

集束イオンビームを用いたサブミクロン
Nb / AlOx / Nb トンネル接合
作製技術に関する研究

赤 池 宏 之

目次

第1章 序論	1
1.1 歴史的背景	1
1.1.1 超伝導エレクトロニクスとジョセフソン素子	1
1.1.2 トンネル接合小型化の必要性	3
1.1.3 微小トンネル接合作製技術上の課題	12
1.1.4 サブミクロン接合作製技術開発の現状	16
1.2 本研究の目的	18
1.3 本研究の概要	19
参考文献	20
第2章 集束イオンビーム (FIB) を用いたNbの微細加工法 ---Focused-ion-beam Implanted Nb Patterning (FINP) 法	23
2.1 序	23
2.2 FINP法とその特徴	24
2.3 FIB装置とパターン描画	26
2.3.1 集束イオンビーム (FIB) 装置	26
2.3.2 描画パターンデータの作製および照射量算出法	28
2.4 FINP法の基本特性	29
2.4.1 Nb薄膜の作製条件	30
2.4.2 FIB照射されたNbのRIEエッチング特性	30
2.4.3 FIB照射によるNbの超伝導性への影響	37
2.4.3.1 素子作製プロセス	37
2.4.3.2 超伝導特性評価	40
2.5 FINP法による微細加工例	45
2.6 Nb/AlO _x /Nbトンネル接合作製プロセスへの応用	47
2.6.1 トンネル接合作製プロセス	47
2.6.2 接合の電気的特性	49
2.7 結言	52
参考文献	53

第3章	F I N P法におけるエッジプロファイルの制御	55
3.1	序	55
3.2	エッジプロファイル制御法--ローディング効果	56
3.3	実験方法	58
3.4	メタルマスク使用時のエッチング特性	59
3.4.1	エッチング特性のS i ロード面積依存性	59
3.4.2	フロロカーボン膜生成のメカニズム	63
3.4.3	エッチング特性のガス圧依存性	66
3.4.4	まとめ	67
3.5	F I N P法におけるエッチング特性	68
3.5.1	エッジプロファイルとエッチング選択性	68
3.5.2	エッジプロファイルにおけるテール	71
3.5.3	垂直エッジプロファイルの実現	72
3.6	結言	73
	参考文献	74
第4章	サブミクロントネル接合のための層間絶縁分離技術	77
4.1	序	77
4.2	エッチバック平坦化による層間絶縁分離プロセス	78
4.2.1	エッチバック平坦化行程	78
4.2.2	レジストコーティング条件	78
4.2.3	A r イオンビームミリングによるエッチバック	81
4.2.4	エッチバックにおける終点検出	83
4.2.5	層間絶縁分離プロセス特性評価	83
4.3	バイアススパッタS i O ₂ 膜によるエッチバック平坦性の改善	87
4.3.1	バイアススパッタS i O ₂ 膜の成膜と段差被覆性	87
4.3.2	バイアススパッタS i O ₂ 膜の エッチバック平坦性への効果	91
4.3.3	バイアススパッタS i O ₂ 膜の接合特性への影響	93
4.4	結言	98
	参考文献	99

第5章	F I N P法を用いたサブミクロンNb/AlO_x/Nb接合の作製と評価	101
5.1	序	101
5.2	サブミクロン接合作製プロセス	101
5.3	接合特性の評価	108
5.4	臨界電流均一性の評価	112
5.5	接合特性および歩留りについての考察	113
5.6	Al緩衝層を用いてのサブミクロン接合の作製と評価	116
5.6.1	作製プロセス	116
5.6.2	接合特性	120
5.7	結言	122
	参考文献	123
第6章	総括	125
6.1	総括	125
6.2	今後の課題	128
	謝辞	131
	発表論文一覧	133

第1章 序 論

1.1 本研究の背景

1.1.1 超伝導エレクトロニクスとジョセフソン素子

超伝導エレクトロニクスとは、その名のとおり、超伝導体をエレクトロニクスに応用した分野である。超伝導現象は極低温で初めて現れるため、超伝導エレクトロニクスの舞台は、極低温ということになる。これは、ある意味においては不便なことである。極低温動作は室温側の制御系とのインターフェイスを難しくすると同時に、冷却のためにコストがかかるからである。しかし、極低温、例えば液体ヘリウム温度4.2 Kは、熱雑音が室温(300 K)に比べて1/75と小さく、室温では達成できないような微弱な信号の検出や、小さな信号を用いての論理演算を可能にする動作環境となる。この点は、超伝導エレクトロニクスの大きな特徴であり魅力と言えよう。

超伝導エレクトロニクスのもう一つの魅力は、量子効果であるジョセフソン効果をその基礎に置いている点であろう。ジョセフソン効果は、1962年、B. D. Josephsonにより理論的に予言され¹⁾、翌1963年にP. W. AndersonとJ. M. Rowellによって実験的に確認された²⁾現象である。このジョセフソン効果は、超伝導を示す物質の間に数nmの厚みの絶縁体を挟んでも超伝導電子が絶縁体をトンネルすることにより超伝導電流が流れるという現象で、超伝導電子を記述する波動関数の両超伝導体間での位相差が顕著に現れる量子効果である。このジョセフソン効果を示すジョセフソン素子は、さらにその強い非線形特性も加わって、従来の半導体素子には見られない特徴を持ち、ジョセフソン素子が繰り広げる超伝導エレクトロニクスの世界を魅力的なものにしている。

ジョセフソン素子の特徴としては、高速性、高感度性、高周波性、高精度性が挙げられる。高速性は、ジョセフソン素子のスイッチング時間が極めて速いことによるもので、コンピュータを始めとして各種のデジタルやアナログの信号の高速処理³⁾に応用される。また、ジョセフソン素子は、低消費電力であるため、高密度実装が可能になる。このことは、配線による遅延時間も短縮でき、素子自

身の高速性とあいまって、非常に性能の高い高速処理回路あるいはシステムの実現を可能にする。一方、ジョセフソン素子を含む超伝導ループ構造からなる S Q U I D (Superconducting Quantum Interference Devices : 超伝導量子干渉素子) による微弱な磁場の検出は、ジョセフソン素子の高感度性を表している。この S Q U I D は、各種の高感度磁束計や医療分野における心磁場や脳磁場などの生体の微弱磁場測定に応用される⁴⁾。高周波性においては、ジョセフソン効果の非線形性を応用したジョセフソンミキサーや、超伝導トンネル接合の準粒子トンネルにおける非線形性を用いた S I S (Superconductor-Insulator-Superconductor) ミキサーなどの高感度高周波検出素子が挙げられ、天体観測などの研究分野で微弱信号の検出に使われている⁵⁾。ジョセフソン素子の電圧標準への応用⁶⁾は、ジョセフソン素子にマイクロ波を照射したときに現れる定電圧電流ステップが、基礎定数 ($h/2e$: h はプランク定数、 e は電荷) と照射したマイクロ波の周波数との積の整数倍の位置に現れる現象を応用したもので、この素子の高精度性を示した典型的な例である。

このような特徴をもつジョセフソン素子は、超伝導体間を弱く結合させる方法により、4 種類に分類できる。二つの超伝導電極間に非常に薄い絶縁層をはさんだ S I S 構造をしたトンネル型素子、トンネル型素子における絶縁層に常伝導金属を用い、近接効果により両超伝導電極間を弱く結合させた近接効果型素子、超伝導体表面に細い針をたてたポイントコンタクト型素子、および超伝導電極間を非常に狭く短いラインで結合させたマイクロブリッジ型素子である。このうち、素子特性の制御性や再現性の良さから、現在では、Nb/A l O_x/Nb トンネル型素子が、S Q U I D や論理素子などの超伝導デバイスに主に使われている。また、NbN 系トンネル型素子も、Nb 系トンネル接合に比べてギャップ電圧が大きいことから、論理素子やミキサーなどへの応用が検討されている。

Nb/A l O_x/Nb トンネル接合素子は、M. Gurvitch らによって開発された⁷⁾。この素子は、高融点材料であり機械的強度に優れた Nb を超伝導電極として用いている。また、トンネル障壁には、超伝導電極材料の Nb とは別の材料の Al の表面を熱酸化することにより形成された Al₂O₃ を用いている。このトンネル障壁は、Al の Nb に対する良好な濡れ性、及び、Al₂O₃ の化学的安定性のため、非常に高品質なものとなる。そのため、当初ジョセフソン素子として用いられた鉛合金素子と比べて、臨界電流密度の制御性が良く、優れた温度サイクル特性および電気的特性を持つ。

この素子の登場により、コンピュータ素子をはじめ、様々な超伝導デバイスの

特性が向上し、超伝導エレクトロニクスは大きく発展した。例えば、集積回路の分野では、スイッチング時間 1.5 p s 、消費電力 $12 \mu \text{ W}$ と、半導体素子と比較して非常に高性能な論理ゲートの作製に成功している⁸⁾。しかし、集積度においては、半導体回路が1チップ当たり約 2×10^6 のトランジスタ数を含むのに対し、ジョセフソン回路では1チップ当たりの接合数が約 2×10^4 と半導体に比べて2桁小さい⁹⁾。集積度を高めるには、現在1ミクロン以上である接合サイズをサブミクロンのオーダーに小型化する必要がある。接合サイズの小型化は、集積度の向上だけでなく、高臨界電流密度化とあいまって、スイッチング速度の向上にもつながる。また、この接合サイズの小型化および高臨界電流密度化は、SQUIDやSISミキサーなどの超伝導デバイスにおいても、素子性能を向上させる。従って、ジョセフソン接合は、今後、接合サイズの小型化および高臨界電流密度化へと、その研究が進むことが予想される。

1.1.2 トンネル接合小型化の必要性

前節で述べたように、ジョセフソントンネル接合素子の小型化は、

- (1) 集積回路における集積度の向上
- (2) 超伝導デバイスの性能向上

につながり、超伝導エレクトロニクスをさらに発展させるためには極めて重要である。この節では、これら(1)、(2)について述べる。

(1) 集積回路における集積度の向上

これは、接合サイズの小型化により、論理ゲートなどの占有面積が小型化されるために集積度が向上するというものである。特に、論理ゲートファミリーの中、4JL (4-Junction Logic)¹⁰⁾をはじめとするゲート内にインダクタンスを必要としない論理ゲートは、その占有面積が基本的に接合サイズによって決るため、接合サイズの小型化が直接集積度の向上に結び付く。従って、半導体集積回路と比較した場合、集積度がかなり劣るジョセフソン集積回路において、接合サイズの小型化が非常に重要となる。また、接合サイズの小型化に伴う論理ゲートの小型化は、ゲート間を結ぶ配線長の短縮につながり、信号の伝播遅延を小さくすることができるため、回路全体としての動作速度の高速化が可能になる。さらに、(2)で述べるように、接合サイズの小型化は、接合容量の低下により、ジョセフソン素子のスイッチング速度を向上させることができ、ゲートの遅延時間の改

善につながる。これらの点からも、ジョセフソン集積回路における接合サイズの小型化は意義のあるものとなる。

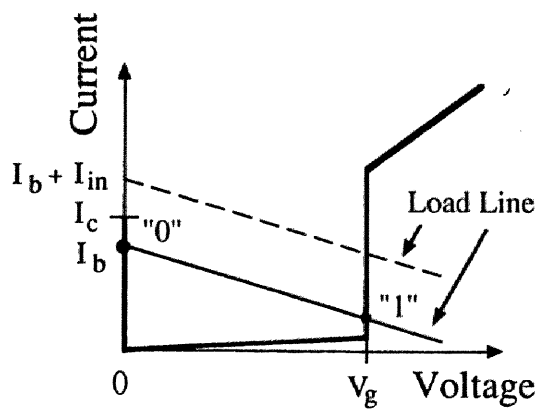
(2) 超伝導デバイスの性能向上

接合サイズの小型化による超伝導デバイスの性能向上は、接合の高臨界電流密度化とあいまって可能となる。ここでは、ジョセフソン素子のスイッチング特性やSQUIDのエネルギー感度を取り上げ、これらの素子性能が、接合サイズ及び接合の臨界電流密度とどのような関係にあるかを明かにした後、接合サイズの小型化の重要性について述べる。

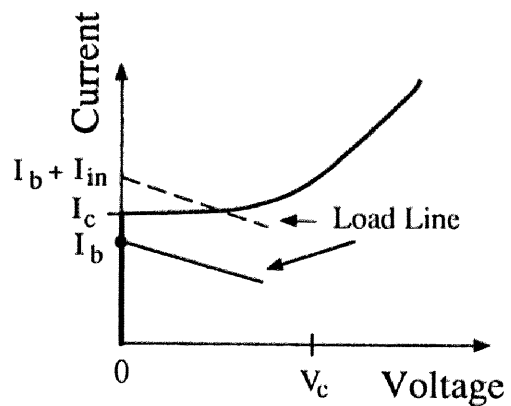
まず、ジョセフソン素子のスイッチング特性について述べる。スイッチング素子としてのジョセフソン素子には、情報媒体の違いにより、小さな抵抗により短絡された接合、あるいは、抵抗短絡されていない接合の二種類のトンネル接合が使い分けられている。情報媒体として接合電極間の電位差を用いる場合、抵抗短絡されていないトンネル接合が使用される。このときの接合の電流－電圧特性は、図1-1 (a) のようになり、大きなヒステリシスがあるのが特徴である。図中の I_c は臨界電流と呼ばれるもので、接合の両電極間を超伝導電子であるクーパ対がトンネルすることによって得られる最大電流値である。これ以上の電流を素子に流そうとすると接合は電圧状態へと遷移することになる。この接合特性を利用した論理ゲートとしては、4JLやMVTL (Modified Variable Threshold Logic)¹¹⁾などが提案されている。一方、1磁束量子 Φ_0 ($=2.07 \text{ fWb}$)、つまり、時間積分が1磁束量子となる電圧パルスを情報媒体にする方式がある。例えば、RSFQ (Rapid Single-Flux-Quantum) 論理¹²⁾などがこれに当てはまる。このような論理回路の基本要素は、ジョセフソン素子を含んだ超伝導閉回路である。この超伝導閉回路内では、磁束は磁束量子の形で存在し、ジョセフソン素子は磁束量子を閉回路内に出し入れするゲートの役割をする。この場合のトンネル接合には、1磁束量子単位で磁束を出し入れする動作マージンを充分持たせるため、図1-1 (b) に示すヒステリシスがない電流－電圧特性を持つような抵抗短絡された接合が用いられる。

電位差を情報媒体とする場合、図1-1 (a) に示すように、接合電極間の電圧がゼロである状態を論理レベルにおける“0”、電圧が発生している状態を“1”に対応させて論理演算を行う。このスイッチング動作について説明すると、まず接合に臨界電流 I_c よりも小さなバイアス電流 I_b を流しておく。そこに I_b との和が I_c を越えるような入力電流 I_{in} を加える。このとき、接合は、負荷直

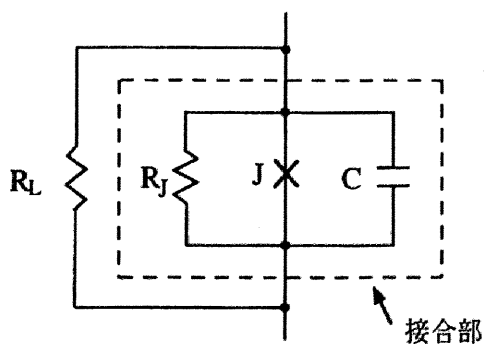
線に沿って瞬時に電圧状態に遷移し、ギャップ電圧 V_g を発生する。この電圧の遷移をスイッチング動作に用いるのである。ただし、この場合、 I_{in} を取り除き接合に流れる電流を I_c 以下に減少させても、接合は超伝導状態には復帰せず、いわゆるラッチング動作となる。



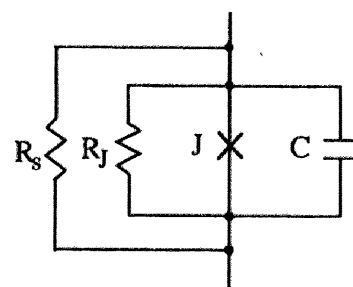
(a) 電流－電圧特性（短絡抵抗なし）



(b) 電流－電圧特性（短絡抵抗あり）



(c) 等価回路（負荷抵抗 R_L を考慮したとき）



(d) 等価回路（短絡抵抗 R_S あり）

図 1-1. ジョセフソントンネル接合。

このときのジョセフソン接合素子のスイッチング時間は、ターンオン遅延時間 τ_t と立ち上がり時間 τ_r の和として表される。 τ_t および τ_r は、図 1-1 (c) の、負荷抵抗 R_L がジョセフソン接合に接続されたときの等価回路を解析することにより次のようになる¹³⁾。

$$\tau_t \sim (C \Phi_0 / I_c \Delta I)^{1/2} \quad (1.1)$$

$$\tau_r = RC = R_L C \sim C V_g / I_c \quad (1.2)$$

ここで、 C は接合容量、 Φ_0 は磁束量子、 ΔI は $\{(I_b + I_{in}) - I_c\} / I_c$ のオーバードライブ量であり、 R は接合抵抗 R_J 及び負荷抵抗 R_L の並列接続回路における等価抵抗を表す。式 (1.2) における最初の式変形は、 R_J がこの場合、接合のサブギャップ抵抗 R_{sg} (図 1-1 (a) の電流-電圧特性における電圧 V が $0 < V < V_g$ のときの抵抗) に相当し、 $R_L \ll R_J$ となるため、 $R = R_L$ となることを考慮した。また、二番目の式変形には、 $R_L \sim R_{nn}$ 及び $I_c R_{nn} \sim V_g$ を用いた。ただし、 R_{nn} は、接合の常伝導抵抗であり、図 1-1 (a) の電流-電圧特性における電圧 V が V_g 以上のときの抵抗である。

式 (1.1)、(1.2) からわかるように、 τ_t 及び τ_r は、接合容量 C 、臨界電流 I_c 、オーバードライブ量 ΔI 、ギャップ電圧 V_g に依存する。このうち、 ΔI 及び V_g を一定とすると、スイッチング時間を小さくするには、 C / I_c を小さくすれば良いことになる。言い替えれば、接合の臨界電流密度を J_c 、単位面積当りの容量を C_s としたときの C_s / J_c を小さくすれば良い。ここで注意すべきことは、 J_c 及び C_s は共にトンネル障壁の厚さ t に依存するため独立には変えられないことである。しかし、簡単な考察により、 J_c を高めれば C_s / J_c を小さくできることがわかる。それは、 J_c は t の減少とともに指数関数的に増加するのに対し、 C_s は t^{-1} に比例して増加するためである。以上のことから、高臨界電流密度化によりスイッチング速度を向上できることがわかる。しかし、実際は、回路設計上の条件あるいは素子の消費電力の観点から I_c は制限されるため、 I_c が一定の条件下¹⁴⁾ で、スイッチング速度の向上を目指さなければならない。そこで、接合サイズの小型化が非常に重要となるのである。なぜなら、 I_c が一定の条件下では、接合面積を小さくすることによりはじめて J_c を増加させることが可能となるからである。

それでは、実際どれくらいの小型化が必要かということについて、一つの例を

挙げておく。これまでに、MVTL ORゲートにおいて、遅延時間 1.5 p s ／ゲート、消費電力 $12 \mu \text{ W}$ のものが得られている⁸⁾。このゲートは、Nb／AlO_x／Nb接合により構成され、最小接合寸法 $1.2 \mu \text{ m } \phi$ 、臨界電流密度 $8.8 \text{ k A} / \text{c m}^2$ の条件で作製されたものであった。このMVTL ORゲートにおいて、遅延時間をサブピコ秒／ゲートにするためには、最小接合寸法が $0.7 \mu \text{ m } \phi$ 以下、臨界電流密度が $26 \text{ k A} / \text{c m}^2$ 以上必要となることが予想されている。よって、接合サイズのサブミクロン化が非常に重要となる。

一方、接合サイズの小型化の重要性は、電圧パルスを情報媒体とする場合にも当てはまる。以下、この点について述べる。電圧パルスを情報媒体とする場合、前述したように、小さな抵抗 R_s を用いて短絡することにより、図1-1 (b)のようなヒステリシスを示さない電流－電圧特性をもつトンネル接合を磁束量子に対するゲートとして用いる。ただし、 R_s の値は、接合特性におけるヒステリシスをなくすために次の条件を満たす必要がある。接合の電流－電圧特性におけるヒステリシスの程度を示す指標として、マッカンプ係数 β_c と呼ばれるパラメータがあり、図1-1 (d)に示す R_s で短絡された接合の等価回路において、この β_c は

$$\beta_c = (2 \pi I_c R / \Phi_0) R C = \omega_J R C \quad (1.3)$$

となる。ただし、 R は R_s および接合抵抗 R_J の並列回路における等価抵抗であり、

$$\omega_J = 2 \pi I_c R / \Phi_0 \quad (1.4)$$

である。電流－電圧特性のヒステリシスをなくすためには、この β_c が1以下になるように R_s の大きさを選ばなければならないのである。この場合のジョセフソン接合素子のスイッチング動作は、図1-1 (b)を用いて説明すると次のようになる。すなわち、接合に情報媒体である電圧パルスに伴う電流パルス I_{in} が入力されると、接合に流れる電流 $I_b + I_{in}$ が瞬間的に I_c を越えるため、ジョセフソン接合の位相差 ϕ が $\pi / 2$ を越えて増加すると同時に、接合両電極間に電圧が発生する。しかし、この接合は、電流－電圧特性にヒステリシスがなくなるように抵抗短絡してあり、これは、位相差 ϕ からみればその増加を妨げるようになっている。そのため、位相差 ϕ の増加は 2π だけに留まり、接合は、自動的

にゼロ電圧状態に戻ることになる。こうして、その時間積分が1磁束量子 Φ_0 になる電圧パルスが発生するのである。

このときのスイッチング特性は、電圧パルスが生じ始めるまでのターンオン遅延時間 τ_i および電圧パルス幅 τ_0 によって決る。 τ_i は式(1.1)と同じである。一方、 τ_0 は、

$$\tau_0 \sim \pi / \omega_J \quad (1.5)$$

で与えられる¹²⁾。

さて、この電圧パルスを情報媒体とする場合におけるスイッチング特性の向上も、電位差の場合と同様に、 I_c に対して制限がつくため、 I_c が一定という条件下で検討する必要がある。 τ_i については、前に述べたように、接合サイズを小型化し、臨界電流密度を増加させることにより、小さくすることができる。一方、 τ_0 に関しても、以下に示すように、同じことが言える。つまり、式(1.4)で定義された ω_J は、式(1.3)で定義された β_c を使ってRを消去すると、

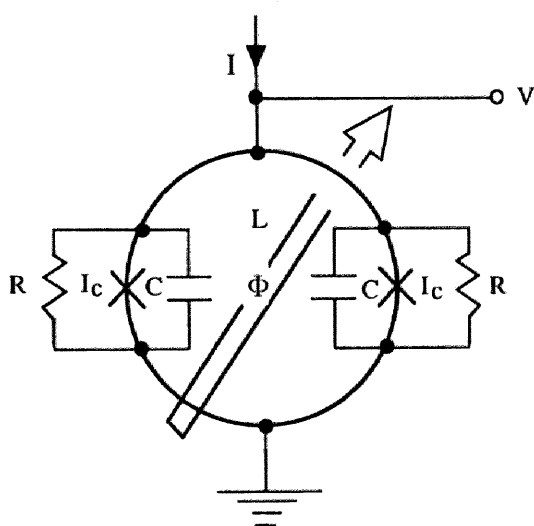
$$\omega_J = (2 \pi I_c \beta_c / C \Phi_0)^{1/2} \quad (1.6)$$

となり、 β_c が1以下の一定値とすると、 ω_J は $(I_c / C)^{1/2}$ に比例する。この I_c / C は、前述したように、臨界電流密度 J_c の増加にともない、大きくすることができる。従って、接合サイズを小型化し J_c を増加させることにより、 ω_J を増加させ、 τ_0 を小さくすることが可能となる。

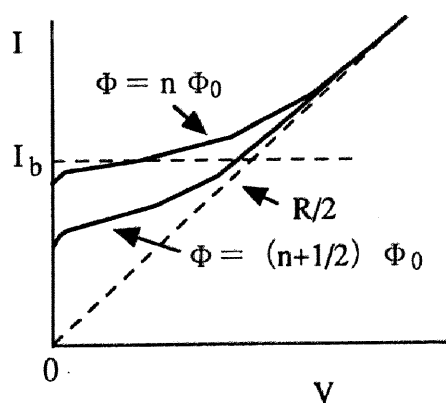
この場合についても、スイッチング速度と接合サイズの関係の具体例を挙げてみる。RSFQ論理において、Nb/AlOx/Nb接合を用いた場合、 $I_c = 100 \mu A$ 、 $\beta_c = 1$ の条件下で τ_0 が0.5 p sとなるには、計算機シミュレーションの結果から、接合寸法0.7 μm 角、臨界電流密度18 k A/cm²の接合が必要となると予想されている¹²⁾。このことから、やはり、接合サイズをサブミクロンオーダーに小型化し、臨界電流密度を高めることが重要となるのが理解できる。

次に、dc-SQUIDの場合について述べる。dc-SQUIDは、図1-2(a)に示すように、インダクタンスLの超伝導ループ内に、トンネル接合を2個含む構造を持つ。各々の接合は、図1-1(d)のように小さな抵抗で短絡されており、電流-電圧特性において、ヒステリシスをなくしてある。つまり、式

(1.3) において、 $\beta_c \leq 1$ を満たしている。この場合、SQUIDの電流－電圧特性は図1-2 (b) のようになり、SQUIDループに印加された磁束 Φ によって変調される。そこで、SQUIDに $2I_c$ 以上のバイアス電流 I_b を流しておき、SQUID両端の電圧 V を出力とすると、 V は磁束 Φ に対し周期 Φ_0 の周期関数となる。この V の Φ 依存性を利用することにより、 Φ_0 (2.07×10^{-15} Wb) 以下の微弱な磁場を測定することができる。



(a) 回路



(b) 電流－電圧特性

図1-2. dc-SQUID。

d c-S Q U I Dの感度は、S Q U I D内での雑音によって制限される。この雑音は、その周波数成分が0.1～1 H z以下のときに顕著になる1/f雑音と、白色雑音からなる。このうち、白色雑音は、接合サイズの小型化および高臨界電流密度化により改善される。ここでは、まず、白色雑音に起因するd c-S Q U I Dの固有感度の式を導いた後、この固有感度が接合サイズの小型化及び高臨界電流密度化により改善されることを述べる。

d c-S Q U I D内での白色雑音の源は、S Q U I Dに並列に入った2つの接合の短絡抵抗における熱雑音である。この場合のS Q U I Dに発生する熱雑音電圧スペクトル密度 S_v は、

$$S_v = 4 k_B T (R/2) \quad (1.7)$$

となる。これを等価磁束ノイズスペクトル密度 S_Φ に変換すると、

$$S_\Phi = S_v / (\partial V / \partial \Phi)^2 \quad (1.8)$$

となる。ここで、 $\partial V / \partial \Phi$ は、S Q U I Dの磁束-電圧変換係数を表す。 S_Φ を磁束ノイズエネルギーで表すと、

$$\epsilon = S_\Phi / 2 L \quad (1.9)$$

となり、この ϵ を白色固有エネルギー感度という。この ϵ は、d c-S Q U I Dの感度を評価するための一つの指標となっている。

ϵ に対して最適化されたS Q U I Dでは、

$$\beta = 2 L I_c / \Phi_0 \sim 1 \quad (1.10)$$

の条件を満たしていなければならない。この場合、S Q U I D臨界電流の磁束に対する変調の大きさ ΔI_m は、およそ $\Phi_0 / 2 L \sim I_c$ となる。その結果S Q U I Dの出力電圧の変調の大きさ ΔV は、 $\Delta V \sim \Delta I_m (R/2) \sim I_c R/2$ となる。これを使って、近似的に $\partial V / \partial \Phi$ を求めると、

$$\partial V / \partial \Phi \sim \Delta V / (\Phi_0 / 2) \sim R / 2 L \quad (1.11)$$

となる。式 (1.7) ~ (1.11) を用いて、 ϵ を求めると、

$$\epsilon = 4 k_B T L \gamma / R = 4 \pi k_B T \gamma / \omega_J \quad (1.12)$$

となる¹⁵⁾。ここで、 γ はおよそ 2 ~ 5 の値をとる。

この結果から、白色固有エネルギー感度 ϵ を小さくするには、 ω_J を大きくすれば良いことになる。ただし、 $\beta_c \leq 1$ の条件を満たさなければならない。また、実際に SQUID を設計する上で、次に述べるような、考慮すべき条件がある。それは、SQUID に含まれる接合の臨界電流 I_c および SQUID インダクタンス L の値が、熱雑音や信号入力回路の磁束トランスにおける入力コイルとの相互インダクタンスとの関係から、決ってくることである。つまり、入力コイルとの相互インダクタンスを高めるために、 L を大きくしたい。しかし、この場合、式 (1.10) の $\beta \sim 1$ を満たす必要があるため I_c が小さくなるが、熱雑音を考慮すると I_c に最小値が存在することになる。このことから、現在は、およそ $I_c = 10 \mu A$ 、 $L = 100 p H$ という条件で設計されている¹⁶⁾。従って、 ϵ を小さくするには、 I_c が一定の条件で、 ω_J を大きくする必要がある。これは、電圧パルスを情報媒体に用いた場合のジョセフソン素子のスイッチング時間 τ_0 を向上させるのと同じ条件であり、接合面積を小さくし、臨界電流密度を高めれば、 ω_J を大きくすることができ、SQUID の白色固有エネルギー感度 ϵ を小さくすることができる。

現在の典型的な SQUID は、接合サイズ $1 \mu m$ 角以上、臨界電流密度 $1 k A / c m^2$ 以下の接合を用いて作製されている。この場合、4.2 K における ϵ は数 h から数十 h (h はプランク定数で $6.6 \times 10^{-34} J s$) となっている。しかし、接合サイズを $0.1 \mu m$ 角、臨界電流密度を $100 k A / c m^2$ とすれば、この ϵ を $0.5 h$ にすることができ、SQUID の感度を大きく改善することができる¹⁶⁾。

以上、見てきたように、接合を小型化し、臨界電流密度を高めることにより、超伝導デバイスの性能を向上することができる。論理ゲートのスイッチング特性においては、接合サイズを $0.7 \mu m$ 以下にすれば、遅延時間をサブピコ秒オーダーにすることにつながり、また、SQUID においては、接合サイズを $0.1 \mu m$ にすれば、現在の感度を一桁改善することにつながる。他にも、ここでは述べなかったが、SIS ミキサーなどにおいても、接合サイズを小型化することに

より、より高い周波数に対応できるようになり、性能向上につながる¹⁷⁾。このように、超伝導デバイスの性能向上のためには、接合サイズの小型化は極めて重要であることがわかる。

1.1.3 微小トンネル接合作製技術上の課題

トンネル接合を作製する場合、接合の構造によりいくつかの作製プロセスがある。その一つは、サンドイッチ型接合を作製する場合に用いられるフルウエハプロセスである。これは、基板となるSiウエハ上全面に下部電極、トンネル障壁、上部電極の三層膜を同一真空中で堆積した後、各接合を形成していくプロセスである。このプロセスでは、同一真空中で一挙にサンドイッチ構造を形成してしまうため、超伝導電極やトンネル障壁がプロセスによる汚染や損傷を受け難く、優れた特性を持つ接合を作製することができ、また、接合の均一性を高めることができる。そのため、現在、ジョセフソン集積回路や、SQUID及びSISミキサなどの超伝導デバイスには、このフルウエハプロセスにより作製したNb系あるいはNbN系サンドイッチ型トンネル接合が主に用いられている。一方、その他の作製プロセスとしては、エッジ型接合を作製するための、同一真空中で三層膜を堆積しないプロセス¹⁸⁾がある。エッジ型接合は、その構造上、サンドイッチ型接合のような上部電極配線層と下部電極間の絶縁分離を必要としないため、微小接合の作製が容易であることを特徴とする。しかし、その作製プロセスでは、下部電極層を堆積後、一度真空を壊して、下部電極の加工を行ない、その後、トンネル障壁層及び上部電極層を堆積するプロセスをとらなければならない。その結果、超伝導電極やトンネル障壁にプロセスの影響を与えやすく、接合特性が劣化しやすい。

本研究では、これらの作製プロセスのうち、フルウエハプロセスを用いたサンドイッチ型トンネル接合作製プロセスを研究の対象とした。その理由は、前述したように、現在超伝導デバイスに用いられるトンネル接合が、このプロセスにより作製された接合であること、及び、これまでに開発された三層膜成膜技術などの接合作製技術を適用することができるからである。従って、本論文における以下の記述は、このフルウエハプロセスによるサンドイッチ型トンネル接合の作製プロセスを念頭において書かれたものである。

さて、前節では、トンネル接合における接合サイズの小型化による利点につい

て述べた。しかし、実際に接合サイズを小型化するためには、接合作製技術上克服しなければならない課題がある。それは、(1) 上部電極形成、および、(2) 絶縁分離である。以下、この二点について述べる。

(1) 上部電極形成

ジョセフソン集積回路において、接合の臨界電流 I_c の均一性、及び、再現性は極めて重要なものとなる¹⁹⁾。もし、回路内で I_c のばらつきがあると、その回路の動作マージンが設計値上の値より大きく減少してしまうからである。また、 I_c の再現性が低い場合も同様に、設計値からのずれが増大するため回路の動作マージンが縮小する。よって、設計上の動作マージンを確保するには、 I_c のばらつきを抑え、 I_c の再現性を高くする必要がある。

臨界電流 I_c は、接合面積と臨界電流密度で決る。いま、臨界電流密度の再現性および基板上でのばらつきなどを無視したとき、 I_c の均一性および再現性は、接合面積をいかに均一性の高いものにするか、あるいは、いかに再現性良く設計サイズに加工するかに依存してくる。

接合サイズを微小化する際に問題となるのが、この接合面積の均一性及び再現性であり、上部電極形成技術である。上部電極形成工程は、通常リソグラフィ工程および反応性イオンエッチング (RIE) 工程からなる。このリソグラフィ工程におけるレジストパターンの形成が、接合サイズがサブミクロンのオーダーになると、難しくなる²⁰⁾。つまり、サブミクロンサイズの接合のレジストパターンは、その接合面積において、均一性および再現性に乏しいのである。これは、接合サイズが小さくなるにつれて、リソグラフィに用いるレジストの膜厚が厚いために解像度の低下、及び、現像によるレジストパターンの変形が無視できなくなるためである。この点をどう解決するかが、サブミクロン接合作製上の一つの重要なポイントとなる。

一方、上部電極形成工程における RIE 工程も重要な課題となる。なぜなら、RIE 工程によって、接合のエッジプロファイルが決るからであり、また、接合エッジ部のプラズマによる損傷の程度が決るからである^{21~23)}。図 1-3 に示したように、接合のエッジにエッチング残さがあったり、プラズマにより損傷を受けていたりすると、その部分は、超伝導性の劣化した弱い超伝導体あるいは常伝導体として働くことになる。接合サイズが微小化されると、そのような部分の全接合面積に対する割合が増加するため、接合の電流-電圧特性に与える影響が無視できない。そのため、RIE 工程においては、接合のエッジプロファイルを制

御すること、及び、プラズマによる損傷をできるだけ小さくすることが重要となる。

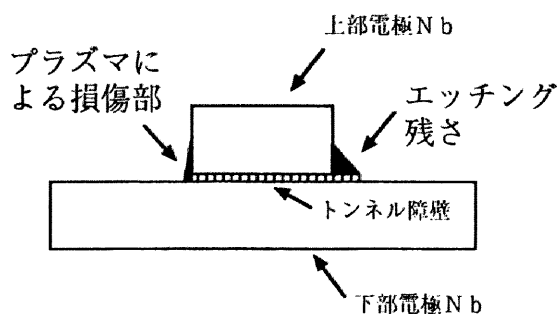


図1-3. 反応性エッチング工程の接合への影響。エッチング残さやプラズマにより損傷を受けた部分が超伝導性の劣化した超伝導体あるいは常伝導体として機能することにより、接合の特性を劣化させる。

(2) 絶縁分離

接合サイズを微小化したときに、課題となるもう一つの工程が、上部電極配線層と下部電極間の絶縁分離である。しばしば用いられる絶縁層にコンタクトホールを形成するプロセスは、接合サイズがサブミクロンオーダーになると、極めて難しくなる。なぜなら、コンタクトホールは、絶縁分離の信頼性を高めるため、接合サイズに比べて小さいサイズで、完全に上部電極上に位置決めされる必要があるからである。そのため、接合サイズがサブミクロン化されると、コンタクトホール形成のためのアライメントを正確に行うことが非常に困難になるのである。

一方、図1-4に示すSNAP (Selective Niobium Anodization Process)法²⁴⁾に基づくような、絶縁分離を上部電極層の陽極酸化により行い、絶縁分離および上部電極形成を同時におこなうプロセスや、図1-5に示すSNIIP (Self-aligned Niobium(nitride) Isolation Process)法²⁵⁾などのセルフアラインリフトオフ法を用いた絶縁分離、絶縁層のエッチバック平坦化によるセルフアラインコンタクト法^{26, 27)}は微小接合作製に適した方法といえる。これらの方法は、コンタクト用のマスクアライメントを必要としないからである。しかし、これらの方法を用いる場合にも課題が残されている。SNAP法では、接合サイズが小さくなると、接合面積を決定するレジストパターンの下への陽極酸化の進行が無

視できなくなり、接合面積の正確な決定を難しくすると同時に、接合サイズのばらつきを生み出す。また、トンネル障壁層近傍における陽極酸化のプロファイルが接合特性に影響してくることも予想される。一方、セルフアラインリフトオフ法を用いる場合、リフトオフを確実にするためレジストの膜厚を厚くしなければならないが、これは、リソグラフィーの解像度を低下させる可能性がある。また、リフトオフを確実に行うこと、および、リフトオフ後に絶縁層のバリを残さないために、レジストのプロファイルをステンシル状にするなど、工夫を要する²⁸⁾。また、エッチバック平坦化では、その終点をいかに検出するかが大きな課題となる。

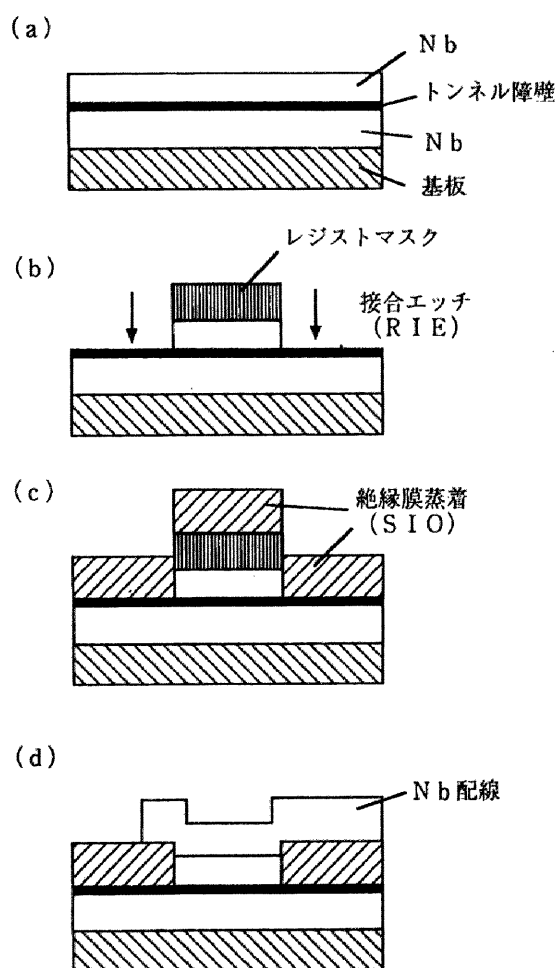


図1-4. SNAP法による接合作製工程。

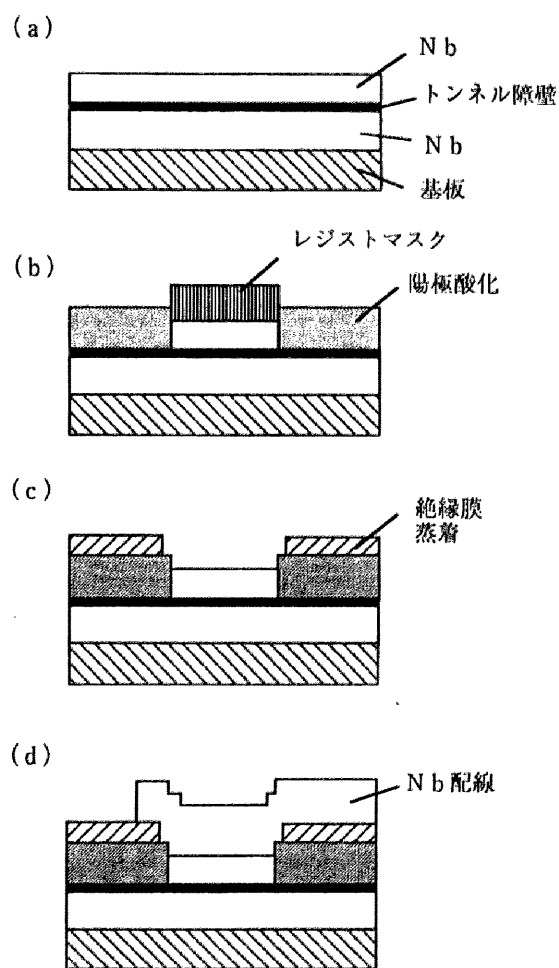


図1-5. SNIP法による接合作製工程。

1.1.4 サブミクロン接合作製技術開発の現状

サブミクロン接合作製技術上の課題は、上部電極形成工程および絶縁分離工程であることを、前節で述べた。この点を克服するために、これまでにさまざまな試みがなされて来ている。本節では、これまでに開発されたサブミクロン接合作製技術を簡単に紹介する。

青柳らは、接合上部電極を精度良く加工するために、CLIP (Cross Line Patterning)法を開発した²⁹⁾。この方法は、接合のパターニングにおいて、一つの正方形のレジストの代わりに二つの直交した線状レジストを用いる方法である。これは、リソグラフィー工程において、線状のレジストパターンの方が正方形パターンよりレジスト像の崩れが少ないことに着目し開発されたプロセスである。この方法において、絶縁分離工程は、各線状パターン形成後、連続して絶縁層を堆積、リフトオフすることによって行われる。この方法を用いて作製した接合の臨界電流密度の均一性は、Nb/N系接合では、 $0.5\ \mu\text{m}$ 角の1024個の接合に対し、最大最小で $\pm 21\%$ 、標準偏差で 8.6% の結果を得ている。また、Nb系接合でも、100個の接合における最大最小で $\pm 22\%$ ($0.7\ \mu\text{m}$ 角)、 $\pm 27\%$ ($0.6\ \mu\text{m}$ 角)、 $\pm 32\%$ ($0.5\ \mu\text{m}$ 角)の結果を得ている²²⁾。また、彼らは、RIEによる上部電極形成工程において走査型電子顕微鏡観察を同時に行い、エッジプロファイルを制御することを提案している²²⁾。

CLIP法と同じ様に、線状レジストパターンを直交させて上部電極を形成し、リフトオフにより絶縁分離する方法が、Dangらによって報告されている³⁰⁾。この方法では、上部電極の形成と同時に配線パターンが形成される。作製された $0.5\ \mu\text{m}^2$ の接合の特性は、臨界電流密度 $8\ \text{kA}/\text{cm}^2$ 、接合の準粒子特性におけるリークの少なさを示すパラメータである $V_m (= I_c R_{sg}) \sim 35\ \text{mV}$ を示している。

Numataらは、上部電極を形成する際に用いるRIEプロセスについて検討を行ない、上部電極のエッチングプロファイルが高品質のサブミクロン接合を作製する際の重要事項であることを指摘している²¹⁾。彼らは、エッチングプロファイルを制御することにより、100個の $0.13\ \mu\text{m}^2$ の接合において、 $V_m = 40\ \text{mV}$ 、臨界電流のばらつきの標準偏差が 17% のものを得ている。接合作製は、上部電極形成にi線ステッパーによるフォトリソグラフィー、絶縁分離にはテーパーエッチングを利用したコンタクトホール形成を用いて作製している。

絶縁分離にリフトオフを用いたプロセスとして、先に述べたCLIP法以外に、

いくつか提案されている。Lichtenbergerらは、フォトレジスト、 SiO_2 膜、ポリイミドによる三層レジストを用いたプロセスを開発している²⁸⁾。三層レジストは、上部電極層Nb上に、下から順に、ポリイミド、 SiO_2 膜、フォトレジストである。まず、中間層 SiO_2 を上部層フォトレジストのリソグラフィおよびRIEにより接合パターン状に加工する。次に、この SiO_2 パターンをマスクにポリイミドをエッチングし、続いて、接合上部電極を形成する。その際、オーバーエッチングを行い、上部電極をマスクパターンに対しアンダーカットさせる。次に、 O_2 プラズマによりポリイミドパターンを SiO_2 パターンに対しアンダーカットさせる。こうすることにより、上部電極上に、理想的なステンシル形状のリフトオフ用パターンが形成され、絶縁層の接合周囲の被覆およびリフトオフを確実にし、絶縁分離プロセスの信頼性を高めている。また、Dierichsらは、上部電極をフォトレジストパターンに対してアンダーエッチさせた後に試料表面を陽極酸化し絶縁層堆積、リフトオフを行うプロセスを提案している¹⁷⁾。彼らは、この方法により、 $V_m = 40 \text{ mV}$ を示す $0.8 \mu\text{m}^2$ の接合を作製している。

一方、上部Nb層の陽極酸化による絶縁分離プロセスとしては、SCAN (self-aligned contact with anodized niobium) プロセス³¹⁾や、上部Nb層を一部エッチングすることにより、陽極酸化すべき上部Nb層の厚さを薄くし、陽極酸化の制御性を高めることを狙ったRHEA (Resist-Hardened Etch and Anodization) プロセス³²⁾などが提案されている。SCANプロセスにおいては、 $V_m \sim 35 \text{ mV}$ の $0.7 \mu\text{m}$ 角接合の作製に成功しており、RHEAプロセスにおいては、 V_m が 60 mV 以上の直径 $0.8 \mu\text{m}$ の接合作製に成功している。

Ketchenらは、半導体プロセスに用いられる化学的機械的研磨を絶縁層の平坦化に取り入れ、コンタクトを形成する技術を開発し³³⁾、SQUID回路に応用している^{34, 35)}。この方法を用いて、Baoらは、 V_m が 60 mV に相当する $0.026 \mu\text{m}^2$ の接合作製に成功している³⁶⁾。

エッチバック平坦化による絶縁分離では、スピンコートによる平坦性の優れたポリスチレンを用い、RIEによってエッチバックする方法が報告されている^{26~27)}。LeDucらは、この方法を用いて、 $0.16 \mu\text{m}^2$ のNbN系トンネル接合の作製に成功している²⁶⁾。

以上、これまでに開発されたサブミクロン接合作製技術について述べてきたが、最後に、これらの技術の特徴を簡単にまとめておく。まず、線状レジストパターンを直交させて上部電極を形成するCLIP法やDangらの方法は、加工精度を高

くすることができるため、非常に優れた作製技術であるが、プロセス工程を多く必要とすることが短所と言えよう。三層レジストを用いたLichtenbergerらの方法は、プロセス工程を多く必要とすると同時に、Dierichsらの方法と同様に、上部電極形成においてそのアンダーカット量を制御する必要がある、接合特性の均一性が要求される集積回路には適さないと考えられる。SCANプロセスやRHEAプロセスは、絶縁分離を容易に実現できるプロセスであるが、正確に上部電極を決定できるかという点が課題となる。絶縁分離における化学的機械的研磨やエッチバック平坦化によるセルフアラインコンタクト法は、やはり、その終点検出の制御性が課題となろう。

1.2 本研究の目的

本研究は、以上述べたような背景のもとで、Nb系ジョセフソントンネル接合のサブミクロン化技術を開発することを目的とする。Nb系ジョセフソントンネル接合(Nb/AIO_x/Nb接合)は、その電流-電圧特性において理想的な特性を示し、また、優れた温度サイクル耐性を持つため、超伝導デバイスを構成する基本要素素子として非常に重要なものとなっている。今後、Nb/AIO_x/Nb接合に望まれることは、ジョセフソン集積回路の高集積化、及び、超伝導デバイスの高性能化に必要な接合サイズのサブミクロン化である。それゆえ、Nb/AIO_x/Nb接合のサブミクロン化技術を確立することは、超伝導エレクトロニクスの発展において大きな意義がある。

Nb系ジョセフソントンネル接合をサブミクロン化する上で解決すべき作製技術上の課題が二つある。その一つが、サブミクロントンネル接合の上部電極形成であり、もう一つが、下部電極及び上部電極配線層間の絶縁分離である。前者の上部電極形成工程においては、接合サイズの設計値からのずれや、接合間の臨界電流値のばらつきを抑えることを可能にする高加工精度Nbパターン形成技術及び高品質なサブミクロン接合作製に不可欠なエッジプロファイル制御技術が要求される。一方、後者においては、接合サイズがサブミクロン以下と小型化されても、上部電極と上部電極配線層間の電氣的コンタクトを確実にとることができ、かつ、下部電極と上部電極配線層間を確実に絶縁することができる制御性の良い絶縁分離技術が要求される。本研究では、これら二つの課題を解決すべく、サブミクロン接合作製技術の開発を行う。

さて、これらの開発すべき技術の中で、本研究における接合サブミクロン化技術の大きな特徴は、Nbの微細加工に集束イオンビーム（FIB）技術を応用していることである。通常、サブミクロンオーダーの微細加工は、i線ステッパーを用いたフォトリソグラフィーや電子ビームリソグラフィーなどのリソグラフィー技術と反応性イオンエッチング（RIE）技術を組み合わせて行われる。RIEにおけるエッチングマスクを作製するリソグラフィー技術では、被エッチング材料上に塗られたレジストを露光及び現像することにより、エッチングマスクとなるレジストパターンを形成する。それに対し、本研究で提案するFIBを用いたNbの微細加工技術は、レジストを用いず、直接Nb上にGaイオンビームを照射することによりパターンを描画し、そのままRIEを行うというプロセスをとる。そのため、加工精度を低下させる要因の一つであるレジスト現像時におきるレジストパターンの変形を取り除くことができる。本研究では、この微細加工技術を上部電極形成工程に応用してサブミクロン接合を作製し、その特性を評価することによって、サブミクロン接合作製技術における本微細加工技術の有効性について検証する。

1.3 本論文の構成

第1章においては、超伝導エレクトロニクスの中心的素子であるジョセフソン素子の特徴、ジョセフソン素子の小型化の必要性、小型化する際の作製技術上の課題を整理することにより、本研究の位置付けを行った後、本研究の目的を述べた。

第2章では、集束イオンビームを用いたNbの微細加工法であるFINP法（Focused-ion-beam Implanted Nb Patterning 法）を提案する。FINP法は、Ga集束イオンビームをNbに直接照射した後、反応性エッチング（RIE）を行うことによってNbパターンを形成する加工法である。そのため、レジストの露光、現像工程を必要とせず、高い加工精度を持つことが期待できる。この章では、FINP法の加工プロセス、加工特性について述べた後、FINP法をトンネル接合作製プロセスに適用できるかどうか検証するため、比較的大きなトンネル接合を作製し、その特性を評価した結果について述べる。

第3章では、FINP法により形成されるNbパターンのエッジプロファイル制御法について述べる。FINP法では、そのRIEプロセスにおいて、通常異

方性エッチングする際に用いられる低ガス圧、高入力パワーというエッチング条件は適さない。それゆえ、F I N P法に適した高ガス圧及び低入力パワーというエッチング条件で異方性エッチングを実現するR I E技術が必要となる。まずはじめに、高ガス圧、低入力パワーの条件下で垂直エッジプロファイルを実現するための方法について検討した後、メタルマスクを用いてのエッジプロファイル制御を行い、その結果をもとに、F I N P法におけるエッジプロファイル制御を行う。

第4章では、サブミクロンジョセフソントンネル接合を作製する際に重要な課題となる絶縁分離プロセスについて述べる。この絶縁分離プロセスには、A r イオンビームミリングを用いたエッチバック平坦化プロセスを用いた。はじめに、エッチバック平坦化プロセスにおけるレジストコーティング条件及びA r イオンビームミリング条件について述べた後、絶縁層としてスパッタS i O₂膜を用いて行ったときのエッチバック平坦化特性について述べる。また、平坦性向上のために、バイアススパッタS i O₂膜を用いたエッチバックプロセスによる絶縁分離について述べる。

第5章では、第2章から第4章までに述べた技術をもとに行ったF I N P法によるサブミクロンNb / A l O_x / Nb トンネル接合の作製、及び、その素子特性の評価について述べる。まず、通常のNb / A l O_x / Nb 三層構造を用いて作製した単一接合の特性評価及び接合の臨界電流均一性評価を行う。次に、Nb / A l O_x / Nb 三層構造を用いて作製した接合の電気的特性における特徴及び歩留りについての考察を行い、プロセス上の課題を明かにする。続いて、三層構造を用いたときの課題を克服するため、素子構造にNb / A l / Nb / A l O_x / Nb の五層構造を採用することにより、素子特性改善の検討を行った結果について述べる。

第6章では、総括として、本研究で得られた結果を整理するとともに、今後の課題について述べる。

参考文献

- 1) B. D. Josephson : Phys. Lett. 1 (1962) 251.
- 2) P. W. Anderson and J. M. Rowell : Phys. Rev. Lett. 10 (1963) 230.
- 3) J. B. Green, L. N. Smith, A. C. Anderson, S. R. Reible and R. S.

- Withers : IEEE Trans. Magn. **MAG-23** (1987) 895.
- 4) 原宏編 : 超電導エレクトロニクス (オーム社, 1985) p79.
 - 5) 電気学会クライオエレクトロニクス常置専門委員会編 : ジョセフソン効果
ー基礎と応用ー (電気学会, 1978) p203.
 - 6) 電気学会クライオエレクトロニクス常置専門委員会編 : ジョセフソン効果
ー基礎と応用ー (電気学会, 1978) p131.
 - 7) M. Gurvitch, M. A. Washington, H.A. Higgins : Appl. Phys. Lett. **42**
(1983) 472.
 - 8) S. Kotani, T. Imamura and S. Hasuo : Technical Digest,
International Electron Device Meeting. (1988) p884.
 - 9) H. Kroger and U. Ghoshal : IEEE Trans. Appl. Supercond. **3** (1993)
2307.
 - 10) 早川尚夫編 : 超高速ジョセフソンデバイス (培風館, 1986) p98.
 - 11) S. T. Ruggiero, D. A. Rudman : Superconducting Devices (ACADEMIC
PRESS, 1990) p114.
 - 12) K. K. Likharev and V. K. Semenov : IEEE Trans. Appl. Supercond. **1**
(1991) 3.
 - 13) S. T. Ruggiero, D. A. Rudman : Superconducting Devices (ACADEMIC
PRESS, 1990) p105.
 - 14) M. Klein and A. Mukherjee : Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 744.
 - 15) M. B. Ketchen : IEEE Trans. Magn. **MAG-17** (1981) 387.
 - 16) M. B. Ketchen : IEEE Trans. Appl. Supercond. **3** (1993) 2586.
 - 17) M. Dierichs, R. Pauhuyzen, C. Houningh, M. de Boer, T. Klapwijk :
Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 774.
 - 18) J. M. Martinis and R. H. Ono : Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 629.
 - 19) 早川尚夫編 : 超高速ジョセフソンデバイス (培風館, 1986) p114.
 - 20) 青柳 : 電子技術総合研究所研究報告第939号, 1992年5月, p59.
 - 21) H. Numata, S. Nagasawa and S. Tahara : Extended Abstracts of 1993
International Superconductive Electronics Conference (1993) 280.
 - 22) M. Aoyagi, M. Maezawa, H. Nakagawa, I. Kurosawa and S. Takada :
1994 Applied Superconductivity Conference, Technical Program Book
Including Abstracts (1994) 18 EGA-11.
 - 23) H. Nakagawa, K. Nakaya, I. Kurosawa, S. Takada and H. Hayakawa :

- Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L70.
- 24) H. Kroger, L.N. Smith and D.W. Jillie : Appl. Phys. Lett. **39** (1981) 280.
 - 25) A. Shoji, S. Kosaka, F. Shinoki, M. Aoyagi and H. Hayakawa : Appl. Phys. Lett. **41** (1982) 1097.
 - 26) S. Nagasawa, H. Tsuge and Y. Wada : IEEE Electron Device Lett. **9** (1988) 414.
 - 27) H.G. LeDuc, A. Judas, S.R. Cypher, B. Bumble, B.D. Hunt and J.A. Stern : IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 3192.
 - 28) A.W. Lichtenberger, D.M. Lea, C. Li, F.L. Lloyd, M.J. Feldman, R.J. Mattauch, S.-K. Pan and A.R. Kerr : IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 3168.
 - 29) 青柳、東海林、幸坂、篠木、高田 : 電子技術総合研究所彙報 **53** (1989) 718.
 - 30) H. Dang and M. Radparvar : IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 3157.
 - 31) T. Imamura and S. Hasuo : J. Appl. Phys. **64** (1988) 1586.
 - 32) L.P.S. Lee, E.R. Arambula, G. Hanaya, C. Dang, R. Sandell and H. Chan : IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 3133.
 - 33) M.B. Ketchen, D. Pearson, A.W. Kleinsasser, C.-K. Hu, M. Smyth, J. Logan, K. Stawaisz, E. Baran, M. Jaso, T. Ross, K. Petrillo, M. Manny, S. Basavaiah, S. Brodsky, S.B. Kaplan, W.J. Gallagher, M. Bhushan : Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 2609.
 - 34) M. Ketchen, D. J. Pearson, K. Stawaisz, C.-K. Hu, A.W. Kleinsasser, T. Brunner, C. Cabral, V. Chandrashekhar, M. Jaso, M. Manny, K. Stein and M. Bhushan : IEEE Trans. Appl. Supercond. **3** (1993) 1795.
 - 35) K. Stawaisz and M. Ketchen : IEEE Trans. Appl. Supercond. **3** (1993) 1808.
 - 36) Z. Bao, M. Bhushan, S. Han and J. E. Lukens : 1994 Applied Superconductivity Conference, Technical Program Book Including Abstracts (1994) 45 EM-2.

第2章 集束イオンビーム (F I B) を用いた Nb の微細加工法--Focused-ion-beam Implanted Nb Patterning (FINP) 法

2.1 序

超伝導デバイスの微細化が望まれる昨今において、その重要性が増してきているのが、超伝導体の微細加工技術である。集束イオンビーム (F I B) による微細加工技術も、当然それにあてはまる。F I Bを用いた超伝導体の微細加工は、これまでにいくつか試みられていが、その対象は、Y系やB i系の酸化物高温超伝導体を中心である^{1~4)}。酸化物高温超伝導体は4~5種類の元素から構成されており、その超伝導性は一般的に結晶構造や組成比に敏感である。そのため、イオンビームを照射することによりそれらを変化させ、超伝導性を制御することが可能となる³⁾。また、F I B照射による損傷層を選択的にウェットエッチングすることによりパターニングが行われている⁴⁾。一方、Nbなどの金属超伝導体のF I Bによる加工は、F I Bのスパッタエッチングによる微細パターンの作製が主になっているのが現状である^{5, 6)}。

本章では、集束イオンビームを用いた金属超伝導体Nbの新しい微細加工法を提案する。この微細加工法は、Ga集束イオンビームをNb表面に直接打ち込むことによりパターンを描画し、ふっ素系反応性ガスを用いた反応性イオンエッチングを行うことによってパターンを形成する。そのため、レジスト工程を必要とせず、高い加工精度を持つことが期待される。我々は、この微細加工法をF I N P法 (Focused-ion-beam Implanted Nb Patterning 法) と名付けた。この章では、まず、F I N P法におけるNbパターン形成工程及びこの方法の特徴について述べる。次に、その基本特性となるF I B照射されたNbのエッチング特性及び超伝導特性について述べる。最後に、この技術を用いてトンネル接合を作製し、その特性を評価することにより、この技術のトンネル接合作製プロセスへの適用性について検討する。

2.2 F I N P法とその特徴

F I N P法は、 Ga^+ 集束イオンビームの照射されたNbが CF_4 や SF_6 などのフッ素系ガスを用いた反応性イオンエッチング（R I E）においてエッチング耐性をもつという現象をNbパターンの形成に応用した微細加工法である。F I N P法は、集束イオンビームを用いたイオンビームエッチングプロセスのなかの表面改質法に属する。

F I N P法におけるNbパターン形成工程を図2-1に示す。

(a) Nb薄膜をスパッタ法などによりSiなどの基板上に成膜する。

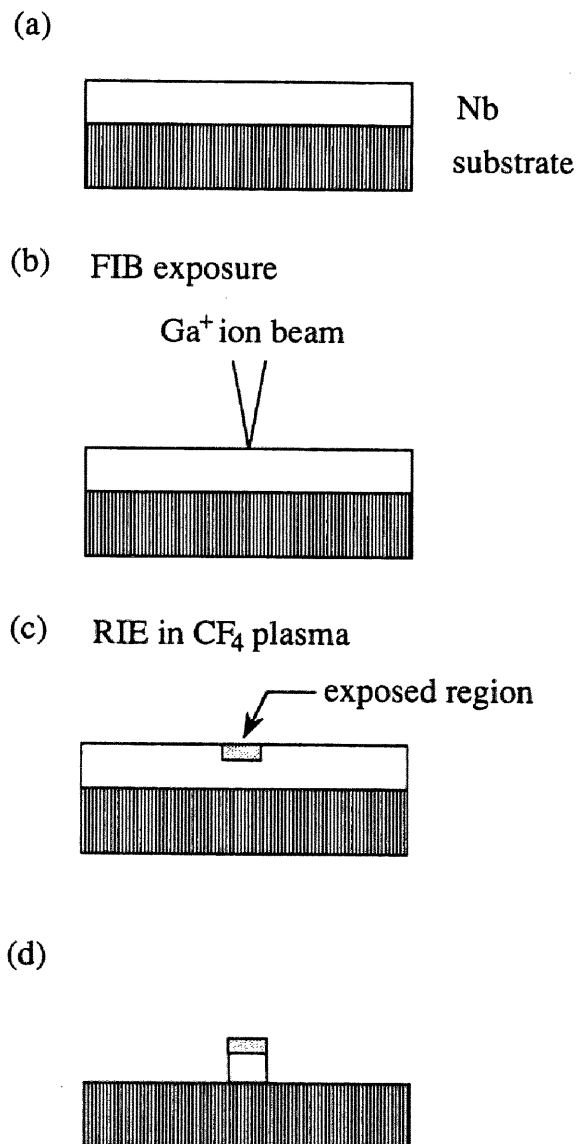


図2-1. F I N P法によるNbパターン形成行程

(b) Ga^+ 集束イオンビームを用いて、Nb薄膜の表面に直接パターンを描画する。

(c) ふっ素系ガスを用いたRIEを行う。この時、 Ga^+ イオンビームの未照射部のNbはエッチングされるのに対し、照射部はエッチング耐性を持つ。

(d) Nbパターンが形成される。

FINP法は、図2-1からわかるように、通常のリソグラフィーのようなレジスト工程をふまずに、加工材料のNbに直接イオンビームを照射し、続いてRIEによるエッチングを行うことによりパターンを形成する。そのため、以下の特長がある。

(1) 加工精度が高い。

レジスト工程を必要としないということは、プロセスを簡単にするばかりでなく、レジストの露光、現像などのプロセスによって生じるパターンの変形⁷⁾を防ぐことができるため、パターンの加工精度を上げることが可能となる。このパターンの加工精度の問題は、微細な構造を必要とする素子を始め、素子特性の均一性が要求される場合に非常に重要となってくる。そのため、本加工法はパターン形成の精度を高めるという意味において非常に有効な手段となる可能性を持っている。

(2) アスペクト比の高い加工ができる。

レジストを用いて微細加工を行う場合に問題となるのが、アスペクト比である。微細なギャップなどを作製する場合、レジストの厚さ分、プラズマ中の反応性イオンの加工部への入射が難しくなり、また、側壁へのエッチングされた粒子の再付着などが起こりやすくなることが予想される⁸⁾。そのため、アスペクト比の高い構造の作製が難しくなる。それに対し、本方法では、直接Nbに描画を行い、エッチングを行うため、レジストを用いない分だけ、アスペクト比の高い構造の加工ができる。

(3) 微細なパターンの描画ができる。

集束イオンビームはナノメートルオーダーまでビーム径を絞ることができるため、非常に微細なパターンの描画が可能となる。

以上の点は、現在微細加工に最も一般的に用いられている電子ビームリソグラフィーあるいは縮小投影露光を用いたフォトリソグラフィーと比べた場合、本加工法の大きな特長といえる。

一方、本加工法を用いるときの問題点は、次のことが挙げられる。

(1) F I B直接照射によるNbへの損傷。

F I N P法を用いてパターンニングしたNbは、マスクとしてではなく、素子の一部として使用したい。そのため、F I B照射による損傷は極力小さくしたい。この点をどう解決していくかがポイントとなる。

(2) リフトオフプロセスができない。

F I N P法は、レジストを用いないため、平坦化プロセスやジョセフソン接合を作製する際の絶縁分離プロセスにおいてしばしば用いられるリフトオフプロセスができない。しかし、この点については、エッチバックプロセスなどの平坦化技術を導入することにより解決できる。

2.3 F I B装置とパターン描画

2.3.1 集束イオンビーム (F I B) 装置

本研究で用いたF I B装置は、日本電子 (J E O L) 製J I B L-100型である。光学系のブロック図を図2-2に示す。この装置はGa、In、Au-Si、Au-Si-Beなどの液体金属イオン源を使用可能である。加速電圧は40 kVから100 kVまで変化させることが可能である。レンズ系は、コンデンサレンズと対物レンズの2段の静電レンズを用いている。軸合わせは2段で各々静電型2段のアライメント電極を用いている。非点収差補正は静電型8極のユニットにより行う。ビームの走査は静電偏向による。質量分離器はE×B型である。2次電子検出器を用いて試料からの2次電子像を観察できる。描画は、手動あるいはコンピュータ制御によって行われる。

本研究では、イオン源にGaを用い加速電圧60 kV～100 kVの条件でイオンビームによるパターン描画を行った。その時のビーム径および入射イオンビーム電流を表2-1に示す。描画はコンピュータ制御で行った。

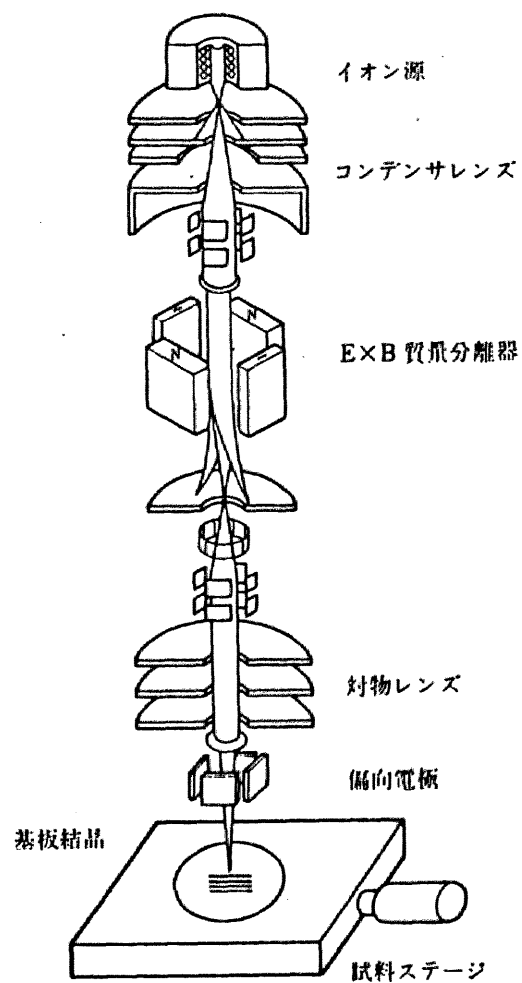


図2-2. 集束イオンビーム装置（JIBL-100型、日本電子製）の光学系。

表2-1. 集束イオンビームのパラメータ。

Beam Energy (keV)	100	80	60
Beam Current (pA)	57~100	50~60	30~40
Beam Spot Size (μm)	~0.09	~0.12	~0.15

2.3.2 描画パターンデータの作製および照射量算出法

本研究では、簡易描画システム（PWS）を使ってパターンの描画を行った。そこで、この節ではPWSのソフトウェアによる描画パターンデータ作製法およびドーズ量の算出方法について簡単に述べる。

パターンの描画は、直径 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度のスポット状のビームを指定された座標点に一定時間照射することを繰り返すことによって行われる。以下に、描画プログラムのパターンデータ作成手順を示す。

- (1) 倍率を設定する。倍率は、パターンの大きさや精度によって決まる。
 - (2) ビームの走査できる範囲にX-Y座標系（ $X = 2000 \sim 14383$ 、 $Y = 2000 \sim 14383$ ）を割り当てる。ビームの走査可能な範囲は、倍率によって変るため、座標点の間隔も倍率によって変化する。具体的に示すと、倍率200倍のとき最大走査範囲は $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ であり座標点の間隔は $0.024\ \mu\text{m}$ （ $= 300\ \mu\text{m} / 12383$ ）である。
 - (3) 描画したいパターンの座標を指定する。パターンを構成する基本図形は矩形、X型台形、Y型台形及び点である。これらの基本図形を組み合わせでパターンを作る。
 - (4) クロック、インクリメントを指定する。クロックは1座標点当りのビーム照射時間、インクリメントはビームを何座標毎に照射するかを示すものである。
 - (5) パターンの走査回数を決める。
- (4) および (5) のクロック、インクリメント、走査回数は必要とする照射量によって決るものであり、任意性を含む。

次に、照射量の算出方法について述べる。照射量は、基本的に入射イオンビーム電流、倍率、クロック、インクリメントおよび走査回数によって決ってくる。

まず、FIB付属の電流計によって測られた入射イオンビーム電流値 I_b [pA]、描画プログラムにおけるクロック t [μs] およびインクリメント a から、最大走査面積の走査1回あたりの照射された電荷量を求める。最大走査面積は、座標数にして 12383×12383 に対応するので、電荷量 Q [C] は

$$\begin{aligned} Q[\text{C}] &= (I_b \times 10^{-12} [\text{A}]) \cdot (t \times 10^{-6} [\text{s}]) \cdot 12383^2 / a^2 \\ &= 1.533 \times 10^{-10} \times I_b \cdot t / a^2 \end{aligned} \quad (2.1)$$

となる。 a^2 で割ったのは、x方向およびy方向の2方向考慮する必要があるか

らである。

次に、倍率によって決る最大走査距離、つまりその倍率で走査可能な範囲の座標数 1 2 3 8 3 に対応する距離 L [μm] を求める。倍率 M と最大走査距離 L の間には、 $M \cdot L = 60000$ の関係があり、

$$L[\mu\text{m}] = 60000 / M \quad (2.2)$$

となる。

よって、走査 1 回当りの照射量 D' [C/cm^2] は

$$D'[\text{C}/\text{cm}^2] = Q[\text{C}] / (L \times 10^{-4}[\text{cm}])^2 \quad (2.3)$$

となる。照射量を単位面積あたりに照射されたイオン数にして表すと

$$D''[\text{C}/\text{cm}^2] = D' / (1.6022 \times 10^{-19}[\text{C}]) \quad (2.4)$$

となる。ここで、本研究で用いた Ga イオンビームは、 Ga^+ が主であると仮定した。

最後に、走査回数 n 回を考慮すると、照射量 D [C/cm^2] は、式 (2.1)、(2.2)、(2.3)、(2.4) より

$$\begin{aligned} D[\text{C}/\text{cm}^2] &= n \times D'' \\ &= 2.659 \times 10^7 \cdot I_b \cdot t \cdot n \cdot M^2 / a^2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

となる。

2.4 FINP法の基本特性

本節では、FINP法の基本特性として、 Ga イオンビームの照射された Nb の RIE におけるエッチング特性、及び、超伝導特性について述べる。エッチング特性では、エッチング量の Ga イオン照射量依存性、及び、FIBビームエネルギー依存性について、また、エッチング耐性の得られるメカニズムについて検

討する。これらのエッチング特性は、本加工法の基礎となる重要なものである。超伝導特性では、臨界電流及び臨界温度についての評価を行う。最初に、この基本特性を調べる際に用いたNb薄膜の作製条件について述べた後、エッチング特性、超伝導特性の順に述べる。

2.4.1 Nb薄膜の作製条件

Nb薄膜の作製は、rfマグネトロンスパッタリング法により行った。スパッタリングは、到達真空度 4×10^{-5} Pa、Arガス圧2.5 Pa、入力パワー200 W、成膜温度室温という条件の下で行われた。Nbのターゲットには、直径3インチのものをを用いた。このときの成膜速度は57 nm/minである。基板には、Si(100)単結晶ウエハが用いられた。このスパッタ条件で成膜したとき、ストレスフリーのNb薄膜が得られた。また、膜厚が100 nm以上のとき、成膜したNb薄膜は、超伝導臨界温度 $T_c = 8.8$ Kを示した。

2.4.2 FIB照射されたNbのRIEにおけるエッチング特性

Si基板上に成膜した膜厚150 nm～200 nmのNb薄膜に、ビームエネルギー60 keVあるいは100 keVの集束Ga⁺イオンビームを照射し、CF₄プラズマを用いたRIEにおけるエッチング特性を調べた。サンプルは、1 cm×1 cm程度の小さなものが用意された。これは、RIE時にサンプル全体がほぼ均一にエッチングされるようにするためである。FIB照射は、PWS制御により40 μm×6 μmの長方形形状に行った。照射量は、 $0 \sim 17 \times 10^{15}$ /cm²である。RIEは、標準的な平行平板型RIE装置を用いて行った。サンプルは、水冷された下部電極（陰極）上の、SiO₂テーブルの上に置かれてエッチングされた。エッチングガスにはCF₄を用い、流量17.6 sccm、ガス圧4～26 Pa、入力パワー0.16 W/cm²のエッチング条件で行った。RIEは、Ga⁺イオンビームの未照射部分のNbが完全にエッチングされたところで終了させた。エッチングされたNb膜厚は、α-STEP触針式段差膜厚計により測定された。

得られたRIEによるエッチング量の照射量依存性を図2-3に示す。図2-3(a)～(c)はそれぞれCF₄ガス圧が26 Pa、10 Pa、4 Paのときの実験結果である。この結果から、ガス圧およびビームエネルギーに関わりなく、

照射量を増やすことによりエッチング量が大幅に減少することがわかる。これは、後で述べるように、Gaの注入されたNbの表面層が、プラズマ中のFラジカルと反応し不揮発性のふっ化ガリウム層を形成することにより、エッチングマスクとして働くからである。この現象が選択エッチングを可能にし、パターン形成を可能にする。

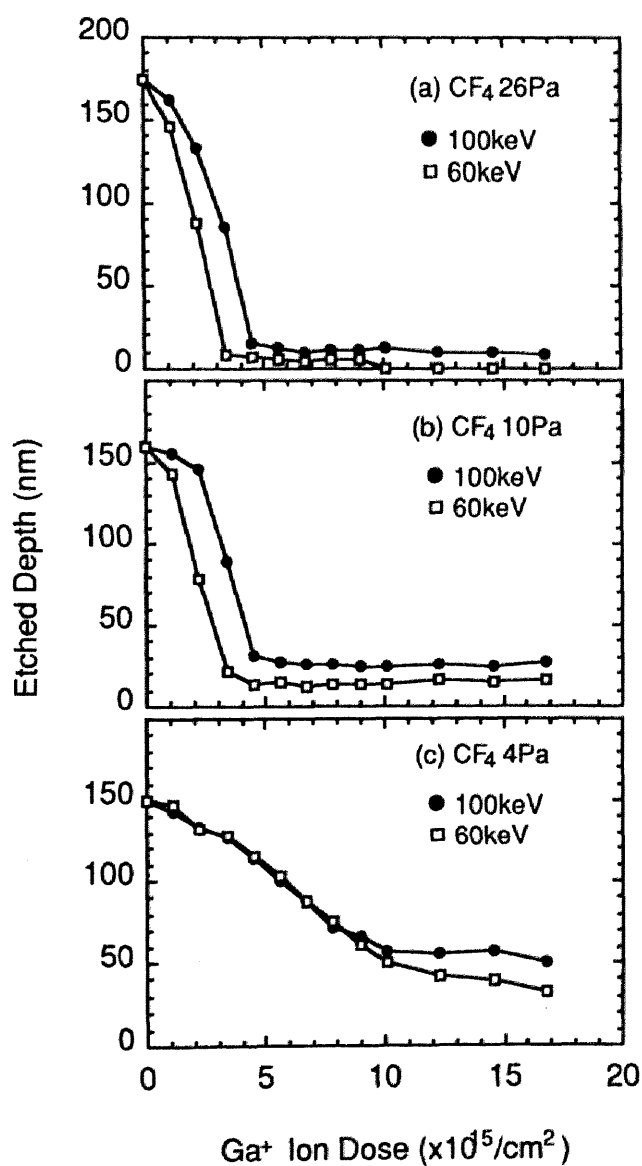


図2-3. Gaイオンの照射されたNbのエッチング量と照射量の関係。
●はFIBのビームエネルギーが100 keV、□は60 keVの結果を表す。
RIEにおける流量および入力パワーはそれぞれ、17.6 sccm、0.16 W/cm²であった。

次に、ガス圧を変化させたときの特性の変化に注目する。ガス圧を高くすることにより、エッチングの選択性に改善が見られる。これは、ガス圧を高くすることにより、プラズマ中のイオンのエネルギーが減少し、注入層のスputタエッチングが抑制されたことによると考えられる⁹⁾。同時に、Fラジカルが増加により、注入されたGaのふっ化を促進させ、注入層のエッチング耐性が向上したこともよると考えられる。次に、エッチングを防ぐためのしきい値が照射量に存在する点に注目したい。このしきい値は、Ga注入層がエッチングマスクとして十分に機能するために必要な照射量を示し、パターン形成には非常に重要となる。なぜなら、しきい値より多く照射すれば、照射部のエッチングは進まないため、RIE後のパターンの膜厚が保証されるからである。もし、しきい値が存在しなければ、オーバーエッチングを行った場合に照射部の膜厚が大きく変化する可能性が出てくる。

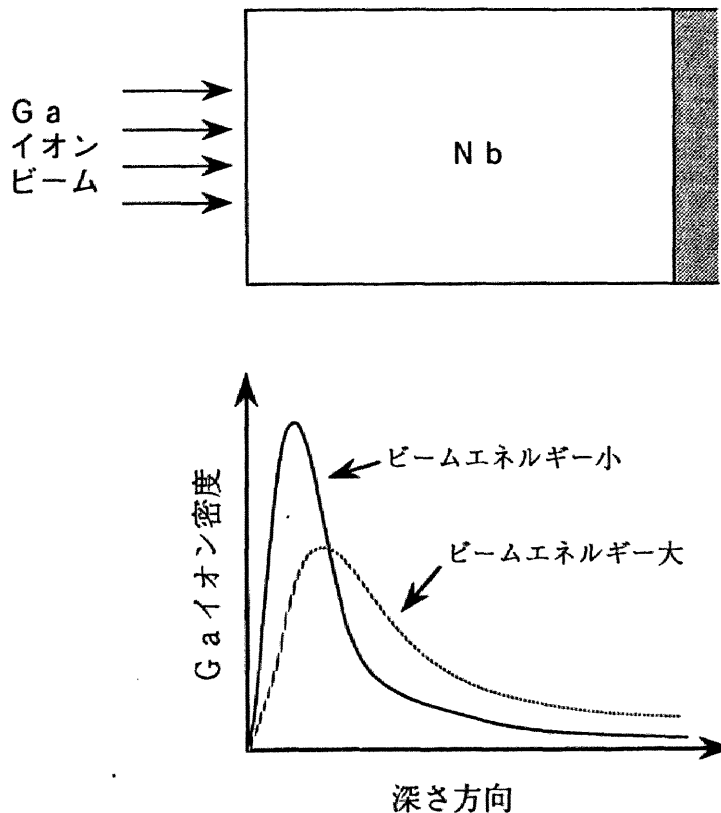


図2-4. 注入されたGaイオンの深さ方向の密度。

次に、FIBのビームエネルギーがエッチング特性に与える影響について考察する。各ガス圧において、ビームエネルギーの低い方がエッチング耐性が向上していることがわかる。これは、照射されたNb表面層のGaの密度が増加したことによる。注入されたGaの深さ方向の密度が、図2-4の様にビームエネルギーに依存すると考えられるからである¹⁰⁾。

図2-3 (a) ~ (c) から求まる各条件でのしきい値、しきい値以上でのエッチング量および選択比を表2-2にまとめておく。特に重要なパラメータは、しきい値とエッチング量である。なぜなら、パターン形成されるNbの膜厚を変化させたとき、エッチング耐性の得られるメカニズムつまりNb表面に不揮発性ふっ化ガリウム層が形成されることから判断すると、しきい値およびエッチング量はあまり変化しないのに対し、選択比は大きく変化する可能性があるからである。

以上の結果から判断すると、十分なエッチング選択性を得ようとするとき、低いビームエネルギーによるパターン描画を行い、高いガス圧でRIEを行った方がよいことになる。しかし、FIBのビームエネルギーが低ければビーム径が大きくなるため解像度が低下する可能性がある。また、高いガス圧でのRIEは、等方性エッチングを引き起こしやすく、微細なパターンを作製する際に重要となる垂直エッジプロファイルを生み出す異方性エッチングを難しくする。この点を、どう解決するかが課題となる。

表2-2. CF₄RIEにおけるGa-FIBの照射されたNbのエッチング量に対する照射量のしきい値、及び、そのときの選択比。（*は、必ずしも正確な値ではない。）

	100keV Ga FIB			60keV Ga FIB		
CF ₄ Gas Pressure (Pa)	26	10	4	26	10	4
Threshold Dose (x10 ¹⁵ /cm ²)	4.5	4.5	10.1*	3.4	3.4	10.1*
Etched Depth (nm) ¹⁾	11	25	55*	5	14	40*
Etching Selectivity ²⁾	>12	>5.2	>2.6	>21	>7.6	>3.0*

1) しきい値以上のFIBが照射されたNbのCF₄RIEにおけるエッチング量。ただし、RIEは、入力パワー100Wで行っており、FIB照射されていない膜厚150~170nmのNbが完全にエッチングされたときに終了した。

2) FIB照射されていないNbのエッチング量を、しきい値以上のFIB照射されたNbのエッチング量で割った値。

次に、反応性ガスに SF_6 を用いたときのエッチング特性を調べた。RIE条件は、 22.4 sccm 、 10 Pa 、 0.16 W/cm^2 である。結果を図2-5に示す。 CF_4 を用いたときの結果である図2-3 (b)と比較してみると、特性的にはほぼ同じであることがわかる。照射量のしきい値は、 100 keV のFIB照射に対し $4.5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 、 60 keV のFIB照射に対し $3.4 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ と、 CF_4 を用いたときの特性と一致していた。この結果から、 SF_6 もFINP法のエッチングガスとして適していると考えられる。ただし、実際の微細パターンの形成には異方性エッチングが不可欠であるという観点からすると、次章の第3章で述べるように、 SF_6 では異方性エッチングの実現が難しいため、FINP法のエッチングガスとしては好ましくないということを付け加えておく。

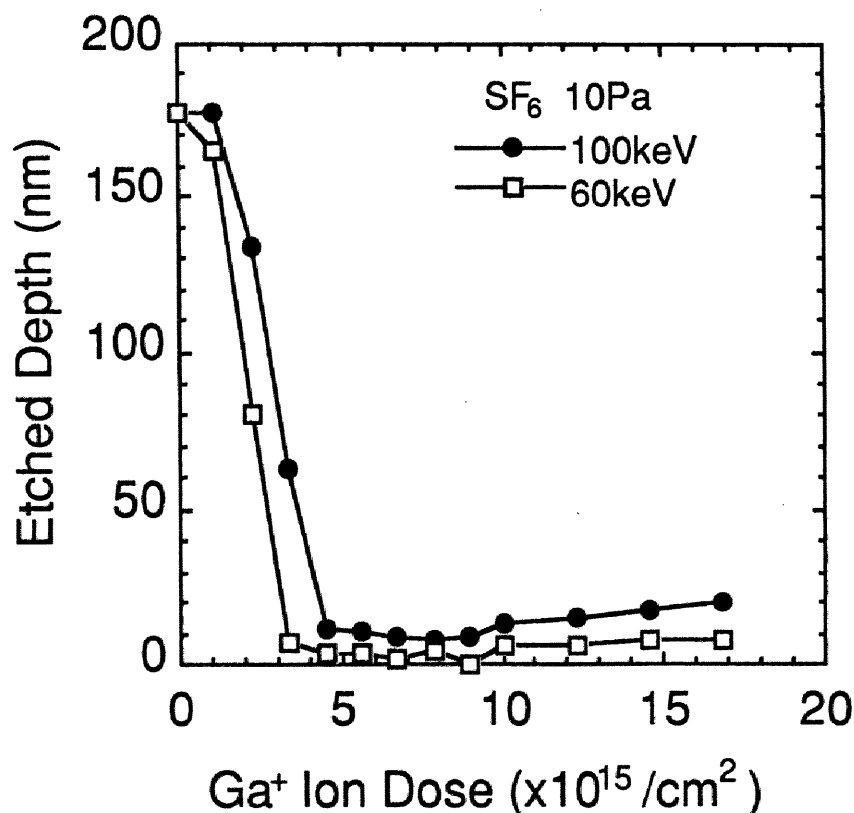


図2-5. Gaイオンの照射されたNbの SF_6 RIEにおけるエッチング量と射量の関係。●はFIBのビームエネルギーが 100 keV 、□は 60 keV の結果である。RIEにおけるガス圧、流量及び入力パワーはそれぞれ、 10 Pa 、 22.4 sccm 、 0.16 W/cm^2 であった。

ここで、Gaの照射されたNbのRIEにおけるエッチング量が減少するメカニズムについて述べる。前に述べたように、このメカニズムは、Gaの注入されたNbの表面層が、プラズマ中のFラジカルと反応し不揮発性のふっ化ガリウム層を形成することにより、エッチングマスクとして機能することである。この結論は、以下の検討から得られた。

図2-6は、FINP法を用いて作製された幅 $0.4\mu\text{m}$ 、膜厚 450nm のNbパターンのSEM (Scanning Electron Microscopy) 写真である。FIB照射条件は、 100keV 、 $10\times 10^{15}/\text{cm}^2$ であり、RIE条件は CF_4 、 17.6sccm 、 26Pa 、 $0.16\text{W}/\text{cm}^2$ である。このSEM写真から、FIBが照射されたNbの表面層に、エッチング時にマスクとして働く薄い層が形成されていることが確認できる。同時に、FIB及びRIE条件が上記の場合、エッチングマスク層の膜厚は $\sim 30\text{nm}$ と見積もることができる。次に、このエッチングマスクが形成される要因を調べるために、FINP法によって形成された厚さ 150nm 、寸法 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ のNbパターンの表面をオージェ電子分光法により分析した。試料は、 60keV 、 $15\times 10^{15}/\text{cm}^2$ の条件で描画された後、 CF_4 、 17.6sccm 、 26Pa 、 $0.16\text{W}/\text{cm}^2$ の条件でエッチングされたものである。オージェ電子分光法による分析は、試料の表面をクリーニングせずに行われた。得られたオージェ電子スペクトルを図2-7に示す。Nb以外に、Ga、F、O、N、Cのピークが存在するのがわかる。この結果から、RIEにおいて、プラズマ中のFラジカルと注入されたGaが反応することによって生成した GaF_3 などの不揮発性Gaふっ化物¹¹⁾がエッチングマスクを形成していると考えられる。その他にも、GaがNb表面の自然酸化層中の酸素あるいは大気中の酸素と反応して不揮発性 Ga_2O_3 ¹²⁾を形成したことによるとも考えられる。しかし、図2-6のマスク層の厚さが $\sim 30\text{nm}$ であるのに対し、自然酸化層が 10nm 以下¹³⁾であることから判断すると、Gaふっ化物が主にエッチングマスクとして機能していると考えられる。

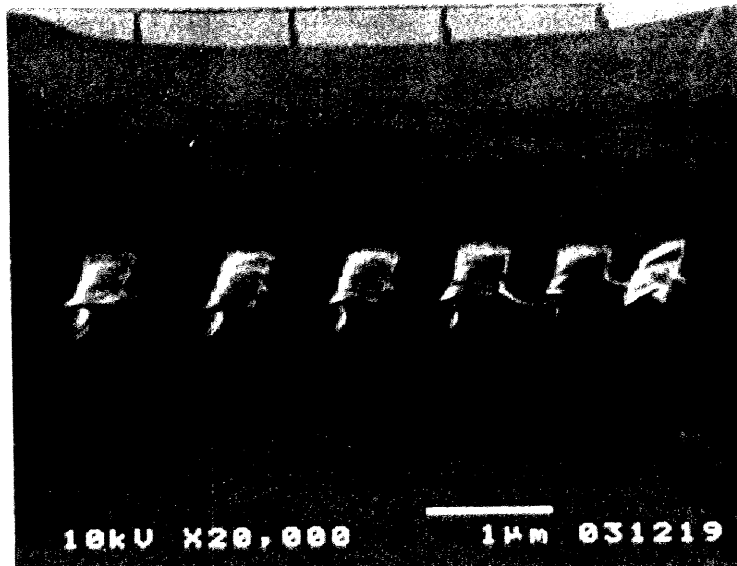


図2-6. FINP法を用いて形成されたNbパターン。
FIB照射条件は、100 keV、 $10 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ であり、RIE条件は、 CF_4 、17.6 s c c m、26 Pa、 $0.16 \text{ W} / \text{cm}^2$ であった。

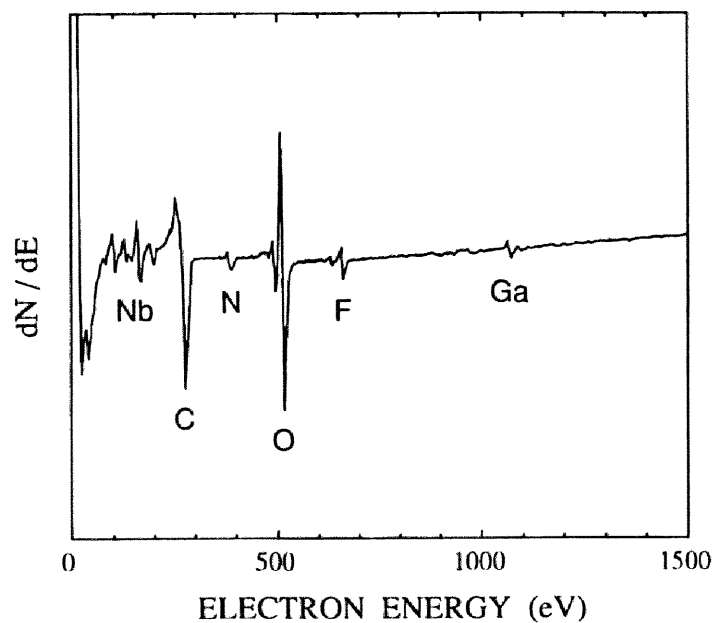


図2-7. FINP法を用いて形成された厚さ150 nm、寸法 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ のNbパターン表面のオージェ電子スペクトル。試料は、60 keV、 $15 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の条件で描画された後、 CF_4 、17.6 s c c m、26 Pa、 $0.16 \text{ W} / \text{cm}^2$ の条件でエッチングされたものである。

2.4.3 FIB照射によるNbの超伝導性への影響

FIMP法でパターン形成されたNbは、他の材料をエッチングする際のエッチングマスクとしても用いることができる¹⁴⁾が、やはり超伝導素子の一部として使用したい。そのためには、FIMP法によりパターン形成されたNbの超伝導特性について知っておく必要がある。本方法ではGaイオンビームを直接Nbに打ち込むことによりパターンを描画しているため、FIB照射がNbの超伝導性に影響を与えることが充分考えられる。そこで、この2.4.3節では、臨界電流密度および臨界温度から、FIBの照射されたNbの超伝導特性を評価し、FIB照射がNbの超伝導性に及ぼす影響の程度を見積もる。

2.4.3.1 素子作製プロセス

超伝導特性の評価には、二種類の素子が用いられた。一つは、FIB照射部がRIE処理されていない幅 $5\mu\text{m}$ のラインを持つ素子である(図2-8(a))。この素子では、FIB照射によりNbの超伝導性がどのように変化するかを調べることを目的とする。また、この素子では、以下に示す作製プロセスからわかるように、FIB照射後にフォトレジストを用いてパターンニングされるため、RIEにおいてエッチング耐性が十分に得られない照射量の試料でも特性を評価する

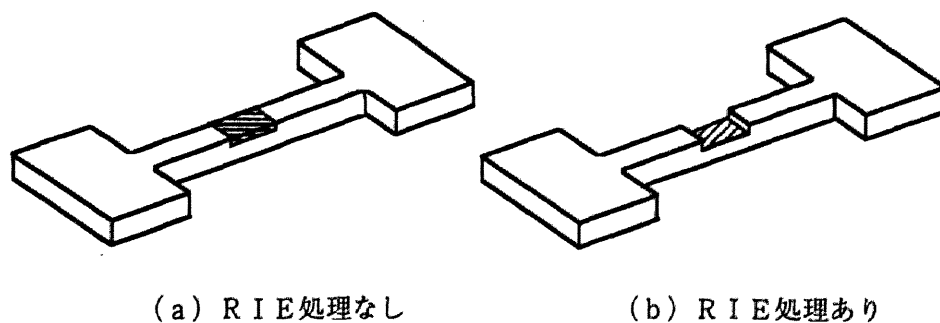
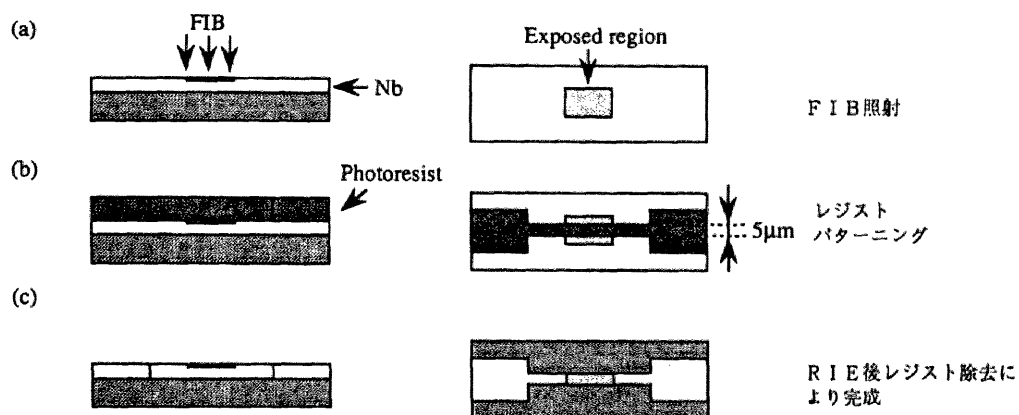


図2-8. 超伝導特性評価用素子。(a)、(b)の斜線部は、FIB照射された部分を表す。(b)の素子は、(a)の素子に比べて、RIE処理されたことによりFIB照射部の膜厚が薄くなっている。

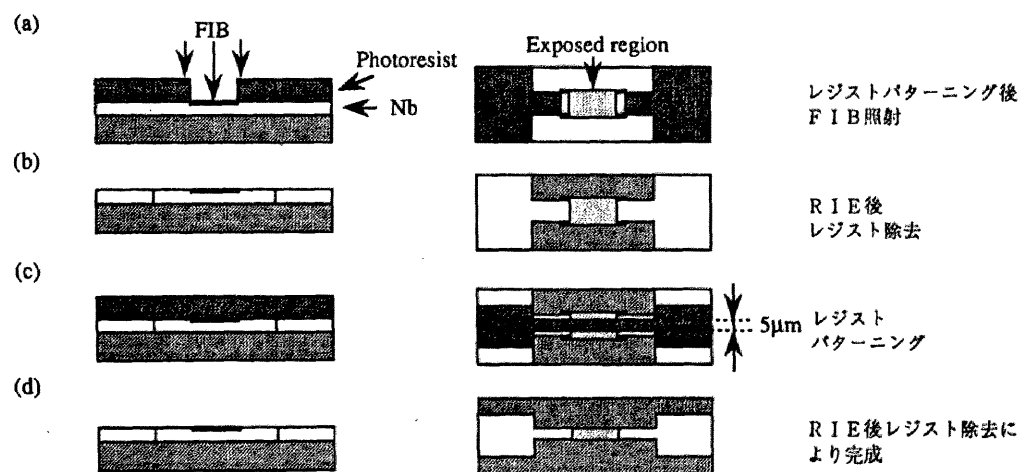
ことができる。もう一つは、F I N P法により作製された素子に相当するもので、F I B照射部が CF_4 ガス圧4 P a、入力パワー100 Wの条件でR I E処理された幅5 μm のラインを持つ素子である（図2-8（b））。二つの素子の違いは、F I B照射後に照射部がR I E処理されるかどうかである。後者のR I E処理された素子では、R I E時のガス圧が4 P aと低いため、F I Bの照射された部分のNbが少しずつエッチングされていく。そのため、前者のR I E処理されていない素子と比較すると、F I Bの照射された部分の膜厚が薄くなっている素子となる。

R I E処理されていない素子の作製プロセスを図2-9-Aに従って説明する。S i基板上に堆積させたNb薄膜に、F I Bによる描画を行う（図2-9-A（a））。描画は、ビームエネルギー100 k e Vの下、照射量を $0 \sim 40 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ で変化させて行われた。次に、フォトレジストの露光および現像を行い、幅5 μm のラインのレジストパターンを形成する（図2-9-A（b））。その後、R I Eにより不要な部分のNbが完全になくなるまでエッチングを行う（図2-9-A（c））。

一方、R I E処理された素子の作製プロセスは、次のようになる。S i基板上に堆積させたNb薄膜上に、フォトリソグラフィによりギャップを持つレジストパターンを形成し、F I Bによる描画を行う（図2-9-B（a））。このとき、描画パターンがレジストの縁に重なるようにする。次に、R I Eによるエッチングを行う（図2-9-B（b））。R I E条件は、 CF_4 ガス圧4 P a、流量17.6 s c c m、入力パワー0.16 W/ cm^2 である。以降のプロセスは、一つめの素子と同じで、5 μm 幅のラインのレジストパターンを形成し（図2-9-B（c））、R I Eによりエッチングを行う（図2-9-B（d））。



(A) RIEなし



(B) RIEあり

図2-9. 超伝導特性評価用素子の作製プロセス。(A) FIBを照射した後にフォトリソストを用いて幅5μmのラインにパターニングしたもの、(B) FIBを照射した後にCF₄ガス圧4PaでRIEを行ない、その後でフォトリソストを用いて幅5μmのラインにパターニングしたもの。

2.4.3.2 超伝導特性評価

作製した素子の臨界電流 I_c および臨界電流密度 J_c の照射量依存性を図 2-10 に示す。この素子の成膜時の Nb 膜厚は 170 nm である。測定温度は 4.2 K である。 J_c は、測定された I_c の値を膜厚測定から見積もった素子の断面積で割って算出されたものである。

まず、RIE 処理されていない素子の特性に注目すると、 I_c 、 J_c ともに照射量が増加するにつれて減少しているのがわかる。これは、FIB 照射により超伝導性が劣化していることを意味している。 J_c の減少の割合が I_c のそれに比べて小さくなっているのは、FIB 照射によって Nb 表面がスパッタエッチングされることにより素子の膜厚が薄くなるためである。

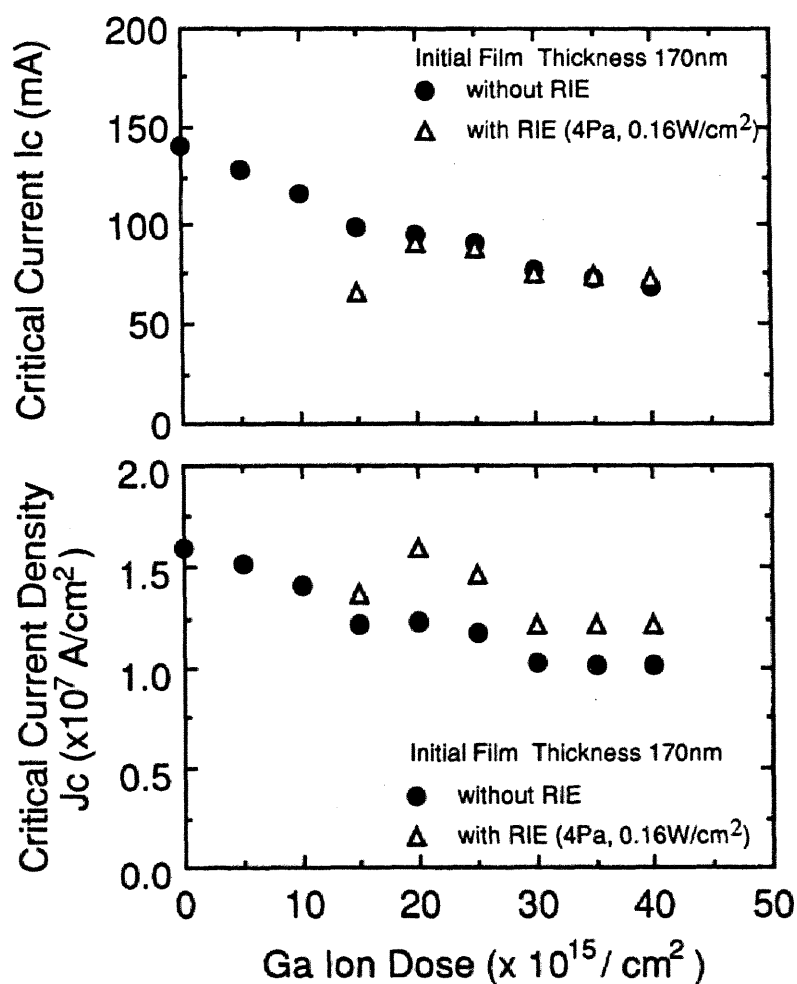


図 2-10. FIB 照射された Nb の臨界電流 I_c 及び、臨界電流密度 J_c の照射量依存性。

次に、R I E処理された素子の特性と前者の素子の特性を比較する。R I E処理の有無による素子の違いは、前述したように、膜厚に現れる。つまり、R I E処理された素子は、R I E処理されていない素子に比べてF I B照射部の膜厚が薄いのである。 J_c では、照射量が $20 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 以上で二つの素子の値が一致している。このことを J_c で見直すと、図からわかるように、R I Eを行うことにより J_c の上昇が見られる。また、照射量が $20 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の素子においては、 J_c がF I Bの照射されていない健全なNbのものとはほぼ一致している。これらの結果から、F I B照射されたNbの表面層に非超伝導層あるいは超伝導性の劣化の著しい層が存在するのに対し、下部のNbはF I B照射の影響をほとんど受けていないと解釈できる。 J_c の上昇は、その損傷層がR I Eにより取り除かれることにより、素子の断面積における損傷層の割合が減少したためと考えられる。一方、照射量が $15 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の場合、R I E処理された素子はR I E処理されていない素子に対し、 J_c の低下が見られ、また J_c ではわずかな上昇がみられる。しかし、F I Bの照射されていないNbの J_c と比較するとその低下が見られる。これは、R I E処理により膜厚が薄くなったことが超伝導性に影響したことによると考えられる。

次に、臨界温度 T_c についての結果を図2-11に示す。 T_c の評価には、図2-8 (a) のR I E処理されていない素子が用いられた。素子作製には、成膜時のNb膜厚が150 nmおよび200 nmのものが用意された。F I Bの照射はビームエネルギー100 keVの下で行われた。図2-11からわかるように、F I B照射によるNbの T_c の低下はわずかである。 T_c の低下の特徴は、Nb膜厚が200 nmのほうが150 nmのものに比べて小さいこと、及び、照射量には大きく依存しないことである。

ここで、 J_c および T_c の結果について考察する。これらの超伝導特性の低下は、Nb膜中のGaイオンの密度に大きく関係しており、Gaの密度が高いほど超伝導性が劣化すると考えると説明できる。図2-4に示したように、Gaの密度は表面層では大きい、一方、表面から充分離れた位置では非常に小さくなっており、照射量およびその位置が多少変化してもほとんど密度が変らないような分布になっていると考えられる。それゆえ、表面層では非超伝導性を示し、その下部層では超伝導性の劣化がほとんどないということになる。これは、 J_c の結果と一致する。また、 T_c の結果も次のように説明できる。 T_c は、素子に対するF I B照射方向および測定電流の向きを考慮した場合、表面層から充分離れた超伝導性の劣化が一番少ない部分の T_c の値が現れる。そのような位置では、照

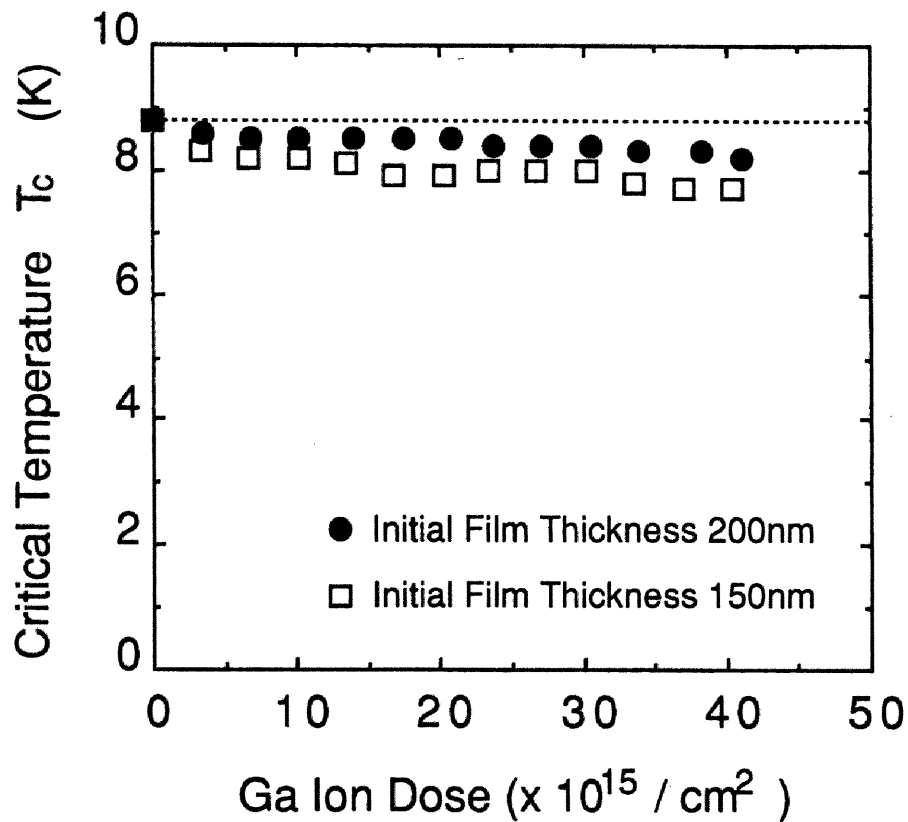


図2-11. FIB照射されたNbの臨界温度 T_c の照射量依存性。

射量を変化させた場合でも、Gaの密度の変化は小さいため、比較的 T_c の照射量依存性が現れ難い。一方、成膜時のNb膜厚の違いは、照射量の変化よりGaの密度に反映しやすく、 T_c に影響したのである。

以上の結果を考慮すると、FIB照射による損傷層の膜厚を大ざっぱに見積もることができる。ただし、この見積もりに対し、以下の仮定をする。

(1) FIBによる損傷は表面層のみであり、下部のNbは健全な超伝導層である。つまり、下部のNbはFIB照射なしのNbと同じ J_c を持つ。

(2) 損傷層は非超伝導層とする。

(3) 非超伝導層と健全な超伝導層間の相互作用を無視する。つまり、 I_c の値は、健全な超伝導層のみが孤立して存在するときの I_c の値に等しい。

損傷層の膜厚 t [nm] は、FIB照射によってスパッタエッチングされた膜厚を含めた場合、

$$t = \{ (I_{c0} - I_{cFIB}) / I_{c0} \} \cdot t_0 \quad (2.6)$$

で与えられる。 I_{c0} [A]、 t_0 [nm] は、FIB照射なしの健全なNbの臨界電流値および膜厚であり、 I_{cFIB} [A] はFIB照射後の臨界電流値である。この膜厚は、FIB照射後に健全な超伝導層の所望の膜厚を得るために必要なNbの膜厚を決定する際に目安となるパラメーターである。

一方、FIB照射後のNbに含まれる損傷層の膜厚（FIB照射によってスパッタエッチングされた膜厚を損傷層に含めない場合の膜厚） t' [nm] は、

$$t' = \{ (J_{c0} - J_{cFIB}) / J_{c0} \} \cdot t_{FIB} \quad (2.7)$$

となる。ここで、 J_{c0} [A/cm²] は、FIB照射なしのNbの臨界電流密度、 J_{cFIB} [A/cm²] および t_{FIB} [nm] は、FIB照射後の臨界電流密度および膜厚である。また、この式の J_{cFIB} [A/cm²] および t_{FIB} [nm] に、FINP法で形成されたNbパターンの値を代入することにより、パターン中の損傷層の厚みを見積もることができる。

図2-12に式(2.6)、(2.7)を用いて見積もった損傷層の膜厚を示す。図2-12(a)は、FIB照射によりスパッタエッチングされた膜厚を損傷層に含めた膜厚 t の照射量依存性を表している。一方、図2-12(b)は、FIB照射後のNb膜に含まれる損傷層の膜厚 t' の照射量依存性を表している。膜厚 t および t' とともに、照射量の増加にしたがい、増加している。これらの結果から、例えば、FIBを $20 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 照射する際、健全な超伝導層として100 nm必要ならば、図2-12(a)から、およそ150 nm～160 nmの膜厚のNbが必要となることがわかる。また、FIB照射後のNbに存在する損傷層の膜厚は、図2-12(b)から30 nm～40 nmと見積もられる。図2-12(b)は、他に、FIB照射によるNbの損傷層を弱結合部として使うジョセフソン素子の作製にも役立つと考えられる。

最後に、この損傷層と、エッチング特性において述べたGaふっ化物のエッチングマスク層との関係について述べておく。これまでの結果から、同一FIB照射条件下での両者の膜厚を比較することができる。図2-6から見積もられたエ

エッチングマスク層の厚さは、 $\sim 30\text{ nm}$ であり、このときの照射条件は、 100 keV 、 $10 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ であった。損傷層におけるこのFIB照射条件での膜厚は、図2-12 (b) から $20 \sim 30\text{ nm}$ と見積もられ、これらの値がほぼ一致しているのがわかる。このことは、エッチングマスク層と損傷層とを同一視することができることを意味しており、結局、Nb表面のGa注入層が両者となっていると結論付けることができる。

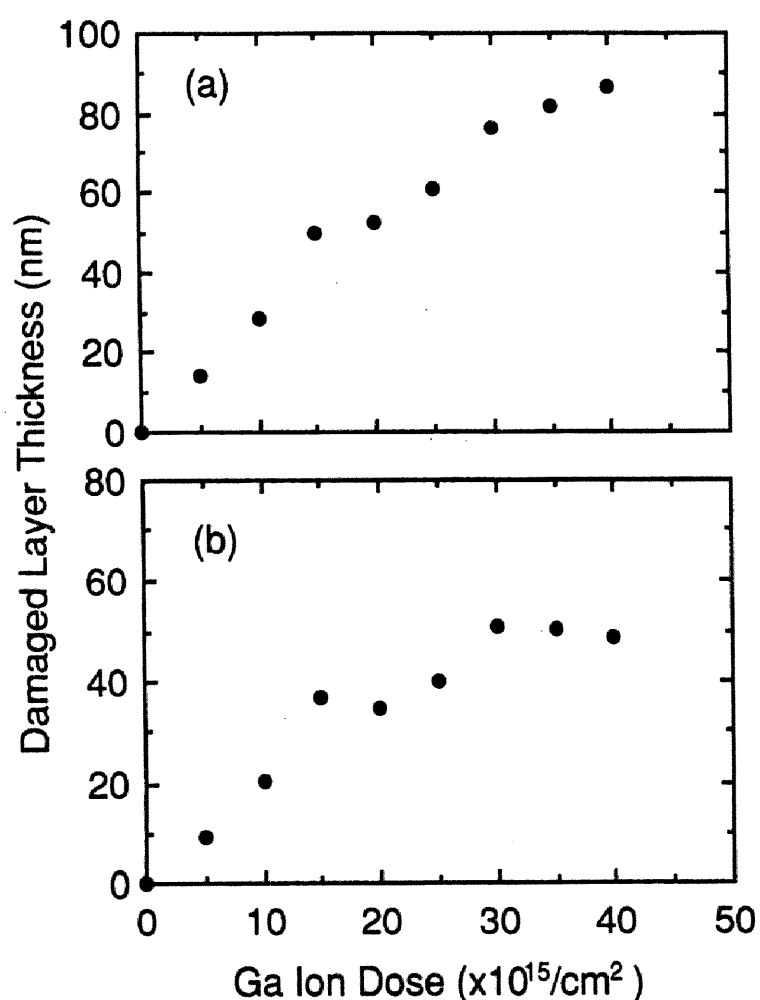


図2-12. FIB照射によるNbの損傷層の膜厚の計算値。(a)は、FIB照射によりスパッタエッチングされた膜厚を損傷層に含めた膜厚、(b)は、FIB照射後のNb膜に含まれる損傷層の膜厚の照射量依存性を表している。

2.5 F I N P法による微細加工例

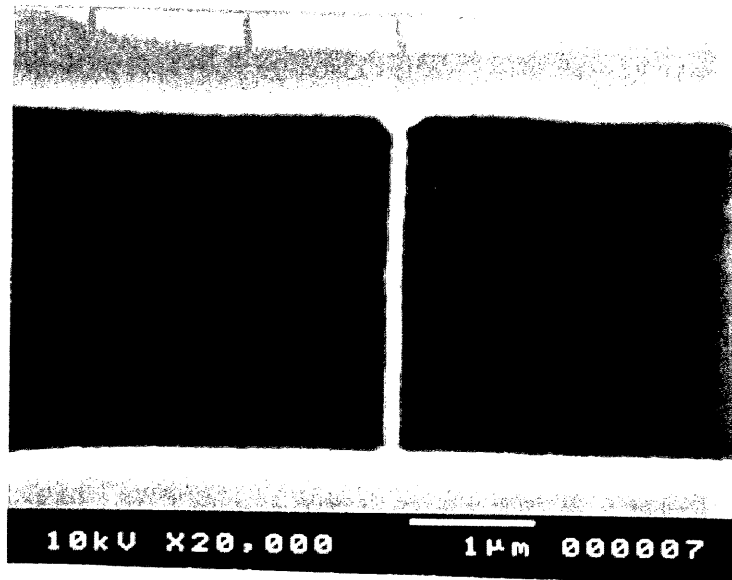
これまでの節では、F I N P法の基本となるエッチング特性および超伝導特性について見てきた。次は、F I N P法の加工限界や加工精度についての検討が重要になる。この節では、実際に作製した微細パターンの例を示すことにより、これらの点について述べる。

図2-13 (a)は、幅 $0.1\mu\text{m}$ 、長さ $2.5\mu\text{m}$ のNbストリップラインである。作製プロセスは、次の通りである。Si基板上にrfマグネトロンスパッタ法により 170nm 堆積させたNb薄膜上に、 $2.5\mu\text{m}$ のギャップを持つレジストパターンを形成した後、ギャップ部のNbに、F I Bによる幅 $0.1\mu\text{m}$ のラインの描画を行い、続いて CF_4 R I Eによるエッチングを行った。F I Bのビームエネルギーは 100keV であり、照射量は $27\times 10^{15}/\text{cm}^2$ であった。また、R I Eは、異方性エッチングのために、ガス圧 4Pa で行った。流量および入力パワーは、 17.6sccm 、 $0.16\text{W}/\text{cm}^2$ であった。このストリップラインの 4.2K での臨界電流 I_c は 1.4mA であった。このストリップラインの厚さは、F I B照射条件およびR I E条件からおおよそ $0.12\mu\text{m}$ と見積もることができ、臨界電流密度 J_c は $1\times 10^7\text{A}/\text{cm}^2$ となった。この値は、もともとのNbの臨界電流密度 $1.6\times 10^7\text{A}/\text{cm}^2$ とほぼ等しく、プロセスによる劣化はほとんどないと考えられる。

この微細加工例から、少なくとも、 $0.1\mu\text{m}$ までの微細加工ができることがわかる。しかし、この寸法が、F I N P法の加工限界かという点必ずしもそうとはいえない。なぜなら、F I B照射条件やR I E条件により代わってくる可能性があるからである。これらの条件が、最適化された場合、F I Bのビーム径がその加工限界を決める一つの目安となろう。

図2-13 (b)は、 $0.3\mu\text{m}\times 0.3\mu\text{m}$ のNbパターンのアレーである。これらのパターンは、膜厚 200nm のNbにビームエネルギー 60keV 、照射量 $25\times 10^{15}/\text{cm}^2$ の条件で描画後、 CF_4 R I Eにより形成された。R I E条件は、 4Pa 、 17.6sccm 、 $0.16\text{W}/\text{cm}^2$ であった。このSEM写真から、 $0.3\mu\text{m}$ 角のNbパターンの形状がかなり均一に形成されていることがわかり、F I N P法は、加工精度の高いパターン形成技術であることがわかる。このことは、F I N P法が、ジョセフソン臨界電流の均一性が要求されるジョセフソン集積回路用のサブミクロンジョセフソントネル接合の上部電極形成プロセスに有効な微細加工プロセスであることを示している。

(a)



(b)

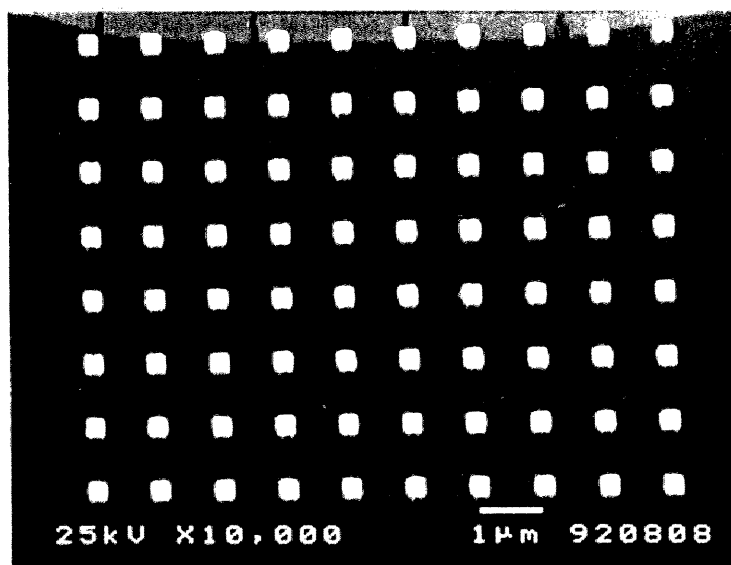


図2-13. FINP法を用いて作製した微細パターンのSEM写真。

(a) 幅 $0.1\mu\text{m}$ 、長さ $2.5\mu\text{m}$ のNbストリップライン。

(b) $0.3\mu\text{m}\times 0.3\mu\text{m}$ のNbパターンのアレー。

2.6 Nb/AlO_x/Nb トンネル接合作製プロセスへの応用

F I N P 法は高い加工精度を持つことが期待できる。従って、この観点からすれば、前節で述べたように、サブミクロンジョセフソントンネル接合の上部電極形成に有効な微細加工プロセスであると考えられる。なぜなら、サブミクロン接合の上部電極の形成には、加工精度の高い微細加工技術が要求されるからである。

しかし、一方で、F I N P 法を上部電極形成プロセスへ応用する場合、F I B の上部電極への照射が、その下にあるトンネル障壁に影響を及ぼす可能性がある。もし、その影響が大きければ、F I N P 法は適用できないことになる。そこで、F I B 照射によるトンネル接合の電気的特性への影響を検討した。この節では、その検討結果について述べる。

2.6.1 トンネル接合作製プロセス

Nb/AlO_x/Nb 接合作製プロセスを図2-14に示す。まず、Si 基板上にNb/AlO_x/Nbの三層膜をDCマグネトロンスパッタ法により成膜する(図2-14-a)。上部電極Nbおよび下部電極Nbの膜厚はそれぞれ200 nm、100 nmである。トンネル障壁は、9 nmのAlの表面を酸素雰囲気中で熱酸化することによって形成される。Alの酸化条件は、純酸素を用いて1.0 Torr、30分である。この酸化条件のとき、接合の臨界電流密度は350 A/cm²であった。次に、F I Bによる描画を行う(図2-14-b)。接合サイズは、10 μm×10 μmである。比較的大きい接合を用いた理由は、この実験の目的がF I Bの照射がトンネル接合にどのような影響を及ぼすかを調べることにあるからである。次に、R I Eによって上部電極を形成する(図2-14-c)。R I E条件は、入力パワー0.16 W/cm²で、ガス種、流量およびガス圧はCF₄、17.6 sccm、10 Paである。上部電極形成後、フォトリソグラフィおよびR I Eによって下部電極を形成する(図2-14-d)。次に、コンタクトホールを決定するレジストパターンを形成後、試料の表面を30 nm陽極酸化し、さらにSiO₂を400 nm蒸着、続いてリフトオフを行う(図2-14-e)。配線層Nbと下部電極が短絡しないように、コンタクトホールのサイズを接合サイズの10 μm×10 μmに対して5 μm×5 μmとし、コンタクトホールが完全に接合内にできるようにしてある。次に、試料表面をスパッタクリーニングした後、Nbを700 nm堆積し、フォトリソグラフィおよびR I Eによって配

線パターンを形成する（図 2-14-f）。

一つの試料上には、同じ照射量の下でビームエネルギーを60 keV～100 keVに変化させたときのFIB描画による接合と、それ以外にフォトリソグラフィによる接合を用意し、接合特性の違いを評価できるようにした。

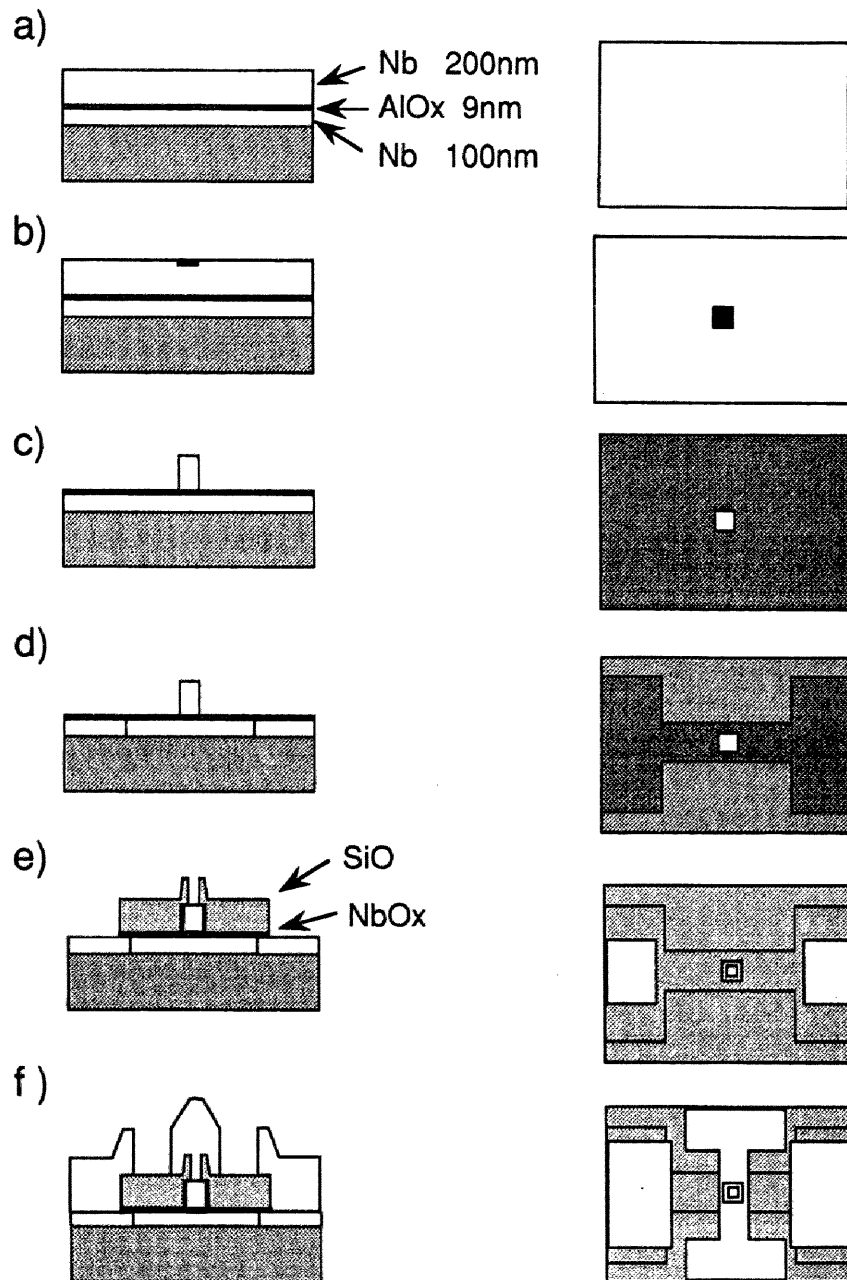


図2-14. FINP法を適用したNb/AlOx/Nb接合作製プロセス。
 (a) 三層膜堆積。(b) FIB描画。(c) CF₄RIE。(d) 下部電極形成。
 (e) 陽極酸化後、SiO₂蒸着及びリフトオフ。(f) 配線形成。

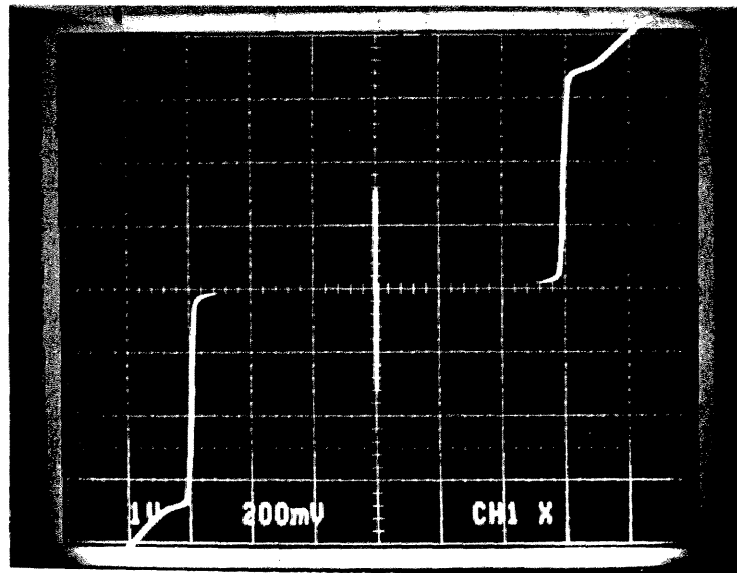
2.6.2 接合の電気的特性

図2-15に作製した接合の4.2 Kでの電流－電圧特性を示す。図2-15(a)、(b)は、それぞれフォトリソグラフィーおよびFIB描画によって作製された接合のものである。FIB描画条件は、ビームエネルギー60 keV、照射量 $10 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ である。フォトリソグラフィーにより作製された接合は、ジョセフソン臨界電流 $I_c = 320 \mu\text{A}$ 、ギャップ電圧 $V_g = 2.89 \text{ mV}$ 、ギャップ電圧における電圧の遷移幅 $\Delta V_g = 0.15 \text{ mV}$ 、サブギャップリークの指標であるコリティーパラメーター $V_m = 53 \text{ mV}$ であった。 $(V_m$ は、2 mVにおける準粒子特性から算出したサブギャップ抵抗 R_{sg} と I_c との積で、この値が大きいほどリークの少ない接合であることを表している。)

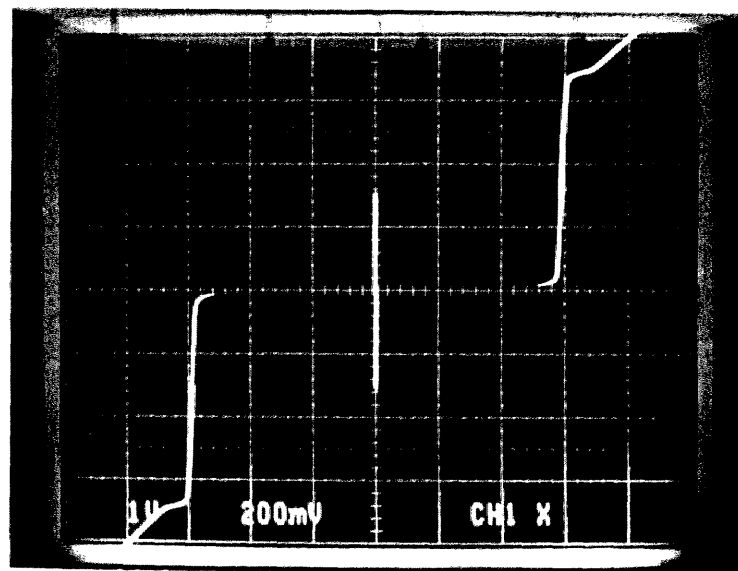
一方、FIB描画による接合は、 $I_c = 310 \mu\text{A}$ 、 $V_g = 2.86 \text{ mV}$ 、 $\Delta V_g = 0.15 \text{ mV}$ 、 $V_m = 48 \text{ mV}$ であった。これらの値を比較すると、両者の特性はほとんど同じであり、FINP法はトンネル接合における上部電極形成プロセスに応用可能であることがわかる。

次に、FIBのビームエネルギーおよび照射量を変化させたときの接合特性(4.2 K)における V_g 、 ΔV_g 、 V_m を図2-16に示す。図中におけるビームエネルギーがゼロのデータは、フォトリソグラフィーを用いて作製した接合のものである。

まず、ビームエネルギーの接合特性への影響を評価する。100 keVの高エネルギーを持ったイオンビームを照射しても AlO_x トンネル障壁が破壊されおらず、 $V_m = 18 \text{ mV} \sim 20 \text{ mV}$ を示す特性を得られたことは、注目すべきである。また、 V_g 及び ΔV_g の劣化も0.1 mV以下と小さい。このことは、FIB照射により接合特性は劣化するものの、その程度は比較的小さいことを示している。しかし、このような特性も、ビームエネルギーを低下させることにより大きく改善されることが、この図からわかる。特に、 V_m が、ビームエネルギーを100 keVから80 keVに低下させることにより、20 mVから50 mV程度まで大きく改善されている。 $V_m \sim 50 \text{ mV}$ は、デジタル応用に必要とされる $V_m > 30 \text{ mV}$ と比較すると¹⁵⁾、充分大きな値であり、実用上、全く問題はない値である。また、80 keVから60 keVに低下させると、その程度は小さいが、さらに改善がみられる。これらのことから、80 keV以下のFIB照射による AlO_x トンネル障壁への影響は無視できるとみなせる。



(a) フォトリソグラフィー(x:1mV, y:100 μ A)。



(b) F I B描画 (x:1mV, y:100 μ A)。

図2-15. 作製した10 μ m角の接合の4.2 Kでの電流-電圧特性。

(a) フォトリソグラフィーにより作製された接合、(b) F I N P法により作製された接合。
F I B描画条件は、ビームエネルギー60 keV、照射量 $10 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ であった。

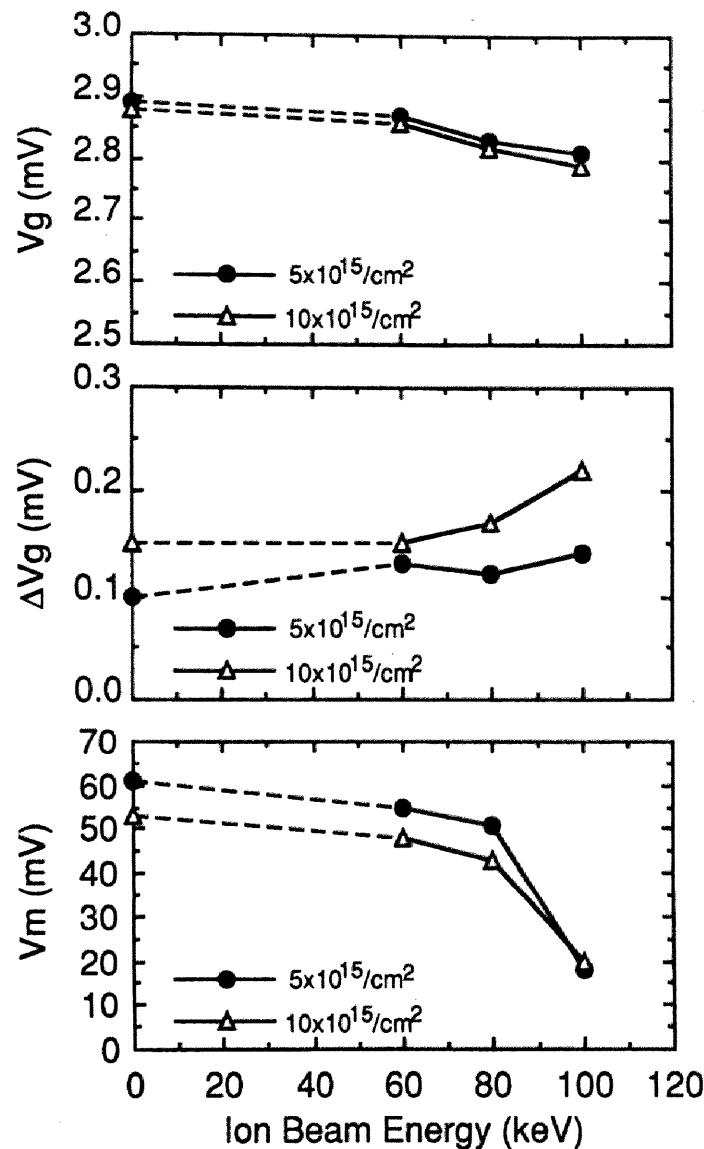


図2-16. イオンビームエネルギーおよび照射量を変化させたときの4.2 Kでの接合特性。

一方、照射量の観点から評価すると、図2-16からわかるように、 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ と $10 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の特性の違いはほとんどないように思われる。一見、 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の方が特性が良さそうに見える。しかし、同一試料上のフォトリソグラフィで作製した接合の特性を比較してみると、 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射の試料の特性の方が良い。そのため、 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ と $10 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の特性の違いは、FIB照射の影響ではなく、それ以外のプロセスによる試料間のばらつきによるものと考えられる。

さて、これらの接合特性の変化は、上部電極NbとAlO_xトンネル障壁層と

の界面付近のGaの密度が接合特性に影響していると考えることにより説明できる。接合特性のビームエネルギー依存性については、ビームエネルギーが高くなると、図2-4に示したように、Gaが深くまで注入されるようになり、上部電極NbとAlO_xトンネル障壁層との界面付近のGaの密度が高くなる。その結果、接合の特性に影響を及ぼすようになる。一方、照射量に依存しないのは、Gaイオンがトンネル障壁層に達するまでの距離が長いために、照射量の違いがトンネル障壁層付近のGaの密度に反映されないことによると考えられる。

以上の結果をまとめると、次のようになる。

- ・ビームエネルギー80keV以下のFIB照射は、接合特性に影響を無視できる。従って、FINP法のトンネル接合作製プロセスへの適用が加工である。
- ・接合特性はビームエネルギーを低下させることによって大きく改善される。
- ・接合特性は、照射量には $10 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 以下において依存しない。
- ・接合特性には、上部電極NbとAlO_xトンネル障壁層との界面付近のGaの密度が影響していると考えられる。

2.7 結言

本章では、集束イオンビームを用いたNbの微細加工法であるFINP法を提案した。FINP法は、Gaイオンビームを用いてNbに直接パターンを描画し、ふっ素系反応性ガスを用いたRIEを行うことによってパターンを形成する。これは、表面層に注入されたGaイオンが、反応性プラズマ中のふっ素と反応し不揮発性ガリウムふっ化物を形成しエッチングマスクとして働く現象に基づいた加工法である。

FINP法の基本特性として、Gaイオンビームが照射されたNb薄膜のエッチング特性を調べた。その結果、FIBの照射条件としては、ビームエネルギーが低く、照射量が多い方が、またRIE条件としてはガス圧が高いほど、未照射のNbに対して大きなエッチング選択比が得られることがわかった。これは、表面層のGaの密度と、RIEにおける反応性イオンによるスパッタ効果に関係していると考えられる。FIB照射によるNbの超伝導性への影響に関する検討では、FIB照射により表面層に非超伝導層が形成されるが、下部層ではほとんどFIBの影響は受けていないことがわかった。

FINP法を上部電極形成プロセスに用いて作製したNb/AlO_x/Nbト

ンネル接合の特性評価を行った。これは、サブミクロンサイズのトンネル接合を用いたジョセフソン集積回路の作製プロセスへの導入を念頭においたものであった。接合の特性は、FIBのビームエネルギーが低い場合、フォトリソグラフィによる接合とほぼ同じ特性を示した。このことから、FIB照射によるトンネル障壁層への影響はほとんどなく、FINP法はトンネル接合作製プロセスへ適用できることがわかった。

FINP法の課題としては、アンダーカットのない垂直なエッジプロファイルをもつNbパターンをどう実現するかである。FINP法において、Gaの照射されたNbが十分なエッチング選択比を得るためには、RIEのガス圧を高くする必要があるが、これは等方性エッチングを引き起こす。よって、十分なエッチング選択性と異方性エッチングとの両立を検討する必要がある。このことは、第3章で議論される。

参考文献

- 1) L. R. Harriott, P. A. Polakos and C. E. Rice : Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 495.
- 2) Y. Li, C. Ren, G. Chen, J. Chen and S. Zou : J. Appl. Phys. **69** (1991) 7915.
- 3) I. D. Zitkovsky, Q. Hu, T. P. Orlando, J. Melngailis and T. Tao : Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 727.
- 4) S. Fujiwara, R. Yuasa, K. Shikichi, Y. Matsuta, M. Nakao and S. Suzuki : Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 2307.
- 5) T. Hato, H. Akaike, Y. Takai and H. Hayakawa : Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1273.
- 6) 田村ら : 1991年秋季応用物理学会予稿集9p-RD-15.
- 7) 青柳 : 電子技術総合研究所研究報告第939号, 1992年5月, p59.
- 8) 古川静二郎編 : ULSIプロセスの基礎技術 (丸善, 1991) p112.
- 9) 古川静二郎, 浅野種正 : 超微細加工入門 (オーム, 1989) p68.
- 10) T. Yamazaki, Y. Suzuki and H. Nakata : J. Vac. Sci. Technol. **17** (1980) 1348.

- 11) N. Susa : J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 2762.
- 12) H. Kuwano, K. Yoshida and S. Yamazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) L615.
- 13) 山森弘毅 : 名古屋大学修士論文 (1993)
- 14) M. Kusunoki, H. Akaike, A. Fujimaki and H. Hayakawa : Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1124.
- 15) 早川尚夫編 : 超高速ジョセフソンデバイス (培風館, 1986) p209.

第3章 F I N P 法における エッジプロファイルの制御

3.1 序

サブミクロンオーダーの微細加工を考えたとき、パターンの垂直なエッジプロファイルを生み出す異方性エッチング技術は不可欠である。なぜなら、側壁方向へのエッチングを伴う等方性エッチングは、アンダーカットを引き起こし、加工精度を低くする要因になるからである。加工寸法が小さくなるにつれて、この問題は重大なものとなる。さらに、この異方性エッチング技術は、サブミクロントンネル接合の作製において、高品質な接合を得るのに不可欠な技術となる。なぜなら、上部電極のエッジプロファイルが接合特性を決める一つの大きな要因になるからである^{1, 2)}。上部電極のエッジにエッチング残さなどがあると、その部分が超伝導性の劣化した弱い超伝導体あるいは常伝導体として働く。接合寸法がサブミクロン以下になると、このようなエッチング残さの接合特性への影響が無視できなくなるのである。そのため、サブミクロン接合の上部電極のエッジプロファイルは垂直である必要があり、その垂直なエッジプロファイルを生み出す異方性エッチング技術が要求される。

第2章において、高加工精度性をその特徴とするF I N P法 (Focused-ion-beam Implanted Nb Patterning 法) を提案した。しかし、これは、その反応性イオンエッチング (R I E) 工程において、異方性エッチングによるエッジプロファイルの制御が確実に行われた時にいえることである。また、F I N P法のサブミクロン接合作製プロセスへの応用を目指す場合、このエッジプロファイルの制御は、上述した理由により、避けて通ることのできない課題となる。

しかし、F I N P法においては、通常、異方性エッチングを実現する際に用いる低ガス圧、高入力パワーというR I E条件³⁾は適さない。その理由は、エッチングマスクとして働くGa注入層のエッチング耐性にある。このエッチングマスクは、完全にエッチング耐性を持ったものではなく、プラズマ中のイオンによるスパッタリングによってエッチングされる傾向にある。それゆえ、異方性エッチングを実現する低ガス圧、高入力パワーというR I E条件³⁾下では、充分な

エッチング選択比を得ることができないのである。

この章では、以上のような背景のもと、F I N P法において、十分なエッチング選択比と異方性エッチングの両立するR I Eプロセスの検討を行う。つまり、できるだけ高いガス圧で、しかも異方性エッチングを実現するプロセスを検討する。まず、異方性エッチングを実現するにはどうしたら良いかを議論した後、メタルマスクを用いた場合のエッジプロファイルの制御を論じ、その結果にもとづいてF I N P法におけるエッジプロファイルの制御について検討する。

3.2 エッジプロファイル制御法-----ローディング効果の利用

この節では、垂直エッジプロファイルを生み出す異方性エッチングを実現するための方法について検討する。

図3-1は、R I Eにおけるプラズマ中の中性ラジカルや反応性イオンなどの反応種の振る舞いを示したものである。中性ラジカルは、方向性を持たず、試料に対し様々な方向から入射し、エッチングを進行させる。そのため、試料に対し垂直方向のエッチングだけでなく、水平方向つまり側壁方向のエッチングにも寄

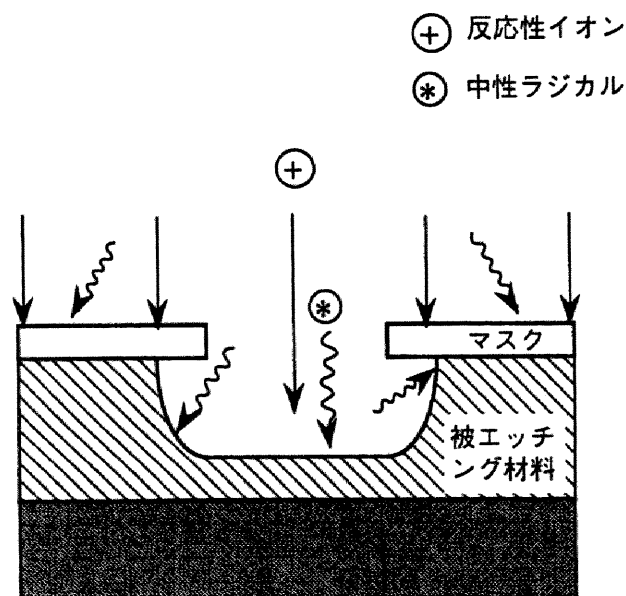


図3-1. プラズマ中の反応種の振る舞い。

与する。一方、反応性イオンは、R I E 装置の陰極付近にできるシースにより加速されるため、あるエネルギーを持って、試料に対し垂直方向に入射する。このときの試料表面でのイオン衝撃は、中性ラジカルと被エッチング材料との反応を促進させ、垂直方向のエッチング速度を上昇させる。また、被エッチング材料の種類によっては、イオン衝撃の効果によって初めてエッチングが進行するものもある。これらのことから、反応性イオンは、方向性エッチングを生み出す重要な反応種となる。

側壁方向のエッチングが主に中性ラジカルによるものであることを考慮すると、この反応種と自発性反応する、つまり、イオン衝撃や電子衝撃を必要とせずにエッチングされる材料のエッチングでは、容易にアンダーカットが生じることになる。従って、このような材料では、何らかの方法により、中性ラジカルと側壁との反応を抑えることが、異方性エッチングを実現するために必要不可欠となる。そのひとつの方法が、エッチングプロセス中に生じた反応生成物の利用である。つまり、この反応生成物を、ラジカルと側壁との反応を防ぐための側壁保護膜として用いるのである⁴⁾。

それでは、ふっ素系プラズマによるNbのエッチングの場合についてみる。NbとFラジカルとの反応は自発性³⁾であるため、 CF_4 や SF_6 などのプラズマを用いたNbのエッチングでは、側壁方向のエッチングが容易に起こる。従って、異方性エッチングを実現するには、Fラジカルと側壁との反応を防ぐ必要がある。その方法として、前述の側壁保護膜の利用が報告されている^{3, 5)}。LeDucら³⁾は、 CF_4 を用いて異方性エッチングを実現しているが、これはプラズマ支援形成されたポリマーが側壁保護膜として機能したことによるとしている。また、Adelerhofら⁵⁾は、 SF_6 を用いて垂直エッジプロファイル実現しているが、これはレジストからの生成物が側壁保護膜を形成したことによるとしている。いずれの場合もエッチング条件は、低ガス圧、高入力パワーであった。このようなエッチング条件では、前節で述べたように、FINP法では、十分なエッチング選択性が得られないので、これらの方法は適さないことになる。

一方、中性ラジカルと側壁との反応を抑える方法は側壁保護以外にも考えられる。側壁への中性ラジカルの入射量を減少させる、つまり、プラズマ中での中性ラジカルの量を減少させるという方法である。この方法は必然的に垂直方向のエッチングレートを低下させるが、前述のFINP法における特殊事情を考慮することにより、我々は敢えてこの方法に注目した。

それでは、プラズマ中での中性ラジカル量を減少させるにはどうしたら良いか

ということになる。その解決策の一つが、ローディング効果の利用である。ローディング効果は、被エッチング材料の面積が増加したとき、プラズマ中の中性反応種が過剰消費されることによって、そのエッチングレートが低下するという現象である^{6), 7)}。そこで、被エッチング材料である試料のほかに、中性ラジカルを消費するための材料をR I Eリアクターに入れ、試料と同時にエッチングを行うことにより、異方性エッチングが実現可能であると考えられた。

以下の節では、この方法に基づいて検討された結果について述べられている。

3.3 実験方法

本研究では、R I E装置として、標準的な平行平板型リアクター（日電アネルバ製、DEM-451）を用いた。カソード電極およびアノード電極ともに材質はステンレススチールであり、両電極間の距離は100 mmである。カソード電極の直径は280 mmであり、冷却水循環装置により20℃に冷却されている。また、カソード電極上には、クォーツプレートが置いてある。アノード電極は、直径350 mmであり、電気的には接地電位に保たれている。13.56 MHzのrfパワーが、マッチング回路を通してカソード電極に印加されている。

プラズマ中の中性ラジカル（Fラジカル）を消費するための材料（以下では“ロード”と呼ぶ）としては、直径2インチのSiウエハが用いられた。Siは、Fラジカルと自発性反応するため⁷⁾、Fラジカルを消費するためのロードとして適した材料である。Siウエハは、R I E装置カソード電極上クォーツプレートの中心に置かれた試料を囲むように配置された。Siロード面積の増減は、Siウエハの枚数を増減することにより行われた。

試料は、大きく分けて2種類のものが用意された。表面にエッチングマスクとしてメタルマスクが形成されているNb、及び、FINP法において用いられるGaイオンビームが照射されたNbである。実験としては、まず、メタルマスクを使用した場合を検討し、続いてGaイオンの照射された場合を検討した。FINP法ではGaイオンの注入された表面層が一種のメタルマスクとして機能することによりパターンが形成される。従って、メタルマスクを用いて検討した結果は、FINP法に應用することができると考えた。一方、フォトリジストを用いての検討も考えられるが、この場合、レジストからの生成物が側壁保護膜を形成したという報告があるため⁵⁾、FINP法には不適と考え、レジストの使用を

避けた。

試料には、S i 基板上にNb/A l O x /Nb三層膜を堆積させたものを用い、その上部Nbをエッチングすることにより、エッジプロファイルの検討を行った。このような素子構造にしたのは、Nb/A l O x /Nb接合の作製を念頭においたためである。試料の大きさは1 c m²であった。メタルマスクを用いた試料では、上部Nbの膜厚は370 n mである。エッチングマスクとしては、フォトリソグラフィー及びウエットエッチングにより形成した膜厚30 n mのA l パターンが用いられた。他方、F I B 照射の試料では、上部Nbの膜厚は200～300 n mであり、その表面にビームエネルギー60 k e Vの下でG a イオンが照射された。照射量は、 $1.6 \times 10^{15} / \text{c m}^2 \sim 2.4 \times 10^{15} / \text{c m}^2$ であった。

試料のエッチングは、 10^{-3} P a 以下に真空引きされた後に行われた。反応性ガスとして、C F₄あるいはS F₆を用いた。流量、入力パワーはそれぞれ17.6 s c c m、0.16 W / c m²であった。ガス圧は3.6 P a～20 P aまで変化させてエッチングが行われた。また、試料のエッチングに先駆け、O₂プラズマによるR I Eリアクター内およびS i ロードのクリーニングを行った。これは、リアクター内の雰囲気やS i の表面状態が、試料のエッチング特性に大きく影響するからである。従い、O₂プラズマによるクリーニングはエッチング特性の再現性という意味において非常に重要になる。O₂プラズマクリーニングは、50 s c c m、10 P a、0.64 W / c m²の条件下で行われた。

エッチングされた試料は、触針式段差膜厚計およびS E M観察により評価された。

3.4 メタルマスク使用時のエッチング特性

3.4.1 エッチング特性のS i ロード面積依存性

最初の実験として、エッチング特性のS i ロード面積依存性を調べた。R I E 条件は、C F₄、S F₆ともに3.6 P a、17.6 s c c m、0.16 W / c m²である。エッチングは、Nbがエッチングされ次第、すぐ終了させた。

図3-2に、得られたエッチングレートのS i ロード面積依存性を示す。S i の面積が増加するにしたがって、C F₄R I EおよびS F₆R I Eともにエッチングレートが減少するのがわかる。S i 面積の増加によって、プラズマ中のFラ

ジカルが過剰消費され、その結果としてNbのエッチングレートが減少したのである。つまり、Siによるローディング効果が有効に機能していることを示している。ここで注目したいのが、 CF_4 と SF_6 とのエッチングレートの変化における違いである。 CF_4 では、Si面積の増加にともない、エッチングレートが徐々に減少していく。一方、 SF_6 では、Si面積が0から 78 cm^2 までにエッチングレートが大きく減少し、それ以上ではわずかな減少にとどまっている。この特性の違いは、反応性プラズマのもつ性質の違いによるものと考えられる。 CF_4 プラズマでは、プラズマ重合によってフロロカーボン膜が生成される。その結果、Nbのエッチングレートは、フロロカーボン膜の堆積とエッチングとの競合によって決まる。このフロロカーボン膜の生成については後ほど議論する。一方、 SF_6 プラズマでは、重合膜を生成しない。このことは、 SF_6 RIEでは、Nbと反応種との化学反応によってエッチングレートが決まるということを意味する。従って、図3-2の SF_6 の特性から、Si面積が 78 cm^2 までの増加に対し、Siロードによるフラジカルの消費が有効に行われるが、それ以上では、フラジカルの消費効率が大きく低下していると解釈できる。

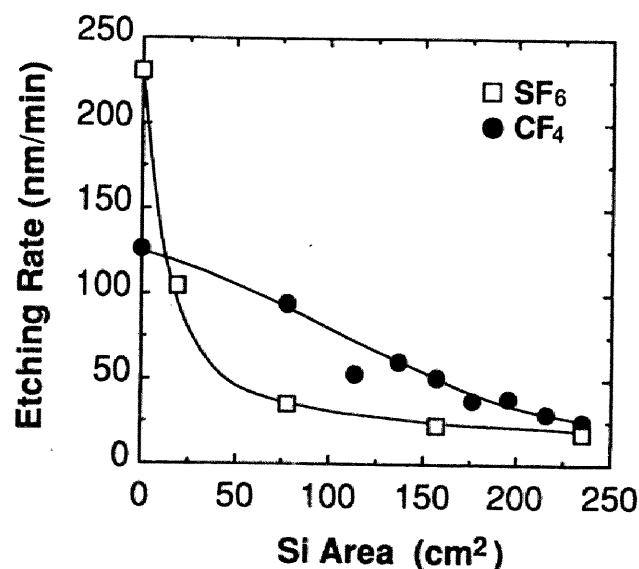


図3-2. エッチングレートのSiロード面積依存性。RIE条件は、 CF_4 及び SF_6 ともに 17.6 sccm 、 3.6 Pa 、 0.16 W/cm^2 である。

次に、Si 面積を変化させたときのアンダーカット特性を図 3-3 に示す。アンダーカットは、挿入図に示してあるように縦方向のエッチング量を a 、横方向のエッチング量を b としたときの比 b/a で示してある。このアンダーカット特性は、二つの重要な結果を示している。その一つは、 CF_4 RIE では、Si の付加によってアンダーカットが抑えられていることである。Si 面積が増加するにつれて、アンダーカットは減少し、その面積が 235 cm^2 のときに図 3-4 に示すような垂直エッジプロファイルが得られる。従って、 CF_4 RIE においては、この中性ラジカルを減少させる方法は、異方性エッチングを実現するための有効な方法であることがわかる。もう一つの重要な結果は、 SF_6 RIE において、Si 面積の増加に伴いアンダーカットの減少がみられるものの、その程度は、 CF_4 RIE のものに比べてかなり小さいということである。アンダーカット特性におけるこの違いもまた、上述したプラズマの性質の違いによって起こると考えられる。 CF_4 RIE では、プラズマ重合により生成したフロロカーボン膜が側壁保護膜として機能する。そして、その側壁保護効果が充分得られたとき、垂直エッジプロファイルが実現することになる。一方、 SF_6 RIE では、側壁

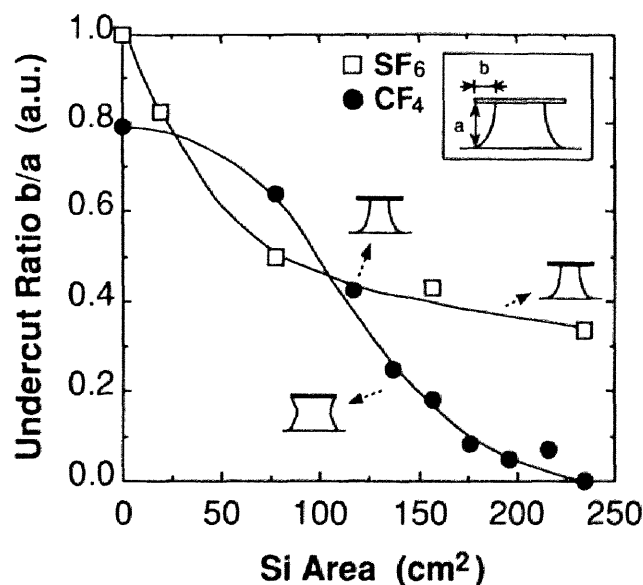


図 3-3. アンダーカットの Si ロード面積依存性。RIE 条件は CF_4 及び SF_6 ともに 17.6 sccm 、 3.6 Pa 、 0.16 W/cm^2 である。オーバーエッチングは行っていない。

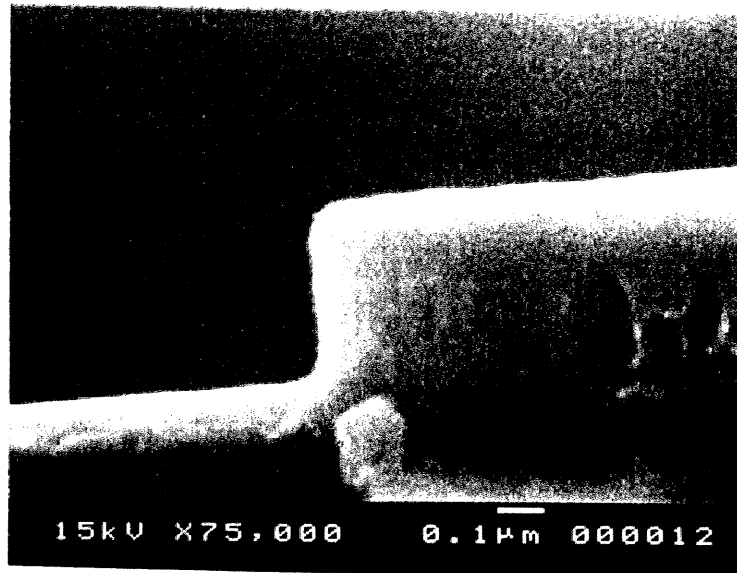


図3-4. Si面積が 235 cm^2 のときに CF_4 RIEで得られた垂直エッジプロファイルをもつNbパターン。RIEは、 17.6 sccm 、 3.6 Pa 、 0.16 W/cm^2 の条件下で行われた。オーバーエッチングは行っていない。Alマスクは取り除かれていない。

保護膜となる重合膜が形成されない。従って、側壁は、その速度はかなり低下しているものの、ラジカルとの反応により、エッチングされることになる。その結果として、 SF_6 RIEでは、 CF_4 RIEよりアンダーカットが大きくなったのである。

また、図3-3中に記された CF_4 RIEにおけるエッジプロファイルの変化は、側壁保護膜がエッジプロファイルに寄与していることを示している。Si面積が 118 cm^2 以下では側壁保護効果はほとんど無視でき、エッジプロファイルにおいて典型的なアンダーカット形状が生み出されている。その形状は、Fラジカルによる等方性エッチングによって形成されたもので、エッチングマスク直下がエッチングされている。しかし、 135 cm^2 以上になると、側壁保護が有効になり、Fラジカルによる側壁方向のエッチングを抑えられてくる。その結果、エッジプロファイルは”く”の字形状になる⁸⁾。この形状は、マスク直下がエッチングされていない点で、上述のアンダーカット形状と違っており、Fラジカルではなく、試料表面に対し斜めに入射する反応性イオンによって形成されたものと考えられる。さらに側壁保護効果が有効になり、斜め入射するイオンの影響を抑えることが可能になると、垂直エッジプロファイルが実現するのである。一

方、 SF_6 RIEでは、図中に示してあるように、Siの面積を 235 cm^2 まで増加させても、エッジプロファイルは変化しなかった。これは、側壁保護膜として働く重合膜が生成されないからである。

以上のことから、 CF_4 ではFラジカルの過剰消費によりプラズマ重合膜が生成し、それが側壁保護膜となって、アンダーカットを減少させていると考えられる。それに対し、 SF_6 RIEにおけるアンダーカットの減少は、次のように説明できる。つまり、Fラジカルの過剰消費によって側壁方向のエッチングレートが低下するのに対し、垂直方向のエッチングは反応性イオンによるエッチングの反応促進作用により、そのエッチングレートが側壁方向ほどには低下しないためによって起きると考えられる。

これらの結果から判断すると、 CF_4 RIEは、メタルマスクを使った時の異方性エッチングに適しているのに対し、 SF_6 RIEは異方性エッチングには適さないといえる。

3.4.2 フロロカーボン膜による側壁保護

CF_4 RIEにおける異方性エッチングが、プラズマ重合により生成したフロロカーボン膜による側壁保護効果によるものであることを確かめるために、二種類の実験を行った。そのひとつは、側壁保護膜を直接観察することによりその存在を確かめることである。もう一つの実験は、 O_2 を CF_4 プラズマに添加したときの、エッチング特性への影響を調べることである。以下に、これらの実験結果について述べる。

まず、側壁保護膜の観察を試みた結果について述べる。観察用試料は、次のようにして準備された。

a) CF_4 ガス圧 3.6 Pa 、Si面積 235 cm^2 のもとで、Nbパターンを形成する。このエッチング条件は、上で述べたように垂直エッジプロファイルを産み出す。エッチングマスクとしては、厚さ 40 nm のAuを用いた。このAuマスクは、RIE中に物理的にエッチングされ、エッチング終了時には膜厚 10 nm 以下になっている。

b) 残りのAuをArスパッタエッチングにより取り除く。

c) マスクの除去されたNbパターンを CF_4 、 20 Pa の条件下で取り除く。ただし、Siロードは用いない。このRIE条件では、フロロカーボン膜は発生しない。従って、側壁保護膜が存在していれば、何らかの痕跡が残っていると予

想される。

図3-5は以上のプロセスを経て得られた試料のSEM写真である。側壁保護膜の痕跡が、取り除かれたNbパターンのエッジに相当する位置に存在していることがわかる。

次に、 CF_4 RIEと $\text{CF}_4 + 19\% \text{O}_2$ RIEによって形成されたパターンのエッジプロファイルの比較を行った結果について述べる。 O_2 の CF_4 プラズマへの添加は、フロロカーボン膜の生成を抑え、ふっ素の増加を招く^{9, 10)}。その結果、 O_2 添加によりエッジプロファイルが大きく変化することが予想される。

この実験では、全ガス圧とSi面積はそれぞれ3.6 Pa、157 cm²でエッチングを行った。 $\text{CF}_4 + 19\% \text{O}_2$ は、流量17.6 sccmの CF_4 に4 sccmの O_2 を添加することにより実現した。得られたNbパターンのSEM写真を図3-6 (a)、(b)に示す。図(a)は、 CF_4 のみでエッチングを行った場合の結果であり、図(b)は、 $\text{CF}_4 + 19\% \text{O}_2$ の結果である。図3-6からわかるように、エッジプロファイルに明白な違いが見られる。 O_2 の添加によりアンダーカット量は0.19から0.40に増加した。また、エッジプロファイルが”く”の字形状から典型的なアンダーカット形状へ変化した。この結果もまた、異方性エッチングがフロロカーボン膜による側壁保護によるものであることを裏付けている。

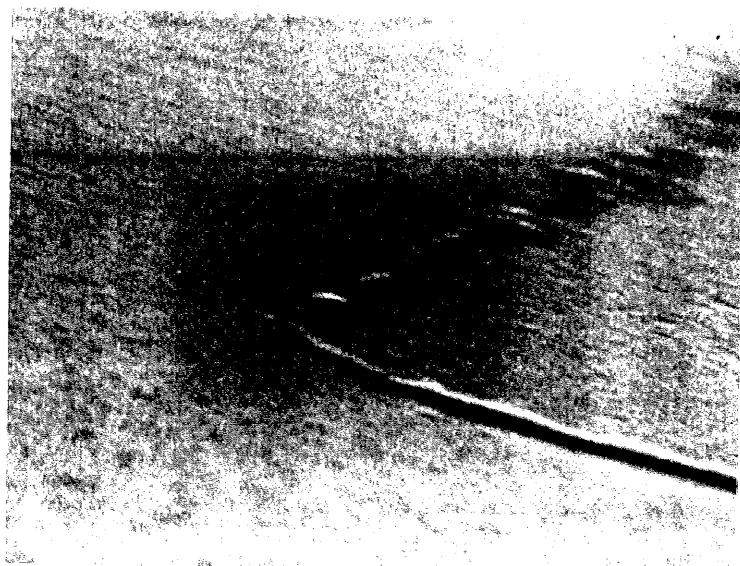
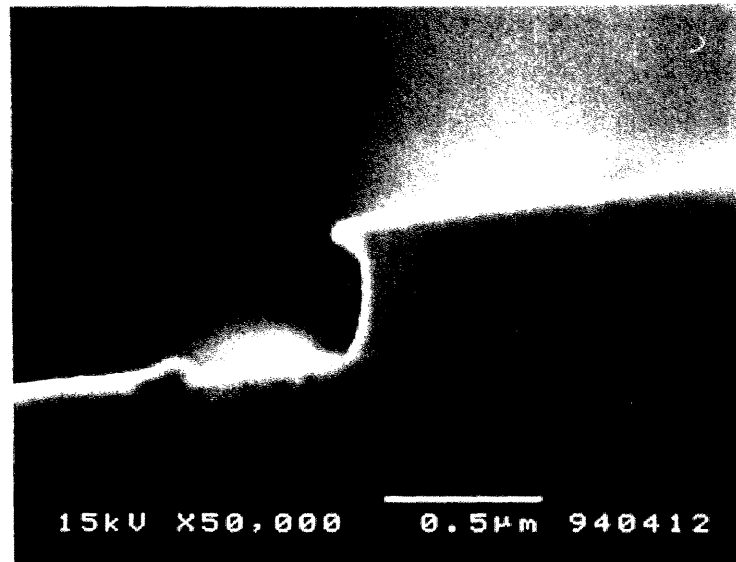


図3-5. 側壁保護膜の痕跡。

(a)



(b)

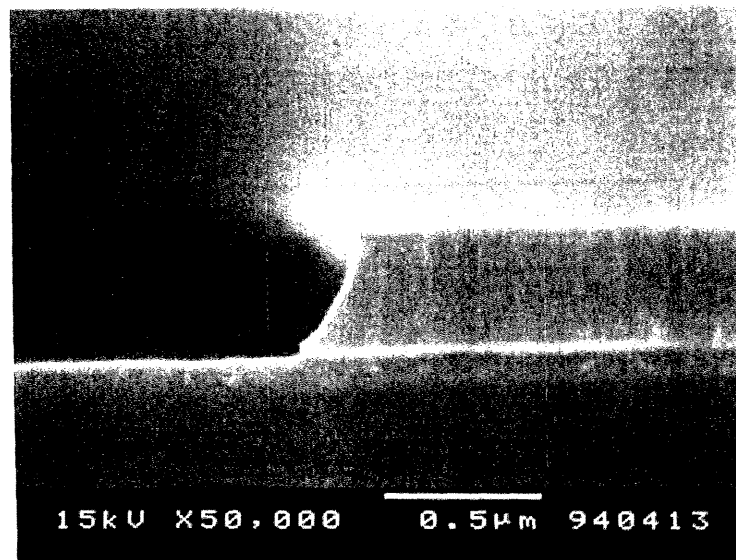


図3-6. CF_4 RIEに O_2 を添加したときのエッジプロファイルへの影響。

(a) CF_4 のみで形成されたNbパターン。(b) $\text{CF}_4 + 19\% \text{O}_2$ で形成されたNbパターン。RIE条件は全ガス圧 3.6 Pa 、入力パワー 0.16 W/cm^2 であった。オーバーエッチングは行っていない。また、Alマスクは除去されていない。 O_2 の添加により、アンダーカットが促進された。

次に、この CF_4 RIEにおけるフッロカーボン膜の生成されるメカニズムについて述べる。

フッロカーボン膜は、 $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ 放電において容易に生成され、 Si に対する SiO_2 の選択エッチングに重要な役割を果たしている^{10~12)}。 CF_4 に H_2 を添加した場合、プラズマ中で発生する H が $\text{H} + \text{F} \rightarrow \text{HF}$ の反応を引き起こし CF_2 や CF を増加させる。これらはフッロカーボン膜の前駆体であるため、その増加にともないフッロカーボン膜の生成が進むのである。

ローディング効果を用いたこのエッチングプロセスでのフッロカーボン膜の生成は、 $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ 放電での生成と似ていると考えられる。つまり、 $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ 放電での H の役割を Si ロードが果たすのである。生成メカニズムは次の通りである。 Si ロードによる F ラジカルの過剰消費は CF_4 プラズマ中の F ラジカルの濃度を減少させる。その結果、 CF_2 や CF の濃度が増加することになる。その増加が Nb 表面での重合を促進したのである。

3.4.3 エッチング特性のガス圧依存性

図3-7に CF_4 RIEにおけるエッチング特性のガス圧依存性を示す。RIEは、 Si 面積が 1.96 cm^2 の下で行われた。図から、ガス圧が増加するに従

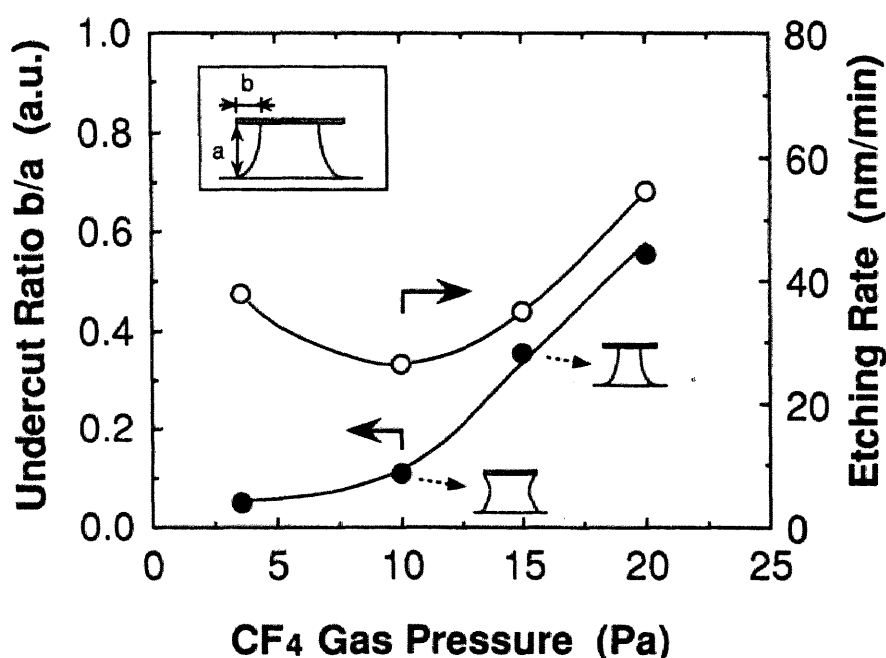


図3-7. CF_4 RIEにおけるエッチング特性のガス圧依存性。RIEは、 Si 面積が 1.96 cm^2 のもとで行われた。RIE条件は、 17.6 sccm 、 0.16 W/cm^2 であり、オーバーエッチングは行っていない。

い、アンダーカットが増加するのがわかる。また、ガス圧が15 Pa以上になると、エッジプロファイルが、“く”の字形状から、典型的なアンダーカット形状に変化するのが観察された。この形状変化は、Fラジカルが増加したことによると考えられる。ガス圧の増加は、反応種の増加を招く。Fラジカルが増加は、フロロカーボン膜の生成を低下させ、その結果として、側壁保護効果が低減し、エッジプロファイルの形状を変化させたのである。

一方、このFラジカルが増加は、エッチングレートの増加につながる。ガス圧が10 Paから20 Paに増加するにつれて、エッチングレートが増加したのはそのためである。しかし、ガス圧が3.6 Paから10 Paに変化させたとき、エッチングレートの減少が見られた。これは、プラズマ中のイオンの影響によるものと思われる。垂直方向のエッチングは、イオンによるフロロカーボン膜のエッチングが大きく影響する。このイオンによるフロロカーボン膜のエッチングは、ガス圧が高いほどイオンのエネルギーが低下するため¹³⁾、その速度をおとす。その結果、Nbのエッチングレートが減少したのである。また、イオンのエネルギー低下によるエッチングへのイオン衝撃促進効果が減少したことにも起因していると考えられる。

3.4.4 まとめ

この節では、メタルマスクを用いたときのエッチング特性を検討した。この結果は、つぎのFINP法でのエッジプロファイル制御に活かされる。そのため、ここで得られた知見をまとめておく。

CF₄RIEの場合、

- (1) Siロードを用いることにより垂直エッジプロファイルを実現できた。
- (2) エッジプロファイルの決定には、Fラジカルの減少よりも、フロロカーボン膜による側壁保護膜形成が重要な役割を果たしている。
- (3) フロロカーボン膜は、Siロードによるプラズマ中のFラジカルの過剰消費により生成される。
- (4) ガス圧が低い方がより側壁保護効果を活かせる。

一方、SF₆RIEでは、重合膜を生成しないため、側壁保護ができずアンダーカットの低減が難しい。

3.5 F I N P法におけるエッチング特性

前節の結果からわかるように、F I N P法におけるR I Eプロセスに用いられる反応性ガスとしては、側壁保護膜を形成し得る CF_4 が適していると考えられる。そこで、 CF_4 を用いて、エッチング特性を検討した。R I Eを行う際、ガス圧は 1.3 Pa とした。これは、F I N P法では、高いガス圧のほうがエッチング選択比が得られやすいためである。流量、入力パワーはそれぞれ 17.6 sccm 、 0.16 W/cm^2 であった。

3.5.1 エッジプロファイルとエッチング選択性

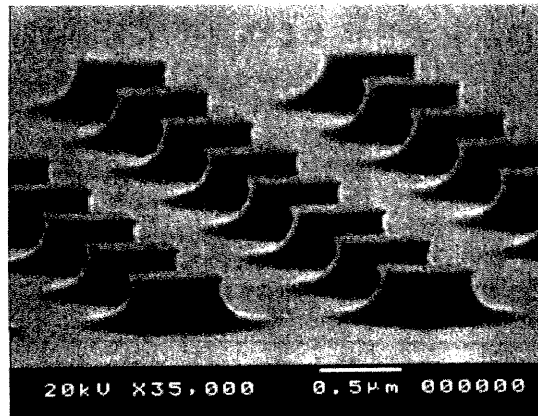
最初に、メタルマスクを用いたときと同じように、エッジプロファイルのS iロード面積依存性を調べた。このとき用いられた上部Nbの膜厚は、 300 nm であった。R I Eは、上部Nbがエッチングされた直後、オーバーエッチングを行わずに終了させた。

図3-8 (a) ~ (c) は、得られた $0.5 \mu\text{m}$ 角のNbパターンのSEM写真である。F I B照射量は $20 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ である。図3-8 (a) からわかるように、S iロードが用いられていない時は、アンダーカットが見られた。エッチングレートは、 192 nm/min であった。このようなエッチング条件下では、Nbはプラズマ中に大量に存在するFラジカルと容易に反応し、また側壁保護も行われないうえに、アンダーカットが生じた。しかし、S iロードがR I Eに加えられると、エッジプロファイルは変化した。図3-8 (b)、(c) はS i面積がそれぞれ 78 cm^2 、 216 cm^2 のときのエッジプロファイルを示している。図3-8 (b) に示したエッジプロファイルでは、アンダーカットがわずかに見られるが、S iロードを用いていないときと比べ、かなりの改善が見られる。そのほかに、エッジプロファイルの特徴として、大きなテールが存在する。このテールについては、後ほど議論する。S i面積が、 157 cm^2 のときも、 78 cm^2 のときと同じエッジプロファイルを示した。図3-8 (c) からわかるように、S i面積を 216 cm^2 まで増加させると、アンダーカットは見られず、エッジプロファイルに垂直な部分が現れた。ただし、テールは残った。このように、S i面積の増加、つまりローディング効果によるFラジカルの消費を増加させることによりエッジプロファイルが改善され、側壁に垂直な部分が現れることがわかる。エッチングレートは、S i面積が 78 cm^2 のときは 125

(a)



(b)



(c)

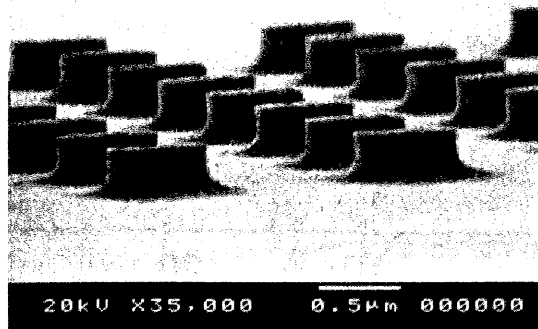


図3-8. FINP法において形成された $0.5\mu\text{m}$ 角Nbパターン。CF₄RIEは、Siロード面積が(a)なし、(b)78cm²、(c)216cm²の条件下で行われた。ガス圧13Pa、流量17.6sccm、入力パワー0.16W/cm²。オーバーエッチングは行っていない。

nm/minであり、 157 cm^2 のときは 63 nm/min 、 216 cm^2 のときは 38 nm/min であった。このエッチングレートの低下は、Siロード面積の増加によってFラジカルが過剰消費されていることを意味している。このFラジカルの消費が側壁方向のエッチングレートを小さくし、その結果、エッチングは方向性を持つこととなる。また、同時に、前節で述べたように、フロロカーボン膜による側壁保護効果も効いてくることにより、 216 cm^2 のときのよう、アンダーカットがなくなるのである。

次に、アンダーカットが起こらない条件であるSi面積が 216 cm^2 のときのエッチング選択性について述べる。図3-9に、エッチング量のGaイオンビーム照射量依存性を示す。エッチング前のNb膜厚は 300 nm であった。照射量が増加するにつれてエッチング深さが減少しているのがわかる。照射量が $20 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 以上では、RIEによるエッチング量は 60 nm 以下であった。また、パターンの表面は図3-8(c)からわかるように平坦であった。一方、

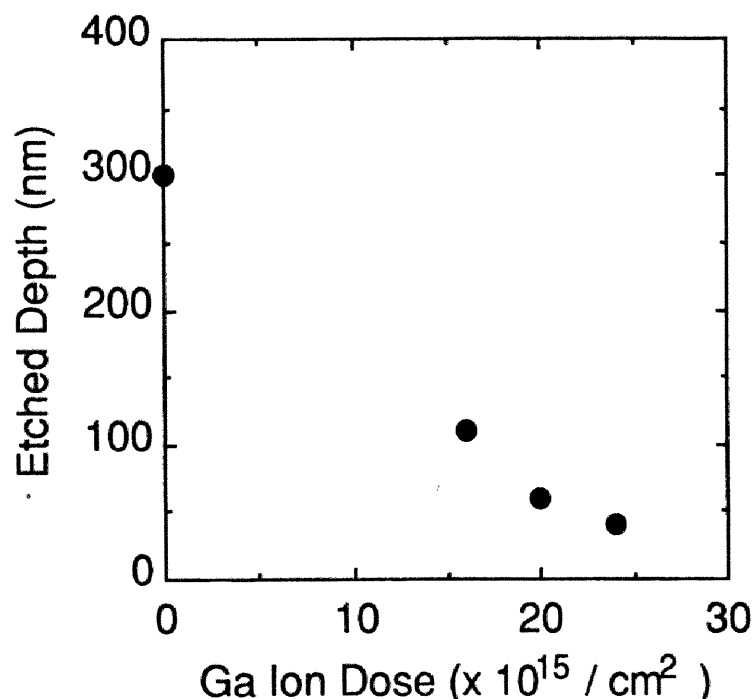


図3-9. エッチング深さの照射量依存性。 CF_4 RIEは、Siロード面積 216 cm^2 、ガス圧 13 Pa 、流量 17.6 sccm 、入力パワー 0.16 W/cm^2 で行われた。オーバーエッチングは行っていない。

照射量が $1.6 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ では、パターンの表面に 30 nm 程度の凹凸が見られ、平均のエッチング深さを見積もると 110 nm であった。この表面の凹凸は、エッチングマスク層が長時間のエッチングにより取り除かれたことによって生じたものと考えられる。この結果から、Nb の膜厚が 300 nm のとき、照射量としては $2.0 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 以上要求されることがわかる。しかし、Nb / AlOx / Nb トンネル接合を作製する場合、上部 Nb の膜厚は 200 nm 程度であるためエッチング時間が少なくすむ。そのため、照射量は少なくすることができる。実際、 $1.6 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ で充分選択比がとれることが後に示される。

3.5.2 エッジプロファイルにおけるテール

図 3-8 (b)、(c) のエッジプロファイルにおいて大きなテールが見られた。これは、メタルマスクを用いた場合には見られず、FIB 照射パターン独特のものである。このテールは、図 3-10 に示されるように、FIB の照射され

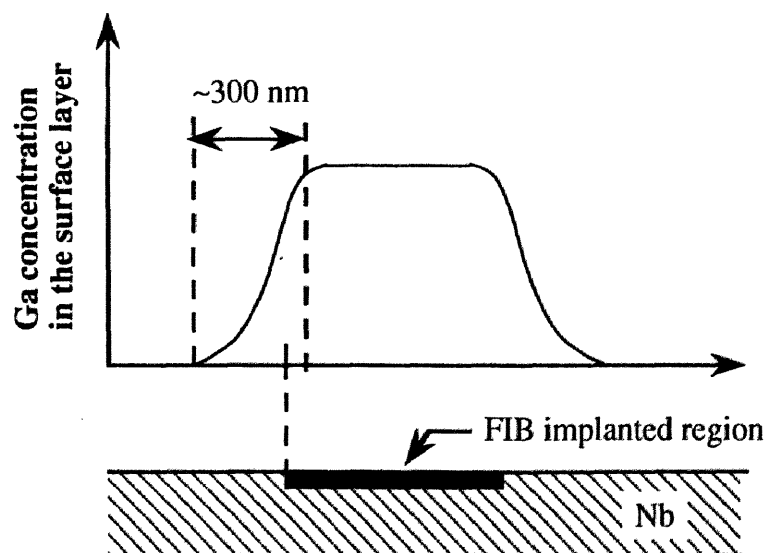


図 3-10. 表面層における注入された Ga イオンの分布。

た部分の周りに、注入されたGaイオンが広がってしまったことによる。広がり内のGaイオン密度は、小さいと考えられる。しかし、そのGaイオンが、弱いエッチングマスクとして働き、その結果として、エッジプロファイルにテールが生じたのである。つまり、エッジプロファイルは、注入されたNbの表面層におけるGaイオンの横方向への広がりを反映しているのである¹⁴⁾。この広がり、FIBのビーム径あるいは注入されたGaイオンのNb表面層内での散乱によるものと考えられる。図3-10からわかるように、Gaイオン密度は照射部分の端部において、ある広がり距離をもって減少する。この距離は、エッジプロファイルにおけるテールの長さから見積もることができる。図3-8(b)から、この距離は、 $\sim 300\text{ nm}$ と見積もれる。この距離は、 $16 \times 10^{15} / \text{cm}^2 \sim 24 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の範囲では、照射量に依存しなかった。

3.5.3 垂直エッジプロファイルの実現

図3-8(b)、(c)にみられるエッジプロファイルに存在するテールは、超伝導デバイスを作製する場合、望ましいものではない。なぜなら、テールの部分は超伝導性がかなり弱いと考えられるからである。FINP法をトンネル接合の上部電極形成プロセスに用いた場合、もしこのテールがあると、接合の電気的特性は大きく変わるだろう。接合にシャント抵抗が入った特性になるか、あるいは ΔV_g がかなり大きくなることが予想される。そのため、テールを取り除いた垂直エッジプロファイルを実現する必要がある。

このテールは、Siロードを用いた異方性エッチングの条件下において、オーバーエッチングすることにより取り除くことができる。Si面積が 157 cm^2 以下では、オーバーエッチングによりアンダーカットが生じた。しかし、Si面積が 216 cm^2 のとき、垂直エッジプロファイルをもつパターンが得られた。図3-11は、得られた $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 角NbパターンのSEM写真である。エッチング前の上部Nbの膜厚は、 215 nm であった。FIB照射量は $16 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ であった。エッチング時間は8分45秒であり、その内、2分30秒はオーバーエッチングの時間であった。このオーバーエッチングによってテールは完全に取り除かれ、垂直エッジプロファイルが実現した。RIEによる照射部のエッチング量は 20 nm であり、選択比は10以上であった。エッジプロファイルは、 $16 \times 10^{15} / \text{cm}^2 \sim 24 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の範囲で照射量に依存しなかった。

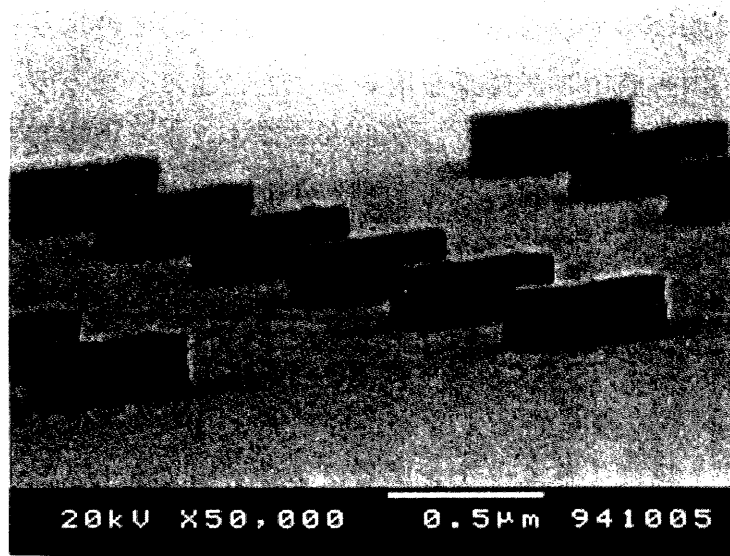


図3-11. F I N P 法によって形成された $0.5\mu\text{m}$ 角Nbパターン。CF₄RIEは、Si面積 216cm^2 、2分30秒のオーバーエッチングという条件下で行われた。ガス圧 13Pa 、流量 17.6sccm 、入力パワー $0.16\text{W}/\text{cm}^2$ である。垂直エッジプロファイルが得られているのがわかる。

3.6 結言

本章では、F I N P 法において十分なエッチング選択比と異方性エッチングを可能にするR I Eプロセスの検討を行った。このR I Eプロセスでは、高いガス圧、低い入力パワーという条件を満たす必要があった。ふっ素系反応性プラズマによるNbのエッチングは、FラジカルとNbとの自発性反応によって進行する。そこで、アンダーカットを生み出すプラズマ中のFラジカルを減少させることにより異方性エッチングを実現することを試みた。Fラジカルの少ないプラズマ状態は、SiをR I Eリアクター内に置き、ローディング効果を起こすことにより創り出した。

メタルマスクを用いた場合の検討から、CF₄では垂直エッジプロファイルが実現できるが、SF₆は不適であることがわかった。Fラジカルの減少だけでは

アンダーカットが起きてしまい、垂直エッジプロファイルを実現するには側壁保護膜が必要になるからである。 CF_4 ではFラジカルの消費が側壁保護膜となるフロロカーボン膜の生成を促したのに対し、 SF_6 では側壁保護膜が生成されないのである。

これらの結果に基づいて、 CF_4 を用いてFINP法でのエッジプロファイルの検討を行った。ローディング効果を用いることにより、エッジプロファイルは改善された。FINP法では、エッジプロファイルにテールが現れたが、これは注入されたGaイオンの照射部外への広がりが反映されたものと考えられる。しかし、このテールは、オーバーエッチングを行うことにより除去され、垂直エッジプロファイルが実現された。そのときのRIE条件はガス圧13 Pa、流量17.6 sccm、入力パワー0.16 W/cm²であり、Siロード面積は216 cm²であった。Nbの膜厚が215 nmのとき、 16×10^{15} /cm²以上照射されたNbのRIEによるエッチング量は20 nmであり、選択比は10以上となった。

この結果は、ローディング効果を用いたRIEプロセスはFINP法において垂直エッジプロファイルと十分な選択比を得るのに適したRIEプロセスであることを示している。

参考文献

- 1) H. Numata, S. Nagasawa and S. Tahara : Extended Abstracts of 1993 International Superconductive Electronics Conference (1993) 280.
- 2) M. Aoyagi, M. Maezawa, H. Nakagawa, I. Kurosawa and S. Takada : 1994 Applied Superconductivity Conference, Technical Program Book Including Abstracts (1994) 18 EGA-11.
- 3) H.G. LeDuc, A. Judas, S.R. Cypher, B. Bumble, B.D. Hunt and J.A. Stern : IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 3192.
- 4) 徳山巍編 : 半導体ドライエッチング技術 (産業図書, 1992) p64.
- 5) D.J. Adelerhof, M.E. Bijlsma, P.B.M. Fransen, T. Weiman, J. Flokstra and H. Rogalla : Physica C. **209** (1993) 477.
- 6) C.J. Mogab : J. Electrochem. Soc. **124** (1977) 1262.
- 7) P. Parrens : J. Vac. Sci. Technol. **19** (1981) 1403.

- 8) 徳山巍編：半導体ドライエッチング技術（産業図書, 1992）p103.
- 9) C.J. Mogab, A.C. Adams and L.D. Flamm : J. Appl. Phys. **49** (1978) 3796.
- 10) M.M. Millard and E. Kay : J. Electrochem. Soc. **129** (1982) 160.
- 11) J.W. Coburn : J. Appl. Phys. **50** (1979) 5210.
- 12) G.S. Oehrlein and H.L. Williams : J. Appl. Phys. **62** (1987) 662.
- 13) 古川静二郎、浅野種正：超微細加工入門（オーム社, 1989）p68.
- 14) K. Gamo, K. Moriizumi, Y. Ochiai, M. Takai, S. Namba, T. Shiokawa and T. Minamisono : Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L642.

第4章 サブミクロントネル接合のための 絶縁分離技術

4.1 序

サブミクロントネル接合を作製する上で大きな課題となる技術の一つが、上部電極配線層と下部電極間の絶縁分離技術である。接合サイズが数ミクロン以上のものでは、絶縁層に接合サイズより小さいコンタクトホールを形成することができる。しかし、接合サイズがサブミクロンオーダーになると、このようなコンタクトホールを形成することが難しくなる。

この絶縁分離技術を克服するために、多くの試みがなされている。その一つが、SNA P (Selective Niobium Anodization Process) 法¹⁾に基づくプロセス^{2~4)}である。これらのプロセスは、Nb / AlO_x / Nb 三層膜の上部Nb層を陽極酸化することにより、接合部決定および絶縁層形成を同時に行おうというものである。接合サイズが小さくなると、接合用マスクの下への陽極酸化の進行が無視できず、接合サイズのばらつきの原因になりやすい。

セルフアラインリフトオフ法を用いたプロセスも試みられている^{5~7)}。これらのプロセスの場合、リフトオフを行うために、エッチングマスクとなるレジストの膜厚を絶縁層より充分厚くする必要がある。一方、接合サイズの微小化により高解像度リソグラフィーが望まれる。そのためには、レジストの膜厚が制限されるが、これはリフトオフを難しくする。この点を解決するために、プロセスが複雑になりやすい。

以上の二つの方法は、基本的に、接合形成にはレジストが用いられる。本研究では、FINP法により接合を形成するため、レジストは用いない。それゆえ、これらの方法を採用することはできない。

その他の絶縁分離プロセスとしては、メカノケミカルポリッシングにより凹凸のある絶縁層を直接平坦にするもの⁸⁾や、凹凸のある絶縁層をレジストなどで平坦化した後、レジストと絶縁層を等しいエッチングレートでエッチングするというエッチバック平坦化プロセスが挙げられる^{9, 10)}。これらの方法は、FINP法によるサブミクロン接合作製プロセスに取り入れることができる。

本研究では、後者のエッチバック平坦化プロセスに注目し、検討を行った。絶縁層には SiO_2 膜を、平坦化用レジストには標準的なフォトレジストを用いた。エッチバックは、 Ar イオンビームミリングにより行われた。その際、ミリングレートのビーム入射角依存性を利用した。本章では、このエッチバック平坦化による絶縁分離技術について述べる。

4.2 エッチバック平坦化による絶縁分離プロセス

4.2.1 エッチバック平坦化工程

図4.1に従って、エッチバック平坦化による絶縁分離プロセスを説明する。

(a) 基板上に $\text{Nb}/\text{AlO}_x/\text{Nb}$ 三層膜を堆積し、上部および下部電極を形成する。ただし、上部電極形成後、試料表面を陽極酸化し 30 nm の NbO_x を形成しておく。この陽極酸化膜は、エッチバック後の絶縁をより確実にすること、および、エッチバックの終点検出を確実にするために用いられる。

(b) rf スパッタ法を用いて絶縁層となる SiO_2 膜を上部電極より $\sim 20\text{ nm}$ 厚く堆積する。さらに、続いて、 Ag を 30 nm 堆積する。この Ag も NbO_x 同様、エッチバックの終点検出用として用いられる。

(c) レジストをスピンコーティングする。これにより、試料表面が平坦化される。

(d) Ar イオンビームミリングにより、レジストと SiO_2 のミリングレートが等しい条件下で、エッチバックする。上部電極の Nb が現れたら、エッチバックを終了する。

以上の工程により、上部電極配線層と下部電極が絶縁分離される。

4.2.2 レジストコーティング条件

図4-1に示したエッチバック平坦化プロセスでは、レジストによる平坦化が重要になる。レジストをコーティングした後の表面の凹凸が、エッチバック後の絶縁層表面の凹凸につながるからである。そこで、レジストコーティング条件の平坦性への影響を調べた。

レジストによる平坦化の程度はレジストの材質などにより左右されるが、本研

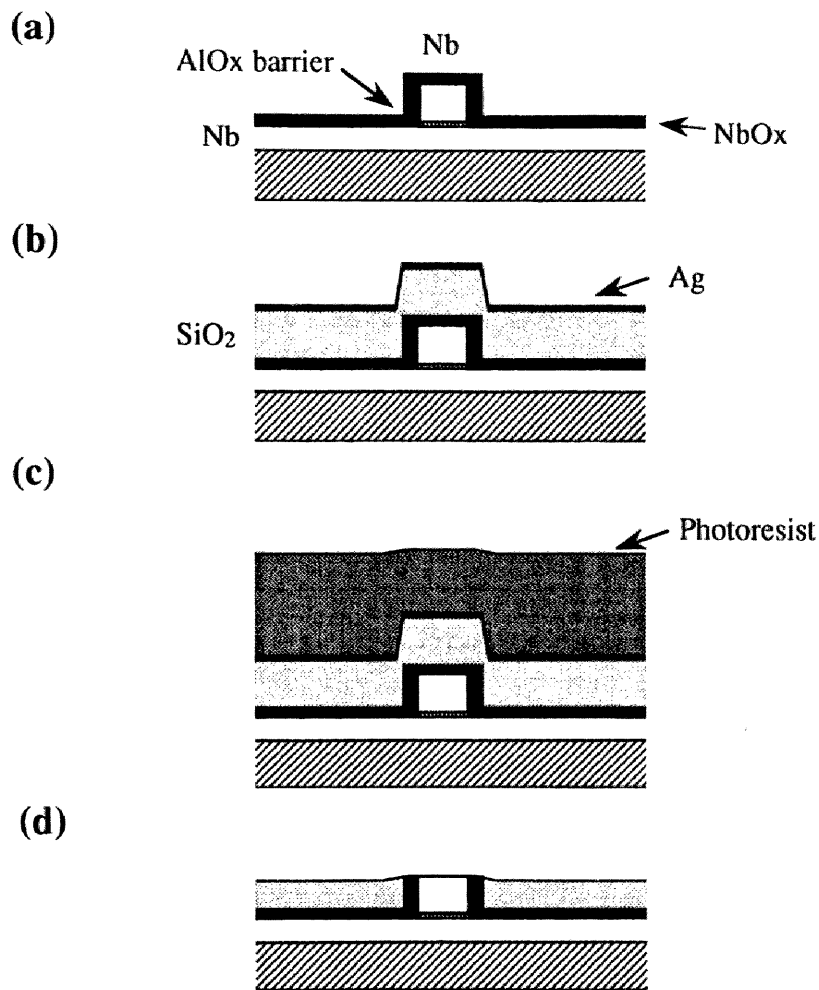


図4-1. エッチバック平坦化による絶縁分離プロセス。
 (a)接合構造。(b)SiO₂,Ag堆積。(c)フォトレジストのコート、
 及び、バーク。(d)Arイオンミリングによるエッチバック。

究では、使いやすさを考慮して、標準的なフォトレジストであるマイクロポジットS-1400（シプレー社）を用いた。レジストによる平坦性評価として、平坦化の程度がレジストの膜厚にどのように依存するかを調べた。実験方法としては、幅5 μm 、長さ80 μm 、厚さ140 nmのライン状の段差をもつ試料上にレジストをスピコートし、大気中で150℃あるいは180℃で30分間バークした後、触針式段差膜厚計により凹凸を評価した。図4-2にその結果を示す。この結果からわかるようにレジストの膜厚が厚いほど、平坦性が良くなっていることがわかる。しかし、膜厚が厚い場合、つぎのエッチバックに要する

時間が長くなる。そこで、レジストの膜厚は $1.55\ \mu\text{m}$ に決定した。このレジスト膜厚では、コーティング後の凹凸は $43\ \text{nm}$ であった。一方、レジストのベーク温度に対しては、平坦性は依存しないことがわかる。レジストによる平坦化の程度は、ベーク温度の増加にともない改善されたという報告がされている¹¹⁾が、本研究の場合は、用いたレジストの種類がその改善が報告されたレジストと違うため、当てはまらなかった。そこで、レジストのベーク条件は、 150°C 、 30 分に決定した。これは、 $\text{Nb}/\text{AlOx}/\text{Nb}$ 接合は 200°C 前後のアニールにより特性が劣化する報告¹²⁾があり、プロセス中の温度を低くしたいためである。実際に、接合を作製し、 150°C 、 30 分間のベーク前後での特性を評価したが、この条件下では特性の劣化は起こらないことが確認された。

以上のことから、レジストコーティング条件は、膜厚 $1.55\ \mu\text{m}$ 、ベーク 150°C 、 30 分間とした。このレジストコーティング条件のもとで、厚さ $220\ \text{nm}$ のラインを平坦化した場合、凹凸は $55\ \text{nm}$ となった。

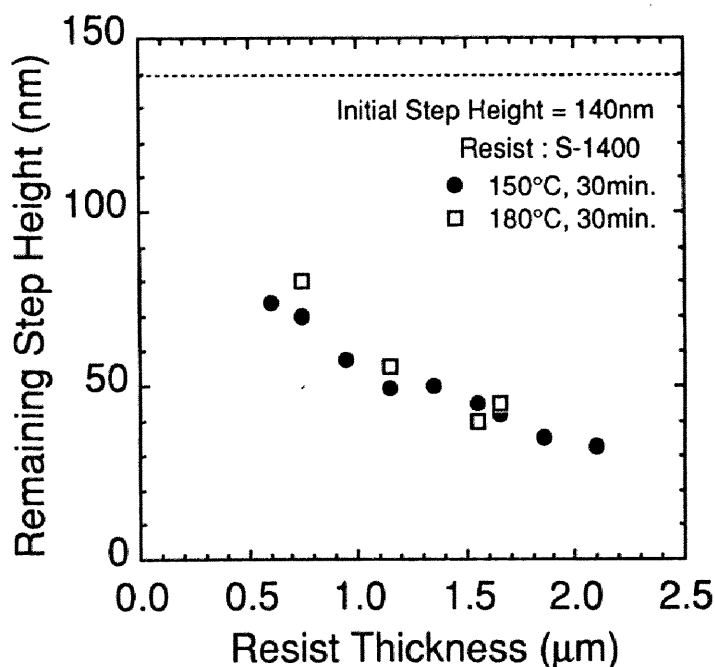


図4-2. レジストコーティングによる平坦化特性。

4.2.3 Arイオンビームミリングによるエッチバック

本研究では、エッチバックにはArイオンビームミリングを用いた。Arイオンビームミリングは、試料表面を物理的に削り取るため、RIEによるエッチバックに見られるような SiO_2 表面が露出することによる平坦性の低下¹³⁾が起らないことが利点である。

Arイオンビームミリングは、エリオニクス製イオンシャワー装置（EIS-200ER）を用いて行われた。得られるイオンビームは、ビーム径がおよそ直径1cm程度であり、その範囲で電流密度が一定と見なすことができる。試料は、水冷されたテーブルの上にインジウムシートを挟んで置かれた。

エッチバックに要求される絶縁層 SiO_2 とレジストの等しいエッチングレートの実現には、ミリングレートのイオンビーム入射角依存性を用いた¹⁴⁾。ミリングレートのイオンビーム入射角依存性は、ミリングされる材料によって異なるため、これを用いることにより、 SiO_2 及びレジストのミリングレートを等し

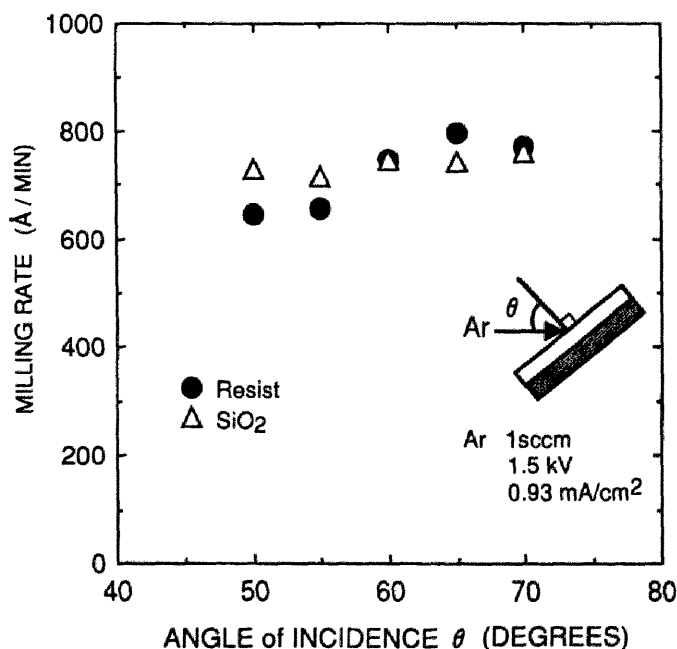


図4-3. SiO_2 およびレジストのArイオンビームミリングレートの入射角依存性。

くすることができる。図4-3に、ミリングレートのイオンビーム入射角依存性を示す。横軸のイオンビーム入射角は、試料表面の法線方向に対する角度である。平坦化用レジストおよびコーティング条件は、4.2.3節で述べたように、S1400、膜厚 $1.55\mu\text{m}$ 、 150°C 、30分であった。Arイオンビームは、加速電圧 1.5 kV で引き出された後、中性化され、回転している試料表面に入射した。ビーム電流密度は 0.93 mA/cm^2 であった。この図からわかるように、加速電圧 1.5 kV において、絶縁層 SiO_2 とレジストの等しいミリングレートの実現するには、ビーム入射角を 60° あるいは 70° に設定すればよいことがわかる。

本研究では、加速電圧 1.5 kV 、入射角 60° を等しいミリングレートを得る条件とした。ビーム電流密度は、 SiO_2 とレジストとのミリングレート比がそれに依存しなかったため条件から除いた。このときの、 SiO_2 （レジスト）に対するNbのミリングレート比は0.3程度であった。この値は、接合作製において、上部電極Nbとのミリング選択比が充分とれることを示している。

最後に、レジストコーティング条件およびエッチバック条件を表4-1にまとめておく。

表4-1. 平坦化エッチバックの諸条件。

Resist Coating Conditions	
Resist Material	S-1400 (Shipley)
Resist Thickness	$1.55\mu\text{m}$
Baking Temperature	150°C
Baking Time	30min.
Etch Back Conditions	
Etching Method	Neutralized Ar Ion Beam Milling
Accelerating Voltage	1.5 kV
Beam Incident Angle	60°
Sample	Rotation

4.2.4 エッチバックにおける終点検出

エッチバックにおける終点検出は大きな課題である。オーバーミリングは、絶縁層を薄くし絶縁性の低下を引き起こす。一方、ミリングが不十分な場合、オーバーレイヤーとなる配線Nb層と接合上部電極との電氣的コンタクトがとれなくなる。それゆえ、適切なミリング量が要求される。

エッチバックの終点検出は、試料表面の色により判断され、二段階で行われた。第一段階は、レジストが完全に削られたことを確認することである。この時点で、エッチバックは大部分終了したことになる。 SiO_2 とレジストはともに光に対し透過性を持つため、この境界を見極めることは難しい。そこで、この第一の終点検出には、図4-1(b)に示した SiO_2 上に堆積させたAgがマーカーとして用いられた。このAgはミリングされるのが容易に確認できるため、終点検出が確実となった。第二段階は、接合上部電極が確実に表面に出ていることを確認することである。これには、同じく図4-1(a)に示した接合表面上に形成されたNbの陽極酸化膜がマーカーとして用いられた。エッチバックは、接合上部電極表面層の陽極酸化膜が完全にエッチングされた時点で終了する。このマーカーにより、終点の判断が容易になった。Nbの陽極酸化膜は、終点検出用マーカーとしてだけでなく、絶縁の信頼性向上にも役立つ。

これらのマーカーの存在は、エッチバックにおける平坦性に影響を及ぼす可能性がある。4.2.3節で述べた SiO_2 とレジストのミリングレートが等しくなる条件下での、 SiO_2 に対するAgおよび NbO_x のミリングレート比は、それぞれ2.1および0.6であった。Agはミリングレートが速いため、エッチバック後の平坦性には影響を与えないと考えられる。一方、 NbO_x は SiO_2 やレジストに対しレート比がやや小さくなるが、膜厚が30 nmと薄いため、あまり平坦性を低下させることはないと考えられる。

4.2.5 絶縁分離プロセス特性評価

これまで述べてきたエッチバック平坦化による絶縁分離プロセスを用いて実際に接合を作製しその特性を調べることにより、このプロセスの特性を評価した。

接合は、膜厚がそれぞれ上部Nb 230 nm、下部Nb 100 nm、トンネル障壁 AlO_x 6 nmの三層膜を用いて作製された。Alの酸化条件から見積もられる臨界電流密度は $\sim 3 \text{ kA/cm}^2$ であった。接合は、図4-1に示したプロ

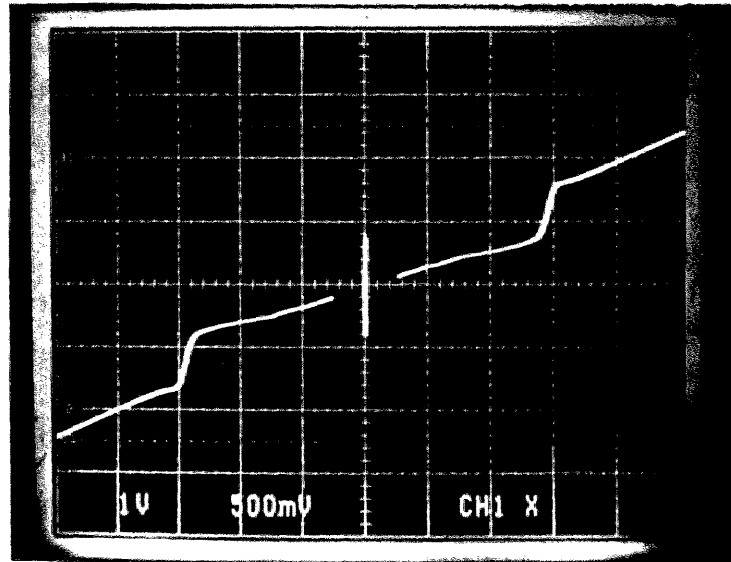
セスで層間絶縁分離された。絶縁層の SiO_2 はrfスパッタ法により250 nm堆積された。スパッタ条件は、Arガス圧3.0 Pa、入力150 Wである。エッチバックは表4-1の条件で行われた。絶縁分離後、配線層とのコンタクトのため試料表面を~10 nmスパッタクリーニングし、配線層Nbを700 nm堆積、パターンニングした。

図4-4に作製した3 μm 角の接合の典型的な電流-電圧特性およびSEM写真を示す。接合の電流-電圧特性は、試料ごとにばらつきが見られたが、その傾向としては、臨界電流およびサブギャップリーク電流が大きくなりやすかった。これは、接合に並列に超伝導ショートが存在することによると考えられる。これは、SEM写真からわかるように、接合の周囲に深い溝ができることに起因する。つまり、この部分でショートが起こるのである。

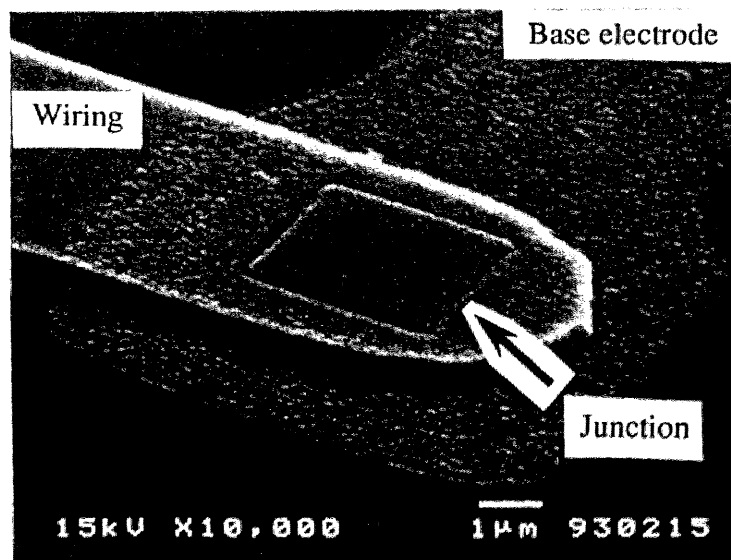
この溝はプロセスの信頼性を低下させるため好ましくない。そこで、この溝ができる原因について下記のような検討を行った。その結果、スパッタ SiO_2 膜の段差被覆性によるものと考えられた。

図4-5 (a) は、上部電極および下部電極が形成された試料上に絶縁層 SiO_2 および終点検出用マーカであるAgを堆積させた直後の接合付近のSEM写真である。このSEM写真からわかるように、 SiO_2 を堆積させた時点においてすでに溝が観察される。また、この溝付近の SiO_2 の断面を見た場合、図4-5 (b) のSEM写真からわかるように、段差部にクラックが成長している。このクラック近傍は、機械的強度が弱いと考えられ、エッチバック時のミリングレートが促進される可能性がある。一方、 SiO_2 の段差被覆が図4-5のようにオーバーハング形状の場合、そのオーバーレーヤーとなるAgおよび平坦化用レジストの被覆性もエッチバック後の平坦性に影響してくることが考えられる。図4-5 (a) からわかるように、Agが段差部ではほとんど堆積していない。また、レジストもその粘性のため被覆が充分でないと思われる。以上のことから、溝が生成したと考えられる。

この溝の生成を防ぐ解決策は、 SiO_2 膜の段差被覆性を改善することである。そのためには、段差被覆性の良い SiO_2 成膜法を検討する必要がある。

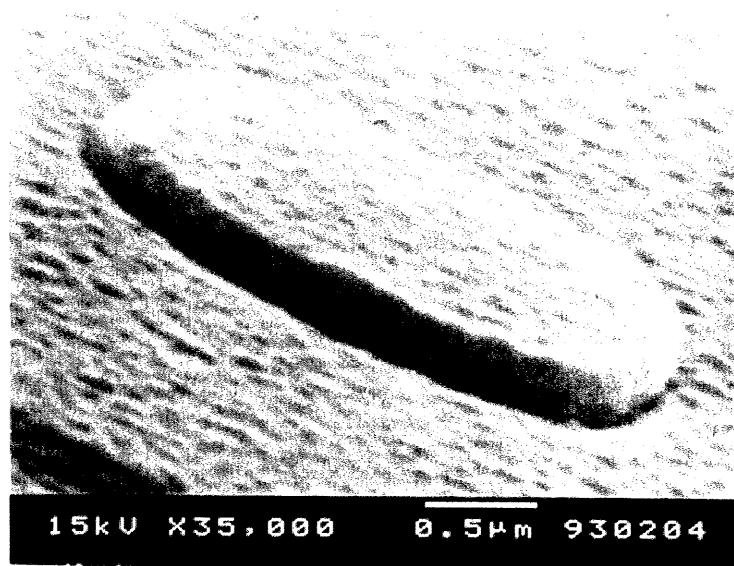


(a) 電流－電圧特性。x : 1mV/div. y : 500 μ A/div.

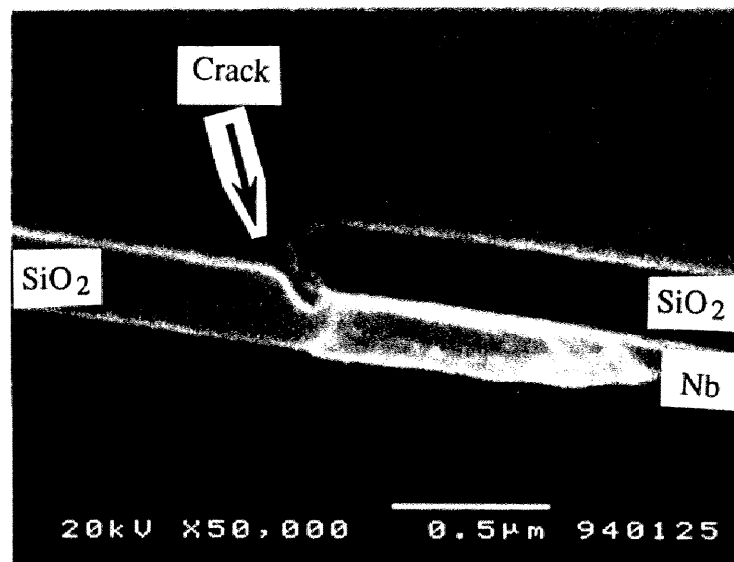


(b) 接合のSEM写真。

図4-4. エッチバック平坦化を用いて作製した
3 μ m角Nb/AlO_x/Nbトンネル接合。



(a) 3 μm 角接合周辺部。



(b) 段差近傍の断面。

図4-5. スパッタ SiO_2 膜の段差被覆性。

4.3 バイアススパッタ SiO_2 膜によるエッチバック平坦性の改善

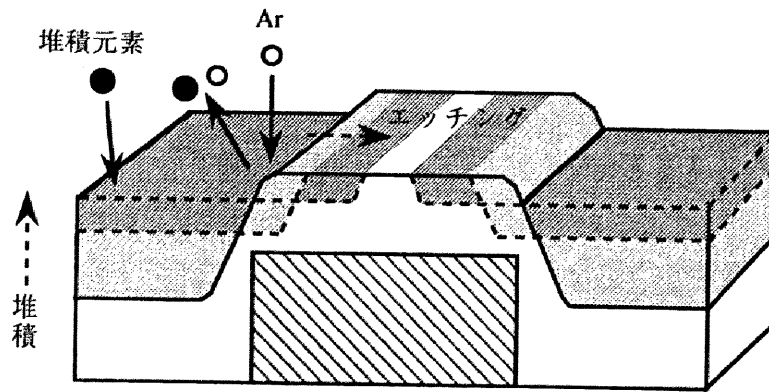
バイアススパッタ法は、膜の堆積と同時に平坦化を行うことができる堆積法として知られている¹⁵⁾。また、段差被覆性も通常のスパッタ法と比べて大きく改善される¹⁶⁾。そこで、バイアススパッタ法により成膜した SiO_2 膜を絶縁層として用いることによりエッチバック後の平坦性が改善されるのではないかと考えた。この節では、バイアススパッタ SiO_2 膜の成膜および段差被覆性、また、それを用いたときのエッチバックの平坦化特性について議論する。

4.3.1 バイアススパッタ SiO_2 膜の成膜と段差被覆特性

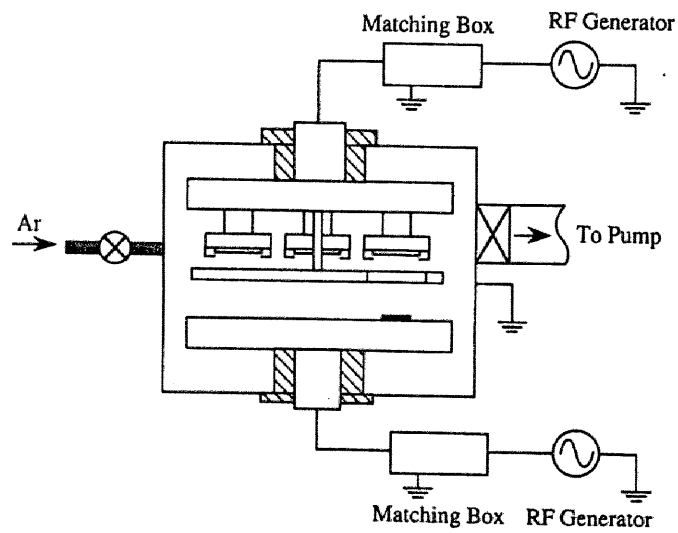
バイアススパッタ法は、スパッタ法においてターゲット側だけでなく基板側にも $r f$ 電力を印加して成膜する方法である。この場合、プラズマ中のイオンが基板にも入射衝突するため、図 4-6 (a) に示すように、基板表面では膜の堆積と同時にスパッタエッチングも起こる。このスパッタエッチングによって堆積膜の一部は削られるが、それが段差側壁部に再付着し、段差被覆性を改善していく。また、そのエッチング速度は、4.2.3 節で述べたエッチングレートの入射角依存性のために、段差側壁部の傾斜面で大きくなる。これらの効果によって、段差被覆性を良好にすると同時に平坦化が進むのである。

バイアススパッタ SiO_2 の成膜は、標準的な 3 元 $r f$ マグネトロンスパッタリング装置の基板側にマッチング回路を通して $r f$ 電源を接続したものを用いて行われた。基板テーブルは常温水で冷却されている。図 4-6 (b) に装置の概略図を示しておく。

まず、バイアススパッタ SiO_2 膜の堆積速度を調べた。ターゲット側の入力を固定したときの、基板側の入力に対する堆積速度を図 4-7 (a) に示す。また、その結果を基に、堆積速度を基板側入力ゼロのときの堆積速度で規格化、基板側入力をターゲット側入力で規格化したものを図 4-7 (b) に示す。Ar ガス圧は 0.8 Pa である。図 4-7 (a) から、基板側入力を増加させるにつれ、堆積速度が減少していくことがわかる。これは、基板側入力の増加にともない基板側のスパッタエッチング速度が上昇することによると考えられる。図 4-7 (b) では、 300 W および 200 W のデータが同一ライン上にのることがわかる。これは、堆積速度の減少の割合は、ターゲット側入力に対する基板側入力の割合で決ることを意味している。



(a) バイアスパッタリング法による平坦化。



(b) バイアスパッタリング装置概略図。

図4-6. バイアスパッタリング法。

次に、バイアスパッタ SiO_2 膜の段差被覆性を調べた。基板上に 300 nm 程度の Nb パターンを形成し、その上にバイアスパッタ SiO_2 膜を 300 nm 堆積した。得られた SiO_2 膜の断面 SEM を図 4-8 に示す。バイアスパッタ SiO_2 膜の成膜条件は、 Ar ガス圧 0.8 Pa 、ターゲット側入力 300 W であり、基板側入力 (a) 0 W 、(b) 50 W 、(c) 70 W である。基

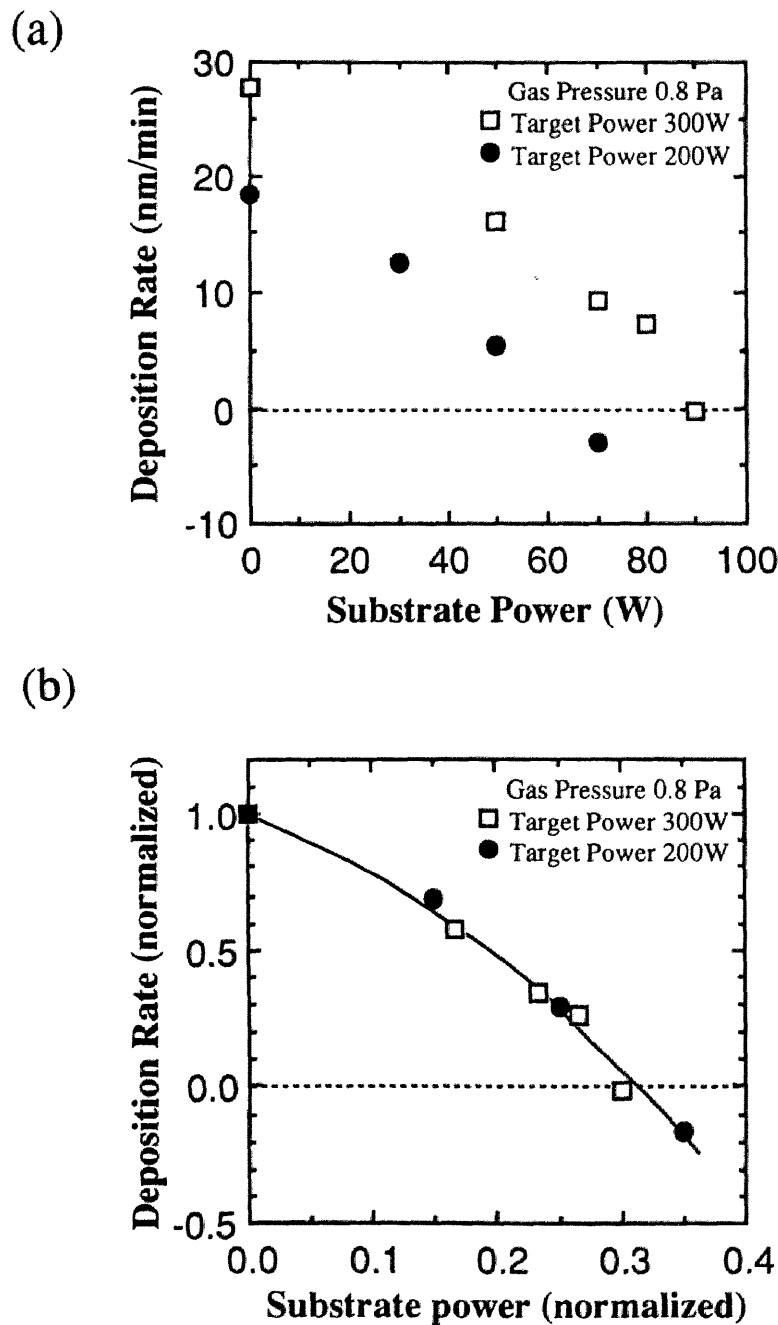
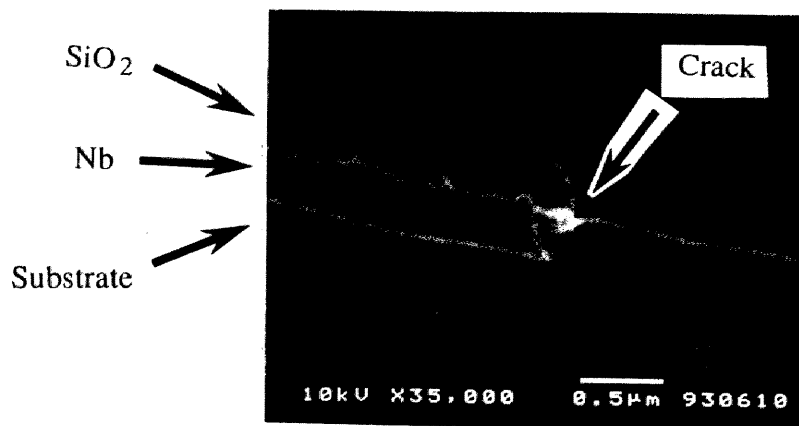
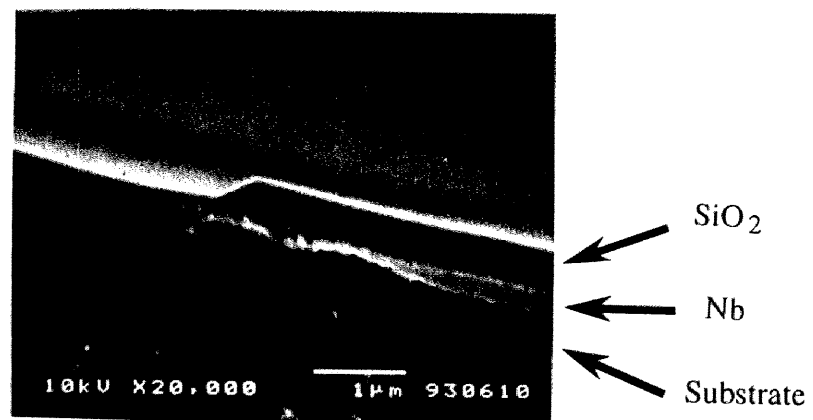


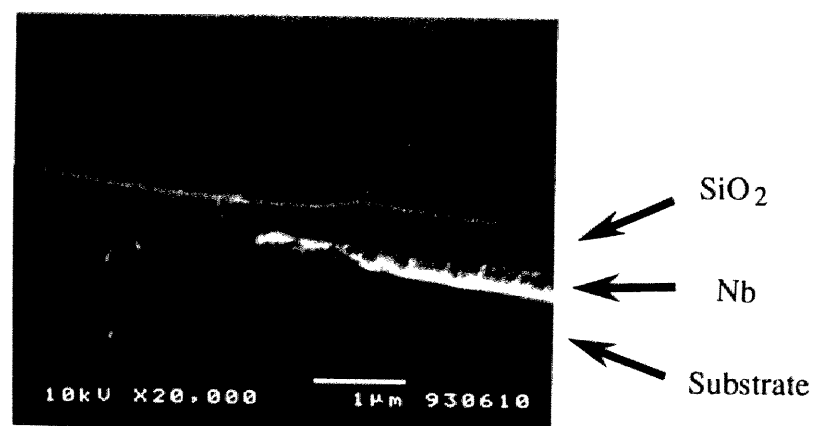
図 4-7. バイアスパッタ SiO_2 膜の堆積速度。
(a) 測定データ。(b) 規格化データ。



(a) 基板側入力 0 W。



(b) 基板側入力 50 W。



(c) 基板側入力 70 W。

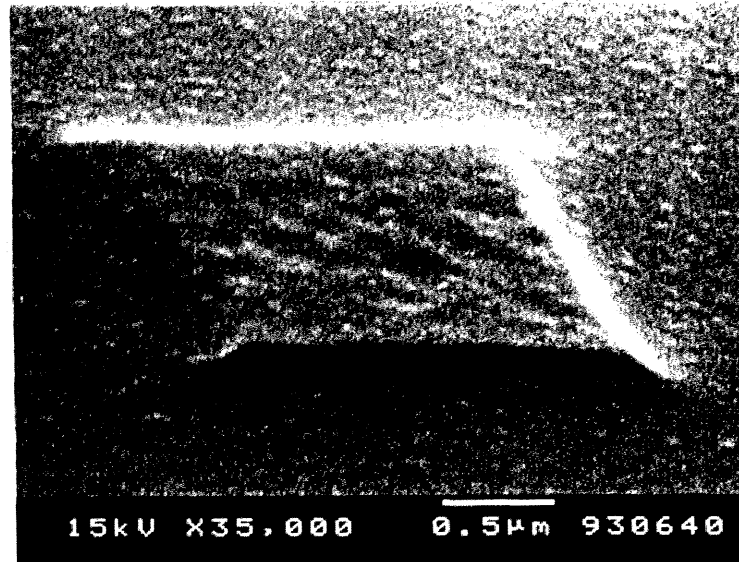
図4-8. バイアスパッタ SiO_2 膜の段差被覆性。
(Ar ガス圧 0.8 Pa、ターゲット側入力 300 W。)

基板側入力のない (a) の場合は、クラックおよび Nb パターン上の SiO_2 のオーバーハング形状が見られる。一方、基板側に入力のある (b)、(c) の場合では、 SiO_2 膜の段差被覆性が改善されていることがわかる。また、その断面形状は、段差部においてある角度を持った傾斜面となっている。この傾斜角は、基板側入力の増加にともない小さくなる。これは、堆積速度の結果からわかるように、基板側入力の増加が基板表面でのスパッタ速度を増加し段差部における再付着の効果を高め平坦化が進んだことによる。この結果から、基板側入力を高くした方が段差被覆性および平坦性が向上するのがわかる。一方、基板側入力を高くしすぎると、図 4-8 (c) の Nb パターンにわずかにみられるように、その段差パターンのエッジの肩がスパッタされて丸くなってしまう。それゆえ、基板側入力はある程度制限される。

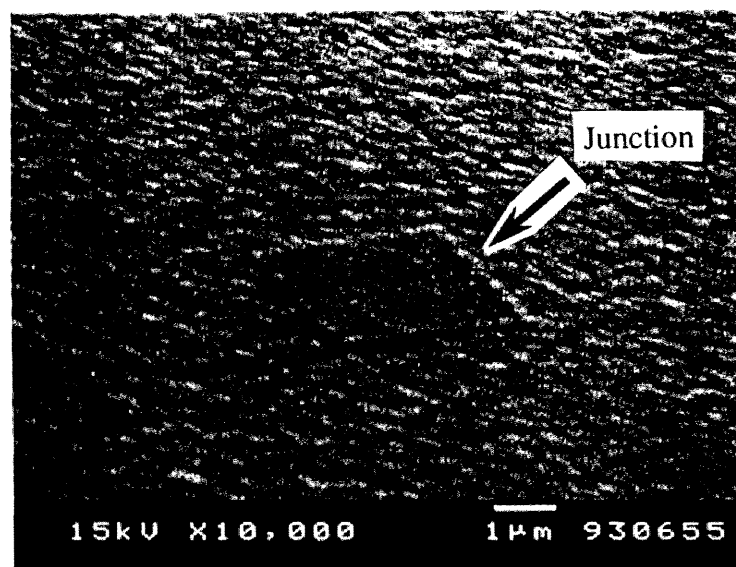
次に、ターゲット側入力を 200 W にして段差被覆性を調べた。その結果、 SiO_2 の段差部での形状は、300 W のときと比較した場合、ターゲット側入力について規格化された基板側入力の値が等しいとき、300 W のときの形状とほぼ等しくなることがわかった。つまり、バイアススパッタ SiO_2 膜の段差部の被覆性および形状は、規格化された基板側入力の値、言い換えれば、基板側入力ゼロ時の堆積速度で規格化された堆積速度の値によって決まるということになる。この結果から、 SiO_2 の段差部での形状が同じという条件下で、堆積速度を変化させたいときは、ターゲット側および基板側の入力との比を一定に保ちながら、それぞれの入力を変化させれば良いことがわかる。

4.3.2 バイアススパッタ SiO_2 膜のエッチバック平坦性への効果

バイアススパッタ SiO_2 膜を絶縁層として用いたとき、エッチバック後の平坦性がどのようなになるかを調べた。3 μm 角の接合パターン上にバイアススパッタ SiO_2 膜を堆積し、表 4-1 の条件でエッチバックを行った。そのときの結果を図 4-9 に示す。(a) は、バイアススパッタ SiO_2 膜堆積後の接合部の SEM 写真、(b) は、エッチバック後の接合部の SEM 写真である。バイアススパッタ SiO_2 膜は、Ar ガス圧 0.8 Pa、ターゲット側入力 300 W、基板側入力 50 W の条件で堆積させた。 SiO_2 膜堆積後の接合部は、(a) からわかるように、滑らかな傾斜部をもって完全に被覆されている。エッチバック後では、(b) から、平坦性はスパッタ SiO_2 膜を用いたときより改善されており、また、接合部周囲に見られた溝も生じていないことがわかる。この結果は、



(a) バイアスパッタ SiO_2 膜堆積後の接合部。



(b) エッチバック後の接合部。

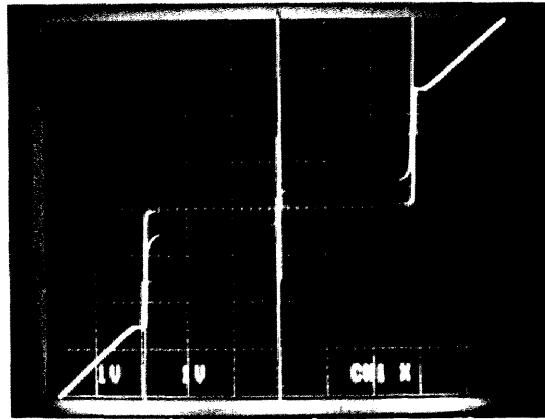
図4-9. バイアスパッタ SiO_2 膜を用いた層間絶縁プロセス。

段差被覆性の優れたバイアスパッタ法による SiO_2 膜の成膜は、エッチバック後の平坦性を向上させ、絶縁分離プロセスの信頼性を高めるのに有効であることを示している。

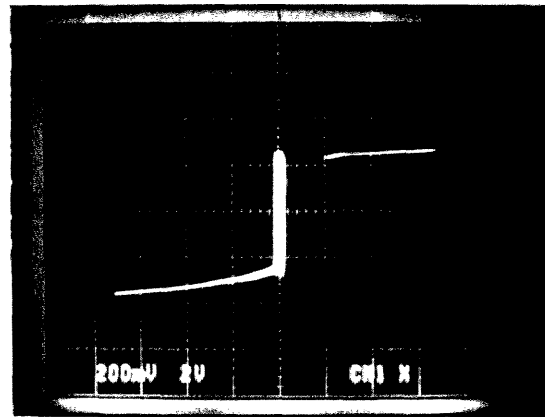
4.3.3 バイアスパッタ SiO_2 膜の接合特性への影響

バイアスパッタ SiO_2 膜の有効性は、前節で示した。一方、バイアスパッタ法は、ターゲット側だけでなく基板側にも入力があるため、プロセス中の試料の温度が大きく上昇することが充分考えられる。レジストコーティング条件のところで述べたように、 $\text{Nb}/\text{AlO}_x/\text{Nb}$ 接合は熱の影響を受けやすい。そこで、バイアスパッタ SiO_2 膜を堆積させたときの接合特性への影響を調べた。接合は、膜厚がそれぞれ上部 Nb 230 nm、下部 Nb 100 nm、トンネル障壁 AlO_x 6 nmの三層膜を用いて作製された。

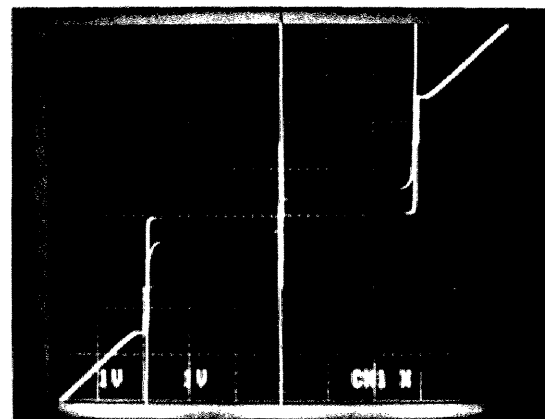
最初に、上部電極の配線まで完全に形成された接合を用い、バイアスパッタ SiO_2 膜をそのオーバーレイヤーとして堆積させたときの接合特性の変化を調べた。こうすることにより、直接バイアスパッタの影響を知ることができる。図4-10に実験結果を示す。(a)は、バイアスパッタする前の $10\ \mu\text{m}$ 角接合の電流-電圧特性である。臨界電流 $I_c = 1.6\ \text{mA}$ 、常伝導抵抗 $R_{nn} = 1.2\ \Omega$ 、クォリティーパラメーター(2 mVにおけるサブギャップ抵抗 R_{sg} と臨界電流 I_c との積で、サブギャップトンネル電流のリークの大きさを評価する指標) $V_m = 6.4\ \text{mV}$ であった。(b)および(c)は、(a)の特性を持つ接合に Ar ガス圧 $0.8\ \text{Pa}$ 、ターゲット側入力 $300\ \text{W}$ 、基板側入力 $50\ \text{W}$ の条件で SiO_2 膜を堆積させたときの電流-電圧特性である。(b)および(c)の違いは、試料の冷却効果である。(b)は、基板テーブルに直接試料を置いただけで、試料の冷却効果が低い。一方、(c)はシリコングリースを用いて、基板テーブルに固定したため、基板テーブルとの密着性に優れ、試料の冷却が充分行われている状態である。(b)の冷却が不十分な場合、臨界電流は $56\ \text{mA}$ と極めて大きく増加し、準粒子特性におけるギャップ構造が完全に見えなくなっている。これは、バイアスパッタによる熱のために Al と Nb が相互拡散し、トンネル障壁が壊れて上部および下部の Nb 間でショートしたためと思われる。 $\text{Nb}/\text{AlO}_x/\text{Nb}$ 接合に対するアニールの影響は、 250°C までは V_m は一定のまま臨界電流が減少するのに対し、 250°C 以上では Al と Nb の相互拡散が生じるという報告がある¹⁷⁾。それゆえ、バイアスパッタ時に 250°C 以上



(a) バイアスパッタなし。x:1mV/div, y: 1mA/div.



(b) バイアスパッタあり (冷却小)。x:2mV/div, y: 40mA/div.



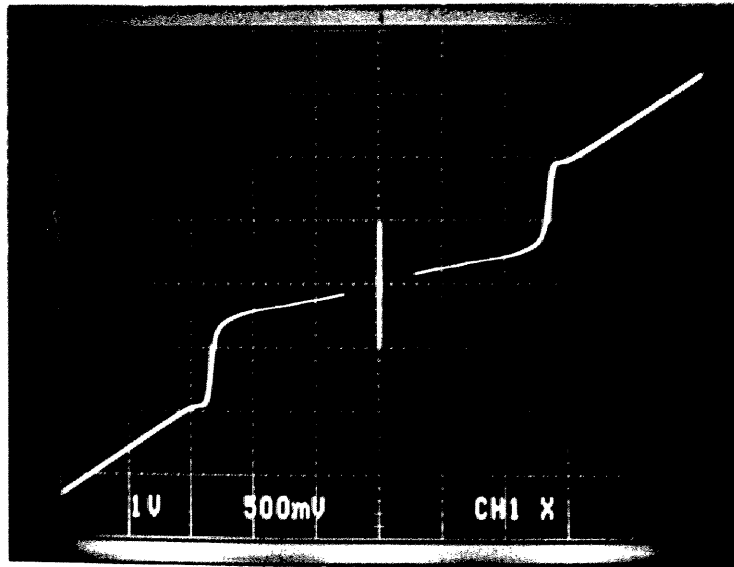
(c) バイアスパッタあり (冷却大)。x:1mV/div, y: 1mA/div.

図4-10. バイアスパッタ SiO_2 の接合特性に与える影響。
(接合配線層のオーバーレーヤーとして堆積させた場合。)

に上昇した可能性がある。それに対し、(c)では接合特性の劣化は観測されなかった。臨界電流も少しも減少していないことがわかる。この結果から、試料を十分に冷却することが重要となる。

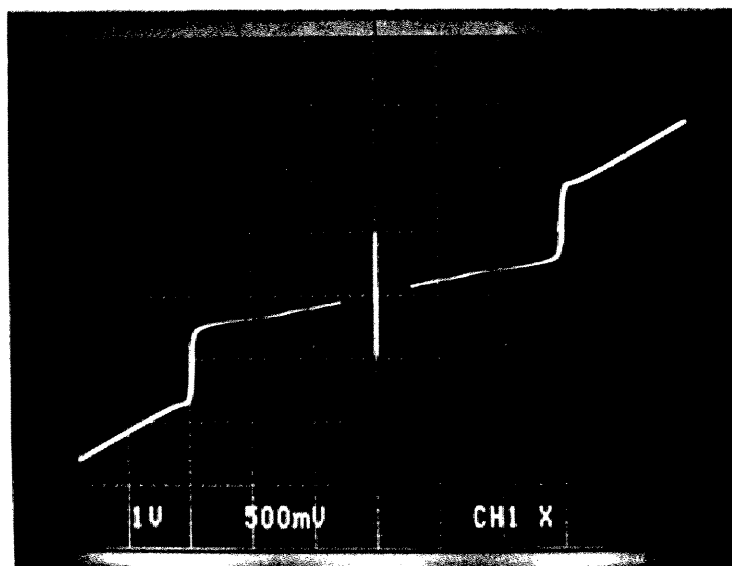
次に、接合における絶縁層にバイアススパッタ SiO_2 膜を用いた場合を検討した。接合は、 SiO_2 堆積後、エッチバックによりコンタクトを実現し作製された。図 4-11 に作製した $3\text{ }\mu\text{m}$ 角の接合の電流-電圧特性を示す。(a) はターゲット側入力 300 W 、基板側入力 50 W 、(b) はターゲット側入力 200 W 、基板側入力 30 W の条件で SiO_2 を堆積させた。 Ar ガス圧は 0.8 Pa であった。試料は、スパッタ装置の基板テーブルにインジウムシートあるいはシリコングリースを用いて固定されていた。図から、入力が小さいほど特性の劣化が抑えられるが、依然としてサブギャップ内のリーク電流が多く、特性が劣化していることがわかる。つまり、バイアススパッタ SiO_2 膜を絶縁層として用いた場合、先に示した配線上に堆積する場合と違い、接合特性に与える影響が大きいことを意味している。(a) の特性では、エネルギーギャップの低下が見られると同時に準粒子特性のギャップ電圧での立ち上がりに丸みが見られる。これは、接合側壁からの劣化により生じたエネルギーギャップのトンネル障壁面内での分布によるものと考えられる。接合サイズを変化させたときそのサイズが小さいほど特性の劣化が大きかったからである。このことから、劣化を防ぐには、接合側壁からの影響を抑えなければならないことがわかる。

バイアススパッタによる接合特性の劣化を防ぐには、さらに入力を低くする必要があるが、これは堆積速度の大幅な低下を招く。そこで、バイアススパッタによる堆積を行う前に、基板側にバイアスをかけないで SiO_2 膜を薄く堆積させる方法を試みた。これにより、バイアススパッタによる接合側壁からの影響を小さくすることができると考えたからである。ノンバイアスでの SiO_2 膜は、 Ar ガス圧 3.0 Pa でターゲット側入力を変化させて 50 nm 堆積させた。その後、ガス圧 0.8 Pa 、ターゲット側入力 200 W 、基板側入力 30 W のバイアススパッタ条件で 200 nm 堆積させた。作製した $3\text{ }\mu\text{m}$ 角の接合の電流-電圧特性を図 4-12 に示す。(a) ~ (c) はそれぞれ、ノンバイアスでの SiO_2 の堆積を入力 200 W 、 150 W 、 100 W で行った接合である。基板テーブルへの試料の固定は、(a)、(b) はインジウムシートを用い、(c) は試料ホルダーを用いた。試料ホルダーは、試料の基板テーブルへの取り付けを容易にするだけでなく、インジウムシートを用いるときに起きやすい試料ごとの基板テーブルへの密着性のばらつきを排除する。図 4-11 と図 4-12 を比較するとわ



x: 1mV/div, y: 500 μ A/div.

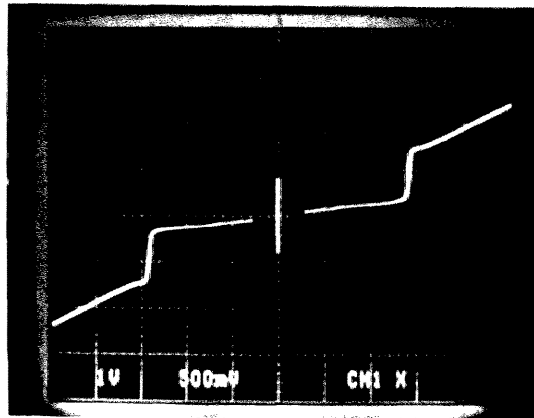
(a) ターゲット側入力300W、基板側入力50Wの場合。



x: 1mV/div, y: 500 μ A/div.

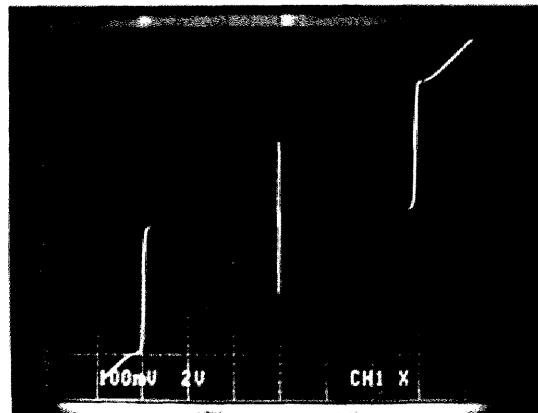
(b) ターゲット側入力200W、基板側入力30Wの場合。

図4-11. バイアスパッタSiO₂を層間絶縁層に用いて作製した接合の電流-電圧特性。



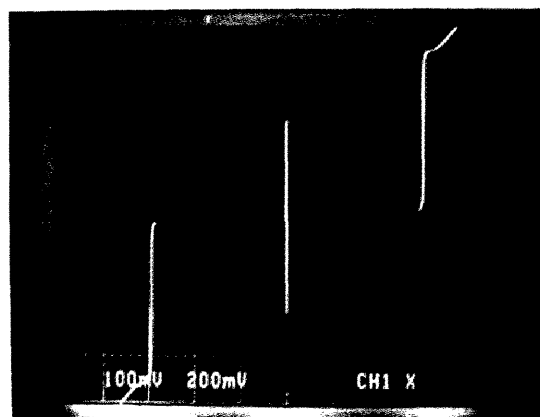
$$V_m = 7 \text{ mV}$$

(a) 入力 200 W。x:1mV/div, y: 500μA/div.



$$V_m = 28 \text{ mV}$$

(b) 入力 150 W。x:1mV/div, y: 200μA/div.



$$V_m = 53 \text{ mV}$$

(c) 入力 100 W。x:1mV/div, y: 200μA/div.

図4-12. ノンバイアスパッタ SiO_2 膜をバイアスパッタに対する保護層として用いたときの接合特性。ノンバイアスパッタ SiO_2 膜は Ar 3 Pa、入力 (a) 200 W、(b) 150 W、(c) 100 W で 50 nm 堆積された。

かるように、あらかじめノンバイアスで SiO_2 を堆積させた方が、接合特性の劣化が抑えられる。特に、図4-12(c)では、 $V_m = 53 \text{ mV}$ と非常に質の高い特性をもつ接合が得られている。この結果は、バイアススパッタする前に行うノンバイアスでの SiO_2 の堆積の有効性を示している。もう一つ注目すべき点は、接合特性はノンバイアス時の入力に大きく依存しており、その入力を小さくするに従い改善されることである。これは、絶縁層の堆積初期が接合特性に大きく影響することを意味している。

以上、バイアススパッタ SiO_2 膜の接合特性への影響を見てきた。その結果、バイアススパッタ SiO_2 膜を接合における絶縁層に用いた場合、特性の劣化が見られた。しかし、バイアススパッタ SiO_2 を堆積させる前に、ノンバイアスによる SiO_2 をできるだけ小さい入力で堆積させ、それをバイアススパッタ時の影響を抑える保護層として用いれば、特性の劣化を抑えられることがわかった。

4.4 結言

本章では、サブミクロントネル接合を作製する際に課題となる上部電極配線層下部電極間の絶縁分離技術について述べた。この絶縁分離には、エッチバックによる平坦化プロセスを適用した。絶縁層としてスパッタ SiO_2 膜あるいはバイアススパッタ SiO_2 膜を用い、レジストによる平坦化後、 Ar イオンビームミリングによりエッチバックを行った。 Ar イオンビームミリングでは、レジストと SiO_2 のミリングレートを等しくするために、ミリングレートの入射角依存性を利用した。エッチバック時の問題となる終点検出は、 SiO_2 上にマーカーとなる Ag を薄く堆積させること、および、接合表面を陽極酸化するプロセスを取り入れることにより解決した。

この絶縁分離プロセスを用いて、ミクロンオーダーの接合を作製した。スパッタ SiO_2 膜を絶縁層に用いた場合、非常にリーク電流の多い特性が得られた。これは、エッチバック後に接合周囲に溝が生じ、下部電極と上部電極配線層がショートしたためであった。この溝は、スパッタ SiO_2 膜の段差被覆性に起因すると考えられた。そのため、段差被覆性に優れたバイアススパッタ SiO_2 膜を用いて、エッチバック後の平坦性の向上を試みた。その結果、溝は生じなくなり、平坦性は改善された。一方、バイアススパッタ法を用いることによる接合特性への影響が心配された。しかし、試料の冷却を充分行うとともに、絶縁層堆積の最

初にノンバイアスで SiO_2 を薄く堆積させ、バイアススパッタ膜に対する保護層として利用することにより、 V_m が 5.3 mV 以上の高品質の接合を作製することができた。

以上、サブミクロン接合作製に必要な絶縁分離プロセスをエッチバックによる平坦化を用いて確立した。

参考文献

- 1) H. Kroger, L.N. Smith and D.W. Jillie : Appl. Phys. Lett. **39** (1981) 280.
- 2) T. Imamura and S. Hasuo : J. Appl. Phys. **64** (1988) 1586.
- 3) L.P.S. Lee, E.R. Arambula, G. Hanaya, C. Dang, R. Sandell and H. Chan : IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 3133.
- 4) M. Bhushan and E.M. Macedo : Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 1323.
- 5) A.W. Lichtenberger, D.M. Lea, C. Li, F.L. Lloyd, M.J. Feldman, R.J. Mattauch, S.-K. Pan and A.R. Kerr : IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 3168.
- 6) M. Aoyagi, A. Shoji, S. Kosaka, F. Shinoki, and H. Hayakawa : Extended Abstracts of 1987 International Superconductivity Electronics Conference (1987) 222.
- 7) H. Dang and M. Radparvar : IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 3157.
- 8) M.B. Ketchen, D. Pearson, A.W. Kleinsasser, C.-K. Hu, M. Smyth, J. Logan, K. Stawaisz, E. Baran, M. Jaso, T. Ross, K. Petrillo, M. Manny, S. Basavaiah, S. Brodsky, S.B. Kaplan, W.J. Gallagher, M. Bhushan : Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 2609.
- 9) S. Nagasawa, H. Tsuge and Y. Wada : IEEE Electron Device Lett. **9** (1988) 414.
- 10) H.G. LeDuc, A. Judas, S.R. Cypher, B. Bumble, B.D. Hunt and J.A. Stern : IEEE Trans. Magn. **27** (1991) 3192.
- 11) T.W. Hou, C.J. Mogab, and R.S. Wagner : J. Vac. Sci. Technol. **A1**

- (1983) 1801.
- 12) S. Morohashi and S. Hasuo : J. Appl. Phys. **61** (1987) 4835.
 - 13) S. Mayumi, K. Fujiwara, S. Nishida, S. Ueda and M. Inoue : Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 280.
 - 14) L.F. Johnson, K.A. Ingersoll and D. Kahng : Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 636.
 - 15) C.Y. Ting, V.J. Vivalda and H.G. Schaefer : J. Vac. Sci. Technol. **15** (1978) 1105.
 - 16) T.N. Kennedy : J. Vac. Sci. Technol. **13** (1976) 1135.
 - 17) M. Hidaka, H. Tsuge and Y. Wada : Adv. in Cryo. Eng. **34** (Plenum Publishing, 1988) 765.

第5章 F I N P法を用いたサブミクロン N b / A l O x / N b 接合の作製と評価

5.1 序

本章では、F I N P法を用いたサブミクロンN b / A l O x / N b ジョセフソントンネル接合の作製およびその特性について述べる。F I N P法は、サブミクロン接合における上部電極形成プロセスに用いる。そのR I Eプロセスにおいては3章で述べたようにローディング効果を利用してエッジプロファイルを制御する。F I N P法を上部電極形成プロセスに適用するのは、サブミクロンオーダーの接合において、その臨界電流のばらつきを抑えることができる可能性があるからである。この臨界電流の均一性は、ジョセフソン集積回路において動作マージンに大きく影響する重要な要素である。一方、サブミクロン接合を作製する際に課題となる上部電極配線層と下部電極との絶縁分離技術には、4章で述べたエッチバック平坦化技術を用いる。これらの技術を用いてサブミクロンN b / A l O x / N b 接合を作製した。

本章では、このようにF I N P法により作製したサブミクロン接合の特性およびその特徴について述べるとともに、その特性を考察した上で、新たな作製プロセスを提案する。また、臨界電流の均一性を評価することにより、F I N P法の有効性について検証する。

5.2 サブミクロン接合作製プロセス

図5-1にF I N P法を用いたサブミクロン接合作製プロセスを示す。以下、その手順に従って説明する。

(a) N b / A l O x / N b 三層膜を、熱酸化された2インチS i ウエハ上に堆積する。三層膜の堆積はd c マグネトロンスパッタリング装置を用いて行われた。スパッタ装置は、必要とするトンネル接合の臨界電流密度 J_c の大きさによって二つの装置が使い分けられた。 J_c が $5 \text{ k A} / \text{c m}^2$ 以下の場合は、到達真

空度が $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ のスパッタ装置を用いた。また、 J_c が 10 kA/cm^2 以上の場合は、ロードロック方式の超高真空スパッタ装置を用いた。三層膜のそれぞれの膜厚は、上部Nb 230 nm、下部Nb 100 nm、トンネル障壁層となるAlの膜厚は6 nmであった。230 nmの上部Nbの厚さは、2章で述べたようにFIB照射による接合特性への影響を無視できる値である。Nb膜は

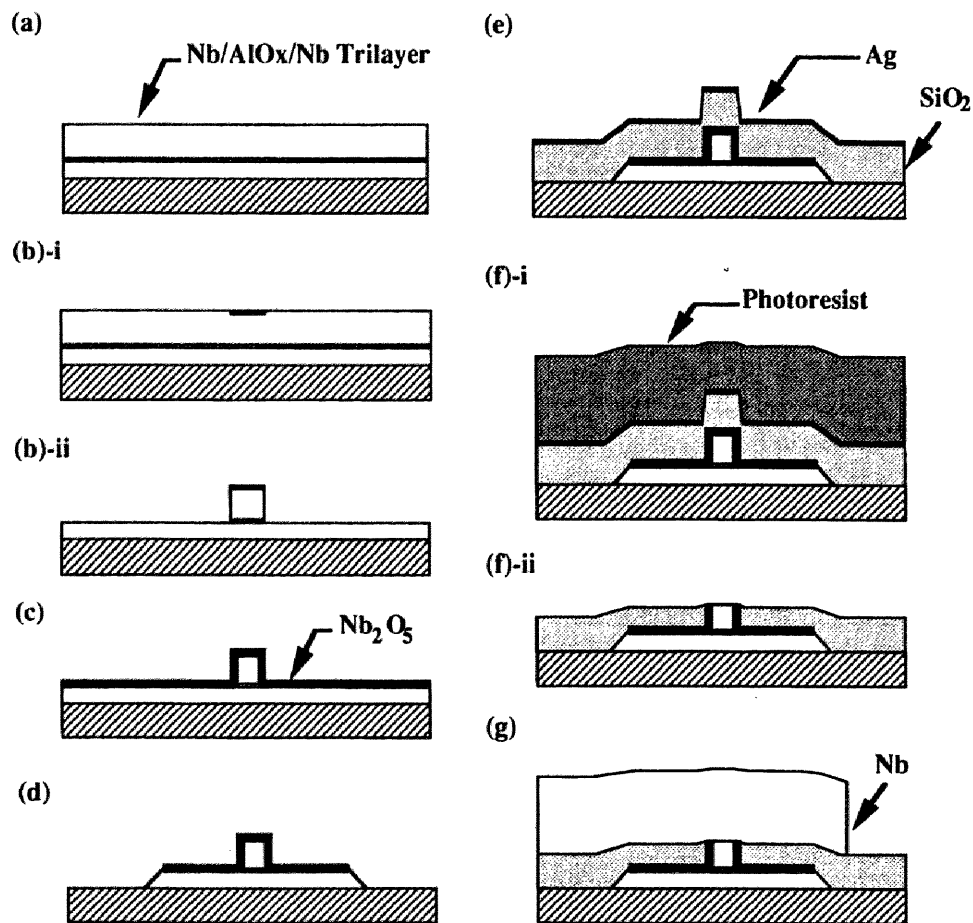


図5-1. サブミクロンNb/AlOx/Nb接合作製プロセス。
 (a)Nb/AlOx/Nb三層膜堆積。(b)上部電極形成、(b-i)FIBによる描画、(b-ii)RIE。
 (c)陽極酸化。(d)下部電極形成。(e)SiO₂,Agの堆積。(f)エッチバック平坦化、
 (f-i)フォトリソのコート、及び、バーク、(f-ii)エッチバック。(g)配線層形成。

ストレスフリーとなるスパッタ条件で堆積した。トンネル障壁層は、Alの表面を酸化することによって形成した。三層膜の成膜条件及びAlの酸化条件を表5-1に示す。三層膜堆積後、Siウエハを半分に切断し、その上にFIBによるパターン描画の際のアライメント用レジストパターンを形成する。レジストパターンはフォトリソグラフィーによって形成した。フォトリソグラフィーはマイクロポジットS-1400（シプレー社）を用いた。フォトリソグラフィーは以下のように行われた。まず、フォトリソグラフィーを試料上にスピコートする。このとき、レジストの膜厚は $2.1\mu\text{m}$ となる。ソフトベーク 90°C 、30分行った後、露光および現像を行う。次に、ハードベーク 110°C 、30分行う。以下のプロセスで使われるフォトリソグラフィーは、以上のようにして行われている。

表5-1. Nb/AlO_x/Nb三層膜堆積条件。

	Low J_c ($<5\text{kA/cm}^2$) Junctions			High J_c ($<10\text{kA/cm}^2$) Junctions	
Base Pressure	$1.3 \times 10^{-5}\text{ Pa}$			$<10^{-6}\text{ Pa}$	
Film	Nb	Al		Nb	Al
Gas	Ar	Ar		Ar	Ar
Cathode Voltage (mV)	295	275		*	*
Cathode Current (A)	0.7	0.07		*	*
Gas Pressure (Pa)	*	*		0.80	0.80
Incident Power (W)	*	*		180	100
Deposition Rate (nm/s)	3	0.3		0.72	0.42
Film Thickness (nm)	C.E.230 B.E.100	60		C.E.230 B.E.100	60
Critical Current Density J_c (kA/cm^2)	~1.5	~3	~5	14	
Al Oxidation Conditions	13.3Pa 20min	13.3Pa 10min	13.3Pa 5min	1.0Pa 10min	

(b) FINP法により上部電極を形成する。

(i) Ga-FIBを用いて、上部Nb上に接合パターンを描画する。描画条件は、ビームエネルギー60 keV、ビーム電流30 pA~40 pA、ビーム径0.15 μ m、照射量 $14 \times 10^{15} / \text{cm}^2 \sim 16 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ である。

(ii) CF_4 RIEにより上部電極を形成する。RIE条件は、ガス圧13 Pa、流量17.6 sccm、入力パワー0.16 W/ cm^2 である。RIEを行う際、3章で述べたように、ローディング効果を用いてエッジプロファイルを制御する。Siロード面積は、 $176 \text{ cm}^2 \sim 216 \text{ cm}^2$ である。また、エッジプロファイルにおけるテールを除去するために、オーバーエッチングを1分~2分行う。続いて、 $\text{AlOx}-\text{Al}$ トンネル障壁層をArプラズマによりエッチングする。エッチング条件は、ガス圧3.6 Pa、流量20 sccm、入力パワー0.16 W/ cm^2 である。

上部電極形成条件を表5-2にまとめておく。

(c) 試料表面を陽極酸化し、30 nmの NbOx を形成する。この陽極酸化の目的は三つある。接合部周辺のRIEによるダメージをうけた部分を陽極酸化することにより絶縁化し接合特性への影響を防ぐこと¹⁾、下部電極と上部電極配線層との絶縁分離をより確実にすること、および、その絶縁分離プロセスにおけるエッチバックの終点検出を確実にするためである。陽極酸化後、FIBアライメント用フォトレジストをアセトンにより除去する。

(d) フォトリソグラフィおよびRIEにより、下部電極を形成する。RIEでは、流量17.6 sccmの CF_4 に5 sccmの O_2 を添加し、レジストを後退させることにより、下部電極のエッジに0.5 μ m程度のテーパーを付ける²⁾。全ガス圧は15 Pa、入力パワー0.16 W/ cm^2 である。ベースパターンのレジストをアセトンにより除去後、次に堆積させる SiO_2 膜の密着性を良くするために、試料表面を O_2 プラズマクリーニングする。 O_2 プラズマクリーニングは、10 Pa、50 sccm、0.16 W/ cm^2 の条件で1分30秒行う。

(e) SiO_2 膜を堆積する。成膜は、4章で述べたrfスパッタリング法およびバイアススパッタリング法を用いて行う。膜厚は250 nmである。続いて、Agを30 nm堆積する。このAgは、エッチバックプロセスにおける終点検出用のものである。 SiO_2 成膜条件を表5-3にまとめておく。

(f) 平坦化エッチバックを行う。プロセスは4章で述べたものに基づく。

(i) フォトレジストをスピンコートし、150℃で30分間ベークする。

レジストの膜厚は $1.55\text{ }\mu\text{m}$ である。これにより、試料表面の凹凸は平坦になる。

(ii) Ar イオンビームエッチングを用いて、接合上部電極の陽極酸化膜が除去されるまでエッチバックする。Ar イオンビームは、加速電圧 1.5 kV で引き出された後中性化され、試料表面の法線方向に対し 60° の角度で入射させる。このとき、レジストと SiO_2 のミリングレートが等しくなる。試料は水冷

表 5-2. 上部電極形成条件。

Conditions of FIB Exposure	
Ion Source	Ga
Beam Energy (keV)	60
Beam Current (pA)	30~40
Beam Size (μm)	~ 0.15
Dose ($\times 10^{15}/\text{cm}^2$)	14~16
RIE Conditions	
Gas	CF_4
Gas Pressure (Pa)	13
Flow Rate (sccm)	17.6
Input Power (W/cm^2)	0.16
Si Load Area (cm^2)	176~215
Over-etching Time (min)	1~2

表 5-3. SiO_2 成膜条件。

	1st SiO_2 Deposition	2nd SiO_2 Deposition
Ar Gas Pressure (Pa)	3	0.8
Target Input Power (W)	100	200 / 150
Substrate Input Power (W)	0	20 / 15
Deposition Rate (nm/min)	10	9 / 6
Film Thickness (nm)	50	200

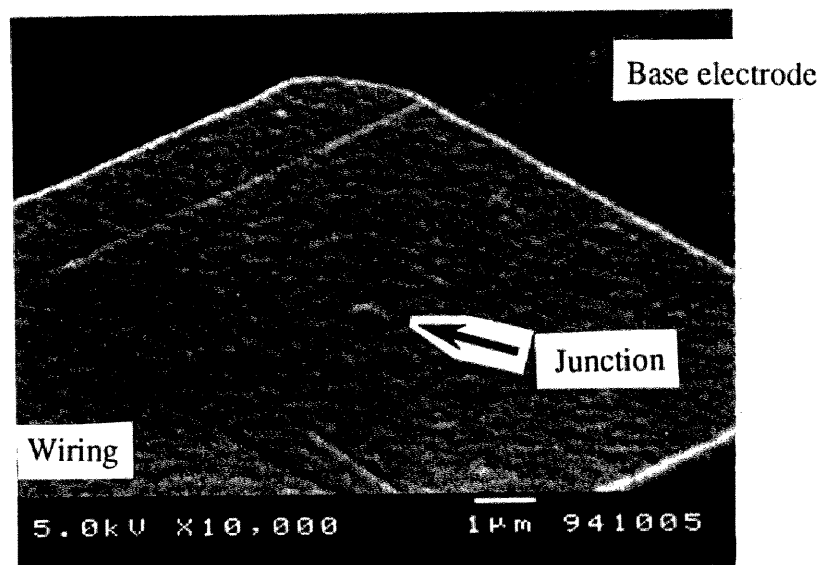
された試料テーブル上にインジウムシートを挟んで固定された。ミリングは、試料を回転させながら行われた。Arイオンビームの電流密度は $0.5 \sim 0.8 \text{ mA/cm}^2$ であった。エッチバック条件を表5-4にまとめておく。

(g) フォトリソグラフィーおよびRIEにより、下部電極と配線層Nb間のコンタクトホールを形成した後、配線層Nbを 380 nm 堆積する。ただし、配線層堆積は、上部電極の表面および下部電極のコンタクト部をArスパッタクリーニングした後に行う。配線層堆積後、フォトリソグラフィーおよびRIEにより、配線パターンを形成する。

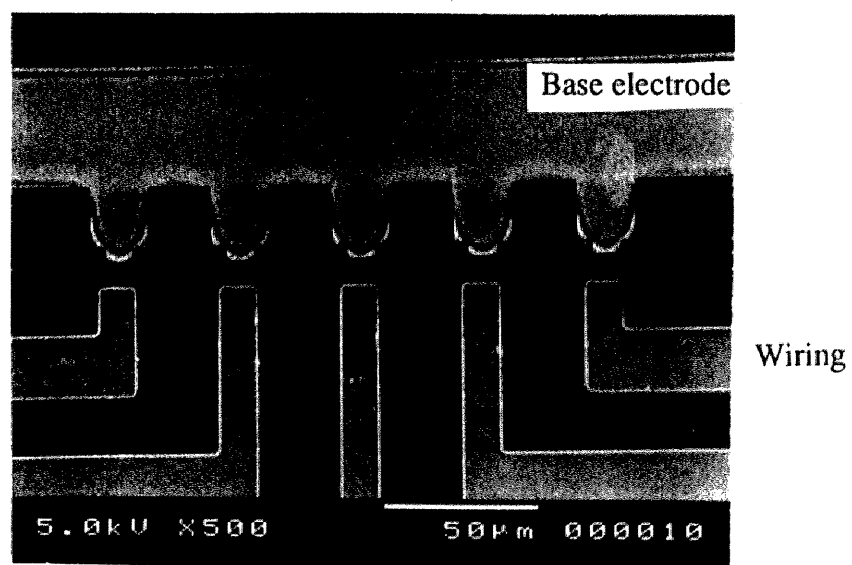
以上のようにして、サブミクロン接合は作製された。作製した素子のSEM写真を図5-2に示す。

表5-4. 平坦化エッチバックの諸条件。

Resist Coating and Baking	
Resist	S-1400 (Shiprey Ltd)
Resist Thickness (μm)	1.55
Baking Conditions	$150^\circ\text{C}, 30\text{min}$
Ar Ion Beam Milling Conditions	
Beam	Neutralized Ar Ion Beam
Accelerating Voltage (kV)	1.5
Beam Current Density (mA/cm^2)	$0.5 \sim 0.8$
Sample	Rotation
Incident Angle to the Surface Normal of the Sample (deg.)	60



(a) $0.5\ \mu\text{m}$ 角接合部。



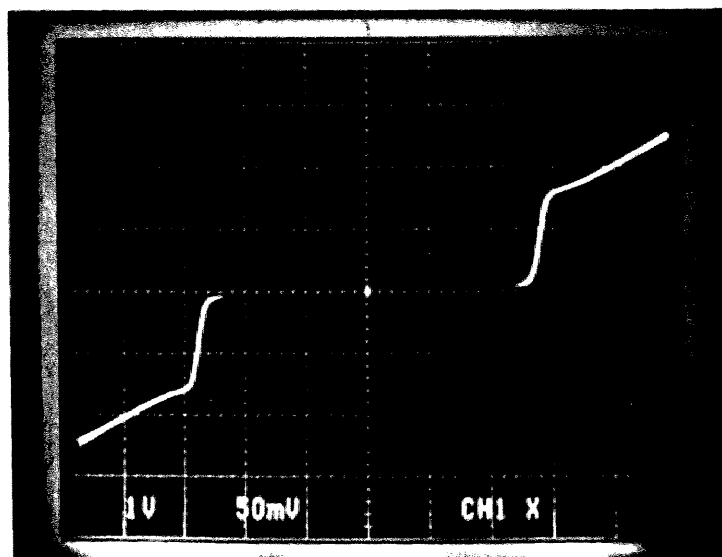
(b) シングル接合特性評価用素子の全体図。

図5-2. 作製した接合のSEM写真。

5.3 接合特性の評価

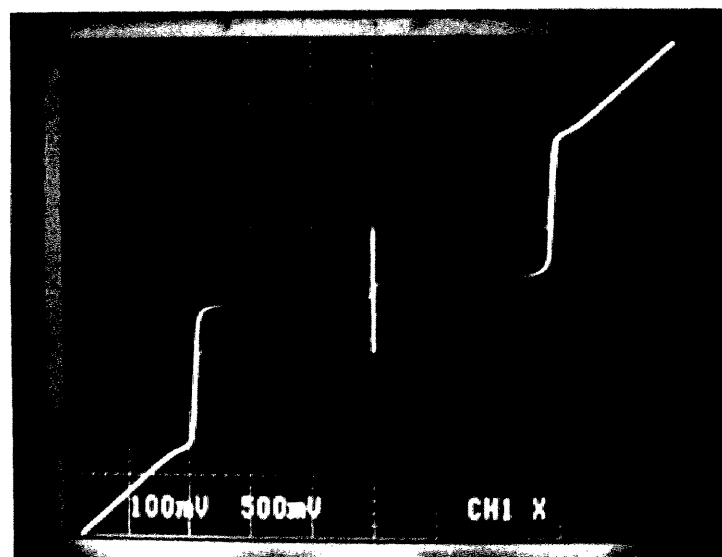
接合は、臨界電流密度 J_c が 5 kA/cm^2 以下あるいは 14 kA/cm^2 の Nb/AlOx/Nb 三層膜を用いて作製され特性評価された。 J_c が 5 kA/cm^2 以下の低 J_c の場合、通常のフォトリソグラフィを用いて作製したミクロンサイズの接合においては、クオリティーパラメーター V_m (2 mV における準粒子特性での電流値から算出したサブギャップ抵抗 R_{sg} と臨界電流 I_c との積で、サブギャップトンネル電流のリークの大きさを表す指標) が 50 mV 以上、 $I_c R_{nn}$ 積 (臨界電流 I_c と常伝導抵抗 R_{nn} との積で、 I_c の大きさを評価するパラメータ) が 1.89 mV と非常に高品質な接合が得られている。そこで、FINP法で作製したサブミクロン接合の特性を評価する際このような高品質な接合作製を可能にする三層膜を用いることは、プロセスによる接合特性の劣化を評価するのに都合がよい。一方、このような低 J_c では、実際の超伝導デバイスには応用できない。臨界電流 I_c が小さくなるため、外来雑音や熱雑音の影響を無視できなくなり、臨界電流が抑えられてしまうからである。そのため、実用的なサブミクロン接合を作製するには、高い J_c の三層膜を使う必要がある。本研究では高 J_c 用には、 $V_m \sim 25 \text{ mV}$ が得られる 14 kA/cm^2 の三層膜を用いた。

作製した接合の 4.2 K での電流－電圧特性を図 5-3 に示す。図 5-3 (a)、(b) は、それぞれ、 $J_c = 1.5 \text{ kA/cm}^2$ の三層膜を用いて作製された $0.5 \mu\text{m}$ 角、および、 $J_c = 14 \text{ kA/cm}^2$ の三層膜を用いて作製された $0.7 \mu\text{m}$ 角の接合の特性である。図 (a) からわかるように、 $0.5 \mu\text{m}$ 角の接合において、リーク電流の少ない準粒子特性が得られた。この結果は、FINP法を用いてサブミクロン接合を作製することが充分可能であることを示している。 2 mV の電流値から求めたサブギャップ抵抗 R_{sg} 、および、 4 mV の電流値から求めた常伝導抵抗 R_{nn} を用いて得た R_{sg}/R_{nn} 値 (準粒子特性におけるギャップ電圧での立ち上がり特性を評価するパラメータ) は 18 であった。ギャップ電圧 V_g は 2.8 mV であり、 V_g における電圧の遷移幅 ΔV_g は 0.3 mV だった。 I_c は観測されなかった。これは、外部回路からのノイズおよび熱雑音の影響により、 I_c が抑えられたためと考えられる。この接合が理想的であると仮定すると、 I_c は理論からギャップ電圧における電流値を用いて求めることができ、 $I_c = 5.8 \mu\text{A}$ となる。この値を用いて見積もられた V_m は 39 mV であった。(b) の $0.7 \mu\text{m}$ 角の接合では、電流－電圧特性からわかるように、臨界電流は、部



x: 1mV/div, y: 5 μ A/div.

(a) 0.5 μ m 角接合 ($J_c=1.5\text{kA/cm}^2$)。



x: 1mV/div, y: 25 μ A/div.

(b) 0.7 μ m 角接合 ($J_c=14\text{kA/cm}^2$)。

図5-3. 作製した接合の4.2 Kでの電流－電圧特性。

分的に抑えられていると考えられるものの、しっかり観測され、その値は $25 \mu\text{A}$ を示した。 $I_c R_{nn} = 1.28 \text{ mV}$ 、 $R_{sg}/R_{nn} = 8.1$ 、 $V_m = 10 \text{ mV}$ であった。また、 $V_g = 2.9 \text{ mV}$ 、 $\Delta V_g \sim 0.1 \text{ mV}$ であった。これらの値は、この接合が実用的であり、実際の超伝導デバイスに適用可能であることを示している。

次に、接合特性の接合サイズ依存性について述べる。F I N P 法を用いて作製した接合の R_{sg}/R_{nn} 、 V_m および V_g を図 5-4 に示す。 5 k A/cm^2 以下の低 J_c の場合、接合サイズによらず R_{sg}/R_{nn} は 1.8 程度だった。また、 V_m は 12 mV 以上となっており、接合サイズの増加にともない V_m は増加した。 V_m が小さいのは、前述のように I_c がノイズなどにより部分的に抑えられているためである。 V_m の接合サイズによる変化は、接合が本来持つ臨界電流値に対する観測される臨界電流値の割合が変化することによるものと考えられる。つまり、接合サイズによらずノイズにより抑えられる電流値が一定である場合、接合サイズの増加にともない、その接合が持つ本来の臨界電流値が増加するため、観測される臨界電流値の本来の臨界電流値に対する割合が増加し、その結果、 V_m が増加したと考えられる。一方、 14 k A/cm^2 の高 J_c の場合、 R_{sg}/R_{nn} は 6 ~ 8 であり、また、 V_m は $9 \sim 10 \text{ mV}$ だった。 V_g については、高 J_c および低 J_c とともに 2.8 mV 以上であり、接合サイズによる大きな変化はみられなかった。

ここで、 R_{sg}/R_{nn} の値を、フォトリソグラフィーを用いて作製した $3 \mu\text{m}$ 角の接合における値と比較してみる。この R_{sg}/R_{nn} 値は、 I_c を用いて算出される V_m とは違い、雑音などによる影響を受け難いと考えられ、微小接合の特性を評価するのに適したパラメータと考えられる。フォトリソグラフィーを用いて作製したとき、低 J_c の場合 $R_{sg}/R_{nn} \sim 2.7$ 、高 J_c の場合 $R_{sg}/R_{nn} \sim 1.2$ 、の特性をもつ接合が得られている。これらの値と比較したとき、F I N P 法で作製した接合は R_{sg}/R_{nn} が小さくなっており、リーク電流が少し大きくなっていることがわかる。 R_{sg}/R_{nn} 値は、フォトリソグラフィーによって作製したときの接合の値の約 $2/3$ 倍となっており、 J_c の高低および接合サイズによらずほぼ一定の割合になっていることは注目すべきである。この特性劣化をプロセスによるものと考えたとき、これは、接合サイズに依存しないことから接合周囲の劣化によるもの^{3, 4)}ではなく、接合面内に均一に劣化が起こっていることによる可能性がある。このことから、F I B 照射による影響の可能性が考えられる。この点については、5.5 節で議論する。

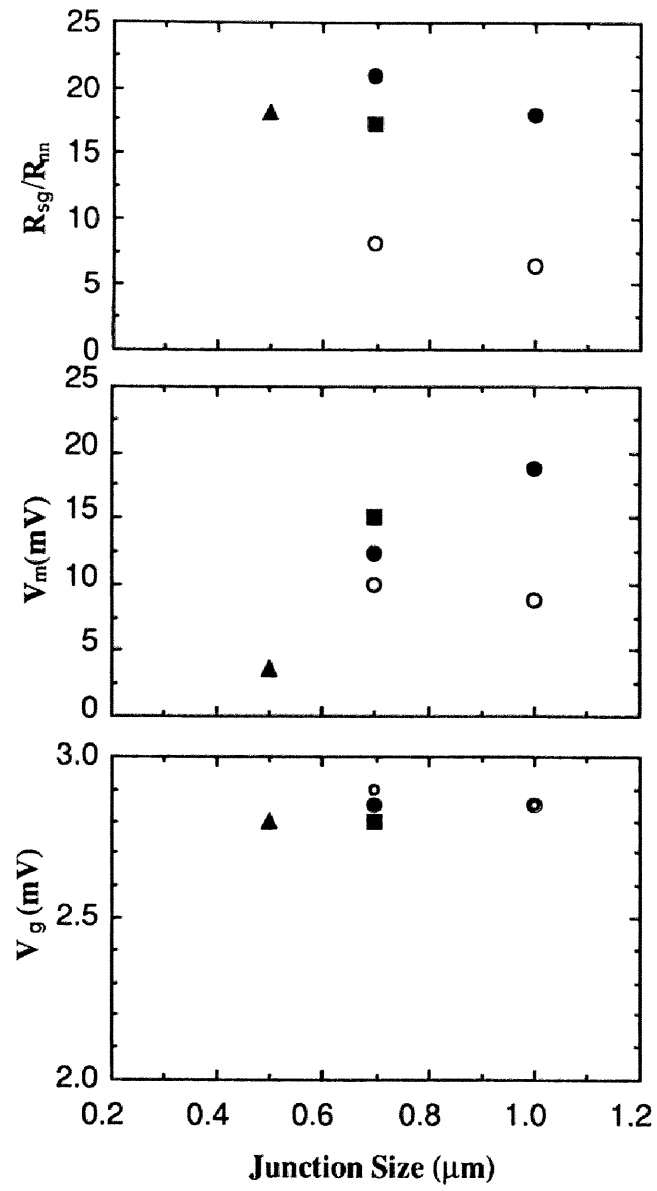


図5-4. 作製した接合の R_{sg}/R_{nn} 値、 V_m 値及び V_g 値。

5.4 臨界電流均一性の評価

F I N P法をサブミクロントネル接合の作製プロセスに応用する理由は、F I N P法は高い加工精度を持つことが期待されるため、サブミクロンサイズに小型化しても高い臨界電流の均一性を実現することができると考えられるからである。そのため、この臨界電流均一性を評価することが非常に重要である。

接合の臨界電流均一性は、接合を直列接続した回路の電気的特性から評価される。この直列回路は、図5-1の作製プロセスに従って作製された。Nb / A l O x / N b 三層膜には、臨界電流密度 J_c が $14 \text{ kA} / \text{cm}^2$ のものが用いられた。作製した $0.7 \mu\text{m}$ 角接合の直列回路の S E M 写真を図5-5に示す。

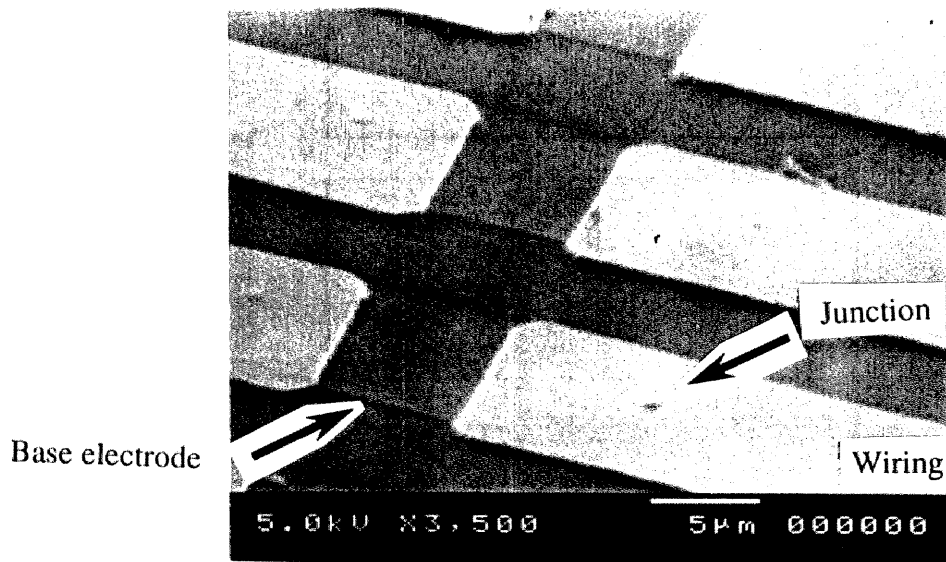
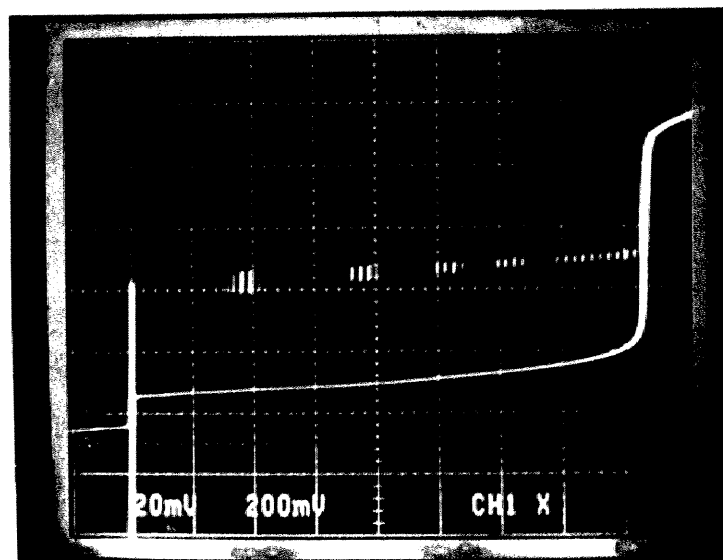


図5-5. 直列接続された $0.7 \mu\text{m}$ 角接合の S E M 写真。

図5-6は、60個直列接続された $0.7 \mu\text{m}$ 角の接合の電流－電圧特性である。測定温度は 4.2 K であった。臨界電流のばらつきは、最大最小で $\pm 10\%$ であった。この値は、他の研究機関が報告している100個直列接続された $0.7 \mu\text{m}$ 角接合における臨界電流のばらつきの値 $\pm 22\%$ ⁴⁾ に対し半分以下とかなり小さい。このことは、作製された接合の均一性が高いことを意味しており、F I

NP法がサブミクロン接合作製において有効な加工法であることがわかる。一方、接合特性の平均は、臨界電流 $I_c = 4.8 \mu A$ （中央値）、 $V_m = 7.4 mV$ （120 mVでのサブギャップ抵抗 R_{sg} と I_c との積）、 $R_{sg}/R_{nn} = 5.1$ （240 mVでの R_{nn} ）となった。準粒子特性におけるサブギャップ内のリーク電流は少し大きめであった。



x: 20mV/div, y: 20 μ A/div.

図5-6. 60個直列接続された $0.7 \mu m$ 角接合の 4.2 Kでの電流-電圧特性。

5.5 接合特性および歩留りについての考察

5.3節および5.4節で述べた接合の特性は、比較的良いものと思われるが、フォトレジストを用いて作製したミクロンサイズの接合と比較した場合、特性の劣化が起こっていた。また、比較的良好的な特性をもつ接合作製の歩留りは低く、作製した接合において、非常に大きなリーク電流を持つ場合がしばしば見られた。そこで、接合特性の劣化および歩留り低下の原因について考察する。

一般的に、接合サイズを小さくした場合、接合特性の劣化が起こりやすい。その原因として、(1) R I Eにより上部電極を形成する際の上部電極周囲に生じるエッチング残さ^{3, 4)}、および、プラズマによる損傷¹⁾、(2) Nb膜のストレスによるもの^{5~7)}が挙げられる。(1)は、接合サイズが小さくなるに従い、接合面積に対する接合周辺部損傷層の割合が増加するため、損傷層の接合特性への影響が大きくなることによる。(2)は、上部および下部電極をR I Eにより形成する際Nbのストレス緩和が起こることによる。形成されるパターンの寸法が小さいほどあるいはその膜厚が大きいほど、このストレス緩和の程度は大きい。ためトンネル障壁を破壊しやすいことになる。

F I N P法によりサブミクロン接合を作製した場合の特性劣化の状況を調べてみる。典型的なチップ毎の接合特性を表5-5に示す。図5-3 (b)に示したSEM写真からわかるように、1チップあたり5個の接合があり、それぞれの接合はプロセスの影響を同じ様に受けていると考えてよい。チップ1においては、 $0.7\mu\text{m}$ 角以上の接合では、接合特性がほぼ等しく $V_m \sim 7\text{mV}$ 、 $R_{sg}/R_{nn} \sim 5$ であるのに対し、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の接合になると急に特性の劣化が起こり I_c の上昇とともに V_m および R_{sg}/R_{nn} が低下している。また、表には示していないが、接合サイズが小さくなるにつれて特性が徐々に劣化していくチップもあった。このように、接合サイズの小型化にともない接合特性の劣化が現れるチップが存在する。一方、チップ2では、 R_{sg}/R_{nn} で評価したとき、 $0.5\mu\text{m}$ 角の接合の特性が一番良く、特性劣化が接合サイズに依存しないことがわかる。また、接合サイズによらず劣化の程度が等しいチップもあった。以上のように、特性劣化のパターンには大きく分けて、(A)接合小型化にともない特性劣化が現れるもの、および、(B)接合小型化によらず特性劣化が現れるもの、の2種類存在すると考えられる。

表5-5. チップ毎の接合特性の例。(表中のチップ1、2は
 $J_c = 1.4\text{ kA/cm}^2$ の三層膜を用いて作製されたものである。)

	Chip 1					Chip 2				
Junction Size (μm)	2	1	0.7	0.5	0.3	2	1	0.7	0.5	0.3
$I_c (\mu\text{A})$	460	95	44	75	210	650	220	85	16	10
R_{sg}/R_{nn}	4.6	4.9	5.4	1.2	0.89	1.4	1.1	1.4	3.1	0.80
$V_m (\text{mV})$	7.9	7.2	7.0	1.6	1.2	2.6	1.9	2.1	2.9	0.36

(A) の接合小型化にともなう特性の劣化は、最初に述べた一般的な特性劣化の現象と同じである。F I N P 法による接合作製の場合、これらによる劣化が起きやすいと予想された。(1) のエッチング残さやプラズマ損傷については、3章で述べたように、F I N P 法によるパターン形成ではエッジプロファイルにテールが残りやすく、また、ローディング効果によるエッチングレート低下のためにエッチング時間が長時間となり、イオン衝撃および温度上昇によるプラズマ損傷が起きやすい。(2) のNbのストレスについては、F I Bのトンネル障壁への影響を少なくするために上部電極Nbの膜厚を230 nmと大きくしていることがストレス緩和を起こしやすくしており、その結果として、トンネル障壁が損傷を受けやすい⁶⁾のである。このうち、(1) は主な原因ではないことが実験結果から推測された。エッジプロファイルにおけるテールは、接合サイズによらず一定であり、接合サイズの縮小にともない特性劣化が大きくなると考えられる。しかし、表5-5のチップ1のような、0.7 μ m角以上のサイズの接合特性を比較したとき、ほぼ等しい接合特性を示すチップがしばしば得られたことから、これは当てはまらなないと考えられた。また、上部電極形成時のR I Eプロセスにおいて試料をR I E装置内カソード電極上のクォーツプレートとオイルを用いて密着させ温度上昇を防ぐこと、および、上部電極形成後に行う陽極酸化の膜厚を変化させることを試みたが、接合特性の改善は特に見られなかったからである。これらのことから、(2) のNb膜のストレスが特性劣化の主な原因であるのではないかと考えられた。

一方、(B) の接合特性の劣化の程度が接合小型化にともなわない場合、接合面内で劣化が起こっていると考えられる。これは、F I B照射時に注入されたイオンがトンネル障壁に損傷を与えている可能性がある。F I B照射による損傷が接合面内に均一に起きていれば、5.3節でも述べたように、接合サイズによらず特性劣化の程度は等しくなる。また、F I B照射による損傷が不均一に起きるような場合、接合特性の劣化の程度は各接合においてばらつく可能性があり、表5-5のチップ2のような、チップ内で、ある接合だけその特性劣化の程度が小さくなるというチップが存在することになる。

以上の考察から、接合特性の劣化および歩留りの低下を招く原因としては、NbのストレスおよびF I B照射の影響が考えられた。

5.6 A l 緩衝層を用いてのサブミクロン接合の作製と評価

5.6.1 作製プロセス

前節での考察から、接合特性を改善するには、Nb 膜のストレスおよびF I B 照射の影響を防ぐことが必要である。そこで、ストレスおよびF I B 照射に対する緩衝層をもうけることを考え、上部電極をNb / A l / Nb の三層構造にすることにした。緩衝層の材料としてA l を選択したのは、Nb の被覆性に優れること、及び、長い常伝導コヒーレンス長を持つことによる。

ここで、A l がNb 膜のストレス及びF I B 照射に対する緩衝層として働く理由について簡単に述べる。Nb 膜のストレスに対しては、上部電極のNb をA l 緩衝層を用いて二層に分断することにより、一層当りのNb の膜厚を薄くすることができ、また、A l 緩衝層上のNb のストレス緩和は、A l 緩衝層において吸収されるため、下層にあるトンネル障壁へのストレスの影響を防ぐことができる点である。一方、F I B 照射に対する緩衝層となる理由は、以下のことによる。Nb はその結晶粒界が柱状であることが知られている。そのため、F I B をNb に照射した際、照射されたイオンが粒界間を通過してNb 薄膜の深さ方向に進行することが考えられる。A l は、先に述べたようにNb に対して優れた被覆性を示すため、Nb の粒界間の溝を遮ることができると考えられ、F I B 照射に対する緩衝層の役割を果たすのである。

次に、作製プロセスを図 5-7 に従って説明する。

(a) Nb / A l / Nb / A l O x / Nb 五層膜を堆積する。膜厚は上部からそれぞれ230 nm / 6 nm / 15 nm / 6 nm / 100 nm である。成膜は5.2 節で述べたロードロック方式の超高真空スパッタ装置を用い、臨界電流密度は14 k A / c m² である。成膜条件は、表 5-1 に示してある。

(b) F I N P 法により最上層Nb を接合サイズに加工する。F I B によるパターン描画は、表 5-2 に示した条件で行う。R I E は、S i ロード面積176 c m²、および、試料をR I E 装置内カソード電極上のクォーツプレートにオイルを用いて固定する点以外は、表 5-2 と同じ条件で行う。エッジプロファイルにおけるテール除去のためのオーバーエッチングは、1分30秒間行う。この試料のオイル固定は、R I E 中の試料の温度を少しでも低くしたいことによる。続いて、A l をA r プラズマを用いてエッチングする。エッチング条件は、ガス圧3.6 P a、流量20 s c c m、入力パワー0.16 W / c m² である。

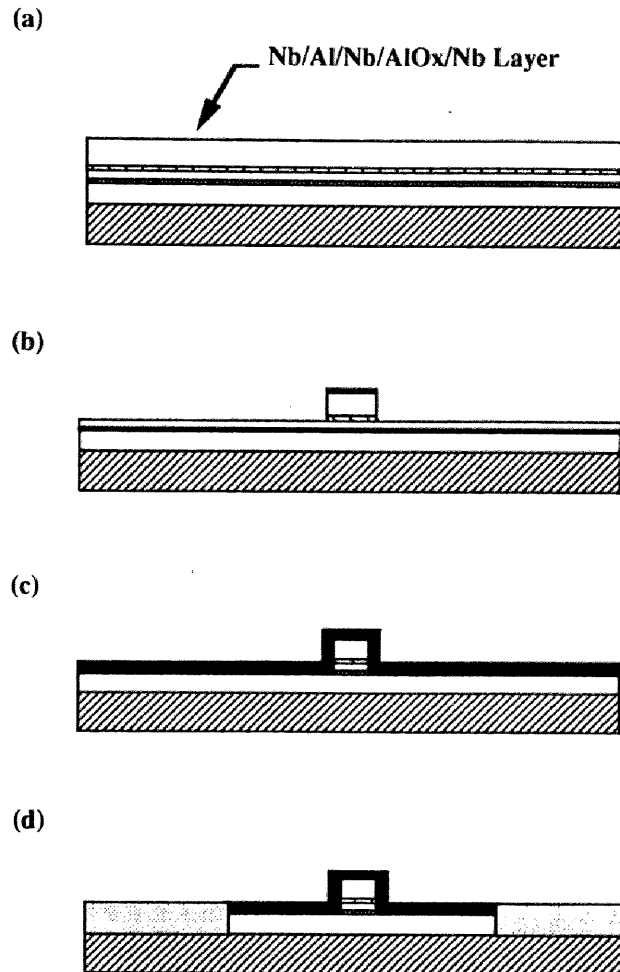


図 5 - 7. A l 緩衝層を用いたときのサブミクロン接合作製プロセス。

(a)Nb/Al/Nb/AlOx/Nb五層膜堆積。(b)FINP法による最上層Nb電極形成およびAl緩衝層エッチング。
 (c)中間層Nbおよびトンネル障壁の陽極酸化。(d)下部電極形成、およびSiOの蒸着、リフトオフ。

(c) 試料表面を陽極酸化する。このとき、15nm中間層Nbおよびトンネル障壁層AlOxを通して、下部電極Nbの表面およそ7nm程度まで陽極酸化を行う。

(d) フォトリソグラフィおよびRIEにより下部電極を形成し、つづいてSiOによる平坦化を行う。下部電極形成では、Alの陽極酸化膜を含むので、図5-2に示したプロセスのように、テーパーをつけてエッチングすることができ

ない。そのため、下部電極エッジでの上部電極配線層とのショートを防ぐべく SiO 蒸着およびリフトオフによる平坦化を行う。下部電極形成の R I E 条件は、 CF_4 、3.6 Pa、17.6 s c c m、 $0.16 W/cm^2$ である。また SiO の膜厚は 150 nm である。

層間絶縁以降のプロセスは、5.2 節で説明したプロセスと同じである。

以上のプロセスで作製した接合の上部電極形成時 ((b) の Al エッチング後) および配線形成後の SEM 写真を図 5-8 に示す。上部電極において、テールは完全に除去されていることがわかる。

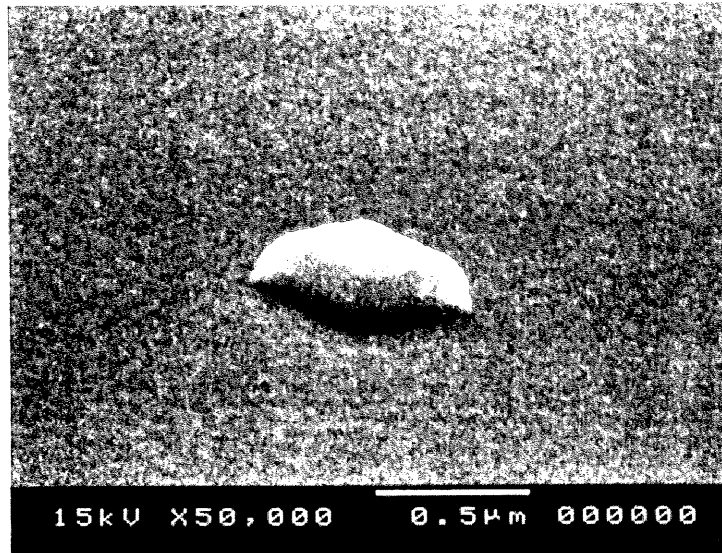
ここで、この作製プロセスの特徴をまとめておく。

(1) 230 nm と充分厚い Nb の下に Al 緩衝層があるため、F I B 照射によって注入されたイオンのトンネル障壁への影響を防ぐことができる。

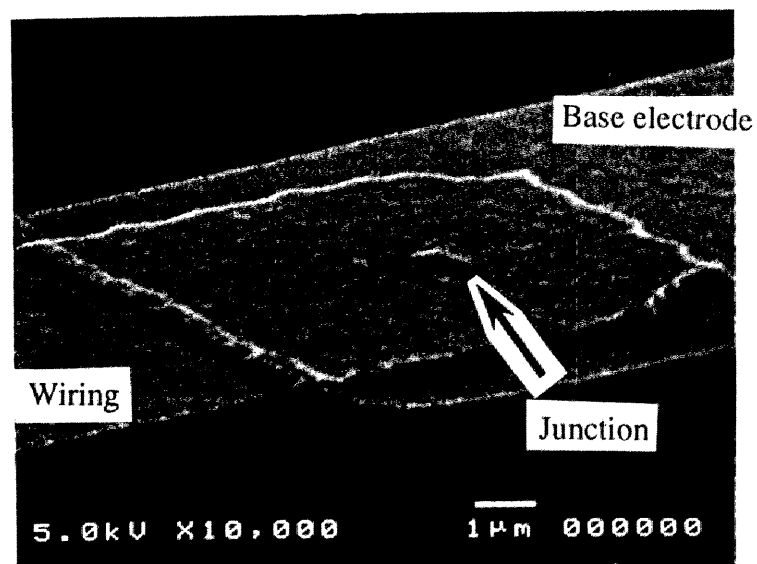
(2) F I N P 法により上部電極形状に加工されるのは、最上層 Nb だけであり、それによるストレス緩和は Al 緩衝層によって吸収される。そのため、トンネル障壁へのストレスの影響を防ぐことができる。

(3) 接合部以外のトンネル障壁および中間層 Nb は、陽極酸化することにより絶縁化する。そのため、トンネル障壁やトンネル障壁近傍の上部電極側壁に R I E のプラズマが直接触れるのを避けることができる。その結果として、R I E によるトンネル障壁近傍の損傷を防ぐことができる。

(4) 上部電極形成は、大部分が R I E によるものであり、陽極酸化は極一部である。それゆえ、S N A P 法を用いたときにみられる接合サイズの縮小化やばらつきは起こり難い。



(a) 上部電極形成後の $0.5\ \mu\text{m}$ 角接合。

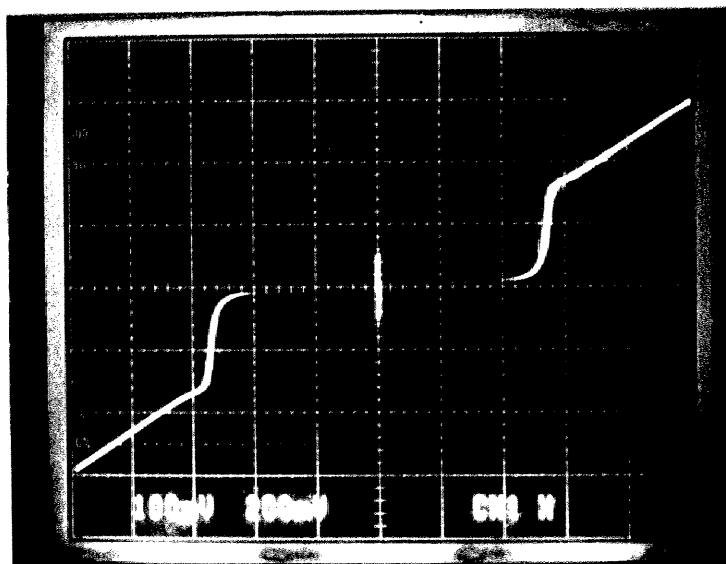


(b) 配線パターン形成後の $0.7\ \mu\text{m}$ 角接合。

図5-8. Al緩衝層を用いて作製した接合のSEM写真。

5.6.2 接合特性

作製した接合の4.2 Kでの電流－電圧特性を図5-9に示す。接合サイズは0.5 μm 角である。準粒子特性において、常伝導抵抗 $R_{nn}=85\ \Omega$ 、2 mVにおけるサブギャップ抵抗 $R_{sg}=1000\ \Omega$ であり、 $R_{sg}/R_{nn}=12$ となった。この値は、フォトリソグラフィを用いて作製した3 μm 角の接合の値と等しく、プロセスによる損傷を受けていないことがわかる。この結果から、Al緩衝層を用いることが接合特性の改善に有効な手段であるといえる。一方、ギャップ電圧 V_g は2.7 mVであり、Al緩衝層を用いないときに比べ0.1 mV低くなった。これは、Al緩衝層の近接効果によるものと思われる。臨界電流 $I_c=11\ \mu\text{A}$ であり、 $V_m=11\ \text{mV}$ となった。



x: 1mV/div, y: 20 μ A/div.

図5-9. Al緩衝層を用いて作製した0.5 μm 角接合の電流－電圧特性。

次に、Al緩衝層を用いて作製したチップ内での接合特性のばらつきを評価する。チップ内の接合の主要な特性パラメータを表5-6に示す。0.3 μm 角接合を除く全ての接合において、 R_{sg}/R_{nn} が5.6以上、 V_m が7.7 mV以上のもの

のが得られた。特に、 $0.5\ \mu\text{m}$ 角接合において、その二つとも R_{sg}/R_{nn} が 10 以上と良好な特性のものが得られた。接合サイズによる特性の変化は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 角以上では、サイズが大きくなるにつれてリーク電流が増え、 R_{sg}/R_{nn} が小さくなった。一方、 V_g は変化しなかった。 R_{sg}/R_{nn} のばらつきは、上部電極の形状やエッチングの残さによるものではないことが図 5-8 (a) のエッジプロファイルから予想される。ただし、中間層 Nb およびトンネル障壁を陽極酸化したときのそのされ方が接合によりばらついたために生じた可能性は否定できない。また、FIB 照射による損傷を防ぎきれていないことによりばらつきが生じたことも考えられる。このばらつきの原因については、Al 緩衝層の膜厚を変化させるなど、さらに検討する必要がある。

表 5-6. Al 緩衝層を用いて作製した接合のチップ内でのばらつき。

	Chip 1				
Junction Size (μm)	1	0.7	0.5	0.5	0.3
I_c (μA)	62	28	11	13	36
R_{sg}/R_{nn}	5.6	7.3	12	9.9	0.88
V_m (mV)	7.7	8.6	11	10	1.0
V_g (mV)	2.7	2.7	2.7	2.7	2.5

次に、Al 緩衝層の有無による接合特性の違いをチップ単位で比較することにより、Al 緩衝層の効果を検証する。図 5-10 は、各チップ内での接合の R_{sg}/R_{nn} 、および V_m を示している。黒丸 (●) のチップ A は Al 緩衝層を用いて作製されたチップ内の接合、それ以外のチップ B ~ E は Al 緩衝層を用いていないものである。A と B、C を比較した場合、明かに Al 緩衝層を用いた A の特性が良いことがわかる。また、E と比較した場合、E では接合サイズが $0.5\ \mu\text{m}$ 角になると特性が大きく劣化するのに対し、A では $0.5\ \mu\text{m}$ 角の接合においても良好な特性が得られている。これらのことから、Al 緩衝層が有効であることがわかる。

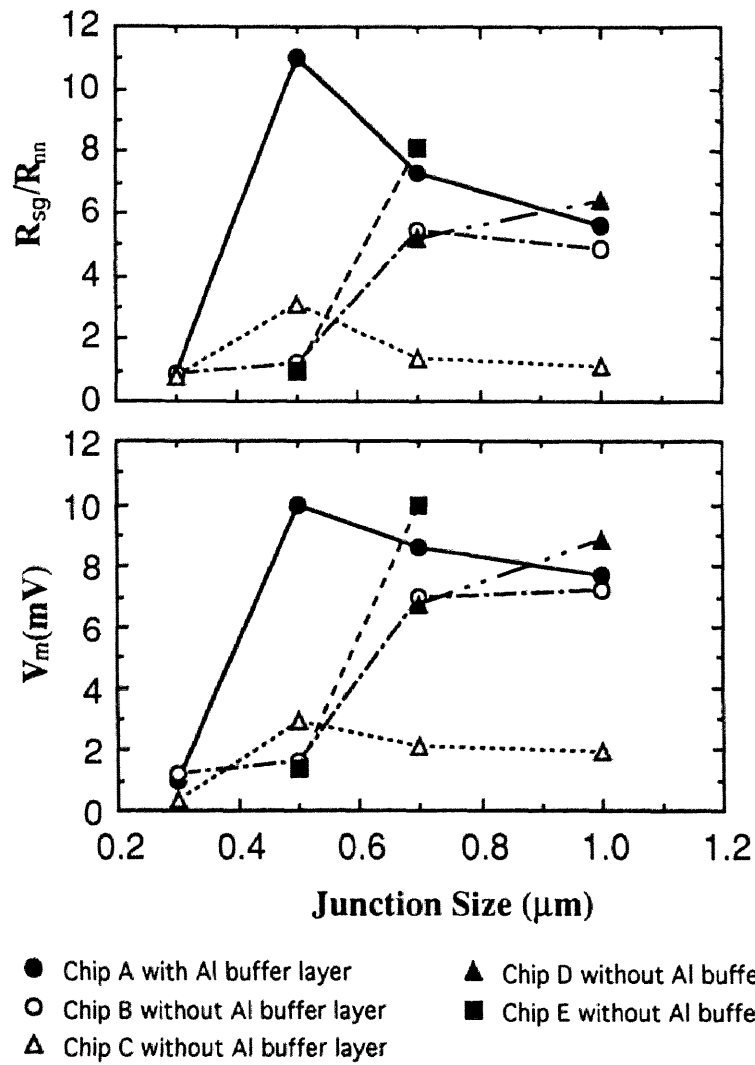


図5-10. Al緩衝層の有無によるチップ
毎の接合の R_{sg}/R_{nn} および V_m 。

5.7 結言

本章では、集束イオンビームを用いたNbの微細加工法であるFINP法をNb/AlO_x/Nbトンネル接合の上部電極形成プロセスに応用して、サブミク

ロン接合を作製し、特性評価を行った。

Nb/A1Ox/Nb 三層膜を使ってサブミクロン接合を作製したとき、 $0.5\ \mu\text{m}$ 角までの接合作製に成功した。 $0.5\ \mu\text{m}$ 角接合は、用いた三層膜の臨界電流密度 J_c が低かったため外来雑音などにより臨界電流 I_c は観測されなかったが、準粒子特性においてはそのリーク電流は小さく、 $R_{sg}/R_{nn}=1.8$ を示した。また、 J_c が $1.4\ \text{kA}/\text{cm}^2$ の三層膜を用いて作製された $0.7\ \mu\text{m}$ 角接合では、 $I_c=2.5\ \mu\text{A}$ 、 $R_{sg}/R_{nn}=8.1$ 、 $V_m=1.0\ \text{mV}$ を示し、実用的な接合の作製に成功したと言える。

次に、臨界電流均一性を評価した。 60 個直列接続された $0.7\ \mu\text{m}$ 角接合において、臨界電流のばらつきは、最大最小で $\pm 10\%$ だった。この値は、これまでに報告されている値より小さく、FINP法によるサブミクロン接合作製の有効性が示された。

作製したサブミクロン接合の特性をフォトリソグラフィーにより作製したミクロンサイズの接合特性と比較したとき、わずかに特性が劣化していた。また、良好なサブミクロン接合を作製する歩留まりは高くなかった。得られた接合特性の接合サイズ依存性を検討した結果、特性劣化および歩留まり低下の原因は、上部電極Nbのストレス、あるいは、FIB照射による損傷ではないかと推測された。

これらの問題点を解決するために、Al緩衝層をもうけ、上部電極をNb/Al/Nb構造にし、通常のNb/A1Ox/Nb三層構造をNb/Al/Nb/A1Ox/Nb五層構造にして、サブミクロン接合の作製を試みた。 $J_c=1.4\ \text{kA}/\text{cm}^2$ の五層膜を用いて作製された $0.5\ \mu\text{m}$ 角接合は、特性劣化がみられず、 $I_c=1.1\ \mu\text{A}$ 、 $R_{sg}/R_{nn}=1.2$ 、 $V_m=1.1\ \text{mV}$ を示した。この結果から、Al緩衝層の有効性が示された。しかし、 $0.3\ \mu\text{m}$ 角接合の作製には成功しなかったこと、また、接合サイズにより特性にばらつきが生じたことなど、検討課題が残った。

参考文献

- 1) H. Nakagawa, G. Pepe, H. Akoh, L. Frunzio, R. Cristiano, E. Esposito, S. Pagano, G. Peluso, A. Barone and S. Takada : Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 4535.
- 2) M-M. Chen and R. H. Wang : J. Vac. Sci. Technol. **A1** (1983) 708.

- 3) H. Numata, S. Nagasawa and S. Tahara : Extended Abstracts of 1993 International Superconductive Electronics Conference (1993) 280.
- 4) M. Aoyagi, M. Maezawa, H. Nakagawa, I. Kurosawa and S. Takada : 1994 Applied Superconductivity Conference, Technical Program Book Including Abstracts (1994) 18 EGA-11.
- 5) H. Nakagawa, K. Nakaya, I. Kurosawa, S. Takada and H. Hayakawa : Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L70.
- 6) K. Kuroda and M. Yuda : J. Appl. Phys. **63** (1988) 2352.
- 7) T. Imamura and S. Hasuo : IEEE Trans. Magn. **25** (1989) 1119.

第6章 総括

6.1 総括

本論文は、集束イオンビーム（FIB）を用いた独自の微細加工技術を使って、サブミクロンNb/AlO_x/Nbトンネル接合の作製について検討を行ったものである。

Nb/AlO_x/Nbトンネル接合は、超伝導エレクトロニクスにおいて中心となるジョセフソン素子のなかで最も重要な素子の一つである。この接合は、理想的な電流－電圧特性を示すと同時に、温度サイクル耐性や再現性において極めて優れた特性を持つからである。それゆえ、この接合を用いることにより、ジョセフソン素子によって構成される超伝導デバイスは、その性能を大きく改善することができた。

しかしながら、社会の情報化及びハイテク化に伴って、超伝導エレクトロニクスに対する要望は益々強く、さらに超伝導デバイスの性能改善が求められている。そのためには、どうすれば良いのか。その問いに対する答の一つが、エネルギーギャップの大きい高温酸化物超伝導体を用いた優れた特性をもつジョセフソン素子を開発し超伝導デバイスへ応用することであろう。その他の答としては、既存のジョセフソン素子の高機能化である。つまり、Nb/AlO_x/Nb接合について言うならば、接合サイズを小型化し、臨界電流密度を高めることである。

Nb/AlO_x/Nb接合をはじめとするジョセフソン素子の小型化および高臨界電流密度化が叫ばれてから久しい。しかし、現状は、接合サイズにおいては1 μm以上で、臨界電流密度では10 kA/cm²以下が主流となっている。その理由は、素子作製技術上にブレイクスルーを必要とするいくつかの課題があったからである。高品質高臨界電流密度三層膜成膜技術、接合上部電極形成技術、絶縁分離技術が、それである。

本研究は、このような背景のもと、上部電極形成技術に関する検討を中心に、行われた。上部電極形成プロセスは、接合の電気的特性を決定するため、臨界電流の均一性が動作マージンに直接影響する集積回路においては、非常に重要なプロセスとなり、高精度な微細加工技術が要求される。そこで、本研究では、高い

加工精度を持つことが期待されるFIBを用いた新しいNbの微細加工技術を提案し、この微細加工技術を上部電極形成プロセスへ応用すること、および、その有効性についての検証を行った。その結果、少なくとも $0.5\mu\text{m}$ 角までの接合を特性を劣化させることなく作製できたこと、 $0.7\mu\text{m}$ 角の接合の臨界電流均一性評価において良好な結果を得られたことなどから、この微細加工技術の有効性が示された。以下に、本研究で得られた成果をまとめる。

第1章では、本研究の背景および目的について述べた。まず、ジョセフソン素子の特徴およびNb/AIOx/Nb接合の重要性を述べた後、超伝導デバイスの高性能化に対する接合小型化に必要性について説明した。次に、接合を小型化する際に生じる作製技術上の問題を整理することにより、本研究のとるべき立場を明かにした。また、微小接合作製技術開発の現状についても述べた。

第2章では、集束イオンビームを用いた新しいNbの微細加工法であるFINP (Focused-ion-beam Implanted Niobium Patterning) 法を提案した。この加工法は、Gaイオンビームを用いてNbに直接パターンを描画し、ふっ素系ガスを用いた反応性イオンエッチング (RIE) を行うことによってパターンを形成するプロセスであった。

まず、この方法の基本特性としてGa-FIBの照射されたNbのRIEにおけるエッチング特性および超伝導性の評価を行い、続いて、Nb/AIOx/Nbトンネル接合作製プロセスにおける上部電極形成工程への適用を検討した。その結果、FIBのビームエネルギーを低くすることにより、FIBの照射されたNbのRIEに対する十分なエッチング耐性が、高ガス圧、低入力パワーの条件下で得られること、エッチング耐性の得られるメカニズムは、注入されたGaイオンがふっ化することによりエッチングマスクとして機能することがわかった。超伝導性の評価においては、臨界温度 T_c の低下は1K以下とほんのわずかであり、また、FIBの影響は照射されたNbの表面層に集中していることがわかった。一方、接合作製においては、ビームエネルギーの低下にともない、FIB照射によるトンネル障壁への影響はほとんど無視できるようになり、50mVを超える V_m 値を持つ高品質な接合を作製することができることがわかった。また、 $0.3\mu\text{m}$ 角のNbパターンのアレーを作製することにより、FINP法が高い加工精度を持つことを示した。ただし、垂直エッジプロファイルおよび十分なエッチング耐性の両立がFINP法の課題として提示された。

第3章では、FINP法におけるエッジプロファイルの制御についての検討を行った。サブミクロン接合を作製する際、上部電極のエッジプロファイルは、接

合特性に大きく影響するため、極めて重要であり、それを制御しなければならない。第3章では、このことを念頭に、F I N P法の課題であった垂直エッジプロファイルおよび十分なエッチング耐性の両立の実現を目指した。まず、F I N P法に適した垂直エッジプロファイルを実現するための方法を検討した。Nbとふっ素系プラズマ中のFラジカルとの反応が自発性であることから、Fラジカルがアンダーカットの要因となる。そこで、プラズマ中のFラジカルを減少させれば良いと考え、ローディング効果を適用することを考案した。実験として、まずメタルマスクを用いて、エッジプロファイルの制御を CF_4 と SF_6 について検討した。その結果、 CF_4 においてのみ垂直エッジプロファイルが実現した。このことは、エッジプロファイルの改善には、Fラジカルの減少だけでなく、側壁保護効果が重要な役割を果たしていること明白にした。 CF_4 ではFラジカルの減少によりフロロカーボン膜が生成し側壁保護膜として作用したのに対し、 SF_6 では側壁保護膜となるものが生成されないのである。この結果を踏まえ、F I N P法におけるエッジプロファイル制御を試みた結果、十分なエッチング耐性および垂直エッジプロファイルの実現に成功した。

第4章では、サブミクロン接合作製上の課題となる絶縁分離技術の確立を目的に、 SiO_2 絶縁膜の堆積およびArイオンミリングによるエッチバック平坦化技術の検討を行った。エッチバックプロセスにおいて問題となる終点検出は、試料表面を陽極酸化すること、及び、 SiO_2 膜と平坦化用レジストとの間にAg薄膜をもうけ、それらを終点検出用マーカーとして利用することにより、この点を解決した。エッチバックプロセスの平坦性は、 SiO_2 膜の段差被覆性に依存し、バイアススパッタリング法を SiO_2 膜の堆積に用いることにより、良好な平坦性が得られた。これらの結果、接合の絶縁分離に充分使用可能な制御性及び平坦性を実現した。バイアススパッタリングによる堆積は、試料の温度を上昇させやすく、また、プラズマによる損傷を与えやすいため、接合特性を劣化させることがわかった。しかし、これについては、試料の冷却を充分行うとともに、絶縁層堆積の最初にノンバイアスで SiO_2 を薄く堆積させ、バイアススパッタ膜に対する保護層として機能させる方法を見出し、接合特性の劣化を防ぐ手法を開発した。

第5章では、F I N P法をNb/AlO_x/Nbトンネル接合の上部電極形成プロセスに応用してサブミクロン接合を作製し、その特性評価を行った。その結果、通常のNb/AlO_x/Nb三層膜を用いて作製した場合、0.5 μm角の接合まで作製することができた。また、臨界電流均一性の評価では、60個直列

接続された $0.7\ \mu\text{m}$ 角の接合において、最大最小で $\pm 10\%$ とかなりばらつきの小さいもの得られた。これらのことから、FINP法が微小接合の形成法として優れた方法であることが示された。一方、 $3\ \mu\text{m}$ 角のフォトリソグラフィーを用いて作製した接合の特性と比較したとき、 R_{sg}/R_{nn} が $2/3$ 倍以下に低下しており準粒子特性においてリーク電流の上昇が見られたこと、および、歩留まりが高くないことなど課題が残った。この課題を解決するため、作製した接合のチップ内での特性のばらつきを検討したところ、接合サイズが小さくなるに従い特性が劣化するものと、接合サイズによらずほとんど同じように劣化しているものの2種類存在することがわかった。前者は、上部Nb電極のRIEによる加工時に生じるストレス緩和によりトンネル障壁が破壊されることによると推測された。また、後者の場合は、FIB照射によるトンネル障壁への影響ではないかと考えられた。そこで、上部電極をNb/Al/Nb構造にし、下部電極を含めてNb/Al/Nb/AlO_x/Nb五層構造にすることにより、接合特性の改善を試みた。AlはFIB照射およびストレス緩和に対する緩衝層として働かせることをねらったものである。作製した接合は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 角のものにおいて特性劣化はみられず、Al緩衝層が有効に機能したと考えられる。このようにAl緩衝層を用いることによりプロセスの影響を低くできるため、臨界電流のばらつきをさらに低くできる可能性があり、FINP法の有効性がさらに高まるだろうと考えられる。

以上、本研究において、集束イオンビームを用いたNbの微細加工法を提案し、サブミクロン接合作製における上部電極形成技術への適用することの有効性を明らかにした。

6.2 今後の課題

今後の課題としては、大きく分けて、三つ挙げられる。

一つは、サブミクロン接合作製の歩留りの向上である。サブミクロン接合作製におけるAl緩衝層の有効性については本論文第5章で述べた。しかし、Al緩衝層を用いれば必ず高品質のサブミクロン接合ができるかということ、現時点ではそうではなさそうである。実際、接合の特性にばらつきが見られる。それゆえ、Al緩衝層についての実験データをさらに蓄積するとともに、その他の作製プロセスについても見直し、歩留りを向上させる必要がある。また、接合特性の劣化

および歩留りの低さがFIB照射によるものであるとすると、FIBの低エネルギー化は非常に有効な手段となることが予想される。この意味において、最近研究されている減速電界法を用いた低エネルギー集束イオンビームは、FINP法ひいては微小接合作製技術において極めて重要な技術となろう。

次の課題としては、FINP法によって作製可能な接合サイズの限界値であろう。これまでに、FINP法を用いた接合の作製において、 $0.5\ \mu\text{m}$ 角の接合作製まで成功しているが、それ以下の接合はまだ作製できていない。これは、この加工法の限界を意味しているのかどうかは定かでない。それゆえ、この加工法を用いてどこまで小さな接合が作製できるかということを明らかにすることが一つの課題となる。また、接合特性の均一性については、 $0.7\ \mu\text{m}$ 角の接合しか検討を行っておらず、これより小さな接合ではどうかということに非常に興味を持たれる。少なくとも、現在までに $0.5\ \mu\text{m}$ 角の接合の作製に成功しているのであるから、このサイズでの評価を行うべきであろう。

もう一つは、この様にして作製したサブミクロン接合をどう応用していくかである。サブミクロン接合は、論理素子やSQUIDなど実際の超伝導デバイスに用いることにより初めて意味のあるものになる。この点を考慮して、実際にデバイスを作製し、その特性を評価していくことが重要となる。

謝 辞

本研究の遂行並びに本論文をまとめるにあたって終始懇切丁寧な御指導御鞭撻を賜りました名古屋大学工学部教授 早川尚夫博士に心から感謝の意を表します。

また、本研究を進め、さらに本論文をまとめるに当り数々の御教示を頂きました名古屋大学工学部教授 高井吉明博士、同助教授 藤巻朗博士に厚く御礼申し上げます。

研究を進めるにあたり、多大なる御助言、御協力頂きました名古屋大学工学部助手 井上真澄博士、同技官 澤木弘二氏に深く感謝致します。

集束イオンビーム装置の使用につきまして御世話になりました名古屋大学工学部教授兼名古屋大学先端技術共同センター長 安田幸夫博士、名古屋大学工学部助教授 財満鎮明博士、同助手 岩野博隆氏、同技官 坂下満男氏に心から感謝致します。

日本特殊陶業株式会社工学博士 大林和重氏には、試料の分析に御協力頂きました。また、富士通株式会社工学博士 彦坂幸信氏には、有益な御討論頂きました。これらの方々に心から感謝致します。

また、本研究の一部は、渡辺剛章氏、永井伸佳氏の協力を得て行われました。ここに、記して感謝いたします。

トンネル接合作製技術および特性について有益な御討論頂いた山森弘毅氏、楠正暢氏、杉山英行氏に厚く御礼申し上げます。

また、日頃、研究に協力して下さった、早川研究室の皆さんに心から感謝致します。

最後に、不規則な研究生活を長い間暖かく見守ってくれた父 三男、母 由美子に感謝する。

研究業績

(1) 発表論文

	論文題目	発表雑誌名、掲載巻年頁	著者
1	Comparison of Si and InSb as the normal layer of S-N-S junction	IEEE Trans. MAG-27, 1991,2585	Tsunehiro Hato Hiroyuki Akaike Akira Fujimaki Yoshiaki Takai Hisao Hayakawa
2	Fabrication of S-N-S junction with the normal layer of InSb	Jpn. J. Appl. Phys. 30,1991, L1273	Tsunehiro Hato Hiroyuki Akaike Yoshiaki Takai Hisao Hayakawa
3	Submicrometer-Scale Patterning of Superconducting Nb Films Using Focused Ion Beam	Jpn. J. Appl. Phys. 31,1992, L410	Hiroyuki Akaike Akira Fujimaki Yoshiaki Takai Hisao Hayakawa
4	Fabrication Process and Properties of Nb-InSb-Nb Planar Junction	Jpn. J. Appl. Phys. 31,1992, 1039	Tsunehiro Hato Hiroyuki Akaike Yoshiaki Takai Hisao Hayakawa
5	Fabrication of Nb/AlO _x /Nb tunnel junctions using focused ion beam implanted Nb patterning (FINP) technique	IEEE Trans. Appl Supercond, 3,1993,2187	Hiroyuki Akaike Akira Fujimaki Yoshiaki Takai Hisao Hayakawa

	論文題目	発表雑誌名、掲載巻年頁	著者
6	Submicron Patterning Technique for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Films Using Focused Ion Beam Lithography	Jpn. J. Appl. Phys. 33,1994, L1124	Masanobu Kusunoki Hiroyuki Akaike Akira Fujimaki Hisao Hayakawa
7	Anisotropic Etching Process for Submicron Patterning of Nb Using CF_4	To be published in Jpn. J. Appl. Phys.	Hiroyuki Akaike Takeaki Watanabe Akira Fujimaki Hisao Hayakawa
8	Fabrication of submicron Nb/ AlO_x -Al/Nb tunnel junctions using focused ion beam implanted Nb patterning (FINP) technique	Submitted to IEEE Trans. Appl Supercond.	Hiroyuki Akaike Takeaki Watanabe Nobuyosi Nagai Akira Fujimaki Hisao Hayakawa
9	Superconducting flux flow transistors with submicrometer structures	Submitted to IEEE Trans. Appl Supercond.	Masanobu Kusunoki Hiroyuki Akaike Akira Fujimaki Hisao Hayakawa

(2) 国際会議発表

	題目	発表機関及び発表年	著者
1	Comparison of Si and InSb as the normal layer of S-N-S junction	Applied Superconductivity Conference 1990	Tsunehiro Hato Hiroyuki Akaike Akira Fujimaki Yoshiaki Takai Hisao Hayakawa
2	Fabrication of Nb/AlO _x /Nb tunnel junctions using focused ion beam implanted Nb patterning (FINP) technique	Applied Superconductivity Conference 1992	Hiroyuki Akaike Akira Fujimaki Yoshiaki Takai Hisao Hayakawa
3	Fabrication of submicron Nb/AlO _x -Al/Nb tunnel junctions using focused ion beam implanted Nb patterning (FINP) technique	Applied Superconductivity Conference 1994	Hiroyuki Akaike Takeaki Watanabe Nobuyosi Nagai Akira Fujimaki Hisao Hayakawa
4	Superconducting flux flow transistors with submicrometer structures	Applied Superconductivity Conference 1994	Masanobu Kusunoki Hiroyuki Akaike Akira Fujimaki Hisao Hayakawa

(3) 研究会発表

	題目	発表機関及び発表年	共同研究者
1	S-N-S構造におけるSiとInSbの検討	電子情報通信学会技術研究報告、SCE90-13 (1990)	波頭経裕、藤巻 朗、高井吉明、早川尚夫
2	InSb-超伝導体結合素子-微細加工と素子特性	電子情報通信学会技術研究報告、SCE91-27 (1991)	波頭経裕、藤巻 朗、高井吉明、早川尚夫
3	集束イオンビームを用いた酸化物超伝導体のサブミクロン加工-YBaCuOサブミクロンラインの超伝導特性評価	電子情報通信学会技術研究報告、SCE94-8 (1994)	楠 正暢、藤巻 朗、早川尚夫

(4) 学会発表

	題目	発表機関及び発表年	共同研究者
1	極低温デバイスのための I n S b 薄膜の作製と評価	第51回応用物理学会 学術講演会 (1990) 9月	波頭経裕、井上真澄、 藤巻 朗、高井吉明、 早川尚夫
2	集束イオンビーム (F I B) を用いたN bの微細 加工	第52回応用物理学会 学術講演会 (1991) 10月	藤巻 朗、高井吉明、 早川尚夫
3	I n S bを用いたプレー ナ型S-N-S接合	第52回応用物理学会 学術講演会 (1991) 10月	波頭経裕、藤巻 朗、 高井吉明、早川尚夫
4	平面型B S C C O / B S C O / B S C C O接合素 子の作製	第52回応用物理学会 学術講演会 (1991) 10月	安間正俊、吉田健二、 大林和重、井上真澄、 藤巻 朗、高井吉明、 早川尚夫
5	集束イオンビーム (F I B) を用いたN bの微細 加工 (2)	第39回応用物理学関係 連合講演会 (1992) 3月	藤巻 朗、高井吉明、 早川尚夫
6	集束イオンビームを用い たトンネル接合の作製	第53回応用物理学会 学術講演会 (1992) 9月	藤巻 朗、高井吉明、 早川尚夫、大林和重
7	ローディング効果を利用 したN bの垂直エッチン グ	第40回応用物理学関係 連合講演会 (1993) 3月	渡辺剛章、村井裕治、 藤巻 朗、高井吉明、 早川尚夫
8	酸化物超伝導体のサブミ クロン加工と電気的特性	第40回応用物理学関係 連合講演会 (1993) 3月	楠 正暢、藤巻 朗、 高井吉明、早川尚夫
9	F I N P法を用いてのサ ブミクロン接合の作製	第54回応用物理学会 学術講演会 (1993) 9月	渡辺剛章、藤巻 朗、 高井吉明、早川尚夫
10	酸化物超伝導サブミクロ ンラインの特性の改善	第54回応用物理学会 学術講演会 (1993) 9月	楠 正暢、藤巻 朗、 高井吉明、早川尚夫
11	酸化物超伝導サブミクロ ンラインにおける臨界電 流密度	第41回応用物理学関係 連合講演会 (1994) 3月	楠 正暢、藤巻 朗、 高井吉明、早川尚夫
12	F I N P法により作製し たジュセフソン接合の臨 界電流均一性	第55回応用物理学会 学術講演会 (1994) 9月	渡辺剛章、永井伸佳、 藤巻 朗、早川尚夫