

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6073530号
(P6073530)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 L	31/08 (2006.01)	HO 1 L	31/08 Z
HO 1 L	31/10 (2006.01)	HO 1 L	31/10 E
GO 1 J	1/02 (2006.01)	GO 1 J	1/02 R
HO 1 L	27/144 (2006.01)	GO 1 J	1/02 Q
HO 1 L	27/146 (2006.01)	HO 1 L	27/14 K

請求項の数 14 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-532011 (P2016-532011)	(73) 特許権者	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
(86) (22) 出願日	平成28年1月4日(2016.1.4)	(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 卓二
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/050026	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(87) 国際公開番号	W02016/121408	(74) 代理人	100112911 弁理士 中野 晴夫
(87) 国際公開日	平成28年8月4日(2016.8.4)	(72) 発明者	小川 新平 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
審査請求日	平成28年5月17日(2016.5.17)	(72) 発明者	藤澤 大介 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
(31) 優先権主張番号	特願2015-14183 (P2015-14183)		
(32) 優先日	平成27年1月28日(2015.1.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電磁波検出器および電磁波検出器アレイ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性を有する基板と、
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、該グラフェン層を挟んで設けられた一对の電極と、
該グラフェン層と該一对の電極との間にそれぞれ挟まれてこれらを離隔するバッファ層と、を含むことを特徴とする電磁波検出器。

【請求項2】

上記一对の電極は、同一材料からなることを特徴とする請求項1に記載の電磁波検出器

10

【請求項3】

上記一对の電極の材料が、該電極間で異なる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4】

上記グラフェン層と上記電極との間に、該グラフェン層中のディラックポイントとは異なるディラックポイント(DPe)が形成され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】

上記電極は金属からなり、上記バッファ層は該金属の酸化物からなることを特徴とする

20

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電磁波検出器。

【請求項 6】

上記グラフェン層および上記バッファ層を覆うように保護膜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】

上記一对の電極において、上記バッファ層を挟んで電極と上記グラフェン層とが対向する部分の面積が、該電極間で異な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】

上記一对の電極と上記グラフェン層との間にそれぞれ設けられた上記バッファ層の材料が、該バッファ層間で異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。

10

【請求項 9】

上記電極の表面に、表面プラズモン共鳴を生じる周期的な凹部または凸部が形成さ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 10】

上記グラフェンの表面に、表面プラズモン共鳴を生じる周期的な凹部または凸部が形成されたことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の電磁波検出器。

【請求項 11】

上記周期的な凹部は、1次元または2次元に配置された周期的な孔、または並列配置された1次元の溝からなることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の電磁波検出器。

20

【請求項 12】

上記グラフェン層は、2層以上のグラフェンの積層構造、または2次元材料、または2次元材料の積層構造、グラフェンと2次元材料との積層構造を有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】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の電磁波検出器をアレイ状に配置したことを特徴とする電磁波検出器アレイ。

【請求項 14】

請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載の電磁波検出器であって、互いに異なる電磁波検出器をアレイ状に配置したことを特徴とする電磁波検出器アレイ。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフェンを検出層に用いた電磁波検出器および電磁波検出器アレイに関し、特に、検出層と電極との間にバッファ層を設けた高感度の電磁波検出器および電磁波検出器アレイに関する。

【背景技術】

【0002】

従来の電磁波検出器では、電磁波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いという問題があった。

40

そこで、次世代の検出層の材料と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が注目され、例えば引用文献1では、基板上にゲート酸化膜を設け、その上にグラフェンのチャンネル層を堆積し、チャンネル層の両端にソースおよびドレインを形成した電磁波検出器が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特表2013-502735号公報

50

【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、検出層がグラフェン単体では電磁波の吸収率が数%と非常に低く、検出できる波長域は広がっても、検出感度が低くなるという問題があった。

【0005】

そこで、本発明は、検出波長域が広く、かつ検出感度の高い、グラフェンを検出層の材料に用いた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】

【0006】

本発明は、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、グラフェン層を挟んで設けられた一对の電極と、グラフェン層と電極との間に挟まれてこれらを離隔するバッファ層と、を含むことを特徴とする電磁波検出器である。

【発明の効果】

【0007】

本発明では、グラフェンからなる検出層と電極との間にバッファ層が存在するため、グラフェンと電極との間の電荷の移動が妨げられ、グラフェン本体のディラックポイント(DPg)とは異なるグラフェン-電極間のディラックポイント(DPe)が形成される。このため、検出光が入射した場合に、入射電界を打ち消すように電極表面で電荷の移動が生じ、グラフェンと電極の間でも電荷の移動が増加してDPeが消失する。これにより、グラフェン中のDPgが移動し、取り出し電流が増大し、検出感度が高くなる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【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の電磁波検出器のI-I方向における断面図である。

【図3a】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3b】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3c】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3d】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3e】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3f】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4】本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器に対して光照射有と光照射無の場合の電気特性である。

【図5】本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器の回路図である。

【図6】本発明の実施の形態2にかかる電磁波検出器の上面図である。

【図7】図6の電磁波検出器のV-V方向における断面図である。

【図8】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9】本発明の実施の形態4にかかる電磁波検出器の断面図である。

【図10】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11】本発明の実施の形態5にかかる電磁波検出器の電極の上面図である。

【図12】本発明の実施の形態5にかかる電磁波検出器の電極の上面図である。

【図13】本発明の実施の形態6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14】本発明の実施の形態6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15】本発明の実施の形態8にかかる電磁波検出器アレイの上面図である。

【図16】本発明の実施の形態9にかかる電磁波検出器アレイの上面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

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

10

20

30

40

50

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。

【0010】

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。

【0011】

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により、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、特にこれらを名称により区別せず、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。

【0012】

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のI-Iにおける断面図である。

【0013】

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、例えば半導体基板からなり、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などが用いられる。または、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。

【0014】

基板4の上には、例えば酸化シリコン(SiO₂)、窒化シリコン(SiN)、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、ボロンナイトライド(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電荷移動を妨げることなく、悪影響を与えず、電子移動度などグラフェンの性能を阻害しないため、グラフェンの下地膜として好ましい。

【0015】

絶縁層3の上には、一对の電極2が設けられている。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。

【0016】

電極2の上には、バッファ層5が設けられる。バッファ層5は、例えば酸化シリコン(SiO₂)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、窒化シリコン(SiN)のような絶縁物、例えばLiF、Li₂O₃、Li₂CO₃、Ca、Ba、Cs、Cs₂CO₃、TiO₂のような活性金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、例えばV₂O₅、WO₃、MoO₃のような遷移金属酸化物、有機物やこれらの金属と有機物との混合膜でもよい。または、電極2とグラフェンとの間にOH基が介在するなど、電極2とグラフェンの間に介在物があればよい。つまり、バッファ層5によってグラフェンと電極との間の電荷の移動が妨げられ、グラフェン本体のディラックポイント以外にグラフェン-電極間にディラックポイントDPeを形成する材料であればいずれの材料でも良い。

なお、バッファ層5は「層」という表現を用いているが、原子層レベルで見た場合、疎密があるかまたは不連続な領域があっても良い。具体的にはナノ粒子を用いても良い。

【0017】

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と電極2との間には、バッファ層5が挟まれる。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

10

20

30

40

50

。グラフェン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 0.34 nm 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。

【0018】

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い、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。

10

【0019】

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。グラフェン層 1 を n 型または p 型にドープすることにより、後述するようにグラフェン中のディラックポイント (DPg) の位置を制御できる。

【0020】

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 と電極 2 との間にバッファ層 5 を有することにより、電磁波照射の有無によって、グラフェン層 1 の電荷移動度を変化させる閾値電界がそれぞれ形成される。このため、グラフェン層 1 に光を照射することで、グラフェン層 1 のディラックポイント (DPg) がシフトする。この結果、大きな電流変化が生じ、グラフェン層 1 の電気抵抗値が変化する。この電気抵抗値の変化をグラフェン層 1 の外部に配置した電極 2 で検出することで、入射する任意の波長の電磁波の強度を電気的信号として高感度で検出できる。

20

【0021】

また、本電磁波検出器 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。

【0022】

また、読み出し回路等の周辺回路にグラフェンを用いることにより、高速読み出しや、製造プロセスの簡素化が可能となる。

30

【0023】

図 3 a ~ 図 3 f は、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 3 a ~ 図 3 f 中、図 1、2 と同一符合は、同一または相当箇所を示す。

【0024】

図 3 a に示す電磁波検出器 100 a では、絶縁層 3 の上にグラフェン層 1 が形成され、その上にバッファ層 5、電極 2 が順に形成されている。バッファ層 5 や電極 2 の形成には、グラフェン層 1 にダメージを与えない蒸着などの方法を用いることが好ましい。

【0025】

図 3 b に示す電磁波検出器 100 b では、一方の電極 (図 3 b では左側の電極) は、電極 2 の上にバッファ層 5 を介してグラフェン層 1 が設けられ、他方の電極 (図 3 b では右側の電極) は、グラフェン層 1 の上にバッファ層 5 を介して電極 2 が設けられている。

40

【0026】

図 3 c に示す電磁波検出器 100 c では、2 層のグラフェン層 1、12 が形成され、グラフェン層 12 は、その上にバッファ層 5 を介して電極 2 が形成され、一方、グラフェン層 1 は、電極 2 の上にバッファ層 5 を介して形成されている。

【0027】

図 3 d に示す電磁波検出器 100 d では、グラフェン層 1、バッファ層 5、電極 2 を覆うように保護膜 13 が形成されている。バッファ層 5 が自然酸化膜などの薄膜からなる場合、保護膜 13 を設けることで、周辺雰囲気の影響でバッファ層 5 の性質が変化するこ

50

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とバッファ層5との接触を保持することが重要となる。つまり、保護膜13を設けることにより、安定した動作が保障される。保護膜13は、例えば酸化シリコン(SiO_2)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、窒化シリコン(SiN)などの絶縁膜からなる。

【0028】

図3eに示す電磁波検出器100eでは、保護膜13の上に電極14が設けられている。この電極14は、トップゲート電極として動作する。逆に、基板4の裏側(図3eでは下側)から電圧を印加して電極2にかかる電気信号を検出するバックゲート型(図5参照)でも良い。

【0029】

図3fに示す電磁波検出器100fでは、電極2の上面と、絶縁層3の上面とが同一平面となっている。グラフェン層1と電極2の間にはバッファ層5が介在している。

【0030】

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と電極2との間に、酸化膜などのバッファ層5が存在する。バッファ層5が無い場合は、グラフェン層1と電極2の接点の電位は、どのようなバイアス電圧をグラフェン層1に印加しても同電位となるが、図4に実際の測定結果を示すように、バッファ層5が存在する場合、グラフェンと電極との間の電荷の移動が妨げられるため、グラフェン本体のディラックポイントDP(以下「DPg1」と呼ぶ)とは異なるグラフェン-電極間のバッファ層5の影響によって形成される準位が形成される。本発明では、グラフェン-電極間に形成されるディラックポイントDP(以下「DPe」と呼ぶ)。DPeは、光照射の有無によって、グラフェンの電荷移動度を変化させる閾値電界となる点として定義できる。つまり、簡単にはバッファ層5がグラフェン層1と電極2間の電荷の移動を妨げることによってDPeが形成されていると考えることができる。

【0031】

ここで、バッファ層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、バッファ層5を介してグラフェン層1と電極2との間で電荷の移動が可能な厚さであればよい。バッファ層5が厚すぎると、グラフェン層1と電極2との間で電荷の移動が不可能となるため、バッファ層5の膜厚は、通常、数原子層~10nm程度と非常に薄いことが好ましい。ただし、バッファ層5の材料によっては、この膜厚より厚くても電荷の移動が可能になる場合がある。

【0032】

なお、電磁波を照射した時に、グラフェン層1と電極2とその間のバッファ層5に、照射された電磁波が到達可能であれば、保護膜等がこれらの上に形成されていても良い。

【0033】

一般に、電磁波検出器100に光が入射した場合、入射光の電界を打ち消すように電極2の表面で電荷の移動が生じる。このエネルギーにより、バッファ層5をトンネルして電荷が移動するため、グラフェン層1と電極2の間でも電荷の移動が増加し、グラフェン-電極間のディラックポイントDPeが消失する。あるいは、電極以外の効果として、グラフェンが光を吸収して増加した電荷が、バッファ層5によってブロックされ蓄積され、あるバイアス電圧を境として、バッファ層5をトンネルする。この結果、電磁波検出器100のグラフェン層1の内部の電荷部分布が変化し、DPeが消失するため、結果的に、DPg1が移動しDPg2となる。以上の原理によって、光を照射した場合、バッファ層5の影響によって光電流が増加することになる。

【0034】

図4は、実施の形態1にかかる電磁波検出器100に光を照射した場合と照射しない場合における、グラフェン層1の電気特性の測定結果である。図4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。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5 μm 、電極2の長さ(図1の上下方向

10

20

30

40

50

)は15 μm である。電極2は、金属の多層構造からなり、最表面が金であり、厚さは30 nmである。絶縁層3との間には、密着性を向上させるために厚さ5 nmのTi膜が形成されている。基板4はN型にドーブ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。絶縁層3はシリコンの熱酸化膜(SiO_2)からなり、厚さは290 nmである。バッファ層5は、電極2の表面の金をUVオゾン処理で酸化させて形成した金の酸化膜とした。厚さは数nm以下である。または、OH基などの介在物でもよい。

【0035】

以上の寸法は、図4の測定に用いた試料の寸法であり、電磁波検出器100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100の感度等に応じて適宜設計される。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(図5参照)。

10

【0036】

図4には、光照射無の場合のDPg1、DPeと、光照射により移動したDPg2が明確に現れている。図4に示すように、DPg1とDPg2のVbgの差は20V程度と非常に大きくなっている。光照射によるディラックポイントの変動によって、電流は、例えばバックゲート電圧Vbgが25V程度の場合、100 μA となる。上記の実験で得た感度を算出すると、数100 A/W と非常に大きな感度を実現している。DPeの無いグラフェンの場合の電流変化分は非常に小さいため、これと比較して高感度な光応答が得られる。

20

【0037】

以上のように、グラフェン層1を電極2上に形成し、金属表面の酸化膜を利用したバッファ層5を有する電極2と、グラフェン層1との接触ポイントにおけるディラックポイントと、グラフェン自体におけるディラックポイントとの非対称性、および電極2の金属部における光照射時の電界移動によるこの非対称性の解消を用いて、結果的に光照射時の取り出し電流を大きくできる。また、バックゲート型の場合、シリコン基板がドーブされていることが望ましい。特に、Vbgがプラスの電圧の領域にDPeが形成される場合、N型シリコン基板によってDPg1とDPg2の差が増大する傾向にある。また、Vbgがマイナスの電圧の領域にDPeが形成される場合、P型シリコン基板によってDPg1とDPg2の差が増大する傾向にある。但し、これらの効果は、バッファ層などの効果と複合して発生している。

30

【0038】

検出器の動作状態では、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は100動作する。ただし、バイアスを印加することにより、発生したキャリアの検出効率は高くなる。

【0039】

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Vd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より、電極2の間を流れる電流量Idが変化する。この電流量の変化を検出することで、入射する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よい。

40

【0040】

また、図5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よい。この場合、基板4の裏面に電圧をかけることにより、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、電磁波の入射により発生したキャリアを高効率に検出できる。

【0041】

また、電極2を1つだけ形成し、これを用いて電磁波の入射によるグラフェン層1の電

50

位変化を検出してよい。

【0042】

また、グラフェン層1上に酸化膜を形成し、酸化膜上にゲート端子として、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を形成したトップゲート構造として、電気信号を取り出してよい(図3e参照)。

【0043】

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、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。

【0045】

工程1:まず、シリコン等の平坦な基板4を準備する。

【0046】

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、熱酸化により酸化シリコン(SiO_2)を形成してもよい。また、CVDやスパッタにより他の絶縁膜を形成してもよい。

【0047】

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との密着性を上げるためにCrやTiの密着膜を形成しても良い。電極2の形成は、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、その上にAu、Ag、Cu、Al、Ni、Cr等からなる金属層を蒸着やスパッタリングなどで堆積して行う。

【0048】

工程4:金属からなる電極2の表面を酸化してパuffa層5を形成する。電極2の酸化は、オゾン雰囲気中でUV照射(UVオゾン処理)、プラズマ照射、または自然酸化などで行う。溶液等を用いて酸化膜を形成しても良い。または、酸化シリコン(SiO_2)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、窒化シリコン(Si_3N_4)などの絶縁膜を電極2の上の、グラフェン層1と接触する領域に成膜しても良い。更には、活性金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、例えばLiF、 Li_2O 、 Li_2CO_3 、Ca、Ba、Cs、 Cs_2CO_3 、 TiO_2 、遷移金属酸化物、例えば V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 、有機物や有機物とこれらの金属との混合膜などで形成してもよい。つまり、パuffa層5によってグラフェン本体のディラックポイント以外にDPeを形成する材料であれば、いずれの材料で膜を形成しても良い。

【0049】

工程5: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り形成しても良いし、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。

【0050】

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。

【0051】

実施の形態2.

図6は、全体が110で表される、本発明の実施の形態2にかかる電磁波検出器の上面図であり、図7は、図6のV-Vにおける断面図である。図6、7中、図1、2と同一符号は、同一または相当箇所を示す。

【0052】

10

20

30

40

50

実施の形態 2 にかかる電磁波検出器 110 が、実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 と異なる点は、グラフェン層 1 がバッファ層 5 を介して電極 2 と重なる部分の面積（図 6 中に破線で表示）が、2 つの電極 2 の間、即ちソース電極とドレイン電極との間で異なる点である。このような構造は、実施の形態 1 におけるグラフェンの加工工程（工程 5）で、ソースとドレインの上のグラフェンの面積を異なるように加工すればよい。

【0053】

ソース電極とドレイン電極で、グラフェン層 1 と電極 2 が重なる面積が異なると、それに応じて、電極 2 を構成する金属からグラフェン層 1 への電荷移動量も異なる。つまり、ソース電極とドレイン電極との間で、エネルギーギャップが異なることになる。これにより、光が照射された場合、発生したキャリアにより 2 つの電極 2 の間でバイアスが発生することになり、光電流が増大する。または、グラフェン本体のディラックポイント DP とは異なるグラフェン - 電極間のディラックポイント DP_e が形成され、光照射時には実施の形態 1 と同じ現象が生じ、光電流の変化が増大する。

【0054】

以上のように、実施の形態 2 にかかる電磁波検出器 110 では、光照射時の光電流を増大させることができ、電磁波検出器 110 の感度を向上させることができる。

【0055】

実施の形態 3 .

図 8 は、全体が 120 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断面図である。図 8 中、図 1、2 と同一符合は、同一または相当箇所を示す。

【0056】

実施の形態 3 にかかる電磁波検出器 120 が、実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 と異なる点は、電極 6（例えばソース電極）と電極 7（例えばドレイン電極）が異なる金属から形成されている点である。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 6 と電極 7 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。このため、光が照射された場合、発生したキャリアにより電極 5、6 間でバイアスが発生して光電流が増大し、電磁波検出器 120 の感度を向上させることができる。

【0057】

実施の形態 4 .

図 9 は、全体が 130 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断面図である。図 9 中、図 1、2 と同一符合は、同一または相当箇所を示す。

【0058】

実施の形態 4 にかかる電磁波検出器 130 が、実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 と異なる点は、2 つの電極 2 の上に形成されるバッファ層 8、9 が、異なる酸化物からなる点である。この結果、2 つの電極 2、即ちソース電極とドレイン電極で、電極 - グラフェン間の接触抵抗が異なり、ソースとドレインの間でエネルギーギャップが異なるようになる。このため、光が照射された場合、発生したキャリアにより 2 つの電極 2 の間でバイアスが発生して光電流が増大し、電磁波検出器 130 の感度を向上させることができる。

【0059】

実施の形態 5 .

図 10 は、全体が 140 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。図 10 中、図 1、2 と同一符合は、同一または相当箇所を示す。

【0060】

実施の形態 5 にかかる電磁波検出器 140 が、実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 と異なる点は、電極 2 の表面に周期的な凹部 10 が形成されている点である。図 11、12 は電極 2 の上面図である。凹部 10 は、例えば図 11 に示すような、2 次元に所定の間隔で配置された円柱状の凹部からなる。配置は、正方格子、三角格子等、いずれの周期配列でも良い。円柱の代わりに角柱、三角柱、四角柱、楕円柱等、他の形状の凹部でも良

10

20

30

40

50

い。また、凹部 11 は、例えば図 12 に示すような、並列配置された 1 次元の溝でも良い。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、目的とする波長を検知するためのパターン設計をすれば良い。

【0061】

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。

【0062】

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。

10

【0063】

ここで、プラズモン共鳴の共鳴波長は、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 100 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。

【0064】

実施の形態 6 .

図 13、14 は、本実施の形態 6 にかかる電磁波検出器に用いられるグラフェン層 1 のみを示した上面図である。実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 と異なる点は、グラフェン層 1 に、一次元または二次元の周期的な凹部 20、21 が形成されている点である。凹部 20、21 は、グラフェン層 1 を貫通する孔でも良い。グラフェン層 1 が単層の場合は、凹部 20、21 は、グラフェン層 1 を貫通する孔となる。グラフェン層 1 が複数層の場合は、そのうちのいずれかの層のみを貫通する孔であれば、凹部 20、21 はグラフェン層 1 を貫通しない。また、複数層全てを貫通する孔であれば、凹部 20、21 はグラフェン層 1 を貫通する。

20

【0065】

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、上述の電極 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、原理としては金属と同様のプラズモン共鳴による。

30

【0066】

2 次元の周期配置は、正方格子、三角格子等、いずれの周期配列でも良い。また、凹部 20 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。ただし、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。

【0067】

1 次元の周期配置は、例えば図 14 に示すような、並列配置された 1 次元の溝でも良い。

【0068】

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 100 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。

40

【0069】

ここでは、グラフェン層 1 の表面に周期的な凹部 20、21 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。

【0070】

実施の形態 7 .

本実施の形態 7 にかかる電磁波検出器 (図示せず) は、実施の形態 1 にかかる電磁波検

50

出器 100 と、グラフェン層 1 の代わりに遷移金属ダイカルコゲナイドか黒リン (Black Phosphorus) などの 2 次元材料を用いた点で異なる。他の構造は電磁波検出器 100 と同様である。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 MoS_2 、 WS_2 、 WSe_2 等遷移金属ダイカルコゲナイドや黒リンからなる。また、これらの材料のうち同種の材料、あるいは異なる材料同士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 2 次元材料の異種材料接合でもよい。

【0071】

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。

10

【0072】

また、遷移金属ダイカルコゲナイドや黒リンなどの 2 次元材料を積層する層数によりバンドギャップが調整できるため、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。従来の半導体検出器のように、半導体材料の組成によってバンドギャップをコントロールする必要がないため、作製が容易である。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。

【0073】

20

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。

【0074】

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を実現できる。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。

30

【0075】

実施の形態 8 .

図 15 は、全体が 1000 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アレイの上面図である。図 15 では、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。

【0076】

電磁波検出器アレイ 1000 では、電磁波検出器 100 だけでなく、他の実施の形態 2 ~ 7 にかかる電磁波検出器をアレイ状に配置しても良い。

【0077】

このように、グラフェンを用いた電磁波検出器アレイでは、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、例えば電磁波検出器アレイ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なくなる。

40

【0078】

なお、電磁波検出器アレイ 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。

【0079】

実施の形態 9 .

図 16 は、全体が 2000 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アレイの上面図である。図 16 では、互いに種類の異なる電磁波検出器 100、200、3

50

00、400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。

【0080】

本実施の形態9にかかる電磁波検出器アレイ2000では、実施の形態1～8で述べた種類の異なる電磁波検出器を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。

【0081】

例えば、図16に示す電磁波検出器アレイ2000において、電磁波検出器100、200、300、400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5～7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、電磁波検出器アレイ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。

10

【0082】

このように異なる検出波長を有する電磁波検出器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。

【0083】

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。電磁波検出器アレイ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。

20

【0084】

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。

【符号の説明】

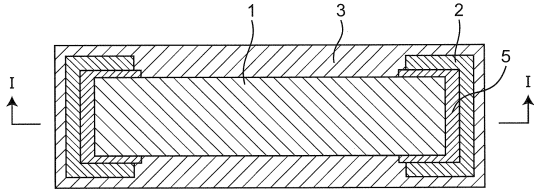
【0085】

- 1 グラフェン
- 2 電極
- 3 絶縁層
- 4 基板
- 5 バッファ層
- 6、7 電極
- 8、9 バッファ層
- 10、11 凹部
- 12 グラフェン層
- 13 保護膜
- 14 電極
- 100、110、120、130 電磁波検出器
- 1000、2000 電磁波検出器アレイ

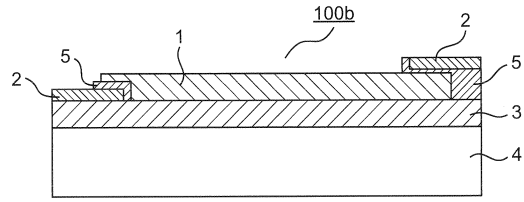
30

40

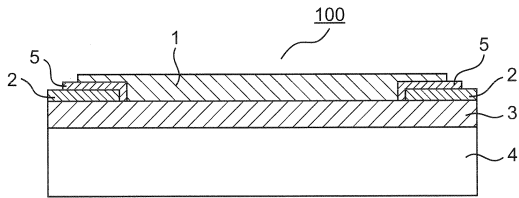
【図1】



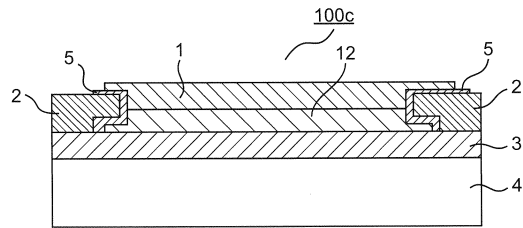
【図3b】



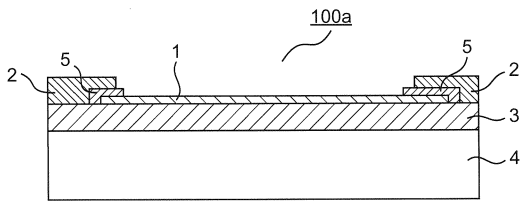
【図2】



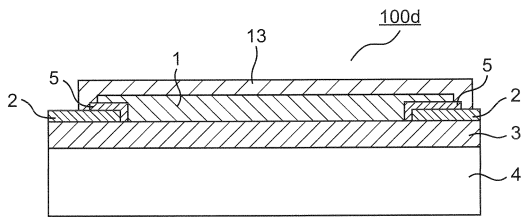
【図3c】



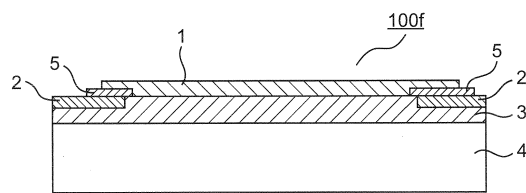
【図3a】



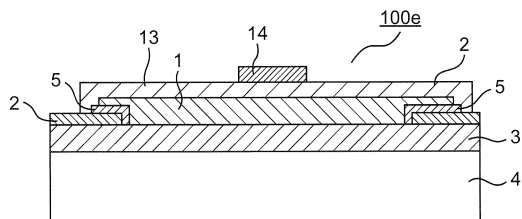
【図3d】



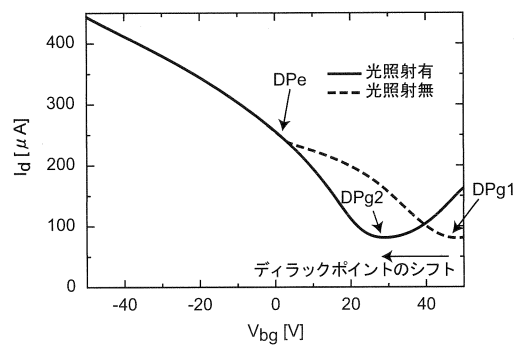
【図3f】



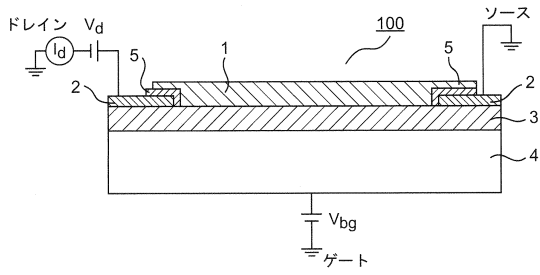
【図3e】



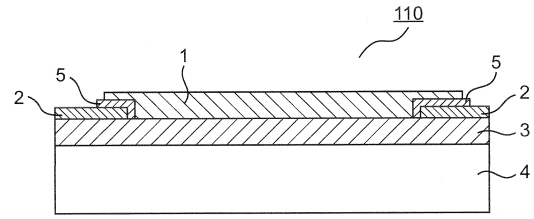
【図4】



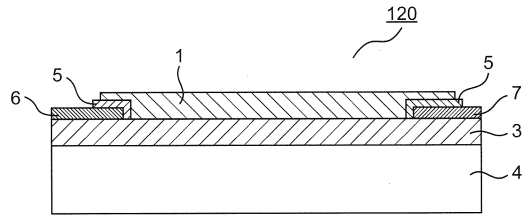
【図5】



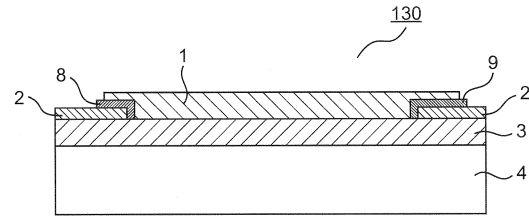
【図7】



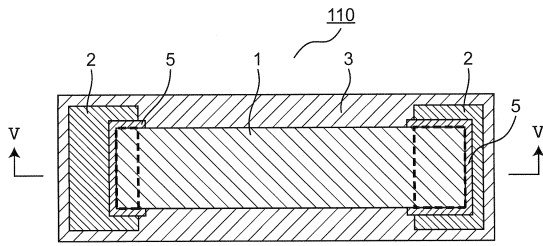
【図8】



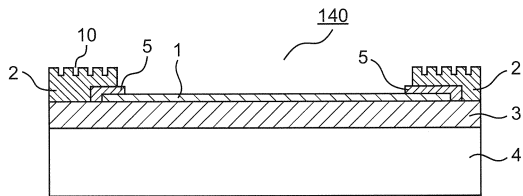
【図9】



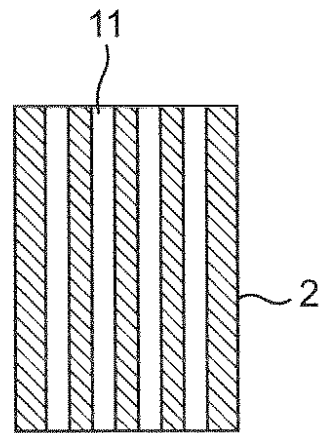
【図6】



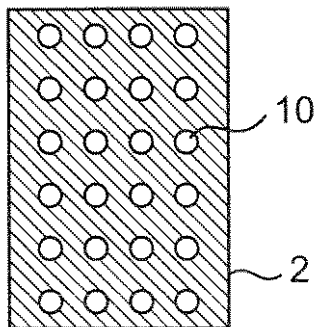
【図10】



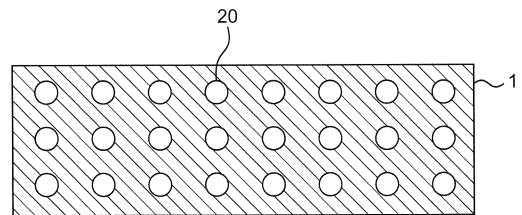
【図12】




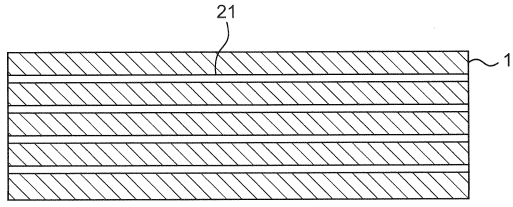
【図11】




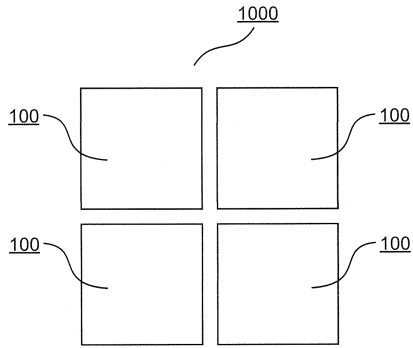
【図13】




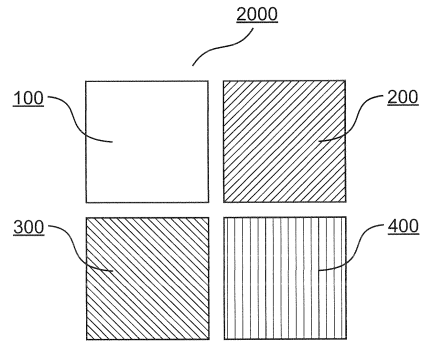
【 1 4】



【 1 5】



【 1 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 27/14 E

(72)発明者 嶋谷 政彰
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

審査官 山本 元彦

(56)参考文献 特表2013-537700(JP,A)
特開2012-019132(JP,A)
特開2014-220488(JP,A)
米国特許出願公開第2014/0319357(US,A1)
米国特許出願公開第2012/0227787(US,A1)
国際公開第2014/149004(WO,A1)
米国特許出願公開第2014/0264275(US,A1)
米国特許出願公開第2014/0023321(US,A1)
米国特許出願公開第2014/0176186(US,A1)
特開2012-064784(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H 0 1 L 31/00-31/20

JSTPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)