

卒業研究報告

題目

ベータ鉄シリサイドを用いたフォトダイオードの作製

指導教員

神戸 宏

報告者

大西 健一

平成 13 年 2 月 9日

高知工科大学 電子・光システム工学科

目次

1. まえがき	2
2. 鉄シリサイドの作製	4
2.1. 鉄シリサイドの利用価値と特徴.....	4
2.2. 鉄膜の作製法とその特徴.....	7
2.3. 故障と考察、メンテナンス.....	10
3. フォトダイオードの作製	11
3.1. フォトダイオードの原理と構造.....	11
3.2. 作製工程のまとめ.....	14
3.3. P Dの作製工程.....	14
3.4. 電子ビーム蒸着装置を用いた P 極電極の作製.....	17
3.5. 金のスパッタリング.....	18
3.6. フォトリソグラフィとエッチング.....	19
4. まとめ	21
引用文献.....	22
謝辞.....	22
付録	23
1. 真空装置の操作マニュアル.....	24
2. 電子ビーム真空蒸着装置の操作手順.....	25
3. フォトレジスト工程.....	29
4. フッ酸処理と金のエッチング.....	32
用語説明.....	33

1. まえがき

本研究はSi化合物である $\beta\text{-FeSi}_2$ (ベータ鉄シリサイド) を用いて、光通信に使用するフォトダイオードの実現を目指したものである。光ファイバ通信システムの基本構成を図1に示す。光ファイバによって伝送された光信号を電気信号に復調するのがフォトダイオードの役割である。

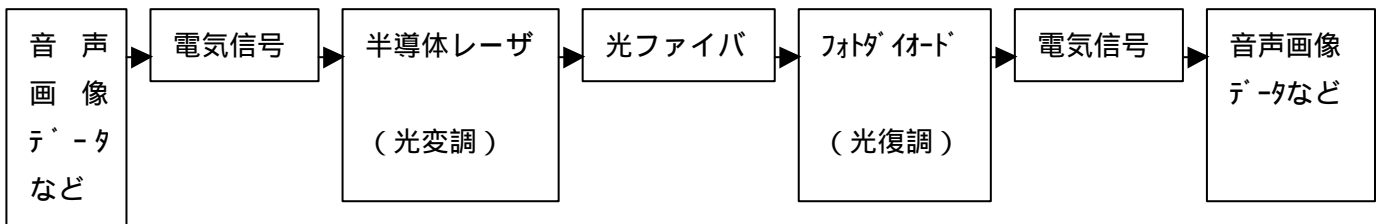


図 1 光ファイバ通信システムの基本構成

光ファイバ通信用受光素子に要求される性能を以下に列挙する。

- (1) 広帯域性 (高速性) (数 ~ 10 数 GHz 程度)
- (2) 使われる光波長域で高い変換効率
- (3) 低雑音、低漏洩電流
- (4) 低供給電圧
- (5) 小型、作り易さ、安定な動作、安価
- (6) 集積化のし易さ

光通信用受光素子として、上記の条件を満たすものとして pin - フォトダイオードやアバランシフォトダイオードが使われている。短波長帯 (1.1 μm 以下) では Si を材料としたフォトダイオードで良好な特性が得られている。光ファイバが低分散、低損失となる 1.3 μm 、1.55 μm 帯では Ge や InGaAs などが用いられている。特に InGaAs / InP を用いた pin PD や APD は優れた特性を持つ受光素子として、現在の光ファイバ通信において広く用いられている。

しかしながら、InGaAs や InP という材料は、地球上の資源の量や、毒性などを考えると望ましい材料ではない。このため最近シリコンとの化合物であるシリサイドが新しい半導体として注目されている。この中で $\beta\text{-FeSi}_2$ はバンドギャップエネルギーが 0.83 ~ 0.87 eV (波長に換算すると 1.47 ~ 1.54 μm) であるとされており、InGaAs と近い値になる。また Si との化合物であり、格子定数は Si に極めて近いという報告もあることから、Si との組み合わせによって優れた特性のフォトダイオードとなる可能性がある。

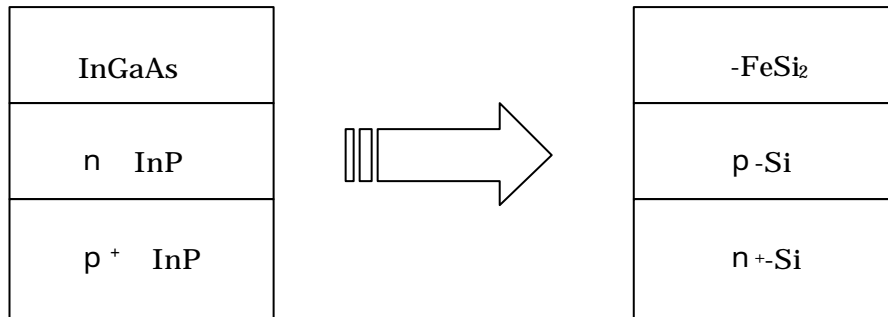


図 2 フォトダイオードの光吸収層

本研究の目的は、現在、光ファイバ通信における PD や APD で使われている InGaAs を $-\text{FeSi}_2$ (ベータ鉄シリサイド) と置き換え、InP が使われている p-n 接合を Si とする PD や APD の実現を目指すことである。そのため、本研究ではまずシリコン基板に鉄膜を作製し、 $-\text{FeSi}_2$ を作製する技術、フォトダイオード作成のためのフォトリソグラフィ技術、電極金属形成技術などについて提案し、 $-\text{FeSi}_2 / \text{Si}$ フォトダイオード作製に向けた問題点を明らかにする。

本論文では、これまでに進めてきた実験と得られた結果をまとめている。第 2 章では $-\text{FeSi}_2$ の利用価値、また、その作製の試み、第 3 章では PD の基本構造と PD 作製工程を述べ、第 4 章で得られた結果をまとめる。また付録として、装置取り扱い、作製工程のマニュアルをまとめている。

2. 鉄シリサイドの作製

2.1. 鉄シリサイドの利用価値と特徴

まず FeSi_2 の研究の現状についてまとめる。一昔前から大量の森林伐採による温暖化の問題やフロンガスによるオゾンホールの問題など環境問題は重要な問題になっている。最近では高知県でも市内で高濃度のダイオキシンが検出された話もある。環境問題に対する人々の関心も高まり、純粋に利益だけを求める企業にとっても環境問題抜きにしては製品が作れないといっても過言ではない。

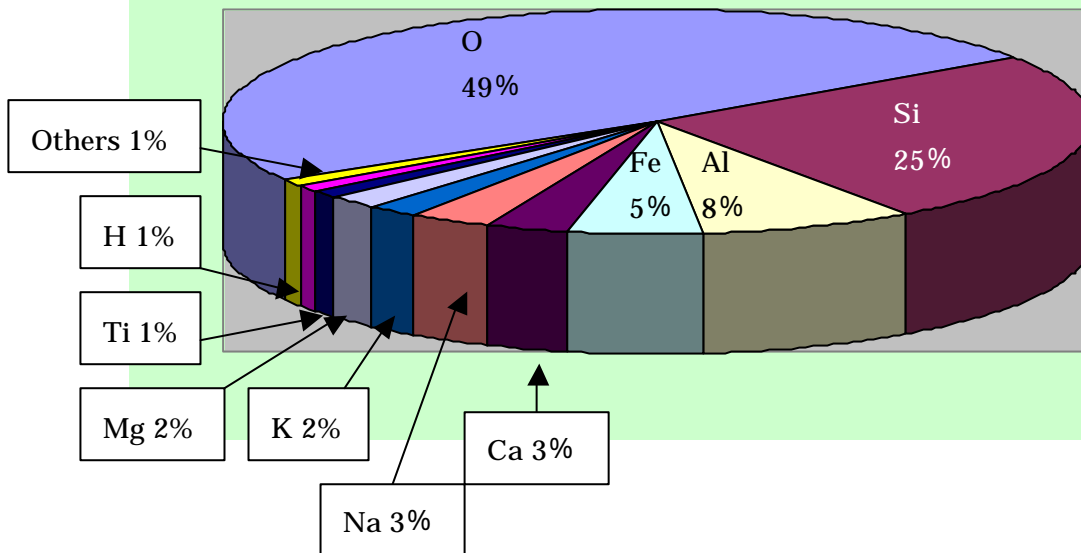
シリコンウェーハの大型化も進み「3.5年に1インチ増」といわれている。2010年に30cmになる予定だったウェーハのサイズももう既に30cmになっているという進み具合である。これは半導体メーカー、ウェーハ・メーカーにとっても大変な負担になるはずなのだが、予想以上の早い大型化の進み具合とそれ以上のコスト低下が計れるのでまだまだ大型化は進むだろう。しかし、ウェーハの大型化にともない切断にともなう切りしろの量も増大し、無駄に捨てられるこのような有価資源の増大が問題になりつつある。

今後、光通信技術を基盤にした高度情報社会の構築はますます必要となり、生産量はさらに大規模に展開することになる。その時環境問題を考慮するということは第一に製品生産時に消費する大量の資源やエネルギーの節約、第二にリサイクル率向上が計れて、その他にも廃棄時にかかる環境への影響など多くの効果が考えられる。

現在、光電子素子やエネルギー素子に使われている GaAs などは生物にとって有毒で、かつ資源寿命の非常に短い元素からなりたっている。また、現在多用されている In の資源寿命は、21世紀初頭で10年程度との予測もある。エネルギー素子は技術の先鋭化がすすみ普及に拍車がかかると、資源の消費は加速度的に進行する。したがって将来を見据えて資源的に枯渇の心配が無い元素を優先的に用いた半導体で構築するのが賢明である。

そこで地球上で我々が利用できる元素を考えてみると、図3に示すように約半分が O、第2位が Si、次に Al, Fe, Ca, Na, K, Mg の順になっている（重量比）。この元素分布はクラーク数として知られている。現在用いられている光半導体材料（As, In, Se, Cd, Te など）は、Alを除き、すべての存在比が1%以下の領域に存在する。今後高クラーク数元素（Si, Al, Fe, Ca, Na, Ga, Cu, C, O, N など）を用いた新しい半導体素子が必要とされる。幸いなことにこれらの元素は生体への適合性が高く、リサイクル率も高く、かつ廃棄時にも深刻な環境問題を引き起こさない環境低負荷材料となっている。

図3 地殻に存在する豊富な元素 (深さ16kmまで) [1]



高クラーク数元素のみ構成元素とする半導体として多様な形態をとる Si や C の元素半導体以外に、 $\text{-FeSi}_2, \text{Ca}_2\text{Si}, \text{Mg}_2\text{Si}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuAlO}_2$ など多様な化合物半導体が考えられ、これらの半導体を総称して「環境半導体」[広義には、高サイクル率の材料からなる半導体材料、環境にやさしいプロセス、環境に寄与する半導体デバイスなども含むとされる]と呼ぶ。これらの材料のうち 鉄シリサイドに代表される金属シリサイド半導体は、従来の化合物半導体とは異なる多彩な物性を発現し、次世代の光通信・エネルギー変換を行うエコ・エレクトロニクス材料として特に魅力的である。

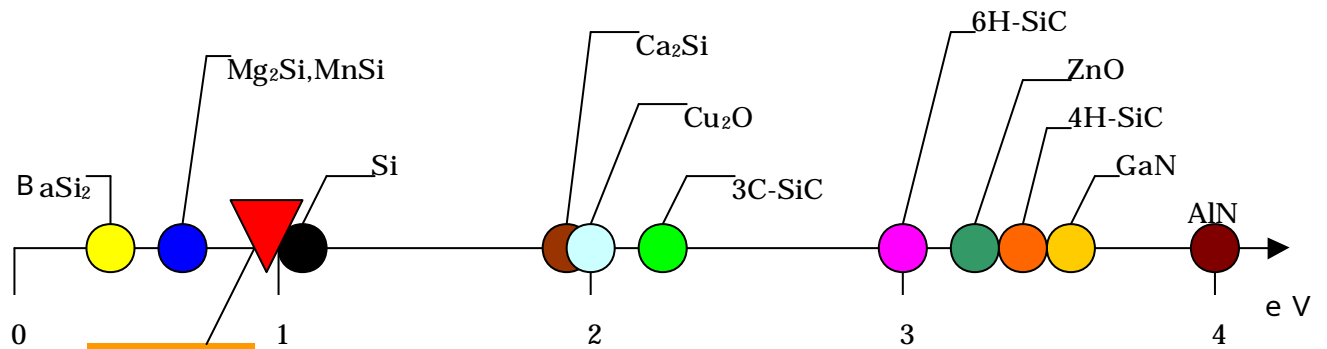


図4：資源の豊富な元素から構成される半導体の禁制帯幅 [2]

* 3C-SiC は三層周期立方晶, 4H-SiC は 4 層周期六方晶, 6H-SiC は 6 層周期六方晶の SiC を示す。

-FeSi₂ は Si 基板上にエピタキシャル成長可能な直接遷移型半導体であり、バンドギャップエネルギー ($E_g = 0.83 \sim 0.87 \text{ eV}$) が Si のそれ ($E_g = 1.1 \text{ eV}$) よりも小さく、光ファイバの最小吸収波長 ($\sim 1.5 \mu\text{m}$) に近いという特徴を持つ。

また、その他にも吸収係数が大きくゼーベック係数が大きいなど、従来の Si や化合物半導体にはない特徴を持っている。

光吸収係数については 3d 電子を含む -FeSi₂ が非常に大きい光吸収係数 ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) を持ち、a-Si 太陽電池などに比べて、非常に薄い ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) 高効率薄膜太陽電池 (理論値 23%) の製作が可能となる。現状の Si 太陽電池は、Si ULSI 製作用の Si インゴットの捨てしろから生産されており、急激な増産が望めない。高効率太陽電池の製作に FeSi₂ を使えば Si の消費量が 100 分の 1 以下に少なくなり、太陽電池用の高品質材料供給の意味から極めて有利となる。 -FeSi₂ 太陽電池を利用することにより、単に変換効率が高いというだけではなく、As や Se などの生物にとって有害極まりない材料を多用した太陽電池を世界の屋根に敷き詰める必要が無くなり、環境問題に対して理想的な対応が取れる。

このように Si と Fe の資源の豊かさ、製作・廃棄時の環境への負担が小さいこと、従来の Si や化合物半導体にはない長所をもっていることが -FeSi₂ の最も大きな特徴であり利用価値であるといえる。

2.2. 鉄膜の作製法とその特徴

FeSi_2 の簡単な作製法は、シリコン基板上に鉄を蒸着して、 $800 \sim 900$ でアニールを行うものである。ここでは、まず鉄膜の作成法について比較、検討してみた。

Fe (鉄)の薄膜製法として一般的なものはイオン注入法、反応性蒸着法である。その他にもルツボが不要なレーザーアブレーション法がある。今回、ここではRF・マグネトロンスパッタ法を試みた。

以下に、それぞれの特徴を述べる。

* (イオン注入法 : Ion beam synthesis)

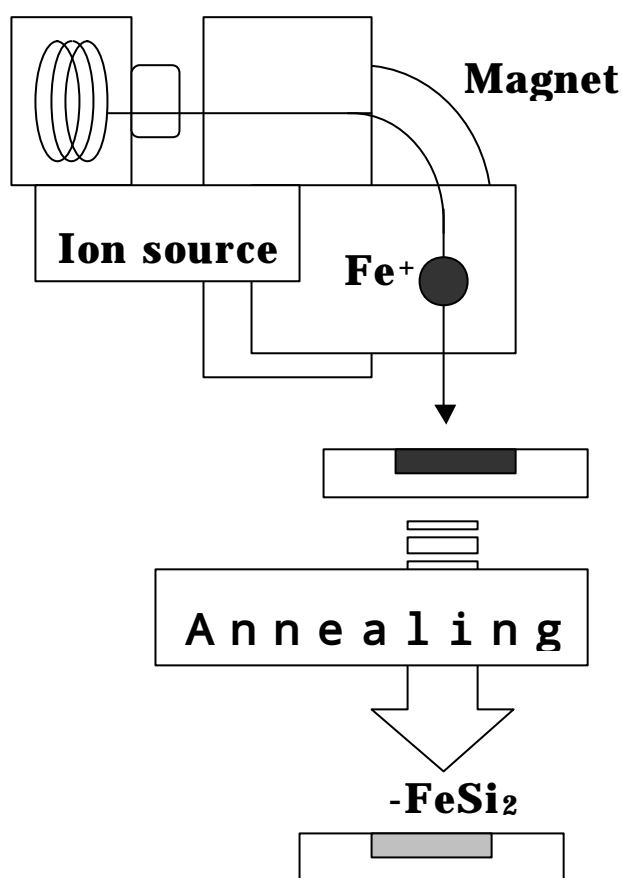


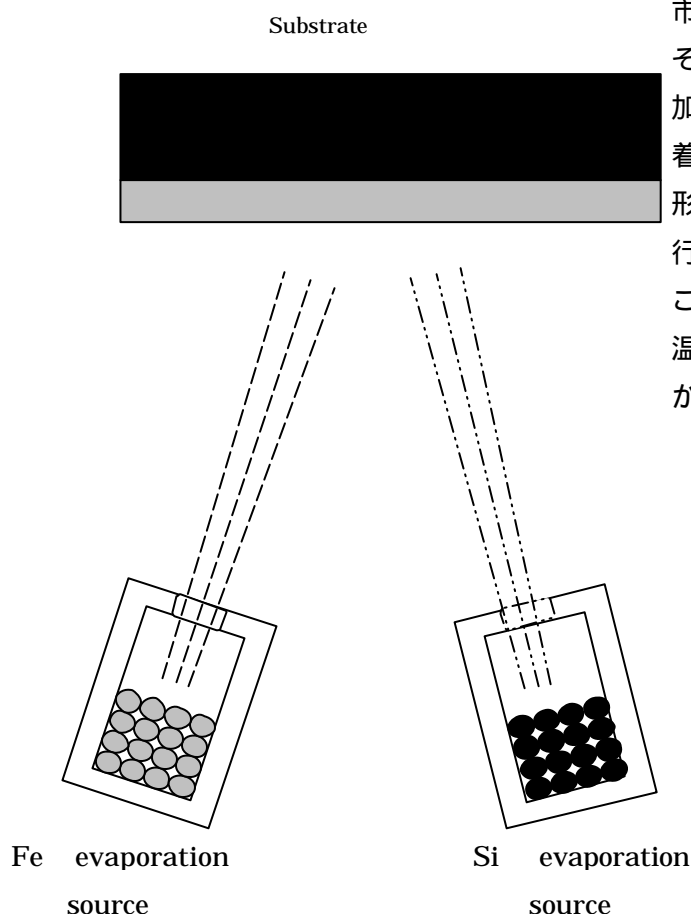
図5 : イオン注入装置 [1]

Fe 原子の導入法として、 Fe^+ イオン注入法が一般的に用いられる。この特徴としては高純度の Fe を高濃度に導入できる事、添加量をイオン電流の積分により計測、制御できる事が挙げられる。その方法の概念を図5に示す。金属イオン源により Fe^+ イオンを発生させ、約 $30 \sim 50 \text{ keV}$ で引きだした後、電磁石により Fe^+ イオンのみを質量分離し、その後、後段加速を行い、イオンエネルギー $50 \sim 150 \text{ keV}$ で、シリコン基板にイオン注入する。この時、 Fe^+ イオン電流が 1 mA 以上となるので Si 基板が加熱される。そのため、多数枚の Si 基板を回転させながらイオン注入を行い、熱負荷が少なくなるようにする。

このように、 Fe^+ イオン注入され、表面がアモルファス化された Si 基板を、ランプアニール処理をして、再結晶化させる。

最近の報告によれば、単純イオン注入法で、 Fe^+ イオンを一回だけ注入して、表面に結晶 Si 層を残す方法よりも、多重にイオン注入して、 Fe^+ 原子が導入した表層よりアモルファス化した後に、再結晶アニール処理した方が、 Fe 原子の再配列が起こりにくく、 $-\text{FeSi}_2 / \text{Si}$ 界面がスムーズで、かつ粒径の大きな多結晶層ができるとされている。

* (反応性蒸着法 : Reactive deposition)

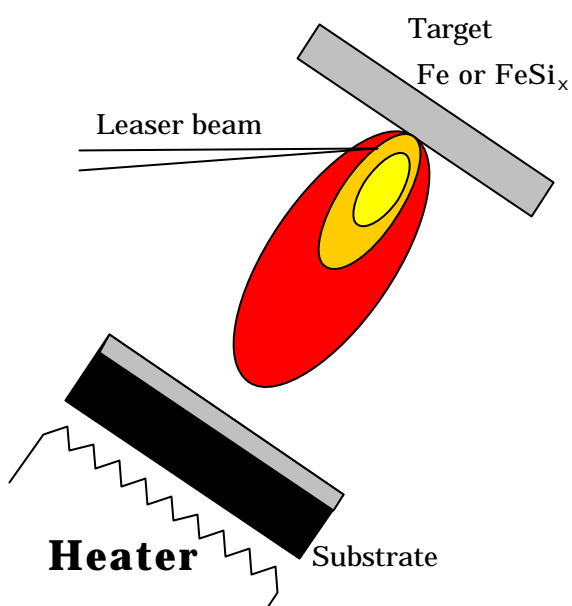


市販されている鉄の最高純度は 4-5 N である。それを用いて、図 6 に示すように、Si 基板を加熱しながら、Fe と Si の各々のルツボより蒸着を行い基板面上で反応させて FeSi_2 を形成する反応蒸着法がある。蒸着後熱処理も行う。

この方法の特徴は平坦性に優れ、その上高温アニールでも凝集しない FeSi_2 膜が作製できるとされている。

図 6 : 反応性蒸着法 [1]

* (レーザーアブレーション法 : Laser ablation)



高純度のターゲット材料があれば高純度の薄膜を作製するのに、図 7 に示すレーザーアブレーション法が便利である。同じレーザーアブレーション法でも色々なやり方があり、現在、高純度の Fe ターゲットとして Si 基板上に Fe 薄膜を形成した後にアニールする方法、Fe と Si を交互に形成してアニールする方法、さらにあらかじめ FeSi_x のターゲットを別に作っておいて、それにエキシマレーザーを照射して FeSi_2 を得ようとする方法などがあり、いずれも国内で研究が行われている。

図 7 : レーザーアブレーション法 [1]

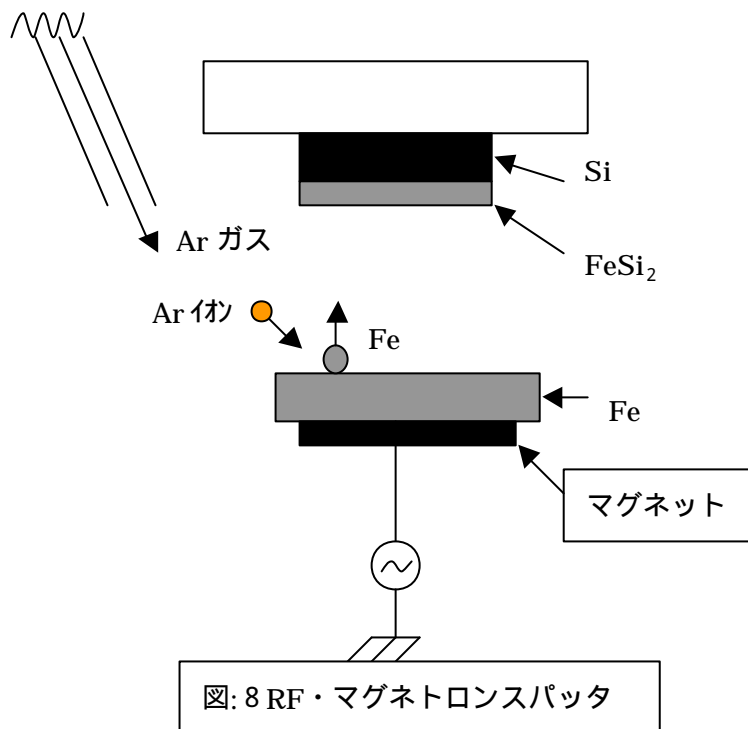
* (RF スパッタリング法)

高真空チャンバー内に、Ar ガスを流し込みそこに高周波 (13.56MHz) をかける。高周波によりプラズマを形成し、加速された Ar イオンが、ターゲットにぶつかることによりターゲットの原子が飛び出しウェーハ上に被着し、薄膜を成長させるしくみである。

スパッタリング法は CVD 法と異なり、化学反応を利用せず、物理的に被着・成膜するので、下地材料の種類によらず、良好な密着性が得やすいという特徴がある。ただし下地形状に凹凸がある場合、段差部での薄膜の被着性は化学的な CVD 法に比べ劣るとされている。

またマグネトロンスパッタ法は一般的なスパッタ法で、ターゲット下に設置された磁石がつくった磁場によりプラズマをターゲット上に導き、効率よく薄膜を形成する事が出来る。(図 8)

今回、Fe 膜を形成した後、熱処理によって FeSi_2 の作製を試みることにしたので、手近にあった RF・マグネトロンスパッタ装置を用いた。



2.3. 故障と考察、メンテナンス

マグネトロンスパッタの使用法は装置内にアルゴンガスを流し込み圧力を一定の値にしてRF出力を上げて行うものである（詳細は付録に示す）。本来なら W_r （反射波電力）が0になるようにマッチング回路を調節してから行うのが正しいスパッタの方法だが、今回の実験ではプラズマが非常に不安定でまともなデータが取れなかった。それでその状況で最も高出力で W_r も低く安定している所を見つけ出すためデータを取った。その結果出力をかなり下げれば W_r をある程度0に近づけることが可能であった。その他にもプラズマが縦に細長くなり全体が明るくなった直後に（プラズマが）消えてしまう現象が起こった。

その後、ある程度安定するところがわかったのでFeの膜厚を調べるためスパッタ時間を1時間、2時間の条件でそれぞれスパッタしてみた。しかし、数時間のスパッタにもかかわらず、Feは蒸着されてなかった。その原因を以下に述べる。

〔真空装置のメンテナンス〕

鉄は磁性体であることから上記の不安定性は磁界分布が乱されたことが原因と考えていたが、その後ターゲットを金に変えても同じ現象が発生した。このため、装置のターゲット台等を分解してみることにした。

図9に分解した装置の図を示す。

この結果、異常の原因は振動により、ゆるんで外れてしまったボルトが装置内部でRF回路をショートしていたことであることが判明した。鉄のスパッタもこれがすべての原因だとは限らないが少なくとも金のスパッタは正常になった。したがって、今後Feのスパッタを再度試みる必要があると考えている。

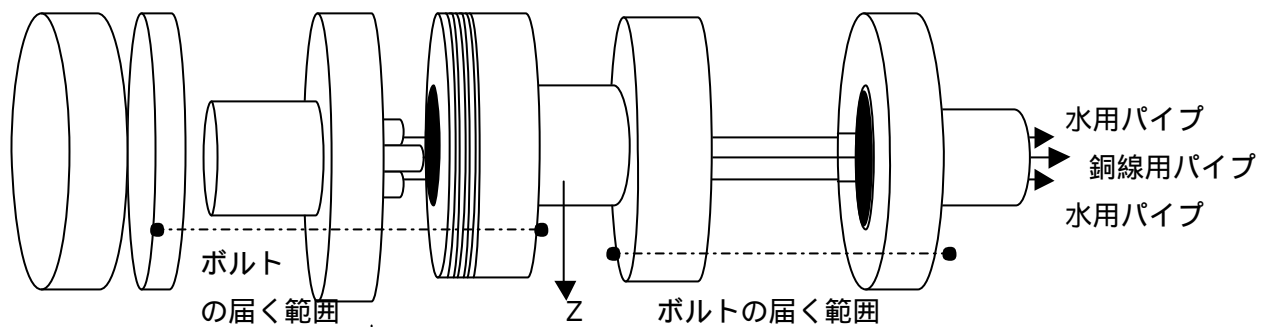
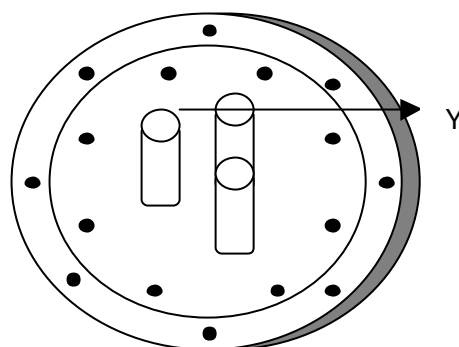


図9：真空装置ターゲット台からマッチング装置までの構造



Yの部分でネジが抜けZ部分まで抜け落ちショートし銅線用パイプが焼けて溶けていた

3. フォトダイオードの作製

3.1. フォトダイオードの原理と構造

フォトダイオードの基本構造はpn接合である。まずpn接合について簡単に説明する。

p n 接合

図 11 (a) はpn接合であり、p型半導体はアクセプタ、n型半導体はドナーが不純物として添加されている。電子や正孔は自由に動けるのに対してこれらの不純物は格子結合して動かすことができない。接合を形成すると、n側の中の電子はp側のイオン化したアクセプタから斥力を受け、またp側の中の正孔はn側のイオン化したドナーから斥力を受け、それぞれ接合領域から掃き出される。この結果、接合部分にイオン化した不純物が空間電荷を作る。これが空乏層であり、ここに空乏層電界が作られる。このとき、バンド構造は図 11 (b) のようになる。

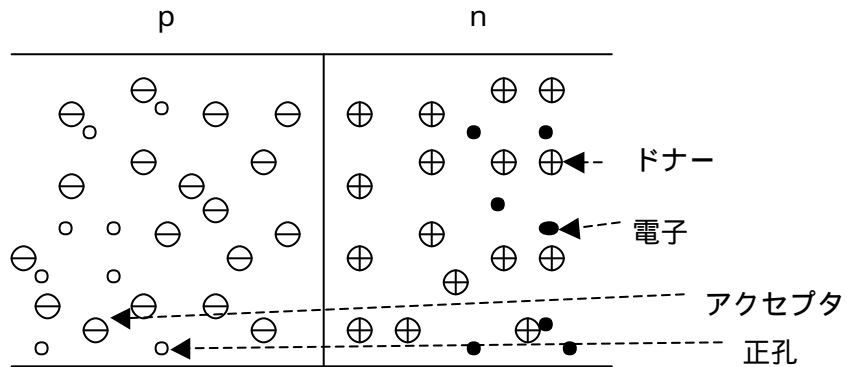


図 11 (a): 遷移領域に生じる空乏領域 [3]

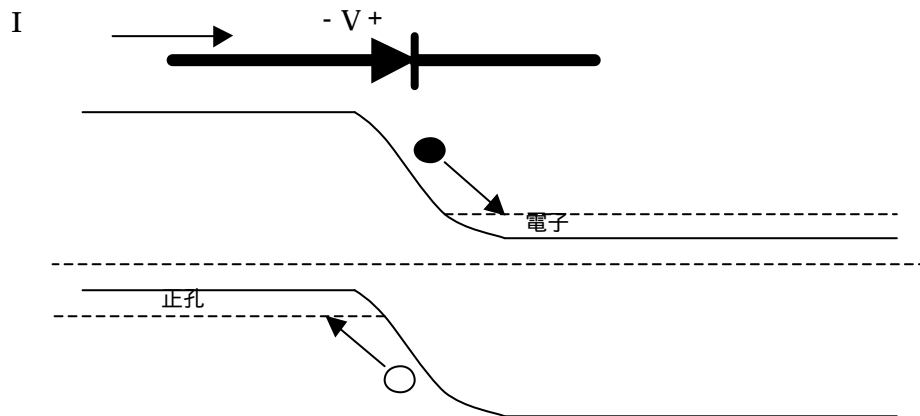
フォトダイオードの動作原理

フォトダイオードの動作原理について説明する。図 11 (c) はpn接合を単純化して表した図である。光は半導体中で吸収され、フォトンとして持っていたエネルギーにより充満帯から伝導帯へ電子を励起する。また充満帯には正孔が作られる。これにより一個の光子の吸収によって1個の電子 - 正孔対が生じる。空乏層の中で生じた電子と正孔は、図 11 (b) に示すように反対の方向にドリフトされ、空乏層電界で加速し、再結合することなくその領域から掃き出されて接続された外部回路に電流が検出される。これがフォトダイオードの原理であるが、通常フォトダイオードはこのようなpn接合に逆バイアス電圧を印加して動作させる。逆バイアス電圧を V_b と表わすと、空乏層の厚さ w は次の式で表わされる。

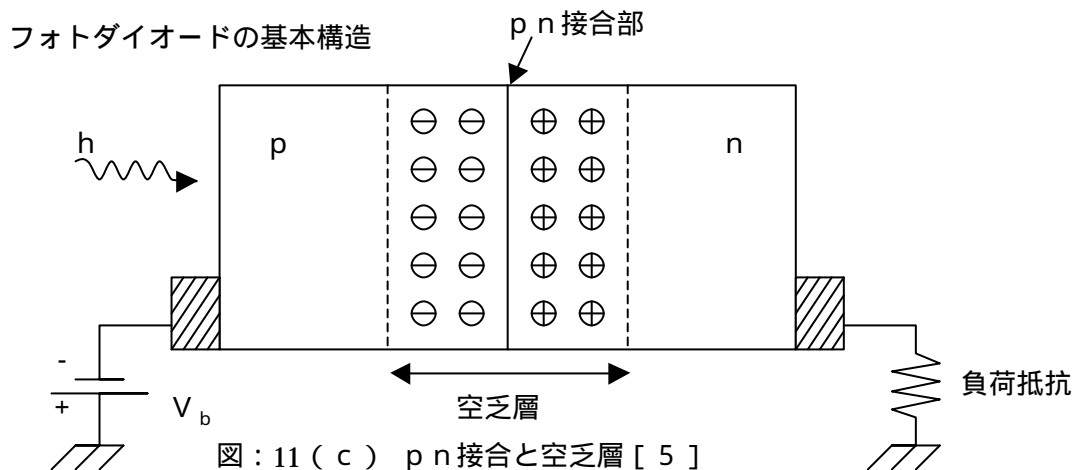
$$w = \left\{ 2 \left(\frac{1}{N_D} + \frac{1}{N_A} \right) (V_D + V_b) / e \right\}^{1/2}$$

ただし、 N_D 、 N_A 、 V_D はそれぞれ誘電率、ドナー密度、アクセプタ密度、ビルトイン

ポテンシャルを表わす。上記の式から分かるように、逆バイアス電圧が大きく、ドナー密度やアクセプタ密度が小さくなるにつれて空乏層もひろがる傾向になる。フォトダイオードを高効率で動作するためには、空乏層内で光による電子・正孔の励起をすることが必要であるため、空乏層を広くする必要がある。



図：11 (b) p n 接合における光吸収と電子 - 正孔対の動き (図中の V, I はダイオードの順方向を示す。光電流は I とは逆方向に流れる) [4]



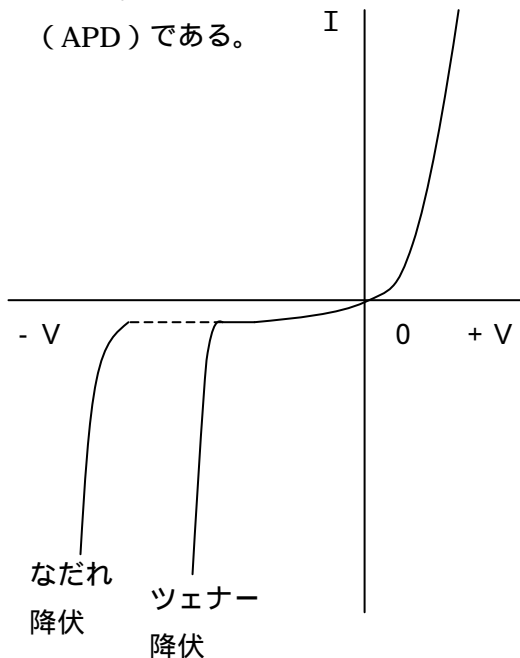
+

アバランシェフォトダイオード

p - n 接合を逆方向バイアスした時、ある特定の電圧で電流が非常に大きく増加する。これは降伏 (break down) 現象として知られており、この降伏の原因となる 2 通りの機構が存在する。その 1 つはツェナ効果と呼ばれ、もう一つはアバランシ効果と呼ばれる。

ツェナ効果は 5 V 以下の電圧で起こる。さらに高電圧における通常の p - n 接合では、

電子は高エネルギー状態に加速され、結晶格子から他の電子をたたき出す。これらの電子-正孔対は、交互に衝突をくり返し、新たな電子-正孔対を生み出す。このキャリア増幅過程は、アバランシ (avalanche) 効果と呼ばれる。これらの降伏現象の様子を図 12 (a) に示す。このアバランシ効果を利用したフォトダイオードがアバランシフォトダイオード (APD) である。



図：12 (a) 逆方向バイアスによる降伏現象

次に、その構造を詳しく図 12 b で説明する。アバランシフォトダイオードは p n 接合を基本構造とするが、ここでは大きな逆方向電圧を印加した p i n ダイオードで説明する。n 層が十分薄い時、n 側から光が入射すると、ほとんどが i 層で吸収され、電子 - 正孔対が発生する (1 の過程)。電子は n 側へドリフトしていくが、正孔は i 層内を p 側へドリフトしてさらに入り込む。i 層の空乏層電界によってさらに加速された正孔は、格子と衝突して大きい運動エネルギーを格子に与えることができる。それによって新たに、電子 - 正孔対が発生する (2 の過程)。この電子は、n 側

へ加速され、と同様な過程でさらに電子 - 正孔対を発生する。 (1 の過程) 一方、新たな正孔も p 側へ加速され、と同様な過程で新たに、電子 - 正孔対を発生させる。このように電子 - 正孔対が連鎖的に発生し、キャリアが急激に増倍する構造とした光検出器がアバランシフォトダイオードである。

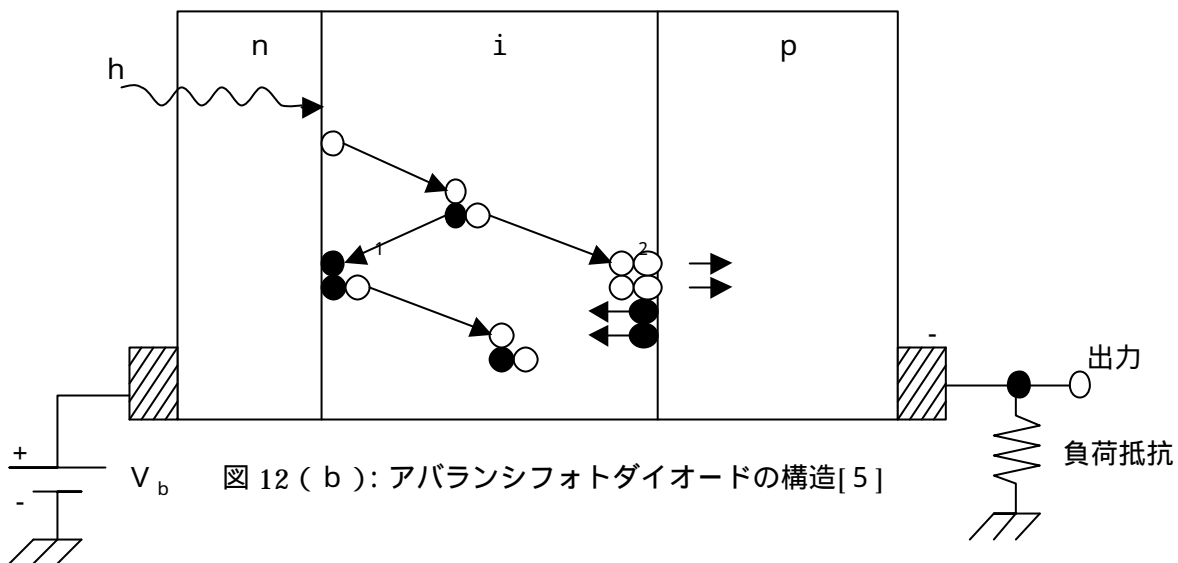


図 12 (b): アバランシフォトダイオードの構造 [5]

3.2. 作製工程のまとめ

作製工程は大きく分けると

- ・ 鉄シリサイドの作製 (Fe の蒸着 + 熱処理)
- ・ 電極の蒸着 (p 極電極、n 極電極)
- ・ フォトリソグラフィ - エッチング (電極形成、メサ形構造の作製のため)

の3工程に分けることができる。作製工程全体の簡単なプロセスについては 3.3 節で示す。

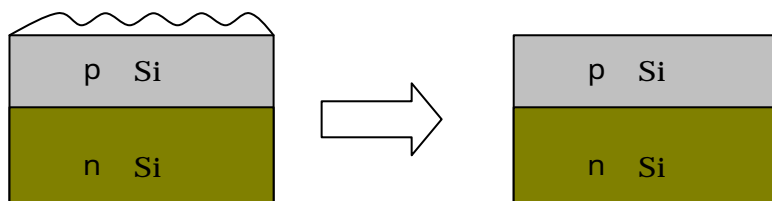
鉄シリサイドについては 2.3 節で述べた。p 極電極蒸着については 3.4 節で延べ、n 極電極蒸着については 3.5 節で述べる。フォトリソグラフィ - エッチングについては 3.6 節で述べる。また各工程の詳細手順については付録で示す。

3.3. PDの作製工程

フォトダイオードの製造工程をエッチング工程、リフトオフ工程の 2 通りの方法に分けて述べる。 《*エッチングによる作製工程》

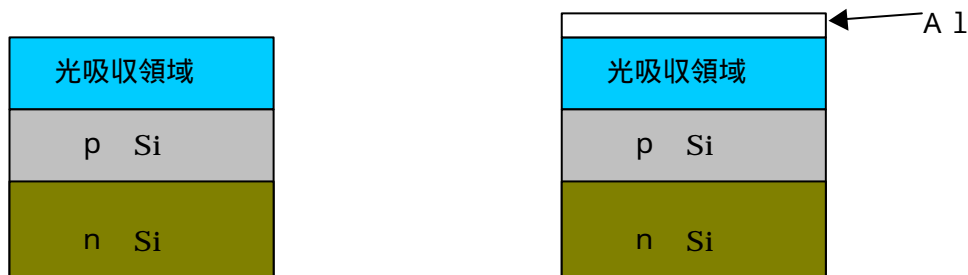
p-n 接合の Si 基盤をつくる。

p 側についた SiO_2 (シリコン酸化膜) をフッ酸処理で取り除く。

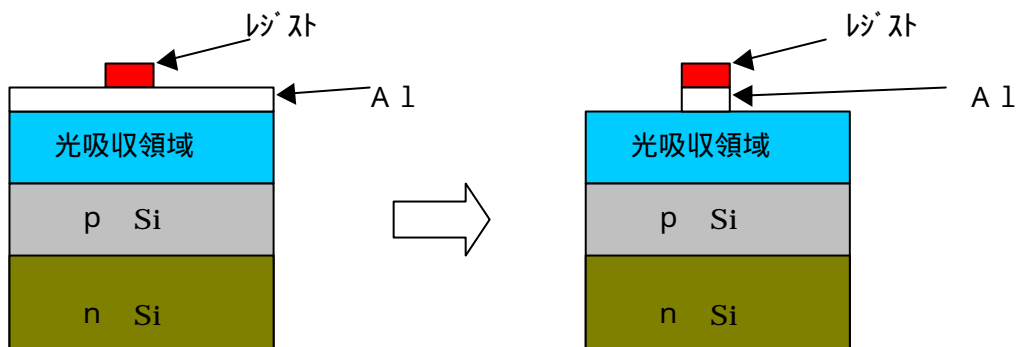


p 側に光吸収領域となる半導体 (今回は FeSi_2) を形成する。

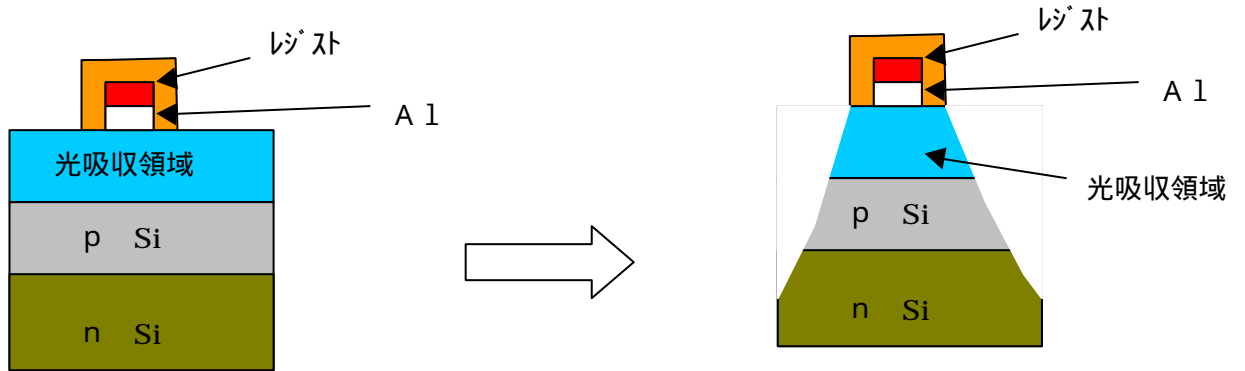
さらにその上の電極層に Al (アルミ) を蒸着する。



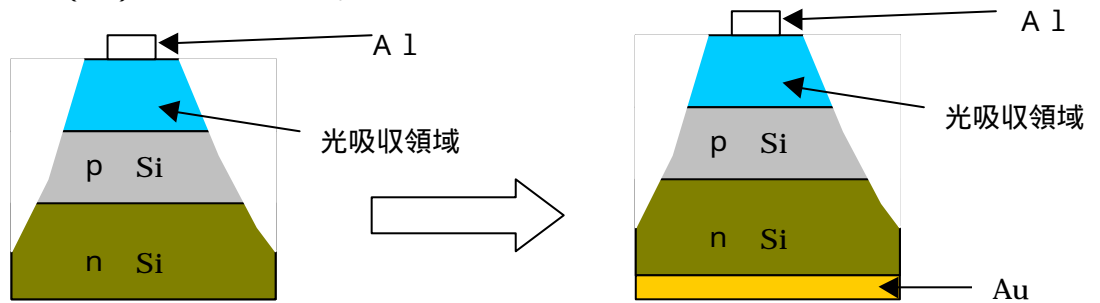
アルミにレジストをつけエッチングする。



アルミ電極に覆い被さるように、電極より一回り大きいレジストをつける。
 金属層、p n層をメサ型にエッチングする。

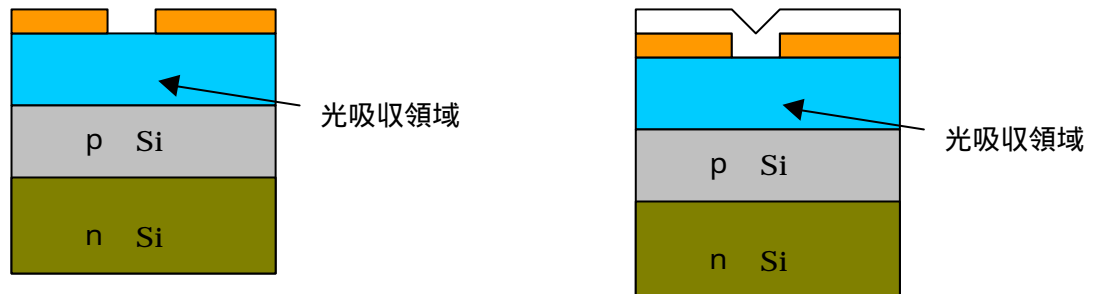


レジストを剥離する。
 n側にAu (金) をスパッタする。

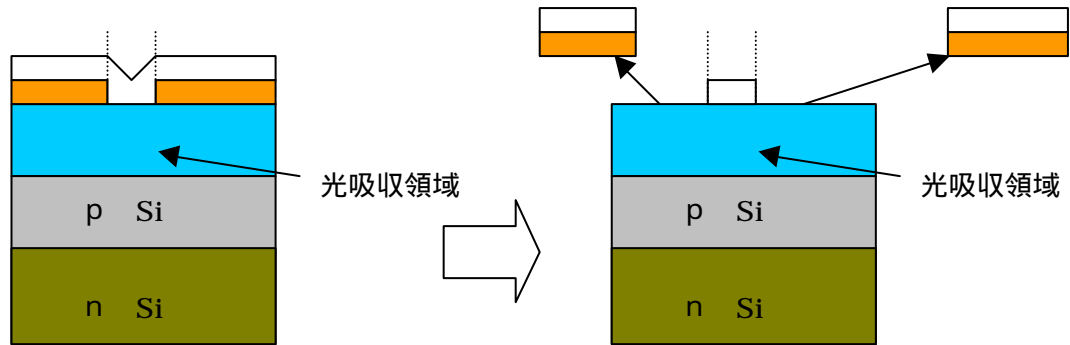


《 * 次にリフトオフによる作成工程を述べる。》

- まではエッチング工程と同じであるので省く。
 リフトオフのためのレジストをつける。
 Al層を蒸着する。



リフトオフで Al 電極を形成する。



メサ型構造にするためマスクをつける。
メサ型にエッチングする。



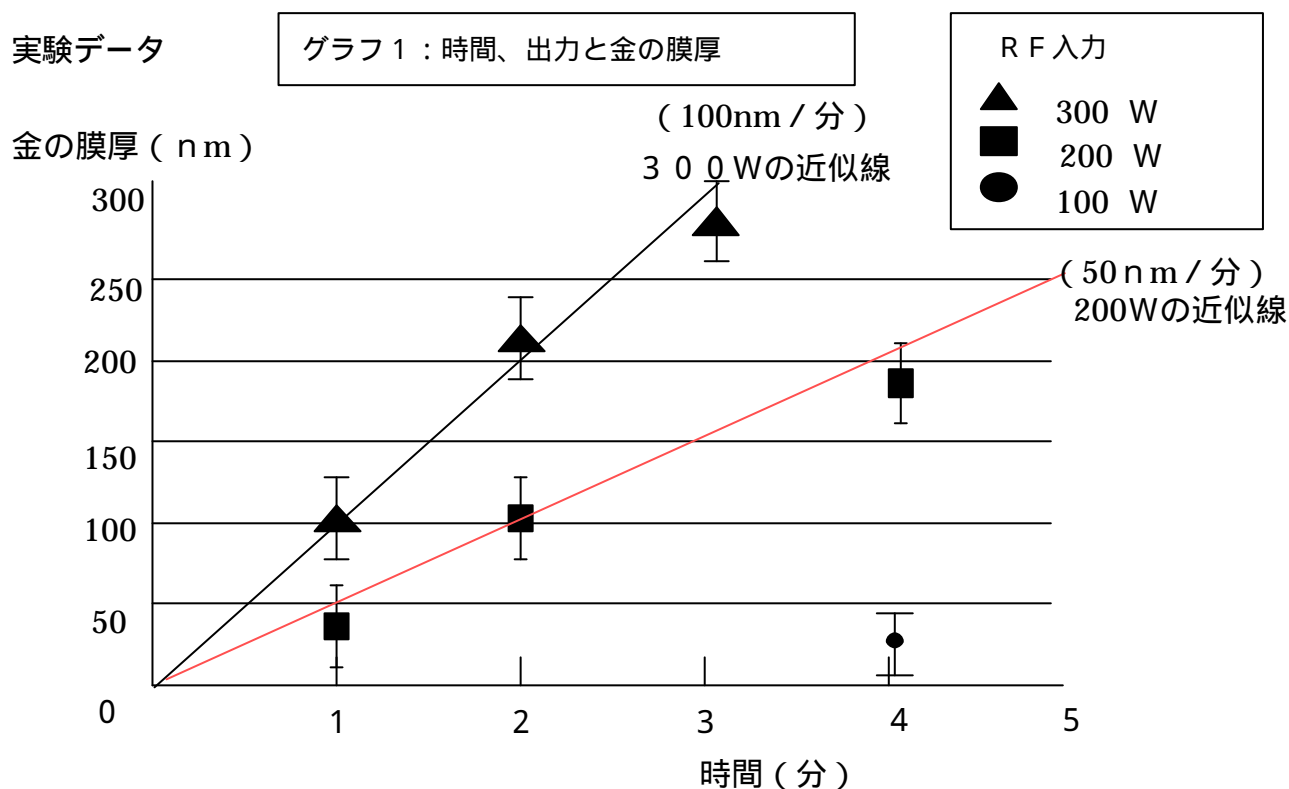
・ 、 の工程はエッチングによる工程と同じなので省略する。

3.4. 電子ビーム蒸着装置を用いたP極電極の作製

今回は、P極電極となるアルミ層作製のため、正確な膜厚をデジタル表示で確認しつつ作製できるという特長をもつ電子ビーム蒸着装置を使うことにした。この装置は蒸着させたい金属をルツボにいれ、電子ビームで加熱することで蒸着させる。この装置でアルミの蒸着をおこなった結果、ガラス上へのAlの蒸着は成功し膜厚も調整できることが確認できた。しかし、その後シリコン基盤に蒸着を試みたとき、ルツボが異常な高熱状態になり赤く変色し、その結果穴があくという現象が繰り返された。その時、原因として考えられたのが、水の流量がすくなかったのではないかという点とルツボについたアルミによってルツボのケースが十分に冷やされなかったのではないか、という点であった。そこで、水バルブを十分に開き、ルツボに張り付いたアルミを剥ぎ取り、再び実験を試みた。しかし結果は変わらず。ルツボのケースは赤くなりあと少しほっておけば、また穴があくところだった。推測では、何らかの理由で電子ビームの軸がずれていてルツボ真上の正常な位置にあらずルツボに直接あたっているのだと思われる。実際のところはまだわかっていないが修理、調整後に実験を継続することにした。

3.5. 金のスパッタリング

n^+ Siへn極電極作製するために、金の蒸着を行った。金膜の形成には抵抗加熱法もあるが、ここではマグネトロンスパッタ（鉄のスパッタに使用した装置）による方法を試みた。はじめに時間と、RF出力による金の膜厚の変化を調べるため、ガラスに金をそれぞれRF出力 100W、200W、300Wでガラスに金を蒸着してみた。その結果、得られたデータを下にグラフ化した



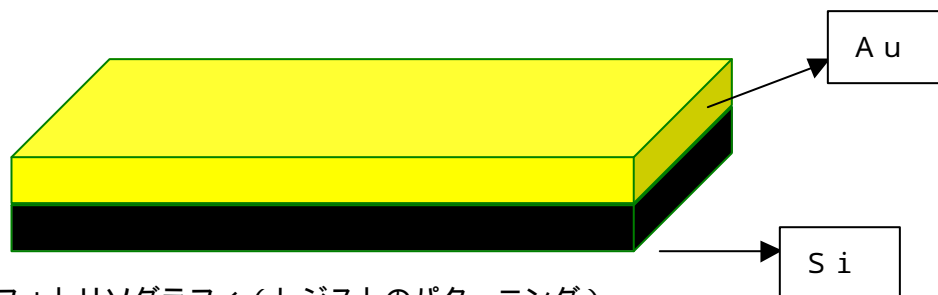
100Wは膜厚の測定が困難でありデータ不足だが、200W、300Wに関しては多少の誤差はあるものの線形の値をとることが出来た。この実験で膜厚を制御しながら作製することが可能となった。

3.6. フトリソグラフィとエッチング

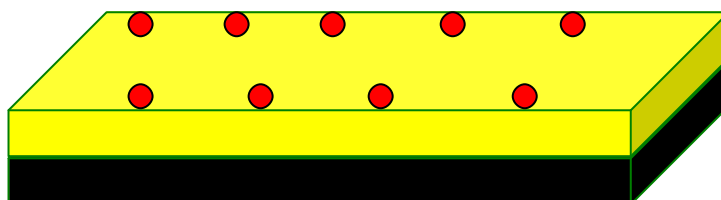
フトリソグラフィを用いて金にレジストをつけ、エッチングを行った。この実験工程はフォトダイオードのp側電極をつけるためと、その他メサ構造にするために必要なので行った。その工程を図式で下に示す。

フッ酸処理（上述より、金の密着性を高めるため）

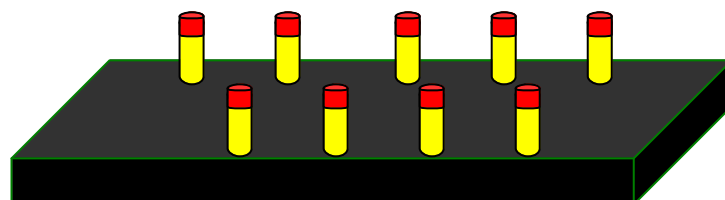
金のスパッタリング



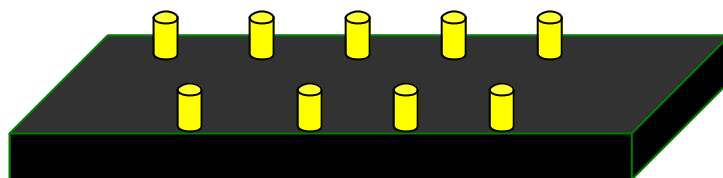
フトリソグラフィ（レジストのパターニング）



金のエッチング《エッチャント：HC1 ... 3 ml、HNO₃ ... 1 ml》



レジストの剥離



* 付録にその工程の詳細手順を示す。

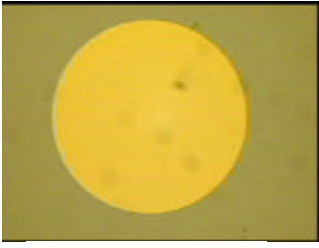


写真 1 : 1 分

実験の結果、上の写真に示すような金のパターンが出来上がった。この実験では金のエッチングを試したがアルミのエッチングに関してもエッチング溶液を変えれば、同じことが可能になる。この実験でエッチング技術を得ることができた。

またプラズマに入力する RF 出力を高くするとそれだけ早く膜ができるので、高い密着性のある金膜ができる。しかし、それだけ時間に対して正確な作業が必要で、膜厚の誤差も出やすいという欠点もある。参考に、スパッタリングで金膜をつけるための好条件をまとめると

- 1 . スパッタ前にフッ酸処理を行なうこと。
- 2 . スパッタ時間は 3 分以下。
- 3 . R F 出力は 200W 程度とする。

200W、2 分の条件で約 100 nm の膜厚となるが、今後電極として動作するか否かを調べる予定である。

4. まとめ

本研究では FeSi_2 を光吸収層とする光ファイバ通信用 FeSi_2/Si フォトダイオードの実現に向けて検討を進めた。これまでに進めてきた実験と得られた結果をまとめた。第2章では FeSi_2 の利用価値、また、その作製の試み、第3章では PD の基本構造と PD 作製工程を述べた。また付録として、装置取り扱い、作製工程のマニュアルをまとめている。

第2章 FeSi_2 の作製

FeSi_2 について調べた結果、以下のような特徴があることがわかった。

- FeSi_2 はバンドギャップエネルギー $0.83 \sim 0.87 \text{ eV}$ であり、これを波長に換算すると $1.47 \sim 1.54 \mu\text{m}$ となる。これは石英光ファイバの最低損失の波長と一致する。
- 光の吸収係数は作製法次第で 10^5 cm^{-1} 以上の値になることが報告されている。
- Si との化合物であるため pn 接合を Si としたフォトダイオードを作製することで良好な特性になると予想される。
- 環境半導体と呼ばれ、大量生産時にかかる環境への負荷が低い。

これらの特長によって、 FeSi_2 はフォトダイオードの材料として有望であることがわかったので素子作製について検討した。

Si 基板上へ Fe を蒸着した後、熱処理により形成することを試みた。Fe 膜はマグネトロンスパッタ法を用いたが、装置故障のため、蒸着には至っていない。今後進める予定である。

第3章 フォトダイオードの作製

フォトダイオードの基本構造を示し、その作製方法を提案した。エッチングを用いた作製方法と、リフトオフを用いた作製方法を提案し、今回はエッチングによる作製を試みた。

(その段階として)

- スパッタリングによる Au 膜の作製、
膜厚の調整が可能になった
- 電子ビーム蒸着装置を用いた Al 膜の作製、
膜厚の調整が可能になった
- フォトリソグラフィをつかって、電極の形成、
エッチングが可能となった

以上、本論文では光吸収層に FeSi_2 を用いたフォトダイオードの作製を提案し、その実現に向けて実験を行い、その結果をまとめた。RF・マグネトロンスパッタによる Au 膜厚の成長割合を測定し、電子ビーム蒸着装置の取り扱いを身につけることで電極の膜厚を調整可能にした。フォトリソグラフィを用いて、電極の形成・エッチングが可能となった。

引用文献

- ・[1]レーザー研究 環境半導体研究の動向：三宅 潔、牧田 雄之助、吉武 剛
環境半導体へのレーザープロセッシングの応用：英 貢
- ・[2]応用物理 環境にやさしい直接遷移半導体 -FeSi₂の研究の現状と将来展望：
末益 崇、長谷川 文夫
- ・光通信理論とその応用：光通信理論研究会
- ・光通信工学(1)：羽鳥 光俊、青山 友紀、小林 郁太郎
- ・[3]半導体工学の基礎：清水 潤治
- ・[5]光ファイバ通信：池田 正宏
- ・光ファイバ通信システム入門：ウィリアム B ジョーンズ
- ・[4]光ファイバ通信の基礎：菊池 和朗
- ・[6]実験材料科学(ニューマテリアル開発への基礎)
- ・[7]材料の物理化学

謝辞

本論文をまとめるにあたり、高知工科大学・神戸教授には本当にお世話になりました。また、本研究を進める際、貴重なご意見をいただき感謝の意を表します。

また、同研究室の加瀬川君、西岡君、博士課程を修了された住友さんには装置の取り扱いを親切にご指導いただくとともに、実験を進める際にご協力していただき深く感謝いたします。

付録

装置の取り扱い、使用した実験工程をマニュアル化して以下にまとめる。
 マグネトロンスパッタ装置を有する真空装置の全体図を、図 13 に示す。

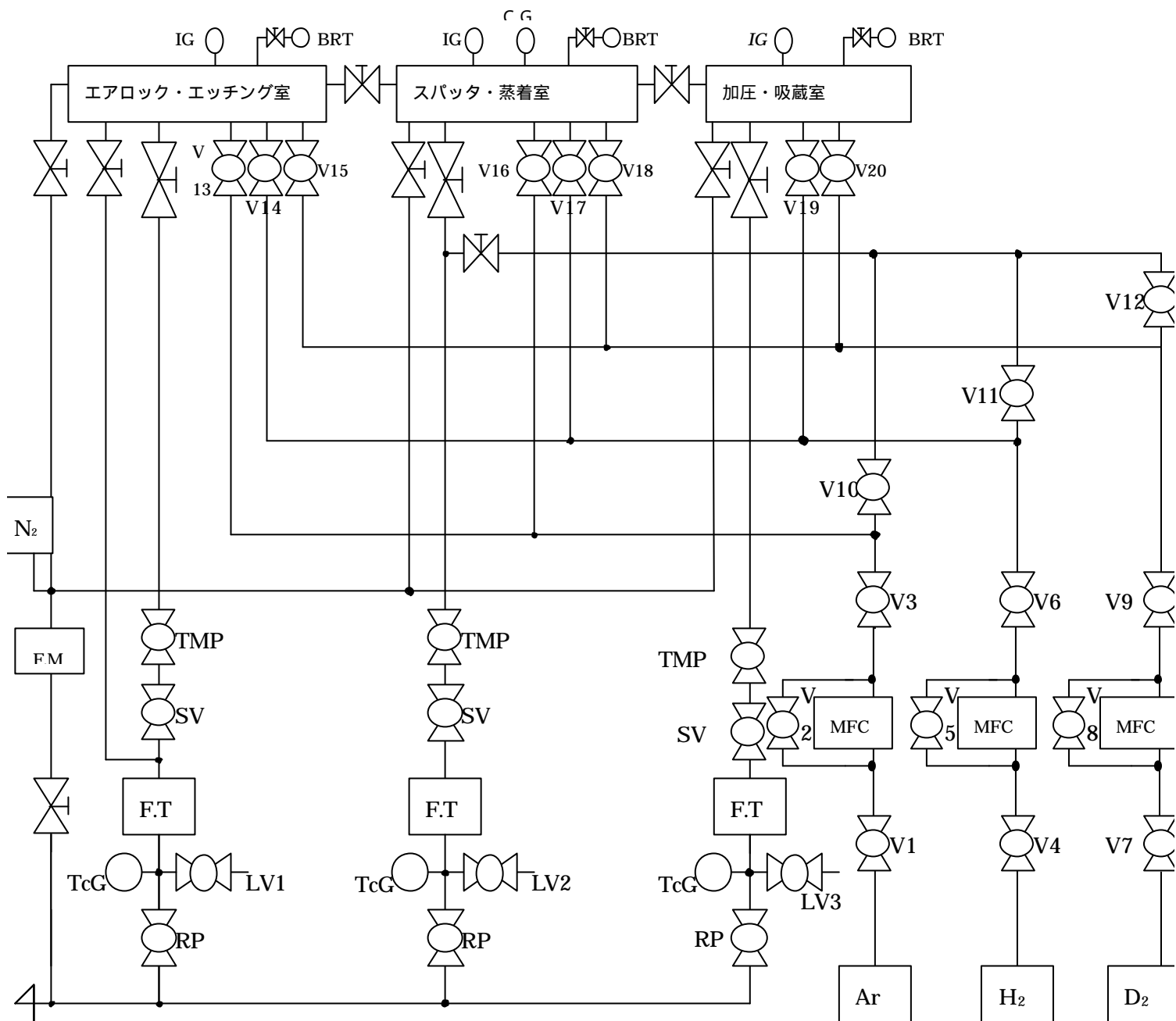


図 13 : 真空装置構造図

1. 真空装置の操作マニュアル

<真空装置は普段使用していない時は>

- * 装置内部を真空にしておく（大気圧にしておくとは埃などで装置が汚れるため。）
- * c hをつなぐバルブは閉じておく
- * T M P、f i l、はつけておく
- * 全てのガス、水は閉じておく

資料準備からのスパッタリング工程

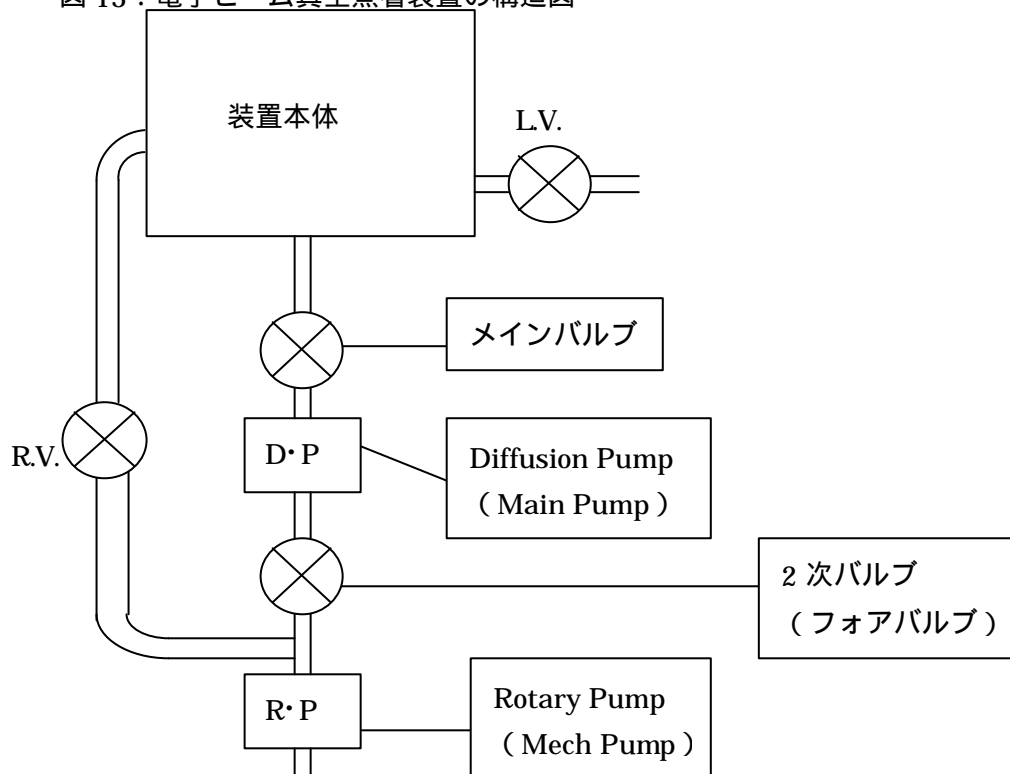
- ・ サンプルを台に固定して台車にのせる
- ・ c h 3のF i l（フィラメント）〔以後f i l 3と呼ぶ〕をo f fにしておくc h 3のT M P（ターボモジキュラーポンプ）〔以後T M P 3〕のストップボタンを押しT M P 3が停止するのを待つ。
- ・ 約三分後掲示板のT M P 3のランプが消えて停止したことをしらせてくれる。
- ・ S V 3を閉めS V 3から上下を遮断してやる
- ・ c h 3を大気圧に（リーク）するために窒素ガスを流して約 100Pa にしてやる。c h 3のフタを開けて微量の窒素を流しておく。
- ・ 台車を歯車が合うようにc h 3にいれる。
- ・ 窒素ガスを完全に止めて、フタをエタノールで拭いて閉める。
- ・ S V 3を開いてR P 3（ロータリーポンプ3）で装置の圧力を下げてやる
- ・ 10Pa 以下になったら T M P 3をつける。
- ・ 圧力が 10^{-3} Pa 以下になったら f i l 3をつけてc h 3とc h 2の圧力が10倍前後の差になるまで待つ。
- ・ c h 2とc h 3をつなぐバルブを開きサンプルの乗った台車をc h 2に移す。台車を移し終わったら、バルブを閉め再びc h 2とc h 3を隔離する。
- ・ c h 2のフィラメント〔以下f i l 2〕を切り、冷却水を流す
- ・ A r（アルゴン）ガスの元栓を開き、装置裏のガスの経路を開く
- ・ マスフローコントローラーの電源をいれo u tが0になっていることを確認する
- ・ 装置側から（v 1 6 v 3 v 1）A rガスの経路を開きA rのs e tを50c c mに設定。
- ・ A rガスが流れ出したらポンプにつながっているゲートバルブを調節してチャンパー内を8.00Paになるように調節する。
- ・ R F G E N E R A T O Rの電源を入れR Fをo nにして出力を上げる

*ここからは金属ターゲットによって必要な出力が違うが、マッチング装置でR f（反射波）が0になるよう調節する。

2. 電子ビーム真空蒸着装置の操作手順

フォトダイオードのp型電極を蒸着するため、電子ビーム蒸着装置を用いた。操作手順を良く理解するために装置のイメージ的な構造図を先に述べる。

図 13：電子ビーム真空蒸着装置の構造図



- * L.V (リークバルブ) ...リーク (大気圧に) するためのバルブ装置本体と外をつないでいる。
- * MV (メインバルブ) ...装置とメインポンプを直接結ぶバルブ、リークする時はメインポンプより先に閉じておく
- * D . P (ディフュージョンポンプまたは、メインポンプ) ...オイルを使って酸素を捕まえる仕組みのポンプ、そのため空気が濃すぎる時に使うとオイルが酸化して正常に機能しなくなる。
- * 2 次バルブ (フォアバルブ) ...メインポンプとロータリーポンプをつなぐバルブ、ロータリーポンプでよく圧力を下げた後に開く。
- * R.V...装置本体から 2 次バルブ、ロータリーポンプの間につながるバルブ、ロータリーポンプで装置をあら引きするときに開く。
- * R.P (ロータリーポンプまたは、メカニカルポンプ) ...装置をあら引きするポンプ、上図の通り一本道の所にあるのでここが開いていないとまったく圧力は下がらない。

装置の立ち上げ

- ・装置右側の壁に取りつけられたケース内のブレーカー2個をONにする
- ・コントローラーの最下部にある2つのブレーカーをONにする
- ・装置の奥にある冷却水のバルブを開く（全開にする必要はなく45度くらいで良い）
- ・装置の排水バルブと緑のバルブ（装置裏の4つ）が開いているかをチェックする
- ・メイン（MV）、粗引き（RV）、DP2次バルブを閉める
- ・メカニカルポンプ（Mech. P スイッチ）ON
 - ・DP2次バルブを開く
 - ・メインポンプ（MAIN. P スイッチ）ON
- ・手前のリークバルブ（LV1）を開く これ以外外の空気が装置内に流れ込む
基板の装置への取り付け
 - ・チャンバーの止め金（2箇所）を外して、
チャンバーを上押し上げる（垂直に、ゆっくりあげる）
 - ・基板ホルダーを装置から外し、面をブローしてきれいにし、面をさかさまにして、
下からブローするときれいに落ちる。
 - ・ネジを使用して基板を基板ホルダーに挟み込む（うまくねじで固定できない場合はクリップで固定する）
 - ・基板を取りつけたら、ホルダーをひっくり返して基板が落ちないことを確認する
 - ・確認後、ホルダー全体をブローする
 - ・基板ホルダーを装置に取り付ける
 - ・Al（アルミ）入れる。Focusが少しずれているので、丸ごと1個入れる
 - ・チャンバーのOリングとOリングが当たる面をエタノールなどで拭く
 - ・チャンバーを閉めて、止め金（2箇所）を止める
チャンバー内の真空引き
 - ・DPの底が熱いかどうかをチェックする
 - ・N2トラップに液体窒素を入れる（適量）
 - ・LV1、DP二次バルブを閉め、粗引きバルブ（RV）を開きチャンバー内を粗引きする
この時、念のためチャンバーを上から押してチャンバーを密着させる）
チャンバー下のアナログメーターを見て、圧力が5Pa以下になるのを待つ
 - ・膜厚モニターの電源ON
設定値の確認
- ・PROGボタンを押して、次に「Eボタン」でDenSityとZ・ratioを切り替えて値を確認する

設定値 Al : denslty 2.7 Z・ratio 1.080

再びPROGボタンを押すと元の画面に戻る

- ・粗引きバルブを閉めて、DP 二次バルブを開ける
- ・メインバルブをゆっくり開ける（最初は圧力が上昇するが、すぐに減っていく）
- ・ I . G (IONIZATION GAUGE) の電源 ON、Fil ON (約 1 時間待つ)

1 時間おきに液体窒素をつぎたす（容器の 2 / 3 くらい）

10⁻⁴ (Torr) 台の値になっていれば OK

フィラメントの立ち上げ

下から 2 段目の二つのプレカーON[ヒーターを使用する実験の時：ヒーターON(赤スイッチ)]

電子ビームの立ち上げ

注意

- * ビームを当てる時に、シャッターが閉じていることを確認する
(シャッターは窓から開いているかどうかを確認できる)
- * ここからの作業は特に慎重にゆっくりとする。

- ・電子ビーム装置のダイヤルが 0 になっている事を確認して、メインスイッチ ON
- ・high volt を ON、Beam volt の針が振れる（フィラメントが切れていると振れない）
- ・Beamvolt = 4 【kV】になるように、Filvolt を 3 【kV】くらいまで上げる
- ・その後、Filvolt を少しずつ (0 . 2V) 上昇させて Beam volt を 4 【kV】になる様に微調整する。(Filvolt が 4 【kV】になるまではこの方法で続ける)
- ・ 後は、Al が溶け始めて、depo - rate の数値がプラスに出はじめたら、fil volt の上昇を止める
- ・メインバルブをゆっくり閉めてチャンバー内の真空度を 5 ~ 7 * 10⁻³ 【pa】にする (8 * 10⁻³ 【pa】を越えないくらいにする)
- ・ Filvolt を調節して Al の Depo · rate を 1 ~ 2 の間くらいにする

もしもの場合

Filvolt を調節しても Depo · rate が上昇しない場合は、メインバルブを調節して 1 真空度を 8 * 10⁻³ 【Pa】くらいにし、ビーム量を上昇させる

- ・膜厚を zero (3 を押す) にして、シャッターOPEN
- ・ Depo · rate が遅ければ Filvolt を上げ、それでも駄目なら真空度を 8 * 10⁻³ 【Pa】にして、微調節を繰り返す
- ・ Al が溶けてくると Depo · rate が上がってくるので、Filvolt を下げて Depo - rate を 1 . 0 ~ 1 . 5 【A / sec】くらいにする
- ・ 必要な膜厚になったら、シャッターを閉める

片付け

・あげる時と同様に fil Volt ADJ をゆっくり下げながら beam volt が 4 になるように beam volt ADJ を調整して両方の ADJ が 0 になるまで調節する。

- ・ 膜厚装置の電源、フィラメントを切る

装置が熱くなっている場合はしばらく冷えるまで待つ。

- ・ 装置を大気圧に戻すためメインバルブを閉めて D.P と装置を遮断しておく。後で閉めることになるので、2 次バルブも閉めておく
- ・ LV1 を開きリークする。
- ・ 試料を設置するときと同様に圧力が下がったら、二つの止め具をはずして、フタを押し上げる。
- ・ 試料を取り出してホルダーを装置に戻したらフタをして再び止め具をする。
- ・ LV1 を閉めて、(ここで 2 次バルブを閉めても良い) R,V を開く。
- ・ 装置内の圧力が下がってきたら、R,V を閉めて 2 次バルブ、メインバルブの順に開く。
- ・ 装置内がある程度真空になったら、メインバルブ、2 次バルブの順に閉める。
- ・ メインポンプを冷やすための液体窒素が無くなったらメインポンプ、メカニカルポンプのスイッチを順に切って、装置を冷やすために 30 分ほどそのままにしておく。

水を止めて、装置右側の壁にあるブレーカーを OFF にして窒素ガスの元栓を閉じ、その他に装置の電源が正しく切られている事を確認して退室する。

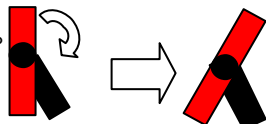
3. フォトレジスト工程

p側の電極をエッチングした際に、p極電極部分にレジストをつけ、必要部分を残すためフォトレジスト工程を述べる。

入室からの手順

(制御室)

超純水製造制御盤の電源を自動モードに合わせる。左上にある赤いバルブを45度ぐらいまわして水を流す。



入って奥にある窒素ポンベの左側のネジ(●)を開けて十五分待つ。

左側のメーターの見方(機械上に説明が記載)

{BB - 5 A 型電気伝導率計:単位 ($\mu s / cm$)

ADJ に合わせる。

赤い線の位置(2)に右側のつまみで調節

MEAS に合わせる

<十五分後紙に記入>

【1】 洗浄

<洗浄前にヒーターの電源を入れておけば、ヒーターが温まるまでの時間が節約できる>

超音波洗浄機の電源(左側のコンセント)を入れ、中に必要な分だけの水が入っていることを確認する。

アセトン

メタノール

水

の順番で洗浄する(各五分が目安)

*水滴がウェーハ残らない様にしっかりブローする。

【2】レジスト

ドラフトの下の棚にあるレジスト、シンナーを使用

- ・ 回転版のVA(バキュームスイッチ)は普段からonになっているので、ウェーハを台の中央にのせてpowerをonにする ウェーハが台に吸い付けられる
- ・ レジストを注射器で滴らす シリコン基板 $1 cm^2$ に対して2滴が目安: 多くても構わないが少ないのは駄目
- ・ ST(スタート)を押す。

《回転版の設定方法》

数字を押して回転数の設定

time を押した後、時間の設定

下矢印を押して次の手順についての回転数の設定（ 、 の繰り返し）

[設定の目安]

手順0 回転数 300 時間 2 秒 : レジストをウェーハになじませます。

手順1 回転数 6000 時間 20 秒 : レジストをウェーハに広げるためのメインとなる手順

手順2 回転数 7000 時間 0.2 秒 : ウェーハの端に溜まったレジストをとばす。

【3】プリベ - ク

レジストの終わったウェーハをシャーレに入れ〔100 に設定してあるので〕

そのまま実行 : 目安 15 分

<シャーレが高温になっているので2,3重に紙を折ってつかむと良い>

【4】露光

フォトリソ室入り口左側にあるポンプ（露光機の電源）を入れる

Po（パワー）をonにする

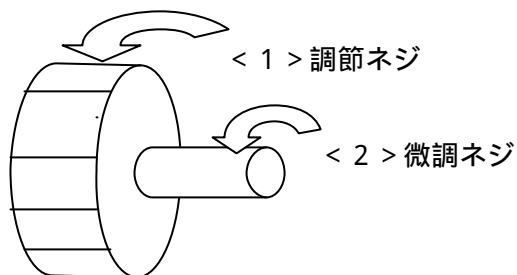
マスクパターンのガラスをのせて[MASK]のスイッチをon

<台と水平になるように気をつけて>シリコンウェーハをのせてWRをon


MHを押してマスクパターンが台にくっついていることを確かめる

<上の板をおろして>マスクパターンとウェーハを合わす。

装置右下のネジでしっかり引っ付ける。



<2> でウェーハが上から見てにじむまで圧力をかける

<3> で手袋をした状態で軽く滑るぐらいまで回す（目安：三重ぐらいのにじみ ）

WHを押して、レバーを回す。 露光（10秒が目安）

<5> 現像

現像液に浸す : 目安 10 秒

すぐに水で洗う。 : 目安 30 秒

< 6 > 片付け

- ・ シンナーでシャーレのレジストをのける。
- ・ 注射器のレジストはシャーレに溜めたシンナーを出し入れして取り除く。その後コーヒ-の廃棄液用ビンにいれる。
- ・ 現像液も同じ現像廃液用に捨てる。
- ・ ビーカーの液体は廃液用に捨てて、数回ゆすいで定位置にもどす
 - * ゆすぎの分の液体も廃液用に捨てる。(水は一回、その他は2, 3回が目安)

< 退室時の確認 >

- ・ 蒸留水のバルブを閉め、装置も停める
- ・ 電子顕微鏡のライトを消している
- ・ その他の電源を消している。

< その他 >

レジストに関して取っておく必要の無いシリコンウェーハを剥離液 104 に付け込むとすぐに新品同様になり再利用できる。

4. フッ酸処理と金のエッチング

〔フッ酸処理〕

1. ドラフト右下の水の量を確認（上の間隔が15cm以下であれば良い）
2. Fun、明かりの電源を入れる。
3. 薬品庫の鍵（ケース）上から2段目のメスシリンダー（以後 と表現）・1番下の棚のプラスチックピッカー（ ）・プラスチックのピンセット（ ）を準備
4. 超音波洗浄装置で各5分の洗浄。（アセトン 純粋）
5. 手袋をした状態で、薬品庫右引き出しの1番下の手前にあるフッ酸を取り出す。
6. にフッ酸を10cc入れて、に移す。
7. 水の洗浄が終わったものを1分間フッ酸につけ、その後すぐに純粋でゆすぐ。

（片付け）

水を適量入れた青ケース（下）の中に にフッ酸を入れる。、 を純粋ですすぎ、そのすすぎ液もフッ酸と同様に入れる。青ケース（下）に中和用の粉をいれ反応させ、黒い板でかき混ぜて完全に反応させてやる。反応紙をつけてみてPHが7になっていたら、上かごを斜めにのせカゴ（上）に その他使ったものを入れ、水を30分間流す。

30分後 を純粋ですすぎもとのケースにしまって、終了。

（金のエッチング）

材料	エッチング液組成	備考（エッチングレート）
Au	3ml・・・HCl 1ml・・・HNO ₃	・25～50μm/min
	4g・・・Kl 1g・・・I ₂ 40ml・・・H ₂ O	・0.5～1μm/min、レジスト使用可

上の表は金のエッチング液組成のための素材と配分をしめし、また備考には大まかなエッチング速度が記載されている。今回は の成分でできたエッチング液を使用した。

エッチング工程は〔フッ酸処理〕と大差なく洗浄工程がないぐらいなので、省略する。

用語説明

* 吸収係数 (cm^{-1}) の光量子エネルギー (eV)

$$I = I_0 \exp(-\alpha t)$$

I_0 ...入射光強度、 I ...透過光強度、 t ...試料の厚さ (cm)

[6]

*ゼーベック係数 $A_B = \left(\frac{S}{T} \right)_{J_E = 0}$

...電圧、 T ...二つの接合部の温度差

$(J_E = 0)$ 電流が流れない条件

[7]