

氏 名	おおにしひろし 大西 寛
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	博 甲 第 19 号
学位授与の日付	平成 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学科学研究科情報・生産科学専攻
学位論文題目	A STUDY ON METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ SUPERCONDUCTING FILMS ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超伝導膜の有機金属化学気相堆積法に関する研究)
審 査 委 員	(主査) 教 授 橘 邦 英 教 授 金 森 仁 志 教 授 堤 誠

論文内容の要旨

本論文は、有機金属化合物 (MO) を原料に用いた化学気相堆積法 (CVD) による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温超伝導体の薄膜作製に関する基礎的な研究の成果をまとめたもので、8 章により構成されている。

第 1 章は序論で、この分野での研究の現状を紹介し、本研究の背景と目的について述べることによって、本研究の占める位置を明確にしている。また、本論文の全体の構成と各章のつながりを示している。

第 2 章では、まず原料の有機化合物の熱的性質を調べている。原料炉の加熱で気化され、搬送ガスとともに輸送されてきた原料を、微弱な放電で励起して発光させ、そのスペクトルを解析することによって、原料の輸送中での分解によるスペクトルの変化を調べた。また、KBr の粉末に原料を分散させて錠剤とした試料に熱を加え、その化学構造の変化をフーリエ変換赤外分光法によって調べた。その結果、 $\text{Y}(\text{DPM})_3$ と $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ では $100\sim 160^\circ\text{C}$ の通常使用される温度範囲で安定に気化して輸送されるのに対して、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ は 180°C で気化が始まり、 220°C では分解が始まるので、この狭い範囲で原料炉や輸送系の温度を制御することが安定な原料供給に重要であることを示した。

第 3 章では、KBr または CaF_2 の錠剤に分散した試料に紫外線を照射し、それに伴う構造変化の様子を赤外分光法によって調べている。その結果、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ と $\text{Y}(\text{DPM})_3$ では波長 $250\sim 300\text{nm}$ の紫外線に対して、DPM (dipivaloylmethanato) 配位子の π 電子の励起によるとみられる構造変化が起こり、金属と酸素間の結合が切れたが、 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ では $147\sim 350\text{nm}$ の紫外線照射に対して殆ど変化が起こらず安定であった。このことは後の第 7 章の実験で行った光を照射をした CVD 系での、光の

効果を議論する上で重要な基礎データとなっている。

第4章では、本研究を通して使用したCVD装置について述べている。特に、第1章の結果に基づいて、原料の輸送系の基本設計や温度制御が行われている。

第5章では、MOCVD法に酸化剤として酸素を導入し、基板温度715°Cで作製した薄膜の組成や結晶性、超伝導特性を調べている。原料のうちCu(DPM)₂の供給過剰の領域で転移温度(T_c)の高い膜が得られたが、その膜は化学量論的組成(Y:Ba:Cu = 1:2:3)に近い緻密な部分と、その中に散在するCuO微粒子より構成されていることがわかった。電子デバイスへの応用を目指すには、この微粒子を低減し、平滑な表面の膜を作製することが必要で、そのためには、特にCuの膜中への導入と酸化を促進する方策が必要であることを指摘した。この問題の解決が、本研究の後半の部分の目的となっている。

第6章では、酸化促進剤としてオゾンを経路に添加して薄膜形成を行ったところ、低い基板温度(T_s = 650°C)でも、化学量論に近い組成で微粒子部分が少なく表面の平滑性に優れた膜が形成できることを示した。しかし、オゾン濃度には最適値が存在し、本研究に用いた装置では約3%であることがわかった。このとき、最も特性の良いものでは T_c = 85 Kのものが得られている。

第7章では、より低い基板温度での超伝導膜の作製の可能性を調べている。即ち、オゾンに加えて光(紫外線)を照射することによって T_s の低減が可能で、 T_s = 580°Cでも超伝導特性(T_c = 45 K)をもつ薄膜が得られることを示した。照射光の波長を変化させた実験と、第3章で得られた結果に基づいて、光照射は基板上に吸着した原料の電子状態励起による活性化やオゾンの分解をもたらし、それらの協同効果によって低温成長が可能になったと推論している。

第8章は全体の要約である。

論文審査結果の要旨

本論文は、酸化物高温超伝導体の一つであるYBa₂Cu₃O_{7-x}の薄膜を、有機金属化合物と酸化剤を用いた化学気相堆積法(MOCVD)によって作製するための研究に関するものである。まず、原料の有機金属の熱的、光化学的特性を明らかにし、その知見に基づいて、原料を安定に反応室内に供給するための装置設計を行い、基板表面での原料の分解、酸化反応をオゾンの導入や紫外線照射の補助で制御することによって、より低い基板温度で均質な化学量論的組成をもつ超伝導薄膜が作製できることを示した。

本研究では、従来試行錯誤で行われていたMOCVD技術に対して、原料物性などの基礎的データに基づいた論理的な研究の指針を示し、それを実践した点で工業的に高く評価される。また本論文の各章に対応する内容は、それぞれ査読システムの確立した学会誌に6編、国際会議プロシーディングスに2編の論文として公表されている。以上の審査により、この論文は学位論文に値するものであると判定する。なお、本研究の主目的はMOCVDプロセスの実用化であり、工学的な観点から問題の考究を行ったものであるから、付記する専攻分野としては工学が適切である。