

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年8月31日(31.08.2017)

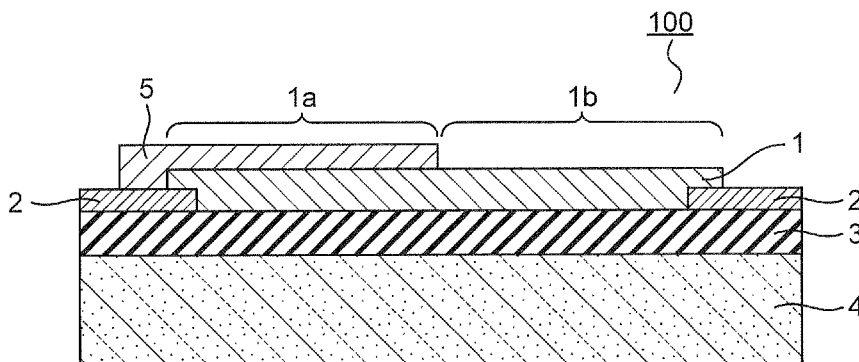


(10) 国際公開番号  
WO 2017/145299 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 31/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055485
- (22) 国際出願日: 2016年2月24日(24.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 三菱電機株式会社(MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 嶋谷 政彰 (SHIMATANI, Masaaki); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 小川 新平 (OGAWA, Shimpei); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 藤澤 大介 (FUJISAWA, Daisuke); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 奥田 聡志 (OKUDA, Satoshi); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).
- (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTROMAGNETIC WAVE DETECTOR

(54) 発明の名称: 電磁波検出器



(57) Abstract: This electromagnetic wave detector that detects electromagnetic waves by performing photoelectric conversion includes: a substrate; an insulating layer that is provided on the substrate; a graphene layer that is provided on the insulating layer; a pair of electrodes, which are provided on the insulating layer, and which are connected to both ends of the graphene layer, respectively; and a contact layer that is provided such that the contact layer is in contact with the graphene layer. The contact layer is formed of a material having a polar group, and a charge is formed in the graphene layer by having the contact layer in contact with the graphene layer.

(57) 要約: 電磁波を光電変換して検出する電磁波検出器が、基板と、基板の上に設けられた絶縁層と、絶縁層の上に設けられたグラフェン層と、絶縁層の上に設けられ、グラフェン層の両端にそれぞれ接続された一対の電極と、グラフェン層に接触するように設けられた接触層と、を含み、接触層は極性基を持つ材料からなり、接触層がグラフェン層に接触することにより、グラフェン層中に電荷が形成される。

WO 2017/145299 A1

## 明 細 書

**発明の名称：電磁波検出器**

### 技術分野

[0001] 本発明は電磁波検出器に関し、特に、グラフェンを光検出層に用いた電磁波検出器に関する。

### 背景技術

[0002] 従来の電磁波検出器では、検出層として一般に半導体材料が用いられるが、半導体材料は所定のバンドギャップを有するため、バンドギャップよりも大きいエネルギーを有する電磁波しか検出できなかった。

これに対して、バンドギャップがゼロまたは極めて小さいグラフェンを検出層に用いた電磁波検出器が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

また、SiC基板上に、グラフェン層と、グラフェン層より大きな仕事関数を有する金属酸化物とを積層してグラフェン層中にpn接合領域を設けることにより、光電流を増加させる構造が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特表2013-502735号公報  
特許文献2：特表2013-537700号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に記載の発明の場合、検出層がグラフェン単体では、検出できる波長域は広がるが、電磁波の吸収率が数%と非常に低く検出感度が低くなる。

[0005] また、特許文献2に記載の発明の場合、グラフェン層よりも大きな仕事関数を有する金属酸化物をグラフェン層の上に形成することにより、グラフェン層は正孔のドーピングは可能であるが、電子のドーピングは不可能である

。特にCVD法により作製されたグラフェン層は通常p型にドーピングされているため、現実的にpn接合を形成することができない。

[0006] また、SiC基板の上に形成したグラフェン層を用いた場合、バックゲートから電圧を印加することができないため、グラフェン層の上にトップゲートを形成してゲート電圧を印加する必要があるが、トップゲートを形成すると、入射する電磁波に対するグラフェン層の開口面積が減るため、電磁波検出感度が低下する。

[0007] また、SiC基板の上に形成したグラフェン層は転写することが出来ないため、電極はグラフェン上に形成する必要があるが、電極形成プロセス中にグラフェン層はプロセスダメージを受けて移動度が低下する。

[0008] さらに、金属酸化物をグラフェン層の上に形成するプロセスでは、グラフェン層の上にマスクを形成しなければならず、プロセスダメージを受けてグラフェンの移動度が低下し、デバイス性能も劣化する。

[0009] そこで、本発明は、極性基を持つ材料からなる接触層をグラフェン層に接触させてグラフェン層中に電荷を形成し、グラフェン層中に電子濃度勾配を設けることにより、光電流を増大させ、高感度で電磁波を検出できる電磁波検出器の提供を目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、電磁波を光電変換して検出する電磁波検出器であって、  
基板と、  
基板の上に設けられた絶縁層と、  
絶縁層の上に設けられたグラフェン層と、  
絶縁層の上に設けられ、グラフェン層にそれぞれ接続された一対の電極と、  
、  
グラフェン層に接触するように設けられた接触層と、を含み、  
接触層は極性基を持つ材料からなり、接触層がグラフェン層に接触することにより、グラフェン層中に電荷が形成されたことを特徴とする電磁波検出器である。

## 発明の効果

[0011] 本発明では、グラフェン層上に極性基を有する接触層を設け、グラフェン層に接触層との接触領域と、接触層と接触しない非接触領域を形成することで、接触領域と非接触領域に電子密度勾配が形成される。このため、電磁波が入射した場合に、電子密度勾配が形成された領域において光電変換が起こり、光電流が増大し、検出感度が高くなる。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器の上面図である。  
[図2]図1の電磁波検出器をA-A方向に見た場合の断面図である。  
[図3]本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器の断面図である。  
[図4]本発明の実施の形態1にかかる他の電磁波検出器の断面図である。  
[図5]本発明の実施の形態1にかかる他の電磁波検出器の断面図である。  
[図6]本発明の実施の形態1にかかる他の電磁波検出器の断面図である。  
[図7]本発明の実施の形態1にかかる他の電磁波検出器の断面図である。  
[図8]本発明の実施の形態1にかかる他の電磁波検出器の断面図である。  
[図9]本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器の電気特性である。  
[図10]本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器の光応答特性である。  
[図11]本発明の実施の形態3にかかる電磁波検出器の断面図である。  
[図12]本発明の実施の形態3にかかる他の電磁波検出器の断面図である。  
[図13]本発明の実施の形態3にかかる他の電磁波検出器の断面図である。  
[図14]本発明の実施の形態4にかかる電磁波検出器の上面図である。  
[図15]図14の電磁波検出器をB-B方向に見た場合の断面図である。  
[図16]本発明の実施の形態4にかかる他の電磁波検出器の上面図である。  
[図17]図16の電磁波検出器をC-C方向に見た場合の断面図である。  
[図18]本発明の実施の形態5にかかる電磁波検出器の断面図である。  
[図19]本発明の実施の形態5にかかる他の電磁波検出器の断面図である。  
[図20]本発明の実施の形態6にかかる電磁波検出器の断面図である。  
[図21]本発明の実施の形態6にかかる他の電磁波検出器の断面図である。

[図22]本発明の実施の形態7にかかる電磁波検出器の断面図である。

[図23]本発明の実施の形態8にかかる電磁波検出器の断面図である。

[図24]本発明の実施の形態8にかかる他の電磁波検出器の断面図である。

[図25]本発明の実施の形態9にかかる電磁波検出器の断面図である。

[図26]本発明の実施の形態9にかかる電磁波検出器の電極の上面図である。

[図27]本発明の実施の形態9にかかる電磁波検出器の他の電極の上面図である。

[図28]本発明の実施の形態10にかかる電磁波検出器のグラフェン層の上面図である。

[図29]本発明の実施の形態10にかかる電磁波検出器の他のグラフェン層の上面図である。

[図30]本発明の実施の形態12にかかるアレイセンサの上面図である。

[図31]本発明の実施の形態12にかかる他のアレイセンサの上面図である。

[図32]本発明の実施の形態13にかかるカメラシステムのダイアグラムである。

### 発明を実施するための形態

[0013] 本発明の実施の形態では、電磁波検出器について、可視光または赤外光を用いて説明するが、本発明はこれらに加えて、例えば紫外光、近赤外光、テラヘルツ（THz）波、マイクロ波などの電波領域の検出器としても有効である。なお、本発明の実施に形態において、これらの光や電波を総称して電磁波とも記載する。

[0014] 本発明の実施の形態では、電磁波検出器としてソースとドレインの2つの電極とバックゲート電極を有する構造を用いて説明するが、本発明は、4端子電極構造や、トップゲート構造などの他の電極構造を備えた電磁波検出器にも適用できる。

[0015] 接触層の材料については、n型、p型等の用語を用いて説明するが、これらは例えばn型であれば電子供与基を有する材料、p型であれば電子求引基を有する材料を示す。また、極性基の有無に限らず、分子全体において電荷

に偏りが見られ、電子が支配的となる材料を n 型、正孔が支配的となる材料を p 型と呼ぶ。これらは有機物だけでなく、無機物も含む。

[0016] また、金属表面と光との相互作用である表面プラズモン共鳴現象やプラズモン共鳴現象、可視光域・近赤外光域以外での金属表面にかかる共鳴という意味での擬似表面プラズモン共鳴と呼ばれる現象、あるいは、波長以下の寸法の構造で、特定の波長を操作するという意味での、メタマテリアルやプラズモニックメタマテリアルと呼ばれる現象については、特にこれらを名称で区別せず、現象が及ぼす効果の面からは同等の扱いとする。ここでは、これらの共鳴を、表面プラズモン共鳴、プラズモン共鳴、あるいは単に共鳴と呼ぶ。

[0017] なお、以下の実施の形態では、同一符合は、同一または類似の構成を表し、重複箇所について詳細な説明は省略する。

[0018] 実施の形態 1.

図 1 は、全体が 100 で表される、本発明の実施の形態 1 にかかる電磁波検出器の上面図であり、図 2 は、図 1 を A-A 方向に見た場合の断面図である。

[0019] 本発明の実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 は、電磁波を光電変換して検出する電磁波検出器 100 であって、

基板 4 と、

基板 4 の上に設けられた絶縁層 3 と、

絶縁層 3 の上に設けられたグラフェン層 1 と、

絶縁層 3 の上に設けられ、グラフェン層 1 にそれぞれ接続された一対の電極 2 と、

グラフェン層 1 に接触するように設けられた接触層 5 と、を含み、

接触層 5 は極性基を持つ材料からなり、接触層 5 がグラフェン層 1 に接触することにより、グラフェン層 1 中に電荷が形成されたことを特徴とする電磁波検出器である。

[0020] 即ち、電磁波検出器 100 は、例えば Si からなる基板 4 を含む。基板 4

は、電磁波検出器100全体を保持するもので、例えば、高抵抗シリコン基板や熱酸化膜を形成して絶縁性を高めた基板からなる。後述するようにバックゲートを形成するためにドーパされたシリコン基板を用いても良い。熱酸化膜を有する基板の場合は、熱酸化膜が絶縁層3を兼ねても良い。

[0021] 基板4の上には、例えば酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )、窒化シリコン( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、ボロンナイトライド( $\text{BN}$ )等からなる絶縁層3が設けられる。ボロンナイトライドは原子配列がグラフェンと似ているため、グラフェンとの接触でグラフェン中の電荷移動を妨げることなく、電子移動度などグラフェンの性能を阻害しないため、グラフェン層の下地膜として好ましい。

[0022] 絶縁層3の上には、一对の電極2が設けられている。一对の電極2は、電極2の上に形成されるグラフェン層1の両端に、それぞれが接続するように設けられる。電極2は、例えばAu、Ag、Cu、Al、Ni、Cr、Pd等の金属から形成される。電極2とその下の絶縁層3との間には、CrやTiからなる密着膜(図示せず)を形成しても良い。電極2は、電気信号を出力できる大きさ、厚さであれば、特に形状に制限はない。

[0023] 絶縁層3の上には、グラフェン層1が設けられる。グラフェン層1は単層または2層以上のグラフェンからなる。グラフェン層の積層数を増やすと光吸収率が増加し、電磁波検出器100の感度が高くなる。グラフェンは2次元炭素結晶の単原子層であり、単層グラフェンの厚さは炭素原子1個分の0.34nmと非常に薄い。グラフェンは六角形状に配置された各連鎖に炭素原子を有する。

[0024] グラフェン層1が2層以上のグラフェンの積層構造からなる場合、積層構造に含まれる任意の2層のグラフェンは、六方格子の格子ベクトルの向きが一致しなくても良く、つまり向きにずれがあっても良い。また、完全に格子ベクトルの向きが一致した積層構造でもよい。特に、2層以上のグラフェンが積層されるとバンドギャップが形成されるため、波長選択効果を持たせることができる。

- [0025] また、ナノリボン状のグラフェンを用いる場合、グラフェンナノリボン単体、あるいはグラフェンナノリボンを複数配列した構造としても良い。グラフェン層1はノンドープでも良いが、p型またはn型にドープされてもよい。
- [0026] グラフェン層1の上には接触層5が設けられる。接触層5は、極性基を含有する材料からなる。極性基は電子求引基と電子供与基に分類され、電子求引基は電子密度を減弱させる効果を持ち、電子供与基は逆に電子密度を増加させる効果を持つ。電子求引基は例えば、ハロゲン、ニトリル、カルボキシル基、カルボニル基などがあり、電子供与基は例えば、アルキル基、アルコール、アミノ基、ヒドロキシル基などがある。また、これらの材料以外にも、極性基によって分子全体において電荷の偏りが生じる、極性を有するポリマー材料等も、接触層5に適用できる。有機物、金属、半導体、絶縁体、2次元材料、またはこれらのいずれかの混合物において、分子内で電荷の偏りが生じて極性を有するも材料も、接触層5に適用が可能である。
- [0027] 例えば、接触層5がOH基を有する場合は、OH基の共鳴効果によって電子供与性が生じ、n型ドープが可能となる。また、接触層5がカルボキシル基を有する場合は、カルボキシル基によって電子吸引性が生じ、p型ドープが可能となる。このような酸化還元反応によって発生したキャリアがグラフェンに供給されることでドーピングが加速される。
- [0028] このように、グラフェン層1の上に接触層5が設けられて、グラフェン層1と接触層5とが接触することにより、グラフェン層1は、電荷が形成された接触領域1aと、電荷が形成されない非接触領域1bと、を含むこととなる。
- [0029] 一般に、無機物とグラフェンとを接触させてグラフェンをドーピングする場合、グラフェンの仕事関数よりも無機物の仕事関数の方が大きい場合はp型、小さい場合はn型にドーピングされることが知られている。これに対して、有機物は明確な仕事関数を有していないため、有機物とグラフェンとを接触させた場合にグラフェン層がn型ドープになるのか、p型ドープになる

のかは、接触層 5 に用いる材料の分子の極性によるため、極性基から判断する必要がある。

[0030] 接触層 5 に一般的にポジ型フォトレジストと呼ばれるキノンジアジト基を有する感光剤とノボラック樹脂を含有した組成物を使用することで、写真製版などで接触層 5 のパターンを形成することが可能となる。従来は接触層 5 と接触しない領域を形成するために、無極性層による保護層でグラフェン層 1 をマスキングする必要があった。しかし、フォトレジストを使用すると写真製版だけで接触層 5 を形成することができるため、プロセスダメージの低減及びプロセスの簡素化が可能となる。

[0031] ここで、接触層 5 の膜厚は、電磁波がグラフェン層 1 に照射された場合に、光電変換を行うことが出来るためのドーピングが可能となる範囲で、可能な限り薄い方がよい。また、接触層 5 は層という表現を用いているが、グラフェン層 1 をドーピングすることができれば単分子膜などでも良く、厳密に層になっていなくてもよい。そして、接触層 5 は固体である必要はなく、ドーピングが可能であれば液体、気体の状態でもよい。

[0032] また、図 2 に示すように、接触層 5 はグラフェン層 1 と電極 2 の境界を覆うように形成されることが好ましい。グラフェン層 1 と電極 2 が接している境界部分では電子密度勾配が生じており、電極 2 から電流を取り出す際に抵抗となる。しかし、接触層 5 を電極 2 とグラフェン層 1 の境界を覆うように形成すると、電極 2 とグラフェン層 1 の間に生じた電子密度勾配に加えて接触層 5 による電子密度勾配が加わるため、電子密度勾配が階段状に形成され、電流の取り出し効率が向上する。もちろん、接触層 5 がグラフェン層 1 と電極 2 の境界を覆わない構造を採用することもできる。

[0033] なお、電磁波検出器 100 と共に、グラフェンを用いた出力増幅回路（図示せず）を電磁波検出器 100 の隣接部や下層部に設けてもよい。これにより、シリコン系の半導体材料から形成される出力増幅回路に比較して動作が速くなり、高性能な電磁波検出器が実現できる。

[0034] また、読み出し回路等の周辺回路の材料にグラフェンを用いることで、高

速読み出しや、製造プロセスの簡素化が可能となる。

- [0035] 電磁波検出器 100 の動作状態では、グラフェン層 1 への電磁波の入射によって発生する光電流を検出する場合もある。その場合、グラフェン層 1 の光電流発生経路の両端にある電極 2 の間には、外部バイアスを印加しても、印加しなくても電磁波検出器 100 は動作する。ただし、バイアスを印加することで、発生したキャリアの検出効率は高くなる。
- [0036] グラフェン層 1 には、電極 2 を介して外部バイアスなどの光電流の変化を取り出すための電気回路が接続されている。例えば電気信号の読み出し方法として、2 つの電極 2 の間に電圧  $V_d$  を印加すると、グラフェン層 1 内の抵抗値変化という電気的な信号に対応して、電極 2 の間を流れる電流量  $I_d$  が変化する。この電流量の変化を検出することで、入射した電磁波の大きさを検出することができる。2 つの電極 2 の間に、一定電流を流す回路を付加し、電圧値の変化量を検出してもよい。
- [0037] また、図 3 に示すように基板 4 の裏面をバックゲート端子として、2 端子の電極 2 と組み合わせることでトランジスタ構造として、電気信号を取り出してもよい。この場合、基板 4 の裏面に電圧をかけることで、グラフェン層 1 に更に大きな電界を生じさせることができ、電磁波の入射によって発生したキャリアを高効率に検出できる。
- [0038] また、一对の電極 2 のうち、いずれか一方だけを形成し、これを用いて電磁波の入射によるグラフェン層 1 の電位変化を検出してもよい。
- [0039] また、図 4、5 に示すように、接触層 5 またはグラフェン層 1 の上部にゲート電極 2 2 を形成してもよい。接触層 5 の材料に絶縁体を使用する場合、接触層 5 をゲート絶縁層として使用できるため、図 4 に示すように接触層 5 の上にゲート電極 2 2 を直接形成することで、トップゲートを容易に形成できる。
- [0040] 一方、接触層 5 が絶縁体ではない場合、トップゲート形成には、図 5 に示すように、グラフェン層 1 上に絶縁膜 2 3 を形成した上にゲート電極 2 2 を形成する必要がある。また、後述するようにグラフェン層 1 の上に保護膜を

形成した場合は、保護膜上にゲート電極 2 2 を形成してもよい。このようにトップゲート構造を用いることにより、複数の電磁波検出器からアレイセンサを形成した場合に、画素ごとのゲート電圧制御が可能となる。

[0041] また、図 6 に示すように、グラフェン層 1、接触層 5、電極 2 を覆うように保護膜 7 を形成してもよい。接触層 5 が自然酸化物や有機物などの薄膜からなる場合、保護膜 7 を設けることで、周辺雰囲気の影響で接触層 5 の性質が変化することを防止できる。特に、高温、低温環境で電磁波検出器を使用する場合、グラフェン層 1 と接触層 5 との接触を保持することが重要となる。つまり、保護膜 7 を設けることで、安定した動作が保障される。保護膜 7 は、例えば酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、窒化シリコン ( $\text{SiN}$ ) などの絶縁膜からなる。このとき、保護膜 7 の材料には検出電磁波を透過する材料を選択することが望ましい。

[0042] また、図 7 に示すように、一对の電極は、電極 8 (例えばソース電極) と電極 9 (例えばドレイン電極) のように、互いに異なる金属から形成されてもよい。グラフェンは接触する金属の種類によってフェルミレベルが移動し、あるいは接触抵抗が異なる。よって、電極 8 と電極 9 を異なる金属から形成した場合、ソースとドレインの間でエネルギーギャップが異なる。この結果、光の照射により発生したキャリアによって電極 8、9 間でバイアスが発生して光電流が増大し、感度を向上させることができる。

[0043] なお、本発明の実施の形態 1 では、簡略化のために、一对の電極 2 を形成し、その間の電気抵抗を検出する場合を例に説明したが、トランジスタ構造等の他の構造を適用しても構わない。

[0044] 次に、本発明の実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 の動作原理について説明する。電磁波検出器 100 では、グラフェン層 1 の上部に接触層 5 が設けられている。上述のように接触層 5 は極性を有する材料から形成されるため、その極性に応じてグラフェン層 1 に電荷移動が起こる。これにより、接触層 5 と接するグラフェン層 1 は接触層 5 の極性に則りドーピングが行われる。極性基として電子供与基と電子求引基を使い分けることで、グラフ

エン層 1 を n 型にも p 型にもドーピングすることが可能である。

[0045] また、接触層 5 が複数の極性基を含む場合、最も影響の大きい極性基が分子内で電荷の偏りを生じさせる。分子全体に電荷の偏りが生じていれば、相反する極性基を含んでいても接触層 5 として使用することができる。

[0046] このように、本発明の実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 では、グラフェン層 1 において、接触層 5 と接触している接触領域 1 a と、接触層 5 と接触していない非接触領域 1 b が形成されている。グラフェン層 1 では、接触層 5 からのドーピングによって接触領域 1 a と非接触領域 1 b では電子密度が異なる。これにより、グラフェン層 1 内部に電子密度の勾配が生じる。電子密度の勾配が生じると、一般的な半導体における p n 接合と同様に光照射によって光キャリアが生成される。以上のように、本発明の実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 では、グラフェン層 1 の上に接触層 5 を設けることにより光照射時の光電流が増大し、検出感度が向上する。

[0047] なお、グラフェン層 1 に形成される電子密度勾配は完全に p n 接合になっている必要はなく、少しでも電子密度勾配が形成されていれば検出感度が向上する。

[0048] また、接触層 5 に極性基を有する材料を使用することで、別途グラフェン層 1 にドーピングすることなく、接触層 5 と接触する部分のグラフェン層 1 のみにドーピングすることができるため、製造プロセスが容易となる。

[0049] また、接触層 5 の材料として、電子求引基を有する材料を用いれば p 型に、電子供与基を有する材料を用いれば n 型に、それぞれグラフェン層 1 をドーピングできる。

[0050] 特に、電子供与基を有する材料を用いればグラフェン層 1 を n 型にドーピングできるため、p 型の導電性を有する CVD グラフェンにも適用でき、CVD グラフェンを電極上に転写することで電極形成時のプロセスダメージを低減できる。

[0051] また、ドーパント基板を用いることでバックゲート電圧の印加が可能となり、トップゲート形成によるチャネル開口部の減少が無くなる。

- [0052] 接触層5の材料として、極性基を有するフォトレジストを用いることで、写真製版やEB露光処理等によって選択的に極性変換を生じさせることができる。このため接触層の形成時に非接触領域を保護する層の形成が不要となり、グラフェン層の開口面積が増えるだけでなく、プロセスダメージも低減することができる。
- [0053] 次に、電磁波検出器100の製造方法について簡単に説明する。電磁波検出器100の製造方法は、以下の工程1～5を含む。
- [0054] 工程1：シリコン等の平坦な基板4を準備する。
- [0055] 工程2：基板4の上に、絶縁層3を形成する。絶縁層3は、例えば基板4がシリコンの場合は、基板4を熱酸化して、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)を形成してもよい。また、CVD法やスパッタ法によって他の絶縁膜を形成してもよい。
- [0056] 工程3：Au、Ag、Cu、Al、Ni、Cr等からなる電極2を形成する。この時、下部の絶縁層3との密着性を向上させるために、絶縁膜3と電極2との間に、CrやTiからなる密着膜(図示せず)を形成しても良い。電極2の形成は、例えば、写真製版やEB描画などを用いてレジストマスクを形成した後に、その上に金属層を蒸着やスパッタリングなどで堆積し、最後にレジストマスク上の金属層をリフトオフで除去して行う。
- [0057] 工程4：電極2および絶縁層3の上にグラフェンを形成する。グラフェンは、エピタキシャル成長によって形成しても良いし、予めCVD法を用いて形成グラフェン層を転写して貼り付けてもよい。また、機械剥離などで剥離したグラフェンを転写してもよい。続いて、写真製版などでグラフェンをレジストマスクで被覆し、酸素プラズマでエッチングしてパターンニングする。これにより、チャンネル部分や電極2と接している領域以外の不要な部分のグラフェンを除去し、グラフェン層1を形成する。
- [0058] 工程5：電極2およびグラフェン層1上にフォトレジスト層を形成する。フォトレジスト層は、例えばキノンジアジト基を有する感光剤とノボラック樹脂を含有した組成物からなる。次にフォトレジスト層を露光し、アルカリ

性現像液に浸漬することでパターニングして、グラフェン層 1 上に選択的にフォトレジス層を残して接触層 5 とする。このフォトレジストの極性基によって接触層 5 の下部にあるグラフェン層 1 が p 型にドーピングされ、グラフェン層 1 で接触層 5 が存在しない部分は露光・現像処理により n 型にドーピングされる。

[0059] 以上の工程 1～5 で、本発明の実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 が完成する。

[0060] なお、ここでは、電極 2 上にグラフェン層 1 を形成したが、図 8 のように、絶縁膜 3 上に予めグラフェン層 1 を形成し、その後に電極 2 を形成した構造を用いても良い。

[0061] また、接触層 5 の材料に、フォトレジストに代えて、極性を有するポリマーを使用することで、塗布法によってグラフェン層 1 上に接触層 5 を形成することが可能となり、簡便なプロセスで接触層 5 の作製が可能となる。

[0062] 実施の形態 2.

実施の形態 2 にかかる電磁波検出器では、接触層 5 は、化学的に極性変換する材料、または電磁波照射で極性変換する材料からなる。電磁波検出器の構造は、例えば図 2 に示す電磁波検出器 100 と同じである。

[0063] 極性変換は極性基が化学的に変換される現象であり、例えば、電子求引基が電子供与基に変化し、電子供与基が電子求引基に変化し、極性基が非極性基に変化し、または非極性基が極性基に変化することをいう。接触層 5 が極性変換すると、変換の際に生じた電子または正孔がグラフェンへ供給される。これにより接触層 5 が接触しているグラフェン層 1 がドーピングされて、接触領域となる。この場合、接触層 5 を取り除いても、接触層 5 と接触していたグラフェン層 1 の接触領域はドーピングされたままの状態であるため、接触層 5 無しで電子密度勾配を形成することも可能である。これにより、入射光に対してグラフェン層 1 が開口する面積が増加し、検出感度が向上する。

[0064] また、接触層 5 が電磁波照射によって極性変換を生じる材料から形成され

ている場合は、露光処理等で、接触層5の中で選択的に極性変換を生じさせることが可能となり、ドーピング領域に選択性を持たせることが出来る。これにより、マスクの形成なしで、グラフェン層1の中に、様々なパターンのドーピング領域（接触領域）を形成することが出来る。また、検出電磁波の波長に応じて極性変換を生じる材料を使用することで、光照射時のみ極性変換を生じさせ、電子密度勾配を形成して光電流を増大させることができる。これらにより、電磁波検出器の検出感度が向上する。

[0065] なお、電磁波照射によって接触層5で酸化還元反応が生じ、酸化還元反応時に電子または正孔が生じる場合も同様に、グラフェン層1にドーピングを行うことが出来る。

[0066] 図9は、本発明の実施の形態2にかかる電磁波検出器の電気特性を示す。図9において、横軸はバックゲート電圧であり、縦軸は2つの電極2の間を流れる電流である。

[0067] 測定に用いた電磁波検出器では、グラフェン層1は単層のグラフェンからなり、2つの電極2の間隔は $50\mu\text{m}$ 、電極2の長さ（図1の上下方向）は $50\mu\text{m}$ である。電極2は、最表面が金からなる金属の多層構造からなり、厚さは $30\text{nm}$ である。電極2と絶縁層3との間には、密着性を向上させるために厚さ $10\text{nm}$ のCr膜が形成されている。基板4はp型にドーピングしたシリコンからなる。基板4は裏面から電圧を印加するバックゲート型として動作する。ここでは、2つの電極2の内、一方をソース、他方をドレインとし、基板4の裏面から電圧を印加することでバックゲートとして動作させた。絶縁層3はシリコンの熱酸化膜（ $\text{SiO}_2$ ）からなり、厚さは $290\text{nm}$ である。接触層5は、ポジ型フォトリソグ（例えば東京応化製OFPR-800LB）であり、露光、現像処理によってグラフェン層1上に形成している。

[0068] なお、上述の寸法は、図9の測定に用いた試料の寸法であり、本発明の実施の形態にかかる電磁波検出器は、これらの寸法に限定されるものではなく、電磁波検出器の感度等に応じて適宜設計される。

[0069] 図9は、バックゲート電圧を変化させた場合の、2つの電極2の間を流れる電流であるが、n型ドーピングによるディラックポイントとp型ドーピングによるディラックポイントの2種類のディラックポイントが現れている。CVD法で作製したグラフェン層は、通常、p型にドーピングされている。しかし、グラフェン層1にポジ型レジストを塗布して露光処理を行うことにより、レジスト中の感光剤であるキノンジアジト基がカルボキシル基に極性変換する過程で、グラフェン層1はn型にドーピングされる。更に、OH基を有する水酸化テトラメチルアンモニウム( $N(CH_3)_4OH$ )を含有するアルカリ性現像液(例えば東京応化製NMD-3)に浸漬することで、グラフェン層1の表面にOH基が付着し、n型ドーピングが加速される。よって、レジスト剥離部分はn型にドーピングされる。一方、レジスト残留部分はレジスト残留によるp型ドーピングに加え、CVDグラフェン本来のp型ドーピングと相まって、p型のままとなる。これにより、グラフェン層1でpn接合が形成され、図9に示すn型、p型それぞれのディラックポイントを有する特性が得られる。

[0070] 図10は、本発明の実施の形態2にかかる電磁波検出器について、接触層5を形成する前後の光応答特性を比較したグラフであり、具体的には、電磁波検出器のバックゲート電圧を-10V、ソース・ドレイン電圧を0.1Vとした状態で、白色LEDを一定周期で照射した場合の、ソース・ドレイン電流の変化を示す。図10において、横軸は白色LEDを照射時間、縦軸はソース・ドレイン電流である。また、実線は、接触層5を形成してグラフェン層1の一部をn型にドーピングした場合、点線は、接触層5を形成する前で、グラフェン層1にドーピングを行わない場合(グラフェン層1全体がp型の場合)を表す。

[0071] 図10から分かるように、グラフェン層1にドーピングした場合(接触層5形成後)の電流値は、グラフェン層1にドーピングしない場合(接触層5形成前)の電流値の、約3倍となっている。

[0072] この結果から、接触層5を形成して、グラフェン層1中にpn接合を形成することにより電子密度勾配が形成され、このような電子密度勾配を有する

グラフェン層 1 に電磁波が照射することで、光電流が増加することがわかる。

[0073] 実施の形態 3.

図 1 1、1 2 は、全体が 3 0 0、3 5 0 で表される、本発明の実施の形態 3 にかかる電磁波検出器の、図 1 の A - A 方向と同じ方向に見た場合の断面図である。図 1 1、1 2 中、図 2 と同一符号は、同一または相当箇所を示す。

[0074] 図 1 1 に示すように、実施の形態 5 にかかる電磁波検出器 3 0 0 では、グラフェン層 1 の中央部を除き、両端部が接触層 5 により覆われている。接触層 5 が設けられた位置を除いて、他の構造は実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 1 0 0 と同じである。例えば、CVD 法で形成したグラフェン層 1 では、グラフェン層 1 は通常は p 型にドーピングされている。このため、接触層 5 が p 型のグラフェン層 1 の一部に接触して、グラフェン層 1 を n 型領域に変えることにより、グラフェン層 1 が npn 構造または pnp 構造を有することができる。電磁波検出器 3 0 0 では、接触層 5 により覆われた両端部のグラフェン層 1 は n 型となり、接触層 5 により覆われていない中央部のグラフェン層 1 は p 型のままである。すなわち、グラフェン層 1 に、n pn 接合が形成される。

[0075] 図 1 2 に示す電磁波検出器 3 5 0 では、グラフェン層 1 の中央部が接触層 5 により覆われている。電磁波検出器 3 5 0 では、接触層 5 により覆われた中央部のグラフェン層 1 は n 型となり、接触層 5 により覆われていない両端部のグラフェン層 1 は p 型のままである。すなわち、グラフェン層 1 に、p np 接合が形成される。

[0076] このような、電磁波検出器 3 0 0、3 5 0 では、電磁波を照射した場合、光スイッチング効果により光電流が増大し、検出感度が向上する。また、電磁波非照射時の暗電流が抑えられるのでノイズの低減が可能となる。

[0077] なお、グラフェン層 1 はバンドギャップを有する 2 層以上のグラフェンや 2 次元材料を使用することで、暗電流をより抑制できる。また、n 型にドー

ピングされた例えばSiC上に形成されたグラフェン層1を使用する場合は、n型とは対極となるp型の接触層5を使用することが望ましい。

[0078] 図13は、全体が380で表される、本発明の実施の形態3にかかる他の電磁波検出器の、図1のA-A方向と同じ方向に見た場合の断面図である。図13中、図2と同一符合は、同一または相当箇所を示す。

[0079] 図13から分かるように、電磁波検出器380では、グラフェン層1の上に形成された接触層5により形成される、グラフェン層1中の接触領域と非接触領域が、交互に複数存在する。これにより、グラフェン層1における接触層5の下の接触領域と、接触層5が接触していない非接触領域との界面には電子密度勾配が形成されるため、グラフェン層1中に複数の電子密度勾配が形成される。これにより、電磁波照射により発生する光電流が、接触領域と非接触領域の界面の数だけ増大し、検出感度が上昇する。このように、接触領域と非接触領域の界面を多数形成することで光電流を増大することが可能である。この場合、形成する接触層5は周期的に配列しても良いしランダムに配列しても良い。

[0080] 実施の形態4.

図14は、全体が400で表される、本発明の実施の形態4にかかる電磁波検出器の上面図であり、図15は、図14の電磁波検出器をB-B方向に見た場合の断面図である。図14、15中、図1、2と同一符合は、同一または相当箇所を示す。

[0081] 電磁波検出器400では、グラフェン層1の上に、一方の電極2から他方の電極2に向かって、複数の接触層5が一定の周期で設けられている。つまり、図14に示すように、一对の電極2の間で接触層5が等間隔に配置されている。接触層5が電磁波照射により表面プラズモン共鳴を生じる材料である場合、接触層5を1次元周期的な構造とすることで偏光依存性が発生する。この結果、特定の偏光のみを検出する電磁波検出器を形成することができる。図14では電極2に対して水平方向に接触層5が配置されているが、垂直方向に配置してもよいし、角度を付けても良い。

[0082] 図16は、全体が450で表される、本発明の実施の形態4にかかる他の電磁波検出器の上面図であり、図17は、図16の電磁波検出器をC-C方向に見た場合の断面図である。図16、17中、図1、2と同一符合は、同一または相当箇所を示す。

[0083] 電磁波検出器450では、図16に示すように、接触層5が2次元周期的な構造となっている。接触層5が電磁波照射により表面プラズモン共鳴を生じる材料である場合、かかる周期構造を用いることにより、特定の共鳴波長を有する電磁波のみを強く検出することができ、特定波長の検出感度を高くできる。また、接触層5の周期、形状、大きさは共鳴波長に応じて任意に変更しても良く、全てランダムに形成してもよい。ランダムに形成した場合、多波長においてプラズモン共鳴を生じさせ、多波長の電磁波において検出感度を高くすることができる。

[0084] 実施の形態5.

図18は、全体が500で表される、本発明の実施の形態5にかかる電磁波検出器の断面図である。また、図19は、全体が550で表される、本発明の実施の形態5にかかる他の電磁波検出器の断面図である。いずれも、図1のA-A方向と同じ方向に見た場合の断面図であり、図18、19中、図2と同一符合は、同一または相当箇所を示す。

[0085] 図18に示す電磁波検出器500では、接触層5、6が、異なる材料から形成されている以外は、実施の形態3にかかる電磁波検出器300と同じ構造である。例えば、接触層5はp型、接触層6はn型とすることで、対になる電極2の間にも電子密度勾配を形成することができ、光電流の取り出し効率が向上し、検出感度が向上する。

[0086] また、図19に示す電磁波検出器550のように、グラフェン層1上にp型の接触層5とn型の接触層6を配置することで、グラフェン層1のドーピング濃度や導電型によらずpn構造を形成することができる。

[0087] ここでは、接触層5をp型、接触層6をn型としたが、これに限定されるものではない。接触層5の形成により、グラフェン層1の中に少しでも電子

密度勾配が形成されれば効果はあり、例えば接触層 5、6 は、n 型と p 型、n 型と n<sup>+</sup>型、p 型と p<sup>+</sup>型等の組み合わせでも良い。

[0088] 実施の形態 6.

図 20 は、全体が 600 で表される、本発明の実施の形態 6 にかかる電磁波検出器の断面図である。また、図 21 は、全体が 650 で表される、本発明の実施の形態 6 にかかる他の電磁波検出器の断面図である。いずれも、図 1 の A-A 方向と同じ方向に見た場合の断面図であり、図 20、21 中、図 2 と同一符合は、同一または相当箇所を示す。

[0089] 図 20 に示す電磁波検出器 600 では、接触層 5 上に、更にグラフェン層 31 が設けられ、接触層 5 を上下のグラフェン層 1、31 が挟み込んだ構造となっている。かかる構造では、上部のグラフェン層 31 と下部のグラフェン層 1 の中に、接触層 5 によりそれぞれ接触領域と非接触領域が形成され、電子密度勾配が形成される。この結果、上下のグラフェン層 1、31 の双方で光電変換を行うと共に、電子密度勾配により光電流が増加し、検出感度が向上する。

[0090] なお、図 20 に示す電磁波検出器 600 では、接触層 5 の端部は上部のグラフェン層 31 に覆われていないが、図 21 に示す電磁波検出器 650 のように、接触層 5 が、グラフェン層 1 の上に設けられ、更に接触層 5 とグラフェン層 1 を覆うように他のグラフェン層 31 が設けられても良い。

[0091] 実施の形態 7.

図 22 は、全体が 700 で表される、本発明の実施の形態 7 にかかる電磁波検出器の断面図である。図 22 は、図 1 の A-A 方向と同じ方向に見た場合の断面図であり、図 22 中、図 2 と同一符合は、同一または相当箇所を示す。

[0092] 図 22 に示す電磁波検出器 700 では、接触層 5 は、絶縁層 3 とグラフェン層 1 との間に設けられている。すなわち、接触層 5 が、グラフェン層 1 と絶縁層 3 の層間に設けられた構造となっている。かかる構造では、入力光が接触層 5 で遮られることなくグラフェン層 1 へ到達するため、接触層 5 の材

料として、電磁波を透過しない材料も使用可能となる。例えば可視光を入力光とする場合は可視光を透過しない材料を接触層5として使用しても、入力光を減衰させることなくグラフェン層1へ到達させることが可能となる。

[0093] また、接触層5を形成した後にグラフェン層1を転写することで、グラフェン層1へのプロセスダメージを防止ができる。特に、グラフェンはウェットプロセスでダメージを受け、移動度が低下し易いため、接触層5を形成した後にグラフェン層1を転写することで、プロセスダメージを有効に防止できる。

[0094] 実施の形態8.

図23は、全体が800で表される、本発明の実施の形態8にかかる電磁波検出器の断面図である。また、図24は、全体が850で表される、本発明の実施の形態8にかかる他の電磁波検出器の断面図である。図23、24は、図1のA-A方向と同じ方向に見た場合の断面図であり、図23、24中、図2と同一符合は、同一または相当箇所を示す。

[0095] 図23に示す電磁波検出器800では、絶縁層3の上に直接接触層5が設けられ、その上にグラフェン層1が形成され、さらにその上に接触層6が設けられている。すなわち、接触層5、6は、互いに異なる材料からなると共に、互いに異なる材料からなる2つの接触層5、6が、グラフェン層1を挟んで配置されている。つまり、接触層5、6が2異なる材料から形成されており、グラフェン層1が接触層5、6により上下から挟まれている。例えば、接触層5にp型、接触層6にn型の材料を使用することで、グラフェン層1に電子密度勾配を形成することができ、光電流の取り出し効率が向上し、検出感度が向上する。

[0096] 加えて、接触層5と接触層6がグラフェン層1を挟んで対向する領域（上面から見た場合に重なる領域）を形成することで、pin接合を形成することができる。この結果、効率的に光電変換を行うことができ、光電流が増大し、検出感度が向上する。例えば接触層5にp型、接触層6にn型の材料を使用することで、接触層5と接触層6がグラフェン層1を挟んで対向する領

域は上下から p 型と n 型の接触層にドーピングされているため、電氣的に中性な i 層が形成される。

[0097] 図 24 に示す電磁波検出器 850 では、接触層 5、6 が 2 異なる材料から形成されており、絶縁層 3 の上に、接触層 5、グラフェン層 1、31、接触層 6 が順に積層されている。一对の電極 2 は、絶縁層 3 の上と、接触層 6 の上にそれぞれ設けられている。例えば、接触層 5 に p 型、接触層 6 に n 型の材料を使用することで、グラフェン層 1 が p 型、グラフェン層 31 が n 型にドーピングされる。一对の電極 2 のうち片方を接触層 6 の上に形成することで、グラフェン層 1 とグラフェン層 31 との界面に対して垂直方向に電界を印加することが可能となる。これにより、垂直方向で p n ヘテロ接合が形成できるため、OFF 動作が可能となる。かかる構造は、バンドギャップを有する 2 層グラフェンや 2 次元材料等で適用するとより効果的である。図 24 ではグラフェン層 1 と電極 2 が直接接触していないが、これらが直接接触する構造を用いてもよい。その場合、グラフェン層 1 にかかる電界は減るが、流れる電流量が増加する。

[0098] 実施の形態 9.

図 25 は、全体が 900 で表される、本発明の実施の形態 9 にかかる電磁波検出器を、図 1 の A-A 方向と同じ方向に見た場合の断面図であり、図 25 中、図 2 と同一符合は、同一または相当箇所を示す。また、図 26 は、電磁波検出器 900 の電極 2 の上面図である。

[0099] 電磁波検出器 900 では、電極 2 は、周期的な凹部 10 からなる周期構造を有し、周期構造に応じて特定波長の電磁波がプラズモン共鳴する。他の構造は、実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 と同じである。図 26 では、直交する 2 方向に、円柱状の凹部 10 を配置したが、凹部 10 の配置は、正方格子、三角格子等、周期配置であればいずれの配列でも良い。また、凹部 10 の形状は、円柱の他に、角柱、三角柱、四角柱、楕円柱等、他の形状でも良い。また、図 27 に示すように、凹部 11 は、並列配置された 1 次元の溝でも良い。溝の断面形状は、矩形に限定されるものではなく、三角形等

でも良い。また、これらの凹部10、11は、電極2を貫通しても、貫通しなくても、それぞれプラズモン共鳴が生じる。適宜、検出する波長の電磁波がプラズモン共鳴するように設計すれば良い。

[0100] このような周期的な凹部10、11を電極2の表面に設けることにより、特定の波長において金属表面に強く局在するプラズモン共鳴が発生する。電極2の材料は、表面プラズモン共鳴が生じる金属であれば、いずれの金属でも良く、例えばAu、Ag、Al等が用いられる。

[0101] ここでは電極2の表面に周期的な凹部10、11を形成する場合について説明したが、周期的な凸部を形成しても良い。同等の効果を有するプラズモン共鳴が生じる。

[0102] ここで、プラズモン共鳴の共鳴波長は、凹部10等の周期構造に依存して決定される。このような周期構造を電極2の上に形成することにより、特定の共鳴波長を有する電磁波のみを電極表面で吸収することができる。つまり、電磁波検出器900において、特定の共鳴波長を有する電磁波のみを強く検出することができ、特定波長の検出感度を高くできる。

[0103] 実施の形態10。

図28、29は、本発明の実施の形態10にかかる電磁波検出器に用いられるグラフェン層1の上面図である。本実施の形態10にかかる電磁波検出器では、グラフェン層1は、周期的な凹部10からなる周期構造を有し、周期構造に応じて特定波長の電磁波がプラズモン共鳴する。凹部12は、直交する2方向に周期配置された円柱の孔であり、凹部13は、並列配置された1次元の溝である。他の構造は、実施の形態1にかかる電磁波検出器100と同じである。

[0104] 凹部12、13は、グラフェン層1を貫通する孔でも良い。つまりグラフェン層1が単層の場合は、凹部12、13は、グラフェン層1を貫通する孔となり、グラフェン層1が複数層の場合は、それらの一部の層のみを貫通する孔でも、全ての層を貫通する孔でも良い。

[0105] このように、グラフェン層1に周期的な構造を形成した場合も、電極2に

周期的構造を形成した場合と同様に、周期構造に応じた特定波長の電磁波を吸収できる。グラフェンは半金属であるため、その原理は、金属と同様のプラズモン共鳴による。

[0106] なお、凹部12の2次元の周期配置は、正方格子、三角格子等、いずれの周期配置でも良い。また、凹部12の形状は、円柱、角柱、三角柱、四角柱、楕円柱等、いずれの形状の凹部でも良い。但し、三角柱等、上面から見た形状が非対称性を有する場合、グラフェン層1が吸収する光には偏光依存性が発生するため、特定の偏光のみを検出する電磁波検出器を形成することができる。1次元の周期配置は、例えば図29に示すような、並列配置された1次元の溝となる。溝の断面形状は、矩形に限定されるものではなく、三角形等でも良い。

[0107] ここで、例えば楕円や長方形の凹部12や、1次元の溝のような凹部13のように、非対称性をもつ凹部形状の場合、光の検出において偏光依存性が発生する。よって、このような非対称な構造を有する電磁波検出器は、偏光イメージングにも適用が可能となる。

[0108] 偏光イメージングは、物体の境界や、人工物や自然物の判別などを可能にするが、従来は偏光子や偏光フィルタなど電磁波検出器に別の部品を装着する必要がある、装置の大型化、システムの複雑化等の欠点があった。しかし、本発明の実施の形態にかかる電磁波検出器では、グラフェン層1に非対称な凹部を形成することによって、特定の偏光を検知する電磁波検出器が実現できるため、システムの小型化、部品点数の削減、偏光子やフィルタによる光損失が無くなる等の効果を有する。

[0109] このような周期構造をグラフェン層1の上に形成することにより、特定の共鳴波長を有する電磁波のみをグラフェン層1の表面で吸収することができる。つまり、電磁波検出器において、特定の共鳴波長を有する電磁波のみを強く検出することができ、特定波長の検出感度を高くできる。

[0110] ここでは、グラフェン層1の表面に周期的な凹部12、13を形成する場合について説明したが、周期的な凸部を形成するようなパターンでも良い。

[0111] 実施の形態 1 1.

実施の形態 1 ~ 10 にかかる電磁波検出器は、電磁波がグラフェン層 1 に入射し、これにより発生する光電流を検出しているが、本発明の実施の形態にかかる電磁波検出器では、グラフェン層 1 に代えて、遷移金属ダイカルコゲナイドや黒リン (Black Phosphorus) などからなる 2 次元材料の層を用いる。

[0112] 即ち、本発明の実施の形態にかかる電磁波検出器は、電磁波を光電変換して検出する電磁波検出器であって、

基板 4 と、

基板 4 の上に設けられた絶縁層 3 と、

絶縁層 3 の上に設けられた、遷移金属ダイカルコゲナイドまたは黒リンからなる 2 次元材料層 1 と、

絶縁層 3 の上に設けられ、2 次元材料層 1 にそれぞれ接続された一対の電極 2 と、

2 次元材料層 1 に接触するように設けられた接触層 5 と、を含み、

接触層 5 は極性基を持つ材料からなり、接触層 5 が 2 次元材料層 1 に接触することにより、2 次元材料層 1 中に電荷が形成される。グラフェン層が 2 次元材料層に置き換えられている以外は、電磁波検出器 100 と同じ構造である

[0113] 遷移金属ダイカルコゲナイドや黒リン等は、グラフェンと同様の原子層状構造を有するため 2 次元材料と呼ばれ、例えば  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{WSe}_2$  等の遷移金属ダイカルコゲナイドや黒リンからなる。2 次元材料層は、これらの材料のうち同種の材料、または異なる材料の層を積層した構造でも良い。あるいはプロベスカイトとグラフェン、または異種の 2 次元材料の積層構造でもよい。

[0114] これらの遷移金属ダイカルコゲナイド材料や黒リンなどの 2 次元材料は、所定のバンドギャップを有する。このため、オフ電流がほぼゼロとなるため、電磁波検出器のノイズが小さくなり、電磁波検出器の高性能化が可能とな

る。

[0115] また、遷移金属ダイカルコゲナイドや黒リンなどの2次元材料を積層した構造では、層数に応じてバンドギャップの大きさが調整できる。このため、検出する電磁波の波長を層数によって選択できる。これにより、特定の波長の電磁波のみを検知する波長選択型電磁波検出器を得ることができる。

[0116] 本発明の実施の形態にかかる電磁波検出器は、積層された2次元材料層の層数によりバンドギャップの大きさがコントロールでき、従来の半導体を用いた検出器のように、半導体材料の組成によってバンドギャップの大きさをコントロールする必要がないため、バンドギャップの大きさの制御が容易となる。また、典型的な波長選択法である光学フィルタを用いる必要も無いため、光学部品の点数が低減でき、更にフィルタを通過することによる入射光の損失も低減できる。

[0117] また、遷移金属ダイカルコゲナイドや黒リンなどの2次元材料を用いた場合、複数の層からなる積層構造とすることで、偏光依存性を得ることができる。このため、特定の偏光のみを選択的に検出する電磁波検出器を実現できる。

[0118] 更に、これらの遷移金属ダイカルコゲナイドや黒リンなどの2次元材料のうち、異なる2種以上の材料を組み合わせ、または遷移金属ダイカルコゲナイドや黒リンなどの2次元材料とグラフェンとを組み合わせ、ヘテロ接合とすることにより、異種材料間で、従来の半導体材料における量子井戸構造やトンネル電流と同じ効果が実現できる。これにより、ノイズが低減できるとともに、再結合が低減できるため、電磁波検出器の高感度化が可能となる。

[0119] 実施の形態12.

図30は、全体が1000で表される、本発明の実施の形態12にかかるアレイセンサの上面図であり、電磁波検出器がアレイ状に配置されたアレイセンサである。図30に示すアレイセンサ1000では、本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器100が2×2に配置されているが、配置する個

数はこれに限定されるものではない。

[0120] グラフェン層1を用いた電磁波検出器100からなるアレイセンサ1000では、紫外光からマイクロ波まで非常に広い波長範囲の電磁波を検出できる。このため、例えばアレイセンサ1000を車載センサに適用した場合、日中は可視光画像用カメラとして使用できる、一方、夜間は赤外線カメラとしても使用でき、検出波長によってカメラを使い分ける必要が無くなる。

[0121] なお、アレイセンサ1000の外に、それぞれの電磁波検出器100から得られた電気信号を読み出す回路や行列選択回路などを設置しておくことが好ましい。

[0122] 図31は、全体が2000で表される、本発明の実施の形態12にかかる他のアレイセンサの上面図である。図31では、互いに種類の異なる電磁波検出器100a、100b、100c、100dが2×2に配置されているが、配置する個数はこれに限定されるものではない。

[0123] 本実施の形態12にかかるアレイセンサ2000では、実施の形態1～11で述べた様々な電磁波検出器を1次元または2次元のアレイ状に配置することで、画像センサとしての機能を持たせることができる。

[0124] 例えば、図31に示すアレイセンサ2000において、電磁波検出器100a、100b、100c、100dを、それぞれ検出波長の異なる電磁波検出器から形成する。具体的には、実施の形態9～11に記載した検出波長選択性を有する電磁波検出器をアレイ状に並べる。これにより、アレイセンサ2000は、少なくとも2つ以上異なる波長の電磁波を検出することができるようになる。

[0125] このように異なる検出波長を有する電磁波検出器100a～100dをアレイ状に配置することにより、可視光域で用いるイメージセンサと同様に、紫外光、赤外光、テラヘルツ波、電波の波長域においてもカラー化した画像を得ることができる。

[0126] また、イメージセンサ以外の用途としては、少ない画素数でも、物体の位置検知用センサとして用いることができる。アレイセンサ2000の構造に

より、複数波長の電磁波の光強度を検出する画像センサが製造可能となる。これにより、従来、CMOSセンサなどで必要であったカラーフィルタを用いることなく、複数の波長の電磁波を検出し、カラー画像を得ることができる。

[0127] 更に、検知する偏光が異なる電磁波検出器をアレイ化することにより、偏光識別画像センサを形成することもでき、例えば人工物と自然物の識別が可能となる。

[0128] 実施の形態13.

図32は、全体が10000で表される、本発明の実施の形態12にかかるカメラシステムのダイアグラムであり、具体的には、アレイセンサ1000またはアレイセンサ2000を搭載したカメラシステムのブラックダイアグラムである。本発明の実施の形態13にかかるカメラシステム10000は、レンズ、光学系（シャッター、アパーチャ、フィルタ等）、アレイセンサ（1000または2000）、信号処理システム、画像出力システム、で構成される。入射電磁波をレンズで集光し、アレイセンサに入力する。さらにアレイセンサから得られた出力を信号処理し、画像として出力する。レンズは、可視レンズ、近赤外レンズ、赤外レンズ、テラヘルツレンズ、などを必要に応じて選択する。レンズを切り替えることで、フィルタ無しで様々な波長の光をアレイセンサに入力することができる。このとき、光学系としてシャッター、アパーチャ、フィルタ等は必要に応じて選択しても良いし、無くても良い。また、レンズを使用しない場合や、超広帯域レンズを使用する場合は全ての波長をアレイセンサにて検出することが可能となる。

[0129] また、レンズにメタマテリアルレンズを使用してもよい。メタマテリアルレンズは透過する波長が材料に依存せず、構造を制御することで透過する波長を選択的に制御することができる。また、全ての波長の光を同一焦点距離に集光できる超広帯域レンズを実現可能である。

## 符号の説明

[0130] 1 グラフェン層

- 2 電極
- 3 絶縁層
- 4 基板
- 5、6 接触層
- 7 保護膜
- 8、9 電極
- 10、11、12、13 凹部
- 100 電磁波検出器
- 1000、2000 アレイセンサ
- 10000 カメラシステム

## 請求の範囲

- [請求項1] 電磁波を光電変換して検出する電磁波検出器であって、  
基板と、  
該基板の上に設けられた絶縁層と、  
該絶縁層の上に設けられたグラフェン層と、  
該絶縁層の上に設けられ、該グラフェン層にそれぞれ接続された一対の電極と、  
該グラフェン層に接触するように設けられた接触層と、を含み、  
該接触層は極性基を持つ材料からなり、該接触層が該グラフェン層に接触することにより、該グラフェン層中に電荷が形成されたことを特徴とする電磁波検出器。
- [請求項2] 上記グラフェン層は、上記接触層が接触することにより電荷が形成された接触領域と、電荷が形成されない非接触領域と、を含むことを特徴とする請求項1に記載の電磁波検出器。
- [請求項3] 上記接触層は、上記グラフェン層と上記電極との境界を覆うことを特徴とする請求項1または2に記載の電磁波検出器。
- [請求項4] 上記接触層は、化学的に極性変換する材料、または電磁波照射で極性変換する材料からなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電磁波検出器。
- [請求項5] 上記接触層は、極性を有するポリマー材料、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を有する材料、電磁波照射によって酸化還元反応を生じる材料、キノンジアジト基を有する感光剤とノボラック樹脂とを含有する組成物材料、および極性を有する無機物材料、からなるグループから選択される材料であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電磁波検出器。
- [請求項6] 上記グラフェン層の上に、複数の上記接触層が設けられたことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電磁波検出器。
- [請求項7] 上記接触層がp型の上記グラフェン層の一部に接触して、該グラフ

エン層をn型領域に変えることにより、該グラフェン層がnpn構造またはpn構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の電磁波検出器。

[請求項8] 上記接触層が、互いに異なる材料からなる複数の接触層からなることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の電磁波検出器。

[請求項9] 互いに異なる材料からなる2つの上記接触層が、上記グラフェン層を挟んで対向することを特徴とする請求項8に記載の電磁波検出器。

[請求項10] 上記接触層が、上記グラフェン層の上に設けられ、更に該接触層と該グラフェン層を覆うように他のグラフェン層が設けられたことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の電磁波検出器。

[請求項11] 上記接触層は、上記絶縁層と上記グラフェン層との間に設けられたことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の電磁波検出器。

[請求項12] 上記電極は、周期的な凹部または凸部からなる周期構造を有し、該周期構造に応じて特定波長の電磁波がプラズモン共鳴することを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の電磁波検出器。

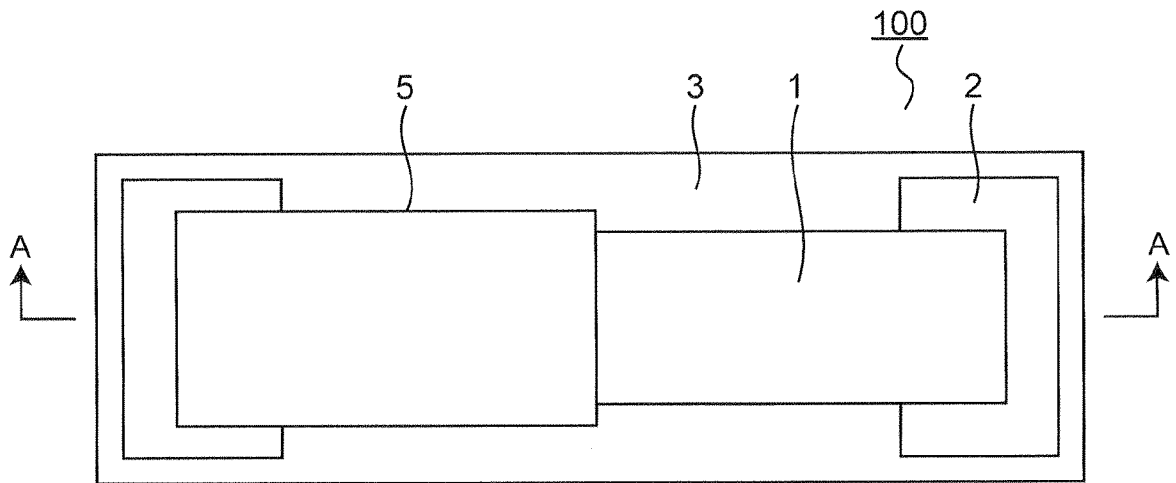
[請求項13] 上記グラフェン膜は、周期的な凹部または凸部からなる周期構造を有し、該周期構造に応じて特定波長の電磁波がプラズモン共鳴することを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の電磁波検出器。

[請求項14] 電磁波を光電変換して検出する電磁波検出器であって、  
基板と、  
該基板の上に設けられた絶縁層と、  
該絶縁層の上に設けられた、遷移金属ダイカルコゲナイドまたは黒リンからなる2次元材料層と、  
該絶縁層の上に設けられ、該2次元材料層にそれぞれ接続された一対の電極と、  
該2次元材料層に接触するように設けられた接触層と、を含み、  
該接触層は極性基を持つ材料からなり、該接触層が該2次元材料層

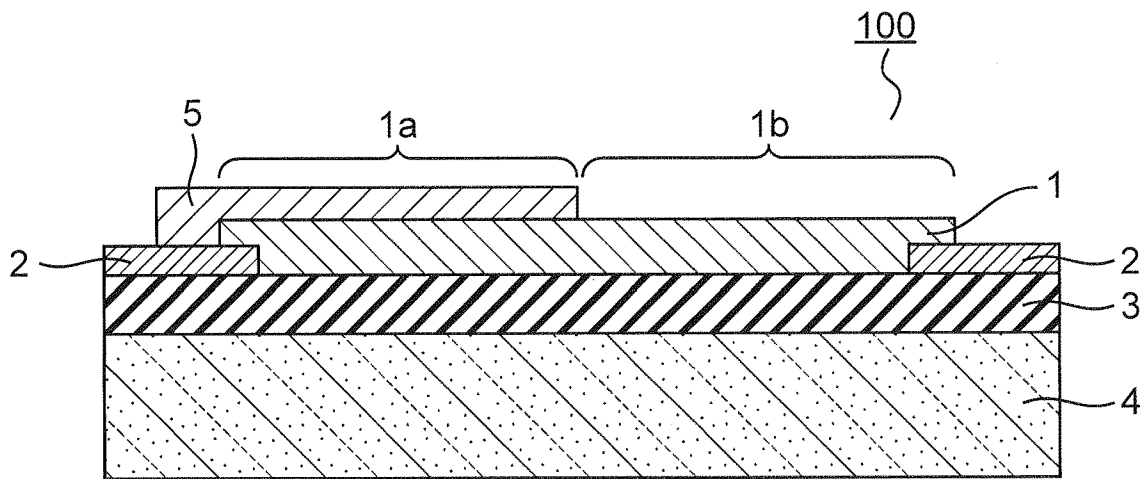
に接触することにより、該２次元材料層中に電荷が形成されたことを特徴とする電磁波検出器。

[請求項15] 請求項１～１４のいずれかに記載の電磁波検出器が、アレイ状に配置されたことを特徴とするアレイセンサ。

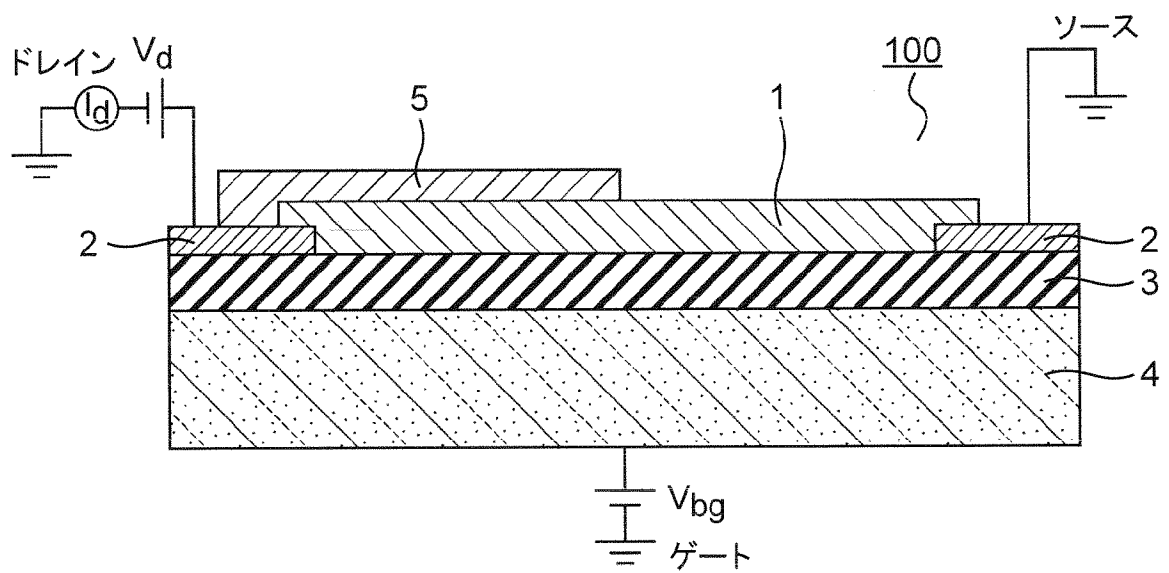
[図1]



[図2]

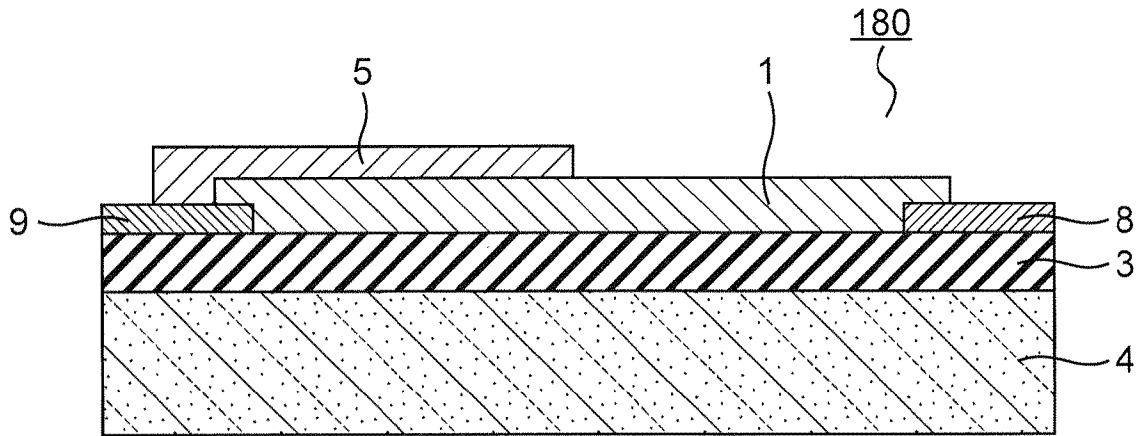


[図3]

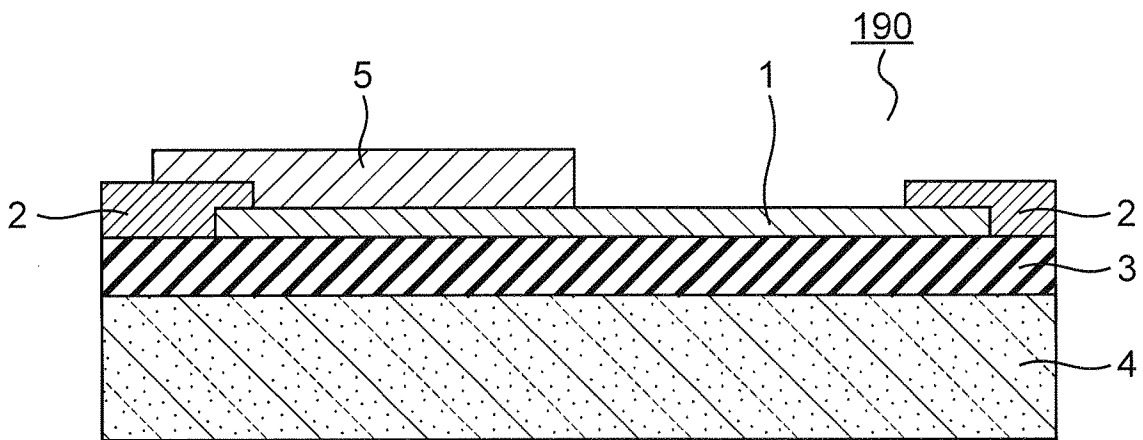




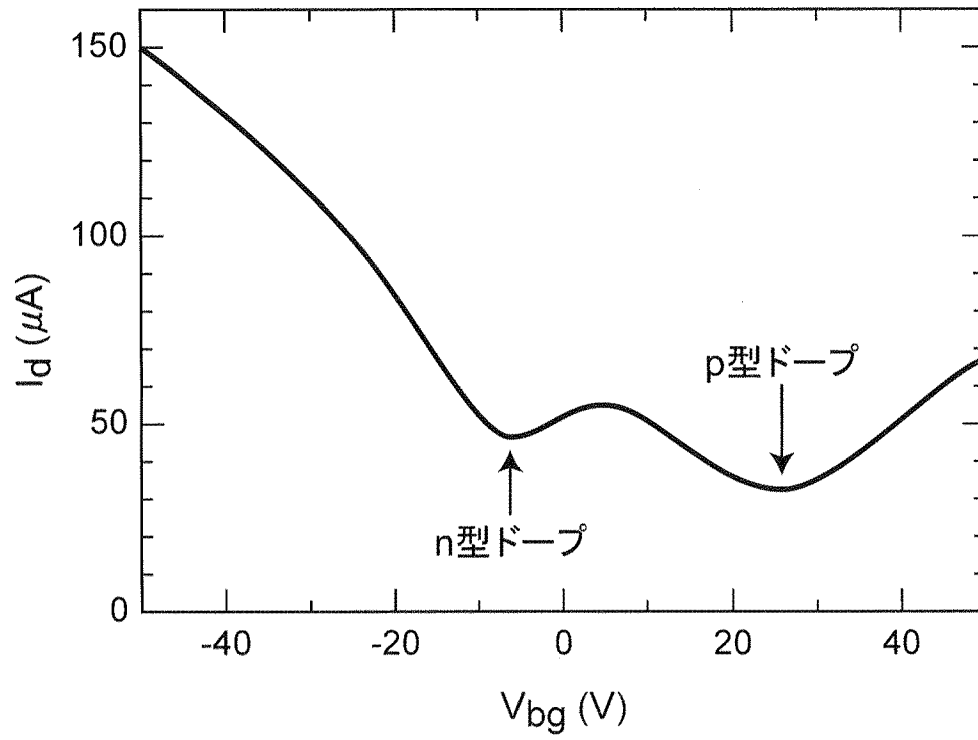
[図7]



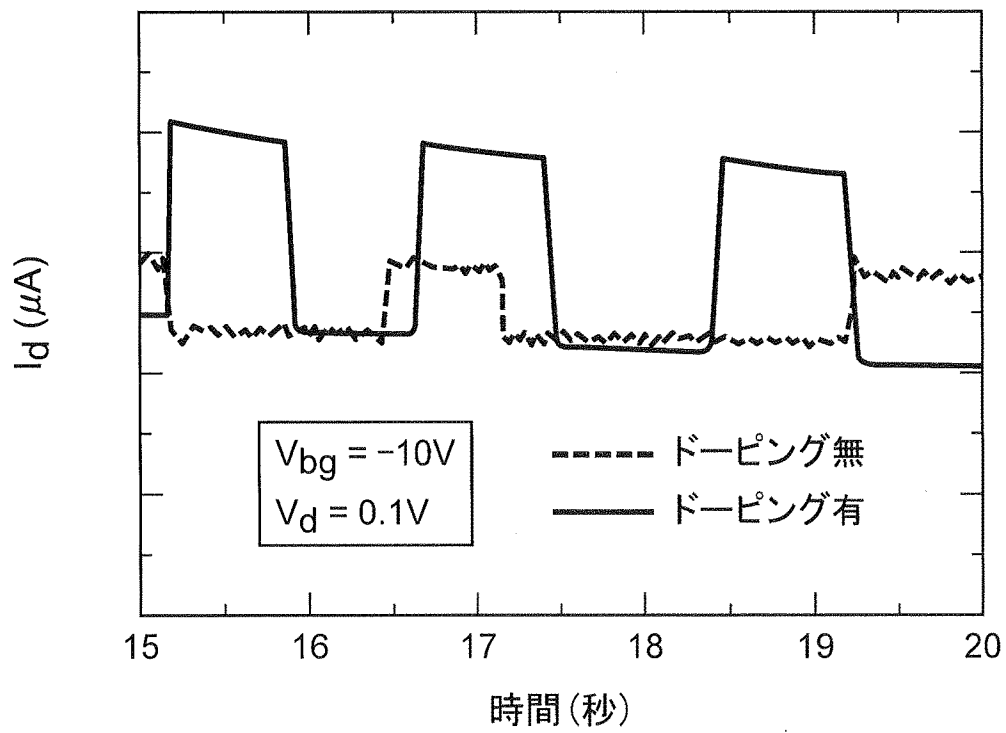
[図8]



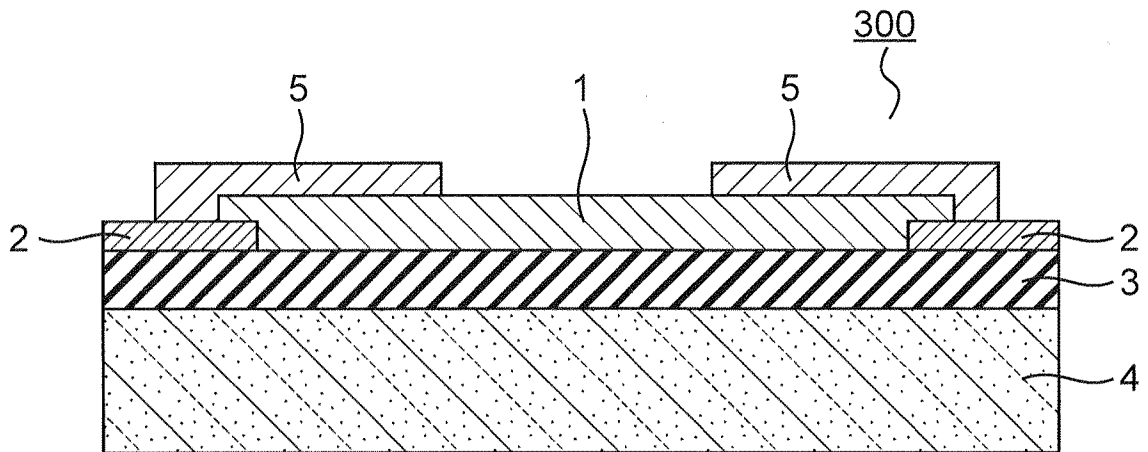
[図9]



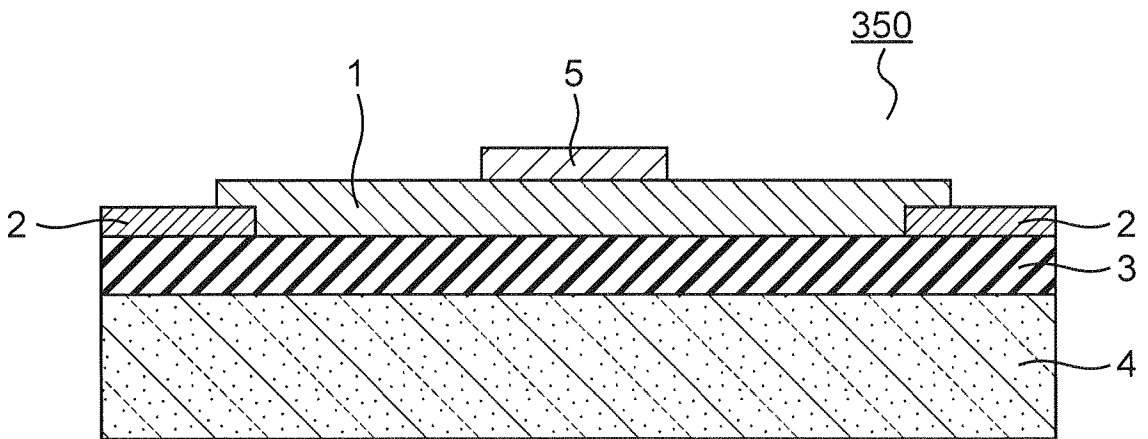
[図10]



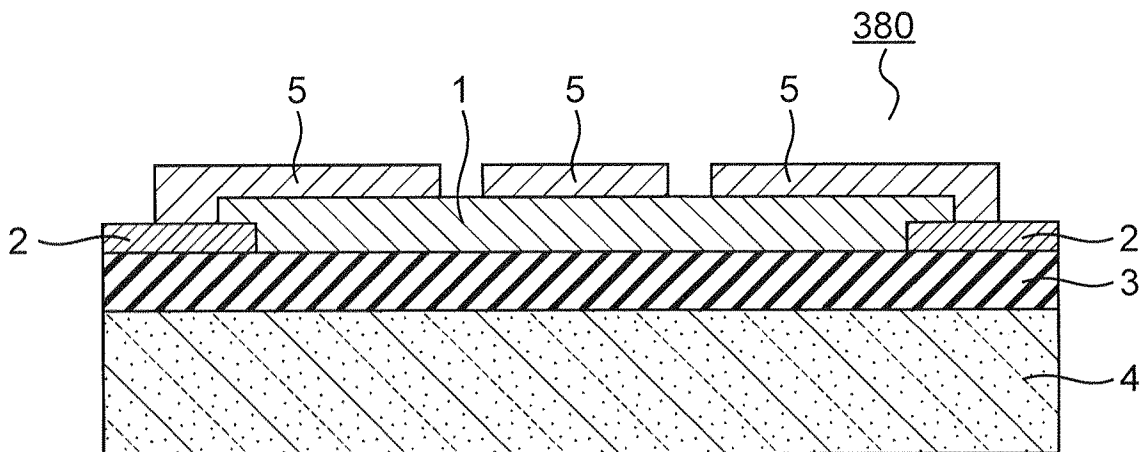
[図11]



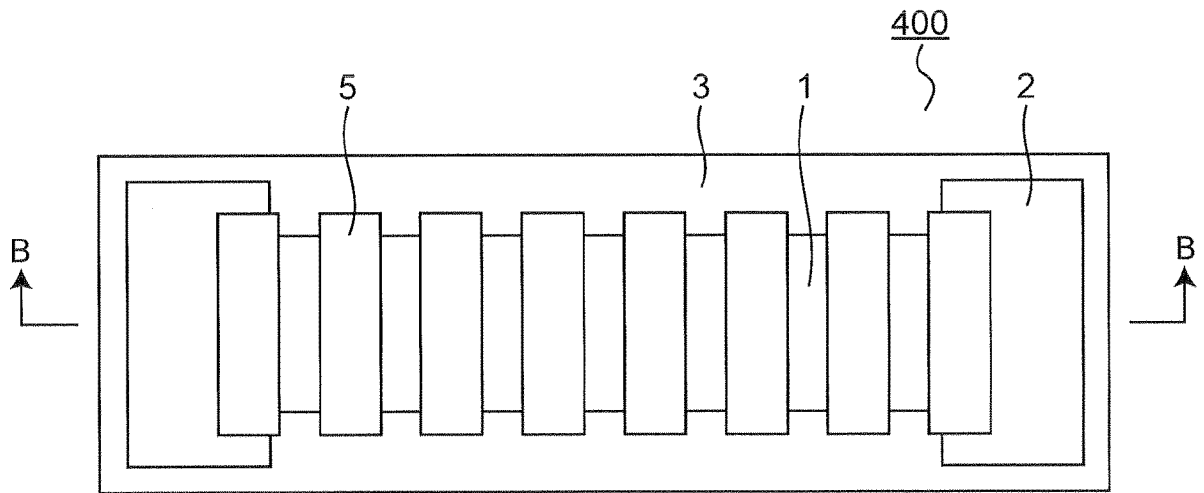
[図12]



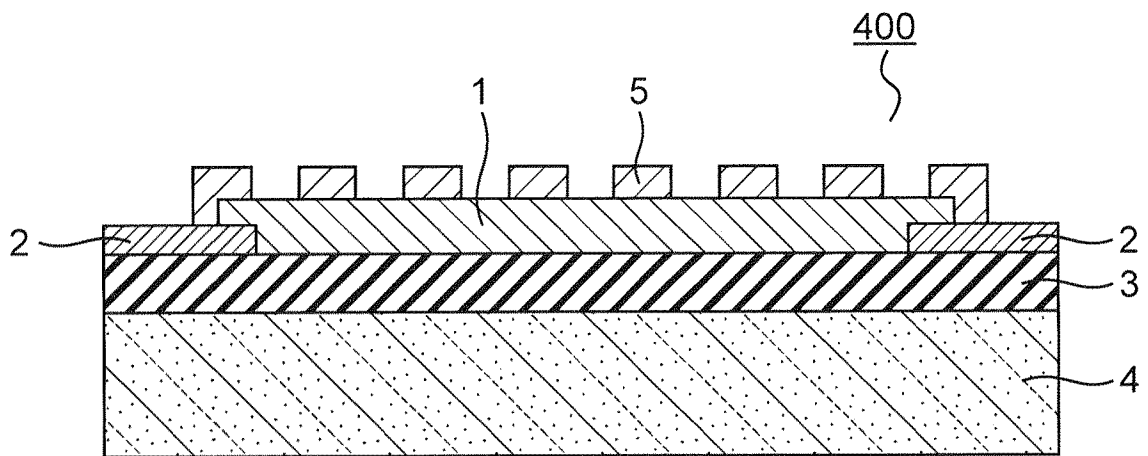
[図13]



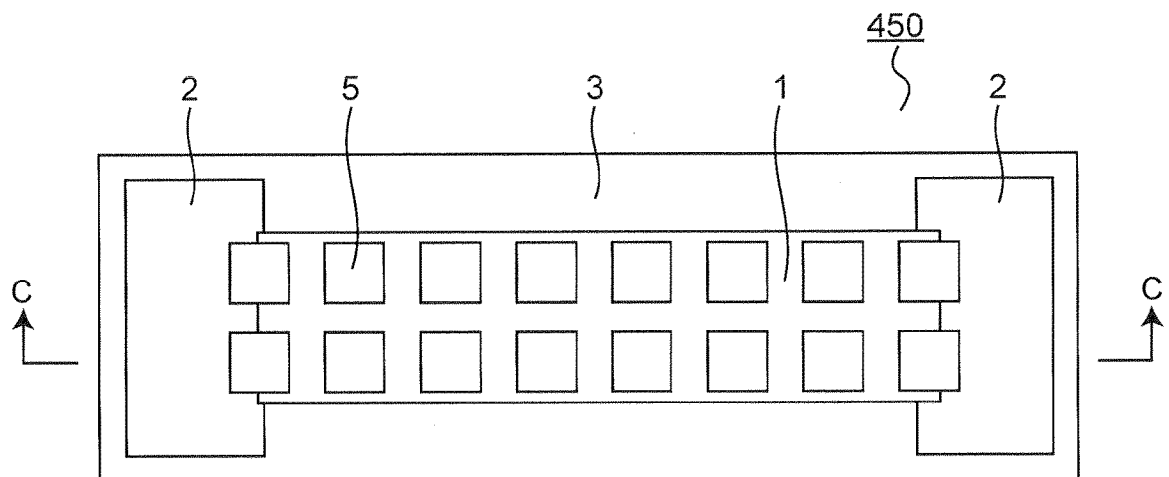
[図14]



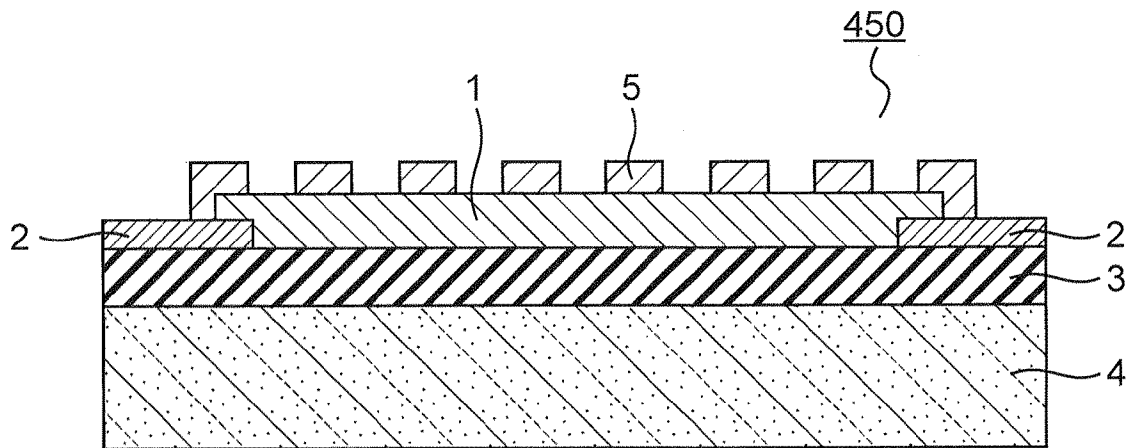
[図15]



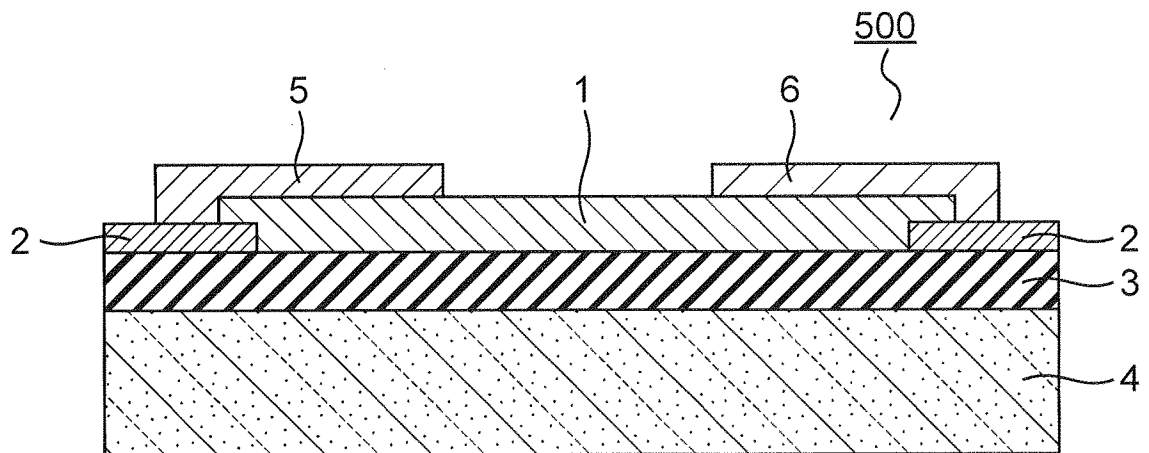
[図16]



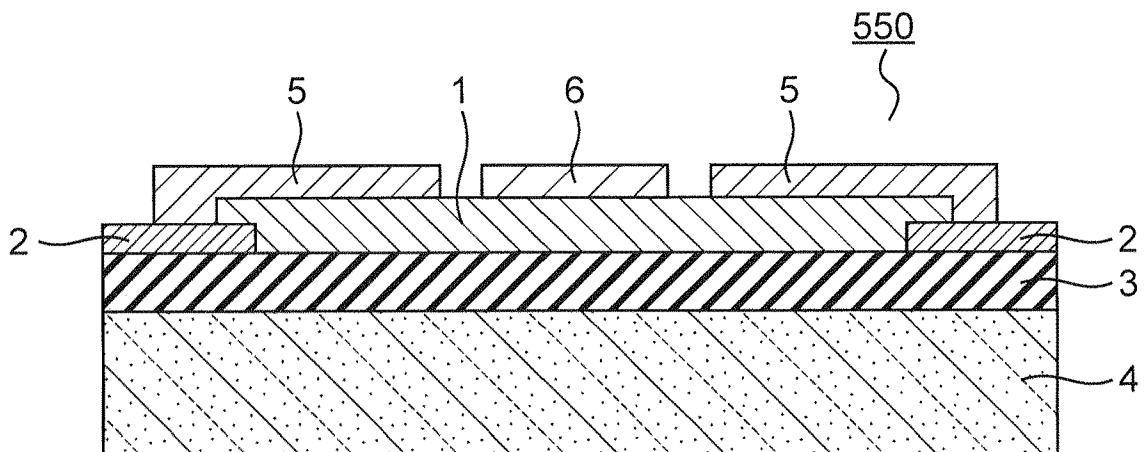
[図17]



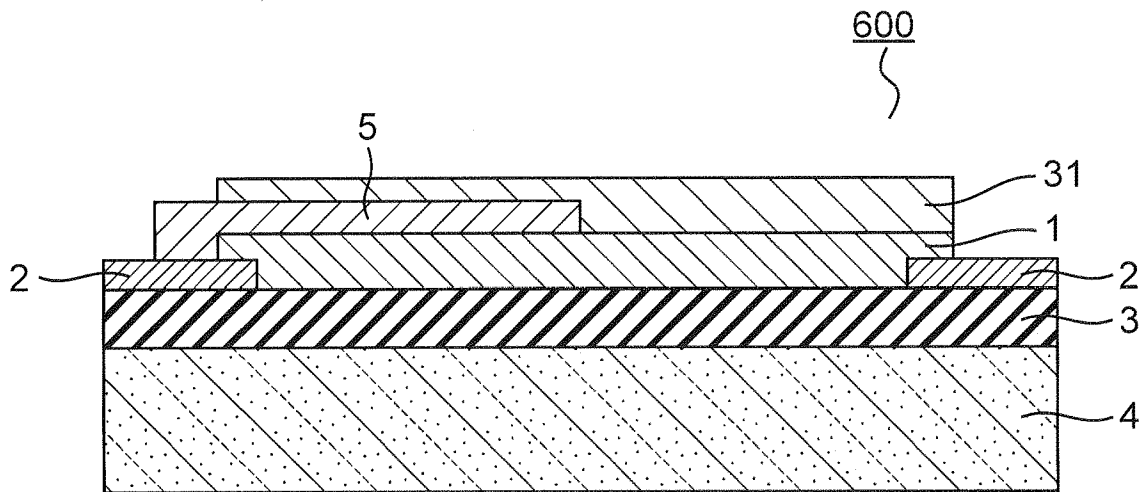
[図18]



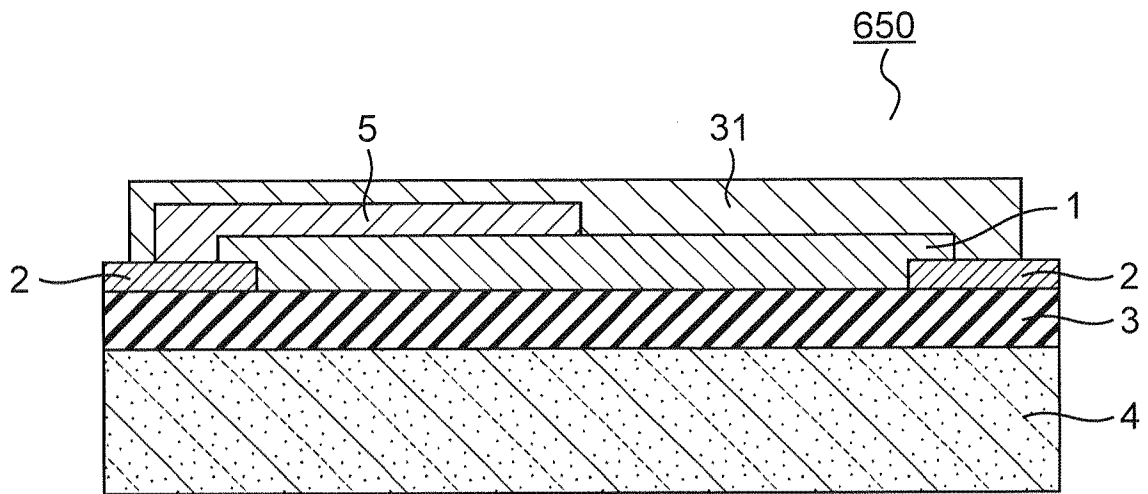
[図19]



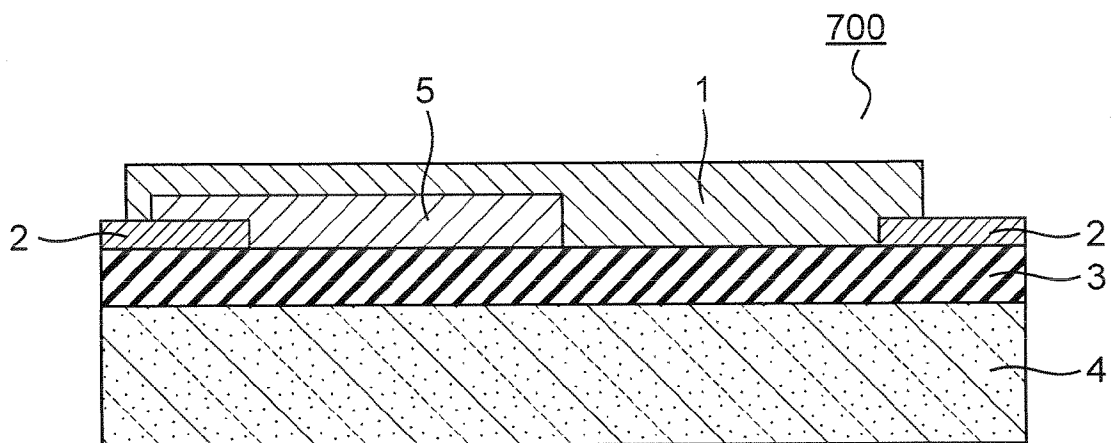
[図20]



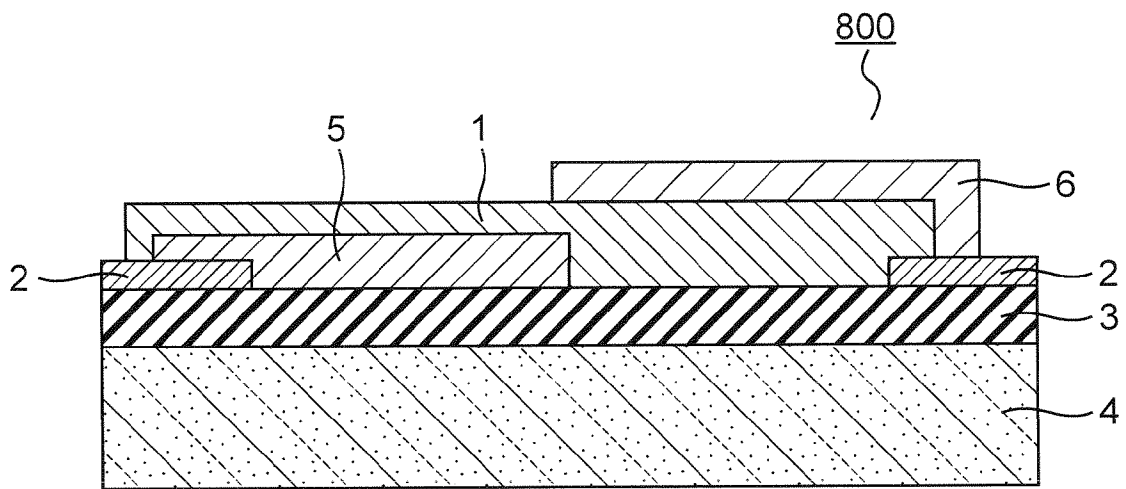
[図21]



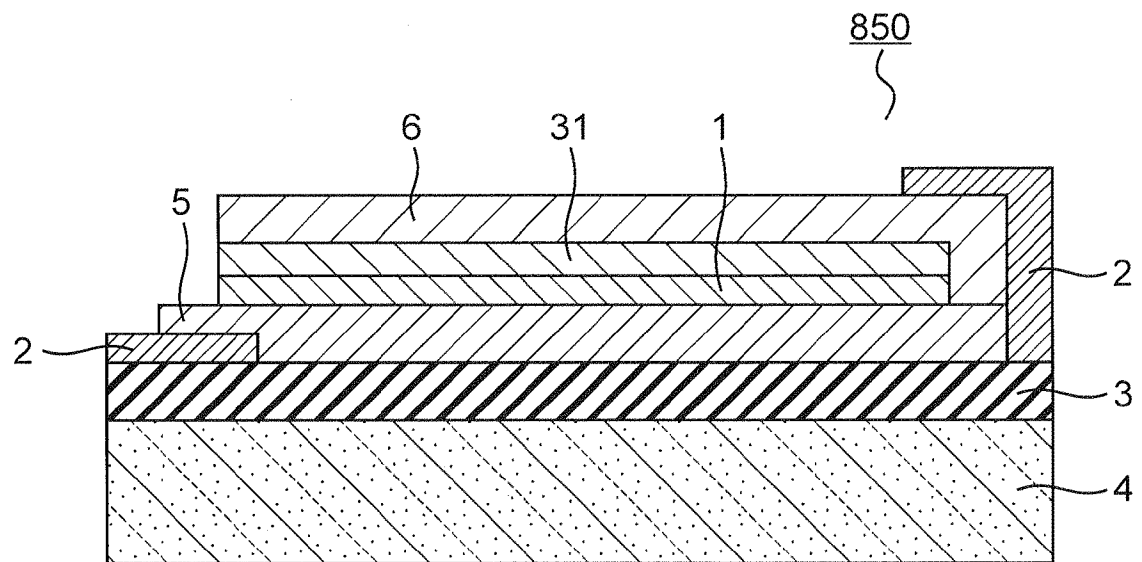
[図22]



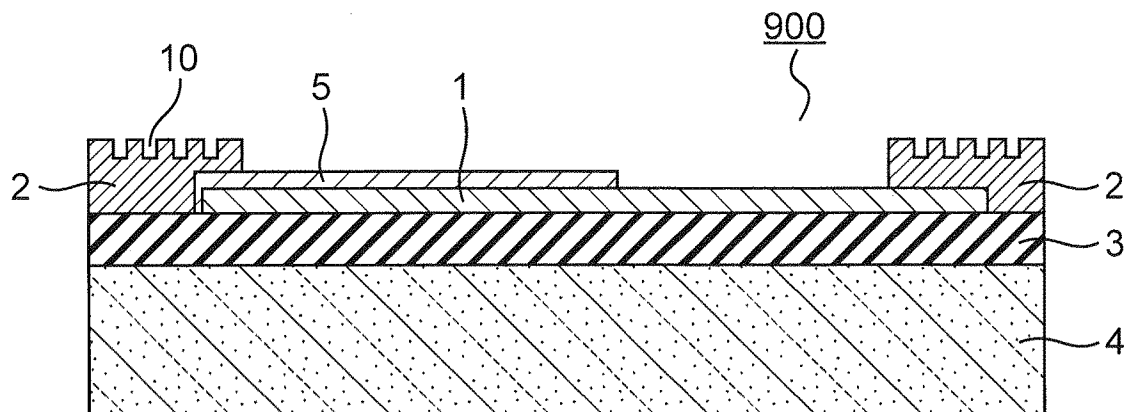
[図23]



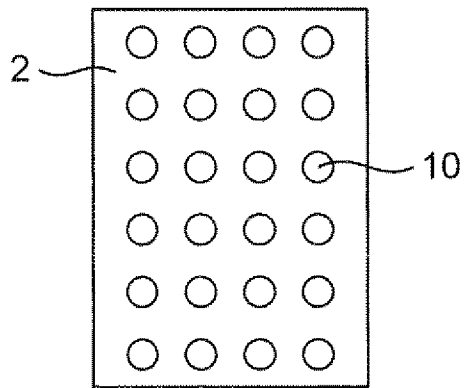
[図24]



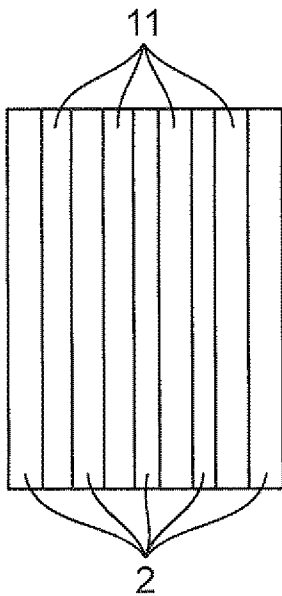
[図25]



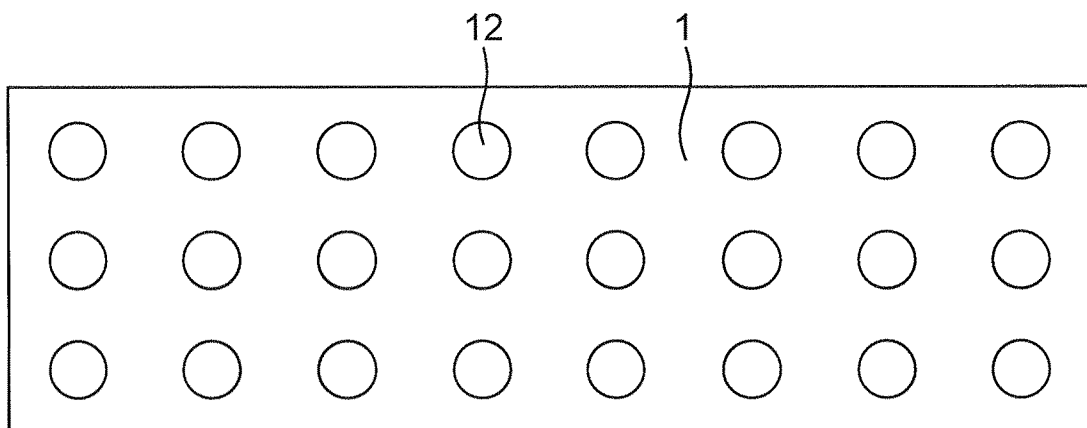
[図26]



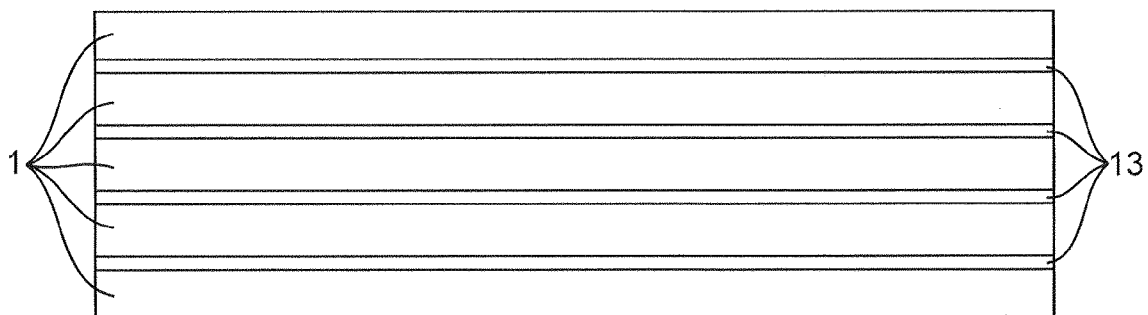
[図27]



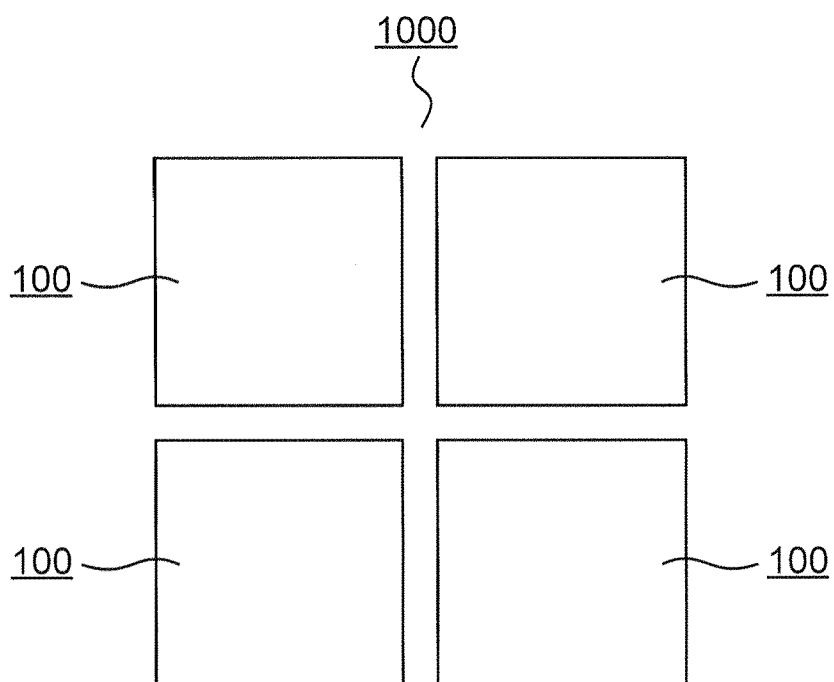
[図28]



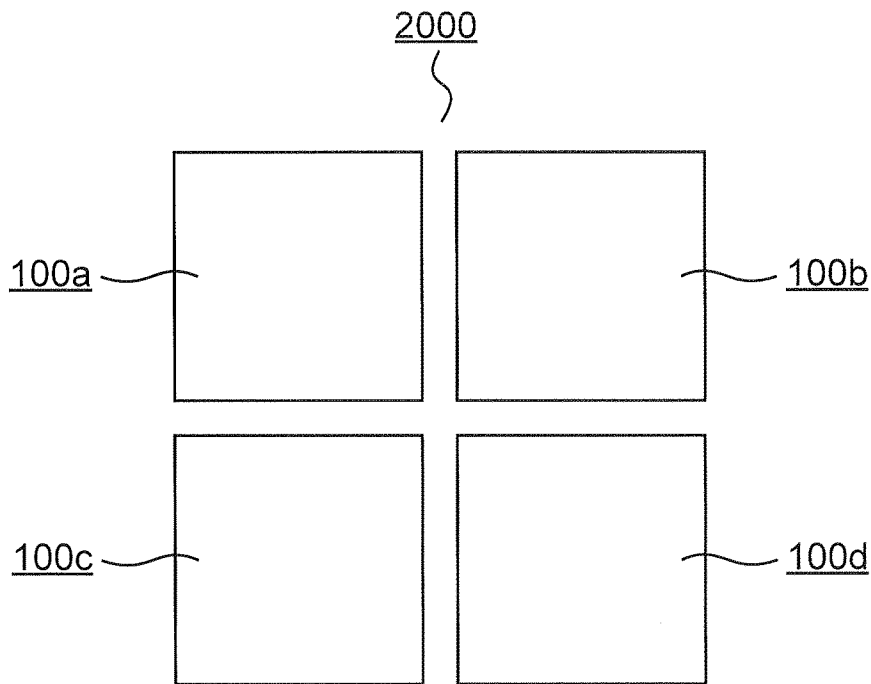
[図29]



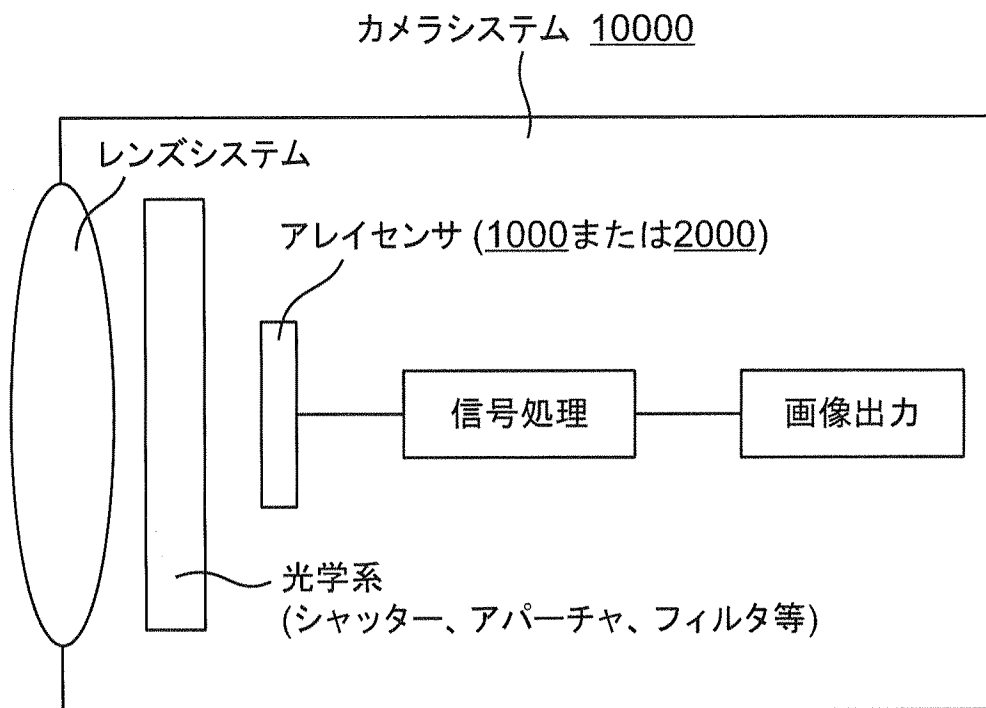
[図30]



[図31]



[図32]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/055485

**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

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-522117 A (Fundació Institut de Ciències Fotòniques), 28 August 2014 (28.08.2014), paragraphs [0003] to [0017]; fig. 1 to 3 & US 2013/0032782 A1 paragraphs [0011] to [0023] & WO 2013/017605 A1 & EP 2739563 A & ES 2369953 A & KR 10-2014-0046006 A & CN 104024146 A & ES 2369953 A1	1-2, 4-5, 15 3, 6-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 April 2016 (28.04.16)	Date of mailing of the international search report 17 May 2016 (17.05.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/055485

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 2013-537700 A (National University of Singapore), 03 October 2013 (03.10.2013), paragraphs [0056] to [0058]; fig. 12A to 12C & US 2013/0048952 A1 paragraphs [0073] to [0075]; fig. 12A to 12C & WO 2011/139236 A1 & EP 2567403 A & SG 184904 A & CN 103026490 A & KR 10-2013-0098884 A & RU 2012149561 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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 (IPC))

Int.Cl. H01L31/10

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

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 請求項の番号
X A	JP 2014-522117 A (フンダシオ インスティテュート デ サイエンスズ フ ォトニクス) 2014.08.28, 段落【0003】-【0017】, 図1-図3 & US 2013/0032782 A1, 段落[0011]-[0023] & WO 2013/017605 A1 & EP 2739563 A & ES 2369953 A & KR 10-2014-0046006 A & CN 104024146 A & ES 2369953 A1	1-2, 4-5, 15 3, 6-14
A	JP 2013-537700 A (ナショナル ユニヴァーシティー オブ シンガポール) 2013.10.03, 段落【0056】-【0058】, 図12A-図12C & US 2013/0048952 A1, 段 落[0073]-[0075], 図12A-図12C & WO 2011/139236 A1 & EP 2567403 A & SG 184904 A & CN 103026490 A & KR 10-2013-0098884 A & RU 2012149561 A	1-15

☐ 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

28.04.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 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)

吉岡 一也

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

2K

4742