

卒業研究報告

題目

ウェハボンディングによる Ge/Si PD の作製

指導教員

神戸 宏教授

報告者

学籍番号: 1020195

氏名: 坂元 誠

平成 15年 2月 10日

高知工科大学 電子・光システム工学科

目次

第1章 序論

1 背景・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・(3)

第2章 Ge/Si APD

2.1 Ge/Si APDの構造・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・(4)

2.2 Ge/Siのウェハボンディング・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・(4)

2.2.1 ウェハボンディングを用いる理由

2.3 ウェハボンディングプロセス・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・(5)

2.3.1 基盤洗浄

2.3.2 表面活性化

2.3.3 接触

2.3.4 窒素ブロー

2.3.5 ホットプレート

2.3.6 アニール

2.4 実験結果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・(7)

2.4.1 結果

2.4.2 活性化プロセスの温度依存性

第3章 Ge/Si APD 作製工程

3.1	エッチャント	(9)
3.1.1	エッチングレート	
3.1.2	マスク材料	
3.2	研磨	(13)
3.2.1	研磨方法	
3.3	電極付け	(14)
3.4	メサエッチング	(14)
3.4.1	メサエッチング工程	

第4章 作製した素子の特性評価

4.1	表面エッチング	(17)
4.2	測定方法	(17)
4.3	測定結果	(18)
4.3.1	整流性	
4.3.2	光電効果	
4.4	再現性	(21)

第5章 結論

謝辞	(25)
----	------

第1章 序論

現在の光ファイバ通信では光の損失や分散が小さくなる波長帯である $1.3\ \mu\text{m}$ 帯および $1.55\ \mu\text{m}$ 帯が広く使われている。(1) この波長帯における光検出器として InP をなだれ増倍層、InGaAs を光吸収層とした分離接合型 APD が広く使われている。しかし、なだれ増倍層としては雑音特性、応答速度の点で Si の方が InP よりも優れており、最低受信電力を 3 dB 程度改善することが期待できる。

一方、光吸収層となる InGaAs はエピタキシャル成長により作られる高価な半導体である。これに対してバルクとして Ge は比較的安価に入手でき、光吸収波長 $1.55\ \mu\text{m}$ を十分カバーしている。(2)

以上のように、なだれ増倍層に Si、光吸収層に Ge を使った Ge/Si-APD が実現できれば光ファイバ通信用光検出器として有望である。しかし、Si と Ge は格子定数が大幅に異なるため、Si 上に Ge をエピタキシャル成長させることは困難とされている。そこで、異なる格子定数の半導体同士を接合させることのできるウェハボンディングという手法を使い Ge/Si ヘテロ接合が実現できると考えられる。

本研究では、光ファイバ通信用 Ge/Si-APD の実現を目指し、それに向けて必要な作製技術、すなわち [1] Ge/Si のウェハボンディングの確立、および [2] APD 動作に必要なメサ構造形成のために、Si の深いエッチングについて検討する。

本研究により 90% 以上の歩留で Ge/Si ヘテロ接合が形成できるようになった。また、数 $10\ \mu\text{m}$ 以上の深さに Si をエッチングする条件を見出した。

以下、第2章では本研究で目指す Ge/Si-APD 構造について述べる。
第3章では Si の深いエッチングについて得られたデータからの考察を述べる。
第4章では作製した素子の特性評価について述べる。
第5章では本研究についてのまとめを述べる。

第 2 章 Ge/Si-APD に向けたウェハボンディング

本章では実現を目指す Ge/Si-APD 構造について述べ、Ge/Si ヘテロ接合形成のためのウェハボンディングの技術について検討した結果を詳しく述べる。

2.1 Ge/Si-APD の構造

本研究で実現を目指す Ge/Si-APD の構造を図 1 に示す。n⁺Si 基板の上にエピキシャル成長した p-Si と、p-Ge とでヘテロ接合を形成する。逆方向バイアスを印加して動作させ、p-Ge は光吸収層として、Si はなだれ増倍層となる。この構造を分離接合型 APD と呼ぶ。

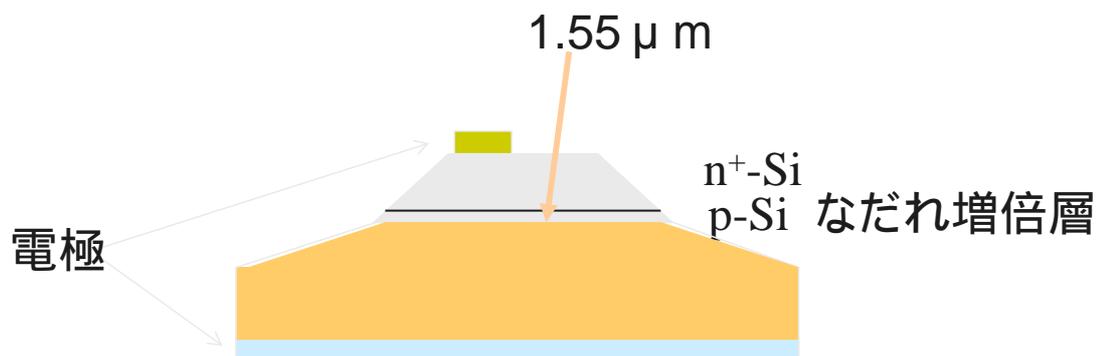


図 1 . 分離接合型 Ge/Si-APD 構造

動作について述べる。Si は $1.55 \mu\text{m}$ の光に感度はなく、入射した光は Si を透過し、p-Ge に達する。ここで励起されたキャリア（電子）がヘテロ障壁を乗り越え p-Si に注入され、高電界によりなだれ増倍される。キャリアがヘテロ障壁を乗り越えるためには空乏層を p-Ge 層までのばす必要がある。このため、p-Si の不純物濃度や厚さを適当な値に設定する必要がある。(3)

2.2 Ge/Si のウェハボンディング

2.2.1 ウェハボンディングを用いる理由

Si と Ge の格子定数はそれぞれ 5.431 、 5.657 である。大きな格子定数の

差があるため Si 基板上に Ge をエピタキシャル成長させることは困難であるとされている。そのため、本研究では格子定数の異なる半導体同士を接着することのできるウェハボンディングの手法を用いて Ge/Si ヘテロ接合を作製することとする。

2.3 ウェハボンディングプロセス

ウェハボンディングは次のようなプロセスで行う。

- 1 基板洗浄
- 2 表面活性化
- 3 接触
- 4 窒素ブロー
- 5 アニール

以下、各プロセスについて詳述する。

2.3.1 基板洗浄

接着すべき Si と Ge 基板をアセトン 10 分、メタノール 5 分、純水 5 分でそれぞれ超音波洗浄する。アセトンで表面に付着した油脂類を取り除いた後、メタノールでアセトンを取り除く。

2.3.2 表面活性化

表面を活性化するために、まず基板表面の自然酸化膜除去を行い、次に親水化を行う。ここでは次の 2 通りのプロセスを試みた。

ここで、親水化処理とは H_2SO_4 の働きによって基板表面に OH 基を付けるための処理である。

プロセス 1

Si、Ge とともに B-HF に 5 分、さらに HF : H_2O = 1 : 1 に 3 分浸ける。これにより鏡面の自然酸化膜を除去する。基板表面には OH 基ではなく F が付着していると考えられる。このため基板表面は疎水性になっている。

次に純水洗浄により HF を十分落とした後、親水化のために Si,Ge とともに H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 3 : 1 : 1 の溶液に 10 分浸ける。この時の溶液の温度は常温のまま、すなわち 20 前後である。

プロセス 2

酸化膜除去を B-HF 2 分のみで行う。親水化処理は湯せんにより 50 に温めた $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ の溶液に 10 分浸けた。

HF : H_2O を省略した理由については、B-HF のエッチングレートは $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ であり、自然酸化膜厚は nm オーダであることから酸化膜除去のためには B-HF で十分であると考えたためである。また、工程を簡略化することにより成功率を上げる意味も持つ。プロセス 1 との最も大きな違いは硫酸系溶液の処理温度を高めたことである。

プロセス 1 と 2 との結果の比較は 2 . 4 節で述べる。

親水化処理の後、表面の H_2SO_4 を取り除くため 1 分ほど流水で十分にリンスする。 H_2SO_4 はボンディング時には不純物になるので、完全に落としていないとボンディングの成功率が落ちる。

2 . 3 . 3 接触

純水中で Si と Ge の鏡面同士を接触させる。基板に傷がつかないように慎重に行う。親水化されていれば表面の OH 基によるファンデルワールス力によって密着する。

2 . 3 . 4 窒素ブロー

接触させた後基板を大気中に取り出し、窒素ブローによって基板周囲の余分な水分を吹き飛ばす。基板同士がファンデルワールス力により接着されており、ピンセットで押す程度でははがれることはない。

2 . 3 . 5 ホットプレート

窒素ブロー後、ホットプレート上に基板を乗せ、その上に重りを乗せ乾燥させる。この処理の条件は 温度 : 160 時間 : 60 分 である。この処理の後に接着した基板同士がはがれなければボンディングの成功率が上がる。これは Si と Ge との間の水分が除かれるためと考えられ、

2.3.6 アニール

次に真空装置中の水素雰囲気中でアニールする。この条件は

水素流量	50ccm (1分間に50ccの流量)
気圧	~30Pa
温度	600
時間	3時間(加熱時間を含めると3時間30分)
重り	900g (ジグの蓋250g + 重り650g)

アニールによりOH基による結合が基板の結晶同士の結合に置き換わると考えられる。なお、600は装置によって制限された最高温度であり、より高い温度でのアニールも試みる必要がある。

2.4 実験結果

本節では、上で述べたボンディングプロセスでGeとSiを接着した結果について述べる。接着したウェハをプラスチックケースに入れて強く振ってみてもボンディングがはがれなかったものをここでは「成功」したものとする。しかし実際には研磨などの工程中にはがれてしまうこともあった。

2.4.1 結果

プロセス1,プロセス2それぞれのホットプレートによる乾燥処理後ならびに水素雰囲気中アニール後の成功数は以下のものであった。ここで分数の分母は窒素ブローまで行った個数、分子はそれぞれの工程後にボンディングが「成功」していた個数である。

プロセス1	
ホットプレート	$\frac{34}{42} = 81\%$
アニール	$\frac{21}{42} = 50\%$
プロセス2	
ホットプレート	$\frac{9}{9} = 100\%$
アニール	$\frac{9}{9} = 100\%$

プロセス2については数が少ないが、これまでのところ100%成功している。硫酸による親水化工程で液温を50 とすることで、成功率が上がっていることは確かだと言える。

2.4.2 活性化の温度依存性について

プロセス2より親水化プロセス時に液温を50 にした場合、ボンディングの成功率が上がっている。これは温度を上げることにより、 H_2SO_4 による親水化反応が活発になることが原因であると考えられる。親水化が活発になることにより基板表面により多くのOH基が付き、そのためファンデルワールス力が強まっているのではないかと考えられる。ただし、直接OH基を観測してはいない。何らかの観測方法があるかどうか調べる必要があるだろう。

第3章 Ge/Si-APD 作製工程

APD として動作するためには前章、図 1 に示したようにメサ構造にする必要がある。メサ構造により接合面積を限定して暗電流や接合容量を減少させると共に、pn 接合端部の不均一による局所的降伏を防ぐ(4)ことができるメサ構造とするためには n⁺-Si 層を深くエッチングしなければならない。ここでは Si の深いエッチングについて検討したのでそれについての結果を述べる。

3.1 エッチャント

3.1.1 エッチングレート

予備実験として行った Ge および Si のエッチングレートの測定について述べる。

マスク

フォトリソ用レジストを基板上に塗り、130 で10分間ベークを施したものをマスクとしてエッチングを行った。レジスト厚さはスピナーにかけていないため一定ではないが数 μm 程度であると考えられる。

エッチャント

エッチング用エッチャントとしては Si、Ge ともに HF : HNO₃ : CH₃COOH の混合比を変えたものを使った。

素子表面に処理を行わずにレジストを塗った場合、5分弱でレジストが肉眼で確認できるほど剥離してしまい、レジストを塗った面までエッチングされるという問題が生じた。

そこで

B-HF 5分 HF:H ₂ O = 1 : 1 5分 純水洗浄 窒素ブロー
--

のプロセスにより疎水性化処理を行い、その表面にレジストを塗布する実験を行った。この処理によって20分まではレジストが耐えられるようになった。

結晶表面のOH基(親水性)がレジストと結晶表面との結合を阻害しているためだと考えられる。窒素ブローの後、さらに過熱により表面の余分な水分を蒸発させるとより効果が高い。

レジストの耐久時間が上がったところでエッチングレートの測定を行った。HF:HNO₃:CH₃COOHの混合比を変えた場合の常温でのエッチングレートの測定結果を図2~4に示す。エッチングレートを表1に示す。

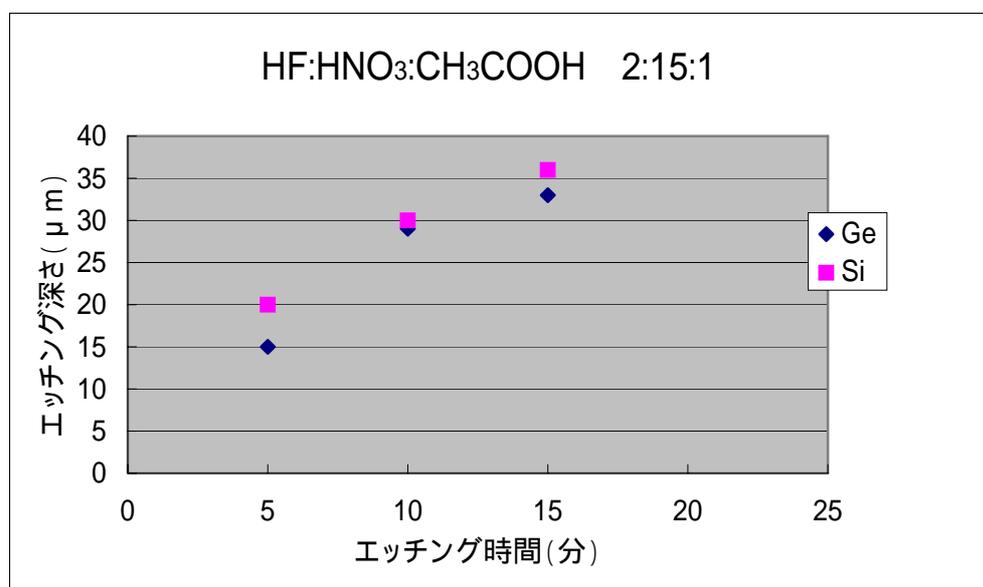


図2 HF:HNO₃:CH₃COOH 2:15:1 エッチング結果

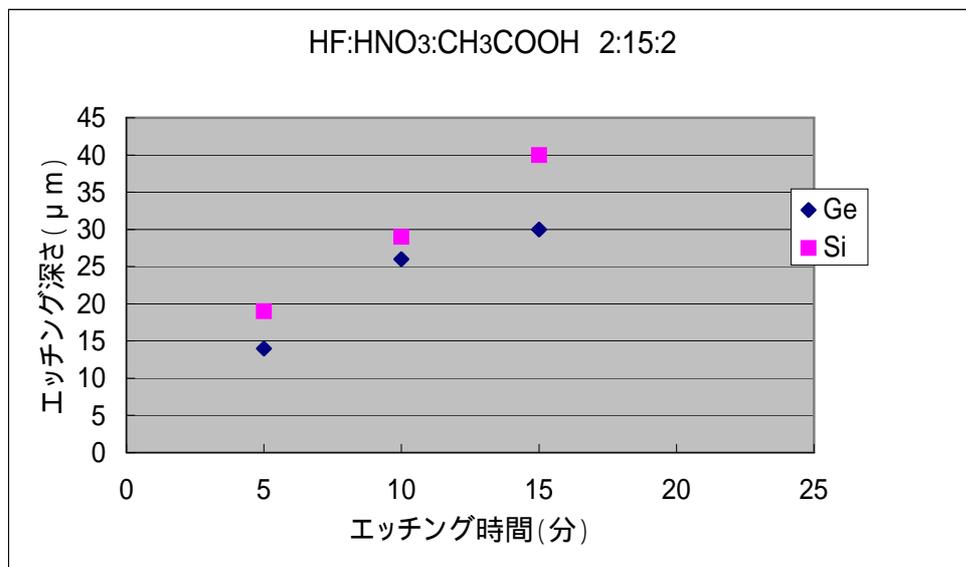


図3 HF:HNO₃:CH₃COOH 2 : 15 : 2 エッチング結果

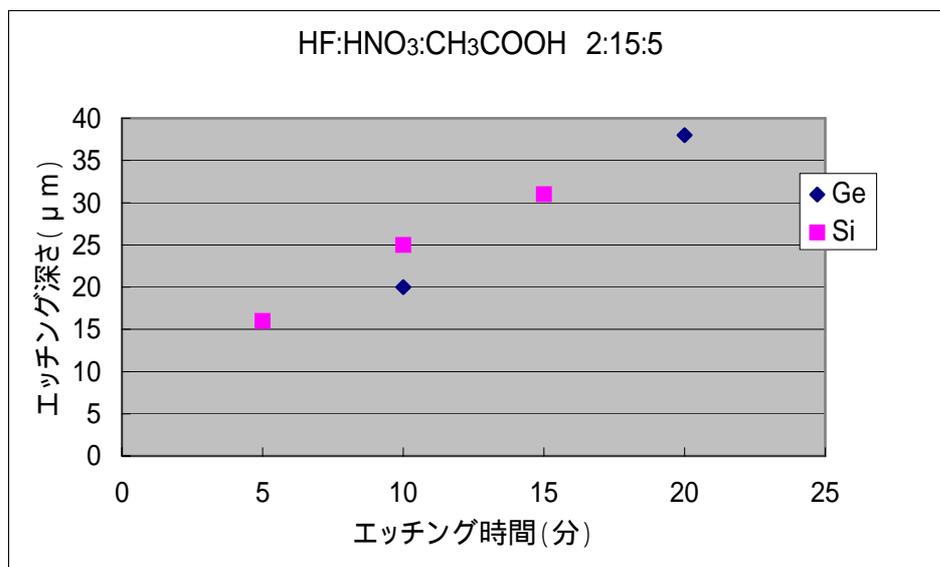


図4 HF:HNO₃:CH₃COOH 2 : 15 : 5 エッチング結果

混合比	1:3:8	2:15:5	2:15:2	2:15:1
Si	0.1	2.5	2.9	3.0
Ge		2.0	2.6	2.9

表 1.エッチングレート[$\mu\text{m}/\text{min}$]

- * 混合比 1 : 3 : 8 では均一にエッチングすることができなかった。
- * 酢酸の量を減らすことでエッチングレートが大幅に上がることを期待したが、大幅というほど上がることはなかった。
- * 酢酸の量を減らすとレジストの耐久力が下がる。

以上のことから、エッチャントとしては



を利用することにした。

3.1.2 マスク材料

フォトリソグラフィ用レジストでは長くても 20 分程度しかエッチングすることができず、このためエッチングは表 1 のエッチングレートから 50 μm 程度の深さが限界と考えられる。このため、その他の材料をマスクに利用する方法を検討した。

(1) エッチング用ワックスをマスクにする方法。

エッチングに対して耐性の強いワックス（ピッチ）を用いた。これをマスクとして用いた実験の結果、100 分間のエッチングにも十分に耐え、Si を 270 μm エッチングすることができた。これをマスクにすると $n^+\text{-Si}$ の研磨の量を大幅に減らし、深いエッチングによりメサ構造を実現することが期待できる。しかしながら、マスクとして決められた形状にパターニングすることができないため、所定の形状や大きさにすることが困難である。このため、目標とするメサ形 APD 構造の実現には至っていない。

(2) Si に蒸着した Au をマスクにする方法

Au は Si のエッチャントで溶解することはない。そのため、マスクとして使うことができる。期待できる。

Si 基板に Au を蒸着し、エッチングするという予備実験をおこなってみたところ、2分ほどで剥離してしまった。しかし、10分間でも剥離しなかった部分も存在した。剥離しなかった部分も存在したことから希望を持てる。蒸着前の Si 基板への疎水性化処理、アロイによる合金化などを工夫すれば長時間剥離しなくすることも可能と考えられ今後の探求を要する。

この方法では電極自体をマスクにしているため、電極の上にマスクを付ける手間が省ける。しかし、Au を通して光を入射することができないため、なんらかの工夫が必要である。

以上に述べた Si の深いエッチングとは別に、素子形成のために研磨や電極付けなどのプロセスが必要である。ここではこれらのプロセスについていくつか試みた結果を述べる。

3.2 研磨

メサ構造形成のためには Si 側をエッチングすることになるが、Si ウェハの厚さは $400\ \mu\text{m}$ である。前節でのべたようにフォトリソグラフィ用レジストをマスクにする場合、レジストの耐性の問題からエッチングすることが可能な深さは $50\ \mu\text{m}$ である。この深さまで Si 側を研磨する必要がある。

なお、光を入射する側である n^+ -Si の研磨の際、Si 表面が荒い状態だと光が表面で散乱される。これを防ぐため表面は鏡面に仕上げる必要がある。

3.2.1 研磨方法

まずワックスで素子をボンディング用ジグに固定する。ワックスを溶かすときに温度を上げすぎるとアセトンでワックスを剥離させることが困難になる。素子が斜めに固定されてしまわないように溶けたワックスの上に基板をピンセットで押し付けるようにして固定する。また基板の接合部分にワックスが覆い被さるようにして基板の一部分だけに力が加わらないようにする。

こうして固定した基板を粗い粒子の研磨剤から順に研磨する。力を入れすぎると素子が割れてしまうことがあるので慎重に行う。特に Ge はやわらかいので壊れてしまうことが多かった。荒削りの後鏡面研磨剤により鏡面研磨を行う。

研磨を終えた後、ワックスを溶かし基板をジグから外す。ワックスはアセトンで超音波洗浄することでおとす。さらにメタノール、純水で超音波洗浄を行う。

3.3 電極付け

研磨後、基板の表面に電極を付ける。基板と測定装置の接触抵抗を減らすため電極を付けることは重要である。Ge/Si の場合、Ge 側に Al を、Si 側に Au を真空蒸着させる。

真空蒸着後、400℃、2 分間のアロイを施す。アロイにより電極と半導体が合金化する。(5)合金化すると金属と半導体のショットキ接合がオーミック接合になる。

3.4 メサエッチング

完成した素子の特性評価を行う場合、より良い特性を測定するためには表面でのエッジブレイクダウンをおさえるためにメサエッチングを施す必要がある。

実際には研磨中や、その後の電極付けの最中にこれまで作製したものすべて、ボンディングがはがれてしまったために、提案のみに留める。

3.4.1 メサエッチング工程

まず、Si 側を 50 μm を残して研磨する。Ge はエッチングするので研磨しないことにする。

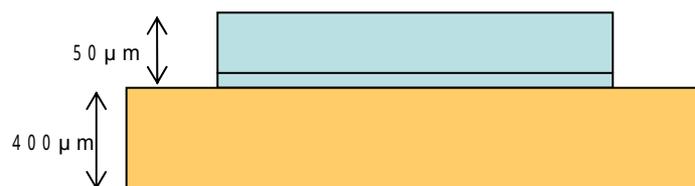


図5 Si 研磨後

次に Si 側に Au を蒸着しアロイを施した後レジストをパターニングする。

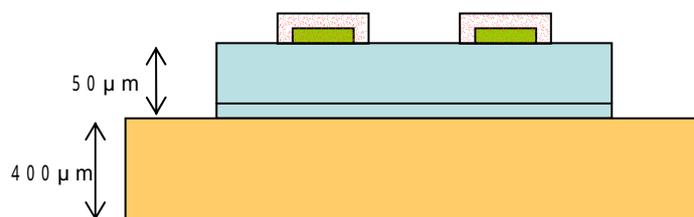


図 6 電極上にマスク

エッチングを施し Si 側をメサ型に切る。Ge 側もエッチングされる。

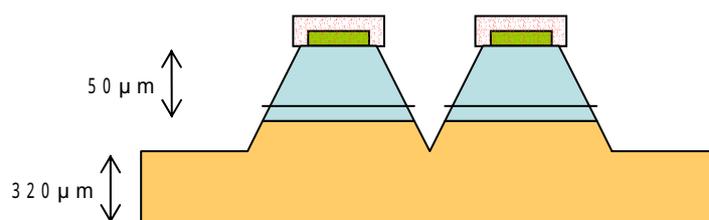


図 7 メサエッチング後

レジストを剥離させ、Ge 側に Al を蒸着、アロイを施し完成

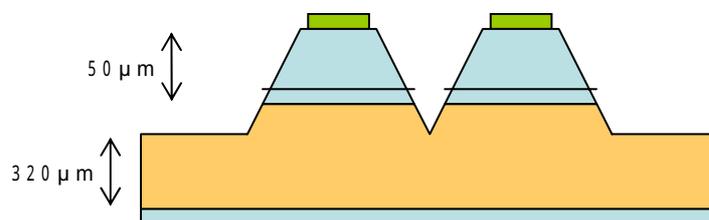


図 7 Ge 側に Al を蒸着、アロイ

メサエッチング工程まで進む上で最大の問題は研磨中に素子が壊れることであった。研磨する厚さを減らせばこの問題も解決するかもしれない。

研磨する厚さを減らすためにはエッチングの厚さを増やさなければいけなくなり、長時間のエッチングに耐えられるマスクが必要になる。3.1.2節ですでに触れたように、フォトリソグラフィー用レジスト以外のものをマスクにすることを提案する。

第4章 作製した素子の特性評価

この章ではボンディングで形成した p-Ge/p-n⁺Si ヘテロ接合の電気的特性について測定した結果を述べる。なお、研磨中や電極付けの最中にボンディングがはがれてしまったため、電極付けやメサエッチングは実際にはおこなっていない。

4.1 表面エッチング

アニール直後の素子の特性を測定した場合、表面に付着した汚染によるものと思われる漏れ電流が大きかった。そこで、基板全体を HF : HNO₃ : CH₃COOH = 2 : 15 : 5 で2分エッチングをおこなった。これにより表面の汚れを原因とする漏れ電流は改善された。また、エッチング量は5 μmほどだが、p-n 接合面からくる漏れ電流も改善されていると考えられる。

4.2.1節のグラフ1に表面エッチング前後の電流 電圧特性を示す。

4.2 測定方法

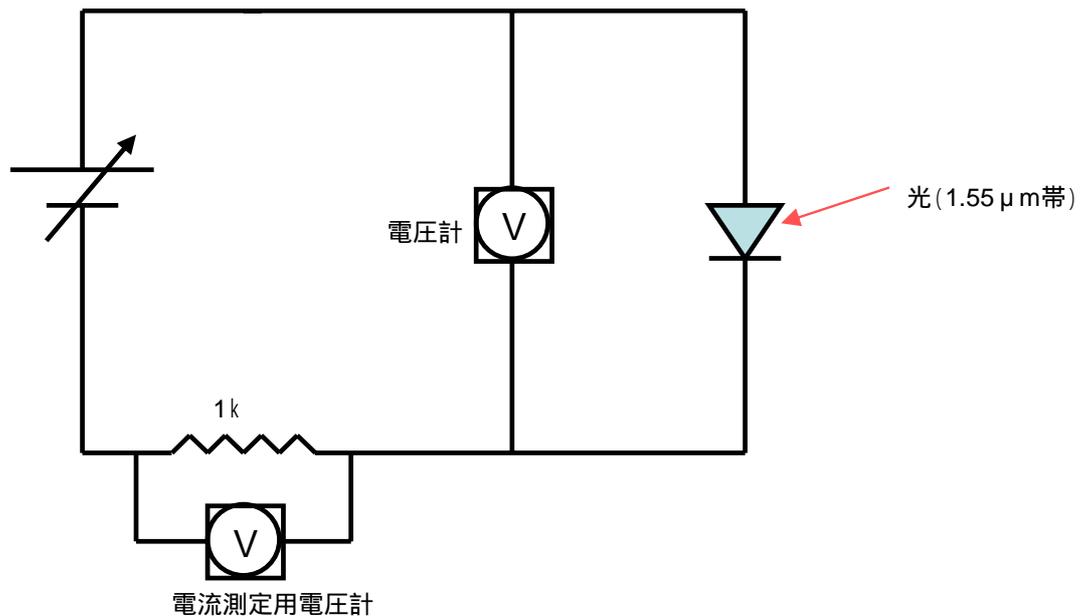


図8 測定用回路

図 2 に示した回路を用いて測定を行った。APD を流れる逆相電流は微弱であるため、電流測定には 1 K の抵抗の両端の電圧から求める。

また、測定のためには PD 特性評価用プログラムを利用した。(6)

4.3 測定結果

4.3.1 整流性

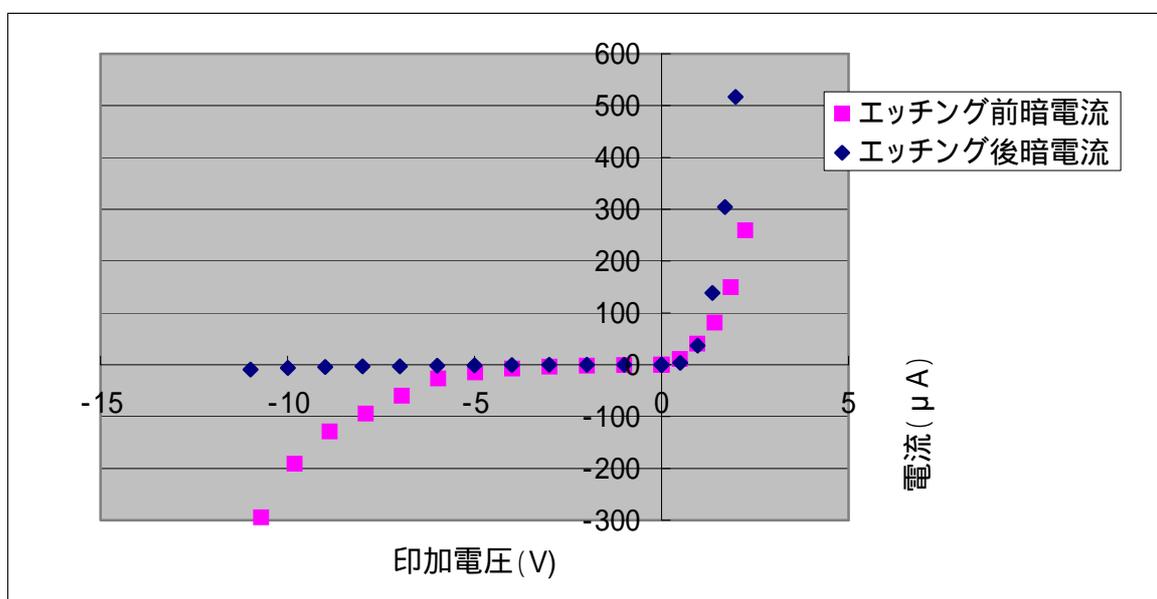


図 9 Ge/p-n+Si の I-V 特性

グラフ 1 は Ge/p-n+Si の I-V 特性である。前述したようにウェハの表面をエッチングすることにより大幅に漏れ電流を低減することができた。また、グラフから p-n+Si による整流特性があることが分かる。

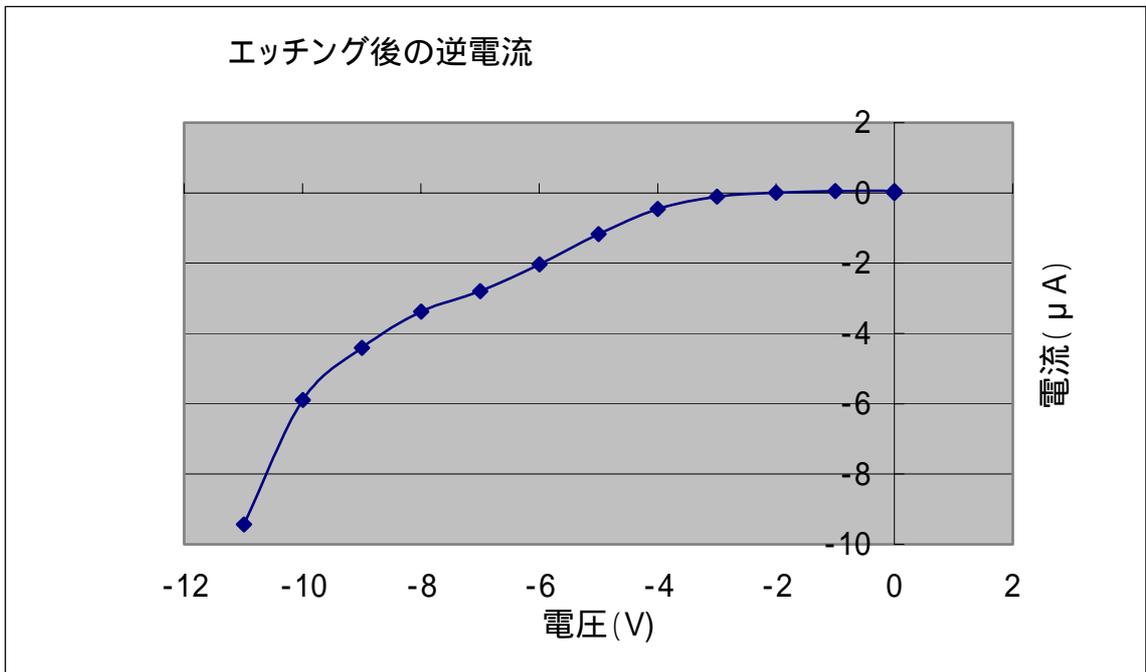


図 10 表面エッチング後の逆電流

図 10 は素子表面エッチング後の逆電流を拡大したものである。図 9 の表面エッチング前の逆電流との比較から、エッチングによって漏れ電流が 20 分の 1 程度に低減したことが分かる。これにより光電流の測定を行うことができるようになった。

4.3.2 光起電効果

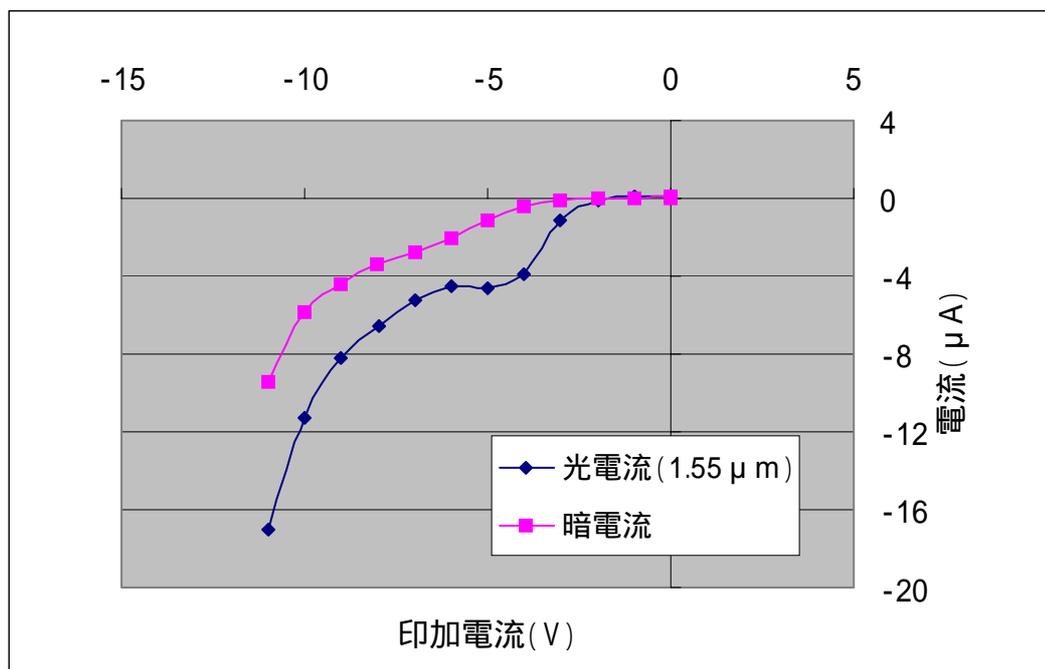


図 11 光起電効果

図 11 は作製した素子に $1.55 \mu\text{m}$ の光を照射したときの特性である。
このグラフから

- 1、 $4 \mu\text{A}$ 程度の光電流の発生
- 2、 逆電圧が 3V を超えたあたりで光電流が立ち上がっている

ことなどが確認できる

1 から Si 側から $1.55 \mu\text{m}$ の光を入射しても Ge まで光が透過していることが分かる。

2 から空乏層を p-Ge と p-Si 接合面のヘテロ障壁まで伸ばすためには 3V 以上の逆電圧をかけなければならないことが分かる。

なお、 10V 以上で電流が増加しているが、これは局所的に電流が増加するためと考えられ、メサエッチングを施すことにより解決できる問題だと思われるが今回確認することはできなかった。

4.4 再現性

図 12 から 14 はプロセス 2 によって作製したいくつかの素子に表面エッチングを施した物の I-V 特性である。サンプル G は、理由は分からないが後の 2 つと比較して漏れ電流が 10 倍以上も大きい。サンプル H と J の漏れ電流には大きな差はないが、それでも再現性があるといえるほどではない。

以上のことから、現時点では作製した素子毎に逆方向の電流の大きさが異なり、再現性はないと言える。今後は安定した素子作製工程の検討が必要である。

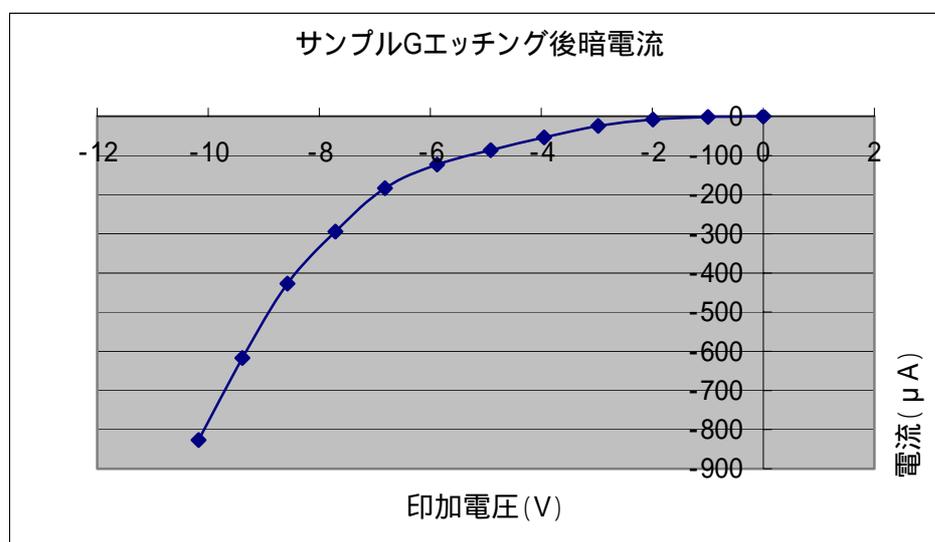


図 12 サンプル G の I-V 特性

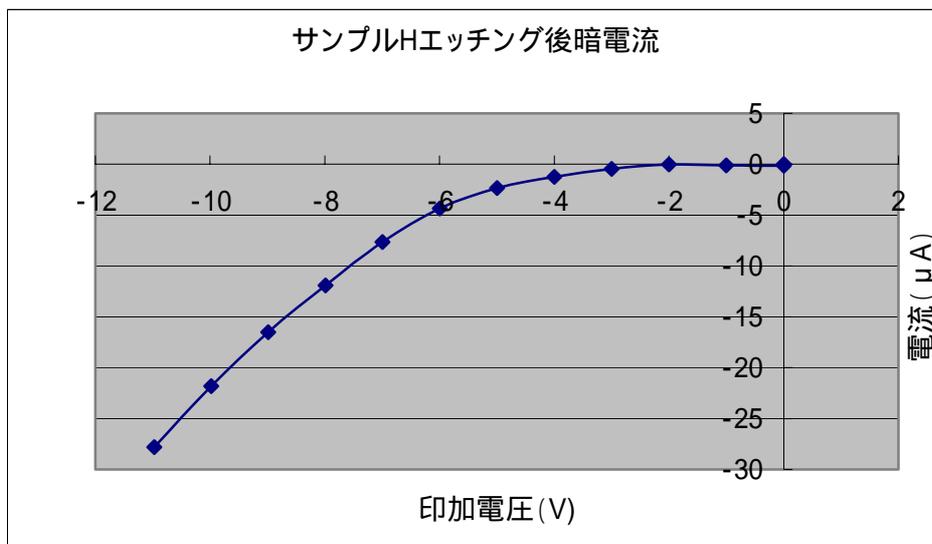


図 13 サンプル H の I-V 特性

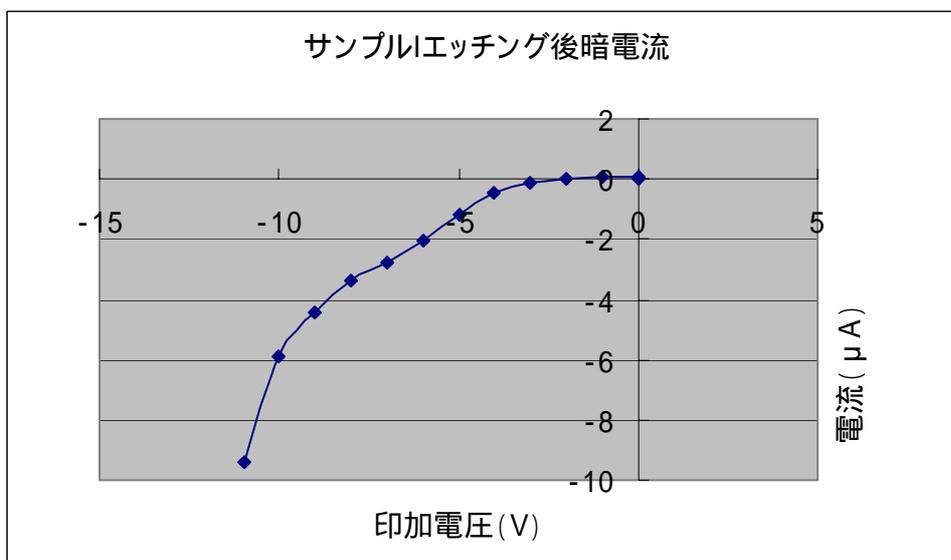


図 14 サンプル I の I-V 特性

第5章 結論

1.55 μm 帯光ファイバ通信用 Ge/Si-APD の実現を目指し、それに向けて必要な作製技術、すなわち Ge/Si のウェハボンディングの確立、および APD 動作に必要なメサ構造形成のための Si の深いエッチングについての研究により以下のことを明らかにした。

- 1 Ge/Si ウェハボンディングでは親水化時 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ を 50 に加熱することによりボンディングの成功率が上がることを確認できた。これによりウェハボンディングによりヘテロ界面の作製に成功した。
- 2 完成した素子の表面をエッチングすることにより漏れ電流を低減することができた。これにより空乏層を p-Ge・p-Si 接合面のヘテロ障壁まで伸ばし、PD モード領域での光電効果の測定ができるようになった。
- 3 メサエッチング工程について検討し、深いエッチングの条件を見出した。

参考文献

- (1) 先端材料シリーズ“光エレクトロニクス” 日本材料学界 2000 図3・25
- (2) 末松、伊賀“光ファイバ通信入門” 改定3版 オーム社1989 表7.1
- (3) 大西 健一氏修士論文 2002年度
- (4) 先端材料シリーズ“光エレクトロニクス” 日本材料学界 2000 P.46
- (5) 平木、成沢“表面，界面の分析と評価” オーム社 1994 第1章、第2章
- (6) 大野 史晶氏 高知工科大学卒業論文 2001年度

謝辞

本研究を進めるにあたり、時に厳しく時に暖かくご指導、ご教示を賜わりました高知工科大学電子・光システム工学科 神戸宏教授に心から感謝致します。

在学中すべての期間において、ご指導、助言、叱咤激励をいただきました高知工科大学電子・光システム工学科の教職員の皆様に感謝致します。

実験の助言をいただきました、大西健一氏、川内悠輔氏、木本薫宏氏、前田康彦氏、山田和弘氏に感謝致します。

お世話になりました大橋律男氏、大野史晶氏に感謝致します。