

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年1月29日 (29.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/014076 A1(51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/062986

(22) 国際出願日: 2008年7月18日 (18.07.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-190281 2007年7月23日 (23.07.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP). 公立大学法人大阪府立大学 (OSAKA PREFECTURE UNIVERSITY PUBLIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5998531 大阪府堺市中区学園町1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

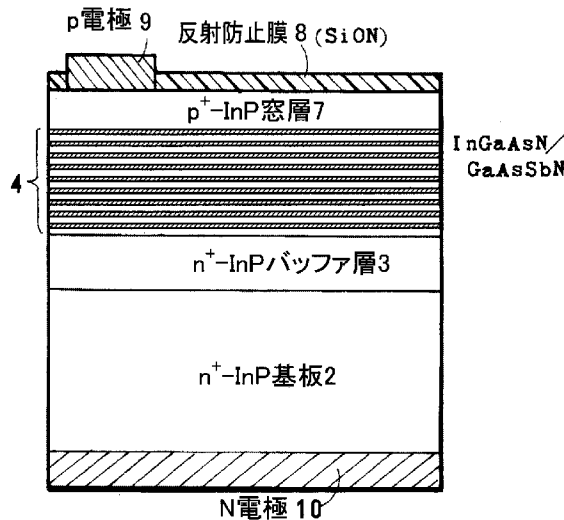
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 猪口 康博 (IGUCHI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 岡田 浩 (OKADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 河村 裕一 (KAWAMURA, Yuichi) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-RECEIVING DEVICE

(54) 発明の名称: 受光デバイス

[図23]



- 9 P-ELECTRODE
- 8 ANTIREFLECTION FILM (SiON)
- 7 p⁺-InP WINDOW LAYER
- 3 n⁺-InP BUFFER LAYER
- 2 n⁺-InP SUBSTRATE
- 10 N-ELECTRODE

(57) Abstract: A light-receiving element device for receiving the near- to mid- infrared lights of 1.7 to 3.5 μm . The device comprises an InP substrate (2) and a superlattice light-receiving layer (4) having a superlattice where a type-II junction is formed by alternating a subsidence layer of a III-V compound semiconductor containing In, Ga, As, and N and a bulge layer of a III-V compound semiconductor containing Ga, As, and Sb. The thickness of the subsidence and bulge layers are 3 to 10 nm, and the overall thickness of the superlattice light-receiving layer (4) is 2 to 7 μm . The lattice mismatch between the superlattice light-receiving layer (4) and the InP of the constituent film is $\pm 0.2\%$ or less.

(57) 要約: 1. 7 μm ~ 3.5 μm の近赤外から中赤外光を受光できるような受光素子デバイスを提供する。InPを基板(2)とし、In、Ga、As、Sb、Nを含む3-5族化合物半導体の沈降層と、Ga、As、Sbを含む3-5族化合物半導体の隆起層とを交互に積層し、タイプ2の接合を形成した超格子を超格子受光層(4)とする。沈降層、隆起層の膜厚は3nm~10nmで、超格

子受光層(4)全体の厚みは2 μm ~ 7 μm で、超格子受光層(4)の構成膜のInPとの格子不整合は $\pm 0.2\%$ 以下とする。



〒5998531 大阪府堺市中央区学園町 1 番 1 号 公立大学
法人大阪府立大学内 Osaka (JP).

NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(74) 代理人: 深見 久郎, 外(FUKAMI, Hisao et al.); 〒
5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中
之島セントラルタワー 2 2 階 深見特許事務所 Osaka
(JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

受光デバイス

技術分野

[0001] この発明は3－5族化合物半導体を用いた近赤外域から中赤外域に感度を持つセンサや、撮像素子などに用いられる受光デバイスに関する。より詳しく言えば、 $2\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ の赤外光を受光できるようなデバイスを与えることを目的とする。

背景技術

[0002] このような中赤外光は、ガス分析、医療、環境計測などの分野で様々な応用が期待される。しかしこの範囲の赤外光を発光する半導体発光素子がないので実現されていない。発光素子だけでなく受光素子も適当なものがないというのが現状である。光通信用のフォトダイオードはInP(インジウムリン)を基板、InGaAs(インジウムガリウム砒素)を受光層としており $1.3\mu\text{m}$ ～ $1.6\mu\text{m}$ の近赤外光に感度がある。

[0003] しかし $1.6\mu\text{m}$ 以上の吸収端を持つ適当な材料がないので、 $1.6\mu\text{m}$ 以上の赤外光を受光するデバイスを作ることができない。図4は半導体バルク結晶の中に形成されるバンド構造を簡略図示したもので、受光層の価電子帯と伝導帯を示している。一様に伸びる価電子帯と伝導帯がある。その間が禁制帯である。禁制帯のエネルギー幅、つまり価電子帯と伝導帯のエネルギー(エネルギー準位)の差がバンドギャップ E_g である。受光層が光を吸収することによって価電子帯の電子が伝導帯へ励起される。吸収のある材料によってpn接合を作れば励起された電子、正孔が分離されて光電流となるので、これを外部に取り出すことによって光の入射を検知するフォトダイオードを構成することができる。

[0004] ところがバンドギャップ E_g 以上のエネルギーを持つ光しか半導体によって吸収されない。光のエネルギーは $h\nu = hc/\lambda$ によって与えられる。ここで h はプランク定数、 c は真空中の光速、 λ は波長、 ν は振動数である。光のエネルギー $E = hc/\lambda$ をeVで表現し、波長 λ を μm で表現すると、 $\lambda = 1.2398/E$ の関係がある。基板であるInPのバンドギャップは 1.3eV であるから遮断波長は $0.95\mu\text{m}$ である。InP基板はそれ以下の波長の光を吸収する。それ以上の波長の光を通すことができるから 0.95

μm 以上の光を測定するデバイスの基板とすることができる。InP基板に整合するような3-5族の薄膜をその上に形成して受光素子を作ることができる。

[0005] しかし基板と格子整合するということが条件になる。3元系のInGaAsが受光層としてよく用いられる。InPと整合するという条件から $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ という組成のものが用いられる。これは吸収端波長が $1.6\mu\text{m}$ の程度である。従って $1.3\mu\text{m}$ や $1.55\mu\text{m}$ のような光通信用の光を受光するフォトダイオードとして最適である。

[0006] しかしそれより波長の長い $2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ を受光できるような適当なフォトダイオードがない。 $2.5\mu\text{m}$ を受けるにはバンドギャップが $E_g=0.5\text{eV}$ 程度でなければならない。しかしそのように狭いバンドギャップを持つような適当な半導体は数少なく、あったとしてもpn接合を作ってフォトダイオードとすることができない。

[0007] 特開平09-219563号(特許文献1)は中赤外に対応するレーザ材料としてSb(アンチモン)を含む3-5族半導体が提案されているが、Sbを含む3-5族結晶は作り難く不安定で実用的なデバイスはできないと述べている。Sb系3-5族を否定した特開平09-219563号はGaAs基板、InP基板に整合するGaInNAs(ガリウムインジウム窒素砒素)やInNPAs(インジウム窒素リン砒素)など窒素を含む3-5族化合物半導体は 0.73eV 以下のバンドギャップを持つ結晶となり得るとし、 $1.7\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の中赤外の光を発光する発光素子とその波長帯の光を受光する受光素子を作ることができる主張している。 0.73eV というエネルギーは $1.7\mu\text{m}$ の波長に対応する。特開平09-219563号は窒素の電気陰性度が極めて高いから、窒素比率が小さい間では格子定数が減るとバンドギャップも減るという性質があると主張する。

[0008] 一方、光通信でこれまで利用されてきたGaInAs(ガリウムインジウム砒素)は格子定数が増えるとバンドギャップが減るという性質がある。よってGaInAsに窒素を加えたGaInNAsは格子定数をInPまたはGaAs(ガリウム砒素)基板に整合させたままでバンドギャップを減らすことができるので、 0.73eV 以下のバンドギャップの混晶を作り得るという。

[0009] 特開平09-219563号は発光素子に重点があり半導体レーザの構造を述べている。フォトダイオードについては実施例1だけに記載があり、特開平09-219563号の実施例1のフォトダイオード構造を上から順に記載すると次のようになる。

- [0010] p-GaInAsキャップ層 (0.2 μ m厚)
 p-InP層 (1.0 μ m厚)
 ノンドープGaInNAs無歪光吸収層(0.5 μ m厚)
 n-InP層 (1.0 μ m厚)
 n-InP基板

しかし、特開平09-219563号は、GaInNAs無歪光吸収層の混晶比を記載していない。GaInNAs無歪光吸収層のバンドギャップの値が分からない。またこれが1.7 μ mを受光できたか否かも述べていない。特開平09-219563号は審査請求されず取り下げ擬制になっている。バンドギャップを0.6eV(波長2 μ mに対応)にまで下げるには窒素Nの比率をかなり大きく(10%程度)しなければならない。ところがそのように高い窒素比率のGaInNAs薄膜をInP基板上に成長させるのは不可能である。5族の元素は成長温度での蒸気圧が極めて高いので気相成長が難しい。この場合はそれだけでなく、異なる2つの5族元素が存在する。蒸気圧が大きく違い、MBE(Molecular Beam Epitaxy:分子線エピタキシャル成長)法でも巧く成長させることができない。

- [0011] 特開2003-282927号(特許文献2)はInP基板の上に、InPより格子定数の小さい $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 層と、InPより格子定数の大きい $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}$ 層とを受光層として重ねて成長させ、その上にInPキャップ層を成長させたフォトダイオードを提案している。InPに比べて過不足のある格子定数の2層を組み合わせ、平均の格子定数がInPの格子定数に一致するようにしている。前者の $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ の吸収波長は $\lambda_g = 1.57 \mu\text{m}$ であり、後者の $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}$ の吸収端波長は $\lambda_g = 1.63 \mu\text{m}$ である、という。従って1.63 μ mまでの赤外光を受光することができる、というわけである。従来の光通信用のフォトダイオードは $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 受光層を持ち、吸収波長は $\lambda_g = 1.57 \mu\text{m}$ であるから、従来のものよりも0.06 μ m分赤外側まで感受することができるというわけである。

- [0012] しかし、InPやGaAsに格子整合し、バンドギャップが狭い半導体というのはなかなか存在しない。そこで2つのタイプの超格子を受光層とするような構造が提案された。InP基板に整合する混晶半導体薄膜層の接合に2つの異なる種類のものがあること

が分かっている。通常のをタイプ1といい、新たに発見された接合をタイプ2と呼ぶ。この2種類の接合の様式の違いを説明する。

[0013] 図5はタイプ1の超格子構造のバンドを示す。バンドギャップ Eg_A の狭い材料Aとバンドギャップ Eg_B の広い材料Bをヘテロ接合させた場合に、Aの伝導帯 C_A よりBの伝導帯 C_B が上に、Aの価電子帯 V_A よりBの価電子帯 V_B が下に来るような場合である。これをタイプ1のヘテロ接合という。

[0014] 材料Aのバンドギャップ Eg_A と材料Bのバンドギャップ Eg_B は決まっているが、接合において伝導帯の差($C_A - C_B$)、価電子帯の差($V_A - V_B$)が幾らになるのかというのは簡単には分からない。仕事関数 ϕ の差と言ってもよいがこれは予め分からない。試料を作ってみて初めて決まる。材料Aの伝導帯、価電子帯の高さをそれぞれ C_A 、 V_A とする。材料Bの伝導帯、価電子帯の高さを C_B 、 V_B とする。

[0015]
$$C_A - V_A = Eg_A \cdots (1)$$

$$C_B - V_B = Eg_B \cdots (2)$$

であって、 Eg_A 、 Eg_B は定数である。 $C_A - C_B$ 或いは $V_A - V_B$ が分かれば、 C_A 、 V_A 、 C_B 、 V_B の全てが確定する。しかし $C_A - C_B$ も $V_A - V_B$ も簡単には分からず、材料Aと材料Bのヘテロ接合でどのようなバンドができるか予め分からない。ヘテロ接合を作って初めて $C_A - C_B$ が決まるからである。しかし $C_A - C_B$ が決まっても、 C_A 、 V_A 、 C_B 、 V_B の値を求める手段は限られている。接合がどのようなになっているのか直接に確かめる手段はない。

[0016] タイプ1のヘテロ接合というのは、 $Eg_A < Eg_B$ のとき、 $C_A - C_B < 0$ 且つ $V_A - V_B > 0$ というものである。一般には $(C_A - C_B)(V_A - V_B) < 0$ というようにして定義できる。伝導帯高さの差と価電子帯高さの差が反対であるというものである。通常のヘテロ接合は価電子帯が下がれば伝導帯は上がるというようになっており、そのような関係は最もありふれたものである。

[0017] 材料A、Bを何層にも重ねた超格子構造にしたものでも、単一のヘテロ接合でもバンドの関係は同じことである。タイプ1の単一の接合は図5のようなものである。 $Eg_A < Eg_B$ の例である。 $C_B > C_A$ 、 $V_A > V_B$ である。伝導帯の差 $W_{AB} = C_A - C_B$ は負である。価電子帯の差 $U_{AB} = V_A - V_B$ は正である。タイプ1というのは $W_{AB} U_{AB} < 0$ というように

簡明に表現することができる。タイプ1の接合を多数交互に重ねたものは図9のようなものである。

[0018] 材料Aでの長波長の光吸収によってpのような遷移が起こり、材料Aで電子正孔対ができる。材料Bでの短波長の光吸収によってqのような遷移が起こり、材料Bで電子正孔対ができる。これは吸収すべき光の波長(エネルギー)による。rのように接合を横切るような遷移も低い確率で起こる。エネルギーの低い単色光を当てた場合はイの遷移しか起こらない。 hc/λ が光子エネルギーであるから、 hc/E_{gA} より長い波長 λ の光を吸収しない。この多重接合を含む超格子を受光層とするフォトダイオードは、狭いバンドギャップ E_{gA} より小さいエネルギーの光を検出することはできない。

[0019] 例えばInGaAs/InPの超格子を作ると、InPが広いバンドギャップの材料Bに、InGaAsが狭いバンドギャップの材料Aに該当しタイプ1の接合を作る。タイプ1が尋常な接合である。殆どの半導体の接合はタイプ1である。波長の長い赤外光の検出のためにはバンドギャップの狭い半導体材料を使うしかない。しかしそれほどバンドギャップの狭い半導体というのはなかなか存在しない。

[0020] ところが図6のような接合も考え得る。材料Dと材料Gのヘテロ接合において、伝導帯底部エネルギー C_D 、 C_G 、価電子帯頂部エネルギー V_D 、 V_G が同じように変化するというようなものである。つまり $W_{GD} = C_D - C_G > 0$ 、 $U_{GD} = V_D - V_G > 0$ 或いはその反対であるというような接合である。一般には $(C_D - C_G)(V_D - V_G) > 0$ というものである。

[0021] 非特許文献4(Klem et al.)はMBE法によって $\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ のヘテロ接合を有する超格子薄膜構造をInP基板の上に作り、超格子の膜厚の組み合わせを変えて、77KでのGaAsSb/InGaAs超格子構造のフォトルミネセンス(PL)を調べた。(004)X線回折強度の角度依存性も測定した。InP基板上に作るので格子整合の条件から適切な混晶比が決まる。

[0022] 混晶比については、InGaAsは $\text{In}=0.53$ 、 $\text{Ga}=0.47$ でこれまで何度も述べたものである。InP基板の上の受光層として最もありふれたものである。 $1.2\mu\text{m}\sim 1.6\mu\text{m}$ の光通信のフォトダイオードとして既に広く使われたものの受光層である。バンドギャップは $E_g=789\text{meV}$ で吸収端波長は $1.57\mu\text{m}$ である。バンド間遷移 $1.57\mu\text{m}$

mに当たるフォトルミネセンスが現れる。

[0023] 一方のGaAsSbは作りにくい材料である。GaAsSbの成長速度も遅い。GaAsSbの混晶比は不安定である。GaAsSbを製造する場合には、原料ガスの組成や温度によって大きく混晶比が変動すると述べている。

[0024] GaAsSb/InGaAs接合におけるバンド差 W_{GD} 、 U_{GD} も不明である。超格子膜厚が16.5nm/16.5nm、8.5nm/8.5nm、5.5nm/5.5nmという3種類の組み合わせを作って、10Kでのフォトルミネセンスを測定している。フォトルミネセンスは各々0.45eV、0.48eV、0.53eVにピークを持ち、超格子膜厚の薄い組み合わせの方がフォトルミネセンス強度が大きいという結果を得た。

[0025] もしこれがタイプ2の接合をしており、InGaAsの伝導帯とGaAsSbの価電子帯の間の遷移によってフォトルミネセンスが出るのだとすると、InGaAs伝導帯の底とGaAsSb価電子帯の頂上のエネルギー差をQとして、フォトルミネセンスのエネルギーEphは

$$E_{ph} = Q + (\hbar^2/8) (1/t^2 m_e + 1/s^2 m_h)$$

となるはずである。hはプランク定数、s、tは隆起層、沈降層の一枚の厚み、 m_e 、 m_h は電子正孔の有効質量である。Qとs、tを様々に変えて可能なEphの値を計算できる。s=t=16.5nm、8.5nm、5.5nmの三種類でそれぞれ超格子を作りフォトルミネセンスを測定したところ、それぞれEph=0.45、0.49、0.54eVであった。測定結果から非特許文献4は交差バンドギャップ $Q=0.43\text{eV}$ と推定した。非特許文献4はGaAsSb(As:Sb=50:50)のバンドギャップを $E_{g_D}=800\text{meV}$ 、InGaAsのバンドギャップを $E_{g_G}=810\text{meV}$ と推定した。

[0026] 図6のように $E_{g_G}=Q+U_{GD}$ 、 $E_{g_D}=W_{GD}+Q$ であるから、 $U_{GD}=380\text{meV}$ 、 $W_{GD}=370\text{meV}$ と計算される。伝導帯のオフセット W_{GD} がこれによってやと計算されたことになる。 W_{GD} がタイプ2の接合の最も重要なパラメータである。バンドギャップが分かっているのです、これが決まれば交差バンドギャップQも分かる。非特許文献4は $Q=430\text{meV}$ だと主張している。

[0027] 非特許文献4は交差バンドギャップを $C_D - C_G = 0.37\text{eV}$ と推定した。隆起層はD=GaAsSb、沈降層はG=InGaAsである。GaAsSbは原料ガス5族/3族比によって混晶比が変動するが、5.5のときは吸収端が $1.55\mu\text{m}$ でバンドギャップ $E_{g_D}=0.$

800eVと計算される。InGaAsの方は既知の良く知られたInが53%、Gaが47%の混晶である。吸収端が $1.57\mu\text{m}$ でバンドギャップが $E_{\text{G}} = 0.789\text{eV}$ である。 $C_{\text{D}} - C_{\text{G}} = 0.37\text{eV}$ と仮定したので、価電子帯のギャップは $V_{\text{D}} - V_{\text{G}} = 0.359\text{eV}$ となるはずである。図7はそのような仮説に基づくバンド接合図である。非特許文献4はフォトルミネセンスの測定からそのようなバンド図を推定した。

[0028] しかし交差バンドギャップQの値はそれまでに異なる値が報告されている。非特許文献5は交差バンドギャップ $Q = 230\text{meV}$ だと述べている。非特許文献6は交差バンドギャップが $Q = 250\text{meV}$ だと言っている。

[0029] 測定の対象と推論によってQの値が変わる。交差バンドギャップQの値についていくつもの推論が存在した。

[0030] それはGaAsSbの不安定性、評価の困難を物語っている。材料固有のバンドギャップ E_{G} 、 E_{D} が小さくならなくても、交差バンドギャップが小さければ、この交差遷移によって波長の長い赤外光を受光できるフォトダイオードを作れる可能性がある。

[0031] タイプ2の接合は複雑であるので、ここで用語を仮に定義する。タイプ2の接合をして伝導帯、価電子帯ともに高くなる層を隆起層Dと呼ぶ。伝導帯、価電子帯ともに低くなる層を沈降層Gと呼ぶ。 W_{GD} を伝導帯偏差という。 U_{GD} を価電子帯偏差という。沈降層のバンドギャップ E_{G} 、隆起層のバンドギャップ E_{D} と伝導帯偏差、価電子帯偏差の間には、 $E_{\text{G}} = Q + U_{\text{GD}}$ 、 $E_{\text{D}} = W_{\text{GD}} + Q$ の関係がある。Qが中赤外光($2\sim 3\mu\text{m}$)のエネルギーの程度である。

[0032] Qに対応するフォトルミネセンスが出ている。それは沈降層の伝導帯と隆起層の価電子帯の間の電子遷移によるものと推定される。フォトルミネセンスが出るのでこれを使って中赤外用の発光素子ができるかもしれない。GaAsSb/InGaAsの接合を使って中赤外用の発光素子を作る試みがなされている。それとは反対にフォトルミネセンスが出るので、中赤外光を吸収して光電流を発生する受光素子を作ることができるかもしれない、という期待が持たれた。つまりタイプ2の接合を使って、中赤外光のフォトダイオードを作れる可能性がある。

[0033] 非特許文献3(Yamamoto et al.)は $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{GaAs}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ の単一接合(SH;シングルヘテロ:MQWではない)をInP基板の上にMBE法で温度を変え(

505°C、515°C、530°C)、5/3族比を変化させて(5/3族比=5.5、12、18)成長させ、Ar(アルゴン)レーザ(514nm)を照射しフォトルミネセンスの成長温度依存性を調べた。ここでのフォトルミネセンスは1.5 μ mから1.63 μ m程度であり、交差バンドギャップによるフォトルミネセンス(2.3 μ m)ではない。

[0034] 1.57 μ mのバンド端に当たるフォトルミネセンスの他に、原料ガス5族/3族比が5.5で成長させたGaAsSb層で、よりエネルギーの低い1.61 μ mにピークを持つフォトルミネセンスが現れたという。成長温度を505°Cから530°Cへ高めると1.61 μ mのピークは低減する。530°Cの成長温度の試料では1.61 μ mの発光は検出できないと述べている。これはInGaAsのバンドギャップにも、GaAsSbのバンドギャップにも対応しない。これは不純物準位間遷移による発光だと考えられる。非特許文献3の伝導帯のエネルギー差を $W_{GD}=370\text{meV}$ と仮定して、InGaAs(沈降層G)でのポテンシャルを仮定し、シュレンディナー方程式を立て、セルフコンシステントにこれを解いている。

[0035] 沈降層 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ の伝導帯の第1軌道エネルギーは $E_1=124\text{meV}$ 、第2軌道エネルギーは $E_2=150\text{meV}$ 、フェルミエネルギーは $E_f=176\text{meV}$ だと述べている。図8にこれを示す。隆起層の価電子帯の第1軌道、第2軌道のエネルギーは計算していないが、 $E_1=50\text{meV}$ 程度はあるだろうと推測される。

[0036] 沈降層の伝導帯の底と、隆起層の価電子帯の頂点のエネルギー差が $Q=370\text{meV}$ だから、隆起層(GaAsSb)の頂点へ、沈降層の伝導帯第1軌道から隆起層価電子帯の第1軌道へ落ちた電子の出すエネルギーは544meVとなる。これは波長2.46 μ mに対応する。これが2.4 μ m~2.5 μ mのフォトルミネセンスの起源だろうと推測している。つまり $Q=W_{GD}=370\text{meV}$ ということを確認したと非特許文献3は主張しているのである。

[0037] 非特許文献2(Rubin et al.)はInP基板の上に $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ バッファ層を形成し、その上に5nm/5nmのInGaAs/GaAsSbの150対からなる(全厚み1500nm)量子井戸を成長させ、さらに $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 窓層を付けたフォトダイオードを提案している。これによれば室温で2.23 μ mの光を受光できたと述べている。これがタイプ2の接合を用いたフォトダイオードの最初のものである。

特許文献1:特開平09-219563号

特許文献2:特開2003-282927号

非特許文献1:T. Murakami et al.、"In_xGa_{1-x}As/InAs_yP_{1-y} detector for near infrared(1-2.6 μm)"、Conference Proceedings of Indium Phosphide and Related Materials

非特許文献2:Rubin Sidhu、Ning Duan、Joe C. Cambell & Archie L. Holmes、"A Long-Wavelength Photodiode on InP Using Lattice-Matched GaInAs-GaAsSb Type-II Quantum Wells"、IEEE Photonics Technology Letters、Vol. 17、No. 12、pp2715-2717、December 2005

非特許文献3:A. Yamamoto、Y. Kawamura、H. Naito & N. Inoue、"Optical properties of GaAs_{0.5}Sb_{0.5} and In_{0.53}Ga_{0.47}As/GaAs_{0.5}Sb_{0.5} type II single hetero-structures lattice-matched to InP substrates grown by molecular beam epitaxy"、Journal of Crystal Growth、Vol. 201/202、pp872-876、May 1999

非特許文献4:J. F. Klem、S. R. Kurtz and A. Dartye、"Growth and properties of GaAsSb/InGaAs superlattices on InP"、Journal of Crystal Growth vol. 111、pp628-632、1991

非特許文献5:G. A. Sai-Halasz et al.、Solid State Commun. 27、p935、1978

非特許文献6:Y. Sugiyama et al.、Journal of Crystal Growth vol. 95、p363、1989

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0038] 1. 7 μmより長く3.5 μm程度までの中赤外光に対する感度を持つ受光デバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0039] 本発明は、InP基板の上に、価電子帯、伝導帯共に低い沈降層と、価電子帯、伝導帯共に高くなる隆起層の接合を複数層積層したタイプ2の接合を持つ超格子受光

層を形成し、層間でのバンドギャップ遷移が起こるようにし、エネルギーの低い中赤外光を受光できる受光素子、受光デバイスを提供する。InP基板の上に形成するので、いずれもInP基板と格子整合するという条件がある。

[0040] 価電子帯、伝導帯が低い沈降層(G型層)は、In、Ga、As、Nを少なくとも含む3-5族化合物半導体である。具体的にはInP基板に整合するInGaAsN、InGaAsSbN、InGaAsSbPNである。

[0041] 価電子帯、伝導帯が高い隆起層(D型層)は、Ga、As、Sbを少なくとも含む3-5族化合物半導体である。具体的にはInPに整合するGaAsSb、GaAsSbN、GaAsSbPNである。

[0042] 沈降層(G)および隆起層(D)は、たとえば
 $G = \text{InGaAsN}, \text{InGaAsSbN}, \text{InGaAsSbPN}$
 $D = \text{GaAsSb}, \text{GaAsSbN}, \text{GaAsSbPN}$
 であるから、たとえば次のような組み合わせの例がある。

[G/Dの組み合わせ例]

- [1. InGaAsN/GaAsSb(図11)]
- [2. InGaAsN/GaAsSbN(図13)]
- [3. InGaAsSbN/GaAsSb(図15)]
- [4. InGaAsSbN/GaAsSbN(図17)]
- [5. InGaAsSbPN/GaAsSbN(図19)]
- [6. InGaAsSbN/GaAsSbPN(図21)]
- [7. InGaAsN/GaAsSbPN]
- [8. InGaAsSbPN/GaAsSbPN]
- [9. InGaAsSbPN/GaAsSb]

ここでは混晶比を省いているが、InPと整合するという条件があるので混晶比は決まる。具体的な混晶比は後に述べる。

[0043] InP基板との格子整合条件は厳しく、InPとの格子定数の相違を Δa とし、InPの格子定数を a としたとき、

$$-0.002 \leq \Delta a / a \leq +0.002$$

とする。つまりInP基板との格子不整合が±0.2%以下だということである。これ以外では暗電流が高くなる。

[0044] 超格子(Superlattice:Multiquantumwell)受光層の構成要素である沈降層の厚み t と、隆起層の厚み s とは等しくても等しくなくてもよいが、いずれもたとえば3nm～10nmとする。例えば沈降層/隆起層=3nm/3nm、5nm/5nm、7nm/7nm、10nm/10nmというような超格子構造とすることができる。同じ厚みでなく、例えば、沈降層/隆起層=5nm/3nmとか、沈降層/隆起層3nm/6nmというように不等厚みにしてもよい。

[0045] 超格子受光層の厚みが狭いと、伝導帯にできる電子の離散レベル、価電子帯にできる正孔の離散レベルの幅が広がる。両方の離散レベルのエネルギーに Q を加えたものがフォトンの吸収端を与える。3nmより狭いと、離散レベルが高くなり、フォトン吸収端エネルギーが上がり、近赤外～中赤外(1.7 μ m～3.5 μ m)に感度がなくなる。よって3nm以上とする。

[0046] 反対に10nmより広いと交差して電子正孔対がなかなか生成されない。つまりフォトダイオードとしての感度が低くなる。タイプ2の接合の特徴が活かせない。従って、超格子受光層を構成する沈降層の厚み t および隆起層の厚み s は、

$$3\text{nm} \leq s, t \leq 10\text{nm}$$

と決める。

[0047] 超格子受光層の全体の厚み L は、それぞれの個別の厚み t と s の和($s+t$)に層数 M を掛けたもので $L=M(s+t)$ となる。超格子受光層が受光部なので、超格子受光層の厚みは受光素子(受光デバイス)の感度を決める。あまりに薄いと感度が低い。下限は2 μ mとする。これ以下だと感度が低すぎる。反対に超格子受光層の厚みを大きくするとコスト高になるし歪みも増える。入射光を全部吸収できればよいのである。入射光を全部吸収できる厚みは組成による。超格子受光層の厚み L の上限は7 μ mの程度である。従って、超格子受光層の厚み L は、

$$2\mu\text{m} \leq L \leq 7\mu\text{m}$$

が好ましい。

[0048] 最表面がInGaAs(N)で終わった場合、電流リーク発生で暗電流が増加する。また

、最表面をGaAsSbにするとパッシベーション膜を作るのが難しく、今のところ、Sbに対するパッシベーション膜の形成技術が確立していない状況である。一方、InPは超格子受光層よりも大きなバンドギャップを持つため、電子や正孔の流れを堰き止める障壁層の役目を有する。このため、InP窓層を設けることによってリーク電流が堰き止められ暗電流が減る。また、Sbとは違い、InPに対するパッシベーション膜形成技術は確立されている(実際にはSiN膜を使用)。このような理由からInP窓層を設けることによって、暗電流低減を可能にし、もって素子の信頼性の向上を実現することができる。次に、窓層としてInAlAs(インジウムアルミニウム砒素)+InGaAs層を設けた場合の効果について述べる。InPに格子整合するInAlAsはInPと同程度のバンドギャップを持つ。従って、InAlAsはInPと同じようにリーク電流を堰き止める効果を持つ。しかし、Alを含むので酸化し易い性質を持ち、表面にInAlAsがむき出しになっている構造は好ましくない。このためInGaAsでキャップする。InGaAsに対するパッシベーション膜の技術も確立されている(ポリイミド系の樹脂を使用)。

[0049] トータルで見ると超格子受光層の上に形成する窓層としてはInPの方が「InAlAs+InGaAs」の組合せ構造よりも優れるわけだが、Nを含む超格子受光層はMOVPE(Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy:有機金属化学気相堆積)よりもMBEで成長する方が結晶性に優れる。しかしMBEでInPを成長するのは量産性の点では問題がある。P(燐)は燃え易いので設備のメンテナンスでMBE装置が大気に触れた時に燃える可能性があるためである。このためMBEで燐はできるだけ使いたくない。それに比べてInAlAsやInGaAsはMBEで問題無く容易に成長できる利点がある。

[0050] フォトダイオードとしては上面入射型のものもできるし、裏面入射型のものもできる。中赤外用のフォトダイオードアレイとすることもできる。

発明の効果

[0051] 本発明は、InP基板の上に、価電子帯、伝導帯ともに低い沈降層と、価電子帯、伝導帯ともに高くなる隆起層の接合を複数層積層したタイプ2の接合を持つ超格子受光層を形成し、層間でのバンドギャップ遷移が起こるようにしたので、 $1.7\mu\text{m}\sim 3.5\mu\text{m}$ の近赤外から中赤外光を受光する受光素子、受光デバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0052] [図1]従来例である特開平09-219563号によって提案されたフォトダイオードの構造を示す縦断面図。

[図2]従来例である特開2003-282927号によって提案されたフォトダイオードの縦断面図。

[図3]従来例である非特許文献1、T. Murakami et al.、”In_xGa_{1-x}As/InAs_yP_{1-y} detector for near infrared (1-2.6 μm)”、Conference Proceedings of Indium Phosphide and Related Materialsによって提案された近赤外光用フォトダイオードの縦断面図。

[図4]バンドギャップE_g以上のエネルギーの光を吸収して価電子帯の電子が伝導帯へ持ち上げられる様子を示す半導体のバンド図。

[図5]バンドギャップの異なる2種類の半導体を接合したとき、広いバンドギャップを持つ方の半導体の伝導帯と価電子帯の間に、狭いバンドギャップを持つ半導体の伝導帯と価電子帯が挟まれるようなタイプ1の接合を示すバンド図。

[図6]バンドギャップの異なる2種類の半導体を接合したとき、一方の伝導帯、価電子帯共に、他方の伝導帯、価電子帯より高くなるようなタイプ2の接合を示すバンド図。

[図7]非特許文献3、A. Yamamoto、Y. Kawamura、H. Naito & N. Inoue、”Optical properties of GaAs_{0.5}Sb_{0.5} and In_{0.53}Ga_{0.47}As/GaAs_{0.5}Sb_{0.5} type II single hetero-structures lattice-matched to InP substrates grown by molecular beam epitaxy”、Journal of Crystal Growth、Vol. 201/202、pp872-876、May 1999において提案されたGaAsSb/InGaAs接合がタイプ2の接合であることを示す接合断面図。

[図8]非特許文献3、A. Yamamoto、Y. Kawamura、H. Naito & N. Inoue、”Optical properties of GaAs_{0.5}Sb_{0.5} and In_{0.53}Ga_{0.47}As/GaAs_{0.5}Sb_{0.5} type II single hetero-structures lattice-matched to InP substrates grown by molecular beam epitaxy”、Journal of Crystal Growth、Vol. 201/202、pp872-876、May 1999において提案されたGaAsSb/InGaAs接合がタイプ2の接合であり、空乏層のため接合の近傍でバンドが彎曲することを示

す接合断面図。

[図9]広いバンドギャップを持つ方の半導体の伝導帯と価電子帯の間に、狭いバンドギャップを持つ半導体の伝導帯と価電子帯が挟まれるようなタイプ1の接合をする半導体A、Bの組み合わせによって超格子を形成した場合のバンド図。

[図10]一方(隆起層)の半導体の伝導帯、価電子帯が何れもが、他方(沈降層)の伝導帯、価電子帯よりも高いようなタイプ2の接合をする半導体G、Dの組み合わせによって超格子を形成した場合のバンド図。

[図11]InGaAsN/GaAsSbの繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の中赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図12]In_{0.56}Ga_{0.44}As_{0.99}N_{0.01}/GaAs_{0.51}Sb_{0.49}の繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の第1実施例に係る中赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図13]InGaAsN/GaAsSbNの繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の中赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図14]In_{0.56}Ga_{0.44}As_{0.99}N_{0.01}/GaAs_{0.496}Sb_{0.499}N_{0.005}の繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の第2実施例に係る中赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図15]InGaAsSbN/GaAsSbの繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の中赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図16]In_{0.58}Ga_{0.42}As_{0.969}Sb_{0.01}N_{0.021}/GaAs_{0.51}Sb_{0.49}の繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の第3実施例に係る赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図17]InGaAsSbN/GaAsSbNの繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の中赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図18]In_{0.58}Ga_{0.42}As_{0.969}Sb_{0.01}N_{0.021}/GaAs_{0.496}Sb_{0.499}N_{0.005}の繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の第4実施例に係る中赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図19]InGaAsSbPN/GaAsSbNの繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の中赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図20] $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}_{0.955}\text{Sb}_{0.02}\text{P}_{0.01}\text{N}_{0.015} / \text{GaAs}_{0.476}\text{Sb}_{0.514}\text{N}_{0.01}$ の繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の第5実施例に係る中赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図21] $\text{InGaAsSbN} / \text{GaAsSbPN}$ の繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の中赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図22] $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}_{0.98}\text{Sb}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{N}_{0.01} / \text{GaAs}_{0.338}\text{Sb}_{0.642}\text{P}_{0.01}\text{N}_{0.01}$ の繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の第6実施例に係る中赤外光用フォトダイオードの受光層の断面図。

[図23] InP 基板の上に形成された $\text{InGaAsN} / \text{GaAsSbN}$ の繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の中赤外光用フォトダイオードチップの断面図。

[図24] InP 基板の上に形成された隆起層Dと沈降層Gの繰り返しよりなりタイプ2の接合をする超格子を受光層とする 1×4 の中赤外光用フォトダイオードアレイの断面図。

[図25] 第1実施例において $\text{InGaAsN} / \text{GaAsSb}$ を10対積層した結晶膜のフォトルミネッセンス測定結果を示すグラフ。

[図26] InP 基板の上に形成された $\text{InGaAsN} / \text{GaAsSbN}$ の繰り返しよりなる超格子を受光層とする本発明の中赤外光用フォトダイオードチップの断面図。ここでは、 InP の代わりに、 $\text{InAlAs} + \text{InGaAs}$ を窓層として形成している。

符号の説明

[0053] 2 n^+ - InP 基板、3 n^+ - InP バッファ層、4 超格子受光層、7 p^+ - InP 窓層、8 反射防止膜、9 p 電極、10 n 電極

発明を実施するための最良の形態

[0054] (実施例1)

[実施例1 $\text{InGaAsN} / \text{GaAsSb}$ の量子井戸受光層 (図12)]

フォトダイオードの全体の断面図を図23に示す。超格子受光層の断面図を図12に示す。硫黄(S)ドーパの n^+ - InP 基板2を準備する。 n 型キャリア濃度は $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。 n^+ - InP 基板2の上にSiドーパ n^+ - InP バッファ層3を $2 \mu\text{m}$ 厚みに成長させる。さらに $\text{InGaAsN} / \text{GaAsSb}$ の超格子受光層4をMBE法によって形成する。

超格子受光層4の混晶比を示すと、 $\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.1} / \text{GaAs}_{0.51}\text{Sb}_{0.49}$ で

ある。InGaAsN層の厚みは5nm、GaAsSbの厚みは5nmである。つまり、1周期(1対)の厚みが10nmである。これを200対積層した。超格子受光層4の厚みの合計は2000nm(2 μ m)である。超格子受光層4の上に、Beドーパ p^+ —InP窓層7を1 μ mの厚みにエピタキシャル成長させた。

[0055] エピタキシャル成長のためにMBE装置を用いた。MBE装置の中央の基板ホルダーにn型InPウエハーを保持し背面からヒータ加熱する。基板温度は470°Cに設定した。分子線セルは基板ホルダーの下方に適数个設けられる。ガリウム(Ga)、インジウム(In)、砒素(As)、アンチモン(Sb)は固体ソースセルによって与えた。PBN(熱分解窒化ホウ素)るつぼをヒータで囲み、さらに金属薄片のレフレクタで囲んだ分子線セルである。固体材料をPBNるつぼに入れてヒータ加熱して気化させる。窒素(N)はECRプラズマセルによって与えた。縦方向に875ガウス近傍の磁界を形成し、9.5GHzのマイクロ波を加え、マイクロ波と電子運動を共鳴させて窒素との衝突の機会を増やし、窒素をプラズマに変換する。マイクロ波パワーは40Wで、窒素流量は0.7 sccmであった。分子線の供給遮断はシャッターの開閉によって行なった。

[0056] タイプ2の接合を作るので、光入射によって電子正孔は図10のような交差遷移をする。交差バンドギャップは3.0 μ mである。2.5 μ mの光によって光電流が流れた。2.8 μ mまでの中赤外光に対して感度のあるフォトダイオードとすることができた。

[0057] さらに、上記構成において、InGaAsN/GaAsSbを200対ではなく、10対だけ積層させた点のみ異なるフォトダイオードを作製し、このフォトダイオードのフォトルミネッセンスを測定した。この測定結果は図25に示す通りであった。なお、図25はInGaAsN/GaAsSbを10対積層した結晶膜のフォトルミネッセンス測定結果を示す。

[0058] (実施例2)

[実施例2 InGaAsN/GaAsSbNの量子井戸受光層(図14)]

フォトダイオードの全体の断面図は図23に示したものと同様である。超格子受光層の断面図を図14に示す。実施例1に比べてD型層の成分として窒素Nが増えている。具体的には、硫黄(S)ドーパの n^+ —InP基板2の上に、Siドーパ n^+ —InPバッファ層3を2 μ m厚みに成長させ、InGaAsN/GaAsSbNの超格子受光層4をMBE法によって形成する。超格子受光層4の混晶比を示すと、 $\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}/\text{G}$

$\text{In}_{0.496}\text{Ga}_{0.499}\text{As}_{0.005}\text{SbN}$ である。InGaAsN層の厚みは5nm、GaAsSbNの厚みは5nmである。1周期厚みが10nmである。これを200対積層した。超格子受光層4の厚みの合計は2000nm(2 μm)である。超格子受光層4の上に、Beドーピング p^+ -InP窓層7を1 μm の厚みにエピタキシャル成長させた。これもMBE法で成長させた。窒素セルはECRセルであり、その他の材料は固体材料セルを用いた。

[0059] これもタイプ2の接合を形成する。交差バンドギャップは3.0 μm 程度である。2.8 μm 程度までの中赤外に対して感度があるフォトダイオードとなった。

[0060] (実施例3)

[実施例3 InGaAsSbN/GaAsSbの量子井戸受光層(図16)]

フォトダイオードの全体の断面図は図23に示したものと同様である。超格子受光層の断面図を図16に示す。実施例1に比べG型層の成分としてアンチモン(Sb)が増えている。具体的には、硫黄(S)ドーピング n^+ -InP基板2の上に、Siドーピング n^+ -InPバッファ層3を2 μm 厚みに成長させ、InGaAsSbN/GaAsSbの超格子受光層4をMBE法によって形成する。超格子受光層4の混晶比を示すと、 $\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.969}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.021}$ /GaAs $\text{Sb}_{0.51}\text{N}_{0.49}$ である。InGaAsSbN層の厚みは7nm、GaAsSbの厚みは3nmである。1周期厚みが10nmである。これを200対積層した。超格子受光層4の厚みの合計は2000nm(2 μm)である。超格子受光層4の上に、Beドーピング p^+ -InP窓層7を1 μm の厚みにエピタキシャル成長させた。これもMBE法で成長させた。窒素セルはECRセルであり、その他の材料は固体材料セルを用いた。

[0061] これもタイプ2の接合を形成する。交差バンドギャップは3.5 μm 程度である。3.3 μm 程度までの中赤外に対して感度があるフォトダイオードとなった。

[0062] (実施例4)

[実施例4 InGaAsSbN/GaAsSbNの量子井戸受光層(図18)]

フォトダイオードの全体の断面図は図23に示したものと同様である。超格子受光層の断面図を図18に示す。実施例1に比べG型層の成分としてアンチモン(Sb)が増え、D型層の成分として窒素(N)が増えている。具体的には、硫黄(S)ドーピング n^+ -InP基板2の上に、Siドーピング n^+ -InPバッファ層3を2 μm の厚みに成長させ、InGaAsSbN/GaAsSbNの超格子受光層4をMBE法によって形成する。超格子受光層

4の混晶比を示すと、 $\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.969}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.021}/\text{GaAs}_{0.496}\text{Sb}_{0.499}\text{N}_{0.005}$ である。 InGaAsSbN 層の厚みは6nm、 GaAsSbN の厚みは4nmである。1周期厚みが10nmである。これを200対積層した。超格子受光層4の厚みの合計は2000nm($2\mu\text{m}$)である。超格子受光層4の上に、Beドープ p^+-InP 窓層7を $1\mu\text{m}$ の厚みにエピタキシャル成長させた。これもMBE法で成長させた。窒素セルはECRセルであり、その他の材料は固体材料セルを用いた。

[0063] これもタイプ2の接合を形成する。交差バンドギャップは $3.5\mu\text{m}$ 程度である。 $3.3\mu\text{m}$ 程度までの中赤外に対して感度があるフォトダイオードとなった。

[0064] (実施例5)

[実施例5 $\text{InGaAsSbPN}/\text{GaAsSbN}$ の量子井戸受光層(図20)]

フォトダイオードの全体の断面図は図23に示したものと同様である。超格子受光層の断面図を図20に示す。実施例1に比べG型層の成分としてアンチモン(Sb)、磷(P)が増え、D型層の成分として窒素(N)が増えている。具体的には、硫黄(S)ドープの n^+-InP 基板2の上に、Siドープ n^+-InP バッファ層3を $2\mu\text{m}$ の厚みに成長させ、 $\text{InGaAsSbPN}/\text{GaAsSbN}$ の超格子受光層4をMBE法によって形成する。超格子受光層4の混晶比を示すと、 $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}_{0.955}\text{Sb}_{0.02}\text{P}_{0.01}\text{N}_{0.015}/\text{GaAs}_{0.476}\text{Sb}_{0.514}\text{N}_{0.01}$ である。 InGaAsSbPN 層の厚みは5nm、 GaAsSbN の厚みは5nmである。1周期厚みが10nmである。これを200対積層した。超格子受光層4の厚みの合計は2000nm($2\mu\text{m}$)である。超格子受光層4の上に、Beドープ p^+-InP 窓層7を $1\mu\text{m}$ の厚みにエピタキシャル成長させた。これもMBE法で成長させた。窒素セルはECRセルであり、その他の材料は固体材料セルを用いた。

[0065] これもタイプ2の接合を形成する。交差バンドギャップは $3.3\mu\text{m}$ 程度である。 $3.1\mu\text{m}$ 程度までの中赤外に対して感度があるフォトダイオードとなった。

[0066] (実施例6)

[実施例6 $\text{InGaAsSbN}/\text{GaAsSbPN}$ の量子井戸受光層(図22)]

フォトダイオードの全体の断面図は図23に示したものと同様である。超格子受光層の断面図を図22に示す。実施例1に比べG型層の成分としてアンチモン(Sb)が増え、D型層の成分として窒素(N)、磷(P)が増えている。硫黄(S)ドープの n^+-InP

基板2の上に、Siドーブ n^+ -InPバッファ層3を $2\mu\text{m}$ 厚みに成長させ、InGaAsSbN/GaAsSbPNの超格子受光層4をMBE法によって形成する。超格子受光層4の混晶比を示すと、 $\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}_{0.98}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.01}/\text{GaAs}_{0.338}\text{Sb}_{0.642}\text{P}_{0.01}\text{N}_{0.01}$ である。InGaAsSbN層の厚みは5nm、GaAsSbPNの厚みは5nmである。1周期厚みが10nmである。これを200対積層した。超格子受光層4の厚みの合計は2000nm($2\mu\text{m}$)である。超格子受光層4の上に、Beドーブ p^+ -InP窓層7を $1\mu\text{m}$ の厚みにエピタキシャル成長させた。これもMBE法で成長させた。窒素セルはECRセルであり、その他の材料は固体材料セルを用いた。

[0067] これもタイプ2の接合を形成する。交差バンドギャップは $3.1\mu\text{m}$ 程度である。 $2.9\mu\text{m}$ 程度までの中赤外に対して感度があるフォトダイオードとなった。

[0068] (実施例7)

[実施例7 InGaAsN/GaAsSbの量子井戸受光層(図12)]

フォトダイオードの全体の断面図を図26に示す。超格子受光層の断面図を図12に示す。硫黄(S)ドーブの n^+ -InP基板2を準備する。 n 型キャリア濃度は $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ である。 n^+ -InP基板2の上に、Siドーブ n^+ -InPバッファ層3を $2\mu\text{m}$ の厚みに成長させる。さらにInGaAsN/GaAsSbの超格子受光層4をMBE法によって形成する。超格子受光層4の混晶比を示すと、 $\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}/\text{GaAs}_{0.51}\text{Sb}_{0.49}$ である。InGaAsN層の厚みは5nm、GaAsSbの厚みは5nmである。1周期厚みが10nmである。これを200対積層した。超格子受光層4の厚みの合計は2000nm($2\mu\text{m}$)である。超格子受光層4の上に、BeドーブInAlAs+InGaAs窓層をエピタキシャル成長させた。InAlAsの厚みは $1\mu\text{m}$ 、InGaAsの厚みは $0.2\mu\text{m}$ である。InAlAsは、InPと同程度のバンドギャップを有するので、リーク電流を堰き止める効果がある。しかしAlを含むため酸化し易いという欠点があるので、InGaAsでキャップする。なお、InGaAsに対するパッシベーション膜形成技術は確立している。

[0069] (実施例8)

[実施例8 フォトダイオードアレイの例(図24)]

図24に中赤外用のフォトダイオードアレイの構造例を示す。鉄(Fe)ドーブ半絶縁性(SI)InPウエハーを基板として用いる。これは裏面入射型とする。裏面から入射し

た光の吸収を減らすために透明度の高い半絶縁性のInPを基板としている。InP基板の上に n^+ -InPバッファ層、多重量子井戸構造(MQW)、 p^+ -InGaAs層、 p^+ -InP窓層を順にエピタキシャル成長させる。 n^+ -InPバッファ層は、 $2\mu\text{m}$ の厚みを持ち、Siドーパでn型キャリア濃度(電子)は $n=5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ である。多重量子井戸(MQW)は、 $3\text{nm}\sim 10\text{nm}$ の厚みを持つ沈降層Gと隆起層Dの繰り返しから成りタイプ2の接合を形成するものである。

[0070] 沈降層Gおよび隆起層Dはそれぞれ、下記の材料とした。

沈降層G=InGaAsN、InGaAsSbN、InGaAsSbPN

隆起層D=GaAsSb、GaAsSbN、GaAsSbPN

p^+ -InGaAs層は $0.5\mu\text{m}$ の厚み、Beドーパのp型で、p型キャリア濃度(正孔)は $p=5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ である。 p^+ -InP窓層は $0.5\mu\text{m}$ の厚み、Beドーパのp型で、p型キャリア濃度(正孔)は $p=3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ である。

[0071] SI-InP基板の裏面には、SiON(シリコン酸窒化膜)の反射防止膜を形成し、入射光がここで反射されないように工夫する。 p^+ -InP窓層の上にはp電極を付ける。分離溝を n^+ -InPバッファ層まで切り込んでアレイを構成するフォトダイオードを素子分離する。 n^+ -InPバッファ層の一部を露出させてn電極を設ける。

[0072] 本実施例では 1×4 のアレイであるが、縦横の素子数は任意である。例えば、 4×4 のアレイとか、 4×16 、 32×32 のアレイとすることもできる。

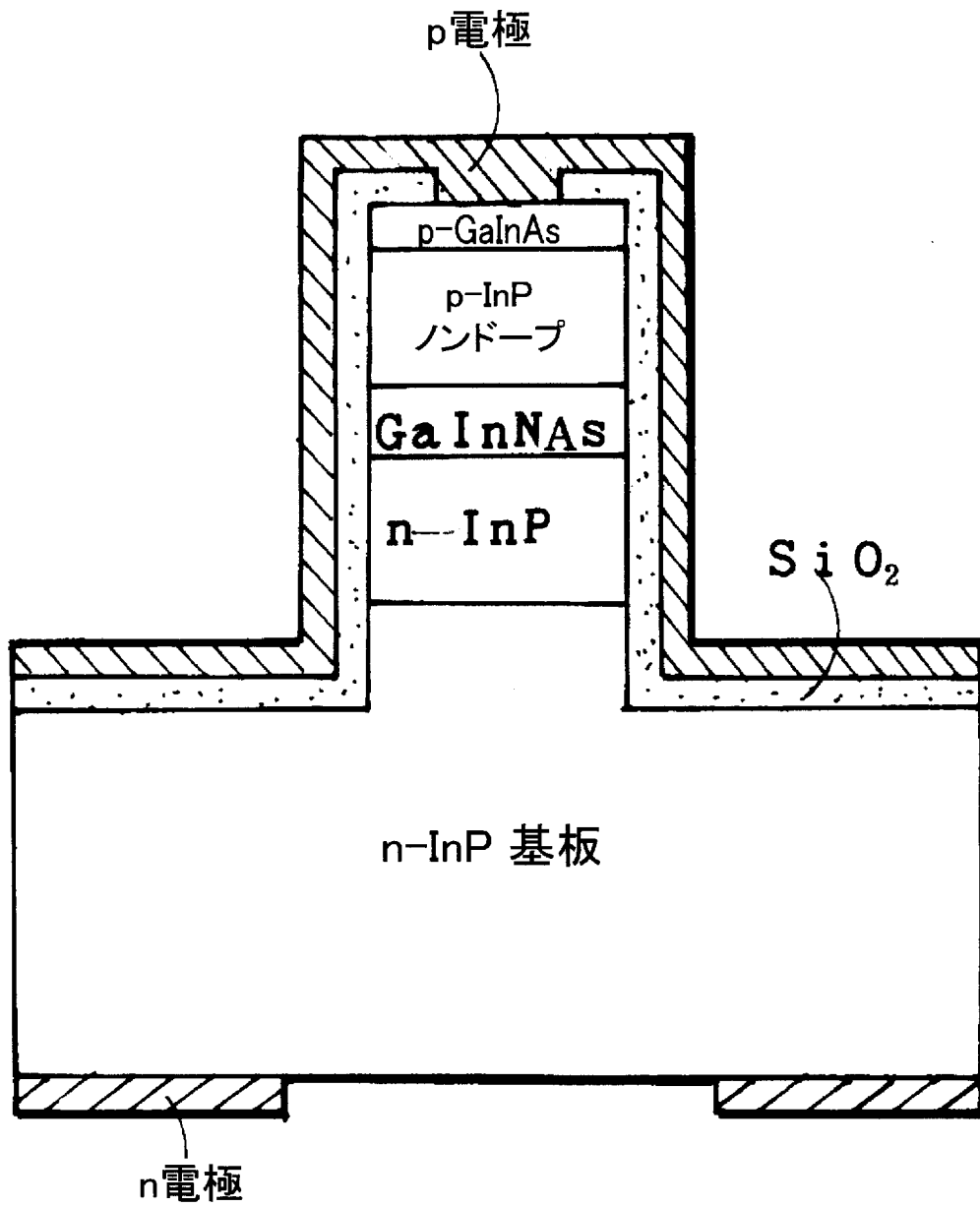
[0073] 上記において、本発明の実施の形態および実施例について説明を行ったが、上記に開示された本発明の実施の形態および実施例は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれら発明の実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、請求の範囲の記載によって示され、さらに請求の範囲の記載と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含むものである。

請求の範囲

- [1] InP基板(2)と、
InPに格子整合しIn、Ga、As、Nを少なくとも含む3-5族混晶よりなり価電子帯、伝導帯が接合で下降する沈降層と、InPに格子整合しGa、As、Sbを少なくとも含む3-5族混晶よりなり接合において価電子帯、伝導帯が上昇する隆起層との組み合わせを複数回積層してなる超格子受光層(4)と、
前記超格子受光層に形成されたpn接合とを含むことを特徴とする受光デバイス。
- [2] 接合において価電子帯、伝導帯が下がる前記沈降層の組成がInGaAsNであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の受光デバイス。
- [3] 接合において価電子帯、伝導帯が下がる前記沈降層の組成がInGaAsSbNであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の受光デバイス。
- [4] 接合において価電子帯、伝導帯が下がる前記沈降層の組成がInGaAsSbPNであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の受光デバイス。
- [5] 接合において価電子帯、伝導帯が上がる前記隆起層の組成がGaAsSbであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の受光デバイス。
- [6] 接合において価電子帯、伝導帯が上がる前記隆起層の組成がGaAsSbNであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の受光デバイス。
- [7] 接合において価電子帯、伝導帯が上がる前記隆起層の組成がGaAsSbPNであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の受光デバイス。
- [8] 前記超格子受光層(4)の全体の厚みが $2\mu\text{m}$ ~ $7\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の受光デバイス。
- [9] 前記超格子受光層(4)を構成する前記隆起層、前記沈降層の前記InP基板との格子不整合が -0.2% ~ $+0.2\%$ であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の受光デバイス。
- [10] InP窓層(7)をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の受光デバイス。
- [11] 前記超格子受光層(4)の上に設けられたInAlAs層(7)と、
前記InAlAs層(7)上に設けられたInGaAs層とをさらに含むことを特徴とする請求

の範囲第1項に記載の受光デバイス。

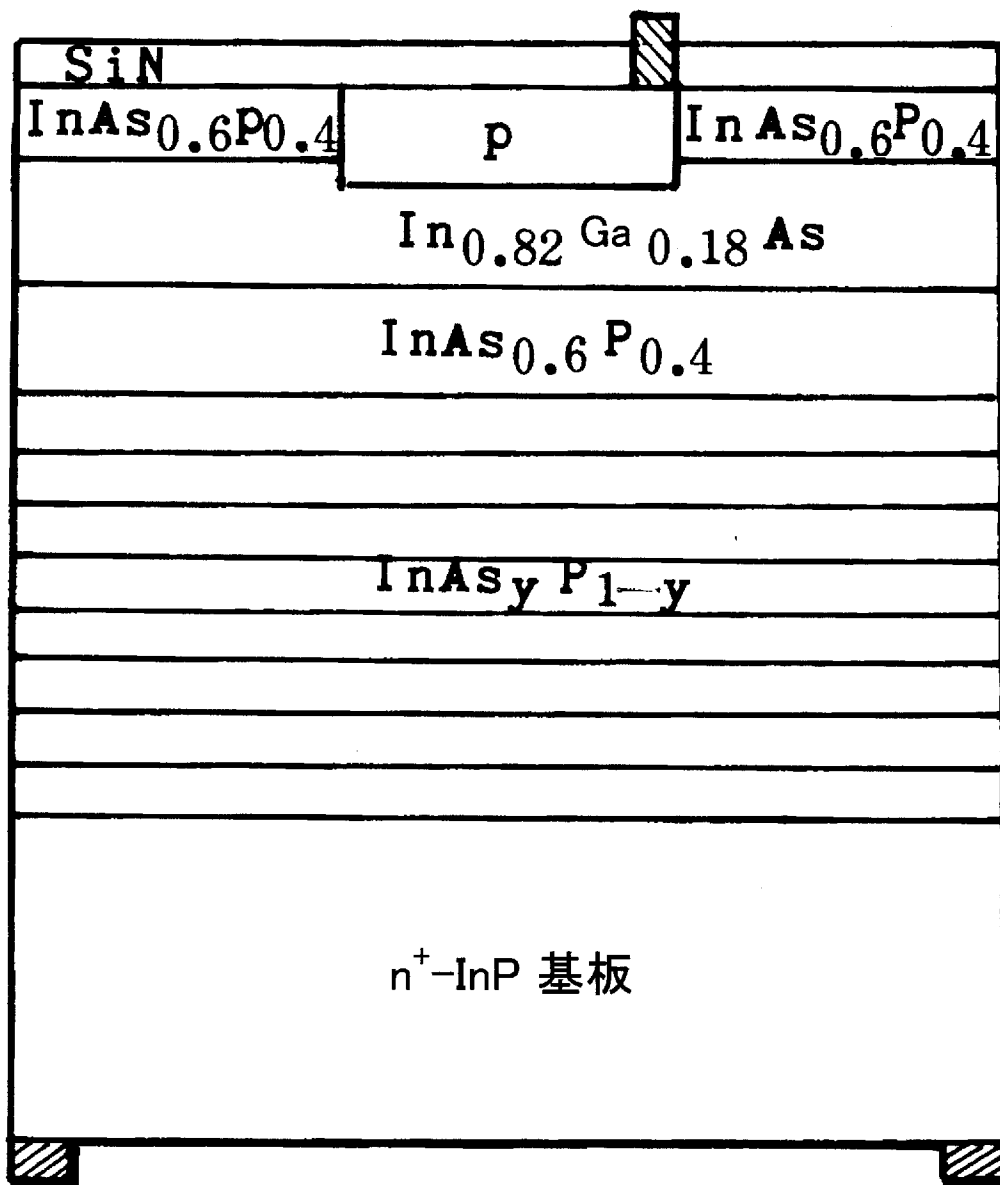
[図1]



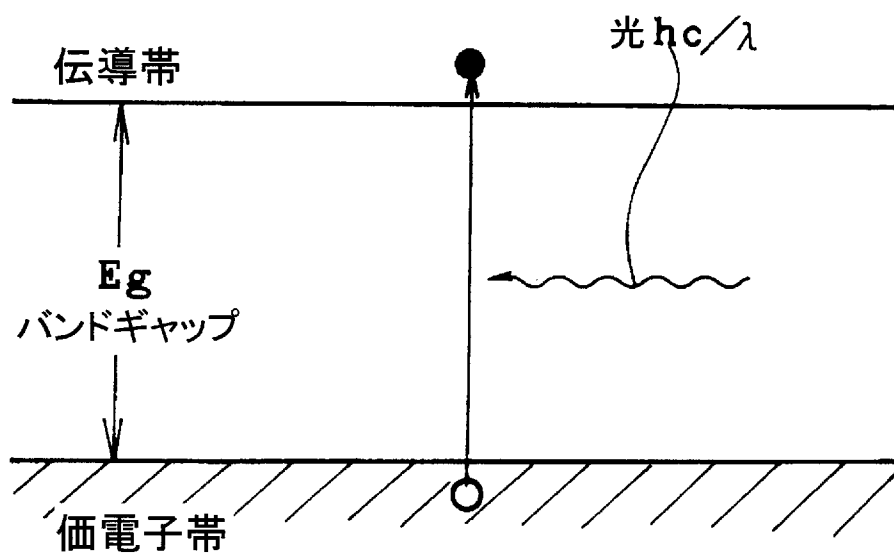
[図2]

	p領域	n-InP
	$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	
	$\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}$	
	n-InP 基板	

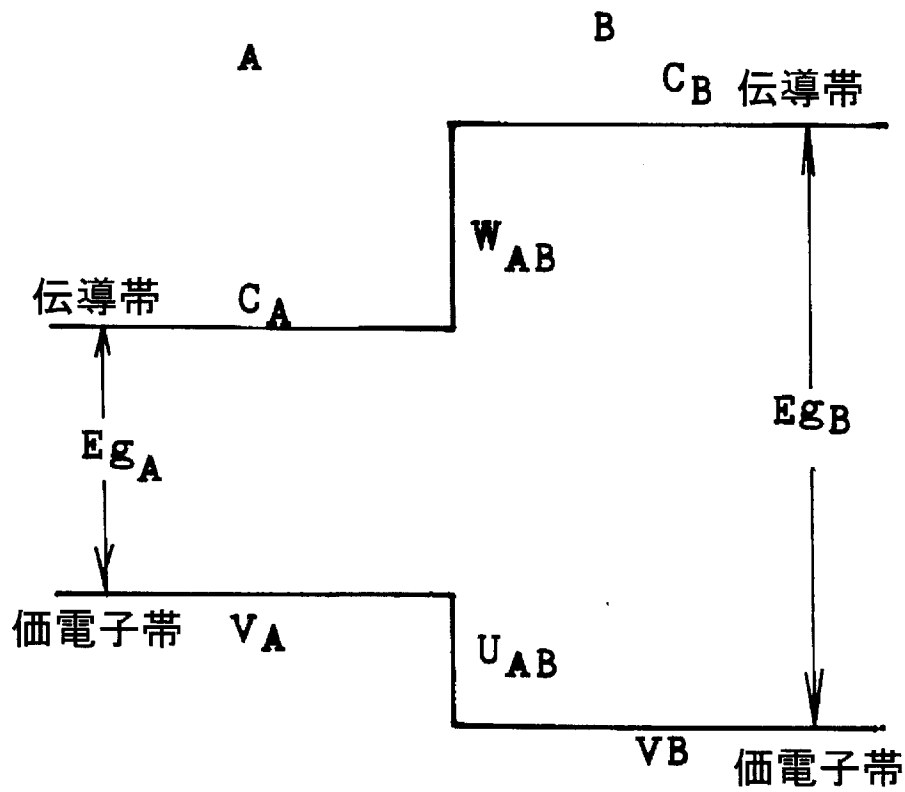
[図3]



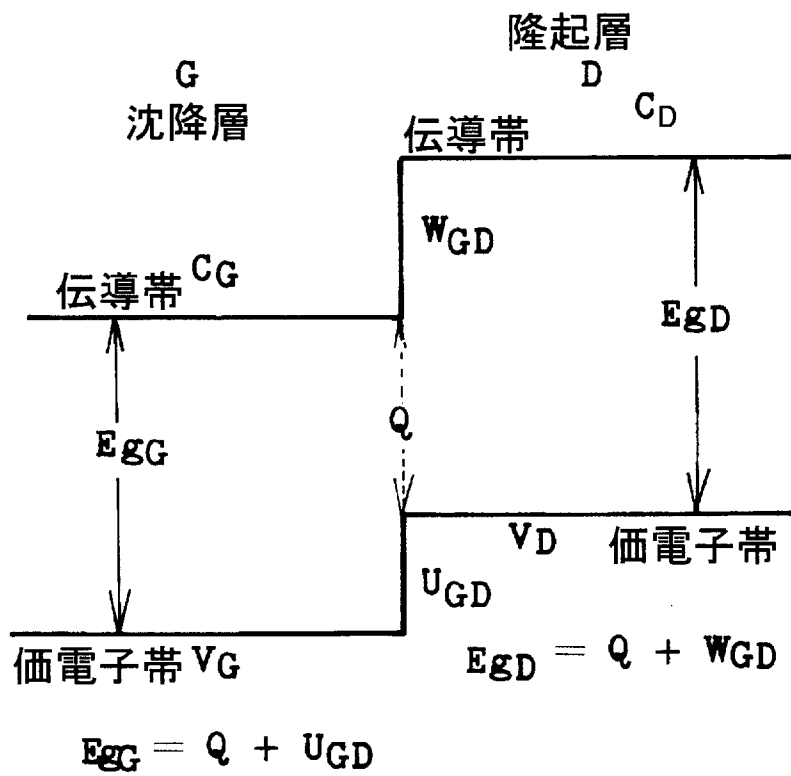
[図4]

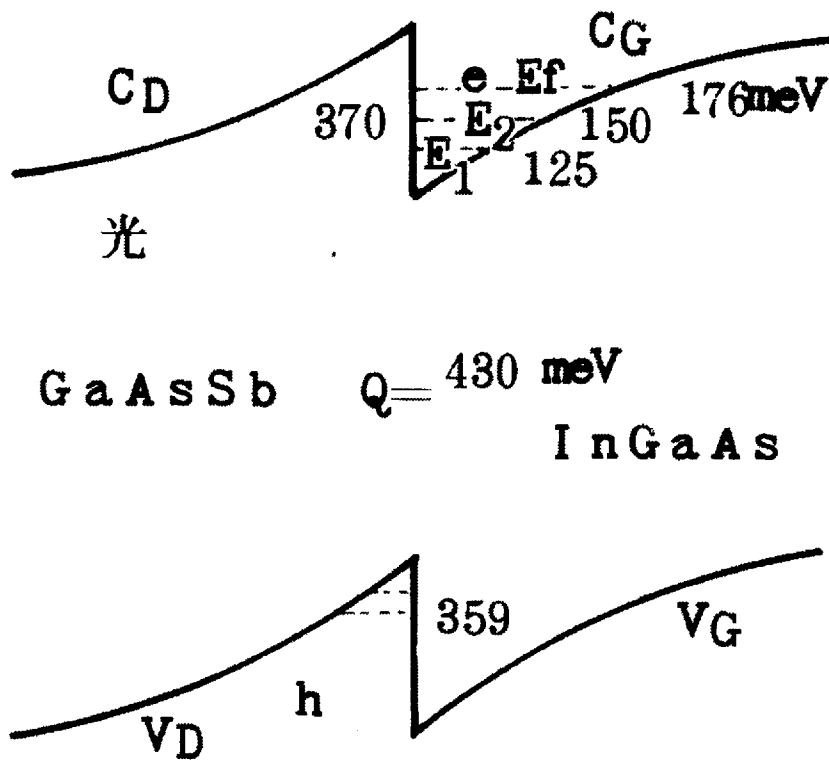
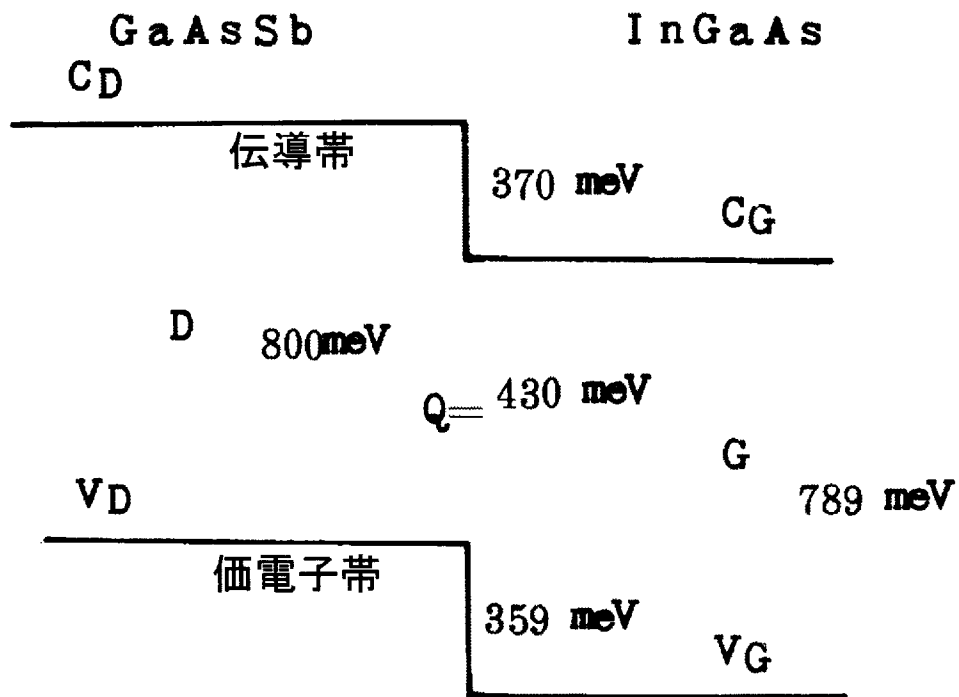


[図5]

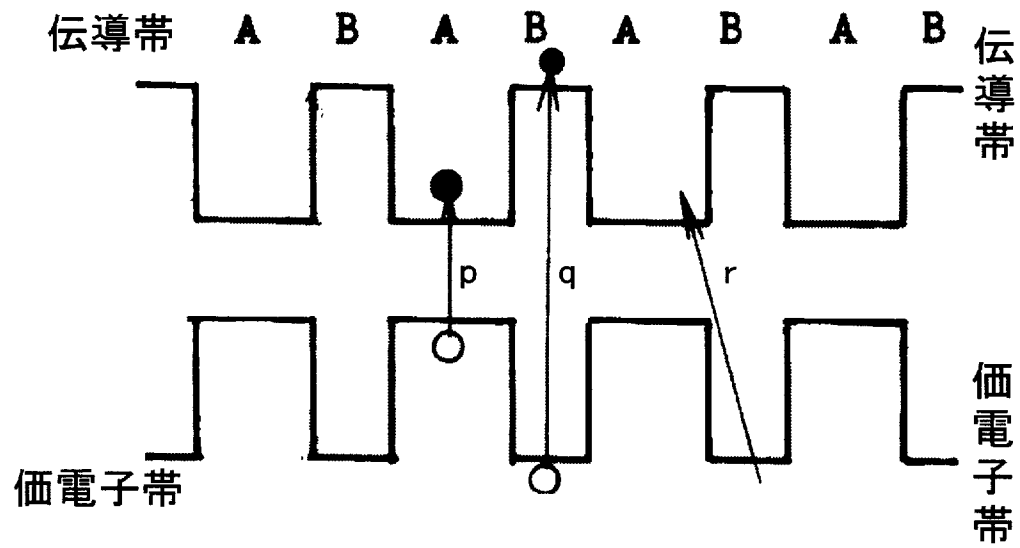


[図6]

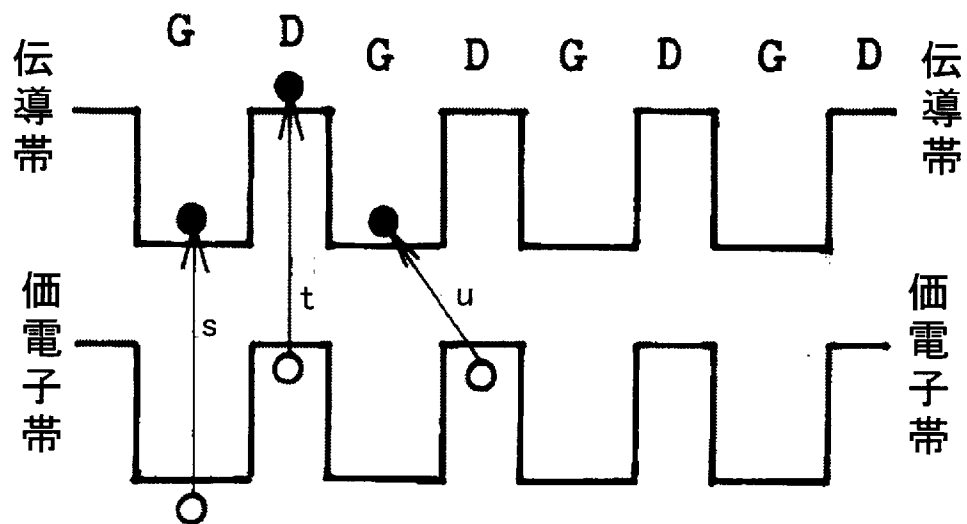




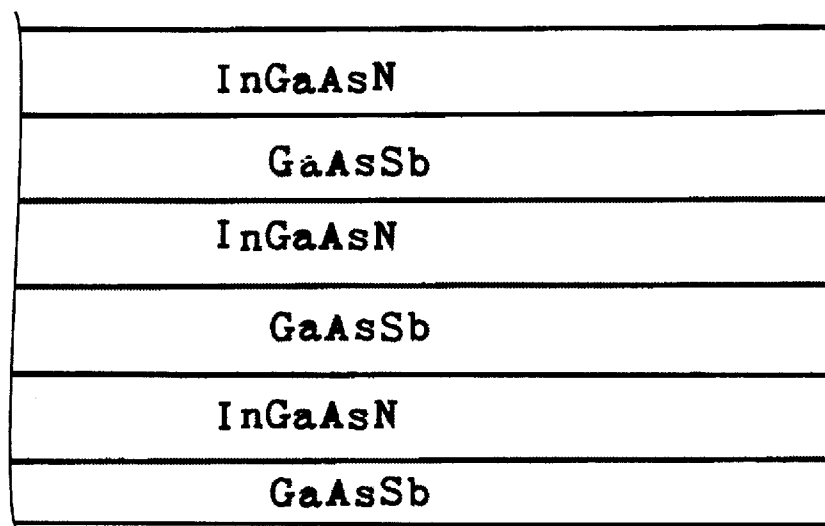
[図9]



[図10]



[図11]



[図12]

5nm	$\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}$
5nm	$\text{GaAs}_{0.51}\text{Sb}_{0.49}$
5nm	$\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}$
5nm	$\text{GaAs}_{0.51}\text{Sb}_{0.49}$
5nm	$\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}$

[図13]

InGaAsN
GaAsSbN
InGaAsN
GaAsSbN
InGaAsN

[図14]

5nm	$\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}$
5nm	$\text{GaAs}_{0.496}\text{Sb}_{0.499}\text{N}_{0.005}$
5nm	$\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}$
5nm	$\text{GaAs}_{0.496}\text{Sb}_{0.499}\text{N}_{0.005}$
5nm	$\text{In}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{As}_{0.99}\text{N}_{0.01}$

[図15]

InGaAsSbN
GaAsSb
InGaAsSbN
GaAsSb
InGaAsSbN

[図16]

7 nm	$\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.969}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.021}$
3 nm	$\text{GaAs}_{0.51}\text{Sb}_{0.49}$
7 nm	$\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.969}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.021}$
3 nm	$\text{GaAs}_{0.51}\text{Sb}_{0.49}$
7 nm	$\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.969}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.021}$

[図17]

InGaAsSbN
GaAsSbN
InGaAsSbN
GaAsSbN
InGaAsSbN

[図18]

6nm	$\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.969}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.021}$
4nm	$\text{GaAs}_{0.496}\text{Sb}_{0.499}\text{N}_{0.005}$
6nm	$\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.969}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.021}$
4nm	$\text{GaAs}_{0.496}\text{Sb}_{0.499}\text{N}_{0.005}$
6nm	$\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}_{0.969}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.021}$

[図19]

InGaAsSbPN
GaAsSbN
InGaAsSbPN
GaAsSbN
InGaAsSbPN

[図20]

5nm	$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}_{0.955}\text{Sb}_{0.02}\text{P}_{0.01}\text{N}_{0.015}$
5nm	$\text{GaAs}_{0.476}\text{Sb}_{0.514}\text{N}_{0.01}$
5nm	$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}_{0.955}\text{Sb}_{0.02}\text{P}_{0.01}\text{N}_{0.015}$
5nm	$\text{GaAs}_{0.476}\text{Sb}_{0.514}\text{N}_{0.01}$
5nm	$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}_{0.955}\text{Sb}_{0.02}\text{P}_{0.01}\text{N}_{0.015}$

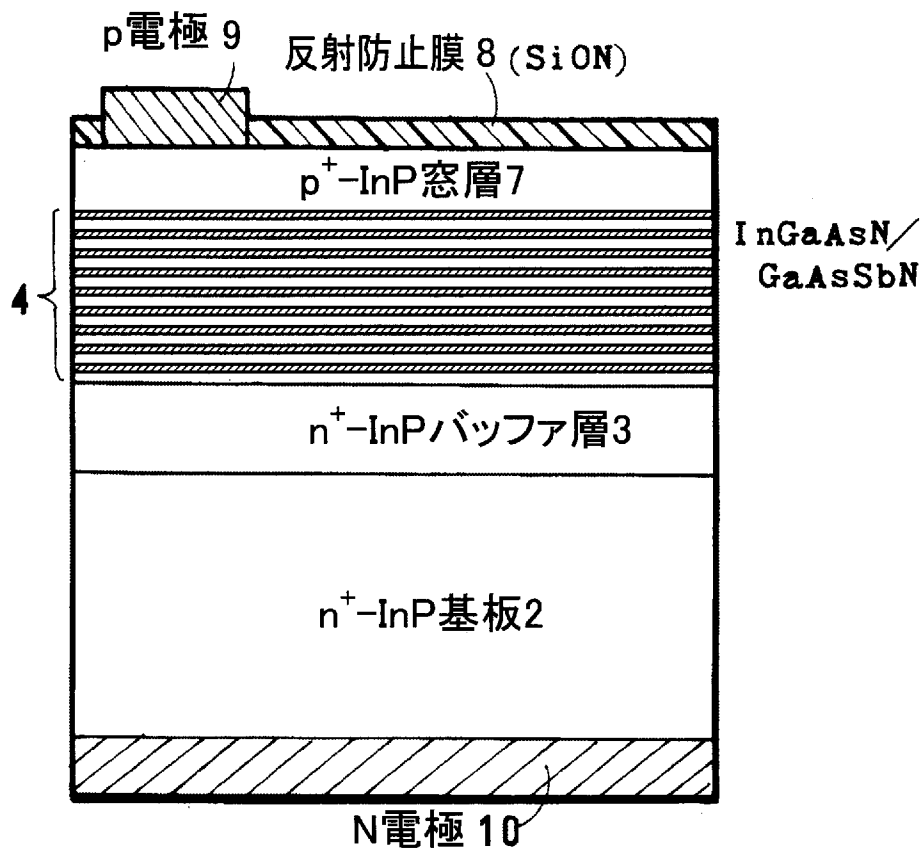
[図21]

InGaAsSbN
GaAsSbPN
InGaAsSbN
GaAsSbPN
InGaAsSbN

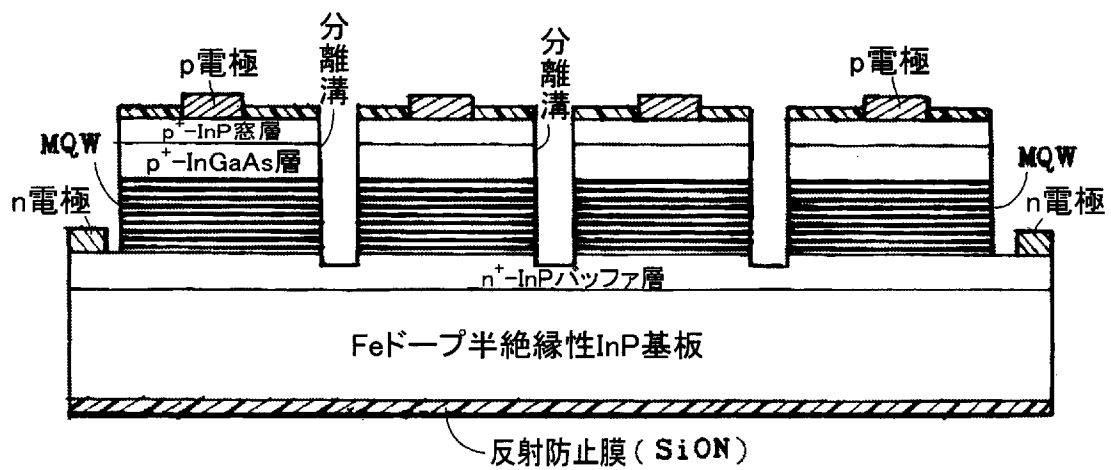
[図22]

5nm	$\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}_{0.98}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.01}$
5nm	$\text{GaAs}_{0.338}\text{Sb}_{0.642}\text{P}_{0.01}\text{N}_{0.01}$
5nm	$\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}_{0.98}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.01}$
5nm	$\text{GaAs}_{0.338}\text{Sb}_{0.642}\text{P}_{0.01}\text{N}_{0.01}$
5nm	$\text{In}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{As}_{0.98}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.01}$

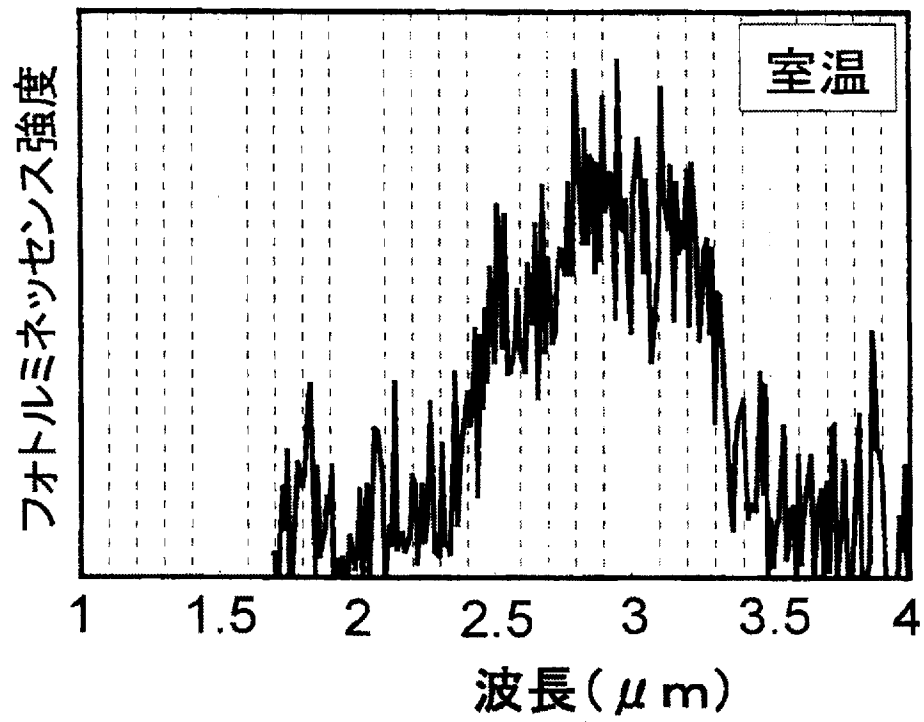
[図23]



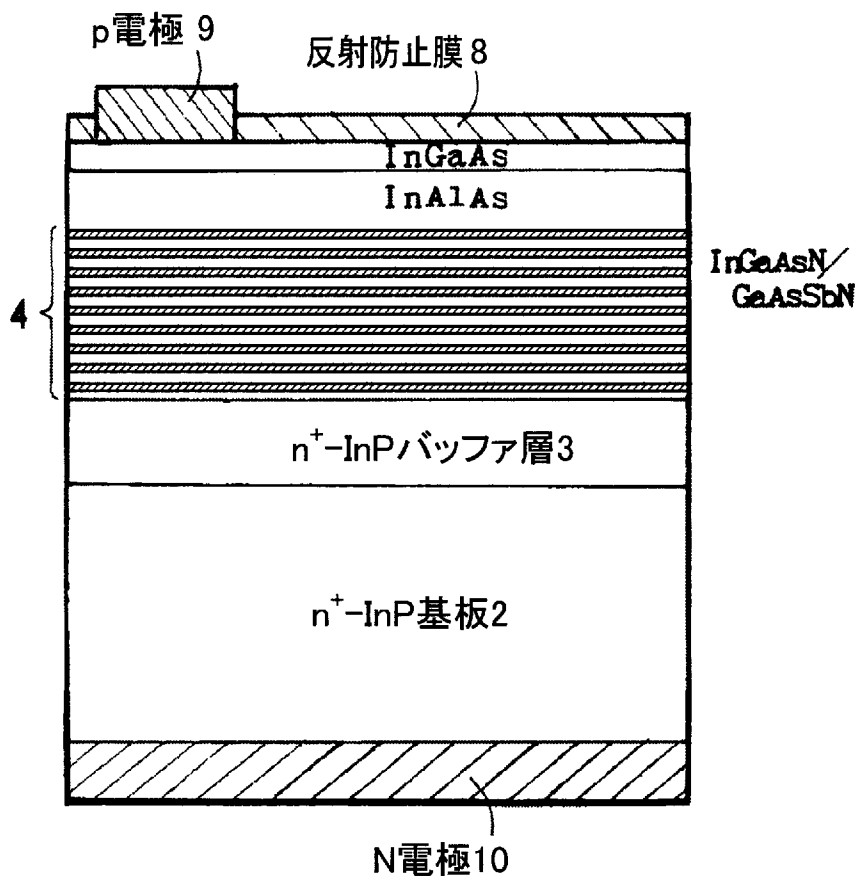
[図24]



[図25]



[図26]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/10(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/10-31/119

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-160429 A (NEC Corp.), 25 June, 1993 (25.06.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
Y	JP 06-196745 A (NEC Corp.), 15 July, 1994 (15.07.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
Y	JP 2003-142783 A (Hitachi, Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Par. Nos. [0014] to [0018], [0028]; Fig. 2 & US 2003/0086461 A1	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 October, 2008 (10.10.08)

Date of mailing of the international search report
21 October, 2008 (21.10.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062986

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-270060 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 05 October, 2006 (05.10.06), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2005-260118 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 22 September, 2005 (22.09.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
P,X	JP 2007-324572 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 13 December, 2007 (13.12.07), Par. Nos. [0020], [0048]; Fig. 8 & US 2007/0264835 A1	1,2,5,9,10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/10 - 31/119

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII)
WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 05-160429 A (日本電気株式会社) 1993.06.25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 06-196745 A (日本電気株式会社) 1994.07.15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2003-142783 A (株式会社日立製作所) 2003.05.16, [0014]-[0018], [0028], 図 2 & US 2003/0086461 A1	1-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 1 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 万里子

2 K

3 1 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2006-270060 A (住友電気工業株式会社) 2006. 10. 05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-260118 A (住友電気工業株式会社) 2005. 09. 22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
P, X	JP 2007-324572 A (住友電気工業株式会社) 2007. 12. 13, [0020], [0048], 図 8 & US 2007/0264835 A1	1, 2, 5, 9, 10