

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6245495号
(P6245495)

(45) 発行日 平成29年12月13日(2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.		F I			
H O 1 L	31/108	(2006.01)	H O 1 L	31/10	C
G O 1 J	1/02	(2006.01)	G O 1 J	1/02	B
H O 1 L	51/05	(2006.01)	H O 1 L	29/28	1 0 0 A

請求項の数 18 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-109015 (P2013-109015)	(73) 特許権者	000000376
(22) 出願日	平成25年5月23日(2013.5.23)		オリンパス株式会社
(65) 公開番号	特開2014-229779 (P2014-229779A)		東京都八王子市石川町2951番地
(43) 公開日	平成26年12月8日(2014.12.8)	(73) 特許権者	504137912
審査請求日	平成28年5月9日(2016.5.9)		国立大学法人 東京大学
			東京都文京区本郷七丁目3番1号
(出願人による申告)平成24年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(73) 特許権者	504145342
			国立大学法人九州大学
			福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
		(74) 代理人	100147485
			弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	100147692
			弁理士 下地 健一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光検出器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体層と、

前記半導体層の上に設けられた、凸部を有する有機半導体と、

前記半導体層及び前記凸部の上に設けられ、検出光の照射により電子が励起される局在プラズモン共鳴及び表面プラズモン共鳴の少なくとも一方のプラズモン共鳴を促進する金属を有する、金属層と、

を有し、

前記半導体層は、前記金属層と接合部を形成し、前記プラズモン共鳴により励起される電子を前記接合部において通過させ、

前記凸部は、柱状に複数形成されている、

光検出器。

【請求項2】

請求項1に記載の光検出器において、

前記金属層を含む凸部の高さは、前記検出光の波長以下の寸法で、該凸部の太さの最大寸法が前記検出光の波長以下の寸法である、ことを特徴とする光検出器。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の光検出器において、

前記半導体層は有機半導体である、ことを特徴とする光検出器。

【請求項4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の光検出器において、
前記半導体層を支持する基板をさらに備える、ことを特徴とする光検出器。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の光検出器において、
前記基板は半導体基板である、ことを特徴とする光検出器。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の光検出器において、
前記基板は導電性基板である、ことを特徴とする光検出器。

【請求項 7】

請求項 4 に記載の光検出器において、
前記基板は絶縁性基板である、ことを特徴とする光検出器。

10

【請求項 8】

請求項 1 又は 2 に記載の光検出器において、
前記半導体層は無機半導体である、ことを特徴とする光検出器

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光検出器において、
前記金属層を含む凸部の高さが 20 nm 以上である、ことを特徴とする光検出器。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光検出器において、
前記金属層を含む凸部の高さが 50 nm 以上である、ことを特徴とする光検出器。

20

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の光検出器において、
前記金属層は、凸部と該凸部に隣接する凹部とを有する凹凸構造であって、
前記凹凸構造の凸部の高さは、前記検出光の波長以下の寸法で、かつ該凸部の太さの最大寸法が前記検出光の波長以下の寸法である、ことを特徴とする光検出器。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の光検出器において、
前記金属層を含む凸部は、任意の形状に湾曲又は屈曲して形成されている、ことを特徴とする光検出器。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の光検出器において、
前記金属層を含む凸部は、不規則に形成されている、ことを特徴とする光検出器。

30

【請求項 14】

請求項 1 に記載の光検出器において、
前記有機半導体は、結晶成長させることによって形成されたものである、ことを特徴とする光検出器。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の光検出器において、
前記有機半導体は、フタロシアニン系、チオフェン系、A1q3 のいずれかからなる、ことを特徴とする光検出器。

40

【請求項 16】

請求項 1 に記載の光検出器において、
前記金属層は、Au、Pt、Al、Ag のいずれかからなる、ことを特徴とする光検出器。

【請求項 17】

請求項 1 に記載の光検出器において、
前記半導体層は、フタロシアニン系、チオフェン系、A1q3、シリコンのいずれかからなる、ことを特徴とする光検出器。

【請求項 18】

請求項 1 に記載の光検出器において、

50

前記有機半導体上に付加された金属層は、局在プラズモン共鳴を促進する、ことを特徴とする光検出器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光検出器に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、光検出器として、量子井戸構造を有するもの（例えば、非特許文献1参照）、量子井戸の代わりに金属（Au）/半導体材料（Ge）を用いた赤外光吸収体（メタマテリアル型）を有するもの（例えば、非特許文献2参照）、シリコンを用いた金属半導体接合を利用したもの（例えば、非特許文献3参照）、表面プラズモン共鳴を発生させるアンテナ層を備えるもの（例えば、特許文献1参照）、などが提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2007-303927号公報

【非特許文献】

【0004】

20

【非特許文献1】Altin, E., M. Hostut, and Y. Ergun. "Dark current and optical properties in asymmetric GaAs/AlGaAs staircase-like multi quantum well structure." Infrared Physics & Technology (2013)

【非特許文献2】Yanxia Cui, Kin Hung Fung, Jun Xu, Hyungjin Ma, Yi Jin, Sailing He, and Nicholas X. Fang, "Ultrabroadband Light Absorption by a Sawtooth Anisotropic Metamaterial Slab", Nano letters, Vol.12, No.3, pp.1443~1447 (2012)

【非特許文献3】Casalino, M.; Sirleto, L.; Moretti, L. & Rendina, "A silicon compatible resonant cavity enhanced photodetector working at 1.55 μm .", Semicond. Sci. Technol., Vol.23, No.7, pp.075001(2008)

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、非特許文献1に開示の光検出器は、化合物半導体を使用するため、シリコンプロセスとの親和性に欠けるものである。つまり、化合物半導体の材料制御は、きめ細かく、かつ、高温で行う必要があるため、真空チャンバー内のコンタミネーション（汚染物）が存在すると、汚染物の拡散により材料の組成が変化し、所望の材料が得られないことになる。そのため、シリコンデバイスに、これらの光検出器を製膜等のプロセスを用いてインテグレーションするのは困難となることが想定される。したがって、シリコンデバイスを用いて量子井戸を形成することを考えると、結晶シリコンとアモルファスシリコンとの積層作成は、通常の蒸着プロセスでは理論上不可能とある。その理由は、結晶シリコンを得るには、アモルファスシリコンを高温でアニールして再結晶化するプロセスが必要となるからである。

40

【0006】

非特許文献2に開示の光検出器は、金属のプラズモニックな共鳴を利用して、赤外光を吸収するものであるが、作製が困難であることが想定される。その理由としては、上述した金属のコンタミネーションの問題があることが挙げられる。

【0007】

非特許文献3に開示の光検出器は、シリコンを用いた金属半導体接合を利用するので、非特許文献1、2に開示の光検出器と比較して、容易に作製することが可能である。しかしながら、シリコンは赤外線領域の光の検出感度が低いため、検出光の波長が制限される

50

ことになる。

【 0 0 0 8 】

特許文献 1 に開示の光検出器は、アンテナ層で発生する表面プラズモン共鳴により、アンテナ層の貫通孔から近接場光を出力させ、その近接場光を貫通孔部分の受光面を介して受光層で受光するものである。したがって、かかる光検出器によると、所望の波長の光により表面プラズモン共鳴が生じるようにアンテナ層を適切に構成することで、赤外線領域の光をも検出することが可能となる。しかしながら、かかる光検出器においては、アンテナ層がグレーティング構造からなるため、検出感度に入射角依存性を有することになり、広範囲の入射角に亘って安定した検出感度が得られないことになる。

【 0 0 0 9 】

したがって、上述した観点に鑑みてなされた本発明の目的は、容易に製作でき、入射角に依存することなく赤外線領域の光をも高感度で検出できる光検出器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記目的を達成する本発明に係る光検出器は、
半導体層と、
前記半導体層の上に設けられた、凸部を有する有機半導体と、
前記半導体層及び前記凸部の上に設けられ、検出光の照射により電子が励起される局在プラズモン共鳴及び表面プラズモン共鳴の少なくとも一方のプラズモン共鳴を促進する金属を有する、金属層と、

を有し、

前記半導体層は、前記金属層と接合部を形成し、前記プラズモン共鳴により励起される電子を前記接合部において通過させ、

前記凸部は、柱状に複数形成されている。

かかる構成によると、プラズモン共鳴によって励起される電子が多くなることから検出感度の向上が図れる。また、有機半導体を容易に製作でき、入射角に依存することなく赤外線領域の光をも高感度で検出することが可能となる。

【 0 0 1 1 】

前記金属層を含む凸部の高さは、前記検出光の波長以下の寸法で、該凸部の太さの最大寸法が前記検出光の波長以下の寸法とするとよい。これにより、プラズモン共鳴をより効率よく促進させることが可能となる。

【 0 0 1 2 】

前記半導体層は、有機半導体としてもよい。これにより、金属層との接合部のショットキー障壁のチューニングが可能となることから、障壁を乗り越えられる電子量を多くでき、感度の向上が図れるとともに、感度帯域のチューニングも可能となる。

【 0 0 1 3 】

さらに、前記半導体層を支持する基板を備えるとよい。これにより、種々の実装が可能となる。

【 0 0 1 4 】

前記基板は、半導体基板としてもよい。これにより、シリコンなどの汎用性の高い基板を用いることができ、コストダウンが図れるとともに、集積化が容易にでき、応用性を広げることが可能となる。

【 0 0 1 5 】

前記基板は、導電性基板としてもよい。これにより、ITO/PET、ITO/ポリイミド、アルミホイルなどのフレキシブルな導電性基板を用いることができ、フレキシブルな光検出器を実現することが可能となる。

【 0 0 1 6 】

前記基板は、絶縁性基板としてもよい。これにより、ガラスなどの絶縁性基板上に表面

10

20

30

40

50

実装でき、応用性の拡大が図れる。

【0017】

前記半導体層は、無機半導体であってもよい。これにより、プラズモン共鳴による光吸収を促す作用を実現することができる。

【0018】

前記金属層を含む凸部の高さは、20nm以上とするとよい。これにより、凸部のない光検出器と比較して、約6倍の検出感度向上を実現できる。

【0019】

前記金属層を含む凸部の高さは、50nm以上とするとよい。これにより、凸部のない光検出器と比較して、一桁以上の検出感度向上を実現できる。

10

【0020】

前記金属層は、凸部と該凸部に隣接する凹部とを有する凹凸構造であって、

前記凹凸構造の凸部の高さは、前記検出光の波長以下の寸法で、かつ該凸部の太さの最大寸法が前記検出光の波長以下の寸法であってもよい。

【0021】

前記金属層を含む凸部は、任意の形状に湾曲又は屈曲して形成されてもよい。これにより、製作がより容易になる。

前記金属層を含む凸部は、不規則に形成された柱状の形状であってもよい。

前記凸部を有する有機半導体は、結晶成長させることによって形成されるとよい。

【0022】

前記有機半導体は、フタロシアニン系、チオフェン系、Alq3のいずれかとしてもよい。

20

【0023】

前記金属層は、Au、Pt、Al、Agのいずれかとしてもよい。

【0024】

前記半導体層は、フタロシアニン系、チオフェン系、Alq3、シリコンのいずれかとしてもよい。

前記有機半導体上に付加された金属層は、局在プラズモン共鳴を促進してもよい。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、容易に製作でき、入射角に依存することなく赤外線領域の光をも高感度で検出できる光検出器を得ることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明に係る光検出器の原理的構成を示す断面図である。

【図2】図1の光検出器の作用を説明するための図である。

【図3】図1の光検出器による入射光の波長と検出電流との関係を示す図である。

【図4】実施例1に係る光検出器の概略構成を示す断面図である。

【図5】実施例1の光検出器の製造方法の一例を説明するための工程図である。

【図6】実施例1の光検出器の製造方法の一例を説明するための工程図である。

40

【図7】実施例1の光検出器の電子顕微鏡画像である。

【図8】実施例1の光検出器のプラズモン吸収作用を検証するための計算モデルと電界強度分布の計算結果とを示す解析写真である。

【図9】図8の計算モデルによるAu薄膜の高さに対する吸収率スペクトルを示す図である。

【図10】図8の電界強度分布を示す解析写真である。

【図11】図8の計算モデルの電流分布を可視化した解析写真である。

【図12】実施例1の光検出器の電気的特性及び分光感度特性を示す図である。

【図13】実施例2に係る光検出器の概略構成を示す断面図である。

【図14】実施例3に係る光検出器の概略構成を示す断面図である。

50

【図 1 5】実施例 4 に係る光検出器の概略構成を示す断面図である。

【図 1 6】本発明に係る光検出器の変形例を示す概略斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

先ず、本発明に係る光検出器の原理について説明する。

【0028】

図 1 は、本発明に係る光検出器の原理的構成を示す断面図である。本発明に係る光検出器 10 は、有機半導体 20 と、金属層 30 と、半導体（半導体層）40 とを備える。有機半導体 20 は、半導体 40 上に凸状に複数形成されて、半導体 40 とともに凸部と該凸部に隣接する凹部とを有する凹凸構造を構成する。金属層 30 は、凹凸構造の有機半導体 20 及び半導体 40 上に付加されて、検出光の照射により局在プラズモン共鳴及び表面プラズモン共鳴の少なくとも一方のプラズモン共鳴を促進する。したがって、金属層 30 を含む凹凸構造の凸部の高さ h 、つまり金属層 30 の凸部と凹部との垂直方向の幅は、検出光の波長以下の寸法で、かつ凸部の太さ、つまり凸部の伸直方向（高さ方向）と直交する平面内における最大寸法 d は検出光の波長以下となっている。なお、凸部の高さ h は、検出波長の $1/10 \sim 1/5$ がより好ましい。この場合には、局在プラズモンを効率よく励起させることができる（例えば、J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles", J. Chem. Phys. 116, 6755 (2002) 参照）また、凸部は、円柱状、角柱状等の任意の形状で、規則的に形成されていても、不規則に林立して形成されていてもよい。

【0029】

半導体 40 は、有機半導体又は無機半導体で構成され、金属層 30 でのプラズモン共鳴により励起される電子を金属層 30 との接合部 40a において通過させる。なお、半導体 40 は、好ましくは基板上に支持される。

【0030】

図 2 (a) ~ (d) は、図 1 の光検出器 10 の作用を説明するための図である。先ず、図 2 (a) に示すように、凹凸構造の金属 30 に光が入射すると、入射光の波長と凹凸構造の大きさが整合して、局在プラズモン共鳴及び/又は表面プラズモン共鳴が生じる。これにより、図 2 (b) に示すように、金属層 30 の電子が励起される。このプラズモン共鳴によって励起され電子の量は、プラズモン共鳴が励起されない場合、つまり入射光が全反射される場合と比較して多い。

【0031】

金属層 30 に励起された電子は、図 2 (c) に示すように、金属層 30 と半導体 40 との接合部 40a を通過する。ここで、接合部 40a には、金属と半導体との接触により電界が形成されているので、励起された電子は、接合部 40a の金属/半導体のショットキー障壁を乗り越えられた電子が拡散電流として流れる。したがって、図 2 (d) に示すように、半導体 40 に流れる電流を電流計等の電流検出部 50 で検知することにより、入射光を検出することができる。なお、接合部 40a における金属/半導体界面の電界を急峻にするために、接合部 40a に電位を印加してもよい。図 3 は、光検出器 10 における入射光の波長と検出電流との関係を示す図である。

【0032】

図 1 に示した光検出器 10 によると、有機半導体 30 を用いるので、製作及び集積化が容易にできる。また、凹凸構造のサイズを適切に設定することにより、図 3 の吸収波長 m を変更できるので、光検出波長のチューニングが可能となる。また、図 2 (c) において、金属層 30 に励起された電子は、接合部 40a の障壁を乗り越えるので、障壁をチューニングすることにより、検出する光の波長帯域（図 3 の e）をチューニングすることができる。特に、半導体 40 を有機半導体で構成する場合は、無機半導体で構成する場合よりも材料の選択性が多いので、障壁を制御し易い効果がある。有機半導体 30 を凸状（柱状）に形成することから、入射角に依存することなく赤外線領域の光をも高感度で検出

10

20

30

40

50

することが可能となる。

【 0 0 3 3 】

ここで、上述した光検出器 1 0 を構成する有機半導体 2 0、金属層 3 0 及び半導体 4 0、並びに半導体 4 0 を支持する基板としては、例えば、表 1 に示す材料から任意の組み合わせが可能であるが、これに限定されるものではない。例えば、有機半導体 2 0 は、C u P c に限らず、他のフタロシアニン系で構成したり、チオフェン系や A l q 3 で構成したりしてもよい。

【 0 0 3 4 】

【表 1】

金属層	有機半導体	半導体	基板
A u	C u P c	M-P c M: M g、N i、C u (フタロシアニン系)	シリコン
P t		P 3 H T、P E D O T (チオフェン系)	I T O/P E T
A l		A l q 3	I T O/ポリイミド
A g		シリコン	ガラス

10

20

【 0 0 3 5 】

表 1 において、例えば、金属層 3 0 を A l、有機半導体 2 0 を C u P c、半導体 4 0 及び基板をシリコンとした場合、A l の仕事関数 (4 . 1 e V) と、シリコンの電子親和力 (4 . 1 5 e V) との差が障壁高さ (0 . 0 5 e V) となるため、検出光の波長 は、 $= 2 0 \mu m$ 以下となる。さらに、表 1 の選択を最適化し、障壁高さを小さくすることにより、検出光の波長を大きくしてもよい。

【 0 0 3 6 】

以下、本発明の実施例について説明する。なお、以下の実施例においては、光検出器を表 2 に示す材料で構成するものとする。

30

【 0 0 3 7 】

【表 2】

実施例	金属層	有機半導体	半導体	基板
1	A u	C u P c	C u P c	シリコン
2			C u P c	I T O/ポリイミド
3			C u P c	ガラス
4			シリコン	シリコン

40

【 0 0 3 8 】

(実施例 1)

図 4 は、実施例 1 に係る光検出器の概略構成を示す断面図である。図 4 の光検出器 6 0 は、無機半導体であるシリコン基板 7 0 の表面に、図 1 の有機半導体 2 0 及び半導体 4 0 を構成する P T C D A / C u P c からなる有機半導体部 8 0 が形成され、この有機半導体部 8 0 の凹凸構造の表面に図 1 の金属層 3 0 を構成する A u 層 9 0 が形成されている。また、シリコン基板 7 0 の裏面には、出力電流を取り出すための A l 層 1 0 0 が形成されている。

【 0 0 3 9 】

図 4 の光検出器 6 0 において、凹凸構造の A u 層 9 0 に光が入射すると、局在プラズモ

50

ン共鳴及びノ又は表面プラズモン共鳴が生じて、Au層90の電子が励起される。Au層90で励起された電子は、Au層90と有機半導体部80との接合部80aのショットキー障壁を乗り越えて有機半導体部80に注入され、シリコン基板70を経てAl層100から取り出される。

【0040】

図5及び図6は、図4の光検出器60の製造方法の一例を説明するための工程図である。まず、図5(a)に示すように、面方位<100>、比抵抗 $\rho = 40 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ のn型単結晶のシリコン基板70の表面に、二種類の有機半導体(PTCDA/CuPc)を、それぞれ例えば3nmに相当する厚さに蒸着した。PTCDAは、凸部を形成するCuPcが成長する部位を同定する役割を果たすものである。その後、シリコン基板70を80 ~ 230 °Cで1時間加熱して、図5(b)に示すように、CuPcを結晶成長させて凹凸構造を有する有機半導体部80を形成した。なお、図5(b)では、凹凸構造の凹部のシリコン基板70上に形成されるCuPcの図示を省略している。

10

【0041】

次に、真空蒸着装置(真空度 $= 1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)により、図6(a)に示すように、有機半導体部80の凹凸構造の表面にAuを蒸着してAu層90を形成した。そして、最後に、真空蒸着装置(真空度 $= 4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$)により、シリコン基板70の裏面にAlを蒸着してAl層100を形成し、光検出器60を完成させた。

【0042】

図7は、上述したようにして作製された光検出器60の電子顕微鏡画像を示すもので、(a)は走査型電子顕微鏡(SEM)による光検出器60の凹凸構造の表面像を示し、(b)は透過型電子顕微鏡(TEM)による光検出器60の断面像を示す。なお、図7は、シリコン基板70を200 °Cで1時間加熱してCuPcを結晶成長させて有機半導体部80を形成した場合の光検出器60の電子顕微鏡画像である。

20

【0043】

図7(a)から明らかなように、光検出器60の表面には、ナノサイズの凸部が林立していることが分かる。また、図7(b)から明らかなように、有機半導体部80の凸部を取り囲むように、Au層90が成膜されていることが分かる。さらに、図7(b)から明らかなように、Au層90とシリコン基板70とは直接接しておらず、これらの間には有機半導体部80を構成する有機半導体層が10nm以下の厚さで介在していることが分かる。また、光検出器60の凹凸構造の凸部の高さすなわち凹部の深さは、50nm以上であることが分かる。なお、シリコン基板70を110 °Cで1時間加熱してCuPcを結晶成長させて有機半導体部80を形成し、同様にして光検出器60を作成して観察したところ、この場合の光検出器60の凹凸構造の凸部の高さは、20nm以上であることが分かった。

30

【0044】

次に、本実施例に係る光検出器60によるプラズモン吸収作用について、本発明者らが行った検証について説明する。この検証は、汎用物理シミュレーションソフトである「COMSOL Multiphysics」(商品名)を用い、凹凸構造の電磁界シミュレーションを試みたものである。つまり、Auの凸部が林立している基板上に光を照射し、近赤外領域に吸収ピークが存在するかを確認したものである。

40

【0045】

図8に計算モデルと電界強度分布の計算結果との解析写真を示す。計算モデルは、シリコン基板上に厚さ50nmのAu薄膜が蒸着されており、中央部に幅50nm、高さhnmのAuの凸部が立っている構造である。簡単のため、有機半導体は計算から除外した。境界条件として、凸部側面方向に周期境界条件を適用したので、図8の場合であれば、Au薄膜上に500nmピッチで平面を埋め尽くすように凸部が林立している構造となる。ここでは、凸部の高さh及び凸部のピッチに対して、上面側から垂直にTM(Transverse Magnetic)波を入射して、反射率R及び透過率Tから $1 - T - R$ 計算によって基板表面による吸収率を計算した。

50

【 0 0 4 6 】

図 9 は、この場合の異なる高さ h に対する吸収率スペクトルを示す図である。図 9 から、 $h = 150 \text{ nm} \sim 250 \text{ nm}$ の凸部が、赤色可視光領域から 1500 nm の波長領域において、シングルピークの共鳴点で吸収が増大していることが判明した。なお、図 9 における凸部のピッチは 400 nm に対応している。

【 0 0 4 7 】

この結果は、凹凸構造の形状が、吸収波長（図 3 の m ）を決定することを示している。また、図 8 から、共鳴が生じているときに凸部周囲に電界強度分布が生じているのが認められ、ダイポールのなプラズモンモードが励起されていることが示唆される。実際に吸収ピークにおける振動がダイポールのな応答かを調べるために、電界強度分布をベクトル表示して解析した。

10

【 0 0 4 8 】

図 10 は、電界強度分布を示す解析写真である。図 10 から、凸部の先端を起点とする電界が、基板表面に垂直に入射して終端していることがわかった。これは、凸部が Au 薄膜表面から直立して形成されているため、基板内部の鏡像の位置に負電荷が誘起され、これにより上半分のダイポール状の電界強度分布が形成される可能性がある。

【 0 0 4 9 】

図 11 は、この場合の電流分布を可視化した解析写真である。図 11 から、電流が凸部の先端部に向かって流れていることがわかる。これにより、凸部先端の電荷密度が上昇していることが示唆された。

20

【 0 0 5 0 】

以上の解析により、共鳴時においては凸部先端に電荷分布が発生し、ダイポール状のプラズモンモードが励起されていることが分かった。したがって、本実施例に係る光検出器 60 は、光吸収・検出が表面構造のプラズモン共鳴によって促進されている可能性がある。

【 0 0 5 1 】

また、本発明者らは、光検出器 60 の効果を確認するために、その電気的特性を取得した。まず、光検出器 60 の Au 層 90 を正極、 n 型のシリコン基板 70 側を負極にとって、電流・電圧特性を取得した。その結果を図 12 (a) に示す。図 12 (a) において、実施例 1 - 1 は、シリコン基板 70 を 200°C で加熱して凹凸構造の有機半導体部 80 を形成した光検出器 60 を示す。また、実施例 1 - 2 は、シリコン基板 70 を 110°C で加熱して凹凸構造の有機半導体部 80 を形成した光検出器 60 を示す。なお、図 12 (a) には、参照用のデバイスとして、凹凸構造のない Au / n 型シリコン接合からなる参照ダイオード (Au の厚さは 50 nm) の測定結果も示している。

30

【 0 0 5 2 】

図 12 (a) の結果から、順方向に流れるキャリアは電子であることが言える (Sze S M 1981 Physics of Semiconductor Devices 2nd edn (NewYork: Wiley) 参照)。また、これらのダイオードの寄生抵抗 R_s 、ショットキー障壁高さ b 及び n 値を求めることは、ダイオードの特長を知る上で重要である。特にショットキー障壁高さ b については、赤外光センサの検出帯域を決定する重要なパラメータである。そこで、これらのパラメータを求めた。その結果を表 3 に示す。なお、パラメータは、「Guirong Liang, Tianhong Cui, Kody Varahramyan, " Fabrication and electrical characteristics of polymer-based Schottky diode " Solid-State Electronics 47 (2003) 691-694」記載の方法に基づいて算出したものである。

40

【 0 0 5 3 】

【表 3】

構造	R_s [k Ω]	Φ_b [eV]	n 値
実施例 1-1	3.68	0.788	1.07
実施例 1-2	9.53	0.811	1.16
参照ダイオード	24.2	0.814	1.36

【0054】

10

表 3 から明らかなように、実施例 1-1、1-2 と凹凸構造を有しない参照ダイオードとを比較すると、(1) 寄生抵抗 R_s については、実施例 1-1、1-2 の光検出器 60の方が低く、(2) ショットキー障壁高さ b については、殆ど変わらないことが分かる。(1) については、 A_u と n 型シリコンとの接触面積よりも、 A_u と凹凸構造を形成している有機半導体との接触面積が大きくなり、電流経路が増えたためと想定される。一方、(2) については、実施例 1-1、1-2 の光検出器 60 を赤外線センサとして用いる場合、検出帯域は参照ダイオードの検出帯域と殆ど変わらないことが考えられる。また、n 値については、いずれも 1.5 以下である。これは、実施例 1-1、1-2 の光検出器 60 の支配的な駆動電流が拡散電流であることから、欠陥の少ない良好なダイオード動作を実現していることを示している。

20

【0055】

さらに、本発明者らは、光検出器 60 の分光感度特性の評価を行った。この評価では、波長の長い領域の評価を行うため、波長領域 $\lambda = 1000\text{ nm} \sim 1500\text{ nm}$ に絞って感度の評価を行った。なお、電流検出については、ソースメータ (ケースレー社製 2400) を用い、印加電圧は 0 V (つまり、短絡時) の電流検出を行った。その結果を図 12 (b) に示す。

【0056】

図 12 (b) において、 $\lambda = 1200\text{ nm}$ での感度特性について比較すると、実施例 1-1 が 1.79 mA/W であり、実施例 1-2 が 0.945 mA/W であり、参照ダイオードは 0.141 mA/W であった。この結果から、凹凸構造が存在すると、本波長での感度が高くなることが分かった。具体的には、実施例 1-1 の場合、参照ダイオードに対して約 12.7 倍の一桁以上の感度向上が確認できた。また、実施例 1-2 の場合、参照ダイオードに対して約 6.7 倍の感度向上が確認できた。この波長 ($\lambda = 1200\text{ nm}$) を持つ光のエネルギー ($h\nu = 1.03\text{ eV}$) は、シリコンのバンドギャップ ($E_g = 1.12\text{ eV}$) 以下であるため、この波長での光吸収は A_u 層 90 で行われているものと考えられる。これにより、この波長での凹凸構造を有するダイオードの感度は、参照ダイオードの感度と比較して大きくなっていることから、 A_u 層 90 での吸収が大きくなっていることが言える。

30

【0057】

以上のことから、本実施例によれば、容易に製作でき、入射角に依存することなく赤外線領域の光をも高感度で検出できる光検出器を得ることができる。また、汎用性の高いシリコン基板 70 を用いることから、コストダウンが図れるとともに、集積化が容易になり、応用性を広げることが可能となる。

40

【0058】

(実施例 2)

図 13 は、実施例 2 に係る光検出器の概略構成を示す断面図である。本実施例の光検出器 61 は、図 4 の光検出器 60 において、シリコン基板 70 及び A_1 層 100 を導電性基板 71 に変更したものである。導電性基板 71 は、ポリイミド基板 72 上に透明電極 (ITO: Indium Tin Oxide) 73 を蒸着して形成され、透明電極 73 上に有機半導体部 80 が形成されている。その他の構成は図 4 と同様であるので、図 4 と同様の構成要素には、

50

同一参照符号を付して説明を省略する。

【0059】

本実施例において、局在プラズモン共鳴及び／又は表面プラズモン共鳴によってAu層90に励起された電子は、Au層90と有機半導体部80との接合部80aのショットキー障壁を乗り越えて有機半導体部80に注入される。そして有機半導体部80に注入された電子は、導電性基板71の透明電極73を経て取り出される。

【0060】

図13の光検出器61を製造するにあたっては、まず、市販のポリイミド基板72上に、透明酸化物材料(ITO)を蒸着して透明電極73を形成して導電性基板71を作成する。その後、透明電極62上に、実施例1の場合と同様に、PTCDA/CuPcから成る凹凸構造の有機半導体部80を作成し、さらに有機半導体部80の凹凸側にAuを蒸着してAu層90を形成することで、光検出器61が作製される。

10

【0061】

本実施例の光検出器61について、実施例1と同様に、ソースメータを用いて分光感度特性を測定した。その結果、赤外領域($\lambda = 1200\text{ nm}$)において光応答を確認することができた。また、本実施例において、導電性基板71は、ITO/ポリイミドに限らず、ITO/PET(ポリエチレンテレフタレート)やアルミホイルなどのフレキシブルな導電性基板で構成することができる。したがって、実施例1と同様の効果が得られる他、フレキシブルなセンサが実現でき、ユビキタス的な用途への展開が可能となる。

【0062】

20

(実施例3)

図14は、実施例3に係る光検出器の概略構成を示す断面図である。本実施例の光検出器62は、図4の光検出器60において、シリコン基板70及びAl層100を絶縁性基板であるガラス基板75及び金属接合部110に変更したものである。金属接合部110は、例えば白金(Pt)からなり、有機半導体部80の一部にオーミック接合して形成される。その他の構成は図4と同様であるので、図4と同様の構成要素には、同一参照符号を付して説明を省略する。

【0063】

本実施例において、局在プラズモン共鳴及び／又は表面プラズモン共鳴によってAu層90に励起された電子は、Au層90と有機半導体部80との接合部80aのショットキー障壁を乗り越えて有機半導体部80に注入される。そして有機半導体部80に注入された電子は、金属接合部110を経て取り出される。

30

【0064】

図14の光検出器62を製造するにあたっては、まず、ガラス基板75上に、実施例1の場合と同様に、PTCDA/CuPcから成る凹凸構造の有機半導体部80を作成し、さらに有機半導体部80の凹凸側にAuを蒸着してAu層90を形成する。その後、有機半導体部80の一部に金属接合部110を蒸着してオーミック接合することで、光検出器62が作製される。

【0065】

本実施例の光検出器62について、Au層90側を正極、金属接合部110側を負極として、実施例1と同様に、ソースメータを用いて分光感度特性を測定した。その結果、赤外領域($\lambda = 1200\text{ nm}$)において光応答を確認することができた。したがって、実施例1と同様の効果が得られる。また、本実施例は、ガラス基板75などの絶縁性基板に表面実装できるので、例えば車のフロントガラス等に直接実装できるなど、システムの応用性が増大する効果が得られる。

40

【0066】

(実施例4)

図15は、実施例4に係る光検出器の概略構成を示す断面図である。本実施例の光検出器63は、図4の光検出器60において、シリコン基板70上に直接、有機半導体20を凸状(柱状)に形成したものである。すなわち、図1の半導体40を、シリコン基板70

50

としたものである。したがって、本実施の形態においては、Au層90が有機半導体20及びシリコン基板70に接触することになるので、局在プラズモン共鳴及び/又は表面プラズモン共鳴によってAu層90で励起された電子は、Au層90とシリコン基板70との接合部70aのショットキー障壁を乗り越えて、シリコン基板70を経てAl層100から取り出される。

【0067】

図15の光検出器62を製造するにあたっては、まず、シリコン基板70の基板温度、有機半導体20を構成するPTCDA/CuPcの蒸着条件を最適化して、シリコン基板70上に凸状の有機半導体20が存在する部分と、存在しない部分とを形成する。その後、シリコン基板70の有機半導体20側にAu層90を蒸着し、反対側にAl層100を蒸着することで、光検出器63が作製される。

10

【0068】

本実施例の光検出器63について、実施例1と同様に、ソースメータを用いて分光感度特性を測定したところ、赤外領域($\lambda = 1200\text{ nm}$)において光応答を確認することができた。したがって、本実施例においても、プラズモン共鳴による光吸収を促す作用を実現でき、実施例1と同様の効果が得られる。

【0069】

なお、本発明は、上記実施例に限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形又は変更が可能である。例えば、本発明に係る光検出器は、図16に概略斜視図を示すように、金属層30を含む凹凸構造の複数の柱状の凸部が、任意の曲率又は角度で湾曲又は屈曲されて、任意の形状に形成されていてもかまわない。この場合、金属層30を含む凹凸構造の凸部の高さh、つまり金属層30の凸部と凹部との垂直方向の幅は、上述した本発明に係る光検出器の場合と同様に、検出光の波長以下の寸法、より好ましくは検出波長の $1/10 \sim 1/5$ で、かつ凸部の太さ、つまり凸部の高さ方向に垂直な断面における最大寸法dは検出光の波長以下とする。

20

【符号の説明】

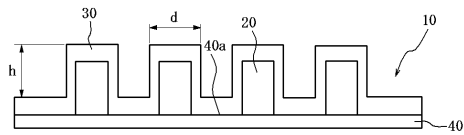
【0070】

- 10 光検出器
- 20 有機半導体
- 30 金属層
- 40 半導体
- 40a 接合部
- 50 電流検出部
- 60、61、62、63 光検出器
- 70 シリコン基板
- 70a 接合部
- 71 導電性基板
- 72 ポリイミド基板
- 73 透明電極
- 75 ガラス基板
- 80 有機半導体部
- 80a 接合部
- 90 Au層
- 100 Al層
- 110 金属接合部

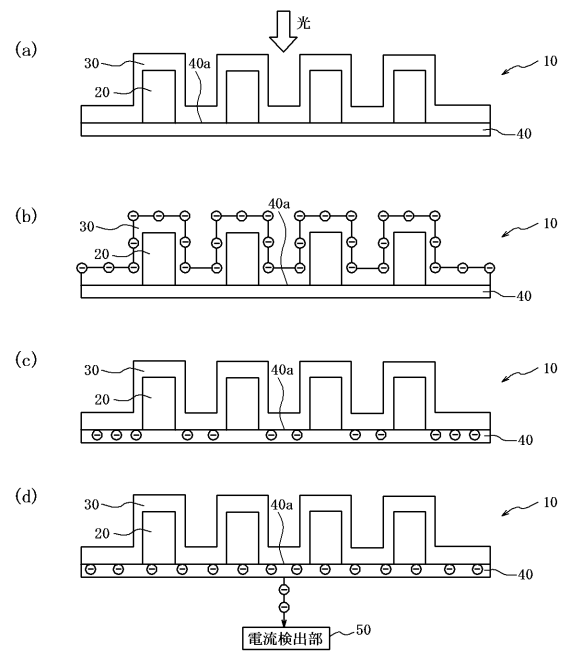
30

40

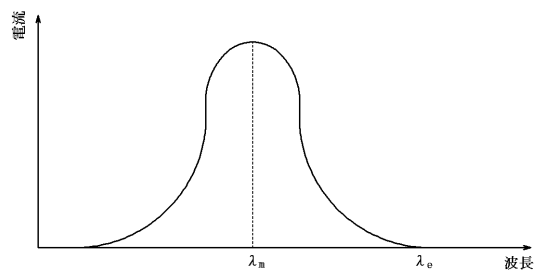
【図 1】



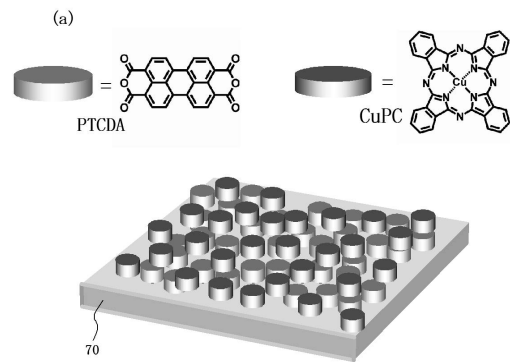
【図 2】



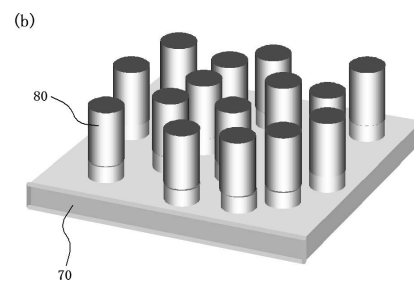
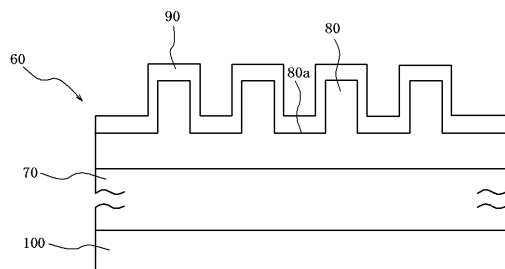
【図 3】



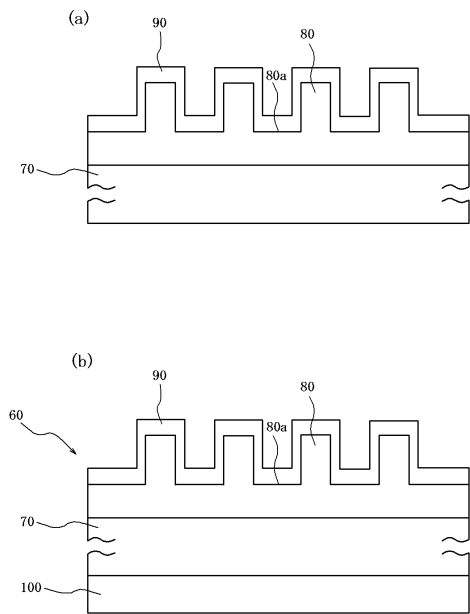
【図 5】



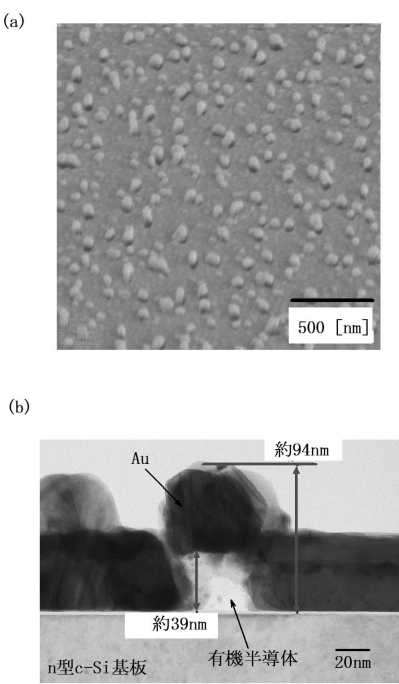
【図 4】



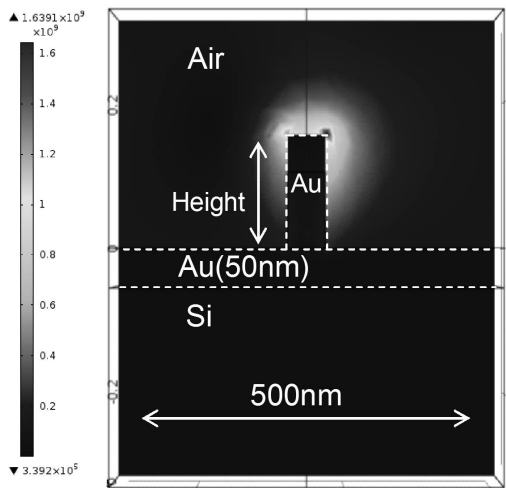
【図 6】



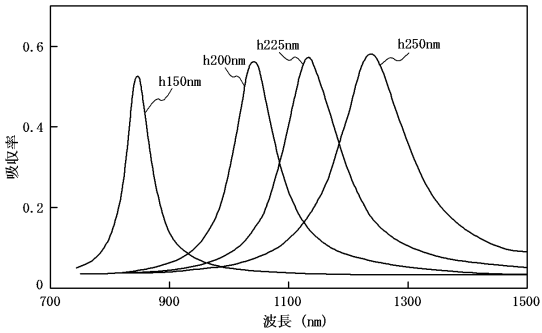
【図 7】



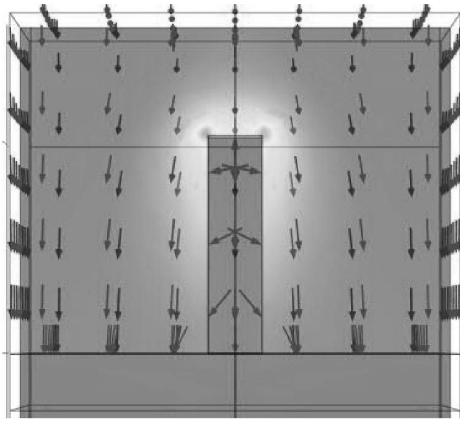
【図 8】



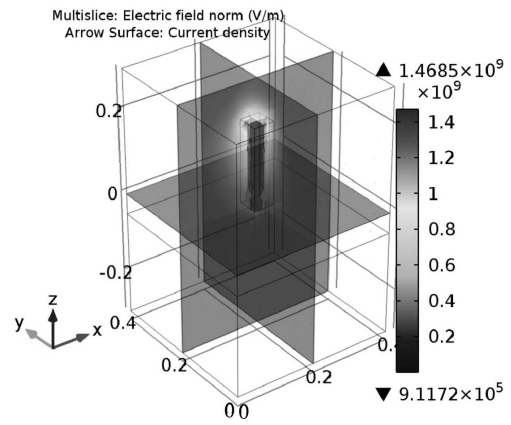
【図 9】



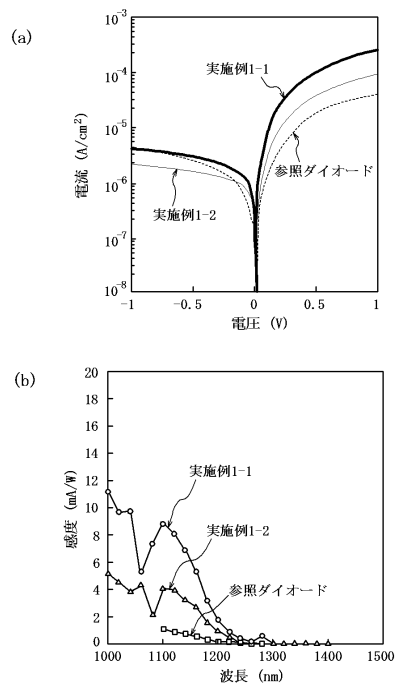
【図 10】



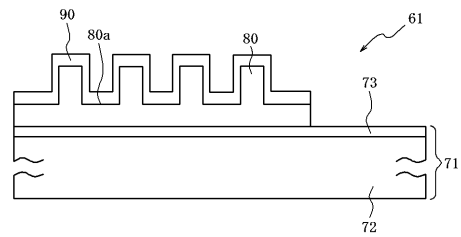
【図 11】



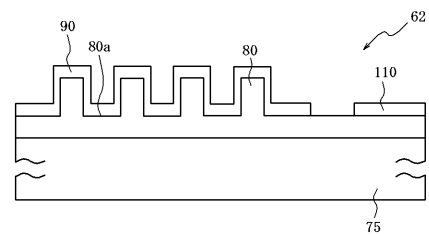
【図 12】



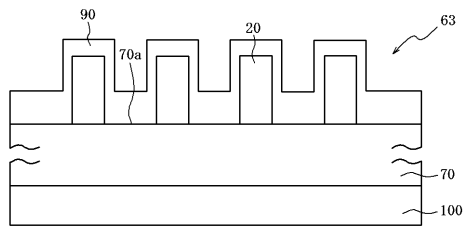
【図 13】



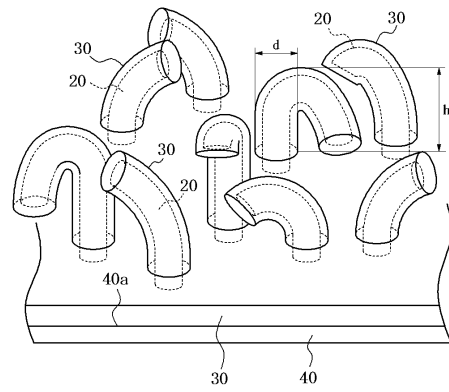
【図 14】



【図 15】



【図 16】



フロントページの続き

- (72)発明者 安食 嘉晴
東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 4 3 番 2 号 オリパス株式会社内
- (72)発明者 下山 勲
東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 松本 潔
東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 菅 哲朗
東京都文京区本郷七丁目 3 番 1 号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 唐木 幸一
東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 4 3 番 2 号 オリパス株式会社内
- (72)発明者 佐々木 靖夫
東京都渋谷区幡ヶ谷 2 丁目 4 3 番 2 号 オリパス株式会社内
- (72)発明者 八尋 正幸
福岡県福岡市早良区百道浜二丁目 1 番 2 2 号 公益財団法人九州先端科学技術研究所内
- (72)発明者 濱田 明子
福岡県福岡市中央区天神 1 丁目 1 番 1 号 財団法人福岡県産業・科学技術振興財団内
- (72)発明者 安達 千波矢
福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 0 番 1 号 国立大学法人九州大学内

審査官 竹村 真一郎

- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 2 3 3 7 7 9 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 0 8 7 2 2 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 1 1 6 1 6 8 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 0 4 8 3 6 8 (U S , A 1)
加藤 景三, 「ナノ構造制御有機色素薄膜の表面プラズモン励起と放射光」, 電子情報通信学会
技術研究報告, OME2010-61 (2011), pp.1-6
E.AL TIN, "Dark current and optical properties in asymmetric GaAs/AlGaAs staircase-like
multiquantum well structure", Infrared Physics & Technology, Vol.58 (May 2013), pp.74
-79
Yanxia CUI, "Ultrabroadband Light Absorption by a Sawtooth Anisotropic Metamaterial Slab", Nano Letters, Vol.12, No.3 (2012), pp.1443-1447
M.CASALINO, "A silicon compatible resonant cavity enhanced photodetector working at 1.55 μm ", Semiconductor Science and Technology, Vol.23, No.7 (2008), pp.1-7
J.J.MOCK, "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles", The Journal of Chemical Physics, Vol.116, No.15 (2002), pp.6755-6759

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 L 3 1 / 0 0 - 3 1 / 2 0、5 1 / 0 5
G 0 1 J 1 / 0 2