

令和 2 年 7 月 15 日現在

機関番号：52201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06377

研究課題名(和文)印刷法を応用した有機金属分解法による新規プレーナー型固有ジョセフソン発振器の開発

研究課題名(英文) Development of novel planar type intrinsic Josephson junction oscillator by the metal-organic decomposition method applying printing method

研究代表者

山田 靖幸 (YAMADA, Yasuyuki)

小山工業高等専門学校・電気電子創造工学科・准教授

研究者番号：60431467

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：BSCCO固有接合デバイスは、テラヘルツギャップと呼ばれる周波数領域を満たすデバイスとして有望であり、 $\mu\text{W}$ 級の連続コヒーレントテラヘルツ波が発振できることはすでに証明されているが、その従来の作製方法は、煩雑な手順とドライエッチングを必要とする。そこで、溶液法による薄膜作製と化学エッチングによる微細加工を組み合わせたBSCCOデバイスの新しい作製プロセスの開発を試みた。化学エッチングにより微細加工する際に使用されるフォトレジストは、CDレーベル印刷可能な消費者向けのインクジェットプリンターにより印刷した。その結果、最も細い部分の幅が $75\mu\text{m}$ 程度の電氣的に接続されたブリッジの作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、薄膜作製からエッチングまでを低コストかつ簡便なプロセスにより行えることを示したことにより、従来型の固有接合素子の作製プロセスに比べて大幅な低コスト化・簡便化を図れる可能性が高まった。また、任意の形状に微細加工することが可能なため、固有接合素子の設計自由度の増加ももたらしうることが示されたといえる。これにより、発振器としてだけでなく、例えば新たなテラヘルツメタマテリアルの創出などが期待できるため、学術的意義が大きいといえる。また、この製造方法は他の材料の薄膜にも適用できると考えられるため、産業への波及効果も高く、社会的な意義も大きいといえる。

研究成果の概要(英文)：Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> (BSCCO) intrinsic Josephson devices are considered to be promising devices that fills a frequency domain called the "terahertz gap". It has already been proved that a  $\mu\text{W}$  class continuous coherent terahertz wave can be oscillated. However, the major preparation methods thus far have been reported requires complicated procedures and dry etching. We are developing a new fabrication process for BSCCO devices, which is a combination of thin film preparation by the solution method and chemical etching. The photoresist used for chemical etching is printed by a consumer-oriented inkjet printer. We succeeded in forming a bridge about  $75\mu\text{m}$ . It was confirmed that the bridge portion was electrically connected.

研究分野：電気電子材料

キーワード：BSCCO Bi2212 ジョセフソン接合 固有接合 溶液法 有機金属分解法 印刷法 テラヘルツ波

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (BSCCO) は、超伝導層と絶縁層がナノスケールに交互に積層した結晶構造を有し、固有ジョセフソン接合を形成している。c 軸方向に通電すると、電圧に比例した周波数の交流電流を発生する。この交流電流の周波数と空洞共振周波数との一致により励起される振動モードはテラヘルツ発振器に利用できる。その素子形状は、数百接合程度の接合スタックを単位とするアレイ構造からなる。

従来の素子作製方法は、c 軸方向が基板に直角 (c 軸配向) であるため、エッチング深さを制御した微細加工により接合スタックを形成するという複雑なプロセスとなる。これに対し、c 軸方向が基板に対して斜めや平行 (非 c 軸配向) の場合、基板に平行な電流路を形成すれば、これに c 軸電流成分が含まれるため、ジョセフソン素子として利用できる。これまでに本申請者は、溶液法の有機金属分解 (MOD) 法を用いて、適切な熱処理温度制御と格子定数に着目した基板選定により、非 c 軸配向の BSCCO 薄膜の作製が可能であることを明らかにしている。これまでの方法では、原料溶液をスピコート法により基板全体に塗布していたが、印刷法を応用して原料溶液を所望の形状にパターン塗布すれば、その後熱処理を行うだけで固有ジョセフソン発振素子を作製できると着想した。この方法はエッチングも不要な非常に簡略化された作製方法である。

### 2. 研究の目的

本申請者が独自に開発した MOD 法による BSCCO 薄膜の配向制御技術を発展させ、プレーナー型固有ジョセフソン発振素子を開発するために、本研究課題の当初の研究目的における実施項目は、以下の通りとした。

- (A) 印刷法を応用した原料溶液パターン塗布手法の検討
- (B) プレーナー型固有ジョセフソン発振素子の特性評価

### 3. 研究の方法

研究計画では、それまでに実現していた c 軸が 45 度程度傾斜した BSCCO 薄膜の作製技術をそのまま用いることを想定していたが、X 線回折の極点測定の結果、薄膜全体で c 軸の傾きに数度程度のばらつきがあることが判明した。また、BSCCO 薄膜の超伝導転移温度における c 軸方向と ab 面方向の抵抗率の比の平方根で表される異方性定数  $\gamma$  を評価したところ、 $\gamma \sim 10$  となった。所望の固有ジョセフソン接合特性が得られる BSCCO 薄膜であれば、 $\gamma$  は 100 程度以上になるはずであるが、この原因の一つとして、c 軸方向のばらつきが大きいこと粒界において超伝導層間が繋がっている可能性が考えられる。このような薄膜では、パターンニングしても所望の固有ジョセフソン接合特性が得られない可能性が高い。c 軸が基板に平行となる結晶が成長すればこのような c 軸方向のばらつきが回避できるのではないかと考えられる。(なお、c 軸が基板に平行な結晶は a 軸配向、b 軸配向、(110)配向などがあるが、BSCCO においては a 軸長と b 軸長がほとんど同じであることや、後述の格子整合を考慮すると(110)配向ではないのは明らかであることを踏まえ、以後「a 軸配向」と呼ぶことにする。)

その点を踏まえ、本研究では以下の 3 項目について研究を行った。なお、研究計画の変更のため、当初計画していたジョセフソン発振素子の特性評価ならびにそれに必要なテラヘルツ検出システムの構築は実施しなかった。

- (1) BSCCO の a 軸配向の結晶粒成長条件の探索
- (2) インクジェットプリンターによる原料溶液の印刷
- (3) インクジェットプリンターによるフォトレジストの印刷および薄膜のエッチング

### 4. 研究成果

#### (1) BSCCO の a 軸配向の結晶粒成長条件の探索

研究計画当初に得られていた  $\text{SrTiO}_3$  基板を用いた前述の作製技術では、a 軸配向の結晶粒は成長しなかった。そこで、BSCCO との間の格子定数のミスフィットがより小さい  $\text{NdGaO}_3$  (NGO) 基板を用いた薄膜作製を試みることにした。

BSCCO の一種である  $\text{Bi2212}$  は、 $a = 5.414\text{\AA}$ 、 $b = 5.418\text{\AA}$ 、 $c = 30.6 \sim 30.9\text{\AA}$ 、NGO は  $a = 5.427\text{\AA}$ 、 $b = 5.497\text{\AA}$ 、 $c = 7.707\text{\AA}$  という格子定数を持つ斜方晶である。各軸長を比較すると、 $\text{Bi2212}$  の a 軸 (b 軸) 長は NGO の a 軸長とほぼ等しく、 $\text{Bi2212}$  の c 軸長は NGO の c 軸長の 4 倍とほぼ等しい。これらの格子定数に着目し、NGO (100) 基板を用いて MOD 法 (および比較のため KCl フラックス法) により薄膜作製を試み、XRD 回折パターンにより定性分析を行った。その結果、a 軸配向の  $\text{Bi2212}$  結晶を成長させることに成功し、基板との格子整合を考慮すればよいことを確認した。さらに NGO (100) の傾斜基板を用いることにより a 軸配向の結晶粒の全体に占める割合が増加することも確認した。図 1 は MOD 法により NGO 基板上に作製した BSCCO 薄膜の SEM 像である。(a) はフラット基板 (傾斜していない基板)、(b) は傾斜基板を用いた場合である。図中の白い破線で囲んだ部分のような横に伸びている結晶粒が a 軸配向の結晶粒であると考えられる (他の部分は c 軸が 45 度程度傾いた結晶粒に相当する)。図 2 に格子整合の様子を示す。(a) は基板の上から、(b) は基板の横から見た図に相当する。傾斜基板を用いた場合には、基板の NGO 結晶のステップエッジに沿うように  $\text{Bi2212}$  結晶が成長する結果、a 軸配向の結晶粒の割合が増加すると考えられる。

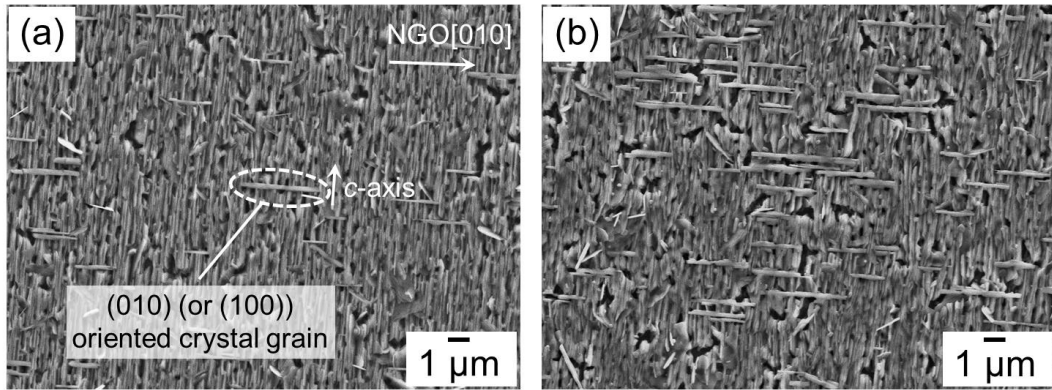


図1 NGO (100)基板上に作製した BSCCO 薄膜の SEM 像. (a)フラット基板（傾斜していない基板）を用いた場合, (b)傾斜基板を用いた場合

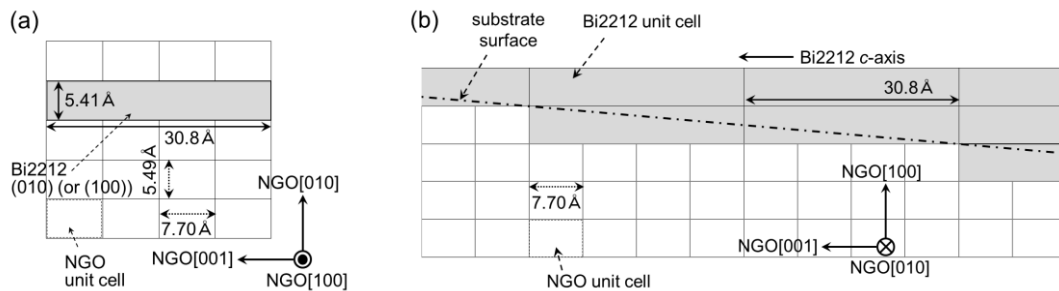


図2 Bi2212 と NGO 基板の格子整合の様子（想像図）. (a) 基板の上方向から見た場合. (b) 基板の横方向から見た場合.

これらは部分的に a 軸配向しているだけであるが、原料溶液を何らかの印刷法で幅を狭く（数十  $\mu\text{m}$  程度）したブリッジ部分を有するパターンに塗布した後熱処理を行う、という方法であればブリッジの部分が a 軸配向になれば十分と考えられる。

### (2)インクジェットプリンターによる原料溶液の印刷

原料溶液の印刷方法を検討した結果、インクジェットプリンター印刷法を採用することにした。その理由は次の通りである。

- ①異なるパターンの作製を簡単に行える（版を作製する手間が省ける）。
- ②有版印刷とは異なり、版の成分が混入する恐れがない。
- ③市販のものにほとんど手を加えずそのまま使える可能性が高い。

これを踏まえ、CD レーベル印刷可能な EPSON インクジェットプリンターを用いた素子の試作を試みた。BSCCO 原料溶液の溶剤の主成分はキシレンである。インクカートリッジやプリンターヘッドのパッキン等の部品のキシレンに対する耐性を確認する実験により、それらが低いことが確認され、BSCCO 原料溶液をインクカートリッジに充填して使用できないことが分かった。そこで、プリンターによるフォトレジスト印刷と化学エッチングの組み合わせにより BSCCO の微細加工を行う方針に切り替えた。

### (3)インクジェットプリンターによるフォトレジストの印刷および薄膜のエッチング

使用したフォトレジストは、日本アグフアマテリアルズ(株)製の Dipamat Etch Resist (ER01) である。フォトレジスト印刷の際は、CD/DVD トレイにくぼみの深さ調整用の台座を取り付け、その上に試料を固定した。インクカートリッジには、フォトレジストをエタノールで3倍に希釈した溶液を充填した。作製手順は次の通りである。

- ①MOD 法により BSCCO 薄膜を成膜した（膜厚は 40 nm 程度）。
- ②フォトレジストを所望のパターンで印刷後、約 10 分間紫外線を照射しフォトレジストを硬化した。
- ③約 4.8 wt% のクエン酸に約 1 分間浸漬して BSCCO 薄膜をエッチングした。
- ④約 0.5 wt% の NaOH に約 15 秒間浸漬してフォトレジストを除去した。

なお、a 軸配向膜の場合には、BSCCO の結晶構造に由来して、エッチングの基板に平行な方向における異方性が出る可能性がある。この実験においては、その影響を排除するため、 $\text{SrTiO}_3$

基板を用いて c 軸配向の BSCCO 薄膜を作製した。

図 3 (a)は使用した CD/DVD トレイである。図 3 (b)は試料を取り付けた状態を横から見た概略図である。トレイの窪みの深さよりも台座と試料の厚さの合計が小さくなるようにした。前述のフォトレジストは黒のインクカートリッジに充填し、パソコン上で黒の濃淡を変えた画像パターンを用意した。図 4 は黒濃度 20~100%で幅 0.24 mm の線状に印刷したフォトレジストの光学顕微鏡像である。図 5 は印刷されたフォトレジストの幅の黒濃度依存性である。これらより、黒 80%程度の濃度であれば、フォトレジストが塗布されていない領域ならびにフォトレジストの周囲への飛び散りを最小限に抑えつつ、所望の幅に印刷できることが分かった。

図 6 はエッチング後の BSCCO 膜の実際の幅とアンダーカット幅の設計値依存性を表す。点線は、黒 80%の印刷条件下での平均レジスト幅を表す。本実験で行ったエッチング条件では、アンダーカット幅は平均的に 0.08 mm 程度となった。図 7 はアンダーカット幅を考慮しつつ設計したブリッジ状の構造を作製した試料の写真および SEM 像である。その結果、最も細い部分の幅が 75 $\mu$ m 程度のブリッジの作製に成功し、電氣的に接続されていることも確認した。この程度のサイズで接合スタックを作製できれば BSCCO 固有接合素子として機能すると考えられる。

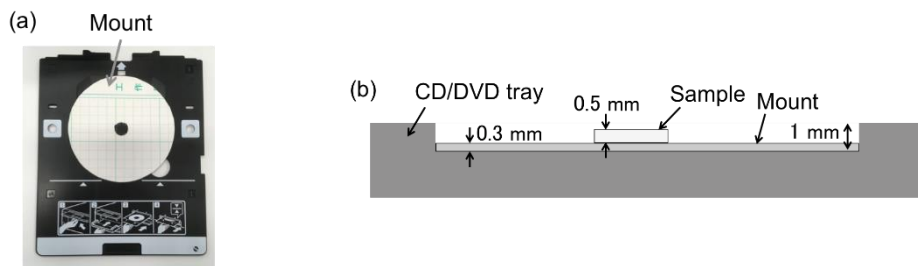


図 3 (a) 使用した CD/DVD トレイ。(b) 横から見た CD/DVD トレイの概略図。

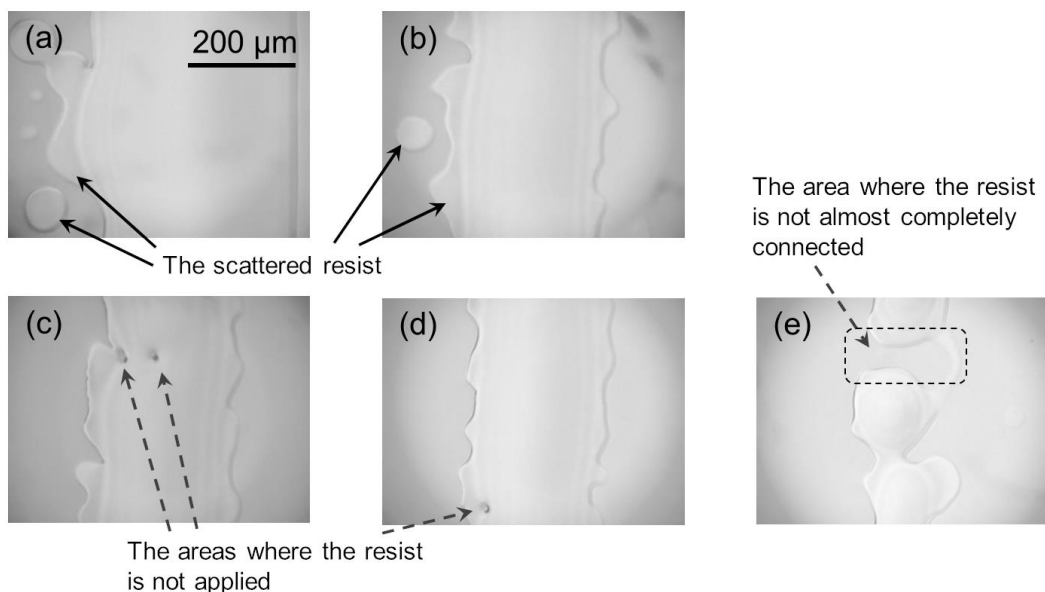


図 4 黒濃度 20~100%で幅 0.24 mm の線状に印刷したフォトレジストの光学顕微鏡像。

(a) 黒 100%. (b) 黒 80%. (c) 黒 60%. (d) 黒 40%. (e) 黒 20%.

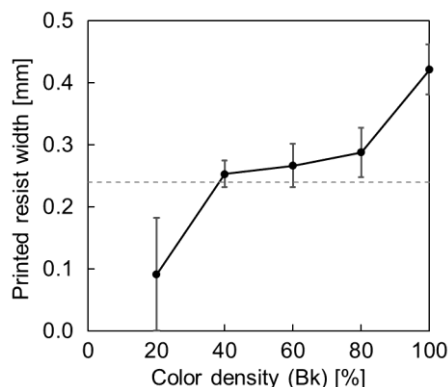


図 5 図 4 における印刷されたフォトレジスト幅の黒濃度依存性。点線は幅の設計値 (0.24 mm) , マーカーは幅の平均値, エラーバーはその変化幅を表す。黒 40~80%程度の濃度であればおおよそ所望の幅に印刷できる。

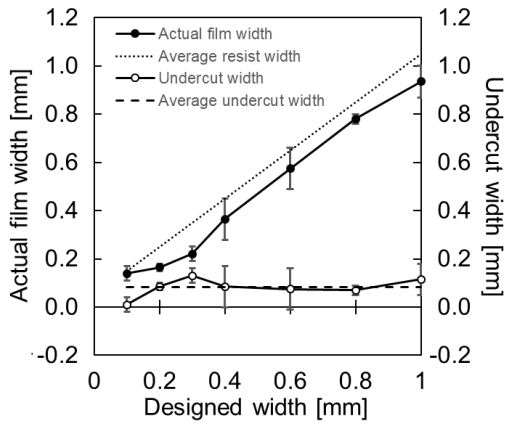


図6 エッチング後の BSCCO 膜の実際の幅とアンダーカット幅の設計値依存性. 点線は, 黒 80%の印刷条件下での平均レジスト幅を表す. 破線はアンダーカット幅の平均値を表す. アンダーカット幅は 0.08 mm 程度である.

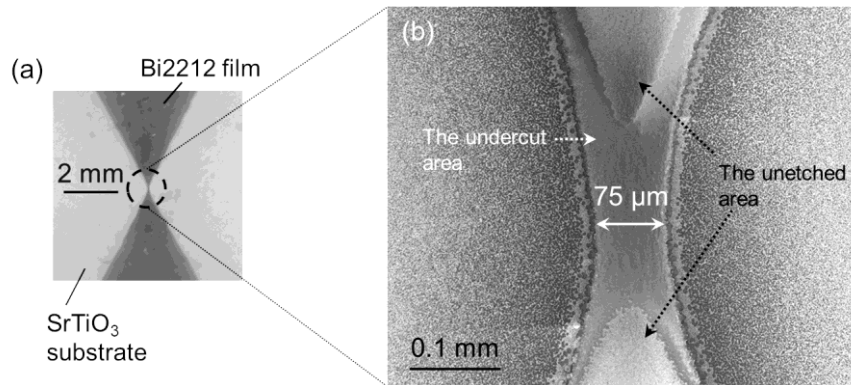


図7 エッチングを行ってブリッジ構造を作製した試料. (a)写真 (b) SEM 像.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamada Y, Okamoto T	4. 巻 1293
2. 論文標題 Effects of vicinal substrates on the orientation of Bi2Sr2CaCu2O8+x thin films when the metal-organic decomposition method is used	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012012 ~ 012012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/1293/1/012012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Y, Okamoto T	4. 巻 1054
2. 論文標題 Preparation of (11n) oriented Bi2Sr2CaCu2O8+x thin films by solution methods using NdGaO3 (100) substrates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012009 ~ 012009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/1054/1/012009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 山田 靖幸, 岡元 智一郎
2. 発表標題 家庭用インクジェットプリンタを用いたBi2Sr2CaCu2O8+xの微細構造作製
3. 学会等名 2020年春季 第67回応用物理学会春季学術講演会, 12p-PA3-25, 上智大
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Yamada, T. Okamoto
2. 発表標題 Prototyping new type Bi2Sr2CaCu2O8+x devices using a consumer-oriented inkjet printer
3. 学会等名 International Symposium on Superconductivity, EDP1-19, Kyoto, Japan (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Yamada, T. Okamoto
2. 発表標題 Effects of vicinal substrates on the orientation of Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+x</sub> thin films when the metal-organic decomposition method is used
3. 学会等名 31th International Symposium on Superconductivity, PCP8-11, Tsukuba, Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Yamada, T. Okamoto
2. 発表標題 Preparation of (11n) oriented Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+x</sub> thin films by solution methods using NdGaO <sub>3</sub> (100) substrates
3. 学会等名 30th International Symposium on Superconductivity, PCP5-5, Tokyo Japan (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	岡元 智一郎  (OKAMOTO Tomoichiro)  (60313566)	長岡技術科学大学・工学研究科・准教授    (13102)	