

(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
2013 年 12 月 5 日(05.12.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/179901 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) H01L 27/144 (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/063668
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 16 日(16.05.2013)
- (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 2012-123515 2012 年 5 月 30 日(30.05.2012) JP
- (71) 出願人: 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 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 三浦 広平(MIURA, Kohei); 〒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). 稲田 博史(INADA, Hiroshi); 〒2448588 神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内 Kanagawa (JP). 猪口 康博(IGUCHI, Yasuhiro); 〒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). 斉藤 格(SAITO, Tadashi); 〒5540024 大

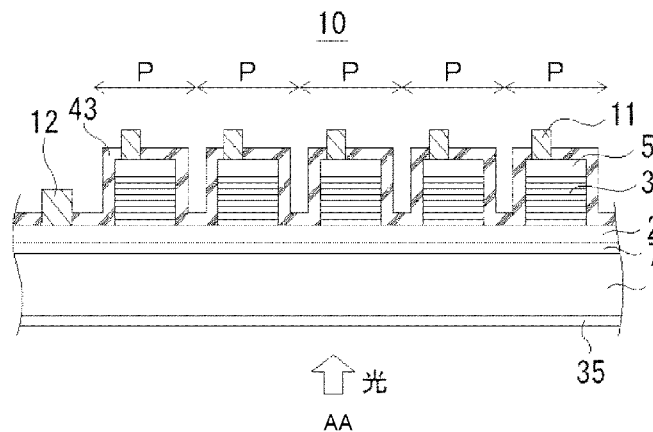
阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 中田 元己, 外(NAKATA, Motomi et al.); 〒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内 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, 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, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (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

[続葉有]

(54) Title: LIGHT RECEIVING ELEMENT, SEMICONDUCTOR EPITAXIAL WAFER, DETECTING APPARATUS, AND LIGHT RECEIVING ELEMENT MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 受光素子、半導体エピタキシャルウエハ、検出装置および受光素子の製造方法



AA Light

(57) Abstract: Provided is a light receiving element or the like, which has high light receiving sensitivity over the near infrared region to a mid-infrared region, and which has stable high qualities, while maintaining cost performance. This light receiving element is characterized in being provided with: an InP substrate that is transparent with respect to light having a wavelength of 3-12 μm ; an intermediate layer epitaxially grown on the InP substrate; a GaSb buffer layer positioned in contact with the intermediate layer; and a light receiving layer, i.e., a type-2 multi-quantum well structure, that is epitaxially grown on the GaSb buffer layer. The light receiving element is also characterized in that the GaSb buffer layer is epitaxially grown on the intermediate layer under the conditions out of the range of formal lattice matching conditions.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/179901 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

近赤外域～中赤外域にわたって高い受光感度を持ち、経済性を維持しながら安定して高品質が得られる、受光素子等を提供する。波長 $3\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$ の光に透明な InP 基板と、 InP 基板上にエピタキシャル成長した中間層と、その中間層に接して位置する GaSb バッファ層と、 GaSb バッファ層上にエピタキシャル成長したタイプ 2 の多重量子井戸構造である受光層とを備え、 GaSb バッファ層が形式的な格子整合条件の範囲を超えながら、中間層にエピタキシャル成長していることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

受光素子、半導体エピタキシャルウエハ、検出装置および受光素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外域～中赤外域の光を受光対象とする、受光素子、半導体エピタキシャルウエハ、検出装置および受光素子の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近赤外域～中赤外域の光は、動植物などの生体や環境に関連した吸収スペクトル域に対応するため、これら波長域の光の検出器の開発が行われている。受光素子の受光層にはⅢ－Ⅴ族化合物半導体を用いたものが主流となっている。たとえば受光層にExtended-ⅢGaAsを用いることで波長2.6 μmまで感度を有する受光素子アレイを組み込んだ検出器の例が発表されている（非特許文献1）。その受光素子アレイでは、窓層にはⅢGaAs受光層に格子整合するⅢAsPを用いている。

[0003] また、GaSb基板を用いたタイプ2の（ⅢAs／GaSb）の多重量子井戸構造を受光層とする受光素子の提案がなされている（非特許文献2）。この受光素子によれば、波長12 μmの近くにまで感度を持つことが示されている。

また、GaSb基板を用いたタイプ2の（ⅢAs／GaSb）の多重量子井戸構造を受光層として、その受光層の中間にバリア層を配置したnBn（n型層／バリア層／n型層）構造の受光素子が提案されている（非特許文献3）。nBn構造の受光素子はpin構造の受光素子と比較して、光の検出に正孔の拡散を用いるため画素分離のためのメサエッチングが浅くて済み、メサ構造の側壁を流れるノイズ電流を小さくできる利点がある。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：高橋秀夫ら「近赤外用InGaAs光検出器」，OPTRONICS(1997), No. 3, pp. 107-113

非特許文献2：Binh-Minh Nguyen, Darin Hoffman, Yajun Wei, Pierre-Yves Delaunay, Andrew Hood, and Manijeh Razeghi, "Very high quantum efficiency in type-II InAs/GaSb superlattice photodiode with cutoff of 12 μm " Appl. Phys. Lett., Vol. 90, 231108

非特許文献3：H. S. Kim, E. Plis, J. B. Rodriguez, G. D. Bishop, Y. D. Sharma, L. R. Dawson, S. Krishna, J. Bundas, R. Cook, D. Burrows, R. Dennis, K. Patnaude, A. Reisinger and M. Sundaram, "Mid-IR focal plane array based on type-II InAs/GaSb strain layer superlattice detector with nBn design" Appl. Phys. Lett., Vol. 92, 183502

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、上記の非特許文献1の近赤外用InGaAs光検出器（イメージセンサ）では、InP基板に格子整合しない組成のInGaAsを受光層としているため、暗電流が大きくなりノイズが大きい。また検出可能な波長は、2.6 μm を超えることは難しい。

非特許文献2の受光素子については、GaSb基板は高価であり、品質にも大きなばらつきがみられ、量産性という点で問題がある。とくに本質的な問題は、GaSbは中赤外域に自由キャリアによる吸収があるため、アレイ化した画素において必然となる基板裏面入射において感度の低下を生じる。

非特許文献3の受光素子については、上記の非特許文献2と同様の問題があり、量産性という点で、困難に遭遇する。

[0006] 本発明は、近赤外域～中赤外域にわたって高い受光感度を持ち、経済性を維持しながら安定して高品質が得られる、受光素子、そこで用いられる半導体エピタキシャルウエハ、検出装置、および受光素子の製造方法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

[0007] 本発明の受光素子は、ⅢⅢⅢ-Ⅴ族化合物半導体により形成される。この受光素子は、波長 $3\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ の光に透明なⅢⅢⅢ基板と、ⅢⅢⅢ基板上にエピタキシャル成長した中間層と、その中間層に接して位置するバッファ層と、バッファ層上にエピタキシャル成長し、カットオフ波長 $3\mu\text{m}$ 以上のタイプ2の多重量子井戸構造である受光層とを備える。そして、格子定数 a_2 を持つバッファ層、格子定数 a_1 を持つ中間層、および格子定数 a_0 を持つⅢⅢⅢ基板において、 $|a_1 - a_0|/a_0$ 、の値が形式的な格子整合条件の範囲内にあり、 $|a_2 - a_1|/a_1$ 、および $|a_2 - a_0|/a_0$ 、の値が形式的な格子整合条件の範囲を超えながら、当該バッファ層が前記中間層上にエピタキシャル成長しており、そのバッファ層が、GaSb層から構成されていることを特徴とする。

[0008] ⅢⅢⅢ-Ⅴ族化合物半導体では、元素の組成を変えることにより格子定数が増えるので、エピタキシャル層を成長するとき下層の格子定数に整合するようにエピタキシャル層の組成をきめ細かく変えるのが普通である。これによって、格子欠陥密度の小さいⅢⅢⅢ-Ⅴ族化合物半導体の積層体が形成され、受光素子において最重要視される指標の1つである暗電流を低くすることができる。受光素子に限らず他の半導体素子でも格子欠陥密度を低くすることは一定レベルの特性を得るために必要である。このようなⅢⅢⅢ-Ⅴ族化合物半導体に特有の、またはⅢⅢⅢ-Ⅴ族に限らず化合物半導体に特有の事情を反映して、低い格子欠陥密度を重視することを考える。その場合、一般に、下層の格子定数 s_1 とその上にエピタキシャル成長される上層の格子定数 s_2 で表される格子不整合度： $|s_1 - s_2|/(s_2 \text{ または } s_1)$ はできるだけ低い値、たとえば、 InGaAs/InP 系では(0.002乃至0.003)以下が望ましい。また、一般に、格子整合は上記の格子不整合度が0.005以下ということが知られている。これらを考え合わせて、格子不整合度が0.005以下という範囲を、上述の形式的な格子整合条件の範囲とみることができる。すなわち、形式的な格子整合条件の範囲を超える、と

は、格子不整合度が0.005を超えるということである。

しかしながら、実際には、格子不整合度の限界値は、材料系に依存するため、本発明が対象とするGaSb/InP系では、格子不整合度が大きくても結晶性の良好なIII-V族化合物半導体の積層体を形成することができる。これまでの形式的に格子定数のみを取り入れた格子整合条件では、下層に対して上層がエピタキシャル成長するか否かは決めることができない。本発明は、まさにこのような例が現れた実証データに基づく発明である。

ここで、バッファ層が中間層に格子整合している、と述べて、エピタキシャル成長している、としたのは、格子整合という用語には、成長層および被成長層の両方の格子定数が近い範囲にあることを暗黙に意味する場合もあり、そのような誤解を避けるためにエピタキシャル成長の語を用いた。換言すれば、成長層および被成長層の両方の格子定数が大きく相違するにもかかわらず、低い格子欠陥密度で、“格子整合”または“ほぼ格子整合”を保ちながら成長する場合をエピタキシャル成長と呼ぶ。

上記の構成によれば、良好な結晶性で知られるInP基板を用い、そのInP基板上に中間層をエピタキシャル成長し、その中間層上に、中間層に対してもInP基板に対しても、格子整合条件に適合しないバッファ層をエピタキシャル成長する。そして、目的とする多重量子井戸構造を、そのバッファ層上にエピタキシャル成長することができる。格子定数の見地から、多重量子井戸構造とバッファ層とは、格子整合条件の範囲内にある。

InP基板を使用する意味は次のとおりである。すなわち、InPのバンドギャップは1.35 eVなので、カットオフ波長3 μm の受光層が受光対象とする波長域の光は吸収しない。バンドギャップ1.35 eVは波長1 μm 弱の短い波長に対応する。このため、基板裏面入射が必然となる二次元配列された画素を備える受光素子において、基板に対象光がまったく吸収されないため、高い受光感度を保持できる。カットオフ波長が3 μm 以上の多重量子井戸構造には、たとえタイプ2の多重量子井戸構造であっても、InP（格子定数5.869 Å）よりも格子定数が大きいIII-V族化合物半導

体の基板を用いるのが普通である。タイプ2の多重量子井戸構造を用いて受光における電子の遷移エネルギーを小さくしても、カットオフ波長 $3\mu\text{m}$ という長い波長（小さい遷移エネルギー）を実現するには、InPよりも格子定数の大きい基板が適していると思われがちである。しかし、InP基板よりも格子定数の大きい基板は、大きな格子定数も含む種々の要因により近赤外～中赤外の光を吸収する。基板は厚みが厚いため、基板による対象光の吸収は、大きな感度低下の要因となる。

[0009] 上記のようにInP基板／中間層上にGaSb層からなるバッファ層を配置し、カットオフ波長 $3\mu\text{m}$ 以上の多重量子井戸構造の受光層を配置することによって、近赤外～中赤外において高い感度を持つ受光素子を得ることができる。InP基板とGaSbバッファ層との間に挿入される中間層は、表面を平坦にする材料が選択される。上記のように、InP基板は結晶性が良好であるが、表面の平坦性は、加熱による酸化膜の除去などを行った後は、それほど良好ではなく、平坦性の良好な中間層をエピタキシャル成長させることで、より一層平坦性に優れた表面を得ることができる。その平坦性に優れた中間層上にGaSbバッファ層をエピタキシャル成長させることで、その上のタイプ2の多重量子井戸構造の受光層において良好な結晶性を得ることが可能になる。その結果、一層低い暗電流を実現することができる。

GaSb基板ではなく、InP基板／中間層を用いる利点として、上記のようにInP基板は結晶性が安定して良好なものを得られ、かつ中間層は優れた平坦性を有するので、格子欠陥密度の上層への継承が生じても、大幅な結晶性の劣化もしくは平坦性の劣化は抑制される。このため安定して結晶性の良い、かつ平坦性に優れた多重量子井戸構造の受光層を得ることができ、暗電流を低くすることができる。また上記のInP基板／中間層における、安定した良好な、結晶性および平坦性は、受光素子特性の均一化、および歩留まり向上をもたらす。さらに他のIII-V族化合物半導体の基板に比べて大口径の基板を得ることができるので、量産性にも優れる。

[0010] なお、多重量子井戸構造の格子定数は、a層とb層との対の繰り返しでM

QWが構成される場合、XRD (Xray Diffraction) パターンの周期性から決定される。バッファ層の格子定数については、InP基板上に成長した所定厚みのバッファ層の厚み全体にわたる平均値であるが、ハンドブック等に記載される材料固有の格子定数とほとんど同じである。

[0011] 上記のバッファ層は、GaSb層から構成される。または、InP基板／中間層、との関係において結晶特性がGaSb層と同じである層（以下、GaSb同等層）、から構成されてもよい。ここで、InP基板／中間層との関係において結晶特性がGaSb層（以下、GaSb同等層）と同じである、とは、Sbを含み、格子定数がGaSb層とほぼ同じであり、InP基板／中間層とは格子整合条件を逸脱しているが、上述の意味でエピタキシャル成長していることをいう。そして、当該GaSb同等層に格子整合して受光層を形成できることをいう。

基板はInP（格子定数 $a_1 = 5.869 \text{ \AA}$ ）、また、中間層はInPと格子整合条件の範囲内にあるIII-V族化合物半導体として、これらInP基板／中間層、よりも格子定数が非常に大きいGaSb（格子定数 $a_2 = 6.095 \text{ \AA}$ ）層、または、GaSb同等層、を介在させて、長波長側に受光感度を持つ、受光層をエピタキシャル成長することができる。バッファ層の厚みは、とくに限定しないが、厚み $0.2 \mu\text{m}$ 以上とするのがよい。バッファ層の厚みが $0.2 \mu\text{m}$ 以上ないと、つぎの問題を生じる。すなわち、バッファ層にランド電極を設けると、エピタキシャル層を上層からバッファ層の所定厚みまでエッチングする際、バッファ層内でエッチング停止をする必要がある。バッファ層の厚みが $0.2 \mu\text{m}$ 以上ないとエッチング停止のばらつき範囲に収まらなくなる。また、厚いほうは、所定範囲内で厚いほうが表層の結晶性を良好にできるので、 $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以上または $2 \mu\text{m}$ 以上とするのがよい。

実施の形態において詳しく説明するが、上記のバッファ層の厚み $0.2 \mu\text{m}$ 以上は、上記中間層（InPと同等の格子定数とみて）／GaSbバッファ層における臨界膜厚との関係でいえば、臨界膜厚をはるかに大きく超えて

いる。格子不整合度が0.038のとき、臨界膜厚は厚く見積もって4 nm (0.004 μ m) 程度である。したがって、バッファ層の膜厚は臨界膜厚の数十倍以上とすることができる。GaSbバッファ層は、少なくとも臨界膜厚の50倍以上の厚みを有する。100倍以上であってもよい。これはSb元素がもつサーファクタント効果などの特異性も関係していると考えられる。

上記のInP基板／中間層／GaSb層またはGaSb同等層のバッファ層は、格子整合の立場からはGaSb基板の代わりをしているとみることができる。GaSb基板を用いた場合、しかしながら、GaSbは、中赤外域に自由キャリアによる吸収が存在するので、この受光層の対象光を吸収する。基板は厚みが厚いため、GaSb基板による対象光の吸収は大きな感度低下を生じる。InP基板は、上述のように波長3 μ m以上の光を吸収しないので、良好な感度を保持することができる。

また、InP基板はGaSb基板に比べて、安定して結晶性が良好であり、受光素子の特性の均一化および歩留まり向上を得ることができる。また、InP基板はGaSb基板に比べて大口径が可能であり、量産性の点でも優れている。さらに非常に安価なので、経済性に優れた高品質の受光素子を提供することができる。

[0012] 上述のように、中間層を設けることによって、中間層自体の良好な平坦性によって、その上に積層されるエピタキシャル層の平坦性を改善することができる。たとえば、中間層自身の表面のR_{ms}ラフネスは、InP基板の表面のR_{ms}ラフネスの3/5以下とすることができる。また、表面の平坦性が良好ではなく平坦性の改善が望まれるGaSbバッファ層については、この中間層に接して積層されることで、平坦性が改善される。その場合においても両者を相対値で比較すると、たとえば、中間層の表面のR_{ms}ラフネスは、GaSbバッファ層の表面のR_{ms}ラフネスに比べて、1/5以下程度になる。

InP基板にエピタキシャル成長する場合、熱処理を行って酸化層を除去

するのが通例である。このとき、I n P基板の表面はフレッシュになるが平坦性は少し劣化する。中間層の材料は、平坦性の優れたI I I - V族化合物半導体を選択する。この中間層の表面は平坦性に優れるため、この上にエピタキシャル成長したG a S bバッファ層についても良好な平坦性を得ることができる。この良好な平坦性は、タイプ2の多重量子井戸構造の受光層に引き継がれて、平坦性に優れた多重量子井戸構造の受光層を得ることができ、低減された暗電流を実現することができる。

[0013] 中間層は、I n G a A s層またはG a A s S b層とするのがよい。

技術蓄積がある既存の方法を用いて、平坦性に優れた中間層を形成することができる。

この良好な平坦性は、G a S bバッファ層およびタイプ2の多重量子井戸構造の受光層へと引き継がれる。I n G a A s中間層またはG a A s S b中間層の格子定数は、組成を調整してI n Pと同じに揃えることができる。

[0014] 中間層の厚みを50 nm以上とするのがよい。

中間層の厚みを50 nm以上とすることで、I n P基板の酸化膜等を加熱によって除去するときに劣化した表面の平坦性を確実に修復して、中間層自身の平坦性を発揮することができる。

[0015] 波長3 μ m ~ 12 μ mの光に透明なI n P基板を、硫黄(S)を添加していないI n P基板とするのがよい。

硫黄(S)を含むI n P基板は、波長3 μ m以上から透過率が減少して波長5 μ mで透過率がほとんどゼロに近づき、波長5 μ m以上でゼロになる。このため、I n P基板には硫黄を含有しないものを用いなければならない。

[0016] 波長3 μ m ~ 12 μ mの光に透明なI n P基板としては、とくに、F e含有I n P基板またはノンドープI n P基板とするのがよい。

F e含有I n P基板またはノンドープI n P基板を用いることで、I n P基板は波長3 μ m ~ 12 μ mの光に透明になり、この波長域の光を受光対象にする本発明の受光素子の感度を高めることができる。

[0017] 受光層内にp n接合を有するようにできる。

上記の構成によって、高い受光感度を持つ p i n 構造の赤外域の受光素子を提供することができる。

- [0018] または、受光層に、その受光層に格子整合している III-V 族化合物半導体からなる挿入層を有し、該挿入層の伝導帯の底を、該受光層の伝導帯の底より高いものとすることができる。

これによって、高い受光感度を持つ n B n (n 型層/バリア層/n 型層) 構造の赤外域の受光素子を提供することができる。また、画素の独立性を確保しながらリーク電流を小さくすることができる。

- [0019] 受光素子の受光層における多重量子井戸構造を、タイプ 2 の多重量子井戸構造である { (InAs/GaSb)、(InAs/InGaSb)、(InAsSb/GaSb) および (InAsSb/InGaSb) } のいずれかとすることができる。

これによって、受光素子は、近赤外～中赤外 (波長 $3\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$) に感度をもつ受光層を得ることができる。なお、InAs の格子定数 $6.058\text{\AA}$ 、GaSb の格子定数 $6.095\text{\AA}$ 、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ の格子定数 $6.172\text{\AA}$ 、 $\text{InAs}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ の格子定数 $6.092\text{\AA}$ である。

- [0020] InP 基板の裏面から光が入射される構造を有することができる。

InP 基板の裏面を入射面とすることで、二次元配列された受光素子 (画素) をマイクロバンプ接続方式で読み出し回路 (ROIC) の読み出し電極とコンパクトな構造で接続して小型化されたハイブリッド検出装置を得ることができる。というよりは、マイクロバンプ接続方式によらなければ、小型で使いやすいハイブリッド検出装置を得ることができない。その上で、InP 基板が近赤外～中赤外の光を吸収しないので、当該波長域に高い感度をもつ受光素子を得ることができる。

ここで、基板の側から光が入射される構造とは、基板裏面に設けた反射防止膜 (AR (Anti-reflection) 膜) などが該当する。また、二次元配列された画素 (受光素子) 自体も基板裏面入射を予定しているので、当該構造に該当する。

[0021] 本発明の検出装置は、上記のいずれかの受光素子と、読み出し回路（RO IC : Read Out IC）とを備え、受光素子における画素電極と、読み出し回路における読み出し電極とがバンプを介在させて接続されていることを特徴とする。

これによって、近赤外～中赤外に高い受光感度を持ち、コンパクトで小型化された検出装置を得ることができる。

[0022] 本発明の半導体エピタキシャルウエハは、ⅢⅤ族化合物半導体により形成されている。この半導体エピタキシャルウエハは、波長 $3\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ の光に透明なInP基板と、InP基板上にエピタキシャル成長した中間層と、中間層に接して位置するGaSbバッファ層と、GaSbバッファ層上にエピタキシャル成長した、タイプ2の多重量子井戸構造の受光層とを備える。そして、格子定数 a_2 を持つバッファ層、格子定数 a_1 を持つ中間層および格子定数 a_0 を持つInP基板において、 $|a_1 - a_0|/a_0$ 、の値が形式的な格子整合条件の範囲内にあり、 $|a_2 - a_1|/a_1$ 、および $|a_2 - a_0|/a_0$ 、の値が形式的な格子整合条件の範囲を超えながら、当該GaSbバッファ層が中間層上にエピタキシャル成長していることを特徴とする。

[0023] ⅢⅤ族化合物半導体におけるエピタキシャル成長、および形式的な格子整合条件などについては、上記受光素子での説明がそのまま当てはまる。また、バッファ層をGaSb層で構成することの技術的意味についても、上述のとおりである。そして、GaSb同等層で形成することの技術的意味についても、上述のとおりである。

上記の構成によって、良好な結晶性で知られるInP基板、および中間層を用いて、InPと格子整合しないとされる格子定数をもつバッファ層をGaSb層などで形成することでそのバッファ層の結晶性を比較的良好なものとする。この半導体エピタキシャルウエハ上に当該バッファ層に格子整合するエピタキシャル層を成長させることができる。いわば、InP基板／中間層を用いながら、InPと格子定数が異なる基板を実現することができる。

[0024] 上記の半導体エピタキシャルウエハにおいて、中間層は、 InGaAs 層または GaAsSb 層とするのがよい。

平坦性に優れた中間層を形成することで、 GaSb バッファ層およびタイプ2の多重量子井戸構造の平坦性を良好にすることができる。

[0025] 上記のエピタキシャルウエハにおいて、波長 $3\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ の光に透明な InP 基板を、 Fe 含有 InP 基板またはノンドープ InP 基板とすることができる。

これによって、厚みが大きい基板が、波長 $3\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ の範囲の光を吸収しないので、この波長域を受光対象とする本発明に係る受光素子の感度を高めることができる。

[0026] 上記の半導体エピタキシャルウエハにおいて、多重量子井戸構造を、タイプ2の多重量子井戸構造である $\{(\text{InAs}/\text{GaSb})、(\text{InAs}/\text{InGaSb})、(\text{InAsSb}/\text{GaSb})$ および $(\text{InAsSb}/\text{InGaSb})\}$ のいずれかとすることができる。

これによって、近赤外～中赤外（波長 $3\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ ）に高い感度をもつ受光素子を作製するための半導体エピタキシャルウエハを提供することができる。

[0027] 本発明の受光素子の製造方法は、III-V族化合物半導体が積層された受光素子を製造する方法である。この製造方法は、波長 $3\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ の光に透明な InP 基板を準備する工程と、 InP 基板上に中間層をエピタキシャル成長する工程と、中間層上に GaSb バッファ層をエピタキシャル成長する工程と、 GaSb バッファ層上に、カットオフ波長 $3\mu\text{m}$ 以上のタイプ2の多重量子井戸構造を含む受光層を形成する工程とを備え、多重量子井戸構造を、タイプ2の多重量子井戸構造である $\{(\text{InAs}/\text{GaSb})、(\text{InAs}/\text{InGaSb})、(\text{InAsSb}/\text{GaSb})$ および $(\text{InAsSb}/\text{InGaSb})\}$ のいずれかとすることを特徴とする。

[0028] 上記の方法によれば、 InP 基板／中間層に、常識的には格子整合しないと判断される材料である GaSb 層などを用いることで、多重量子井戸構造

をエピタキシャル成長できるほど結晶性の良いバッファ層とすることができる。この結果、上記の理由により波長 $3\mu\text{m}$ 以上に高い受光感度をもつ受光素子を得ることができる。また、 InP 基板は安定して結晶性が良好な大口径のものを得ることができ、高品質で経済性に優れた受光素子を提供することができる。なお、バッファ層は GaSb 同等層で形成してもよいことは上記のとおりである。

[0029] 受光素子の製造方法において、中間層として、 InGaAs 層、または GaAsSb 層を成長させるのがよい。

これによって平坦性に優れた、 GaSb バッファ層およびタイプ2の多重量子井戸構造を得ることができる。

発明の効果

[0030] 本発明の受光素子等によれば、近赤外域～中赤外域にわたって高い受光感度を持ち、経済性を維持しながら安定して高品質が得られる。とくに基板に InP 基板を用いるので、上記の波長域の光に対して吸収がなく、良好な感度を得ることができる。また、大口径の InP 基板を用いて高い量産性を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1A]本発明の実施の形態1における受光素子を示し、二次元配列された画素を備える受光素子を示す図である。

[図1B]本発明の実施の形態1における受光素子を示し、単一画素の受光素子を示す図である。

[図2] InP 基板の透過率を示す図である。

[図3] GaSb 基板の透過率を示す図である。

[図4]図1Aの受光素子と読み出し回路とを組み合わせたハイブリッド検出装置を示す断面図である。

[図5]本発明の半導体エピタキシャルウエハを示す図である。

[図6]図1Aに示す受光素子の製造方法のフローチャートである。

[図7]本発明の実施の形態2における受光素子を示す断面図である。

[図8A]本発明の実施の形態3を示し、エピタキシャルウエハである。

[図8B]本発明の実施の形態3を示し、受光素子である。

[図9]実施例における試験体S3のGaSbバッファ層の凹凸プロファイルを示す図である。

[図10]実施例において参考例として挙げた試験体R1のGaSbバッファ層の凹凸プロファイルを示す図である。

[図11A]実施例における、試験体S3（InP基板）の凹凸プロファイルを示す図である。

[図11B]実施例における、InGaAs中間層、の凹凸プロファイルを示す図である。

[図12]実施例における表面粗度の二乗平均粗さの測定結果を示す図である。

符号の説明

[0032] 1 InP基板、2 GaSbバッファ層、3 受光層、5 n型コンタクト層、6 n型領域、9 受光素子のバンプ、10 受光素子、11 画素電極、12 グランド電極、12e 配線電極、15 pn接合、21 n⁺型MQW、22 n型MQW、23 バリア層、24 n⁺型MQW、35 反射防止膜、36 選択拡散マスクパターン、43 保護膜、50 ハイブリッド検出装置、55 p型コンタクト層、70 読み出し回路、71 読み出し電極、72 グランド電極、73 絶縁膜、79 バンプ、101 FeドープInP（100）基板、P 画素。

発明を実施するための形態

[0033] （実施の形態1）

図1Aおよび図1Bは、本発明の実施の形態1における受光素子10を示す図であり、図1Aは画素が二次元配列された受光素子、図1Bは単一画素の受光素子、を示す図である。どちらも本発明の受光素子であるが、二次元配列された画素をもつ受光素子の説明は、単一画素の受光素子の説明を包含するので、以下では、二次元配列された画素をもつ受光素子について説明する。

図1Aによれば、受光素子10は次のIII-V族半導体積層構造を備える。

<InP基板1／InGaAs中間層7／p型GaSbバッファ層2／タイプ2の(InAs／GaSb)多重量子井戸構造(MQW)／n型コンタクト層5>

このうち、タイプ2の(InAs／GaSb)MQWが、受光層3である。カットオフ波長 $3\mu\text{m}$ 以上であり、近赤外～中赤外(たとえば波長 $3\mu\text{m}$ ～ $12\mu\text{m}$)の光に受光感度をもつ。このMQWは、たとえば単一の(InAs／GaSb)を1ペアとして、100～300ペア程度形成されるのがよい。InAsおよびGaSbの厚みは、 1.5nm ～ 7nm の範囲、たとえば(InAs厚み 3.6nm ／GaSb厚み 2.1nm)とすることができる。全体のMQWのうち、InP基板1の側の数十ペアのGaSbにはp型不純物たとえばBeをドーピングするのがよい。また、全体のMQWのうちコンタクト層5の側の数十ペアをn型層とするためにInAsにSiなどのn型不純物をドーピングするのがよい。両方の中間の層は、i (intrinsic) 型とするために不純物をドーピングしない。このようなMQWの中の導電型領域の形成によって、pinフォトダイオードを得ることができる。各画素Pの独立性は、メサ構造の溝によって確保される。

pn接合またはpin接合は、上記の不純物ドーピングまたはアンドーピングにより、MQW3内に形成される。

画素Pの電極11は、n型コンタクト層5にオーミック接触するようにAuGeNi合金等で形成するのがよい。またグランド電極12は、p型GaSbバッファ層2にオーミック接触するようにTi／Pt／Au合金等で形成するのがよい。この際、バッファ層には $1\text{E}18\text{cm}^{-3}$ 以上のキャリア濃度を有するのが望ましい。

光は、InP基板1の裏面から入射される。入射光の反射を防止するためにAR (Anti-reflection) 膜35がInP基板1の裏面を被覆する。このInP基板1の裏面にAR

膜35を配置する構造は、基板側から入射するための構造といってよい。また画素Pの二次元配列自体、読み出し回路との接続に用いられるマイクロバンプ接続方式のため、基板側入射は必然であり、上記の基板側から入射するための構造といってよい。

[0034] 本実施の形態における特徴は、次の点にある。

(1) InP基板1の格子定数 $a_0 = 5.869 \text{ \AA}$ であり、InGaAs中間層7の格子定数 a_1 は、組成を調整してInP基板の格子定数 a_0 と同じに揃えてある。これに対して、GaSbの格子定数 $a_2 = 6.095 \text{ \AA}$ と、非常に大きい。InGaAs中間層7とInPとの格子不整合度をとると、 $|a_2 - a_1| / a_1 = 0.038$ (3.8%)である。下層と上層の格子定数の相違が、非常に大きいにもかかわらず、GaSbバッファ層2は、比較的良好な結晶性を有して、InGaAs中間層7上にエピタキシャル成長している。この理由は、現時点で、明らかでない。これまでの研究結果等を総合して推測すると、このような良好な結晶性はGaSbバッファ層の厚みが厚いこと、および、Sb元素がもつサーファクタント効果などの特異性も関係している、と考えられる。

一般に、格子不整合度が大きいほど、成長する層の膜厚は薄くしないとミスフィット転位が増大して結晶性のよいエピタキシャル膜は得られない。このため結晶成長の分野では、臨界膜厚という概念を設けて、その臨界膜厚の厚み以上では、結晶性の良好なエピタキシャル膜は得られないという考え方が一般的となっている。その臨界膜厚は、力学的平衡理論によるMatthews and Blakesleeの式 (例えば、A. Braun et.al. Journal of Crystal Growth 241(2002)231-234)、またはエネルギー平衡理論によるPeople and Beanの式によって求められる。これらの式に基づいて臨界膜厚と、格子不整合度との関係を示した図が、「梅野正義、蘇我哲夫：結晶成長ハンドブック (小松啓編、共立出版、1995) p. 699」に示されている。InP/GaSbにおいては、上記のように格子不整合度0.038である。上記結晶成長ハンドブックの図によれば、この場合、People and Beanの式によれば

約4 nm (0.004 μ m) であり、Matthews and Blakesleeの式によれば約1 nm (0.001 μ m) である。

上記したように、GaSbバッファ層2の厚みは0.2 μ m以上とするのがよい。したがって、本実施の形態では、GaSbバッファ層2の厚みは、臨界膜厚の数十倍以上あることになる。臨界膜厚を厚く算定するPeople and Beanの式による約4 nmに基づいても、50倍以上の厚みを有する。100倍以上の厚みでもよい。

(2) InGaAs中間層7を配置したのは、次の理由による。すなわちInP基板1は、良好な結晶性を有し、表面の平坦性も優れている。しかし、酸化膜等を除去するために成膜室に入れて加熱処理を行うと、表面の酸化膜が除去されるとともに、表面の平坦性が劣化して粗度が大きくなる。この上に、直接、GaSbバッファ層をエピタキシャル成長することが可能であることは確認してある。しかし、InGaAs中間層7を、酸化膜を除去の加熱処理をしたInP基板1にエピタキシャル成長することで、平坦性の良好なInGaAs中間層7の表面を得ることができる。このInGaAs中間層7に、GaSbバッファ層2をエピタキシャル成長することで、GaSbバッファ層2の表面の粗度を小さくして、平坦性の良好なGaSbバッファ層を得ることができる。このGaSbバッファ層2上に、受光層としてタイプ2の(InAs/GaSb)MQWを成長すると、やはり良好な平坦性の多重量子井戸構造を得ることができる。上述のように、厚み1.5 nm～5 nm程度の単一層を数百積層するので、表面の平坦性は、良好な結晶性の多重量子井戸構造を得る上で、非常に重要である。多重量子井戸構造内の単一層の厚みが薄いほど、平坦性は重要となる。上述のように、単一層の厚み1.5 nmの場合には、平坦性が良好でなければ、意図したとおりの多重量子井戸構造を形成することができない。

平坦性を測る基準には、Rmsラフネス、原子間力顕微鏡等による表面の凹凸プロファイル等がある。どの基準をとっても、結晶性との相関は認められるが、数値的な定量性には欠けるが、表面の凹凸プロファイルが結晶性、

もしくは暗電流と良い相関があることが認められた。

InGaAs中間層7上に成長したGaSbバッファ層2は、鏡面を呈して、凹凸がなく平坦である。GaSbバッファ層2についてのXRDの主回折ピークのFWHM（半値全幅）は、300秒以下とするのがよい。p型GaSbバッファ層2におけるキャリア濃度は上記オーミック接触を確実に実現するために、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上とする。

(3) InP基板1は、バンドギャップエネルギーが1.35 eVである。このバンドギャップは波長1 μm 弱に対応する。このため、受光層3が受光対象とする光を吸収しない。

図2は、厚み350 μm のInP基板の透過率（室温）を、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）で測定した結果を示す図である。フェドープ（高抵抗）InP基板は波長2 μm ～12 μm の波長域で透明であり、吸収帯がない。なお、図2は、硫黄ドープInP基板の透過率も記載するが、波長5 μm 以上ではほとんど透過率はゼロである。波長5 μm 未満において透過率が低いのは裏面粗研磨の影響である。波長5 μm 以上で透過率がゼロであるため、硫黄含有InP基板は、本発明が対象とする赤外域の受光素子の基板には使用することはできない。

カットオフ波長3 μm 以上のタイプ2のMQWを形成する場合、MQWの層を構成する材料には、InPよりも格子定数の大きいIII-V族化合物半導体を用いるのが普通である。InPに格子整合するIII-V族化合物半導体を用いたのでは、たとえタイプ2のMQWによって受光の際の電子の遷移エネルギー差を小さくしたとしても、カットオフ波長3 μm 以上を実現することはできない。図1Aおよび図1BにおけるInGaAs中間層7は、InP基板に格子整合するので、バンドギャップは、タイプ2のMQWが受光する光を吸収するほど小さくない。近赤外～中赤外域の光に対して、InGaAs中間層7は、InP基板1と同等であるとみてよい。

カットオフ波長3 μm 以上を、タイプ2のMQWで実現する場合、たとえばGaSb基板を用いるのが普通である。GaSbのような格子定数の大き

III-V族化合物半導体は、近赤外～中赤外の波長域に吸収帯を持つ場合が多い。たとえば、GaSbは、図3に示すように中赤外域に自由キャリアによる吸収を持つ。図3は、厚み500 μm のGaSb基板の透過率（室温）をFT-IRで測定した結果を示す図である。図3によれば、アンドープGaSb基板は、波長5 μm 以上で透過率はほとんどゼロである。また、アンドープGaSb基板よりも少し透過率が高いTeドープGaSb基板についても、透過率は、波長5 μm 付近の70%程度から徐々に低下し、波長6.5 μm 付近で50%程度になり、波長8 μm 以上で25%以下に低下している。このような透過率を示すGaSb基板を赤外域を対象とする受光素子用いることは難しい。たとえば、エピタキシャルウエハを製造したあと、GaSb基板を削除するか、大幅に減厚する必要がある、工数の増大および品質劣化を招く。

しかし、上記によれば、近赤外～中赤外に吸収帯を持たないInP基板1／InGaAs中間層7、に結晶性の良いGaSbバッファ層2を成長でき、そのGaSbバッファ層2上にカットオフ波長3 μm 以上のタイプ2の（InAs／GaSb）MQWを受光層として形成している。この結果、InGaAs中間層7、および厚みが大きいInP基板1が、対象とする光を吸収することはない。この結果、受光対象の光に対する感度を向上させることができる。

（4）GaSb基板に比べて、良好な結晶性のInP基板を安定して得ることができる。

このため、InP基板1／InGaAs中間層7／GaSbバッファ層2／（InAs／GaSb）MQWからなる受光層3、とエピタキシャル成長しても、良好な結晶性の（InAs／GaSb）MQWからなる受光層3を、どの部分でも、またどの機会にも得ることができる。この結果、特性が均一な素子を、歩留まり良く製造することができる。

さらにInP基板はGaSb基板に比べて、大口径のものを得られるので量産性に優れている。さらに、InP基板はGaSb基板に比べて安価であ

るので、経済性に優れた受光素子 10、ひいては検出装置 50 を提供することができる。

[0035] 図 4 は、図 1 の受光素子 10 と、シリコン (Si) に形成された読み出し回路 70 とを接続したハイブリッド検出装置を示す図である。読み出し回路 70 は CMOS (Complimentary Metal Oxide Semiconductor) である。n 型コンタクト層 5 に導電接続する画素電極 11 は、読み出し電極 71 と、それぞれのバンプ 9, 79 を介在させて導電接続されている。また p 型バッファ層 2 に導電接続するグランド電極 12 は、配線電極 12e を保護膜 43 に沿って伝わらせて画素電極 11 の高さに揃えて、CMOS のグランド電極 72 と、バンプを介在させて導電接続させている。

上記のようなバンプを介在させたマイクロバンプ接続方式の接続によれば、画素ピッチを小さくして高密度の画素としても、コンパクトな小型化した検出装置を得ることができる。

[0036] 図 5 は、図 1 の受光素子 10 を作製する途中の工程における半導体エピタキシャルウエハ 1a を示す平面図である。受光素子 10 の仕様によるが、 $30\mu\text{m}$ ピッチで約 8 万個の画素が縦横に配列された、 $8.5\text{mm} \times 10\text{mm}$ のチップ (受光素子) の場合、2 インチ径の InP 基板から、約 11 個、取得することができる。4 インチ径の InP 基板からは約 52 個を取得することができる。上記のように、GaSb 基板を用いるよりも大口径の InP 基板を用いることで高い量産性を得ることができる。

図 5 に示す半導体エピタキシャルウエハ 1a は、InP 基板 1 / InGaAs 中間層 7 上に GaSb バッファ層 2 が成長された状態である。GaSb バッファ層 2 は、厚み $1\mu\text{m}$ 以上であり、鏡面を呈しており、凹凸がなく平坦である。かつ、XRD による主ピークの FWHM は 300 秒以下である。しかしながら、 $|a_2 - a_1| / a_1 = \text{約} 0.038 (3.8\%)$ である。このような良好な結晶性は、GaSb バッファ層の厚みが厚いこと、および Sb を含む層であることに由来すると考えられる。

受光素子 10 は、受光層 3、コンタクト層 5、メサ構造、電極 11, 12

を形成されて、チップの輪郭が次第に明確になった状態で、半導体エピタキシャルウエハ1aから個片化される。図5は、GaSbバッファ層2を形成した段階の図である。

[0037] 図6は、図1の受光素子10の製造方法を示すフローチャートである。まず、InP基板を準備して、砒素(As)の分子線照射をしながら加熱して酸化膜を除去したあと、InGaAs中間層7をエピタキシャル成長する。InGaAs中間層7は、その格子定数がInP基板の格子定数と同じになるように組成調整をする。InGaAs中間層7は、厚み0.05 μ m以上、たとえば0.15 μ m程度にエピタキシャル成長する。そのInGaAs中間層7上にGaSbバッファ層2を厚み1 μ m以上に成長する。成長法は、とくに限定しないが、MBE(Molecular Beam Epitaxy)法、MOVPE(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)法などを用いることができる。GaSbバッファ層2成長後、タイプ2の(InAs/GaSb)MQWの受光層3を成長する。タイプ2の遷移(受光)は、InAsとGaSbとの界面を挟んで行われるので、界面の数が多いほうが長波長側の受光感度を高くする。このため、長波長側の感度を重視する場合、MQWは全体で150ペア程度以上とするのがよい。受光層3すなわち上記のMQW内にpn接合を形成するために、MQW成長中に、InP基板1に近い側のMQW50ペア程度のGaSbにp型不純物Beをドーピングする。そのあとに形成するMQWは、アンドープとして真性半導体(i型: intrinsic)とする。その後、最終のMQW50ペア程度のInAsにn型不純物Siをドーピングする。これによって、pin型またはnip型フォトダイオードを得ることができる。pin接合もpn接合の中の一つである。また、構造によっては受光層内にはpi接合しかない場合もあるが、電極が接触する領域まで考えれば、pin接合となる。

これも受光層内に位置するpn接合と解釈することができる。

次いで、エッチングによって、画素Pの間にトレンチを入れたメサ構造を形成する。エッチングは、リン酸+過酸化水素水+水によるウェットエッチ

ング、もしくはヨウ化水素や塩化シリコンガスによるドライエッチングで行う。これによって、各画素Pは周りの画素から独立して、クロストークなどを防ぐことができる。次いで、図1に示すように、メサ構造の表面を保護する保護膜(パッシベーション膜)43によって表面を被覆する。保護膜(パッシベーション膜)43には、 SiO_2 膜などを用いるのがよい。

このあと、フォトリソグラフィによって画素電極11およびグランド電極12を形成する。

[0038] 上記の受光素子10は、InP基板1上のGaSbバッファ層2上に、カットオフ波長 $3\mu\text{m}$ 以上のタイプ2の(InAs/GaSb)MQWの受光層3を備えることで、基板裏面入射の場合でも、厚みの大きいInP基板1が対象波長の光を吸収しないので、受光感度を高めることができる。

また、結晶性に優れたInP基板およびInGaAs中間層7を、GaSbバッファ層2の下地に用いることで、確実な理由は不明であるが、結晶性に優れたGaSbバッファ層2を得ることができる。この結果、格子欠陥密度の小さい、タイプ2の(InAs/GaSb)MQWの受光層3を得ることができ、受光素子の暗電流を低くすることができる。

さらに、InP基板1はGaSb基板に比べて安価であるので、経済性に優れた受光素子および検出装置を提供することができる。

[0039] (実施の形態2)

図7は、本発明の実施の形態2における受光素子10を示す断面図である。この受光素子10では、画素Pは、SiN選択拡散マスクパターン36の開口部から選択拡散されたn型領域6およびそのn型領域6の先端に位置するpn接合15を、主要部分として備える。pn接合15は、受光層3の中に届いている。また上述のように、pi接合であってもよい。各画素Pは、周りの画素と選択拡散されていない領域によって隔てられている。

III-V族化合物半導体の積層体の構成は、<InP基板1/InGaAs中間層7/p型GaSbバッファ層2/タイプ2の(InAs/GaSb)MQWの受光層3/p型コンタクト層55>、である。本実施の形態で

は、画素電極 11 が接触する領域は n 型不純物が選択拡散された n 型領域 6 である。各画素 P は、選択拡散されていない領域で隔てられ、結晶層はそのままの状態を保つ。このため、メサ構造のように画素の側壁が露出されることがないので、結晶が損傷されにくい。この結果、低い暗電流を実現しやすい。

その他の構成および作用については、実施の形態 1 の説明がそのまま当てはまる。

[0040] (実施の形態 3)

図 8 A は、本発明の実施の形態 3 におけるエピタキシャルウエハ、また図 8 B は本発明の実施の形態 3 における受光素子 10、を示す断面図である。

図 8 A の半導体エピタキシャルウエハは、次の積層構造を有する。

<Fe ドープ InP (100) 基板 101 / InGaAs 中間層 7 / Te ドープ GaSb バッファ層 2 / (InAs / GaSb) の n⁺型 MQW 21 からなる受光層 / (InAs / GaSb) の n 型 MQW 22 からなる受光層 / 上下の MQW よりも、伝導帯の底が高いバリア層 23 / (InAs / GaSb) の n⁺型 MQW 24 からなるコンタクト層 >

受光層を形成する n⁺型 MQW 21, n 型 MQW 22 のうち、バッファ層 2 に接する側の数十ペア、たとえば 60 ペアの n⁺型 MQW 21 は n 型であり、n 型キャリア濃度 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上とする。この場合、InAs に n 型不純物のシリコン (Si) をドープして GaSb にはドープしない。n⁺型 MQW 21 の上に位置する (InAs / GaSb) の n 型 MQW 22 は、たとえば 100 ペアであり、n 型キャリア濃度 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ とする。この n 型 MQW 22 における n 型キャリア濃度 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ は、意図して n 型不純物を導入することなく、実現される濃度である。

バリア層 23 は、広いバンドギャップを持ち、伝導帯の底が、上下の MQW の伝導帯の底より高い AlGaSb、AlAsSb などを用いることができる。単層を用いるのが普通であるが、MQW でもよい。単層の場合、厚み 100 nm 程度の $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Sb}$ とするのがよい。

画素電極 11 が配置されることになるコンタクト層は、たとえば 20 ペアであり、キャリア濃度 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の n^+ 型 MQW 24 である。この場合も、InAs に n 型不純物のシリコン (Si) をドーピングして GaSb にはドーピングしない。

[0041] 図 8 B に示す受光素子 10 において、画素 P は、 n^+ 型 MQW 24 のコンタクト層のみ、またはバリア層の一部に至るまで、をメサエッチングすることで、周縁部から分離する。図示していないが、画素がアレイ化されている場合は、 n^+ 型 MQW 24 のコンタクト層のみをメサエッチングすることで、隣の画素から分離する。画素電極 11 は、 n^+ 型 MQW 24 の n 型コンタクト層にオーミック接触するように Ti/Pt/Au 合金等で形成する。またグラウンド電極 12 は、バッファ層 2 に接して位置する n^+ 型 MQW 21 にオーミック接触するように、Ti/Pt/Au 合金等を用いるのがよい。本実施の形態では、画素電極 11 およびグラウンド電極 12 とともに、 n 側電極である。

本実施の形態における受光素子 10 では、受光によって生成する電子-正孔対のうち、拡散して画素電極に到達する正孔を捕捉することで、受光を検出する。正孔の画素電極への移動は拡散によるため、画素分離をするメサ構造の溝を浅くすることができる。この結果、メサ構造の側壁を流れるノイズ電流を低く抑えることができる。

検出装置を構成するには、実施の形態 1 と同様に、AR 膜、保護膜等で表面を被覆する。そして、バンプを介在させて、画素電極 11 と、読み出し回路 (ROIC: Read-out IC) の読み出し電極とを導電接続させる。グラウンド電極同士も導電接続する。

本実施の形態において、InP 基板 1 / InGaAs 中間層 7 上に GaSb バッファ層 2 を設ける利点等は、実施の形態 1、2 と共通する。

実施例

[0042] 図 5 に示す半導体エピタキシャルウエハ 1a (受光層 3 を形成する前段階) を作製して検証を行った。本発明例の半導体エピタキシャルウエハの作製方法は、次のとおりである。

<試験体>：

MBE法の成膜室にInP基板1を装入して、As分子線を照射しながら加熱して酸化膜を除去した。その上に、MBE法によって、InPの格子定数に合わせた組成のInGaAs中間層7を厚み0.15 μ mにエピタキシャル成長し、次いで、同じくMBE法によってGaSbバッファ層を成長した。V/III比は3.9とし、基板温度400℃で、厚み2 μ mにGaSbバッファ層を成長した。成長速度は、1.1 μ m/時間（約1ML/秒）とした。上記の方法で作製した半導体エピタキシャルウエハに対して、表面粗度（二乗平均粗さ（Rmsラフネス））の測定、および断面プロファイル解析した。いずれも原子間力顕微鏡を用い、JISB0651、JISB0601などに準じて行った。

InGaAs中間層7の作用を調べるため、途中の段階の次の試験体についても測定を行った。

(S1)：InGaAs中間層7を成長させる直前の、すなわち酸化膜除去の加熱を行った後のInP基板1の段階

(S2)：InP基板1上にInGaAs中間層7を成長した段階

(S3)：InGaAs中間層7上にGaSbバッファ層2を成長した段階

(R1)：参考用の試験体として、InP基板1上に、直接、GaSbバッファ層2を成長した段階

[0043] <断面プロファイル>：

図9は、試験体(S3)のGaSbバッファ層の表面の凹凸プロファイルを示す図である。すなわち、InP基板1/InGaAs中間層7/GaSbバッファ層2、のGaSbバッファ層7の表面の平坦性を示す。また、図10は、参考例の試験体(R1)における、InP基板1に、直接、GaSbバッファ層を成長した場合の表面の凹凸プロファイルを示す図である。図9と図10とを比較すると、InGaAs中間層7を配置した図9における表面プロファイルが、図10の表面プロファイルよりも、明らかに表面の凹凸の大きさが小さく、平坦性に優れている。これより、InGaAs中間層

7の作用として、その上にエピタキシャル成長するGaSbバッファ層2の平坦性を向上させることを挙げることができる。

図11Aおよび図11Bは、図9に示す試験体(S3)を作製する途中の表面プロファイルを示す図である。図11Aは、酸化膜を除去するために加熱処理した後の、試験体(S1)InP基板1の表面プロファイルである。また、図11Bは、InP基板1上にエピタキシャル成長させたInGaAs中間層7の表面プロファイルである。図11Aの高さ(凹凸)スケールは、図11Bの高さスケールの半分以下に感度を落としている。図11Aに示す測定の感度が低いにも拘わらず、その凹凸の高さは、図11Bの凹凸の高さとほぼ同等か、少しであるが図11Aのほうが凹凸の高さが大きい。InP基板1上にInGaAs中間層をエピタキシャル成長させた後、InGaAs中間層7の凹凸は均されて、明らかに、平坦性が向上している。

したがって、InP基板1上に直接GaSbバッファ層2を成長させるよりも、InP基板1／InGaAs中間層2の上にGaSbバッファ層を成長させるほうが、平坦性の良好なGaSbバッファ層を得ることができる。GaSbバッファ層2上に形成される、数十～数百ペアの多重量子井戸構造の結晶性は、下地の平坦性の影響を強く受ける。上記したように、多重量子井戸構造中の単一層の厚みが薄いほど平坦性は重要である。InGaAs中間層7を用いることで、受光層を構成するタイプ2の多重量子井戸構造において改善された良好な結晶性を得ることができ、低い暗電流を実現することができる。

<二乗平均粗さ(Rmsラフネス)>:

結果を図12に示す。二乗平均粗さは、図9、図10、図11Aおよび図11Bに示す断面プロファイルの凹凸プロファイルと、ほぼ同様の傾向を示す。InP基板1に対して、InGaAs中間層7を成長させることで、二乗平均粗さは、半分以下になる。この結果、InP基板1に、直接、GaSbバッファ層を成長する場合よりも、InP基板1／InGaAs中間層7上にGaSbバッファ層を成長するほうが、そのGaSbバッファ層の二乗

平均粗さは、小さくなる。ただし、二乗平均粗さは、断面プロファイルにおける生の凹凸プロファイルよりも、平均化されるためと思われるが、二乗平均粗さの数値の相違は緩和される。

[0044] 上記の InGaAs 中間層 7 を用いた半導体エピタキシャルウエハ 1 a によれば、格子定数が大きいにも拘わらず平坦性が良好な GaSb バッファ層 2 に接して格子定数の大きいタイプ 2 の MQW の受光層を成長することができる。この受光層はカットオフ波長 $3\ \mu\text{m}$ 以上であり、 InP 基板は、当該波長域の光を吸収しない。これに対して GaSb 基板を用いた場合、上記波長域に自由キャリアによる吸収帯をもつ。基板は厚みが大きいためこの吸収は深刻な感度低下を生じる。本発明例のように、 InP 基板/ InGaAs 中間層を用いることで、基板による吸収の問題を回避して、波長 $3\ \mu\text{m}$ 以上に高い感度を保持することができる。

[0045] 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、特許請求の範囲の記載によって示され、さらに特許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。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明の受光素子等によれば、近赤外域～中赤外域にわたって高い受光感度を保持することができる。また、基板に、安定した品質、大口径、および経済性に優れた InP 基板を用いるので、高品質の受光素子等を安価に提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] III-V 族化合物半導体により形成された受光素子であって、
波長 $3\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$ の光に透明な InP 基板と、
前記 InP 基板上にエピタキシャル成長した中間層と、
前記中間層に接して位置するバッファ層と、
前記バッファ層上にエピタキシャル成長し、カットオフ波長 $3\ \mu\text{m}$ 以上のタイプ2の多重量子井戸構造である受光層とを備え、
格子定数 a_2 を持つ前記バッファ層、格子定数 a_1 を持つ前記中間層、および格子定数 a_0 を持つ前記 InP 基板において、 $|a_1 - a_0|/a_0$ 、の値が形式的な格子整合条件の範囲内にあり、 $|a_2 - a_1|/a_1$ 、および $|a_2 - a_0|/a_0$ 、の値が形式的な格子整合条件の範囲を超えながら、当該バッファ層が前記中間層にエピタキシャル成長しており、前記バッファ層が、 GaSb 層から構成されていることを特徴とする、受光素子。
- [請求項2] 前記中間層が、 InGaAs 層または GaAsSb 層であることを特徴とする、請求項1に記載の受光素子。
- [請求項3] 前記中間層の厚みが $50\ \text{nm}$ 以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の受光素子。
- [請求項4] 前記波長 $3\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$ の光に透明な InP 基板が、硫黄 (S) を添加していない InP 基板であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の受光素子。
- [請求項5] 前記波長 $3\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$ の光に透明な InP 基板が、Fe含有 InP 基板またはノンドープ InP 基板であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の受光素子。
- [請求項6] 前記受光層内に $p-n$ 接合を有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の受光素子。
- [請求項7] 前記受光層に、該受光層に格子整合している III-V 族化合物半導体からなる挿入層を有し、該挿入層の伝導帯の底が、該受光層の伝

導帯の底より高いことを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の受光素子。

[請求項8] 前記多重量子井戸構造が、タイプ2の多重量子井戸構造である { (InAs/GaSb)、(InAs/InGaSb)、(InAsSb/GaSb) および (InAsSb/InGaSb) } のいずれかであることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の受光素子。

[請求項9] 前記InP基板の裏面から光が入射される構造を有することを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の受光素子。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の受光素子と、読み出し回路 (ROIC: Read Out IC) とを備え、前記受光素子における画素電極と、前記読み出し回路における読み出し電極とがバンプを介在させて接続されていることを特徴とする、検出装置。

[請求項11] III-V族化合物半導体により形成された半導体エピタキシャルウエハであって、

波長 $3\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ の光に透明なInP基板と、
前記InP基板上にエピタキシャル成長した中間層と、
前記中間層に接して位置するGaSbバッファ層と、
前記GaSbバッファ層上にエピタキシャル成長した、タイプ2の多重量子井戸構造の受光層とを備え、

格子定数 a_2 を持つ前記バッファ層、格子定数 a_1 を持つ前記中間層および格子定数 a_0 を持つ前記InP基板において、 $|a_1 - a_0|/a_0$ 、の値が形式的な格子整合条件の範囲内にあり、 $|a_2 - a_1|/a_1$ 、および $|a_2 - a_0|/a_0$ 、の値が形式的な格子整合条件の範囲を超えながら、当該GaSbバッファ層が前記中間層上にエピタキシャル成長していることを特徴とする、半導体エピタキシャルウエハ。

[請求項12] 前記中間層が、InGaAs層、またはGaAsSb層であることを特徴とする、請求項11に記載の半導体エピタキシャルウエハ。

[請求項13] 前記波長 $3\ \mu\text{m}$ ～ $12\ \mu\text{m}$ の光に透明な InP 基板が、Fe 含有 InP 基板またはノンドープ InP 基板であることを特徴とする、請求項 11 または 12 に記載の半導体エピタキシャルウエハ。

[請求項14] 前記多重量子井戸構造が、タイプ 2 の多重量子井戸構造である { (InAs/GaSb)、(InAs/InGaSb)、(InAsSb/GaSb) および (InAsSb/InGaSb) } のいずれかであることを特徴とする、請求項 11 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の半導体エピタキシャルウエハ。

[請求項15] III-V 族化合物半導体が積層された受光素子の製造方法であって、

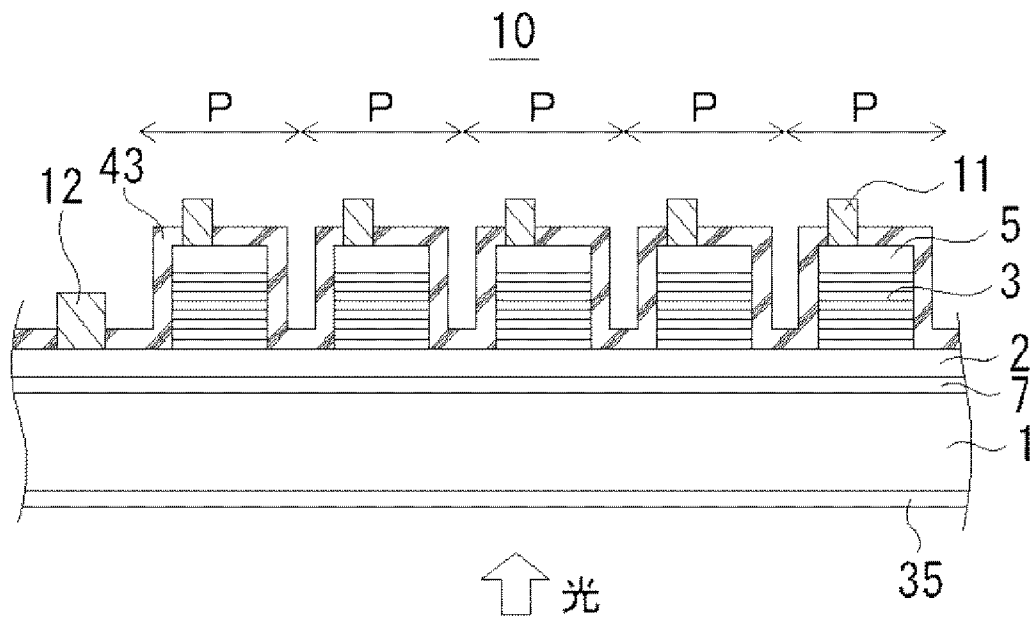
波長 $3\ \mu\text{m}$ ～ $12\ \mu\text{m}$ の光に透明な InP 基板を準備する工程と、
前記 InP 基板上に中間層をエピタキシャル成長する工程と、
前記中間層上に GaSb バッファ層をエピタキシャル成長させる工程と、

前記 GaSb バッファ層上に、カットオフ波長 $3\ \mu\text{m}$ 以上のタイプ 2 の多重量子井戸構造を含む受光層を形成する工程とを備え、

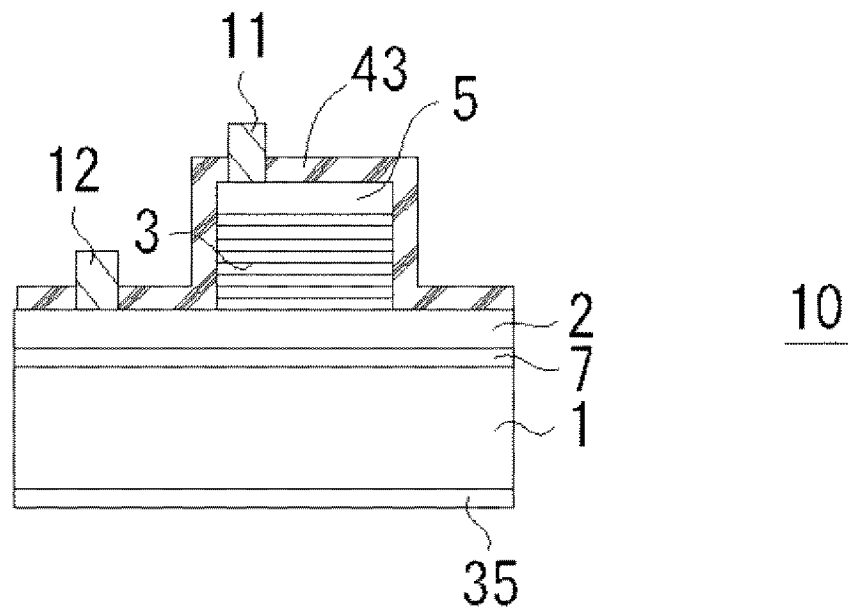
前記多重量子井戸構造を、タイプ 2 の多重量子井戸構造である { (InAs/GaSb)、(InAs/InGaSb)、(InAsSb/GaSb) および (InAsSb/InGaSb) } のいずれかとすることを特徴とする、受光素子の製造方法。

[請求項16] 前記中間層として、InGaAs 層、または GaAsSb 層を成長させることを特徴とする、請求項 15 に記載の受光素子の製造方法。

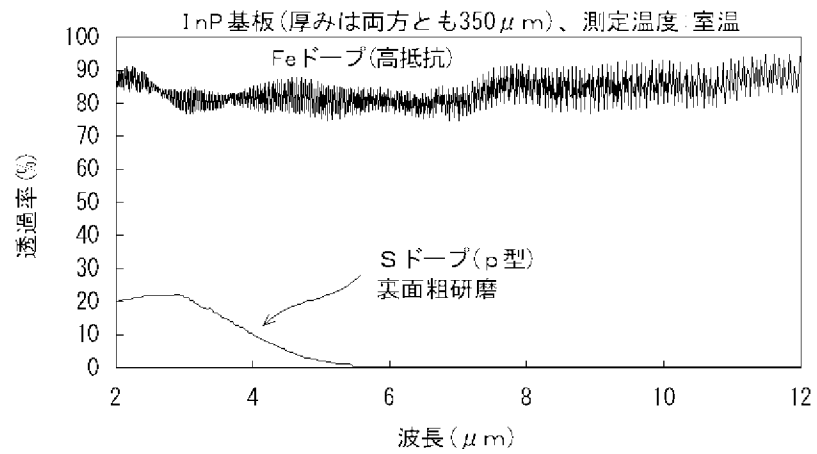
[図1A]



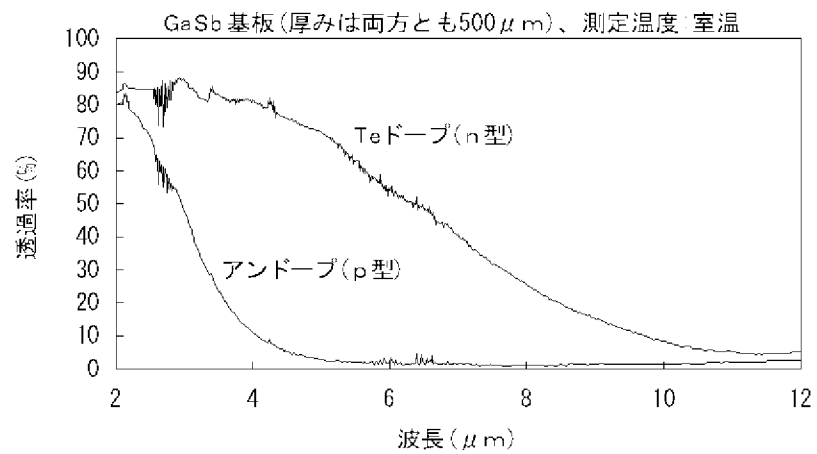
[図1B]

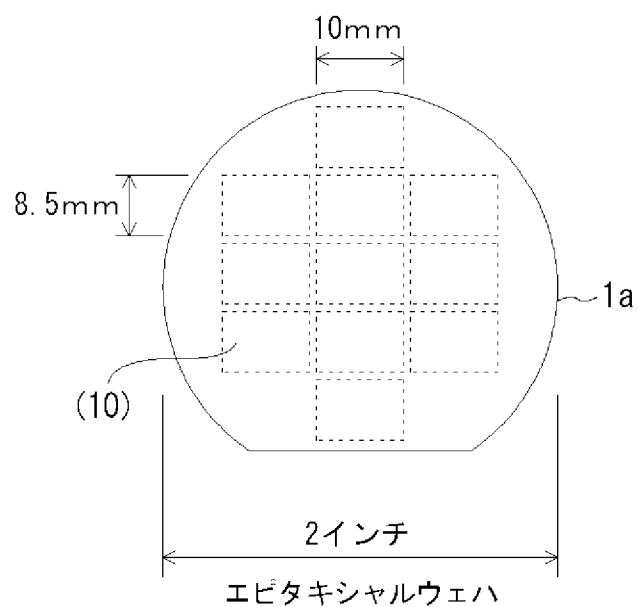
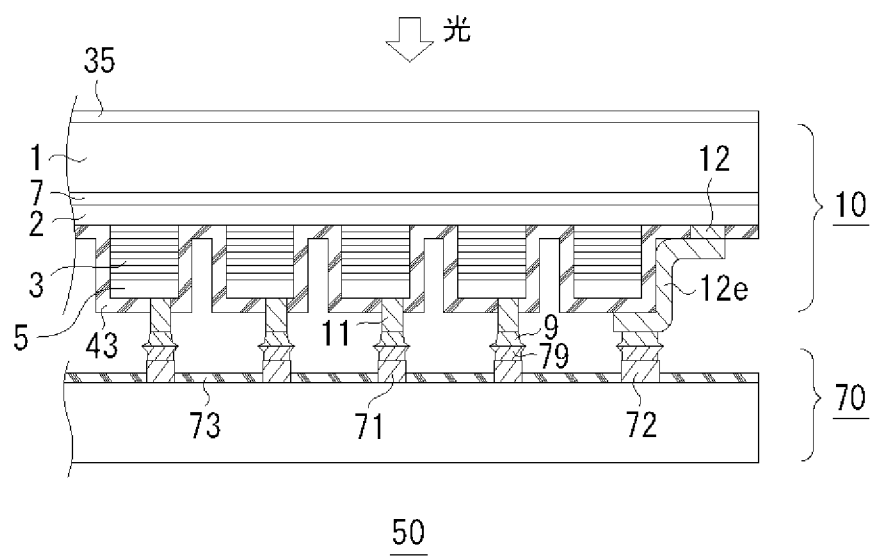


[図2]



[図3]



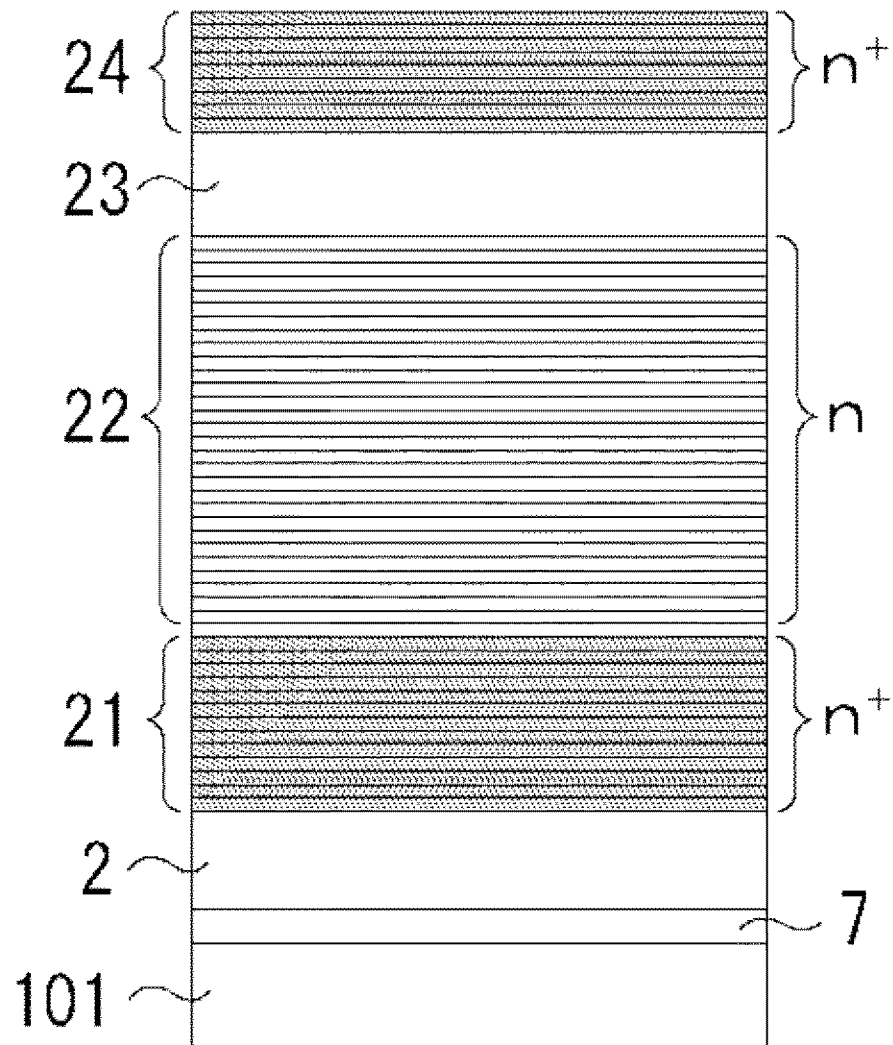


XRD: 主ピークのFWHM=300秒以下
鏡面、平滑、微小凹凸なし

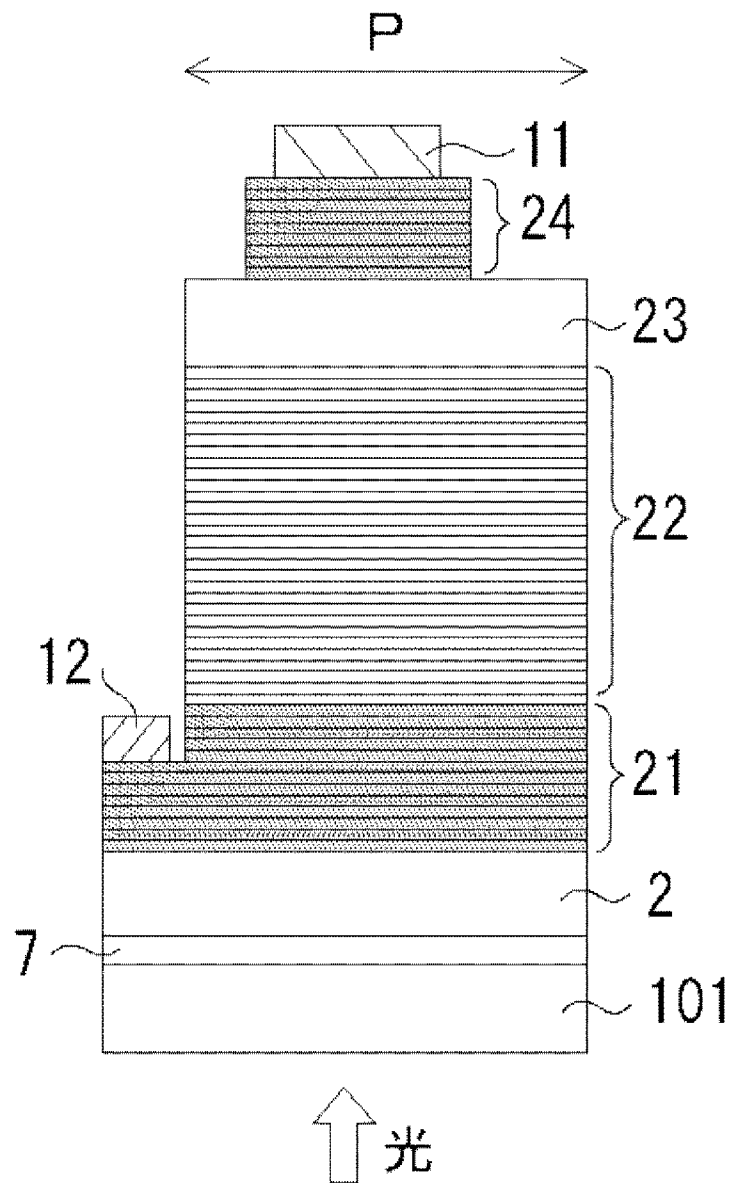
```

graph TD
    A[InP 基板の準備] --> B[InGaAs 中間層成長  
厚み 0.05 μm 以上]
    B --> C[GaSb バッファ層成長  
厚み 1 μm 以上]
    C --> D[〈InAs / GaSb MQW の形成〉  
基板側：50ペア程度 GaSb に p 型不純物をドーブ  
コンタクト層側：50ペア程度 InAs に n 型不純物をドーブ  
中間層のペア：アンドーブ]
    D --> E[メサ構造形成]
    E --> F[保護膜形成]
    F --> G[画素電極、グランド電極の形成]
  
```

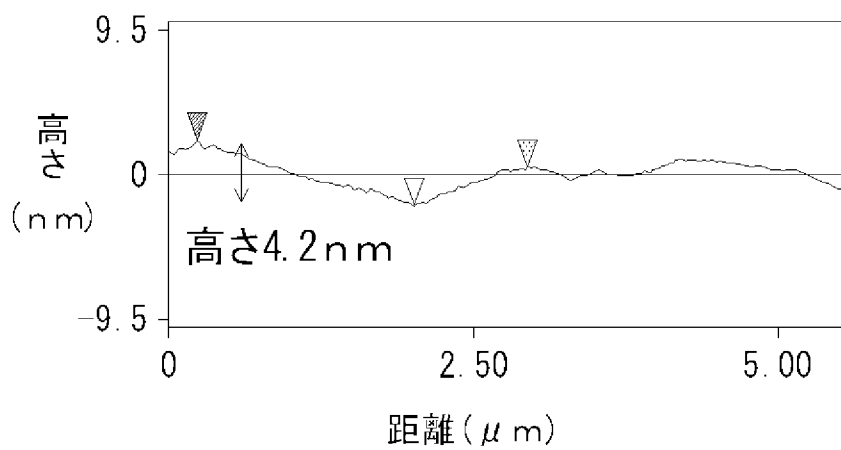
[図8A]



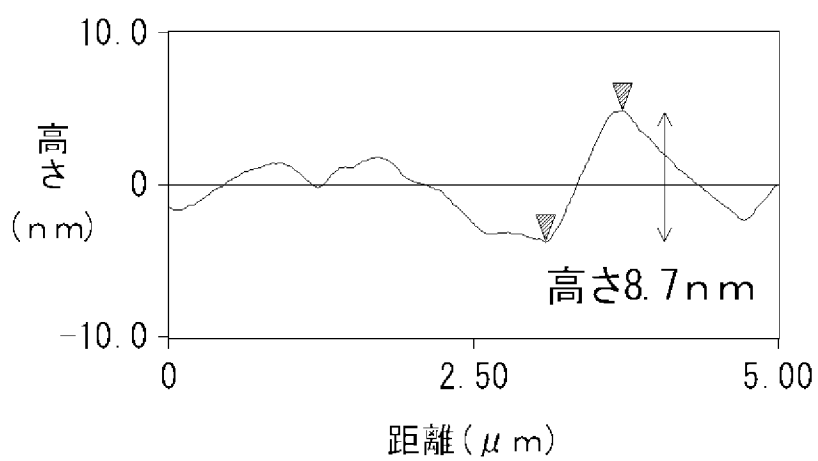
[図8B]

10

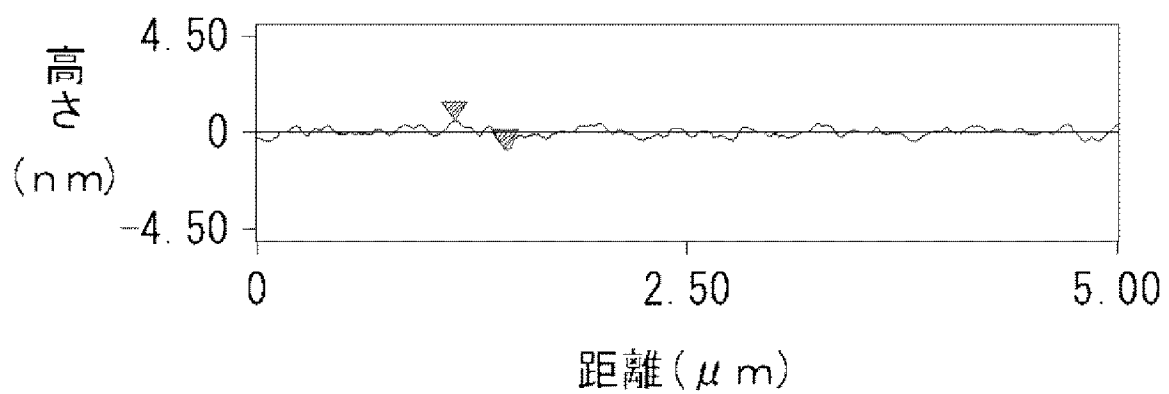
[図9]



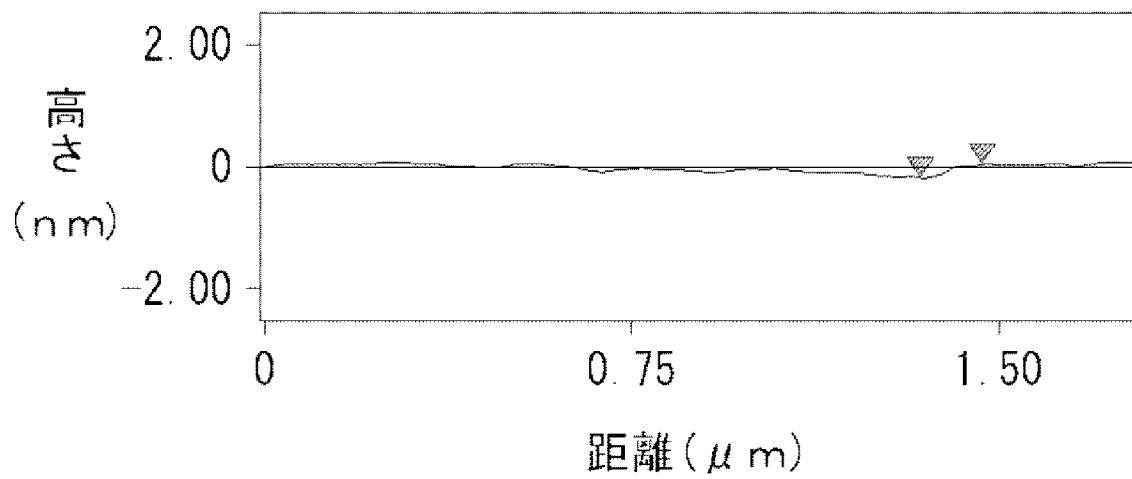
[図10]



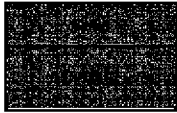
[図11A]



[図11B]



[図12]

符 号	試験体の構造	二乗平均粗さ (Rms 77 叔)
S 1		2.34 Å
S 2		1.11 Å
S 3		10.0 Å
R 1		11.2 Å

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/10(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i,
H01L27/146(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, H01L21/205, H01L27/144, H01L27/146

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2-254731 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 October 1990 (15.10.1990), entire text; all drawings (Family: none)	1-16
A	JP 2003-173977 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 June 2003 (20.06.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-16
A	JP 61-239679 A (Sharp Corp.), 24 October 1986 (24.10.1986), entire text; all drawings (Family: none)	1-16

☒ 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
13 August, 2013 (13.08.13)

Date of mailing of the international search report
20 August, 2013 (20.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063668

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 2010-157667 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 July 2010 (15.07.2010), entire text; all drawings & US 2010/0171097 A1	1-16
A	Binh-Minh Nguyen Et Al., Very high quantum efficiency in type-II InAs/GaSb superlattice photodiode with cutoff of 12µm, Applied Physics Letters, 2007, Vol.90, 231108	1-16

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, H01L21/205(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, H01L27/146(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, H01L21/205, H01L27/144, H01L27/146

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 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2-254731 A (松下電器産業株式会社) 1990. 10. 15, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2003-173977 A (住友化学工業株式会社) 2003. 06. 20, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 61-239679 A (シャープ株式会社) 1986. 10. 24, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16

☒ 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 3 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 8 . 2 0 1 3

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)

道祖土 新吾

2 K

9 8 1 4

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 請求項の番号
A	JP 2010-157667 A (住友電気工業株式会社) 2010.07.15, 全文、全図 & US 2010/0171097 A1	1-16
A	Binh-Minh Nguyen Et Al., Very high quantum efficiency in type-II InAs/GaSb superlattice photodiode with cutoff of 12 μ m, Applied Physics Letters, 2007, Vol.90, 231108	1-16