

1. 評価対象研究課題

- (1) 研究課題名：グラフェン等2次元機能性原子薄膜を用いた光検知素子の基礎研究
- (2) 研究代表者：三菱電機株式会社 佐竹 徹也
- (3) 研究期間：平成30年度～令和4年度

2. 終了評価の実施概要

日時：令和5年10月27日
場所：TKP 東京駅大手町 カンファレンスセンター
評価委員：未来工学研究所 理事長、上席研究員／東京大学 名誉教授
平澤 洽（委員長）
東京工業大学 工学院 電気電子系 教授
梶川 浩太郎
東京農工大学 名誉教授
佐藤 勝昭
東京工業大学 名誉教授
谷岡 明彦
科学技術振興機構 研究開発戦略センター 企画運営室長、
フェロー
中山 智弘
理化学研究所 光量子工学研究センター センター長
緑川 克美
量子科学技術研究開発機構 量子技術基盤研究部門
研究企画部長
八巻 徹也
情報通信研究機構 電磁波研究所 リモートセンシング研究室
主任研究員（兼務）経営企画部 プランニングマネージャー
山本 真之

（委員長以外は五十音順・敬称略）

3. 研究と成果の概要

研究の概要

本研究は、将来の高性能な赤外線検知素子及びこれらの検知素子をアレイ化した画像センサの実現可能性に関する知見を得ることを最終目標とする。

具体的には、波長帯域 1～12 μm のうち中波長赤外域(3～5 μm)及び長波長赤外域(8～12 μm)を中心に検討し、以下に示す①～⑥の目標性能を満たす赤外線検知素

子の実現を目指す。ただし、これら全てを同時に満たすことは極めてチャレンジングかつ困難であるため、①及び②を同時に満たし、かつ③～⑥のうち少なくとも1つ以上同時に満たす赤外線検知素子を作製し、性能を実証する。

- ① 感度特性：3 A/W 以上
- ② 量子効率(換算値)：80 %以上
- ③ 動作温度：100 K 以上
- ④ 動作波長幅：2 μm 以上
- ⑤ 応答速度：5 msec 以下
- ⑥ 画素ピッチ：15 μm 以下

また、この赤外線検知素子を用いてアレイ構造を試作し、動作検証を行う。試作するアレイフォーマットは QVGA(320×240 画素)以上を目標とし、その動作を検証する。

さらに、グラフェンについて、CVD(化学気相成長)による成膜技術及び原子薄膜の基板への転写方法を検討し、得られたグラフェンを用いて FET 型トランジスタデバイスを作製し、「1 cm^2 以上のグラフェンデバイスアレイの 80 %以上のデバイスにおいて、キャリア移動度 5,000 cm^2/Vs 以上」を目標として高性能化及びアレイ化に適したグラフェンの作製方法を確立する。

成果の概要

(1) グラフェン等 2 次元機能性原子薄膜による光検知原理の解明

Si 基板を用いたグラフェン光検出器における光検知原理の解明を実施し、グラフェン自体の光電変換だけでなく光ゲート効果、熱的な変化を利用したボロメトリック効果、熱電効果が混合したものであることが明らかにした。

また、Si 基板上にグラフェンをチャンネルに有するトランジスタ(以下、GFET)を作製し、可視、近赤外、中波長赤外線、長波長赤外線の各波長域における光応答を検証した結果、可視～近赤外では光ゲート効果による超高感度化がみられ、中～長波長赤外ではグラフェンの光吸収による応答がみられた。特に可視波長域においては量子効率 100%を大きく超える巨大な感度が得られたが、これは、Si 基板の可視光への応答がグラフェンで増幅される光ゲート効果に起因することを明らかにした。

次に、光ゲート効果について詳細に評価した。光増感層として InSb を基板に用いた GFET について、中波長赤外線波長域において分光感度依存性を評価した。光ゲート効果を生じる光増感層(InSb)の応答波長において感度がほぼ一定に保たれ、光ゲート効果が発生していることを明らかにした。また、光ゲート効果はグラフェンの移動度に比例する。光ゲート効果におけるチャンネル幅/長さ比の影響を評価したところ、光応答量はグラフェンチャンネルの幅/長さ比に比例する一方で、光照射面積には依存しないことを明らかにした。この特性は、従来の量子型赤外線センサ、非冷却赤外線センサとは異なり、光ゲート効果固有の特性である。本特性を利用し、移動度を

最大化したうえで、幅/長さ比の低下を抑えつつ、チャネル面積を縮小することで、光感度の向上と画素サイズの小型化が可能であることを示した。グラフェンチャネルサイズ $5 \times 15 \mu\text{m}$ 、素子温度 50 K において最大 162.2 A/W であった受光感度を、チャネルサイズ $5 \times 5 \mu\text{m}$ 、素子温度 77 K において最大 321.0 A/W まで向上（量子効率換算で 100%超）し、高感度化と画素サイズ小型化の両立が可能であることを実証した。

(2) グラフェン等 2 次元機能性原子薄膜を用いた赤外線検知素子の高性能化

グラフェンはバンドギャップがないため OFF 動作が不可能であり、暗電流がゼロにならない。赤外線イメージセンサへ適用した場合、信号と雑音の比 (S/N) が低く、また暗電流がそもそも大きいため読み出し回路 (ROIC: Read-Out IC) による積分が困難になることから、感度 (A/W) が主要な目標とされてきたところ、S/N の向上、つまり雑音等価温度 (NETD: Noise Equivalent Temperature Difference) の向上を主要な目標とした。

これらの課題解決のため、グラフェン/InSb ヘテロ接合構造を考案し、光ゲートダイオード構造 (GPD: Graphene Photogated Diode) と呼ぶこととした。GPD 構造において、プロセスや構造を最適化することで低ノイズ化を中心とする高性能化を実現した。清浄なグラフェン/InSb 界面を得るために、TEOS-SiO₂ のエッチング方法をウェットエッチングからドライエッチングに変更し、CF₄ によるプラズマエッチングによる清浄な界面が得られた。広いバイアス電圧範囲において nA オーダの低暗電流を実現した。得られた検出性能は $V_d = -0.05 \text{ V}$ において $D^* = 2.28 \times 10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$ 、 $\text{NEP} = 130 \text{ fW}/\text{Hz}^{1/2}$ であり、暗電流は -7.5 nA であった。最小 NETD は画素構造による依存性が小さいことも明らかにした。これらの特徴はアレイ化に有利である。また動作波長域は光増感層である InSb に対応し、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ を中心として波長帯域 $2 \mu\text{m}$ 以上を実現した。

さらに GPD 型の性能向上を実現するため、グラフェンと半導体界面に極めて薄い絶縁層（界面層）を形成した。その結果、 D^* の最大値は $1.85 \times 10^{11} \text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$ 、NEP の最小値は $8.12 \text{ fW}/\text{Hz}^{1/2}$ を実現した。この高い検出性能は、グラフェン/InSb ヘテロ接合光検出器特有の光ゲート効果による高感度化と、低ノイズ電流により達成された。

さらに、温度依存性について検証した結果、100 K 以上においても良好な応答が得られた。これらの結果は GPD 構造による暗電流抑制効果であると考えられる。

次に、中波長赤外線検出器の応答速度と入射光に対する過渡応答特性を評価するために高速な電気特性評価を可能とする評価系を構築した。本評価系を用いることでサブ μs オーダでの電気特性評価が可能となった。光ゲート効果を用いたグラフェン中波長赤外線検出器の応答速度は約 $2.7 \mu\text{s}$ 以下であり、最終目標値である 5 ms 以下を達成した。応答速度の温度依存性は見られなかった。

その他、hBN(hexagonal-Boron Nitride)を光増感層に用いた紫外線波長域での高感度化、グラフェンナノリボンを光増感層に用いることによる中波長～長波長赤外線波長域における広帯域の感度増強、グラフェンメタサーフェス構造による感度増強を解析的に示すなどの高感度化に寄与する検証も実施した。

(3) グラフェン等 2次元機能性原子薄膜を用いた赤外線検知素子のアレイ化技術の確立

(2)で考案したGPD型の赤外線検出器をアレイ化することで赤外線画像センサの作製及び画像評価を実施した。ハイブリッド接合工程を確立することでGPDアレイとROIC(Read-Out IC。読み出し回路)を接合するなど、以下の各工程を確立し、パッケージに実装し、VGA(640×512画素)及びSXGA(1280×1024画素)フォーマットのグラフェン赤外線イメージセンサの試作を完了した。

- ① GPD構造におけるグラフェン上部の保護層に HfO_2 を選定。ALD(Atomic Layer Deposition)法による HfO_2 の成膜条件を確立。
- ② GPDアレイ上部に形成するInバンプ(直径6 μm 、高さ5 μm 、ピッチ15 μm)の形成条件を確立。
- ③ Inバンプのリフロー条件を確立。
- ④ GPDアレイとROICをInバンプで接合するフリップチップ接合工程を確立。新たな位置ずれの補正機構を組み込むことで、誤差 \leq 数 μm を実現。
- ⑤ 接合した素子の界面にエポキシ樹脂を注入するアンダーフィル工程を確立。
- ⑥ 入射赤外線がグラフェンへ十分到達する基板厚さを実現するための基板研磨工程を確立。
- ⑦ 画像評価を実施するために上記素子をパッケージ化。パッケージの設計とともに、ワイヤボンディングによる実装工程を確立。

さらに、画像センサ素子を77 Kまで冷却可能な画像評価装置を立ち上げ、上記VGAフォーマットの素子において赤外線画像の取得に成功し、世界で初めてグラフェン赤外線イメージセンサを実現した。

(4) 高品質なグラフェン等 2次元機能性原子薄膜の作製方法の確立

以下の項目に着目して研究を行い、 1cm^2 以上のグラフェンデバイスアレイの80%以上のデバイスにおいて、キャリア移動度 $5,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上を達成した。また、乱層積層グラフェンによる高感度化を実証した。

- ① グラフェンを用いた電界効果トランジスタの作製
- ② 高品質グラフェンチャンネルの形成
- ③ デバイスのアレイ化と特性評価
- ④ グラフェン/金属界面特性評価
- ⑤ 高性能グラフェンデバイスの作製及び評価

- ⑥ 乱層積層グラフェンによる高移動度化の検討
- ⑦ 有機分子修飾によるグラフェン保護膜による大気の影響の抑制

4. 終了評価の評点

AA 想定以上の成果をあげた。

5. 総合コメント

当初に設定した目標をすべて達成し、グラフェンを用いた赤外線センサを初めて実現できたプロジェクトとして価値が高い。優れた成果を上げている。

今後、実用化に近い部分と、時間をかけて今後も研究開発を続けるべき部分を明確にし、技術の応用展開と技術の深掘りの両方をうまく進め、事業として成立させることを期待する。また、全ての周波数について、より高い温度で動作するようになることを期待したい。

6. 評価の観点ごとの評価結果と個々の委員によるコメント

6-1. 研究開始時に設定した研究目標の達成度（主題的成果）

Si 基板を用いたグラフェン光検出器における光検知原理の解明を実施し、研究の概要の項で述べた①～⑥の目標性能を全て満たす赤外線検知素子を実現した。

また、アレイ構造の試作については目標を超え、15 μm 画素ピッチ、VGA (640 \times 512 画素) のアレイフォーマットで赤外線画像センサを試作し、世界で初めてグラフェンによる赤外線画像・可視画像の取得に成功した。

さらに、キャリア移動度5,000 cm^2/Vs 以上のグラフェン成膜技術を確立し、10,000 cm^2/Vs 以上の移動度を有するグラフェンデバイスの作製に成功した。また、1 cm^2 以上のグラフェンデバイスアレイにおいて、約90%のデバイスが、移動度5,000 cm^2/Vs 以上を有することに成功した。

【個々の委員によるコメント】(主題的成果)

- ・開始時の目標以上のものが達成されていることは評価できる。
- ・アレイ化に関して、成果を上げた。
- ・バリア層の導入による S/N 比の向上など、優れた成果が得られている。
- ・動作原理などをもう少し掘り下げてほしかった。

6-2. 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）

- ・紫外光から長波長赤外線に至る波長域で光ゲート効果による高感度化を実証した。また、長波長赤外線波長域において強誘電体を光増感層に用いることで非冷却化を達成した。低コスト化が可能であることから民生品適用への道を拓いた。
- ・メタサーフェス、プラズモニクスを応用することで波長選択、偏光検知型のグラフ

エン赤外線センサを実証した。

- ・六方晶窒化ボロン(hexagonal Boron Nitride)や黒リンといったグラフェン以外の2次元材料についても赤外線検出器応用の可能性を示した。

【個々の委員によるコメント】(副次的成果)

- ・乱積層効果、紫外域での高感度センサなど派生効果が大きい。
- ・紫外から長波長赤外にいたる幅広い波長域での高感度化を実証、メタサーフェスによる波長選択やプラズモン応用による偏光・波長可変検知を実現等の幾つかの副次効果も得られている。
- ・光ゲート効果による高感度化を見出したことは評価できる。

6-3. 他の者により派生した成果(間接的成果)

特に無し。

6-4. 科学技術上特筆すべき成果

- ・グラフェンを用いた赤外線画像センサを世界で初めて実現した。
- ・グラフェン固有の光ゲート効果は、組み合わせる光増感層の光応答を増強し、波長に応じた高感度化が可能であることを実証した。
- ・光ゲート効果の発展形であるグラフェン光ゲートダイオード構造における光スイッチング効果を発見しこれにより S/N 比を向上させた。
- ・グラフェンを乱層積層することにより、下地基板のクーロン散乱による影響を抑制し、高い電荷移動度を実現した。

【個々の委員によるコメント】(科学技術上特筆すべき成果)

- ・半導体光増感層を用いた光ゲート効果による高感度化のメカニズムは、学術的にも興味深い。
- ・原理的な考察は多くは追及していない。

6-5. 論文(投稿中のものも含む), 学会発表等

学術論文 12 件、学会発表 52 件、展示・講演: 9 件

6-6. 特許(出願中のものも含む)

出願済み: 国内 15 件、出願中: 国内 7 件、全件海外出願予定

【個々の委員によるコメント】(論文、特許、学会発表等の研究成果)

- ・論文や特許に関して適切に発表されている。
- ・多数の招待講演があるなど素晴らしい。

- ・企業の研究員が学位を取得するなど、人材育成としての価値も認められる。

6-7. 科学技術への波及効果

- ・本研究で得た超高感度グラフェン赤外線センサは、長距離・広範囲の監視用途、工場プラントや災害時の漏洩ガス検知、インフラモニタリングのような安心・安全な社会を実現する用途に適用することが可能である。
- ・本研究で実証した光ゲート効果による高感度化は、赤外線センサの非冷却化にも有効である。非冷却化することで、低コスト化と高性能化の両立が可能になり、民生赤外線センサ（家電、車載等）への展開が期待できる。
- ・本研究で主に取り組んだ赤外線波長域以外にも、紫外、可視域へも光ゲート効果の適用が可能である。これらの波長域においても高感度画像センサへの展開が期待できる。特に、本研究内においては可視波長域における画像取得も完了しており、今後、高性能可視画像センサへの展開が期待できる。

【個々の委員によるコメント】（発展性と波及効果）

- ・グラフェンを用いた赤外線画像センサの実現など、波及効果は大きい。
- ・より高温での性能取得や、グラフェンの高品質化に伴う効果の十分な検討がさらに進めば、波及効果も高まると期待。
- ・低温ではあるが、 D^* が 10^{11} に達しているのは素晴らしい。光ゲート効果の発展性に期待。さらに GPD 構造光スイッチング効果などが大きな波及効果が期待される。

6-8. 効率的な研究実施体制とマネジメント

- ・三菱電機、東京農工大それぞれ週 1 回定例ミーティングを実施
- ・三菱電機と東京農工大で半年に 1 回定例会議の他、適宜打ち合わせを実施
- ・三菱電機の研究員が東京農工大の博士課程に入学し、より緊密な研究活動を実施
- ・三菱電機の研究員が本テーマで東京農工大にて博士号を取得

【個々の委員によるコメント】（効率的な研究実施体制とマネジメント）

- ・成果が出ており、効率的な研究実施体制とマネジメントが行われた。
- ・農工大で開発された優れたグラフェンの、デバイスへの実用化に向け、一層の連携が望まれる。

6-9. 研究推進時に生じた問題への対応

コロナ禍の影響により、米国から輸入する画像評価設備の納品が遅延したが、全社で対応を行い、現地とのミーティングを毎週実施し、研究期間内での納品及び装置立ち上げを完了した。

【個々の委員によるコメント】（研究推進時に生じた問題への対応）
・適切である。

6-10. 経費の効率的な執行

経費はすべて効率的に執行した。