

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04665

研究課題名(和文) ZnSe系有機-無機ハイブリッド型紫外線光波帯集積APDの開発

研究課題名(英文) Development of organic-inorganic hybrid UV-APD array

研究代表者

阿部 友紀 (Abe, Tomoki)

鳥取大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20294340

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：近年、次世代光ディスク、火災センサー、医療用PETなど紫外線の検出に注目が集まっている。現在、医療用に必要な微弱光の検出には、光電子増倍管が用いられているが、装置が大型で壊れやすく高価になるという問題点がある。この光電子増倍管を全固体素子であるアバランシェ・フォトダイオード(APD)に置き換えることができれば、上記問題が解決されるだけでなく集積化も可能となる。本研究では、有機-無機ハイブリッド型のZnSe系紫外光波帯APDを開発し、無機モノリシック光検出器と同程度以下の暗電流に抑えるとともに、窓層のパターン形成のみでエッチングなどの素子間分離をせずにAPDの集積化を実現した。

研究成果の概要(英文)：Ultraviolet (UV) photo-detectors are attractive for a next-generation optical disk system, fire detection, medical positron emission tomography (PET) today. Now, photomultiplier tubes (PMTs) are used in a low level light detection for medical applications. But, they have severe problems (e.g. large device, fragile, expensive). If avalanche photodiodes (APDs) substitute PMTs, the problems above can be solved and device integration can be achieved. In this study, we have developed ZnSe-based UV-APDs with organic-inorganic structure, and demonstrated a low dark current in the same order of inorganic monolithic APDs. We have also developed integrated APDs without device separation processes.

研究分野：半導体工学

キーワード：ZnSe 紫外アバランシェフォトダイオード 有機-無機ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

近年、医療、科学計測、天文計測、次世代光ディスク用、火災センサー用などの紫外線光検出器に注目が集まっている。現在の医療用 PET に必要な微弱放射線の検出には、シンチレータを介して変換された可視光を光電子増倍管で検出する方式が用いられる。そのため、応答速度が遅かつ装置が大型で壊れやすく高価になるという問題点がある。一方、紫外線変換型の高速シンチレータ (LuAG:Pr など：応答速度 20 ns) を用いることで、高速 PET システムが実現可能になると期待されている。そこで、光電子増倍管を全固体素子である紫外線光波帯アバランシェ・フォトダイオード (APD) に置き換えることができれば、上記問題が解決されるだけでなく集積化も可能となる。しかしながら、紫外線領域では各材料の吸収損失が大きいいため、紫外線波長域専用の集積型 APD は実用化されていない。紫外線光波帯の高感度集積型 APD が実用化されれば、医療分野のみならず、天文分野、科学計測分野、次世代光ディスクなど多分野にわたり貢献できるものと期待されている。

現在実用化されている APD の中で紫外線を検出可能なものは Si 製の APD があるが、Si のバンドギャップが小さいため紫外線の感度は可視光の感度の 3 分の 1 まで減少する。また、動作電圧が 150V と高いという問題点もある。そのため、国内外で ZnSe, GaN, SiC, ZnO といったワイドギャップ半導体を用いた APD 素子の開発が進められている。これらのワイドギャップ半導体材料は理想的な pn 接合を作製すれば、Si に比べて大幅に暗電流を低減することができる。しかしながら、転位などのマクロ欠陥により暗電流は理想値を大きく上回り、Si の暗電流以下を実現しているのは本研究で対象とする ZnSe 系のみである。

筆者らは分子線エピタキシー (MBE) 法により、1998 年から GaAs 基板上に青-紫外領域の ZnSSe 系 PIN および APD 型光検出器を実現してきた。しかしながら、ZnSSe の全無機半導体のみでは高感度化が困難となり、新たなヘテロ窓層の導入が必須となった。そこで、2008 年より図 1 のような紫外透明有機導電膜 PEDOT:PSS を窓層とした有機-無機ハイブリッド型光検出器の開発に着手し、PIN モードで紫外領域の外部量子効率 70 ~ 90% を実現した。

本研究の単一 APD 素子の動作電圧は 30V であり、市販の短波長用 Si-APD の動作電圧 (150V) の 5 分の 1 である。また、ZnSe 系ハイブリッド APD の暗電流密度は Si, GaN-APD より小さい 10^{-11} A/mm² 以下である。さらに、最近ポリイミドによるパッシベーションを行った後に、窒素封止することにより期間 100 日以上、500 回以上の繰り返し動作に対して全く暗電流特性が劣化しない

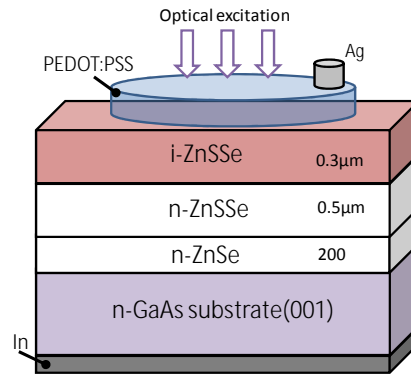


図 1: ZnSe 系有機-無機ハイブリッド APD の構造

という結果が得られている。それらを発展させ、ZnSSe 系有機-無機ハイブリッド APD 素子を実用化および集積化へと推進するための研究が本研究計画である。

2. 研究の目的

本研究では、ZnSe 系有機-無機ハイブリッド型アバランシェ・フォトダイオード (APD) により紫外線 APD のもつ感度および暗電流などの課題を打破して、紫外線光波帯で初めて実用的な集積型 APD を実現することを目的とする。本研究は、無機層として ZnSSe を、有機層として PEDOT:PSS を用いた ZnSe 系有機-無機ハイブリッド型 APD において、低暗電流化・安定動作化、および集積化を目指し、実用に供しうる紫外線領域の全固体高感度集積型光検出器を実現しようとするものである。

近年、紫外線変換型の高速シンチレータと紫外アバランシェフォトダイオード (APD) を用いた、高速・高精細 PET システムが期待されている。そこで本研究では、従来の光電子増倍管を紫外線光波帯 APD に置き換えて高速・高精細 PET システムに導入するために集積型紫外 APD の開発を目指す。具体的には、窓層である紫外透明導電膜 PEDOT:PSS をインクジェット法またはフォトリソグラフィにより形成することで、現在実現している低暗電流特性の安定化と、APD アレイを発展させた集積化を実現し、素子雰囲気制御を用いることにより長寿命化を実現する。

本研究による紫外集積型 APD が実用化されれば、高速ラインスキャンが可能な 1 次元 APD アレイ、微弱紫外光撮像デバイス等の実現が期待される。これらの集積型 APD デバイスは、前述した次世代高速・高精細 PET 装置等の医療分野のみならず、今まで微弱紫外線の撮像が難しかった天文計測分野、科学計測分野、次世代光ディスク、火災センサー、ミサイル追尾など多様な分野にわたり貢献できるものと考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、以下の3点について重点的に研究を進めた。

(1) APD 素子の増倍率向上

高感度 APD の実用化には増倍率 1000 倍以上の素子が必要とされているが、従来の ZnSe-APD の増倍率は 100 倍程度である。本研究では、APD 素子の増倍率向上を図るために i-ZnSSe 活性層(増倍層)の厚膜化を行った。

(2) APD 素子の低暗電流化・安定動作化

ハイブリッド ZnSe-APD は低暗電流および低電圧動作を実現しているが、高増倍領域で徐々に電流が低下していく素子劣化の問題を抱えている。そこで本研究では、素子劣化を引き起こす原因を特定すると共に、素子劣化の抑制を目指した。

(3) 集積型ハイブリッド APD のためのプロセス

本研究で開発している APD は、高抵抗な i-ZnSSe 層(活性層)上にインクジェット法で直接 PEDOT:PSS を塗布しているため、素子間でのリーク電流が少なく素子間分離加工を行うことなく容易に集積化可能であるという利点がある。本研究では、EBIC(電子線誘起電流)測定により集積化の限度を見積った。また、従来インクジェット法により PEDOT:PSS 窓層を形成していたが、均一な集積化 APD アレイを作製するために、フォトリソグラフィによる PEDOT:PSS のパターンニングを検討した。

4. 研究成果

はじめに

本研究は、ZnSe 系有機-無機ハイブリッド型アバランシェ・フォトダイオード(APD)により紫外線光波帯における実用的な集積型 APD を実現することを目的として進めた。APD 素子の基本構造は、n-GaAs 基板上に、分子線エピタキシー法(MBE 法)で成長した、n-ZnSe、n-ZnSSe、i-ZnSSe 活性層の上に、有機透明導電膜である PEDOT:PSS 窓層をインクジェット法またはスピンコート法で形成したものである。以下では、(1)単一 APD 素子の増倍率向上、(2)単一 APD 素子の安定動作化、および(3)集積化 APD の実現について、得られた研究成果を説明する。

(1) 単一 APD 素子の増倍率向上

ZnSe-APD の実用化には増倍率 1000 倍以上の素子が必要とされている。しかし、従来の ZnSe-APD の増倍率は 100 倍程度で、1000 倍には程遠い。本研究では、APD 素子の増倍率向上を図るために i-ZnSSe 活性層(増倍層)の厚膜化を行った。従来の活性層膜厚は 0.30 μm であったが、i-ZnSSe 活性層の膜厚を 0.30、0.45、0.55、0.60 μm の計4種類として APD ウエハを成長した。

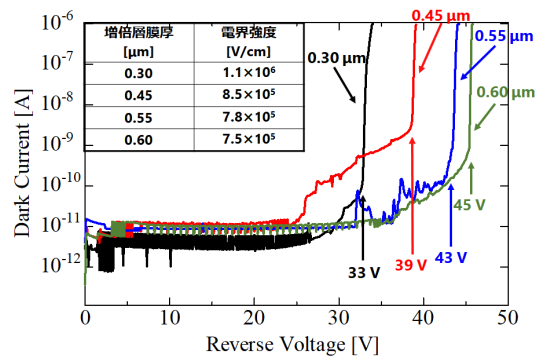


図2: ハイブリッド APD の増倍層の厚さを変えた時の I-V 特性

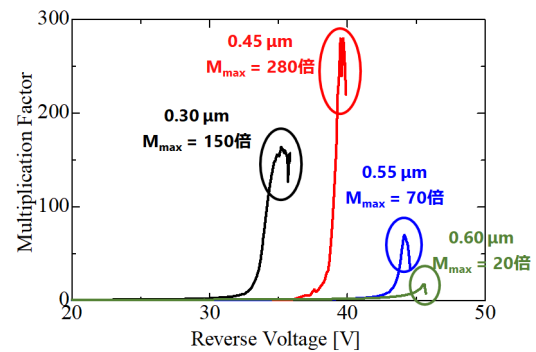


図3: ハイブリッド APD の増倍層の厚さを変えた時の増倍率特性

活性層膜厚を変化させて作製した APD 素子の I-V 特性を調べたところ、図2のようにブレイクダウン電圧は 33~45 V となり、ブレイクダウン時に増倍層にかかる電界強度は $1.1 \times 10^6 \sim 7.5 \times 10^5 \text{ V}/\text{cm}$ となった。活性層を厚くしていくと、動作電圧は上昇するものの、増倍距離が長くなる分ブレイクダウン時の電界強度は減少していった。

続いて、増倍率の活性層膜厚依存性を調べた。増倍率測定には、光源として He-Cd レーザー ($\lambda = 325 \text{ nm}$, レーザー口径 0.1~0.2 mm) を使用し、ロックインアンプで APD 素子の光電流と暗電流の差を測定することで求めた。測定結果を図2に示す。増倍層膜厚 0.45 μm の素子の増倍率は最大 280 倍となり、従来の活性層膜厚 0.30 μm の素子の増倍率の 2 倍程度になった。しかしながら、0.45 μm より増倍層膜厚を厚くすると増倍率特性は悪くなった。

増倍層膜厚を 0.45 μm より厚くしたときに増倍率特性が悪くなる原因として次のようなことが予想される。増倍層膜厚が 0.45 μm の場合、素子に入射された紫外光が増倍層中央部まで届くために、キャリアが十分に生成され正孔による十分な増倍が行われる。しかし、増倍層膜厚が厚すぎると、入射された紫外光が増倍層中央部まで届かず、キャリアが十分に生成されず正孔による十分な増倍が行われなくなる。このため、増倍率特性が悪くなってしまったと考えられる。

(2) 単一 APD 素子の低暗電流化・安定動作化
ハイブリッド紫外 APD は低暗電流および低電圧動作を実現しているが、大電流を流して繰り返し素子を動作させることで徐々に電流値が低下していく素子劣化の問題を抱えている。そのため、素子劣化の抑制および劣化要因の解明が必要となっている。そこで、本研究では素子の高抵抗化による劣化を引き起こす原因を特定すると共に、劣化の抑制による素子の耐久性の向上を目指した。

まず、紫外光照射時の素子への影響を調べるため、流す電流の制限を変えて暗電流を繰り返し複数回測定した。電流制限を $5 \mu\text{A}$ としたときの暗電流特性と電流制限を $0.1 \mu\text{A}$ としたときの暗電流特性を比較すると、暗状態であっても $5 \mu\text{A}$ まで電流を流すと劣化が見られたのに対し、 $0.1 \mu\text{A}$ までの電流ならば劣化が起こっていないことが分かった。すなわち、素子の劣化原因は紫外光を照射したことによるものではなく、素子に大電流を流したことによるものであると考えられる。

次に、APD モードにおいて素子に長時間暗電流を流し続けることによる耐久試験を行う。本試験では、素子へ印加する逆バイアスを調整することで APD 動作時の初期暗電流を $0.1 \mu\text{A}$ とした。なお、測定は N_2 雰囲気中で行い、PEDOT:PSS 側の電極には Ag ペーストを用いた。素子に $0.1 \mu\text{A}$ の電流を流すと時間経過に連れて流れる電流値が低下していき、 100 min で $0.01 \mu\text{A}$ となった。このことから、 $0.1 \mu\text{A}$ であっても長時間電流を流し続けると、素子の高抵抗化による劣化が起こっていると分かる。この原因として考えられるのが、電極に使用している Ag ペーストの PEDOT:PSS に対する腐食性である。そこで、PEDOT:PSS が N_2 封止では除去しきれない水分を吸収していることである。そこで、PEDOT:PSS と Ag ペーストが直接接触することを防ぐため PEDOT:PSS 上に真空蒸着により Au 電極 (2000 \AA) を形成した。Au 電極を形成した素子に対し、APD 動作時の初期暗電流を $0.1 \mu\text{A}$ とした耐久試験を行ったところ、Ag ペーストを電極とした素子に比べると、Au 電極を形成した素子は劣化が緩やかであると分かった。これは、Au 電極を形成したことで PEDOT:PSS に Ag ペーストが直接接触することがなくなり、腐食性が改善されたためである。しかし、時間とともに電流値が低下するという素子劣化は収まっていない。この原因は、PEDOT:PSS が N_2 封止では除去しきれない水分を吸収しているためであると考えられる。

上述の APD モードにおける耐久試験では、 $0.1 \mu\text{A}$ の電流が流れる領域で、 100 分間 で初期の電流値から一桁程度電流値が低下する素子劣化が確認された。ここで、素子劣化が電流による劣化であれば、順方向電流や短絡光電流でも APD 素子の劣化が生じるはずである。そこで、(i) APD モード、(ii) 順方向モード、(iii) 短絡光電流モードで APD 素子に電流を流して劣化試験を行った。図 4 に示すよ

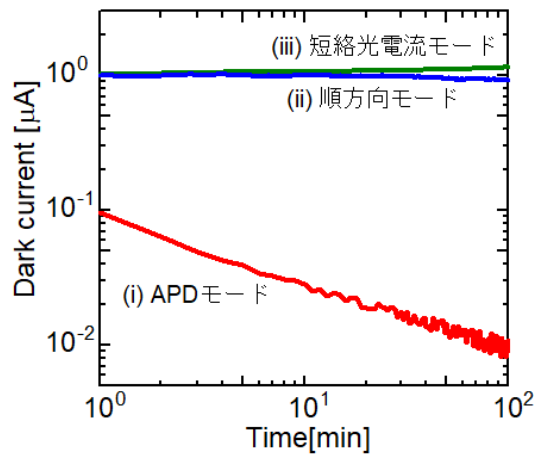


図 4：(i) APD モード、(ii) 順方向モード、(iii) 短絡光電流モードでの APD の劣化特性

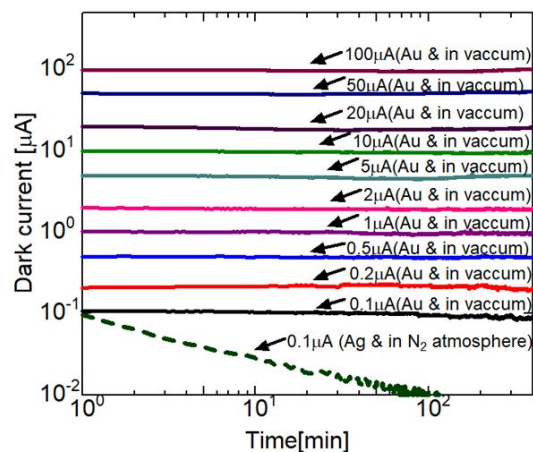


図 5：真空中および N_2 雰囲気中での APD の劣化特性

うに、これらの劣化条件で、APD 素子劣化が生じたのは (i) APD モードの場合のみであったため、APD 素子の大量動作時における素子劣化はアバランシェブレークダウンによって電流が流れる領域でのみ発生していることが確認された。この結果から、強電界により加速された正孔により PEDOT:PSS が劣化し、APD 素子の特性劣化が引き起こされていると考えられる。

以上より、素子の耐久性を向上させるためには、有機導電膜である PEDOT:PSS の劣化を抑えることが必要である。PEDOT:PSS の劣化を促進する要素として、測定環境中の水分が挙げられる。そこで、動作環境における水分の影響を排除するために、素子を高真空中 (10^{-7} Torr 以下) で動作させ、逆方向電流耐久試験を行った。その結果、 100 分間 の間初期電流値からほとんど電流値が低下していないことが確認された。その後、高真空中においてさらに大きな電流値に対する耐久性を調べるために $0.1 \mu\text{A}$ から徐々に初期電流値を上昇させ、 $100 \mu\text{A}$ までの初期電流値に対する耐久試験を行った。その結果、 $0.1 \mu\text{A}$ から $100 \mu\text{A}$ の範囲において、いずれの電流値においても 400 分間 の間大きな電流値の低下

は見られず、大電流動作時における素子劣化が抑制できていることが分かる。この結果から、逆方向電流に対する APD 素子の劣化はデバイスを高真空中で動作させることで抑制することが可能であると考えられる。

(3) 集積型ハイブリッド APD のためのプロセス

本研究で開発している APD は、高抵抗な i-ZnSSe 層 (活性層) 上にインクジェット法で直接 PEDOT:PSS を塗布しているため、素子間でのリーク電流が少なく素子間分離加工を行うことなく容易に集積化可能であるという利点がある。そこで、素子間ギャップ 0.14 mm の素子間分離加工を行っていない 2 素子 APD アレイをインクジェット法によって作製したところ、クロストークは -30dB 程度であった。

集積型 APD の素子間ギャップの限界値をより詳しく検討するため、作製した APD に対し図 6 に示すような EBIC (電子線誘起電流) 測定を行った。本研究では、素子面内の PEDOT:PSS (窓層) と i-ZnSSe 層 (活性層) の境界付近を電子線でトレースした際に流れる電流測定することにより、詳細なクロストークの検証を行った。その結果、クロストーク -20dB を維持できる素子間ギャップは 10 μ m 程度であることが見積もられた。

このように、素子間ギャップ 10 μ m 程度まで集積化できることは確認できたが、インクジェット法では素子間ギャップの制御に限界がある。そこで、フォトリソグラフィによる PEDOT:PSS のパターンニングを検討した。まずは、インクジェット法での PEDOT:PSS 窓層形状と同様の円形 PEDOT:PSS パターンをスピンコート法とフォトリソグラフィにより形成した。フォトリソグラフィプロセスの中で、現像条件、現像液の除去条件、PEDOT:PSS の乾燥条件等の最適化を行い、ほぼ理想通りのアバランシェブレークダウンを示すインクジェット法による APD と同程度の APD 素子の作製に成功した。ここで、現像条件は現像液温度 0 が適切であること、現像液の除去には最低 3 回の超純水による超音波洗浄、PEDOT:PSS の乾燥には 90 \cdot 1 分間のペイキングが有効であることを見出した。

集積化 APD アレイの作製にあたり、PEDOT:PSS パターンの最適な形状は正方形である。そこで、先述したフォトリソグラフィおよびスピンコート法での PEDOT:PSS のパターンニングに対し、新たに正方形のパターンニングを検討した。最終的にすべての改善を加えた素子の暗電流特性を、改善前およびインクジェット法と比較すると、図 7 に示すように最終的な改善後の素子は改善前よりも大幅にリーク電流を低減させることができ、インクジェット法により作製したハイブリッド APD と同様の低暗電流を達成した。

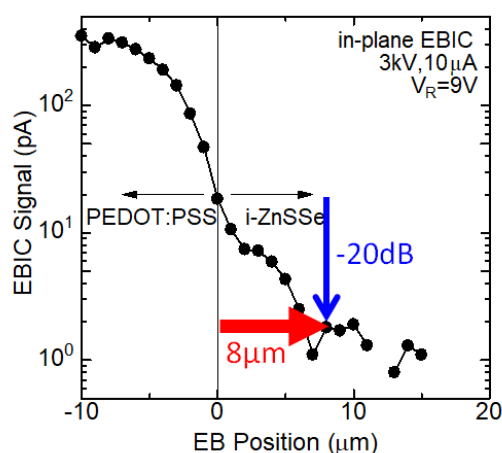
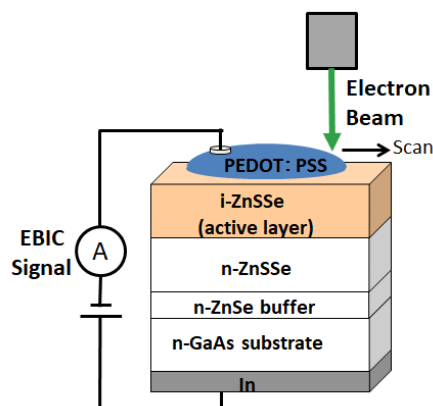


図 6：平面 EBIC (電子線誘起電流) 測定によるハイブリッド APD のクロストークの見積もり

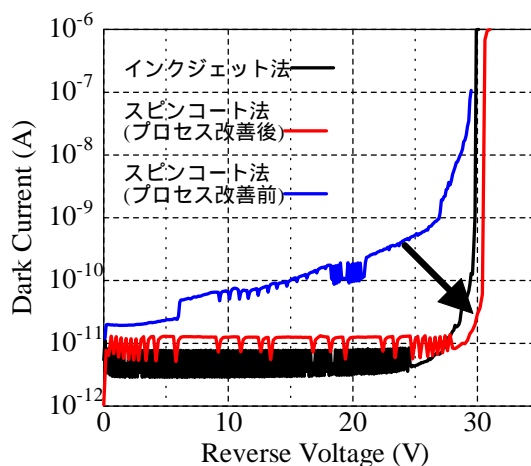


図 7：フォトリソグラフィを用いたハイブリッド APD の電流-電圧 (I-V) 特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. T. Abe, S. Uchida, K. Tanaka, T. Fujisawa, H. Kasdada, K. Ando, K. Akaiwa, and K. Ichino, 2018. J. Electron. Mat.: (in press)
DOI:10.1007/s11664-018-6365-8

2.T. Abe, R. Inoue, T. Fujimoto, K. Tanaka, S. Uchida, H. Kasada, K. Ando, and K. Ichino, 2016. Phys. Status Solidi C, 13(7-9): 677-682.

〔学会発表〕(計 9 件)

1.T. Abe, S. Uchida, K. Tanaka, T. Fujisawa, H. Kasada, K. Ando, K. Akaiwa, K. Ichino, "APD-mode stressed degradation in PEDOT:PSS /ZnSSe organic-inorganic hybrid UV-APDs", 27th Int. Conf. Defects in Semiconductors, Matsue, Japan, 2017.7.31.-8.4.

2.T. Abe, R. Inoue, T. Fujimoto, K. Tanaka, S. Uchida, H. Kasada, K. Ando, and K. Ichino, "UV-APDs using ZnSebased organic-inorganic hybrid structure with long lifetime and device integration", 17th Int. Conf. II-VI Compounds and Related Materials, Paris, France, 2015.9.13-18.

3.K. Tanaka, S. Uchida, T. Kawahara, Y. Ichikawa, K. Nakagawa, T. Abe, H. Kasada, K. Ando, K. Ichino, and K. Akaiwa, "Development of ZnSe-based organic-inorganic hybrid Ultraviolet Avalanche Photodiodes", 36th Electronic Materials Symposium, Nagahama Royal Hotel, 2017.11.8-10.

4.T. Abe, S. Uchida, K. Tanaka, H. Kasada, K. Ando, and K. Ichino, "Development of ZnSe-based organic-inorganic hybrid UV-APDs array", 35th Electronic Materials Symposium, Laforet Biwako, 2016.7.6-8.

5.S. Uchida, K. Tanaka, R. Inoue, T. Fujimoto, A. Tazue, T. Abe, H. Kasada, K. Ando, and K. Ichino, "Development of organic-inorganic hybrid UV-APDs using ZnSSe active layer with long lifetime and integration", 34th Electronic Materials Symposium, Laforet Biwako, 2015.7.15-17.

6. 河原 拓朗, 田中 圭汰, 中川 和樹, 市川 悠喜, 内田 繁人, 阿部 友紀, 笠田 洋文, 安藤 孝止, 市野 邦男, 赤岩 和明, "有機無機ハイブリッド構造 ZnSe 系紫外 APD の開発 ~ 増倍率の改善 ~ ", 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場, 2017.9.5-8.

7. 田中 圭汰, 内田 繁人, 藤澤 孝修, 阿部 友紀, 笠田 洋文, 安藤 孝止, 市野 邦男, 赤岩 和明, "有機無機ハイブリッド構造 ZnSe 系紫外 APD の開発 ~ 長時間 APD 動作に対する耐久性についての検討 ~ ", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 2017.3.14-17.

8. 内田 繁人, 田中 健太, 井上 亮一, 藤本 健, 田末 章男, 平野 弘樹, 加納 卓弥, 阿部 友紀, 笠田 洋文, 安藤 孝止, 市野 邦男, "有機無機ハイブリッド型 ZnSe 系紫外 APD アレイのクロストーク特性", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2016.3.19-22.

9. 内田 繁人, 田中 健太, 井上 亮一, 藤本 健,

田末 章男, 平野 弘樹, 加納 卓弥, 阿部 友紀, 笠田 洋文, 安藤 孝止, 市野 邦男, "有機無機ハイブリッド型 ZnSe 系紫外 APD の開発 ~ APD アレイのクロストーク特性 ~ ", 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015.9.13-16.

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

取得状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕
ホームページ等

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 友紀 (ABE, Tomoki)
鳥取大学・工学研究科・准教授
研究者番号 : 20294340

(2) 研究分担者

市野 邦男 (ICHINO, Kunio)
鳥取大学・工学研究科・教授
研究者番号 : 90263483

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :

(4) 研究協力者

笠田 洋文 (KASADA, Hiforumi)
鳥取大学・技術部・工学情報系部門・技術長