

ZnO単結晶基板の応用に関する研究*

遠藤 治之**、泉田 福典**、長谷川 辰雄**、大嶋 江利子**、
米倉 勇雄**、原田 善之***、前田 克己****、新倉 郁生****、柏葉 安兵衛*****

最近、白色発光ダイオードや青紫レーザダイオード等の材料として酸化亜鉛 (ZnO) が注目を集め、国内外で研究開発が活発化している。当センターでは、岩手県内に立地する東京電波㈱が開発した高純度 ZnO 単結晶基板の開発支援を行なうとともに、県内企業と共同で新たな応用製品の研究開発を進めている。本報告では、新たに開発した高抵抗 ZnO 単結晶の特性と、応用の一例として ZnO 薄膜、硼化物超伝導薄膜及び紫外線センサについて報告する。

キーワード：酸化亜鉛 (ZnO) 単結晶、白色 LED、青紫色レーザダイオード、硼化物超伝導体、紫外線センサ

Studies on ZnO Single Crystal and its Applications

ENDO Haruyuki, IZUMIDA Fukunori, HASEGAWA Tatsuo,
OHSHIMA Eriko, YONEKURA Isao, HARADA Yoshitomo, MAEDA Katsumi,
NIIKURA Ikuo and KASHIWABA Yasube

Recently, zinc oxide (ZnO) has become attractive materials for white Light Emitting Diode (LED) and blue violet Laser Diode (LD), and their researches have been widely spreading.

Iwate Industrial Research Institute has been supporting developments of single crystal of highly pure ZnO in TOKYO DENPA CO. LTD. and developing new applications jointly with companies in Iwate. This paper describes characteristics of high resistivity of ZnO, applications of ZnO and introduction to the ZnO Open Laboratory.

key words : zinc oxide single crystal, white light emitting diode, blue violet laser diode, MgB₂ superconductor, ultraviolet sensor

1 緒 言

ZnOはワイドバンドギャップ (Eg=3.4 eV) II-VI族酸化物半導体で、粉末のZnOはゴムの加硫促進剤や化粧品の原料、薄膜は表面弾性波フィルタ (SAWフィルタ) の圧電薄膜として従来から広く使用されており、最近では、液晶等に広く用いられているITO (インジウムスズ酸化物) 透明導電薄膜の代替として研究開発が進んでいる。一方、単結晶のZnOは、1) GaNとの格子定数のミスマッチが 2%と小さい、2) 束縛励起子の結合エネルギーが 60 meVと大きい、3) 人体に無害で埋蔵量が多く安価、等の特長があることから、高効率の白色発光ダイオード (LED) や青紫レーザダイオード (LD) の材料として期待されている。最近、東北大学の川崎等のグループが従来困難と言われていたZnOのp型化を実現し、ZnO pnダイオードの電流注入による青色発光の確認に成功¹⁾する等、研究が大きく進展した。このようなことから、現行の白色LEDや青紫LDであるGaN系ダイオードに代わる材料として期待され、国内外で研究開発が活発化している。

当センターでは、県内に立地する東京電波㈱が、高純

度大形ZnO単結晶基板の開発に成功²⁾したことを受け、このZnO単結晶基板の開発支援を行なうとともに、県内企業と共同で新たな応用製品研究開発を進めている。本報告では、圧電素子を目指して開発中の高抵抗ZnO単結晶基板ならびに応用の一例として、ZnO薄膜、硼化物超伝導薄膜及びZnO単結晶紫外線センサについて報告する。

2 高抵抗 ZnO 単結晶合成

ZnO単結晶の育成は、従来から水晶の合成方法として広く知られている水熱合成法により行った。水熱合成法で育成されたZnO単結晶は、通常 $10^{-2} \sim 10^3 \Omega \text{ cm}$ の抵抗率を示す。

しかしながら圧電材料としての利用を考えた場合、 $10^{10} \Omega \text{ cm}$ 以上の高抵抗率が必要である。そこで、水熱合成時に鉍化剤としてKNO₃を添加し、窒素ドープによる高抵抗ZnO単結晶育成を試みた。育成したZnO単結晶から、図1に示した4片を切り出し、Van der Pauw法で電気的特性を評価した。ZnOはc軸方向に極性があり、種結晶のZn面から成長した部分を+c領域、O面から成長した部分を

* 戦略的技術開発推進事業

** 電子機械技術部

*** 財団法人 いわて産業振興センター

**** 東京電波株式会社

***** 岩手大学工学部電気電子工学科

-c領域と呼んで区別している。図2に電気的特性評価の結果を示す³⁾。

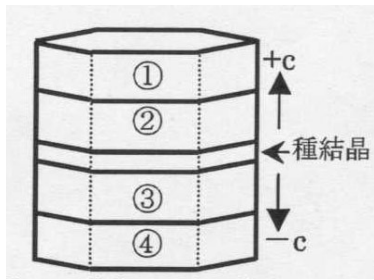


図1 ZnO単結晶の模式図

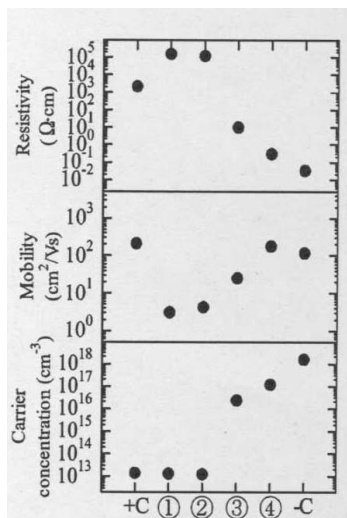


図2 窒素ドーピングZnO単結晶の電気的特性

図2の横軸の数字は、図1中の各切片の番号に対応している。比較のために、KNO₂を添加せずに育成した通常のZnO単結晶の±c領域のデータを、両端の+c、-cにそれぞれ示した。一番上のグラフが抵抗率である。窒素ドーピングZnOは通常の結晶と比較して、2桁程度抵抗率が高かった。特に、+c領域から切り出した試料は10⁵ Ωcmの抵抗率を示した。

中央がキャリア移動度のグラフである。高抵抗の試料は、キャリア移動度が通常のZnOよりも2桁低い。一番下はキャリア濃度のグラフである。いずれもn形を示し、それぞれの領域で通常のZnOと同程度の値であった。以上の結果より、目標とする10¹⁰ Ωcmにはまだ至っていないが、窒素ドーピングにより最近では10⁷~10⁸ Ωcmの高抵抗率ZnO基板の作製が可能となり、Pbを含まず環境負荷の低い圧電素子作製の可能性を見出すことが出来た。

3 MBE法によるZnO薄膜の作製

分子線エピタキシー (MBE) 法は、ZnO単結晶薄膜を作製するための代表的な方法の1つであり、高真空中で制御性良くZnO薄膜を成長させることができる方法である。ZnO応用デバイスの開発において、高品質なZnO薄膜の作製が必要となることから、昨年度導入したMBE装置(ユ

ニバーサル・システムズ社製UMB-200)を用いて、高品質ZnO薄膜の作製を行なった。基板としては、ZnO薄膜の作製で一般的に用いられているサファイア基板を用いた。基板をアセトン及びエタノール中で超音波洗浄した後、真空チャンバーに入れ、高真空中で1,000℃に加熱した。その後、基板温度350℃でZnO低温バッファ層を形成した後、基板温度を850℃まで上げてZnO薄膜を成膜した。

上記の方法により、膜厚0.4μm程度のc軸配向した薄膜が得られた。ZnO(0002)面におけるX線ロッキングカーブの測定結果を図3に示す。c面サファイア基板上では半値幅869秒、a面サファイア基板上では半値幅711秒であり、c軸配向した高品質の薄膜を作製することができた。

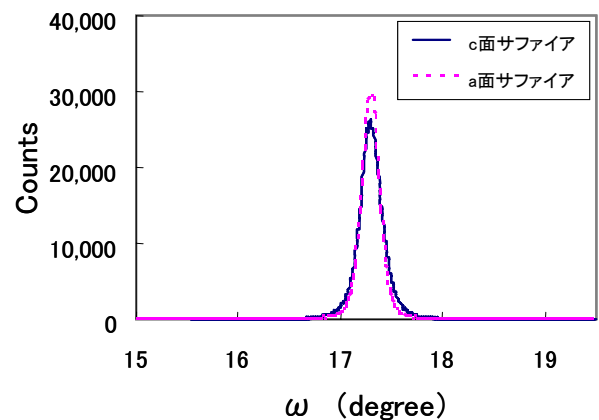


図3 ZnO薄膜のX線ロッキングカーブ

表1 MBE法により作製したZnO薄膜の評価結果

評価項目	c-Al ₂ O ₃	a-Al ₂ O ₃
膜厚 (μm)	0.408	0.441
XRD半値幅(arcsec)	869	711

いずれの基板でも同等の結晶性の薄膜が得られていることから、低温バッファ層を最適化することで、さらに高い結晶性が期待できる。以上の結果より、MBE法により高品質ZnO薄膜の成膜が可能となり、今後は本技術をZnO応用デバイスの開発へ適用を進めていく計画である。

4 ZnO単結晶基板を用いたMgB₂薄膜の作製

MgB₂ (二硼化マグネシウム) は超伝導転移温度が、金属及び金属間化合物中では最高の39 Kを持つことから、その応用に大きな関心が寄せられている物質であり、特に薄膜による高周波フィルタや超伝導量子干渉素子 (SQUID) 等の超伝導デバイスとしての応用が期待されている。ところが、構成元素であるMgとBの融点が大きく異なるため、結晶化や薄膜の形成が困難であった。最近、岩手大学の吉澤等は、MgB₂の圧力温度相図に着目し、低温でゆっくり蒸着することにより、基板上に直接MgB₂薄

膜を形成することに成功した⁴⁾。しかし良質な薄膜の作製は難しく、超伝導転移温度も 39 Kより大幅に下回っている。これは、基板として使用するSiやサファイア及びマグネシアの結晶構造や格子定数が、 MgB_2 と大きく異なることに起因する結晶欠陥等の存在が原因として考えられている。本研究では、ZnOが MgB_2 と同じ六方晶の結晶構造であり、格子定数のミスマッチも 5%程度と比較的小さいことに着目し、基板にZnO単結晶を用いることにより MgB_2 薄膜の高品質化を試みた。実験には、東京電波(株)製のc面ZnO単結晶基板を用いた。成膜は岩手大学のMBE装置を用い、基板温度 200℃で、MgはKセルより、BはEガンにより蒸着した。成膜速度は 0.6 nm/min. であった。

図 4 に、作製された薄膜の抵抗率の温度依存性測定結果を示す。比較のため、同じ成膜条件下でZnO、サファイア、Si、マグネシア及びチタン酸ストロンチウムの各単結晶基板上に MgB_2 を 100 nm成膜したときの結果を示す⁵⁾。これらの結果より、ZnO基板上に作製された MgB_2 薄膜は 36 Kと最も高い転移温度を有し、常伝導状態の抵抗率も最も低い値であった。転移温度、抵抗率の結果から、ZnO基板上の MgB_2 薄膜は他の基板に比べ、最も高い結晶性を有することが示唆される。

このように、ZnO基板を使うことでより結晶性が高く且つ転移温度の高い MgB_2 薄膜を作製出来ることが分かり、これらの結果は MgB_2 薄膜を用いた超伝導デバイスの実用化への道を拓くものとして期待される。

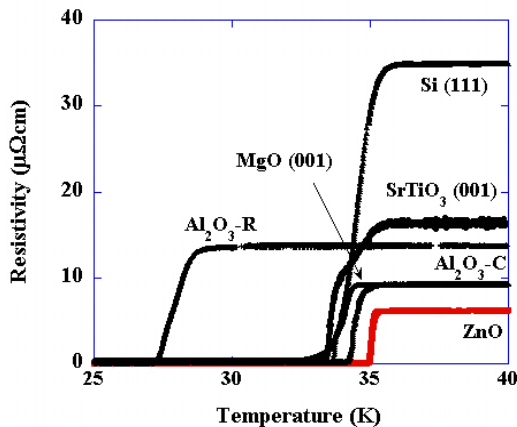


図 4 異なる基板上の MgB_2 膜の抵抗率の温度依存性

5 ZnO 単結晶紫外線センサ

国連環境計画によれば、肌のしわ、しみ、皮膚がん等の様々な病気に紫外線が関係することが明らかとなっており、近年のオゾン層破壊による地表へ到来する紫外線量の増加に伴い、健康に及ぼす悪影響がますます懸念されている。このような背景から、いつでもどこでも手軽に高精度に紫外線量を知り、それに応じて対策をしたいという紫外線センサに対するニーズが確実に増えてきている。そこで本研究では、ZnO 単結晶の高い紫外線吸収特性を利用し、紫外線センサへの応用を試みた。実験に

は、東京電波(株)製の c 面 ZnO 単結晶基板を用いた。図 5 に作製した素子構造を示す。真空蒸着により Al 薄膜を 0.1 μm 成膜後、Al 電極へ Ag ペーストでリード線を接着し、外部電極を形成した。I-V 特性を測定することにより、形成した Al 電極はオーミック電極であることを確認した。尚、使用した c 面 ZnO 基板には、Zn が表面となっている Zn 面と、O が表面となっている O 面があり、光導電特性の極性依存性についても調べるため、電極を Zn 面と O 面に各々形成した 2 種類の試料を作製した。

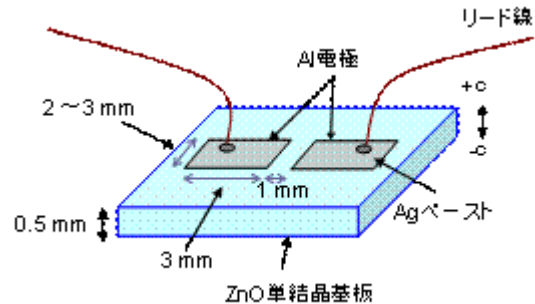


図 5 素子構造

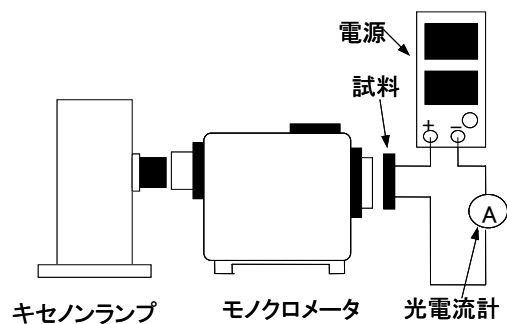
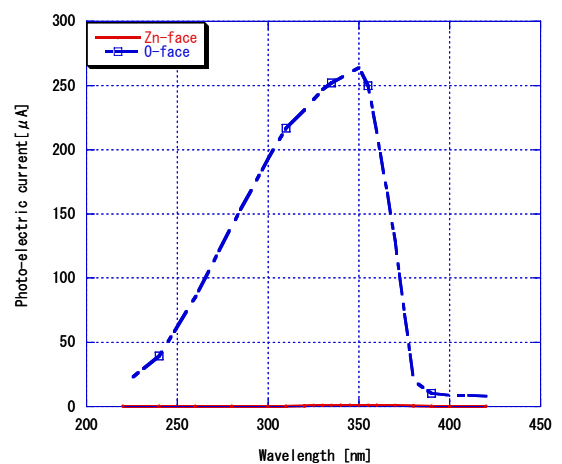


図 6 光導電特性評価系



	Peak current	Dark current	Peak/dark ratio
Zn-face	2.4[μA]	16.4[nA]	150
O-face	265[μA]	13.3[nA]	20000

図 7 紫外線分光感度特性

図6に、光導電特性評価系のブロックダイアグラムを示す。光導電特性の評価は、電極間へDC2.5Vを印加した状態で、キセノンランプ光をモノクロメータで分光した光を照射し、そのとき電流値を測定することにより行った。

図7に光導電特性結果⁶⁾を示す。結果より、Zn面に比較し、0面では(ピーク電流/暗電流)比が20,000と非常に大きく、且つ感度を有する波長帯域が広いことが判明した。以上の結果より、ZnO単結晶基板を用いることにより、高感度な紫外線センサの作製が可能であることが分かった。

6 ZnO オープンラボ

平成15年度より当センターでは、ZnOの特性評価及び応用製品の試作・評価を行う施設として、センター内にZnO オープンラボを開設している。本施設では、試料サイズとして直径2インチ程度の評価や試作が可能で、県内企業や大学関係者等が、試作や特性評価等の目的で自由に利用できるように開設したものである。本施設を有効に活用し、産学官連携の下、共同研究～商品化につなげて行きたいと考えている。以下にクリーンルームの概要及び整備された装置の一覧を示す。

表2 クリーンルームの概要

	クリーンルーム1 (暗室)	クリーンルーム2 (成膜室)
広さ	20 m ²	65 m ²
クリーン度	クラス 1,000	クラス 10,000

表3 ZnO オープンラボ装置の一覧

	装 置 名
評価用装置	水銀プローブ式キャリア密度測定装置
	非接触シート抵抗測定装置
	ホール効果測定装置
	フォトルミネッセンス測定装置
	分光光度計
	半導体パラメータアナライザ
	誘電特性測定装置
	紫外特性評価装置
試作用装置	電子線描画装置
	両面マスクアライナー装置
	分子線エピタキシー装置
	三元スパッタ装置
	マニュアルワイヤーボンダー装置
	MO-CVD 装置
	ICP 反応性イオンエッチング装置
	マスク作製装置

7 結 言

水熱合成時に鉍化剤としてKNO₃を添加することにより、高抵抗のZnO単結晶基板を開発した。この結果より、Pbフリー圧電素子への応用の可能性を見出すことが出来た。また、応用については、デバイス製作で必須となる良質なZnO薄膜の作製を始めとして、ZnO単結晶を各種デバイス作製の基板として用いることにより、MgB₂超伝導薄膜の作製や紫外線センサの試作を行い、その基本的特性の確認を行った。

今後は ZnO 単結晶基板の更なる高純度化及び高抵抗化を行うと共に、応用製品の実用化に向けた研究開発を行う予定である。本研究は、岩手県戦略的技術開発推進事業(事業期間：平成15年度～17年度)により実施しているものである。

文 献

- 1) ATSUSHI TSUKAZAKI et al. : nature materials VOL4 (2005)
- 2) 前田 克己他：応用物理学会結晶工学分科会第120回研究会テキスト, 11 (2004)
- 3) 前田 克己他：第51回応用物理学関係連合講演会 29a-P9-2 (2004)
- 4) Y. Harada, et al. : Physica C 412-414(2004)1383
- 5) 原田 芳之他：第52回応用物理学関係連合講演会 29a-ZG-2 (2005)
- 6) 増岡 史仁他：第52回応用物理学関係連合講演会 29a-M-7 (2005)