

氏 名	谷 川 邦 廣
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 3 年 1 月 9 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 45 年 3 月 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	赤外電荷転送デバイス用 HgCdTe の表面保護膜に 関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 稲場 文男 東北大学教授 小野 昭一 東北大学教授 潮田 資勝

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 総 論

赤外検知器としては従来より光伝導 (PC) 型の検知器が用いられているが、この検知器の画素数の上限は 200 である。次世代の赤外センサでは高解像度化のため 1 万から百万画素以上の Focal Plane Array (FPA) の実現が目標である。この目標を達成するために、赤外領域においても電荷転送デバイス (IRCTD, IRCCD) が注目されている。

赤外検知器としては、 $3 - 5 \mu\text{m}$ 帯と $8 - 14 \mu\text{m}$ 帯の大気の窓に検知器の感光波長を合わせることが重要である。HgCdTe は HgTe と CdTe の混晶であり、これらの組成を変えることにより、感光波長範囲を $1 \sim 30 \mu\text{m}$ に亘って自由に換えられる。このように HgCdTe は赤外検知器の感光波長範囲を容易に大気の窓にチューニングできるため、赤外検知器材料として最適である。しかし、HgCdTe 結晶は Hg の蒸気圧が高く容易に Hg が離脱するため、素子の加工プロセスの温度を $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 以下に制限しなければならない。洗練した Si の集積回路プロセスで利用されている諸種の加工技術はそのままでは HgCdTe の加工にはほとんど使用できず、独自の技術開発が必要である。とくに、低温で界面特性の良好な表面保護膜を形成できるパッシベーション技術の実現が待たれている。

本論文は次世代赤外センサとして有望である HgCdTe-光起電力 (PV) アレイと Si-CCD によって構成されるハイブリッド IRCCD に関し、HgCdTe に良好な表面保護膜を形成するための研究をまとめたものである。ZnS を保護膜とした HgCdTe-PV アレイでは HgCdTe 表面に存在する自然

酸化膜が ZnS/HgCdTe 界面の固定電荷や界面準位の原因となり、PV アレイの表面洩れ電流を著しく増大する。著者はこの表面洩れ電流を低減するため電子サイクロトロン共鳴プラズマ CVD (ECR-PCV) 法による SiN_x 膜を HgCdTe-PV アレイを表面の保護として用いることを提案する。ECR-PCV 法は 100°C 以下の低温で SiN_x 膜を付着可能である。さらに、シランガスの還元作用により HgCdTe 表面の自然酸化膜を還元除去でき、良好な SiN_x/HgCdTe 界面が得られ、PV アレイの表面洩れ電流が抑制できる。

上記のように、本研究の目的は ECR-PCVD 法による SiN_x 膜を用いて、HgCdTe-PV アレイの表面保護膜付着技術を確認することであり、さらに、この膜を 3-5 μm 帯と 10 μm 帯の IRCCD に適用し、次世代赤外センサの要素技術としての有効性を実証することである。

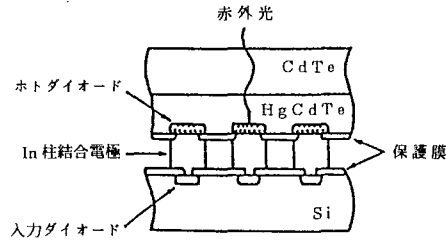


図 1. ハイブリッド IRCCD の構造断面図

第 2 章 赤外電荷転送デバイス用 HgCdTe の表面保護膜に関する基本的考察

HgCdTe-PV/Si-CCD ハイブリッド IRCCD の構成を図 1 に示す。HgCdTe-PV アレイの表面保護膜として ZnS を適用した場合の問題点を理論的および実験的に明らかにする。PV アレイの表面状態が蓄積/反転のいずれの状態にあっても表面でトンネル電流が発生し、PV アレイのゼロバイアス抵抗 (R₀) を低下させる。このように PV アレイの性能は保護膜/HgCdTe 界面の特性に著しく左右される。

R₀ の低下を防止するには固定電荷密度および界面準位密度の少ない表面保護膜を適用することが必要不可欠であることを指摘する。HgCdTe の鏡面エッチャントである Br-メタノールでエッチングした HgCdTe の表面には 1~2 原子層の自然酸化膜 (TeO₂) が存在し、固定電荷の原因となることを示す。図 2 は XPS (X 線電子分光法) の角度分解法による HgCdTe 表面の分析結果であり、Te の酸化物が明瞭に検出されている。

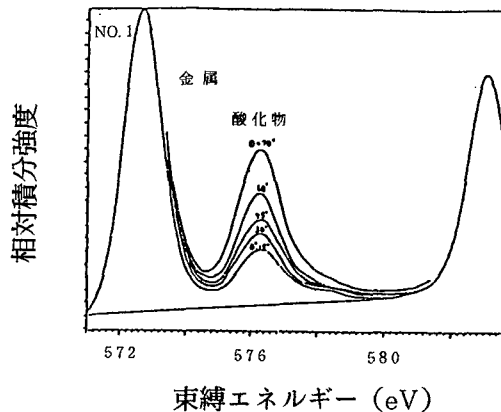


図 2. HgCdTe 表面の Te3d^{5/2} のスペクトルの脱出角依存性

第 3 章 電子サイクロトロン共鳴プラズマ CVD SiN_x 膜による HgCdTe の表面保護

自然酸化防止の 1 つの方法は HgCdTe の表面を変化させて固有の絶縁膜を形成することである。また、他の方法は自然酸化膜を還元して清浄な表面に絶縁膜を付着する方法である。前者には陽極酸化法と陽極硫化法がある。陽極酸化膜は固定電荷を多く含んでおり、PV アレイの表面保護膜と

しては不適當である。陽極硫化膜は化学的に不安定であり耐熱性が悪く、さらに可視、近赤外光の照射により界面特性が劣化するなどの問題がある。著者の提案する電子サイクロトロン共鳴プラズマ CVD (ECR-PCVD) 法による SiN_x 膜の形成は後者の例である。著者はこの方法が低温で緻密な膜形成ができる点に着目し、初めて HgCdTe の表面保護膜を付着する方法として適用した。

電子サイクロトロン共鳴プラズマ CVD 法により SiN_x 膜付着装置を図 3 に示す。プラズマ発生室内で電子のサイクロトロン共鳴条件を満足するようにマイクロ周波数 2.45GHz に対して磁界を $8.75 \times 10^{-2} \text{T}$ に調整している。サイクロトロン共鳴によってプラズマを効率よく発生でき、低温での SiN_x 膜等の膜付着を可能にしている。

HgCdTe の表面の自然酸化膜および強制的に HgCdTe を酸化して形成した酸化膜は SiN_x 膜付着中に還元されることを明らかにした。オージェ電子分光法および XPS に Ar イオンスパッタリングを併用して $\text{SiN}_x/\text{HgCdTe}$ 界面の深さ方向組成分析を行い、この還元反応を実証した。

HgCdTe の自然酸化膜上に SiN_x 膜を付着した場合の XPS の分析結果を図 4 に示す。Br-メタノールでエッチングした表面に存在した TeO_2 のピークは SiN_x を付着した $\text{SiN}_x/\text{HgCdTe}$ 界面では消失している。自然酸化膜はもちろんのこと酸化膜厚が 5 nm 以下であれば強制酸化膜も SiN_x 膜付着中にすべて還元されることが分かった。

強制酸化膜厚と分析によって検出された SiN_x 膜中に取り込まれる酸素の量との関係から、HgCdTe の酸化膜より還元されて遊離した酸素は Si 酸化物となり $\text{SiN}_x/\text{HgCdTe}$ 界面に固定されることを明らかにした。この分析結果を図 5 にしめす。 SiN_x を付着する前の HgCdTe 表面の酸化膜厚が厚いほど SiN_x 膜中で Si と結合している酸素の量が多くなっている。すなわち、HgCdTe の酸化物の酸素が Si と結合して、Si 酸化物を作り出したことが分かる。HgCdTe の不安定な酸化物が安定な Si 酸化物に置換されることは $\text{SiN}_x/\text{HgCdTe}$ 界面の安定化に寄与するものである。

ECR-PCVD 法によって形成した $\text{SiN}_x/\text{HgCdTe}$ 界面のプラズマによる損傷は窒素ガス中の 100°C 、1 時間の処理でアニールアウトできる。この膜は緻密で耐湿性があり、かつ付着条件を適当に調整することによって膜中の応力を少なくすることができる。このことは界面の Te 酸化物の

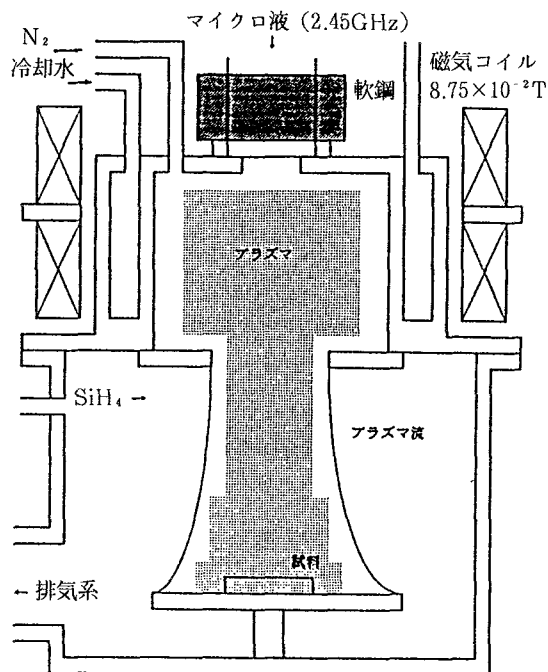


図 3. 電子サイクロトロン共鳴プラズマ CVD による SiN_x 膜付着装置

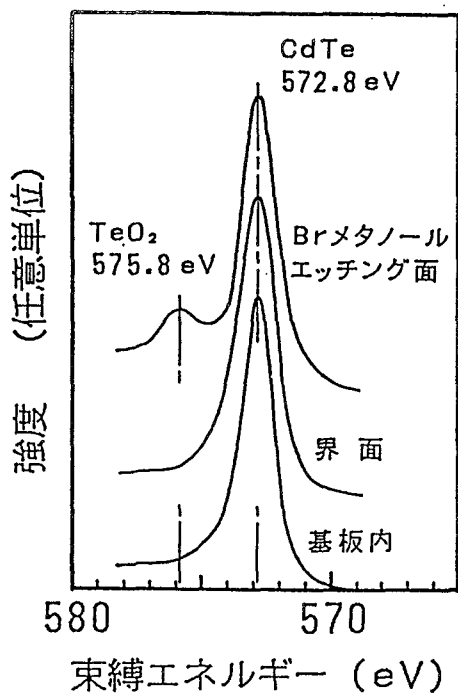


図4. HgCdTe自然酸化面の
Te $3d^{5/2}$ のスペクトル

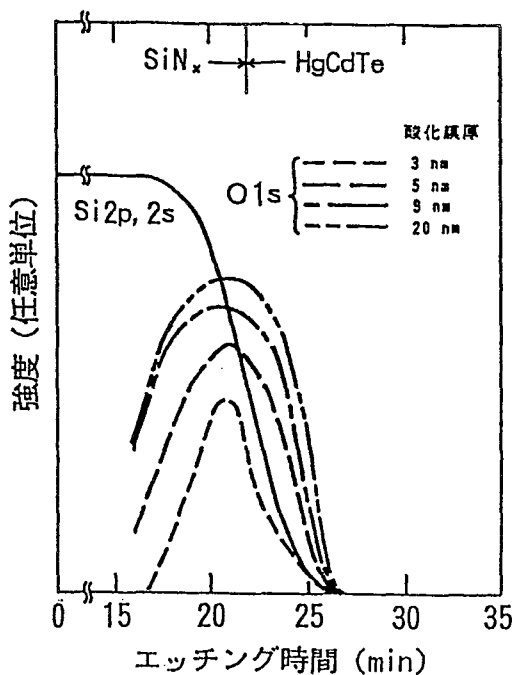


図5. 界面近傍におけるSiと結合
したO1sスペクトル

除去とあいまって SiN_x/HgCdTe 界面の特性改善に役立っているものとする。

第4章 SiN_x膜による赤外電荷転送デバイスの高性能化

HgCdTe-PV アレイの表面保護膜として ECR-PCVD 法による SiN_x 膜を用いて特性を改善した具体例を述べる。3-5 μm 帯では 64×64 画素二次元 IRCCD を試作した。SiN_x 膜を用いて HgCdTe 表面の固定電荷を低下させることによって HgCdTe 結晶のキャリア濃度を低下させることが可能となり、従来の ZnS 保護膜による HgCdTe-PV アレイを用いた IRCCD に比較して感度を 4 倍改善できることを示した。さらに、背景放射の高い赤外域でのダイナミックレンジを改善したミアンダチャンネル CCD を用いた信号読みだし回路についても言及した。

10 μm 帯では 100×4 画素 IRCCD を試作し、R₀ の増大および R₀ のバラツキ低減を実現した。PV アレイの特性バラツキの低減により信号電荷の積分時間を増加できる電荷上積み転送を可能とし、従来の ZnS 保護膜による HgCdTe-PV アレイを用いた IRCCD に比較して感度を 3 倍向上できた。

第5章 結 論

本論文では ZnS/HgCdTe 界面には HgCdTe の自然酸化膜が存在し、この膜中の固定電荷がホト

ダイオードの洩れ電流を増加させることを明らかにした。

XPSの実験結果より HgCdTe の自然酸化膜の主成分は TeO_2 であり、この化合物が固定電荷の原因となることを示した。

100°C以下の低温で膜付着が可能な電子サイクロトロン共鳴プラズマ CVD (ECR-PCVD) 法による SiN_x 膜を HgCdTe の表面保護膜として適用した。

HgCdTe の酸化物はモノシランの還元作用により除去され、遊離した酸素は Si 酸化物となり、 $\text{SiN}_x/\text{HgCdTe}$ 界面に固定される。その結果 HgCdTe の酸化物の存在しない $\text{SiN}_x/\text{HgCdTe}$ 界面が形成され、固定電荷、界面準位とも少ない良質な表面保護膜が実現した。また、具体的な応用として 3-5 μm 64×64画素ハイブリッド IRCCD, 10 μm 帯100×4画素ハイブリッド IRCCD の PV アレイの表面保護膜として ECR-PCVD 法による SiN_x 膜を適用して大幅に特性改善ができることを実証した。

本研究により、HgCdTe-PV アレイ用表面保護膜形成技術を確立することができた。今後、赤外センサの多画素化が図られ、この成果が次世代の超多画素赤外センサの研究・開発に寄与することを願ってやまない。

審 査 結 果 の 要 旨

現在赤外検知器としては光伝導型の二次元アレイが広い応用分野で利用されているが、その最大画素数は200程度である。この実用限界を打破するため、焦点面上にマルチプレクス機能を有し、大幅に画素数を増大できる赤外電荷転送デバイス (IRCCD) の研究開発が要望されていた。

本研究はこのような課題に新たに取り組んだもので、特に広帯域特性をもつ HgCdTe を用いたデバイスの製作プロセスを工業的に確立するために、その基本となる表面パッシベーション技術、すなわち優れた表面保護膜形成について研究を行い、その成果に基づいて 3 - 5 μm 帯では 64 \times 64 画素、また 10 μm 帯では 100 \times 4 画素の IRCCD の試作開発に成功している。本論文はその成果をとりまとめたもので、全編 5 章よりなる。

第 1 章は総論である。第 2 章では、次世代赤外撮像素子として提案されている各種の IRCCD を分類、検討して、HgCdTe を用いるハイブリッド IRCCD が最も有望であることを明らかにし、その光伝導型アレイの実現のためには固定電荷密度および界面準位密度の少ない表面保護膜が必要不可欠であることを論じている。

第 3 章では、HgCdTe を使用する光伝導型アレイの表面保護膜として考えられる種々の絶縁膜について詳細な比較検討を行い、電子サイクロトロン共鳴プラズマ CVD 法で作製した SiN_x 膜が最も優れていることを実証している。また、この膜付着法により 3 - 5 μm 帯および 10 μm 帯の両者において極めて良好な特性のフォトダイオードを再現性よく製作できることを確認している。これらは実用上重要な成果である。

第 4 章は、ZnS/SiN_x の複合膜を光伝導型アレイの表面保護膜として用いた IRCCD の総合的な動作特性について記述したものであって、代表的な素子性能である温度分解能は、3 - 5 μm の 64 \times 64 画素デバイスで 0.05 K、10 μm 帯の 100 \times 4 画素デバイスで 0.06 K という注目すべき値が得られたことを明らかにしている。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、従来製作プロセスが未確立であった HgCdTe を用いる IRCCD において、その基本となる表面保護膜の研究、開発に組み、いくつかの重要な知見を得たものであって、電子工学ならびに光エレクトロニクスの発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。