

直流ゲッタースパッタリングによる Nb-Ge 薄膜の製作 (I)

白楽善則・坂元 渉・大串哲弥・沼田 正

(受理 昭和52年5月30日)

THE PREPARATION OF Nb-Ge FILMS USING DC GETTER SPUTTERING (I)

Yoshinori HAKURAKU, Wataru SAKAMOTO
Tetsuya OGUSHI, and Tadashi NUMATA

ABSTRACT

A dc getter sputtering system was designed which eliminates the need for ultrahigh vacuum in preparing thin films of materials sensitive to gaseous impurities. This sputtering technique uses the "gettering action" of part of the sputtered atoms to purify an Ar gas atmosphere in the sputtering inner chamber and can very decrease reactive gases such as H₂O, O₂ and N₂. We used this method for preparing superconducting Nb-Ge films having now the highest transition temperature. The properties of these films are studied and the superconducting transition onset temperature up to ~18.5K for Nb-Ge films was obtained.

§ 1 ま え が き

最近、超電導の核融合、MHD 発電用マグネット、電力輸送、そして電子計算機などへの応用の実用化の可能性から高臨界温度超電導体の研究が盛んに行われている。1973年、Gavaler¹⁾、Testardi et al.²⁾ によって A-15 型 Nb₃Ge 化合物において ~23°K の超電導転移オンセット温度を得るに至った。これは、液体水素 (沸点 20.5°K) 中で完全に超電導状態を示す初めての物質であり、現在得られたうち最高の超電導転移オンセット温度であり、今後超電導の工学的応用の飛躍的發展の足がかりとなると思われる。

A-15 型 Nb₃Ge 化合物は熱平衡状態では得ることはできない。そのため非平衡状態化合物の製法として現在まで高圧合成法、スプラットクーリング法、スパッタ法、同時蒸着法、CVD 法等のいろいろな方法が考案されている。我々は、Theurer と Hauser³⁾ が Ta, Nb, および V₃Si などの超電導薄膜の製作に初めて用いた方法であり、さらには Gavaler と Testardi et al. が Nb₃Ge 化合物で使用したゲッタースパッタリング法 (getter sputtering method) に類似した装置を設計し、試作した。ゲッタースパッタリングは、組成コントロールが微妙である薄膜の製作を非常に簡単にする方法である。普通のスパッタリング

やその他の真空蒸着技術に伴う主要な困難は、装置内の H₂O, O₂ そして N₂ のような残留ガスによる膜の劣化である。特に超電導体は、不純物ガスに大きく影響されることが判っているので成膜装置の選択は非常に重要になる。ゲッタースパッタリングは ~10⁻⁶Torr 範囲の残留ガスが存在する一般の真空装置を使用することによっても容易にスパッタ装置内の反応性ガスを除去し、良い性質の膜を製作できるものである。その原理は、スパッタ物質の“ゲッター作用”を応用してスパッタに用いる不活性ガスを純化し、スパッタされる金属膜の中に不純物ガスが含まれるのを防止するものである。

我々は、試作したゲッタースパッターリング装置を用いて Nb 板ヒータによって加熱されたアルミ基板上に現在最高の転移温度をもつ Nb-Ge 化合物を二成分法で成膜し、その電気抵抗の温度特性及び超電導転移オンセット温度を極低温まで冷却可能なクライオメックで測定した。その超電導転移オンセット温度として ~18.5°K を得たのでこの結果を報告する。

§ 2 ゲッタースパッタリング装置

Fig. 1 は試作した“ゲッタースパッターリング”装置の内部スパッタ室の概要を示す。Fig. 2 は標準液体

窒素トラップ排気システムを付属したベルジャー内に配置されたスタック槽の写真である。(写真ではベルジャーは除かれている)。内部スパッタ室は Theuerer と Hauser によって使用されたものを参考にして設計された。この内部スパッタ室は三つの大きな要素からなっている。即ち、アノード、カソード及び基板加熱

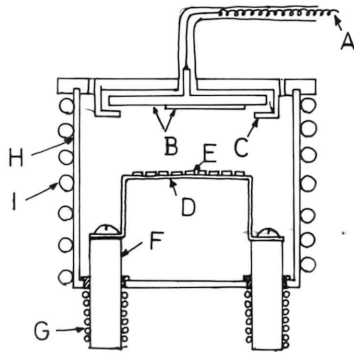


Fig. 1 Schematic of getter sputtering inner chamber: A) shielded high-voltage lead B) germanium and niobium cathode C) stainless steel cathode shield D) niobium strip heater E) substrates F) water-cooled heater support G) cooling coils H) water cooled stainless-steel anode (grounded) I) cooling coils

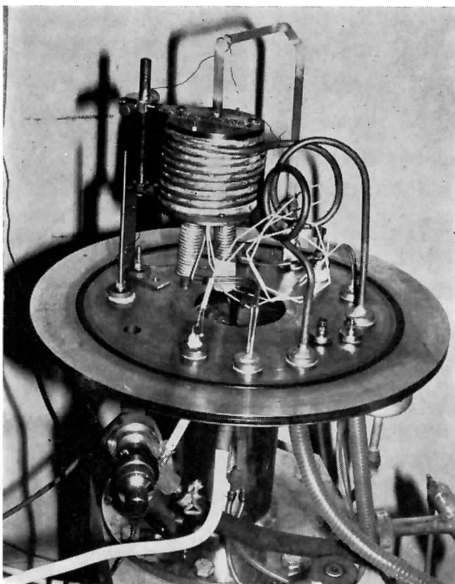


Fig. 2 A photograph of getter sputtering apparatus with bell jar removed.

用ヒータである。アノードは、“ゲッター作用”によりその内壁に付着した不純物ガスが放電による熱によって再び雰囲気中に飛び出さないようにその外壁を外径 6φ の銅パイプで水冷した高さ 70 mm, 直径 71 mmφ のステンレス鋼であり、カソードはスパッタ中における異常端部放電を防止するためステンレス鋼のシールドで囲まれたスパッタリングターゲット材料の 44φ の Ge (純度 99.9999%) スライスを Nb (99.9%) の板でその一部を覆ったものである。Fig. 3 にこのカソード部の写真が示してある。次に、基板加熱用ヒータは 0.2mm 厚, 15mm×100mm の Nb 板 (99%) を 3φ の銅パイプで水冷した 18φ の銅電極に取り付け、~150A まで供給可能な電流源により ~800°C まで加熱可能にしてある。Fig. 4 に内部スパッタ室内のヒータ及びその上の基板の写真が示してある。直流スパッタ電源は 7.5kV 容量の柱上変圧

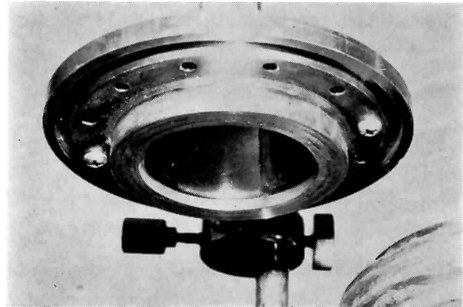


Fig. 3 A photograph of target holder and target made by partially covering a slice of germanium with a niobium sheet and shielded with stainless-steel

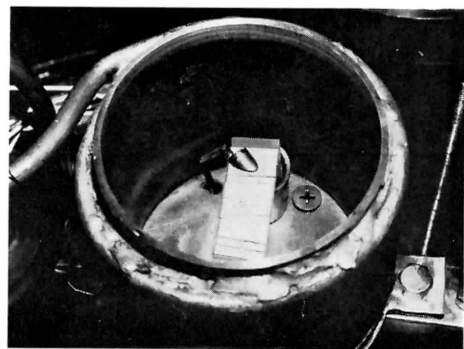


Fig. 4 A photograph of alumina substrates on the niobium sheet heater.

器を用い、セレン整流器により全波整流した後、チョークとコンデンサによって平滑されたもので、これはアノードに対して 0~5kV の電圧が供給可能である。ベルジャー内へのスパッタ雰囲気である Ar ガスはニードルバルブを通してスパッタ槽に導入される。

ベルジャー内の真空度は 5×10^{-3} Torr 以下の高真空度には熱陰極電離真空計を、 5×10^{-3} Torr 以上の低真空ではピラニ真空計を使用した。

§ 3 Nb₃Ge 薄膜の製作と測定

スパッタを行うには、先ずベルジャー内を $\sim 1.0 \times 10^{-6}$ Torr 程度に排気しヒータ温度を約 250°C に加熱脱ガスした後に $\sim 2.0 \times 10^{-6}$ Torr まで再度排気し、主バルブをスパッタ時のコンダクタンスまで絞って所望の圧力にまでニードルバルブを開いてアルゴンガス (99.999%) を導入する。基板の温度を所定の値にした後、カーソードに負電圧 ($< -1,000$ V) を印加しスパッタを開始する。基板は圧縮焼結されたアルミナ (0.5 厚, 2×14 mm) あるいはポリシュドアルミナ (0.4 厚, 2×12 mm) で中性水洗剤で水洗し重クロム酸溶液に ~ 24 時間したした後、蒸留水で煮沸乾燥したものであり、これを陰極ターゲットの 20mm 下に置かれた Nb 板ヒータ上に Nb と Ge の境界線と直角になるように 10 枚置かれる。また、基板の温度は Pt-Pt (13% Rh) 熱電対で測定された。

Nb-Ge 薄膜を製作する際に特に重要であるスパッタリングパラメータは、アルゴン圧 (P_{Ar})、陰極電圧 (V_s)、基板温度 (T_D) であることが判っている¹⁾²⁾。しかしこれらは単一に変化するものではなく、相互依存するものであるので、我々はアルゴン圧、陰極電圧を各々 ~ 0.5 Torr, 700V と固定し、特に重要なパラメータである基板温度を唯一パラメータとして 600°C \sim 740°C の温度範囲で一定時間 (6 時間) の間スパッタした。

膜の抵抗は、四端子法によって測定された。抵抗の温度特性、超電導転移温度の測定には $\sim 7^\circ$ K まで冷却可能なクライオメックを使用し、試料の温度は水素の蒸気圧で校正された Chromel-Gold 0.07 at % Iron 熱電対を用い XY レコーダーに記録された。超電導転移オンセット温度は転移直前の常伝導抵抗 R_n が $0.98R_n$ になる温度として定義している。また抵抗比 β は常温 300°K と 25°K での抵抗の比 R_{300k}/R_{25k} である。

§ 4 結果と考察

Gavaler⁴⁾ によると Nb-Ge 系超電導体の高転移温度は 3 : 1 の化学量論的組成比に近い A-15 型結晶構造に由来し、そのような化合物を得るには、Nb と Ge が化学反応を起し得る雰囲気中で化学量論的組成が可能な条件が要求される。そして基板温度に関しては有効最低基板温度 ($\sim 700^\circ$ C) は結晶性即ち化合物を形成し得る基板上的 Nb と Ge の粒子の表面移動度で決定され、有効最高基板温度は基板に到達する二つの元素 Nb と Ge の粒子の基板への成膜確率によって決定される。即ちある最高温度では一つあるいは二つの成分元素の成膜確率はもはや化学量論的組成をもつ化合物が得られない程低下すると報告しており、Testardi et al. も同様な結果を得ているが特に基板温度の重要性を強調している。Nb-Ge 薄膜において成膜確率が非常に問題になるのは、Ge である。なぜなら Nb の蒸発が $\sim 2,000^\circ$ C までほとんど零であるのに対して Ge のように比較的融点物質はその付着率と蒸発率の比によって成膜されるのでその成膜率は非常に微妙であり、 900° C 以上では極度に低下することが判って

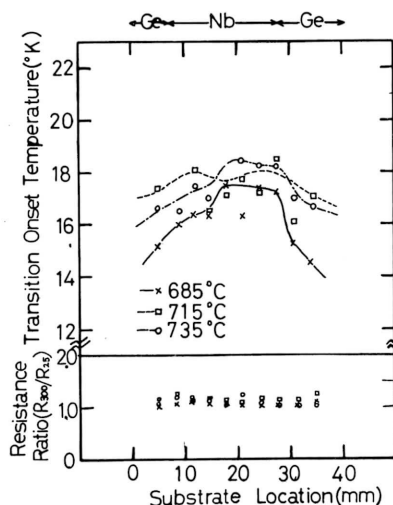


Fig. 5 Variation of resistance ratio vs. substrate location for three substrate temperatures. Sputtering in each case was done under similar sputtering condition except for substrate temperatures. Films were sputtered from a three component target as shown above the graph.

いる⁵⁾。

我々は、スパッタ条件として陰極電圧 ~ 700 V アルゴン圧 ~ 0.5 Torr と固定し、成膜中の基板温度 T_D を $600\sim 740^\circ\text{C}$ の範囲でパラメータとして、アルミナ基板上にスパッタした。スパッタ材料であるターゲットの Nb と Ge の幾何学的形に対する相対的位置と抵抗比 β (R_{300k}/R_{25k})、超電導転移オンセット温度 T_{onset} ($^\circ\text{K}$) の相関関係が Fig. 5 に示してある。基板は、 T_D が $600, 685, 735^\circ\text{C}$ に対しては圧縮焼結されたアルミナ、 715°C に対してはポリッシュドアルミナを用いている。

Fig. 5 で $T_D\sim 600^\circ\text{C}$ では $\sim 7^\circ\text{K}$ 以下で超電導性を示さず、 $T_D\sim 685^\circ\text{C}$ 以上で 17°K を越す超電導転移オンセット温度が得られている。これは、Gavalr の結果とよく一致している。 $\sim 18^\circ\text{K}$ を越す高い転移オンセット温度は基板温度を 715°C 以上に保ったとき得られた。観測された最高転移オンセット温度は 18.5°K であった。また、基板温度が高くなるとその最高転移オンセット温度が増加し、さらにはその位置が Ge 側に移動している。これは Nb-Ge 化合物の結晶性を

高めるには最適基板温度があり 735°C よりも高いことが推測される。しかし、この最適基板温度は P_{Ar}, V_S などに強く相互依存するのでまだ明確なことは確認されていない。ところで最高転移オンセット温度部分が T_D の増加に伴い Ge 側に移動しているのは、基板温度の上昇によって Ge の成膜率が減少し、組成比 3 : 1 に近い領域が移動するためと推測される。Ge の成膜率は、Nb-Ge 薄膜の製作には基板温度による化合物の結晶性と共に非常に重要な要素であることが確認された。

次に、基板の表面状態が滑らかになることによる薄膜の特性の変化は、最高転移オンセット温度の基板位置による変化の減少として、また Fig. 6 に示すように転移曲線のシャープさとして現われる。これは、Nb と Ge の成膜率が変化し、さらには膜の均一性が良くなるためと考えられる。

最後に、試作したゲッタースパッタリング装置で得られた最も高い転移オンセット温度は $\sim 18.5^\circ\text{K}$ で Gavalr と Testardi et al. によって報告された $\sim 23.0^\circ\text{K}$ には達しなかったが、これはまだ A-15型の

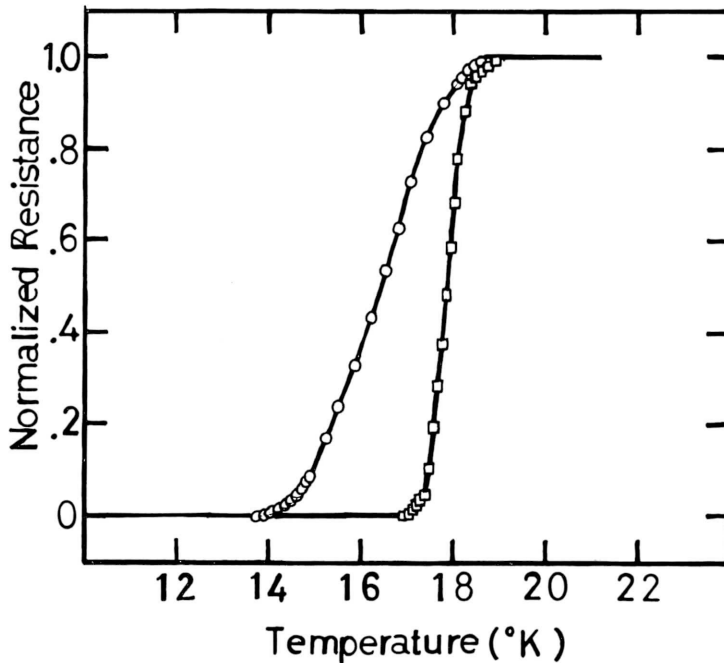


Fig. 6 Transition curves for two kinds of substrate.

○ : pressed and sintered alumina substrate.

□ : polished alumina substrate.

Normalized resistance : R/R_n

結晶構造を有する Nb_3Ge 化合物を成膜するに十分な最適スパッタ条件に至っていないためと推測される、詳細な実験を繰り返し、最適スパッタ条件を見出し、また基板材料として単結晶のサファイヤなどを使用することによって結晶性を高め、 $\sim 22^\circ K$ を越す転移温度が得られるものと思われる。これらの詳細については後に発表する予程である。

§ 5 結 論

我々の試作したゲッタースパッタリング装置は、普通の真空装置の設備でも不純物ガスに非常に敏感な超電導薄膜を純度よく製作できることが Nb-Ge 薄膜に対して転移オンセット温度として $\sim 18.5^\circ K$ を得ることができることにより確認された。しかし、得られた転移オンセット温度はまだ現在報告されている $\sim 23.0^\circ K$ に比べ低い。これは Nb_3Ge 化合物を製作するに

最適なスパッタ条件に至っていないためと推測される。今後、詳細な実験を行い、基板としてサファイヤのような単結晶を使用し、膜の結晶性を良くし最適条件を見出すことにより $\sim 22^\circ K$ を越す転移温度が得られるものと思われる。後に、 Nb_3Ge 薄膜の結晶構造などの定量的解析の詳しい結果が発表された予程である。

References

- 1) J.R. Gavaler.: Appl. Phys. Lett., 23, 480, (1973).
- 2) L.R. Testardi et. al.: Solid State Comm., 15, 1-4, (1974).
- 3) H.C. Theuerer and J.J. Hauser, J. Appl. Phys., 35, 554, (1964).
- 4) J.R. Gavaler et al.: J. Appl. Phys., 45, 3009, (1974).
- 5) L.R. Testardi et al.: Phys. Rev. B11, 4304, (1975).