

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4153962号  
(P4153962)

(45) 発行日 平成20年9月24日(2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl. F I  
H O 1 L 31/10 (2006.01) H O 1 L 31/10 A

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-138023 (P2006-138023)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成18年5月17日 (2006.5.17)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2007-311493 (P2007-311493A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成19年11月29日 (2007.11.29)	(74) 代理人	100058479
審査請求日	平成19年9月28日 (2007.9.28)		弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 受光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン原子を主成分とする母体半導体と、格子点サイトの前記シリコン原子と置換される n 型ドーパント D と、前記 n 型ドーパント D に最近接の格子間サイトに挿入される異種原子 Z とを含み、前記異種原子 Z は前記 n 型ドーパント D との電荷補償により電子配置が閉殻構造となっている光電変換層を有することを特徴とする受光素子。

【請求項 2】

シリコン原子を主成分とする母体半導体と、格子点サイトの前記シリコン原子と置換される p 型ドーパント A と、前記 p 型ドーパント A に最近接の格子間サイトに挿入される異種原子 Z とを含み、前記異種原子 Z は前記 p 型ドーパント A との電荷補償により、電子配置が閉殻構造となっている光電変換層を有することを特徴とする受光素子。

【請求項 3】

電極間の開放電圧を  $V_{oc}$  として、駆動電圧  $V$  が  $V < V_{oc}$  を満足す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】

同一基板上に、請求項 1 または 2 に記載の光電変換層と、前記光電変換層に隣接する転送電極とを有することを特徴とする CCD イメージセンサ。

【請求項 5】

同一基板上に、請求項 1 または 2 に記載の光電変換層と、配線を介して前記光電変換層に接続されたアンプ素子とを有することを特徴とする CMOS イメージセンサ。

10

20

## 【請求項 6】

同一基板上に、請求項 1 または 2 に記載の受光素子を複数有することを特徴とする太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、F T 半導体 (Filled Tetrahedral Semiconductor) に立脚した、受光素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

シリコン受光素子は、単体素子として光検出器に用いられるばかりでなく、CCDイメージセンサ、COMSイメージセンサ、太陽電池などの集積化デバイスとしても広く応用されている。

## 【0003】

しかし、シリコン受光素子は、ナローギャップのゲルマニウムや光半導体であるGaAsなどからなる受光素子と比較すると、感度(量子効率)と応答速度を両立させることが大変難しいという問題がある(非特許文献1参照)。

## 【0004】

シリコンとゲルマニウムおよびGaAsとで吸収スペクトルを比較すると、バンド端近傍の近赤外領域から可視光領域にかけての吸収係数において、シリコンはゲルマニウムおよびGaAsに対して1桁以上小さい。また、シリコン受光素子では、シリコンの吸収係数が小さいことに起因して、感度と応答速度の2つの受光特性がトレードオフの関係にあることがわかる。すなわち、光電変換層を厚くすると、入射する光子の吸収量が増えるため感度は向上するが、キャリアの走行距離が増すため応答速度は低下する。逆に、光電変換層を薄くすると、応答速度は向上するが感度は低下する。

## 【0005】

このように、シリコン受光素子において感度と応答速度が両立しない直接的な原因は、シリコンの吸収係数が小さいことに起因しており、より本質的にはゲルマニウムやGaAsと異なりシリコンがバンドギャップの広い間接半導体であるためである。したがって、光電変換層にシリコンを用いる限り、上記の問題を解決することは困難である。

【非特許文献1】S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Chapter 13, p.754-p.760 (John Wiley & Sons, 2nd ed.)

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

上述したように、シリコン受光素子では感度と応答速度を両立させることが難しいという問題がある。その直接的な原因はシリコンの吸収係数が小さいためであるが、より本質的にはシリコンが間接半導体であることに起因する。

## 【0007】

本発明の目的は、感度および応答速度がともに優れたシリコン系の受光素子を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明の一態様に係る受光素子は、シリコン原子を主成分とする母体半導体と、格子点サイトの前記シリコン原子と置換されるn型ドーパントDと、前記n型ドーパントDに最近接の格子間サイトに挿入される異種原子Zとを含み、前記異種原子Zは前記n型ドーパントDとの電荷補償により電子配置が閉殻構造となっている光電変換層を有することを特徴とする。

## 【0009】

本発明の他の態様に係る受光素子は、シリコン原子を主成分とする母体半導体と、格子

10

20

30

40

50

点サイトの前記シリコン原子と置換される p 型ドーパント A と、前記 p 型ドーパント A に最近接の格子間サイトに挿入される異種原子 Z とを含み、前記異種原子 Z は前記 p 型ドーパント A との電荷補償により、電子配置が閉殻構造となっている光電変換層を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、光電変換層の吸収係数を増大させることができ、高感度かつ高速な受光素子を提供することができる。また、吸収係数の増大により光電変換層を薄膜化できるため、加工の低コスト化およびデバイス設計の簡素化が可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の実施形態においては、半導体のバンド構造を変調するバンドエンジニアリング法として、FT 半導体 (Filled Tetrahedral Semiconductor) を用いている。従来、FT 半導体は、ダイヤモンド構造、閃亜鉛鉱構造などの四面体結合構造をなす母体半導体の「格子間サイト」に、閉殻構造の希ガス原子や 2 原子分子が導入された固体物質を指す用語として用いられている。本発明の中核をなす FT 半導体の作用を詳細に説明する。

【0012】

以下では、まず、(1) シリコンなどの間接半導体なぜ間接的なバンド構造を持つのか、および (2) なぜ吸収係数が小さいか、その理由を説明する。次に (3) FT 半導体 (希ガス系と分子系 FT 半導体) の特徴を説明し、(4) 吸収が強まる原理を簡潔に説明する。次に、本発明の骨子である、(5) 新規な FT 半導体、すなわちペンダント型 FT 半導体について説明する。

【0013】

(1) 間接半導体のバンド構造

図 1 に、シリコンのバンド構造を示す。そもそもシリコンが間接半導体となる主たる理由は、構成原子間の結合長  $d$  が僅かに短いためである。点における伝導帯と価電子帯のエネルギー差  $E$  は  $d$  の関数であり、近似的に  $E \propto 1/d^2$  で表される。従って、 $d$  が長くなると  $E$  が急速に小さくなり、直接バンド構造をとるよう変化する。

【0014】

図 1 には、通常格子のバンド構造と合わせて、歪み効果によって格子を結晶軸  $\langle 111 \rangle$  方向に引張り、 $S_i - S_i$  結合長を 10% 増加させた仮想的な格子のバンド構造の計算結果を示す。両者は価電子帯トップが揃うよう図示している。

【0015】

図 1 に示すように、結合長が伸びると、X 点に大きな変化は見られないが、点では伝導帯が大きく落ち込み、GaAs のそれと類似した直接的なバンド構造に変化することが分る。 $E$  が小さくなる理由は、大まかに言えば、結合が伸びて電子間の反発エネルギーが減ることにより、通常格子では上方にあった伝導帯 (s 軌道) が下がり、価電子帯 (p 軌道) に近づくためである。ただし、10% オーダーで結合長を引張ることは困難である可能性が高い。

【0016】

(2) 間接半導体の光学特性

間接半導体は、電気双極子遷移が光学禁制であり、バンド端付近の低エネルギー領域では間接遷移による弱い吸収しか示さない (吸収係数が小さい)。対照的に、GaAs などの光半導体は電気双極子遷移に由来する直接遷移が起こり、強い吸収が生じる (吸収係数が大きい)。両者の相違は、以下に述べる 2 つの選択則を満たすかどうかによる。主な原因がある。

【0017】

その 1 つは波数の選択則であり、特定波数でエネルギーギャップが最小となることである。もう 1 つは波動関数の対称性に関する選択則であり、ギャップ最小となる波数において、伝導帯と価電子帯のうち一方が偶関数、もう一方が奇関数となることである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 8 】

対称性の選択則について補足すると、2準位間の発光や光吸収の強さは  $\langle \text{上準位} | \text{遷移双極子モーメント} \mu | \text{下準位} \rangle$  で与えられ、この2準位が原子軌道近似で s 軌道 (偶関数) および p 軌道 (奇関数) で表される半導体では、 $\mu$  は奇関数であることから、 $\langle s | \mu | p \rangle = \text{偶} \cdot \text{奇} \cdot \text{奇} \neq 0$  であり、光学許容となる。これに対し、2準位がともに p 軌道で表される半導体では、 $\langle p | \mu | p \rangle = \text{奇} \cdot \text{奇} \cdot \text{奇} = 0$  であり、光学禁制となる。

## 【 0 0 1 9 】

光半導体は、 $\Gamma$  点でギャップ最小となり波数の選択則を満足する。光半導体は、伝導帯と価電子帯の波動関数がそれぞれ s 軌道と p 軌道で表されるため、対称性の選択則も満たす。

10

## 【 0 0 2 0 】

一方、間接半導体は、ギャップ最小となる波数が伝導帯と価電子帯で異なることから波数の選択則を満足せず、しかも伝導帯と価電子帯の波動関数がともに p 軌道であることから対称性の選択則も満足しない。このために光学禁制である。

## 【 0 0 2 1 】

## ( 3 ) F T 半導体

F T 半導体は、1984年に GaAs の伝導帯構造を計算する過程で発見された理論上の物質である (H. W. A. M. Rompa et al., Phys. Rev. Lett. 52, 675(1984)、および D. M. Wood et al., Phys. Review B31, 2570(1985) 参照)。発見者である Rompa らは、バンド計算によって、GaAs の格子間サイトに He を導入した FT-GaAs において、X 点エネルギーが上昇することを見出した。

20

## 【 0 0 2 2 】

本発明は、F T 半導体を新しいバンドエンジニアリング法として捉え、X 点のエネルギー制御が可能な F T 構造をシリコンなどの間接半導体に適用し、本来は弱い光吸収しか生じない間接半導体に強い光吸収機能を付与するものである。

## 【 0 0 2 3 】

上述したように、従来、F T 半導体は、ダイヤモンド構造、閃亜鉛鉱構造などの四面体結合構造をなす母体半導体の「格子間サイト」に、閉殻構造の希ガス原子や2原子分子が導入された固体物質を指す用語として用いられている。

30

## 【 0 0 2 4 】

通常の結晶シリコンと F T 半導体とのバンド構造の違いについて説明する。図 2 ( a ) は結晶シリコンのバンド図、図 2 ( b ) は He をドーブした FT-シリコンのバンド図を示す。図 2 ( b ) は仮想的に結晶シリコンの格子間サイトに He 原子を挿入した FT 構造のシリコン (以下、FT-シリコンと略す) の第一原理によるバンド計算の結果を示したものである。これらの図から、結晶シリコンのバンド構造と比較して FT-シリコンの伝導帯の形状は大きく変化し、GaAs とよく似た直接的なバンド構造に変調されることが分る。F T 半導体の効果の1つは、シリコンに代表される間接半導体において、その間接的なバンド構造を直接的なバンド構造に大きく変調し、図 3 に示すシリコンの吸収スペクトルにおいて、バンド端から高エネルギー側にかけて吸収係数を大幅に高める働きを持つことである。

40

## 【 0 0 2 5 】

## ( 4 ) F T 半導体における吸収増大の原理

図 4 ( a )、( b )、( c ) は、それぞれ、シリコンのダイヤモンド構造における  $\Gamma$  点伝導帯 (  $c$  )、X 点伝導帯 (  $Xc$  )、 $\Gamma$  点価電子帯 (  $v$  ) の各々について実空間上の電子状態を示す図である。

## 【 0 0 2 6 】

図 4 ( a ) に示すように、結晶軸  $\langle 111 \rangle$  方向で見ると、原子座標 ( 0 , 0 , 0 )、( 1 / 4 , 1 / 4 , 1 / 4 ) にシリコン原子が位置し、Si-Si 結合で結ばれている。原子座標 ( 2 / 4 , 2 / 4 , 2 / 4 )、( 3 / 4 , 3 / 4 , 3 / 4 ) には、テトラヘドラ

50

ルサイトと呼ばれる格子間サイトが並ぶ。四面体結合構造では、結晶軸  $\langle 111 \rangle$  に沿って、原子が2個並び、格子間サイトが2個並び、再び原子が2個並びという、比較的隙間の多い結晶構造をとる。格子間サイトには原子が存在しないが、シリコン原子の反結合性 p 軌道と結合性 p 軌道が格子間サイト方向に向かって広がるため、格子間サイトには電子状態が存在する。要するに、格子間サイトには p 軌道の状態が存在する。吸収を高める原理は、格子間サイトに F T 構造を作り、p 軌道を選択的に変調することに基づく。

#### 【0027】

公知の F T 半導体では、格子間サイトの空間に閉殻構造の希ガス原子（または分子）を導入することで F T 構造を実現している。F T 構造が作られると、格子間サイトの電子が排除され、p 軌道に由来する  $X_c$  と  $v$  のエネルギーは上昇するが、反結合性 s 軌道に由来する  $c$  エネルギーは殆ど影響を受けない。従って、 $c - v$  のエネルギー差が減少し、 $v$  に対する  $c$  の位置が相対的に下がって直接遷移化するため、光の吸収が増大する。

10

#### 【0028】

図5に示すエネルギーバンド図を参照し、以上の議論を整理して説明する。図5に示すように、結晶シリコンでは p 軌道は伝導帯ボトムと価電子帯トップを構成し、s 軌道は伝導帯の深いところに位置する。F T 構造を作るというのは、格子間サイトに希ガス原子（または分子）を導入することによって、この2つの p 軌道を上昇させて s 軌道に近づけ、更にはレベル交差させることである。光学許容であり、強い吸収を示す s - p 遷移が低エネルギーにシフトすることで長波長領域における吸収係数が増大する。

20

#### 【0029】

格子間に原子が存在すると、バンドギャップ内に深い準位や欠陥準位が形成される場合があり、光電流を小さくする原因となる。しかし、F T 構造ではワイドギャップを有する閉殻構造の原子（または分子）が挿入されるため、原理的にそのような準位は形成されない。

#### 【0030】

##### (5) 希ガス系や分子系 F T 半導体の問題点

ところが、上述の Rompa らにより理論提案されている希ガス系 F T 半導体や分子系 F T 半導体は、挿入物質が結晶内を動き回れるが故に熱的に不安定であり、実用には適さないと考えられている。

30

#### 【0031】

これを示唆するものとして、シリコンウエハに希ガス原子をイオン注入すると、機構はよくはわからないが、1 eV 付近のエネルギー領域でフォトルミネッセント発光 (PL 発光) を生じるとする実験結果が報告されている (N. Burger et al., Phys. Rev. Lett. 52, 1645(1984)参照)。しかし、希ガス原子が注入されたウエハをアニールすると、これもまた理由は判然としないが、PL 発光は消失する。PL 発光の消失は、希ガス原子とシリコン原子との間に化学的な結合が生じないためアニールによって希ガス原子がシリコン結晶内を動き回り、やがてウエハから離脱することに由来するものと思われる。

#### 【0032】

従って、希ガス系 F T 半導体や分子系 F T 半導体は、たとえ F T 構造を作れたとしても、熱的安定性が低いことが容易に予想される。要するに、従来の F T 半導体は実用的な物質系ではないという問題がある。

40

#### 【0033】

##### (6) 新規なペンダント型 F T 半導体

図6に、本発明の一実施形態に係る新規な F T 半導体の原子の結合状態を示す。この F T 半導体をペンダント型 F T 半導体と呼ぶ。本発明の骨子であるペンダント型 F T 半導体は、四面体結合構造をなす母体半導体であるシリコン原子と、シリコン原子の格子点サイトを置換する n 型ドーパント D (または p 型ドーパント A) と、ドーパント D (または A) に最近接の格子間サイトに挿入される異種原子 Z とを含む。異種原子 Z はドーパント D (または A) との電荷補償により電子配置が閉殻構造をとってイオン化する。このため、

50

ドーパントD（またはA）と異種原子Zとの間にイオン結合が生じ、ドーパントD（またはA）は異種原子Zをピン止めする作用を示す。こうしたペンダント型F T半導体は、希ガス系や分子系F T半導体で問題となる熱的安定性を改善することができる。これは、ドーパントD（またはA）と異種原子Zとを引き離そうとすると、両者の間に静電相互作用が働き、両者の間のイオン結合を保とうとする力が生じるためである。

【0034】

図6は、母体半導体としてのシリコン原子に対して、n型ドーパントDとしてリン(P)、n型ドーパントDに最近接の格子間サイトに挿入される異種原子Zとしてフッ素(F)を導入したペンダント型F T半導体を示している。P原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ であり、F原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^5$ である。この2原子間に電荷補償効果が働き、イオン性の $P^+ - F^-$ 結合(PFペア)が形成される。 $P^+$ イオンは格子点のシリコン原子と置換し、四面体結合構造をとり安定化される。 $F^-$ イオンは、電子配置がネオン(Ne)と同様の閉殻構造になるため、やはり安定化される。

10

【0035】

シリコンでペンダント型F T半導体を実現する場合、ドーパントD（またはA）として、LSIプロセスで豊富な実績のあるn型またはp型のドーパントをそのまま利用できる。このことは、ペンダント型F T半導体の製造を容易にし、コストを低減させる。

【0036】

本発明の実施形態に係るペンダント型F T半導体でも、希ガス系や分子系F T半導体と同様に、間接半導体に発光機能を与えられるかどうか重要なポイントになる。図7(a)および(b)は、n型ドーパントDとしてリン(P)、異種原子Zとしてフッ素(F)を用いたPFドーパントF T-Siの、第一原理によるバンド計算の結果を示す。図7(a)はPFペアゼロ個の結晶シリコン(PFペア濃度ゼロ、Si原子濃度 $= 5.0 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ )、図7(b)はSi原子7個に対してPFペア1個(PFペア濃度 $= 6.3 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ )のケースについて計算している。

20

【0037】

計算結果を見ると、図7(a)に示した、PFペア濃度ゼロの結晶シリコンの場合には、Xc近傍が伝導帯最下端となりシリコン特有の間接的なバンド構造を示す。図7(b)に示した、ペア濃度が $6.3 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の場合、Xcが大きく上昇し、物質全体が直接的なバンド構造に変化する。これらの計算結果は、PFペアの導入によってバンド間遷移自体が光学許容に変化するため物質全体で吸収が強まる、ということを示している。

30

【0038】

要するに、ペンダント型F T半導体は、希ガス系や分子系F T半導体と同様、間接半導体を直接半導体にバンド変調し、バンド間遷移の吸収係数を大きく高める効果を有すると予測される。また、吸収係数は、ペア濃度が高くなるにつれ、増加すると推測される。

【0039】

本発明の実施形態において、ペンダント型F T半導体に含まれる母体半導体、ドーパントDまたはA、および異種原子Zの組み合わせとしては、以下の例が挙げられる。

【0040】

(1)母体半導体をIVb単体半導体およびIVb-IVb化合物半導体からなる群より選択し、ドーパントDをVa元素またはVb元素からなる群より選択し、異種原子ZをVIIb元素からなる群より選択する。

40

【0041】

(2)母体半導体をIVb単体半導体およびIVb-IVb化合物半導体からなる群より選択し、ドーパントAをIIIa元素およびIIIb元素からなる群より選択し、異種原子ZをIa元素およびIb元素からなる群より選択する。

【0042】

IVb系以外の母体半導体、ドーパントDまたはA、および異種原子Zの組み合わせとしては、以下の例が挙げられる。

【0043】

50

(3) 母体半導体を IIIb-Vb 化合物半導体からなる群より選択し、ドーパント D を IVa 元素および IVb 元素からなる群より選択して格子点サイトの IIIb 原子と置換し、異種原子 Z を VIIb 元素からなる群より選択する。

【0044】

(4) 母体半導体を IIIb-Vb 化合物半導体からなる群より選択し、ドーパント A を IIa 元素および IIb 元素からなる群より選択して格子点サイトの IIIb 原子と置換し、異種原子 Z を Ia 元素および Ib 元素からなる群より選択する。

【0045】

(5) 母体半導体を IIIb-Vb 化合物半導体からなる群より選択し、ドーパント D を VIa 元素および VIb 元素からなる群より選択して格子点サイトの Vb 原子と置換し、異種原子 Z を VIIb 元素からなる群より選択する。

10

【0046】

(6) 母体半導体を IIIb-Vb 化合物半導体からなる群より選択し、ドーパント A を IVa 元素および IVb 元素からなる群より選択して格子点サイトの Vb 原子と置換し、異種原子 Z を Ia 元素および Ib 元素からなる群より選択する。

【0047】

母体半導体の例としては以下のようなものが挙げられる。IVb 単体半導体はシリコンが挙げられる。IVb-IVb 化合物半導体は SiC、GeC、 $Si_xGe_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )、および  $Si_xGe_yC_{1-x-y}$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ ) からなる群より選択される。IIIb-Vb 化合物半導体は BN、BP、AlP、AlAs、AlSb、および GaP からなる群より選択される。

20

【0048】

また、ドーパント D、A および異種原子 Z の例としては以下のようなものが挙げられる。Ia 元素は Li、Na、K、Rb、および Cs からなる群より選択される。IIa 元素は Be、Mg、Ca、Sr、および Ba からなる群より選択される。IIIa 元素は Sc、Y、La、および Lu からなる群より選択される。IVa 元素は Ti、Zr、および Hf からなる群より選択される。Va 元素は V、Nb、および Ta からなる群より選択される。VIa 元素は Cr、Mo、および W からなる群より選択される。Ib 元素は Cu、Ag、および Au からなる群より選択される。IIb 元素は Zn、Cd、および Hg からなる群より選択される。IIIb 元素は B、Al、Ga、In、および Tl からなる群より選択される。IVb 元素は C、Si、Ge、Sn、および Pb からなる群より選択される。Vb 元素は N、P、As、Sb、および Bi からなる群より選択される。VIb 元素は O、S、Se、および Te からなる群より選択される。VIIb 元素は F、Cl、Br、および I からなる群より選択される。

30

【0049】

本発明の実施形態に係る受光素子は、FT 半導体からなる光電変換層を有する。光電変換層に対する電極配置は特に限定されない。図 8(a) および (b) は、それぞれ本発明の実施形態に係るシリコン受光素子の断面図を示す。図 8(a) は縦型通電の受光素子、図 8(b) は横型通電の受光素子である。

【0050】

図 8(a) の縦型通電の受光素子では、 $n^+$ 領域 1 の上に、FT-Si からなる光電変換層 2 が形成され、さらに光電変換層 2 中に  $p^+$ 領域 3 が形成されている。すなわち、光電変換層 2 を挟んでそれぞれ  $n^+$ 領域 1 および  $p^+$ 領域 3 が接している。 $n^+$ 領域 1 には  $n$  電極 4 が接続され、 $p^+$ 領域 3 には  $p$  電極 6 が接続されている。光電変換層 2 と  $p$  電極 6 は絶縁層 5 によって絶縁されている。

40

【0051】

この受光素子では、光電変換層で発生した光キャリア (電子および正孔) を縦方向にドリフトさせ、 $n^+$ 領域 1 を経て  $n$  電極 4 から電子を取り出し、また  $p^+$ 領域 3 を経て  $p$  電極 6 から正孔を取り出すことで光電流を得る。

【0052】

50

図8(b)の横型通電の受光素子では、半絶縁性のシリコン基板11内に埋め込み酸化膜12が形成され、その上にFT-Siからなる光電変換層13が形成され、絶縁膜14によって素子分離されている。光電変換層13の表面には、同一面内において光電変換層13を挟むようにn<sup>+</sup>領域15およびp<sup>+</sup>領域16が形成されている。n<sup>+</sup>領域15にはn電極17が接続され、p<sup>+</sup>領域16にはp電極18が接続されている。

【0053】

この受光素子では、光電変換層13で発生した光キャリア(電子および正孔)を横方向にドリフトさせ、n<sup>+</sup>領域15を経てn電極17から電子を取り出し、またp<sup>+</sup>領域16を経てp電極18から正孔を取り出すことで光電流を得る。

【0054】

なお、縦型通電および横型通電のいずれの受光素子でも、埋め込み酸化膜を設けて電流リークを防いでいるが、素子構成、基板抵抗、回路など、いずれかの手段で絶縁性を確保できる場合には、埋め込み酸化膜はなくてもよい。

【0055】

図8(a)および(b)は受光素子の基本構造を示したものであり、具体的な受光素子については種々の構造が考えられる。本発明の実施形態に係る受光素子は、単体素子として用いることができる。同一基板上に複数の受光素子を集積化してCCDイメージセンサやCMOSイメージセンサを作製してもよい。同一基板上に複数の受光素子を集積化して太陽電池パネルを作製してもよい。同一基板上に受光素子と発光素子とこれらを結ぶ導波路を集積化して光素子アレイを作製してもよい。これらの変形例については後により詳細に説明する。

【0056】

次に、図9(a)、(b)、(c)および(d)を参照して、FT構造を有する光電変換層の形成方法について説明する。ここでは、PFドープFT-Siからなる光電変換層を形成する場合について説明する。

【0057】

図9(a)に示すようにSiウエハ21を用意し、図9(b)に示すようにSiウエハ21の所定のドープ領域22にn型ドーパントDとしてリン(P)をドーブする。

【0058】

図9(c)に示すようにPドーブされたSiウエハ21の所定のドープ領域22に異種原子Zとしてフッ素イオン(F<sup>+</sup>)をイオン注入する。このイオン注入工程では、エネルギー、ドーズ量、基板面方位、チルト角、基板温度などを最適化する。F<sup>+</sup>イオンは、P原子がもつ余分な電子や基板を介してグラウンドから供給された電子を受け取ってF<sup>-</sup>イオンになると考えられる。

【0059】

図9(d)の工程では、アニールを行いイオン注入で乱された格子を再結晶化してFT-Siからなる光電変換層23を形成する。このアニール工程では、アニール温度、時間、雰囲気などを調整することで、格子点のシリコン原子がP原子で置換され、格子間にF原子が挿入されるよう制御できる。P原子は格子点に位置するが、F原子に電子を奪われるため、電気的には不活性となり高抵抗化する。P原子とF原子はイオン結合で結びつけられ、アニールによる温度上昇によっても解離せず、ペアリング状態を保つ。

【0060】

さらに、その他の工程を実施することにより、図8(a)または(b)に示したような受光素子を作製することができる。

【0061】

以上のように、イオン注入とアニールを組み合わせた方法により、母体半導体中にFT構造を有する光電変換層を形成することができる。なお、熱拡散とアニールを組み合わせ、FT構造を有する光電変換層を形成してもよい。これら以外の方法を用いてFT構造を有する光電変換層を形成してもよい。

【0062】

10

20

30

40

50



P F ペアのように、格子点のドーパント D と格子間の異種原子 Z が結びつくと、母体半導体の格子振動とは別の固有振動モードが生じる。このため、赤外分光またはラマン分光から、F T 構造を直接的に解析することが可能になる。P F ペアを例に挙げると、基準振動計算から、波数  $150 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$  付近に振動モードが現れる。このように、振動モードの評価は、F T 構造の有無を調べる有力な手段の 1 つである。

#### 【0063】

D Z (または A Z) ペアの存在を知る間接的かつ簡便な方法として、電気抵抗やホール測定などの電気測定を用いることもできる。n 型 (または p 型) ドーパントを用いた場合、格子間の異種原子 Z をドーピングする前の基板は n 型 (または p 型) となり低抵抗である。ここで、ドーパント D (または A) と異種原子 Z をペアリングさせると、電荷補償によりフリーキャリアが減って基板は高抵抗化する。このため、異種原子 Z のドーピング前後における電気抵抗やキャリア濃度の変化を調べることで D Z (または A Z) ペアが形成できたか否かを知ることができる。

10

#### 【0064】

以下、本発明のさらに具体的な実施形態を説明する。

#### 【0065】

(第 1 の実施形態)

図 8 (b) に示した構造を有する、横型通電のシリコン受光素子について説明する。母体半導体としてシリコン、格子点サイトに置換される n 型ドーパント D として P 原子、格子間サイトに挿入される異種原子 Z として F 原子を用い、P F ドープ F T - Si 光電変換層 13 を形成した。P F ペア濃度は  $5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  である。P 原子と F 原子の濃度は SIMS により確認している。

20

#### 【0066】

光電変換層 13 中にペンダント型 F T 構造の P F ペアが形成できているかどうかは、P F ペア固有の振動モードを調べることが有効であり、光電変換層の顕微分光により検出できる。P F ペア形成を簡便にチェックする方法として、本実施形態に係る受光素子とは別に、高抵抗基板表面に光電変換層と同一組成の P F ドープ領域および P 単独ドープ領域を作り、両者のシート抵抗またはキャリア濃度を比較する方法もある。P F ペアが形成されると電荷補償が生じるため、P F ドープ領域は P 単独ドープ領域と比べて高抵抗化し、キャリア濃度は減少する。

30

#### 【0067】

図 7 のバンド計算結果からわかるように、P F ドープ F T - Si のバンドギャップは結晶シリコンのそれとほぼ等しい。この受光素子にバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射して光電変換層の P F ドープ F T - Si を光励起すると、光電流が生じる。

#### 【0068】

光電変換層で生じた光電流を電極から外部に有効に取り出すには、図 8 (b) に図示していないが、n 電極 17 と p 電極 18 の間に駆動電圧 V を印加する。この駆動電圧 V の大きさは、本受光素子の開放端電圧を  $V_{oc}$  とすると、 $V < V_{oc}$  とすればよい。 $V > V_{oc}$  では、逆に電極から光電変換層に外部キャリアが注入されて光電流と相殺し合うため、見掛け上、光電流は減る。このため、動作電圧 V の設定は素子特性を決める重要な因子である。なお、開放端電圧  $V_{oc}$  は、駆動電圧を振って光電流ゼロとなる電圧 ( $V = V_{oc}$ ) から求めることができる。

40

#### 【0069】

図 10 に、本実施形態の受光素子に  $10 \text{ GHz}$  で変調された波長  $850 \text{ nm}$  の光信号を入力したときの、出力光電流の応答特性を示す。図 10 からわかるように、入力光信号に対し、同一波形の出力光電流が得られている。このように、本実施形態の受光素子によれば、結晶シリコンでは分光感度が低い波長  $850 \text{ nm}$  の近赤外光に対して、高速の光検出が可能になる。

#### 【0070】

以上のことから、シリコンベースの受光素子の光電変換層に強い光吸収機能を付与し、

50

受光素子の高速化および高感度化を図る方法として、エネルギーバンドを変調するペンダント型 F T 半導体は大変有効であることがわかる。

【 0 0 7 1 】

( 比較例 )

光電変換層中の導入する異種原子 Z として、F 原子の代わりに、B 原子を用いた以外は、第 1 の実施形態と全く同様の構成の素子を作製した。B 濃度は、第 1 の実施形態における F 濃度と一致させて、 $5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ としている。

【 0 0 7 2 】

この受光素子にやはり 1 0 G H z で変調された波長 8 5 0 n m の光信号を入力し、出力電流を調べた。その結果、比較例の受光素子では出力電流が小さく、感度を示さなかった。

10

【 0 0 7 3 】

出力電流が得られない理由は、結晶中における B 原子の位置に原因がある。よく知られているように、B 原子は典型的な p 型ドーパントであり、通常、格子間サイトではなく、格子点サイトを置換する。このため、B 原子と P 原子との電荷補償により光電変換層は高抵抗化するが、ペンダント型 F T 構造は形成されない。

【 0 0 7 4 】

以上のことから、ペンダント型 F T 構造を形成してバンド構造を変調し、強い光吸収機能を誘起するには、格子点サイトに置換されるドーパントと格子間サイトに挿入される異種原子の組み合わせを十分考慮して選択することが必要である。

20

【 0 0 7 5 】

( 第 2 の実施形態 )

p 型ドーパントである B 原子を用い、異種原子 Z として K 原子を用いた以外は、第 1 の実施形態と全く同様の構成の受光素子を作製した。S I M S から求めた B 濃度と K 濃度とともに  $4 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  であり、B K ペア濃度は  $4 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  と見積もられる。

【 0 0 7 6 】

光電変換層中にペンダント型 F T 構造の B K ペアが形成されているかどうかは、B K ペア固有の振動モードを調べることが有効である。また、簡便には抵抗値やキャリア濃度からも知ることができる。

【 0 0 7 7 】

図 1 1 に、本実施形態の受光素子に 1 0 G H z で変調された波長 8 5 0 n m の光信号を入力したときの、出力光電流の応答特性を示す。図 1 1 からわかるように、入力光信号に対し、同一波形の出力光電流が得られている。

30

【 0 0 7 8 】

本実施形態に示したように、p 型ドーパントと異種原子 Z との組み合わせの場合にも、光電変換層中にペンダント型 F T 構造を形成し、光吸収を高めることで、受光素子の高速化および高感度化を図ることができる。

【 0 0 7 9 】

( 第 3 の実施形態 )

図 1 2 ( a ) および ( b ) に本実施形態における C M O S イメージセンサを示す。図 1 2 ( a ) は断面図、図 1 2 ( b ) は回路図である。この C M O S イメージセンサは、同一の p 型 S i 基板 3 1 上に、画素回路 ( 図 1 2 b において破線で囲んだ領域の回路 ) を集積化したものである。各々の画素回路は、n 型領域からなる光電変換層 3 2 と、光電変換層 3 2 の光出力を増幅するアンプ素子 3 3 と、画素を選択する選択トランジスタ 3 4 と、信号電荷をリセットするリセットトランジスタ 3 5 を含む。光電変換層 3 2 は第 1 の実施形態で示したものと基本的に同様の構造を有する。アンプ素子 3 3、選択トランジスタ 3 4、およびリセットトランジスタ 3 5 はいずれも M O S トランジスタである。選択トランジスタ 3 4 のゲート電極は垂直選択線 P S L に接続され、そのドレインは信号線 S I G に接続されている。リセットトランジスタ 3 5 のゲート電極はリセット線 R L に接続されている。

40

50

## 【 0 0 8 0 】

このC M O Sイメージセンサに、フィルターを通して波長6 0 0 n mよりも長波長の赤色および近赤外光を含む光信号を選択的に入力すると、コントラストの良い出力画像（電気信号）が得られる。

## 【 0 0 8 1 】

このように、本実施形態のC M O Sイメージセンサによれば、結晶シリコンでは分光感度が低い波長6 0 0 n mより長波長の光に対しても、高感度な撮像が可能になる。

## 【 0 0 8 2 】

（第4の実施形態）

図1 3に本実施形態におけるC C Dイメージセンサの画素回路の断面図を示す。このC C Dイメージセンサでは、同一基板上に画素回路が集積化されている。図1 3において、n型S i基板4 1上にpウェル4 2が形成され、その中にn型領域からなる光電変換層4 3が形成されている。光電変換層4 3は第1の実施形態で示したものと基本的に同様の構造を有する。n型領域4 3は読み出しトランジスタ4 4に接続されており、n型領域4 3へ光を入力することにより生成した信号電荷は、読み出しトランジスタ4 4を介して転送電極を備えた垂直C C Dへ読み出される。読み出しトランジスタ4 4上には絶縁層を介して遮光膜4 5が形成されている。

10

## 【 0 0 8 3 】

このC C Dイメージセンサに、フィルターを用いて波長6 0 0 n mよりも長波長の光信号を選択的に入力すると、コントラストの良い出力画像（電気信号）が得られる。

20

## 【 0 0 8 4 】

このように、本実施形態のC C Dイメージセンサによれば、結晶シリコンでは分光感度が低い波長6 0 0 n mより長波長の光に対しても、高感度な撮像が可能になる。

## 【 0 0 8 5 】

（第5の実施形態）

図1 4（a）および（b）に本実施形態における太陽電池のセル構造を示す。図1 4（a）は平面図、図1 4（b）は断面図である。この太陽電池は、同一基板上に受光素子（セル）を集積化したものである。

## 【 0 0 8 6 】

この太陽電池では、n<sup>+</sup>層5 1、F T - S iからなる光電変換層5 2、およびp<sup>+</sup>層5 3が積層されている。n<sup>+</sup>層5 1の裏面には裏面電極5 4が形成されている。p<sup>+</sup>層5 3の表面には格子状の表面電極5 5が形成され、表面電極5 5の間には無反射コート5 6が形成されている。

30

## 【 0 0 8 7 】

この太陽電池に、擬似太陽光を照射して光電変換効率を求めたところ、5 0 %の値が得られた。これは、結晶シリコン（2 0 % - 3 0 %）やアモルファスシリコン（1 0 % - 1 5 %）からなる太陽電池の効率と比較して高い。

## 【 0 0 8 8 】

このように、本実施形態の太陽電池によれば、大きな吸収係数を持つ光電変換層で太陽光を効果的に吸収できるため、高い光電変換効率を得ることが可能になる。

40

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 8 9 】

【 図 1 】 等方引張りを導入したシリコンのバンド構造の変化を示すバンド図。

【 図 2 】 結晶シリコンおよびH eドープF T - シリコンのバンド図。

【 図 3 】 F T構造を導入したシリコンの吸収変化を説明するスペクトル図。

【 図 4 】 シリコンのエネルギーバンドのうち、点伝導帯、X点伝導帯、および点価電子帯の、実空間上での電子状態を説明する図。

【 図 5 】 F T半導体で光の吸収が強まる理由を説明するための、シリコンのエネルギーバンド図。

【 図 6 】 ペンダント型F T半導体の構造を示す図。

50

【図7】PFペア濃度ゼロのシリコン、およびPFペア濃度  $6.3 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  のペンダント型FT-Siのバンド図。

【図8】本発明の実施形態に係る縦型通電および横型通電のシリコン受光素子の断面図。

【図9】本発明の実施形態に係るPFドーブFT-Siからなる光電変換層の形成方法を示す断面図。

【図10】本発明の第1の実施形態に係る受光素子について、入力信号に対する応答特性を示す図。

【図11】本発明の第2の実施形態に係る受光素子について、入力信号に対する応答特性を示す図。

【図12】本発明の第3の実施形態に係るCMOSイメージセンサの断面図および回路図

10

。【図13】本発明の第4の実施形態に係るCCDイメージセンサの断面図。

【図14】本発明の第5の実施形態に係る太陽電池の平面図および断面図。

【符号の説明】

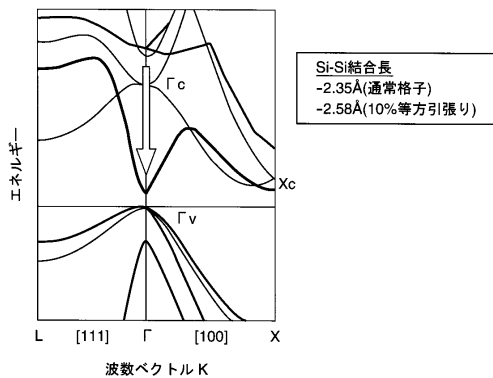
【0090】

1...n<sup>+</sup>領域、2...光電変換層、3...p<sup>+</sup>領域、4...n電極、5...絶縁層、6...p電極、11...シリコン基板、12...埋め込み酸化膜、13...光電変換層、14...絶縁膜、15...n<sup>+</sup>領域、16...p<sup>+</sup>領域、17...n電極、18...p電極、21...Siウエハ、22...ドーブ領域、23...光電変換層、31...p型Si基板、32...光電変換層、33...アンプ素子、34...選択トランジスタ、35...リセットトランジスタ、41...n型Si基板、42...pウェル、43...光電変換層、44...読み出しトランジスタ、45...遮光膜、51...n<sup>+</sup>層、52...光電変換層、53...p<sup>+</sup>層、54...裏面電極、55...表面電極、56...無反射コート。

20

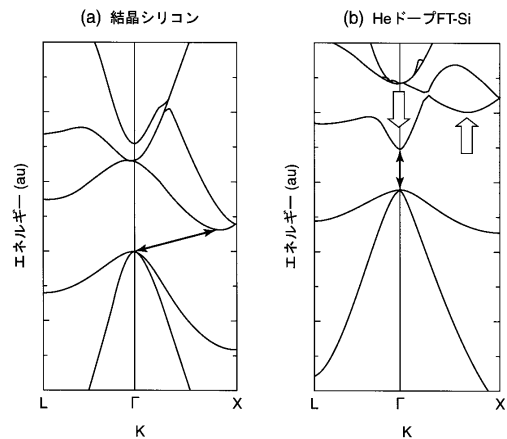
【図1】

図1

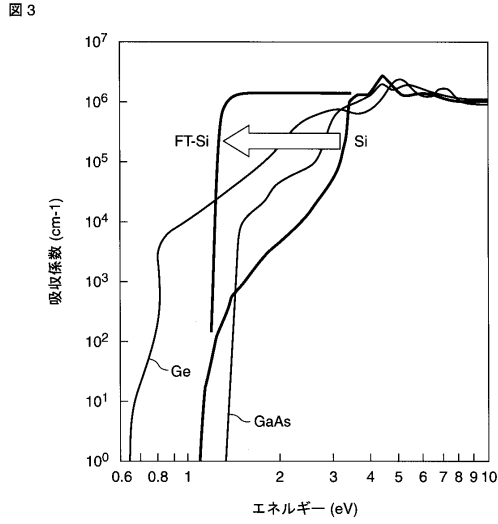


【図2】

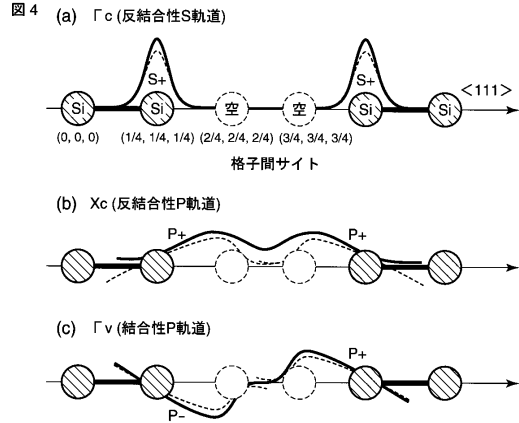
図2



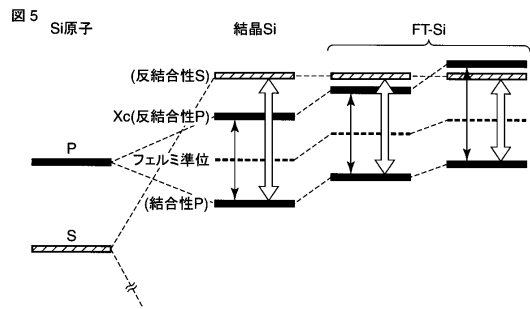
【 図 3 】



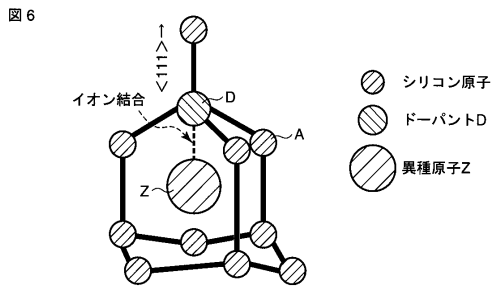
【 図 4 】



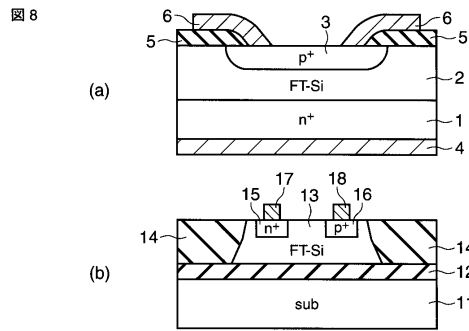
【 図 5 】



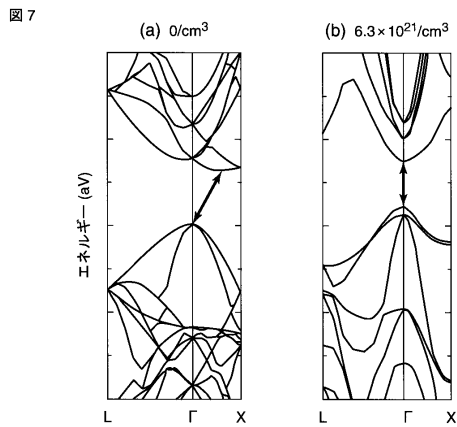
【 図 6 】



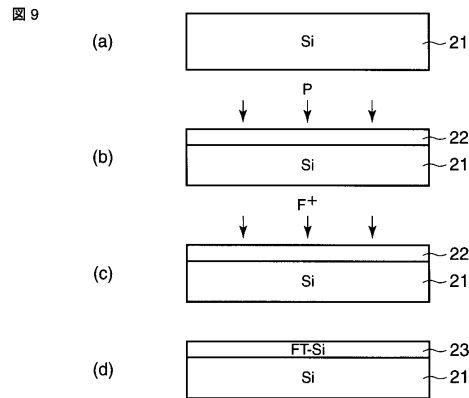
【 図 8 】



【 図 7 】

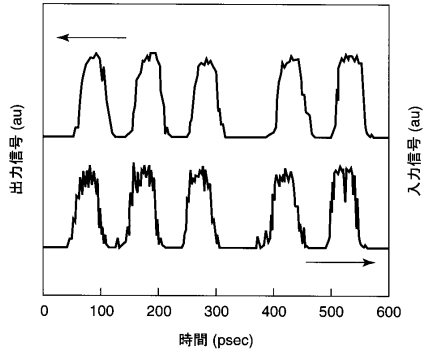


【 図 9 】



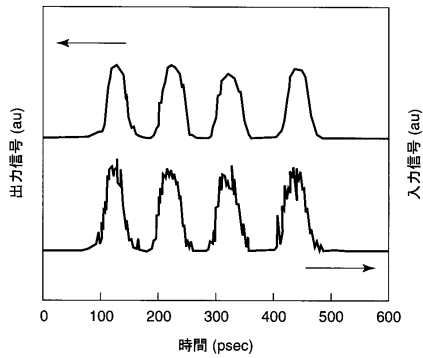
【 10 】

图 10



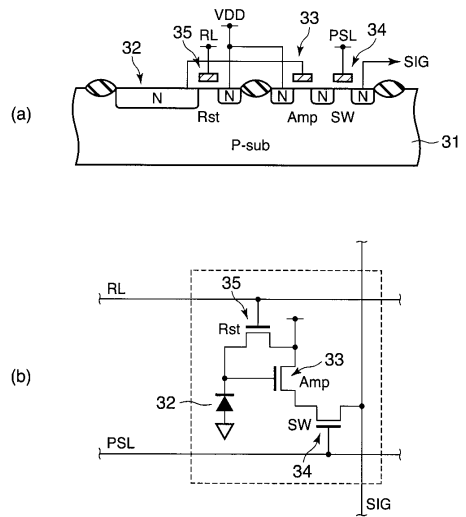
【 11 】

图 11



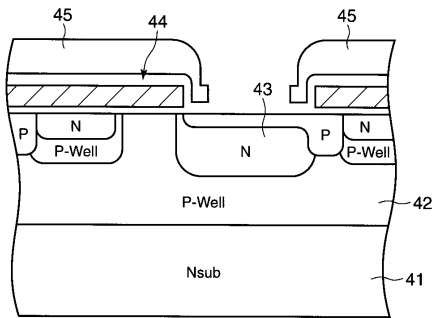
【 12 】

图 12



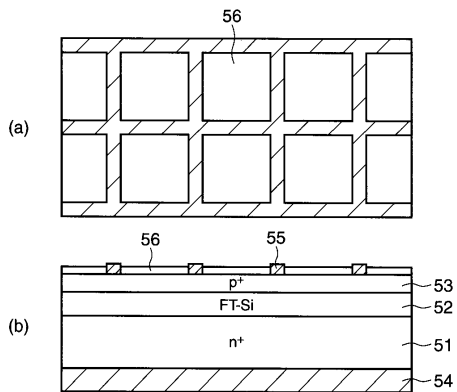
【 13 】

图 13



【 14 】

图 14



---

フロントページの続き

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 山本 和重

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 清水 達雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 羽根田 茂

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

審査官 吉野 三寛

(56)参考文献 特開2007-173590(JP,A)

特開2007-157749(JP,A)

特開2008-66589(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/10 - 31/111