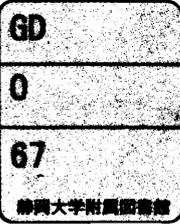


電子科学研究科富



0002515591 R

# 静岡大学博士論文

## CdTe 光導電薄膜を用いた高感度、 高解像度X線イメージセンサーの研究

静岡大学図書



1996年5月

富田 康弘

## 概要

X線は物質を透過する能力が高いため、人体の内部組織や、物質の内部欠陥などを調べる非破壊検査に利用されている。X線感光フィルムを用いたレントゲン撮影などは馴染み深いものであるが、その他に、X線テレビ(TV)カメラを使ってX線像を映像信号に変換し、モニター上で観察する方法が、医療、工業、保安、学術研究などの分野で盛んに行われている。それらの現場では、より鮮明なX線像を得ることができる高感度、高解像度X線イメージセンサーが求められている。

X線像を映像信号に変換する方式には、大きく分けて二通りある。一つは蛍光体を用いてX線を一旦可視光に変換し、それを可視光用のイメージセンサーで撮像する方式である。しかし、この方式では、高いX線感度を得るため蛍光体の厚さを厚くすると、蛍光体中の光散乱成分が増加し、解像度が劣化するという問題がある。そのため、蛍光体方式では高感度と高解像度の両立が困難である。もう一つの方式は、光導電型イメージセンサーにX線を照射し、X線像を直接電気的な映像信号に変換する方式である。この方式では、蛍光体のような光散乱による解像度劣化が起こらないため非常に高い解像度を得ることができる。一方、高い感度を得るためには、イメージセンサーの感光部にX線感度の高い半導体を用いる必要がある。

本研究では、高い感度と解像度を兼ね備えたX線イメージセンサーを開発するため、X線感光部にX線吸収特性に優れたテルル化カドミウム(CdTe)を用いた光導電型イメージセンサーの研究を行った。

CdTeは比較的大きな原子番号(Cd=48、Te=52)と、室温動作可能な広いバンドギャップ(1.47eV)を有するため、既に放射線検出器材料として知られている。しかし、これまでのCdTeX線検出器は、高価な単結晶を使ったポイントあるいは一次元センサーがほとんどであり、大きな感光部を持つ二次元イメージセンサーはこれまで無かった。そこで、本研究では感光部の大面積化や低価格化のために、単結晶に代えて多結晶CdTe薄膜を用いることにした。

ところが、CdTeの抵抗率は真性伝導でも $10^9 \Omega\text{-cm}$ 程度であり、単一膜のまま光導電型イメージセンサーの感光部に用いるには抵抗率が低すぎる。また、多結晶薄膜には再結合中心やトラップ準位となる欠陥が多く存在するため、キャリアの寿命や走行

性が損なわれ感度や応答性劣化の原因となる。そこで、本研究ではCdTe薄膜にブロッキング（キャリア注入阻止）層を設け暗電流を抑制し、さらにCdTe膜中に空間電荷層（空乏層）を形成するようにした。そして、ブロッキング層には、CdTeと良好なヘテロ接合が形成可能な硫化カドミウム（CdS）を用いた。

また、X線には光学レンズが使えないため、必要なX線視野と同じ大きさの光導電膜が必要となる。そのため本研究ではCdTe、CdS薄膜の堆積に、均一で大面積な薄膜形成が可能なスパッタ法を用いた。

本研究の結果、スパッタ法により立方晶（111）面に一軸配向した結晶性の良い多結晶CdTe薄膜を得ることができた。また、その光学バンドギャップや膜密度は単結晶とほぼ等しい値が得られた。さらに、膜の抵抗率は $10^9 \Omega\text{-cm}$ と真性伝導に近い値が得られた。

同様に、CdSについてもスパッタ条件の検討を行い、六方晶（0001）面に一軸配向した結晶性の良い多結晶膜を得ることができた。また、CdTeとヘテロ接合を形成した際、CdTe側に空乏層が優先的に広がるように、CdS層の膜抵抗率をCdTeに比べ低い $10^6 \Omega\text{-cm}$ となるよう堆積条件を設定した。

次に、スパッタ法によりCdS/CdTeヘテロ接合膜を作製し、電圧-電流（I-V）特性を測定した。その結果、CdSブロッキング層を設けることにより、CdTe薄膜の暗電流量を単一膜に比べ三桁以上も低く抑制することができた。また、得られたヘテロ接合膜の暗電流は数 $\text{nA/cm}^2$ 程度であり、イメージセンサーの感光部として十分使用可能なレベルであった。

また同時に、得られたI-V特性の温度依存性より、接合での電流輸送機構について考察を行った。その結果、順方向電流では印加電圧の増加に従って、トンネル/再結合電流、再結合電流、空間電荷制限電流と順に電流輸送機構が変化することがわかった。一方、逆方向電流では、CdTe層に広がる空乏層領域での発生電流が支配的であることがわかった。さらに、可視光に対する光電流特性を検討した結果、非常に良好な光電変換特性と電荷収集特性を得ることができた。

そこで、このCdTe光導電膜をX線感光部に持つ1インチタイプのX線ビジコン（撮像管）を作製し、その特性を評価した。その結果、 $10 \mu\text{m}$ 厚のCdTe層を持つX線ビジコンは、 $2.58 \text{mC}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ （10R/min）のX線照射（X線管電圧70kVp）に対し、従来の酸化鉛（PbO）を用いたX線ビジコンに比べ約4~5倍のX線信号電流（ $200 \text{nA/cm}^2$ ）を得ることができた。また、解像度は約33lp/mm程度と極めて高い値を得ることができた。さらに、得られたX線画像は信号均一性に優れ、画像欠陥の全く無いもの

であった。

最後に、CdTe光導電膜を用いた画素ピッチ75 $\mu$ m、1024素子の固体X線リニアセンサーを作製し、その特性評価およびX線画像出力を行った。その結果、CdTe光導電薄膜を用いた固体イメージセンサーについても、X線ビジコンと同様に実現化の見通しを得ることができた。

# 目次

<b>第1章 序論</b>	
§ 1.1 研究の背景	1
§ 1.2 本研究の目的と概要	4
§ 1.3 本論文の構成	5
参考文献	6
<b>第2章 光導電型X線イメージセンサー感光部の設計</b>	
§ 2.1 まえがき	8
§ 2.2 高感度X線光導電材料の条件	8
§ 2.3 光導電イメージセンサー感光部の条件	10
§ 2.4 光導電膜の効率	16
§ 2.5 CdTe光導電膜の検討	17
§ 2.6 ブロッキング構造	18
§ 2.7 CdTeヘテロ接合	19
§ 2.8 まとめ	21
参考文献	22
<b>第3章 CdTe薄膜の堆積と基本特性</b>	
§ 3.1 まえがき	24
§ 3.2 高周波スパッタ堆積装置	25
§ 3.3 CdTe薄膜の基本特性	25
§ 3.4 まとめ	38
参考文献	40
<b>第4章 CdS薄膜とCdS / CdTeヘテロ接合膜の作製</b>	
§ 4.1 まえがき	42
§ 4.2 CdS薄膜の基本特性	42
§ 4.3 CdS / CdTeヘテロ接合膜の作製	50
§ 4.4 電流-電圧特性	51
§ 4.5 まとめ	54
参考文献	56

<b>第 5 章</b>	<b>CdS / CdTeヘテロ接合の電流輸送機構</b>	
§ 5.1	まえがき	57
§ 5.2	試料及び測定	58
§ 5.3	順方向電流特性	58
§ 5.4	逆方向電流特性	70
§ 5.5	光電流特性	74
§ 5.6	まとめ	83
	参考文献	84
<b>第 6 章</b>	<b>CdTe感光層を用いたX線ビジコン</b>	
§ 6.1	まえがき	85
§ 6.2	CdTeビジコンの作製	85
§ 6.3	CdTeビジコンの基本特性	88
§ 6.4	CdTeビジコンの応用	96
§ 6.5	まとめ	99
	参考文献	102
<b>第 7 章</b>	<b>CdTe感光層を用いたX線リニアセンサー</b>	
§ 7.1	まえがき	103
§ 7.2	CdTeX線リニアセンサーの構成	103
§ 7.3	1画素の等価回路	105
§ 7.4	X線リニアセンサーヘッド	105
§ 7.5	画像化システムの構成	105
§ 7.6	X線光電変換特性	108
§ 7.7	X線出力信号に対する考察	108
§ 7.8	X線画像出力例	111
§ 7.9	まとめ	111
	参考文献	113
<b>第 8 章</b>	<b>結論</b>	114
	謝辞	116
	本研究に関する発表論文リスト	118

# 第1章

## 序論

### § 1.1 研究の背景

X線は非常に短い波長（0.01～100Å程度）を持つ電磁波であり、物体に対し高い透過能力を持っている。そのため、W. K. Roentgenが、1895年にX線を発見して以来、医療、工業、学術研究など幅広い分野でX線を用いた非破壊検査が行われている。

また、X線非破壊検査のなかで非常に重要な役割を果たすのが、X線像を可視像に変換するX線イメージセンサーである。最初に用いられたX線イメージセンサーは、X線の感光作用を利用した写真乾板であった<sup>1, 2)</sup>。X線フィルムは、高い空間分解能と広いダイナミックレンジを有するため現在でも多くの分野で利用されている。また、最近では輝尽性有機フィルムを用いたイメージングプレートなど高性能なフィルム方式も開発されている<sup>3)</sup>。但し、これらフィルム方式は、リアルタイムにX線像を観察できず、即時性、効率性などの点で問題がある。

一方、リアルタイムのX線像の観察には、1960年代まで蛍光板を使った目視が行われていた。しかし、その方法ではX線被爆の危険性が非常に高いため、エレクトロニクスの発展と共に1965年前後から急速にテレビジョンを使ったX線透視検査が行われるようになった<sup>4)</sup>。この方式はX線テレビ（TV）カメラで撮った映像を離れた場所のモニターで観察するため、リアルタイムのX線像を安全に観察することができる。そのため今日、X線の即時検査にはX線TVカメラ方式が広く用いられている。

図1.1に示すようにX線TVカメラにはいろいろなタイプがあるが<sup>5-7)</sup>、X線を画像化する方法には大きく分けて二つの方式がある<sup>8, 9)</sup>。一つは蛍光体を使いX線を可視光に変換し、それを撮像管やCCDなど可視光用イメージセンサーで受けて画像化する方式である。この方式の利点は、可視光用イメージセンサーをそのままX線のイメージングに利用できる点である。また、蛍光体からの弱い光をイメージインテンシファイア（I. I.）など高感度撮像デバイスで捕らえることにより微弱なX線像を画像化することも可能である。このタイプには、医療分野などでよく使われているX線蛍光

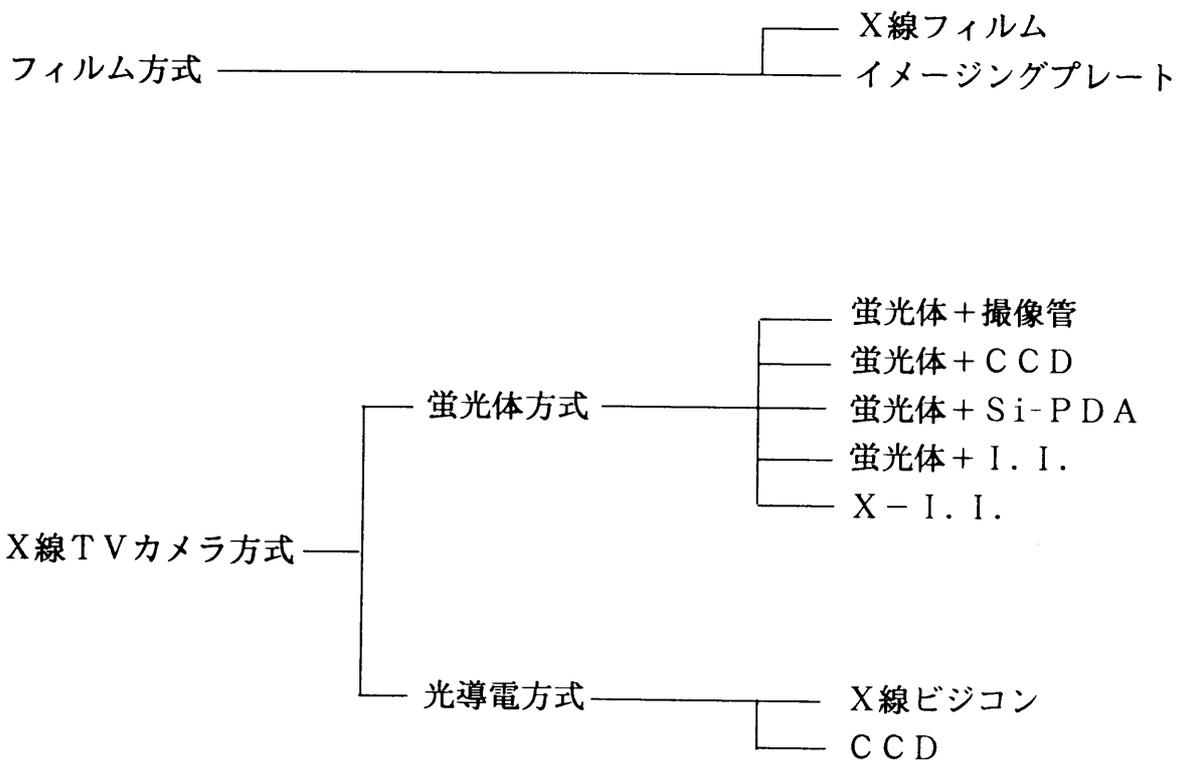


図 1.1 X線イメージセンサーの分類

増倍管(X-I. I.)なども含まれている。しかし、蛍光体を用いる場合、高いX線感度を得るため蛍光体の厚さを厚くすると、蛍光体中の光散乱による空間的なボケが増加し、解像度が劣化すると言った問題点がある。特に低いX線量の条件下や、高いSN比が必要な分野では、ある程度厚い蛍光体膜が必要となり、解像度の点で妥協が求められる。そのため、例えば高感度、高解像度が共に必要とされる医療用X-I. I.の場合、高解像度タイプ(12インチ)と言われるものでも解像度は現状約6.5lp/mm程度である<sup>10)</sup>。

一方、X線を画像化するもう一つの方式は、X線像を直接半導体に照射し、それにより発生した信号電荷を読み取る方式である<sup>11)</sup>。この方式は直接X線を電気信号に変換するため、蛍光体のような光散乱による空間的なボケが生じず、高い解像度を得ることができる。この方式で、現在実用化されているのがX線ビジコン(撮像管)である。X線ビジコンは、X線により発生した信号電荷を細く絞った走査電子ビームで読み取るため非常に高い解像度を得ることができる<sup>12)</sup>。そのため、X線ビジコンはX線回折顕微鏡での結晶欠陥の観察に用いられたり<sup>13)</sup>、今日では主にICをはじめとする微小な電子部品の非破壊検査などに用いられている<sup>14)</sup>。これまでX線ビジコンの光電変換部(ターゲット)材料には、多結晶酸化鉛(p-PbO)<sup>15)</sup>、非晶質セレン(a-Se)<sup>16)</sup>、単結晶シリコン(c-Si)<sup>17)</sup>、非晶質シリコン(a-Si)<sup>18)</sup>などが検討された。しかし、PbO以外はX線の吸収係数が小さく、感度の点で問題があった。最近ではa-Se光導電膜に高電界を印加してアバランシェ増倍を得るX線用HARP撮像管が報告されているが<sup>19)</sup>、十分なSN比を得るには厚い光導電膜と高いターゲット電圧が必要であるなど実用化に至っていない。そのため、現在使われているX線ビジコンのターゲットには、X線吸収率の高いPbOが使われている。ところが、PbOターゲットは、空気に触れると直ちに特性が劣化するため、その製造には高度な製造技術が必要であり、量産化も困難であると言った問題点がある。

また、X線ビジコン以外で直接X線像を検出するものに、Siを材料とするCCDやフォトダイオードアレイ(PDA)などがある。しかしながら、Siは放射線吸収係数が小さく、さらに放射線による格子の損傷(放射線損傷)を受けやすいため、検出対象はエネルギーの低い(10keV以下)、微弱なX線領域に限られてしまう<sup>20)</sup>。

このように各X線イメージセンサーにはそれぞれ特徴と問題点とがあり、そのため高い感度と解像度、優れた安定性を兼ね備えたX線イメージセンサーの開発が強く望まれている。

## § 1.2 本研究の目的と概要

この様な背景の中、筆者は高い感度と解像度を兼ね備えたX線イメージセンサーを開発するため、蛍光体方式ではなく、X線感度の高い半導体を用いた光導電型イメージセンサーの検討を行った。その結果、PbOよりもX線吸収率が高く、特性的に安定なテルル化カドミウム (CdTe) をX線感光部に用いたX線イメージセンサーの研究に取り組んだ<sup>21-27)</sup>。

CdTeは、比較的大きな原子番号 (Cd=48、Te=52) と、室温動作が可能な広いバンドギャップ (1.47eV) を兼ね備えた半導体である。CdTe中の単位長当たりの放射線光電吸収の確率は、よく用いられるガンマ線に対してゲルマニウム (Ge) の4~5倍、Siの100~200倍大きい<sup>28)</sup>。そのため、CdTeは既に室温動作可能な放射線検出器材料としてポイント型の放射線検出器や、一次元、二次元型の放射線検出器などに用いられている<sup>29, 30)</sup>。

しかしながら、放射線検出器用の高抵抗CdTe単結晶は大口径のものが得られ難く、また非常に高価であるため、大きなサイズのデバイスは余り作られていない。そのため本研究では、X線イメージセンサーの感光部に大面積化、低価格化が可能な多結晶CdTe薄膜を用いることにした。

一方、CdTeを単一膜の状態イメージセンサーに用いる場合、十分な抵抗値が得られず、そのままでは暗電流が多過ぎて使用することができない。さらに、多結晶膜には再結合中心やトラップ準位となる欠陥が多く存在するためキャリアの寿命や走行性が損なわれ感度や応答性劣化の原因となる。そのため、本研究ではそれらの課題を解決するために、CdTe薄膜にブロッキング (阻止型) 構造を施すことにした。ブロッキング層は、電極からCdTe層へのキャリアの注入を防ぎ暗電流を抑制するばかりでなく、CdTe層側に空乏層を選択的に広げキャリア収集効率を向上させる働きをする。本研究では、ブロッキング層にCdTeと良好なヘテロ接合が形成可能な硫化カドミウム (CdS) を採用した。

また、X線を直接検出する光導電型イメージセンサーには光学レンズが使えないために、必要なX線視野と同じ大きさの光導電膜が必要となる<sup>31)</sup>。そのため、CdTe、CdS薄膜の堆積には均一で大面積な薄膜形成が可能であるスパッタ法を採用した。

本研究では、スパッタ法による結晶性の良いCdTe、CdS薄膜の堆積条件の検討や、CdS/CdTeヘテロ接合膜の形成、及び、そこでの電流輸送特性や光電流特性より、ヘテロ接合の状態評価を行った。さらに、実際にCdTe光導電膜を感光部に用いたX

線ビジコンと固体X線リニアセンサーを試作し、その特性評価を行った。

### § 1.3 本論文の構成

本論文では、多結晶CdTe光導電薄膜を用いたX線イメージセンサーを開発するに当たって行った実験、評価及びその結果と考察について述べる。論文の構成は次の通りである。

第1章は序文である。ここでは現在使われているX線イメージセンサーの分類とその特徴、及び問題点について述べ、本研究の位置付けと目的について述べる。第2章では高いX線感度を得るための感光部材料の条件、及び、光導電型イメージセンサーの感光部に求められる必要条件について検討し、CdTe光導電膜のX線イメージセンサーへの応用について考察する。第3章ではCdTe薄膜の堆積条件、及び、得られたCdTe膜の結晶特性、光学特性、電気特性、放射線吸収特性などの基礎特性について述べる。第4章ではCdTeとのヘテロ接合材料であるCdS薄膜の堆積と基礎特性、さらに、CdS/CdTeヘテロ接合膜の作製について述べ、CdSによる暗電流抑制効果について述べる。第5章では、ヘテロ接合膜の各温度における電流-電圧特性より、CdS/CdTeヘテロ接合の電流輸送特性や、その接合状態及びバンドモデル等について考察する。さらに、光電流特性より発生キャリアの検出特性について検討する。第6章では感光部に多結晶CdTe光導電膜を用いたX線ビジコンを作製し、従来のX線ビジコンと比較しながらその基本特性について考察する。また、X線ビジコンの高感度化に伴いマイクロフォーカスX線源との組み合わせによるX線透視拡大の応用例についても簡単に触れる。第7章ではX線感光部にCdTe薄膜を用いた固体X線リニアセンサーを作製し、その基本特性について述べ固体X線イメージセンサーとしての可能性について考察する。第8章は結論で、本研究で得られた知見について述べる。

## 参考文献

- 1) 富士：非破壊検査 39 (1990) 851.
- 2) 中沢：原子力工業 33 (1987) 16.
- 3) 雨宮, 神谷, 宮原：応用物理 55 (1986) 957.
- 4) TV学会編：“不可視情報の画像化”昭晃堂 (1976)
- 5) 長谷川：RADIOISOTOPES 38 (1989) 351.
- 6) 桐山, 中村, 駒井, 夏原, 国：島津評論 46 (1989) 133.
- 7) 間瀬：光学技術コンタクト 23 (1985) 312.
- 8) 長谷川：応用物理 36 (1967) 822.
- 9) TV学会編：“撮像工学”昭晃堂 (1975) .
- 10) 遠藤：映像情報MEDICAL 23 (1991) 434.
- 11) 成瀬：光学技術コンタクト 25 (1987) 513.
- 12) Y. Suzuki, K. Hayakawa, K. Usami, T. Hirano, T. Endoh and Y. Okamura : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 420.
- 13) 千川：応用物理 43 (1974) 230.
- 14) 奥山：映像情報 11 (1985) 33.
- 15) 西田, 岡本：テレビ誌 20 (1966) 192.
- 16) 河村, 栗山, 山下, 後藤, 千川, 佐藤：テレビ学会全国大会3-17 (1982)
- 17) 芦川, 竹本：テレビ誌 25 (1971) 715.
- 18) Y. Hatanaka, Z. B. Chuang, and H. Mimura : Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L129.
- 19) F. Sato, H. Maruyama, K. Goto, I. Fujimoto, K. Sidara, T. Kawamura, T. Hirai, H. Sakai and J. Chikawa : Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 2142.
- 20) 常深：第3回X線撮像光学シンポジウム予稿 (1992) 192.
- 21) Y. Hatanaka, Y. Tomita, H. Mimura and M. Nogami : Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L909.
- 22) Y. Hatanaka, S. G. Meikle, Y. Tomita and T. Takabayasi : Advances Electron. Electron Physics 74 (1988) 257.
- 23) 富田, 高林, 永田, 河合, 畑中：TV学会技術報告 14 (1990) 1.
- 24) Y. Tomita, Y. Hatanaka, T. Takabayasi and T. Kawai : IEEE Trans. Electron Devices 40 (1993) 315.

- 25) 富田, 高林, 永田, 河合, 畑中 : TV学会技術報告 17 (1993) 13.
- 26) 富田, 高林, 永田, 河合, 畑中 : TV学会誌 47 (1993) 1656.
- 27) Y. Tomita, T. Kawai and Y. Hatanaka : Proc. SPIE Symposium on Electronic Imaging 2173 (1994) 153.
- 28) G. F. Knoll著, 木村, 坂井訳 : “放射線計測ハンドブック” 日刊工業新聞 (1982)
- 29) G. Baldazzi, D. Bollini et al. : Nucl. Instr. and Meth. A322 (1992) 644.
- 30) H. Tsutsui, T. Ohtsuchi, K. Ohmori, and S. Baba : IEEE Trans. Nucl. Sci. 40 (1993) 40.
- 31) 鈴木, 内山 : テレビ誌 25 (1974) 648.

## 第 2 章

### 光導電型 X 線イメージセンサー感光部の設計

#### § 2.1 まえがき

光導電型 X 線イメージセンサー感光部の光導電材料は、二つの大きな条件を満たす必要がある。一つは X 線に対し高い感度を有すること。もう一つは、イメージセンサーの感光部としての必要条件を満たすことである。仮に、X 線に対し高い感度を有していても、イメージセンサーの感光部として必要条件を満たさない場合、満足のいく画像は得られない。逆に、イメージセンサーとして使用可能でも、X 線感度が低ければ実用には適さない。そのため、光導電型 X 線イメージセンサーでは二つの条件を満たすような光導電材料の選択が重要である。

本章では、高い X 線感度を得るための光導電材料の条件、及び、イメージセンサーの感光部に求められる必要条件について検討しながら、X 線イメージセンサー感光部への CdTe 薄膜の応用について考察する。

#### § 2.2 高感度 X 線光導電材料の条件

X 線が光導電体に入射した場合、検出される信号電流の密度  $i_p$  は、次の式で表すことができる。

$$i_p = \int F_o(\lambda) [1 - \exp\{-\mu_o(\lambda)\rho d\}] \cdot (hc/\lambda) \cdot (1/E_a) \cdot G \cdot q \cdot d\lambda \quad (2-1)$$

ここで、 $F_o(\lambda)$  は単位時間に光導電体に入射する波長  $\lambda$  の X 線光子束密度、 $\mu_o(\lambda)$  は波長  $\lambda$  での光導電体の X 線質量吸収係数、 $\rho$  は光導電体の密度、 $d$  は X 線入射方向の光導電体の厚さ、 $(hc/\lambda)$  は光子エネルギー、 $E_a$  は電子-正孔対生成エネルギー、 $G$  は光電流利得、 $q$  は電気素量である。

式 (2-1) で示される X 線信号電流は、主に三つの要素から成っている。すなわち、

(1) 照射されたX線フォトンをどれだけ吸収できるかというX線吸収率 $= [1 - \exp\{-\mu_0(\lambda)\rho d\}]$ 、(2) 吸収されたX線フォトン1ヶによってどれだけの数の電子-正孔対が生成できるかと言う量子効率 $= (hc/\lambda) / E_a$ 、(3) 光導電体の効率を示す光電流利得 $= G$ である。

ここで、光電流利得は次のようにして求めることができる<sup>1)</sup>。まず、X線照射により光導電体で発生した自由電子、自由正孔の増分を $\Delta n$ 、 $\Delta p$ とすれば、導電率の増加は次式で示される。

$$\Delta \sigma = q (\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) \quad (2-2)$$

ここで、 $\mu_n$ 、 $\mu_p$ はそれぞれ、電子と正孔の移動度である。又、この $\Delta \sigma$ は、X線により毎秒励起される単位体積当りの電子、正孔の数を $g$ 、キャリアの寿命をそれぞれ $\tau_n$ 、 $\tau_p$ とすれば、定常状態では次式で表される。

$$\Delta \sigma = q g (\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p) \quad (2-3)$$

一方、光導電体の電極間隔を $L$ 、電流方向の光導電体の断面積を $S$ 、印加電圧を $V$ とすると、発生信号電流は、

$$\Delta I = \Delta \sigma \cdot S \cdot V / L = q g L S (\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p) V / L^2 \quad (2-4)$$

ここで、 $g L S$ は光導電体全体で毎秒励起される電子、正孔対の数であり $F$ とする。また、 $L^2/V \mu_n$ 、 $L^2/V \mu_p$ は電子と正孔が電極間を通過するに要する時間であって、それぞれ $T_n$ 、 $T_p$ とすると、光導電体の効率を示す利得 $G$ は、

$$\begin{aligned} G &= (\text{電極を通過するキャリア数/sec}) \div (\text{光導電体で励起されるキャリア数/sec}) \\ &= \Delta I / q F = \tau_n / T_n + \tau_p / T_p \end{aligned} \quad (2-5)$$

と定義することができる。物理的には、1ヶのキャリアが寿命時間中に電極間を流れる回数を示す<sup>2)</sup>。このことより、物性的に大きな光電流利得を得るには、高いキャリア移動度と、長いキャリア寿命が必要であることがわかる。

以上のことより、高いX線感度を得るための光導電材料の条件は、X線質量吸収係数、密度、キャリア移動度がそれぞれ高く、またキャリアの寿命が長く、さらに電子-正孔対生成エネルギーが小さいことが求められる。

表2.1に、これまで放射線検出器やX線イメージセンサーの光導電材料として検討された主な半導体材料の特性を示す<sup>3)</sup>。この内、Si、Ge、ガリウム砒素(GaAs)、Seなどは、比較的X線吸収率が低いため、高いX線感度を得るには厚い膜が必要となる。しかし、膜厚が厚くなるとキャリアの横方向拡散成分が大きくなり解像度が劣化するため好ましくない。また、ヨウ化第二水銀(HgI<sub>2</sub>)は、X線吸収率は高いもののキャリアの移動度が低いため効率的なキャリア収集が難しい<sup>4)</sup>。一方、PbOは大気とただちに反応し、別の塩基性炭酸塩Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>などに变化し光導電特性が劣化するといった問題がある<sup>5)</sup>。それらに比べCdTeは、X線吸収率、キャリア移動度、キャリア寿命など高感度X線光導電材料の条件を総合的に満たしているといえる。そこで次に、CdTeが光導電型イメージセンサーの感光部としての必要条件を満たすかどうか検討を行った。

## § 2.3 光導電型イメージセンサー感光部の条件

光導電型イメージセンサーの感光部に求められる条件は、そのイメージセンサーのタイプによりそれぞれ異なる。光導電型X線イメージセンサーでは、大きく分けて撮像管(ビジコン)タイプと固体デバイスタイプとがある。両者共に、X線像を光導電材料を用いて光電変換し、発生した信号キャリアを蓄積し、それを走査し映像信号として出力する点では同じである。しかし、固体デバイスの感光部では、各画素が画素電極により分離されているのに対し<sup>6)</sup>、撮像管タイプでは画素分離の無い一様な光導電膜から成っている<sup>7)</sup>。そのため、撮像管タイプでは、特に隣合う画素相互間のキャリアの移動が起こらない高い抵抗率を有する光導電材料が必要である。また、固体デバイスでは感光部と蓄積部が分離しているのに対し、撮像管タイプでは光電変換と信号蓄積が同じ材料で行われるため、材料の性質に対する要求が厳しい。従って、感光部に限って言えば撮像管タイプの条件を満たせば、ほぼ固体デバイスの条件を満たすものと考え、ここでは撮像管タイプにおける感光部の条件について検討する。

### 2.3.1 光導電型撮像管の動作原理

撮像管の感光部条件について述べる前に、簡単に光導電型撮像管の動作原理につい

Material	Si (300K)	Ge (77K)	CdTe (300K)	GaAs (300K)	HgI <sub>2</sub> (300K)	PbO (300K)	Se (300K)
Z	14	32	48-52	31-33	80-53	82-8	34
Form	mono	mono	mono	mono	mono	poly	amorphous
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.33	5.32	5.86	5.31	6.4	2.93	4.2
Band gap (eV)	1.12	0.74	1.47	1.42	2.13	1.9	2.0
Average energy per e-p pair (eV)	3.61	2.98	4.43	4.2	4.2	6.47	7
Drift mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)							
electron	1350	$3.6 \times 10^4$	1000	8000	100		$5 \times 10^{-3}$
hole	480	$4.2 \times 10^4$	80	400	4		0.14
Lifetime (s)							
electron	$2 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-4}$		$10^{-6}$
hole	$2 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-4}$		$10^{-6}$
Linear attenuation coefficient: at 60 keV (cm <sup>-1</sup> )	0.739	10.73	39.0	10.8	37.94	13.4	9.8

表 2. 1 主な放射線検出器用半導体材料の特性

て触れる<sup>2, 7)</sup>。図2.1に光導電型撮像管の動作原理図を示す。撮像管では、光導電ターゲットで光学像を光強度に応じた電荷パターンに変換し、その電荷パターンを電子銃（カソード）からの低速電子ビームで走査し、その時に得られる電流変化を映像信号として読み出している。図2.2に光導電ターゲットの構造図を示す。光導電ターゲットは、図に示すようにフェースプレート（面板）上に信号電極を付け、その上に感光部である光導電膜を設けた構造になっている。また、光導電膜は図2.3に示すように等価回路的には静電容量Cと光導電性抵抗Rとの並列回路が多数並んだ構造であり、カソードからの電子ビームで走査される。等価回路では電子ビームはスイッチSとビーム抵抗 $R_b$ で表される。 $R_L$ は信号読み出し用の負荷抵抗、 $V_T$ はターゲット電圧である。光照射の無い状態で電子ビームで光導電膜上を走査する（SがON）と静電容量Cが充電され、表面電位 $V_s$ は図2.4に示すようにカソード電位 $V_s'$ （0V）になる。次に電子ビームが離れると（SがOFF）、静電容量Cの電荷はRを通して放電する。Rは光によって抵抗が変わるので光の強さに応じて放電量が変わり、1フレーム（ $T_F$ ）後に再び走査ビームが来たときの充電電流が変わる。これを信号として読み出すこととなる。

### 2.3.2 光導電膜に要求される抵抗率

上記動作の中で、蓄積動作が行われるためには、光導電膜の暗抵抗率を $R_d$ 、走査間隔を $T_F$ （フレーム時間1/30秒）とすると、1画素の時定数 $\tau$ は、

$$\tau = C R_d > T_F \quad (2-6)$$

である必要がある。ここで、光導電膜の厚さを $d$ （cm）、比誘電率を $\epsilon_s$ 、抵抗率を $\rho$ （ $\Omega$ -cm）、1画素の面積を $A$ （ $\text{cm}^2$ ）とすれば、 $R_d = \rho d / A$ （ $\Omega$ ）、 $C = (1.1 \cdot \epsilon_s \cdot A / 4\pi d) \times 10^{-12}$ （F）であるから次式のようなになる。

$$\tau = C R_d = 8.8 \epsilon_s \rho \times 10^{-14} \text{ sec} \quad (2-7)$$

ここでわかるように、 $\tau$ は光導電膜の寸法に依らず $\epsilon_s$ と $\rho$ により決定される。適切な蓄積動作を行うには、時定数 $\tau$ はフレーム時間の10倍以上大きくなければならない<sup>8, 9)</sup>。そこで、

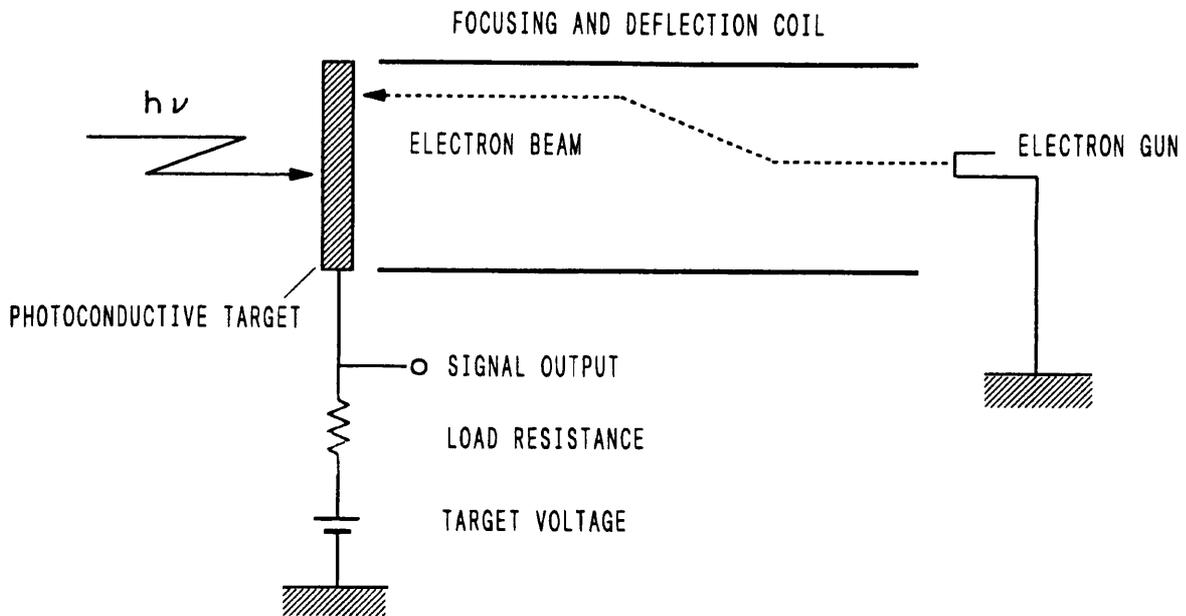


図 2. 1 光導電型撮像管の動作原理

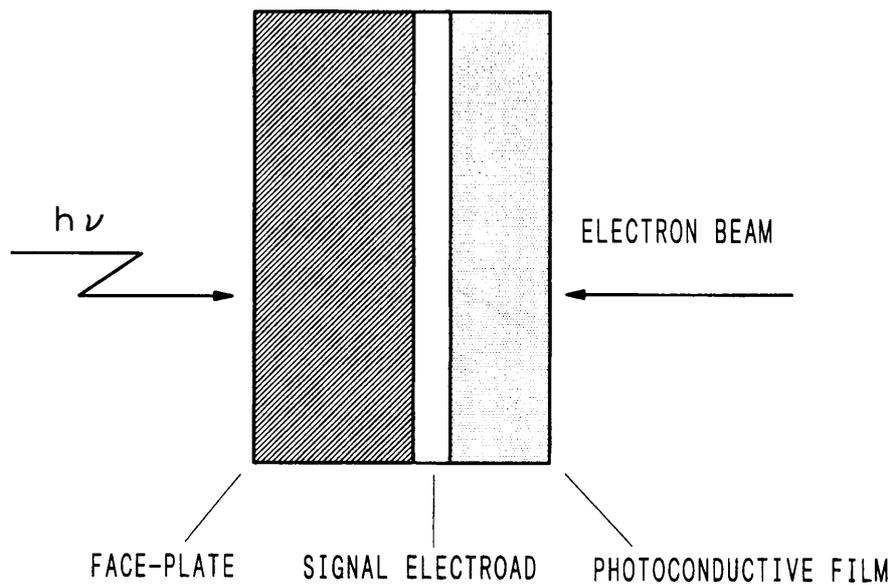


図 2. 2 光導電ターゲット構造

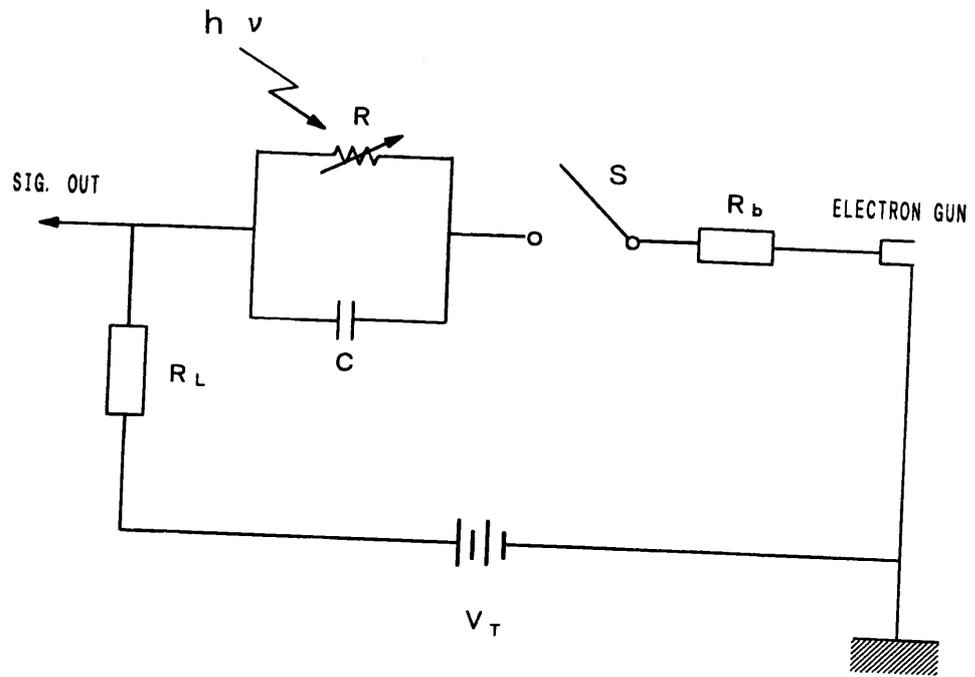


図 2.3 1画素分の等価回路

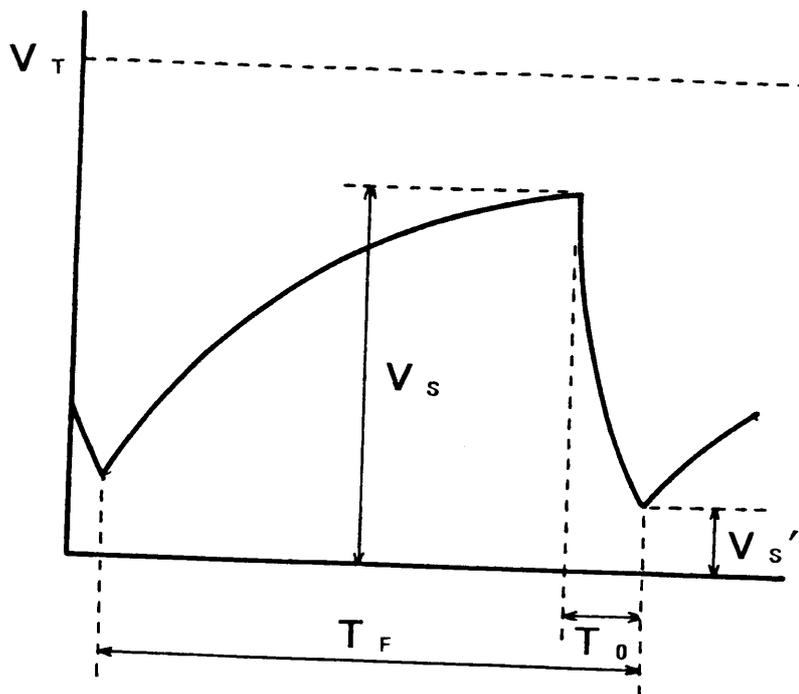


図 2.4 充放電に伴う表面電位変化

$$\tau = 8.8 \varepsilon_s \rho \times 10^{-14} > (1/30) \times 10 \text{ sec} \quad (2-8)$$

となり、この時の抵抗率  $\rho$  は、

$$\rho > (1/\varepsilon_s) \cdot 3.8 \times 10^{12} \text{ } \Omega\text{-cm} \quad (2-9)$$

であることが要求される。一般にターゲット材料の  $\varepsilon_s$  の値はおおむね10~20程度であるため、抵抗率  $\rho$  は  $10^{11} \text{ } \Omega\text{-cm}$  以上となる。さらに、撮像管では暗電流と光電流との比が通常1:100程度の範囲で使用されるため、暗時における暗抵抗率はさらに  $10^{12} \text{ } \Omega\text{-cm}$  以上必要と考えられる<sup>9)</sup>。

### 2.3.3 光導電膜に要求される静電容量

一方、撮像管では、蓄積動作と共に入射光によって上昇した光導電膜の表面電位を1回の走査で元のカソード電位に戻す充電動作が必要である。この時ターゲット（光導電膜）容量  $C$  と電子ビーム抵抗  $R_b$  により充電特性が決まり、ビームと画素との接触時間内に表面電位がカソード電位に戻り切れない場合は、容量性残像の原因となる。容量性残像を小さくするには、 $S$  が閉じている時間を  $T_0$  とすれば

$$C R_b \ll T_0 \quad (2-10)$$

である必要がある。この点からも光導電膜の時定数は制約を受ける。ターゲット全体の画素数を  $N$ 、容量を  $C_T$  とすれば  $N T_0 = T_F$ 、 $N C = C_T$  となり、式 (2-10) から次の式が与えられる。

$$C_T R_b \ll T_F \quad (2-11)$$

一般に、ターゲットへ流入するビーム電流（ターゲット電流） $i_b$  とターゲットの表面電位  $V_s$  との関係（電子ビームのランディング特性）は次のように近似される<sup>7)</sup>。

$$i_b = I_b \exp(a V_s) \quad V_s < 0 \quad (2-12)$$

$$i_b = I_b \quad V_s \geq 0 \quad (2-13)$$

ここで、 $I_b$ は最大ビーム電流である。 $a$ は電子ビームの速度分散に基づく定数で、通常の3電極クロスオーバー型電子銃では $3\sim 4V^{-1}$ である<sup>9)</sup>。これより、ターゲット電流 $i_b$ と電子ビーム抵抗 $R_b$ との関係は次のように表される。

$$1/R_b = di_b/dV_s = a I_b \exp(a V_s) = a i_b \quad (2-14)$$

そこで、 $i_b$ が約20nAとすれば $R_b$ は約12M $\Omega$ となり、その場合 $C_T$ は式(2-11)より、

$$C_T \ll T_F/R_b \approx 3000 \text{ pF} \quad (2-15)$$

となる。従って、容量性残像を小さくするには、ターゲット電流を大きくすると共に、ターゲットの容量を3000pF以下に抑えることが必要であることがわかる。

しかしながら、ターゲット容量をあまり小さくすると、表面電位の変化が大きくなり過ぎ問題となる。一般に、電子ビームのランディング特性やターゲット電圧の関係より、表面電位は10V以下に制限される<sup>9)</sup>。信号電流 $I_s$ の場合、フレーム時間 $T_F$ におけるターゲットの表面電位の上昇は、次の式で求めることができる。

$$\Delta V = I_s T_F / C_T \quad (2-16)$$

ここで、信号電流を200nAとした時、フレーム時間におけるターゲットの表面電位の上昇を10V以下に抑えるには、次の条件が必要である。

$$C_T > 600 \text{ pF} \quad (2-17)$$

以上のことより、撮像管の光導電膜に要求される静電容量は、600~3000pFの範囲であることがわかる。

## § 2.4 光導電膜の効率

また、撮像管ターゲットの光導電膜は、高抵抗なため電流の多くが空間電荷制限電流により支配される。そのため、光導電ターゲットの効率 $G_o$ は、Rose<sup>10)</sup>、Redington<sup>11)</sup>らによって次のように導かれた<sup>12)</sup>。

先ず、光導電膜に空間電荷制限電流  $J$  が流れている場合、電子について述べれば、膜中にある総電荷量  $Q_t$  は、電子が電極間を通過するに要する時間を  $T_n$  とすると、

$$Q_t = J T_n \quad (2-18)$$

で表される。又、光導電膜中の過剰電荷を  $Q_e$  とした場合、

$$dQ_e/dt = -Q_e/\tau_r \quad (2-19)$$

が成り立つ。ここで、 $\tau_r$  は緩和時間であり、 $dQ_e/dt$  は光導電膜に流れ込む正味の電流である。電荷を電子のみと考え一つの電極だけで電流が流れているとすれば  $dQ_e/dt$  は  $-J$  と等しくなるため、式 (2-18)、(2-19) から

$$T_n = (Q_t/Q_e) \tau_r \quad (2-20)$$

と与えられる。ここで、 $Q_t \geq Q_e$  であるから、 $T_n \geq \tau_r$  となる。従って、光導電膜における効率  $G_o$  について、次のような関係式が得られる。

$$G_o = \tau/T_n \leq \tau/\tau_r \quad (2-21)$$

撮像管の場合、 $\tau$  は光電流の減衰時間に相当するため、フレーム時間より小さい必要がある。一方、 $\tau_r$  は蓄積作用のためフレーム時間よりはるかに大きい必要があり、 $G_o$  は1より大きな値を得ることができない。そのため、より良い効率を得るためには、光導電膜にキャリア収集効率を高める何らかの構造的な工夫が必要となる。

## § 2.5 CdTe光導電膜の検討

§ 2.2で述べたようにCdTeは、他の物質に比べ総合的に高感度X線光導電材料としての条件を満足しており、X線感光部の材料として有用であることがわかる。

一方、撮像管のターゲット（光導電）膜に要求される静電容量の条件については、CdTeの比誘電率が9.6であるため、一般的な1インチ型撮像管（ラスタサイズ：1.21cm<sup>2</sup>）を考えた場合、CdTeの膜厚を3~17μmの範囲に設定すれば静電容量の条件を満たすことになる。

次に、CdTeの抵抗率について検討すると、CdTeの真性伝導での抵抗率 $\rho_i$ は次の式より求めることができる。

$$\rho_i = 1 / q n_i (\mu_n + \mu_p) \quad (2-22)$$

ここで、 $n_i$ はCdTeの真性キャリア濃度であり、一般に次の式で表される。

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp(-E_g / 2kT) \quad (2-23)$$

ここで、 $N_c$ 、 $N_v$ はCdTeの伝導帯、価電子帯の有効状態密度、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度である。そこで300Kにおける抵抗率を求めるため、文献より得た単結晶CdTeの値、 $\mu_n = 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $\mu_p = 80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $N_c = 8.90 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $N_v = 6.35 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $E_g = 1.47 \text{ eV}$ を式(2-22)、(2-23)にそれぞれ代入すると、 $\rho_i$ はつぎのように求まる<sup>13, 14)</sup>。

$$\rho_i = 5.37 \times 10^9 \quad \Omega\text{-cm} \quad (2-24)$$

求められたこの値は、実際に得られている塩素補償された高抵抗CdTe単結晶の抵抗率 $10^9 \Omega\text{-cm}$ と良く一致している。しかし、この値は撮像管のターゲット膜としての必要な抵抗率 $10^{12} \Omega\text{-cm}$ 以上を満たしておらず、このことより、CdTe単一膜では撮像管の光導電膜として使用できないことがわかる。そのため、CdTe膜を撮像管の光導電膜として用いるには、CdTe膜に構造的な何らかの工夫を施さなくてはならない。

## § 2.6 ブロッキング構造

撮像管ターゲットの実効的な膜抵抗を上げるには、光導電膜にブロッキング構造を持たせることが有効である。ブロッキング接合により電極側から光導電膜へのキャリアの注入を抑え、さらに、光導電膜中に空間電荷領域を形成することで実効的に高い膜抵抗を得ることができる。また、印加バイアスがほとんどこの接合領域にかかるため、光電変換作用は主にこの領域で起こる。尚、この領域でのキャリア移動速度は非常に速いため、キャリアがこの領域を通過する時間 $T$ は非常に短い。さらに、この領域での自由電荷密度は非常に低いため、この領域でのキャリア再結合はほとんど無視することができる。そのため、キャリアの実質的な寿命時間 $\tau$ と $T$ とはほとんど等し

くなり、効率  $G$  は 1 に近い値となる。また、接合領域ではキャリア濃度が低くトラップ準位に捕獲されるキャリア数が少ないため、トラップキャリアによる光導電性残像を抑えることができる<sup>14)</sup>。

ブロッキング構造としては、 $i$  層の両端に  $n$  形、 $p$  形のブロッキング層を設けた  $n-i-p$  構造が知られている<sup>15)</sup>。 $n-i-p$  構造では逆方向バイアスを印加した場合、ブロッキング層により電極からのキャリアの注入が阻止されるだけでなく、 $i$  層に空間電荷層が形成され発生キャリアの再結合が抑制される。そのためオーミック構造に比べ低い暗電流と、高いキャリア収集効率を得ることができる。このことから、高抵抗  $CdTe$  ( $i$  層) の両端に  $n$ 、 $p$  形のブロッキング層を設けることにより、高効率な  $CdTe$  光導電膜が得られると考えられる。しかしながら、 $CdTe$  の場合、自己補償効果などにより低抵抗な  $n$ 、 $p$  層を得ることが非常に難しい。そのため本研究では、 $CdTe$  のブロッキング層に異種 (ヘテロ) 材料を用いることを検討した。

## § 2.7 $CdTe$ ヘテロ接合

ヘテロ接合を形成する場合、両材料の格子定数の違い、熱膨張係数や機械的強度の差により接合界面近傍に局在準位が発生する。更に、両材料の禁制帯幅や電子親和力の差により“スパイク”や“ノッチ”と呼ばれるエネルギーバンドの不連続段差が生じることがある<sup>16)</sup>。そのためヘテロ接合を形成する場合は、両材料の物性的な相性が非常に大切となる。

これまで  $CdTe$  に対するヘテロ接合材料としては、 $n$  形の  $CdS$ <sup>17)</sup>、酸化亜鉛 ( $ZnO$ )<sup>18)</sup>、セレン化亜鉛 ( $ZnSe$ )<sup>19)</sup>、酸化錫 ( $SnO_2$ )<sup>20)</sup>、 $p$  形のテルル化亜鉛 ( $ZnTe$ )<sup>21)</sup> などが報告されている。また、 $p$ 、 $n$  形両方の非晶質シリコン ( $a-Si$ ) をヘテロ接合材料として用いた報告もある<sup>22, 23)</sup>。表 2. 2 に  $CdTe$  とその主なヘテロ接合材料の物理定数を示す。この中で特に  $CdS$  は  $CdTe$  と良好なヘテロ接合を形成することが知られており、既に太陽電池の分野では  $CdS/CdTe$  ヘテロ接合太陽電池として実用化されている<sup>24)</sup>。 $CdS/CdTe$  ヘテロ接合の場合、 $CdTe$  と  $CdS$  との間には格子不整合が存在するが、接合界面にそれを緩和する混晶層が形成され界面準位の発生を抑えていると言われている<sup>25)</sup>。また、 $CdS$  層は低抵抗化が比較的容易であるため高抵抗の  $CdTe$  層側に空乏層を選択的に広げることができる。そこで本研究では、 $CdTe$  の  $n$  形正孔ブロッキング層として  $CdS$  を採用することとした。

理想的には  $CdS/CdTe$  ヘテロ接合は逆バイアス状態において、図 2. 5 のようなエ

Semiconductor	Energy gap (eV)	lattice const. (Å)	Thermal expansion coeffi. ( $10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	Electron affinity (eV)
CdTe (cubic)	1.47 (d)	6.477	5.5	4.28
CdS (hexagonal)	2.42 (d)	a:4.137 c:6.716	5.0( $\perp$ c-axis) 2.5( $\parallel$ c-axis)	4.5
ZnO (hexagonal)	3.3 (d)	a:3.25 c:5.21	4.8( $\perp$ c-axis) 2.9( $\parallel$ c-axis)	4.35
ZnSe (cubic)	2.67 (d)	5.669	7.0	4.09
ZnS (hexagonal)	3.66 (d)	a:3.819 c:6.256	6.2( $\parallel$ c-axis) 4.5( $\perp$ c-axis)	3.9
SnO <sub>2</sub>	3.9-4.6	6.7		4.8
ZnTe (hexagonal)	2.26	a:6.103	8.2	3.5

(d):direct transition

表 2.2 CdTe及びヘテロ接合材料の特性表

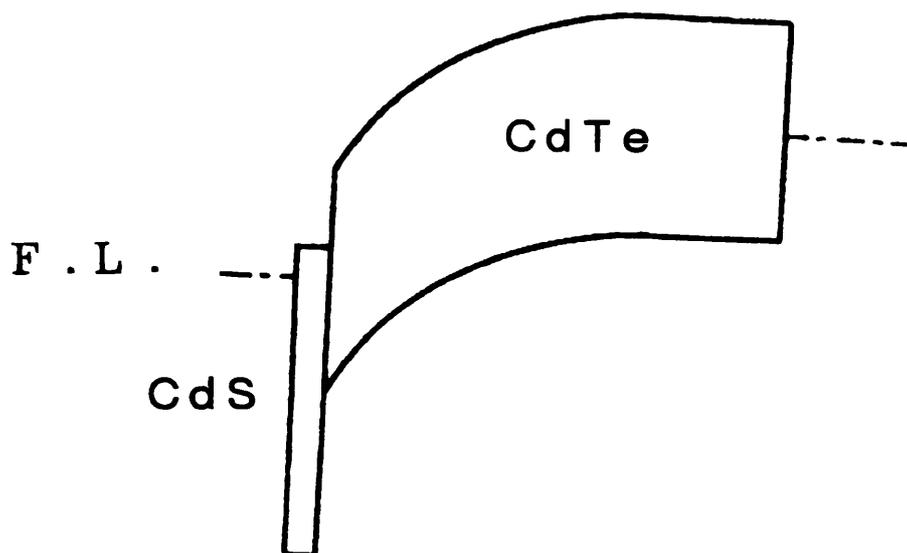


図 2.5 CdS / CdTeヘテロ接合バンドモデル

エネルギーバンド状態を取り、CdTeとCdSとの価電子帯のバンド不連続により電極からCdTe層への正孔注入を阻止することができる。また、n形のCdSに比べ高抵抗なCdTe層側に、優先的に空乏層を形成することができる。実際に本研究では、CdS層を設けることによりCdTe層の暗電流を大幅に抑制し、CdTe層の広い領域を空乏化することができた。また、印加電圧のほとんどがヘテロ接合部に掛かるため、CdSと反対側の電極近傍の電界は弱く、電極からCdTe層への電子の注入は比較的起こりにくい。そのため特別な電子ブロッキング用のヘテロ接合層を設けなくても暗電流は抑制される。しかし、より確実に電子の注入を阻止するためにはp形の電子ブロッキング層などを設けることが考えられる。本研究では、CdTe光導電膜をX線ビジコンに用いる際（第6章）、電子ブロッキング層及び電子ビームランディング層として三硫化アンチモン（ $Sb_2S_3$ ）を採用した。これらの内容については次章以降で詳しく述べて行く。

## § 2.8 まとめ

本章では、高いX線感度を得るための光導電材料の条件、及び、光導電型イメージセンサーの感光部に求められる基本特性について検討を行った。その結果、CdTeはX線光導電材料として優れた特性を持つことがわかった。しかしながら、撮像管の光導電膜として用いるには単一膜では抵抗率が十分ではない。そこで、CdTe膜にブロッキング構造を持たせることで光導電膜としての性能を上げることとし、ブロッキング材料にはn形のCdSを用いることにした。次章ではスパッタ法によるCdTe薄膜の形成及び、その特性について述べる。

## 参考文献

- 1) 吉川：テレビ誌 25 (1971) 607.
- 2) TV学会編：“撮像工学” 昭晃堂 (1975) .
- 3) M. Cuzin : Nucl. Instr. and Meth. A243 (1987) 407.
- 4) G. F. Knoll著, 木村, 坂井訳：“放射線計測ハンドブック” 日刊工業新聞 (1982)
- 5) 村林, 内山, 岩井, 川上, 渥美, 河合：TV学会技術報告 ED847 (1985) 13.
- 6) TV学会編：“固体撮像デバイス” 昭晃堂 (1986) .
- 7) 木内雄二：“イメージセンサー” 日刊工業新聞社 (1977) .
- 8) 西田：テレビ誌 16 (1962) 82.
- 9) 岡本：静岡大学博士論文 (1982) .
- 10) V. S. Dharmadhikari : Int. J. Electronics 54 (1983) 787.
- 11) S. S. Ou, O. M. Stafsudd and B. M. Basol : Thin Solid Films 112 (1984) 301.
- 12) A. Rose : Helv. Phys. Acta. 30 (1957) 242.
- 13) R. W. Redington : J. Appl. Phys. 29 (1958) 189.
- 14) 西田：テレビ誌 28 (1974) 859.
- 15) 西田：テレビ誌 20 (1966) 155.
- 16) 犬石、浜川、白藤：“半導体物性Ⅱ” 朝倉書店 (1985) .
- 17) D. Bonnet. and H. Rabenhorst : Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1972) 129.
- 18) J. A. Aranovich, D. Golmayo, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube : J. Appl. Phys. 51 (1980) 4260.
- 19) A. L. Fahrenbruch, V. Vasilchenko et al. : Appl. Phys. Letters 25 (1974) 605
- 20) K. W. Mitchell, C. Eberspacher et al. : Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1985) 1359.
- 21) P. V. Meyers : Solar Cells 23 (1988) 59.
- 22) Y. Hatanaka, Y. Tomita, H. Mimura and M. Nogami : Jpn. J. Appl. Phys 25 (1986) L610.
- 23) Y. Hatanaka, S. G. Meikle, Y. Tomita and T. Takabayasi : Advanc. Electron. Phys. 74 (1988) 257.

- 24) D. Bonnet. and H. Rabenhorst : Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1972) 129.
- 25) A. W. Brinkman, H. M. Al Allak, G. R. Awan, P. D. Brown, K. Durose, C. Ercelebi, M. Y. Simmons and J. Woods : Int. J. Solar Energy 12 (1992) 233

## 第3章

### CdTe薄膜の堆積と基本特性

#### § 3.1 まえがき

第2章で述べたようにCdTe薄膜をX線イメージセンサーの光導電部に用いるには、均一な高抵抗膜であることが求められる。また、薄膜の特性はその堆積方法に強く依存するため、目的に合った膜が得られる堆積法を選択しなければならない。

CdTe薄膜の形成には、真空蒸着法<sup>1, 2)</sup>、近接昇華法<sup>3-5)</sup>、電着法<sup>6, 7)</sup>、スプレー熱分解法<sup>8, 9)</sup>、スクリーン印刷法<sup>10-12)</sup>、MOCVD法<sup>13, 14)</sup>等さまざまな堆積法が用いられている。何故ならば、CdTeは太陽光の吸収に適したバンドギャップ (1.47eV) を持つ直接遷移形半導体であるため、放射線検出器材料としてだけでなく太陽電池材料としても知られ<sup>15, 16)</sup>、CdTe薄膜を用いた太陽電池が盛んに研究されているからである。

しかし、上記の堆積法では、均一な大面積薄膜の形成が困難であったり、化学量論的組成のズレにより高抵抗膜が得られにくいなど、X線イメージセンサーの感光部に必要な特性を有する薄膜を形成することが難しい<sup>17)</sup>。

そこで本研究では、CdTe薄膜の堆積に大面積で且つ均一な薄膜の形成が可能なスパッタ法を用いることにした<sup>18, 19)</sup>。スパッタ法は、イオンをスパッタ材料ターゲット (蒸着源) に照射し、ターゲット表面の原子、分子を蒸発させ、それらを基板上に付着させ薄膜を堆積させる方法である。蒸着法と違い広い面積の蒸着源を用いるため、大面積で且つ均一な薄膜の形成が可能である。さらに、蒸着法に比べ高いエネルギーを受け原子、分子が蒸発するため緻密で、材料ターゲットと堆積膜との化学量論的組成のズレが少ない高抵抗膜を得ることができる。以上の観点よりスパッタ法は、X線イメージセンサーの感光膜堆積に非常に適した方法であると言える。

スパッタ法によるCdTe薄膜の構造や特性については、Pawlewicz<sup>20)</sup>、Wang<sup>21)</sup>、Romeo<sup>22)</sup>らの報告がある。それらによれば、スパッタ法による不純物を添加しない真性のCdTe膜はいずれも $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高い抵抗率が報告されている。また、膜の構造

や特性は、スパッタ堆積条件により大きく依存するとしている。

本研究では、堆積条件の最適化により結晶性に優れ非常に高い抵抗率を有するCdTe薄膜を得ることができた。そこで本章では、本実験に用いたスパッタ堆積装置とCdTe薄膜の堆積条件、さらに、それにより得られたCdTe薄膜の結晶特性、光学特性、電気特性、放射線吸収特性などの基礎特性について述べる。

### § 3.2 高周波スパッタ堆積装置

スパッタ装置は、衝撃イオン源であるイオン化ガスまたは放電プラズマの発生の仕方、印加電圧源の種類、電極の構造などにより、各種の方式に分けられる。本研究では、CdTe薄膜の堆積に2極高周波グロー放電スパッタ装置を用いた。図3.1に実験に使用したスパッタ装置の構造図を示す。ターゲット部には高周波電力(13.56MHz)が印加され、上側の対向電極に堆積用基板がセットされる構造になっている。堆積を行う前に堆積槽内を $1 \times 10^{-6}$  Torrまで拡散ポンプにより高真空に排気し、次にスパッタガスである高純度アルゴン(99.9995%)をスパッタガス圧まで導入する。その状態で高周波を印加することにより、グロー放電を発生させアルゴンをイオン化し、そのイオンによりターゲットをスパッタすることで薄膜の堆積を行う。尚、本研究に用いたCdTe材料ターゲットには、高純度(99.999%)CdTeパウダーをホットプレスしたものをを用いた。

### § 3.3 CdTe薄膜の基本特性

スパッタ法では、基板温度、高周波(RF)パワー、スパッタガス圧が重要な堆積パラメーターとなる。従って、CdTe薄膜の最適堆積条件を検討するため、基板温度、高周波パワー、スパッタガス圧をそれぞれパラメーターにガラス基板上にCdTe薄膜を堆積し、得られた各膜の特性評価を行った。

#### 3.3.1 堆積条件と結晶構造

図3.2に高周波パワーとArガス圧を一定にし( $2.55 \text{ W/cm}^2$ 、0.06 Torr)、異なる基板温度でそれぞれ堆積したCdTe薄膜のX線回折パターンを示す。各基板温度に共通して、 $2\theta = 23.7^\circ$ 付近に立方晶(111)面、六方晶(0001)面に対応する強い回折ピークが見られる。又、基板温度160°Cではそのピーク以外に幾つかの六方晶の回折ピークが観

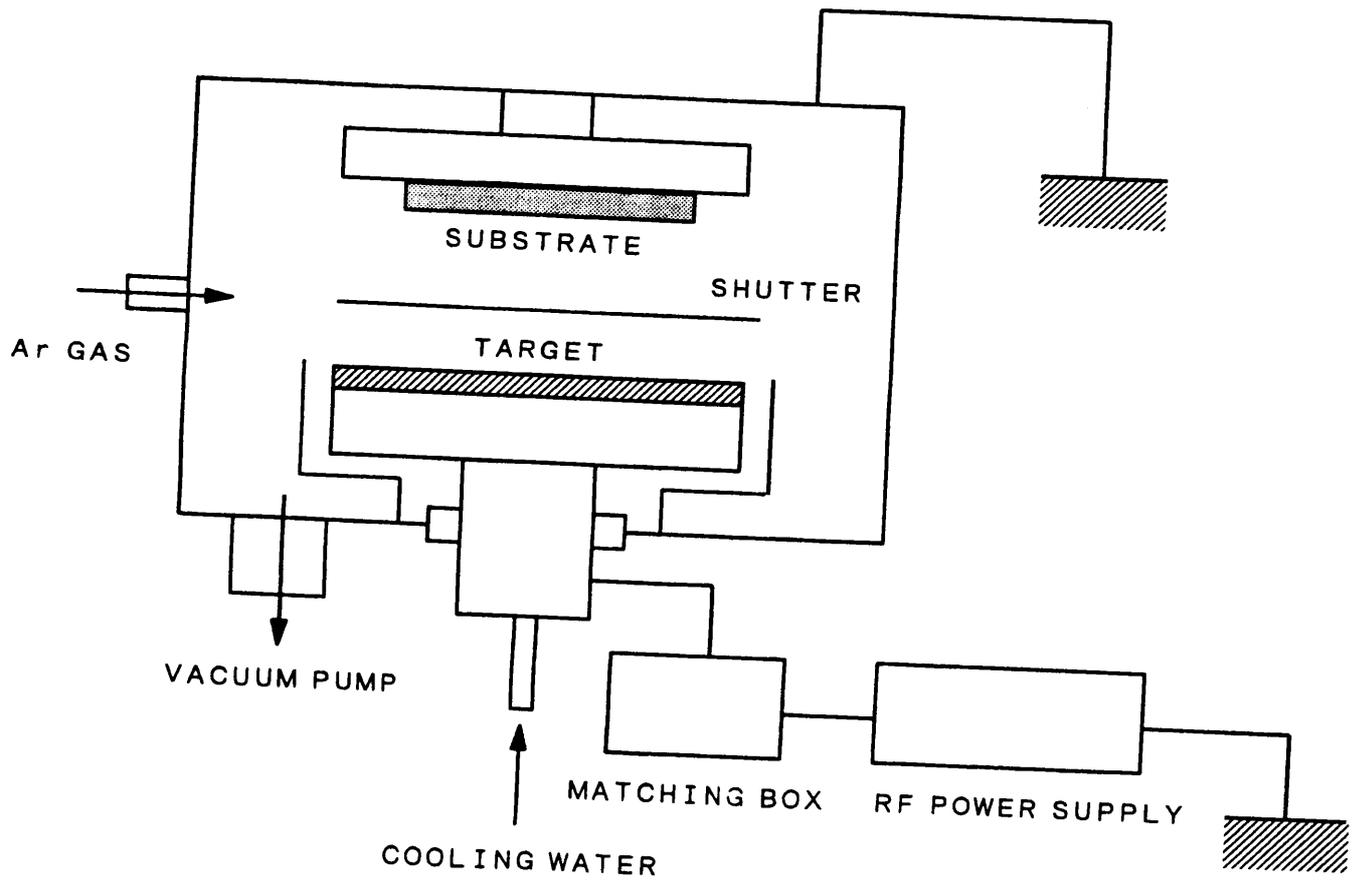


図 3.1 2 極高周波グロー放電スパッタ装置

察される。しかし、基板温度が240℃、340℃と高くなると六方晶のピークは減少し、一方で立方晶の回折ピークが現れてくる。これよりスパッタ堆積されたCdTe薄膜の結晶構造は基板温度依存性を示し、基板温度が低い状態では六方晶が、基板温度が高い状態では立方晶がそれぞれ優位配向すると考えられる。そのため、基板温度340℃での $2\theta = 23.7^\circ$ 付近に見られる強い回折ピークは立方晶(111)面によるものと判断した。通常、CdTeは閃亜鉛鉱(zincblende)型立方晶を取るが、PawlewiczによればCdが過剰なCdTe膜は六方晶を示すと報告されている<sup>21)</sup>。そこで堆積した各膜の組成をEPMA、走査形オージェ電子顕微鏡を使い単結晶と比較したが、各膜とも単結晶との組成のズレは測定装置の誤差範囲内であり、顕著な化学量論的組成のズレは見られず、Pawlewiczの指摘した膜組成と結晶構造との相関関係は確認できなかった。

次に、高周波パワーと基板温度を一定にし(2.55W/cm<sup>2</sup>、340℃)、Arガス圧を変えてCdTeの堆積を行った。それにより得られた膜のX線回折パターンを図3.3に示す。図よりArガス圧が高い状態では複数の結晶面ピークが見られるが、ガス圧が低くなるにつれて立方晶(111)面に一軸配向した非常に結晶性の良い膜が得られることがわかった。これらのことより基板温度が高く、Arガス圧が低い条件ほど結晶性の優れた膜が得られることがわかる。

図3.4、図3.5は、基板温度340℃、Arガス圧0.02 Torr、高周波パワー2.55W/cm<sup>2</sup>の条件で堆積したCdTe薄膜の表面及び、断面の電子顕微鏡(SEM)写真である。表面写真より、得られた膜は結晶粒径が1 $\mu$ m弱の多結晶膜であり、さらに、断面写真より結晶粒界が基板から表面に突き抜けた柱状構造をしていることがわかる。前述のように、この条件で堆積された膜は、立方晶(111)面が基板に対し垂直に一軸配向した膜であることから、得られたCdTe薄膜は、同じ結晶構造を持つ微小な柱状結晶が基板に垂直に並んだ構造であると考えられる。このような膜構造では、キャリアが結晶粒界の影響を受けることなく膜厚方向にスムーズに移動することができるため、キャリア収集の点で非常に好ましい構造といえる。

このようなスパッタ膜と堆積条件との関係をThorntonは、電子顕微鏡の観察結果を総合し構造モデル化している<sup>23)</sup>。彼は薄膜形成時の温度Tと融点T<sub>m</sub>との比T/T<sub>m</sub>と、スパッタガス圧とを変数にして膜の結晶状態を分類している。それによれば、 $0.3 < T/T_m < 0.5$ の温度領域では、スパッタガス圧にあまり関係なく、結晶方位の一つだけが基板に垂直になり(一軸配向)、結晶粒界が基板から表面に突き抜ける(柱状構造)多結晶薄膜が得られるとしている。そこでの膜の状態は、実際に得られた膜の特徴と良く一致しており、CdTeの基板温度(340℃)と融点T<sub>m</sub>(1045℃)との比も0.32と

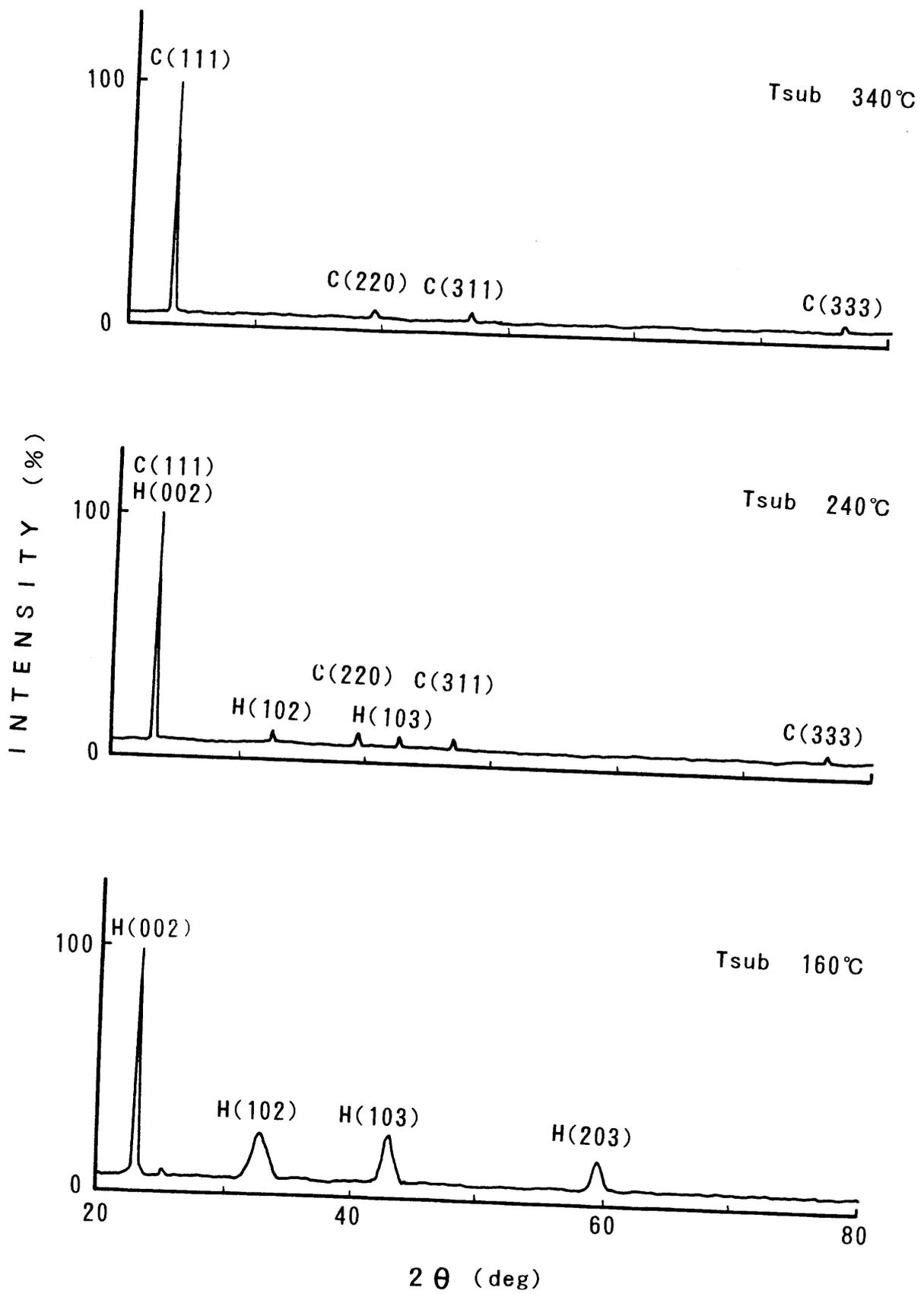


図 3.2 各基板温度での CdTe 薄膜の X 線回折パターン

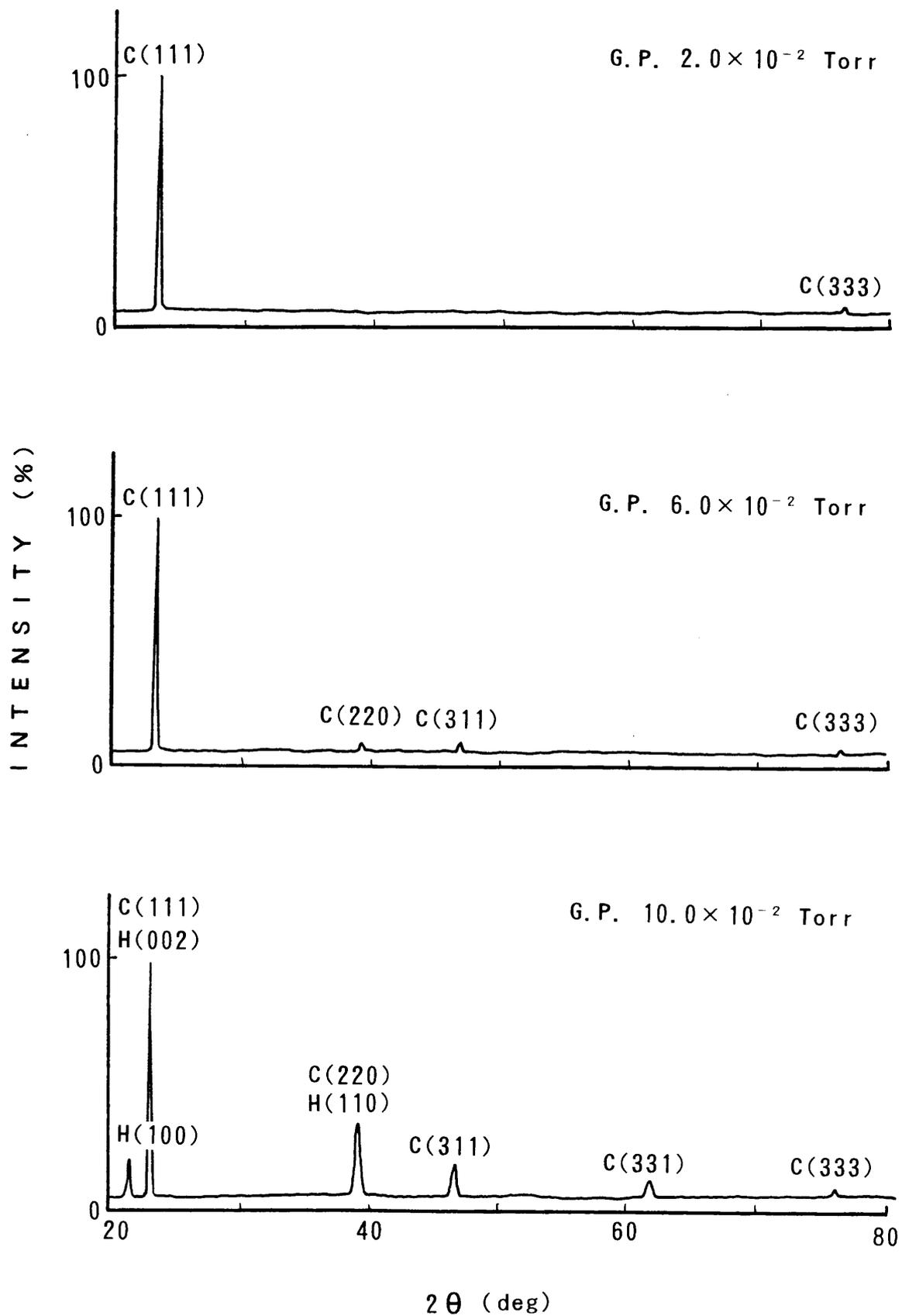


図 3. 3 各 Ar ガス圧での CdTe 薄膜の X 線回折パターン

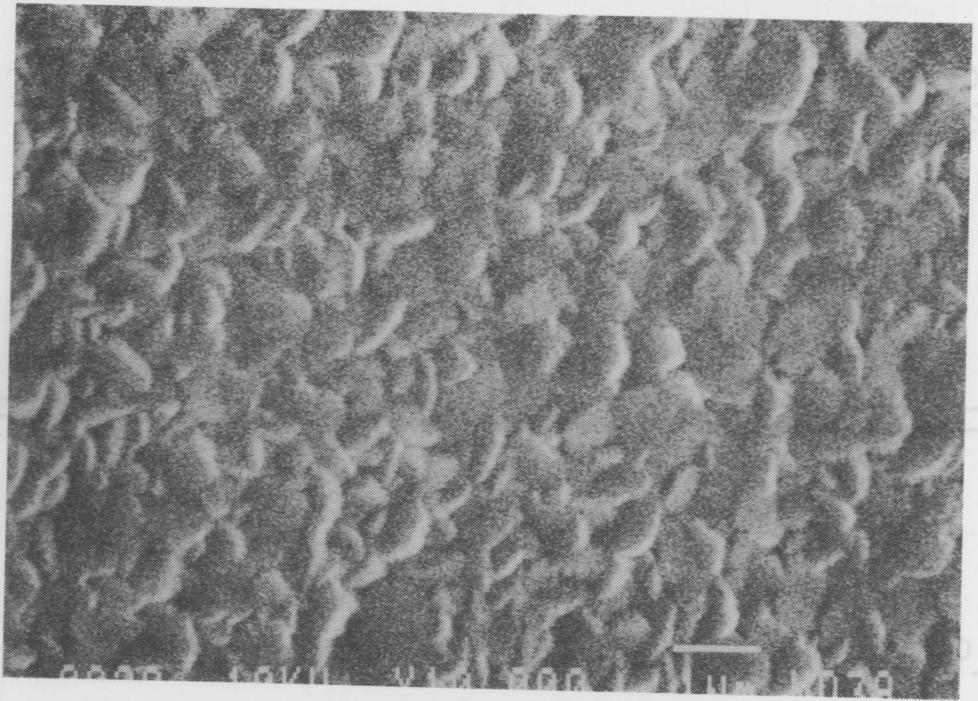


図 3.4 CdTe薄膜の表面写真

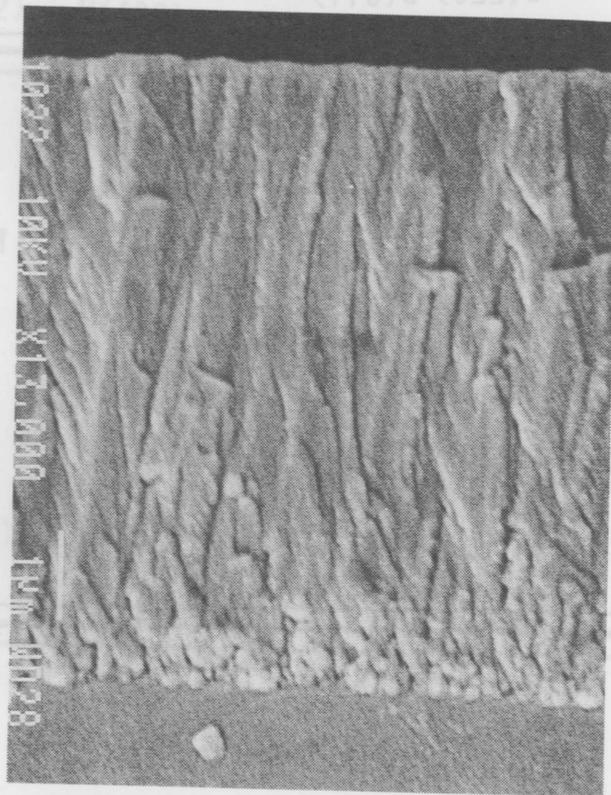


図 3.5 CdTe薄膜の断面写真

温度領域の条件に当てはまる。

### 3.3.2 堆積条件と抵抗率

図3.6に高周波パワーとArガス圧を一定にし(2.55W/cm<sup>2</sup>、0.06Torr)、異なる基板温度で堆積したCdTe薄膜の暗抵抗率と、1000Lxの白色光照射時(標準タングステン白熱電球使用)の光抵抗率を示す。抵抗率測定のため、堆積したCdTe薄膜上に金の楕形電極(ギャップ幅0.35mm、ギャップ長60mm)を蒸着し、それぞれの電圧-電流(I-V)特性から抵抗率を求めた。図より得られた膜の暗抵抗率は、基板温度に依らず1~3×10<sup>9</sup>Ω-cm程度と非常に高い値が得られた。この値は、第2章で述べた真性伝導のCdTeの抵抗率とほぼ近い値である。一方、光抵抗率は基板温度が高くなるにつれ減少する傾向にある。光照射による抵抗率の減少(導電率の増加)は、式(2-3)より電荷の移動度と寿命時間に依存する。一方、暗抵抗率はキャリアの濃度と移動度に依存する。図3.6において暗抵抗率に大きな変化が無く光抵抗率のみ変化していることから、光抵抗率の変化は、移動度の変化に依るものではなく、キャリアの寿命時間が長くなったためと考えられる。これは、基板温度の上昇により膜の結晶性が改善され、再結合中心となる種々の膜中欠陥が減少したためと推測される。

次に、基板温度とArガス圧を一定にし(340℃、0.02Torr)、異なる高周波パワーで堆積したCdTe薄膜の抵抗率を図3.7に示す。図より、高周波パワーの増加に伴い暗抵抗率が増加する傾向にあることがわかる。特に、高周波パワー2.55W/cm<sup>2</sup>では10<sup>9</sup>Ω-cmオーダーの高い暗抵抗率が得られることがわかる。これは、高周波パワーの増加に伴い材料ターゲットから原子や分子が高いエネルギーを受け蒸発するため、ターゲットと化学量論的組成のズレが少ない高抵抗膜が得られるためと考えられる<sup>17,18)</sup>。

### 3.3.3 CdTe薄膜の堆積条件

以上のことより、CdTe薄膜の堆積条件として基板温度、高周波パワーがそれぞれ高く、Arガス圧が低いほど結晶性や電気的特性に優れた膜が得られることがわかった。しかしながら、今回用いた装置ではスパッタガス圧0.02Torr以下では安定なグロー放電が得られず、さらに、基板温度340℃以上では膜の再蒸発に起因すると思われる堆積速度の急激な減少が見られたため、本研究ではCdTe堆積の基板温度及びArガス圧は以下の条件で行うこととした。また、高周波パワーは、10<sup>9</sup>Ω-cmオーダーの暗抵抗率が得られる2.55W/cm<sup>2</sup>に設定した。

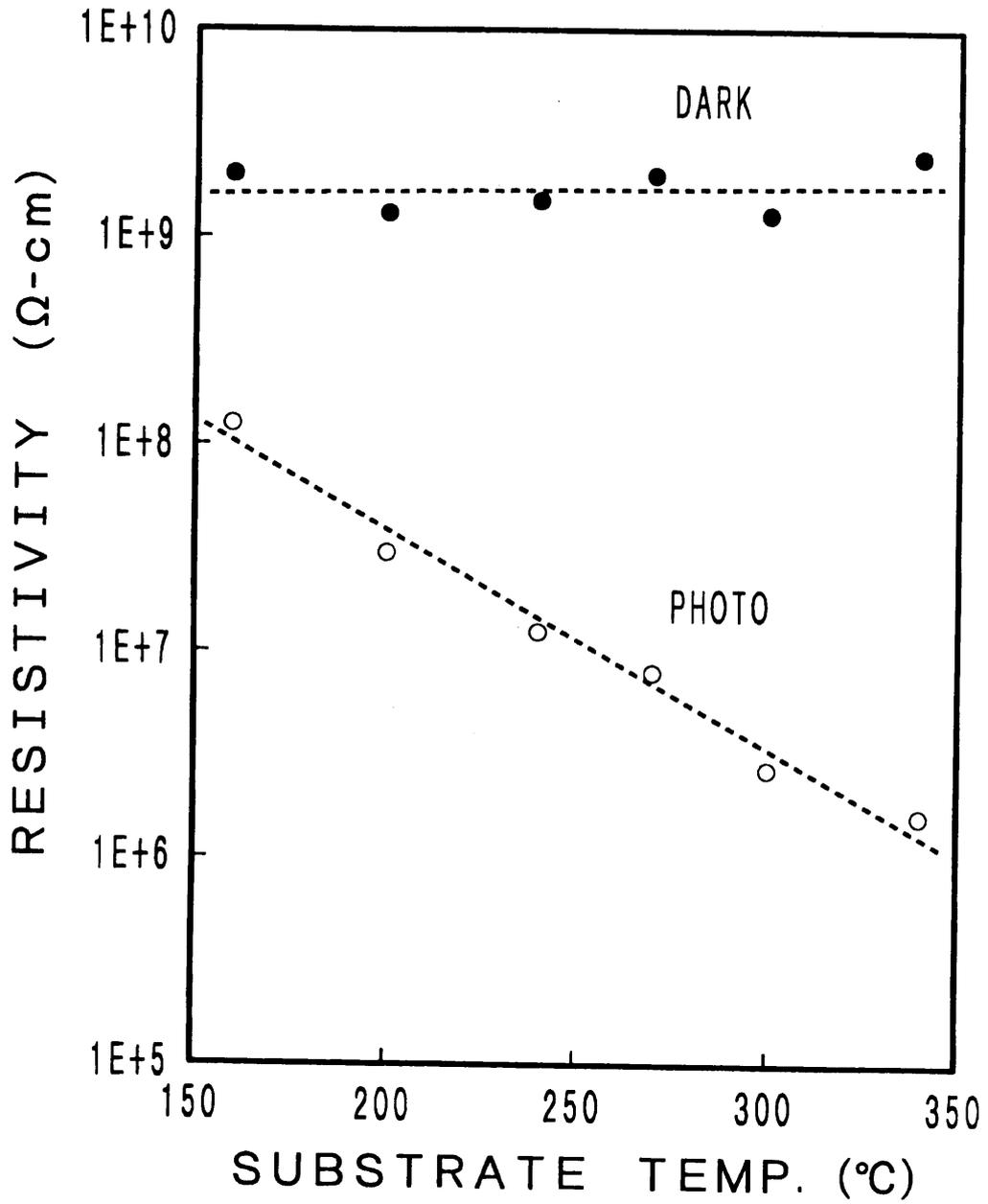


図 3.6 CdTe 薄膜の暗抵抗率と光抵抗率の基板温度依存性

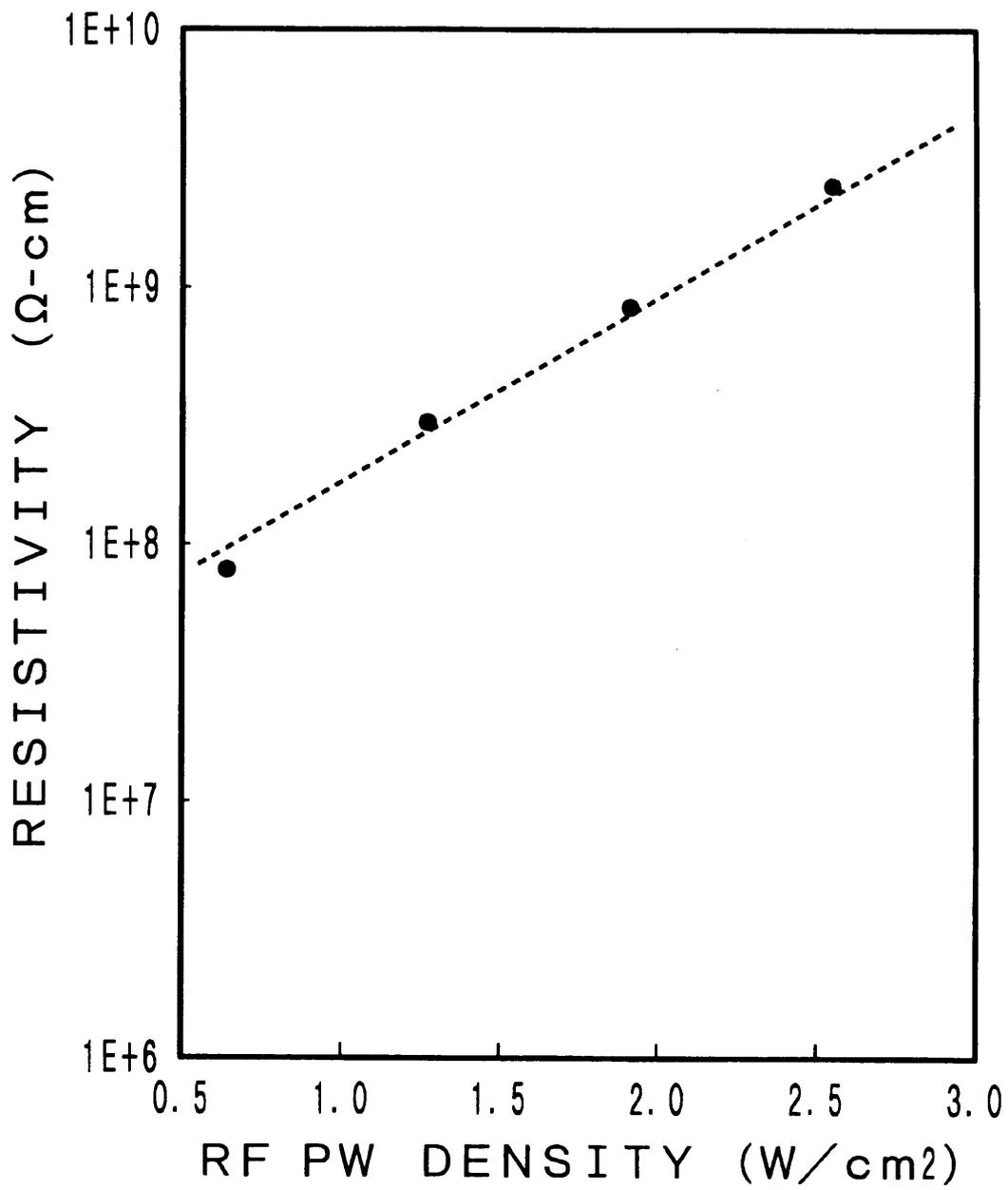


図 3.7 CdTe薄膜の暗抵抗率の高周波パワー依存性

基板温度	: 340	[°C]
Arガス圧	: 0.02	[Torr]
RFパワー密度	: 2.55	[W/cm <sup>2</sup> ]

次に、上記条件でガラス基板上に堆積したCdTe薄膜の諸特性について述べる。

### 3.3.4 光学バンドギャップ

得られたCdTe薄膜の吸収係数と光子エネルギーとの関係より膜の光学バンドギャップ $E_g$ を求めた。CdTeは直接遷移形半導体であり、理想的な直接遷移の場合、吸収係数 $\alpha$ と光子エネルギー $h\nu$ との関係は次式のように書き表わされる<sup>24)</sup>。

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (3-1)$$

ここで、 $h$ はプランクの定数、 $\nu$ は光の振動数、 $B$ は比例定数である。従って、光子エネルギー $h\nu$ に対する $(\alpha h\nu)^2$ をグラフにプロットし、それより得られた直線と $h\nu$ 軸とが交わる点から $E_g$ を求めることができる。分光透過率から求めたCdTe薄膜の吸収係数と光子エネルギーとの関係を図3.8に示す。測定点を結ぶ直線と $h\nu$ 軸との交点から、室温におけるCdTe薄膜の光学バンドギャップは約1.48eVと推測される。この値は、単結晶CdTeの光学バンドギャップ1.47eV (300K) とほぼ等しい値である。また、1.48eV以下で測定値が直線からズレるのは、CdTeが多結晶であるため結晶粒界等の存在による影響と考えられる。

### 3.3.5 活性化エネルギー

CdTe薄膜の暗電流における活性化エネルギーの測定を行った。試料は、ガラス基板上にCdTe薄膜(膜厚6 $\mu$ m)を堆積し、その上にAuの楕形電極(ギャップ幅0.35mm、ギャップ長60mm)を蒸着したものをを用いた。測定は、試料をクライオスタットにセットし、その内部をロータリーポンプで真空排気した状態で、各温度における暗電流の測定を行った。その結果、暗電流の温度依存性は図3.9のようになり、ここでの活性化エネルギーは約0.70eVと求められた。これより得られた膜のフェルミレベルは、Cd

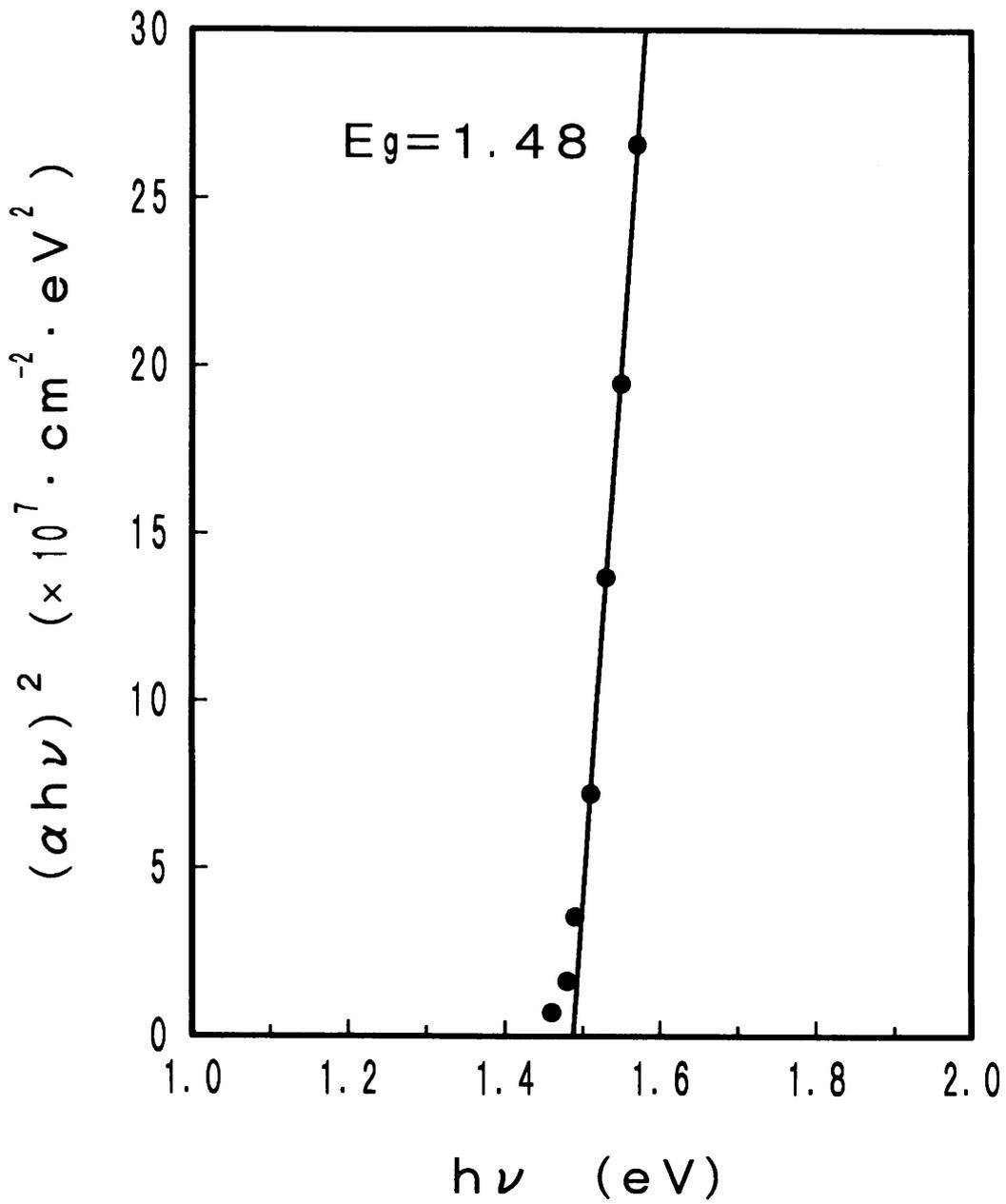


図 3.8 CdTe薄膜の光吸収係数と光子エネルギーの関係

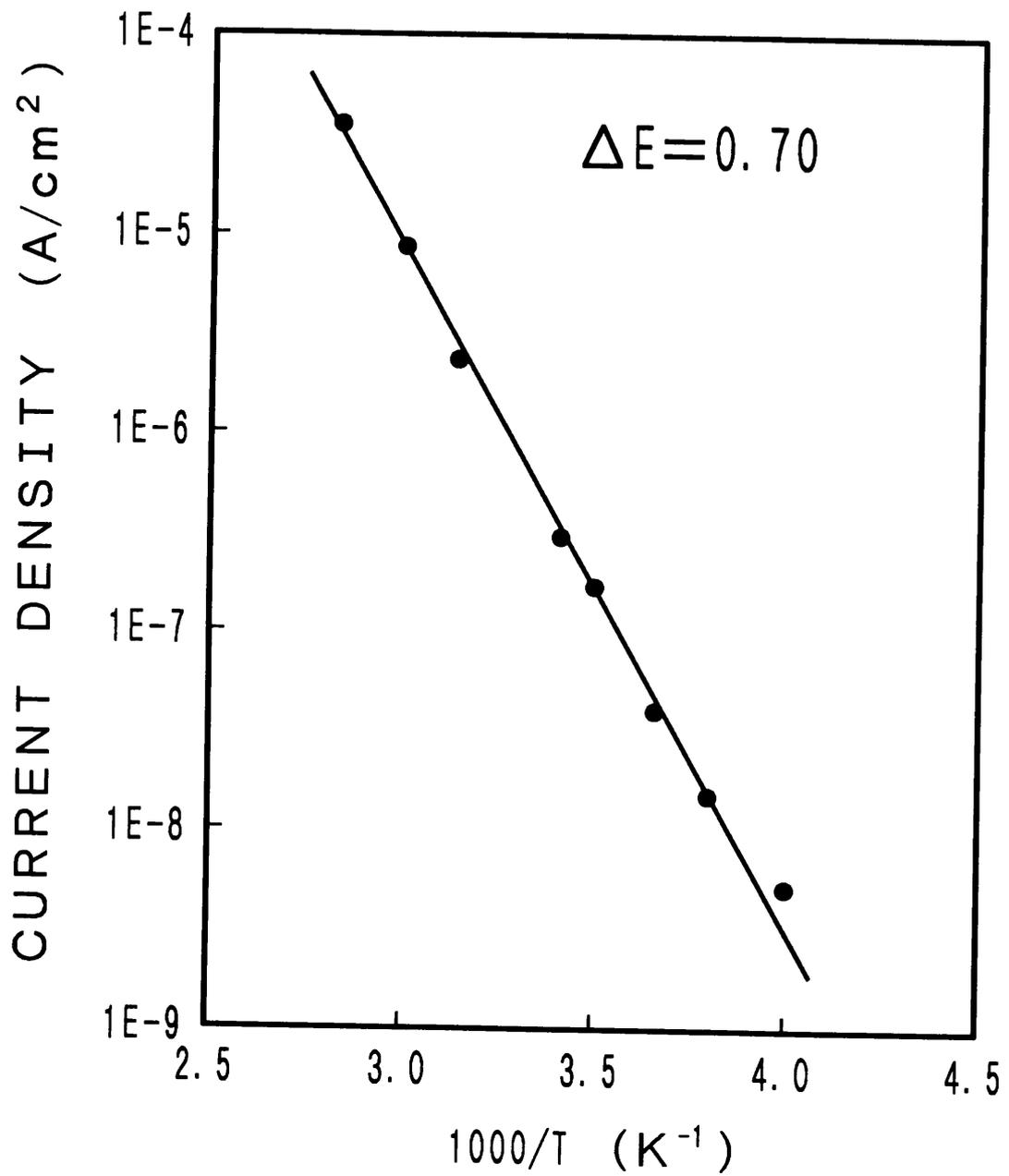


図 3.9 CdTe 薄膜の暗電流の温度依存性

Teの禁制帯のほぼ中心付近に位置すると考えられる。このことは、得られた膜の抵抗率が真性伝導のCdTeの値に近いことと良く符合している。

また、得られたCdTe膜は、アルミ（Al）電極よりAu電極にオーミック特性を示すこと、さらに後述するようにn形のCdS膜と良好な整流接合を形成することなどから、得られた膜のフェルミレベルはどちらかと言えば禁制帯中央よりわずかに価電子帯側に位置していると思われる。そのため図3.9で得られた活性化エネルギーは、価電子帯とフェルミ準位とのエネルギー差と判断した。

### 3.3.6 放射線吸収特性

スパッタ法によるCdTe薄膜の放射線吸収特性を調べるために、放射性同位元素<sup>129</sup>Iからのガンマ線（29.8keV）を用いて、その吸収率測定を行った。測定試料には、X線透過率の高いベリリウム基板（厚さ0.5mm）上に、膜厚10 $\mu$ mのCdTe薄膜を堆積したものをを用いた。試料を透過する前後のガンマ線量をシンチレーションカウンターを用いて測定し、さらに基板によるガンマ線吸収分を補正してCdTe薄膜の吸収率を求めた。その結果、光子エネルギー29.8keVのガンマ線に対するCdTe薄膜の吸収率は約12%であった。

次に、得られた吸収率よりCdTe薄膜の密度を求めた。一般に放射線の吸収率は、初期線量を $I_0$ 、吸収線量を $I_d$ とした場合、次式で表すことができる。

$$\text{吸収率} = I_d / I_0 = 1 - \exp(-\mu d) = 1 - \exp(-\mu_0 \rho d) \quad (3-2)$$

ここで、 $\mu$ 、 $\mu_0$ は各光子エネルギーに対する線吸収係数と質量吸収係数、 $\rho$ は物質の密度、 $d$ は物質の厚さである。従って、式（3-2）より物質の密度 $\rho$ は次の式で表される。

$$\rho = -\ln \{ 1 - (I_d / I_0) \} / \mu d \quad (3-3)$$

そこで、測定より求めたCdTe薄膜の吸収率および膜厚と、30keVにおけるCdTeの質量吸収係数 $\mu_{CdTe}$ をそれぞれ式（3-3）に代入すれば、CdTeの膜密度 $\rho$ を求めることができる。また、 $\mu_{CdTe}$ は次式より得ることができる。

$$\mu_{CdTe} = \mu_{Cd} \times W_{Cd} / (W_{Cd} + W_{Te}) + \mu_{Te} \times W_{Te} / (W_{Cd} + W_{Te}) \quad (3-4)$$

ここで、 $\mu_{Cd}$ 、 $\mu_{Te}$ と $W_{Cd}$ 、 $W_{Te}$ はそれぞれCd、Teの質量吸収係数と原子量である。Cd、Teの原子量（112.4、127.6）と30keVでの質量吸収係数（38.7、8.40cm<sup>2</sup>/g）を式（3-4）に代入して得た $\mu_{CdTe}$ は22.6cm<sup>2</sup>/gである。この値を使って式（3-3）より求めたCdTe膜の密度は約5.7g/cm<sup>3</sup>であり、単結晶CdTeの密度5.86g/cm<sup>3</sup>との比較より、膜の充填率はほぼ100%に近いことがわかった。これよりスパッタ法で堆積されたCdTe薄膜は、単結晶と同等な非常に緻密な膜であるといえる。

一方、物質の物理的状态に左右されず物質固有の値である質量吸収係数に対し、質量吸収係数に密度を掛けた線吸収係数が実質的な物質の放射線吸収の度合いを示す<sup>25)</sup>。図3.10にスパッタ堆積されたCdTe膜の各光子エネルギーに対する線吸収係数特性を示す。光子エネルギー26.7keV、31.8keVにCdとTeのK殻吸収端がそれぞれ見られる。比較のため、これまでX線ビジコンの感光層として検討された半導体材料の線吸収係数特性も同時に示す。図よりCdTeの放射線吸収特性は、25keV以下ではPbOやSeに比べやや劣るが、一般的な非破壊検査でよく使われる30~80keVの放射線領域では、他の半導体材料に比べ非常に優れた吸収特性を有していることがわかる。また、放射線の吸収は光電吸収、コンプトン散乱、電子対生成といった放射線と物質の相互作用により生じる。その中で特に、図3.10で示したエネルギー領域では、光電吸収が主であり吸収された放射線はほとんどキャリアの発生に寄与すると考えられる。

### § 3.4 まとめ

スパッタ法により堆積されたCdTe薄膜の特性は、基板温度、Arガス圧、高周波パワーなどの堆積条件に強く依存することがわかった。また、堆積条件を最適化することにより、高い抵抗率と結晶性の良い一軸配向膜を得ることができた。また、光学バンドギャップ及び膜密度とも単結晶とほぼ等しい値が得られた。得られた膜の抵抗率は、10<sup>9</sup>Ω-cmと真性伝導の値に近く、さらに暗電流の温度依存性から求めた活性化エネルギーは0.70eVでありフェルミレベルが禁制帯の中央付近に位置していることを裏付けた。しかしながら、第2章で述べたようにCdTeの抵抗率は、イメージセンサーの感光層として単独で使うには十分な値とは言えない。そのため、ブロッキング構造といった実質的に抵抗率を上げる工夫をCdTe膜に施す必要がある。そこで第4章では、ブロッキング構造を持ったCdTe光導電膜について述べる。

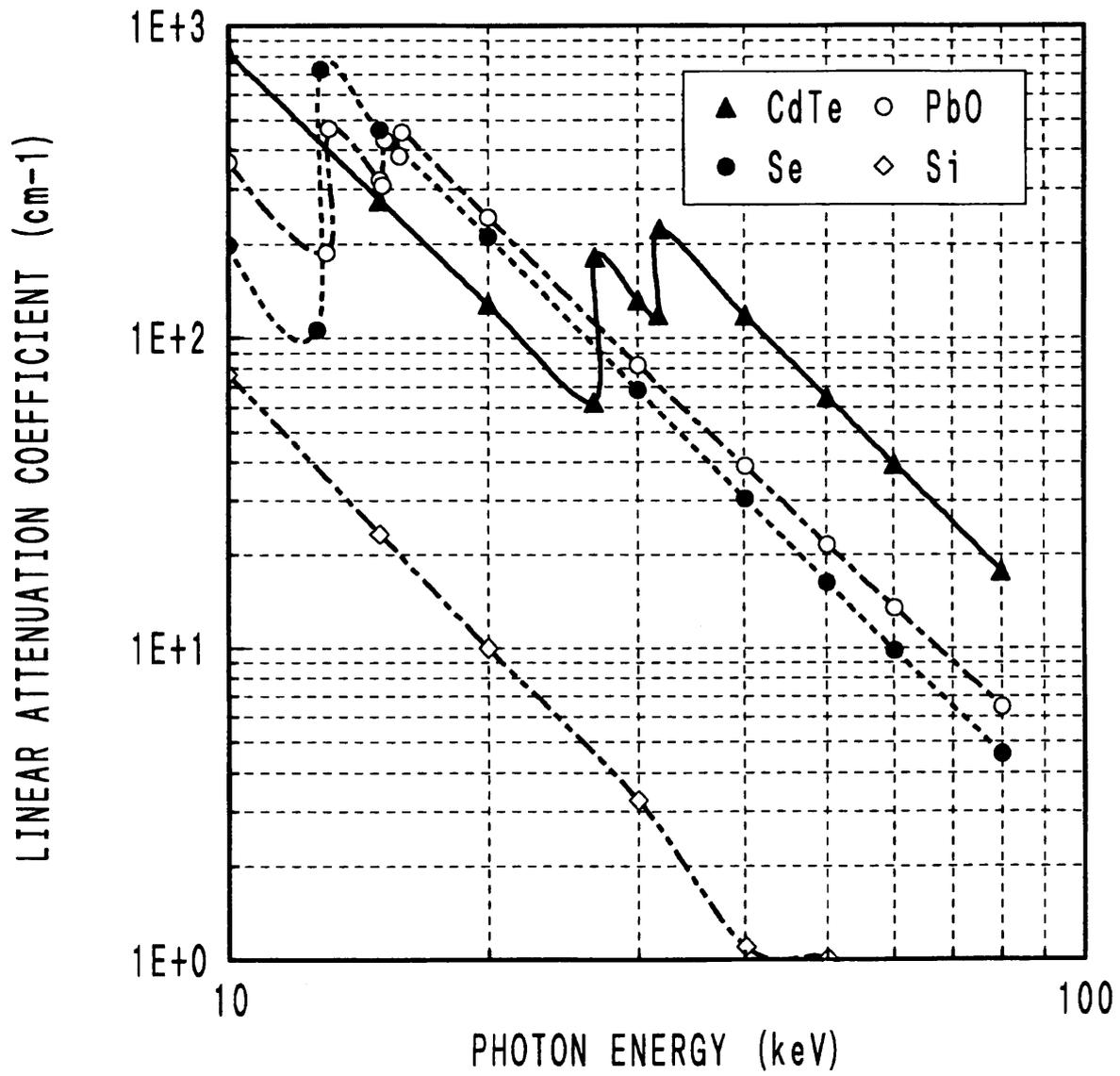


図 3.10 X線ビジコンターゲット材料の放射線吸収特性

## 参考文献

- 1) K. W. Mitchell, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube : J. Appl. Phys. 48 (1977) 4365.
- 2) R. W. Birkmire, B. E. McCandless and W. N. Shafarman : Solar Cells 23 (1988) 115.
- 3) Y. S. Tyan and E. A. Perez-Albuerne : Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1982) 794.
- 4) T. L. Chu, S. S. Chu et al. : Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1987) 1466.
- 5) K. W. Mitchell, C. Eberspacher et al. : Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1985) 1359.
- 6) B. M. Basol : J. Appl. Phys. 55 (1984) 601.
- 7) P. V. Meyers : Solar Cells 23 (1988) 59.
- 8) Y. Y. Ma, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube : Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 423.
- 9) S. Albright, B. Ackerman, R. R. Chamberlin and J. F. Jordan : 1991 Annual Report NREL Subcontract ZN-9-19019 (1991).
- 10) N. Nakayama, H. Matsumoto, K. Yamaguchi, S. Ikegami and Y. Hioki : Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 2281.
- 11) Y. S. Seol and H. B. Im : Proc. 9th European Photovoltaic Solar Energy Conf. (1989) 294.
- 12) N. Suyama, T. Arita, Y. Nishiyama, N. Ueno, S. Kitamura and M. Mroazono : Proc. 21th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1991) 498.
- 13) A. Rohatgi : Proc. Polycrystalline Thin Film Program Review Meeting (1989) 45.
- 14) T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides, J. Britt and C. Q. Wu : J. Appl. Phys. 71 (1992) 3870.
- 15) D. A. Cusano : Solid State Electron. 6 (1963) 217.
- 16) D. Bonnet. and H. Rabenhorst : Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1972) 129.
- 17) 早川茂, 和佐清孝 : “薄膜化技術” 共立出版 (1982) .
- 18) 金原繁 : “スパッタリング現象” 東京大学出版会 (1984) .

- 19) 日本学術振興会編：“薄膜ハンドブック” オーム社 (1983) .
- 20) W. T. Pawlewicz, R. P. Allen, H. G. Barrus and N. Laegreid : Revue De Physique Appliquee 12 (1977) 417.
- 21) F. Wang and D. K. Reinhard : J. Appl. Phys. 55 (1984) 3702.
- 22) N. Romeo and V. Canevari : Thin Solid Films 143 (1986) 193.
- 23) J. A. Thornton : J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 666.
- 24) 工藤恵栄：“光物性の基礎” オーム社 (1977) .
- 25) G. F. Knoll著, 木村, 坂井訳：“放射線計測ハンドブック” 日刊工業新聞 (1982)

## 第4章

### CdS 薄膜と CdS / CdTe ヘテロ接合膜の作製

#### § 4.1 まえがき

スパッタ法による CdTe 薄膜の抵抗率は、 $10^9 \Omega\text{-cm}$  と高抵抗ではあるが、イメージセンサーの感光部に用いるには十分な値とはいえない。そのため、第2章で述べたように CdTe 層にブロッキング（キャリア注入阻止）構造を施す必要がある。

そこで本研究では、既に太陽電池の分野で CdTe と良好なヘテロ接合を形成することが知られている硫化カドミウム（CdS）を CdTe のブロッキング層として用いることにした。CdS は広いバンドギャップ（ $2.42\text{eV}$ ）を持つ n 形半導体であるため、エネルギーバンド構造上電極から CdTe 層への正孔の注入を阻止することが可能である。さらに、低抵抗な CdS 層は高抵抗な CdTe 層に優先的に空乏層を広げキャリア収集効率を高める役割も果たす。本研究において実際に CdS を CdTe 層のブロッキング層として用いた結果、非常に高い暗電流抑制効果とキャリア収集効率を得ることができた。

本章では、ホールブロッキング層としての CdS 薄膜の堆積と基本特性、および、CdS / CdTe ヘテロ接合の形成と CdS の暗電流抑制効果について述べる。

#### § 4.2 CdS 薄膜の基本特性

CdTe と同様に大面積で均一な CdS 薄膜を得るため、CdS の堆積にもスパッタ法を用いることにした。スパッタ法による CdS 薄膜の研究は、Fraster<sup>1)</sup>、Lagnado<sup>2)</sup>、Muller<sup>3)</sup>、Martil<sup>4-8)</sup> らにより既に行われ、その膜特性は堆積条件に大きく依存することが報告されている。そこで、先ずブロッキング層として適した低抵抗膜が得られる堆積条件の検討を行った。さらに、立方晶（111）面に一軸配向した CdTe 層と良好なヘテロ接合を形成するため、CdS 層も同様に結晶配向がそろった膜が得られる堆積条件の検討を行った。

## 4.2.1 堆積条件と抵抗率

CdTeと同じく、CdSの抵抗率は基板温度に最も依存する。図4.1にArガス圧、高周波パワーを一定にし(0.02 Torr、1.25 W/cm<sup>2</sup>)、基板温度を変えて堆積したCdSの暗抵抗率の変化を示す。抵抗率測定には、ガラス基板上に堆積したCdS(膜厚2 μm)に楕形のアリミニウム(A1)電極(ギャップ幅0.35 mm、ギャップ長60 mm)を蒸着した試料を用いた。図より暗抵抗率は基板温度の増加と共に高くなることがわかる。Marti<sup>1</sup>も同様な実験結果を報告しており、それによれば基板温度による暗抵抗率変化の原因はキャリア濃度の変化に依るものとしている<sup>6)</sup>。一般にCdSの場合、カドミウムと硫黄との蒸気圧差が大きく、堆積された膜はCd過剰の状態となるため、CdSは広いバンドギャップを持つにも関わらず比較的低い抵抗率を示す。このような化学量論的な組成のズレは、基板温度の上昇に伴い減少するため、キャリア濃度は基板温度が高くなるにつれ減少し、その結果抵抗率が増加すると考えられる。また、この結果より基板温度を低く設定することで、CdTe層に比べ低い抵抗値のCdS層が形成可能であることがわかった。

## 4.2.2 堆積条件と結晶構造

一方で、ヘテロ接合膜を形成する際、接合界面は結晶性が整っていることが望ましい。そこでCdTeと同様に一軸配向した結晶性の良い膜が得られる堆積条件の検討を行った。図4.2にArガス圧、高周波パワーを一定にし(0.02 Torr、1.25 W/cm<sup>2</sup>)、基板温度を100°C、200°Cとした時のX線回折パターンを示す。基板温度100°Cでは六方晶(wurtzite structure)の幾つかの配向ピークが観察されるが、基板温度200°Cでは六方晶(0001)面が一軸配向していることがわかる。これより、基板温度200°C以上でCdSを堆積することにより、六方晶(0001)面が基板に垂直に一軸配向した結晶性の良いCdS膜が得られることがわかった。

図4.3、図4.4に基板温度200°Cで堆積したCdS薄膜の表面及び、断面の電子顕微鏡写真を示す。写真より、得られた膜は粒径約0.2 μmの柱状構造をした多結晶膜であることがわかる。前述のCdTe膜と比べ粒径が小さいのは、基板温度、高周波パワーが低いためと思われる。CdSの融点T<sub>m</sub>(1750°C)と基板温度T(200°C)との比T/T<sub>m</sub>は約0.1であり、Thorntonの構造模型によれば<sup>8)</sup>、0.1 < T/T<sub>m</sub> < 0.3の温度領域では、結晶方位の一つだけが基板に垂直となる繊維(fibrous)構造になるが、柱状構造はやや曖昧になるとしており、構造模型と実際に得られた膜の特徴は良く一致していると

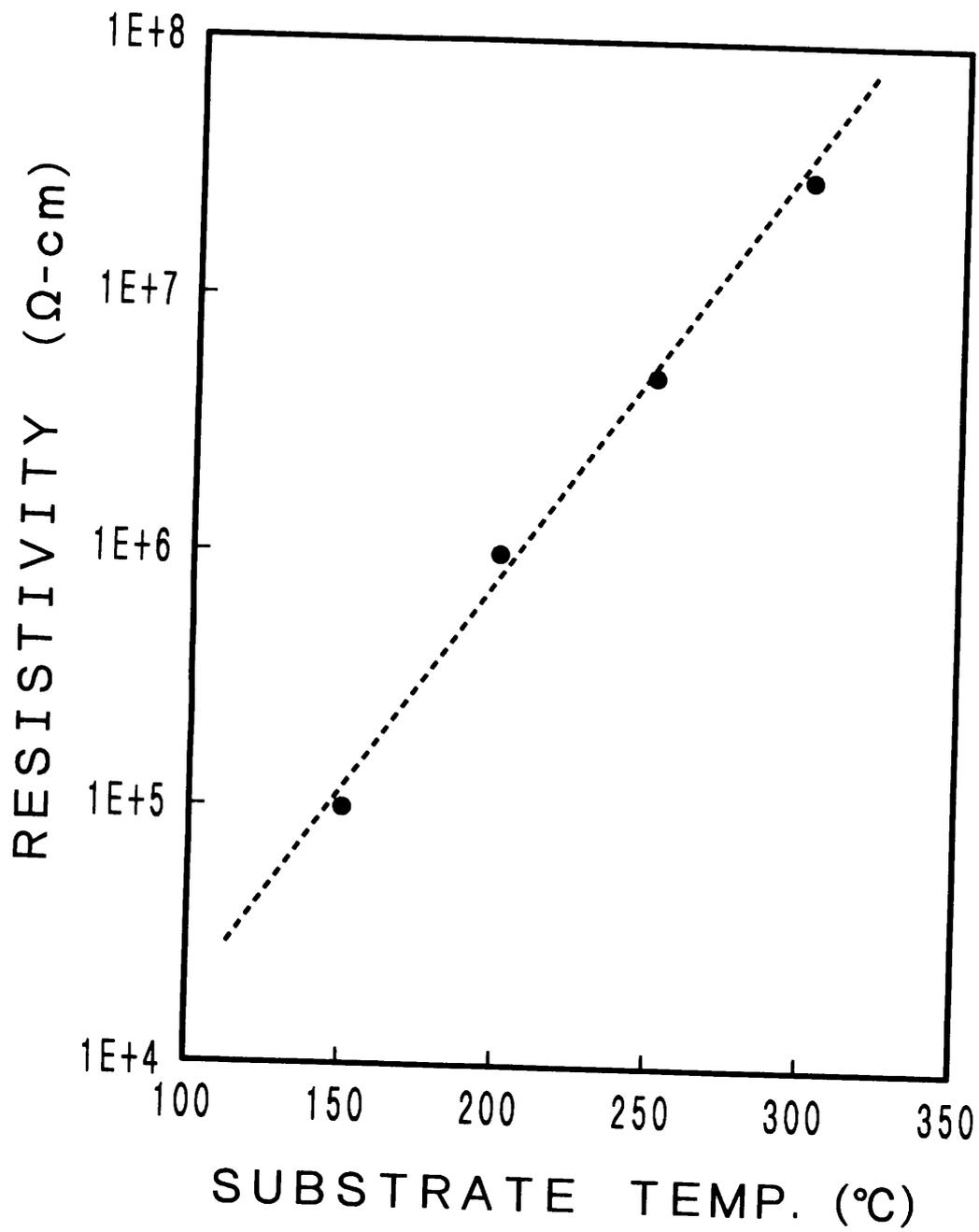


図4.1 CdS薄膜の暗抵抗率の基板温度依存性

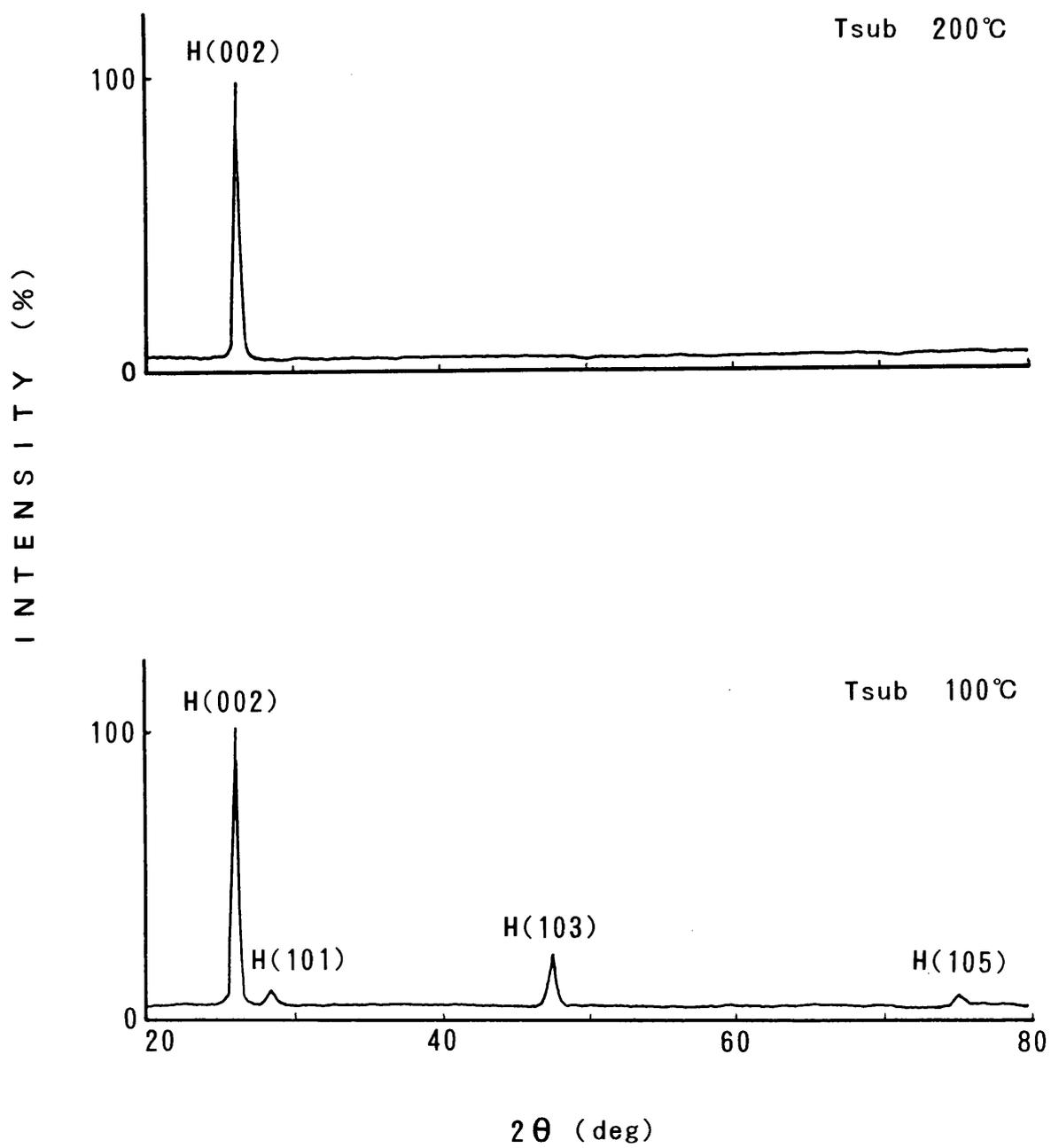


図 4.2 各基板温度での CdS 薄膜の X 線回折パターン

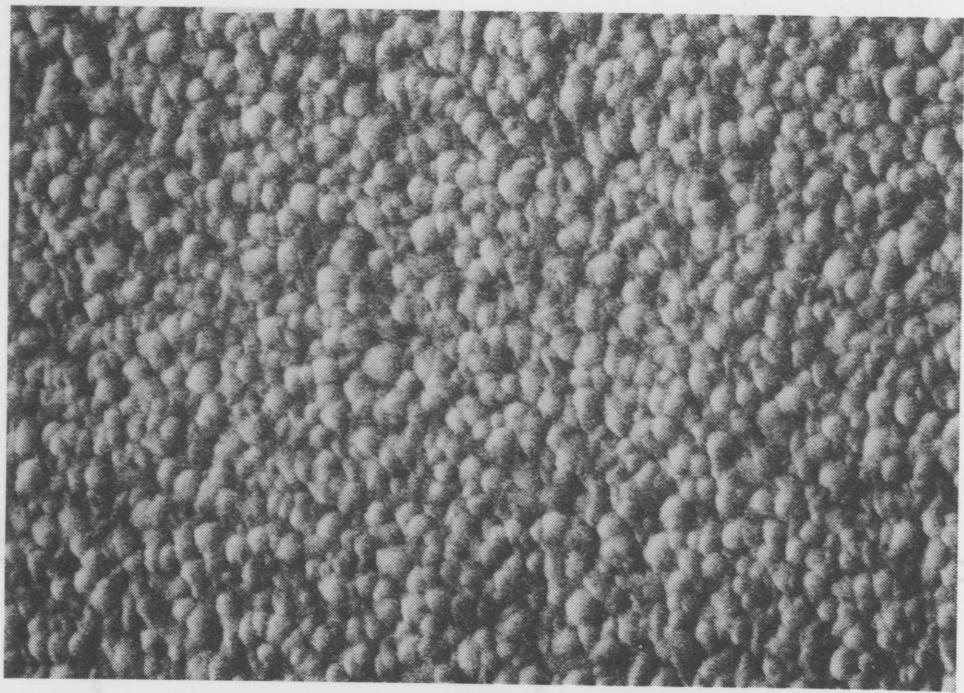


図 4.3 CdS 薄膜の表面写真

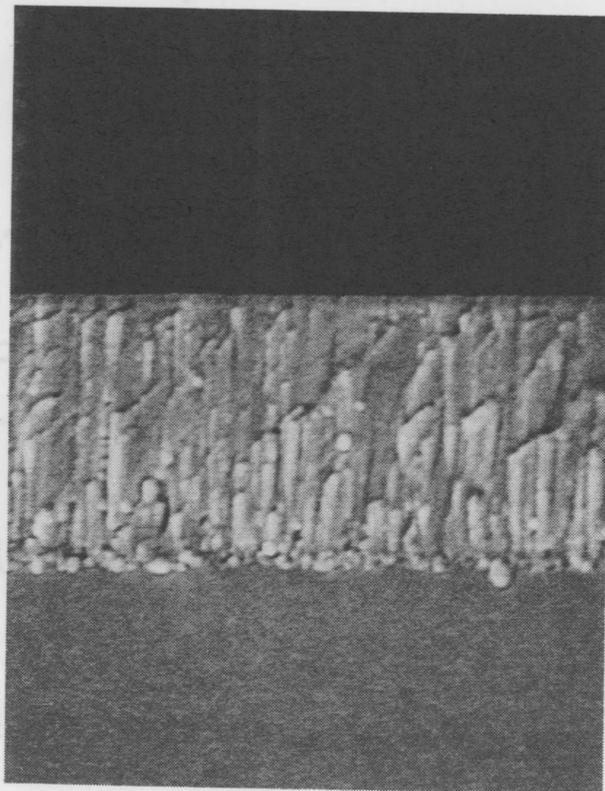


図 4.4 CdS 薄膜の断面写真

いえる。

#### 4.2.3 CdS 薄膜の堆積条件

CdS / CdTeヘテロ接合において、印加バイアスの大部分がCdTe層にかかるには、CdS層の抵抗値がCdTe層に比べ十分低いことが求められる。そのため、抵抗率の観点から言えば基板温度は低い方が望ましい。一方、結晶性の観点からは高い基板温度が好ましい。そのためCdSの基板温度は、それらを考慮して200°Cに設定することにした。基板温度200°Cにおける暗抵抗率は、図4.1に示すように $1 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 程度である。また、高周波パワー密度が大きいとグロー放電の輻射熱により基板温度が200°C以上に上昇してしまうため高周波パワー密度を低めに設定した。以上の理由により、本研究におけるCdSの堆積は下記の条件で行うこととした。

基板温度	:	200	[°C]
Arガス圧	:	0.02	[Torr]
RFパワー密度	:	1.25	[W/cm <sup>2</sup> ]

尚、CdS堆積にはCdTeと同様な2極RFグロー放電スパッタ装置を使い、材料ターゲットには高純度(99.999%)CdSパウダーをホットプレスしたものを用いた。

#### 4.2.4 光学バンドギャップ

直接遷移形半導体であるCdSは、CdTeと同様に光吸収係数 $\alpha$ と光波長 $\lambda$ との関係より、光学バンドギャップを求めることができる<sup>5)</sup>。前述の条件で堆積されたCdS薄膜の吸収係数と光子エネルギーの関係は図4.5のようになり、これより得られたCdS薄膜の光学バンドギャップ $E_g$ は約2.42eVである。この値は単結晶CdSの光学バンドギャップと一致する。

#### 4.2.5 活性化エネルギー

CdS薄膜の活性化エネルギーを求めるため、Al楕形電極を蒸着した前述の試料を用いて、各温度における暗電流を測定した。それより得られた暗電流の温度依存性を図4.6に示す。これより得られたCdSの活性化エネルギーは、約0.35eVであった。この値は、CdSの伝導帯下端に存在する硫黄(S)欠陥に起因する準位とほぼ一致する

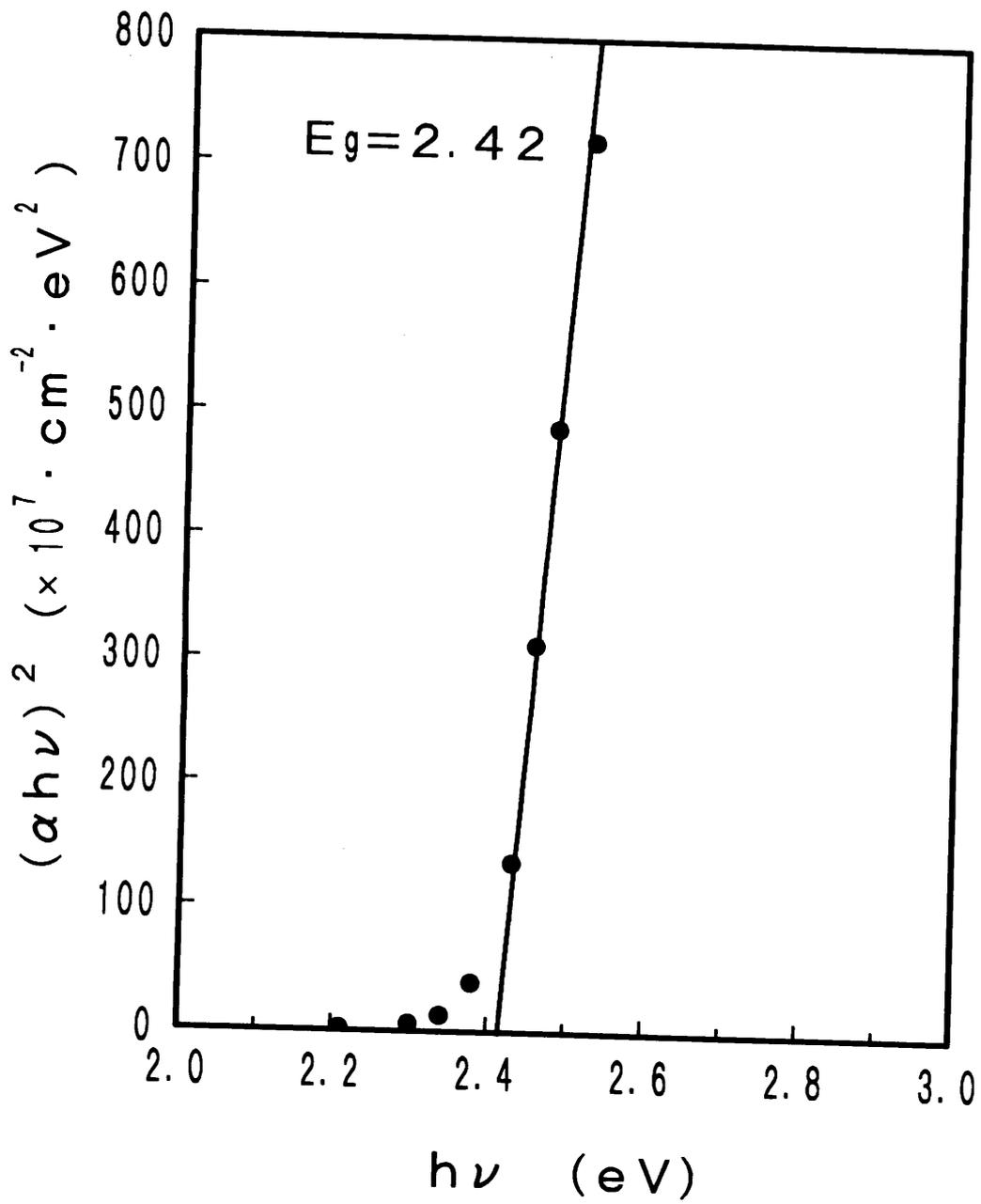


図 4.5 CdS 薄膜の光吸収係数と光子エネルギーの関係

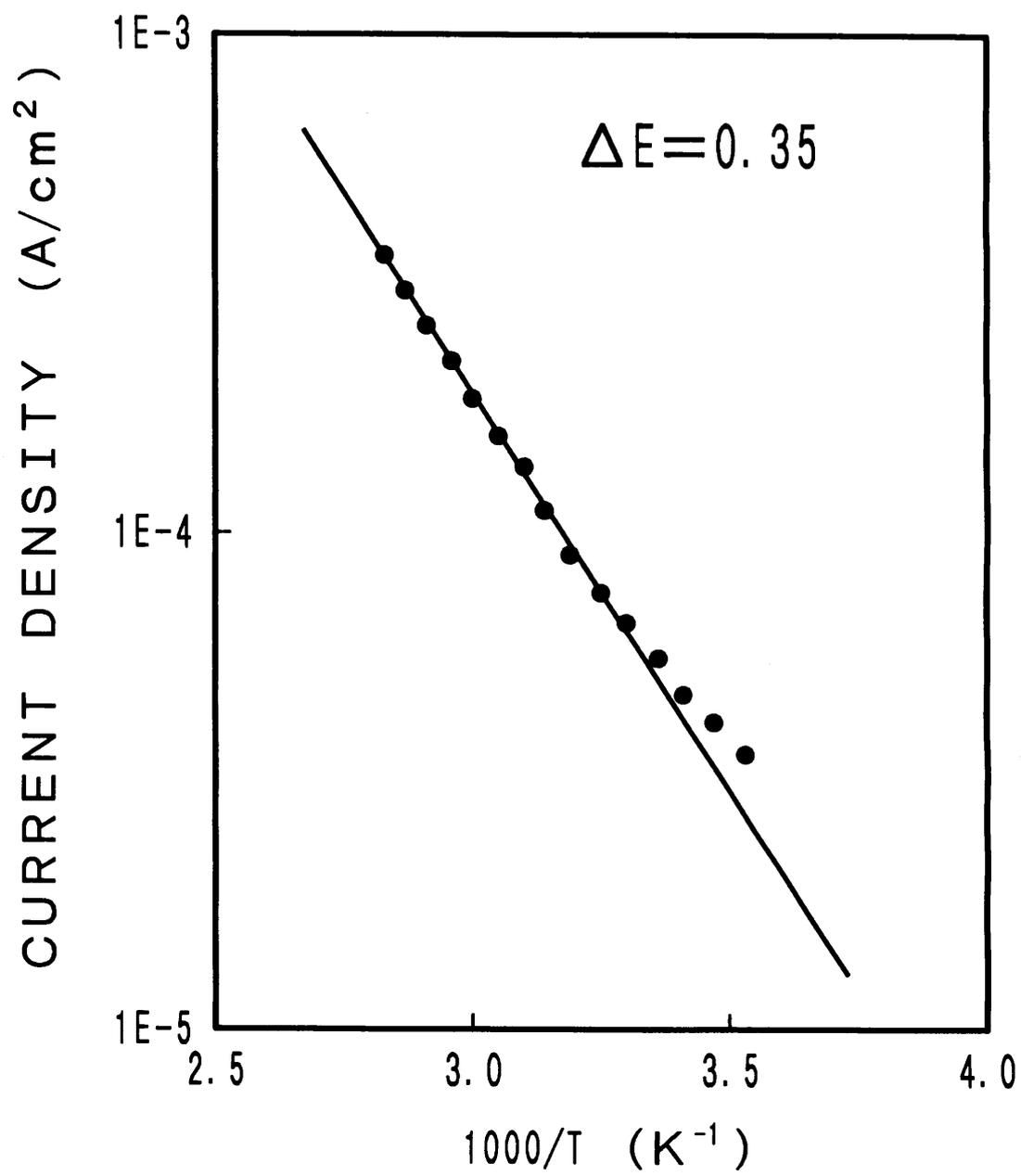


図 4.6 CdS 薄膜の暗電流の温度依存性

<sup>9)</sup>。また、CdSはn形半導体であるため電気伝導は電子濃度と移動度によって支配される。電子濃度と移動度はそれぞれ温度依存性を持つが、移動度の活性化エネルギーは比較的小さく、高抵抗膜では電子濃度による活性化エネルギーの方が大きく支配的であると言える<sup>7, 10)</sup>。従って、図4.6で得られた活性化エネルギーは、CdS膜における伝導帯とフェルミレベルとのエネルギー差であると考えられる。

#### 4.2.6 放射線吸収特性

CdS薄膜の放射線吸収特性を調べるため、前述のCdTeと同様に放射性同位元素<sup>129</sup>Iを使いガンマ線(29.8keV)の吸収量を測定した。測定試料には、ベリリウム(Be)基板(厚さ0.5mm)上に厚さ5 $\mu$ m堆積したCdS薄膜を用いた。測定より得られた吸収率は約6%であり、理論的に求めた単結晶CdSの値7.1%とほぼ近い値である<sup>9)</sup>。これよりCdS薄膜の膜密度は約90%程度と見積ることができる。

一方、CdS層は正孔阻止(ホールブロッキング)層として働くため膜厚は1 $\mu$ m程度で十分である。そのため、CdS層での放射線の吸収はわずかであり、放射線検出効率の大きな損失とはならない。

### §4.3 CdS / CdTeヘテロ接合膜の作製

次に、このCdS薄膜と、第3章で述べたCdTe薄膜とのヘテロ接合膜を作製した。以下に特性評価に用いたヘテロ接合試料について説明する。

#### 4.3.1 作製条件

ヘテロ接合の特性評価のため図4.7に示すような試料を作製した。ネサ(SnO<sub>2</sub>)電極膜の付いたガラス基板上に、CdS、CdTe層をスパッタ法により順に堆積し、さらにAu電極をCdTe層上に蒸着したサンドイッチ構造となっている。以下に、CdS、CdTe各層の堆積条件をまとめて示す。

		CdS	CdTe
基板温度	[°C]	200	300
Arガス圧	[Torr]	0.02	0.02
RFパワー密度	[W/cm <sup>2</sup> ]	1.25	2.55

### 4.3.2 膜構造

図4.8に試料の断面電子顕微鏡写真を示す。CdS、CdTe層ともに単一膜と同様な柱状結晶が観察される。また、CdS膜上に堆積したCdTe膜のX線回折パターンを測定した結果、立方晶(111)面が基板に垂直に一軸配向した膜であることがわかった。従って本試料は、CdS(0001)面と、CdTe(111)面からなるヘテロ接合膜と考えられる。CdS(0001)面とCdTe(111)面とでは、9.7%の格子不整合が存在すると言われている<sup>11)</sup>。しかし、それにもかかわらず単結晶CdTeの(111)面上にCdS(0001)面がエピタキシャル成長することが、Igarashi<sup>12)</sup>、Yamaguchi<sup>13)</sup>、Awan<sup>14)</sup>らによりそれぞれ報告されている。また、逆にCdS(0001)B面上にCdTe(111)面がエピタキシャル成長することもSimmons<sup>15)</sup>らにより報告されている。これらのことより、CdS(0001)面とCdTe(111)面とは、結晶構造的に非常に相性の良い組み合わせと言える。これは、立方晶(111)面と六方晶(0001)面が共に最密構造であり、同一面上で同じ格子配置を取ること<sup>9)</sup>、さらに、接合界面にわずかな格子不整合を緩和する混晶相が形成されるためと説明されている<sup>16)</sup>。

一方、ヘテロ接合膜では材料間の膨張係数の差も接合特性を決める重要な要素である。CdTe(立方晶)とCdS(六方晶、 $\perp c$ 軸)の熱膨張係数はそれぞれ $5.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とほぼ等しく<sup>17)</sup>、この点からもCdS(0001)面とCdTe(111)面とは、良好な組み合わせと言える。

さらに、小さな粒径の多結晶CdS膜上に、大きな粒径のCdTe結晶が成長することにより、接合での格子不整合や膨張係数の違いが緩和されていると推測される。以上のことより作製した試料は、結晶構造上接合欠陥の発生が抑えられる構造になっているといえる。

### § 4.4 電流-電圧特性

次に、CdS/CdTeヘテロ接合試料のI-V測定を行った。測定には、CdS層膜厚 $1\mu\text{m}$ 、CdTe層膜厚 $4\mu\text{m}$ の試料を用いた。得られたI-V特性を図4.9に示す。比較のためCdS層の無いCdTe層だけの試料のI-V特性も同時に示した。CdS層の無い試料はネサ膜の付いたガラス基板の上にCdTe層を $4\mu\text{m}$ 堆積し、その上にAu電極を蒸着したものである。CdS層の無い試料は、ほぼオーミック特性を示す。それに対し、CdS/CdTeヘテロ接合試料は顕著な整流特性を示している。特にネサ電極にプラス電圧

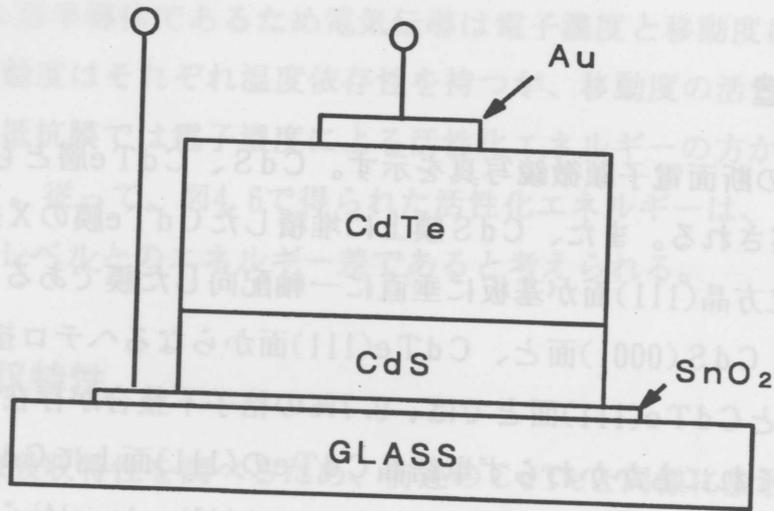


図 4.7 CdS / CdTeヘテロ接合試料の構造

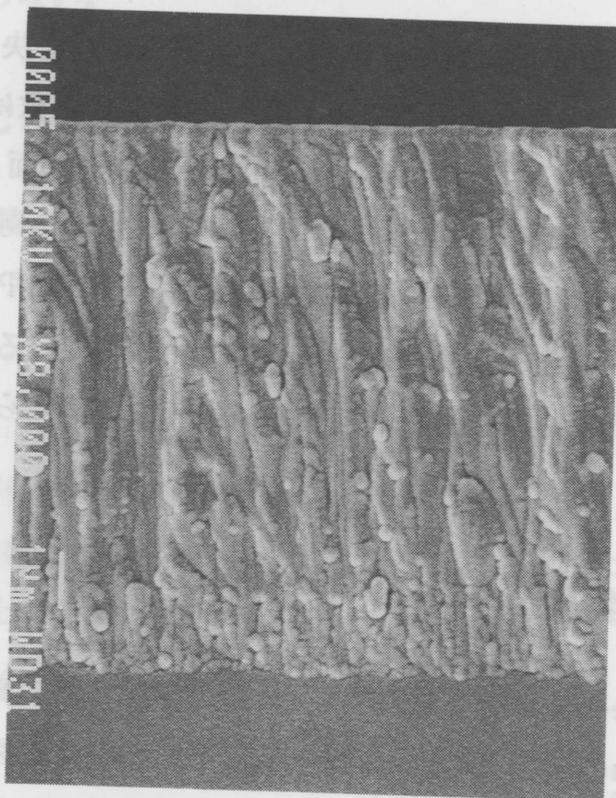


図 4.8 CdS / CdTeヘテロ接合試料断面写真

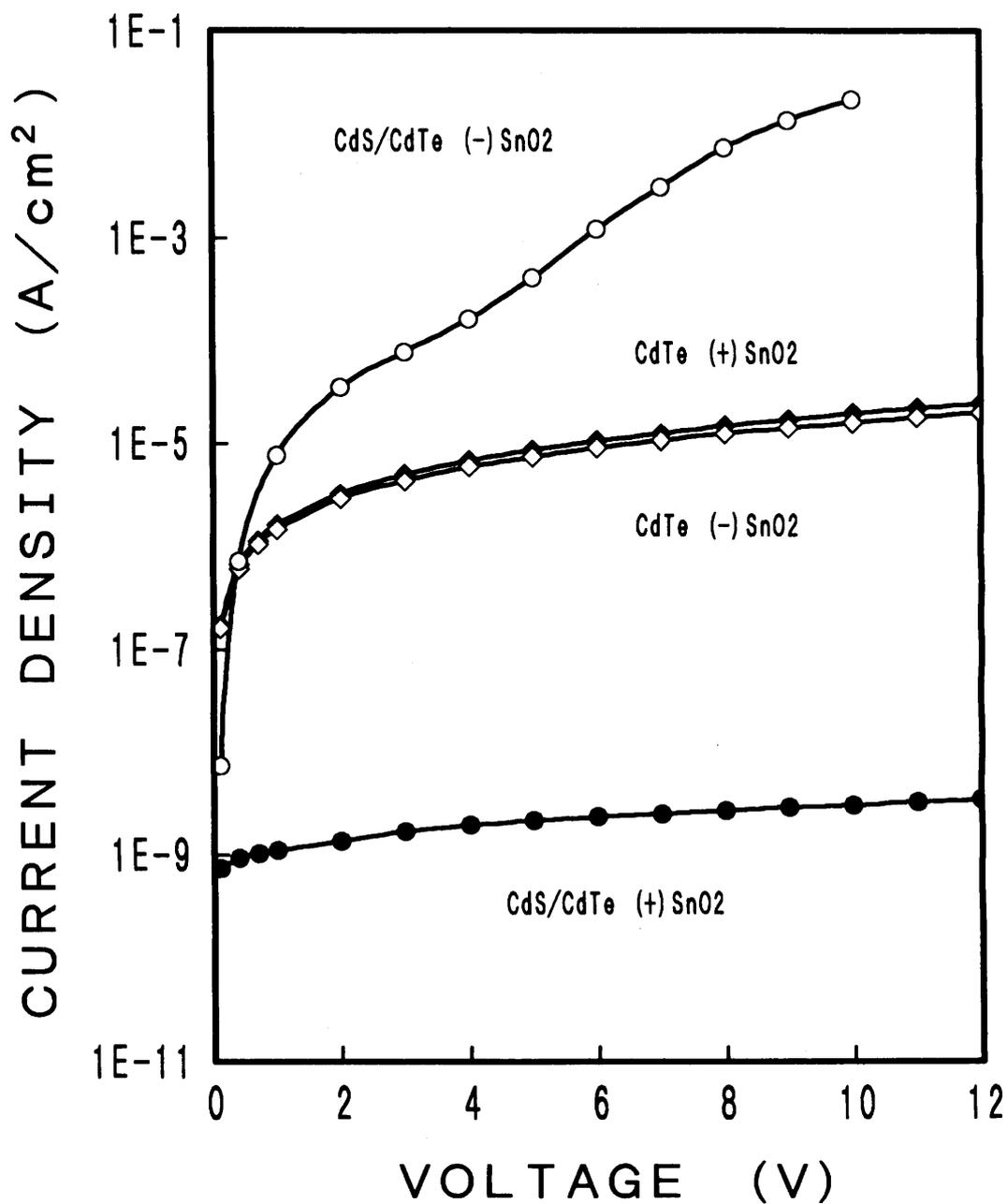


図 4.9 CdTe単一薄膜とCdS / CdTeへテロ接合薄膜試料の電圧-電流特性

CdTe: CdTe単一膜、CdS/CdTe: CdS / CdTeへテロ接合膜、  
 (+)SnO<sub>2</sub>: ネサ電極プラス電圧、(-)SnO<sub>2</sub>: ネサ電極マイナス電圧、

を印加した場合（逆方向バイアス）には、三桁以上の暗電流の減少が見られる。これはCdS層とCdTe層との間に良好なブロッキング接合が形成され、CdS層によってネサ電極からCdTe層への正孔の注入が阻止されたためと考えられる。また、逆バイアス10Vにおける暗電流密度は約 $5\text{nA}/\text{cm}^2$ であり、この値はイメージデバイスの感光層として使用するのに遜色の無い暗電流値と言える。次章で述べるが、ここでの暗電流は電圧の1/2乗に比例して増加しておりCdTe層での発生再結合電流と考えられる。このことは、電極からCdTe層へのキャリアの注入が非常に少なく抑えられていることを意味している。

一方、ネサ電極にマイナス電圧を印加した場合（順方向バイアス）には、逆に注入電流による急激な電流増加が見られる。この電流特性については、次の第5章で詳しく述べることとする。

また、通常スパッタ法により薄膜を堆積する場合、プラズマからの荷電粒子や高速中性粒子による薄膜のダメージが懸念される。特に、接合膜を形成する際は、接合部のダメージを極力抑える必要がある。そこで、CdS薄膜上にCdTe薄膜を堆積する際のRFパワーをそれぞれ変えて、得られたCdS/CdTe接合膜の逆方向暗電流を比較した。図4.10にその結果を示す。CdTe層堆積時のRFパワー密度以外は、全て4.3.1の作製条件と同一にした。暗電流はともに印加電圧10Vでの値である。図よりRFパワー密度が高くなるにつれ暗電流は減少するが、RFパワー密度が $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ 以上では再び増加傾向を示す。これは、RFパワーと共にCdTe層の抵抗率が増加するため一旦は暗電流が減少するが、RFパワーがある程度以上になるとプラズマダメージによる接合欠陥が急増し暗電流が増加するためと考えられる。尚、この実験結果より本研究で定めたCdTe層堆積の際のRFパワー密度は、ダメージの影響が比較的少なく、ほぼ妥当な値であることがわかる。

## § 4.5 まとめ

CdTeと同様、CdSについてもスパッタ法により一軸配向した結晶性の良い薄膜を得ることができた。さらに、基板温度の設定によりCdTe層に比べ低い膜抵抗率を得ることができた。このようにして得られたCdS薄膜と前述の高抵抗CdTe薄膜とのヘテロ接合膜を作製した結果、CdTe層の暗電流を大幅に抑制できることを確認した。そこで、次章ではさらに詳しくCdS/CdTeヘテロ接合の状態や電流輸送特性について検討を行った。

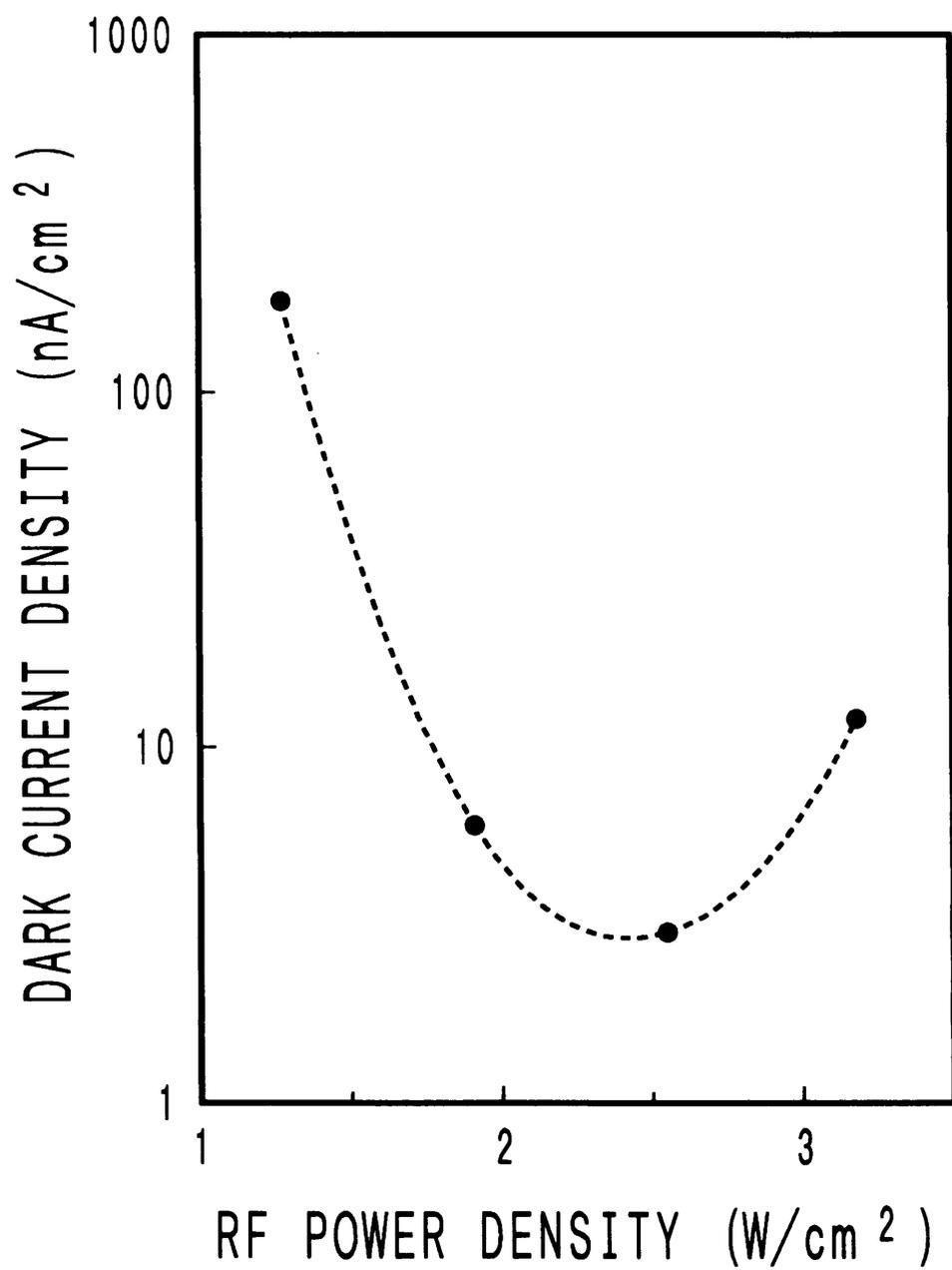


図 4.10 RF パワー密度と暗電流との関係

## 参考文献

- 1) D. B. Fraster and H. Mechior : J. Appl. Phys. 43 (1972) 3120.
- 2) I. Lagnado and M. Lichtensteiger : J. Vac. Sci. Technol. 7 (1970) 318.
- 3) W. Muller, H. Frey, K. Radler and K. H. Schuller : Thin Solid Films 59 (1979) 327.
- 4) I. Martil, G. Gonzalez-Diaz, F. Sanchez-Quesada and M. Rodriguez-Vidal : Thin Solid Films 90 (1982) 253.
- 5) I. Martil, G. Gonzalez-Diaz and F. Sanchez-Quesada : J. Vac. Sci. Technol 2 (1984) 1491.
- 6) I. Martil, G. Gonzalez-Diaz and F. Sanchez-Quesada : Thin Solid Films 114 (1984) 327.
- 7) I. Martil, G. Gonzalez-Diaz, F. Sanchez-Quesada and M. Rodriguez-Vidal : Thin Solid Films 120 (1984) 31.
- 8) J. A. Thornton : J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 666.
- 9) H. Sitter, D. As, J. Humenberger and A. Lopez-Otero : J. Crystal Growth 59 (1982) 229.
- 10) C. Wu and R. H. Bube : J. Appl. Phys. 45 (1974) 648.
- 11) A. W. Brinkman, H. M. Al Allak, G. R. Awan, P. D. Brown, K. Durose, C. Ercelebi, M. Y. Simmons and J. Woods : Int. J. Solar Energy 12 (1992) 233
- 12) O. Igarashi : J. Appl. Phys. 42 (1971) 4035.
- 13) K. Yamaguchi, H. Matsumoto, N. Nakayama and S. Ikegami : Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 1575.
- 14) G. R. Awan, A. W. Brinkman, G. J. Russell and J. Woods : J. Crystal Growth 85 (1987) 477.
- 15) M. Y. Simmons, P. D. Brown and K. Durose : J. Crystal Growth 107 (1991) 664.
- 16) N. Nakayama, H. Matsumoto, A. Nakano, S. Ikegami, H. Uda and T. Yamashita : Jpn. J. Appl. Phys. 4 (1980) 703.
- 17) T. L. Chu and S. S. Chu : Prog. Photovolt. 1 (1993) 31.

## 第5章

### CdS / CdTeヘテロ接合の電流輸送機構

#### § 5.1 まえがき

ヘテロ接合における電流輸送機構は、注入、再結合、トンネリングといったキャリア輸送プロセスにより説明することができる。また、これらの電流輸送機構は、 $I-V$ 特性の温度依存性により判断することが可能である。

CdS / CdTeヘテロ接合の電流輸送機構については、CdTe太陽電池の研究分野で幾つかの報告がある<sup>1-6)</sup>。Mitchellらは、単結晶CdTeと真空蒸着法によるCdS薄膜とのヘテロ接合において、室温以上ではCdTe側の空乏層における再結合電流が、室温以下ではマルチステップトンネリング電流がそれぞれ支配的であると報告している<sup>1)</sup>。また、Anthonyらは、近接型蒸気輸送法 (close-spaced vapor transport) によるCdTe薄膜と、真空蒸着法によるCdS薄膜とのヘテロ接合薄膜において、室温以上では界面再結合電流が、室温以下ではダイレクトトンネリング電流がそれぞれ支配的であると報告している<sup>2)</sup>。さらに、FortmannらはCdSとCdTe層の相対キャリア濃度により電流輸送機構が変化することを示し、特にCdTe側の準位を介した空乏層再結合電流と、トンネル/再結合電流の二種類の電流輸送モデルを提案している<sup>3)</sup>。

Fortmannが示したように、CdS、CdTe各層のキャリア濃度は接合での電流輸送機構を大きく支配する要素である。しかし、これまでの報告の多くは、太陽電池用の比較的抵抗率の低い膜同士の接合の場合に限られ、本研究のような高抵抗膜同士の接合に関する報告はこれまであまりない。一方、接合における電流輸送機構を考察することは、接合や膜の状態、及びバンド構造を知る上で非常に重要である。

そこで本章では、CdS / CdTeヘテロ接合膜における $I-V$ 特性の温度依存性から試料の電流輸送機構を考察し、さらに、光電流特性についても検討を行うことで、得られた試料の接合や膜の状態について考察する。

## § 5.2 試料及び測定

電流-電圧測定には、4.3.1で述べたものと同一の試料を用いた。また、測定は試料を温度可変のクライオスタットにセットし、ロータリーポンプによりクライオスタット内を真空排気しながら暗状態で行った。I-V測定は、Au電極とネサ電極の間に電圧を印加し、その間に流れる電流を微小電流計により測定した。

## § 5.3 順方向電流特性

### 5.3.1 測定結果

室温(20°C)における試料のI-V特性を両対数表示したものを図5.1に示す。図より作製した試料は、きわめて良好で、且つ特徴を持った整流特性を持つことがわかる。ここで、SnO<sub>2</sub>電極にマイナスの電圧を印加した場合が順方向、プラス電圧を印加した場合が逆方向である。

次に、電流の輸送機構を詳しく考察するため、異なる温度でのI-V測定を行った。それより得られた順方向I-V特性の温度依存性を図5.2に示す。図より順方向電流は、印加電圧により大まかに三つの電流領域に区分されることがわかる。即ち、印加電圧 $V_a$ が0.5V以下の領域(領域A)、印加電圧が $0.5V < V_a < 4V$ の領域(領域B)、そして、印加電圧が4V以上の領域(領域C)である。また、領域Aは図5.3のように片対数表示してみると、さらに印加電圧0.1V前後を境に二つの電流領域A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>に分類されることがわかる。

これら印加電圧により区分される各電流領域は、それぞれ特徴を持つ。まず、領域A<sub>1</sub>では、図5.3において電流の傾きは温度依存性を持たない。一方、領域A<sub>2</sub>では、電流の傾きは温度依存性を示す。また、領域Bでは、図5.2において電流が温度に依らず電圧の2乗に比例し増加している。さらに、領域Cでは電流は電圧と共に急激な増加傾向を示している。そこで、これら各電流領域におけるそれぞれの電流輸送機構について詳しく考察する。

### 5.3.2 考察

印加電圧0.1V以下の領域A<sub>1</sub>では、電流の傾きが温度に依存せず一定である。そこで電流Iは次式のように表すことができる。

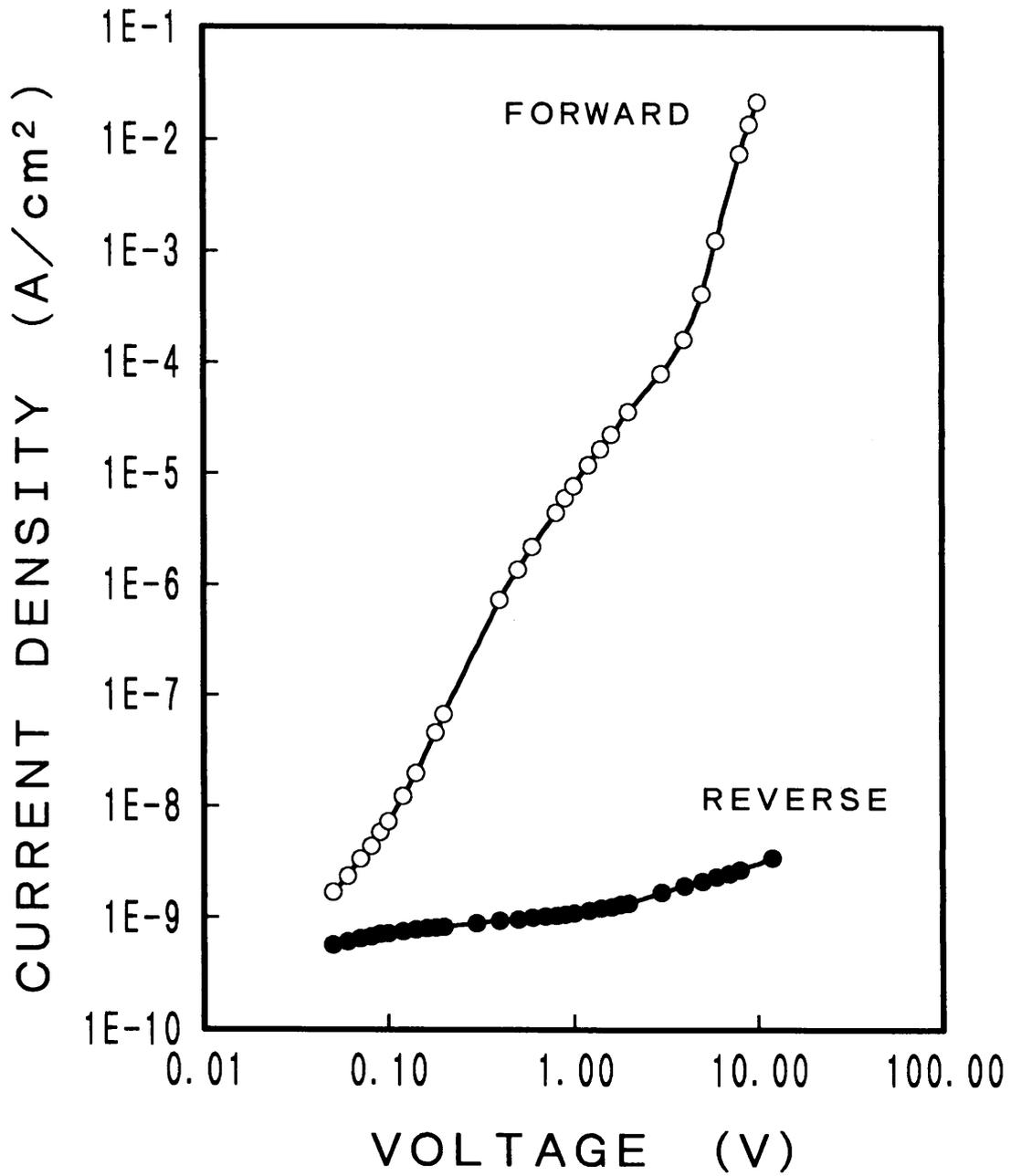


図 5.1 CdS / CdTeヘテロ接合試料の I - V 特性 (両対数表示)

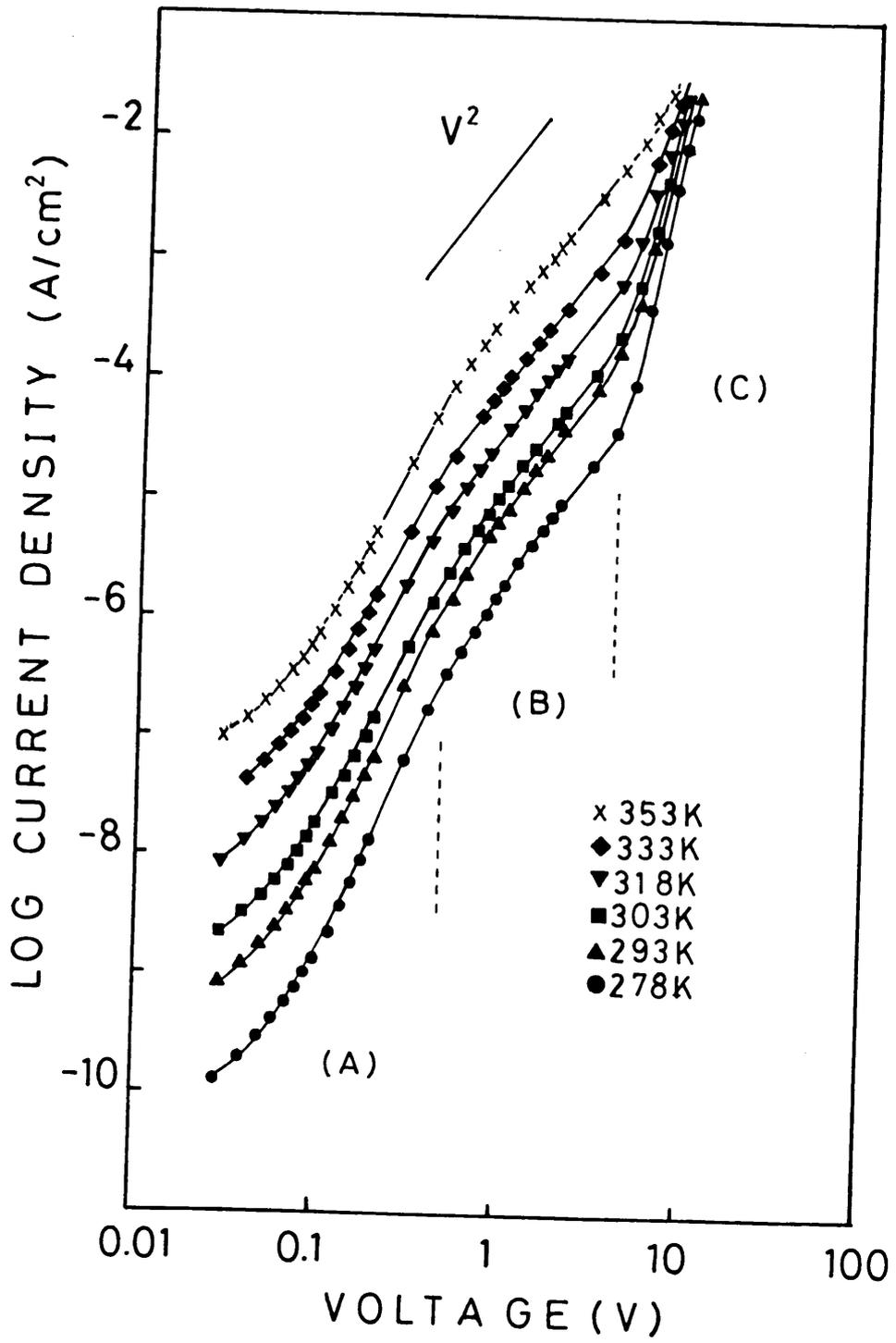


図 5. 2 順方向 I - V 特性の温度依存性 (両対数表示)

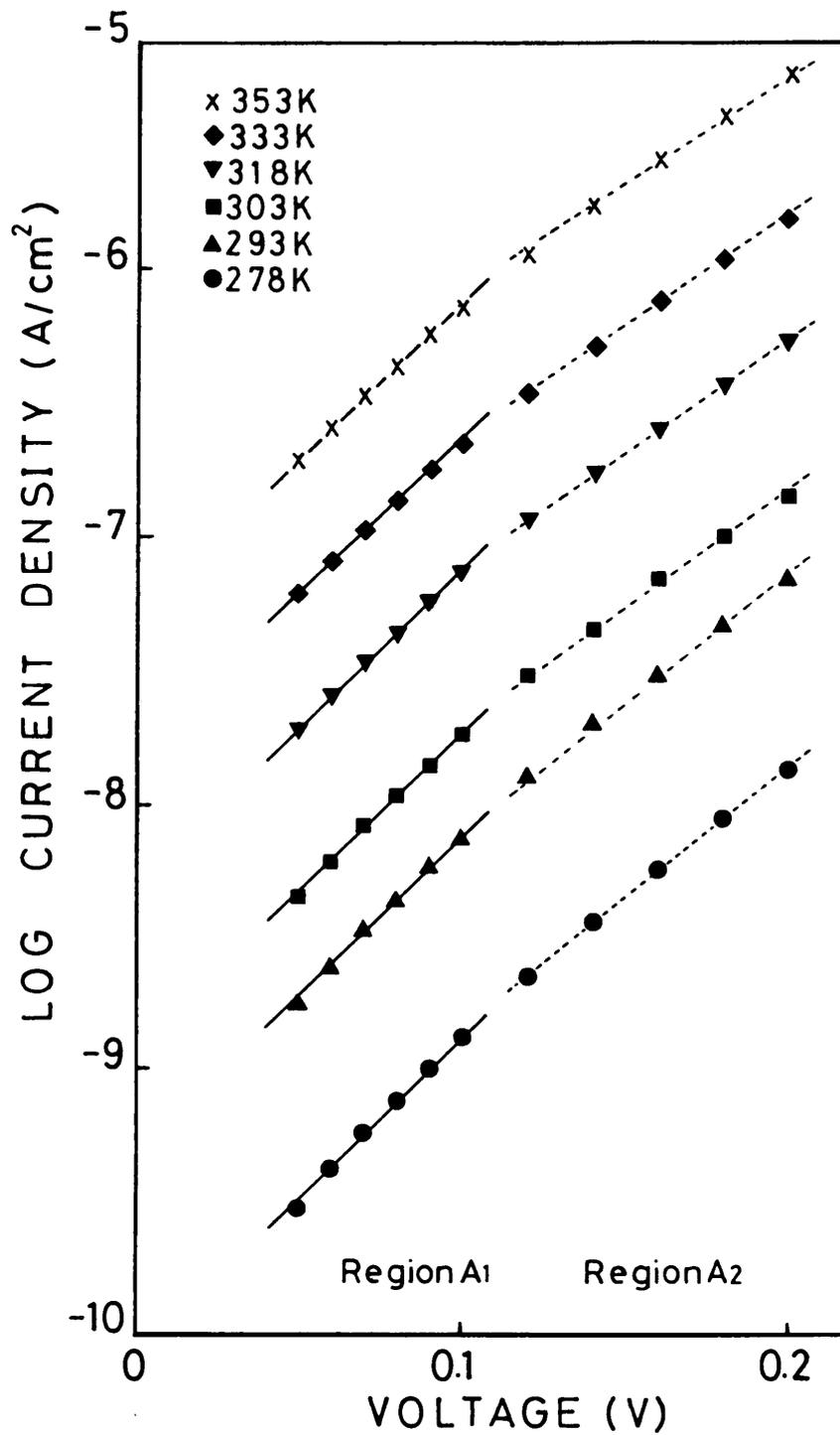


図 5. 3 領域 A における I - V 特性の温度依存性 (片対数表示)

$$I = I_0 \exp(\alpha V_a) \quad (5-1)$$

ここで $\alpha$ は温度に依存しない定数である。式(5-1)は、トンネル電流を意味する式であり、これより領域A<sub>1</sub>ではトンネル電流が支配的であることがわかる<sup>7, 8)</sup>。

一般的なトンネル電流の式は、次のように表される。

$$I = I_{00} \exp(\beta T) \exp(\alpha V_a) \quad (5-2)$$

しかしながら、図5.3における電流の電圧0Vへの外挿値 $I_0$  (pre-exponential factor) の温度依存性は、図5.4のようになり $I_0$ は $(-1/T)$ の指数に比例するため $I_0$ は次の式で表される。

$$I_0 = I_{00} \exp(-E_a/kT) \quad (5-3)$$

ここで $E_a$ は $I_0$ の活性化エネルギーであり、図5.4より $E_a = 0.79\text{eV}$ と求められる。

式(5-1)、(5-3)で表される電流特性は、電荷のトンネリングと界面再結合とが連続して起こるトンネル/再結合電流の式として知られている<sup>4, 8)</sup>。しかし、このトンネル/再結合電流モデルには、図5.5、図5.6に示すようにCdS層で電子がトンネリングする場合と、CdTe層で正孔がトンネルする場合の二つのパターンがある。

MillerとOlsenは、図5.5に示すようにCdTe層側での正孔が接合界面へトンネルするトンネル/再結合電流モデルを示した<sup>8)</sup>。このモデルでは、式(5-3)で示した活性化エネルギー $E_a$ は、CdTe側の正孔がトンネリングする価電子帯の障壁の高さ $\Delta E$ に相当するとしている。しかし、本試料におけるCdTe層はi形であり、フェルミレベルはバンドギャップのほぼ中央付近に位置していると考えられる。そのため、印加電圧0.1V以下の状態でCdTe層側に0.79eVの接合障壁が存在するとは考えにくく、本試料にMillerとOlsenのモデルを当てはめることは適当でない。

一方、Fortmannらは、図5.6に示すようにCdS側の伝導帯から電子がCdTe側の界面にトンネリングし、CdTe側の正孔と再結合するモデルを示している<sup>4)</sup>。特に、界面での正孔濃度が電子濃度に比べ非常に少ない場合、トンネル/再結合確率 $U$ は次の式で表される<sup>8)</sup>。

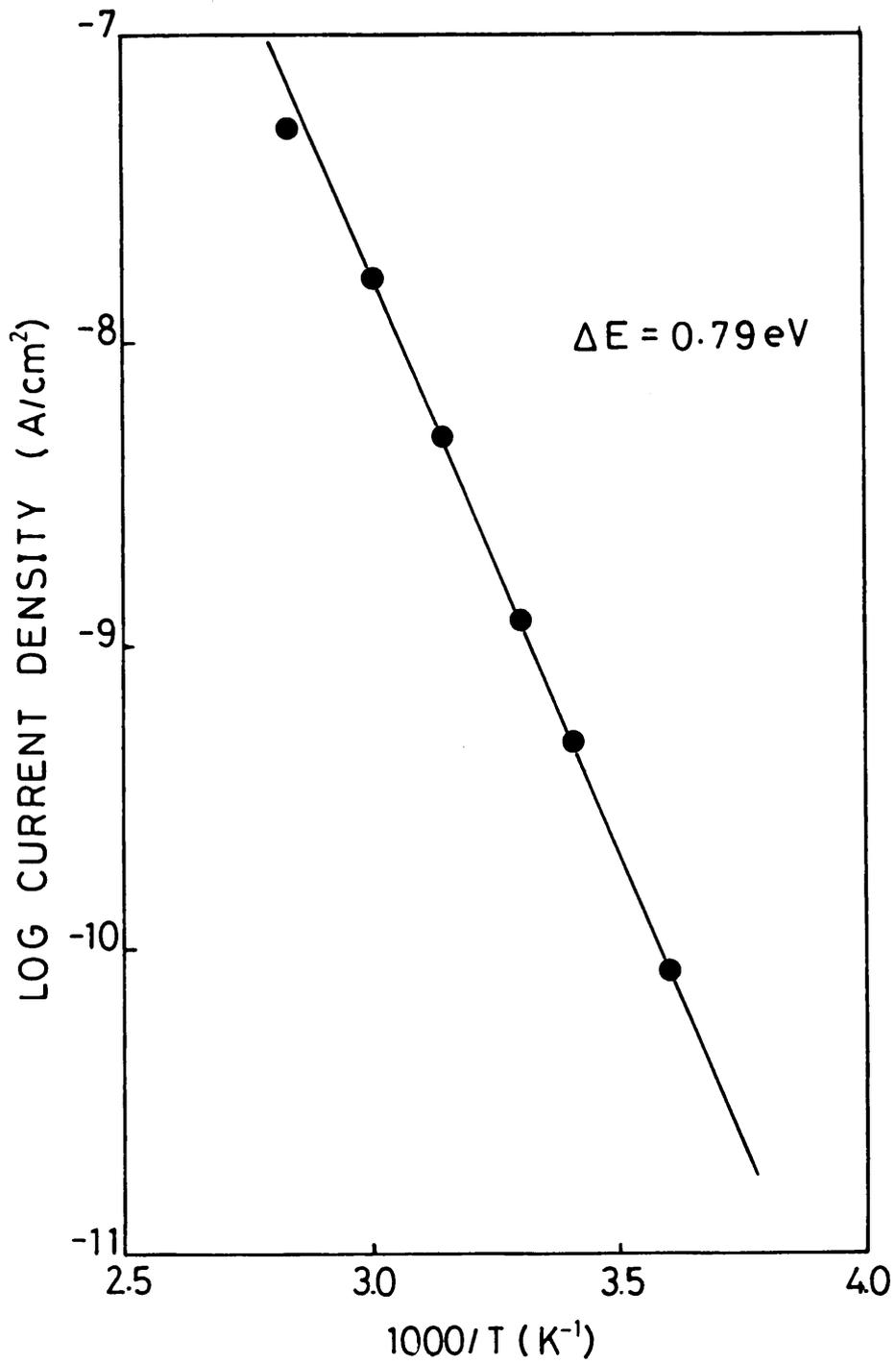


図 5.4 pre-exponential factor  $I_0$  の温度依存性

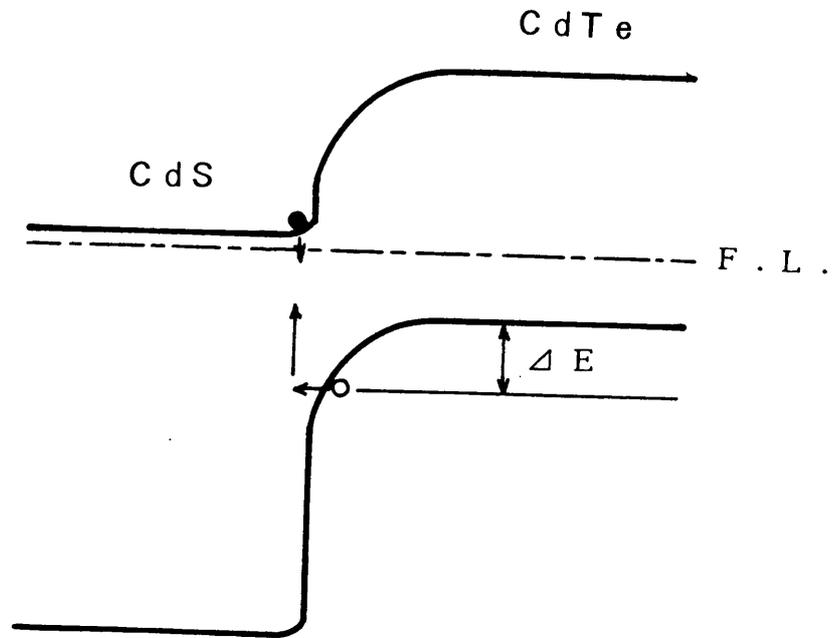


図 5.5 Miller-Olsen 型のトンネル／再結合電流モデル

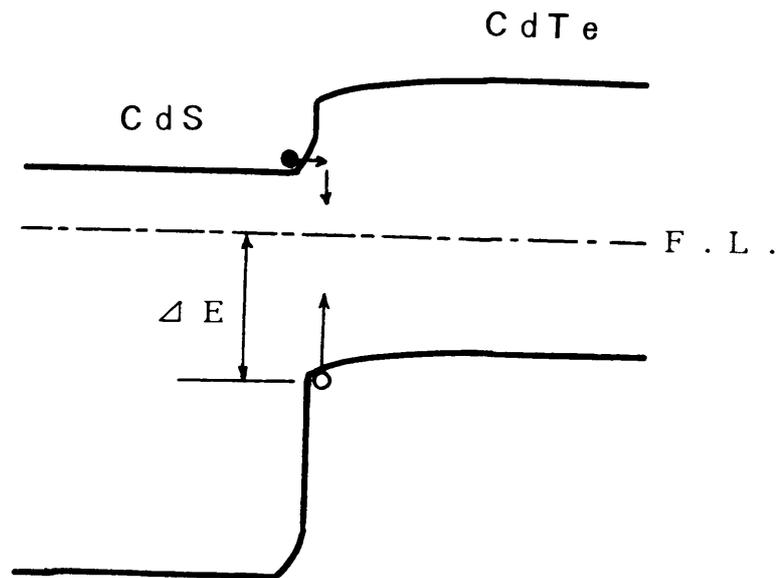


図 5.6 Fortmann 型のトンネル／再結合電流モデル

$$U = p / \tau_p = (N_v / \tau_p) \exp(-\Delta E / kT) \quad (5-4)$$

ここで  $p$  と  $\tau_p$  は CdTe 側の接合界面における再結合中心での正孔の濃度とライフタイム、 $N_v$  は CdTe の価電子帯の有効状態密度、そして、 $\Delta E$  は接合界面での CdTe の価電子帯とフェルミレベルとのエネルギー差である。この場合、式 (5-3) における活性化エネルギー  $E_a$  は式 (5-4) の  $\Delta E$  に相当する。本試料における高抵抗な CdTe 層の正孔濃度は、低抵抗な CdS の電子濃度に比べ非常に低い。そのため、領域  $A_1$  の電流輸送機構には Fortmann のモデルが適用できると考えられる。

この Fortmann のモデルを参考に本試料のエネルギーバンド図を作成した。作成したエネルギーバンド図を図 5.7 に示す。バンド図を描くに当たっては、Fortmann のモデルにあるよう接合界面における CdTe 側の価電子帯上端とフェルミレベルとのエネルギー差を図 5.4 で得られた活性化エネルギー (0.79 eV) とした。また、CdTe、CdS のバンドギャップには、光学バンドギャップの値 (1.48 eV、2.42 eV) を用いた。さらに、各層のフェルミレベルの位置は、各単一膜で得られた活性化エネルギーの値 (0.70 eV、0.35 eV) をそれぞれ適用した。伝導帯の不連続 (0.22 eV) は電子親和力の差より求めた。このようにして作成したバンド図における拡散電位は 0.43 eV となり、この値はネサ電極側からタングステンランプによる強い白色光 (1000 Lx) を試料に照射したときの飽和開放端電圧とほぼ一致する。このことは、予想バンド図が実際のバンド構造に近い構造であることを裏付けていると言える。これらのことより、領域  $A_1$  では CdS 側の電子が、再結合中心にトンネリングし、CdTe 側の正孔と再結合するトンネル/再結合電流が支配的であると考えられる。

一方、印加電圧が  $0.1 \text{ V} < V_a < 0.5 \text{ V}$  の領域  $A_2$  では、電流の傾きは温度依存性を示し、 $I$ - $V$  特性は次式で表すことができる。

$$I = I_0 [ \exp(qV/AkT) - 1 ] \quad (5-5)$$

ここで  $A$  は diode quality factor であり、室温での値は 1.87 であった。 $A \approx 2$  であることから領域  $A_2$  では、再結合電流が支配的であることがわかる。再結合電流には、界面再結合と空乏層再結合とがあるが、界面再結合の場合 diode quality factor は温度依存性を持ち、空乏層再結合の場合には温度依存性を持たない<sup>6)</sup>。領域  $A_2$  での diode quality factor は温度により変化するため、ここでの再結合電流は界面再結合電流であるといえる。また、トンネル/再結合電流から再結合電流への変化は、順方向

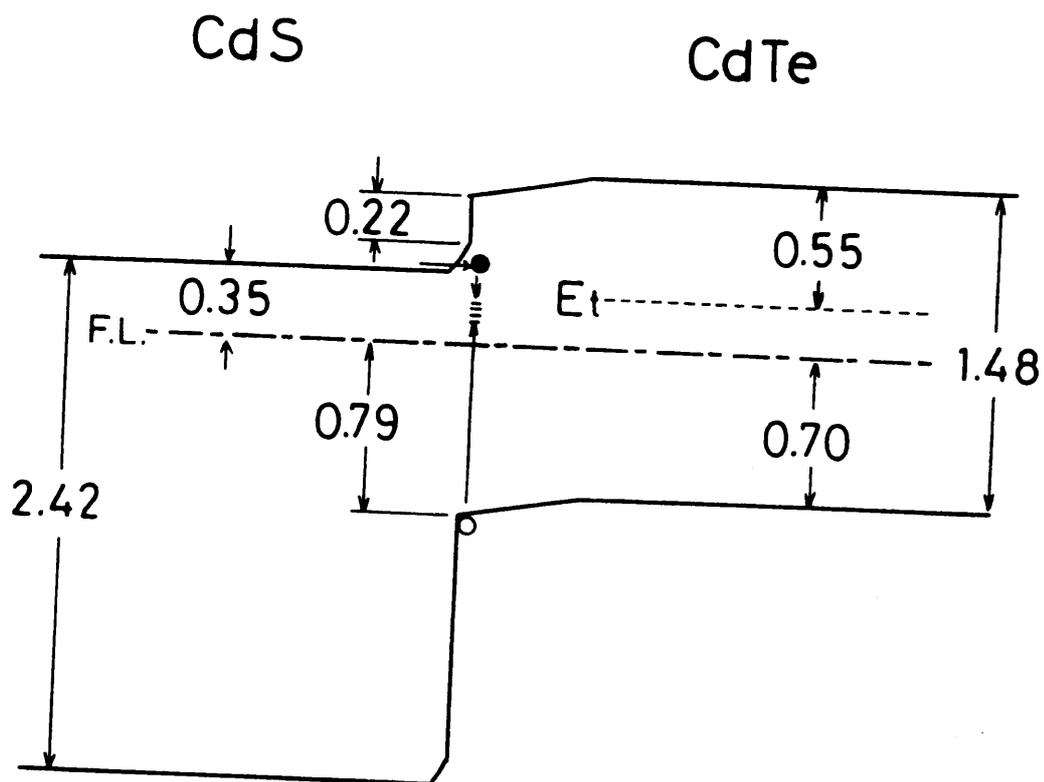


図 5.7 CdS / CdTe へテロ接合試料のエネルギーバンド構造

電圧の増加に伴いCdS側の障壁が減少し、トンネルせずに電子が容易に接合界面に到達することが可能になったためと考えられる。

次に、印加電圧が $0.5V < V_a < 4V$ の領域Bでは、図5.2より温度によらず電流が電圧の2乗に比例して増加していることがわかる。これより、ここでの電流は空間電荷制限電流 (space charge limited current: SCLC) が支配的であるといえる<sup>10-14)</sup>。このことは、同時に電流輸送メカニズムが再結合電流から注入電流へと変化したことを意味している。この注入は、図5.7のバンドモデルからもわかるように、CdSの伝導帯からCdTeの伝導帯への電子の注入によるものと考えられる。一方、価電子帯でのCdTeからCdSへの正孔の注入は価電子帯のバンド不連続が大きいため非常に少ないと考えられる。

一般に、単一キャリアの注入による空間電荷制限電流密度 $J_{scl}$ は次の式で与えられる。

$$J_{scl} = 9 \epsilon \mu_0 V^2 / 8 d^3 \quad (5-6)$$

ここで $\epsilon$ 、 $\mu_0$ と $d$ はそれぞれ試料の誘電率、キャリア移動度と膜厚である。そこで、CdSの膜厚を $1\mu m$ とし、CdTeの膜厚を変えた時のCdTe膜厚と $J_{scl}$  ( $V_a = 0.6V$ ) との関係を図5.8にプロットした。図5.8より $J_{scl}$ はCdTe膜厚の-3乗に比例することがわかる。このことから空間電荷制限電流が、CdTe層への電子の注入に起因していることがわかる。

また、実際の空間電荷制限電流ではキャリアのトラップが大きく関与している。電子のトラップが関与する場合の空間電荷制限電流密度は、次のように表される<sup>10)</sup>。

$$J_{scl} = 9 \theta_n \epsilon \mu_0 V^2 / 8 d^3 \quad (5-7)$$

$$\theta_n = n / n_t = N_c / N_t \exp(-E_t / kT) \quad (5-8)$$

ここで $n$ と $n_t$ は自由電子とトラップされた電子の濃度である。 $N_c$ 、 $N_t$ 、 $E_t$ は伝導帯の有効状態密度、電子トラップ濃度、伝導帯からのトラップ準位の深さである。図5.9に領域Bにおける ( $V_a = 0.6V$ ) 空間電荷制限電流の温度依存性を示す。これより求められるこの領域での活性化エネルギーは、 $0.55eV$ であり、この値は幾つかの異なる測定法によっても指摘されているCdTeにおける電子トラップ準位と一致する<sup>15-19)</sup>。これより、領域Bでの空間電荷制限電流には、CdTe層の伝導帯下端より $0.55$

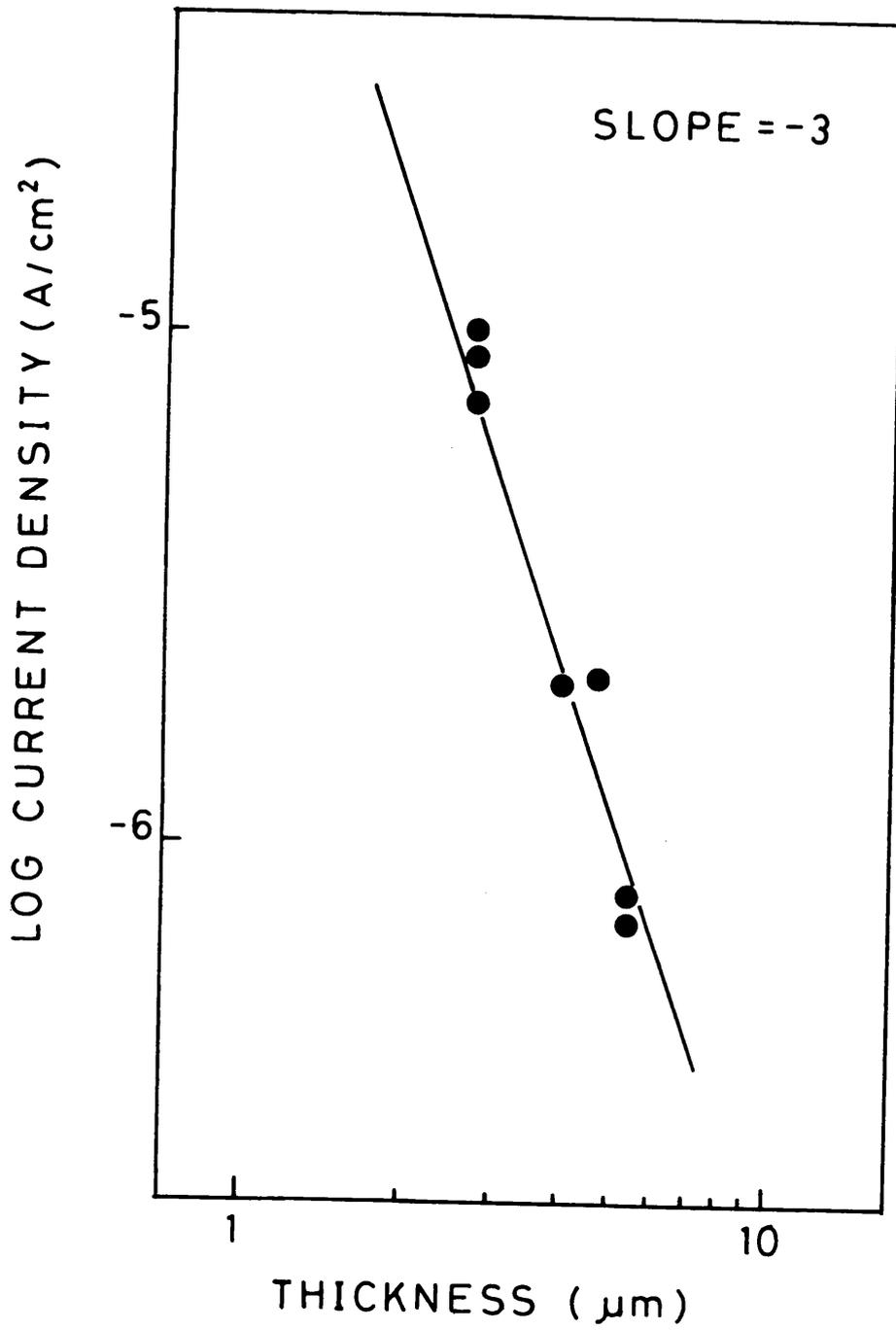


図 5.8  $J_{scl}$  の CdTe 膜厚依存性 (順方向バイアス 0.6 V)

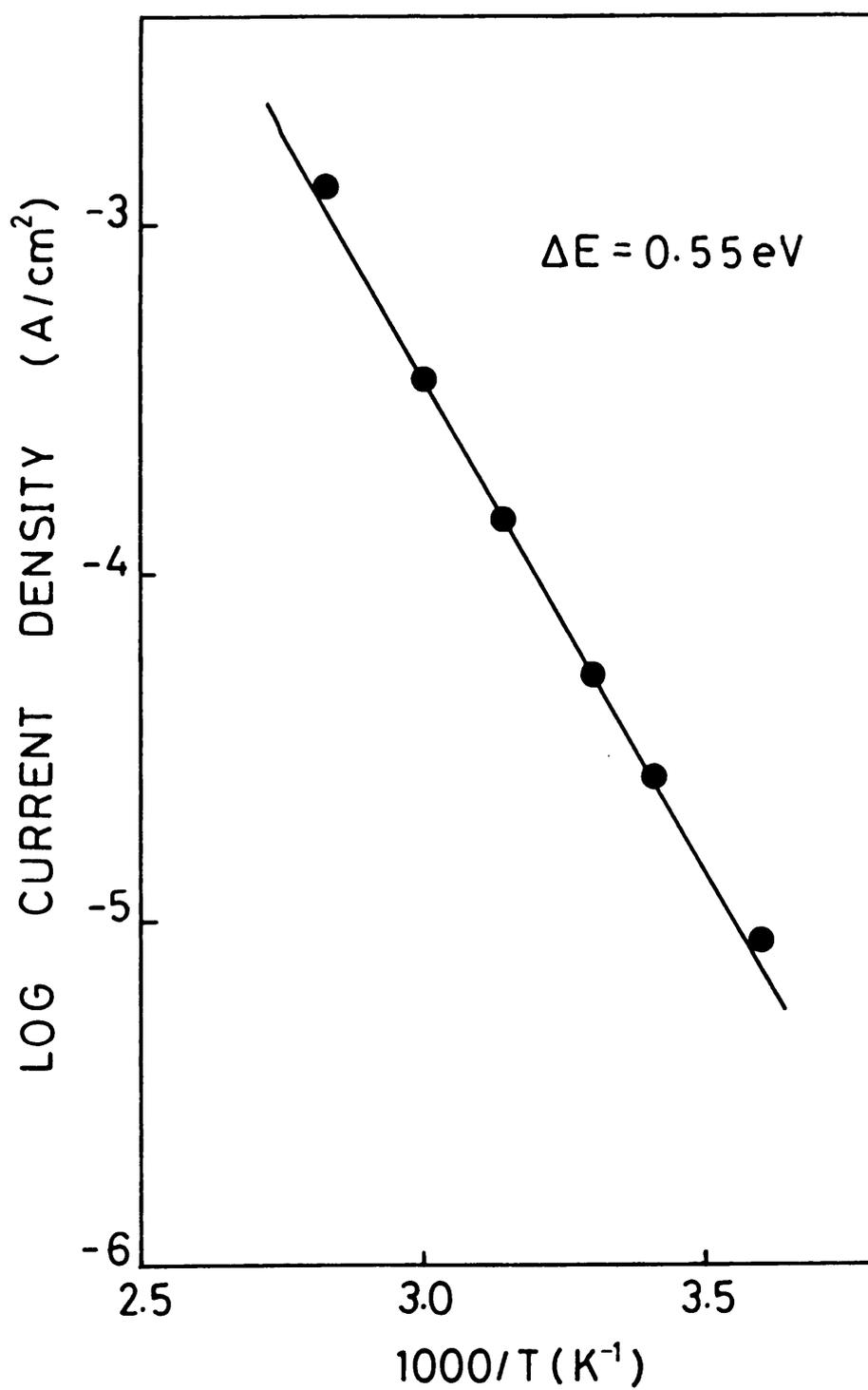


図 5.9  $J_{scl}$  の温度依存性 (順方向バイアス 0.6 V)

eV下に存在する電子トラップ準位が関与していると考えられる。

さらに、印加電圧が4V以上の領域Cでは、電流は電圧と共に急激な増加傾向を示している。このようなSCLC特性は膜中に深い準位が存在する場合に観察され、注入電子による深い準位の埋め合わせに起因するものと考えられる<sup>9)</sup>。

## § 5.4 逆方向電流特性

### 5.4.1 測定結果

逆方向電流についても順方向と同様にその温度依存性を測定した。逆方向電流の温度依存性を図5.10に示す。印加電圧の低い状態では電流は飽和特性を示すが、印加電圧の増加につれ電流は電圧の1/2乗に比例して増加することがわかる。また、この領域での電流の活性化エネルギーは、図5.11のように0.75eVと求められた。一方、電流が電圧の1/2乗に比例して増加し始める電圧は、温度と共に低くなる傾向にある。次にこれらについて考察する。

### 5.4.2 考察

逆方向バイアスの低い状態では、順方向特性で述べたトンネル/再結合電流と逆のメカニズムで電流輸送が行われていると考えられる。つまり、CdTeの価電子帯の電子が界面準位を経てCdSの伝導帯へトンネリングする機構である。ここでの飽和電流は界面での準位の量に比例する。従って、図5.10で見られる低い逆方向電流量は、CdSが有効にブロッキング層として機能していることと、接合界面での欠陥準位が非常に少ないことを示唆している。

また、印加電圧を上げていっても非常に暗電流が抑制されているのは、CdS層によりネサ電極側からCdTe層への正孔の注入が阻止されているためと、印加電圧のほとんどがCdS/CdTe接合部に掛かるため、Au電極近傍の電界が弱くAu電極側からCdTe層への電子の注入量が少ないためと考えられる。

一方、素子に電圧を印加した場合、印加電圧は全て実質的に抵抗率の高い空乏層領域にかかる。そこでの電位 $\phi$ と電荷分布 $\rho(x)$ の関係は、ポアソンの式より次のように表される。

$$d^2\phi/d^2x = -\rho(x)/K\epsilon_0 \quad (5-9)$$

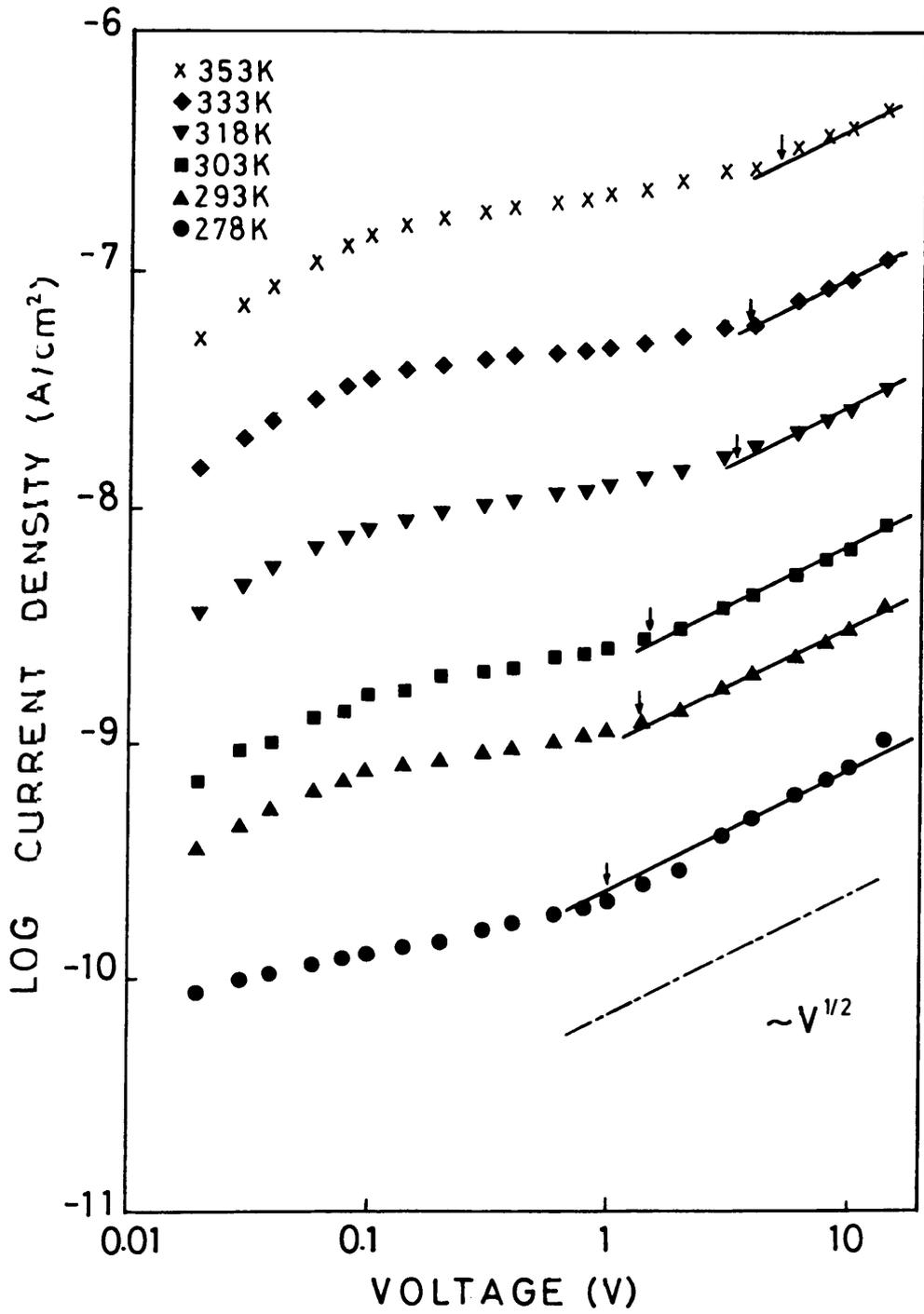


図 5.10 逆方向 I - V 特性の温度依存性 (両対数表示)

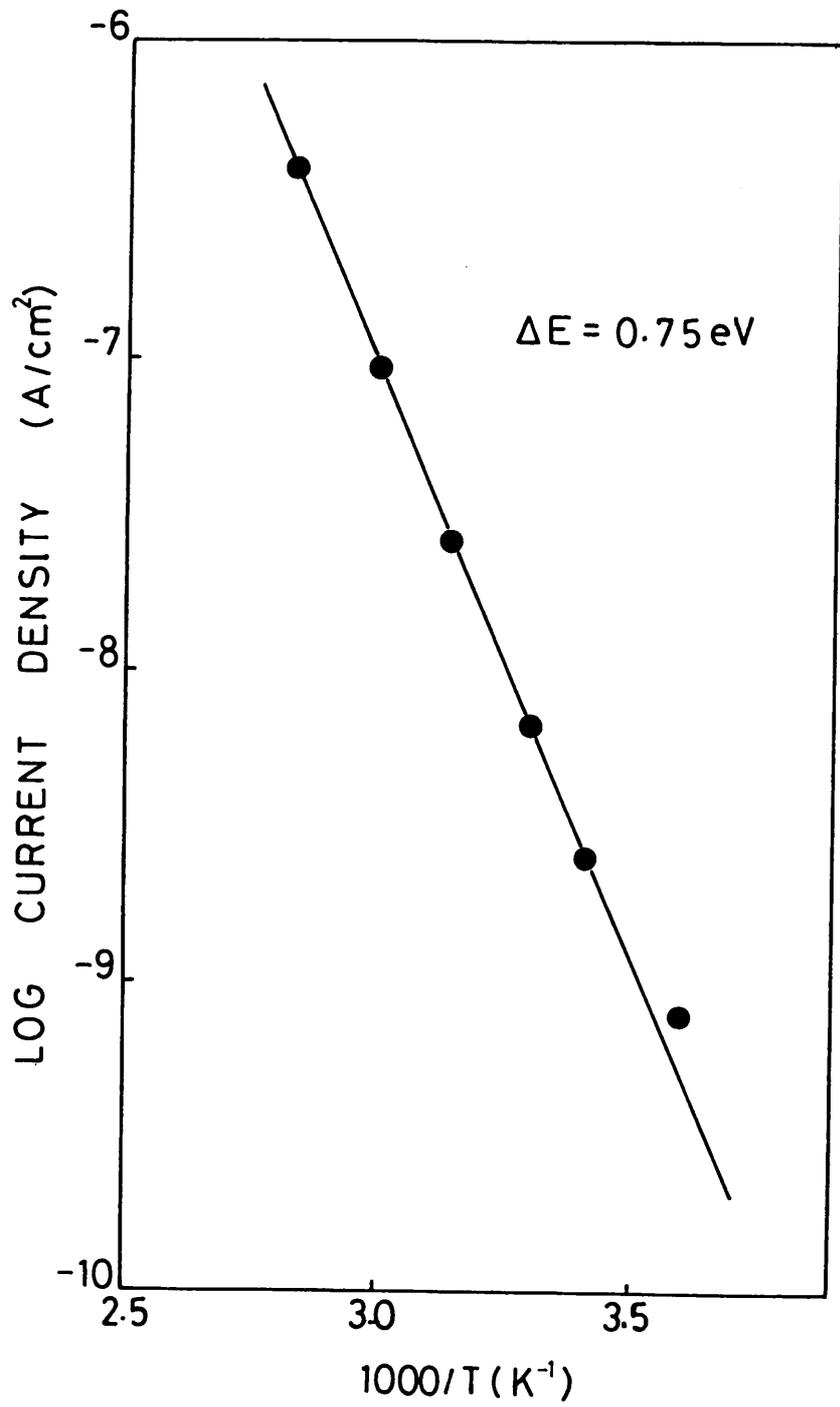


図 5.11 逆方向電流の温度依存性 (逆方向バイアス 10 V)

ここで、 $K$ は比誘電率、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $x$ は接合からの距離を表している。また、空乏領域では自由電荷は無視できるためCdS/CdTeへテロ接合でのCdS、CdTe側のポアソンの式はそれぞれ簡単になり、

$$d^2\phi/d^2x = -qN_d/K_1\epsilon_0 \quad (-x_1 < x < 0) \quad (5-10)$$

$$d^2\phi/d^2x = qN_a/K_2\epsilon_0 \quad (0 < x < x_2) \quad (5-11)$$

となる。 $N_d$ 、 $N_a$ および $x_1$ 、 $x_2$ はそれぞれCdS、CdTe層の空間電荷密度と空乏層の幅である。ここで空乏領域全体の幅を $W$ とすれば

$$W = x_1 + x_2 \quad (5-12)$$

と与えられる。また、ここでは空間電荷の中性条件を満たすため、

$$N_a x_2 = N_d x_1 \quad (5-13)$$

の関係が成り立つ。一方、本素子では前述のごとくCdTeの抵抗率はCdSのそれに比べ十分高く $N_a \ll N_d$ であるため、理論的には $x_2 \gg x_1$ となり、 $W \approx x_2$ と考えられる。このような場合CdTe側のポアソンの式を解けば良く、式(5-11)を $-x_2$ から $x$ まで積分すると次のようになる。

$$d\phi/dx = qN_a(x - x_2)/K_2\epsilon_0 \quad (5-14)$$

ここで、 $x = x_2$ で $d\phi/dx = 0$ の境界条件を用いた。さらに、もう一度積分すると

$$\phi(x) = qN_a(x - x_2)^2/2K_2\epsilon_0 \quad (5-15)$$

ここでは、 $\phi(x_2) = 0$ の境界条件を用いた。また、 $x_2 \gg x_1$ の状態では、 $x = x_2$ と0とのポテンシャル差を内部電位 $\phi_0$ と見なすことができる。逆バイアス状態ではポテンシャル差は内部電位と印加電圧 $V_R$ との和となる。従って、逆バイアス状態での空乏領域の厚さ $W$ は、

$$W = x_2 = [2K_2 \epsilon_0 (\phi_0 + V_R) / q N_a]^{1/2} \quad (5-16)$$

と表され、空乏層は印加電圧の1/2乗に比例して広がることがわかる。特に、本素子のように電極からCdTe層への注入電流が極めて低い場合は、電流は空乏領域における発生電流が支配的であると考えられる。図5.10において電流が印加電圧の1/2乗に比例して増加するのは、空乏層が印加電圧の1/2乗に比例して広がるためと考えられる。さらに、この領域での活性化エネルギーがCdTeの禁制帯幅の半分の値に等しいこともこのことを裏付けている。

一方、電流が電圧の1/2乗に比例して増加し始めるのが、温度と共に低くなる傾向にあるのは、接合界面やCdTe層での空間電荷濃度が温度と共に減少し、より空乏層が広がりやすい状態になるためと考えられる。

## § 5.5 光電流特性

得られた試料の接合や膜の状態をさらに評価するため、可視光における試料の光電流特性に付いて評価を行った。

### 5.5.1 試料及び測定

光電流特性の測定には、図4.7と同じ構造、同じ条件で作製した試料を用いた。但し、CdTe層の膜厚は5 $\mu$ mとした。

又、測定において光は透明なネサ電極側から照射し、印加電圧は逆方向バイアス（ネサ電極がプラス電位）の状態で行った。光電流測定用光源には、白色タングステンランプを用い、光応答測定には緑（ $\lambda=555\text{nm}$ ）、赤（ $\lambda=695\text{nm}$ ）、近赤外（ $\lambda=830\text{nm}$ ）のLEDを使用した。尚、LEDのカットオフ周波数はいずれも1MHz以上である。

### 5.5.2 光電流特性

試料に対し100Lxの白色光を照射した時のI-V特性（室温）を図5.12に示す。光電流は電圧の増加により飽和傾向を示し、既に0V付近でも飽和電流と余り変わらない光電流が得られている。このことから、本試料では低バイアス状態でも発生キャリアの

損失が少ない良好な接合膜が得られていることがわかる。さらに、図5.13にI-V特性を両対数表示したものを示す。光電流は、印加電圧の1/2乗に比例して増加していることがわかる。これは光電流も暗電流と同様に、印加電圧の1/2乗に比例して広がる空乏領域での発生電流であることを示している。また、光電流が飽和傾向を示すのは、照射光がCdTe層の一部でほとんど吸収されてしまい、空乏領域が光吸収領域以上に広がっても光による発生キャリア数はあまり増加しないためと考えられる。光の主な吸収領域は、CdTeの吸収端波長830nmでの吸収係数が $3.03 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ であることから、接合界面から約 $4 \mu\text{m}$ までのCdTe層と考えられる。一方、残された $1 \mu\text{m}$ 程度の領域で発生するキャリアは僅かであると思われる。しかし、そのような領域に空乏層が広がることは、その領域でのキャリアの再結合を抑える効果を持ち、キャリア収集効率を高める働きをする。そのため、図5.13に見られるように光電流は飽和傾向を示しつつ、電圧に対しわずかな増加傾向を示している。

### 5.5.3 E B I C 特性

CdS / CdTeヘテロ接合膜における電氣的活性層の分布状態を調べるために、接合膜断面のE B I C (electron beam induced current) 測定を行った。E B I C測定の構成を図5.14に示す。測定は図のように逆バイアスを印加した試料の断面に電子ビーム(加速電圧25 kV)を膜厚方向(CdTe層からCdS層)に走査し、それによる誘起電流を観察することで、膜中の各部での信号電流量を観察した。信号電流量により、各部における大よその電界強度を推測することができる。(但し、CdTeとCdSとでは、電子-正孔対生成エネルギーが異なるため、CdTe層とCdS層とで信号電流量を区別して考える必要がある。)図5.15は、それぞれ異なる逆方向バイアスでのE B I Cプロファイルである。(注: E B I C測定には特別CdS層幅 $2.7 \mu\text{m}$ 、CdTe層幅 $8.7 \mu\text{m}$ のヘテロ接合膜を用いた。)図よりほぼ接合界面付近に信号のピーク(強電界領域)が存在することがわかる。また、逆バイアスの増加と共にCdTe層に電氣的活性層が次第に広がることがわかる。印加電圧30Vでは、膜中のかなりの領域が電氣的に活性化していることがわかる。しかし、それと同時に30V以上では暗電流の急激な増加傾向がみられた。この暗電流増加は、印加電圧の増加にともないCdTe / Au接合部近傍の電界が強まり、Au電極からCdTe層への電子の注入量が急増したためと考えられる。

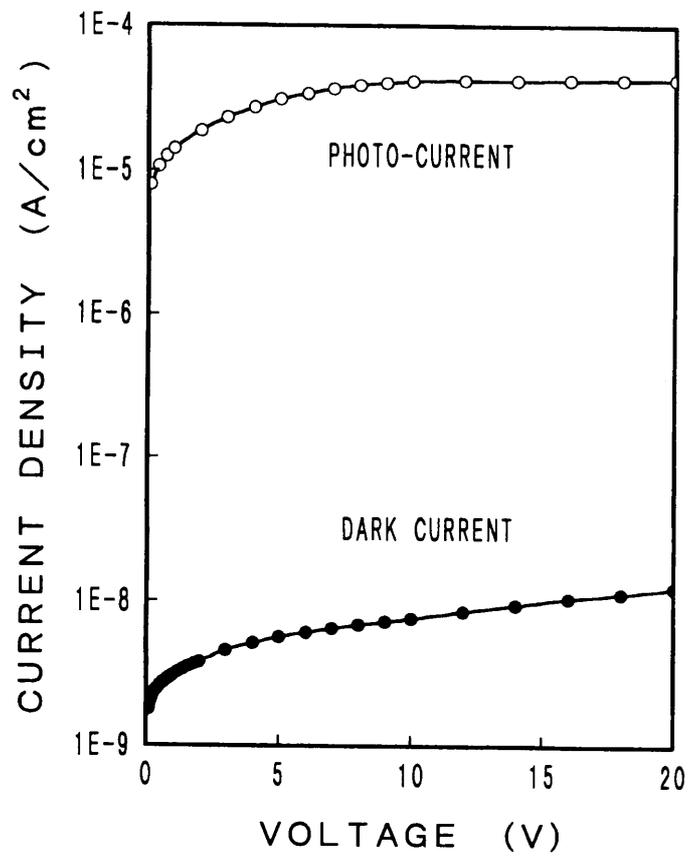


図 5.12 CdS / CdTeへテロ接合試料の  
逆方向暗電流-光電流特性 (片対数表示)

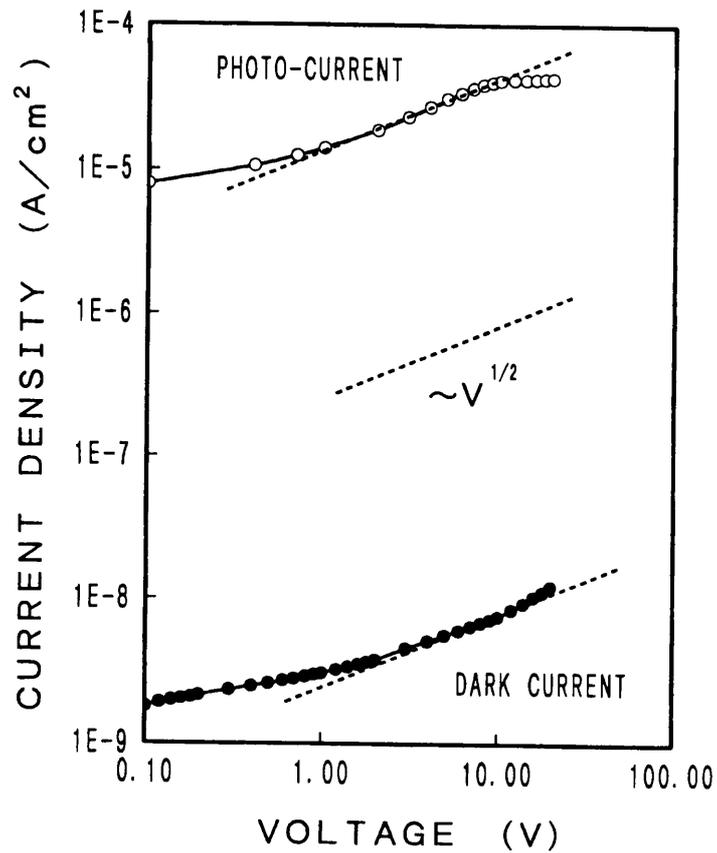


図 5.13 CdS / CdTeへテロ接合試料の  
逆方向暗電流-光電流特性 (両対数表示)

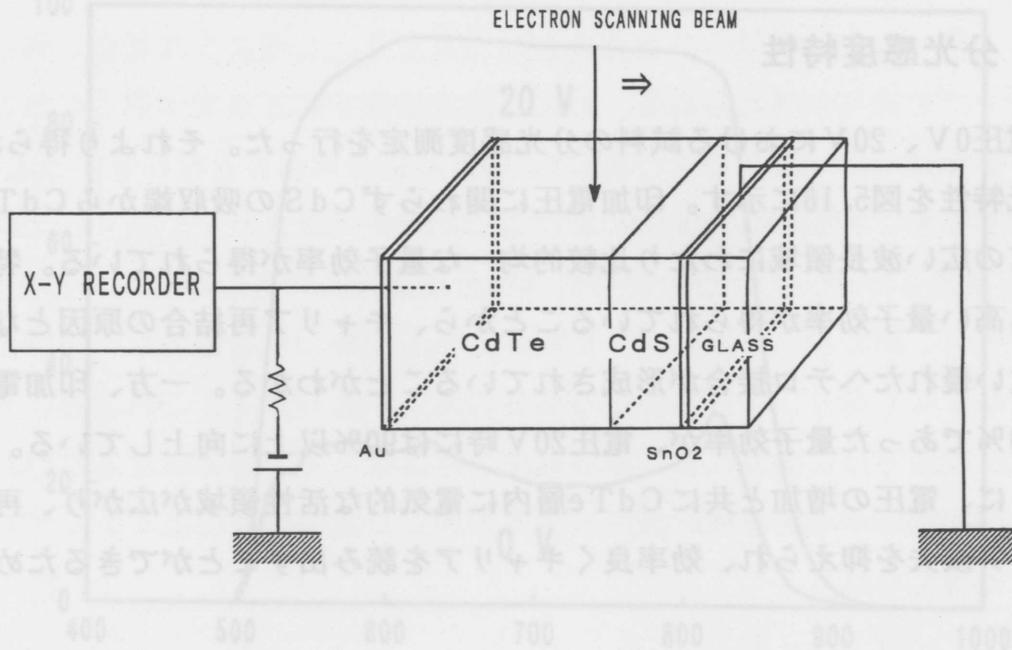


図 5.14 EBIC 測定 の 構成

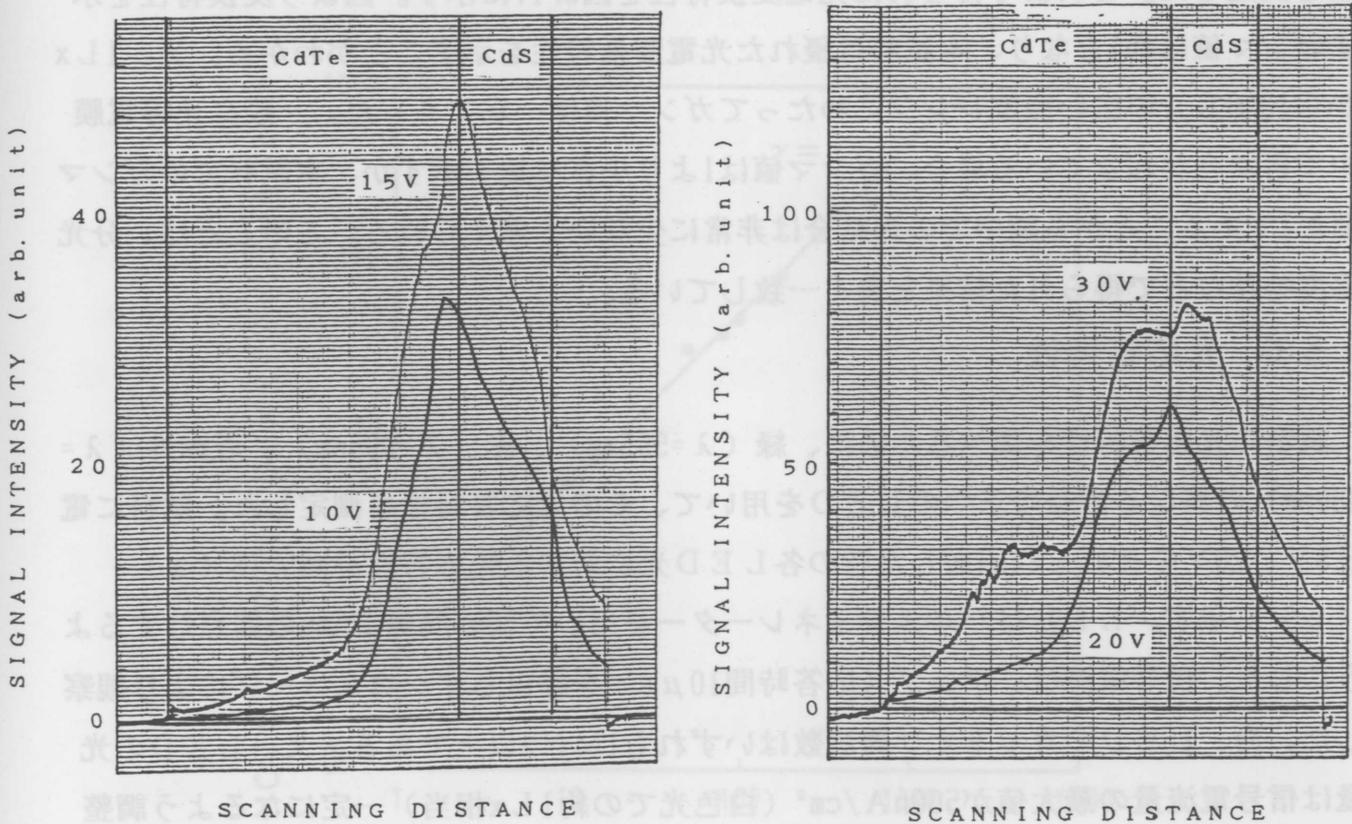


図 5.15 異なる逆方向バイアスにおける EBIC プロファイル

#### 5. 5. 4 分光感度特性

印加電圧0V、20Vにおける試料の分光感度測定を行った。それより得られた量子効率の分光特性を図5.16に示す。印加電圧に関わらずCdSの吸収端からCdTeの吸収端にかけての広い波長領域にわたり比較的均一な量子効率が得られている。特に、短波長側でも高い量子効率が得られていることから、キャリア再結合の原因となる界面準位の少ない優れたヘテロ接合が形成されていることがわかる。一方、印加電圧0V時には20~30%であった量子効率が、電圧20V時には90%以上に向上している。これは前述のように、電圧の増加と共にCdTe層内に電氣的な活性領域が広がり、再結合によるキャリア損失を抑えられ、効率良くキャリアを読み出すことができるためと考えられる。

#### 5. 5. 5 光電変換特性

電圧20Vを印加した試料に対し照度の異なる白色光を照射し、それに対する光電流量を測定した。それより得られた光電変換特性を図5.17に示す。図より変換特性を示すガンマ値は約1となり、本試料は優れた光電変換特性を示すことがわかる。又、1Lxから1000Lxの広い照度レンジにわたってガンマ値は一定であった。一般に光導電膜中で再結合が起きている場合、ガンマ値は1より小さな値を示すが、本試料でのガンマ値が1であることから膜中での再結合は非常に少ないと考えられる。このことは、分光感度特性などで得られた結果と良く一致している。

#### 5. 5. 6 光応答特性

試料の光応答特性を調べるために、緑( $\lambda=555\text{nm}$ )、赤( $\lambda=695\text{nm}$ )、近赤外( $\lambda=830\text{nm}$ )の異なる波長の三つのLEDを用いて、その光応答特性を測定した。試料に電圧5V、20Vをそれぞれ印加した時の各LED光に対する光応答性を図5.18(a)、(b)に示す。LEDはパルスジェネレーターを用いて50ms間隔で5msの間点灯するようにした。信号電流は、アンプ(応答時間 $10\mu\text{s}$ )を経由しオシロスコープにより観察した。尚、LEDのカットオフ周波数はいずれも1MHz以上である。又、LEDの光量は信号電流量の最大値が $500\text{nA}/\text{cm}^2$ (白色光での約1Lx相当)一定になるよう調整した。

試料に電圧5Vを印加した状態(図5.18(a)参照)では、波長が短いほど応答速度が遅くなる傾向を示す。通常の光導電膜では、短波長に対する光応答ほど速くなる傾

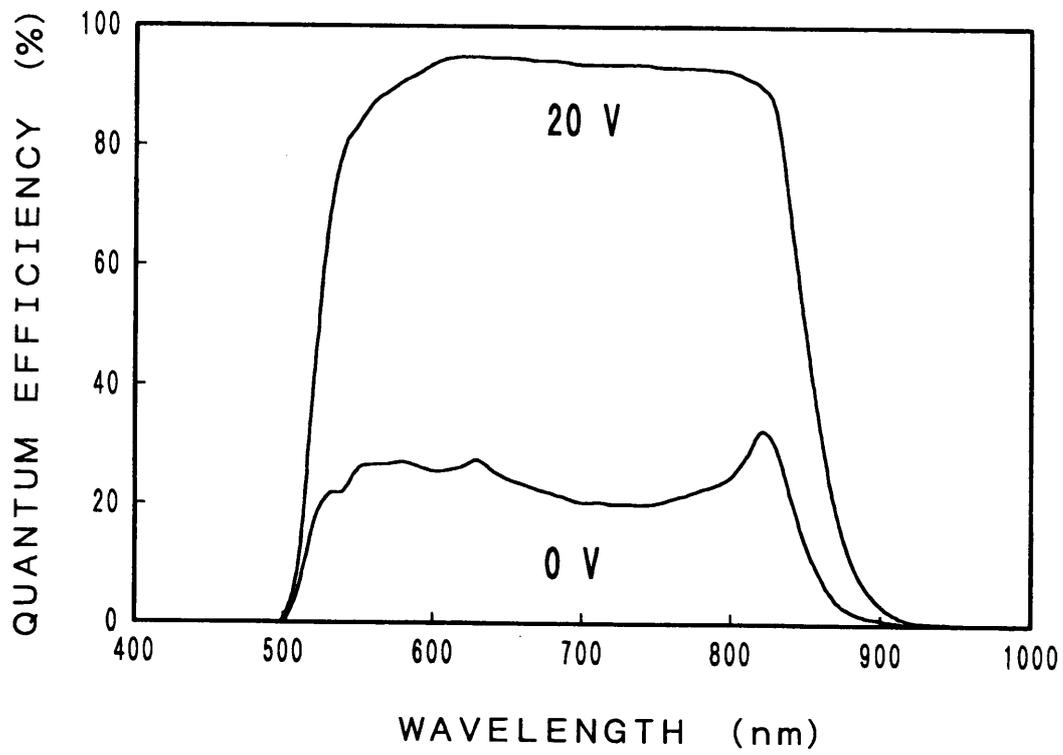


図 5.16 量子効率の分光特性

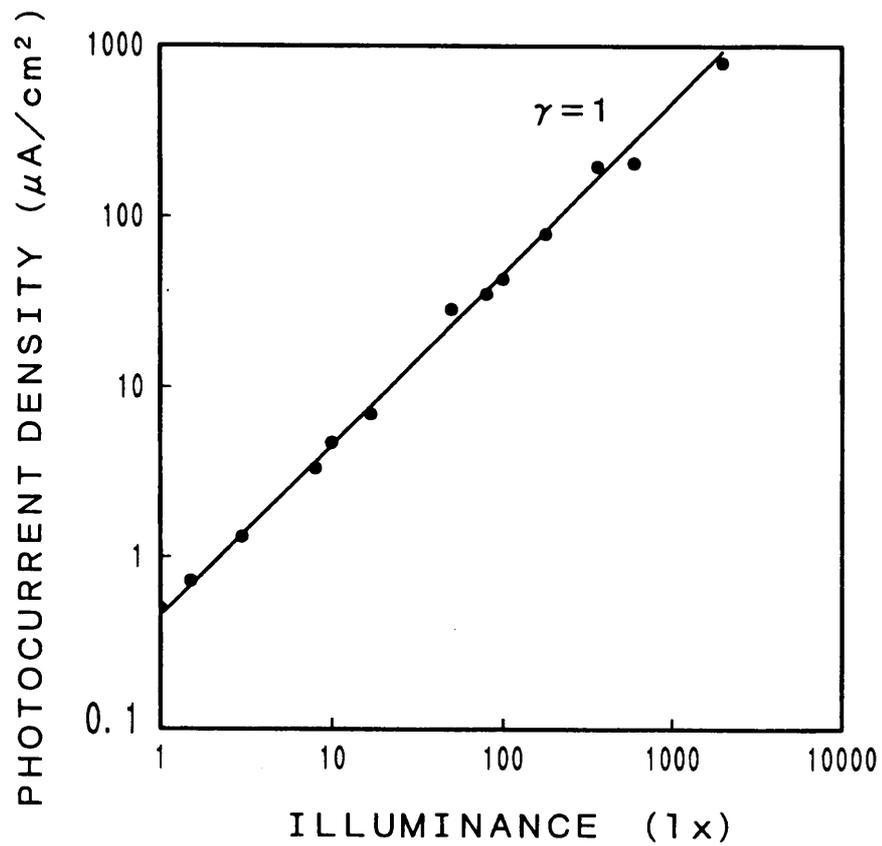
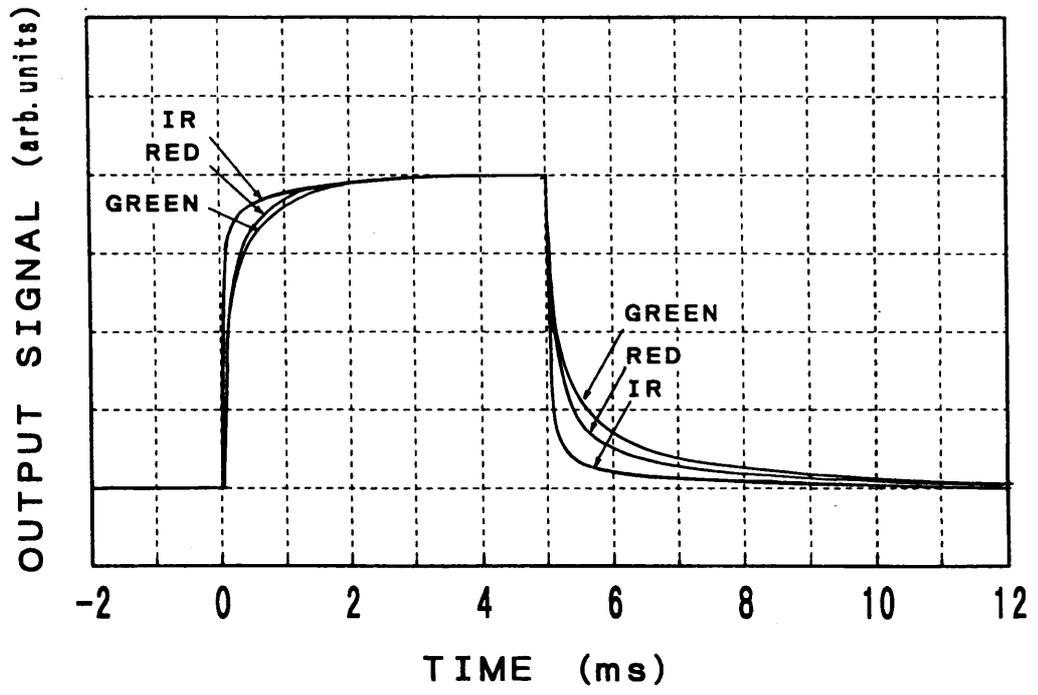


図 5.17 白色光に対する光電変換特性

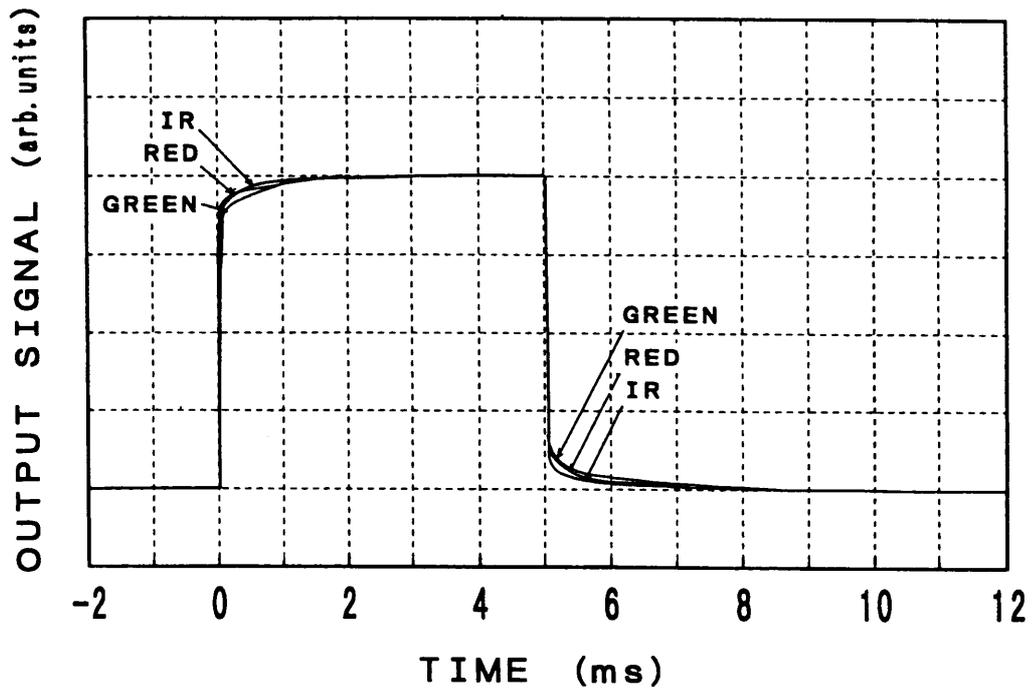
向があり、得られた特性はこれと逆の傾向と言える。このような場合、何らかのキャリアトラップの関与が考えられる。特に、短波長側で応答速度が遅くなることから、トラップ準位はCdTe層内部よりもCdS層との接合界面付近に存在するものと思われる。少なくとも、波長555、700nmにおけるCdTeの吸収係数が $6.85 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3.77 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であることから、トラップ準位は接合界面から約 $0.3 \mu\text{m}$ 以内存在すると推測される。一方、図5.18(b)のように電圧20Vを印加した状態では、波長による応答速度の差は少なくなり、全体的に応答速度の向上が見られる。これより、充分電圧が印加された状態では、波長による応答速度の差はほとんど問題にならないと言える。これは、印加電圧の増加と共に膜中の電界が強まり電荷が準位にトラップしにくくなったためと考えられる。

### 5.5.7 残留光電流特性

波長555nmでの光応答性測定の際、極わずかではあるが光を切った後に数秒にわたって尾を引く残留光電流が観察された。但し、ここで述べる残留光電流量は、暗電流に比べ非常に少なく、イメージセンサーとして用いた場合実使用上問題になる量ではない。このような残留光電流は赤や近赤外光ではほとんど観察されなかった。そこで残留光電流の波長依存性の測定を行った。残留光電流は、分光器を用いて試料に単色光を照射し、光を遮断して5秒後の測定電流と光照射前の暗電流との差より求めた。図5.19に残留光電流の波長依存性を示す。得られた分光カーブは、500~700nmの波長領域に分布し、波長530nmにピークを持っている。ここで波長530nmはCdSの吸収端であり、CdSにおける時定数の大きなトラップ電流は良く知られている。そこでCdS単一膜についても残留光電流の波長依存性について調査を行った。ネサ付きガラス上にCdS膜(1 $\mu\text{m}$ )を前述の条件で堆積し、その上にアルミ電極を蒸着した試料を作製した。その試料を用いてネサ電極に0.1Vの電圧を印加し同様な残留光電流測定を行った。それより得られたCdS単一膜の残留光電流の分光特性を図5.20に示す。得られた分光カーブは図5.19と良く似た特性を示している。これより残留光電流の発生原因はCdS層でのキャリアトラップ電流であると推測される。さらに、CdS/CdTe接合膜で見られる600~700nmでの長波長側での残留光電流がCdS単一膜では少ないこと、逆に500nm以下の短波長側での残留光電流がCdS/CdTe接合膜では見られないことなどから、残留光電流の発生源は接合界面近傍のCdS層に存在すると考えられる。



(a) 印加バイアス 5 V



(b) 印加バイアス 20 V

図 5.18 CdS / CdTeヘテロ接合試料の各LED光に対する光応答特性

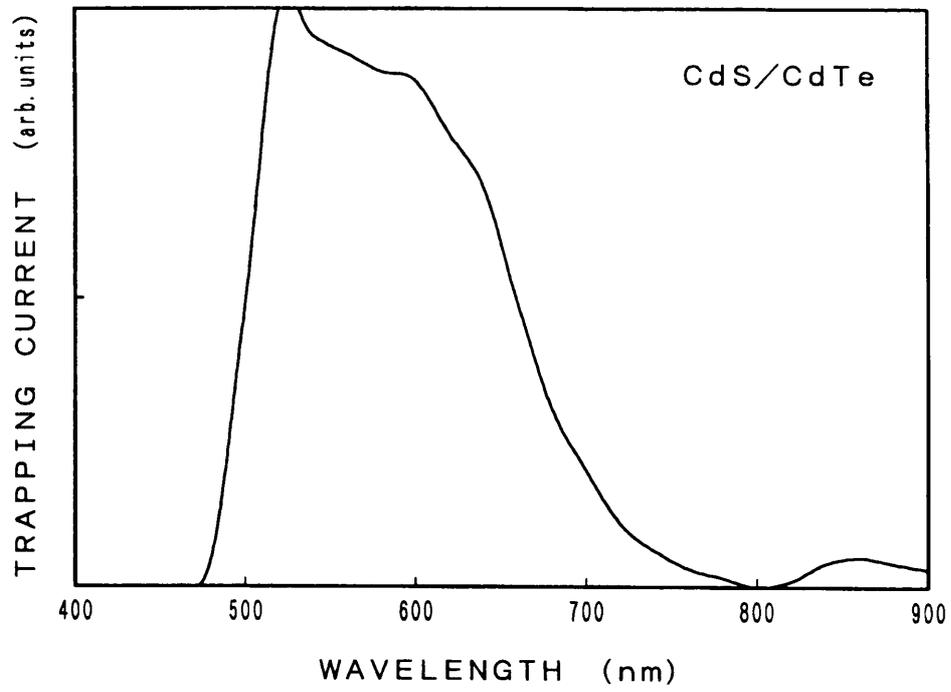


図 5.19 CdS / CdTeヘテロ接合試料における  
トラッピング電流の分光特性

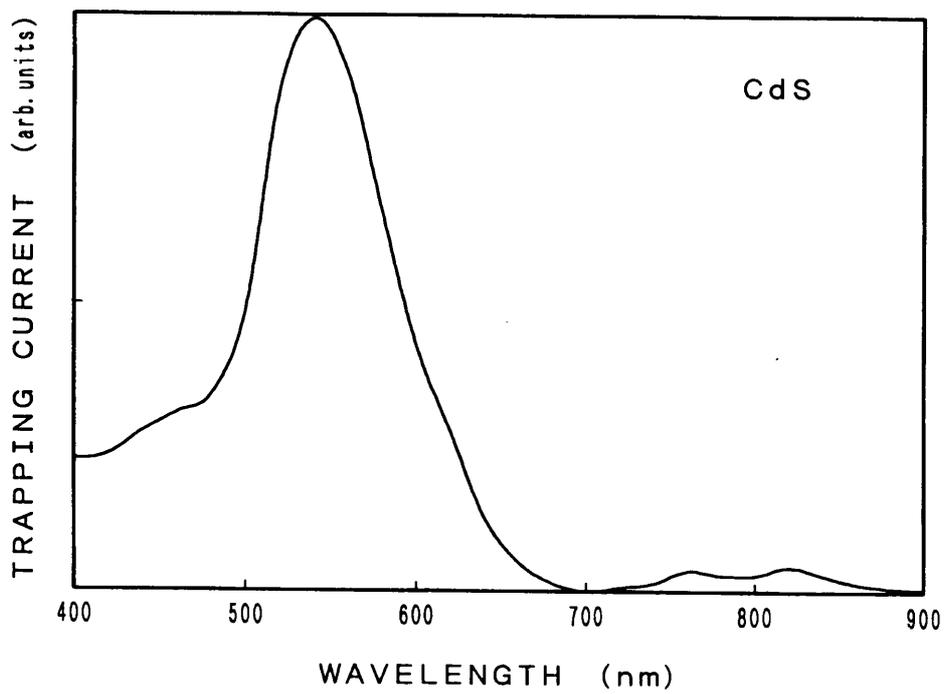


図 5.20 CdS 単一膜におけるトラッピング電流の分光特性

## § 5.6 まとめ

本章では、I-V特性の温度依存性よりスパッタ法によるCdS/CdTeヘテロ接合の電流輸送機構について検討を行った。その結果、順方向電流は印加電圧の増加に従い、トンネル/再結合電流、再結合電流、空間電荷制限電流によってそれぞれ支配されることがわかった。一方、逆方向電流はCdSによるブロッキング効果により非常に低く抑えられ、またそこでの電流成分は、CdTe層における空乏領域の発生電流が支配的であることがわかった。さらに、光電流特性についても検討した結果、非常に良好な光電変換特性と、電荷収集特性が得ることがわかった。これらのことより、作製した試料は、非常に欠陥の少ない良好なヘテロ接合膜であることがわかった。そこで、次章ではこのヘテロ接合膜をX線の感光部に用いたX線ビジコンの作製及び特性について述べる。

## 参考文献

- 1) K. W. Michell, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube : J. Appl. Phys. 48 (1977) 4365.
- 2) S. S. Ou, O. M. Stafsudd and B. M. Basol : Solid-State Electron. 27 (1984) 21.
- 3) T. C. Anthony, A. L. Fahrenbruch, M. G. Peters and R. H. Bube : J. Appl. Phys. 57 (1985) 400.
- 4) C. M. Fortmann, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube : J. Appl. Phys. 61 (1987) 2038.
- 5) C. Ercelebi A. W. Brinkman T. S. Furlong and J. Woods : J. Crystal Growth 101 (1990) 162.
- 6) H. C. Chou and A. Rohatgi : J. Electron. Mater. 23 (1994) 31.
- 7) R. H. Bube and A. L. Fahrenbruch : Adv. Electron. Electron Phys. 56 (1981) 163.
- 8) R. H. Bube : Solar Cells 23 (1988) 1.
- 9) W. A. Miller and L. C. Olsen : IEEE Trans. Electron Devices 31 (1984) 654.
- 10) M. A. Lampert and P. Mark : Current Injection in Solids. Academic Press (1970) .
- 11) C. Canali, M. A. Nicolet and J. W. Mayer : Solid-State Electron. 18 (1975) 871.
- 12) K. P. Pande and G. G. Roberts : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-24 (1977) 2017.
- 13) V. S. Dharmadhikari : Int. J. Electron. 54 (1983) 787.
- 14) B. M. Basol and O. M. Stafsudd : Solid-State Electron. 24 (1981) 121.
- 15) C. Scharager, J. C. Muller, R. Stuck and P. Siffert : Phys. Stat. Sol. 31 (1975) 247.
- 16) C. Lhermitte and C. Vautier : Thin Solid Films 58 (1979) 831.
- 17) Y. Marfaing, J. Lascaray and R. Triboulet : Inst. Phys. Conf. Series 22 (1974) 201.
- 18) B. Rabin, H. Tabatabai and P. Siffert : Phys. Stat. Sol. 49 (1978) 577.
- 19) K. R. Zanio, W. M. Akutagawa and R. Kikuchi : J. Appl. Phys. 39 (1968) 2818.

## 第6章

# CdTe光導電膜を用いたX線ビジコン

### § 6.1 まえがき

前章で述べたCdTe光導電膜をターゲット（光電変換部）に用いたX線ビジコン（撮像管）を試作した<sup>1-5)</sup>。X線ビジコンは第2章で述べたように、細く絞った走査電子ビームで光導電膜上の信号電荷を読み出すため、非常に高い解像度を得ることができ<sup>6-8)</sup>。また、ビジコンの光導電膜には特別な画素電極が必要なく、一様な膜の状態でイメージングが可能という特徴がある。しかし、感光部の構造がシンプルな一方、光導電膜の状態がそのまま画像として再現されてしまうため、膜欠陥の全く無い高品質な光導電膜が要求される。

本章では、試作したCdTe光導電膜を用いたX線ビジコン（以下CdTeビジコン）の基本特性を、従来の酸化鉛（PbO）を用いたX線ビジコン（以下PbOビジコン）と比較しながら述べる。又、CdTeビジコンの応用例として微小焦点（マイクロフォーカス）X線源との組み合わせについても簡単に触れる。

### § 6.2 CdTeビジコンの作製

特性評価のためCdTe光導電膜をターゲット部に用いた1インチタイプ電磁偏向電磁集束型のX線ビジコンを試作した。図6.1にその外観図を示す。さらに、図6.2に作製したビジコンのターゲット部の構造図を示す。X線入射側の面板にはネサ電極の付いた直径1インチ、厚さ0.5mmのガラス面板を用いた。その面板上に、CdS、CdTe層をそれぞれスパッタ法により前述の条件で堆積し、さらにCdTe層上にSb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を蒸着した構造となっている。CdTe層はX線の感光層として、CdS層はホールブロッキング層として、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>層は電子ビームのランディング層及び電子ブロッキング層の役割をそれぞれしている。尚、特性評価にはCdTe層の厚さが異なる三つのタイプ（3.5、5.5、10.5μm）のCdTeビジコンを試作し測定に用いた。また、CdS層、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>層

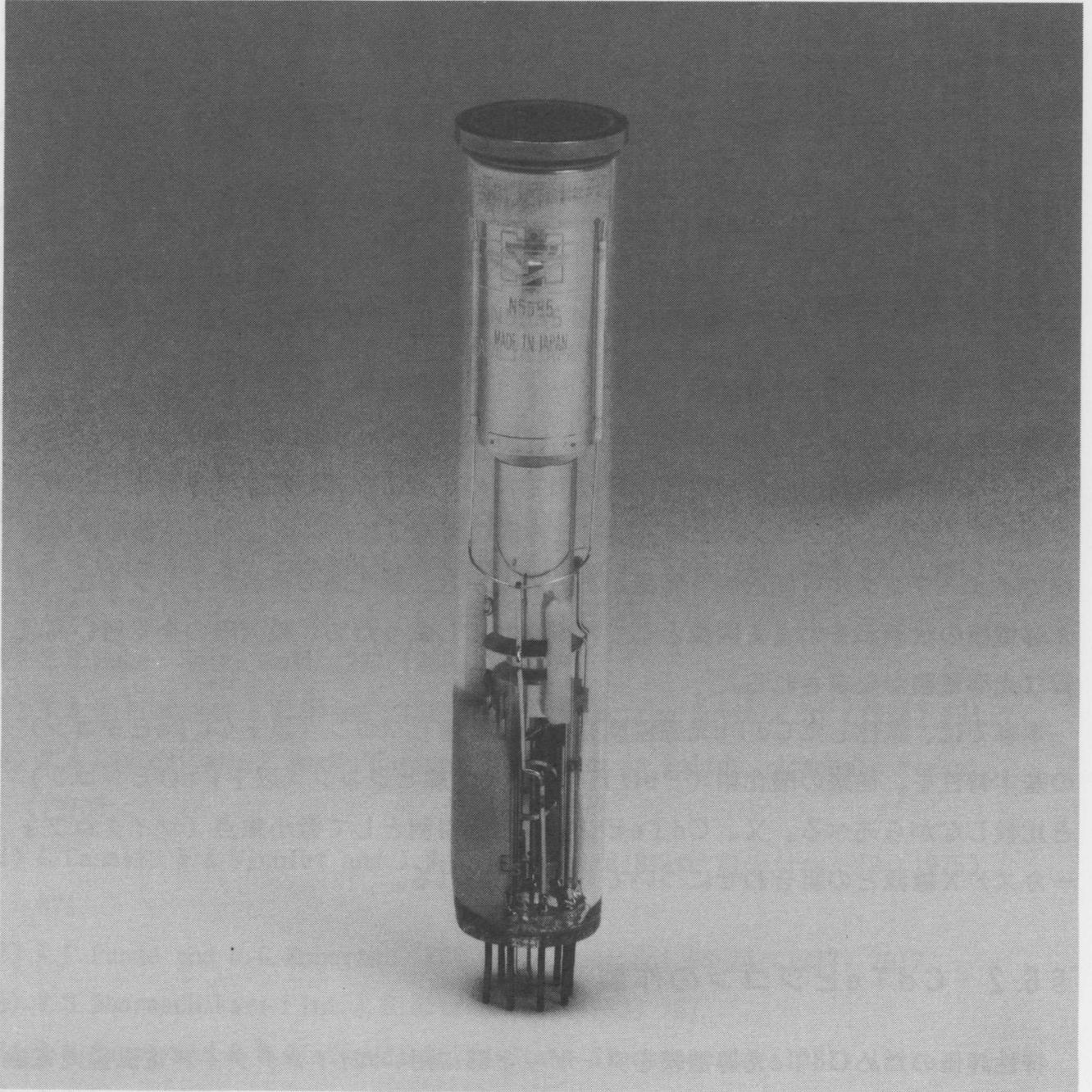


図 6.1 CdTe感光層を用いたX線ビジコン  
(1インチ電磁偏向電磁集束型)

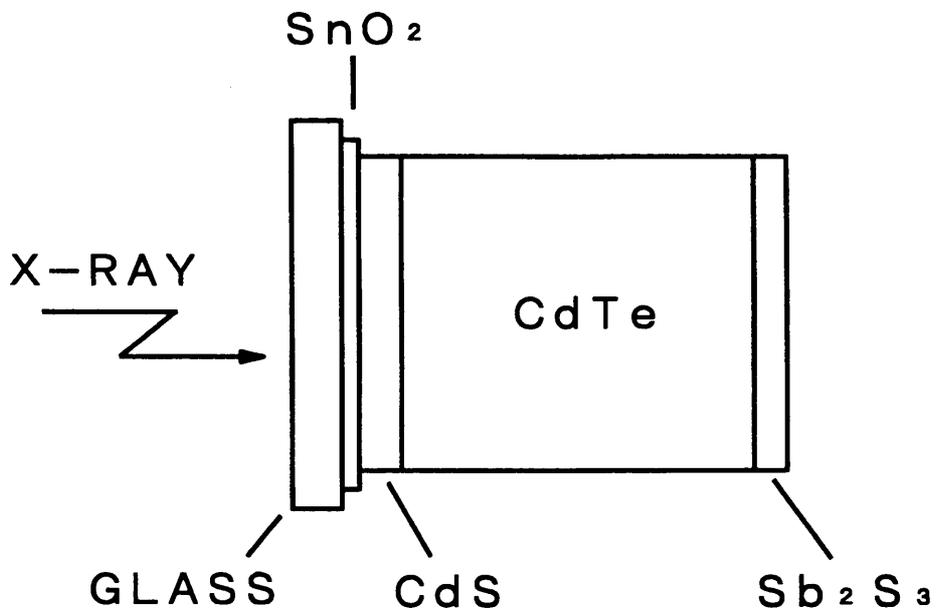


図 6.2 ターゲット構造

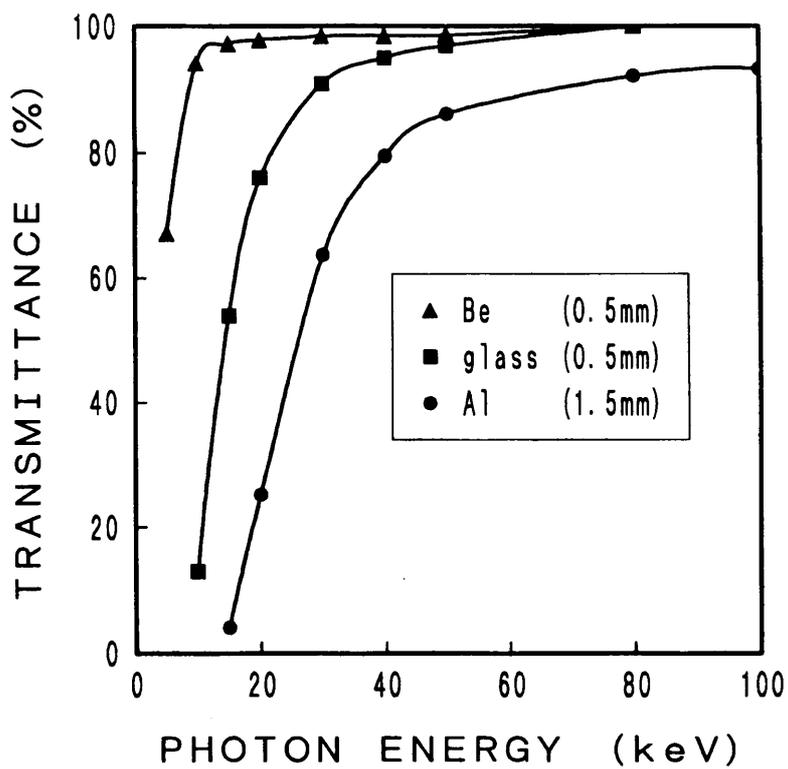


図 6.3 面板の X 線透過特性

の厚さはそれぞれ $1\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 一定とした。

当然ながらX線が入射する面板は、X線透過率が高いことが望ましい。そのため、従来のPbOビジコンには、厚さ $0.5\text{mm}$ のBe面板が用いられている。しかしながら、CdTe膜の場合、Be面板と熱膨張係数の差が大きいため膜の剥がれが生じてしまう。そのため、面板にはCdTe膜と熱膨張係数の相性の良いガラス面板を採用した。図6.3にガラス面板のX線透過特性を示す。これよりガラス面板のX線透過率は、Be面板に比べ軟X線領域で劣るもの、X線I. I. に用いられているアルミ面板（厚さ $1.5\text{mm}$ ）などに比べはるかに高いX線透過率を有することがわかる。従って、特に軟X線像の観察以外はガラス面板でも実使用上問題ないといえる。

## § 6.3 CdTeビジコンの基本特性

試作したCdTeビジコンの基本特性を、従来の1インチタイプ（電磁偏向電磁集束型）のPbOビジコン（HPK：N603）と比較しながら次に述べる。

### 6.3.1 ターゲット電圧－電流特性

図6.4にCdTeビジコン（CdTe層膜厚 $=10.5\mu\text{m}$ ）とPbOビジコンとのX線照射時と暗時におけるターゲット電圧-電流特性を示す。X線信号の測定は、X線源とビジコンとの距離を $346\text{mm}$ とし、X線管の電圧、電流を $70\text{kVp}$ 、 $6\text{mA}$ 一定として行った。X線源にはコンスタントポテンシャル方式のX線発生装置を用いた。図よりCdTeビジコンでは暗電流、X線信号電流ともに、ターゲット電圧の $1/2$ 乗に比例して増加していることがわかる。これより、X線の信号電流も暗電流と同様、CdTe層に広がる空乏領域での発生電流であることがわかる。

また、X線信号電流は、ある一定以上の電圧になると飽和傾向を示す。この飽和現象は、第5章で述べた可視光における飽和現象とは異なる原因によると考えられる。可視光における信号電流の飽和は、可視光がCdTe層で完全に吸収され、それ以上のキャリア発生が無いために生じる。しかし、第3章で述べたように、 $10\mu\text{m}$ のCdTe層ではX線が全て吸収されることはなく、それによる飽和は考えられない。そのため、X線信号電流の飽和はCdTe層全体が完全に空乏化したためではないかと考えた。そこで、CdTe層の膜厚が異なるCdTeビジコンにおいて、飽和信号電流値とCdTe膜厚との関係を調べた。その結果、図6.5に示すようにCdTe膜厚と飽和信号電流とは比例関係にあることがわかった。このことより、X線信号電流の飽和現象はCdTe層の完

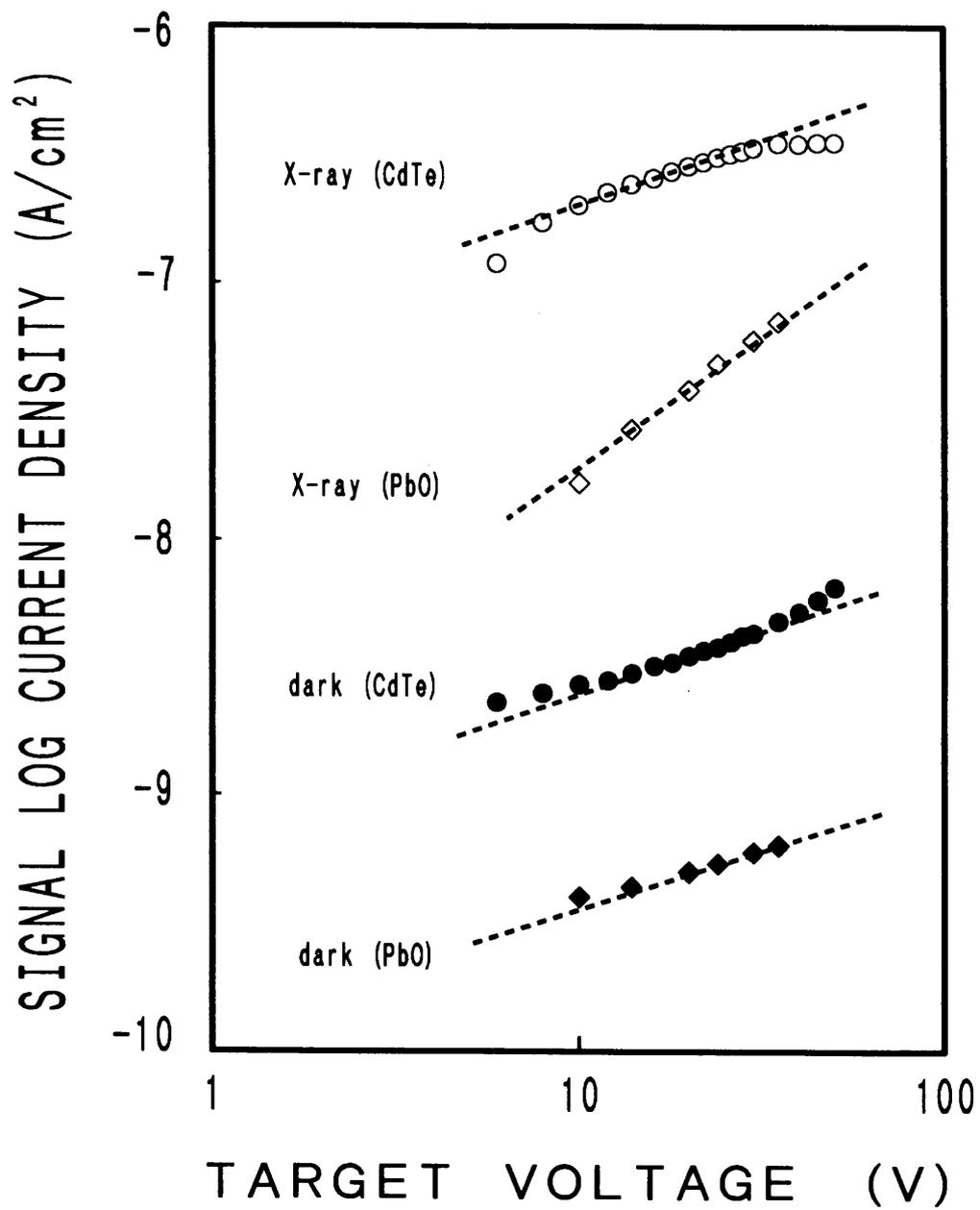


図6.4 CdTeビジコンとPbOビジコンのターゲット電圧-電流特性

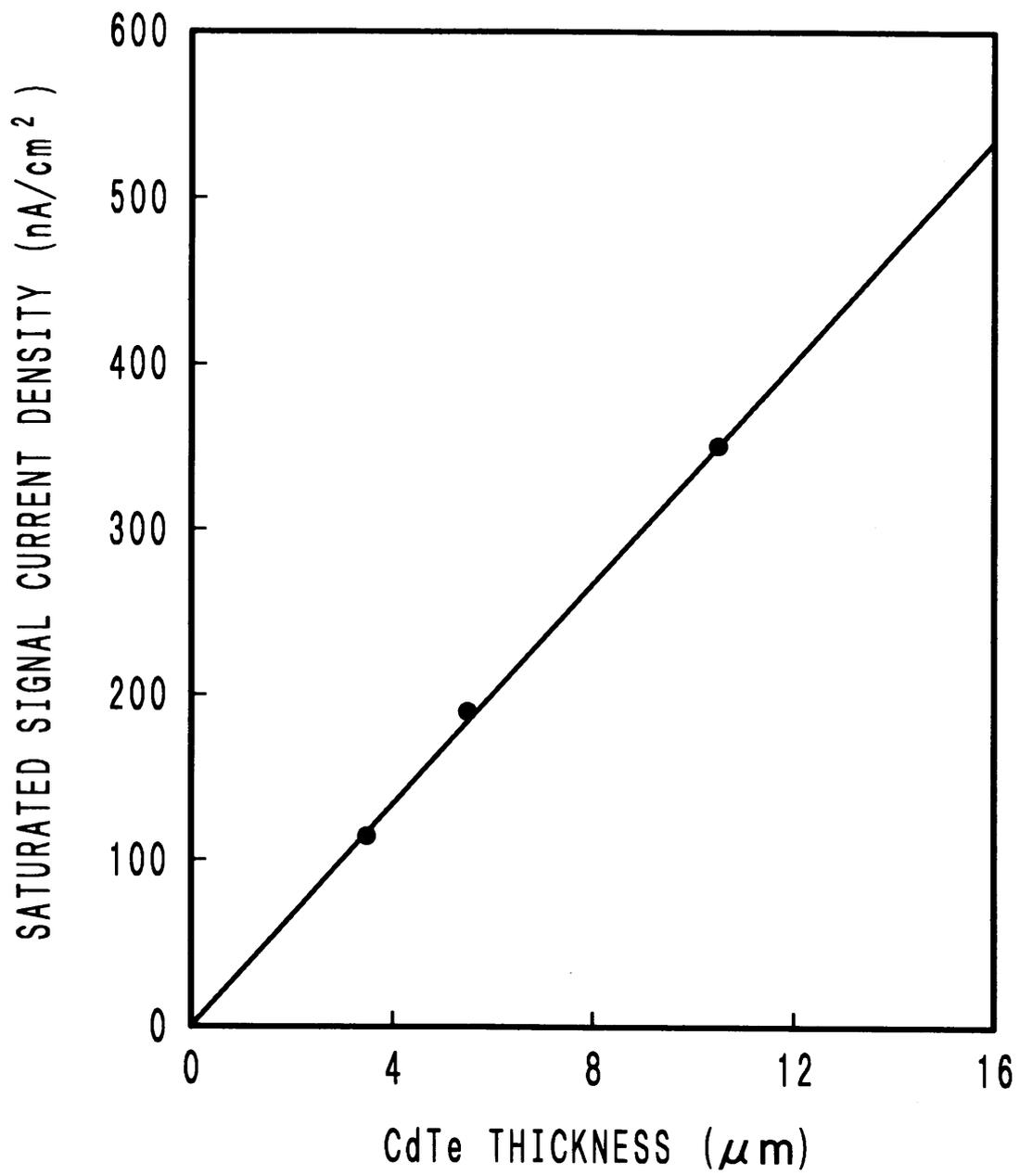


図 6.5 飽和信号電流の CdTe 膜厚依存性

全空乏化によるものと判断した。

一方、暗電流はターゲット電圧を上げて行くとブレイクダウンの傾向が現れ始めるので、CdTeビジコンではそのやや手前の電圧を設定ターゲット電圧とした。図6.4の場合、設定ターゲット電圧は35Vとし、そこでの暗電流は4.8nA/cm<sup>2</sup>であった。また、比較に用いたPbOビジコンの設定ターゲット電圧は35Vであり、そこでの暗電流は0.64nA/cm<sup>2</sup>であった。PbOビジコンの暗電流が、CdTeビジコンに比べ低いのは、PbOのバンドギャップが約1.9eVとCdTeの1.5eVに比べ大きいためと考えられる。

しかし、一方でバンドギャップ $E_g$ と電子-正孔対生成エネルギー $\varepsilon$ との間には、ほぼ次のような関係が成り立ち<sup>9)</sup>

$$\varepsilon = 1.95 E_g + 1.4 \quad (\text{eV}) \quad (6-1)$$

バンドギャップが大きくなると、電子-正孔対を作るのに必要なエネルギーが大きくなる。そのため、第2章で述べたようにX線信号電流の観点から言えばCdTeのようにバンドギャップが狭い方が望ましい。

### 6.3.2 X線光電変換特性

次に、照射X線量と信号電流との関係を調べた。X線量はX線管電圧70kV<sub>p</sub>一定とし、X線管電流を変えることにより変化させた。照射X線量は、X線線量計（Victre en: model 500）を用いて面板の位置で測定した。CdTeビジコンと、PbOビジコンのX線光電変換特性をそれぞれ図6.6に示す。光電変換特性を示す $\gamma$ 値は、CdTeビジコンの場合膜厚に依らず約1であり、PbOビジコンの場合は0.8である。このことより、CdTeビジコンはX線に対しても優れた光電変換特性を持つことがわかる。一方、PbOビジコンは1より小さな $\gamma$ 値を示すことから、膜中において多少のキャリア再結合が起こっていると考えられる。

X線感度の点では、いずれのCdTeビジコンもPbOビジコンより高いX線感度を示すことがわかる。X線量2.58mC $\cdot$ kg<sup>-1</sup> $\cdot$ min<sup>-1</sup>（10R/min）に対する信号電流は、PbOビジコンが45nA/cm<sup>2</sup>であるのに対し、CdTe膜厚10 $\mu$ mのビジコンでは200nA/cm<sup>2</sup>である。さらに、X線量が多くなればCdTeビジコンとPbOビジコンとの信号電流の比率差が大きくなる傾向にある。

CdTeビジコンがPbOビジコンに比べX線感度が高い理由としては、表2.1からもわかるように（1）CdTeはX線質量吸収係数が高く、（2）さらに、多孔質なPbO膜

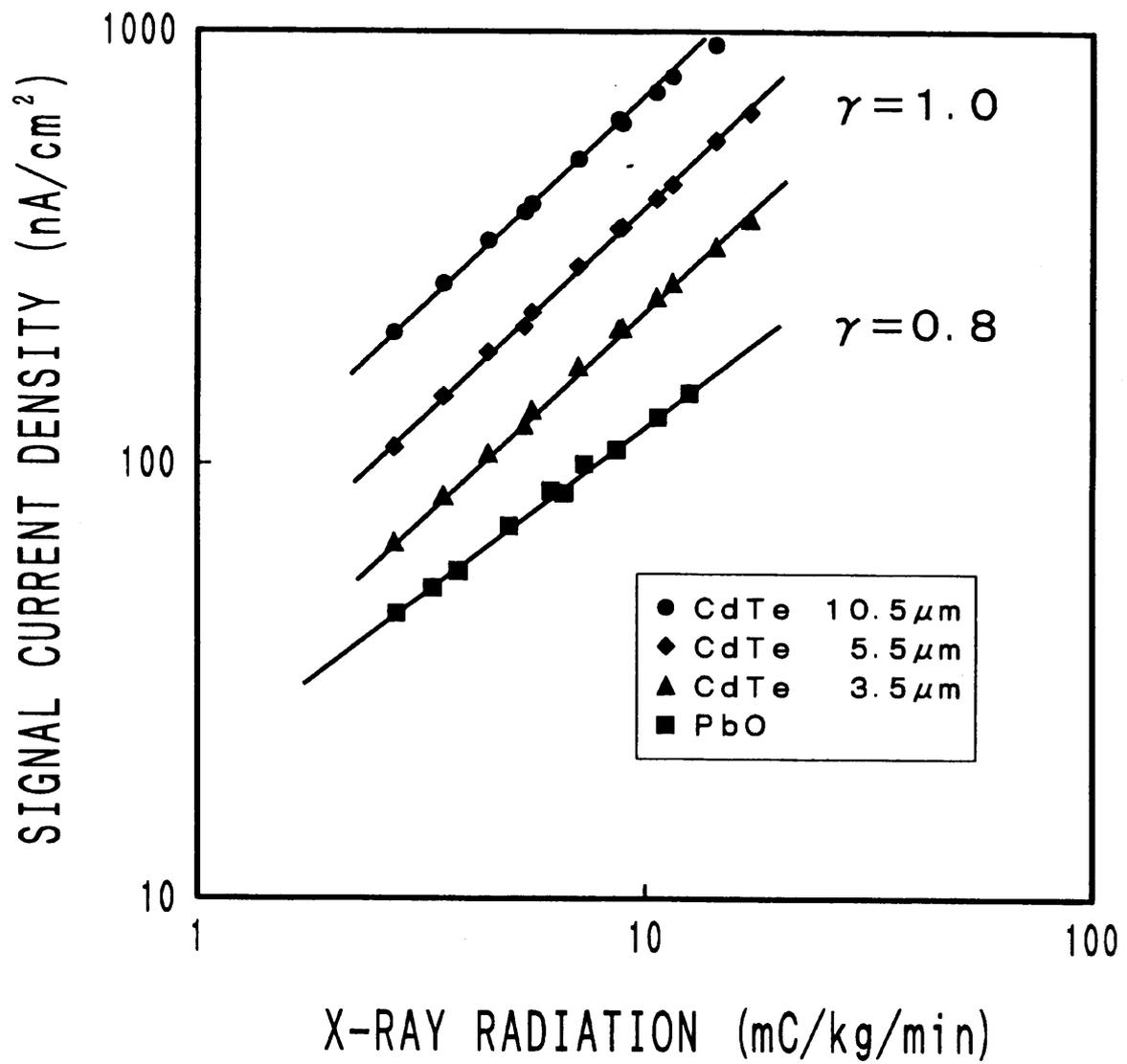


図 6.6 X線光電変換特性

に比べ緻密な膜であるためX線吸収係数が高い、(3) 一方、電子-正孔対生成エネルギーはPbOに比べ小さいため、一つのX線光子でより多くのキャリア発生が起こる。(4) また、CdTe層が全域にわたり空乏化しているためキャリア収集効率が極めて高い、などの理由が考えられる。

さらに、図6.6の光電変換特性を数値的に検証するため、管電圧70kVpのX線管から放射されるX線を、光子エネルギー50keVの $\gamma$ 線に換算して試算を行った。CdTe膜厚10 $\mu$ mのビジコンと、PbO膜厚が約20 $\mu$ mのPbOビジコンでは、50keVの $\gamma$ 線に対する吸収率は、CdTe=6.23%、PbO=5.72%とCdTeの方が薄くても吸収率は大きい。さらに、吸収した1ヶの光子による発生キャリアの数はCdTe=1.13 $\times 10^4$ 、PbO=7.73 $\times 10^3$ とCdTeの方が約1.5倍多く、全体での発生キャリア数は、CdTeビジコンの方がPbOビジコンに比べ約1.6倍と多い。一方、CdTeビジコンのキャリア収集効率は可視光特性からも100%近いと考えられる。それに対し、PbOビジコンのキャリア収集効率を約40%程度と見積もれば、図6.6で示したようにCdTe層膜厚10 $\mu$ mのCdTeビジコンの信号電流が、PbOビジコンの約4倍大きいことが説明できる。実際の所、PbOビジコンの場合、図6.4のように設定電圧では信号電流が飽和しておらず、ターゲット電圧を上げるにより更に高い信号電流を得ることが出来る。しかしながら、ターゲット電圧を設定電圧以上にした場合、白キズが発生し易くなったり、寿命が短くなるなどの問題が生じるためターゲット電圧が予め設定されている。

### 6.3.3 振幅変調度特性

次に、解像度を調べるため、解像度測定用の金スリットパターンを用いて各X線ビジコンの振幅変調度(amplitude response)を測定した。測定はX線管とビジコンとの距離を346mmとし、面板から3mm離れた所に解像度パターンを置き、その振幅変調度をオシロスコープにより測定した。尚、X線管電圧は70kVpとし、X線管電流は信号電流が200nA一定になるよう調節した。各ビジコンの振幅変調度特性を図6.7に示す。これよりCdTeビジコンの振幅変調度はPbOビジコンに比べ非常に優れ、またCdTe膜厚に依存することがわかる。これはCdTe層が厚くなるとキャリアの走行距離が増し、横に拡散する成分が大きくなるためと考えられる。しかし、CdTe膜厚が10 $\mu$ mのタイプでも、従来のPbOビジコンと同じ25lp/mm(20 $\mu$ m)程度の解像度が得られることがわかった。

また、ビジコンの振幅変調度は、電子ビームの偏向集束方式や電子銃のタイプによっても大きく影響される。そこで、より高い振幅変調度を得るためCdTeビジコンの

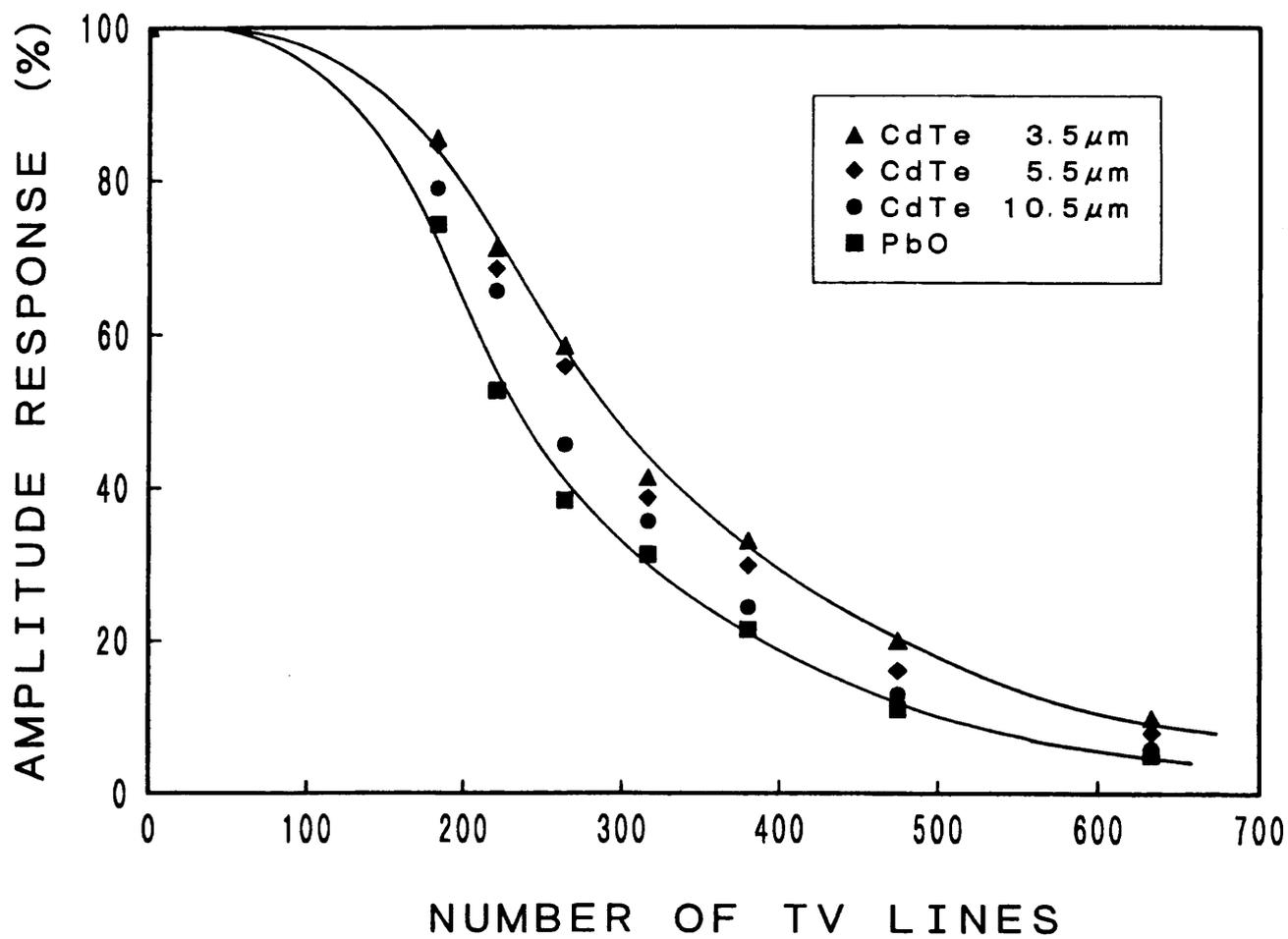


図 6.7 振幅変調特性



図 6.8 高解像度型 CdTe ビジコン  
(1 インチ 静電偏向 電磁集束型)

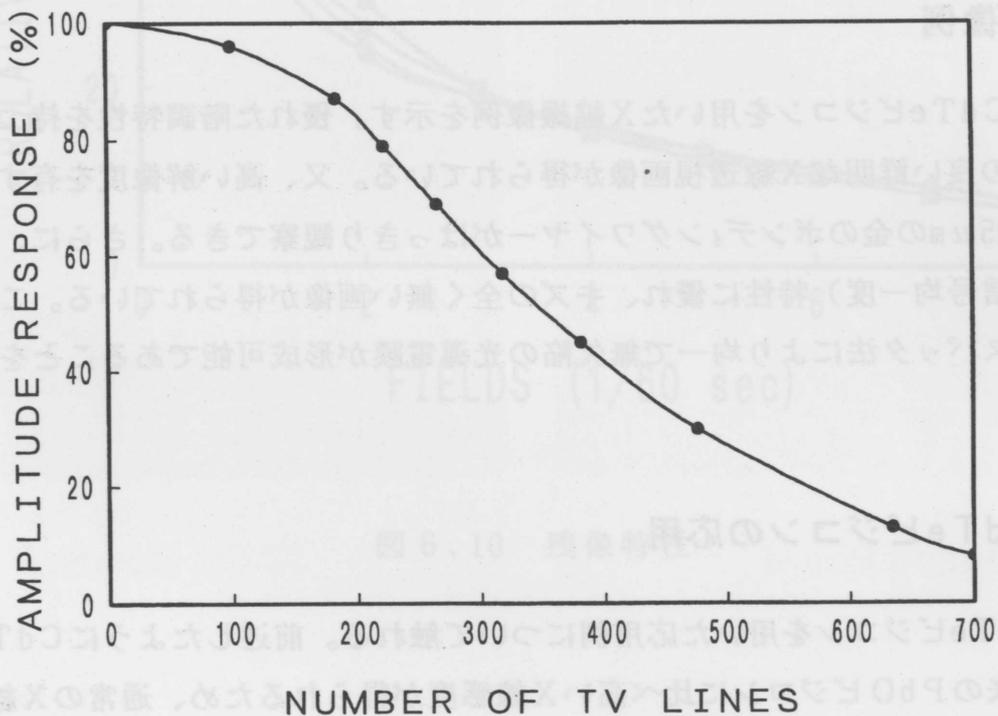


図 6.9 高解像度型 CdTe ビジコンの振幅変調特性

電極に高解像度タイプの静電偏向電磁集束型電極を用い、さらに、電子銃にはビーム径をより細く絞ることができるダイオードモードタイプを用いた1インチタイプのCdTeビジコンを作製した(図6.8)。その結果、CdTe膜厚が10 $\mu$ mのタイプであっても図6.9に示すように33lp/mm(15 $\mu$ m)程度の高い解像度を得ることができた。

### 6.3.4 残像特性

X線ビジコンの残像特性を調べるためX線管電圧を70kV<sub>p</sub>、信号電流を200nAになるようX線管電流を調節した後、金属シャッターによりX線を遮断した。その後の信号電流変化をストレージオシロスコープにより測定した。その結果、図6.10に示すような残像特性が得られ、CdTeビジコンでは、CdTe層の厚さによる顕著な残像特性の差はないことがわかった。これより、残像の要因は容量性のものではなく、光導電性残像によるものと考えられる。恐らく、残像の原因は可視光特性でも述べたように接合界面におけるトラップ準位によるものと考えられる。しかし、CdTeビジコンの3フィールド(50ms)後の残像はPbOビジコンと同じ約20%程度であり実用上問題ないと言える。

### 6.3.5 撮像例

図6.11にCdTeビジコンを用いたX線撮像例を示す。優れた階調特性を持つためコントラストの良い鮮明なX線透視画像が得られている。又、高い解像度を有するためICの直径25 $\mu$ mの金のボンディングワイヤーがはっきり観察できる。さらに、シェーディング(信号均一度)特性に優れ、キズの全く無い画像が得られている。このことは、同時にスパッタ法により均一で無欠陥の光導電膜が形成可能であることを意味している。

## §6.4 CdTeビジコンの応用

ここでCdTeビジコンを用いた応用例について触れる。前述したようにCdTeビジコンは、従来のPbOビジコンに比べ高いX線感度が得られるため、通常のX線源はもちろんのこと、マイクロフォーカス(微小焦点)X線源と組み合わせて使うことができる<sup>10)</sup>。マイクロフォーカスX線源は、図6.12に示すように焦点寸法が微小なため、試料をX線源に近づけることによりX線透視画像をボケることなく幾何学的に拡大す

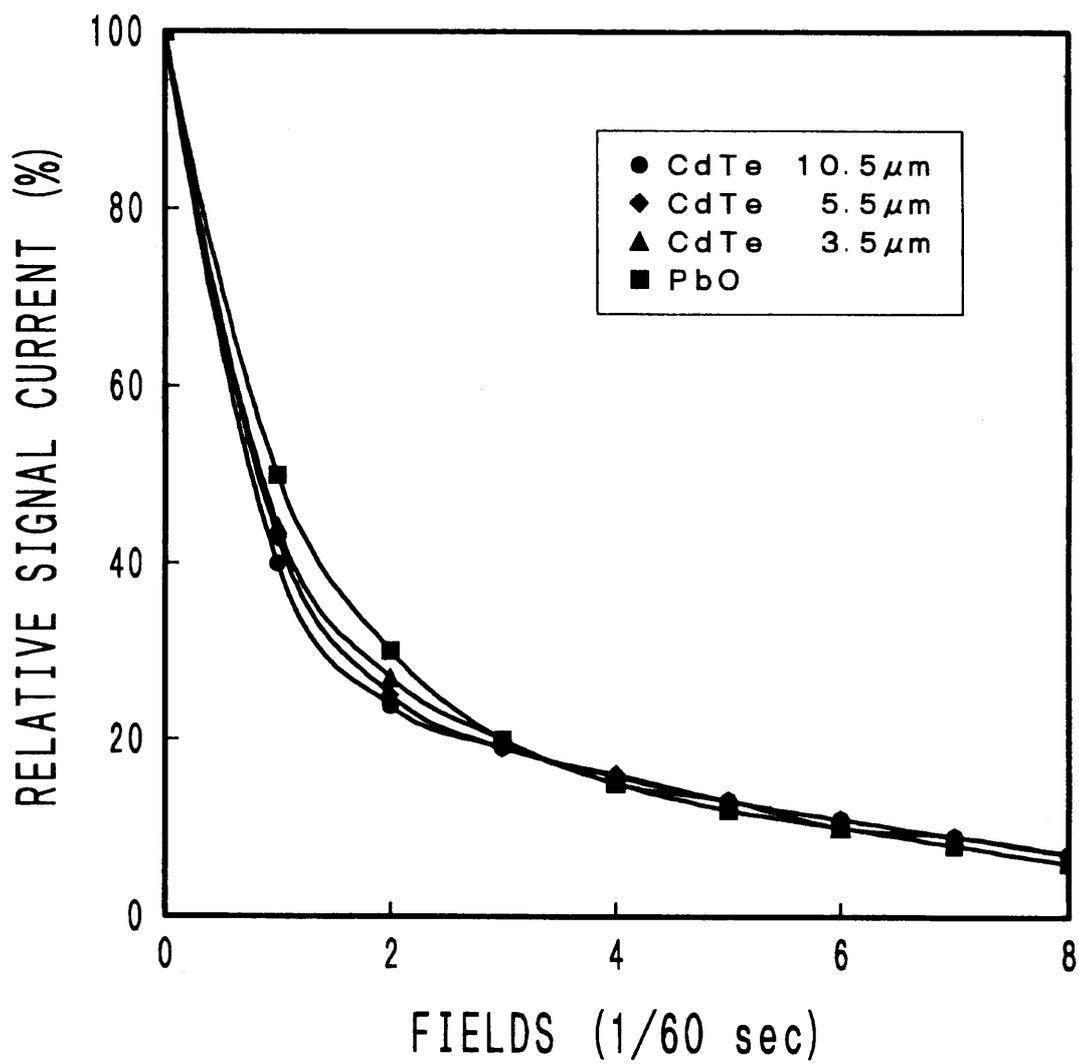
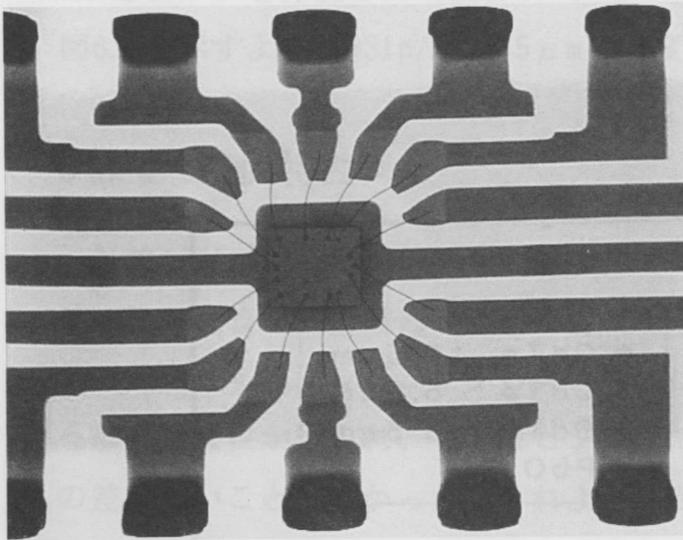
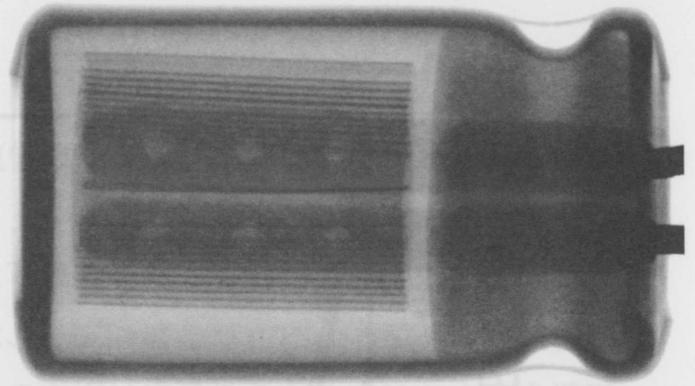


图 6.10 残像特性

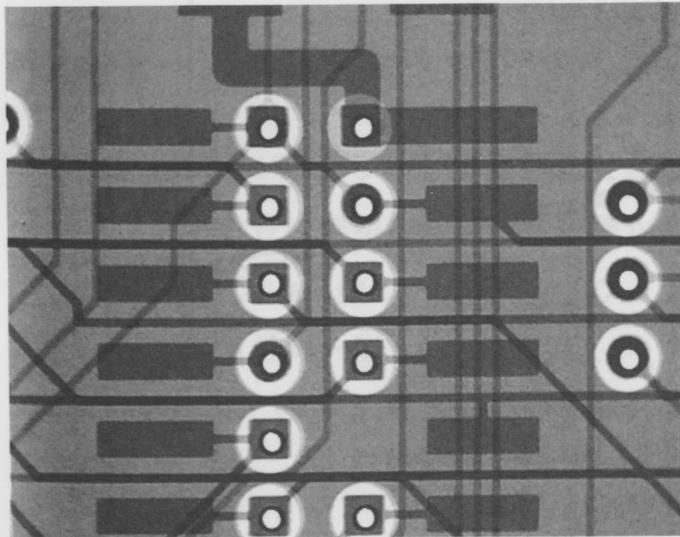
電極に高解像度タイプの誘電偏向電磁気束型電極を用い、さらに、電子銃にはビーム径をより細く絞ることができるダイオードモードタイプを用いた1インチタイプのCdTeビジコンを作製した(図6.11)。その結果、CdTe膜厚が10 $\mu$ mのタイプであっても高い解像度を得ることができた。



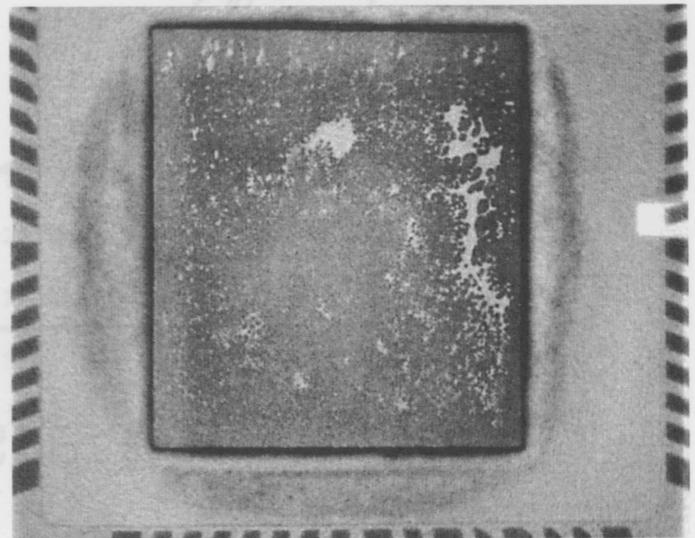
IC



Condenser



Printed Board



IC Die Bonding

図6.11 CdTe X線ビジコンによる撮像例

ることができる。しかし、微小焦点であるためX線量が十分取れず、高いX線感度を有するイメージセンサーと組み合わせる必要がある。図6.13は、焦点寸法が $10\mu\text{m}$ のマイクロフォーカスX線源を用いてIC内部を拡大透視した撮像例である。直径 $25\mu\text{m}$ の金のボンディングワイヤーが大きく鮮明に観察できる。通常X線ビジコンの透視像は、14インチのモニター上で電氣的に約20倍に拡大表示される。さらに、マイクロフォーカスX線源との組み合わせにより幾何学的拡大を行うことで、容易に数百倍の拡大像を得ることができる。一方、同じ拡大率をX-I. I. を使って得ようとする場合、X線源とX-I. I. との距離を最低1m以上離す必要があり、装置自体が大きくなってしまう。さらにその場合、X線量は距離の2乗に反比例し大幅に減少してしまう。それに対し、CdTeビジコンでは、X線源との距離は数十cmで充分であり、X線検査装置のコンパクト化が可能である。さらに、CdTeビジコンは、高い解像度と良いコントラストが得られることから、マイクロフォーカスX線源用のX線イメージセンサーとして適していると言える。

## § 6.5 まとめ

スパッタ法により形成した多結晶CdTe光導電膜を、X線ビジコンのターゲット部に応用してみた。その結果、従来のPbO X線ビジコンに比べ約4~5倍のX線信号電流が得られた。さらに、 $33\text{lp/mm}$ 程度の極めて高い解像度を示し、残像特性も従来品と同程度であった。又、得られた映像は信号均一度に優れた、無欠陥のものであった。これらのことより、本研究で得られたCdTe光導電膜は、X線イメージセンサーの感光層として十分利用可能であることがわかった。また、CdTe光導電膜はPbO光導電膜のように空気中に取り出しても特性劣化することが無いため、生産プロセス上極めて利点が多いことが明かになった。さらに、CdTe光導電膜が空気中で変質しない安定なものであることより、次にこのCdTe光導電膜を利用した固体イメージセンサーを作製することとした。

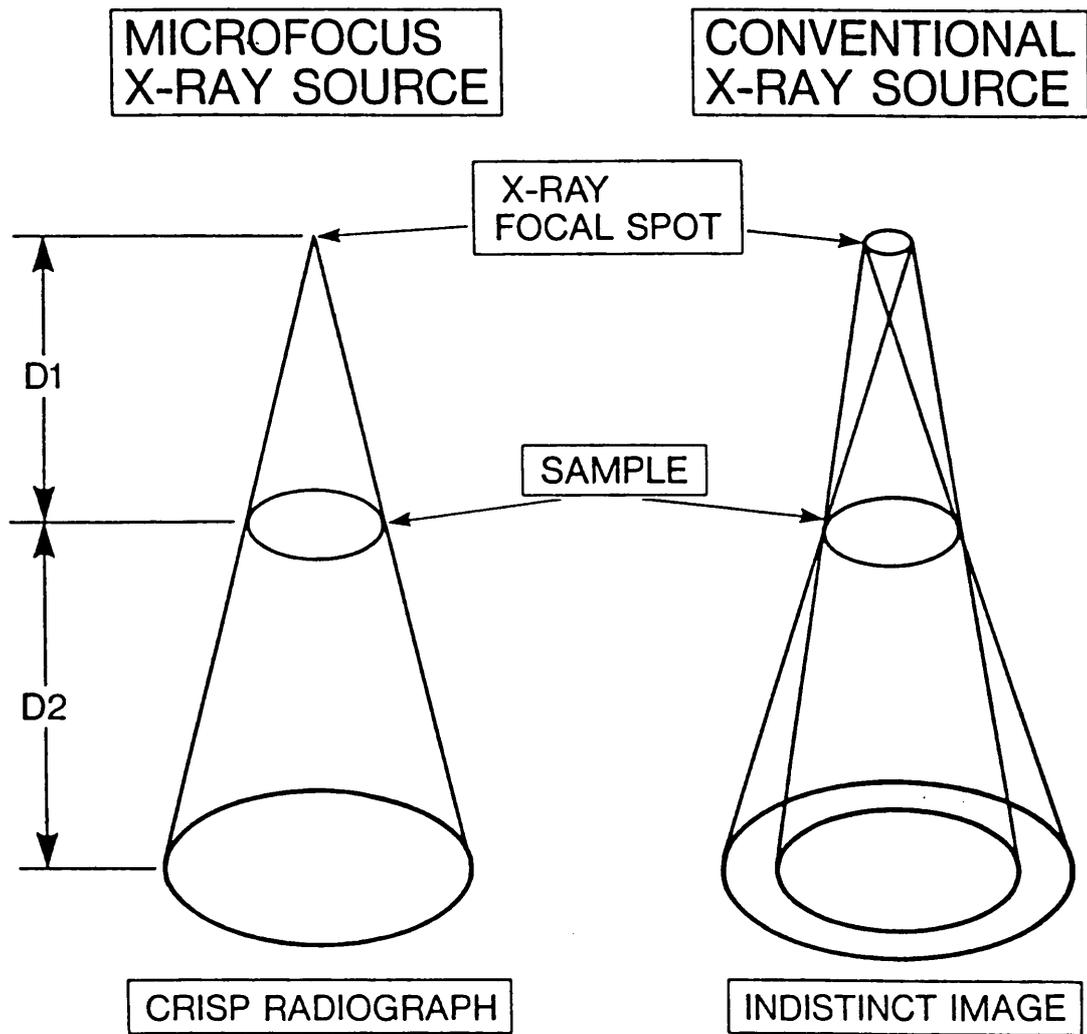
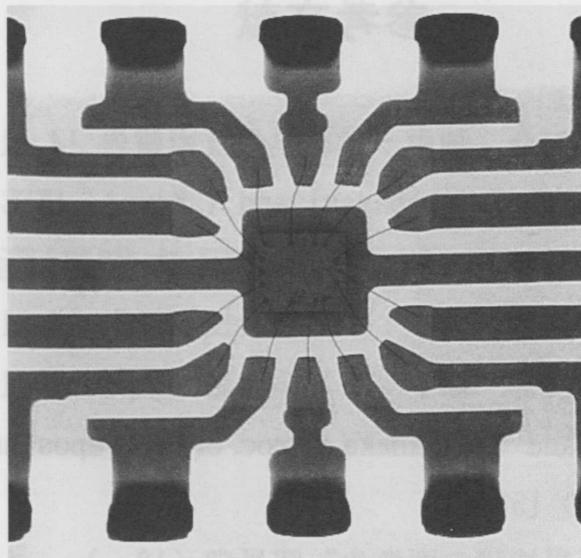
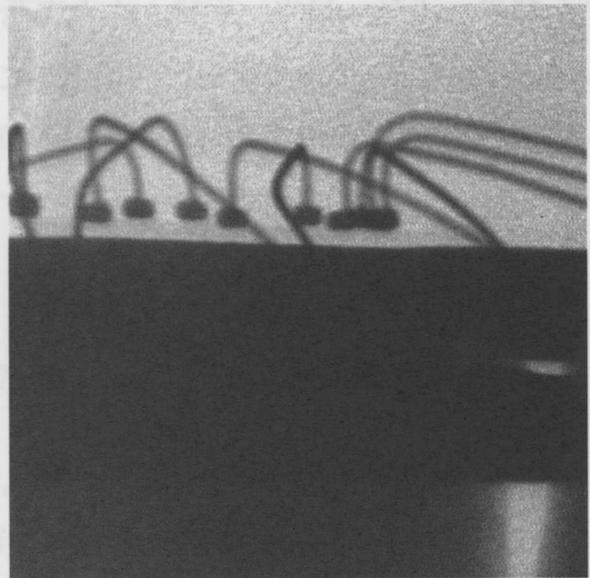
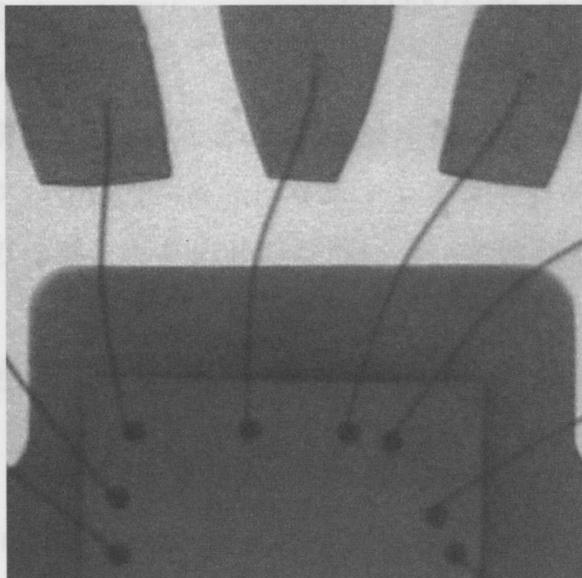


図 6.12 X線透視拡大の原理



Normal Image



Magnified Image Using Micro Focus

図6.13 マイクロフォーカスX線源との組合わせによるX線透視拡大の撮像例

## 参考文献

- 1) 富田, 高林, 永田, 河合, 畑中: TV学会技術報告 14 (1990) 1.
- 2) Y. Tomita, Y. Hatanaka, T. Takabayasi and T. Kawai: IEEE Trans. Electron Devices 40 (1993) 315.
- 3) 富田, 高林, 永田, 河合, 畑中: TV学会技術報告 17 (1993) 13.
- 4) 富田, 高林, 永田, 河合, 畑中: TV学会誌 47 (1993) 1656.
- 5) Y. Tomita, T. Kawai and Y. Hatanaka: Proc. SPIE Symposium on Electronic Imaging 2173 (1994) 153.
- 6) TV学会編: “不可視情報の画像化” 昭晃堂 (19 )
- 7) 木内雄二: “イメージセンサー” 日刊工業新聞社 (1977) .
- 8) Y. Suzuki, K. Hayakawa, K. Usami, T. Hirano, T. Endoh and Y. Okamura: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 420.
- 9) S. F. Kozlov, R. Stuck, M. Mage-Ali and P. Siffert: 22 (1975) 160.
- 10) 鈴木, 平野, 古川, 中村: TV学会技術報告 19 (1995) 1.

## 第7章

### CdTe光導電膜を用いたX線リニアセンサー

#### § 7.1 まえがき

CdTe光導電膜をX線ビジコンの感光部に用いることにより、非常に高いX線感度を得ることができた。そこで次に、このCdTe光導電膜を使った固体X線イメージセンサーの検討を行った。固体イメージセンサーは、撮像管に比べ小型、堅牢であるため可視光領域では既に撮像管に置き代わっている。しかしながら、X線領域では光学レンズによる像の縮小ができないため、X線像を直接光電変換するには大きな入力面を持った固体イメージセンサーが必要になってくる。しかし、大面積の固体二次元イメージセンサーを作製することは、現在のところ技術的に非常に難しい。そのため本研究では、CdTe光導電膜を用いて、比較的簡単な構造で、大面積のX線イメージングが可能な一次元（リニア）イメージセンサーを試作した。本章ではリニアセンサーの作製と、その基礎特性について述べる。

#### § 7.2 CdTeX線リニアセンサーの構成

図7.1にX線リニアセンサーの構造図を示す。センサーは1つのガラス基板（12mm×7mm×0.5mm）上に形成されたX線検出部と信号読み出し部から成る。X線検出部は図7.2に示すような75 $\mu$ mピッチの画素電極（1024素子）と一様なCdTe光導電膜から成っている。一方、信号読み出し部は、ガラス基板上に並べられた128素子のMOSドライバー（シフトレジスター）8個（計1024チャンネル）から成り、1024の各画素電極とMOSドライバーとはボンディングワイヤーで結ばれている。また、X線はガラス基板側より感光部に入射する構造になっている。

X線検出部の画素電極は、図7.2のようにSnO<sub>2</sub>で出来ており、ボンディングワイヤーの接続部分にアルミパッドが付いている。CdTe層とCdS層は、X線ビジコンターゲットと同じ条件でスパッタ法により堆積した。CdS、CdTeの膜厚はそれぞれ1 $\mu$ m、

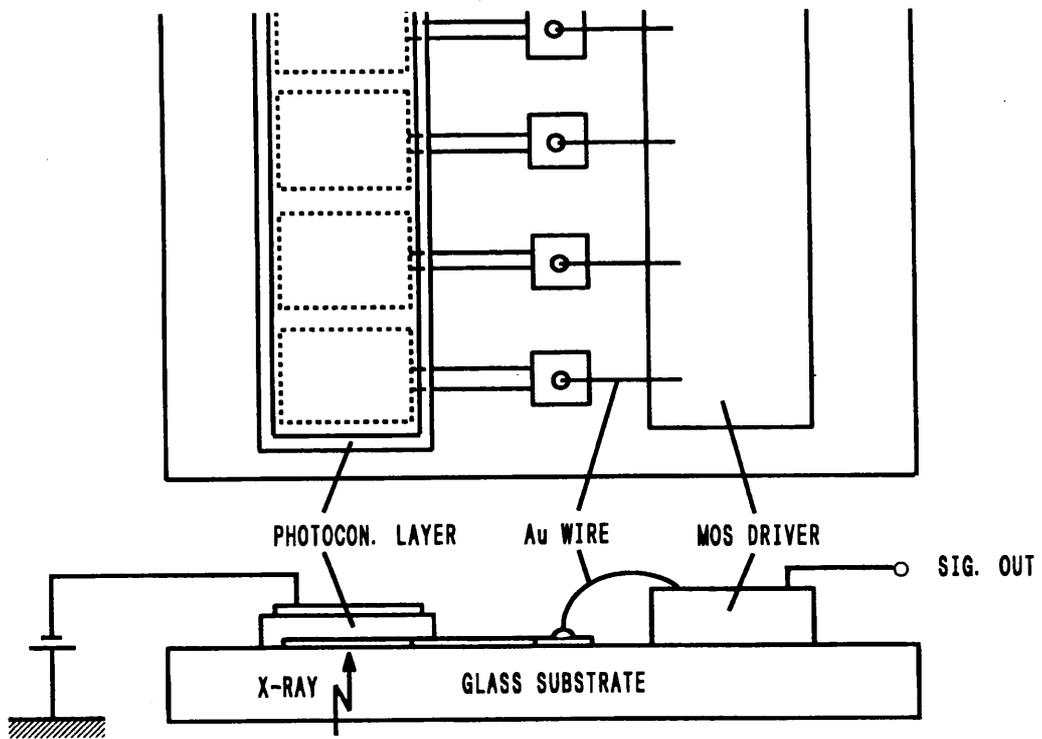


図 7.1 CdTe X線リニアセンサーの構造

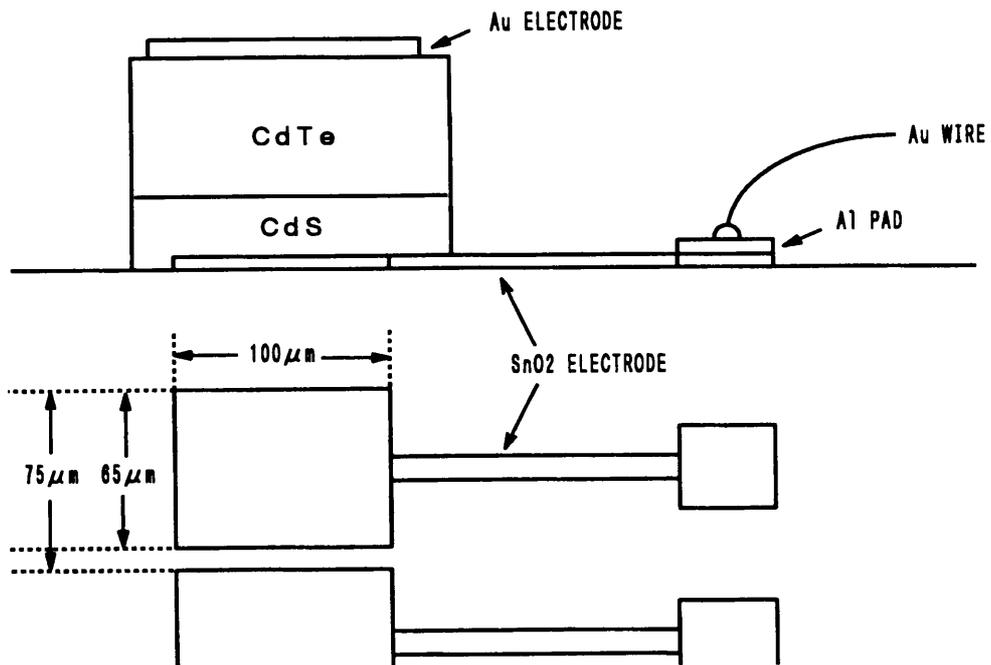


図 7.2 X線検出部の構造

5 $\mu$ mである。また、CdTe層の上部に蒸着法によりAuの共通電極を形成した。尚、共通電極には、-10Vのバイアス電圧が印加されている。

### § 7.3 1画素の等価回路

図7.3に1画素の等価回路を示す。1画素は、感光部1電極 (PHOTOCON. SIDE) とMOSドライバー1チャンネル (MOS DRIVER SIDE) から成る。図7.3のA点の電位 $V_s$ は、スイッチ用FETがON状態の時、リセット用FETによりリセット電位 (2.5V) に保たれる。次に、スイッチ用FET及びリセット用FETをOFFする。その後、感光部の電極は蓄積時間内に照射されたX線量に比例した信号電荷 $Q_s$ を、受光部容量 $C_s$ およびワイヤーボンディングなどの浮遊容量 $C_o$ に蓄える。

次に、走査回路により各画素のスイッチ用FETが順次ONされ、信号電荷の一部は、MOSドライバーの配線容量 $C_1$ へ送り込まれる。 $C_1$ へ送り込まれた信号電荷を $Q_{s1}$ とすれば、A点の電位 $V_s$ は $Q_{s1}/C_1$ となる。そして、A点の電位変化 $\Delta V_A$ は、ソースホロアの読み出し用FETを通して出力される。出力信号 $\Delta V$ は読み出し用FETの電圧利得を $A_v$ 、伝達コンダクタンスを $g_m$ とすれば、

$$\Delta V = A_v \cdot \Delta V_A = (Q_{s1}/C_1) \cdot g_m R_s / (1 + g_m R_s) \quad (7-1)$$

となる。実際には、 $A_v$ は約1と見なされる。

### § 7.4 X線リニアセンサーヘッド

X線検出部とMOSドライバーとが同じガラス基板の上に形成されたX線リニアセンサーは、外部駆動回路接続用のPCボードにセットされ、次に、金属製のX線リニアセンサーヘッド内部にセットされる。図7.4にX線リニアセンサーヘッドの外観図と、内観図を示す。X線は、センサーヘッド上部に開けられたスリットを通して、リニアセンサーのX線検出部に入射される。又、MOSドライバーには、X線が当たらないように、鉛板による保護がされている。尚、このセンサーヘッドは、外部駆動回路と信号ケーブルにより接続されている。

### § 7.5 画像化システムの構成

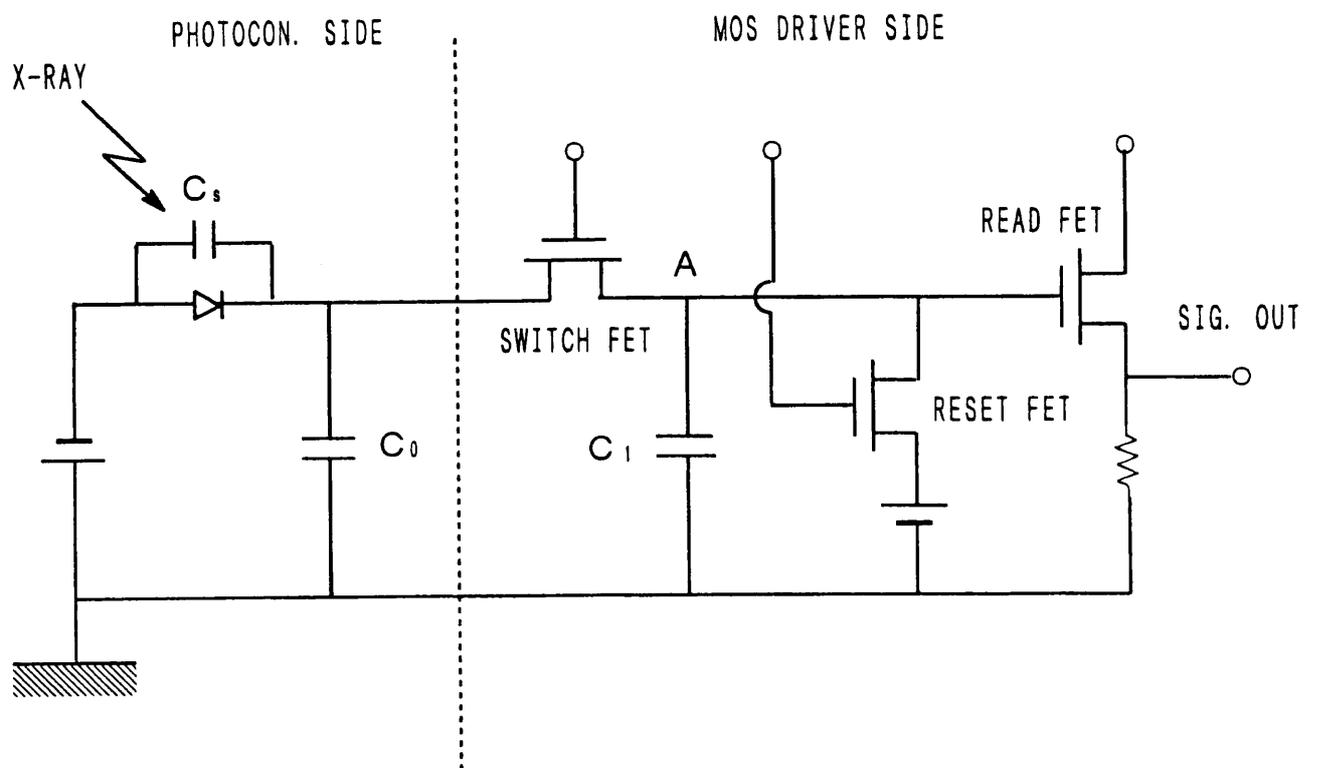
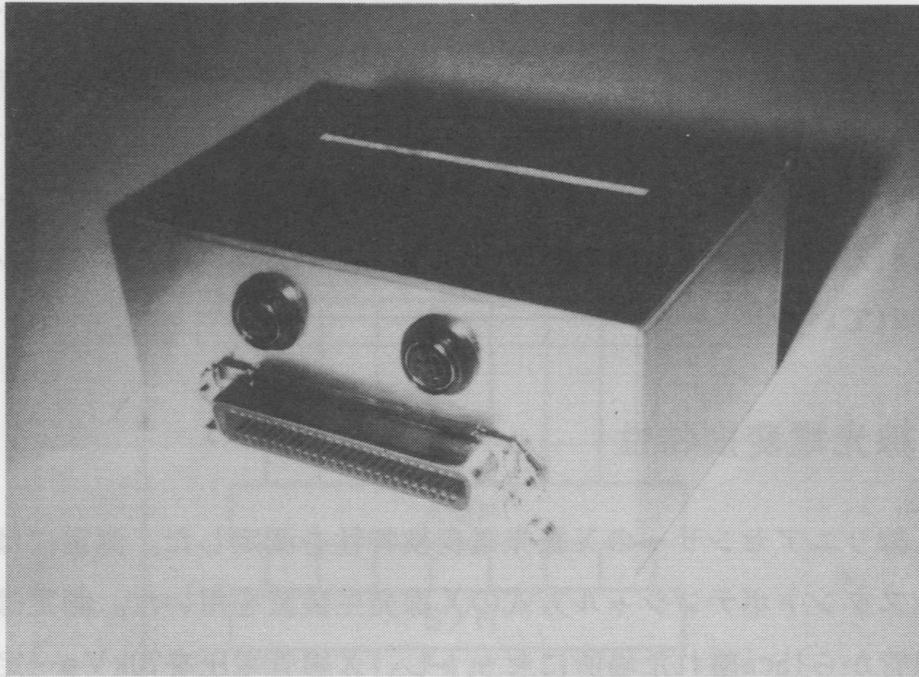
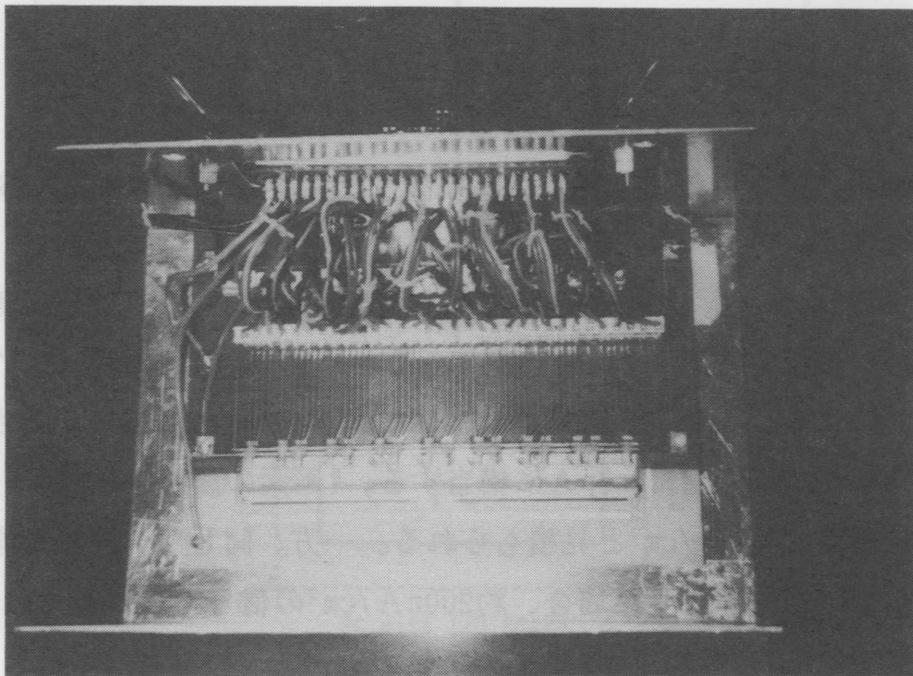


図 7.3 1 画素分の等価回路



(a) 外観図



(b) 内観図

図 7.4 X線リニアセンサーヘッド

センサーの出力信号を画像化するシステム構成は、図7.5のようになっている。1024の画素電極は、8個のMOSドライバー（128素子）とボンディングワイヤーでそれぞれ接続されている。MOSドライバーの出力は、外部駆動回路（アンプ、サンプルホールド、マルチプレクサ）、I/O拡張部のA/D変換部を経て、パソコンに取り込まれ画像表示される。また、各部の信号処理のタイミングはタイミングコントローラーにより制御されている。

## § 7.6 X線光電変換特性

試作したX線リニアセンサーのX線光電変換特性を測定した。測定にはX線ビジコンと同じコンスタントポテンシャル方式のX線発生装置を用いた。測定は、リニアセンサーをX線管から15cm離れた場所にセットし、X線管電圧を70kVp一定とし、X線管電流を変えることにより、異なるX線量に対する1画素当たりのX線出力信号を測定した。図7.6は、スキャンスピード60ms/line時の、X線光電変換特性である。光電変換特性を示す $\gamma$ 値は0.90である。

## § 7.7 X線出力信号に対する考察

ここで、X線出力信号に対する考察をおこなう。まず、上記の測定において $5.16\text{mC}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ （20R/min）でのX線出力信号は約8mVであった。式（7-1）において $A_v \approx 1$ とすれば、出力信号 $\Delta V$ は $\Delta V \approx Q_{s1}/C_1$ と考えられる。ここで、1画素当たりのMOSドライバーの配線容量 $C_1$ は約5pFであるため、 $C_1$ には約 $4 \times 10^{-14}\text{C}$ の電荷が蓄えられたことになる。次に、蓄積時間が60msであるから、1秒間で出力される全電荷量は約 $7 \times 10^{-13}\text{C}$ となり、電流0.7pAに相当する。1画素の面積は約 $6.5 \times 10^{-5}\text{cm}^2$ であるから、電流密度は約 $10\text{nA}/\text{cm}^2$ と見積もられる。一方、同じCdTe膜厚を持つX線ビジコンに、同じX線量を照射した場合、約 $200\text{nA}/\text{cm}^2$ の信号電流が得られている。従って、大ざっぱではあるがCdTeX線リニアセンサーのX線出力信号は、CdTeビジコンの約1/20程度であると考えられる。

出力信号が小さいのは、ビジコンタイプに比べCdTe光導電膜中に再結合中心となる欠陥が多く存在しているためと考えられる。再結合が起きていることは、光電変換特性において $\gamma$ 値が0.9とビジコンタイプの1.0に比べ悪くなっていることからわかる。膜中欠陥が増加した理由としては、リニアセンサーの場合、分割された複数の画素電極上に光導電膜を形成するため、平坦で一様な電極上に光導電膜を形成するビジ

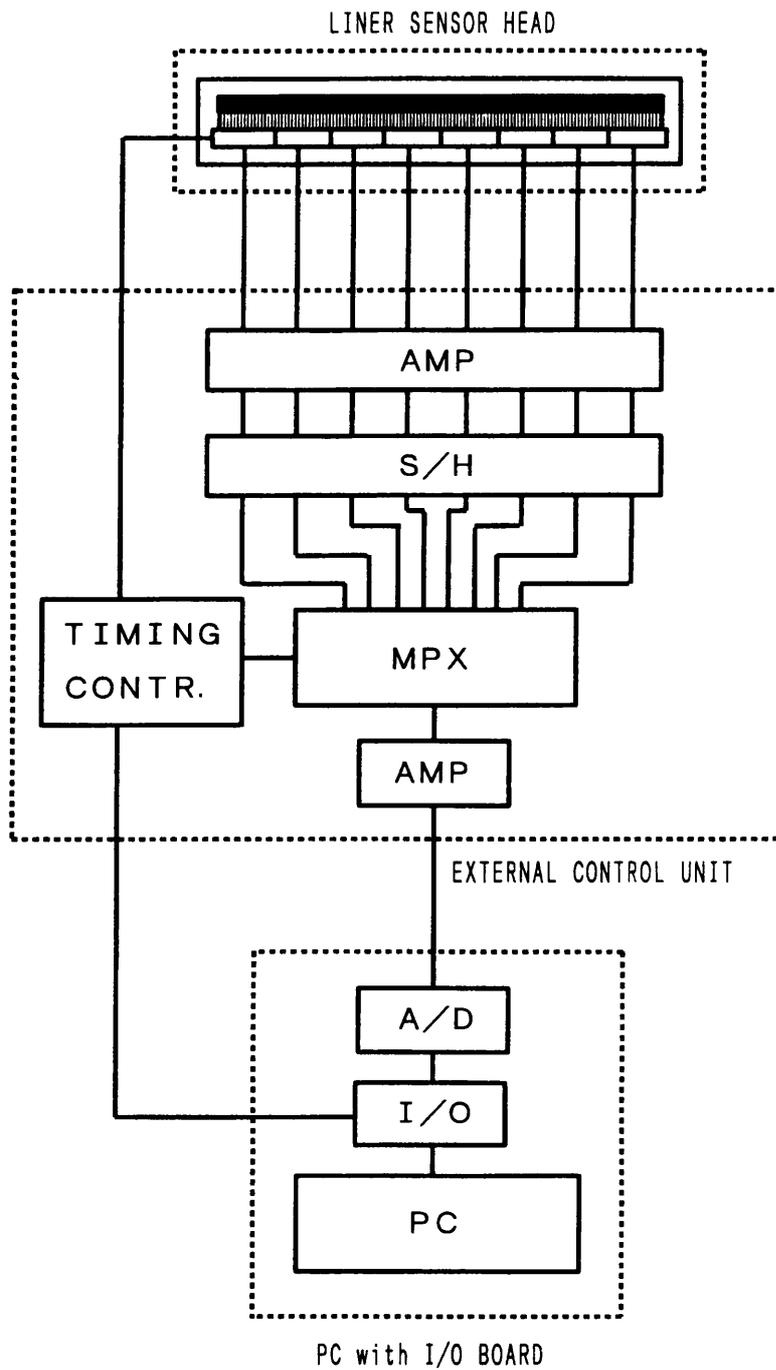


図 7.5 出力信号の画像化システム構成

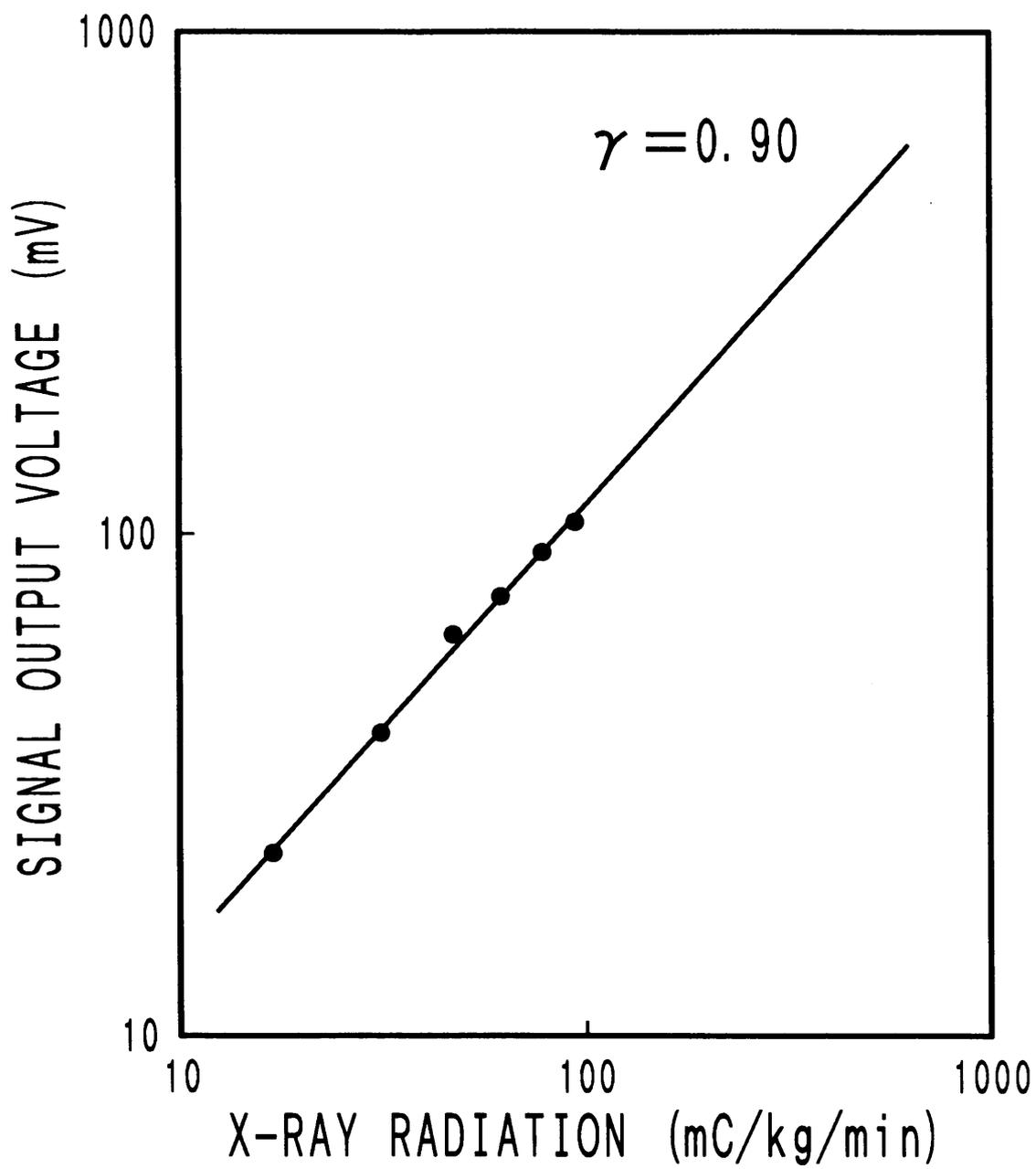


図 7.6 X線光電変換特性

コンタイプに比べ、膜にストレスがかかりやすいためと考えられる。このような膜欠陥の発生抑制は、光導電膜の形成条件や電極形状の工夫などにより十分可能であり、今後の検討課題でもある。

## § 7.8 X線画像出力例

実際に、試作したX線リニアセンサーを使いX線像の画像出力を行った。図7.7にX線画像の読み取りに用いたシステムの構成図を示す。試料を乗せたステージが、リニアセンサー上を移動することにより2次元的な画像の読み取りが行われる。読み取り画像は、センサー出力を6ビット（64階調）でA/D変換し、フレームメモリーにいったん蓄積後、コンピューターのモニター上に出力される。移動ステージのコントローラは、コンピューターにより制御されている。図7.8にX線による読み取り画像を示す。不透明な樹脂ケース中の鍵とクリップを透視したものである。ステージの移動速度は30cm/minである。画素欠陥による縞状のキズと、残像による像の尾引きが見られる。残像の原因としては、感光層中のキャリアトラップや、電荷転送の際の電荷の読み残しのためと考えられる。

## § 7.9 まとめ

CdTe感光層を持つ固体リニアセンサーを作製した。また、それによるX線像の読み取りを行いX線画像の出力を行った。これより、CdTe光導電膜は固体イメージセンサーの感光層として十分応用可能であることがわかった。しかし、まだ感光層の形成条件や、電荷読み出し系の検討が不十分であり、同じ感光層を持つX線ビジコンに比べ感度や残像などに問題点が残されている。しかし、これらは今後の感光層の形成条件や電荷読み出し系の最適化により十分解決可能と考える。

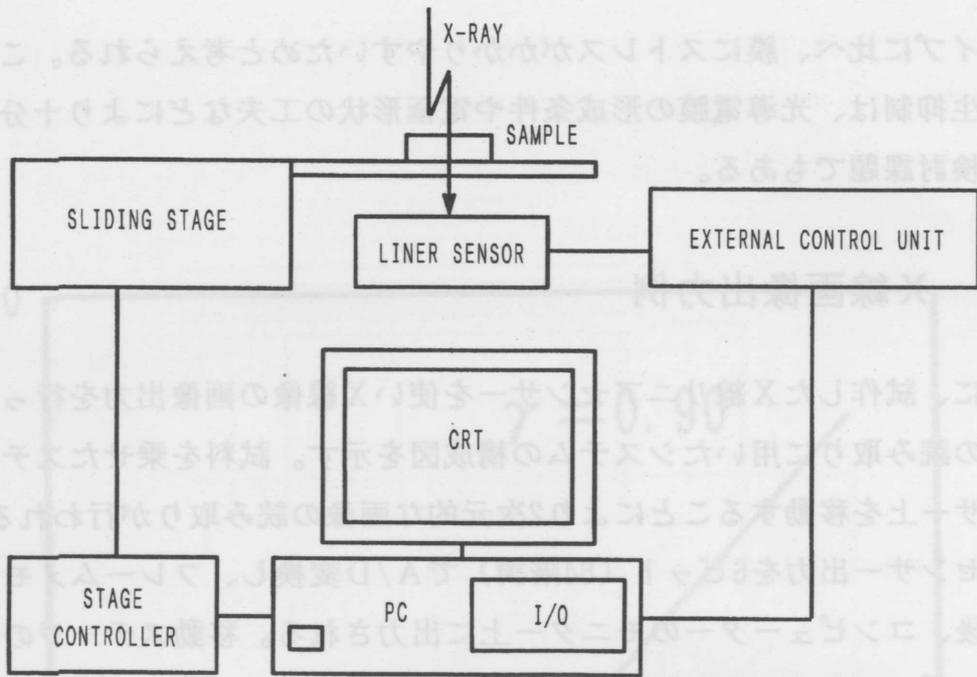


図 7.7 X線画像読み取りシステムの構成

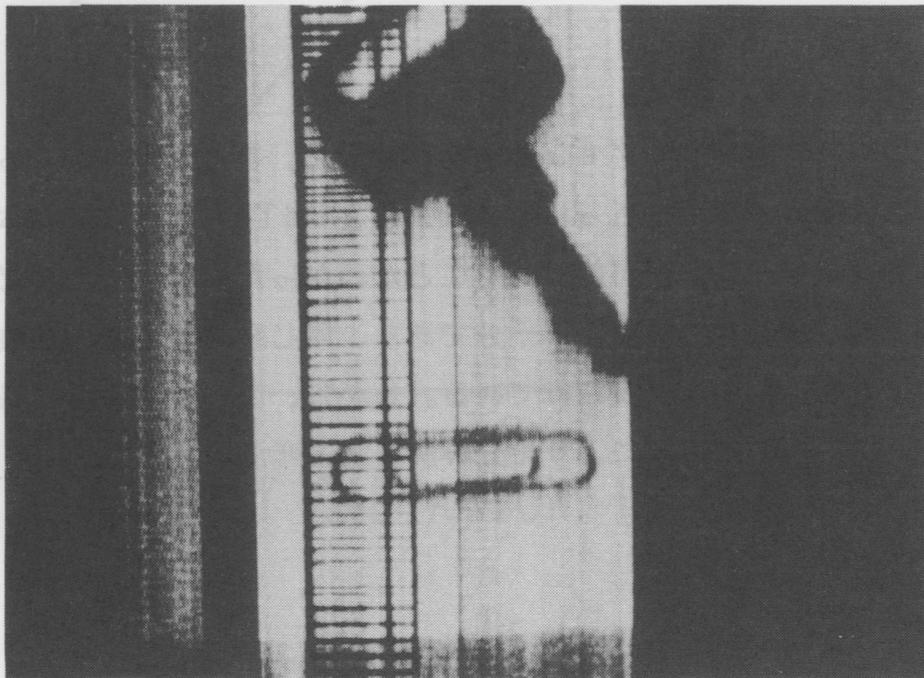


図 7.8 X線画像出力例

## 参考文献

- 1) TV学会編：“固体撮像デバイス”昭晃堂（1986）.
- 2) TV学会編：“撮像工学”昭晃堂（1975）.
- 3) W. Guang-Pu, H. Okamoto and Y. Hamakawa : Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 1105.
- 4) 中沢：原子力工業 33 (1987) 16.
- 5) K. Mochiki, K. Hasegawa and S. Namatame : Nucl. Instr. and Meth. A273 (1988) 640.
- 6) H. Rougeot, B. Munier, G. Roziere and P. Prieur-Drevon : Advan. Electron. and Electron. Phys. 74 (1988) 269.
- 7) 長谷川：Radioisotopes : 38 (1989) 351.  
NS-40 (1993) 95.
- 8) H. Tsutsui, T. Ohtsuchi, K. Ohmori and S. Baba : IEEE Trans. Nucl. Sci.
- 9) Y. Eisen and E. Polak : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. : 299 (1994) 239.
- 10) T. Ohtsuchi, H. Tsutsui, K. Ohmori and S. Baba : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-41 (1994) 1740.

## 第8章 結論

スパッタ法による多結晶CdTe薄膜を感光部に持つ光導電型X線イメージセンサーの研究を行い、次に述べる知見及び結論を得た。

(1) スパッタ法により、立方晶(111)面に一軸配向した結晶性の良い多結晶CdTe薄膜を得ることができた。また、得られた膜の光学バンドギャップおよび膜密度とも単結晶とほぼ等しい値が得られた。さらに、膜の抵抗率が $10^9 \Omega\text{-cm}$ と真性伝導の値に等しく、また膜の活性化エネルギーが $0.70\text{eV}$ とCdTeのバンドギャップのほぼ半分に近いことなどから、得られた膜は化学量論的組成のズレが少ない膜であることがわかった。

(2) CdSについてもスパッタ条件の検討により、六方晶(0001)面に一軸配向した結晶性の良い多結晶膜を得ることができた。また、CdSの抵抗率は基板温度に強く依存し、基板温度の上昇と共に高くなる傾向にあることがわかった。基板温度 $200^\circ\text{C}$ でのCdS膜の抵抗率は、 $10^9 \Omega\text{-cm}$ であり、膜の活性化エネルギーは $0.35\text{eV}$ であった。

(3) スパッタ法によりCdS/CdTeヘテロ接合膜を形成し、I-V特性を評価した。その結果、CdS層を設けることで、CdTe薄膜の暗電流を単一膜に比べて三桁以上低く抑制することができた。また、得られたCdS/CdTeヘテロ接合膜の暗電流は数 $\text{nA/cm}^2$ であり、十分イメージセンサーの感光部として使用可能であることがわかった。

(4) CdS/CdTeヘテロ接合膜におけるI-V特性の温度依存性より、接合の電流輸送機構について考察した。その結果、印加電圧の増加に従って、順に電流輸送機構が変化することがわかった。

(5) 順方向電流において、印加電圧が $0.1\text{V}$ 以下の領域では、CdS側の電子が接合界面の再結合中心にトンネリングし、CdTe側の正孔と再結合するトンネリング/再結合電流が支配的であり、印加電圧が $0.1\text{V} < V_a < 0.5\text{V}$ の領域では、界面再結合電流が支配的である。又、印加電圧が $0.5\text{V} < V_a < 4\text{V}$ の領域では、CdS側からCdTe側への電子の注入電流、特にCdTe層の伝導帯より $0.55\text{eV}$ 下に存在する電子トラップ準位が関与する空間電荷制限電流が支配的である。さらに、印加電圧が $4\text{V}$ 以上の領域では、注入電子による深い準位の埋め合わせに起因する空間電荷制限電流が支配的であ

ることがわかった。

(6) 逆方向電流において印加電圧が低い状態では、CdTeの価電子帯の電子が界面準位を経てCdSの伝導帯へトンネリングするトンネリング/再結合電流が支配的であり、印加電圧の増加と共に、電流は電圧の1/2乗に比例して広がる空乏領域での発生再結合電流が支配的であることがわかった。また、低い逆方向電流量よりCdSが有効にブロッキング層として機能していること、接合界面での欠陥準位が非常に少ないことなどがわかった。

(7) 逆方向バイアス状態における可視光での光電流特性について検討した結果、90%以上の量子効率と、 $\gamma=1$ の光電変換特性が得られた。また、光電流も電圧の1/2乗に比例して広がる空乏領域での発生電流が支配的であることがわかった。さらに、光応答特性より、接合界面近傍に僅かなトラップ準位が存在することがわかった。

(8) 膜厚約 $10\mu\text{m}$ のCdTe光導電膜をX線感光部に持つ1インチ型X線ビジコンを作製した。その結果、 $2.58\text{mC}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  (10R/min)のX線照射(X線管電圧70kVp)に対し、従来のPbOを用いたX線ビジコンと比べ約4~5倍のX線信号電流( $200\text{nA}/\text{cm}^2$ )を得ることができた。また、33lp/mm程度の極めて高い解像度を得ることができた。さらに、それにより得られたX線画像は、信号均一性に優れ、画像欠陥の全く無いものであった。

(9) CdTe光導電膜を利用した画素ピッチ $75\mu\text{m}$ 、1024素子の固体X線リニアセンサーを作製し、X線画像の出力を行った。これにより、固体X線イメージセンサーについても、実現化の見通しを付けることができた。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり直接御指導、御鞭撻下さいました静岡大学電子工学研究所 畑中義式教授に心から感謝致します。畑中教授には、研究の進め方に留まらず、物事の本質的な考え方まで、多くの事を学ばせて戴きました、重ねて厚く御礼申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり、御多忙にも関わらず論文内容の全般に渡って御討論、並びに御指導を戴きました、静岡大学電子工学研究所 安藤隆男教授、助川徳三教授、同大学工学部 藤安洋教授に深く感謝致します。

本研究は、静岡大学電子工学研究所および浜松ホトニクス株式会社電子管事業部において、畑中義式教授の御指導の下、新技術事業団の開発委託を受けながら行なわれたものである。ここに記して感謝の意を表します。

このような形で研究をまとめることが出来たのは、基礎研究から製品化にかけて一貫して任せて戴ける浜松ホトニクス株式会社の良き社風の御陰であります。この様な機会を与えて下さいました浜松ホトニクス株式会社 晝馬輝夫社長、大塚治司副社長、加藤昌由電子管第2事業部長に心から感謝致します。さらに、本論文をまとめるにあたり有意義な御助言と御指導を戴きました同社中央研究所所長 鈴木義二博士、同社電子管事業部技術部長 大庭弘一郎博士に厚く御礼申し上げます。

また、筆者の直属の上司である浜松ホトニクス株式会社電子管事業部第9部門 河合敏昭部門長には、本研究を進めるにあたり、常に温かい励ましと、親身な御指導、御配慮を戴きましたこと厚く御礼申し上げます。さらに、同社電子管技術部 高林敏雄氏には、研究開始当初より共同研究者として終始多大なる御協力、御助言を戴きましたこと深く感謝致します。同時に、第9部門 永田幹夫氏には、CdTeを用いた高性能X線ビジコン (N5585:RAYVICON) の製品化の過程において、終始御協力戴きましたこと心から感謝致します。X線ビジコンの作製、評価では、第9部門 村松捷哉主任部員、渥美一夫専任部員、電子管品質管理部 澤谷恒明氏、並びに第9部門の関係者の皆様に多大なる御協力を戴きました、この場を借りて厚く御礼申し上げます。また、X線リニアセンサーの作製、評価に御協力戴きました浜松ホトニクス株式会社固体事業部 田中章雅主任部員、牧野健二専任部員、元同社システム事業部 渥美重作専任部員に深

く感謝致します。

尚、CqTeの基礎実験に関しては、著者の静岡大学大学院修士課程時代の指導教官であった野上稔 元静岡大学工学部教授に大変お世話になりました、厚く御礼申し上げます。同時に、元野上研究室の皆様には、実験その他において多大な協力を戴きましたこと心から感謝致します。

さらに、三村秀典博士（現在東北大学電気通信研究所助教授）には、良き先輩として折に触れ、有意義な御助言を戴きましたこと感謝致します。また、Scott Meikle博士（現在米国Micron Technology社）、Achyut Kumar Dutta博士（現在日本電気株式会社）、Sunil Wickramanayaka博士（現在日電アネルバ株式会社）には、英文論文の添削をはじめ、良き友人として温かい励ましとアドバイスを戴きましたこと心から感謝致します。その他、静岡大学電子工学研究所電子デバイス部門表示デバイス分野の研究室の皆様には、いろいろと御世話になりました、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

最後に、常日頃励まし、心の支えになってくれた家族に、心から感謝致します。

## 本研究に関する論文リスト

- (1) Y. Hatanaka, Y. Tomita, H. Mimura and M. Nogami  
“X-ray Imaging Sensor Using a Polycrystalline Cadmium Telluride-Hydrogenated Amorphous Silicon Heterojunction”  
Jpn. J. Appl. Phys., 25, 11 (1986) L909.
- (2) Y. Hatanaka, S. G. Meikle, Y. Tomita and T. Takabayasi  
“X-ray Imaging Sensor Using CdTe/a-Si:H Heterojunction”  
Advances in Electronics and Electron Physics, 74 (1988) 257.
- (3) Y. Tomita, Y. Hatanaka, T. Takabayashi and T. Kawai  
“X-ray Imaging Camera Tube Using Sputter-Deposited CdTe/CdS Heterojunction”  
IEEE Trans. Electron Devices, 40, 2 (1993) 315.
- (4) Y. Tomita, T. Kawai and Y. Hatanaka  
“Carrier Transport Properties of Sputter-Deposited CdS/CdTe Heterojunction”  
Jpn. J. Appl. Phys., 32, 5A (1993) 1923.
- (5) 富田, 高林, 永田, 河合, 畑中  
“高感度CdTe光導電膜を用いたビジコン型X線イメージセンサ”  
テレビジョン学会誌, 47, 12 (1993) 1656.
- (6) Y. Tomita, T. Takabayashi, T. Kawai and Y. Hatanaka  
“X-ray imaging camera tube using highly sensitive CdTe photoconductive film”  
Proc., SPIE, Symposium on Electronic Imaging Science and Technology, San Jose, 2173 (1994) 153.
- (7) Y. Tomita, T. Kawai and Y. Hatanaka  
“Properties of Sputter-Deposited CdS/CdTe Heterojunction Photodiode”  
Jpn. J. Appl. Phys., 33, 6A (1994) 3383.

## 参考論文リスト

- (1) 富田, 河合, 畑中  
“スパッタ法によるCdS/CdTeへテロ接合の電流輸送機構”  
電子情報通信学会技術研究報告, 89, 441 (1990) 57.
- (2) 富田, 高林, 永田, 河合, 畑中  
“スパッタ法によるCdS/CdTeへテロ接合X線イメージセンサー”  
テレビジョン学会技術報告, 14, 74 (1990) 1.
- (3) 富田, 高林, 永田, 河合, 畑中  
“スパッタ法によるCdS/CdTeへテロ接合を用いたX線ビジコン”  
テレビジョン学会技術報告, 17, 22 (1993) 13.