



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88107590.6

[51] Int.Cl⁴
H01L 39/12

[43] 公开日 1989年5月10日

[22] 申请日 88.9.24

[30] 优先权

[32]87.9.24 [33]JP [31]241875/87

[32]87.9.24 [33]JP [31]241876/87

[71] 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县厚木市

[72] 发明人 山崎舜平

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 肖拥昌 肖春京

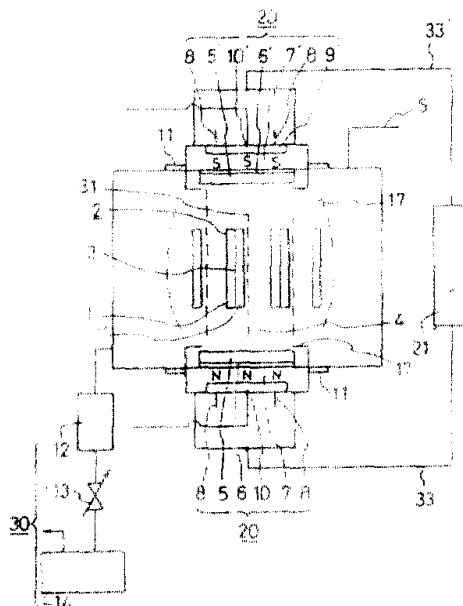
H01L 39/24 H01B 12/00

说明书页数: 11 附图页数: 3

[54] 发明名称 用于制造超导氧化物材料的溅射装置及方法

[57] 摘要

一种用于制造超导氧化物材料薄膜的溅射装置, 其中彼此分开且相对放置的一对靶在其上具有薄膜形成表面部分, 以使一个磁场施加在垂直或平行于该磁场放置的靶之间, 由此通过磁场和薄膜形成表面部分的直接接触在薄膜生长过程中使晶体取向。



权 利 要 求 书

1. 一种用于制造超导氧化物材料的溅射装置, 包括:

一对设置在上述室内相对放置的靶;

一个用于支撑将被覆盖的物体的部件, 具有在其上形成超导氧化物材料的薄膜形成表面部分;

一个用于在两个靶之间产生磁场的部件;

其中薄膜形成表面部分放置在磁场中以利于超导氧化物材料的形成。

2. 根据权利要求1的用于制造超导氧化物材料的溅射装置, 其中超导氧化物材料按照磁场的方向在形成表面取向。

3. 根据权利要求1的用于制造超导氧化物材料的溅射装置, 其中设置一个闭合的磁路部件以在两个靶之间的空间的外边区域形成一个闭合的磁路, 以使两靶之间的等离子被磁场聚集以形成高密度等离子区。

4. 根据权利要求1的用于制造超导氧化物材料的溅射装置, 其中超导材料一般由表达式 $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w$ 表示, 其中 $x = 0.1$ 至 1 , $y = 2.0$ 至 4.0 , $z = 1.0$ 至 4.0 , $w = 4.0$ 至 10.0 , A 是由 Y (钇)、Gd (钆)、Yb (镱)、Eu (铕)、Tb (铽)、Dy (镝)、Ho (钬)、Er (铒)、Tm (铥)、Lu (镥)、Sc (钪) 和 其它 的 镧 系 元 素 中 选 出 的 至 少 一 个 成 份, B 是 由 Ba (钡)、Sr (锶)、Ca (钙) 族 中 选 出 的 至 少 一 个 成 份。

5. 一种制造超导氧化物材料的方法, 包括下列步骤:

设置一对相对放置的靶并且具有一个在其上形成超导氧化物材料的薄膜形成表面部分;

在两个靶之间产生一个磁场以便于薄膜形成表面部分放置在磁场中；

在薄膜形成表面部分溅射超导氧化物材料，以使超导氧化物材料在薄膜形成表面部分上形成。

6. 根据权利要求5的用于制造超导氧化物材料的方法，其中薄膜形成表面部分平行于磁场取向，由此所形成的超导氧化物材料其C轴平行于薄膜形成表面部分。

7. 根据权利要求5的用于制造超导氧化物材料的方法，其中薄膜形成表面部分垂直于磁场取向，由此所形成的超导氧化物材料其C轴垂直于薄膜形成表面部分。

8. 根据权利要求5的用于制造超导氧化物材料的方法，其中超导材料一般由表达式 $(A_{1-x} B_x)_y Cu_z O_w$ 表示，其中 $x = 0.1$ 至 1 ， $y = 2.0$ 至 4.0 ， $z = 1.0$ 至 4.0 ， $w = 4.0$ 至 10.0 ，A是从Y（钇）、Gd（钆）、Yb（镱）、Eu（铕）、Tb（铽）、Dy（镝）、Ho（钬）、Er（铒）、Tm（铥）、Lu（镥）、Sc（钪）及其它镧系元素中选出的至少一个成份，B是从Ba（钡）、Sr（锶）、Ca（钙）族元素中选出的至少一个成份。

用于制造超导氧化物材料的
溅射装置及方法

本发明是关于一种用于制造超导氧化物陶瓷材料薄膜的磁场型溅射装置及方法。

相关现有技术的说明：

近来，超导陶瓷材料已经受到极大重视。这些材料以 YBa-La-Cu-O (BALACUO) 的形式首先由IBM的苏黎士实验室所报导。另外， YBCO ($\text{Ba}_x\text{CuO}_{8-x}$) 型也已公知。然而，这些类型只能通过混合和烧结各种类型的氧化物粉末制备成小片，致使在获得90K的起始 T_c 时不可能制造出足够薄的薄膜。另外，在低温下形成的薄膜能够使晶粒以一个同在其上形成薄膜的表面部分（即下文所述的薄膜形成表面部分）相关的方向一致地取向是完全未知的。

这些具有多晶氧化物结构的超导材料在小片状时其临界电流密度小。为了解决这个问题，希望晶粒的 ab 面（也称为 C 面，该面垂直于 C 轴方向）共同取向。

因而，更希望超导氧化物材料的 T_{c0} （电阻为0的温度）更高。希望能在液氮温度（77K）或更高的温度下工作。且希望这种薄膜结构可以得到90K以上的 T_{c0} 温度。

考虑到这个目的，发明人于1987年3月27日提交了名为“制造超导材料的方法”的62—75205号日本专利申请，它是一种在加热过程中用施加磁场来制造超导材料的方法。

本发明是对上述发明的进一步发展。

发明概述

这些目的由本发明所提供的用溅射法制造超导氧化物材料薄膜的装置所实现，该装置包括：一对彼此分开相对放置的靶，在靶之间施加磁场。带有薄膜形成表面部分的一个靶放置在该磁场中，以使超导氧化物材料的晶体在平行或垂直于薄膜形成表面部分的方向上取向。建立在超导氧化物材料的晶体有向性基础上的装置能容易地产生具有通过大电流密度的能力。

附图说明

通过结合附图对最佳实施例进行说明，使本发明上述和其它的目的特征和优点变得更明显。

图 1 表示本发明所用的超导氧化物材料晶体结构的一个例子的示意图。

图 2 表示本发明的磁场型溅射装置的示意图。

图 3 和图 4 表示图 2 所示的本发明装置另一实施例的部分示意图。
最佳实施例的详细说明

根据本发明的用溅射法制造超导氧化物材料薄膜的装置具有两个彼此分开相对放置的靶，在靶之间施加一个磁场。带有一个薄膜形成表面部分的靶平行或垂直于磁场放置，以便于通过使磁场和薄膜形成表面部分直接接触而使得晶体取向在薄膜生长过程中产生。

当薄膜被冷却至活化温度时有可能发生破裂，其原因在于基片和薄膜的热膨胀系数彼此不相等。在本发明中，薄膜是在足够低的温度下（在室温至 500°C 之间）形成，因而破裂不会发生，而且在这样的低温下能够制造出晶轴按规定方向取向的单晶体或多晶体。

此外，当制造超导氧化物材料薄膜时，如图 1 所示，由于应用了

薄膜形成表面部分直接也在用作产生等离子区的磁场影响之下以进行溅射或类似工序，而使得具有改良型钙钛矿结构的晶体其 a、b 或 c 轴以平行或大略平行于一个希望的方向取向。借助于该磁场，晶体的生长表面以一致的方向被定位，并且磁轴向的生长产生了。另外，在这种情况下，在单晶体生长的地方，磁外延的生长产生了。

因此，在薄膜形成的过程中，通过在薄膜形成表面部分同时施加一个用于产生等离子体的 0.1 T 或更高（最好为 0.2 至 3 T）的强磁场，而使得在低温下（最好为室温至 500°C）在薄膜形成表面部分上形成一致取向的薄膜成为可能。同时，来自靶的被溅射的活性气体或微粒在由等离子区产生的活性氧或包括活性氧的气体中共同地经受等离子反应，并且在薄膜形成表面部分上反应生成物形成具有其晶轴一致地在—个方向上取向的超导氧化物材料薄膜。这样，例如在 c 面（该面平行于 ab 轴，尤其是 ab 面）的方向上临界电流密度增加到 $1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 或更大（在这种情况下，ab 面在平行于基片表面的—个方向上）。

本发明所用的一种典型的超导氧化物材料是一种使用铜和元素周期表中第 2 主族和第 3 主族元素的氧化物。

本发明的超导材料一般由表达式 $(A_{1-x}B_x)_y Cu_z O_w$ 表示，其中 $x = 0.1$ 至 1， $y = 2.0$ 至 4.0 最好为 2.5 至 3.5， $z = 1.0$ 至 4.0 最好为 1.5 至 3.5， $w = 4.0$ 至 10.0 最好为 6 至 8。—个典型的例子是具有用表达式 $AB_2Cu_3O_{6-8}$ 表示的改良型钙钛矿结构的材料。A 是至少—个从钇族或其它镧系元素中选出的成份。钇族被定义为包括：Y（钇）、Gd（钆）、Yb（镱）、Eu（铕）、Tb（铽）、Dy（镝）、Ho（铥）、Er（铒）、Tm

(铈)、Lu (镱)、Sc (钪)和其它的镧系元素, 参见《Physics and Chemistry Dictionary》(物理化学词典), Iwanami Shoten, 1963年4月1日出版。

B是至少一个从Ba (钡)、Sr (锶)、或Ca (钙)族中选出的成份。

本发明所述的超导氧化物材料具有图1所示的晶体结构, 是一种改良型钙钛矿结构。它具有: 一个包括铜(2)和与其邻接的氧(5)的平面; 其它的平面包括铜(3), 在其邻近的氧(6)和氧空位(7); 还包括铜(2')和氧(5')。它具有从元素周期表第3主族中选出的元素(1)(如Y)和从元素周期表第2主族中选出的元素(4)(如Ba)。

本发明的发明人提出产生超导特性的机理是: 通过具有一个层结构的氧(5)、(5')和处于该层中心的铜(2)、(2')的相互反应, 被配对的电子(电子对)移动到表面(在a b轴向形成的表面, 尤其是平行于c面的表面)。至今, 具有一个声子的相互反应被认为是引起成对电子形成的原因, 这是建立在BCS理论基础上的。

然而, 本发明的发明人提出一种理论, 就是: 当夹在层状结构之间的较高的和较低的氧空位(7)(产生在原子系统中的其它空位处于图中的上部或下部)相互关联或同是螺旋磁体的稀土元素(1)相关联时, 一种叫做磁子的准粒子产生了, 并且该准粒子做为一个媒质以形成一对以相反方向自旋的电子。尤其是该磁子在图中的c轴方向上振动(在垂直于a b面方向上的磁子振动最好在电子对中被反射), 吸引以相反方向自旋的电子对中一个电子的磁子被另一个排斥。磁子不是完全明显的但却作用在幕后, 并且电子对在具有层状结构的表面

上(由(2)、(5)构成的表面和由(2')、(5')构成的表面)以平行于它们各自的a—b轴的方向移动。这可以认为是超导特性产生的原因。另外,可以认为:氧空位的振动是声子振动,因而具有补充BCS理论的模型,其中可以认为通过磁子这个媒介,声子间接地使电子对形成。

因为根据这个原理磁场起主要作用,在薄膜形成过程中,磁场确定地从外部施加到靶之间的等离子气氛中。因而通过利用在等离子气氛中的强磁场,以使许多和全部符合需要的具有抗磁性的晶体在薄膜形成过程中以规定的方向一致地取向,使其与磁场方向一致。

在本发明中装有一对分开并对置的靶。在这两靶之间用氩和氧的混合气体产生一个等离子区。由于使用这个等离子区,靶经溅射过程并且在薄膜形成表面部分形成超导氧化物材料。这时,磁场施加到两靶之间的空间,则一端成为北极而另一端成为南极。与此同时,一个磁场以与靶表面成直角的方向加到靶之间的空间,则超导氧化物材料膜以与该磁场c轴一致的方向容易地形成。

在形成薄膜的晶体的各自的晶轴实际上一致取向的情况下多晶薄膜可以形成。希望通过使用在其表面上出现生长并且其轴的取向与晶向一致的基片,磁外延生长,尤其是可以获得薄的单晶膜的生成。

在这种情况下,具有单晶结构的超导氧化物材料在500℃或更低的温度中获得。在图1的c面(该面平行于ab轴),电流以100倍或更大的数量在垂直方向上(c轴方向)容易流动。由于这个原因,当使用多晶体时,具有分散的晶向的多晶体排列为其晶轴以一个方向取向对于获得高临界电流密度是非常重要的。

用这种方法,发展成一个多晶体的晶粒能变得较大。随后,由于

相邻的晶体共同地具有同一个晶轴，在晶体边界的势垒在很大程度上趋向于消失，因而可以获得一个等效于单晶的结构。然后，各个晶体都成为适应于ab面（该面垂直于c轴）。因此，借助于本发明的方法，临界电流密度在任意的晶体的情况下提高到现在的 10^2 A/cm^2 （77 K），在电流平行于ab面流动的情况下上升到 10^4 至 10^6 A/cm^2 （在77 K时测得），并且在密度上有等于一个单晶体或接近于大约 $1/5$ 的水平。于是制造大面积的单晶结构薄膜（对超导氧化物材料是理想的）变得容易。

另外，具有薄膜形成表面部分的基片的晶轴被磁场有效地调整，以适应于晶体的排列方向。例如：可以使用MgO（氧化镁）、 SrTiO_3 （氧化钛锶）和YSZ（钇稳定锆石）的晶体基片（100）在垂直于薄膜形成表面部分的方向加入磁场生成薄膜，以使ab面能在平行于薄膜形成表面部分形成。另外，使用具有一个（110）面的晶体基片，当磁场在平行于薄膜形成表面部分加入时，有可能在薄膜形成或加热过程中获得在垂直于薄膜形成表面部分的方向形成的at面，并且在薄膜形成之后磁场退火。于是有可能获得单晶体的或接近于单晶体的多晶体薄膜。

第一实施例

现在参照图2来说明，该图表示本发明中用于制造超导氧化物材料的溅射装置，其中包括：一对相对放置的靶系统20、20'；磁场产生空间4；掺入添加剂系统5；排气系统30和磁场系统。

磁场系统包括一个北极7和一个南极7'，连同一对磁通路33、33'和用于产生磁场的线圈21一起在磁场产生区域之外形成低磁阻的磁通路，这就使形成一个强磁场31（最好在0.1 T或以上）

成为可能。

掺入添加剂系统 5 引入包括作为添加剂的氩、氧和其它元素的气体。排气系统 30 包括：涡轮分子泵 12，压力调节阀 13 和旋转泵 14。一对基片 1、1' 用支架（图中省略）使它们的后表面 3 紧密接触而定位，支架也作为加热器。这些基片可以从室温加热升到 800 °C 的最大值。

然而在使用本发明原理的装置中，从室温加热至 500 °C 就足以形成薄膜。此图表示出下述情况：基片 1、1' 的薄膜形成表面部分放置为平行于在对置的靶系统 20、20' 之间的磁场 31。

薄膜的形成一般发生在室温中。靶 5、5' 之间的距离是 10 至 25 cm，基片放置在靶之间有磁场 (0.3 T) 的区域中。

靶 5、5' 由表达式 $(A_{1-x}B_x)_yCu_zO_wXv$ 所表示的压制的超导氧化物材料所构成。其中：x = 0.1 至 1.0；y = 2.0 至 4.0；z = 2.0 至 4.5 和 w = 4.0 至 8.0。这些靶包含 20% 过量的铜以得到满意的化学计量比。在靶 5、5' 的背面安置了一对垫板 6、6'；一对磁极 7、7'；冷却水入口 8；冷却水出口 8' 和一对保护板 17、17'。这些部件用聚四氟乙烯绝缘体 11 使之与溅射装置本体电气绝缘。一对电流引入端 10、10' 用以将负高压（在这种情况下基片是接地电极）加到靶 20、20' 上。以基片作为基准，将负高压加到一个靶上，正高压加到另一个靶上，以使一个互补的交变电压得以加入。

下面是第一实施例的举例

例 1：

由表达式 $YBa_2Cu_{3-3.6}O_{6-6}$ 所表示的材料用作靶 5、5'。靶 5、

5' 到基片之间的距离是 20 cm。六片 10 cm × 10 cm 的正方形基片放置在靶 5、5' 之间的中间部位。氩的压力是 4×10^{-1} Pa，氧的压力是 5×10^{-2} Pa。DC 溅射输出在 500 W 至 1 KW 的范围内。靶 5、5' 为矩形其长边为 30 cm。基片维持在室温中，其附近的磁场 B 为 0.3 T。

在这种条件下，超导氧化物材料 2 以 10 至 100 A/min 范围的形成速度（如 40 A/min）在基片 1、1' 的薄膜形成表面上形成一层薄膜。在此之后，随着磁场加入，等离子氧化热处理在同反应室 4 相连的另一室（图中省略，既可放置在溅射室右边也可在其左边）中进行。

在等离子氧化作用下，以 200 — 450 °C 的温度进行 8 小时热处理，然后冷却。从而得到了具有 96 K T_c 和 3×10^7 A/cm² 的临界电流密度（在 77 K 时测得）的超导氧化物材料。

例 2：

靶 5、5' 之一由表达式 $YBaCu_{3-4}O_{6-8}$ 所表示的材料构成，另一个由表达式 $YbSr_2Cu_{3-4}O_{6-8}$ 所表示的材料构成。则形成了由表达式为 $Y_{0.5}Yb_{0.5}BaSrCu_3O_{6-8}$ 所表示的薄膜。氩压力为 4×10^{-1} Pa，氧压力为 1×10^{-2} Pa。此实施例的其余部分与图 2 相同（图 3 所示部分除外）。

在这种情况下，磁体 7、7' 是永磁体（稀土型）。在磁场产生区 4 外边，这些磁体形成一个发散的磁场 B 。为此，用稀土型磁体就能获得高达 0.01 T 的值。尽管如此，仍由该磁场的作用而获得超导氧化物材料。

图中没有表示的部分与图 2 相同。在这些条件下，有可能生产出

表达示为 $Y_{0.5}Yb_{0.5}Ba_2Cu_3O_{6-x}$ 所表示的材料。在所获得材料中的多晶体晶轴多达 90% 都这样排列，以使它们的 C 轴取向大略平行于薄膜形成表面部分（在偏离 C 轴 ± 30 度之内）。

第二实施例

图 4 表示本发明的另一个实施例。

在此实施例中，基片 1、1' 放置在支架的上边和下边，以使薄膜形成表面部分垂直于磁场 3 1，于是在薄膜形成之后，超导氧化物材料的 C 轴取向与基片成直角。

借助于在区域 4 之外有低磁阻磁通路的磁场产生部件（超导线圈）2 1 能产生 0.6 T 的磁场，从而获得厚度为 3 μm 的薄膜。

由表达式 $YBaSrCu_3O_{6-x}$ 所表示的材料用作为合成材料。用这种方法，在超导氧化物材料薄膜中有可能使 C 轴垂直于薄膜形成表面部分并且 ab 面平行于薄膜形成表面部分。其结果，在基片上的多晶或非晶结构（如玻璃、氧化铝、 ZrO_2 或类似物）的薄膜形成表面部分上所形成的超导氧化物材料薄膜获得 $1.7 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 的临界电流密度。并获得 93 K 的 T_{co} 。

第三实施例

第一实施例的基片换成 MgO (100) 或 $SrTiO_3$ (100) 的单晶体。薄膜形成时在薄膜形成表面部分加上 2 T 的磁场，基片的温度维持在 450 $^{\circ}\text{C}$ 。在基片上获得面积为 1 cm^2 或以上而厚度为 3.5 μm 的单晶薄膜。获得 $2.7 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 的临界电流密度（77 K）和 98 K 的 T_{co} 。

第四实施例

第二实施例的基片换成 MgO (100) 或 $SrTiO_3$ (100) 的

单晶体。在薄膜形成表面部分加上 2 T 的磁场，基片温度维持在 450 °C。在基片上获得面积大约为 5 mm² 而厚度为 3 μm 的单晶薄膜。在平行于 ab 面的表面上获得 1.9×10^6 A/cm² 的临界电流密度并且获得 9.7 K 的 T_{c0}。

总之，通过应用本发明使制造具有晶轴一致取向工作在液氮或更高温度中的薄膜超导氧化物材料成为可能，在此之前，上述目的还不可能实现。在以玻璃、氧化硅、氮化硅或类似物的非晶结构所构成的基片表面上制造出有取向的多晶超导氧化物薄膜成为可能。在这种情况下，晶体结构的生长在与基片晶轴一致的方向上，在半导体集成电路的电极部分首次用此材料作为引线成为可能，在该半导体集成电路中用未进行直接氧化反应的半导体实现联接是可能的，这是因为有取向的薄膜能在室温至 500 °C 之间的基片温度下获得。

另外，可以获得从元素周期表第 2 主族和第 3 主族选出的各元素的混合，以便于容易地形成一种层状结构，该层状结构具有以这种方法获得的材料混合物的多晶结构。如本发明所示，由于在加热过程中由施加磁场而获得更均匀的分子排列，有可能在最后的混合物中消除空洞和减少晶粒势垒的高度，也可设想高 T_{c0} 能够获得。

在本发明中，磁场的磁极放置在靶的后部。借助于图 2 所示围绕在垂直靶之间的空间的电磁体，在一个园柱形空心部分所产生的磁场是适用的。也适用于在一对靶之间施加磁场。其 N S 取向垂直于靶方向（图 2 中的横向），并且不在与靶的同一方向上面对。另外，该磁场可是一个旋转磁场。

本发明所用的超导材料不限于图 1 的结构。本发明对于能响应外部磁场的超导材料和磁性超导材料也是有效的。

本发明所用的超导陶瓷可配制成与化学计量式 $(A_{1-x}Bx)_y Cu_z O_w$ 相一致，其中 A 是一个或更多的元素周期表中第三主族元素，如：稀土元素；B 是一个或更多的元素周期表中第二主族元素，如：包括铍和镁的碱土金属，并且 $x = 0$ 至 1 ， $y = 2.0$ 至 4.0 最好为 2.5 至 3.5 ， $z = 1.0$ 至 4.0 最好为 1.5 至 3.5 ， $w = 4.0$ 至 10.0 最好为 6.0 至 8.0 。且本发明所用的超导陶瓷可配制成与化学计量式 $(A_{1-x}Bx)_y Cu_z O_w$ 相一致，其中 A 是一个或更多的元素周期表第五副族元素，如 Bi、Sb 和 As；B 是一个或更多的元素周期表第二主族元素，如包括铍和镁的碱土金属，并且 $x = 0.3$ 至 1 ； $y = 2.0$ 至 4.0 ，最好为 2.5 至 3.5 ； $z = 1.0$ 至 4.0 最好为 1.5 至 3.5 ， $w = 4.0$ 至 10.0 最好为 6.0 至 8.0 。该一般式的具体例子是 $BiSrCaCu_2O_x$ 和 $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_4O_x$ 。符合式 $Bi_4SryCa_3Cu_4O_x$ (y 大约为 1.5) 的例子的起始 T_c 和 T_{c0} 被测出为 40 至 60 K，其并不怎么高。而相应地符合化学计量式 $Bi_4Sr_4Ca_2Cu_4O_x$ 和 $Bi_2Sr_3Ca_2Cu_2O_x$ 的例子可获得高临界温度。选定氧的比例的数字是 6 至 10 ，如大约为 8.1 。

图 1

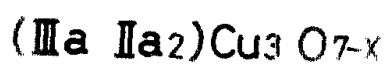
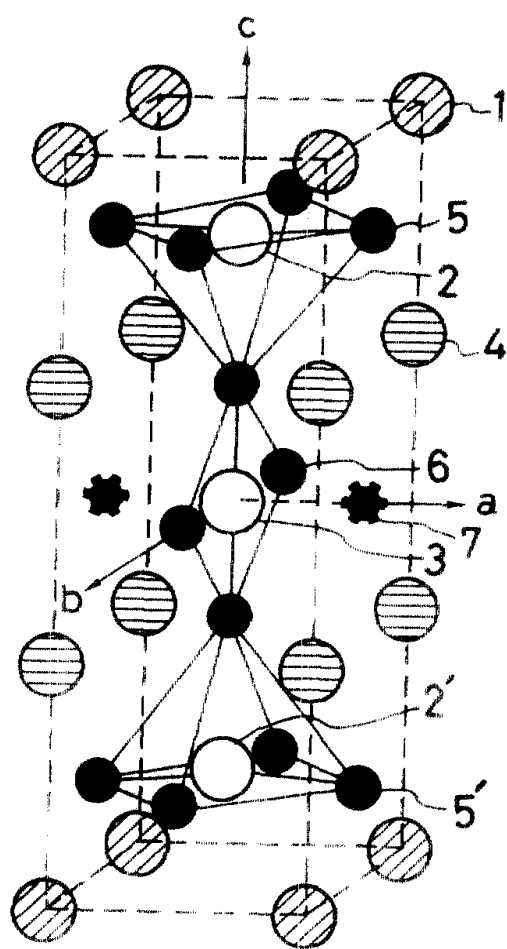


图 2

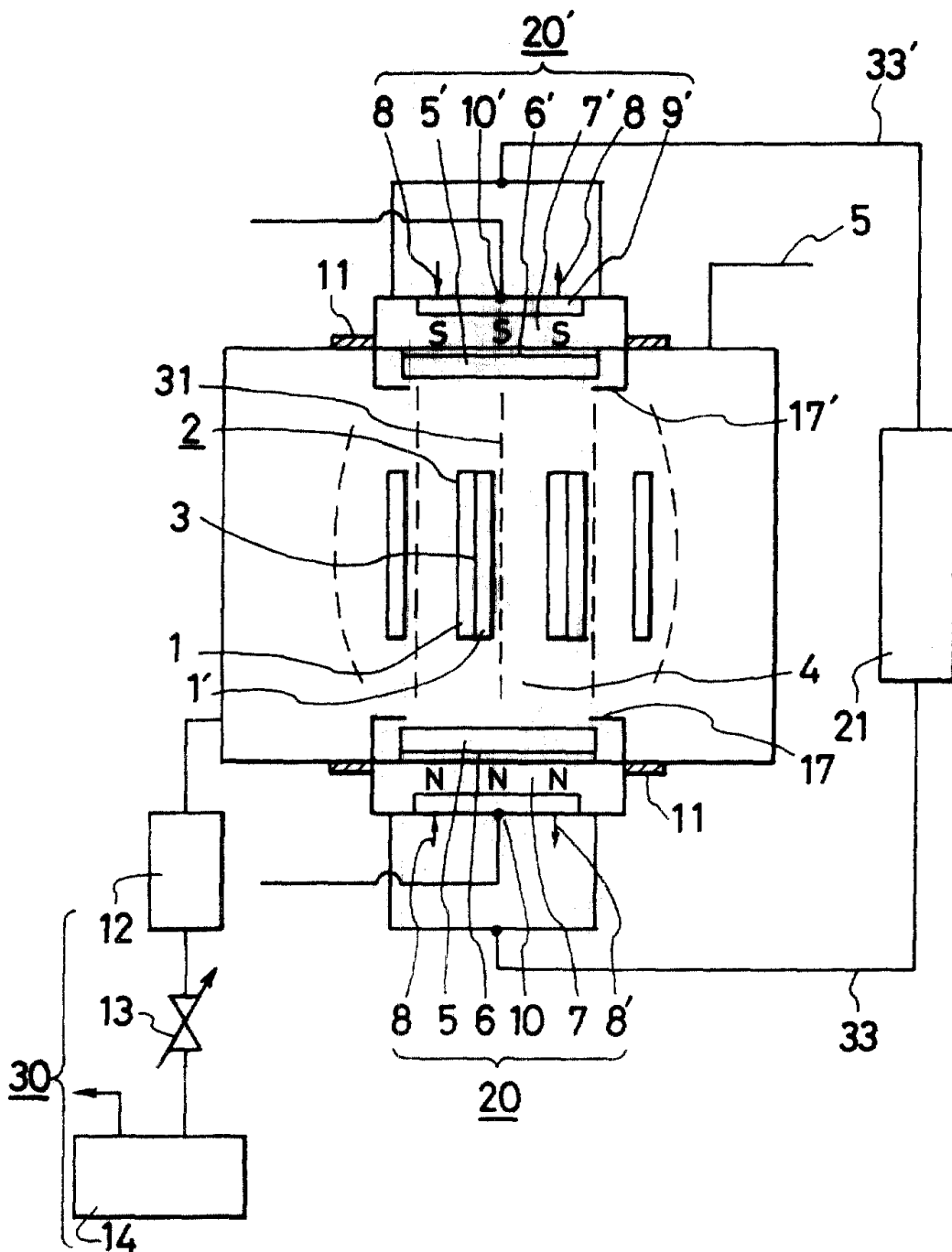


图 3

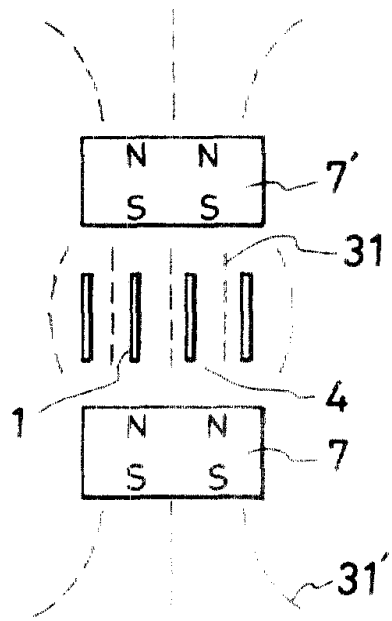


图 4

