

レーザー光照射を併用した超電導薄膜製造

高速成膜と高超電導特性を両立

溶液プロセスとレーザー光照射とを組み合わせ、超電導薄膜を低コストで高速製造する技術を確認した。溶液プロセスの1つである塗布熱分解法を用いて酸化物超電導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: YBCO) を作製する技術にエキシマレーザー照射を併用することで、薄膜の特性の改善と製造プロセスの効率化を実現した。この新プロセスにより、成膜速度が従来の溶液プロセスに比べて約5倍になるとともに、超電導薄膜の重要な性能指標である臨界電流密度が世界最高レベルの600万 A/cm^2 以上に達するエピタキシャル薄膜の作製に成功した。この方法は、マスクを用いた同時パターニングや連続成膜への展開が容易であり、薄膜デバイスや長尺テープなどの低コスト大量製造に大きく貢献することが期待される。さらにこの方法は、多くの機能性金属酸化物薄膜の高速製造にも適用可能である。

By combining a metalorganic deposition (MOD) method with an excimer-laser annealing technique, we have developed a novel process, excimer-laser-assisted MOD (ELAMOD), to produce high- T_c oxide superconducting films ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: YBCO). The process realized the improvement of film characteristics as well as the enhancement of film production efficiency. In the production of epitaxial YBCO thin films, we have achieved critical current densities, J_c , of over six million A/cm^2 , which is of the world's highest class. This value is comparable to or greater than those of superconducting thin films produced by high-cost physical processes. Our process enables the cost reduction and mass production of thin film devices, long tapes, large-area devices, etc.

高温超電導体の現状

1986年の酸化物高温超電導体の発見からちょうど20年が経過した。現在、ビスマス系の超電導体を用いて第1世代の応用が進み実用期にさしかかっている。この超電導体を利用して、SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage)、マグネット、モータ、変圧器などの機器や電力ケーブルが開発されてきており、省エネや生産システムの高効率化が図られると考えられる。一方、磁場下での特性が優れているためイットリウム系の高温超電導体も有望視されており、第2世代の応用に向けた研究開発が精力的に行われている。このイットリウム系酸化物 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: YBCO) の超電導特性は方向によって性能が異なることから、これをデバイスにするには、薄膜化するだけでなく、さらにこれらエピタキシャル化、すなわち単結晶質で、

特定の向きに揃っている薄膜にして高い特性を引き出すことが必要である。これまで良質のエピタキシャル酸化物超電導薄膜は、主に真空中での気相法 (蒸着法、スパッタ法、パルスレーザー蒸着法など) によって行われてきたが、これらの方法では高い真空度を維持する必要があり、特に広い面積や長尺を必要とする応用には不向きであった。さらに装置自体が高価なため、製造プロセスがコスト高となってしまう。一方、真空を必要としない溶液プロセスによる製造は、低コストであるとともに大面積や複雑な形状への対応が比較的容易であるが、この方法で作製したエピタキシャル薄膜では、十分な性能をもつ酸化物超電導薄膜は得られなかった。すなわち、真空プロセスで作製した高コストの薄膜は高性能であるのに対し、大気圧下の溶液プロセスで作製した低コスト薄膜は低性能、というのがこれまでの常識であった。

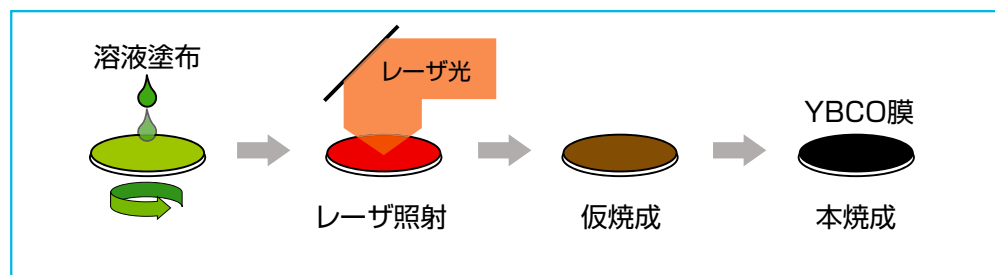


図1 新プロセスの概要

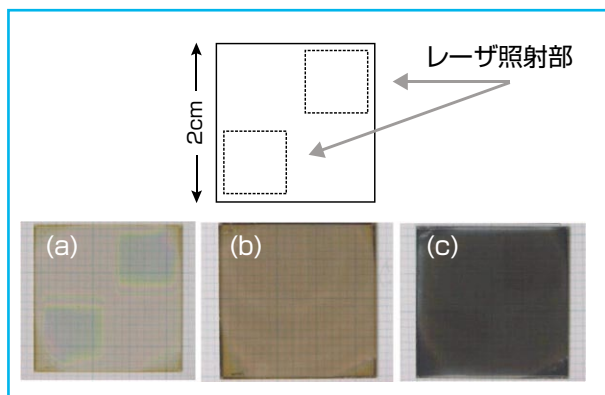


図2 各工程におけるサンプルの様子
(2 cm × 2 cm サイズ基板、方眼紙上)
(a) レーザ照射後
(b) 仮焼成後
(c) 本焼成後

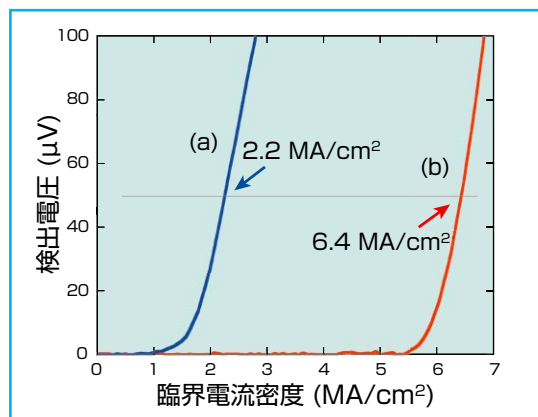


図3 レーザ照射による超電導特性の向上
(a) レーザ照射なし
(b) レーザ照射あり

塗布熱分解法

産総研では、溶液プロセスの1つである塗布熱分解法 (MOD法) により種々の機能性金属酸化物薄膜の作製と高特性化を進めてきた。この方法は、金属アセチルアセトナト錯体などの金属有機化合物を出発原料とし、これに溶媒を加えて均一塗布溶液として、基板上に塗布、電気炉で加熱処理 (熱分解) して金属酸化物薄膜を作製する方法である。この方法は、真空を必要としない低コストの製造プロセスであり、大面積や長尺の支持体上での成膜が比較的容易にできることから、後述するSN転移型限流器などの作製に不可欠な大面積 YBCO 超電導膜の成膜技術として有力である。研究開発を進めた結果、世界最大サイズ (10cm × 30 cm) の製造技術を確立するとともに、大面積の全面が均一な超電導特性を示すことを明らかにしてきた。また、現在主流のMOD法では、塗布溶液中にフッ素が含有されているが (金属のトリフルオロアセテート、TFA-MOD法)、産総研が開発した塗布溶液にはフッ素が全く含まれていないため、加熱処理の過程で腐食性のフッ化水素が発生せず、環境に優しいプロセスといえる。しかし、さらに低コスト化するには、長時間かかる焼成工程を改良する必要がある上に、多様なデバイスに対応するために超電導特性の向上も望まれていた。

レーザー光照射の効果

従来のMOD法は、(1) スピンコーターを用いた溶液塗布、(2) 前駆体の析出 (仮焼成)、(3) YBCOの結晶化 (本焼成、雰囲気を制御) の各工程から構成される。また、産総研ではこれまで、MOD法とエキシマレーザー照射との併用に関する研究開発を進めており、いくつかの金属酸化物についてエキシマレーザー照射による膜の結晶化について報告してきた。この研究開発では、溶液塗布と仮焼成工程の間にKrF (波長: 248 nm) エキシマレーザー照射工程を追加することにより (図1)、超電導特性の大幅な向上と製造プロセスの高効率化が達成された。塗布膜にエキシマレーザーを照射すると図2 (a) に示すように、照射部の有機成分の放出による膜厚の減少に伴い、照射部と非照射部では明確な色の違いが観察される。しかし、仮焼成、本焼成を施すと照射部と非照射部の膜厚は同等になり最終的には色の違いはほとんど観察されない (図2 (b)、(c))。従来のMOD法の仮焼成工程では室温から昇温する必要があるが、エキシマレーザー照射工程を追加することにより、急激な温度変化に対して剥離を起こさないため高温に保った電気炉に直接サンプルを挿入することが可能になった。さらに、本焼成時間も大幅に短縮できるようになり、プロセスの高速化が可能となった。また、レーザー照射した塗布膜については、本焼成時間を短縮しても、得られるYBCO薄膜の超電導特性はほとんど劣化しないことがわかっており、エキシマレーザー照射のこれまで報告されていない有用性を確認していた。

特性向上を目指して - 適正な条件を探る -

株式会社日本製鋼所(日本製鋼所)では、アモルファスシリコンを多結晶相へ変換する技術である、高輝度・高彩度TFT液晶パネル製造用大面積レーザーアニーリングシステムの開発と製造が行われており、高度のレーザーアニーリング技術を蓄積してきた。われわれはこの既存の2つの技術、つまり産総研のエキシマレーザー照射法を併用したMOD法と、日本製鋼所のエキシマレーザーアニーリング法を組み合わせることでYBCO薄膜の高速成膜と特性向上を目指した。そのために、主にMOD法については焼成条件を、また、レーザー照射工程についてはレーザー照射条件の最適化に共同で取り組んだ。

塗布膜にエキシマレーザーを照射する場合、レーザーエネルギーが小さいと、塗布膜にはレーザー光からの影響はほとんど見られない。したがって、短時間の焼成では特性の優れたYBCO薄膜を作製することはできなかった。反対に照射するレーザーエネルギーが大きいと、揮発しやすい金属の有機化合物がアブレーション、すなわち、基板から塗布膜が剥離して飛び散ってしまう。得られたYBCO薄膜のX線回折測定と超電導臨界電流密度(J_c)評価をもとに焼成とレーザー照射の条件を検討した。その結果、比較的マイルドなエネルギーに調整し(数十mJ/cm²程度)、ホモジナイズでエネルギーを均一にした、集光させていない広いレーザービームが適切であることを見いだした。なお、われわれは、エキシマレーザー照射を併用したこの新しいMOD法をELAMOD法(Excimer-Laser-Assisted MOD)と呼んでいる。

ELAMOD法でYBCO超電導薄膜(厚さ約110nm)を酸化セリウム(CeO₂)中間層付きの酸化アルミニウム単結晶基板(サファイア)上に作製したところ、超電導薄膜の性能を示す重要な指標である J_c がこれまでの約3倍の最高600万

A/cm²以上(液体窒素温度)であることが誘導電流法測定(J_c を非破壊的に、電極なしで間接的に測定する方法)によって明らかになった(図3)。この値は、真空を必要とするプロセスで作製した高品質高性能の超電導薄膜と同等以上であり世界最高レベルの超電導特性を達成した。すなわち、2つの技術の併用により、大気圧下・低コストの溶液プロセスでありながらこれまでの常識をくつがえす高い超電導特性を示す、YBCO超電導薄膜を高速で作製することができた。

なぜレーザー照射が有効なのか

ここで、従来の熱処理だけによる塗布膜の熱分解過程と、エキシマレーザー照射工程で起こる塗布膜の光分解過程の違いについて考えてみよう。まず、前者において、金属の有機化合物に熱エネルギーだけを与えた場合、温度上昇(または時間の経過)に伴って原料中の3種類の金属成分(イットリウムY、バリウムBa、銅Cu)を含む有機化合物は異なる温度で(または時間をおいて)分解されるため、最初に分解された成分(金属酸化物や金属炭酸塩)が先に析出し粒成長を起こして中間体が生成したと考えられる(図4(a))。さらに、後から分解される成分との混合状態も不十分となるため、目的組成比であるY:Ba:Cu=1:2:3からの“組成ずれ”が部分的に生じてしまう。その結果、反応副生成物ができやすくなり、構造も乱れて特性の劣化が起こりやすい。これに対して後者では、エキシマレーザー照射により塗布膜に含まれる3種類の金属有機化合物がもつ特有な化学結合が効率的に切断されることが、赤外吸収スペクトル解析によって解明されている。すなわち、室温で塗布膜にエキシマレーザーを照射すると、原料化合物に含まれる特定の化学結合が同時に切断されるため、分解反応がほぼ同時に進行していると考えられる。したがって、組成ずれや不

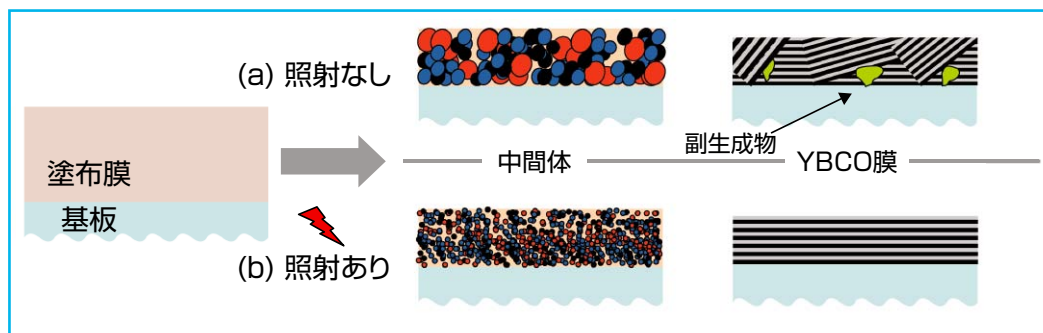


図4 中間体とYBCO膜が生成する状況の模式図

- (a) レーザー照射なし
- (b) レーザー照射あり



図5 このプロセスにより作製した超電導薄膜
(3 cm × 12 cm サイズ基板。
黒色のパターニング部のみ超電導性を示す。)

純物の発生が抑制されて、材料が本来もっている優れた特性を引き出すことができたのだろう。3種類の金属を含む有機化合物の混合物は、塗布溶液中では非常によく混ざり合っているが、エキシマレーザの照射で分解した後も分子レベルでも均一に分散された状態を保っている中間体が生成したと考えられる(図4(b))。したがって、化合物が形成される反応場が多く生成されることになり、高速作製が可能となった。また、高特性を得るには、YBCO薄膜の結晶性が高く、*c*軸配向していることが重要であるが、X線回折パターンを測定したところ、エキシマレーザの非照射部のYBCO膜は*a*軸配向が支配的であったのに対し、レーザ照射部では、完全に*c*軸配向したYBCOだけが検出された。さらに、断面の透過電子顕微鏡写真では、欠陥のないYBCOに特有の層状構造が確認された。

今後の取り組み

ELAMODプロセスによる成膜速度は、従来のレーザ照射を併用しないMOD法の約5倍の高速化を達成している。さらに、この方法では、レーザ光のエネルギー密度が小さくてすむため、ミラーなどを使ってレーザ照射面積を拡大することが容易である。また、基板を連続的に移動させたり、レーザビームをスキャンさせたりすることで大面積や長尺の基板に連続的な成膜を行うことも可能である。さらに、煩雑なリソグラフ法の工程を用いることなく、単純なフォトリソを用いて高速成膜と同時にパターニングも容易にできる(図5)。将来的には、製造コストを現状の真空を用いた製造プロセスに比べ10分の1以下に低減できる見通しで、低コスト生産に大きく貢献できると思われる。今後の課題としては、厚膜化による、単位幅あたりの臨界電流値の向上と、さらなる低温での焼成があげられる。

超電導薄膜が低コストで生産されると、省エネにつながる低損失電力輸送用の長尺線材や、電力輸送システムの安定化に役立つSN転移型限流器、移動体通信の高品質化・高感度化のためのマイクロ波デバイスなどの普及が期待される。そのうちSN転移型限流器は、過大な電流が流れたときに超電導膜が瞬間的に「超電導(Super)状態から常電導

(Normal)状態に転移する」ことを利用して、電力系統(基幹系・配電系)に発生する「落雷などによる事故短絡電流」を瞬時に抑制して、遮断を容易にする電力機器である。電力の自由化や、電力の系統連携、分散電源の導入拡大が進むにつれ、事故短絡電流発生件数の急激な増大が予想されるため、電力系統の安定度向上の観点から、この機器に対する電力会社のニーズがきわめて高い。SN転移型限流器の実現のためには、高い臨界電流密度をもつ大面積超電導膜の低コスト生産が必須であるが、ELAMOD法がそれに貢献できるものと期待している。

ELAMOD法は超電導薄膜に限らず、多くの大面積の機能性薄膜の低コスト高速製造に適用できると期待される。省エネや安全・安心に貢献する太陽電池、ディスプレイ、センサ、キャパシタなどには、透明導電性、磁性、誘電性や光学機能性を示す金属酸化物が多く用いられている。これら金属酸化物からなる機能性材料のデバイス化においても良質なエピタキシャル膜が必要とされていることが非常に多いが、塗布溶液の開発とエキシマレーザの照射条件の適正化によりELAMOD法を用いた低コスト生産が実現すると考えられる。

謝辞

ここで紹介した成果には、株式会社日本製鋼所 研究開発本部機械研究所横浜研究室との共同研究により得られた内容を含む。

関連情報

- プレス発表 2006年8月24日：
「光を使った高性能薄膜の製造技術を確立」

● 問い合わせ先

独立行政法人 産業技術総合研究所

先進製造プロセス研究部門 機能薄膜プロセス研究グループ

主任研究員 相馬 貢

E-mail: m.sohma@aist.go.jp

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第5