

鉛合金及びニオブタムを電極材料とする
超伝導集積回路製作技術に関する研究

黒田 研一



①

鉛合金及びニオブウムを電極材料とする 超伝導集積回路製作技術に関する研究

黒田 研一

本論文の概要

高度に情報化が発達し、取り扱う情報量が増大するにつれ、ますます高性能のコンピュータが必要とされる。そのため、高速でかつ消費電力の少ない素子の開発をめざしてさまざまな計算機用素子の研究が活発に行なわれるようになった。超伝導におけるジョセフソン効果を利用したジョセフソンデバイスは、このような背景のもとで将来の高性能計算機用デバイスの候補の一つとして、IBMより提案され、以後盛んに研究されるようになった。素子特性の制御のしやすさ、設計の容易さなどの観点から、トンネル型のジョセフソン素子が素子検討の中心であった。

本論文は、超伝導計算機の心臓部となるジョセフソン接合の製作技術を中心に、超伝導LSIを実現するための集積化プロセスを開発するに当たっての接合特性の制御、歩留まりの確保、信頼性の向上等の課題とその解決法に関する研究成果をまとめたものである。なお、超伝導材料としては、液体ヘリウムによる冷却を前提にして、超伝導転移温度 T_c 、薄膜形成の容易さなどの観点から鉛合金、及びニオブウムを用いた。

第2章では、主な接合接合電極材料として鉛合金を用いた鉛合金プロセス技術について述べた。多数の素子を集積した超伝導集積回路においてはジョセフソン接合の信頼性を確保することが非常に重要であるが、鉛を用いたジョセフソン接合では室温と液体ヘリウム温度との大きな温度差に起因するいわゆるヒートサイクルによる故障の問題が深刻であり、鉛にインジウム、金を添加する合金化により解決が図られてきた。鉛合金接合では、その電極の酸化膜がトンネルバリアとなり、酸化膜の組成は電極の合金組成に依存し、また、酸化条件によってもその組成、膜厚は異なる。ジョセフソン接合におけるトンネルバリアは、その特性を決定する重要な構成要素であるが、合金組成と接合特性との関係は明かではなかった。そこで、接合製作条件の最適化を進め、安定でリーク電流の少ない鉛合金接合製作技術を明らかにするため、偏光解析法を用いた合金上の酸化膜成長過程の観察を行なった。トンネル酸化膜の形成には最も制御性に優れたスパッタ酸化法を採用した。酸化膜の成長過程を偏光解析によって観察し、放電状態、合金中

のインジウム濃度によって、酸化膜の成長速度や酸化膜の組成が変化することを見いだした。酸化速度が遅い場合、または合金中のインジウム組成が大きい場合は、酸化膜組成はインジウムの酸化物が多く、金属膜中のインジウム濃度が30%以上になると酸化膜の組成は100%インジウム酸化物になる。熱力学的にはインジウム酸化物の方が安定であり、トンネル膜としても優れているので、高インジウム濃度鉛合金接合の検討を進め、リークの少ない安定な素子を実現した。

つぎに鉛合金接合を大規模な集積回路へ適用する場合の問題点の解決を図った。集積回路において、素子特性の一様性、制御性、素子の歩留まりなどは非常に重要であり、これらを実現する総合プロセスの検討を行なった。素子歩留まりを決定するもっとも重要な要素は、パターン形成である。膨潤処理と多周波超音波処理による新しいリフトオフ技術によりパターン欠陥による歩留まりの低下を改善した。またプラズマ酸化法による鉛合金ジョセフソン接合特性の制御性は、湿潤酸素処理等による下部電極表面状態の制御やモニター接合特性のプロセスへのフィードバックにより、10%以内の再現性と高い歩留まりを実現できた。さらにジョセフソン接合を用いたメモリーやロジックの設計に必要な常数を得るため、評価用チップを製作した。これらの技術を総合し1KbRAMの試作を行ない、完全内部タイミングによるメモリー動作を確認することができた。しかしながら、接合特性が接合電極の形状に依存するパターン依存性や更なる大規模集積化には不十分なヒートサイクル耐性などの問題も明らかになった。

これらの問題点を解決するため、鉛合金・ニオブウム複合電極ジョセフソン接合を提案した。ヒートサイクル耐性を改善するには、鉛合金膜の粒径を小さくすることが効果的であるが、基板温度を低温にする方法では素子特性の再現性や装置の制約など問題があった。そこで、100nm以下の薄い鉛合金とニオブウム電極を組み合わせることにより、これらの問題の解決をはかった。鉛合金の薄層化によって室温での膜形成によっても簡便に粒径の微細化を実現でき、かつニオブウム電極と組み合わせることで接合部分にのみ鉛合金電極を局在させることができる(SPOT接合)。これによって、鉛合金接合の持っていたヒートサイクル耐性とパターン依存性の問題点を実用上問題ないレベルまで解決することができた。しかし、実用レベルの大規模集積化に必要となる μm

オーダーの微小接合の電流均一性についてはまだまだ不十分であった。

第3章では、接合接合電極材料としてニオブウムを用いたニオブウムプロセス技術について述べた。ニオブウムは元来機械的強度、化学的耐性は鉛より格段に優れており、また粒径が小さいので微細加工が可能で、高集積化に適しているが、ニオブウムを用いたジョセフソン接合は、接合形成が鉛合金ジョセフソン接合に比べて困難であった。この障害は、三層一括形成技術の提案により取り払われ、Nb/Al-oxide/Nb接合をはじめとする非常にリークの少ない高品質ジョセフソン接合を作ることができるようになったが、微細化すると特性が劣化するという問題があった。この問題を解決するため、スパッタによるニオブウム膜の成膜条件と接合特性を詳細に調べ、膜ストレスが原因であることを明らかにした。従来の接合形成法であるエッチング法では、加工中にストレス緩和がおき、このときトンネル酸化膜を破壊し特性劣化を引き起こすと考えられる。そこで、新たにリフトオフによる接合形成法を提案し、この問題の解決をはかった。リフトオフの場合には、膜蒸着時に同時にパターンが形成されるため、ストレスが緩和されてしまい、接合加工時のトンネル膜の破壊は起こりにくい。この新しい接合形成法により1ミクロン程度の微小接合でも非常にリークの小さな高品質接合が実現できるようになった。

以上の接合に関する検討を基に、Nb/Al-oxide/Nb接合を用いた集積化技術の検討を進めた。超伝導LSI実現のためには、配線歩留まりを上げ、信頼性を確立する必要がある、そのために、LSIチップに使われる超伝導体を全てニオブウム化するに留まらず、上層配線の膜厚増大を抑えるべく、平坦化構造が不可欠となる。そのため、リフトオフを用いた接合形成法と整合性のよい平坦化プロセスを開発した。電極パターンを全てSiO₂絶縁膜中にリフトオフにより埋め込むことで平坦化している。さらに従来よく用いられてきたMo抵抗体に替えて、耐蝕性に優れたPd抵抗体の検討を進め、保護膜がいない縦構造を実現した。これらの集積化技術と、均一性に優れた上記の接合形成法を総合し、全ニオブウム化完全平坦化ゲートチェーン回路を試作し、3.0ps/gateという超高速スイッチング動作を実現することができた。

以上のように、超伝導計算機を目的とした集積化という観点から、制御性、歩留まり、信頼性等の改善を追求した鉛及びニオブウム接合を用いた超伝導集積回路製作技術を開

発し、将来のジョセフソンコンピュータ実現への足掛りを得た。

目次

第1章 序論	1
1.1節 本研究の背景と、研究の目的	1
1.2節 本論文の構成	3
第2章 鉛系ジョセフソン接合とその集積化の検討	6
2.1節 序	6
2.2節 ジョセフソン接合の高品質化	10
2.2.1 偏光解析法による鉛合金の酸化膜成長過程の観察	10
2.2.1.1 実験方法及び実験装置	10
2.2.1.2 積層鉛合金膜の合金化過程	15
2.2.1.3 酸化膜成長過程の観察	17
2.2.1.4 熱酸化膜との比較	20
2.2.1.5 インジウム濃度依存性	27
2.2.2 高インジウム濃度化による接合の高品質化	35
2.2.2.1 スパッタクリーニングによる	
表面インジウム濃度の変化	35
2.2.2.2 ジョセフソン接合の静特性の酸素圧力依存性	37
2.2.3 検討	42
2.3節 鉛合金ジョセフソン接合による	
大規模集積回路構成技術の検討	44
2.3.1 鉛合金超伝導集積回路の層構成	44
2.3.2 パターン形成技術	51
2.3.3 ジョセフソン接合特性の制御	54

2.3.3.1	下部電極処理条件	54
2.3.3.2	RFプラズマ酸化	60
2.3.3.2.1	トンネル抵抗の再現性	60
2.3.3.2.2	残留ガスの影響	62
2.3.3.2.3	特性制御パラメータ	62
2.3.4	磁気侵入距離の評価	65
2.3.4.1	測定原理	65
2.3.4.2	パターン設計	69
2.3.4.3	層構成と製作工程	72
2.3.4.4	測定結果	78
2.3.5	1Kb RAMの試作例	81
2.3.6	鉛合金超伝導集積回路の問題点	88
2.3.6.1	パターン依存性	88
2.3.6.2	電極金属・抵抗体間の相互拡散	90
2.3.7	検討	93
2.4節	鉛合金・ニオブウム複合電極による	
	ジョセフソン接合の高信頼化	96
2.4.1	ヒートサイクル耐性の必要性	96
2.4.2	ヒートサイクル試験及び試験機	97
2.4.3	鉛合金ジョセフソン接合の	
	ヒートサイクル耐性改善の進歩	100
2.4.4	薄層化による粒径の微細化と	
	ニオブウム・鉛合金複合電極の提案	101
2.4.4.1	鉛合金の粒径膜厚依存性	102
2.4.4.2	鉛合金単独膜と鉛合金・	
	ニオブウム複合膜の磁気侵入距離の評価	102

2.4.5	ウィンドウSiO ₂ 絶縁膜の影響	105
2.4.6	新しい接合構造の提案	108
2.4.7	SPO T接合の製作工程	110
2.4.7.1	ニオブウム膜パターン加工法の検討	110
2.4.7.2	接合窓絶縁膜加工法の検討	110
2.4.7.3	SPO T接合の製作工程の流れ	113
2.4.8	SPO T接合の静特性	115
2.4.9	ヒートサイクル試験結果	117
2.4.10	下部電極パターン依存性	121
2.4.11	検討	123
2.5節	まとめ	124

第3章	ニオブウム系ジョセフソン接合とその集積化の検討	125
3.1節	序	125
3.2節	Nb/Al-oxide/Nb接合の製作技術	127
3.2.1	ニオブウム膜の特性	127
3.2.1.1	成膜条件と諸特性	127
3.2.1.2	内部応力の成因の考察	135
3.2.2	パターニング	137
3.2.2.1	エッチング法	138
3.2.2.2	リフトオフ	141
3.2.2.3	平坦化	141
3.2.3	接合形成工程	144
3.2.4	トンネル酸化膜の形成条件と接合特性の関係	150
3.2.4.1	接合形成条件	150
3.2.4.2	アルミニウム膜厚の効果	150
3.2.4.3	アルミニウム膜の酸化条件と接合特性の関係	154

3. 2. 5	エッチング法によって製作した接合の問題点	156
3. 2. 6	ニオブウム膜の内部応力と接合特性の関係	156
3. 2. 7	内部応力による接合特性劣化の メカニズムとその解決法	161
3. 2. 8	検討	169
3. 3 節	全ニオブウム化超伝導集積回路の試作例	170
3. 3. 1	全ニオブウム化超伝導回路の特徴	170
3. 3. 2	パラジウム抵抗体	170
3. 3. 2. 1	集積化に適したコンタクト方法	170
3. 3. 2. 2	パラジウム抵抗体の特性	172
3. 3. 3	完全平坦化を実現した層構成	177
3. 3. 4	高速論理ゲート回路への適用	181
3. 3. 5	検討	181
3. 4 節	まとめ	187
第4章	結論	188
謝辞		192
参考文献		193
研究業績		202

第1章 序論

1. 1 節 本研究の背景と研究の目的

ふたつの超伝導体を非常に薄い絶縁体を介して接合した系におけるジョセフソン効果は、1962年にB.D. Josephsonが理論的に予言し(1)、翌1963年にはP.W. AndersonとJ.M. Rowellによって実験的に検証された(2)。1966年には、その動作が高速でかつ低消費電力であることに注目した計算機素子への応用がJ. Matisoにより提案された(3)。これは、トンネル型ジョセフソン接合が電圧0の超伝導状態と有限電圧状態のふたつの状態をとり得ることを利用し、これらを"0"と"1"の状態に対応させたものである。ジョセフソン接合の動作電圧は超伝導ギャップ電圧程度(数mV)であるため、従来の半導体の論理振幅(～1V)に比べ非常に小さく、そのため高速で消費電力も小さい。従って、ジョセフソン接合を用いた超伝導集積回路は、半導体素子がさらに高密度に集積化される場合に予想されている発熱による集積密度限界の問題を解決し得る将来デバイスの有力候補の一つと考えられる。例えば、ひとつの試算ではあるが大型電子計算機を10cm立方に収容することも可能である(4)。高性能計算機を目指した超伝導回路の研究は、まずIBMにより精力的に進められ(5)、続いて国内においてもいくつかの研究機関により研究されてきた(6)。超伝導集積回路に用いられる超伝導体は、液体ヘリウム温度で超伝導になり、かつジョセフソン接合が形成し易く、微細加工が可能で多層配線のような薄膜積層構造が実現し易いといった観点から選択されるが、歴史的には、最初には接合形成が比較的容易である点から鉛合金が主として用いられ、後にはヒートサイクル耐性、耐熱性などの安定性信頼性の点で優れているニオブウムまたは窒化ニオブウムが用いられるようになった。

超伝導回路と半導体回路を素子特性のばらつきに対する許容度という観点から見たときの大きな違いは、トランジスタのような半導体回路の場合には大きな利得があるため負帰還などの回路上の工夫により、ある程度素子特性のばらつきを吸収することが可能であり広い動作マージンを確保することが可能であるが、超伝導回路ではジョセフソン接合が二端子素子であり、それ自身増幅作用を持たないため動作マージンが狭いという点である。そのため複数の素子を組み合わせることで三端子化し入出力分離をはかり、

さらに入力レベルの変動に対して正常動作を保証する動作マージンを拡大するなど様々な工夫がなされてきたが、半導体素子ほど広い動作マージンを実現することには未だ成功していない。このことは、膨大な素子を集積化する大規模計算機用素子にとっては深刻な問題点である。なぜならば、数多くの素子を集積化する場合、様々な製造条件に左右されて素子特性がある程度のばらつきを持つことは避け得ず、確率的に許容範囲からはずれた素子も存在し得る。回路全体が正常に動作する確率が単純にこの様な個々の素子の歩留まりの積に比例すると考えると、全体として正常に動作する確率は集積化が進み素子数が増加するほど小さくなる。従って、メモリー素子や論理素子の動作マージンが小さいということは、超伝導集積回路製造プロセスという観点から見た場合には、製造に伴う設計値からの偏差を非常に小さくし、多数の素子の集積化による歩留まりの低下を極力抑えなければならないということを意味する。ところで、ジョセフソン接合を用いた素子のもっとも重要な因子は接合臨界電流値であるが、これは、電流密度と接合面積によって決定される。電流密度はトンネルバリアの厚さに指数関数的に依存するのでこれを制御するためにはトンネルバリアの厚さは場合によっては一原子層、あるいはそれ以下に制御しなければならない。さらに接合面積のばらつきはそのまま接合電流に反映される。また、超伝導集積回路は、ジョセフソン接合をその中心的な素子として用いるが、抵抗素子、あるいはインダクタンスと組み合わせることにより、電流を切り替えるスイッチとして、または磁束を保存するメモリ素子として動作させるので、これらの素子パラメータの変動は接合電流と同じ程度に素子動作特性に影響を与える。これらは接合面積と同じく加工寸法によって決定される。従って、超伝導集積回路製作技術においては、高精度の加工技術は半導体集積回路に比べて特に重要性を持つ。ショートやオープンといった致命的故障を減らすことはもちろん、素子の均一性、制御性を高めることが超伝導集積回路製作技術にとっては重要である。

本研究の目的は、このような観点からジョセフソン接合を含む超伝導集積回路製造プロセスにおける問題点を解決し、高集積化に適した集積化技術を開発することにある。最も重要な課題はジョセフソン接合特性を制御する事であり、特性の揃った安定で信頼性の高い接合の製作技術が必要となる。鉛合金接合の場合には、電極金属として鉛にイ

ンジウム、金などの添加物を加え合金化することによりヒートサイクル耐性を高める工夫がなされてきたが、この場合にはトンネルバリアとなる電極金属酸化膜は、電極が鉛単体の場合と異なり、その組成は電極の合金組成や接合形成条件に依存し、ひいては接合特性に影響を与えるがその詳細は明らかではない。そこでまず電極合金組成とトンネル酸化膜との関係を明らかにすることを目指した。また、鉛合金接合においては合金化によってヒートサイクル耐性が改善されたというもののまだ不十分であり、大型計算機を想定した場合にでも十分な信頼性を確保するためには一層のヒートサイクル耐性向上が必要との判断から、接合構造の工夫による特性改善を図った。さらに、集積回路製作プロセスとしては、前述のように接合以外の構成要素の特性制御、評価、あるいはパターン形成技術が不可欠であるので、これらを総合化し問題点を明らかにするため、具体的適用例として1 Kbメモリ回路を取り上げた。

ニオブウムを接合電極として用いる場合には、鉛合金接合ほど信頼性に関しては問題は少なく、より高集積化に適しているが、初期のニオブウム酸化膜をトンネルバリアとするジョセフソン接合(7)では、リーク電流の少ない良好な特性を得ることは困難であった。この困難を解決したのは M. Gurvitch によるアルミニウム酸化膜をトンネルバリアとする人工バリアー括形成接合の提案であったが(8)、接合サイズの微細化に伴ってリーク電流が増加するという新しい問題が明らかとなった(9)。高集積の回路を実現するためには、この問題を解決し、ニオブウムに適した総合プロセスを開発する必要がある。そこで、本研究ではニオブウム薄膜形成条件と接合特性の關係に着目し、特性劣化の原因と解決法とを追求した。さらに、ニオブウム膜との整合性を考慮した層構成、加工法を検討し、総合的なニオブウム超伝導回路集積化技術の構築を目指した。

1. 2 節 本論文の構成

本論文は、超伝導計算機の心臓部となるジョセフソン接合の製作技術を中心に、超伝導LSI用集積化プロセスを開発するに当たっての問題点とその解決法に関する検討結果について述べる。なお、超伝導材料としては、前節で触れたように鉛合金、及びニオブウムを用いた。これら接合電極材料によって技術内容がかなり異なるので第2章・鉛

合金プロセス技術、第3章・ニオブウムプロセス技術とに分けた。

まず2.1節において鉛合金技術における課題を明らかにした後、2.2節では、酸化膜の成長過程を偏光解析によって観察し、得られた結果とこれを元に製作した高インジウム濃度鉛合金接合の検討について述べる。2.3節では、鉛合金接合の大規模集積回路へ適用について述べる。集積回路において、素子特性の一様性、制御性、素子の歩留まりなどは非常に重要であり、これらを実現する総合プロセスの検討を行なった。さらにジョセフソン接合を用いたメモリーやロジックの設計に必要な常数を求めるため、評価方法についても言及する。これらの技術を総合した1KbRAMの試作について述べる。さらに、接合特性が接合電極の形状に依存するパターン依存性や更なる大規模集積化には不十分なヒートサイクル耐性などの鉛合金接合に伴う問題についても述べる。

2.4節では、これらの問題点を解決するための検討の一つとして、鉛合金・ニオブウム複合電極ジョセフソン接合について述べる。ヒートサイクル耐性を改善するには、鉛合金膜の粒径を小さくすることが効果的であるが、基板温度を低温にする方法では素子特性の再現性や装置の制約など問題があった。そこで、微小粒径を持つ薄い鉛合金とニオブウム電極を組み合わせることにより、これらの問題の解決をはかった。

第3章では、接合としてNb/Al-oxide/Nb接合を用いたプロセス技術について述べる。3.1節においてニオブウム技術の課題について述べた後、3.2節において、Nb/Al-oxide/Nb接合製作技術を説明する。ニオブウムは元来機械的強度、化学的耐蝕性は鉛より格段に優れており、また粒径が小さいので微細加工が可能で、高集積化に適している。当初、Nb/Al-oxide/Nb三層一括形成接合には、微細化すると特性が劣化するという問題があったが、スパッタによるニオブウム膜の成膜条件と接合特性を詳細に調べ、膜ストレスが原因であることを明らかにした。3.3節では、このNb/Al-oxide/Nb接合を用いた集積化技術について述べる。超伝導LSI実現のためには、配線歩留まりを上げ、信頼性を確立する必要があり、そのために、LSIチップに使われる超伝導体を全てニオブウム化するに留まらず、上層配線の膜厚増大を抑えるべく、平坦化構造が不可欠となる。そのため、リフトオフを用いた接合形成法と整合性のよい平坦化プロセスを開発した。さらに従来よく用いられてきたモリブデン抵抗体に替えて、耐蝕性に優れたパラジ

ウム抵抗体の検討を進めた。これらの集積化技術と、均一性に優れた上記の接合形成法を総合し、全ニオブウム化完全平坦化ゲートチェーン回路を試作した。第4章において、超伝導計算機を目的とした集積化という観点から、制御性、歩留まり、信頼性の改善を追求した鉛及びニオブウム接合を用いた超伝導集積回路製作技術の研究について総括する。

第2章 鉛系ジョセフソン接合とその集積化の検討

2.1 節 序

本章においては、ジョセフソン接合の電極材料として鉛を主な組成とする超伝導集積回路製作技術について述べる。鉛は7.2 Kの超伝導転移温度を有し、単体金属としては9.5 Kのニオブウムと並んで液体ヘリウム温度よりも十分高い超伝導転移温度を有する数少ない金属材料である。ニオブウムは、硬く丈夫で化学的にも安定であり、従って室温と液体ヘリウム温度間の大きな温度差による膜の微細構造の変化もなく、超伝導回路用電極材料の有力な候補の一つであったが、不純物の混入により超伝導的性質が簡単に劣化してしまい、薄膜形成法自体も残留ガス等にも注意が必要でありあまり容易ではなかった。また、リーク電流の少ない高品質のジョセフソン接合を実現することが困難であり、さらにトンネル酸化膜となるニオブウム酸化膜は誘電率が大きく接合容量が大きくなるため、高速素子として適していなかった。ニオブウムを用いた接合の高品質化の問題は、後に電極金属の酸化膜ではなく異種物質をトンネルバリアとする三層一括接合技術が提案されるまで根本的解決を見なかった。一方、鉛は、低融点材料であり簡便な真空蒸着法により薄膜化することが容易であり、薄膜表面を酸化して高品質のトンネルバリアとすることができると多くの利点があり、初期の超伝導トンネル接合の研究以来盛んに用いられてきた。しかしながら、室温と液体ヘリウム温度の間の大きな温度差により基板との熱膨張係数の差から膜に応力が生じ、この歪が緩和することで膜の変形がおき、ついにはトンネル膜が破壊されるという致命的な弱点があった。ジョセフソン接合を用いた高速計算機の研究を最初に始めたIBMにおいて、S.K. Lahiri等は、鉛にインジウムや金、あるいはビスマスを追加することによりこの弱点を克服できることを示した(10)(11)。鉛の超伝導的性質は不純物の混入に鈍感であるため、これらの合金化によってもそれほど超伝導転移温度は降下しないし、鉛・ビスマス合金の場合には超伝導転移温度はむしろ上昇する。純鉛薄膜の場合にはヒートサイクルにより薄膜が応力に耐えきれず結晶粒の変形、ヒロックの成長など微細構造の変形をひきおこしトンネルバリアが損傷したのに対し、H-C.W. Huang等はこのような合金化によりAuIn₂金属

間化合物が結晶粒界に析出し、歪の緩和現象が阻止され、ヒートサイクル耐性が大幅に改善されることを示した(12)。これにより高速計算機の実現を目標とするジョセフソン接合をキーデバイスとする超伝導集積回路の研究は急速に発展した。

ジョセフソン接合形成において最も重要な課題は、トンネルバリアとなる非常に薄い酸化膜の形成である。上に述べたように、酸化すべき電極は鉛、金、インジウムの合金であり、この表面に再現性良くピンホールのない、所期の電流値を与える酸化膜を形成する必要がある。酸化膜の形成方法としては、大気または酸素雰囲気中で熱平衡状態で自然に電極表面を酸化させる熱酸化法(13)、希薄な酸素ガス中の放電を利用して酸化膜を形成するプラズマ酸化法に大別される。プラズマ酸化法はさらに直流放電プラズマ中に曝すプラズマ曝露法(14)あるいは基板にバイアスを印加する陽極酸化法(15)、高周波放電によるプラズマを利用するRFプラズマ酸化法に分類できる(16)。これらの酸化膜形成法の中でRFプラズマ酸化法は、最初にJ.H. Greinerにより考案され、鉛接合のトンネル抵抗を制御できることが示された(16)。この方法は、鉛薄膜を直流的には絶縁されたカソード電極に取り付け、酸素雰囲気中で高周波電力を印加し、プラズマ中での自己バイアスによるスパッタ作用とプラズマによる酸化膜成長とをバランスさせることにより数nmの極薄の酸化膜厚の制御を可能としている点で最も制御性に富む手法である。この方法によって安定に接合を作ることができる様になった。鉛合金接合のトンネル酸化膜は鉛合金表面が酸化されたものであり、単体の鉛が酸化された場合と異なる。鉛合金電極には合金成分として酸化され易いインジウムが含まれるため、合金組成や酸化条件により酸化膜組成も異なり、接合特性に影響を与えることが予想される。J.M. Eldridge等は鉛-インジウム合金の熱酸化膜について酸化膜組成と合金組成の関係について報告しているが(17)、ジョセフソン接合特性には言及しておらず、酸化膜の形成法としてRFプラズマ酸化法を鉛-インジウム-金合金上の酸化膜に適用した例、すなわち実際の超伝導集積回路に用いられる鉛合金ジョセフソン接合を想定した場合の酸化膜組成、接合特性との関係等の詳細は明らかではない。そこで、鉛合金組成の違い、あるいは酸化膜形成方法の違いによって、酸化膜成長の様子がどのように異なるか、酸化膜組成が接合特性にどのように影響しているかを明らかにし、それを基にリーク電流の少ない安

定なジョセフソン接合形成を目指した。

超伝導集積回路は、ジョセフソン接合だけで構成されているのではなく抵抗体、インダクタンス、配線、絶縁層など多くの構成要素からなっており、しかもそれらの抵抗値、インダクタンス値などの回路定数の回路動作への影響は、接合電流値の影響と同じ程度であるので、これらの接合以外の構成要素の製作技術も接合と並んで重要である。しかも数多くの構成要素がすべて期待された範囲を満足しなければ回路は正常に動作しないので歩留まりという観点も重要となる。層構成、パターン加工法など鉛合金超伝導集積回路製造プロセスは、IBMにより提唱されたもの(5)が基礎となっているが、集積規模をさらに大きくしてゆくには、ジョセフソン接合特性の制御、パターン品質、歩留まり、等の点でまだ不十分であった。そこで、大規模集積回路への適用という観点からパターン精度、特性の均一性、歩留まりに重点をおいた総合プロセスを進め、具体的適用例として1Kbメモリ回路を取り上げ、このチップの機能実現を目指した。メモリ回路を取り上げたのは、このチップがメモリセル、デコーダ、ドライバ、タイミング回路など機能の異なる回路ブロックより構成されており、超伝導集積回路の有効性を実証し、超伝導集積回路の問題点を総合的に評価するのに最適と考えられたためである。最小寸法は $5\mu\text{m}$ と当時の半導体集積回路のサブ μm ルールと比較するとずいぶん大きなパターンルールであるが、それでもアクセス時間 3.3ns と半導体メモリ回路と遜色ない回路動作を確認した。また、完全内部タイミングによるメモリ動作を確認し、半導体集積回路と全く動作原理の異なる超伝導回路においても半導体回路と同様の計算機用チップとして利用できる可能性を実証することができた。一方、高集積化を進めて行く過程で鉛合金接合の持ついくつかの問題点、すなわち接合特性が接合形状に左右されるパターン依存性、あるいは抵抗体とのインジウム相互拡散による接合特性の変動などが明らかとなった。

つぎに、鉛合金接合が抱えている最も重大な問題点であるヒートサイクル耐性を取り上げた。ヒートサイクル耐性を改善するためには、鉛合金薄膜の結晶粒径を微細化し、ヒートサイクルによる鉛合金薄膜のミクロな変形を防止し、酸化膜の破壊を防ぐことが効果的である。これを実現するには基板温度を極低温まで冷却して蒸着する方法が有効

であるが、装置やプロセスが複雑になり、また極低温基板への吸着ガスによる酸化膜制御の困難などの問題があった。そこで、結晶粒径微細化の別のアプローチとして複雑な工程や特別な装置を必要としない鉛合金薄膜の薄層化を検討した。薄層化に伴う自己インダクタンスの増大をふせぐため、ニオブウムとの複合電極を有するSPOT接合と呼ぶ新しい接合構造を考案した。この接合構造では、鉛合金接合部分を本来の接合領域だけに限定することができるため、層間絶縁膜との相互作用が最小限に抑えられ、鉛合金の粒径微細化とあいまってヒートサイクル耐性が飛躍的に改善された。さらに、このような領域の限定された接合構造をとることによってパターン依存性や抵抗体による接合特性の変動などの鉛合金接合の持つ問題点を解決できることを示した。

以下、2.2節において偏光解析法によって鉛合金薄膜表面の酸化膜成長の様子と合金組成との関係を明らかにし、その結果を踏まえ鉛合金接合特性の高品質化を追求する。2.3節では、歩留まり、特性制御の観点から接合以外の集積回路要素をも含めた総合的な超伝導集積回路製作プロセスについて述べる。2.4節では鉛合金接合の最大の問題点であるヒートサイクル耐性改善を追求した新しい接合構造を提案する。

2. 2 節 ジョセフソン接合の高品質化

2. 2. 1 偏光解析法による鉛合金の酸化膜成長過程の観察

2. 2. 1. 1 実験方法及び実験装置

鉛合金を電極金属とするジョセフソン接合の典型的な製作工程を図2. 2. 1に示す。鉛合金は反応性イオンエッチングによる加工が困難であるので、下部電極、上部電極パターンは高精度パターニングが可能なレジストステンシルを用いたリフトオフ法により形成される。下部電極の鉛合金は鉛、インジウム、金の合金であり、基板上に金、鉛、インジウムの順に蒸着する。蒸着順はヒートサイクル耐性の観点からは重要であり、S. K. Lahiri等は鉛の母材の中にAuIn₂の微粒子を均一に分布させる必要からこのような順序の蒸着が効果的であることを指摘している(18)。上部電極のトンネルバリアとして下部電極の酸化膜を用いる場合に、その両側にインジウムが存在すると電流密度が非常に大きくなり接合特性の制御が困難になるため、上部電極の鉛合金はインジウムを含まない鉛と金の合金である。上部電極の蒸着直前にRFプラズマ酸化法、あるいは自然酸化法によって下部電極表面を酸化してトンネルバリア酸化膜を形成し、引き続き上部電極を蒸着する。最後に完成後の素子を保護するためSiO₂を蒸着する。本節では、以上に述べた下部電極蒸着から酸化膜形成までをその場観察で偏光解析のできる装置を用いて酸化膜成長を観察した結果、および接合特性改善に関する考察について述べる。ジョセフソン接合の特性を最も大きく支配するのはトンネルバリアである酸化膜であり、その成長過程を把握することで接合特性制御技術に寄与することができる。

図2. 2. 2に実験装置を示す。この装置は拡散ポンプ排気の真空装置で、到達圧力 5×10^{-5} Paである。蒸着源として水晶振動子式膜厚計による制御可能な3連の電子ビーム加熱ハースをもち、鉛、インジウム、金を蒸着できる。基板ホルダは、直径80 mmで直流的には絶縁されたRFカソードとなっており、13.56 MHzの高周波電力を印加できる。また100℃程度の基板加熱が可能である。酸化膜形成には拡散ポンプのメインバルブを絞って酸素ガスを導入する。酸化膜の形成過程をその場観察するためチャンバの外側に偏光解析装置(Nikon AEL-728V)を取り付けてあり、基板への入射角70.0°になるように光の入射、出射方向にビューポートがある。ま

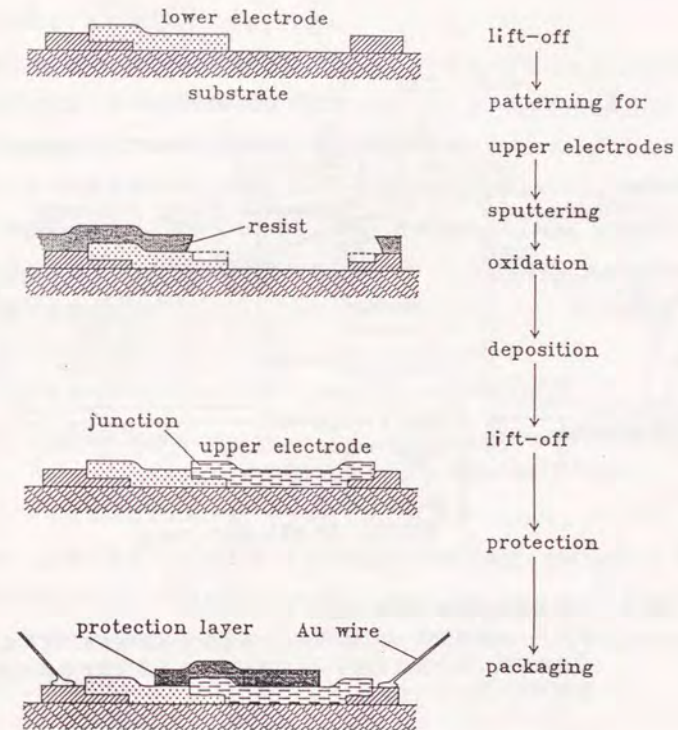


図2. 2. 1 典型的な鉛合金ジョセフソン接合の製作工程

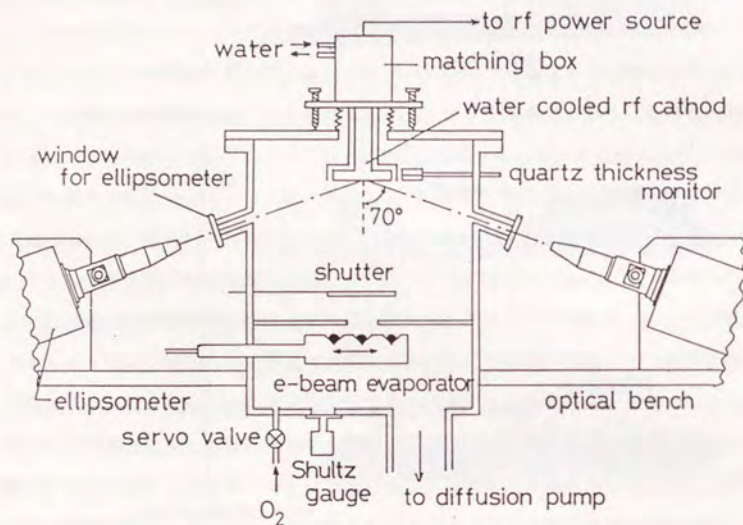


図 2. 2. 2 鉛合金酸化膜成長過程観察装置
電子ビーム蒸着装置、酸化膜形成用 RF カソード基板ホルダ、鉛合金の合金過程及び酸化膜成長過程をその場観察できる偏光解析装置を備えた拡散ポンプ排気の真空装置。

た、基板ホルダには偏光解析装置の光路を調節するためのゴニオ機構が備えてある。偏光解析装置の光源はハロゲンランプでフィルタにより 546 nm の単波長を得ている。光源側には直線偏光をつくり出すためにポーラライザ、受光器側には 1/4 波長板及びアナライザ、フォトマルチプライアがあり、消光位置は自動的に検出される。偏光解析の測定量 Φ 、 Δ の精度は 0.05° である。

偏光解析法は、光学的に平坦な物体に偏光を当てた場合の反射光の偏光の状態が物体の光学的性質、特に表面近傍の様子を敏感に反映することを利用した観察法で、非破壊で感度が高いため非常に薄い酸化膜の成長のその場観察には適している。図 2. 2. 3 に示すように複素屈折率 n_s の基板上に厚さ d 、屈折率 n の薄膜があり、屈折率 n_0 の媒質から波長 λ の光が入射角 ϕ_0 で入射し、媒質・薄膜境界での反射率、屈折角を r 、 ϕ 、薄膜・基板境界での反射率、屈折角を r_s 、 ϕ_s とすると、この薄膜・基板からなる系の複素反射率は

$$R_{\text{exp}}(i\Delta) = [r + r_s \exp(-i\delta)] / [1 + r r_s \exp(-2i\delta)]$$

但し、 $\delta = 2\pi n d \cos \phi / \lambda$ であり、 r 、 r_s は n 、 n_0 、 n_s 、 ϕ 、 ϕ_0 、 ϕ_s から求めることができる。上記の式は、入射光の偏光方向が入射面に平行な場合と、垂直な場合のそれぞれについて求めることができ、これらの比 R_p/R_s (p , s は入射面に平行、 s は垂直を示す。) と偏光解析により求められる測定量 Φ 、 Δ は次式のように関係づけることができる。

$$R_p/R_s = \tan \Phi \cdot \exp(i\Delta)$$

これらの関係は、光学常数が複素数であっても成立するが、入射媒体、薄膜が透明であり基板及び媒体の光学常数が既知の場合には左辺の未知数は薄膜の厚さと屈折率だけになり、これらを偏光解析での測定量 Φ 、 Δ から算出することが可能となる。実際のこれ

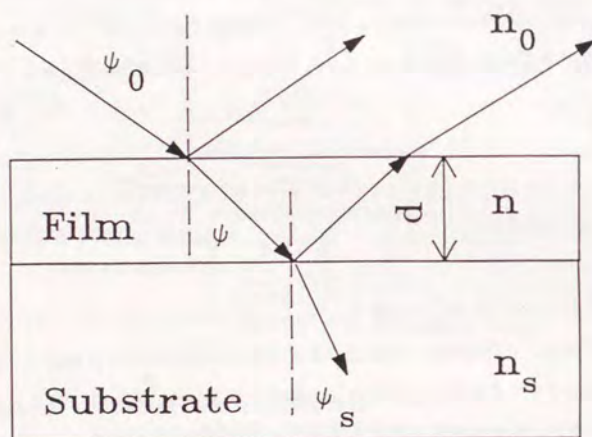


図 2. 2. 3 偏光解析により観察する表面の模式図（光の入射面での断面）
光が入射・反射する媒質の屈折率を n_0 、薄膜の屈折率を n 、基板の複素屈折率を n_s とする。

ら常数の算出には McCrackin のプログラム手法を用いた (19)。

鉛合金は、金、鉛、インジウムの順で熱酸化したシリコン基板に積層し、その後 $80^\circ\text{C} \cdot 30$ 分間のアニールで相互拡散により合金化した。各々の蒸着速度は $0.2, 2, 0.5 \text{ nm/s}$ である。金の含有量は $4 \text{ wt}\%$ に固定し、インジウムの量を $8 \sim 40 \text{ wt}\%$ まで変化させた。また参考データとして鉛だけ、あるいはインジウムだけの薄膜も作製した。全膜厚はほぼ 200 nm であるが、インジウムだけの場合は膜厚が大きくなると膜表面の凹凸が激しくなり偏光解析に適さなくなるのでこの場合のみ 50 nm とした。酸化膜の形成は、基板ホルダを水冷した後、酸素ガスをチャンバに導入し、 13.56 MHz の RF 電力を基板ホルダに印加し RF プラズマ酸化を行なった。放電時間は、典型的には 15 分間であった。放電終了後再び基板温度を 80°C に上げ 30 分間放置した。この間の酸化膜の成長過程を偏光解析装置により観察した。この後、試料を真空装置から取り出し、窒素ガスフローの乾燥保管庫にて 2 カ月間放置した後、再びこの装置に装着し偏光解析観察を行なった。ジョセフソン接合を形成する場合は、上記の組成の鉛合金下部電極、接合窓を予め製作しておき上部電極のレジストパターン形成後装置に装着し、アルゴンガスによるスパッタクリーニングの後、RF プラズマ酸化によりトンネルバリアを形成し、引き続き同一装置で Pb-Au 上部電極を蒸着、これをリフトオフすることで接合とした。

2. 2. 1. 2 積層鉛合金膜の合金化過程

鉛合金薄膜上の酸化膜は表面のインジウム濃度に影響されると考えられるので、まず酸化する前の鉛合金のインジウム濃度と $\Phi - \Delta$ の関係を調べた。図 2. 2. 4 は純鉛薄膜から純インジウムまで組成を変えた時の様子である。なお、純鉛と純インジウム以外は、Au $4 \text{ wt}\%$ を含んでいる。積層順は Au \rightarrow Pb \rightarrow In とし、膜厚は 200 nm (但し、純インジウムについては膜厚を厚くすると表面の凹凸が激しくなるので 50 nm)、蒸着後 $80^\circ\text{C} \cdot 30$ 分以上放置した。放置時間は測定値が十分飽和する時間である。インジウム濃度の増大に伴い Δ 値の変化は 2° 程度であるのに対し Φ は 10° も増加する。複素屈折率では、これは n の減少、 k の増加に対応する。

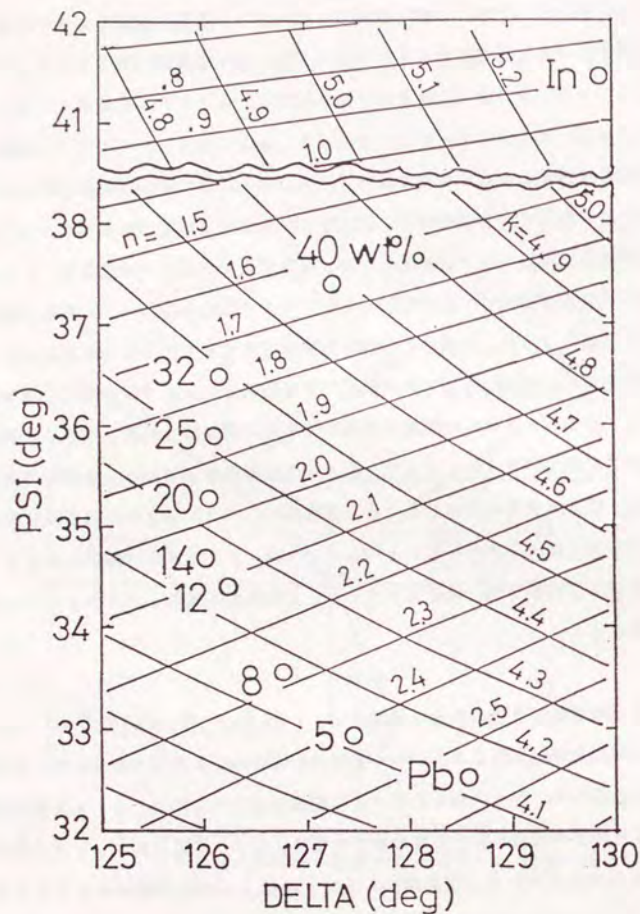


図 2. 2. 4 インジウム濃度が異なる鉛合金薄膜の Φ 及び Δ
純鉛、及び純インジウム以外は Au 4 wt % を含む。蒸着後合金化のため 80℃ 30 分真空中に放置した。

積層蒸着された膜からの Φ 、 Δ のデータは、蒸着直後は最後に蒸着された材料に依存するが、次第に合金化して図 2. 2. 4 の Φ - Δ の値に近づいて行くのが観察される。一例として Pb : In : Au = 88 : 8 : 4 (重量比) の場合の変化の様子を図 2. 2. 5 に示す。ここでは、蒸着の順序を Au \rightarrow Pb \rightarrow In とした場合と、In \rightarrow Au \rightarrow Pb とした場合を比較した。この変化はかなり急速であり約 30 分程度で飽和する。最後に蒸着された膜が異なるので最初は当然 Φ - Δ 平面上の位置は異なっているが、最終的に飽和する位置はほぼ近い位置であることから少なくとも表面インジウム濃度は積層順によらず、80℃ 30 分程度のアニールにより合金化が十分進行していることがわかる。しかし、Au の分布はかなり異なっており、深さ方向のオージェ電子分光によると Au \rightarrow Pb \rightarrow In とした場合にはほぼ深さ方向に一樣であるが、In \rightarrow Au \rightarrow Pb とした場合にはある深さに集中していることがわかった。これは Au In₂ 化合物が後者の場合には膜中に拡散する以前に反応して生成されるのに対し、前者の場合には Au と In の間に Pb が存在するためまず一樣に拡散してから反応しているためと考えられる。この Au In₂ 化合物の分布は酸化膜形成には関与しないと考えられるが、S.K. Lahiri 等が指摘しているようにヒートサイクル耐性にはこの分布の違いが影響する(18)。Au In₂ 化合物の分布が膜全体に及んでいる方がヒートサイクル耐性が高い。本実験では今後 Au \rightarrow Pb \rightarrow In を標準的な積層順とする。

2. 2. 1. 3 酸化膜成長過程の観察

以上に述べた方法により製作した鉛合金薄膜の表面に酸化膜を形成した。真空チャンバ内に酸素ガスを導入し、ついで基板ホルダに高周波電力を印加し RF プラズマ酸化を行ない、その間の Φ 、 Δ の変化を追跡した。図 2. 2. 6 はその典型的な測定例である。鉛合金の積層順は Au \rightarrow Pb \rightarrow In で組成重量比 4 : 84 : 12、膜厚 200 nm である。最初の 80℃ 30 分のアニールにより Φ 、 Δ の変化は、図 2. 2. 5 と同様に飽和する。基板ホルダを水冷し室温まで下げた後、酸素 4 Pa を導入すると自然酸化により表面に酸化膜が形成される。この時の Φ 、 Δ の変化は、酸素導入の瞬間急激に変化し数分で飽和した。5 分間放置後、基板ホルダに 13.56 MHz の高周波電力を印加しプ

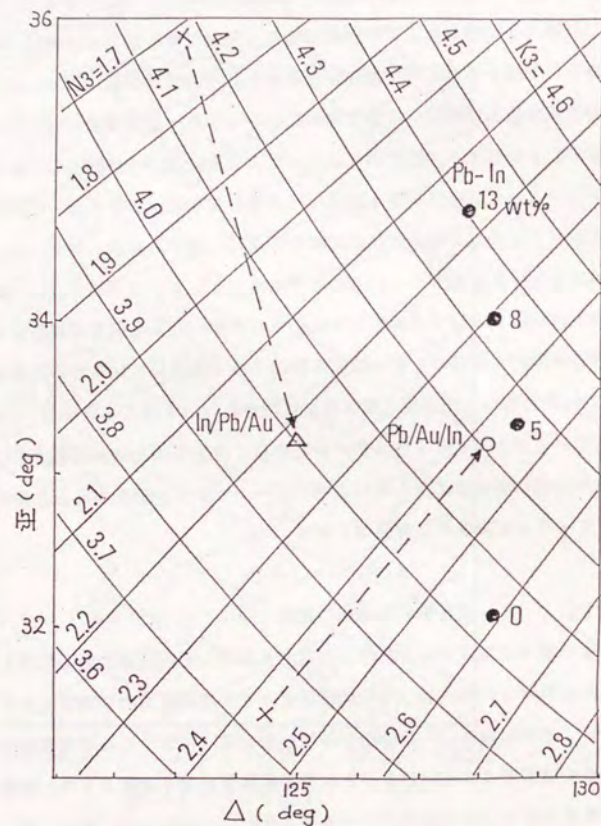


図 2. 2. 5 積層蒸着した鉛合金薄膜の蒸着直後からの Φ 、 Δ の変化の様子
 $Au \rightarrow Pb \rightarrow In$ 及び $In \rightarrow Au \rightarrow Pb$
 組成重量比は $Pb : In : Au = 8 : 8 : 4$
 どちらの積層順であってもほぼ同じ様な Φ 、 Δ になる。

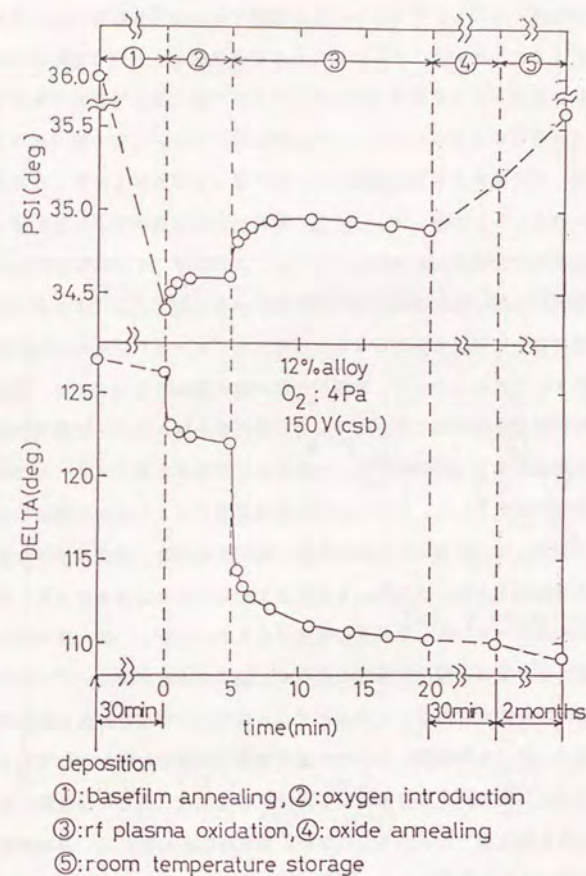


図 2. 2. 6 $Pb : In : Au = 8 : 4 : 12 : 4$ の鉛合金薄膜の酸化膜成長過程における Φ 、 Δ の変化

積層順は $Au \rightarrow Pb \rightarrow In$ で膜厚 200 nm である。最初の 80°C 30 分のアニールにより Φ 、 Δ の値は変化し飽和する。酸素 4 Pa の導入による自然酸化の後プラズマ酸化を行なった。放電停止後、 Φ 、 Δ の値はさらに変化を続けた。

ラズマ酸化を行なった。このときのカソード自己バイアス電圧は150 Vとした。放電開始の瞬間 Φ 、 Δ は急激に変化し、プラズマによる酸素イオンや活性酸素によりあらたに酸化が進行していることがわかる。そしてこれらの変化は約10分ほどで飽和傾向を示す。この振舞いは基板ホルダに高周波を印加するプラズマ酸化法に特徴的なもので、カソード自己バイアス電圧によるスパッタリングと酸化がバランスして一定の厚さで安定する。放電停止後、再び基板ホルダの温度を80℃に戻し、放置すると Φ 、 Δ の値はさらに変化を続け約30分で飽和した。この後、試料を乾燥窒素中で2カ月放置した後再び装置に取り付けその間の変化を測定したところ、さらに Φ 、 Δ の値は変化していた。この Φ 、 Δ の数値から酸化膜の膜厚と屈折率を算出すると図2. 2. 7のようになる。このとき酸化膜は完全に透明で吸収はないと仮定した($k=0$)。図中の数字は放電開始後の経過時間を分で表わしている。放電開始前の酸化膜は厚さ約2 nm、屈折率2.3であるが、放電開始後短時間で厚さを増した屈折率も増大した。放電開始後5分経過頃から厚さの増大は止まり屈折率の増大が起きた。放電停止後のアニールでは厚さの増大とともに屈折率は低下した。さらに長期の室温保存でもこの傾向は継続し、厚さは増し、屈折率は減少した。このような酸化膜厚、屈折率の振舞いは次のように解釈できる。プラズマ放電開始とともに酸化膜が5分程度までは成長するがその後は、スパッタ効果と酸化膜の成長がバランスして厚さの増加は止まる。しかし、酸化膜表面は酸素イオンにより衝撃を受けており酸化膜組成の変化や、酸素の吸着が起こっている可能性がある。これが屈折率の増大に対応していると考えられる。この解析は酸化膜の吸収をゼロと仮定しており、 Φ 、 Δ の振舞いをすべて酸化膜厚と屈折率に押しつけてしまっていることを考慮すると、放電開始5分後以降の屈折率の増加は、あるいは過剰な酸素を含んだ光学吸収のある酸化膜であるかもしれない。放電停止後の変化は、過剰酸素、吸着酸素による酸化膜の成長に対応していると考えられる。

2. 2. 1. 4 熱酸化膜との比較

プラズマ酸化法と自然酸化法による酸化膜成長の様子を比較した。図2. 2. 8は、純鉛、12 wt %インジウム-4 wt %金を含む鉛合金、純インジウムについて、偏光

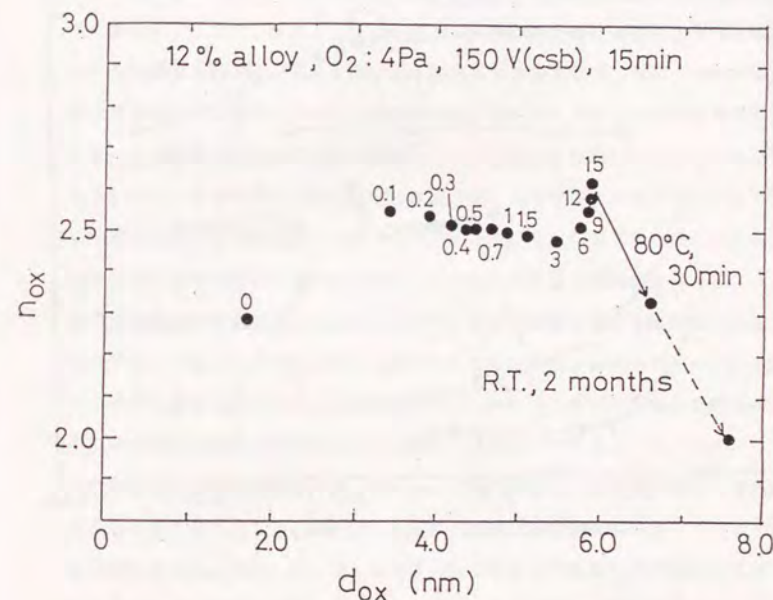


図2. 2. 7 プラズマ酸化中の酸化膜の厚さと屈折率の変化
数字は、放電開始後の経過時間を分で表わしたもの
酸化膜の厚さと屈折率は図2. 2. 7から算出した。

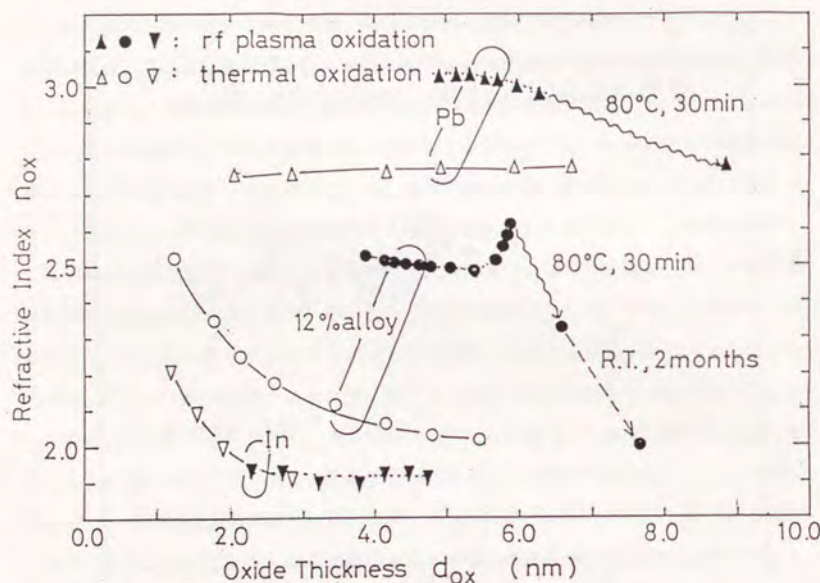


図2. 2. 8 プラズマ酸化法と自然酸化法による酸化膜成長の比較
鉛合金はAu 4 wt %を含む。
プラズマ酸化条件は図2. 2. 8と同じ、自然酸化条件は酸素圧力 4×10^{-4} Pa、 80°C 、100時間である。

解析法により測定した Φ 、 Δ 値から求めた酸化膜厚、屈折率をプロットしたものである。インジウムは50 nmとし、他は200 nmの膜厚とした。プラズマ酸化の条件は前に述べた条件と同じである。自然酸化条件は酸素圧力 4×10^{-4} Pa、 80°C 、100時間である。プラズマ酸化と比べて酸化膜の成長が非常に遅いため、プラズマ酸化膜と同程度の Φ 、 Δ の変化量を得るため長時間を要した。図からわかるように純鉛、及びインジウムを含む合金では、プラズマ酸化膜の屈折率は自然酸化膜の屈折率よりもかなり大きい。一方、純インジウムの場合にはどちらの酸化法であっても酸化膜の屈折率は同じように変化した。また、純鉛と、合金のプラズマ酸化膜では、放電停止後真空中 80°C のアニールにより屈折率が急激に減少し、酸化膜厚が増大した。特に、純鉛の場合には、屈折率の値は10分のアニールで自然酸化膜の屈折率 $n = 2.8$ とほとんど同じ値に達した。この鉛の酸化膜の屈折率の数値はPbOに関する報告と一致している(20)。このことから、プラズマ酸化膜は放電中には酸化膜として成長はするもののかなり酸素過剰の状態であり、放電停止後のアニールで過剰酸素の反応が進み自然酸化膜と同じ化学量論比の酸化膜が形成されたものと考えられる。このような過剰酸素によるプラズマ酸化膜の放電停止後の変化は、12%インジウムを含む合金における屈折率の急減と膜厚の増大についても当てはまると考えられる。すなわち合金におけるプラズマ酸化膜は放電中に過剰な酸素を取り込み、放電停止後アニールにより過剰酸素による酸化が進行し、屈折率の現象と膜厚の増加が起こると解釈できる。

しかし、この合金の場合には、アニールにより到達した屈折率の値は、自然酸化膜の屈折率よりもまだ大きい。さらに2カ月に及ぶ長期の室温放置によってやっと自然酸化膜の値に達する。純鉛においては放電停止後短時間で自然酸化膜の屈折率に達したことから考えると、この合金における非常にゆっくりした変化は別の機構により引き起こされたと考えた方が妥当であろう。長期の室温保存により到達した屈折率の値が純インジウムの屈折率に近いということから、合金の酸化膜組成は、インジウム酸化物と考えてよいであろう。

鉛・インジウム合金の自然酸化膜を最初に研究したJ.M.Eldridge等の報告(17)では、合金表面の酸化膜は、PbOと In_2O_3 の混合物である。また、熱力学的には、 In_2O

In_2O_3 の方が PbO よりも安定である(21)。従って、 PbO と In_2O_3 の混合酸化物は熱力学的に安定な In_2O_3 へ次第に変化してゆく傾向を持つ。このようなことから考えると、偏光解析により観察されたプラズマ酸化膜の屈折率は、まさに PbO の屈折率から In_2O_3 の屈折率へと変化しており、 PbO と In_2O_3 の混合酸化膜から In_2O_3 への酸化膜組成の変化に対応していると考えられる。一方、自然酸化膜の場合には、酸化膜の屈折率は酸化膜の成長に伴い In_2O_3 の屈折率に接近してゆく。このことは、酸化の初期過程に形成された PbO と In_2O_3 の混合物が高い基板温度(80℃)により In_2O_3 に変化しながら成長したことを意味していると考えられる。

ここに述べたような酸化膜の組成を確かめるため、オージェ電子分光(AES)により酸化膜極表面を調べた。図2. 2. 9に12wt% In - 4wt% Au - 84wt% Pb合金を自然酸化した試料(a)とプラズマ酸化した試料(b)の深さ方向AES分析結果を示す。試料をスパッタエッチングにより削りながら表面からのAES信号を観測する。図には、鉛、インジウム、酸素の信号を示す。金属の酸化物からのAES信号波形は、酸素との結合による化学シフトが存在するのでこれを区別するため、黒く塗りつぶしてある。また、図2. 2. 10に示すように酸素からのオージェ信号波形を良くみると鉛と結合している場合とインジウムと結合している場合で異なる化学シフトを示し、鉛・インジウム合金の酸化膜の場合にはこれらが混合した波形で組成により両者の間を連続的に変化する(22)。そこで、酸素からの信号波形でこれらが区別できる場合は、インジウムと結合していることを表わすために黒丸を付加し、鉛とインジウムと混合した結合を示す場合に白丸を付加した。図2. 2. 9(a)からわかるように、酸化膜の存在している極表面領域からのインジウムの信号ははっきり酸素との結合を示し、また酸素からの信号もインジウムとの結合を示している。鉛の信号は微弱で化学シフトも示していない。従って、12wt%インジウムを含む鉛合金の自然酸化膜はほとんどインジウム酸化物から構成されているといえる。一方、プラズマ酸化膜の場合には、鉛もインジウムも酸素との結合を示し、酸素の信号波形も混合した酸化物を示している。これは、プラズマ酸化膜は PbO と In_2O_3 の混合物であることを示している。さらに、プラズマ酸化した試料を120℃、2時間アニールした試料を再び調べてみると鉛酸化物

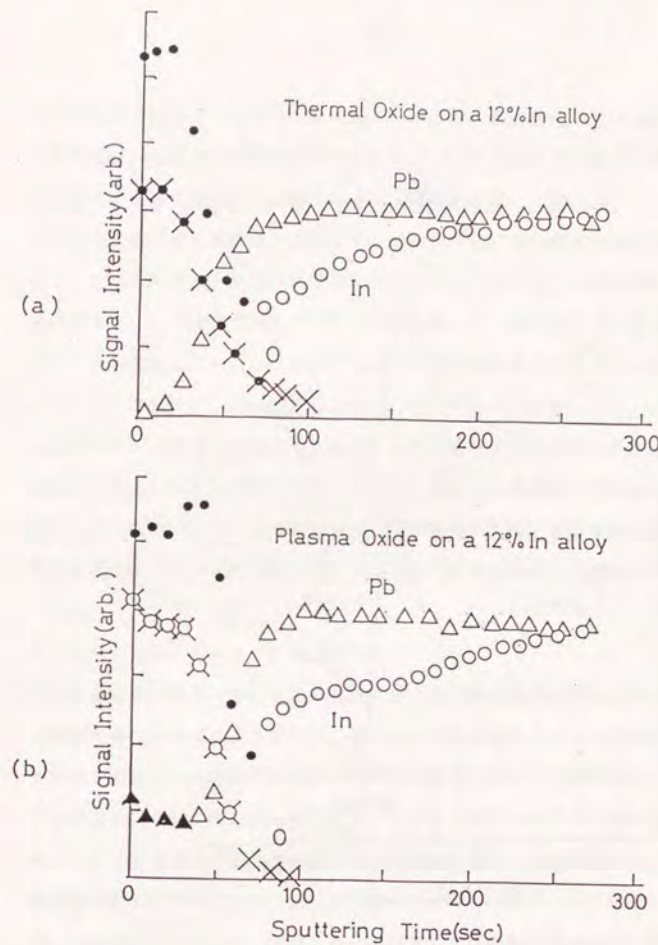


図2. 2. 9 AESによる鉛合金酸化膜の表層付近の深さ方向の組成分布
鉛合金は、 $\text{Pb}:\text{In}:\text{Au}=84:12:4$ (重量比)である。

(a) 自然酸化膜

(b) プラズマ酸化膜

黒く塗りつぶした記号は酸化物とみられる化学シフトを示している金属元素、白抜き記号は化学シフトを示していない金属元素、黒丸付きの酸素はインジウムと結合していることを、白丸付きの酸素は鉛及びインジウムと結合していることを示す。

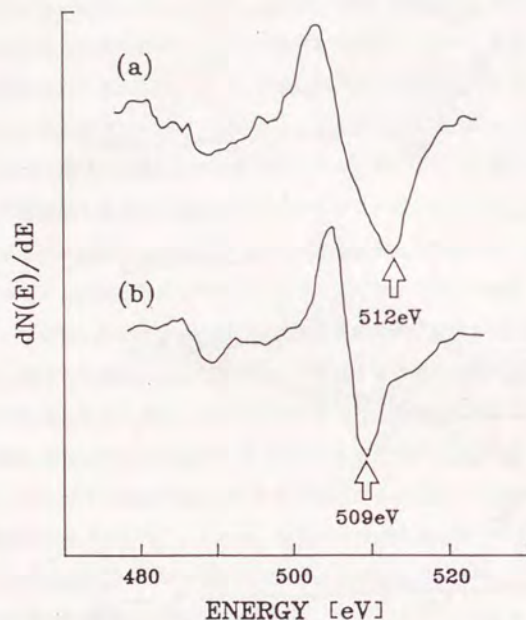


図 2. 2. 10 酸素からのオージェ信号波形
(a) 純鉛表面の酸化膜からの波形
(b) 純インジウム表面の酸化膜からの波形

からの信号は消失しインジウム酸化物からの信号のみに変化している。従って、プラズマ酸化膜は、形成された直後は PbO と In_2O_3 の混合物であるが、時間が経つと、熱力学的に安定な In_2O_3 へ変化してゆくと判断される。

In_2O_3 のバリア高さは PbO に比べてかなり低いとの報告があり (23)、トンネル抵抗は、トンネルバリアの高さに依存するので、このようなトンネル酸化膜の組成変化は、当然ジョセフソン接合の特性へ反映される。従って、上に述べたような組成変化があるとトンネル抵抗は In_2O_3 への変化に伴って小さくなると予想できる。後の節で詳しく述べるが、確かにトンネル酸化膜を両方の方法で形成したジョセフソン接合を $100^\circ C$ 4 時間アニールすると自然酸化によりトンネル酸化膜を形成した接合はほとんどトンネル抵抗が変化しなかったのに対し、プラズマ酸化により形成した接合ではトンネル抵抗は約 $1/2$ に減少した。このことから、経時変化の少ない接合を実現するためには酸化膜の組成をインジウム酸化物だけにすることが有効であることが推察される。

2. 2. 1. 5 インジウム濃度依存性

鉛合金のインジウム濃度を変えた時のプラズマ酸化膜の組成を、以上に述べたような偏光解析の手法により調べた。金 $4 wt\%$ を固定しインジウム濃度を 8 から $40 wt\%$ の間で変えた。蒸着法等鉛合金の試料作製法、プラズマ酸化法などは以上に述べてきた方法と基本的に同じである。図 2. 2. 11 は種々のインジウム濃度の鉛合金膜上のプラズマ酸化膜の成長過程を偏光解析により観察し、吸収なしの仮定の元で導出した酸化膜の屈折率である。各インジウム濃度においてプラズマ酸化の放電終了直後、 $80^\circ C \cdot 30$ 分のアニール後、室温 2 カ月の放置後 3 点の測定値を示してある。図からわかるように、放電終了直後の酸化膜の屈折率は強いインジウム濃度依存性を示す。インジウム濃度が低いほど大きな屈折率を示し、純鉛では PbO の屈折率よりも大きな値を持つ。インジウムが増加するにつれ屈折率は減少し、 $30 wt\%$ 以上でインジウム濃度に依存しなくなりほぼ飽和する。飽和した値は In_2O_3 の報告されている屈折率の値に近い。 $80^\circ C$ のアニールによりインジウム濃度の低い合金では屈折率はやや減少した。純鉛の酸化膜は PbO の 2.8 を示し、純インジウムの酸化膜は In_2O_3 の 1.9 を示し、

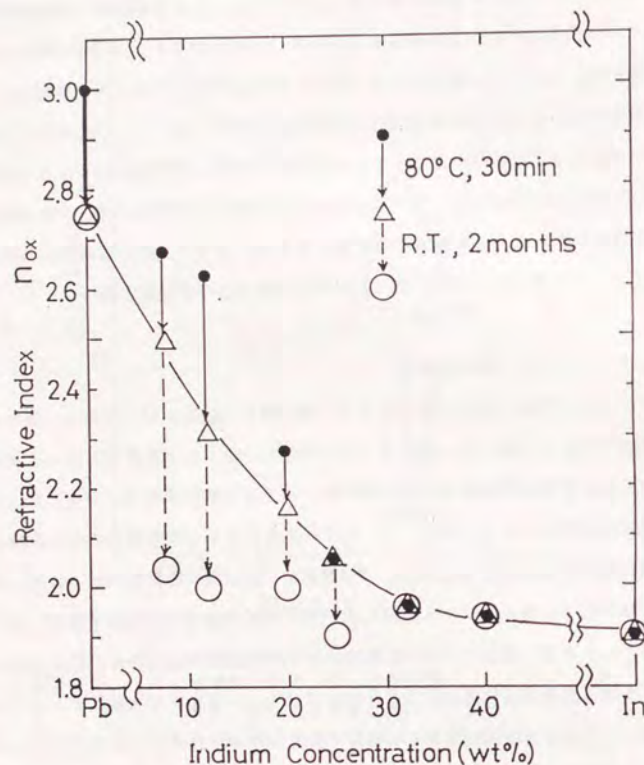


図2. 2. 11 種々のインジウム濃度における鉛合金の
プラズマ酸化膜の屈折率
放電終了直後、80℃・30分アニール後、室温2カ月保管後の偏光
解析による Φ 、 Δ から導いた屈折率を示している。

各データ点はこれらを結ぶ滑らかな曲線上に並ぶ。従ってインジウム濃度の低い合金の酸化膜がPbOよりも大きな屈折率を示していたのは、酸化膜中に過剰に酸素が取り込まれ化学両論組成からずれた酸化膜になっていたことを示唆している。このアニール後の状態で酸化膜は過剰酸素が反応し熱力学的に準安定状態にあるといえる。図に実線で示すような屈折率のインジウム濃度依存性から、純鉛の酸化膜はもちろんPbOだけであるが合金のインジウム濃度が増加するにつれ鉛合金の酸化膜はPbOと In_2O_3 の混合物になり、30wt%以上のインジウムを含む鉛合金膜では In_2O_3 だけからなっていると判断される。

さらにアニールを続けるか、もしくは室温における長期放置により酸化膜の屈折率は変化し続ける。図からわかるように、特にインジウム濃度の低い場合にこの傾向は著しく屈折率は減少し、 In_2O_3 の値に近づく。一方、30wt%以上のインジウムを含む高インジウム濃度の場合には、酸化膜の屈折率は最初から In_2O_3 の値1.9に近く、その後の変化量も小さい。このことから、インジウム濃度が低い鉛合金の酸化膜は、プラズマ酸化直後はPbOと In_2O_3 の混合物であるが、アニールや室温保存により次第に In_2O_3 に置換してゆくと考えられる。30wt%以上の高インジウム濃度の鉛合金では、屈折率はきわめて安定であり、酸化膜は最初から In_2O_3 だけからできていると判断される。もちろん純鉛の酸化膜はPbOだけからできおり最初のアニールにより変化は飽和していると考えられるため、変化はほとんど見られない。

図2. 2. 12は図2. 2. 11の相補的な図であり偏光解析から求めた酸化膜厚である。前の図と同様にプラズマ酸化直後、80℃30分のアニール後、2カ月の室温放置後の値を示してある。インジウム濃度が20wt%以下の合金では酸化膜の厚さは80℃のアニールにより急速に増加する。これは、放電終了直後は恐らく酸化膜組成が化学量論組成からずれており、アニール中に含まれた過剰酸素によって酸化膜が成長したのであろう。低インジウム濃度合金の酸化膜はさらに室温放置により膜厚が増加する。最も酸化膜厚の大きなインジウム濃度は、10wt%程度であり、Pb-In合金の自然酸化膜に関するJ.M.Eldridge等の実験結果で8%付近で酸化速度が最大になるという報告(17)とも一致している。このような酸化膜の成長速度の振舞いを説明するためには、

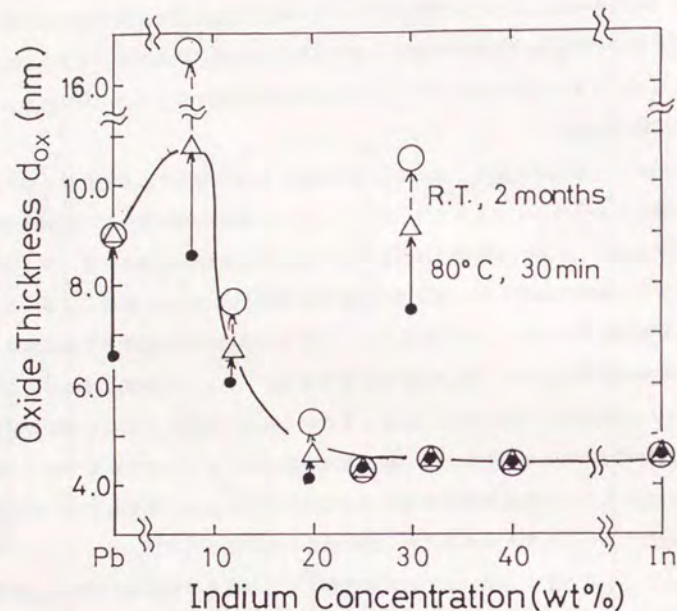


図2. 2. 12 種々のインジウム濃度における鉛合金の
プラズマ酸化膜の厚さ
放電終了直後、80°C・30分アニール後、室温2カ月保管後の偏光
解析によるΦ、Δから導いた酸化膜厚を示している。

インジウムの方が拡散係数が大きいこと(24)、熱力学的にPbOよりも In_2O_3 の方が生成エネルギーが小さいこと(21)、結晶粒界に沿う拡散により酸化膜の成長が支配されること(25)、形成された In_2O_3 は拡散のバリアとなり酸化の進行を妨げることなどを考慮する必要がある。すなわち、高インジウム濃度側では酸化膜は In_2O_3 から構成されそれ自体が酸化膜成長を抑制するようになり酸化速度は遅くなる。ある程度インジウムを含む合金では、酸化膜はPbOと In_2O_3 の混合物であって酸化の抑制効果は小さく酸化されやすいインジウムの存在により純鉛よりも酸化速度が速くなる。このようなことからインジウム濃度10wt%付近で酸化膜の成長速度が最大になると考えられる。さらに他の要因として、インジウムの混入により結晶粒の大きさも大きくなりこれも酸化速度に影響している可能性もある。

以上に述べたような酸化膜の安定性に関する実験から、このような酸化膜を持つジョセフソン接合の安定性に関しても同様の傾向を持つことが予想される。そこで、接合下部電極のインジウム濃度を変えてジョセフソン接合を製作した。酸化条件は、どの接合も同じで、酸素圧力8Pa、RFプラズマ酸化時のカソード自己バイアス電圧は200V、酸化時間は10分である。接合面積はすべて $10\mu\text{m}^2$ である。

ここでジョセフソン接合の静特性を表わす特性値を定義しておく。図2. 2. 13にジョセフソン接合のI-V特性の模式図を示す。ここで I_J は最大直流ジョセフソン電流、 V_g は超伝導のギャップ電圧、 R_{nn} は常伝導トンネル抵抗である。常伝導トンネル抵抗はトンネルバリアの両側の超伝導体が常伝導体に転移したと仮定した場合のトンネル抵抗であり、超伝導状態ではギャップ電圧よりもはるかに大きな電圧領域での抵抗の漸近値であるが、測定の都合上4mVでの抵抗値で定義した。 R_{gg} はギャップ電圧以下の抵抗値で1.5mVでの抵抗値で定義した。ギャップ電圧以下のリーク電流が大きいと R_{gg} が小さくなるので、 R_{nn} で正規化した R_{gg}/R_{nn} を接合の良否を決める指数として用いる。最大ジョセフソン電流 I_J は、接合内の電流密度分布が一様である場合にはジョセフソン電流密度 j_J に接合面積Aを乗じたものである。ジョセフソン電流密度 j_J とトンネル抵抗 R_{nn} との間に次の関係式が成立する(26)。

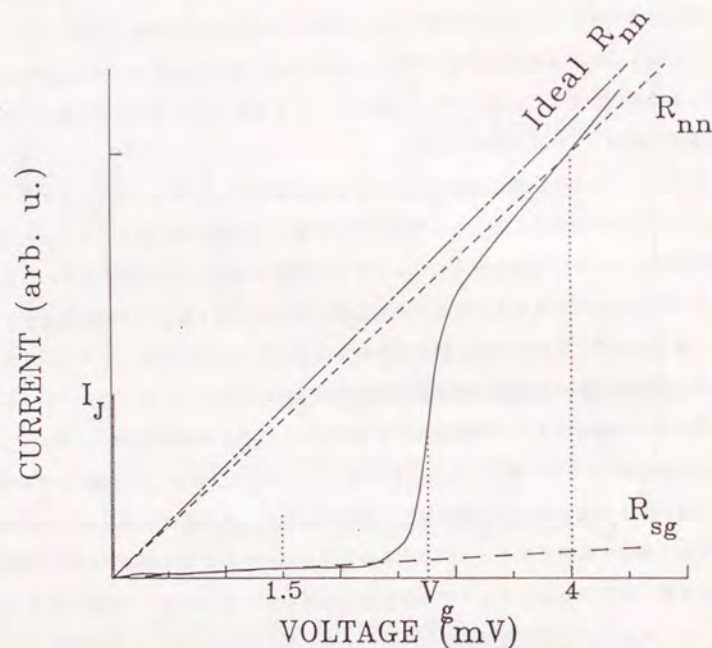


図 2. 2. 13 ジョセフソン接合の $I-V$ 特性の模式図

I_J は最大直流ジョセフソン電流、 V_g は超伝導のギャップ電圧、 R_{nn} は常伝導トンネル抵抗で、本来ギャップ電圧よりもはるかに大きな電圧領域での抵抗の漸近値であるが測定の都合上 4 mV での抵抗値で定義した。 R_{sg} はギャップ電圧以下の抵抗値で 1.5 mV での抵抗値で定義した。

$$j_J = 0.619 \cdot V_g / A R_{nn}$$

電流密度分布が一様であるという仮定は、じつは接合寸法がジョセフソン侵入距離 (λ_J) と呼ばれる長さに対して 4 倍程度以下の場合に成立するのであり、大きな寸法の接合の場合には電流分布に偏りができ (27)、 I_J は面積に比例しなくなる。 λ_J はジョセフソン接合内への磁場の侵入距離でジョセフソン電流密度の平方根に逆比例する (28)。鉛合金ジョセフソン接合の場合、1 K A / cm² 程度のジョセフソン電流密度で λ_J の長さはほぼ 10 μ m 程度である。最大ジョセフソン電流 I_J はさらに磁場の影響や、ノイズの影響によっても変動する。従って、ジョセフソン接合の本質的な特性は、電流密度や測定環境の影響を受けにくいトンネル抵抗 R_{nn} で評価する方が望ましい。そこで、本研究においてはトンネル抵抗を面積で規格化した $A R_{nn}$ を用いることとした。

接合のトンネル抵抗は図 2. 2. 14 に示すように、明らかに下部電極のインジウム濃度に依存する特性を示した。図中白丸は接合の形成直後の測定値、矢印は 100 °C 4 時間のアニールにより生じたトンネル抵抗の変化量を示している。接合形成直後のトンネル抵抗はインジウム濃度が低い場合は高い値を示すが、インジウム濃度が増加すると次第に減少し、30 wt % 以上になると飽和する傾向を示す。また、アニールによるトンネル抵抗の減少量は、インジウム濃度が高い場合にはかなり小さい。PbO に比べて In_2O_3 の方がトンネルバリア高さが低いことと、これまで述べてきた偏光解析によるトンネル酸化膜組成の鉛合金中インジウム濃度依存性や経時変化の観察結果と照合すると、低インジウム濃度の接合では、トンネル酸化膜はバリア高さの高い PbO に富み、さらに酸化膜の成長速度が速いためバリア厚みも大きいのでトンネル抵抗が高くなり、これがアニールによりバリア高さの低い In_2O_3 に置換してゆくため次第にトンネル抵抗が小さくなったと考えられる。一方、高インジウム濃度の場合には、トンネル酸化膜が最初からバリア高さの低い In_2O_3 に富むためトンネル抵抗も小さくまたアニールによる変化量も小さいのであろう。ただ、偏光解析の観察結果からほとんど In_2O_3 だけからできていると考えられる 30 wt % 以上の高インジウム濃度においてもアニールによってトンネル抵抗が減少している。この原因は明かではないが、一つにはプラズマ酸

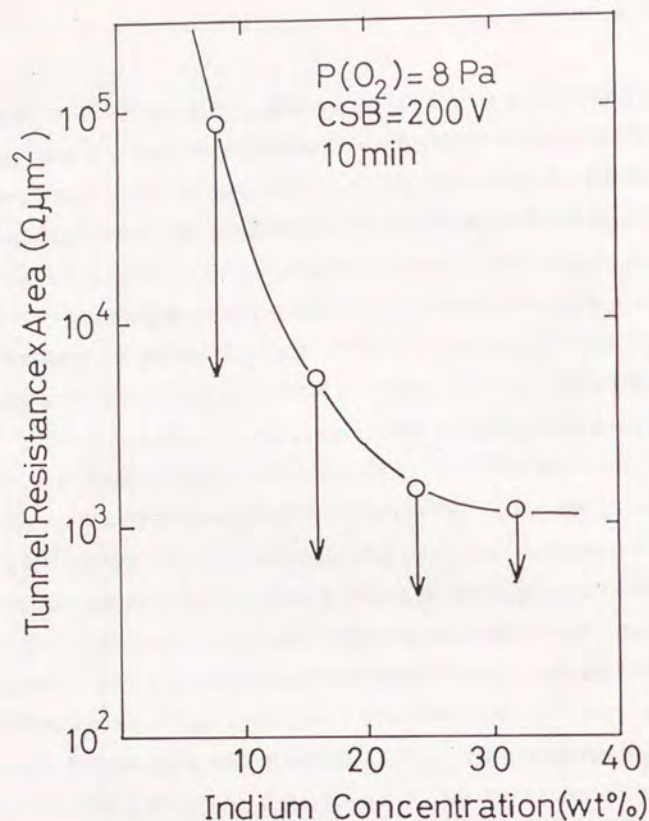


図2. 2. 14 ジョセフソン接合のトンネル抵抗の

下部電極インジウム濃度依存性

トンネル抵抗は規格化するため接合面積を乗じてある。白丸は接合製作直後の測定値、矢印の長さは、100℃4時間のアニールにより生じたトンネル抵抗の変化量である。

化法は酸素をイオン化し、急速に酸化反応を進めるため化学量論組成からずれた酸化膜が形成されやすく、そのような酸化膜が安定化するまでの変化に対応している可能性がある。また、トンネル抵抗はトンネルバリアの厚さに大して指数関数的に依存するため、トンネル抵抗の変化に現れるわずかな酸化膜厚の変化が偏光解析では検出できないということも考えられる。

自然酸化により形成したジョセフソン接合とプラズマ酸化により形成したジョセフソン接合のアニールに対する安定性を比較した。図2. 2. 15は、8 wt%と24 wt%の接合を100℃4時間アニールした場合のトンネル抵抗の変化を示す。確かに、同じプラズマ酸化による接合を比べると、高インジウム濃度の方が経時変化は少ない。一方、低インジウム濃度であっても自然酸化によりトンネル酸化膜を形成した場合には、経時変化はほとんどなく安定である。従って、自然酸化法による接合形成の方が安定な接合を得るという点では優れているが、自然酸化によるジョセフソン接合は特性の再現性が乏しい。これは、プラズマ酸化がイオン化した酸素や、ラジカルによって酸化が強制的に進行するため酸化速度が速く、多少の表面状態の違いがあっても形成される酸化膜には影響が少ないのに対し、自然酸化の場合は、熱平衡下で非常にゆっくりした酸化が進行し、微かな表面状態が酸化膜に反映され易いためと考えられる。現在のところ、表面状態の制御方法がそれほど微妙な点まで進んでいないため、計算機素子を目指す接合製作技術としては、制御性に優れたプラズマ酸化法の方が使いやすい。

2. 2. 2 インジウム濃度を高くした鉛合金ジョセフソン接合の特性

2. 2. 2. 1 スパッタクリーニングによる表面インジウム濃度の変化

実際に鉛合金を用いてジョセフソン接合を作る場合には、下部電極の蒸着後に装置から取り出し、SiOによる接合窓の形成や、上部電極用のレジストパターン形成などのフォトリソグラフィ工程を必要とするため、さきに行なった同一装置中での蒸着、酸化膜形成過程の偏光解析による観察の場合とは異なり、鉛合金表面の汚染が心配される。そこで、この実験では、接合形成におけるプラズマ酸化に先立ってアルゴンを用い

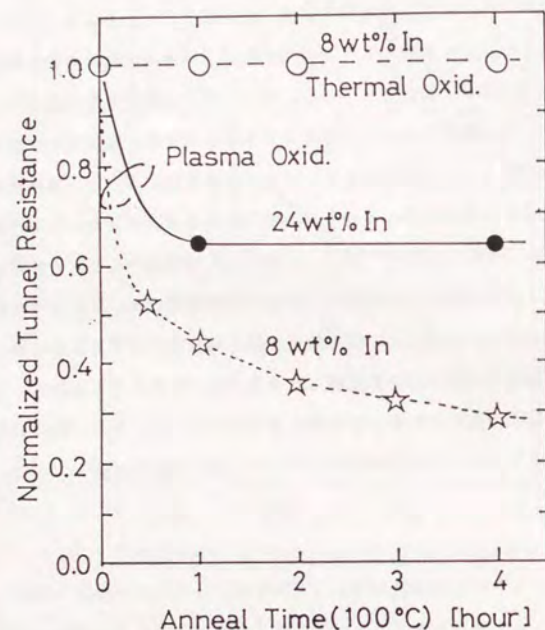


図 2. 2. 15 自然酸化により形成したジョセフソン接合と
プラズマ酸化により形成したジョセフソン接合の経時変化

たスパッタクリーニングを行なった。鉛合金は、鉛、金、インジウムの混合物であるので図 2. 2. 16 に示すようにこの各々に対するスパッタ効率是不一样的。インジウムに比べ鉛のエッチング速度は数倍大きいので、スパッタクリーニングにより鉛合金表面は選択的に鉛が除かれ局所的にインジウム濃度が増大している可能性がある。この過程を確認するため、偏光解析により鉛合金のスパッタクリーニング過程を追跡した。図 2. 2. 18 にその結果を示す。試料は、12 wt % インジウム 4 wt % の鉛合金を以前に述べたと同様に積層蒸着により形成し、これに自然酸化膜を成長させた。そして、アルゴン圧力 1.3 Pa、カソード自己バイアス電圧 350 V の条件で 3 分間スパッタクリーニングを行なった。クリーニングが始まると、最初は自然酸化膜の成長過程を逆にたどっているが、下地の金属面に近づくとインジウム濃度が上昇するような軌跡をとる。つまり、スパッタクリーニングにより鉛合金の表面で局所的にインジウム濃度が高くなることを示唆している。従って、スパッタクリーニングを続ければ、実効的に高インジウム濃度の鉛合金表面を作ることができるはずである。そこで、長時間のスパッタクリーニングを酸化膜形成直前に行なって接合を形成したが、スパッタクリーニングにより露出した表面は活性になり、急激に酸化膜の成長が起き、さらに表面が荒れて凹凸が目立つようになるため、緻密なトンネルバリアが形成されず、結果的にはリーク電流の大きな接合しかもたさなかった。従って、接合形成に際しては、最初に形成されている酸化膜の除去程度のスパッタクリーニングにとどめた。

2. 2. 2. 2 ジョセフソン接合の静特性の酸素圧力依存性

図 2. 2. 18 に下部電極インジウム濃度が 8 ~ 32 wt % のジョセフソン接合のトンネル抵抗のプラズマ酸化時の酸素圧依存性を示す。酸素圧力の増加とともにトンネル抵抗は増大しているが、インジウム濃度が高くなるにつれトンネル抵抗の圧力依存性が緩くなっている。これは、前に述べたように鉛合金中のインジウム濃度が高くなると酸化膜組成が In_2O_3 に富むようになり酸化膜の成長が抑えられるようになることと In_2O_3 のバリア高さが PbO よりも低いことと対応していると考えられる。また、図 2. 2. 19 に接合品質の酸素圧依存性を示す。酸素圧力が高くなるほど R_{sg}/R_{nn} が

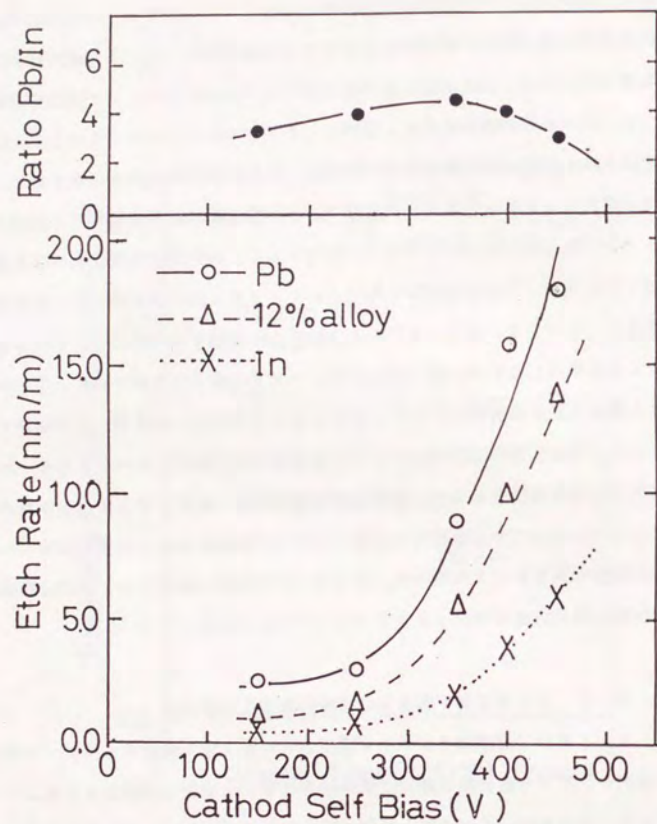


図2. 2. 16 鉛、インジウム、鉛合金に対するスパッタエッチング速度の
RFカソード自己バイアス依存性
アルゴン圧力は1. 3 Pa

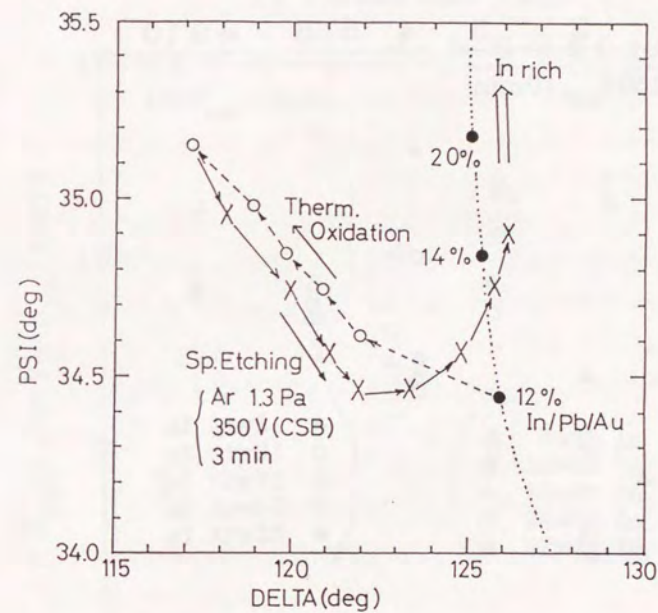


図2. 2. 17 自然酸化膜を持つ鉛合金のスパッタクリーニング過程の Φ 、 Δ の変化。
最初は、自然酸化膜の成長過程を逆にたどっているが、下地の金属面
に近づくインジウム濃度が上昇するような軌跡をとる。

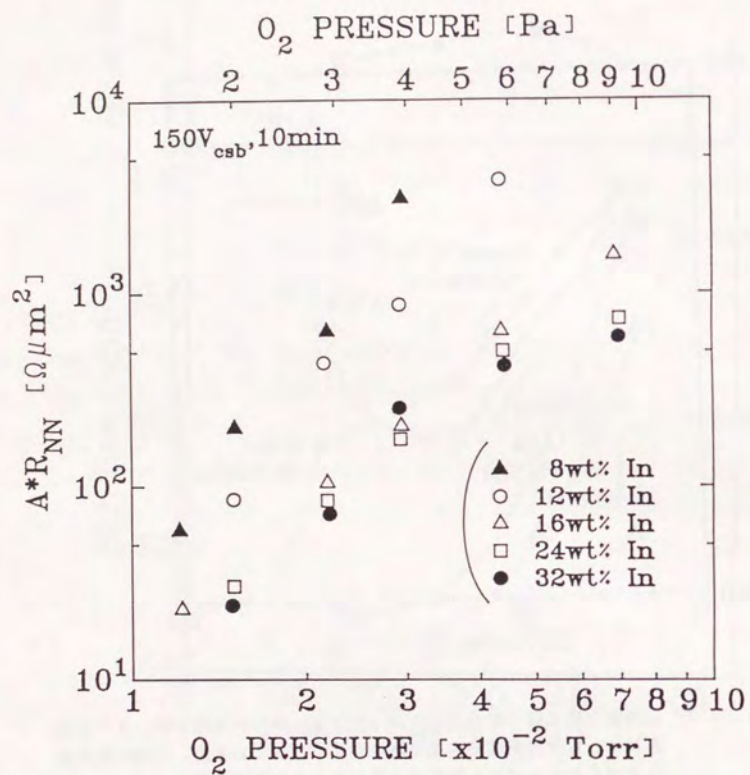


図2. 2. 18 種々のインジウム濃度の下部電極を持つジョセフソン接合におけるトンネル抵抗のプラズマ酸化時の酸素圧依存性
高周波印加時のカソード自己バイアス電圧150V、放電時間10分間である。下部電極のインジウム濃度を8から32wt%まで変えた。

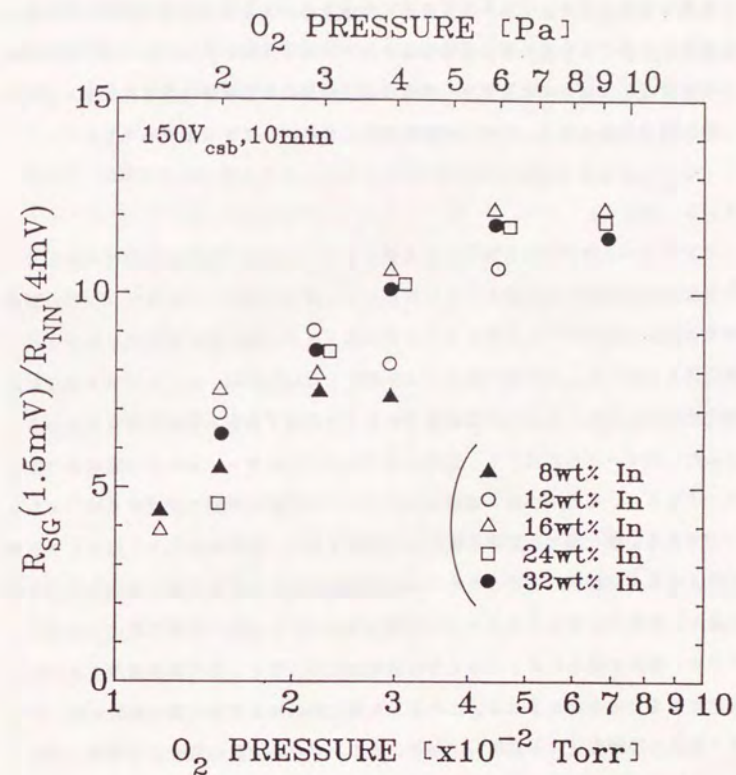


図2. 2. 19 種々のインジウム濃度の下部電極を持つジョセフソン接合における接合品質のプラズマ酸化時の酸素圧依存性

大きくなっているが、これは図2. 2. 18のトンネル抵抗の圧力依存性に対応しており、バリアが厚くトンネル抵抗が高いほどリーク電流が少ないことを示している。この図からは R_{sg}/R_{nn} のインジウム濃度依存性はそれほどはっきりしないが、トンネル抵抗を考慮するとインジウム濃度が高いほど接合品質がよいことが言える。したがって、これらの図から、インジウム濃度の高い接合の方がトンネル抵抗の酸素圧依存性が小さく制御性にすぐれ、また接合品質もまさっていることがわかる。これは、偏光解析による観察で示したようにインジウム濃度の高い鉛合金の方が酸化膜組成が In_2O_3 に富み、酸化膜の成長が遅く、そのため緻密なトンネルバリアとなるためであろう。

2. 2. 3 検討

鉛、インジウム、金の合金を電極とするジョセフソン接合の特性改善を目的として、個々の合金の酸化過程を偏光解析により観察した。酸化方法は、ジョセフソン接合特性の制御性の点から優れていると考えられる高周波プラズマ酸化法を重点的に取り上げ、自然酸化法と比較した。プラズマ酸化により酸化した場合には、低インジウム濃度鉛合金の酸化膜は PbO と In_2O_3 の混合物であり、放電終了直後不安定でありそれからの変化にふたつのモードが存在する。最初は真空中80℃のアニールにより短時間で変化するモードであり、もう一つは、室温において2カ月程度の時間で進行するゆっくりしたモードである。酸化膜の屈折率の変化から推定すると、最初の変化は、恐らくプラズマ酸化により急速に酸化が進行したために化学量論組成からずれた酸化膜が安定化する過程であり、後者は、 PbO と In_2O_3 の混合物から In_2O_3 への組成変化であろう。高インジウム濃度の場合には、このような経時変化は少なく、酸化膜組成が In_2O_3 に富み安定であるためと考えられる。このような偏光解析による酸化膜の振舞いは、ジョセフソン接合の経時変化にも対応しており、高インジウム濃度の鉛合金を電極とするジョセフソン接合は経時変化が少ない。一方、自然酸化により、非常に長時間かけてゆっくり酸化が進行した場合には、鉛合金のインジウム含有量が少なくともその酸化膜組成はほとんど In_2O_3 だけであり、ジョセフソン接合の経時変化も非常に少ないが、酸化膜形成に非常に長時間を要し、またトンネル抵抗の再現性に乏しく接合特性の制御が困

難であるため、集積回路製造プロセスへの適合性の観点から実用的ではない。

高インジウム濃度ジョセフソン接合では、そのトンネル抵抗のプラズマ酸化時の酸素圧依存性が、低インジウム濃度接合に比べて緩やかで、しかも接合品質も優れている。従って、超伝導集積回路用ジョセフソン接合には、インジウム濃度の高い鉛合金を使う方が良さそうに見えるが、幾つか問題点がある。一つは、磁気侵入距離の問題である。次の節で取り上げるが、超伝導配線に用いる超伝導薄膜の膜厚は、磁気侵入距離よりも大きい必要がある。インジウム濃度が高くなると鉛合金の磁気侵入距離は増大する。また、インジウム濃度の増加にともない薄膜の粒径が大きくなり微細化に適さなくなる。従って、組成の決定に際しては、これらの点を総合的に考慮する必要がある。

2. 3 節 鉛合金ジョセフソン接合による大規模集積回路構成技術の検討

超伝導集積回路のキーデバイスはジョセフソン接合であることはもちろんであるが、論理回路、メモリー回路等の複雑な機能を実現するためには、この他にインダクター、抵抗などの受動素子を組み合わせ、しかも、膨大な数にのぼるこれらの素子特性を所望の範囲に制御し、歩留まりを確保しなければならない。本節では、このような観点から、鉛合金ジョセフソン接合を用いて1 K b程度の集積回路を実現することを目標にして検討した超伝導集積回路製作プロセスについて述べる。

2. 3. 1 鉛合金超伝導集積回路の層構成

超伝導集積回路は、ジョセフソン接合をはじめ、超伝導配線、超伝導接地面、抵抗体、そしてこれらを分離するための絶縁層から構成される。ジョセフソン接合に鉛合金を用いる場合には、その材料的な特質から生ずるいくつかの制約を解決するため鉛合金超伝導回路に特徴的な構成要素が必要となる。図2. 3. 1に鉛合金超伝導集積回路の断面を模式的に示す。これらの層構成、材料の組合せ等は最初にIBMにより確立された(5)。これらの層中で、鉛合金であるがために採用されている要素は、保護膜である。特に、ジョセフソン接合の上部電極の保護膜はインジウムを含まないため化学的にきわめて弱く、フォトリソプロセスのレジスト現像工程においてアルカリ性の現像液に腐食されてしまうため、これを保護するため採用された。この層は上部電極全てを覆ってしまうため、直接上部電極に電気的接続を行うことができず、コンタクト接合と称する大きな面積のジョセフソン接合を経由する方法がとられている。これは、接合面積を大きくすることでコンタクト接合の最大ジョセフソン電流をスイッチングに用いる接合の臨界電流の数倍程度大きくして、つねに超伝導状態で接続するようにしたものであるが、接続に必要な面積が大きく余計な配線が必要等の欠点の他、トンネル型ジョセフソン接合特有のヒステリシス特性を持つため常に超伝導状態を保つとは限らないという問題点がある。これらの各層の膜厚は、段差による断線を防ぐため、上層になるほど厚くすることが必要である。図2. 3. 2にこれらの各層の詳細を示す。以下、これらの層の機能、形成方法等について簡単に述べる。()内はそれぞれの層に対応させた符丁である。

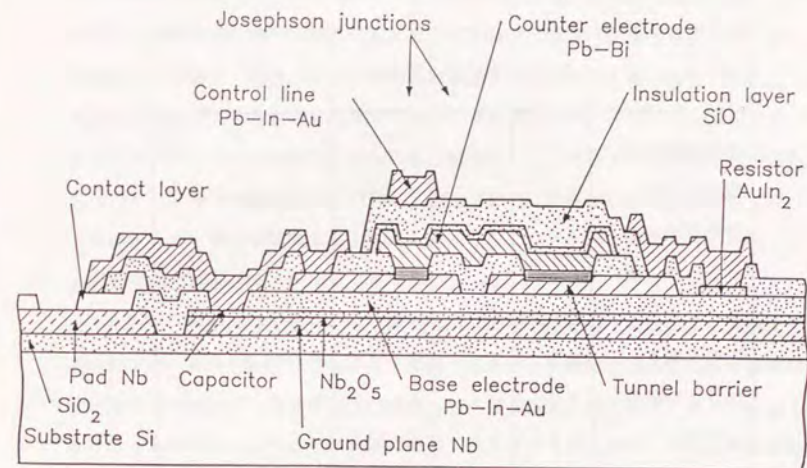


図2. 3. 1 鉛合金超伝導集積回路の断面模式図

層	記号	形成順	膜厚[nm]	材質
超伝導接地面	GP	1	300	Nb
陽極酸化膜	AN	2	30	Nb ₂ O ₃
接地面絶縁層	I1	3	250	SiO
コンタクト層	C	4	300	Pb-In-Au
抵抗	R	5	50	AuIn ₂
下部電極	M1	6	200	Pb-In-Au
接合窓絶縁層	I2	7	300	SiO
上部電極	M2	8	400	Pb-Bi
上部電極保護層	I3'	8	100	SiO
制御線絶縁層	M3	9	600	SiO
保護層	PAS	10	700	Pb-In-Au

図2.3.2 鉛合金超伝導回路の層構成

・超伝導接地面 (GP)

超伝導接地面に平行する配線によって生ずる磁場を、マイスナー効果により局在化させ、配線相互の干渉を抑制する役目を果たしている。また、配線は、ストリップライン構成となり、高速信号伝送に有効である。超伝導体として、ニオブウムを用いた。ニオブウムは、機械的、化学的に鉛合金よりも丈夫であり、平坦な表面を実現できる。さらに、磁場侵入距離も約70nm程度で鉛合金の半分と短く高速信号伝播に適している。ニオブウム膜の超伝導的性質は、鉛と異なり不純物に敏感に影響されるため、高い基板温度にし、残留ガスの少ない超高真空蒸着装置を用いた。この層は最初に形成する膜であるので鉛合金への影響を心配せずに基板温度を高くすることができる。基板は2インチシリコンウェーハを熱酸化して用いた。装置は、クライオポンプ排気、到達真空度 10^{-7} Pa、蒸着時の真空度 10^{-6} Pa、2インチウェーハ60枚収容が可能なブラネタリ式電子ビーム蒸着装置である。

・陽極酸化膜 (AN)

ニオブウムの酸化膜でSiO絶縁膜とともに接地面絶縁層を構成する。陽極酸化法によりピンホールのない緻密な絶縁層を形成できるが、誘電率が大きいため単独の接地面絶縁層として用いることは高速信号伝送という観点から不利である。そこで、SiO膜と積層して用いることにより絶縁信頼度の不十分なSiO絶縁膜をサポートする機能を果たす。電解液として、五ほう酸アンモニウム、エチレングリコールの水溶液を用い、陽極酸化法によりニオブウム酸化膜を形成する。なお、気泡の付着を防ぐため界面活性剤を添加する。電流密度 $1\mu\text{A}/\text{mm}^2$ の条件下で電圧1Vあたり2.3nmの酸化膜が成長する。典型的には、ニオブウム酸化膜の厚さは50nmとした。

・SiO絶縁膜 (I1, I2, I3, I3', PAS)

層間絶縁に用いる。SiOは、基板温度を室温に保持したまま抵抗加熱蒸着により積層する事ができ、低温プロセスが必要な鉛合金ジョセフソン接合に適した絶縁材料である。接地面絶縁 (I1)、接合窓規定 (I2)、制御線絶縁 (I3)、上部電極保護 (I3')、完成チップの保護 (PAS) 等に用いられる。装置は、拡散ポンプ排気出到達真空度 10^{-5} Pa、蒸着時の真空度 10^{-4} Pa、チムニータイプのSiO専用ヒー

ター、またはスライドボートヒーターを用いることができ、ロット当たり16枚の蒸着が可能である。

・鉛合金超伝導電極 (C, M1, M2, M3)

配線、及びジョセフソン接合電極として用いる。接合上部電極 (M2) 以外は、鉛、インジウム (12wt%)、金 (4wt%) を積層し合金化したものである。積層順は、表面の平滑性の点と、膜中の AuIn_2 金属間化合物の分布を均一にする観点から、金→鉛→インジウム (C, M1)、または鉛→金→鉛→インジウム (M3) とした。前節までに述べてきたように、接合下部電極 (M1) のインジウム濃度はジョセフソン接合の特性に大きな影響を与える。接合特性としては30wt%程度の高インジウム濃度電極の方が望ましいが、磁気侵入距離の増大、あるいは結晶粒が増大し、微細なパターン形成に適さなくなるといふ点からインジウム濃度を12wt%に設定した。これらの電極は、相互に接続されるので、拡散によるインジウム濃度の変動を避けるため、すべて同じ組成とした。コンタクト層 (C) は、ニオブウム接地面との電氣的接続を確保するための層である。M1層には、拡散ポンプ排気、到達真空度 10^{-5} Pa、蒸着時の真空度 10^{-4} Pa、同一ロット収容枚数2インチウェーハ16枚の電子ビーム蒸着装置を用い、C、M3層には、クライオポンプ排気、到達真空度 10^{-6} Pa、蒸着時真空度 10^{-5} Pa、ロット枚数8枚の電子ビーム蒸着装置を用いた。このように、装置を使い分けた理由は、接合特性がM1層の蒸着ロット依存性を持つため、なるべく多くの同じ性質のM1層を必要としたことと、前者の装置ではC、およびM3層に要求されるArsenickクリーニング条件を満たさないで、専用装置を用意したためである。

接合上部電極 (M2) は、鉛ビスマス合金 (Bi30wt%) を用いた。この合金組成では、 ϵ 相となり、ヒートサイクル耐性の高い結晶構造をとり (11)、さらに超伝導転移温度が純鉛より高い (8.2 K)。但し、磁気侵入距離 λ_L は大きい。この層は他の層と異なりインジウムを含んでいないため耐水性に乏しく、フォトリソ工程においてレジスト現像工程、あるいは水洗工程で腐食されてしまうため、Pb-Bi蒸着後、引き続き保護のためのSiOを100nm程度被覆する。この層の蒸着前には、トンネル酸化膜の形成過程があり、トンネル酸化膜形成後、真空を破らず引き続きM2層を蒸着する事が必要

なため、この層の蒸着装置は、クライオポンプ排気の電子ビーム蒸着装置であるが、試料ホルダは13.56MHzの高周波を印加できるようになっており、プラズマ酸化時に酸素導入し圧力を維持するためのターボ排気系を有している。到達真空度 10^{-6} Pa、蒸着時の真空度 10^{-5} Pa、1ロットで2インチウェーハ8枚を収容することができる。

これらの層の相互の接続関係を図2.3.3に示す。M1とC、あるいはRとの接続はM3を経由して実現する。これは、接合形成前にM1-R、M1-Cの接続が行なわれるとこれらの間でのインジウムの相互拡散が起こる可能性があり、ジョセフソン接合の特性に影響することを避けるためである。

・抵抗体 (R)

極低温領域では、フォノン散乱による電気抵抗は小さくなり、残留抵抗として粒界散乱、表面散乱による抵抗が支配的になる。通常、金属の比抵抗は室温に比べかなり小さくなるので、ある程度高いシート抵抗を得るためには、非常に薄い膜が必要となる。鉛合金超伝導集積回路においては、電極金属と同じ様な材料から作ることができることから金とインジウム合金を用いることが多い。比抵抗の値では、インジウム30%程度で極大値を持つが (29)、この組成は固溶体であり、他の鉛合金電極 (C, M1, M3) と接触した場合に安定ではなく、それらの金属との間で相互拡散を起こし、抵抗値、接合特性の変動を引き起こすため、J.C.Kircher等に最初に提案された安定な相を形成する AuIn_2 金属間化合物を用いる (30)。化学量論組成からずれた場合には、鉛合金電極との接続部を介してインジウムの相互拡散が起き、ジョセフソン接合特性に影響を与えるため、厳密な組成制御が要求される。

AuIn_2 薄膜の抵抗率は、粒界散乱によって決定されるため、粒径に依存する (Mayadas-Shatzki's則) (31)。従って、積層順、蒸着速度等の蒸着条件、残留ガス、下地、基板温度、化学量論比からのずれ、膜厚、アニール条件などの制御が不可欠である (32)。粒径は、膜厚によって変わるのでシート抵抗は膜厚の約2乗の依存性を持ち、しかも $1\Omega/\square$ 程度のシート抵抗を実現するのに膜厚を70nm程度に薄くする必要があるため、厳密なシート抵抗値の制御は容易ではない。なお、室温において金、インジウムを積層蒸着し、窒素ガス中で140℃8時間のアニールを行なった。このアニ

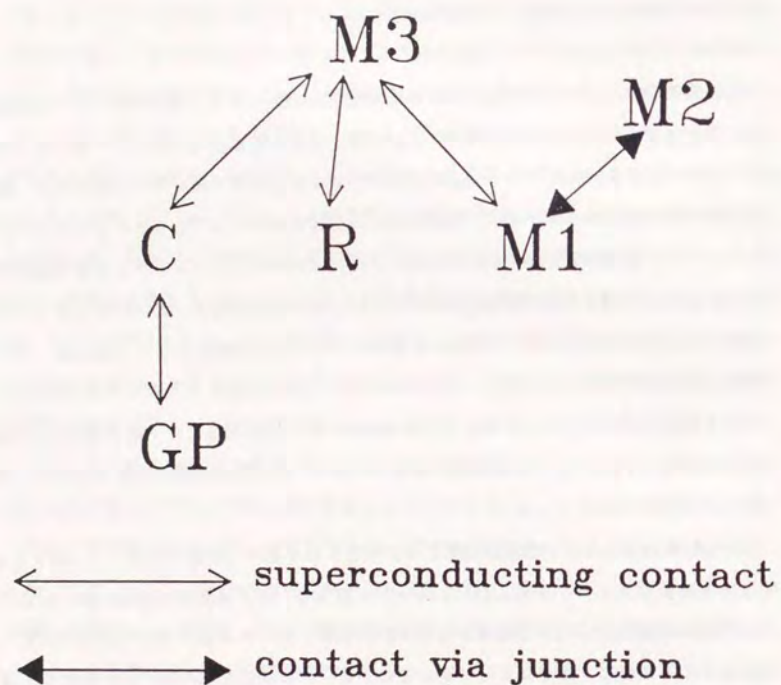


図 2. 3. 3 各層間の電氣的接続関係

ールにより金属間化合物の生成を促進し、結晶粒成長を十分飽和させ、抵抗値の安定化をはかった。

2. 3. 2 パターン形成技術

鉛合金のパターニングは、鉛、インジウム、金等の弗化物、塩化物の蒸気圧が低く、RIE等のドライエッチングが困難であるため、材料依存性がなく微細パターンの形成に適しているリフトオフ法を用いた。リフトオフ法は、目的とする材料を蒸着する前に、あらかじめフォトレジストなどでステンシルパターンを形成しておき、蒸着後に有機溶媒でステンシル部分を溶解除去することで所望のパターンを得る。ステンシルパターンの形成時にパターン端部での蒸着膜の切断を容易にするため、ステンシルの断面形状にある程度オーバーハングを形成することが望ましい。オーバーハング形成方法として、フォトレジスト上に別の材料のパターンを重ねる方法(33)、感度の異なる2種のレジストを用いた二層レジスト法(34)等があるが、ここでは、工程の簡便さの点からレジスト表面層に変成層を形成する溶媒浸漬法を採用した(35)。

フォトレジストとしてストリエーション、スカムが少ないAZ1470を用いた。オーバーハング形成用の有機溶媒としてクロロベンゼン、ブロモベンゼン、トルエン等が有効である。これらの有機溶媒にフォトレジスト中の感光成分が溶出し(36)、そのためフォトレジスト表面層の現像感度が低下してオーバーハング形状が形成される。ここでは、最も制御性、再現性に優れているブロモベンゼンを用いた。

リフトオフによるパターン形成工程を図2. 3. 4に示す。目的とする部分を露光し、ついで有機溶媒中に一定時間浸漬、引き続いて現像を行なう。この段階でのレジストステンシルの典型的な形状を図2. 3. 5に示す。ウェーハ全面を露光した後、この状態のレジストステンシルに、目的とする材料を蒸着し、ついで、アセトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)等でフォトレジストを溶解除去する。全面露光は、レジストの溶解を促進するため導入した。オーバーハング形状は、露光条件、ブロモベンゼン処理時間、温度、現像までの待機時間などに影響されるため、厳密な工程管理が必要である。さらに、接合の上部電極を形成する工程では、トンネル酸化膜形成時の酸素プラズマに

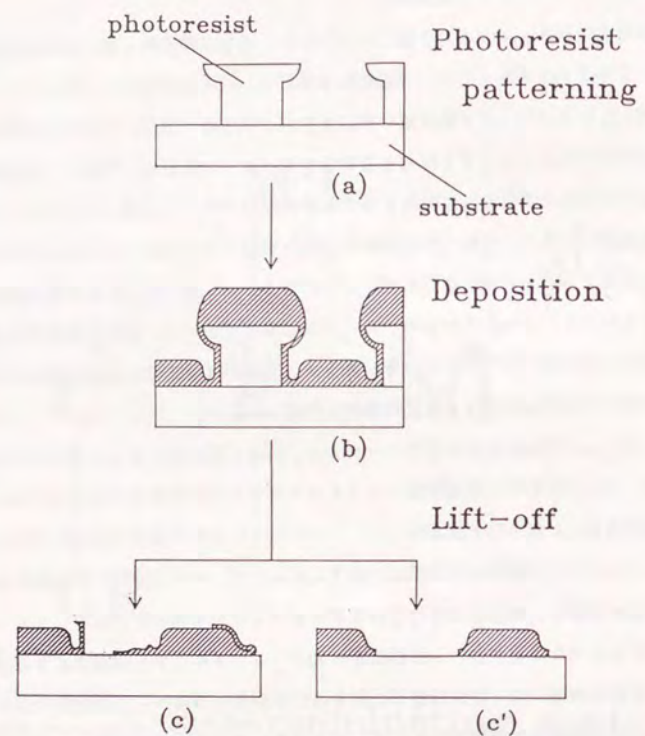
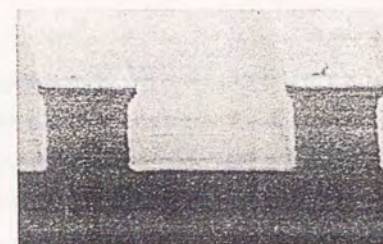
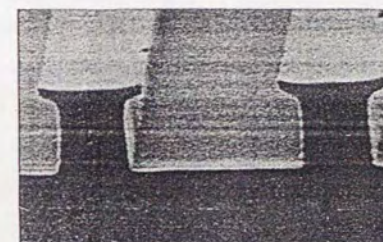


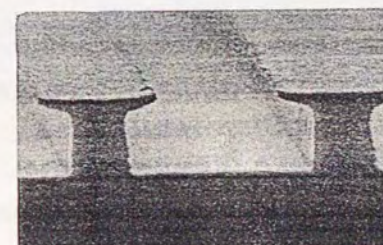
図 2. 3. 4. リフトオフによるパターン形成工程の概要



A) $l_{\text{roof}} 0.1 \mu\text{m}$



B) $l_{\text{roof}} 0.2 \mu\text{m}$



C) $l_{\text{roof}} 0.38 \mu\text{m}$

図 2. 3. 5 レジストステンドシルのSEM像
ひさしの長さを変化させた例

よってフォトレジストはエッチングされ、ステンシル形状が変化してパターン品質やパターン精度の低下が起こるため、オーバーハングは十分な厚さを持つ必要がある。

リフトオフによりパターン形成する場合に、パターン品質を決定する重要な要素として、バリの問題がある。蒸着による薄膜形成の場合、基板への入射粒子のうち一部は表面で散乱され、ステンシル側壁に付着する(37)。この側壁付着層は、リフトオフの際、残渣物として残り易く、中にはバリとなって断線、ショート、などの原因となる場合もある。図2.3.6に側壁付着層がリフトオフされず残ってしまった例を示す。このようなバリを効果的に取り除き、残渣物の少ない高品質のパターンを実現するため、フォトレジスト溶解を行なう前に、クロロベンゼンに2%エチルアルコールを添加したもので膨潤させて体積変化を起こし、側壁付着層を破壊する方法を用いた。図2.3.7は、蒸着後、膨潤処理を施した試料のSEM写真であるが、体積変化を起こしているのがよくわかる。また、フォトレジスト溶解後、MIBK中の超音波処理により不要な部分を除去するが、このとき複数の周波数(28KHz+200KHz)を組み合わせることによって残渣物の少ない高品質パターンを得ることができた(SHULOT=Swelling and High frequency Ultrasonic Lift-Off Technique)(38)。図2.3.8に従来のリフトオフ法によるパターン形成と比較したSEM写真を示す。

新旧のリフトオフ法の比較を行なうため、交差配線による電気的評価を行なった。パターンは、5 μ m幅・間隔でM1と同じ鉛合金の200本の配線層ふたつを、膜厚200nmのSiO絶縁膜を介して交差させ2つの層間の抵抗を測定した。4000箇所の交差部を持つ。絶縁が完全であれば、抵抗値は高抵抗を示すが、ショート箇所があれば低い抵抗値を示す。従って、多くのチップでこれらの配線層間の抵抗値の頻度を評価すれば両プロセスの配線パターンニングの優劣の判定ができる。図2.3.9に結果を示す。横軸は測定試料数であり、従来法に比較して高い抵抗の頻度が高く、SHULOTによる改善効果が明らかである。

2.3.3 ジョセフソン接合特性の制御

2.3.3.1 下部電極処理条件

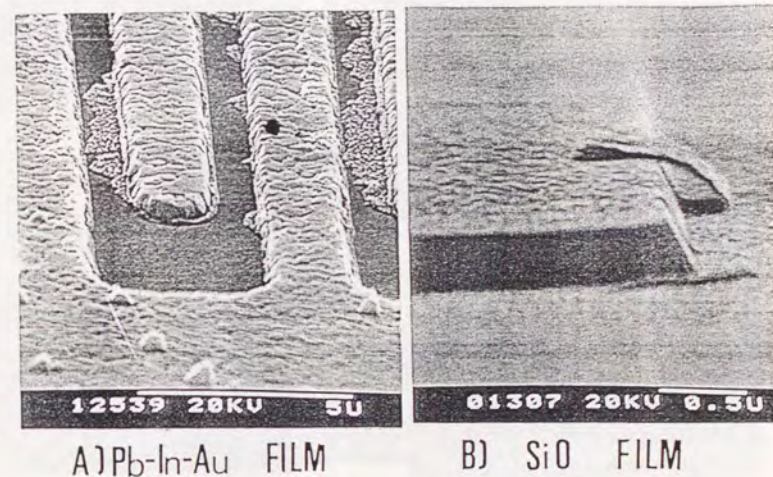


図2.3.6 リフトオフ後の残渣物の例

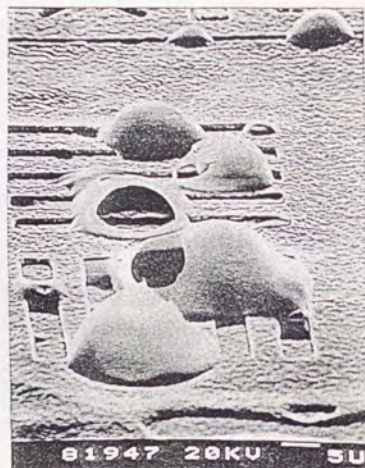
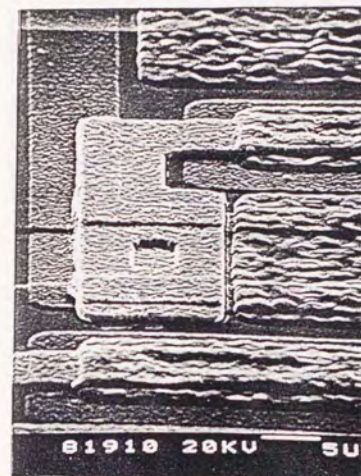
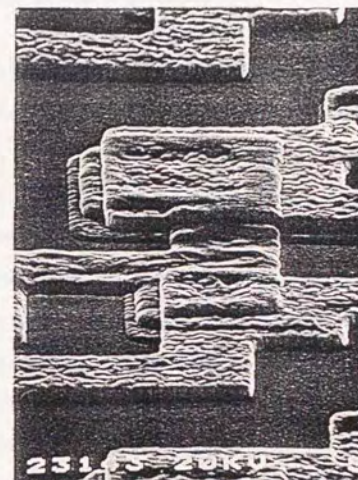


図 2. 3. 7 膨潤処理を施した試料のSEM写真



(a)



(b)

図 2. 3. 8 新しいリフトオフ法と従来のリフトオフ法によって形成されたパターンの比較
a) 従来のリフトオフ法により形成されたパターン
b) SHULOT法により形成されたパターン

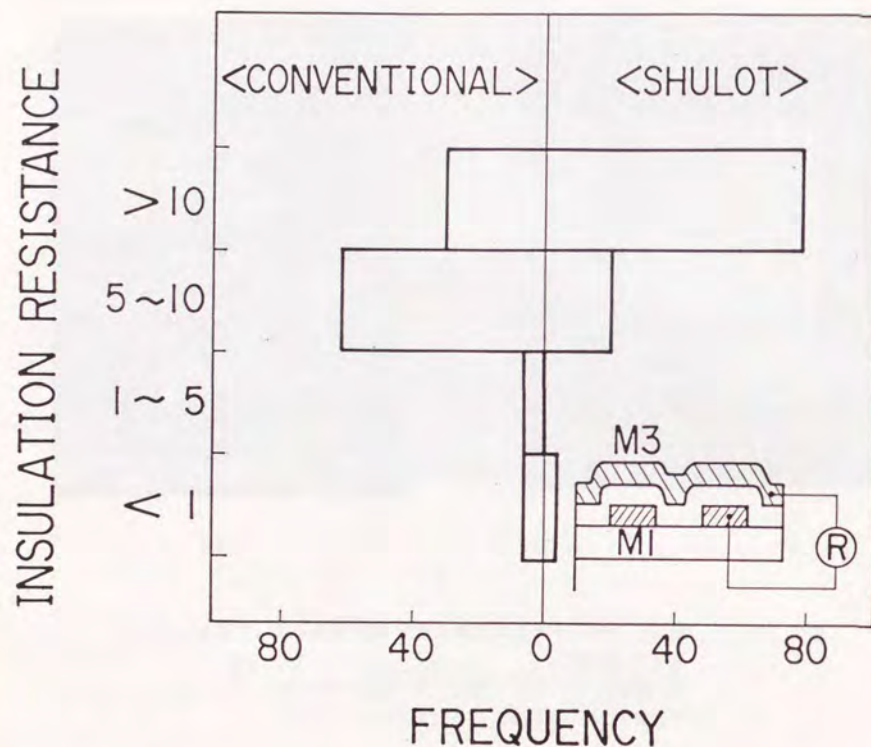


図2.3.9 交差配線の絶縁テストによる新旧リフトオフ法の比較
100本の $5\mu\text{m}$ 幅・間隔の鉛合金配線を SiO_2 絶縁層を介して交差させ、4000カ所の段差部での絶縁抵抗を測定した。

下部電極(M1)表面は、蒸着及びリフトオフによるパターン形成後、 SiO_2 接合窓形成、上部電極(M2)用リフトオフレジストステンシル形成などの工程によって汚染され、接合特性のばらつきの要因となりうる。この汚染層を除去するため、従来は前節で述べたようにトンネル酸化膜形成直前にArスパッタクリーニングを行っていた。この処理は、表面汚染層を除去する効果としては期待できるものの、強いスパッタを行なうと表面層の組成変化、組織変化を引き起こし、磁束ピンニング中心が形成されるため、磁束トラップを引き起こし易く、トンネル抵抗から期待される直流ジョセフソン電流が抑圧されてしまうことを、M.Wada等は指摘した(39)。さらに、スパッタ電力の増加、あるいはスパッタ時間の増加とともに接合特性が劣化する現象も観測された。逆に、スパッタクリーニング後、低圧の酸素を導入しプラズマ酸化のRF放電開始までの放置時間が長い場合には、スパッタによる特性劣化が回復することも観測された。これらの検討結果から、プラズマ酸化開始時のM1表面の熱酸化膜の存在の有無が接合特性に重大な影響をもたらすことがM.Wada等により明らかとなった(40)。すなわち、Arスパッタクリーニングにより、完全に表面酸化膜を除去した後、プラズマ酸化を行なうと、形成される酸化膜の成長速度が大きく、鉛酸化物に富む酸化膜が形成され、接合特性としては R_{sg}/R_{nn} が比較的小さい。逆にM1表面がインジウム酸化膜に富む熱酸化膜でおおわれている場合には、プラズマ酸化により成長する酸化膜の成長速度は小さく、得られる接合特性は良好である。このような点を考慮し、M1層表面に形成される熱酸化膜を制御するため、M1層形成後の表面処理条件の最適化を図った。

下部電極は、金、鉛、インジウムの積層蒸着により形成する($\text{Pb}:\text{In}:\text{Au}=84:12:4$ -重量比)。相互拡散による合金化は前節に述べたようにより速く進行し約1時間でほぼ完了する。M1表面が酸化されると、鉛酸化物とインジウム酸化物の混合物となるが、鉛酸化物は水溶性であるのに対し、インジウムは耐水性を持つため、M1形成後のレジスト現像、水洗などのフォトリソ工程において、安定な表面を形成するためには、極力インジウム酸化物で被覆された表面が望ましい。このようなインジウム酸化物に富む表面を形成するため、1Paの低圧の酸素中30分、1atmの酸素中で30分の熱酸化を行なった。蒸着装置から取り出したウェーハは、さらに水中でバブリングした湿潤酸素雰囲気

気に14時間放置した後、リフトオフをおこなった。この湿潤酸素処理による効果は、図2.3.10に示すように、 R_{SG}/R_{NN} の改善をもたらす。この図は、接合のトンネル酸化膜形成前のM1表面処理条件を変え、ほぼ同一のプラズマ酸化条件（酸素圧2Pa、カソード自己バイアス電圧150～170V、放電時間10分間）で5 μ m \square 接合を製作し特性を比較したものである。強いArスパッタクリーニング（Ar圧2Pa、100W、3分）を行なった接合が最も R_{SG}/R_{NN} が小さく、湿潤酸素処理を行なった接合が最も良好な特性を示す。ただし、まったくArスパッタクリーニングを行わないで接合を製作すると接合特性のばらつきが増加する傾向がみられたため、集積回路の製作工程では、極表面の汚染層除去の目的で軽いスパッタクリーニング（20W、3分間）を施すこととした。

2.3.3.2 RFプラズマ酸化

接合の最大ジョセフソン電流は、いうまでもなく回路素子動作を決定するもっとも重要な素子特性であり、設計通りの回路動作を実現するためには、それを制御しなければならない。この特性値を支配するのは、トンネル酸化膜であり、トンネル酸化膜形成工程によってジョセフソン接合の特性はほとんど決定される。M1表面状態の制御により R_{SG}/R_{NN} が改善されることはすでに述べたので、ここではジョセフソン電流と密接な関連を持つトンネル抵抗と、接合品質パラメータ R_{SG}/R_{NN} に着目し、RFプラズマ放電時の制御パラメータについて述べる。

2.3.3.2.1 トンネル抵抗の再現性

素子特性を制御するためには、製作条件をフィードバックし、特性値を収束させる必要があるが、これが有効であるためには、再現性の確保が不可欠である。しかしながら、同一条件でジョセフソン接合を製作しても必ずしも再現性は良好ではなかった。この原因の一つは、組成ずれ、表面状態の変化、などのM1層に起因するものが考えられる。従って、同一条件を共有するM1層ウェーハを用いることによりRFプラズマ酸化条件のフィードバックを有効にするため、M1層形成過程での1ロットのウェーハ枚数をできるだけ多くした（16枚）。このような同一ロットのM1層を用いることにより、同

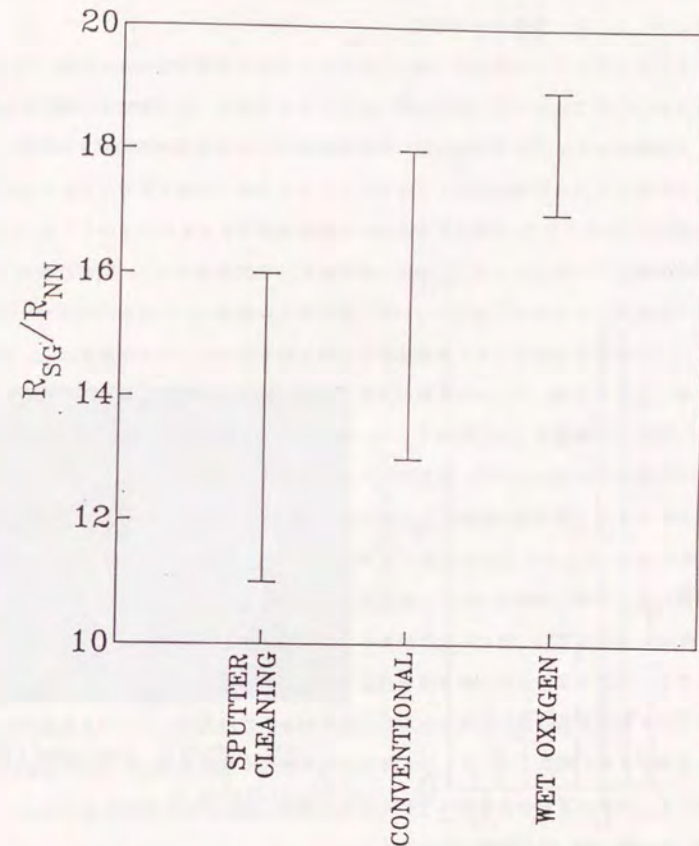


図2.3.10 湿潤酸素処理の効果

Arスパッタクリーニング有り、スパッタクリーニングなし、湿潤酸素処理有りの接合特性の比較

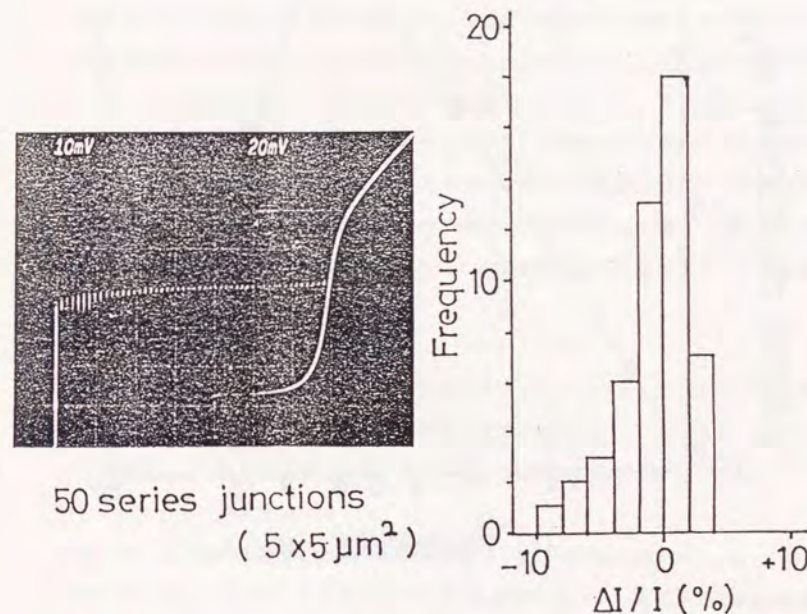
一条件でのRFプラズマ酸化によるジョセフソン接合のトンネル抵抗の再現性は、 $\pm 10\%$ 以内に制御できるようになった。

2. 3. 3. 2. 2 残留ガスの影響

装置を停止しチャンバーを大気に曝した直後と、十分に装置が枯れきった後とで、同じ酸化条件でも異なるトンネル抵抗が得られることなどから、接合特性の再現性に影響を与える要因として、プラズマ酸化時の酸素雰囲気中に存在する不純物ガスが考えられる。RF酸素プラズマ放電状態は、プラズマアッシャと同じ状態であり、フォトレジストは分解して H_2O と CO_2 を発生するため、これらの影響はとくに大きいことを J. Nakano 等は指摘している(41)。RFプラズマ酸化に用いる装置のウェーハ収容枚数は、最大8枚であるが、レジスト付きウェーハが1枚しかない場合と、8枚すべてレジスト付きウェーハの場合とで同じRF放電条件でも得られる接合のトンネル抵抗は全く異なってしまった。さらに、ウェーハ枚数が少ない場合、 R_{sg}/R_{nn} の低下が見られた。このことから、分解発生した不純物ガスが、酸化膜形成過程にかなり重要な働きをしていることが考えられる。そこで、接合特性の再現性を保ち、特性を制御するという観点から、RFプラズマ酸化時に酸素プラズマに曝されるフォトレジストの量を一定に保ち分解発生する H_2O と CO_2 分圧を制御する対策をとった。具体的には、このような変動要因を極力除くため、試料のウェーハ枚数が少ない場合でもフォトレジストを塗布したダミーウェーハを追加し、常に一定枚数のレジスト付きウェーハが装着されるようにした。このような様々なトンネル酸化膜形成条件を最適化することにより、ジョセフソン接合のリーク電流を低減化できるとともに、個々の接合の最大ジョセフソン電流のばらつきも改善できる。図2. 3. 11は、 $5\mu m^2$ の接合の電流ばらつきを示すもので、改善前には、大きなばらつきを持っていたが、改善後には $\pm 10\%$ 以内になった。

2. 3. 3. 2. 3 特性制御パラメータ

以上のような再現性、制御性を考慮したジョセフソン接合製作工程の検討を進め、図2. 3. 12に示すようなRFプラズマ酸化時の酸素圧力とトンネル抵抗との関係を求めた。酸化膜成長は、10分間の放電時間でほぼ、飽和するのでRF放電時間はすべて10分間とした。酸素圧力依存性のカーブは低圧側では、酸素圧力の増加にともない、



a) 直列接続接合列のI-V特性

b) 平均値の周りでの電流値のヒストグラム

図2. 3. 11 ジョセフソン接合の電流ばらつき
(100個の $5\mu m^2$ 接合の最大ジョセフソン電流の頻度)

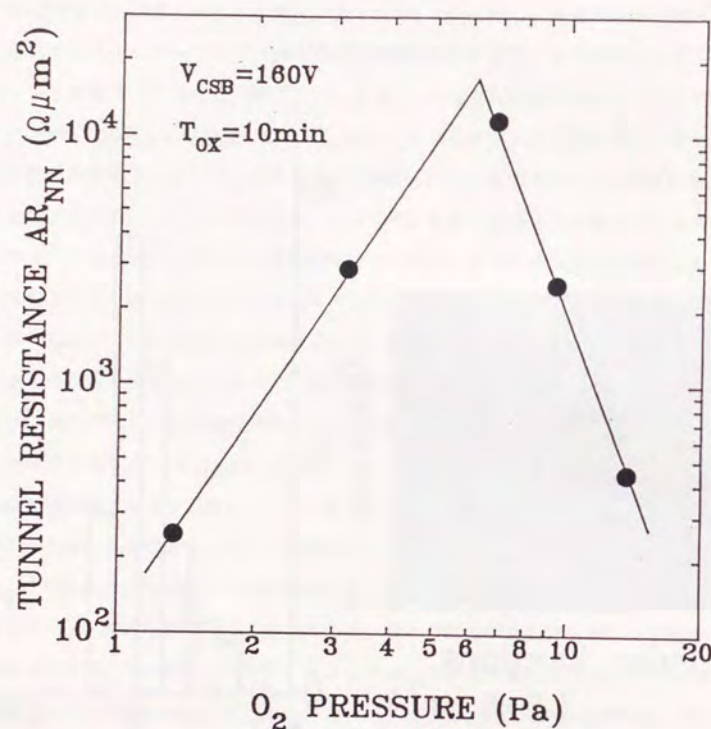


図2. 3. 12 トンネル抵抗のRFプラズマ酸化酸素圧力依存性

トンネル抵抗が増加し、6 Pa 付近で極大値をとり、高圧側でトンネル抵抗が減少している。このカーブは、図2. 2. 18に示したものと異なった傾向を持っているが、この原因は、プラズマ酸化に使用した装置の排気ポンプの違い（拡散ポンプ vs クライオポンプ）、レジスト付きウェーハの収容枚数の違い（1枚 vs 8枚）等に起因するRF放電時の不純物ガスの影響と考えられる。低圧側でのトンネル抵抗の増加は、酸素圧の増加に伴う酸化膜成長速度の増大によるものであろうが、高圧側の振舞いについては、不純物ガスの影響を受け易いことから、なんらかの酸化膜成長抑制効果が働いていると考えられるが、明確なメカニズムは不明である。何れにしても、トンネル抵抗は酸素圧力の変化に対して敏感な依存性を示すので、酸素圧力を正確に保持することが不可欠である。酸素圧力を一定に保ったときのカソード自己バイアスとトンネル抵抗の関係を図2. 3. 13に示す。カソード自己バイアスの増加のとともにトンネル抵抗は増加する。この電圧範囲では、入射する酸素イオンのエネルギーは増加するもののエッチング効果は軽微で、むしろRF電力増加に伴うイオン密度の増加による酸化膜成長速度の増大が大きいものと考えられる。下部電極表面処理条件、不純物ガスの影響等の要因を制御した上で、これらのパラメータ操作により所望の電流密度の接合を製作することができる。

2. 3. 4 磁気侵入距離の評価

磁気侵入距離 λ は、超伝導体の性質を記述するパラメータであるとともに、超伝導回路の機能要素であるインダクタンスを決定する重要な設計パラメータである。ここでは、 λ の評価法として量子干渉計（SQUID）による評価法を検討した。

2. 3. 4. 1 測定原理

厚さが、 λ_L 程度の板状の超伝導体の場合には、磁場が表面から内部にはいる距離（ $1/e$ に減衰する深さ） λ は次式で示すように板厚に依存し、板厚がその超伝導体固有の磁気侵入距離 λ_0 よりも薄くなると急激に増大する。

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \coth(t/\lambda_0)$$

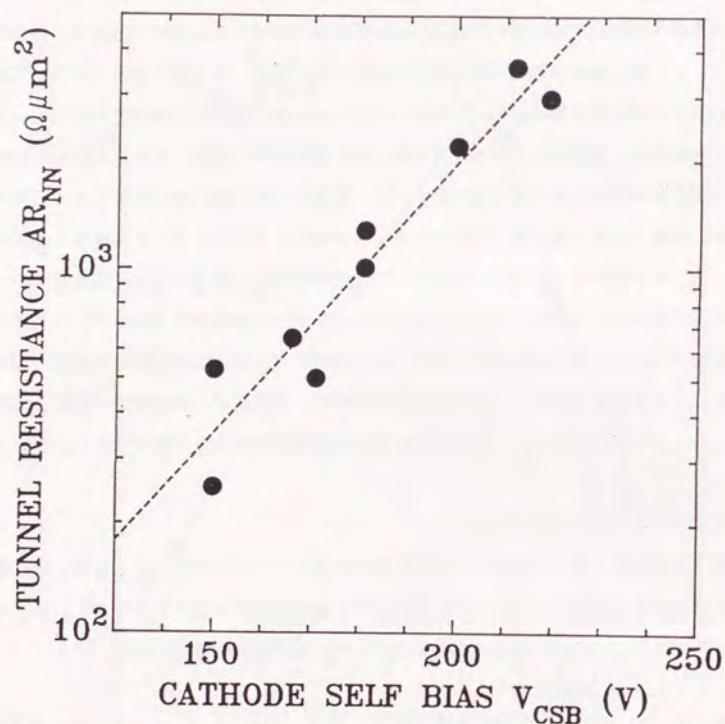


図2. 3. 13 トンネル抵抗のカソード自己バイアス電圧依存性

ここで t は板厚、 λ_0 はその超伝導体固有の常数（式からわかるように板厚 t を十分大きくした場合は λ ）である。この λ を測定する手法として交流常磁率から導く方法(42)、臨界磁場の温度依存性から導く方法(43)、等があるが、いずれの方法も測定試料の容積がある程度大きい必要があり、微細な薄膜回路には適していない。薄膜の λ の測定法としては、ストリップラインのインダクタンスから求める方法が適している(44)。

図2. 3. 14 に示すような構造の超伝導ストリップ線の単位長さあたりのインダクタンス L は、超伝導体の磁気侵入距離と次式のように関係づけることができる。(45)

$$L = \{ \mu_0 l / WK (w, h, t) \} \times \{ h + \lambda_1^0 \coth(t_1 / \lambda_1^0) + \lambda_2^0 \coth(t_2 / \lambda_2^0) \}$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 λ_1^0 、 λ_2^0 はそれぞれ配線、接地面の超伝導体のバルク磁気侵入距離、 W はフリンジング効果を示す係数で、形状効果が現れない理想の場合には1であるが、配線の幅が狭いほど、配線の厚さが厚いほど、絶縁膜の厚さが厚いほど大きな数値になる。

従って超伝導ストリップ線の形状寸法がわかればインダクタンスから超伝導体の磁気侵入距離の情報が得られる。但し、上の式からわかるように配線と接地面の両方の磁気侵入距離を含んでいるため、個々の材料の磁気侵入距離を求めるには両者を同じ材料にする必要がある。

超伝導ストリップ線のインダクタンスを測定する手法としては、ストリップ線の共振特性を利用する方法(44)と、超伝導ストリップ線をループの一部に含む超伝導量子干渉計(SQUID)の特性を利用する方法(46)がある。それぞれ一長一短があり、前者は層構成が簡単で済み、測定量が周波数であって精度が高い代わりに比較的長い超伝導共振器を必要とするため大面積を占めるという特徴に対し、後者は、ジョセフソン接合を含むある程度複雑な工程を要するが小面積で済むという利点を有している。超伝導集積回路製作工程中での材料常数評価手段としては、工程の問題はそれほど深刻ではなく、小面積で済ませることができる点から、SQUID法を取り上げた。

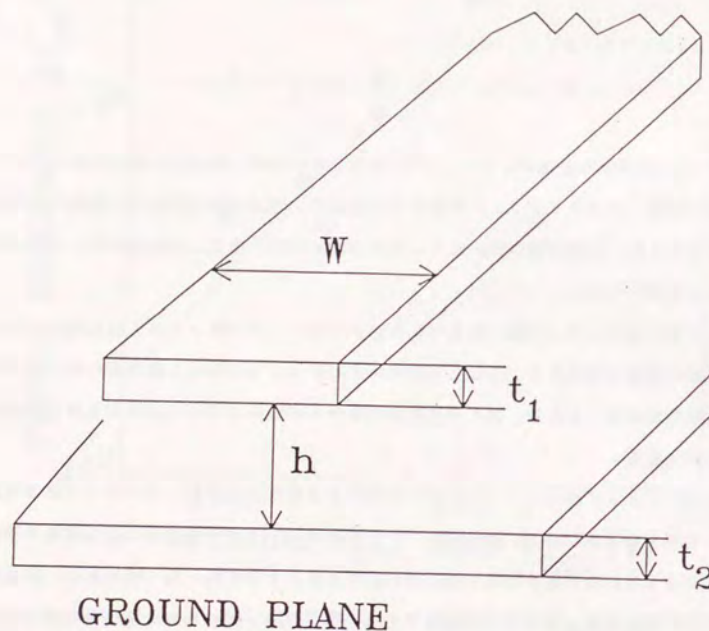


図2. 3. 1 4 超伝導ストリップ線の模式図

SQUIDの等価回路を図2. 3. 1 5に示す。ジョセフソン接合を2個含む超伝導ループの磁束量子化条件は次のようになる。

$$\Phi_0 (\phi_2 - \phi_1) / 2\pi + I_c L_1 - I_{J1} L_2 \sin \phi_1 + I_{J2} L_1 \sin \phi_2 = n \Phi_0$$

$$(n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots)$$

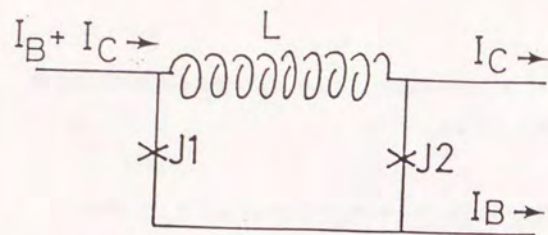
但し、 ϕ_2, ϕ_1 はジョセフソン接合 J_1, J_2 それぞれでの位相差、 I_{J1}, I_{J2} はジョセフソン接合の最大ジョセフソン電流、 Φ_0 は磁束量子 ($2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$)、 I_c は外部磁場に相当する電流である。上式からわかるように、 I_c の変化に対して

$$\Delta I_c = \Phi_0 / L_1$$

の周期で等価になる。測定上は、SQUIDのしきい値電流が、図2. 3. 1 6に示すように周期的に変化する。従って、 I_c の周期 ΔI_c を測定すればインダクタンス L_1 を求めることができる。 L_1 の部分をストリップ線構造にしてあれば、この測定されたインダクタンス L_1 から磁気侵入距離 λ を求めることができるわけであるが、単独の測定からでは接地面と配線の磁気侵入距離の和が求まるだけである。そこで、別の手段により片方の値を求めておくか、両者を全く同じ材料にする方法がとられる。さらに別の方法としては、接地面として超伝導体ではなく常伝導体を用いる方法も提案されている(47)が、ここでは、集積回路製作工程の中での評価手法という観点から、新しい材料を持ち込むことを避け、超伝導集積回路で用いられる層構成を用いることができるという点から、両者を超伝導体とする構成を採った。

2. 3. 4. 2 パターン設計

どの様な要素が精度に影響するか考察してみよう。まず、フリンジング係数 K の寸法依存性からフリンジング効果がどの程度インダクタンスに影響するかを評価する。 K の値はW. H. Changの計算式から算出することができる(45)。図2. 3. 1 7に計算結果を



$$\Delta I = \Phi_0 / L$$

$$L = \mu_0 (l/w) (1/K) \left(h + \lambda_1^0 \coth \frac{t_1}{\lambda_1^0} + \lambda_2^0 \coth \frac{t_2}{\lambda_2^0} \right)$$

\parallel
 λ_1

\parallel
 λ_2

図2. 3. 15 SQUIDの等価回路

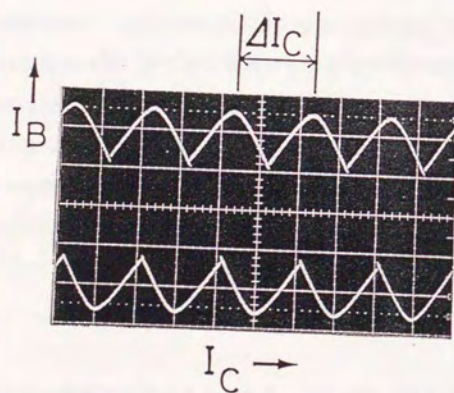


図2. 3. 16 SQUIDのしきい値電流特性の例

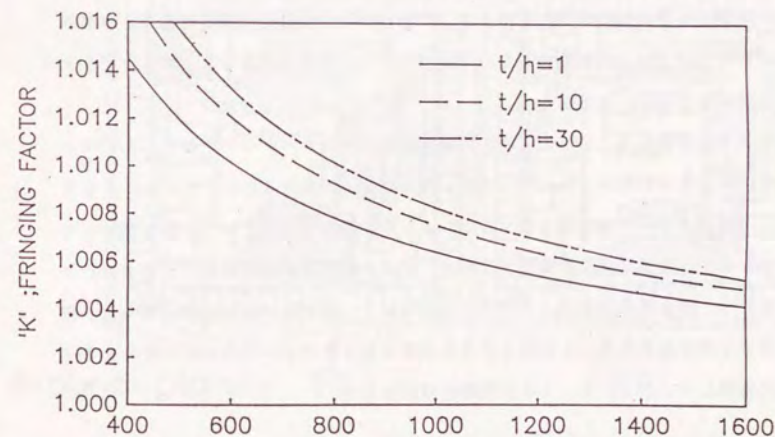
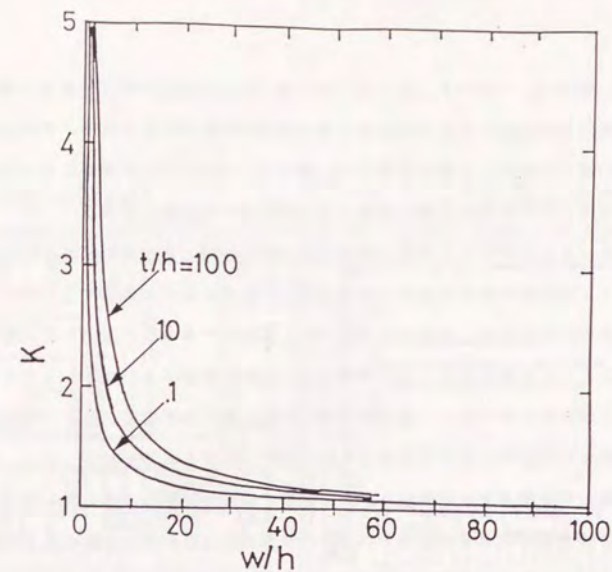


図2. 3. 17 フリンジング係数Kの寸法依存性
Wは配線の幅、hは絶縁層の厚さ、tは配線の厚さである。

示す。図から、アスペクト比 (w/h) が 1000 程度で約 0.8% の効果がある。アスペクト比が大きくなるほど小さくなり端部の影響が小さくなる。また配線の厚さが絶縁層の厚さに比べ十分薄い方がよい。従って、フリンジング効果による影響を避けるためにはできるだけ幅広で薄い配線と薄い絶縁層が効果的である。

また、インダクタンスは超伝導体の磁気侵入距離と絶縁層の厚さの和に比例している。絶縁層の厚さの精度が直接磁気侵入距離の精度に影響する。従って絶縁層の厚さを正確に求めるか、磁気侵入距離に対して無視できるほど薄くする必要がある。つぎにストリップ線の長さ、幅の精度も測定精度に影響する。フォトマスクと実際のパターン寸法の間にはパターン変換差が存在するのでこの影響を小さくするためにはできるだけ大きな寸法のパターンを用いて相対精度をあげる必要がある。また、ストリップ線の両端の分岐部分では電流分布が中央部分と異なり誤差の原因になり得るので、実際の測定には長さの異なる SQUID を用いて差分により誤差を小さくする工夫が重要である。

実際に測定する量は制御電流の周期 ΔI であるのでこの精度も重要である。本実験ではオシロスコープによる観測であるので適当な ΔI を測定できるようにインダクタンスを設計することが必要である。

以上のような考察をもとに、磁気侵入距離評価用のマスクパターンを設計した。チップは図 2.3.18 に示す 3 mm \square であり、幅 50 μ m、長さ 400、600、1000 μ m のインダクタンス測定部を持つ SQUID が 9 個収容されている。各 3 個ずつの SQUID のインダクタンスを構成する層は、鉛合金超伝導集積回路製作工程全体をカバーするため、接合下部電極 M1、接合上部電極 M2、制御線 M3 から構成される。測定に使用する端子数をなるべく少なくするため SQUID のインダクタンス部分をすべて直列に接続した。図 2.3.19 に回路結線図を示す。

2.3.4.3 層構成と製作工程

このチップの目的は、超伝導集積回路製作工程のモニターであるのでその製作工程はある程度鉛合金を用いた超伝導集積回路製作工程と同じであるが、一連の工程で全ての

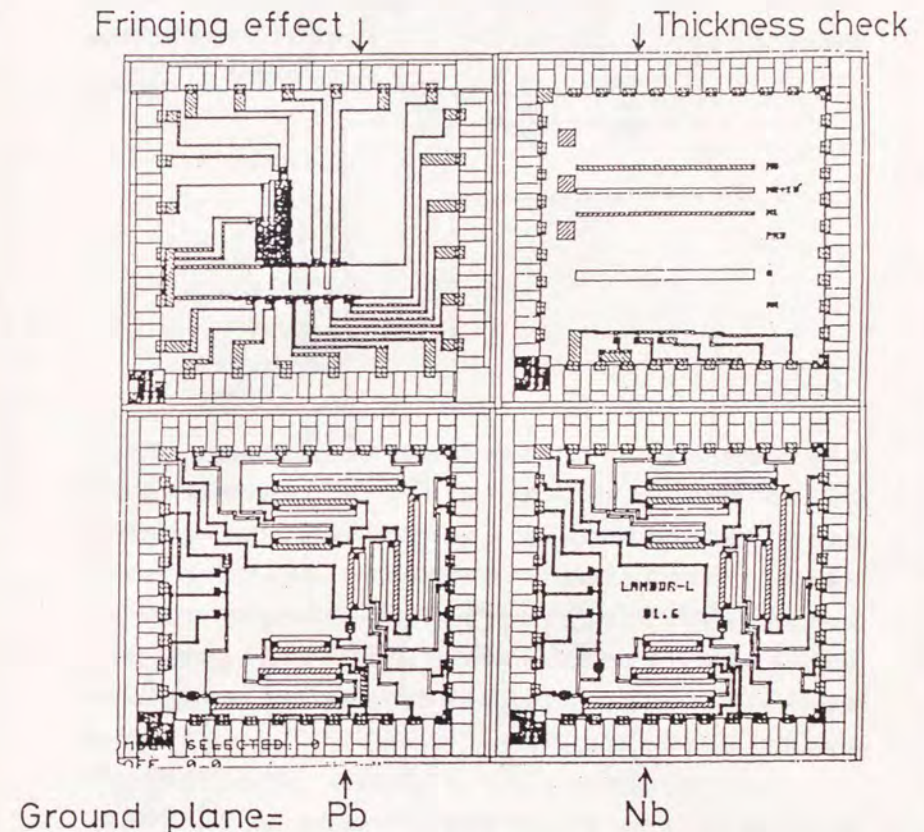


図 2.3.18 磁気侵入距離評価用チップ
サイズは、3 mm \square である。

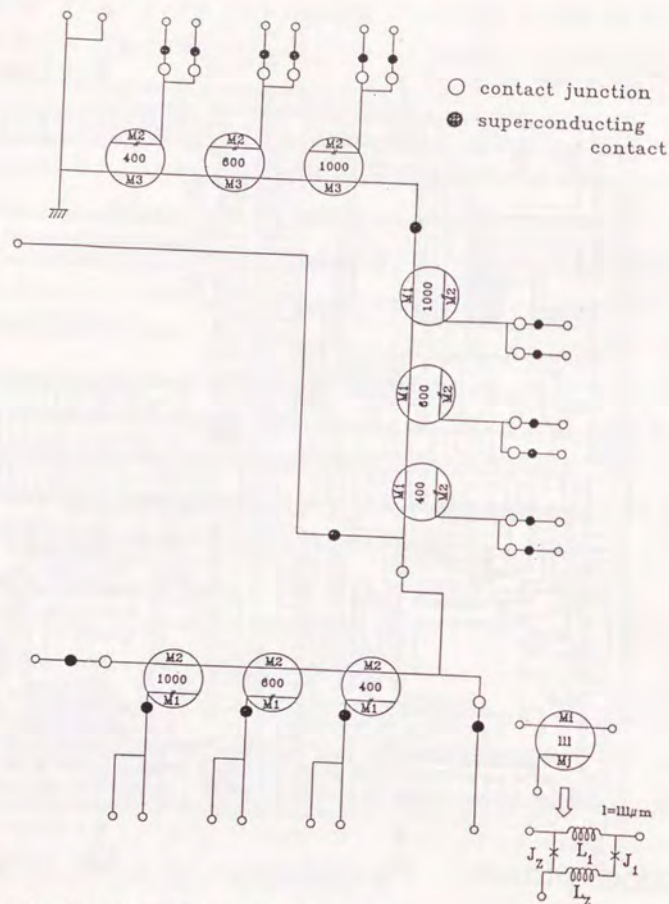


図 2. 3. 19 磁気侵入距離評価用チップの回路結線図

図中の M1、M2、M3 はそれぞれ接合下部電極、接合上部電極、制御線を示し、数字 400、600、1000 はインダクタンス部分の長さを μm で表わしたものである。また、各 SQUID の記号の意味を図右に示す。

要素の超伝導薄膜の磁気侵入距離をセルフコンシステントに求めることができるように、接地面としてニオブウムの上に鉛を接地面として用いた。また、膜厚による影響を小さくするため、製作工程許容範囲内なるべく厚い膜を用いた。図 2. 3. 20 に磁気侵入距離評価用チップの層構成を示す。このような層構成によって各 SQUID の特性から以下のような関係式が求まる。

$$\begin{aligned}\Lambda_1 &= \lambda_{GP} + \lambda_{M1} \\ \Lambda_2 &= \lambda_{GP} + \lambda_{M2} \\ \Lambda_3 &= \lambda_{GP} + \lambda_{M3} \\ \Lambda_4 &= \lambda_{GP2} + \lambda_{M1} \\ \Lambda_5 &= \lambda_{GP2} + \lambda_{M2} \\ \Lambda_6 &= \lambda_{GP2} + \lambda_{M3}\end{aligned}$$

ここで λ は膜の表面側と、膜の裏面側を表わす。GP はニオブウム接地面、GP2 を鉛の接地面とする。ここで GP2 として M1、M2、M3 と同等の物質であれば上式の関係から個々の膜の λ が求まるわけであるが、鉛合金超伝導積回路製作工程で使用する M1、M2、M3 層は、いずれも積層蒸着により形成されるので必ずしも表と裏の λ が一致しない可能性がある。そこで GP2 としてこのようなことが起きる可能性の少ない単一元素である鉛を用い、さらにジョセフソン接合製作工程上の問題の少ない M2 層にも鉛を用いることで、まず鉛の磁気侵入距離を求め、これを基にニオブウムの磁気侵入距離を求めることとした。一旦ニオブウムの磁気侵入距離が求まれば、以降の実験では、通常の鉛合金プロセスと同じとなりインプロセスの評価が可能となる。

前述のように接地面と配線層との間の絶縁層の厚さは薄いほど λ の測定値に与える誤差は小さくなるが、一方薄い膜の厚さを正確に求めるのは困難である。ニオブウム膜を接面に用いる場合には、ニオブウムの陽極酸化膜は薄くて良好な絶縁膜になるが、この膜厚を正確に測定するのは難しい。そこで、化成電圧により酸化膜厚を決定することを検討した。図 2. 3. 21 に示すようにインダクタンスの測定値は、化成電圧に直線的

工番	記号	材質	膜厚	備考
1	A N	Nb ₂ O ₅	50nm	接地面絶縁
2	G P	Nb	300	接地面
3	G P 2	Pb-alloy+SiO	200	接地面
4	C	Pb-In-Au	300	超伝導コンタクト
5	I 1	SiO	100	G P 2 接地面絶縁
6	M 1	Pb-In-Au	200	下部電極
7	I 2	SiO	300	接合窓
8	M 2	Pb, Pb-Bi+SiO	400	上部電極
9	I 3	SiO	600	制御線絶縁
10	M 3	Pb-In-Au	800	制御線
11	P A S	SiO	1000	保護膜

図2.3.20 磁気侵入距離評価用チップの層構成

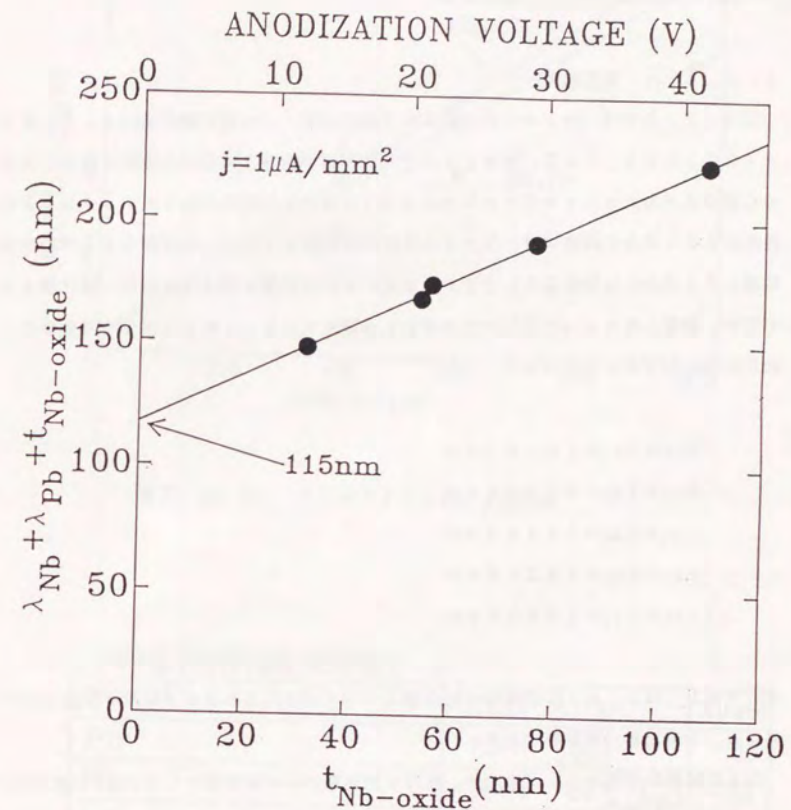


図2.3.21 ニオブウムを接地面、鉛を配線とし、ニオブウム陽極酸化膜を絶縁層とする場合の化成電圧と測定値の関係

に依存する。酸化膜の単位厚さの電気抵抗が変化しなければ化成電圧が酸化膜厚に比例するのは自然であり、この関係の y 切片は、絶縁膜の厚さがゼロの時に対応し、すなわち $\lambda_{Nb} + \lambda_{Pb}$ の値が求まることとなる。

2. 3. 4. 4 測定結果

図 2. 3. 2 2 にニオブウム接地面上のインダクタンスの測定結果を示す。インダクタンス長 1 0 0 0, 6 0 0, 4 0 0 μm での測定値が直線上に並び各点間の傾きから求めた単位長さあたりのインダクタンスのばらつきは $\pm 2\%$ 以内であった。ニオブウムを接地面とする場合には前に述べたように比較的精度良く $\lambda_1 + \lambda_2$ の値が求まるが鉛を接地面にする場合には絶縁層として SiO を用いるため膜厚の測定精度は Nb 酸化膜よりも劣り、膜厚 1 0 0 nm に対し測定誤差 5 nm 程度である。これらの誤差を考慮すると測定結果は以下ようになる。

$$\lambda_{Nb} + \lambda_{Pb} = 115 \pm 2 \text{ nm}$$

$$\lambda_{Nb} + \lambda_{M1} = 222 \pm 3 \text{ nm}$$

$$\lambda_{Nb} + \lambda_{M2} = 224 \pm 3 \text{ nm}$$

$$\lambda_{Nb} + \lambda_{M3} = 192 \pm 3 \text{ nm}$$

$$\lambda_{Pb} + \lambda_{Pb} = 106 \pm 3 \text{ nm}$$

ここで M1, M2, M3 は標準的な鉛合金プロセスで使用されるジョセフソン接合の下部電極、上部電極、制御線である。

以上の関係から個々の λ が求まり、膜厚の測定値から材料常数としての λ^0 が求められる。結果を図 2. 3. 2 3 に示す。また、この方法でジョセフソン接合下部電極のインジウム濃度による磁気侵入距離の変化を調べた。図 2. 3. 2 4 に示すように、インジウム濃度が増加するにつれ λ^0 は増加し、ほぼ 20 wt % 以上での濃度依存性は小さくなっていることがわかる。また、図中に共振法によるデータも併せて表示した。両測定法の値はよい一致を示しているので測定法に依存する誤差は存在しないであろう。

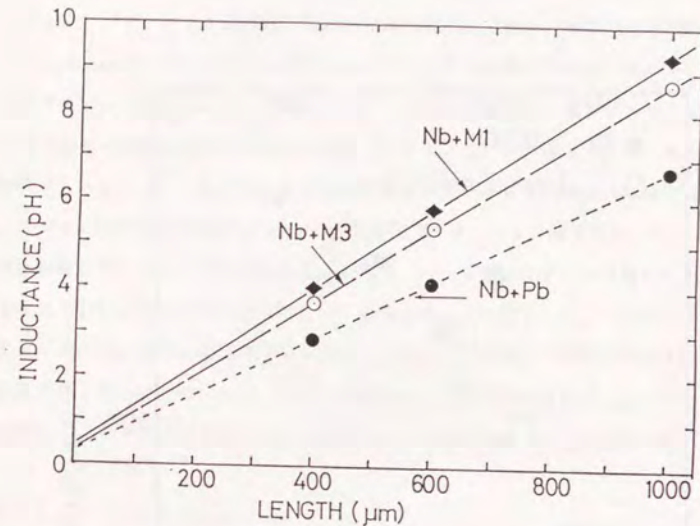


図 2. 3. 2 2 インダクタンスの長さ依存性

PENETRATION DEPTH

metal	t(nm)	λ (nm)	λ^0 (nm)
Pb	200	53	53
Nb	300	62	62
M1(In/Pb/Au=12:84:4)	200	165	160
M2(Bi/Pb=26:74)	400	158	162
M3(In/Pb/Au/Pb=12:42:4:42)	800	135	130

図 2. 3. 2 3 各層の磁気侵入距離

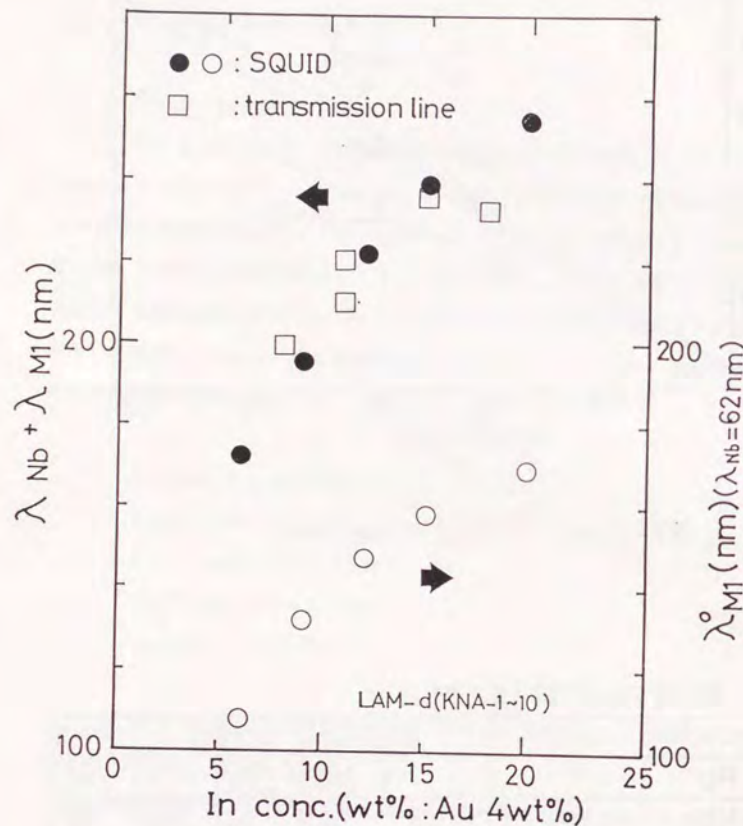


図2. 3. 24 接合下部電極の磁気侵入距離のインジウム濃度依存性

以上は、フリンジング効果の少ない場合の結果であったが、実際の集積回路のパターン寸法は μm オーダーであり、現実には非常に大きな影響を受ける。そこでどの程度の影響があるかを調べた。M3を配線層として用い、配線幅を一定に($w = 7\mu\text{m}$)固定し接地面との絶縁層の厚さを変えた場合($h = 0.3 \sim 0.9\mu\text{m}$)と、絶縁層の厚さを固定し($h = 1.19\mu\text{m}$) w を変えた($w = 2 \sim 7\mu\text{m}$)場合について測定した。ニオブウム接地面と制御線M3の λ^0 の値は図2. 3. 23の値を用い、フリンジング係数 K の値を求めた。これらの測定結果を図2. 3. 25に示す。計算値はW.H.Changの式を用いた(45)。理論値と測定値はよい一致を示す。また図2. 3. 26に示すようにインダクタンスの線幅依存性は線幅が小さくなるとフリンジング効果のため $1/w$ の依存性より緩くなる。このことは、接合寸法変動がそのまま反映されるジョセフソン接合に比較して、インダクタンスの寸法依存性がより緩やかであることを意味する。

2. 3. 5 1Kb RAMの試作例

論理回路、メモリー回路などの設計に際しては、接合電流、接合品質、抵抗値、インダクタンスなどの値が、ある範囲に実現されることを想定している。逆にいえば、これらの素子特性が、目的とする範囲になるようなプロセスフローを構築する必要がある。そのためには、工程途中で素子特性をモニターし、諸々の特性値が許容範囲に実現されていることを確認する必要がある。

工程全体のフローを図2. 3. 27に示す。パターン寸法、特に抵抗幅、接合窓寸法は素子動作を決定する重要な量であり、各工程で寸法測定を行ない、露光条件、ステンシル形成条件へフィードバックをかける。抵抗体形成工程では、わずかに膜厚を変えた蒸着を複数回行い、その中から目的とする抵抗値の許容範囲にはいるものを選別する。トンネル膜形成工程では、同一の下部電極蒸着ロットの中からモニター用ウェーハを用意し、まず、モニターウェーハに接合を形成し、そのトンネル抵抗値を回路素子ウェーハのRFプラズマ酸化条件にフィードバックする。さらに、各電極の組成は、蛍光X線分析により確認する。図2. 3. 28は以上のようなロットフィードバックによる制御により抵抗と接合特性のrun-to-runの変動を示したものであり、ロット選別、

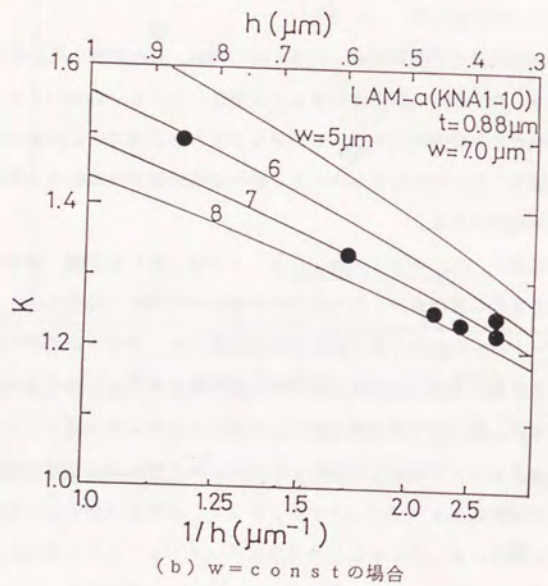
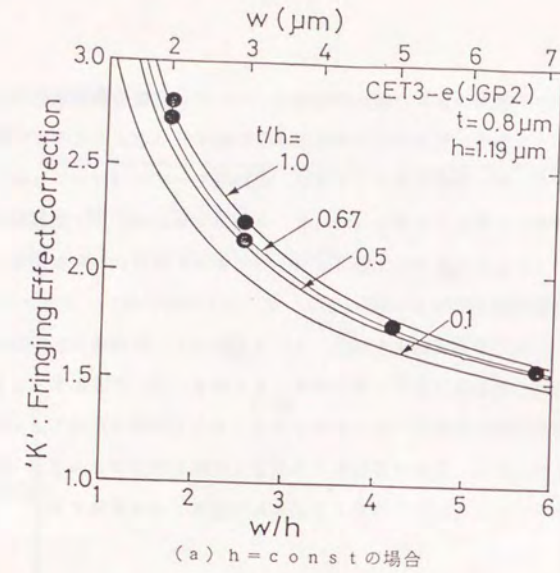


図 2. 3. 25 フリンジング係数の測定結果

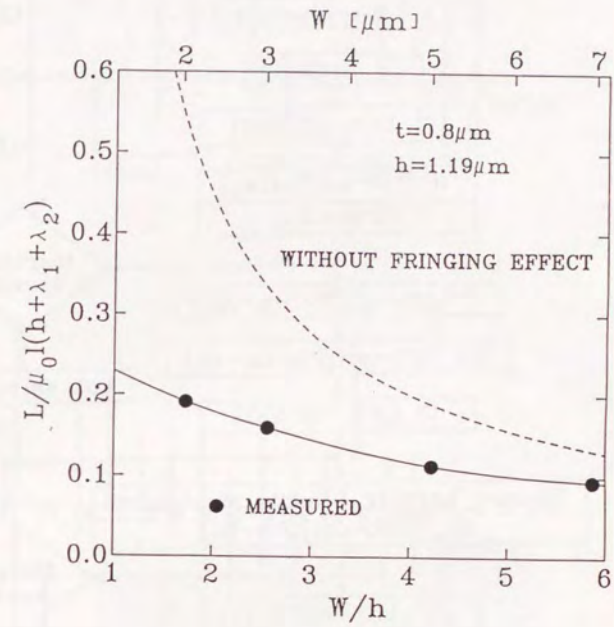


図 2. 3. 26 インダクタンスの線幅依存性

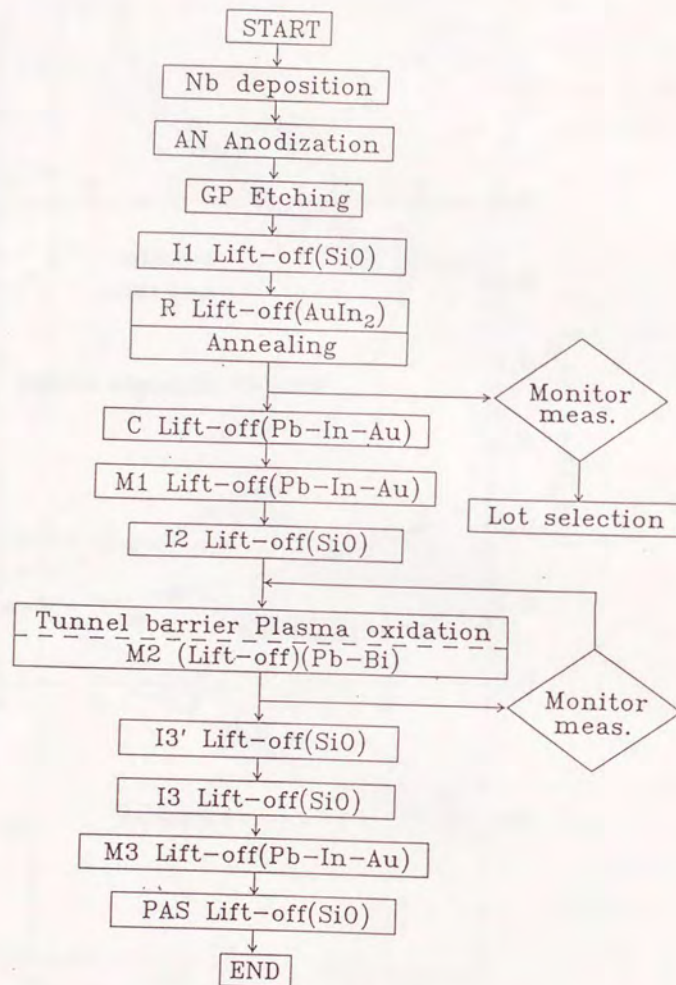


図 2. 3. 27 鉛合金超伝導集積回路製作工程のフロー

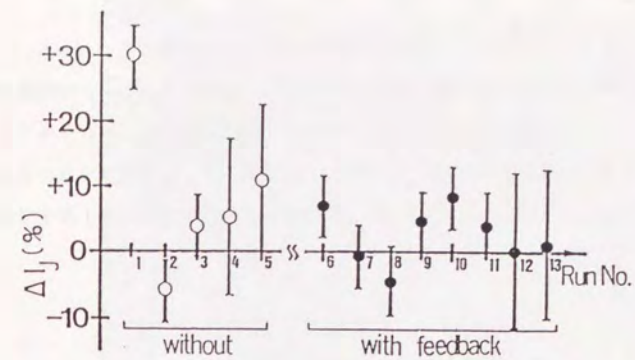


図 2. 3. 28 AuIn₂抵抗体の抵抗値とジョセフソン接合電流密度のロット間ばらつき
フィードバックにより、ロット間のばらつきが±1.0%以内に制御されるようになった。

フィードバック等の工夫により $\pm 10\%$ の制御性が確保されていることがわかる。

以上のような超伝導集積回路製作工程の総合的な検討を基に、1 K b RAM回路を製作した。図2、3、29に回路の全景及びメモリーセル部分を示す。チップサイズ9.3 mm \square 、その中の回路配置領域は、7.5 mm \square である。最小パターン寸法は5 μ m、セル面積は、160 μ m \square 、含まれているジョセフソン接合の総数は、約1万個である。設計に用いたプロセスパラメータを以下に示す。

最小パターン寸法 5 μ m

パターン変換差 ー. 5 μ m

レジストレーションスペース 2 μ m

マスク合わせ余裕度 2 μ m

抵抗体のシート抵抗 1 Ω/\square

接合の最大ジョセフソン電流密度 440 A/cm 2

接合容量 0.06 pF/ μ m 2

接合品質 $R_{sg}/R_{nn}=17\pm 1$

このメモリー回路は論理動作に必要な全ての回路ブロック、すなわち32 \times 32ビットセルアレイ、アドレスバッファ、デコード、ドライバ、センスバス、書き込み読み出しタイミング制御回路を含んでおり、内部タイミングで動作する(48)。プロセスへの負担を減らし、メモリー回路全体の構成を単純化し、動作マージンを広くするため、メモリーセルの動作電流レベルの統一を図った。すなわち、バッファゲートを採用することにより、セル選択の際のドライバ電流、読みだし、書き込み電流をすべて0.5 mAに統一することができた。実際の試作の結果、抵抗体の抵抗値が+5%、最大ジョセフソン電流が+10%設計中心値にたいしてずれていたが、1024ビット中数ビットについて正常動作を確認できた。アクセスタイム3.3 ns、消費電力2.0 mWであった。動作マージンはほとんど存在せずポイントマージンであったが、これは、回路動作に影

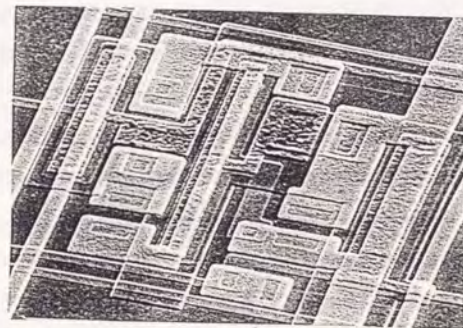
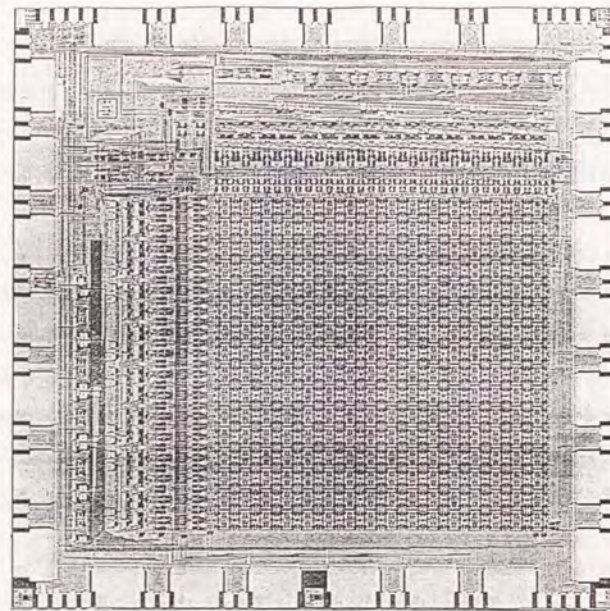


図2. 3. 29 1 K b RAMチップの全景の顕微鏡写真、及びセル部分のSEM写真

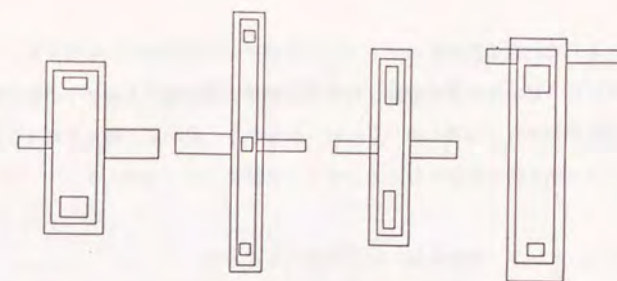
響するプロセスパラメータが、単純に抵抗体の抵抗値、ジョセフソン接合の電流値だけではなく、インダクタなど他の要素も存在することと、これらのパラメータの製造偏差にともなう回路ブロック毎の動作レベルの不整合が起こっているためと考えられる。

2. 3. 6 鉛合金超伝導集積回路の問題点

これまで述べてきたように、鉛合金を電極とするジョセフソン接合を超伝導集積回路へ適用するため、ヒートサイクル耐性の改善、素子歩留まりを上げ特性の均一化をはかるプロセス技術の改良等、様々な問題点の解決をはかり、1万個程度の素子の集積化を達成することができた。しかしながら、サブミクロンに達しようとする現在の進歩した半導体の集積度からみると、前述の1 K b R A Mにおける5 μ mルールは、まだ非常に幼稚な段階であり、さらに集積化を進め実用に耐え得る超伝導計算機用チップを実現するためには、まだまだ多くの問題点が残っている。

2. 3. 6. 1 パターン依存性

メモリー回路、論理回路等において用いられるゲートは、通常複数個のジョセフソン接合を組み合わせることによって、所期の機能を実現することができる。このとき用いられる接合は必ずしも同一寸法ではなく、さらに、たとえ同一寸法であっても異なる機能のゲートであればゲート形状が異なるのがふつうである。接合電流は、接合寸法がジョセフソン侵入距離に比べて小さい場合には接合面積に比例することが期待される。ところが、場合によって同一チップ上の接合において、接合電流が接合面積に比例しない場合や、同一寸法の接合なのに数十%も異なる電流値を示す場合が観測された。図2. 3. 30は、その一例で1 K b R A Mのセル部分に用いられたS Q U I Dゲートの形状、およびA R n nでの偏差を示す。数mm \square の同一チップ内ではプラズマ酸化の不均一はまず問題にならないと考えられ、ほとんど同じA R n nを有するはずであるが、ウェーハによっては系統的にある特定のゲートがすべて数10%異なったトンネル抵抗を示す。しかもこのような現象はロットによって程度が異なる。このようなパターン依存現象は、多数の接合を用い、様々な形状のゲートを組み合わせて機能を実現しようとする集積回



	TYPE A	TYPE B	TYPE C	TYPE D
J.Size	5x10 10x12	5x5x2 5x8	5x15 5x17	10x12 5x8

(a) ゲートの形状

GATE TYPE	A	B	C	D
LOT 1	100	132	161	101
LOT 2	100	142	146	102
LOT 3	100	116	133	106
LOT 4	100	105	111	109
LOT 5	100	104	153	107
LOT 6	100	113	100	107

(単位 %))

(b) タイプAを基準にした各ゲートのA R n nの偏差

図2. 3. 30 メモリセルに用いられた各種のS Q U I Dゲート

路においては致命的なものである。このパターン依存性という現象のメカニズムは明らかではないが、接合窓絶縁層、制御線絶縁層、保護膜などのSiO膜の膜厚、蒸着時の真空度等によって出現したりしなかったりすることから、恐らくSiO膜のストレスがトンネル酸化膜に影響を与えていることは間違いないであろう。

2. 3. 6. 2 電極金属・抵抗体間の相互拡散

鉛合金超伝導回路において抵抗体としてAuIn₂金属間化合物が使われてきた。一方、接合電極は、Pb, In, Auの合金であり、In濃度は接合電流密度に大きな影響を及ぼす。これらの間の干渉を少なくするため、図2. 3. 3に示すような接合下部電極と抵抗体との直接接合を避ける方策をとってきたが、このような方法は集積化という観点からは余分の面積を必要とするので望ましくない。そこで、接合・抵抗の直接接合について検討した。

図2. 3. 31はAuIn₂抵抗体とわざと組成をずらしたAu_{0.7}In_{0.3}と、接合との距離を変えて接合への影響を比較したものである。鉛合金下部電極(Pb_{0.84}In_{0.12}Au_{0.04})により抵抗と接合は接続されている。抵抗と接合の距離が近い場合には、Au_{0.7}In_{0.3}抵抗体と接続された接合のトンネル抵抗が1桁以上異なっているのに対し、AuIn₂抵抗体の場合には距離依存性はほとんどない。これは、前者の場合には抵抗体中で安定なAuIn₂金属間化合物が形成され下部電極中のインジウムが抵抗体中に拡散し、その結果下部電極中のインジウム濃度が低下しトンネル酸化膜の組成が鉛酸化物に富むようになって接合のトンネル抵抗が増加したためであろう。このようにAuIn₂抵抗体は、接合への影響は少ないのではあるが正確に組成を制御する必要がある。しかし膜厚が100nm以下であるため、正確な組成制御は困難である。図2. 3. 32は250個の直列接続された5μm□接合列のI-V特性であり、250個のうち150個の接合の下部電極の直下にAuIn₂抵抗体を敷いてある。図から明らかなように接合電流はふたつのグループに分かれて見える。これは、わずかではあるが下部電極と抵抗体の間にインジウムの出入りがあり接合特性に影響しているためである。

抵抗の存在は、接合の静特性に影響を与えるだけではなくヒートサイクル耐性にも影

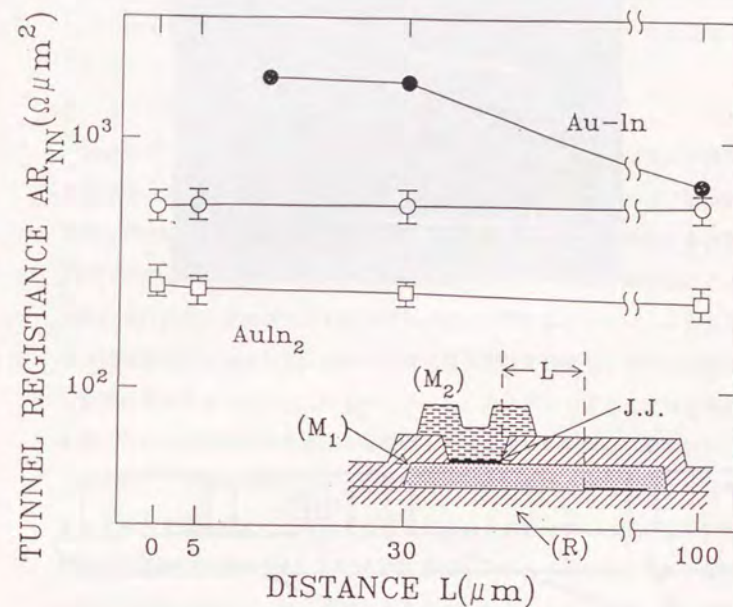


図2. 3. 31 抵抗体と接続された接合のトンネル抵抗の抵抗からの距離依存性

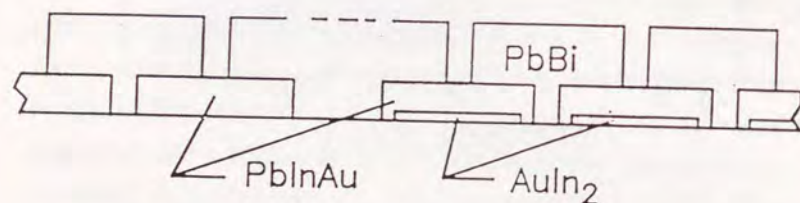
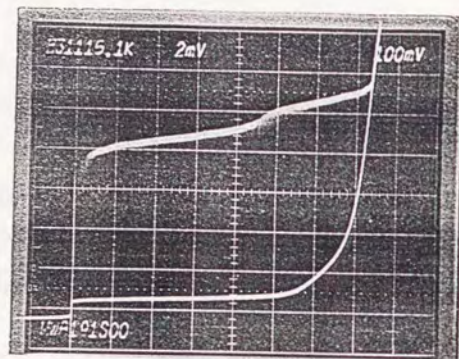


図2.3.32 一部にAuIn₂抵抗体を敷いた接合列のI-V特性
(250個の接合中150個の接合の下部電極下にAuIn₂抵抗体を敷いてある。)

響する。ヒートサイクルに関する詳しい議論は次節において論ずるので、ここでは結果だけを示す。図2.3.33は下部電極近傍のAuIn₂抵抗体の有無によるヒートサイクル耐性を示したものである。接合寸法は5 μ m \square で接合窓から3 μ mの距離にAuIn₂抵抗体を配したものと抵抗体なしのものとのヒートサイクル試験を行い両者のヒートサイクル耐性を比較した。近傍に抵抗が存在する接合の方がいない場合に比べヒートサイクル耐性が劣る。接合窓近傍の抵抗体の存在により鉛合金下部電極の歪緩和に偏りが生じてトンネル酸化膜が破壊され易くなっていると考えられるが、詳細は明らかでない。

2.3.7 検討

鉛合金ジョセフソン接合を大規模な集積回路へ適用する場合の製作工程について検討を進めた。多数の素子を集積化し、所望の機能を実現するためには、個々の素子特性の制御は勿論のこと、工程全体を通じて高い歩留まりと再現性を確保する必要がある。本節ではこのような観点で、鉛合金超伝導集積回路について総合的に検討を加えた。鉛合金という材料面から集積回路の層構成が決定され、さらにパターニング法としてリフトオフ法を用いることとした。設計に必要な素子常数を評価し、それらの製造偏差を所定の範囲に制御するため、各工程をモニターし、フィードバックを行なう事によって、接合数10000個程度の集積度の超伝導1KbRAMを製作し、基本動作を確認することができた。しかしながら、その過程でいくつかの問題点が明らかになってきた。そのもっとも大きなものは、十分大きな動作マージンを確保するに足る素子特性の均一性、制御性が達成できなかったことである。実際、1KbRAMの1024個のセルで正常な動作を確認できたものは、数ビットであり、動作もポイントマージンであった。これらの問題点の一つは、素子の均一性の問題であり、接合電流の均一性は接合寸法のばらつきに比べて1桁以上大きい。1KbRAMでは5 μ m \square 接合での電流ばらつき許容度を10%として回路設計を進めたが、更なる集積化の進行で微細化が必要であることは明らかであり、もっと厳しい均一性が要求されるであろう。すでに述べたようなパターン依存性の問題は深刻であるが、その他にも鉛合金では、結晶粒径が1 μ m程度であり、数 μ m \square の接合の場合には接合に含まれる結晶粒が数個程度になり、結晶粒界に起因す

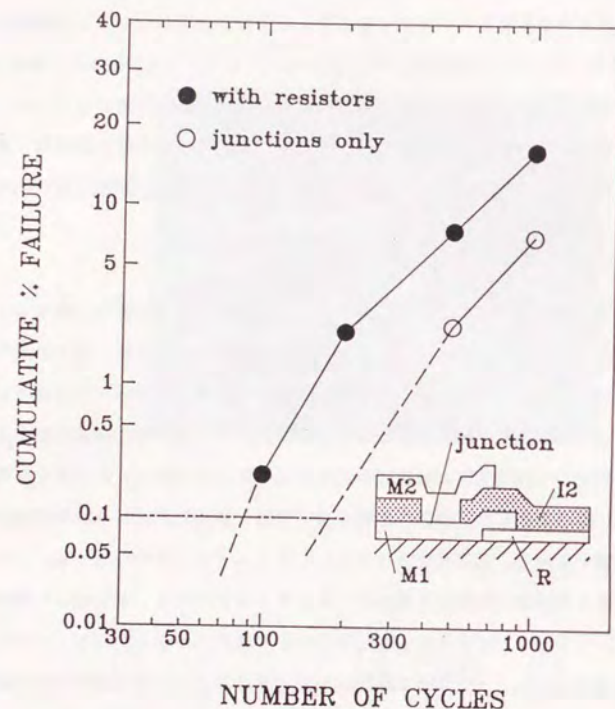


図2. 3. 33 下部電極近傍のAuIn₂抵抗体の有無による
ヒートサイクル耐性比較

るトンネル酸化膜の不均一さがあらわになってくると思われる。

もう一つの問題は、絶縁不良、ショート等の接続不良問題がある。この原因の一つは、リフトオフというパターン加工法にある。前述のようにSHULOTという新しいリフトオフ法を開発し、大幅に歩留まりの改善を図ったが、側壁付着層を完全に除去することは不可能であり、微細なパターンになればなるほどリフトオフすべき領域とその周辺とは切断することが困難になりパターン不良が発生しやすくなる。この点からするとエッチングによるパターン加工の方が集積化には適していると思われるが、鉛合金という材料の特質からリフトオフ法を選択せざるを得ない。さらにもう一つの原因は、SiO絶縁膜である。SiOは真空蒸着で成膜できるので扱い易くパターン形成もリフトオフ法により可能であるので、他の鉛合金層のパターン形成を含めた総合プロセスとしての適合性が高い重宝な絶縁体であるが、絶縁の信頼性は高くない。真空蒸着であるためゴミの存在によるピンホールが発生し易いことも一因であろう。シリコン等の半導体集積回路技術において実績のあるSiO₂の方が望ましいが成膜時の温度が鉛合金に適さないため、SiOを使わざるを得ない。

ヒートサイクルの問題も忘れてはならない。もともと鉛合金ジョセフソン接合開発の経緯は、いかにしてヒートサイクルに対して耐性を持たせるかという点にあり、確かに合金材料の選定、あるいは本節で提案したような接合構造の工夫等により純鉛接合に比べればヒートサイクル耐性は飛躍的に改善されたが、実用的な程度の集積規模を想定するとまだまだ不十分である。この点に関しては、次節において詳述する。

2. 4 節 鉛合金・ニオブウム複合電極によるジョセフソン接合の高信頼化

前節までに述べてきたように、鉛合金を電極材料とするジョセフソン接合を用いて、かなりの規模の集積回路を実現することができるようになったが、さらに集積化を果たし、計算機素子として適用するためには、さらに信頼性を高める必要がある。本節では、鉛合金接合の範疇で信頼性を高める工夫をした新しい接合構造を提案する。

2. 4. 1 ヒートサイクル耐性の必要性

大型コンピュータでは、使用される素子数は膨大なものになり、それらがすべて正常に動作する必要がある。従ってヒートサイクル耐性についても、少なくとも計算機の保守のために必要と考えられる程度の、少ない回数のヒートサイクルで故障するようでは使いものにならない。それではヒートサイクル耐性についてどの程度の数値が具体的に要求されるのであろうか。

コンピュータが何回のヒートサイクルに耐えるかを予測するのに、実際のコンピュータと同じ数の素子を用いて試験を行なうのは現実的ではないので、小数の素子を対象にした試験を行ない、そこから素子数が多い場合の結果を予測するという方法をとる。一般に素子の故障密度関数は、対数正規分布をとることが多く、実際鉛合金ジョセフソン接合のヒートサイクルによる故障もこれに従う結果が得られている(49)。次式のような対数正規分布を考える。

$$f(N) = (1 / (\sqrt{2} \cdot \sigma)) \times \exp \left(- (1/2) \left((\ln N - \mu) / \sigma \right)^2 \right)$$

σ は標準偏差、 μ は平均値であり、 $N' = \exp(\mu)$ のヒートサイクルで最も故障が多く発生しその広がり方が σ によって表わされる。この故障密度関数をヒートサイクル数で積算したものが累積故障率であり、縦軸を正規積分で目盛った累積故障率にとりヒートサイクル数の対数を横軸にとったグラフ上では上記の関係は右上がりの直線になる。

μ が直線の左右の位置を σ が直線の傾きに関係する。従って、全体の素子数 N の中の1個が故障してもコンピュータは正常に動作しないと考えると、累積故障率 $(1/N)$ に対応するヒートサイクル数においてコンピュータは故障することになる。このヒートサイクル数が現実にコンピュータの経験するであろうサイクル数よりも十分大きければそのシステムの安定稼働が保証されたことになる。

2. 4. 2 ヒートサイクル試験及び試験機

ヒートサイクル試験を行なうには、試料を室温と液体ヘリウム温度の間を多数回往復させる必要がある。しかも、前に述べたように大規模コンピュータの寿命予測を可能とするためには数千素子に数千回以上温度サイクルをかけなくてはならない。このような試験を行なうために、いくつかの試験機が試みられている。大別すると、試料を液体ヘリウム容器と室温部分との間を往復させるタイプと、試料は固定しておき、液体ヘリウムと高温のガスを交互に試料に吹き付けることで温度変化を行なうタイプとに分けることができる。本研究では、装置的に簡便な機構で構成できる前者に属する試験機を製作した。図2. 4. 1にヒートサイクル試験機の概要を示す。上部の加熱室には昇温時に約60℃のヘリウムガスが供給され、試料部の温度が室温になった時点で試料室は液体ヘリウム容器の方へ移動する。液体ヘリウム容器は、60リットルの保存容器をそのまま利用できるようにした。1サイクルの所用時間は約15分、60リットルの液体ヘリウムを用意すると約400回のサイクルを繰り返すことができる。測定は、数千個の接合を独立に測定するのはとうてい不可能であるので、図2. 4. 2に示すように50個程度の直列接続された接合列を測定し、接合臨界電流が平均値から2倍以上増大したものを故障と判定することにした。たいていの場合、故障の初期段階を観察しているので故障する接合は1, 2個であり、一旦増大し始めた接合の臨界電流は急激に増加して1, 2回のヒートサイクルでついには完全にショートしてしまうので、このような判定法で大きな誤差が入る可能性はないと考えられる。

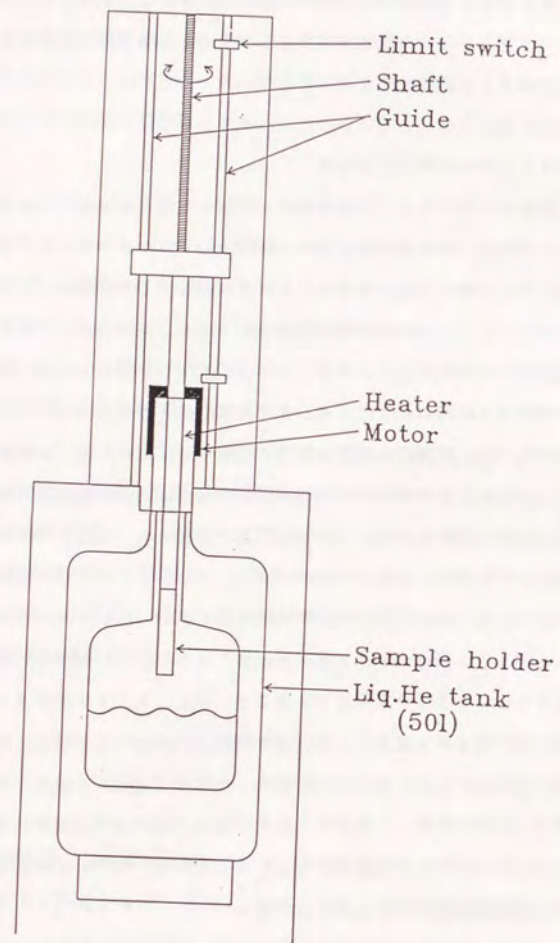


図 2. 4. 1 ヒートサイクル試験機の概要

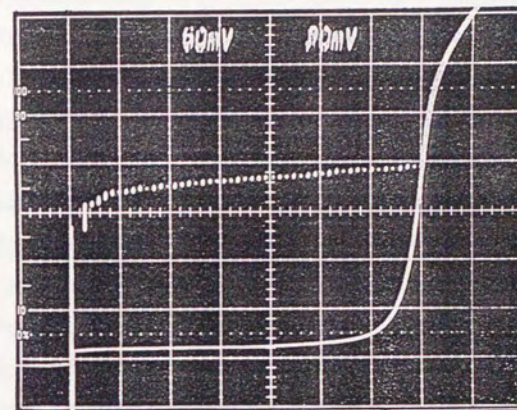


図 2. 4. 2 50 個の直列接続接合列の I - V 特性

2. 4. 3 鉛合金ジョセフソン接合のヒートサイクル耐性改善の進歩

鉛は、単体で高い超伝導転移温度を持ち、トンネル接合を形成することも比較的容易であるが、電極金属に純鉛を用いた初期のジョセフソン素子では、せいぜい数回のヒートサイクルで素子特性の劣化が生じた(10)。この鉛、及び鉛合金ジョセフソン接合のヒートサイクルによる劣化については、S.K.Lahiri(18)、P.Chaudhari(50)、M.Murakami(51)等の研究から以下のようなモデルが定説となっている。基板であるシリコンの熱膨張率が鉛の100分の1程度であるため300℃にも及ぶ大きな温度差によって鉛薄膜中に内部応力が生じる。この応力は冷却時に引っ張り応力になるが、鉛膜の厚さが約100nm以上あると変形は完全に弾性的ではなく、歪の大半は転移のすべりなどの緩和過程によって小さくなってしまふ。そしてこの状態から昇温すると、ある程度温度が上がった時点で応力は圧縮応力になるが、この応力による歪の緩和過程で塑性変形が起こる。ヒートサイクルによる接合特性の劣化の原因は、この塑性変形の結果ヒロックと呼ばれる突起部が薄膜表面に発生しトンネル酸化膜が破壊され、ついには接合電極同士が短絡してしまうためと考えられている。この問題を解決するため、これまで様々な試みがなされてきた。その要点は、いかにして電極中での内部応力の緩和に伴うヒロックの成長を抑えるかという点にあった。鉛電極にインジウム、金を添加する方法(12)は、鉛・インジウム固溶体により転移の移動を抑制するとともに粒界に析出するAuIn₂、AuInなどの金属間化合物粒子により結晶粒の塑性変形を抑制するものであるし、鉛に30%程度のビスマスを添加し合金化する方法(27)は変形が起こりにくい最密六方構造を持つε相の合金を形成するものである。このような方法によってヒートサイクル耐性は画期的に改善され、前節に述べたように多数の素子を含む集積回路を製作してもほとんどの素子が所期の特性を示すことを期待できるようになってきた。しかし、膨大な素子を集合して用いる大規模なコンピュータを想定した場合、ヒートサイクル耐性はまだ不十分である。

さらにヒートサイクル耐性を改善するため、鉛合金の蒸着時に基板を液体窒素により冷却して蒸着する方法が提案された(51)。基板冷却の目的は、蒸着中に起きる結晶粒の成長を抑止し、微細な結晶粒からなる薄膜を形成することにある。これは結晶粒が微細

になり粒界に分布するAuIn₂などの不純物の分布をより均一にし、塑性変形をさらに抑圧する効果がある。最初の低温蒸着では積層により金、鉛、インジウムを蒸着したが、この場合は基板温度の昇温過程で合金化に伴い、結晶粒の成長が起き粒径の微細化が不十分であるため、共蒸着による低温膜形成が試みられ、大幅な粒径の微細化と、ヒートサイクル耐性の改善がなされた(52)。しかし、基板を液体窒素温度近くまで冷却するということは、基板へ不純物ガスが吸着し易くなることを意味し、この薄膜上に形成されるトンネル酸化膜の形成に影響を与える可能性が大きい。従って、接合特性を制御することが難しくなる。また、装置としても超高真空システムが必要であり冷却、昇温に長時間を要する。

別の微粒子化のアプローチとして酸素ガスを意識的に残留ガスとして導入しながら薄膜を蒸着する方法が提案され(53)、ヒートサイクル耐性も改善されたが、共蒸着による方法ほどヒートサイクル耐性改善効果は顕著ではなかった。

2. 4. 4 薄層化による粒径の微細化とニオブウム・鉛合金複合電極の提案

もう一つの結晶粒径を小さくする方法として、薄膜の厚さを小さくする方法がある。鉛のような低熔点金属薄膜の結晶粒の大きさは蒸着初期には微細であるが、膜厚の増大につれて粒径が大きくなるので、結晶粒が成長しない段階の膜厚を利用しようというものである。確かに、この方法は、前述の他の方法に比べて簡便でしかも接合特性を制御する点から考えても障害にはなりにくい。しかしながら、粒径を低温蒸着法と同程度に小さくするためには、膜厚を100nm以下にする必要があるが、そうすると、膜厚が鉛合金本来の磁気侵入距離より小さくなる。そうすると実効磁気侵入距離が増大し、配線として用いた場合に大きなカイネティックインダクタンスを持つようになり高速回路としては不都合が生ずるため、極端に薄くすることはできない。そこでこれらの問題を解決するために、薄い鉛合金薄膜の下に厚いニオブウム薄膜を敷いた積層薄膜をジョセフソン接合の電極とすることとした。つまり、ともに超伝導体であるニオブウムと薄い鉛合金膜とを積層することによって、鉛合金膜での粒径の微細化しヒートサイクル耐性を改善するとともに、薄層化による磁気侵入距離の増大をも抑圧しようとするものであ

る。

2. 4. 4. 1 鉛合金の粒径膜厚依存性

鉛合金薄膜の平均粒径は透過電子顕微鏡 (TEM) によって調べることができる。鉛合金は、前節で述べた接合製作工程で標準的に用いられた組成比、 $\text{Pb:In:Au}=0.84:0.12:0.4$ (重量比) で SiO_2 絶縁膜上に Au , Pb , In の順で真空蒸着したものである。図 2. 4. 3 にいくつかの TEM 写真を示す。確かに 120 nm の粒径よりも膜厚の小さな 80 nm の膜の方が粒径が小さく、さらに 50 nm 、 30 nm の膜はさらに小さい。しかし、一方、 30 nm 程度の膜厚になると、膜中にボイドが発生していることがわかる。従って、室温における通常の蒸着法では、ボイドがなくなつるべく粒径が小さな膜厚としては 50 nm が限度と考えらる。図 2. 4. 4 に平均粒径と膜厚の関係を示す。参考として、図中に基板を液体窒素冷却した低温積層蒸着膜 (51) と低温共蒸着膜 (52) の粒径を示した。この図から膜厚を 50 nm 程度に薄くすることによって得られる粒径は低温蒸着膜と遜色ないことがわかる。

2. 4. 4. 2 鉛合金単独膜と鉛合金・ニオブウム複合膜の磁気侵入距離の評価

磁場中の超伝導体には外部からの磁束を排除するように表面付近に電流が流れ、超伝導体内部には磁界は存在しないが (マイスナー効果)、超伝導体薄膜の膜厚が小さくなると、外部磁界は薄膜内部にも存在するようになる。つまり実効的磁場侵入距離が増大する。このことは、電気回路的にはカイネティックインダクタンスの増加に対応し自己インダクタンスの増大、磁気結合回路の結合度の減少となって現われる。実効的磁気侵入距離 λ_{eff} は次式のように表わされる (54)。

$$\lambda_{eff} = \lambda_0 \coth(t/\lambda_0)$$

ここで λ_0 は物質常数としての磁気侵入距離、 t は膜厚である。この関数は膜厚の減少にともない急速に増大する。前節で述べた SQUID を用いた磁気侵入距離の測定法によ

— 200nm



膜厚 30nm 50nm 80nm 120nm

図 2. 4. 3 $\text{Pb}_{0.84}\text{In}_{0.12}\text{Au}_{0.04}$ 合金薄膜の透過電子顕微鏡写真

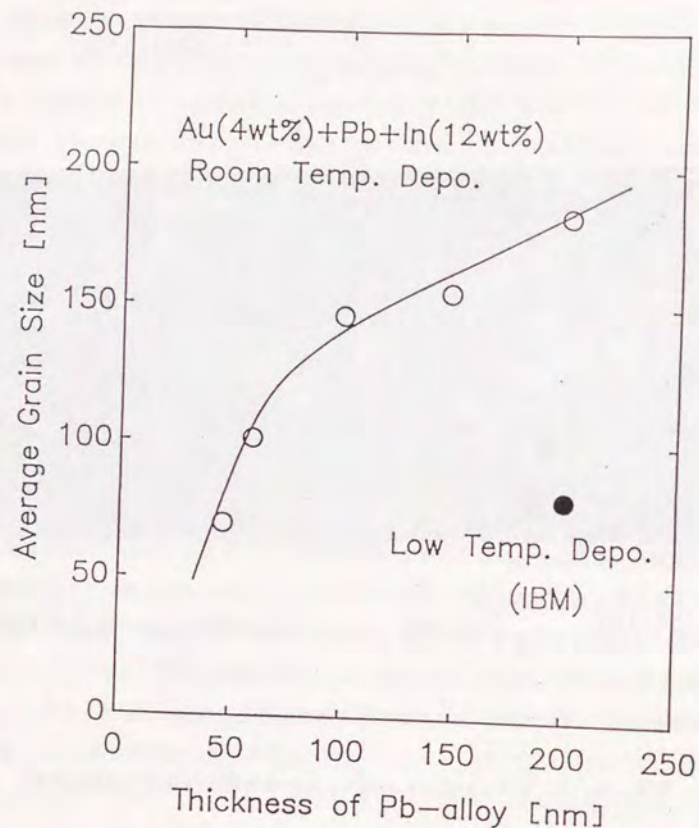


図2. 4. 4 $Pb_{0.84}In_{0.12}Au_{0.04}$ 合金薄膜の平均粒径と膜厚の関係

り実測した鉛合金薄膜の実効磁気侵入距離を図2. 4. 5に示す。 λ_0 の値として前節で測定した鉛合金の値130 nmを用いた計算値とよい一致を示す。従って微細な粒径を有する50 nm程度の薄膜では、回路構成要素として膜厚の厚い場合に比べて数倍の自己インダクタンスを持つことになり高速素子としてのジョセフソン接合電極膜として適していない。

そこで全体としての超伝導体薄膜の膜厚を小さくしないようにニオブウム薄膜と鉛合金薄膜を積層した複合膜を接合電極膜として検討した。異なる超伝導体が二層積層された場合の実効磁気侵入距離 λ_{eff} は次式のように表わされる。

$$\lambda_{eff} = \lambda_{10} (\lambda_{10} + \lambda_2 \coth(t/\lambda_{10})) / \{\lambda_2 + \lambda_{10} \coth(t/\lambda_{10})\}$$

ここで λ_{10} は鉛合金のバルクの磁気侵入距離、 λ_2 はニオブウムの厚さが十分厚い場合のニオブウムの磁気侵入距離、すなわちバルク値、 t は鉛合金薄膜の膜厚である。この場合には、鉛合金の膜厚が十分厚い場合には鉛合金の磁気侵入距離に、薄い場合にはニオブウムの磁気侵入距離になる。実際200 nmのニオブウム薄膜上に鉛合金薄膜を積層し同様に磁気侵入距離を測定した結果を図2. 4. 5に示す。この場合には、鉛合金の膜厚が薄い場合でも実効磁気侵入距離の増大なしで粒径の微細化が実現できる。

2. 4. 5 ウィンドウSiO絶縁膜の影響

鉛合金ジョセフソン接合では、前節で述べたように接合面積を正確に規定するためフルウィンド型と呼ばれるSiO絶縁膜の窓によって接合を形成することが多い。この場合には、鉛合金薄膜のほとんどがSiO絶縁膜によって被覆され、接合窓部分のみが解放されており、ヒートサイクルによる内部応力緩和に伴う塑性変形がSiO絶縁膜被覆部分では抑制され、接合窓部分でのみ応力緩和が起り、その結果ヒロックが発生し易くなることが考えられる。図2. 4. 6は同一接合面積の従来の鉛合金接のヒートサイクル試験の結果である。下部電極は200 nm厚の $Pb_{0.84}In_{0.12}Au_{0.04}$ 合金、上

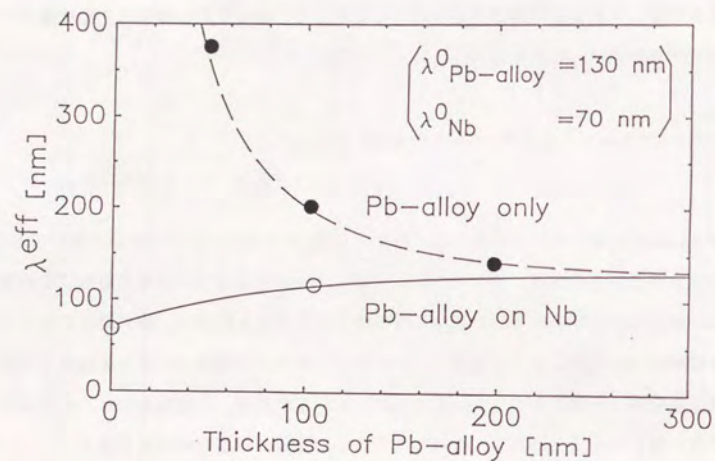


図 2. 4. 5 単独の鉛合金薄膜と鉛合金・ニオブウム複合二層膜の
実効磁気侵入距離

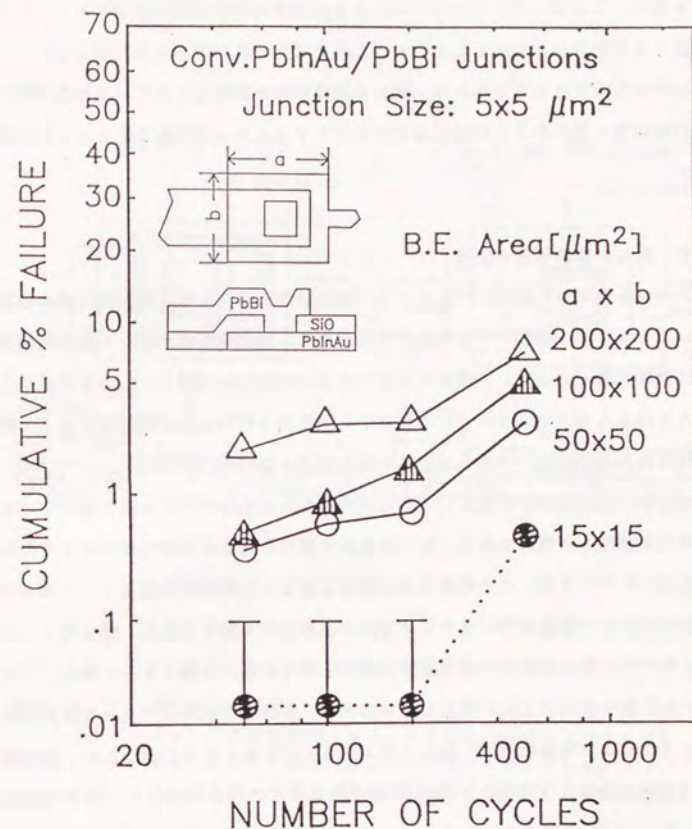


図 2. 4. 6 鉛合金ジョセフソン接合のヒートサイクル試験結果
縦軸は累積故障率、横軸はヒートサイクル数
接合面積はすべて $5 \mu\text{m}$ 角、下部電極面積が異なるものを比較

部電極は400nm厚ε相 $Pb_{0.71}Bi_{0.29}$ 、接合寸法5μm角、下部電極の寸法のみが図中に示すように15μm角から200μm角と異なっている。図から明らかなように同一接合寸法であってもSiOで覆われている下部電極面積が大きいほどヒートサイクル耐性が低い。これは、ヒートサイクルによる応力緩和が接合窓に集中しヒロックがよりでき易くなり接合がショートしてしまうためと考えて良いであろう。従って、ヒートサイクル耐性を向上させるためには、鉛合金膜の粒径を微細化するだけでは不十分で、極力SiO絶縁膜に覆われる下部電極面積を小さくすることも効果的であることを示唆している。

2. 4. 6 新しい接合構造の提案

以上に述べてきたように鉛合金ジョセフソン接合の高信頼化には、鉛合金薄膜の粒径微細化と、できるだけ小面積の下部電極が有効である。鉛合金・ニオブウム複合電極膜は、単純に膜厚を薄くするという簡便な手段で粒径の微細化を実現し、しかも磁気侵入距離の増大を抑えるものでありますが、ここでは、この電極を用いさらに絶縁膜によって覆われる下部電極面積を極力小さくした新しい接合構造を提案する。

図2. 4. 7に接合構造を示す。(a)はニオブウム配線層の上に面積を限定して鉛合金下部電極を配置した構造である。影で囲まれた部分が鉛合金下部電極でありその大きさは接合窓よりも大きい。この構造は接合製作工程という観点から見ると、ニオブウム配線層以外は従来の鉛合金ジョセフソン接合の構造と全く同じである。従って、この構造のジョセフソン接合は従来の鉛合金接合製作工程で容易に実現できる。但し、下部電極形成工程と接合窓形成工程が独立しているため、接合窓形成時のパターン合わせ余裕を確保するため下部電極の大きさは接合窓よりも必ず大きくする必要があり、絶縁膜に覆われる面積を小さくするといっても限界がある。この構造の接合を二層電極接合(Bilayer junction)と呼ぶことにする。一方、(b)は斜線で示すように鉛合金下部電極と接合窓が完全に一致した構造を有しており、(a)の構造で絶縁膜に覆われている下部電極面積を極限まで小さくし、ゼロにしたものということができる。鉛合金下部電極を限定された領域に配置するため自己整合プロセスを用いるので、この構造の接合

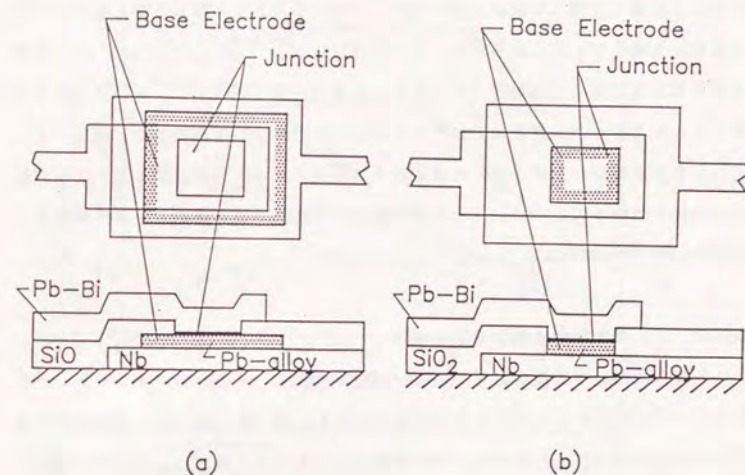


図2. 4. 7 新しい接合構造

(a) 二層電極接合 (bilayer junction)

(b) スポット接合 (SPOT junction)

(斜線を施した部分は鉛合金下部電極の存在する領域を示す。)

をS P O T接合 (Self Positioned Thin Pb-alloy junctin) と呼ぶことにする。

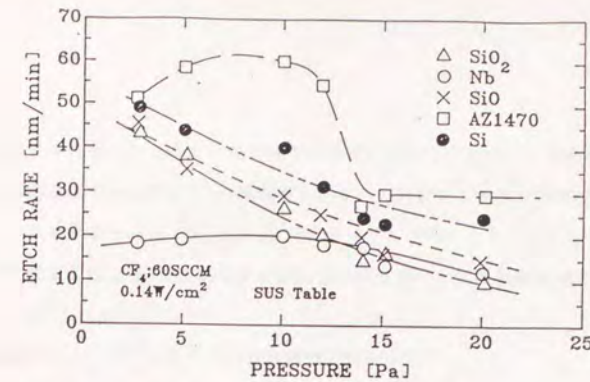
2. 4. 7 S P O T接合の製作工程

2. 4. 7. 1 ニオビウム膜パターン加工法の検討

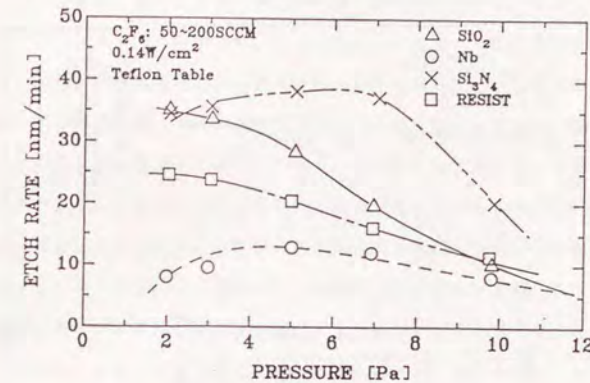
従来の鉛合金超伝導集積回路ではニオビウムは接地面にだけ用いられていたため加工寸法、精度などに対する要請はそれほど厳しくなかったが、本節では配線として用いるため微細加工に適した加工方法が必要がある。さらにニオビウム膜の下地となるS i O膜との選択比も高くなくてはならない。ここでは、C F₄、C₂F₆、C B r F₃ガスを用いた平行平板型反応性エッチング (R I E) による加工法を比較した。テーブルサイズは直径250mmでテーブル材質はそれぞれS U S、テフロン、石英である。図2. 4. 8にこれらのガスを用いたR I Eにおける種々の材料のエッチング速度のガス圧依存性を示す。図からわかるようにレジストや絶縁膜との選択比が最も優れているのはC B r F₃で最適圧力7 P aである。

2. 4. 7. 2 接合窓絶縁膜加工法の検討

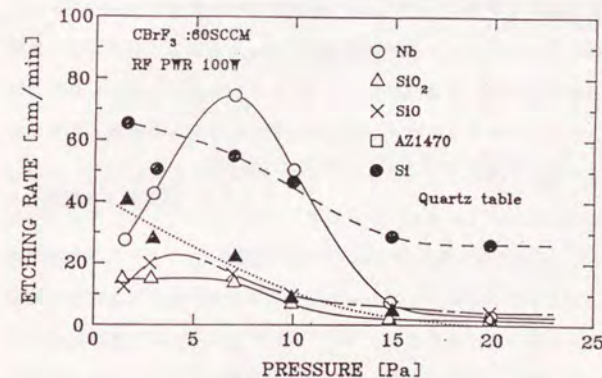
S P O T接合においては接合窓をエッチングにより形成し、そのレジストパターンをそのままリフトオフステンシルとして用いることにより自己整合的に鉛合金薄膜を蒸着しリフトオフするので、絶縁膜のエッチング時にレジストの目減りが少なくかつ垂直に加工する必要がある。平行平板型R I Eでこのような要求を満たすガスを見い出せなかったので、E C Rイオン源を用いた反応性エッチング装置(55)に着目した。この装置では、通常の平行平板型のR I Eに比べ1桁以上圧力が低いので方向性のよいエッチングができるし、また選択性も高い。図2. 4. 9にC₄F₈をエッチングガスとして用いた種々の材料のエッチング速度の測定結果を示す。図からわかるように、S i O₂は他の材料及びレジストに対して選択比を大きくとることができるが、鉛合金超伝導回路で従来から用いられてきたS i Oではあまり大きな選択比がとれない。従って、S P O T接合においては接合窓絶縁膜としてS i O₂の方が望ましい。但し、基板温度を200℃以上にするとニオビウム膜の超伝導特性が劣化する恐れがあるし、絶縁膜の堆積法としてボ



(a) C F₄の場合



(b) C₂F₆の場合



(c) C B r F₃の場合

図2. 4. 8 C F₄、C₂F₆、C B r F₃を用いたR I Eにおけるニオビウム、絶縁膜、レジスト、エッチング速度のガス圧依存性

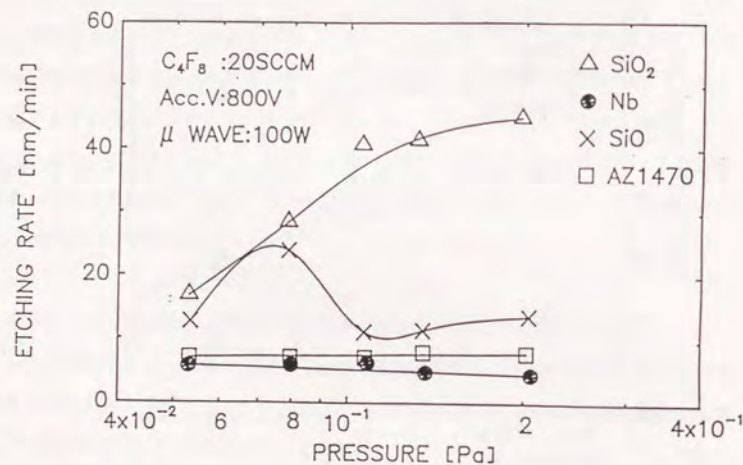


図2. 4. 9 C_4F_8 を用いたECRエッチングにおける
 エッチング速度のガス圧依存性

ビュラーに用いられるスパッタ法では基板温度を低く抑えることが困難であるので、低い基板温度で良質の SiO_2 膜が得られるECRプラズマCVD法(56)を用いることとした。この方法は、 SiH_4 と O_2 を原料がストして用い、ECRプラズマ中の反応によって生成する SiO_2 を堆積するもので現在最も優れた低温成膜法である。

2. 4. 7. 3 SPOT接合の製作工程の流れ

図2. 4. 10にSPOT接合の製作工程の流れを示す。基板は、熱酸化した2インチシリコンウェーハを用いた。主な工程は、ニオブウム配線層のエッチングによるパターン形成、絶縁層蒸着、エッチングによる接合窓形成、自己整合のリフトオフによる鉛合金下部電極形成、トンネル酸化膜形成と上部電極形成である。膜厚200nmのニオブウム膜は基板温度200℃、 10^{-7} Paの真空中で電子ビーム蒸着により形成した。エッチングによるパターン形成には、前述のように $CBrF_3$ をエッチングガスとする平行平板型RIEを用いた。ニオブウム配線層形成後、全面に300nmの SiO_2 をECRプラズマCVDにより積層する。成膜条件は基板温度室温、25nm/minの成膜速度であった。これに接合窓を形成するためのエッチングマスクとなるレジストパターンを形成し、ECRエッチングにより穴を開ける。このエッチングでは SiO_2 のニオブウムに対する選択比は11と十分高いので下地のニオブウム配線層はストッパーとして機能する。このことはウェーハ全面を均一にエッチングするのに重要である。ひきつづきこのエッチング用レジストマスクを残したまま、鉛合金を蒸着する。蒸着前には、ニオブウム膜表面の酸化膜を除去するためスパッタクリーニングを施す。鉛合金はPb:In: Au=0.81:0.15:0.4(重量比)でAu, Pb, Inの順で蒸着する。この時エッチング用のレジストパターンはリフトオフのステンシルとしても機能する。リフトオフすると自己整合的に SiO_2 接合窓の中だけに鉛合金薄膜が残される。トンネル酸化膜の形成、及び上部電極の形成は従来の鉛合金ジョセフソン接合の製作工程と全く同じである。次いで上部電極リフトオフ用レジストパターンを予め形成しておく。トンネル酸化膜はプラズマ酸化により鉛合金膜の表面を酸化することにより形成する。典型的な酸化膜形成条件は酸素圧4Pa、13.56MHz高周波印加時のカソード自己バイアス電圧90

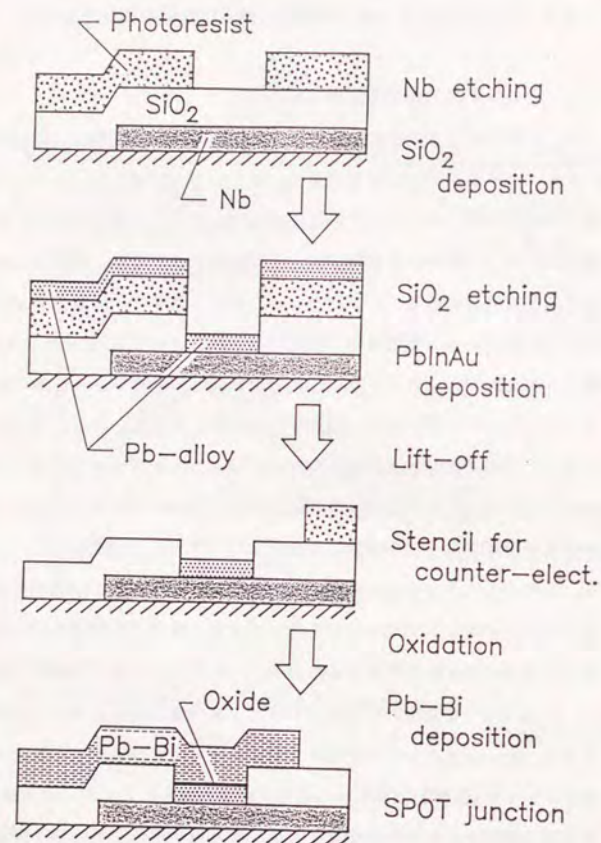


図2. 4. 10 SPOT接合の製作工程の流れ

～120 V、酸化時間10分間である。同一装置内で引続き400 nmのPb-Bi合金 (Pb:Bi=71:29, 重量比) を蒸着し、リフトオフすることで接合が完成する。必要に応じて、Pb-Bi合金の表面をフォトリソ中の腐食から防止するためSiO₂保護膜を付加する。

二層電極接合の場合には、前にも述べたようにニオブウム配線層の存在以外は従来の鉛合金ジョセフソン接合の製作工程と全く同じである。この場合には、鉛合金下部電極上に接合窓をリフトオフで形成するため絶縁層としてはSiO₂を用いた。ヒートサイクル耐性の比較を行なうため、SPOT接合、二層電極接合とも接合窓の大きさを5 μm角とし、二層電極接合の鉛合金下部電極面積を15～100 μm角とした。

2. 4. 8 SPOT接合の静特性

鉛合金下部電極の膜厚を変えて製作した接合の静特性を測定した。トンネル酸化膜生成工程からは全ての試料は同一バッチで工程を進めた。すなわち、トンネル酸化膜の形成条件は、全く同一である。

単独のSPOT接合の特性は、鉛合金下部電極の膜厚に依存する。図2. 4. 11に、ギャップ電圧 V_g 、接合品質 R_{sg}/R_{nn} 、トンネル抵抗 AR_{nn} (A は接合面積) の鉛合金下部電極膜厚依存性を示す。膜厚が厚い場合には、当然予期されたように従来の鉛合金を電極とするジョセフソン接合と全く変わらない。しかし、鉛合金下部電極の膜厚が50 nmより小さくなると、リーク電流が増加するとともにギャップ電圧も低下する。図2. 4. 3のTEM写真に示したように、50 nm以下ではボイドが発生しやすくなるためニオブウムが露出し、この部分にマイクロショート、または、ニオブウム酸化物をトンネル膜とする特性の悪いジョセフソン接合が形成されているためではないかと考えらる。もう一つの可能性は、膜厚が薄い場合には、鉛合金薄膜の組成を正確に制御することができないため、鉛合金の超伝導転移温度が低下していることも考えられる。ギャップ電圧の低下の原因も同じ理由かも知れない。トンネル抵抗が膜厚依存性を持つ理由は、結晶粒径が異なるため粒界拡散に起因する酸化膜成長速度が異なるためではないかと考えられる。

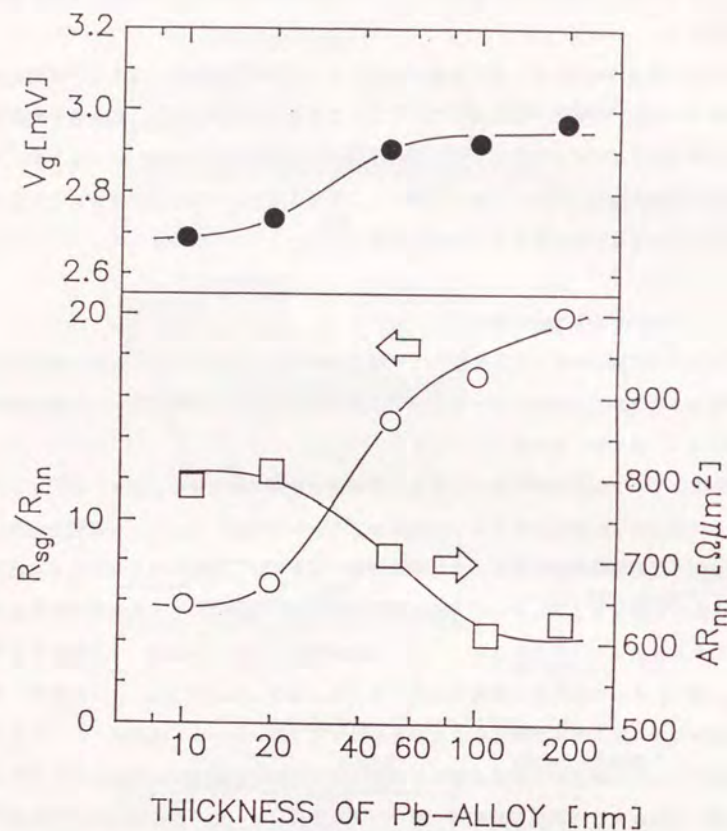


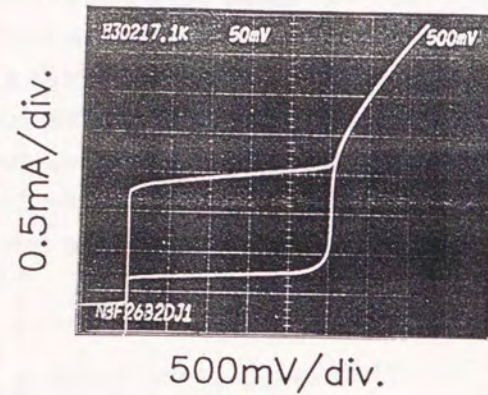
図2.4.11 単独SPOT接合のトンネル抵抗、ギャップ電圧、リーク特性の鉛合金下部電極膜厚依存性

回路素子への応用という観点からは、特性の劣化は、鉛合金膜厚50nm以下であるので、粒径の微細化との兼ね合いで考えると、50nm程度が最適であろう。このとき、 V_g は2.9mV、 R_{sg}/R_{nn} は15である。電流値のばらつきを見るため、1000個の3 μm 角、1.4 μm 角の直列接合アレイのI-V特性を調べた。図2.4.12に示す。3 μm 角接合で接合電流の標準偏差 $\sigma=4\%$ 、1.4 μm 角の場合で $\sigma=9\%$ であった。この数値は同程度の接合寸法の従来の鉛合金接合のパラツキに比べて、非常に小さい。これは、粒径が微細化したため、従来の鉛合金接合での結晶粒に起因するバラツキが減少し、均一化したためと考えられる。

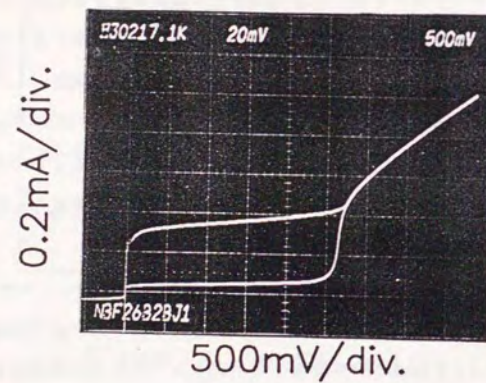
2.4.9 ヒートサイクル試験結果

S P O T接合および二層電極接合のヒートサイクル耐性を調べた。対象とした接合はすべて接合窓寸法5 μm 角であるが、鉛合金下部電極の膜厚は50、100、200nm、下部電極面積は5（すなわちS P O T接合）、15、50、100 μm 角である。S P O T接合の個数は、4000個、二層電極接合の個数は1000個とした。最初の測定の際の故障、すなわち、ショートまたはリークの大きい接合は10000接合（10チップ）中6接合だけであったが、ヒートサイクルテスト用の試料としてはショートのない完全な接合だけを選んだ。測定方法は、2.4.2節で述べたように、50個の直列接続接合アレイのI-V特性から接合し電流ステップを数えることで正常接合数とした。ヒートサイクル試験装置で500、1000、5000回室温と、液体ヘリウム温度を往復させた、その都度測定を行なった。

図2.4.13に下部電極面積が50 μm 角の二層電極接合のヒートサイクル試験結果を示す。接合面積は5 μm 角である。図からわかるように、鉛合金下部電極膜厚を薄くすることによるヒートサイクル耐性改善効果が明らかである。膜厚を薄くすることによって粒径が小さくなり歪の緩和が起き難くなったためである。しかしながら、最も膜厚が小さな50nmの場合でもヒートサイクル2000回で累積故障率2%程度の耐性である。一方、鉛合金下部電極面積を小さくする効果についてはどうであろうか。図2.4.14に鉛合金下部電極の膜厚を50nmとし、面積を変えた場合を示す。すべて接



(a)



(b)

図 2. 4. 12 1000 個の直列接続接合アレイの I-V 特性
a) 接合寸法 $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ($\sigma = 4\%$)
b) 接合寸法 $1.4 \times 1.4 \mu\text{m}^2$ ($\sigma = 9\%$)

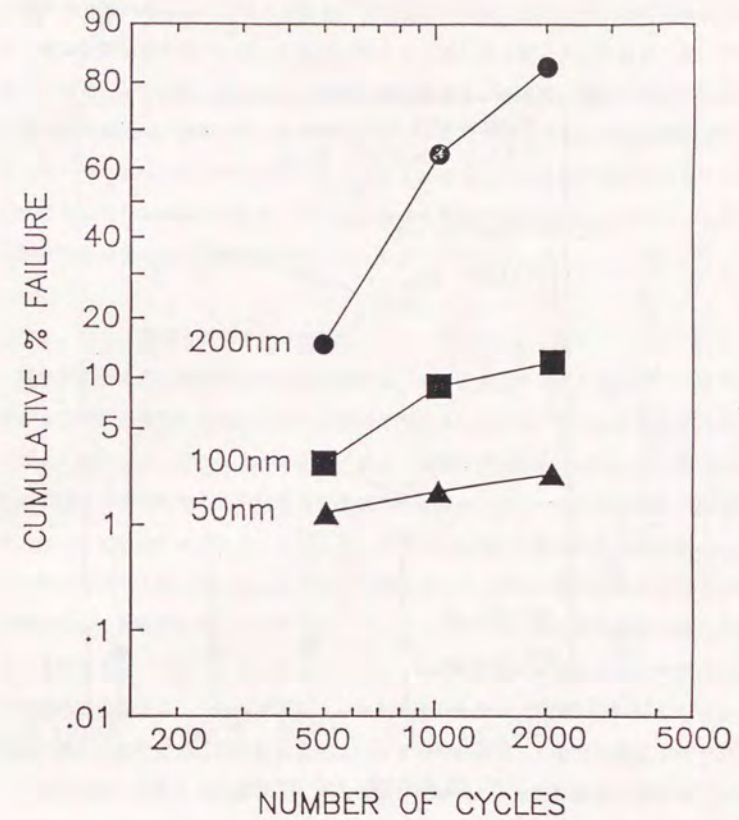


図 2. 4. 13 二層電極接合のヒートサイクル耐性
下部電極面積 $50 \mu\text{m}^2$ 角で膜厚が異なる場合

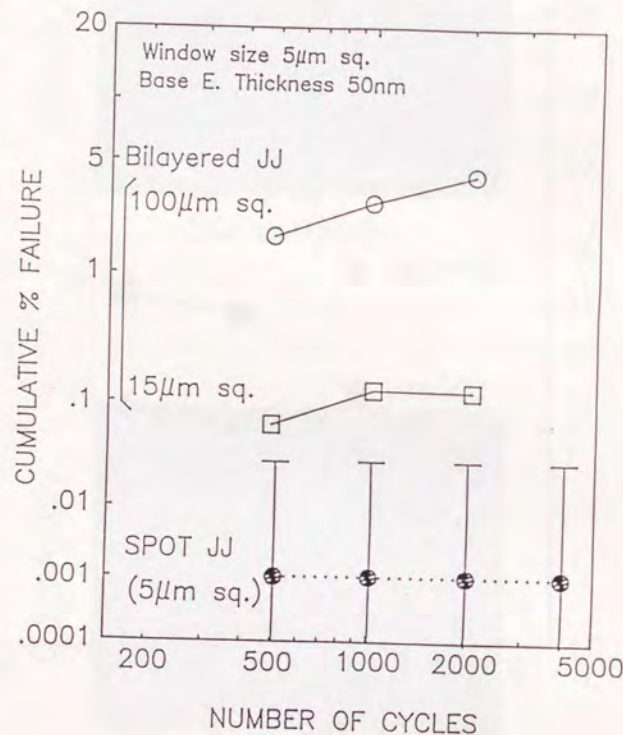


図2.4.14 二層電極接合及びSPOT接合のヒートサイクル耐性
下部電極膜厚50nmで面積が異なる場合

合面積は5μm角である。下部電極面積15, 50, 100μm角は2層電極接合、5μm角はSPOT接合である。下部電極面積の縮小に伴い、ヒートサイクル耐性が劇的に改善されていることがわかる。SPOT接合は5000回のヒートサイクルによっても1個も故障していない。従って累積故障率は、4000分の1、すなわち0.025%以下である。これは、鉛合金を接合窓内部に限定し、絶縁膜に覆われた鉛合金膜の歪が接合窓の開口部に集中することを軽減しているため、接合部での歪緩和が起き難くなったためであろう。このヒートサイクル耐性の数値は、従来の鉛合金ジョセフソン接合の数値をはるかに凌駕するものであり、鉛合金を電極とする接合としてはヒートサイクル耐性の問題歯、著しく改善されたといつてよいであろう。

2.4.10 下部電極パターン依存性

従来の鉛合金接合を用いたゲート回路では、同一接合寸法であってもゲートの形状すなわち下部電極の形が異なるとゲート電流が異なるいわゆるパターン依存性の問題があった。この現象は、図2.4.15に示すように従来の鉛合金ジョセフソン接合とほとんど等価な二層電極接合においても観察された。接合寸法はすべて5μm角であるが、鉛合金下部電極の大きさは異なっている。接合寸法が同じであるにも関わらずトンネル抵抗は2倍近くも違っている。こういう現象があると、ゲート形状をほぼ同じにしないと同一ゲート電流を得ることができないということになり、設計の自由度を著しく損なうことになる。いかなるメカニズムでこのような現象が起こるのかは明かでないが、鉛合金薄膜中の表面インジウム濃度によってトンネル抵抗が異なることから考えると、絶縁膜で覆われた中の開口部の鉛合金薄膜での歪緩和と関連して鉛合金薄膜中のインジウムの拡散の様子が異なり、結果として絶縁膜に覆われた下部電極面積に依存して接合部のインジウム濃度が異なっている可能性がある。

一方、SPOT接合では、絶縁膜に覆われた鉛合金膜は存在せず、接合窓と一致しているため、このようなパターン依存性の問題は無い。

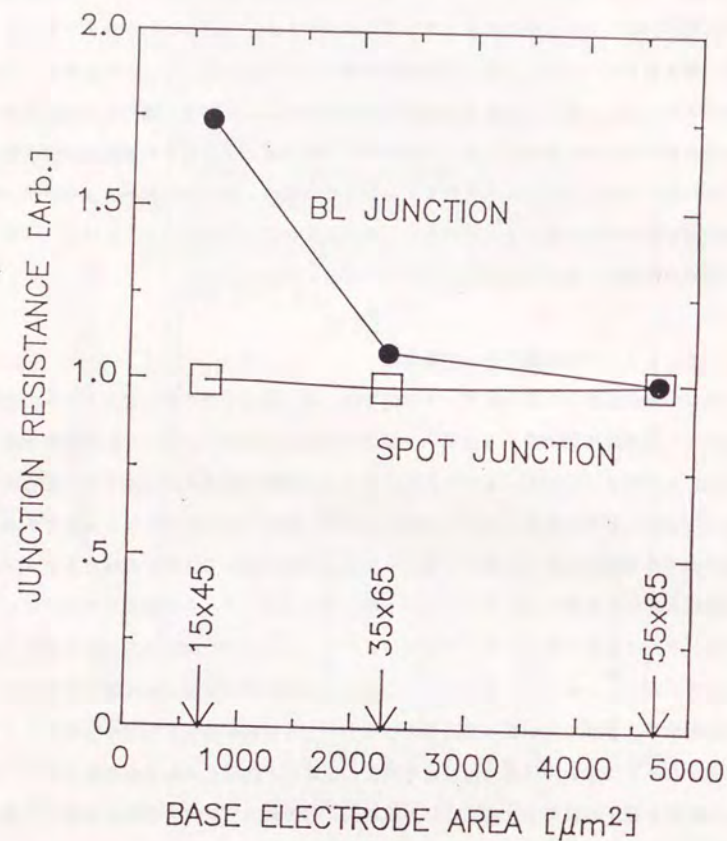


図 2. 4. 1 5 二層電極接合における接合電流のパターン依存性

2. 4. 1 1 検討

将来の大型計算機の信頼性を評価するためには、どの程度のヒートサイクル耐性があるかについては、さらに多くの接合を測定するか、さらに多くの回数のヒートサイクルを実施する必要があると多大の時間を要するので、本実験ではこれ以上のヒートサイクル試験は行なっていない。しかし、SPOT接合の信頼性は従来の鉛合金接合の信頼性に比べれば飛躍的に改善されたといえる。また、低温共蒸着法による微粒子膜を用いた接合と比べても遜色ない。これは、鉛合金/ニオブウム複合電極を用いることで、実効磁気侵入距離を増大させることなく鉛合金を薄層化して鉛合金下部電極の粒径を微細化し、さらに、鉛合金下部電極を接合窓部分にのみ局在化することで周囲の絶縁膜に覆われていた鉛合金薄膜の歪の集中を避ける新しい接合構造によって達成された。さらに大きな特徴は、鉛合金の領域を局在化させたため、ヒートサイクル耐性の問題だけでなく、従来の鉛合金ジョセフソン接合の抱えていた鉛合金下部電極の形状に関するパターン依存性、抵抗体との接続による接合特性のずれなどの問題点が解決された点である。これにより、超伝導回路の更なる高集積化が可能になるが、実は、回路動作からみたジョセフソン回路の大きな問題点は、動作マージンを決定する接合電流のばらつきであり、 μm 、あるいはそれ以下の微小接合面積における接合電流の均一性が深刻な問題となる。SPOT接合の場合も $1\mu\text{m}$ 以下の接合寸法になると、現状の電流の均一性では、不十分である。