

Pt/Mg_xZn_{1-x}O ショットキーフォトダイオード型紫外線センサ*

遠藤 治之**、高橋 強**

紫外線センサの感度波長帯域制御を目的とし、分子線エピタキシー法を使用して Mg と Zn の組成比によりバンドギャップ制御した Mg_xZn_{1-x}O 薄膜を c-ZnO 基板上に成膜した。この Mg_xZn_{1-x}O 薄膜上に Pt ショットキー電極を形成することで紫外線センサを試作し、逆バイアスモードでの分光感度特性を評価した結果、波長 280 nm において最大 0.72 A/W と高い電流感度が得られたので報告する。

キーワード：Mg_xZn_{1-x}O 薄膜、ショットキーフォトダイオード、火炎検出器

Pt/Mg_xZn_{1-x}O Schottky Photodiodes for Ultraviolet Sensing

Haruyuki Endo and Kyo Takahashi

To fabricate ultraviolet sensors, bandgap-controlled Mg_xZn_{1-x}O films were deposited on c-ZnO substrates by molecular-beam epitaxy. The ultraviolet sensors with a semitransparent Pt Schottky electrode on the Mg_xZn_{1-x}O film were fabricated by magnetron sputtering followed by liftoff. In the reverse bias mode, the maximum spectral responsivity of the ultraviolet sensor is 0.72 A/W at a wavelength of 280 nm.

key words : Mg_xZn_{1-x}O film, Schottky photodiode, flame detector

1 はじめに

近年、南極圏のみならず北極圏のオゾンホールが過去最大レベルに拡大し¹⁾、地表へ届く紫外線 (UV) 増加による皮膚がんなどの発症増加が懸念されている。現在、UV 防護の目安となる UV 強度は UV インデックスで表され、バンドパスフィルタとシリコンフォトダイオード等を用いて UV-A (波長 320 nm ~ 400 nm) と UV-B (波長 280 nm ~ 320 nm) の強度を個別に測定することで算出されている²⁾。しかし、これらのセンサシステムは大型で高価なため個人が持ち歩くには適さず、安価で信頼性の高い UV センサが求められている。

また、UV センサの他の用途として、火炎から放射される UV を検出することで炎を検知する UV 検知式火炎センサがある。物質が燃焼した際、炎からは可視光や赤外線だけでなく UV も放出されている。一方、太陽光からも紫外線が放出されているが、波長 280 nm 以下の UV-C 領域はオゾン層で吸収されるため地上に UV-C は存在しない。従って、UV-C を選択的に検出することで太陽光などの背景光に誤動作せず炎検出が可能となる。一般家庭に設置されている火災警報器には熱感知式や煙感知式が主に使用されているが、炎を使用しない環境での火災発生初期の火炎検出のためには熱感知式や煙感知式では応答速度が不足するので、応答速度の速い光学的検出が有効となる。しかし、小規模の火炎から放射される UV-C は非常に微弱なため、UV 式炎センサ

には、低い可視光感度と高い UV-C 感度が求められる。現在、工場等では光電管式³⁾が使用されている。光電管式は数メートル離れた位置にあるマッチの燃焼炎検知が可能程度の優れた特性を持つが、1) ガラス容器に密封された真空管の一種のため高価、2) 放電を開始させるために必要な駆動電圧が数百ボルトと高い電圧が必要、3) 火炎の有無しか検知できない、などのデメリットがあり、これらを解決するため半導体化が望まれている。

これまでの研究では、半導体のバンドギャップ吸収を利用するダイヤモンドや AlGaIn 系の報告例^{4,5)}があるが感度や信頼性に課題があり、火炎検知用としては実用化されていない。また ZnO 系では、サファイア基板上的 Mg_xZn_{1-x}O と Pt の金属-半導体-金属構造による報告例⁶⁾があるが、SN 比が低く実用化されていない。

本研究ではこれまで、ZnO 基板に半透明 Pt ショットキー電極を形成した ZnO-UV センサ^{7,8)}、そして ZnO 基板に格子整合した Mg_xZn_{1-x}O 薄膜を二元同時マグネトロンスパッタ法で成膜し、Mg と Zn の組成を変えることでバンドギャップを変調して感度波長帯域を制御した Pt/Mg_xZn_{1-x}O ショットキーフォトダイオード型 UV センサを開発してきた^{9,10)}。しかし、スパッタ法で成膜した Mg_xZn_{1-x}O 薄膜は結晶性が悪いため低感度であった。そこで本研究では高感度化を図るため、Mg_xZn_{1-x}O 薄膜の成膜に分子線エピタキシー (MBE) 法を使用して高品質な Mg_xZn_{1-x}O

* 平成 24~26 年度 JSPS 科学研究費助成事業 (基盤研究 C)、JST 復興促進プログラム (マッチング促進)

** 電子情報技術部

薄膜の成膜技術開発を行い、Pt/Mg_xZn_{1-x}O-UV センサの試作と特性評価を行ったので報告する¹¹⁾。

2 実験及び実験結果

2-1 MBE 法による Mg_xZn_{1-x}O 薄膜の成膜

MBE 法は真空蒸着法の一つで、超高真空中でクヌーセンセル (K セル) から高純度の金属材料を基板に向けて蒸発させることで、基板上に薄膜を堆積する手法である。超高真空中で成膜するため不純物の混入が少なく、原料の蒸発量を K セル温度で調整することで成膜レートと膜厚を高精度に制御可能なので、量産性は劣るが結晶性に優れた薄膜成膜が可能である。また、RF プラズマソースから酸素を供給し、蒸発する金属原子を酸化することでイオンダメージの少ない高品質な酸化物薄膜の成膜が可能となる。本研究では、ユニバーサルシステムズ製 MBE (UMB-200) を使用し、真空チャンバー内の真空度を 10⁻⁸ Pa 台まで真空引き後、原料として高純度 Zn (純度 6N) と Mg (純度 4N) を使用し、高純度酸素ガス (純度 6N5) を供給することで、Mg_xZn_{1-x}O 薄膜を成膜した。

成膜用基板には Mg_xZn_{1-x}O 薄膜のステップフロー成長を促進するため、m 軸方向にオフ角 (0.4° ~ 0.6°) を有する c-ZnO 基板 (東京電波製) の Zn 面を使用した。Mg_xZn_{1-x}O 薄膜の成膜は、まず基板温度 400°C において低温バッファ層として Mg_xZn_{1-x}O 薄膜を 20 分間成膜後、基板温度を 750°C まで昇温速度 10°C/min. で昇温した後に本成膜を 3 時間行った。表 1 に主な成膜条件を示す。堆積された Mg_xZn_{1-x}O 薄膜の膜厚は 0.7 μm ~ 1.2 μm である。

図 1 に分光光度計 (日本分光;V-550) で測定した Mg_xZn_{1-x}O 薄膜の分光反射スペクトルを示す。ZnO 基板と Mg_xZn_{1-x}O 薄膜で多重反射が生じることによるフリンジが見られことから、成膜された Mg_xZn_{1-x}O 薄膜の光学特性の均一性が高いことが示唆される。最もエネルギーが高い位置にエキシトンによる反射ピークが観測され、エキシトンの束縛エネルギーを約 60 meV とすると¹²⁾、これらの膜

のバンドギャップは 3.8 eV (波長 326 nm)、4.05 eV (波長 306 nm) および 4.5 eV (波長 276 nm) と見積もられる。Mg を混晶させない ZnO 単体のバンドギャップが 3.37 eV であることから MBE 法を使用して ZnO に Mg を化合させることで、ZnO のワイドバンドギャップ化とバンドギャップ制御が出来たことを確認した。成膜した Mg_xZn_{1-x}O 薄膜の結晶性は、多機能材料解析 X 線回折装置 (Bruker; D8 Discover) を使用して評価した。X 線回折装置の主なセットアップを表 2 に示す。図 2 に Mg-K セル温度 370°C で成膜した Mg_xZn_{1-x}O 薄

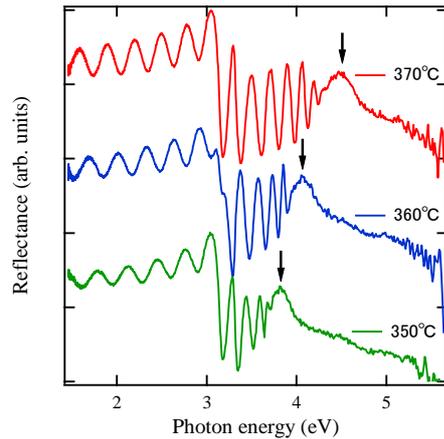


図 1 異なる Mg-K セル温度で成膜した Mg_xZn_{1-x}O 薄膜の分光反射スペクトル

表 2 X 線回折装置の測定条件

光学系	構成
X 線源	Cu kα1
入射光学系	Goebel mirror External slit 1.2 mm 2 Bounce Ge(220) Monochromator
試料ステージ	Compact Eulerian cradle
受光光学系	Detector slit 9 mm Crystal-3B, Pathfinder

表 1 MBE 法による Mg_xZn_{1-x}O 薄膜の成膜条件

項目	条件
基板温度	低温バッファ 400°C 本成膜 750°C
Zn-K セル温度	310°C
Mg-K セル温度	350°C、360°C、370°C
O ₂ ガス圧及び流量	3 × 10 ⁻³ Pa, 1.5 sccm
成膜時間	低温バッファ 20 分間 本成膜 3 時間

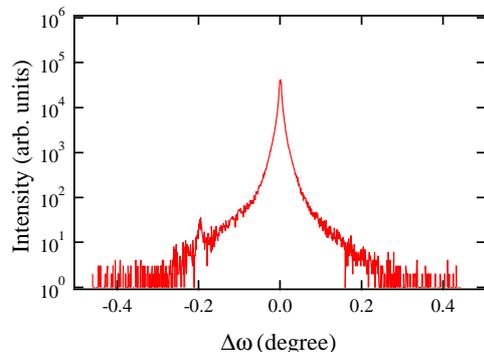


図 2 Mg-K セル温度 370°C で成膜した Mg_xZn_{1-x}O 薄膜 (0002) のロッキングカーブ測定結果

膜 (0002) のロックングカーブ測定結果を示す。半値幅は 30 arcsec 程度と狭いことから結晶性に優れた Mg_xZn_{1-x}O 薄膜を成膜出来たことが分かった。これらの Mg_xZn_{1-x}O を用いてショットキーフォトダイオード作製を行った。

2-2 Pt/ Mg_xZn_{1-x}O ショットキーフォトダイオードの作製及び特性評価

MBEで成膜した Mg_xZn_{1-x}O 薄膜上にスパッタ法でフィールドプレート用 SiO₂ 薄膜を 0.3 μm 成膜した。次に、レジストの密着性向上のため HMDS (hexamethyldisilazane、東京応化; OA-P) 雰囲気にて 1 分間暴露後、ポジレジスト (東京応化; OFPR-800-35cp) をパターンニング後、40°C に加熱したバッファード HF (ダイキン工業; BHF-U) で SiO₂ を 10 秒間エッチングしパターンニングした。次に、ネガレジスト (日本ゼオン; ZPN-1150-90) を使用し半透明ショットキー電極用パターンを形成後、Pt 薄膜を膜厚 3 nm スパッタ法で成膜しリフトオフ法でパターンニングした。同様にリフトオフ法によりワイヤボンディングパッド用 Pt を 80nm パターンニングした。λ/4 反射防止膜は主たる検出対象波長 250 nm 付近で感度が最大になるよう膜厚を 40 nm とし、スパッタ法で SiO₂ を成膜後リフトオフ法でパターンニングした。最後に基板裏面に、Al 2 wt% : ZnO ターゲットを用い、低抵抗 ZnO 薄膜を 50 nm 成膜後、連続して膜厚 20 nm の Ti 薄

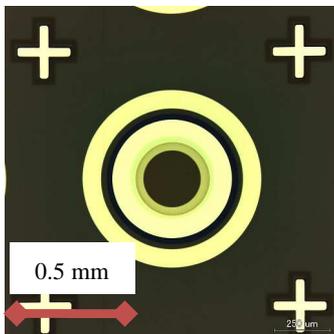


図 3 作製した Pt/Mg_xZn_{1-x}O ショットキーフォトダイオードの光学顕微鏡写真

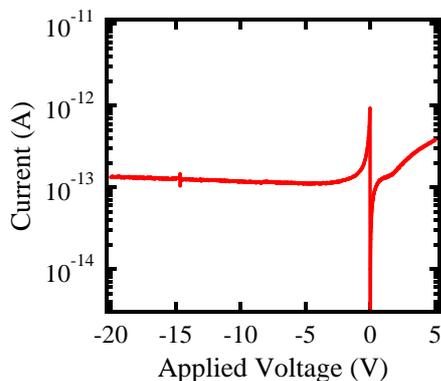


図 4 電流-電圧特性

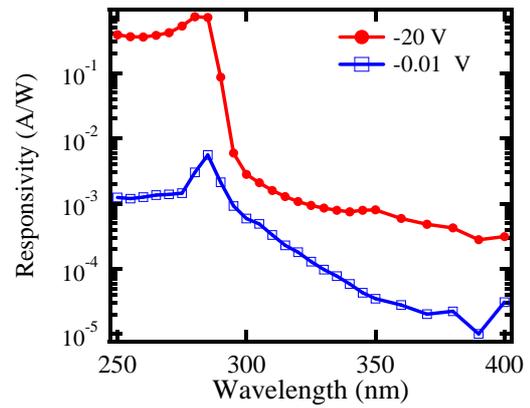


図 5 逆バイアス電圧を変えて測定した分光感度特性

膜と膜厚 50 nm の Au 薄膜を成膜してオーミック電極を形成した。図 3 に作製した素子の光学顕微鏡写真を示す。

試作した Pt/ Mg_xZn_{1-x}O ショットキーフォトダイオードの電流-電圧 (I - V) 特性は、マニュアルプローバ (ハイソル; HMP-200) と半導体特性評価システム (ケースレー; 4200-SCS, pre-Amp) を使用して行った。図 4 に試作した Pt/ Mg_xZn_{1-x}O ショットキーフォトダイオードの I - V 特性を示す。通常、Pt と Mg_xZn_{1-x}O の接触で生じるショットキー接触では順方向バイアスを 1 V 程度印加することで順方向電流が指数関数的に増加するが、試作したダイオードの順方向電流は逆方向電流と同等の非常に小さい値となり、高い整流比を得ることが出来なかった。これは成膜した Mg_xZn_{1-x}O 薄膜がノンドープでバンドギャップが 4.5 eV と大きいため抵抗が高く、且つ膜厚が 1.2 μm と厚いため直列抵抗成分に順方向電流値が制限されたためと考えられる。

次に、試作した Pt/ Mg_xZn_{1-x}O ショットキーフォトダイオードの分光感度特性を評価した。分光感度特性測定には紫外線特性評価装置 (日本分光; IUUV-25) を使用した。本装置は Xe ランプ (オゾンレスコーティング無) を光源とし、分光器で分光することで波長純度 5 nm 程度の単色光の発生が可能な装置で、主に太陽電池の分光感度特性評価に使用される装置である。また、照射される光を校正された Si フォトダイオード (浜松ホトニクス; S1336-18BQ) で光強度を測定することで、絶対感度を算出した。素子の出力電流測定にはサブフェムトソースメジャーユニット (ケースレー; 6430) を使用し、素子への印加電圧を -0.01 V と -20 V の 2 条件で測定した。

図 5 に Pt/ Mg_xZn_{1-x}O ショットキーフォトダイオードの分光感度特性を示す。素子への逆バイアス電圧が -0.01 V では、波長による感度の違いは見られるものの光電流が小さいため最大でも 0.002 A/W と非常に低い感度となった。これは Mg_xZn_{1-x}O 薄

膜において、UV-C 領域における光の侵入長が 0.1 μm 以下と短いため、成膜した $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜全体の導電率変調が生じないことに加え、素子の直列抵抗成分が大きく光電流が流れにくいと考えられる。一方、逆方向バイアス電圧を -20 V とすることで電流感度は大きく増加し、波長 280 nm において最大で 0.72 A/W と非常に大きな値が得られた。これは、逆バイアス電圧を印加することで外部電界により光電流が流れると共に、ブレークダウンには至らないがなだれ増倍が発生し光電流が増倍されたためと考えられる。この結果より MBE で成膜した $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜の結晶欠陥が少ないため欠陥を介したリーク電流の発生が抑制されたことが示唆された。

今後目標とする極微紫外線検出には、わずかな入射光子でもアバランシェブレークダウンによって光電流を大きく増幅可能なガイガーモード動作が有効となる。今回の研究により逆バイアス動作可能なショットキーフォトダイオードを作製できたので、ガイガーモードの実現に向けて研究を大きく前進することが出来たと考えられる。

3 まとめ

本研究では太陽光紫外線の波長弁別検知や火炎検出を目指して UV センサを試作し、基本的な動作を確認した。MBE 法で成膜した $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜はスパッタ法で成膜した薄膜に比較し結晶性に優れ、Zn と Mg の組成比を変えることでバンドギャップ制御を可能にした。また、試作した Pt/ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ショットキーフォトダイオードは、逆バイアス電圧を -20 V 印加することでなだれ増倍が初めて観測され、最大電流感度 0.72 A/W が得られた。今後、極微紫外線検出に向けて、ガイガーモード動作の実現を目指す。

謝 辞

本研究を行うにあたり、岩手大学柏葉安兵衛名誉教授から ZnO およびフォトダイオードに関するアドバイスを頂きました。また、東北大学大学院工学研究科の佐橋政司教授、野崎友大助教、Belmoubarik Mohamed 氏および佐藤秀幸氏からは、MBE 法を使用した $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 成膜に関する共同研究において支援を頂きました。本研究の一部は、JSPS 科研費 基盤研究 (C) 24560433 及び JST 復興促進プログラムにより行われたものです。この場をお借りしてお礼申し上げます。

文 献

- 1) Gloria L. Manney et al., Nature (2011) 10556.
- 2) <http://www.eko.co.jp/eko/a/a02-fr.html>.
- 3) http://jp.hamamatsu.com/products/sensor-etd/pd006/index_ja.html.
- 4) C. Pernot, et al., Jpn. J. Phys. 39, p387-389 (2000)
- 5) M. Liao, et al., Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 022105.
- 6) W. Yang, et al., Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2787-2789.
- 7) H. Endo et al., IEEJ Trans. SM, 127, 131 (2007)
- 8) H. Endo et al., Appl. Phys. Lett., 90(12), (2007) 121906.
- 9) H. Endo et al., phys. stat. sol. (c) 5, (2008) 3111.
- 10) H. Endo et al., Appl. Phys. Express, 1(5), (2008) 051201.
- 11) 遠藤治之他、12a-D1-12、第 68 回応用物理学会春季学術講演会、東海大学 (2015)
- 12) U. Ozgar et al., J. Appl. Phys. 98, (2005) 041301.