

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4625922号
(P4625922)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月19日(2010.11.19)

(51) Int. Cl.			F I		
C 2 3 C	14/08	(2006.01)	C 2 3 C	14/08	K
C O 1 G	1/00	(2006.01)	C O 1 G	1/00	S
C O 1 G	3/00	(2006.01)	C O 1 G	3/00	
C 3 O B	29/22	(2006.01)	C 3 O B	29/22	5 O 1 K
H O 1 L	39/24	(2006.01)	H O 1 L	39/24	Z A A B

請求項の数 4 (全 9 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)
 (65) 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)
 審査請求日 平成18年10月5日(2006.10.5)

(73) 特許権者 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
 審査官 伊藤 光貴

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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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、CeO₂バッファ層、(RE)Ba₂Cu₃O₇ (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】

(RE)Ba₂Cu₃O₇薄膜が多孔質である請求項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(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CeO₂バッファ層を作製し、その上に(RE)Ba₂Cu₃O₇ (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】

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

20

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を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。

【背景技術】

10

【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應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。

【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。

20

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_2 など）を成膜し、その上に $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ （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）（以後 $(\text{RE})\text{BCO}$ 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）。

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 $(\text{RE})\text{BCO}$ 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。

30

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、サファイア基板上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ （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。

【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_3 , LaAlO_3 , 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。

40

【非特許文献1】

K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, H. Obara and H. Yamada, "Microcrack-free thick YBCO/CeO₂/Al₂O₃ films prepared by a large-area pulsed laser deposition system", Physica C 392-396, 1229 (2003).

【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 YBa₂Cu₃O_{7-δ} films", Physical Review Letters 74, 2355 (1995).

10

【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 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 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】

20

【0005】

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、と言う欠点があった。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。

30

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

【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 (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、CeO₂パuffa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、(RE)BCO薄膜は、多孔質である。

40

また、代表的には、REとして Yを用いることが出来る。

さらにまた、本発明は、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CeO₂パuffa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 (1102) 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 CeO₂ パuffa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。

50

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面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。

【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CeO₂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CeO₂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。

10

さらに、本発明では、このCeO₂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面電流（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 (RE)Ba₂Cu₃O₇（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 YBa₂Cu₃O₇ (YBCO) 薄膜が望ましい。

20

【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 [1120] 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 CeO₂ バッファ層を作製した。

(2) この CeO₂ 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、表面に空孔の目立つモフォロジーが観測されたが、クラックは観測されなかった。

30

(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）について臨界面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、単位幅当りの臨界面電流（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】

【0010】

40

本願発明により、サファイア基板上に、比較的厚く、かつ、高臨界面電流密度の (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 CeO₂ バッファ層の形態の模式図。

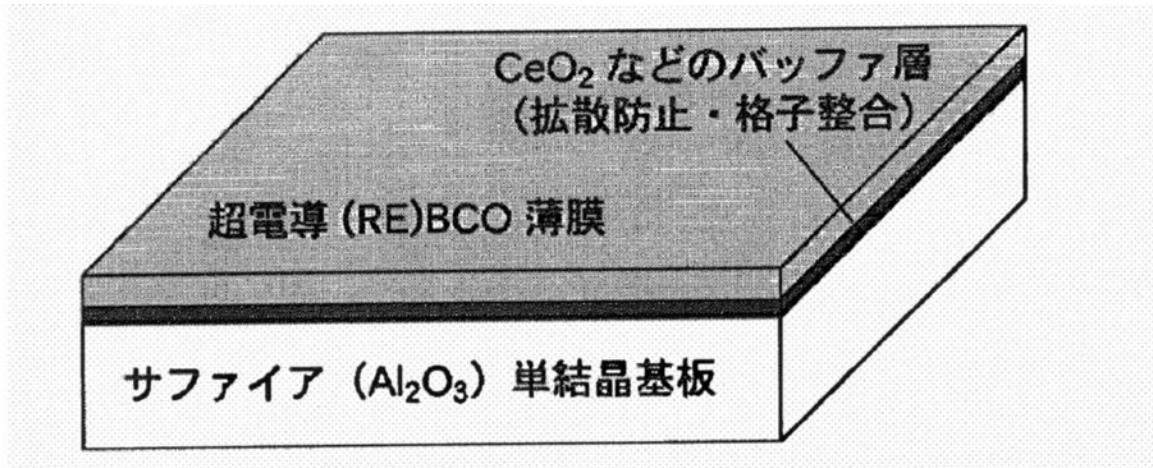
【図3 a】オフカットサファイア単結晶基板の上に CeO₂ バッファ層を作製し、その上に成膜した 600 nm 厚の YBCO 薄膜の表面の (a) 原子間力顕微鏡像

50

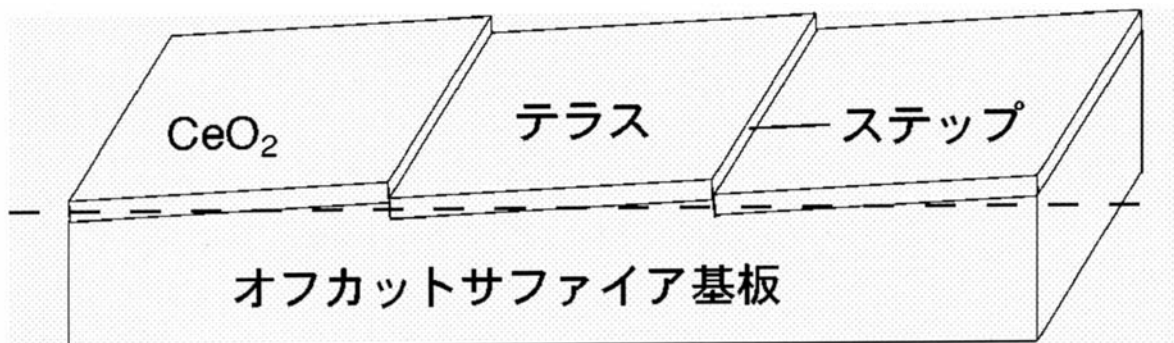
【図3b】凹凸のプロファイル

【図4】(黒丸)オフカットサファイア単結晶基板の上に 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 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。

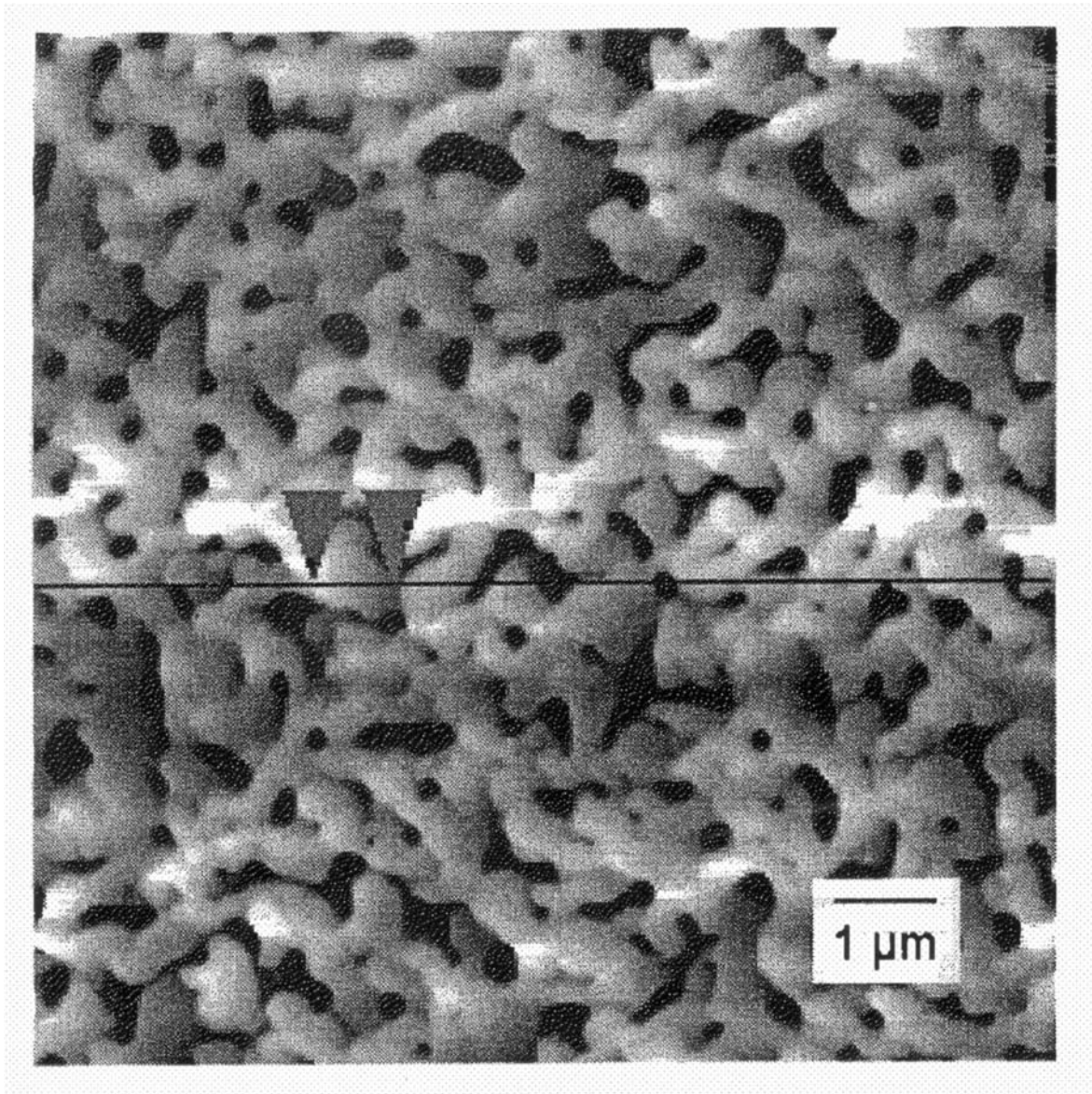
【図1】



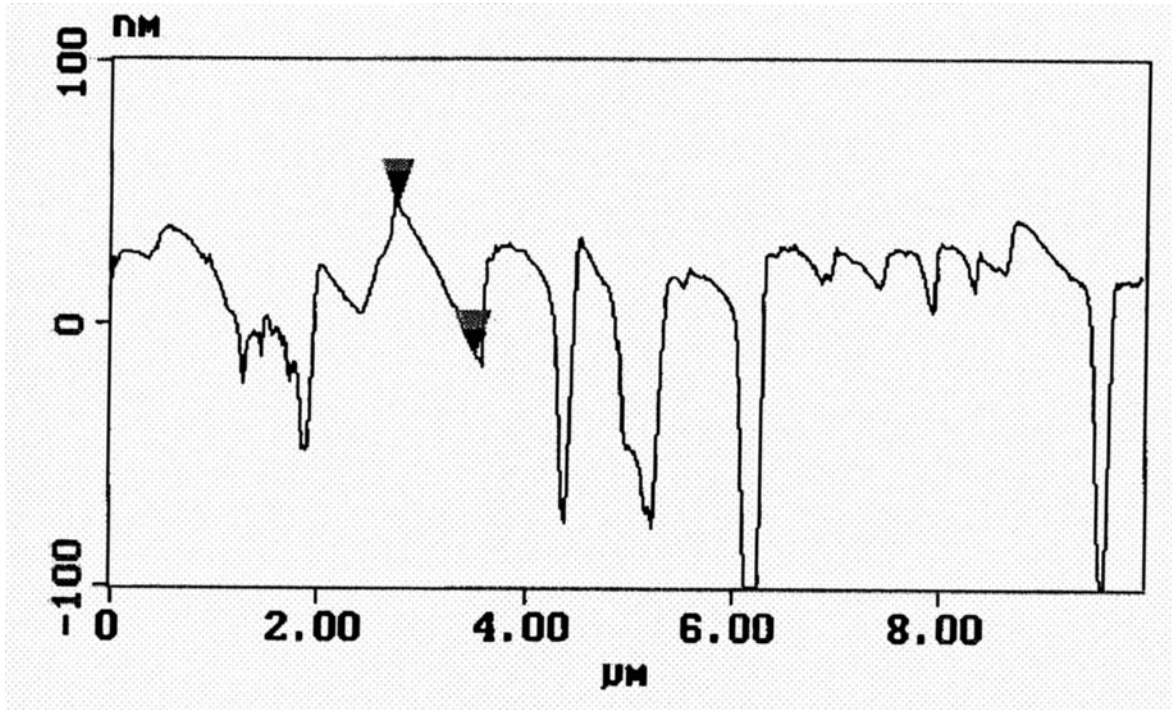
【図2】



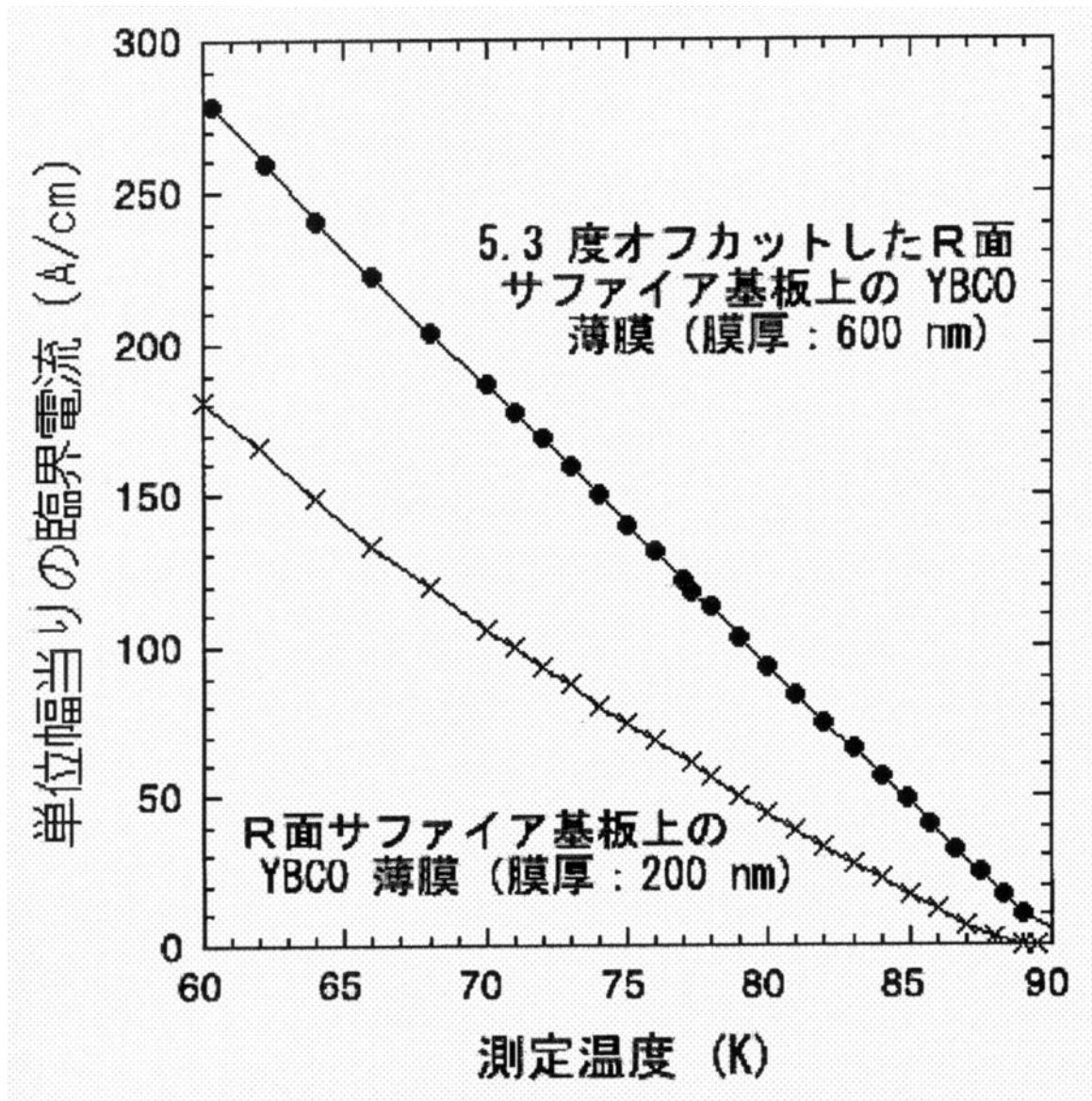
【図 3 a】



【 3 b 】



【図4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-089597(JP,A)
特開2003-037304(JP,A)
特開平04-271183(JP,A)
特開平03-016999(JP,A)
特開平02-152110(JP,A)
国際公開第03/091157(WO,A1)
特開昭63-239737(JP,A)
特表平11-500184(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58
JSTPlus(JDreamII)