

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



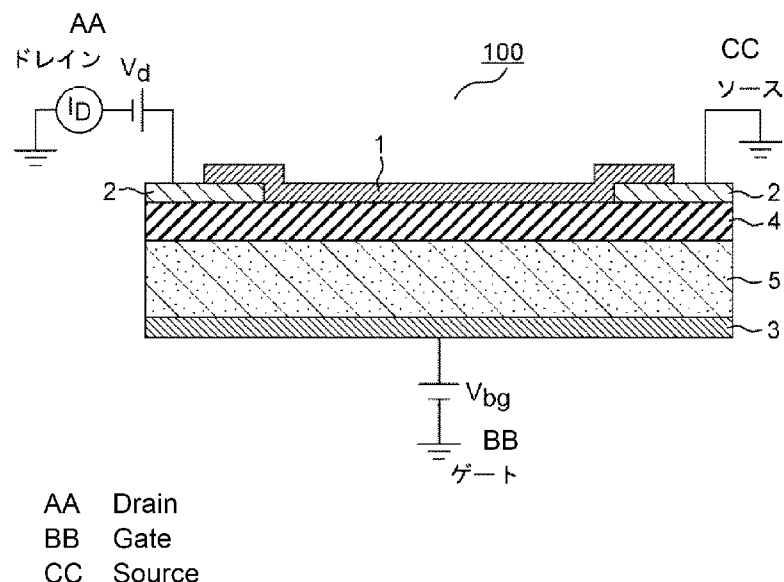
(10) 国際公開番号

WO 2020/003613 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)
G01J 1/02 (2006.01) *H01L 27/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/007781
- (22) 国際出願日: 2019年2月28日(28.02.2019)
- (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 2018-121156 2018年6月26日(26.06.2018) JP
- (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:福島 昌一郎(FUKUSHIMA, Shoichiro); 〒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). 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).
- (74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito 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, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: ELECTROMAGNETIC WAVE DETECTOR, AND ELECTROMAGNETIC WAVE DETECTOR ARRAY

(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) Abstract: This electromagnetic wave detector 100 includes: a substrate 5 having an obverse surface and a reverse surface; an insulating layer 4 provided on the obverse surface of the substrate 5, the insulating layer 4 being configured from a rare-earth oxide; a pair of electrodes 2 provided on the insulating layer 4, the pair of electrodes 2 being disposed facing each other across a gap; and a secondary material layer 1 provided on the insulating layer 4 so as to be electrically connected to the pair of electrodes 2. The rare-earth oxide includes: a parent material comprising an oxide of a first rare-earth element; and a second rare-earth element activated by the parent material, the second rare-earth element being different from the first rare-earth element.

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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))

(57) 要約: 電磁波検出器 100 は、表面と裏面とを有する基板 5 と、基板 5 の表面上に設けられた、希土類酸化物で構成された絶縁層 4 と、絶縁層 4 の上に設けられ、間隔を空けて対向配置された一対の電極 2 と、絶縁層 4 の上に、一対の電極 2 と電氣的に接続するように設けられた二次元材料層 1 と、を含む。希土類酸化物は、第 1 希土類元素の酸化物からなる母材と、母材に賦活された、第 1 希土類元素と異なる第 2 希土類元素と、を含む。

明 細 書

発明の名称：電磁波検出器および電磁波検出器アレイ

技術分野

[0001] 本発明は、電磁波検出器および電磁波検出器アレイに関し、特に、二次元材料を光検出層に使用し、希土類を絶縁層に使用した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] 次世代の電磁波検出器に用いる電磁波検出層の材料として、二次元材料が注目されている。例えば、グラフェンは、バンドギャップがゼロでありまたは極めて小さいことから、従来の電磁波検出器に比べて検出できる電磁波の波長域を広げることができる。例えば、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ネル層を堆積し、チャ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（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2013-502735号公報

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、電磁波検出器の電磁波検出層をグラフェン単体から形成した場合、グラフェンでは電磁波の吸収率が数%と非常に低いため、検出できる電磁波の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、電磁波を高感度で検出できる電磁波検出器を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様は、表面と裏面とを有する基板と、基板の表面上に設けられた、希土類酸化物で構成された絶縁層と、絶縁層の上に設けられ、間隔を

空けて対向配置された一対の電極と、絶縁層の上に、一対の電極と電氣的に接続するように設けられた二次元材料層と、を含み、希土類酸化物は、第1希土類元素の酸化物からなる母材と、母材に賦活された、第1希土類元素と異なる第2希土類元素と、を含むことを特徴とする電磁波検出器を提供する。

発明の効果

[0007] 本発明では、絶縁層の希土類酸化物に希土類元素を賦活することで、電磁波の入射によって絶縁層内に内部電界が生じ、二次元材料層に電圧が印加される。二次元材料層内では、電子の移動度が大きく、僅かな電圧変化に対しても大きな電流変化を生じるため、電磁波を感度良く検出できる。

[0008] また、本発明により、絶縁層の希土類酸化物に賦活される希土類元素を変更することによって、選択波長および感度を調整することができ、電磁波を高感度で検出できる。

図面の簡単な説明

[0009] [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――方向に見た断面図である。

[図3]本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器の絶縁層を構成する希土類酸化物の結晶構造を示す模式図である。

[図4]プラセオジム賦活酸化イットリウム ($Y_2O_3:Pr$) の電子についてのエネルギー準位を示す模式図である。

[図5]光ゲート効果を具体的に説明するための図である。

[図6]本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器の変形例を示す断面図である。

[図7]本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器の他の変形例を示す断面図である。

[図8]本発明の実施の形態2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3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3にかかる電磁波検出器の絶縁層を構成する希土

類酸化物の結晶構造を示す模式図である。

[図11] イッテルビウム、ツリウム賦活酸化イットリウム ($Y_2O_3 : Tm, Yb$) の電子についてのエネルギー準位を示す模式図である。

[図12] 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13] 本発明の実施の形態4にかかる電磁波検出器の絶縁層を構成する希土類酸化物の結晶構造を示す模式図である。

[図14] ユウロピウム、ジスプロシウム賦活酸化イットリウム ($Y_2O_3 : Dy, Eu$) に関して、電磁波を入射した場合の発光原理について説明する模式図である。

[図15] 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16] 本発明の実施の形態6にかかる電磁波検出器アレイの上面図である。

[図17] 電磁波検出器から得られた電気信号を読み出す読出回路の一例を示す模式図である。

[図18] 本発明の実施の形態7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

[0010] 本発明の実施の形態では、可視光または赤外光を検出する電磁波検出器について説明する。しかしながら、本発明の実施の形態は、X線、紫外光、近赤外光、いわゆる電波領域のテラヘルツ (THz) 波およびマイクロ波などの電磁波の検出にも適用することができる。

[0011] また、電磁波検出器として、ソース電極とドレイン電極の2つの電極を有する構造、バックゲートとなる裏面電極を更に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。

[0012] 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、プラズモン共鳴現象、可視光域もしくは近赤外光域以外での金属表面におけ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、または、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、または単に共鳴と呼ぶ。

[0013] 以下、本発明の実施の形態による電磁波検出器について、図面を参照して説明する。各実施の形態において、同一の構成には同一の符号を付して、説明を省略する。

[0014] 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る。図 2 は、図 1 の電磁波検出器 100 を $11-11$ 方向に見た場合の断面図である。図 2 には、電磁波検出器 100 の典型的な電気的接続も示されている。

[0015] 電磁波検出器 100 は、表面と裏面とを有する基板 5 を含む。基板 5 は、例えば、基板 5 は、後述するようにバックゲートを形成するために不純物がドーピングされたシリコン基板である。

[0016] ここで、基板 5 は、シリコン基板を例に説明したが、ゲルマニウム、 $11-11$ $11-V$ 族もしくは $11-V$ 族半導体などの化合物半導体、水銀カドミウムテルル、インジウムアンチモン、鉛セレン、鉛硫黄、カドミウム硫黄、ガリウム窒素、シリコンカーバイド、量子井戸もしくは量子ドットを含む材料、または Type 11 超格子などの材料の単体またはそれらを組み合わせた材料を含む基板であってもよい。

[0017] 基板 5 の上には、絶縁層 4 が設けられている。絶縁層 4 は、希土類酸化物の母材の中に、光感度を有する希土類元素を添加またはドーピング（以下、「賦活」という。）した、希土類酸化物からなる。希土類酸化物の母材の中に光感度を有する希土類元素を賦活した希土類酸化物の詳細については、後述する。

[0018] 母材は、例えば、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化セリウム (Ce_2O_3)、酸化ガドリニウム (Gd_2O_3)、または酸化ルテチウム (Lu_2O_3) である。母材に賦活される希土類元素は、例えば

、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウムおよびイッテルビウムのうちの1つ以上の元素である。絶縁層4は、熱酸化または自然酸化により基板5の上に形成された酸化シリコン (SiO_2) (図示せず) の上に重ねて形成される。あるいは、絶縁層4は、例えばCVD法もしくはスパッタ法を用いて形成された他の絶縁層の上に、重ねて形成される。ここで、絶縁層4は、希土類酸化物の母材の中に光感度を有する希土類元素を賦活した希土類酸化物からなる絶縁層を単層で形成したものであっても構わない。

[0019] 絶縁層4の上には、間隔を空けて対向配置された一对の電極2が設けられている。電極2は、例えばAu、Ag、Cu、Al、Ni、Cr、Pdなどの金属から形成される。電極2とその下の絶縁層4との密着性を上げるために、電極2と絶縁層4との間に、CrやTiからなる密着膜(図示せず)を形成してもよい。密着膜は、電極2と同一の平面形状を有する。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。

[0020] 絶縁層4および電極2の上には、電極2の両方に接続されるようにグラフェン層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1の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個分に相当する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。

[0021] 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各々の層のグラフェンは、六方格子の格子ベクトルの向きが一致しなくてもよく、つまり、向きにずれがあってもよい。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を積層する場合は、バンドギャップの大きさを調整することが可能となり、吸収される電磁波の波長を選択する作用を持たせることができる。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調整する必要が

なく、グラフェン層１の層数を調整することで足りるため、電磁波検出器１００は、製造工程が容易である。

[0022] また、グラフェン層１の層数を調整することによりバンドギャップの大きさを調整することができるため、典型的な波長選択法である光学フィルタを用いる必要がなく、光学部品の点数を低減することができる。これにより、光学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。

[0023] さらに、グラフェンは、従来の半導体材料と比較して高いキャリア移動度を有することから、電磁波検出器１００により、高速動作を実現することができる。

[0024] ナノリボン状のグラフェンを用いる場合、グラフェン層１は、グラフェンナノリボン単体、もしくは複数のグラフェンナノリボンを積層した構造または、周期的にグラフェンナノリボンが平面上に並んだ構造としてもよい。グラフェンナノリボンを周期的に配置した場合、グラフェンにおいてプラズモン共鳴が発生し、電磁波検出感度を向上させる効果がある。また、グラフェンナノリボンを周期的に配列した構造は、グラフェンメタマテリアルと呼ばれることもあるが、現象としては同じである。グラフェン層１はノンドープでもよいが、Ｐ型またはＮ型にドーピングされてもよい。

[0025] 図２では、基板５の裏面には、バックゲート電圧を印加しやすくするために、例えば金属で形成される裏面電極３が設けられている。もっとも、裏面電極３が無くても電磁波検出器１００は動作する。

[0026] なお、電磁波検出器１００とともに、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と同一基板上に設けてもよい。グラフェンを用いた出力増幅回路では、シリコン系の半導体材料を用いた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。また、読み出し回路など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。

[0027] 次に、電磁波検出器１００の電氣的な接続の具体例について説明する。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（図示せず）が接続されている。一方の電極 2 は電源および電流検出器に接続され、他方の電極 2 は接地されている。

[0028] 電源および電流検出器に接続された電極 2 に電圧 V_d を印加すると、グラフェン層 1 に電磁波が入射することにより生じるグラフェン層 1 の抵抗値の変化により、電極 2 の間を流れる電流量 I_d が変化する。この電流量 I_d の変化を検出することで、グラフェン層 1 に入射する電磁波の大きさを検出できる。また、電流量の変化に限らず、電気量の変化を検出すればよく、例えば、2 つの電極 2 の間に、一定電流を流す回路を接続し、電圧値の変化量を検出してもよい。この際、電磁波検出器 100 と同様の構造を有し検出対象となる電磁波から遮蔽された電磁波検出器（図示せず）を用い、電磁波検出器 100 との電流または電圧変化の差分を検出してもよい。このように差分を検出することにより、環境温度に依存した特性の変化などの影響を抑制できるため、高精度な検出が可能となる。

[0029] 図 3 は、絶縁層 4 を構成する希土類酸化物の結晶構造を示す模式図である。絶縁層 4 を構成する希土類酸化物は、母材である希土類酸化物中に、光の入射によって後述のイオン内殻電子遷移を生じる希土類元素を賦活したものである。賦活により、母材である酸化物中の希土類原子（母材原子）の一部は、賦活原子で置換される。母材原子は、イットリウム、ランタン、セリウム、ガドリニウム、またはルテチウムである。賦活原子は、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウムおよびイッテルビウムのうちの 1 つ以上の原子である。

[0030] 母材原子は、賦活原子によって原子単位で置換される。本実施の形態では、母材原子と賦活原子のイオン半径は同程度であるため、他の光感度を有する物質を絶縁層 4 中に埋め込む場合に比べて、絶縁層 4 内に結晶欠陥や格子ひずみが生じにくい。したがって、絶縁層 4 は、結晶欠陥や格子ひずみが生じにくく、良好な絶縁層として機能する。

[0031] 次に、電磁波検出器 100 の動作原理について説明する。図 4 は、絶縁層

4を構成するプラセオジウム賦活酸化イットリウム ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}$) の電子についてのエネルギー準位を示す模式図である。プラセオジウム賦活酸化イットリウム内のプラセオジウムイオン (Pr^{3+}) の4f内殻の電子配置は、プラセオジウム賦活酸化イットリウムに波長3.6 μm の赤外線を入射した場合、 $^3\text{F}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ に変化し、波長5.2 μm の赤外線を入射した場合、 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$ に変化する。本明細書において、上記のような賦活元素イオンの4f電子殻における電子配置の変化を、「イオン内殻電子遷移」と呼ぶ。このように、プラセオジウムは、波長3.6 μm の赤外線および波長5.2 μm の赤外線の入射によって、イオン内殻電子遷移を生じる。

[0032] 図4に示すように、イオン内殻電子遷移は、母材である酸化イットリウムのバンドギャップ間で生じるため、母材の価電子帯と伝導帯との間、および、母材と賦活元素との間では、電子は遷移しない。したがって、イオン内殻電子遷移の前後で、絶縁層4 (図2参照) の絶縁性は保持される。このように、電磁波検出器100においては、特定の波長の電磁波を入射することにより、絶縁層4の絶縁層を保ちつつ、絶縁層4の内部にイオン内殻電子遷移に起因する電界 (以下、「内部電界」という。) が生じる。この内部電界によって、グラフェン層1に電圧が印加される。この電圧は、グラフェン層1に対するゲート電圧として作用する。

[0033] 以上では、絶縁層4の材質がプラセオジウム賦活酸化イットリウムである場合のイオン内殻電子遷移について説明したが、他の希土類酸化物で絶縁層4を構成した場合も、同様に、特定の波長の電磁波を入射することにより、絶縁層4中に賦活された希土類元素イオンのイオン内殻電子遷移が生じて内部電界が発生し、グラフェン層1に電圧が印加される。

[0034] 上述のように、グラフェン層1は、理想的には厚さが原子層1層という究極的な薄膜であり、かつ電子の移動度が大きい。このため、通常の半導体と比較して、僅かな電圧変化に対しても大きな電流変化を生じる。この結果、電磁波の入射に対して大きな電流変化が生じるため、電磁波を高感度で検出できる。このような効果を光ゲート効果または光スイッチと呼ぶ。

[0035] 図5は、光ゲート効果を具体的に説明するための図である。図5では、縦軸が電極2間を流れるソース・ドレイン間の電流 I_d を表し、横軸が裏面電極3に印加されるバックゲート電圧 V_{bg} を表す。図5中、破線は光の照射が無い場合（光照射無）の電流 I_d を示し、実線は光を照射した場合（光照射有）の電流 I_d を示している。

[0036] バックゲート電圧 V_{bg} を変化させた場合、光照射の無い場合は、通常のグラフェンにおける両極性のトランジスタ動作となる。この場合、ドレイン電流 I_d が最小となるディラックポイントを与えるバックゲート電圧 V_{bg} を V_{DP} とする。

[0037] 一方、光を照射した場合は、絶縁層4の内部において、賦活希土類元素のイオン内殻電子遷移によって内部電界が発生する。この場合、グラフェン層1には、裏面電極3から印加されるバックゲート電圧 V_{bg} に加えて、絶縁層4の内部電界に起因するバックゲート電圧の変化 V_{ph} が印加される。したがって、光を照射した場合は、図5中の実線で示す電流－電圧特性となり、点線で示すように、ディラックポイント電圧（ V_{DP} ）が実効的に $V_{DP} + V_{ph}$ にシフトする。このシフトにより、一定のバックゲート電圧 V_{bg} の値について、光照射の無い場合のドレイン電流 I_d と光を照射した場合のドレイン電流 I_d との間には、差（差分電流） ΔI_{ph} が生じる。電磁波検出器100は、この差分電流 ΔI_{ph} を検出することによって、入射電磁波を検出できる。

[0038] 図5に示す電流－電圧特性において、ドレイン電流 I_d の傾きが急峻となるバックゲート電圧を印加することにより、より大きな差分電流 ΔI_{ph} の値を得ることができる。このようにして、小さな電圧変化 V_{ph} で大きな差分電流 ΔI_{ph} が得られることから、高感度な検出が可能となる。

[0039] 次に、図2を参照しながら、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1～4を含む。

[0040] [工程1]

互いに略平行で平坦な表面と裏面とを有する基板5を準備する。基板5は、例えばシリコンからなる。基板5には、予め、検出器の駆動回路、読出し

回路などが形成されていてもよい。

[0041] [工程 2]

基板 5 の上に絶縁層 4 を形成する。絶縁層 4 を構成する希土類酸化物は、賦活元素を母材中に（イオンまたは化合物としてではなく）原子単位で分散させることが可能な作製法によって作製されることが望ましい。賦活元素を母材中に原子単位で分散させる手段は、例えば、以下の分散手段 1 ～分散手段 5 のいずれかである。

[0042] 分散手段 1：母材元素と賦活元素の硝酸塩、塩化塩などの塩の水溶液とを混合し、賦活原子を母材原子中にイオンとして分散させた後に酸化させる。

[0043] 分散手段 2：母材元素と賦活元素の塩の混合水溶液とを還元することにより、希土類元素の水酸化塩、炭酸化塩、または水酸化炭酸塩を前駆体として合成し、その後、前駆体を加熱して目標の希土類酸化物を得てもよい。前駆体の粒径や量を調節することによって、望ましい厚さの希土類酸化物を得ることができる。

[0044] 分散手段 3：母材元素と賦活元素の塩の混合水溶液に、グルタミン酸、金属アルコキシド等をゲル化材として加え、その後、加熱して目標の希土類酸化物を得てもよい。加熱の際の母材原子と賦活原子の移動をゲル化材が妨げることで、賦活元素の偏析を防ぎ、母材中に賦活元素が均一に分散した希土類酸化物を得ることができる。

[0045] 分散手段 4：母材元素と賦活元素の塩の混合水溶液に、融点が希土類元素よりも低いナトリウム、カリウムなどの金属を加え、その後、加熱して目標の希土類酸化物を得てもよい。加熱により上記金属元素が融解し、上記金属元素を含む溶液中で母材中に賦活元素が混合するため、母材中に賦活元素が均一に分散した希土類酸化物を得ることができる。

[0046] 分散手段 5：圧力容器内において、母材元素と賦活元素の塩の混合水溶液を、水とエタノールまたはグリコールとともに加熱し、水およびエタノールまたはグリコールの蒸発による圧力容器内の高圧化を利用して希土類酸化物を得てもよい。前述の方法はいずれも、良好な結晶性をもつ希土類酸化物を

得るために低くとも500℃以上の高温が必要となるのに比べて、高圧を利用するこの方法では、より低い100～300℃程度の温度で、より高い結晶性を有する希土類酸化物を得ることができる。

[0047] 基板5の上に絶縁層4を形成する方法には、例えば、

- ・基板5上で上記のいずれかの方法の化学反応を起こすことにより、基板5上に希土類酸化物を直接作製して成膜する方法、
 - ・上記のいずれかの方法で作製した希土類酸化物をターゲット材料として、スパッタ法を用いて基板5上に希土類酸化物を形成する方法、
 - ・CVD法、
 - ・熱酸化や自然酸化により形成された酸化シリコン(SiO₂)の上に、上記のいずれかの方法で作製した希土類酸化物を重ねる方法、または、
 - ・CVD法またはスパッタ法を用いて形成した他の絶縁層の上に、上記のいずれかの方法で作製した希土類酸化物を重ねる方法、
- などがある。

[0048] CVD法を用いた場合は、原料やガス流量を調整して組成を容易に調整することができることから、賦活元素の調整が容易である。

[0049] [工程3]

絶縁層4上に間隔を空けて対向配置されるように、一对の電極2を形成する。電極2は、例えばAu、Ag、Cu、Al、Ni、Cr、Ti、Pd等からなる。電極2とその下の絶縁層4との密着性を上げるために、電極2と絶縁層4との間に、Crおよび／またはTiからなる密着膜(図示せず)を形成してもよい。

[0050] 電極2および密着膜は、均一な膜を形成し、次に写真製版または電子線描画などを用いてレジストマスクによりパターンを形成し、次に不要な部分をエッチングまたはミリングして除去することによって形成される。

[0051] あるいは、電極2および密着膜は、所定の部分が開口したレジストマスクを絶縁層4の上に形成し、次にAuなどの金属層を蒸着またはスパッタリングなどによって堆積させ、その後にレジストマスクを除去することによって

形成されてもよい。

[0052] また、電極 2 の形状は、図 1 に示すように平面視において長方形でもよいが、これに限定されるものではない。例えば、電極 2 の形状は、ボウタイアンテナ状であってもよい。また例えば、電極 2 を互いに近付けることによって、アンテナ効果または電極 2 間のプラズモン共鳴を生じさせ、特定の波長のみの検出効率を大きくすることも可能である。

[0053] [工程 4]

電極 2 および絶縁層 4 の上にグラフェン層 1 を形成する。グラフェン層 1 は、エピタキシャル成長により形成される。あるいは、予め CVD 法を用いて別の基板に形成したグラフェンまたは機械剥離などで剥離したグラフェンを、電極 2 および絶縁層 4 の上に転写して貼り付けてもよい。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、例えば酸素プラズマなどの酸化雰囲気中でエッチングしてパターニングする。これにより、電極 2 の上や電極 2 の間のチャネル部分以外の不要なグラフェンを選択的に除去する。

[0054] 再び図 1 および図 2 を参照して例として説明すると、完成した電磁波検出器 100 の 2 つの電極 2 の間隔は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ である。各電極 2 の図 1 の $11-11$ 線方向の長さは $50\text{ }\mu\text{m}$ である。電極 2 は、最表面層が Au である金属の多層構造からなる。電極 2 の厚さは、 30 nm である。電極 2 と絶縁層 4 との間には、密着性を向上させるために、厚さ 10 nm の Cr 膜（図示せず）が形成されてもよい。絶縁層 4 は、 $1\text{ mol}\%$ プラセオジウム賦活酸化イットリウム ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}$, $1\text{ mol}\%$) からなり、厚さは数 $10\text{ nm}\sim 300\text{ nm}$ 、例えば 290 nm である。基板 5 は、P 型にドーパされたシリコンからなる。

[0055] 以上の工程 1～4 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。

[0056] 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 においては、光の入射によりイオン内殻電子遷移を生じる希土類酸化物を絶縁層 4 として用いることによって、絶縁層 4 の上に形成されたグラフェン層 1 に光

ゲートを発生させて、高感度な光検出を可能とする。

[0057] なお、グラフェンに光ゲートを発生させる技術として、グラフェン上に量子ドットを散布することが提案されている。しかしながら、量子ドットを用いる従来技術においては、電荷がグラフェンによってトラップされ、感度が悪化する問題があった。これに対し、本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器100においては、絶縁層4とグラフェン層1との間には直接的な電荷の移動およびトラップが生じない。したがって、量子ドットを光ゲート材料に用いた従来技術と比較して、感度を犠牲にすることなく高速な応答を実現できる。

[0058] また、量子ドットをグラフェン上に形成する手法は、量子ドットを含む溶液などを塗布する方式が一般的であるが、この手法では、量子ドットを均一にグラフェン上に配列することは極めて困難であり、検出感度にばらつきが大きくなる。他の方法を使用しても量子ドットを均一にグラフェン上に配列することは極めて困難である。したがって、例えば、量子ドットをイメージセンサに应用する場合、画素間にばらつきが生じるため性能が劣化する。これに対して、本発明のように希土類酸化物層をゲートとして用いる場合、製造工程内で賦活元素を母材中に均一に分散させることが容易であり、一様な感度をもつ膜を容易に形成することができる。

[0059] 本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器100は、絶縁層4に用いる賦活元素を変更することによって選択波長および感度を調整することができる利点を有する。例えば、ユウロピウムは、紫外波長域に対して感度を有し、イッテルビウムは、近赤外波長域に対して感度を有するため、例えば、紫外波長域に対して感度を有する電磁波検出器100を用いたい場合は、絶縁層4にユウロピウムを賦活する。また、絶縁層4に用いる賦活元素の量を調整することにより、電磁波検出器100の感度を調整することができる。さらに、電磁波検出器100は、イオン内殻電子遷移を用いることにより、母材および周囲の結晶場に影響を受けない先鋭かつ不変の吸収波長スペクトルを有する。

[0060] また、本発明の実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 では、異なるイオン内殻電子準位を有する希土類元素を絶縁層 4 に複数種賦活することで、波長感度の組み合わせを自由に選択できる。例えば、ユウロピウムとイッテルビウムの希土類元素を絶縁膜 4 に賦活することによって、紫外波長域と近赤外波長域の波長の電磁波を検出できる電磁波検出器 100 を得ることができ、複数の希土類元素を複数賦活することにより、波長感度の組み合わせを自由に選択できる。したがって、バンドギャップよりも短波長の光に一樣に感度を有する半導体基板を光ゲート材料に用いる従来技術に比べて、電磁波検出器 100 では、対象波長外の電磁波が入射した際にノイズが発生しない。このように、電磁波検出器 100 は、広い波長域の電磁波を、高感度で検出することができる。

[0061] ここで、絶縁層 4 として、単層の絶縁層の例を示したが、これに限定されず、例えば、賦活する希土類元素が異なる絶縁層を、複数積層させても構わないし、平面方向に複数並べて配置しても構わない。

[0062] 変形例 1.

次に、図 6 を参照して、全体が 150 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変形例 1 について説明する。変形例 1 では、電磁波検出器 150 の絶縁層 4 の上には、間隔を空けて対向配置された一対の電極 2 と電極 20 とが設けられている。電極 2 と電極 20 とは、互いに異なる金属からなる。

[0063] 例えば、電極 2 は Ti であり、電極 20 は Pd であってもよい。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および接触抵抗が異なる。したがって、一方の電極 2 と他方の電極 20 とが互いに異なる金属からなる場合、ソース電極とドレイン電極との間で、グラフェン層 1 の有するエネルギーギャップが異なるようになる。この結果、電磁波が照射された場合、発生したキャリアに起因する電極 2 と電極 20 との間の光電流が増大することになる。したがって、電磁波検出器 150 の感度が向上する。

[0064] 変形例 2.

さらに、図7を参照して、全体が160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変形例2について説明する。変形例2では、電磁波検出器160の絶縁層4の上には、電極2ではなく、グラフェン層1が設けられている。グラフェン層1の上には、絶縁体からなる保護膜9が設けられ、保護膜9の上に間隔を空けて対向配置された一对の電極2が設けられている。保護膜9は、電極2を形成する際にグラフェン層1がプロセスダメージを受けるのを防止するとともに、外部からの不純物およびノイズなどからグラフェン層1を保護することができる。したがって、より性能の高い電磁波検出器が得られる。

[0065] 変形例3.

次に、本発明の実施の形態1にかかる電磁波検出器の変形例3について説明する。変形例3では、グラフェン層1は、乱層構造を有する。

[0066] 次に、乱層構造のグラフェン層1を有する電磁波検出器の製造方法について説明する。変形例3では、乱層構造のグラフェン層を形成する工程より前の工程は、実施の形態1の工程1～4と同様であるため、説明を省略する。

[0067] 工程4の後、表面に露出しているグラフェン層の上に、CVDで作製したグラフェン層を複数回転写し、グラフェン層を乱層構造とする。その後、チャンネル領域以外のグラフェンを除去する。これにより、乱層構造のグラフェンチャンネルを得ることができる。

[0068] あるいは、上記のようなグラフェン層の複数回の転写は、工程4の前に行われてもよい。

[0069] 次に、変形例3の効果について説明する。通常の積層グラフェンにおける積層の態様は、A-B積層と呼ばれ、グラフェンは、格子が整合した状態で積層される。一方、CVDにより作製したグラフェンは多結晶であり、グラフェン上に更にグラフェンを複数回転写した場合や、CVDで下地のグラフェンを核としてグラフェンを積層した場合は、グラフェン層の構造は、格子が不整合な状態である乱層構造となる。乱層構造のグラフェンは、層間の相互作用の影響が少なく、単層グラフェンと同等の性質を持つ。

[0070] さらに、グラフェン層では、通常、下地となる絶縁層４のキャリア散乱の影響を受けてキャリア移動度が低下する。一方、乱層構造を有するグラフェン層では、絶縁層４のとは接触するグラフェンはキャリア散乱の影響を受けるものの、グラフェン上に乱層構造で積層されたグラフェンはキャリア散乱の影響を受けにくくなる。このため、グラフェン層１におけるキャリア移動度が向上し、電磁波検出器の性能が向上する。

[0071] 変形例３における電磁波検出器の構成は、他の実施の形態にも適用することができる。

[0072] 実施の形態２．

図８は、全体が１７０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断面図である。図８の断面において、絶縁層４は、基板５を完全には覆っていない。絶縁層４は、基板５の表面を露出するように形成された貫通孔を有する。グラフェン層１は、貫通孔の中で基板５に接している。言い換えれば、グラフェン層１は、基板５に接触する領域と、絶縁層４に接触する領域とを有する。

[0073] 次に、電磁波検出器１７０の製造方法について説明する。まず、基板５を準備する（工程１Ａ）。次に、基板５の上に絶縁層４を形成する（工程２Ａ）。ここまでの工程は、実施の形態１の工程１および工程２と同様である。

[0074] 次に、絶縁層４の一部をエッチング処理等の除去処理によって除去する（工程３Ａ）。その後、絶縁層４上に間隔を空けて対向配置されるように、一対の電極２を形成する（工程４Ａ）。工程４Ａは、実施の形態１の工程３と同様である。そして、電極２、絶縁層４および基板５の上にグラフェン層１を形成する（工程５Ａ）。

[0075] 次に、実施の形態２にかかる電磁波検出器１７０の効果について説明する。実施の形態２では、グラフェン層１の一部が基板５と接している。この接触部分は、ショットキー構造となっている。これにより、基板５にバックゲート電圧が印加された場合、電磁波検出器１７０の性能を向上させることができる。

[0076] また、基板 5 に電磁波の検出波長を吸収する材料を用いた場合、グラフェン-基板ショットキーにより、基板 5 で生成されたキャリアをグラフェン層 1 に直接注入することができる。すなわち、絶縁層 4 を介して基板 5 で生じた電界変化により、グラフェン層 1 にゲート電圧の変化が生じる。これにより、基板 5 からグラフェン層 1 に注入されたキャリアに加えて、基板 5 で生じた電界変化によりグラフェン層 1 の導電率が変化するため、電磁波検出器 170 の検出感度は向上する。

[0077] ここでは、ソース・ドレイン電極を有する構造について説明したが、本発明はこれに限定されない。例えば、電磁波検出器 170 は、ソースおよびドレインのいずれか一方のみを有する構造であってもよい。この場合、電磁波検出器 170 は、ソースまたはドレインと、ゲートとを有する 2 端子のダイオード構造となる。この構造を有する電磁波検出器 170 では、ショットキー接合により、OFF 動作が可能となる。

[0078] また、電磁波検出器 170 では、OFF 動作時は暗電流が低下するため、ノイズが低減される。したがって、より性能の高い電磁波検出器が得られる。

[0079] 実施の形態 2 における電磁波検出器 170 の構成は、他の実施の形態にも適用することができる。

[0080] 実施の形態 3.

図 9 は、全体が 200 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。実施の形態 3 では、基板 5 の上には、絶縁層 6 が設けられている。実施の形態 3 の絶縁層 6 と実施の形態 1 の絶縁層 4（図 2 参照）とは、材質である希土類元素の組み合わせが異なる。

[0081] 図 10 は、絶縁層 6 を構成する希土類酸化物の結晶構造を示す模式図である。絶縁層 6 は、母材酸化物中の希土類原子（母材原子）であるイットリウム、ランタン、ガドリニウム、またはルテチウムの一部を、光を吸収する作用を有する光増感原子と、発光中心として作用する発光中心原子と、で置換した構造を有する。光増感原子は、セリウム、ネオジム、およびイッテルビ

ウムの中の1つ以上の原子を含む。発光中心原子は、プラセオジウム、サマリウム、ユウロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、およびツリウムの中の1つ以上の原子を含む。

[0082] 次に、電磁波検出器200の動作原理について説明する。図11は、絶縁層6を構成するイッテルビウム、ツリウム賦活酸化イットリウム ($Y_2O_3 : Tm, Yb$) の電子についてのエネルギー準位を示す模式図である。イッテルビウム、ツリウム賦活酸化イットリウムに $1.0 \mu m$ の波長の電磁波を入射した場合、イッテルビウムイオンの4f電子殻の電子について、イオン内殻電子遷移 ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) が生じる。

[0083] このイオン内殻電子遷移によってイッテルビウムイオンの電子が得たエネルギーは、ツリウムイオンのイオン内殻電子遷移に用いられる。ここで、このような賦活元素間における発光を伴わないエネルギー授受を、LRET (Luminescence Resonance Energy Transfer、発光共鳴エネルギー移動) と呼ぶ。

[0084] このとき、電磁波検出器200では、上述の通り、イッテルビウムイオンおよびツリウムイオンで生じたイオン内殻電子遷移により、絶縁層6の内部に、イオン内殻電子遷移に起因する内部電界が生じる。

[0085] 一般的な蛍光物質の蛍光寿命がナノ秒オーダーであるのに比べて、ツリウムイオンの蛍光寿命は、より長く、ミリ秒オーダーである。なお、ツリウムイオンに限らず、他の希土類元素イオンの蛍光寿命も、ミリ秒オーダーである。電磁波の入射およびLRETによって、ツリウムイオンの内殻電子準位内では、多段階のイオン内殻電子遷移が生じる。その後、入射した電磁波のエネルギーより高いエネルギーを有する電磁波（すなわち、 $0.45 \sim 0.50 \mu m$ 、 $0.64 \sim 0.68 \mu m$ 、および $0.78 \sim 0.84 \mu m$ の波長を有する電磁波）がツリウムイオンから放出される。

[0086] 再び図9を参照して、入射した電磁波のエネルギーより高いエネルギーを有する電磁波がツリウムイオンから放出されることにより得られる効果について説明する。ツリウムイオンから放出された電磁波は、グラフェン層1に

吸収される。ツリウムイオンから放出された電磁波は入射した電磁波のエネルギーより高いエネルギーを有するため、グラフェン層 1 の光応答性は、イッテルビウムおよびツリウムの賦活により向上する。

[0087] また、ツリウムイオンから放出された電磁波は、基板 5 にも吸収される。したがって、基板 5 内に光キャリア（光によって生じた電子および／または正孔）が生じ、光ゲート効果が発生する。

[0088] このように、母材酸化物に光増感原子と発光中心原子とを賦活することにより、グラフェン層 1 の光応答性の増加効果と、基板 5 内の光キャリア発生に伴う光ゲート効果と、光増感原子と発光中心原子との間のイオン内殻電子遷移に起因して発生した絶縁層 6 内の内部電界による光ゲート効果と、の 3 つの効果が得られ、電磁波を高感度に検出できる。

[0089] さらに、光増感原子および発光中心原子は、基板 5 が吸収することができない波長を有する電磁波が入射された場合であっても、その波長を、基板 5 が吸収することができる波長へと変換することができる。例えば、前述の例では、1.0 μm の波長を有する電磁波を入射した場合、ツリウムイオンから放出される電磁波の波長は、0.45～0.50 μm 、0.64～0.68 μm 、および 0.78～0.84 μm である。基板 5 が 1.0 μm の波長の電磁波を吸収できない場合であっても、0.45～0.50 μm 、0.64～0.68 μm 、または 0.78～0.84 μm の波長の電磁波を吸収できる場合には、光増感原子および発光中心原子による波長変換により、基板 5 は光感度を有することができる。このように、光増感原子および発光中心原子は、基板 5 の光ゲート効果により高感度化される波長域を調節する作用を有する。

[0090] 以上では、絶縁層 6 の材質がイッテルビウム、ツリウム賦活酸化イットリウムである例について説明したが、他の希土類酸化物で絶縁層 6 を構成した場合も、実施の形態 3 の効果を同様に発揮できる。上記の例では、光増感剤として機能するイッテルビウムは、近赤外域の波長の光に対して感度が高いため、近赤外域の波長の光を高感度に検出できるものであった。これに対し

て、セリウムは紫外域の波長の光に対して感度が高く、ネオジムは中赤外域の波長の光に対して感度が高い。したがって、光増感剤として機能する希土類元素を変更することにより、高感度に検出する光の波長を選択することができる。

[0091] 実施の形態4.

図12は、全体が300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。実施の形態4では、基板5の上には、絶縁層7が設けられている。実施の形態4の絶縁層7と実施の形態1、2の絶縁層4（図2および図8参照）および実施の形態3の絶縁層6（図9参照）とは、材質である希土類元素の組み合わせが異なる。

[0092] 図13は、絶縁層7を構成する希土類酸化物の結晶構造を示す模式図である。絶縁層7は、母材酸化物中の希土類原子（母材原子）であるイットリウム、ランタン、ガドリニウム、またはルテチウムの一部を、発光中心として作用する発光中心原子と、光キャリアを蓄える作用を有する蓄光原子と、で置換した構造を有する。発光中心原子は、ユウロピウム、ツリウム、およびイッテルビウムのうちの1つ以上の原子を含む。蓄光原子は、セリウム、ジスプロシウム、およびテルビウムのうちの1つ以上の原子を含む。

[0093] 次に、電磁波検出器300の動作原理について説明する。図14は、絶縁層7を構成するユウロピウム、ジスプロシウム賦活酸化イットリウム（ $Y_2O_3 : Dy, Eu$ ）に関して、電磁波を入射した場合の発光原理について説明する模式図である。ユウロピウム、ジスプロシウム賦活酸化イットリウムに、例えば $0.26\mu m$ の波長の電磁波が入射すると、ユウロピウムイオンのイオン内殻電子遷移とこれに伴う発光が生じる。また、 Eu^{2+} の基底状態である4f準位と、励起状態である5d準位との間の電子遷移（励起）と、再結合に伴う発光も生じる。

[0094] このとき、電磁波検出器300では、上述の通り、ユウロピウムイオンで生じたイオン内殻電子遷移及び上述した電子遷移（励起）により、絶縁層6の内部に、イオン内殻電子遷移に起因する内部電界が生じる。

- [0095] ここで、「励起」という用語は、一般的に、（a）光吸収などによる電子－正孔対の生成、すなわち、電子が基底準位からエネルギーの高い準位に遷移するとともに、基底準位に正孔が生じること、および、（b）上記で定義したイオン内殻電子遷移のいずれの概念を含むものである。ただし、本明細書においては、混同を避ける目的のため、光吸収などによる電子－正孔対の生成を「励起」と呼び、イオン内殻電子遷移の場合には「励起」という用語を用いない。
- [0096] 電磁波の入射の直後から生じる上記のような発光に加えてまたは同時に、以下の原理により蓄光作用が生じる。電磁波の入射による励起によって、 Eu^{2+} の4f電子殻に正孔が生じる。f軌道を空の状態にして安定した電子配置を得るために、 Eu^{2+} の4f電子殻の正孔が放出され、 Eu^{2+} は Eu^{1+} になる。放出された正孔は、熱的に酸素原子によって構成される価電子帯に解放され、価電子帯を経由して、正孔トラップとして機能するジスプロシウムイオンの Dy^{3+} に捕獲される。これにより、 Dy^{3+} は Dy^{4+} になる。つまり、電磁波の照射によってユウロピウムイオンが生じた光キャリアが、ジスプロシウムイオンに蓄えられる。
- [0097] 電磁波の入射が止まった後、 Dy^{4+} に捕獲されている正孔は、徐々に熱的に放出され、価電子帯を経由して、 Eu^{1+} と再結合し、ユウロピウムイオンの発光を生じる。このようにして、電磁波の入射が止まった後も、ユウロピウムイオンの発光が継続する。
- [0098] 再び図12を参照して、電磁波検出器300により得られる効果について説明する。ユウロピウムイオンから放出された電磁波は、グラフェン層1および基板5に吸収される。したがって、グラフェン層1の光応答が増加するとともに、基板5内に光キャリアが生じるため、光ゲート効果が発生する。
- [0099] このように、電磁波検出器300により、グラフェン層1の光応答の増加効果と、基板5内の光キャリア発生に伴う光ゲート効果と、発光中心原子から発光に伴う絶縁層7内の内部電界による光ゲート効果と、の3つの効果が得られ、電磁波を高感度に検出できる。

[0100] さらに、電磁波検出器 300 では、電磁波の入射時から電磁波の入射停止後にかけて、ユウロピウムイオンの発光が継続するため、検出の応答が継続する。継続する検出の応答を積算することによって、電磁波検出器 300 は、従来の電磁波検出器では検出できない微弱な光についても感度良く検出することができる。

[0101] 以上では、絶縁層 7 の材質がユウロピウム、ジスプロシウム賦活酸化イットリウムである例について説明したが、上述した他の希土類酸化物で絶縁層 7 を構成した場合も、実施の形態 4 の効果を同様に発揮できる。

[0102] 実施の形態 5.

図 15 は、全体が 400 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。実施の形態 5 では、絶縁層 4 および電極 2 の上には、電極 2 の両方に接続されるように二次元材料層 8 が設けられている。

[0103] 二次元材料層 8 は、遷移金属ダイカルコゲナイド、黒リン (Black Phosphorus)、シリセン、ゲルマネンなどの二次元材料からなる。遷移金属ダイカルコゲナイドは、例えば MoS_2 、 WS_2 、 WSe_2 である。これらの二次元材料は、グラフェンと同様に、原子が二次元面内に単層状態で配列可能な材料である。

[0104] 二次元材料層 8 は、単層または 2 層以上の二次元材料からなる。2 層以上の構造を有する場合、二次元材料層 8 は、一種類の二次元材料を積層したもの、または、二種類以上の二次元材料を積層したものであってもよい。あるいは、二次元材料層 8 は、グラフェンと、一種類以上の他の二次元材料と、を積層したものであってもよい。あるいは、二次元材料層 8 は、プロベスカイトとグラフェンを接合したもの、または、異なる二次元材料を接合したものであってもよい。

[0105] 二次元材料層 8 の層数を調整することにより、バンドギャップの大きさを調整することができる。バンドギャップを有することにより、二次元材料層 8 のオフ電流をほぼゼロにすることができる。また、バンドギャップの大きさを調整することにより、吸収される電磁波の波長を選択する作用を持たせ

ることができる。例えば、 MoS_2 、 WS_2 は、可視光波長に相当するバンドギャップを有し、黒リンは、中赤外域の光の波長に相当するバンドギャップを有する。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調整する必要がなく、二次元材料層 8 の層数を調整することで足りるため、電磁波検出器 400 は、製造工程が容易である。

[0106] また、二次元材料層 8 の層数を調整することによりバンドギャップの大きさを調整することができるため、典型的な波長選択法である光学フィルタを用いる必要がなく、光学部品の点数を低減することができる。これにより、光学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。

[0107] さらに、二次元材料層 8 の積層方向を制御することによって、特定の偏光を有する入射光のみを選択的に検出する電磁波検出器 100 を実現できる。

[0108] また、二次元材料層 8 を、異なる二次元材料をヘテロ接合したものとし、ことにより、量子井戸効果およびトンネル効果を実現できる。これにより、ノイズを低減できるとともに、光キャリアの再結合を低減できるため、検出感度を向上することができる。特に、熱雑音が支配的となる赤外波長域において、二次元材料層 8 が熱雑音を低減させるトンネル効果を有することは、大きな利点である。これにより、電磁波検出器 100 は、高温で、例えば常温で、動作することができる。

[0109] なお、実施の形態 2～4 を実施の形態 5 に適用することもできる。

[0110] 実施の形態 6.

図 16 は、全体が 1000 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アレイの上面図である。図 16 の電磁波検出器アレイ 1000 では、実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 が、 2×2 のマトリックス状に配置されているが、配置する電磁波検出器 100 の数はこれに限定されるものではない。また、図 16 では、電磁波検出器 100 は、2 次元に所定の周期で配列されているが、1 次元に所定の周期で配置されてもよい。また、周期的ではなく異なる間隔で配置してもよい。

[0111] 図 16 では、実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100 が配置されている

が、これに限定されず、実施の形態2にかかる電磁波検出器170、実施の形態3にかかる電磁波検出器200、実施の形態4にかかる電磁波検出器300、または実施の形態5にかかる電磁波検出器400が配置されてもよい。

[0112] このように、電磁波検出器100を用いた電磁波検出器アレイ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から選択された任意の波長域の電磁波を検出できる。特にアレイ化することでイメージセンサとしても使用できる。例えば、電磁波検出器アレイ1000を車載センサに適用した場合、光学系の切り替えにより、昼間は可視光画像用カメラとして使用でき、夜間は赤外線カメラとしても使用することも可能であり、検出波長によってカメラを使い分ける必要が無い。

[0113] 電磁波検出器アレイ1000の外側に、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読出回路または行列選択回路などの検出回路を設置することが好ましい。また、読出回路または行列選択回路などの検出回路を別の半導体チップに設け、電磁波検出器アレイ1000と bumps 等で電氣的に接続しても構わない。図17は、全体が10000で表される、このような検出回路の一例を示す模式図である。以下、電磁波検出器アレイ1000を構成する電磁波検出器100を画素とも呼ぶ。検出回路10000は、電磁波検出器アレイ1000の画素100を垂直方向に走査する垂直走査回路10と、画素100を水平方向に走査する水平走査回路11と、各回路にバイアス電圧を供給するバイアス回路12と、水平走査回路11からの信号を電磁波検出器アレイ1000の外部へ出力する出力回路13とを備える。

[0114] 検出回路10000は、1画素毎に電磁波検出器100の応答を検出する。具体的には、垂直走査回路10に電圧を印加して1つの行を選択し、水平走査回路11に電圧を印加して1つの列を選択することで1画素の応答を読み出す。垂直走査回路10により選択した行を固定し、水平走査回路11に順次電圧を印加することによって、当該行の画素応答を全て読み出す。その

後、同様に、垂直走査回路 10 に電圧を印加して他の行を選択し、水平走査回路 11 に順次電圧を印加することによって、当該他の行の画素応答を全て読み出す。これを繰り返すことで全画素の応答を読み出すことができる。

[0115] 本実施の形態では、垂直走査回路 10 と水平走査回路 11 を用いて 1 画素毎に応答を読み取る方法について説明したが、これに限定されず、行毎、列毎に応答を読みだしてもよいし、他の手法を用いてもよい。

[0116] 実施の形態 7.

図 18 は、全体が 2000 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アレイの上面図である。図 18 では、互いに種類の異なる電磁波検出器 100a、100b、100c、100d が、2×2 のマトリックス状に配置されている。配置する電磁波検出器の数はこれに限定されるものではない。図 18 では、電磁波検出器 100a、100b、100c、100d は、2 次元に所定の周期で配列されているが、1 次元に所定の周期で配置されてもよい。また、周期的ではなく異なる間隔で配置してもよい。

[0117] 電磁波検出器 100a、100b、100c、100d は、それぞれ、実施の形態 1 にかかる電磁波検出器 100、実施の形態 2 にかかる電磁波検出器 170、実施の形態 3 にかかる電磁波検出器 200、実施の形態 4 にかかる電磁波検出器 300、または実施の形態 5 にかかる電磁波検出器 400 のいずれであってもよい。実施の形態 1～4 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とにより、電磁波検出器アレイ 2000 は、少なくとも異なる 2 帯域の波長の電磁波を検出することができる。

[0118] これにより、電磁波検出器アレイ 2000 は、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、および電波の波長域においてもカラー化（波長を識別）した画像を得ることができる。

[0119] また、電磁波検出器アレイ 2000 は、少ない画素数であっても、物体の位置検出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強度を検出するイメージセンサが得られる。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。

[0120] さらに、検出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、偏光識別イメージセンサを形成することもできる。例えば、検知する偏光角度を 0° 、 90° 、 45° 、 135° としが画素4つを一単位として、複数配置することで偏光イメージングが可能になる。偏光識別が可能なイメージセンサは、例えば人工物と自然物の識別や、材料識別、赤外波長域における同一温度物体の識別、物体間の境界の識別、等価的な分解能の向上などが可能になる。

[0121] ここで、実施の形態1～5にかかる電磁波検出器の構成は、他の実施の形態にも適用することができる。例えば、複数の実施の形態を組みわせて、それぞれの絶縁層を積層させたり、平面方向に並べて配置させたりすることも可能である。

符号の説明

[0122] 1 グラフェン層、2, 20 電極、3 裏面電極、4 絶縁層、5 基板、6, 7 絶縁層、8 二次元材料層、9 保護膜、10 垂直走査回路、11 水平走査回路、12 バイアス回路、13 出力回路、100 電磁波検出器、1000 電磁波検出器アレイ、10000 検出回路。

請求の範囲

- [請求項1] 表面と裏面とを有する基板と、
前記基板の表面上に設けられた、希土類酸化物で構成された絶縁層と、
前記絶縁層の上に設けられ、間隔を空けて対向配置された一対の電極と、
前記絶縁層の上に、前記一対の電極と電氣的に接続するように設けられた二次元材料層と、を含み、
前記希土類酸化物は、第1希土類元素の酸化物からなる母材と、前記母材に賦活された、前記第1希土類元素と異なる第2希土類元素と、を含むことを特徴とする電磁波検出器。
- [請求項2] 前記絶縁層は、前記基板の表面を露出するように形成された貫通孔を有し、
前記二次元材料層は、前記貫通孔の中で前記基板に接してい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3] 前記絶縁層は、電磁波の入射によって、前記母材に賦活された前記第2希土類元素のイオン内殻電子遷移により電界を生じ、前記二次元材料層は、前記電界により電気量の変化を発生する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] 前記希土類酸化物は、前記母材に賦活された、発光中心として機能する第3希土類元素を更に含み、
前記第2希土類元素は、光増感原子として機能す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] 前記第3希土類元素は、
前記第2希土類元素から電子のエネルギーを受け取ることによって生じる、基底準位から前記基底準位より高い第1エネルギー準位へのイオン内殻電子遷移と、
エネルギーを放出することによって生じる、前記第1エネルギー準

位から前記第1エネルギー準位より低い第2エネルギー準位へのイオン内殻電子遷移と、

を経ることによって発光することを特徴とする請求項4に記載の電磁波検出器。

[請求項6] 前記第1エネルギー準位と前記基底準位との差は、前記第1エネルギー準位と第2エネルギー準位との差より小さいことを特徴とする請求項5に記載の電磁波検出器。

[請求項7] 前記希土類酸化物は、前記母材に賦活された、蓄光作用を有する第4希土類元素を更に含み、

前記第2希土類元素は、発光中心として機能す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8] 前記第1希土類元素は、イットリウム、ランタン、セリウム、ガドリニウム、およびルテチウムからなるグループから選択された1つ以上の元素からなり、

前記第2希土類元素は、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、およびイッテルビウムからなるグループから選択された1つ以上の元素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。

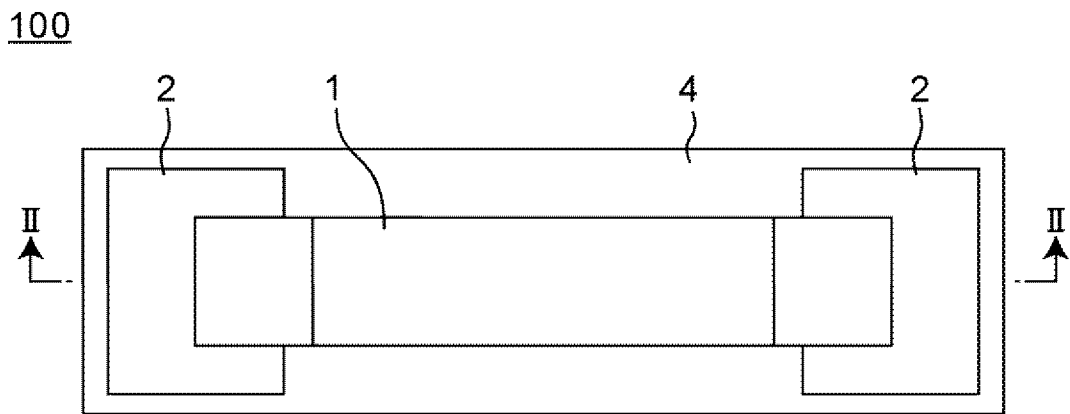
[請求項9] 前記第1希土類元素は、イットリウム、ランタン、ガドリニウム、およびルテチウムからなるグループから選択された1つ以上の元素からなり、

前記第2希土類元素は、セリウム、ネオジウム、およびイッテルビウムからなるグループから選択された1つ以上の元素からなり、

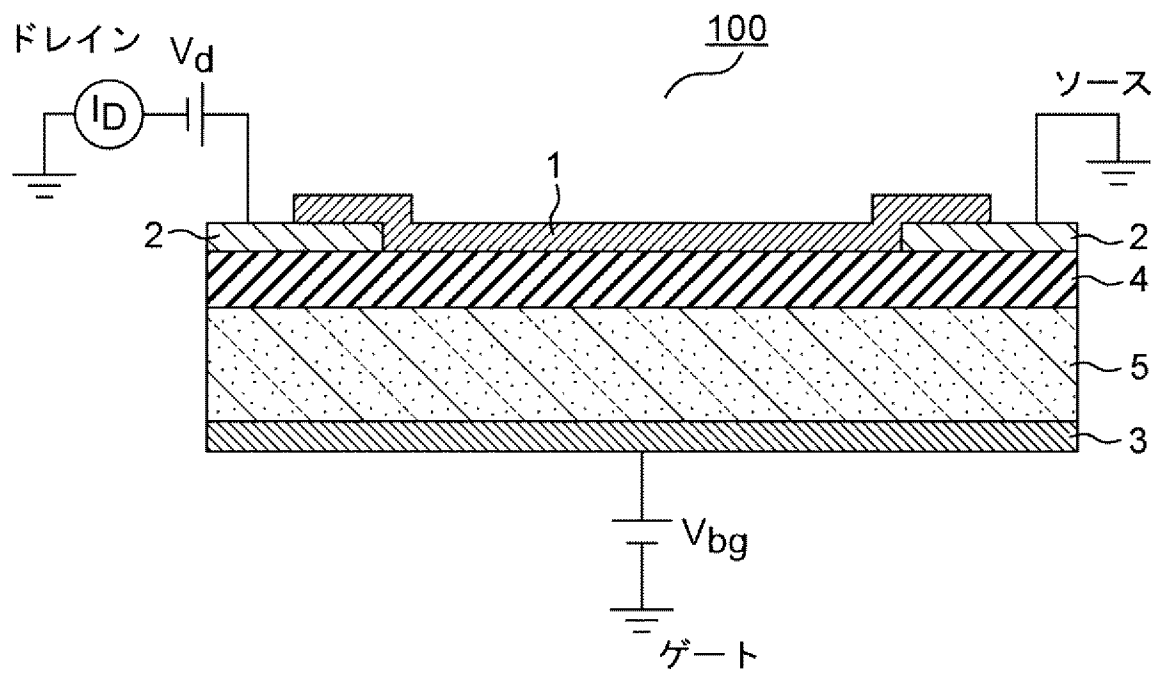
前記第3希土類元素は、プラセオジウム、サマリウム、ユウロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、およびツリウム、からなるグループから選択された1つ以上の元素からなることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の電磁波検出器。

- [請求項10] 前記第1希土類元素は、イットリウム、ランタン、ガドリニウム、およびルテチウムからなるグループから選択された1つ以上の元素からなり、
- 前記第2希土類元素は、ユウロピウム、ツリウム、およびイッテルビウムからなるグループから選択された1つ以上の元素からなり、
- 前記第4希土類元素は、セリウム、ジスプロシウム、およびテルビウムからなるグループから選択された1つ以上の元素からなることを特徴とする請求項7に記載の電磁波検出器。
- [請求項11] 前記二次元材料層の上に設けられた、絶縁体からなる保護膜を更に含むことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の電磁波検出器。
- [請求項12] 前記電極のそれぞれは、互いに異なる金属からな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] 前記二次元材料層は、グラフェン、遷移金属ダイカルコゲナイド、グラフェン、黒リン、シリセン、およびゲルマネンからなるグループから選択された二次元材料からなり、単層または多層構造であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の電磁波検出器。
- [請求項14] 前記二次元材料層は、乱層構造を有することを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の電磁波検出器。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれかに記載の複数の電磁波検出器が、1次元方向または2次元方向にアレイ状に配置されたことを特徴とする電磁波検出器アレイ。

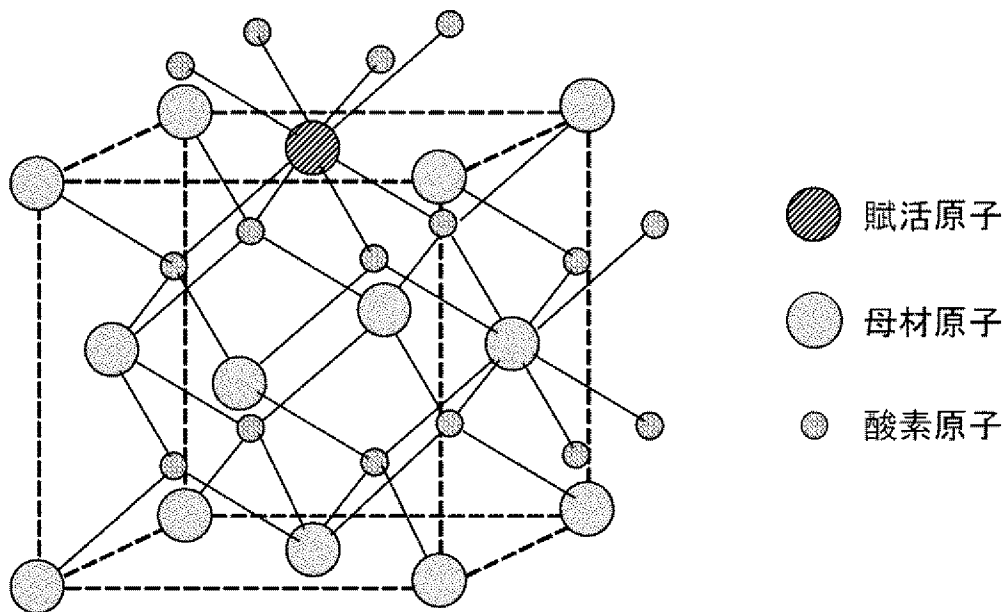
[図1]



[図2]



[図3]



[図4]

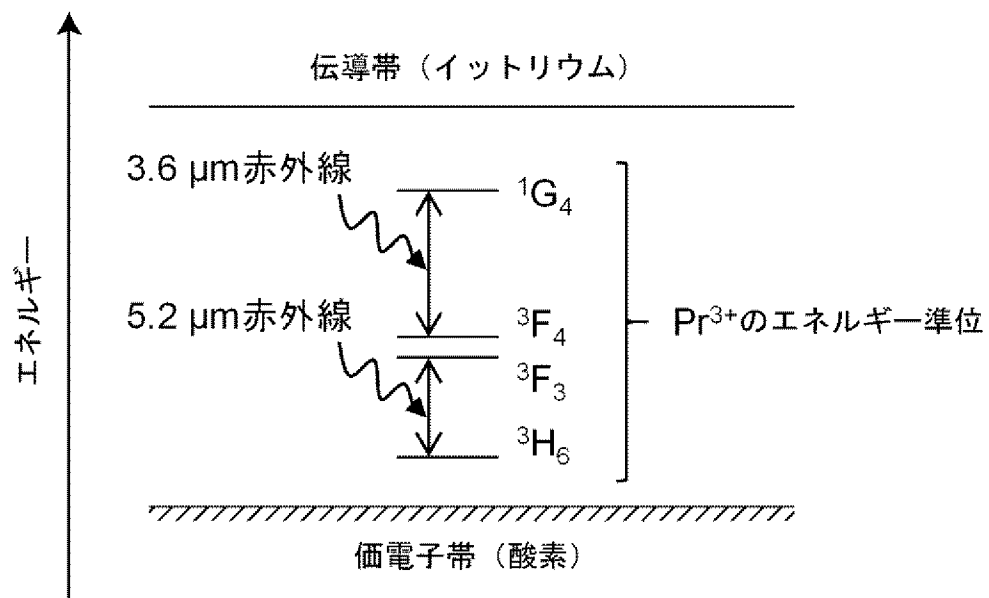
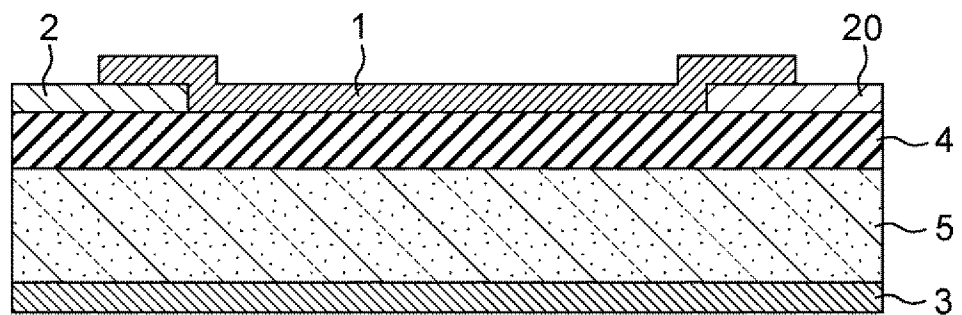
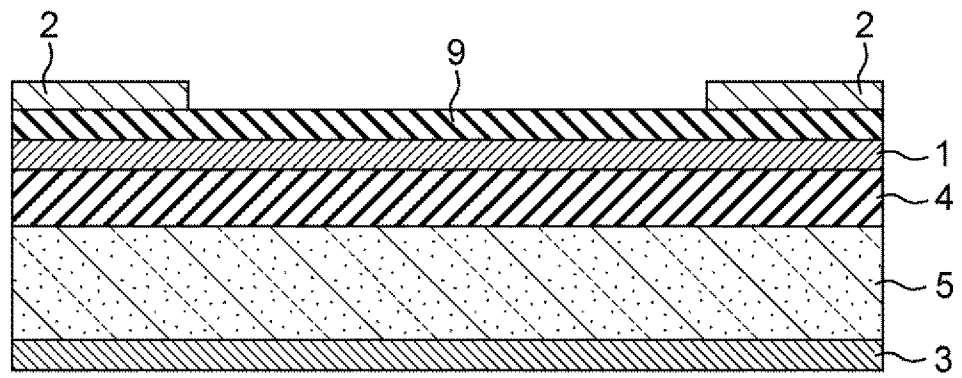


Figure 1 is a graph showing the relationship between drain current (I_d) and back-gate voltage (V_{bg}). The dashed curve represents the state without light illumination, and the solid curve represents the state with light illumination. The minimum current point shifts from V_{DP} to $V_{DP} + V_{ph}$, and the current increases by ΔI_{ph} at a fixed V_{bg} .

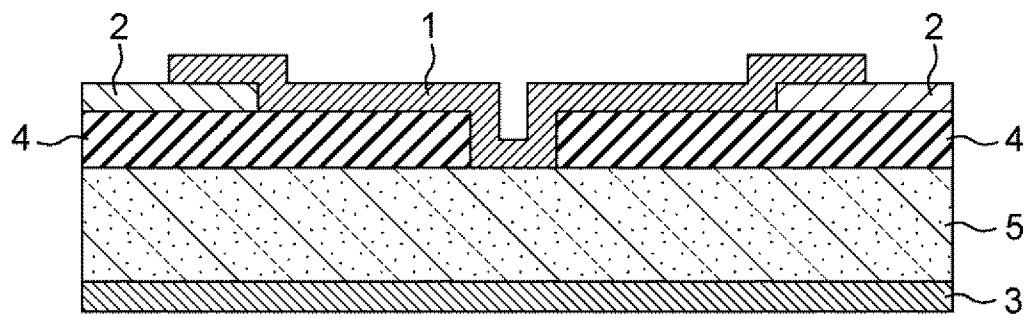
150



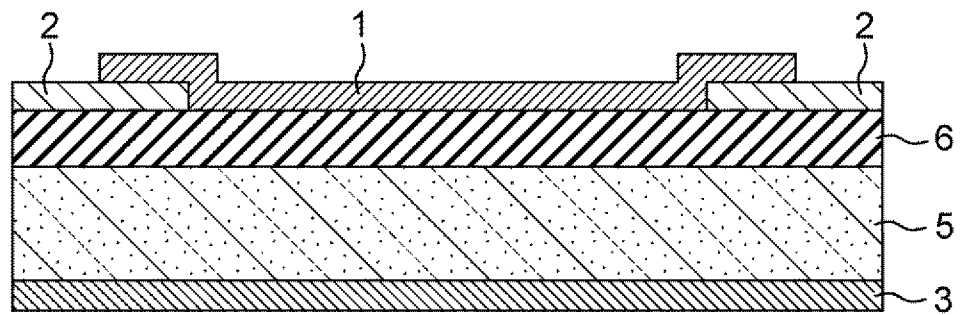
[図7]

160

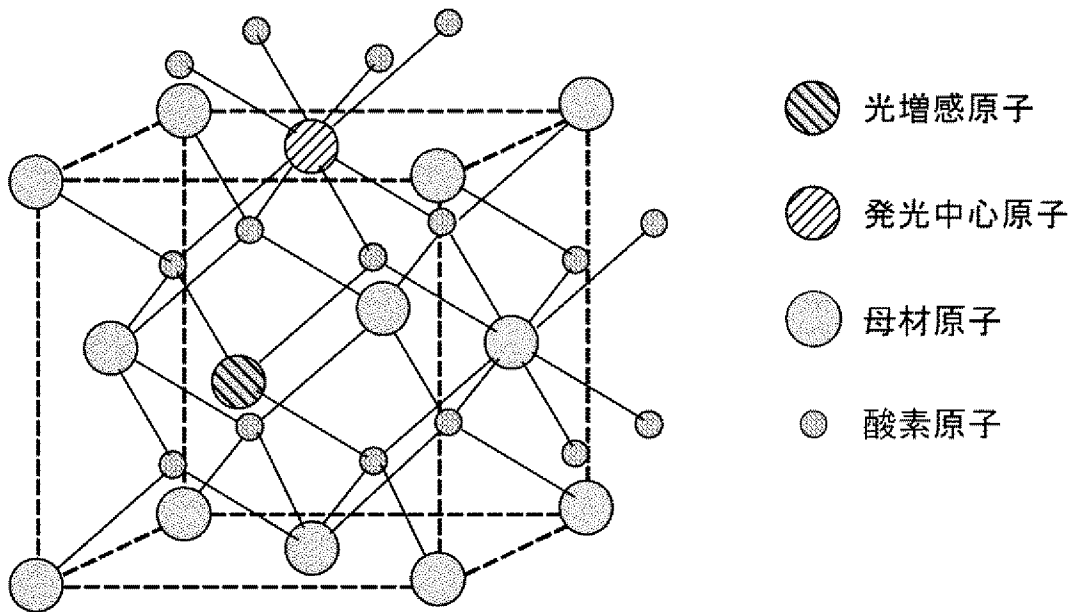
[図8]

170

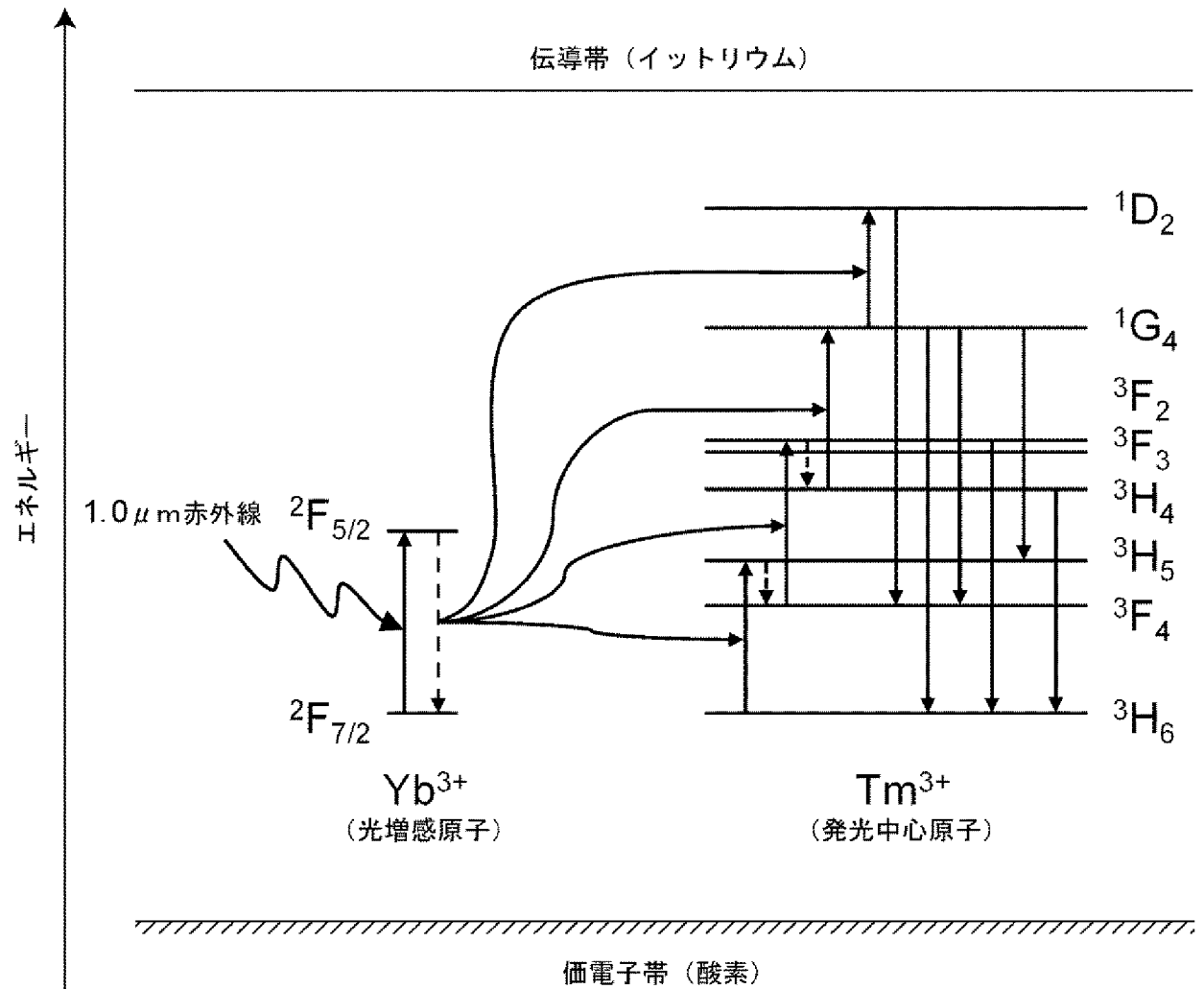
[図9]

200

[図10]

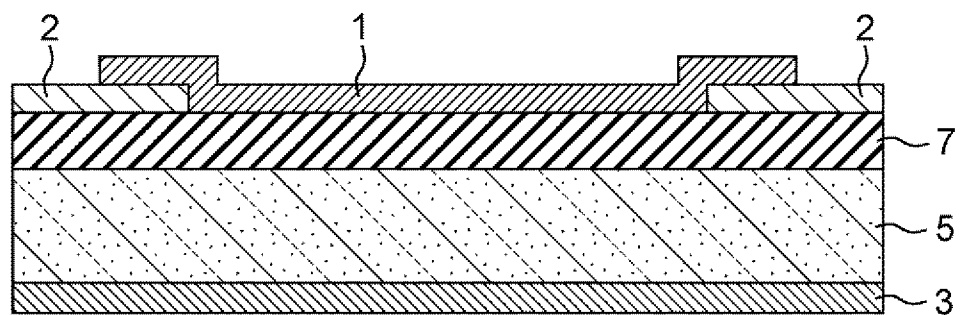


[図11]

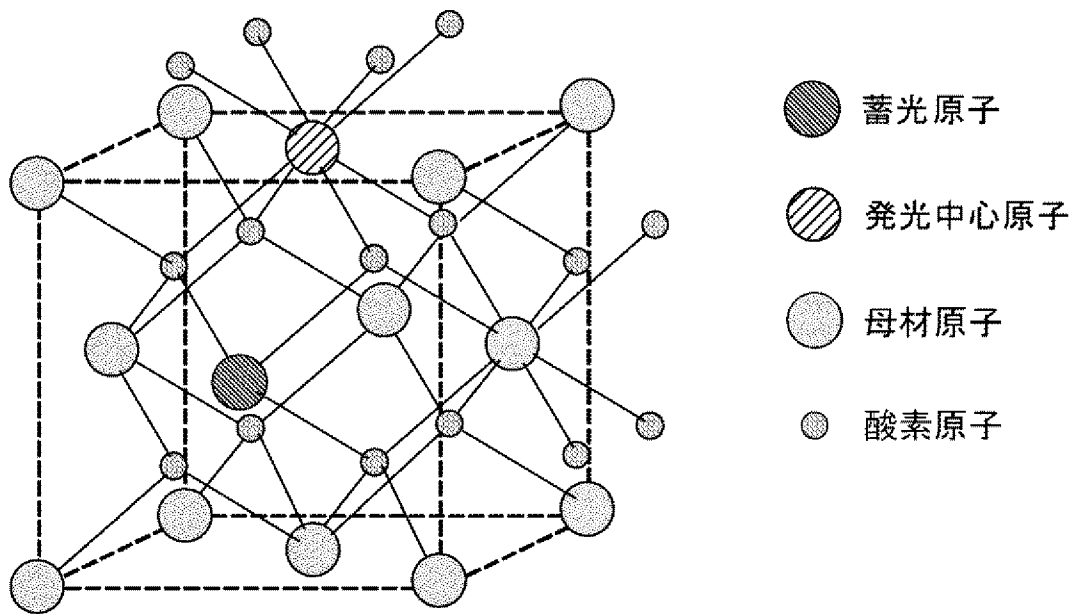


[図12]

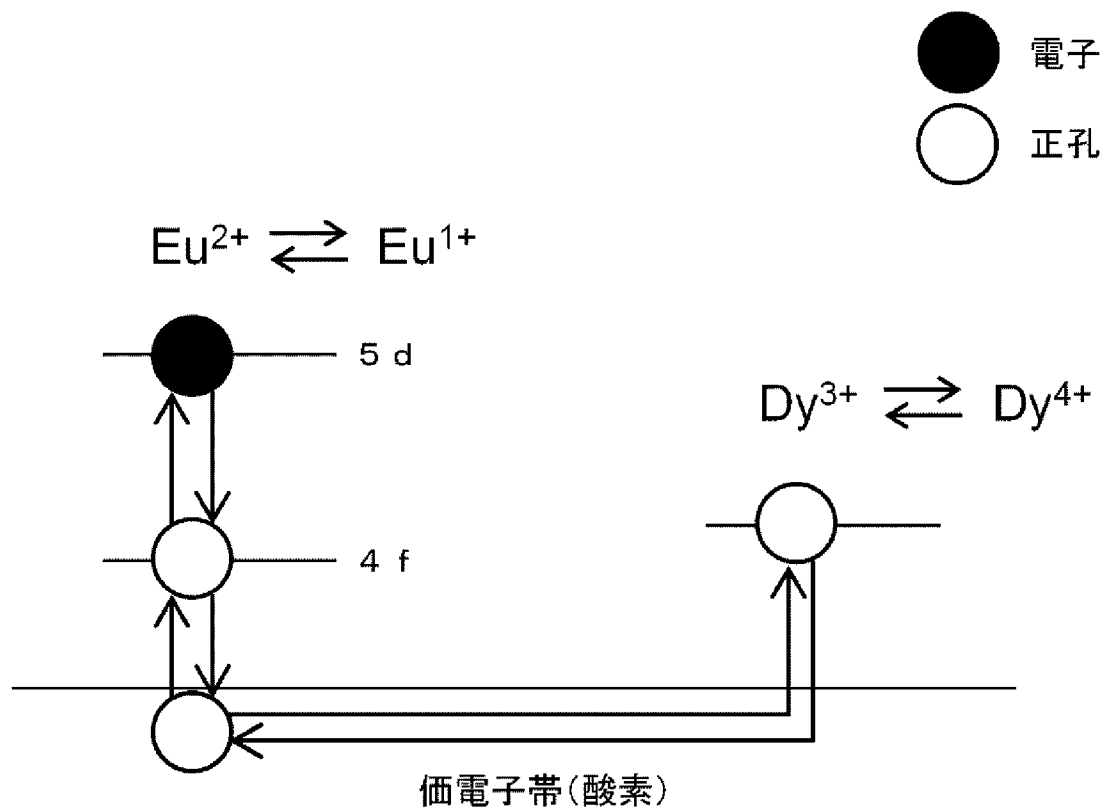
300



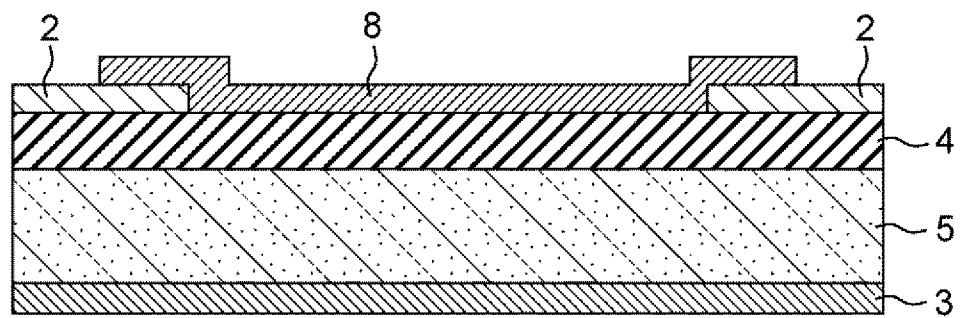
[図13]



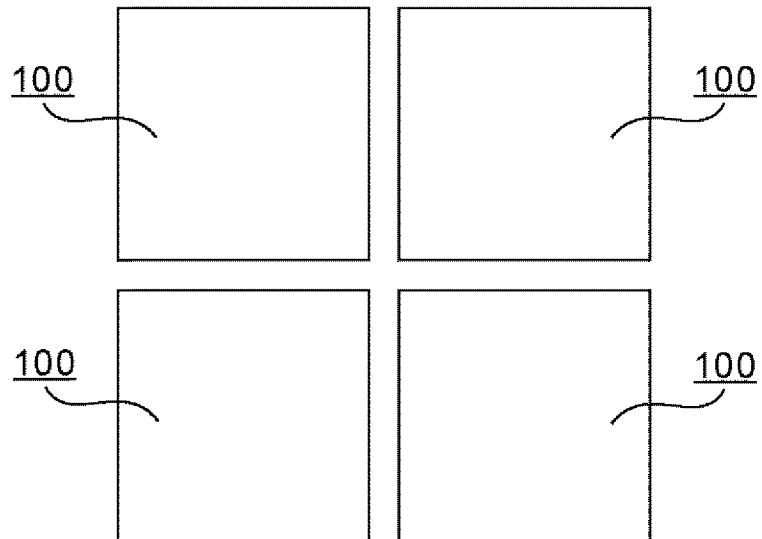
[図14]



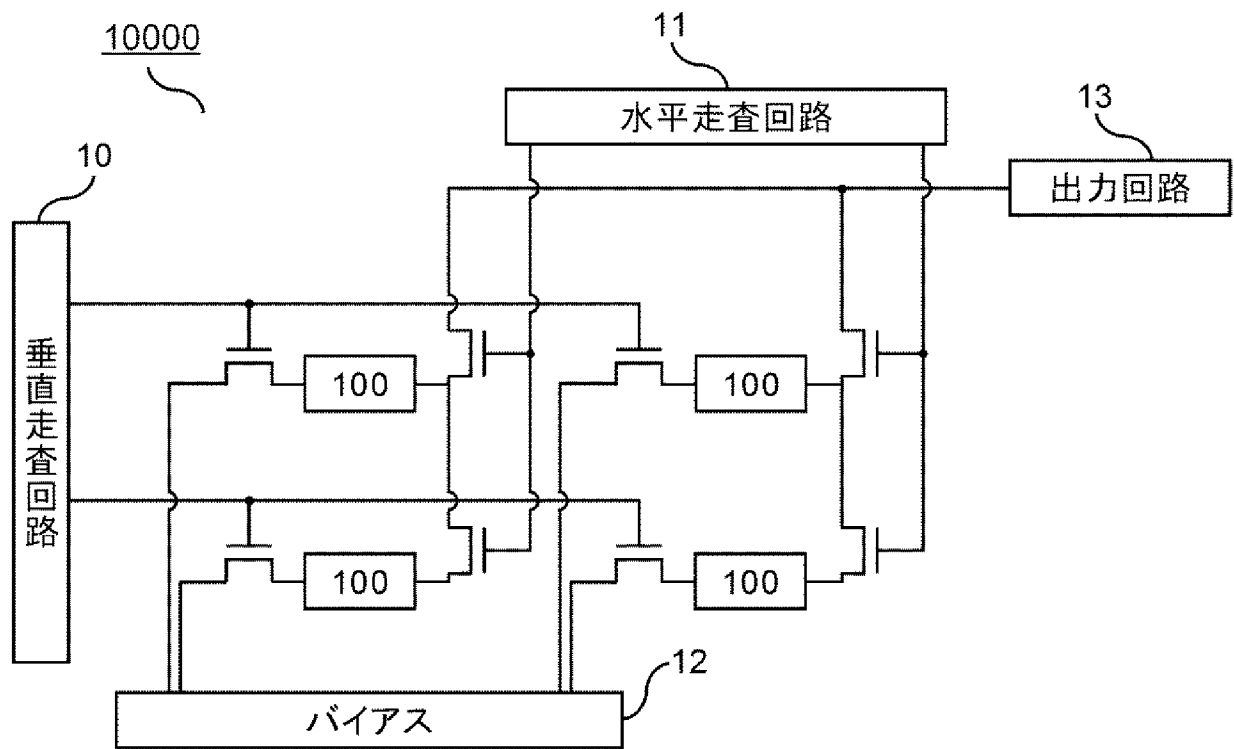
[図15]

400

[図16]

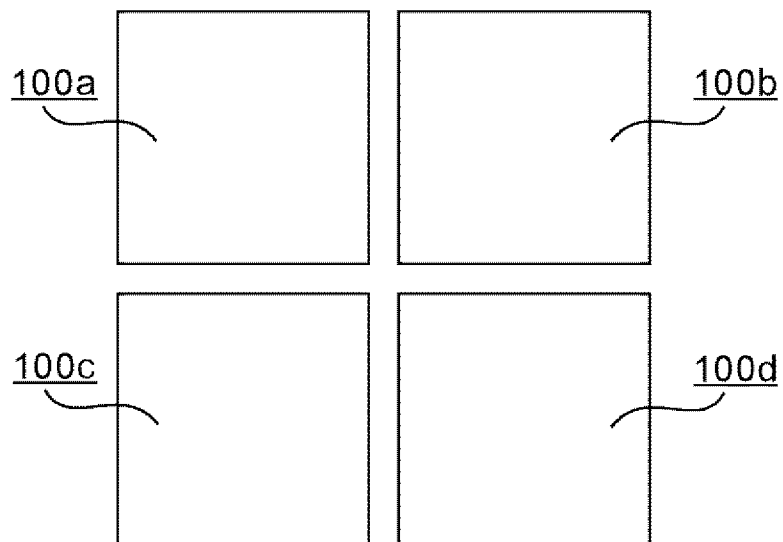
1000

[図17]



[図18]

2000



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/007781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L31/10 (2006.01) i, G01J1/02 (2006.01) i, H01L27/146 (2006.01) i, H01L27/30 (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)

Int. Cl. H01L31/02-31/0392, 31/08-31/119

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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 2015-031666 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 16 February 2015, entire text, all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 2004-349350 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 09 December 2004, paragraphs [0045], [0046] (Family: none)	1-15
A	JP 05-183208 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 23 July 1993, entire text, all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 06-120574 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 28 April 1994, entire text, all drawings (Family: none)	1-15



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
08.04.2019

Date of mailing of the international search report
23.04.2019

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/JP2019/007781

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 2013-227575 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 07 November 2013, entire text, all drawings & US 2013/0270482 A1 & DE 102013103783 A & CN 103374351 A	1-15
P, A	WO 2018/146138 A1 (TRINAMIX GMBH) 16 August 2018, entire text, all drawings (Family: none)	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, G01J1/02(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L27/30(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. H01L31/02-31/0392, 31/08-31/119

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2015-031666 A（日本電信電話株式会社）2015.02.16, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2004-349350 A（日本電信電話株式会社）2004.12.09, 段落[0045]-[0046]（ファミリーなし）	1-15
A	JP 05-183208 A（三洋電機株式会社）1993.07.23, 全文, 全図（ファミリーなし）	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

08.04.2019

国際調査報告の発送日

23.04.2019

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

2 K

4742

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

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 06-120574 A (三洋電機株式会社) 1994.04.28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-227575 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2013.11.07, 全文, 全図 & US 2013/0270482 A1 & DE 102013103783 A & CN 103374351 A	1-15
P, A	WO 2018/146138 A1 (TRINAMIX GMBH) 2018.08.16, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-15