

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14221

研究課題名(和文)半導体ナノワイヤを用いた新型光検出器

研究課題名(英文)A Novel Photodetector Utilizing Semiconductor Nanowires

研究代表者

本久 順一(Junichi, Motohisa)

北海道大学・情報科学研究科・教授

研究者番号：60212263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：半導体ナノワイヤを用いて新型の光検出器を開発した。シリコン基板上有機金属気相選択成長法を用いてpn接合を有するInGaAsナノワイヤを成長し、上下に電極を形成することによってダイオードを作製した。作製した素子の光応答を評価した結果、本構造がシリコン基板上に光通信波長帯域の光で応答する光検出器(フォトダイオード)として動作していることを明らかにした。さらに、コンタクト抵抗の改善やコアシェル構造の導入により素子特性が向上することを確認した。

研究成果の概要(英文)：We have developed novel photodetectors utilizing InGaAs nanowires (NWs) grown on Si substrates. InGaAs NWs with axial pn-junction was grown on p-type Si substrates partially covered with SiO<sub>2</sub> mask by using selective-area metalorganic vapor phase epitaxy (SA-MOVPE). The controllability of the vertical InGaAs NWs, particularly of their In composition, was verified by detail investigation using SEM, XRD, and low-temperature photoluminescence (PL) measurements. Two-terminal devices fabricated using pin InGaAs NWs showed clear photoresponse at room temperature under photo irradiation of 635nm, and the sensitivity measured 0.13 A/W. The photoresponse at around 1.55 micron was also confirmed. Furthermore, the sensitivity of the device was improved by introducing highly-doped contact layers at the top and bottom of the NWs. Core-shell heterostructure was also introduced and photoresponse at 1.55 micron was improved by factor 20 due to the passivation effect of InP shell layers.

研究分野：半導体結晶成長・物性・デバイス工学

キーワード：半導体ナノワイヤ 光検出器 フォトダイオード 有機金属気相成長 選択成長

### 1. 研究開始当初の背景

シリコンフォトニクスは、高度に発展したSi CMOS技術を基盤として、Si上にさまざまな光素子・電子素子を集積・融合させる技術であり、光インターコネクションの実現や光ファイバ情報通信の高度化、低消費電力化、また低コスト化技術として注目を集めている。このシリコンフォトニクスにおいて、Si上の光検出器は光源と並ぶキーデバイスの一つである。また、現在の光情報通信の光検出器の主流は、光ファイバアンプとInGaAs/InP系フォトダイオード(PD)とを組み合わせた系であるが、PDより検出感度の高いアバランシェフォトダイオード(APD)が高性能化し、それらの代替が可能となれば、システムの小型化、究極的にはシリコンフォトニクスの枠内ですべてのシステムを構築できる。加えて、量子暗号や量子鍵配送等、単一光子の操作に基づく量子情報通信技術分野の進展と実用化に向けては、感度、ダークカウント、雑音、デッドタイム、さらには光子数識別など、さまざまな面で現状素子を凌ぐ、高性能の通信波長帯用の単一光子検出器が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究ではシリコンフォトニクスに適した光検出器、および量子情報処理にも適用可能な単一光子レベルの感度を有する光検出器として図1に示すSi基板上的InGaAsナノワイヤアレイを用いた新構造の光検出器を提案する。特に研究期間内において、以下3節に示した点を明らかにすることによって本構造を実現するとともに、その単一光子検出器としての可能性を示すことを目的とする

### 3. 研究の方法

- (1) 提案新型光検出器の実現に必要なSi基板上的InGaAsナノワイヤアレイ形成技術を確立する。
- (2) pn接合を有するナノワイヤの形成と2端子素子の作製プロセスを調査・検証し、提案構造が光検出器として実現・利用可能であることを示す。
- (3) 提案する光検出器であるフォトダイオード(PD)を作製し、その特性を評価することによって、ナノワイヤアレイ光検出器の構造最

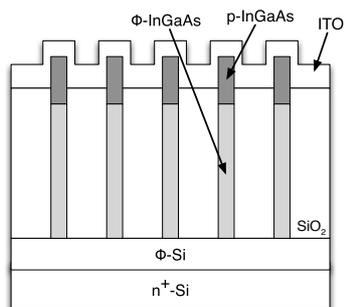


図1: 本研究で提案するSi基板上的のナノワイヤを用いた新型光検出器の基本構造

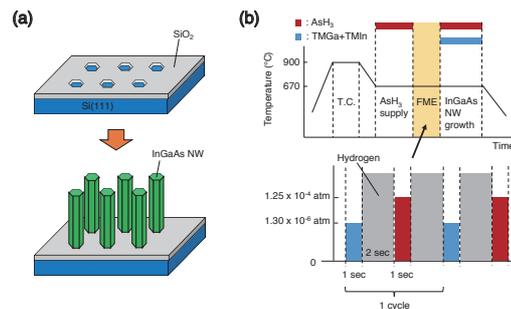


図2: (a) InGaAs ナノワイヤの有機金属気相選択成長法による作製手順。(b)原料・材料ガス供給シーケンスの詳細。

適化を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) Si基板上へのInGaAsナノワイヤ成長とその組成制御

有機金属気相成長法による選択成長法を用いたナノワイヤの形成手順を図2に示す。成長原料にはトリメチルガリウム(TMGa)、トリメチルインジウム(TMIn)、アルシン(AsH<sub>3</sub>)を用いた。今回の研究において重要な点は、Si基板上にInGaAsナノワイヤを垂直方向に成長させることであり、そのためには、Si(111)基板の無極性(111)表面に(111)B極性を形成しなければならない。そのため、図3に示されているような成長シーケンスを用いた。すなわち900°Cの水素雰囲気中によるサーマルクリーニングを行い、Si基板表面の自然酸化膜を除去した後、670°CでAsH<sub>3</sub>を供給した。これにより、Si(111)基板の最表面のSi原子とAs原子の置換を行い、(111)B極性を形成することができる。次に、III族原子で終端させることで(111)B極性を強調し、InGaAsとSiとの高品質な界面を形成するために、流量変調供給法(Flow-rate modulation epitaxy (FME))を行った。これは、TMGa/TMInとAsH<sub>3</sub>を水素のインターバルを挟んで交互に供給する成長法である(図3(b)の下図)。このように、InGaAsナノワイヤ成長の前にAsH<sub>3</sub>処理とFMEを行うことによって、Si(111)基板上にナノワイヤを垂直方向に成長させる[8]。FMEサイクル数は50回行った。InGaAsナノワイヤ成長時の条件は下記の通りである。

#### ・原料ソース分圧

TMGa :  $3.94 \times 10^{-7} \sim 7.30 \times 10^{-7}$  atm  
 TMIn :  $3.80 \times 10^{-7} \sim 7.14 \times 10^{-7}$  atm  
 AsH<sub>3</sub> :  $1.25 \times 10^{-4}$  atm

#### ・V/III比 : 112

#### ・気相中のIn組成

([TMIn]/([TMGa]+[TMIn])) : 34 ~ 65%

#### ・成長温度 : 670°C

#### ・成長時間 : 20 min

今回、III族分圧を $1.10 \times 10^{-6}$  atmで固定し、TMGa、TMInの分圧を変えることで、気相

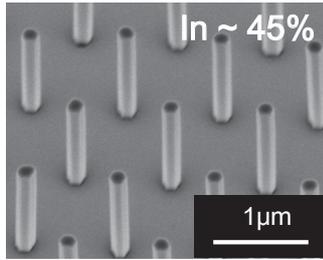


図3: 成長結果の一例。供給 In 組成は約 45%。

中の In 組成を 34% から 65% まで変化させてそれぞれ成長させた。成長した InGaAs ナノワイヤは SEM、XRD、 $\mu$ -PL を用いて評価した。

図 3 に成長させた InGaAs ナノワイヤの典型的な SEM 画像を示す。供給 In 組成は約 45% であり、パターンピッチ  $a$  は  $1\mu\text{m}$  である。今回行った供給組成 34% から 65% にいたるすべての組成において、基板と垂直な  $\langle 111 \rangle$  方向に整列する InGaAs ナノワイヤが得られた、これは Si (111) 基板表面に (111)B 極性が形成されたことを意味する。図 4 に各組成の条件で成長させた InGaAs ナノワイヤのピッチ  $a$  とナノワイヤの高さ  $h$  との関係を示す。ピッチ  $a$  のすべての値において、気相中の In 組成の増加とともに高さ  $h$  は増加した。また、 $h$  のピッチ依存性は、気相中の In 組成に伴って変化した。気相中の In 組成が 34% のとき、 $a$  が大きくなるにつれて  $h$  が減少した。それに対し、気相中の In 組成が 40% を超える場合には、 $a$  が大きくなるにつれて  $h$  が増加した。

気相中の In 組成が増加するにつれて、 $h$  はすべての  $a$  の値において増加していた。GaAs (111)B 上に形成された As 三量体は (111)B 方向の結晶成長速度を低下させる。さらに、Ga リッチ InGaAs ナノワイヤ成長において (111)B 上の As 三量体の形成の影響を受けることが報告されている。このことから、InGaAs ナノワイヤ中の Ga の含有量が増加するにつれて、As 三量体の効果がより強くなるのが考えられる。したがって、気相の Ga 組成の増加に伴って  $h$  が減少する。また、図 4 に示されるナノワイヤのピッチ依存性を見ると、気相中の In 組成が 34% のとき、ピッチ  $a$  に起因する InGaAs ナノワイヤの成長形態は、

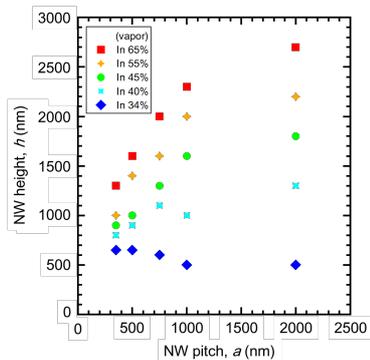


図 4: 各 In 組成でのナノワイヤの高さのピッチ依存性

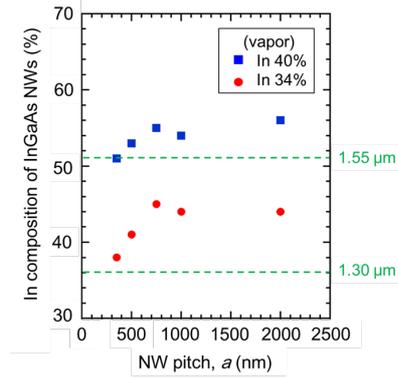


図 5: PL 測定による InGaAs ナノワイヤの In 組成のピッチ依存性

GaAs ナノワイヤと類似していた。同様に、気相中の In 組成が 65% のとき、ナノワイヤの成長形態が InAs ナノワイヤと類似していた。

Si (111) 基板の上に成長させた各組成条件における InGaAs に対して 固相中の組成を XRD の  $2\theta-\omega$  測定及び低温 PL 測定により評価を行った。ここでは  $\mu$ -PL ピークの波長位置から見積もられた、各ピッチ  $a$  での InGaAs ナノワイヤの In 組成を表した結果を図 5 に示す。気相中の In 組成が 34%、40% で成長させた InGaAs ナノワイヤに対して、 $\mu$ -PL による In 組成の評価を行った。 $\mu$ -PL 測定における In 組成は XRD 測定のピーク位置での In 組成よりも大きかったが、エラーバーの範囲内に位置していた。図 5 より、気相中の In 組成がおおよそ 34 から 40% の範囲で、 $1.55\mu\text{m}$  の通信波長帯に合わせた InGaAs ナノワイヤを形成できることがわかる。また、 $a$  が nm スケールにおいて、 $a$  の増加とともに In 組成が増加する。それに対して、 $a$  が  $\mu\text{m}$  スケールになると、In 組成が  $a$  の値によらずほぼ一定になる傾向がある。このことから、ピッチが nm スケールと  $\mu\text{m}$  スケールとで、組成制御性が異なってくるのがわかる。このピッチによる In 組成の違いについて、Ga の拡散長が短いために、 $a$  が広くなるにつれて、InGaAs ナノワイヤ成長に対する Ga の取り込み率が減少していき飽和していくのだと考えられる。

図 5 の結果、および XRD 測定の結果より、気相中の In 組成が 34% と 40% の場合について比較すると、InGaAs ナノワイヤ中の In 組成が支配的、つまり Ga 組成よりも大きい場合には、 $a$  の増加に伴い  $h$  が増加し、Ga 組成が支配的な場合には  $a$  の増加に伴い  $h$  が減少する傾向が見られる。これらの結果は、ピッチによる InGaAs ナノワイヤの成長形態がナノワイヤ中の組成の変化を直接反映していることを示唆している。以上のことから、ピッチが InGaAs ナノワイヤの組成を制御する上で重要な要素であることを示している。

(2) Si 基板上 InGaAs ナノワイヤアレイフォトダイオードの作製と評価

次に Si (111) 基板上に成長した pn 接合を有

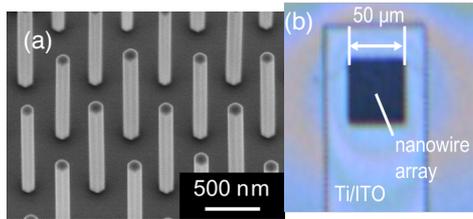


図 6 : (a) p-Si 基板上 pin-InGaAs ナノワイヤの SEM 像。(b) 作製したフォトダイオードの顕微鏡画像。

する InGaAs ナノワイヤを用いてナノワイヤアレイフォトダイオードを作製した。ナノワイヤアレイフォトダイオードの作製プロセスは以下のとおりである。なお、今回作製したのは図 1 とは若干異なっており、p 形 Si 基板上に形成された pin 構造の InGaAs ナノワイヤを用いたフォトダイオードである。

- ① SA-MOVPE によって p-Si 基板上に成長させた pin-InGaAs ナノワイヤに対して、スピナーを用いて BCB を均一に塗布し、ナノワイヤ全体を埋め込む。
- ② 窒素雰囲気中で 260° C のアニールを行い、BCB を固化させる。
- ③ RIE を用いて BCB をエッチングし、ナノワイヤの上部を露出させる。
- ④ セミコクリーンで半導体洗浄した後、ナノワイヤの上部に、真空蒸着機によって Ti を 2nm、スパッタ装置によって ITO を透明電極として 200nm 堆積させた。
- ⑤ ナノワイヤアレイごとのパターンに沿って透明電極を分離させるため、フォトレジスト (SPR680) を用いてフォトリソグラフィを行う。
- ⑥ HCl を用いたエッチングを行い、パターン外の透明電極をエッチングする。
- ⑦ フォトレジストをアセトンで除去し、有機洗浄を行う。
- ⑧ 基板の裏面に電極として Al を 100nm 蒸着させる。
- ⑨ 窒素雰囲気中で 400° C のアニールを 15 分間行う。

成長させた pin-InGaAs ナノワイヤの SEM 画像を図 6(a) に示す。ナノワイヤの直径  $d$ 、ピッチ  $a$ 、高さ  $h$  はそれぞれ 130nm, 600nm, 1.4  $\mu\text{m}$  であった。このことから、InGaAs ナノワイヤの p, i, n 層の厚さはそれぞれおよそ 600nm, 400nm, 400nm であると見積もられる。このナノワイヤを用いてフォトダイオードを作製し、ナノワイヤの上部から光学顕微鏡で観察したものを図 6(b) に示す。成長させたナノワイヤアレイは 50  $\mu\text{m}$   $\times$  50  $\mu\text{m}$  の正方形の中に形成されており、1 つのフォトダイオードのパターンに対して、およそ 7000 本ものナノワイヤを集積させている。

作製したナノワイヤアレイフォトダイオードの電流密度-電圧 (J-V) 特性を図 7(a) に示す。青い線が暗中で測定した J-V 特性を、赤い線

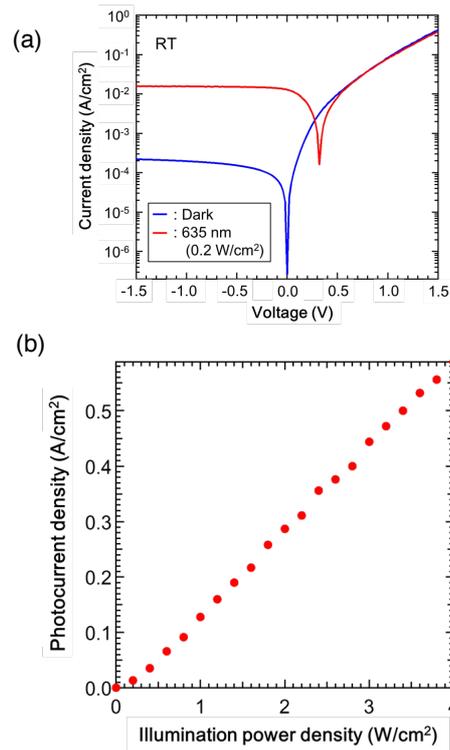


図 7 : (a) 暗中および波長 635nm の光照射時における J-V 特性。(b) 逆バイアス-1V における光電流と光強度の関係。

が波長 635nm のレーザーを照射した中で測定された J-V 特性を示している。暗中で J-V 特性から、典型的な整流特性を示していることがわかる。このときの立ち上がり電圧はおよそ 0.4V であった。また、光照射時の J-V 特性から、ゼロバイアスでおよそ 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  の光電流が得られた。このことから、Si 基板上 InGaAs ナノワイヤアレイフォトダイオードの光応答を確認することができた。続いて、-1V の逆バイアス下での光電流と光照射強度の関係を表したグラフを図 7(b) に示す。光電流と光照射強度の間に良好な線形関係が得られた。これより、波長 635nm の光における受光感度はおよそ 0.13A/W となり、一般的なフォトダイオードの受光感度よりも低い値となっている。また、作製したフォトダイオードの理想因子が 6.6、直列抵抗がおよそ 1  $\Omega\text{cm}^2$  と、どちらも比較的高い値を表している。

図 8 に 1.55  $\mu\text{m}$  波長帯の範囲において、ゼロバイアスでの波長に対する光電流のスペクトルを示す。このスペクトルの波長における吸収端がおよそ 1.62  $\mu\text{m}$  であることから、In 組成がおよそ 52% の InGaAs ナノワイヤフォトダイオードが形成されていることが考えられる。また、1.5  $\mu\text{m}$  付近での光電流のピークを確認できた。しかしながら、1.55  $\mu\text{m}$  波長帯で得られる光電流がとても小さく、可視光である波長 635nm のときと比べると、およそ 4 桁か 5 桁ほど小さい光電流しか得られなかった。

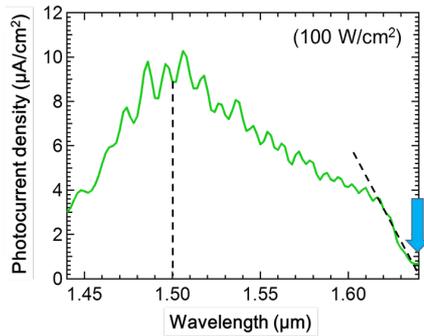


図 8: 1.55  $\mu\text{m}$  波長帯における光電流スペクトル

以上のフォトダイオード特性の改善およびさらなる性能向上のために、ナノワイヤ成長において2つの改良を行った。

1 点目として、ナノワイヤと透明電極間の接合改善のために、pin-InGaAs ナノワイヤの上に高濃度ドーピングされた  $n^+$ -InGaAs 層を形成させる。 $n^+$ コンタクト層の形成にはSiドーパントでは不十分であるため、Snドーパントを用いた。SnはITO( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ )の成分の1つであるため、電極との相性が良く、接触抵抗を低下させることも期待されている。成長ではTESnを用いて、その分圧は $1.3 \times 10^{-9}$  atmとした。しかし、Snドーパントはナノワイヤの成長モードに強い影響を及ぼすため、通常の成長法ではナノワイヤが横方向に成長し、隣接するナノワイヤと合体してしまう。そこで、に示すようなパルスドーピング法を用いて  $n^+$ -InGaAs 層を形成させた。SiH<sub>4</sub>を用いたn-InGaAs層成長後に、ノンドープのInGaAsを6秒間成長中に、TESnを1秒間供給して、これを1サイクルとし、合計20サイクルの2分間Snパルスドーピングを行った。その結果、ナノワイヤの横方向成長を抑制し、均一性の良いナノワイヤの成長に成功した。 $n^+$ コンタクト層の厚さはおよそ200nmと見積もられた。このナノワイヤを用いてフォトダイオードの作製を行い、その特性を評価したところ、まずJ-V特性において、コンタクト層がなしの場合と比べて、閾値電圧における電流の立ち上がりがより急峻となり、整流特性が改善されていることがわかった。これは、高濃度ドーピングコンタクト層の導入により、Ti/ITO電極とナノワイヤ間の接触抵抗が減少したことを示している。このことから、ダイオード理想因子が6.6から3.8に改善させることに成功した。また、流れる電流が増加していることから、直列抵抗が $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ から $0.0345 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に変化し、およそ30分の1に低減させることができた。そして図9に示したJ-L特性より、コンタクト層なしの場合と同様に、良い線形関係が得られた。さらに、コンタクト層を導入することによって、波長635nmの光において得られる光電流を増加させることができた。このことから、得られる受光感度が $0.13\text{A/W}$ から $0.25\text{A/W}$ に変化し、およそ2倍に増加させることに成功した。以上のこと

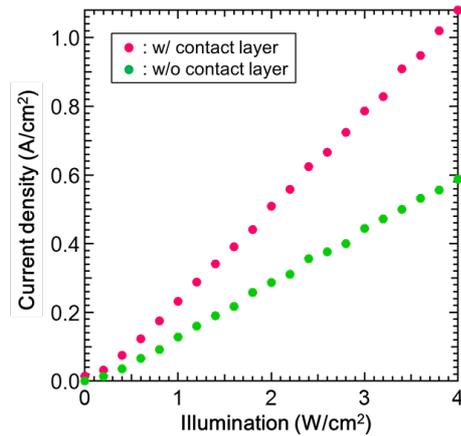


図 9: コンタクト層を導入したフォトダイオードにおける逆バイアス-1Vでの光電流と光強度の関係。

から、高濃度ドーピングコンタクト層の導入によって、ナノワイヤアレイフォトダイオードにおけるデバイス特性を改善させることに成功した。

2 点目として、ナノワイヤの表面再結合を抑制するため、pin-InGaAs ナノワイヤにシェル層を成長させ、コアシェル構造を作製する。シェル層の材料としてIn組成が53%のInGaAsと格子整合可能なInPを用いた。図10(a)に示すように、コンタクト層を含んだ pin-

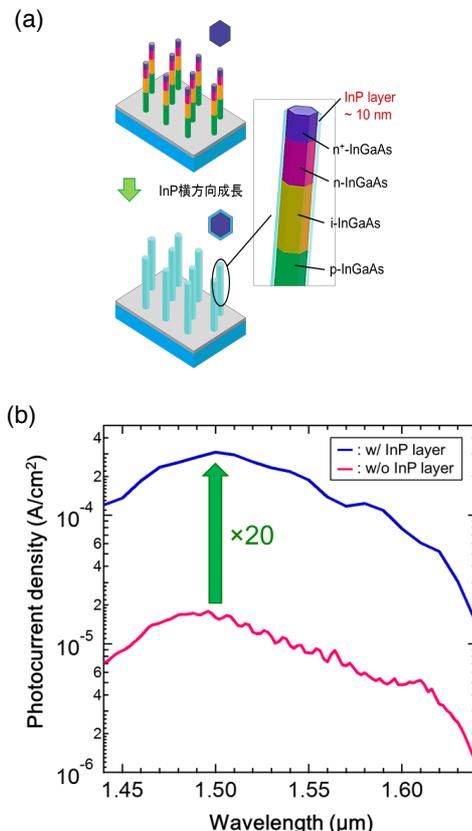


図 10: (a) InP シェル層の形成モデル。(b) コアシェル構造をナノワイヤフォトダイオードにおける1.55  $\mu\text{m}$  波長帯での光電流スペクトル。

InGaAs ナノワイヤを成長させた後、InP を横方向に成長させてコアシェル構造を形成する。InP の成長には、原料として TMI と TBP を用いて、分圧をそれぞれ  $2.74 \times 10^{-6}$  atm,  $1.66 \times 10^{-4}$  atm とした。InP を横方向に成長させるために、成長温度を  $580^\circ\text{C}$  と低温にして 20 秒間成長させた。InP シェル層の厚さはおよそ 10nm と見積もられた。このように成長させた InGaAs/InP コアシェルナノワイヤを用いて作製したフォトダイオードの特性として、図 9(b) に  $1.55\mu\text{m}$  波長帯の範囲における、ゼロバイアス下での光電流のスペクトルを示す。InP シェル層の有無によって光電流スペクトルを比較したところ、InP シェル層の導入によって、 $1.55\mu\text{m}$  波長帯における光電流がおよそ 20 倍に増加した。これは、InP シェル層が InGaAs ナノワイヤの表面再結合を抑制し、パッシベーション層として機能していることを示している。したがって、InGaAs ナノワイヤアレイフォトダイオードにおいて、InP シェル層を用いたコアシェル構造により特性を改善させることに成功した。

#### 5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- [1] K. Chiba, K. Tomioka, A. Yoshida, and J. Motohisa, “Composition controllability of InGaAs nanowire arrays in selective area growth with controlled pitched on Si platform” AIP Advances, Vol. 7, pp. 125304 – 1~5 (2017). (査読あり)

[学会発表] (計 9 件)

- [1] K. Chiba, A. Yoshida, K. Tomioka, and J. Motohisa, “Vertical InGaAs Nanowire Photodiode Array on Si”, 2017 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston, USA, November 26 - December 1, 2017.
- [2] K. Chiba, A. Yoshida, K. Tomioka, and J. Motohisa, “Demonstration of InGaAs nanowire array photodiode on Si substrate”, 36th Electronic Materials Symposium (EMS36), Shiga, Japan, November 8-10, 2017.
- [3] K. Chiba, A. Yoshida, K. Tomioka, and J. Motohisa, “Demonstration of InGaAs nanowire array photodiode on Si”, 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2017), Jeju, Korea, November 6-9, 2017.
- [4] 千葉康平, 吉田旭伸, 富岡克広, 本久順一, 「Si 基板上 InGaAs ナノワイヤアレイフォトダイオード」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 7a-S44-3, 福岡, 2017 年 9 月 5 日~9 月 8 日.
- [5] K. Chiba, K. Tomioka, A. Yoshida, and J. Motohisa, “Integration of InGaAs

nanowires on Si(111) for optical devices”, The International Union of Materials Research Society-The 15th International conference of Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017), Kyoto, Japan, August 27 – September 1, 2017

- [6] K. Chiba, K. Tomioka, F. Ishizaka, A. Yoshida, and J. Motohisa, “Heterogeneous Integration of InGaAs Nanowires on Si(111) for Si Photonics”, The Electrochemical Society (ECS) 230th Meeting, Honolulu, USA, October 2-7, 2016.
- [7] 千葉康平, 富岡克広, 石坂文哉, 吉田旭伸, 本久順一, 「Si 基板上 InGaAs ナノワイヤの組成制御」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-D64-1, 新潟, 2016 年 9 月 13 日~9 月 16 日.
- [8] K. Chiba, K. Tomioka, J. Motohisa, F. Ishizaka, A. Yoshida, and T. Fukui, “Study on Selective-Area Growth of InGaAs Nanowires for Optical Communication Band”, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), Nagoya, Japan, August 7-12, 2016.
- [9] K. Chiba, K. Tomioka, F. Ishizaka, A. Yoshida, J. Motohisa, and T. Fukui, “Selective-Area MOVPE Growth of InGaAs Nanowires for Optical Communication Band”, 35th Electronic Materials Symposium (EMS35), Shiga, Japan, July 6-8, 2016.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

本久 順一 (MOTOHISA, Junichi)

北海道大学・大学院情報科学研究科・教授  
研究者番号:60212263

##### (2) 研究分担者

富岡 克広 (TOMIOKA, Katsuhiro)

北海道大学・大学院情報科学研究科・准教授

研究者番号:60519411

##### (3) 連携研究者

なし

##### (4) 研究協力者

なし