九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

インジウムアンチモンを用いた常温動作可能な量子型赤外線センサの研究

上之，康一郎

https://doi.org/10.15017/1500733

出版情報：九州大学，2014，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

KYUSHU UNIVERSITY

平 成 ２ ６ 年 度

博 士 論 文

インジウムアンチモンを用いた
常温動作可能な量子型赤外線センサの研究

九州大学大学院
工学府　航空宇宙工学専攻

上之　康一郎

目次

第１章　序論　**1**

１－１、赤外線センサ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
１－２、赤外線・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・2
１－３、赤外線センサの種類・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・4
１－４、量子型赤外線センサの半導体・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・6
１－５、光起電力型センサの動作原理・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8
１－６、光起電力型センサの室温動作へ向けた改良・・・・・・・・・・・・・・・・・11
１－７、本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・12
参考文献　第 1 章・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13

第２章　InSb 薄膜の成長及びドーピング特性　**15**

２－１、InSb 薄膜の成長・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・15
２－２、InSb 薄膜の p 型ドーピング・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25
２－３、InSb 薄膜の n 型ドーピング・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32
参考文献　第 2 章・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36

第３章　InSb 薄膜を用いた PIN フォトダイオード特性　**38**

３－１、InSb 薄膜を用いた PIN フォトダイオード・・・・・・・・・・・・・・・・・・38
３－２、AlInSb ポテンシャルバリア層の導入によるダイオード特性の改善・・・・・・43
参考文献　第 3 章・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48

第４章　膜構造のセンサ特性への影響とその最適化　**49**

４－１、光吸収層（π層）の構造最適化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49
４－２、AlInSb バリア層の最適化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・59
参考文献　第 4 章・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・66

第５章　素子構造のセンサ特性への影響とその最適化　**67**

５－１、基板裏面（赤外線入射面）ラフネスのセンサ特性への影響と最適化・・・・・67
５－２、光電流および素子抵抗への素子形状の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・73
５－３、フォトダイオードの直列接続・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・75
５－４、素子のパッケージ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・77
５－５、赤外線センサの特性評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・78
５－６、人感検知動作検証・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・84
参考文献　第 5 章・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・86

第６章　膜構造による素子性能向上の検討　**87**

６－１、光吸収層（π層）の傾斜ドーピング検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・87
６－２、ｎ層側バリア層の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90
参考文献　第 6 章・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・94

第７章　ガスセンサ及び発光素子への応用　**95**

７－１、二酸化炭素センサへの応用・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・95
７－２、発光素子への応用・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・99
参考文献　第 7 章・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・106

第８章　結論　**107**

謝辞　**109**

第１章　序論

１－１　赤外線センサ

赤外線を検出しそのエネルギーに応じた信号を出力する赤外線センサは、その開発の歴史は古く、既に多くの種類が開発され日常的に使用されている。その応用は監視等に使用される赤外線カメラや、機器や物体の表面温度を測定する放射温度計や赤外線サーモグラフィ等が良く知られているが、最も多く使用されている例は人体の存在を検知する人感センサである。

人感センサは人から放射される赤外線を検知することにより人の存在を検知する。そして、照明やパソコンディスプレイを人の存在の有無によって自動オン、オフさせる機能や[1,2]、エアコンの送風を人がいる場所へと集中的に行う機能等への応用がなされている[3]。これらの必要な時に必要なだけのエネルギーを使用する技術は、家庭やオフィスなどで大きな省エネルギー効果が期待できる。

近年、この様な企業や家庭が節約した電力について、同量を発電したとみなし、電力会社が買い取る仕組みが検討されている。これは電気料金を抑えるのに加え「売電収入」も得られるようにして、自主的な節電努力を促すもので、発電所を増やすかわりに消費抑制で需給を調整する「デマンドレスポンス」の切り札とされている[4]。これは原子力発電所事故を契機としたエネルギーを巡る課題[5]も踏まえて、今後大きく普及していくと考えられる仕組みであり、上述した省エネルギー技術はその普及において非常に重要となる技術である。

一方、赤外線センサはガスセンサとしての応用も近年注目されている。赤外線を使用したガスセンサは非分散型赤外線吸収方式（Non Dispersive InfraRed：NDIR 方式）と呼ばれており、その原理は以下のようなものである[6]。まず、赤外線の光源（白熱球）と赤外線センサの間の空間に測定したいガスを注入する。図 1-1 にガス種による赤外線の透過率を赤外線の波長に対して示す。ここから理解されるように、ガス種によって特定の波長の赤外線を透過しない、すなわちガスが赤外線を吸収する為、ガスの注入前と注入後の波長スペクトルを解析することでガスの種類を特定でき、更に吸収量はガス濃度に比例する為、特定波長の赤外線吸収量を評価することで、ガス濃度を定量することも可能となる。

この様なガスセンサは、例えば二酸化炭素(CO_2)の大気中濃度を評価することで、気密性の高い室内の空気質モニターや、大気環境の監視保護、更には火災の検知センサとしての応用が期待されている[7]。

上述した様に、今後要求が高まると期待される人感センサやガスセンサにとって、赤外線センサはその技術の中核をなすセンサであると言える。

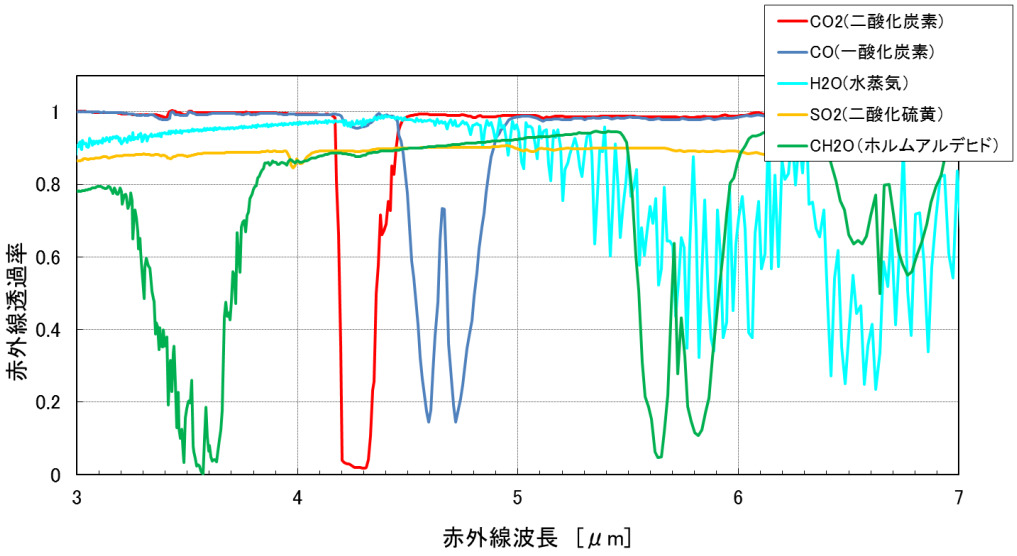


図 1-1 ガス種による赤外線透過率

１－２　赤外線

ここで、本論文で扱う赤外線について述べる。赤外線(infrared radiation:IR)は可視光よりも長い波長 0.75 μm (1.65 eV)から 1000 μm (1.2 meV)までの広い波長領域を持つ電磁波であり、0.75～3.0 μm を近赤外 (near IR)、3.0～6.0 μm を中赤外 (middle IR)、6.0～15 μm を遠赤外 (far IR) と呼ぶ。それ以上の波長の赤外線については定説となった呼称は無いが、極端遠赤外や超遠赤外(extreme far IR)と呼ばれることが多い[8]。

絶対温度が 0 K 以上のすべて物体は赤外線を放射している。赤外線をよく吸収する物は、逆に赤外線を良く放射する。従って赤外線の完全吸収体は完全放射体でもあり、この様な物体を黒体(black body)と呼んでいる。この黒体は絶対温度 T (単位 K)によって赤外線の放射スペクトルが決まっており、分光放射発散度 M_λ (単位 $W \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$)は次式で与えられ、これをプランクの放射則という[8]。

$$M_\lambda = \frac{2\pi\hbar c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{c\hbar}{\lambda kT}} - 1} \qquad (1-2-1)$$

ここで、λは波長(単位μm)、h はプランク定数、k はボルツマン定数、c は光速である。図 1-2 に上式より得られた黒体放射の分光特性を示す。

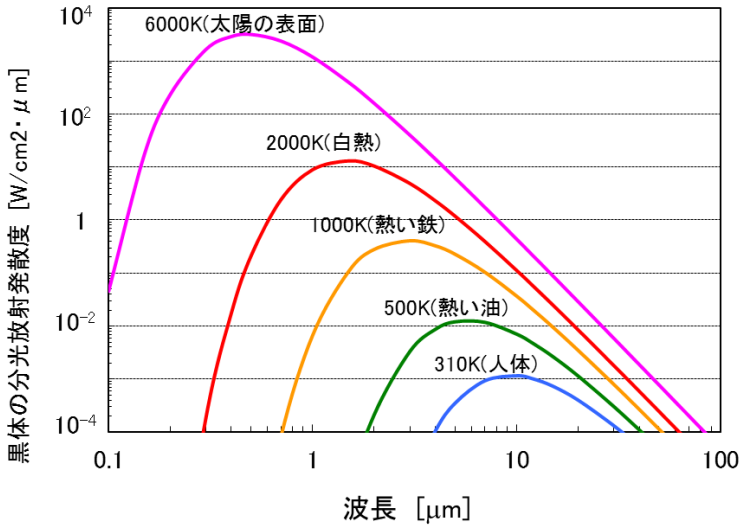


図 1-2 黒体の分光放射発散度

式(1-2-1)を全波長について積分することにより、温度 T の黒体の放射発散度 M (単位 W・cm^{-2})が次式の様に得られる。

$$M = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^3 \hbar^3} T^4 = \sigma T^4 \qquad (1-2-2)$$

この式はステファン・ボルツマンの式と言われる。すなわち黒体の単位面積当たりから放射させるエネルギーは、ステファン・ボルツマン定数σ＝5.670×10^{-12} W・cm^{-2}・K^4 で絶対温度 T の 4 乗に比例して増加する。

また、黒体放射のピーク値の波長λ_m は温度 T が低くなるに従って長い方へ移動することがわかる。このλ_m と T との関係は次式で与えられる。ここで単位はμm・K である。

$$\lambda_m \cdot T = 2898 \qquad (1-2-3)$$

式(1-2-3)はウィーンの変位則と呼ばれ、物体の温度が決まれば、どの様な波長の赤外線が放射されているのかがわかる。例えば人体（37 ℃）の場合、9.35 μm のピーク波長を持つ赤外線が放射されていることになる。

但し、実際の物体の放射量 M'は物体の表面状態により理想的な状態である黒体よりも小さくなっている。その比をεとすると、

$$\epsilon = \frac{M'}{M} \qquad (1-2-4)$$

となり、これを物体の放射率(emissivity)という。人体の皮膚の場合、その放射率は 0.98 である[8]。

１－３　赤外線センサの種類

次に赤外線を検知する赤外線センサについて、その種類と動作原理について述べる。

図 1-3 に赤外線センサの種類を示す。一般的に赤外線センサは熱型と量子型に分類することが出来る。熱型は吸収した赤外線のエネルギーを熱に変換し、熱の変化を信号として検知する素子であり、量子型は光電変換効果によって、赤外線のフォトンエネルギーを直接電気信号に変換する素子である。

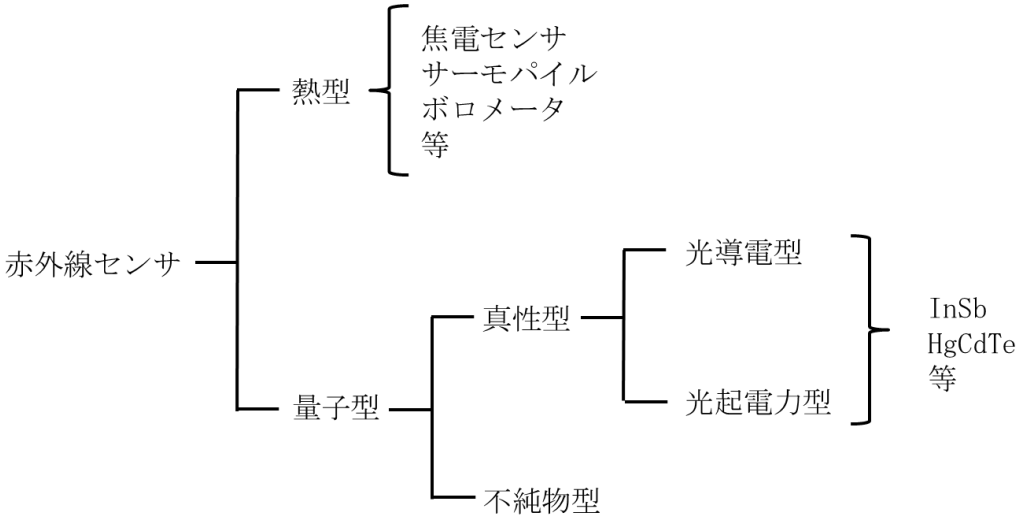


図 1-3 赤外線センサの種類

１－３－１　熱型センサ

図 1-3 に示すように、熱型センサには焦電効果を利用した焦電センサ、ゼーベック効果を利用したサーモパイル、熱による半導体の抵抗変化を利用したボロメータがある。これ等の内、人感センサとして最も広く使用されているものが焦電センサである。

焦電センサ（Pyroelectric sensor）は吸収した赤外線による温度変化により、焦電体に発生した自発分極によって電流信号を得るものである[8]。この為、このセンサの特徴は次のようになる。1、感度に波長依存性が無い。2、冷却が不要（室温で使用できる）。3、熱を

利用する為応答速度が遅い。4、熱の変化を利用する為人体が動かないと信号が出ない（静態検知が出来ない）5、素子抵抗が高く電磁ノイズの影響を受けやすい。また周囲の空気の流れ（風）の影響を受けやすい。この為素子は缶パッケージによる保護が必須である。これ等の特徴の内、1 ～3 についてはサーモパイル等の他の熱型センサにも共通の特徴でもある。

１－３－２　量子型センサ

一方、量子型は先に述べたように光電変換効果を使用した素子であり、半導体材料を使用している。その分類は真性型と不純物型に分かれる。真性型は半導体のバンドギャップそのものを使用して赤外線を吸収するタイプである。赤外線（光子）の入射により半導体がそのエネルギーを吸収すると、価電子帯の電子が励起され、高いエネルギー準位（伝導帯）へ遷移する。伝導帯の電子、及び価電子帯の正孔は自由に動ける為、電気信号の担い手すなわちキャリアとなる。図 1-4 に真性型半導体による赤外線吸収の模式図を示す。

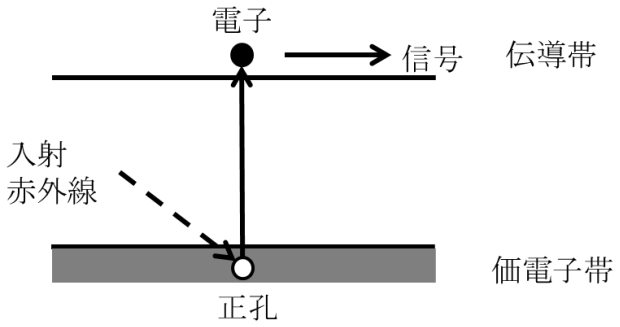


図 1-4 入射赤外線による真性型半導体のキャリア励起

一方不純物型は Si や Ge にドーピングされた不純物のエネルギー準位によって赤外線を吸収するタイプである。不純物型のセンサは通常波長 15 μm 以上の長波長域で使用されるものであり、使用温度も通常液体ヘリウム温度であることから[8]、人感用センサとしては適さない。

真性型センサは信号の検出方法から更に光導電型と光起電力型に分類できる。光導電型は半導体に吸収された赤外線のエネルギーによって励起されたキャリア（電子正孔対）によって、半導体の導電率が変化する現象、すなわち電気抵抗の変化を検出するものである。一方光起電力型は半導体中に pn 接合を形成し、これによって生じた内部電界によって赤外線吸収時に励起されたキャリアを電子、正孔に分離し、電流（光電流）、または電圧（光起電力）として信号を検出する。

ここで、光導電型は pn 接合という構造を形成する必要がない反面、半導体の抵抗変化を

検知する為に常時半導体に電流（バイアス電流）を流す必要がある。この為光導電型ではバイアス電流によって増加する flicker ノイズ　（1/f ノイズ）の影響を受ける[9]。1/f ノイズは周波数に反比例する信号ノイズで有る為[10]、使用する周波数帯が小さいほどその影響が大きい。従って、通常 10 Hz 以下の低周波数で使用する人感センサでは 1/f ノイズの影響が大きい為、光導電型センサはこの用途に適しない。すなわち、量子型センサで人感センサへの応用が期待できるものは、光起電力型のセンサであると言える。

上記の様に量子型の赤外線センサは光を直接電気信号へと変換する。この為その特徴としては次の様になる。1、感度に半導体のバンドギャップによって決まる感度波長帯がある。2、一般に冷却が必要。3、応答速度が速い。4、人体の動きがなくとも検知が可能（静態検知が可能）5、焦電センサに比べると素子抵抗が低く、電磁ノイズの影響を受け難い。この為電子デバイスで一般的な樹脂モールドパッケージも可能であり、素子の小型化が期待できる。

すなわち、「2、冷却が必要」であることを除けば、従来の焦電センサにはない、優れた特徴を待った人感センサを実現できることになる。ではなぜ、量子型センサは冷却が必要であるのかについて、用いられる半導体の特性と、光起電力型センサの動作原理を基に以下で述べる。

１－４　量子型赤外線センサの半導体

1-2 節において述べた様に体温 37 ℃の人体から発せられる赤外線は波長 3 ～ 25 μm であり、約 10 μm にピークを持つ。この赤外線を吸収する為には、半導体のバンドギャップエネルギーE_gが赤外線のエネルギーE_pよりも小さくなければならない。ここで赤外線のエネルギーE_pと波長λの関係は

$$E_p = \frac{\hbar c}{\lambda} \qquad (1-4-1)$$

となる。ここで、h はプランク定数、c は光速である。赤外線を吸収する為には $E_p > E_g$ でなければならない。すなわち、

$$\frac{\hbar c}{\lambda} > E_g \qquad (1-4-2)$$

$$\lambda < \frac{\hbar c}{E_g} \qquad (1-4-3)$$

となるので、半導体のバンドギャップが E_g （単位 eV)の時、吸収可能な赤外線の限界の波長を遮断波長(cutoff wavelength)と呼び、λ_c （単位μm)と表すと、

$$\lambda_c = \frac{\hbar c}{E_g} = \frac{1.24}{E_g} \qquad (1-4-4)$$

となる。よって波長 3 μm 以上の赤外線を吸収する為には、バンドギャップの大きさは 0.41 eV 以下でなければならない。一般的な電子デバイスに使用されるシリコン(Si)やガリウムヒ素(GaAs)のバンドギャップはそれぞれ、1.11 eV、1.43 eV（300 K）であるから[11]、人感センサ用の半導体は非常に小さなバンドギャップを持つ材料であるといえる。

１－４－１　狭バンドギャップ（Narrow-band-Gap）半導体

前節にて説明したように、波長 3 μm 以上の赤外線を吸収することが出来る、バンドギャップが 0.41 eV 以下である半導体材料は、次の図 1-5 を見るとわかり易い。

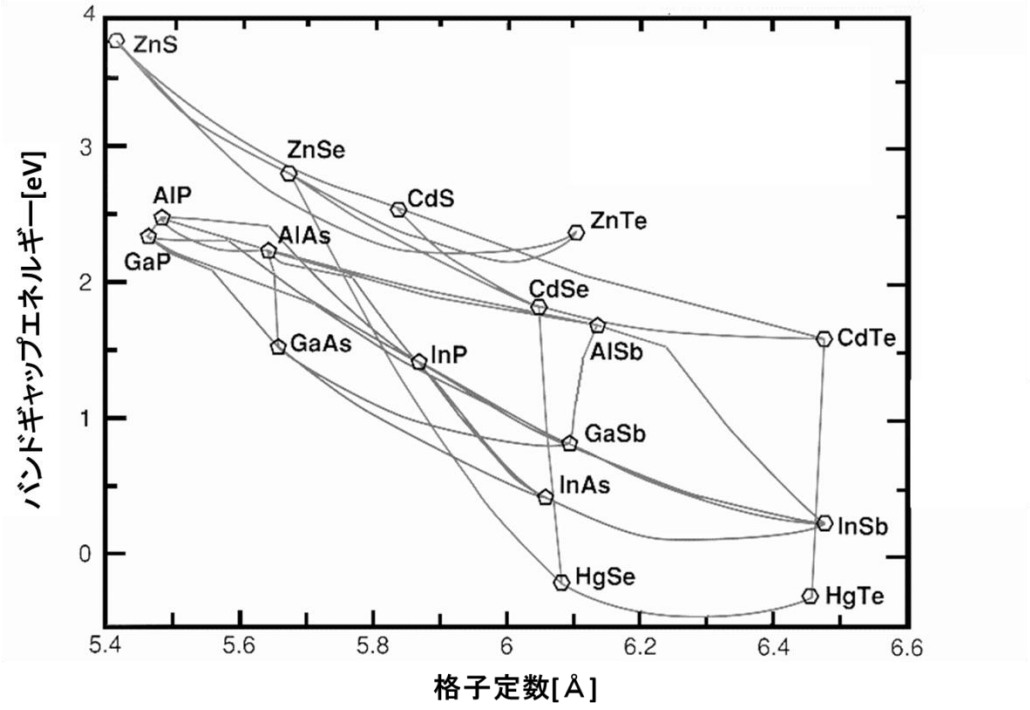


図 1-5 格子定数とバンドギャップエネルギー[12]

すなわち上記の様な狭バンドギャップ（Narrow-band-Gap）半導体として代表的なものが、InSb、InAsSb、HgCdTe（Mercury cadmium telluride：MCT）である。

InAsSb は III-V 族の化合物半導体、InAs、InSb の混晶であるが、これは図 1-5 に示す

ように混晶とすることで、そのバンドギャップが下に凸となるような湾曲する Band Bowing を起こす。この為、InSb よりも更に狭いバンドギャップを As と Sb の混晶比によって実現することが可能となる。また、MCT は HgTe と CdTe の混晶半導体であるが、その混晶比によって HgTe のバンドギャップ -0.14 eV(300 K)から CdTe のバンドギャップ 1.49 eV（300 K）まで、すなわち半金属から半絶縁体まで実現可能な材料である。ここで、InSb、InAsSb、HgCdTe の室温における物性値をそれぞれ表 1-1 に示す。なお、InAsSb はバンドギャップが最も狭くなる $InAs_{0.35}Sb_{0.65}$、HgCdTe はバンドギャップが 0.15 eV 程度となる $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ で示した。

表 1-1　InSb、InAsSb、MCT の 300 K における物性値[13]

	InSb	$InAs_{0.35}Sb_{0.65}$	$Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$
Lattice structure	zinc blend	zinc blend	zinc blend
Lattice constant(Å)	6.48	6.36	6.46
Energy gap Eg(eV)	0.18	0.1	0.15
Mobilities: μ_e(cm^2/Vsec) μ_h(cm^2/Vsec)	 8×10^4 800	 5×10^4 室温データ無	 室温データ無 室温データ無
Intrinsic carrier concentration (cm^{-3})	1.9×10^{16}	4.1×10^{16}	3.4×10^{16}

ここで、μ_e、μ_h はそれぞれ、電子及び正孔（ホール）の移動度である。

表 1-1 からわかるように、InAsSb、及び MCT には一部室温でのデータが無い部分がある。これは、いわゆる混晶半導体では安定した組成で材料を生成し難く、安定したデバイス検討が進め難いこと。また、後述するようにこれらの小さなバンドギャップでは、室温での熱励起キャリアが多すぎ、実使用可能なデバイスが形成できない為、InAsSb や MCT では常に冷却を前提とする為である。

よって、熱励起キャリアが相対的に小さく、また混晶半導体では無いため安定した結晶成長が可能である InSb を、室温動作実現の可能性が高く、且つ安定的にデバイス作成が可能な狭バンドギャップの材料として、本研究では選択した。

１－５　光起電力型センサの動作原理

次に、InSb を用いた光起電力型センサの動作原理とその課題について述べる。前節にて示したように、InSb の室温(300 K)でのバンドギャップは 0.18 eV であり、波長 7 μm までの赤外線に感度を持つ。第 2 章にて詳述する様に InSb も一般的な半導体と同様に、不純物のドーピングにより導電型を p 型、n 型に制御することが可能であり、pn 接合ダイオード

による光起電力型の赤外線センサが作成できる。図 1-6(a)に赤外線センサ（ダイオード）の模式図を、図 1-6(b)にその等価回路を、図 1-6(c)には pn 接合のバンド図をそれぞれ示す。

図 1-6(a)に示すように、赤外線センサに入射した赤外線のエネルギーによって励起されたキャリア（電子正孔対）は、図 1-6(c)に示すように pn 接合によって形成された空乏層の内部電界によって電子と正孔が分離され、これが光電流 I_{ph} となる。

すなわち、入射赤外線によって生成される光電流 I_{ph} は以下の式で表される[14]。

$$I_{p\hbar} = \emptyset q \eta A_s \qquad (1-5-1)$$

ここで、ϕ はセンサへ入射する赤外線の単位面積当たりの光子数、q は素電荷、η は量子効率、A_S はセンサの受光面積である。また、量子効率 η は「光電流に寄与するキャリア数／入射光子数」で定義される。

図 1-6(b)は理想的なダイオードの等価回路である。実際には材料の欠陥などに起因するリーク抵抗成分（並列抵抗成分）、電極とのコンタクト抵抗や材料自体の抵抗による直列抵抗成分、空乏層のキャパシタンス成分、も含まれるがここでは簡単の為に記載しない。この理想的なダイオードの場合、赤外線照射時、外部負荷抵抗 R_L へのセンサの出力電流 I_L は以下の様に表される[14]。

$$I_L = I_{p\hbar} - I_d \qquad (1-5-2)$$

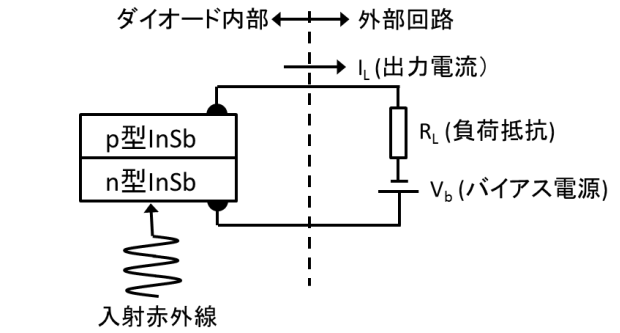
$$I_d = AI_0\left(e^{\frac{qV_b}{kT}} - 1\right) \qquad (1-5-3)$$

ここで、I_d はダイオードの拡散電流、 k はボルツマン係数、T は絶対温度、V_b はダイオードのバイアス電圧、A はダイオードの pn 接合面積を表す。すなわち、入射赤外線によって発生した光電流から、ダイオードの拡散電流を引いたものが、センサの信号となる出力電流となる。

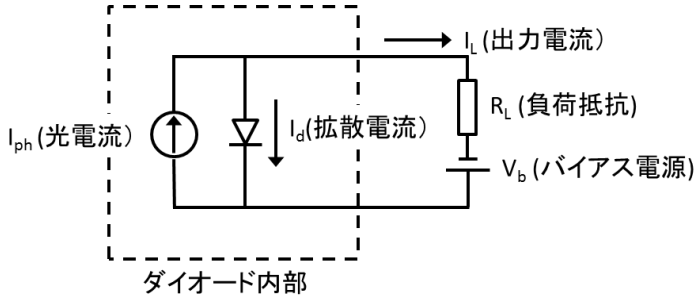
また I_0 はダイオードの逆方向飽和電流であって以下の様に表される[15]。

$$I_0 = \sqrt{kT}n_i^2\sqrt{q}\left\{\frac{1}{p_{p0}}\left(\frac{\mu_e}{\tau_e}\right)^{1/2} + \frac{1}{n_{n0}}\left(\frac{\mu_\hbar}{\tau_\hbar}\right)^{1/2}\right\} \qquad (1-5-4)$$

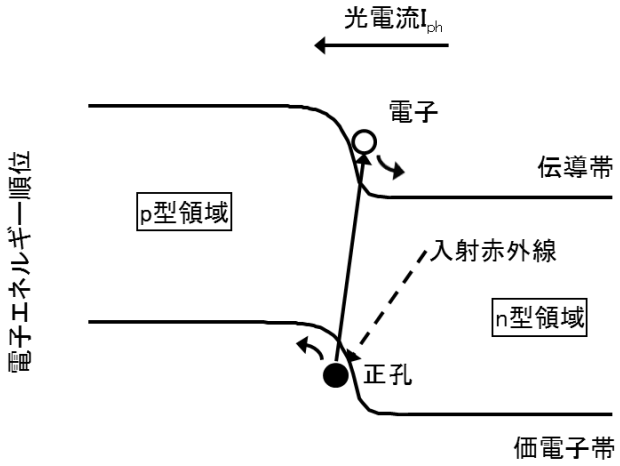
ここで、n_i は InSb の真性キャリア濃度、p_{p0} と n_{n0} はそれぞれ正孔と電子のキャリア密度 μ_e と μ_h はそれぞれ電子と正孔の移動度、τ_e と τ_h は p 型領域、n 型領域でのキャリア寿命を表す。



(a)



(b)



(c)

図 1-6 光起電力型赤外線センサの (a)模式図、 (b)等価回路図、(c)バンド図

式（1-5-3)、(1-5-4)からわかるように、拡散電流 I_d は真正キャリア密度 n_i に依存し、材料の真正キャリア密度が大きい程拡散電流も大きくなる。これは結晶材料固有の本質的なものである。半導体の真正キャリア密度は材料のバンドギャップと温度に依存し以下の様に表される[16]。

$$n_i = \sqrt{N_c N_v exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)} \qquad (1-5-6)$$

$$N_c \equiv 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{\hbar^2}\right)^{3/2} \qquad (1-5-7)$$

$$N_v \equiv 2\left(\frac{2\pi m_\hbar^* kT}{\hbar^2}\right)^{3/2} \qquad (1-5-8)$$

Nc、Nv はそれぞれ伝導帯、及び価電子帯の有効状態密度であり、m_e^*、m_h^*はそれぞれ電子及び正孔の有効質量である。また、InSb のバンドギャップ E_g (単位 eV)の温度依存性は次式で表される[17]。

$$E_g = 0.24 - \frac{6\times10^{-4}T^2}{(T+500)} \qquad (1-5-9)$$

式（1-5-6)、(1-5-7)、(1-5-8）及び(1-5-9)より、InSb では室温（27 ℃、300 K）であっても 1.9×10^{16} cm^{-3} の真正キャリアが発生することがわかる。この為拡散電流は大きくなり、冷却しなければ出力電流が非常に小さくなってしまう。これが、量子型の赤外線センサが冷却なしに室温で使用することが出来ない大きな理由となっている。

１－６　光起電力型センサの室温動作へ向けた改良

上述した様に、量子型赤外線センサの室温動作の為には、赤外線センサ（ダイオード）の拡散電流評価が重要となるが、この拡散電流のセンサ特性への影響評価として、無バイアス時(V_b=0)のセンサ抵抗 R_0 の評価がある。R_0 は以下の様に表される[9]。

$$R_0 = \frac{kT}{qI_0A} \qquad (1-6-1)$$

すなわち逆方向飽和電流 I_0 によって無バイアス時のセンサ抵抗 R_0 は決まり、R_0 が大きいほど拡散電流も小さい良質なセンサであるといえる。この為、センサの figure of merit としてセンサ抵抗 R_0 と pn 接合面積 A の積である R_0A が知られている。

一方赤外線が効率よく入射するようなセンサ構造とすることで光電流 I_{ph} は向上させることができる。I_{ph} の上昇は出力電流 I_L を直接増加する。これは量子効率 η を上げる事でも実現できる。

従って、室温において使用可能である InSb のフォトダイオードを実現する為に重要な点は

１、拡散電流を抑えてセンサ（ダイオード）抵抗を上げること、
２、赤外線の入射効率または量子効率を上げて光電流 I_{ph} を上げること

の 2 点である。

１－７　本研究の目的

前節までに述べたことを背景として、本研究の目的は、材料(InSb)の薄膜材料構造、及び赤外線センサ構造の基礎研究を行うことで、１、拡散電流を抑えてセンサ（ダイオード）抵抗を上昇し、また、２、赤外線の入射効率または量子効率を上げて光電流 I_{ph} を向上させ、その結果、「室温動作が可能で（冷却不要）、超小型であり、且つ産業的にも量産可能である InSb を用いた量子型の赤外線センサを実現する」ことを目的としている。

ここで、従来の量子型赤外線センサは先に述べたように冷却機構（例えばペルチェ素子による冷却機構）を必要とし、更に冷却するがゆえに結露対策としての缶パッケージも必要であった。このことが素子の小型化を困難にしていた。図 1－7 に従来の量子型赤外線センサの写真を示す。

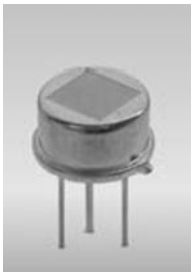


図 1-7 従来の量子型赤外線センサ（InSb 使用、冷却機構付）

従って、室温動作が可能になると、冷却機構や缶パッケージは不要となり、センサの小型化も実現できるはずである。小型化を実現出来れば、卓上 PC や室内の人感センサとして

だけでなく、通話中のバックライト消灯用の人感センサとして、スマートフォン等の携帯機器に搭載できる可能性も有る。

本研究では、上記の検討の結果得られた赤外線センサを使用したアプリケーションとして人感センサ、及び先に述べたガスセンサ（CO_2センサ）への応用を検討した。

また、第 1-1 節で述べたように、現在 NDIR 方式のガスセンサの赤外線光源は全てフィラメント型の白熱球である。これを LED(Light Emitting diode)に変えることが出来れば、光源の小型化や、長寿命化が期待できる。これまで述べたように赤外線センサはダイオード構造を用いた光起電力型のセンサで有る為、ダイオードに電流を注入すると、発光素子としての動作も期待できる。本研究では検討した赤外線センサの構造をベースに LED としての応用検討も行った。次章より上記内容について詳述したい。

参考文献

第 1 章

[1] Ju-Yong Kim, June-Whan Choi, Kyoung Choi: Proc. 7th Int. Conference on Networked Computing, 2011, p. 28.

[2] Xu Mei: Applied Mechanics and Materials **130-134** (2012) 2608

[3] 山本憲昭、森川智貴、長谷川博基、河野祐介、藤田直人、弓場大輔: 「エアコンの省エネ要素技術開発」:Panasonic Technical Journal Vol.56 No.2 Jul. 2010

[4] 経済産業省　資源エネルギー庁　「電力システム改革専門委員会報告書」2013 年 2 月 http://www.meti.go.jp/committee/sougouenergy/sougou/denryoku_system_kaikaku/pdf/report_002_01.pdf

[5] 経済産業省　資源エネルギー庁　「エネルギー白書 2012」 http://www.enecho.meti.go.jp/topics/hakusho/2012/index.htm

[6] Alexander Graf, Holger Mielenz, Maximilian Sauer, Michael Arndt, and Gerald Gerlach: Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, 2007. TRANSDUCERS 2007. International, p. 2537 - 2540

[7] SeunrrHwan Yi, YoungHwan Park, SeungOh Han, NamKi Min, EunSok Kim, TaeHwan Ahn: Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 2005. Digest of Technical Papers. TRANSDUCERS '05, p. 1211 – 1214 (Volume: 2).

[8] 宮尾 亘, 白水 俊次, 中川 靖夫, 「光センシング工学―分り易い基礎技術と応用」: テレビジョン学会 1995

[9] M. Razeghi: Opto-Electron. Rev. **6** [3] (1998) 155.

[10] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981) 2nd ed., p. 111.

[11] 赤崎　勇, 「アドバンスト　エレクトロニクス I-1　III-V 族化合物半導体」: 培風館 1994

[12] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech_en/kap_2/backbone/r2_3_1.html

[13] E. Michel and M. Razeghi: Opto-Electron. Rev. **6** [1] (1998) 11-23

[14] 米津　宏雄, 「光通信素子工学」: 工学図書株式会社 1984

[15] Antoni Rogalski, Krzysztof Adamiec, Jaroslaw Rutkowski: *Narrow-Gap Semiconductor Photodiodes* (SPIE Press, Washington, 2000)

[16] 小長井　誠　「電子・情報工学講座８　半導体物性」: 培風館 1992

[17] C. L. Littler and D. G. Seiler: Appl. Phys. Lett. **46**, 10 (1985) 986-988.

第２章　InSb 薄膜の成長及びドーピング特性

２－１　InSb 薄膜の成長

第 1 章において述べたように、本研究では赤外線センサ用の検討材料として InSb を選択した。InSb は従来から赤外線センサや[1]、または表 1-1 に示す高い電子移動度を利用した、高感度の磁気センサ材料として使用されてきた[2]。

従来の InSb 赤外線センサ（光起電力型）はバルクの InSb 基板（p 型）上に n 型の不純物を拡散させるか、または n 型 InSb 層をエピタキシャル成長させることで pn 接合ダイオードを作成している[3]。しかしながら、この構造では第 1 章で述べた理由で素子抵抗が低く冷却が必要となる事に加えて、InSb 基板は高価であり、また市販されている基板の直径は最大でも 3 インチφであって大口径の基板が存在しない。この為量産を目指す素子開発には不向きであった。

半導体基板として最も普及している基板は Si 基板であるが、無極性の Si 基板上に有極性の III-V 族化合物半導体をエピタキシャル成長させると、特に（001）面方位ではアンチフェーズドメインの結晶欠陥が発生し、結晶性が向上しないことが良く知られている[4]。

そこで、本研究では InSb をエピタキシャル成長させる基板として同じ III-V 族化合物半導体の基板であるガリウムヒ素（GaAs）基板を選択した。GaAs 基板は化合物半導体基板としては産業的に最も広く使用されており、最大 6 インチφの基板も量産、販売されている。また、導電性も半絶縁性から p 型、n 型それぞれ抵抗率の異なるドーピング基板も市販されており選択肢が広い。

一方、GaAs 基板を使用する場合、格子定数の大きく異なる異種半導体のヘテロエピタキシー成長を行うことになる。図 1-5 に示した様に、GaAs の格子定数は 0.5654 nm、InSb は 0.6479 nm であってその格子ミスマッチは 12.7 %と非常に大きい。この様なヘテロエピタキシー成長を高品質で行う為の半導体薄膜の成長方法として、本研究では分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy: MBE 法)を用いて研究を行った。

２－１－１　MBE 法による InSb 薄膜の結晶成長

MBE 法は真空蒸着法の一種である。その原理は図 2-1 に示すように液体窒素の冷却によって気体分子を吸着することによって形成される 10^{-10} torr 以下の超高真空中に基板を置き、これを数 100 ℃に加熱しておき、堆積させたい物質を別々の坩堝状の容器（セルと呼ぶ）に入れて加熱し、蒸発昇華により気相として基板上に供給し、結晶成長を行う方法である[5]。その特徴として、1、高真空下において高純度の原料を用いて結晶成長を行う為に高品質の結晶成長が可能である。2、高純度の結晶が成長できるので、不純物ドーピングによる導電性制御が厳密に行える。3、シャッター制御により供給材料を瞬時に切り替え可能で有る為、

急峻なヘテロ界面を持った積層構造を形成可能である。以上のような点が挙げられる。また、量産性においても、大口径基板に対応できる量産対応機が装置メーカーより販売されている。本研究では仏国 Riber 社製の MBE49 を使用し研究を行った。本装置は、2 インチφ基板であれば 12 枚、4 インチφ基板であれば 4 枚を同時に成長可能な装置であり、原料は全て固体を用いる固体ソース型の MBE 装置である。成長チャンバーの真空度は最高到達真空度が 8×10^{-11} torr（システムベーキング直後、基板ヒーター、セルヒーターが全て常温、液体窒素無しの状態）であり、成長前のスタンバイ状態（各セルヒーターがスタンバイ温度まで上昇且つ、液体窒素がシュラウドに充填された状態）で 5×10^{-10} torr である。

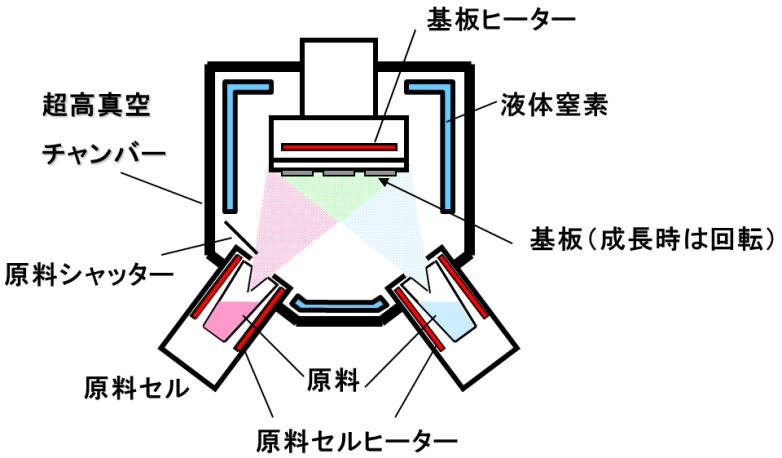


図 2-1 MBE 装置模式図

本研究では、基板として半絶縁性（抵抗率 1×10^{7} Ωcm 以上）、面方位(001)±0.1°、2 インチφの GaAs 基板を使用した。この基板は半導体成長用の基板（いわゆるエピレディ基板）であり、基板表面の研磨後の最終洗浄において表面の不純物が除去されると共に、一定の酸化膜が表面に形成され表面が保護されている基板である[7]。半絶縁性基板が必要である理由は第 3 章で述べる。また、(001) 面はレーザーや高電子移動度トランジスタ(High Electron Mobility Transistor: HEMT)様にも使用される最も一般的で安価な基板面方位であり[6]、本研究でも同面方位を使用した。

InSb の固体原料としては、純度 7N (99.99999 %)のインジウム（In）、純度 7N（99.99999 %）のアンチモン（Sb）、及び純度 7N (99.99999 %)のヒ素(As)を使用した。As は成長前の基板表面加熱清浄化（サーマルクリーニング）時に照射する。次に InSb の成長手順詳細について述べる。

図 2-2 に InSb 成長時の基板温度の温度プロファイルの模式図を示す。図中に示す基板温度は放射温度計（パイロメーター）を使用し、基板回転を行わない状態で GaAs 基板中央の温度を測定した結果である。横軸は成長中の時間経過を示し、縦軸は基板温度を示している。

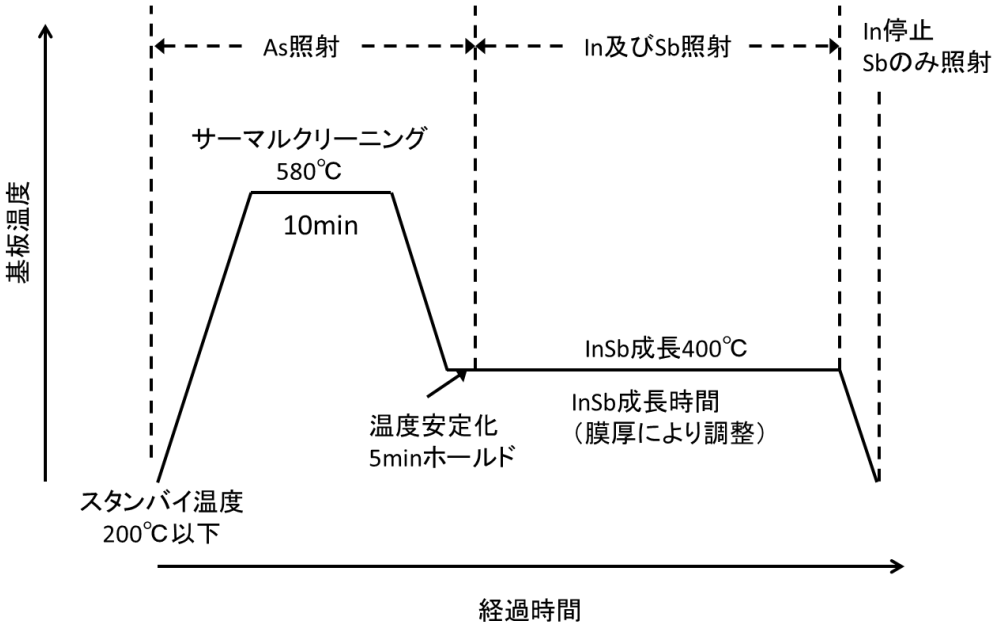


図 2-2　InSb 成長時の基板温度プロファイル

先ず、GaAs 基板を As 照射下で加熱し、表面の酸化膜を除去する。酸化膜が除去されたかどうかの判断は反射高エネルギー電子線回折（Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED）パターンを観測することで確認することが出来る。基板加熱中に基板回転させながら RHEED 観測を行うと表面に非晶質の酸化膜がついている時は回折パターンの無い（ハローパターン）の状態であるが、表面の酸化膜が除去され、GaAs の結晶表面が露出すると、スポット状の回折パターンが現れる[8]。上記のサーマルクリーニング温度（580 ℃）は、使用した 2 インチの GaAs 基板では約 5 min でスポット状の回折パターンが得られる温度であり、酸化膜の除去を確実にするために加熱ホールド時間は回折パターンの得られた時間の 2 倍 10 min とした。また、As の照射は GaAs 基板表面からの As の脱離を押さえる為であり、使用した MBE 装置で GaAs のホモエピタキシャル成長が可能な 1.5×10^{-5} torr の照射フラックスを照射してサーマルクリーニングを行った。なお、照射フラックスの測定は MBE 装置付属のモニタリングイオンゲージ（Monitoring Ion Gage：MIG）により測定した。この MIG の値は MBE 装置毎にセルと MIG の配置が異なる為、同じフラックス量でも装置毎に、また原料セルの配置によっても値が異なる。よって MIG の測定値は他の MBE 装置でも使用できるものではなく、装置毎にフラックス条件の最適化が必要である。

サーマルクリーニング後、基板温度を InSb の成長温度まで下げる。基板温度の安定化の為 5 min ホールドした後、As を停止し、同時に In と Sb を照射して InSb の成長を始める。

２－１－２　InSb の成長条件検討

MBE 法におけるエピタキシャル成長の成長条件は基板温度と原料のフラックスで決まる。特に InSb の様な III-V 族化合物半導体は III 族原料の付着係数がほぼ 1 である。一方で揮発性の高いＶ族原料は III 族原料よりも大きな供給量を必要とする。従って InSb 薄膜の成長レートは III 族原料である In の供給量（フラックス）によって制御可能であり、また良質な膜を得る為には、III 族元素（In）とＶ族元素(Sb)の供給量の比である V/III 比が重要になる[5]。

MBE 法においては薄膜の成長レートは通常 1 μm/h である[5]。これは、後述するように 1 μm/h の成長レートでは、基板温度や V/III 比の成長条件に広い条件安定領域（成長ウィンドウ）が得られるからである。より早い成長レートも可能であるが、成長ウィンドウが狭くなる為、MBE 法では 1 μm/h の成長レートが一般に適している。

○膜厚評価方法

本研究では成長レートは成長後の膜厚を蛍光 X 線分析法により求め、得られた膜厚とその成長時間から見積もっている。

蛍光 X 線とは、X 線ビームにより試料構成元素の内殻に生じた空孔へ、上位の軌道から電子が遷移する際に発生する特性 X 線である。その強度は構成元素の量に依存する為、予め膜厚の分かっている標準試料によって、試料膜厚と蛍光 X 線強度の相関を得ておくことで、未知試料の膜厚を評価することが可能となる[8]。

本研究では、予め GaAs 基板上に成長した InSb 薄膜の一部を化学エッチングによって除去し、触針段差計（アルファステップ AS-IQ：KLA-Tencor 社製）によって膜厚を測定した試料を用いて、蛍光 X 線装置（ZSX400：リガク社製）によってインジウムの蛍光 X 線強度を測定して、膜厚と蛍光 X 線強度の相関データを取得し、インジウムの蛍光 X 線強から膜厚を算出できるようにした。なお、膜厚未知の InSb 薄膜を測定する場合、必ず標準試料も同時に測定して、X 線源の強度減少などの装置状態の変化を補正するようにした。

○InSb 薄膜の電気特性評価方法

また、最適な成長条件を求める為には、膜の結晶性や電気特性といった膜特性を評価する必要がある。膜のキャリア密度、移動度、シート抵抗、という電気特性は結晶性とも密接に関係があり、また最終的なダイオード素子を作成する為にも重要な評価項目である為、成長した膜の特性評価として適している。これ等の電気特性はホール測定の一種である van der Pauw 法により測定できる[9]。

本研究では図 2-3 に示すように、2 インチ基板上の薄膜成長領域の 4 隅に接触型の電極端子 ABCD を接触させ、基板下のコイルによって所望の磁場を基板面内に均一に発生させることが出来るホール測定装置で測定を行った。この際基板の方位を示すオリエンタルフラ

ット(Oriental Flat:OF、[-110]方向)が常に電極 BC と並行になるように配置した。InSb 薄膜は先に述べたように室温でのキャリア密度が大きいことから、電極を接触させるだけで良好なオーミックコンタクトを得ることが出来る。測定は室温（24 ℃）で行い、使用した端子間の電流は何れも 1 mA であり、また使用した磁場は 1000 Gauss である。キャリア密度、シート抵抗、移動度の算出は参考文献[10]に記載の van der Pauw 法の計算手法で行った。

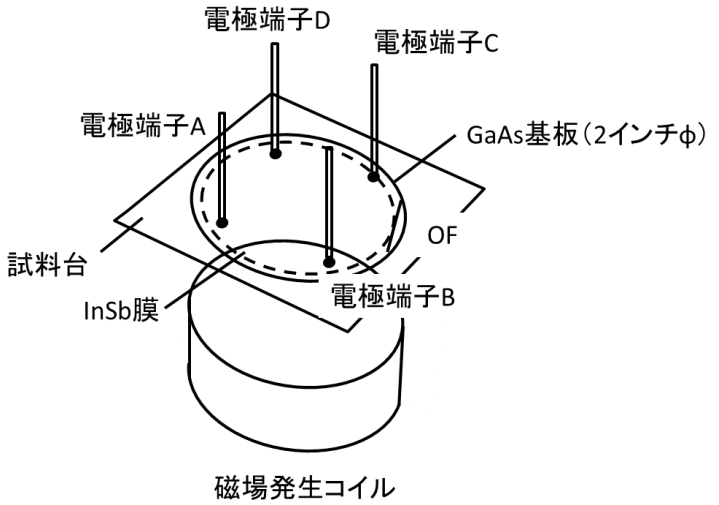
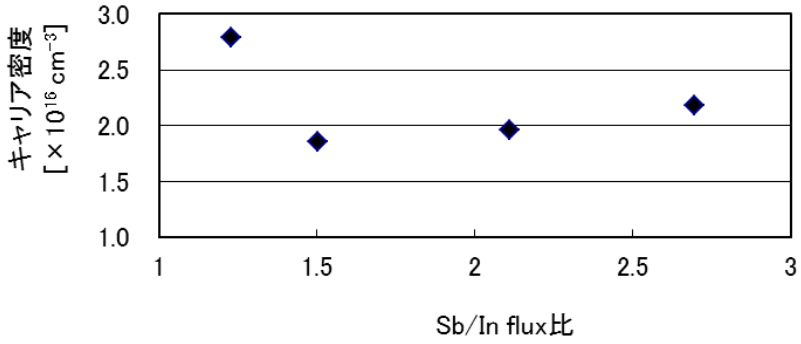


図 2-3　van der Pauw　ホール測定装置模式図

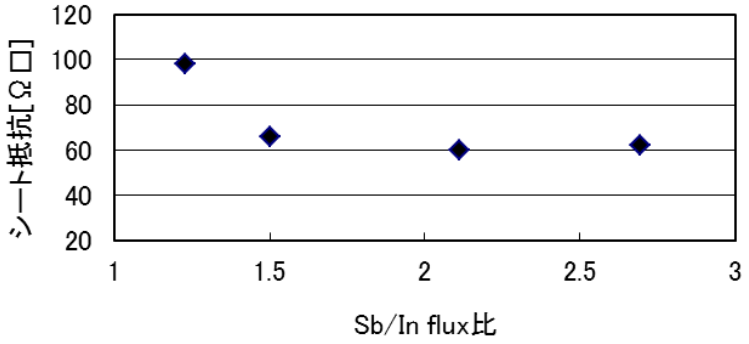
上記膜厚測定方法により求めた膜厚と成長時間より求めた成長レートより、成長レートが 1 μm/h となる In のフラックス条件（In セル温度）に固定し、その条件の下、基板温度と V/III 比について、電気特性を評価することで、成膜条件の最適化を行った。以下でその結果を述べる。

２－１－３　V/III 比（Sb/In flux 比）の最適化

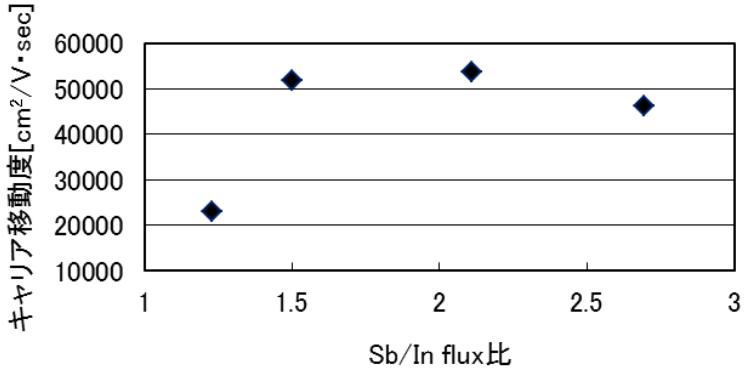
従来行われてきた GaAs 基板上への InSb の成長温度は 350 ℃～420 ℃であり、また Sb/In flux 比は 1～1.4 である[11,12,13]。本研究では初期の基板温度 400 ℃として、Sb/In flux 比の最適化検討を行った。図 2-4 は基板温度を 400 ℃とし、Sb/In flux 比変化させて成長した膜厚 1 μm の InSb の(a)キャリア密度、(b)シート抵抗、(c)キャリア移動度の結果である。



(a)キャリア密度



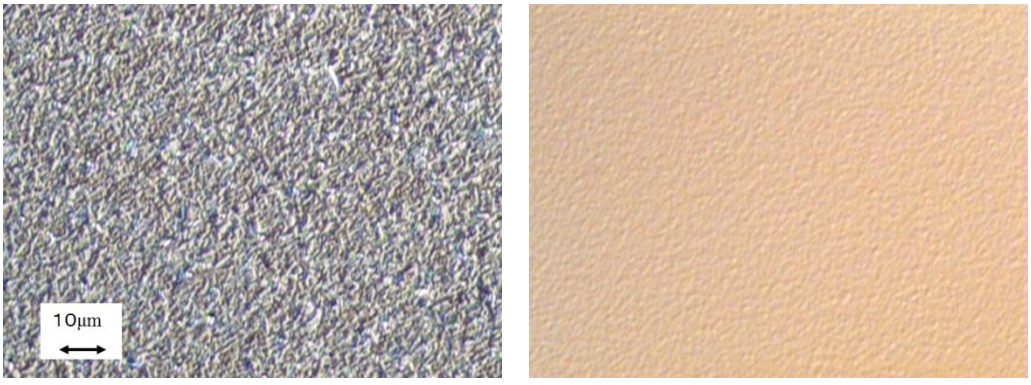
(b)シート抵抗



(c)キャリア移動度

図 2-4 Sb/In flux 比変化させて成長させた InSb(1 μm)の電気特性

この結果からわかるように、Sb/In 比が 1.5～2.7 の間で、電気特性は大きく変化することは無く、広い成長ウィンドウが得られている。但し、Sb/In 比 2.7 の点では僅かではあるが、移動度の低下とシートキャリア密度の増加傾向が見られる。従ってこれ以上の領域では Sb 過剰による電気特性の劣化が予想される。また、Sb/In=1.2 では急激な移動度の低下とキャリア密度の上昇が起こっている。膜の表面は鏡面では無く、白濁しており、これは明らかに Sb 不足による In の析出が原因である。図 2-5 に上記各試料の表面をノマルスキー微分干渉顕微鏡によって倍率 400 倍で観察した結果を示す。微分干渉顕微鏡は試料表面の凹凸が強調された像を観察することが出来る[10]。



Sb/In=1.2　　Sb/In=1.5

Sb/In=2.1　　Sb/In=2.7

図 2-5　Sb/In 比を変化させた InSb 試料の微分干渉顕微鏡による観察結果

Sb/In=1.5 と小さい時、表面の凹凸（表面粗さ）も小さくなっている。これを定量的に評価する為に、同試料の表面を AFM（Atomic Force Microscope）の一種である、プローブ顕微鏡（Nanopics 1000: セイコーインスツルメント社製）によって観察した。観察範囲は 20 μm×20 μm のエリアで行い、タッピングモードで観察を行っている。また、表面粗さの定量化は平均面粗さ Ra 値または、自乗平均面粗さ Rms 値で行った。それぞれの定義は以

下の様になる。

先ず面内の n 点の各測定点(i)における高さ Z 方向の測定値 Z_i を平均した値を Z_c とすると以下の式で表される。

$$Z_c = \frac{1}{n}\sum_{i}^{n} Z_i \qquad (2-1-1)$$

この時、Ra 値、Rms 値はそれぞれ以下の式で表される。[14]

$$\mathrm{Ra} = \frac{1}{n}\sum_{i}^{n} |Z_i - Z_c| \qquad (2-1-2)$$

$$\mathrm{Rms} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i}^{n} (Z_i - Z_c)^2} \qquad (2-1-3)$$

図 2-6 に Sb/In 比を変化させた各試料の自乗平均面粗さの結果を示す。表面が白濁した Sb/In=1.2 の Rms 値（88.6nm）は除外している。

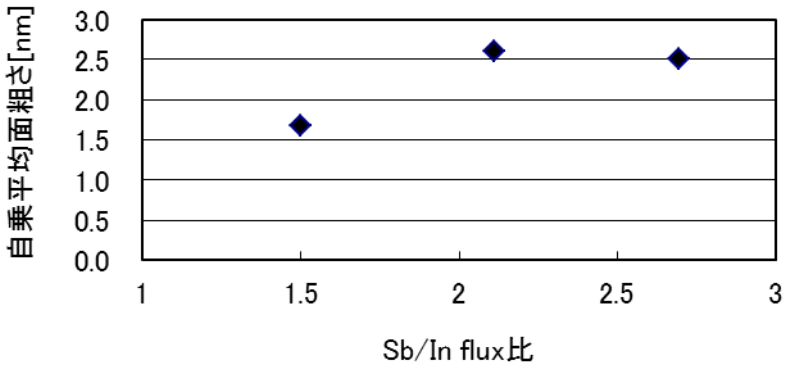


図 2-6　プローブ顕微鏡による表面粗さの定量化結果（観測エリア 20 μm×20 μm）

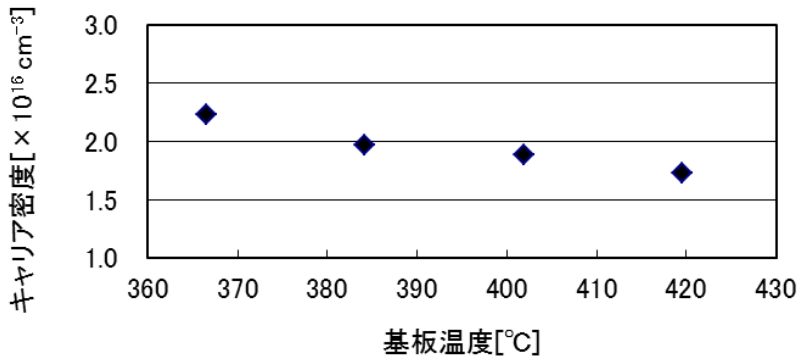
この結果から、Sb/In=1.5 では表面がより平坦になっていることがはっきりとわかる。すなわち、Sb/In=1.5 の条件は、シートキャリア密度も小さく、表面粗さも小さいことか

ら最も結晶性の良い InSb が成長されている条件であると言える。その一方で、同条件では Sb flux が少しでも低下した場合、結晶性が急激に悪化するギリギリの成長条件であると言える。よって、本研究では多少の Sb/In 比変動が有っても電気特性が大きく変化しない、Sb/In=2.0 を成長条件として採用することとした。

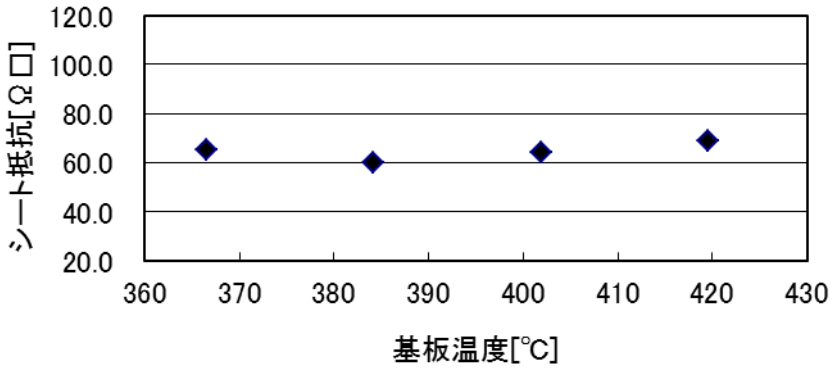
２－１－４基板温度の最適化

次に上述した Sb/In=2.0 の flux 比の条件の下、基板温度の検討を行った。400 ℃付近で基板温度を変化させて成長した、膜厚 1 μm の InSb の電気特性、(a)キャリア密度、(b)シート抵抗、(c)キャリア移動度の結果を図 2-7 に示す。なお基板温度はパイロメーターで測定した基板回転を行わない時の GaAs 基板温度である。

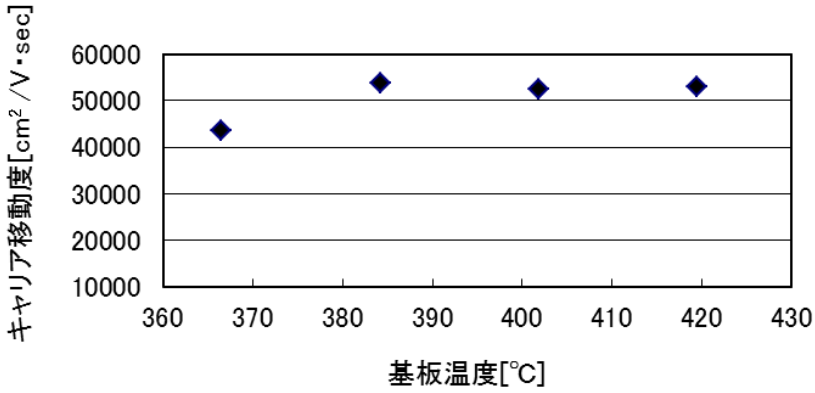
図 2-7 の結果から、Sb/In flux 比の条件では、基板温度を上げるほどキャリア密度はわずかだが減少傾向を示し、420 ℃では InSb のバンドギャップと室温 24 ℃から決まる真性キャリア密度 1.7×10^{16} cm-3 と同じ値が得られている。すなわち結晶欠陥が減少し、キャリア密度が真性の値に近づいていると考えられる。しかしその一方で、キャリア移動度は大きな変化は無く、400℃中心に±10 ℃変化させても、52000～53000 $cm^2/V\cdot sec$ で一定である。すなわち、特性的に安定した成長が出来ている。通常 III-V 族の化合物半導体の成長において、高い基板温度では V 族元素の脱離によりその付着係数が下がる。その為より多くの V 族の供給が必要となる。すなわち、420 ℃の条件では一定の Sb/In flux 比で供給している為、基板温度が上がったことにより相対的に Sb 供給量が減った状態となり、先の Sb/In flux 比の検討においてその比率がギリギリまで小さくなって結晶性が上がっている状態に近くなっていると考えられる。すなわちこれ以上基板温度が上昇した場合急激に結晶性は悪化すると考えられる。よって本研究では±10 ℃の成長ウィンドウで安定した膜特性を確保できている 400 ℃を成長温度として採用することとした。



(a)キャリア密度



(b)シート抵抗



(c)キャリア移動度

図 2-7 基板温度を変化させて成長させた InSb(1 μm)の電気特性

２－２　InSb 薄膜の p 型ドーピング

２－２－１　p 型ドーピング InSb 薄膜の電気特性

次に InSb 薄膜への p 型ドーピングについて述べる。InSb の p 型ドーパントとして最も使用実績があるものは、II 族である Be と Zn である[15,16]。この内 Be は呼吸器系に重大な障害を起こす毒性の高い物質で有る為、本研究では Zn を選択した。使用した Zn の純度は 6N (99.9999 %)である。ドーピングは InSb の成長中に Zn セルより Zn を同時に供給することで実施した。膜中の Zn 濃度は二次イオン質量分析法（Secondary Ion Mass Spectrometry：SIMS）により定量している。定量の為の標準試料は、ノンドープの InSb 膜にイオン注入により決められた Zn を注入して作成した。

図 2-8 に Zn のドーピング濃度を変化させた時の InSb(膜厚 1 μm)の電気特性の結果(24 ℃での測定結果)を示す。VDP 測定ではキャリアの極性（p 型または n 型）が発生するホール電圧の向きで判断できる。図 2-8 では n 型を青色◇型で、p 型を赤色□型で示した。

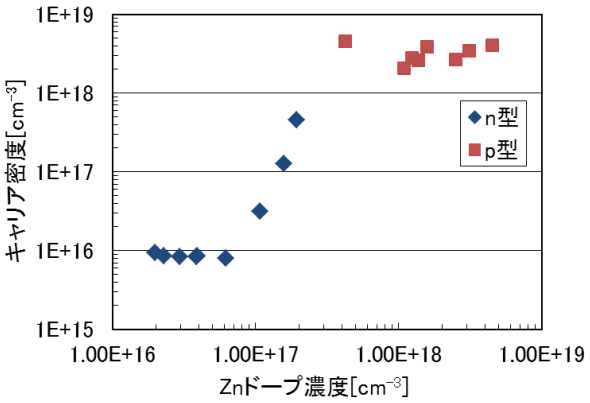
ここで示されるように、ドーピング濃度が 16 乗 cm^{-3} 台である時にはキャリアは n 型を示す。これは表 1-1 に示したように InSb には室温で 1.9×10^{16} cm^{-3} の真正キャリアが存在し、しかも電子の移動度が正孔の移動度に比べて 2 桁大きい為と考えられる。ここで、n 型、p 型、両極性のキャリアが存在する場合のホール係数 R_H は次の式で表される[10]。

$$R_H = \frac{n\mu_e^2 - p\mu_{\mathrm{h}}^2}{e(n\mu_e + p\mu_{\mathrm{h}})^2} \qquad (2-2-1)$$

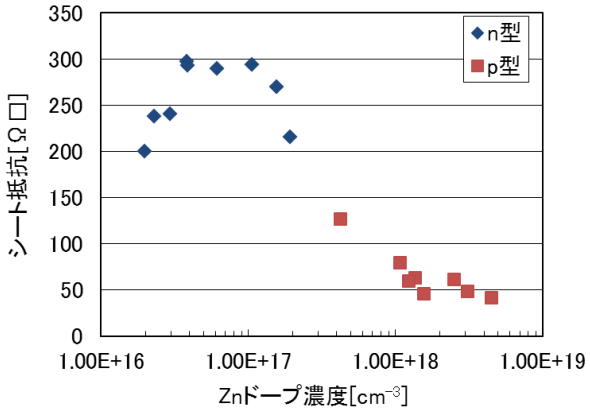
ここで、n、p はそれぞれ電子、正孔のキャリア密度、μ_e、μ_h、は電子、正孔の移動度、e は素電荷である。上式からわかるように、p 型ドーピングが少ない場合、発生するホール電圧には移動度の圧倒的に大きい電子の影響が強く表れる。この為 p 型ドーピングを行っているにも関わらず、その電気特性は n 型となる。この領域では、Zn のドープ濃度を増すとカウンタードープの効果で電子のキャリア密度が減少し、また不純物散乱の効果で移動度は急激に減少する。Zn ドープ濃度 6×10^{16} cm^{-3} の時、電子のキャリア密度は 8×10^{15} cm^{-3} まで減少した。

更に Zn のドーピング濃度を増し、17 乗台の Zn ドープ濃度になると式(2-2-1)の電子と正孔の影響か拮抗し、R_H が 0、すなわちホール電圧が 0 に近づく。ホール測定ではキャリア密度 n は次式で求められるため、キャリア密度は無限大まで発散する。なおマイナスはキャリアの極性が n 型の時に付く。

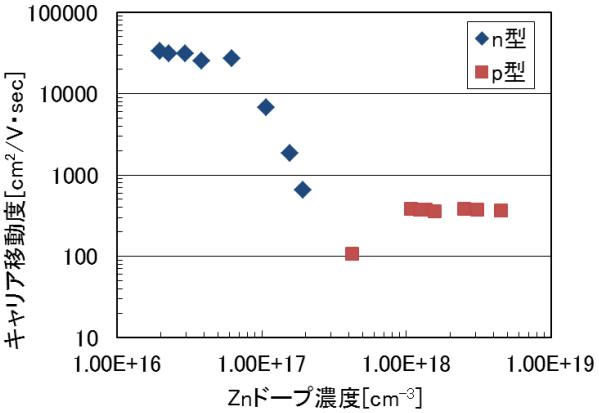
$$R_H = -\frac{1}{en} \qquad (2-2-2)$$



(a)キャリア密度



(b)シート抵抗



(c)キャリア移動度

図 2-8：Zn ドーピングした InSb(膜厚 1 μm)の電気特性結果(24 ℃測定)

この為見かけ上キャリア密度が急激に増加するように見える。すなわちこの領域のドープ濃度が室温（24 ℃）における極性の遷移領域となる。

遷移領域を超えて、更に Zn のドープ濃度を増やし、18 乗台の Zn ドープ濃度になると、正孔の影響が強くなり、電気特性は室温でも p 型を示すようになる。この時移動度は 370～380 $cm^2/V・sec$ で一定となる。この 18 乗台のドーピング濃度時の正孔移動度結果は従来の結果[1]ともよく一致する結果である。また、正孔のキャリア密度は Zn のドープ濃度と同等であることから、ドープされた Zn の活性化率は極めて高く 1 に近いと考えられる。

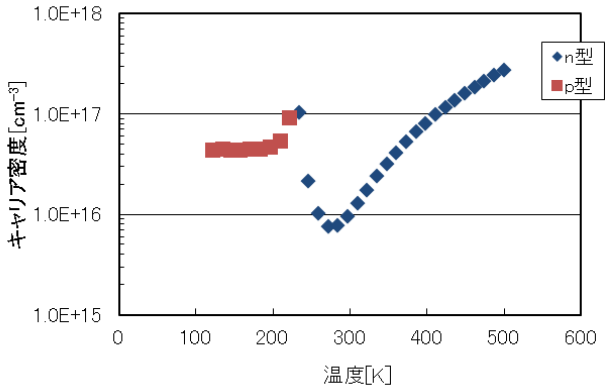
一方、室温では n 型挙動を示す 16 乗台の Zn ドープ濃度領域であっても、温度を下げると熱励起された電子が減少し、p 型挙動が得られる。Zn を 4×10^{16} cm^{-3} ドーピングした InSb 膜(膜厚 1 μm)のウエハ中心から、1 cm×1 cm の小片を切り出し、120 K から 500 K まで測定温度を変えてホール測定を行った。

この測定は Oxford 社製の ACCENT HR5550PC を用いて行っている。同装置は液体窒素を冷媒として試料温度を制御し、ホール測定を行う装置である。この測定結果を図 2-9 に示す。また、ノンドープの InSb(膜厚 1 μm)での同様の測定結果も図 2-10 に示す。

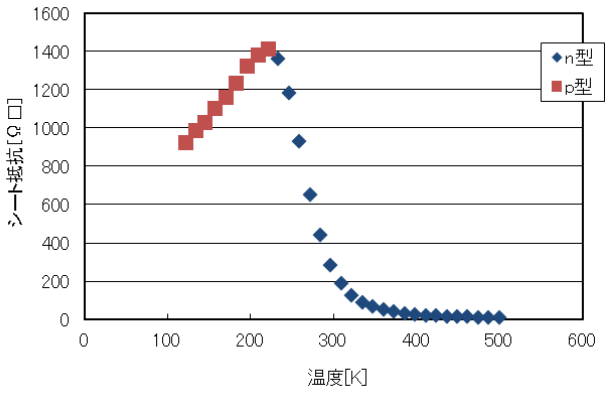
図 2-9 からわかるように、120 K～200 K の温度範囲では p 型極性を示す。キャリア密度は Zn ドープ濃度と同等の 4×10^{16} cm^{-3} で一定している。120 K の熱エネルギーは 0.01 eV 程度であるから、Zn の不純物エネルギー順位（価電子帯端からアクセプターまでのエネルギー準位）はこれよりも十分に小さいと考えられる。これは従来の結果 0.0075 eV[1]と矛盾しない。また、120 K では正孔の移動度は 1500 $cm^2/V・sec$ を超えており、温度が上がるにつれて徐々に低下していく。この為シート抵抗も上昇している。

200 K から 300 K の温度領域ではキャリア密度が大きく変化している。これは熱励起によって増加した電子の影響が大きくなり、両極性のキャリアの影響が互いのホール電圧を打ち消す為見かけ上キャリア密度が大きくなる（発散する）為である。

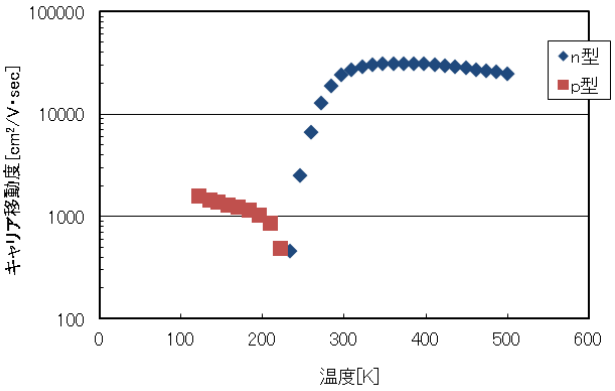
更に温度を増すと、熱励起された電子のキャリア密度が上昇し、一方でフォノン散乱によって電子移動度は低下していく。



(a)キャリア密度



(b)シート抵抗

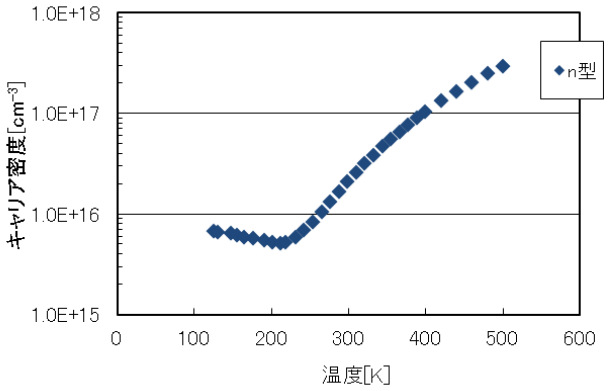


(c)キャリア移動度

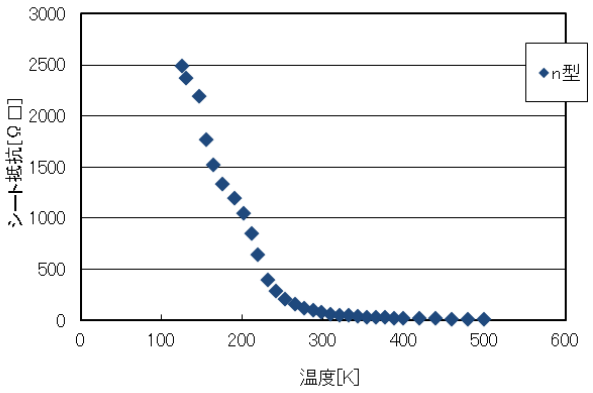
図 2-9： Zn を 4×10^{16} cm^{-3} ドーピングした InSb 膜(膜厚 1 μm)電気特性の温度依存性

一方、図 2-10 に示すノンドープの結果では、極性は測定した全ての温度範囲において n 型である。210 K 以上の温度領域では熱励起によってキャリアが増加し、移動度は 300 K まで増加するがその後減少する。一方で 210 K より低温の領域では移動度は減少するが、キャリア密度は逆に増加している。これ等の傾向は InSb 膜の 2 層モデルで説明される[17]。すなわち、GaAs 基板上にヘテロエピタキシャル成長された InSb 膜には基板界面付近で結晶欠陥が多く、この為キャリアが多く移動度の小さい部分と、膜表面付近で結晶欠陥が少なく、移動度が高くてキャリアの少ない部分が存在している。室温付近の 300 K より温度を下げて行くと、熱励起キャリアの減少によって、ホール効果の電気特性に大きく影響していた移動度の高い膜表面部分のキャリアが減少する為、移動度もキャリア密度も低下していく。しかしながら、温度 210 K 以下になると移動度は小さいがキャリア密度が大きい基板界面付近のキャリアの影響が大きくなる。この為温度を下げるほどキャリア密度が増加し、移動度が低下するという傾向になると考えられる。また、300 K 以上の温度で移動度が低下する傾向は、温度上昇によるフォノン散乱の影響であると考えられる。

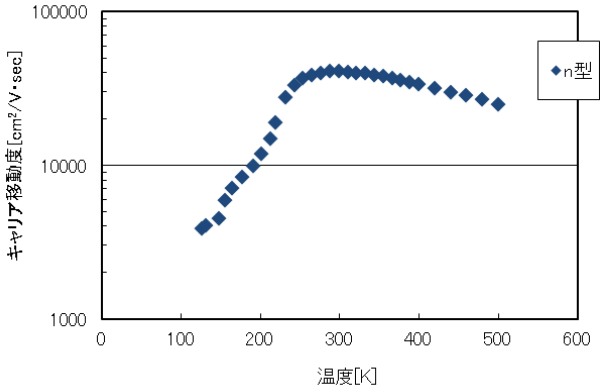
上記の結果に示した様に、低濃度の Zn ドープ領域では、室温で n 型の電気特性ではあっても、InSb は確かに p 型ドーピングがなされた p 型試料であって、電気特性の温度依存性を取ると p 型ドーピングの効果がはっきりとわかる。



(a)キャリア密度



(b)シート抵抗



(c)キャリア移動度

図 2-10：ノンドープ InSb 膜(膜厚 1 μm)電気特性の温度依存性

２－２－２　Zn ドーピングの V/III 比及び基板温度依存性

Zn は揮発性が高く、付着係数の小さい材料であることが知られている[18,19]。本研究では Zn の InSb 膜中への取り込み量が、MBE の成長パラメータによってどの様な影響を受けるか確認した。

成長速度を 1 μm/h とする為 In の flux は一定とし、また Zn の flux も一定にして、Sb の flux 量を変え、すなわち Sb/In 比を変えて膜厚 1 μm の成長を行った。なお、Zn の flux を測定する為に、ドーピングは Zn が 18 乗台の高濃度ドーピングがされる条件で行った。この各膜中の Zn 濃度を SIMS で定量し、成長時の Sb/In 比に対してプロットした結果を図 2-11 に示す。

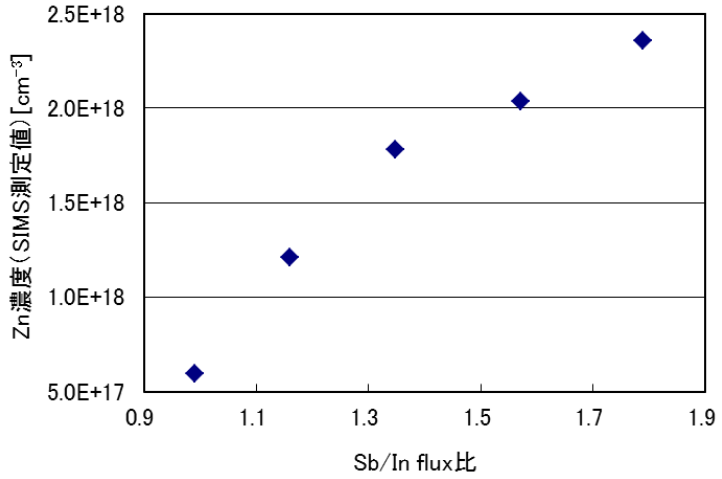


図 2-11：InSb(膜厚 1 μm)中 Zn 濃度の Sb/In flux 比依存性

図 2-11 に示すように、Zn 濃度、すなわち膜中への Zn の取り込まれ量は成長中の Sb/In　flux 比に依存し、Sb が多い程、その量が大きい傾向が得られた。GaAs への Zn ドーピング時には、Zn と As との結合力が Ga とよりも強いことが示されている[20]。InSb の場合も同様に V 族である Sb と Zn の結合力が強いと考えられる。この為 Zn の安定したドーピングには Zn 自身の flux 安定性に加えて、Sb flux の安定性も重要であることがわかる。

次に Sb/In 比と Zn flux を一定とし、基板温度を変化させた時の InSb 膜中の Zn 濃度測定結果を図 2-12 に示す。先に述べた様に Zn の付着係数は小さい為、基板温度が上昇すると Zn の再脱離確率が高くなり取り込まれ量が減少することが予想された。更に Sb の再脱離傾向も増加することから膜表面の Sb 量の減少もこの傾向を増加させることが予想される。図 2-12 に示すように Zn の取り込まれ量は想定通り基板温度の上昇とともに低下する。また、今回検討した温度範囲（380 ℃～430 ℃）では基板温度に対して指数関数的に変化す

る傾向が見られ、アレニウスプロットを行うと線形に変化していることから、この温度範囲では、Sb 脱離の増加による Zn 脱離の増加は無いと考えている。しかしながら、基板温度の影響は大きく、Zn の安定なドーピングには基板温度の安定性も極めて重要であることがわかる。

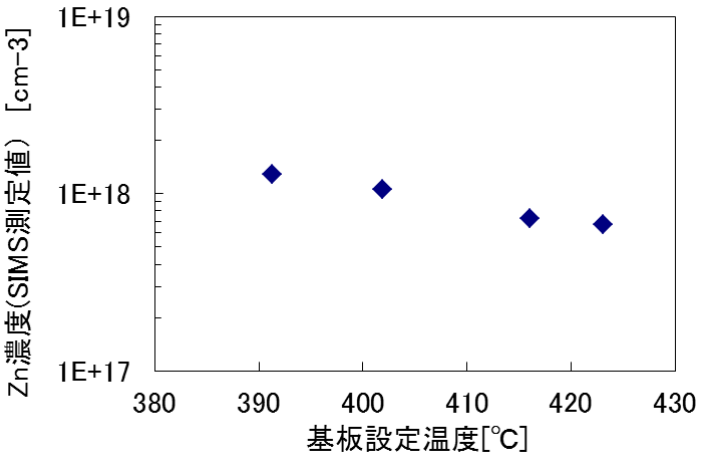


図 2-12：InSb(膜厚 1 μm)中 Zn 濃度の基板温度依存性

２－３　InSb 薄膜の n 型ドーピング

次に InSb 薄膜への n 型ドーピングについて述べる。n 型ドーパントとしては、Si や Sn、Te が使用されている。Sn は付着係数も高く[19]、Ⅳ族ではあるが InSb では安定した n 型ドーパントであり[17]、高純度の材料が入手しやすい。本研究では純度 6N（99.9999 %）の Sn を使用した。またドーピングは Zn と同様に InSb の成長中に Sn セルから原料を同時に供給することで実施した。図 2-13 に Sn セルの温度を変えて Sn 供給量を変えた時の InSb 薄膜（膜厚 1 μm）の室温でのキャリア密度を示す。

図 2-13 に示すように、6×10^{18} cm^{-3} までは Sn セルの温度（1000/T）に対してキャリア密度は線形に変化するが、それ以上の高濃度領域では Sn の供給量に対してキャリア密度は飽和する傾向が見られる。これはのちに詳述するように、高濃度のドーピング領域ではバーシュタイン・モスシフトによって見かけ上のバンドギャップが広がる為、一部のドーパントは伝導帯にキャリアを供給できなくなる為と考えている。

また、図 2-14 には同じ試料のキャリア密度とキャリア移動度、及びキャリア密度とシート抵抗の関係を示す。移動度もシート抵抗もキャリア密度が増えるにつれて単純に減少していく。移動度の減少は不純物散乱の影響と考えられる。また、6×10^{18} cm^{-3} のキャリア密度が得られた試料の膜中の Sn 原子濃度を SIMS 測定にて定量した結果 1.0×10^{19} cm^{-3} であった。これよりドープ量によりキャリア密度が変化する範囲ではその活性化率は約 0.6 程度と推定される。

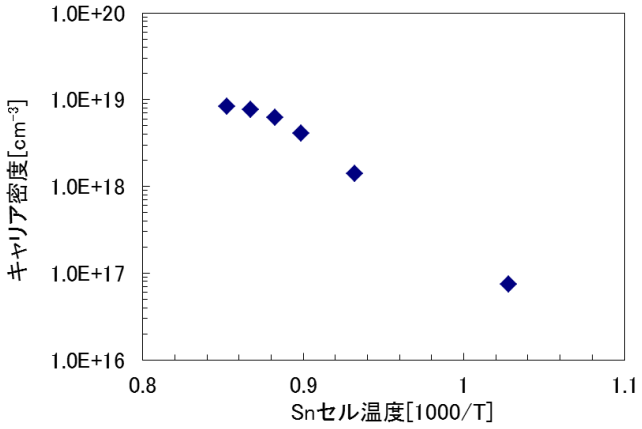
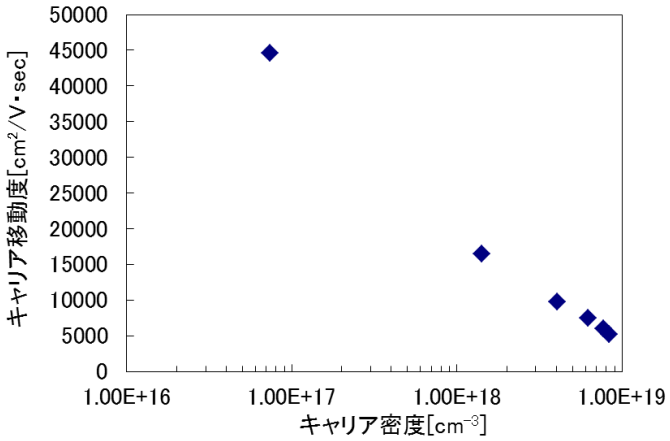
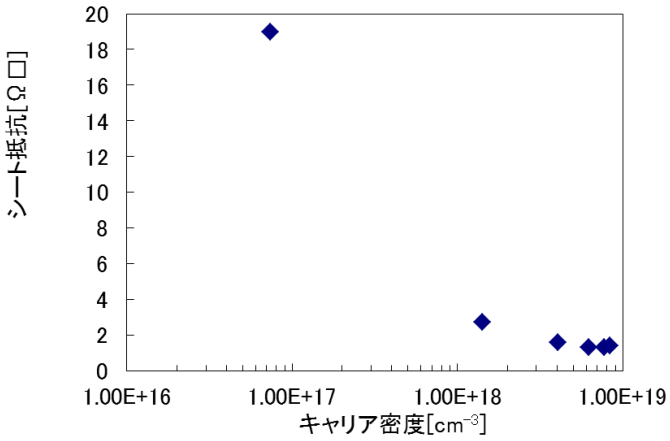


図 2-13：Sn セル温度に対する InSb 薄膜(膜厚 1 μm)のキャリア密度（24 ℃測定）



(a) キャリア移動度



(b) シート抵抗

図 2-14：Sn ドーピングした InSb 薄膜(膜厚 1 μm)の移動度、及びシート抵抗

第 3 章で詳述するが、赤外線センサの膜構造を設計する際に赤外線は n 層側から入射させる方が効率的である。この時、n 層で赤外線を吸収せず、光吸収層まで赤外線を通すことが重要である。n 型ドーパントを多量にドーピングすることで、フェルミ順位がξ(eV)だけバンドの中に入ると（縮退すると)、吸収端がξだけ高エネルギー側にシフトする。すなわち赤外線の吸収端波長が、短波長側にシフトする。これをバーシュタインーモス（Burstein-Moss）シフトという[21]。この効果が実際に Sn ドーピング試料で起きているかを確認する為に、赤外線分光透過率の測定を行った。測定は FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)(PERKIN ELMER System 2000)を用いて行い、GaAs のベア基板をリファレンスとして、InSb 成膜後の測定結果からリファレンスの結果を引くことで評価を行っている。この結果を図 2-15 に示す。

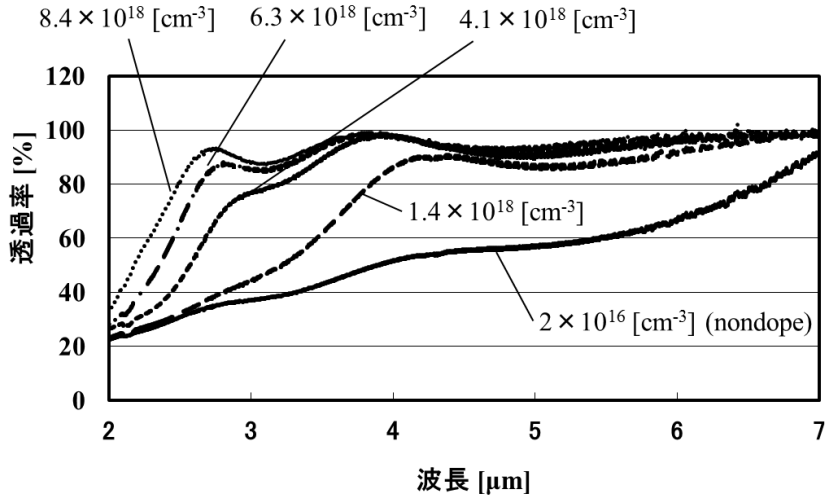


図 2-15 : Sn ドーピング InSb 薄膜(膜厚 1 μm)の各キャリア濃度に対する赤外線分光透過率

図 2-15 に示すように、ドーピング濃度が増加し、キャリアが増えるにつれて短波長側の透過率が増加している、すなわち吸収端の短波長シフトが起きていることがはっきりとわかる。透過率が 80 %を超える波長をキャリア密度に対してプロットすると図 2-16 の様になり、キャリア濃度 4.1×10^{18} cm^{-3} 以上で波長 3 μm 以上の赤外線が透過できるようになる。また確認した 8.4×10^{18} cm^{-3} までのドーピングでは膜の表面モフォロジーの悪化等は確認されなかった。以上の結果から、本研究では $4\sim8\times10^{18}$ cm^{-3} を n 層のドーピング条件として採用することとした。

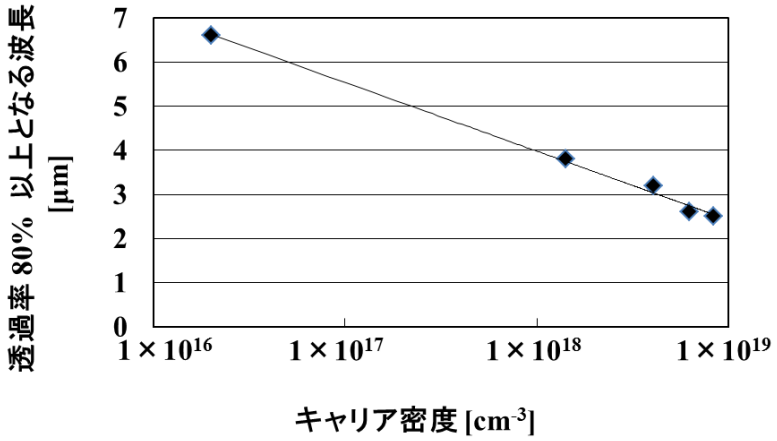


図 2-16：キャリア濃度に対する透過率 80 %以上となる波長

参考文献

第 2 章

[1] R. K. Willardson, Albert C. Beer: *Semiconductors and Semimetals volume 5 Infrared Detectors* (Academic Press, 1970).

[2] 柴崎　一郎, 「化合物半導体薄膜ホール素子の開発」　応用物理、 第 67 巻、第 3 号、 pp.289-293（1998）

[3] W. Miyao, J. Kanzaki: Properties of InSb photodiode fabricated by liquid phase epitaxy, JJAP, 15, 7, pp. 1329-1334 (1976).

[4] 梅野 正義, 神保 孝志, 江川 孝志:「Si 基板上への GaAs 系および GaN 系結晶のヘテロエピタキシーとデバイス応用」　応用物理、 第 72 巻、第 3 号、 pp.273-283（2003）

[5] 権田俊一,　「アドバンスト　エレクトロニクス I-10　分子線エピタキシー」：培風館 1994

[6] 赤崎　勇,　「アドバンスト　エレクトロニクス I-1　III-V 族化合物半導体」：培風館 1994

[7] http://www.wafertech.co.uk/technology/epitaxy/ 「"Epitaxy Ready" Polished Wafers」

[8] 監修：金原　粲,　編集委員長：吉田貞史　「薄膜の評価技術ハンドブック」：テクノシステム 2013

[9] 吉田貞史,　「薄膜　応用物理工学選書３」: 培風館　1990

[10] 河東田　隆,　「半導体評価技術」: 産業図書　1990

[11] E. Michel, G. Singh, S. Slivken, C. Besikci, P. Bove, I. Ferguson, and M. Razeghi, Appl. Phys. Lett. **65**, 3338 (1994).

[12] G. M. Williams, C. R. Whitehouse, C. F. McConville, A. G. Cullis, T. Ashley, Appl. Phys. Lett. **53**, 1189 (1988)

[13] P. E. Thompson, J. L. Davis, J. Waterman, R. J. Wagner, D. Gammon, D. K. Gaskill, and R. Stahlbush, J. Appl. Phys. **69**, 7166 (1991).

[14] 奈良　治郎,　「テクノコンパクトシリーズ６　表面粗さの測定・評価法」: 総合技術センター　1983

[15] T. Ashley, A. B. Dean, C. T. Elliott, M. R. Houlton, C. F. McConville, H. A. Tarry, and C. R. Whitehouse, SPIE Vol. 1361 Physical Concepts of Materials for Novel Optoelectronic Device Applications I, 238, (1990).

[16] J. D. Kim, D. Wu, J. Wojkowski, J. Piotrowski, J. Xu, and M. Razeghi, Appl. Phys. Lett. **68**, 99 (1996).

[17] A. Okamoto, I. Shibasaki: J. Cryst. Growth **251** (2003) 560.

[18] J. Margrave: *The Characterization of High Temperature Vapors* (Wiley, New York, 1967)

[19] J. Goc, M. Oszwaldowsky, and H. Szweycer: Thin Solid Films **142** (1986) 227.

[20] M. Naganuma and K. Takahashi, Appl. Phys. Lett., 27, 342 (1975).

[21] 小長井　誠　「電子・情報工学講座８　半導体物性」：培風館 1992

第３章　InSb 薄膜を用いた PIN フォトダイオード特性

前章まで InSb 薄膜の成膜とそのドーピング特性について述べた。本章では本研究の目的である InSb 薄膜を使用した赤外線センサの作成とその特性､及び特性改善について述べる。

３－１　InSb 薄膜を用いた PIN フォトダイオード

３－１－１　PIN フォトダイオードの膜構造

第 1 章において述べた様に、本研究では常温で動作し、かつ人感検知に適した赤外線センサとして、InSb 薄膜の pn 接合を有する光起電力型赤外線センサを検討する。通常 pn 接合ダイオードにおいて、吸収した光を光電流に最も効率よく変換できる領域は、pn 接合によって生じる空乏層領域である。空乏層領域の幅 w は(3-1-1)式の様に p、n それぞれのドーピング濃度によって決まる[1]。

$$\mathrm{w} = \left\{ \frac{2\varepsilon^{*}\varepsilon_{0}}{e} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) (V_D - V) \right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (3-1-1)$$

ここで、ε *は材料の比誘電率、ε 0 は真空の誘電率、e は素電荷、N_A、N_D、はそれぞれ n 領域、p 領域の不純物濃度（ドーピング濃度)、V_D は PN 接合部の生じたビルトインポテンシャル、V はバイアス電圧である。通常 p、n の領域は高濃度にドーピングされる。このため空乏層幅は狭く光電流の発生効率が悪い。

そこで p 層と n 層の間にドープ量の小さい i 層を導入した PIN 構造が用いられる[2]。この構造では i 層が光吸収層となり赤外線を吸収してキャリア（電子、正孔）を発生させる。そして、i 層の両端に生じている空乏層によってキャリアを光電流として取り出すことが出来る[2]。本研究では第 2 章において検討した p 型、及び n 型のドーピングを用いて先ず図 3-1 に示す PIN の薄膜構造を MBE 装置で成膜した。InSb の成膜条件は第 2 章で検討した最適条件を用いている。

図 3-1 に示すように、最初に n 層を 1 μm 成長している。ドーパントは Sn であり、ドーピング濃度は第 2 章で詳述したように 4～8×10^{18} cm^{-3} の中心を狙い､6×10^{18} cm^{-3} である。膜厚が 1 μm である理由は次節で詳述する。次に光吸収層となる i 層を同じく 1 μm 成長した。ここで、i 層は 6×10^{16} cm^{-3} の低濃度 Zn (p 型)ドーピングを行っている。この様な低濃度 p 型ドーピングを行った層はπ層と表記される為[2]、本研究でも以後の表記はπ層と表記する。

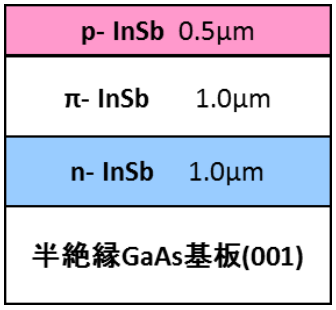


図 3-1：赤外線センサの為の PIN 膜構造

π層は光吸収層であり、その膜厚及びドーピング濃度は赤外線センサの特性に大きく影響する。それぞれの影響とその最適化は第 4 章で詳述する。ここでは初期構造として上記膜厚、及びドーピング濃度とした。

また、π層の上に Zn を高濃度にドーピングした p 層を 0.5 μm 成長した。ドーピング濃度は室温でも p 型特性が得られる 2×10^{18} cm^{-3} とした。赤外線は後述するように GaAs 基板側から、すなわち n 層側から入射する。この為 p 層の赤外線吸収への寄与は小さい。一方で全体の膜厚が厚くなると成長時間が長くなり、量産性の低下が懸念される。以上の事から p 層の膜厚は他の層の膜厚の半分 0.5 μm を初期構造として採用した。この構造の室温(24℃)及び無バイアス時のバンドエネルギーをデバイスシミュレーションソフト、SILVACO 社製　ATLAS を使用して計算した。この結果を図 3-2 に示す。バンドギャップ等の材料基礎データはソフト付属のデータを使用している。

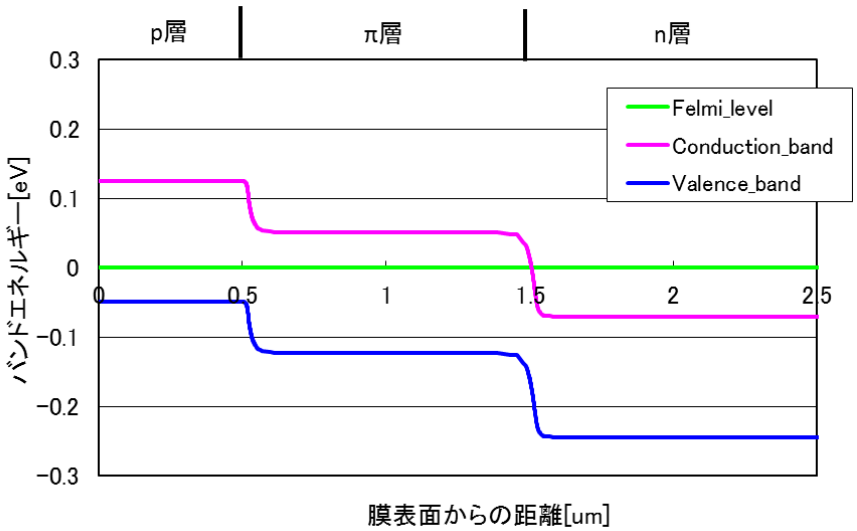


図 3-2：PIN 構造の電子エネルギーバンド図

図 3-2 からもわかるように、InSb は元々バンドギャップが 0.17 eV しかない為、ドーピングによるエネルギー差、ΔE_c や ΔE_v を大きくとることが難しい。

３－１－２　フォトダイオードの作成

前節の膜構造を用いて、フォトダイオードの作成を行った。手順は通常の半導体デバイスを作成していく工程と同様であり、フォトリソグラフィと加工を繰り返していくものである。図 3－3 にその手順を示す。

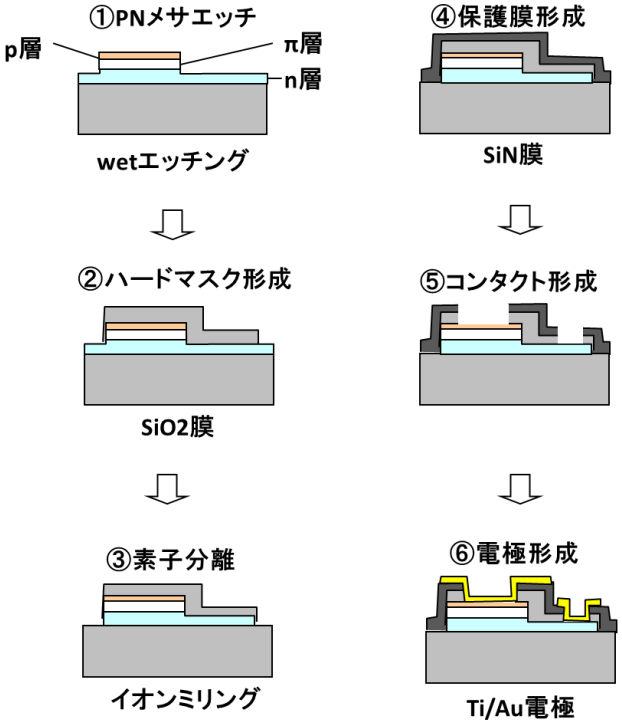


図 3-3：PIN フォトダイオード（赤外線センサ）作成手順

先ず通常の半導体プロセスで使用するレジストマスクとフォトリソグラフィを用いてパターン形成を行い、ウェットエッチングによって InSb の n 層までエッチングを行う（図 3-3①）。本研究ではこのエッチングを pn エッチングと呼ぶ。エッチャントとして塩酸過水（塩酸 7.6 %、過水 1 %、水溶液）を使用した。この時、pn エッチングは n 層の途中で止める必要がある。エッチングが足りないとπ層で止まってしまい、またエッチングが多いと n 層が無くなってしまう。ウェットエッチングのエッチング速度のバラツキを考慮すると、n 層の途中で確実に止める為には n 層の膜厚が少なくとも 1 μm 必要である。よって本研究では n 層の膜厚は 1 μm とした。

次に上記 pn エッチングを行った InSb 膜上にプラズマ CVD 装置（JPEL 製

VDS-5800SNC）によって SiO_2 膜の形成を行った。この SiO_2 膜をレジストパターンと RIE（Reactive Ion etching：CF_4、O_2 混合ガス使用）によってその一部を除去し、素子分離パターンの SiO_2 ハードマスクパターンを形成した（図 3-3②）。

上記作成したパターンに Ar イオンのイオンミリングによって素子分離を行った（図 3-3③）。イオンミリングは Ar イオンのスパッタリング効果によって半導体を除去するドライエッチング手法である。ここでドライエッチング手法を用いるのは、薄くなった n 層をウェットエッチングでエッチングすると横方向へのエッチング（サイドエッチング）が大きく加工が難しい為である。また、イオンミリングでは通常のフォトレジストではレジストの焼き付きが起こってしまい、その後の有機溶剤によるレジスト剥離工程で除去することが出来ない。そこで、本研究では上述の様にハードマスクとして SiO_2 を使用し、イオンミリング素子分離を行っている。

次に素子分離後のパターン上に保護膜である SiN(窒化シリコン膜)をプラズマ CVD 装置によって作成し（図 3-3④）、更に p 層と n 層へのコンタクト部分の SiN と SiO_2 を上記と同じ RIE によって除去した（図 3-3⑤）。

最後に化合物半導体で一般的に用いられる Ti、Au 電極[3]を EB(電子ビーム)蒸着によって蒸着し、レジストのリフトオフによって電極パターン形成を行った(図 3-3⑥)。ここで Ti は半導体（InSb）と Au の密着性を上げる為に用いている。

上記工程によって得られたフォトダイオードパターンの光学顕微鏡写真を図 3-4 に示す。pn 接合のある台形部分の面積は 150 μm×225 μm である。

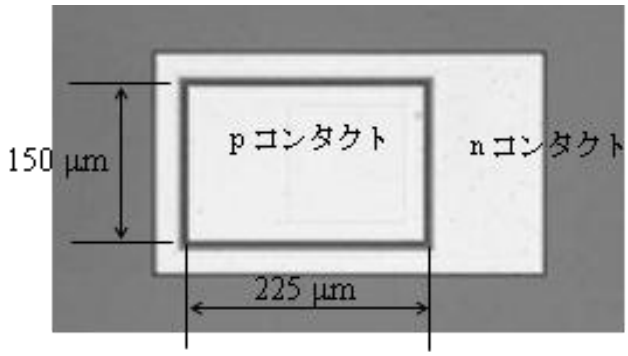


図 3-4：PIN フォトダイオード（赤外線センサ）光学顕微鏡写真

３－１－３　フォトダイオードの電気特性評価

前節の様にして作成した素子をウエハから切り出し、素子サイズよりも大きい穴を開けたプリント基板上に接着した。その後 p、n それぞれの素子コンタクトからプリント基板電極へワイヤーボンディングを行い電気特性の評価を行える試料を作成した。先ずダイオードの基本特性である電流－電圧特性（I-V 特性）評価を行った。この時、第２章で用いた

Oxford 社製の ACCENT HR5550PC を用いることで、素子の温度を 100 K～300 K まで変化させて。I-V 特性を評価した。評価時センサは基板面（光入射面）を冷却板に東レ・ダウコーニング社製の熱拡散コンパウンドを使用して張り付けている（図 3-5）。

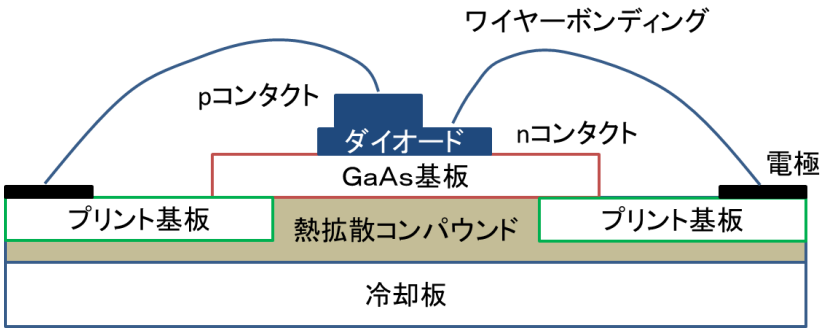


図 3-5：I-V 測定試料模式図

従ってセンサに入射する赤外線は無く、素子全体が熱平衡になっていると考えられる。この様にして測定した、温度を変化させた時の I-V 特性の結果を図 3-6 に示す。

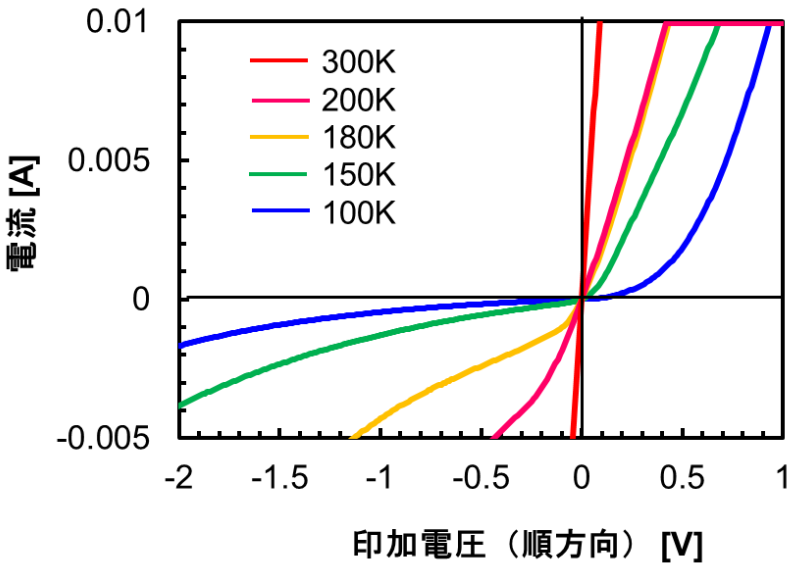


図 3-6：測定温度を 100 K～300 K で変化させた時の I-V 特性結果

図 3-6 の結果に示されるように、InSb の PIN フォトダイオードは室温(300 K)付近では殆どダイオード特性を示さず、印加電圧に対して電流が線形に変化する単なる抵抗体の挙動を示している。一方測定温度を下げるに従ってダイオード特性が表れてくる。すなわち、1-5 節、及び 3-1-1 節で述べた様に、室温では熱励起されたキャリアが多く更に ΔE_c や ΔE_v が小さい為に、拡散電流によってダイオード抵抗 R_0 が小さく、赤外線センサとして十分に

機能出来ないことを表している。

３－２　AlInSb ポテンシャルバリア層の導入によるダイオード特性の改善

３－２－１　AlInSb ポテンシャルバリア層の導入

ダイオード抵抗 R_0 を大きくする為に、本研究では図 3-1 の p 層とπ層の間に AlInSb によるポテンシャルバリア層を導入する検討を行った。３－１－１節で述べた様にダイオード抵抗 R_0 が小さい原因の一つに大きな ΔE_c や ΔE_v を採れない為、拡散電流が大きくなってしまうことがある。特に InSb では電子の移動度が非常に大きい為、ダイオードの拡散電流は殆ど電子の挙動に支配されていると考えられる。従って、電子側の ΔE_c を上げる為には p 層をバンドギャップの大きな材料に置き換えることが考えられる。一方でバンドギャップの大きな材料は電気抵抗率の大きな材料である。抵抗の大きな材料を p 層に用いると、p 層の抵抗率及び電極とのコンタクト抵抗の増加が必ず発生する。これ等の抵抗は図 3-7 の等価回路図に示す様にダイオードの直列抵抗成分（R_s）となる。直列抵抗成分は発生した光電流を外部に取り出す障害となる。従って拡散電流を抑えてダイオード抵抗は上げるが、直列抵抗は上げないようにすることが重要である。

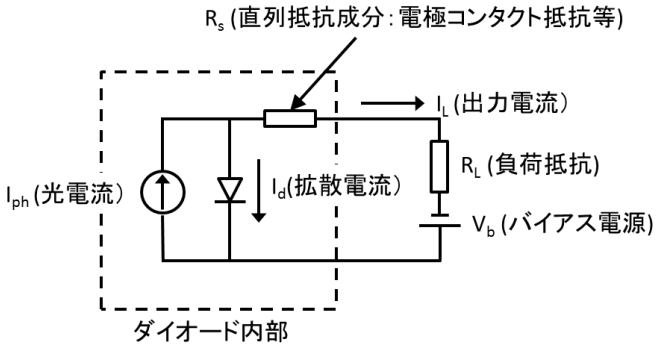


図 3-7：直列抵抗成分を含めたダイオード等価回路図

上記の効果を実現する為に、図 3-8 に示す膜構造を検討した。

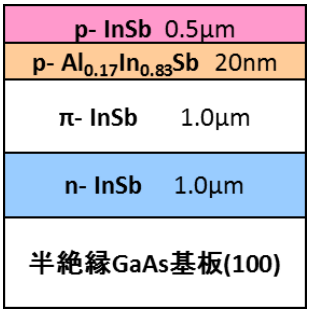


図 3-8：AlInSb ポテンシャルバリア層を有する PIN 膜構造

すなわちπ層と p 層の間にバンドギャップの大きな AlInSb ポテンシャルバリア層を導入する。この層は p 層と同量の p 型（Zn）ドーピングを行い、更に InSb との格子不整合による格子緩和によって結晶欠陥が生じない様に臨界膜厚以下の薄膜で導入する。当然その厚みは Al の組成によって異なる。Al 組成と膜厚の最適化は次節で詳述する。Al 組成 17 %、膜厚 20 nm の構造におけるバンド図（24 ℃、無バイアス条件）を図 3-9 に示す。この時 $Al_{0.17}In_{0.83}Sb$ 層の電気陰性度は参考文献[4]を参考に 4.42 eV として計算している。

図 3-9 に示す様に、p 型ドープされた AlInSb 層は伝導帯側にシフトし、π層との ΔEc は約 0.3 eV、バリア層が無い場合（約 0.06 eV）の 5 倍の ΔEc を得ることができる。これがダイオードの拡散電流を有効に抑制し、ダイオード抵抗を上昇させると考えた。一方、電極とのコンタクト層は同じく p 型 InSb 層でありコンタクト抵抗の上昇は無く余分なシリーズ抵抗の発生は抑制される。

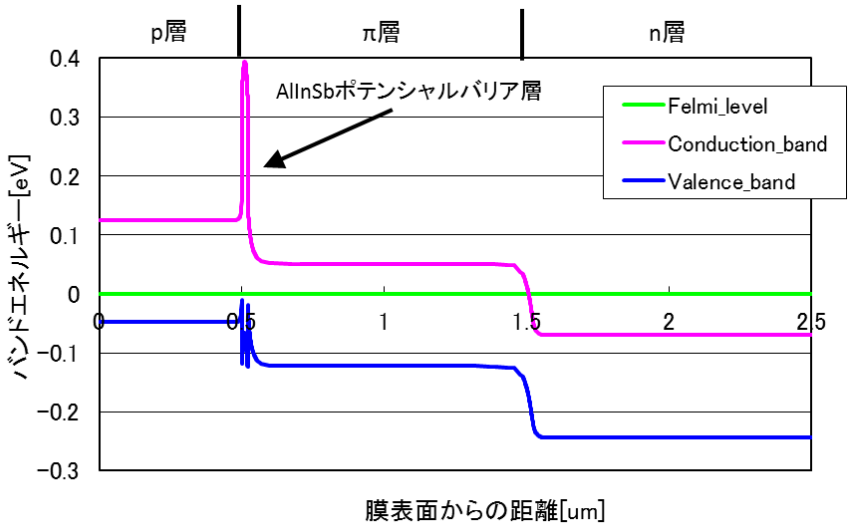


図 3-9：$Al_{0.17}In_{0.83}Sb$ ポテンシャルバリア層を導入した電子エネルギーバンド図

この膜構造の実現は、MBE 成長法を用いると容易に行うことが出来た。すなわち、図 3－1 と同じ成長条件で成長し、$Al_{0.17}In_{0.83}Sb$ 層の成長タイミングで Al セルのシャッターを開けて Al 原料（純度 6N: 99.9999 %）を供給するだけで可能である。これは AlInSb と InSb が比較的近い基板温度条件で成長可能である為である[5]。また、図 1－5 で示した様に、AlSb のバンドギャップは Sb 化合物の中では非常に大きい。この為 AlInSb は少ない Al 組成で大きなバンドギャップを得ることが出来る。これは InSb に格子整合させる 3 元混晶の成長においては重要である。すなわち大きなバンドギャップを得るのに結晶性の悪化が予想される混晶比の高い成長を行う必要が無い為である。

成長した AlInSb 層の結晶性は第 4 章で詳述する。本節では上記の方法で成長した図 3－8 の構造の膜を用いて、3-1-2 節と同様の方法で同様の形状の PIN ダイオードを作成し、そのダイオード特性を評価した。この結果を図 3－10 に示す。測定は 27 ℃(300 K)で行った。比較として、AlInSb ポテンシャルバリア層の無い素子の結果も一緒にプロットしている。

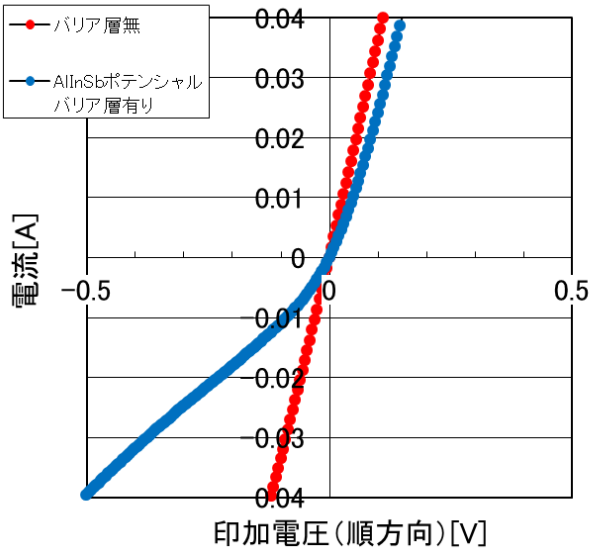


図 3-10：$Al_{0.17}In_{0.83}Sb$ ポテンシャルバリア層を導入した PIN ダイオードの I-V 特性
（測定 27 ℃、ダイオードサイズ 150 μm×225 μm）

バリア層が無い場合に比べて、室温であってもダイオード特性が得られるようになっている。室温での PIN フォトダイオードの動作に大きな効果が得られたことになる。

３－２－２　PIN フォトダイオード赤外線照射特性の評価

前節の様に作成した PIN フォトダイオードに赤外線を照射し、赤外線照射時の信号を測定した。信号の測定は図 3－11 に示す評価系を用いて行った[6,7]。

先ず赤外線の光源には点光源黒体炉（CI-SYSTEMS 社製：SR-20）を使用した。この光源から放射される赤外線（IR）を 22 mmφのアパーチャーを使用して絞り、チョッパーを使用してチョッピングを行いながら PIN フォトダイオードに入射した。PIN フォトダイオードからの出力信号は初段の増幅器によって増幅した後、ロックイン増幅器に入力する。ここでチョッパーの参照信号も入力し、チョッピング周波数と同期した出力を赤外線入射時の信号として計測することが出来る。

黒体炉の温度は 500 K、チョッピングの周波数は 10 Hz、チョッパーから試料までの距離は 10 cm とした。また、PIN フォトダイオード試料は図 3-5 の試料と同構造のものを使用した。すなわち、素子をウエハから切り出し、素子サイズよりも大きい穴を開けたプリント基板上に接着。p、n それぞれの素子コンタクトからプリント基板電極へワイヤーボンディングを行った試料である。この試料のプリント基板の穴側、すなわち GaAs 基板側から InSb PIN フォトダイオードへ赤外線を入射している。この基板側からの入射は GaAs 基板が波長 2 μm 以上の赤外線を吸収することなく、また素子上部の電極配線によって赤外線の入射が遮られることもない為より効率的な入射方向であると言える。

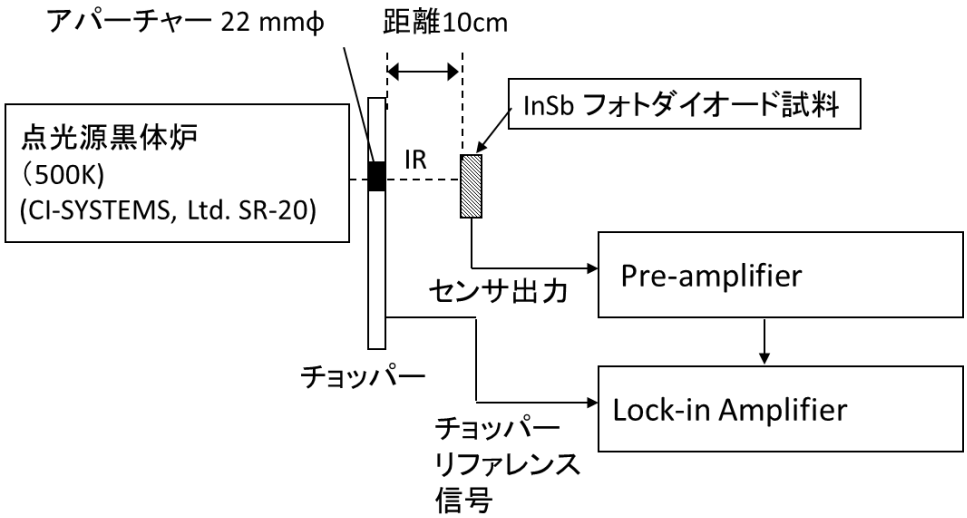


図 3-11：赤外線入射出力の評価系模式図

ダイオードからの出力は端子両端をオープンとし、赤外線を入射した時、端子間に発生する電圧を開放回路電圧（V_{out}）として測定した。すなわち、これが赤外線センサとしての出力である。

更に、無バイアス時のセンサ抵抗 R_0 を、赤外線未照射ダイオードに±0.01 V を印加した際に得られる I-V 特性の傾きとして計測した。上記の様にして得られた V_{out} 及び R_0 から、赤外線照射時に発生する光電流 I_{ph} を $I_{ph}=V_{out}／R_0$ によって算出した。尚、測定中室内温度はエアコンにより 27 ℃に制御している。

上記の様に評価した赤外線照射時の V_{out}、I_{ph}、及び R_0 の結果を表 3-1 に纏める。試料は AlInSb のバリア層が有る試料と無い試料、それぞれ評価した結果である。

表 3-1：AlInSb 有、無、各々の場合における赤外線照射時に PIN フォトダイオード出力（測定 27 ℃、ダイオードサイズ 150 μm×225 μm）

	出力電圧(V_{out}) [V]	無バイアス抵抗 (R_0) [Ω]	光電流(I_{ph}) [A]
AlInSb バリア層　有	7.65×10^{-7}	4.1	1.87×10^{-7}
AlInSb バリア層　無し	1.29×10^{-7}	0.9	1.43×10^{-7}

表 3－1 の結果に示されるように、AlInSb のバリア層を導入したことによってダイオード抵抗 R_0 が大幅に増加し、出力電圧 V_{out} も約 6 倍に増加した。これは拡散電流の抑制によるダイオード特性の改善が、赤外線照射時の出力改善に直接結びついた結果である。

しかし、この出力では信号強度はまだ小さく、一般的な信号処理回路で赤外線センサとして構成することは難しい。

第 4 章及び第 5 章では膜構造、センサ構造（形状）を改良することで、赤外線入射時の出力を増加させる検討を行う。また、改良されたセンサのノイズも評価することで、信号/ノイズ比（S/N 比）を含めた、赤外線センサとしての能力評価も示す。

参考文献

第 3 章

[1] 小長井　誠　「電子・情報工学講座８　半導体物性」：培風館 1992

[2] 米津　宏雄,　「光通信素子工学」：工学図書株式会社 1984

[3] Ibrahim Kimukin, Necmi Biyikli, and Ekmel Ozbay: J. Appl. Phys. 94, 5414 (2003).

[4] N. Dai, G. A. Khodaparast, F. Brown, R. E. Doezema, S. J. Chung, and M. B. Santos: Appl. Phys. Lett., 76, 3905 (2000).

[5] X. Weng, N. G. Rudawski, P. T. Wang, R. S. Goldman, D. L. Partin and J. Heremans: J. Appl. Phys. 97, 043713 (2005).

[6] K. Ueno, E. G. Camargo, Y. Kawakami, Y. Moriyasu, K. Nagase and N. Kuze: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (2006) 8910891-EE06-03.

[7] E. G. Camargo, N. Kuze, K. Ueno, Y. Kawakami, Y. Mori-yasu, K. Nagase, M. Sato, H. Endo, K. Ishibashi, M. Ozaki: Proc. SPIE, (2006) 6189, 61890Z-1.

第４章　膜構造のセンサ特性への影響とその最適化

前章までに述べた様に、フォトダイオードの赤外線センサとしての性能は赤外線入射時の光電流 I_{ph} と、無バイアス抵抗 R_0 が重要であり、何れもその値が大きい方がセンサ性能としては高いことになる。本節ではこれらに膜構造のパラメータがどの様に影響するか詳述し、その最適化を検討した結果を示す。

４－１　光吸収層（π層）の構造の最適化

４－１－１　光吸収層（π層）のドーピング濃度最適化

光電流 I_{ph} は第 1 章の式（1-5-1）に示した様にセンサへ入射する赤外線の単位面積当たりの光子数と膜の量子効率および受光面積の積で理想的には表される。この内、半導体膜の影響が反映されるのが量子効率 η である。

ここで、第 2 章の図 2-15 に示した様に、n 層側からの赤外線入射に対して、高濃度 n 型ドーピングによるバーシュタイン・モスシフトによって、波長 3 μm 以上の赤外線は n 層を透過するようになっている。従って、光吸収層であるπ層の量子効率が、光電流へ与える影響は大きいと考えられる。このπ層での量子効率は、簡単の為表面反射及び、表面再結合の影響を無視すると、次の様に表される[1]。

$$\eta(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)L_e}{1+\alpha(\lambda)L_e} \qquad (4-1-1)$$

ここで、α は吸収係数、L_e は電子の拡散長である。吸収係数、及び拡散長が大きい程量子効率は高くなる。

吸収係数 α は通常 InSb の様な直接遷移型の半導体では、そのバンドギャップ E_g で決まっており、入射赤外線のエネルギーを E とすると次式の様になる[2]。

$$\alpha \propto \left(E - E_g\right)^{1/2} \qquad (4-1-2)$$

すなわち、吸収係数 α は材料によって決まっている。この為量子効率を上げるには電子の拡散長 L_e を大きくすることが考えられる。L_e は更に次式の様に表される[2]。

$$L_e = \sqrt{D_e \tau_e} \qquad (4-1-3)$$

ここで、D_eは電子の拡散定数、τ_eは電子のキャリア寿命である。更に拡散定数 D_eは電子移動度μ_e、ボルツマン定数 k、絶対温度 T、素電荷とアインシュタインの関係と呼ばれる次の関係がある[2]。

$$eD_e = \mu_e kT \qquad (4-1-4)$$

一方キャリア寿命τ_eは発生した少数キャリア（π層の場合電子）が再結合するまでの時間である。式(4-1-3)及び(4-1-4)から考えると、光吸収層の電子移動度が大きく、且つキャリア寿命が長いことがキャリアの拡散長を大きくし、量子効率を大きくすることに繋がる筈である。

更にキャリアの寿命について検討する。少数キャリアの基本的な再結合過程には、バンド間のキャリアが直接再結合する直接再結合（または放射再結合）、格子欠陥、不純物などの再結合中心を介して再結合するショックレーリードホール再結合、及びオージェ再結合過程をへて再結合するオージェ再結合がある[1,2,3]。しかしながら、特に室温の場合、InSbの様な狭バンドギャップの半導体のキャリア寿命を決めているのはオージェ再結合であることが示されている[1,4]。オージェ再結合は電子がホールと再結合する際に、近隣にいた他の電子に再結合時発生するエネルギーを与える再結合過程である。エネルギーを受ける他の電子が伝導電子である場合、その電子は伝導帯内のより高いエネルギー状態に励起される（伝導帯内遷移）。一方価電子帯の電子にエネルギーが与えられる場合はエネルギーのより高い価電子帯に励起される（価電子帯間遷移）。この場合には励起先の価電子帯に正孔（ホール）が存在している必要がある。また、励起された電子はその後格子や電子と衝突しながらそのエネルギーを失う。この過程の模式図を図 4-1 に示す。

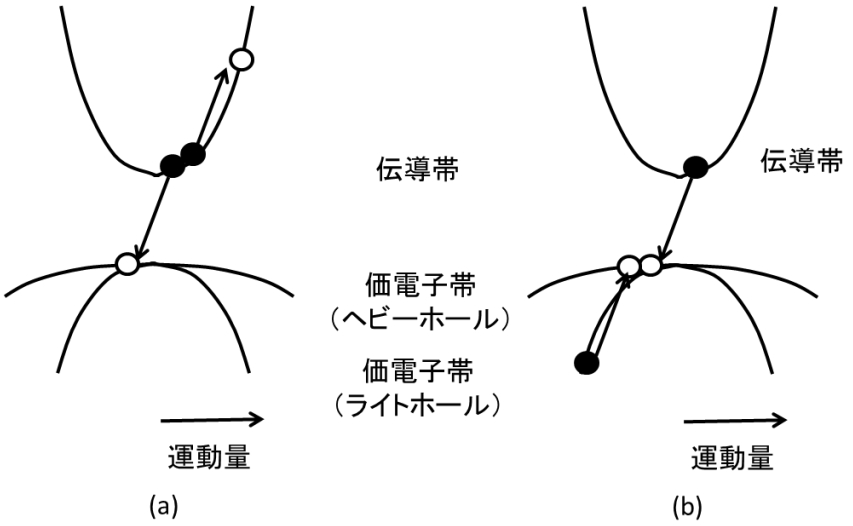


図 4-1：(a)伝導帯内遷移、(b)価電子帯間遷移

このようにオージェ効果は、電子濃度と正孔濃度が高い程顕著になる三体過程である。すなわち、伝導帯内遷移では 2 個の電子と 1 個のホールが関与し、価電子帯間遷移では 1 個の電子と 2 個の正孔がその過程を支配している[4]。

電子密度 n、正孔密度 p とした時、伝導帯内遷移の起こる確率は n^2p に比例し、価電子帯間遷移の起こる確率は np^2 に比例する。この為オージェ再結合過程のキャリア寿命 τ_A は次式の様に表される。

$$\tau_A \propto \frac{1}{n^2 p} \qquad (4-1-5)$$

$$\tau_A \propto \frac{1}{n p^2} \qquad (4-1-6)$$

すなわち、キャリア密度が大きい程、キャリア寿命は短くなる。室温でキャリア密度の大きい狭バンドギャップ半導体でオージェ再結合が支配的になる理由がここにある。

第 2 章の図 2-8 に示した様に、室温におけるπ層のキャリア密度、及び移動度は p 型ドーパントである Zn のドーピング濃度によって大きく変化する。従ってπ層のドーピング濃度によって膜の量子効率が変化し、光電流 I_{ph} が変化することが想定される。

一方、π層の Zn ドーピング濃度は R_0 にも影響する。図 3-9 で示した様に、AlInSb のポテンシャルバリア層を導入することで、電子の拡散電流を抑制し、R_0 を増加させる膜構造となっているが、図 4-2 に示す様に、π層のドーピング濃度を増やすことで p 層との ΔE_c は小さくなってしまう。この為、電子電流の抑制効果が小さくなり、R_0 は理論的に小さくなる。

第 2 章で示した様に Zn のドーピングには基板温度の影響が大きい。この為 InSb の成長温度（400 ℃）においては、Zn のドーピング量は飽和傾向となり、更にバリア層及び p 層のドーピング濃度を増加させる為には大幅な Zn セル温度の上昇が必要となる。Zn セル温度を大幅に上げた場合、セル周辺からの Zn 原料の脱離が起こりドーピングの制御性が悪化することが予想された。この為、本研究では p 層のドーピング濃度は変化させず、π層のドーピング濃度を変化させて、I_{ph}、R_0 への影響を確認、最適なドーピング条件を検討した。

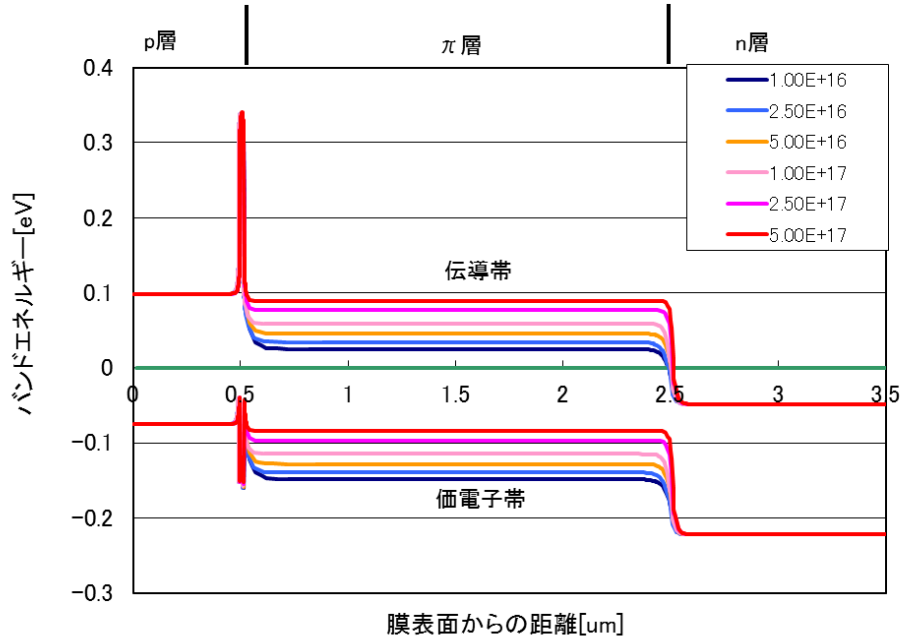


図 4-2：π層の Zn ドーピング濃度を 1×10^{16} ～ 5×10^{17} cm^{-3} まで変化させた時のバンド計算結果（π層膜厚を 2 μm、p 層 Zn 濃度 1×10^{18} cm^{-3} で計算）

４－１－２　光吸収層（π層）ドープ濃度検討結果

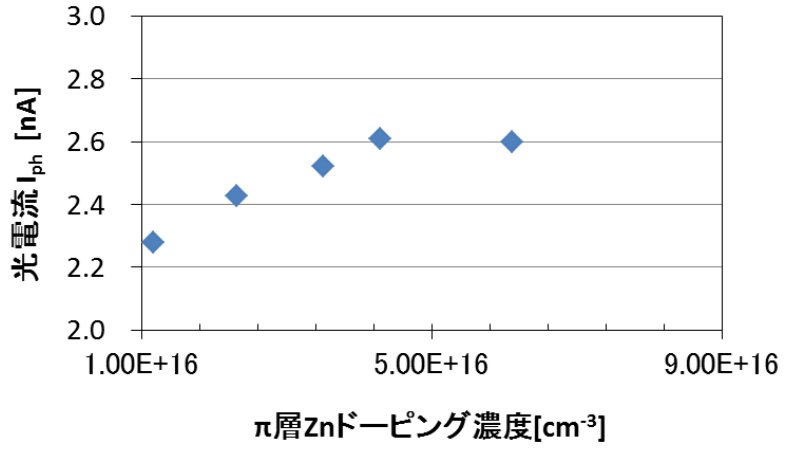
π層のドーピング濃度を検討する為に、π層の膜厚を 2 μm とし、他の膜構造は図 3-8 と同様の膜構造を用いた。また、作成したフォトダイオードは 3-2-2 節で述べた作成方法と同じ方法で作成した。但し、pn 接合部の接合面積は 100 μm^2 であり 3-2-2 節よりも小さなフォトダイオードである。さらにこれを 910 個直列接続して 1 つの赤外線センサとし、このセンサより出力される光電流 I_{ph} とセンサの抵抗 R_0 を評価している。なおπ層の膜厚と素子形状及び直列接続の効果に関しては次節以降でその検討詳細を述べる。

π層の Zn ドーピング濃度は 0(ドーピングなし)から 6×10^{16} cm^{-3} まで変化させた。光電流 I_{ph} と素子抵抗 R_0 の評価は 3-2-2 節と同様の方法で行った。Zn 濃度は 2 インチウエハの中心を SIMS 測定で評価している。

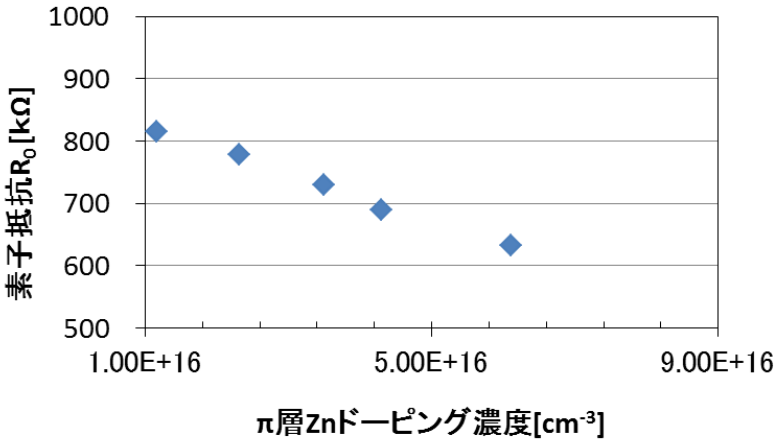
図 4-3(a)にπ層 Zn ドーピング濃度を変化させた時のセンサの光電流 I_{ph} の結果、図 4-3(b)には同様の変化に対する素子抵抗 R_0 の結果をそれぞれ示す。I_{ph}、R_0 の測定は 2 インチウエハのウエハ中心付近に作成した素子 5 素子で行い、グラフの点はその平均値である。測定時の最大値、最小値はプロットした点の大きさの範囲内となるように示している。

図 4-3 に示されるように光電流 I_{ph} は、変化させたドーピング濃度範囲においてはドーピング濃度が大きい程増加する傾向を示し、4×10^{16} cm^{-3} 以上で飽和する傾向を示している。ここで、第 2 章、図 2-8 の InSb 単層膜への Zn ドーピングの結果から考察すると、このドーピング濃度範囲では Zn のカウンタードーピング効果によって電子のキャリア密度が減少

する。同時に電子移動度も低下するものの、効果としてはキャリア減少によるオージェ再結合確率の低下によるキャリア寿命の増加の方が大きく、結果として光電流 I_{ph} が増加していると考えられる。一方素子抵抗 R_0 は単調に減少しており、これは AlInSb バリア層とのポテンシャル障壁差が小さくなる為と考えられる。



(a)



(b)

図 4-3 (a)：π層 Zn ドーピング濃度を変化させた時のセンサ光電流 I_{ph}　(b)：層 Zn ドーピング濃度を変化させた時のセンサ抵抗 R_0、(赤外線センサはπ層膜厚 2 μm、pn 接合部面積 100 μm²、910 個のダイオードを直列接続させた構造、測定は 27 ℃)

この構造では、光電流は増加するが、素子抵抗は減少していく、この為、最適なドープ濃度とする為にはセンサの S/N 比（信号/ノイズ比）を検討する必要がある。

本研究では 3-2-2 節に示した様に、センサ動作として無バイアス時の解放回路電圧を出力

として取り出している。この動作形式の場合、熱平衡状態でセンサに流れる電流が無い。この為、電流に起因するショットノイズやフリッカーノイズ（1/f ノイズ）を無視することが可能であり、センサのノイズとしては熱によるキャリアのランダムな動きに起因する熱ノイズ（ジョンソンノイズ）のみがノイズの原因となる。

ここで、熱ノイズ（電圧形式）V_n は絶対温度 T、ボルツマン定数 k、無バイアス時の抵抗 R_0、帯域周波数 Δf によって次式の様に表される[5]。

$$V_n = \sqrt{4kTR_0\Delta f} \qquad (4-1-7)$$

センサの出力である開放回路電圧 V_{out} は $V_{out}=I_{ph}R_0$ で表されるので、センサの S/N 比は、

$$\frac{V_{out}}{V_n} = \frac{I_{p\hbar}R_0}{\sqrt{4kTR_0\Delta f}} \propto I_{p\hbar}\sqrt{R_0} \qquad (4-1-8)$$

となり、$I_{ph}\sqrt{R_0}$ に比例する。よって、図 4-3 の結果より、S/N 比を $I_{ph}\sqrt{R_0}$ の値で相対比較すると、図 4-4 の結果となる。

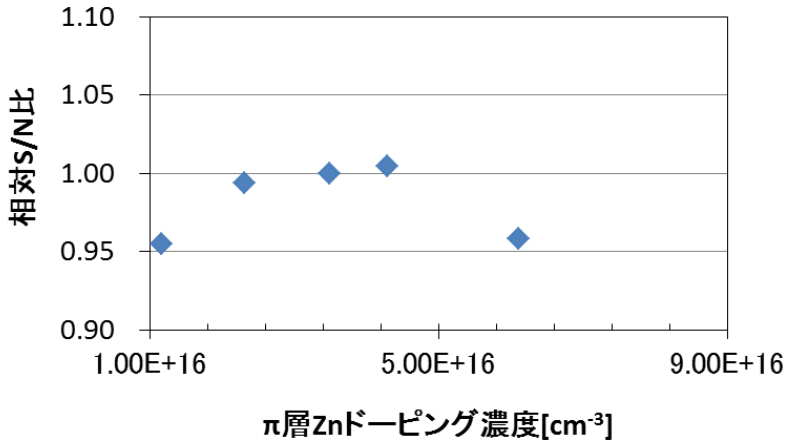


図 4-4：S/N 比（$I_{ph}\sqrt{R_0}$）の相対比較、3.5×10^{16} cm^{-3} の時を 1 として比較した結果

上記の今回の結果から、センサとして安定して高い S/N 比が得られるのは $2.3\sim4.3\times10^{16}$ cm^{-3} のドーピング濃度範囲であった。これより、以後の各検討ではπ層のドーピング濃度は 3.0×10^{16} cm^{-3} で検討している。

但し、上記の最適範囲はπ層の膜厚によっても変化すると考えている。少なくとも膜厚によって膜の結晶性は変化し、厚膜の方が結晶性は良い。従って膜中の電子キャリアの量も結晶欠陥に由来する分少なく、カウンタードープの量も少なくて良いと考えられる。

４－１－３　光吸収層（π層）膜厚の検討

光吸収層に入射した赤外線は吸収層の入射面から離れるに従って吸収され、その強度は減衰していく。強度 P_i の赤外線が入射したとすると、入射面からの距離 x における赤外線強度 P(x)は、4-1-1 節において示した吸収係数 α を用いて次式の様に表される[3]。

$$\mathrm{P(x)} = P_i e^{-\alpha x} \qquad (4-1-9)$$

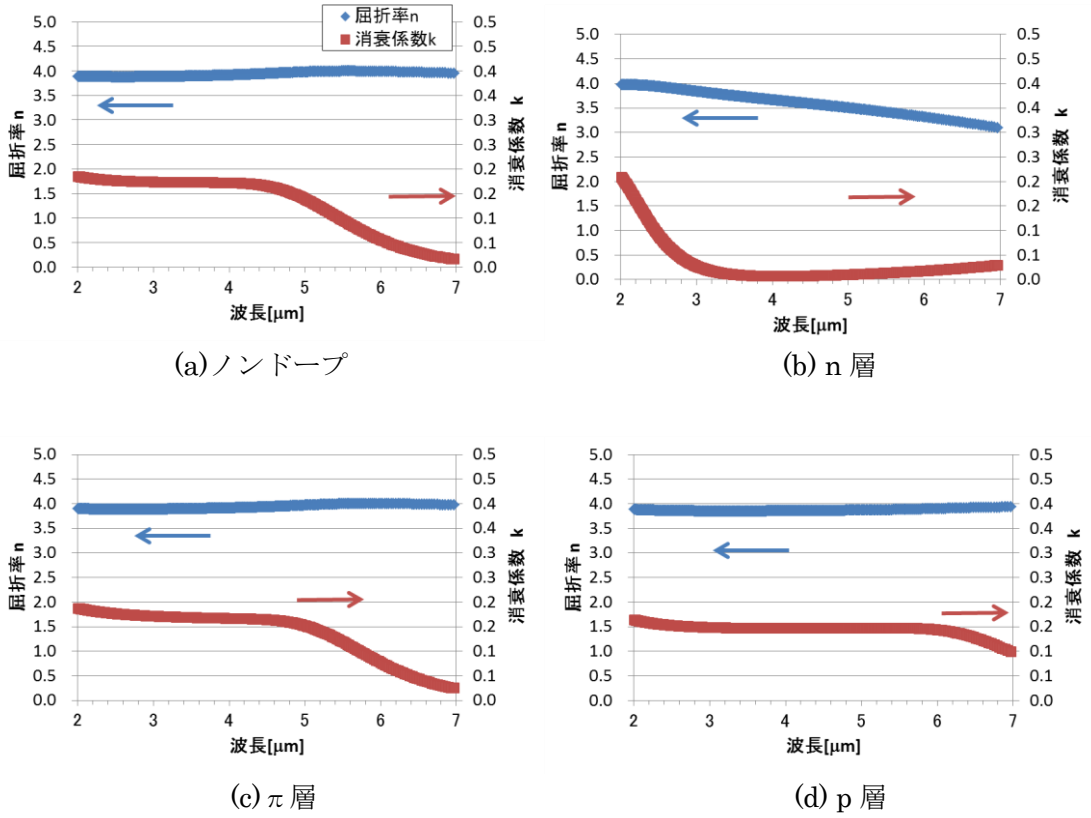
すなわち、入射した赤外線を無駄なく吸収する為には、吸収層の膜厚は厚い方が好ましい。

しかしながら、式(4-1-9)に示した様に、赤外線は指数関数的に減衰する為、厚膜化による吸収の効果は次第に小さくなると予想され、更に膜厚が厚くなると成膜時間の増加や、エッチング加工の困難度が増加する。この為、本研究では赤外線センサの膜構造において、π層膜厚の光電流に対する効果を理論的に予想すると共に、実際にπ層膜厚を変化させて発生する光電流を評価し、理論値と比較することで、その最適膜厚を検討した。

４－１－３－１　各ドーピング層の光学特性

π層の赤外線吸収率を各層の反射率、及び透過率を踏まえて理論的に求めるには、n 層、π層、及び p 層、各 InSb 層の光学定数、すなわち屈折率 n 及び消衰係数 k の値が必要となる[6]。これを確認する為に GaAs 基板上に膜厚 1 μm の n 層(Sn 7×10^{18} cm^{-3} ドーピング)、π層(Zn 6×10^{16} cm^{-3} ドーピング)、p 層(Zn 2×10^{18} cm^{-3} ドーピング)の単層膜を作成し、J. A. WOOLLAM JAPAN 社の分光エリプソメトリ法を用いて、各層の屈折率 n、及び消衰係数 k の測定を室温において行った[7,8]。また今回は参考として、ノンドープの InSb(膜厚 1 μm)の測定も同時に行った。この結果を図 4-5 に示す。

図 4-5(b)に示す様に、n 層は吸収端波長が約 3 μm までブルーシフトしていることがわかる。一方で p 層は吸収端波長が約 6 μm までレッドシフトしている(図 4-5(c))。これ等は 2-3 節で述べたバーシュタイン・モスシフトによる効果であると考えられる。n 層は波長 4 μm から僅かに吸収が見られ、ドーピングされた不純物による吸収が考えられるが[9]、その影響は 7 μm 以下の波長では殆ど無いと考えられる。また、図 4-5(a)及び(d)に示す様に、π層の光学定数はノンドープと殆ど変らない。



(a)ノンドープ　(b) n 層

(c) π 層　(d) p 層

図 4-5：ノンドープ、n 層、π 層、p 層（GaAs 上膜厚 1 μm 単層膜）の屈折率 n、消衰係数 k を分光エリプソメトリにて測定した結果、測定温度は室温

４－１－３－２　π層での光吸収量の算出

この測定によって得られた光学定数を用いて、AlInSb バリア層は無視した PIN 構造の InSb（図 3-1 相当）において、π層の膜厚を変化させた時、π層の吸収率が波長に対してどの様に変化するか、多層膜の光学計算[9]によって求めた。簡単の為、赤外線は GaAs 基板側からの垂直入射且つ GaAs の表面は平坦とし、p 層上には Ti/Au の電極を配置、GaAs と電極の外側は Air（n=1、k=0）で計算した。なお、Ti、Au、GaAs の光学定数は文献[10,11,12]を参考とした。この結果を図 4-6 に示す。

図 4-6 に示す様に、π層の膜厚は 0.5 μm～8 μm まで変化させた。膜厚 3 μm までは顕著な吸収率の増加があり、それ以上では飽和する傾向がある。

更に上記の結果から想定される光電流の発生量を次の手順にて算出した。すなわち、図 4-6 のπ層での吸収率の結果に、式(1-2-1)のプランクの放射則から求められた 500 K の黒体炉からの分光放射発散強度（図 4-7）を掛ける。この時、入射面積は 100 μm² とした、この結果、赤外線の吸収量（π層が吸収するであろう各波長毎のエネルギー量）は図 4-8 となる。

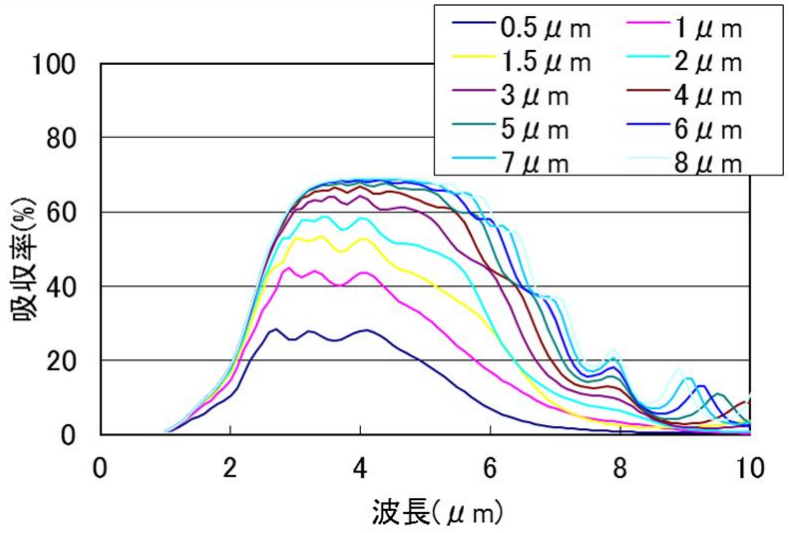


図 4-6：π層(光吸収層)の膜厚を変化させた時の赤外線吸率

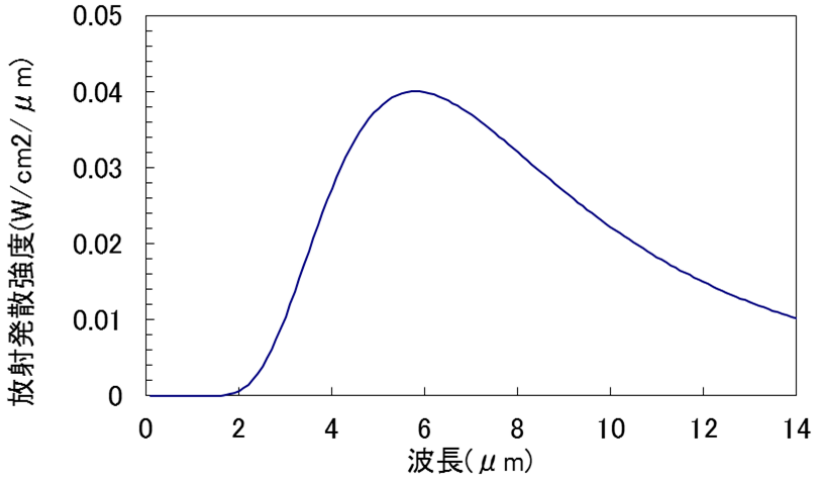


図 4-7：黒体炉(500 K)からの放射スペクトル

光子のエネルギーE は、光速 c、プランク定数 h、波長λから、E=hc/λ　で表されるので[5]、図 4-8 の結果から波長毎に吸収されたエネルギーを吸収された光子数に変換し、波長で積分することでπ層に吸収される光子数を見積もった。

1 光子が吸収された時、必ず電子ホールペアが発生して光電流に寄与すると仮定し、且つπ層膜厚 1 μm のときを 1 として、発生するはずの光電流量をπ層の膜厚に対して相対的に示すと図 4-9 の結果となった。

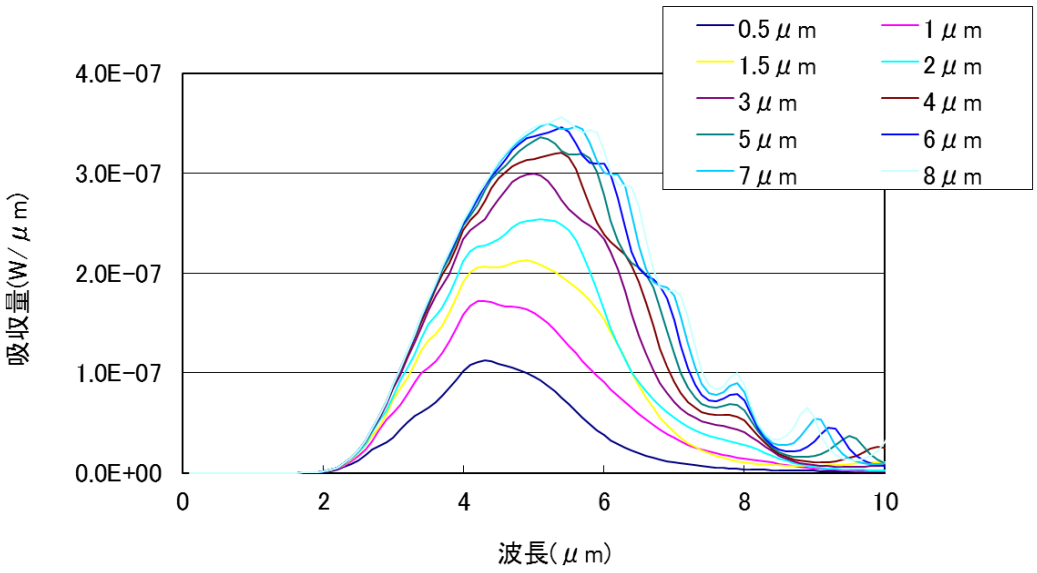


図 4-8：π層（膜厚変化）の想定赤外線吸収量

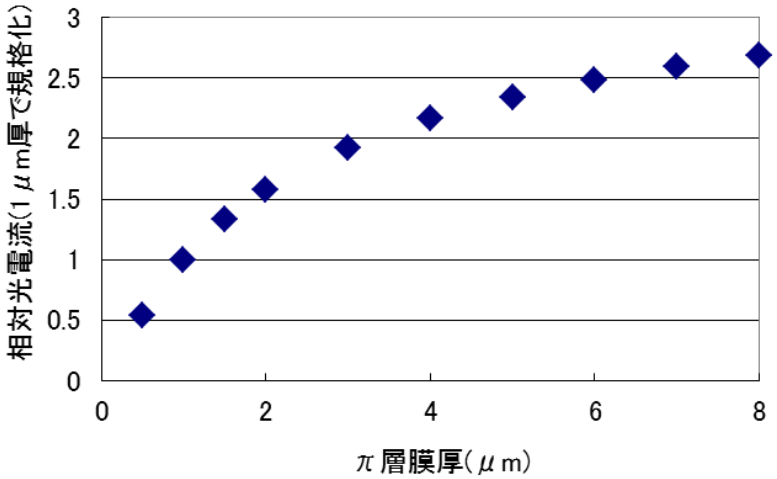


図 4-9：π層の膜厚変化に対する光電流の相対値

図 4-9 の結果に実際にπ層膜厚を変化させて（π層膜厚 0.5、1、2.0 μm）赤外線センサ（pn 接合部の接合面積は 100 μm²、910 個直列接続した赤外線センサ）を作成し、3-2-2 節と同様の方法で 500 K 黒体炉から赤外線を入射した時に得られた光電流量を、膜厚 1 μm の時を 1 としてプロットした。この結果を図 4-10 に示す。

図 4-10 に示す様に、π層膜厚を変化させた時、π層の赤外線吸収量から得られる計算結果と実際の素子の光電流量とは相対比較において良い一致が得られており、この結果から

π層膜厚を変化させた時の効果が予想される。

すなわちπ層膜厚を 2 μm まで厚くすると光電流量は膜厚 1 μm の時の 1.6 倍となるが、増加量は飽和傾向であり、更に 3 μm まで厚くしてもその増加量は 2 μm 膜厚の 1.2 倍である。一方で膜厚を増加させると成膜時間が増加する上に、ウェットエッチングによる厚膜のエッチングはエッチング時間の増加によってサイドエッチングが進む為、素子形状の制御性がが急激に悪化する。　なお、ドライエッチングプロセスでもレジスト耐性の問題からレジスト焼き付きという別の困難が生じる。この為、本研究ではπ層の膜厚については安定した加工性の見込まれる膜厚範囲で且つ十分な赤外線吸収も見込まれる 2 μm を採用することとした。

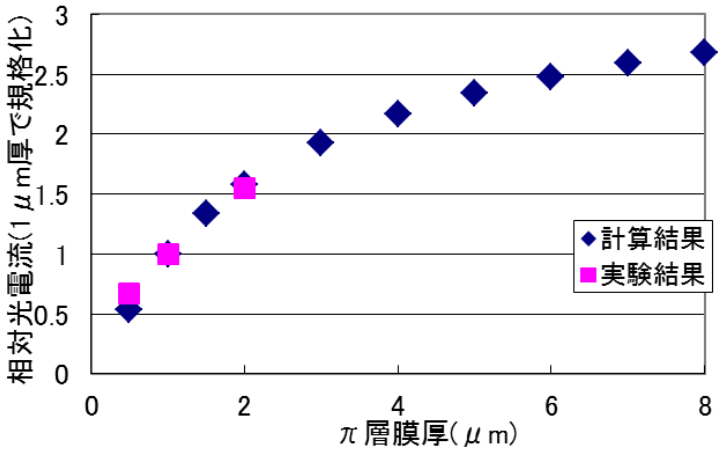


図 4-10：π層の膜厚変化に対する光電流の相対値

４－２　AlInSb バリア層の最適化

次に 3-2 節において述べた様に、ダイオードの拡散電流を抑制する為に、最も重要である AlInSb 層の最適化を検討する。すなわち AlInSb 層の Al 組成と膜厚がセンサ特性（特にバリア層の効果を示す素子抵抗 R_0）にどの様に影響するかを確認し、センサに最適な組成と膜厚を決定する。

先ず、最適な Al 組成を検討する為に、図 4-11 に示す膜構造を作成した。すなわち、π層の膜厚は 2 μm とし、AlInSb 層の膜厚は 20 nm に固定した上で、Al の組成が 16 %、18 %、22%の 3 試料を作成した。

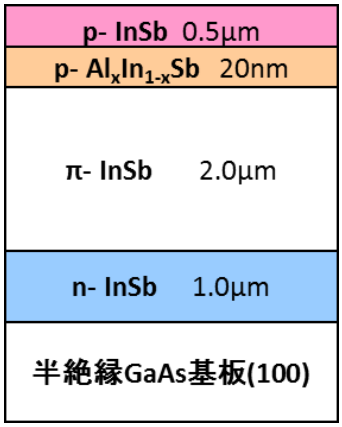


図 4-11：AlInSb バリア層検討用の膜構造

上記膜構造に対して 3-1-2 節のフォトダイオード作成プロセスを実施し、pn 接合面積が 210 μm² であるフォトダイオードを作成しこれを評価した。図 4-12 は作成したフォトダイオードを上面からレーザー顕微鏡によって撮影した写真である。

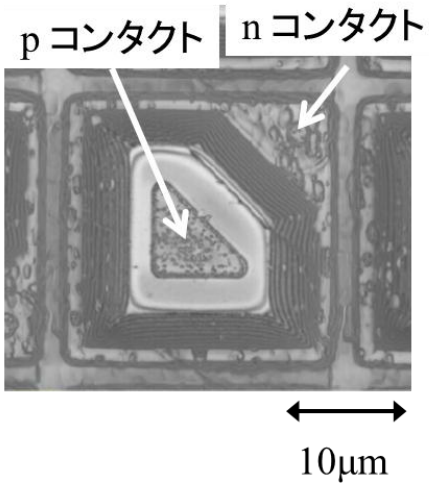


図 4-12：バリア層最適化検討を行ったダイオードのレーザー顕微鏡写真

このダイオードの無バイアス抵抗 R_0 を、3-2-2 節と同様に測定した。Al 組成の変化に対する R_0 の結果を図 4-13 に示す。

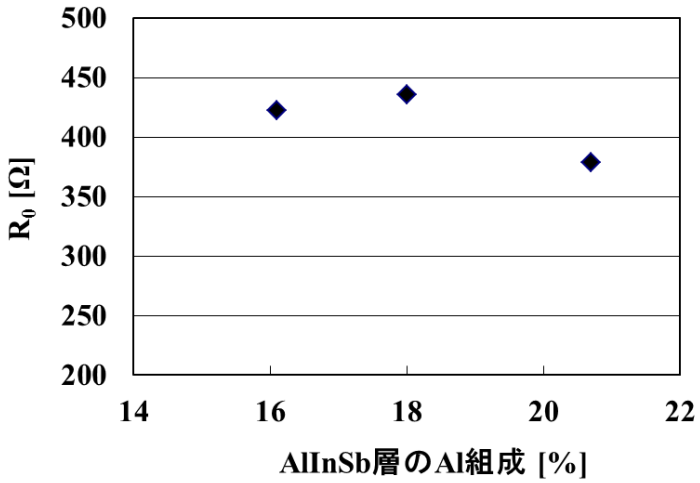


図 4-13：バリア層 Al 組成を変化させた時のダイオード抵抗 R_0（バリア層膜厚 20 nm）

大きな変化ではないものの、Al 組成が 22 %まで増加すると抵抗の低下が見られている。次に Al 組成を検討した試料の中で最も R_0 の大きかった 18 %に固定し、その膜厚を 10、20、30、40 nm と変化させた膜構造をそれぞれ作成し、同様に図 4-12 のダイオードを作成してそのダイオード抵抗 R_0 を評価した。この結果を次の図 4-14 に示す。

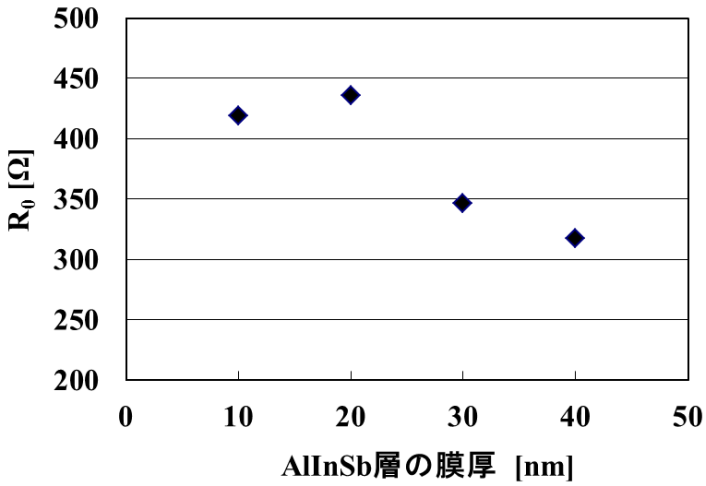


図 4-14：バリア層 Al 組成を 18 %とし、膜厚を変化させた時のダイオード抵抗 R_0

この結果 30 nm で大きな抵抗低下が見られ、更に厚い 40 nm では更に抵抗が低下する現象が見られた。

バリア層の Al 組成も、膜厚も、理想的には増加させるほどダイオードの抵抗は大きくなる。しかしながら、組成、膜厚いずれも大きくなると抵抗が低下する傾向が見られた。

次に図 4-15 に上記 Al 組成 18 %と 22 %試料の X 線回折の結果（(004)面 2θ–ω scan）を、また同様に図 4-16 には AlInSb 層膜厚 20 nm と 40 nm の試料の X 線回折の結果を示す。なお X 線回折装置は Philips 社製　MRD を使用した。

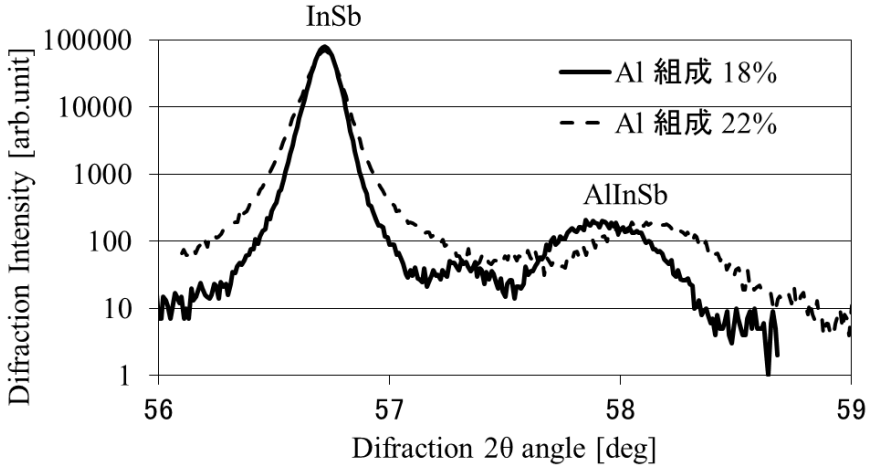


図 4-15：Al 組成 18 %と 22 %試料の X 線回折（2θ-ω scan (004)面）の結果
AlInSb の FWHM (Al 組成 18 %): 764 arcsec, (Al 組成 22 %): 783 arcsec

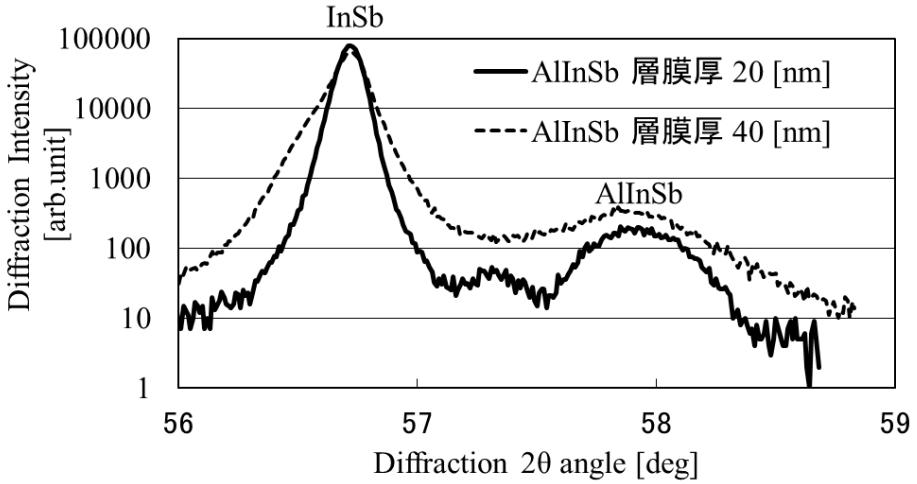


図 4-16：AlInSb 層膜厚 20 nm と 40 nm 試料の X 線回折（2θ-ω scan (004)面）の結果
AlInSb の FWHM (膜厚 20 nm): 764 arcsec, (Al 膜厚 40 nm): 1004 arcsec

上記の結果に示されるように素子抵抗 R_0 の低下した組成 22 %、及び膜厚 40 nm の試料では AlInSb ピークの半値幅に増加が見られ、AlInSb 層の結晶性が低下していることが示されている。すなわちバリア層である AlInSb 層の結晶性が低下した結果、バリア層内にキ

ャリア（電子）のリークパスが形成され、その電気抵抗が低下したものと考えられる。また、AlInSb の半値幅が増加した試料では InSb の半値幅も増加しているが、これは AlInSb 層上に形成された p 層の InSb が AlInSb 層の結晶性低下の影響を受けて同様に結晶性の低下を起こした為と考えている。

ではなぜ結晶性が低下するのか？AlInSb バリア層と InSb とは本来格子定数が異なり、Al 組成 18 %の場合 0.95 %と僅かではあるが格子ミスマッチが存在している。

膜厚が薄い場合、格子定数が異なっても薄膜は下地の格子定数に格子整合しながら結晶成長し、この場合は格子ミスマッチを緩和する為に界面において発生する転位などの結晶欠陥が発生せず、結晶性の良い膜が成長することが知られている[6]。一方膜厚が厚くなると、膜は膜内の格子歪に耐えられなくなり結晶欠陥を発生させて本来の格子定数に戻ろうとする、すなわち格子緩和が起こる。この膜厚は臨界膜厚とよばれ、組成差が大きくなり、格子定数差が大きくなると、より薄い膜厚でも格子緩和が起きるようになる。Al は僅かな組成で InSb に対して大きなエネルギー差を得ることが出来、かつ格子ミスマッチは小さく抑えられるので、InSb に対するバリア層として非常に都合の良い混晶材料であると言える。

本研究の AlInSb バリア層は上記臨界膜厚以下の膜厚とし、品質の高いバリア層が得られるように意図している。臨界膜厚の見積もりについては、いくつかのモデルがあるが、本研究でも一般によく用いられる 2 つの臨界膜厚モデルで InSb 上の AlInSb の臨界膜厚を計算した。1 つは転位に働く力の力学的平衡により、臨界膜厚を計算した Matthews と Bakeslee モデル[13]であり、もう一つは転位に蓄積されたエネルギーの平衡により臨界膜厚を計算した People と Bean モデル[14]である。この結果を図 4-17 に示す。

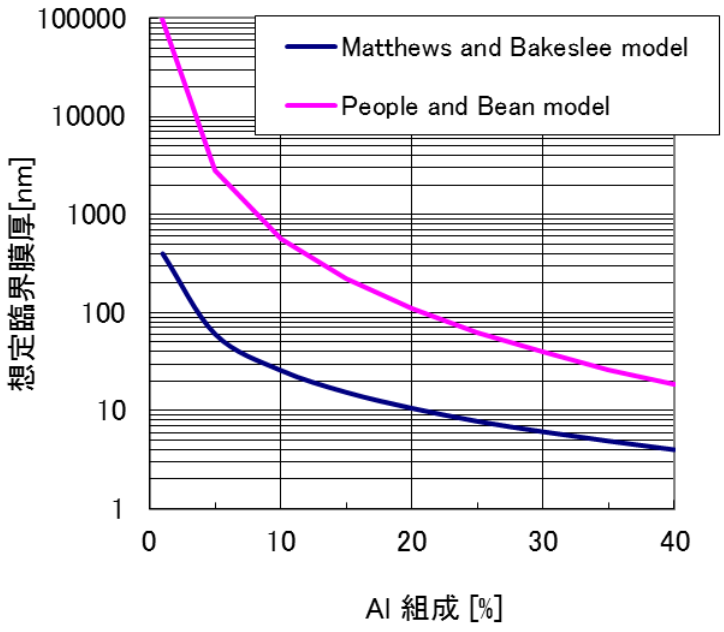


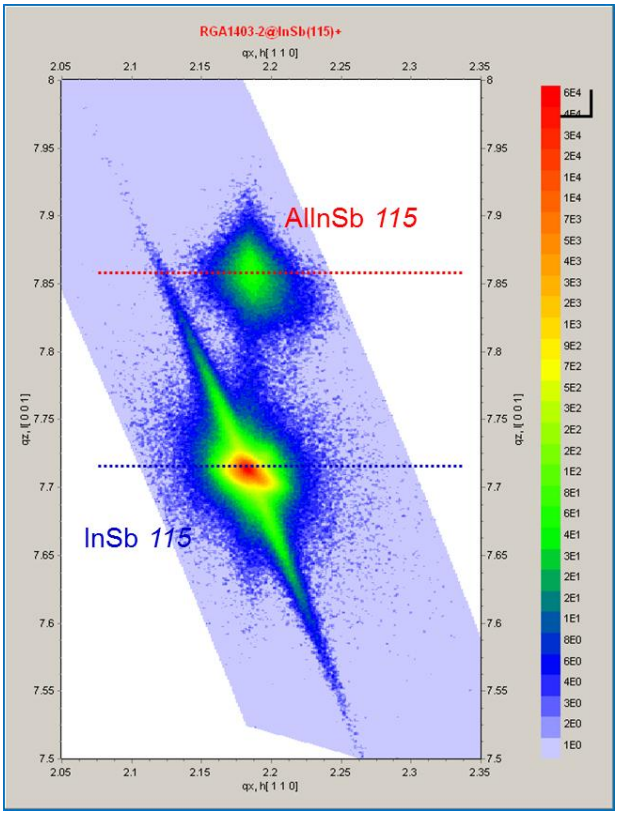
図 4-17：InSb 上に成長する AlInSb の想定臨界膜厚

図 4-17 に示す様に、想定される臨界膜厚はモデルによって差が有り、Al 組成 18 %でも 12 nm～140 nm と差がある。

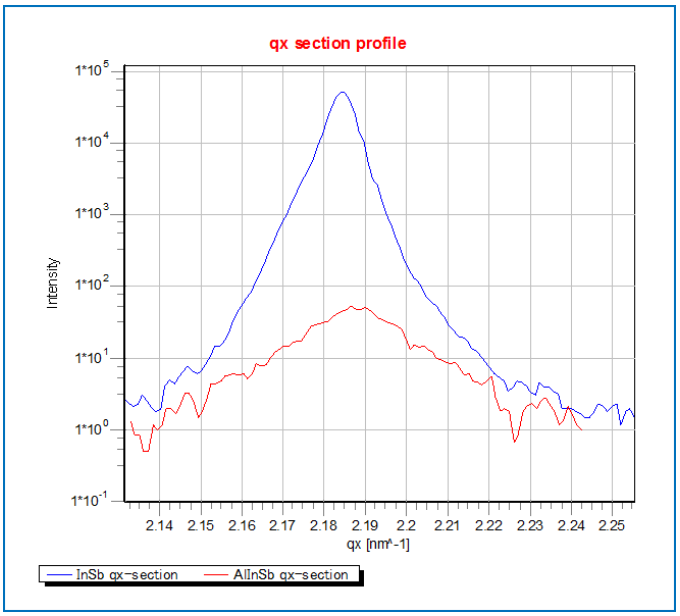
実際の膜で格子緩和が起こっているかを確認する為に、最も抵抗の低下した AlInSb 膜厚 40 nm（Al 組成 18 %）の試料で、X 線回折を用いて非対称面である(115)面の逆格子マッピングを行った。マッピングはブルカー社製　高分解能 X 線回折装置（D8 DISCOVER）を使用して行い、2θ のステップは 0.005 °、ω のステップは 0.01 °にて実施している。この結果を図 4-18 に示す。

図 4-18 の(a)は、横軸が qx[110]方向、縦軸が qz[001]方向を示している。また(b)は AlInSb と InSb のそれぞれの回折点における qx プロファイルを抽出した結果である。(a)の結果に示されるように AlInSb バリア層は qx 方向で InSb と回折点が近く、InSb に格子整合して成長している。しかしながら、(b)の結果に示されるように、ピーク位置はわずかに AlInSb の本来の回折点方向にずれている。すなわち格子緩和が既に起こっていることが示唆されている。この格子緩和が AlInSb バリア層の結晶性が悪化の原因と推定している。

以上の結果、AlInSb バリア層の最適構造として、Al 組成 18 %、膜厚 20 nm を採用した。次章において、膜構造以外の素子形状のセンサ特性に与える影響について述べる。



(a)



(b)

図 4-18：(a)AlInSb 層膜厚 40 nm 試料の逆格子マッピング(115) の結果
(c) AlInSb と InSb の回折点における qx プロファイル抽出結果

参考文献

第 4 章

[1] Antoni Rogalski, Krzysztof Adamiec, Jaroslaw Rutkowski: *Narrow-Gap Semiconductor Photodiodes* (SPIE Press, Washington, 2000)

[2] 小長井　誠　「電子・情報工学講座８　半導体物性」：培風館 1992

[3] 米津　宏雄,　「光通信素子工学」：工学図書株式会社 1984

[4] R. N. Zitter, A. J. Strauss, and A. E. Attard, "Recombination processes in p-type indium antimonide," Phys. Rev. 115, 266-273(1959).

[5] 宮尾 亘, 白水 俊次, 中川 靖夫, 「光センシング工学―分り易い基礎技術と応用」：テレビジョン学会 1995

[6] 吉田貞史,　「薄膜　応用物理工学選書３」: 培風館　1990

[7] http://www.jawjapan.com/

[8] J. A. Woollam, "Ellipsometry, Variable Angle Spectroscopic," in Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering, New York: Wiley, (2000) 109-117.

[9] 中村　正行,　「Excel VBA による光学多層膜のシミュレーション技術と最適設計」: 技術情報協会　2002

[10] Edward D. Palik, "Handbook of Optical Constants of Solids"　(ACADEMIC PRESS 1985)

[11] Edward D. Palik, "Handbook of Optical Constants of Solids II"　(ACADEMIC PRESS 1991)

[12] Edward D. Palik, "Handbook of Optical Constants of Solids III"　(ACADEMIC PRESS 1998)

[13] J.W. Mathews and A.E. Blakeslee: J. Cryst. Growth 27 (1974) 118-125.

[14] R. People and J.C. Bean: Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 322-324.

第５章　素子構造のセンサ特性への影響とその最適化

前章までに膜構造が赤外線センサへ与える影響とその最適化について述べた。本章では膜以外の素子構造がセンサ特性に与える影響とその最適化について述べる。

５－１　基板裏面（赤外線入射面）ラフネスのセンサ特性への影響と最適化

５－１－１　完全平坦面の場合における赤外線反射

第 3 章の 3-2-2 節に示した様に、GaAs 基板の裏面が赤外線の入射面となる。赤外線センサへの入射方向の模式図を図 5-1 に示す。

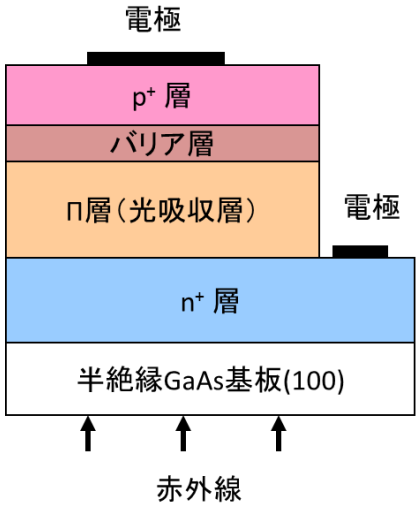


図 5-1：赤外線センサへの赤外線入射方向

GaAs 基板は波長 2 μm 以上の赤外線は吸収しない。しかしながら基板表面での赤外線の反射による赤外線透過率の低下は、センサに入射する赤外線量が低下することであり、その影響は無視できない。通常、大気（真空）と半導体表面の反射率 R は半導体表面が平面である場合次式の様に表される[1]。

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad (5-1)$$

ここで、n は半導体の屈折率、k は消衰係数である。使用する GaAs 基板の場合どの程度の赤外線が理論的に反射されるのか、逆に言えばどの程度の赤外線が透過できるのかについ

て上式に基づいて計算を行った。前提として大気中から完全平坦な GaAs 基板に赤外線が垂直に入射するとし、その GaAs 基板の透過率を波長 2～10 μm の範囲において計算した。なお GaAs の屈折率 n と消衰係数 k は文献[2]の値を使用した。また、GaAs の消衰係数は対象とした波長範囲では 0 である為、透過率 T は T=1-R で求められる。図 5-2 に反射率の計算結果を示す。対象とした波長範囲において赤外線の反射率は約 29 %となった。すなわち、約 29%の赤外線が使用されていないことになる。

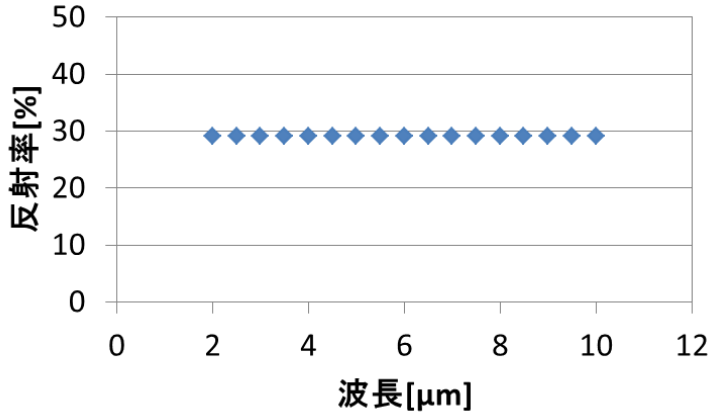


図 5-2：GaAs 基板表面（完全平坦面、垂直入射）による赤外線反射率

５－１－2　赤外線の反射抑制

大気と半導体の界面における赤外線の反射を抑制する方法として、裏面に誘電体膜による反射防止膜を形成する方法[3]や、反射面の凹凸、すなわちラフネスを上げる方法[4]が知られている。

ここで、基板裏面に反射防止膜を形成する方法は素子の形成工程が 1 工程増えるだけでなく、素子面の反対面への加工となる為、素子面側への影響を保護しつつ反射防止膜の形成を行うという技術上の困難を伴う。

一方ラフネスすなわち形状の制御に関しては、理想的にはモスアイ構造[5]として知られている様に、半導体表面を波長以下の一定ピッチを持った錐形状に加工すると、屈折率が大気から半導体に徐々に変化する状態を疑似的に形成することが出来、表面の反射を抑制することが出来る。モスアイ構造の様に完全な構造でなく、ランダムな凹凸が存在する場合でも反射を抑制することが出来、太陽電池での応用が知られている[6]。

ランダムな凹凸であっても反射を防止できる効果は大きい。すなわち後述するように、赤外線センサは素子として樹脂モールドによって封止する前に GaAs 基板を研磨工程によって薄くする必要がある。この裏面研磨工程において研磨後の表面ラフネスを制御することは可能であり、これによって GaAs 基板の薄化と赤外線の反射防止を同時に行うことが

出来ることを意味する。

本研究では GaAs 研磨時の砥粒のサイズを変えることで表面のラフネスを変化させ、ラフネス変化による反射防止を検討した。

５－１－3　裏面のラフネスによる反射抑制

先に述べた様に、GaAs の研磨工程は GaAs 基板の薄化と裏面の表面処理を目的としている。図 5-3 の図に示す様に先ずラフな研削加工により基板を大きく、所定の厚みとなるまで削り、その後ラップ加工と呼ばれる砥粒を用いた表面研磨により表面を仕上げる。この仕上げ時の砥粒の大きさを変えることで、表面状態は鏡面から梨地の状態まで変化させることが可能となる。

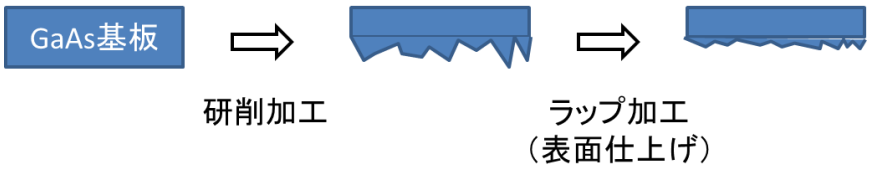


図 5-3：GaAs 裏面研磨工程略図

本研究では先ず 2 インチの GaAs 基板上に、4 章までに詳述し最適化した赤外線センサの為の InSb 膜構造を成長した。この時同時に成長した 4 枚の基板に第 3 章で記述した手順を用いて pn 接合エリアの面積が 100 μm² となる赤外線センサを作成した。すなわち、膜構造及び素子構造が同じ赤外線センサを 2 インチ基板 4 枚分作成した。なお、pn 接合エリア面積が 100 μm² となる小さなセンサについては、その外観形状を次節に記載する。

上記赤外線センサの作成後 4 枚の基板について、それぞれ異なる砥粒を用いて基板裏面の研磨を行った。研磨後の表面粗さ（ラフネス）を定量化する為、2-1-1 節で InSb 膜表面を観察した時と同様に表面プローブ顕微鏡(セイコーインスツルメンツ社製 Nanopics 1000)を用いて 400 μm×400 μm の範囲を表面観察し、その表面粗さ Ra を測定した。使用した砥粒番号と研磨後の Ra の結果を表 5-1 に示す。なお研磨水準 4 は化学研磨を用いて鏡面仕上げまで行った。

表 5-1　砥粒番号と研磨後の GaAs 基板表面ラフネス

	砥粒番号	Ra[nm] (400um×400um)
研磨水準-1	#3000	153.1
研磨水準-2	#600	231.3
研磨水準-3	#1500	198.7
研磨水準-4	鏡面仕上げ	

砥粒番号が小さいほど、砥粒の粒径は大きい。よって仕上がり後の表面ラフネスが大きくなる。この傾向は表 5-1 の結果に示す様に今回の結果でもはっきりと表れている。

上記の基板裏面、すなわち赤外線入射面のラフネスの異なる 4 種の赤外線センサ試料に 3-2-2 節と同様の方法で赤外線を照射し、センサに発生した光電流 I_{ph} を評価した。図 5-4 に表面ラフネスの大きさに対する光電流 I_{ph} の結果を示す。鏡面研磨基板は Ra を 0 で示した。

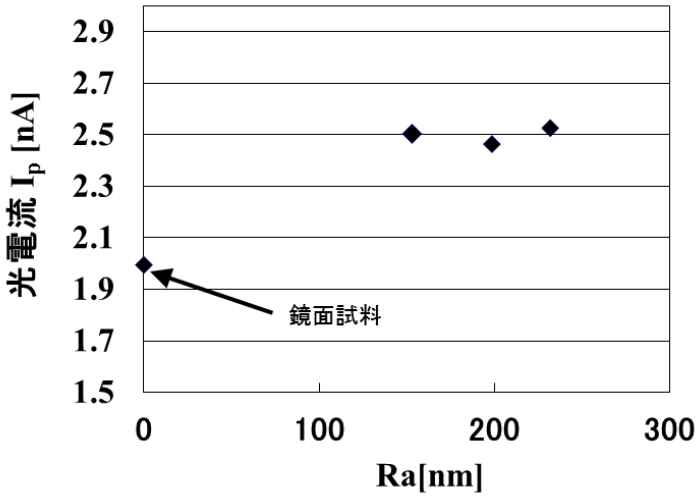
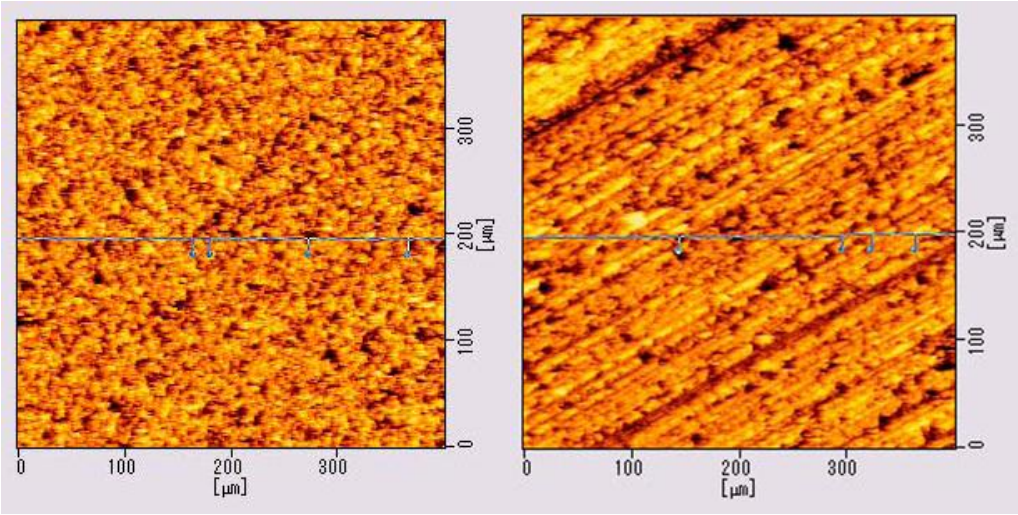


図 5-4：GaAs 裏面ラフネスに対する赤外線センサの光電流

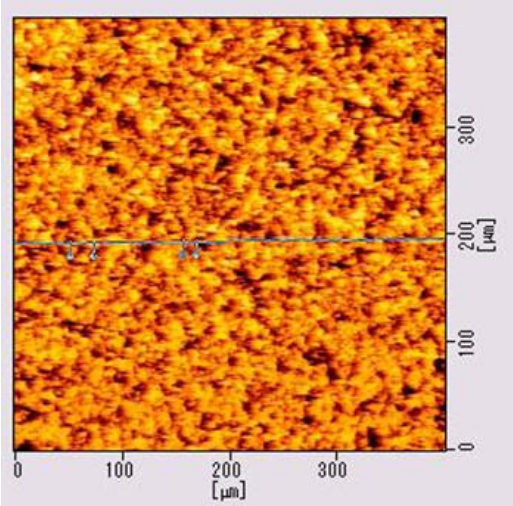
図 5-4 に示す様に、赤外線入射面を梨地仕上げとすることで、鏡面に比べて光電流を 2 から 2.5 nA まで、約 25 %上昇させることが出来た。これは反射していた 29 %の赤外線の内、18 %まで活用できるようになったことを示すと考えている。

その一方、Ra が 153 nm ～ 231 nm の範囲でその効果に大きな差は見られなかった。図 5-5 には表面プローブ顕微鏡で観察した研磨水準 1～3 のラップ加工試料の表面を、図 5-6 にはその断面解析結果をそれぞれ示す。最もラフネスの大きい水準 2 の試料では、研削加工時の加工傷の残りも確認出来る。しかし、凹凸の周期に関しては各試料大きな差がないことがわかる。これが各試料で反射防止の効果にそれほど差がない理由と推定している。

上記の結果から、本研究では GaAs 裏面の表面処理として、確認された条件中の中央の条件、すなわち表 5-1 に示す研磨水準 3 の砥粒を用いたラップ加工を表面処理条件として採用することとした。

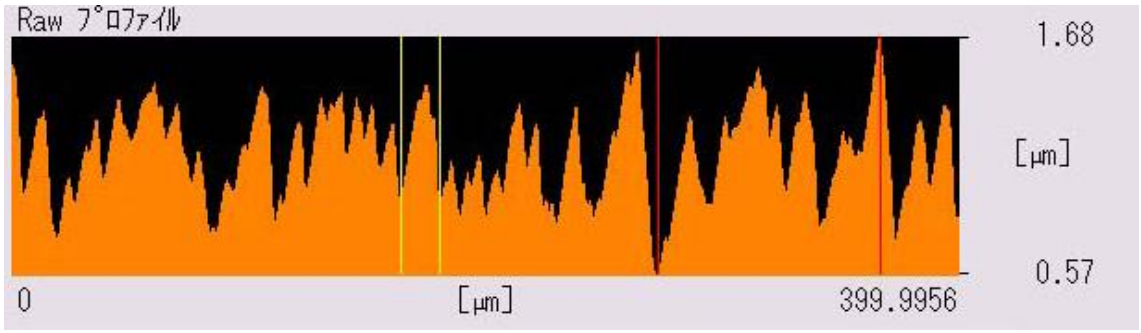


(a) (b)

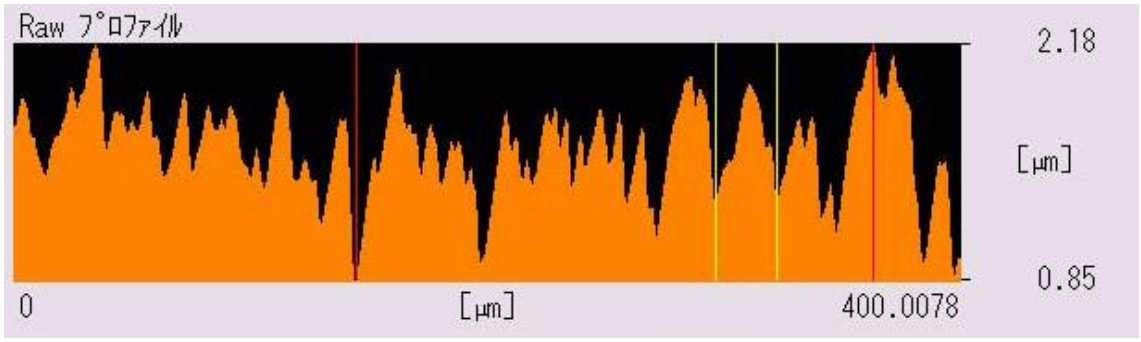


(c)

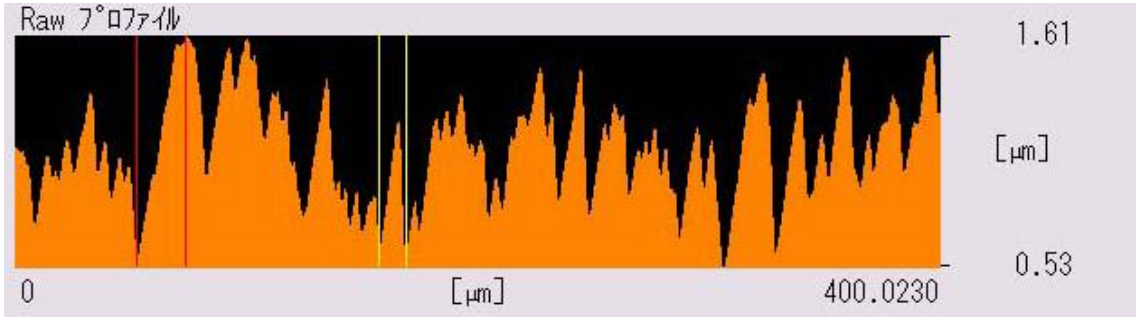
図 5-5：ラップ加工試料のプローブ顕微鏡像、(a)水準 1 、(b)水準 2、(c)水準 3、中央の線は断面形状評価の為のカットライン、断面結果は図 5-6 に示す。



(a)



(b)



(c)

図 5-6：図 5-5 プローブ顕微鏡像のカットライン部分における断面図
(a)水準 1 、(b)水準 2、(c)水準 3、赤と黄色の線はカーソル位置を示す。

５－２　光電流および素子抵抗への素子形状の影響

ここでは、素子形状が特性（光電流と素子抵抗）に与える影響について述べる。

５－２－１　素子面積の影響

先ず本研究で作成したフォトダイオードの受光面積について述べる。図 5-7 に 4-1-4 節で用いたフォトダイオードとその断面の模式図を示す。ここに示す様に、フォトダイオードは塩酸過水を用いたウェットエッチングによって作成する為、図に示すように台形の形状（メサ形状）となる[7]。前節に述べた様に赤外線は基板側から入射する為このフォトダイオードの受光面積は図 5-7 に示すπ層（光吸収層）の下部、すなわちメサ形状の下部面積が相当することになる。

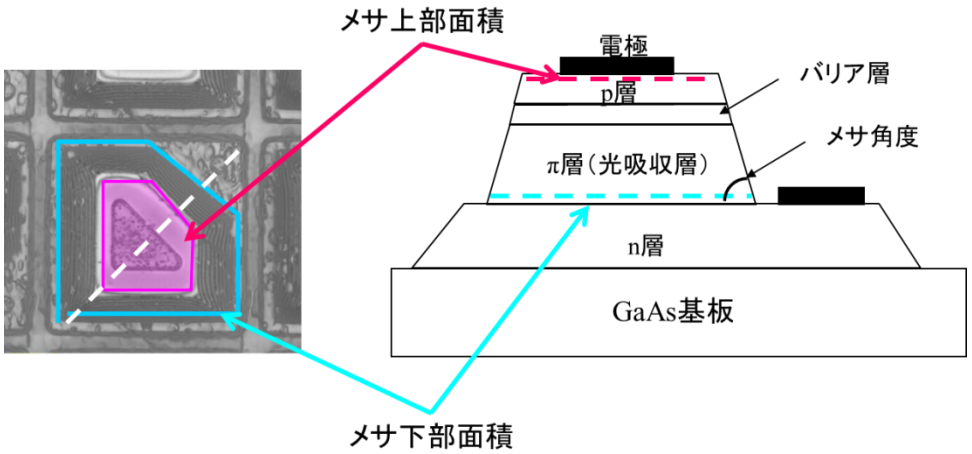


図 5-7：フォトダイオードの断面模式図と上部及び下部面積

上記のメサ下部面積はフォトダイオード作成時にフォトリソ工程のマスクパターンを変えることによって作成できる。また、ウェットエッチング時のエッチャント（塩酸濃度）を変えることによってメサ角度を変化させることも可能である[8]。

メサ角度と下部面積を変化させたフォトダイオードを作成し、3-2-2 節と同様の条件で赤外線入射時の光電流量を測定した結果を図 5-8 に示す。なおメサ下部面積及びメサ角度はレーザー顕微鏡（KEYENCE 社製 VK-9500）によってダイオードを 3 次元スキャン撮影し測定した。メサ角度は[01-1]方向のメサ斜面角度を測定している。

図 5-8 の結果に示されるように、光電流 I_{ph} はメサ角度が変わってもメサ下部面積に比例していることがわかる。式（1-5-1）に示す様に、光電流 I_{ph} は受光面積、すなわちフォトダイオードのメサ下部面積に比例する筈であり、この結果は妥当な結果であると考える。

また、素子の構造が電流を膜の上から下に流す構造である為、その素子抵抗 R_0 は電流経路の面積、すなわち素子面積に反比例する。ここで素子抵抗を決めているのは殆どバリア

層の部分である為、バリア層に近いメサ上部面積をフォトリソ工程のマスクパターンを変えたフォトダイオードを作成し、そのメサ上部面積 A として素子抵抗 R_0 を 1/A に対してプロットした結果を図 5-9 に示す。実際にはメサ下部 n 層の抵抗は素子サイズが大きくなると増加し、また電極の配線抵抗の影響等も考えられる。しかしながら、今回評価したメサ上部面積の範囲では、素子抵抗 R_0 がメサ上部面積の逆数に対して比例する傾向が得られた。

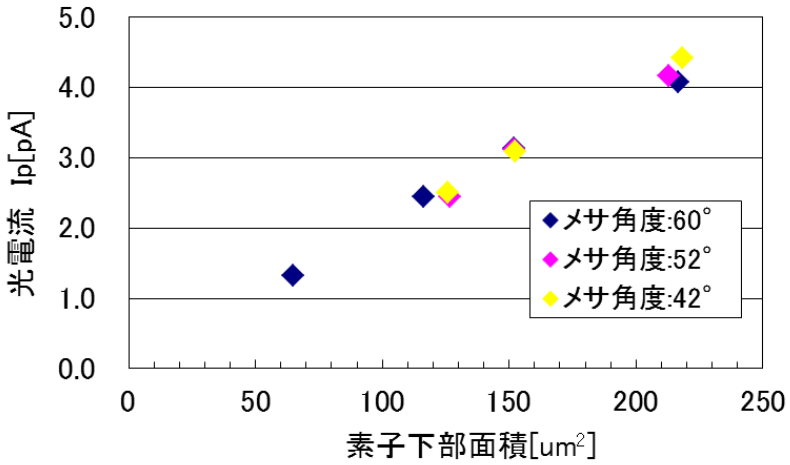


図 5-8：フォトダイオードのメサ下部面積と光電流

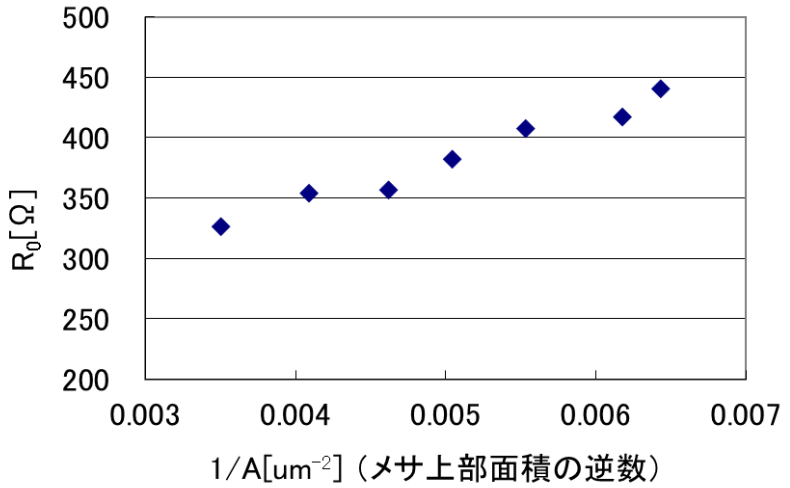


図 5-9：フォトダイオードのメサ上部面積と素子抵抗 R_0

第 1 章にて詳述したように、赤外線センサとしてはフォトダイオードの抵抗 R_0 と光電流 I_{ph} を共に上げることが望ましい。しかしながら上記の様に素子サイズを大きくすると I_{ph} は増加するが R_0 は低下するという二律背反が起こることになる。

５－３　フォトダイオードの直列接続

前述の二律背反を改善する手段として図 5-10 に示す様にフォトダイオードを複数個直列に接続することが考えられる[9]。すなわち同じ素子サイズのフォトダイオードに均一に赤外線が入射する場合、発生する光電流は変わらず全体の素子抵抗 R_0 を上げることが可能となる。

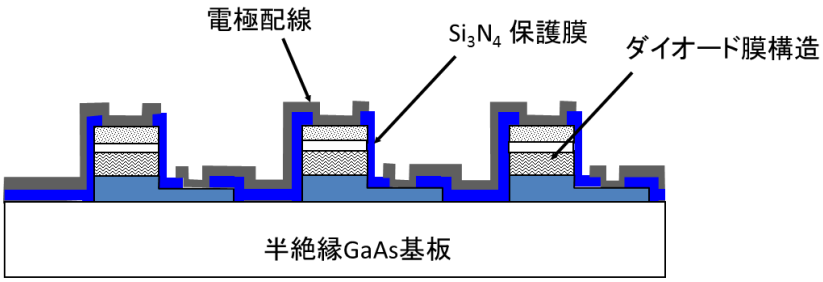


図 5-10：フォトダイオードの直列接続模式図

図 5-11 にフォトダイオードの接続段数の効果を確認する為に作成したテスト素子の顕微鏡写真を示す。各パッド間の抵抗と赤外線照射時の出力電圧（開放回路電圧）を測定することで、接続されるフォトダイオードの数が 52 段ずつ変化した時の抵抗と出力を評価することが出来る。なお、このテスト素子 1 ダイオードの pn 接合面積は 81 μm^2 である。

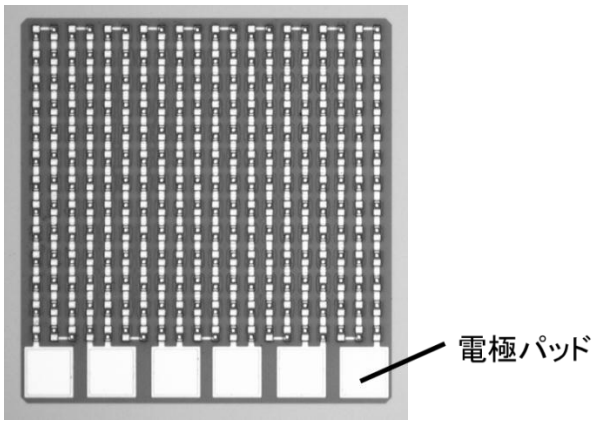


図 5-11：接続数テスト素子の顕微鏡写真[9]

上記テスト素子の素子抵抗 R_0 と赤外線を照射した時の出力電圧 V_{out} をフォトダイオードの直列接続段数に対して測定した結果を図 5-12 に示す。抵抗、出力電圧、共に 52 段接続時の値を 1 とした時の相対値で示す。抵抗、出力電圧共、段数に比例して増加する結果が得られている。直列接続で有る為、抵抗 R_0 が接続数に比例することは妥当な結果である。

また出力電圧 V_{out} は第 3 章に示した様に $V_{out}=I_{ph}R_0$ である為、光電流が変わらない状態で抵抗 R_0 が接続数に比例して増加した結果、出力電圧も同傾向の増加を示す。これも妥当な結果である。

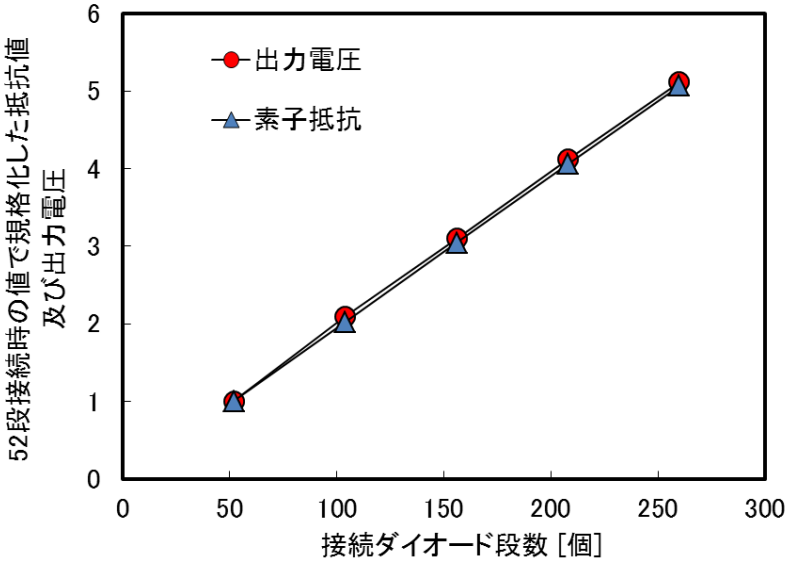


図 5-12：直列接続数に対する素子抵抗と出力電圧[9]

上記結果の様に、出力電圧は接続段数を増やすことで増加させることが可能である。しかしながら、段数を増やすと素子に必要な面積も増加し、更に一か所でも断線すると素子は動作しなくなる為、製造工程での歩留まりが悪化するリスクが大きくなる。本研究では最終的に pn 接合面積が 100 μm^2 のダイオードを 910 段直列接合させた素子を作成した。この素子のチップ全体の面積は 650 μm×650 μm である。チップ全体の顕微鏡写真を図 5-13 に示す。この素子チップに次節で述べる素子パッケージを行い、その素子性能を評価することとした。

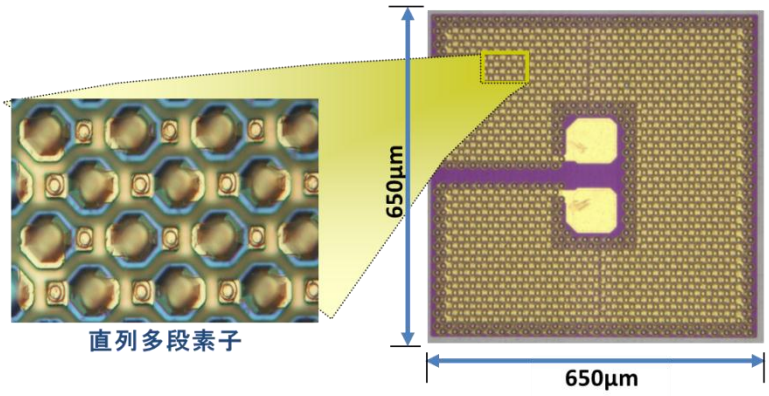


図 5-13：直列接続した素子チップ

５－４　素子のパッケージ

電子部品は半導体の素子チップと外部電極となる金属（リードフレーム）をワイヤー接続し、その周囲をモールド樹脂で覆って最終形状とする。従って部品の最終的な大きさはこの樹脂パッケージによって決まることになる。

本研究でも前述した素子チップを図 5-14 の断面模式図に示す様に、リードフレームと素子チップの電極パッドを金ワイヤーのボンディングによって接続し、周囲を樹脂モールドで覆い最終の素子形状とした。この時、赤外線の入射口である素子チップ裏面の GaAs はモールド樹脂から露出する様に作成してある[10]。

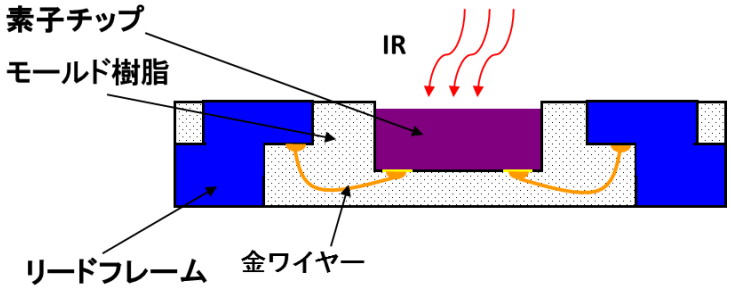


図 5-14：素子パッケージの断面模式図

図 5-15 に本研究で作成した素子、すなわち赤外線センサの最終外観の写真を示す。素子の大きさは 1.9×2.7×0.4 mm^3 であり、図 5-16 に示す様に従来の焦電センサや冷却機構（ペルチェ素子）の付いた量子型センサに比べて非常に小さい素子とすることが出来た。次節において上記作成した素子の、赤外線センサとしての特性評価結果を示す。

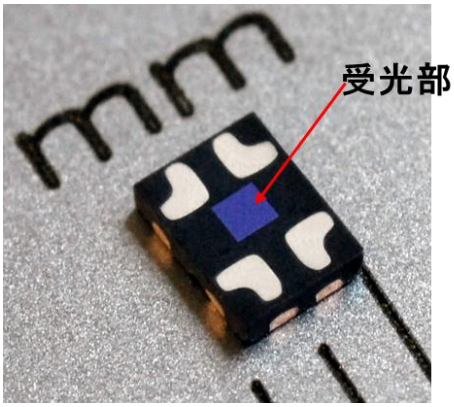


図 5-14：本研究で作成した素子外観

図 5-15：従来の赤外線センサとの比較

５－５　赤外線センサの特性評価

前述の樹脂パッケージにより素子化した赤外線センサを用いて、その性能を評価した。

５－５－１　感度（Responsivity）R_v

受光面積 A の赤外線センサに、一様に赤外線を照射し、その出力を測定してセンサの感度を評価する。ここで、赤外線の入射束を Φ（単位 W)の時の、出力電圧 V_{out}（単位 V)とすると電圧感度 R_v (単位 V/W)は次の式で与えられる[11]。

$$R_V = \frac{V_{out}}{\Phi} \qquad (5-2)$$

上記は波長 λ (単位μm)の単色光で評価した場合であるが、第 3 章において評価したように、通常赤外線の光源には黒体炉を用いるので、波長の代わりに黒体炉の温度 T (単位 K)を明示することになっている。また、出力は赤外線のチョッピング周波数 f にも依存する。ここでは以下の条件で赤外線センサ感度 R_v のチョッピング周波数依存性を評価した。

評価系は 3-2-2 節で用いた評価系と同様の評価系を用いた。すなわち黒体炉の温度は 500 K、測定時の周囲温度は室温 25 ℃である。この評価系で先ずその感度が校正されているサーモパイルを使用し、同条件での赤外線入射束Φ(単位 W)の評価を行う。

すなわちサーモパイル（エプレー社製 E6）はメーカーによって、入射された赤外線のエネルギーと出力電圧の相関が校正された素子である。ここで、サーモパイルは熱型センサであり、その感度は赤外線の波長依存性が無い為、波長に関係なく入射された赤外線の全エネルギーに対する出力となる。また、同サーモパイルの受光面積もわかっている為、サーモパイルの出力電圧値から入射された赤外線のエネルギーが得られ、更に受光面積で割ることで、この評価系の単位面積当たりの赤外線入射エネルギー、すなわち入射束が得られる。この様にして得られた本評価系の赤外線入射束Φは 2.4 mW/cm^2 であった。

次に、同じ評価条件で図 5-14 に示したパッケージ後の赤外線センサを評価した。評価はチョッピング周波数を 0.2～240 Hz の範囲で変化させて、その出力電圧を測定し、更に上記によって得られた評価系の赤外線入射束と素子の受光面積（ここではチップの表面積である 650 μm^2 を用いて、式 (5-2) より感度 R_v を算出して、R_v の周波数依存性を評価した。また同様の測定を一般的な焦電センサ(日本セラミック社製 RE-210)とサーモパイル(Perkin Elmer 社製 TPS-434)でも行った。この結果を図 5-16 に示す。

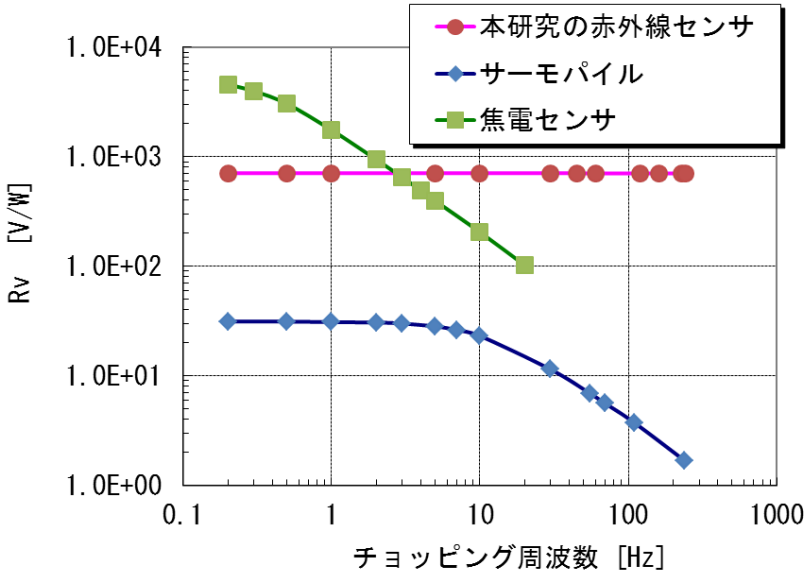


図 5-16：チョッピング周波数に対するセンサ感度結果

図 5-16 に示す様に、本研究で作成した赤外線センサは周波数に対して 240 Hz まで感度の変化が全く見られない。これは量子型センサの特徴である高速応答の結果である。一方熱型センサである焦電センサは、低周波数での感度が高い一方で、高速応答は難しく 3 Hz 以上の周波数で本研究の赤外線センサと感度が逆転している。またサーモパイルは 10 Hz

まで感度は維持されるものの、そもそもの感度が 10 Hz 以下の低周波数でも低いことがわかる。すなわち、本研究で作成した赤外線センサは、室温において従来使用されたてきた焦電センサ、サーモパイルと比べて、5-3 節で示した素子の大きさに加えて、高速応答性においても特徴を持つ素子であると言える。

５－５－２　ノイズ等価入射束（Noise Equivalent Power）NEP

赤外線センサの性能としては、感度が高いことに加えて、ノイズが小さいことが要求される。その感度 R_v とノイズ電圧 V_N の比は検出能D（単位 $Hz^{1/2}/W$)として以下の式で表される[11]。

$$D = \frac{R_V}{V_N/\sqrt{\Delta f}} \qquad (5-3)$$

ここで、Δf は増幅器のバンド幅であり、大きくとれば V_N は大きくなるので、1 Hz 当たりのノイズ値を入れることになっている。

この検出能Dの逆数で表されるのが、ノイズ等価入射束（Noise Equivalent Power）NEP である。NEP は「どこまで弱い赤外線を測定することが出来るのか」を示す性能であり、センサのノイズ電圧と同じ値の信号電圧が発生する赤外線の入射束で定義される。すなわち式（5-2)、(5-3)より、

$$NEP = \frac{1}{D} = \frac{\Phi}{(V_{out}/V_N)\sqrt{\Delta f}} \qquad (5-4)$$

となり、その単位は $W/Hz^{1/2}$ である。これは増幅系のバンド幅 1 Hz 当たりの S/N=1 となる入射束(単位 W)を示すものであり、NEP は実用上センシングシステムの最低感度を示す重要な値である。

本研究では、センサのノイズ電圧 V_N を図 5-17 に示す評価系を用いて室温で測定した[12]。

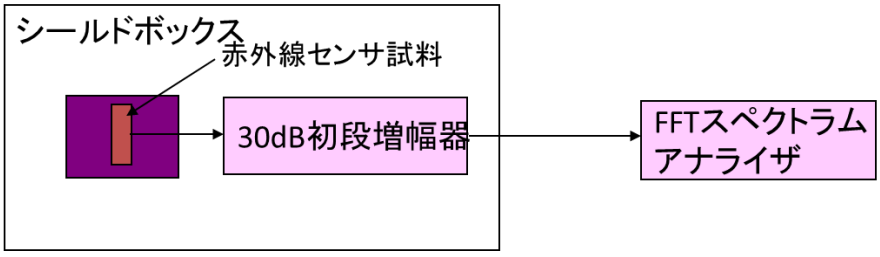


図 5-17：センサノイズ評価系模式図

このノイズ測定の結果を図 5-18 に示す。

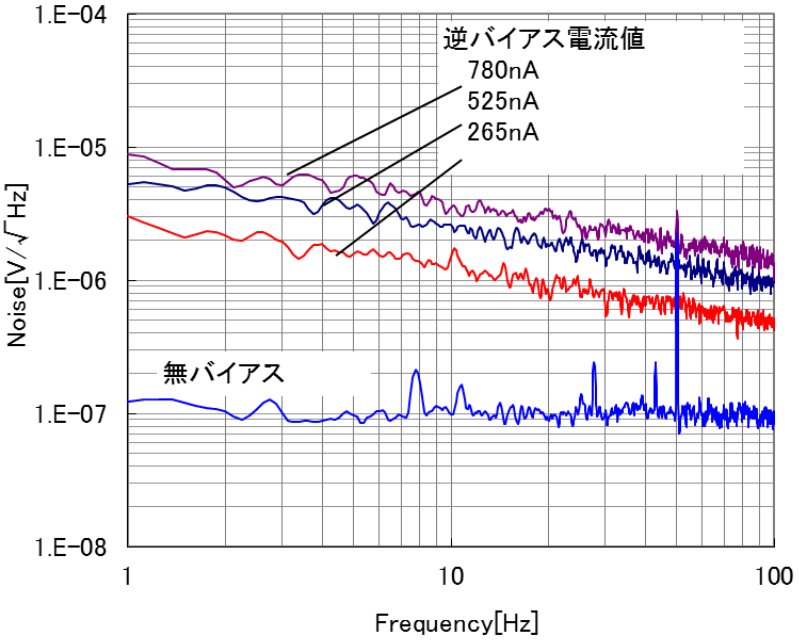


図 5-18：センサノイズ評価結果[12]

図 5-18 に示す様に、ダイオードに逆バイアスを掛けた場合、周波数に依存した 1/f ノイズが発生している。これはセンサに電流が流れるようになった結果である。一方無バイアスの場合、ノイズは周波数に対して一定である。これは 4-1-2 節の式(4-1-6)で示した素子の抵抗による熱ノイズ（ジョンソンノイズ）の値と一致する。すなわち、無バイアスの場合素子に発生するノイズは熱ノイズのみであることがわかる。本研究では無バイアス下における開放回路電圧を信号電圧 V_{out} とするので、素子ノイズはこの熱ノイズとなる。

このノイズの結果と図 5-16 の感度の結果から式(5-3)、(5-4) に従って NEP を求めた結果を図 5-19 に示す。

図 5-19 に示す様に、焦電センサやサーモパイルに比べて、本研究の赤外線センサは NEP が小さく、また周波数依存性もない、量子型センサの優れた特性を室温において発揮していると言える。

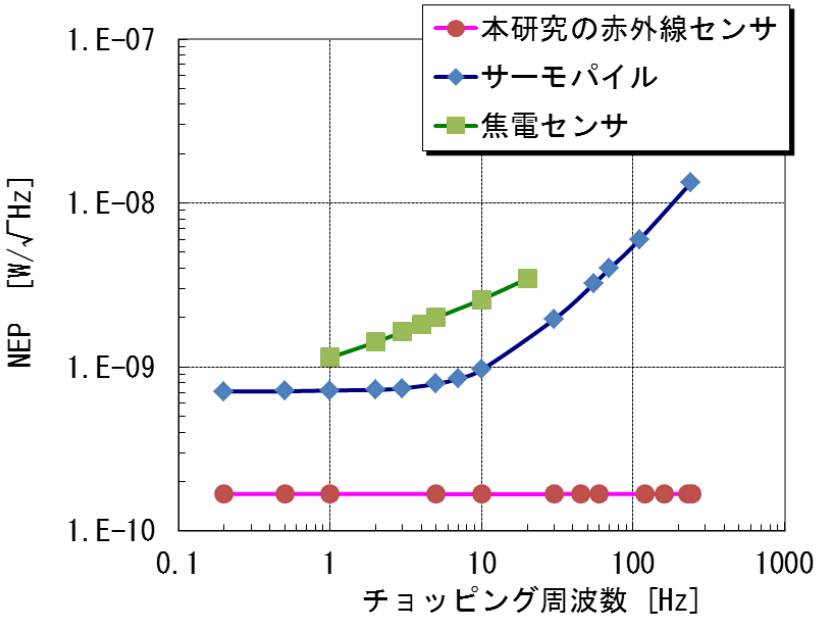


図 5-19：センサＮＥＰ評価結果

５－５－３　分光感度（感度の波長依存性）

上述したように素子の感度を評価したが、本素子は量子型赤外線センサである為半導体の特性（バンドギャップ）によって感度に波長依存性が存在する。このいわゆる分光感度を図 5-20 に示す評価系を用いて評価した。

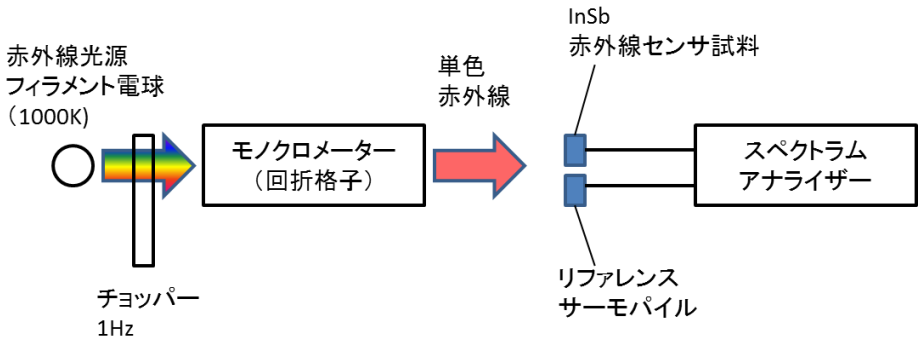


図 5-20：センサ分光感度評価系

赤外線光源（フィラメント電球）より放射された赤外線を、モノクロメーター（回折格子）を用いて任意波長の赤外線に単色化する。単色化された赤外線は本研究の試料（InSb 赤外線センサ）とリファレンスサーモパイルに入射される。サーモパイルは前節で詳述したように、その出力と入射赤外線のパワーの相関が校正によって確定しており、また出力

の波長依存性も無い。従ってリファレンスサーモパイルの出力からセンサに入射している単色赤外線のパワー密度を算出できる。このパワー密度と、試料である InSb 赤外線センサの出力から、センサの分光感度を評価できる。評価は室温（25 ℃）で行った。この結果を図 5-21 に示す。

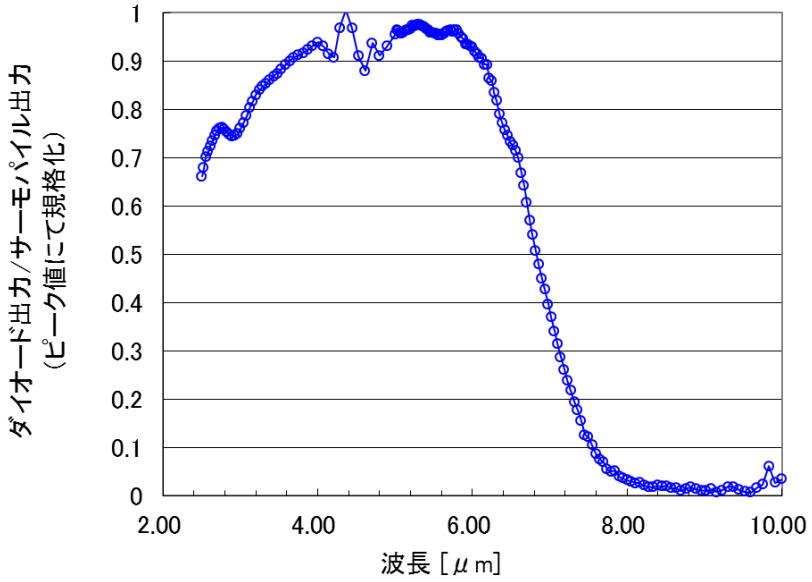


図 5-21：センサ分光感度結果

上記結果に示す様に、分光感度は波長 6 ～ 7 μm で急激に減少する。これは InSb のバンドギャップ（0.18 eV @25 ℃）によるカットオフ波長とよく一致する結果である。また、3 μm 及び 4 ～ 5 μm の変化は大気による赤外線吸収の影響と考えられる。

５－５－４　比検出能（Specific Detectivity）D*

前述した検出能 D を、センサの受光面積 A、及び増幅系のバンド幅 Δf で標準化したものが比検出能（Specific Detectivity）D*（ディースター）である。この値はセンサの大きさや増幅バンド幅によらず、センサの性能を表す値として評価されるものであり、次の式で表される[9]。

$$D^* = D\sqrt{A \cdot \Delta f} \quad (5-5)$$

よって、D*の単位は cm・$Hz^{1/2}$/W である。

5-4-2 節までに得られた検出能 D の結果より、本研究で作成した赤外線センサ D*の値を算出すると、3.3×10^{8} cm・$Hz^{1/2}$/W となった。通常熱型センサにおいて 10^{8} 台が標準とされている[11]。従って本センサは室温(25 ℃)において熱型センサと同等の D*をもつ量子型センサであると言える。

５－６　人感検知動作検証

作成した赤外線センサを用いて、実際のノートパソコンにおいて室温での人感検知が可能か検証した。

図 5-22 は検証テストに用いたデモ装置装置である。

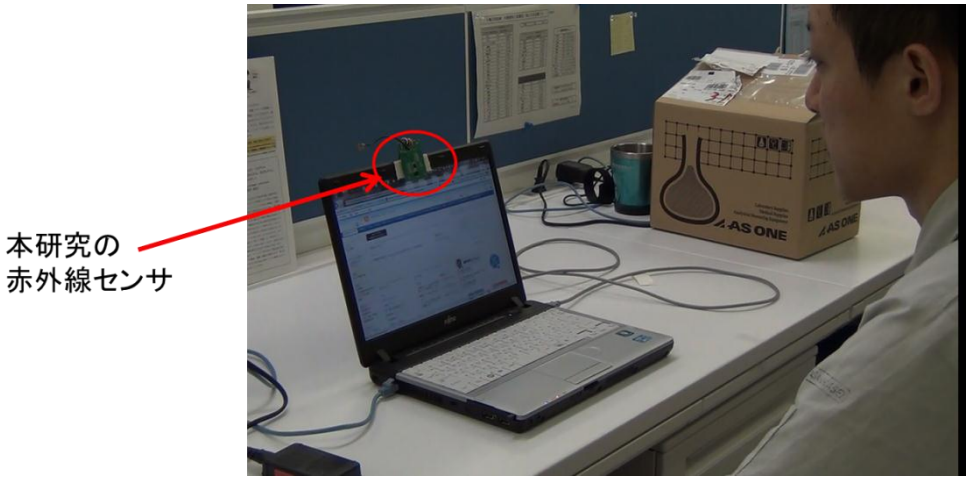


図 5-22：人感検知デモ装置

作成した赤外線センサをノートパソコンのディスプレイ上部に設置し、人体が正面に居る時と居ない時で、出力の変化を確認した。人体はセンサから約 60 cm 離れたところに位置している。検証実施時の室温は 25 ℃、人体（顔の温度）は赤外線カメラの測定結果で約 35 ℃であった。またセンサ出力はデジタル IC によって増幅を行い、その出力値は IC のコード値として出力した。図 5-23 にテストの結果を示す。

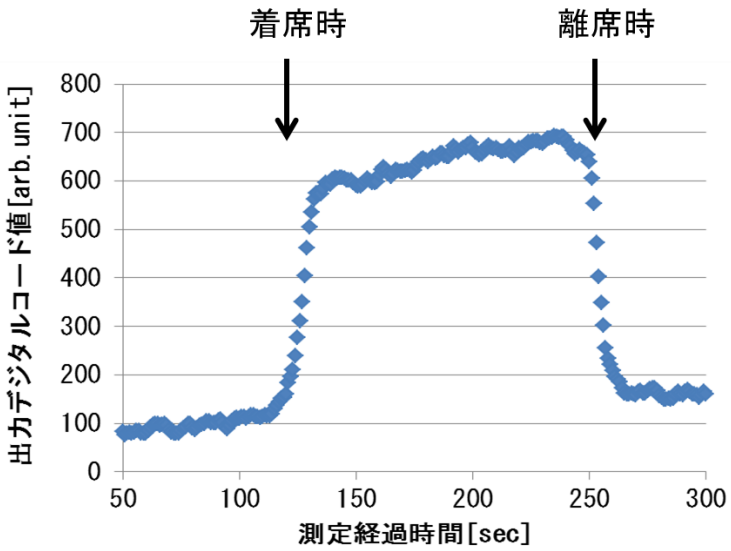


図 5-23：人感検知デモ結果

図 5-23 に示す様に、人がノートパソコンの前に着席した時、すなわちセンサ前に人体がある時にセンサから出力が得られ、人体が動かなくてもその出力は維持される。その後、人が離席すると出力は低下し、ほぼ元の出力に戻った。この結果、本研究で作成した赤外線センサが、室温において人体の検出が可能な量子型の赤外線センサであることが確認出来た。また、全体に信号が上昇していく理由はセンサ温度による信号ドリフトが原因と考えている。

参考文献

第 5 章

[1] 河東田　隆,　「半導体評価技術」: 産業図書　1990

[2] Edward D. Palik, “Handbook of Optical Constants of Solids” (ACADEMIC PRESS 1985)

[3] A. ゾンマーフェルト,　「ゾンマーフェルト理論物理学講座　第 4 巻　光学」: 講談社 1982.

[4] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981) 2nd ed.

[5] S. J. Wilson, and M. C. Hutley, Opt. Acta, 29 (1982) 993.

[6] R. A. Arndt, J. F. Allison, J. G. Haynos, and A. Meulenberg, Jr., “Optical Properties of the COMSAT Non-Reflective Cell,” Conf. Rec. 11th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., IEEE, New York, 1975, p. 40.

[7] カマルゴ　エジソン　ゴメス、栗原　正明、横山　彩 : 公開特許公報、特開 2008-66584.

[8] 西村　良佑 : 公開特許公報、特開 2014-72217.

[9] Edson Gomes Camargo, Koichiro Ueno, Yoshifumi Kawakami, Yoshitaka Moriyasu, Kazuhiro Nagase, Masayuki Sato, Hidetoshi Endo, Ishibashi Kazutoshi, Naohiro Kuze: Papers of Technical Meeting on Physical Sensor, IEE Japan, PHS-06, 1-18, PP.15-20, 2006

[10] 橋爪　広佑、福中　敏明、上石　一樹 : 特許公報、特許第 5506794 号.

[11] 宮尾 亘, 白水 俊次, 中川 靖夫, 「光センシング工学―分り易い基礎技術と応用」: テレビジョン学会 1995

[12] E. G. Camargo, K. Ueno, Y. Kawakami, Y. Moriyasu, K. Nagase, M. Sato, H. Endo, K. Ishibashi, N. Kuze: Optical Engineering 47(1), pp. 014402-1 - 014402-7, (2008).

第６章　膜構造による素子性能向上の検討

前章までに室温で動作する量子型赤外線センサの技術開発の研究結果をまとめた。本章ではセンサの更なる高感度化を目指して、InSb 積層膜構造の検討を行った結果を示す。

センサの感度を向上させる、すなわち光電流 I_{ph} とダイオード抵抗 R_0 を向上させるためには、膜のドーピング構造の改良による I_{ph} の増加と、AlInSb バリア層の改良による R_0 の増加が考えられる。以下これらの検討について詳述する。

６－１　光吸収層（π層）の傾斜ドーピング検討

第 4 章の 4-1-1、4-1-2 節において詳述したように、赤外線センサは光吸収層であるπ層に p 型ドーピングを行うことによってオージェ再結合を抑えて光電流を増加することが出来た。本研究の赤外線センサは光吸収層内で発生したキャリアは熱拡散によって空乏層内にたどり着いたものだけが光電流となる。従って発生したキャリアの利用効率としてはまだ小さいことが予想される。

この光電流を強制的に引き出して増やすためには、電界を掛けることが最も良い。更にバリア層のある状態で電界を掛けることによって、p 層側からπ層（光吸収層）への新たな電子キャリアの供給も制限されることが期待出来、そのような非平衡状態下では電子キャリアの数が減少することからオージェ再結合も抑制されると考えられている。これは非平衡ダイオードとして検討された[1,2,3,4]。

しかしながら、実際にはダイオードに電界を掛けた状態では、5-4-2 節に示す様に 1/f ノイズの発生が大きく、S/N が悪化する。すなわち、電界を掛けると光電流は増加するが、それ以上のノイズの増加という課題に直面する。

そこで、外部電界によってキャリアを引き出すのではなく、光吸収層の p 型ドーピング濃度を傾斜させ、膜内にドーピングによる電界傾斜を作ることで、キャリアをより効率的に光電流に変換することが出来ないか計算機シミュレーション（SILVACO 社製　ATLAS）を用いて検討した。

図 6-1 に検討したドーピングプロファイルによって得られた膜中バンド構造を示す。図 6-1 では光吸収層（π層）の Zn ドーピング濃度がバリア層側から n 層側へ指数関数的に減少する様に設定した。また、バリア層と光吸収層の接続端で最も高くなる Zn ドーピング濃度を 2.5×10^{16} ～ 5×10^{17} cm^{-3} まで変化させ、一方で n 層と光吸収層の接合端では全てドーピング濃度が同じになるように設定し、光吸収層内のバンド傾斜角が変わる様にした。ここで 2.5×10^{16} cm^{-3} のドーピングは膜中で均一なドーピングであり、4-1-2 節で求めた最も S/N の大きくなるドーピング条件を意図している。上述の様にバリア層と光吸収層の接続端で最も高くなる Zn ドーピング濃度を変えているので、この値が大きい程、光吸収層中

のバンド傾斜が大きくなることを意味している。

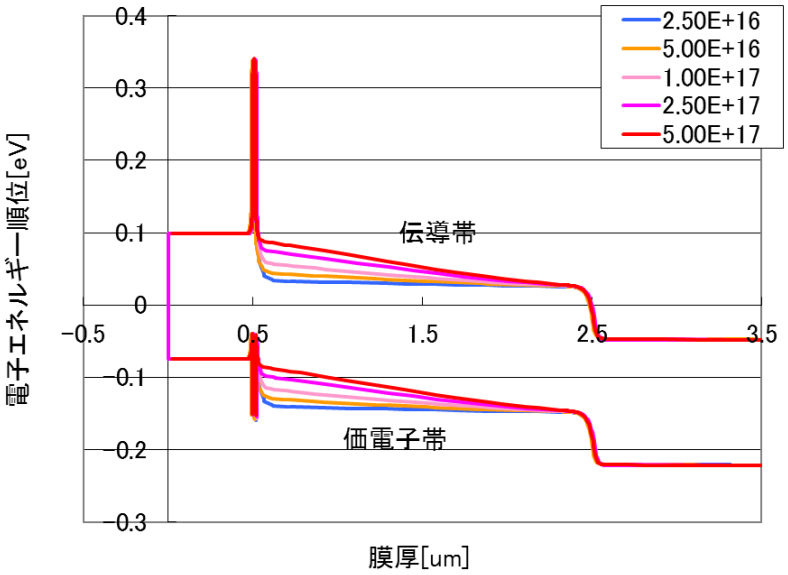


図 6-1：光吸収層の傾斜ドーピングによるバンド構造の傾斜

上記の様な傾斜構造とすることによって光吸収層内に発生した電子には n 層側へ向かう内部バイアスが、一方で正孔には p 層側へ向かうバイアスが生じていることになり、光電流の取出し効率が向上することが期待される。

この膜構造を図 6-2 に示すダイオード構造モデルに適用し、ダイオードの動作特性を計算した。

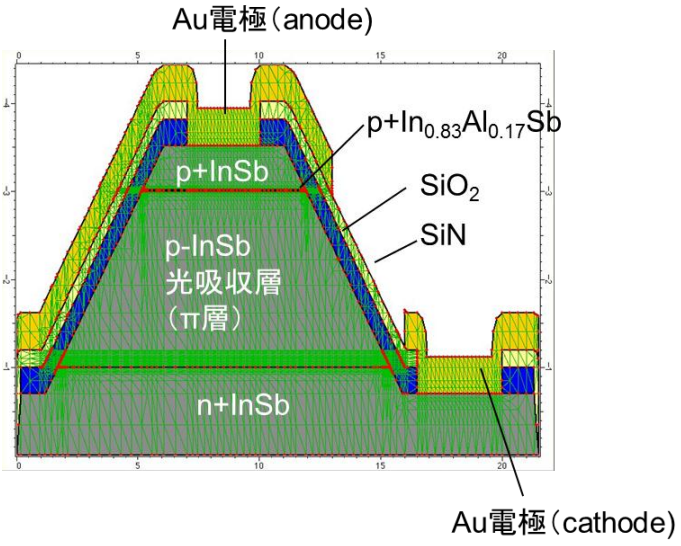


図 6-2：計算に用いたダイオードの構造

第 3 章で述べた様に、素子の評価には 500 K の黒体炉を使用している為、図 6-3 に示すプランクの放射則から得られる 500 K 黒体炉からの放射プロファイルを光源として、基板側（すなわち n 層側）から垂直入射するように設定した。素子の温度は 300 K（27 ℃）として、光照射時に発生している光電流をダイオードの短絡電流（ショートサーキットカレント）として計算した。この結果を図 6-4 に示す。

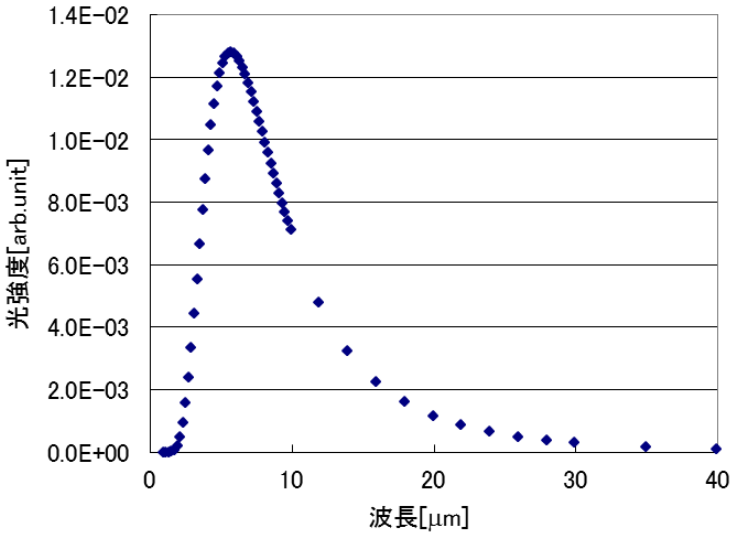


図 6-3：500K 黒体炉からの放射スペクトル

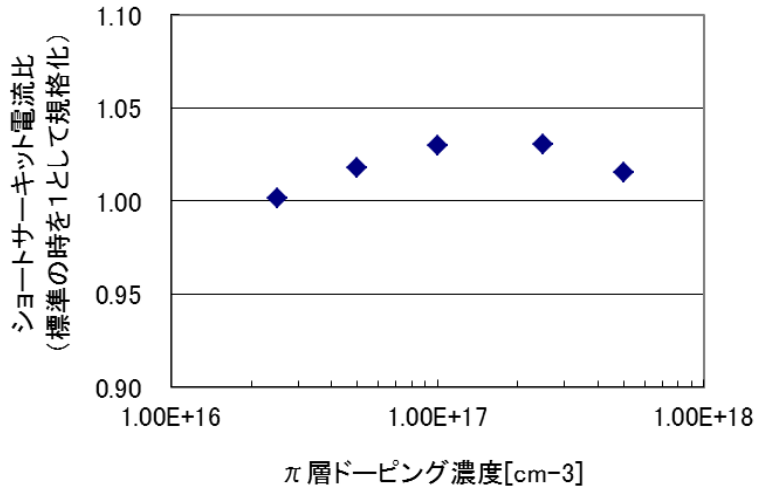


図 6-4：傾斜ドーピング時の光電流結果

図 6-4 はバリア層と光吸収層の接合端における最も高いドーピング濃度値に対してどれだけの短絡電流（光電流）が得られるかを示している。ここで、傾斜ではなく均一なドーピングである 2.5×10^{16} cm^{-3} のドーピング時に得られる電流値を 1 として規格化し、各ドーピング条件時の電流を相対的に示した。

傾斜ドーピングによって光電流は増加する傾向が得られた。その増加量は最大で 3 %程度である。。一方、傾斜が 2.5×10^{17} cm^{-3} を超えて大きくなると逆に低下する傾向も得られた。これはバリア層側のドーピング濃度が増加した事によって、光吸収層とバリア層の ΔEc が小さくなり、キャリアのバリア層方向への拡散確率が増加する為と考えている。

６－２　n 層側バリア層の検討

第 3 章で導入したバリア層は、移動度の大きい電子に対するバリア層であり、その効果は前述した通りである。一方正孔に対するバリア層として n 型ドーピング層と光吸収層（π層）の間に n 型ドーピングを行った AlInSb バリア層を導入することも考えられ、本節ではこの効果について検証した結果を述べる。

n 側バリア層の導入効果として、前述した正孔に対するポテンシャルバリア効果に加えて、光吸収層の結晶性改善の効果が見込まれる。この効果が見込まれたのは図 6-5 に示す赤外線センサ構造の断面 TEM（Transmission Electron Microscopy）の結果による。

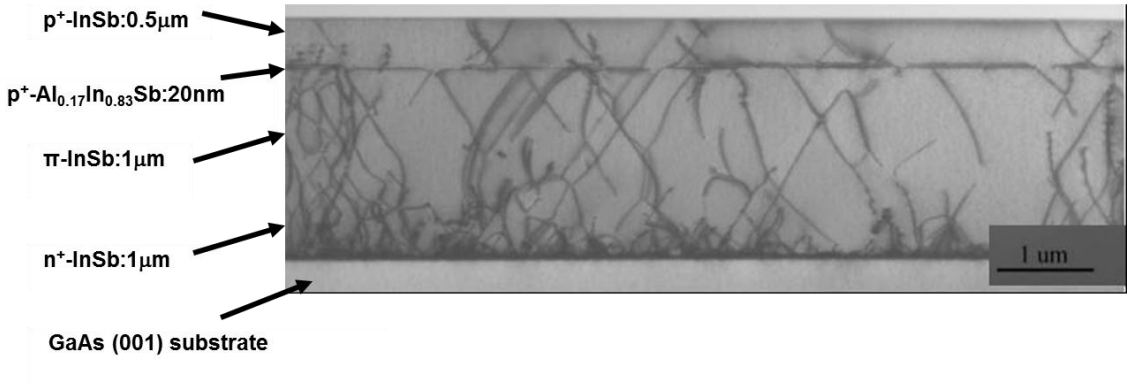


図 6-5：赤外線センサ膜構造の断面 TEM 写真

図 6-5 は光吸収層（π層）膜厚が 1 μm の赤外線構造膜の断面 TEM を撮影した結果であり、明視野像で撮影方向は[011]方向である。これからわかる様に、膜中には非常に多くの転位、及び積層欠陥が見られ、これらの結晶欠陥は GaAs 基板界面において格子ミスマッチにより発生した欠陥が、成長中膜中に伝播したものと考えられる。光吸収層の中央部を貫通するこれらの欠陥密度を資料の厚さと上記写真の結果から推定したところ、1.3×10^{9} cm^{-3} という推定値が得られた。

一方 AlInSb のバリア層部分において、一部欠陥の上層への伝播が止められている様子が見られる。これはバリア層の歪により転移の伝播が止められたためと推定される[5,6]。

すなわち、バリア層が臨界膜厚以下で、新たな結晶欠陥を発生させない状態であれば、光吸収層よりも下層（n 層側）にバリア層を導入することで、光吸収層への欠陥の伝播を抑制し、その結晶性を向上させる効果が見込まれる。

そこで、本研究では上述した結晶性向上の効果と、正孔に対するポテンシャルバリアの効果も踏まえた素子特性の向上効果が得られるか検討を行った。

図 6-6 にπ層と n 層の間に n 層と同量の Sn ドーピング（n 型ドーピング）を行った $Al_{0.17}In_{0.83}Sb$ バリア層を挿入した赤外線センサ構造膜（π層膜厚は 1 μm）の断面 TEM 写真を示す。観察条件は図 6-5 と同様でありこれ以降の TEM 結果は全て同じである。上記膜構造は MBE 成膜時、n 側バリア層を作成する為に Al と Sn のシャッター開を行うことで作成した。また、図 6-7 にはこの構造におけるバンド図を示す。

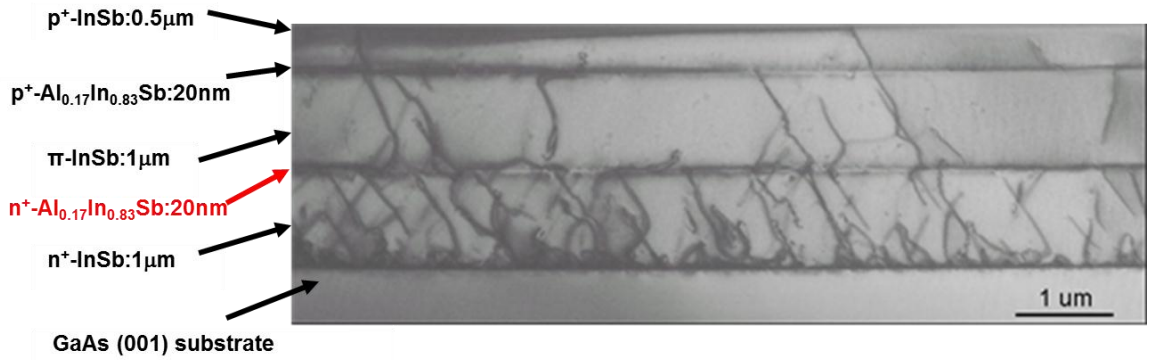


図 6-6：n 側バリア層を備えた赤外線センサ膜構造の断面 TEM 写真

図 6-6 の結果に示す様に、n 層側にバリア層を挿入することで、π層に伝播する欠陥の量が明らかに減少していることがわかる。すなわち転位または積層欠陥をブロックする効果が表れている。上記試料の欠陥密度を先の試料と同様に評価した結果、5.0×10^{8} cm^{-3} という推定値が得られた。

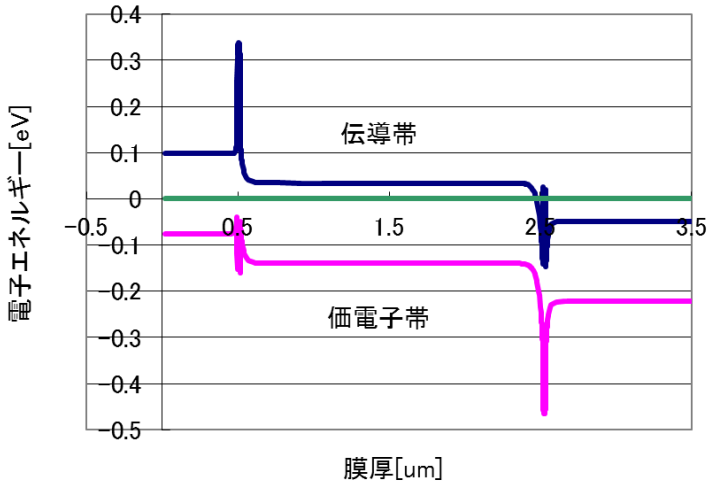


図 6-7：n 側バリア層を備えた赤外線センサ膜構造のバンド図
（π層膜厚は 1 μm）

上記の膜構造を用いて、第 3 章と同様に pn 接合面積 100 μm² の赤外線センサ素子を作成し、その特性を評価した。素子抵抗 R_0、及び光電流 I_{ph} は何れもダイオード 1 個の結果であり、作成したウエハの中心部における隣接した 3 素子を測定してその平均値を出した。この結果を図 6-9、及び図 6-10 に示す。

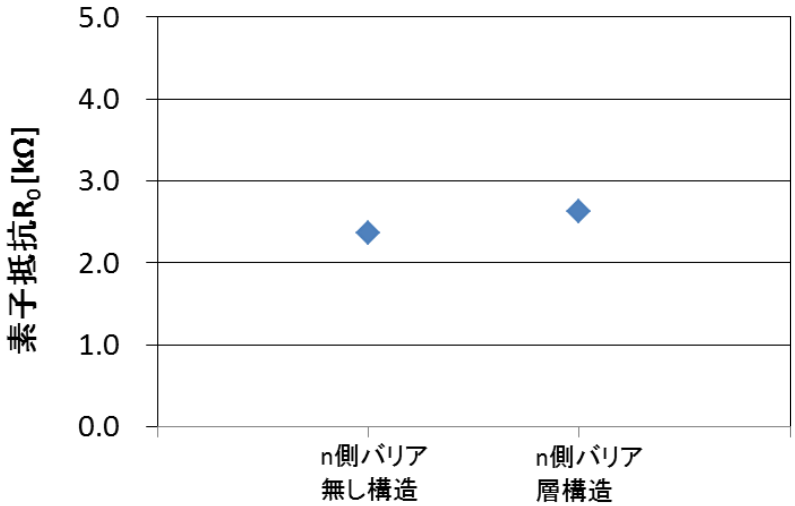


図 6-9：下層バリア層構造のある赤外線センサの素子抵抗 R_0

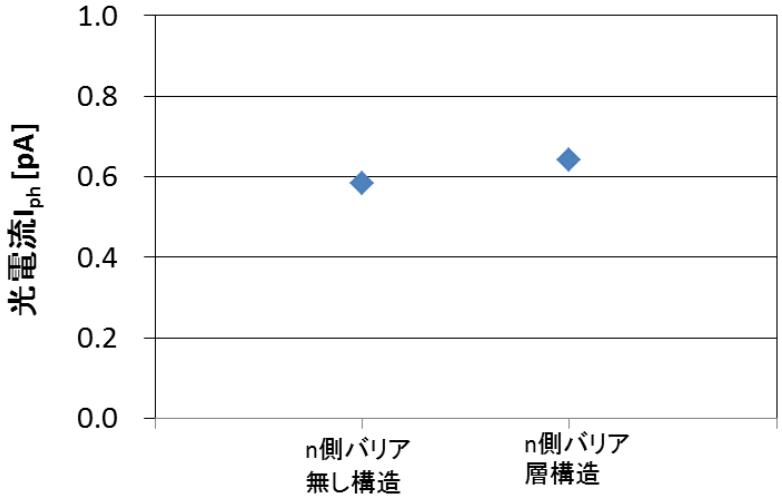


図 6-10：下層バリア層構造のある赤外線センサの光電流 I_{ph}

素子抵抗 R_0、光電流 I_{ph}、何れも n 層側バリア層の無いリファレンス素子と比較して役 10 %程度の増加が確認できた。拡散電流は移動度の大きな電子の影響が大きく、また室温における量子型赤外線センサのキャリア再結合はオージェ再結合が支配的である為[7,8]、抵抗、光電流共に劇的な改善とは言えないものの、正孔による拡散電流の抑制および、結晶性向上の効果が示されていると考えている。

また、正孔（ホール）に対するバリア機能を付加したダブルバリア構造では後述するように本構造を発光素子に応用した場合、特性に大きな影響与える。これについては次章で詳述する。

参考文献

第 6 章

[1] T. Ashley, C. T. Elliot: Electronics Letters Vol. 21, No.10, 451, (1985).

[2] A. M. White: Infrared Phys. Vol.26, No.5, pp. 317-324, (1986).

[3] T. Ashley, C. T. Elliot and A. H. Harker: Infrared Phys. Vol.26, No.5, pp. 303-315, (1986).

[4] C. T. Elliot: Semicond. Sci. Technol. 5, S30-S37, (1990).

[5] T.D. Mishima, M. Edirisooriya and M.B. Santos: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 891, 0891-EE01-11.1 (2006).

[6] T. D. Mishima, M. Edirisooriya, N. Goel, M. B. Santos: Appl.Phys.Lett.88 (2006).

[7] T. Ashray, A. B. Dean, C. T. Elliott, M. R. Houlton, C. F. McConville, H. A. Tarry, and C. R. Whitehouse: Proc. SPIE 1361, 238-244, (1990).

[8] E. Michel, J.D. Kim, S. Park, J. Xu, I. Ferguson, and M. Razeghi: Materials and Devices、SPIE, Volume2685, p101-111, (1996).

第７章　ガスセンサ及び発光素子への応用

前章までに詳述してきた室温で動作可能な量子型 InSb 赤外線センサをガスセンサ、特に二酸化炭素センサとしての応用を検討した。更に、ダイオードの応用としてセンサだけでなく発光素子への応用も検討した。これらについて本章で詳述する。

７－１　二酸化炭素センサへの応用

第 1 章において記述したように、赤外線センサはガスセンサとしての応用も近年注目されており、赤外線を使用したガスセンサは非分散型赤外線吸収方式（Non Dispersive InfraRed：NDIR 方式）と呼ばれている。

赤外線の光源（白熱球）と赤外線センサの間の空間に測定したいガスを注入すると、ガス種によって特定波長の赤外線をガスが吸収する。これはガス分子のボンドに特定波長の赤外線が共鳴し吸収される為である。二酸化炭素の場合、図 1-1 に示した様にその吸収波長は、4.3 μm である。このガス吸収帯波長は赤外線のバンドパスフィルタを用いることで、容易に選択することが可能である。また、その赤外線の吸収は以下に示す Lambert-Beer の式に従う[1]。

$$\mathrm{Log}\frac{I_{g0}}{I_g} = \varepsilon cl \qquad (7-1)$$

ここで I_{g0} はガス吸収帯赤外線の入射光強度、I_g はガス吸収帯赤外線の透過光強度、ε はガスの吸光度係数、c はガス濃度、l はガス中を通過する赤外線の光路長を表している。ε は対象とするガスに特有の値であり、また光路長は通常ガスを導入する筐体（ガスセル）の大きさ、または光源とディテクタの光学配置によって決まる。従って、赤外線の吸収量はガス濃度によって決まる為、赤外線の吸収量から対象ガスの濃度を定量することが可能となる。

しかし、通常測定できるのはガスを透過してきた赤外線の強度 I_g のみであり、入射強度 I_{g0} をどの様に得るかが問題となる。特に一般的な光源である白熱球の強度は経時変化により一定ではない為、常に入射光強度の情報を得る必要がある。ここで、NDIR 方式ではガスの吸収帯以外に、ガスの吸収が無い波長帯の赤外線を光源強度のリファレンスとして用いる。二酸化炭素センサの場合水蒸気による赤外線の吸収が小さい波長 3.9 μm 帯の赤外線を用いる。図 7-1 に上記二酸化炭素の吸収波長帯と、リファレンスの波長帯を図示する。

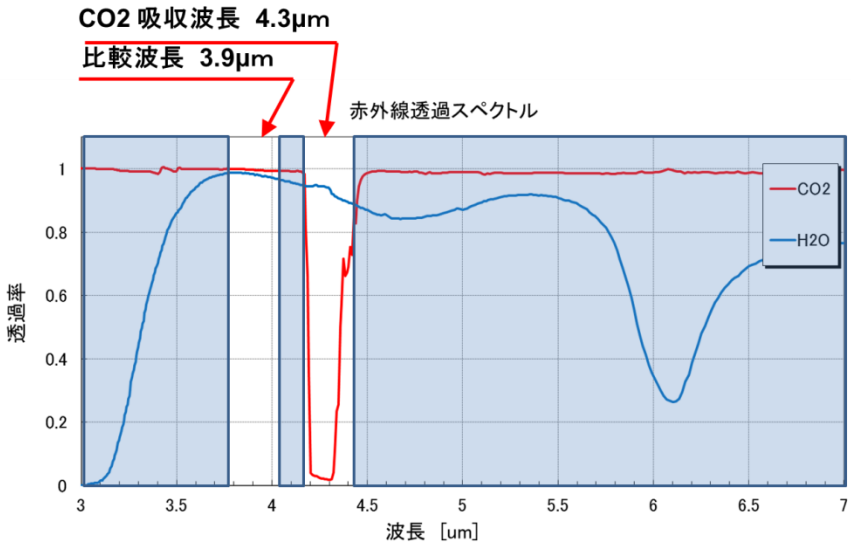


図 7-1：二酸化炭素ガスの吸収波長帯とリファレンス波長帯

リファレンスの波長帯 3.9 μm の赤外線入射光強度 $I_{3.9}$ は対象ガスの吸収や、大気中の水分による影響を受けない。従ってガス中を透過してきた強度が光源からの強度そのものとなる。一方ガス吸収帯赤外線の入射光強度 I_{g0} は $I_{3.9}$ と以下の様な関係となる。

$$I_{g0} = \alpha I_{3.9} \qquad (7-2)$$

ここで、α はガス吸収帯赤外線の入射光とリファレンスの波長帯赤外線の入射強度比であり、光源によって決まる。よって、式（7-1）は

$$\mathrm{Log}\frac{I_{3.9}}{I_g} = \varepsilon cl - log\alpha \qquad (7-3)$$

と表され、ガス濃度＝（リファレンスとガス吸収帯波長赤外線強度の log 比＋光源によって最初に決まるオフセット）／定数、で求められることになる。この測定は、光源の強度が揺らいでも測定濃度に影響が出ない優れた測定方法である[2]。

上記 NDIR 方式を用いた二酸化炭素センサとして図 7-2 の模式図の様なガスセンサを作成した。ガスの出口と入口を有するガスセルの両端に赤外線の光源となる白熱球と本研究で作成した量子型赤外線センサを配置する。更に赤外線センサは 2 つ用意し、それぞれのセンサに二酸化炭素の吸収波長帯である 4.3 μm のバンドパスフィルタと、リファレンス波長帯である 3.9 μm のバンドパスフィルタをセンサ直前に設置する。この構造によって先の NDIR 方式による二酸化炭素センサが実現できる[3]。

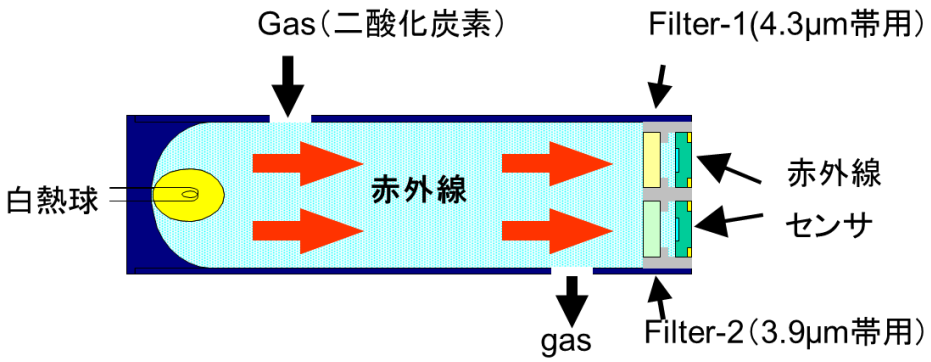


図 7-2：二酸化炭素ガスセンサの模式図

上記模式図に示すセンサを実際に作成した物を図 7-3 に示す。センサとフィルタを配置する基板は 1 cm×1 cm であり、バンドパスフィルタは日本真空光学社製の赤外線バンドパスフィルタを切り出してセンサ前に固定している。ガスセルはアルミ製の筐体で光路長を 4 cm として設計した。

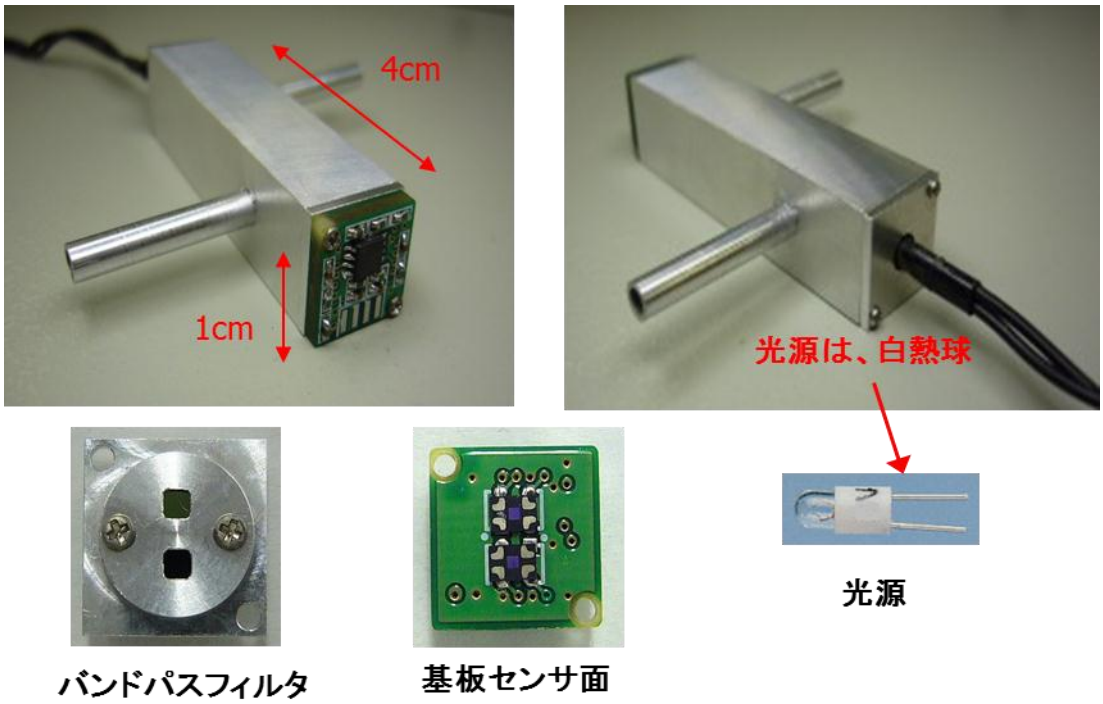


図 7-3：試作した二酸化炭素ガスセンサ

上記二酸化炭素ガスセンサに実際に二酸化炭素をボンベより供給し、ガスセル内のガス濃度をガス流量を調整して変化させた。ガスセル内の二酸化炭素ガス濃度はセル出口の濃度を米国オンセットコンピューター社製二酸化炭素センサ(Telaire 7001)用いてモニタリン

グし、このモニタリングした二酸化炭素濃度に対して、出力される 3.9 μm 帯リファレンスセンサと 4.3 μm 帯二酸化炭素センサの信号比の相関を確認した。この結果を図 7-4 に示す。ここで横軸は Telaire7001 の表示値、縦軸がセンサの信号比であり、直線は 4 測定点の近似直線である。

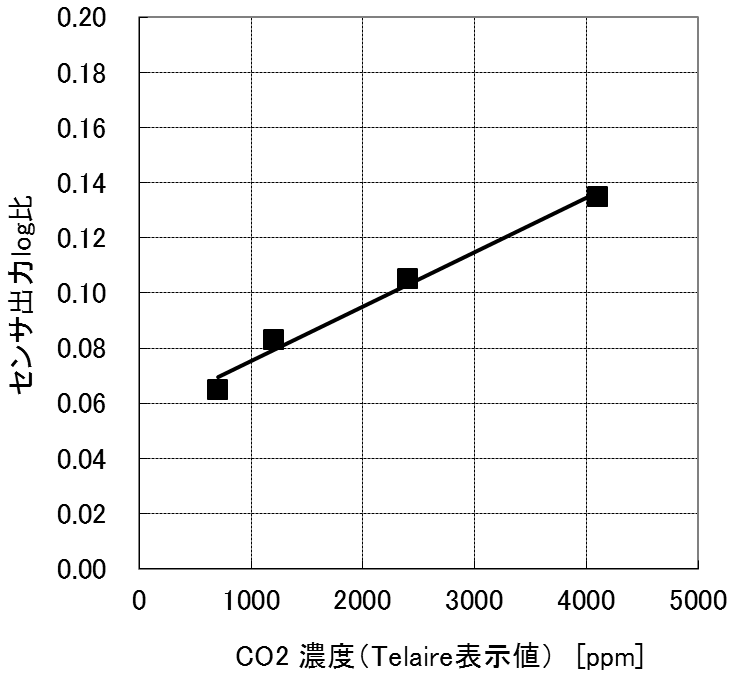


図 7-4：試作二酸化炭素ガスセンサのガス濃度に対するセンサ出力

図に示す様にガス濃度に比例したセンサ出力（4.3 μm 帯センサと 3.9 μm 帯センサのセンサ出力の log 比）が得られている。すなわち、ガス濃度の定量が可能であることを示している。

また、図 7-5 に同様に二酸化炭素ガスを導入した時のセンサ出力の時間変化を測定した結果示す。縦軸は同様に信号を測定した時の Telaire7001 の表示値で示している。ガスの導入と同時に濃度が上昇し、セル内に空気を導入してセル内部の二酸化炭素ガスを追い出すと同時に濃度が下がり、元の信号値に戻る良好な特性が得られている。以上の様に、本研究で作成した赤外線センサのガスセンサ（二酸化炭素センサ）への応用が有望視される結果が得られた。

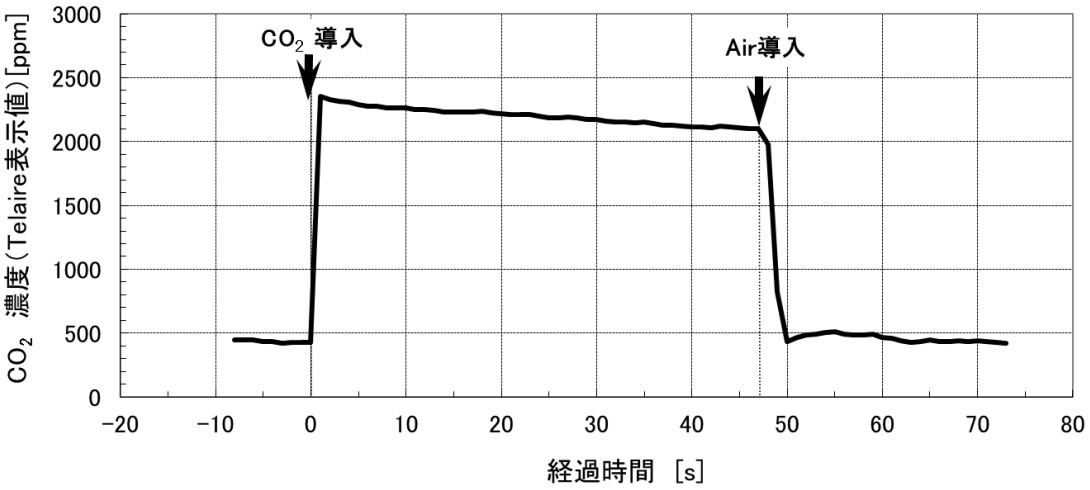


図 7-5：二酸化炭素ガスセンサの動作特性

７－２　発光素子への応用

最後に、本研究で作成した赤外線センサのダイオード構造を赤外線の発光素子に応用し基礎発光特性を検討した結果について述べる。

中赤外線の発光素子は殆どが研究開発段階であり[4,5,6]、現在市販されている物は少ない[7]。本件研究で検討してきた赤外線センサは、pn 接合を有するダイオード構造である。従って、ダイオードに電流を注入し、キャリアの再結合を行うことで赤外線の発光ダイオード（Light Emitting Diode：LED）として動作することが期待された。先のガスセンサの光源として、現在では白熱球を使用しているが、赤外線の LED を光源として用いることで、より低消費電力、高信頼性のガスセンサとすることが考えられる[8]。

７－２－１　発光原理

pn 接合を有するダイオードに順方向電圧を印加し、電流を注入すると、図 7-6 に示す様に活性層にキャリア（電子、正孔）が注入され再結合することで活性層のバンドギャップに応じたエネルギー（波長）の赤外線が発光する。

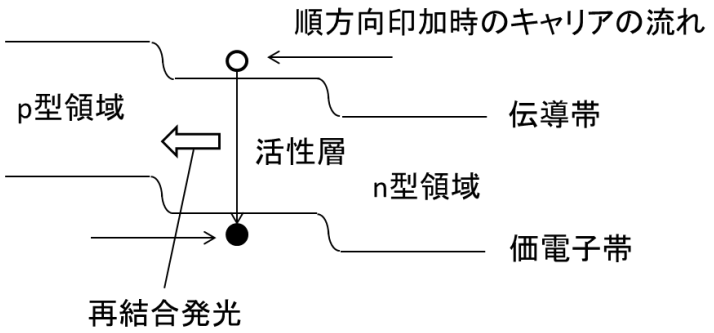


図 7-6：発光原理

通常、ある電流密度でキャリアを注入した場合、活性層内に存在するキャリア密度、すなわち注入励起されたキャリア密度が大きい程、発光強度（発光効率）は大きくなる。

活性層において注入されて増加した電子密度、正孔濃度を Δn、Δp、熱平衡状態に存在していた電子濃度、正孔濃度を n_0、p_0 とそれぞれすると、注入励起された電子密度 n および正孔濃度 p は以下の式で表される[9]。

$$\begin{aligned} \mathrm{n} &= \Delta\mathrm{n} + n_0 \\ \mathrm{p} &= \Delta\mathrm{p} + p_0 \\ \Delta\mathrm{n} &= \Delta\mathrm{p} \\ n_0 \cdot p_0 &= n_i^2 \end{aligned} \qquad (7-4)$$

ここで、n_i は真正キャリア密度である。

直流動作時のような定常状態では、活性層に注入されるキャリアの数と、発光または非発光再結合で失われるキャリアの数が一致しており、一定のキャリア密度 n、p が保たれる。このときキャリア密度の時間変化は

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{J}{qd} - \frac{\Delta n}{\tau_n} \\ \frac{dp}{dt} &= \frac{J}{qd} - \frac{\Delta p}{\tau_p} \end{aligned} \qquad (7-5)$$

で表される。ここで、J は注入電流密度、q は素電荷、d は活性層の厚み、τ_n、τ_p は電子、正孔のライフタイムである。活性層が p 型の場合上式の第 1 式が用いられ、また電流注入時は Δn>>n0 となっているので、n≒Δn となるため、上第 1 式は

$$\frac{dn}{dt} = \frac{J}{qd} - \frac{n}{\tau_n} \qquad (7-6)$$

となり、更に直流状態、すなわち定常状態では dn/dt=0 である為、

$$\mathrm{n} \backsimeq \Delta\,\mathrm{n} = \frac{\tau_n J}{qd} \qquad (7-7)$$

となる。すなわち、注入されて活性層に存在している電子の密度は電流密度が高く、活性層が薄く、ライフタイムが長いほど高くなる。

ここで、第 3 章で述べた様に InSb のような narrow band-gap　の半導体では、図 7-6 に示す活性層と n 型領域、及び p 型領域の伝導帯及び価電子帯のエネルギー差、すなわちΔEc 及びΔEv を取ることが難しい。この為注入されたキャリアは活性層内にとどまらず、キャリアの拡散長（電子の場合 L_n）分だけ拡散してしまうことになる。この場合式(7-7)は次式の様になる。

$$\mathrm{n} = \frac{\tau_n J}{qL_n} \qquad (7-8)$$

式(4-3)より求められる InSb 中の電子の拡散長は約 51 μm である（移動度 50000 $cm^2/V\cdot sec$、キャリアライフタイム 2×10^{-8} sec　の値[10,11]を使用して導出）。したがって、活性層の厚みがπ層の厚み 1 ～ 2 μm と等しい場合に比べて発光効率は大きく低下する。

キャリアを活性層の中に効率的に留める為には電子、及び正孔の拡散を抑制するポテンシャルバリアを備えたダブルヘテロ構造が効果的である[9]。すなわち、第 6 章において検討した n 層側バリア層を用いたダブルバリア（ダブルヘテロ）構造（図 6-7 の構造）が発光素子としては有効であると考えられる。

７－２－２　活性層の結晶性向上

発光素子において結晶欠陥、特に転位は非発光性が強く、更に素子の劣化原因となることが知られている[9]。すなわち活性層中の結晶欠陥は少ない方がより良い発光特性を得られる。

前節で発光特性の向上が期待されると詳述したダブルバリア（ダブルヘテロ）構造は、6-2 節において検討した様に n 層側のバリア層によって活性層となるπ層中の結晶欠陥（転位）を低減させる効果が認められた。そこで、この効果をさらに進める為に、図 7-7 に示す

構造の検討を行った。

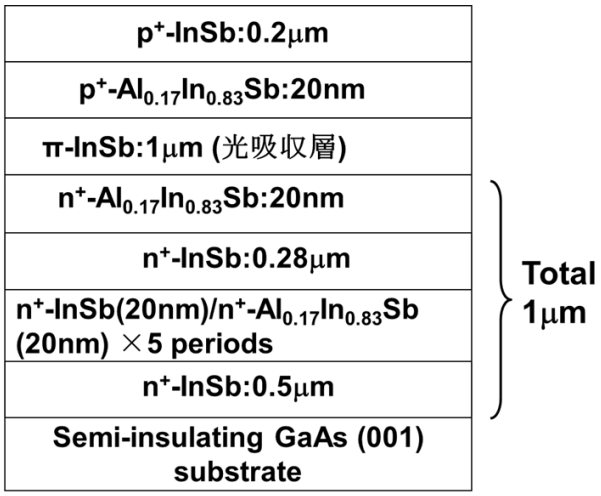


図 7-7：n 側に繰り返しバリア層を備えた赤外線センサ膜構造

すなわち、図 7-7 は n 層の中に結晶欠陥をブロックする為の AlInSb 層（Al17 %、20 nm）/(InSb 20 nm)の 5 回繰り返し層を導入し、更にπ層と n 層の間に正孔に対するポテンシャルバリアの為の AlInSb 層を導入した構造である。この膜構造における断面 TEM の結果を図 7-8 に示す。

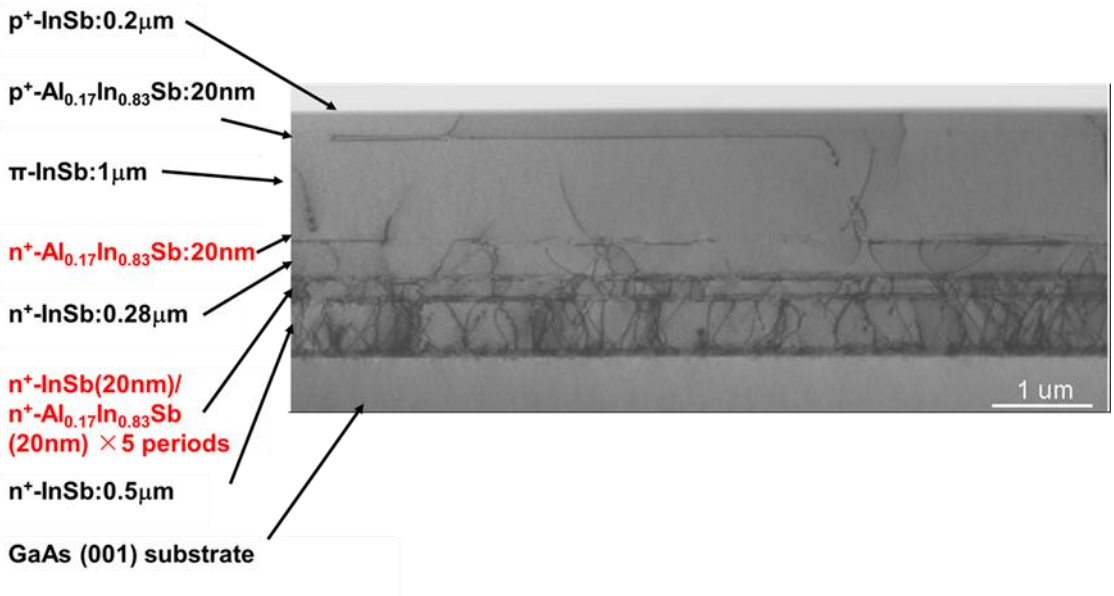


図 7-8：n 側に繰り返しバリア層を備えた赤外線センサ膜の断面 TEM 写真

結晶欠陥は繰り返し層と GaAs 基板に間に存在し、π層への伝播が更に抑えられていることがわかる。この写真の結果より、図 6-5 の結果と同様の方法でπ層中の欠陥密度を推定した結果 $4.0\times10^{8}\ cm^{-3}$ という推定値が得られ、図 6-6 に示した n 層側バリア層が 1 層のみの試料と比較して、更にπ層中の欠陥が減少する効果が得られた。この膜構造を用いて発光素子の検討を行った結果を次節に示す。

７－２－３　発光特性の評価

赤外線センサを作成した手順と同手順で、図 7-9、図 7-10 に示す発光素子を作成した[11]。

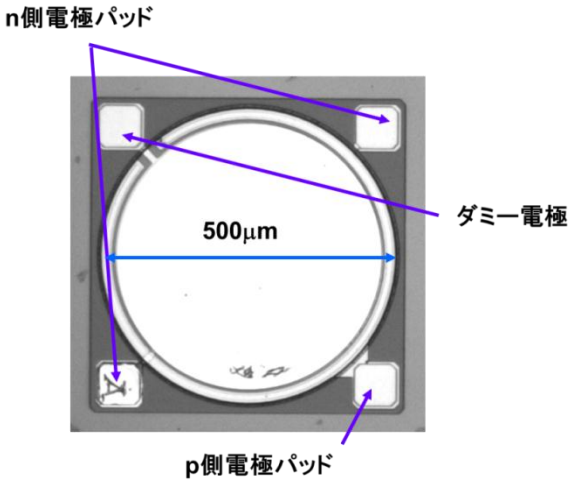


図 7-9：発光素子上面写真

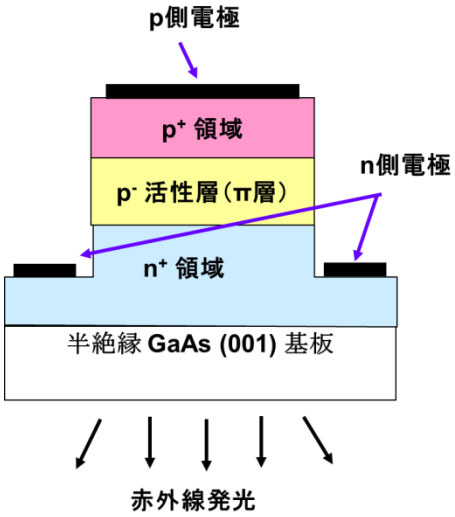


図 7-10：発光素子断面模式図（バリア層は図示せず）

図 7-9 は作成した発光素子上面の顕微鏡写真である。また、図 7-10 は同素子の断面模式図である。pn 接合エリアは直径 500 μm の円形であり、素子上面は電極で完全に覆われている。発生した赤外線は n^+領域と GaAs 基板を透過して得られる構造となっている。上記の発光素子を図 6-5 に示す p^+側に AlInSb のバリア層を備える構造の膜と、図 7-8 に示す p^+及び n^+両方に AlInSb のバリア層を備え、且つ n^+層に AlInSb の繰り返し層を有する構造の膜 2 種類で作成した（何れの膜も活性層の厚みは 1 μm）。

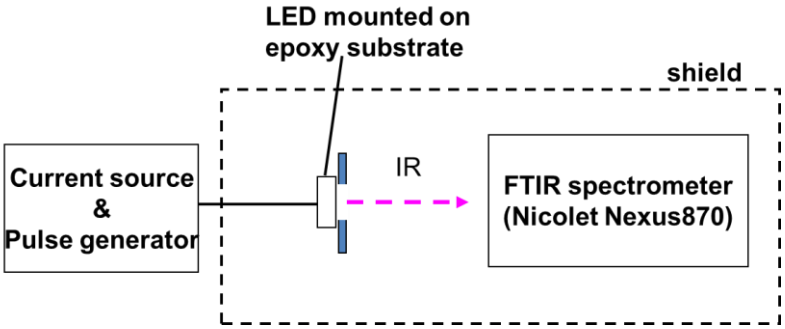


図 7-11：発光素子評価系模式図

図 7-11 に発光素子の評価系模式図を示す。上記発光素子をガラスエポキシ基板に接着剤にて貼付、電流源よりパルス電流を素子に入れながら、発光した光を FT-IR 装置（Nicolet 社製 Nexus870）にてその波長分散を評価した。評価時の条件は注入電流 100 mA、周波数 1 kHz、duty 比 50 %、測定温度は 25 ℃（エアコン制御）、シールドボックス内は大気（空気）である。また、比較の為現在市販されているピーク波長 4.7 μm の中赤外線 LED（LED Microsensor 社製 , LED47SC）同様に測定した。なお各素子は得られる強度が最大になる様に素子のセッティング位置を調整している。

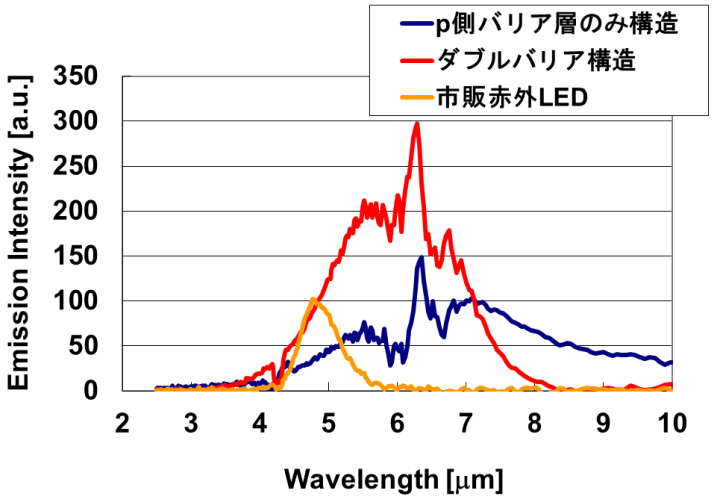


図 7-12：発光評価結果

図 7-12 に上記の測定結果を示す。本研究で作成した LED では波長 6 μm 付近にピークを持つ発光が得られた。ピーク形状が変形しているのは水、及び二酸化炭素による赤外線吸収の為である。

想定したように、ダブルバリアの構造は p 側のみのシングルバリアの構造に比べて高い発光強度を得ることが出来ている。また、シングルバリア構造において長波長側にもスペクトルが裾を引いている。活性層の結晶性がより悪い為、長波長（エネルギーのより小さい）発光サイトがあることが想定されるが現時点では原因は明確でない。

上記の様に、ダブルバリア構造は発光素子としては大きな効果が得られることが明確となった。また、現在市販されている唯一の中赤外線 LED と比較しても、4.7 μm の波長でダブルバリア構造であれば同等の発光強度が得られており、今後ガスセンサ向けの光源として十分に期待できると考えている。

参考文献

第 7 章

[1] Atkins, P. W. 『アトキンス 物理化学』下、千原秀昭・中村亘男訳、東京化学同人、2001年、第 6 版

[2] 原　仁、鈴木健太郎、岸直樹、野呂誠、渡辺哲也、岩岡秀人、計測自動制御学会産業論文集　Vol.3、No.3 、P22-27、（2004）

[3] E.G.Camargo, S. Tokuo, H.Goto and N. Kuze：Sensors and Materials, Vol26, No.4 (2014) 253-262

[4] M. K. Haigh, G. R. Nash, S. J. Smith, L. Buckle, M. T. Emeny, and T. Ashley: Appl. Phys. Lett., 90, 231116 (2007).

[5] J. Devenson, O. Cathabard, R. Teissier, and A. N. Baranov: Appl. Phys. Lett., 91, 141106 (2007).

[6] M. Yin, A. Krier, R. Jones, and P. J. Carrington: Appl. Phys. Lett., 91, 101104 (2007).

[7] http://lmsnt.com/

[8] H. Hardaway, T. Ashley, L. Buckle, M. Emeny, G. Masterton, G. Pryce: Proc. of SPIE Vol. 5564, 105-112 (2004)

[9] 米津　宏雄,　「光通信素子工学」：工学図書株式会社 1984）

[10] M. Y. Pines and O. M. Stafsudd: Infrared Phys. 20, 73-91, (1980).

[11] P. W. Kruse, Phys. Rev. 115, 266-273, (1959).

[12] K.Ueno, E. G. Camargo, T. Morishita, Y. Moriyasu, H. Goto, N. Kuze: Journal of Crystal Growth 323(2011) 463–465.

第８章　結論

本研究では近年、省エネルギーや環境モニターの為の中核センサとして注目されている赤外線センサに関して、特に量子型の赤外線センサに注目し、センサ材料(InSb)の薄膜構造、及び赤外線センサ構造の基礎研究を行うことで、１、拡散電流を抑えてセンサ（ダイオード）抵抗を上昇し、また、２、赤外線の入射効率または量子効率を上げて光電流 I_{ph} を向上させ、その結果、「室温動作が可能で（冷却不要）、超小型であり、且つ産業的にも量産可能である InSb を用いた量子型の赤外線センサを実現する」ことを目標とした。

先ず、MBE 法を使用し、良質の InSb 薄膜を GaAs 基板上にエピタキシャル成長し、更に p 型及び n 型のドーピングを行う検討を行った。

基板温度と V-III 比の最適化により良質の InSb 成長条件を確認すると共に、p 型ドーパントとして Zn、n 型ドーパントとして Sn を採用し、それぞれの InSb に対するドーピング挙動を明らかにした。特に Zn はドーピング濃度および、温度によって極性が変化することを明らかにし、また Sn は高ドーピングによるバーシュタイン・モスシフトによって赤外線が透過するドーピング条件を明らかにした。

次に、上記で検討した InSb の成長条件とドーピング手法を用いて、赤外線センサとなる InSb の PIN フォトダイオードの作成とその特性評価、更に膜構造の改良の検討を行った。

膜改造の大きな効果として、AlInSb のバリア層を導入したことによって無バイアス時のダイオード抵抗 R_0 が大幅に増加し、500 K 黒体炉からの赤外線入射時に出力電圧 V_{out} は約 6 倍に増加した。これは拡散電流の抑制によるダイオード特性の改善が、赤外線照射時の出力改善に直接結びついた結果である。

また、光吸収層であるπ層の膜厚、ドーピング濃度、及びバリア層である AlInSb 層の Al 組成、及び膜厚の検討を行い、それらのパラメータが赤外線センサ特性に与える影響を明確化すると共に、その最適化を行い赤外線センサに最適な光吸収層とバリア層の膜条件を決定した。

更に、素子の形状についても検討し、入射赤外線の反射を抑制する為、赤外線入射面である GaAs 基板裏面の表面ラフネスについて検討最適化し、またダイオードの上部、下部の素子面積がダイオードの素子抵抗 R_0、及び光電流 I_{ph} に与える影響を明らかにした。その上でダイオードを直列接続したセンサ構造を提案し、これを樹脂モールドパッケージして最終的な赤外線センサ素子として作成した。

この赤外線センサは外形 $1.9\times2.7\times0.4$ mm^3 であり、従来の冷却式量子型赤外線センサに比べて極めて小さい。また室温で 2 ～ 7 μm に感度波長帯を持ち、200 Hz のチョッピング周波数でも出力が一切低下しないことを確認した。比検出能 D*は 25 ℃の測定環境温度

において 3.3×10^{8} cm・$Hz^{1/2}$/W となった。通常熱型センサにおいて 10^{8} 台が標準とされており、室温において熱型センサと同等の D*をもつ量子型センサを実現した。

また、このセンサがパソコンディスプレイ用の人感センサとして動作可能であることを示した。

また、膜構造の更なる改良によってセンサ特性の向上を検討した。光吸収層の傾斜ドーピングでは、最大約 3 %の光電流上昇が期待される結果を示した。また、n 層側にも AlInSb の正孔に対するバリア層を導入した場合、センサの特性は R_0、I_{ph} 共に約 10 %の増加が確認でき、またπ層中の転位欠陥が減少するという効果も得られた。

また、本研究で作成した赤外線センサを用いて NDIR 方式の二酸化炭素センサを試作したところ、ガス濃度に応じた出力変化が得られており、人感センサとしてだけではなく、ガスセンサとしても有望なセンサであることを確認した。

最後に赤外線センサとしてだけでなく、赤外線光源への応用検討として LED 構造の作成を行った。n 層側 AlInSb バリア層は、発光素子として応用した場合発光強度に対して大きな効果が得られることが明確となった。また、現在市販されている唯一の中赤外線 LED と比較しても、4.7 μm の波長でダブルバリア構造であれば同等の発光強度が得られており、今後ガスセンサ向けの光源として十分に期待できる。

上記の様に、本研究では室温で動作可能な InSb 薄膜を用いた超小型の量子型赤外線センサを実現し、人感センサやガスセンサ、発光素子への応用性を示した。本研究で実現した赤外線センサと赤外線発光素子は、今後人感センサによるエネルギー制御、及びガスセンサによる大気環境モニターを行う為のキーデバイスとしてとして非常に期待できる素子である。

謝辞

私が本研究を行うにあたり、多くの方々から沢山の御指導、御協力を頂きました。その全ての人々に対し、ここに深い感謝の気持ちをお返し致します。

本研究に対して多くの御指導、御助言を頂いた指導教官の柿本浩一先生に深く感謝致します。論文完成までに長い時間を要したにも関わらず、変わらず丁寧な御指導を頂きました。論文の完成に多くの協力をして頂いた高橋厚史先生、中島寛先生、寒川義裕先生に本当に感謝致します。特に寒川先生は大学の同期ということもあり、博士課程への入学から頼ることが多かったにも関わらず、親身になって手を貸して下さいました。

本研究を博士論文としてまとめるにあたり、社会人博士課程への入学チャンスを下さった、旭化成株式会社の中尾正文上席執行役員、旭化成エレクトロニクス株式会社の久世直洋研究開発センター長に深く感謝いたします。私にとって学位取得は旭化成株式会社に入社し、研究所に配属された時からの目標でありました。その目標へ挑戦することが出来る、研究開発テーマとチャンスを頂きました。本当にありがとうございました。

また、本研究は会社の上司、先輩、後輩、多くの方々の御協力によって進めることが出来ました。後藤広将部長、森安嘉貴さん、カマルゴ　エジソンさん、森下朋浩さん、勝間田尭さん、永瀬和宏さん、河上佳史さん、柳田好徳さん、遠藤秀俊さん、佐藤真之さん、横山彩さん、そのほか他部署の方も合わせて本当に沢山の方々に協力をして頂きました。本研究の成果を、研究だけに留まらず、新たな製品として世に出すことが出来たのは沢山の皆様の多大なる御協力が有ってこそであり、本当に感謝いたします。

最後にいつも私を支え続けてくれた家族、妻と 2 人の娘たち、それから母へ、心からの感謝をこめて、本当にありがとう。

2014 年 12 月

上之康一郎