

# InP 基板上 InAs/GaSb 超格子を用いた 中赤外センサ

Mid-infrared Sensors with InAs/GaSb Superlattice Absorption Layers Grown on InP Substrates

三浦 広平<sup>\*</sup> Kohei Miura **河村 裕一** Yuichi Kawamura

猪口 康博 Yasuhiro Iguchi **勝山 造** Tsukuru Katsuyama

中赤外センサの受光材料として注目を集めている type-II InAs/GaSb 超格子は、結晶成長には通常 GaSb 基板が使用される。しかし、GaSb 基板は赤外領域での透過率が低く、2次元センサアレイのような基板裏面から受光するセンサの作製には GaSb 基板の除去という 困難な工程が必要になる。そこで我々は、透過率が高く GaSb との格子不整合が比較的小さい InP 基板に着目した。 InP 基板上に GaSb バッファ層を厚く成長した後、InAs/GaSb 超格子を成長することで、格子不整合に起因する貫通転位が低減し、結晶学的および光学的 特性の優れた超格子が得られることを見出した。さらに、InP 基板上 InAs/GaSb 超格子を用いて初めてカットオフ波長約 6.5 µm のセン サを作製した。

Type-II InAs/GaSb superlattices (SLs), which are attractive for absorption layers of mid-infrared sensors, are usually grown on GaSb substrates. However, since GaSb substrates absorb infrared light, other substrates with high transparency are favorable for back-illuminated sensors. We have focused on InP substrates with high transparency and relatively small lattice mismatch to GaSb. The crystallographic and optical properties of SLs have been improved as GaSb buffer layer thickness increases due to the reduction of threading dislocations. We have successfully fabricated sensors with cutoff wavelength of 6.5 µm using InAs/GaSb SL absorption layers grown on InP substrates for the first time.

キーワード: GaSb, InAs, type-II 超格子, InP, 中赤外センサ

# 1. 緒 言

波長3µm以上の赤外光を検知できる赤外センサは、環境 ガスや有毒ガスの検知、暗視カメラ、医療・非破壊検査用 サーモグラフィ等への応用が期待できる。受光材料には HgCdTeが広く利用されているが、近年新たな材料として InAs/GaSb超格子が注目を集めている。InAsとGaSbを交 互に短周期で積層すると、InAsの導電帯はGaSbのそれよ りも低く、一方でGaSbの価電子帯はInAsのそれよりも高 くなる。バンド構造を図1に示す。このようなバンド構造 を持つ超格子はtype-IIと呼ばれ、電子と正孔のミニバンド が形成される。狭いバンドギャップが得られるために、長 波長の光を吸収できる<sup>(1)</sup>。InAs/GaSb超格子は、HgCdTe と比較してキャリアの有効質量が大きく、オージェ再結合 が抑えられることから、理論上暗電流を低くできる<sup>(2)</sup>。ま た、カットオフ波長は組成ではなくInAsとGaSbの厚さで 決まるので、容易に制御できる<sup>(3)</sup>。

センサの中でも2次元センサアレイ (focal plane array; FPA) は、微細なセンサを配列したセンサチップと、Siか らなる読み出し回路 (read out integrated circuit; ROIC) がバンプを介して接合された構造を持ち、赤外線を画像化 できる。これまでInAs/GaSb超格子を受光層に用いた FPAが多数報告されているが<sup>(4)~6)</sup>、いくつかの問題点があ る。まず、赤外線はInAs/GaSb超格子の基板の裏面から入 射する。基板は通常GaSb基板が使用されるが、GaSb基板 は赤外領域での透過率が低く、十分な感度が得られない<sup>(7)</sup>。 また、FPAは100 K程度もしくはそれ以下に冷却して使用す るが、GaSb基板はSiとの熱膨張係数差が大きいためセン サチップとROIC間に応力が生じ、接合が剥がれる恐れが ある。これらの問題を避けるため、GaSb基板を薄化ある いは除去するという非常に難しい工程が必要になる<sup>(8)、(9)</sup>。



GaSbの代わりに赤外光の透過率が高いGaAs基板を用いる ことも提案されているが<sup>(7)</sup>、GaAsはGaSbとの格子定数差 が7.8%と大きく<sup>(10)、(11)</sup>、良好な品質の結晶成長が難しい。 またGaAs基板はSiとの熱膨張係数差も大きい。

そこで我々はInP基板に着目した。InP基板は赤外領域 での透過率が高い上、表1(a)、(b)にまとめたようにGaSb との格子定数差がGaAsと比較して小さく、かつGaSbや GaAsよりもSiとの熱膨張係数差が小さいという利点があ る。本論文では、InP基板上に高品質のInAs/GaSb超格子 が得られることを示し、かつその超格子を用いて赤外セン サを作製した結果を報告する。

	(a)	格子定数	
	格子定数(Å)	GaSb との	参考文献
		格子不整合	
GaSb	6.096	-	[12]
GaAs	5.653	7.8%	[12]
InP	5.870	3.9%	[12]

表1 GaSb、GaAs、InPの物性定数

	(b) 熱膨張係	数
	熱膨張係数	参考文献
	$(10^{-6} \text{ K}^{-1})$	
Si	3.34	[13]
GaSb	7.74	[12]
GaAs	6.86	[12]
InP	4.75	[12]

# 2. 実 験

まず最初に、InP基板の赤外領域での吸収係数を調べた。 図2に各種基板の吸収係数スペクトルを示す。p型のアン ドープGaSb基板やn型のTeドープGaSb基板と比べて、高 抵抗のFeドープInP基板は波長3~12 μmの広い範囲で小 さい吸収係数を示した。自由キャリアによる吸収が少ない ためと考えられる。そこで本研究では、FeドープInP基板 を使用することにした。

結晶成長には分子線エピタキシー (Molecular beam epitaxy) 法を用いた。In と Gaはクヌーセンセルを用いて 供給した。As と Sbの供給にはバルブクラッカーセルを用 い、クラック温度はAs は 600℃、Sb は 800℃とした。

本研究では、3種類の構造の結晶を成長し、評価を行った。一つ目はGaSbである。GaSbはInP基板とInAs/GaSb 超格子の間のバッファ層として用いるが、InPとGaSbの 格子不整合がGaSbの結晶性に与える影響を調べることを 目的としたものである。面方位(100)のFeドープInP基 板を成長室に投入した後、Asを照射しつつ昇温してサーマ ルクリーニングを施し、表面の酸化膜を除去した<sup>(14)</sup>。その 後、表面平坦化のために厚さ0.15 µmのIn0.53Ga0.47As層を



図2 各種基板の吸収係数スペクトル

成長した。続けてGaSb層を成長した。

二つ目はInAs/GaSb超格子である。前述と同じ手順で面 方位(100)のFeドープInP基板上にIno.53Gao.47As層と GaSbバッファ層を順番に成長した後に、InAs/GaSb超格 子を成長した。厚さ3.5 nmのInAsと2.1 nmのGaSbを 交互に50ペア成長した。成長速度はGaSb、InAsともに 0.55 μm/hとした。結晶品質の比較対象として、GaSb基板 上にもInAs/GaSb超格子を成長した。面方位(100)のア ンドープGaSb基板上に厚さ0.15 μmのGaSbバッファ層を 成長した後、同じ構造の超格子を成長した。

三つ目はセンサ用結晶である。前述のInP基板上 InAs/GaSb超格子の成長法と同じ方法で厚さ3.6 nmの InAsと2.1 nmのGaSbを交互に100ペア積層した超格子を 成長した。pin構造とするため、GaSbバッファ層にBeを ドープしてp型とし、最初の30ペアの超格子のGaSbにも Beをドープした。また、最後の30ペアの超格子のInAsに Siをドープするとともに、超格子の上に厚さ20 nmのSiドー プn型InAsからなるキャップ層を成長した。中間の40ペ アの超格子はアンドープとした。成長速度はGaSb、InAs ともに前述と同じである。 p型GaSbバッファ層の厚さは 4.5 μm とした。次節で述べるように GaSb バッファ層が厚 いほど超格子の結晶品質が優れていることが判明したため である。比較のため、面方位(100)のTeドープGaSb基 板に厚さ0.5 μmのBeドープp型GaSbバッファ層を成長し た後、同じ構造の100ペアの超格子とSiドープn型InAs キャップ層を成長した試料も作製した。

結晶品質の評価は、光学顕微鏡観察、X線回折 (X-ray diffraction; XRD)、透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy; TEM) による断面観察、フォトルミ ネッセンス (Photoluminescence; PL) で行った。

センサの構造を図3に示す。まず結晶にウェットエッチ ングを施して、円形のメサ構造を形成すると同時にp型 GaSbバッファ層を露出させた。メサ構造の直径は30~ 920 μmで変化させた。エッチングマスクにSiN膜を用い、 エッチング液にはリン酸、クエン酸、過酸化水素水、水の 混合溶液を用いた。メサ側壁にはプラズマ化学気相堆積法 にてSiO₂からなる保護膜を形成した。メサ頂上と露出した バッファ層にTi/Pt/Auからなるn型電極およびp型電極を それぞれ蒸着法で形成した。同時にGaSb基板上センサ用 結晶にも加工を施し、センサを作製してInP基板上センサ の特性と比較した。



図3 InP基板上センサの構造

#### Not relaxed Fully-relaxed X-ray intensity (arb. unit) InP (400) GaSb (400) FWHM 355 arcsec InGaAs (400) 57 59 63 61 65 20 (degrees) (a) 厚さ 0.5 µm X-ray intensity (arb. unit) GaSb (400) InP (400) FWHM 211 arcsec 4 InGaAs (400) 57 59 61 63 65 20 (degrees) (b) 厚さ2µm

図4 InP 基板上GaSbのX線回折曲線

# 3. 実験結果

### 3-1 InP 基板上GaSb エピの評価

厚さの異なる2種類のGaSbをエピ成長し、特性を比較 した。厚さは0.5 μm、2 μmとした。XRDで得られた回折曲 線を図4に示す。GaSb(400)はブロードだが単一の回折 ピークを示した。図中の点線は完全に格子緩和したGaSb および格子緩和なしに成長したGaSbのピーク位置を表す。 いずれのGaSbもほぼ完全に格子緩和していると考えられ る。しかし、いずれのGaSbも光学顕微鏡を用いたノマル スキー像レベルでは表面にクロスハッチは観察されなかっ た(図5)。厚さ2 μmのGaSbの方が回折ピークの半値全幅 (Full width at half maximum; FWHM)が狭く、厚く成長 するほど結晶品質が改善されると考えられる。

#### 3-2 InP 基板上InAs/GaSb 超格子の評価

InP 基板上に厚さの違うGaSbバッファ層を用いて InAs/GaSb超格子を成長した。X線回折曲線を図6に示す。 いずれの超格子も回折ピーク位置がGaSbと一致していた。 InAsの格子定数はGaSbよりも小さいためにInAs/GaSb超 格子の平均の格子定数はGaSbよりも小さくなり、InAs/GaSb 超格子のメインの回折角度はGaSbの高角側に出る。本研 究で超格子のメインの回折角度がGaSbバッファ層のそれ



(a) 厚さ 0.5 µm



(b) 厚さ2µm

#### 図5 InP基板上GaSb表面の光学顕微鏡像

と一致した理由は、InAsにSbが混入してInAsSbとなり、 InAsSb/GaSb超格子の平均の格子定数がGaSbに一致した ためと考えられる。いずれの超格子も周期構造を示すサテ



図6 InP基板上InAs/GaSb 超格子のX線回折曲線

ライトピークが明確に見られる。フィッティングの結果、 GaSbバッファ層厚さが0.5  $\mu$ mの超格子は周期が5.60 nm、2.5  $\mu$ mのものは5.72 nmであった。超格子の+1次の サテライトピークのFWHMは、GaSbバッファ層厚さが 0.5  $\mu$ mの超格子は344 arcsec、2.5  $\mu$ mのものは175 arcsecで、GaSbバッファ層を厚くした方が狭いという結 果を得た。GaSbバッファ層が厚いほど超格子の結晶品質 が優れていると考えられる。

次に、InP基板上超格子の断面TEM観察を行った。GaSb バッファ層厚さを0.5 µmとしたものは、超格子内の幅0.8 μmの範囲に5本の貫通転位が見られた(図7(a))。貫通転 位の線密度は約6.3×104 cm<sup>-1</sup>である。貫通転位はGaSb バッファ層の成長初期に発生し、超格子まで伝播しているこ とが見て取れる。GaSbバッファ層の上の方の領域では貫通 転位が減少している。これはGaAs基板上GaSbで報告され ているように、成長が進むにつれて貫通転位が打ち消し合う ことの効果と思われる<sup>(11)</sup>。厚さ4.5 µmのGaSbバッファ層を 用いて超格子を成長し、数箇所で断面TEM観察を行った。 そのうちの一つを図7(b)に示す。合計40 µmの範囲を観察 し、超格子中に伝播した貫通転位が2本見られた。貫通転位 の線密度は5.0×10<sup>2</sup> cm<sup>-1</sup>で、前述の厚さ0.5 µmのGaSbバッ ファ層を用いた超格子と比較して2桁低減している。InP基 板上InAs/GaSb超格子は、GaSbバッファ層を厚くした方が 貫通転位の伝播が抑えられて品質が改善されると言える。こ





図8 InAs/GaSb 超格子のPLスペクトル

れは3-1項で述べた、InP基板上GaSbはエピ層の厚みを厚 くするほど結晶品質が改善されるという知見と一致する。

GaSbバッファ層の厚さが0.5 μmおよび2.5 μmの各場 合の超格子のPLスペクトルを、温度4 Kで測定した(**図8**)。 比較のため、GaSb基板上超格子のPLスペクトルも示す。 いずれの超格子も波長約6.5µmで発光した。PLピーク波 長がばらついている原因は、超格子の周期の成長バッチ間 ばらつきと思われる。InP基板上超格子はいずれもGaSb 基板上より強い発光を示した。特にGaSbバッファ層の厚 さが2.5µmの場合は、0.5µmの場合と比較して超格子の発 光ピーク強度が3倍以上と大きい。GaSb基板上超格子よ り発光強度が大きい理由は不明だが、InP基板上で光学特 性の優れた超格子が得られることが分かった。

### 3-3 InP 基板上 In As/GaSb 超格子を用いたセンサ

InP基板上超格子及びGaSb基板上超格子を用いて作製し たセンサの205 K、145 K、112 K、各温度における電流電圧 特性を図9に示す。GaSb基板上センサの順方向電流がInP 基板上センサより小さい理由は、p型GaSbバッファ層の厚 みがエッチングによって0.5 µmよりも薄くなり、バッファ 層を横方向に流れる電流の抵抗が高くなったためと考えら れる。一方、逆方向領域では、205 KではInP基板上センサの 暗電流はGaSb 基板上センサとほぼ同等であるが、低温ほど 差が顕著になりInP基板上の方が暗電流が大きい。温度112 Kでの電流電圧特性から、InP基板上センサの理想係数を計 算すると1.7であった。暗電流は生成・再結合電流が支配的 であると考えられる。今回作製した InP 基板上センサには 3-2項で述べた貫通転位がpin構造を貫通している可能性 が高く、この貫通転位が生成・再結合電流増加の原因に なっていると考えられる。超格子への貫通転位の伝播を抑 制することで、InP基板上センサのさらなる暗電流の低減が 期待できる。



図9 InP 基板上、GaSb 基板上センサの電流電圧特性

## 4. 結 言

InP基板上InAs/GaSb超格子を用いて、カットオフ波長約6.5 µmの赤外センサを初めて作製した。GaSbバッファ 層の厚みを厚くすることで転位密度を低減して、光学特性 に優れるエピ成長に成功した。暗電流の改善が必要である が、超格子への転位の伝播を抑制して暗電流を低減するこ とで、裏面入射型センサへの応用が期待できる。

#### 

- J. B. Rodriguez, C. Cervera, and P. Christol, "A type-II superlattice period with a modified InAs to GaSb thickness ratio for midwavelength infrared photodiode performance improvement," Appl. Phys. Lett., vol.96, no.25, pp.251113 (2010)
- (2) H. Mohseni, E. Michel, J. Sandoen, and M. Razeghi, "Growth and characterization of InAs/GaSb photoconductors for long wavelength infrared range," Appl. Phys. Lett., vol.71, no.10, pp.1403-1405 (1997)
- (3) S. D. Das, S. L. Tan, S. Zhang, Y. L. Goh, C. H. Tan, and J. David, "Development of LWIR photodiodes based on InAs/ GaSb Type II strained layer superlattices," Proc. of 6th EMRS DTC Technical Conference, pp.B7 (2009)
- (4) M. Walther, J. Schmitz, R. Rehm, S. Kopta, F. Fuchs, J. Fleißner, W. Cabanskib, J. Ziegler, "Growth of InAs/GaSb short-period superlattices for high-resolution mid-wavelength infrared focal plane array detectors," J. of Cyrst. Growth, vol.278, pp.156-161 (2005)
- (5) 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, no.18, pp.183502 (2008)
- $\begin{array}{ll} \mbox{(6)} & \mbox{P.-Y. Delaunay, B. M. Nguyen, D. Hoffman, M. Razeghi, "320x256 infrared focal plane array based on type II InAs/GaSb superlattice with a 12 <math display="inline">\mu m$  cutoff wavelength," Proc. of SPIE, vol.6542, pp.654204 (2007) \\ \end{array}
- (7) B.-M. Nguyen, D. Hoffman, E. K. Huang, S. Bogdanov, P.-Y. Delaunay, M. Razeghi, and M. Z. Tidrow, "Demonstration of midinfrared type-II InAs/GaSb superlattice photodiodes grown on GaAs substrate," Appl. Phys. Lett., vol.94, no.22, pp.223506 (2009)
- (8) J. W. Little, S. P. Svensson, W. A. Beck, A. C. Goldberg, and S. W. Kennerly, T. Hongsmatip, M. Winn, and P. Uppal, "Thin active region, type II superlattice photodiode arrays: Single-pixel and focal plane array characterization," J. of Appl. Phys., vol.101, no.4, pp.044514 (2007)
- (9) M. Razeghi, S. A. Pour, E.K. Huang, G. Chen, A. Haddadi, and B. M. Nguyen, "Type-II InAs/GaSb photodiodes and focal plane arrays aimed at high operating temperatures," Opto-electron. Rev., vol.19, no.3, pp.46-54 (2011)
- (10) B. Brar, and D. Leonard, "Spiral growth of GaSb on (001) GaAs using molecular beam epitaxy," Appl. Phys. Lett., vol.66, no.4, pp.463-465 (1995)
- (11) P. M. Thibado, B. R. Bennett, M. E. Twigg, B. V. Shanabrook, and L. J. Whitman, "Evolution of GaSb epitaxy on GaAs(001)-c(4x4)," J. Vac. Sci. Technol. A, vol.14, no.3, pp.885-889 (1996)
- (12) I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys," J. of Appl. Phys., vol.89, no.11, pp.5815-5875 (2001)
- (13) W. M. Yim, and R. J. Paff, "Thermal expansion of AIN, sapphire, and silicon," J. of Appl. Phys., vol.45, no.3, pp.1456-1457 (1974)

(14) S. F. Yoon, H. Q. Zheng, P. H. Zhang, K. W. Hah, and G. I. Ng, "Molecular beam epitaxial growth of InP using a valved phosphorus cracker cell: optimization of electrical, optical and surface morphology characteristics," Jpn. J. Appl. Phys., vol.38, part 1, no.2B, pp.981-984 (1999)

-----

埶 筆	5 老一			
三浦	」 広平*∶	伝送デバイス研究所 博士(工学)	主査	
猪口	康博:	伝送デバイス研究所 博士(工学)	グループ長	
勝山	造:	伝送デバイス研究所	部長 工学博士	
河村	裕一:	大阪府立大学大学院 教授 理学博士	工学研究科	60

E

\* 主執筆者