

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：82636

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420334

研究課題名(和文) 酸化物縮退半導体/窒化物超伝導体のタンデム型オンデマンド超伝導素子の開発

研究課題名(英文) Development of tandem type on-demand superconducting device of oxide degenerate semiconductor / nitride superconductor

研究代表者

牧瀬 圭正 (Makise, Kazumasa)

国立研究開発法人情報通信研究機構・未来ICT研究所フロンティア創造総合研究室・主任研究技術員

研究者番号：60363321

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：半導体及び金属薄膜では金属-絶縁体転移がキャリア数によって発現することが知られている。そこでキャリア数の変調すなわちFET構造で膜の物性を変化させることで、多機能なタンデム型素子の実現を目指している。そこで酸化インジウム亜鉛(IZO)膜を成膜時の酸素濃度を変えて成膜し、金属-絶縁体転移の詳細を調べた。次に超伝導-IZO-超伝導で構成させるトンネル接合を作製し、輸送特性を評価した。結果、電流-電圧特性の非線形性と非対称性を確認することができた。この非対称性は、超伝導電極の界面との近接効果が上部電極と下部電極で異なる、IZO膜で膜中の酸素移動が極低温で起きていること等が原因として考えられる。

研究成果の概要(英文)：The Josephson junction has been a subject of a large number of studies. Ordinary a Josephson junction basically consists of superconductor-insulator-superconductor (SIS) tunnel junctions. Al/AlO<sub>x</sub>/Al and Nb/AlO<sub>x</sub>/Nb Josephson junctions are generally used for superconducting application. On the other hand, various superconducting devices have been proposed. For example, there is an electric field-controlled Josephson junction. The device consists of a coplanar superconductor-semiconductor-superconductor Josephson junction with insulated gate formed over the semiconducting channel. We have fabricated the NbN/IZO/NbN junction and carried out electrical transport measurements/. Non-linear I-V characteristics appeared below 10K by superconductivity of NbN electrode and showed diode-like behavior.

研究分野：超伝導

キーワード：超伝導-絶縁体転移 トンネル接合 酸化物薄膜 窒化物薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

半導体の素子としての高性能化は集積回路技術によって支えられている。集積化技術に関していえば、ムーアの法則で知られるように一つのチップに搭載される素子の数は指数関数的に増大している。このため常にチップ微細化が求められ、2015年をめぐり10nmプロセスを目指すような開発メーカーも現れている。しかしながら、CMOS(Competently Metal-Oxide-Semiconductor)で構成される半導体大規模集積回路(Large Scale Integrated Circuits:LSI)ではリーク電流による待機電力の増大および駆動電圧の飽和傾向が顕著である。結果としてLSIの高集積化に伴い発熱密度は増大しホットプレートに匹敵する。そのためコンピューターのCPUはシングルコアでの高性能化が困難となり、低電圧駆動とマルチコアCPUが現在の主流となっている。しかし駆動電圧はしきい電圧以下にはできず、高性能化の限界が予想される。図1に示すように、FET(Field effect transistor)デバイスの機能は材料の物性に大きく依存している。そこで、デバイスの高性能化に向けては新たな材料探索も活発になっている。近年ではイグゾー(IGZO)の呼び名で知られる酸化物半導体に注目が集まっており、酸化物を筆頭として、デバイス用の材料探索は世界的に熾烈を極めていく。

## 2. 研究の目的

我々は超伝導を利用した量子力学に基づく素子に関する研究に注目する。例えば、量子暗号通信の伝送媒体として単一光子を用い、その検出器として超伝導が利用されている。この技術開発は重要な研究の一角として認識されて、今後フォトリソグラフィと超伝導の基礎、応用分野の研究開発は一層進んでいくことが予想される。また超伝導デジタル回路では超伝導トンネル接合を回路素子としたSFQ回路がよく知られている。SFQ回路は極低消費電力、超高速なデバイスとして長年研究が行われている。さらに半導体FETと同じようなジョセフソンFETと呼ばれる素子も提案されている。動作原理は半導体のFETと同じで、空乏層を形成させることによって弱結合したジョセフソン接合の超伝導電流を制御することによってトランジスタのように動作させることができる。ただし、この素子構造では超伝導電流を制御するトランジスタとして動作するのみである。そこで、低次元超伝導に特有な物理現象を利用した新たな素子構造を提案する。

## 3. 研究の方法

まず窒化物超伝導膜の窒化ニオブ NbN 薄膜はDCマグネトロンスパッタ法によって作成を行う。組成比およびスパッタ雰囲気中のアルゴンと窒素比等いくつかのパラメータの最適化を行う。最適化のためには構造と組成評価さらに電気輸送特性の評価を並列に行う。

膜の結晶構造と組成分析、電気輸送特性の評価を行い、膜の結晶性と超伝導性および成膜プロセスの相関を明らかにし、NbN膜の最適化とその再現性について研究を行った。膜の結晶性についてはXRD、TEM、SEMによる観察した。超伝導性、電気輸送特性は抵抗の温度依存性の測定やホール係数測定を実施し、超伝導転移温度、臨界磁場、キャリア数等の物性パラメータを求めた。

バリア層となる酸化インジウム亜鉛(IZO)膜も同様にDCマグネトロンスパッタ法を用いて成膜を行った。薄膜特性の測定とデバイスとしてトンネル接合を作成し評価を行った。まず良好なデバイスを作製するためにエッチング条件や絶縁層の被覆率の改善を目指した。デバイス評価は電流電圧特性から得られるデバイスパラメータを評価した。

(2)超伝導電極 NbN 膜の Si 基板上への最適化技術の開発を行った。NbNの超伝導特性や輸送特性は結晶性に強く依存する。そこでこれまでは結晶の格子不整合の比較的小さい酸化マグネシウムが一般的に用いられてきた。一方で酸化マグネシウムは潮解性があることや、2インチ以上大面積基板を得ることが容易でないこと等がNbNデバイスのボトルネックとなっていた。そこで我々はSi基板上に高品質なNbN薄膜を成長させるために窒化チタンをバッファ層としてNbNを製膜するために条件出しを行った。

## 4. 研究成果

### (1) IZO を用いたデバイス評価

予備実験として酸化物半導体を用いて電界効果トランジスタ構造を作製し、低温で動作させることができるかを調査した。図-1に作製した酸化物半導体である酸化インジウム亜鉛(IZO)のFETデバイスの断面模式図を示す。IZOはスパッタリング中の酸素分圧を制御することでキャリア数を調整することができる。そのため電極とチャネル層もIZOで構成することができ、デバイスプロセスを簡略化できる。図-2に4.2Kで図-1のデバイスを評価した結果を示す。成膜時の酸素分圧等の最適化が不十分なために十分なOn-Off比は取れていないが、極低温下でも動作できることが実証された。

### (2) 窒化チタン(TiN)バッファ層の最適化

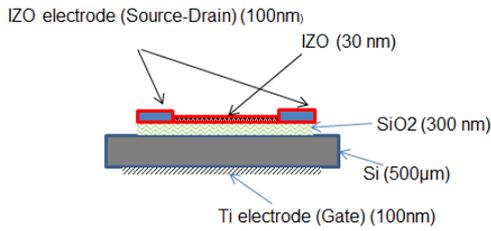


図 1 IZO 膜を用いたトランジスタ構造デバイスの模式図

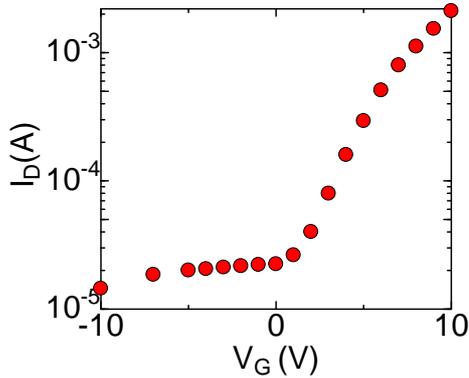


図 2 IZO 膜を用いたトランジスタ構造デバイス電流電圧特性

高品質なエピタキシャルな NbN 膜を作製するためには、格子不整合が極めて少なく、清浄な表面を持つ基板を準備する必要がある。この条件に合致するものとして、MgO 基板がある。MgO 格子定数は 0.421nm に対して NbN の格子定数が 0.439nm であることから格子不整合は 5%程度で(100)配向した膜を成膜できる。一方 Si の格子定数は 0.543nm であるため格子不整合は 19%となり、直接 Si 基板上に成膜しても NbN 膜を (100) 配向させることは困難である。そこで我々は窒化チタン (TiN) 膜をバッファ層として用いることを試みた<sup>9),10)</sup>。なぜなら、TiN の格子定数は 0.424nm で NbN との格子不整合を低減でき、エピタキシャル成長させることができる。ここで重要なのは TiN を (100) で配向させなければならないことである。そこでまず TiN 膜の成膜の詳細について述べる。2 インチ Si(100)基板をアセトンとエタノールで 1 分間ずつ超音波洗浄を行う。次に 85 °C に加熱したピラニア溶液に 10 分間浸し、有機物除去を行った。この処理によって Si 表面は親水性をしめす。基板表面に残留物が残存しないように、純水による洗浄を十分行う。最後にバッファド弗酸に 1 分間浸し、基板表面の水素終端化を行う。水素終端化された Si 表面は不活性で 2 時間程度、大気に曝露してもほとんど酸化しないという報告例もあるが、表面の汚染防止には極力抑えるために速やかに Mo 製の基板

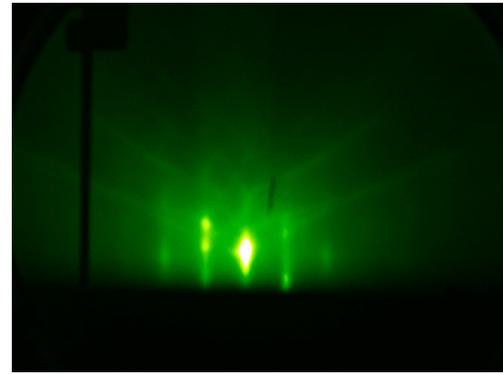


図 3 水素終端処理した Si 表面の RHEED パターン

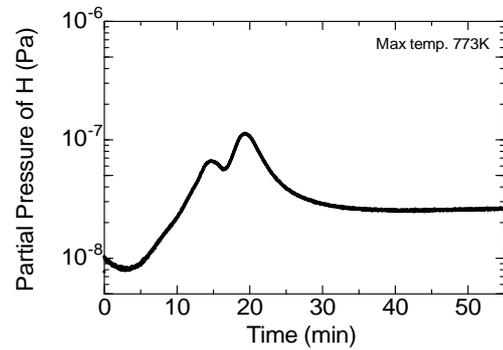


図 4 水素終端処理した Si 表面を真空中で 773K まで加熱した時の水素分圧の熱脱離曲線

ホルダーに固定してロードロックチャンバーに導入した。次に基板表面を RHEED で清浄表面であることを確認して成膜用のチャンバーに移した。図 3 は水素終端化した Si 表面の RHEED 像である。パターンがシャープなストリーク状であることから、表面は原子的に平滑であることが示唆される。成膜室のチャンバーに移して成膜を行った。成膜室の背圧  $1 \times 10^{-7}$  Pa 以下に保たれている。Ti はゲッター効果があるため、成膜前に四重極型質量分析計により残留ガスをモニターし、酸素、水等が十分に排気されたことを確認している。次に基板加熱を行い、表面を終端化している水素の脱離を行う。図 4 は 30 分間で 773K に到達するように加熱ヒーターを制御した時の Si 基板表面から熱によって脱離した水素ガスを質量分析計によって測定したものである。二つのピークが観測されており、Si-H および Si-H<sub>2</sub> の状態に対応していると思われる。加熱して 20 分、温度にしておよそ 673K を超えたあたりから、水素脱離は減少し、773K を超えると一定に落ち着く。このことから、水素終端化した Si 表面の水素を完全に脱離させて清浄表面を得るためには少なくとも 773K 以上の基板加熱が必要であることが分かった。次に TiN 膜の成膜時

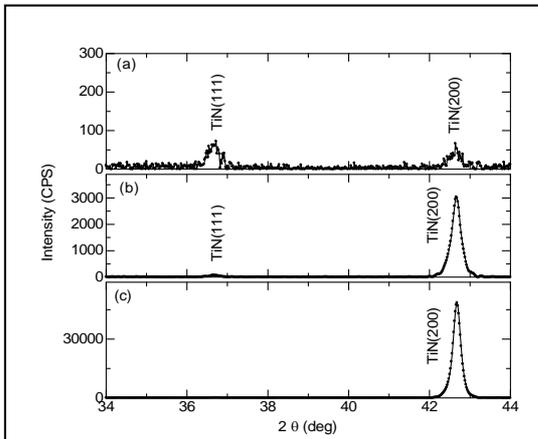


図5 Si 基板の上に基板温度を変えて製膜した TiN 膜の XRD パターン。基板温度はそれぞれ (a) 基板加熱なし (b) 773K (c) 873K

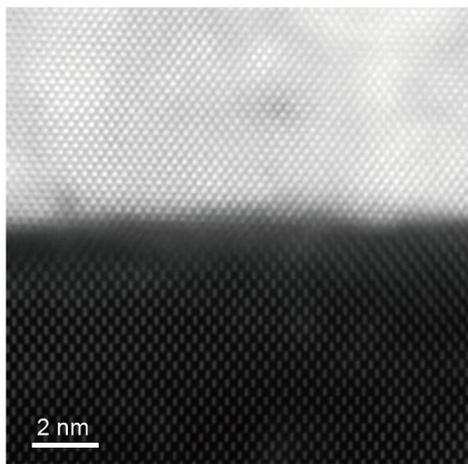
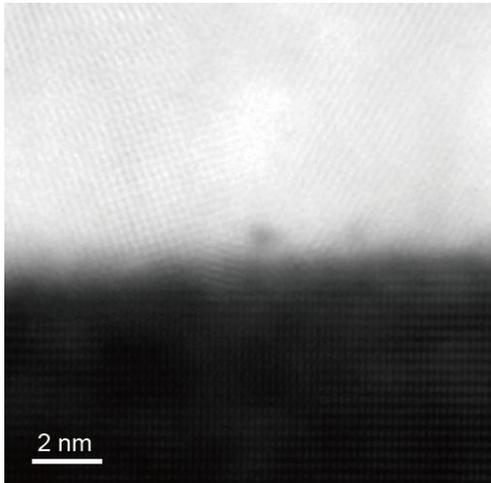


図6 基板温度を変えたときの TiN 膜の断面 STEM 像を示した。基板温度はそれぞれ(上)加熱なし(下)1073K。

の基板温度を変えて、成膜条件の最適化を行った。TiN 膜は Ar と N<sub>2</sub> をチャンバー内で混合

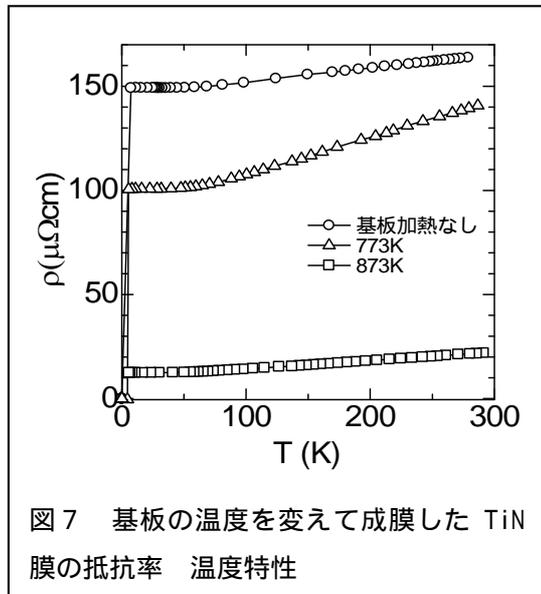


図7 基板の温度を変えて成膜した TiN 膜の抵抗率 温度特性

させて、反応性 DC マグネトロンスパッタ法により成膜を行った。4 インチの Ti ターゲットを用いた。Ar および N<sub>2</sub> のガス流量はそれぞれ 10sccm, 4sccm とし、プロセス圧力は 0.13Pa とした。またスパッタはバイアス電流を 1.7A に固定して行っている。

図5 に基板温度を変えたときの TiN 膜の XRD パターンを示した。基板温度はそれぞれ(a) 加熱なし(b)773K (c)873K である。基板加熱を行わない場合、TiN(111)と TiN(200)の時の数百 CPS 程度の強度のピークが観測され、多結晶膜である。基板温度を 77 3K で成膜した場合は TiN(111)ピークがわずかに観測されるが TiN(200)ピーク強度が明らかに強くなる。基板温度 873K で製膜した TiN 膜では TiN(111)ピークは消失し、TiN(200)ピークのみが観測される。これは Si 基板の上に単結晶的に TiN が成長していると考えられる。さらに詳細に TiN 膜の結晶性及び微細構造を確認するために高角散乱環状暗視野走査透過顕微法 (HAADF-STEM) による Si と TiN 界面の断面観察を行った。図6 にその結果を示す。Si 基板のダンベルが観察されていることから原子分解能が得られていることが分かる。基板加熱を行わない場合は TiN 膜に結晶粒界が観測されている。一方 1073K で成膜した TiN 膜には界面にアモルファス様の構造がみられるが、TiN 膜に粒界はみられなかった。この結果は XRD の結果を支持するものであり、873K 以上の高温で成膜することにより単結晶的に (100) 配向した TiN 薄膜が得られることが分かった。さらに 1073K の基板温度で成膜した TiN 膜は XRD の解析から、格子定数が 0.424nm が得られ、この値はほぼバルクの TiN と同等であることも分かった。図7 に基板の温度を変えて成膜した TiN 膜の抵抗率 温度特性を示す。成膜時の基板温度が高いほど抵抗率が減少している。これはキャリア

の散乱が粒界によるものであり、膜の結晶粒のサイズが大きく、あるいは単結晶に近づくほど抵抗率が減少していることを意味している。以上の結果から、格子定数が MgO に近く、良好な結晶性をもち、抵抗率も低いことから TiN 膜のバッファー層として 1073K で成膜したものをを用いる。TiN 膜の格子定数は 0.424nm であり、NbN 膜の格子定数 ~ 0.44nm と非常に近く、バッファー層として用いることで、MgO 基板上的 NbN 膜のような(100)配向した膜が得られる可能性がある。NbN 膜は水素終端化した Si(100) 基板を 1073K まで加熱し、TiN バッファー層を 50nm 成膜した。そのバッファー上に NbN を成膜した。成膜は TiN 膜と同様に反応性 DC マグネトロンスパッタ法により行った。4 インチの Nb ターゲットを用い、プロセス圧力は TiN と同様で 0.13Pa とした。またスパッタのバイアス電流も 1.7A に固定して行っている。但し TiN の条件とは異なり、Ar および N<sub>2</sub> のガス流量はそれぞれ 10sccm, 5sccm とした。膜の結晶性を XRD によって評価した結果は NbN 膜はこれまでの我々の研究結果と同様にエピタキシャル成長を示唆する強い 200 ピークのみが観測される。また水素終端化処理を行わずに、自然酸化膜が存在する Si 基板の上に NbN 薄膜を成膜した場合は(111)ピークが見られ、また強度も弱い。次に水素終端化した Si 基板を 1073K で加熱して成膜を行った TiN 薄膜は(200)ピークのみが観測され、これまでの結果を支持するようにエピタキシャル的に成長していることが分かる。50nm の膜厚の TiN 薄膜をバッファー層とし室温で NbN 薄膜の成膜を行った。直接 Si 基板の上に成膜した NbN 薄膜よりも明らかに(200)ピーク強度が増加し、膜が(100)配向で成長していることが分かる。次に TiN バッファー層がある場合とない場合は超伝導転移温度  $T_c$  および 20K の抵抗率(20K)はバッファー層がない場合は  $T_c=13.2K$ , (20K)=148.3  $\mu$  cm であり、バッファー層がある場合は  $T_c=15.3K$ , (20K)=37.2  $\mu$  cm が得られた。バッファー層がある場合の結果は、我々の MgO 基板上的 NbN 膜の  $T_c$ , (20K)の結果と近い値であり、TiN バッファー層は MgO 基板と同様に(100)配向した NbN 膜を成膜ができることが分かった。

##### 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 14 件)

W. Qiu, K. Makise, H. Terai, “Dielectric Loss in Superconducting NbN (200) CPW Resonator Developed on Si Substrate”, *IEEE Trans. Appl. Supercon.* **27** (2017)

1501403. (査読有)

DOI: 10.1109/TASC.2017.2649840

Y. Uzawa, M. Kroug, T. Kojima, K. Makise, A. Gonzalez, S. Saito, Y. Fujii, K. Kaneko, H. Terai, Z. Wang, “Design of Terahertz SIS Mixers Using Nb/AlN/Nb Junctions Integrated With All-NbTiN Tuning Circuits”, *IEEE Trans. Appl. Supercon.* **27** (2017) 1500705. (査読有)

DOI: 10.1109/TASC.2016.2632628

T. Tsuneoka, K. Makise, S. Maeda, B. Shinozaki, F. Ichikawa, “Localization and pair breaking parameter in superconducting molybdenum nitride thin films”, *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER.* **29** (2017) 015701. (査読有)

DOI: 10.1088/0953-8984/29/1/015701

I. Shigeta, T. Kubota, K. Makise, S. Kimura, S. Awaji, K. Koyama, K. Takahashi, M. Hiroi ” Fabrication and Characterization of Epitaxial Films of Superconductor NbN and Highly Spin- Polarized Heusler Alloy CO<sub>2</sub>Fe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Si” *IEEE MAGNETICS LETTERS* **8** (2017) 3305605 (査読有)

DOI: 10.1109/LMAG.2017.2687878

K. Makise, H. Terai, Y. Tominari, S. Tanaka, B. Shinozaki, ”Duality picture of Superconductor-insulator transitions on Superconducting nanowire”, *SCIENTIFIC REPORTS* **6** (2016) 27001 (査読有)

DOI: 10.1038/srep27001

R. Sun, K. Makise, L. Zhang, H. Terai, Z. Wang, “Epitaxial NbN/AlN/NbN tunnel junctions on Si substrates with TiN buffer layers”, *AIP ADVANCES* **6** (2016) 065119(査読有)

DOI: 10.1063/1.4954743

K. Makise, H. Terai, Y. Uzawa, “NbN/AlN/NbN/TiN Tunnel Junctions on Si (100) Substrate for Superconducting Devices”, *IEEE Trans. Appl. Supercon.* **26** (2016) 1100403. (査読有)

DOI: 10.1109/TASC.2016.2528548

K. Makise, Y. Matsubara, S. Tasaki, K. Mitsuishi, B. Shinozaki, ” Superconductivity of In/Mo narrow wires fabricated using focused Ga-ion beam”, *PHYSICA E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES* **75** (2016) 235 (査読有)

DOI: 10.1016/j.physe.2015.09.038

K. Makise, T. Odou, S. Ezaki, T. Asano, B. Shinozaki, ” Superconductor-insulator transition in two-dimensional NbN/MgO and NbN/AlN/MgO films”, *MATERIALS RESEARCH EXPRESS* **2** (2015) 106001(査読有)

DOI: 10.1088/2053-1591/2/10/106001

R. Sun, K. Makise, W. Qiu, H. Terai, Z. Wang, ” Fabrication of (200)-Oriented TiN

Films on Si (100) Substrates by DC Magnetron Sputtering”, *IEEE Trans. Appl. Supercon.* **25** (2015) 1101204. (査読有)  
DOI: 10.1109/TASC.2014.2383694

Y. Uzawa, M. Kroug, T. Kojima, K. Makise, A. Gonzalez, S. Saito, Y. Fujii, K. Kaneko, H. Terai, Z. Wang, “Tuning Circuit Material for Mass-Produced Terahertz SIS Receivers”, *IEEE Trans. Appl. Supercon.* **25** (2015) 2401005. (査読有)  
DOI: 10.1109/TASC.2014.2386211

K. Makise, K. Hidaka, S. Ezaki, T. Asano, B. Shinozaki, S. Tomai, K. Yano, H. Nakamura,” Metal-insulator transitions in IZO, IGZO, and ITZO films”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **116** (2014) 153703 (査読有)  
DOI: 10.1063/1.4897501

R. Matsunaga, N. Tsuji, H. Fujita, A. Sugioka, K. Makise, Y. Uzawa, H. Terai, Z. Wang, H. Aoki, R. Shimano,” Light-induced collective pseudospin precession resonating with Higgs mode in a superconductor”, *SCIENCE* **345** (2014) 6201 (査読有)  
DOI: 10.1126/science.1254697

K. Makise, K. Mitsuishi, M. Shimojo, B. Shinozaki,” Microstructural analysis and Transport Properties of MoO and MoC nanostructures prepared by focused electron beam-induced deposition”, *SCIENTIFIC REPORTS* **4** (2016) 5740 (査読有)  
DOI: 10.1038/srep05740

〔学会発表〕(計 7 件)

牧瀬圭正 NbTiN 極細線の超伝導揺らぎと位相すべり 日本物理学会 第70回 年次大会, 東京, 2015年3月

牧瀬圭正 ”NbN/AlN/NbN/TiN tunnel junctions on Si (100) substrate for superconducting devices”12<sup>th</sup> European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS2015) フランス リヨン, 2015年9月8日

牧瀬圭正 ”Growth of (100)-oriented NbN thin films on Silicon substrate using TiN buffer layer”15<sup>th</sup> International Superconductive Electronics Conference (ISEC 2015) 名古屋, 2015年7月7日

牧瀬圭正 TiN バッファー層上の NbN トンネル接合の作製と評価 第62回応用物理学会春季学術講演会 神奈川, 2015年3月

牧瀬圭正 TiN バッファー層を用いた Si 基板上 NbN 薄膜の構造と輸送特性評価」第75回 秋季応用物理学会学術講演会 北海道大学 2014年9月

牧瀬圭正 ”Fabrication and characterization of epitaxial TiN-based Josephson junctions

for superconducting circuit applications” Applied superconductivity conference 2014 シャーロット アメリカ 2014年8月10-15日

牧瀬圭正 ”Diode like behavior of IZO junction with superconducting electrode at low temperatures”SSDM 2014 つくば, 日本 2014年9月9日-11日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

牧瀬 圭正 (MAKISE, Kazumasa)  
国立研究開発法人 情報通信研究機構・未来 ICT 研究所 フロンティア創造総合研究室・主任研究技術員  
研究者番号：60363321

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

### (4) 研究協力者

( )