ゲルマニウム—インジウム合金形P-N接合素子の 酸性化学エッチング†

川 田 淳 一 郎*

Acid Chemical Etching for Ge-In Alloyed Junction Element Studies on After-etching for Ge-In Alloyed Junction Element (Part 2)

Jyun-ichiro KAWADA*

The previous report, Part 1, described the merits of alkaline electrolytic etching combined with acid chemical etching for Ge-In alloyed junction element. However, this technique needed a lot of processes in after-etching. On the other hand, acid chemical etching deteriorated the mechanical structure of P-N-P alloyed junction element for high frequency use. But, the above demerits could be eliminated by mixing of water, hydrogen peroxide, and hydrofluoric acid in proper ratios. The technique of acid chemical etching is used for the production of high frequency transistor. The results of experiments showed high inversed voltages, V_{CBO} and V_{EBO} , and stability of other electric characteristics.

The specifications of the etchants for experiments were as follows.

Etchant group	Composition (in vol. ratio)
154 etchant	$H_2O : H_2O_2 : HF$ 1 : 5 : 4
253 //	// 2 : 5 : 4
433 //	// 4 : 3 : 3

By the improved acid etching with 154 etchant (in etching for 40 s), the best results were obtained in electric characteristics and mass production.

1. 緒 言

ゲルマニウム合金接合素子のアフターエッチングでは一般的にはアルカリ性電解エッチングが使用されているが、S.P. Wolsky および P.M. Rodriguez らにより、 Na^+ のアイソトープトレサ法を使用して PN 接合に吸着された Na^+ は完全に除去しにくいことが確認された¹⁾。筆者はこれを解決するために、アルカリ性電解エッチング法と酸性化学エッチング法の併用によって、エミッタ側逆耐圧の向上と飽和電流 I_{CBO} と I_{EBO} の微少リークを防止することに成功したが、これらについてはすでに第1報において報告した。本報では従来 10MHz 級以上の高周波トランジスタのように小さなパターンの接合素子に対しては、構造的に葉食による機械的弱体化が大きく、無理とされていたが、このような合金接合素子に対し、アフターエッチングとして酸性化学エッチングのみにて筆者の第1報で得られたものと同等、またはさらにすぐれた方法が得られるかどうかを実験したところ、酸

エッチング液の構成成分の適当な撰択と混合比によって、トランジスタの電気的特性と歩起り、エッチング液の寿命および安定性について良い結果が得られたので報告したい。

2. 酸エッチング法

この方法では合金素子をステムに組立て後に酸エッチングを行なう。すでに組立てられた素子をエッチングするため、リード線、ステムヘッダーおよびリード線とインジウム極の取付部、ゲルマニウム片とベース接続片溶着部を浸食し、機械的に弱化するおそれがある。したがって使用するエッチング液として下記のような諸特性を具備したものが要求される。

- (1) エッチ液は安定性が大きく、可使時間が長いこと。
- (2) エッチングスピードが適度 (20~60 s) で、エッチング時間の制御が容易なこと。
- (3) ニッケルベース片やハンダメッキ部、ステムなどの浸食度が、合金素子のエッチング時間内において過大でないこと。
- (4) トランジスタ特性は合金素子の表面状態によって、非常に大きな変化を受けるものである。たとえば I_{CBO} , I_{EBO} , 増幅率 h_{FE} , トリガー電圧 V_T などである。これ

† ゲルマニウム—インジウム合金形接合素子のアフターエッチングに関する研究 (第2報)

* 富士通研究所 (神奈川県川崎市上小田中)
Fujitsu Laboratories Limited

第1図 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{HF}$ 系エッチング液の組成とエッチングレートおよびエッチングされたゲルマニウム表面状態を示す三角ダイアグラム

らの諸特性が均一的で再現性の高いものでなければならぬ。

- (5) エッチング液の調製および保存が容易であること。
 (6) 試薬類は高純度で、入手容易であること。
 (7) エッチング後の水洗が容易なこと。

以上の各項を考慮したエッチング液では硝酸—フッ酸系よりも反応が弱く、均一性の良いものとして水—過酸化水素—フッ酸系のエッチングが適している。第1報²⁾において使用した後処理用酸エッチング液もこれに属するものである。 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{HF}$ 系エッチング液では、ゲルマニウムエッチング液としての実験例が P.J. Camp³⁾ S.G. Ellis⁴⁾, K.J. Miller⁵⁾, J. Bloem および C. Van Vessen⁶⁾, 川田⁷⁾ らによって報告されている。 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{HF}$ 系エッチング液では、 H_2O_2 が酸化剤となるが、ゲルマニウムの場合では H_2O_2 単体では酸化剤としての作用は弱く、かえってゲルマニウム表面に存在する酸化層を溶解し、新鮮なゲルマニウム表面を得ることができる⁸⁾。したがって H_2O_2 に HF が存在することによって初めてゲルマニウムを強く酸化し、酸化ゲルマニウムを生成し、これがフッ酸によって溶解される。したがってこの間の反応はつぎに示すようなものと考えられる。

この場合、 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{HF}$ 系エッチング液で、各成分試薬の混合比によりエッチングレートおよびゲルマニウム表面の酸化状態および形状が異なってくる。つぎにこの3成分エッチング液の三角ダイアグラム⁶⁾を第1図に示す。第1図(a)より組成によりエッチングレートが異なることを示しており、 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ または $3:2$ 付近で一番エッチングレートが大きいことがわかる。さらに第1図(b)よりエッチング後のゲルマニウム片の表面状態のだいたいの様子を示してみると、

- 〔I〕 ゲルマニウムの表面は光沢のある面で、エッチングピット（三角形）が顕出されている。
 〔II〕 HFの量が不足してゲルマニウム表面は酸化膜によっておおわれ、表面の光沢は鈍くなってくる。
 〔III〕 エッチング後にゲルマニウム表面に酸化皮膜の色が見える。この酸化皮膜は H_2O_2 で洗浄すると溶解消失する。三角形のエッチングピットは〔II〕の

第1表 異なる組成による酸エッチング条件

グループ	エッチング液名称	エッチング液組成			エ ッ チ ン グ 時 間 (s)			
		H ₂ O	: H ₂ O ₂	: HF				
A	154 エッチング液	1	5	4	20	40	60	100
B	253 〃	2	5	3				
C	433 〃	4	3	3				

ただし、 H_2O_2 : 30%試薬（安定剤あり）、HF : 49%試薬

- A: トランジスタ並台
B: トランジスタステ
ムリード
C: PNP合金接合素
子
D: 液カクハン用回転
翼
E: 酸エッチング液
F: エッチング槽
G: 液カクハン用モー
ター
H: 回転伝達機構

第2図 酸エッチング実験装置

場合より小さい。

〔IV〕 厚い酸化皮膜ができ三角形のエッチングピットははっきりしない。ゲルマニウム表面の光沢は鈍い。以上の調査検討結果からみると、筆者の要求するエッチング液は〔I〕の範囲にあることが必要条件となる。この場合では、処理後のゲルマニウム片表面の酸化層が薄く、他の場合では比較的厚い酸化層が生じていると考えられる。したがって不均一な表面状態を生ずるおそれがある。

2-1 実験方法

本報における接合素子のエッチング実験では第1表に

示したように3種の組成のエッチング液により、エッチング時間をパラメーターとして最適エッチング液組成および時間を求めた。試料素子は 10MHz 級 PNP 合金素子を使用した。

酸エッチング実験装置を第2図に示す。エッチング液は回転翼の回転によりエッチングムラをなくすようにしてある。エッチング槽はフッ酸を使用するので硬質塩化ビニル製を、内部の回転翼および回転機構部はすべてフッ素系合成樹脂を使用した。

2-2 結果および考察

本実験による実験品トランジスタの電気的静特性の測

第3図 エッチング液の組成およびエッチング時間と接合素子の逆方向耐圧 V_{CBO} 第4図 エッチング液の組成およびエッチング時間と接合素子の逆方向耐圧 V_{EBO} 第5図 エッチング液の組成およびエッチング時間と接合素子の飽和電流 I_{CBO} 第6図 エッチング液の組成およびエッチング時間と接合素子の飽和電流 I_{EBO} 第7図 エッチング液の組成およびエッチング時間と接合素子のベース広がり抵抗 $r_{bb'}$

第8図 エッチング液の組成およびエッチング時間と接合素子の雑音指数 NF

定結果については、各パラメーターごとに第3図～第8図にわたって示す。

直流特性についてみると、3種のエッチング液とも40 s間程度のエッチングによって十分な特性を出すことができる。コレクタ、ベース間飽和電流およびコレクタ、ベース間逆耐圧 V_{CBO} について第3図と第5図より154エッチング液によって40 sエッチングの場合が最もよい結果が得られ、 V_{CBO} では設計規準値の1.5倍も大きい値が得られることがわかる。エミッタ、ベース間逆耐圧 V_{EBO} は第4図より20 s以上のエッチングによって設計規準の1.4倍以上の平均逆耐圧が得られる。40 s以上のエッチングによって V_{EBO} の値は大きくのびるが、次に述べるような問題がでてくる。154エッチング液によるエッチングでは60 sエッチングまではインジウム極の溶失による断線障害は発生しないが、100 sエッチングでは全数断線不良となった。253エッチング液の場合では60 sエッチングでインジウムの溶失が大きく全数断線不良となった。このように組み立て後の酸エッチングで問題になるのは、インジウム極とニッケル線のリードの溶着部分とベース接続片、リード線、ステムなどがエッチング液によって浸食され機械的に弱化することである。今回の実験では、リード線自体の断線はなかった。253エッチング液は、スズ—鉛ハンダ(60:40)に対して、154エッチング液および433エッチング液より浸食の傾向が大きかった。第7図のベース広がり抵抗に着目してみると、40 sエッチングによって得られる $\gamma_{bb'}$ 程度以内がよい。 $\gamma_{bb'}$ は第1報によって筆者が述べたように、直接にトランジスタの周波数特性に影響を与えるパラメーターであるため、できるだけ増大させないように注意が払われねばならない。第8図について雑音指数についてみると、433エッチング60 sが最もよい結果を示している。トランジスタでは雑音レベルをできるだけ低くおさえることがよいので、433エッチングはこの点について有利なエッチング液である。

3. む す び

酸エッチングでは、エッチング液の構成各薬品の混合比によって、P-N接合の電気的特性、歩止り、構造の強度に特徴的な効果をおよぼすことがわかった。154エッチング液によるエッチング法は素子の電気的特性および歩止りの一番効果的な方法といえる。本報実験によって得た結果についてまとめてみるとつぎようになる。(1) 10MHz級の中間周波、高周波用トランジスタでは、従来の考えとして、酸エッチング法は、接合素子の構造

部の弱化が大きくて使用できないと言われていたが、筆者の実験により従来の硝酸—ハロゲン酸系に対し、過酸化水素—ハロゲン酸—水系の適当な混合比によって、高周波トランジスタのように小さなパターンの接合素子に対しても、十分信頼性の高い実用的なエッチングが可能であることがわかった。154エッチング液の場合では35～40 sで十分な特性が得られる。

(2) PN接合周縁部のエッチングは、アルカリ電解エッチングほど大きくないが、ベース層表面の不純物濃度の高い部分またはサーマルコンバージョン層などの表面電圧破壊成分を酸により効果的にエッチングするため、逆方向耐圧はエミッタ・ベース間 V_{EBO} およびコレクタ・ベース間 V_{CBO} ともに設計規準を上回る特性が得られる。

(3) 飽和電流 I_{CBO} および I_{EBO} ではドリフトまたはリーク電流がほとんどみられない。

(4) 飽和電流 I_{CBO} および I_{EBO} がアルカリ電解エッチングの場合より10～15%大きいこと、およびベース接地増幅率が10～20%低めであるが、これは接合素子表面の酸化度について、酸エッチングの方が本報第2項の化学式で示したような反応のため、素子表面酸化が大きく、したがってトランジスタのマイノリティキャリアの表面再結合速度が、アルカリ電解エッチングの場合より大きいと考えると考えられる。なお本報における実験品トランジスタについては、つぎの第3報において総括的に電気的特性に関する信頼度調査結果を報告したい。

(1969—3—8 受理)

(昭和43年4月電気化学協会第35回全国大会(富山大学)で本報関連事項を講演発表)

文 献

- 1) Sumner P. Wolsky, Patria M. Rodriguez, J. Electrochem. Soc., **103**, 606 (1956)
- 2) 川田淳一郎, 本誌, **20**, 341 (1969)
- 3) Paul R. Camp, J. Electrochem. Soc., **102**, 586 (1955)
- 4) S.G. Ellis, J. Appl. Phys., **28**, 1262 (1957)
- 5) K. J. Miller, J. Electrochem. Soc., **32**, 296 (1961)
- 6) J. Bloem, C. Van Vessen, J. Electrochem. Soc., **109**, 33 (1962)
- 7) 川田淳一郎, 池沢幸雄, 電気化学協会 第35回大会(富山)講演 D-219
- 8) 小野 貞正, 古 莊 勝久, 通研研究実用化報告, **9**, 691 (1960)