

2.5節 まとめ

鉛合金ジョセフソン接合を中心に超伝導集積回路製作技術について述べた。鉛合金ジョセフソン接合は、超伝導集積回路におけるキーデバイスであり、素子特性の制御、安定性の確保について検討を進めてきた。偏光解析法によるトンネル酸化膜成長過程の観察から、RFプラズマ酸化膜は、鉛酸化物とインジウム酸化物の混合物であり、経時変化の少ない接合を実現するためには、鉛合金下部電極のインジウム濃度を30wt%以上にし酸化膜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を明らかにした。ついで、集積化を念頭に素子特性の制御、歩留まり向上に留意した総合的な超伝導集積回路製作工程の検討を進めた。リフトオフによる高品質パターン形成により断線、ショートなどによる歩留まり低下、素子特性のばらつき等を抑え、フィードバックによって制御性の向上を図った。この技術を超伝導集積回路への適用例として5 μ mルールによる1KbRAM製作を行ない、内部タイミングによる基本的な動作を確認することに成功した。しかしながら、パターン依存性、ヒートサイクル耐性等の鉛合金材料と絶縁層との相互作用に起因する問題点が明らかになり、これを解決するため、これらを分離する新しい構造のSPOT接合を提案した。但し、鉛合金の持つ材料的な問題点、すなわち結晶粒が大きいこと、接合電流の均一性に限界があること、ヒートサイクル耐性が改善されたとはいえまだ不十分なこと、などは未解決である。

第3章 ニオビウム系ジョセフソン接合とその集積化の検討

3.1節 序

鉛を主な電極材料とするジョセフソン接合は、多くの問題を抱えていたが、前章までに述べたようにヒートサイクル耐性の改善については、Au, In, Biなどの添加による合金化、低温膜形成法や薄層化による粒径の微細化によって画期的に改善されてきた。しかしながら、シリコンを主体とする高度に発達した半導体プロセス技術を利用し、大幅な集積化を実現するためには、耐蝕性や、耐熱性の点で鉛合金ジョセフソン接合には限界があった。また、粒径微細化という改良手段を講じて、接合特性の安定化が困難であり、高集積化するために不可欠な μ mオーダーの微小接合に於ける接合電流の均一性についても不十分であった。

一方、ニオビウムは単体金属であり、しかも鉛より高い超伝導転移温度を有する(9.2K)。このことは、4.2Kの液体ヘリウム温度で超伝導回路を動作させることを想定した場合、鉛合金に比べ超伝導の性質の温度依存性の緩い温度域であるため、温度変動に対する素子特性の安定性が高いという利点がある。また、機械的強度、化学的安定性においても、鉛合金よりも優れた性質を持っている。さらに、磁気侵入距離も、第2章4節で述べたように鉛合金よりも小さいので、膜厚が薄くても自己インダクタンスの増大は鉛合金の場合ほど大きくなく、薄膜積層集積回路に適している。また、膜形成も、化合物であるNbNやAl_{1.5}化合物とは異なり、簡便な蒸着やスパッタ法を用いることができる。これらの方法で形成された薄膜の粒径は鉛合金における粒径に比して格段に小さいため微細加工に適し、さらに接合電流の均一性に優れているものと期待される。

鉛合金接合同様に電極である超伝導金属ニオビウムの酸化膜をトンネルバリアとして用いる接合は、ニオビウム酸化物が多種類の化合物を形成し、しかも一部は絶縁体ではなく転移温度の低い超伝導体であるため、リークの小さな高品質の接合を形成することが困難であった。さらにニオビウム酸化物は誘電率が大きく、高速動作に適していないことも欠点であった。そこで、ニオビウムの優れた性質を生かし、かつ高品質の接合

を実現するために、下地の金属ニオブウムの酸化膜とは異なる異種のバリア、すなわち人工バリアの研究が精力的に行なわれるようになった。

最初の高品質接合実現への突破口となったのは、H. Kroger 等のアモルファスシリコンをバリア材料とする三層一括形成技術である(57)。これは、接合を形成するふたつの超伝導膜とそのあいだに挟まれるバリア膜を真空装置の中で連続して積層することにより、接合特性に大きな影響を与えるバリア界面での汚染を回避しようとしたものである。M. Gurvich はこの方法にアルミニウム酸化膜を人工バリアとして導入し、接合特性を格段に改善できることを示した(8)。このような手法は、他のバリア材料の開発やNbNを用いた接合にも適用され(9)、接合特性の高品質化に寄与している。

アルミ酸化物バリアによりなぜ接合特性が改善されるのかということについては、現在ではかなり解明されてきている。M. Gurvich は、金属アルミニウムを新鮮なニオブウム表面に積層する事が重要で、ニオブウムに対する金属アルミニウムの濡れ性が良好であれば、非常に薄い場合でも均一にニオブウム表面をアルミニウムが被覆し、これを酸化することで均一でピンホールのないバリアが得られると主張している(8)。

以上述べたように、Nb/Al-oxide/Nbジョセフソン接合の登場により、より集積度の高い超伝導回路への展開が可能になったが、ニオブウム接合特有の問題も存在する。すなわち、超伝導集積回路は、基板上に接地面や、配線層、絶縁層など種々の薄膜を積層して構成するが、段差部での配線の接続、絶縁を確実にするため、上部の層ほど膜厚を大きくする必要がある。鉛合金回路の場合には、最も上部の配線に用いる制御線層は約1 μm 近くの厚さを必要とする。ところが、同じことをニオブウム超伝導回路に適用しようとすると、ニオブウム膜の内部応力による剝離が発生し易くなり、膜厚の低減化や内部応力の制御が必要となる。また、接合特性の優れたNb/Al-oxide/Nbジョセフソン接合といえども、集積度が高まり接合寸法が小さくなると、リーク電流や電流ばらつきが増大したりする特性劣化が生ずるということが研究の過程で明かになった。この問題は、超伝導集積回路を用いて高速計算機への応用をめざす場合には深刻な問題となる。本章では、ニオブウム膜の内部応力に着目して、接合寸法微細化に伴う特性劣化問題の解決策について述べた。さらに、この接合形成技術を基にして抵抗体、配線層などを含む総

合したニオブウム超伝導集積回路製作技術について検討を進めた。

以下、3. 2 節において、ニオブウム膜の内部応力と接合特性との関連を明らかにし、微小接合においても特性劣化を引き起こさないNb/Al-oxide/Nb接合の製作技術についてのべ、3. 3 節では、接地面から制御線まですべての層を平坦化して膜厚の増大を抑えニオブウム膜の内部応力による障害を軽減した完全平坦化ニオブウム超伝導集積回路製作技術について述べる。

3. 2 節 Nb/Al-oxide/Nb接合の製作技術

3. 2. 1 ニオブウム膜の特性

3. 2. 1. 1 成膜条件と特性

ニオブウムを用いた超伝導集積回路の製作工程では、ニオブウムの成膜方法が鉛合金と異なっているため、第2章に述べてきたような鉛合金超伝導集積回路の製作技術をそのまま適用することはできない。ニオブウム薄膜は、鉛合金超伝導回路にも接地面として用いられている。この場合は、回路の製作工程の最初の段階であり、温度や、基板の加工状態に制約が少ないので、不純物の取り込みを少なくし、かつ基板との付着を確実にするため、基板を高温に加熱した状態で蒸着していた。しかし、ニオブウム超伝導回路の場合には、すでに、基板上に素子を形成した後でニオブウムの成膜を行なうので、素子特性の変動、素子破壊などを防止するため基板温度を下げる必要がある。また、真空蒸着によって形成されたニオブウム薄膜は、通常大きな引っ張り応力を持っており、基板との付着強度が十分でない場合は基板から膜が剝離し易い。この膜の内部応力は、真空蒸着による成膜法では制御が困難である。真空蒸着時にアルゴンイオンによるボンバードを併用することにより、ニオブウム膜のストレスを制御することができると言う報告がある(58)が、イオンガンを付加する必要があり、一般的でない。そこで、ニオブウムの成膜には、特別な付加的装置を必要としないで、低温においてもある程度の基板との付着強度が確保でき、応力の制御が可能と考えられるスパッタ法を用いることとした。

スパッタ装置はクリーンな真空を実現できるクライオポンプ排気であり、アルゴン流

量を500~1400 SCCMと比較的大流量として不純物の混入を抑えた。この装置は3個の100mm径ターゲットを持ち、これらのひとつにDC電力を印加する。400mm径の基板ホルダーには、2インチSiウェーハ8枚が収容され、この基板ホルダーがターゲット上を8rpm程度で回転する。従って、膜堆積は間欠的に行なわれる。平均成膜速度は、図3. 2. 1に示すようにAr圧に依存し、DC電流を固定した場合、圧力が低くなると成膜速度が大きくなり、圧力が高くなると成膜速度が小さくなりついには一定値に落ちつく。基板は水冷しており、感熱試験紙による測定では、成膜時でも高々40度であった。このような条件下でニオブウム膜を形成しその特性をしらべた。

・膜の内部応力の測定

スパッタ法により形成される金属薄膜の内部応力は、スパッタ時のガス圧や、成膜速度によって変化することが知られている(59)。しかしながら、具体的な数値は、装置や堆積条件に依存するため、本研究で採用した間欠堆積膜における内部応力を調べることにした。内部応力の測定には、40mm×5mm×0.2mmの(100)Si片にニオブウム薄膜を堆積し、その変形量から内部応力を算出した。変形量の測定には、レーザー歪測定機(CANON LSF-500)を用いた。

適当な幅の短冊状の試料の長さ l 、厚さ b 、ニオブウムの厚さ d 、変形量 δ 、基板のヤング率 E 、基板のポアソン比 ν とすると、応力と変形量の関係は、 $t \ll d$ の仮定のもとでは次式のように現わすことができる(60)。

$$\sigma = E b^2 \delta / \{ 3 (1 - \nu) d l^2 \}$$

図3. 2. 2にDCスパッタ時の電流を一定にした時の膜の内部応力とAr圧の関係を示す。ニオブウムの膜厚は、ほぼ200nmである。図からわかるように低圧側で圧縮性の応力が存在し、圧力の増加とともに応力は減少し、急激に引っ張り性の内部応力に転ずる。さらに圧力が増加すると、引っ張り応力はピークを経て次第に減少する。DC電流が1.5Aの場合には、1.06Pa付近で内部応力がゼロになる。DC電流を減少

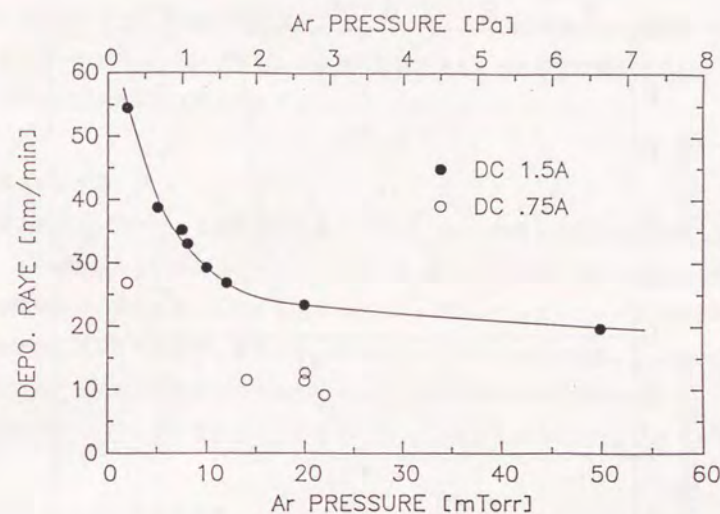


図3. 2. 1 DCスパッタによるニオブウム膜の堆積速度のAr圧力依存性

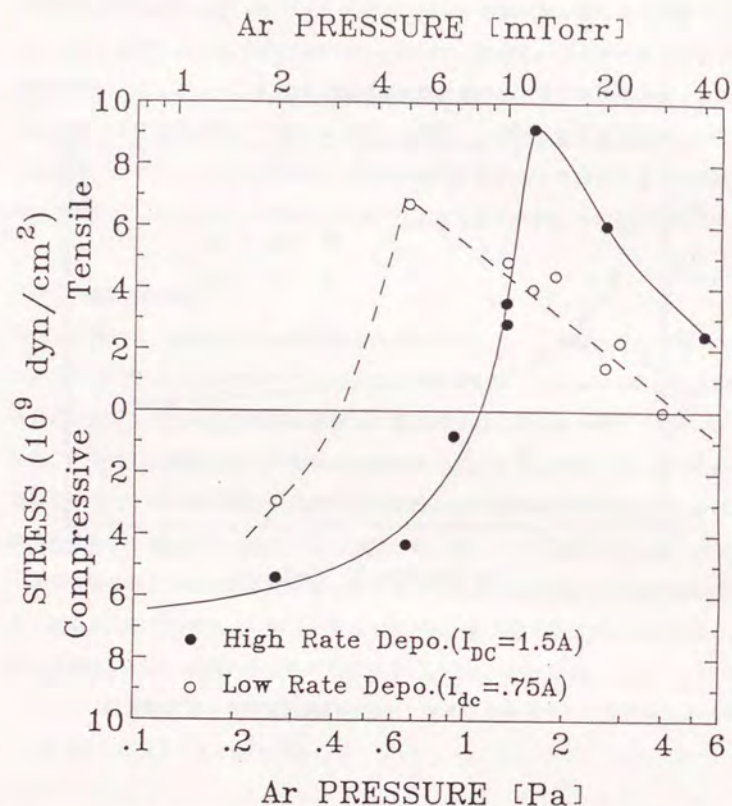


図3. 2. 2 DCSパックによるシリコン基板上のニオブウム膜の内部応力のAr圧力依存性

すると、全体の傾向は似ているが、より低圧側へシフトする。膜の内部応力が大きい場合は、基板との付着強度が十分でない場合に剥離が生じ易い。特に、複数の絶縁層と配線層を積層して構成する超伝導集積回路の場合には、ニオブウム膜そのものの付着強度は十分であっても、下地となるSiOなどの絶縁層の付着強度が問題となる。従って、剥離を防止するためには膜の内部応力を小さくすることが有効であるが、圧縮性から引っ張り性への変化は、Ar圧に対して非常に敏感であり、ゼロ応力の膜を得るためにはAr圧を正確に制御する必要がある。

・膜の微細構造

膜の断面および表面を走査電子顕微鏡 (SEM) により観察したいくつかの例を図3. 2. 3に示す。Ar圧が2 mTorr、または8 mTorrと低い場合は、柱状の微結晶が観察され、隙間もほとんど見られないが、Ar圧が40 mTorrと高い場合には、柱状構造は見られるものの、隙間の多い構造になっていることがわかる。この場合には肉眼でみても表面の光沢がやや失われている。このような高圧力で形成されたニオブウム膜にアルミニウム膜を積層しても被覆性が悪いいため特性の優れた接合は期待できない。

・X線による格子常数の測定

典型的なX線回折パターンを図3. 2. 4に示す。図からわかるように(100)配向した膜であることがわかる。この回折パターンからニオブウムの格子常数を求め、Ar圧の関数としてプロットすると、図3. 2. 5のようになる。Ar圧が低い場合には、格子常数が大きく、Ar圧の増加とともに格子常数は小さくなり、バルクの格子常数より小さくなり一旦極小値をとった後再び増加する。この傾向は、圧縮性応力の場合には面内方向に格子が縮み、それによって法線方向に格子が伸び、引っ張り応力の場合には逆の振舞いを示すことと対応している。

・蛍光X線による膜中のAr量の測定

薄膜に含まれるArの量を蛍光X線分析 (XFA) によって測定した。結果をAr圧

(a) Ar 圧力 2mTorr (b) Ar 圧力 8mTorr (c) Ar 圧力 40mTorr

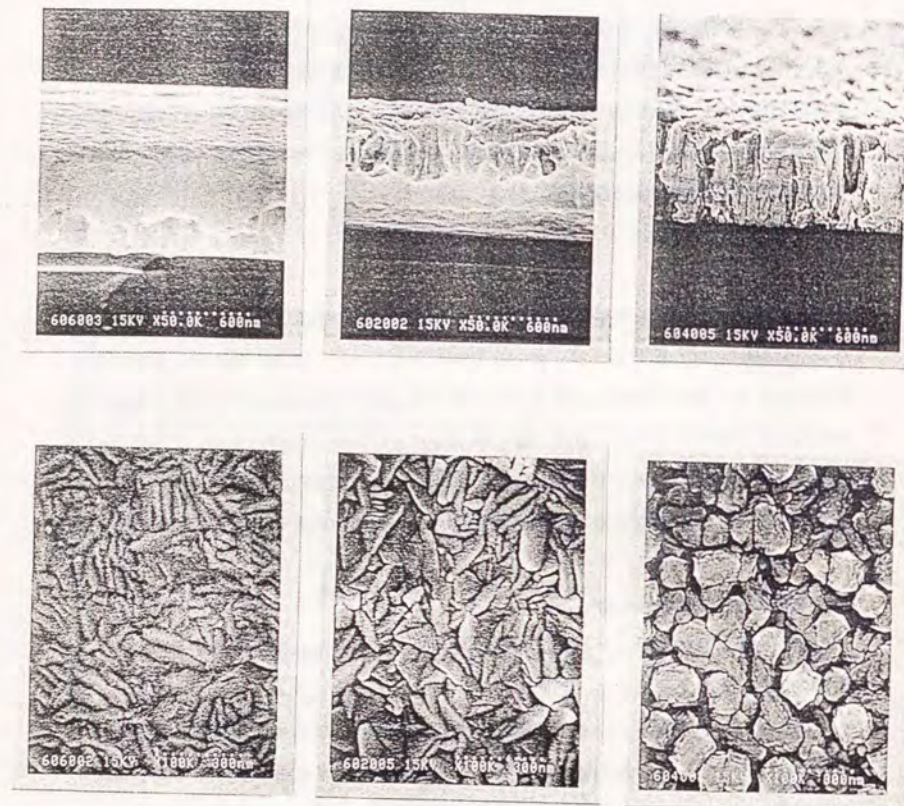


図 3. 2. 3 走査電子顕微鏡による DC スパッタニオブウム膜の断面、および表

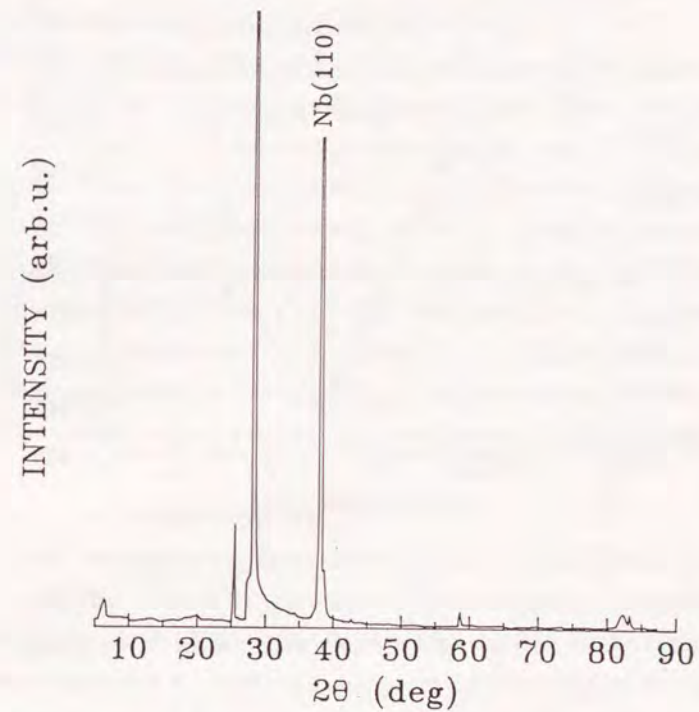


図 3. 2. 4 典型的なスパッタニオブウム膜の X 線回折パターン

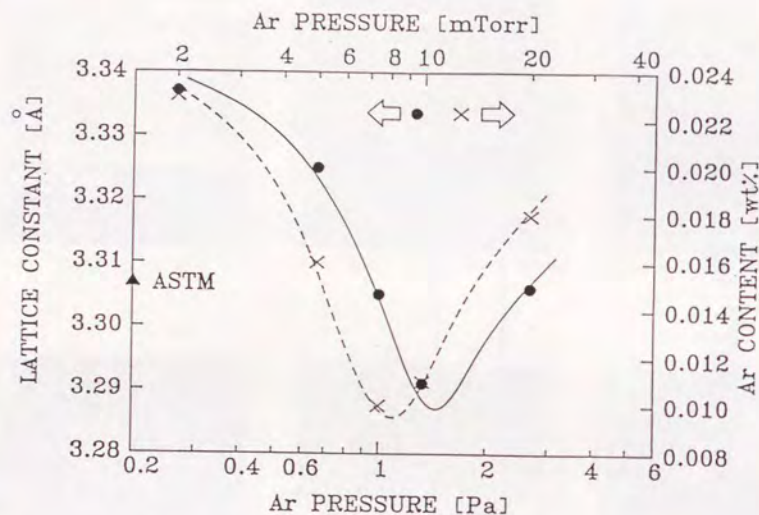


図3. 2. 5 ニオビウム膜の格子常数と含有Ar量のスパッタ圧力依存性

の関数として図3. 2. 5に格子常数のAr圧依存性とともを示す。Ar圧が低い場合には膜中のAr含有量が多くAr圧の増加とともに減少し、一旦極小値をとり、再び増加する。

・超伝導転移温度の測定

以上に述べたような種々の成膜条件によって、ニオビウム膜の超伝導的な性質がどのような影響を受けるを、超伝導転移温度によって調べた。測定は、4端子法により抵抗変化から求めた。図3. 2. 6に示すようにAr圧が極端に高くない限りは、超伝導転移温度はほぼ9 K以上であるが、圧力が5 Pa以上になると急激に低下する。内部応力だけに注目すると、ゼロ応力膜を得るためには、高いAr圧下での成膜でも良いのであるが、超伝導転移温度の振舞い、あるいは隙間の多い微細構造等と併せて考えると、高いAr圧の領域は利用することはできない。従って、内部応力が小さく、かつ超伝導転移温度が劣化していない条件を満たすArガス圧条件は、1 Pa付近の、内部応力がAr圧に敏感に依存する領域だけである。このことは、超伝導集積回路製作という観点からは、スパッタ時のAr圧を非常に正確に制御しなければならないということを意味する。

3. 2. 1. 2 内部応力の成因の考察

内部応力、格子常数、Ar含有量のいずれも似たようなAr圧依存性を示す。スパッタによる成膜では、一般にAr圧が低い場合には、膜堆積中に飛来するイオンや中性粒子の速度が大きく表面の原子が膜内部にたたき込まれたり、飛来粒子自身が膜中に入り込むような現象が起きる。この現象は、peelingと呼ばれ、J.A.Thornton等によって詳細に研究された(58)。低圧側では入射するスパッタされた粒子の速度が大きいので粒子が膜内に入り込み易く、格子点以外の位置にたたき込まれた粒子により、格子間距離は引き延ばされ圧縮性の内部応力が生ずると考えられる。また、Ar原子も膜中にたたき込まれるため、Ar含有量が多い。圧力が増加するにつれて、peelingの効果は次第に減少し、ニオビウム膜が基板表面で結晶化する際の本来的な引っ張り応力が発生する。このような引っ張り応力は、蒸着によるニオビウム膜に一般的に観測されるものと共通

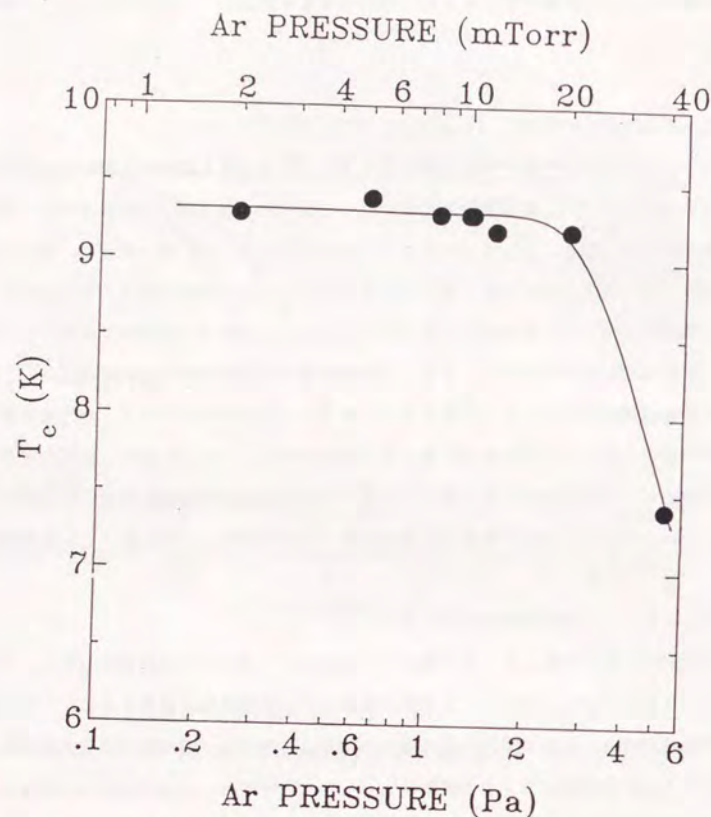


図3. 2. 6 スパッタによるニオブウム膜の超伝導転移温度のAr圧依存性

の起源を持つものと考えて良いであろう。さらに圧力が上昇すると、膜堆積時に表面付近に存在するAr原子の量も増加し、膜堆積に際して膜内部に取り込まれるAr量も増加する。したがって、格子間距離も増加し、内部応力も減少して行く。さらに圧力が増加すると、一緒に取り込まれたAr粒子により格子間距離が再び増加する。SEMによる微細構造の観測において、低压側では緻密な構造を持ち、高压側では隙間の多い構造を呈するという事は、以上の考察を裏付けるものである。DC電流を減らし堆積速度を小さくすると、イオンや中性粒子の速度は減少するため、peelingの効果が少なくなるため、より低压側へシフトしていると考えられる。このような内部応力の振舞いは、連続成膜によるWuの報告(61)と概ね一致しており、本実験で行なったような間欠堆積膜においても同様の応力発生機構が働いていると言える。この実験では、基板を加熱していないが、基板を加熱して膜内での拡散の効果が効いてくる場合には、間欠堆積の休止期間に内部応力の緩和が起こることは十分考えられるが、後ほど議論する接合特性の劣化を抑えるためには、せいぜい150℃が限度と考えられるので、高温でアニールし内部応力を緩和させる手法は利用できない。

3. 2. 2 パターニング

薄膜のパターニング方法として、鉛合金超伝導回路では、鉛合金のエッチングによる加工が困難であったため、リフトオフ法が用いられたが、ニオブウム薄膜のパターニングには、むしろエッチングが用いられることが多い。これは、ニオブウムの成膜法として蒸着が用いられる場合には、フォトレジストステンシルの耐熱性の点から、また、スパッタ法による場合には、パターン端部に発生するバリの生成という点から、リフトオフ法の適用が難しかったためである。エッチング法によるパターニングでは、微細パターン形成を目的とする場合は反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching)が用いられる。この場合には、ステンシルとなるフォトレジストとの選択比、絶縁層のSiO₂と配線層のニオブウムの選択比などから、エッチングガスを選ぶ必要がある。第2章のSPOT接合の製作工程で検討したRIEによるエッチング速度の検討結果をここでも適用することができる。フォトリソグラフィ技術としては1/10縮小投影露光装置によ

る通常のポジレジスト技術を用いた。この際、マスク寸法（実際はその10倍）と形成されるレジストパターンはまったく同一寸法にはならず、必ずパターン転写に伴うパターン変換差が存在する。このパターン変換差は、フォトレジストの種類や露光量、現像時間などに依存する。図3. 2. 7はある条件の元で露光した場合の、マスク寸法と接合の最大直流ジョセフソン電流の関係を示すもので、約1 μm のパターン変換差が存在することがわかる。今後本論文で記述されている接合寸法は特に断わらない限り、実際の寸法である。

3. 2. 2. 1 エッチング法

集積回路に用いる微細パターンの形成法として、平行平板型の反応性イオンエッチング装置を用いた。ここで課題となるのは、エッチング速度、フォトレジストや、絶縁層のSiOとの選択比、再現性などである。

弗素系のガスとして、 CF_4 、塩素系のガスとして BCl_3 のエッチング特性を調べた。 Nb/SiO の選択比、フォトレジストに対する選択比、弗素系のガスの場合には、ニオブウムのエッチングには問題はないが、トンネルバリアであるアルミニウム酸化物のエッチング速度が非常に小さいという問題がある。塩素系ガスを用いた場合には、ニオブウム、及びアルミニウムともエッチングが可能であり、ガスの種類を替えなくともよいが、エッチングの再現性に問題がある。これは、水蒸気の影響がエッチング速度に影響を与えるためであり、チャンバへの吸着を抑えるためロードロック機構が必要になるなど装置的に複雑で高価になってしまう。

そこで、塩素系のエッチングガスを用いることを断念し、ニオブウムのエッチングを CF_4 、トンネルバリアであるアルミニウム酸化膜のエッチングをアルゴンガスによるミリングにより行なった。図3. 2. 8に示すように、 CF_4 のニオブウムに対するエッチング速度は、あまりガス圧に依存しないが、フォトレジスト、SiOについては、低圧側の方がエッチング速度が大きくなり、ニオブウムに対する速度よりもSiOのエッチング速度の方が大きくなる。従って、同一のエッチングガスを用いて、圧力を変えることでニオブウムまたは、SiOのパターニングが可能である。しかしながら、ニオブウ

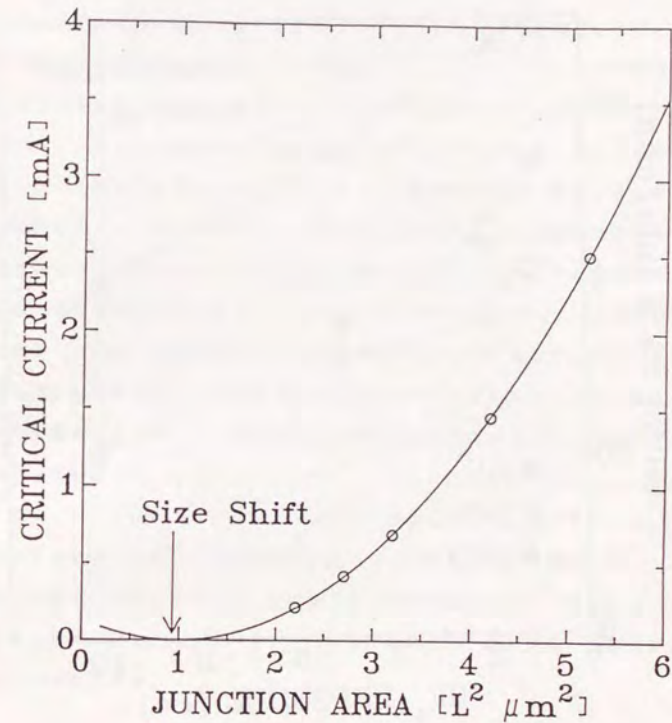


図3. 2. 7 マスク上の接合寸法と最大直流ジョセフソン電流の関係

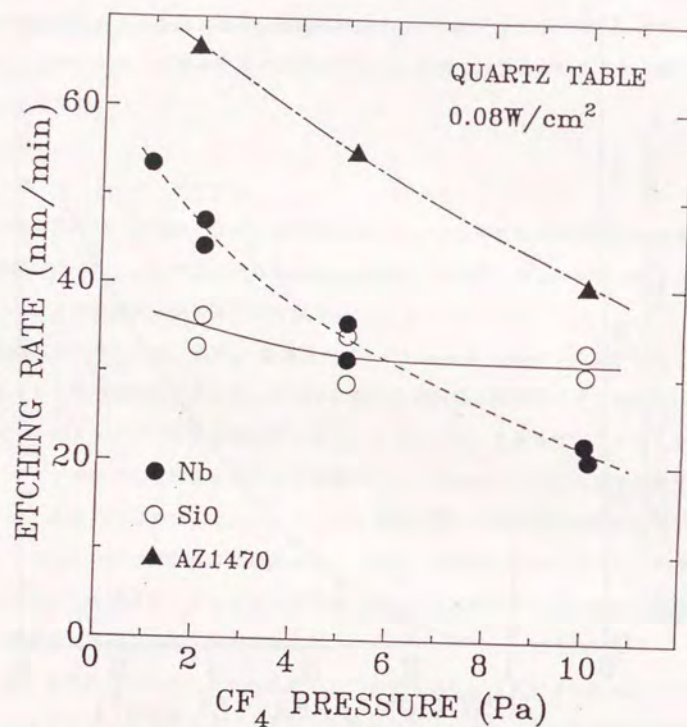


図3. 2. 8 R I Eにおける種々の物質のエッチング速度の圧力依存性

μとSiOまたはフォトレジスト相互の選択比は高々5程度であり、十分にマージンを持つプロセスを構築することは困難である。

3. 2. 2. 2 リフトオフ

リフトオフ法の場合には、エッチング法における選択比の問題は存在しない。しかし、スパッタ法による堆積膜の場合は、バリの原因となるレジストステンシル側壁付着層は真空蒸着法よりも厚く発達するため、バリのない高品質のパターン形成が難しい。そこで、スパッタニオブウム膜をリフトオフ法によりパターンニングするため、エッチバックを利用したバリ除去法を考案した。図3. 2. 9に原理図を示す。まず、フォトリソグラフィ技術によりレジストステンシルを形成し、これにニオブウム膜を堆積する。ついで、等方性のプラズマエッチングにより、表面をわずかにエッチングする。本来、側壁付着層は、基板に垂直の面であり、しかも、ステンシルにオーバーハングがある場合には、なおのこと基板への堆積膜の厚さに比して膜厚が小さい。そして、等方的エッチングにより側壁付着層も基板への堆積膜も同程度エッチングされるとすると、基板上の堆積膜への影響を小さくしつつ、側壁付着層の膜厚を効果的に減らすことができる。具体的には、堆積膜厚300nmに対して50nm-100nm程度エッチングする。エッチングには、バレルタイプのプラズマエッチング装置を用いた。リフトオフは、アセトン中で超音波処理を加え、さらに超高压の純水ジェットを用いた。図3. 2. 10にこの方法の効果をしめす。エッチバックを施さない場合には、パターン周囲に高いバリが発生する。それに対し、エッチバックを行なった場合には、周辺部にバリのないきれいなパターンが得られる。

3. 2. 2. 3 平坦化

鉛合金超伝導回路においては、先に述べたように上から被覆する層の方を厚くすることで配線の断線や絶縁不良を防いでいたが、ニオブウム膜の場合は、成膜条件によっては内部応力が大きく、基板との付着強度によっては、膜厚があまり大きくなると剝離してしまう恐れがある。そのため、複数の層を積層する場合にでも上層の膜厚が増大しな

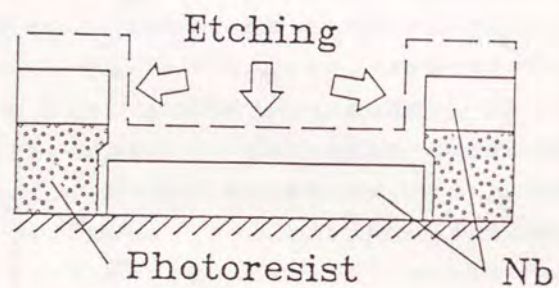


図3. 2. 9 エッチバックを用いたリフトオフ法の原理図

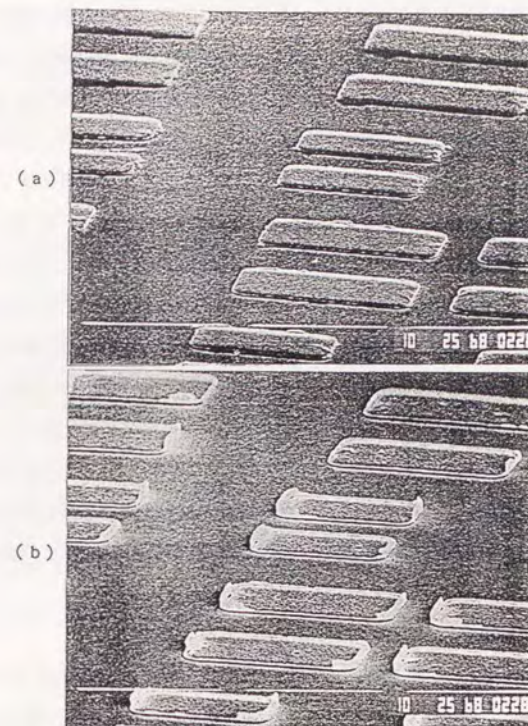


図3. 2. 10 リフトオフ後のニオブウム膜パターンのSEM像
(a) エッチバックを行なった場合
(b) エッチバックなしの場合

いような構造が望ましい。そのような素子構造として、平坦化という手法がある。ここでは、前述のエッチングとリフトオフを組み合わせることによる平坦化の検討を行なった。工程の概略を図3. 2. 11に示す。まず、SiO絶縁層を真空蒸着により積層する。ついで、フォトレジストパターンをマスクに、SiO膜をエッチングする。エッチングは、 CF_4 ガスのRIEにより行なう。エッチングマスクとして用いたレジストパターンをそのままリフトオフ用のステンシルとして用い、エッチングによるSiO膜の穴の深さと同じ厚さのニオブウム膜をスパッタにより積層する。そして、これをリフトオフすることにより、平坦化された構造を実現することができる。リフトオフの際、エッチバック、超高圧ジェット水流、スクラビングなどの併用により、バリを除去することができる。このような平坦化工程におけるリフトオフでは、バリの部分のみが表面に突出することになり、平坦化を行わない場合のリフトオフと比べて、バリ除去工程中の剝離などのトラブルを避ける効果も著しい。図3. 2. 12にこのようにして形成した平坦化の例を示す。ここに述べた方法とまったく逆、すなわち、ニオブウム膜のエッチング/SiOパターンのリフトオフと言う工程も可能ではあるが、後ほど述べるように、ニオブウム膜のストレス制御という観点から、前者の工程を採用した。

3. 2. 3 接合形成工程

図3. 2. 13に、Nb/Al-oxide/Nb接合の断面模式図を示す。この中で、下部電極のニオブウムとトンネルバリアであるアルミニウム酸化膜、及び上部電極であるニオブウムの三層を一括して積層することから三層一括形成接合と呼ぶ。この接合では、文字どおり、下部電極、バリア層、上部電極を一括して真空装置中で積層する事により、界面の汚染を防ぎ良好な超伝導体とトンネルバリア接合部を形成するわけであるが、ジョセフソン接合として電気的な機能を実現するためには、接合面積を定義し、電極を取り出すためにパターンニングが必要である。最初に三層一括形成法を提案したCroger等(57)は、陽極酸化により接合部以外を絶縁物であるニオブウム酸化物に変化させるという巧みな方法を用いている。しかしながら、この方法では、ニオブウム酸化物の誘電率が大きく、寄生容量を増大させ、素子の高速動作という観点からは問題があるため、本

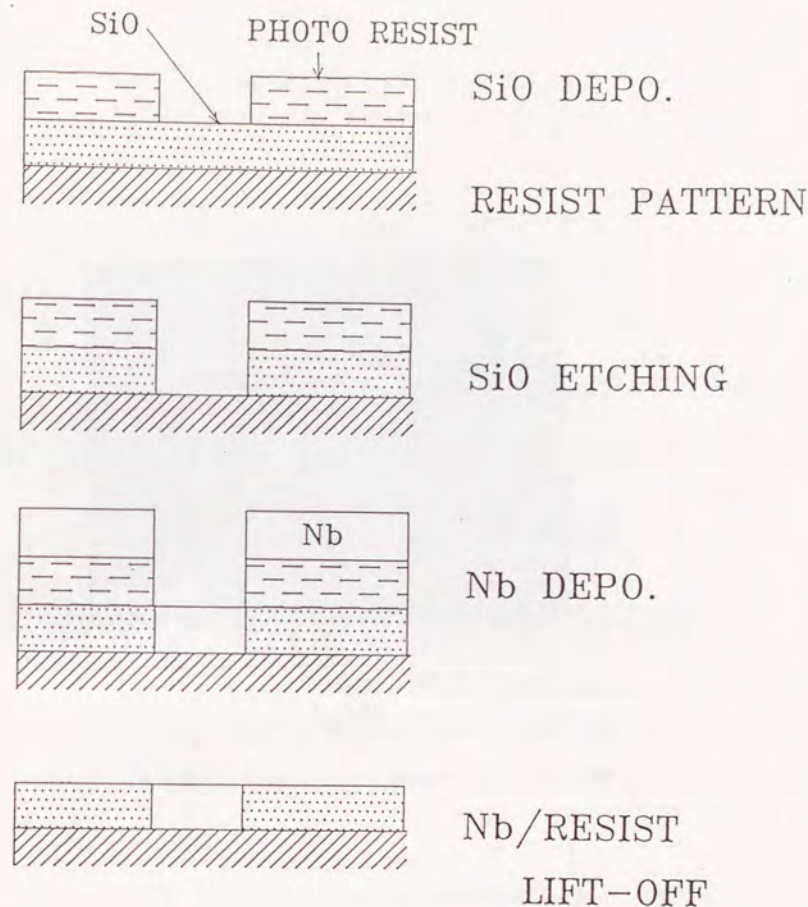


図3. 2. 11 SiO絶縁膜のエッチングとニオブウム膜のリフトオフによる平坦化工程

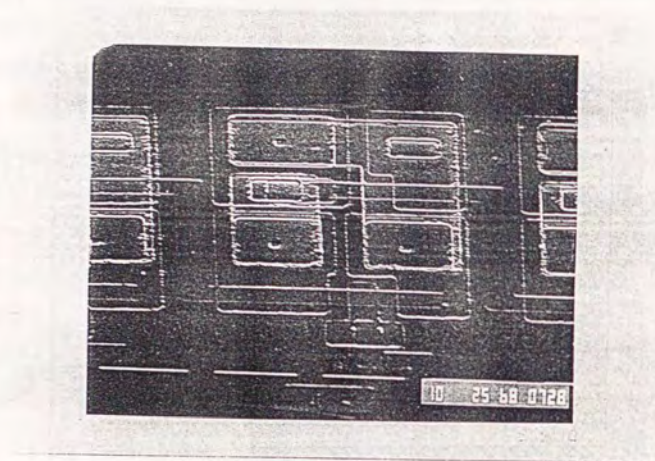


図3. 2. 12 平坦化したパターンのSEM像の例

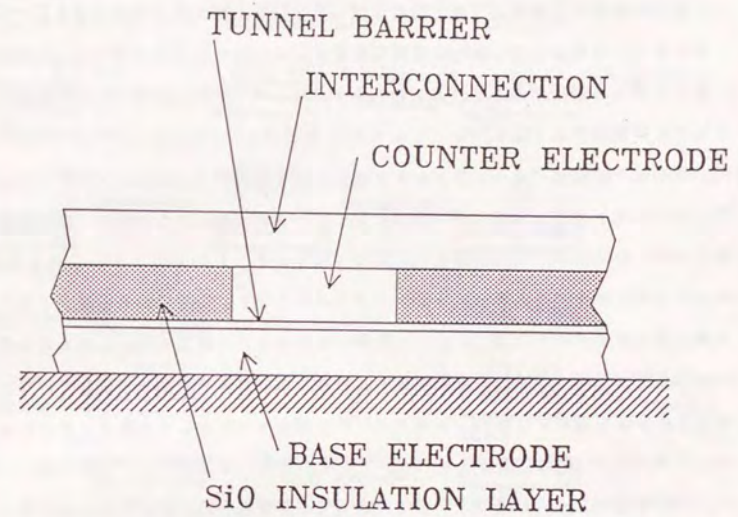


図3. 2. 13 Nb/Al-oxide/Nb接合の断面模式図

実験では絶縁層として、 SiO_2 を用いることとした。

図3. 2. 14にいくつかの接合形成工程を示す。最終的には、図3. 2. 13の構造を実現するのであるが、どの段階で接合となる三層を形成するかによっていくつかのバリエーションが考えられる。大別するとパターニングの方法として、エッチングとリフトオフがありエッチングはさらに2通りの工程が有り得る。なおここでは、集積回路への適用を想定して平坦化工程を採用している。以下、図に沿って説明する。

エッチングの場合には、最初に平坦な基板上にニオブウム、アルミニウムを積層し、アルミニウムを酸化することによりこれをトンネルバリアとした後、さらに連続してニオブウムを積層する(図3. 2. 14 (a') 及び (a''))。エッチングAでは、この後、最初に下部電極パターンをエッチングによって形成する。エッチングマスクとして用いたレジストパターンをステンシルとして用いることによりこれに SiO_2 絶縁膜を蒸着しリフトオフすることで平坦化を行なう(図3. 2. 14 (b'))。このときのエッチングでは、ニオブウム膜のエッチングガスとして CF_4 を用いたRIE、アルミニウム酸化膜のエッチングでは、 Ar ガスを用いたミリングを行なった。このふたつのエッチング工程は、同一の平行平板型のRIE装置を用いガスを交換し連続して行なった。次に接合面積を規定するため、レジストパターンをマスクとして上層のニオブウム層をエッチングする(図3. 2. 14 (c))。このとき、3. 2. 2. 1節で述べたように、下部電極パターン形成の際平坦化によって下部電極周辺に存在する SiO_2 膜と、接合面積を規定する際の接合部以外のニオブウム膜のエッチング速度が同じとなる条件を選ぶことが可能である。また、ニオブウムとアルミニウム酸化膜のエッチング速度は非常に異なるのでアルミニウム酸化膜は十分エッチングストッパーとして機能する。この場合もエッチングのレジストパターンマスクをそのままリフトオフ用ステンシルとして SiO_2 を蒸着しリフトオフにより平坦化を行なう(図3. 2. 14 (e))。さらに、ジョセフソン接合の上部電極を接続するための配線を形成する(図3. 2. 14 (f))。この配線層の形成には、最初に SiO_2 絶縁膜を全面に蒸着しこれにエッチングによりパターンを形成し、そのレジストマスクをステンシルとして用い、リフトオフによりニオブウム配線層パターンを形成した。

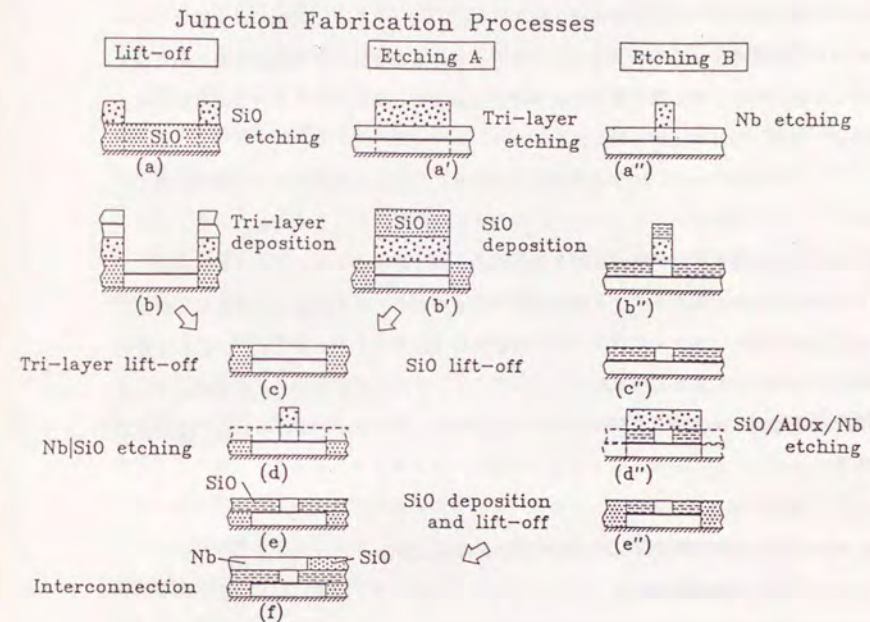


図3. 2. 14 リフトオフとエッチングによるNb/Al-oxide/Nb接合の

製作工程の流れ図

エッチングBの場合には、まず最初のエッチングにより、接合の規定を行なうため上部電極以外のニオブウム膜を取り去る(図3. 2. 14 (a''))。ついで、SiO₂の蒸着により平坦化を行なう(図3. 2. 14 (b'')) (c''))。さらに、今度は、SiO₂/アルミニウム酸化膜/ニオブウム膜を一括してエッチングし、下部電極パターンを形成し平坦化を行なう(図3. 2. 14 (d'')) (e''))。配線層の形成はエッチングAと同じである。この方法は、エッチングAと上部電極と下部電極の形成順を逆にただけである。しかしながら、後ほど述べるように、接合特性には大きな差異をもたらす。

リフトオフの場合には、エッチングと異なり最初に基板上全面にSiO₂膜を蒸着しこれにリフトオフ用のレジストパターンを形成する(図3. 2. 14 (a))。エッチングによりSiO₂膜に下部電極パターンを形成した後これをそのままステンシルパターンとしてニオブウム/アルミニウム酸化膜/ニオブウムの三層を一括して積層し(図3. 2. 14 (b))、リフトオフにより平坦化する(図3. 2. 14 (c))。これ以降の工程は、エッチングAと同じである。このように、どの工程をとっても最終的には、同じ構造の接合が得られるが、後の節で述べるように、その特性はそれぞれの工程によって異なる。

3. 2. 4 トンネル酸化膜の形成条件と接合特性の関係

3. 2. 4. 1 接合形成条件

トンネルバリアによって、ジョセフソン接合の特性はほとんど決定される。従って本節では、トンネルバリアとなるアルミニウム酸化膜の形成条件により接合特性がどの様に影響されるかについてのべる。なお、接合形成には、前節で述べた方法の内から従来から用いられてきた標準的なエッチング法Aを用いた。ニオブウム層は上部電極、下部電極とも膜厚200nmでDCスパッタ法により基板冷却を行ないながら堆積した。典型的には、Ar圧力1.6Pa、DC電流1.5Aであった。また、トンネルバリアを形成するためのアルミニウム膜は、数nmの膜厚を制御するため小電力のRFスパッタ法を用いて積層した。このときAr圧力1.6Pa、RF電力200Wの条件下で0.

1nm/secの堆積速度であった。この構造のジョセフソン接合を最初に提案したGuirvitchも指摘しているように、アルミニウムスパッタ膜の形成時の温度は、接合のリーク電流に大きな影響を与える。高温でアルミニウム膜を堆積した場合には、リークの大きな接合となってしまうため、基板冷却が必要である。これは高温ではアルミニウムがニオブウム膜中に拡散してしまい有効なアルミニウム膜厚が薄くなり、酸化膜として緻密なアルミニウム酸化膜が形成されないためと考えられる。K.Tanabe等は、アルミニウム堆積直後の表面をエリプソメータにより観測し、高温状態では、アルミニウム膜がニオブウム膜中に拡散して実効膜厚が減少することを確認している(62)。事実、本実験でも基板冷却をしない場合の方がリーク電流が大きかった。

3. 2. 4. 2 アルミニウム膜厚の効果

トンネルバリアは、ニオブウム下部電極に引続き積層したアルミニウムを酸化して形成するが、アルミニウム膜が全て酸化されて酸化アルミニウムに変化するとは限らない。アルミニウム膜が十分に厚い場合には、酸化されない金属アルミニウム膜が酸化アルミニウムとニオブウムの間に介在することとなる。この効果を調べるため、アルミニウム膜の膜厚を変え、接合特性を比較した。酸化現象であるので当然温度に影響されるが、高温下でアルミニウムをニオブウム膜上に積層するとアルミニウムがニオブウム膜中に拡散し接合特性が劣化する現象が報告されているので、本実験では室温に保持してアルミニウム膜の積層を行なった。アルミニウム膜の積層後、スパッタ装置チャンバを一旦真空中に排気し、ついで10Paの酸素ガスを導入し、10分間酸化することでトンネルバリアを形成する。酸化時間については、酸素導入直後1分程度で急激に酸化が進行し、以後次第にゆっくり酸化は進行するので、本実験では、10分間に固定した。

図3. 2. 15にアルミニウム膜厚と接合品質の関係を示す。接合品質は2mVと4mVにおける抵抗の比 R_{sg}/R_{nn} によって表わす。厚み膜厚が厚いとサブギャップ領域の電流が増加し、また膜厚が薄すぎても急激にリーク電流が増加する。そして、最も特性のよい接合特性を与える最適アルミニウム膜厚が存在する(約8nm)。図3. 2. 16にアルミニウム膜厚の異なる接合のI-V特性を示す。ギャップ電圧直上に現われる小さな構造は、近接効果特有のものであり、酸化されていない金属アルミニウム

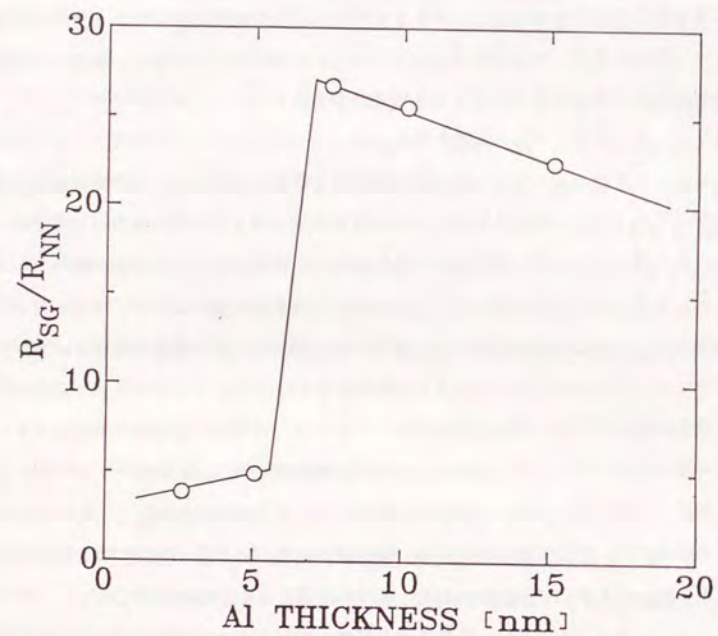
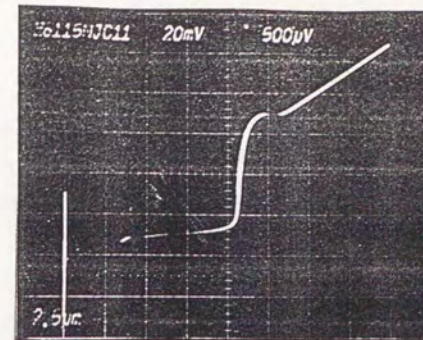
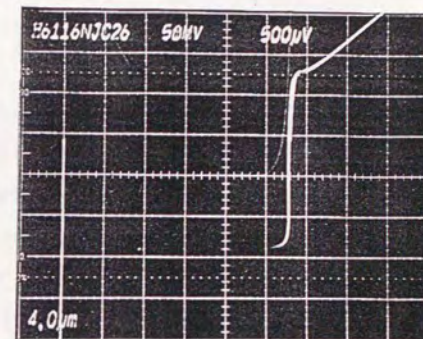


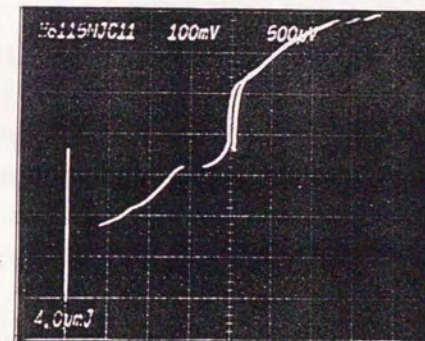
図 3. 2. 1 5 Nb/Al-oxide/Nb接合におけるアルミニウム膜厚と接合特性の関係



(a) 15 nm



(b) 8 nm



(c) 5 nm

図 3. 2. 1 6 アルミニウム膜厚の異なるNb/Al-oxide/Nb接合の I - V 特性

膜が残っていることを示すものである。従って、膜厚が厚い領域での R_{ss}/R_{nn} の低下は厚いアルミニウム膜によって超伝導ギャップが低下しリーク電流が増加したものである。また、膜厚が薄い場合には、ニオブウム表面を均一にアルミニウム膜が被覆できず、一部露出したニオブウム膜が酸化され不均一なトンネルバリアとなっているためであろう。つまり、ニオブウム酸化膜をトンネルバリアとするニオブウムジョセフソン接合では、リーク電流が比較的多いことから、全体としても特性が悪くなると考えることで説明できる。

3. 2. 4. 3 アルミニウム膜の酸化条件と接合特性の関係

トンネルバリアは、アルミニウム膜を酸化して形成する。従って、接合特性はその酸化条件に大きく影響される。酸化は、化学反応であるので温度は重要なファクターであり酸化時の温度制御は重要である。先に述べたように、アルミニウム膜堆積時に基板冷却を行っており、冷却水の温度により基板温度が制御できるので、この状態のまま酸化を行なうこととした。なお、本実験では冷却水は $20 \pm 2^\circ\text{C}$ であった。スパッタによりアルミニウム膜を堆積後、一旦 10^{-5}Pa 以下に排気しメインバルブを閉鎖して酸素ガスを導入する。酸素導入直後は、チャンバ内のアルミニウム堆積膜の酸化により酸素圧力は減少するが、数分で圧力変化は緩和する。酸化時間中の圧力は一定に保つ。酸化膜形成後、再び 10^{-5}Pa 以下の真空中に排気した後、上部電極のニオブウム膜のスパッタを行ない接合を形成する。

酸化時間を10分間に固定した時の酸素圧力とジョセフソン接合の直流ジョセフソン電流密度の関係を図3. 2. 17に示す。酸素圧力の増加にともない電流密度は減少し、電流密度は酸素圧力の逆数のほぼ2乗に比例する。M. Guvitch 等の報告(8)よりも本実験の圧力依存性は小さい。基板温度の違いや、酸化中の液体窒素シュラウドの使用の有無が、この依存性の違いに現われているものと考えられる。

同図中に併せて接合品質をしめす R_{ss}/R_{nn} の酸素圧力依存性を示す。酸素圧力 1Pa 以下、電流密度 $10\text{KA}/\text{cm}^2$ 以上になると急激にリーク電流が増加し R_{ss}/R_{nn} が低下する。アルミニウム酸化膜の厚さがある程度以下になるとリーク電流が増加する

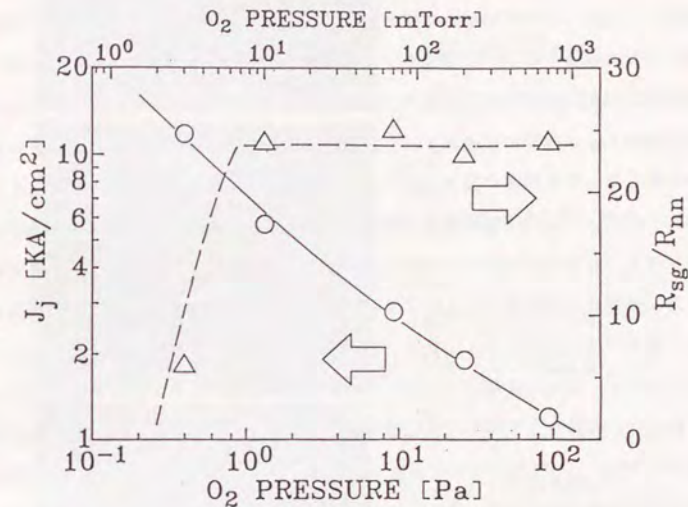


図3. 2. 17 自然酸化により形成したNb/Al-oxide/Nb接合の電流密度の酸素圧力依存性

原因は明かではないが、 10 K A/cm^2 以上の電流密度を有するアルミニウム酸化膜トンネルバリアの厚さは 1 nm 程度と非常に薄く、均一ではない可能性がある。

3. 2. 5 エッチング法によって製作した接合の問題点

確かに、Nb/Al-oxide/Nb接合は接合寸法が $5\text{ }\mu\text{m}$ 角以上の大きな面積の場合には鉛合金接合に比べはるかにリーク電流も少なく、かつばらつきも非常に小さい。そのため超伝導集積回路にこの接合を適用するための問題はすべて解決したかに見えた。ところが、接合面積が $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度になるとリーク電流が増加する傾向がみられる。また、ニオブウム膜が厚くなっても同様の接合品質の低下がみられる。図3. 2. 18にこのような劣化の例を示す。(a)は直列接続された100個の $3\text{ }\mu\text{m}$ 角の接合のI-V特性であり、(b)は $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 角の接合の特性である。共に下部電極、上部電極のニオブウム膜の厚さは 100 nm である。(a)では電流の均一性も3%程度でありリーク電流も小さいが、接合寸法の小さな(b)では、電流の均一性もリーク電流も劣化している。また(c)は(a)と同じ接合寸法であるがニオブウム膜の厚さが 200 nm と(a)の2倍である。この場合もやはり(b)と同様に接合特性の劣化が起きる。この現象は最初の中川ら(63)によって報告されており、原因としてニオブウム膜の内部応力の可能性を指摘しているが、その詳細についてはまだ明らかではない。そこで、この接合特性劣化の原因の究明と対策を明らかにするため、接合特性とニオブウム膜の内部応力の関係について調べることとした。

3. 2. 6 ニオブウム膜の内部応力と接合特性の関係

薄膜の内部応力は、膜の加工方法によっても変化し緩和されることがある。そこで、図3. 2. 14に示す3種の方法により同一形状の接合を製作しその特性を比較した。従来から用いられてきたエッチング法Aでは下部電極パターンを切り出すエッチング工程(a')において、三層(Nb/Al-oxide/Nb)の持つ内部応力が解放されると考えられる。一方、リフトオフ工程においては、(a')に対応する工程(b)では、堆積する膜は、リフトオフステンシルにより周囲から分離されているため、堆積しながら内部応力は緩

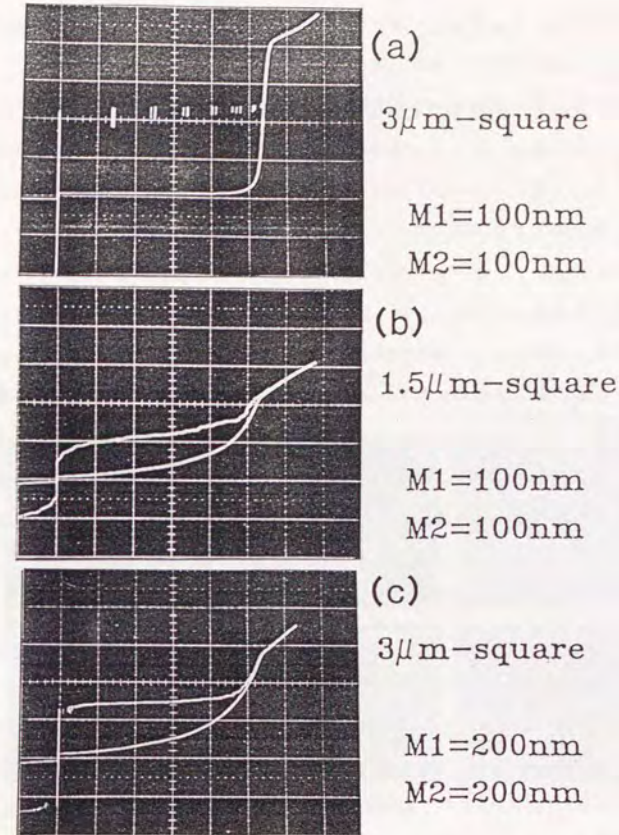


図3. 2. 18 エッチング工程によって製作された100個直列接続Nb/Al-oxide/Nb接合のI-V特性

和されると考えられる。また、エッチングBの工程では、最初に接合面積を規定する上部電極のエッチング（リフトオフ、エッチングA工程では（d）に対応する。）を行っているのでエッチング時の内部応力緩和の影響が接合部に影響し易い。

図3. 2. 19は、ニオブウム膜の内部応力を変えて製作した100個の直列接続1 μ m接合のI-V特性を、エッチングAとリフトオフとの接合製作工程について比較したものである。ニオブウム膜のスパッタ条件はDC電流1.5AでAr圧力0.67Pa、1.06Pa、1.6Paであり、図3. 2. 2からわかるように、それぞれ膜の内部応力は、圧縮性、応力なし、引っ張り性である。まず、エッチング工程により製作した接合では、何れもリーク電流が大きくギャップ電圧の積算電圧（約280mV）での立ち上がり部の丸まり方が大きい。この効果は、引っ張り応力の時に最も顕著に見ることができる。一方、リフトオフにより製作した接合では、どの条件のニオブウム膜でもリーク電流は小さくギャップ電圧の立ち上がりはシャープで角張っており、電流の均一性においてもそれほど大きな差はない。このような現象は実は3 μ m角以下の微細接合に顕著にみられるもので5 μ m角以上では目立たない。

これをもっとはっきり示すため、単独接合の特性を比較した。図3. 2. 20は1から5 μ m角単独接合の接合品質 R_{ss}/R_{nn} の接合寸法依存性をニオブウム膜の内部応力について比較したものである。バーの範囲は、10個の接合のばらつきの範囲を示し、記号は平均値を表わす。接合はエッチングAとリフトオフにより製作した。ニオブウム膜の内部応力に関わらずリフトオフにより製作した接合では、接合寸法の微細化による特性の劣化は見られない。また、内部応力のないニオブウム膜を用いた接合で最も良い R_{ss}/R_{nn} 値（ ~ 2.5 ）が実現されている。一方、エッチングによる接合では4、5 μ m角までは R_{ss}/R_{nn} はリフトオフによる接合と差異はないが、3 μ m以下になると急激に小さくなる。特に引っ張り応力の場合にこの傾向は大きい。

エッチングAとリフトオフではその工程はほとんど同じであり、なぜこれほど接合特性が異なってくるのであろうか。エッチングによる内部応力の緩和が関与しているとする、この影響が及ぶのはエッチングされる縁の部分と考えられる。従ってエッチングによる切断部と接合部の距離を変えて接合特性との関係を調べてみた。また、エッチン

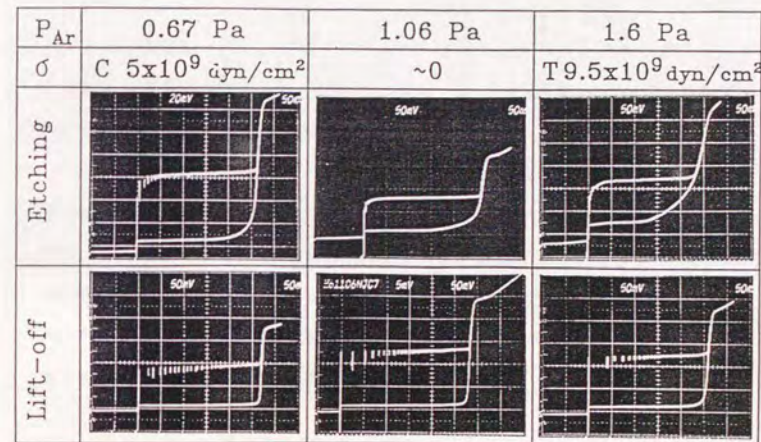


図3. 2. 19 内部応力の異なるニオブウム膜を用い、リフトオフ及びエッチングAにより製作した100個直列接続1 μ m接合のI-V特性

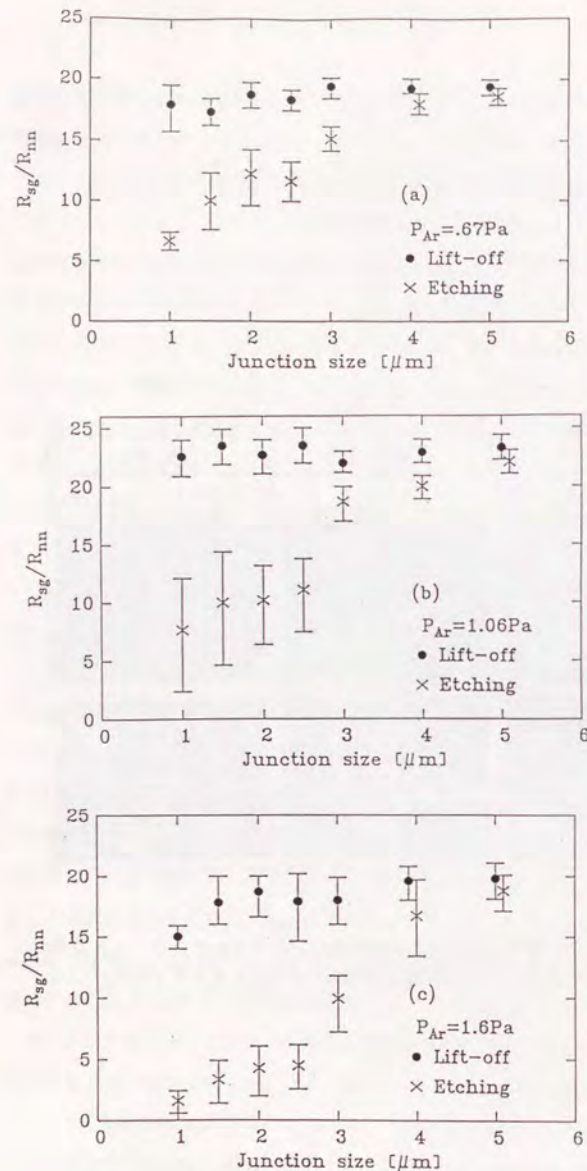


図3.2.20 単独Nb/Al-oxide/Nb接合における接合品質の寸法依存性

グによる内部応力の緩和が最も接合部に影響を与えることが予想されるエッチングBによって製作した接合の特性と比較してみることにした。ニオブウム膜の成膜条件として、最も接合特性に影響を与える引っ張り応力の条件、すなわちAr圧力1.6Pa、DC電流1.5Aの条件下でスパッタを行なった。図3.2.21はこのようなニオブウム膜を用い、下部電極の縁(図3.2.14(b), (a'), (d'))の工程で形成される。)と接合の縁(同図(d), (a''))との距離(これを下部電極マージンと呼ぶことにする。)を2から20μmまで変えた時の100個の1μm直列接続接合のI-V特性を比較したものである。リフトオフの場合には、それほど大きな劣化は見られないのに対し、エッチングの場合にはリーク電流が大きいことが明らかである。エッチングAでは下部電極マージンの増加にともない改善の傾向が若干見えるが、エッチングBでは、どの場合でも非常にリーク電流が大きい。この下部電極マージンの影響を単独接合の特性で比較したものが図3.2.22である。リフトオフ、エッチングA、Bによって形成された接合の R_{sg}/R_{nn} の下部電極マージン依存性を示す。図中のバーは100個の接合のばらつきの範囲を示し記号は平均値を表わす。リフトオフの場合には、下部電極マージン2~10μmでは比較的高い R_{sg}/R_{nn} を示すが20μmになるとこの数値が低下しリーク電流が増加していることがわかる。また、エッチングBでは、常にリーク電流が大きく R_{sg}/R_{nn} 値は4以下であるのに対し、エッチングAでは10μmの場合に最も大きな R_{sg}/R_{nn} 値を示す(最大値で16)。

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

これまで述べてきたように、ニオブウム膜の内部応力によって接合特性が影響を受けること、接合の形状や接合の加工方法によってその影響の度合いが異なること、などが明らかになった。ここでは、そのメカニズムについて考察する。

図3.2.2において示したように、スパッタによりシリコン基板上に形成されたニオブウム膜の内部応力はAr圧力に大きく依存する。もし、大きな内部応力を持つ膜が切断されたとすると、それまで弾性的に変形を受けていた膜は、本来の状態へ戻ろうとしてその内部応力は解放される。しかし、基板との接合部は、変形できないので、応力が

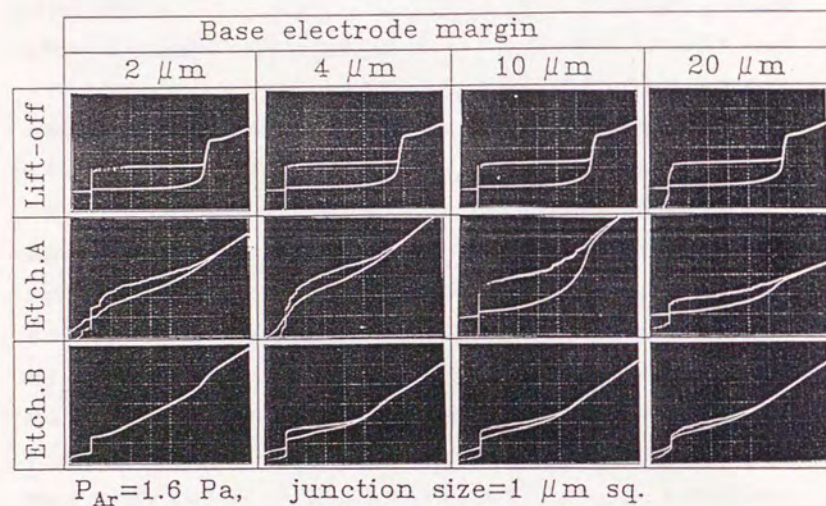


図3. 2. 21 種々の下部電極マージンを持つ100個直列接続1 μm 接合のI-V特性

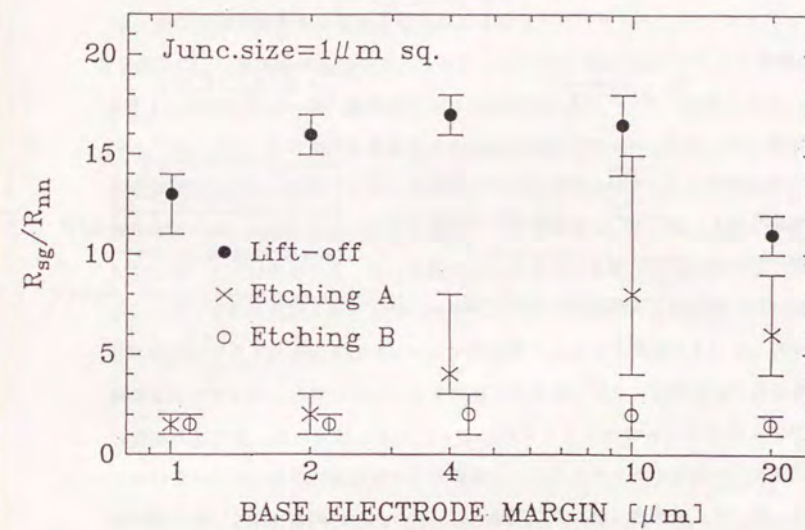


図3. 2. 22 1 μm 単独接合における接合品質の下部電極マージン依存性

緩和され変形が起きるのは切断面の近傍に限られる。膜がNb/Al-oxide/Nbの三層積層膜である場合には、加工工程の何れかで上部電極のニオブウム膜だけがエッチングされる。このとき、もし応力緩和による変形が大きくアルミニウム酸化膜との界面でずれが生じたりすると、切断面の近傍のアルミニウム酸化膜が損傷を受ける可能性がある。

図3. 2. 14におけるエッチングAの加工工程を経る場合には、下部電極パターンのエッチング(a')で、エッチングBの加工工程を経る場合には接合部の加工時(a'')に上部電極ニオブウム膜の変形に伴うトンネルバリアの損傷が起き易い。この様子を図3. 2. 23に示す。エッチングAの場合には、下部電極パターンの形成時にこのような状況が起き易いので、エッチングによるニオブウム膜の切断によって引き起こされる酸化膜の損傷部は、(a)に示すように下部電極パターン端部からある程度内側に広がると考えられる。従って、接合部分がこの損傷を受けた領域に近ければ、接合特性が劣化し易い。このことは、図3. 2. 21及び図3. 2. 22においてエッチングAにより形成された接合は、下部電極マージンが小さいほどリーク電流が大きくなっていることに対応している可能性がある。下部電極マージンが最も大きな $20\mu\text{m}$ で再び接合特性が劣化している理由については後ほど議論する。それに対し、エッチングBの場合には、最初に接合そのものがエッチングによって形成されるため、酸化膜の損傷は(b)に示すように接合のトンネルバリアの損傷となり直接接合特性の劣化に結びつくことになる。従ってこの場合には、下部電極マージンの大小に関わりなく、最も応力緩和による変形の影響を受け易いと考えられる。つまり図3. 2. 21及び図3. 2. 22においてエッチングBにより形成された接合が何れもリーク電流が大きいことに対応している。

一方リフトオフの場合には、下部電極パターンの形状にレジストステンシルが形成され、図3. 2. 14(b)に示すように基板にはこの限定されたきわめて狭い領域(典型的には幅数十 μm 以下)に膜が堆積することになる。この時、基板全面に堆積する膜はステンシルによって切断されることになり、膜の内部応力はある程度緩和されながら堆積されていると考えられる。従って、接合部を規定するための上部のニオブウム膜のエッチング工程(図3. 2. 14(d))においても内部応力は小さく、大きな内部応

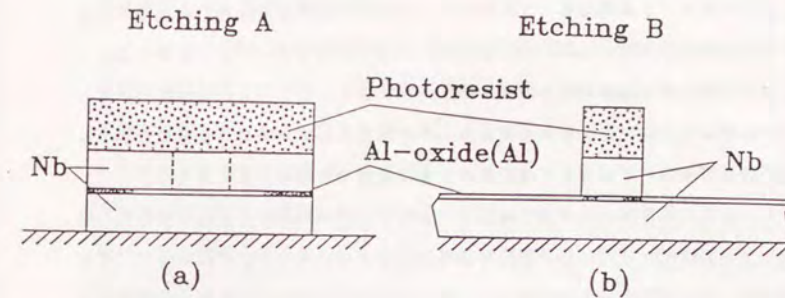


図3. 2. 23 エッチング工程におけるトンネルバリアの損傷のモデル
(a) エッチングAの場合
(b) エッチングBの場合

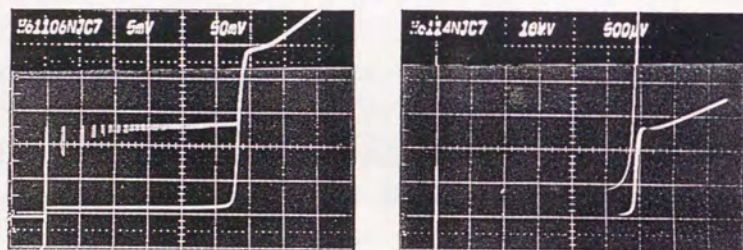
力の緩和によるトンネル酸化膜の損傷が起きにくく接合特性の劣化が少ない。このような理由から、これまで述べてきたリフトオフにより形成された接合の方がエッチングにより形成された接合よりニオブウム膜の内部応力による特性劣化が少ないと考えてよい。但し、リフトオフにおいて形成される領域の大きさによっては、以上に述べた様な効果は期待できない。つまり、大きな領域の極限は基板全体の大きさとなるわけで、図3. 2. 14 (d) の工程と図3. 2. 14 (a'') との差がなくなってしまう。従って、最初のパターンをリフトオフによって形成しても領域の中央部分では応力の緩和は起きていないため、接合を規定するための工程 (d) においてエッチングBにおける場合と同様のトンネル酸化膜の損傷が起き得る。図3. 2. 21、図3. 2. 22において、リフトオフの場合も、エッチングAの場合も、下部電極マージンが $20\mu\text{m}$ の方が $10\mu\text{m}$ より接合品質が悪いということは、このような理由で説明できるであろう。

図3. 2. 21、図3. 2. 22の実験はニオブウム膜の内部応力が引っ張り性の大きな場合について行なったが、逆に圧縮性の場合にはどうであろう。この実験は、行っていないが、やはり同様の現象が起これと考えられる。しかし、圧縮性の内部応力を持つニオブウム膜を用いたNb/Al-oxide/Nb接合の特性 (図3. 2. 19 (a)) 及び内部応力の小さな場合の接合特性 (図3. 2. 19 (b)) を比べてみてもエッチングによる接合ではあまりはっきりしない。考えられる理由の一つは、この実験に用いたニオブウム膜の応力の大きさが図3. 2 からわかるように引っ張り性の応力の方が圧縮性の応力の2倍程度大きいため、圧縮性の場合に劣化が少ない可能性がある。もう一つの可能性は、基板であるシリコンとニオブウムの熱膨張係数が異なっているため、室温においてニオブウム膜が圧縮性の応力を持っている場合には室温から液体ヘリウム温度への 300 度に及ぶ大きな温度変化によって緩和されるのに対し、引っ張り性の応力の場合には、冷却により内部応力が拡大されついに酸化膜の損傷を引き起こすというメカニズムである。後者の可能性は、トンネル酸化膜の損傷がエッチングの時点で起こるのではなく、冷却時に起こることになるが、せいぜい数回のヒートサイクル試験しか行っていないので、確認することはできない。一般には、Nb/Al-oxide/Nb接合はヒートサイクル耐性は非常に高いと信じられており、またヒートサイクルによって接

合特性が劣化するという報告も筆者の知る限りない。

内部応力がない場合には、リフトオフにより形成した接合とエッチングによる接合の特性には差がないはずであるが、図3. 2. 19 (b) からわかるように、エッチングの場合には、引っ張り応力の場合に比べると劣化の程度は少ないというもののやはりリフトオフによる接合よりリーク電流が大きい。この理由も明かではないが、内部応力が小さな膜を用いてはいても、ある程度の応力は存在し、それにより劣化が起こったとも考えられる。他の可能性としては、アルミニウム酸化膜のエッチング工程 (図3. 2. 14 (a')) でArガスによるミリングを行なう際局所的に温度が上昇し、トンネル酸化膜が損傷を受けたということも考えられる。Nb/Al-oxide/Nb接合の耐熱性はそれほど優れてはおらず 150°C 以上になるとリーク電流が増加する(64)。基板の冷却には拡散オイルにより熱浴に張り付け基板温度の上昇が 100°C 以下であることを感熱試験紙で確かめてはいるが、局所的にこの程度に温度が上昇する可能性は否定できない。しかし、何れにせよ内部応力の異なるニオブウム膜の比較から、応力が小さいほうが接合特性の劣化が少ないことには変わりがない。リフトオフの場合には、図3. 2. 19 (b) からわかるように内部応力が小さいときに最もリーク電流が小さい。図3. 2. 24にこのような内部応力の小さなニオブウム膜を用い、かつリフトオフにより形成した $1\mu\text{m}$ 角の接合特性を示す。(a) は 100 個の直列接続のI-V特性であり、電流密度 $14\text{KA}/\text{cm}^2$ 、最大直流ジョセフソン電流のばらつきは標準偏差で 1.5% 、 $R_{sg}/R_{nn}=2.4$ が実現されている。

以上に述べてきたように、Nb/Al-oxide/Nb接合において $1\mu\text{m}$ 程度の微小接合における特性劣化の原因はニオブウム膜の内部応力であること、種々の加工方法の中でリフトオフ法が最も応力の影響を受けにくいことなどを明らかにした。リーク電流の少ない高品質接合を実現するためには、内部応力の少ないニオブウム膜を用いることが重要ではあるが、スパッタ法による成膜方法の場合には、3. 2. 1節で述べたように内部応力はスパッタ条件に敏感であり、内部応力を再現性良く制御することは容易ではない。従って、内部応力をなんらかの方法で緩和し、しかもその影響が接合部に影響を与えないことが必要である。このような観点からすると、リフトオフによる下部電極の形成は理



(a)

(b)

図3. 2. 2. 4 内部応力が小さなニオブウム膜を用い、かつリフトオフにより形成した $1\mu\text{m}$ 角接合の特性
(a) 100個の直列接合のI-V特性
(b) 単独接合のI-V特性(サブギャップ電圧での特性は電流を10倍拡大してある。)

に叶った方法ということができる。

3. 2. 8 検討

三層一括形成法により製作したNb/Al-oxide/Nb接合は、鉛合金接合に比較して格段にヒートサイクル耐性が高くリーク電流が少なくばらつきも少ないが、接合寸法が微細化すると特性が劣化するという問題があった。本節ではニオブウム膜のストレスに着目し、成膜条件と接合特性の関連を調べ、接合特性劣化の原因がニオブウム膜のストレスにあることを明らかにした。さらに、リフトオフ法を用いた新しい三層一括形成による接合製作法を開発し、ストレスによる特性劣化を回避することができた。最も理想的には、内部ストレスのない状態のニオブウム膜を用いることであるが、実際のスパッタ、蒸着において内部ストレスをゼロにすることは困難であり、ここで提案したような方法でニオブウム膜加工時にトンネル酸化膜の損傷が起きないようにストレスを緩和させておくことが有効である。このような観点から考えると、仲川等の提案した基板上に段差部を予め用意しておき、この上にNb/Al-oxide/Nb三層を積層するという方法も(63)、リフトオフにおいてステンシルによる段差に三層を積層するという方法も、ともに段差部において膜を切断し応力の蓄積を緩和しようとする点で共通するものであるといえる。

3. 3 節 全ニオブウム化超伝導集積回路の試作例

3. 3. 1 全ニオブウム化超伝導回路の特徴

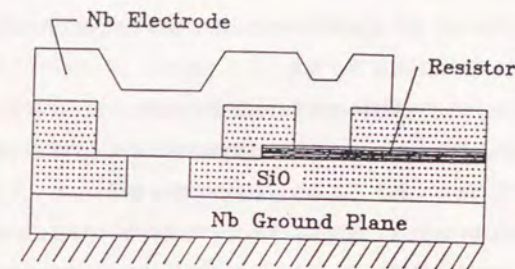
前節で述べたように超伝導集積回路における最も重要な構成要素であるジョセフソン接合については、Nb/Al-oxide/Nb接合を用いることにより素子特性のばらつき、信頼性などの問題点を解決することができた。従って原理的には、接合以外の超伝導配線、抵抗は、鉛合金超伝導集積回路で開発された技術を流用することも可能である。しかし、全体的な集積回路製作工程での整合性やさらに集積化をはかるための微細化、チップをカード、ボードへ取り付けの実装段階での安定性、信頼性などの観点から、超伝導材料については、接合製作工程と共通性のあるニオブウムを用いることが望ましい。また、抵抗材料についても、ニオブウム膜の加工工程と整合性を持つ材料が必要である。

ニオブウム膜を多層に積層する全ニオブウム化超伝導集積回路においては、ニオブウム膜の持つ内部応力の影響を極力抑えるためにできるだけ膜厚の増大を抑える必要がある。そこで、配線パターン膜厚を小さくし、かつ段差被覆性の不十分さから起こる配線の信頼性の低下というような問題を少なくする平坦化構造が不可欠となる。

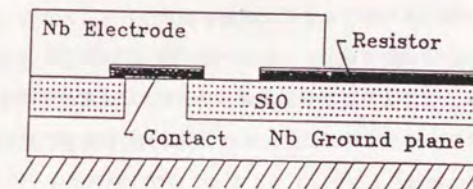
3. 3. 2 パラジウム抵抗体

3. 3. 2. 1 集積化に適したコンタクト方法

超伝導集積回路において、その特性ばらつきがジョセフソン接合と同程度に回路動作に影響を与えるという意味において、抵抗体はジョセフソン接合と並んで重要な構成要素である。ニオブウム系超伝導回路では、加工の容易さ、適当なシート抵抗値などの点から、専らモリブデンが用いられてきた(84)。しかしながら、ニオブウムとモリブデンは性質が似た金属であるため、エッチング法で加工する場合には選択比の大きな加工法を見いだすのが困難である。そこで従来は図3. 3. 1 (a)に示すようにニオブウム配線層と抵抗層の間にエッチングに対する保護膜を必要とした。もし、保護膜が存在しないとニオブウム配線層をエッチングにより加工するときに、むき出しになったモリブデン抵抗体はエッチングされてしまうことになる。保護膜層の採用によってこの問題は



(a)



(b)

図3. 3. 1 ニオブウム超伝導接地面、配線層、抵抗体の接続部の断面模式図
(a) 従来のモリブデン抵抗体を用いた場合
(b) パラジウム抵抗体を用いた場合

回避できるが、スルーホールによるニオブウム配線層と抵抗体層とのコンタクトが必要となり、パターンの合わせ余裕度のため余分の面積を消費し集積化に対しては不利である。また、図に示すように配線層と接地面とのコンタクトを考えると、接地面側のニオブウム表面は配線層のニオブウム膜の堆積時には酸化膜が形成されているため、Arスパッタクリーニングにより十分酸化膜を除去する必要がある。一方、モリブデン抵抗体についても同様である。ニオブウムの接地面とモリブデンの抵抗体の両方に寄生抵抗のない良好なコンタクトを確保するため、異なる物質両方に対する共通のクリーニング条件を設定する必要がある。

このようなモリブデン抵抗体の問題点を解決するため、新たにパラジウムを抵抗体として用いることを検討した。パラジウムは真空蒸着、スパッタなどで簡単に成膜でき、化学的には安定であり、RIEによるニオブウム配線層のエッチングに対してほとんどエッチングされない。従って図3.3.1(a)のような保護膜は必要ない。従ってスルーホールコンタクト周囲のパターン余裕を設ける必要がないので高集積化には有利である。さらに、パラジウムを酸化防止の保護膜として用いることにより、図3.3.1(b)のように接地面とのコンタクト部分にも抵抗体と同じパラジウム層をコンタクト中間層として導入することもできる。このような構造をとることにより接地面と抵抗体の両方に対して全く同じクリーニング条件を適用することが可能となる。しかもパラジウムはモリブデンと異なり化学的に安定で表面が酸化されることがないため、軽度のArスパッタクリーニング条件を用いることができ、スパッタクリーニングによる表面の損傷を少なくすることができる。パラジウムコンタクト中間層は常伝導金属であるが、膜厚は50 nm以下であるので近接効果により超伝導的に接地面と配線層を接続する。

3.3.2.2 パラジウム抵抗体の特性

超伝導回路においては、用いる抵抗素子の抵抗値の範囲は通常1から100オームの範囲であり、抵抗素子の膜厚としては他の層の膜厚と整合をとる必要から100 nm程度以下が望ましい。また、あまり膜厚が小さいと膜厚を制御することが困難になりひいては抵抗値を設計値通りに作ることができなくなる。シート抵抗としては、 $1 \Omega/\square$ 程

度がパターン設計しやすい値である。

パラジウムの成膜は真空蒸着法、スパッタ法何れでも可能である。真空蒸着法による薄膜はスパッタ法による膜に比べ、下地との付着力に劣り剥離し易いため5 nm程度のクロミウムを中間層として用いる必要があった。図3.3.2にこれらのパラジウム膜の4.2 Kにおけるシート抵抗の膜厚依存性を示す。パターンはリフトオフ法により形成した。どちらの膜も膜厚にたいして逆比例よりも大きな依存性を示し、単なるバルクの効果だけでなく、粒界散乱など他の要因により抵抗値が支配されていることを示している。シート抵抗 $1 \Omega/\square$ は、膜厚約70 nm程度で得ることができる。真空蒸着膜は、シート抵抗値自体にはスパッタ膜と大差ないが付着力に問題があるため、0.5 nm程度のクロミウムを付着力改善のため中間膜として用いたが、クロミウムが磁性をもつ事を考えると、スパッタによる単一膜の方が適している。

スパッタによるパラジウム膜の粒径を透過電子顕微鏡(TEM)により測定した結果、膜厚の増加とともに粒径も増加しており、このことから、図3.3.2のシート抵抗の膜厚依存性が膜厚の逆数の約2乗に比例しているのは、粒界散乱が影響しているためであるということを示唆している。

図3.3.3は、パラジウム抵抗体の安定性を調べるための150℃のアニールによる抵抗値の変動を示す。変化は、1時間以内に飽和しており変化量も高々10%程度である。

図3.3.4は、接地面と配線層のコンタクト部分の安定性を評価した結果である。評価は、3 μ m角のコンタクト部分の超伝導臨界電流により行なった。図3.3.1(b)に示す様にパラジウムを中間層として介在させた場合には、アニールによって約50%減少するが、中間層無しで図3.3.1(a)のように直接コンタクトを形成した場合には、約1桁の臨界電流の減少が観測された。この原因は、パラジウム中間層がニオブウム表面の酸化膜の形成を防止し、良好なコンタクトを形成するのに対し、直接ニオブウム同士をコンタクトする場合には、上部配線層の形成時に行なうクリーニング時に酸化膜が残りアニールにより酸素が拡散したためであろう。

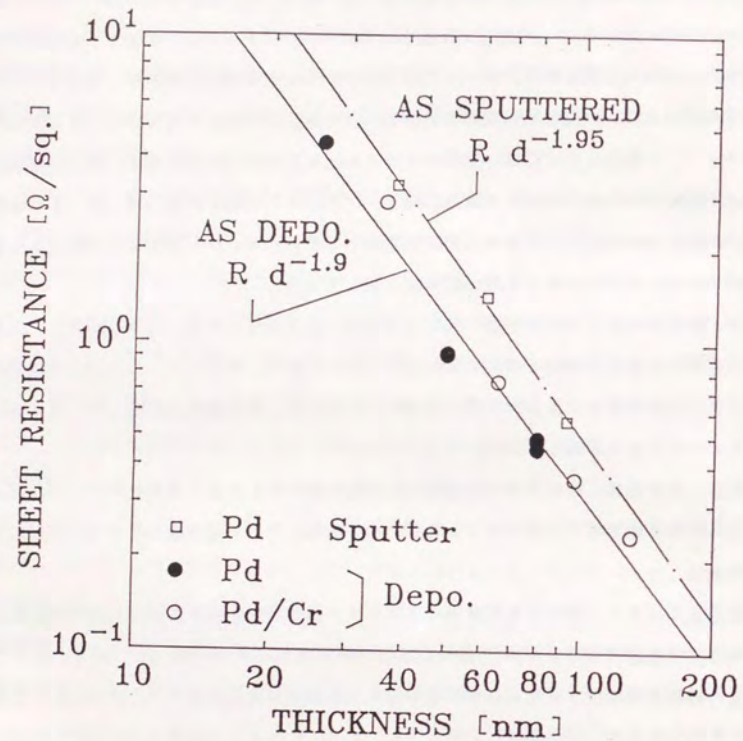


図3. 3. 2 パラジウム薄膜のシート抵抗値の膜厚依存性
真空蒸着膜とスパッタ膜を比較した。

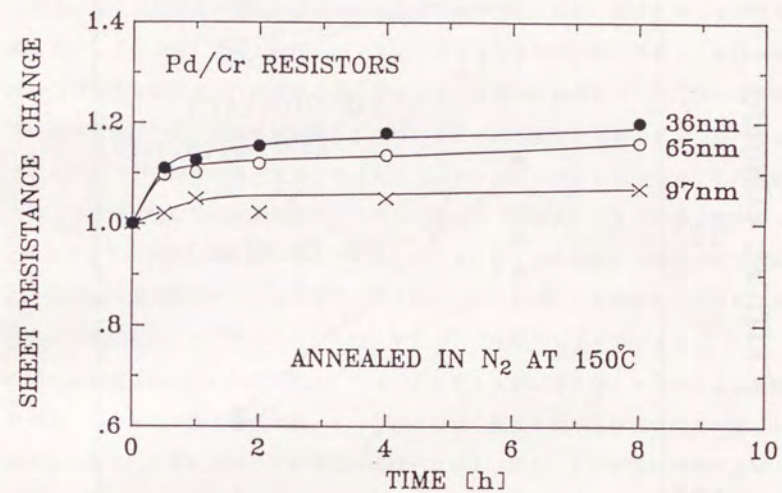


図3. 3. 3 パラジウム抵抗体の安定性
150℃のアニールによる抵抗値の変動

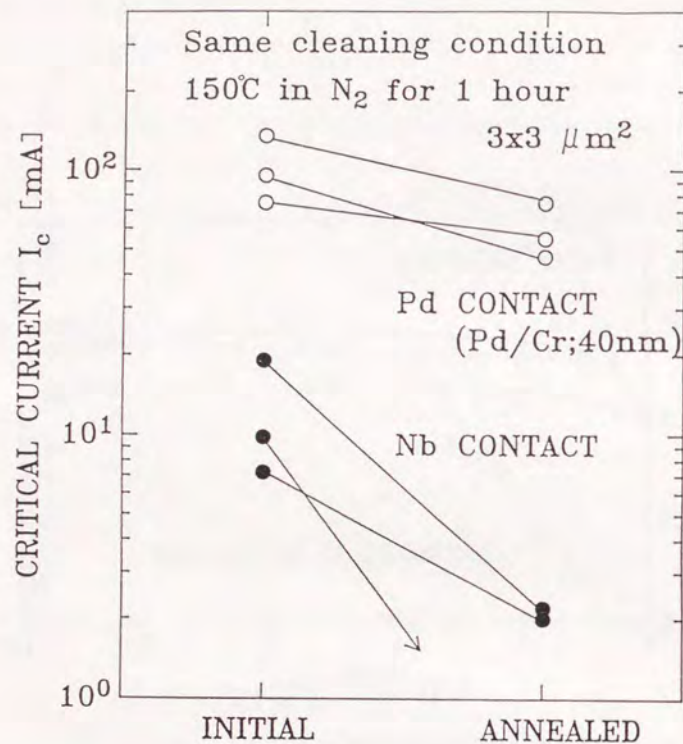


図3. 3. 4 接地面と配線層のコンタクト部分の安定性

3. 3. 3 完全平坦化を実現した層構成

先に述べたように、強い内部応力を持ちやすいニオブウムを超伝導金属として用いた超伝導集積回路では、配線の信頼性を確保するために全ての層を平坦化し、各層の膜厚の増大を抑制することが必要である。これを実現するため、前節の接合製作工程で開発したエッチングとリフトオフを組み合わせによる平坦化工程を全層にわたって適用することにした。

図3. 3. 5に完全平坦化集積回路の断面模式図を示す。また、図3. 3. 6に層構成を示す。ここでは、前節で述べたリフトオフによる接合形成技術を基礎に、製作工程全体の信頼性を確保するため若干の修正を加えた。原理的には接合の下部電極は鉛合金超伝導集積回路と全く同様に配線層として用いることが可能であるが、前節で述べたようにあまり下部電極の面積が大きくなるとリフトオフによる接合形成であっても内部応力による接合特性の劣化が生じ易くなるため、接合と下部電極のパターンを分離することにした。すなわち、MJ層の導入である。これにより、接合周辺の狭い部分にのみNb/Al-oxide/Nb層を形成することでリフトオフによる応力蓄積抑圧を効果的に行ない、さらに、下部電極のニオブウムの膜厚も薄くすることで全応力も小さくできる。

この縦構造はNb/Al-oxide/Nb接合、7つのニオブウム超伝導体層、7つのSiO層間絶縁層、ニオブウム酸化物絶縁層、それにパラジウム抵抗体層から構成されている。ニオブウム層の内3層は接合の下部電極に接続するM1、接合の上部電極に接続するM2、SQUIDゲートの制御線となるM3の配線層である。その他の3層はスルーホールコンタクト、1層は接地面である。3. 2節で述べたと同じく、接地面をのぞく全ての層は最初にSiO絶縁膜のパターンをエッチングにより形成し、そのエッチングレジストパターンをそのままステンシルとするリフトオフによりニオブウム層を形成した。スルーホールにも全てニオブウムを埋め込み全層の完全平坦化を行なった。なお、ニオブウム、パラジウムはスパッタ法、SiOは加熱ヒータによる真空蒸着法により成膜した。図3. 3. 7は、完成したチップの表面を触針式膜厚計により表面の凹凸を測定したものであり、表面の最大段差でも高々50nm程度であった。

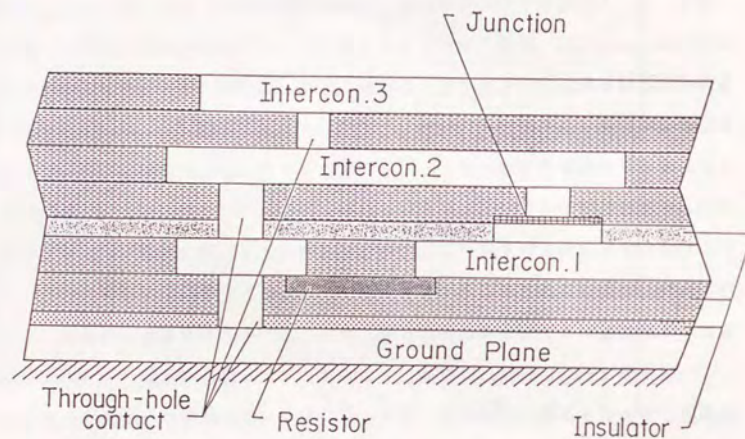


図3. 3. 5 完全平坦化ニオブウム超伝導集積回路の断面模式図

層	マスク	記号	形成順	材質	膜厚 (nm)	パター形成	備考 (機能等)
制御線	M 3	M 3	1 9	N b	2 0 0	リソ	制御線・配線層
		I n3	1 8	S i O	2 0 0	エッチ	M 3 平坦化
制御線絶縁	I 3	M i3	1 7	N b	2 0 0	リソ	スリット
		I 3	1 6	S i O		エッチ	制御線絶縁層
上部配線	M 2	M 2	1 5	N b	2 0 0	リソ	接合上部電極接続
		I n2	1 4	S i O		エッチ	M 2 平坦化
上部配線絶縁	I 2	M i2	1 3	N b	2 0 0	リソ	スリット
		I 2	1 2	S i O	1 5 0	リソ	上部配線層絶縁
接合	J J	M J 2	1 1	N b	1 5 0	エッチ	三層接合部
接合基部	M J	M J 1	1 0	A l O _x /N b	5 0	リソ	
		I nJ	9	S i O		エッチ	接合部平坦化
下部配線	M 1	M 1	8	N b	2 0 0	リソ	下層配線層・接合部支持
		I n1	7	S i O	2 0 0	エッチ	M 1 平坦化
抵抗	R	R	6	P d	~ 5	リソ	抵抗体
接地面絶縁	I 1	M i1	5	N b	2 0 0	リソ	スリット
		I 1	4	S i O	2 0 0	エッチ	接地面絶縁
接地面	H L	A N	3	N b ₂ O ₅	~ 3		陽極酸化膜
		I oP	2	S i O	2 0 0	リソ	モート部平坦化
		G P	1	N b	2 0 0	エッチ	接地面

図3. 3. 6 完全平坦化ニオブウム超伝導集積回路の層構成

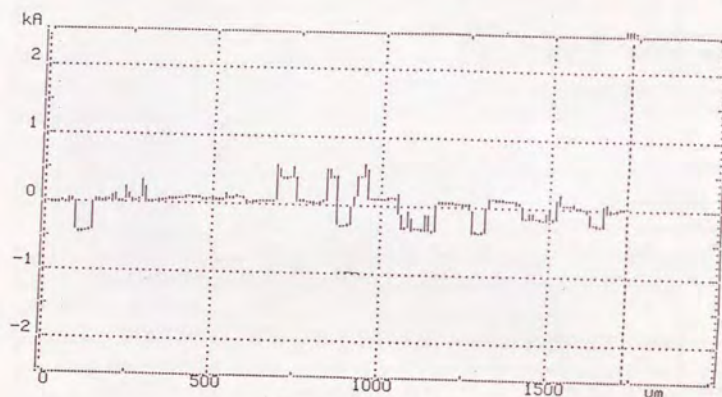


図3. 3. 7 完成した試料の表面の凹凸の実測例

3. 3. 4 高速論理ゲート回路への適用

これまでに述べてきた高品質微細接合製作技術、平坦化技術など超伝導集積回路製作技術を総合的に評価するため、これらの技術をゲートチェーン回路に適用することとした。ゲートチェーン回路は半導体のリング発振器に相当するものであり、素子性能の速度評価に用いられる。ゲートチェーン回路を設計通りに高速動作させるためには各構成要素の常数、例えば接合電流、抵抗値などの均一性が重要であり、集積回路製作技術の評価を行なう適用対象として適当である。ここで用いたゲートチェーン回路は、図3.

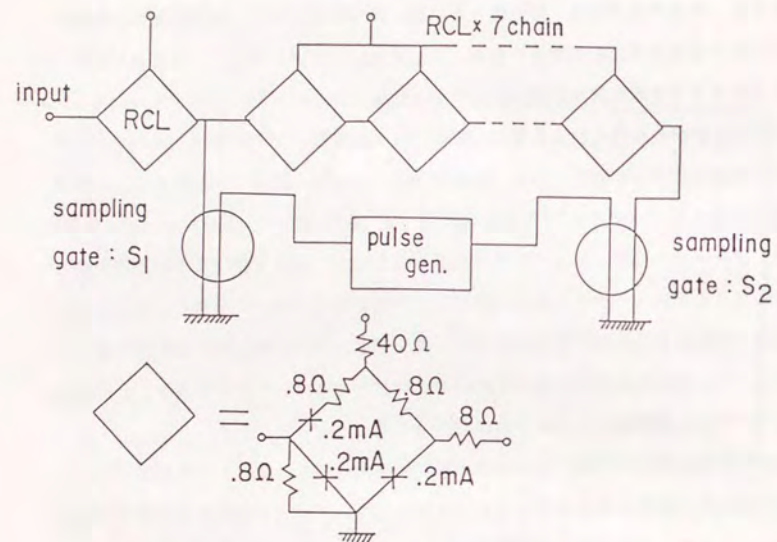
3. 8に示す8段の抵抗結合型電流注入ゲート回路(RCL=Resistor Coupled Logic)であり(65)、初段と終段の出力信号は、同一チップに搭載されているジョセフソンサンプリング回路(66)により測定される。接合寸法は $1\mu\text{m}$ 角、配線の最小幅は $2\mu\text{m}$ である。電流密度 $20\text{KA}/\text{cm}^2$ であった。図3. 3. 9に完成チップのSEM写真を示す。

RCLゲートは、抵抗と接合だけから構成されるため、構成が簡単で占有面積が小さい。さらにここでは、パターンばらつきによる影響を極力小さくするため、ゲート内の接合面積と抵抗体寸法を同じ値に統一した。サンプリング回路は、単一接合によるパルス発生器と2入力磁気結合型3接合干渉計形サンプリングゲートから構成され、初段のRCLゲートと8段目のゲートからの出力信号を検出する。

98%バイアス時のスイッチング時間の測定の結果、図3. 3. 10に示すように、初段と終段の出力波形の時間差は 21ps であるので、ゲート1段あたりの遅延時間は 3.0ps となる。このときの消費電力は、 $7.6\mu\text{W}$ であった。図3. 3. 11に示すバイアス依存性は、ほぼシミュレーション結果と一致する。ゲートチェーン回路の動作を律速するのは最も遅いゲートである事から考えると、このことはゲートの特性が良く揃っているということを意味する。

3. 3. 5 検討

リフトオフによるニオブウムを電極材料とする高品質微細ジョセフソン接合製作技術を基に、これを超伝導集積回路へ適用した。エッチングとリフトオフの組合せによる完全平坦化技術を開発し、超伝導接地面から制御線まで全層を平坦化することで、積層構



(a)

図 3. 3. 8 8 段ゲートチェーン回路のブロック図

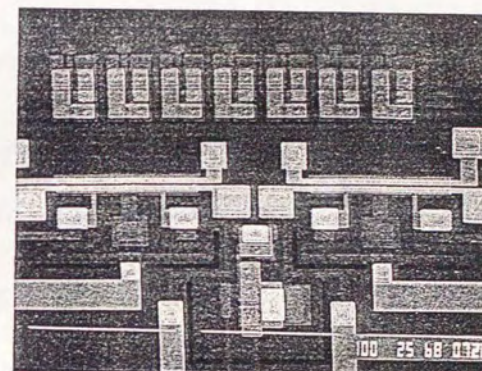


図 3. 3. 9 ゲートチェーン回路のSEM写真

Switching Delay of Gate Chain

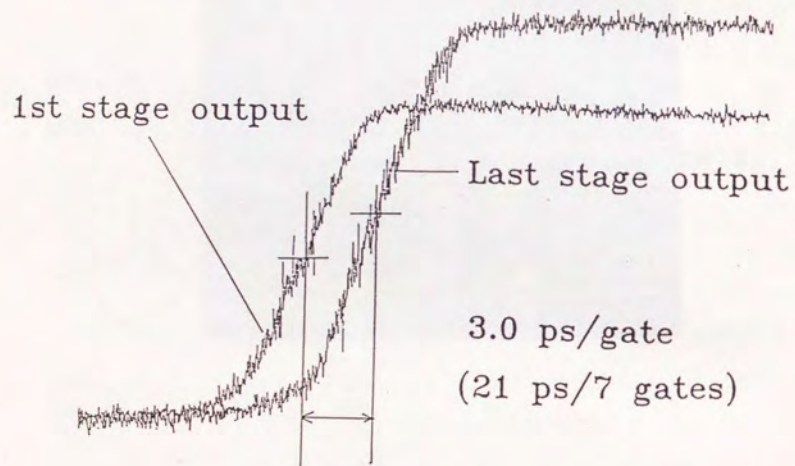


図 3. 3. 10 スイッチングの測定波形

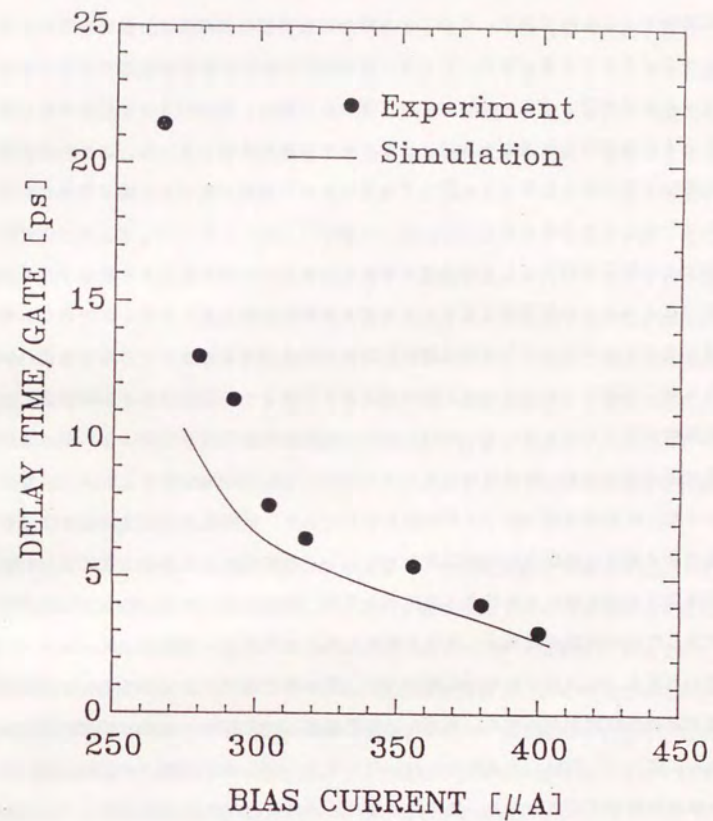


図 3. 3. 11 スイッチング時間のバイアス依存性

造集積回路の宿命であった上層の膜厚増大を抑止し、ニオブウム層の厚さを200nm以下に維持することができた。これにより段差越えや膜の剝離による配線の信頼性低下を防止することができる。また、エッチングにおいてニオブウムに対して選択比の高いパラジウムを抵抗体、あるいはコンタクト層として用い、電気的コンタクトの安定化を図るとともに抵抗体の保護膜を不用とすることで集積度を向上させた。これらの集積化技術を用いて最小接合面積 $1\mu\text{m}^2$ のゲートチェーン回路へ適用し、素子特性の均一性に優れていることを実証した。

このように超伝導材料として鉛合金に替えてニオブウムを用いることで最小寸法 $1\mu\text{m}$ 程度のパターンルールが可能となるレベルまで集積度を向上させることができた。さらに集積化を進めるためには、半導体集積回路におけるプロセス技術を活用することが有効であるが、半導体プロセスでは工程中に高温を必要とする部分が多く、鉛合金に比較して耐熱性が向上したとはいえ、Nb/Al-oxide/Nb接合の耐え得る温度はせいぜい150℃程度で不十分である。耐熱性のあるトンネルバリア材料の探索等の工夫が必要である(67)。また、超伝導集積回路では発熱がわずかであり、半導体において問題になっている発熱による集積化限界の問題が存在しないという特徴を真に生かすためには、半導体集積回路以上の高集積度を実現する必要があるが、半導体のパターンはすでにサブミクロンに達している現状を見ると、更なる微細化が必要である。しかし、ジョセフソン接合を用いた現在の電流切り替え型の素子では、第1章で述べたように増幅作用がないために素子動作の許容度が小さく、そのため製造偏差の許容範囲が半導体に比較して非常にせまい。従って、微細化する場合には、寸法精度、ばらつきに関して非常に高度なパターン形成技術が不可欠である。集積化を進める上で微細化以外の解決策は、超伝導回路は半導体と異なり薄膜積層デバイスである事を生かして、階層を重ねることである(68)。発熱が少ないことと相まって超伝導集積回路の特徴を生かした構造である。

3.4節 まとめ

ニオブウムを電極材料とする三層一括形成ジョセフソン接合製作技術、及びこれを基にした超伝導集積回路製作技術について述べた。スパッタ法によるニオブウム薄膜の内部応力が成膜条件によって、圧縮と引っ張り両方へ敏感に変化する。この膜内の内部応力がNb/Al-oxide/Nb接合特性を左右することを明らかにするため、接合部となる三層一括形成過程を従来通りのエッチング法と、新たに開発したリフトオフ法とを用い、接合特性を比較した。エッチング法による場合は接合寸法が小さくなるほど引っ張り応力を有するニオブウム膜を用いた接合特性は著しく劣化するのに対し、リフトオフ法の場合はほとんどニオブウム膜の内部応力によらずリークの小さな良好な特性の接合が得られた。接合形状、寸法による特性劣化の違いから、エッチング法による接合形成の場合には、膜切断時の応力緩和によってトンネル酸化膜が損傷を受け接合特性が劣化する可能性があることを指摘した。さらに、膜の内部応力の影響を受けにくいリフトオフ法による接合形成により $1\mu\text{m}$ 程度の微小接合においてもばらつきの少ない良好な特性が実現可能なことを実証した。

このリフトオフ法による接合製作法を拡張し、全層を完全に平坦化した全ニオブウム超伝導集積回路製作工程を開発した。これを最小寸法 $1\mu\text{m}^2$ 接合からなるRCLゲートチェーン集積回路へ適用した。また、従来のモリブデン抵抗体へ替えてニオブウム集積回路に適した抵抗体としてパラジウム抵抗体を採用した。この完全平坦化全ニオブウム超伝導回路において3.0psという高速スイッチング動作を実現し、これにより、微小接合における特性の均一性が高いことを明らかにするとともに、ここで開発した全ニオブウム超伝導集積回路製作技術が有効であることを示した。

第4章 結論

本論文では、高性能コンピュータ用素子への応用を念頭に、素子特性制御、歩留まりの向上、信頼性の向上等の観点からジョセフソン接合製作技術、および抵抗、配線などその他の構成要素を総合した超伝導集積回路製作技術について述べた。鉛合金接合に関しては、電極材料組成と接合特性との関係を明らかにするとともに、複雑な積層構造をもつ集積回路全体の製作工程を、個々の個別工程間の整合をとりながら総合し、集積化技術にまとめた。また、鉛合金接合で最も深刻な問題であったヒートサイクル耐性についても解決法の提案を行なった。ニオブウム接合については、三層一括形成法によるNb/Al-oxide/Nb接合を微細化する場合に問題となるリーク電流増大の原因追求とその解決法となる接合形成法を提案すると共に、これを集積回路製作技術へと発展させた。以下、主要な結論について記す。

1) 鉛合金下部電極上のトンネル酸化膜

偏光解析法を主な解析手段として鉛合金下部電極のインジウム濃度とトンネル酸化膜の関係を調べた。RFプラズマ酸化法によって形成された酸化膜と熱酸化法による酸化膜を比較した。

- ①プラズマ酸化法による酸化膜の場合、下部電極のインジウム濃度が30wt%以下では鉛酸化物とインジウム酸化物の混合物であるが、それ以上ではほぼ100%がインジウム酸化物であることを明らかにした。(金濃度は4wt%に固定)
- ②長時間の室温放置によって経時変化を起こして、次第にインジウム酸化物へ変化していく。この時の時間スケールはほぼ2カ月程度であった。
- ③熱酸化法によって形成した酸化膜は、インジウム濃度が12wt%と低くともその酸化膜はほぼインジウム酸化物だけからなっていることを示した。
- ④これらの事実から、プラズマ酸化のように非平衡で急速に酸化が進行する場合は鉛酸化物とインジウム酸化物が共存するものの、インジウム酸化物の方が鉛酸化物よりも熱力学的により安定であるので、ゆっくりした平衡条件下での熱酸化、あるいは長期の室温保存後ではインジウム酸化物が支配的になると考えることができる。

2) 下部電極中のインジウム濃度と接合特性

下部電極中のインジウム濃度の異なるジョセフソン接合を製作し、インジウム濃度と接合特性の関係を調べた。

- ①接合のトンネル抵抗は下部電極中のインジウム濃度が高いほど低くなり、30wt%以上で飽和する。
- ②トンネル抵抗の経時変化は偏光解析による光学常数の変化と対応している。
- ③インジウム濃度30wt%以下で、接合品質はインジウム濃度が高いほど良い。
- ④以上のことは、トンネル酸化膜としてインジウム酸化膜が優れていることを示唆している。そして、インジウム酸化物に富んだトンネルバリアを形成するためには下部電極のインジウム濃度を高くすることが有効であることを示した。

3) 鉛合金接合を用いた集積回路製作技術

鉛合金ジョセフソン接合製作技術を基に、超伝導接地面から、抵抗、接合、保護膜にいたる12層に及ぶ超伝導集積回路の製作工程を開発した。但し、下部電極インジウム濃度は粒径、磁気進入距離の増大を考慮して12wt%とした。

- ①リフトオフによるパターン形成を採用したが、リフトオフに付随するバリ、残渣物を除去するのに膨潤処理、多周波超音波処理が有効である。
- ②接合特性の制御性を向上の観点から、酸化膜形成工程までの下部電極表面処理およびプラズマ酸化時の雰囲気制御が重要性である。下部電極表面処理として湿潤酸素処理、雰囲気制御としてフォトレジストの分解を考慮したロット構成により、接合リーク電流の低減、均一性の向上が得られた。
- ③SQUIDによるインダクタンスの評価およびフリンジング効果の評価を行った。測定精度向上のため、ニオブウム陽極酸化膜を絶縁膜とする方法を考案した。
- ④集積化技術の適用対象として1KbRAMを選び回路製作を進め、内部タイミングによる書き込み読みだしの基本動作を確認し、超伝導素子を用いた計算機用大規模集積回路実現への可能性を示した。

- ⑤同一面積の接合であっても接合形状によってトンネル抵抗が異なる「パターン依存性」が存在することが、鉛合金超伝導回路の問題点として明らかとなった。

4) S P O T接合によるヒートサイクル耐性の改善

新しい鉛合金ジョセフソン接合 (S P O T接合) を提案し、ヒートサイクル耐性の改善、パターン依存性の解決をはかった。

- ①ニオブウム膜上に50 nm程度の薄い鉛合金蒸着膜 (インジウム12 wt%、金4 wt%) を積層することにより、自己インダクタンスの増大を抑止しつつ、液体窒素温度での蒸着膜と同等の微細な粒径を実現した。
- ②自己整合パターンニングにより鉛合金下部電極と接合窓絶縁膜を分離した。この構造によって接合窓内の鉛合金薄膜への歪の集中を軽減したので、膜厚を薄くして粒径を微細化したことと相まって、5 μm 接合の5000回のヒートサイクルにおける累積故障率0.025%以下というヒートサイクル耐性が実証された。
- ③鉛合金下部電極を接合窓部に局在させ、周囲の絶縁膜からの影響を抑止したS P O T接合において、パターン依存性が発現しないことから、パターン依存性は鉛合金と接合窓絶縁膜の相互作用によるものであることが示唆された。

5) ニオブウム接合とニオブウム膜の内部応力

鉛合金接合に比較して均一性、ヒートサイクル耐性にすぐれ、リーク電流も少ない三層一括形成Nb/Al-oxide/Nb接合を微細化する場合の問題を検討した。

- ①ニオブウム膜の内部応力はスパッタ条件によって変化し、Ar圧に敏感に依存して引っ張り応力と圧縮応力の間を変化することを確認した。
- ②膜切断による応力緩和の様子が異なると考えられるエッチング法とリフトオフ法による接合の特性を、接合寸法、形状を変えて比較し、1 μm 程度の微小接合の特性劣化は、接合加工時の応力緩和によってトンネル酸化膜が破壊されるためであることを明らかにした。
- ③リフトオフによって形成された接合では膜堆積時に応力が緩和されるため、接合特性

はニオブウム膜の内部応力に依存せず、劣化はない。この手法による接合では、1 μm 接合でも大きな接合に比べ接合品質において遜色なく、電流ばらつき $\sigma=1.5\%$ が得られることを実証した。

5) 完全平坦化ニオブウム集積回路

以上のリフトオフを用いた接合製作技術を基礎にして、全層を平坦化したニオブウム集積化技術をまとめあげた。

- ①パラジウムを抵抗体として採用し、その化学的耐蝕性の高いことからニオブウム超伝導集積回路への適用性に優れていることを示した。
- ②、リフトオフと、エッチングを組み合わせた完全平坦化を行い、積層型集積回路の問題である膜厚の増大を抑制することに成功した。
- ③以上の集積回路製作技術を接合サイズ1 μm のRCLゲートチェーン回路に適用し、3.0 ps/gateの超高速動作を確認した。このことからNb/Al-oxide/Nb接合の高い均一性が実証された。

謝辞

本論文をまとめるに当たり御指導、ご助言を賜った東京大学菅野卓雄教授、真隅泰三教授、西永頌教授、生駒俊明教授、多田邦雄教授、神谷武志教授、岡部洋一教授に心から感謝の意を表します。

また、本研究を進めるに当たり御指導、励ましをいただいた故桂木久雄氏（本研究遂行当時、第二研究室長）、石田晶氏（住友電気（株）、同超伝導素子研究室長）、柳川文彦氏（アプライドマテリアルズ・ジャパン（株）、同中項目リーダー）、八反田隆重氏（住友金属鉱山（株）、同低温動作デバイス研究室長）、宮澤信太郎特別研究室長に感謝します。さらに、トンネル接合製作、素子集積化技術の研究をともに進める中で有益な討論、助言を頂いた中野純一氏、和保孝夫氏、三村義昭氏、永田公一氏、和田正人氏、湯田正宏氏、佐藤憲史氏、植木峰雄氏、久保衆伍氏をはじめとする当時のプロセスグループの方々に感謝します。また、回路設計、測定を主として研究され、有益な助言、指導をいただいた寶川幸司氏、山本真史氏、宮原一紀氏、山内佳紀氏をはじめとする当時の回路グループ、実装グループの方々に感謝します。そのほか、分析、加工、資料作成等において超伝導計算機関連研究に関与された多くのかたがたに感謝します。

参考文献

- (1) B.D. Josephson, "Supercurrents through barriers", *Advances in Phys.*, 14, p419, (1965).
- (2) P.W. Anderson and J.M. Rowell, "Probable observation of the Josephson superconducting tunneling effect", *Phy. Rev. Lett.*, 10, p230, (1963).
- (3) J. Matisoo, "Josephson-type superconductive tunnel junctions and applications", *IEEE Trans. Magn.*, MAG-15, p848, (1969).
- (4) W. Anacker, "Computing at 4 degrees Kelvin", *IEEE Spectrum*, 16, p26 (1979).
- (5) IBM J. Res. & Develop., 24(2), (1980) [Josephson computerの特集号]
- (6) K. Hara (editor), "Superconductivity electronics", Ohmsha (Tokyo), (1987) には国内の研究状況がまとめられている。
- (7) R.F. Broom, R.B. Lalowitz, Th.O. Mohr, and W. Walter, "Fabrication and properties of Niobium Josephson tunnel junctions", *IBM J. Res. Develop.*, 24(2), p212, (1980).
- (8) M. Gurvitch, M. A. Washington, and H. A. Huggins, "High quality refractory Josephson tunnel junctions utilizing thin aluminum layers", *Appl. Phys. Lett.*, 42, p472, (1983).
- (9) A. Shoji, S. Kosaka, F. Shinoki, M. Aoyagi, and H. Hayakawa, "All

refractory Josephson tunnel junctions fabricated by reactive ion etching",
IEEE Trans.Mag., MAG-19, p827, (1983).

(10) S.K.Lahiri, "Metallurgical considerations with respect to electrodes and
interconnection lines for Josephson tunneling circuits",
J.Vac.Sci.&Technol., 13, 148 (1976).

(11) S.K.Lahiri, S.Basavaiah and C.J.Kircher, "Lead alloy Josephson junctions
with Pb-Bi counterelectodes", Appl.Phys.Lett., 36, p364, (1980).

(12) H-C.W.Huang, S.Basavaiah, C.J.Kircher, E.P.Harris, M.Murakami,
S.P.Klepner, and J.H.Greiner, "High-reliability Pb-alloy Josephson
junctions for integrated circuits",
IEEE Trans.Electron Dev., ED-27, p1979, (1980).

(13) J.P.Garno, "Oxidation of lead tunnel barriers in a humidity-controlled
oxygen-regulated atmosphere", J.Appl.Phys., 48, p4627, (1977).

(14) K.Kuroda, T.Waho, H.Yamada, and A.Ishida, "Experimental integration
technology for Josephson tunneling switching devices", Proc. 10th Conf.
Solid State Devices, Tokyo, 1978 (Suppl. Japn. J.Appl.Phys., 18-1, p189,
(1979)).

(15) M.Koyanagi, S.Koga, T.Endo, G.Yonezaki and A.Nakamura, "Preparation of
Josephson junction by DC anodization", Proc. 6th Conf.Solid Stat.Dev.,
(Tokyo, 1974) (Suppl. J. Jap.Appl.Phys, 44, p135, (1975)).

(16) J.H.Greiner, "Oxidation of lead films by rf sputter etching in an oxygen
plasma", J.Appl.Phys., 42, 32 (1971).

(17) J.M.Eldridge, D.w.Dong and K.L.Komarek, "Room temperature oxidation of
lead-indium alloy films", J.Electr.Mat., 14, p1191, (1975).

(18) S.K.Lahiri and S.Basavaiah, "Lead-alloy Josephson-tunneling gates with
improved stability upon thermal cycling", J.Appl.Phys., 49, p2880, (1978).

(19) McCrackin, N.B.S. Technical Note 479, (1969).

(20) J.M.Eldridge and D.Dong, "The growth of thin PbO layers on lead films",
Surface Science, 40, p512, (1973).

(21) N.J.Chou, S.K.Lahiri and R.Hammer, "Auger analysis of thin oxide films
on Pb-In alloys", J.Chem.Phys., 63, p2758, (1975).

(22) T.Waho, K.Kuroda and A.Ishida, "Aging phenomena of plasma oxidized
Pb-alloy Josephson junctions", J.Appl.Phys., 51, p4508, (1982).

(23) K.H.Gundlach, H.P.Hellemann and J.Holz, "Work function of oxygen exposed
lead and lead/indium alloy films", Appl.Phys.Lett., 41, p761, (1982).

(24) R.F.Broom and Th.O.Mohr, "The diffusion of indium in lead films containing
gold", Thin Solid Films, 47, p249, (1977).

(25) J.M.Baker, J.H.Magerlin, and R.W.Johnson, "The composition of oxides grown

- on PbInAu films by rf oxidation", J. Vac. Sci. & Technol., 20, p175, (1982).
- (26) S. Basavaiah, J. M. Eldridge and J. Matisoo, "Tunneling in lead-oxide-lead junctions", J. Appl. Phys., 45, p457, (1974).
- (27) C. S. Owen and D. J. Scalapino, "Vortex structure and critical currents in Josephson junctions", Phys. Rev., 164, p538, (1967).
- (28) 例えば, L. Solymar, "Superconductive Tunneling and Applications", p157, (1972), Chapman and Hall Ltd., London.
- (29) H. Yamada and A. Ishida, "New-high resistivity thin film resistor material for Josephson logic circuits", J. Vac. Sci. & Technol., 16, p875, (1979).
- (30) C. J. Kircher and S. K. Lahiri, "Properties of AuIn₂ resistors for Josephson integrated circuits", IBM J. Res. & Develop., 24, p235, (1980).
- (31) A. F. Mayadas and M. Shatkis, "Electrical resistivity model for polycrystalline films", Phys. Rev., B1, p1382, (1970).
- (32) Y. Hasumi, K. Arai, T. Waho, and F. Yanagawa, "Resistance stability of AuIn₂ thin-film resistors for Pb-alloy Josephson integrated circuits", J. Appl. Phys., 57, p96, (1985).
- (33) K. Grebe, I. Ames and A. Ginzberg, "Masking of deposited thin films by means of an aluminum-photoresist composite", J. Vac. Sci. & Technol., 11, p458, (1974).

- (34) A. J. Warnecke, R. M. Patt, and C. Johnson, Jr., "A photoresist stencil for lift-off technology", Kodak Microelectron. Seminar Proc. (Interface '77), p145, (1977).
- (35) M. Hatzakis, B. J. Chavells and J. M. Shaw, "Single step optical lift-off process", 116, p1033, (1969).
- (36) Y. Mimura, "The mechanism of overhang formation in diazide/novolac photoresist film by chlorobenzene soak process", J. Vac. Sci. & Technol., B4, p15, (1986).
- (37) K. Arai, S. Kurosawa and F. Yanagawa, "Influence of molecular reflection on the lift-off pattern edge quality", J. Vac. Sci. & Technol., B-2, p658, (1984).
- (38) M. Ueki and Y. Mimura, "Ultrasonic treatment applied to high quality lift-off technique", 25, p165, (1985).
- (39) M. Wada, J. Nakano, and F. Yanagawa, "Vortex trapping in Pb-alloy Josephson junctions induced by strong sputtering of the base electrode", J. Vac. Sci. & Technol., A3, p383, (1985).
- (40) M. Wada, J. Nakano, and F. Yanagawa, "Inhibiting effect of thermal oxides on the growth of rf plasma oxides for Pb-alloy Josephson junctions", J. Appl. Phys., 54, p6658, (1983).
- (41) J. Nakano and M. Wada, "Impurity effects in rf O₂ plasma oxidation for

Pb-alloy Josephson junctions", J. Appl. Phys., 59, p2091, (1986).

(42) H. G. B. Casimir, "On the variation with temperature of the surface layer of superconducting mercury", Physica 7, p887, (1940).

(43) 日本学術振興会編、「薄膜ハンドブック」I I - 6 章参照

(44) W. H. Henkels, and C. J. Kircher, "Penetration depth measurements on type II superconducting films", IEEE Trans. Magn., MAG-13, p63, (1977).

(45) W. H. Chang, "The inductance of a superconducting strip transmission line", J. Appl. Phys., 50, p8129, (1979).

(46) W. H. Henkels, "Accurate measurement of small inductances or penetration depths in superconductors", Appl. Phys. Lett., 32, p829, (1978).

(47) W. H. Henkels, "Self-contained measurement of thin-film superconducting penetration depths and nonsuperconducting film thicknesses in Josephson integrated circuits", J. Appl. Phys., 57, p855, (1985).

(48) M. Yamamoto, Y. Yamauchi, K. Miyahara, K. Kuroda, F. Yanagawa, and A. Ishida, "An experimental nanosecond Josephson 1Kb RAM using 5-mm Pb-alloy technology", IEEE Electron Device Lett., EDL-4, p150 (1983).

(49) S. Basavaiah and J. H. Greiner, "An investigation of the thermal cycling of Pb-alloy Josephson tunneling gates", J. Appl. Phys., 48, p4630, (1977).

(50) P. Chaudhari, "Hillock growth in thin films", J. Appl. Phys., 45, p4339, (1974).

(51) M. Murakami, "Thermal stability of Pb-alloy Josephson junction electrode materials: I Effect of film thickness and grain size of Pb-In-Au base electrode", J. Appl. Phys., 52, p1309, (1981).

(52) T. Waho, Y. Hasumi and K. Arai, "A Pb-alloy film preparation technique for Josephson junctions", J. Appl. Phys., 57, p2597, (1985).

(53) H.-C. Huang and M. Murakami, "Oxygen-doped Pb-In-Au films suitable for Josephson tunnel junction base electrodes", J. Appl. Phys., 53, p4826, (1982).

(54) J. C. Swihart, "Field solution for a thin-film superconducting strip transmission line", J. Appl. Phys., 32, p461, (1961).

(55) S. Matsuo and Y. Adachi, "Reactive ion beam etching using a broad beam ECR ion source", Jpn. J. Appl. Phys., 21, p.L4, (1982).

(56) S. Matsuo and M. Kiuchi, "Low temperature chemical vapor deposition method utilizing an electron cyclotron resonance plasma", Jpn. J. Appl. Phys., 22, p.L210, (1983).

(57) H. Kroger, L. N. Smith, and D. W. Jillie, "Selective niobium anodization process for fabricating Josephson tunnel junctions", Appl. Phys. Lett., 39, p280, (1981).

- (58) J. J. Cuomo, J. M. E. Harper, C. R. Guarnieri, D. S. Yee, L. J. Attanasio, J. Angilello, and C. T. Wu, "Modification of niobium film stress by low-energy ion bombardment during deposition", J. Vac. Sci. Technol., 20, p349, (1982).
- (59) J. A. Thornton, J. Taback, and W. Hoffman, "Internal stress in metallic films deposited by cylindrical magnetron sputtering", Thin Solid Films, 64, p119, (1979).
- (60) 例えば、日本学術振興改編「薄膜ハンドブック」p335
- (61) C. T. Wu, "Intrinsic stress of magnetron-sputtered niobium films", Thin Solid Films, 64, p103, (1979).
- (62) K. Tanabe, H. Asano and O. Michikami, "Ellipsometric study of Nb-Al-Aloxide layered structure for all-refractory Josephson junctions", Jap. J. Appl. Phys., 25, p183, (1986).
- (63) H. Nakagawa, K. Nakaya, I. Kurosawa, S. Takada, and H. Hayakawa, "Nb/Al-oxide/Nb tunnel junctions for Josephson integrated circuits", Jap. J. Appl. Phys., 25, pL70, (1986).
- (64) D. Jille, L. N. Smith, H. Kroger, L. W. Currier, R. L. Payer, and D. M. Shaw, "All-refractory Josephson logic circuits", IEEE J. Solid-state Circuits, SC-18, p173, (1983).

- (65) K. Hohkawa, Y. Tazo, K. Nagata, and A. Ishida, "Sub-10 ps high-gain direct coupled Josephson logic gate", Electronics Lett., 19, p291, (1983).
- (66) S. M. Faris, "Generation and measurement of ultrashort current pulses with Josephson devices", Appl. Phys. Lett., 36, p1005, (1980).
- (67) S. Morohashi and S. Hasuo, "All refractory Nb/Yb-YbO_x/Nb Josephson junction", J. Appl. Phys., 60, p3774, (1986).
- (68) T. Imamura, H. Hoko and S. Hasuo, "Integration process for Josephson LSI based on Nb/AlO_x/Nb junctions", Ext. Abst. 1987 Int. Superconductivity Electronics Conf. (ISEC '87, Tokyo), p57, (1987).

研究業績

A. 発表論文、Letter

1. K. Kuroda, T. Waho, H. Yamada, and A. Ishida:

"Experimental Integration technology for Josephson Tunneling Switching Devices",

Japn. J. Appl. Phys., 18 (1979) Supp. 18-1, pp. 189-194.

2. H. Yamada, K. Kuroda, T. Waho, and A. Ishida:

"Experimental Fabrication of Josephson Integrated Circuits",

Trans. IECE Japn., 62 (1979) pp. 749-753.

3. K. Kuroda, T. Waho, and A. Ishida:

"Ellipsometric Study on RF-plasma oxidized Tunnel Barriers for In/Pb/Au-alloy Josephson Junctions",

J. Appl. Phys., 51 (1980) pp. 4513-4517.

4. T. Waho, K. Kuroda, and A. Ishida:

"Aging Phenomena of Plasma Oxidized Pb-alloy Josephson Junctions",

J. Appl. Phys., 51 (1980) pp. 4508-4512.

5. M. Yamamoto, Y. Yamauchi, K. Miyahara, K. Kuroda, F. Yanagawa, and A. Ishida:

"An Experimental Nanosecond Josephson 1KbRAM Using 5um Pb-alloy Technology",

IEEE Electr. Dev. Lett., EDL-4 (1983) pp. 150-152.

6. K. Kuroda and K. Sato:

"Self-positioned Thin Pb-alloy Base Electrode Josephson Junction",

J. Vac. Sci. & Technol., A4 (1985) pp. 2510-2514.

7. M. Yuda, K. Kuroda, and J. Nakano:

"Small Nb/Al-oxide/Nb Josephson Junction Fabrication Using Lift-off Processes",

Japn. J. Appl. Phys. Lett., 26 (1987) pp. L166-L168.

8. K. Kuroda, J. Nakano, M. Yuda, and M. Ueki:

"3.0-ps Switching Operation in All-Nb Josephson Logic gates",

Electr. Lett., 23 (1987) pp. 163-165.

9. K. Kuroda and M. Yuda:

"Niobium-stress Influence on Nb/Al-oxide/Nb Josephson Junctions",

J. Appl. Phys., 63 (1988), pp. 2352-2357.

B. 国際会議

1. A. Ishida, K. Kuroda, T. Waho, and H. Yamada:

"Integration Technology for Josephson Tunneling Switching Devices",

10th Conf. Solid State Devices. Tokyo (1978).

2. K. Kuroda, K. Sato, T. Iwata, and A. Ozawa:

"Highly Reliable Nb/Pb Double Layered Josephson Junction",

ICEC10 (10th International Cryogenic Engineering

Conference), Finland, (1984).

3. K. Kuroda, J. Nakano, M. Yuda, and M. Ueki:

"Fabrication Technology for Fully Planarised All-Nb Josephson
Integrated Circuits",

18th International Conference on Solid State Devices and
Materials, Tokyo (1986), Extended Abstracts pp.443-446.

C. 学会、研究会等

1. 黒田、永田、稲村

「Pb-PbOxide-Pb ジョセフソン接合の特性変動」

昭和51年秋第37回応物講演会

2. 稲村、永田、黒田、宮原

「Pb-TeOxide-Pb ジョセフソン接合」

昭和52年春信学会全国大会

3. 黒田、稲村

「直流プラズマ酸化法によるジョセフソン接合とその特性」

昭和52年春第24回応物連講演会

4. 黒田、稲村

「直流プラズマ酸化によるジョセフソン接合の製作とその特性」

応用電子物性分科会報告No. 371

5. 黒田、山田、石田

「ホト工程によるPb/Au/In ジョセフソン接合の製作とその特性」

昭和52年秋第38回応物講演会

6. 石田、黒田、山田

「SQUIDの電算機用論理回路への応用」

信学会電子デバイス研究会

信学技報ED77-59, pp33-42

7. 永田、黒田、稲村

「直流プラズマによるジョセフソン接合用PbおよびTe酸化膜の製作」

昭和53年春信学会全国大会

8. 黒田、山田、石田

「制御線を有するジョセフソン接合の製作と特性」

昭和53年春第25回応物連講演会

9. 黒田、山田、石田

「ジョセフソンスイッチング素子の製作」

昭和53年秋第39回応物講演会

10. 和保、黒田、石田

「Pb合金ジョセフソン接合の信頼性」

昭和53年秋第39回応物講演会

11. 山田、黒田、石田

「Pb合金接合を用いたジョセフソン接合集積回路の製作工程」

昭和53年秋第39回応物講演会

12. 石田、山田、黒田

「ジョセフソン集積回路の製作法」

昭和54年春信学会全国大会

13. 山田、黒田、石田

「ジョセフソン論理集積回路の製作」

信学会電子デバイス研究会

信学技報ED78-115, pp79-86

14. 黒田、石田

「偏光解析によるジョセフソン接合トンネル酸化膜の観察」

昭和54年春第26回応物連講演会

15. 和保、黒田、石田

「Pb合金ジョセフソン接合のオージェ分析と経時変化」

昭和54年春第26回応物連講演会

16. 石田、山田、黒田、和保

「非対称量子干渉型ジョセフソンスイッチング素子」

昭和54年春第26回応物連講演会

17. 黒田、石田

「In/Pb/Au合金ジョセフソン素子製作法の検討」

昭和54年秋第40回応物講演会

18. 和保、黒田、石田

「Pb合金ジョセフソン接合の経時変化におけるIn濃度依存性」

昭和54年秋第40回応物講演会

19. 黒田、和保、梶村、石田

「高In濃度Pb合金ジョセフソン接合」

昭和55年春第27回応物連講演会

20. 和保、黒田、石田

「高In濃度Pb合金ジョセフソン接合の温度サイクル特性」

昭和55年秋第41回応物講演会

21. 永田、黒田、柳川

「Pb-Bi上部電極ジョセフソン接合のBi濃度依存性」

昭和56年秋第42回応物講演会

22. 中野、和田、黒田、柳川

「RFプラズマ酸化における残留ガスの影響」

昭和56年秋第42回応物講演会

23. 黒田、永田、柳川

「SQUIDを用いた磁気侵入距離測定」

昭和57年春第29回応物連講演会

24. 黒田、永田、柳川

「超伝導集積回路プロセス評価素子」

信学会超エレ研究会

信学技報SCE82-3, pp. 9-12

25. 黒田、永田、柳川

「超伝導回路素子のバラツキ要因」

昭和57年秋第43回応物講演会

26. 永田、黒田、柳川

「段差越え配線の臨界電流」

昭和57年秋第43回応物講演会

27. 黒田、中野、和保、三村、柳川

「ジョセフソン1KbRAMの製作」

昭和58年春信学会全国大会

28. 山本、宮原、山内、山本、黒田、中野、和保、三村、柳川、石田

「ジョセフソン1KbRAMの試作評価」

信学会超エレ研究会

信学技報SCE83-15, pp. 83-88

29. 黒田、永田、宮原、山田

「磁束トラップ低減化の検討」

昭和58年秋第44回応物講演会

30. 黒田、佐藤、柳川

「Pb/Nb二層構造による鉛接合高信頼化」

昭和59年春信学会全国大会

31. 佐藤、黒田、柳川

「モート構造における磁束トラップモデル」

昭和59年春信学会全国大会

32. 佐藤、黒田

「モート構造における磁束トラップモデル(II)」

昭和59年秋信学会部門別全国大会

33. 黒田、中野、植木

「Pd抵抗体を用いたNb超伝導回路」

昭和60年秋第46回応物講演会

34. 黒田、湯田、中野、植木

「リフトオフによる全Nbジョセフソン回路製作技術」

信学技法SCE86-42, pp53-59

35. 黒田、湯田、中野

「Nb/Al-oxide/Nbジョセフソン接合へのストレスの影響」

昭和62春応物連講演会

