

令和 2 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

超高感度性能と耐環境性を併せもつ 超電導磁気センサの研究

令和 3 年 5 月

超電導センシング技術研究組合

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、超電導センシング技術研究組合が実施した令和2年度「超高感度性能と耐環境性を併せもつ超電導磁気センサの研究」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

(1) 研究課題の最終目標

本研究では、高い磁場耐性と磁場感度をもつ高温超電導 SQUID 磁気センサの実現を目的とし、主として磁場偏差型（グラジオメータ）のセンサ構成法及び作製技術に関する基礎研究を実施する。このため、3年間の業務において、磁場変動中での安定動作や高感度化等の鍵となる高性能ジョセフソン接合技術や酸化物薄膜積層技術等を利用した交差配線などの作製技術の研究をまず実施し、接合バリア材料を含む作製条件の最適化を行う。この最適化された作製条件のもとで、磁場偏差型センサの作製・評価を行い、高バランスかつ高感度の磁場偏差型センサの構成法を確立する。また、高温超電導 SQUID 磁気センサの密閉容器内での長時間安定動作の実現を目的とし、センサの冷却・実装方法の基礎研究を実施する。主として、液体窒素と小型冷凍機の併用による冷却法の研究を行い、外部からの熱流入を最小化する実装方法、冷凍機の排熱処理法や雑音影響低減等の検討を行い、高温超電導 SQUID 磁気センサの長時間安定動作を可能とする冷却・実装法に関する知見を得ることを目標とする。

本研究において最終目標とする高温超電導 SQUID 磁気センサの性能は以下の通りである。

- ・磁場変調電圧幅： 平均 60 μV 以上（磁気シールドルーム内で計測）
- ・磁場偏差型センサのアンバランス： $1/10^4$ 以下（磁気シールドルーム内で計測）
- ・磁場偏差感度(@1 kHz)： $1 \text{ pT}/(\text{Hz})^{1/2} \text{ m}$ 以上（センサ雑音は磁気シールドルーム内、磁束-電圧変換係数は磁気シールドルーム外で計測）

なお、冷却・実装技術に関しては、以下を最終目標とする。

- ・常圧室温環境、地磁気中において、密閉容器に内蔵した高温超電導 SQUID 磁気センサの連続動作試験を実施し、3日以上の安定動作を確認する。

(2) 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

最終目標を達成するために克服すべき要素課題は以下の通りである。

① 高磁場耐性高温超電導 SQUID 磁気センサ構成法の確立

①-1 SQUID 基本性能の向上

SQUID 磁気センサは、検出コイルに鎖交する磁場を超高感度で検出する広帯域のベクトルセンサという他の磁気センサにない特長をもつ。SQUID を磁気センサとして使う際には、出力を線形化するために Flux Locked Loop 回路（以下「FLL 回路」と呼ぶ。）を含むフィードバックループを形成し、動作点を固定（ロック）するが、磁場の時間変動が大きいと、フィードバックが追従できず、動作点が変動する（ロック外れ）ことで連続した計測ができなくなる。したがって、SQUID 磁気センサのうち、特に1つの検出コイルを用いた磁力計センサ（マグネトメータ）を大きな姿勢変動の伴わない海底など、地磁気中において準静置の状況で使用する場合、あるいは電磁探査や非破壊検査など印加磁場中で使用する場合には、この磁場変動に対する追従性（ロック状態が維持できる最大の磁場時間変化 dB/dt 、以下「スルーレート」と呼ぶ。）を向上させることが必要となる。また、後述する磁場偏差型センサに関しても、磁場のアンバランス成分の時間変動や予期せぬ電磁ノイズの混入に対する耐性の向上にとっても、これは重要な課題となる。スルーレートは、FLL 回路の帯域にも依存するが、SQUID の基本性能である磁場変調電圧幅 (ΔV) に比例する。一方、 ΔV は SQUID 基本ループ（SQUID インダクタ）を構成するジョセフソン接合の性能値である $I_c R_N$ 値 (I_c は臨界電流値、 R_N は接合の常電導抵抗) にほぼ比例する。超電導センシング技術研究組合（以下「SUSTERA」という。）で実績のある酸化物薄膜積層技術を用いたランプエッジ型のジョセフソン接合は、上下2つの超電導電極層間にバリア層を挟んだ構造をもち、ステップエッジ型に代表される結晶粒界を利用したジョセフソン接合に比べ、磁場耐性の点で有利な構造である。しかしながら、現状の $I_c R_N$ 値は 77 K で平均 100-200 μV 程度にとどまっており、後者での最高値 300 μV と比較して小さい傾向にある。また、変調電圧幅についても、これまでトップデータとしては 50 μV 程度が得られているものの、平均値としては 20 μV 程度にとどまっている。したがって、 ΔV 及びスルーレートの改善には、ジョセフソン接合の性能値を左右するバリア層に関し、新規材料や作製方法の検討を行うことが必要である。さらに、SQUID 自体のノイズで

ある磁束ノイズは、 ΔV に反比例するため、接合性能値及び ΔV の向上は SQUID 磁気センサの感度向上にとっても重要な課題である。

①-2 磁場偏差型センサの耐磁場性能の向上

マグネトメータは地磁気中に静置の状態での使用実績があるが、例えば航空機搭載のケースなど地磁気中の移動という環境下では、センサの姿勢が変わることにより、検出コイルに鎖交する磁場が大きく変動することになる。例えば、センサの方向が 0.1° 変化しても、鎖交磁場の变化は約 50 nT の大きさとなる。磁場が大きく時間変動すると、ロック外れの発生や SQUID 自体のダイナミックレンジの超過により連続計測が不可能になる。2 点の磁場の偏差を検出する磁場偏差型センサは、地磁気のような空間的にほぼ均一な環境磁場の変動をキャンセルし、磁場偏差成分のみを高精度に計測できる。しかしながら、例えば差分を取る 2 つの検出コイルの感度がわずかに異なる、すなわちバランスが悪い場合、計測したい磁場偏差成分に感度差起因の擬均一磁場成分の変動が常に重畳され、正確な計測ができないだけでなく、ロック外れの原因となる。印加均一外部磁束 Φ_{ex} 、磁場偏差センサで検出される正味の磁束 Φ_{gr} に対し、 Φ_{gr}/Φ_{ex} で定義されるアンバランスは、例えば空中磁気探査では $1/10^4$ 以下のレベルが必要であるが、高温超電導薄膜を用いた磁場偏差型センサのアンバランスは、現状では $1/10^3$ 以上であり、その低減が大きな課題である。薄膜技術で作製した磁場偏差型センサの 2 つの検出コイルは、リソグラフィにより比較的高い精度で形成できるが、薄膜の超電導特性に不均一性があるとバランスが崩れる。また、微小な SQUID インダクタがマグネトメータ成分をもつため、均一磁場を完全には排除できず、バランスが崩れる原因となる。従って、これらのアンバランス要因を排除するセンサ構造の検討が課題となる。

超電導薄膜を用いる SQUID 磁気センサでは、地磁気中で冷却することにより、薄膜中に磁束量子が捕捉（磁束トラップ）される。磁場の大きな時間変化に伴い超電導検出コイルに大きな遮蔽電流が流れると、捕捉された磁束量子が動くことにより、パルス状ノイズの発生や不安定動作等の原因となる。これをできるだけ抑制できるセンサ構造とすることも重要な課題である。

①-3 センサの高感度化

SQUID の磁場感度は、磁束ノイズが小さいほど、また検出コイルのサイズや SQUID ループとの磁気結合効率（両者を合わせて有効面積という性能で表される）が大きいほど向上する。また、磁場偏差型センサの場合、2 つの検出コイルの中心間距離（ベースライン長）が大きいほど、磁場偏差感度は向上する。室温での薄膜積層プロセスで形成される Nb 系低温超電導 SQUID 磁気センサでは、大面積の薄膜や層間絶縁層 (SiO_2) が自在に使えるため、高感度化は比較的容易である。一方、約 700°C の高温環境下における薄膜エピタキシャル成長が必須となる酸化物高温超電導材料を用いた SQUID の場合、現状で均一に形成できる薄膜サイズが限られている（薄膜自体は最大 3 インチ径、ジョセフソン接合形成は 15mm 角程度）こと、また層間絶縁層との積層が容易ではないことから、検出コイルの磁気結合効率向上やベースライン長の拡大等が重要な課題となる。

また、磁場偏差成分の高感度計測には、センサ自体のノイズだけではなく、誤差として混入する均一磁場成分の除去が重要となる。すなわち、前述のアンバランス低減は、磁場偏差型センサの高感度化においても重要な課題である。

①-4 センサの経時安定性の向上

酸化物高温超電導材料を用いたジョセフソン接合や SQUID 磁気センサでは、臨界電流値や磁場変調電圧幅が長期の使用や保管で減少するなどの特性の劣化が生じるケースが多い。その原因は完全には解明されていないが、空気中の水蒸気や低温環境下から室温に戻す際の結露により、薄膜の結晶粒界や接合バリア近傍の特性等が変化するためと考えられている。従って、SQUID 磁気センサに適切な薄膜被覆などを行い、その経時安定性を向上させることは、耐環境センサ実現にとっても大きな課題の一つとなる。

②密閉容器内における冷却・実装法の確立

SQUID 磁気センサを水中や地中などの環境下で使用するためには、密閉容器内での超電導臨界温度以下の低温冷却が必須であり、酸化物高温超電導 SQUID 磁気センサも、液体窒素温度（77 K）程度の温度における長時間冷却のための実装技術を確認する必要がある。77 K 程度の低温環境は小型冷凍機で長時間安定して作ることができるが、冷凍機によりセンサを直接冷却する場合は、冷凍機本体からのノイズに加え、地磁気中では振動による磁気ノイズの影響が大きいという問題がある。一方、液体窒素により冷却する場合は、これらの問題はないが、冷却時間に限度があり、また、蒸発した窒素ガスによる圧力上昇を抑制する手段の確保が必要となるなどの問題がある。従って、両者の長所を折衷したセンサ冷却・実装方法の開発が課題となる。

(3) 要素課題に対する攻略手段と実施項目及びそのための体制

これらの要素課題に取り組むために、SUSTERAでは「①SQUID基本性能の向上」、「②磁場偏差型センサの高バランス化及び磁場耐性の向上」、「③磁場偏差型センサの高感度化」、「⑥密閉容器内における冷却・実装法」及び「⑦プロジェクトの総合的推進」を実施する。一方、富士通株式会社では「④高感度磁場偏差型センサの構成法」及び「⑤ALD絶縁層形成条件の究明及び経時安定性の向上」を実施する。

① SQUID 基本性能の向上（担当：SUSTERA）

SQUID磁気センサのスルーレートの向上をねらい、基本性能である磁場変調電圧幅（ ΔV ）向上の検討を行う。変調電圧幅はSQUIDを構成するジョセフソン接合の $I_c R_N$ 値にほぼ比例するため、 $I_c R_N$ 値の向上を目指す。

これまでの研究報告からは、界面に結晶歪み等の乱れが均一に導入され常電導抵抗の高いバリア層が高 $I_c R_N$ に有利とされている。これまでSUSTERAにおいてランプエッジ型ジョセフソン接合のバリア層形成に用いてきた下部電極層へのイオン衝撃やプラズマ処理などに加え、本研究では種々の非超電導層の堆積による結晶の格子不整合や大きさの違ったイオンの置換による格子欠陥の導入、さらには混合原子価を示す遷移金属原子の導入による酸素不定比性の利用など、原子レベルでの欠陥を多く含む新規バリア層の作製を検討する。

具体的には、ランプエッジ型ジョセフソン接合を含む標準的なSQUIDマグネトメータセンサに対し、以下の条件を変えたSQUID磁気センサを作製する。

- ・ RE123系（REは希土類元素）超電導材料と同じ構造を有する非超電導体材料など新規バリア材料の導入
- ・ 下部超電導電極斜面上への堆積温度
- ・ 堆積膜厚や堆積前の表面処理条件
- ・ 上部電極薄膜の堆積条件 等

これらのSQUIDマグネトメータセンサについて、77 KにおけるSQUIDの $I-I$ 特性と $V-\phi$ 特性を測定し、 $I_c R_N$ 値並びに ΔV の大きさ及び特性の再現性の観点から最適なバリア層材料とその作製法を明らかにする。

本実施項目における達成目標は、以下の通りである。

- ・ SQUIDマグネトメータセンサの作製条件を最適化し、300 μV 以上の $I_c R_N$ 値、平均60 μV 以上の ΔV を実現する。
- ・ ②及び③において作製する磁場偏差型センサに用いるバリア層材料とその作製法を決定する。

② 磁場偏差型センサの高バランス化及び磁場耐性の向上（担当：SUSTERA）

検出コイルを構成する超電導薄膜の膜質の不均一性やSQUIDインダクタ成分によるアンバランスを低減するため、これまで高温超電導材料を用いたSQUID磁気センサでは、技術的困難性のため試みられていない交差型のSQUIDインダクタの採用や検出コイルの追加工トリミング等によるバランス調整を検討する。また、検出コイルに捕捉された磁束量子が遮蔽電流により動くことを抑制し、動作を安定化するため、遮蔽電流を小さくできる交差8の字型の

検出コイルを採用した磁場偏差型センサを作製する。

具体的には、交差8の字型検出コイルと標準SQUIDインダクタを組み合わせた磁場偏差型センサを作製する。交差8の字型検出コイルには、トリミング用の構造を導入し、バランスの調整を可能とする。

交差型SQUIDインダクタについては、交差乗り越え部分や超電導コンタクト部分の臨界電流密度 (J_c) 評価用のテストパターンを試作し、十分高い J_c (5×10^5 A/cm²以上) が得られるプロセス条件を把握した上で、交差8の字型検出コイルと交差型SQUIDインダクタを組み合わせた磁場偏差型センサを作製する。

高精度のバランス評価を実施するため、均一な磁場を発生可能なコイル及びセンサの方向を正確に制御可能な姿勢制御機構からなる測定系を構築する。この測定系を用いてアンバランスの評価を行い、トリミング及び交差型SQUIDインダクタによるバランスの改善効果を検証する。この検証結果に基づき、トリミング又は交差型SQUIDインダクタのプロセス条件を最適化し、 $1/10^4$ 以下のアンバランスを実現する。さらに、センサと同一基板上に形成した小型マグネトメータの出力信号を用い、片側の検出コイルに調整用信号を結合させる、あるいは磁場偏差型センサの出力信号からデジタル処理で差し引くなどのアクティブキャンセリングによる補正を行うことにより、さらに1桁以上のアンバランス低減に関する検証実験を行う。

本実施項目における達成目標は、以下の通りである。

- ・交差8の字型検出コイルを用いた磁場偏差型センサを作製する。
- ・磁場偏差型センサのアンバランスを $1/10^4$ 以下とする。

③ 磁場偏差型センサの高感度化（担当：SUSTERA）

検出コイルサイズとベースラインの拡大による磁場偏差感度の向上をねらい、大面積の高温超電導薄膜で検出コイルを形成した基板（検出コイル基板）とSQUIDを形成した基板（SQUID基板）をフリップチップ接続したフリップチップ型磁場偏差型センサを作製し、磁場偏差感度を向上する。

具体的には、まずフリップチップ構造のマグネトメータを設計・試作し、相互インダクタンスの評価を行うことにより、検出コイルとSQUIDを磁気結合するための入力コイル（インプットコイル）の形状等の最適化を行う。

ここで得られた知見を基に、フリップチップ構造の磁場偏差型センサの設計と試作を行う。このセンサは、15 mm角基板上に形成したSQUIDを、⑤で条件出しを行ったAtomic Layer Deposition法（以下「ALD法」と呼ぶ）による絶縁膜被覆と、④で作製した接続バンプ構造を含む検出コイル基板とフリップチップ接続することで構成される。①のSQUID基本性能の向上と合わせ、高温超電導SQUID磁場偏差型センサの現状のトップデータの3倍以上となる $1 \text{ pT}/(\text{Hz})^{1/2}\text{m}$ 以上の磁場偏差感度の実現を目指す。

磁場偏差型センサは、基本的にバランス調整を行わないが、研究の進捗状況に応じて②のアンバランス低減を反映したセンサの作製も検討する。試作したセンサの磁場偏差感度の評価を行い、設計にフィードバックすることにより、磁場偏差感度の向上を図る。

本実施項目における達成目標は、以下の通りである。

- ・検出コイル基板とSQUID基板をフリップチップ接続したフリップチップ型磁場偏差型センサを作製する。
- ・フリップチップ型磁場偏差型センサにおいて、磁場偏差感度 $1 \text{ pT}/(\text{Hz})^{1/2}\text{m}$ 以上を実現する。

④ 高感度磁場偏差型センサの構成法（担当：富士通株式会社）

検出コイルサイズとベースラインの拡大による磁場偏差感度の向上をねらい、2-3インチ径の基板上の高温超電導薄膜で形成した検出コイルとSQUIDを形成した基板をフリップチップ接続したセンサの構成の検討を行う。フリップチップ接続によってSQUID基板への配線をコンパクトに行うためには、適切な接続用バンプを検出コイル基板上に作製する必要がある。今回のセンサ構成では、通常熱圧着による金属接合を使用することは困難であるため、フリップチップ接合が可能な接合実装構造の検討と条件出しを実施する。

具体的には、⑤で条件出しを行ったALD法による絶縁膜を形成した検出コイル基板及びSQUID基板とのフリップチップ接続の検討を行う。主な検討項目は、接合材料の選定と接合材料に対応した接合実装条件である。接合材料候補は、導電接続材料として一般的に用いられている金属ペーストに加え、金属ナノペーストやカーボンナノチューブ等の新規材料を想定している。⑤で形成した絶縁膜を堆積したダミー基板を用い、実装圧力や実装温度の条件出しを実施し、接合の可否や接合界面構造を観察することで、最適な接合条件を明らかにする。フリップチップ接続部の接続強度試験として、液体窒素温度と室温のヒートサイクル試験により、フリップチップ接続部を含む配線抵抗の変化が±10%以内であることを確認する。また、フリップチップ接続を行ったマグネトメータを試作し、その相互インダクタンスの評価を実施し、フリップチップ接続による相互インダクタンス向上効果（従来型の基板重ね合わせ構造のセンサと比較して3倍以上）を確認する。フリップチップ接続の条件の検討には、主に富士通株式会社で作製したステップエッジ型ジョセフソン接合を含む簡易型のSQUIDを利用する。

本実施項目における達成目標は、以下の通りである。

- ・フリップチップ接続に十分な接続強度があること（液体窒素温度と室温のヒートサイクル試験により、接続部を含む配線抵抗の変化が±10%以内であること）。
- ・フリップチップ接続を行うことによる相互インダクタンスが、従来型の基板重ね合わせ構造のセンサと比較して3倍以上であること。

⑤ ALD 絶縁層形成条件の究明及び経時安定性の向上（担当：富士通株式会社）

検出コイル及びSQUIDインダクタの間の磁気結合効率向上のため、貼り合わせた超電導層の間に形成する層間絶縁層の成膜条件を検討する。層間絶縁層には、薄くて絶縁性に優れること、低温とのヒートサイクルにおいて信頼性が確保できること、薄膜堆積過程で超電導層が劣化しないことが求められる。従って、カバレッジに優れた緻密な厚さ数nmの絶縁体極薄膜を比較的低温でデバイス上に形成できることが知られているALD法により成膜を行う。この成膜パラメータを変化させることで、超電導薄膜上に超電導特性を劣化させることなく堆積する条件を把握する。

具体的には、薄膜材料(Al_2O_3 やYSZ等)や基板温度(200℃以下)、水蒸気分圧や膜厚等の条件を変えたALD薄膜を高温超電導薄膜上に堆積した試料を作製し、下層の高温超電導薄膜の T_c 等の特性の評価を行い、超電導薄膜上に超電導特性の劣化なく(T_c 劣化1K以下、及び J_c 劣化50%以下を目標)堆積する条件を明らかにする。この薄膜堆積条件は、④のフリップチップ接続の検討や③のフリップチップ構造のマグネトメータ及び磁場偏差型センサの試作に導入する。

また、ALD法による極薄絶縁層を、SQUIDチップ上に堆積させて、SQUID特性の劣化のない堆積条件を把握する。さらに、ALD絶縁層で被覆したSQUIDセンサの空気中における保管や結露によるSQUID基本特性の経時安定性への影響等を調べ、パシベーション膜としての効果を検証する。具体的には、高温高湿度試験機を用い、高湿度環境下(湿度50%以上)に異なる膜厚の極薄絶縁層を堆積させたSQUIDチップを設置し、長時間(100時間以上)、高湿度環境下に置かれたSQUIDチップの基本特性への影響について評価を行う。信頼性試験の結果、経時安定性を得られる極薄絶縁層のSQUIDチップへの堆積条件を明らかにし、良好な結果が得られた場合には、②の高バランス磁場偏差型センサや③のフリップチップ構造の磁場偏差型センサを含むSQUIDセンサ作製プロセスへの導入を図る。

本実施項目における達成目標は、以下の通りである。

- ・超電導薄膜上に超電導特性の劣化なく(T_c 劣化1K以下、及び J_c 劣化50%以下を目標)層間絶縁層を堆積する条件を明らかにする。
- ・④のフリップチップ接続の検討や③のフリップチップ構造のマグネトメータや磁場偏差型センサ等の試作に導入する層間絶縁層の成膜条件をを決定する。
- ・SQUIDセンサ上のパシベーション膜について、高湿度環境下(湿度50%以上)において長時間(100時間以上)にわたり、経時安定性(77Kにおける ΔI の低下20%以内)を得ることのできる成膜条件を明らかにする。

⑥ 密閉容器内における冷却・実装法（担当：SUSTERA）

SQUID の冷却には液体窒素を用い、また、液体窒素への熱流入の遮断には小型スターリング冷凍機を用いたハイブリッド構造による新規な冷却・実装法の検討に基づき、密閉容器実装系を試作し、長時間安定動作（ロック状態維持）の検証を実施する。

具体的には、比較的大きな冷却能力を有する冷凍機及びSQUIDセンサ冷却用のガラスデュロを耐圧容器内に実装したハイブリッド構造の実験系を試作し、実験及びシミュレーションの両面から液体窒素の挙動を検討する。実装した冷凍機からの熱流入の影響などを把握し、熱流入と冷却がバランスした定常状態の実現を目指す。また、冷凍機とSQUID磁気センサの距離とノイズの影響の関係を把握し、現実的な冷却・実装系のサイズの見通しを得る。この見通しに基づき、実装系を改良し、より小型の冷凍機を用いた密閉容器実装系を試作する。さらに、この密閉容器実装系にセンサを封入し、常圧室温環境及び地磁気中においてセンサが3日以上安定動作（ロック状態維持）することを確認する。センサとしては②で高バランス化した磁場偏差型センサを用いる。

さらに、水中投入や坑井中投入を想定した場合、冷凍機からの排熱が冷却性能を維持するために必要となる。排熱方法の基礎検討として、冷凍機の熱を容器に逃がすための放熱機構の構造を変えた実装系の試作を行い、空中及び水中（簡易水槽）における容器内温度と液体窒素保持時間の測定を行うことにより、排熱に適した実装方法の指針を得る。

本実施項目における達成目標は、以下の通りである。

- ・密閉容器実装系にセンサを封入し、常圧室温環境、地磁気中においてセンサが3日以上安定動作することを確認する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

(1) 最終目標に対する達成度

- ・磁場変調電圧幅：平均 60 μV 以上（磁気シールドルーム内で計測）

超電導薄膜材料と類似の構造をもち超電導性を示さない種々の接合バリア材料を用いた SQUID センサを試作し評価した。超電導薄膜下部電極材料材料 (SmBaCuO) より格子定数が大きく、Cu サイトを置換可能な Ta を含むバリア材料 ($\text{TaBa}_2\text{LaCu}_2\text{O}_y$) を用いることにより、40 μV 以上の電圧変調幅を比較的高い確率で得ることができたが、60 μV の電圧変調幅には到達しなかった（達成度 80%）。

- ・磁場偏差型センサのアンバランス：1/10⁴ 以下（磁気シールドルーム内で計測）

交差型インダクタンスと交差 8 の字型検出コイルを採用した磁場偏差型センサを設計・製作し、交差型インダクタの非対称性を 1 μm 刻みで微調整することにより、1/11,000 以下（最高で 1/17,000）のアンバランスを実現した（達成度 100%）。

- ・磁場偏差感度(@1 kHz)：1 pT/(Hz)^{1/2} m 以上（センサ雑音は磁気シールドルーム内、磁束-電圧変換係数は磁気シールドルーム外で計測）

2 インチ径超電導薄膜から形成した検出コイル基板と、ALD 絶縁極薄膜を形成した SQUID チップ基板をフリップチップ接続した磁場偏差型センサの作製を目指した。設計は完了したが、フリップチップ接続条件の把握に時間を要した等の事情で、センサ作製には至らなかった（達成度 50%）。

- ・常圧室温環境、地磁気中において、密閉容器に内蔵した高温超電導 SQUID 磁気センサの連続動作試験を実施し、3 日以上安定動作を確認する。

小型スターリング冷凍機と液体窒素を併用したハイブリッド冷却システムにおける冷凍機の冷却効率の改善等の課題を解決し、最終的に同システムを密閉容器内に実装し、SQUID センサの4日間の連続動作を実証した（達成度100%）。

(2) 個々の要素課題の目標達成度

① SQUID基本性能の向上 (担当: SUSTERA)

- ・ SQUIDマグネトメータセンサの作製条件を最適化し、300 μV 以上の $I_c R_N$ 値、平均60 μV 以上の ΔV を実現する。

電圧変調幅 ΔV については、最終目標達成度に記載の通り。また、 $I_c R_N$ 値としては257 μV の値を得た (達成度80%)。

- ・ ②及び③において作製する磁場偏差型センサに用いるバリア層材料とその作製法を決定する。

超電導薄膜下部電極材料材料 (SmBaCuO) より格子定数が大きく、Cuサイトを置換可能なTaを含むバリア材料を選択した (達成度100%)。

② 磁場偏差型センサの高バランス化及び磁場耐性の向上 (担当: SUSTERA)

- ・ 交差8の字型検出コイルを用いた磁場偏差型センサを作製する。

最終目標達成度に記載の通り (達成度100%)。

- ・ 磁場偏差型センサのアンバランスを $1/10^4$ 以下とする。

最終目標達成度に記載の通り (達成度100%)。

③ 磁場偏差型センサの高感度化 (担当: SUSTERA)

- ・ 検出コイル基板とSQUID基板をフリップチップ接続したフリップチップ型磁場偏差型センサを作製する。
- ・ フリップチップ型磁場偏差型センサにおいて、磁場偏差感度1 pT/(Hz)^{1/2}m以上を実現する。

最終目標達成度に記載の通り、設計は完了したが、フリップチップ接続条件の把握 (要素課題④) に時間を要したため、センサ作製に至らなかった (達成度50%)

④ 高感度磁場偏差型センサの構成法 (担当: 富士通株式会社)

- ・ フリップチップ接続に十分な接続強度があること (液体窒素温度と室温のヒートサイクル試験により、接続部を含む配線抵抗の変化が $\pm 10\%$ 以内であること)。

接続部を含む配線抵抗の評価には至らなかったが、半田材料の検討により、十分な機械的強度をもつ接続を確認した (達成度70%)

- ・ フリップチップ接続を行うことによる相互インダクタンスが、従来型の基板重ね合わせ構造のセンサと比較して3倍以上であること。

フリップチップ接続条件の把握に時間を要したため、接続した素子の相互インダクタンス評価には至らなかった (達成度50%)。

⑤ ALD絶縁層形成条件の究明及び経時安定性の向上 (担当: 富士通株式会社)

- ・ 超電導薄膜上に超電導特性の劣化なく (T_c 劣化1 K以下、及び J_c 劣化50%以下を目標) 層間絶縁層を堆積する条件を明らかにする。

ALD法により Al_2O_3 膜 (厚さ約7 nm) を200°Cで堆積することにより、超電導薄膜の T_c 劣化1 K以下、及び J_c 劣化10%以下を確認した (達成度100%)。

- ・ ④のフリップチップ接続の検討や③のフリップチップ構造のマグネトメータや磁場偏差型セン

サ等の試作に導入する層間絶縁層の成膜条件をを決定する。

試作に使用するSQUIDセンサ用の絶縁層材料と成膜条件を決定した（100%）。

- SQUIDセンサ上のパシベーション膜について、高湿度環境下（湿度50%以上）において長時間（100時間以上）にわたり、経時安定性（77 Kにおける ΔV の低下20%以内）を得ることのできる成膜条件を明らかにする。

超電導薄膜については高湿度環境（湿度80%）、温度35℃で100時間以上にわたり超電導特性の劣化がないことを確認した。SQUIDセンサ上パシベーションに関しては、室温環境で9ヶ月にわたって77 Kにおける ΔV の低下を20%以内に抑えられることを確認した（達成度90%）。

⑥ 密閉容器内における冷却・実装法（担当：SUSTERA）

- 密閉容器実装系にセンサを封入し、常圧室温環境、地磁気中においてセンサが3日以上安定動作することを確認する。

最終目標達成度に記載の通り（達成度100%）。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

3.1 SQUID基本性能の向上（実施項目①）

3.1.1 新規バリア材料の検討

ランプエッジ型ジョセフソン接合を含む標準的なSQUIDを作製した。バリア材料として、RE123系超電導材料と同様の構造を有する数種の非超電導相材料を試した。より大きな格子定数をもつ材料において、 $I_c R_N$ 値及び ΔV が大きな接合特性が得られた。比較的良好な結果が得られていた非超電導相バリア材料 $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 及び $\text{TaBa}_2\text{LaCu}_2\text{O}_y$ に対し鋭意作製条件の最適化を試みた。特に $\text{TaBa}_2\text{LaCu}_2\text{O}_y$ に対し、40 μV 以上の ΔV が比較的高い確率で得られることが分かったが、最終目標として設定していた $I_c R_N$ 値:300 μV 以上、かつ、 ΔV :平均60 μV 以上に到達する接合は得られなかった。しかしながら、本研究においてバリア部分の構造や組成に関する知見や高 $I_c R_N$ 化に向けた設計指針が得られたことは一定の成果と考えている。

ランプエッジ型接合のバリア材料については、1990年代から多くの報告があった。77Kにおける $I_c R_N$ 値（一部77K以上の報告を含む）の報告例を表3-1-1に列記する。一般的に100 μV 前後の値が多く報告されている。ほとんどの文献では少数の試料に関する情報しか開示されておらず、これまでのところ再現性に関しては不明確なことが多い。ただし、200 μV を超える $I_c R_N$ 値の報告もあり、適切な方法が確立できれば同レベルの接合を安定的に製造できる可能性がある。表3-1-1にあるように、YBCO組成に変更を加えた材料をバリアに用いることで77Kにおいて接合特性が報告されていることが多い。電極と同様のYBCO型の結晶構造がバリア及びその近傍での不純物相析出を回避し、均質なバリア層形成を促していると考えられる。本研究では、バリア材料としてこれまで報告例のないYBCO型の派生系材料を用いて接合を作製した。バリア領域の内部応力の影響を調査するために、異なる格子サイズを持つ複数の材料を検討した。

表 3-1-1. ランプエッジ型ジョセフソン接合の $I_c R_N$ 値 (@77K) の報告例

Author	Affiliation	Year	Journal	Barrier	$I_c R_N$ (μV)@77K
Satchell, J.S.	DRA, UK	1991	Physica C	modified surf.*	270
Robertazzi, R.P.	IBM, USA	1993	IEEE-TAS	MgO	12
Char, K	Conductus, USA	1993	APL	CaRuO ₃	60
Boguslavskij, Yu.M.	Twente, Netherland	1993	IEEE-TAS	PBCO	50 (approx.)
Agostinelli, J.A.	Eastman Kodak, USA	1993	Physica C	Cubic-YBCO	100
Faley, M.I.	Jülich, Germany	1993	APL	PBCO	200 (600)
Hunt, B.D.	CalTech, USA	1994	Physica C	PBCO	30
Reagor, D.	LANL, USA	1994	APL	N-YBCO	>100 (200)
Jia, Q.X.	LANL, USA	1994	APL	Y _{0.7} Ca _{0.3} Ba ₂ Cu ₃ O _y	170
Keene, M.N.	DRA, UK	1995	IEEE-TAS	modified surf.*	64@78.4K
Lee, A.E.	TRW, USA	1995	IEEE-TAS	YBa ₂ Cu _{2.8} Ca _{0.2} O _y	50
Lewalter, A.	Hamburg, Germany	1996	Physica C	PBCO	43.2@81K
Jia, Q.X.	LANL, USA	1996	SUST	(YPr)Ba ₂ Cu ₃ O ₇	60-100
Sydow, J.P.	Cornell-Conductus, USA	1999	IEEE-TAS	Co30%-YBCO	80 (approx.)
Jia, Q.X.	LANL, USA	1999	IEEE-TAS	(PrGdCa)(BaLa) ₂ Cu ₃ O ₇	23
Dittmann, R.	Jülich, Germany	1999	IEEE-TAS	modified surf.*	30
Heinsohn, J.-K.	Jülich, Germany	1999	Physica C	modified surf.*	200 (approx.)
Heinsohn, J.-K.	Jülich, Germany	2001	JAP	modified surf.*	132
Park, W.K.	LG, Korea	2001	IEEE-TAS	modified surf.*	67
Kye, J.-I.	LG, Korea	2001	SUST	modified surf.*	400
Wakana, H.	ISTEC, Japan	2009	IEEE-TAS	Cu-poor L1ErBCO	>100
Tsukamoto, A.	ISTEC, Japan	2012	APEX	Cu-poor L1ErBCO	87-147
Adachi, S	ISTEC, Japan	2016	Physica C	Cu-poor L1ErBCO	160

* Modified surf.: Counter-electrode was deposited after some modification in the base-electrode ramp-surface.

No additional material was inserted.

La_{0.1}Er_{0.95}Ba_{1.95}Cu₃O_y (L1ErBCO) と SmBa₂Cu₃O_y (SmBCO) を、それぞれ上部及び下部超電導電極として使用した。絶縁層としては SrSnO₃ (SSO) 層を使用した。MgO (100) 基板には Pr_{1.4}Ba_{1.6}Cu_{2.6}Ga_{0.4}O_y (P4G4) と SSO を初めに堆積し、上層に堆積する膜の品質を改善した。バリア材料と上部電極の L1ErBCO は、パルスレーザー蒸着法によって蒸着した。他の層は、平坦な表面を備えた膜を生成する off-axis マグネトロンスパッタリング法によって堆積した。バリア材料としては、格子サイズの違った YBCO 型銅酸化物である次の派生系材料を用いた。Al_{0.5}Sr₂Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_{2.4}Zn_{0.1}O_y (Al1)、Mo_{0.5}BaSrPr_{0.5}Yb_{0.5}Cu_{2.4}Zn_{0.1}O_y (Mo1)、Yb_{0.9}La_{0.2}Ba_{1.9}Cu₃O_y (LYb)、Pr_{1.4}Ba_{1.6}Cu_{2.6}Ga_{0.4}O_y (P4G4)、La_{1.5}Ba_{1.5}Cu₃O_y (LBC)、TaBa₂LaCu₂O_y (Ta1)。いずれも 77K では超電導を示さない材料である。関連材料について報告されている格子定数を表 3-1-2 に示す。本研究で選択した材料の化学組成は、表に記載されている材料の化学組成とは必ずしも同一ではない。R_N の増加や結晶相の安定化を期待して一部元素置換が施されているが、格子定数に大きな変化をもたらさない程度である。よって本研究で検討するバリア材料 Al と Mo1 の格子定数は両方の電極よりも小さく、一方 P4G4、LBC、Ta1 は大いと考えて良い。LYb の格子定数はほぼ同等である。上部電極堆積の直前に、数ナノメートルの厚さのバリア材料を下部電極のランプ斜面の表面に堆積した。

表 3-1-2. YBCO 型の結晶構造を有する関連物質と格子定数

Material	Lattice parameters (nm)		Author	Affiliation	Year	Journal	Comment
	(a+b)/2	c					
ErBa ₂ Cu ₃ O _y	0.384	1.165	Hor, P.H.	Houston, USA	1987	PRL	ErBCO (Counter)
SmBa ₂ Cu ₃ O _y	0.388	1.179	Hor, P.H.	Houston, USA	1987	PRL	SmBCO (Base)
AlSr ₂ YCu ₂ O _y	0.3867	1.1142(-)	Sunshine, S.A.	AT&T, USA	1989	Chem.Mat.	Al-1212
Mo _{0.35} Sr ₂ YCu _{2.65} O _y	0.3819 (-)	1.1534 (-)	Den, T	Canon, Japan	1992	Physica C	(CuMo)-1212
YbBa ₂ Cu ₃ O _y	0.384	1.166	Asano, H.	Tsukuba, Japan	1987	JJAP	YbBCO
Pr _{1.4} Ba _{1.6} Cu ₃ O _y	0.389 (+)	1.165	Tan, W.H.	Hong-Kong, China	1999	Physica C	Pr-rich PBCO
La _{1.5} Ba _{1.5} Cu ₃ O _y	0.391 (+)	1.1792 (+)	Er-Rakho, L.	Caen, France	1981	JSSC	La-rich LaBCO
TaBa ₂ LaCu ₂ O _y	0.3967 (+)	1.2052 (+)	Maruyama, N.	Nagoya, Japan	1988	JJAP	Ta-1212

(-): smaller parameter than ErBCO

(+): larger parameter than SmBCO

マグネトメータ (13.5×13.5mm²の検出コイル付き) 及びグラジオメータ (5.5×5.0 mm²の検出コイル 2 個、ベースライン長 5.5mm) を作製した。二つの接合を含む超電導ループで構成される dc SQUID インダクタの一部に検出コイルからの電流が直接流れ込む直結型の設計を採用した。インダクタの設計インダクタンスは 55pH とした。インダクタの I-V 測定から 2I_c と R_N/2 を推定し、検出コイルに磁場を印加してインダクタの ΔV を測定した。接合特性の一例として、バリアに LYb を用いた接合の I-V および V-φ 曲線を図 3-1-1 に示す。2I_c=90 μA 及び R_N/2=2.35 Ω の Resistively-Shunted-Junction 特性と呼ばれる I-V 曲線が得られた。このインダクタは適度に大きな ΔV=32 μV を示した。実用を念頭に 2I_c>15 μA 及び ΔV>15 μV を良品の目安としたところ、バリアに LBC を使用した場合に歩留まりは比較的良好であった。図 3-1-2 に、6 種のバリア材料について得られた良品の 2I_c 及び R_N/2 の関係を示す。図中のプロットの大きさは ΔV の大きさと対応している。I_cR_N=50-250 μV の領域に多くのプロットが集まっている。図 3-1-1 のインダクタに対応するのは a でマークされた測定点である。LBC 及び Ta1 バリアを備えた場合に 40 μV より大きな ΔV が見られた。これらのプロットは I_cR_N>150 μV であった。図 3-1-3 は、図 3-1-2 中 b でマークされた Ta1 バリアを用いたインダクタの I-V 及び V-φ 曲線である。2I_c=22 μA、

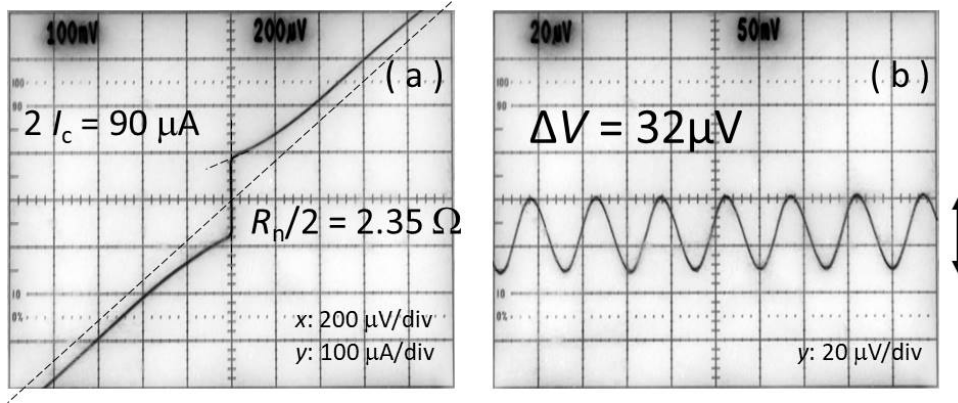


図 3-1-1. LYb バリアを用いたインダクタの I - V および V - ϕ 曲線の一例

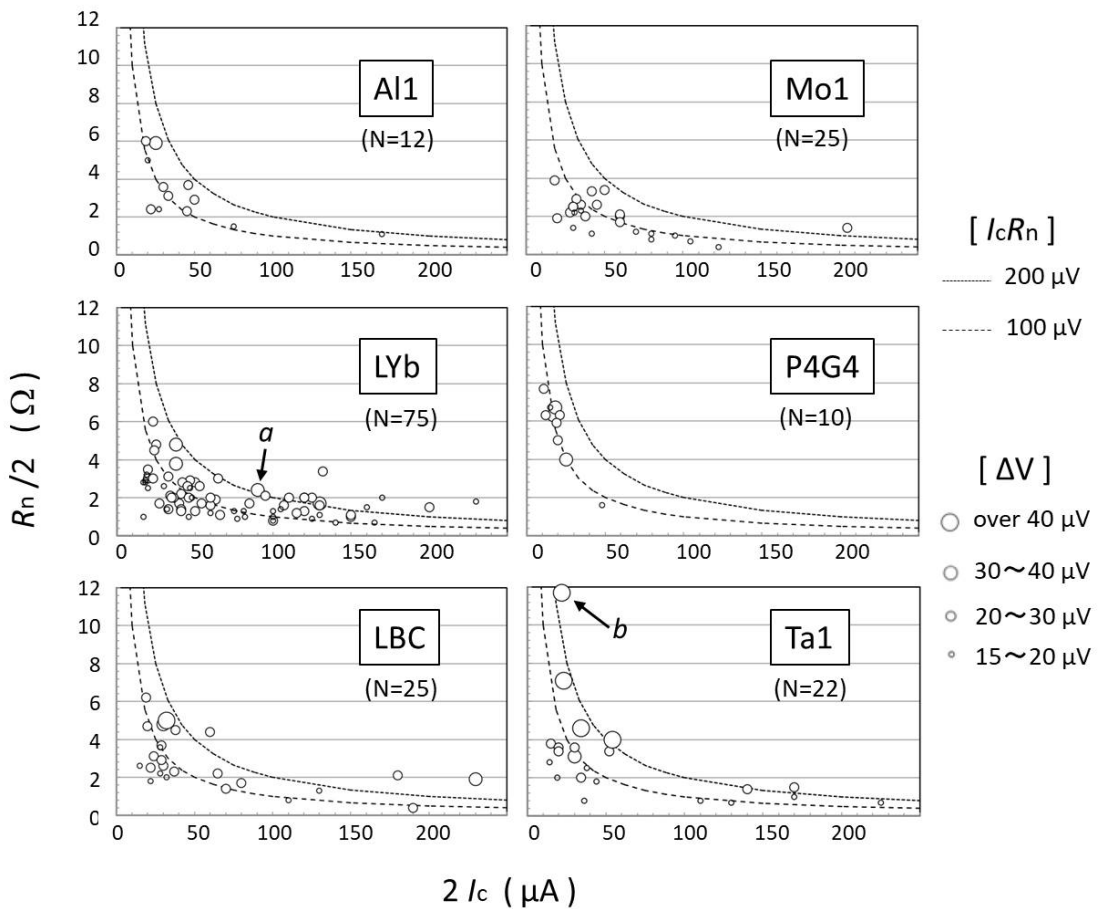


図 3-1-2. 各種バリア材料について得られた $2I_c$ 及び $R_n/2$ の関係

$R_n/2=11.7\Omega$ 、 $\Delta V=42\mu V$ ($I_c R_n=257\mu V$) が得られた。この結果は、大きな格子定数を有する YBCO 派生系材料が、大きな $I_c R_n$ を得るのに有利であることを示している。図 3-1-2 では、 $2I_c > 100\mu A$ の領域で多くのプロットが $I_c R_n > 150\mu V$ の領域に見られるが、それらの ΔV は大きくはない。これらの接合で見積もられた I_c には、おそらく、ジョセフソントンネル効果に寄与しない過剰電流が含まれていたと考えられる。

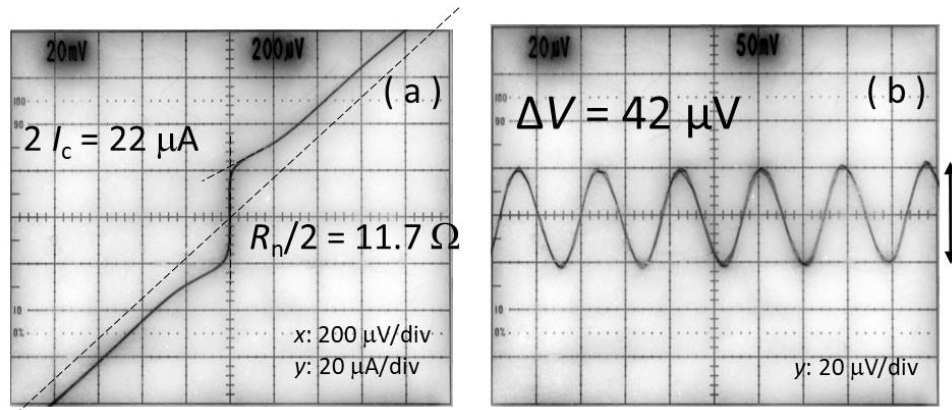


図 3-1-3. Ta1 バリアを用いたインダクタの I - V および V - ϕ 曲線の一例

3.1.2 バリアの構造と組成

LYbバリアを使用した接合(図3-1-2において a でマークされた測定点)について、透過型電子顕微鏡 (TEM) を備えたエネルギー分散型X線 (EDX) 分析装置を用いて構造と組成を調べた。スポットサイズ約0.2nmの入射電子ビームを使用した。上部及び下部双方の電極にYbは含まれていないので、Ybは人工的に堆積したバリア材料の存在位置を調査するためのマーカとして機能する。

図3-1-4は、バリア部分の高角度環状暗視野走査TEM (HAADF-STEM) の画像である。酸素欠損三重ペロブスカイト構造のコントラストが両方の電極の部分に明瞭に見られる。両電極に挟まれた領域では、秩序だったコントラストが失われており、酸素欠損三重ペロブスカイトのカチオン秩序は曖昧になっている。(以下、この部分を無秩序領域と呼ぶことにする。) 写真の範囲で結晶粒界を伴う明瞭な異相の析出は認められず、全体的にはペロブスカイト構造は基本的に維持されている。

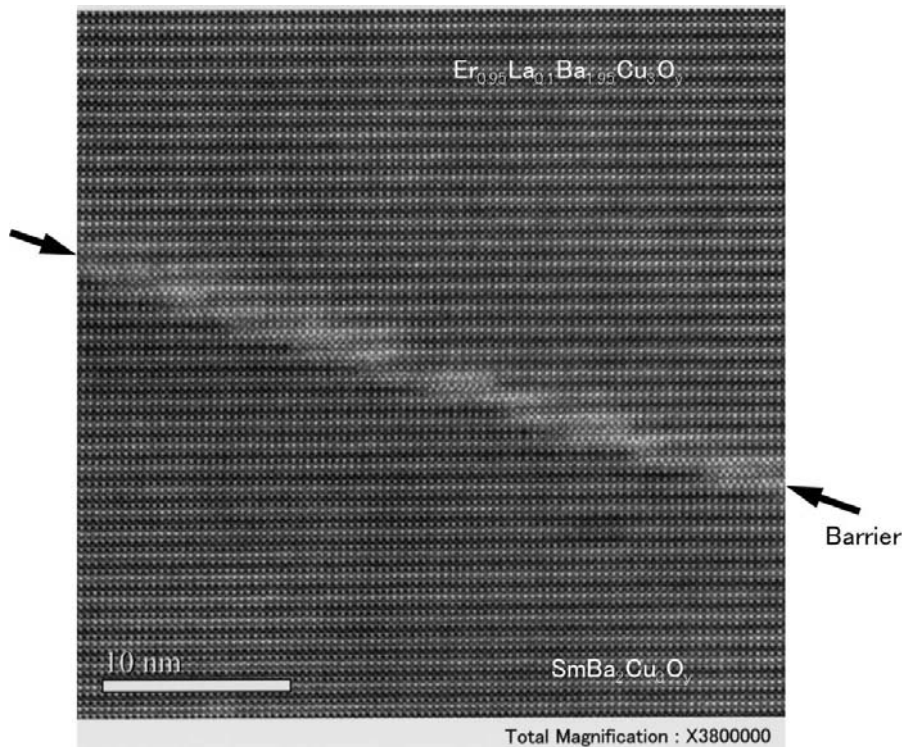


図 3-1-4. バリア部分の高角度環状暗視野走査 TEM (HAADF-STEM) 像

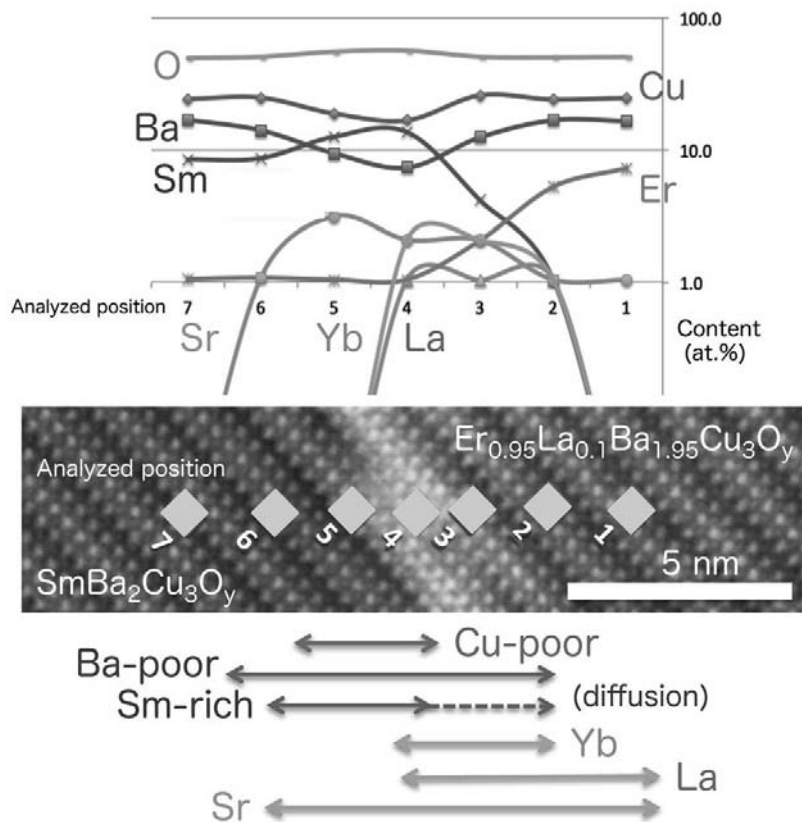


図 3-1-5. 無秩序領域及びその近傍の EDX 組成分析結果

無秩序領域と両方の電極の7点について組成分析を行った。分析ポイントは、図 2-3-5のHAADF-STEM画像に示した。各ポイントの個々の元素の割合を画像上側のグラフに示した。Cu欠損が無秩序領域で見られ、Ba欠損は無秩序領域及び隣接する電極部分において見られた。Smは無秩序領域と隣接する下部電極側で観察され、また上部電極側への顕著な拡散も認められた。一方、Ybは無秩序領域と隣接する上部電極側で観察された。厚さは約4nm幅の部分でYbが検出された。LaとYbは下部電極側ではほとんど検出されなかった。Srはやや広い領域で検出され、イオンミリング装置を使用したエッチング時にSS0層のSrが付着したと考えられる。

図3-1-2に示すように、SmBCOよりも大きい格子定数を持つLBCとTa1をバリア材料に使用した際に大きな $I_c R_N$ と ΔV が観察された。下部電極と使用したバリア材料の格子定数の差が重要であると仮定すると、更なる改善のためにはTa1よりも大きな格子定数を持つバリア材料の使用が考えられる。しかし、Ta1はYBCO派生系材料の中で最も大きな格子定数を有する材料であり、適当な材料は見当たらない。

図2-3-4の写真では、ペロブスカイト構造を維持しつつも、酸素欠損三重ペロブスカイトのカチオン秩序が曖昧になっている無秩序領域が観察された。組成的にはSm-La-Ba-Cu-Oから成ることから、金属的な電気伝導を示す酸素欠損ペロブスカイト化合物 $La_4BaCu_5O_{13+d}$ 、 $La_{8-x}Sr_xCu_8O_{20-e}$ ($1.28 \leq x \leq 1.92$)、 $La_3LnBaCu_5O_{13-d}$ ($Ln =$ 希土類、Y)が形成されたと考えられる。バリア材料にLYbを使用した場合、多くのサンプル数 ($N = 75$) を作製したにもかかわらず、 6Ω を超える R_N は観察できなかったが、これはバリアの金属伝導が高 R_N 化を抑制した可能性がある。

LBCを使用した場合に適度な特性を示す接合の歩留りが比較的良好であったのは、LBCが他の試みたバリア材料よりもLa含有量が多いことと関係していると思われる。上記の酸素欠損ペロブスカイト構造は、La含有量が多い時により安定であることが知られている。LBCを使用することで酸素欠損ペロブスカイトが安定化し、均一なバリアが形成されるように推察される。

上記酸素欠損ペロブスカイトの金属伝導に寄与しているのはCuとOのネットワ

ークである。他の遷移金属元素によるCuの置換は、その金属特性を効果的に抑制すると期待される。本研究で使用されたバリア材料の組成を考慮すると、酸素欠損ペロブスカイトでCuサイトの置換が最も顕著に生じているのは Ta1の場合であると考えられる。したがって、Ta1を使用した場合にバリアは他の材料と比較して高い R_N をもたらした可能性がある。実際、Ta1を使用した接合において、 $6\ \Omega$ を超える大きな R_N と $40\ \mu\text{V}$ を超える大きな ΔV が観測されている（図2-3-2 参照）。バリア部分に均質な酸素欠損ペロブスカイトを形成するために適量のLaを含み、かつ抵抗を高くするためにCuを相当量他の遷移金属元素で置換したバリア材料を用いることが接合特性の改善に繋がると考えられる。

3.2 磁場偏差型センサの高バランス化及び磁場耐性の向上（実施項目②）

3.2.1 高バランス化の基本方針とマスク設計

SQUID 本体は2つのジョセフソン接合を含む大きさ数十 μm 程度の超電導リング構造となっており、単体では磁場捕獲面積が狭いため、大きな検出コイルを接続して使用する。磁場偏差型センサの場合、差分型の検出コイルが SQUID 本体に接続された構造になっている。

図 3-2-1 に磁場偏差型センサの構造を示す。(a)の平行接続型の検出コイルは左右の検出コイルが中央の配線を共有した構造になっており、単層の超電導薄膜で作製可能なため高温超電導体を用いたセンサでは一般的な構造である。検出コイルに鎖交した磁束の変化量に応じて磁束の変化を打ち消すように遮蔽電流が流れる。中央の配線部分には左右の遮蔽電流の差に相当する電流が流れ、その電流が SQUID 本体により検出される。この構造では中央を流れる電流は小さいが、検出コイルの外周部には大きな電流が流れる。地磁気中で姿勢変動がある場合など、鎖交磁束が大きく変動すると非常に大きな遮蔽電流が流れ、磁束トラップなどにより SQUID の安定動作が困難になる。また、左右の検出コイルに独立して遮蔽電流が流れるため、膜厚や超電導特性の分布により左右の検出コイルのインダクタンスが異なる場合、流れる遮蔽電流が変化することになりバランスが悪くなる問題もある。

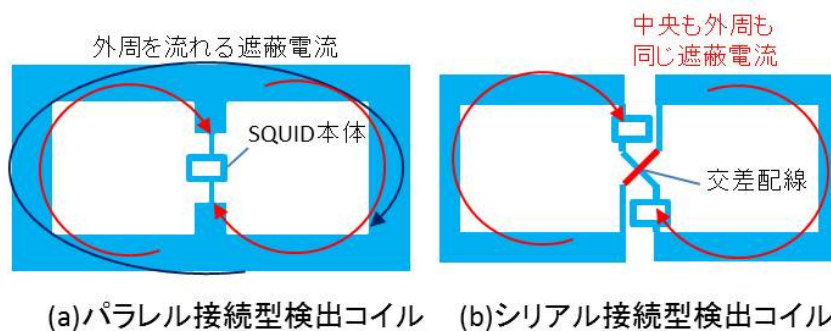


図 3-2-1. 磁場偏差型センサの構造

(b)のシリアル接続型検出コイルは左右のコイルが中央部で交差し直列接続された構造になっており、8の字型検出コイルとも呼ばれる。シリアル接続型では左右の検出コイルの差に相当する遮蔽電流しか流れないため、鎖交する外部磁束が大きい場合でも流れる電流はわずかであり、地磁気中でのセンサの安定動作が期待できる。また、左右の検出コイルのインダクタンスに差があっても電流経路のインダクタンス（左右のインダクタンスの和）は同じため、インダクタンスのばらつきによるアンバランスへの影響は小さいと考えられる。SUSTERA では超電導層2層までの多層プロセスが可能のため本開発ではシリアル接続型検出コイルの磁場偏差型センサを作製する。

また、遮蔽電流を検出する SQUID 本体も磁場に対する感度を持っており、バランスを崩す主要な要因となっている。低温超電導体を用いたセンサでは、SQUID 本体の超電導リングも差分型構造にすることで均一磁場に対する感度を低減させている。本研究では、高バランス化に向けて高温超電導体でも同様の構造を検討する。

図 3-2-2 に設計したセンサのマスクパターンを示す。黒は下部超電導層、青は上部超電導層に対応しており、黄緑は層間絶縁層と下部超電導層の2層をエッチングした領域である。15 mm 角の基板の上部に磁場偏差型センサ、左下に磁場偏差型センサの左側と同じ構造のマグネトメータ、右下に TEG (Test Element Group) パターン（接合幅 $2\ \mu\text{m}$ と接合幅 $4\ \mu\text{m}$ ）を配置した。検出コイル部は拡大図に示すように線幅 $5\ \mu\text{m}$ のメッシュ構造とした。超電導体を地磁気中で冷却すると、超電導転移時に磁束が超電導体にトラップされて磁束雑音の原因となる可能性がある。メッシュ構造にすることで、磁束がメッシュの穴に押し出され超電導体内へのトラップを防止する効果が期待できる。また、磁場偏差型センサ、マグネトメータの検出コイルの内側に臨界電流評価用のパターン（臨界電流は幅 $5\ \mu\text{m}$ 、長さ $50\ \mu\text{m}$ の

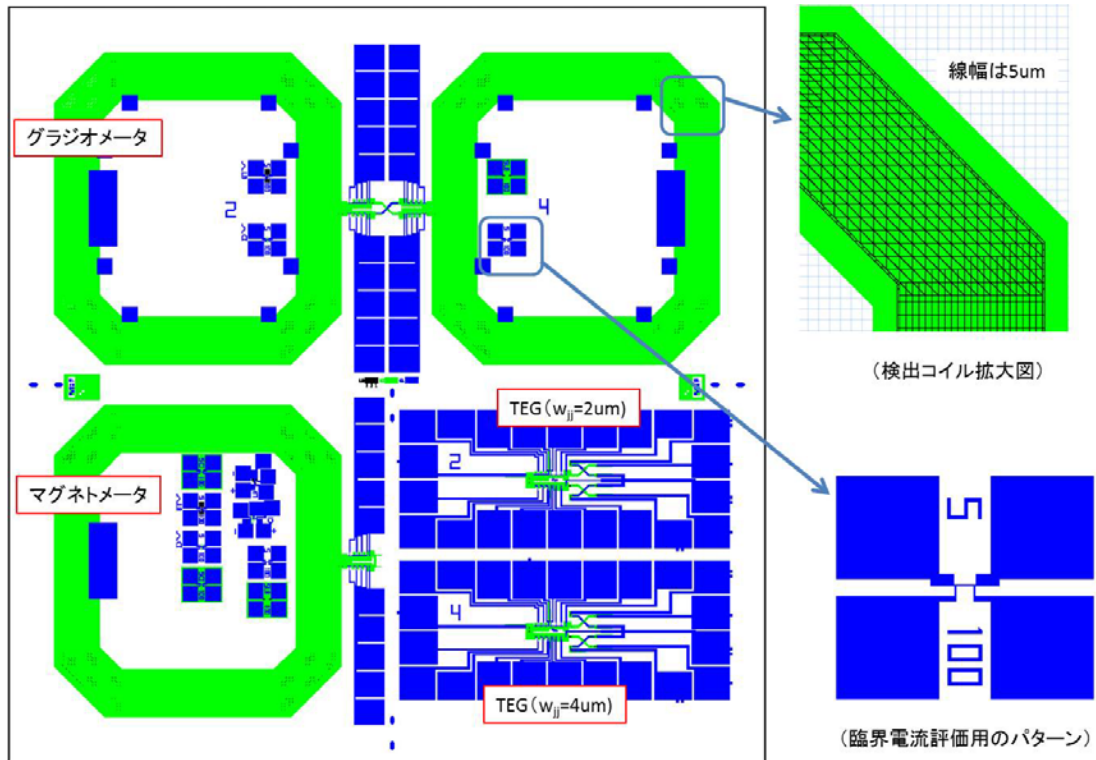


図 3-2-2. 設計したマスクパターン (全体図)

ブリッジパターン) が配置されている。

図 3-2-3 に TEG パターンに含まれている SQUID 本体のマスクパターンを示す。A~D の 4 タイプの SQUID 本体を設計した。D タイプは従来型の単純な超電導リング型の SQUID 構造である。超電導リングは下部超電導体からなる配線 (黒) と上部超電導体からなる配線 (青) で構成されており、上部超電導体と下部超電導体の接続部にジョセフソン接合が形成されている。検出コイルからの遮蔽電流は下部超電導体の配線 (黒) を流れるため、超電導リングの上部超電導体の部分は検出に寄与しない。超電導リングのインダクタンスが一定の条件下で検出効率を上げるためには、検出に寄与しない上部超電導体のインダクタンス (寄生インダクタンス (L_x)) の比率を下げるのが設計上重要である。SQUID リング全体のインダクタンス L_{SQ} は、結合に寄与する遮蔽電流が流れる部分のインダクタンス (L_c) と寄生インダ

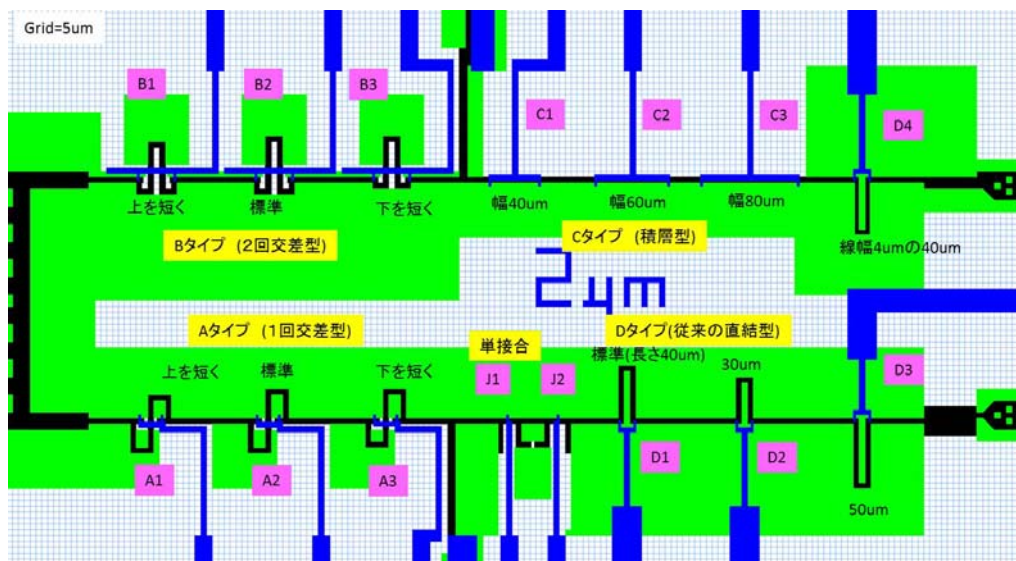


図 3-2-3. 設計したマスクパターン (TEG 中心部)

クタンスの和となる。 L_{sq} と ΔV はトレードオフの関係にあり、 L_{sq} が大きくなると少ない電流で磁束を伝達できるが、 ΔV が小さくなるため動作が不安定になる。したがって新しい構造のSQUIDでもSQUIDインダクタンスは従来構造と同程度に設計する必要がある。

SQUIDには、検出コイルから遮蔽電流を介して伝えられる磁束に加えて、超電導リングに直接鎖交した磁束が加わる。この直接鎖交した磁束がアンバランス成分となる。タイプDの従来型では超電導リングの面積（配線の中心線で計算）は $500\mu\text{m}^2$ 程度となる。5mm角のマグネトメータの有効面積（実効的な磁束捕獲面積）は 0.1mm^2 程度であるのでDタイプの場合、SQUID本体によるアンバランスは $500\mu\text{m}^2/0.1\text{mm}^2 = 1/200$ 程度と考えられる。

AタイプとBタイプは超電導リングが交差した構造になっており、Aタイプは1回、Bタイプは2回交差している。交差した上側に鎖交した磁束と下側に鎖交した磁束が互いに打ち消すため、SQUID本体に直接鎖交する磁束が少なくなりバランスを改善できる。上下の面積比を変えた3種類のパターンを設計した。CタイプはSQUID本体への磁束の鎖交を防ぐために、超電導リングを形成する上部と下部の超電導配線を重ねた構造（積層型）になっている。この構造では基板面に対して垂直方向に磁束が鎖交する部分がないためSQUID本体によるアンバランスの影響が極めて小さいことが期待できる。

図3-2-4にジョセフソン接合部の断面構造図を示す。MgO(001)基板上にバッファ層、グラウンド絶縁層の SrSnO_3 (G-SSO)を成膜後、下部超電導層の $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (SmBCO)、層間絶縁層の SrSnO_3 (2nd SSO)、上部超電導層の $\text{La}_{0.1}\text{Er}_{0.95}\text{Ba}_{1.95}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (L1ErBCO)、電極用のAu膜が形成されている。従来型と積層型では(a)に示す構造のランプエッジ型のジョセフソン接合を使用している。下部超電導層をエッチングで除去した SrSnO_3 絶縁層上に形成された上部超電導層の配線から接合面を介して下部超電導層に接続されている。一方、1回交差型のAタイプ構造と積層型のCタイプ構造では、配線レイアウトの制約から(b)の構造になっている。下部超電導層上に形成された上部超電導層の配線が斜面を下り、接合面で折り返す方向に電流が流れている。この構造では、上部超電導体の配線が結晶構造が異なる層間絶縁膜(SrSnO_3)絶縁体の斜面を経由していることから特性劣化の可能性が予測されたため、二回交差させなければならないが実績がある従来構造のジョセフソン接合でレイアウト可能なBタイプも設計した。

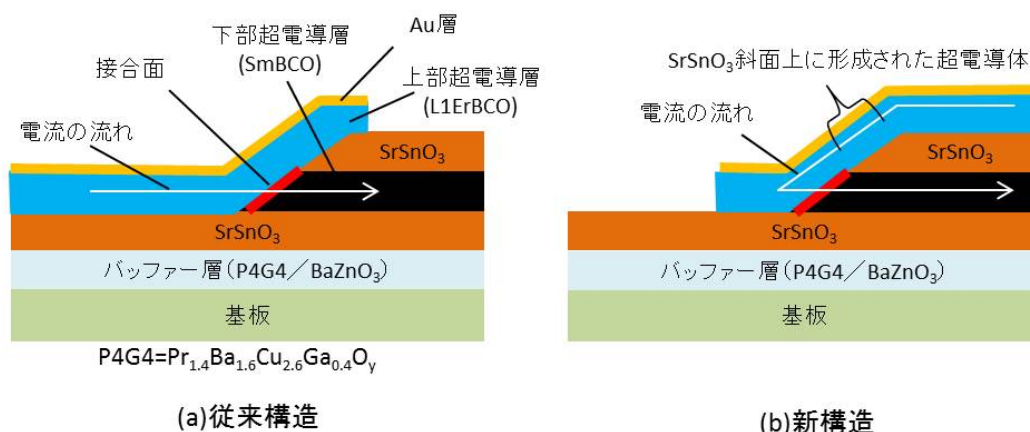


図 3-2-4. ランプエッジ型ジョセフソン接合の構造

3.2.2 バランス評価系の立ち上げ

グラジオメータの性能はバランスと傾斜磁場感度で評価できる。バランスは均一な磁場をキャンセルする性能を示しており、計測すべき傾斜磁場に対する検出効率を意味している。

均一磁場に対する感度は、印加磁場 B (T (=Wb/m²)) とグラジオメータが検出した磁束を Φ_s (Wb) との比で表される有効面積 A_{eff} (m²) で評価した。

$$A_{eff} = \Phi_s / B_z$$

後述する仮想的なマグネトメータの有効面積 A_{eff}^G と区別が必要な場合は、均一磁場に対する有効面積として A_{eff}^M を使用する。

同様に傾斜磁場に対する感度は、印加された傾斜磁場 G_{zx} (T/m) と検出した磁束を Φ_s との比で表される有効体積 V_{eff} (m^3) で評価した。

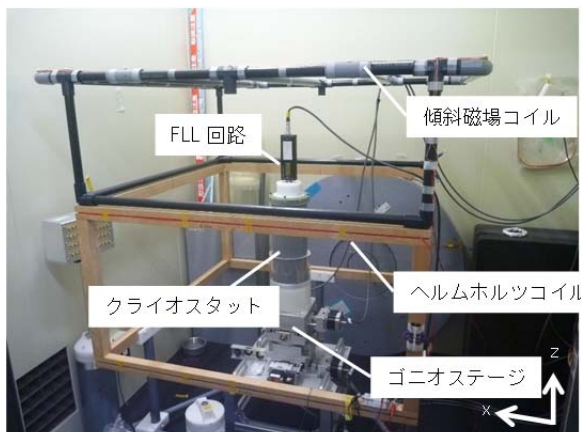
$$V_{\text{eff}} = \Phi_s / G_{zx}$$

グラジオメータがベースライン長 b だけ離れて設置された2つの仮想的なマグネトメータの差を検出していると考え、傾斜磁場に対する仮想的なマグネトメータの有効面積 A_{eff}^G を

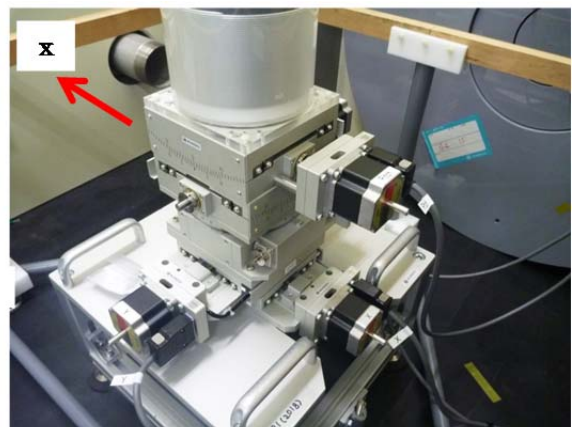
$$A_{\text{eff}}^G = V_{\text{eff}} / b$$

と定義することができる。グラジオメータのアンバランスは $A_{\text{eff}}^M / A_{\text{eff}}^G$ で求められる。すなわち、傾斜磁場に対する感度が高く、均一磁場に対する感度が低いほどアンバランスが小さく、バランスが取れていることになる。

図 3-2-5 に導入したバランス評価測定系の写真を示す。(a) に示すように、SQUID を冷却しているクライオスタットは(b) のゴニオステージ上に固定されている。ゴニオステージ上でクライオスタットの高さ(センサ位置)が調整可能となっており、均一な垂直方向磁場を発生させる木製フレームのヘルムホルツコイル(一辺の長さ 1m) の中心にグラジオメータがくるように設定されている。クライオスタットの上部に SQUID をフィードバック制御する FLL 回路(Magnicon 社製 SEL-1)が接続されている。ゴニオステージは可動範囲が ± 30 mm の x 、 y 自動ステージ、可動範囲が $\pm 170^\circ$ の自動回転ステージ、可動範囲が $\pm 10^\circ$ の2軸自動ゴニオステージで構成されており、 x 、 y 、ロール、ピッチ、ヨーの5軸が制御可能となっている。ゴニオステージは(c) に示した2軸制御のコントローラ3台に接続されている。コントローラは USB 接続でパソコンから制御可能である。(d) はプローブの写真である。SQUID を取り付けるレセプタクルを先端部(検出方向は z 方向)と側面部(検出方向は横方向)の



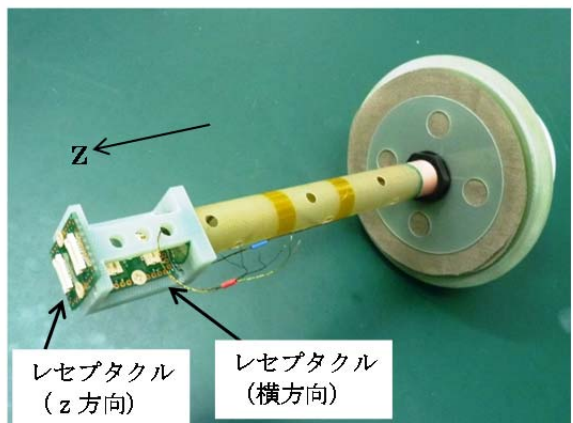
(a) シールド室内に設置した測定系



(b) 5軸ゴニオステージ(神津精機製)



(c) 5軸ゴニオステージのコントローラ



(d) SQUID を取り付けるプローブ

図 3-2-5. 磁場偏差型センサのバランス評価測定系の写真

2カ所に設けた。ヘルムホルツコイルでセンサに均一な磁場 ($34.1 \mu\text{T/A}$) を印加し、ラジオメータのアンバランス成分の評価に使用する。また、ヘルムホルツコイルの上に塩ビ管フレームで自作した傾斜磁場コイルが乗っている。傾斜磁場コイルはセンサ位置に均一な勾配の磁場 ($3.4 \mu\text{T/m/A}$) を印加できるようになっており、ラジオメータの傾斜磁場感度の評価に使用した。

3.2.3 試作チップの評価結果

図 3-2-6 に作製した素子の写真を示す。素子の作製には 8 回の成膜と 3 回の微細加工を含む高温超電導多層プロセスを用いた。加工終了後の酸素中熱処理まで含めて最短で延べ 12 日の工程となる。

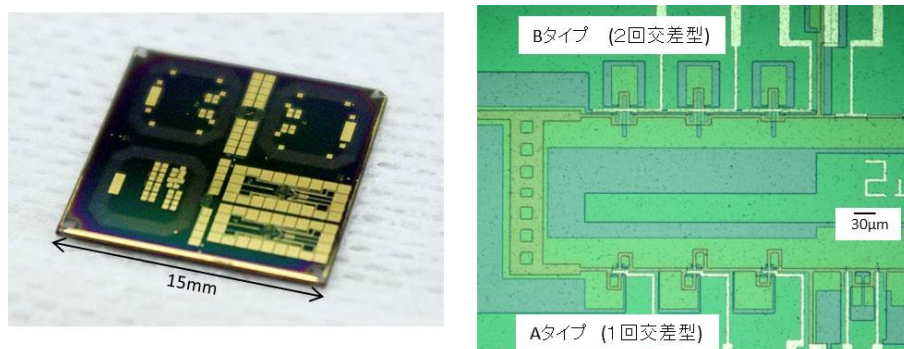


図 2-6. 試作した素子の写真

図 3-2-3 に示した 4 種類の SQUID パターンを含む TEG 試料の測定結果の一例を図 3-2-7 に示す。SQUID のインダクタンスを求めるために、外部磁場の代わりに SQUID インダクタに電流を注入する方法で SQUID に磁束を印加して測定した。上段のオシロスコープの写真は電流-電圧 (I - V) 特性を示している。下段は電圧-磁束 (V - Φ) 特性であり、 V - Φ 特性から求めた変調電圧振幅 (ΔV)、1 磁束量子 ($1 \Phi_0$) に必要な電流値 (I_{Φ_0}) および SQUID リングの電流注入経路部分のインダクタンス (L_c (結合インダクタンス)) をその下に記載した。

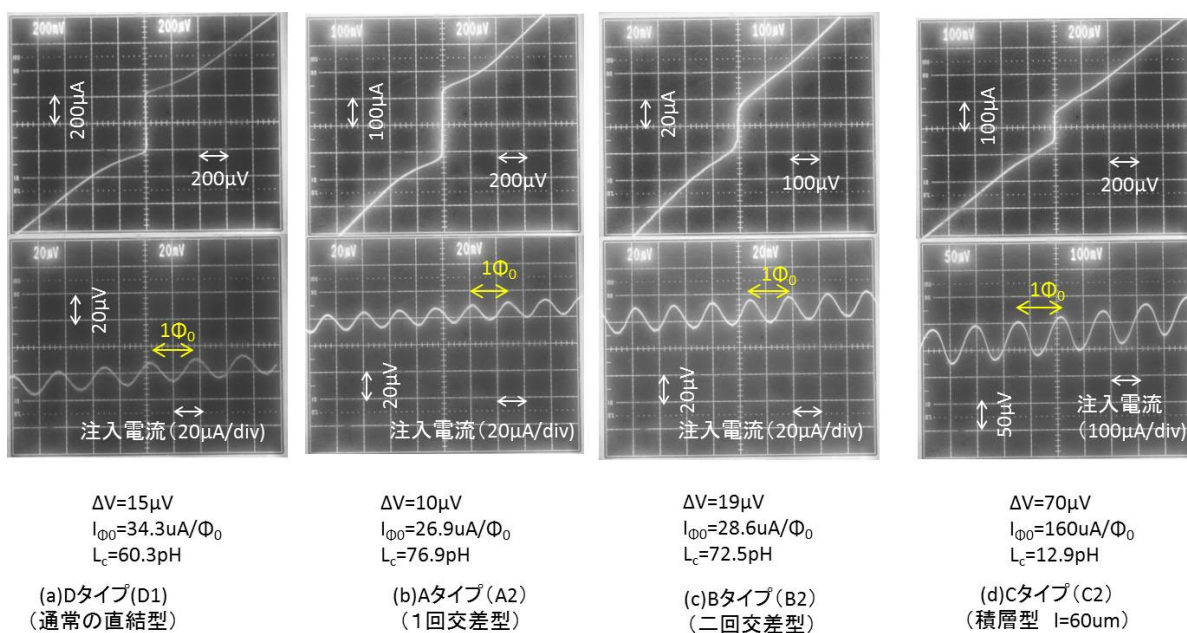


図 3-2-7. 各種構造の SQUID 素子の評価結果

図に示すように、いずれの構造の SQUID 素子も周期的な $V-\Phi$ 特性を示し、SQUID として動作していることが確認できた。懸念していた上部超電導層の配線が層間絶縁膜の斜面を通過して下部超電導層に接続される構造 (A タイプ、C タイプ) でも SQUID 特性が得られることがわかった。

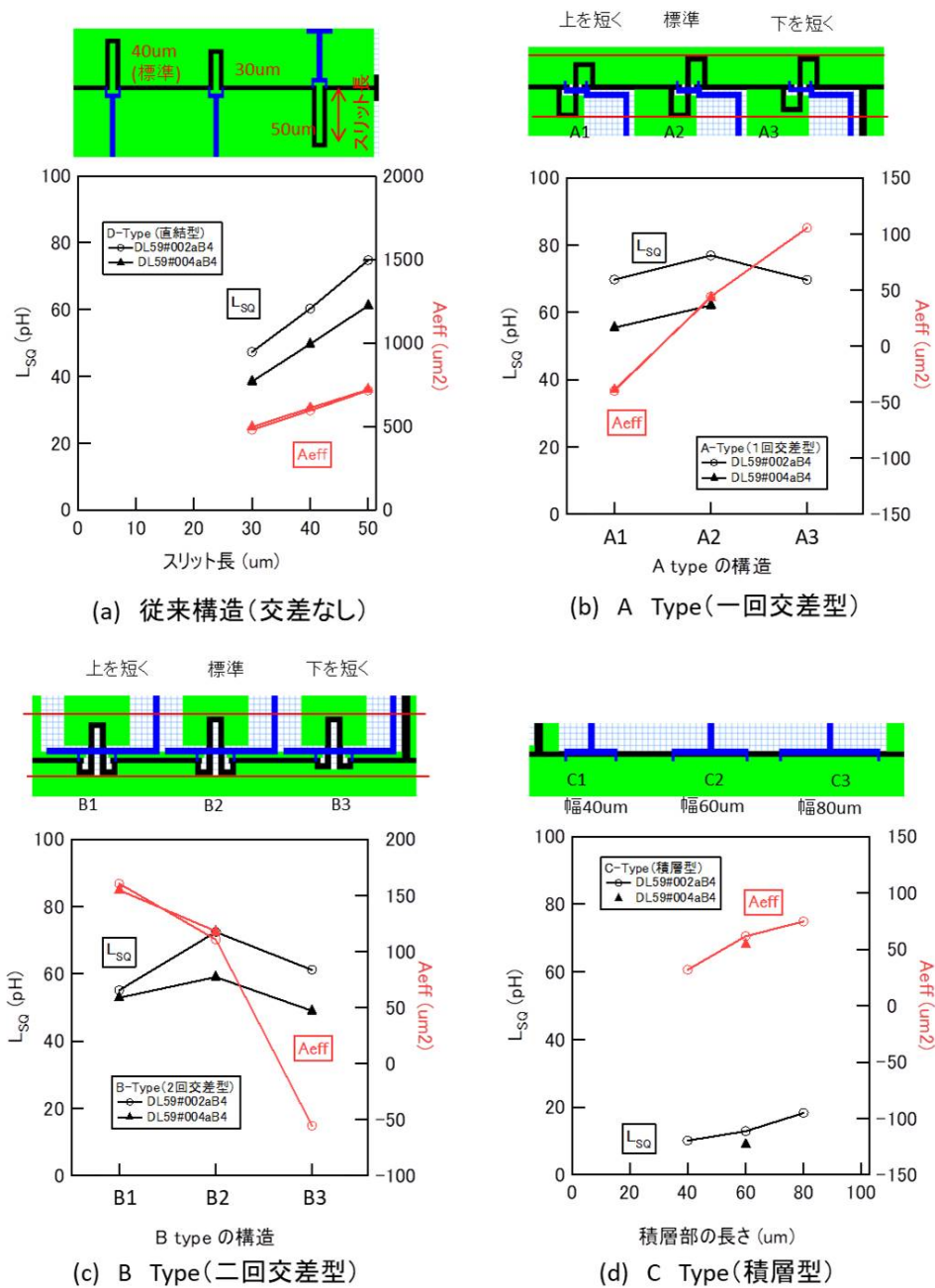


図 3-2-8. SQUID のインダクタンス L_{sq} と有効面積 A_{eff} の測定結果

図 3-2-8 に TEG パターンで測定した SQUID インダクタのインダクタンス L_{sq} と均一磁場に対する有効面積 A_{eff} の測定結果を各構造に対し示す。左軸はインダクタンス (黒のデータ)、右軸は有効面積 (赤のデータ)、横軸は各素子構造のパラメータとなっており、製造ロットが異なる 2 試料の結果をプロットした。また、上部に素子パターンを示している。(a) は基準とする従来構造の結果であり、スリット長に比例してインダクタンス、有効面積ともに増加している。通常、スリット長 $40\mu\text{m}$ で作製しており、インダクタンスは $50\text{--}60\text{pH}$ 、有効面積は $600\mu\text{m}^2$ 程度である。(b) の A Type (一回交差型) では中央のパターン (A2) は上下のループ面積が同じになるように設計されているが、左のパターン (A1) は上側のループの奥行きを $5\mu\text{m}$ 短く、右のパターン (A3) は下側のループの奥行き $5\mu\text{m}$ 短くすることでバランスを変

化させている。A2 構造のインダクタンスはループサイズを小さくした A1, A3 構造より 10 pH 程度大きく、製造ロット間のばらつきが大きいが 70 pH 程度と従来構造より若干大きな値であった。一方、有効面積は著しく減少し A2 構造で $40 \mu\text{m}^2$ まで減少した。また、有効面積はループサイズの変化に対して直線的に変化し、A1 構造では信号の符号が反転したため $-40 \mu\text{m}^2$ であった。このことは A1 構造と A2 構造の間で有効面積が 0 となることを示している。

(c) の B Type (二回交差型) では中央のパターン (B2) は上下のループ面積が同じになるように設計されているが、左のパターン (B1) は上側のループの奥行きを $5 \mu\text{m}$ 短く、右のパターン (B3) は下側のループの奥行き $5 \mu\text{m}$ 短くすることでバランスを変化させている。A Type の場合と同様に、B2 構造のインダクタンスはループサイズを小さくした B1, B3 構造より 10 pH 程度大きく、60 pH 程度であった。有効面積も同様に従来構造より著しく減少しており、B2 構造で $110 \mu\text{m}^2$ 程度であった。A Type と異なり、ループサイズの変化に対して直線的に変化していないが、上下非対称のため 2 つのループサイズが同時に小さくなる下側を短くした B3 構造の有効面積の変化が大きくなっている。B3 構造の有効面積は $-50 \mu\text{m}^2$ と符号が変わっており、B2 構造と B3 構造の間で有効面積が 0 となる条件があることになる。

(d) の積層型のインダクタンスは横幅に比例して増加するが $80 \mu\text{m}$ でも 20 pH 程度と非常に小さくなった。配線が重なっているためグラウンドプレーン効果によりインダクタンスが大きく低下したと考えられる。有効面積は $70 \mu\text{m}^2$ 程度と従来構造よりは遙かに小さく、従来構造と同じインダクタンスを得るためには横幅を 3 倍の $240 \mu\text{m}$ 程度にする必要があり、その場合の有効面積は $210 \mu\text{m}^2$ 程度となるため、交差型の方が感度 (インダクタンス)、バランス (有効面積) の両方で優れていると判断できる。

交差型の A Type と B Type を比較すると、交差部分が 1 カ所の A Type の方が、(1) 交差部分での特性劣化 (段差部分の乗り越えで超電導電流が低下する傾向がある) が少ない、(2) 上下対称なためバランス調整のための寸法調整がやりやすい、という点でメリットがある。また、新構造のジョセフソン接合であるが、新構造を採用した A Type、C Type と従来構造の B Type および D Type と同様の特性が得られることがわかった。したがって、一回交差型の A Type が高バランスグラジオメータ用の SQUID インダクタに適していると考えられる。

3.2.4 交差型検出コイル構造グラジオメータの評価

図 3-2-9 に試作したグラジオメータのパターンを示す。検出コイルはシリアル接続型の検出コイルとなっており中央部分で交差した構造になっている。また、検出コイル部分は幅 $5 \mu\text{m}$ のメッシュ構造になっており、磁束がトラップしにくい構造になっている。中央部分には左右にそれぞれ 10 個の SQUID 素子が検出コイルからの配線に結合している。(c) に左側部分の拡大図を示す。A Type、B Type が 3 個ずつ、C Type、D Type が 2 個ずつ含まれている。

表 3-2-1 に 4 サンプルのグラジオメータの有効面積 A_{effM} の測定結果を示す。グラジオメータに含まれるすべての SQUID が動作するわけではないため、一部のデータしか値が記載されていない。右端の列は TEG サンプルで測定した単体の SQUID の値を示している。グラジオメータの有効面積 A_{effM} は SQUID インダクタ単体の有効面積と検出コイルのアンバランスに由来した有効面積の和となるが、インダクタ単体で測定した時の値に非常に近く、SQUID インダクタ単体の有効面積がグラジオメータ全体の有効面積を支配している。このことは検出コイルのアンバランスは非常に小さい ($10 \mu\text{m}^2$ 程度) ことを示している。シリアル接続型の検出コイルは膜厚分布などによるインダクタンスの分布があっても直列に接続されるためバランスを低下させる要因にならず、形状だけでバランスが決まっている可能性がある。

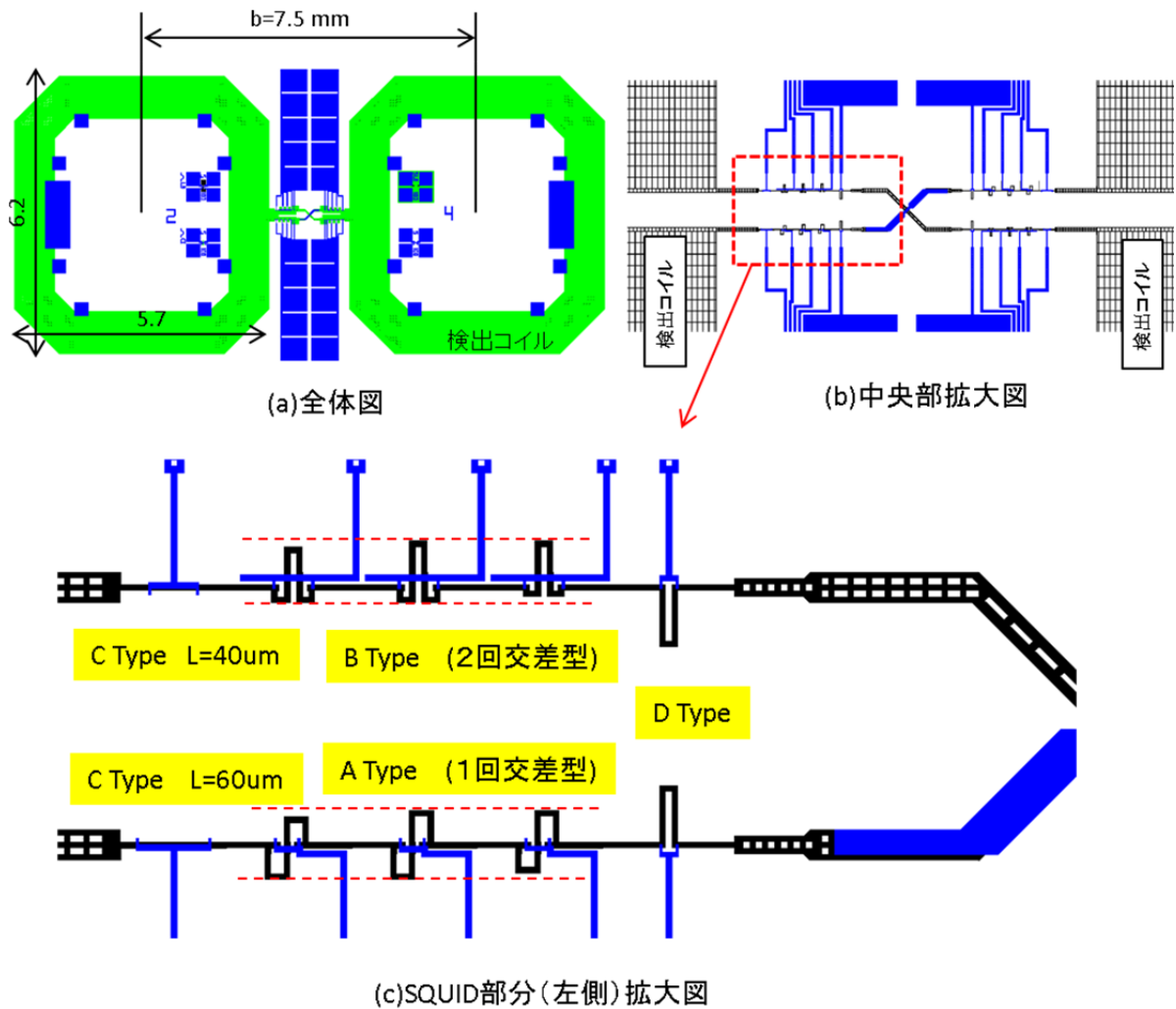


図 3-2-9. 検出コイル交差型グラジオメータのパターン

表 3-2-1. グラジオメータの有効面積 A_{eff}^M の測定結果 (単位: μm^2)

素子構造		グラジオメータ				TEG(単体)
		#001aA	#002aA	#003cA	#004dA	#002aB4
D1	従来型	610				595.58
D4	従来型					
A1	1回交差	-37.7	-14.66			-40.02
A2	1回交差	54	38.5			44.27
A3	1回交差					105.43
B1	2回交差	174		161	173	160.58
B2	2回交差	119		112	125	110.69
B3	2回交差		14.96	-13.34	-10.49	-55.48

検出コイルの有効面積が $10 \mu\text{m}^2$ 程度と想定されたグラジオメータについて、傾斜磁場 ($8.1 \mu\text{T}@10\text{Hz}$) を印加して傾斜磁場に対する感度である有効体積 V_{eff} と有効面積 A_{eff}^G を求めた。表 3-2-2 に有効体積をベースライン長である 7.5 mm で割って得られた有効面積 A_{eff}^G を示す。ロットや素子構造によるばらつきは比較的小さく、約 0.05 mm^2 の有効面積が得られている。表 3-2-3 はグラジオメータのアンバランス $A_{\text{eff}}^M/A_{\text{eff}}^G$ を示している。 A_{eff}^G が約 0.05 mm^2 であるため A_{eff}^M が $5 \mu\text{m}^2$ 以下となれば目標の $1/10,000$ のアンバランスに対応する。

表 3-2-2. グラジオメータの傾斜磁場に対する有効面積 A_{eff}^G の測定結果 (単位: mm^2)

素子	構造	#001aA	#002aA	#003cA	#004dA
D1	直結	0.037			
D4	直結				
A1	1回交差	0.043	0.051		
A2	1回交差	0.047	0.055		
A3	1回交差				
B1	2回交差			0.0526	
B2	2回交差			0.0594	
B3	2回交差		0.044	0.0512	0.0574

表 3-2-3. グラジオメータのバランスの測定結果

素子	構造	#001aA	#002aA	#003cA	#004dA
D1	直結	1/61			
D4	直結				
A1	1回交差	1/1141	1/3483		
A2	1回交差	1/867	1/1421		
A3	1回交差				
B1	2回交差			1/327	
B2	2回交差			1/530	
B3	2回交差		1/2910	1/3843	1/4242

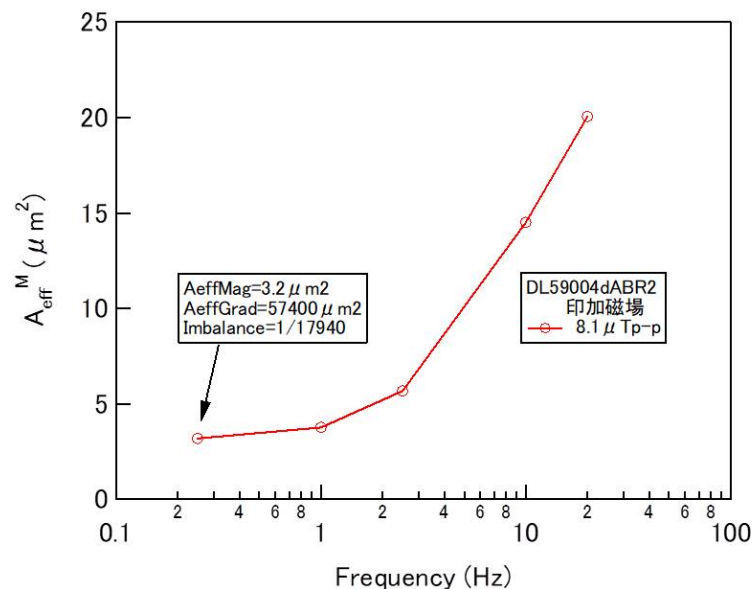


図 3-2-10. 有効面積 A_{eff}^M の周波数依存性

表 3-2-3 に赤字で示した試料で最もアンバランスが小さい $1/4,242$ が得られているが、この試料では均一磁場を印加したときの出力信号の位相がずれる現象が見られた。印加磁場と位相が異なる信号としては誘導電流による二次磁場が考えられる。バランスが向上し印加磁場がキャンセルされた結果、ゴニオステージのアルミ製テーブルなどから生じた二次磁場の比率が増加し、出力信号の位相ずれが起きたと考えられた。誘導電流による二次磁場は周

波数に比例するため印加磁場の周波数を下げて同様の測定を行った結果、位相ずれが小さく
なるとともに検出信号が減少し、バランスが向上することがわかった。図 3-2-10 に均一磁
場に対する有効面積 $A_{\text{eff}}^{\text{M}}$ の周波数依存性を示す。周波数の低下とともに $A_{\text{eff}}^{\text{M}}$ は減少し、0.25
Hz で $3.2 \mu\text{m}^2$ の値が得られた。 $A_{\text{eff}}^{\text{G}}$ が 0.0574mm^2 であるので、アンバランスは $1/17,940$ に
相当する。また、この結果はバランスが向上した結果、印加磁場に隠れていた微弱な誘導電
流による傾斜磁場を検出できたことを示している。

また、この高バランス素子に対してゴニオステージを用いて姿勢変動の影響評価を行っ
たが、うまく測定できなかつた。シールド室内には傾斜磁場成分を含む歪んだ地磁気が残留
しており、姿勢変動により検出される信号がアンバランスによる信号よりも残留磁場の傾斜
磁場成分の影響を受けており、姿勢変動時の安定性評価が困難であった。

図 3-2-11 に磁束雑音特性の一例を示す。AC バイアスにすることで熱揺らぎによる低周波
での $1/f$ 雑音の増加を抑えることができおり、ホワイトノイズレベルは $8 \mu\Phi_0/\text{Hz}^{1/2}$ 程度
であった。これを傾斜磁場雑音に換算すると $41 \text{pT/m}/\text{Hz}^{1/2}$ に相当する。あるいは $300 \text{fT}/\text{Hz}^{1/2}$
の仮想的なマグネトメータ 2 個を 7.5mm 離して設置したグラジオメータということになる。

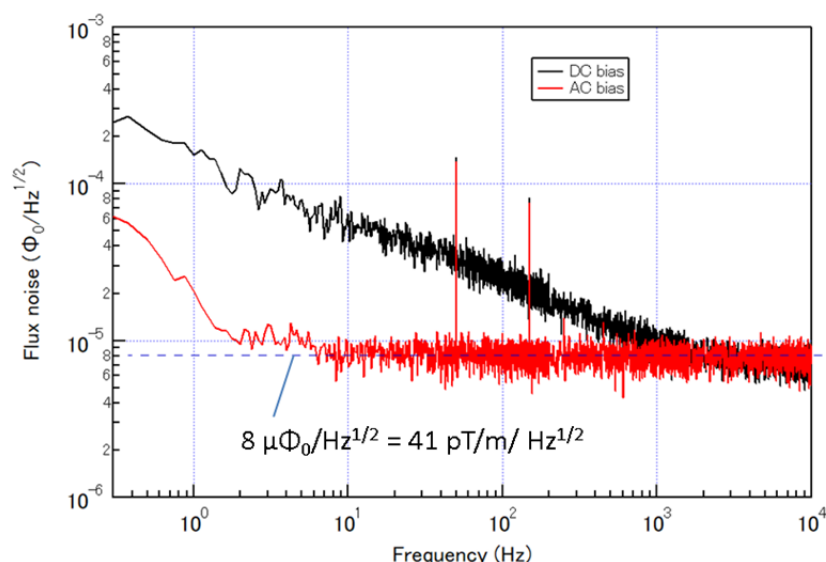
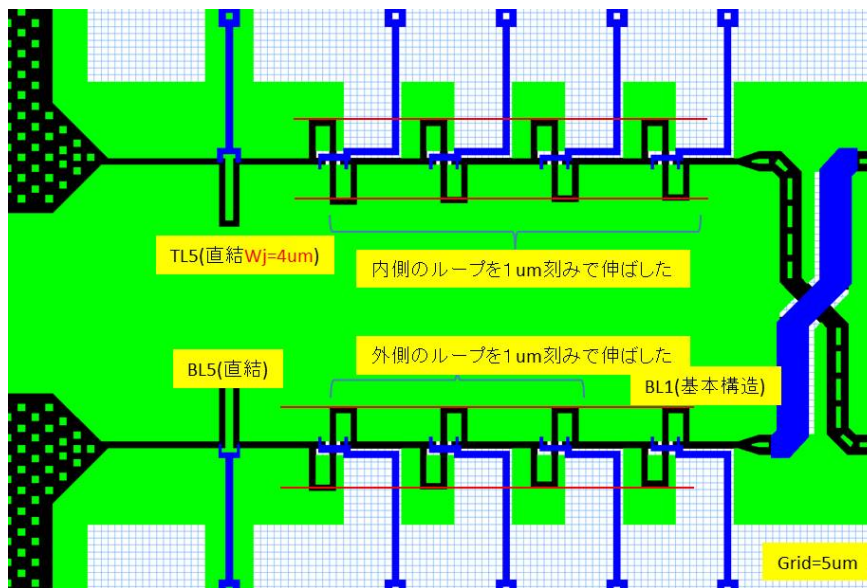


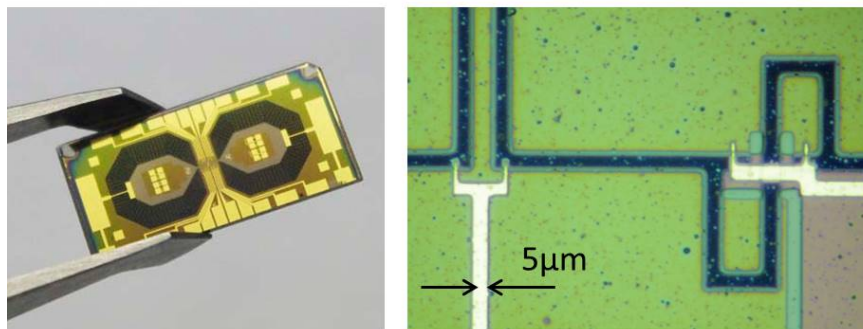
図 3-2-11. 磁束雑音特性の一例

3.2.5 改良したグラジオメータの設計と評価

試作したグラジオメータを評価した結果、検出コイルの有効面積は劣化などがなければ
 $10 \mu\text{m}^2$ 程度が期待できることがわかった。高バランスを得るためには検出コイルのアンバラ
ンスを打ち消すように逆極性で同程度の有効面積を持つ SQUID インダクタを結合させれば
良いことになる。ループサイズを $5 \mu\text{m}$ 変化させたときの有効面積の変化は $50\text{--}100 \mu\text{m}^2$ 程度
であることから、ループサイズを $1 \mu\text{m}$ 刻みで変化させることにより $10\text{--}20 \mu\text{m}^2$ 刻みで SQUID
インダクタの有効面積を変化させることが可能である。SUSTERA のプロセスではマスクレス
露光機を使用し、上部超電導層と下部超電導層のパターンを形成しているが、パターンの最
小寸法が $1 \mu\text{m}$ でマスクの合わせ精度が $\pm 1 \mu\text{m}$ 程度となっている。そのため、同じパターン
であってもロットにより製造時に幾何学的なバランスが変動すると考えられる。合わせずれ
による変動も考慮し、設計上の幾何学的バランスがとれたパターンに対して上下どちらかの
ループサイズを $1 \mu\text{m}$ 刻みで変化させたパターンを設計した。図 2-12 に SQUID インダクタ部
分のパターンレイアウト図 (左側のみ) と試作した素子の写真を示す。A Type (一回交差型)
の SQUID インダクタが 8 個と参照用に従来構造の SQUID インダクタが 2 個形成されている。



(a) SQUIDインダクタ部分の設計パターン



(b) 試作した素子の写真

図 3-2-12. 改良したグラジオメータの構造

検出コイルの有効面積が $10 \mu\text{m}^2$ とすると、組み合わせる SQUID インダクタの有効面積が正負両方向に $10 \mu\text{m}^2$ 刻みで並んでいれば、組み合わせた場合のグラジオメータの有効面積は最大でも $5 \mu\text{m}^2$ となる ($5 \mu\text{m}^2$ 以上の時は次の SQUID インダクタと組み合わせれば良い) ため、 A_{eff}^G は最大でも 0.05mm^2 となり常に $1/10,000$ 以下のアンバランスを得ることができる。

図 3-2-13 に磁気シールド室内で測定したグラジオメータの SQUID インダクタの構造と測定結果の一例を示す。同じ検出コイルに結合した 1 回交差型の基本構造(素子 ID=BL1)の SQUID インダクタと外側ループを $+1 \mu\text{m}$ および $+2 \mu\text{m}$ 長くした SQUID インダクタ(素子 ID=BL2 および BL3)に対して、均一磁場に対する有効面積 A_{eff}^M 、傾斜磁場に対する有効面積 A_{eff}^G およびそれらの比から求めたバランスを図中に示した。3 つの SQUID インダクタは同じ検出コイルに結合しており、 A_{eff}^G は誤差範囲で同じ値であり、どの SQUID も傾斜磁場に対しては同じ検出感度であった。一方、 A_{eff}^M は基本構造で最も小さい $4.96 \mu\text{m}^2$ が得られ、検出コイルの下側を伸ばすと $-15.0 \mu\text{m}^2$ 、 $-23.6 \mu\text{m}^2$ と増加した。ここでマイナスの符号は磁場を印加したときの出力の極性が反転していることを示している。すなわち、BL1 と BL2 の間で A_{eff}^M がゼロになる条件が存在することを示している。BL1 で得られた $4.96 \mu\text{m}^2$ の A_{eff}^M からバランス ($A_{\text{eff}}^M/A_{\text{eff}}^G$) は $1/11,076$ が得られた。しかしながら、高透磁率材料のパーマロイで構成された磁気シールド室内には残留地磁気の傾斜磁場成分が含まれている可能性があり、念のため周囲に磁性材料がない屋外でもバランス測定を実施した。

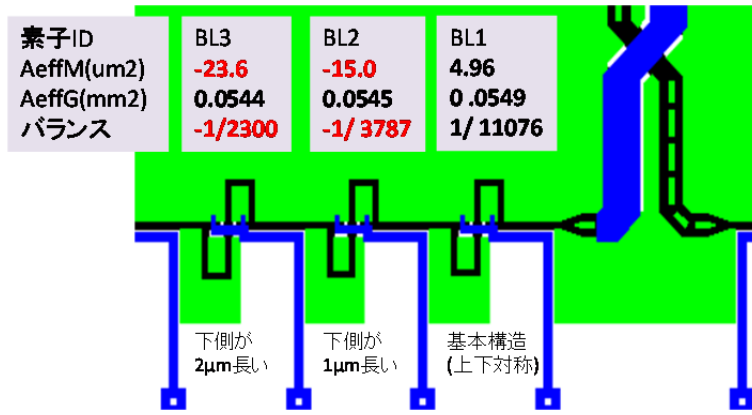


図 3-2-13. 改良型グラジオメータの測定結果

屋外でのバランス測定は厚木総合グラウンド（神奈川県厚木市）の野球場を借りて実施した。図 3-2-14(a)に測定中の写真を示す。直径 8m、19 巻きの円形コイルをグラウンドに設置し、中心にグラジオメータを設置した。発振器で発生させた 1Hz の正弦波信号を電流アンプで増幅してコイルに振幅 1.1A の電流を流し、中心磁場 $3.28\mu\text{T}$ を印加し、グラジオメータで dBz/dx 成分を測定した。

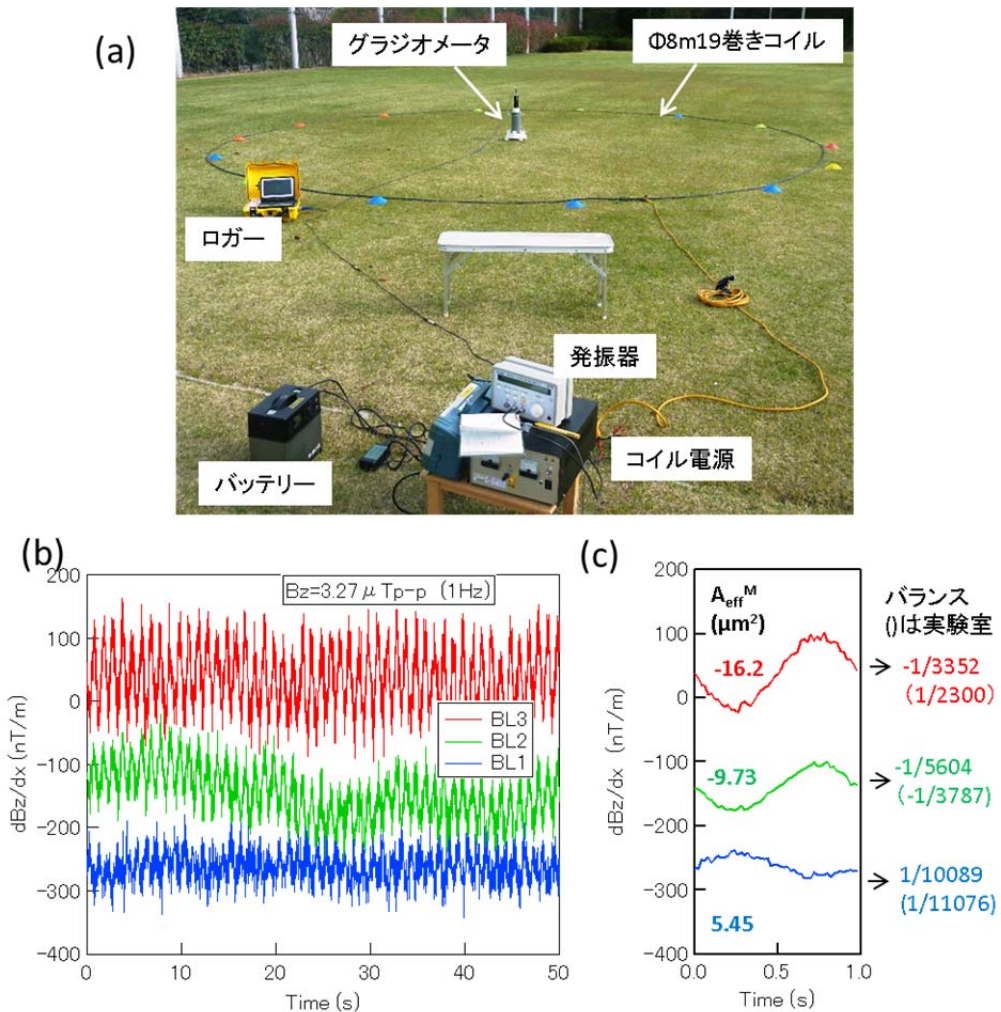


図 3-2-14. 屋外でのバランス測定結果
(a)実験レイアウト、(b)測定波形、(c)加算平均後の波形

図 3-2-14(b)に測定結果を示す。BL3 から BL1 へとバランスが良くなるにつれて、振幅が小さくなり印加した均一な磁場がキャンセルされていることがわかる。環境ノイズを除去するために発振器の TTL 信号をトリガーにして加算平均した波形を図 3-2-14(c)に示す。実験室と同じように BL2, BL3 では極性が反転している。最もバランスが良い BL1 の素子では約 50nT/m に相当する信号が検出されていた。図中に測定した振幅から求めた有効面積とバランスを表示した。バランスは磁気シールド室で測定した結果とほぼ一致しており、高バランスのグラジオメータが実現できていることを確認できた。

3.2.6 野外評価システムによる高バランスグラジオメータの評価

開発した高バランスグラジオメータを実践的に評価するため、屋外で移動しながらデータ収録可能な簡易システムを構築した。図 3-2-15 に写真を示す。T字型のアルミフレームの先端に SQUID を冷却しているデュウ (クライオスタット) が固定されている。デュウは既存の FRP 製デュウを使用した。グラジオメータはベースライン方向が垂直 (z 方向) になるように固定されており、進行方向を x 軸として dB_x/dz 成分が検出されるように設定されている。高周波シールドのためデュウはアルミ箔を巻いている。デュウのフランジに取り付けられた FLL 回路はロガー内部の制御回路に接続されている。ロガー内部では、アンプ回路で増幅した FLL 制御回路からの出力信号を AD コンバータ (4ch、24bit) でデジタル信号に変換して制御用 PC に記録している。SQUID の信号と同時に手持ちのトリガースイッチの接点信号 (1.5V) も AD コンバータで取り込んでいる。トリガースイッチは移動測定時に決められた地点を通過する際に信号を発生させることで、位置情報として使用する。その他にフィルタやアンプのゲイン設定に使用する DIO モジュールやバッテリーが内蔵されている。

右側は実際に測定している時の写真である。ロガーは背負子で担ぎ、ショルダーベルトでアルミフレームを肩に掛けて移動測定している。ロガーに内蔵された PC の画面は無線 LAN により別の PC で制御するようになっている。



図 3-2-15. 試作した野外評価用システム

図 3-2-16 に厚木総合グラウンドの野球場を借りて行った野外試験の測定結果を示す。グラウンドにマーカ (プラスチック製、外形 19cm 内径 5cm) を 10m 間隔で配置し、いくつかのマーカには模擬試験体として鉄板や工具を配置した。スタート地点ではトリガースイッチを二回押し、マーカ上をセンサが通過するとき 1 回、ゴール地点で 3 回押している。図

2-15(d)にグラジオメータとトリガーの信号波形を示す。(b)鉄板 (50cm x 50cm x 1.2cmt) や(c)ペンチ(20cm)を配置した測線に沿って測定して得られたものである。2個目のマーカ位置に置いた鉄板からは非常に大きな信号変化(約 $30 \mu\text{T/m}$) が得られたが、(e)の拡大図を見ても、鉄板から10m離れた3番目のマーカ位置に置いたペンチからの信号は判別できなかった。バックグラウンドには移動中の揺れによる多数の信号変動(約 $0.5 \mu\text{T/m}$) が混入しており、ペンチからの信号がバックグラウンドの信号変動に埋没していると考えられる。

使用したグラジオメータは高いバランスを持っており、均一磁場を $1/10000$ にキャンセルできるはずである。図 3-2-14 で示したように $3.27 \mu\text{T}$ の均一磁場を印加しても 50nT/m 程度の磁場しか混入していないにも関わらず、その10倍の磁場が移動中の揺れで混入していた。そこで、地磁気中で揺らした場合に混入する磁場を測定した。

図 3-2-17 に示すように2台の脚立を並べ、角材で支えてその間にアルミ製パイプを渡し、アルミ製パイプにグラジオメータが入ったデュワをつり下げた。デュワに固定したロープを一定距離引っ張ることで同じ初期傾斜(17°)になるまで傾けて、ロープを離すことでデュワが振り子のように揺らしその時の信号の変動を計測した。グラジオメータは南北方向に揺れており、その方向を x 方向として、 dB_x/dz 成分が検出されるように固定されている。また、地表近傍に何か磁性の物質(例えば砂鉄など)が存在している可能性が疑われたため、パイプの固定位置を変えることでセンサの地表からの高さを変化させて測定した。右のグラフは地表からの高さ $0.2, 0.5, 0.8, 1.1\text{m}$ と変えた揺らしたときの信号波形である。高さによる顕著な違いは見られなかった。最初の1往復で約 $5 \mu\text{T/m}$ の信号変動が検出された。実験サイトの地磁気(全磁力 $46.46 \mu\text{T}$ で伏角が 49°) 環境で $\pm 17^\circ$ 変動した場合にグラジオメータ

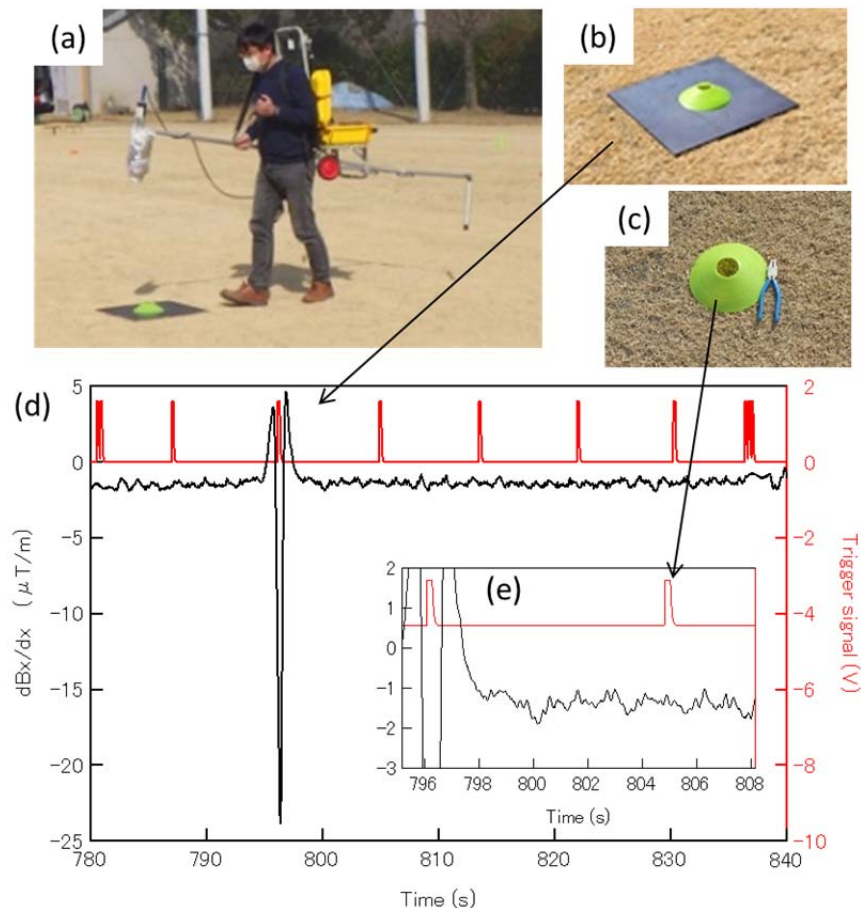


図 3-2-16. 屋外での模擬試験体の測定結果

(a)測定の様子、(b)鉄板試料 (50cmx50cmx1.2cmt) 、(c)工具 (ペンチ 15cm) ,
(d)測定した信号波形(移動距離 60m)、(e)ペンチ近傍の信号波形の拡大図

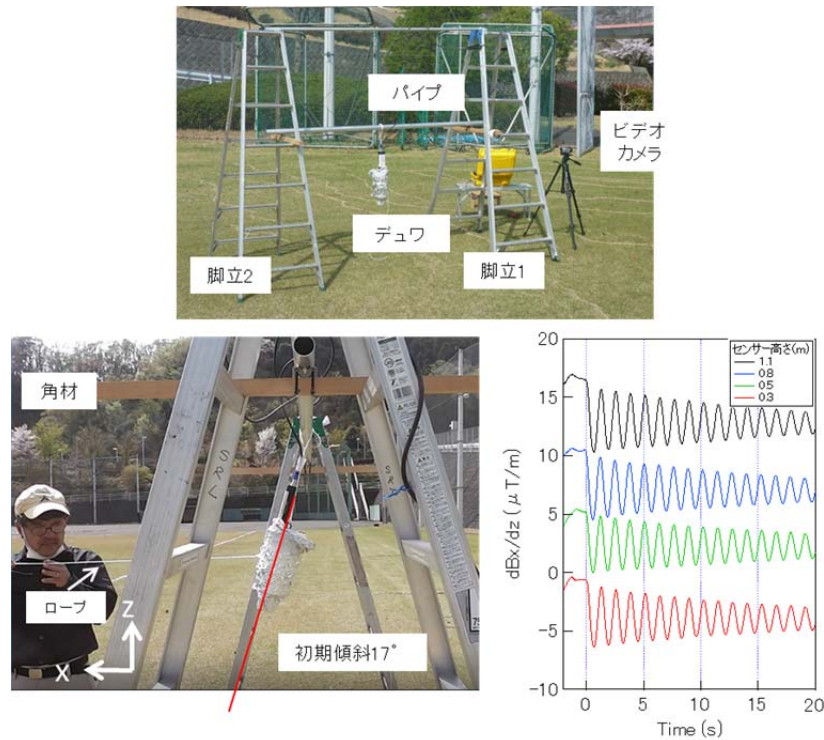


図 3-2-17. 振り子方式による地磁気中での揺れによる信号変動の評価

に鎖交する地磁気の変化量を計算すると $22 \mu T$ であった。 $3.27 \mu T$ の均一磁場を印加した場合に 50 nT/m 程度の磁場が検出されたことから考えると、 $22 \mu T$ の変動では 340 nT/m 程度の信号変化が妥当であるが、1桁以上大きな変動が観察されていた。地下と大気の世界である地表付近では、透磁率の違いなどにより必ずしも地磁気が均一磁場になっておらず傾斜磁場成分が存在しているのではないかと考えられる。

3.2.7 改良型野外評価システムによる高バランスグラジオメータの評価

磁気シールド室で 50 cm 程度離して小型工具を揺らすと SQUID の出力が変動することから、本来は測定できるはずと考え、非磁性のアルミ製台車にデュワを固定し、手持ち移動よりも振動を抑えて同様の測定を行った。図 3-2-18 に台車を使用した評価システムの写真を示す。荷台にロガーを搭載し、荷台から約 1.2 m 伸ばしたアルミパイプの先端にデュワを固定している。検出する磁気信号は進行方向を x 方向として dB_x/dz 成分となっている。標準のタイヤからは磁気信号が発生したため、タイヤ部分も非磁性のスポンジチューブに交換した。地表とデュワ内のグラジオメータとの距離は約 35 cm である。移動速度は約 4 km/h (約 1 m/s) 程度であった。

図 3-2-19 に模擬試験体の測定結果を示す。前回と同様に 10 m 間隔で配置したマーカの位置でトリガー信号を発生させている。②のマーカ位置から 5 m 刻みで模擬試験体として各種の工具を配置して測定を行った。長さ 2 cm のドライバービットを含め明瞭な磁気信号を検出できたが、ドライバーからの信号が一番弱かった。バックグラウンドのノイズレベルは手持ち移動式の場合の 500 nT/m から約 $1/3$ の 150 nT/m に下がった。



図 3-2-18. 非磁性台車を使用した改良型野外評価システム

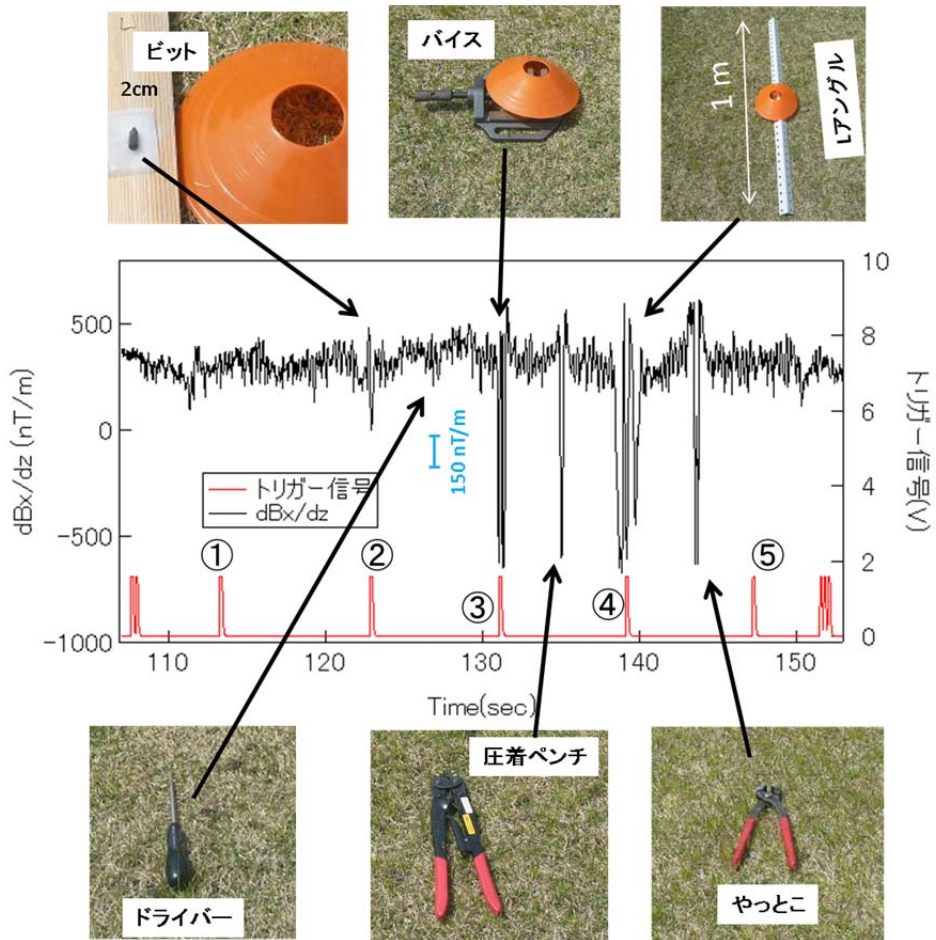


図 3-2-19. 模擬試験体の測定結果

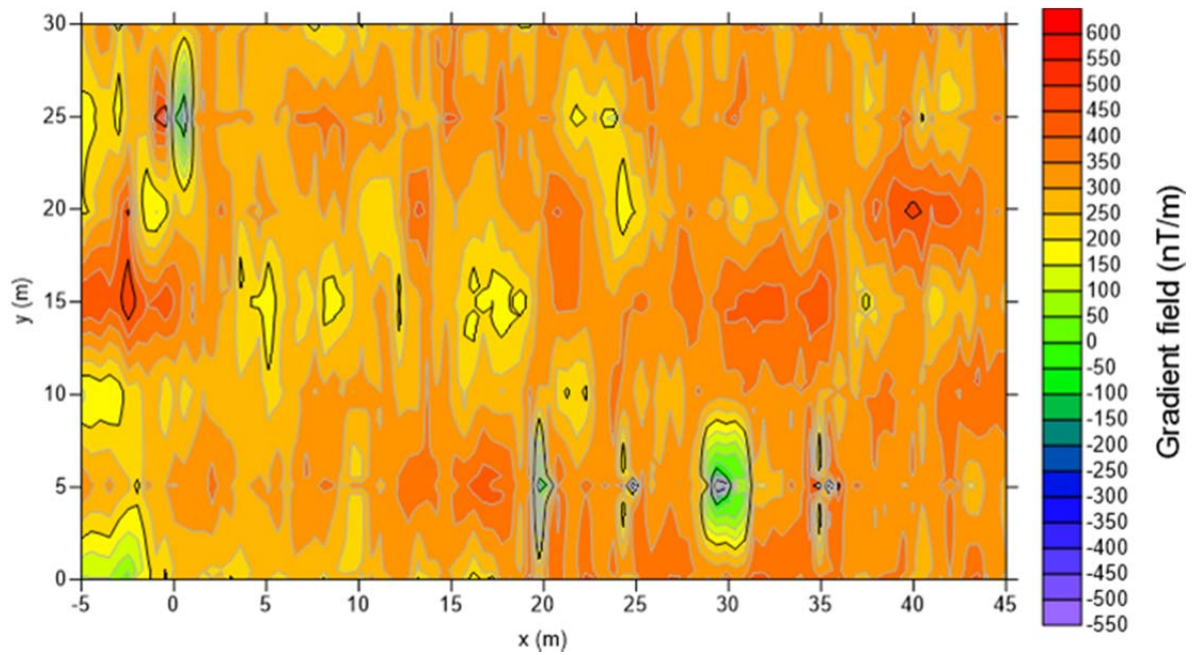


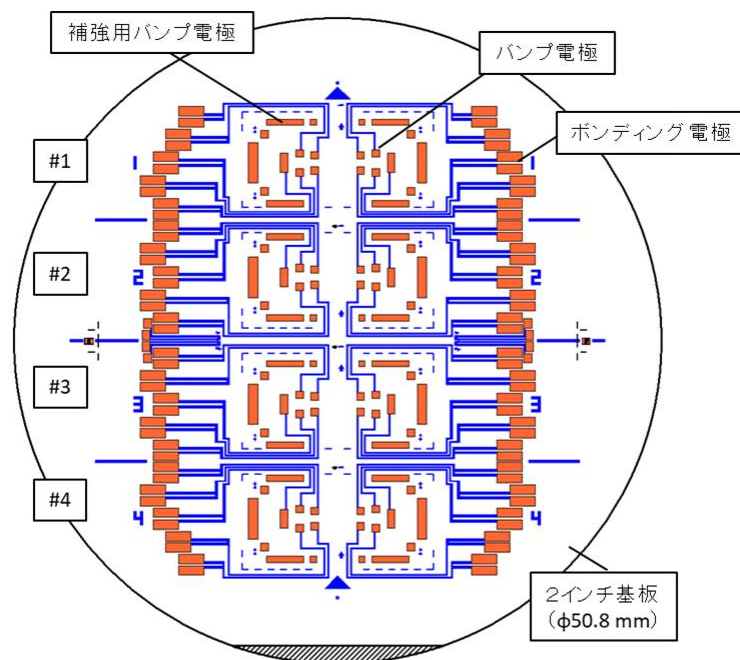
図 3-2-20. 二次元マッピング測定の結果

図 3-2-20 に二次元マッピング測定の結果を示す。縦軸は y 方向の座標を示しており、0 m から 30 m まで 5 m 間隔で図 2-18 に示した x 方向の 1 次元走査を 7 回繰り返して、トリガー信号を基準に空間座標に変換してマッピングを行った。測定時間は約 11 分であった。 $y = 5$ m のライン上には図 3-2-18 に示した模擬試験体が配置された状態になっており、信号が検出されている。その他に $y = 25$ m、 $x = 0$ m 付近にかなり大きな磁気信号が検出された。地表を目視で確認した範囲では信号源は見つからなかったが、地中に磁性体が埋没していると考えられる。測定中に磁束トラップが起きたりロックが外れることもなく、安定して地磁気中で移動測定が可能なが確認できた。

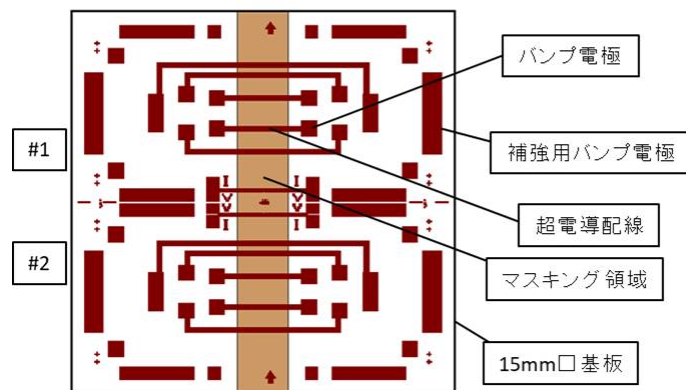
3.3 磁場偏差型センサの高感度化（実施項目③）

3.3.1 バンプ接続評価用パターン設計

検出感度を向上させるため、薄膜グラジオメータに大型基板に形成した検出コイルを磁気結合させる方式を提案した。強い磁気結合を得るために薄膜グラジオメータと大型検出コイルを $10\mu\text{m}$ 程度に近接させて接続可能なバンプ接続技術を検討する。バンプ接続の条件検討や特性評価に必要なテストパターンを設計した（図 3-3-1）。実際に使用する 2 インチ基板にボンディング接続用の配線部を形成し、ボンディング電極の反対側にはバンプ接続用の電極が形成されている。パターン形成は 2 インチ基板上に形成された Au/YBCO の 2 層膜を想定している。大型検出コイルは層間絶縁層として Al_2O_3 等の ALD 膜でコーティングされるため、ボンディング電極とバンプ電極部は下地の Au 層を露出させる必要がある。そのため、パターンは 2 層構成になっており、配線の加工パターンとオレンジ色部分の ALD 層をエッチングするパターンが含まれている。15 mm x 7.5 mm のテスト用パターンを 4 個まで接続可能である。



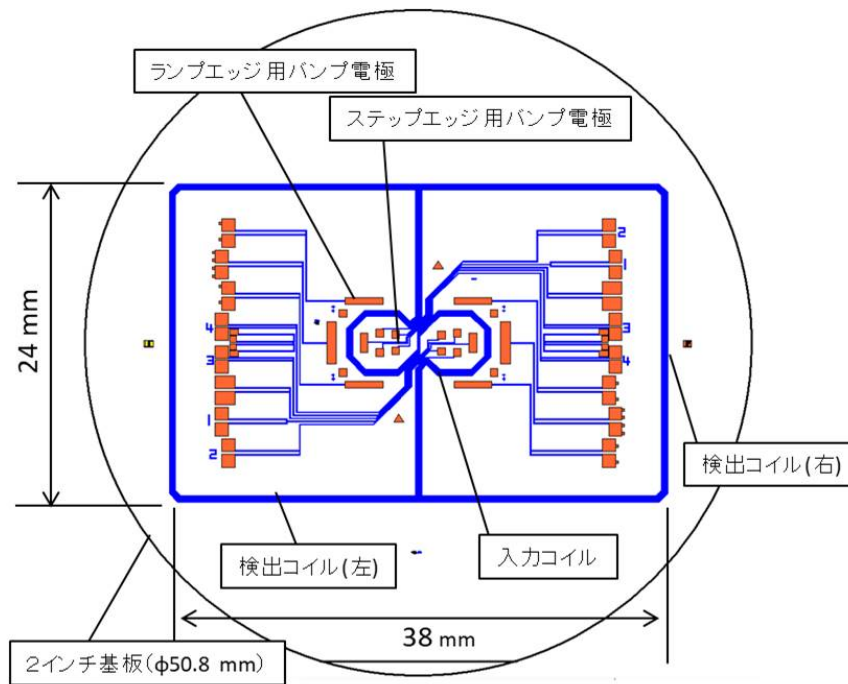
(a)2インチ基板側



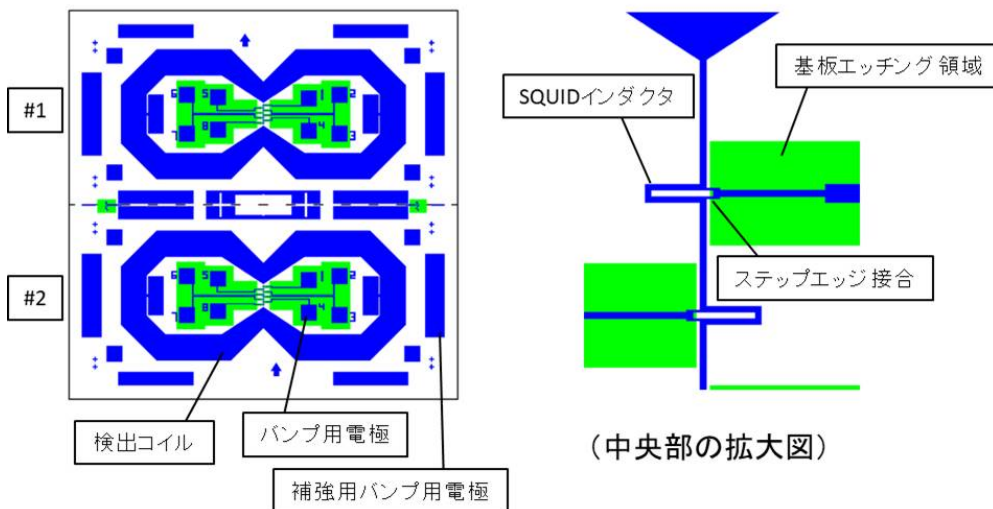
(b)15mm□基板側(2倍に拡大)

図 3-3-1. バンプ接続特性評価用パターン

相手側のパターンは SQUID 素子を作製する 15 mm²の基板に 2 個の 15 mm x 7.5 mm の試料が作製できるようになっている。左右のバンプ用電極間を超電導配線で接続した構造になっており、2 インチ基板の左右の対応するボンディング電極間の抵抗を測定することでボンディング接続を 2 カ所含む配線の抵抗を測定できる。1 試料あたり 5 回路のテストパターンが含まれている。空いたスペースには、バンプ接続の機械的強度を補強するための電極を配置した。加工前の状態はあらかじめマスキング領域を遮蔽した状態で全面に Au 層を堆積させた Au/YBCO の 2 層膜を想定している。



(a)検出コイル基板



(b)SQUID基板(2倍に拡大)

図 3-3-2. フリップチップ型磁場偏差型センサのパターン

3.3.2 グラジオメータ用パターン設計

図 3-3-2 に設計したフリップチップ型磁場偏差型センサのパターンを示す。2 インチ基板上に幅 38 mm、高さ 24 mm の平面一次微分型の検出コイルをレイアウトした。左右の検出コイルが中央の入力コイルに並列に接続されている。2 つの検出コイルの距離で定義されるベースライン長は 19 mm となっている。入力コイルは 1 ターンの 8 の字型形状で、SQUID 基板側の薄膜グラジオメータの検出コイルと磁気結合する。入力コイルの内側にはステップエッジ接合の薄膜グラジオメータの電極とバンプ接続するための電極が形成されている。また、入力コイルの外側にはランプエッジ接合の薄膜グラジオメータの電極とバンプ接続するための電極が形成されているが、ステップエッジ接合の薄膜グラジオメータを使用するときは補強用の電極として使用可能となっている。

SQUID 基板側には、15 mm x 7.5 mm サイズの 2 個の薄膜グラジオメータが形成されている。緑で表した領域は基板がエッチングされる部分で、外周部分に段差が形成され、その上に堆積させた超電導薄膜に結晶粒界が形成されステップエッジ型ジョセフソン接合が形成される。拡大図に示すように左右対称に合計 8 個の SQUID インダクタが検出コイルに接続されているが、ジョセフソン接合特性が得られる基板段差の加工は一方向に制約されており、片側の 4 個の SQUID インダクタが有効となる。

3.3.2 フリップチップ構造の磁場偏差型センサの試作と評価

最終年度に設計したフリップチップ構造の磁場偏差型センサを試作し、特性を評価する予定であったが、3.4 節で報告するように、バンプ接続した状態で冷却すると接続部がはがれる問題が発生し、この問題を解決するまで時間を要したため、残念ながらフリップチップ構造の磁場偏差型センサの試作を遂行できなかった。

3.4 高感度磁場偏差型センサの構成法（実施項目④）

3.4.1 フリップチップ接合の検討と条件出しの実施

本節では、検出コイルサイズとベースラインの拡大による磁場偏差感度の向上をねらい、2インチ径の基板上の高温超電導薄膜で形成した検出コイルと SQUID を形成した基板をフリップチップ接続したセンサの構成の検討を行った。フリップチップ接続によって SQUID 基板への配線をコンパクトに行うためには、適切な接続用バンプを検出コイル基板上に作製する必要がある。今回のセンサ構成では、通常熱圧着による金属接合を使用することは困難であるため、フリップチップ接合が可能な接合実装構造の検討と条件出しを実施した。

具体的には、実施項目⑤で条件出しを行った ALD 法による絶縁膜を形成した検出コイル基板及び SQUID 基板とのフリップチップ接続の検討を行う。主な検討項目は、接合材料の選定と接合材料に対応した接合実装条件である。接合材料候補は、導電接続材料として一般的に用いられている金属半田（千住金属 M705）をまずは用い、ダミー基板を用い実装圧力や実装温度の条件出しを実施し、接合の可否や接合界面構造を観察することで、最適な接合条件を明らかにする。さらに、フリップチップ接続部の接続強度試験として、液体窒素温度と室温のヒートサイクル試験により、フリップチップ接続部を含む配線抵抗の変化が $\pm 10\%$ 以内であることを確認することを目標とした。

フリップチップ実装に用いるフリップチップボンダー装置本体を図 3-4-1 に示す。図 3-4-1(a) は装置全体、図 3-4-1(b) はフリップチップを実行するサンプル台部分の拡大図である。フリップチップボンダーは図 3-4-1(a) に示すように、図 3-4-1(b) のサンプル台とツールヘッドの動作を手動で制御する操作部とサンプル台のヒーターを制御する加熱制御部、サンプル台に設置したウエハとツールヘッドに固定した素子の両方を顕微鏡で確認するための可動式顕微鏡とそのモニターから構成されている。実際の実装条件については別途制御用の端末で条件を入れ自動で制御している。実際の実装時には、サンプル台の温度は一定に設定しておいた状態で、サンプルを固定した後で実装条件に設定したプログラムに応じて自動でサンプル台とツールヘッドの温度を上昇させ実装を行うため短時間で大量の素子実装が可能である。ただ、今回のように高温超電導の配線パターンが加工されているような 2 インチ以上の大きな基板をサンプル台に載せた場合、熱膨張により容易に基板が割れる現象が生じたため、ウエハをサンプル台に固定してからサンプル台の加熱を行った。

実装条件出しのために、SQUID 素子と磁場ピックアップループの加工を行った検出コイル基板を準備する必要がある。今回は、検出コイル向けの酸化物高温超電導体として

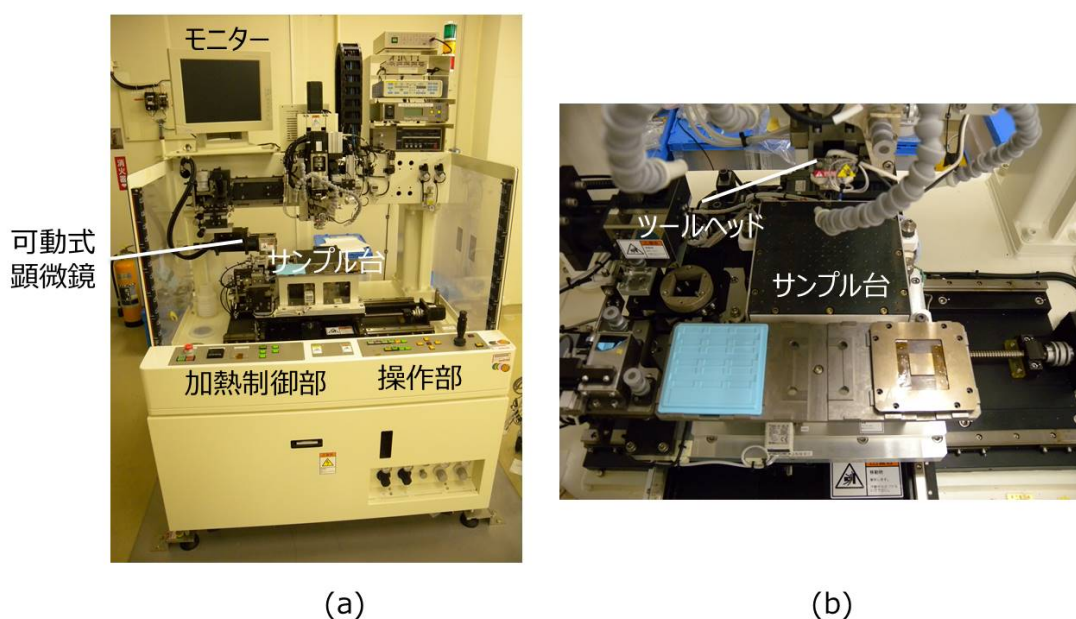


図 3-4-1. フリップチップボンダー装置

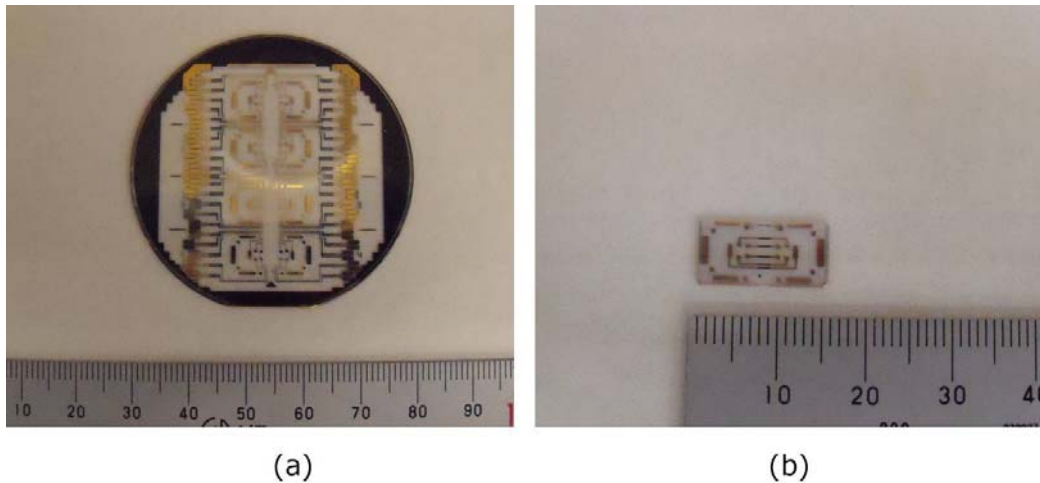


図 3-4-2. フリップチップ接続評価用薄膜加工基板とチップ

YBa₂Cu₃O_{6+x} (YBCO) を選択し、2 インチの片面研磨 MgO(100) 上に堆積された外注膜(独国 Ceraco 社製、共蒸着法) を使用し、SUSTERA と共同で図 3-4-2(a) のような基板加工を行った。SQUID 素子そのものは実際の実装時に使用するため、実装条件出しには同じ MgO 基板上に加工した導通チェック用の細線を加工した素子を作製し条件出しに適用し、図 3-4-2(b) のような素子の作製を行った。実装条件出しの実施前に、図 3-4-2(a) の検出コイル基板上の各電極位置にフラックスと直径 200 μm の半田ボール(千住金属 M705) を設置し仮止めした後、フリップチップボンダー装置のサンプル台に検出コイル基板を固定する。

図 3-4-3 に実装条件出しのプログラム概略を示す。図 3-4-3(a) は実装温度を縦軸、実装時間を横軸に示したグラフで、今回の条件出しではサンプル台温度を 200°C に設定しているため、実装直前の温度は 200°C となっている。図 3-4-3(b) は図 3-4-3(a) で示した同じ実装時間を横軸として、ツールヘッドで押す実装圧力を縦軸に示している。実装は 1st と 2nd の 2 段階のステージで実施しており、一例として次の表 3-4-1 のような条件出しを実施した。圧力については、8N で固定しているが、条件出しの中である程度圧力を印加しないと半田厚みを薄くすることが困難であるため現時点では設定を固定している。また、用いた半田ボールは Sn-Ag-Cu 系の半田であり、熔融温度は 220°C 程度であるため、今回の実装条件出しに当たってはその温度を中心に設定している。

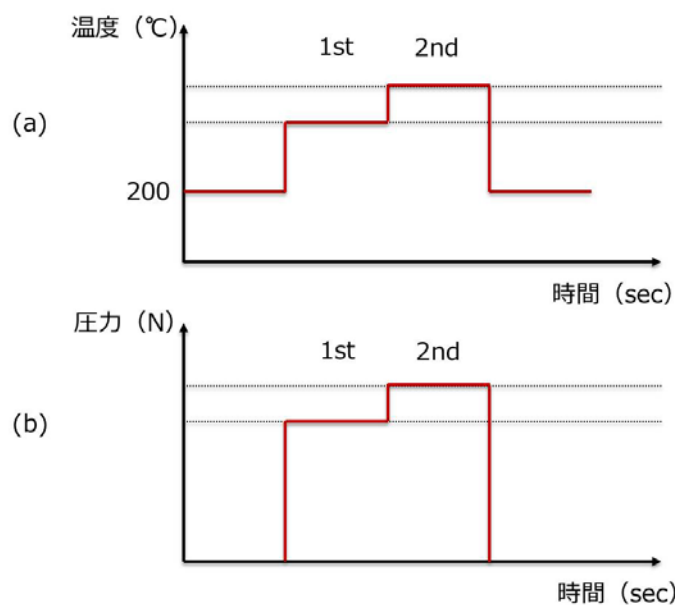


図 3-4-3. フリップチップ接続時の温度、圧力プログラム例

表 3-4-1. 検討したフリップチップ実装条件

	ステージ	温度 (°C)	圧力 (N)	時間 (sec)
条件①	1st	210	8	80
	2nd	230	8	100
条件②	1st	200	8	60
	2nd	220	8	75
条件③	1st	210	8	60
	2nd	230	8	75

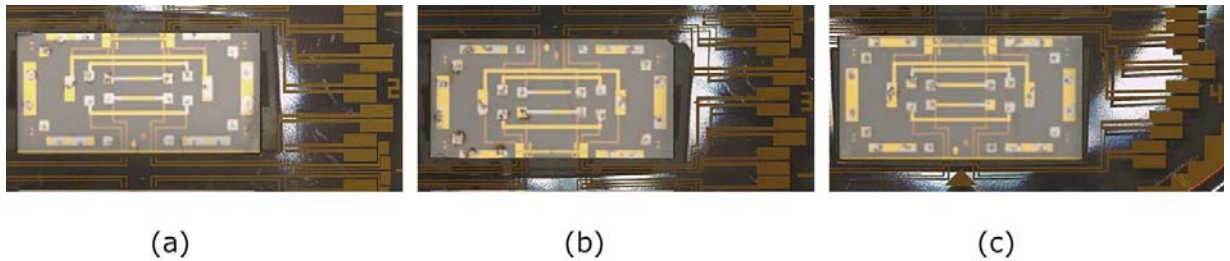


図 3-4-4. 表 3-4-1 の条件で接続した試料の顕微鏡写真

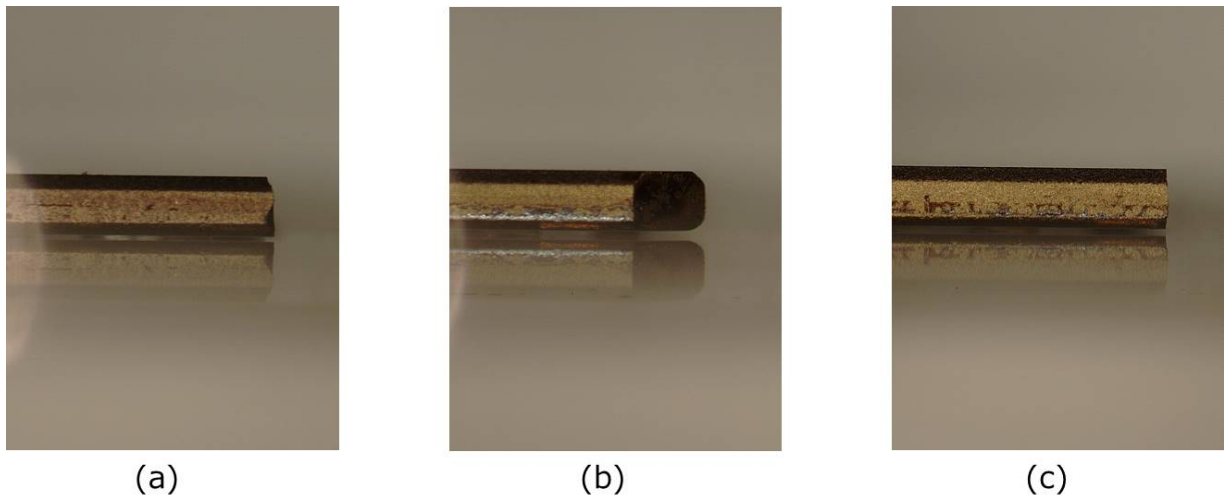


図 3-4-5. 表 3-4-1 の条件で接続した試料断面の顕微鏡写真

図 3-4-4 に表 3-4-1 で示した実装条件を実施して、検出コイル上に導電チェック用の素子をフリップチップ実装した様子を示す。何れの実装条件においても位置精度としては設計通りで問題ないことが分かった。また、各半田バンプの場所についても素子越しに明瞭に接合している様子が確認されており、フリップチップとしては成功していることが示唆された。フリップチップの際は素子表面が検出コイル側に向くため、検出コイルウエハ側から確認した場合は素子の裏面が見える。すなわち、図 3-4-4 (b) は、図 3-4-2 (b) で示した導通チェック用の素子基板の裏面を見ていることになる。次に検出コイルと導通チェック用素子間の間

隔を計測するために断面構造の観察を行った結果を図 3-4-5 に示す。図 3-4-5 は 80 倍の倍率での観察像であるが、コイルと素子間の間隔は、それぞれ $56 \mu\text{m}$ 、 $90 \mu\text{m}$ 、 $72 \mu\text{m}$ であることが分かった。条件①から③を比較すると、2nd ステージでの温度はより高く、処理時間が長い方がより間隔が狭くなっていることが窺える。より条件出しを進める必要があるものの、1st ステージの処理時間に関してもより長い方がコイルと素子の間隔を狭くできる可能性が示唆された。

フリップチップ構造の条件出しについては、基板間隔に課題は残るもののおおよそ実装可能な段階まで進めることができた。一方で、半田で固定したにも関わらず、常温下において一部分しか導通が取れていないことが明らかとなった。顕微鏡での確認では電極と半田は明らかに接合しているものの、電極と半田間にフラックス残渣等の絶縁層が噛んでいいる可能性がある。さらに、室温と液体窒素温度（77K）での接続強度のヒートサイクル試験を行ったところ、液体窒素温度において、検出コイルから素子が容易に剥離することが明らかとなり、これまで使用していた半田（千住金属 M705）では十分な接続強度が得られないことが明らかとなった。

そこで、低温も含めて耐熱疲労特性に優れこれまで実施していた実装温度よりも低温で接合が可能な半田（千住金属 L20）の選定を行い実装可能かどうかの確認を行った。今回は条件出しであるため、検出コイルは金は堆積しているものの加工はしていない。図 3-4-6 に実装条件出しのプログラム概略を示す。図 3-4-3(a)と同じく、実装温度を縦軸、実装時間を横軸に示したグラフで、今回の条件出しではサンプル台温度を 135°C に設定しているため、実装直前の温度は 135°C となっている。ツールヘッドで押す実装圧力は図 3-4-3 と異なり異なるステージにおいても一定とした。表 3-4-2 は条件出しの一例である。圧力については、 10N で固定している。また、用いた半田ボールは Sn-Bi 系の半田であり、熔融温度は 140°C 程度であるため、今回の実装条件出しに当たってはその温度を中心に設定している。表 3-4-2 に示した実装の結果、得られた素子の断面写真を図 3-4-7 に示す。コイルと素子間の間隔は $60 \mu\text{m}$ 程度であり、目標には届かないものの実装は可能であることが分かった。続いて、室温と液体窒素温度（77K）での接続強度のヒートサイクル試験を行ったところ、今回は素子が検出コイルから剥離することはなく接続強度としては問題ないことが分かった。

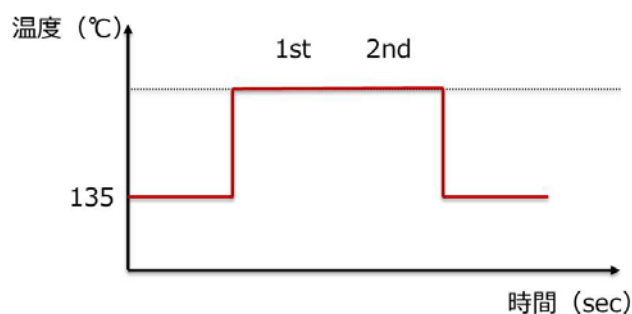


図 3-4-6. 低温半田用の接続温度プロフィール例

表 3-4-2. 低温半田に対し検討した実装条件

	ステージ	温度 (°C)	圧力 (N)	時間 (sec)
条件①	1st	140	10	90
	2nd	140	10	25

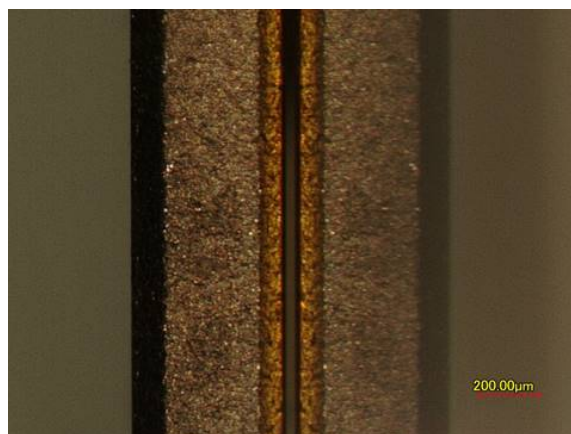


図 3-4-7. 接続した素子の断面顕微鏡写真

以上のように、フリップチップ構造の条件出しについては、素子成形や基板の準備、液体窒素温度においても強度が保てる接合材料の選定と実装条件まで進み、おおよそ実デバイスを適用可能な段階まで進めることができた。新たに採用した半田によるヒートサイクル試験に問題は見受けられないことから、今回実施できなかった電気特性についても目標達成の可能性は高いと考えられる。

3.5 ALD 絶縁層形成条件の究明及び経時安定性の向上（実施項目⑤）

3.5.1 ALD 絶縁層形成条件の検討

検出コイル及び SQUID インダクタの間の磁気結合効率を向上させるためには、貼り合わせた超電導層の間に層間絶縁層を形成することが必要となる。そのような層間絶縁層には、①薄くて絶縁性に優れること、②室温と液体窒素温度でのヒートサイクルにおいて信頼性が確保できること、③薄膜堆積過程で超電導層が劣化しないことが求められる。従って、カバレッジに優れた緻密な厚さ数 nm の絶縁体極薄膜を比較的低温でデバイス上に形成できることが知られている原子層堆積 (Atomic layer deposition: ALD) 法による層間絶縁層成膜の検討を行った。

検討方法は、高温超電導薄膜上に材料 (Al_2O_3 等) や基板温度等の条件を変えた絶縁層極薄膜を成膜し、堆積前後の超電導薄膜の T_c や J_c を評価することにより行った。最終的な目標は、超電導特性の劣化なく (T_c 劣化 1 K 以下、及び J_c 劣化 50% 以下が目標) 堆積する条件を見出すことである。検討する絶縁層の材料としては、これまで実績のある Al_2O_3 に加え、シリコン半導体プロセスの層間絶縁膜としてよく知られている HfO_2 も対象とした。

ALD 絶縁層を堆積するための酸化物高温超電導体としては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) を選択し、パルスレーザーデポジション (PLD) 装置 (図 3-5-1) による堆積を行った。基板には 15mm 角 (0.5mm 厚) の片面研磨 MgO(100) を用いた。成膜槽は 10^{-8} Torr 台の真空度であり、レーザー源には KrF エキシマレーザー (波長 248nm) を使用し、光学系全体を移動させることで、ターゲット上でのスキャン時に、レーザースポットが変形することを防ぐように設計されている。成膜時には、インコネル製基板ホルダーに設置し、MgO 基板の裏面に均熱版として 15mm 角のアルミナ基板を置き、裏面側から SiC ヒーターにより加熱を行った。基板温度は事前にヒーター温度とパイロメーターにて設定温度と実温度の評価を行っており、今回主に用いた設定温度 920°C で実温が 760°C 程度であることが分かっている。

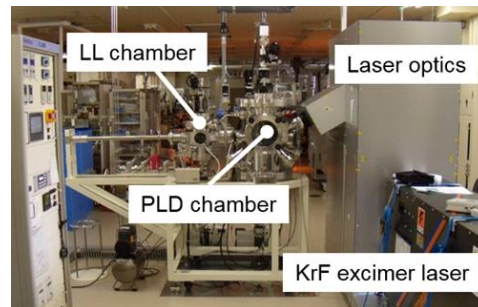


図 3-5-1. 成膜に使用した PLD 装置

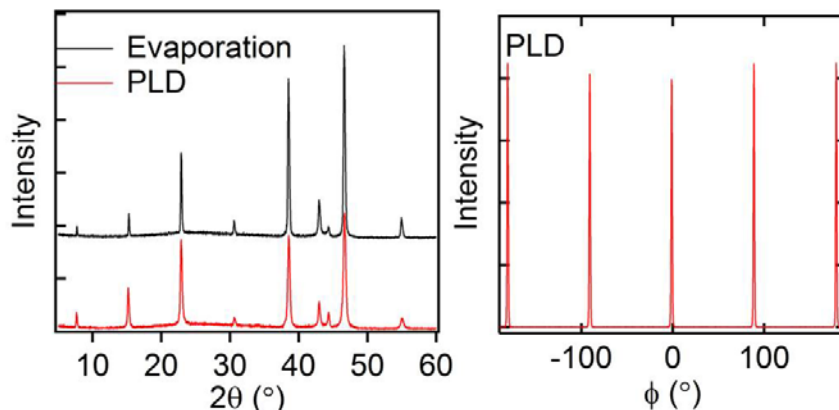


図 3-5-2. 超電導膜の X 線回折パターン 図 3-5-3. 薄膜の X 線 ϕ スキャン

続いて、PLD 法で堆積した YBCO 薄膜を X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) にて評価を行った。設定温度 800°C と 850°C では (103) 配向ピークが見られるものの、900°C 以上では (00i) の c 軸配向ピークのみが観測されることが分かった。PLD 法にて 900°C 以上で作製した試料と外注膜 (独国 Ceraco 社製、共蒸着法 [1]) の比較と合わせて典型的な XRD の測定結果を図 3-5-2 に示す。ほぼ同程度のさらに、c 軸配向ピークのみが観測された試料で ϕ スキャ

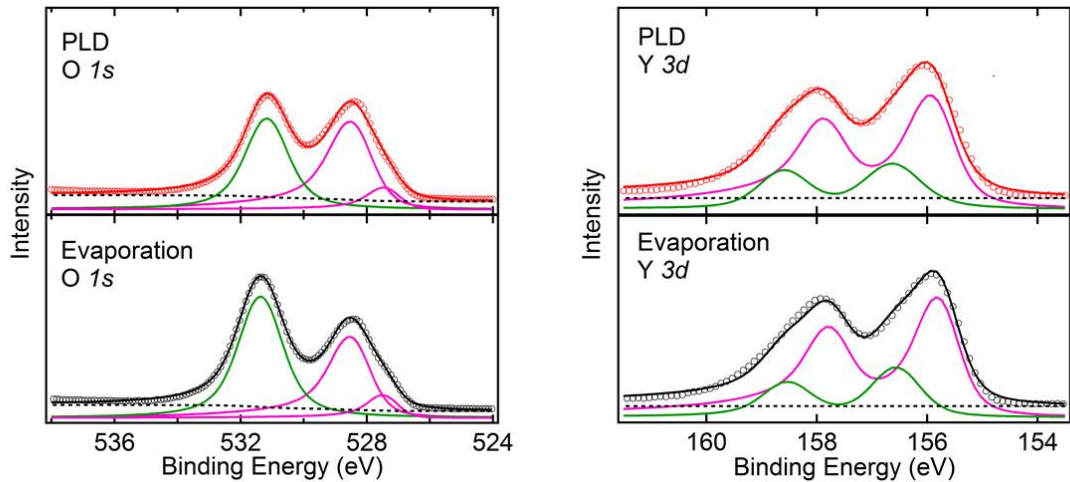


図 3-5-4. PLD 法で成膜した超電導膜と市販蒸着膜の X 線光電子分光スペクトル

ンを行ったところ、900°Cで成膜した薄膜では、45° 面内回転した異相が確認できるのに対して、920°C成長膜では図 3-5-3 のように 45° 面内回転した異相がないことが分かった。この YBCO のロッキングカーブの(005)ピークの半値幅を、外注膜と比較した結果、PLD 膜は 0.70°、外注膜は 0.80° と結晶性としては遜色ない YBCO 膜が今回の PLD 条件によって堆積できていることが明らかとなった。合わせて行った X 線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)の結果を図 3-5-4 に示す。用いた XPS 装置は島津製作所製 KRATOS AXIS-His である。X 線源には Al K α 線(1486.6 eV)を用いた。最適な PLD 条件で作製した試料(PLD)と外注膜(Evaporation)では、Y 3d と O 1s 内殻準位スペクトルでは大きな違いが見当たらず、XRD の結果と矛盾していないことがわかった。さらに、YBCO の超電導転移温度(T_c)と相関が報告されている酸素量及び酸素量に基づく c 軸長と T_c の最適化も行い、c 軸長も外注膜(11.68 Å)と同程度の 11.67 Å の YBCO 膜を得た。設定温度 920°C (実温 760°C) で堆積した PLD 試料の典型的な電気伝導測定を図 3-5-5 に示す。図より、この条件では T_c は 90.2K であることを示し良好な超電導状態を有することを確認した。

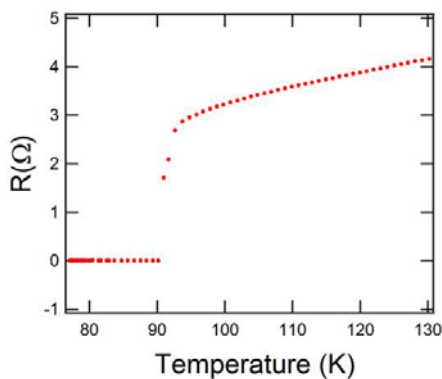


図 3-5-5. PLD 膜の電気抵抗の温度変化

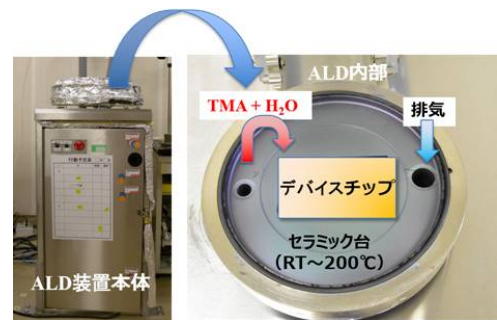


図 3-5-6. 使用した ALD 装置の写真

続いて、PLD 法で堆積した YBCO 超電導膜を図 6 のように ALD 装置 (Cambridge NanoTech 社製 Savannah 100) の中に設置し、Al₂O₃ 薄膜及び HfO₂ 薄膜の堆積を熱 ALD 法により行った。目標膜厚は 2.5nm である。Al₂O₃ 薄膜を堆積する場合は、原料 (プリカーサー) として TMA ((CH₃)₃Al) ガスと H₂O (水蒸気) を、HfO₂ 薄膜を堆積する場合、プリカーサーとして TDMAHf (Hf[N(CH₃)(C₂H₅)]₃) ガスと H₂O (水蒸気) を用いた。ベース圧力はおおよそ 0.4 Torr、基板温度は 200°C に設定した。パルス幅は Al₂O₃ は 0.015sec、HfO₂ は 0.30sec とし、パルス回数は何れも 25 回であった。

図 3-5-7(a) は、ALD 薄膜を堆積していない YBCO 薄膜の電気伝導測定の結果 (ρ -T カーブ) であるが、グラフの解析の結果この試料の T_c は 88.8 K であることが分かった。同じサンプル

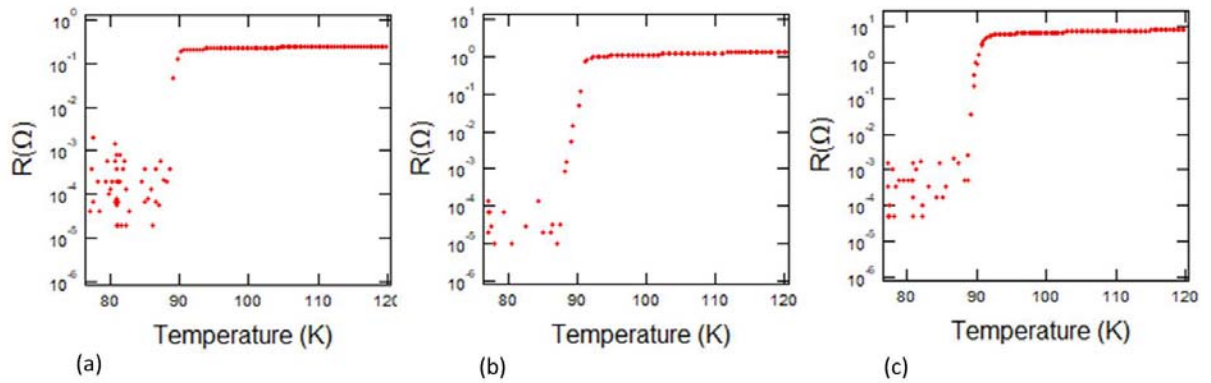


図 3-5-7. (a) ALD 膜堆積なし、(b) 2.5 nm Al_2O_3 ALD 膜堆積、(c) 2.5 nm HfO_2 ALD 膜堆積した超電導薄膜に対する電気抵抗の温度変化

ル上に Al_2O_3 目標膜厚 2.5nm 及び HfO_2 膜表膜厚 2.5nm をそれぞれ ALD 法により堆積し、超電導薄膜に熱 ALD 法が与える影響の検討を行った。図 3-5-7 (b) 及び図 3-5-7 (c) にその結果 (ρ - T カーブ) を示す。ALD 薄膜を堆積した YBCO 超電導膜の ρ - T カーブの解析の結果、 T_c はそれぞれ 88.7 K 及び 87.7 K であることが明らかとなった。ALD 薄膜堆積前の超電導膜から得られた超電導転移温度との比較により、熱 ALD 法により堆積した Al_2O_3 薄膜は超電導膜にほとんど影響を及ぼさないものの、 HfO_2 薄膜は転移温度低下を招いていることから YBCO 薄膜に何らかの影響を与えていることが分かった。

Al_2O_3 薄膜が超電導膜に影響を及ぼさないことが明らかとなったので、今度は Al_2O_3 薄膜に関して超電導電流密度 (J_c) の ALD 薄膜堆積前後の比較を行った。超電導電流密度の評価は、超電導薄膜 (厚さ: 210nm) を幅 $3\mu\text{m}$ の細線と細線に繋がる 4 端子電極構造に加工し、電流電圧特性 (I - V カーブ) の測定を行った。図 3-5-8 (a) は、そのように加工した超電導薄膜の細線を 77K で測定した結果であるが、図より J_c は、 $3.82 \times 10^6 \text{A}/\text{cm}^2$ であることが分かった。続いて、同じサンプルに対して、 Al_2O_3 薄膜を目標膜厚 2.5nm 堆積した後に測定したのが次の図 3-5-8 (b) である。形状としては大きく変化していないが、 $J_c = 3.50 \times 10^6 \text{A}/\text{cm}^2$ となり、8% 程度の電流密度減少が確認された。同様の傾向は他の試料でも観測され、平均値として J_c の減少幅は 9% であることが明らかとなった。転移温度とは異なり、超電導電流密度は減少することが分かったものの目標とする J_c 劣化 50% 以下は達成したことがわかる。

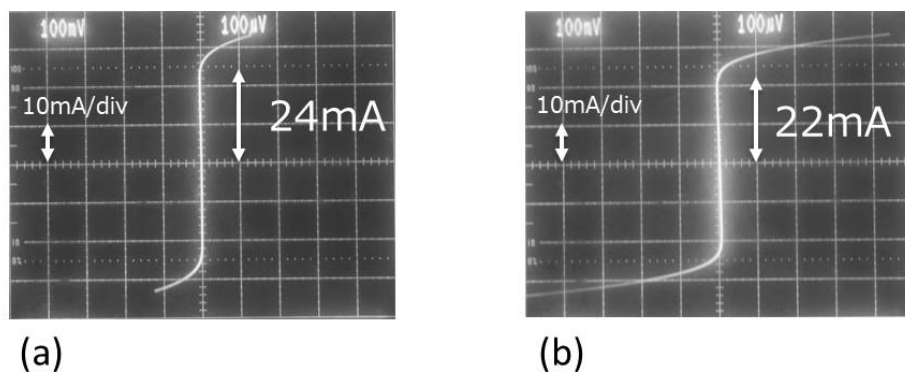


図 3-5-8. (a) ALD 堆積前、(b) Al_2O_3 ALD 膜堆積後の超電導膜細線の 77 K における電流-電圧特性

次に Al_2O_3 薄膜が超電導薄膜を実際に覆っているのかどうかの確認を行うため、透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy: TEM) により断面構造の観察を行った。ALD 薄膜は堆積する試料に応じて付着率も変化することがあるため、直接的に膜厚分布を確認することは重要となる。図 3-5-9 に観察した断面 TEM 像を示す。明らかに YBCO 薄膜上に一定の

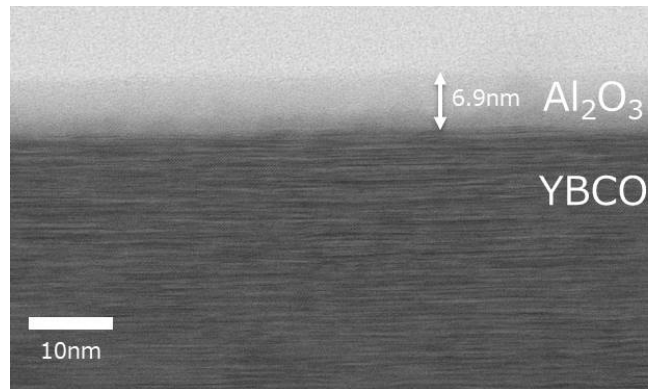


図 3-5-9. Al₂O₃ ALD 膜を堆積した YBCO 超電導薄膜の断面透過電子顕微鏡写真

厚みの薄膜が積層していることが確認できる。また、堆積条件では 2.5nm 堆積する予定であったが、今回の条件では 6.9nm の厚みであることも判明した。

最後に、Al₂O₃ 薄膜堆積後の超電導薄膜の長期間の安定性を YBCO の超電導電流密度 (J_c) について調査を行った。 J_c は、Al₂O₃ 薄膜堆積前が平均 $4.1 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ であったのが、Al₂O₃ 薄膜堆積後には平均 $3.7 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ と 9%程度低下するものの、その後、3 か月、6 か月、9 か月と長期に渡ってその変化を確認したところ、平均 $3.7 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ に変わりなかった。すなわち、Al₂O₃ 薄膜堆積後の超電導薄膜の電気特性は経時変化することなく安定であることを示唆している。

上記のように、今回設定した条件により熱 ALD 法を用いて堆積した Al₂O₃ 薄膜は超電導薄膜に大きく影響を及ぼさず、長期間に渡って安定した特性を示すことが明らかとなった。そこで、作製したフリップチップ実装時の層間絶縁膜には SQUID の保護膜候補として引き続き堆積条件の最適化を進めた。

3.5.2 ALD 絶縁層を形成した超電導薄膜の経時安定性評価

本節では前節で適性を確認した絶縁膜のうち Al₂O₃ 薄膜に対し、その対候性を詳細に調べるため加湿加熱試験を行った。ALD 絶縁層を堆積するための酸化物高温超電導体としては前節と同じく YBa₂Cu₃O_{6+x} (YBCO) を選択し、一度に多様な条件を調査するため 2 インチの片面研磨 MgO (100) 上に堆積された外注膜 (独国 Ceraco 社製、共蒸着法[1]) を使用した。続いて、YBCO 超電導膜を ALD 装置 (Cambridge NanoTech 社製 Savannah 100) の中に設置し、Al₂O₃ 薄膜の堆積を熱 ALD 法により行った。目標膜厚は 2.5nm である (前節で確認した断面構造観察より、実測値としては 6.9nm であることが分かっている)。Al₂O₃ 薄膜を堆積する条件は前節と同様である。加熱加湿条件下での超電導膜の評価には、小型環境試験器 (エスペック社製 SH-261) を用いた。まず、Al₂O₃ 薄膜を堆積していない試料について、温度 45°C・湿度 85%、温度 55°C・湿度 85%、温度 65°C・湿度 85% の 3 条件、各 1 時間保持した後、光学顕微鏡での観察、及び T_c の測定を行った。続いて、変化が見られた条件において、Al₂O₃ 薄膜を堆積した試料を用いて、同じ条件下での加熱加湿試験を実施した。

図 3-5-10 に観察した光学顕微鏡像 (倍率 500 倍) を示す。ALD 絶縁層が無い場合、温度 45°C・湿度 85% の条件までは表面は平坦に見え、表面に反応物らしい構造が僅かに散見されるもののモフォロジー自体に大きな変化は観察できない。温度を上げていくに従い、温度 55°C・湿度 85%、温度 65°C・85% の条件で表面の平坦性が損なわれ、特に 65°C では全面で反応が起きていることが確認された。すなわち、YBCO 薄膜の表面状態 (場合によっては構造) が高湿度環境下で温度を上げるにより変化したことを示唆している。続いて、 T_c の測定を行った結果を図 3-5-11 に示す。図 3-5-11 (a) は ALD 薄膜を堆積していない YBCO 薄膜の電気伝導測定の結果 (ρ - T カーブ) であるが、グラフの解析の結果この試料の T_c は 87.8K であることが分かった。この結果は、前節で報告した PLD 装置により堆積した YBCO 薄膜で得られた結果と同程度であり、良好な超電導状態を有することを示唆している。さらに、図 3-5-11 (b) では、温度 45°C・湿度 85% の試験を実施した後の試料を測定した ρ - T カーブを示

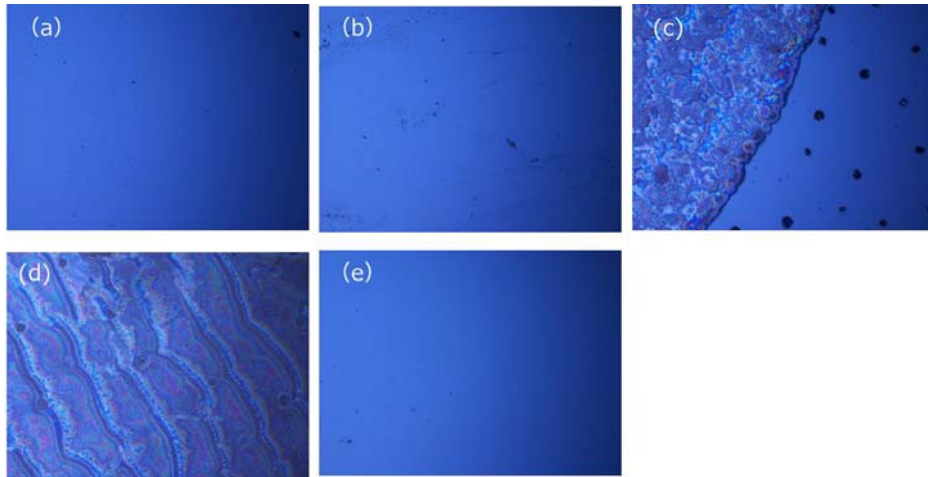


図 3-5-10. YBCO 薄膜表面の光学顕微鏡写真 (a)ALD 膜なし薄膜, (b) 温度 45°C・湿度 85%, 1 時間保持後, (c) 温度 55°C・湿度 85%, 1 時間後, (d) 温度 65°C・湿度 85%, 1 時間後, (e) Al₂O₃ 薄膜を堆積した薄膜、温度 55°C・湿度 85%, 1 時間保持後

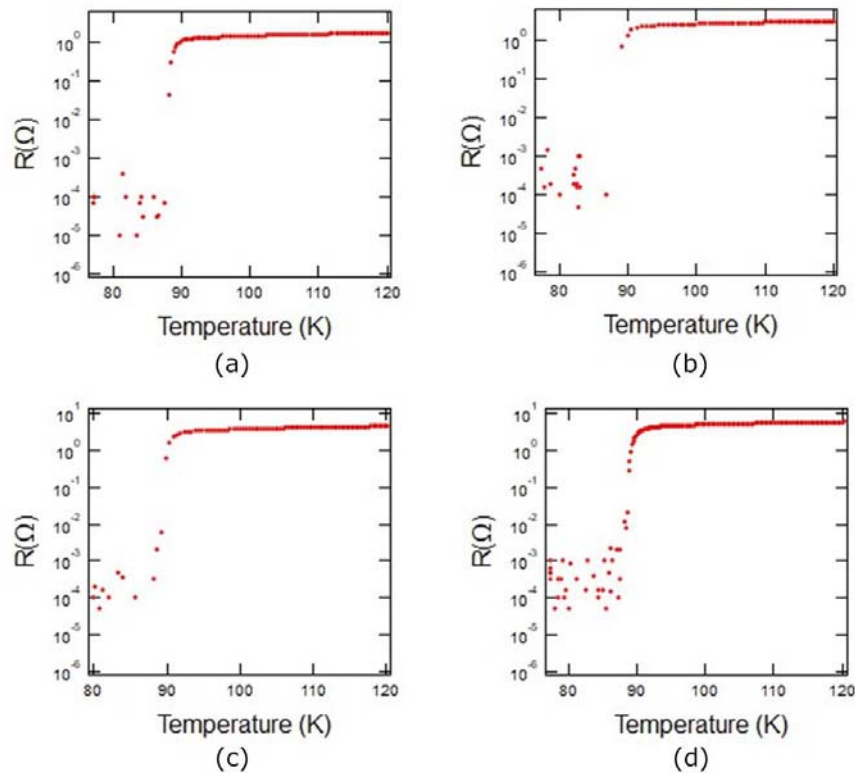


図 3-5-11. YBCO 薄膜の ρ - T カurve

(a)Al₂O₃ 膜なし、(b)Al₂O₃ 膜なし、温度 45°C・湿度 85%の試験後、(c)Al₂O₃ 膜あり、(d)Al₂O₃ 膜あり、温度 55°C・湿度 85%の試験後

す。グラフの解析の結果、 T_c は 87.5K であり、温度 45°C・湿度 85%の処理を経ても良好な超伝導状態を有することが明らかとなった。一方で、温度 55°C・湿度 85%、温度 65°C・湿度 85%の 2 条件については、何れも常温で導通を示すことはなかった。この結果は、55°C・85%以上の加熱加湿条件の環境下に 1 時間以上設置された高温超電体はその電気特性を大きく損なうことが明らかとなった。

次に ALD 絶縁層の効果を確認するため、ALD 絶縁層が無い場合に変化が生じた温度 55°C・湿度 85%の環境下に Al₂O₃ 薄膜を堆積した試料を同じ条件で試験を実施した。図 3-5-10(e)はその光学顕微鏡像であるが、見た目だけでは温度 45°C・湿度 85%と比べても大きな変化は

観察されず、 Al_2O_3 薄膜無しの場合とは明確な差があることが分かった。さらに、図 3-5-11 (d) に得られた $\rho-T$ カーブを示す。グラフの解析の結果この試料の T_c は 87.3 K であり、超電導への転移を示していることが分かった。合わせて行った X 線光電子分光 (XPS) の結果を図 3-5-12 に示す。図は、それぞれ外注膜 (Evaporation) 上に Al_2O_3 薄膜を通常より厚さが薄くなるよう (パルス回数: 10 回) 堆積した試料 (a) と堆積無しの試料 (b) について、1 時間では確実に電気特性を損なう環境条件下 (温度 65°C・湿度 85%) で 10 分間実施した試験前後に測定した Y 3d 内殻準位スペクトルとなる。環境試験前は何れの条件でも同じ形状のスペクトルであるが、試験後は Al_2O_3 薄膜の有無により大きくスペクトル形状に変化が生じており、 Al_2O_3 薄膜の存在は YBCO 膜の環境試験への耐性向上に有効であることを分光学的にも明らかにした。

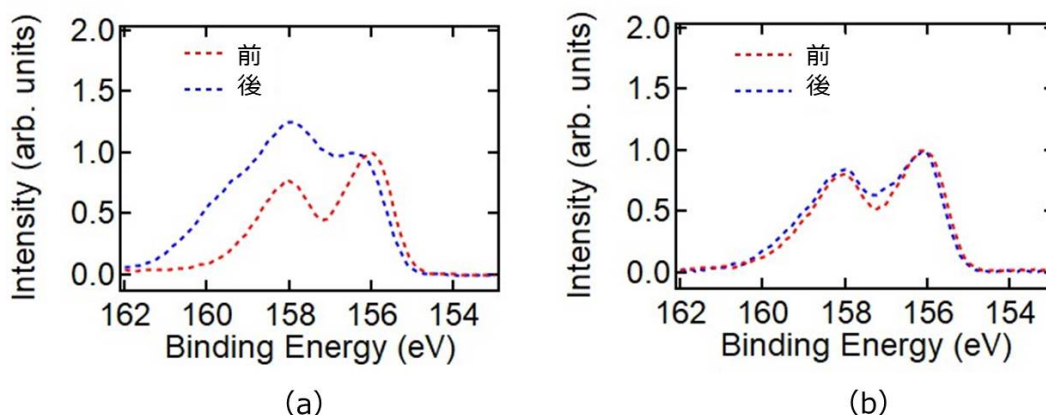


図 3-5-12. (a) 市販超電導膜と (b) これに Al_2O_3 ALD 膜を堆積した試料に対する環境試験前後の X 線光電子 (Y 3d 内殻準位) スペクトル

以上の結果、加熱加湿条件の環境下においても、 Al_2O_3 薄膜を保護膜として適用することで YBCO 薄膜は超電導状態を保持できることが明らかとなった。加えて Al_2O_3 薄膜を保護膜として適用し、環境試験を実施した場合においても T_c の変化は 1K 以内に抑えられていることも分かった。

次に ALD 絶縁層の長期に渡る経時安定性評価効果を確認するため、温度 55°C・湿度 85% の環境下に Al_2O_3 薄膜を堆積した試料を同じ条件で 100 時間での加熱加湿試験を実施した。用いた試料や環境試験は 1 時間の環境試験の場合と同様である。環境試験の結果、1 時間の場合とは異なり、図 3-5-13 (a) の光学顕微鏡像 (倍率 100 倍) に示すように、 Al_2O_3 薄膜が堆積されていたとしても表面に反応物らしい構造が観察されモフォロジーに変化が生じることが分かった。すなわち、 Al_2O_3 薄膜の存在があったとしても YBCO 薄膜の表面状態 (場合によっては構造) が高湿度環境下の長時間の設置により変化したことを示唆している。加えて常温で導通を示すことはなく、高温超電体の電気特性を大きく損なわれていることも明らかとなった。

そこで、 Al_2O_3 薄膜の堆積の効果が長期に渡って持続可能な高温高湿度の条件の探索を行った。得られた条件 (温度 35°C・湿度 80%・100 時間) の結果を図 3-5-13 (b) 及び (c) に示す。図に示す光学顕微鏡像 (倍率 500 倍) のように、 Al_2O_3 薄膜の堆積の有無に関わらず、表面に反応物らしい構造が観察されることは無かった。そこで、この 2 試料について電気伝導測定を行った結果 ($\rho-T$ カーブ) を図 3-5-14 (a) 及び (b) に示す。グラフの解析の結果、 Al_2O_3 薄膜を堆積した試料の T_c は 88.0 K であり超電導への転移を示しているのに対し、 Al_2O_3 薄膜無しの場合はそのような転移を確認できなかった。なお、今回は詳細を紹介しないが、室温下であれば 85% 以上の湿度下であっても、 Al_2O_3 薄膜の有無に関係なく 100 時間以上安定であることも明らかとなったため、今節では温度条件を室温以上に設定することで Al_2O_3 薄膜の有効性の検証を行った。

以上のように、100 時間以上の高温高湿の条件 (温度 35°C・湿度 80%) の環境下において、

Al₂O₃ 薄膜を保護膜として適用することで YBCO 薄膜は超電導状態を保持できることが明らかとなった。



図 3-5-13. 超電導薄膜の表面顕微鏡写真

(a) Al₂O₃ ALD 膜ありの場合の温度 55°C・湿度 85%で 100 時間経過後、(b) ALD 膜なしの場合の温度 35°C・湿度 80%で 100 時間経過後、(c) ALD 膜ありの場合の温度 35°C・湿度 80%で 100 時間経過後

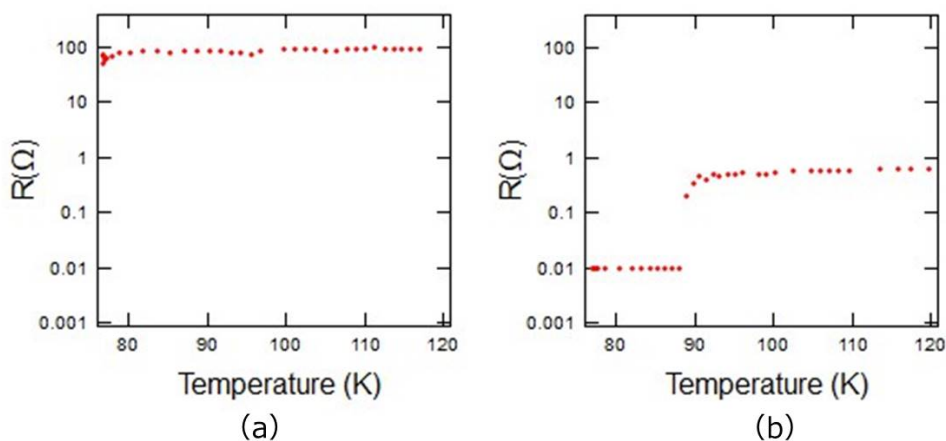


図 3-5-14. (a) ALD 膜なし、(b) ALD 膜堆積した超電導膜の温度 35°C・湿度 80%で 100 時間経過後の電気抵抗の温度変化

3.5.3 ALD 絶縁層形成による SQUID マグネトメータへの影響と評価

前節では、酸化物高温超電導体上に熱 ALD 法により堆積した ALD 絶縁層が悪影響を及ぼさないことが明らかとなった。そこで今節では、酸化物高温超電導体を用いた磁気センサ素子への ALD 絶縁層の効果を検証した。

酸化物高温超電導体を用いた磁気素子を実現するにあたり、素子の基本となるジョセフソン接合を図 3-5-15 に示すステップエッジ接合 (Step-edge 接合) により作製した。ステップエッジ接合の下地となる MgO 基板の傾斜構造はアルゴンイオン照射の設定角度により安定して作製できることが分かっており、Ar イオン照射の角度を 60°、加速電圧 280V (150mA) に固定した場合、ステップエッジの傾き角度は 40°程度である。ALD 絶縁層を堆積するための酸化物高温超電導体としては、YBa₂Cu₃O_{6+x} (YBCO) を選択し、パルスレーザ

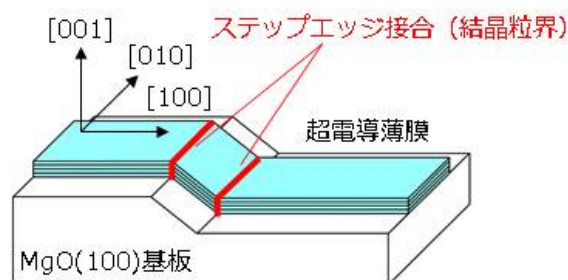


図 3-5-15. ALD 膜の SQUID 保護効果を調べるために用いたステップエッジ型のジョセフソン接合

ーデポジション (PLD) 装置 (図 3-5-1) による堆積を行った。基板には 15mm 角 (0.5mm 厚) の片面研磨 MgO(100) を用いた。成膜槽は 10^{-8} Torr 台の真空度であり、レーザー源には KrF エキシマレーザー (波長 248nm) を使用し、光学系全体を移動させることで、ターゲット上でのスキャン時に、レーザースポットが変形することを防ぐように設計されている。成膜時には、インコネル製基板ホルダーに設置し、MgO 基板の裏面に均熱版として 15mm 角のアルミナ基板を置き、裏面側から SiC ヒーターにより加熱を行った。基板温度は事前にヒーター温度とパイロメーターにて設定温度と実温度の評価を行っており、今回主に用いた設定温度 920°C で実温が 760°C 程度であることが分かっている。PLD 法で堆積した YBCO 薄膜は X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) と電気伝導測定により評価を行い、超電導状態を有することを確認している。

SQUID マグネトメータの作製には、マスクレス露光法によりステップパターンを加工した MgO(100) 基板を用い、上記で見出した PLD 堆積条件にて、厚み 200nm の YBCO 薄膜の堆積を行った。さらに、電極として金 (Au) 薄膜をスパッタ法により 200nm 堆積するが、その際、ステップエッジ接合部に Au が堆積しないようにメタルマスクを使用する。Au 薄膜を堆積した後、マスクレス露光法により細線パターンを加工し再びイオンリングを用いて配線加工を行った。加工終了後、基板に素子をマウントし、基板とのボンディング加工後に四端子電気特性法での SQUID の電流-電圧 (I - V) 特性や、磁場変調 (V - ϕ) 特性の評価を行った。図 3-5-16 (a) は ALD 薄膜を堆積する前の、幅 $5\mu\text{m}$ の SQUID が示す 77 K での磁場変調特性で、磁場変調の大きさは約 $10\mu\text{V}$ である。図 3-5-16 (b) は (a) に示した SQUID に、熱 ALD 法で Al_2O_3 膜を 200°C で設定値 2.5nm を堆積した後の、SQUID が示す 77 K での磁場変調特性で、磁場変調の大きさは約 $18\mu\text{V}$ であり、変調は大きくなっている。図 3-5-16 (c) は、ALD 薄膜を堆積する前の、幅 $10\mu\text{m}$ の SQUID が示す 77K での磁場変調特性で、磁場変調の大きさは約 $3\mu\text{V}$ である。図 3-5-16 (d) は (c) に示した SQUID に、熱 ALD 法で Al_2O_3 薄膜を 200°C で設定値 2.5nm を堆積した後の、SQUID が示す 77K での磁場変調特性で、磁場変調の大きさは約 $9\mu\text{V}$ であり、変調は大きくなっている。変調幅が大きくなった原因は現段階では不明であるものの、 Al_2O_3 薄膜堆積により磁場変調特性には悪い影響が無いことが示された。

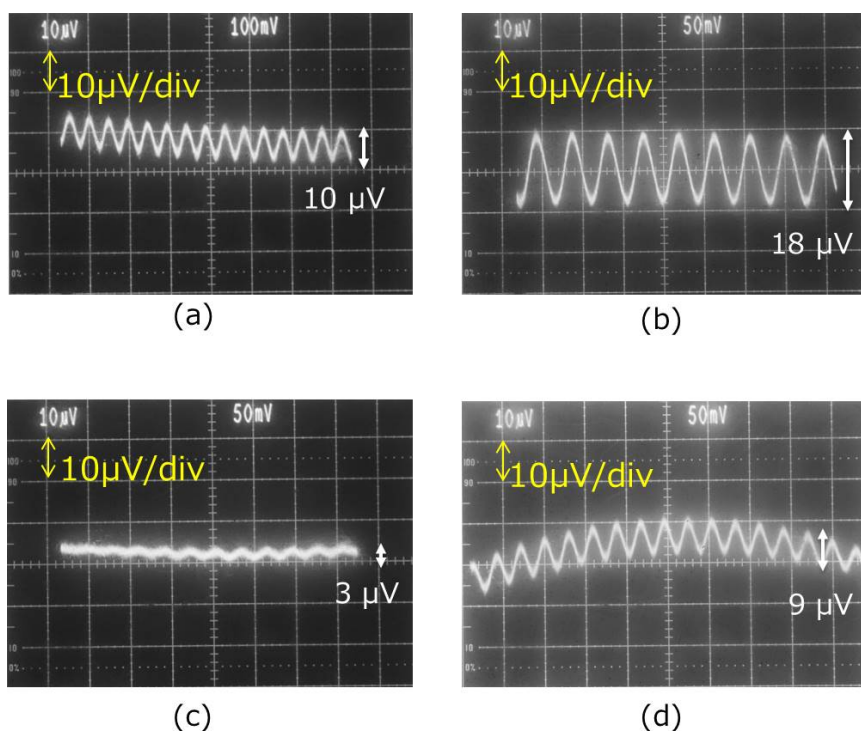


図 3-5-16. SQUID マグネトメータの磁場変調 (V - ϕ) 特性 (77 K)

(a) ALD 膜堆積前 (接合幅 $5\mu\text{m}$)、(b) Al_2O_3 ALD 膜 (200°C で 2.5 nm 厚) 堆積後、
(c) ALD 膜堆積前 (接合幅 $10\mu\text{m}$)、(d) Al_2O_3 ALD 膜 (200°C で 2.5 nm 厚) 堆積後

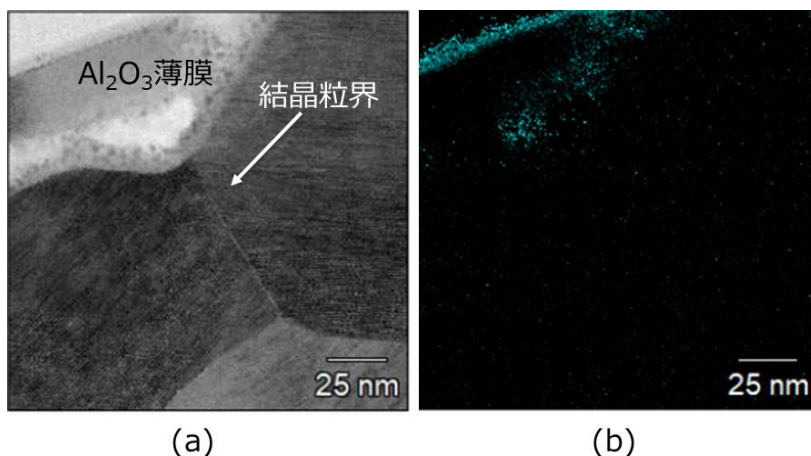


図 3-5-17. ALD 薄膜を堆積した後の、幅 $5\mu\text{m}$ のステップエッジ接合粒界の (a)透過電子顕微鏡断面像、(b)EDX 元素分析結果 (Al 原子マッピング)

図 3-5-17 は、ALD 薄膜を堆積した後の、幅 $5\mu\text{m}$ の SQUID ステップエッジ粒界の透過電子顕微鏡断面像である。基板上に形成されたステップの上部に、YBCO の結晶粒界が形成されていることが分かる。この結晶粒界の上部には ALD 法で堆積した Al_2O_3 薄膜が存在しているので、拡散の可能性がある Al 原子について、ステップエッジ粒界断面の Al 原子の EDX 元素分析を行った。図 3-5-17 (b) はその結果であるが、濃度は低いものの Al 元素が粒界に拡散していることが判明した。ステップエッジの粒界は、ジョセフソン接合のバリア層として働くので、このような拡散により、ジョセフソン接合の常電導抵抗値 R_n が上昇したと思われる。このような R_n の上昇は、SQUID 磁場変調の向上をもたらすことが知られており、今回の結果とよく一致している。

最後に、ALD 薄膜を堆積した後の SQUID が示す 77K での磁場変調特性の経時変化の有無について調査を行った。図 3-5-16 に示した素子の 9 ヶ月後の磁場変調特性と同じく 9 ヶ月までの磁場変調特性の時間変化を図 3-5-18 (a) 及び (b) に示す。図のように 9 ヶ月後でも ALD 薄膜を堆積後と比較して磁場変調特性は変わらずに安定しており、長期に渡って影響を及ぼさないことが明らかとなった。すでに記載の通り、室温であれば 85% 以上の湿度条件であっても、YBCO 薄膜は Al_2O_3 薄膜の有無に関係なく 100 時間以上安定であることも明らかとなったため、長期に渡る経時安定性を考慮すると SQUID の磁場変調特性も同様の条件下であれば影響をほとんど受けないと考えられる。

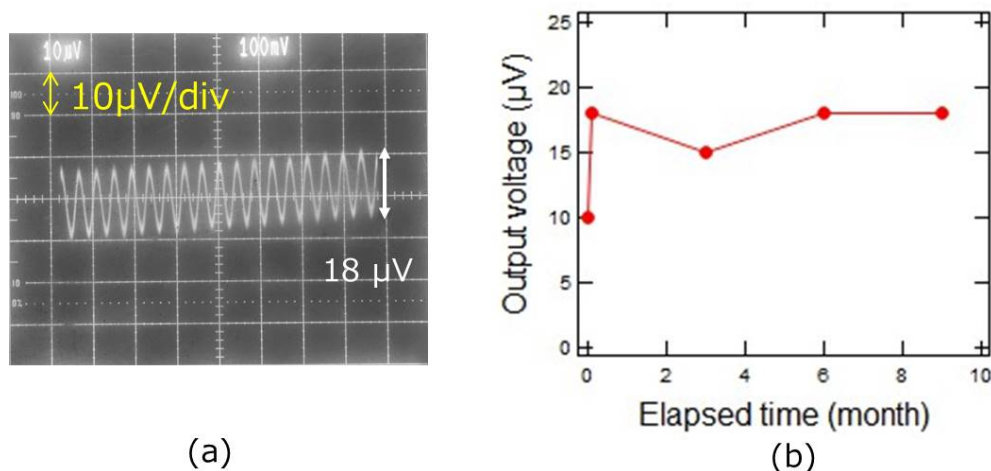


図 3-5-18. (a) ALD 膜を堆積した SQUID の室温で 9 ヶ月経過後の磁場変調特性、(b) 磁場変調電圧の経時変化

3.6 密閉容器内における冷却・実装法（実施項目⑥）

3.6.1 ハイブリッド冷却システムの構造と原理

密閉容器内で SQUID を冷却するために、従来は液体窒素による冷却を行ってきた。現場ですぐに冷却できること、温度が安定であること、ノイズが小さいことなどのメリットがある一方、蒸発した窒素による内圧上昇を抑制するために外部に蒸発ガスを逃がす必要があること、冷却持続時間に制限があることが課題であった。一方、冷凍機で直接 SQUID を冷却した場合は、振動ノイズ、RF ノイズ、温度安定性、冷却までの所要時間などの課題があった。そこで、図 3-6-1 に示すような、液体窒素冷却とクライオクーラーを組み合わせたハイブリッド構造を提案した。この方法の原点は、ガラスデュワを用いた液体窒素容器の液体窒素保持能力の詳細検討にある [1]。SQUID そのものの発熱量はナノワットレベルにすぎず、液体窒素の蒸発の主原因は数ワットの外部からの熱流入によるもので、その中でもガラスを通じた熱伝導と輻射熱の流入が支配的であることがわかった。そこで、ハイブリッドシステムではクライオクーラーでガラス面を冷却し、熱流入を防ぐことを狙った。クライオクーラーの冷却能力は、クライオクーラーの設置された温度環境に左右されるが、緻密な温度制御を行わなくても SQUID の冷却温度は安定すること、長時間の冷却が可能になることが期待される。クライオクーラーを停止しても SQUID の冷却状態は液体窒素で保持されるため、低ノイズでの計測は可能である。冷却技術と同時に運用方法も検討した。

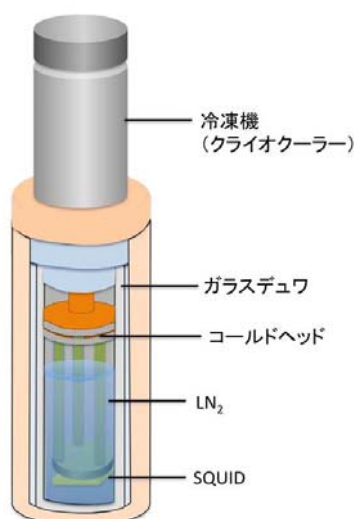


図 3-6-1. ハイブリッド冷却システムの構造

3.6.2 液体窒素容器への熱流入評価とクライオクーラーの選定

外径 140mm、全長 1300mm 程度の容器を図 3-6-2 に示すように設計製作した。その密閉容器への装着を前提に、ハイブリッドシステムを構築した。まず液体窒素容器として、内径 65mm、外径 85mm、全長 400mm のガラスデュワ（液体窒素容量：1.1L）を内蔵した液体窒素容器を製作した。

この液体窒素容器の液体窒素保持能力と流入熱の検討を行った結果を図 3-6-3 に示す。自然蒸発では約 70 時間液体窒素を保持する能力を持つ。この計測結果は、ガラス、銀のコーティング、蒸発ガスを通しての熱伝導による流入熱と、断熱材表面からの輻射熱から計算した結果とよく一致する。この計算結果は液体窒素の液面の低下とともに徐々に減少するが、それを時間軸に換算したものを図では表している。この結果からもわかるように、この容器に 1L の液体窒素が入っていた場合、その液体窒素を保持し続けるために必要な、除去しなければならない熱量はおよそ 1.3W、500cc の場合は 1.15W 程度である。これは小型冷凍機で除去できる熱量であると考えられるが、通常、クライオクーラーはその先端部であるコールドヘッドを真空断熱環境に配置し、コールドヘッド周辺への熱流入を遮断して使用する。今回の場合、コールドヘッドは断熱容器内上部の大気中に存在し、コールドヘッドの温度が低下するほどにコールドヘッドへの熱流入も増加すると考えられ、単純に 77K で 1.3W の冷

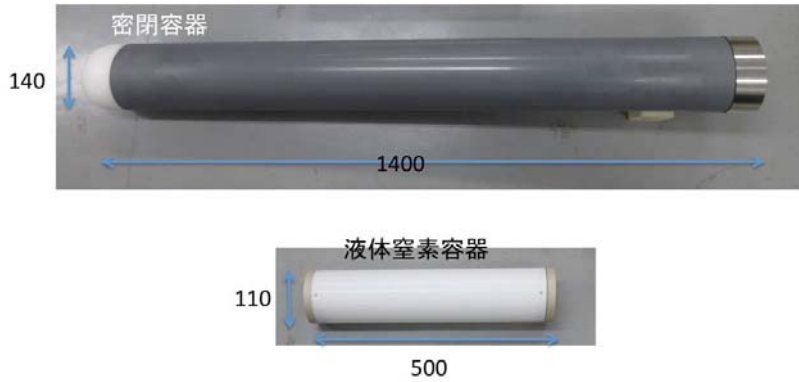


図 3-6-2. 密閉容器と液体窒素容器外装

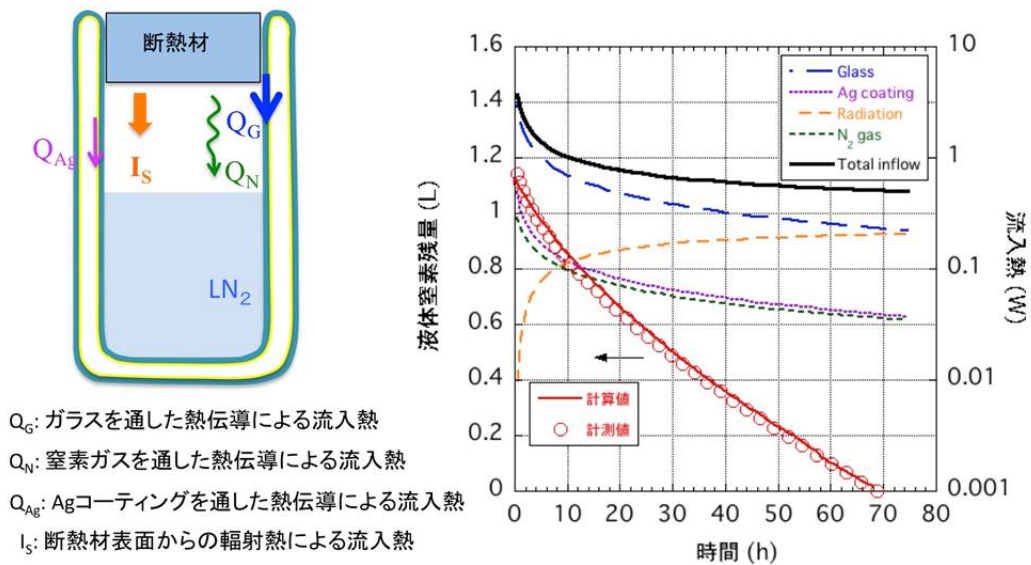


図 3-6-3. ガラスデュワの液体窒素保持能力と流入熱

却能力があるクライオクーラーがあれば熱流入を遮断できるというわけではないと考えられる。そこで、まずは小型冷凍機の中でも冷却能力の大きい SUNPOWER 社の GT 型スターリング冷凍機を用いて基礎実験を行うこととした。外径 83mm、全長 276mm、重量 3.1Kg、到達最低温度 40K、77K での冷却能力は 16W (23°C 環境) である。平均寿命が 20 万時間に達するこのクライオクーラーは、20 年の連続運転の長寿命の実績を持つ。

3.6.3 ハイブリッド冷却システムの組み立て

クライオクーラーによってガラスデュワの内壁を冷却するためには、ガラス面と熱伝導接触させる必要がある。77K という低温で、ガラス面と柔軟に接触して効率の良い熱伝導を実現するために、特殊なコールドヘッドを開発した。図 3-6-4 に冷凍機先端部、コールドヘッドの様子を示す。冷凍機のヘッドに二重の熱伝導リングが装着可能な部品を製作し、低温で弾力性を失わないメラミンフォームを内蔵した銅の編み線からなる低温熱伝導クッションリングを開発、装着した。また、コールドヘッドへの熱流入を極力低減するため、スタイロフォームとスーパーインシュレーションでコールドヘッド上部に断熱を施している。

元来のクライオクーラーのコールドヘッドにこの特殊なコールドヘッドを装着するため、その接触面にも優れた熱伝導が要求される。冷凍機から放熱するための放熱フィンと冷凍機との接触面も同様である。一般的に低温でよく用いられる熱伝導ペーストは銀を基材にしたものだが、77K でのより効率の良い熱伝導を実現するために、ペースト材料の検討を行った。図 3-6-5 に、銀とカーボンナノチューブの熱伝導率の温度依存性を示す。データの出展は、

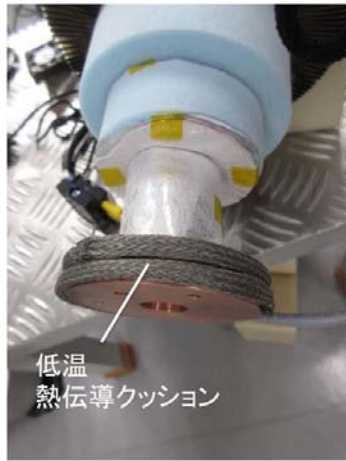


図 3-6-4. ガラスデュワ冷却用コールドヘッド

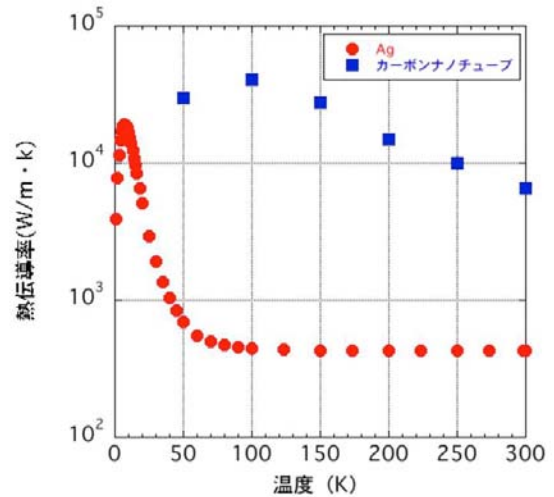


図 3-6-5. 熱伝導ペースト基材の温度特性

銀に関しては C. Y. Ho らの、カーボンナノチューブに関しては S. Berber らのデータである [2], [3]。カーボンナノチューブは室温から 77K 付近まで常に一桁以上大きな熱伝導率を有することがわかる。この検討結果をもとに、特殊コールドヘッドの装着にはカーボンナノチューブを基材にした熱伝導ペーストを使用した。

3.6.4 クライオクーラーの冷却試験と振動評価

空冷用フィン装着したハイブリッド冷却システムの概念図を図 3-6-6 に示す。このシステムを用いて、まず、ガラスデュワに液体窒素を入れない状態で、液体窒素容器にクライオクーラーを装着し、ガラス面に接触させたコールドヘッドの到達温度と冷凍機周囲の温度計測を行った。装置のセッティングの様子、サーモグラフィーによる熱分布計測の結果、およびコールドヘッドと放熱フィンの温度の時間変化を図 3-6-7 に示す。コールドヘッドの温度は 2.5 時間ほどで平衡点に達し、到達温度は 114K であった。この時、放熱フィンの温度は 90℃ 近くに達し、サーモグラフィーの結果でも冷凍機本体の一部は 100℃ を超えていた。また、液体窒素容器の上部外壁の温度は 10℃ 近くまで下がっていた。コールドヘッドの温度を 77K に到達させるためには、クライオクーラーの放熱の改善と液体窒素容器外壁と内部のガラスデュワやクライオクーラーとの断熱が課題であることがわかった。

そこで、まずは放熱フィンにファンを用いて弱い風をあて、クライオクーラーの空冷効果を向上させた場合の効果を検証した。その結果、図 3-6-8 に示すように、放熱フィンの温度は 25℃ 以下に冷却され、コールドヘッドの温度はおよそ 6 時間後に空気の液化温度、83K に到達した。グラフからも相転移の様子が確認できる。また、同じ条件でガラスデュワに液体窒素 1L を入れた状態で冷却試験を行ったところ、1 時間で窒素ガス液化温度 77K に到達した。これらの冷却試験の結果、ハイブリッドシステムでクライオクーラーのコールドヘッド温度を 77K に到達させるという初年度の目標を達成することができた。しかしながら、密閉容器に本システムを挿入した場合は、今回のように空冷で放熱効率を改善することは困難である。そのため、容器を介しての水中への放熱や、水冷による冷却方法など、密閉容器装填を前提とした高効率な放熱

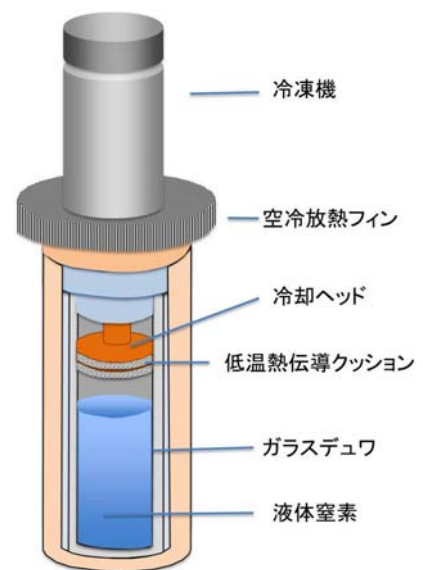


図 3-6-6. 空冷式ハイブリッド冷却システム

方法を検討する必要がある。

- [1] T. Hato and K. Tanabe, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 28, No. 4, p. 1600705, June 2018.
- [2] C. Y. Ho, R. W. Powell, and P. E. Liley *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1, 279 (1972)
- [3] Savas Berber, Young-Kyun, and David Tomanek *Phys. Rev. Lett.* 84, 4613 May (2000).

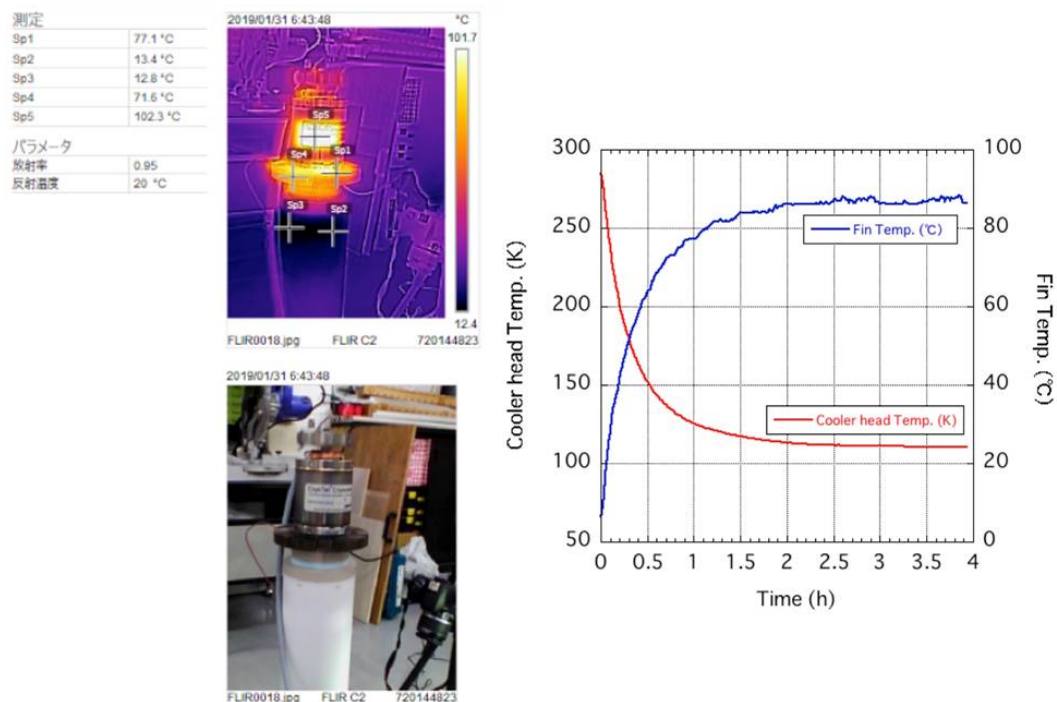


図 3-6-7. ハイブリッドシステムの温度分布と冷却性能(1)

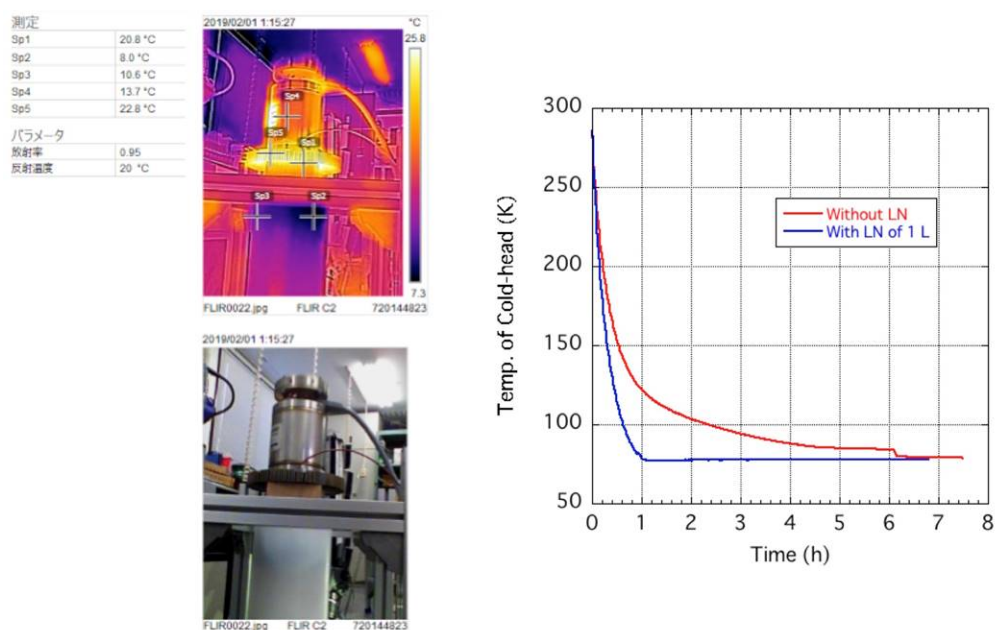


図 3-6-8. ハイブリッドシステムの温度分布と冷却性能 (2)
(空冷強化)

3.6.5 ハイブリッド冷却システムによる長時間運転の検討

2018 年度の実験から、冷凍機の表面温度は 100℃を超えてくることがわかった。冷凍機は温度差を作るものなので、この冷凍機から効率的に放熱することが冷凍機的能力を發揮させ、効率的に冷却する鍵となる。2018 年度の報告では、空冷用のフィンに風を送り込むことで、ガラスデュワ内で冷却ヘッドの温度を 77K に到達することに成功した。そこで、2019 年度はまずその状態での液体窒素の保持能力を評価した。図 3-6-9 に、液体窒素の残量の時間変化を示す。冷凍機を運転しない場合は、1.1 リットルの液体窒素は、およそ 70 時間で蒸発した。この結果は熱流入をモデル化して計算した結果とよく一致している。冷凍機を運転することで、液体窒素は増減しながら 240 時間、つまり 10 日間保持することができた。この間、液体窒素は 1.0 リットルから 1.3 リットルの間で大小含めた増減を繰り返した。

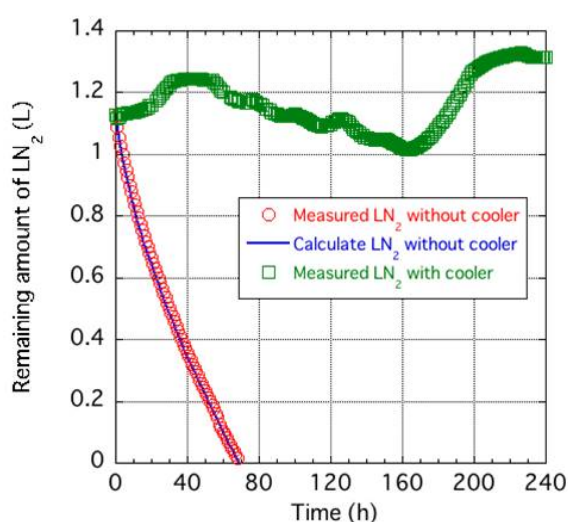


図 3-6-9. 空冷による冷凍機運転による液体窒素残量の推移

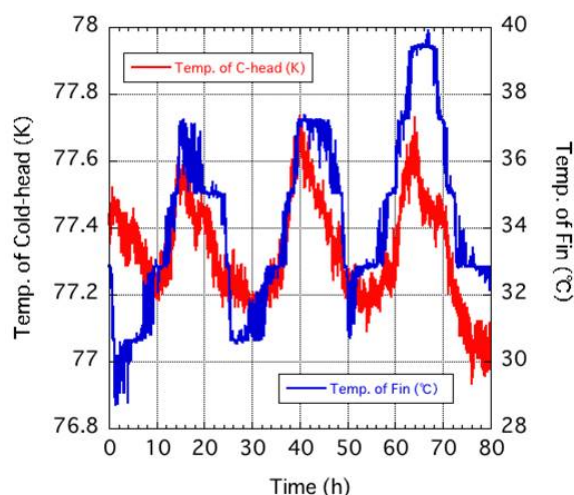


図 3-6-10. 空冷用フィンの温度と冷却ヘッドの温度推移

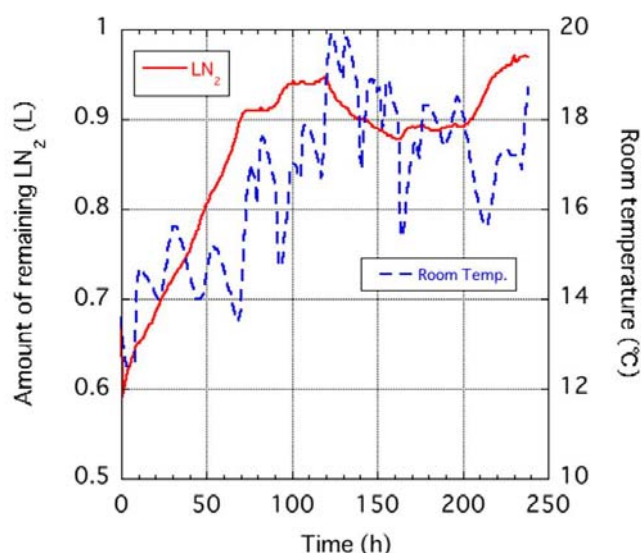


図 3-6-11. 室温の変化と液体窒素残量の推移

この原因を明らかにするため、冷凍機空冷用のフィンの温度と冷却ヘッドの温度の時間推移を計測した結果を図 3-6-10 に示す。この図から明らかなように、冷却用フィンの温度、すなわち冷凍機の表面温度の変化が、そのまま冷却ヘッドの温度の推移に反映される結果となっている。そしてその温度範囲が 77.0K から 77.7K 程度におよび、液体窒素を保持するの

に必要な 77.2K 以下に保つには、フィンの温度をおよそ 32°C 以下に保つ必要があることがわかった。送風によって空冷用のフィンの温度を 32°C 以下に保つのは容易なことではない。図 3-6-11 に、液体窒素残量と室温の推移を示す。計測開始から室温が 18°C 以下の環境では 600cc の液体窒素は徐々に増加し、室温が 18°C を越えると減少に転じた。また、再び室温が 18°C 以下になると液体窒素残量は増加に転じた。つまり、室温が 18°C 以下で送風された状態でなければ、液体窒素の減少を防ぐことは難しいということである。例えば海中での運用を考えるなら、外部温度は空気中と比較すると安定していると考えられるが、冷凍機からの密閉容器外への放熱効率の改善が長時間液体窒素保持には重要な課題であることが明らかとなった。

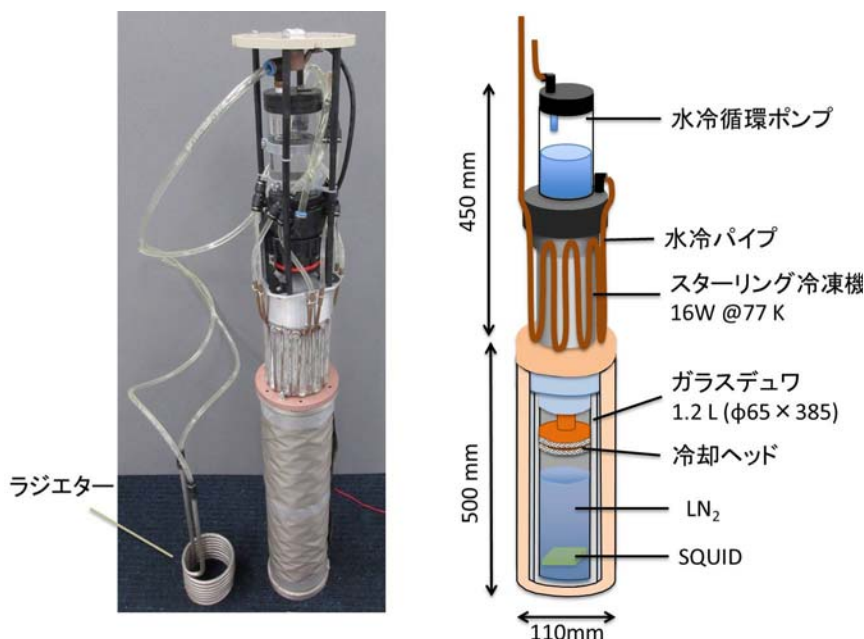


図 3-6-12. 水冷式ハイブリッド冷却システム

ハイブリッド冷却システムの密閉容器内での運用を念頭に、その改造を行った。改造のポイントは、(1) 冷凍機の冷却を水冷で行う、(2) ラジエターとして、密閉容器外に放熱用循環パイプ型ラジエターを採用することであった。図 3-6-12 に水冷型ハイブリッド冷却システムの構造図と写真を示す。ラジエターとして採用したのは、ステンレス製で外径 8mm、内径 6mm のパイプによる 8 ターンのスパイラル構造である。スパイラルの外形は 96mm である。本年度の実験ではこのスパイラル形状のラジエターは水槽中に投入されているが、本来は密閉容器の上部フランジに固定されるものである。冷凍機の水冷用配管は、1.3mm 厚の銅板に銀ロウ付けで外径 4mm、内径 3mm の銅パイプを図 3-6-13 のように配置した。冷却効率を向上させるため、この冷却配管は図中色分けしているように 90 度ごとに 4 つのブロックに分割され、冷凍機の周囲をより均一に冷却できるように設計されている。冷凍機の側面にはカーボンナノチューブの熱伝導グリッドを介して、ネジで締め付けて密着させた。水冷用の循環ポンプは冷凍機上部に配置され、4 つの冷却ブロックに独立して冷却水が供給される構造になっている。

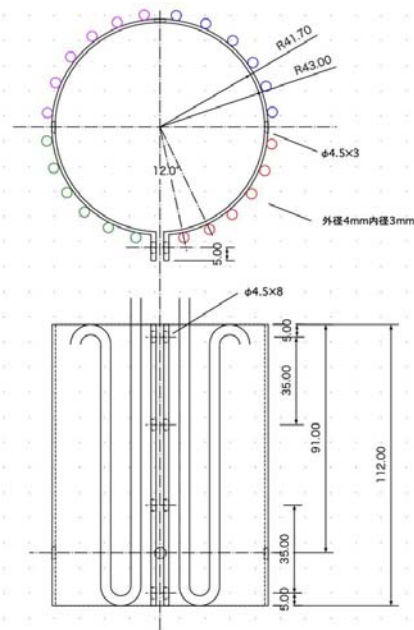


図 3-6-13. 冷凍機水冷用配管の設計

図 3-6-14 に冷凍機の表面温度をオリジナルの

空冷の場合と水冷に改造した場合を比較して示す。強制的に風を当てることなく空冷で運転した場合に表面温度は 100°C に、フィンの温度は 77°C に達していたが、水冷に改造することで最大表面温度 57°C に冷却されていることがわかる。

次に、冷却効率を向上させるために、冷却ヘッドの位置とガラス面の冷却方法について再検討を行った。図 3-6-15 はガラスデュワに対して挿入する冷却ヘッドの深さを変化させた場合の冷却ヘッド温度が空気の相転移温度 83K に到達する時間を比較計測したものである。ガラスデュワに深く挿入するほど熱流入は小さくなるので、冷却効率は向上する。この実験ではガラスデュワの開口部からの挿入深さを 55mm から 85mm まで変化させているが、55mm の時には明瞭な相転移が確認できないが、65mm では冷却開始からおよそ 5 時間 20 分で、85mm では 4 時間 50 分で 83K の相転移が確認できた。

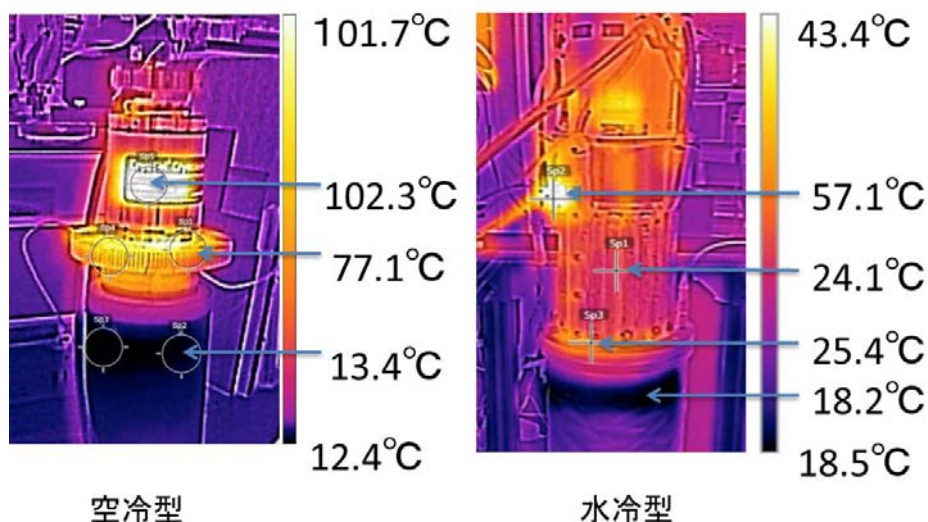


図 3-6-14. オリジナルの空冷冷凍機と改造した水冷冷凍機の表面温度の比較

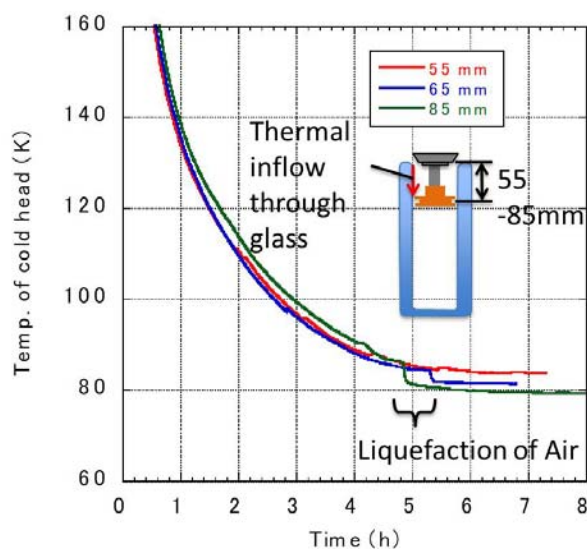


図 3-6-15. 冷却ヘッドのガラスデュワ開口部からの挿入深さによる冷却効率の比較

2018 年度、冷却ヘッドによりガラスデュワ表面を冷却するために低温熱伝導クッションを開発し、冷却ヘッドとガラスデュワの熱的接触を実現してきたが、以下の 2 点の課題から在中ガスによる熱伝導冷却を試みた。つまり、低温熱伝導クッションを装着しないでガラスデュワの冷却ができるのではないかと考えた。

- (1) SQUID への配線の障害になる。
- (2) ガラスデュワへの振動伝達を抑制したい。

図 3-6-16 に、低温熱伝導クッションを装着した場合と装着しない場合の冷却ヘッドとガラスデュワの底部の温度変化を比較したものを示す。冷却ヘッドの温度変化に違いはみられない。ガラスデュワの底部の温度の比較では、低温熱伝導クッションを用いた場合の方がわずかに冷却速度は早い。しかしその差はわずかで、上記の 2 点を鑑みた場合、低温熱伝導クッションを用いない場合に優位性があると考え、この方法を採用した。

ガラスデュワに約 500cc の液体窒素を注入した状態で冷凍機を運転した場合の冷却ヘッドの温度変化を図 3-6-17 に示す。冷凍機の運転開始から 1.5 時間後に冷却ヘッドの温度は窒素の気体から液体への相転移温度に到達している。液体窒素を入れない場合が 4 時間 50 分なので、ガラスデュワが冷却された結果、およそ 3 時間半早く液体窒素温度に到達した。

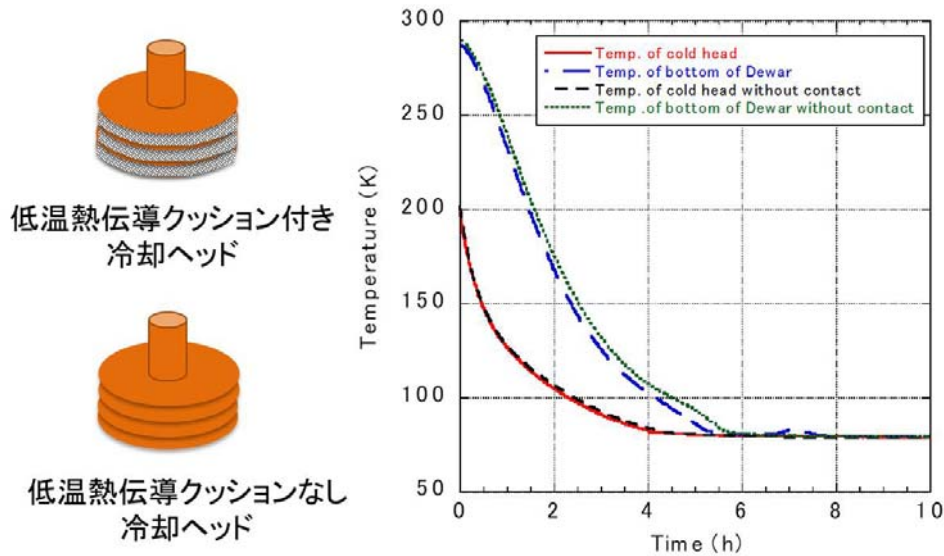


図 3-6-16. 冷却ヘッドのガラス面への熱接触方法の違いによる冷却効率の比較

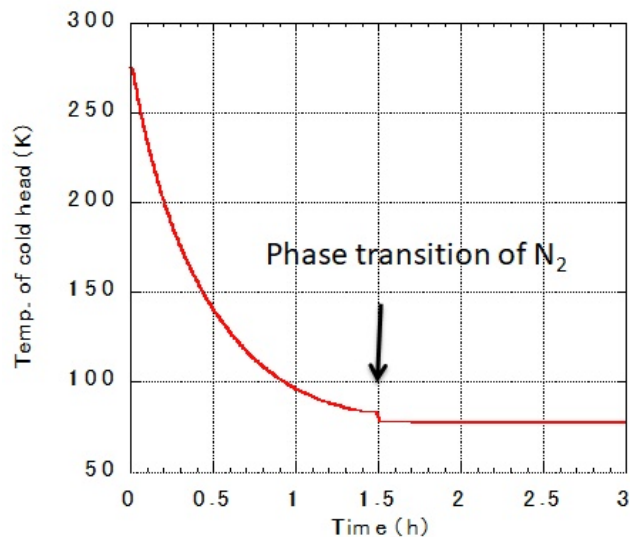


図 3-6-17. 液体窒素入りの場合の冷凍機の冷却効率

水冷の場合も空冷の場合と同様、周囲の温度変化から受ける影響があると考えられる。室温を 25℃ (水温 : 29℃) から 23℃ (水温 : 27℃) に変化させた場合の液体窒素残量の変化を図 3-6-18 に示す。水温 29℃ の場合、20 時間で約 30cc 程度の減少が見られたが、水温が 27℃ になると蒸発量はほぼゼロになった。

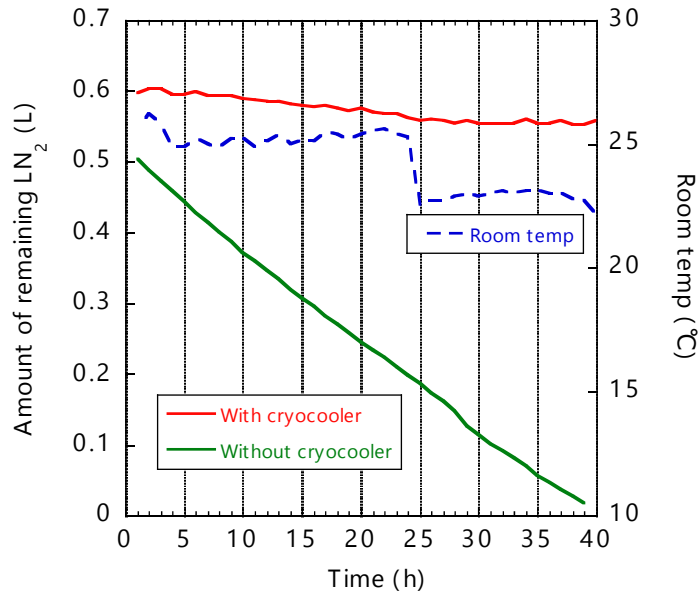


図 3-6-18. 環境温度に対する液体窒素の蒸発量の見直し

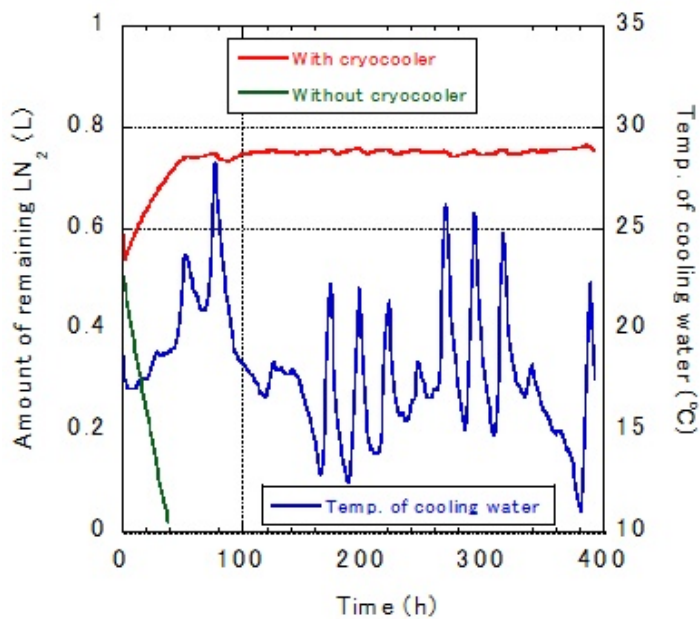


図 3-6-19. 16 日間の長時間運転による液体窒素の保持性能試験

次に 500cc の液体窒素を 7 日以上保持できることを確認するため、16 日間の長時間運用試験を行った。この間、液体窒素の残量を重量計で計測しつつ、冷却水温度（water bath の水温）、冷却ヘッド温度、ガラスデュワ底部の液体窒素温度を計測した。図 3-6-19 に液体窒素残量と冷却水の温度の時間変化を示す。550cc の液体窒素は冷却開始から増加し、2 日後からはおよそ 750cc を維持した状態を 14 日間維持した。室温の変化に由来する冷却水の温度の変化によって、わずかに液体窒素の増減が見られるが、長時間保持が可能であることが実証できた。液体窒素のわずかな増減やその時の冷却ヘッドや液体窒素温度の変化を図 3-6-20 に示す。冷却水の温度変化に伴い、冷却ヘッドの温度は 77.0K から 78.0K 程度まで 77.4K を中心に変動している（380 時間あたりでは 76.7K 程度まで低下）。液体窒素の温度も冷却ヘッドの温度に呼応するように、77.2K から 77.5K の間で変化が見られる。しかしその変化は、およそ 24 時間、つまり日中に室温が上昇し夜間に室温が低下するという変化によってもたらされていて、急激な変化ではない。まして、海中での水温は安定していると考え

えられ、冷却ヘッドや液体窒素の温度も同じ気圧環境においては安定であると考えられる。密閉容器内では圧力変動によって温度が変動すると予想され、内圧の上昇による液体窒素の温度上昇を考慮する必要がある。

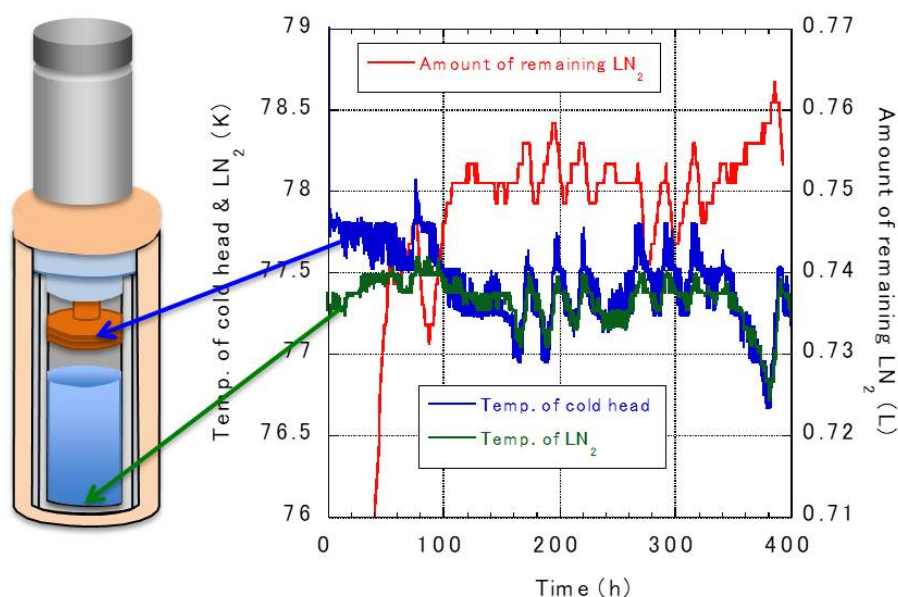


図 3-6-20. 16 日間の長時間運転による冷却ヘッドと液体窒素温度の変化

3.6.6 ハイブリッド冷却システムのノイズに関する検討

ハイブリッドシステムのノイズには2つの要因が考えられる。

(1) 振動によるノイズ

冷凍機によるノイズと水冷用循環ポンプによるノイズ。振動することで SQUID が地磁気中で動くことになり、その動きがノイズとして検出される。また、ハイブリッドシステムの構成要素の中には電磁シールドや冷凍機本体、モーターなど磁性体が含まれ、それらが SQUID に対して相対的に動くことがノイズになる。磁気ノイズを低減するために、パーマロイなどの高透磁率の材料を用いた場合、それが SQUID に対して相対的に動くことも考えられ、この場合、磁気ノイズを低減するために装着した磁気シールドが返ってノイズを増加させる要因にもなりうることを考慮しなければならない。

(2) 磁気ノイズ

冷凍機と水冷循環ポンプのモーターなどが発する直接的な磁気ノイズ。

まず、できるだけノイズの要因を絞り込むために、RF (Radio Frequency) ノイズを遮断するための 50kHz 以上の電波を遮断する電磁シールドは使用する一方、SQUID によるノイズ計測にはパーマロイなどの磁気シールドを使用しない状態で評価を行った。

図 3-6-21 に冷凍機と水冷循環ポンプを動作させている時のガラスデュワの振動を加速度センサで計測評価した結果を示す。振動の主要因はスターリング冷凍機のコンプレッサーで、冷凍機に装着されている振動防止機構である程度抑制しているものの、60Hz とその高調波の振動が顕著に検出された。横方向の加速度で最大 0.76m/s^2 が 60Hz で計測されている。図 3-6-22 に SQUID による磁気ノイズの計測結果と振動ノイズの周波数スペクトルを比較したものである。磁気ノイズにおいても 60Hz とその高調波のピークが顕著に検出されており、60Hz で運転されている冷凍機による磁気ノイズが非常に大きいことが確認できた。また、60Hz のピークに比べると小さいものの、冷却水循環ポンプが原因と考えられる 80Hz とその高調波のピークも観察されている。このノイズを低減するためには、基本的なアプローチとしてパルスチューブ冷凍機を用いることが常識であるが、小型でハイパワーの冷凍機がないため、密閉容器内動作を目標とした本応用には使用できないと判断した。

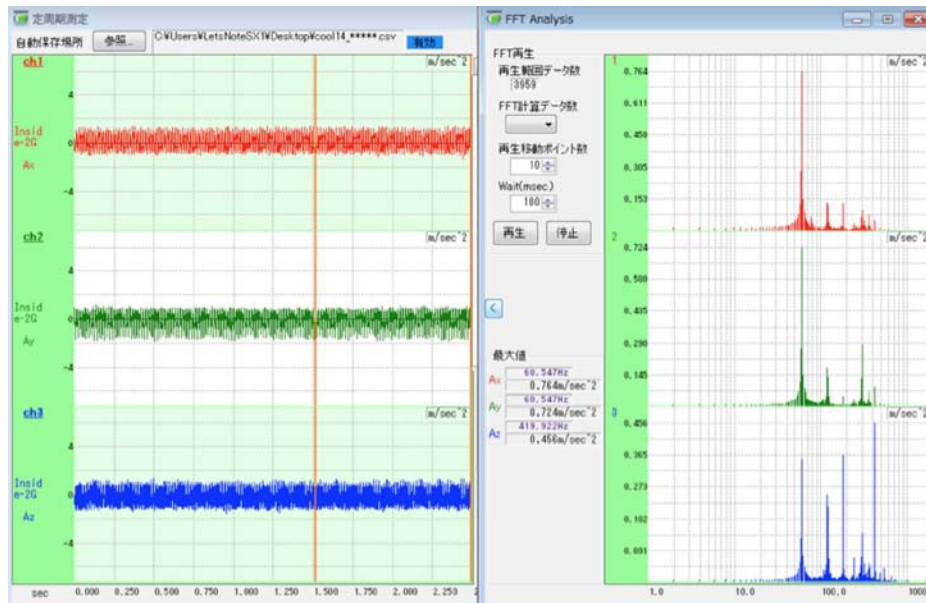


図 3-6-21. 加速度センサによる振動の評価

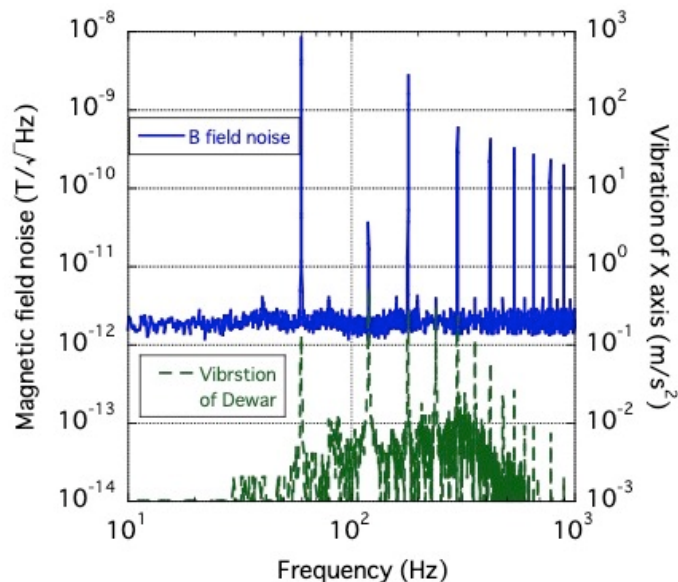


図 3-6-22. SQUID による磁気ノイズと振動のスペクトル比較

次に、ガラスデュワの外側で、SQUID が装着されている高さとはほぼ同等の高さにブラックステージ磁力計を配置し、磁気ノイズを計測した結果を図 3-6-23 に示す。容器の外側に磁力計を配置することで、ノイズから振動に由来しない直接的な磁気ノイズを分離するためである。冷凍機と水冷循環ポンプの周囲を円筒パーマロイで覆った場合と比較している。磁気ノイズは $1\mu\text{T}$ にもおよび、円筒磁気シールドで抑制してもその半分程度にしかならず、依然として巨大な磁気ノイズにさらされることがわかる。

図 3-6-24 に、ハイブリッド冷却システムのノイズ計測の結果を示す。液体窒素のみで冷却し、冷凍機や水冷ポンプを停止している場合、水冷循環ポンプのみが駆動した場合、水冷循環ポンプも冷凍機も駆動している場合の 3 通りを比較して示す。水冷循環ポンプを駆動することでおよそ 300Hz 以下の低周波でノイズレベルが増加している。商用周波数の環境ノイズの 50Hz など、水冷循環ポンプを駆動する前から観測されたノイズスペクトル以外に新たに観測されているノイズのスペクトルは、80Hz とその高調波である。これは DC12V で駆動している水冷循環ポンプの回転数に依存していると思われる。このノイズは図 3-6-22 の振動ノイズにも観察されており、モーターに搭載されている磁石の動きによる磁気ノイズか、

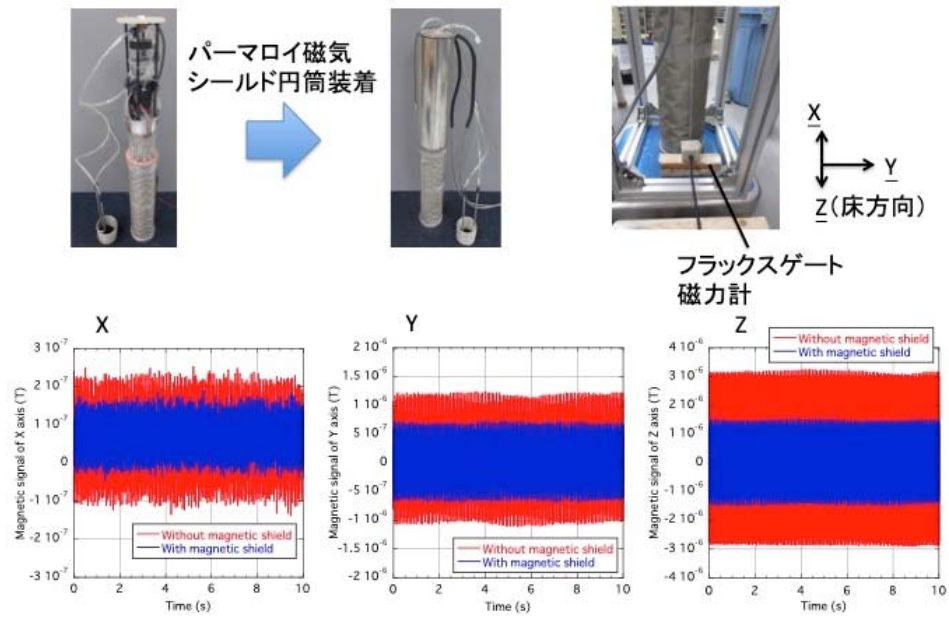


図 3-6-23. フラックスゲート磁力計によるデュワ周囲の磁気ノイズ測

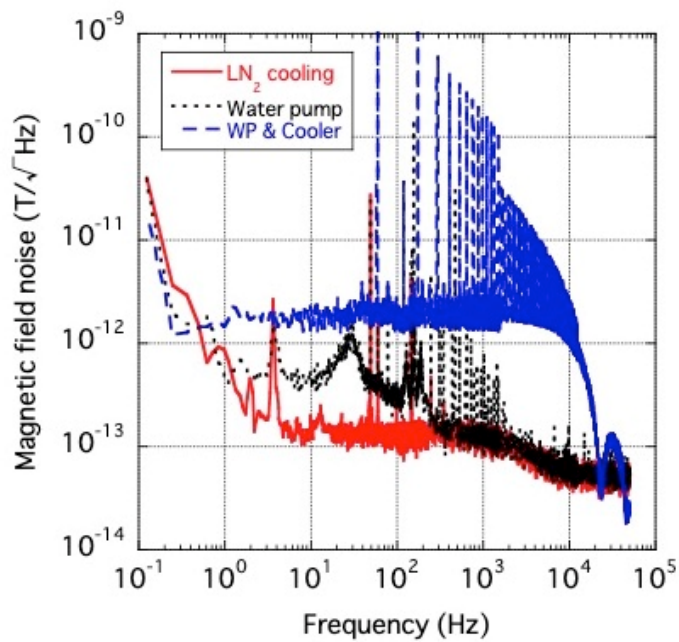


図 3-6-24. ハイブリッド冷却システムの SQUID によるノイズ計測結果

あるいは振動によるノイズかは判別することは難しい。冷凍機を運転することで、ノイズレベルは $1\text{pT}/\sqrt{\text{Hz}}$ を超えてくる。一方で冷凍機の ON-OFF では SQUID のロックが外れることはないことが確認され、SQUID を動作した状態での冷凍機の ON-OFF が可能であることを確認した。これは SQUID 磁力計のスルーレートが冷凍機の ON-OFF によって生じる磁場の変化よりも大きいことを示唆している。

2.3.6.7 ハイブリッドシステムの運用方法に関する検討

冷凍機を運転した状態で連続運転を行うとすると、磁気シールドや振動対策でどこまでノイズを低減できるかがカギを握るが、振動ノイズは本システムの本質的な特徴で、運用方法でノイズの問題を回避することが有効であると考えられる。その方法は次の2点である。

(1) 間欠運転を行う。

例えば石油増進回収 (EOR) や二酸化炭素地中貯留 (CCS) のモニタリング応用の場合、常時観測する必要はなく、例えば数週間に1回の計測を年間通じて行いたい場合などである。ただしこの場合は冷凍機の運転を停止している状態では液体窒素が蒸発するため、内圧上昇による温度上昇を抑制するために気化した窒素ガスを密閉容器外に排出するなどの工夫が必要である。図3-6-25に間欠運転のアルゴリズムと実際に13日間間欠運転した結果を示す。1日に1時間、冷凍機を停止して計測を行った場合を想定し、冷却ヘッドの温度変化と液体窒素残量を計測した。1時間の冷凍機停止中に冷却ヘッドの温度はおよそ125Kまで上昇する。その間、液体窒素は約30cc蒸発した。この結果は、今回のように600ccの液体窒素の保有状態から開始した場合、約20回の冷凍機の停止および計測の実施が可能であることを意味している。つまり、月に1時間の計測を1回した場合では、1年8ヶ月の運用が可能であることを示唆している。

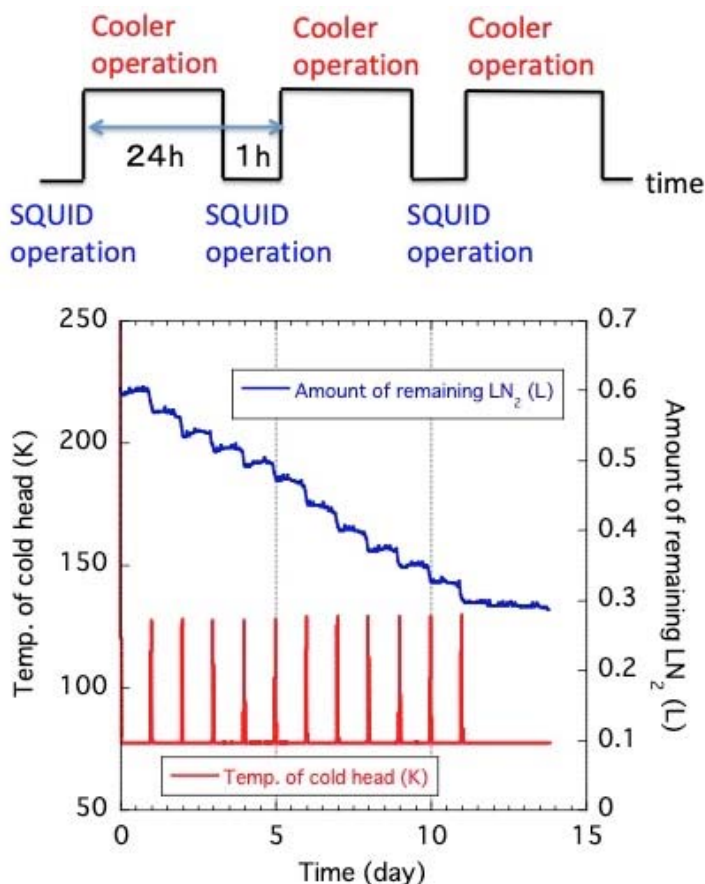


図 3-6-25. 間欠運転のアルゴリズムと間欠運転による冷却ヘッド温度と液体窒素残量

(2) 2つのハイブリッドシステムを連結して交互運転を行う。

気体の流路を接続した2つのハイブリッド冷却システムを図3-6-26のように想定した場合、計測を行う側の冷凍機は停止状態に、計測を行わない側は冷凍機を運転状態にすることで、計測側のSQUIDへのノイズを低減するとともに蒸発した窒素ガスをもう一方で液化して保持することが可能である。このようなシステム構成として交互に運転すれば、外部から窒素ガスを補うことや、外部に窒素ガスを排出することなく、長期にわたって常時計測を継続することが可能となる。

このような2つのシステムを対にした場合、図3-6-27に示すような海底磁力計 OBM (Ocean Bottom Magnetometer) を構成することが可能となると考えられる。海底磁力計は、長期にわ

たり海底に設置して計測を行うため、従来の技術では蒸発ガスの排出や冷却の長期維持が困難で、これまで高感度な SQUID 磁力計の深海応用が実現していない。この実験結果は、このような応用への基礎技術の実証となった。

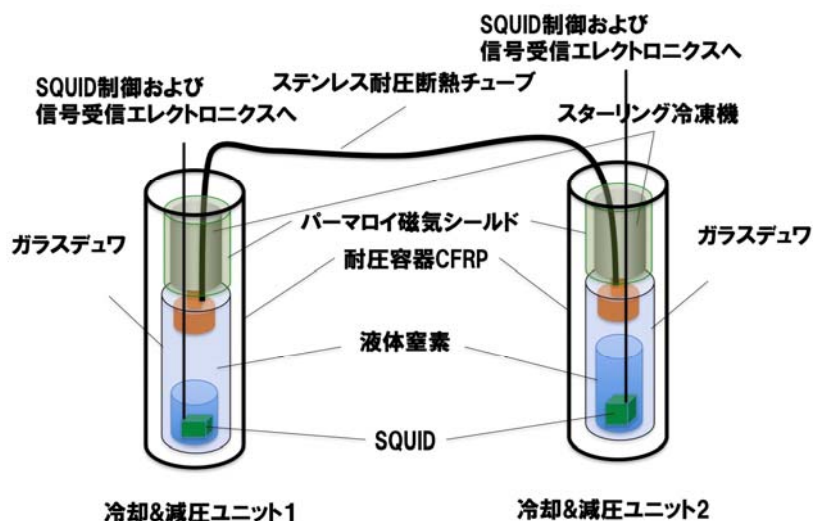


図 3-6-26. 連続計測のために 2 つのハイブリッド冷却システムを接続した運用方法

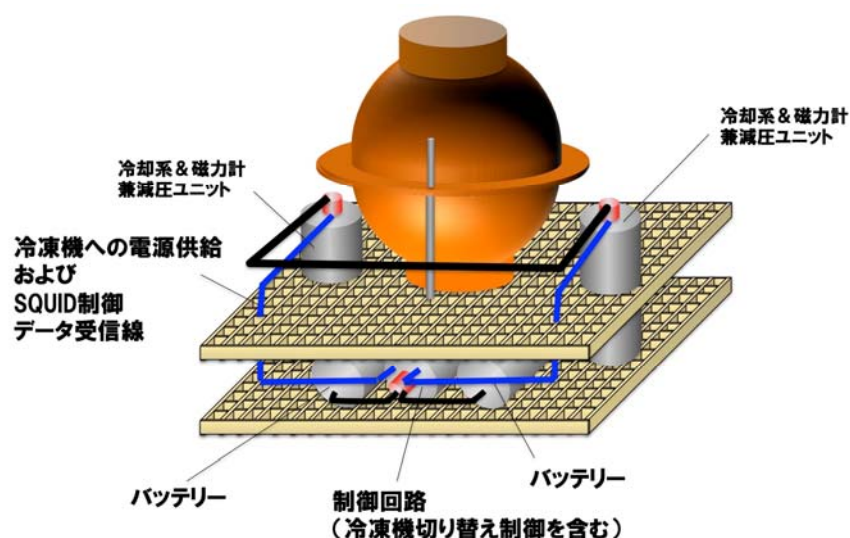


図 3-6-27. ハイブリッド冷却システムを用いた海底磁力計 (OBM) の構成案

2.3.6.8 密閉容器内でのハイブリッド冷却システムの運転

容器に密閉しない状態でのハイブリッド冷却システムでは、冷凍機を連続運転した場合では液体窒素の蒸発を完全に抑制して、長期にわたって冷却が可能であることが証明された。また、計測時に冷凍機を停止する断続的な運転を想定した場合も、月に 1 時間程度のモニタリング計測を行ったと仮定して 1 年 8 ヶ月にわたって計測できることを実証した。さらに、ハイブリッド計測システムを 2 台接続した交互運転によって、連続的に長期にわたって計測できる海底磁力計の可能性も示すことができた。

本プロジェクトにおける冷却システムの最終目標は、ハイブリッド冷却システムを密閉容器に装着し、常圧室温環境及び地磁気中において SQUID グラジオメータを 3 日以上安定動作（ロック状態維持）することである。その実証に先立ち、センサを装着しない状態で、密閉容器内ハイブリッド冷却システムの性能評価と改良を行った。

図 3-6-28 に密閉容器及びフランジ部の外観写真、実装したハイブリッド冷却システムを示す。

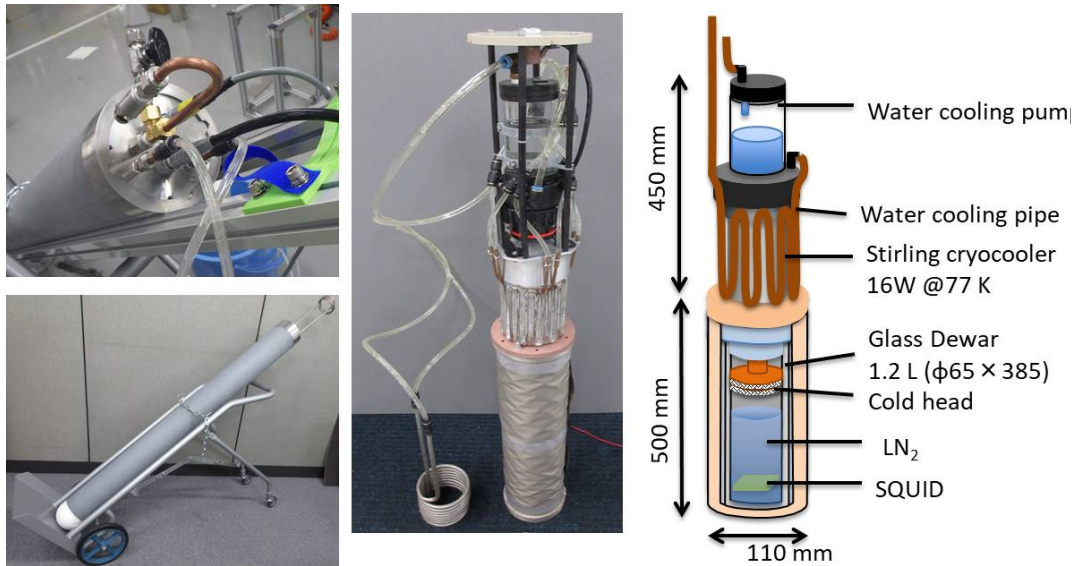


図 3-6-28. 密閉容器及びフランジ部の外観及びハイブリッド冷却システム

実際に水中に投入する場合は、外観写真のようにラジエターをフランジに固定するが、屋内試験ではフランジ部からチューブで配管を延長し、ラジエター部はバケツの水の中に投入した。

密閉容器外では液体窒素の蒸発を十分に抑制できたハイブリッド冷却システムだが、初めの容器内での運転試験では冷凍機から発生した熱を十分に排出することができず、温度上昇を招く結果となった。図 3-6-29 に、密閉容器外でコールドヘッドの温度を 77K まであらかじめ冷却したハイブリッド冷却システムを密閉容器内に挿入した後のコールドヘッドの温度の変化を示す。密閉状態で 96K 程度まで温度が上昇し、その後、バルブを開いて蒸発して内圧を上昇させた窒素を容器外に放出して減圧するも、温度はわずかに下がる程度であった。この結果は、冷凍機の水冷システムが、冷凍機から容器外に十分に排熱できていないことを示している。

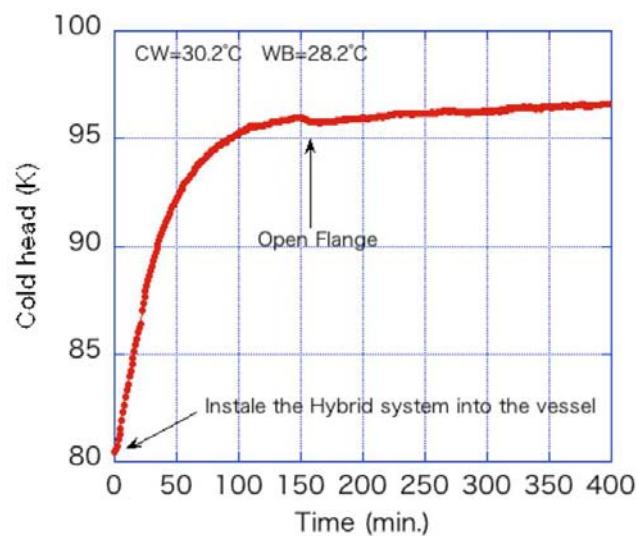


図 3-6-29. 大気中で冷却したハイブリッド冷却システムを密閉容器に挿入した時のコールドヘッドの温度変化

そこで、冷却性能を向上させるために、これまで 8 ターンだったラジエターを、12 ターンに増強することにした。図 3-6-30 にラジエターのターン数の違いによる冷凍機の冷却性能の比較実験を行なった結果を示す。確かに 12 ターンのラジエターを用いた場合の方が、冷凍機のコールドヘッドの冷却速度が向上していることが確認できた。

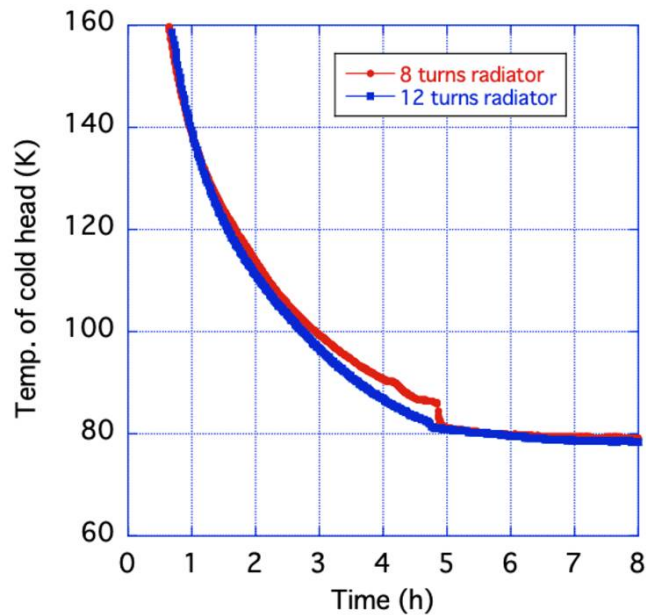


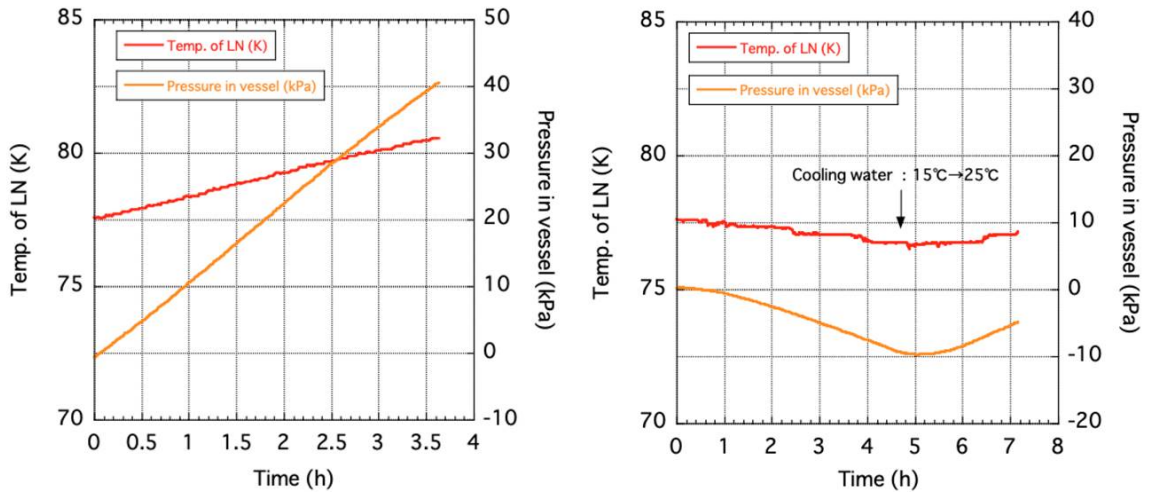
図 3-6-30. ラジエターのターン数による冷凍機コールドヘッドの冷却速度の比較

さらに冷却能力の向上を図るため、各種ケーブルを用いた時の、あるいは水冷用循環ポンプへの供給電圧を変えた時の、冷凍機への供給電流、推定循環水の水流量、そして到達温度について検証した。その結果を表 3-6-1 に示す。密閉容器での実験において、フランジから 8 芯 20m の耐水ケーブルを接続し、水冷循環ポンプを 12V で運転した場合、冷却水の循環ポンプの出力が低下し、容器外実験で仕様していた 2 m 程度の短いケーブルの場合に 800mL/min あった冷却水の流量が、675ml/min に減少していることもわかった。そこで冷却ポンプへの供給電力を、12V から 24V に変更した。その結果、8 芯 20m ケーブルでも 960mL/min の循環冷却水を供給できるようになった。

表 3-6-1. ケーブルおよび電源による循環水量、冷凍機電流および到達温度

循環ポンプケーブル	冷凍機ケーブル	循環水ポンプ電源	循環水流量	冷凍機供給電流	到達温度
ショートケーブル	ショートケーブル	12 V	800ml/min	3.8A	79K
ショートケーブル	ショートケーブル	24 V	960ml/min	3.8A	79K
8 芯 20m ケーブル	8 芯 20m ケーブル	12 V	675ml/min	3.2A	110K
8 芯 20m ケーブル	8 芯 20m ケーブル	24 V	935ml/min	3.2A	110K
8 芯 20m ケーブル	ショートケーブル	12 V	675mL/min	3.8A	79K
8 芯 20m ケーブル	3 芯 20m ケーブル	24 V	935ml/min	3.6A	89K
8 芯 20m ケーブル	3 芯 10m ケーブル	24 V	935ml/min	3.7A	83K
8 芯 20m ケーブル	3 芯 5m ケーブル	24 V	935ml/min	3.8A	83K

ケーブルの問題は、冷凍機でより顕著であった。冷凍機の電源は、60Hz を基本に、駆動時には大きな電流を一時的に供給する特殊な専用電源であるため、電源の改変による電力供給の改善はできなかった。2m のショートケーブルでは定常運転時に 3.8A 供給できていた電流が、防水コネクタ用に採用した導体断面積が 0.5mm^2 の 8 芯のケーブルでは、20m で 3.2A まで低下した。そこで、導体断面積 2mm^2 の 3 芯ケーブル 5m ケーブルにしたところ、3.8A を確保することができた。図 3-6-31 a) に導体断面 0.5mm^2 の 20m ケーブル使用時の密閉容器内の圧力と液体窒素温度の時間変化を、b) に導体断面積 2mm^2 の 5m ケーブルを使用した場合



a) 導体断面0.5mm² 20mケーブル(3.2A) b) 導体断面積2mm² 5mケーブル(3.8A)

図 3-6-31. 冷凍機電源供給ラインの改善による冷却能力の改善

の同時間変化を示す。双方ともラジエーターを投入しているバケツの水温は 15℃である。これらの改善により、密閉容器内で内圧上昇を招くことなく長時間の冷却が可能になった。図 3-6-31 b) では、途中でラジエーターを投入しているバケツの水の温度を 10℃上昇させている。それとともに内圧と液体窒素の温度も上昇に転じている。ラジエーターでの放熱効率が重要な要素であることを顕著に表している。

液体窒素は気化することでその体積はおよそ 700 倍に膨張する。そのため、密閉状態での試験は危険を伴う。万が一のシステム異常により内圧が上昇した時に備え、逆止弁構造の安全弁について検証した。将来想定される水中での安全性能確保のため、安全弁が作動した時に容器内にどのように水が流入するかを検証した。図 3-6-32 a) に示すように、安全弁は U 字型のパイプの先端に装着し、わずかに水が流入した場合も容器内に直接入ることなく、内圧ガスによって外部に排出される構造とした。アクリル密閉容器にステンレスフランジを装着した密閉容器にこの安全弁を取り付け、さらに外部からの配管を通じて内圧を上昇させられるようにした。この透明の密閉容器をアクリル水槽に投入し、容器内への水の侵入を観測することとした。内圧を上昇させた時の水槽内での安全弁を通した空気の放出の様子を図 3-6-32 b) に示す。安全弁として、解放圧力 10kPa のものと 50kPa のものを使用した。いずれの場合も 1 時間は息を続けても容器内には水は流入しないという結果を得ることができた。



a) U字構造の安全弁



b) アクリル水槽内での気体放出試験

図 3-6-32. 内圧上昇に備えた安全弁の構造と試験の様子

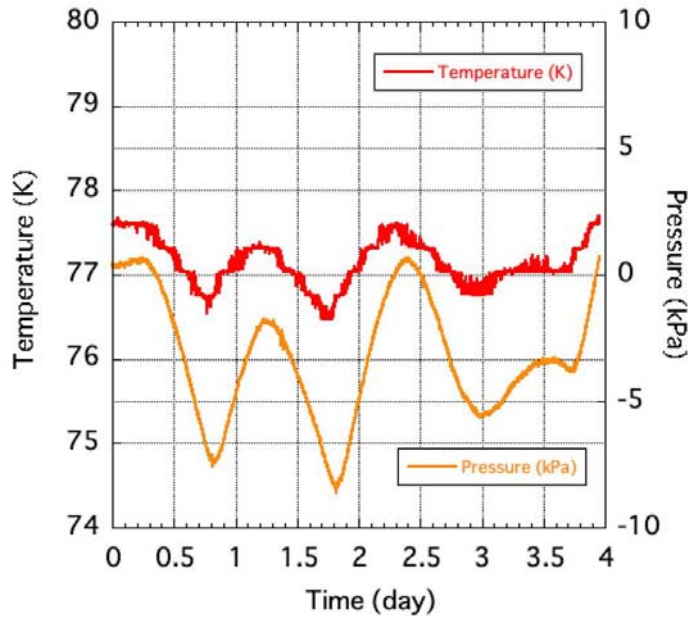


図 3-6-33. 長時間運転での内圧とコールドヘッドの温度の変化

密閉容器内での安全な状態での冷却が可能になったため、SQUID グラジオメータを装着して長時間の連続運転試験を行った。密閉容器内長時間運転を実施し、内圧、冷凍機のコールドヘッドの温度、そして SQUID の出力電圧をモニタリングした。

図 3-6-33 に 4 日間の密閉容器内の内圧とコールドヘッドの温度変化の計測結果を示す。屋内の気温の変化に伴い、冷凍機の冷却能力の変動が観察された。冷凍機のコールドヘッドの温度は 76.5K から 77.6K の間で変動し、その結果、内圧は大気圧に対して -8kPa から +1kPa の間で変動した。安全弁が動作して内圧を解放するような内圧に上昇することはなく、強制排気の不必要な状況を保ったまま連続運転ができた。気圧と液体窒素の沸点の関係を図 3-6-34 に示す。SQUID は液体窒素中で冷却されているため、液体窒素の温度は内圧の変化に呼応している。その変化は概ねコールドヘッドの温度の変化と同調している。密閉容器内の -8kPa から +1kPa の内圧の変化は、多少の誤差はあるものの気圧ではおよそ 0.092MPa から 0.101MPa の変化に相当し、液体窒素温度は 76.6K から 77.4K で変動していると考えられる。

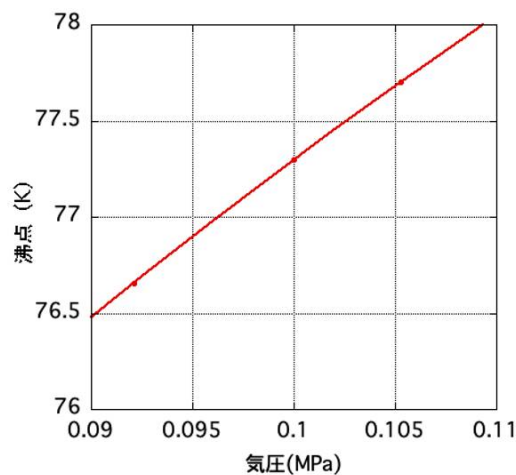


図 3-6-34. 液体窒素の気圧と沸点の関係

図 3-6-35 に密閉容器内で 4 日間 SQUID グラジオメータを連続稼働させた時の SQUID の出力電圧と冷凍機のコールドヘッドの温度の推移を示す。SQUID が正常に動作していることを常に確認できるようにするため、60Hz の偏差磁場が印加された状態でのモニタリングを行

った。偏差磁場による SQUID グラジオメータの出力信号はおよそ 4V である。先に述べたようにコールドヘッドの温度と内圧、液体窒素の温度は連動しており、そのため SQUID のジョセフソン接合の臨界電流 I_c は液体窒素温度の変化によって変動する。そのため、SQUID の動作点も変動する。それでもロックが外れることなく、連続運転および連続計測を実施することができた。

今回は空気中での動作のため、室内の温度変化の影響を受けたが、海中のようにより温度変化が少ない環境ではより安定した動作が期待できる。また、今回 SQUID グラジオメータの制御に使用した FLL 回路は非変調型で、磁場の変動への追従性や小型性には優れているが、その一方で温度の変化ではロック点の変動し、出力が変動する。そのため、変調型の FLL 回路を用いた場合には、より安定した動作が望める。今回の実験結果は、温度揺らぎに弱い非変調型の制御回路を用いた場合でも長時間運用が可能であることを示せたことになる。また、今回の実験では冷凍機や水冷循環ポンプへの入力制御などを用いた、内圧や温度変化の積極的なフィードバック制御を行っていない。実用システムの開発にはこのような制御機構が必要であると考えられるが、本プロジェクトでは、密閉された圧力容器の中で、液体窒素と小型冷凍機を用いたハイブリッド冷却システムを用いて、SQUID の連続運転を可能とする小型の密閉容器内長時間冷却技術を開発するとともに、その有効性を実証できた。

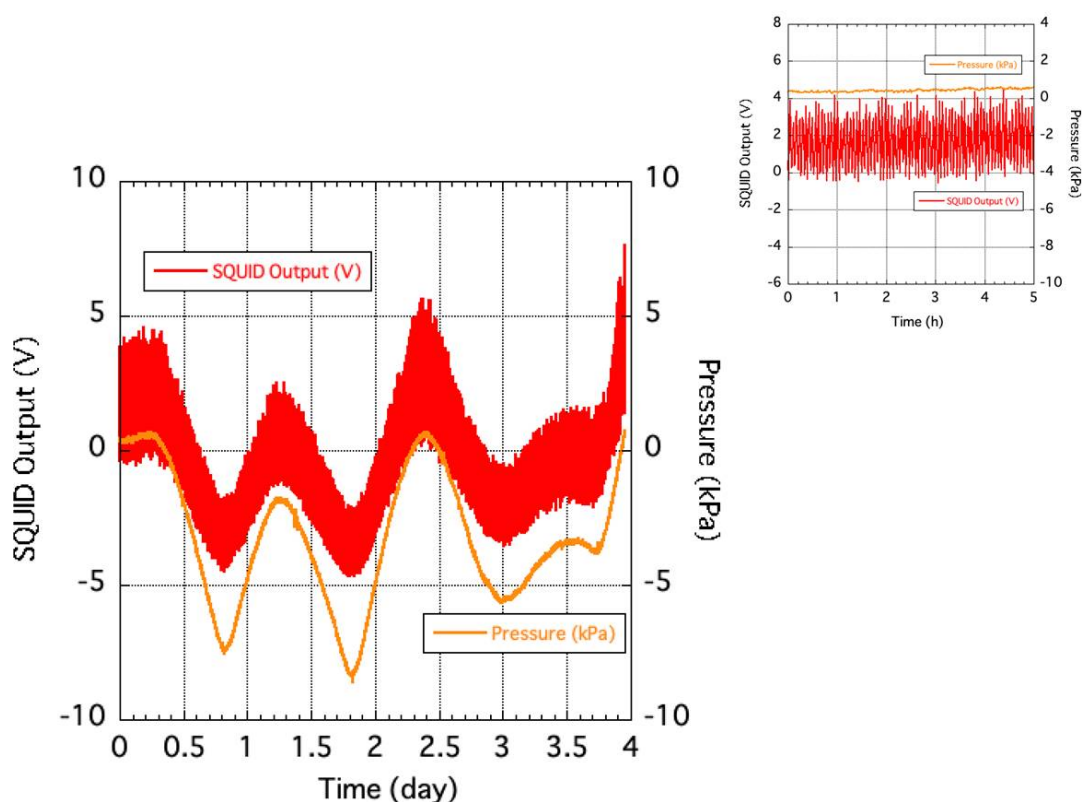


図 3-6-35. SQUID グラジオメータの密閉容器内長時間運転結果

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

実施項目②の磁場偏差型センサの高バランス化及び磁場耐性の向上においては、最終目標である $1/10^4$ 以下のアンバランスを達成する見通しが2019年度に得られたため、2020年度には目標を確実に達成するためのセンサの設計改良を行うと共に、当テーマの目的である移動しながらの高感度磁気計測を検証するための簡易システムの試作と野外での試験を実施した。その結果、非磁性台車にセンサを搭載したシステムを用い、約4 km/hの移動速度でのセンサ安定動作と地表付近の2cm程度の大きさの磁性体の検出を実証でき（図3-2-18～図3-2-20参照）、異物探査への適用可能性を示した。このように、地磁気中長時間の移動での安定動作と計測の実証は、高温超電導SQUID磁場偏差型センサでは世界初といえる。

実施項目⑥の密閉容器内における冷却・実装法においては、冷凍機と液体窒素を併用したハイブリッド冷却システムについて、冷凍機動作で発生する磁気雑音のSQUID磁気センサへの影響の低減は難しいことがわかったが、計測の時間だけ冷凍機動作を停止する間欠運転という使用方法を提案した。例えばモニタリング等の用途で月に1時間の計測を断続的に行う場合には、600ccの初期液体窒素量に対し、1年8ヶ月の運用が可能であることを示すことができた（図3-6-25参照）。さらに、冷凍機雑音の影響を低減し長時間計測可能な方法として、2つのハイブリッド冷却システムを結合したシステム（図3-6-26）や海底磁力計（OBM）の構成（図3-6-27参照、特許出願済）を提案した。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

本研究課題で開発した高バランス磁場偏差型センサ（グラジオメータ）は、探査可能な距離は磁力計センサ（マグネトメータ）には及ばないものの、現段階でも不発弾などの地中の金属異物や災害現場での埋没車両の探査に適用が可能と考えられる。また、このグラジオメータを5個以上組み合わせ合わせたフルテンソルグラジオメータ実現への第一段階はクリアできたので、将来的には低温SQUIDグラジオメータを用いたエアボーン探査システムと同様のシステムを冷却の容易な高温超電導SQUIDで実現し、資源探査の分野に大きく貢献できる可能性がある。ただ、磁場偏差感度の向上という点では、本研究課題で未達となった大型の検出コイルと結合したセンサの研究開発を継続していく必要があると考えられる。

現在、世界的なカーボンニュートラルへの潮流の中で、火力発電所や炭化水素からの水素製造過程で排出されるCO₂を地下貯留し活用するCCUSが大きく注目されている。このCCUSにおける最大の課題は、CO₂貯留層の状態を低コストで監視モニタリング技術がないことである。超高感度SQUID磁気センサを用いた電磁探査はこの課題のソリューションを与える可能性が高いと考えられる。CCUSに利用されるのは、石油天然ガスの貯留層や石炭層などであるが、欧州や日本では海底下の地層になると想定されている。今回開発した密閉容器内でのSQUID磁気センサの長時間冷却技術は、海底下の貯留層のモニタリング技術に活用し発展させていきたいと考えている。もちろん、現状の油田の多くは海上にあるので、油層へのCO₂圧入による石油増進回収のモニタリングへの利用も期待できる。

本研究で実施したSQUID基本特性の向上に関しては、非常に高い最終目標値であった磁場変調電圧平均（ ΔV ）60 μ V以上は達成できなかったが、40 μ V以上の値を比較的高い確率で得ることのできる接合バリア材料の指針を得た。また、ALD法で形成したAl₂O₃極薄膜は、sSQUID磁気センサの高湿度中での長期保存による劣化を抑制できることがわかった。現在、高温SQUID磁気センサを提供・販売可能なのは、国内では代表機関の超電導センシング技術研究組合のみであり、世界では他に3社があるだけである。 ΔV が大きくまた劣化しにくい高温SQUID磁気センサの提供は、資源探査分野だけでなく、非破壊検査、また免疫検査や超低磁場NMR/MRI等のバイオセンシング応用など、広範なSQUID応用機器開発にとって有用で、今後のSQUID応用分野の発展に寄与することが期待される。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

2020/11/28に国立研究開発法人産業技術総合研究所主催 超電導人材育成事業「第5回超電導スクール（2020）」における講義（波頭経裕）や2021/3/1 公益社団法人 低温工学・超電

導学会主催 2020 年度 第2回超電導応用研究会シンポジウムで招待講演「高温超電導 SQUID による地下観測と脱炭素社会」（波頭経裕）行うなどの人材育成に係る活動を行った。また、代表研究機関（超電導センシング技術研究組合）は株式会社への移行を計画していたため、本研究開発成果の活用を含む事業の未来像の事業会社やベンチャーキャピタル等へのアピールを積極的に行った。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

本研究開発期間中の最大の問題は、コロナウイルス蔓延による2020年3月からの政府による非常事態宣言発出とその後の人流減のための在宅勤務推奨の流れであった。超電導センシング技術研究組合においても、遠距離通勤の研究者の在宅勤務を認めたが、ハードウェアの研究開発についても、試作品を研究所と自宅間でやり取りするなどして、研究の遅れが生じないような配慮を行った。

5. 2 経費の効率的執行

特筆すべきというほどではないが、研究の進捗状況を踏まえ、計画時に予定していた新規装置購入をやめ、前年度購入装置を使った試作システムの改良のための消耗品購入を優先するなど、可能な限りの項目間の流用を行い、効率的に経費の執行を行った。

6. まとめ、今後の予定

本研究では、移動体上や海中など地磁気中での揺動のある環境で利用できる高い磁場耐性と磁場感度をもつ高温超電導 SQUID 磁気センサの実現を目的とし、主として磁場偏差型（グラジオメータ）のセンサ構成法及び作製技術、また冷却法に関する基礎研究を実施した。具体的には、①SQUID基本性能の向上、②磁場偏差型センサの高バランス化及び磁場耐性の向上、③磁場偏差型センサの高感度化、④高感度磁場偏差型センサの構成法、⑤ALD絶縁層形成条件究明及び経時安定性の向上、⑥密閉容器内における冷却・実装法、の各項目の研究を実施した。以下に研究の概要と成果をまとめる。

①SQUID基本性能の向上

SQUIDの基本性能である磁場変調電圧 ΔV や接合の $I_c R_N$ 積の向上を狙いとし、ランプエッジ型ジョセフソン接合のバリア材料と接合形成条件の検討を行った。バリア材料としては、接合の下部電極超電導薄膜材料 ($\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) と同じ結晶構造をもち、格子定数や構成元素の異なる6種類の非超電導材料を選択し、SQUIDの作製と評価を行った。その結果、最終目標の平均60 μV には到達しなかったが、格子定数が大きく、また超電導材料のCuサイトに置換し得る元素を含む材料 ($\text{TaBa}_2\text{LaCu}_2\text{O}_y$) を用いた場合に、40 μV 以上の ΔV を比較的高い確率で得ることができ、高性能化への指針を得ることができた。接合の $I_c R_N$ 積についても、最終目標値300 μV に近い257 μV の値を得た。また、接合部の透過電子顕微鏡観察と組成分析では、バリア材料の構成元素は接合界面近傍の4 nm程度の領域にとどまっており、その部分に超電導材料特有の陽イオン秩序が曖昧な無秩序領域が形成され、バリア層として働いていることを示唆する結果が得られた。

②磁場偏差型センサの高バランス化及び磁場耐性の向上

磁場偏差型センサのアンバランスの原因となる従来構造のSQUIDインダクタに替え、交差配線技術を活用した交差型SQUIDインダクタを含み、磁場耐性向上のため8の字型交差検出コイルを採用した磁場偏差型センサの設計・試作・評価を行った。その結果、検出コイルの形状や超電導特性のばらつき等に起因するアンバランスを、交差型SQUIDインダクタに非対称性をもたせることで補償でき、検出コイルのトリミングを行わなくてもアンバランスを最終目標の1/10,000以下に大幅に低減できる（最高値は1/17,000）ことを明らかにした。再現性の向上を狙いとし、交差型インダクタの非対称性を1 μm 刻みで変えた複数のインダクタを含む磁場偏差型センサを設計・試作し、1/11,000のアンバランスを磁気シールドルーム内で確認した。さらに、磁場

の歪のない野外において高バランスを確認すると共に、非磁性台車に搭載し野外評価用システムを試作し、4km/hの移動速度でのセンサ安定動作と地上に置いた2cm程度の磁性部品の検出を実証し、異物探査への適用性を示した。

③磁場偏差型センサの高感度化

磁場偏差型センサの高感度化を狙いとし、2インチ径超電導薄膜から形成した偏差型検出コイル基板とSQUIDチップをフリップチップ接続したセンサの設計を行った。④の項目のフリップチップ接続条件の把握に時間を要したため、磁場偏差型センサの試作・評価には至らなかった。

④高感度磁場偏差型センサの構成法

③の高感度磁場偏差型センサの作製に必要なフリップチップ接続条件の検討を行った。半導体素子の接続に用いられている半田ボール材料を用いた接続条件の検討をまず行ったが、接続後の液体窒素を用いたヒートサイクル試験で剥離の問題が発生した。接続強度の改善のため、低温半田ボール材料を選定し接続条件を検討した結果、ヒートサイクル試験で剥離のない接続（厚み60 μ m程度）が可能なことを確認したが、電気特性の評価には至らなかった。

⑤ALD絶縁層形成条件究明及び経時安定性の向上

フリップチップ型磁場型センサの作製に必要な電氣的絶縁、また超電導磁気センサの高湿度中の劣化抑制のパシベーションを狙いとし、Atomic Layer Deposition (ALD)法による極薄膜絶縁層の超電導薄膜及びSQUID上の形成の検討を行った。絶縁体材料として、 Al_2O_3 と HfO_2 を主に検討した結果、6nm程度の厚みの Al_2O_3 を200 $^{\circ}C$ で堆積することにより、超電導薄膜の T_c の劣化を1 K以内、 J_c の劣化を10%以内、またSQUIDの ΔV の低下を20%以内に抑えるなど、超電導特性の劣化のほとんどない堆積が可能なことを明らかにした。また、 Al_2O_3 ALD膜を堆積した超電導薄膜については、80%の高湿度中、温度35 $^{\circ}C$ の条件下で100時間経過後も超電導特性の劣化を抑制できることを明らかにした。SQUIDについてもALD膜で保護することで、室温中9か月間経過後も ΔV の劣化がほとんどないことを確認した。

⑥密閉容器内における冷却・実装法

密閉容器内でのSQUID磁気センサの長時間動作を狙いとし、液体窒素用のガラスデュワと小型スターリング冷凍機を併用したハイブリッド冷却システムの検討を行った。大気中の実験において、低い冷却ヘッド温度を得るためには、冷凍機本体の冷却効率が重要であるという知見を得たため、水冷型の冷却機構を設計・試作した。その結果、77 Kのヘッド温度を実現すると共に、ガラスデュワ内で約500ccの液体窒素を16日間以上維持できることを実証した。このハイブリッド冷却システムを密閉容器内に実装しての試験では、冷却循環水の水量や電源ケーブル材料の選定により冷凍機の投入電力を改善することで、低温環境の維持と最終目標であるSQUIDセンサの3日間以上（4日間）の安定動作を実証した。さらに、冷凍機からの磁気雑音のSQUIDセンサへの影響を抑制するため、計測の時間だけ冷凍機動作を停止する間欠運転という使用方法を提案すると共に、2つのハイブリッド冷却システムを結合したシステム構成の提案を行い、海底磁力計（OBM）等への展開の可能性を示した。

代表研究機関である超電導センシング技術研究組合は、高温超電導磁気センサ及び応用装置の事業化のため、株式会社（超電導センサテクノロジー株式会社）に2021年3月末に業務、資産、人員を承継した。事業の主なターゲットは、超高感度磁気センサを用いた電磁探査装置（探査深度3000m以上）による地熱発電用熱水貯留層探査及びモニタリング、二酸化炭素地下貯留活用（CCUS）における貯留層（海底下地層、油層、石炭層など）状態のモニタリングサービスであり、カーボンニュートラルや水素社会の実現に向けた課題を解決し、またSDGsの実現への貢献を目指している。本テーマの研究成果である冷却技術は、さらに改良を進め、CCUS海底下地層のモニタリングのための実用システム開発に活かしていく予定であり、また高バランス磁場偏差型センサは、異物探査などの実用機開発や将来的には空中からの磁気探査用のフルテンソルグラジオメータの開発につなげていく予定である。また、本テーマで得た高温超電導SQUID磁気

センサの高性能化指針に基づき、さらなる高性能化を目指すと共に、高性能磁気センサを国内外の研究機関等に提供・販売することで応用装置・技術開発の活性化に貢献していく。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	1
学会発表	4
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区分	出願番号（出願日）	出願区分	出願国	登録番号（登録日）
冷却装置、及び冷却装置を用いたセンサ装置	波頭 経裕（富士通）、田辺 圭一（超電導センシング技術研究組合）	出願	特願2019-236420 (2019/12/26)	国内		

(3) その他特記事項

該当なし