段差におけるスパッタ膜の形状と陽極酸化を用いた SNSブリッジの作製法*

中野 裕司**・青峰 隆文***

(昭和62年12月19日 受理)

Fabrication Procedure of SNS Bridges by Shapes of
Sputtering Deposition at Step Edge and Anodic Oxidization

Hiroshi NAKANO** and Takafumi AOMINE***

** (Department of Information Systems, Interdisciplinary Graduate School
of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816)

*** (Research Institute of Fundamental Information Science,
Kyushu University, Fukuoka 812)

(Received December 19, 1986)

We designed a new and simple fabrication procedure to get SNS bridges with short bridge lengths using direction of sputtering deposition and anodic oxidization. This procedure does not need electron-beam lithography and both deposition and etching can be done only by sputtering process. We fabricated two types of the SNS bridges using this procedure; respectively Nb-Nb (reduced critical temperature)-Nb bridges and Nb-Cu-Nb bridges. We have measured several characteristics on those bridges. The experimental results show that both types of bridge were Josephson junctions and the behaviors of Nb-Cu-Nb bridges were in good agreement with the Resistively Shunted Junction model with the electrical resistance near the critical current.

1. ま え が き

ジョセフソン素子は磁界に対して高感度、またスイッチングが高速で、かつ低消費電力のもとで行われるといった特徴をもつことより、近年、磁束計、ミキサ、電子計算機などへの応用研究が盛んに行われている。ジョセフソン素子にはいくつかの異なった構造があるが、そのなかで、SNS (Superconductor-Normal-Superconductor) ブリッジは耐久性、放熱の良さ、静電容量が少ないなどの優れた特性をもち、そして、RSJ (Resistively Shunted Junction) モデルに良く一致し、ジョセフソン素子としての性質が良く判っている。このため、SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

や、ジョセフソン回路網への応用が期待されている。

SNSブリッジには大きく分けてサンドイッチ型と平面型の二つのタイプがある。サンドイッチ型は膜厚方向に弱結合部のブリッジをもち、トンネル素子のトンネル層を常電導金属で置き換えた構造をしている。このタイプはブリッジ長の制御がしやすく、ジョセフソンの磁界侵入の深さや、臨界電流の温度や磁界に対するフラウンホーファパターンなどについての報告がなされている^{1,2)}。しかし、構造的にブリッジ長は短く出来るがブリッジの断面積を小さくすることが容易ではないため、発生する電圧が約 10^{-8} V と少なく、サンドイッチ型のSNSブリッジは実用化にはあまり適していないと思われる。それに対し、平面型の場合、膜面に平行な方向にブリッジをもつため断面積を少なくすることが出来るため実用化が期待される。問題点としてはブリッジ長を短くすることが難しいという点があげられ、その対策とし

* 昭和60年3月30日 第32回応用物理学関係連合講演会で講演

** 九州大学大学院総合理工学研究科 (福岡県春日市春日公園6-1)

*** 九州大学理学部附属基礎情報学研究施設 (福岡市東区箱崎6-10-1)

て、細い線状マスクと斜め蒸着を用いる方法³⁾、電子線露光を用いる方法⁴⁾などが報告されている。その特性については、TDGL (Time-Dependent Ginzburg-Landau) 理論に基づく解析と実験との一致⁵⁾、normal coherence length の実験よりの見積り⁶⁾など電氣的、磁氣的な様々な結果が報告されている。その他、断差と斜め蒸着を用いてブリッジ部分だけを膜厚方向に作製する、サンドイッチ型と平面型の両タイプの利点を合わせようとした方法も考えられている⁶⁾。

前に述べたように優れた特性をもつ平面型 SNS ブリッジを簡単な作製方法で得るために、我々は、スパッタ膜の方向性と陽極酸化を利用する方法を考えた。この方法を用いると、成膜及びエッチングがスパッタ工程のみで行うことができ、電子線露光装置を必要とせずにサブミクロンのブリッジ長をもつ SNS ブリッジを作製することができる。我々は、まずブリッジ部分に超電導臨界温度の下がった Nb、バンク部分に Nb を用いた SNS ブリッジを作製した⁷⁾。ここでは、このブリッジを Nb-Nb'-Nb ブリッジと呼ぶことにする。このブリッジは、かなり良好な特性を示したが、非常に歩留りが悪かったため、そこでブリッジ部分を Cu に代えた SNS ブリッジを作製した^{8,9)}。ここでは、このブリッジを Nb-Cu-Nb ブリッジと呼ぶことにする。これらの作製方法に共通することは、スパッタ膜を成膜する際、成膜速度がおよそ立体角に比例する¹⁰⁾ことより、基板表面に段差があるとその部分に膜厚の薄い所が出来る、すなわちステップカバレージが悪いことを逆に利用している所である。Nb 薄膜の表面にフォトリソで段差をつけ、その上から SiO をスパッタし、続いて陽極酸化を行うと、SiO の薄い部分の絶縁が破れその下の Nb が非常に細い線状に酸化される。ここで、酸化電圧を調整することでこの部分に超電導臨界温度の下がった Nb を残すことによって Nb-Nb'-Nb ブリッジを作製した。また、予め Nb の下に Cu を成膜しておき、酸化電圧を上げることによって酸化された部分の Nb を全膜厚にわたり絶縁体にするによって Nb-Cu-Nb ブリッジを作製した。本論文では、この二つのブリッジの作製方法及び、それらの特性の測定結果について述べる。

2. 試料作製方法

2.1 試料の構造

作製した試料の構造を Fig. 1 に示す。この二つのタイプのブリッジは下層に Cu が有るかどうかを除いては類似の構造をしているが、Fig. 1(a) に示すように Nb-Nb'-Nb ブリッジでは、ブリッジ部分に絶縁体でない、しかも超電導臨界温度の下がった Nb が残っている状態

Fig. 1 Schematics of SNS bridge geometry. (a) Nb-Nb'-Nb bridge, where Nb' is a superconductor with the reduced critical temperature. (b) Nb-Cu-Nb bridge.

でなければならない。このブリッジは、ブリッジ部分が常電導 Nb であることより、その電気抵抗率が後で述べるブリッジの Cu に比べ大きい高い電圧を稼ぐことが出来るが、この様に微妙な構造なため同一条件下でも安定に作製することが難しかった。一方、Nb-Cu-Nb ブリッジは Fig. 1(b) に示すように、ブリッジ部分は Cu だけで構成され、その上の Nb は完全に酸化、絶縁されている。このような構造のため陽極酸化の電圧は Nb を完全に酸化出来る電圧であればよく、ブリッジ部分が Cu であるため電気抵抗率が低く電圧はあまり稼げないが、歩留りよく安定に作製することが出来た。

2.2 Nb-Nb'-Nb ブリッジの作製方法

まず 25 mm×25 mm のガラス基板をよく洗浄した後、十分乾燥させ、スパッタ装置の基板受けに 4 枚同時に取り付け、純度 99.95% の Nb ターゲットをセットして、油拡散ポンプによって 1.3×10^{-4} Pa 程度まで排気を行った。その後、純度 99.999% の Ar ガスをニードルバルブで 8×10^{-1} Pa 導入し、メインバルブを絞って 1.3 Pa に保ち基板のクリーニングのためのスパッタエッチングとプレスパッタを続けて行った。スパッタエッチングは、

Fig. 2 Fabrication procedure of Nb-Nb'-Nb bridges.

200 W, 5 分間, 膜厚にして約 100 nm 行った。また, プレスパッタは 500 W, 5~10 分間行った。プレスパッタの後, 30~60 分間そのまま放置するか, 再び 1.3×10^{-4} Pa まで真空を引き直した。これは, プレスパッタの直後にスパッタを行うと, Nb の超電導臨界温度が著しく低下し, 1.6 K 以下にまでなったことによる。この原因は, クリーニングやプレスパッタの際, 不純ガスが発生し, その中の酸素が Nb に影響を与え, 超電導臨界温度が低下するためと考えられる。放置, 又は, 引き直した後, Ar ガス圧 1.3 Pa で, 500 W, 約 40 秒間スパッタを行い, Nb を厚さ約 40 nm 成膜した。ガラス基板上に Nb を成膜した図を Fig. 2(a) に示す。

次に, Nb の上にフォトレジスト (Microposit 23M) を約 1,600 nm 塗布し, Fig. 2(b) に示すように Nb の膜面を半分覆うように密着露光した。現像後, ポストベークを行い, 到達真空度 1.3×10^{-4} Pa, Ar ガス圧 2.7 Pa で, SiO₂ を 50 W, 20~30 分間, 膜厚にして約 100~150 nm スパッタした。スパッタの場合, 真空蒸着などに比べてガス圧が高いため, スパッタ粒子の平均自由行程は短く, 成膜速度は立体角に凡そ比例する¹⁰⁾。よって, SiO₂ はフォトレジストと Nb との段差のところで Fig. 2(c) に示すような形に成膜され, SiO₂ の膜厚の薄い所が出来る。

この SiO₂ の薄い部分を利用して Nb を陽極酸化した。

陽極酸化の溶液は 1 規定の硫酸を使用し, 陰極にはガラス基板に Cr をスパッタしたものを用いた。陽極に試料を取り付け, 陽極と陰極の間に約 40 V の電圧をかけ, 陽極酸化を行った。その結果 Fig. 2(d) に示す様に SiO₂ の薄い部分の絶縁が破れ, 下の Nb のある程度の膜厚が酸化される。Nb は酸素の影響を受けやすく, Nb 酸化層の近くの Nb は超電導臨界温度が低下していると考えられる。Nb が全膜厚酸化され絶縁体になってしまう, 又は, 酸化が足らずに下の Nb の超電導臨界温度が変化しない場合, SNS ブリッジは出来ず, この事がこの工程の最も微妙なところであり, そのため歩留りよく Nb-Nb'-Nb ブリッジを作製することは出来なかった。

次に, フォトレジストをアセトンで除去し, 再びフォトレジストを約 1,600 nm 塗布し, ブリッジ幅が 1~2 μm になるように露光し, スパッタエッチングによって不用な部分を取り去った。スパッタエッチングは到達真空度 1.3×10^{-4} Pa, Ar ガス圧 8×10^{-1} Pa で 40 W 約 30 分間ずつ 2 回に分けて行った。これは, スパッタエッチングの際, エッチング速度に基板受けの中央付近と外側で違いがあったため, 基板受けに同心円上に取り付けた 4 枚の基板を 180 度ずつ回転させて, エッチング膜厚を均等にしたためである。この様にして, Fig. 1(a) に示すような Nb-Nb'-Nb ブリッジを作製した。

2.3 Nb-Cu-Nb ブリッジの作製方法

Nb-Cu-Nb ブリッジの作製方法は Nb-Nb'-Nb ブリッジの作製方法と重複する部分が多いので, 異なる部分と改善された部分を中心に説明する。まず, Nb をスパッタする前に Cu を成膜する。Nb 同様スパッタ装置を用い, 到達真空度は 1.3×10^{-4} Pa, Ar ガス圧は 1.3 Pa, Cu ターゲットは純度 99.95% である。基板のクリーニングに続いてプレスパッタを 500 W, 5~10 分間行い, 2.2 の Nb 同様に放置するか真空を引き直した後, 100 W, 13~52 秒間, 膜厚にして 5~20 nm の Cu をスパッタした。この後, SiO₂ の成膜まで 2.2 と同様に行った。但し, 我々の使用したスパッタ装置はシングルターゲットの装置であったため, Cu と Nb のスパッタ工程の間は真空を破らなければターゲットを交換出来なかったが, 出来るだけ速やかに行った。次に 2.2 と異なる点は陽極酸化の電圧で, この場合は Nb は全膜厚が酸化, 絶縁されてもよく, 電極間の電圧約 50 V, 3 秒以上の陽極酸化で Nb の全膜厚が酸化された。その後の工程は 2.2 と全く同様で, その結果として Fig. 1(b) に示す様な Nb-Cu-Nb ブリッジを得た。

次に, このブリッジを作製している間に作製工程において改善した点について述べる。まず Ar ガスの導入法をニードルバルブから流量制御に代えることによって

Fig. 3 Schematic of a dc-SQUID with Nb-Cu-Nb bridges on the ground plane.

Ar ガス圧の安定化を図った。ガラス基板を用いた場合、Nb を 500 W, 1 分間、約 60 nm 以上スパッタすると基板が割れたり膜が剝離したため、膜内部にストレスが溜っているものと考えられる。基板をサファイア基板、又は、Si 基板に代えると、この様な問題は起こらなかった。また、最後のスパッタエッチングの工程に CF_4 ガスを取り入れた。送量比 18 : 5, 1.3 Pa の Ar と CF_4 の混合ガス雰囲気中で、20 W, 30 分間エッチングを行い、続けて、Ar のみ 1.3 Pa 中で 40 W, 15 分間行った。最初のエッチングは反応性イオンエッチングであるため Cu は殆どエッチングされず、Nb の上に SiO_2 のある部分もない部分も Cu のところでエッチングが止まり、その後の Ar のみによるスパッタエッチングで Cu のみ取り去ることになる。このため、必要な部分以外の膜厚を揃えることが出来るだけでなく、エッチングの電力、時間ともに減らすことが出来るため、Nb に対するスパッタエッチングによるダメージ⁵⁾を減らし、エッチング後のフォトレジストも取りやすくなった。

この Nb-Cu-Nb ブリッジを用いて dc-SQUID を Nb のグランドプレーン上に作製した。サファイア基板、又は、Si 基板上に、Nb を 500 W, 5 分間、約 300 nm スパッタし、その上から SiO_2 を 50 W, 90 分間、約 450 nm スパッタすることによって、グランドプレーンを作製した。この上に前述と同様の方法で Nb-Cu-Nb ブリッジを作製した。このブリッジ二つを含む dc-SQUID の模式図を Fig. 3 に示す。図中、くびれた部分にある線状の所が SNS ブリッジである。

3. 実験結果

3.1 Nb-Nb'-Nb ブリッジ

Fig. 4 I - V Characteristics of the Nb-Nb'-Nb bridge without and with microwave radiation at $T=2.84$ K.

作製した Nb-Nb'-Nb の 2.84 K における電流-電圧 (I - V) 特性及び、約 10 GHz のマイクロ波を照射した時の I - V 特性の変化を Fig. 4 に示す。ここで、マイクロ波はステンレスパイプでシールドされたケーブル中を通して試料近くまで導入し、51 Ω の抵抗で終端することによって照射した。この試料の超電導臨界温度及びブリッジ幅は、それぞれ、3.8 K, 2 μm であった。この様にマイクロ波を照射すると、10 GHz に相当する約 20 μV の定電圧ステップが観測され、この試料がジョセフソン素子として働いていることが判る。また、SNS ブリッジは TDGL 理論によると、臨界電流 I_c 付近の抵抗値 R_{eff} を用いた RSJ モデルに I - V 特性は従うとされている⁵⁾。この試料では R_{eff} が 2.8 Ω と、後で述べる Nb-Cu-Nb ブリッジに比べて大きな値を示しているが、歩留りが悪く、なかなかこの様な試料を得ることは出来なかった。

3.2 Nb-Cu-Nb ブリッジ

我々の作製方法で作製した Nb-Cu-Nb ブリッジの代表的な諸特性を Fig. 5 に示す。ここに例として挙げた試料の超電導臨界温度及び、ブリッジ幅は、それぞれ、4.1 K, 1.2 μm であった。また測定温度は 3.38 K である。Fig. 5(a) に示す様に、 I - V 特性は、 R_{eff} を抵抗値として用いた RSJ モデルによく一致する。また、990 MHz のマイクロ波電流 I_{rf} の大きさに対する臨界電流 I_c の変化を Fig. 5(b) に示す。この結果も、 R_{eff} を用いた RSJ モデルにおいて、 I_c を電圧が 0.5 μV 発生した所の I の値として、計算機シミュレーションした結果とよく一致し

Fig. 5 Characteristics of the Nb-Cu-Nb bridges. (a) I - V characteristics at $T=3.38$ K. Dots are experimental data and the solid curve is calculated using $I_c=20.7 \mu\text{A}$ and $R_{\text{eff}}=0.162 \Omega$. (b) Rf-induced $N=0, 1, 2$ step heights vs. I_{rf} for the same sample in (a) at $T=3.38$ K and rf frequency 990 MHz. I_{c1} and I_{c2} are step heights of $N=1, N=2$. Dots are experimental data and solid curves are calculated using $I_c=20.7 \text{ mA}$ and $R_{\text{eff}}=0.162 \Omega$ and rf-frequency 990 MHz. The value of I_{rf} was determined with a scale factor, which had been adjusted so that the third minimum of the $N=0$ step height matched the calculated curve.

た。

我々の作製方法においてはブリッジ長 L は構造上求めることが難しい。 R_{eff} はブリッジの常電導抵抗 R_n とは異なると考えられ⁵⁾, R_{eff} より L は求めることが出来ない。又、光学顕微鏡による観察では L は $0.5 \mu\text{m}$ 以下であるとし判断出来ない。よって、次に示す I_c の温度 T に依る変化から L を求めた。

$$I_c(T) = C(T) \exp[-L/\xi_n(T)]$$

ここで、 $C(T)$ は、境界条件に依存する係数で、超電導臨界温度から T を引いたものの2/3乗に比例するとおいた⁸⁾。また、 $\xi_n(T)$ は normal coherence length である。上式より求めた L の値は $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度であった⁸⁾。この結果は超電導臨界温度付近で測定した R_n から求めた値とほぼ一致した。たとえば、ある試料においては、上式より求めた L の値は $0.27 \mu\text{m}$ で、後者は $0.3 \mu\text{m}$ であった。

この様に、Nb-Cu-Nb ブリッジは解析可能なジョセフソン素子として歩留り良く作製することが出来たため、dc-SQUID を作製することを試みた。グランドプレーン上に、ブリッジ幅 $2 \mu\text{m}$ の Nb-Cu-Nb ブリッジ2個で構成した dc-SQUID の臨界電流の量子干渉パターンを **Fig. 6** に示す。これは、電流 I を **Fig. 3** の a から b

Fig. 6 Quantum interference pattern of the dc-SQUID on the ground plane at $T=4.21$ K: I_c of dc-SQUID as a function of I_{con} .

へ流し、コントロール電流 I_{con} を b から c に流した時のしきい値特性である。ただし、 I_{con} の零点は液体 He を汲んだ時の磁束を捕まえているため、磁束を捕まえてい

ない場合よりずれている。また、この dc-SQUID のループのインダクタンスは、 I_c の変化の大きさまたは I_{con} の周期から求めることが出来、どちらから求めた値も約 20 pH であった。

4. ま と め

スパッタ膜の方向性と陽極酸化を用いた簡単な方法で、二つのタイプの SNS ブリッジを作製し、また、その特性を調べた。まず、ブリッジ部分に超電導臨界温度が低下した Nb を用いたブリッジで、良好なジョセフソン素子の特性を示したが、作製条件、ブリッジの構造共に微妙であり歩留りがよくなかった。一方、ブリッジ部分に Cu を用いたところ、歩留りがよく SNS ブリッジを作製することが出来た。このブリッジは、作製工程に電子線露光を用いなくても $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ と短いブリッジ長をもつことが出来、 I - V 特性、マイクロ波特性ともに、 R_{eff} を用いた RSJ モデルによく一致し、dc-SQUID の量子干渉パターンも観測することが出来た。

おわりに、本研究を行うにあたり数々の助言を頂いた

水野和生博士と九州大学総合理工学研究科情報システム学専攻情報機能素子講座の各位に深く感謝する。

〔文 献〕

- 1) J. L. Paterson: J. Low Temp. Phys. **35** (1979) 371.
- 2) S. L. Miller and D. K. Finnemore: Phys. Rev. **B30** (1984) 2548.
- 3) J. E. Sauvageau, R. H. Ono, A. K. Jain, K. Li and J. E. Lukens: IEEE Trans. **MAG-21** (1985) 854.
- 4) J. Gu, W. Cha, K. Gamo and S. Namba: J. Appl. Phys. **50** (1979) 6437.
- 5) R. B. van Dover, A. de Lozanne and M. R. Beasley: J. Appl. Phys. **52** (1981) 7327.
- 6) A. de Lozanne, M. S. Dilorio and M. R. Beasley: Appl. Phys. Lett. **42** (1983) 541.
- 7) H. Nakano and T. Aomine: Engineering Sciences Reports, Kyusyu Univ., **7** (1985) 131.
- 8) H. Nakano and T. Aomine: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L601.
- 9) H. Nakano and T. Aomine: Submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 10) T. Bachelder: Solid State Technol. **25** (1982) 111.