

称号及び氏名	博士（工学） 三浦 広平
学位授与の日付	平成 25 年 3 月 31 日
論 文 名	「A Study on Growth Technology of Novel Materials for Absorption Layers of Infrared Sensors by Molecular Beam Epitaxy Method on InP Substrates (分子線エピタキシー法による InP 基板上への赤外センサ受光層用新規材料の結晶成長技術に関する研究) 」
論文審査委員	主査 教授 河村 裕一 副査 教授 石原 一 副査 教授 堀中 博道

論文要旨

人間の目に見えない赤外光を検出できる赤外センサは、以下の理由で多くの分野で応用が見込める。1つ目は、波長 1~10 μm の赤外領域に H-O、C-H、C=O といった化学結合が吸収帯を有するために、人間の目には識別できない異物を検出できること。2つ目は、熱を持つ物体は赤外線を発することから、暗い場所でも物体を識別できることである。赤外センサの中でも 2次元センサアレイ (focal plane array; FPA) と呼ばれる素子は多くの用途が期待できる。FPA は微細なセンサが 1次元もしくは 2次元に配列されたセンサチップと、Si からなる読み出し回路 (readout integrated circuit; ROIC) がバンプ電極で接合された構造を有する。センサが検出した赤外光を ROIC で読み取り、デジタルカメラのように画像化することができる。

赤外領域は、化学結合による吸収のメカニズムの違いからいくつかの領域に分けることができる。波長 2.5 μm 以下では、吸収は化学結合の振動の倍音による。波長 2.5 μm 以上では基本振動による吸収が支配的である。明確な定義はないが、本論文では波長 2.5 μm 以下の領域を近赤外領域 (near infrared; NIR)、波長 2.5~10 μm の領域を中赤外領域 (mid-infrared; MIR) と呼び、これら 2つの領域の赤外センサに着目した。一方で赤外センサにも多くの種類があり、量子型と熱型に大別できる。前者は受光層で光を吸収してキャリアを発生させ、外部の回路で検知する。後者は素子の温度変化で抵抗率などのパラメータが変化することを利用する。本論文では高い感度と早い反応が期待できる前者の、特に pin 型フォトダイオードに着目した。

NIR、MIR センサにはそれぞれ現在以下のような課題がある。NIR センサは、2.5 μm の長いカットオフ波長と、室温で使用できるほど低い暗電流を両立できる新たな受光材料が必要である。MIR センサは、近年新たな受光層材料として type-II InAs/GaSb 超格子が大きな期待を寄せられているが、通常結晶成長に用いられる GaSb 基板が赤外領域で吸収率が大きく、裏面入射が必須の FPA に応用するには基板の薄層化という難しい工程が必要である。代替基板に GaAs を用いた例があるが、GaSb との格子不整合が 7.8% と大きく、良好な結晶の成長が困難である。これらの課題を克服するため、

InP 基板上的新規受光層材料の結晶成長技術の研究に取り組んだ。以下、本研究で得られた成果を要約する。

本論文第 1 章では、上記のような赤外センサの背景と課題の整理した後、InP 基板使用の利点について説明した。InP は大口径の基板が比較的容易に入手できることと、光通信に広く使用される InP 基板上格子整合 InGaAs を受光層に用いたセンサ(カットオフ波長 1.7 μm)センサの製造技術を応用できる。NIR センサについては 2 種の新規受光層材料として、InGaAsN と type-II InGaAs/GaAsSb 超格子研究に取り組んだ。MIR センサについても InP 基板上に成長された type-II InAs/GaSb 超格子は、報告例はないが有望と期待できる。理由として、InP:Fe 基板は赤外領域で高い透過率を有することを実験的に確認しており、かつ GaSb との格子不整合が 3.9%と GaAs の半分で、Si との熱膨張係数差が GaSb や GaAs より小さいということが挙げられる。そこで InP 基板上への type-II InAs/GaSb 超格子の成長技術の開発を行った。

第 2 章では、本研究に使用した結晶成長技術、結晶評価技術、デバイスプロセス、デバイス評価技術について述べた。受光層材料の結晶成長技術には、In 組成の高い InGaAsN や急峻なヘテロ界面の作製に有利であるという理由で、分子線エピタキシー(molecular beam epitaxy; MBE)法を用いた。

第 3 章では、NIR センサ向けの InGaAsN の結晶成長と評価を行った結果をまとめた。InGaAsN は、レーザーダイオードの活性層材料として波長 2 μm 以上を実現しているが、センサの受光層に応用するには厚さ数 μm の単層が必要で、実現には 2 つの課題がある。1 つ目は厚い InGaAsN 層に関する報告は少なく、材料の基礎的な知見が必要であることである。厚さ 1 μm の InGaAsN について N 組成の深さ方向分布を調べ、均一な分布を確認した。InGaAsN の結晶品質は、成長後のアニール処理や成長時に As をクラックして供給できることで改善できることを見出した。また、成長時に Sb を加え InGaAsSbN とすることで、表面平坦性が大幅に改善できることが分かった。2 つ目の課題は波長 2.5 μm に対応する狭いバンドを実現することである。成長温度と As/III 比を最適化することで、フォトルミネッセンス(photoluminescence; PL)測定における波長を 2.03 μm まで伸ばした。まだ長波長化が不十分ながら、InGaAsN の受光層材料としての可能性を探るために InGaAsN を受光層に用いたセンサを作製し、デバイス特性を調べた。しかし PL 波長 1.9 μm の InGaAsN を使用したセンサの暗電流は、格子整合 InGaAs を用いたものと比べて大幅に悪化し、かつ PL 波長が長いほど悪化する傾向が見られた。InGaAsN についてはいくつかの学術的知見は得たものの、センサへの応用は難しいと判断した。

第 4 章では、もう一つの NIR センサ向けの材料である type-II InGaAs/GaAsSb 超格子の開発の結果を述べた。type-II InGaAs/GaAsSb 超格子は、InP 基板上に格子整合する InGaAs と GaAsSb を交互に積層することで、特殊なバンド構造により波長 2.5 μm に対応する狭いバンドギャップを得られる。また、格子整合するものより Ga 組成が高い InGaAs と、Sb 組成が高い GaAsSb 交互に積層し、かつ両者の格子不整合が釣り合うようにした歪補償構造を導入することで、バンドギャップをさらに狭めてカットオフ波長を長くすることも可能である。しかし InGaAs と異なり GaAsSb はセンサ受光層

材料に使用された例が少なく、成長条件を詳しく検討する必要がある。GaAsSb の結晶性への成長条件(成長温度、V/III 比)の影響を調べたところ、As と Sb の均一な分布を実現する狭い成長温度の窓が存在することが分かった。GaAsSb の X 線回折(X-ray diffraction; XRD)ピーク半値幅・PL ピーク半値幅から見て V/III 比にも最適値があることが分かった。

センサ特性への GaAsSb の成長温度の影響を調べるため、GaAsSb 単層を受光層に用いたセンサを作製し、暗電流を調べたところ、最適な V/III 比で成長した GaAsSb を用いたものは V/III 比が低いものより暗電流が約 2 桁低いことが分かった。かつ暗電流の温度特性から数式 $I \propto \exp(-E_g/nkT)$ (I :暗電流、 E_g :受光層のバンドギャップ、 k :ボルツマン定数、 T :温度)を用いて n 値を計算した。センサの電流電圧特性が理想に近いと n 値は 1 に近づき、生成・再結合電流が増加すると大きくなる。V/III 比の低いものは 2.8 であるのに対し、最適なものは 1.3 であった。V/III 比が最適のもの暗電流は生成・再結合電流が抑えられていると考えられる。

最適条件の GaAsSb を用いて type-II InGaAs/GaAsSb 超格子を成長し、PL 測定を行ったところ、室温で波長約 2.5 μm の明確な発光ピークが見られた。詳細な PL 測定の結果、その発光ピークは InGaAs の導電帯から GaAsSb の価電子帯への電子の遷移によるものと分かった。

超格子をセンサ受光層に応用すると、カットオフ波長は 2.5 μm 、感度の最大値は 0.6A/W(波長 2.2 μm)であった。室温での暗電流は既存の HgCdTe を用いたセンサより 1 桁以上低い 0.92mA/cm² であり、長いカットオフ波長と低い暗電流を併せ持つセンサを得た。また、type-II InGaAs/GaAsSb 超格子を受光層に用いた FPA を作製し、室温で画像の撮影に成功した。

歪補償構造の SL を作製して評価した結果、格子整合する InGaAs と GaAsSb を用いた SL と比較して光学的特性および電気的特性が劣化することなく PL 波長を長くできることを実験的に確認した。

type-II InGaAs/GaAsSb 超格子は、成長条件を最適化した GaAsSb を使用すれば、NIR センサの受光材料として有効であることを見出した。

第 5 章では、MIR センサ向けの type-II InAs/GaSb 超格子についての研究成果をまとめた。まず InP 基板上 GaSb 成長を検討した。GaSb は、格子不整合が 3.9%であるにも関わらず、InP 基板上に厚さ 2 μm でもクロスハッチが発生することなく成長できることが分かった。また透過型電子顕微鏡による断面観察の結果、GaSb 成長初期には多くの貫通転位が発生するが、厚く成長することで低減されることが分かった。InP 基板上 GaSb 層をバッファ層に使用して type-II InAs/GaSb 超格子を成長し、評価したところ、GaSb バッファ層の貫通転位が超格子に引き継がれるが、GaSb バッファ層を厚くして貫通転位を低減することで超格子中の貫通転位が減少することが分かった。PL 測定による光学的特性の結果、超格子の明確な発光を確認した。通常の GaSb 基板上超格子と比べて PL ピーク強度が強いことも分かった。この原因は現在現在であるが、InP 基板上には格子不整合にもかかわらず優れた光学的特性を持つ超格子を得られることを見出した。

InP 基板上 type-II InAs/GaSb 超格子を受光層に用いたセンサを初めて作製した。温度 112~205K で電流電圧特性を測定したところ、InP 基板上センサの暗電流は高温では GaSb 基板上センサと同等であったが、低温ほど InP 基板上センサの暗電流が GaSb 基板上センサと比べて大きくなる傾向が見られた。前記の式を用いてセンサの n 値を計算すると、InP 基板上センサは 1.78、GaSb 基板上セン

率は 1.34 であった。InP 基板上では超格子に伝播した貫通転位が原因となり、暗電流が悪化していると考えられる。一方、InP 基板上センサは波長 5 μm 付近で約 10% の外部量子効率を示し、センサとしての動作を確認した。外部量子効率は今後受光層を成す超格子のペア数を増加させることで増大させることができると考えられる。

InP 基板上 type-II InAs/GaSb 超格子は結晶性の改善が必要であるが、中赤外領域での FPA 用受光層として期待できると考えられる。

第 6 章では、本論文を総括し主な結論をまとめ、今後の課題を述べた。

審査結果の要旨

本論文は、環境計測や医療等の分野で応用可能な量子型赤外センサーの開発に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 波長 2 μm 帯の赤外センサー用材料として有望な InP 基板上の InGaAsN 層の成長を検討し、微量の Sb を添加することにより結晶の品質が向上すること、成長条件を最適化することにより、バンドギャップを波長にして 2.03 μm まで長波長化出来ることを明らかにした。高性能の赤外センサーの実現には至らなかったが多くの物理的知見を得た。
- (2) 波長 2 μm 帯の材料として有望な他の新しい材料系である InP 基板上の type II InGaAs/GaAsSb 超格子の成長を検討し、V/III 比、成長条件の最適化を行うことにより、室温で動作可能なカットオフ波長 2.5 μm 、最大感度 0.6A/W の赤外センサーを実現した。またこれを用いた 2 次元センサーアレイによる室温での画像撮影に成功した。
- (3) 波長 3 ~ 10 μm 帯の材料として有望な InAs/GaSb 超格子の InP 基板上への成長を検討し、成長条件の最適化を行うことにより、欠陥の少ない InAs/GaSb 超格子の成長に成功した。さらに InP 基板上の成長した InAs/GaSb 超格子を用いて初めて受光センサーを作製した。このセンサーは波長 5 μm において約 10% の外部量子効率を示し、この波長帯に対して透明な InP 基板上に成長した InAs/GaSb 超格子がセンサーとして実用可能であることを示した。

以上の諸成果は量子型赤外センサー実現の発展に大きく貢献するところである。また申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。