

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目： 基盤（B）
 研究期間： 2006～2008
 課題番号： 18360045
 研究課題名（和文）
 Bi-2212 固有ジョセフソン接合を用いた dc-SQUID の開発
 研究課題名（英文）
 Fabrication of dc-SQUID with Bi-2212 Intrinsic Josephson Junctions
 研究代表者
 濱崎 勝義（HAMASAKI KATSUYOSHI）
 長岡技術科学大学・工学部・教授
 研究者番号： 40143820

研究成果の概要：

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2007 年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	13,100,000	3,930,000	17,030,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：

1. 研究開始当初の背景

生体磁気計測器としての dc-SQUID (超伝導量子干渉型デバイス) の有用性は周知の事実であるが、トンネル型 Nb/Al+AlO_x/Nb ジョセフソン接合 (4.2K 動作) を用いたものが主である。高温超伝導体を用いた dc-SQUID も住友ハイテックや日立が開発している。しかし、低温超伝導体で初期に開発が進められたが、そのジョセフソン特性の理解の困難さ、特性の再現性の悪さから開発が断念された、いわゆる“ブリッジ型ジョセフソン接合”を用いたものとなっている。

もし、トンネル型高温超伝導体ジョセフソン接合を用いた、液体窒素温度動作 dc-SQUID が開発できれば社会的なインパ

クトは大きいと予想される。

Bi₂Sr₂CaCu₂O_x (Bi-2212) 単結晶を用いた固有ジョセフソン接合の基礎特性については、国内では物材研、宇都宮大、東北大、国外ではドイツの研究グループで、その作製と特性評価が精力的になされ、多くの有用な知見が得られている。

一方、応用としての dc-SQUID に関する研究は緒に就いたばかりであり、研究報告例は世界的に見ても 3 例程度と極めて少ない。その製法としては、例えば収束イオンビーム (FIB) 法で単結晶ウイスカーを加工した例、“double-side (両面加工法)”を用いた例があるが、まだ確立した方法と呼べるものはなかった。また、その SQUID 特性についての理解も十分ではなかった。

上記2種の SQUID 作製プロセスは、それぞれ利点も有しているが、FIB 装置は高価であり、“double-side (両面加工法)”は高度な職人的技術が必要である。また、イオンエッチングによるダメージ発生の問題もある。

以上のように、(Bi-2212)単結晶に内在する固有ジョセフソン接合を用いた SQUID 作製は、まだ研究の緒についたばかりであり、その作製プロセスの確立、特性評価は急務になっていた。

2. 研究の目的

高温超伝導 Bi-2212 単結晶合成技術からデバイス作製プロセスの確立、並びに生体磁気センサへの応用研究は、材料工学・電気電子工学・情報処理(信号処理)工学等、多岐の分野にわたる学際的特色を有している。

現在実用化研究が進められている高温超伝導体 dc-SQUID (住友ハイテックや日立製作所)は、低温超伝導体で初期に開発が進められたがそのジョセフソン特性の理解の困難さ、特性の再現性の悪さから開発が断念された、いわゆる“ブリッジ型ジョセフソン接合”を用いたものとなっている。

これに対して、Bi-2212 単結晶は、ナノ(1-2 nm)サイズの超伝導体/絶縁体/超伝導体(SIS)固有ジョセフソントンネル接合がシリーズアレイになっており、高温超伝導薄膜トンネル接合が作製困難な現在、最も実用化に近いデバイス用素子として、国内外で研究がなされている。

これまでの研究で Bi-2212 固有ジョセフソン接合の基礎特性(電流輸送機構等)は明らかになりつつあるが、まだ dc-SQUID デバイスの研究は緒についたばかりである。例えば、王華兵氏の開発した両面加工法 (Appl. Phys. Lett.誌に掲載)を用いて、宇都宮大の大矢グループで dc-SQUID の開発研究が行われているが、高度な職人的デバイス作製技術を必要とするため、信頼性のある簡便なデバイス作製プロセスが望まれていた。

本研究に先立ち、申請者らは、宇都宮大学との共同研究でBi-2212単結晶メサ型素子を提供してもらい、その低周波(<100kHz)ノイズ特性を調べ、得られた幾つかの知見を米国応用物理学会誌 (Journal of Appl. Phys. 90, p. 2911 (2001) / Appl. Phys. Lett. 85, p. 1196 (2004))等に報告してきた。また、自己フラックス法を用いて高品質で大面積の単結晶作製技術を確立し、ゼロ抵抗臨界温度 $T_{C,zero} \approx 90\text{K}$ 、面積 100mm^2 程度の単結晶を作製している (Journal of crystal Growth, 259, p. 85 (2003))。さらに、最近、自己平坦化法と名付けた新しい、簡便なデバイス作製法も開発した (Appl. Phys. Lett. 86, p. 122503 (2005))。

本研究課題の主目的は、(1) 申請者が開発

した“Self-planarizing process (自己平坦化法)” (Appl. Phys. Lett. 86, p.122503 (2005))を発展させて、dc-SQUID 素子作製プロセスを確立すること、(2) 作製した素子の磁場応答特性等を評価し、生体磁気センサへの応用の可能性を検討すること、である。

3. 研究の方法

本研究では、実用的な Bi-2212 dc-SQUID 作製プロセスの確立を目的として、希塩酸処理法を用いた新しいプロセスを提案した。このプロセスは、pH1.6 程度の極薄い希塩酸に浸した Bi-2212 単結晶が透明な絶縁体に改質される現象を利用したもので、結晶内部に Bi-2212 スタックを形成することができる(この現象は本研究で初めて発見されたもので、これ自体、化学的にも興味深いものである)。

研究開始年度となる平成 18 年度は、dc-SQUID の作製プロセスの確立を目指し、プロセスで最も重要な工程となる部分に用いる装置として

- ・ 超高解像度デジタルファインスコープ (ハイロックス社製)

を申請した。この光学顕微鏡は高倍率であるにも関わらず対物レンズと試料間の作業領域の高低が大きくとれるものである。この装置が本デバイス作製プロセスに適用でき、かつ有用であることは、購入以前にデモ機を用いて検証した。

平成19年度も引き続きdc-SQUIDの作製プロセス条件を最適化するため、

- ・ マスクアライナー (ミカサ社製)

を申請した。この装置はSQUIDの最小寸法を決定するものであるが、Bi-2212系ジョセフソン接合の場合、“Josephson Phase Diffusion Effect”があるため、接合寸法は数 μm 以上で無ければならない。これ以下のサイズの接合では、77Kでジョセフソン電流が観測されなくなるという特徴がある。これは、デバイス作製に高価なマスクアライナーが不要であるという利点をもたらすものである。

最終年度の平成 20 年度は、作製した Bi-2212 dc-SQUID の磁場応答特性等を評価し、生体磁気センサへの応用の可能性について検討した。

4. 研究成果

前述したように、本研究で提案した新しい SQUID 作製プロセスのキーとなる工程は、pH1.6 程度の極薄い希塩酸に浸した Bi-2212 単結晶が透明な絶縁体に改質される現象である。この現象は本研究で初めて発見されたもので、現在、この SQUID 作製プロセスについて Applied Physics Letter 誌に投稿準備中である。

希塩酸に浸漬させた Bi-2212 単結晶片が透明に改質される現象は、希塩酸の濃度に強く依存し、 $\text{pH} \geq 1.40$ では下図に示すように、完全な透明結晶となるが、 $\text{pH} \leq 0.90$ ではポーラス状の結晶となった。また、 $\text{pH} \geq 1.4$ の極低濃度の希塩酸で処理した結晶片の表面を AFM 観察及び SEM 観察した結果、結晶表面の平均自乗粗さ Rms は約 2nm 以下であった。

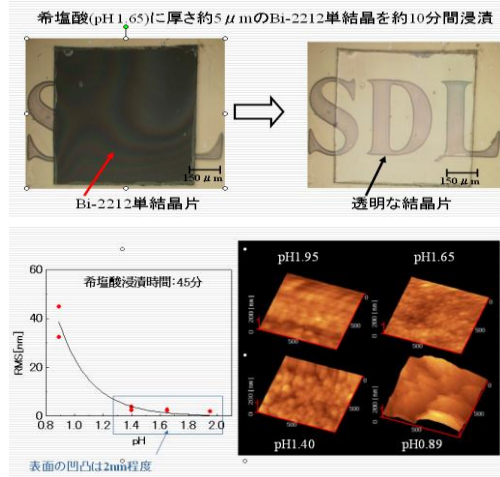


図1. 希塩酸に浸漬した Bi-2212 結晶が透明物質に改質される様子、および表面形態 (AFM 像)

$\text{pH} 1.65$ における改質レートは、結晶の c 軸方向、 ab 面方向共に $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}/\text{min}$ 程度であった。化学処理の場合、一般的に等方的改質になるが、前述したように、Bi-2212 系ジョセフソン接合の場合、”Josephson Phase Diffusion Effect”があるため、接合寸法は数 μm 以上で良いので、改質レートの等方性は欠点とはならない。

本研究で提案した希塩酸処理プロセスにより作製される dc-SQUID は、ジョセフソン接合と絶縁体とが一体化した素子構造となっており、これまでに報告例のない構造を有している。プロセスのフローチャートを下に示す。

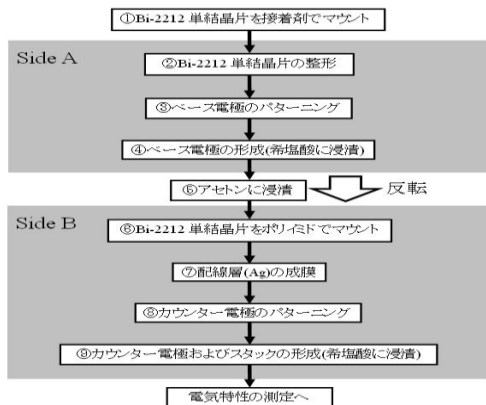


図2. SQUID 作製プロセスフローチャート

以下に我々が開発した SQUID 作製プロセスの概略を示す：テフロン板上に結晶片を置き、瞬間接着剤を塗布したガラス基板で挟み、接着剤が固まるまで荷重をかける。接着後の結晶整形にはデザインカッターを使用している。

次に、結晶表面を劈開後、光露光法でベース電極をパターニングする。パターニングした結晶片を希塩酸 ($\text{pH} 1.65$) に 20 分浸漬させて、約 $4 \mu\text{m}$ 程度の深さまで改質する。

改質した結晶片をガラス基板から剥離させるためアセトン (約 20°C) に浸漬する。剥離させた結晶を、上下反転させて、再びガラス基板にポリイミドでマウントする。

反転した結晶面を劈開し、配線層 (Ag 膜) を成膜する。カウンター電極をパターニング後、再び希塩酸 ($\text{pH} 1.65$) に浸漬させ、Side A と Side B の改質層が一致する (すなわち、透明になる) 瞬間まで (目視) 改質する。下図は、最後の工程で、改質層が透明になる直前の様子と、透明になった後の様子 (デジタルファインスコップで撮影した写真) である。

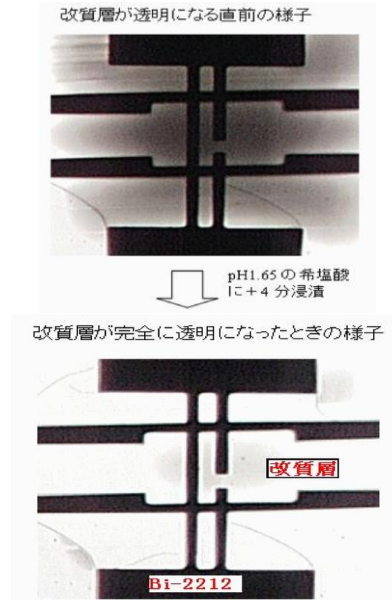


図3. 改質層が透明になる直前、透明になった後の素子の光学顕微鏡写真

下に、この重要な工程の概略図を示す。表裏面からの改質層が一致した瞬間 (直後) が Bi-2212 固有ジョセフソン接合が 1 個の状態であり、浸漬時間とともに積層数が増加していく。



図4. 改質層が透明になる直前の概略図

下図に作製した dc-SQUID の光学顕微鏡写真, および模式図を示す。1つの結晶片上に2つの SQUID ループが形成されている。同図(b)はその一つを模式図で表したものである。物理エッチング法で作製された dc-SQUID は SQUID ループ内がポリイミド等の有機物層になっているのに対して, 本プロセスによる SQUID ループ内は超伝導体 Bi-2212 と一体化した透明な絶縁体(無機物: BiOCl)となっている。このようなデバイス構造を持つ SQUID の作製例は本研究が初めてである。

このプロセスの注意点を以下に述べる: 希塩酸処理による Bi-2212 単結晶の改質はほぼ等方的であるため, 結晶片が厚い場合には改質層が透明になるまで長時間浸漬することになり, 例えば20 μm の線幅のパターンを用いた場合, Bi-2212 が消滅してしまう。これを回避するためには, 結晶片の厚さは 15 μm 程度以下に薄くしておかなければならない。その他, 細かい注意点は幾つかあるが, 初心者でも 1,2 ヶ月の訓練で習得可能なプロセスである。

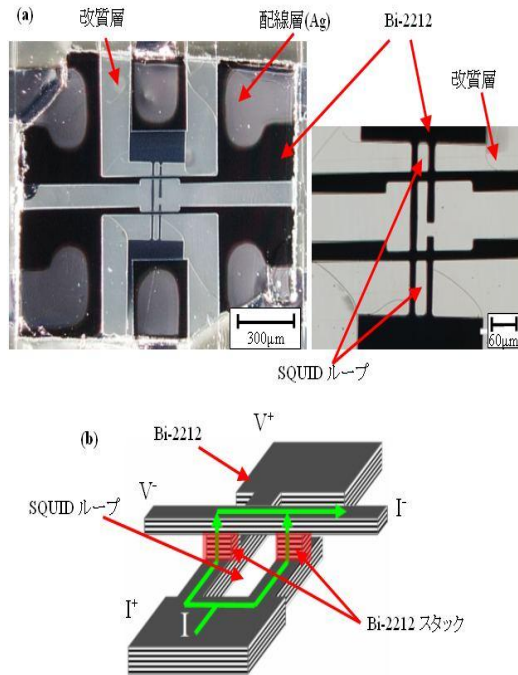


図5. 作製した dc-SQUID の光学顕微鏡写真, および模式図(片側の SQUID ループのみを描いている)

このプロセスのキーポイントは希塩酸に浸漬させた Bi-2212 が透明な絶縁体になることであるが, この物質の同定を行った結果を下図に示す。Bi-2212 単結晶, および pH1.65 の希塩酸を用いて改質処理した試料の XRD 測定結果から, *c* 軸配向した BiOCl と同定された。また, 改質層(BiOCl)と Bi-2212 間の面内配向性を調べるため極点測定を行った結果, 両者は互いに面内で 45 度回転し, Bi-2212 [110] //

BiOCl [100]の配向関係となっている。

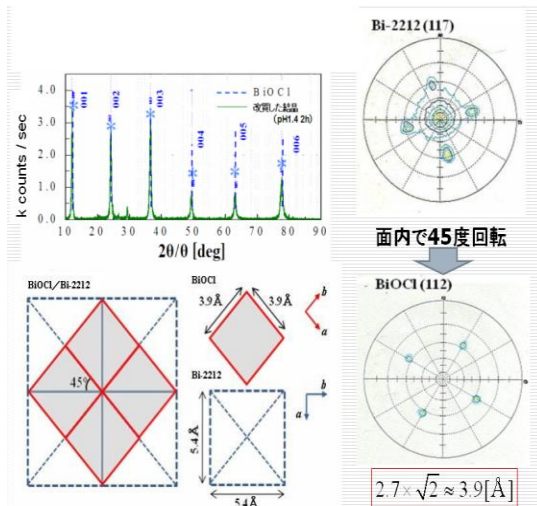


図6. Bi-2212 および塩酸改質層の XRD 測定, および極点測定結果

試作した SQUID の I-V 特性 (@77K) と, ジョセフソン電流/リターン電流の温度依存性の典型例を下図に示す。77K でも大きなヒステリシス特性をもつことがわかる。また, ジョセフソン電流/リターン電流の解析は, 既に Appl. Phys. Letter(2005)に解析モデルを報告しているが, 21年度6月に開催される超伝導デバイスの国際会議 ISEC'09/J. Appl. Physics 誌にも報告する予定である。

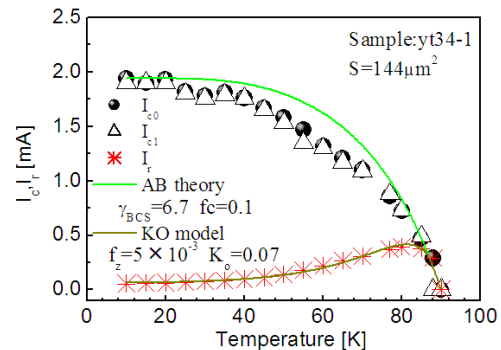
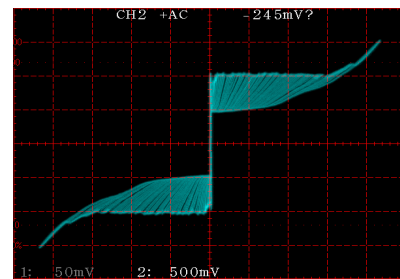


図7. I-V 特性 (@77K) と, ジョセフソン電流/リターン電流の温度依存性の例

SQUID の磁場応答特性は、下図のようなヘルムホルツコイルを用いて測定した。

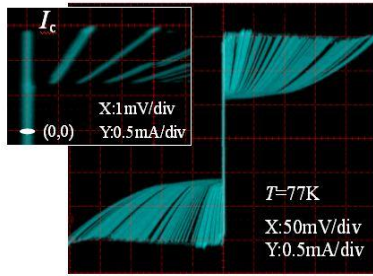


図 4.1-1 希塩酸処理による dc-SQUID の I-V 特性 (Sample: yt68-1)

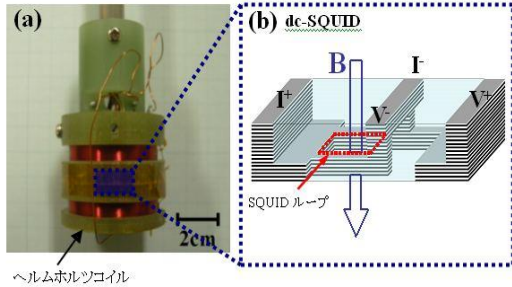


図 8. 磁場応答の測定法

外部印加磁場に対する I-V 特性の変化の様子、ならびに臨界電流の磁場依存性の典型例を下図に示す (@77K)。磁場に対するジョセフソン電流の大きな抑制と、典型的な SQUID 変調特性が得られていることがわかる。

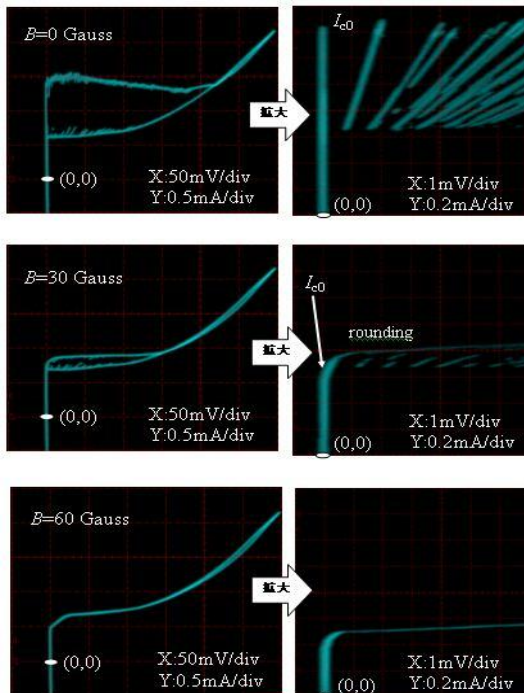


図 9. 外部印加磁場に対する I-V 特性の変化

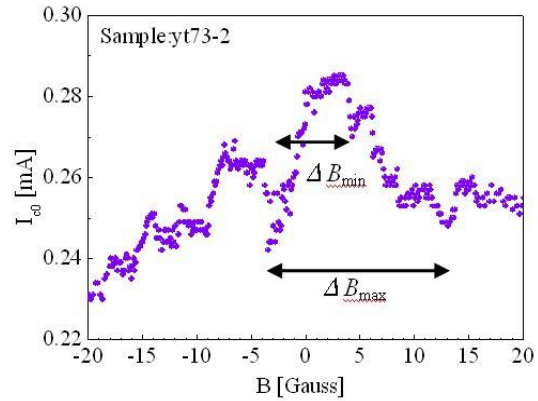


図 10. 臨界電流の磁場依存性の典型例

さらに、77K動作 SQUID の実用化に際して重要な課題となる熱サイクル耐性について調べた結果、数十回の熱サイクルにも耐えることがわかった。FIB 法による Bi-2212 内部スタックは1回のサイクルで破壊されるとされているが、それに比べれば良好な結果と言える。表面コーティング材をさらに最適化すれば、熱サイクル耐性は問題ないレベルになると思われる。

最後に、まだ解決すべき基礎的課題は残されたが、本研究課題で提案した新しい SQUID 作製プロセスが完成したこと、77Kでも十分な臨界電流の変調特性が得られたことから、Bi-2212 dc-SQUID の今後の進展が期待される。また、プロセス条件の最適化に時間を要し、論文投稿が遅れたが、得られた成果は数編の論文としてまとめ、本年度中に投稿していく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① K. Okanoue, H. Suematsu, K. Hamasaki e. al, "Preparation conditions and characterization of self-planarized Bi₂Sr₂CaCu₂O_x stacks" Physica C, vol. 445-448, pp. 876-879 (2006) 有
- ② 岡上久美, 鈴木光夫, 加藤孝弘, 濱崎勝義 他, "自己平坦化法による Bi₂Sr₂CaCu₂O_x スタックの作製及び直流ジョセフソン電流の温度特性" 電子情報通信学会論文誌 C, vol. J90-C, pp. 502-511 (2007) 有
- ③ T. Kato, K. Okanoue, M. Suzuki, Y. Irie, K. Someya, H. Shimakage, K. Hamasaki, "An investigation of the thermal cycling stability of Bi₂Sr₂CaCu₂O_x stacks fabricated by self-planarizing process", Physica C, vol. 463-465, pp. 930-934 (2007) 有

④ T. Kato, K. Okanou, K. Hamasaki et al.,
“Thermal Cycling Properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$
Stacks Fabricated by Self-Planarizing
Process”, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 18,
pp. 1724-1727, (2008) 有

[学会発表] (計20件)

[超伝導エレクトロニクス研究会]

① 加藤孝弘・染矢和樹・吉田隆・名和海明・毛利千里・富永隼賢・入江勇太・濱崎勝義・島影尚, “希塩酸処理プロセスによる Bi-2212 スタックの作製と特性評価”, 超伝導エレクトロニクス研究会 (SCE 107(171)) pp. 7-11(2007)

②毛利千里・小黒恭平・吉田隆・富永隼賢・加藤孝弘・濱崎勝義, “ Bi-2212 固有ジョセフソン接合の温度特性の解析”, 電子部品材料研究会 pp. 1-5(2007)

③吉田隆・名和海明・富永隼賢・三輪淳・加藤孝弘・濱崎勝義・島影尚, “ Bi 系高温超伝導デバイスの作製とその特性評価”, 電子部品材料研究会 pp. 7-11(2007)

④加藤孝弘・吉田隆・三輪淳・島影尚・河合晃・末松久幸・石黒孝・濱崎勝義, “希塩酸処理プロセスを用いた Bi 系 SQUID の作製法”, 超伝導エレクトロニクス研究会 (SCE 108(152)) pp. 7-11(2008)

[応用物理学会]

①鈴木光夫, 岡上久美, 加藤孝弘, 濱崎勝義, “ Bi-2212 スタックにおけるリターン電流の温度依存性の解析”, 第 67 回秋季応用物理学会学術講演会 29p-F-9(2006)

②加藤孝弘, 岡上久美, 鈴木光夫, 入江勇太, 島影尚, 王鎮, 濱崎勝義, “自己平坦化法で作製した Bi-2212 固有ジョセフソン素子の熱サイクル特性”, 第 67 回秋季応用物理学会学術講演会, 29p-F-8(2006)

③入江勇太, 富永隼賢, 加藤孝弘, 西田洋平, 野地英樹, 濱崎勝義, “自己フラックス法による Bi-2212 単結晶合成条件の検討”, 第 54 回春季応用物理学会学術講演会, 29p-L-4(2007)

④加藤孝弘, 岡上久美, 鈴木光夫, 入江勇太, 染谷和樹, 濱崎勝義, “自己フラックス法で作製した Bi-2212 固有ジョセフソン素子の熱サイクル特性 II”, 第 54 回春季応用物理学会学術講演会, 29p-L-12(2007)

⑤岡上久美, 鈴木光夫, 加藤孝弘, 濱崎勝義, “ Bi-2212 固有ジョセフソン接合の温度特性の解析”. 第 54 回春季応用物理学会学術講演会, 29p-L-13(2007)

⑥富永隼賢, 入江勇太, 廣瀬将圭, 三輪淳, 小黒恭平, 加藤孝弘, 濱崎勝義, “自己フラックス法による Bi-2212 単結晶合成条件の検討 [II]”, 第 68 回秋季応用物理学会学術講演会, 4p-ZF-1(2007)

⑦毛利千里, 加藤孝弘, 濱崎勝義, “ Bi-2212 固有ジョセフソン接合の V_j 温度特性の解析”, 第 68 回秋季応用物理学会学術講演会, 4p-ZF-2(2007)

⑧名和海明, 染谷和樹, 富永隼賢, 吉田隆, 加藤孝

弘, 濱崎勝義, “希塩酸処理プロセスを用いた自己平坦化法 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 固有ジョセフソンデバイス”, 第 68 回秋季応用物理学会学術講演会, 4p-ZF-3(2007)

⑨吉田隆, 名和海明, 富永隼賢, 加藤孝弘, 濱崎勝義, “希塩酸処理法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 内部スタックの作製”, 第 68 回秋季応用物理学会学術講演会, 4p-ZF-4(2007)

⑩加藤孝弘, 毛利千里, 吉田隆, 富永隼賢, 名和海明, 小黒恭平, 濱崎勝義, “ Bi-2212 固有ジョセフソン接合の温度特性の解析”, 第 55 回春季応用物理学会学術講演会, 27a-NC-15(2008)

⑪吉田隆, 名和海明, 富永隼賢, 加藤孝弘, 末松久幸, 石黒孝, 濱崎勝義, “希塩酸処理法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 内部スタックの作製 [II]”, 第 55 回春季応用物理学会学術講演会, 27a-NC-14(2008)

⑫富永隼賢, 廣瀬将圭, 三輪淳, 加藤孝弘, 濱崎勝義, “自己フラックス法を用いた Bi-2212 単結晶合成-非超伝導物質の生成条件について”, 秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会, 5a-G-1(2008)

⑬名和海明, 小黒恭平, 廣瀬将圭, 加藤孝弘, 河合晃, 濱崎勝義, “希塩酸処理法を用いた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 表面スタック作製プロセスの最適化”, 秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会, 5a-G-2(2008)

⑭吉田隆, 三輪淳, 富永隼賢, 加藤孝弘, 島影尚, 濱崎勝義, “希塩酸処理法を用いた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ SQUID の作製と特性評価”, 秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会, 5a-G-3(2008)

⑮小黒恭平, 加藤孝弘, 石田弘樹, 鈴木常生, 河合晃, 末松久幸, 石黒孝, 濱崎勝義, “ Bi-2212 単結晶の希塩酸処理による BiOCl 結晶の創製とその特性評価”, 第 56 回春季応用物理学会学術講演会, 2a-ZB-1(2008)

⑯加藤孝弘, 吉田隆, 三輪淳, 島影尚, 末松久幸, 濱崎勝義, “第 56 回春季応用物理学会学術講演会”, 2a-ZB-2(2008)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :

権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等： なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

濱崎勝義(HAMASAKI KATSUYOSHI)
長岡技術科学大学・工学部・教授
研究者番号: 40143820

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

