

04

# ヘテロ接合型結晶セレン光電変換膜 を積層したイメージセンサーの開発

為村成亨

菊地健司 宮川和典

大竹 浩 久保田節

## Development of CMOS Image Sensors Overlaid with Crystalline Selenium-based Heterojunction Photodiode

Shigeyuki IMURA, Kenji KIKUCHI, Kazunori MIYAKAWA, Hiroshi OHTAKE and Misao KUBOTA

## 要約

将来の超高精細映像システムの実現を目指して,結晶 セレン(c-Se:crystalline Selenium)を光電変換膜 に用いたイメージセンサーの研究開発を進めている。光 電変換材料として,これまで一般的に用いられてきたシリ コン(Si)に替えて,可視光領域において高い光吸収 特性を有するc-Seを用いることにより,光電変換膜内で のアバランシェ(なだれ)増倍を利用した高感度イメー ジセンサーが実現できる。今回,ガラス基板上に作製し た試作膜において, c-Seで初めてアバランシェ増倍を確 認し,100%を超える量子効率が得られた。また,CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor)回路 上に一様なc-Se膜を作製することにより,高画質な映像 の撮影に成功した。

#### ABSTRACT

We have been investigating highly sensitive imaging devices with crystalline selenium (c-Se) as a photosensitive layer for applications to nextgeneration ultra high-definition imaging systems. By using c-Se with a high absorption coefficient over the entire visible region instead of using silicon, which has been conventionally applied to a photoelectric conversion material, highly sensitive image sensors using avalanche multiplication in a photoelectric conversion film can be realized. In this paper, we describe the first observation of avalanche multiplication in a c-Se film fabricated on the glass substrate which exhibits external quantum efficiency of greater than 100%. Furthermore, we successfully created high resolution images by applying a uniform c-Se film to the CMOS circuits.



## 1. はじめに

当所では、多画素化や高フレームレート化が進むテレ ビカメラの感度不足の問題を抜本的に解決するために、 信号電荷のアバランシェ(なだれ)増倍\*<sup>1</sup>が可能な光 電変換膜をCMOS回路上に積層した新たな高感度イメー ジセンサーの研究開発を進めている。

アバランシェ増倍を利用した代表的な高感度イメージ センサーとしては、アモルファス(非晶質)セレン(a-Se)を光電変換膜に用いた超高感度HARP(High-gain Avalanche Rushing amorphous Photoconductor)撮像 管があり<sup>1)2)</sup>,放送用途以外にも医療や理学など幅広 い分野で利用されてきた。しかし、a-Seでアバランシェ 増倍に必要な電界を得るためには、CMOS回路の耐電圧 を超える高い電圧(実用化されているHARP撮像管では 約1,500V)を印加する必要があることから、それに替わ る新たな光電変換材料への期待が高まっていた。

低電圧での電荷増倍を実現するために光電変換材料に 求められる条件としては,可視光に対して高い光吸収特 性を有し、薄膜化が可能であることが挙げられる。結晶 セレン(c-Se)は、可視光用イメージセンサーの光電変 換材料として一般的に用いられているシリコン(Si)と 比べても光吸収係数\*<sup>2</sup>が一桁以上高く(**1**図)、膜厚を 500nm以下に薄くしても可視光を十分に吸収できること から、有望な材料と考えられる。

今回, c-Seを用いてガラス基板上に試作した光電変 換膜において,初めてアバランシェ増倍により100%を 超える量子効率\*<sup>3</sup>が得られることを確認するとともに, CMOS回路上に一様なc-Seを形成することで,高画質な 映像の撮影に成功した。

本稿では, 試作膜の作製プロセスと特性について述べ た後, 撮像実験の結果や結晶粒径と画質の関係について 報告する。

<sup>\*1</sup> 強電界によって加速された荷電粒子が原子との衝突を繰り返すことで、 なだれのように新たな荷電粒子を生み出す現象。

<sup>\*2</sup> 光が物質中を進むときに、その物質に吸収される度合いを表す定数。単 位はcm<sup>1</sup>。

<sup>\*3</sup>入射したフォトン(光子)1個に対して生成される電荷の割合。



## 2. 光電変換膜の作製

本章では、c-Seを用いた試作膜の作製プロセスについ て述べる。

ガラス基板上に作製した光電変換膜の断面図を2
図(a)に、また、CMOS回路上に作製した光電変換膜の概略図と断面図を2図(b)に示す。下部電極として、2図(a)では透明導電膜であるITO(Indium Tin Oxide:酸化インジウムスズ)を、2図(b)では画素ごとにパターン形成された金属電極を用いた。

作製プロセス(2図(a)と(b)で共通)は次の通りで ある。まず、下部電極上にRFスパッター法\*4により酸 化ガリウム(Ga2O3)を直接成膜した。その上にSe膜の 剥離を防止するためのテルル(Te)をごく薄く成膜した 後、真空蒸着法\*5によりa-Seを成膜した<sup>3)</sup>。次に、作製 したa-Seに対して、大気中で200°Cの加熱による結晶化 を行い、c-Seを作製した。a-Seとc-Seの外観の比較を**3** 図に示す。最後に、DCスパッター法\*6により上部電極 として透明導電膜ITOを成膜し、光電変換膜を作製した。



#### 3. 試作した光電変換膜の特性

ガラス基板上に試作した光電変換膜(2図(a))について,逆バイアス\*7(上部電極が陰極)印加時の暗電流 特性,光電変換特性を調べた。

#### 3.1 暗電流特性

(1) Te層厚の影響

上述したように、Se結晶化時の膜剥がれ防止のため に、極めて薄いTe層をGa2O3とc-Seの間に挿入している。 Teはc-Se内でアクセプター\*8として振る舞うことが知 られており、暗電流の要因となり得る。この点につい て検討するために、ガラス基板上にTeを0.1nm成膜し、 その上にa-Seを100nm成膜して、加熱によりc-Seを作 製した後、c-Se内のTeの分布を二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)\*9により 測定した。その結果を4図に示す。この図より、加熱に よるSeの結晶化の際に、界面に挿入されたTeがc-Se内 に20nm程度拡散することが分かる。

- \*7 pn接合部に形成される空乏層(電荷が存在せず絶縁された領域)に、電 流が流れない方向に外部から電圧を加えた状態。
- \*8 半導体の中で電子を受け取り,正孔を与える不純物。
- \*9 一次イオンを試料表面に入射させた際に放出される二次イオンを検出し、 試料中に含まれる成分の定量を行う手法。

<sup>\*4</sup> 薄膜を生成する手法の1つ。アルゴンなどのガス粒子をターゲット(薄 膜化したい物質)に高速で衝突させ、その衝撃でターゲットからはじき 出された原子や分子を基板上に付着させて薄膜を作製する。絶縁物を ターゲットとするために、RF(高周波)をかけて行う。

<sup>\*5</sup> 薄膜を生成する手法の1つ。薄膜化したい物質を高真空中で加熱して気化し、気化した物質を基板上に付着させて薄膜を作製する。

<sup>\*6</sup> 薄膜を生成する手法の1つ。アルゴンなどのガス粒子をターゲット(薄 膜化したい物質)に高速で衝突させ、その衝撃でターゲットからはじき 出された原子や分子を基板上に付着させて薄膜を作製する。導電物を ターゲットとするために、DC(直流)をかけて行う。







また,**5**図に,Te層厚の異なるITO/c-Seショットキー ダイオード<sup>\*10</sup>の暗電流の測定結果を示す。この結果か ら,Te層厚の増加とともに暗電流が増加しており,Te 層厚が暗電流特性に大きく影響することが分かる。

以上の検討結果から,暗電流を減らすためには,成膜 時の制御が可能な範囲で,Te層厚はできる限り薄くす る方が良いと考えられる。今回の試作では,この点を考



慮して, Te層厚を0.1nmとして光電変換膜を作製した。 (2) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の適用による暗電流の抑制

6図に、ITO/c-SeショットキーダイオードとGa2O3/ c-Seヘテロ接合ダイオード<sup>\*11</sup>(2図の光電変換膜と同じ 構造のダイオード)の暗電流特性を比較して示す。p型 半導体であるc-Seに対してn型半導体としてGa2O3を適用 し、pn接合を形成することで、暗電流を大幅に抑制で きることが分かる<sup>4)</sup>。この結果は、**7**図に示すエネル ギーバンド図<sup>\*12</sup>から直感的に理解できる。バンドギャッ プ<sup>\*13</sup>が4.7eV<sup>\*14</sup>と大きいGa2O3を適用することで、価電 子帯<sup>\*15</sup>におけるITO電極とGa2O3との間の大きなエネル ギー差 (ΔEv)が、電極からの注入電荷(この場合は 正孔)に対する障壁として効果的に働き、高電界印加時 の暗電流を大幅に抑制していると考えられる。

#### 3.2 光電変換特性

**8**図に, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/c-Seヘテロ接合ダイオードにおける光 照射時の電流 – 電圧特性を示す。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中のキャリア濃 度が光電変換特性に与える影響を調査するために,スズ (Sn)の添加濃度が異なる3種類のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sn濃度:0%, 5 mol%<sup>\*16</sup>, 5.6mol%)を作製した<sup>5)</sup>。測定は,入射光 の波長が450nm,入射光の強度が2.5 μW/cm<sup>2</sup>の条件下

<sup>\*10</sup> ITOの上にTeとc-Seを成膜したショットキーダイオード(金属と半導体 とを接触させたダイオード)。

<sup>\*11</sup> p型半導体とn型半導体とを接触させたダイオード。

<sup>\*12</sup> 半導体や金属において、電荷が存在できるエネルギー範囲と、電荷が存 在できないエネルギー範囲を示した図。

<sup>\*13</sup> 電荷が存在できないエネルギーの範囲。

<sup>\*14</sup> eV (electron Volt) は, エネルギーの単位。1 eVは, 1 Vの電位差があ る自由空間内で電子1個が得るエネルギー。

<sup>\*15</sup> 電子が自由に動けず、電気伝導に寄与しないエネルギー帯。

<sup>\*16</sup> Ga2O3に占めるSnの濃度をモルで表した割合。



9図 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/c-Se ヘテロ接合ダイオードの分光感度特性



10 図 c-Se 表面の電子顕微鏡写真





で行った。8図より,いずれの試作デバイスにおいて も、信号電流が一度飽和した後、印加電圧20V前後で再 び増加する現象が見られており、膜内でのアバランシェ 増倍を確認することができた。また、Ga2O3中のSn添加 濃度が増加するに伴い、信号電流の飽和や電荷増倍に要 する印加電圧を低減できることが分かる<sup>6)</sup>。この結果は、 空乏層の観点から説明できる。すなわち、Ga2O3(n型) とc-Se(p型)の界面に形成される感度領域\*<sup>17</sup>である空 乏層は、c-Seよりキャリア濃度の低いGa2O3側に優先的 に広がるため、c-Se側に空乏層を広げるためには電圧の 印加が必要となる。しかし、Sn添加によりGa2O3のキャ リア濃度を増加させることで、c-Seとの間のキャリア濃 度差が小さくなり、低電圧でc-Se側に空乏層が広がるた め、効率的な光電変換動作が可能となる。

9図に印加電圧が異なる場合のGa2O3(Sn濃度:5 mol%)/c-Seヘテロ接合ダイオードの分光感度特性(光 の波長ごとの量子効率)を示す。印加電圧2Vのときは 空乏層がGa2O3側に広がり、可視光に対する感度が極め て低いのに対して、印加電圧を信号電流が飽和する15V まで大きくした場合, c-Se側に空乏層が十分に広がるこ とで,可視光領域において高い量子効率が得られた。さ らに電荷増倍領域である23Vまで印加電圧を大きくする ことで, c-Seで初めて100%を超える量子効率を確認した。

#### 4. 撮像特性

本章では、c-Se膜をCMOS回路上に作製し、その撮像 特性を評価した結果について述べる。

**10図** (a) ~ (d) に, 膜厚が  $2\mu$  m ~ 200nmのc-Se膜の 表面を,走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope)<sup>\*18</sup>により観察した二次電子線像<sup>\*19</sup>を示す。 c-Seの結晶粒径に注目すると,膜厚が厚くなるほど粒径 が大きくなることが分かる。これは,加熱によるSeの 結晶化時に,微量に挿入されたTeを結晶核として,結

<sup>\*17</sup> 生成された電荷が,再結合せず電流となる領域。

<sup>\*18</sup> 試料に電子を照射した際に放出される二次電子を検出することにより, 形状を観察する電子顕微鏡。

<sup>\*19</sup> 試料表面から発生する, 試料形状を反映した二次電子を検出し, 再生した画像。

晶粒が膜厚方向に成長するため, 膜厚が厚くなるほど結 晶が大きく成長することを示している。

次に、膜厚が2μmと500nmのc-SeをCMOS回路上に作 製し、撮像評価を行った(11図(a),(b))。今回、Te の挿入により、一様なc-Se膜の作製が可能になったこと で、c-Seを用いた光電変換膜において初めて高画質な映 像の撮影に成功した。11図の撮像画像を比較すると、膜 厚が薄い、つまりc-Seの粒径の小さい方が、明らかに固 定パターンノイズの少ない高画質な撮像画像が得られて いる。これは、今回用いたCMOS回路の画素サイズであ る3μmよりもc-Seの粒径が十分小さくなることで、粒 子ごとの感度ムラが画素内で平均化されたためと考えら れる。

## 5. まとめ

将来の超高精細映像システムの実現を目指して, ヘテ ロ接合型結晶セレン光電変換膜を積層したイメージセン サーを開発した。

今回, ガラス基板上に作製した試作光電変換膜におい て, ワイドギャップ半導体であるGa2O3をn型半導体と して用い, c-Seとの間でpn接合を形成し, 外部電極から の注入電荷を阻止することで, 暗電流の大幅な低減に成 功した。暗電流の抑制により, 同時に光電変換膜への安 定した電界の印加が可能となった結果, c-Seにおいて約 20Vの印加電圧でアバランシェ電荷増倍を確認すること ができ, 初めて100%を超える量子効率が得られること を実証した。

また、Teを結晶核としたSeの結晶化により、一様な

結晶膜の作製が可能となることで、c-Seを光電変換膜と してCMOS回路上に積層することが可能となった。さら に、c-Seの結晶粒径を膜厚により制御し、画素サイズよ りも十分小さくすることで、固定パターンノイズを大幅 に抑制した高画質な映像の撮影に成功した。

今後は、ガラス基板上における試作デバイスで実証 したアバランシェ電荷増倍による高感度化技術をCMOS 回路上においても実現し、超高感度CMOSイメージセン サーの開発に取り組んでいく。

謝辞 c-Se作製に関してご協力いただいた東京理科大 学総合研究機構 中田時夫教授, CMOS回路の提供, お よびデバイス構造に関して議論いただいたパナソニック (株)オートモーティブ&インダストリアルシステムズ 社 沖野徹氏, 廣瀬裕氏, 加藤剛久氏, パナソニックセ ミコンダクターソリューションズ(株) 松長誠之氏, 兵 庫県立大学 寺西信一氏に感謝いたします。

本稿は、Applied Physics Letters誌、およびIEDM Technical Digestに掲載された以下の論文を元に加筆・修正したものである。 S. Imura, K. Kikuchi, K. Miyakawa, H. Ohtake and M. Kubota: "Low-Voltage-Operation Avalanche Photodiode Based on n-Gallium Oxide/p-Crystalline Selenium Heterojunction," Appl. Phys. Lett., 104, 24, pp.242101-1-242101-4 (2014)

S. Imura, K. Kikuchi, K. Miyakawa, H. Ohtake, M. Kubota, T. Nakada, T. Okino, Y. Hirose, Y. Kato and N. Teranishi : "High Sensitivity Image Sensor Overlaid with Thin-Film Crystalline-Selenium-Based Heterojunction Photodiode," IEDM Tech. Dig., pp.88-91 (2014)

#### 参考文献

- 1) T. Tanioka, J. Yamazaki, K. Shidara, K. Taketoshi, T. Kawamura, S. Ishioka and Y. Takasaki : "An Avalanche-Mode Amorphous Selenium Photoconductive Layer for Use as a Camera Tube Target," IEEE Electron Device Lett., 8, 9, pp.392-394 (1987)
- M. Kubota, T. Kato, S. Suzuki, H. Maruyama, K. Shidara, K. Tanioka, K. Sameshima, T. Makishima, K. Tsuji, T. Hirai and T. Yoshida : "Ultrahigh-Sensitivity New Super-HARP Camera," IEEE Trans. Broadcast., 42, 3, pp.251-258 (1996)
- 3) T. Nakada and A. Kunioka : "Efficient ITO/Se Heterojunction Solar Cells," Jpn. J. Appl. Phys., 23, 8, pp.L587-L589 (1984)
- 4)為村,菊地,宮川,大竹,久保田: "結晶セレンを用いたヘテロ接合フォトダイオードの暗電流特性の改善," 第61回応用物理学会春季学術講演会,18a-F9-1 (2014)
- 5) N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda and H. Kawazoe : "Synthesis and Control of Conductivity of Ultraviolet Transmitting β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals," Appl. Phys. Lett., 70, 26, pp.3561-3563 (1997)
- 6)為村,菊地,宮川,大竹,久保田: "低電圧動作Ga2O3:Sn/c-Seヘテロ接合フォトダイオード,"第75回応 用物理学会秋季学術講演会,17p-C6-1 (2014)



## 為村 成亨

2005年入局。広島放送局を経て,2011 年から放送技術研究所において,高感度 撮像デバイスの研究に従事。現在,放送 技術研究所新機能デバイス研究部に所 属。



## 菊地 健司

2002年入局。福島放送局を経て,2006 年から放送技術研究所において,超高感 度撮像デバイス,低電圧増倍膜の研究に 従事。現在,札幌放送局技術部に所属。 博士(工学)。



## 宮川 和典

1989年入局。放送技術研究所,静岡放送局を経て,1998年から放送技術研究 所において,増倍型光電変換膜の研究に 従事。現在,放送技術研究所新機能デバ イス研究部主任研究員。



## 大竹浩

1982年入局。同年から放送技術研究所 において,超高速度CCDおよび次世代放 送用撮像デバイスの研究に従事。現在, 放送技術研究所新機能デバイス研究部上 級研究員。



## 〈 ぼ た みさま

1983年入局。福井放送局,放送技術研 究所,大阪放送局を経て,2003年から 放送技術研究所において,増倍型光電変 換膜の研究に従事。現在,放送技術研究 所新機能デバイス研究部上級研究員。