

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04284

研究課題名(和文) ZnSe系有機-無機ハイブリッド型紫外集積APDの実用開発

研究課題名(英文) Practical development of ZnSe-based 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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ZnSe系有機-無機ハイブリッド型APDの集積化プロセスの開発を目指し、実用に供しうる高感度集積型紫外光検出器を実現しようとするものである。  
まず、フォトリソグラフィによりPEDOT:PSS窓層を形成し、従来のインクジェット法と同等の暗電流特性を得ることに成功した。また、外部量子効率・感度・増倍率すべての特性で従来手法を上回る性能を示した。  
次に、PEDOT:PSS窓層表面にTi/Au外部電極を設けることにより均一な電極形成法を確立し、15素子のAPDアレイを試作した。以上により、暗電流不良が原因である故障率が低減され歩留まり率が70%以上に向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、フォトリソグラフィによる有機窓層の形成により、APDを集積することが可能となり、従来の光電子増倍管やAPDでは成し得なかったAPDの集積化が実現可能になることを示した。また、外部電極形成によりAPDアレイの歩留まり率が向上することから、実用化の可能性を示した。本APD集積化技術により、高感度・高速ラインスキャンが可能な1次元APDアレイ、微弱光撮像デバイス等の実現が期待される。また、本研究による紫外線光波帯高感度集積型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、火災センサーなど多様な分野にわたり貢献できるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is development of an integration process for ZnSe-based organic-inorganic hybrid APDs, and realization of a highly sensitive practical integrated ultraviolet photodetector.

First, we formed a PEDOT:PSS window layer by photolithography and succeeded in obtaining dark current characteristics equivalent to those of the conventional inkjet method. In addition, the external quantum efficiency, sensitivity, and multiplication factor were all superior to those of the conventional method.

Next, a uniform electrode formation method was established by providing Ti/Au external electrodes on the surface of the PEDOT:PSS window layer, and a 15-element APD array was prototyped. As a result, the failure rate caused by poor dark current was reduced and the yield rate was improved to 70% or more.

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、応答速度が遅く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。本研究で対象とする ZnSe 系材料は低転位密度成長が可能な格子整合 GaAs 基板が存在するため、暗電流を Si フォトダイオード以下に低減できるという利点がある。また、市販の Si APD の動作電圧が 150V, GaN, SiC APD が 100V 前後と高電圧であるのに対して、ZnSe 系はその特有のバンド構造(特にスピン軌道相互作用バンド)のため、APD 動作電圧を約 30V と低電圧化することが可能である。

著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 型光検出器および APD 型光検出器(アバランシェフォトダイオード)を実現してきた。特に、APD においては pn 接合型ガードリング構造により APD 動作直前の暗電流密度  $10^{-11}$  A/mm<sup>2</sup> を実現した。しかしながら、ZnSSe の全無機半導体のみではさらなる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%、有機-無機ハイブリッド構造で真性アバランシェブレイクダウンの実現、APD モードで最大増倍率 600 倍を実現した。その後、インクジェット法による PEDOT:PSS 窓層の形成に成功し、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という結果が得られている。さらに、3 素子ではあるが APD アレイを作製し、素子間分離加工なしで APD モードの集積化が実現可能であることを実証している。これらを発展させ、ZnSe 系有機-無機ハイブリッド APD 素子を実用的な集積型素子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 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の集積型 APD を実現し、医療分野のみならず天文計測、科学計測、次世代光ディスク用などの新たな応用分野の開拓を目指すことを目的とする。光検出器で最も成功を収めている Si をはじめとし、世界で研究開発が行われている GaN, ZnSe, SiC, ZnO 系材料においても、本研究の開発対象波長域である紫外線領域は材料の光吸収係数が高く、光検出器において高い吸収損失を生じる。これを解決する方法として、窓層の薄膜化とヘテロ・ウインドウ化がある。本研究は、これらを同時に実現可能な材料として紫外透明かつ低抵抗な有機導電膜 PEDOT:PSS を用いることで、紫外線光波帯で初めての集積型有機-無機ハイブリッド APD 素子の実用化および集積化を目指すものである。本研究では、フォトリソグラフィによる PEDOT:PSS 窓層の形成技術などにより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図 1 のような集積型 APD を実現することを目的とする。

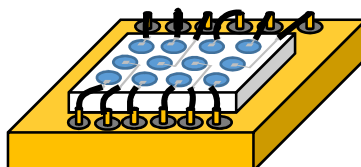


図 1: ZnSe 系有機 - 無機ハイブリッド型集積 APD

### 3. 研究の方法

本研究では、ZnSe 系有機-無機ハイブリッド構造により、紫外光波帯の高感度集積型 APD の実用化を目指して、下記の 3 点について重点的に研究を進めた。

#### (1) フォトリソグラフィーによる PEDOT:PSS 窓層の形成プロセスを用いた APD の開発

本研究では高密度集積化 APD アレイの実現を目指し、インクジェット法に替わる窓層形成方法としてフォトリソグラフィを用いる。これにより、インクジェット法より均一な窓層の形成および素子間ギャップ 0.1mm と同程度の素子間ギャップの実現を検討する。また、インクジェット法を用いた素子で得られていた、暗電流密度  $1 \times 10^{-11} \text{A/mm}^2$  程度の低リーク電流素子をフォトリソグラフィでも実現可能か評価する。

#### (2) Ti/Au 外部電極形成による集積型 APD プロセスの開発

次に、従来 Ag ペースと Au 線により配線していた PEDOT:PSS 側の電極について改良を行った。PEDOT:PSS 窓層上に Ti/Au 外部電極の設置を検討し、集積型 APD アレイ実現のためのプロセス開発を行う。

#### (3) 1 次元 APD アレイの実現

最後に、15 素子の APD アレイを試作して暗電流特性・増倍率特性等の基礎特性評価を行い、本研究で目標とする集積 APD の実現可能性について検証した。

### 4. 研究成果

#### (1) フォトリソグラフィーによる PEDOT:PSS 窓層の形成と作製した APD の諸特性

フォトリソグラフィプロセスによって形成した PEDOT:PSS 窓層の表面顕微鏡画像と断面 SEM 画像を図 2 に示す。図 2(a)より均一な PEDOT:PSS 窓層が i-ZnSSe 増倍層上に形成されていることがわかる。また、図 2(b)の断面 SEM 画像より、窓層の端部がリーク電流を抑制できるメサ形となっていることが観察された。

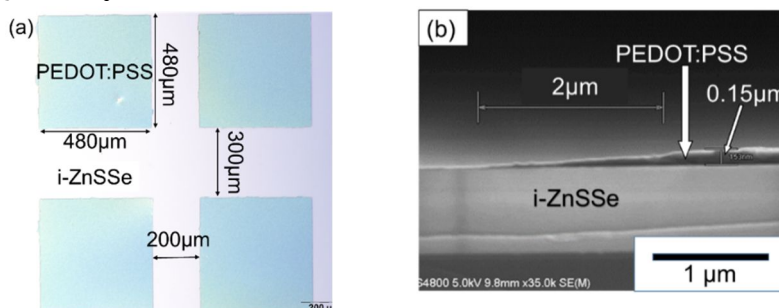


図 2 : PEDOT:PSS 窓層表面の顕微鏡画像 (a) と窓層断面の SEM 画像 (b)

フォトリソグラフィと従来のインクジェット法による作製素子の暗電流特性の比較を図 3 に示す。ブレイクダウン電圧は約 30V であり、インクジェット法作製素子と同程度であった。また、ブレイクダウン直前での暗電流密度も  $\sim 10^{-10} \text{A/mm}^2$  以下と低暗電流の素子が作製できていることが確認できた。この結果から、フォトリソグラフィによる窓層形成においても従来のインクジェット法と同様に、良好な PEDOT:PSS/i-ZnSSe ショットキー界面が形成されることが示された。

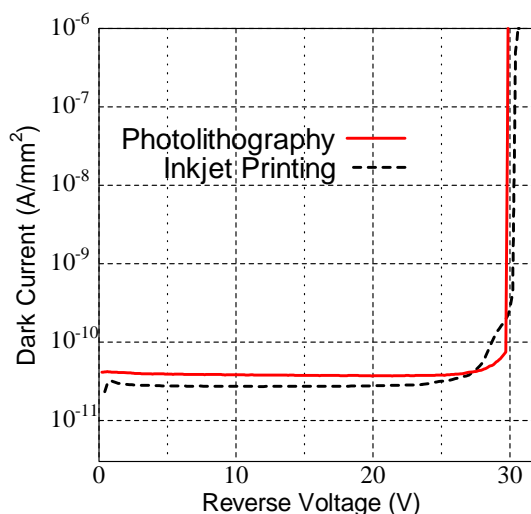


図 3 : ZnSe 系有機-無機ハイブリッド APD の I-V 特性の比較

フォトリソグラフィとインクジェット法による作製素子のゼロバイアス時における量子効率の比較を図4(a)に示す。図4(a)より300~440nmの波長帯において50%以上の量子効率を達成しており、最大量子効率は波長340nmにおける70%であった。これは図5.4(b)に示すように、PEDOT:PSSの膜厚がインクジェット法では0.8 $\mu\text{m}$ 程度であったのに対して、スピコート法では0.15 $\mu\text{m}$ と薄膜化したことによる窓層における吸収損失の低減が主な理由であると考察される。

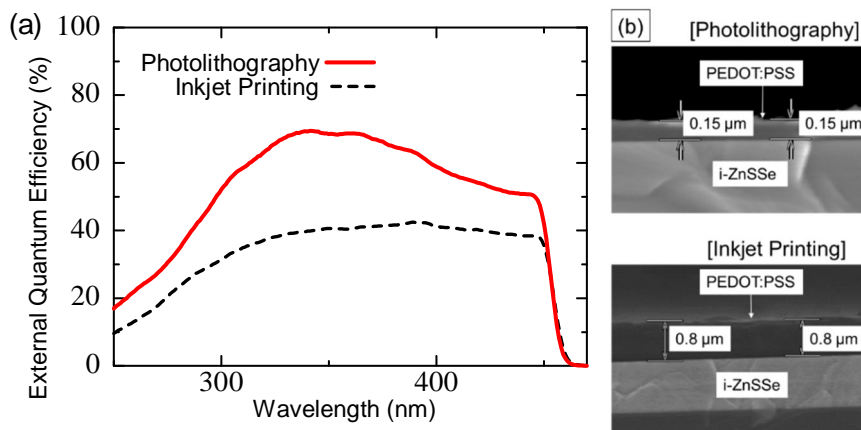


図4：ハイブリッドAPDの外部量子効率の比較(a)と窓層の断面SEM画像(b)

フォトリソグラフィーで作製したAPD素子の分光感度スペクトルを図5に示す。図より、波長338nmにおいて30.15Vの逆バイアス状態で最大受光感度約6.5A/W、30.26Vのバイアス状態で最大受光感度約10A/Wが得られた。また、Pr:LuAGの対応波長である310nmにおいては逆バイアス30.26Vで受光感度約8.4A/Wの値が得られた。

フォトリソグラフィとインクジェット法による作製素子の増倍率特性を図6に示す。測定時の光源にはHe-Cdレーザー( $\lambda=325\text{nm}$ )を用いた。これまでインクジェット法で作製した素子で得られていた最大増倍率が、増倍層膜厚が同じ0.3 $\mu\text{m}$ の素子において90倍であったのに対し、フォトリソグラフィでの作製素子は最大増倍率が印加電圧30.83Vにおいて約3100倍という結果を示した。

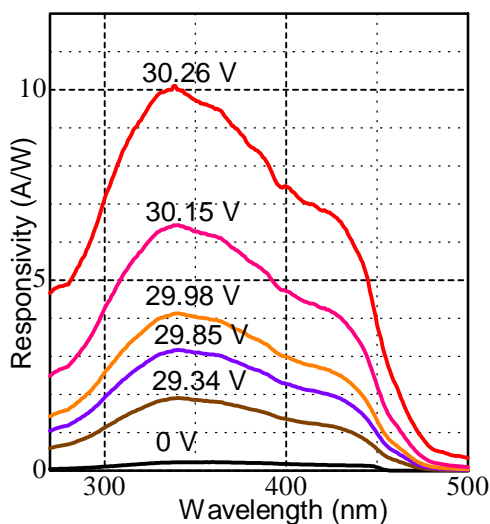


図5：フォトリソグラフィにより作製したハイブリッドAPDの分光感度特性の比較

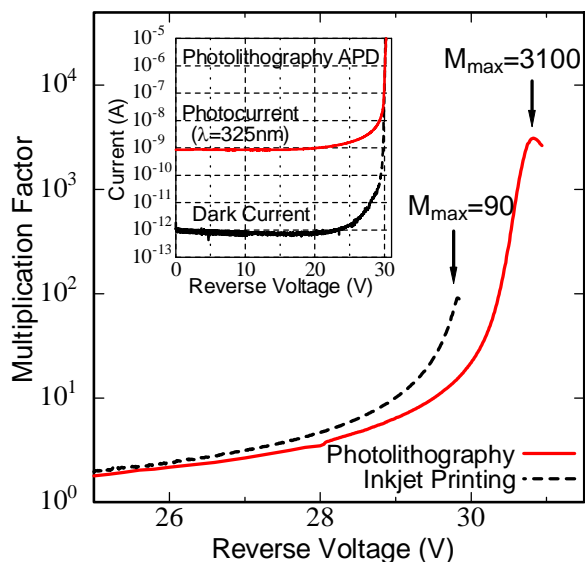
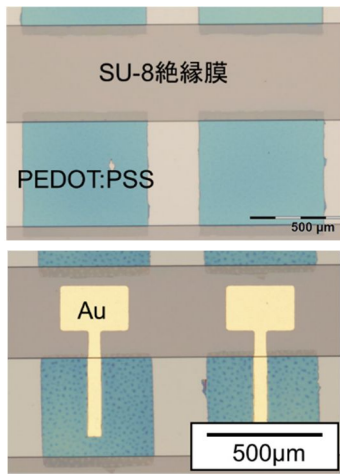


図6：増倍率の比較およびフォトリソグラフィ素子の光電流特性と暗電流特性(挿入図)

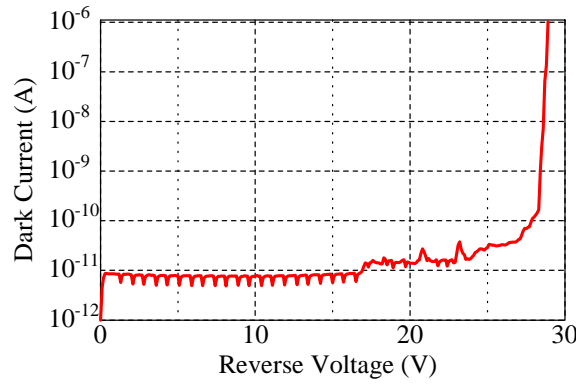
## (2) Ti/Au外部電極形成による集積型APDの開発

次に集積型APDアレイ実現のために、Ti/Au外部電極の形成を行った。まず、図7(a)のようにPEDOT:PSS窓層形成後にSU-8絶縁膜を形成し、その後にTi/Au電極を形成した。暗電流特性を図7(b)に示す。図7(b)からTi/Au外部電極を有するAPDにおいて逆バイアス28V程度で急峻なアバランシェブレークダウンが確認された。





(a) 顕微鏡写真



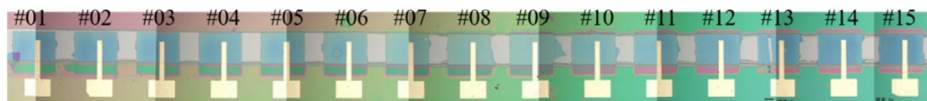
(b) 暗電流特性

図7：(a) Ti/Au 外部電極の顕微鏡写真，(b) Ti/Au 外部電極を有する APD の暗電流特性

### (3) 1次元 APD アレイの実現

SU-8 絶縁膜，Ti/Au 外部電極形成プロセスの最適化を行い，APD ウエハ上に 15 個の APD アレイの作製を行った。作製した APD アレイの表面写真および暗電流特性を図 8 に示す。2~3 割程度の素子においてソフトブレイクダウンが見られたが，それ以外の素子については急峻なアバランシェブレイクダウンを示した。また，図 9 に増倍率特性を示す。増倍率は測定が可能であった素子すべてにおいて 100 倍以上を達成した。

表面



暗電流特性

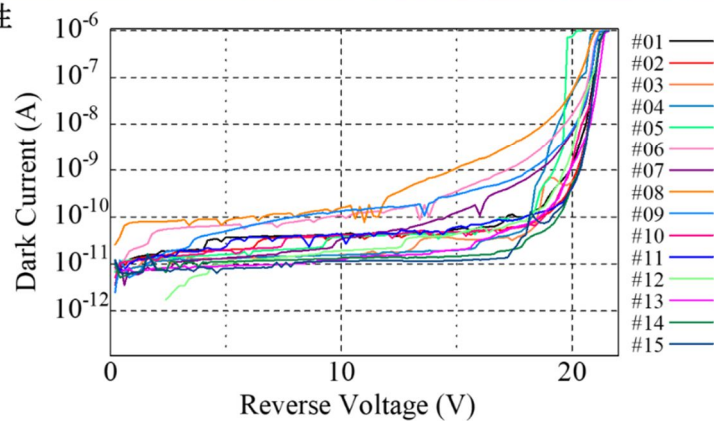


図8：試作した APD アレイの表面写真および暗電流特性

増倍率特性

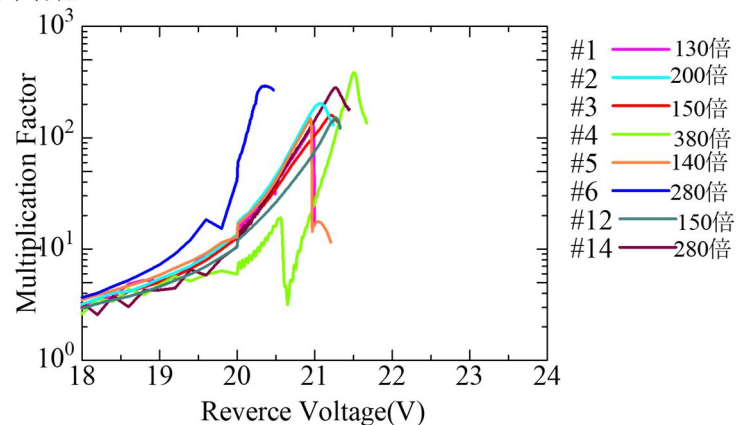


図9：試作した APD アレイの増倍率特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Ichikawa, K. Tanaka, K. Nakagawa Y. Fujii. K. Yoshida, K. Nakamura, R. Miyazaki, T. Abe, H. Kasada, K. Ichino, and K. Akaiwa	4. 巻 49
2. 論文標題 High-Gain Ultraviolet Avalanche Photodiodes Using a ZnSe-Based Organic-Inorganic Hybrid Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 4589-4593
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11664-020-07970-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Abe, S. Uchida, K. Tanaka, T. Fujisawa, H. Kasada, K. Ando, K. Akaiwa, and K. Ichino	4. 巻 47
2. 論文標題 Degradation and Its Control of Ultraviolet Avalanche Photodiodes Using PEDOT:PSS/ZnS <sub>2</sub> Organic-Inorganic Hybrid Structure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 4385-4387
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11664-018-6365-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 藤井祐太, 市川悠喜, 中村海輝, 中川和樹, 吉田健太郎, 宮崎竜一, 辻裕哉, 山本隼平, 阿部友紀, 市野邦男, 赤岩和明
2. 発表標題 ZnSe系有機-無機ハイブリッド型紫外APDの集積化
3. 学会等名 2020年第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村海輝, 市川悠喜, 藤井祐太, 中川和樹, 吉田健太郎, 宮崎竜一, 辻裕哉, 山本隼平, 阿部友紀, 赤岩和明, 市野邦男
2. 発表標題 ZnSe系有機-無機ハイブリッド型紫外 APDの集積化
3. 学会等名 2020年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎竜一, 中川和樹, 吉田健太郎, 市川悠喜, 藤井祐太, 中村 海輝, 山本隼平, 辻裕哉, 阿部友紀, 赤岩和明, 市野邦男
2. 発表標題 ZeSe系有機-無機ハイブリッド型紫外 APDの特性評価
3. 学会等名 2020年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ichikawa Yuki, Tanaka Keita, Nakagawa Kazuki, Fujii Yuta, Yoshida Kentaro, Nakamura Kaiki, Miyazaki Ryuichi, Abe Tomoki, Kasada Hirofumi, Ichino Kunio, Akaiwa Kazuaki
2. 発表標題 High gain ultraviolet avalanche photodiodes using ZnSe based organic-inorganic hybrid structure
3. 学会等名 19th International Conference on II-IV Compounds and Related Materials, Zhengzhou, China, Oct. 27-31, 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田健太郎, 田中圭汰, 中川和樹, 市川悠喜, 藤井祐太, 宮崎竜一, 中村海輝, 阿部友紀, 笠田洋文, 市野邦男, 赤岩和明
2. 発表標題 高利得ZnSe系有機・無機ハイブリッド型紫外アバランシェフォトダイオードの開発
3. 学会等名 2019年度応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市川悠喜, 田中圭汰, 藤井裕太, 河原拓朗, 中川和樹, 吉田健太郎, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止, 市野邦男, 赤岩和明
2. 発表標題 高利得ZnSe系有機・無機ハイブリッド紫外アバランシェ・フォトダイオードの開発
3. 学会等名 2019年度第66回春季応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市川悠喜, 田中圭汰, 藤井裕太, 河原拓朗, 中川和樹, 吉田健太郎, 阿部友紀, 笠田洋文, 安東孝止, 市野邦男, 赤岩和明
2. 発表標題 有機 - 無機ハイブリッド構造ZnSe系紫外集積型APDの開発 ~窓層形成プロセスの最適化~
3. 学会等名 2018年度第79回秋季応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nakagawa, T. Kawahara, K. Tanaka, Y. Ichikawa, K.Yoshida, Y.Fujii, T. Abe, H. Kasada, K. Ando, K. Ichino, and K. Akaiwa
2. 発表標題 Development of high gain ZnSe-based organic-inorganic hybrid ultraviolet avalanche photodiodes
3. 学会等名 第38回電子材料シンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	市野 邦男  (ICHINO Kunio)  (90263483)	鳥取大学・工学研究科・教授    (15101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------