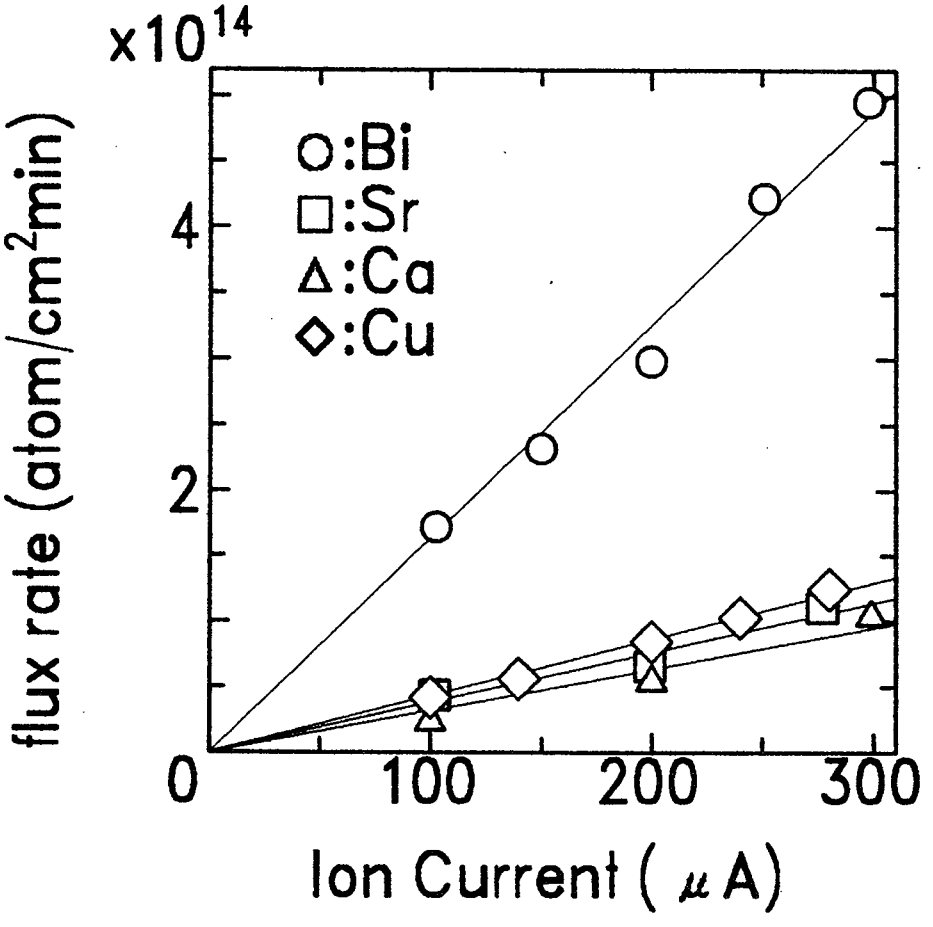


図５－２ 基板への供給原子数と Ar^+イオン電流の関係

酸化ガス供給ノズルの水冷効果

酸化ガスには高濃度のオゾンガスを使用した。オゾンガスの酸化力を効率良く利用するために、ガスを基板に向けて吹き付けるノズルを取り付けてある。ノズルは電気化学的に研磨された内径1.6mmのステンレス管で作成した。基板とノズル口の距離は20mmとした。基板を高温に加熱したときに輻射熱でノズルの温度も上昇する。オゾンは強力な酸化ガスであると同時に高温状態では寿命が短く、酸素への分解反応が生じる。そこでノズルの温度上昇を防ぐために、ノズルに銅製の水冷パイプを巻き付け銀ろうで固定した。図５－３には基板温度を上昇させたと

きのノズル先端温度を熱電対で測定した結果を示してある。水冷を行わない場合には200℃まで温度が上昇しているが、水冷を行うことによって60℃以下に抑えることができた。

また成膜時においては基板ホルダーへの付着物が黒く酸化されていることが観察され、これはCuが２価に酸化されている証拠となるので、ノズルから放出されるオゾンガスの基板全体への広がりは充分に確保されていることがわかった。

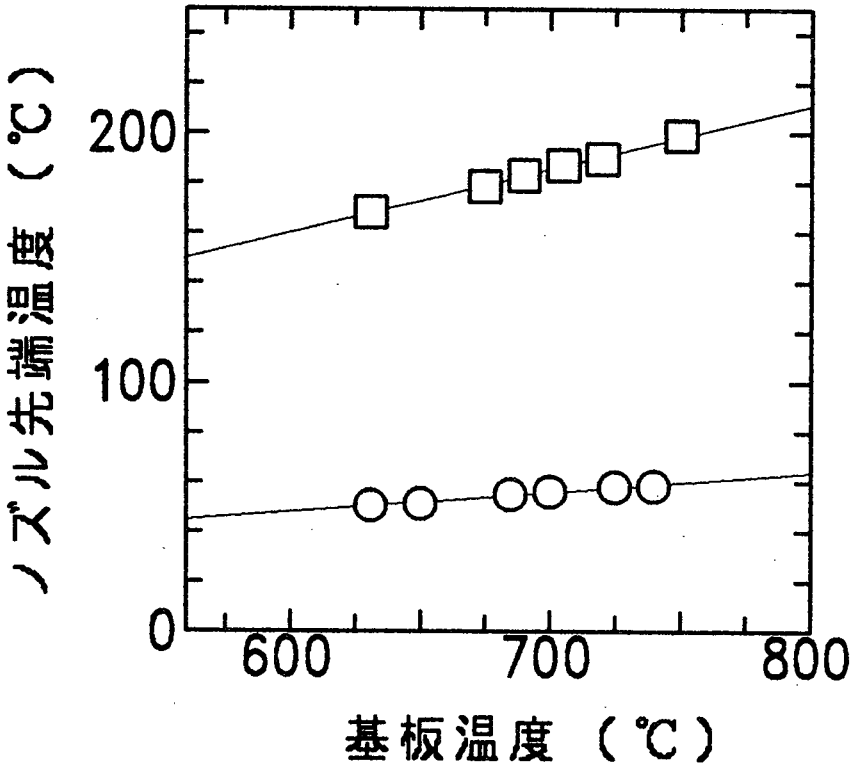


図５－３ 基板温度とガス供給ノズル先端温度の関係.

□: 水冷無しの場合、○: 水冷を行った場合.

作成条件

基板にはMgO(100)を使用した。基板温度は655～820℃に設定した。酸化ガスには90mol%以上の高濃度オゾンガスを使用し、ガス圧力は2.0×10^{-6}～2.3×10^{-5}Torrとした。成膜速度は0.17～0.27nm/minである。

生成膜の評価と分析

成膜中の薄膜表面解析には RHEEDを用いた。電子線の加速電圧は 18kVとし、基板ホルダーを回転させることで入射方位を変化させることが可能である。蛍光スクリーンのパターンから表面構造を解析した。また光検出器を用いてRHEED反射スポットの輝度変化を調べ、成膜時間に対するRHEED振動の有無を観測した。

生成膜の結晶構造の解析は２軸のＸ線回折装置（40kV, 160mA、Cu target）を用いて行った。表面観察および組成分析は電子顕微鏡と付属のエネルギー分散型Ｘ線分光装置（EDX）を用いて行った。試料の中の一部についてはさらに誘導結合プラズマ分光装置（ICP）によって精密な組成分析を行った。電気抵抗の測定には通常の４端子法を用いた。

5-2. 生成膜の結晶構造

生成膜の結晶構造を評価する。図５－４には基板温度735℃で作成した薄膜のＸ線回折図を示す。Bi2201構造が生成している。Bi2201のピークはいずれも(001)で指数づけることができ、ｃ軸配向膜が生成していることがわかる。Ｘ線強度を対数表示してみると(002)の長周期ピークの周りにラウエ振動が現れているのがわかり、結晶性の良さがわかる。しかしBi2212の組成で原子供給を行っているので、Ca原子と Cu原子が薄膜中に余っている。Bi系酸化物超伝導体のバルク作成時にはこれらの余分な原子から $CaCuO_2$などが生成してピークに現れると報告されているが、この生成膜では $2\theta=38°$に CuOのピークが現れているのみである。図５－５は基板温度795℃で作成した薄膜のＸ線回折図を示しており、Bi2212の単相が生成している。この場合にも（001）で表される面指数のみが現れており、ｃ軸配向膜が生成していることがわかる。

さらに図５－６にはBi2201とBi2212の単相が生成する中間付近の温度で生成した膜のＸ線回折図を示す。(002)のピークは $2\theta=6.060°$に現れており、Bi2201（$2\theta=7.246°$）とBi2212（$2\theta=5.753°$）の中間に位置する。これは２つの結晶相が不規則に積層した固溶体状態の薄膜の生成を表している。

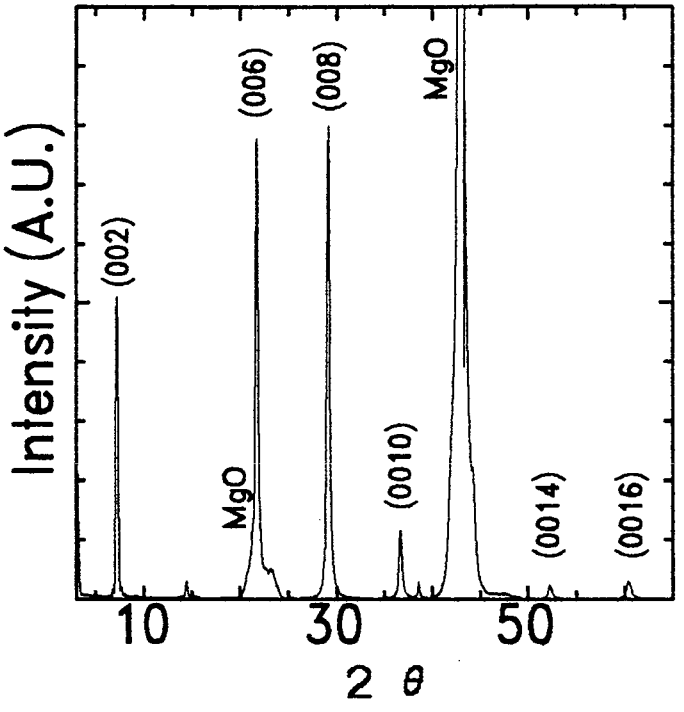


図５－４ Bi2201生成膜のＸ線回折図.

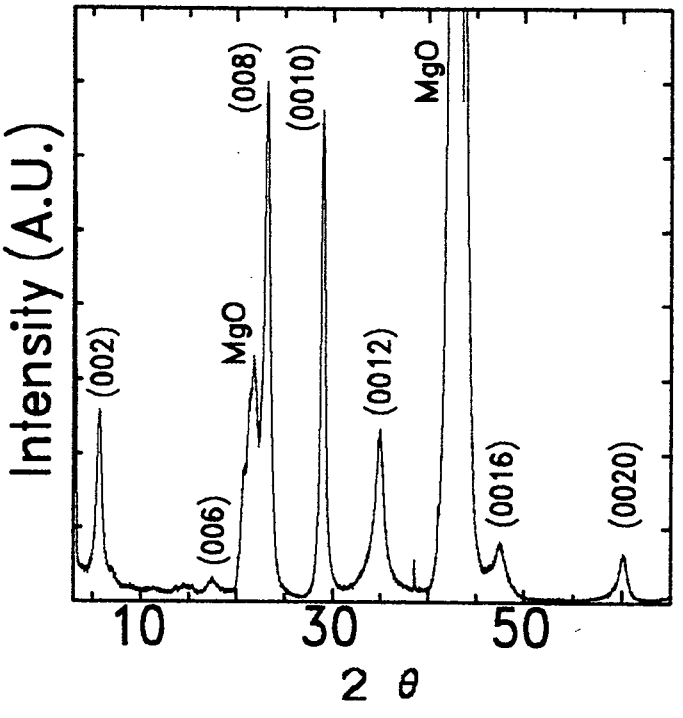


図５－５ Bi2212生成膜のＸ線回折図

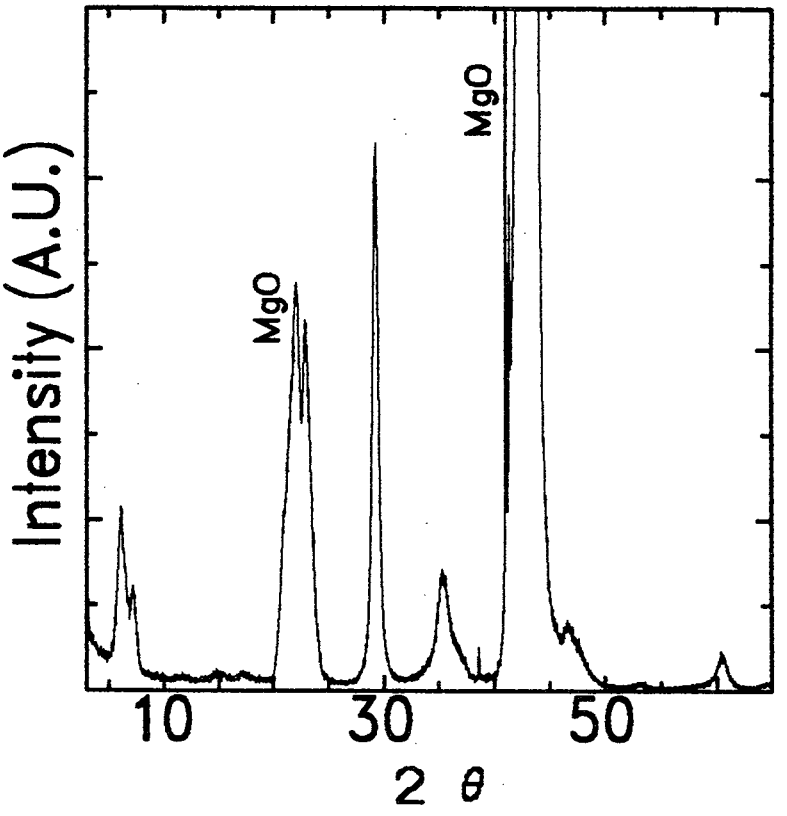


図５－６ Bi2212と Bi2201の固溶体が生成した膜のＸ線回折図

固溶状態薄膜の解析

固溶体状態については次のように解析を行う。格子定数が互いに似通っている２つの結晶相 A,Bについて、それぞれの格子定数をd_A、d_Bとする。今、A相とB相の成分比が p:(1-p)でありそれが不規則に積層しているとすると、そのときのＸ線回折強度I(θ,p)は

$$I(\theta,p)=|F(\theta)|^2\cdot 2p(1-p)\{1-\cos[k(d_B-d_A)]\}/Deno, \qquad (5\text{-}2)$$

$$Deno=1+p^2+(1-p)^2+2p(1-p)\cos[k(d_A-d_B)]-2p\cdot\cos(k\cdot d_A)-2(1-p)\cos(k\cdot d_B)$$

$$k=4\pi\cdot\sin\theta/\lambda$$

で表される[1,2]。ここでλはＸ線の波長、θはBragg角、kは散乱ベクトル、F(θ)は構造因子である。構造因子は結晶を構成している原子の散乱因子に依存する。すなわち複数の元素から構成されている結晶では原子番号の大きな原子からの寄与が大きい。Bi系酸化物超伝導体においてはBi(Z=83), Sr(Z=38), Cu(Z=29), Ca

(Z=20)であることから分かるように Biと Srの寄与が大きい。しかもｃ軸配向した膜で考えると Bi系は $Bi_2Sr_2O_x$のブロックと$Ca_{n-1}Cu_nO_y$のブロックの積層から成り立っており、$Bi_2Sr_2O_x$のサブユニットはｃ軸長の半分の長さで繰り返されていると考えられる。(5-2)式を利用してBi2201とBi2212の固溶状態を解析するためには

d_A=1.219nm (Bi2201),　　d_B=1.535nm (Bi2212)

を用いれば良い。Ｘ線のターゲットはCuを使用しているのでkα線の値よりλ=0.15405nmとした。Bi2212中にBi2201が固溶していると仮定して固溶比 pを0.1から0.9まで変化させたときのＸ線散乱ピークの角度変化について計算した結果を図５－７に示す。固溶比に応じてピーク強度と位置が変化していく様子がわかる。さらに固溶比と(002)ピークの位置の関係をBi2212-Bi2201系、Bi2212-Bi2223系について求めた結果を図５－８に示す。(002)の長周期ピークの2θ角度から固溶比を求められる。図５－６の場合を解析すると

Bi2212 : Bi2201 = 0.7 : 0.3

と求められる。

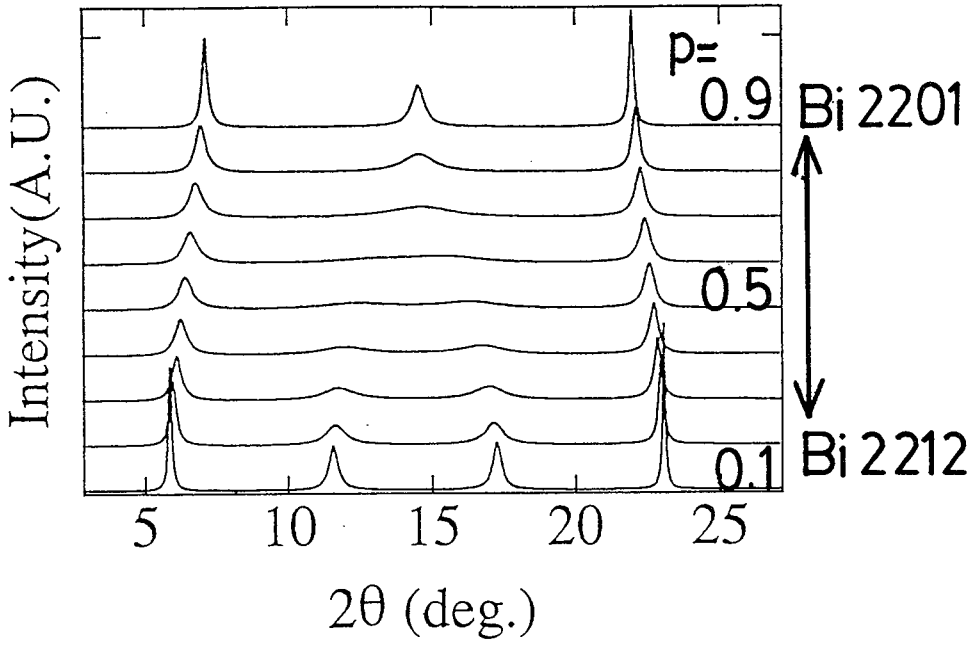


図５－７ Bi2212と Bi2201の固溶系における、固溶比ｐに対するＸ線回折ピークの変化.

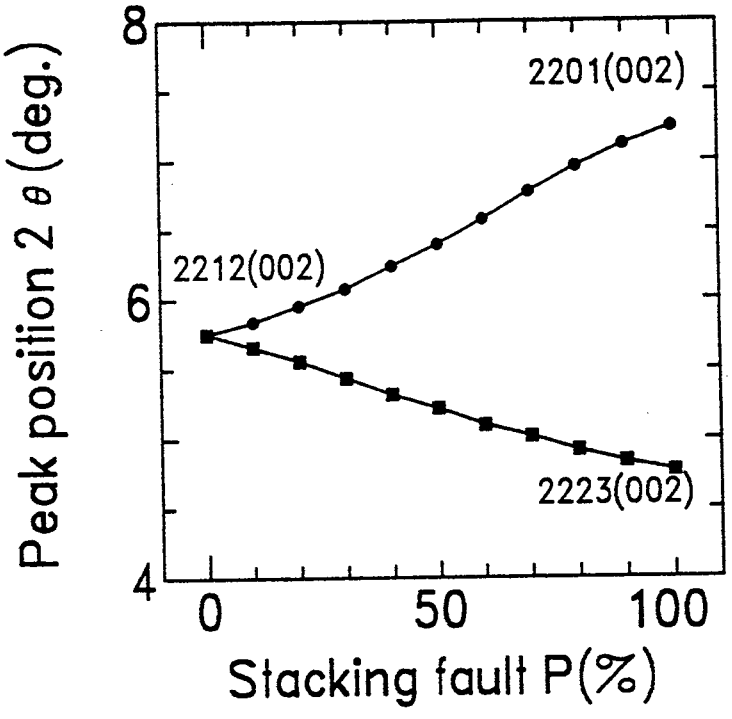


図５－８ Bi2212-Bi2201系およびBi2212-Bi2223系の固溶系における固溶比ｐに対する長周期ピーク位置の変化.

RHEEDパターンの解析

共蒸着法による成膜中にRHEED反射スポットの輝度の時間変化を調べたが、１ユニットの成膜時間に対応するような周期的変化は見られなかった。本研究の成膜速度が 0.17～0.27nm/minであり、他の報告に比べて一桁以上ゆっくりとしている。そのために単一核成長様式により近い薄膜生成が成立し、RHEED強度が変化しなかったものと考えられる。

薄膜の成長終了直後の RHEEDパターンを図５－９に示す。いずれの RHEEDパターンのストリークもMgO基板単体のストリークよりも鋭く、Bi系薄膜の結晶表面が平坦かつ結晶性の良い大きなドメインを形成していることが分かる。MgO基板の<100>方向から電子線を入射した場合を (a)に示す。ストリークの先端が２つに分裂していることから、互いに直交する２つの結晶方位の BSCCO膜が基板上に存在することがわかる。MgO基板の <110>方向から電子線を入射した場合を (b)に示す。この場合には基本周期のストリークの間に数本の超周期ストリークが現れており、これは BSCCO結晶のｂ軸方向の変調構造に因るものである。すなわち本研究で生

成した BSCCO膜と MgO基板のエピタキシャル方向は BSCCO(100)//MgO(110)および BSCCO(010)//MgO(110)の関係になっている。

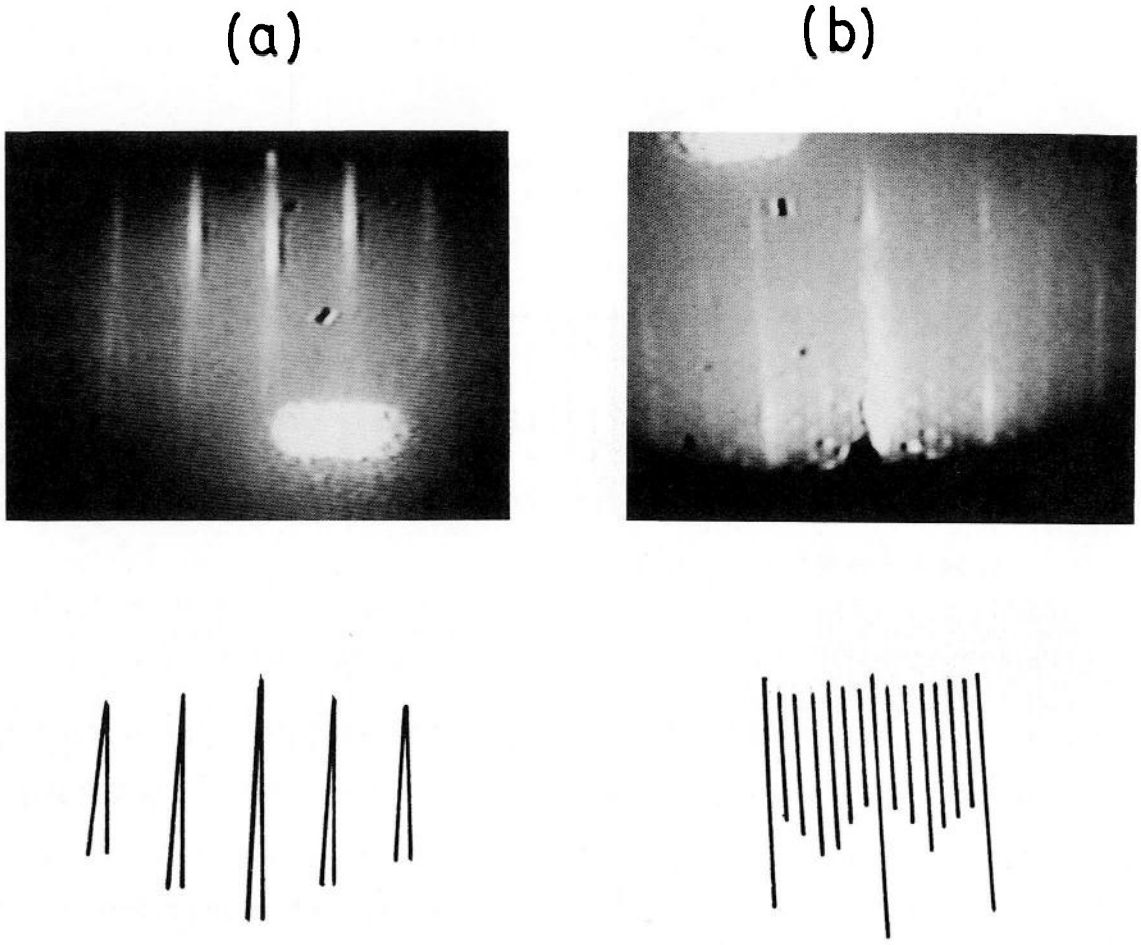


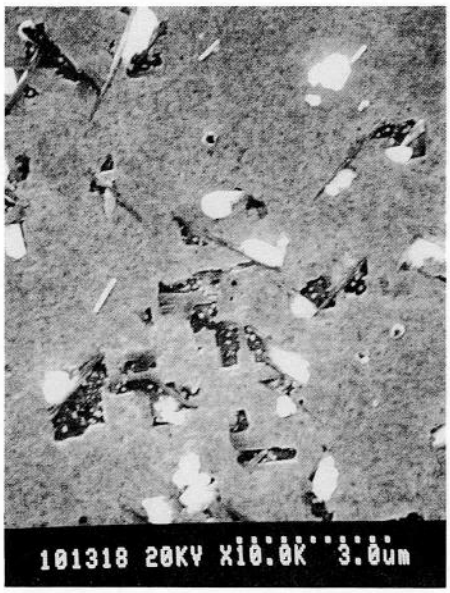
図５－９ 薄膜作成直後のRHEEDパターン.

(a) MgO<100>　(b) MgO<110>

電子顕微鏡による表面観察結果

生成膜表面を電子顕微鏡で観察した結果を図５－１０に示す。表面のモフォロジー（morphorogy）と生成膜の結晶構造の間に特別な関係は得られていない。(a)には厚さが約 40nmの Bi2212薄膜の像を示してある。平坦な表面に粒状の析出物が多数現れている。これは組成ずれによって生じた CuOやその他の異相生成物と考えられる。薄膜中に数カ所の欠損部分が現れているが、いずれも四角形に近い形状をしており、成長様式との関連が現れている。

(b)には厚さが約 20nmの Bi2201薄膜の平坦性が非常に良い部分の像を示す。大きく突出した部分を中心に四角状の成長モフォロジーが観察できる。本研究で成膜を行った Bi系酸化物超伝導薄膜が２次元島状成長を行っていることが分かる。



(a)

(b)

図５－１０ 生成膜の表面モフォロジー

5-3. Bi系酸化物超伝導相の生成領域図

Bi系酸化物超伝導体には $CaCuO_y$ブロックの積層数に応じて複数の結晶相があり、結晶構造の複雑さに応じてそれぞれの生成環境は異なる。特に Bi2201の生成の容易さに比べて、Bi2212や Bi2223は固相反応によるバルク作成においても数100時間のアニールを必要とするほどに単一相の生成が困難である。環境や仕込み組成による生成物質の構造の変化は相図にして表すことができ、バルク結晶については多くの研究がなされている[3-5]。薄膜結晶の作成においても同様に相図を描くことによって良質な結晶を作成する条件を探ることが可能になる。注意しなければならないのはバルク結晶の作成は準平衡な反応過程と呼べるのに対して、薄膜結晶の作成は明らかに非平衡反応系だということである。従って薄膜作成における相図には成膜速度というもう一つのパラメータが入ることになり、バルクとは異なった相図を示すことを考慮しておく必要がある。

本研究では生成膜の平均原子組成が Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2になるように調節しながら様々な環境で成膜を行い、生成膜の結晶構造を調べた。その結果を図５－１１に示す。図中で●はBi2201の単相あるいはBi2201とBi2212の固溶体を示し、○はBi2212の単相かあるいはBi2201とBi2212の両方の構造が生成した混晶体膜を表す。×の膜ではBi原子の再蒸発のために組成が Bi2212に合わせられず、Bi系超伝導構造が現れなかった。基板温度に関して生成領域を見ると、低温側にBi2201の生成領域があり、高温側にBi2212の生成領域が存在する。温度の境界は約760℃であり、この温度周辺では特にBi2201とBi2212の固溶体が出現している。あるいは Bi2212と Bi2201の両方の相がそれぞれ独立に現れているものもあった。一方でオゾンガス圧力に関しては、ガス圧力を一桁以上にわたって大きく変化させて作成したにも関わらず生成する結晶構造の変化はあまり見られず、2×10^{-6}Torrのオゾンガス圧力においてもBi2212が生成している。これはオゾンガスを用いたことによって安定境界線が高温低圧側に大きく移動し、Bi系超伝導結晶相の安定領域が拡大した結果であると考えられる。

Idemotoらは常圧下での組成と温度に関する Bi2212バルクの生成相図を報告している[6]。焼結温度の上昇とともに、組成相図上での Bi2212相の生成領域が広

がっていくことが示されている。同時に Bi2212が生成する温度領域においても、組成がずれた場合の生成物には Bi2201や CuOが挙げられており、本研究で得られた相図との相関が見られる。

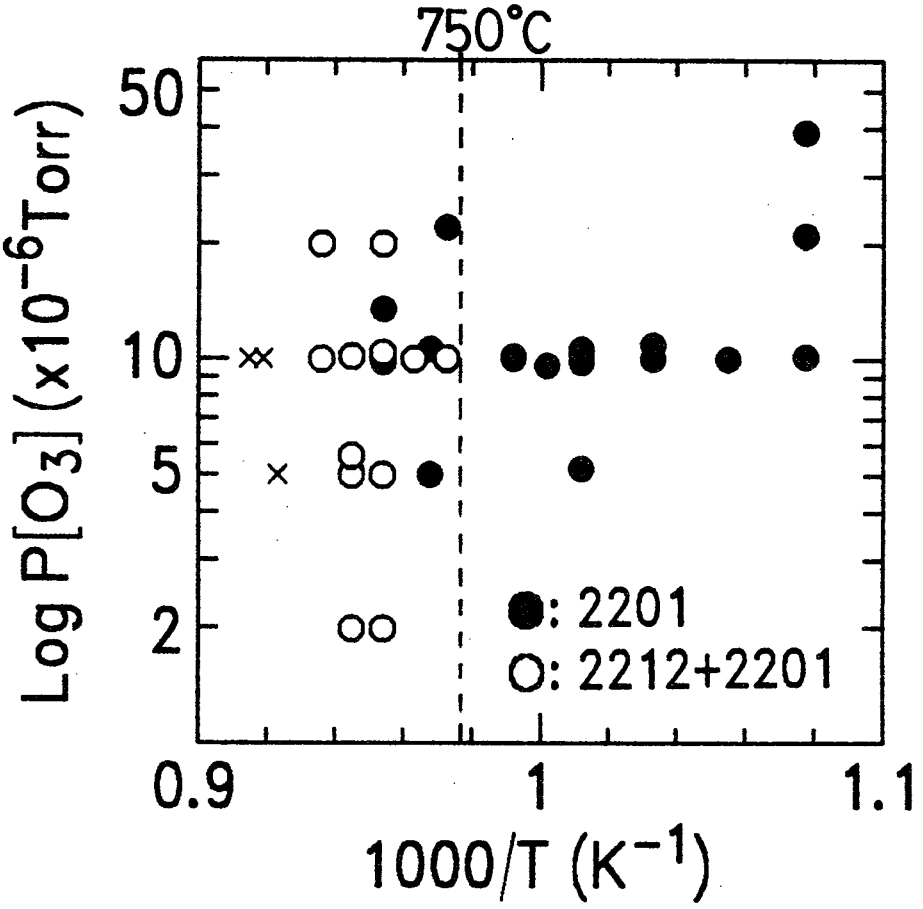


図５－１１ 基板温度のオゾンガス圧力に対するBi系薄膜の生成相図

5-4. 電気抵抗特性

Bi2212のバルク単結晶および多結晶においては、超伝導転移温度（ゼロ抵抗）が80Kを越えるものが容易に得られている。一方で薄膜結晶においてはバルク結晶と同レベルの超伝導転移を得ることは困難であると言われている。その原因としてキャリアの過不足の問題、ドメイン間の電気的結合の弱さなどが指摘されている。そこで本研究で作成した薄膜について電気抵抗の温度依存性を測定し、考察を行った。

図５－１２(a)(b)(c)には生成した薄膜のＸ線回折図における長周期ピークと、その薄膜の電気抵抗の温度依存性を示す。

サンプル(a)ではシャープな Bi2201相のピークと Bi2212-Bi2201固溶相の小さなピークが現れている。2θの低角部には矢印で示すようにラウエ振動が現れており、薄膜の結晶性は良い。この薄膜では 90K付近から超伝導転移が始まり（$T_c$on set）、45K付近でゼロ抵抗（$T_c$zero）が得られている。極低温付近でわずかに抵抗が現れており、これはBi2201の半導体的性質の現れと考えられる。

サンプル(b)では Bi2212と Bi2201の２つのピークが鋭く現れている。電気抵抗は 110K付近と 70K付近で超伝導転移を示している。完全なゼロ抵抗は極低温まで得られていない。110K付近の超伝導転移は Bi2223が薄膜中に含まれていることを表している。

サンプル(c)は Bi2212の単一相と言えるＸ線回折図である。わずかに Bi2201相が含まれているためにピーク形状は非対称になっている。105K付近から超伝導転移が始まっており、やはりBi2223相が薄膜中に生成していることがわかる。しかしゼロ抵抗が得られる温度ははるかに低く、超伝導転移幅が最も広い。

いずれの薄膜も常伝導部分においては電気抵抗と温度の関係が直線的に得られている。

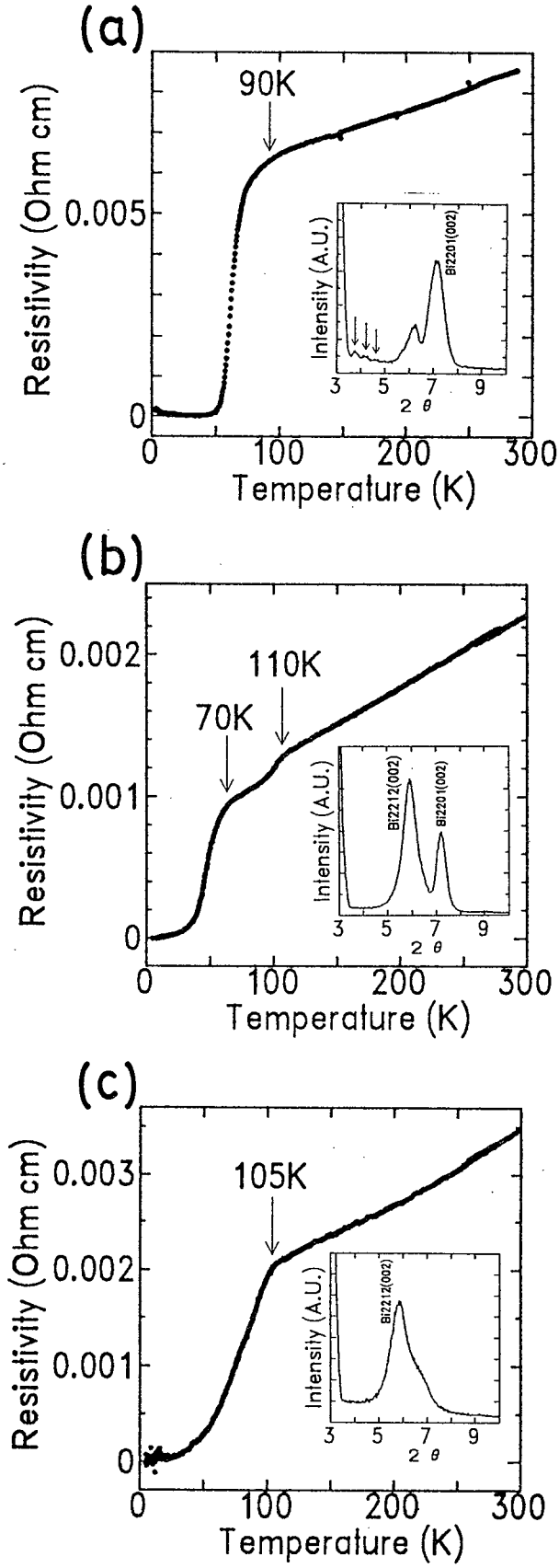


図５－１２　電気抵抗の温度依存性．内挿図はＸ線回折パターンの長周期部分．

Bi2201相の生成と超伝導転移幅について考察する。 (a)図のサンプルでは Bi2212相と Bi2201相の固溶体が生成しており、それぞれの固溶比を解析すると Bi2212 : Bi2201 = 0.6 : 0.4 と求められる。 また(b)図の膜では Bi2212と Bi2201のそれぞれの構造が分離して生成している。これらの超伝導転移に比べて、(c)図のサンプルはほとんど Bi2212の単一相であるにも関わらず最も超伝導転移幅が広い。これは基板上の Bi2212ドメインの結合が弱いために、高い温度から超伝導転移を示しているものの、極低温までゼロ抵抗が得られていないと考えられる。酸素成分の不均質は不明であるが、生成膜構造のオゾンガス圧力依存性が見られないことから、影響は少ないと考えられる。

Bi2201相は相図上でも生成領域が広く、X線回折ピークが鋭いことから考えると、Bi2212よりも結晶が安定である。従って、Bi2201がバッファ層として基板表面に形成されるか、あるいはBi2212/Bi2201の固溶体が薄膜中に形成されることで、Bi2212の結晶性を向上させている可能性が考えられる。

Raffyらのグループは Bi2212と Bi2201の交互積層による超格子の作成を行い、Bi2212の単一相薄膜の超伝導転移温度 Tc=80Kを上回る Tc=94Kの超伝導転移を得たことを報告し[7]、その機構について Bi2201から Bi2212へのキャリア供給によってる超伝導転移温度が上昇したというモデルを提案している。一方、本研究で生成した膜では超格子を形成していないにも関わらず Bi2201-Bi2212固溶体を生成したような薄膜で超伝導転移が鋭く現れているのは、超格子と同様の効果が薄膜内で生じていることが考えられる。さらに(b)図のサンプルのような場合にはキャリア供給という考え方は適用し難いが、Bi2201によってBi2212の結晶性が向上することで、キャリア数が最適化されるというモデルが考えられる。

5-5. 結言

同時スパッタ成膜法によって Bi2201および Bi2212の薄膜を作成した。本研究の成膜速度はこれまでに報告された酸化物超伝導薄膜の気相成長の中で最も遅い速度であり、このような低速でも組成を一致させることで Bi系の薄膜が生成することが示された。RHEED振動が観測されなかったことや、電子顕微鏡による表面モ

フォロジーの観察結果を合わせて考えると、２次元島状成長が発生していることが推測できる。X線回折においては Bi2201相、Bi2212相、さらにはそれらの固溶体の生成を解析した。成膜温度およびオゾンガス圧力による Bi系の生成相図を作成した。オゾンの強力な酸化力によって、酸化ガス圧力による生成構造の変化は見られなかった。一方で成膜温度によって生成膜の結晶構造は顕著な変化を示した。750℃以上の高温で生成した膜においてのみBi2212相が現れた。またBi2223相がわずかに含まれていることも分かった。

Bi2212の単相膜よりも、Bi2212とBi2201の両方が生成している膜の方が超伝導転移は良好であった。これは Bi2201からのキャリア供給されたモデル、あるいはBi2212の結晶性の向上によるキャリアの最適化効果が考えられる。

参考文献

[1]L.Ranno, D.Martinez-Garcia, J.Perriere, and P.Barboux, Phys.Rev.B48, 13945(1993).

[2]S.Hendricks and E.Teller, J.Chem.Phys.10, 147(1942).

[3]Y.Ikeda, H.Ito, S.shimomura, Y.Oue, K.Inaba, Z.Hiroi, and M.Takano, Physica C 159, 93(1989).

[4]R.S.Roth, C.J.Rawn, B.P.Burton, and F.Beech, J.Res.Natl.Inst.Stand. Technol. 95, 291(1990).

[5]R.Muller, Th.Schweizer, P.Bohac, R.O.Suzuki, and L.J.Gauckler, Physica C 203, 299(1992).

[6]Y.Idemoto, S.Kobayashi, and K.Fueki, Physica C229, 47(1994).

[7]Z.Z.Li, H.Rifi, A.Vaures, S.Megtert, and H.Raffy, Phys.Rev.Lett. 72, 4033(1994).

第６章 逐次スパッタ成膜法による成膜

6-1. 逐次スパッタ成膜装置の構築

酸化物超伝導体は各金属元素の酸化物が２次元的に積層した構造をしているので、自然が作成した超格子と考えられる。薄膜作成において、この積層順序に従って適切な原子数を供給して結晶を作成する方法を逐次成膜法という。

装置構成

装置の概略図を図６－１に示す。テーブル上に Bi, SrO, Cu, Caのターゲットを据え付けた。このテーブルはコンピュータ制御によって回転、停止を行う。１台のイオンガンから生成するイオンビームで各ターゲットのスパッタを行った。ヒーターや基板ホルダー、真空排気装置は同時スパッタ成膜装置と同じである。

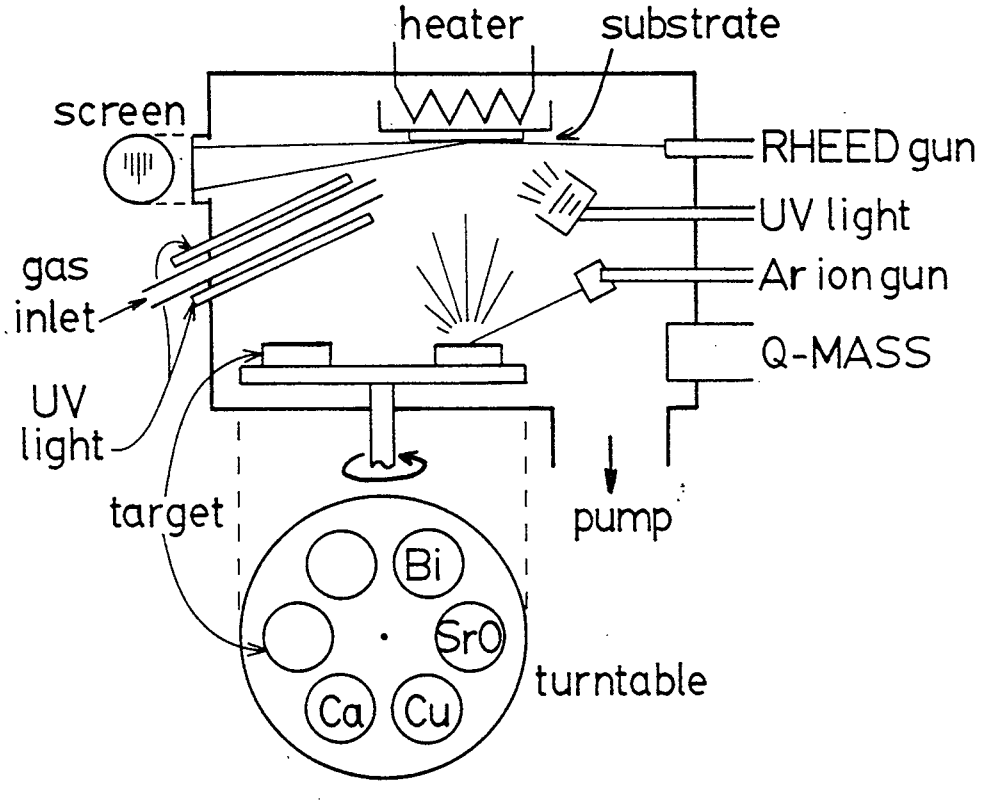


図６－１ 逐次スパッタ成膜装置の概略図.

SrOターゲットの作成

この逐次スパッタ成膜では Sr金属のターゲットの代わりに SrOのターゲットを

用いている。この SrOターゲットは$SrCO_3$の粉末から作成した。まず$SrCO_3$を水素ガス中、800～900℃で仮焼して脱炭酸を行い、さらに1300℃で還元した。この粉末をφ20のペレット状に圧縮成形する。これをゴムチューブに真空封入したものをcold isostatic press（CIP）装置内に入れて2000kgf/cm²で加圧して焼結密度を上げた。その後に再び水素ガス中、1300℃で焼結を行って作成した。通常、金属状態と酸化物状態ではスパッタ速度が異なると言われているが、Srについて調べたところでは際立った変化は認められなかった。

6-2. Bi2201の作成

Bi系の基本構造であるBi2201の作成を行った。

<u>作成条件</u>

基板には$SrTiO_3$(100)を使用した。基板温度は 700℃に設定した。酸化ガスは10mol%の希薄オゾンを使用し、圧力は 1～9x10^{-5}Torrとした。各ターゲットのスパッタ時間は生成膜の組成をICP分析することで最適化した。

Bi→Sr→Cu→Sr→Bi

を１ユニットとして成膜を行った。

生成膜のＸ線回折およびICP分析による組成の解析によって、各元素のスパッタ時間の最適化を行った。酸化ガス圧力による結晶性の変化についても同様にして調べた。通常の逐次成膜では堆積元素の変化に応じたRHEEDの振動が現れることが報告されている。本研究では低速成膜におけるRHEEDの振動および回折パターンの変化の様子を観察し、成膜速度が表面構造に与える影響を考察した。

スパッタ時間の決定

ICP分析による組成分析の結果、各ターゲットの最適スパッタ時間は Bi=68sec, Sr=180sec, Cu=23secと決定した。

各ターゲットのスパッタ時間が生成膜の結晶性に及ぼす影響を図６－２に示す。最適スパッタ時間の場合を(a)に示し、(b)にはBi=78sec, Sr=190secと増加させた場合、(c)にはBi=58sec, Sr=167secと減少させた場合を示す。最適スパッタ時間からずれた膜ではピークの半値幅が増えており、結晶性が悪くなっていることが分かる。ICP分析で最適スパッタ時間の薄膜の組成を調べたところ、Bi:Sr:Cu = 1.99:3.25:1.00であった。Srが若干多いのは基板からの寄与と考えられる。

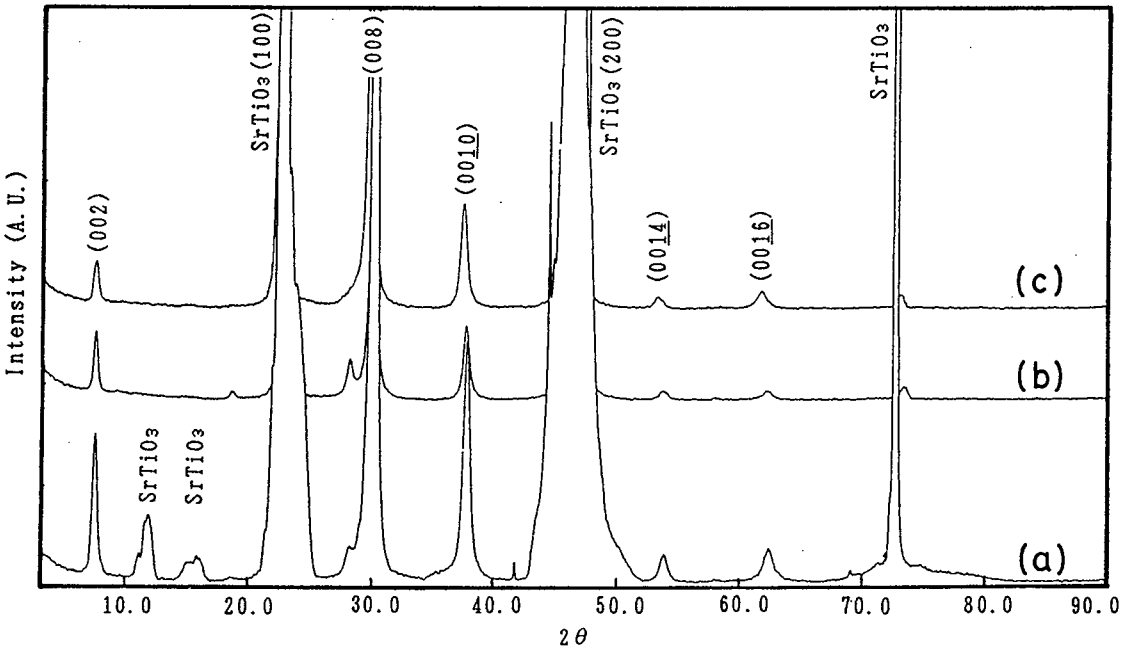


図６－２ 各元素のスパッタ時間を変化させたときのＸ線回折図.

(a)最適スパッタ時間、Bi=68sec, Sr=180sec, Cu=23sec、

(b)Bi,Sr過剰、Bi=78sec, Sr=190sec, Cu=23sec、

(c)Bi,Sr不足、Bi=58sec, Sr=167sec, Cu=23sec.

生成膜の結晶構造の酸化ガス圧力依存性

10mol%希薄オゾンのガス圧力に対する生成膜の結晶構造の変化を調べた。酸化ガス圧力は $1x10^{-5}$, $5x10^{-5}$, $9x10^{-5}$Torrに設定した。図６－３に結果を示す。酸化ガスが $5x10^{-5}$Torrのときに最も結晶性が良く、酸化ガス圧力がこれよりも多い場合、少ない場合いずれも結晶性は悪くなっている。酸化ガス圧力に対して敏感に結晶性が変化した原因として、希薄オゾンを使用したことそして逐次成膜という条件で作成したことが考えられる。

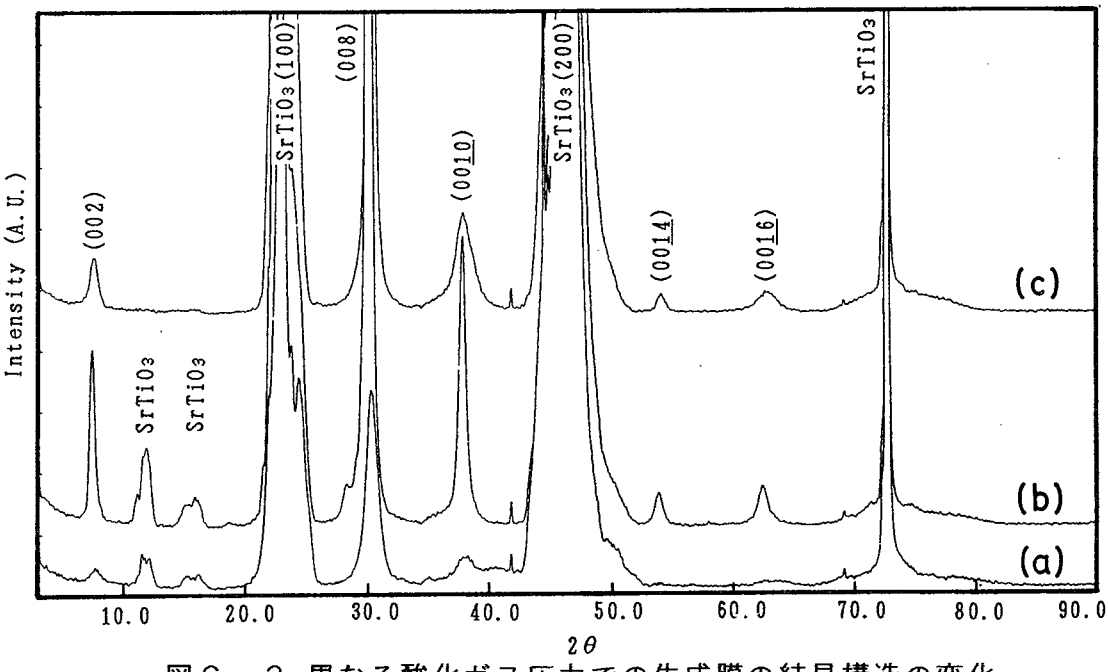


図６－３ 異なる酸化ガス圧力での生成膜の結晶構造の変化.

酸化ガス: 10mol%オゾン (a)$1.0x10^{-5}$Torr、

(b)$5.0x10^{-5}$Torr、 (c)$9.0x10^{-5}$Torr.

結晶構造の膜厚依存性

30ユニットおよび 120ユニットの成膜を行った膜のＸ線回折結果を図６－４に示す。30ユニットの薄膜は成膜後に成膜環境のままで１時間のアニールを行っている。30ユニットの薄膜に比べて 120ユニットの薄膜では回折ピークの半値幅は非常に鋭く、基板のそれと同程度のものが得られている。いずれにも異相のピークが生成しており、これは$SrBi_2O_4$に対応する。共蒸着では現れなかったこのような異相が生成している原因には低速の逐次蒸着という特殊な環境が原因であると考えられる。すなわち積層順にBi,Srと堆積した段階で部分反応が生じて$SrBi_2O_4$

が生成したと考えられる。ユニット数の少ない膜における $SrBi_2O_4$のピークが相対的に大きいことから、成膜初期状態にこのような異相が生成しているモデルが考えられる。

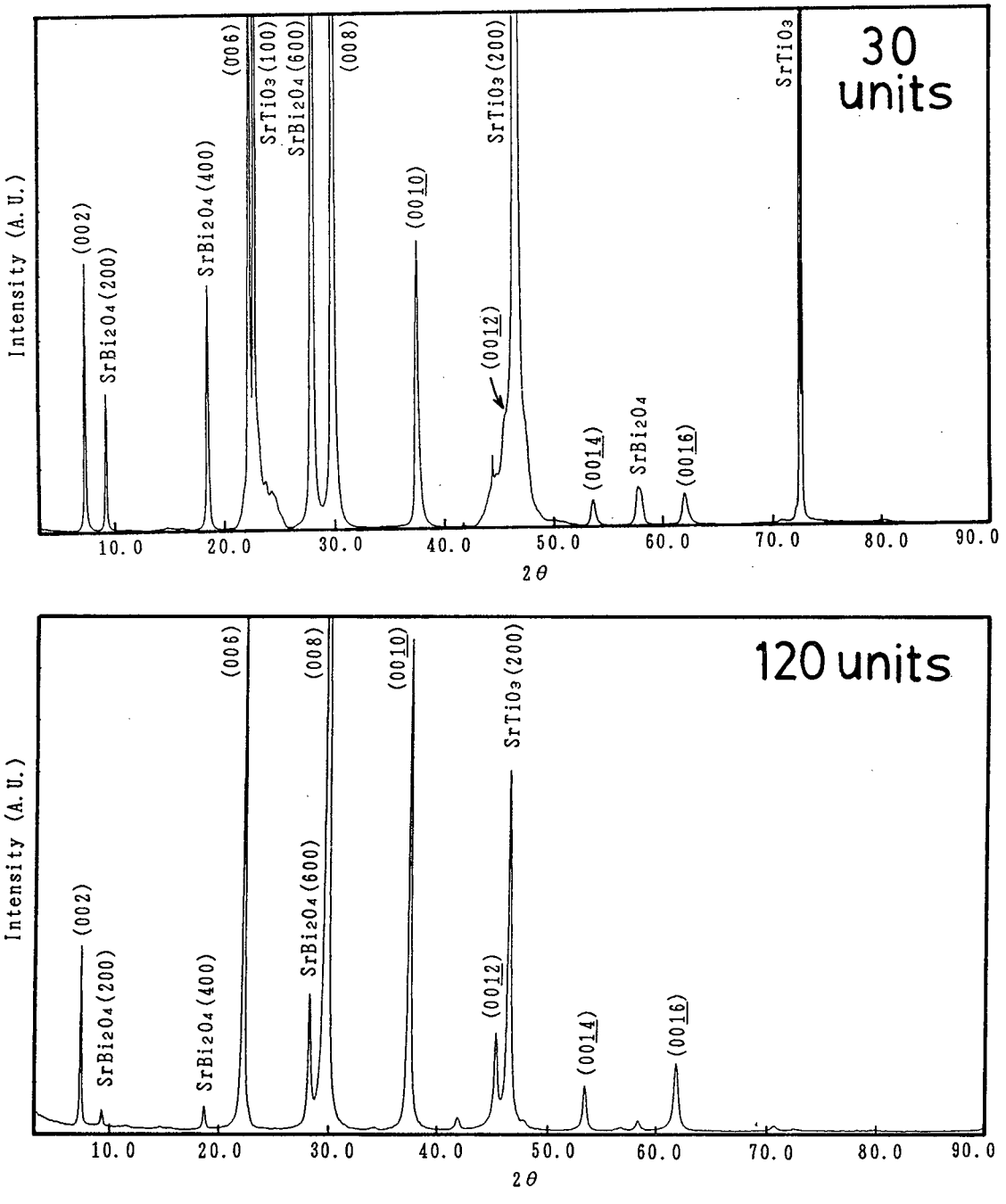


図６－４　30ユニットおよび 120ユニットの生成膜のＸ線回折図

RHEEDの解析

RHEED回折パターンの反射スポットに光検出器をセットし、輝度の時間変化を調べた結果を図６－５に示す。各成膜ユニットを周期として反射スポットの輝度が変化していることが分かる。Biの蒸着時に最も輝度が落ちており、最表面のBi原子層が不安定であることを示している。このようなRHEED振動が得られるのは非常に稀であった。

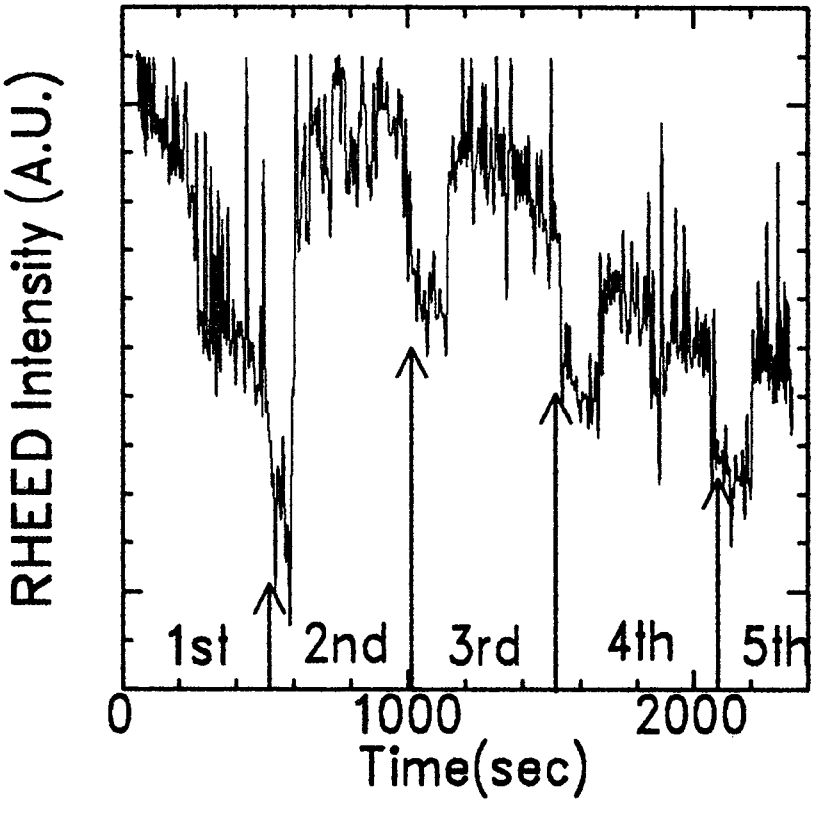


図６－５ RHEEDの反射スポットの振動

図６－６には RHEEDパターンが長期的な変化を示す。(a)は$SrTiO_3$基板、(b)は２ユニット目の最初の Biを堆積後、(c)は４ユニットを堆積した直後、そして(d)は１０ユニットの堆積後である。(b)図では３次元成長を示すスポットパターンが現れている。(c)図では円弧状のラインが現れており、結晶の配向が乱れている様子がわかる。そして１０ユニット堆積後に再びストリークが回復し、結晶表面の平坦性が現れた。ストリークの先端は分裂しており、$SrTiO_3$(100)基板上のBSCCO膜が２つの直交する方位で成長することがわかる。

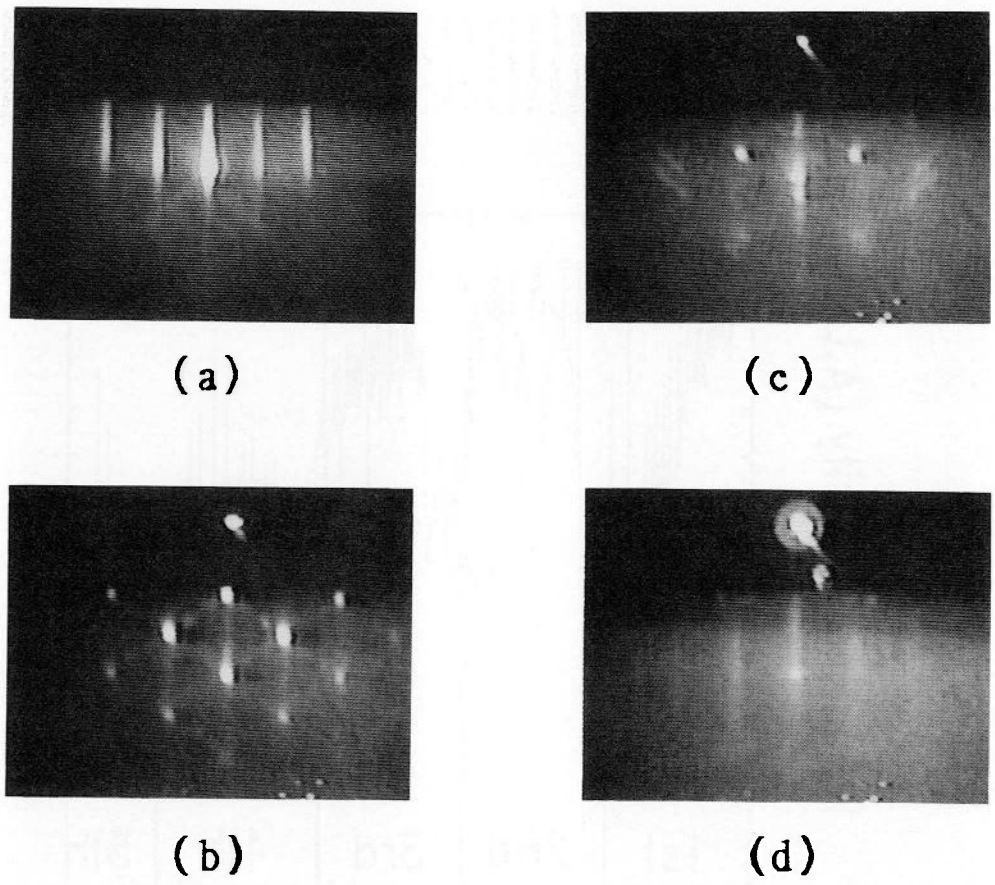


図６－４ 成膜初期過程におけるRHEEDパターンの変化

(a) $SrTiO_3$基板、　(b) 2ユニット目のBi堆積後

(c) 4ユニット堆積後、　(d) 10ユニット堆積後

6-3. Bi2212の作成

逐次蒸着によるBi2212の薄膜作成を行った。SrとCuのスパッタ時間はBi2201の作成と同じ時間（Sr=180sec, Cu=23sec）に設定し、Biおよび Caはそれぞれ35～560secと120～270secで変化させた。

Bi→Sr→Cu→Ca→Cu→Sr→Bi

の順序でスパッタを行い、これを１ユニットとした。従って１ユニットの成膜時間は 600～1800secである。

作成条件

基板には$SrTiO_3$(100)を使用し、基板温度は 780℃に設定した。酸化ガスは 90 mol%以上の高濃度オゾンを使用し、酸化ガス圧力は $5x10^{-5}$Torrとした。

これまでに報告されているBi2212薄膜の逐次成膜における成膜速度は 0.025-0.042nm/secであり[1-3]、Bi2212の１ユニット当たり１分以内と考えられる。これに対して本研究では 0.0008-0.0025nm/sec（0.048-0.15nm/min）と一桁以上ゆっくりとした速度で成膜を行っている。これらを比較して逐次成膜における成膜速度の問題を考察する。

生成膜のＸ線回折図を図６－５に示す。Bi2212が生成せずに、その代わりにBi2201と異相の$SrBi_2O_4$が生成している。ここにおいてもBiとSrの部分反応が生じている。生成膜の組成を Bi2212に合わせることを試みたが、Biの原子数が常に不足することが分かった。そこでBi原子数の最適化の問題について考察する。

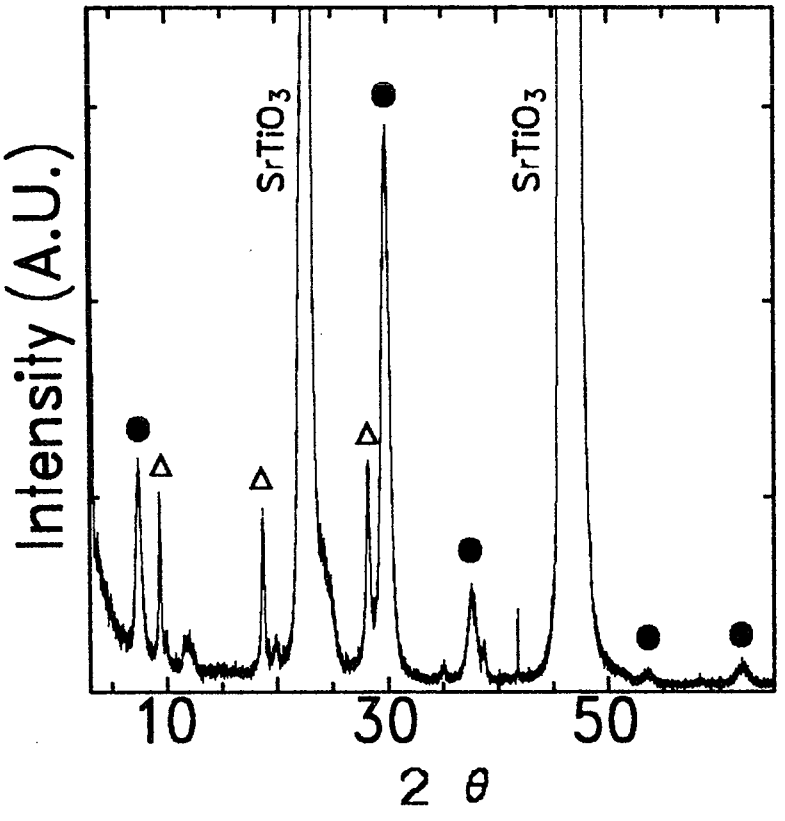


図６－５ Bi2212の成膜を試みた成膜結果のＸ線回折図

●: Bi2201、 △:$SrBi_2O_4$

Bi原子数の解析

逐次成膜においては各原子層の成膜時に適切な数の原子が供給される必要がある。適切な原子数とは、エピタキシャル成膜を行っている基板上に完全な結晶が形成されたときの１層当たりの原子数である。

Bi系酸化物超伝導体について解析する。ｃ軸配向した薄膜が生成するときに、ａｂ面内に存在する原子数を考える。Bi系では各原子層内に存在する金属原子の数は同じであり、それぞれの原子層内で原子１個当たりが占有する面積は近似的に $s=(0.382\times0.382nm^2)$と表される。基板の面積 $S=(10\times10mm^2)$を原子１個あたりの占有面積で割ることで、１原子層に存在する金属原子の総数 nが求められる。

$$n = S / s = (10\times10mm^2) / (0.382\times0.382nm^2)$$

$$= 6.86 \times 10^{14} \qquad (6\text{-}1)$$

つまり逐次成膜においては各原子層あたり、6.86×10^{14}個の金属原子が供給される必要がある。この値と積層ユニットの数を掛けることで理想的な薄膜における原子総数が求められる。本研究で作成した薄膜においては Bi原子の不足が最も顕著であったことから、Bi原子について詳細に検討を行った。Bi2212の作成を試みた逐次成膜による薄膜について、ICP分析によって生成膜中の Bi原子の含有総数 N(real)を求め、理想的な成膜に対する比率 Rを調べた。

$$R = N(real) / N(ideal) \qquad (6\text{-}2)$$

N(real) = ICP分析で求めた Bi原子総数

$N(ideal)= (6.86\times10^{14}) \times 2 \times$ (ユニット数)

N(ideal)式中の 2は、Bi系の薄膜では 1ユニット当たりに Bi-O層が 2回入っていることを意味する。こうして求めた Biの比率 Rを、1層の蒸着時間に対してプロットしたグラフを図６－６に示す。理想的な場合の Bi原子の含有総数比は縦軸の１に当たる。それに対して、実際の薄膜中の含有原子数は最高で 30%に留まっている。このときの Bi蒸着時間は 70secである。さらに１層当たりの Bi蒸着時間を増加してもこの値は飽和しており、時間を増加し過ぎると逆に減少する傾向が見られる。

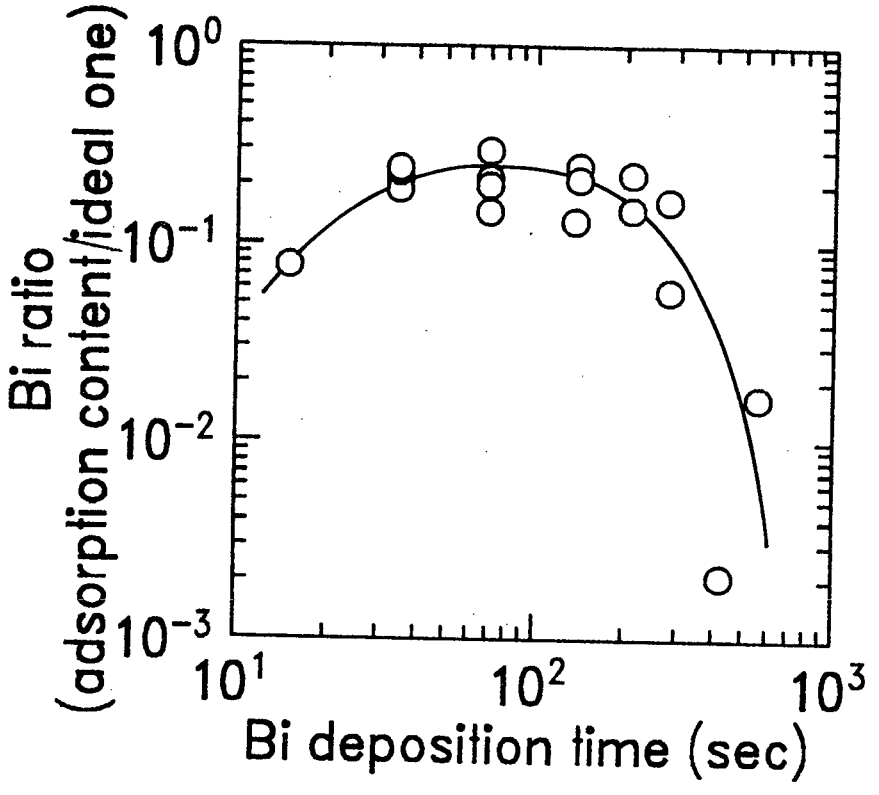


図６－６　１層当たりのBi蒸着時間に対する、生成膜中のBi原子数の理想原子数との比率の関係

6-4. 考察

本来、Bi系酸化物超伝導体はBi-O層からBi-O層までを１ユニットとしており、このユニット単位で電荷中性が保たれている。しかしユニット内部の各原子層自身は電気的に中性状態には無い。つまり逐次蒸着を行っている途中状態では最表面の原子層は不安定な状態にあるので、表面原子が容易に凝縮したり、部分反応が発生することになる。従って、RHEED振動が観測できることは少数例しかなく、通常は表面が荒れて３次元的なモフォロジーに変化した。

$SrBi_2O_4$の形成はBi2201バルク結晶生成のための３元相図上にも示されており[4]、３元素供給が Bi:Sr:Cu=2:2:1からずれた場合または組成不均一の場合の生成物として位置づけられている。この実験の場合の１ユニットセル蒸着時間は数100秒程度であり、これは原子同士の反応時間レベルから考えると非常に長い時間である。従って成膜中の薄膜表面は異相生成反応が発生し易い環境である。それにも関わらず、このような低速逐次蒸着法において Bi2201相が生成することは新しい発見であった。

化合物半導体GaAsにおいては原子層が１層だけ形成されると自動的に成長が停止する機構（self-limiting）があるのに対し、酸化物超伝導体の構成原子においては同様の機構の報告はない。従って酸化物超伝導薄膜を純粋に逐次蒸着過程で成膜するためには過不足の無い厳密な原子数制御が要求される。さらに部分反応によって異相が生成しないように、基板表面への均等な供給と速い成膜速度が要求される。

本研究の逐次蒸着による Bi2201の成膜においてこのような厳密な条件が満足されているとは考えられない。成膜速度の遅さの問題を考えると、いったん成膜された薄膜内部での原子拡散によって Bi2201が再構成された可能性がある。

6-5. 結言

低速の逐次スパッタ成膜による Bi系酸化物超伝導薄膜の作成を行った。

まずBi2201の作成においては、各元素のスパッタ時間および酸化ガス圧力を最適化することでc軸配向膜が生成することが分かった。しかしスパッタ時間のわずかなずれや、酸化ガス圧力の過不足によって結晶性は急激に悪化した。30ユニットの成膜後にアニールを行った膜、および120ユニットの膜においては、異相として$SrBi_2O_4$が生成した。これは成膜中の部分反応あるいは基板との界面に存在した非晶質な堆積膜が結晶化して生じたものと考えられる。RHEED観察においては、反射スポット強度の振動がユニット単位で現れることもあったが、その振動強度は弱かった。それよりはむしろ１ユニットの成膜時間よりも長い時間スケールでの緩やかな回折パターンの変化が現れた。

一方でBi2212の作成においては、BiおよびCaのスパッタ時間を最適化することでBi2212相の生成を目指したが、実際に生成したのは結晶性の悪いBi2201相と異相の$SrBi_2O_4$であった。Bi元素のスパッタ時間に対する生成膜中の含有Bi原子数を調べたところ、理想値の30%以上は達成できていないことが分かった。低速成膜においては基板が長時間高温にさらされることになり、Bi原子が基板から蒸発していく過程が支配的になっていると考えられる。

以上をまとめると、Bi系酸化物超伝導薄膜の低速の逐次成膜では２次元成長は成り立たないと言える。結晶成長の最表面における組成ずれの時間が長いときには、エネルギー的に安定な異相の結晶が容易に生成する。異相の生成を抑制する

ためには低速の逐次成膜は不利であることが明かになった。Bi2201が生成した膜においても、逐次成膜が達成されたと考えるよりはむしろ薄膜内部での原子拡散によってBi2201相が生成したと考える方が妥当である。Bi系を逐次成膜するためには各Bi原子層の堆積時にBi原子の再蒸発を補償する余分なBi原子を供給する必要がある。

参考文献

[1]K.Uchinokura, Y.Nakayama, I.Tsukada, I.Terasaki, and A.Maeda, Proc. Conf. Scienc and Technology of Thin-Film Superconductors, Denver 1990, (Plenum, New York, 1991).

[2]D.G.Schlom, A.F.Marshall, J.T.Sizemore, Z.J.Chen, J.N.Eckstein, I.Bozovic, and K.E.von Dessonneck, J.Crystal Growth 102, 361(1990).

[3]Y.Kasai and S.Sakai, J.Crystal Growth, 115, 758(1991).

[4]D.Sedmidubsky and E.Pollert, Physica C217, 203(1993).

第７章 付着係数の解析

7-1. 付着係数の意義

高品質な薄膜の作成には生成膜の組成を厳密に制御する必要がある。薄膜作成過程においては、基板に入射した全ての原子が結晶構造形成に取り込まれるのではない。付着原子は物理吸着した状態で表面拡散を行う。7-4節で議論するように、表面脱離エネルギーと基板温度の関係から平均滞在時間と表面拡散距離が得られ、その間に表面の安定サイトに到達した原子は結晶に取り込まれるが、そうではない原子は表面から脱離する。これらのパラメータを直接に測定することは困難であるが、これらを反映して現れるパラメータとして付着係数がある。付着係数とは”気体分子が固体表面に衝突し化学吸着される確率”を言う。厳密に付着係数ｓを求める際には、単位面積当たりの入射頻度Ｆ、吸着量σ、吸着分子の平均滞在時間をτとして表される、

$$s = (d\sigma/dt + \sigma/\tau)/F \qquad (7\text{-}1)$$

の各項を測定する。

本研究では単位時間当たりの変化を調べる代わりに、生成膜中の原子数と供給原子数の比を調べ、薄膜形成の全過程を含めた付着係数を考察している。すなわち(7-1)式の分子の第１項は無視し、さらに成膜時間で積分することで得られる

$$s = \int(\sigma/\tau)dt \Big/ \int F\,dt \qquad (7\text{-}1)'$$

という式を解析している。従って、本研究で得られる付着係数ｓは、正しくは”実効的な”付着係数と呼ぶべきである。ただし以下の解析においては付着係数とのみ記してある。

7-2. 入射原子数の計測

実際の成膜での基板と同じ配置に水晶振動子を取り付け、各元素について室温での蒸着速度 R(nm/min)を調べた。この配置条件が異なった場合、原子の飛行距離並びに基板とターゲット間の立体角が異なることになり、成膜して得られた結果と同一に議論することは不可能となる。この測定では酸化ガスは使用していな

い。よって金属膜の形成という条件で行った。この理由は、オゾン雰囲気下での蒸着速度を調べた結果、10^{-5}Torr程度ではその速度に大きな相違は観測されなかったことによる。各ターゲットについて、Ar^{+}イオン電流に対する単位時間当たりの基板への入射原子数が第５章の図５－２に示してある。これに成膜時間を掛けることで、入射原子の総数を求めた。

7-3. 付着原子数の測定

図７－１には Cuと Sr元素について、715～775℃で作製した膜について、入射原子数と生成した薄膜試料の ICP分析で求めた付着原子数の関係を示している。

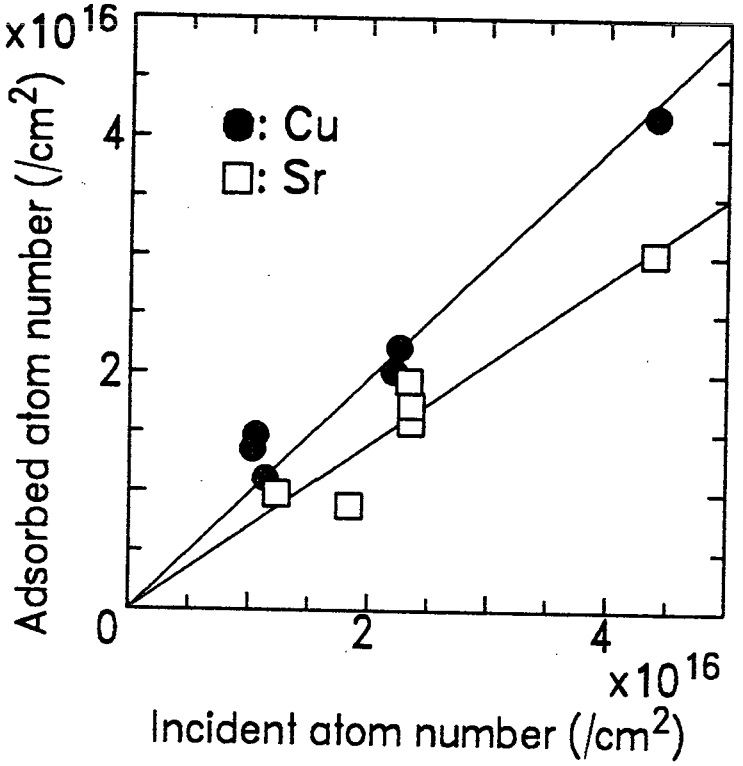


図７－１ Bi系構造が生成した薄膜におけるCuおよびSr原子の入射原子数に対する付着原子数の関係

この直線の傾きから付着係数を求めると、それぞれ Cuが0.97、Srが0.69であった。Cuの付着係数がほぼ 1.0であり、Bi系超伝導酸化物作製時の Cuの付着原子数は入射原子数に一致することを表している。すなわち Cu元素に関しては、単純に成膜時間での入射原子数を付着した総原子数とみなすことができる。EDX分析によって

求めた各温度、各オゾン圧力下で作製された膜の Cuに対する組成比より、他の原子の付着原子数を割り出した。この計算値と別に各元素について ICP分析により直接求めた原子数とを比較すると、よい一致が得られた。

7-4. 付着係数の解析と考察

”実効的な”付着係数は次に示す要因に大きく支配される。①滞在時間τ、②付着原子の拡散係数または拡散距離、③構築されている安定核（結晶）中への吸着原子の取り込み過程等である。基板上に飛来した原子は基板上の安定サイトに捉えられ滞在時間τの間、基板表面を動き回る。その間に基板表面で既に安定化されている結晶構造（核）内に取り込まれた場合、膜形成に関与する。一方、この滞在時間以内に安定核に捉えられなかった原子は再び蒸発してしまう。ここで滞在時間τ[1]は、表面付着原子の脱離エネルギーをW、νを振動数因子、kをボルツマン係数、およびTを基板温度とすると、

$$\tau = \nu^{-1}\exp(W/kT) \qquad (7\text{-}2)$$

と表される。νは本研究の温度範囲では一定とみなせる。脱離エネルギーは飛来してきた原子が基板上の安定サイトとの間に生じる化学結合の強さに依存する。脱離エネルギーが表面状態や温度に対してあまり変化しないときには、滞在時間は基板温度のアレニウス型関数となる。したがって (7-1)'式より、付着係数は成膜温度と密接に関係することが分かる。

一方、脱離エネルギーについて考えると、付着原子が表面拡散過程を通して安定核であるBSCCO構造に捕らえられるか、または結晶化学的により安定な別の構造に捉えられるかによってこの”実効的な”付着係数は大きく影響される。すなわち、この付着係数は生成する結晶構造に大きく依存するパラメータであり、BSCCO結晶よりも生成の容易な異相の上に付着する場合とBSCCO相の上に付着する場合とでは結晶成長モードも変化し、付着係数も異なる可能性があり、一義的な議論は難しくなる。そこでBi系超伝導構造形成に対する付着係数を求めるには、Bi系超伝導構造$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$（n≧1）構造が作成されていることをX線回折で確認し、そのデータと他の構造が作製された場合とを区別して議論しなければならない。実際 Bi2212の組成で元素を供給したにもかかわらず、温度や酸化ガス圧に依存し

て、部分的に Bi2201が生成した膜や少量のCuOが確認された膜も得られた。しかし、本研究の共蒸着過程においては、逐次蒸着過程でよく観測された擬スピネル構造をした$SrBi_2O_4$のような Bi元素を含む異種化合物相は生成しなかった。さらに Bi2201相については Bi2212相と同様の結晶構造[2]であるので、付着係数への影響に大きな差異は無いと考えられる。

上述した考えに基づき、共蒸着過程における Bi系超伝導薄膜作製時の付着係数を求めた。Srと Caの付着係数と成膜温度の逆数の関係をそれぞれ図７－２、７－３に示している。図中にはBi2201のみが生成したもの、（Bi2212＋Bi2201）が生成したもの、そしてアモルファス状の化合物が得られた場合を区別して図示してある。ＥＤＸによる組成分析では各データのばらつきは大きく、これらの図から詳細な特性を見ることは困難である。この原因は Srの場合には基板からの Mgの強い蛍光ピークが現れるために誤差が生じること、Caの場合は、軽元素のため蛍光強度が弱いことに起因している。しかしこれらを統計的にまとめると、測定された温度範囲において温度依存性は少なく、Sr並びに Caの実効的な付着係数はそれぞれ0.69±0.15、0.61±0.12と見積られる。この付着係数の小さな温度依存性は、酸化物の形成過程から次のように推察される。飛来してくる Srまたは Ca原子はオゾンガスとの反応を通して、基板到達直後に最もエネルギー的に安定な SrO(Solid；融点2430℃)とCaO(Solid；融点2850℃)の形で物理吸着、あるいは Sr^{2+}-O^{2-}、Ca^{2+}-O^{2-}の形で化学吸着されると考えられる。これらの酸素と金属との結合物では脱離エネルギーWが充分に大きいので、成膜温度領域での温度依存性が小さくなると考えられる。さらにこれらの原子到達以後の拡散過程並びに安定核との合体過程において、共蒸着法では他の元素との化合物生成が連鎖的に行われるので、相図上でどの反応過程を通って結晶構造を構築するかはこの実験では判断できない。しかし上述した基板上での初期の吸着過程を経なければ、直ちに再蒸発してしまうと考えられる。これらの考察はBSCCO系の薄膜生成過程についての基本的な知見を与えるものと見られる。

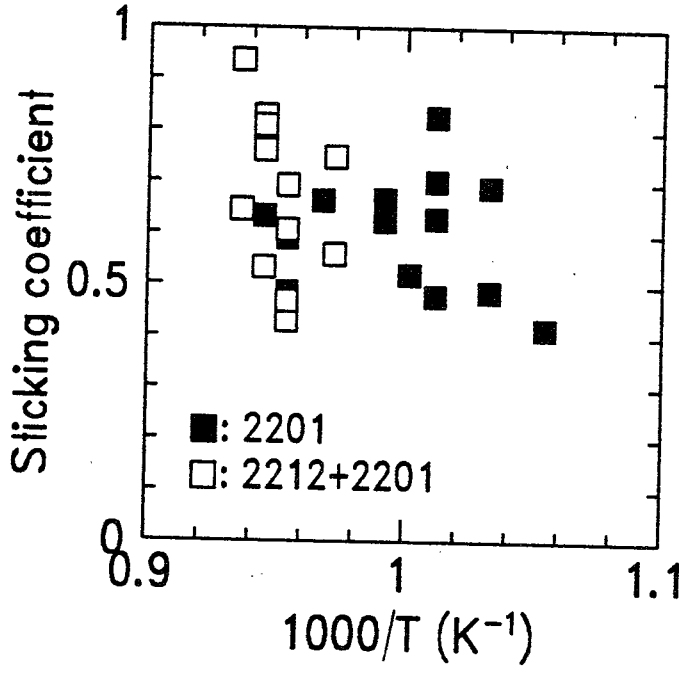


図７－２ Srの付着係数の温度依存性

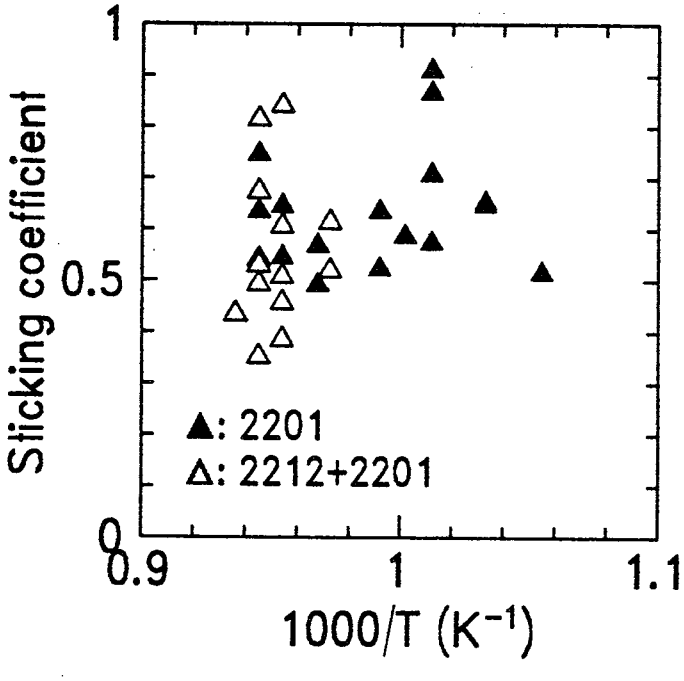


図７－３ Caの付着係数の温度依存性

次にBiの付着係数の温度依存性について図７－４に示す。BiはEDX組成分析においても蛍光強度が強く、データの再現性は良い。図中にはSr，Caと同様、膜中に生成した結晶構造別に分類して、図示してある。Biの付着係数は他の元素と異なる温度依存性を示しており、730℃までは一定であるのに対して、730℃より高温になると急激に小さくなっている。これは以下のような酸化物生成との関連で説明できる。

Bi原子についてもSr，Caと同様に基板到達後直ちに酸化過程が生じ,酸化物を生成すると考えられる。しかしその酸化物 Bi_nO_m（m≦4，n≦6）の温度特性はSrOやCaOと大きく異なる。金属Biは融点が271℃であり、1000Kでの飽和蒸気圧は2.22x 10^{-2}Torrである[2]。基板に入射したBi原子の酸化が不十分なときには、我々の実験温度 600～800℃では容易に蒸発してしまうことがわかる。Biの酸化物として最も安定なのはBi_2O_3であり、その融点は824℃である。このBi_2O_3はダイマー（dimer）Bi_4O_6を形成して蒸発しやすい[3]。Transpiration method（蒸発法）を用いたバルク結晶Bi2212からの１気圧、大気中でのBiの蒸気圧を調べた結果においても、Bi_4O_6の蒸気圧がBi_2O_3蒸気圧よりも大きいことが指摘されている[4]。Bi_2O_3の全蒸気圧と温度との関係を図７－５に示す[5]。この図より１気圧、融点以上における蒸発エンタルピーを求めたところ、ΔH=73.32kcal/molとなった。この値より、Clapeyron-Clausiusの式に則り真空中での融点降下が生じると仮定すると、10^{-3}Torr下での融点は773℃、10^{-4}Torrでは709℃となる。成膜時の真空チャンバー内のオゾン圧が $2x10^{-6}$～$5x10^{-5}$Torrであり、ノズルによって基板付近でのガス圧力が上昇していることを考慮すると、図７－４に現れている付着係数の屈曲点 730℃は融点に対応しているものと考えられる。すなわち730℃以上ではBSCCO膜形成に Bi_2O_3の液体状態が関与すると考えられる。

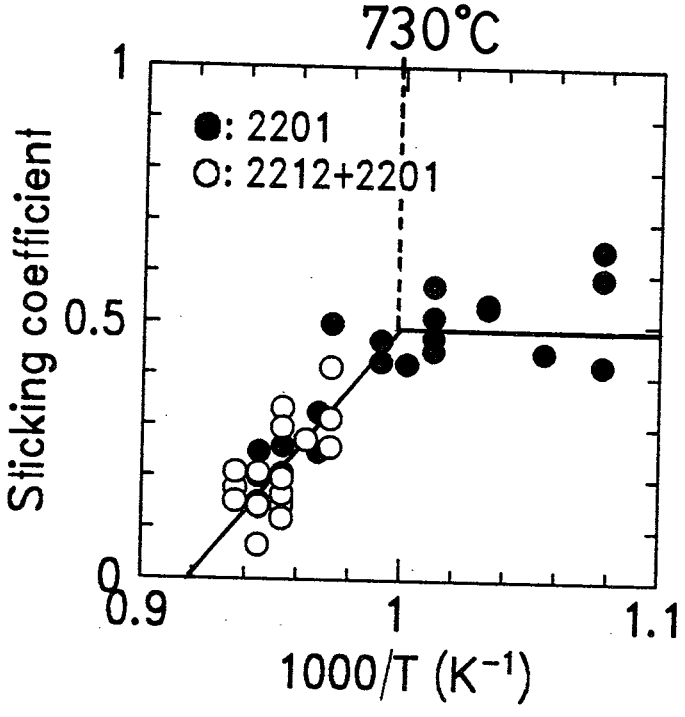


図７－４ Biの付着係数の温度依存性

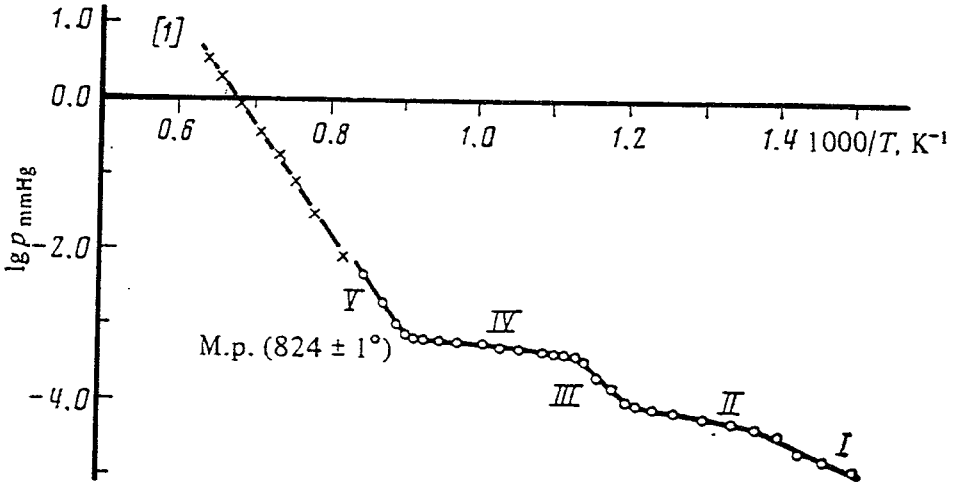


図７－５ Bi_2O_3の標準大気圧における蒸気圧曲線（文献[5]より）

池川ら[6]はPb系超伝導酸化物の薄膜作成プロセスにおいて表面にPbOの液相が形成されることで蒸発が促進され、Pbの付着率が極端に低下することを報告している。また、Frenkenら[7]によれば、表面液相の形成とRHEEDパターンが消失するを対応づけている。さらに、Sakaiらが逐次蒸着法で作成中のBi系超伝導薄膜をRHEEDで観察した研究[8,9]においても、Bi原子の供給サイクルにおいてストリークは保ったままで、輝度の低下が報告されている。本研究の第６章、図６－３においても同様の変化を観測している。Bi_2O_3の融点以上での蒸気圧の急激な上昇なども考え併せると、図７－４に示された付着係数の急激な減少は結晶表面におけるBi_2O_3の液相形成によるものであることを充分に示唆している。この図７－４における特性と図５－１１におけるBi2212相生成の温度特性を比較するとき、重要な結論に達する。すなわち共蒸着法において Bi2212相が生成するためには、Bi_2O_3の融解状態が必要である。それは次のBi2212の生成過程に関係していると考えられる。即ち、

$$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 \leftrightarrow Bi_2Sr_2CuO_6 + CaCuO_2$$

であり、Bi2201相のc軸方向のSr-O-Cuの結合を切って、$CaCuO_2$を挿入しなければ、Bi2212相は生成されない。このためには、液相を介することが重要であり、薄膜作製においてもBi2212相の生成は液相を介していることを示している。

これらのことからBi原子の付着に関して次のようなモデルが考えられる。基板に到達したBi原子は酸化されてBi_2O_3（solid）を形成し、Bi原子のままで残ったものは直ちに蒸発する。Bi_2O_3も安定に滞在できるわけではなく、ある滞在時間後には昇華して基板表面から脱離する。このとき主にダイマー分子Bi_4O_6を形成する。基板温度が十分に高く、真空中でのBi_2O_3の融点を越える場合には液相を経て蒸発する過程が支配的になり、Biの付着率は急激に低下するものと考えられる。この低下を補償するだけの充分な Bi原子の膜面への入射供給を行わなければ Bi2212相が生成されない。

7-5. 結言

Bi系超伝導薄膜作製時におけるBi,Sr,Ca並びにCuの各構成元素の"実効的な"付着係数を入射原子数に対する付着原子数の比として求めた。Cuについてはほぼ1.

O、Sr並びにCaについてはそれぞれ0.69±0.15、0.61±0.12と求められた。これらの元素の付着係数に対する温度依存性は小さい。一方、Biは730℃より低温領域では0.49±0.06と一定であるが、高温領域においては温度の上昇と共に減少している。この730℃は成膜条件下におけるBi酸化物の融点と考えられる。膜作成過程においてBi2212相が750℃以上で生成する機構を考えると、Bi_2O_3を含む液相状態においてBi2201相のｃ軸方向のSr-O-Cuの結合を切ることによって$CaCuO_2$が挿入され、Bi2201相からBi2212相が生成する過程として理解できる。

"実効的な"付着係数は入射原子の表面滞在時間や拡散係数（距離）とも関連する重要なパラメータである。本研究において測定された Biの付着係数値およびその温度依存性は、Bi系高温超伝導酸化物の結晶成長機構の解明と薄膜作成のその場制御に大きな知見を与えるものと考えられる。

参考文献

[1]W.K.Burton, N,Cabrera and F.C.Frank; Phil. trans. Roy. Soc. A243, 299 (1950-1951).

[2]R.Prasad, V.Venugopal and D.D.Sood; J.Chem.Thermodynamics 9, 593(1977).

[3]L.N.Sidrov, I.I.Minayeva, E.Z.Zasorin, I.D.Sorokin and A.Ya.Borshchevskiy, High Temp. Sci. 12, 175(1980).

[4]T.Sata, K.Sakai, and S.Tashiro; J.Amer.Ceram.Soc. 75, 805(1992).

[5]V.Il'in; Russian J.Inorg.Chem. 21, 899(1976).

[6]S.Ikegawa, Y.Motoi and T.Miura;Physica C229, 280(1994).

[7]J.W.M.Frenken, P.M.J.Maree, and J.F.van der Veen; Phys.Rev. B34, 7506(1986).

[8]Y.Kasai and S.Sakai;J.Crystal Growth 115, 758(1991).

第８章　結論

本論文はBi系酸化物超伝導薄膜の成膜装置の構築および生成膜の評価に関する研究をまとめたものである。研究成果を以下にまとめる。

(1)多元系のスパッタ成膜を行うための冷陰極型サドルフィールド型イオンガンを製作した。このイオンガンの特徴は次の通りであった。

(a)小型なので成膜装置に複数のイオンガンが導入できる。

(b)磁場を用いないのでRHEEDなどの分析装置に干渉しない。

(c)対称方向に同一強度のイオンビームを生成するので、一方をモニターとして利用することでイオンビームの精密な制御が可能になる。

(d)高真空環境で動作するので清浄な環境での成膜が行える。

(2)強力な酸化ガス供給源として、オゾン濃縮装置を開発した。この装置の特徴は次の通りであった。

(a)シリカゲルにオゾン分子を吸着濃縮させているので、爆発的な分解反応は起こらず、液化オゾンに比較して安全に取り扱える。

(b)ドライアイス・エタノールの冷媒中に保存することで１日以上安定に保管できる。

(c)シリカゲルを真空排気することで90mol%以上の高濃度オゾンガスを取り出して薄膜作成に利用できる。5時間以上の長時間にわたって高濃度オゾンを安定に供給することが可能である。

(3)同時スパッタ成膜法において低速成長を行った。Bi2212の組成になるように各元素を供給し、基板温度や酸化ガス圧力を変化させて成膜を行った。その結果次のような知見が得られた。

(a)低い基板温度ではBi2201の単相が生成し、750℃以上になるとBi2212相が生成した。その中間の温度領域ではBi2212とBi2201の固溶体が生成していることを解析した。いずれの薄膜もc軸配向膜が得られた。

(b)RHEED観察やSEMによる表面観察の結果、結晶は２次元島状成長を行っていると推測された。

(c)電気抵抗測定で超伝導転移を調べたところ、Bi2223相が薄膜内に生成

していることが分かった。Bi2201とBi2212の固溶体薄膜における超伝導転移幅が小さかった。このことはBi2201相によってBi2212の結晶性が良くなった効果として解釈できる。

(4)逐次スパッタ成膜法において低速成膜を行った。生成膜を評価した結果次のような知見が得られた。

(a)各元素のスパッタ時間と酸化ガス圧力を最適化することでBi2201のc軸配向膜が生成した。スパッタ時間や酸化ガス圧力が最適値からずれると、生成膜の結晶性は急激に劣化した。成膜後にアニールした膜や長時間生成を行った膜には$SrBi_2O_4$の異相が現れた。
またRHEED振動が現れることもあったが、大抵は成膜ユニットの時間に無関係な緩やか変化が現れた。

(b)Bi2212の成膜を実行したがBi2201と$SrBi_2O_4$が生成した。Bi原子について、スパッタ成膜時間と薄膜含有原子数を調べたところ、薄膜含有原子数は理想値の30%以下しか満たしておらず、さらにBiのスパッタ時間を増加して過ぎても逆にBiの含有原子数は減少する傾向を示した。これはBi系薄膜の低速成膜において、Bi原子の再蒸発が成膜速度と同レベルの速度で発生しているためであると考えられる。

(c)逐次成膜が行われている最表面は目的結晶の組成からずれた状態にあり、結晶構造の電荷中性条件を考えるとこのような表面は不安定であることがわかる。従ってBi2212相よりもエネルギー的に安定なBi2201相やあるいはその他の異相が容易に生成する。特にBi系におけるBi原子の蒸発を考慮すると、低速成長による逐次成膜は不利であることが分かる。Bi2201相が生成した膜についても、逐次成膜過程よりはむしろ薄膜内部での原子拡散過程によって生成したものと考えられる。

(5)同時スパッタ成膜でBi系の構造が得られた膜について、基板に供給した原子数に対する薄膜に含有されている原子数の比率を各元素について求め、これを"実効的な"付着係数と呼んだ。各元素の付着係数の温度依存性を解析した結果、次のような知見が得られた。

(a)Cu原子の付着係数はほぼ1に等しく、これを基準として解析を行った。

(b)Sr,Ca原子の付着係数はデータにばらつきが多かったものの、温度依存性はほとんど無いと考えられる。これらの金属原子が基板表面で酸素と結合して酸化物状態になることで融点が上昇し、再蒸発などがほとんど発生しないためである。

(c)Bi原子は他の元素と異なって強い温度依存性を持っていた。730℃以下では付着係数が一定状態にあるのに対して、730℃以上では付着係数は温度とともに次第に減少する傾向を示した。これは結晶表面で酸化ビスマスBi_2O_3が形成されていることを示しており、屈曲点の730℃は折れ曲がり点は真空状態におけるBi_2O_3の融点を表している。

(d)750℃以上においてBi2212が生成していることと730℃がBi_2O_3の融点であることから、Bi2212相はBi2201相からBi_2O_3の液相を介して生成することが明らかになった。

酸化物超伝導体は多元系の不定比化合物である。このような物質の結晶成長機構を理解するためには多数のパラメータを求める必要があり、非常に困難な問題である。今回行った低速成長における同時スパッタ成膜および逐次スパッタ成膜によって、Bi系酸化物超伝導薄膜を作成する上で生じる問題点のいくつかを明らかにすることに成功した。また"実効的な"付着係数の解析した結果、Bi2212相における液相を介した成長の証拠を見いだした。本研究で明かにした事実を元に、酸化物超伝導薄膜の高品質化に向けての研究が進められることが期待される。

謝　辞

本研究の遂行と本論文の作成に際し、終始懇切なる御指導、御教示を賜った大阪大学工学部電気工学科青木 亮三教授に深甚なる感謝の意を表します。

大学院在学中、御指導戴きました大阪大学工学部電気工学科平木 昭夫教授、大阪大学工学部超伝導エレクトロニクス研究センター村上 吉繁教授、大阪大学工学部電気工学科白藤 純嗣教授、松浦 虔士教授、辻 毅一郎教授、小牧 省三教授、佐々木 孝友教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究全般の遂行にあたり、直接懇切なる御指導を賜った大阪大学工学部電気工学科堺 一男講師に心から感謝いたします。

さらに御指導御助言を戴いた大阪大学工学部超伝導エレクトロニクス研究センター萩行 正憲助教授、大阪大学工学部電気工学科杉野 隆助教授、伊藤利道助教授に謝意を表します。

本研究を進めるにあたり、数々の助言、御討論を戴きました大阪大学工学部電気工学科村上 博成助手、大寺　洋技官、松江工業高等専門学校機械工学科松本 浩介助手に感謝いたします。

最後に、本研究の実験遂行、討論等の各過程における膨大な苦労、失敗を共にわかち合い、そして幾多の試練を共に乗り越え克服してきた太田 裕之君、毛利 存君を初めとする大阪大学工学部電気工学科電気工学基礎論講座の諸兄に最大の感謝の辞を述べさせて頂きます。

研究業績目録

学術論文

1)"Ozone Density Estimation and Controlled Supply in the Growth Process of High-Tc Oxide Film"
Shinji MIGITA, Kazuo SAKAI, Zon MORI, Hiroyuki OTA, and Ryozo AOKI,
J. Vac. Sci.Technol., (投稿中)

2)"Epitaxial Growth of Bi(2201) Phase in Atomic Layer-by-Layer Deposition by Ion Beam Sputtering Method"
Kazuo SAKAI, Shinji MIGITA, Hiroyuki OTA, Hiroshi OTERA and Ryozo AOKI
IEICE Transactions on Electronics, vol.E76-C, No.8, pp.1246-1250 (1993)

3)"Superconductivity and Magnetic Transitions of $La_{2-x}CuO_y$ system under 60kbar O_2-HIP Treatment"
K.Sakai, K.Yamada, S.Migita, R.Aoki, and B.Okai;
Physica C, 185-189 (1991), 775-776

国際学会論文(査読有り)

1)"Co-deposition and Layer-by-layer Deposition for Bi-superconductor Thin Film Using Ion Beam Sputtering Method"
Shinji MIGITA, Hiroyuki OTA, Zon MORI, Kazuo SAKAI and Ryozo AOKI
Advances in Superconductivity Ⅶ, (投稿中)

2)"Evaluation of the Ozone Density Condensed by Adsorption Method Using Thermal Decomposition"
Shinji MIGITA, Kazuo SAKAI, Hiroyuki OTA, Zon MORI, Hiroshi OTERA, Ryozo AOKI and Tomoko SUENAGA,
Advances in Superconductivity Ⅵ, 897-900 (1994)

3)"Epitaxial Growth of BSCCO Type Structure in atomic Layer by Layer Deposition by Ion Beam Sputtering"
Hiroyuki OTA, Shinji MIGITA, Hiroshi OTERA, Jun-ichi ITO, Kazuo SAKAI and Ryozo AOKI,

Advances in Superconductivity V , 849-852 (1993)

4)"Syntheses and Physical Properties for Tl-Sr-M-V-O(M=Y and Ca) Compounds"

K.Sakai, S.Migita, T.Shindo, and R.Aoki,

Advances in Superconductivity Ⅳ, 287-290 (1992)

研究報告（査読有り）

1)"Atomic Layer by Layer Deposition for Bi2Sr2CuOy Thin Film Using Ion Beam Sputtering Method"

Shinji MIGITA, Hiroyuki OTA, Hiroshi OTERA, Kazuo SAKAI and Ryozo AOKI

:Technology Reports of the Osaka University, vol.43, No.2130, pp.49-59 (1993)

研究報告

1)"冷陰極型イオンビーム装置の原理と製作"

"Principle and Manufacturing of Cold-cathode Ion Source"

右田 真司、大寺　洋、堺　一男、青木 亮三

大阪大学　超伝導エレクトロニクス研究センター報告（第３巻投稿中）

2)"真空装置への濃縮オゾンの安定供給"

堺　一男、右田 真司、大寺　洋、太田 裕之、毛利　存、青木 亮三

大阪大学　超伝導エレクトロニクス研究センター報告（第３巻投稿中）

3)"酸化物超伝導薄膜作製のための反応性共蒸着装置の試作"

祁　陽、田谷 利之、大寺　洋、堺　一男、右田 真司、青木 亮三

大阪大学　超伝導エレクトロニクス研究センター報告（第３巻投稿中）

4)"イオンビームスパッタリング法を用いた逐次蒸着法による$Bi_2Sr_2CuO_y$薄膜のエピタキシャル成長"

太田 裕之、右田 真司、難波 正、大寺　洋、堺　一男、青木 亮三

大阪大学　超伝導エレクトロニクス研究センター報告　第２巻　pp.19-26

5)"$La_{2-x}CuO_y$系の超伝導　－高圧酸素処理効果－"

右田 真司、山田 克信、堺　一男、青木 亮三

大阪大学　超伝導エレクトロニクス研究センター報告　第１巻　pp.1-5

6)"Ｖ系化合物による超伝導相作成の試み"

右田 真司、藤井 英貴、進藤 太介、山田 克信、堺　一男、青木 亮三

大阪大学　超伝導エレクトロニクス研究センター報告　第１巻　pp.10-15

学会発表

1)右田 真司、　堺　一男、太田 裕之、毛利 存、大寺 洋、青木 亮三：第４１回応用物理関係連合講演会（於 明治大学）、1994 March 28-31,31a-ZR-1

"シリカゲル吸着法による９０％高濃度オゾンの安定供給"

"90% Ozone Condensation and its Stable Supply by Silica Gel Adsorption Method"

2)毛利 存、太田 裕之、右田 真司、祁 陽、大寺 洋、　堺　一男、青木 亮三、末永 知子：第４１回応用物理関係連合講演会（於 明治大学）、1994 March 28-31,29a-ZR-7

" イオンビームスパッタ法によるＢＳＣＣＯ薄膜の逐次蒸着"

"Layer-by-Layer Deposition of BSCCO Thin Film Using Ion Beam Sputtering Process"

3)右田 真司、太田 裕之、難波 正、大寺 洋、　堺　一男、青木 亮三、末永 知子：第４０回応用物理学関係連合講演会（於青山学院大学）、1993 March ,28p-W-2

" イオンビームスパッタ法によるＢｉ系超伝導博膜の逐次蒸着"

"Layer-by-layer Deposition of Bi-type Superconductor Thin Film Using Ion Beam Sputtering Method"

4)右田 真司，藤井 英貴，進藤 太介，堺　一男，青木 亮三：第３９回応用物理学関連連合講演会（於日大理工習志野校舎），1992 March 28-31, 28p-W-2

" $Sr_3V_2O_{8-y}$およびYVO_3の電気・磁気的特性"

"Electrical and Magnetic Properties for $Sr_3V_2O_{8-y}$ and YVO_3 Compounds"

5)右田 真司，藤井 英貴，進藤 太介，堺　一男，青木 亮三：日本物理学会第４７回年会（於慶応大学日吉校舎），1992 March 27-30,28p-PS-110

" YVO_{4-y}のキュリー点以下での磁気特性"

"Magnetic Properties of YVO_{4-y} under Curie Temperature"

6)進藤 太介，右田 真司，藤井 英貴， 堺 一男，青木 亮三：第３９回応用物理学関連連合講演会（於日大理工習志野校舎），1992 March 28-31,

" Ti置換によるTl-Sr-V-O系の電気・磁気的性質"

"Electrical and Magnetic Properties of Tl-Sr-V-O system partially replaced by Ti"

7)右田 真司、進藤 太介、 堺 一男、青木 亮三：第５２回応用物理学術会議、（於岡山理科大学），1991 October 9-12, 11a-RB-7

"Tl-Sr-M-V-O(M=Y or Ca)化合物の合成並びに物性"

"Syntheses and Physical Properties of Tl-Sr-M-V-O(M=Y or Ca) Compounds"

8)山田 克信、 堺 一男、右田 真司、村木 省吾、田振 晶、青木 亮三：第３８回応用物理学関係連合講演会（於東海大学），1991 March 28-31、30a-ZP-9

" Tlを含む$SrVO_{3.0}$化合物の合成並びに物性"

"Syntheses of Tl-added $SrVO_{3.0}$ Compounds and Their Properties"

国際学会発表(Poster Session)

1)Shinji MIGITA, Hiroyuki OTA, Zon MORI, Kazuo SAKAI, and Ryozo AOKI 7th International Symposium on Superconductivity, Kitakyushu, Fukuoka, Japan, Nov. 8-11 1994 :TFP-13

"Co-deposition and Layer-by-layer Deposition for Bi-superconductor Thin Film Using Ion Beam Sputtering Method":

2)Shinji MIGITA, Kazuo SAKAI, Hiroyuki OTA, Zon MORI, Hiroshi OTERA, Ryozo AOKI and Tomoko SUENAGA; 6th International Symposium on Superconductivity, Hiroshima, Japan, Oct. 26-29 1993 :TFP-8

"Evaluation of the ozone density condensed by an adsorption method using Q-MASS spectrometer"

3)Hiroyuki Ota, Shinji Migita, Hiroshi Otera, Jun-ichi Ito, Kazuo Sakai and Ryozo Aoki;5th International Symposium on Superconductivity, Kobe, Japan , Oct. 26-29 1992

"Epitaxial Growth of BSCCO Type Structure in Atomic Layer by Layer Deposition by Ion Beam Sputtering"

4)K.Sakai, S.Migita, T.Shindo, and R.Aoki;Fourth International Symposium on Superconductivity, Tokyo Univ., Japan, Oct. 14-17 1991
"Syntheses and Physical Properties for Tl-Sr-M-V-O(M=Y and Ca) Compounds"

5)K.Sakai, K.Yamada, S.Migita, R.Aoki, and B.Okai:Third International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity High-Temperature Superconductors, Kanazawa, Japan, July 22-26 1991,
"Superconductivity and Magnetic Transitions of $La_{2-x}CuO_y$ system under 60kbar O_2-hip Treatment"