

高感度の近赤外受光素子用エピウエハ

Epitaxial Wafer for High Sensitivity Near Infrared Sensor

藤井 慧*

Kei Fujii

猪口 康博

Yasuhiro Iguchi

石塚 貴司

Takashi Ishizuka

秋田 勝史

Katsushi Akita

永井 陽一

Youichi Nagai

波長 1.0～2.5 μm 帯の近赤外領域に感度を有する受光素子は医療分野、食品分野での非破壊検査への応用が期待されている。受光素子の低暗電流化とカットオフ波長の 2.5 μm 帯までの長波長化の両立が可能な、InGaAs/GaAsSb タイプ II 量子井戸構造の作製に成功した。量産性に優れた有機金属気相成長 (OMVPE) 法を用いて、InP 窓層を有する受光素子を作製することで、従来の分子線エピタキシー (MBE) 法と比較して 1 桁以上低い暗電流を実現した。受光素子の高感度化に向けて、エピ成長条件の最適化を行い、高い結晶品質を維持したまま量子井戸受光層の更なる多周期化が可能となった。この結果、近赤外領域における外部量子効率 は最大 48% と MBE 法により作製された受光素子よりも高い値を実現した。これまでにない、低暗電流、高感度の受光素子を実現したことで、検査装置の更なる高性能化を可能とし、従来の検査装置よりも詳細な組成や濃度の分析が可能となる。

Photodiodes (PDs) in the near infrared region (1.0-2.5 μm) are expected to be used for non-destructive analysis in many fields such as pharmaceutical and food industries. The authors have succeeded in the development of InGaAs/GaAsSb type-II quantum well (QW) structures that satisfy low dark current and cutoff wavelength up to 2.5 μm . Low dark current, more than one order of magnitude lower than molecular beam epitaxy (MBE), was realized by fabricating PDs with InP capping layers grown by organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE). A large number of QWs with high crystal quality were successfully grown by optimizing the growth condition. The maximum external quantum efficiency (EQE) in the near infrared region was about 48%, which is higher than that of MBE. These results indicate the possibility of high-performance analysis equipment that enables more detailed analysis.

キーワード：近赤外、受光素子、高感度、タイプ II 量子井戸、OMVPE

1. 緒言

波長 1 μm ～2.5 μm の近赤外領域には分子の基準振動の倍音や結合音が存在することから、近赤外光を用いた分光分析は非破壊、非侵襲の分析手法として注目されている。近年、医療分野、食品分野における、製造ラインでの安全管理や品質管理の観点から、リアルタイムな近赤外分光分析への期待が高まっている。そのためには、2.5 μm 帯にカットオフ波長^{*1}を有し、かつ、高感度、低暗電流^{*2}、高速応答が可能な受光素子が必須である。

近赤外領域に感度を持つ受光素子用材料として InP 基板に格子整合^{*3}する InGaAs が挙げられる。InGaAs は有機金属気相成長 (OMVPE) 法による成長技術が確立されているとともに、光ファイバー通信用受光素子に用いられることから、量産技術も進んでおり、暗電流が低いうえに高感度である。ただ、カットオフ波長が 1.7 μm と短いために分析できる物質に限られる。それに対して、InGaAs の In 組成を増やすことでカットオフ波長を 2.6 μm 程度まで長くすることが報告されている⁽¹⁾。しかしながら、InP に対する格子不整合度が大きくなるため、結晶欠陥に起因した暗電流が大きくなるという問題がある。現在、2.5 μm までの近赤外領域をカバーできる 2 次元アレイ型センサとしては HgCdTe があるが、暗電流を低減するために複雑な冷却機

構を必要とするために非常に高価であり、構成材料の環境面への影響も勘案すると汎用分析器への適用は難しい。

近年、カットオフ波長 2.5 μm までの長波長化と低暗電流の両立が可能な材料系として InGaAs/GaAsSb タイプ II 量子井戸構造が提案されている⁽²⁾。タイプ II 量子井戸構造では、**図 1** に示すように、電子が InGaAs の伝導帯に、正孔が GaAsSb の価電子帯に閉じ込められる。その電子と正孔の波動関数が重なった部分で起こる吸収が 2.5 μm 帯の波長に対応する。この材料系では、InGaAs も GaAsSb も共に InP 基板に格子整合するため、格子不整合による結晶欠陥

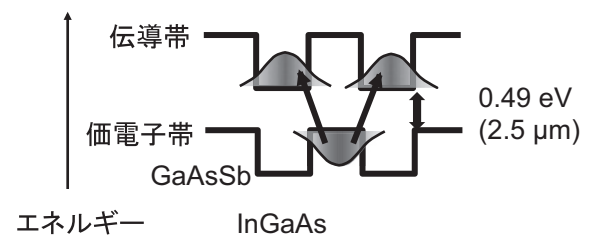


図 1 タイプ II 量子井戸構造のバンド構造

の発生を抑制することができ、低暗電流化が期待できる。また、材料同士の組合せによって実効的なバンドギャップを小さくできることから、熱励起による暗電流の低減も期待できる。更に、量子井戸を構成する各層の厚みを変えることによってカットオフ波長を調節することが可能である。但し、電子と正孔が別々の層に閉じ込められるため、遷移確率が小さく、十分な感度を得るには量子井戸の高品質化と多周期化が必須である。

一般的にアンチモン (Sb) を含む材料系では分子線エピタキシー法 (MBE法) が用いられる⁽³⁾。これは、Sbを含む材料系ではSbが相分離しやすいために、化学的に非平衡度の高い成長方法のほうが容易に成長できるからである。しかし、MBE法では受光素子の暗電流成分の一つである表面リーク電流の抑制に有効なInP窓層の成長が困難である。一方、OMVPE法では、InP窓層の成長が容易であり、量産性にも優れている。さらに、低温で成長することで、GaAsSbの相分離を抑制できることが知られている⁽⁴⁾。そこで、カットオフ波長2.5 μm までの長波長化と低暗電流を維持したまま高感度化を図るために、OMVPE法を用いて、InGaAs/GaAsSbタイプII量子井戸構造の高品質化および多周期化を行った。本報告では、OMVPE法によるInGaAs/GaAsSbタイプII量子井戸構造を有するエピウエハの成長と、それを用いて作製した受光素子の特性について報告する。

2. エピタキシャル成長

InGaAs/GaAsSbタイプII量子井戸構造を受光層とするエピウエハをOMVPE法により成長した。OMVPE法では原料である有機金属を例えば水素のような輸送用ガスに混合して、加熱した基板上に供給する。基板には硫黄 (S) ドープのInP (100) 基板を用い、基板加熱温度はOMVPE法としては低温の600 $^{\circ}\text{C}$ 以下とした。InGaAs/GaAsSb量子井戸はカットオフ波長2.5 μm を得るためにそれぞれ膜厚

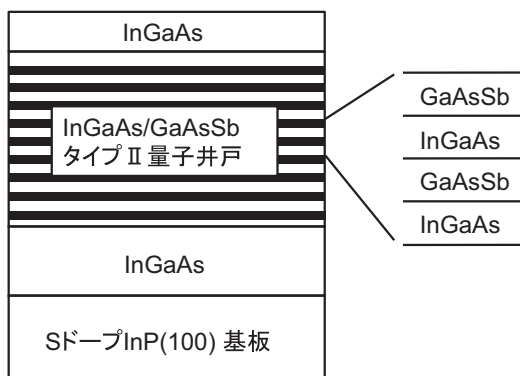


図2 エピウエハの断面図

5nmとし、周期数は50~450の間で変化させた。図2に成長したエピウエハの構造を示す。

3. エピウエハの特性

受光素子の低暗電流化には急峻な界面を有するInGaAs/GaAsSb量子井戸の成長が必須である。そのために、成長条件およびガス切り替えシーケンスの最適化を行った。成長した量子井戸構造について、高分解能透過電子顕微鏡 (TEM) による断面観察と、(400) を反射面とするX線回折 (XRD) による周期構造の評価を行った結果を図3、図4に示す。図3より、格子不整合等による転位は観測されておらず、明瞭な周期構造が観測されていることがわかる。図4より、量子井戸の周期構造に起因するサテライトピークが明瞭に観測されており、シミュレーション結果とも良好な一致を示している。これらのことから、急峻なガス切り替えと精密な組成制御による格子不整合に起因した歪みのコントロールにより、受光素子の低暗電流化に必要な、急峻な量子井戸が成長できていると考えられる。

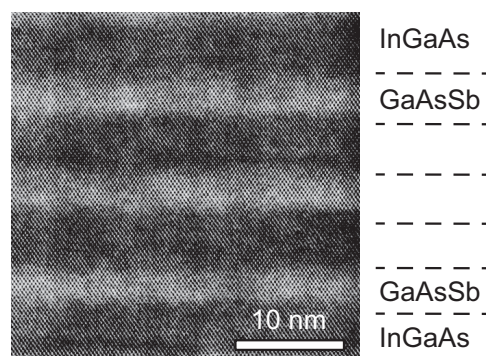


図3 量子井戸構造の断面TEM像

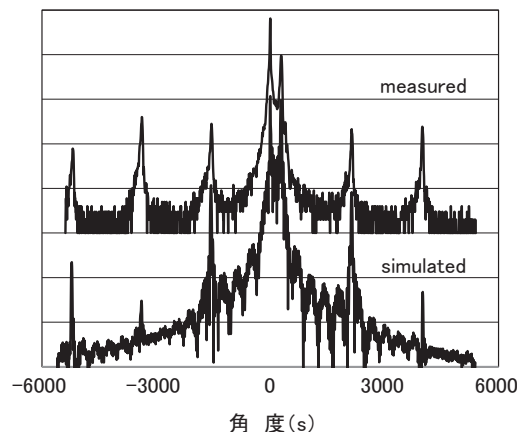


図4 XRDスペクトル

受光素子の感度向上のためには、InGaAs/GaAsSb量子井戸の周期数を増加させることにより、受光層の体積を増加させることが必要である。しかし、周期数が増加することにより、量子井戸界面での歪みや欠陥が蓄積することで、結晶性が劣化し、暗電流の増加につながるという問題がある。周期数の異なる量子井戸構造を作製し、XRD測定を行った結果を図5に示す。全てのサンプルで量子井戸に起因するサテライトピークが明瞭に観測されていることがわかる。結晶性の劣化によるサテライトピークの半値幅の増大は観測されておらず、450周期の量子井戸においても結晶性を維持したまま成長できていることが明らかとなった。

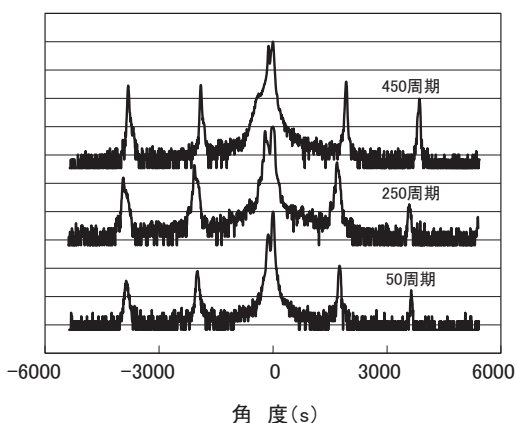


図5 周期が異なる量子井戸構造のXRDスペクトル

次に、成長した量子井戸構造の結晶品質を評価するために、室温におけるフォトルミネッセンス (PL) 評価を行った。励起光源には波長1064 nmのYAG : Ndレーザを用い、検出器には77 Kに冷却されたInSbフォトダイオードを用いた。図6に250周期の量子井戸構造における室温のPLスペクトルを示す。PLピーク波長2520 nmのタイプIIの遷

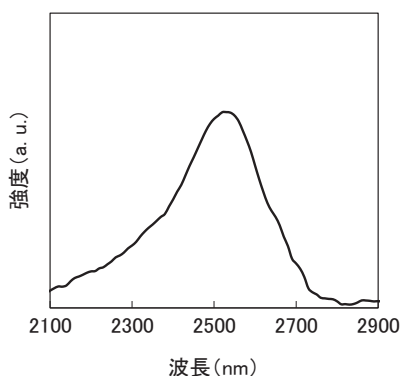


図6 PLスペクトル

移に起因する発光スペクトルを観測した。PLピーク波長はカットオフ波長に対応することから、受光素子を作製することでカットオフ波長2.5 μmまでの長波長化が期待できる。図7にPLピーク強度の周期数依存性を示す。PLピーク強度は周期数の増加とともに増大することが明らかとなった。これは、周期数の増加により、励起光の吸収が増加したためと考えられる。よって、周期数を増大させることにより、高い感度を有する受光素子が実現可能であることを示唆している。

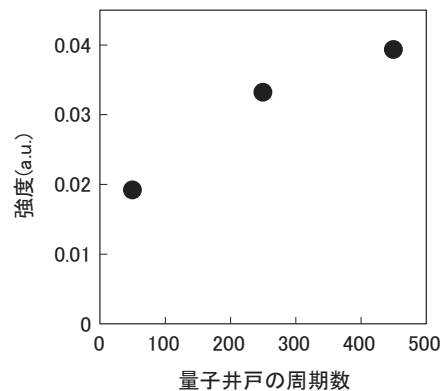


図7 PLピーク強度の周期数依存性

4. 受光素子の作製

成長したInGaAs/GaAsSbタイプII量子井戸構造を受光層とするエピウエハを用いて、受光素子を作製した。量子井戸の上にはZnの拡散濃度調整層としてInGaAsを1 μm成

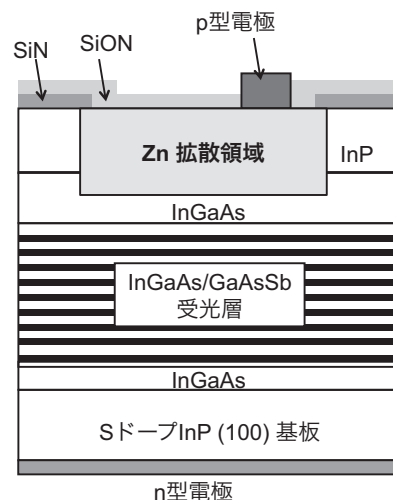


図8 受光素子の断面図

長し、その上に、InP窓層を0.8 μm成長させた。pn接合はZnの選択拡散により形成し、パッシベーション膜としてSiNを、反射防止膜としてSiON膜を用いた。p型電極としてAu-Znを、n型電極としてAu-Ge-Niを用い、受光径は15 μmから250 μmの間で変化させた。図8にOMVPE法により成長したエピウエハを用いて作製した受光素子の断面図を示す。

5. 受光素子の特性

受光素子の高感度化を実証するために、周期数の異なるエピウエハを用いて受光素子を作製し、その特性を調査した。

まず、受光素子の基本特性である暗電流の評価を行った。受光径を15から250 μmまで変化させた250周期の受光素子について、印加電圧-1 Vにおける暗電流を受光面積に対してプロットしたグラフを図9に示す。暗電流の測定温度は233 Kとした。図9より計算された暗電流密度は7.0 μA/cm²と、MBE法により作製された受光素子よりも1桁以上低い値を実現した⁽³⁾。また、暗電流密度が受光面積に比例しているこ

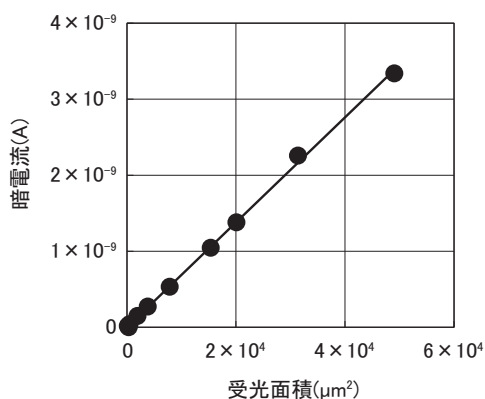


図9 暗電流の受光面積依存性

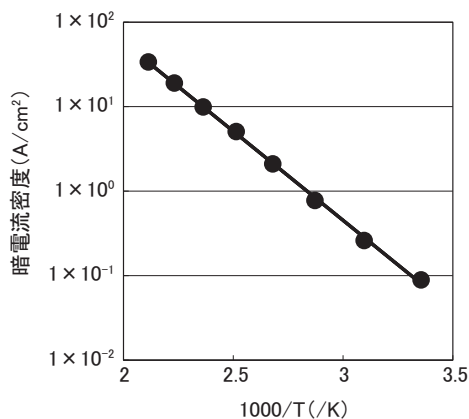


図10 暗電流密度の温度依存性

とから、OMVPE法によりInP窓層を成長することにより、表面リーク電流を抑制できていると考えられる。

次に、暗電流の温度依存性を図10に示す。暗電流 (I_d) と温度 (T) との関係はバンドギャップ E_g に対して、次のように表される。

$$I_d \propto \exp\left(-\frac{E_g}{nkT}\right)$$

ここで、 k はボルツマン定数である。低電圧条件における暗電流は拡散電流と生成再結合電流からなることが知られている。定数 n は拡散電流が支配的である場合は1に、生成再結合電流が支配的である場合は2に近い値となる。

図10より求められた n 値は1.2となり、生成再結合電流が抑制できていることが判明した。これは、格子整合系の材料を用いることにより結晶欠陥の発生を抑制したことによるものと考えられる。

最後に、受光素子の波長2.0 μmにおける外部量子効率を図11に示す。測定は室温で、印加電圧-1 Vとし、波長2 μm、出力0.5 mWのレーザーダイオードをp型電極側から照射することにより行った。外部量子効率は量子井戸の周期数の増加とともに増大し、外部量子効率は最大48%とMBE法により作製された受光素子よりも10%高い値を実現した⁽³⁾。この受光素子を用いることにより、検査装置の更なる高感度化が期待できる。

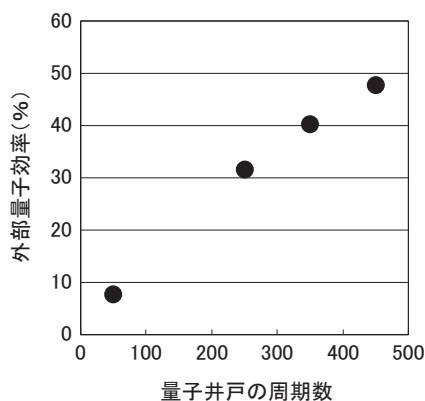


図11 外部量子効率の周期数依存性

6. 結 言

近赤外光を用いた非破壊・非侵襲での検査応用を目指して、有機金属気相成長 (OMVPE) 法を用いて、波長2 μm帯の近赤外領域に感度を有する量子井戸型受光素子用エピウエハの開発を行った。暗電流密度は7.0 μA/cm²であり、MBE法により作製された受光素子よりも1桁以上低い値を実現した。量子井戸の多周期化を行うことで、MBE法で得

られていた値を上回る外部量子効率を実現した。低暗電流、高感度の受光素子を実現したことで、検査装置の更なる高性能化を可能とし、従来の検査装置よりも詳細な組成や濃度の分析が可能となる。

用語集

※1 カットオフ波長

受光素子で検出可能な最長の波長。

※2 暗電流

受光の有無に関わらず発生する漏れ電流。

※3 格子整合

異種半導体材料をエピ成長する際にそれぞれの格子定数を一致させること。

参考文献

- (1) M. Wada and H. Hosomatsu: Appl. Phys. Lett. 64, 1265 (1994) .
- (2) A. Yamamoto, Y. Kawamura, H. Naito, and N. Inoue: J. Cryst. Growth. 201, 872 (1999)
- (3) R. Sidhu, L. Zhang, N. Tan, N. Duan, J. C. Campbell, A. L. Holmes, Jr., C.-F. Hsu and M. A. Itzler, IEEE Electron. Lett., 42, 181 (2006)
- (4) M. J. Cherng, G. B. Stringfellow, and R. M. Cohen, Appl. Phys. Lett. 44, 677 (1984)

執筆者

藤井 慧*: 半導体技術研究所



石塚 貴司 : 半導体技術研究所 グループ長
博士 (工学)



永井 陽一 : パワーシステム研究開発センター
主席



猪口 康博 : 伝送デバイス研究所 グループ長
博士 (工学)



秋田 勝史 : 半導体技術研究所 グループ長
博士 (工学)



*主執筆者