

# ZnSe 系有機 - 無機ハイブリッド型紫外高感度集積 APD の開発

鳥取大学 工学部電気情報系学科 阿部友紀

Development of ZnSe-based Organic-Inorganic Hybrid Structure High-Sensitive  
Integrated Ultraviolet Avalanche Photodiodes

Tomoki Abe

Faculty of Engineering, Tottori University

本研究で作製した APD デバイスの特徴は、増倍層に ZnSe、窓層に正孔輸送材料 PEDOT:PSS を用いた有機無機ハイブリッド構造であり、動作電圧は他の材料で作製した紫外線 APD デバイスよりも低い約 30V、ブレイクダウン前の暗電流は約  $1\text{pA}/\text{mm}^2$  と低くなっている。さらに、エッチングなどの APD 素子間の分離処理なしで集積化が可能である。本研究では、増倍層の厚さを  $0.3\mu\text{m}$  から増加させ、 $1\text{nA}/\text{mm}^2$  未満へと暗電流を低減し、1000 を超える平均増倍率を実現した。また、成長ウエハ上に PEDOT:PSS のパターンニングのみで集積化された 10 要素 1 次元 APD アレイの特性も報告する。

The feature of the APD device produced in this study is the organic-inorganic hybrid structure using ZnSe as the multiplier layer and the hole transport material PEDOT:PSS as the window layer, and the operating voltage is lower than that of the ultraviolet APD device made of other materials. Is as low as about 30V, and the dark current before breakdown is as low as  $\sim 1\text{pA}/\text{mm}^2$ . Furthermore, integration is possible without separation processing between APD elements such as etching. In this research, we have optimized multiplying layer thickness with the aim of reducing the electric field strength applied to the multiplying layer by increasing the thickness of the multiplying layer from  $0.3\mu\text{m}$ , reducing dark current under  $1\text{nA}/\text{mm}^2$  and improving the average multiplication factor of 890. We also report the characteristics of a 10-element one-dimensional APD array.

## 1. 研究背景

近年、光半導体デバイスは光通信や光検出など様々な分野で利用されている。その中の 1 つとして、紫外線光検出器がある。紫外光検出器は医療、科学計測、軍事、天文学など様々な分野での応用が期待されている。医療分野での応用例として、医療用癌診断装置 PET (Positron Emission Tomography) がある。患者に予め投与された特殊な薬剤で癌細胞にマーキングし、そこから放射される  $\gamma$  線をシンチレータで特定の波長の光へと変換する。それを光検出器によって電気信号へ変換することで癌細胞の診断を行う。近年次世代 PET 装置用のシンチレータとして開発されたのが、紫外シンチレータである Pr:LuAG<sup>1)</sup> である。Pr:LuAG は紫外領域で高い発光量と短い蛍光寿命をもつことから、PET 装置の分解能向上及び高速化が期待される。

現在 PET 装置のシンチレーション検出器で主に用いられる紫外光検出器は光電子増倍

管(Photomultiplier Tube:PMT)である。利点として青-紫外領域で超高感度であること、高い増倍作用をもつことが挙げられる。しかし、光電子増倍管の欠点として1000V以上の高い動作電圧が必要であること、真空管を使用しているため壊れやすいこと、集積化が困難であることなどが挙げられる。これらの問題を解決するために、集積化が可能で自己増倍機能を持ち紫外領域で高感度なアバランシェ・フォトダイオード(Avalanche Photodiode:APD)が、光電子増倍管に代わる光検出器として期待されている。

現在、半導体素子による高感度な光検出器としてはSi-APDが実用化されている。しかし、Siのバンドギャップは1.1eVであるが、このため紫外領域(200~400nm)では受光感度が極めて小さい。そのため、紫外領域で高い感度を有するワイドバンドギャップ半導体材料を用いたAPDの研究・開発が行われている。

本研究では、青-紫外領域において高い感度を持つZnSe系有機-無機ハイブリッド型の紫外APDの実用開発を目指す。現在、主に研究されている紫外光検出器用ワイドバンドギャップ半導体材料として、GaN<sup>2-5)</sup>、SiC<sup>6-10)</sup>、ZnSe<sup>11-14)</sup>等が挙げられる。ワイドバンドギャップ半導体材料の中でも、現在盛んに開発されているのがGaN(バンドギャップ:約3.4eV)を用いたAPDである。しかし、GaNは転位密度の小さい高品質な異種基板上に結晶成長させることが困難という問題を抱えている。異種基板とGaNとの間に多量の転位(結晶欠陥)が生じてしまうためである。そのため、ホモエピタキシャル成長させた素子においてブレークダウン電圧近傍での暗電流密度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 程度と非常に高い値となり、高品質なAPD素子の実現が困難となっている。また、SiC-APDは増倍率が $10^6$ と高い値となるが、間接遷移型であるため量子効率を高めるには吸収層を十分厚くする必要があり動作電圧が100V以上と高くなってしまう。

本研究では、無機層にII-VI族化合物半導体材料であるZnSe系半導体を用いて高密度集積型紫外APDの実現を目指している。ZnSe系半導体材料は直接遷移型であり、2.7eVのバンドギャップを有するため青-紫外領域で高い感度を持ち、Sを6%添加することでGaAsと完全格子整合するため、比較的安価なGaAs基板上に欠陥転位の少ない高品質な結晶を成長させることが可能であり、暗電流を低減させられる点など、多くの利点が挙げられる。

本研究で作製しているAPDデバイスの特徴として、正孔輸送材料であるPEDOT:PSS[poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)]を窓層として使用する有機-無機ハイブリッド型<sup>15)</sup>である点が挙げられる。PEDOT:PSSは、EG(ethylene glycol)を3%添加することで高い導電率(400~500 S/cm)を示し、仕事関数が約5.1eVであるため、電子親和力が4.07eVであるZnSSeとショットキーとなる。また、紫外領域で高い透過率を持つ(80~90%)特徴を持つため、紫外透過率の高いPEDOT:PSSを窓層として用いることでハイブリッド型APDは全無機構造と比較すると、窓層での吸収損失が低減し量子効率が向上するといった利点がある。また、APDウエハは高抵抗のi-ZnSSe増倍層を最上層とするため、PEDOT:PSS窓層のパターニングのみでエッチング等の素子間分離加工なしで集積化が可能である。

本研究では、先述した次世代PET装置のシンチレーション検出器への実用化を目的として、ZnSSe系有機-無機ハイブリッド型の紫外APDの作製および評価を行っている。作製している有機-無機ハイブリッド型紫外APDの素子構造を図1に示す。n-GaAs基板上に無機層として、n-ZnSe、n-ZnSSe、i-ZnSSe層を分子線エピタキシー(MBE)法を用い

て成長させた後、有機層として i-ZnSSe 上に有機導電材料である PEDOT:PSS を形成し、有機-無機ハイブリッド構造にしている。

現在、ZnSe 系有機-無機ハイブリッド APD は最大増倍率が小さいというデメリットを抱えているがため、更なる素子特性の向上へ向けて増倍層膜厚を厚くして暗電流を抑制して増倍率を向上させることが考えられる。電子のイオン化係数  $\alpha$ 、増倍層膜厚  $L$  を用いると、アバランシェブレークダウンの条件は  $\alpha L = 1$  である。したがって、増倍層膜厚を厚くするとイオン化係数が小さくて済む。そのため、増倍層膜厚を厚くすると、ブレークダウン時に必要な電界強度は小さくなる。電界強度が小さくなると、欠陥準位から生成される電子・正孔が少なくなるため、暗電流の低減につながると考えられる。ただし、動作電圧も高くなるので、リークパス発生が高くなる可能性がある。

以上から、増倍層である i-ZnSSe 層の膜厚の最適化を図ることにより低暗電流で高利得な ZnSe 系有機-無機ハイブリッド型 APD 素子の実現を目指す。現段階では、PEDOT:PSS 窓層作製プロセスでフォトリソグラフィおよびスピコート法で素子を作製し、実用化に十分な性能を持つ素子が実現している。本研究では、集積型デバイスの実用化に向けて 10 素子を一列に並べた 1 次元 APD アレイの作製を試みる。

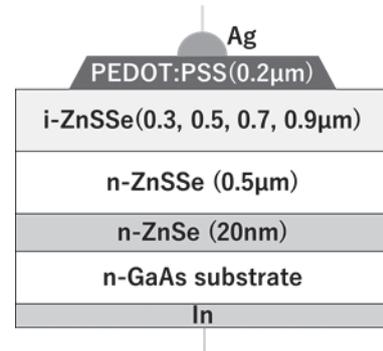


図 1: ZnSe 系有機-無機ハイブリッド APD の構造

## 2. 実験方法

作製した PEDOT:PSS/ZnSe 有機-無機ハイブリッド紫外 APD の素子構造を図 1 に示す。n-GaAs 基板上に分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて i-ZnSSe/n-ZnSSe/n-ZnSe を成長させた。MBE 成長では、原料に Zn、Se、ZnS、ドナー源として  $ZnCl_2$  を使用した。成長温度は  $270^\circ C$  として、Zn フラックス約  $1.2 \times 10^{-6}$  Torr、Se フラックス約  $3.6 \times 10^{-6}$  Torr、ZnS フラックス約  $5.5 \times 10^{-7}$  Torr としている。増倍層となる i-ZnSSe の膜厚は  $0.3 \mu m$ 、 $0.5 \mu m$ 、 $0.7 \mu m$ 、 $0.9 \mu m$  とした。その後スピコーティングおよびフォトリソグラフィで PEDOT:PSS を窓層としてパターンニングした。PEDOT:PSS は 7000 rpm で 3 回塗布を行った後に乾燥させリフトオフを行い、窒素雰囲気中で  $180^\circ C$  20 分間のアニールを行った。下部電極は GaAs 基板側の In、上部電極は Ag ペーストで PEDOT:PSS 上に形成している。

## 3. 結果と考察

図 2 に作製した APD の暗電流特性および増倍率特性の典型例を示す。増倍層膜厚を増加するにしたがい、ブレークダウン電圧  $V_B$  は増加しているが電界強度は  $1.0 MV/cm$  ( $0.3 \mu m$ ) から  $0.68 MV/cm$  ( $0.9 \mu m$ ) に低減している。この増倍層膜厚の増加によるアバランシェブレイ

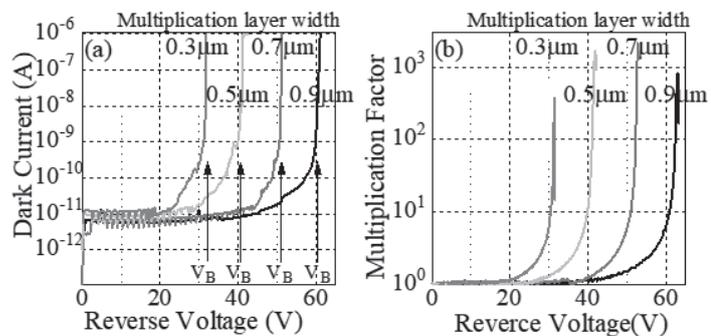


図 2: ZnSe 系有機-無機ハイブリッド APD の増倍層膜厚を変えた際の (a) 暗電流特性および (b) 増倍率特性

クダウン電界の低減はほぼ理論通りであり、動作電界低減による暗電流抑制の効果が期待できる。

次に、各増倍層膜厚での暗電流値(ブレークダウン電圧の95%時)と最大増倍率を図3に示す。図3より増倍率厚 $0.5\mu\text{m}$ の素子のブレークダウン前の暗電流の平均値は $5.6 \times 10^{-9}\text{A}$ であり、ほかの増倍層厚の素子より低い値を示していることが分かる。最大増倍率は $0.5\mu\text{m}$ の素子で2430倍を観測した。また、最大増倍率の平均値についても増倍層厚 $0.5\mu\text{m}$ の素子が最も高く、890倍を達成した。以上より、最適化増倍層膜厚は $0.5\mu\text{m}$ であることが分かった。以上から、最も素子特性が向上したのは増倍層膜厚 $0.5\mu\text{m}$ の素子であり、それ以上厚膜化をしていくと、素子特性が低下することが分かった。 $0.5\mu\text{m}$ の素子では、増倍層膜厚の厚膜化でアバランシェブレークダウン電界強度が減少することによる暗電流の低減効果により素子特性が向上したと考えられる。素子特性が低下した要因としては増倍層膜厚を厚くしたことにより、動作電圧が大きくなったことによるエッジブレークダウンによるリーク電流が増大したことが考えられる。エッジブレークダウンが発生しているかどうかは今後暗電流の素子面積依存性を解析する必要があり、エッジブレークダウンが原因であることが特定されたらそれを軽減するための保護層導入等が必要となる。

上述したAPD素子は、PEDOT:PSS窓層上にAgペーストにてAu線をボンディングしていたため、歩留まりが6割程度であった。そこで、PEDOT:PSS窓層上にSU-8絶縁層およびTi/Au外部電極を形成したAPDアレイを作製した。

図4に作製したAPDアレイの表面図、断面図、および全体像を示す。まず、PEDOT:PSS

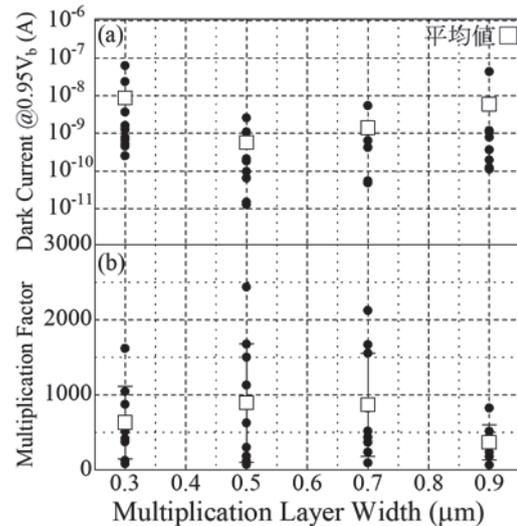


図3: 増倍層膜厚と(a)ブレークダウン電圧の95%時の暗電流の関係および(b)最大増倍率の関係

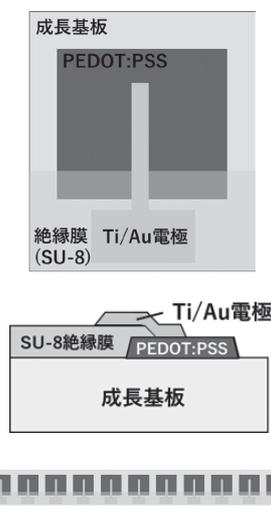


図4: ZnSe系有機-無機ハイブリッドAPDアレイの構造

窓層上に保護膜としてSU-8絶縁膜を形成し、その後フォトリソグラフィでTi/Au電極を形成した。Ti/Au電極形成後の表面の顕微鏡写真は図5に示すように、パターン通りに形成できていることがわかる。

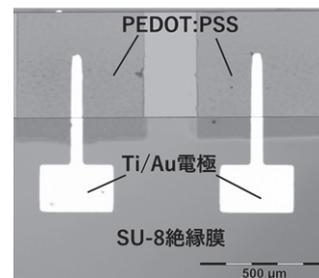


図5: APDアレイの表面顕微鏡写真

作製したAPDアレイの表面写真と暗電流特性を図6に示す。用いたAPDウエハの特性より暗電流は大きいものの、微小なリークが発生している#7を除いて約28Vでシャープなブレークダウンを観測した。I-V特性が正常な素子の歩留まりは9割であった。増倍率特性についても測定できた6素子の平均値は320倍を達成した。

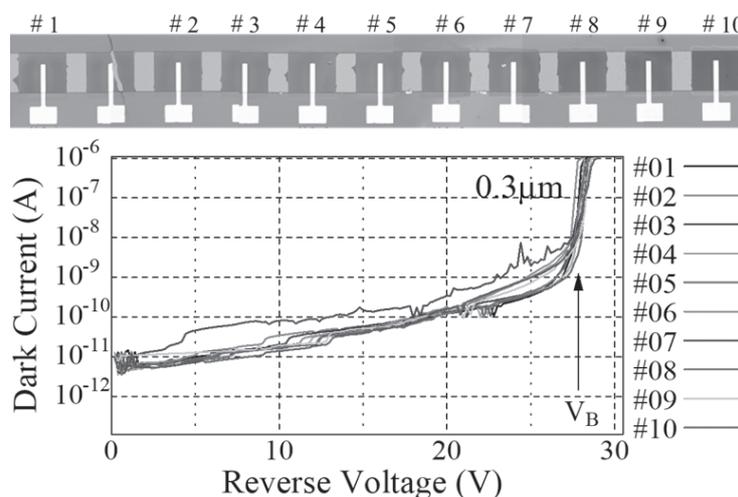


図6: ZnSe系有機-無機ハイブリッドAPDアレイの暗電流特性

#### 4. 結論

以上により、本研究ではZnSe系有機-無機ハイブリッド集積型紫外APD(アバランシェフォトダイオード)を開発し、増倍層膜厚の最適化および集積型APDアレイの開発を行った。その結果、現段階では増倍層膜厚 $0.5\mu\text{m}$ で暗電流が最小化し、増倍率が最大化することが分かった。今後、エッジブレークダウンの解析およびその抑制を行い、さらなる特性の向上へとつなげる必要がある。また、APDアレイの作製においては目視で成功したAPDアレイに関しては歩留まり9割を達成したが、PEDOT:PSS窓層形成時のプロセス成功率や外部電極のリフトオフの成功率など改善すべき課題が明らかになってきた。

今後、以上の改善を行って実用的な集積型紫外APDアレイの実現を目指していく。

#### 5. 謝辞

本研究は、2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

#### 6. 参考文献

- 1) H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikil, K. Kamada, and T. Fukuda, J. Cryst. Growth 292, 239 (2006).

- 2) J.B. Limb, D. Yoo, J.H. Ryou, W. Lee, S.C. Shen, R.D. Dupuis, M.L. Reed, C.J. Collins, M. Wraback, D. Hanser, E. Preble, N.M. Williams, and K. Evans, *Appl. Phys. Lett.* 89, 011112 (2006).
- 3) Z. Vashaei, E. Cicek, C. Bayram, R. McClintok, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 96, 201908, (2010).
- 4) A. K. Sood, J. W. Zeller and Y. R. Puri, *International Journal of Engineering Research and Technology.* 10, 129 (2017).
- 5) Q. Cai, Q. Li, M. Li, Y. Tang, J. Wang, J. Xue, D. Chen, H. Lu, R. Zhang, and Y. Zheng, *IEEE Photonics Journal.* 11, 1943 (2019).
- 6) X. G. Bai, X. Y. Guo, D. C. McIntosh, H. D. Liu, and J. C. Campbell, *IEEE J. Quantum Electron.* 43, 1159 (2007).
- 7) H. Zhu, X. Chen, J. Cai, and Z. Wu, *Solid State Electron.* 53, 7 (2009).
- 8) Z. Vashaei, E. Cicek, C. Bayram, R. McClintock, and M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 96, 201908 (2010).
- 9) H. D. Liu, D. McIntosh, X. G. Bai, H. P. Pan, M. G. Liu, J. C. Campbell, and H. Y. Cha, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 20, 1551 (2008).
- 10) J. Kou, K. K. Tian, C. Chu, Y. Zhang, X. Zhou, Z. Feng and Z. H. Zhang, *Nanoscale Research Letters.* 14, 396 (2019).
- 11) H. Ishikura, T. Abe, N. Fukuda, H. Kasada, and K. Ando, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1069 (2000).
- 12) H. Ishikura, Y. Fukunaga, T. Kubota, H. Maeta, M. Adachi, T. Abe, H. Kasada, and K. Ando, *Phys. Status Solidi. B* 229, 1085 (2002).
- 13) T. Abe, K. Ando, K. Ikumi, H. Maeta, J. Naruse, K. Miki, A. Ehara, and H. Kasada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, L508 (2005).
- 14) Y. Inagaki, M. Ebisu, M. Ohtsuki, N. Ayuni, T. Shimizu, T. Abe, H. Kasada, and K. Ando, *Phys. Status Solidi C* 9, 1852 (2012).
- 15) M. Nakano, T. Makino, A. Tsukazaki, K. Ueno, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Yuji, S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* 93, 123309 (2008).