

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290528

(P2005-290528A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

|                               |                 |             |
|-------------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>    | F I             | テーマコード (参考) |
| <b>C23C 14/08</b>             | C23C 14/08 K    | 4G047       |
| <b>C01G 1/00</b>              | C01G 1/00 S     | 4G077       |
| <b>C01G 3/00</b>              | C01G 3/00       | 4K029       |
| <b>C30B 29/22</b>             | C30B 29/22 5O1K | 4M113       |
| <b>H01L 39/24</b>             | H01L 39/24 ZAAB |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) |                 |             |

(21) 出願番号 特願2004-111564 (P2004-111564)

(22) 出願日 平成16年4月5日(2004. 4. 5)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 ジャツアイ ニエ

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 山崎 裕文

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
人産業技術総合研究所つくばセンター内Fターム(参考) 4G047 JA04 JC02 KE02 KG01 KG02  
KG044G077 AA03 BC53 DA03 ED05 ED06  
HA08 SA044K029 AA07 AA24 BA43 BA50 BB02  
BC04 BD00 CA01 DB20

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サファイア基板上高臨界面電流超電導酸化物薄膜及びその作製方法

(57) 【要約】

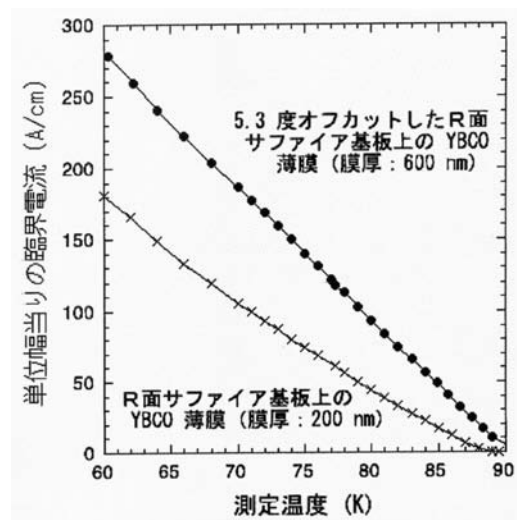
【課題】 サファイア基板上に、比較的厚く、かつ、高臨  
界電流密度の (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (ここで、RE は、Y, Nd,  
Sm,

Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Ybから選ばれる1種の原子) ((R  
E)BCO と省略) 薄膜をクラックなしに作製することによ  
り高臨界面電流超電導酸化物薄膜及びその製造方法を提  
供する。

【解決手段】 サファイア単結晶のR面(1102)またはA  
面(1120)から意図的に数度ずらしてカット・研磨した  
オフカット基板を用い、同基板の上にバッファ層を作製  
し、その上に

(RE)BCO薄膜を作製した高臨界面電流超電導酸化物薄膜  
及びその製造方法。

【選択図】 図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

サファイア単結晶の R 面 ( $11\bar{0}2$ ) または A 面 ( $11\bar{2}0$ ) から意図的に数度ずらしてカット・研磨したオフカット基板、バッファ層、

(RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (ここで、RE は、Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb から選ばれる 1 種の原子) 薄膜からなる高臨界面電流超電導酸化物薄膜。

## 【請求項 2】

バッファ層が CeO<sub>2</sub> である請求項 1 に記載した高臨界面電流超電導酸化物薄膜。

## 【請求項 3】

RE が Y である請求項 1 に記載した高臨界面電流超電導酸化物薄膜。

10

## 【請求項 4】

サファイア単結晶の R 面 ( $11\bar{0}2$ ) または A 面 ( $11\bar{2}0$ ) から意図的に数度ずらしてカット・研磨したオフカット基板を用い、同基板の上にバッファ層を作製し、その上に

(RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (ここで、RE は、Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb から選ばれる 1 種の原子) 薄膜を作製した高臨界面電流超電導酸化物薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

20

超電導体は、超電導状態においては電気抵抗ゼロで大きな電流を流すことができるが、ある決まった電流値（臨界電流）より大きな電流を流すと電気抵抗が発生する。さらに電流を大きくして行くと、発生する熱のため超電導体の温度が上昇し、常電導状態になって、より大きな電気抵抗を生じる。

このような超電導体の特徴を生かして、通常時は抵抗ゼロで、電力系統の短絡事故時に大きな抵抗が発生して事故電流の増大を抑制するような新しい電力機器（限流器）を作ることができる。また、超電導体は、マイクロ波領域の電磁波に対して金属銅よりもはるかに低い抵抗（表面抵抗）を示し、高選択性・低損失のフィルターを作ることができる。そして、これら超電導限流器や超電導マイクロ波フィルターには、大面積の高温超電導酸化物薄膜が最も重要な材料として用いられている。本発明は、このような大面積の高温超電導酸化物薄膜及びその作製方法に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

大面積超電導薄膜を用いた薄膜限流器では、できるだけ大きな電流を抵抗ゼロで流すことが求められ、そのためには、単位幅当りの臨界電流（臨界面電流）が高い高温超電導酸化物薄膜を作製する必要がある。臨界面電流は、臨界電流密度（単位断面積当りの臨界電流）と膜厚の積であるので、その両者が大きい方が望ましい。また、超電導マイクロ波フィルターに応用される大面積超電導薄膜には、マイクロ波表面抵抗が出来るだけ低いことが要求され、そのためには、膜厚は、超電導体の磁界侵入長の 2 倍（典型的には 500 nm）以上有ることが望ましい。

40

## 【0003】

サファイア（単結晶アルミナ）基板は、大面積単結晶基板として最も安価であること、機械的強度が大きいこと、誘電率が小さいこと、液体窒素温度近傍において金属銅よりも大きな熱伝導率を有することなど多くの利点を有する。

R 面 ( $11\bar{0}2$ )（または A 面 ( $11\bar{2}0$ )）が表面になるようにカット・研磨したサファイア基板の上に拡散防止と格子整合のためのバッファ層（CeO<sub>2</sub>

など）を成膜し、その上に (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>（ここで、RE は、Y, Nd, Sm,

Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb から選ばれる 1 種の原子）（以後 (RE)BCO と省略）薄膜を作製すると、高品質な薄膜が比較的容易に得られるため、限流器・マイクロ波フィルター用の材料として実用化が期待されている（図 1 参照）。

50

これまで、このようなバッファ層は、パルスレーザー蒸着法やスパッタリング法・電子ビーム蒸着法などの物理蒸着法で作製されており、また、その上の (RE)BCO 薄膜は、パルスレーザー蒸着法・スパッタリング法・電子ビーム蒸着法などの物理蒸着法のみならず、塗布熱分解法などの化学的な方法でも作製されている。

最近、大面積パルスレーザー蒸着法やスパッタリング法において、意図的に組成を化学量論組成から Y リッチにずらすことによって、サファイア基板上的 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (YBCO) 薄膜のクラック生成の臨界膜厚を大きく向上させることができることが報告されている (非特許文献 1 参照)。しかし、この方法は、現在までのところ大面積パルスレーザー蒸着法とスパッタリング法のみに限定されているだけでなく、組成をずらすことによる特性の劣化もあり、未だ高性能の薄膜を再現性よく作製するには至っていない。

10

#### 【0004】

また、請求項に記載したようなオフカット基板を用いる試みは、YBCO 薄膜を直接成膜できる基板 (SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, MgO など) においてなされており、YBCO 中に誘起される結晶欠陥 (転位など) が磁束ピン止め中心として働くため、薄膜の臨界電流密度を大きく向上させることが報告されている (下記非特許文献 2, 3 参照)。しかし、バッファ層を有するサファイア基板上における試みはまだなく、クラック生成なしに成膜出来る膜厚を大きく向上できるという発見も初めてのものである。

#### 【非特許文献 1】

K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, H. Obara and H. Yamada, "Microcrack-free thick YBCO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by a large-area pulsed laser deposition system", Physica C 392-396, 1229 (2003).

20

#### 【非特許文献 2】

D. H. Lowndes, D. K. Christen, C. E. Klabunde, Z. L. Wang, D. M. Kroeger, J. D. Budai, Shen Zhu and D. P. Norton, "Strong, asymmetric flux pinning by miscut-growth-initiated columnar defects in epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films", Physical Review Letters 74, 2355 (1995).

30

#### 【非特許文献 3】

T. Haage, J. Q. Li, B. Leibold, M. Cardona, J. Zegenhagen, H.-U. Habermeier, A. Forkl, Ch. Jooss, R. Warthmann and H. Kronmüller, "Substrate-mediated anisotropy of transport properties in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films", Solid State Communications 99, 553 (1996).

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

40

サファイア基板は熱膨張係数が (RE)BCO よりも小さいため、成膜温度 (600℃ 以上) から素子動作温度 (液体窒素温度 77.3 K、あるいはそれ以下) に冷却した際に (RE)BCO に引っ張り歪みが生じ、欠陥の少ない薄膜では臨界膜厚 (300nm) 以上の膜厚でマイクロクラックが生じる。

その結果、通常作製される (RE)BCO 薄膜の膜厚は 300 nm 以下であり、限流器応用では、臨界面電流を大きくできない、という欠点があった。また、マイクロ波フィルター応用でも、望ましい膜厚 (500 nm 以上) を実現できないため、表面抵抗やそのパワー依存性が他の基板上の薄膜と比べて劣っていた。

本発明では、サファイア基板上に、比較的厚く、かつ、高臨界電流密度の (RE)BCO 薄

50

膜をクラックなしに作製することにより、高臨界面電流超電導酸化物薄膜及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は上記課題を達成するために以下の解決手段を採用する。

すなわち、サファイア単結晶のR面（ $11\bar{0}2$ ）またはA面（ $11\bar{2}0$ ）から意図的に数度ずらしてカット・研磨したオフカット基板、バッファ層、(RE)BCO薄膜からなる高臨界面電流超電導酸化物薄膜である。

さらに、バッファ層を $\text{CeO}_2$ とすることができる。

また、代表的には、REとして Yを用いることが出来る。

10

さらにまた、本発明は、サファイア単結晶のR面（ $11\bar{0}2$ ）またはA面（ $11\bar{2}0$ ）から意図的に数度ずらしてカット・研磨したオフカット基板を用い、同基板の上にバッファ層（ $\text{CeO}_2$  など）を作製し、その上に (RE)BCO薄膜を作製した高臨界面電流超電導酸化物薄膜の製造方法でもある。

【発明の効果】

【0007】

本発明は、サファイア単結晶のR面（ $11\bar{0}2$ ）から意図的に数度ずらしてカット・研磨したオフカット基板の上に  $\text{CeO}_2$  バッファ層を成膜し、その上に

(RE)BCO 薄膜を作製すると、(RE)BCO薄膜に空孔や転位などの結晶欠陥が誘起される。

このような欠陥が磁束ピン止め中心として働くことによって高い臨界電流密度が得られるだけでなく、基板と (RE)BCO との熱膨張係数の差に起因する引っ張り歪みを緩和するため、マイクロクラックが生成することなく膜厚を向上させることが可能となり、臨界面電流を大きく向上させることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明においては、サファイア単結晶のR面（またはA面）から意図的に数度ずらしてカット・研磨したオフカット基板の上に、格子整合と拡散防止のためのバッファ層を従来の技術（パルスレーザー蒸着法やスパッタリング法・電子ビーム蒸着法などの物理蒸着法）で作製する。すると、基板表面に対して数度傾いたバッファ層が形成され、多くの場合、図2に模式的に示すようなステップ・テラス構造が観測される。

30

さらに、本発明では、このバッファ層の上に従来の技術で周知の成膜条件で (RE)BCO 薄膜を作製すると、空孔や転位などの結晶欠陥が誘起され、サファイアと (RE)BCO との熱膨張の差に起因する歪みが緩和され、クラックなしに比較的厚い薄膜を得ることが出来る。

その結果、薄膜の単位幅当りの臨界電流（臨界面電流）を大きく向上させることができる。

本発明で用いる超電導酸化物薄膜の材料組成は、一般式  $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ （ここで、RE は、Y, Nd, Sm,

Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Ybから選ばれる1種の原子）で表わされる周知の化合物であり、とくに代表的には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) 薄膜が望ましい。また、バッファ層としては代表的には、 $\text{CeO}_2$ が好ましい。

40

【実施例1】

【0009】

次の手順により、本発明のオフカット基板、バッファ層、YBCO薄膜からなる高臨界面電流超電導酸化物薄膜を作製した。

(1) サファイア単結晶のR面内の  $[11\bar{2}0]$  方向から 5.3 度傾けた方向にカット・研磨したオフカット基板の上にパルスレーザー蒸着法で  $\text{CeO}_2$  バッファ層を作製した。

(2) この  $\text{CeO}_2$  バッファ層の上に YBCO の薄膜をパルスレーザー蒸着法により約 600 nm の厚さで成膜した。図3の原子間力顕微鏡像に示すように、表面に空孔が目立つモフォ

50

ロジーが観測されたが、クラックは観測されなかった。

(比較試験)

このオフカットサファイア基板上に作製した YBCO 薄膜と、通常の R 面サファイア基板上に作製した YBCO 薄膜 (膜厚: 200 nm) について臨界電流密度を測定したところ、図 4 に示すように、厚膜化の効果によって、単位幅当りの臨界電流 (臨界面電流) が、約 2 倍に向上した。なお、77.3

K において約 120 A/cm というこの臨界面電流の値は、市販のサファイア単結晶基板上の YBCO 薄膜 (膜厚: 250~300 nm) と比較して、約 1.5 倍になっている。

【産業上の利用可能性】

10

【0010】

本願発明により、サファイア基板上に、比較的厚く、かつ、高臨界電流密度の (RE)BCO 薄膜をクラックなしに作製することに成功した。これにより、市販の薄膜よりはるかに高い臨界面電流を有する (RE)BCO 薄膜を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】サファイア基板、バッファ層、超電導酸化物薄膜の関係を示す模式図。

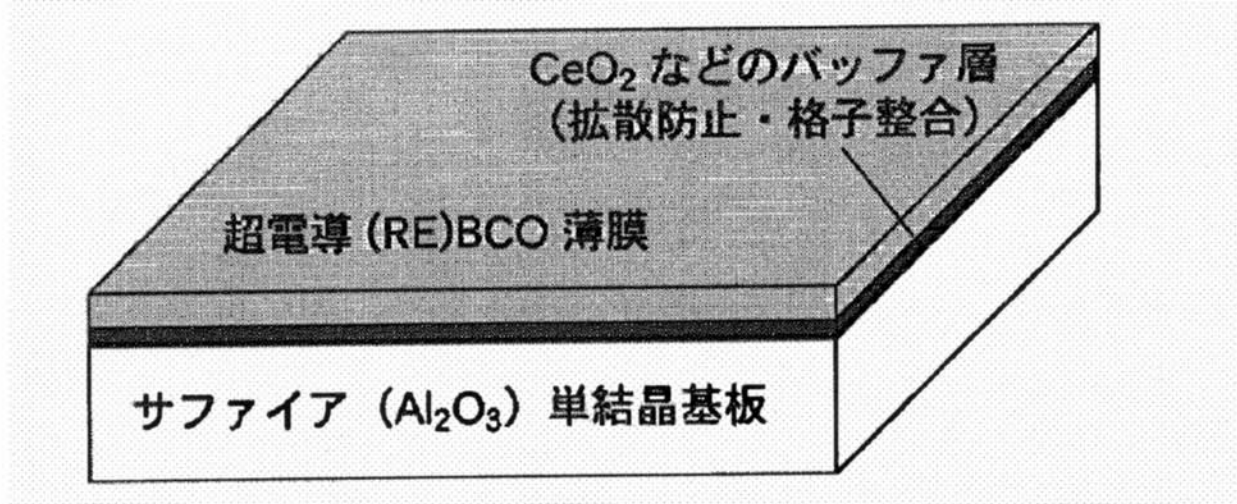
【図 2】オフカットサファイア単結晶基板の上に作製した  $\text{CeO}_2$  バッファ層の形態の模式図。

【図 3 a】オフカットサファイア単結晶基板の上に  $\text{CeO}_2$  バッファ層を作製し、その上に成膜した 600 nm 厚の YBCO 薄膜の表面の (a) 原子間力顕微鏡像 20

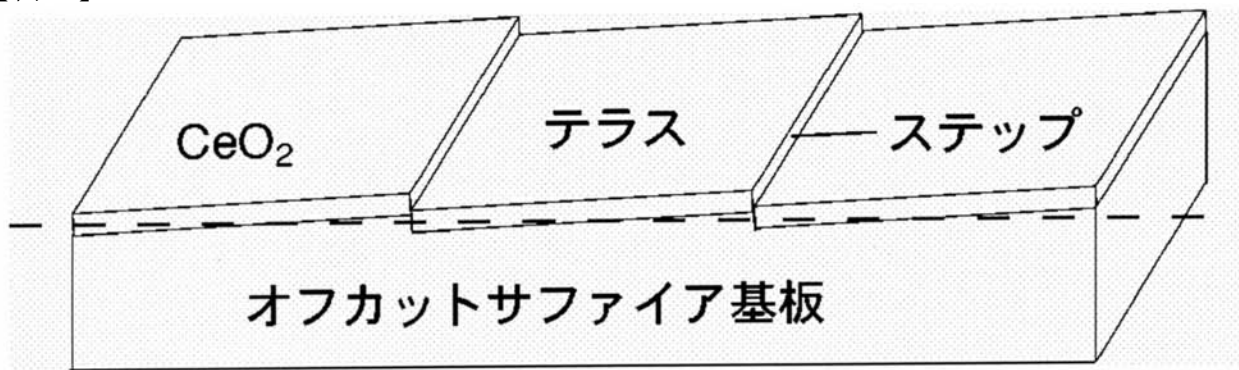
【図 3 b】凹凸のプロファイル

【図 4】(黒丸) オフカットサファイア単結晶基板の上に  $\text{CeO}_2$  バッファ層を作製し、その上に成膜した 600 nm 厚の YBCO 薄膜の臨界面電流の温度依存性。(×) 通常の R 面サファイア単結晶基板の上に  $\text{CeO}_2$  バッファ層を作製し、その上に成膜した 200 nm 厚の YBCO 薄膜の臨界面電流の温度依存性。

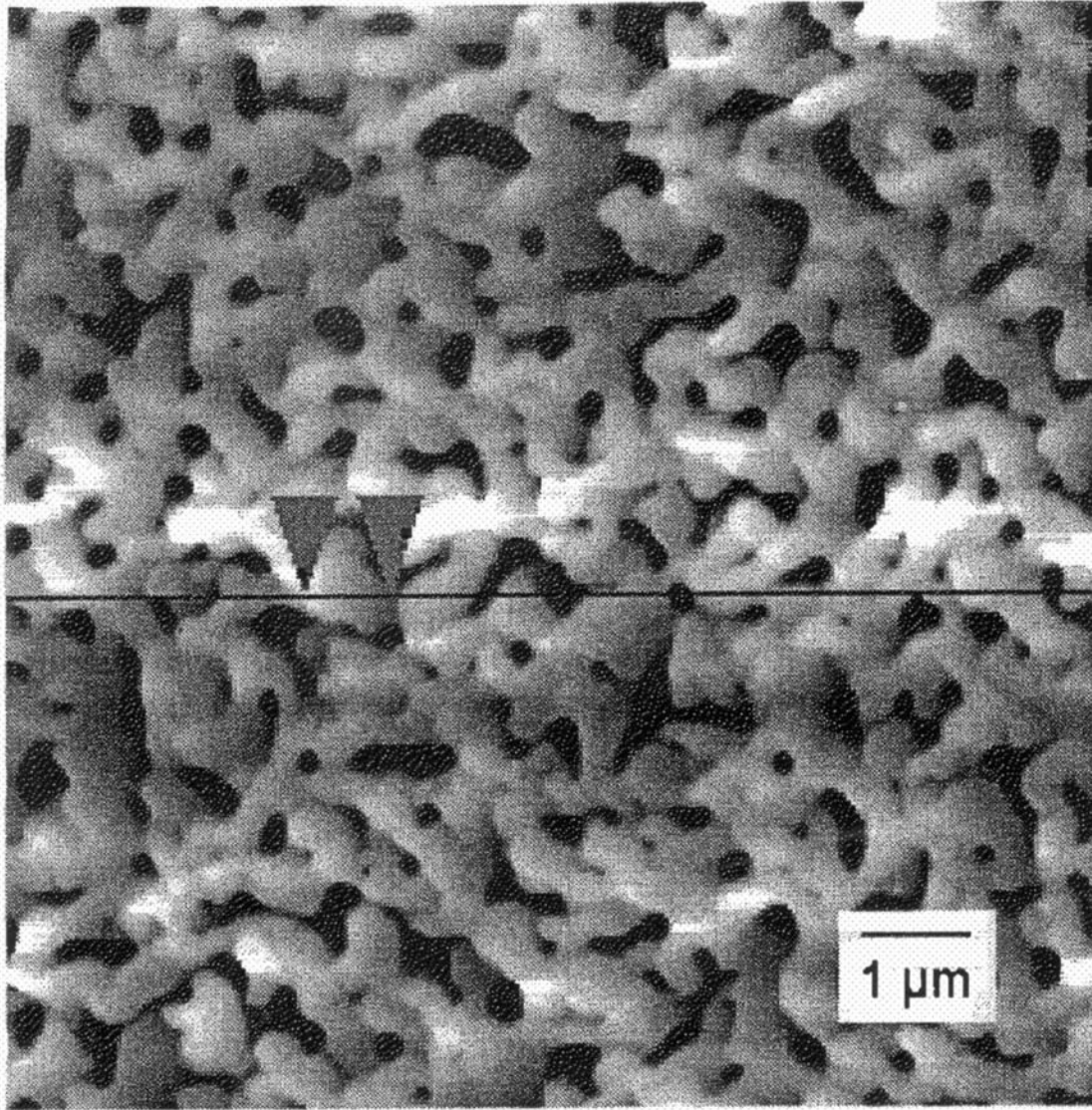
【図 1】



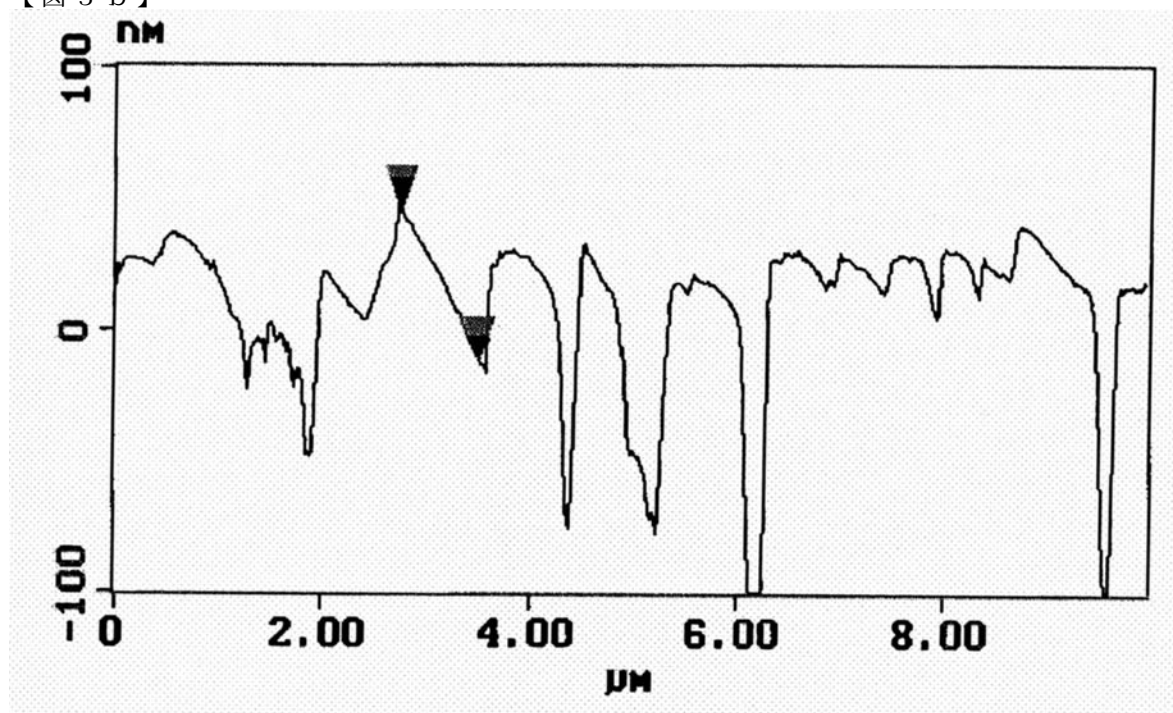
【図 2】



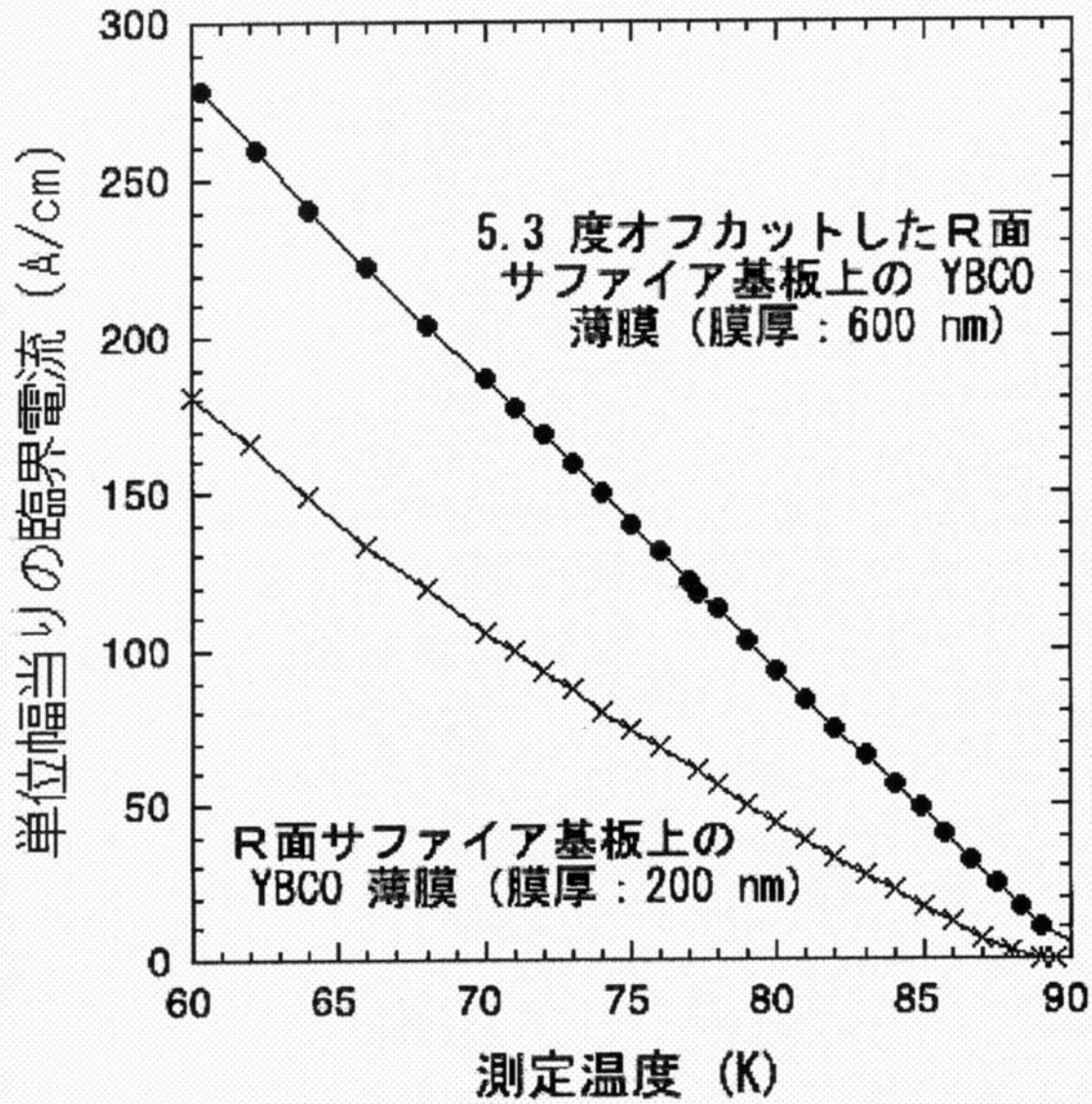
【図 3 a】



【図 3 b】



【図 4】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4M113 AD35 AD36 AD37 AD40 BA04 BA11 BA23 CA34