

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 3 月 6 日 (06.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/018883 A1

(51) 国際特許分類: C30B 29/22, H01B 12/06

〒105-0004 東京都港区新橋5丁目3番3号 栄進
開発ビル 6 階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07902

(22) 国際出願日: 2002 年 8 月 2 日 (02.08.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-251133 2001 年 8 月 22 日 (22.08.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団
法人国際超電導産業技術研究センター (INTERNA-
TIONAL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY
CENTER, THE JURIDICAL FOUNDATION) [JP/JP];

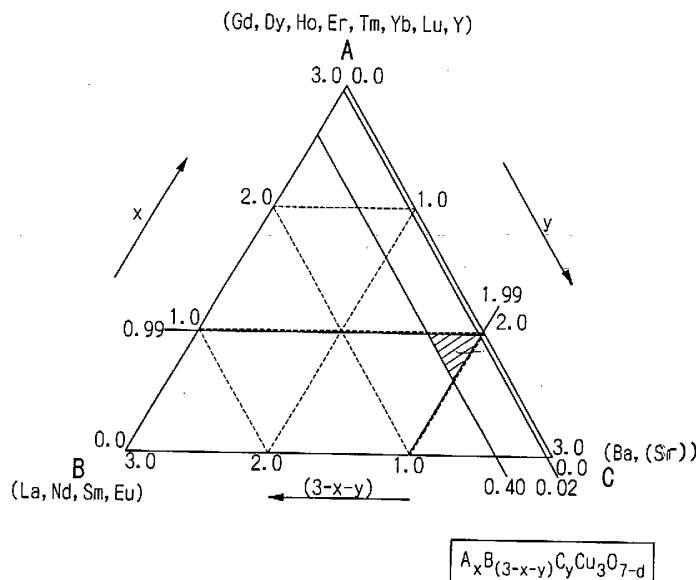
(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安達 成司
(ADACHI, Seiji) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都江東区東
雲 1 丁目 10 番 13 号 財団法人国際超電導産業技
術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP). 若
菜 裕紀 (WAKANA, Hironori) [JP/JP]; 〒135-0062 東
京都江東区東雲 1 丁目 10 番 13 号 財団法人国
際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所
内 Tokyo (JP). 菅野 剛 (SUGANO, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒
135-0062 東京都江東区東雲 1 丁目 10 番 13 号 財
団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工
学研究所内 Tokyo (JP). 田辺 圭一 (TANABE, Keiichi)
[JP/JP]; 〒135-0062 東京都江東区東雲 1 丁目 10 番
13 号 財団法人国際超電導産業技術研究センター
超電導工学研究所内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVE FILM HAVING FLAT SURFACE

(54) 発明の名称: 表面が平坦な高温超電導体膜



(57) Abstract: A high-temperature superconductive film having a flat surface and a composition composed of A, B, C, Cu, and oxygen where "A" is one or more kinds among Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, "B" is one or more kinds among La, Nd, Sm, Eu, and "C" is expressed by Ba_{1-S}Sr_S (where 0 ≤ S ≤ 0.50) and expressed by a chemical formula A_xB_(3-x-y)C_yCu₃O_{7-d} (where x ≤ 0.99, y ≤ 1.99, 2.60 ≤ (x+y) ≤ 2.98, 2.70 ≤ z ≤ 3.30), (7-d) is a number sufficient to satisfy the requirement of the valences). According to the invention, "a high-temperature superconductive film having a flat surface and favorable superconduction characteristics" that is useful for manufacture of high-performance electronic devices and wire materials and can be manufactured stably irrespective of a minute variation of the film-forming condition.

[続葉有]



WO 03/018883 A1



(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目 2 3 番 3 号
ORビル Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).

(57) 要約:

本発明は、Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, 及びYのうちの1種又は2種以上を
“A”で表し、La, Nd, Sm及びEuのうちの1種又は2種以上を“B”で表
し、そして $Ba_{1-s}Sr_s$ (但し $0 \leq s \leq 0.50$) を“C”で表した場合、このA,
B, CとCu及び酸素とで構成され、かつ化学式「 $A_x B_{(3-x-y)} C_z Cu_z O_{7-d}$
{但し、 $x \leq 0.99$, $y \leq 1.99$, $2.60 \leq (x + y) \leq 2.98$, $2.70 \leq z \leq 3.30$
であり、 $7 - d$ は原子価の要求を満足するに十分な数である。}」
にて示される組成を有する、表面が平坦な高温超電導体膜である。本
発明によれば、高性能の電子デバイスや線材等の製造に有用で、成膜
条件の微妙な変化に左右されずに安定作製できる“表面が平坦で超電
導特性の良好な高温超電導体膜”を提供することが可能となる。

明細書

表面が平坦な高温超電導体膜

技術分野

この発明は、スパッタ法やレーザー蒸着法等により作製される高温超電導体膜に係り、特に電子デバイスや線材等の製造に適した表面が平坦な高温超電導体膜に関するものである。

背景技術

近年、「電気抵抗がゼロである」、「完全反磁性である」、「ジョセフソン効果がある」等といった他の物質にはない特性を持つ超電導体に関する研究が進み、電力輸送、発電機、核融合プラズマの閉じ込め、磁気浮上列車、磁気シールド、高速コンピュータ等を含む幅広い分野において超電導体の応用技術が追求されている。

なお、1986年にベドノルツとミュラーによって約30Kという高い超電導転移温度 T_c を示す銅酸化物超電導体 $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ が発見されて以来、 $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ ($T_c=90K$)、 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($T_c=110K$)、 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ ($T_c=125K$)、 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_y$ ($T_c=135K$) 等といった高い温度で超電導転移する材料が相次いで報告されたこともあって、現在、これら高温超電導材料の作製法、物性、応用等に関しても多くの研究が行われるようになった。尚、最も有用な超電導特性は銅の原子価 n (Cu^{n+}) が $2.0 < n < 2.67$ のときに得られることが分かっており、それぞれの超電導体で酸素量はこの銅の原子価の要求を満足するのに十分な数である。

中でも $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ 超電導体は、Tl や Hg のような有害な元素を含まず、しかも比較的異方性の小さな超電導体であることから、電子デバイスや線材を製造するための実用材料として最も有望視されている高温超電導体の1つである。

この $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ 超電導体では、構成成分である Y を希土類元素 (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 又は Lu) に置換した場合にも 90K 級の超電導

転移温度 T_c を示すことが知られている（以降、これらを“1 2 3 超電導体”と総称する）。この場合、置換元素のイオン半径が小さくなるほど超電導体の融点は低くなる傾向にある。

なお、これら 1 2 3 超電導体の合成に際しては、Y や置換元素たる希土類元素のイオン半径の大きさに応じて次のような注意が必要とされる。

まず、La, Nd, Sm 又は Eu を構成成分とする 1 2 3 超電導体の合成では、低酸素分圧雰囲気中での高温熱処理（900℃程度以上）にて原子の規則配列を促進した後、酸素気流中でアニール処理（350℃程度）を施して十分に酸素を吸収させなければならない。

これに対して、Gd, Dy, Ho, Er, Tm 又は Y を構成成分とする 1 2 3 超電導体の合成では、酸素気流中で焼成して徐冷するだけで十分に酸素を吸収し、良好な超電導性が得られる。つまり、この成分系では焼成後の降温時に 400～600℃の温度範囲で必要な酸素を十分に吸収するので、その後に酸素気流中でアニール処理する必要がない。

また、Yb 又は Lu を構成成分とする場合には、1 2 3 型の結晶構造は酸素気流中において 920～870℃の間で安定化される。しかし、熱処理温度がこの温度範囲よりも高いと材料は融解してしまい、一方、熱処理温度が当該温度範囲よりも低いと異相が安定化されてしまう。その上、単相を得るためには雰囲気制御等の工夫が必要である。

なお、Yb, Lu を構成成分とする 1 2 3 超電導体も、Y の場合と同様に 400～600℃の温度範囲で必要な酸素を吸収して良好な超電導性が得られる。

このように、Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 又は Y の 1 2 3 超電導体は、酸素を吸収する温度が 400～600℃程度であって焼成後の降温時に酸素気流中で徐冷するだけで十分に酸素を吸収し、別途低温（350℃程度）での酸素中アニール処理を行わなくても良好な超電導性が付与されるので、製造プロセスの簡略化という観点からして有用な材料と言われている。

ところで、Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 又は Y を構成成分とする 1 2 3 超電導体の実用化を考える場合、それらに対して用途に応じた形状を付与する必要がある。

しかしながら、これらの1 2 3超電導体は酸化物であって塑性の劣る材料であり、塑性加工によっては自在な形状付与を行うことができないことから、「原料粉末を所定形状の基材上に付着させて熱処理することにより1 2 3超電導体化する手法」や「所定形状の基材上に化学的手段で1 2 3超電導体を緻密に形成する手法」、あるいは「物理的手段で1 2 3超電導体の疑似単結晶膜を成長させる手法」等、目的に応じた様々な形状付与方法が検討されている。

ただ、高い信頼性が求められる電子デバイスや線材への応用を実現するためにはスパッタ法やレーザー蒸着法といった物理的な手法により高度な材料制御を行いつつ1 2 3超電導体を作製する必要がある、従ってこれらによる適切な成膜技術の開発が不可欠であると考えられる。

上記スパッタ法やレーザー蒸着法は、原料であるターゲット材にプラズマあるいはレーザー光を照射してエネルギーを付与し、このエネルギー供給を受けてターゲット材から飛び出してくる粒子を基材上に堆積させる成膜手法である。

この場合、ターゲット材には目的とする膜組成と同じ組成とされたセラミックス材料を用いるのが一般的である。そして、雰囲気ガス、基板温度、付与するエネルギー、ターゲットと基材間の距離等といった条件を種々変化させて所望の膜が得られる条件を探り出すことが行われている。

上述のように、スパッタ法やレーザー蒸着法等によって得られる超電導体膜の膜質を決定する要因は多いが、中でも膜の組成は極めて重要である。

即ち、生成膜におけるカチオンの組成が目的組成とズレていると、この組成のズレが格子欠陥となって膜を構成する結晶中に内在し、当該結晶を歪ませることになる。そして、この歪みは表面に突起及び穴等の形態で現れて膜表面の平坦性を失わせるばかりか、結晶方位の乱れを引き起こし、膜の特性に悪影響を及ぼす。

更に、上述した組成のズレが存在すると、成膜時に余剰成分が不純物として膜の表面に析出することとなり、この点からも膜表面の平坦性が損なわれて特性が悪化してしまう。

つまり、超電導体膜の平坦性の欠如はデバイスや線材等の製品の性能に悪影響を与えてしまう。

従って、Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 又はYを構成成分とする1 2 3超電導体

を電子デバイスや線材等に適用するためには、表面の平坦な 1 2 3 超電導体膜を再現性良く作製できる手段の開発が必要である。

発明の開示

このようなことから、本発明が目的としたのは、平坦な表面を有した Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 又は Y 系の 1 2 3 超電導体膜を成膜条件の微妙な変化に左右されずに再現性良く作製し得る手段を提供することである。

本発明者等は、上記目的を達成すべく様々な観点から鋭意研究を行った結果、次の a) ~ c) に示す知見を得るに至った。

a) Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 及び Y のうちの 1 種又は 2 種以上と、Ba と、Cu と、酸素とを主成分とする“Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 又は Y 系の 1 2 3 超電導体膜”を作製するに際して、その膜組成を、前記の元素に加えて更に特定範囲内で La, Nd, Sm 及び Eu の 1 又は 2 種以上をも含んだものにする、と、「低温（350℃程度）での酸素中アニール処理を行わなくても必要な酸素を十分に吸収して良好な超電導特性を示す」という Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 又は Y の 1 2 3 超電導体膜が有する利点を失うことなく、またカチオン組成の多少のズレや成膜条件の微妙な変化に左右されることなく、表面が平坦な高品質の 1 2 3 超電導体膜を再現性良く安定作製できるようになる。

b) また、超電導体膜を構成する Ba は半分程度まで Sr で置換することができ、これによって超電導特性や膜の表面状態が顕著に変化することはない。

c) そして、実用超電導膜に求められる“純粋な c 軸配向膜”であって、液体窒素温度以上で電気抵抗ゼロを達成することができる膜の組成は、Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 及び Y のうちの 1 種又は 2 種以上を“A”で表し、La, Nd, Sm 及び Eu のうちの 1 種又は 2 種以上を“B”で表し、 $Ba_{1-s}Sr_s$ （但し $0 \leq s \leq 0.50$ ）を“C”で表した場合、化学式「 $A_x B_{(3-x-y)} C_y Cu_z O_{7-d}$ 」{但し、ここに、 $x \leq 0.99$, $y \leq 1.99$, $2.60 \leq (x+y) \leq 2.98$, $2.70 \leq z \leq 3.30$ であり、 $7-d$ は原子価の要求を満足するに十分な数である。}にて示される領域である。 $7-d$ は、係数 x 、 y 及び z によって変化することは勿論、Cu の原子価によっても変化する。Cu の原子価は、上にも述べたように、最も有用な超電導特性を得るために

は、2.0～2.67である。

本発明は、上記知見事項等を基にして完成されたものであり、次の高温超電導体膜を提供するものである。

(1) Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 及び Y のうちの1種又は2種以上を“A”で表し、La, Nd, Sm 及び Eu のうちの1種又は2種以上を“B”で表し、そして $Ba_{1-s}Sr_s$ (但し $0 \leq s \leq 0.50$) を“C”で表した場合、このA, B, CとCu及び酸素とで構成され、かつ化学式「 $A_x B_{(3-x-y)} C_y Cu_z O_{7-d}$ (但し、ここに、 $x \leq 0.99$, $y \leq 1.99$, $2.60 \leq (x+y) \leq 2.98$, $2.70 \leq z \leq 3.30$ であり、 $7-d$ は原子価の要求を満足するに十分な数である。)」にて示される組成を有して成ることを特徴とする、表面が平坦な高温超電導体膜。

(2) 1000倍の光学顕微鏡で観察した高温超電導体膜表面上の30 μm 平方の正方形の範囲に認められる“大きさが1 μm 平方の正方形をはみ出す析出物、突起及び穴”の数が10個以下である、(1)に記載の表面が平坦な高温超電導体膜。

(3) 1000倍の光学顕微鏡で観察した高温超電導体膜表面上の30 μm 平方の正方形の範囲に認められる“大きさが1 μm 平方の正方形をはみ出す析出物、突起及び穴”の数が5個以下である、(1)に記載の表面が平坦な高温超電導体膜。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る「[Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y] - [La, Nd, Sm, Eu] - [Ba, (Sr)] - Cu系高温超電導体膜」のカチオン原子比を示す模式図である。

図2は、「[Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y] - [Ba, (Sr)] - Cu系超電導体」のカチオン原子比を示す模式図である。

図3は、「[La, Nd, Sm, Eu] - [Ba, (Sr)] - Cu系超電導体」のカチオン原子比を示す模式図である。

図4は、本発明に係る高温超電導体膜の組成範囲を説明する図面である。

図5Aないし図5Cは、実施例で得られた薄膜表面を1000倍の光学顕微鏡で観察した差の状況を示す模式図である。

図 6 は、実施例 1 の「参考試験」で得られた薄膜の X 線回折 (XRD) の XRD パターンを示す図である。

図 7 は、実施例 1 の「実施例試験」で得られた薄膜の X 線回折 (XRD) の XRD パターンを示す図である。

図 8 は、実施例 1 の「実施例試験 1」で得られた薄膜の直流四端子法による抵抗率測定結果を示す、電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をその作用と共に説明する。

さて、1 2 3 超電導体の結晶構造はペロブスカイト型構造を基本とし、カチオンについてはイオン半径の違いに応じて規則配列している。

例えば、Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 及び Y のうちの 1 種又は 2 種以上を “A” で表した場合の「A, Ba (一部が Sr で置換されたものも含む), Cu 及び酸素から成る 1 2 3 超電導体」では、A, Ba, Cu のカチオンが規則配列している。そして、これらは互いにイオン半径の差が大きいため、相互の原子サイトを置換することはない。そのため、A : Ba : Cu のカチオン比は図 2 に示すように 1 : 2 : 3 である必要があり、カチオン組成がこの比率からズレると容易に結晶格子の歪みや不純物を生成してしまう。

超電導体膜中に結晶格子の歪みや不純物が生成すると、これらが表面平坦性の低下を引き起こして結果的に超電導電流を阻止したり、直接的な超電導電流の阻害要因となったりするので、電子デバイスや線材を製造する際には極力避けなければならない。

従って、Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y 系の 1 2 3 超電導体膜の製造に際しては、厳重な工程管理を徹底し、組成ズレを回避しなければならない。

これに対して、La, Nd, Sm 及び Eu のうちの 1 種又は 2 種以上を “B” で表した場合の「B, Ba (一部が Sr で置換されたものも含む), Cu 及び酸素から成る 1 2 3 超電導体」では、イオン半径の差が比較的小さいために B 元素で Ba のサイトが部分置換され得ることが知られている。そして、この時、置換量が少量であるならば超電導転移温度 T_c を大きく低下させることもない。

つまり、B (La, Nd, Sm, Eu) の 1 2 3 超電導体では、B : Ba : Cu のカチオン比は必ずしも 1 : 2 : 3 である必要はなく、図 3 に示したように (B + Ba) : Cu の比が 1 : 1 であるならば良好な超電導特性は確保される。

従って、この点からすれば、B (La, Nd, Sm, Eu) の 1 2 3 超電導体は組成ズレに品質が左右されにくくて製造の容易な材料であると言える。

しかしながら、先にも述べたように、B (La, Nd, Sm, Eu) の 1 2 3 超電導体は、良好な超電導特性を得るために高温 (900℃程度以上) 低酸素分圧雰囲気中での熱処理にて原子の規則配列を促進した後に酸素気流中でアニール処理 (350℃程度) を施して十分に酸素を吸収させる必要があり、熱処理工程の増加を余儀なくされる材料である。

また、製造時の何らかの理由で B / Ba の原子比が 0.5 よりも小さくなってしまいう組成ズレが生じた場合には、たちどころに不純物を析出してしまう材料でもあった。

ところが、A 元素, Ba, Cu 及び酸素を主成分とする 1 2 3 超電導体膜を作製するに際し、膜の構成成分として特定割合で前記 B 元素を加えると、B は 1 2 3 超電導体の A と Ba の両原子位置に置換できる元素であるため、図 1 に示すように、良好な超電導特性を維持できるカチオンの組成比に融通性 (ズレの許容域) が生じ、結果として A, B, Ba の間に多少の組成ズレがあっても結晶格子の歪みを生じたり不純物を析出したりして超電導体膜表面の平坦性を悪化させることがなくなる。

ここで、B の置換量が前記融通性 (ズレの許容域) の範囲内であれば A の 1 2 3 超電導体が有している利点は損なわれず、酸素を吸収する温度及び超電導転移温度 T_c が大きく低下することがない。

また、Ba は半分程度まで Sr で置換でき、この置換によっては超電導体膜の超電導特性や表面状態が顕著に悪化することはない。

つまり、A 元素, Ba (一部が Sr と置換されても良い), Cu 及び酸素を主成分とする 1 2 3 超電導体膜の構成成分として B 元素が特定の割合で含有されるように図ると、低温の酸素中アニール処理を行う工程を施さなくても必要な酸素を十分に吸収して良好な超電導特性を示すという A の 1 2 3 超電導体膜の利点が損なわ

れることはなく、Bの1 2 3超電導体が持つ“組成の融通性”を併せ持つようになる。

なお、数多くの実験により、純粋なc軸配向膜であって液体窒素温度以上で電気抵抗ゼロを達成することができる表面が平坦な1 2 3超電導膜が得られる膜組成は、Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu及びYの1種又は2種以上を“A”で表し、またLa, Nd, Sm及びEuの1種又は2種以上を“B”で表し、そして $\text{Ba}_{1-s}\text{Sr}_s$ ($0 \leq s \leq 0.50$)を“C”で表した場合、化学式「 $\text{A}_x\text{B}_{(3-x-y)}\text{C}_y\text{Cu}_z\text{O}_{7-d}$ 」{但し、ここに、 $x \leq 0.99$, $y \leq 1.99$, $2.60 \leq (x+y) \leq 2.98$, $2.70 \leq z \leq 3.30$ であり、 $7-d$ は原子価の要求を満足するに十分な数である。}にて示される組成であって、膜の組成がこの範囲を外れると表面が平坦で良好な超電導特性（特に高い超電導転移温度 T_c ）を示す1 2 3超電導膜の安定製造が困難になることを確認している。

図4は、上記A, B, Cの含有割合を示す図であり、ハッチングを施した部分が本発明に係る高温超電導体膜の組成範囲である。

高い超電導転移温度 T_c を有する高温超電導体の特性が安定して確保されるこの組成領域の1 2 3超電導体膜は、超電導電子デバイスや超電導線材等を製造する上で極めて有用である。

ところで、前記B元素と同様に1 2 3超電導体の前記AとBaの原子位置に置換できる元素としてCaが知られている。

しかし、Caの場合は、B元素と比べて置換量に対する T_c の低下が大きいので高い T_c を維持するという観点からは微量の置換しか許されない元素と言える。そして、この許容置換量は、平坦な膜表面を維持するのに有効な組成の融通性を持たせるためには不十分な量である。従って、Caには前述したB元素と同様の効果を望むことはできなかった。

本発明に係る1 2 3超電導体膜の作製は、前述した「 $\text{A}_x\text{B}_{(3-x-y)}\text{C}_y\text{Cu}_z\text{O}_{7-d}$ 」{但し、ここに、 $x \leq 0.99$, $y \leq 1.99$, $2.60 \leq (x+y) \leq 2.98$, $2.70 \leq z \leq 3.30$ であり、 $7-d$ は原子価の要求を満足するに十分な数である。}なる化学組成のターゲットを用い、スパッタ法やレーザー蒸着法等の物理的成膜法によって基材上に1 2 3超電導体組成膜を形成させた後、形成された膜を酸素含有雰囲気

中で冷却する手法によるのが良い。

1 2 3 超電導体膜表面の平滑性は、顕微鏡によって膜表面の析出物、突起及び穴の数を観察することにより評価することができる。

そして、実験により得られた 1 2 3 超電導体膜の「1 0 0 0 倍の光学顕微鏡で観察した表面上の 3 0 μ m 平方の正方形の範囲に 1 μ m 平方の正方形をはみ出す大きさを有する析出物、突起及び穴の数」によって超電導特性（超電導転移温度 T_c ）の測定結果を整理することにより、超電導体膜において前記析出物、突起及び穴の数が 1 0 個以下であると優れた超電導特性（超電導転移温度 T_c ）が確保されることが明らかとなった。なお、前記単位範囲内に存在する 1 μ m 平方の正方形をはみ出す析出物、突起及び穴の数が 5 個以下であると、1 2 3 超電導体膜の超電導特性が更に向上することも分かった。

この 1 2 3 超電導体膜表面の前記単位範囲内に存在する 1 μ m 平方の正方形をはみ出す析出物、突起及び穴の数は成膜時に使用するターゲット材の組成によって調整することができるが、その他に基板温度等の成膜条件も影響するので、予めこれら影響因子を把握しておいてから成膜作業を行うべきである。

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明する。

実施例

〔実施例 1〕

本実施例では高周波スパッタ法による超電導体薄膜の作製を試みた。

即ち、本実施例では、高信頼性電子デバイスへの応用を念頭に置き、できるだけ平坦な表面の超電導体薄膜を得るべくオフアクシス型のスパッタ方式にて成膜を実施した。

〈参考試験〉

まず、参考として、通常の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ （ここに、 $7-d$ は、上に述べたのと同じ意味である。以下同様。）の薄膜を作製する試験を行った。

薄膜作製に当って、基板には $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{1.7}\text{AlTaO}_6$ （LSAT）（100）を用い、ターゲットには $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の化学量論組成とされた焼結体を用いた。

そして、ターゲットの使用を開始してから好適な成膜条件を見出すまで毎日 2

～3回の成膜実験を繰り返したが、成膜条件の確定には約2週間を要した。

このようにして確定した成膜手順・条件は次の通りである。

1) Ar と酸素をそれぞれ 9 cc/min、1 cc/min の流量で流し、排気量を制御してチャンバー内圧力を 1 2 0 mTorr とする。

2) 5 0 W の高周波出力でプラズマを起こし、1 時間程度放電を維持してプレスパッタを行い、ターゲット表面を一定の状態に安定させる。

3) 7 4 0 °C に加熱した基板の手前に設置されているシャッターを開けて成膜を開始する。なお、基板の配置位置は、ターゲット表面から 4 0 mm 離れた点から更に垂直方向に 3 0 mm 離れた位置とした。

4) 3 時間成膜した後、ヒーターを切って、酸素を 3 0 0 Torr まで導入して急冷する。

上述の成膜手順で得られた薄膜は厚さが 1 8 0 nm であり、1 0 0 0 倍の光学顕微鏡で観察したところ、図 5 A で示したように表面には異物がなく、極めて平坦であった。

また、この薄膜の X 線回折 (XRD) の XRD パターンを図 6 に示す。但し、この XRD パターンは Cu-K α 線を用いて $2\theta - \theta$ スキャンを行って得たものである。この XRD パターンによれば、得られた薄膜は c 軸配向した 1 2 3 超電導体であることが分かった。但し、 $2\theta = 21.5, 43.9^\circ$ に若干の不純物ピークが認められた。この不純物のピークはおそらく組成ズレに起因するものと推察される。図 6 中、縦軸の "a.u." は、"arbitrary unit" の略で、「任意の単位」の意味を表す。

そして、上記薄膜に関し、直流四端子法による抵抗率測定にてゼロ抵抗が確認できたのは 8 5 K であった。

なお、基板温度を種々変化させて同様の成膜を行ったが、これらの結果を表 1 にまとめて示す。

表 1

基板温度 (℃)	OM (個)	X線回折の結果 (結晶の配向軸)	T _c (zero) (K)	膜組成 (原子比)		
				x	y	z
780	11	c (+不純物)	76	0.94	2.04	2.43
710	4	c (+不純物)	86	0.94	2.06	2.54
760	2	c (+不純物)	86	0.97	2.03	2.66
750	0	c (+不純物)	84	1.01	1.99	2.82
740	0	c (+不純物)	85	0.94	2.06	2.91
730	1	c (+不純物)	85	0.98	2.02	2.90
720	6	c (+不純物)	84	1.03	1.97	2.94
710	8	a + c (+不純物)	82	0.97	2.03	3.00
700	10	a + c (+不純物)	81	1.01	1.99	2.98
690	10	a + c (+不純物)	80	1.02	1.98	2.96

(注1)「OM」は、1000倍の光学顕微鏡で観察した薄膜表面上の30 μ m平方の正方形の範囲に1 μ m平方の正方形をはみ出す大きさを有する析出物、突起及び穴の数を示す。

(注2)「膜組成」は、ICP発光分光分析法によって求められた膜のカチオンY：Ba：Cu＝x：y：zの原子比を示す。

表1に示されるX線回折(XRD)の結果からは、基板温度が低いとa軸配向した粒子が混在することが分かる。

そして、ICP発光分光分析法によって求められた薄膜の組成(カチオン原子比)を検討すると、基板温度が高くなるとCuが少なくなる傾向が認められた。

なお、c軸配向膜が得られる条件でY：Ba：Cuがちょうど1.00：2.00：3.00になることはなかった。

さて、上記試験によって作製された超電導体薄膜は、表1に示したようにX線回折(XRD)では不純物が見られるものの、表面が平坦で超電導転移温度T_c(zero)も液体窒素温度(77K)以上であったので、その後も同じ設備とターゲットを使って同条件の成膜を続けた。

しかし、次第に得られる膜の平坦性や超電導転移温度 $T_c(\text{zero})$ に劣化が見られるようになった。

これは、成膜を行うたびに成膜装置の内壁の状態が変化し、またターゲット材の剥ぎ取られた部分は損耗してターゲット表面の形状も変化することが観察されたことからして、これらや他の要因も複雑に重なり当初に見出した好適な成膜条件が成膜のたびに刻々とズレてしまったためであると考えられる。

そこで、成膜を続けて3ヶ月後に使用し続けた装置、ターゲット、成膜条件のままで基板温度 $720 \sim 770^\circ\text{C}$ にて成膜した結果を、表2にまとめて示す。

表2

基板温度 ($^\circ\text{C}$)	成膜を続けて3ヶ月後の後の結果					
	OM (個)	X線回折の結果 (化粧の配向軸)	$T_c(\text{zero})$ (K)	膜組成 (原子比)		
				x	y	z
770	12	c (+不純物)	74	0.87	2.13	2.34
760	11	c (+不純物)	74	0.88	2.12	2.50
750	10	c (+不純物)	78	0.89	2.11	2.75
740	5	c (+不純物)	79	0.91	2.09	2.79
730	11	c (+不純物)	76	0.91	2.09	2.81
720	13	c (+不純物)	72	0.92	2.08	2.81

(注1)「OM」は、1000倍の光学顕微鏡で観察した薄膜表面上の $30\mu\text{m}$ 平方の正方形の範囲に $1\mu\text{m}$ 平方の正方形をはみ出す大きさを有する析出物、突起及び穴の数を示す。

(注2)「膜組成」は、ICP発光分光分析法によって求められた膜のカチオンY: Ba: Cu = x: y: zの原子比を示す。

表2に示される結果から明らかなように、3ヶ月間の成膜試験を続けると得られる薄膜は組成ズレを起こして析出物、突起及び穴の数が増加し、膜の平坦度が悪化する。そして、析出物、突起及び穴の数が11以上のものに関しては、超電導転移温度 $T_c(\text{zero})$ が液体窒素温度である 77K よりも低くなっている。

〈実施例試験 1〉

次に、 $Y_{0.9}La_{0.2}Ba_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ の薄膜を作製する試験を行った。

この試験では、ターゲットとして $Y_{0.9}La_{0.2}Ba_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ の化学量論組成とされた焼結体を用い、また基板の配置位置を“ターゲット表面から45mm離れた点から更に垂直方向に30mm離れた位置”とした以外は前記参考試験（ $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ の成膜試験）と同じ条件とした。

なお、この試験において、ターゲットの使用を開始してから好適な成膜条件を見出すまでに要した期間は約3日間であった。

上記条件の下で基板温度を種々変化させて $Y_{0.9}La_{0.2}Ba_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ 薄膜の作製を試みたところ、740℃（基板温度）を中心とする広い温度範囲で良好な膜が得られた。

このようにして得られた薄膜（膜厚：180nm）の調査結果を、表3にまとめて示す。

表3

基板温度 (℃)	OM (個)	X線回折の結果 (結晶の配向軸)	T _c (zero) (K)	膜組成 (原子比)		
				x	y	z
780	4	c (+不純物)	85	0.92	1.88	2.81
770	0	c	84	0.93	1.90	2.90
760	0	c	84	0.92	1.91	2.92
750	0	c	84	0.91	1.90	3.01
740	0	c	84	0.90	1.89	3.01
730	0	c	84	0.90	1.90	3.02
720	0	c	84	0.89	1.90	2.99
710	0	a + c	84	0.89	1.90	3.00
700	3	a + c	81	0.90	1.90	2.98
690	3	a + c	81	0.90	1.91	2.96

(注1)「OM」は、1000倍の光学顕微鏡で観察した薄膜表面上の30μm平

方の正方形の範囲に $1\ \mu\text{m}$ 平方の正方形をはみ出す大きさを有する析出物、突起及び穴の数を示す。

(注2)「膜組成」は、ICP発光分光分析法によって求められた膜のカチオンY：
La : Ba : Cu = x : (3 - x - y) : y : z の原子比を表す x, y, z の値を示す。

得られたこれらの薄膜を、Cu-K α 線を用い、 $2\theta - \theta$ スキャンを行って得たX線回折(XRD)パターンによれば、前記 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の場合に見られた $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$ の不純物ピークは全く認められなかった。

そして、上記表3に示される結果からは、前記 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の場合と比べて析出物、突起及び穴の数がゼロである領域が広がっていることを確認できる。

これは、Laの部分置換により組成ズレに対する自由度がもたらされた効果であると考えられる。

なお、図7に、基板温度 740°C で成膜した薄膜のX線回折結果(XRDパターン)を例示する。

また、この試験で得られた純粋なc軸配向膜は、直流四端子法による抵抗率測定結果を示した図8からも確認できるように、 84K でゼロ抵抗を示した。

更に、成膜を続けて3ヶ月後に使用し続けた装置、ターゲット、成膜条件のままで基板温度 $710 \sim 770^\circ\text{C}$ にて成膜した結果を、表4にまとめて示す。

表4

基板温度 ($^\circ\text{C}$)	成膜を続けて3ヶ月後の後の結果					
	OM (個)	X線回折の結果 (化粧の配向軸)	Tc (zero) (K)	膜組成 (原子比)		
				x	y	z
770	0	c	85	0.92	1.89	2.91
760	0	c	85	0.92	1.91	2.95
750	0	c	83	0.91	1.89	3.00
740	0	c	84	0.91	1.88	3.00
730	0	c	84	0.90	1.91	2.99
720	0	c	84	0.88	1.91	2.99
710	0	c	83	0.89	1.91	3.02

(注1)「OM」は、1000倍の光学顕微鏡で観察した薄膜表面上の30 μ m平方の正方形の範囲に1 μ m平方の正方形をはみ出す大きさを有する析出物、突起及び穴の数を示す。

(注2)「膜組成」は、ICP発光分光分析法によって求められた膜のカチオンY:La:Ba:Cu=x:(3-x-y):y:zの原子比を表すx, y, zの値を示す。

表4に示される結果からも、 $Y_{0.9}La_{0.2}Ba_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ 薄膜の成膜では、3ヶ月間の操業を続けた後も前記 $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ の場合に起こったような“膜の平坦性や超電導転移温度 $T_c(\text{zero})$ の顕著な劣化”が認められないことを確認することができる。

〈実施例試験2〉

この試験では、ターゲットの組成を変化させることによりY, La, Ba, Cuの原子比を変えた $Y_xLa_{(3-x-y)}Ba_yCu_zO_{7-d}$ 薄膜の成膜試験を行った。

なお、成膜条件は $Y_{0.9}La_{0.2}Ba_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ の最適条件(基板温度740℃)と同様とした。

この成膜試験結果を表5にまとめて示す。

表 5

ターゲット組成			OM (個)	X線回折の結果 (結晶の配向軸)	Tc (zero) (K)	膜 組 成		
x	y	z				x	y	z
1.00	2.00	3.00	0	c (+不純物)	8 5	0.94	2.06	2.91
0.99	1.99	3.00	0	c	8 5	0.99	1.99	2.97
0.98	1.98	3.00	0	c	8 5	0.97	1.98	2.99
0.90	1.90	3.00	0	c	8 4	0.90	1.89	3.01
0.85	1.85	3.00	0	c	8 4	0.83	1.87	2.99
0.80	1.80	3.00	0	c	7 9	0.80	1.80	3.03
0.75	1.75	3.00	0	c	7 3	0.74	1.77	3.04
0.70	1.70	3.00	0	c	6 9	0.71	1.72	3.01
0.99	1.66	3.00	0	c	8 4	0.99	1.64	3.02
0.99	1.61	3.00	0	c	8 1	0.99	1.61	3.02
0.99	1.56	3.00	0	c	7 5	0.99	1.54	3.07
0.66	1.99	3.00	0	c	8 2	0.64	1.98	3.00
0.61	1.99	3.00	0	c	7 9	0.61	1.99	3.00
0.56	1.99	3.00	0	c	7 2	0.55	1.98	3.03
0.99	1.99	3.10	0	c	8 6	0.99	1.99	3.09
0.99	1.99	3.20	0	c	8 4	0.99	1.98	3.18
0.99	1.99	3.30	0	c	8 1	0.99	1.99	3.30
0.99	1.99	3.40	6	c (+不純物)	7 6	0.99	1.98	3.38
0.99	1.99	3.50	9	c (+不純物)	7 5	1.00	1.99	3.49
0.99	1.99	2.90	0	c	8 5	0.99	1.99	2.91
0.99	1.99	2.80	0	c	8 3	0.99	1.98	2.79
0.99	1.99	2.70	0	c	8 2	0.99	1.99	2.70
0.99	1.99	2.60	7	c (+不純物)	7 4	0.99	1.98	2.63
0.99	1.99	2.50	9	c (+不純物)	7 1	1.00	1.99	2.54
0.80	1.80	3.10	0	c	8 6	0.80	1.80	3.09
0.80	1.80	3.20	0	c	8 5	0.78	1.81	3.12
0.80	1.80	3.30	0	c	8 1	0.80	1.80	3.30
0.80	1.80	3.40	7	c (+不純物)	7 4	0.79	1.78	3.39
0.80	1.80	3.50	9	c (+不純物)	7 0	0.79	1.80	3.50
0.80	1.80	2.90	0	c	8 7	0.80	1.80	2.92
0.80	1.80	2.80	0	c	8 4	0.78	1.81	2.79
0.80	1.80	2.70	0	c	8 2	0.80	1.80	2.70
0.80	1.80	2.60	8	c (+不純物)	7 6	0.79	1.79	2.59
0.80	1.80	2.50	9	c (+不純物)	7 3	0.79	1.80	2.50

(注1)「OM」は、1000倍の光学顕微鏡で観察した薄膜表面上の $30\mu\text{m}$ 平方の正方形の範囲に $1\mu\text{m}$ 平方の正方形をはみ出す大きさを有する析出物、突起及び穴の数を示す。

(注2)「膜組成」は、ICP発光分光分析法によって求められた膜のカチオンY: La:Ba:Cu = $x : (3 - x - y) : y : z$ の原子比を表す x , y , z の値を示す。

表5において、ターゲット並びに形成膜の組成は化学式「 $\text{Y}_x\text{La}_{(3-x-y)}\text{Ba}_y\text{Cu}_z\text{O}_{7-d}$ 」の x , y , z で表している。

この表5に示される結果からも、形成膜が $x \leq 0.99$, $y \leq 1.99$, $2.60 \leq (x + y) \leq 2.98$, $2.70 \leq z \leq 3.30$ の組成範囲において、表面が平坦で77Kより高い超電導転移温度 $T_c(\text{zero})$ を示す純粋なc軸配向膜が得られることが分かる。

なお、薄膜成分としてLaの代わりにNd, SmあるいはEuを、そしてYの代わりにGd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, あるいはLuを用いた場合についても、同様の良好な結果を得ることができた。

また、薄膜成分のBaを、その半分までSrで置換した場合も同様の良好な結果が得られた。

〔実施例2〕

本実施例ではレーザー蒸着法による超電導体薄膜の作製を試みた。

この場合も、高信頼性電子デバイスへの応用を念頭に置き、できるだけ平坦な表面の超電導体薄膜が得られるように心掛けた。

〈参考試験〉

まず、参考として、通常の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の薄膜を作製する試験を行った。

薄膜作製に当って、基板には $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{1.7}\text{AlTaO}_6$ (LSAT) (100) を、ターゲットには $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の化学量論組成とされた焼結体を用いた。

なお、成膜手順・条件は次の通りである。

1) 酸素を 20cc/min の流量で流し、排気量を制御してチャンバー内圧力を 200mTorr とする。

2) 400 mJ の KrF レーザーを 5 Hz でターゲット表面に照射し、ターゲット材表面を瞬時に蒸発させ、60 mm 離れた位置に置いた基板上に堆積させる。なお、ターゲット表面でのレーザーのエネルギー密度は 1.5 J/cm^2 とした。そして、レーザーが同じ場所を照射し続けることのないようにターゲットを回転させた。

3) 10 分間のレーザー照射によりターゲット表面を一定の状態に安定させた後、740 °C に加熱した基板の手前に設置されているシャッターを開けて成膜を開始する。

4) 30 分間成膜した後、ヒーターを切って、酸素を 300 Torr まで導入して急冷する。

上述の成膜手順で得られた薄膜は厚さが 200 nm であり、1000 倍の光学顕微鏡で観察したところ、図 5 C で示したように表面に $1 \mu\text{m}$ 平方の正方形をはみ出す丸い粒状あるいは針状の析出物が $30 \mu\text{m}$ 平方の正方形の範囲に 11 個程度認められた。なお、これはレーザー蒸着法で作製した薄膜には一般的なことであり、通常、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の場合は $10^6 \sim 10^8/\text{cm}^2$ ($30 \mu\text{m}$ 平方の正方形の範囲に 10 ~ 1000 個程度) の粒が現れると言われているので、ここで得られた膜は極めて良質の部類であると言える。

この薄膜を、Cu-K α 線を用い、 $2\theta - \theta$ スキャンを行って得た X 線回折 (XRD) パターンから、得られた薄膜は c 軸配向した 123 超電導体であることが分かった。なお、この薄膜には不純物のピークは認められなかった。

そして、上記薄膜に関し、直流四端子法による抵抗率測定にてゼロ抵抗が確認できたのは 87 K であった。

また、ICP 発光分光分析の結果から、得られた薄膜は Y : Ba : Cu 比が 0.98 : 2.02 : 3.05 のほぼ化学量論組成の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ 膜であることを確認した。

なお、基板温度を種々変化させて同様の成膜を行ったが、これらの結果を表 6 にまとめて示す。

表 6

基板温度 (℃)	OM (個)	X線回折の結果 (結晶の配向軸)	T _c (zero) (K)	J _c (@ 77 K) (MA/cm ²)	膜組成 (原子比)		
					x	y	z
780	28	c (+不純物)	86	--	--	--	--
770	15	c	88	0.23	1.01	1.99	2.89
760	12	c	87	0.80	1.02	1.98	3.00
750	12	c	82	0.21	1.00	2.00	3.04
740	11	c	83	0.33	0.98	2.02	3.05
730	12	c	81	0.18	0.97	2.03	3.02
720	19	c	83	0.16	1.01	1.99	3.06
710	36	c	80	0.08	1.00	2.00	3.06
700	39	c	79	0.06	1.00	2.00	3.05
690	40	a + c	78	--	--	--	--
680	46	a + c (+不純物)	77	--	--	--	--
670	39	a + c (+不純物)	76	--	--	--	--

(注1)「OM」は、1000倍の光学顕微鏡で観察した薄膜表面上の30 μ m平方の正方形の範囲に1 μ m平方の正方形をはみ出す大きさを有する析出物、突起及び穴の数を示す。

(注2)「膜組成」は、ICP発光分光分析法によって求められた膜のカチオンY : Ba : Cu = x : y : zの原子比を示す。

表6には、超電導体薄膜の特性の1つとして重要な77 Kにおける臨界電流密度J_cの測定結果も併記した。

この表6に示される結果からは、何れの形成膜にも析出物、突起及び穴の数(OM)が11個以上認められたことが分かる。

また、液体窒素温度以上の超電導転移温度T_c(zero)を示す不純物のないc軸配向膜は700～770℃の温度範囲で得られたことも確認できる。

そして、77 Kにおける臨界電流密度J_cは最高で0.80 MA/cm²であった。

〈実施例試験 1〉

次に、 $Y_{0.9}La_{0.2}Ba_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ の薄膜を作製する試験を行った。

この試験では、ターゲットとして $Y_{0.9}La_{0.2}Ba_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ の化学量論組成とされた焼結体を用いた以外は前記参考試験（ $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ の成膜試験）と同じ条件とした。

上記条件の下で基板温度を種々変化させて $Y_{0.9}La_{0.2}Ba_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ 薄膜の作製を試み、得られた薄膜（膜厚：200 nm）の調査結果を表7にまとめて示す。

表7

基板温度 (°C)	OM (個)	X線回折の結果 (結晶の配向軸)	T _c (zero) (K)	J _c (@77K) (MA/cm ²)	膜組成 (原子比)		
					x	y	z
780	15	c (+不純物)	89	—	—	—	—
770	11	c	88	0.90	0.88	1.89	2.95
760	10	c	88	1.8	0.89	1.91	2.96
750	7	c	88	2.9	0.89	1.89	2.99
740	5	c	87	3.3	0.90	1.89	3.01
730	8	c	87	1.8	0.91	1.90	3.02
720	10	c	87	1.1	0.92	1.90	3.01
710	17	c	83	0.57	0.89	1.89	3.03
700	18	c	80	0.09	0.90	1.90	3.02
690	21	a + c	79	—	—	—	—
680	20	a + c (+不純物)	77	—	—	—	—
670	19	a + c (+不純物)	77	—	—	—	—

(注1)「OM」は、1000倍の光学顕微鏡で観察した薄膜表面上の30 μm平方の正方形の範囲に1 μm平方の正方形をはみ出す大きさを有する析出物、突起及び穴の数を示す。

(注2)「膜組成」は、ICP発光分光分析法によって求められた膜のカチオンY：Ba：Cu = x：y：zの原子比を示す。

上記表 7 に示される結果からは、この試験により得られた薄膜は 1 0 0 0 0 倍の光学顕微鏡で観察した膜表面の平坦性が前記 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の場合と比べて増していることを確認できる。これは、La の部分置換によって、組成ズレに起因する析出物、突起及び穴が減ったためであると考えられる。つまり、主成分が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ である薄膜において、その Y 及び Ba の一部を少量の La で部分置換するだけで、膜表面の析出物、突起及び穴の数 (OM) が著しく減少する。そして、膜表面の析出物、突起及び穴の数が 1 0 以下になると 7 7 K における臨界電流密度 J_c は 1.00 MA/cm^2 以上の値を示すようになることも分かる。

なお、図 5 B は表 7 における“基板温度を 7 4 0 °C とした場合に得られた薄膜”の表面を光学顕微鏡で観察したときの状況を示しているが、この結果に見られるようにレーザー蒸着法による薄膜として $30 \mu\text{m}$ 平方の正方形の範囲に認められる大きさが $1 \mu\text{m}$ 平方の正方形をはみ出す析出物、析出物、突起及び穴等の数が 5 にまで減ったことは特筆に値するものである。

これまでの研究結果から、レーザー蒸着法により薄膜化した場合には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ に比べて $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の方がより平坦になることが知られているが、焼結体ターゲットを用いた成膜においては、成膜条件を細かく検討した上でようやく $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ にて達成できたデータとして“ $6 \times 10^5 / \text{cm}^2$ ($30 \mu\text{m}$ 平方の正方形の範囲に 5.4 個) という値”が報告されているのみである {H. Zama et al., Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999), 923 頁}。

〈実施例試験 2〉

この試験では、ターゲットの組成を変化させることにより Y, La, Ba, Cu の原子比を変えた $\text{Y}_x\text{La}_{(3-x-y)}\text{Ba}_y\text{Cu}_z\text{O}_{7-d}$ の薄膜の成膜試験を行った。

なお、成膜条件は $\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ の最適条件 (基板温度 7 4 0 °C) と同様とした。

この成膜試験結果を表 8 にまとめて示す。

表 8

ターゲット組成			OM (個)	X線回折の結果 (結晶の配向軸)	T _c (zero) (K)	J _c (@77K) (Ma/cm ²)	膜 組 成		
x	y	z					x	y	z
1.00	2.00	3.00	1 1	c	8 3	0.33	0.98	2.02	3.05
0.99	1.99	3.00	5	c	8 6	2.0	0.99	1.99	2.99
0.98	1.98	3.00	4	c	8 8	1.9	0.97	1.98	2.99
0.90	1.90	3.00	5	c	8 7	3.3	0.90	1.89	3.01
0.85	1.85	3.00	7	c	8 6	2.2	0.84	1.86	2.99
0.80	1.80	3.00	6	c	8 4	1.0	0.80	1.80	2.99
0.75	1.75	3.00	7	c	7 6	—	0.75	1.79	3.00
0.70	1.70	3.00	6	c	7 1	—	0.70	1.72	3.04
0.99	1.66	3.00	8	c	8 3	1.1	0.99	1.66	3.00
0.99	1.61	3.00	7	c	8 2	1.2	0.99	1.61	3.03
0.99	1.56	3.00	7	c	7 6	—	0.98	1.55	2.99
0.66	1.99	3.00	9	c	8 4	1.2	0.66	1.99	3.02
0.61	1.99	3.00	8	c	8 5	1.1	0.61	1.99	3.01
0.56	1.99	3.00	1 1	c	8 0	0.51	0.55	1.98	3.02
0.99	1.99	3.05	5	c	8 6	1.5	0.99	1.99	3.06
0.99	1.99	3.10	8	c	8 5	1.6	0.99	1.98	3.10
0.99	1.99	3.15	9	c	8 4	1.7	0.98	1.99	3.14
0.99	1.99	3.20	8	c	8 5	1.3	0.99	1.98	3.18
0.99	1.99	3.25	8	c	8 4	1.1	0.99	1.99	3.23
0.99	1.99	3.30	9	c	8 1	1.0	0.99	1.99	3.30
0.99	1.99	3.35	1 1	c (+不純物)	7 6	—	0.99	1.99	3.35
0.99	1.99	3.40	1 1	c (+不純物)	7 6	—	0.98	1.98	3.38
0.99	1.99	3.50	1 2	c (+不純物)	7 5	—	0.97	1.98	3.49
0.99	1.99	2.95	5	c	8 6	1.9	0.99	1.99	2.96
0.99	1.99	2.90	5	c	8 4	1.8	0.99	1.98	2.89
0.99	1.99	2.85	4	c	8 1	1.7	0.98	1.99	2.84
0.99	1.99	2.80	7	c	8 1	1.2	0.99	1.97	2.79
0.99	1.99	2.75	1 0	c	8 2	1.1	0.98	1.98	2.74
0.99	1.99	2.70	1 0	c	8 1	1.0	0.99	1.99	2.70
0.99	1.99	2.65	1 2	c (+不純物)	7 6	—	0.99	1.98	2.49
0.99	1.99	2.60	1 4	c (+不純物)	7 5	—	0.97	1.98	2.59
0.99	1.99	2.50	2 0	c (+不純物)	7 5	—	0.97	1.99	2.51
0.80	1.80	3.05	5	c	8 3	1.4	0.80	1.80	3.04
0.80	1.80	3.01	6	c	8 2	1.1	0.79	1.80	3.10
0.80	1.80	3.15	7	c	8 2	1.1	0.79	1.80	3.14
0.80	1.80	3.20	7	c	8 1	1.0	0.79	1.79	3.18
0.80	1.80	3.25	6	c	8 1	1.0	0.80	1.81	3.23
0.80	1.80	3.30	9	c	8 0	1.0	0.80	1.80	3.30
0.80	1.80	3.35	1 2	c (+不純物)	7 6	—	0.79	1.99	3.35
0.80	1.80	3.40	1 3	c (+不純物)	7 5	—	0.78	1.98	3.38
0.80	1.80	3.50	1 9	c (+不純物)	7 3	—	0.80	1.98	3.49
0.80	1.80	2.95	5	c	8 5	1.9	0.78	1.80	2.96
0.80	1.80	2.90	4	c	8 4	1.7	0.78	1.81	2.89
0.80	1.80	2.85	5	c	8 2	1.1	0.78	1.80	2.85
0.80	1.80	2.80	6	c	8 2	1.1	0.79	1.77	2.79
0.80	1.80	2.75	9	c	8 1	1.0	0.78	1.99	2.74
0.80	1.80	2.70	9	c	8 0	1.0	0.80	1.80	2.70
0.80	1.80	2.65	1 1	c (+不純物)	7 6	—	0.79	1.78	2.49
0.80	1.80	2.60	1 8	c (+不純物)	7 6	—	0.78	1.78	2.59
0.80	1.80	2.50	2 2	c (+不純物)	7 1	—	0.77	1.79	2.51

(注1)「OM」は単位範囲内に存在する持定大きさの折出物、突起及び穴の数を示す。

(注2)「ターゲット組成」、「膜組成」は、 $Y : La : Ba : Cu = x : (3 - x - y) : y : z$ の原子比を表す x 、 y 、 z の値を示す。

表8において、ターゲット及び形成膜の組成は化学式「 $Y_x La_{(3-x-y)} Ba_y Cu_z O_{7-d}$ 」の x 、 y 、 z で表している。

この表8に示される結果からも、形成膜が $x \leq 0.99$ 、 $y \leq 1.99$ 、 $2.60 \leq (x + y) \leq 2.98$ 、 $2.70 \leq z \leq 3.30$ の組成範囲において、表面が平坦で77Kより高い超電導転移温度 $T_c(\text{zero})$ を示す純粋な c 軸配向膜が得られることが分かる。

なお、薄膜成分としてLaの代わりにNd、Sm又はEuを用い、そしてYの代わりにGd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb又はLuを用いた場合についても、同様の良好な結果を得ることができた。

また、薄膜成分のBaを、その半分までSrで置換した場合も同様の良好な結果が得られた。

表9に、 $A_{0.9} B_{0.2} C_{1.9} Cu_3 O_{7-d}$ の組成の焼結体ターゲットを用いて成膜した $A_x B_{(3-x-y)} C_y Cu_z O_{7-d}$ 薄膜{膜厚が200nmで、何れも $x \leq 0.99$ 、 $y \leq 1.99$ 、 $2.60 \leq (x + y) \leq 2.98$ 、 $2.70 \leq z \leq 3.30$ を満足していた}についての調査結果を示す。

表 9

ターゲット構成元素			OM	X線回折の結果	T _c (zero)	J _c (@77K)
A	B	C	(個)	(結晶の配向軸)	(K)	(MA/cm ²)
Gd	La	Ba	7	c	87	1.9
Gd	La	Ba	6	c	86	1.7
Gd	La	Ba	7	c	86	1.5
Gd	La	Ba _{0.5} Sr _{0.5}	10	c	81	1.0
Yb	La	Ba	7	c	84	1.3
Yb	La	Ba	7	c	83	1.4
Yb	La	Ba	6	c	84	1.4
Yb	La	Ba _{0.5} Sr _{0.5}	9	c	81	1.0
Dy	La	Ba	8	c	81	1.8
Ho	La	Ba	7	c	81	2.0
Er	La	Ba	9	c	81	1.8
Tm	La	Ba	8	c	83	1.1
Lm	La	Ba	10	c	80	1.0

(注1) ターゲットの組成は、 $A_{0.9}B_{0.2}C_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ である。

(注2) 「OM」は単位範囲内に存在する特定大きさの析出物，突起及び穴の数を示す。

〔実施例3〕

本実施例ではレーザー蒸着法による超電導体厚膜の作製を試みた。

ここでは、高臨界電流密度の線材への応用を念頭に置き、できるだけ平坦な表面の超電導体厚膜が得られるように心掛けた。

薄膜作製に当って、基板には熱間圧延により表面を配向組織にしたNiテープを用い、またターゲットには $A_{0.9}B_{0.2}C_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ の化学量論組成とされた種々組成の焼結体を用いた。

なお、成膜手順及び条件は次の通りである。

- 1) 酸素を20cc/minの流量で流し、排気量を制御してチャンバー内圧力を2

0.0 mTorr とする。

2) 600 mJ の KrF レーザーを 20 Hz でターゲット表面に照射し、ターゲット材表面を瞬時に蒸発させ、60 mm 離れた位置に置いた基板上に堆積させる。ここで、ターゲット表面でのレーザーのエネルギー密度は 1.8 J/cm^2 とする。

3) 710 °C に加熱した基板の手前に設置されているシャッターを開けて成膜を開始する。

4) 3 時間成膜した後、ヒーターを切って、酸素を 300 Torr まで導入して急冷する。

上述の成膜手順で得られた薄膜は何れも厚さが $1 \mu\text{m}$ であった。

表 10 に、 $A_{0.9}B_{0.2}C_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ の組成のターゲットを用いて成膜した $A_xB_{(3-x-y)}C_yCu_zO_{7-d}$ の厚膜 {何れも、 $x \leq 0.99$, $y \leq 1.99$, $2.60 \leq (x+y) \leq 2.98$, $2.70 \leq z \leq 3.30$ を満足していた} についての調査結果を示す。

表 1 0

ターゲット構成元素			OM	X線回折の結果	T c (zero)	J c (@77K)
A	B	C	(個)	(結晶の配向軸)	(K)	(MA/cm ²)
Y	La	Ba	8	c	8 5	1 . 9
Y	Nd	Ba	7	c	8 6	1 . 5
Y	Eu	Ba	6	c	8 6	1 . 6
Y	La	Ba _{0.5} Sr _{0.5}	1 0	c	8 3	1 . 0
Gd	La	Ba	9	c	8 7	2 . 0
Gd	Nd	Ba	8	c	8 5	1 . 9
Gd	Eu	Ba	7	c	8 6	1 . 7
Gd	La	Ba _{0.5} Sr _{0.5}	1 0	c	8 2	1 . 1
Yb	La	Ba	8	c	8 5	1 . 5
Yb	Nd	Ba	8	c	8 5	1 . 4
Yb	Eu	Ba	6	c	8 7	1 . 7
Yb	La	Ba _{0.5} Sr _{0.5}	9	c	8 1	1 . 0
Dy	La	Ba	1 0	c	8 6	1 . 7
Ho	La	Ba	8	c	8 5	1 . 9
Er	La	Ba	9	c	8 6	1 . 8
Tm	La	Ba	9	c	8 6	1 . 4
Lu	La	Ba	1 0	c	8 1	1 . 0

(注 1) ターゲットの組成は、 $A_{0.9}B_{0.2}C_{1.9}Cu_3O_{7-d}$ である。

(注 2) 「OM」は単位範囲内に存在する特定大きさの析出物，突起及び穴の数を示す。

表 1 0 に示される結果からも、何れの場合も表面が平坦で 7 7 K より高い超電導転移温度 T c (zero) を示す純粋な c 軸配向膜が得られることが分かる。

一方、比較のため、 $AC_2Cu_3O_{7-d}$ 組成のターゲットを用いて同様の成膜試験を行い、 $AC_2Cu_3O_{7-d}$ 組成の厚膜（膜厚：1 μ m）を作製したが、この厚膜についての調査結果を表 1 1 に示す。

表 1 1

ターゲット構成元素			OM	X線回折の結果	T _c (zero)	J _c (@77K)
A	B	C	(個)	(結晶の配向軸)	(K)	(MA/cm ²)
Y	—	Ba	1 1	c	8 4	0. 6 4
Y	—	Ba _{0.5} Sr _{0.5}	1 3	c	8 2	0. 0 8
Cd	—	Ba	1 1	c	8 3	0. 0 8
Yb	—	Ba	1 6	c	8 1	0. 0 9

(注 1) ターゲットの組成は、 $AC_2Cu_3O_{7-d}$ である。

(注 2) 「OM」は単位範囲内に存在する特定大きさの析出物、突起及び穴の数を示す。

上記表 1 0 及び表 1 1 に示される結果を比較すると、B 元素 (La, Nd, Sm 又は Eu) を含まない組成の厚膜では、析出物、突起及び穴の数が多くて平坦性に劣り、臨界電流密度 J_c の値も低い、B 元素を含む組成系の厚膜ではこれらの特性が飛躍的に改善されることが分かる。

産業上の利用の可能性

以上に説明した如く、この発明によれば、高性能の電子デバイスや線材等の製造に有用で、成膜条件の微妙な変化に左右されずに安定作製できる“表面が平坦で超電導特性の良好な高温超電導体膜”を提供することが可能となり、超電導体応用技術の進展に大きな寄与が期待できるなど、産業上極めて有用な効果がもたらされる。

請求の範囲

1. Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 及び Y のうちの 1 種又は 2 種以上を “A” で表し、La, Nd, Sm 及び Eu のうちの 1 種又は 2 種以上を “B” で表し、そして $Ba_{1-s}Sr_s$ (但し $0 \leq s \leq 0.50$) を “C” で表した場合、この A, B, C と Cu 及び酸素とで構成され、かつ化学式「 $A_x B_{(3-x-y)} C_y Cu_z O_{7-d}$ 」{但し、 $x \leq 0.99$, $y \leq 1.99$, $2.60 \leq (x+y) \leq 2.98$, $2.70 \leq z \leq 3.30$ であり、 $7-d$ は原子価の要求を満足するに十分な数である。}にて示される組成を有する、表面が平坦な高温超電導体膜。

2. 1000 倍の光学顕微鏡で観察した高温超電導体膜表面上の $30 \mu m$ 平方の正方形の範囲に認められる、大きさが $1 \mu m$ 平方の正方形をはみ出す析出物、突起及び穴の数が 10 個以下である、請求項 1 記載の表面が平坦な高温超電導体膜。

3. 1000 倍の光学顕微鏡で観察した高温超電導体膜表面上の $30 \mu m$ 平方の正方形の範囲に認められる、大きさが $1 \mu m$ 平方の正方形をはみ出す析出物、突起及び穴の数が 5 個以下である、請求項 1 に記載の表面が平坦な高温超電導体膜。

1/5

図1

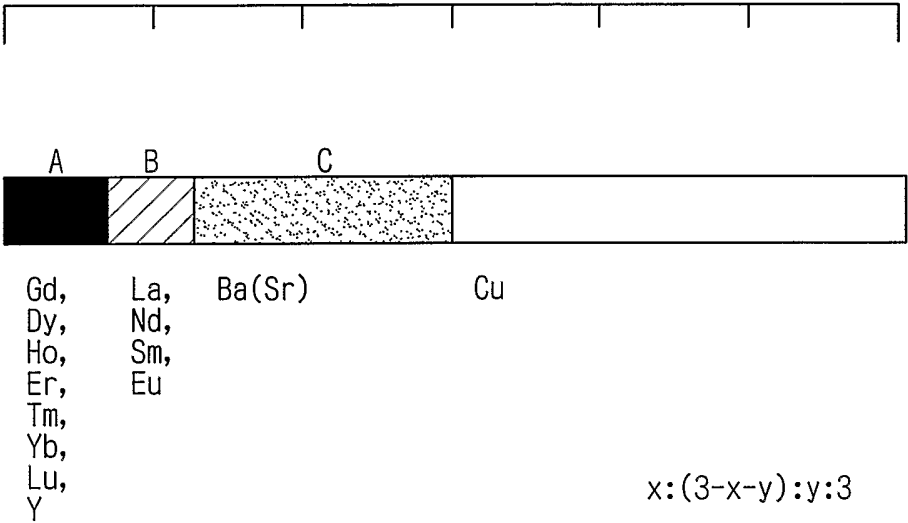
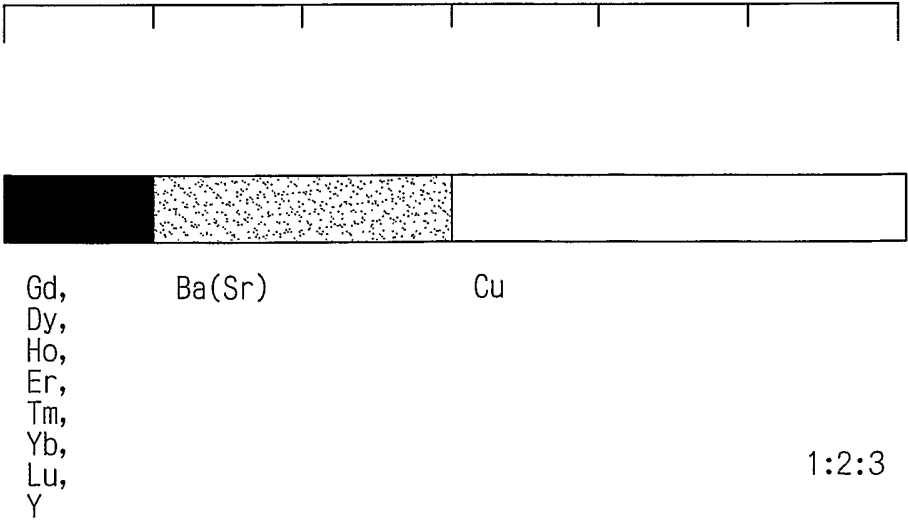


図2



2/5

図3

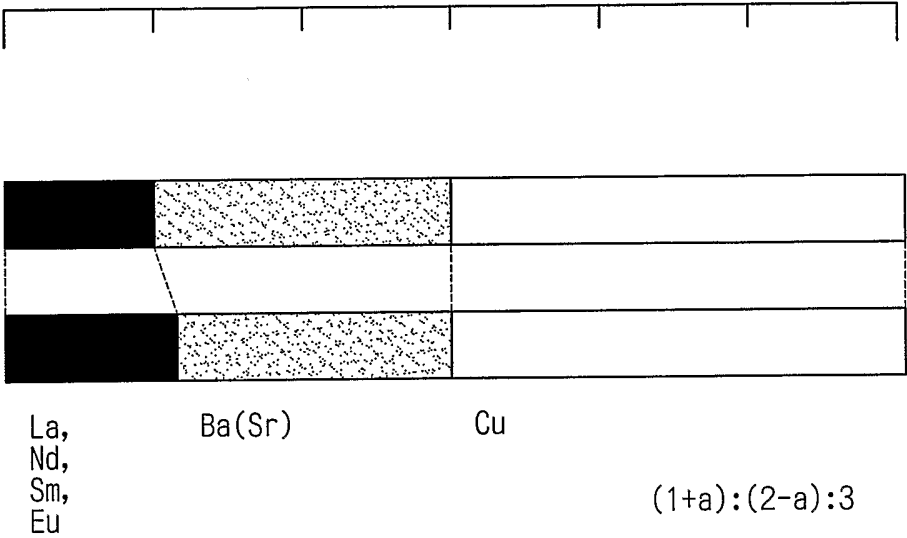
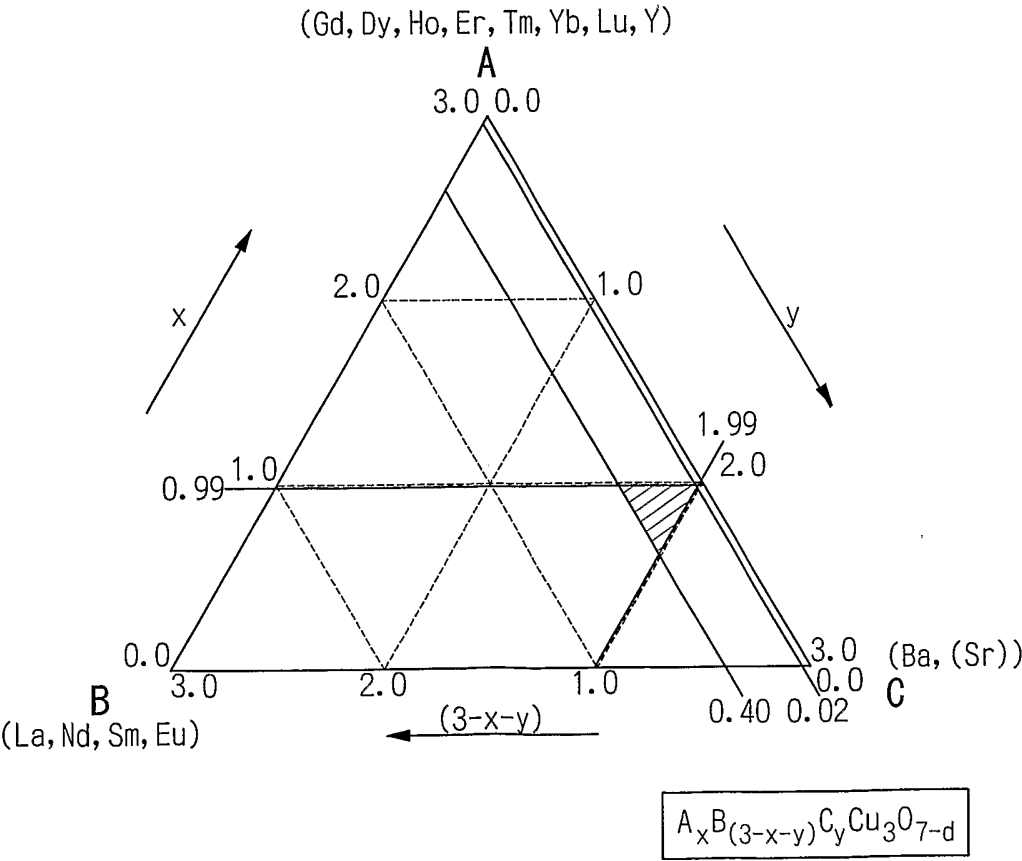


図4



3/5

図5A

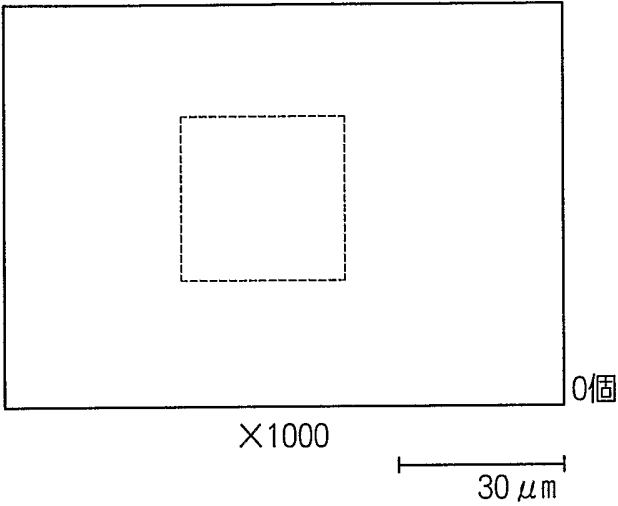


図5B

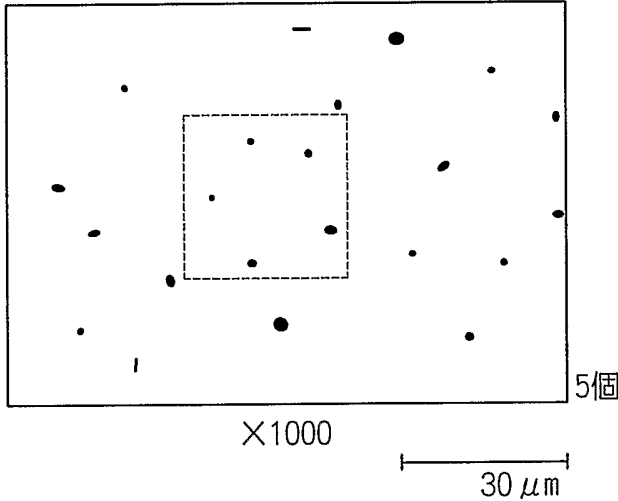
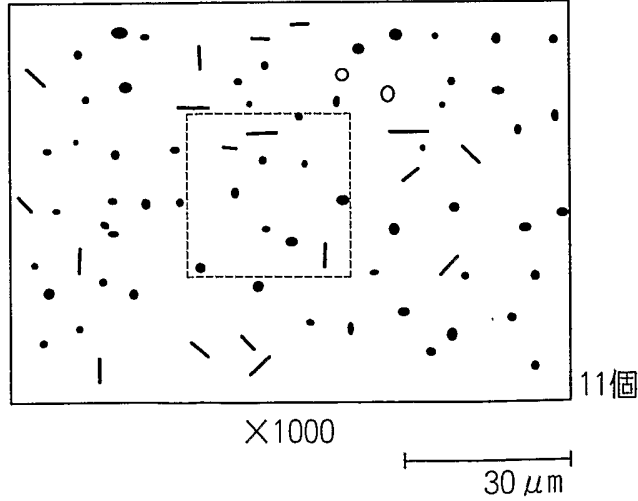


図5C



4/5

図6

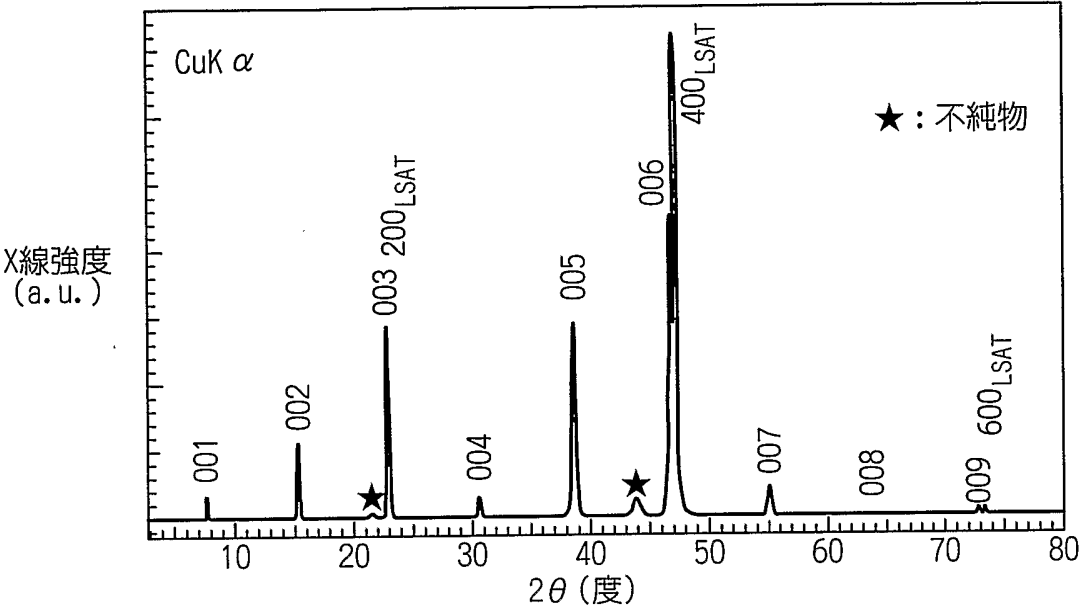
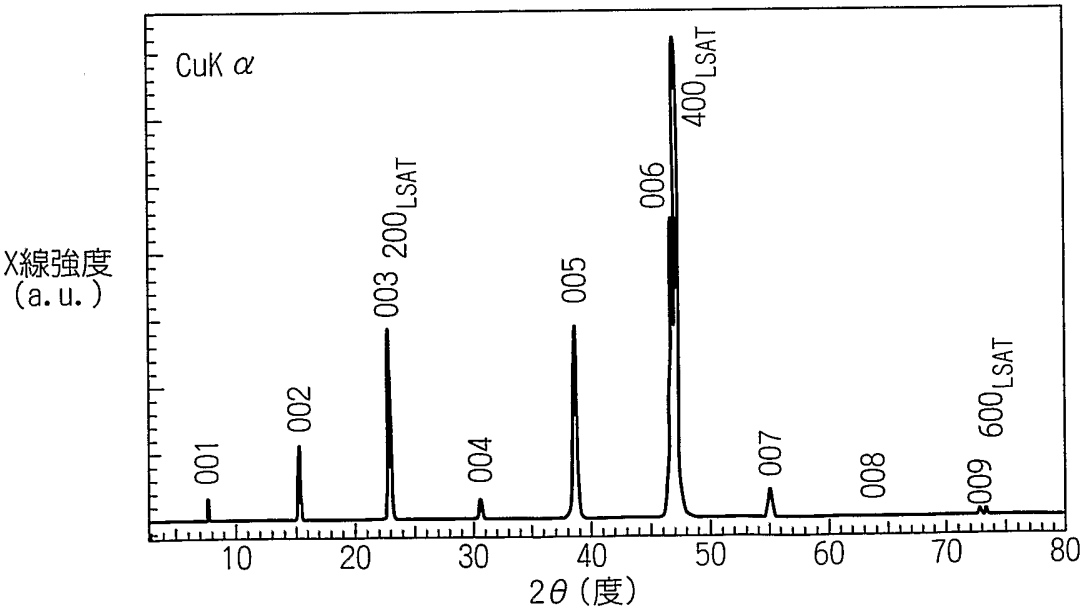
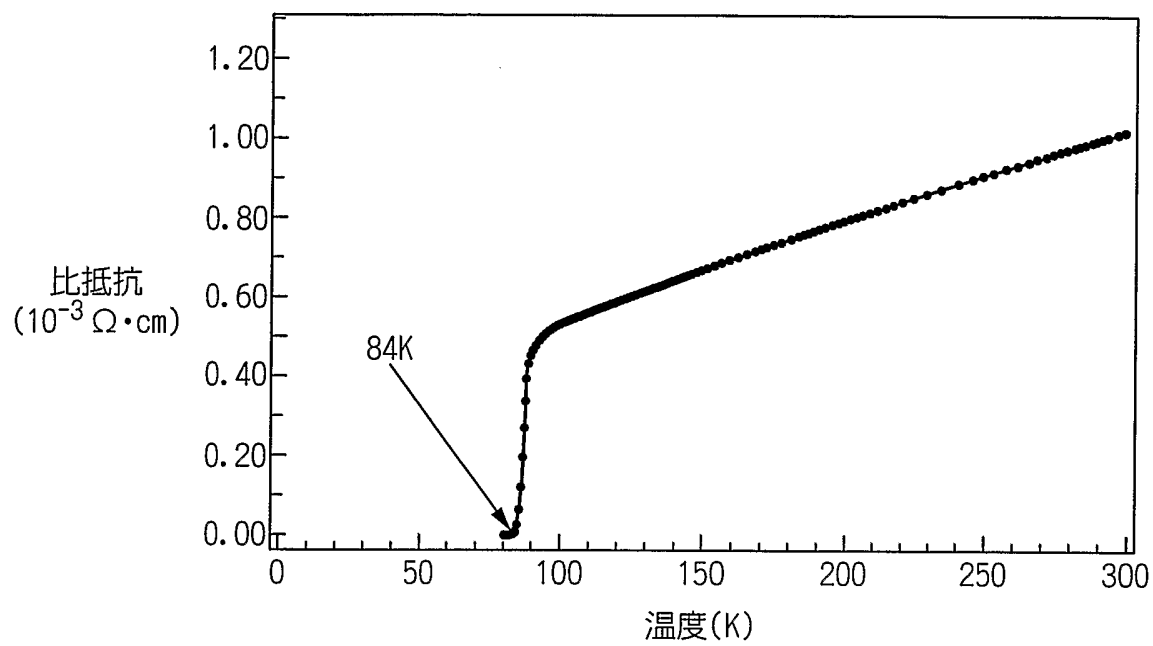


図7



5/5

図8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/07902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C30B29/22, H01B12/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C30B29/22, H01B12/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 322306 A2 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 28 June, 1989 (28.06.89), Claims 1 to 5 & JP 1-188661 A & US 5028583 A	1-3
X	JP 6-263588 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd. et al.), 20 September, 1994 (20.09.94), Claims 4 to 6; tables 2 to 3 (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 September, 2002 (20.09.02)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2002 (08.10.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷ C30B29/22, H01B12/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷ C30B29/22, H01B12/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 322306 A2 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LIMITED) 1989.06.28 請求項1-5 & JP 1-188661 A & US 5028583 A	1-3
X	JP 6-263588 A (住友電気工業株式会社 外1名) 1994.09.20 請求項4-6, 表2-3 (ファミリーなし)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
20.09.02

国際調査報告の発送日
08.10.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
平塚 政宏



4G 2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416