

卒業論文要旨
ミスト CVD 法を用いた
超伝導膜作製のための新手法提案とその検討

材料革新サスティナブルテクノロジー研究室

中曽根義晃

1. 緒言

現代の人類の科学技術は半導体によって支えられ、最先端の研究から身の回りの様々なデバイスまで、幅広く半導体デバイスが使われている。近年、さらなる科学技術の発展のため、超伝導を利用したより高い性能を持つデバイスが求められている。実用化において超伝導体に求められるのは、高い超伝導転移温度(T_c)、高い臨界電流密度(J_c)に加え、低コストで量産出来ることである。これらの観点から、数ある超伝導体の中でも $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) は、液体窒素温度以上で超伝導が発現する高い T_c 、および T_c 付近での J_c の高さなどからエレクトロニクス材料やテープ線材としての応用が最も期待されている。

しかしながら、現在 YBCO をはじめとする超伝導膜を作製する手法として使われているものは、膜の特性は良いが環境負荷が大きくコストのかかるもの、低コストではあるが特性が劣るものなど、デバイスに必要な条件を満たし切れていないものが多い。そこで本研究では、環境負荷が少なく、高品質な薄膜を作製することが出来るミスト化学気相成長法(ミスト CVD)法を用いて超伝導膜 YBCO の作製を行う。

ここで、ミスト CVD 法とは、超音波を用いてミスト化した溶液を搬送ガス(Carrier gas)で反応炉に搬送し、熱分解によって反応させ、基板に薄膜を作製する方法であり、本研究室で活躍している成膜プロセスである。

将来的にはこの研究を基にミスト CVD 法を、超伝導膜を作製プロセスとして確立させることを目指す。

2. 実験装置および方法

本研究で使用するミスト装置のモデル図を以下に示す。

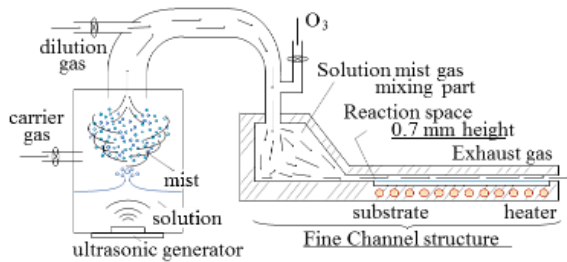


図1 ミスト装置モデル図

本研究では、ミスト CVD 法で積層させていく手法を検討するため、YBCO の結晶構造から、Cu、Y、Ba それぞれの相の成膜条件を調べた。以下に Cu に関して行った実験条件を示す。

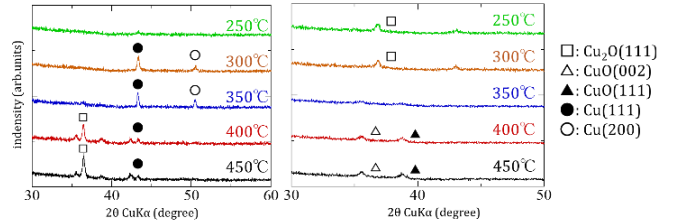
表1 実験条件

	Case1	Case2
Solute	Cu(acac) ₂	
Solvent	MeOH + (CH ₂) ₂ (NH ₂) ₂ (100:1)	H ₂ O+NH ₃ (180:23)
Solution Concentration	0.02mol/L	
Sub.	Quartz	
Temp.(°C)	250~450°C (intervals 50°C)	
Time (min)	15	10
Carrier gas	N ₂ (2.5L/min)	
Dilution gas	N ₂ (4.5L/min)	
Assistance gas	None	

今回は、溶媒が、作製される膜の組成に与える影響を確かめるため、Case1 と Case2 で溶媒を変え、他の条件は固定とし、還元剤と酸化剤による違いを見るため MeOH と H₂O を選択し実験を行った。溶質は Cu(acac)₂ を使用し、濃度は 0.02 mol/L で固定とした。基板は石英基板とし、搬送ガスと希釈ガスには N₂ を 2.5 (L/min):4.5 (L/min) の比で使用した。また、温度は 250~450°C の間を 50°C 間隔で成膜し、その組成を比較・検討した。

3. 実験結果および考察

以下にそれぞれの溶媒で作製した Cu 相の X 線回折測定 (X-ray Diffraction: XRD, Rigaku 製 ATX-G, smartLab.) に



よる解析結果を示す。

図2 (MeOH+(CH₂)₂(NH₂)₂)溶媒(左)と(H₂O+NH₃)溶媒(右)の XRD 測定結果

同じ温度でも溶媒によって成膜される膜の組成が異なっている。これは溶媒の酸化力によるものと考えられる。また、温度が上がると銅の価数が下がっていることが分かる。すなわち、高温ほど酸化が促進される結果になっている。

同じ Cu₂O(111) が成膜されている条件について比較すると、溶媒に MeOH を用いて成膜した膜の方が強いピークが出ていることが分かる。これは、MeOH による還元と、450°C 付近でのエネルギー、の二つがそろった状態が、Cu 単体と、銅酸化物で最も安定な CuO の間の価数を持つ Cu₂O の結晶成長に適した条件であることを示していると考えられる。同様に考えると、Cu 単体については還元剤を加え、温度を下げることで良好な結晶性を持つ Cu 膜の作製に必要な条件であると考えられる。しかしながら、250°C になるとそれまで出ていた Cu 単体のピークは消滅してしまっている。成膜は出来ていることから、250°C では Cu 単体が結晶として成長するためのエネルギーが足りず、非晶質のまま成膜されたためピークが消滅したと考えられる。

4. まとめ

以上のことから、YBCO の作製に必要なそれぞれの銅酸化膜の成膜条件の違いが明らかになった。

その他詳細な結果や Y、Ba の成膜結果は研究発表会で発表し卒業論文に記載する。