高温超伝導セラミックス薄膜の新しいデバイスプロセス

江良正範・野毛 悟・山下 努・高田雅介

(長岡技術科学大学電気系, 940-21 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

New Techniques for Device Fabrications of High T_c Superconducting Thin-Films

Masanori ERA, Satoru NOGE, Tsutomu YAMASHITA and Masasuke TAKATA

(Department of Electronics, Nagaoka University of Technology,
1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-21)

Fabrication of YBCO Josephson devices requires the micro-fabrication techniques for submicron pattern definition. In this paper we described a new procedure for the fabrication of Josephson devices which make use of metal patterns in the substrate to define the length of the bridge. Using the electrophoretic and lift-off techniques, we fabricated the array-type Josephson microbridges and estimated their superconducting properties.

[Received May 25, 1989; Accepted August 22, 1989]

Key-words : YBCO, Thin-film, Josephson device, Bridge, Metal patterns

1. 緒 言

高温超伝導セラミックスが発見されて以来、焼結体を用いたジョセフソンデバイスの作製に関するさまざまな研究が行われてきたが、平滑性・超伝導特性の良い良質な薄膜が得られるようになった現在、薄膜を用いたジョセフソンデバイスの作製法の開発へと研究の中心が移りつつある。

薄膜を用いたジョセフソンデバイスには、トンネル型とブリッジ型があり、それぞれの型のデバイスを作製する際には次のことに留意する必要がある。まず、トンネル型では言うまでもなくトンネル障壁層を含んだ多層膜が必要であり、かつ、障壁層との境界近傍(厚さ=コヒーレンス長 ξ)でのセラミックス薄膜の超伝導性がトンネル特性を支配するため、数十Å程度の膜の臨界温度 T_c を向上させなくてはならない。一方、ブリッジ型素子を作る場合、ブリッジ部の薄膜の厚さを ξ 程度にする必要があり、また、ブリッジ長 L が $L < (3 \sim 5) \xi$ を満たさなければジョセフソン関係式 $I = I_0 \sin \phi$ (ここで、 ϕ : 接合の位相差, I_0 : 接合の臨界電流) を満たす素子とはならない。このようにトンネル型もブリッジ型も元来作製は容易ではなく、現在の成膜技術や電子ビーム露光技術をもってしてもその作製は極めて困難である。高温超伝導セラミックス薄膜を用いたジョセフソンデバイスの作製に際し、平滑性・超伝導特性の良い積層の薄膜形成技術が得られていないことから、現時点では単層膜のみで形成可能なブリッジ型ジョセフソン素子の開発が望まれている。

このような理由から、高温超伝導セラミックスのデバ

イス化に関する研究ではブリッジ型素子が主になされている。ブリッジ型デバイスを作製するにも前述の要求を満たすブリッジを形成するような微細加工が必要となる中で、高温超伝導セラミックスが多元素からなること、及び作製の際に高温プロセスが必要なることを考慮すると、金属系・合金系超伝導体を用いている従来の加工プロセス例えば RIE 法やリフトオフ法を直接、高温超伝導セラミックスに用い微細パターンを形成するのは困難である。これを解決する一つの方法として、直接高温超伝導セラミックスを加工するのではなく、あらかじめ基板上に微細加工の容易な金属パターンを形成し、形成した金属パターンを利用して高温超伝導セラミックスのパターンを形成する方法が考えられる。

本研究ではこのような方法として、

○電気泳動電着法を用いたデバイス作製プロセス

○ドライリフトオフ法を用いたデバイス作製プロセスを高温超伝導セラミックスに適用し、ブリッジ型デバイスを作製するとともにその超伝導特性評価を行っている。

2. 電気泳動電着法を用いたデバイス形成プロセス

電気泳動電着法とは高温超伝導酸化物セラミックスの粉末を用いて作製したコロイド溶液での電気泳動現象を利用した成膜法である¹⁾。ヨウ素を加えたアセトン分散媒中には多量の水素イオンが存在し、この水素イオンを吸着した酸化物の表面は正に荷電し、電界中で陰極側に移動・付着する。

最初に、市販の研磨された MgO 単結晶基板上に RF

Fig. 1. Schematic diagram of the electrophoretic deposition.

Fig. 2. SEM photograph of the deposited YBCO film on copper underlayers.

Fig. 3. (a) and (b) SEM photograph of the YBCO film. (c) Average grain size of YBCO annealed at 1000°C for 4h vs. the thickness of the copper films. (d) Annealing condition.

マグネトンスパッタリング法で銅を成膜し、通常のAZレジストを用いたフォトリソグラフィ技術（リフトオフ法）により電気泳動電着法において陰極となる銅パターンを形成する。この際、下地となる銅パターンの膜厚は約 $500 \sim 2000 \text{\AA}$ とした。YBCO 粉末は、 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO を化学量論比で秤量した混合粉末を 920°C -6h 熱処理後、粉碎することによって得た。平均粒径は約 $3 \mu\text{m}$ である。この YBCO 粉末を 5g/l 、ヨウ素 0.2g/l を加えたアセトン電着浴として用い、図1に示すように電極間距離 10 mm 、印加電圧 30V の条件下で YBCO 膜の銅パターン上への電着成膜を行っている。

電着時間は1分で電着レートは約 $3 \mu\text{m/min}$ である。電着後の YBCO 膜は、酸素雰囲気中 1000°C -4h の熱処理を行っている。

【結果・考察】

図2に電着後の YBCO 膜を示す。電着浴の作製に用いた YBCO 粉末の平均粒径が約 $3 \mu\text{m}$ であるにもかかわらず、電着後の膜は平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ 程度の微細な粒から構成されていることがわかる。この原因は明確ではないが、電着時には浴攪拌を行っていないため電着浴では深さ方向に粒径のばらつきがあることなどが考えられる。また、ブリッジ部に存在する粒の粒径は約 $3 \sim$

Fig. 4. (a) Photograph of YBCO film with needle-like grains deposited on copper film ($\sim 1800\text{\AA}$). (b) Resistance vs. temperature. (c) I - V curve. (d) X-ray diffraction pattern.

$0.1\mu\text{m}$ とばらつきがあること、及び、下地の銅パターンではブリッジ部の形状は長さ $20\mu\text{m}$ ・幅 $10\mu\text{m}$ の長方形型なのに対し成膜後の YBCO 膜のブリッジ部は端面効果により図 2 のようなブリッジ部とバンク部がはっきりと区別できない形状となっていることから、ブリッジ部の構造は複雑になっている。一般に YBCO の粒状膜を用いてブリッジ型素子を作製する場合には ξ が ab 面内でも約 $20\text{\AA}$ と非常に短いことから、ブリッジ長 L が $L \gg \xi_{ab}$ (ξ_{ab} : ab 面内の ξ) となり、粒界接合から成るアレー型素子となる。解析できるアレー型素子を作製するにはアレーを構成する粒界接合の構造及び一つ一つの超伝導特性がわかることが必要であるが非常に難しく、このために、有効なブリッジ長 L_{ref} が、 $L_{\text{ref}} \approx \xi_{ab}$ とな

る単一接合からなるブリッジ型素子を作製することが望ましい。YBCO のスパッタ膜やスクリーン印刷法を応用した点滴膜では熱処理温度によっては粒の成長が著しいことがわかっており²⁾、これらのことから、電着後の膜は次に行う酸素雰囲気中での熱処理の際に粒の成長を行わせることが必要である。

大きな粒からなる YBCO 電着膜の作製条件を調べたところ、 1000°C の熱処理で著しい粒の成長が認められ、またこの際、下地の銅の膜厚と粒の成長とのあいだに関連性があることがわかった。図 3 に 1000°C -4h の熱処理条件のときの熱処理後の膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真及び平均粒径と下地の銅膜厚の関係を示す。下地の銅の膜厚が $1500\text{\AA}$ 程度以下では成長した

(a)

(b)

Fig. 5. SEM photograph of array-type uniform thickness bridge (UTB) (a) and a magnified SEM photograph of the UTB region (b).

YBCO 粒は図 3 の SEM 写真 (a) のような平板状であり、粒径の大体揃ったものが得られている。一方、下地の銅の膜厚を $1500\text{\AA}$ 程度より厚くすると平板状の粒とともに針状の粒も見られるようになり、約 $1800\text{\AA}$ では熱処理後の膜は図 3 の SEM 写真 (b) に示すような針状のものとなっている。図に示されるように 1000°C -4h の熱処理後の膜の平均粒径と下地の銅の膜厚 ($<1500\text{\AA}$ 以下) との間にはほぼ直線的な関係があることを見だしている。

針状の膜の性質を調べるため、下地の銅の膜厚を約 $1800\text{\AA}$ として作製した膜の SEM 写真と、電気的特性、X 線回折パターンを図 4 に示す。この膜は抵抗-温度特性が $T_{c\text{ on}} : 77\text{ K}$ ・ $T_{c\text{ zero}} : 50\text{ K}$ を示し、X 線回折パターンでも c 軸配向の YBCO のピークが見られることから、YBCO 超伝導体のパスが存在することがわかり、また、この膜は SEM 写真で針状の粒のみ見られ、4.2

Fig. 6. Resistance vs. temperature of the UTB.

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the YBCO film.

K での I - V 特性はブリッジを形成していないにもかかわらずノイズラウンディングのない特性を示している。これらのことは、針状の粒が超伝導転移温度が低い YBCO の粒であることを示すか、もしくは超伝導体でない針状の粒の下に、その形状の YBCO 膜が存在することを示すと思われる。いずれにしても YBCO の平板状の粒とは超伝導特性が異なることから針状の粒が平板状の YBCO 膜中に存在するようになると取り扱いが困難になる。

以上の結果を踏まえ、熱処理後の YBCO 膜の平均粒径が $9\text{ }\mu\text{m}$ 程度と見込まれる約 $1300\text{\AA}$ の膜厚で銅パターンを形成し、電気泳動電着法で成膜した後の膜を図 3 に示すような酸素雰囲気中 1000°C -4h の熱処理を行いブリッジ型デバイスを作製した。図 5(a) に作製したデバイスの SEM 写真を、また、図 5(b) にブリッジ部の拡大 SEM 写真を示す。このようにブリッジ部に存在する粒界は 3~5 個程度であることがわかる。このデバイス

Fig. 8. I - V curve of the UTB at 4.2 K.

Fig. 9. I - V curve of the UTB with the irradiation of 10 GHz microwave.

Fig. 10. Annealing condition (a) and SEM photograph of a UTB (b).

の平均膜厚は約 $3\mu\text{m}$ であった。また、抵抗-温度特性は図 6 のようになり $T_{c\text{ on}}: 82\text{ K}$, $T_{c\text{ zero}}: 52\text{ K}$ であった。X 線回折の結果は図 7 に示すようになり c 軸配向であることがわかった。次に 4.2 K で測定した電気的特性の結果を図 8・図 9 に示す。 I - V 特性ではノイズラウンディングが見られず、良好な素子であることがわかった。しかし、アレーを構成する接合の I - V 特性が揃っていないことによるものと考えられる不連続な部分も見られた。また、このデバイスに約 10 GHz の電磁波を照射したところ、図 9 に示すように明瞭なシャピロステップが見られた。このようにして約 $700\mu\text{V}$ までのシャピロステップが観察され、 350 GHz 程度までの周波数に応答することがわかった。

現在、図 3 の関係を使った作製条件で粒界が数個から

Fig. 11. Photograph of a dc-SQUID pattern fabricated by MoO_3 lift-off method.

Fig. 12. Temperature dependence of the resistance of YBCO films.

なるアレー型素子は作製できるようになったが、まだ粒界の数を特定できるまでには至っていない。これはバンク部とブリッジ部の境界がはっきりしないことが原因である。そこで、下地の銅の膜厚や、YBCO 膜の成膜条件、及び、熱処理条件を変えることにより最終的に得られる膜の状態を調べている。このなかで、下地の銅の膜厚を約 400 Å とし、成膜時の電極間距離を 20 mm 、また、最後に行う熱処理条件を図 10(a) に示すようにしたとき同図 (b) の SEM 写真に示すような膜が得られた。この膜は X 線回折の結果より c 軸配向の YBCO 膜であることがわかったが、まだ十分な分析を行っていない。しかし、SEM 写真を見るかぎりでは膜中に存在する粒界の数が少ないように見えるため、この膜をバンク部に使用することを検討中である。

3. ドライリフトオフ法を用いたデバイス作製プロセス

Mo 酸化物の昇華によるドライリフトオフ加工は、 MoO_3 の昇華（昇華点：約 790°C ）を利用した方法である³⁾。あらかじめ基板上に Mo のパターンをホトリソグラフィ技術を用いて形成し、その上に一様にパターンを形成したい膜を成膜、続いて酸素雰囲気中で熱処理を行い Mo を酸化し、昇華させることによって、Mo パターン部の上の膜を取り除く。

Fig. 13. (a) Schematic structure of a dc-SQUID pattern. (b) and (c) SEM photographs. (d) Schematic structure of an edge on the YBCO pattern.

まず、YSZ 基板上にフォトリソグ AZ-1300 を塗布し、マスクを用いて、リフトオフするレジストパターンを露光、現像する。次に RF マグネトロンスパッタを用いて Mo 薄膜を $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度堆積し、フォトリソグをリフトオフすることにより、Mo パターンを形成する。続いて、作製した基板/Mo 上に複合ターゲットを用いて、Y-Ba-Cu 薄膜を $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 堆積する。最後に、基板/Mo/Y-Ba-Cu を酸素雰囲気中で、 $900^\circ\text{C} \cdot 2\text{h}$ 及び $600^\circ\text{C} \cdot 3\text{h}$ の熱処理を連続して行い、YBCO の生成とともに、 MoO_3 の昇華によって YBCO パターンの形成を行う。

【結果・考察】

図 11 に SQUID パターンを形成した YBCO 膜の光学顕微鏡写真を示す。スリット部、及び、ホール部におい

ても MoO_3 の昇華によって、あらかじめ形成した Mo パターン通りに YBCO のパターンが形成されていることがわかる。Mo パターンの膜厚は約 $1 \mu\text{m}$ とし、YBCO 膜の膜厚は約 $2 \mu\text{m}$ とした。ブリッジの形状が円みを帯びているのは Mo のパターンを形成するのに使用したマスクがもともと円みを帯びていたためであり、ドライリフトオフ法を用いたため生じたものではない。この膜の抵抗-温度特性を図 12 に示す。この作製条件では $T_{c \text{ on}} : 91 \text{ K}$, $T_{c \text{ zero}} : 75 \text{ K}$ が得られた。超伝導転移温度の転移幅 ΔT_c は約 15 K と大きい、これはブリッジを形成したためによるものと考えられる。

このドライリフトオフ法を用いてどの程度の微細パターンが形成できるか調べるため、作製した SQUID パターンのブリッジ部とエッジ部の構造を SEM で調べ

Fig. 14. Photographs of a UTB prepared by in-situ MoO_3 lift-off method (a), and the spiral coil pattern (b).

た。真上から見た SEM 写真を図 13 に示す。また、エッジ部の断面の構造を調べたところ同図に示した模式図のような構造であることがわかった。この結果よりドライリフトオフ法では、膜厚程度までのパターンが形成可能であると考えられ、YBCO 膜の膜厚を薄くすることにより微細加工が期待できる。しかし、ポストアニール膜では良好な超伝導特性をもつ数千 Å 程度の膜厚の膜は作製困難であるので as-deposited 膜にもドライリフトオフ法が適用できれば、平滑性と超伝導特性の良い微細パターン形成が可能であると期待できる。

as-deposited 膜へドライリフトオフ法を適用する実験はまだ始めたばかりで十分な結果を得るには至っていない

いが、現時点で、図 14 に示すようなパターンを得ている。基板は MgO 基板を用い、Mo パターンを膜厚約 5000 Å で形成し、YBCO 膜を膜厚 5000 Å 程度堆積する条件 ($\text{Ar} + 50\% \text{O}_2 : 20 \text{ Torr}$, Power : 1.5 W/cm^2 , 基板加熱温度 650°C) でスパッタ成膜を行ったところ、YBCO 膜の成膜と同時に MoO_3 の昇華によるドライリフトオフが行われた。図 14(a) はブリッジを形成したもので、横に走る線が見られるが、これは用いた MgO 基板表面が平滑でないために見られるもので本質的なものではない。また、同図 (b) は Mo パターンの作製に、DC-SQUID のインプットコイルパターンのマスクを用いて作製したものである。

このようにまだ完全ではないが、ドライリフトオフ法を as-deposited 膜に用いることにより微細パターンを形成できる見通しを得ている。今後、スパッタ条件等を検討していく予定である。

4. 総括

ブリッジ型デバイスを作製する方法として、高温超伝導セラミックス膜を直接加工するのではなく、まず微細加工の容易な金属パターンを形成し、このパターンを利用して YBCO 膜を加工する方法を検討した。

(1) 粒界接合を用いたブリッジ型デバイス作製法として電気泳動電着法を用いた作製プロセスで、粒界が 3 ~ 5 個程度の array 型 UTB ジョセフソン素子を作製し、4.2 K において約 0.7 mV までの明瞭なシャピロステップが観測された。

(2) 平滑性・超伝導特性の良好な薄膜を用いたブリッジ型デバイスを作製する目的で、ブリッジの構造を検討するのに有効な Mo 薄膜を用いたドライリフトオフ法が YBCO 膜に適用できる見通しを得た。

文 献

- 1) 小浦延幸, 電化, 56, No. 3 (1988)
- 2) T. Yamashita, A. Kawakami, S. Noge, W. Xu, M. Takata, T. Komatsu and K. Matusita, *IEEE Trans. Magn.*, 25, 923 (1989).
- 3) 山内他, 昭和 57 年春季応用物理学会大会, p. 684.