

「高温超伝導膜作成用有機金属材料の熱物性」

播磨 弘*



研究ノート

Thermal properties of metal organics for high-Tc superconducting films

Key Words : MOCVD, Superconductor, Ba(DPM)₂, Cu(DPM)₂, IR absorption

1. はじめに

酸化物高温超伝導体の話が出てからおおよそ5年たち、一時のフィーバーも沈静化してきた。じっくりと腰を落ち着けて研究に取り組む時期に入ったということであろう。筆者が前任地で携わってきた標題の研究についてここで紹介させて頂きたい。

高温超伝導膜作成法として主に、スパッタリング、分子線エピタキシー (MBE)、通常の真空蒸着法など、いわゆる物理的な気相堆積法 (PVD法) と、化学反応を加味した化学的な気相堆積法 (CVD法) が知られていて、本研究は後者の原料物質である有機金属材料の基礎的な物性を明らかにしようという試みである。CVD法による酸化物超伝導膜作成については幾つかの適当な解説記事があるので参照されたい。¹⁾

2. DPM系有機金属材料

比較的よく研究されているY系超伝導膜 (YBa₂Cu₃O_{7-x} など) 作成で、最も普及している原料物質はいわゆるβジケトン金属錯体である。これは図1に示すようにβジケトン基がn(中心金属イオンの価数) 個集まって金属イオンを取り囲む構造をとり、1つの大きな分子

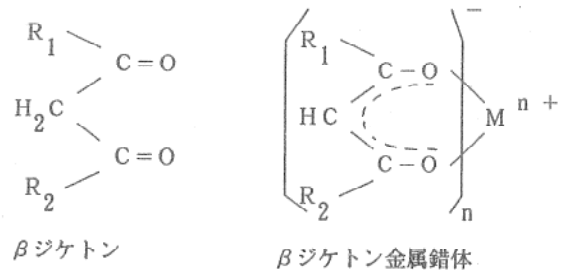


図1 βジケトンとβジケトン金属錯体の構造。R₁, R₂はアルキル基を示す。

となることで昇華性を有する。第3ブチル基がアルキル基として含まれるとβジケトン基はジピバロイルメタン (DPM) と呼ばれ、例えば、Cu(DPM)₂は図2に示す分子構造をとる。この図からわかるように、ここではCuを含むベンゼン的な6員環がその安定な構造の基本になっている。(Cuのような遷移金属ではそのd軌道とOのp軌道間でπ結合が生じる。) 一方Baのようなアルカリ土類ではM(金属)-O間にはイオン性の強い単結合 (いわゆる配位結合) しか存在せず、相対的に結合力は弱い。更にBaの場合にはその大きなイオン半径が結合を弱める因子になっていて、DPM基で中心イオンを

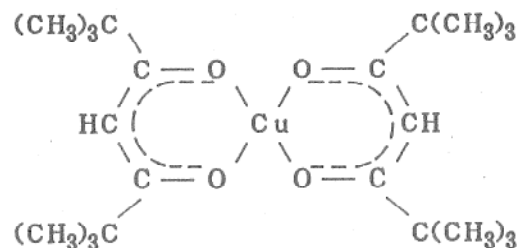
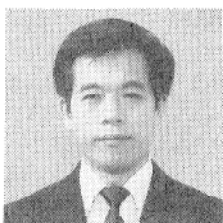


図2 Cu(DPM)₂の構造。



*Hiroshi HARIMA
1951年10月1日生
昭和51年大阪大学工学部応用物理学研究科修了
現在、大阪大学工学部応用物理学科、第6講座、助教授、工学博士、光物性、
TEL 06-877-5111
(内線4668)

十分取り囲めないために、後述するように、昇温、気化させたり、保存する時に分解したりして、構造上の不安定性が問題になりやすい。有機金属を使った化学気相堆積 (MOCVD) 法が低温・高速・大面積成膜の可能性や、装置が比較的簡便という魅力を持ちながら、他の方法に較べて開発が立ち遅れている理由の一つは実に、この様に一部の材料の供給不安定性が原因で膜の構造や組成に十分な制御性・再現性が得にくい点にある。従って、着実に超伝導膜作成法を前進させるためにはまずその材料物質の基礎物性を知るべし、というのが本研究の動機である。以下、本稿では Cu や Ba 系の DPM 材料の熱的な性質に絞って話を進めることにする。

3. 熱分析

熱重量分析 (TG) と示差熱分析 (DTA) の結果を図 3 に示す。前者は加熱時の重量損失、後者は構造相変化に伴う試料の吸・発熱反応を検知する方法であるが、Ba 系 (a) 細曲線で 140℃, 220℃ 付近にそれぞれ融解と分解等の構造変化が DTA に現れていて、又十分に昇温しても 27% 程の残留物 (分解物) が気化せずに残ることが TG 曲線から分かる。一方 Cu 系 (b) では何らかの変化が 200℃ 付近で起こるが、最終的に材料が全部気化してしまうことがわかる。実際の超伝導膜堆積装置では Ba 系で 200~250℃, Cu 系で 140℃ 前後の炉温度が用いられることが多いから、Ba 系では原料炉中で何らかの構造変化を経たものが反応室へ輸送されてくる公算が高いことを知っておく必要がある。この事情を更に図 4 の MOCVD プロセスの概念図を使って説明しておく。理想的には加熱された堆積基板上にて、そこまで本来の分子の形を保ちながら輸送されてきた MO 原料が熱分解され、残った金属イオンが膜形成に参画する (単純な熱分解過程) か、時には MO 原料が基板到達前に紫外光照射されたり、プラズマ空間中に投入されたりして予備的な励起や分解過程を経る場合もある (光・プラズマアシストプロセス)。このように結構複雑な過程を経て膜堆積が行なわれるのだから、再現・制御性を高めるには ① 安定的に原料を反応室に供

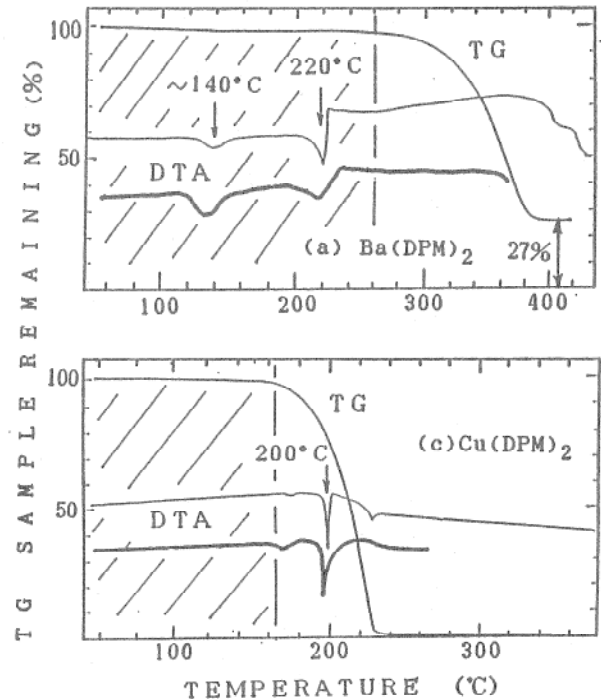


図 3 Ba(DPM)₂ と Cu(DPM)₂ の熱分析結果。TG=Thermogravimetry (熱重量分析)。DTA=Differential thermal analysis (示差熱分析)。太線は数時間空気中にさらした試料の DTA 曲線。斜線は後述の赤外分光法によって調べた温度領域を示す。

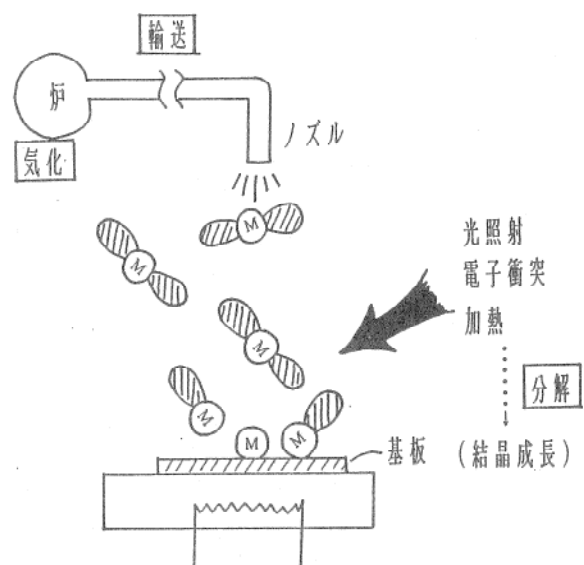


図 4 DPM 系有機金属による気相堆積法の概念図。中心金属イオン (M) と 2 つの配位子からなる原料有機物が気化炉から反応室に輸送された後、加熱基板近くで熱分解される。またその途上で光照射等の励起を受けることもある。

給することがまず第一で、次に②反応室（気相中）や基板表面上の反応のモニタリングを行うことが（困難な課題であるが）重要になってこよう。本研究はこれらのモニタリングの基礎データとなるものと筆者は考えている。

4. 赤 外 分 析

図3の熱分析から、Ba(DPM)₂は熱的变化を受けやすいことがわかったが、その機構の詳細を知るには赤外（いわゆるフーリエ変換分光、FTIR）が有効である。図5は錠剤法で測ったBa(DPM)₂の赤外透過スペクトルで、錠剤に加熱処理した時の変化を示してある。これを見ると20→200℃までは変化に乏しいが、これ以上の領域で劇的な強度変化をするモードがある（図中矢印）。例えば470cm⁻¹の低波数信号はM-Oの伸縮振動に、また1500～1600cm⁻¹のいわゆるキレートカルボニル領域のモードはCO伸縮振動に6員環のCC伸縮振動などが結合したものである。また3400cm⁻¹付近のOH伸縮振動はこの試料が容易に水を含んでポリマー化しやすい性質を反映していて、加熱脱水する様子わかる。上記の劇的な変化は更に220℃付近で生じることが細かく調べてみるとわかる

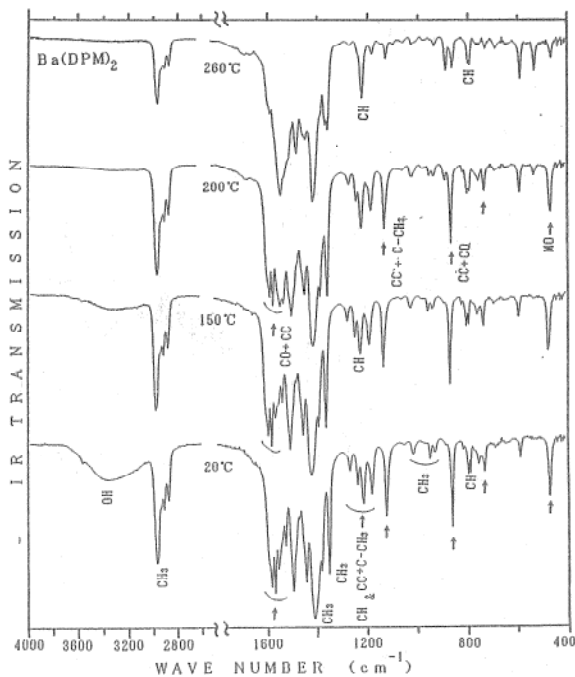


図5 Ba(DPM)₂赤外吸収スペクトルの温度変化（錠剤法）。矢印のバンドの温度変化に注目されたい。

が、これは先の熱分析の結果と合致する。つまり、140℃付近の変化は構造変化を伴わない単なる融解であり、220℃の変化はBa-O間の解離を中心とする構造変化に対応している。対照的に、図6に示すようにCu(DPM)₂やY(DPM)₃は熱的には安定である。

ここで取り扱った試料は皆大きな分子で、しかもキレート環構造をもつために振動モード解析は容易ではない。筆者は赤外スペクトルの同定をする際に、DPM配位子の代わりにアセチルアセトン配位子（図1でメチル基がアルキル基の所に入る）の場合についてなされた詳しい解析³⁾をもとに類推している。その詳細や、図5,6のスペクトルから得られる様々の情報については他の記事を参照されたい。³⁾最後に、「熱物性」の範囲からはずれるが、前節で述べた光アシストプロセスに関連して、光照射下の分解過程も同様の赤外分光法で調べられる。⁴⁾

5. お わ り に

MOCVDプロセス（有機金属材料を用いた化学気相堆積法）では、一部にまだその物理的性質がよく把握されないまま現場で使われているために、作成される超伝導膜の再現性を劣化させている例が意外に多い。本稿ではBa

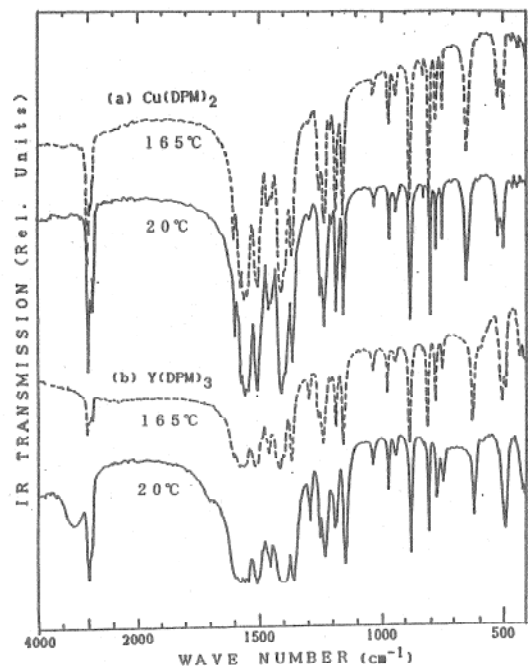


図6 Cu(DPM)₂とY(DPM)₃の熱分析結果。

(DPM)₂などを例に熱的性質を調べる試みを紹介した。このように基礎物性データが固められることによって、初めて反応室内への材料の安定供給や堆積基板付近の反応モニタリングも可能となる。実際、反応室に赤外光をプローブ光として導入してCu(DPM)₂などの熱分解過程を調べる試みも着手されている。⁵⁾これらの結果が積み重ねられることでMOCVDプロセスの系統だった理解が進み、モデリングやプロセスの最適化といった方向へも道が開かれることになるのであろう。

この研究は以下の方々との共同研究で、主に京都工芸繊維大学電子情報工学科にてなされたものである。記して改めて謝意を表したい：花岡建一氏、大西寛氏、及び橘邦英氏。

参 考 文 献

- 1) 平井敏雄, 山根久典: 応用物理, 第59巻 (1990) 134など.
- 2) K. Nakamoto : *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (John Wiley, New York, 1977) 3ed.
- 3) H. Harima *et al.*, : Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 1932.
- 4) H. Harima *et al.*, : Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1946.
- 5) K. Hanaoka *et al.*, : Physica C 190 (1991) 145.

