



Title	SOSボロメーターの製作とその特性
Author(s)	瀬戸, 悟; Seto, Satoru; 山谷, 和彦 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 126, 81-90
Issue Date	1985-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41933
Type	departmental bulletin paper
File Information	126_81-90.pdf



SOS ボロメーターの製作とその特性

瀬戸 悟 山谷 和彦
阿部 寛 丹呉 浩 侑*

(昭和59年12月27日受理)

Silicon on Sapphire Bolometer and its Resistance vs Temperature Characteristics

Satoru SETO, Kazuhiko YAMAYA,
Yutaka ABE, and Hiroyuki TANGO
(Received December 27, 1984)

Abstract

For measuring low temperature specific heat of small samples (10–100mg), a silicon on sapphire (SOS) bolometer which consists of resistance thermometer, sample heater, and sample holder was made by the process of ion-implantation of phosphorus and annealing at 1000°C. It was found that the temperature coefficient of the resistance of the thermometer was very high in a wide temperature range from 1.3K to 10K ($dR/dT=1.7 \times 10^4$ and 2.4×10^2 [Ω/K] at 2K and 10K, respectively) and the resistance of the heater was almost constant. Using this SOS bolometer, the specific heat of transition-metal trichalcogenides was confirmed to be determined with an accuracy of $\pm 1.0\%$ in the range from 1.3K to 10K.

1. はじめに

固体物性論において比熱は、基本的かつ様々な情報を我々に与えてくれる重要な物理量である。比熱の測定によって、フェルミエネルギーでの電子の状態密度や格子振動に対するデバイ温度を知ることができ、また相転移に際しては、比熱の温度変化に異常が生じることから、相転移の機構に対する情報をうることができる。

我々の研究室では、ここ数年来、微小試料(100 mg 以下)の比熱の測定を熱緩和法^{1)–4)}で試みてきた。熱緩和法による比熱測定において最も重要な部分は、ボロメーターである。最近、Silicon on Sapphire (SOS)を用いて作製したボロメーターが、微小試料の比熱測定において、非常に良好な特性を有する素子である事がわかった。本研究報告では、SOS ボロメーターの製作方法とその特性を詳細に報告する。

2. SOS ボロメーターの製作

2.1 SOS ボロメーターとは

微小試料の比熱測定を熱緩和法で行う時、試料温度と試料に加える熱を精密に決定することが重要である。また試料の熱容量のほか、次の熱容量も含まれて測定される。即ち、①試料ホルダー、②温度計、③ヒーター、④リード線、⑤試料接着剤（グリース）である（これらのものをアデンダと呼ぶ）。それ故、測定可能な試料の熱容量の下限は、アデンダの熱容量で決まるので、アデンダの熱容量は、できる限り小さくすることが望ましい。ここでアデンダのうち、④、⑤の熱容量を小さくするのは測定上困難であるので、①、②、③の熱容量を小さくする必要がある。そこで、米国スタンフォード大学の T. H. Geballe 教授のもとで開発された、Silicon on Sapphire (SOS) ボロメーター⁶⁾と呼ばれる比熱測定用の素子を用いることにした。SOS ボロメーターは、サファイア基盤上にシリコンを薄くエピタキシャル成長させたもの (SOS) に試料ホルダー、温度計、ヒーターが一体となって構成されているものである。

以下に SOS ボロメーターの特徴を列挙する。

- (i) 熱サイクル ($1.2\text{ K} \rightleftharpoons 300\text{ K}$) に対して構造的に強い。
- (ii) イオン・インプランテーション技術により、シリコン層にリンをドーブでき、希望する抵抗値を持つ抵抗温度計を得ることができる。
- (iii) シリコンがサファイア基盤上にエピタキシャル成長しているため、シリコンとサファイアの熱接触が非常に良い。
- (iv) SOS であるため、従来のシリコンのみで作られたボロメーターなどと比較して熱容量が非常に小さい。
- (v) サファイアの低温での熱伝導が良く、熱平衡状態がすばやく達成する。

2.2 SOS ボロメーターの構成

SOS ボロメーターの基本的構造は Fig. 1 に示す様に、5 mm 角の SOS チップ上に温度計部分とヒーター部分から構成されている。実際の原因は、Fig. 2 の写真(フォトマスク用のフィルムの写

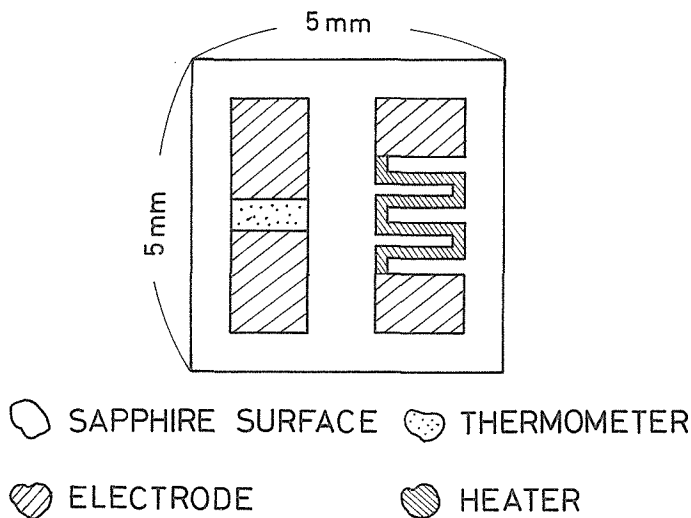


Fig. 1 A top of view of a SOS bolometer.

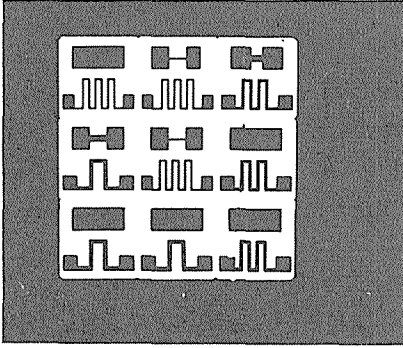


Fig. 2 Picture of photomask for photoetching.

Table 1. Sizes of a SOS wafer used for a bolometer.

京 セ ラ 社 製	
直 径	50.8mm
厚 さ	0.33mm
Si 膜 厚	0.6 μ m
比 抵 抗	100 $\Omega \cdot$ cm以上

真)の様に、3 \times 3の計9個のマトリックス状にパターンが描かれている。また、個々のSOSボロメーターには、少しずつ違ったパターンが描かれて、種々の特性を示す温度計とヒーターが得られている。尚、SOSウェハの規格をTable 1に示す。

2. 3 フォトエッチング、イオン・インプラネーション、アニーリング

前節で述べたパターンは、写真製版技術を使ってSOSウェハに描かれる。この節では、フォトエッチング、イオン・インプラネーション、アニール処理の各々の作業手順について述べる。

最初にフォトエッチングに使用するフォトマスクの製作手順を述べる。前節でデザインした原図を実際の仕上がりの10倍の大きさにストリップコートに描き、それを写真で1/10に縮小する。さらに、縮小されたフィルム⁽⁵⁾(前節Fig. 2の写真)を使ってフィルムパターンをガラス乾板上⁽⁶⁾に密着焼きする。このガラス乾板がフォトマスクとなる。

<フォトエッチング>

次に、フォトエッチングの一連の手順を述べる。

- (i) SOSウェハを4等分に切断し、アセトンで超音波洗浄する。
- (ii) 4等分されたウェハの各々に、スピナー(RPM=2500)でフォトレジスト(OMR)を塗布し、さらに80 $^{\circ}$ Cで15分間プレベークを行う。
- (iii) フォトレジストを塗布したSOSウェハにフォトマスクを密着させ、紫外線で10秒間露光する。
- (iv) 露光後、すばやく現像し、水洗した後、150 $^{\circ}$ Cで30分間ポストベークを行う。これによってレジストを硬化させ、シリコン表面との密着を完全にする。

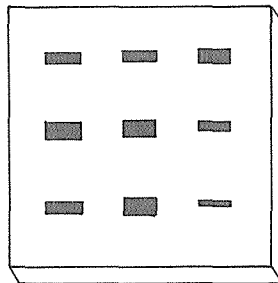


Fig. 3 Picture of photomask for protection against the first ion-implantation.

(v) エッチング液 ($\text{HF}:\text{HNO}_3=2:98$) を使って、 SiO_2 と Si のエッチングを行う。その際、エッチングの状況を目で確認しながら行う。

(vi) パターンが描かれた SOS をアセトンで超音波洗浄する。その後、イオン・インプラネーションの際、温度計部分に対して防護膜となるフォトレジスト (Az-1350) を塗布する。このときに使用するフォトマスクを Fig. 3 に示す。作り方は、前の SOS パターン用フォトマスクと同じである。(何故このプロセスが必要なのかは、次のイオン・インプラネーションの項で明らかにする。)

<イオン・インプラネーション>

イオン・インプラネーションは、株式会社東芝、半導体技術研究所で行った。Fig. 4 は、その一連の手順を図解したものである。

(i) 1 回目のリンイオン注入 (70 KeV , $6.5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)。このとき、前節の (vi) のプロセスで塗布されたフォトレジストのシリコン部分には、リンイオンは注入されない。(Fig.

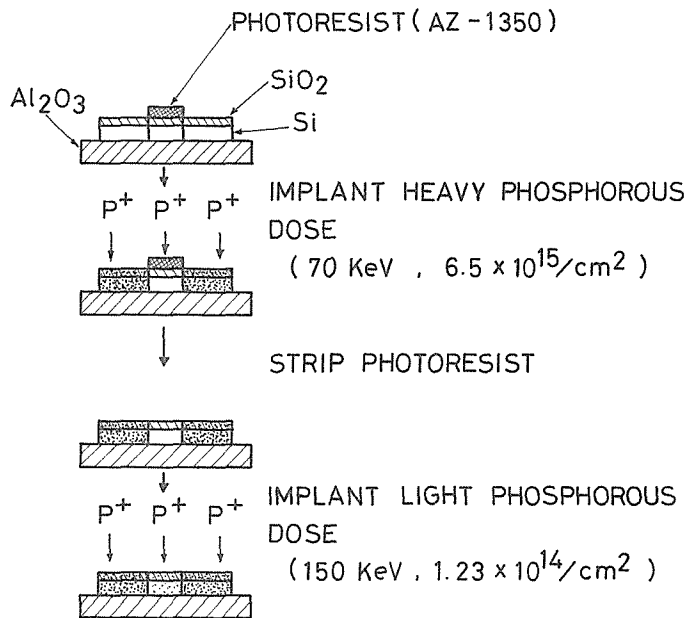


Fig. 4 Ion-implantation process.

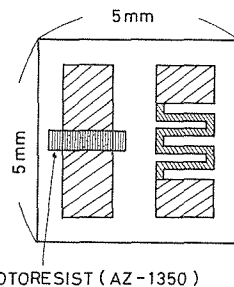


Fig. 5 Photoresist (Az-1350) on a SOS bolometer.

5 参照)

- (ii) 酸素プラズマ中でのアッシング及び H_2SO_4 と H_2O_2 の混合液中で、フォトリソグ (Az-1350) を剝離する。
- (iii) 2 回目のリンイオン注入 (150 KeV , $1.23 \times 10^{14}/\text{cm}^2$)。このときは、SOS 全面にリンイオンが注入される。
- (iv) SOS ウェハを SOS ボロメーター個々にカッティングする。これらの手順で、最終的に温度計になる部分には、リンイオンが 1 回注入 ($1.23 \times 10^{14}/\text{cm}^2$) されただけで、残りの電極部分とヒーター部分には、2 回リンイオンが注入 ($6.5 \times 10^{15}/\text{cm}^2 + 1.23 \times 10^{14}/\text{cm}^2$) されたことになる。

〈アニール〉

最後にイオン・インプラネーション終了後、注入されたリンイオンを電氣的に活性化し、さらに照射による欠陥を除去するためにアニール (アルゴンガス雰囲気中、 1000°C) を行う。特にアニールによって SOS ボロメータの温度計部分の抵抗値が低温で希望する値を示すことが重要である。そのために液体ヘリウム温度 (4.2 K) での抵抗値とアニール時間との関係を見る。1~2 時間アニールした後、直流 4 端子法で抵抗測定を行い、再びアニールして抵抗測定を行うという手順を繰り返した。その結果が Fig. 6 に示されている。同時に、室温 (295 K) での抵抗の変化も示されている。 4.2 K では、アニール直後から 9 時間まで、 295 K では、アニール直後から 5 時間まで大きな抵抗減少が見られるが、それ以降はほぼ一定の抵抗値になっている。この電気抵抗のアニール特性から、シリコン膜内での格子欠陥の挙動が推定される。シリコン膜内のイオン注入層には、

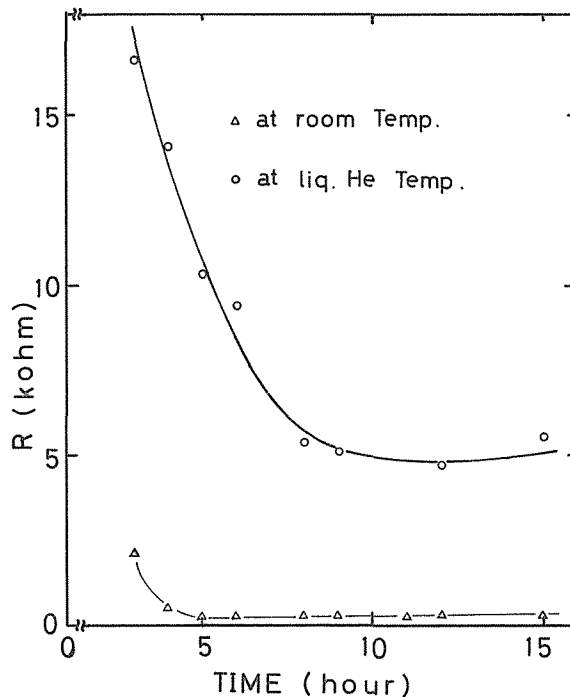


Fig. 6 Resistance of the thermometer on the SOS bolometer vs annealing time.

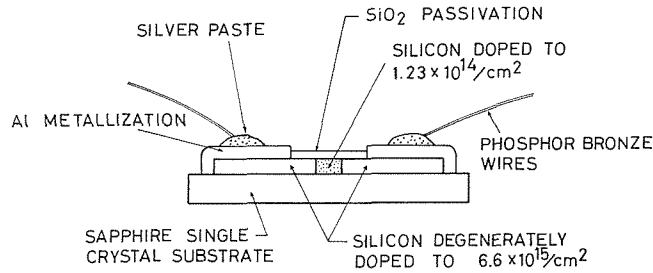


Fig. 7 A side view of a SOS bolometer.

リンイオン照射中に発生した格子欠陥（格子間シリコン原子，空孔，及び格子間リン原子）が高濃度で存在する。これらの格子欠陥の構造はアニールによって変化する。例えば，①変位したシリコン原子が再配列して格子位置にもどったり，②格子間位置にあるリン原子が置換位置に入ったり，③空孔の再配列から転位ループが生じたりする。この格子欠陥のアニール効果が電気特性に反映する。即ち，アニール時間の増加と共に，イオン注入によって導入された格子不整による伝導電子の散乱がしだいに緩和され，更にシリコン位置に置換型で入りこむリン原子の数が増え，電気的に活性なドナ数が増加する。従って，いずれの場合でも電気抵抗を減少させる方向に働くので，Fig. 6 で示されるふるまいが期待されよう。

最後に，電極部分を完成させるために，Al を蒸着し，アルゴンガス雰囲気中で 400℃，1 時間アニールする。これによって，Al と SiO₂ 面の界面を電気的にオーミックにすることが出来る。この Al の表面に銀ペースト（デュボン社，No. 4929）を用いて，リード線（リン青銅線）をつける。（Fig. 8 参照）

2. 4 SOS ボロメーターの電気的特性

Fig. 9 に 15 時間アニールした新しい SOS ボロメーターの温度計部，Ge 温度計⁷⁾，及びスタンフォード大学で作られた SOS ボロメーターの温度計部の抵抗の温度変化を示す。新しい SOS ボロメーターの温度係数は，2 K では 17 KΩ/K，10 K では 240 Ω/K である。一方，市販されている Ge 温度計とスタンフォード大学で作製された SOS ボロメーターの温度係数は，各々 2 K では 10 KΩ/K と 10.5 KΩ/K で，10 K では 25 Ω/K と 60 Ω/K である。この様に，我々の SOS ボロメーターの温度係数は，これらのものより大きいことがわかる。この結果から，新しい SOS ボロメーターの温度計は広い温度領域で高感度で使えることがわかる。また，低温→室温→低温の熱サイクルに対して低抵抗値は 1% 以内で再現される。さらに，SOS ボロメーターの温度計は，1.3 K から 10 K までの抵抗変化を次の関数形を使って，±1% の誤差で近似することができた。

$$\frac{1}{T} = \sum_{i=0}^5 a_i (\ln R)^i$$

ここで，T は温度，R は SOS ボロメーターの温度計の抵抗である。最小自乗法の結果，係数 a_i は以下のように決定された。

$$\begin{aligned} a_0 &= 3.43288 \times 10^{-2} & a_3 &= 2.23839 \times 10^{-3} \\ a_1 &= 1.02308 \times 10^{-6} & a_4 &= -2.94897 \times 10^{-4} \\ a_2 &= -7.0401 \times 10^{-3} & a_5 &= 1.92887 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

一方，SOS ボロメーターのヒーター部分の抵抗の温度変化は，1.3 K から 10 K まで $595 \pm 3 \Omega$ とほぼ一定の値であった。

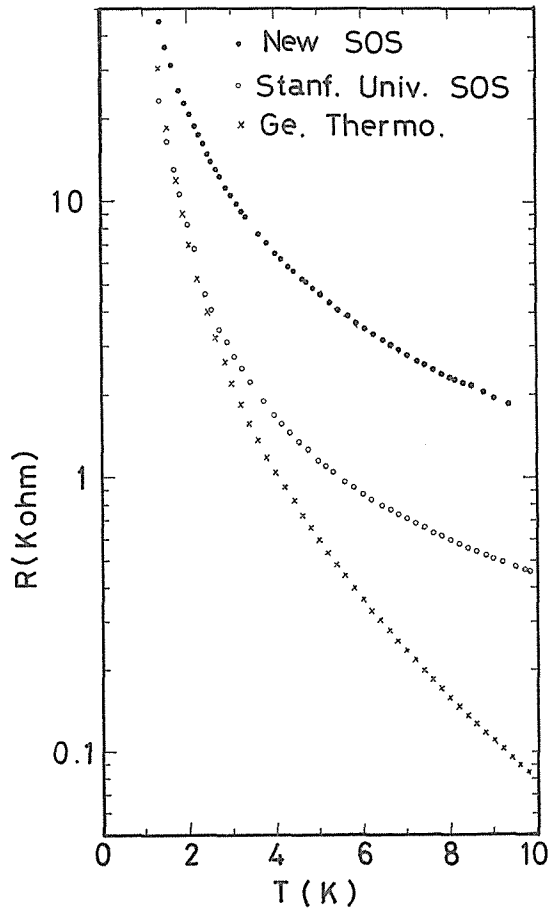


Fig. 8 Resistance of the thermometer vs temperature in the new SOS bolometer. Also are shown those in Stanford SOS bolometer and Ge thermometer.

この様に、新しい SOS ボロメーターは、抵抗の温度係数が大きい温度計部と抵抗一定のヒーター部から構成された素子であることがわかる。

3. 比熱の測定例

この新しい SOS ボロメーターを使って実際に比熱の測定を行った⁽⁶⁾。まず、アデンダになる熱容量の測定結果を Fig. 9 に示す。その熱容量の温度変化は温度減少とともに単調に減少していて熱容量の異常は見られない。ここでアデンダは、SOS ボロメーター(46.3 mg)、試料接着用グリース(2.0 mg)、リード線(リン青銅線)である。即ち、この熱容量が我々の測定装置で測定可能な熱容量の下限である。その大きさは、Fig. 9 からわかる様に約 $T=1.7\text{ K}$ で $0.14 \times 10^{-6}\text{ J/K}$ 、 $T=4.2\text{ K}$ で $3.2 \times 10^{-6}\text{ J/K}$ 、 $T=9\text{ K}$ で $29 \times 10^{-6}\text{ J/K}$ である。

次に、高圧下で合成された TaSe_3 (114.5 mg) 及び NbSe_3 と 2 H-NbSe_2 の混晶 (108.6 mg) の比熱の測定結果について述べる。 TaSe_3 の比熱の温度変化を Fig. 10 に示す。一般に、金属の比熱は $C = \gamma T + \beta T^3$ と表わされるので、グラフは横軸に T^2 、縦軸に C/T を取り、プロットしてあ

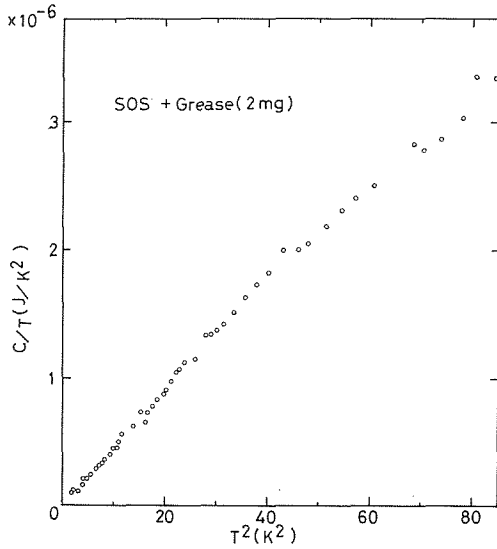


Fig. 9 Temperature dependence of heat capacity of the addenda.

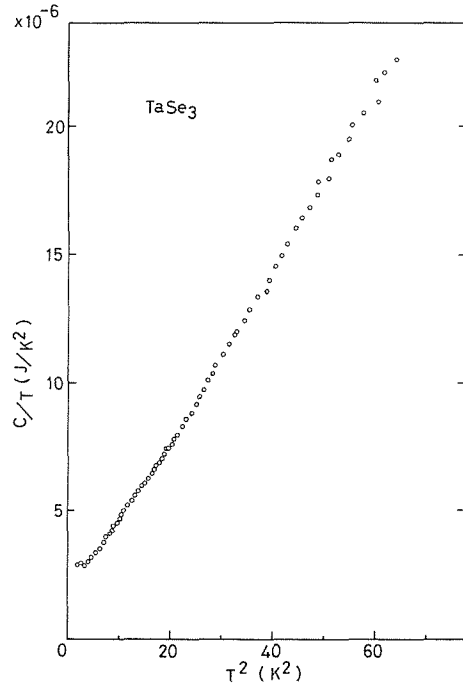


Fig. 10 Temperature dependence of heat capacity of TaSe₃ (poly crystal).

る。グラフはほぼ直線にのっていることがわかる。この結果から、測定誤差は±3%以内である。Fig. 11 は Fig. 10 の $T^2=20 \text{ K}^2$ までの低温領域を示したもので、約 $T^2=5 \text{ K}^2$ で直線からのずれが見られる。これは TaSe₃ の超伝導遷移 ($T_c=2.3 \text{ K}$) に対応している⁽⁹⁾。一方、NbSe₃ と 2H-NbSe₂ の混晶の結果を Fig. 12 に示す。約 $T=7 \text{ K}$ 付近に 2H-NbSe₂ の超伝導遷移による比熱の異常が

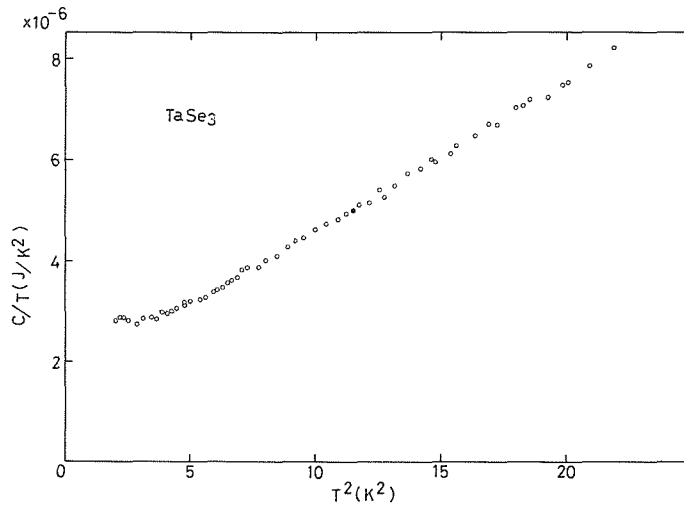


Fig. 11 Heat capacity of TaSe₃ (poly crystal) in low temperatures.

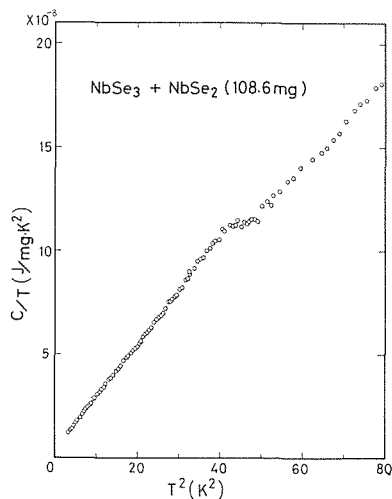


Fig. 12 Temperature dependence of specific heat in mixed crystal of NbSe_3 and NbSe_2 .

見られる。また、この異常の前後ではほぼ直線にのっている。

以上の結果から、新しい SOS ボロメーターは低温比熱の測定に十分満足のいく性能を持った素子であることが実証された。

4. む す び

新しい SOS ボロメーターの特徴は、以下のようにまとめられる。

- (i) 広い温度範囲 (1.3 K~10 K) で大きな温度係数を持つ。
- (ii) 熱サイクル (1.3 K \rightleftharpoons 300 K) に対して抵抗の再現性が良い。
- (iii) ヒーター部の抵抗が低温 (1.3 K~10 K) で一定である。

さらに、この新しい SOS ボロメーターを用いると熱緩和法による比熱測定 (1.3 K~10 K) が精度良く ($\pm 1\%$) 測定されることがわかった。今後、新しい SOS ボロメーターを用いると、比熱の測定をより広範囲の温度領域へ拡張できる可能性が期待される。

5. 謝 辞

本研究の遂行に当り、本学電気工学科・長谷川英機教授、大野英男助教授、沢村孝幸助手には、フォトエッチング処理のため適切な指導と助言をいただき感謝いたします。また、抵抗測定に対して長沢修一氏に感謝いたします。最後に、イオン注入に関して助言をいただいた大阪大学工学部電子工学科の浜口智尋助教授に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 柿崎裕一, 山谷和彦: 北海道大学工学部研究報告, No. 111 (1982) pp. 55-62.
- 2) C. N. King: Stanford Univ. Ph. D. Thesis (1972).
- 3) S. R. Early: Stanford Univ. Ph. D. Thesis (1981), S. R. Early, F. Hellman, J. Marshall, and T. H. Geballe: Physica 107 B+C (1981) 327.

- 4) 小林典男, 能登宏七: 日本物理学会誌, 第 37 卷, 11 号 (1982) pp. 945-952.
- 5) 富士フィルム(株), Minicopy Fiche Film HR II.
- 6) 小西六写真工業(株), TYPE HRP UN-II.
- 7) Lake Shore Cryotronics, Inc. Model GR-200 B-1000.
- 8) 瀬戸 悟, 山谷和彦, 阿部 寛, 赤浜裕一, 遠藤将一: 1984 年秋の日本物理学会にて, 口頭発表.
- 9) M. Yamamoto: J. Phys. Soc. Japan **45** (1978) 431.