

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22360124

研究課題名（和文） ナノSQUIDによる超伝導スピンドバイス用均質ナノ粒子薄膜の磁気特性評価

研究課題名（英文） Evaluation of magnetic properties of uniform nanoparticle films for superconductor-spin hybrid devices using nanoSQUIDs

研究代表者

赤池 宏之 (AKAIKE HIROYUKI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：20273287

研究成果の概要（和文）：本研究では、超伝導集積回路の高性能化及び高機能化を実現する超伝導スピンドバイス創製のため、超伝導デバイス内に磁性ナノ粒子パターンを組み込み、その磁気的効果を調査した。ナノ粒子の粒径の選択により、高透磁率特性あるいは磁化を示すナノ粒子薄膜パターンを得られることを確認した。また、ナノSQUIDへの応用に向けた素子開発では、高均一窒化ニオブジョセフソン接合作製技術及び高温超伝導デバイス技術を開発した。

研究成果の概要（英文）：We studied the magnetic effects of magnetic nanoparticle (NP) patterns inserted into superconducting devices to develop superconductor-spin hybrid devices, which enhance the performance of superconducting circuits and add new functionality to the circuits. We found that NP film patterns with high permeability, or residual magnetization were obtained using NPs with appropriate particle size. We also developed fabrication processes of high-uniformity NbN Josephson junctions and high-temperature superconductor devices for producing nanoSQUIDs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2011年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2012年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：超伝導デバイス

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：超伝導材料素子、磁性ナノ粒子、窒化ニオブ、ジョセフソン接合、ナノSQUID、

### 1. 研究開始当初の背景

単一磁束量子(single flux quantum; SFQ)回路は、超伝導デジタル集積回路分野の中心的回路技術であるが、その高性能化及び実用化の観点から課題が存在する。高性能化では、半導体技術と同じようにスケーリング則による微細化・高集積化が必須となる。しかしながら、SFQ回路の基本構成要素である自己インダクタンスや相互インダクタンスを一定値に保持しながら、微細化するには困難を伴う。これは、微細化による超伝導配線のフ

リンジ効果（端効果）のため、シートインダクタンスが小さくなり、その結果として、線幅の微細化と同じ縮小率で配線長を短くできないためである。また、実用化の観点からは、高速大容量メモリが存在しないことが、大きな課題となっている。これは、従来のSFQを記憶媒体とするメモリでは、それを保持するための超伝導ループの面積が大きく、1メモリセルの面積を小さくすることが難しいためである。従って、これらの課題を克服するために、新たな材料を導入することに

よる抜本的解決の試みが必要不可欠な状況にある。

この新たな材料の有力な候補が、磁性材料である。磁性材料は、高透磁率特性や磁化を持つ。従って、前者を利用すれば、小さな面積で高自己インダクタンスあるいは高相互インダクタンスを実現できる可能性がある。一方、後者は、メモリ機能に活用でき、超伝導ループを用いない高速メモリにつながる可能性がある。ただし、磁性材料は、集積回路に用いられるニオブ(Nb)などの金属超伝導体材料に混入すると、超伝導性を著しく劣化させることが知られている。そのため、磁性体導入に際しては、超伝導体や超伝導デバイスの特性を劣化させない作製プロセスが必須となる。さらに、SFQ回路の動作は磁場によって大きな影響を受けるため、磁化を利用する際にはその大きさや温度特性が重要となる

## 2. 研究の目的

本研究では、超伝導集積回路技術における高性能化及び新機能の実現に向け、高透磁率特性や磁化をもつ磁性体を用いた超伝導スピンドバイスを創製すべく、超伝導デバイスへの磁性材料の導入とその磁気的効果を調査することを目的とする。磁性体材料としては、粒径により磁気特性を制御可能な磁性ナノ粒子に着目、ナノ粒子を分散させたフォトレジストパターンや、ナノ粒子溶剤を乾燥させて形成したナノ粒子薄膜パターンを用いる。磁気特性評価に際しては、Nb/AlO<sub>x</sub>/Nb 接合技術による超伝導量子干渉計(SQUID)を用いた絶対温度 4K での測定を基本とする。さらに、測定温度範囲の拡大及びサブミクロンオーダーの磁性材料パターンの特性評価に向けて、窒化物超伝導体である窒化ニオブ(NbN)接合技術、及び、酸化物高温超伝導体 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> を用いたナノブリッジ素子技術とナノ SQUID 技術の開発を行う。

## 3. 研究の方法

本研究は大きく分けて、「磁性ナノ粒子を用いた磁性材料の特性評価」及び「窒化物及び高温超伝導体素子技術の開発とナノ SQUID への応用」の 2 項目からなる。以下、それぞれについて述べる。

### (1) 磁性ナノ粒子を用いた磁性材料の特性評価

本研究では、磁性ナノ粒子として、酸化鉄(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)ナノ粒子溶剤を用いた。磁性パターンとしては、2 種類のものを用いた。一つ目は、ナノ粒子を分散させたフォトレジストを用い、それを通常の光リソグラフィーにより露光・現像して形成したパターンである。この方法の特徴は、一旦、ナノ粒子をフォトレジ

ストに分散させると、通常の光リソグラフィーにより評価用 SQUID 上の任意の位置に精度の高い磁性パターンを容易に作成することができることである。さらに、レジストを剥離することにより、再度、同じデバイス上に別の磁性パターンを形成することが可能な点もある。ただし、この場合、レジスト中のナノ粒子の体積率を高くすることが難しい。もう一種類は、ナノ粒子溶剤を SQUID 上に滴下し、その溶媒を蒸発させることにより形成した体積率の高いナノ粒子膜パターンである。このパターンの形成に際しては、フォトレジスト反転パターンによる、いわゆるリフトオフ法を用いた。

上記 2 種類の磁性パターンに対し、Nb 接合による SQUID を用いてその磁気特性評価を行った(図 1)。具体的には、SQUID インダクタンスに外部から制御電流を注入することによる SQUID 臨界電流の変調パターン(図 2。以下、閾値特性という)を測定し、磁性パターン形成前後での SQUID インダクタンス値の比較を行った。さらに、SQUID のインダクタンス及び接合容量から決まる共振特性からも磁性パターンの効果を見積もった。それぞれの測定評価は、磁性パターンの低周波特性及び高周波特性に対応する。

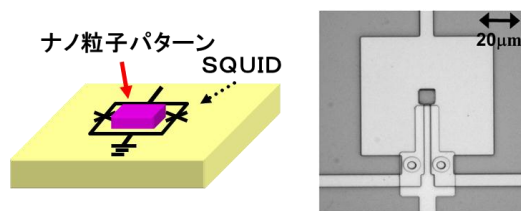


図 1. SQUID を用いたナノ粒子磁性パターン評価と SQUID の顕微鏡写真

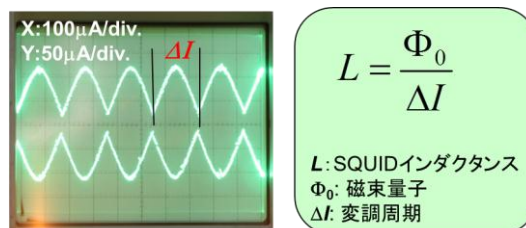


図 2. SQUID 閾値特性と SQUID インダクタンスの評価

### (2) 窒化物及び高温超伝導体素子技術の開発とナノ SQUID への応用

磁性材料特性の温度依存性及び大容量メモリに向けて必須となるサブミクロンオーダーの磁性微細パターンの磁気特性に関する知見は、超伝導スピンドバイスを創製に向けて重要である。そこで、Nb より高温動作が可能であり、かつ、高集積化が期待される NbN を用いたジョセフソン接合技術の開発

を行った。ここでは、独自のトンネル障壁層形成方法を用いて接合を作製した。また、より高温動作が可能な  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ナノブリッジ素子及びそれを用いたナノ SQUID 作製に向け、素子特性制御に不可欠な超伝体内での磁束量子の振る舞いに関して数値計算を中心に検討を行った。さらに、素子を作製し、評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 磁性ナノ粒子を用いた磁性材料の特性評価

ナノ粒子分散フォトレジストの検討において、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子溶剤（溶媒：トルエン）とフォトレジストとの混合比、及びレジスト膜の露光条件、極低温環境に耐性を持つレジストパターン形成のためのハードベーク条件を考慮し、ナノ粒子分散レジストパターンの形成プロセスを確立した。ここでは、ナノ粒子溶剤とフォトレジストとの混合比がパターンの磁化を決めるため、重要なパラメータとなる。検討の結果、混合比 1:1 を選択した。粒径を 5nm から 50nm まで変化させたナノ粒子分散レジストパターンを SQUID 上に形成し、その磁気的効果を評価した結果、ほとんどその効果が見られなかった。このことから、懸念していた磁性ナノ粒子パターン形成による SQUID 素子特性の劣化はないことが確認できた。ただし、同時に、このナノ粒子分散レジストパターンでは、ナノ粒子のパターン体積に占める割合が少なく、磁気的効果が現れないことが明らかとなった。このことは、単純化したモデル計算によっても確認された。そこで、パターン中のナノ粒子の割合を大きくすることが不可欠であることがわかった。

他方、磁性パターン体積中のナノ粒子の割合を大きくするために導入したナノ粒子薄膜パターンの検討においては、ねらい通り、明白な磁気的効果を確認した。まず、リフトオフプロセスに基づくナノ粒子薄膜パターン形成法を確立し、種々の粒径の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子に対して、その効果を SQUID の閾値特性から評価した。平均粒径 5nm のナノ粒子を用いた SQUID において、ナノ粒子膜の磁気的効果を表す SQUID インダクタンスの増加率は、パターン膜厚とともに増加し、膜厚 990nm で 19.7% となった（図 3）。平均粒径を 5nm-50nm まで変えたときの効果としては、粒径を大きくするに従い、SQUID インダクタンスの増加率は減少した。また、10nm まででは SQUID の電流－電圧特性に影響が出ないことがわかった。このことは、ナノ粒子薄膜パターン内に残留磁化がほとんどないことを表していると考えられる。一方、粒径が大きくなると、図 4 に示すように、閾値特性の原点が水平方向にシフトする結果が得ら

れた。これは残留磁化に起因するものと考えられる。この残留磁化の大きさは、ナノ粒子の粒径に依存する傾向が見られた。このことから、ナノ粒子の粒径を選択することにより、高透磁率に着目したソフト磁性応用から、メモリ機能を実現するハード磁性応用まで適用可能であることがわかった。

これまでの SQUID 閾値特性を用いた磁気特性評価はナノ粒子薄膜パターンの低周波応答に対応するのに対し、SQUID 共振特性に着目した評価は高周波応答に対応する。ナノ粒子薄膜パターン形成前後での SQUID 共振ステップの様子を図 5 に示す。これまでに、100GHz 以上に相当する共振周波数でのナノ粒子薄膜パターンの効果を確認している。通常の磁性体の場合、応答限界が 10GHz 程度と言われているのに比較し、非常に高い周波数まで効果が確認された。ただし、この効果には、ナノ粒子薄膜パターン内の静電容量の効果も反映されたものとなっている。物理的にも非常に興味深いこの高周波での応答に関しては、上記静電容量効果との分離も含め、今後の研究に期待すべきところが大きい。

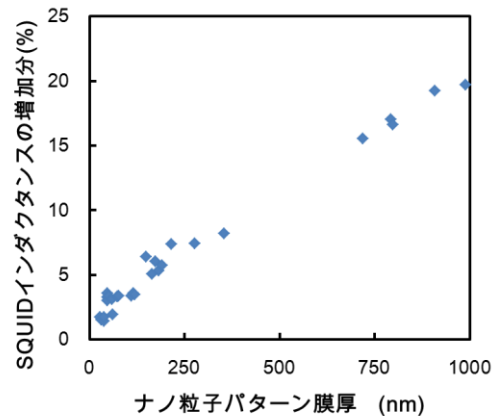


図 3. ナノ粒子薄膜パターンの膜厚と SQUID インダクタンスの増加率の関係。

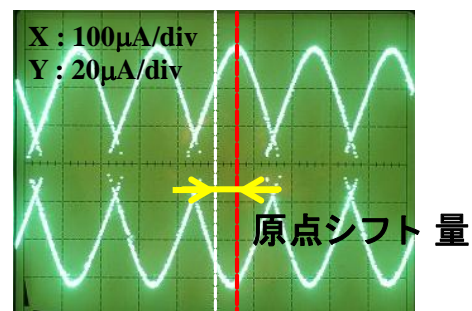


図 4. 粒径 50nm のナノ粒子薄膜パターン形成時の SQUID 閾値特性。



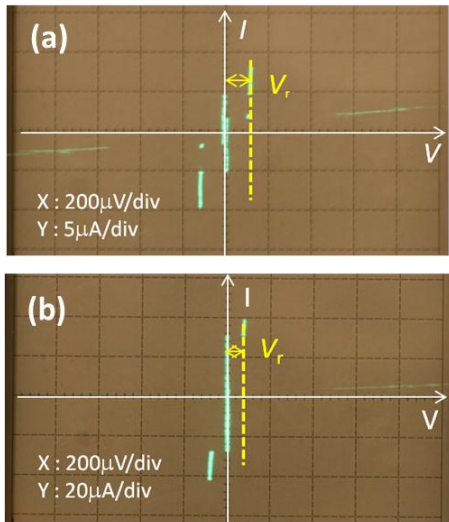


図 5. SQUID 共振特性。(a)ナノ粒子薄膜パターン形成前、(b)形成後。図中  $V_r$  が共振ステップ電圧を表す。ナノ粒子薄膜を形成することにより  $V_r$  の値が大きく変わっていることがわかる。

## (2) 窒化物及び高温超伝導体素子技術の開発とナノ SQUID への応用

これまでに開発したプラズマ窒化  $\text{AlN}_x$  トンネル障壁を用いた NbN 接合技術を進展させ、チップ内均一性の高い接合作製技術の開発を行った。これは、チップ上に形成した多数の磁性微細パターンの特性を評価するために用いるナノ SQUID アレーへの応用を目指したものである。接合のサブギャップリーク電流の大きさはトンネル障壁層の均質性を反映しており、これは接合の均一性に大きく影響すると考えられる。そこで種々の条件で作製した単独接合の特性評価を行った結果、下部 NbN 電極の表面平坦性が接合特性に

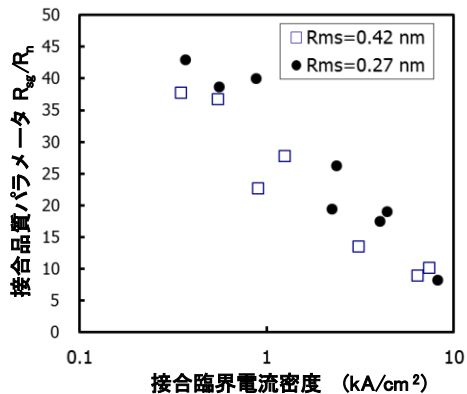


図 6. 表面粗さの違う下部電極を用いたときの NbN/ $\text{AlN}_x$ /NbN 接合特性。表面粗さは、平均自乗偏差 Rms をパラメータとして用いた。縦軸の  $R_{sg}$  及び  $R_n$  は接合のサブギャップ抵抗及び接合抵抗を表す。

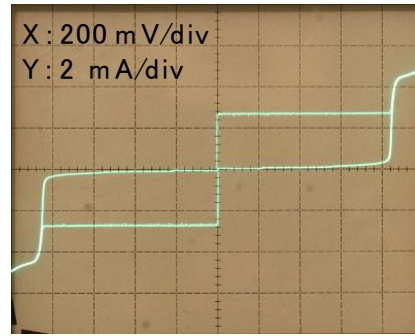


図 7. 200 個直列接続させた NbN トンネル接合の電流-電圧特性。臨界電流値の最大最小ばらつきは世界最高レベルの  $\pm 1.5\%$  を達成した。

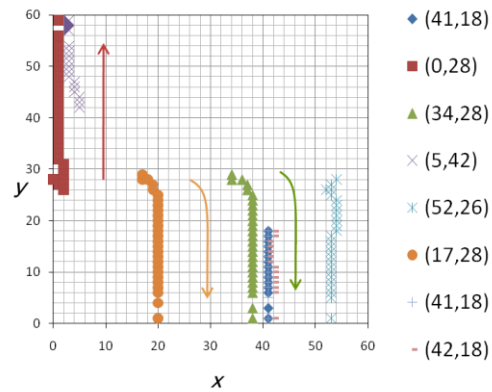


図 8.  $y=0, 60$  に端部を持つ超伝導薄膜パターン上に生成した磁束量子の挙動。超伝導体のない端部へと磁束量子が移動していくのがわかる。

影響することを見出した (図 6)。より平坦な電極の接合の方が、良い特性を示すことがわかる。本知見をもとに作製した接合アレーは、世界最高レベルの均一性を達成した (図 7)。また、接合ギャップ電圧の改善や、広範囲に及ぶ接合臨界電流密度の制御技術を確立し、ナノ SQUID アレーはじめ各種大規模集積回路技術に対応できる接合作製技術の開発に成功した。

高温超伝導体ナノブリッジ素子は、ナノブリッジ部を横切る磁束量子の運動を利用した素子である。そこで、超伝導体内での磁束量子の振る舞いを明らかにすることは、素子特性を制御することにつながり重要である。そこで、時間依存 Ginzburg-Landau 方程式を用いて超伝導薄膜中の磁束の運動を数値解析により検討した。その一例を、図 8 に示す。これは、 $y=0$  及び  $60$  に端部をもつ超伝導薄膜の中心付近 ( $y \sim 30$ ) に磁束量子を生成させたときの軌道を示したもので、磁束量子がエネルギー的に低くなる端部に対してほぼ垂直な軌道を描いて動いて行くのがわかる。一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  薄膜を用いたナノブリッジ素子の開発では、加工時に被る素子特性の劣化を回

復させるプロセスの導入により、素子特性が改善した。また、1 $\mu$ m程度のルーブ寸法を持つ SQUID の作製に成功した。外部磁場による SQUID 特性の応答を絶対温度 50K 程度まで確認しており、磁性微細パターンの高温領域までの評価が可能になるものと思われる。

### (3)総括

磁性ナノ粒子を用いたパターン、特に、パターン内のナノ粒子の割合を高めたナノ粒子薄膜パターンからは、高透磁率応用、あるいはメモリ応用を目指す際の有益な知見を得ることができた。この知見は、今後、超伝導スピンドバイス創製に向けて大いに活かされるものと考えている。また、NbN 接合技術においては、多素子化ナノ SQUID を含め、集積回路を作製するのに十分なレベルまで、技術水準を高めることに成功した。この接合技術は、超伝導集積回路の動作温度を現状技術に比べ高くすることができ、冷却コストも含め、低消費電力化を実現する次世代技術として期待できる。高温超伝導素子技術も、ほぼナノ SQUID の作製可能な状況まで到達したものと考えている。以上のことから、超伝導スピンドバイス創製に向けた前進も含め、本研究は、超伝導エレクトロニクスの発展に大きく寄与したものと考えている。

### 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 2 件)

- (1) H. Akaike, T. Funai, N. Naito, A. Fujimaki, "Characterization of NbN tunnel junctions with radical-nitrided AlN<sub>x</sub> barriers," IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. 23(2013), pp. 1101306. DOI: 10.1109/TASC.2013.2242511, 査読有
- (2) H. Akaike, K. Shigehara, T. Okumura, S. Yano, and A. Fujimaki, "The Effect of Magnetic Nanoparticles on Inductances for SFQ Device Application," IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.21(2011), pp.131-134. DOI: 10.1109/TASC.2010.2093552, 査読有

[学会発表] (計 23 件)

- (1) H. Ito, "High frequency characteristics of dc-SQUIDs with magnetic nanoparticle patterns," 14th International Superconductive Electronics Conference (ISEC'13), 2013 年 7 月 7-11 日, the Hyatt Regency Cambridge (アメリカ合衆国・マサチューセッツ州)
- (2) H. Akaike, "Fabrication of NbN/Al-AlN<sub>x</sub>/NbN tunnel junctions on several kinds of substrates," 14th International Superconductive Electronics Conference

(ISEC'13), 2013 年 7 月 7-11 日, the Hyatt Regency Cambridge (アメリカ合衆国・マサチューセッツ州)

- (3) 伊藤大, "SQUID 共振ステップを用いた Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子薄膜の周波数特性評価," 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2012 年 3 月 27-30 日, 神奈川工科大学 (神奈川県)
- (4) 赤池宏之, "NbN/AlN<sub>x</sub>/NbN 接合における下部 NbN 層表面粗さの影響," 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2012 年 3 月 27-30 日, 神奈川工科大学 (神奈川県)
- (5) H. Akaike, "Niobium-Nitride Junction Technology for Single-Flux-Quantum Circuits," Superconducting SFQ VLSI Workshop (SSV2012), 2012 年 12 月 6-7 日, 名古屋大学 (愛知県)
- (6) H. Ito, "High-Frequency Characteristics of DC-SQUIDs with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Film Patterns," Superconducting SFQ VLSI Workshop (SSV2012), 2012 年 12 月 6-7 日, 名古屋大学 (愛知県)
- (7) 伊藤大, "磁性ナノ粒子薄膜を形成した SQUID の閾値特性と共振ステップ," 電子情報通信学会超伝導エレクトロニクス研究会, 2012 年 10 月 25 日, 機械振興会館 (東京都)
- (8) H. Ito, "The threshold and resonance characteristics of dc-SQUIDs with magnetic nanoparticle patterns," Applied Superconductivity Conference 2012, 2012 年 10 月 7-12 日, the Oregon Convention Center (アメリカ合衆国・オレゴン州ポートランド)
- (9) H. Akaike, "(Invited) Characterization of NbN Tunnel Junctions With Radical-Nitrided AlN<sub>x</sub> Barriers," Applied Superconductivity Conference 2012, 2012 年 10 月 7-12 日, the Oregon Convention Center (アメリカ合衆国・オレゴン州ポートランド)
- (10) 伊藤大, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子薄膜が形成された SQUID の共振ステップ," 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 11-14 日, 愛媛大学 (愛媛県)
- (11) 船井辰則, "NbN/AlN<sub>x</sub>/NbN 接合特性の基板材料依存性," 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 11-14 日, 愛媛大学 (愛媛県)
- (12) A. Fujimaki, "Effect of Magnetic Nano-Particles on the Characteristics of SQUIDs," 3rd. International Conference on Superconductivity and Magnetism, 2012 年 4 月 29 日-5 月 4 日, the Oregon Convention Center Artemis Marin Princess Hotel (トルコ・イスタンブール)
- (13) 奥村崇之, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子塗布 SQUID の閾値特性におけるヒステリシス挙動,"

- 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15-18 日, 早稲田大学 (東京都)
- (14) H. Akaike, “Magnetic Effects of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticle Films on SQUID Inductance,” Superconducting SFQ VLSI Workshop (SSV2011), 2011 年 11 月 1 日, 京都リサーチパーク (京都府)
- (15) 矢野峻, “磁性ナノ粒子膜に対する SQUID インダクタンスの応答,” 電子情報通信学会超伝導エレクトロニクス研究会, 2011 年 10 月 12 日, 機械振興会館 (東京都)
- (16) T. Okumura, “A clear increase in SQUID inductance using  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles,” Superconductivity Centennial Conference, 2011 年 9 月 18 日-23 日, the World Forum Conference Centre (オランダ・ハーグ)
- (17) M. Inoue, “Study on the Exclusion Effect of Magnetic Flux in a Superconducting Thin Film by Numerical Calculation Using the Time-dependent Ginzburg-Landau (TDGL) Equation,” Superconductivity Centennial Conference, 2011 年 9 月 18 日-23 日, the World Forum Conference Centre (オランダ・ハーグ)
- (18) 矢野峻, “ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子薄膜による SQUID インダクタンスの増大,” 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 8 月 29 日-9 月 2 日, 山形大学 (山形県)
- (19) 井上真澄, “数値計算による超伝導体薄膜の磁場排除効果に関する研究,” 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24 日-3 月 27 日, 要旨集
- (20) 矢野峻, “ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子薄膜を用いた SQUID のインダクタンス変化,” 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24 日-3 月 27 日, 要旨集
- (21) 堤早希, “数値計算による第二種超伝導薄膜でのボルテックスの振る舞いに関する研究,” 第 71 回応用物理学学会学術講演

- 会, 2010 年 9 月 14 日-9 月 17 日, 長崎大学 (長崎県)
- (22) 奥村崇之, “単一磁束量子回路応用に向けた磁性ナノ粒子プロセスの弱磁場応答,” 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 2010 年 9 月 14 日-9 月 17 日, 長崎大学 (長崎県)
- (23) H. Akaike, “The effect of magnetic nanoparticles on inductances toward SFQ device application,” Applied Superconductivity Conference 2010, 2010 年 8 月 1-6 日, the Omni Shoreham Hotel (アメリカ合衆国・ワシントン DC)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.super.nuqe.nagoya-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

赤池 宏之 (AKAIKE Hiroyuki)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 20273287

### (2) 研究分担者

藤巻 朗 (FUJIMAKI Akira)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 20183931

### (3) 連携研究者

なし