

令和 3 年 10 月 15 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03228

研究課題名(和文) 資源・環境リスクに対応するマグネシウムシリサイド赤外センサの開発

研究課題名(英文) Development of environmentally friendly Mg₂Si IR sensor

研究代表者

鵜殿 治彦 (Udono, Haruhiko)

茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授

研究者番号：10282279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：IoTや自動車の自動運転用途などで今後需要が高まるセンサの一つに高感度赤外センサがある。本研究では、地殻中資源量が豊富で毒性の無いマグネシウムシリサイド(Mg₂Si)を用いて、資源・環境リスクに対応し、低価格かつ大量使用可能な赤外センサを実用化することを目標に単結晶成長からデバイス開発までの研究を行った。単結晶成長では、小傾角粒界のない高品質な直径18mmの単結晶を得るに至った。赤外線センサの開発では各種プロセス条件と受光感度、暗電流への影響を調査した。各種条件を適正化することおよび取り出し電極とのバンドの不連続を考慮することで受光感度を大幅に向上できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

短波長赤外域の高感度赤外線センサはIoTや自動車の自動運転用途などで今後最も需要が高まるセンサの一つである。従来のInGaAsやHgCdTeのセンサは希少元素や毒性の高い元素を含むため、資源・環境面から見て数百万～数億個といった大規模市場には適さない。Mg₂Siは資源量が豊富な材料で安価であるため、この新規半導体で短波長赤外域の高感度赤外線センサを実証できたことは、身近な利用への道を切り拓いたと考える。

研究成果の概要(英文)：Magnesium Silicide, Mg₂Si, is attracting much attentions as a novel environment-friendly semiconductor used in the high-sensitive and fast-response short wavelength infrared (SWIR) detector, because its indirect bandgap energy of 0.61 eV corresponds to the cutoff wavelength about 2 μm, and abundance of the constituent elements is suitable to mass consumption. In this paper, we report the bulk single crystal growth of Mg₂Si, preparation of high purity Mg₂Si substrate and development of pn-junction photodiode using the thermal diffusion process. The good photoresponse of the photodiode below 2.1 μm confirms the possibility of Mg₂Si as an environment-friendly SWIR photodetector.

研究分野：電気・電子材料工学

キーワード：赤外線センサ マグネシウムシリサイド フォトダイオード pn接合

1. 研究開始当初の背景

フッ化カルシウム構造のマグネシウムシリサイド (Mg_2Si) は、室温での禁制帯幅が 0.61eV の間接遷移型半導体である。その構成元素はクラーク数の上位 8 元素に入り、資源量が豊富で毒性も無い。また、同じ結晶構造の Mg_2Sn (禁制帯幅 $\sim 0.3eV$) との混晶化によって禁制帯幅を 0.61eV \sim 0.3eV で任意に変えられる。このため、資源・環境リスクに対応した、安価かつ大量利用可能な赤外センサ材料(カットオフ波長 2 \sim 4 μm)として期待できる。

この材料の研究は 1950 年代後半に始まり、電気・光学・熱電特性などの基礎物性が報告された。しかし、高純度化や単結晶化は進まず、デバイス応用へは進展しなかった。一方で、高温大気中で安定かつ高い熱電性能を持つことから、自動車廃熱などを利用する熱電材料として国内外での研究が近年活発化している。しかし、熱電材料はキャリア濃度が $10^{20}cm^{-3}$ 以上の焼結結晶が中心で、低キャリア濃度のいわゆる電子デバイス応用を目指した研究は進んでいない。

我々は、低キャリア濃度 ($2 \times 10^{15}cm^{-3}$) の n 型 Mg_2Si 単結晶の育成に成功し、この基板上にショットキーダイオードおよび pn 接合ダイオードを試作し、波長 2 μm 以下の光起電力を得ることに成功した。これにより Mg_2Si が光起電力型の赤外受光センサとして利用出来ることを世界に先駆けて実証した。また、一般的な微細加工技術でメサ構造フォトダイオード(PD)を試作出来ることを実証し、集積アレイによる赤外イメージング利用への可能性を示すことができている。しかし実用化には、漏れ電流やキャリア再結合の低減が更に必要で、結晶欠陥に関する理解と高品質結晶の開発が不可欠である。同様に、高感度な受光センサには欠陥の少な pn 接合が必要である。

2. 研究の目的

本研究で、欠陥を低減した高品質基板の実現により高感度な赤外センサを開発する。

3. 研究の方法

(1) Mg_2Si 結晶成長と欠陥(点欠陥、転位)の低減

Mg_2Si 単結晶中の点欠陥および転位が及ぼす電気特性への影響を明らかにする。これら欠陥生成と結晶成長条件の関係を明らかにし、低欠陥密度の高品質結晶を成長する。

(2) Mg_2Si フォトダイオード(PD)および PD アレイの開発

Mg_2Si 基板上に pn 接合 PD を試作し、電気特性、分光感度特性を明らかにする。結晶欠陥による分光感度への影響を解析評価し、高感度な PD を実現する。PD アレイを作製可能な微細加工条件を明らかにする。

4. 研究成果

(1) Mg_2Si 結晶成長と欠陥(点欠陥、転位)の低減

図 1(a)は熱分解黒鉛を表面にコーティングした黒鉛ルツボ(PG ルツボ)で成長した Mg_2Si 結晶を成長方向に垂直に切断し、表面を粗研磨した Mg_2Si ウエハである。PG ルツボは結晶との濡れ性が良く、固着が生じるためにウエハには幾つかの小傾角粒界が見られる。各小傾

角粒の角度ずれは $0.2 - 2^\circ$ 程であり，研磨や劈開によって容易に存在を判別できる．この小傾角粒界はフォトダイオードの特性を劣化するために無くす必要がある．図 1(b)は先と同様に切断，研磨加工した直径 19mm の Mg_2Si ウエハである．研磨表面および劈開断面には小傾角粒界が全く見られていない．X 線ロックアップカーブ測定によって結晶性を評価した結果，240 反射での半値全幅は 15.6 秒と高い結晶性が確認された．本研究によって小傾角粒界が見られない高い結晶性の基板を得ることが可能になった．

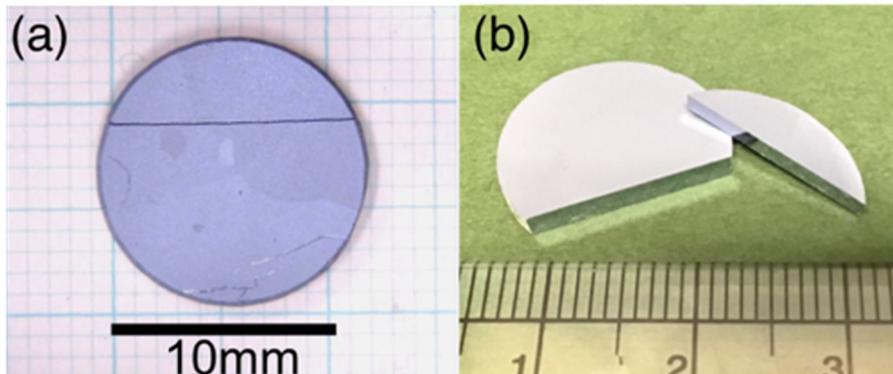


図 1. (a) 小傾角粒界が見られる PG ルツボで成長した Mg_2Si 結晶ウエハ. (b) 小傾角粒界の無い Mg_2Si 結晶ウエハ.

(2) Mg_2Si フォトダイオード(PD)および PD アレイの開発

図 2(a)-(d) に熱拡散による Mg_2Si 基板上への pn 接合の作製プロセスを示す．(a) Al を熱拡散して事前に裏面電極を作製した n 型 Mg_2Si 基板上に，(b) 直径 $D_J = 0.4 - 0.8$ mm の穴の空いたメタルマスクを用いてドーパントの Ag と保護電極の Au を真空蒸着する．その後，(c) 目的とする接合深さに合わせて拡散温度 $T_D = 400^\circ C - 480^\circ C$ で 30 秒 - 10 分の熱拡散を Ar ガス雰囲気で行う．さらに，(d) 必要に応じて表面を希釈フッ硝酸でエッチングしてメサ構造を作製する．これで pn 接合が形成できる．図 2(e), (f) に例として $T_D = 480$ で 1 分間の熱拡散後の電極表面とその断面 EBIC (電子線誘起電流) 観察による pn 接合のコントラスト像を示す．Ag の拡散で均質な厚さの p 層が形成されている様子が確認できる．

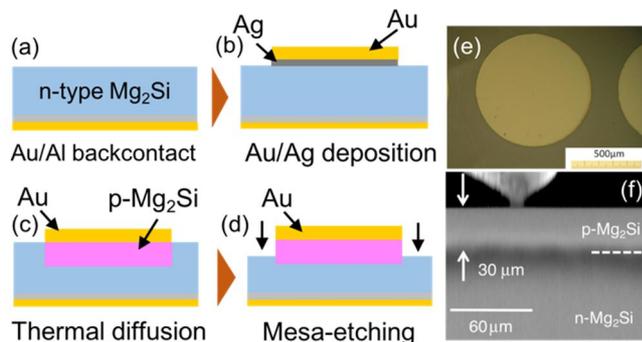


図 2. (a)-(d) 熱拡散による Mg_2Si pn 接合の製造プロセス. (e) Mg_2Si pn 接合ダイオードの上面 Au 電極の顕微鏡写真. (f) 拡散温度 480 で 1 分間の拡散条件で作製した pn 接合界面の EBIC 像.

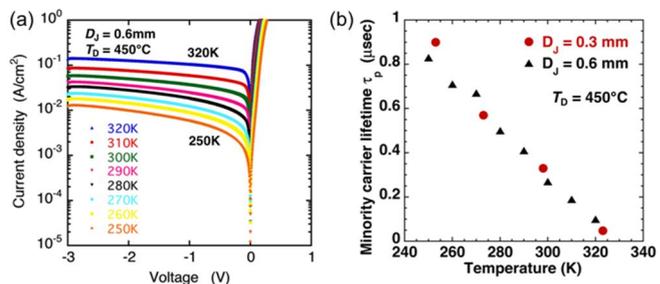


図 3. 250K - 320K における Mg_2Si pn 接合ダイオードの電気特性 (a) 電圧電流密度特性. (b) 少数キャリアライフタイムの温度依存性.

図 3(a), (b) は， $n_s = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の n 型 Mg_2Si (110) 基板に $D_J = 0.6 \text{ mm}$ の Ag と Au を蒸着

し、 $T_D = 450$ で10分間熱拡散したpn接合の J - V 特性と、Open Circuit Voltage Decay (OCVD)法で測定した少数キャリア(正孔)ライフタイム τ_p の温度依存性である。それぞれ測定は320Kから250Kの間で10Kごとに行い、OCVD測定では2Vのパルス電圧を印加した。なお、図3(b)には $D_f = 0.3\text{mm}$ のpn接合試料の結果も示している。 J - V 特性は良好な整流性が見られ、温度の低下と共に暗電流も急激に減少している。これは主に真性キャリア密度の温度依存によるためである。 τ_p は300Kで約 $0.3\mu\text{sec}$ で、温度の低下とともに単調に増加し250Kでは約 $0.8\mu\text{sec}$ となる。さらに別の試料であるが77Kまでの低温測定では150-100K付近で τ_p は $5\mu\text{sec}$ を超え、より低温では徐々に減少する様子が見られている。

また、電極構造の改善、基板の結晶性や表面状態の改善によって特性の向上が進んだ。図4に本研究におけるフォトダイオード構造の変遷と、これまでに報告したゼロバイアス時、300Kでの受光感度 R の波長依存性を示す。なお、いずれの素子も反射防止膜などの表面処理は行っていない。図が示すように Mg_2Si フォトダイオードを初期に報告した頃から比べて概ね二桁の感度の改善が見られ、本研究の結果、最大感度は 0.14A/W を超える値がえられた。特に円盤電極からリング電極、メッシュ電極にすることでpn接合部への光の入射が容易になるため受光感度が1桁以上増加している。また、同じメッシュ電極でもp- Mg_2Si の仕事関数を考慮して金電極下の金属をTiからNiへ変えると正孔に対するバンドオフセットがなくなり受光感度が増加した。

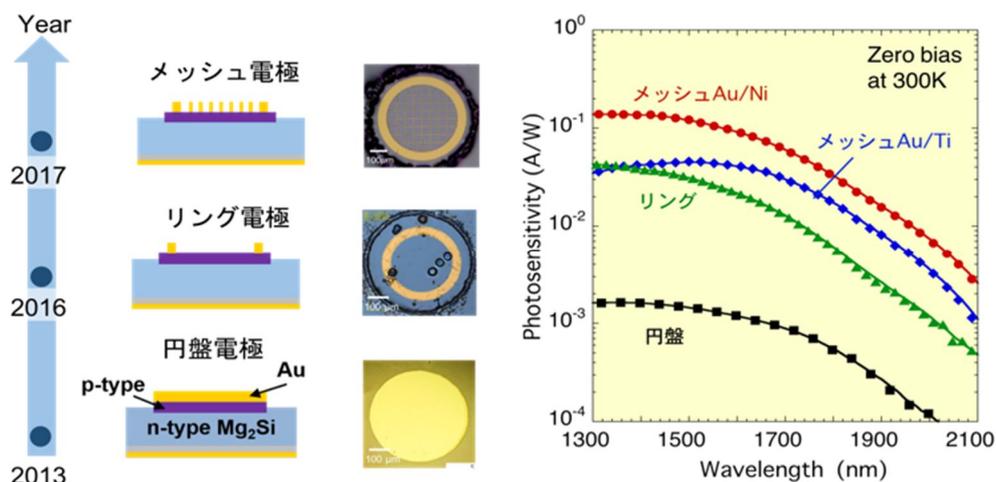


図4. 既報及び本研究で開発した Mg_2Si フォトダイオードの構造と受光感度スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6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 鷗殿治彦	4. 巻 45
2. 論文標題 赤外センサ用Mg ₂ Sn結晶の融液成長	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本結晶成長学会誌	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 Nakamura Minoru, Murakami Susumu, Uono Haruhiko	4. 巻 123
2. 論文標題 Characterization of iron in silicon by low-temperature photoluminescence and deep-level transient spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 105101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5019958	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 Tokairin Toshio, Ikeda Junya, Uono Haruhiko	4. 巻 468
2. 論文標題 Crystal growth of Mg ₂ Si for IR-detector	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 761 ~ 765
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.004	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 Y. MITO, A. OGINO, S. KONNO, and H. Uono	4. 巻 46
2. 論文標題 Influence of Humidity, Volume Density, and MgO Impurity on Mg ₂ Si Thermoelectric-Leg	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Electron. Mater.	6. 最初と最後の頁 3103-3108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11664-016-5182-1	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 Onizawa Yuma, Akiyama Tomohiro, Hori Nobuhiko, Esaka Fumitaka, Udono Haruhiko	4. 巻 5
2. 論文標題 Observation of pn-junction depth in Mg2Si diodes fabricated by short period thermal annealing	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 JJAP Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 11101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAPCP.5.011101	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. Akiyama, N. Hori, S. Tanigawa, D. Tsuya and H. Udono	4. 巻 5
2. 論文標題 Fabrication of Mg2Si pn-junction Photodiode with Shallow Mesa-structure and Ring Electrode	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 JJAP Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 11102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAPCP.5.011102	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 Nakamura Minoru, Murakami Susumu, Udono Haruhiko	4. 巻 123
2. 論文標題 Characterization of iron in silicon by low-temperature photoluminescence and deep-level transient spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 105101 ~ 105101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5019958	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19件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 矢口楓子, 財部健一, 鶴殿治彦
2. 発表標題 n型Mg2Siの移動度解析
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋史也, 新岡大介, 鶴殿治彦
2. 発表標題 OCVD法によるMg ₂ Siフォトダイオードのキャリアライフタイム評価
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新岡大介, 高橋史也, 吉田美沙, 津谷大樹, 鶴殿治彦
2. 発表標題 Au/Niリング状電極Mg ₂ Si pn接合ダイオードの作製
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 布施雄太郎, 鱒淵稜平, 石川巧真, 郷州桂伍, 矢口楓子, 鶴殿治彦
2. 発表標題 垂直ブリッジマン法で成長したMg ₂ Si結晶の小傾角粒界の観察 ()
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鶴殿治彦, 鬼沢雄馬, 中野達也
2. 発表標題 Mg ₂ Siフォトダイオードの分光感度の接合深さ依存性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鱒淵稜平, 布施雄太郎, 鶴殿治彦
2. 発表標題 ウェットエッチングによるMg ₂ Si結晶欠陥の観察
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮内壮流, 新岡大介, 高橋史也, 鶴殿治彦, 渡辺英一郎, 津谷大樹
2. 発表標題 C-V法によるn型Mg ₂ Si結晶のキャリア濃度測定
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 郷州桂伍, 石川巧真, 布施雄太郎, 鱒淵稜平, 矢口楓子, 鶴殿治彦
2. 発表標題 その場熱処理によるMg ₂ Si結晶のキャリア濃度の低減
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Haruhiko Udono
2. 発表標題 Vertical Bridgman Growth of High Purity Mg ₂ Si and Fabrication of IR Detector
3. 学会等名 The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鶴殿治彦
2. 発表標題 シリサイドバルク結晶成長の基礎と最近のトピックス
3. 学会等名 第17回シリサイド系半導体・夏の学校（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kohei Nakano, Fuko Yaguchi, and Haruhiko Uono
2. 発表標題 Electrical characterization of annealed Mg ₂ Si bulk single crystals
3. 学会等名 29th International Conference on Defects in Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Fuko Yaguchi, Kohei Nakano, and Haruhiko Uono
2. 発表標題 IR absorption depending on electron density of n-type Mg ₂ Si crystals
3. 学会等名 29th International Conference on Defects in Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鬼沢 雄馬、中野 達也、吉田 美沙、津谷 大樹、鶴殿 治彦
2. 発表標題 メッシュ型電極を持つMg ₂ Si pn接合フォトダイオードの作製
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 矢口 楓子、中野 浩平、鶴殿 治彦
2. 発表標題 熱処理したMg2Si 結晶のキャリア濃度と赤外吸収の関係
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鬼沢 雄馬、秋山 智洋、中野 達也、津谷 大樹、鶴殿 治彦
2. 発表標題 リング状電極をもつMg2Si pn接合フォトダイオードの分光感度特性
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 南亮輔, 笹島良太, 鶴殿治彦, 佐藤直幸, 池畑隆
2. 発表標題 マグネシウム誘起結晶化による多結晶シリコン薄膜の低温合成
3. 学会等名 平成29年度 電気学会東京支部茨城支所研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石川巧真, 中野浩平, 原嘉昭, 鶴殿治彦
2. 発表標題 Mg2Si 結晶への熱処理による電気特性への影響 (II)
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢口 楓子, 中野 浩平, 石川 巧真, 鷗殿 治彦
2. 発表標題 熱処理したMg2Siのキャリア濃度と赤外吸収の関係(II)
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 史也, 中野 達也, 鷗殿 治彦
2. 発表標題 メサ型Mg2Siフォトダイオードの熱拡散温度と電気特性
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

半導体研究室web http://www.ee.ibaraki.ac.jp/hanken/ 茨城大学半導体研究室ホームページ http://www.ee.ibaraki.ac.jp/hanken/HankenLab/index.html

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	池畑 隆 (Ikehata Takashi) (00159641)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授 (12101)	

6. 研究組織（つづき）

	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	板倉 賢 (Itakura Masaru) (20203078)	九州大学・総合理工学研究院・准教授 (17102)	
研究分担者	塩見 淳一郎 (Shiomi Junichiro) (40451786)	東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授 (12601)	
研究分担者	江坂 文孝 (Esaka Fumitaka) (40354865)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・安全研究・防災支援部門 安全研究センター・研究主幹 (82110)	

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