

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-181925

(P2014-181925A)

(43) 公開日 平成26年9月29日(2014.9.29)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
G 0 1 J 1/02 (2006.01) G 0 1 J 1/02 N 2 G 0 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-54733 (P2013-54733)	(71) 出願人	301023238
(22) 出願日	平成25年3月18日 (2013.3.18)		独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
		(72) 発明者	櫻井 亮 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	劉 可為 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	青野 正和 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		Fターム(参考)	2G065 AA04 AB05 BA02 BA33 BC40 CA23

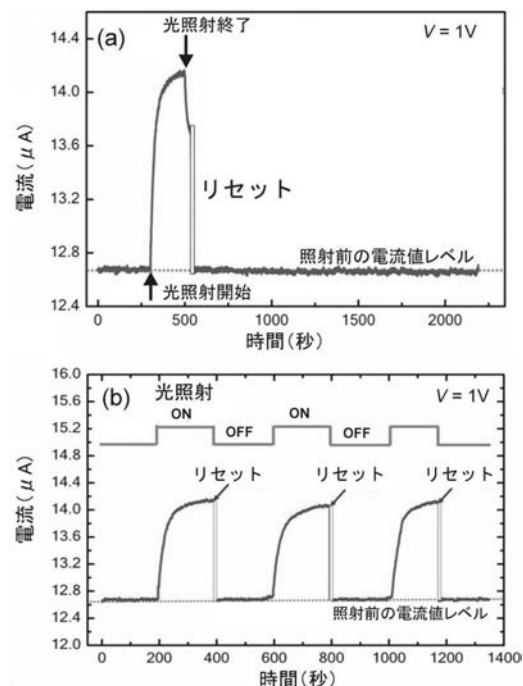
(54) 【発明の名称】 リセット可能光センサー及び光センサーのリセット方法

(57) 【要約】

【課題】酸化すずなどの酸化物半導体を使用した光センサーで起こる永続光伝導（PPC）問題を解消する。

【解決手段】センサーに光照射を行った後、酸化物半導体内部に蓄積された残留キャリアをリセットする。このリセット処理は、酸化物半導体への応力印加等によりその内部に欠陥を生成させて残留キャリアをこれに捕捉させ、その後、酸化物半導体への電圧印加等により、生成された欠陥を消滅させると、残留キャリアもそれと同時に消滅することを利用したものである。これにより、センサーから前回の光照射の影響がほぼ完全に除去される。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化物半導体と、
前記酸化物半導体の内部に欠陥を生成する欠陥生成手段と、
前記酸化物半導体中の前記欠陥を消滅させる欠陥消滅手段と
を設け、
前記欠陥生成手段によって欠陥を生成してから前記欠陥消滅手段により生成された前記欠陥を消滅させ、以て前記前記酸化物半導体に光照射した結果その内部に生成された残留キャリアを消滅させるリセット可能光センサー。

【請求項 2】

前記欠陥生成手段は前記酸化物半導体に応力を印加する手段である、請求項 1 に記載のリセット可能光センサー。

【請求項 3】

前記欠陥生成手段はピエゾ素子を含み、電気信号を印加した時の前記ピエゾ素子の伸縮を利用する、請求項 2 に記載のリセット可能光センサー。

【請求項 4】

前記酸化物半導体は基板上に載せられている、請求項 1 から 3 の何れかに記載のリセット可能光センサー。

【請求項 5】

前記欠陥生成手段は、前記基板を介して前記酸化物半導体に応力を印加する、請求項 4 に記載のリセット可能光センサー。

【請求項 6】

前記欠陥消滅手段は前記酸化物半導体に電圧を印加する手段である、請求項 1 から 5 のいずれかに記載のリセット可能光センサー。

【請求項 7】

前記酸化物半導体は酸化せずである、請求項 1 から 6 の何れかに記載のリセット可能光センサー。

【請求項 8】

前記酸化物半導体はさらにガリウム、インジウム及び亜鉛からなる群から選択された少なくとも一がドーピングされたものである、請求項 7 に記載のリセット可能光センサー。

【請求項 9】

前記酸化物半導体は、酸化ガリウム、または酸化せずをドーピングした酸化ガリウムである、請求項 1 から 6 の何れかに記載のリセット可能光センサー。

【請求項 10】

前記酸化物半導体は酸化ガリウム、酸化せず、酸化インジウム及び酸化チタンの混合物である、請求項 1 から 6 の何れかに記載のリセット可能光センサー。

【請求項 11】

光照射された酸化物半導体中に欠陥を生成し、
前記酸化物半導体中の前記欠陥を消滅させる
酸化物半導体を用いた光センサーのリセット方法。

【請求項 12】

前記欠陥の生成は前記酸化物半導体に応力を印加することにより行う、請求項 11 に記載のリセット方法。

【請求項 13】

前記欠陥の消滅は前記酸化物半導体に電圧を印加することにより行う、請求項 11 または 12 に記載のリセット方法。

【請求項 14】

前記酸化物半導体は酸化せずである、請求項 11 から 13 の何れかに記載のリセット方法。

【請求項 15】

前記酸化物半導体はさらにガリウム、インジウム及び亜鉛からなる群から選択された少なくとも一がドーピングされたものである、請求項14に記載のリセット方法。

【請求項16】

前記酸化物半導体は、酸化ガリウム、または酸化すずをドーピングした酸化ガリウムである、請求項11から13の何れかに記載のリセット方法。

【請求項17】

前記酸化物半導体は酸化ガリウム、酸化すず、酸化インジウム及び酸化チタンの混合物である、請求項11から13の何れかに記載のリセット方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は酸化物半導体を用いた光センサーに関し、より詳細には光照射によってセンサー内に生じたキャリアが光照射後に状態残存することによるS/N比の低下、時間変化する光に対する応答性の低下などの悪影響を防止することに関する。

【背景技術】

【0002】

各種の酸化物半導体が光伝導性を有することは以前から知られており、この性質を利用して酸化物半導体から光センサーを作製することが提案されてきた。しかしながら、これらの酸化物半導体は永続光伝導 (persistent photoconductivity; 以下、PPCと称する) という問題を有している。PPCとは、酸化物半導体に光を照射することにより光伝導が起こると、光照射を打ち切っても数時間程度の長時間にわたってこの光伝導状態が持続することである。PPCは光照射により酸化物半導体内に生じたキャリアが照射終了後も長時間残留することにより引き起こされる現象である。従って、酸化物半導体で構成された光センサーに光を照射することにより今照射している光の強度を測定しようとしても、その検出値には、現在照射中の光だけでなく、過去数時間にわたる光照射状態も大きな影響を与える。これにより、光センサーからの検出値には、現在の光強度による検出値に対して過去の光照射履歴の影響が雑音成分として重畳するので、検出値のS/N比が大きく低下する。これはまた時間変化する光に対する応答性の低下を意味するので、例えば、酸化物半導体を用いた光センサーアレイを動画の撮像素子などとして使用するなど、時間変化する光に対してこの種のセンサーを使用することは困難であった。

20

30

【0003】

PPC問題を解決するため、非特許文献1では酸化物半導体を用いたフォトFETに短時間 (10 ns) の正パルス印加し、酸化物半導体内に蓄積されている電子と半導体内の酸素欠陥との再結合を加速することが提案されている。しかし、この手法は酸化物半導体層を3層構造にした複雑な構造を必要とする。しかも、電圧を印加する端子が必要であり、10 nsという非常に短いパルス電圧を印加する必要がある。つまり、非常に複雑な手法を元にしたものである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

40

本発明は上述した従来技術の問題点を全く異なる手法で解決し、簡単な構成でPPC問題をほぼ完全に解決したりセット可能光センサー及びそのリセット方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の一側面によれば、酸化物半導体と、前記酸化物半導体の内部に欠陥を生成する欠陥生成手段と、前記酸化物半導体中の前記欠陥を消滅させる欠陥消滅手段とを設け、前記欠陥生成手段によって欠陥を生成してから前記欠陥消滅手段により生成された前記欠陥を消滅させ、以て前記前記酸化物半導体に光照射した結果その内部に生成された残留キャリアを消滅させるリセット可能光センサーが与えられる。

50

ここで、前記欠陥生成手段は前記酸化物半導体に応力を印加する手段であってよい。

また、前記欠陥生成手段はピエゾ素子を含み、電気信号を印加した時の前記ピエゾ素子の伸縮を利用してよい。

また、前記酸化物半導体は基板上に載せられていてよい。

また、前記欠陥生成手段は、前記基板を介して前記酸化物半導体に応力を印加するものであってよい。

また、前記欠陥消滅手段は前記酸化物半導体に電圧を印加する手段であってよい。

また、前記酸化物半導体は酸化せずであってよい。

また、前記酸化物半導体はさらにガリウム、インジウム及び亜鉛からなる群から選択された少なくとも一がドーピングされたものであってよい。

10

また、前記酸化物半導体は、酸化ガリウム、または酸化せずをドーピングした酸化ガリウムであってよい。

また、前記酸化物半導体は酸化ガリウム、酸化せず、酸化インジウム及び酸化チタンの混合物であってよい。

本発明の他の側面によれば、光照射された酸化物半導体中に欠陥を生成し、前記酸化物半導体中の前記欠陥を消滅させる、酸化物半導体を用いた光センサーのリセット方法が与えられる。

ここで、前記欠陥の生成は前記酸化物半導体に応力を印加することにより行ってよい。

また、前記欠陥の消滅は前記酸化物半導体に電圧を印加することにより行ってよい。

また、前記酸化物半導体は酸化せずであってよい。

20

また、前記酸化物半導体はさらにガリウム、インジウム及び亜鉛からなる群から選択された少なくとも一がドーピングされたものであってよい。

また、前記酸化物半導体は、酸化ガリウム、または酸化せずをドーピングした酸化ガリウムであってよい。

また、前記酸化物半導体は酸化ガリウム、酸化せず、酸化インジウム及び酸化チタンの混合物であってよい。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、光センサー構造を徒に複雑化することなく、また非常に簡単な制御でPPC問題を解消することが可能になるという実用上大いに有用な効果がもたらされる。

30

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明の一実施例を示す電子顕微鏡像、写真及び概念図。

【図2】応力印加がない場合及び応力を印加した場合の本発明の一実施例の概念的な断面図。

【図3】本発明の一実施例においてリセット処理を行わない場合の光照射特性を示す図。

【図4】本発明の一実施例においてリセット処理を行った場合の光照射特性を示す図。

【図5】本発明の一実施例におけるリセット処理の詳細を示す図。

【図6】応力の印加にピエゾ素子を使用した本発明の各種実施例を示す図。

【発明を実施するための形態】

40

【0008】

本願発明者は、酸化物半導体の結晶内部に転移や点欠陥などの欠陥を発生させると、光照射により酸化物半導体内に蓄積された残留キャリアがこの欠陥に捕捉され、その後この欠陥を修復すると、欠陥に捕捉されていた残留キャリアもこの修復と同時に消滅することを見出し、この新たな知見に基づいて本発明に到達した。

【0009】

このような欠陥を発生させるには、例えば酸化物半導体を機械的に曲げることなどにより応力を印加すればよい。このような応力印加は多様な構成によって実現できるが、微小な素子に任意の時点でしかも短時間のうちに応力を印加する手法としては、例えばピエゾ素子を使用することができる。欠陥を作る方法は応力印加に限定されるものではなく、電

50

子線を照射する、加速したイオンを照射する等によっても実現可能である。電子線照射やイオン照射はいずれも真空中で特殊な装置を必要とするため現実的ではない。さらに、これらの代替方法では、機械的な応力印加によって結晶内のある面に沿って格子がずれて転位や欠陥を生成させた場合に比べて欠陥が修復しにくいと考えられる。また、酸化物半導体内部に発生させた欠陥の修復は、例えばこの酸化物半導体に電圧を印加することによって行うことができる。昇温や光照射によっても欠陥の修復を行うことも可能であるが、電圧印加による欠陥の修復は実現が最も容易であると考えられる。

【0010】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下では酸化物半導体として酸化すずワイヤを例に挙げて説明するが、もちろん酸化物半導体はこれに限定されるものではなく、光導電性を有するものであればよい。これに限定する意図はないが、例を挙げれば、ガリウム、インジウム、亜鉛などをドーブした酸化すず、酸化ガリウム、酸化すずをドーブした酸化ガリウムを使用でき、あるいは、各種の混合物、例えば酸化ガリウム、酸化すず、酸化インジウム及び酸化チタンの混合物であってもよい。

【実施例】

【0011】

本実施例では、先ず単結晶酸化すず (SnO_2) のワイヤを作製した。酸化すずはルチル構造をとり、3.6 eV 程度のバンドギャップを持つワイドバンドギャップ半導体である。結晶に生じた酸素欠陥などのため酸化すずは n 型半導体となることが知られている（非特許文献 2）。基板上に置いたこのワイヤの両端に金電極を設けることにより、光センサー素子を作製した。

【0012】

ここで使用した酸化すずのワイヤは、電気炉中で気相成長法によって作製した。図 1 (a) は、作製したワイヤの走査電子顕微鏡 (SEM) 像であり、一辺が約 $2 \mu\text{m}$ の正方形を断面として有する角柱であった。1 本のワイヤを厚さ 0.125 mm のポリイミドの基板の上に載せ、更にマスクを介して金を蒸着することにより、ワイヤの両端に電極を形成した。電極の厚さは $500 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ であった。図 1 (b) は、このようにして作製した素子の写真である。この写真に示すように、薄いポリイミド基板上に形成された素子であるため、この素子はわずかな応力で大きく撓む。この素子の基板を曲げるとワイヤにひっぱり応力が加わる。なお、図 1 (a) からわかるようにワイヤは非常に細いので、図 1 (b) の写真上ではワイヤは見えない。図 1 (c) は光誘起電流を測定するシステムの概略図である。酸化すずのバンドギャップ幅 3.6 eV ($= 344 \text{ nm}$) よりも波長の短い半導体レーザー (260 nm) を用いて酸化すずのワイヤを照射し、この光照射による電流変化の時間依存性を調べた。

【0013】

図 2 に、上述の素子の概念的な断面図を示す。ポリイミドの基板 1 の上に置かれたワイヤ 2 の両端の上に金の電極 3、3 が蒸着により形成されている。そして、これらの電極に電圧源 V が接続され、またその電流を電流計 A が測定する。図 2 (a) は素子に応力が印加されていない状態を示し、図 2 (b) は基板中央部を下から押し上げる形で応力を印加する様子が示されている（図 1 (c) 中の「応力印加」も参照されたい）。

【0014】

図 3 (a) は、図 1 (c) で示したシステムにおいて、素子を曲げずにまっすぐな状態（すなわち図 2 (a) の断面図に示す状態）で光照射による電流の時間変化を測定した結果である。電圧源 V から素子の両端の電極 3、3 間に 1 V の電圧を印加した（なお、以降の図に示す測定結果でも、リセット過程中的大きな電圧印加時以外は同じく 1 V の電圧を印加して電流測定を行った）。半導体レーザー (260 nm , $10 \mu\text{W}$) を用いた光照射に伴いキャリアが光励起され、1 V の電圧印加によって素子を流れる電流値が増大した。光照射をやめるとこの電流は減少したが、上で説明した PPC の影響により、すぐには照射前の電流値レベルまで戻らなかった。光照射前の電流値に戻るまでには、10～30 時間を要した。図 3 (b) は光の点滅を繰り返した場合に素子を流れる電流値の応答特性を

示したものである。光照射をやめた後の電流値が照射前に比べて増加していることが分かる。また、この影響により、光照射中に観測される電流値も、照射を繰り返すと増大していく。これは繰り返しのに伴い、残留キャリア数が増加していることを意味する。このように、本素子を従来技術と同じ使い方をした場合には、PPC問題が顕著に表れ、素子の出力（測定された電流値）には過去の長い期間にわたって素子に照射された光の影響が雑音として重畳される。従って、測定間にPPC問題が無視できる程度の長い間隔を置かない限り、測定のス／N比が非常に悪化する。

【0015】

図4(a)は、図3の場合と同様にして、光照射に伴う素子の電流変化の時間依存性を測定した結果を示す。ただし、図4に示した測定においては、光照射終了後にリセット過程（詳細は後述）を加えた点が図3の場合の測定と異なる。リセット過程後には光照射前の電流値レベルに戻っていることが図4(a)から確認できる。図4(b)は、光の点滅とリセット過程を繰り返し行った場合の素子の応答特性を示した結果である。この図に示す測定結果から、光照射を繰り返した場合の各サイクルの電流波形は毎回ほぼ同一になることがわかった。これにより、再現性の高い繰り返し特性が得られることが確認された。

【0016】

図5は図4のリセット過程のシーケンスを詳述したものである。光照射をやめた後の過剰電流が流れている状態において、535秒の時点で素子に図2(b)に示すように応力を印加してワイヤを曲げた（ワイヤの歪み $\varepsilon = 0.15\%$ ）。これによりワイヤ内部に欠陥が生成されてキャリアがそこに捕捉され、本素子は絶縁状態となった（図4の536秒から539秒まで）。なお、ワイヤの歪みが不十分である場合にはワイヤ内部に十分な欠陥が生成されないで、ワイヤの材料などによって決まる十分な歪みを与える必要がある。図5の540秒から544秒の期間にこの素子両端の電極に電圧源を制御して高い電圧を印加した。これにより大電流がデバイスに流れ、局所的なジュール加熱によってワイヤ中の欠陥が修復されることにより、元の半導体状態に戻った。ここで印加した「高い電圧」は具体的には図5の上側に示すように8Vであったが、当該実施例の素子において欠陥修復が起こる閾値電圧は7Vであった。なお、この閾値電圧の値は、作製した酸化スズワイヤ（一般には酸化物半導体ワイヤ）内の欠陥や応力印加などによってそこに発生する欠陥の密度により変化する。この現象のこれ以上の詳細については非特許文献3を参照されたい。元の半導体状態に復帰した時点で計測した電流値は照射前の電流値レベルであった。これは、欠陥を修復する過程（リセット過程）の間に、そこに捕捉されていたPPCの原因となる残留キャリアも消滅していたことを意味する。すなわち、光誘起されたキャリアが半導体中に残留して光照射ON-OFFに伴うSN比の低下（PPC問題）は、上述したリセット過程によって解決されることが分かる。

【0017】

歪をワイヤに与えるための図1(b)、図1(c)、図2(b)に示すような応力の印加は、例えば図6(a)に示すように、ピエゾ素子を基板の裏面に配設し、ピエゾ素子へ与える電圧の変化によるピエゾ素子の伸縮でピエゾ素子が基板を上を押し上げる力を変化させることによって実現することができる。

【0018】

以上の説明では、酸化スズなどの酸化物半導体ワイヤを一本だけ使用した素子について説明したが、本発明はそれに限定されるものではない。例えば、図6(b)に示すように、複数本のワイヤで構成されるワイヤアレイを電極間に渡す形態の素子であってもよい。なお、図6(b)においてはワイヤアレイのそれぞれの端部の電極は一体になっていて、ワイヤアレイを構成するすべてのワイヤの各端部が電氣的に共通接続されているように図示されているが、この接続形態に限定されるものではない。例えば、一方または両方の電極をワイヤ毎に独立させる（電氣的に切り離されている）ようにすることで、各ワイヤ毎に独立した光検出を行うラインセンサを構成することができる。また、酸化物半導体は必ずしもワイヤの形態で使用する必要はなく、例えば図6(c)に示すように薄膜状の形態で素子を形成することもできる。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0019】

上述したように、本発明により酸化物半導体を利用した光センサーに対する以前の光照射の影響を簡単かつ短時間の処理でほぼ完全に消滅することが可能となったので、酸化物半導体を使用した光センサーの利用可能性を大幅に拡張することが可能となった。

【符号の説明】

【0020】

1：基板

2：ワイヤ

3：電極

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0021】

【非特許文献1】S. Jeon, S. E. Ahn, I. Song, C. J. Kim, U. I. Chung, E. Lee, I. Yoo, A. Nathan, S. Lee, J. Robertson, K. Kim, “Gated three-terminal device architecture to eliminate persistent photoconductivity in oxide semiconductor photosensor arrays”, NATURE MATERIALS, VOL 11(2012) 301.

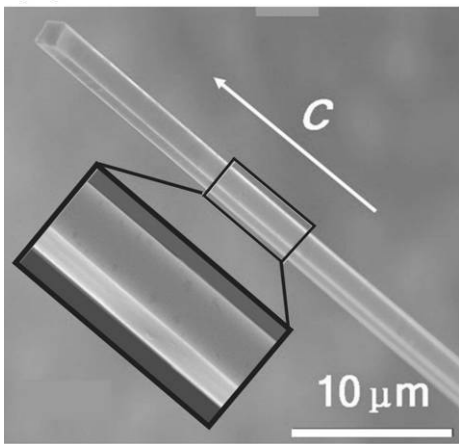
【非特許文献2】Z.W. Chen, J.K.L. Lai, C.H. Shek, “Insights into Microstructural Evolution from Nanocrystalline SnO₂ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition”, Phys. Rev. B70, (2004) 165314

20

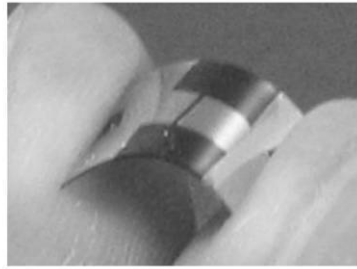
【非特許文献3】K. Liu, M. Sakurai, M. Aono, “Controlling Semiconducting States and Insulating States of SnO₂ reversibly by Stress and Voltage”, ACS Nano 6, (2012) 7209.

【図 1】

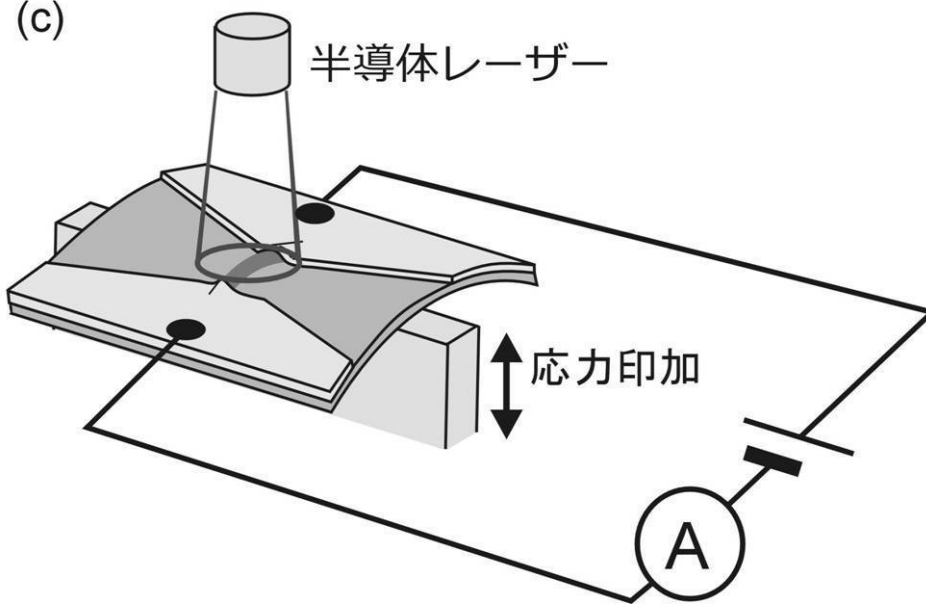
(a)



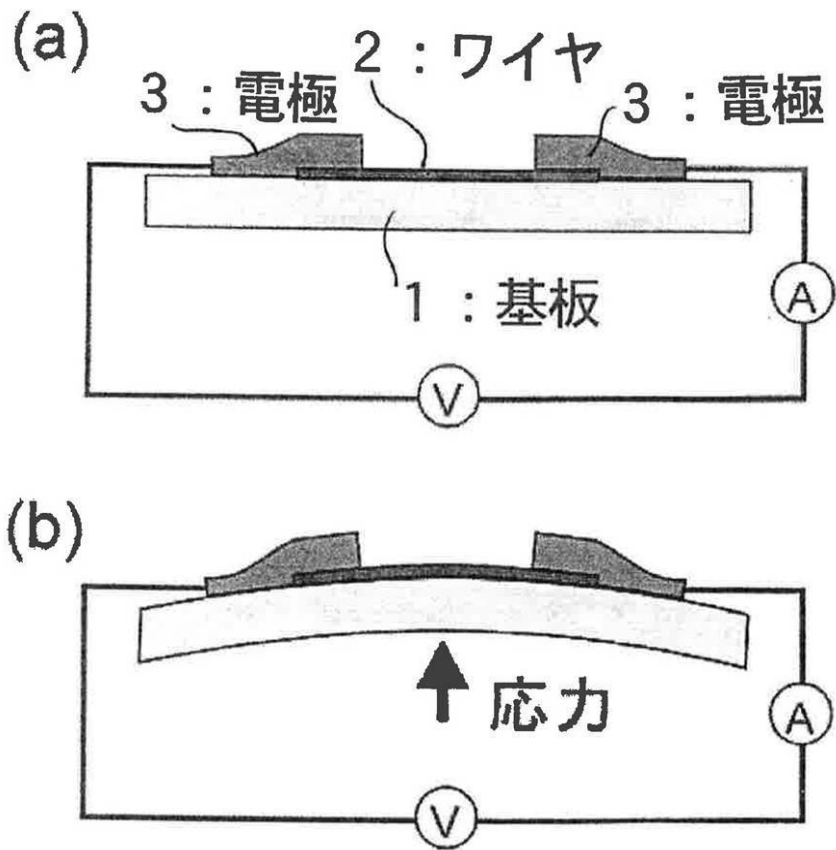
(b)



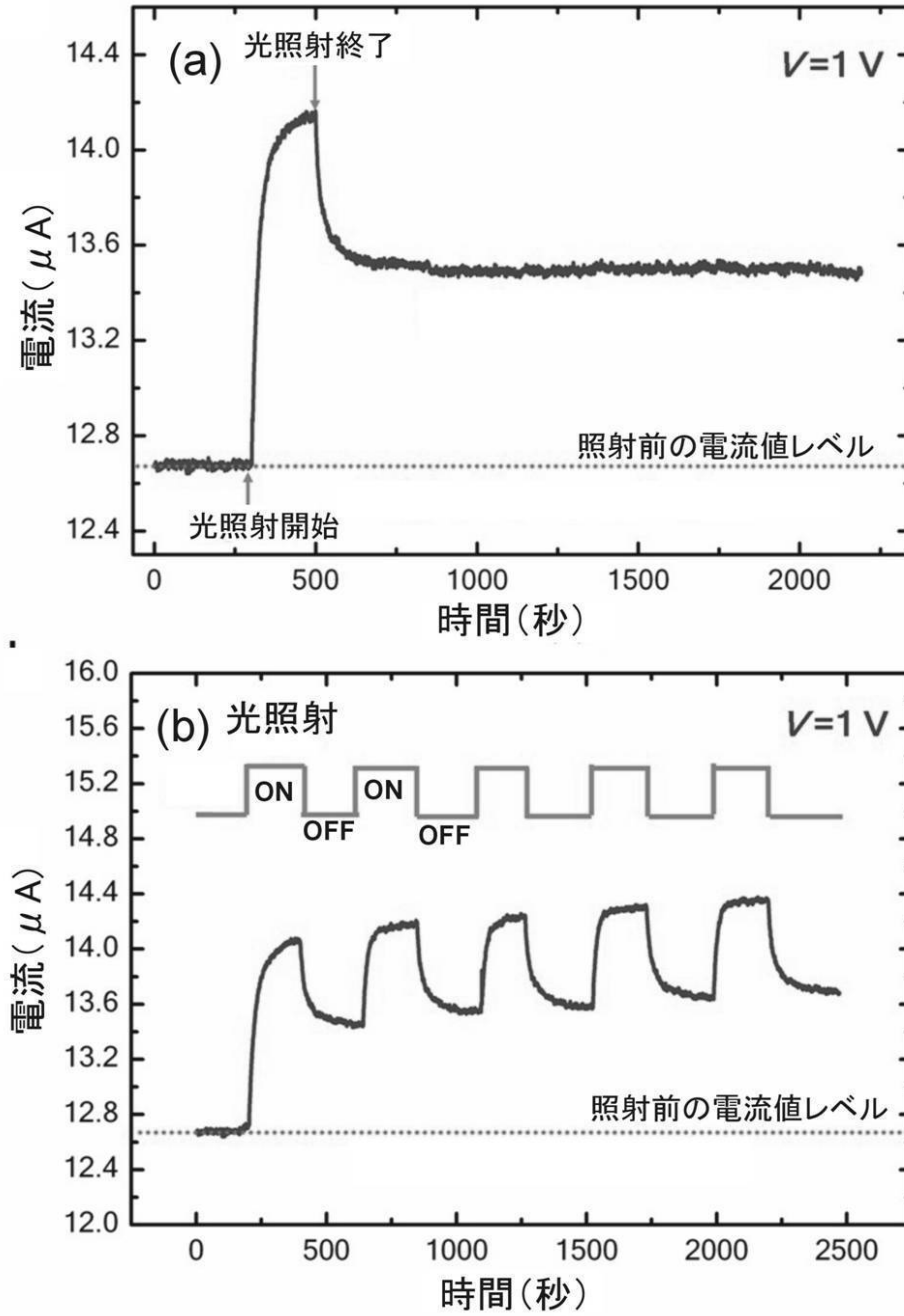
(c)



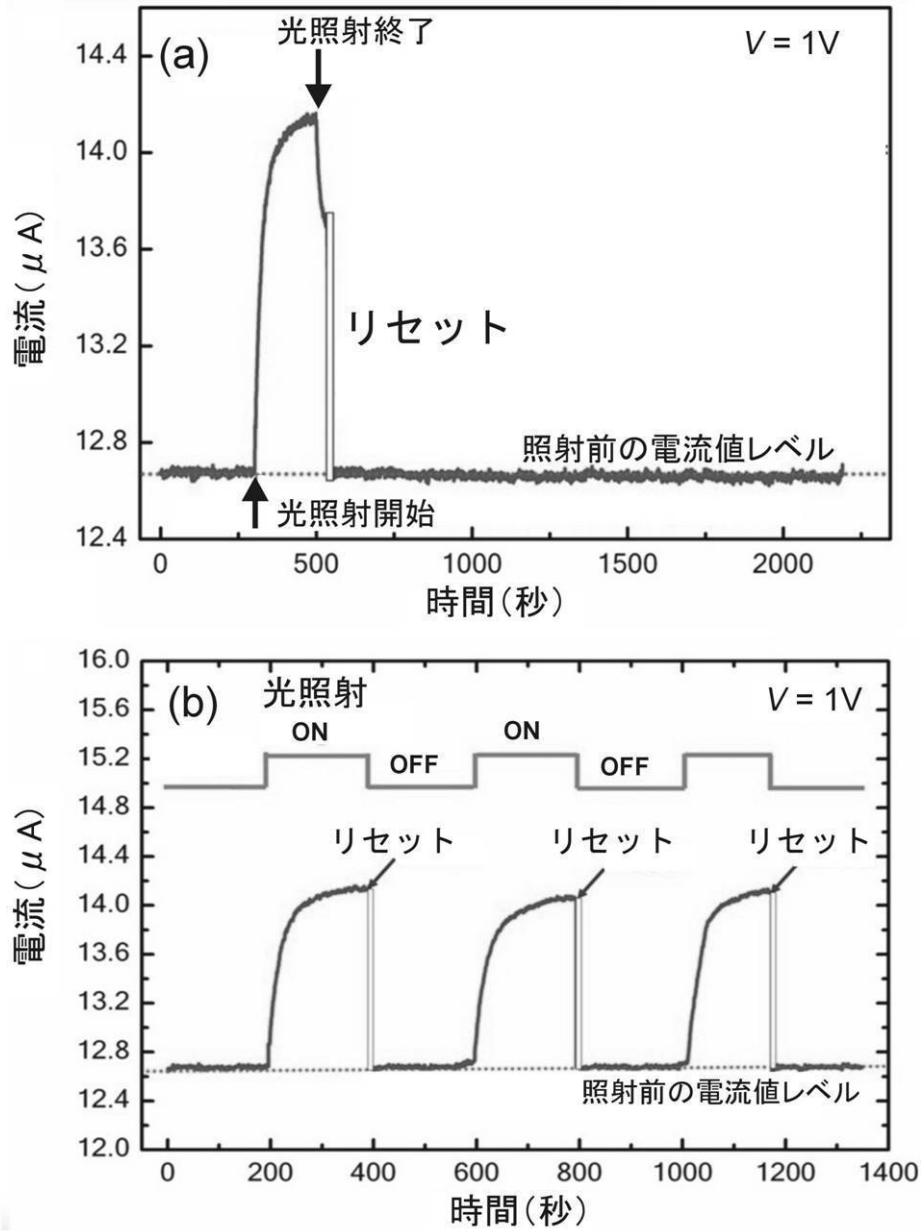
【図 2】



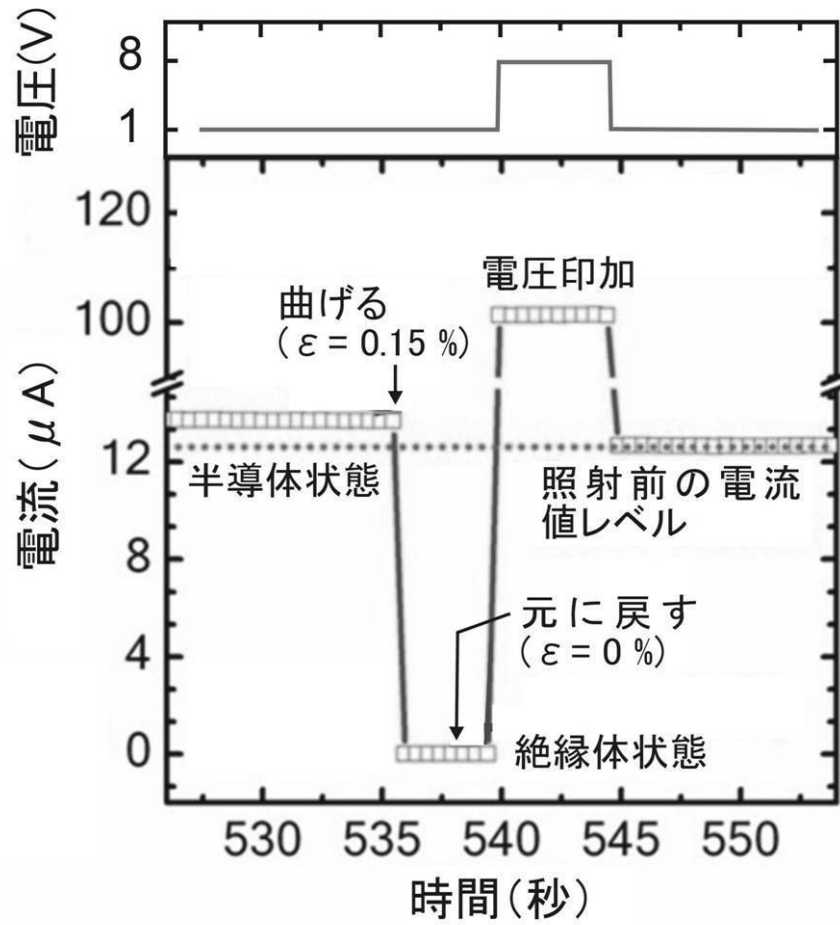
【図 3】



【図 4】

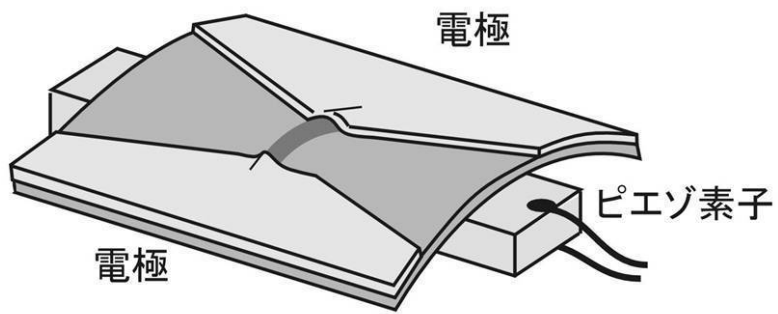


【図 5】

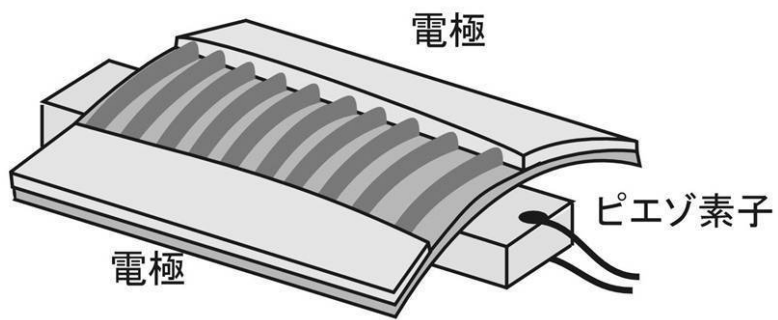


【図 6】

(a)



(b)



(c)

