

**Keywords:** selective epitaxial growth(SEG), superconducting thin film, STO substrates

### 一、中文摘要：

本研究以選擇性磊晶成長法於鈦圖案化基板上即時製備鈮銀銅氧薄膜元件。使用電子束蒸鍍系統在鈦酸鋇基板上鍍上鈦金屬薄層，運用剝脫技術將之圖案化，以作為成長鈮銀銅氧高溫超導薄膜之模板。研究結果顯示，鈦薄層先行氧化，而成長於其上之鈮銀銅氧薄膜形成結構鬆散之絕緣層；直接成長於鈦酸鋇基板上之鈮銀銅氧薄膜，則形成性質及結構十分優異之超導相；二區域交界處界線分明陡直。以選擇性磊晶成長方式製備微橋結構及量子干涉結構之元件時，元件在鍍膜的過程中即時長成，且超導特性良好並未有任何劣化的趨勢。避免以往製程迫使元件接觸酸液和有機溶劑，以及蝕刻步驟中對元件結構和超導特性的損害。此研究之結果對往後製作次微米尺寸之高溫超導薄膜元件有正面之助益。

關鍵字：選擇性磊晶成，超導薄膜，鈦酸鋇基板，量子干涉元件

### Abstract

Here we introduce a new process, which is a well-developed semiconductor technique, to fabricate high  $T_c$  superconducting devices in-situ. By lifting-off Ti thin layer to form patterned substrates, we can develop YBCO thin films selectively on these Ti masked substrates. The YBCO thin films growing directly on STO substrates behave superconducting, while those growing upon Ti become insulating, this is so called "selective epitaxial growth(SEG)".

### 二、緣由與目的：

我們研究群對成長高品質鈮銀銅氧薄膜算是相當有經驗，也曾進一步成功地蝕刻鈮銀銅氧薄膜形成各種超導薄膜元件。然而蝕刻的方式迫使鈮銀銅氧膜接觸酸液及有機溶劑，而對其超導特性造成一定程度的損傷，因此發展一種以新的製程來改進製備超導薄膜元件的技術，乃是此一領域的重要研究課題之一。

基於現有的基礎，我們以一種選擇性磊晶成長的方式在鈦酸鋇雙晶基板上成長鈮銀銅氧量子干涉元件的製程。採取這種製程的好處有三：

1. 長成鈮銀銅氧薄膜後，元件即已形成，毋需再對薄膜做後續處理。
2. 元件圖案的解析度，取決於實驗流程伊始的微影成像技術，可避免材料上及時間上的浪費。
3. 可以完全避免超導薄膜接觸有機溶液及酸液。

我們首先探討鈮銀銅氧薄膜在鈦酸鋇基板上選擇性磊晶的情形後，接著以相同的製程技術製作出所設計的超導量子干涉元件。對於高溫超導量子干涉元件的研究，除了要了解薄膜及元件本身的特性外，更希望能以此出發，研製性能更佳的約瑟芬接面元件，以滿足電子工業應用的需求。

### 三、結果與討論：

這是我們研究群內第一次採用選擇性磊晶成長的製程。結果顯示藉著鈦薄膜將基板表面圖案化，即可使後續蒸鍍的鈮銀

銅氧薄膜，在基板上不同的區域有選擇性的成長：直接成長於鈦酸鋇基板上的鈦銀銅氧薄膜，會有超導特性；然而，成長的氧化鈦薄膜上的鈦銀銅氧薄膜，卻是有著鬆散結構的不良導體。選擇性磊晶成長的機制相信與鈦-鈦-氧(BaTiO)非晶化合物之形成有關。

### 1 圖案化基板

實驗之初，直接以鈦作為圖案化基板的材料，卻發現電子束蒸鍍之鈦薄膜對鈦酸鋇基板的附著性很差，對 200Å 左右的鈦薄膜來說，輕微的振動就會使之剝落。金屬層的圖案化是半導體的標準製程，然而由於鈦對氧化物基板的附著一向很差，所以在半導體製程中通常加鍍一層鉻幫助鈦的附著。在經過這樣的改良後，果然鈦的附著力增強了。以此製成的 3 μm 鈦線即使在剝脫步驟中，以超音波振盪半分鐘並以棉花棒輕拭，都沒有剝落的情形。以下將描述鈦薄膜和鉻薄膜在鈦酸鋇基板上成長的結果，以及對於後續鍍上鈦銀銅氧薄膜的影響。

#### (a) 金屬層的外觀與結構

為了瞭解鉻薄膜和鈦薄膜的差別，我們以相同的鍍膜條件製作了三片試片：A、鈦 2000Å；B、鉻 1500Å；以及 C、鈦(2000Å)於鉻(1500Å)之上。在外表上看起來，三者皆有銀色金屬光澤，無從分辨。然而由〈Fig. 1〉所示之 SEM 表面顯微結構，可以看出純鉻膜的晶粒構造確與其上之鈦膜在形態上有極大的差異。

#### (b) 氧化層的外觀與結構

在鍍上鈦銀銅氧以前，基板的溫度需先升至 800°C 左右，而且在鍍膜期間需維持 0.3 torr 的氧壓；可以預期的是基板上的金屬膜可能在超導薄膜未鍍上前即遭氧化。因此我們首先觀察其在鍍上超導薄膜之前的外觀變化。

將三試片置於相同的鍍膜條件下，金屬薄膜隨基板升溫至 800 度高溫而遭遇大量氧氣，經由鍍膜系統的視窗觀察到，在通入氧氣後數分鐘的時間內，金屬層完全被氧化。鈦金屬層氧化而呈透明狀，鉻金屬層氧化而呈綠色。若是 200Å 的鈦薄膜層(在 150Å 的鉻之上)，則完全被氧化的時間更是短至數十秒內。

鈦金屬層氧化後膨脹的現象，會影響元件線寬：若鈦層側向膨脹了 1 μm，則線寬即縮小 2 μm。而正向膨脹的情形更比側向膨脹劇烈，文獻的研究[4]顯示，鈦層向上膨脹的比例約為 80%，而單向側向膨脹的比例約為 25%。正向膨脹造成的影響乃在於元件表面起伏大，對往後多層膜元件的應用將是一挑戰。

如此具有非晶形(amorphous)的鈦薄膜，不僅阻止鈦銀銅氧於其上磊晶成長，同時可能促使銅原子遷移往薄膜表面，形成氧化銅析出。我們利用鈦銀銅氧於此結構上成長，會形成鬆散的非超導相，達到選擇性成長的效果。

### 2. 鈦銀銅氧薄膜

#### (a) 成長於鈦酸鋇基板上

我們長成的鈦銀銅氧薄膜的超導臨界溫度接近 90K，所量測到的薄膜表面電阻約為 100 Ω。由 SEM 觀察直接成長於基板上的鈦銀銅氧薄膜表面形態(morphology)，可發現表面相當平整，如〈Fig2〉。另由 X 光繞射儀偵測其晶格結構，發現鈦銀銅氧(001)繞射峰，顯示在直接接觸鈦酸鋇基板的區域，鈦銀銅氧有非常均勻的 c 軸取向之磊晶成長。

#### (b) 成長於鈦氧化層上

根據文獻對鈦銀銅氧-鈦氧化層-基板界面組成的探討[4]，由歐傑分析(Auger analysis)，得知鈦對應於銅的位置有偏

移，而鈇與鈇的側翼形狀相同，顯示鈇擴散至鈇層，同時也有一些鈇擴散至鈇鈇銅氧層。在鈇鈇銅氧蒸鍍至基板上前，鈇層氧化形成氧化鈇，可能導致在界面上成長非晶形之鈇銅氧化合物。正由於鈇-鈇-氧鍵結的因素，於鈇層上成長的鈇鈇銅氧形成珊瑚狀的巨大顆粒，可能是氧化鈇的出長物(outgrowths)。此區域之導電性極差如絕緣體一般，在室溫下其表面電阻達 $100\text{M}\Omega$ 以上，即使將溫度降至 $10\text{K}$ 仍無導電性。無論在結構或電性上，皆與直接成長於基板上的鈇鈇銅氧不同。

### 3. 超導薄膜元件之微橋結構

在瞭解鈇鈇銅氧薄膜在基板及氧化層上之選擇性磊晶成長情形後，我們嘗試以此製程製備超導薄膜元件。首先以剝脫方式形成一 $10\mu\text{m}$ 微橋之鈇圖案化基板，接著鍍上厚度約為 $1500\text{\AA}$ 之鈇鈇銅氧薄膜。以SEM及AFM觀察薄膜表面，一如預期地發現直接成長於基板上<Fig3.>，與成長於鈇鈇銅氧化層上的鈇鈇銅氧薄膜<Fig4.>表面形態截然不同。

另採用標準四點探針法(standard four probe measurement)量測薄膜之電阻對溫度關係，推算出形成微橋結構後的鈇鈇銅氧薄膜，其在室溫下之電阻率 $\rho$ 約為 $50\mu\Omega\text{-cm}$ ，而超導臨界溫度接近 $90\text{K}$ 。顯示以此一製程製備超導薄膜元件時，能在選擇性磊晶成長的情形下即時形成元件，減低在任何後續處理中薄膜受到損害的機會。

### 4. 量子干涉元件

關於元件的圖形，其二個主要的結構在於雙微橋的約瑟芬弱連接面，以及作為增強電磁感應之雙環迴路。從元件的外觀可明顯地看到暗黑色的超導元件圖形部分，

其餘部分則是透明狀的絕緣層。由於形成元件的鈇鈇銅氧薄膜是鍍在相對凹下的基板上，元件圖案周圍的鈇金屬層在氧化後膨脹，會使得元件圖案尺寸變小。不過，由剝脫步驟形成的邊界十分陡峭，加上高溫氧化的環境十分均勻，所以元件邊緣即使經膨脹變形，超導區域與絕緣區域的界線仍清晰陡直。

由於經過晶界時產生弱連現象，預期元件將有約瑟芬接面的特性，並產生量子干涉現象。有關元件特性的量測，因本實驗室尚未有磁場隔離的環境，將先尋求其他研究群之合作。

### 5. 基板的選擇

我們在以雙晶基板形弱連接面的同時，也嘗試使用階梯式基板造成弱連效應。一般使用離子蝕刻機(ion milling)或溼式蝕刻法來製作階梯式基板。對於厚度 $2000\text{\AA}$ 的超導薄膜，需將基板蝕刻出 $4000\text{\AA}$ 的梯高[13]。我們以溼式蝕刻形成基板上之梯緣結構。因鈇鈇銅氧薄膜在成長時a b平面一直平行基板，即使在梯緣結構上也是如此，因此a b平面在梯緣會產生二個弱連邊界，也稱為梯緣接面(step edge junction)。

同樣地，在鋁氧基板上先行成長之鈇鈇銅薄層，亦可以濃度 $10\text{M}$ 之氟化銨緩衝氫氟酸溶液( $\text{NH}_4\text{F-HF}$ )蝕刻。在階梯狀基板上成長之鈇鈇銅氧薄膜，可以預期在梯緣結構處將具有弱連性質，可用以替代較為昂貴之雙晶基板。

### 四、計劃成果自評:

這是一個預定三年的計劃，今年是執行的第二年。本實驗室利用選擇性磊晶成長(SEG)之製程已將線寬 $1\mu\text{m}$ 之超導薄膜陣列製作完成，如<Fig. 5>。藉由此SEG技術與製程的應用，可以因應將來做混波元件所

需更小的尺寸。而在不同的電子元件應用方面，選擇使用鈦酸鋇基板來製作超導場效電晶體(SuFET)；採用具低介電損耗的鏽鋁氧，氧化鎂，或藍寶石等作為基板，來製作超導微波元件。在元件設計方面，以原有圖案出發，可將外側方環改為較為對稱之樣式，使晶界不通過約瑟芬微橋以外的區域；另外可將外側方環改為平面螺圈形狀。有了在鈦酸鋇基板上選擇性磊晶成長鈦鋇銅氧超導量子元件的經驗後，相信可對其它圖案的元件應用，如約瑟芬接面微橋陣列(Josephson Junction array)、熱偵測器(hot-electron bolometer)，將有所助益。

五、參考文獻：

[1] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Tong, P.H. Hor, R.L. Meng, L.Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, *Science*, **58**, 908 (1987).  
 [2] Q.Y. Ma, E.S. Yang, and G.V. Treyz, *Science*, **55**, 896 (1989).  
 [3] C. Rossel, U. Kaufmann, H. Downar, and R. Schulz, *Science*, **251**, 185-189, 2551-2552 (1991).  
 [4] C.A.J. Damen, H.-J.H. Smilde, D.H.A. Blank, and H. Rogalla, *Science*, **281**, 437-448 (1998).  
 [5] B.D. Josephson, *Science*, **1**, 251 (1962).  
 [6] 陳美芬, “在雙晶基板上之鈦鋇銅氧超導薄膜的晶界弱連接傳輸特性研究”, 83 交大碩士論文 (1994).  
 [7] D. Dimos et al, *Science*, **61**, 219 (1988).  
 [8] D. Dimos et al, *Science*, **41**, 292 (1990).  
 [9] R.H. Koch, C.P. Umbach, G.J. Clark, P. Chaudhari, and R. B. Laibowitz, *Science*, **51**(3), 220-222 (1987).  
 [10] D.P. Kern, K.Y. Lee, R.B. Labowitz, and A. Gupta, *Science*, **9**, 2875-2878 (1991).  
 [11] C.A. Copetti, U. Gassig, W. Zander, J. Schubert, and Ch. Buchal, *Science*, **61**, 3041-3043 (1992).

[12] M. Strikovski, and J. H. Miller, *Science*, **73**(12), 1733-1735 (1998).  
 [13] 劉志綱, “活性離子蝕刻製作鈾系高溫超導薄膜弱鏈接面研究”, 84 交大電物碩士論文 (1995).  
 [14] P. Tiwari, T. Zheleva, and J. Narayan, *Science*, **285**, 311-316 (1993).  
 [15] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, Chap.12.  
 [16] S.A. Campbell, “The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication”, p.290, p.356.  
 [17] John Clark, presented at 1993  $\mu$ MS, Sun Moon Lake, Aug 1993.  
 [18] A.B. M. Jansman, M. Izquien, J. Flokstra, and H. Rogalla, *Science*, **72**, 3515-3517 (1998).

附圖：

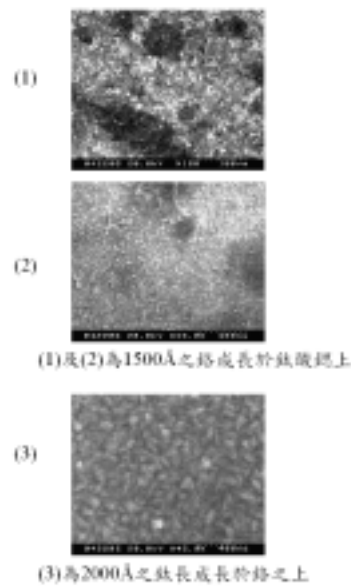


Fig1. 鈦酸鋇基板上成長之路與鈦薄膜之表面

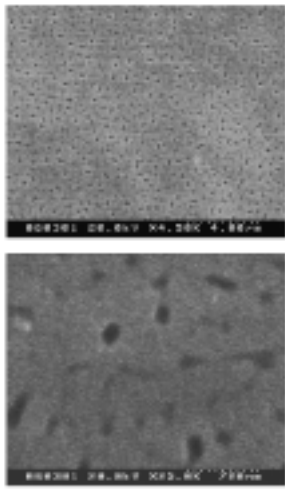
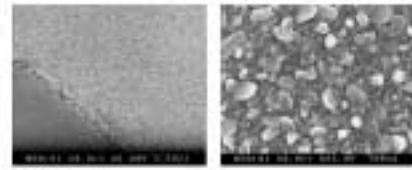
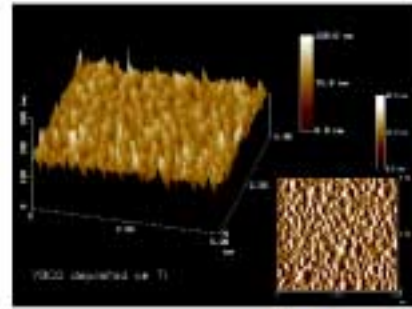


Fig2. 鉍銅氧超導薄膜之表面形態

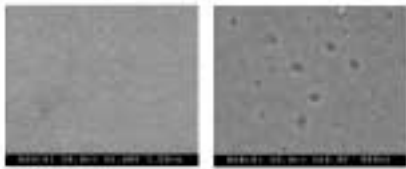


(SEM picture)

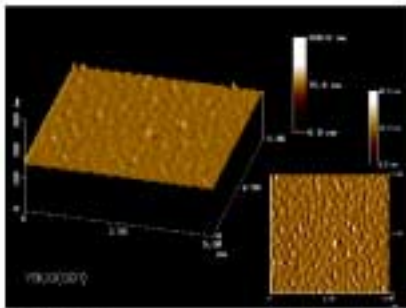


(AFM picture)

Fig4. 微橋元件絕緣部分之表面形態



(SEM picture)



(AFM picture)

Fig3. 微橋元件超導部分之表面形態

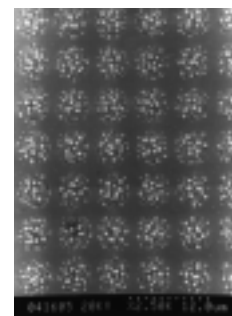
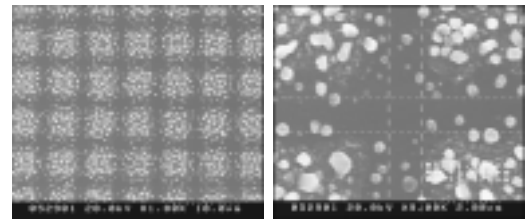


Fig5. 線寬  $1\mu\text{m}$  的陣列

